

2004年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

ウラン系列短寿命核種の精密分析法の開発と マグマプロセス解明への応用

横山 哲也*

(2005年1月14日受付, 2005年2月1日受理)

Development of precise isotope analyses of U-series nuclides for the study of U-series disequilibria in magma processes

Tetsuya YOKOYAMA*

* PML, Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University,
Misasa, Tottori-ken 682-0193, Japan

In order to understand various magma processes occurring in the terrestrial body, highly precise isotope analyses of U, Th and Ra have been developed. In the first, an effective silicate rock decomposing method was established. Conventional acid digestion of mafic silicate rocks resulted in the precipitation of insoluble fluorides and very poor recovery yields of some trace elements. In contrast, almost 100% of the trace elements were recovered using larger amounts of HClO₄ than was conventionally used and evaporating the sample to dryness in a step-wise fashion. Then, new chemical separation methods of U, Th, and Ra were developed by employing some novel extraction chromatographic resins. For U isotope analysis by TIMS, a new activator, silicic-acid and phosphoric acid mix solution was very effective to produce stable and strong UO₂⁺ beam, resulted in excellent improvement for both precision and reproducibility. For Ra isotope analysis, a new, precise and accurate analytical method was developed by employing total evaporation TIMS technique.

These new methods have been applied for Miyakejima volcano, Izu arc, Japan. ²³⁸U-²³⁰Th-²²⁶Ra disequilibria observed in lavas with large ²³⁸U and ²²⁶Ra excesses imply metasomatism of depleted mantle by fluid related processes. In the equiline diagram, the trends for two magmatic stages (Stage 1 and 2) are regarded as two different isochrons with a common initial (²³⁰Th/²³²Th) ratio, although the trend for Stages 3 and 4 is a mixing line. The age difference in the equiline diagram corresponds to the interval of individual fluid-release events. Thus, fluid release from the slab and subsequent magma generation occur as episodic events on a several-kyr timescale. The model calculations show a very rapid ascent time of the slab components in the mantle wedge (< 7 kyr), which can be explained by nearly instantaneous material transport in the mantle wedge.

Key words: U-series disequilibrium, precise isotope analysis, TIMS, acid digestion, chemical separation, Miyakejima volcano

* 岡山大学固体地球研究センター・PML
〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田827

1. はじめに

地球上におけるマグマの発生・移動・定置・固化に伴う諸プロセスを物理化学的に定量化することは「固体地球の進化の解明」に欠かすことの出来ない要素のみならず、火山噴火予知等、実用分野においても重要である。マグマプロセスにおける元素移動を支配する物理化学的パラメータとして、温度・圧力・化学組成等が挙げられるが、素過程の定量化において欠かせない要素の一つに「時間」がある。この時間に関する情報を天然試料から直接得る手段として、時間の経過と共にその存在量が変化する放射性同位元素を用いるという方法は非常に有力である。しかしひとつの火山の寿命は一般的には100万年以下と考えられており、マグマの発生や移動等、比較的短時間におこる現象の場合、従来普遍的に用いられてきた系(Rb-Sr・Sm-Nd・K-Ar)では、親核種の半減期が100億年以上と非常に大きいため、時間分解能が低すぎて実用的でない。そのためこれまでの岩石学的・地球化学的アプローチによるマグマプロセスの研究では、時間に関する議論は定性的なものが主流であった。

一方、UやThがPbに壊変する過程で生じる一連の娘核種は、半減期が数日から数万年のものまで多数存在する。これらのウラン系列短寿命核種を利用した年代測定は、理論的には数年～数十万年までの現象に時間軸を入れることができるため、実際に火山直下で生じているマグマプロセスを明らかにするのに最適なトレーサーである。ウラン系列短寿命核種を用いた地

球化学は海洋学，陸水学，考古学，古気候学など非常に多岐にわたる応用範囲をもち，近年精力的に論文が発表されているが，火山・岩石学への適用は意外に長い歴史を持ち，1960年代までさかのぼる。また，その研究の初期には木越邦彦・福岡孝昭といった日本人研究者が活躍したことで知られている（例えばFukuoka, 1974; Fukuoka and Kigoshi, 1974; Kigoshi, 1967）。しかし，本格的にマグマプロセスの定量的議論が行えるようになったのは，質量分析計を用いた高精度のU・Thの同位体測定が可能となった1990年代以降のことである。その具体的研究内容については，近年発表されたレビューに詳しい紹介があるため，そちらを参照していただきたい（Bourdon *et al.*, 2003）。1990年代以降の研究を先導したのは米国・イギリス・フランスを中心とする欧米諸国であり，分析法の困難さもあってか，日本は完全に立ち遅れた存在となってしまった。本論文では，このような状況の中，筆者がどのようにして先駆者たちに追いつき，そして追い越すことを目標にした研究を進めていったか，筆者のこれまでの研究成果を振り返りながら紹介していきたいと思う。まずは，ウラン系列短寿命核種を利用した年代測定法の原理と，研究背景を簡単に説明する。次に，本研究の中心である，新しい分析法の開発について述べる。最後に，開発された分析法を三宅島火山に適用した結果を紹介する。また，本分野の将来展望についても軽く触れたいと思う。

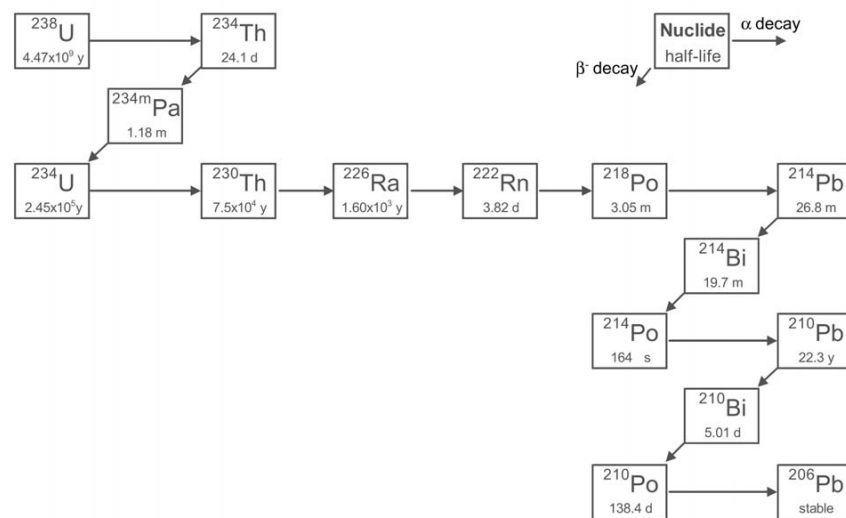


Fig. 1 Schematic drawing for ^{238}U decay series and their half-lives.

2. 原 理

^{238}U (半減期 $4.468 \times 10^9 \text{ yr}$), ^{235}U ($7.038 \times 10^8 \text{ yr}$) 及び ^{232}Th ($1.41 \times 10^{10} \text{ yr}$) といった天然に存在する長寿命の放射性核種は、または壊変を繰り返して最終的に Pb の同位体になって安定する。Fig. 1 は ^{238}U が ^{206}Pb になって安定するまでの壊変経路を示したものである。放射壊変により生じた娘核種も放射性である場合、壊変の式は

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1 \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (2)$$

と与えられる。ただし $N_1, N_2, \lambda_1, \lambda_2$ はそれぞれ親、娘核種の原子数、及び壊変定数である。この(2)式を解くと、

$$N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t} \quad (3)$$

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (4)$$

が得られる。なお、 N_1^0, N_2^0 は $t = 0$ における親・娘各種の原子数である。ここで娘核種の半減期が親核種の半減期よりもはるかに短い場合 ($\lambda_1 \ll \lambda_2$) は $\lambda_1 \approx \lambda_2$ とおけ、また十分な時間 (娘核種の半減期の 5 ~ 6 倍) が経過すると、 $e^{-\lambda_1 t} \approx e^{-\lambda_2 t}$ となる。 $t = 0$ で娘各種が存在しなかったとすると ($N_2^0 = 0$)、式(4)は

