

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K14805

研究課題名（和文）高精度ウラン・トリウム同位体分析による貝を用いたウラン系列年代測定可能性再評価

研究課題名（英文）Re-evaluation of the potential for Uranium series dating using marine mollusk samples based on high-resolution uranium and thorium isotopes measurements

研究代表者

平林 頌子（Hirabayashi, Shoko）

東京大学・大気海洋研究所・講師

研究者番号：40835641

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：一般に、二枚貝や巻貝などの軟体動物殻はU/Th年代測定の試料として不適格とされてきた。これは、軟体動物殻がウランに関する閉鎖系を保持しないことが原因と言われているが、近年の研究により、種によっては貝殻試料のU/Th年代測定が可能であることが示唆されている。しかし、ウラン系列核種の貝殻への取り込みプロセスや、貝殻のウランの閉鎖系が成立する条件は未解明である。本研究では、日本周辺に幅広く生息するTurbo sp.の現生および化石試料を用いて、貝殻内のウラン分布について明らかにすることを目的とし、貝殻試料のU/Th年代測定の適応可能性評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

U/Th年代測定に使用可能な生物化石は石サンゴ類に限られており、放射性炭素年代測定の限界を超える5万年以前の高精度年代決定が重要な課題となっている。造礁サンゴに比べ、貝はその分布域が熱帯域から高緯度域に渡り、U/Th年代測定に使用可能な貝試料を見つけることができれば、高精度年代決定可能な地理的・時代的範囲が大幅に拡大することが期待される。本研究ではTurbo sp.を用いて、貝試料中のウラン分布の偏在要因を考察し、得られるU/Th年代値について試算した。本研究成果は貝試料に取り込まれるウラン濃度の挙動を解明し、U/Th年代測定可能な種の選定指針の確立に向けた重要な知見である。

研究成果の概要（英文）：U/Th dating is a powerful tool used for age determination throughout the Late Quaternary. Suitable marine samples for U/Th dating are largely restricted to well-preserved corals, with distributions limited to tropical and temperate regions. Some previous studies have approached the use of U/Th dating with marine mollusks, the results of which indicate U/Th dating potential. However, mechanisms of the uranium uptake process and closed-system U/Th dating for marine mollusk shells are still unclear. In this study, modern and fossil Turbo sp. samples, which are widely distributed along the Japanese archipelago, are evaluated to reveal the uranium distribution in the shells and explore the potential of U/Th dating using mollusks based on high-resolution uranium concentration measurements. Our results suggest variable uptake of uranium isotopes into mollusk shells, and highlight that it is important to define criteria for choosing mollusk species for U/Th dating around Japan.

研究分野：Paleoclimatology

キーワード：U/Th dating Marine mollusks Radiocarbon

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

考古学や古気候学の分野において年代決定を高精度に行うことは必須である。年代測定のひとつに放射性炭素 (^{14}C) 年代測定法があるが、5 万年前までの試料にしか用いられないこと、得られる年代 (^{14}C 年代) が暦年代と異なっているため暦年補正が必要である。海洋試料を用いた場合は、暦年補正に加えて海洋リザーバー年代補正を行う必要があるが、近年、この海洋リザーバー年代が様々なタイムスケールで変動していることが報告されており (例えば Hirabayashi et al., 2017a, Hirabayashi et al., 2019) 高精度年代決定の課題となっている。

このような年代補正が不要な年代測定法にウラン (U) 系列核種年代測定の一つであるウラン-トリウム (U/Th) 年代測定がある。U/Th 年代測定法は過去約 50 万年前までの高精度年代決定法であり、ウラン系列核種の壊変が宇宙線の強度変化など外的要因に影響されないことから、最適な年代測定法として古気候学や考古学の分野で使用される。年代測定に必要な前提条件として、使用核種に関する閉鎖系試料を用いる必要があるが、U/Th 年代測定の場合は、硬組織形成時に Th 同位体を取り込まれず (初期 Th = 0) であり、形成以降現在までウランに関する閉鎖系が保たれていることが条件となる。しかし、適応可能なサンプルが鍾乳石とサンゴに限られるという制約がある。海洋生物であるサンゴの場合、約 3 ppm のウランがその骨格中にとりこまれ、その死後もウランの閉鎖系が成立しているということが知られており、U/Th 年代測定が可能となっている。しかしサンゴはその生息域が熱帯域～亜熱帯域に限られている。

同じ海洋生物で炭酸塩の殻を形成する貝は生息域が広く、古気候学や考古学の分野での活用が期待され、貝試料を用いた U/Th 年代測定法の検討が行われてきた。しかし、二枚貝殻のウラン濃度は種によって大きく異なっており、10 ppb から 9 ppm までの範囲で幅広く報告されている (Broecker, 1963; Szabo, 1979; Edwards et al., 1987)。さらに、死後ウランが富化する (Broecker, 1963) ことも報告されているため、一般的に、二枚貝や巻貝などの軟体動物殻は U/Th 年代測定の試料として不適格とされてきた (Kaufman et al., 1971)。

