大村明雄*・顧 德隆** : *Encope grandis* (海胆) 中の Th・Pa・U
同位体——Southern Baja California 産化石試料の年代測定例

Akio OMURA and Teh-Lung KU : Th, Pa and U isotopes in an echinoderm,
Encope grandis —— an application to dating of some fossil samples from
Southern Baja California

第四紀後期の放射年代測定に、もっとも有効な方法の一つである ^{230}Th および ^{231}Pa 成長法の生物硬組織への適用が、特定のサンゴ類に限られていたため、非サンゴ礁地域への適用例は少ない (例えば, KU & KERN, 1974). 今回, Baja California 南部 Magdalena 島 (25.0°N , 112.2°W) 周辺の段丘堆積物から、礁性サンゴ化石 (*Porites*) を入手し、上記方法を試みた。その際、同時に産出した Scutellidae 科に属する海胆の一種 *Encope grandis* 殻の Th, Pa および U 同位体組成を、同地域の現生試料とともに検討したところ、サンゴ年代と一致する推定年代値を得た。これは、海胆化石から得た信頼できる ^{230}Th および ^{231}Pa 年代値を最初に提出したというばかりでなく、上記年代測定法が、具体的な条件については本論文で後述するが、条件さえ満たされれば、海胆化石への適用も可能であることを示唆するもので、その適用範囲を、さらに非サンゴ礁地域へ広げる意味からも、非常に有意義と考え、結果を簡単に報告する。

海胆類の硬組織は、特殊な器官を除き (SCHROEDER *et al.*, 1969), 数 % 以上の MgCO_3 を含む高 Mg-方解石 (magnesian calcite) からなることが知られている (CHAVE, 1954 など)。今回使用された現生試料も、高 Mg-方解石である。高 Mg-方解石は、常温常圧下では不安定相として知られ、Mg の逸脱によって、安定相 (低 Mg-方解石) へ転移する。実際、本小論中の化石海胆 4 試料のうち、3 試料は低 Mg-方解石へ転移したもので、1 試料だけが高 Mg-方解石である。この高 Mg-方解石の化石試料にしても、同地域の現生試料より、 MgCO_3 量が若干少なく、その一部がすでに溶脱した可能性があり、はたして生育時硬組織内に導入されたすべての MgCO_3 が、そのまま維持されてきたかどう

かは疑わしい。いずれにせよ、このような不安定相からなる生物硬組織は、その生物体の死後の続成過程で、本来含有していた元素を放出したり、生育時には“生理的選択”によって、摂取されない元素が混入したり、いわゆる物理化学的に開放系となる可能性が極めて強い。反面、もともと低 Mg-方解石の硬組織をつくる生物体の場合、その鉱物相だけでは、はたして閉鎖系を保持してきたかどうかを知るのが難しいのに対し、高 Mg-方解石やアラレ石では、その鉱物相の存在が判断基準となる利点があるともいえる。いずれにせよ、すべての放射年代測定法には、試料が目的とする同位体に関して、ある事件 (上記方法の生物硬組織への適用では、その生物体の死など) 以降、閉鎖系を保持していることが、もっとも重要な前提条件である。その意味から、以下に述べる化石海胆のうち、少なくとも低 Mg-方解石の 3 化石試料に、正確な死の年代値を期待することはできない。

Table 1 にみられるように、化石試料中の ^{238}U 量は、現生海胆試料中の ^{238}U 量より多い。中でも低 Mg-方解石からなる化石試料中の ^{238}U がとくに多い。これは、生物体の死後の続成過程で、Mg が逸脱する一方、U 同位体が混入したことを示唆しよう。高 Mg-方解石の化石試料にも、現生試料と低 Mg-方解石の化石試料との間でみられる差ほどはないにしろ、現生試料より多くの ^{238}U が含まれている。このことは、同種の高 Mg-方解石の ^{238}U 摂取量における個体差によるか、あるいは軟体動物化石にみられる U 同位体の二次的な富化 (BROECKER, 1963) が海胆化石でも起るためかのいずれかによると考えられる。しかし、現生試料とこの高 Mg-方解石の化石試料の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比 (放射能比) の比較から、後者の可能性が強い。すなわち、両現生試料中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比 (1.14 ± 0.02) は、一般的な海水中的同比 (1.14 ± 0.03 ; KU *et al.*, 1977) と一致する。いま、生育時海水から摂取した U 同位体の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が、海水中的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比と同じであり、この試料が U 同位体に関して閉鎖系として

1978 年 12 月 11 日 受理

* 金沢大学理学部地学教室。

** Department of Geological Sciences, University of Southern California.

Table 1 Isotopic composition and estimated age using ^{230}Th and ^{231}Pa of fossil samples.

