V. 地球科学における放射化分析[†]

福岡孝昭

学習院大学理学部化学教室
171 東京都豊島区目白 1-5-1

Key Words: instrumental neutron activation analysis, rare earth element, iridium, magmatic evolution, tephra, deep sea sediment

1. はじめに

地下深くに生じたマグマは、火山噴火により溶岩、火山灰等として地表にもたらされる。地表の岩石は、風化、浸食されて、海へ運ばれ、海底に堆積する。この海底堆積物はプレート運動によってマントルへ運ばれ、その一部は再びマグマの原料となる。これは地球表層部での物質循環の一部である。このような地球上（内）での物質の動きを追う、その過程を明らかにすることは地球科学の重要な研究テーマである。この物質循環は元素の循環でもあり、元素の動きを追うことは、物質循環の過程を理解するうえで重要である。多元素同時分析法である機器中性子放射化分析法（INAA）は、この物質の元素組成を明らかにするうえで、大きく貢献している。ここでは、主に INAA を利用して、最近行われた地球科学分野の研究を紹介する。

2. INAA による最近の地球科学研究

2・1 マグマの進化に関連した研究

火山のマグマがどのようにして生じ、進化するのは地球科学の第一級の研究課題である。地下で岩石の一部が融解し、マグマができたり、マグマ中で鉱物が晶出するとマグマの元素組成は変化する。その変化からマグマの生因が論じられる。マグマ中で鉱物が晶出するときの元素の行動の仕方、すなわち液相から固相への元素の分配係数に関する研究は、かつて放射化

分析法の発展とともに進んだ¹⁾ことは強調しておく必要があろう。この種の研究では希土類元素（REE）を中心とした微量元素組成が重要な情報を提供する。INAA は REE の分析にきわめて有効なので、多くの地球科学研究に利用されている。

地球科学試料の REE 組成を示すとき、コンドライト隕石の値で規格化した値を縦軸に、横軸に元素を原子番号順に並べた図にプロットして示すことが多い（図 1 参照）。これを REE パターンと呼ぶ。REE パターの傾き（La/Yb 比）は、マグマの履歴を反映しており、マグマの形成されるテクトニクス的な場所にも関係していることが明らかになっている²⁾。Eu に負の異常（スムースカーブから下側にはずれる）が現れることがあるが、これはマグマ中で Eu が Eu^{2+} （通常 REE は +3 価）で存在し、斜長石という鉱物の晶出と関係していることが明らかになっている³⁾。

1976年から1979年までの3年間にわたって、米国 NASA をまとめ役として、欧米の研究者によって、地球をはじめ月、隕石の母天体上での玄武岩（Basalt）質のマグマ（伊豆大島や三宅島のような噴火をするマグマ）の活動についての共同研究（Basaltic Volcanism Study Project）が行われた。その結果（物理的な研究までを含めたものではあるが）は1286頁という膨大な報告書⁴⁾にまとめられた。この本の中の REE を中心とした微量元素の分析値の多くは INAA によるものである。北海道利尻火山⁵⁾、1983年三宅島噴火⁶⁾、1986年伊豆大島火山噴火⁷⁾のマグマの生因が議論されている。Nakano ら⁸⁾は本州中部地方の11火山の岩石の REE

[†] V. Activation analysis in earth science. Takasaki FUKUOKA : Department of Chemistry, Gaku-shuin University, 1-5-1, Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171, Japan.

図 1 日本の代表的な火山灰中ガラスの微量元素組成

縦軸はコンドライトで規格化した値である。この図には REE の他の微量元素もプロットしてある。この図の La から Lu までの部分がいわゆる REE パタンである。このようなプロットをすると各火山灰の組成の違いがはっきりわかる。Eu の部分がさがる負の異常(本文参照)を示すものと示さないものがある。

各テフラの給源火山は以下のとおりである。

B-Tm: 白頭山(ペクト山), U-Oki: ウツリ ヨウ島, Aso-4: 阿蘇, K-Ah: 鬼界, AT: 始良

を含む微量元素を求め、これら火山の日本列島上での地理的な位置とマグマの組成の関係について考察した。前田らは北海道日高変成帯の第三紀火成岩類の起源について REE パタンをもとに研究している。Koide ら⁹⁾ はヒマラヤ地域のマグマ活動について研究している。

日本は火山国であり、多くの火山から噴出した火山灰(テフラ)が、各地に多数堆積している。これら各地の火山灰層の対比から、2 万 2 千年前に、今の桜島のところで巨大噴火が起こり、東北地方北部まで火山灰(AT, 図 1)を降らせたことが明らかになっている。また、大陸の火山からの火山灰(B-Tm, 図 1)も北海道南部から東北地方北部地域に堆積していることが明らかになっている。各地の火山灰層が対