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 \quad (5)$$

となり、親各種と娘核種の放射能が等しい状態になる。これを永続平衡と呼ぶ。Fig. 1 の ^{238}U の壊変系列では娘核種の半減期はすべて ^{238}U に比べて十分に短いので、通常は ^{206}Pb を除くすべての娘核種の放射能が ^{238}U の放射能と等しい、「放射平衡」の状態にある。すなわち、

$$\begin{aligned} ^{238}\text{U} N_{238\text{U}} &= ^{234}\text{Th} N_{234\text{Th}} \\ &= ^{234\text{Pa}} N_{234\text{Pa}} = ^{234\text{U}} N_{234\text{U}} = ^{230}\text{Th} N_{230\text{Th}} = \dots \end{aligned} \quad (6)$$

となる。

ここで、何らかの現象 (例えばマントルの部分融解やマグマからの結晶晶出) によって各元素間に分別が生じると、式(6)は崩れる。これが「放射非平衡」である。 ^{234}Th 及び ^{234}Pa はその半減期が非常に短いため、すぐに ^{238}U と永続平衡に達する。また ^{234}U は、変質を受けていない火山岩では通常 ^{238}U と分別を起こさない

と考えられるので、その放射能は常に ^{238}U と等しい。このことから火山岩を対象とした場合、 ^{230}Th を ^{238}U の直接の娘核種であると考えることができる。したがって式(4)より、

$$\begin{aligned} ^{230}\text{Th} N_{230\text{Th}} &= ^{238}\text{U} N_{238\text{U}} (1 - e^{-\lambda_{230}\text{Th} t}) \\ &+ ^{230}\text{Th} N_{230\text{Th}}^0 e^{-\lambda_{230}\text{Th} t} \end{aligned} \quad (7)$$

が得られる。この式を $^{232}\text{Th} N_{232\text{Th}}$ で割ると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right) &= \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right) (1 - e^{-\lambda_{230}\text{Th} t}) \\ &+ \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_0 e^{-\lambda_{230}\text{Th} t} \end{aligned} \quad (8)$$

となる。ただし括弧は放射能 (壊変定数に原子数を乗じたもの) であることを表しており、原子数ではない。以降、本稿では特にことわりがない場合、括弧は放射能を意味する。

この関係を ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) ダイアグラム上に表したのが Fig. 2 である。この図において、放射平衡にある試料は式 6 の関係から全て傾き 1 の直線上にプロットされる。この直線は equiline (平衡線) と定義され (Allègre and Condomines, 1976), Fig. 2 を U-Th equiline diagram と呼ぶ。ここで、放射平衡の状態あるマグマ (点 O) から鉱物が晶出するケースを考えよう。鉱物への U・Th の分配は鉱物・マグマ間の分配係数に支配され、その値は鉱物ごと、元素ごとに異なる。したがって複数の鉱物が晶出する場合、それぞれの鉱物は異なる ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) 比を持つことが期待される。仮に鉱物 A・B・C がマグマから晶

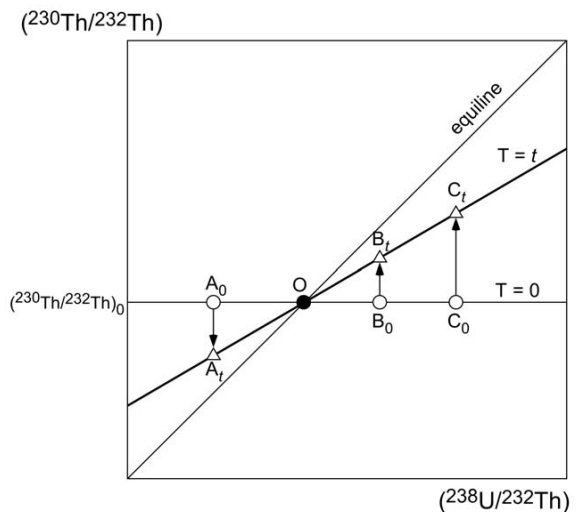


Fig. 2 U-Th equiline diagram.

出し、その晶出は ^{230}Th の半減期 ($7.569 \times 10^4 \text{yr}$, Cheng *et al.*, 2000) に比べてきわめて短いタイミングで生じたとすると、($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)比は変化せずに($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$)比のみが分別するので、各鉱物は点Oから水平移動し、それぞれ点 A_0 , B_0 , C_0 という値を持つようになる。ここから式(8)に従って($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)比の成長が始まる。その間($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$)比は不変なので、各点の移動は垂直方向のみである。一定時間 t が経過すると、各鉱物は A_t , B_t , C_t という値をもつようになる。このとき3点は直線関係、すなわちアイソクロンを形成し、その傾きは $1 - e^{-230\text{Th}t}$ で与えられる。従って、ある岩石を形成する鉱物の($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)比及び($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$)比を測定し、鉱物アイソクロンを描くことで、鉱物の結晶化年代を与えることができる。これが ^{238}U - ^{230}Th 年代測定法の原理である。なお、アイソクロンと equiline の交点は結晶分別前のマグマの持つ初期値を与える。

Fig. 2において、 ^{230}Th の半減期の5~6倍、すなわち約40万年が経過すると、各鉱物は放射平衡に達して equiline 上にプロットされ、それ以後($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)比に変動を生じない。また、経過時間が短い(1万年以下)場合は、($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)比の成長が不十分であるため、正確な年代値を得ることは難しい。従って ^{238}U - ^{230}Th 法の適用範囲は1万~40万年の試料ということになる。この年代範囲はK-Ar法(100万年より古い試料)と ^{14}C 法(1万年より若い試料)の間を埋めるものとして、特に第四紀の火山噴出物の年代測定への応用が期待されていた(Allègre and Condomines, 1976; Kigoshi, 1967)。しかし実際には、通常火山岩の鉱物のU・Th含有量はきわめて低く、非常に分化した火山岩などの限られたケースを除いては、信頼性のある年代値を得るだけの同位体分析は簡単ではない。従って ^{238}U - ^{230}Th 法は現在でも一般的な年代測定法としては確立していないといえる。

一方、 ^{230}Th の娘核種である ^{226}Ra は半減期が1600年と ^{230}Th に比べて短いため、 ^{230}Th - ^{226}Ra 間の放射非平衡を利用した年代測定も可能である。しかしRaは安定同位体をもたないため、式(8)のようなアイソクロンの式を作ることはできない。そこでRaと同じアルカリ土類金属元素であるBaが、マグマプロセスでRaと同じ挙動をすると仮定し、次のような式を得る。

$$\left(\frac{^{226}\text{Ra}}{\text{Ba}}\right) = \left(\frac{^{230}\text{Th}}{\text{Ba}}\right) \left\{ 1 - e^{-226\text{Ra}t} \right\} + \left(\frac{^{226}\text{Ra}}{\text{Ba}}\right)_0 e^{-226\text{Ra}t} \quad (9)$$

理論上 ^{230}Th - ^{226}Ra 法は100~8000年の年代測定が行え、

実際に火山岩の鉱物に応用されている(Black *et al.*, 1998; Schaefer *et al.*, 1993; Volpe and Hammond, 1991)。しかし本法ではしばしば鉱物がアイソクロンを形成しないことがある。その原因はRaとBaの挙動が同じであると仮定している点にある。そこで、RaとBaのマグマ 鉱物間の分配係数の違いを考慮した補正式を用いることで、正しい年代値を得る試みも行われている(Condomines *et al.*, 2003)。Raの分配係数を実測することは難しいが、Blundy and Wood (1994)の lattice strain model などにより予測可能である。

このほか、 ^{235}U - ^{231}Pa 法(5000~15万年)、 ^{226}Ra - ^{210}Pb 法(2~100年)、 ^{232}Th - ^{228}Ra 法(0.5~30年)なども放射非平衡を利用した年代測定が可能であるが、非常に限られたケースのみに利用されているのが現状である(例えばGoldstein *et al.*, 1993; Lundstrom *et al.*, 1999; Sigmarsson, 1996; Sims *et al.*, 2002; Williams and Gill, 1986)。

