

U-Th 放射非平衡年代測定法の開発とメタン湧出域と断層破砕帯の炭酸塩鉱物への応用

Development of U-Th Radioactive Disequilibrium Analyses for Carbonate Minerals and its Applications to Methane Seeps and Fault Fracture Zones

(提出先：東京大学大学院理学系研究科，2006年)

渡邊裕美子 (Yumiko Watanabe) 所属：東京大学地震研究所，現在の所属：京都大学大学院理学研究科地球惑星専攻

(1) 炭酸塩のウラン放射非平衡年代測定法の開発

炭酸塩のウラン放射非平衡年代は、古気候、水文、そして人類の進化のような多岐にわたる研究分野において時間軸に制約を与えることができる。年代測定のためにウランとトリウムの同位体比分析と同位体希釈分析が必要となるが、多重検出器型 ICP 質量分析計 (MC-ICP-MS) を用いて、それらの分析方法を開発し、分析精度・確度の改良を行った。

本研究で立ち上げた MC-ICP-MS による分析は、以下のような流れである。まず、炭酸塩試料を混酸により完全に酸分解した後、試料溶液を三つに分け、その中の二つに同位体希釈分析を行うためのウラン-トリウムのスパイクをそれぞれ添加した。用いたスパイク溶液は市販の試薬から独自に作成したものである。スパイクを加えた試料と加えていない試料について、鉄共沈により主要元素のカルシウムを除去し、陰イオン交換樹脂と U/TEVA を用いてそれぞれトリウムとウランを分離精製した。分離効率はウラン、トリウム共に 80% 以上であった。分離試料は 2% 硝酸溶液として IsoProbe で同位体比分析した。

まず、ウラン-トリウムの同位体分析と同位体希釈分析の再現性を評価するために、日本の地質調査所から配布されている石灰岩の標準岩石 JLs-1 を 5 回繰り返し分析した。ウランの濃度と同位体比の再現性は 0.1% 以下であった。しかしながら、トリウムの濃度と同位体比はそれぞれ 4%、8% と精度の良い分析が出来なかった。この原因として、質量分析計内で起こる質量分別効果の補正のために用いたトリウム標準溶液と試料溶液とのトリウム同位体が 3 桁のオーダーで異なるため、分析計内にメモリーが残り易いことが考えられた。トリウム標準溶液の代わりにウラン標準を用いることで、トリウム同位体比の分析の精度を 1% まで向上することができた。また、化学ブランクの低減化に努め、4 ng 程度のトリウム量で、トリウムの濃度と同位体比にしてそれぞれ 0.4%、0.5% の精度で測定可能にした。

次に、表面電離型質量分析計 (TIMS) で年代測定されている珊瑚試料を分析し、確度について検討した。11万 6 千 ± 8 千年と 11万 1 千 ± 1 万 8 千年の年代が得られ、TIMS で得られた年代 (10万 9 千 ~ 12万 6 千年) と調和的な結果であった。このことから、本研究の分析法の信頼性が確認できた。開発した手法は、市販されている標準試薬をスパイクとして用いても正確な分析が可能であり、ウラン放射非平衡分析の汎用性を広げた

点で特に重要である。

(2) メタン湧出活動履歴の解明

メタン湧出活動履歴を解明することを目的に、日本海・直江津沖のメタン湧出域で採取された炭酸塩をウラン-トリウム放射非平衡分析した。

メタン湧出活動を復元することは、地球環境の変動ダイナミクスを知る上からも、資源としてのメタンハイドレートの形成メカニズムを知る上からも重要である。メタン湧出域では炭酸塩がしばしば観察されるが、これらの炭酸塩は硫酸還元菌を媒介にしたメタンの嫌氣的酸化によって形成される。形成された炭酸塩は地質学的なタイムスケールで保存されるので、メタン湧出活動を解明するための記録媒体として、炭酸塩は有用であると考えられる。しかしながら、これらの炭酸塩中には堆積物が混入して沈殿時に ^{230}Th が含まれると言う問題があり、メタン湧出域の炭酸塩をウラン放射非平衡年代測定する研究はあまり進展していなかった。本研究では、周囲の堆積物も測定して沈殿時の ^{230}Th を見積もることで従来の問題を解消させ、メタン湧出の正確な年代を求めることを可能にした。得られた年代は 1 万 2 千 ~ 3 万 5 千年に分布し、特に 2 万年の年代に集中した。

さらに、ウラン放射非平衡の補正年代と同じ試料の ^{14}C 年代を比較すると、 ^{14}C 年代はより古い年代を示した。これは湧出したメタンのデッドカーボンが寄与したものと考えられ、ウラン放射非平衡年代を真の年代だとすると、デッドカーボンの寄与は 0 ~ 90% である。メタン湧出域の炭酸塩はデッドカーボンの影響が無視できないので、炭酸塩の形成時期を知るためにはウラン放射非平衡年代がより適切である。また、年代の集中する 2 万年前にデッドカーボンの寄与が最大であることから、メタン湧出量と生成した炭酸塩の量は比例していることが示唆され、過去のメタン湧出活動の規模について、半定量的な議論の基礎を構築することができた。

得られた年代が本研究地域の炭酸塩を代表するもので、炭酸塩の量がメタン湧出流量に比例するものと仮定できるとすると、2 万年前に活発なメタン湧出が日本海・直江津沖で起こったと言える。2 万年という年代は最終氷期の海水準の最も低い時期に当たるので、水圧低下に伴うメタンの上昇あるいはメタンハイドレートの分解が起こった可能性がある。