一方で、種によっては貝試料の U/Th 年代決定は信頼値を得ることが可能であるとの報告もある (Szabo et al., 1981; Arslanov et al., 2002; Magnani et al., 2007)。貝の埋没地域が乾燥地帯であればウランに関する閉鎖系が成立する (Hillaire-Marcel et al., 1996; Rowe et al., 2015) あるいは初期 Th の影響が無視できる (Azougagh et al., 2001; Cheong et al., 2006) という仮定のもと、化石貝試料の U/Th 年代測定による年代決定が行われ、古環境復元の議論も行われている。これらの研究は貝が生きていた時代の海水中のウラン系列核種を取り込み貝殻に固定されている、ということをも前提として U/Th 年代測定を行なっているが、貝殻試料のウラン系列核種の取り込みプロセスは解明されておらず (Szabo et al., 1981) 問題となっている。

2. 研究の目的

本研究は、日本周辺に生息する貝試料を用いて、貝試料の生息地域と生態学的要因を考慮し、貝殻内のウラン分布について明らかにすることを目的とした。日本における第四紀系はサンゴよりも貝の方が多産するが、これまで日本周辺に産出する貝を用いた U/Th 年代測定可能性について研究は限られており、使用された貝はシャコガイのみであった (大村・小西, 1971)。現状では、U/Th 年代測定に使用可能な生物化石は石サンゴ類に限られており、 ^{14}C 年代測定の限界を超える 5 万年以前の高精度年代決定が重要な課題となっている。造礁サンゴに比べ、貝はその分布域が熱帯域から高緯度域まで広いため、U/Th 年代測定に使用可能な貝試料を見つけることができれば、高精度年代決定可能な地理的・時代的範囲が大幅に拡大することが期待される。

3. 研究の方法

腹足類の蓋は主に軟体部の保護機能を持つ高組織であり、その多くは有機質 (非石灰質) のものが多いなかで、*Turbo* sp. の蓋は炭酸カルシウム (アラゴナイト) からなる蓋を形成することが知られている (Suzuki and Togo, 1987)。*Turbo* sp. は琉球から東北沖まで広く生息し、また水産資源としても重要視されている種である。そこで本研究では、日本の南北に幅広く生息する *Turbo* sp. に注目し、その殻を用いた年代測定可能性の再評価を試みた。

(1) 貝試料・海水試料の採取および表面研磨

2018 年および 2019 年に、現生 (試料名: KTN-1, K-HATE1) および化石 (試料名: K-ARA1, K-ARA3, K-NISHI) の *Turbo* sp. の貝試料を沖縄県久米島および千葉県勝浦にて採取した。また、2019 年 9 月に久米島にて *Turbo* sp. が生息している海域・深度の海水を採取した。現生の貝試料は、その貝殻および蓋の大きさから年齢を推定し、また、現生のサザエ、夜光貝の蓋から年齢を推定し

たところ、KTN-1 は 2016 年以降、K-HATE1 は 2014 年以降のデータを保持していることが判明した。

分析には *Turbo* sp. の蓋を用いた。以下の分析に適した表面状態にするため、蓋を研磨し、蓋表面がフラットになるように成形した。

(2) SEM-EDS および XRD 分析

九州大学において、SEM-EDS および XRD を用いて蓋の鉱物観察、鉱物の同定および成分分析を行った。

(3) 放射性炭素 (^{14}C) 年代測定

現生試料を用いて蓋に刻まれている成長線に沿ってサブサンプリングを行い、そのうち 1-5 mg を用いて ^{14}C 年代測定を行った。同様に海水中の溶存無機炭素の放射性炭素濃度測定を行い、現生 *Turbo* sp. の蓋に記録されている ^{14}C 濃度との比較を行った。 ^{14}C 測定には、東京大学大気海洋研究所が所有するシングルステージ加速器質量分析装置 (AMS) (Yokoyama et al., 2019) を使用した。

化石試料については、蓋試料から約 10 mg をサブサンプリングし、 ^{14}C 年代測定を行った。得られた ^{14}C 年代値は Marine 20 (Heaton et al. 2020) を用いて暦年校正を行った。この時、海洋由来の試料の暦年校正計算に必要なローカル海洋リザーバー年代値 (R) として、喜界島および石垣島から報告されている R (Hirabayashi et al., 2017a) の平均値 $R = -177 \pm 67$ を用いた (CALIB Marine reservoir correction database (<http://calib.org/marine/>)) (Reimer and Reimer 2017)。