3. 火山岩のU-Th-Ra放射非平衡

1990年代に入ると、 ^{238}U - ^{230}Th 法や ^{230}Th - ^{226}Ra 法は鉱物アイソクロンを用いた年代測定というよりはむしろ、火山岩に記録されている ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra 放射非平衡を用いて、マグマの発生から噴出までの諸プロセスを明らかにするためのトレーサーとして注目されるようになってきた。Fig. 3aは中央海嶺玄武岩(MORB)、海洋島玄武岩(OIB)、及び沈み込み帯に産する火山岩のU-Th放射非平衡をコンパイルしたものである。いずれも噴出してから数万年以内の若い試料である。この図から明らかな通り、MORBやOIBは主に equiline より左側にプロットされ、これらのテクトニックセッティングに産する火山岩は ^{230}Th が ^{238}U に比べて富む放射非平衡を持っていることが分かる。この原因として現在一般的に受け入れられているのは、マントル主要構成鉱物であるざくろ石の存在下におけるメルトの発生である。インコンパティブル元素であるU・Thはマントルの部分融解時にメルト側に濃集するが、その濃度はマントルメルト間の分配係数に依存する。かんらん石、斜方輝石、スピネルなどのマントル構成鉱物は、U・Thの分配係数が非常に低いため($D^{\text{mineral/melt}} < 10^{-4}$; Beattie, 1993a)部分融解時にU・Th間に元素分別を起こすことは難しい。また、単斜輝石は $D^{\text{mineral/melt}} > 10^{-3}$ であるが、 $D_{\text{U}}^{\text{mineral/melt}}/D_{\text{Th}}^{\text{mineral/melt}} < 1$ であるため(Beattie,

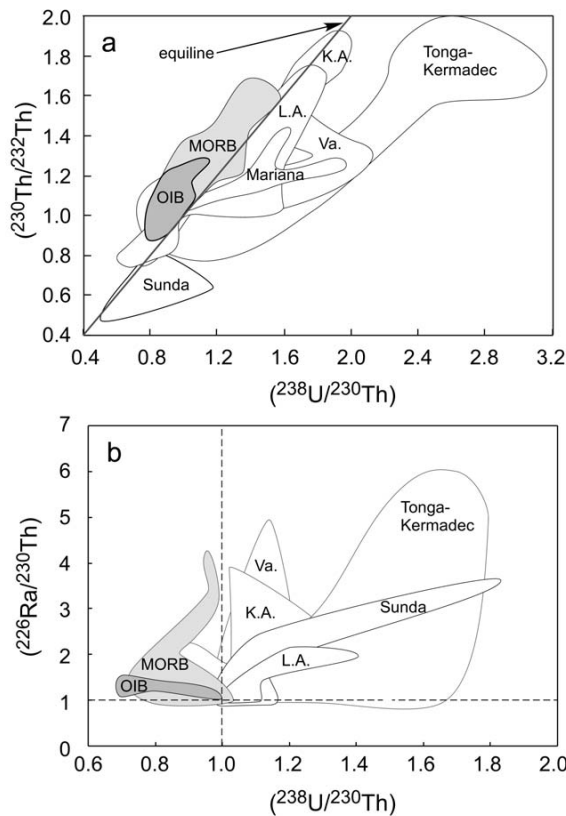


Fig. 3 (a) $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})-(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ diagram and (b) $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})-(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ diagram for island arc lavas (Chabaux *et al.*, 1999; Elliott *et al.*, 1997; Turner *et al.*, 2000; Turner *et al.*, 2001b; Turner and Foden, 2001; Turner *et al.*, 1996; Turner *et al.*, 1997; Turner *et al.*, 1998; Turner *et al.*, 1999), MORBs (Goldstein *et al.*, 1991; Goldstein *et al.*, 1993; Lundstrom *et al.*, 1998; Lundstrom *et al.*, 1995; Lundstrom *et al.*, 1999; Sims *et al.*, 2002; Volpe and Goldstein, 1993), and OIBs (Bourdon *et al.*, 1998; Pietruszka *et al.*, 2001; Sims *et al.*, 1999). L. A.: Lesser Antilles, Va: Vanuatu, K. A.: Kamchatka-Aleutians.

1993a; Hauri *et al.*, 1994), メルト側にはむしろ U が濃集する。一方, ざくろ石は Th の分配係数が 10^{-3} 程度であるのに対し, U は 10^{-2} 近くという高い分配係数を持つため (Beattie, 1993b; LaTourrette *et al.*, 1993), ざくろ石の存在下で部分融解が生じるとメルトは U に比べ Th が濃集するようになる。その結果, 融解直後のメルトは ^{230}Th に富む放射非平衡を持つことになる。このことから, MORB や OIB の初生マグマはスピネルかんらん岩の安定領域よりさらに深い,

ざくろ石かんらん岩の安定領域 (約 70 km 以深) において生成すると考えられる。

重要なのは噴出直後の MORB や OIB が ^{230}Th に富む放射非平衡を維持している点である。第 2 章で説明したとおり, メルトが非平衡を獲得してから 40 万年が経過すると, メルトの ^{238}U - ^{230}Th 非平衡は再び放射平衡になってしまう。それだけでなく, これらの岩石は, ^{230}Th - ^{226}Ra 放射非平衡 (8000 年で放射平衡に戻る) をも併せ持っている (Fig. 3 b)。Iwamori (1994) はこの結果から MORB の成因について, ざくろ石かんらん岩の安定領域で生じたメルトが, マントル内の化学的に独立したチャンネルを通り, ^{230}Th - ^{226}Ra 放射非平衡を失わないような高速度 ($< \sim 10^3\text{yr}$) で地表に輸送される, というモデルで説明した。これに対し Lundstrom *et al.* (1995) は, ざくろ石かんらん岩の安定領域で生じたメルトが, 周囲の固相と化学平衡を保ちながらマントル中を浸透流でゆっくり ($> \sim 10^3 - 10^4\text{yr}$) 上昇するという equilibrium porous flow モデル (Spiegelman and Elliott, 1993) で MORB の ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra 非平衡を作ることができると議論した。この場合, 上昇中の元素の再分配によって新たな放射非平衡を獲得できるので, 上昇の時間が 8000 年以上であっても, メルトは ^{230}Th - ^{226}Ra 放射非平衡を維持することができる。Jull *et al.* (2002) は両モデルを融合させ, マントル中には孔隙率の高い化学的に独立した部位と, 孔隙率の低い部位が混在し, メルトはその両者を通して浅部にもたらされるというモデルが, MORB の ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra 非平衡を最もよく説明できると主張した。このように, メルトの発生する深さに関しては統一見解が得られているものの, メルトの上昇プロセスに関しては未だ議論的である。

一方沈み込み帯に産する火山岩は, MORB や OIB と逆に ^{238}U に富む放射非平衡を持つケースがほとんどである。現在一般的に受け入れられているモデルでは, 沈み込み帯の初生マグマは, 沈み込む海洋プレート (スラブ) 中の含水鉱物が分解することで放出される, 水を主成分とする流体がマントルウェッジに付加し, かんらん岩の融点を下げることで発生すると考えられている。スラブ内での脱水分解反応において, U は Th よりも流体側に分配されることが実験により分かっている (Brenan *et al.*, 1995; Keppler, 1996)。このことから, 沈み込み帯の火山岩に見られる ^{238}U - ^{230}Th 非平衡は, U に富んだスラブ由来の流体がマントルウェッジに付加することで生じたものであり, ま