比され、分布が明らかになると、その火山灰をもたらしした火山も明らかにできる。火山灰は一種の火山岩であり、マグマ起源である。火山灰中のガラスの化学組成はマグマの液の組成である。各火山灰のマグマの化学組成は固有であるので、火山灰ガラスの微量元素組成の対比により、その火山灰の分布を明らかにすることができる¹⁰⁾。この火山灰層の年代が明らかであれば、その分布を利用して別の地域と地層の時間的な対比が可能になる。このように火山灰層の対比は地層の時間的対比も可能であることから、この分野の研究をテフクロノロジー(火山灰年代学)というようになっている。微量元素組成による火山灰の対比を最初に行ったのは Bor-

chardt ら¹¹⁾ で、分析には INAA を用いた。微量元素組成によるテフラの対比法が福岡¹²⁾ によりまとめられている。Fukuoka ら¹³⁾ は南極氷河中に発見された火山灰の微量元素組成を求め、南極地域の火山灰層の対比を試みるとともに、その組成の特徴から、給源火山の候補を明らかにしている。南極氷河中の火山灰の量はごく少量で、この研究で INAA に使用された試料は 1 mg 以下のものもあった。このような少量試料の分析ができるのは INAA の特長の一つであり、地球科学の研究に大きく貢献している。

2・2 海底堆積物の研究

REE のうち Ce は岩石中では 3 価であると

考えられるが、岩石の風化で水に溶けた後、酸化されて Ce^{4+} に変化することが考えられる。そうすると溶解度がさがり、海底堆積物の REE パタンを見ると正の異常を示すと考えられる。図 1 の REE パタンを海底堆積物のものとみなすと、Ce のところが上にでっばることになる。

日本海や日本近海の太平洋の海底堆積物は、陸起源の物質の影響が大きく REE パタンには一般に異常は認められない^{14), 15)}。Minai と Tominaga¹⁵⁾ は堆積物の La/Yb 比 (REE パタンの勾配) から日本海海底堆積物には大陸の陸源物質の影響がはっきり見え、日本海溝の堆積物には日本の島弧火山起源物質の影響が見られることを示した。Minai ら¹⁶⁾ は、日本海 of 海底堆積物コアにわずかではあるが、Ce の正の異常を確認し、その堆積環境が酸化的であったと推定した。Toyoda ら¹⁷⁾ は太平洋の海底堆積物のうち高緯度地域には Ce に正の異常が、低緯度地域の海底堆積物には負の異常があることを確認した。Minai と Tominaga¹⁵⁾ も低緯度の東太平洋海域の海底堆積物に負の Ce 異常があることを確認している。両論文^{15), 17)} ともこの負の異常は海底堆積物が陸源物質の直接的な影響を受けておらず、堆積物が魚の骨等の生物遺骸を主としている点に原因があると説明している。すなわち魚の骨の REE パタンが負の Ce 異常を持っていて、その影響が海底堆積物に出ていると説明している。Toyoda と Masuda¹⁸⁾ はこの海底堆積物を酸、アルカリ等で選択的に溶解する実験を行い、負の Ce 異常が魚の骨の影響であることを証明した。この実験の分析にも中性子放射化分析が利用されている。

2・3 その他の研究

地表の岩石は、風化変質する。このときの元素の挙動も地球科学の重要な研究課題である。Minai ら¹⁹⁾ は西太平洋の海山 (海底火山) の岩石を分析し、海底火山の噴火のときに熱い溶岩が海水と接触するときの岩石の変質によって REE 組成がどのような影響を受けるかを考察

した。Minai ら²⁰⁾ は海底の火山岩の風化度をカリウム含有量で見積もり、風化の程度と REE の変化から、一般には風化していても REE 含有量はそれほど影響を受けないが、風化が進行すると軽希土 (La 側) の濃度が上がることを示した。Terakado ら²¹⁾ は岩石の熱水変質における REE, Sc, Ba の挙動を伊豆天城山麓の黒曜石を試料に室内実験を行って検討した。

地質調査所のグループは日本各地の地球化学図 (地表における元素の濃度分布図) を作成する試みの第一歩として、北関東 (茨城県北部、栃木県東部、福島県南部) 地域のものを作成した²²⁾。試料としては河川堆積物 (その地域の地質を代表していると考えられる) を選び、主成分、微量元素あわせて 53 元素の分析を行った。分析法には ICP 発光分析と INAA を用い、INAA で 39 元素の分析を行った。このプロジェクトのために地質調査所では INAA の自動化 (オートサンプルチェンジャーの使用、コンピュータによるデータ解析) を行い²³⁾、1 か月に 80 試料を分析できるようにした。この地球化学図は資源探査の目的よりも、人為活動により環境中に付加される元素の量や広がりを知るのに利用するので、国土の基本図の一つになる可能性を持っている。