* Bleached Specimen,
** Living Sample,
— No Data

Locality	Material	Mineral Phase	Isotope Concentration				
			^{238}U (ppm)	^{234}U (dpm/g)	^{232}Th (ppm)	^{230}Th (dpm/g)	^{231}Pa (dpm/g)
San Carlos Bay, Guaymas, Sonora, Mexico	<u>Encope grandis</u> *	High Mg Calcite	0.204 (± 0.003)	0.173 (± 0.003)	< 0.02	< 0.002	< 0.001
	<u>Encope grandis</u> **	High Mg Calcite	0.293 (± 0.005)	0.249 (± 0.004)	< 0.02	< 0.002	< 0.001
Terrace near town G. D., Magdalena Bay, Mexico	<u>Porites</u> sp.	Aragonite	3.50 (± 0.08)	2.82 (± 0.06)	0.022 (± 0.007)	1.85 (± 0.06)	0.107 (± 0.004)
	<u>Encope grandis</u>	High Mg Calcite	0.465 (± 0.008)	0.351 (± 0.006)	0.035 (± 0.003)	0.234 (± 0.004)	0.0145 (± 0.0006)
	<u>Encope grandis</u>	Low Mg Calcite	1.86 (± 0.04)	1.46 (± 0.03)	< 0.02	1.01 (± 0.03)	—
Terrace Punta Magdalena, Magdalena Id., Mexico	<u>Porites californica</u>	Aragonite	3.36 (± 0.12)	2.85 (± 0.10)	< 0.02	1.89 (± 0.08)	—
	<u>Encope grandis</u>	Low Mg Calcite	1.56 (± 0.04)	1.23 (± 0.03)	0.070 (± 0.010)	0.777 (± 0.026)	—
	<u>Encope grandis</u>	Low Mg Calcite	0.810 (± 0.010)	0.655 (± 0.008)	< 0.02	0.424 (± 0.012)	0.0253 (± 0.0012)

保存されてきたとすれば、 ^{230}Th および ^{231}Pa 年代値から、現在の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は 1.10 となるはずである。ところが、実際得られた値 (1.01 ± 0.02) は、期待値とかけはなれて低い。以上のように、一見閉鎖系のようにみえる試料ではあるが、2 次的な U 同位体の混入を考慮しなければならない。いいかえれば、ここで使用されたすべての化石海胆試料は、本来上記年代測定法にとって、決して適した材料とはいえないことになる。

^{230}Th および ^{231}Pa 成長法のもう一つの重要な条件として、材料となる生物体が、生育時に海水中から、 ^{230}Th および ^{231}Pa を、硬組織中に導入していないことがあげられる。もし導入したとしても、測定限界以下か、あるいは何らかの方法で、その量が推定されなければならない。表中の現生海胆試料が、Th および Pa 同位体量とも測定限界 (^{232}Th については 0.02 ppm, ^{230}Th および ^{231}Pa については、それぞれ 0.002 dpm/g と 0.001 dpm/g) 以下であることから、同地域の化石試料では、この条件を満たしていることを充分期待してよい。事実、表中の ^{232}Th 量から、サンゴ化石および高 Mg-方解石の海胆化石については“初生的”Th 同位体に関する限り問題はない。さらに、上述のように、U および Ac 系列の核種について、疑いなく開放系と考えられる海胆化石でも、測定限界以下か、それに近い ^{232}Th しか含まれず、死後の続成過程で、Th 同位体の混入はなかったか、混入しても無視できる量であったといえる。

以上のように、閉鎖系が期待できない化石海胆でありながら、各々の試料において、見かけの ^{230}Th および

^{231}Pa 年代値が計数誤差の範囲内で一致するし、同地点のサンゴ年令とも一致する。これらの値は、Barbados III 面 (BROECKER *et al.*, 1968, など) や、本邦では下末吉期の堆積物の一例とされる鹿児島県喜界島の Older Member of Ryukiu Limestone (KONISHI *et al.*, 1974) の年代値に相当する。また、表中の年代値は、今回の化石試料を産出した段丘堆積物が、San Diego 西部海岸 Nester 段丘 (KU & KERN, 1974) を構成する堆積物と対比されることを示唆するもので、層位的にも問題はない。