た放射非平衡を獲得した初生マグマが地上で噴出するまでの時間は数十万年以内であるといえる。Fig. 3aに見られるとおり、一つの島弧に属する火山岩の ^{238}U - ^{230}Th 非平衡は、 $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}) / (^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ 図上において右上がりの関係を持つことが多い。Turnerらはこの関係を一種の全岩アイソクロンとして捉え、Lesser Antilles 弧や Tonga-Kermadec 弧の火山岩が作る傾きから得られる年代 (30~90 kyr) は、スラブ由来流体がマントルウェッジに付加してから地上で噴出するまでの年代であると指摘した (Turner and Hawkesworth, 1997; Turner *et al.*, 1996)。彼らは、スラブ由来流体は U に富み Th をほとんど含まないと仮定し、流体が ^{238}U - ^{230}Th 平衡にあるマントルウェッジに付加して初生マグマが発生した瞬間が、マグマの ^{238}U - ^{230}Th 非平衡の開始時間であると考えたのである。しかしこの結果は、これらの島弧の試料が ^{230}Th - ^{226}Ra 非平衡を持っている (Fig. 3b) ことと矛盾する。U 同様 Ra も、スラブからの脱水の際、流体側に多く分配されると考えられている。従って島弧火山岩に見られる ^{226}Ra に富んだ ^{230}Th - ^{226}Ra 非平衡は、 ^{238}U - ^{230}Th 非平衡同様、Ra に富み Th に乏しいスラブ由来流体がマントルウェッジに付加することで生じたと考えられる。しかしマグマの上昇時間が30~90 kyrであれば、 ^{230}Th - ^{226}Ra 非平衡は上昇中に放射平衡に戻ってしまうはずである。

この矛盾を説明するため、Turner *et al.* (2000) は、マントルウェッジへの流体の付加は2段階あって、地上での噴出の数万年前に U・Ra に富んだスラブ由来流体が付加した後、数千年前に U・Th を含まず Ra のみに富んだスラブ由来流体が付加し、マグマがマントルウェッジ内を高速 (数千年以内) に上昇した、というモデルを提唱した。この場合、マグマが記録している ^{238}U - ^{230}Th 非平衡は1回目の流体付加の年代であり、 ^{230}Th - ^{226}Ra 非平衡は2度目の流体付加の年代を示している。一方、スラブ由来流体が Th を含む場合は、 $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}) / (^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ 図における右上がりの関係はアイソクロンでなく混合線である可能性もある (Elliott *et al.*, 1997; Regelous *et al.*, 1997; Yokoyama *et al.*, 2003)。この場合傾きが作る年代は意味をもたないため、マグマの上昇速度が数千年以内であれば、1度の流体付加で ^{238}U - ^{230}Th 非平衡と ^{230}Th - ^{226}Ra 非平衡をつくるのが可能となる。このように島弧マグマの成因については未だ統一見解が得られていないが、島弧火山岩に普遍的に見られる ^{230}Th - ^{226}Ra

非平衡の存在は、マントルウェッジ内のマグマの上昇速度がわずかに数千年と非常に高速度であるという可能性を示すものであり (Turner *et al.*, 2001b)、古典的なダイアピルモデル (Marsh, 1979) では説明不可能である。近年では、観測される ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra 非平衡と矛盾しないような新しいダイアピルモデルも提唱されている (Hall and Kincaid, 2001)。

4. 分析技術の開発

ここまで述べたとおり、火山岩の ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra 非平衡は年代測定のみならず、マグマの成因や上昇プロセスを明らかにするトレーサーとして非常に有用である。しかし筆者が博士課程に進学した1995年当時、国内で火山岩を対象とした ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra 非平衡の高精度分析を行える研究施設は皆無であるといつてよい状況であった。そこで筆者はまず、欧米では普遍的に測定が可能であった ^{238}U - ^{230}Th 法に注目し、特に島弧マグマの発生のプロセスや地殻内におけるマグマ供給系の進化について明らかにすることを目的として、従来法に匹敵、そして最終的には凌駕する分析法を確立することを目指した。

^{238}U - ^{230}Th 法に必要な U・Th の同位体測定は1980年代までは α 線計測で行われていたが、 α 線計測は大量の試料 (数 g) を必要とする上、分析誤差が数%伴うという欠点があった。この問題を解決するため、1980年代後半になると表面電離型質量分析計 (TIMS) を用いた分析が欧米諸国で開発され、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比に関しては30 ng の U を用いて再現性0.5% (2 σ) (Chen *et al.*, 1986)、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比に関しては400 ng の Th を用いて再現性1% (2 σ) (Edwards *et al.*, 1986) という精度での測定を可能とした。しかしながら、年代測定の精度は同位体比測定の精度が直接影響する。分析法の開発を行う場合まず必要なのは、最終的な研究目的に必要な分析精度がどのくらいであるのか、把握することである。例えば島弧の火山は、噴火の周期性や寿命に関しては個々の火山で大きく異なるが、マグマの化学組成の時間変化に注目すると、数百~千年程度のタイムスケールでその組成を大きく変化させることは普遍的である。筆者の試算によれば、数百~千年という年代差を ^{238}U - ^{230}Th 非平衡の変化として反映させるには、U・Th 同位体比測定の精度が0.5% (2 σ) を上回る必要があるという結果になった。実際、島弧に産する火山岩やその斑晶鉱物中の U・Th 含有量は通常数 $\mu\text{g/g}$ 以下であり、一度の測定に供す

ることができる U・Th の量はせいぜい 100 ~ 200 ng 程度であることが考えられる。そこで天然試料から抽出した 100 ~ 200 ng 程度の U・Th を用いて、測定精度 0.5% (2) での U・Th 同位体比測定を可能にすることを第一目標に、分析法の開発に着手した。

実際の分析は、酸を用いた岩石試料の分解、イオン交換法による U・Th の分離抽出、そして TIMS による同位体分析からなる。特に注目したのは従来軽視されていた TIMS 測定前の化学処理である。まずは岩石試料の分解に生じる諸問題と解決法について簡単に触れ、次に新しい U・Th の分離法、さらには TIMS を用いた同位体測定法の開発を述べる。なお、これ以降の実験はすべて岡山大学固体地球研究センター・PML (The Pheasant Memorial Laboratory) で行われたものである。PML の実験設備については Nakamura *et al.* (2003) に詳しく記載されているので参照していただきたい。

4.1 試料分解時に生じる難溶性フッ化物の問題

島弧に産する玄武岩を始め、MORB や OIB など、一般的により未分化な火成岩 (塩基性岩) は、マグマの初期情報をより多く残しているものとして重要である。近年の誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) や TIMS の進化により、これら塩基性岩中の微量元素存在度や各種同位体組成が精力的に測定されるようになってきているが、その分析の妥当性を分析前の化学処理にまで着目して評価する例は少ない。しかし、塩基性岩の分析においては、1) 酸性岩に比べ微量元素含有量が通常著しく低いこと、及び、2) 塩基性岩に含まれる多量の Mg や Ca が HF を用いた酸分解中に難溶性フッ化物を作成して試料の均質溶液化を妨げること、という問題は避けて通ることのできないものである。特に Mg 及び Ca フッ化物は、多くの微量元素を共沈させ定量値の過小評価を招く危険性がある上、イオン交換カラムを用いた元素の分離においても、樹脂の目詰まりや溶離曲線の変化等、様々な悪影響を及ぼす可能性がある。そこで筆者らは、従来普遍的に用いられてきた方法で塩基性岩試料の分解を行った際に、U・Th を含む地球化学的に重要な 22 種の微量元素 (Rb・Sr・Y・Cs・Ba・REE・Pb・Th・U) がどのような挙動をするのか、定量的に見積もることを行った (Yokoyama *et al.*, 1999a)。

実験にはソレライト質玄武岩、アルカリ玄武岩、及びかんらん岩を用い、Fig. 4 に示すような 3 種の分解法をテストした。A 法は HF・HNO₃ を試料に加え、

ホットプレートで加熱、及び乾固を行う。B 法は HF・HClO₄ を試料に加え、加熱、乾固を行う。この 2 者は従来普遍的に用いられてきた方法である。一方 C 法は B 法を改良した独自の方法である。B 法より多量の HClO₄ を加え、乾固をし、再度 HClO₄ を加え、加熱、乾固を行う。このようにして A~C 法で分解後、遠心分離を行って上澄み溶液を得る (溶液 A・B・C)。遠心分離をすると、A 及び B 法によって分解された試料からは半透明の粘性沈殿が生じた。一方、C 法によって分解された試料からは白色沈殿が生じた。