イタリア、デンマーク、ニュージーランドと離れた地点の 6 500 万年前の堆積層 (深海底の堆積物が陸化したもの) の Ir 含有量が、異常に高いことが発見された (表 1 参照)²⁴⁾。この論文以来、この時代の世界各地の陸化した深海底堆積層から Ir が検出されることがわかった。この年代は白亜期と第三紀という地質時代の境界で恐竜が絶滅したことで有名な時期である。表 1 から明らかなように、一般に地球表層の岩石、土壌から Ir が検出されることはまれで、Ir は地球では中心のコアの部分に濃縮していると考えられている。しかし隕石のうち未分化の隕石といわれるコンドライト質隕石あるいは鉄隕石には、高濃度 (数 100 ppb) の Ir が含まれている。堆積層のこの Ir 異常は、巨大な隕石が地球に衝突したことにより生じたと考え

表 1 デンマークの白亜紀・第三紀境界付近の年代の堆積層中の Ir 含有量*

試料名	Ir 含有量 (ppb)
SK+2.7 m	< 0.3
SK+1.2 m	< 0.3
SK+0.7 m	0.36±0.06
境界	41.6 ±1.8
SK-0.5 m	0.73±0.08
SK-2.2 m	0.25±0.08
SK-5.4 m	0.30±0.16

* 酸で溶解した残渣中の Ir 含有量 (Arvarez ら²⁴⁾ から引用)

られている。このとき上空に舞い上がった塵が地球を覆い、気温の低下を招き、気候変動を起こした。この気候変化に恐竜が耐えられず絶滅したと説明されるようになった。この衝突が地球のどこで生じたかは、大変興味ある問題である。ごく最近の研究²⁵⁾ ではこのときの衝突でできたと思われるガラス玉 (テクタイト) と、衝突により生じたと考えられるクレーターの周辺岩石の Sr, Nd 等の同位体組成を比較して、メキシコのユカタン半島の Chicxulub に衝突した可能性が大きいと言っている。この研究²⁵⁾ ではもう Ir 含有量のデータは議論に出てこないが、これらの研究のきっかけが、INAA による Ir の分析であったことは注目しておく必要がある。

3. おわりに

INAA を利用した最近の地球科学の研究を、いくつか紹介した。紙面に限りがあることから、説明が不十分であると考えられるが、お許し願いたい。地球科学の研究分野は広く、すべてを紹介する能力は著者にはない。また国内の研究を中心に紹介させていただいた。ここでは研究内容の紹介を中心とし、地球科学試料の INAA 法そのものについてはまったく触れなかった。この小著を読んで地球科学試料の INAA をやってみたくなった方がおられたら文献²⁶⁾ を参考にいただければ幸いである。

INAA は μg オーダーの微量試料にも適用できる。最近南極あるいは北極 (グリーンラン

ド) の氷河中には世界各地の過去の巨大噴火による火山灰が残っている可能性が議論されている。このような試料の量は μg オーダーである可能性が大きい。その分析には INAA が大きな力を発揮するものと期待される。

この小著を書くにあたり、多くの方から資料を提供していただいた。紙面が限られ、個々のお名前は挙げられないがここにお礼申し上げる。

文 献

- 1) 小沼直樹: “宇宙化学・地球化学に魅せられて”, 198 pp, サイエンスハウス, 東京 (1987)
- 2) Jakes, P. and Gill, J.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **9**, 17-28 (1970)
- 3) Matsui, Y., Onuma, N., Nagasawa, H., Higuruchi, H. and Banno, S.: *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **100**, 315-324 (1977)
- 4) Basaltic Volcanism Study Project: “Basaltic Volcanism on the Terrestrial Planets”, pp. 1286, Pergamon Press, New York (1981)
- 5) 小林哲夫, 吉田武義, 福岡孝昭, 青木謙一郎: 核理研報告, **20**, 216-232 (1987)
- 6) Aramaki, S., Hayakawa, Y., Fujii, T., Nakamura, K. and Fukuoka, T.: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **29**, 203-229 (1986)
- 7) 藤井敏嗣, 荒牧重雄, 金子隆之, 小沢一仁, 川辺禎久, 福岡孝昭: 火山, **33**, S234-S254 (1988)
- 8) Nakano, S., Fukuoka, T. and Aramaki, S.: *Geochem. J.*, **21**, 159-172 (1987)
- 9) Koide, Y., Arita, K., Toyoshima, T. and Sharma, M. P.: *Bull. Dept. Geol., Tribhuvan Univ., Kathmandu, Nepal*, **2**, 11-23 (1992)
- 10) 遠藤邦彦, 福岡孝昭, 宮地直道, 隅田まり: 火山, **30**, S237-S266 (1986)
- 11) Borchardt, G. A., Harward, M. E. and Schmitt, R. A.: *Quat. Res.*, **1**, 247-260 (1971)
- 12) 福岡孝昭: 月刊地球, **13**, 186-192 (1991)
- 13) Fukuoka, T., Arai, F. and Nishio, F.: *Bull. Volcanol. Soc. Jpn., Ser. 2*, **32**, 103-118 (1987)
- 14) Minai, Y., Matsumoto, R. and Tominaga, T.: *Initial Rep. DSDP, LXXXVII*, 643-657 (1985)
- 15) Minai, Y. and Tominaga, T.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **137**, 351-363 (1989)
- 16) Minai, Y., Matsumoto, R., Watanabe, Y. and