(4) ウラン濃度測定

東京大学大気海洋研究所が所有するレーザーアブレーション ICP-MS (LA-ICP-MS) (Kwakubo et al., 2014) を用いて、貝試料中のウラン濃度分布測定を行った。ウラン濃度と同時に、Ca, Mg, Sr についても測定を行った。

4. 研究成果

(1) 鉱物観察および組成

XRD により、分析に使用した *Turbo* sp. の蓋試料は、現生および化石試料全て 94% 以上のアラゴナイトで形成されていることが判明した。また、SEM-EDS 分析により、現生、化石試料全てに再結晶などの続成作用がなかったことを確認した。

(2) ^{14}C 測定

化石 *Turbo* sp. の蓋の年代を測定したところ、640~870 cal year BP となっていた。2019 年に久米島から採取した水深 10 m の ^{14}C 濃度は 22.03 ‰ であった。黒潮流域における海水の連続的な ^{14}C 変化曲線がないため、石垣島サンゴ中の ^{14}C 濃度 (Hirabayashi et al., 2017b; Yokoyama et al., 2022) と組み合わせて時系列変化直線を作成し、KTN-1, K-HATE1 の蓋中に記録されていた ^{14}C 濃度変化と比較した。その結果、*Turbo* sp. の蓋は黒潮海域の海水中 ^{14}C の変化傾向と一致しており、海水中 ^{14}C 濃度を反映して記録していることが示唆された。

(3) ウラン濃度分布

現生の *Turbo* sp. の蓋はウラン濃度がサンゴの 1/1000 程度しか含まれていないことがわかった。蓋に含まれるウラン濃度は幼生期に形成されたと考えられる中心部のみが高くなっていた。*Turbo* sp. の着底後に形成された蓋の部分はウランがほとんど含まれていないことから、取り込んだウランは殻の形成には使用されていないことが示唆された。

化石の *Turbo* sp. の蓋は全体的には現生試料よりもウラン濃度が高くなっているが、ウラン分布様式は現生の試料とは異なっており、貝の死後、ウランの付加と溶脱の両方が起こっていたことが示唆された。

Mg/Ca 比とウラン濃度の関係をみると、現生、化石ともに相関がないことが判明した。*Turbo* sp. の蓋はアラゴナイトからなるため、続成作用によりカルサイト化が起きている場合は、Mg の濃度が増えることが考えられる。測定結果より化石試料中の Mg/Ca 濃度の濃度分布と U/Ca 濃度分布を比較した結果、それらの分布は一致していなかったことから、現生試料と化石試料中のウラン濃度の変化の原因は続成作用以外であることが考えられる。

(4) 完新世の貝試料を用いた U/Th 年代測定評価

化石試料に記録されていたウラン濃度から、ウラン濃度が最も高い部分を用いて U/Th 年代測定により得られる年代と、ウラン濃度が最も低い部分を用いて得られる年代の差を算出した結果、

K-ARA1 は約 800 年、K-ARA3 および K-NISHI は約 600 年もの差になることが判明した。以上のことから、*Turbo* sp. を用いた U/Th 年代測定は完新世の試料であっても難しく、また年代測定に使用するサンプルの箇所に留意する必要があることが示唆された。

<引用文献>

- Arslanov KA, Tertychny NI, Kuznetsov VY, Chernov SB, Lokshin NV, Gerasimova SA, Maksimov FE, Dodonov AE, 2002. 230Th/U and 14C dating of mollusk shells from the coasts of the Caspian, Barents, White and Black Seas. *Geochronometria* 21, 49-56.
- Azougagh, M., Choukri, A., Lferde, M., Cherkaoui El Moursli, R., Chouak, A., Abrkan, M., 2001. Mollusc shell dating by uranium series method on quaternary material at Moroccan sea level. *Radiation Physics and Chemistry* 61, 713-715.
- Broecker WS. 1963. A preliminary evaluation of uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates. *Journal of Geophysical Research* 68(9),2817-2834.
- Cheong CS, Choi MS, Khim BK, Sohn YK, Kwon ST. 2006. 230Th/234U dating of Holocene mollusk shells from Jeju Island, Korea, by multiple collectors inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geosciences Journal* 10(1),67-74.
- Edwards R, Chen JH, Wasserburg GJ. 1987. 238U234U230Th232Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* 81(2-3),175-192.
- Heaton TJ, Köhler P, Butzin M, Bard E, Reimer RW, Austin WEN, Bronk Ramsey C, Grootes PM, Hughen KA, Kromer B, et al. 2020. Marine20—The Marine Radiocarbon Age Calibration Curve (0-55,000 cal BP). *Radiocarbon* 62(4),779-820.
- Hillaire-Marcel, C., Gariépy, C., Ghaleb, B., Goy, J.-L., Zazo, C., Cuerda Barcelo, J., 1996. U-series measurements in tyrrhenian deposits from mallorca – Further evidence for two last-interglacial high sea levels in the Balearic Islands. *Quaternary Science Reviews* 15, 53-62.
- Hirabayashi, S., Yokoyama, Y., Suzuki, A., Miyairi, Y., Aze, T., 2017a. Short-term fluctuations in regional radiocarbon reservoir age recorded in coral skeletons from the Ryukyu Islands in the north-western Pacific. *J. Quaternary Sci.* 32, 1-6.
- Hirabayashi, S., Yokoyama, Y., Suzuki, A., Miyairi, Y., Aze, T., 2017b. Multidecadal oceanographic changes in the western Pacific detected through high-resolution bomb-derived radiocarbon measurements on corals. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 18, 1608-1617.
- Hirabayashi S, Yokoyama Y, Suzuki A, Esat T, Miyairi Y, Aze T, Siringan F, Maeda Y. 2019. Local marine reservoir age variability at Luzon Strait in the South China Sea during the Holocene. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 455, 171-177.
- Kaufman A, Broecker WS, Ku TL, Thurber DL. 1971. The status of U-series methods of mollusk dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35(11),1155-1183.
- Magnani, G., Bartolomei, P., Cavulli, F., Esposito, M., Marino, E.C., Neri, M., Rizzo, A., Scaruffi, S., Tosi, M., 2007. U-series and radiocarbon dates on mollusc shells from the uppermost layer of the archaeological site of KHB-1, Ra's al Khabbah, Oman. *Journal of Archaeological Science* 34, 749-755.
- Reimer RW, Reimer PJ. 2017. An online application for ΔR calculation. *Radiocarbon* 59(5),1623-1627.