溶液 A~C の微量元素の回収率を ICP-MS を用いて測定したところ、溶液 A, B の回収率は著しく低かった。また、回収率を元素別に並べた図では、分解した試料ごと、そして元素ごとに異なる回収率パターンを示した (Fig. 5)。そこで溶液 A, B から生じた半透明の沈殿を XRD で分析したところ、1) 半透明の沈殿物は MgF₂・CaMg₂Al₂F₁₂・CaAlF₅ 及び Ralstonite (Na_{0.88}Mg_{0.88}Al_{1.22}(FOH)₂H₂O) という 4 種のフッ化物であり、2) 生じたフッ化物の組み合わせは分解した試料ごとに異なることが分かった。このことから、低い回収率は、微量元素がフッ化物と共沈したことが原因であるといえ、難溶性フッ化物の生成を抑制することが困難である従来の分解法は、U・Th だけでなく、他の微量元素の分析前の処理としては不適当であるといえる。また、生じるフッ化物の種類は分解する試料の主成分元素組成を強く反映しており、微量元素の共沈しやすさは、フッ化物がどのような組成であるかに依存している。例えば 1 価の陽イオンサイトを持つ Ralstonite が沈殿する JB 2 や AK 213 は、Rb・Cs の回収率が低いのにに対し、Ralstonite が沈殿しない JP 1 (これは JP 1 が Na や Al をほとんど含まないことに起因する) では、Rb・Cs は A 法でも高い回収率を達成している。したがって、ある 1 種の標準物質だけを用いて、また限られた微量元素だけを対象として、分解法を評価することは危険であるといえる。

一方溶液 C は誤差範囲内 (5%) で 100% の回収率を達成した。また、C 法において生じた白色沈殿を XRD と ICP-MS で分析したところ、Ti, V, Zr, Nb, Hf 及び Ta といった HFS 元素の酸化物であることが確認された。これらの元素はフッ化物イオンの存在下では錯体を作って溶解するが、フッ化物イオンがなくなると錯体を作らずに酸化物として沈殿するようになる。したがって、HFS 元素の白色沈殿の存在は、溶

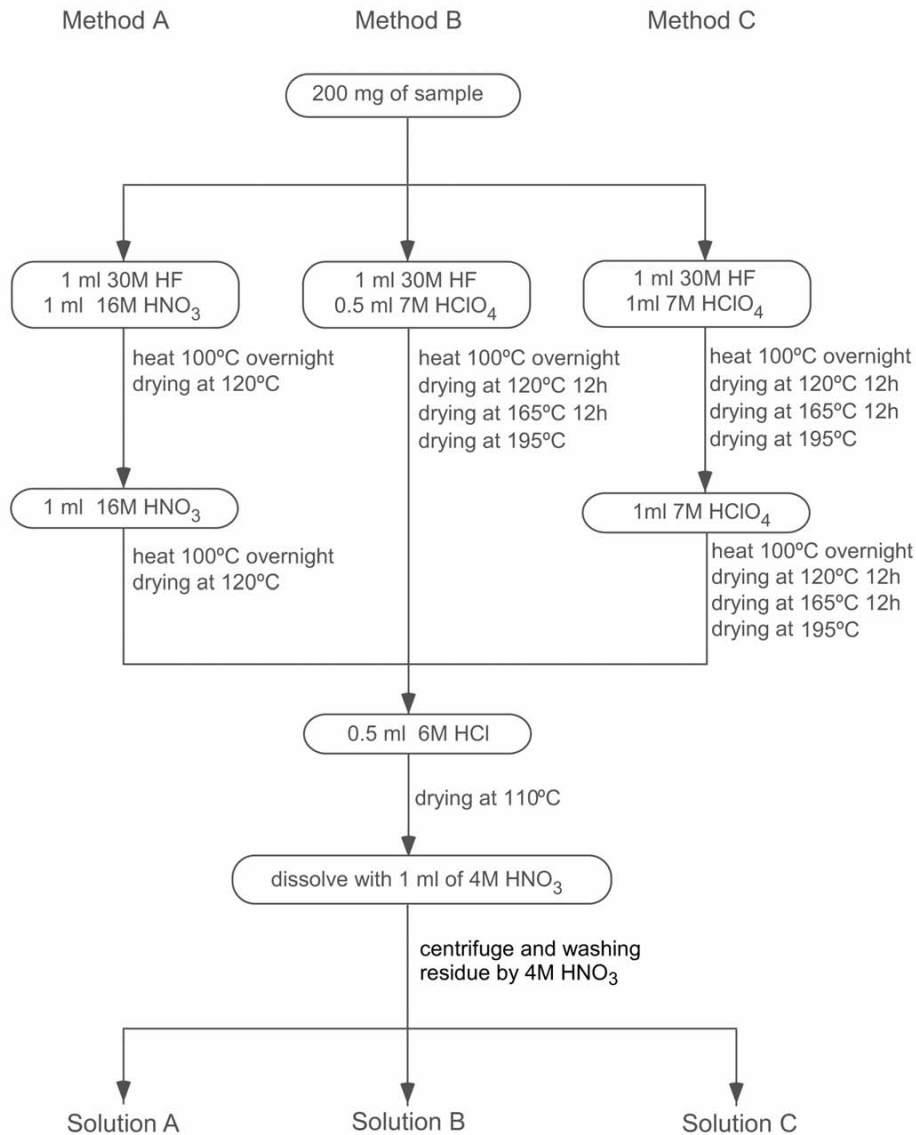


Fig. 4 Flow chart of three different sample decompositions using mixed acids.

液からフッ化物が完全に除去されたことを示している。これは HClO_4 を加えた過熱・乾固を繰り返したことにより、 HClO_4 に比べ沸点の低い HF が選択的に系から抜け去ったためである。上記の22種の微量元素はこれら白色沈殿とは共沈しないので、100%の回収率が得られた。なお、沈殿してしまう HFS 元素の分析が必要な場合は別の手法を用いる必要がある (Makishima *et al.*, 1999)。

この難溶性フッ化物と微量元素の共沈に関する研究は、PML グループによって更なる発展を見せた。Takei *et al.* (2001) は酸性岩においてもフッ化物の沈殿が問題になることを指摘した。酸性岩は塩基性岩

に比べ微量元素の含有量が高い上、Mg や Ca の存在度が低く、フッ化物を作る可能性が塩基性岩より低いため、分析は比較的容易であると考えられていた。しかし酸性岩はしばしばジルコンなどの難溶性鉱物を含むため、Teflon Bomb を用いて 200 °C 以上の高温で分解することが必要となる。Takei *et al.* (2001) はそのような高温分解の際、アルミニウム含有量の大きい酸性岩では難溶性の AlF_3 が沈殿し、希土類元素を中心とした微量元素を共沈することを見出した。一方 Tanaka *et al.* (2003) は、Ca 含有量が非常に高い試料を HF を用いて分解すると、 CaF_2 が沈殿し、そこに F⁻ イオンの存在下では本来錯体を形成して溶解し

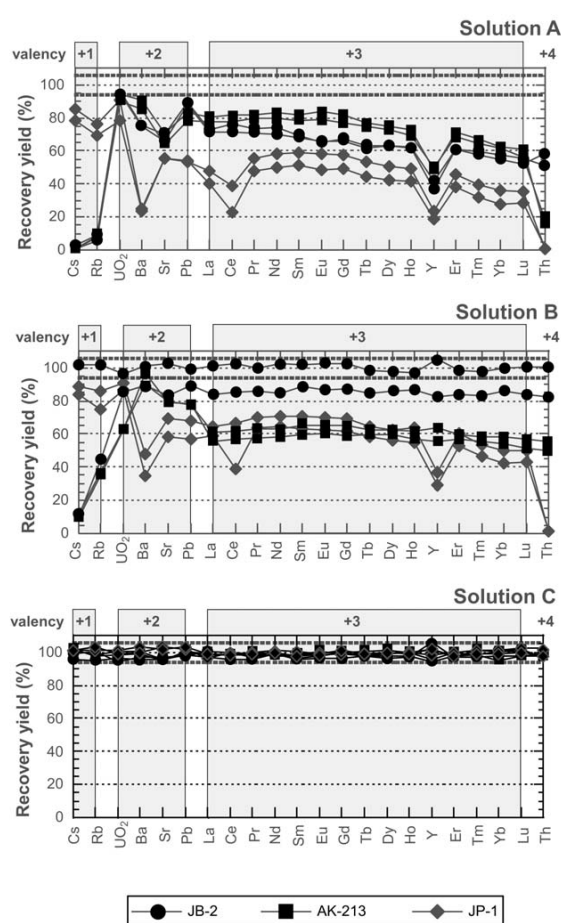


Fig. 5 Recovery yields of trace elements in Solutions A, B and C. The elements are ordered according to their valencies and sorted in the order of their ion radii. Dotted lines depict upper and lower limits of 100% recovery as determined by the instability of ICP-MS. JB-2 is tholeiitic basalt obtained from the Geological Survey of Japan (GSJ). AK-213 is alkaline basalt of Auckland, New Zealand. JP-1 is peridotite obtained from the GSJ. Modified from Yokoyama *et al.* (1999a).