- Tominaga, T. : *Proc. ODP Sci. Results*, **127/128**, 719-737 (1992)
- 17) Toyoda, K., Nakamura, Y. and Masuda, A. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1093-1103 (1990)
- 18) Toyoda, K., and Masuda, A. : *Geochem. J.*, **25**, 95-119 (1991)
- 19) Minai, Y., Ishii, T. and Tominaga, T. : *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **137**, 299-308 (1989)
- 20) Minai, Y., Ishii, T., Nakamura, Y., Wakita, H. and Tominaga, T. : *ibid.*, **146**, 375-384 (1990)
- 21) Terakado, Y., Fujitani, T. and Takeda, J. : *Chem. Geol.*, **106**, 317-330 (1993)
- 22) 上岡 晃, 田中 剛, 伊藤司郎, 今井 登 : 地球化学, **25**, 81-99 (1991)
- 23) 田中 剛, 上岡 晃, 山中宏青 : 地調月報, **39**, 537-557 (1988)
- 24) Alvarez, L. W., Alvarez, W., Asaro, F. and Michel, H. V. : *Science*, **208**, 1095-1108 (1980)
- 25) Blum, J. D., Chamberlain, C. P., Hingston, M. P., Koeberl, C., Marin, L. E., Schuraytz, B. C. and Sharpton, V. L. : *Nature*, **364**, 325-327 (1993)
- 26) 福岡孝昭 : “第四紀試料分析法 2 研究対象別分析法”, 日本第四紀学会編, pp. 199-218, 東京大学出版会, 東京 (1993)

VI. 考古学, 人文科学における放射化分析[†]

富沢 威

慶応大学文学部

108 東京都港区三田 2-15-45

Key Words: neutron activation analysis, archaeology, human sciences, provenance

1. はじめに

考古学・人文科学試料における化学分析の目的は, 年代, 産地, 材質・技法に関する情報を得ることである。言い換えれば, 人類の過去の生活史の復元を意図するものである。原子核現象を考古学・人文科学試料の分析に応用した研究が近年盛んに行われるようになり, とりわけ機器中性子放射化分析法は, 簡便に多元素同時定量が化学分離なしで可能である点で, 考古学・人文科学試料の材質分析では主要な有力な手法となっている。本稿では, 放射化分析の考古学・人文科学試料への応用研究について紹介する。

2. 放射化分析の利用

2・1 瓦, 土器, 陶磁器, ガラス
初期に瓦の分析が行われた^{1), 2)}。

三辻らは, 産地の推定という見地から多数の須恵器の分析を行った³⁾⁻⁸⁾。蛍光X線分析と放射化分析を用い, 日本全国の窯跡で出土したおよそ5万点に及ぶ須恵器の元素分析を行い, 産地を推定する方法を開発した。蛍光X線分析ではK, Ca, Ti, Fe, Rb, Sr, Y, Zrを, 放射化分析ではNa, Mn, Sc, La, Ce, Sm, Th, Uを定量する。岩石標準試料であるJG-1で規格化したK, Ca, Rb, Srの元素濃度を用いた二元プロットや統計処理から, 窯の相互識別を行う方法である。蛍光X線分析の結果で差異が認められない窯の場合には, 放射化分析のデータを用いる。最近では, 出土須恵器だけでなく原料となる各地の窯跡付近の粘土, 土壌, 花崗岩などの分析

[†] VI. Activation analysis in archaeology and human sciences. Takeshi TOMIZAWA : Keio University, 2-15-45, Mita, Minato-ku, Tokyo 108, Japan.