全く問題がないようにみえる化石海胆からの見かけの年代値について、ここでそれらの意味を明確にしておく必要がある。前にも述べたとおり、Mg の逸脱や 2 次的な U 同位体の混入が明らかな以上、死後少なくとも一度は物理化学的に開放系となったことは間違いない。したがって、ここで得られた化石の ^{230}Th および ^{231}Pa 年令は、その生物体の死の年代を示すのではなく、minimum age とみなされねばならない。すなわち、表中の値は、あくまで開放系となった時期、いいかえれば、Mg が逸脱し、他方 2 次起源の U 同位体が混入するという“事件”が起った年代を意味する。ただ、(1) それが生物体の死後の早期続成過程で起り、(2) その時に、U 同位体だけが測定可能量混入し、混入した Th および Pa 同位体量については無視できること、さらに (3) いったん開放系となった後は、系が閉ざされ、そのまま現在に至った、などの条件が揃ったため、見かけ上信頼できる年代値が得られたものと考えられる。このようなすべて

Activity Ratio				Estimated Age (10 ³ yr)	
²³⁴ U/ ²³⁸ U	²³⁰ Th/ ²³² Th	²³⁰ Th/ ²³⁴ U	²³¹ Pa/ ²³⁵ U	²³⁰ Th age	²³¹ Pa age
1.14 (±0.02)		< 0.01	< 0.1	< 1	< 5
1.14 (±0.02)		< 0.01	< 0.1	< 1	< 5
1.08 (±0.02)	345 (±108)	0.656 (±0.025)	0.892 (±0.045)	116 ± 8	110 + 27 - 18
1.01 (±0.02)	28.1 (±2.6)	0.667 (±0.016)	0.906 (±0.041)	119 ± 5	117 + 29 - 18
1.05 (±0.02)	> 300	0.692 (±0.025)	—	128 ± 9	—
1.14 (±0.03)	128 (±39)	0.663 (±0.036)	—	118 + 12 - 11	—
1.06 (±0.02)	46.2 (±6.5)	0.632 (±0.026)	—	108 ± 8	—
1.08 (±0.01)	> 400	0.647 (±0.020)	0.910 (±0.043)	113 ± 6	119 + 32 - 19

の条件を備えた化石海胆試料の発見は、一般に容易でないと思われるが、もし Mg の逸脱もなく、U 同位体量が現生試料と同程度である試料が見出せれば、信頼できる ²³⁰Th および ²³¹Pa 年令値を提出することは、充分期待できる。今後、試料数を増やし、各化石試料採集地ごとに、付近の現生試料中の同位体組成を検討すること、また、それぞれの試料で ²³⁰Th および ²³¹Pa 両年代値を求めクロスチェックすること、さらに、今回のように、同時に産するサンゴ化石出の年代値との比較が行なえれば、化石海胆からの ²³⁰Th および ²³¹Pa 年代値が、さらに信頼できるものになるう。

最後に、本小論で使用された試料の提供と種の同定は、American Museum of Natural History の Dr. William EMERSON によることを付記し、謝意を表したい。

文 献

- BROECKER, W. S., 1963 : A preliminary evaluation of uranium series inequilibrium as tool for absolute age measurement on marine carbonates. *Jour. Geophys. Res.*, **68**, 2817—2834.
- , THURBER, D. L., GODDARD, J., KU, Teh-Lung and MATTHEWS, K. J., 1968 : Milankovitch hypothesis supported by precise dating of coral reefs and deep-sea sediments. *Science*, **159**, 297—300.
- CHAVE, K. E., 1954 : Aspects of the biogeochemistry of magnesium : I. Calcareous marine organisms. *Jour. Geol.*, **62**, 587—599.
- KONISHI, K., OMURA, A. and NAKAMICHI, O., 1974 : Radiometric coral ages and sea level records from the late Quaternary reef complexes of the Ryukyu Islands. *Proc. 2nd International Coral Reef Symp.*, **2**, 595—613.
- KU, Teh-Lung and KERN, J. P., 1974 : Uranium-series ages of the Upper Pleistocene Nester Terrace, San Diego, California. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **85**, 1713—1716.
- , KNAUSS, K. G. and MATHIEU, G. G., 1977 : Uranium in open ocean : concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Res.*, **24**, 1005—1017.
- SCHROEDER, J. H., DWORNIK, E. K. and PAPIKE, J. J., 1969 : Primary protodolomite in echinoid skeletons. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **80**, 1613—1616.