ているはずのHFS元素 (Zr・Hf・Nb・Ta など) が共沈してしまうことを発見した。これらの問題の解決法に関しては、それぞれの論文を参照していただきたい。

4.2 抽出クロマトグラフィー樹脂を用いたU・Thの分離

TIMSで高精度の同位体測定を行う場合は、目的元素を高純度で単離することが必要である。元素の化学分離には通常大きく分けて3つの方法、すなわち、共

沈を利用するもの、溶媒抽出を利用するもの、及び、イオン交換クロマトグラフィーを利用するものがある。従来岩石試料からのU・Thの抽出に普遍的に用いられてきたのは、陰イオン交換樹脂AG1×8を用いるイオン交換法である。ところがこの方法は、UとFe・Pbの分離が困難であるため、操作が複雑にならざるを得なかった。また筆者の追試では、岩石試料の分解にHClO₄を使用した場合、共存するClO₄⁻イオンが分離の際にマトリックス効果を引き起こし、U・Thとその他の元素の分離を著しく妨害することが明らかとなった。

1990年代に入ると、抽出クロマトグラフィー樹脂という新しいイオン交換樹脂が開発され、米国Eichrom社より市販されるようになった。この抽出クロマトグラフィー樹脂とは、溶媒抽出とイオン交換クロマトグラフィーを組み合わせたものである。例えば抽出クロマトグラフィー樹脂のひとつであるU/TEVAレジンは、Uや4価のアクチノイドと親和性の高いdiamylamylphosphonateを、基質であるAmberlite XAD7に染み込ませたものであり、硝酸や塩酸の存在下でU・Thを強く吸着する性質を持つ。この樹脂は試料中に存在するほとんどの陽イオン・陰イオン (ClO₄⁻イオンを含む) の影響をほとんど受けないため、U・Thの分離・抽出を効果的に行えることが期待できる。しかし1996年当時、岩石試料にこの樹脂を適用した例はほとんどなく、またその実用例においても、ThがUフラクションに混入したり (Adriaens *et al.*, 1992)、精製の困難な9M HClやAK(NO₃)を用いている (Eichrom Industries, 1994) という問題を含んでいた。そこで筆者らはU/TEVAレジんと、U/TEVAレジン同様、U・Thに高い親和性を持つTEVAレジンを組み合わせて、従来法とは異なる新しいU・Thの分離法を開発した (Yokoyama *et al.*, 1999b)。

多様な化学組成への対応性を評価するため、5種の異なる火成岩 (かんらん岩、アルカリ玄武岩、ソレアイト質玄武岩、安山岩、流紋岩) を用いた。試料は4.1章のC法により分解し、U/TEVAレジンを用いて、硝酸及び塩酸によってU・Thと主成分元素の分離を行った。ICP-MSを用いてこの分離過程における38種類の元素の溶離曲線を描いたところ、Zrを除く全ての元素において岩石種に依存しない同一の溶離曲線が得られ、Th・Uとその他の元素を完全に分離できた (Fig. 6)。Zrは岩石種によって異なる挙動をとり、Thフラクションに多量のZrが混入した。これはU/

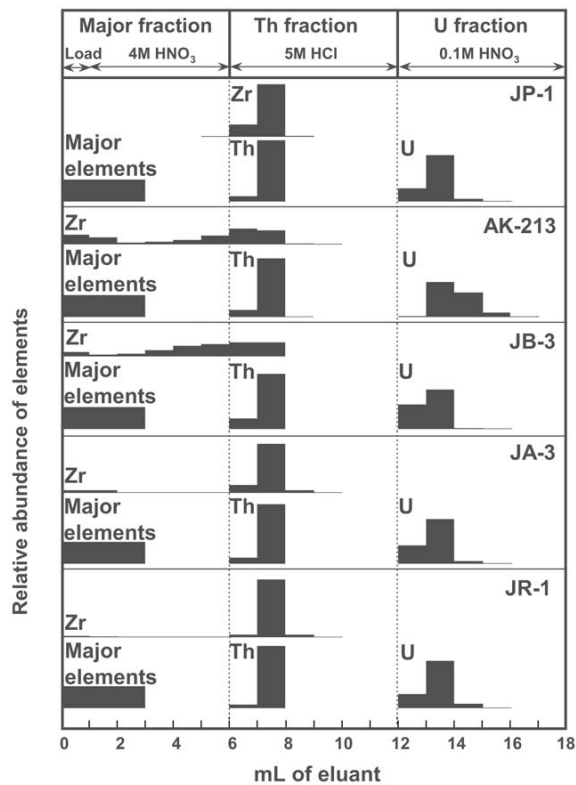


Fig. 6 Elution profiles of Zr, Th, U and major elements for U/TEVA resin using JP-1 (peridotite), AK-213 (alkali basalt), JB-3 (basalt), JA-3 (andesite) and JR-1 (rhyolite). JB-3, JA-3 and JR-1 are obtained from the GSJ. 35 elements (Li, Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf and Pb) elute together and are referred to as “major elements”. The scheme of the major elements does not show relative abundance because elution shapes of these elements are slightly different from each other. The scheme, however, shows the zone in which > 99% of each element eluted. All elution profiles except for Zr show no dependence on the chemical composition of the sample. Modified from Yokoyama *et al.* (1999b).

TEVA レジンが Zr を弱く吸着する性質があり、その挙動が岩石中の Zr 含有量に依存しているためである。Th と Zr は、Zr を吸着しない TEVA レジンを用いて、硝酸によって効果的に分離できた。この 2 段階のステップによる U・Th の回収率は、用いた試料によらずそれぞれ 90% を超え、また両フラクションへの他元素の混入は認められなかった。なお、U・Th 以

外の地球化学的に重要な微量元素（例えば Sr・Nd・Pb など）も U/TEVA による分離過程で 90% 以上の回収率を達成した。従って同一試料からこれら元素を回収し、同位体比を測定することができ、U・Th の結果と合わせ、マルチ同位体システムティクスによる詳細な地球化学的議論が可能である。

実際この分離法の成否は、4.1 章で述べた岩石の酸分解法に強く依存している。4.1 章の B 法で分解された試料溶液に対し、上記の方法による分離を試みたところ、Th は樹脂に吸着されず、その他の元素と分離することができなかった。U/TEVA レジンは溶液中で Th^{4+} として存在する Th を吸着する。従って従来の分解法では F^- イオンの除去が不十分であり、溶液中で Th が ThF_4 という、樹脂に吸着されない形で存在したために、不完全な分離という結果になったのである。これに対し、新たに開発した C 法による分解法は、難溶性フッ化物の生成を抑制することができるため、その後の分離過程において Th の分離を完全に行うことができた。このような傾向は、AG 1×8 を用いた従来の分離法でも同様と考えられる。したがって、これまで普遍的に行われてきた分解法・分離法の組み合わせでは、試料から分離した U・Th の純度、回収率とも極めて低いことが予想される。