- Rowe PJ, Turner JA, Andrews JE, Leeder MR, van Calsteren P, Thomas L. 2015. Uranium-thorium dating potential of the marine bivalve *Lithophaga lithophaga*. *Uranium. Quaternary Geochronology* 30, 80-89.
- Suzuki S, Togo Y 1987. Microstructure of the calcified opercula of some Tubind gastropods. *Association for the Geological Collaboration in Japan* 41,48-56.
- Szabo, B.J., Miller, G.H., Andrews, J.T., Stuiver, M., 1981. Comparison of uranium-series, radiocarbon, and amino acid data from marine molluscs, Baffin Island, Arctic Canada. *Geol* 9, 451-457.
- Szabo BJ. 1979. ²³⁰Th, ²³¹Pa, and open system dating of fossil corals and shells. *Journal of Geophysical Research* 84(C8),4927.
- Yokoyama Y, Miyairi Y, Aze T, Yamane M, Sawada C, Ando Y, de Natris M, Hirabayashi S, Ishiwa T, Sato N, et al. 2019. A single stage accelerator Mass Spectrometry at the Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 455, 311-316.
- Yokoyama Y, Tims S, Froehlich M, Hirabayashi S, Aze T, Fifield LK, Koll D, Miyairi Y, Pavetich S, Kuwae M. 2022. Plutonium isotopes in the North Western Pacific sediments coupled with radiocarbon in corals recording precise timing of the Anthropocene. *Scientific Reports* 12(1),10068.
- 大村明雄・小西健二, 1971. 現生および化石シャコ貝中のウラン・トリウム・プロトアクチニウム同位体量と年代学への応用, *化石* 21, 15-27.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 平林頌子, 阿瀬貴博, 宮入陽介, 菅浩伸, 横山祐典
2. 発表標題 Radiocarbon and uranium profiles in marine gastropods around the Japanese archipelago
3. 学会等名 日本地球惑星連合大会2023年大会（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shoko Hirabayashi, Takahiro Aze, Yosuke Miyairi, Hironobu Kan, Yusuke Yokoyama
2. 発表標題 U/Th dating and radiocarbon measurement potentials using marine mollusks around Japanese archipelago
3. 学会等名 the 24th Radiocarbon and 10th 14C& Archaeology conference（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shoko Hirabayashi, Takahiro Aze, Yosuke Miyairi, Hironobu Kan, Yusuke Yokoyama
2. 発表標題 Evaluation of uranium-thorium and radiocarbon dating potentials using marine mollusks
3. 学会等名 15th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平林頌子, 横山祐典, 阿瀬貴博, 宮入陽介, 菅浩伸
2. 発表標題 貝試料を用いたウラン系列年代測定法の再検討
3. 学会等名 沿岸域の環境科学ワークショップ
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	横山 祐典 (Yokoyama Yusuke)	東京大学・大気海洋研究所・教授	
研究協力者	菅 浩伸 (Kan Hironobu)	九州大学・比較社会文化研究院・教授	
研究協力者	阿瀬 貴博 (Aze Takahiro)	東京大学・大気海洋研究所・技術専門職員	
研究協力者	宮入 陽介 (Miyairi Yosuke)	東京大学・大気海洋研究所・特任助教	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------