4.3 TIMS による U・Th の同位体分析

TIMS の分析精度は主として目的元素のイオンビーム強度に依存する。そのためアクチベーターと呼ばれる試薬を、目的元素と同時にフィラメント上に塗布することでイオン化の促進を図ることが行われている。U・Th に関してはグラファイトをアクチベーターとして使い、イオンソース内で酸化しやすい U・Th をメタルイオン ($\text{U}^+ \cdot \text{Th}^+$) に還元して測定を行うのが主流であった (Chen *et al.*, 1986; Edwards *et al.*, 1986)。筆者らは従来法を上回る分析精度を達成するため、酸化を抑制したメタルイオンではなく、あえて酸化を促進させた酸化物イオン ($\text{UO}_2^+ \cdot \text{ThO}^+$) による測定に着目した。このため種々の酸化促進アクチベーターを試すと同時に、TIMS に自作のラインを設け、酸素リーク法による測定も試みた。その結果、U に関しては Silicic acid- H_3PO_4 mix solution をアクチベーターとして用いたとき、もっとも強力かつ安定な UO_2^+ イオンを発生させることができた。これはグラファイトをアクチベーターとして用いた場合の 5 倍のイオン強度であった (Yokoyama *et al.*, 2001)。一方 Th に関しては Silica gel-Al- H_3PO_4 mix solution をア

クチペーターとして用いたとき、もっとも強力かつ安定な ThO^+ イオンが発生した。これはグラファイトを用いた場合の2倍のイオン強度であった (Yokoyama, 1999)。しかし、硝酸溶液でフィラメントに Th を塗布し、フィラメントジオメトリーを工夫することで上記 ThO^+ イオンより更に強い Th^+ イオンが得られることを見出した。したがって、U は Silicic acid- H_3PO_4 mix solution を用いた UO_2^+ イオンで、Th は硝酸溶液塗布による Th^+ イオンを用いた測定を行うことが妥当であるという結論に至った。

次に天然試料から抽出した U・Th を用いて、上記条件で測定を行った場合の繰り返し再現性を求める実験を行った。天然試料としては U・Th 含有量の高い流紋岩 (JR 2) を用いた。上で述べた U・Th の高純度単離法は、TIMS による測定でイオン化を阻害する共存元素を減少させるために極めて効果的であり、結果として分析精度向上の重要なファクターのひとつとなっている。また TIMS 測定に際しては、検出器 (Faraday Cup) のノイズに伴う Baseline を精密測定することで、Faraday Cup の検出限界に近い微弱ビーム (^{235}U 等) を精度良く測定した。更に検出器間 (Faraday Cup と RPQ-SEM) の Conversion Factor を精密測定し、RPQ-SEM で測定する極微弱ビーム (^{230}Th ・ ^{234}U) の測定に伴う確度を高め、結果として再現性を向上させた。これらは従来の TIMS の分析ではあまり重要視されてこなかった点である。

以上のようにして開発した測定法を用いた結果、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は 50 ng の U を用いた場合、精度及び再現性 0.2% (2 σ) を達成した。更にこれまで世界的に 30 ng が測定の限界であったが (Chen *et al.*, 1986)、10 ng の U を用いて同等の精度・再現性 0.5% (2 σ) で測定することができた。これは近年非常に注目されている高感度マルチコレクター ICP-MS の測定精度に匹敵する唯一の方法である (Goldstein and Stirling, 2003)。一方 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比は 200 ng の Th を用いた場合再現性 0.5% (2 σ)、100 ng の Th を用いた場合精度及び再現性 0.7% (2 σ) であった。この結果は当初の目標をほぼ満足させるものであり、マグマプロセスを理解するための U・Th 放射非平衡年代測定法の基礎的な部分を完成することができた。

4.4 Ra の分析法の確立

^{238}U - ^{230}Th 法は 30~40 万年までの現象に時間軸を与えることが可能であるが、上述したように、個々の年代値の時間分解能はせいぜい 1000 年程度である。これ

に対し ^{230}Th - ^{226}Ra 法は、年代測定の上限は約 8000 年であるが、 ^{226}Ra の半減期が 1600 年であるために、100 年以内の異なる現象を識別することも可能な時間分解能を持つ。そのため ^{230}Th - ^{226}Ra 法は、現在活動中の火山に適用して、マグマ供給系の化学的進化を研究したり、マグマのマグマ溜りにおける平均滞在時間を推定したりするためのトレーサーとして非常に有力である (例えば Condomines *et al.*, 1995; Hawkesworth *et al.*, 2004; Pyle, 1992; Vigier *et al.*, 1999)。また最近では火山岩中の斜長石に ^{230}Th - ^{226}Ra 法を直接適用し、マグマ溜りにおける斜長石の晶出タイミングを求める試みも行われている (Cooper *et al.*, 2001; Turner *et al.*, 2003)。当然ながら、 ^{230}Th - ^{226}Ra 法の時間分解能を上げるためには ^{226}Ra の高精度分析が必要となる。

火山岩中に含まれる Ra は通常 fg/g (1 fg = 10^{-15} g) のオーダーであり、極微量である。U や Th 同様、Ra も従来は放射線計測 (線スペクトロメトリー) により分析が行われていたが、TIMS を用いた高精度分析の開発により、100 fg 以下の Ra を用いて、1% (2 σ) の精度で ^{226}Ra の定量を行うことが可能となった (Cohen and O'Nions, 1991; Volpe *et al.*, 1991)。しかし、TIMS による Ra の分析には 2 つの困難があった。ひとつは Ra と Ba の化学分離である。この両者は化学的挙動が非常に似通っているため、通常のイオン交換法ではお互いを分離することは難しい。そこで、陽イオン交換樹脂をキャピラリー状に細長くしたカラムに充填し、圧力をかけながら、厳密に pH 調整した EDTA アンモニア溶液を溶離液として用いる、という複雑な方法によって Ba と Ra の分離を行っていた (Volpe *et al.*, 1991)。これに対し Chabaux *et al.* (1994) は、Eichrom 社の抽出クロマトグラフィー樹脂、Sr レジンに注目し、硝酸を溶離液として簡単かつ効果的に Ba と Ra の分離を行う方法を開発した。しかし筆者が追試したところ、Chabaux の方法によって天然試料から分離した Ra の TIMS でのビーム出力は、同量の純 Ra 試薬のビーム出力に比べ、1/2~1/3 に減少してしまった。これは、Chabaux の方法では軽希土類元素と Ra の分離が不十分であることが原因であった。そこで筆者らは Chabaux の方法を改良し、抽出クロマトグラフィー樹脂、TRU レジンを Sr レジンとタンデム状に重ねることで軽希土類元素及び Ba と Ra を効果的に分離する方法を開発した (Yokoyama and Nakamura, 2004)。この方法により、純 Ra 試薬と同等のビーム出力を天然試料から抽

出した Ra から得られるようになった。

TIMS による Ra 分析のもうひとつの問題点は、分析中の同位体分別である。天然の Ra は質量数が 226 と 228 の二つの同位体しか存在していないため、Sr や Nd のように 2 つの安定同位体をモニタリングして同位体分別を補正することは不可能である。そのため従来は同位体分別を無視してきたが (Cohen and O'Nions, 1991; Volpe *et al.*, 1991), 実際には 2.5 時間の分析で約 2%/amu もの同位体分別を生じるとの指摘もある (Pietruszka *et al.*, 2001)。そこで筆者らは、トータルエバポレーション法 (TE 法) に着目した。TE 法はフィラメントに塗布した元素がイオン化を開始してから蒸発し切るまで検出器で観測し続け、データを全積分することで同位体比を求める方法である。TIMS での同位体分別を起こす要因は単純ではないが、塗布した元素全てを蒸発させて全積分する TE 法は、その原理上同位体分別の効果を打ち消すことができ、実際 U や Pu の同位体分析で成果を挙げた (Fiedler, 1995; Fiedler *et al.*, 1994)。筆者らは世界で初めて TE 法を Ra に適用し、Ra 同位体比の分析精度を従来に比べて 3 倍以上向上することに成功した (Yokoyama and Nakamura, 2004)。その結果、JB 2 から抽出した 6 fg の Ra を用いて、再現性 0.6% (2 σ) で ^{226}Ra の定量を行うことができた。このような極微量の Ra 分析は、全岩はもとより、鉱物中の Ra の定量分析に威力を発揮する。また 500 ~ 1,000 fg の Ra を用いて、天然試料の $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ 比を 1% (2 σ) の精度で分析することができ、本法は ^{232}Th - ^{228}Ra 法への適用も十分可能である。

5. 三宅島火山への適用

このようにして確立した U-Th-Ra 放射非平衡年代測定を適用する火山として、三宅島を選択した。三宅島は頻繁に噴火を起こす第四紀の火山であり、最近の噴火はほぼ 20 年間隔である (1940・1962・1983・2000)。これまでの地質調査から噴出物の層序などが詳細に調べられているため、時間軸を入れたマグマプロセスを知るための場として適している。三宅島の火山噴出物はその活動年代ごとに、7,000 BP よりも古い Stage 1, 7,000 BP ~ 4,000 BP の Stage 2, 2,500 BP ~ 1,154 AD の Stage 3, 1,154 AD 以降の Stage 4 の 4 つのステージに大きく区分でき、主成分元素の変化もこれらのステージの違いに対応している (一色, 1960; 曾屋ほか, 1984; 津久井・鈴木, 1998)。この火

山層序に基づき、1999 年当時、最も新しい噴出物である 1983 年溶岩から、Stage 1 の主成層火山体まで、各年代ごとに全 220 個の溶岩を採取した。以下、本章で述べる内容は基本的に Yokoyama *et al.* (2003) のレビューであり、詳細については原論文を参照していただきたい。

マグマプロセスをより定量的に理解するためには、限られた元素だけではなく、可能な限り多くの元素を測定することで、諸プロセスにおける元素の挙動を多角的に捉えることが必要である。すなわち U-Th-Ra 放射非平衡やそこから得られる年代の情報のみでは明らかに不十分であり、他の同位体を加えたマルチアイソトープシステムテクニクスや、主成分・微量元素組成などを用いた総合的な解釈が不可欠である。そこで U-Th-Ra 放射非平衡の測定に加え、XRF 及び ICP-MS による全岩試料の主成分・微量元素組成の分析、及び TIMS による全岩試料の Sr・Nd・Pb 同位体比の測定を行った。

三宅島火山の微量元素組成を N-MORB に規格化したパターンは Sr・Pb に正の、Nb に負のスパイクという典型的な島弧的特徴を持ち、スラブ由来の流体の付加が示唆される。インコンパティブル元素の濃度は SiO_2 濃度の増加と共に単調増加し、これは単純な結晶分化によるものと考えられる。興味深いのは、U/Th・B/Th・Ba/Th 比といった、マンツルの部分融解やマ

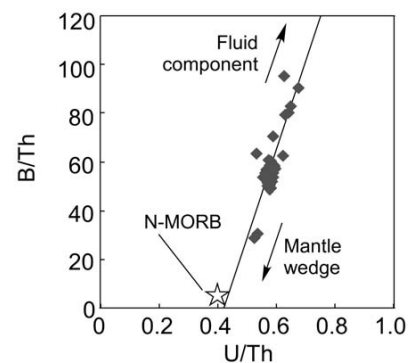


Fig. 7 Relationship between B/Th and U/Th ratios for Miyakejima lavas showing positive linear trends, which indicate binary mixing between mantle wedge component and slab-derived fluid component. Bold line is the regression line for Miyakejima data, and the star represents N-MORB values (U/Th = 0.4 and B/Th = 5; Ishikawa and Nakamura, 1994; Sun and McDonough, 1989). Modified from Yokoyama *et al.* (2002).

グマ溜りにおける結晶分化では変化しないと考えられている微量元素比に、測定誤差の範囲を越えた有意な変動が見られた点である。Fig. 7 に示す通り B/Th・U/Th 比は N-MORB の値近傍を通過する直線関係にある。B 及び U は Th に比べ流体により多く分配されると考えられるため、この図のような直線関係は、沈み込むスラブ由来の流体がマンテルウェッジに付加する時に、流体・マンテル比に変動があるために生じたと考えられる。ところが、このような変動があるにもかかわらず、Sr・Nd・Pb 同位体比は噴出年代に依存せずほぼ一定の値を示した。これは溶岩中の Sr・Pb はスラブ由来の流体に、Nd はマンテル物質にほとんどバッファーされており、混合比に幅があっても

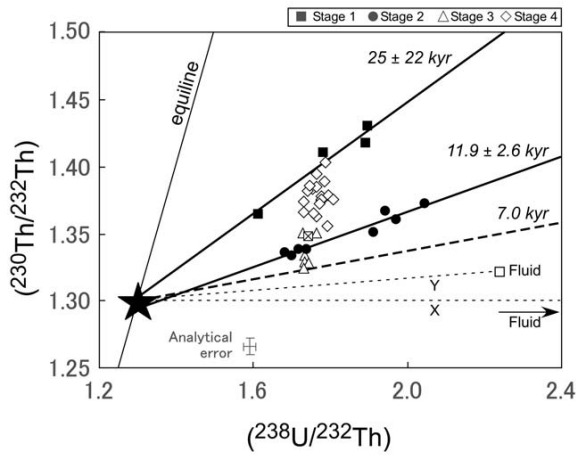


Fig. 8 U-Th equiline diagram for individual stages of Miyakejima lavas excluding the seawater-altered samples. Regression lines for Stage 1 and 2 have different slopes, and converge at almost the same point on the equiline. These lines are thus regarded as two different isochrons that are formed by the addition of U-enriched slab-derived fluid to the mantle wedge having common ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ratio (mantle wedge indicated as the star). The trend for Stages 3 and 4 is not an isochron but reflects binary mixing. The bold dashed line indicates a model age supposing ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)_{mantle} = 1.30 for a basaltic sample from Stage 3 showing the smallest effect of magma mixing. Thinner dashed lines show mixing trajectories between the mantle wedge and slab-derived fluids that have infinite U/Th ratio (X) and finite U/Th ratio (Y). Modified from Yokoyama *et al.* (2003).

影響を受けなかったためである。Pb 同位体比の結果から、他の伊豆弧の火山同様、三宅島も沈み込んだ海洋性堆積物の影響が非常に小さく（2%以下）、従ってスラブ由来の流体中の微量元素はほとんど変質した MORB 起源であるといつてよい (Ishikawa and Nakamura, 1994; Moriguti and Nakamura, 1998)。

Fig. 8 に三宅島溶岩の U-Th equiline diagram を示す。海岸付近で採取された試料の中には ^{238}U - ^{234}U 非平衡であるものがあり、これは噴火後の海水による変質の影響であるため、以下の議論からは除いた。この図から明らかな通り、全ステージにおいて三宅島溶岩には U に富む非平衡がある。微量元素、及び Sr・Nd・Pb 同位体比の結果から考え、この放射非平衡は、他の島弧同様（3章参照）、沈み込むスラブから脱水される流体がマンテルウェッジに付加することで生じたと考えられる。特徴的なのは、Stage 1 と 2 の試料が、傾きの異なる 2 本のトレンドを描き、かつ equiline 上のほぼ同じ点で交差している点である。筆者らはこれを、共通の初生 ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) 比を持ち、異なる U-Th 年代を持つ 2 本の全岩アイソクロンであると考えた。初生 ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) 比は、スラブ由来流体が付加する前の平衡状態にあるマンテルウェッジが持つ値と考えられる。これに対し、Stage 3 と 4 は equiline に平行なトレンドを描き、アイソクロンを形成しない。これらの試料は ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$)-1/Th 図上で直線関係にある (Fig. 9)。従って、Stage 3・4 のトレンドは、より未分化で（低い Th 濃度）、かつ相対的に若い U-Th 年代を持つ（高い U-Th 非平衡）成分と、分化し、かつ相対的に古い年代を持つ成分とが混

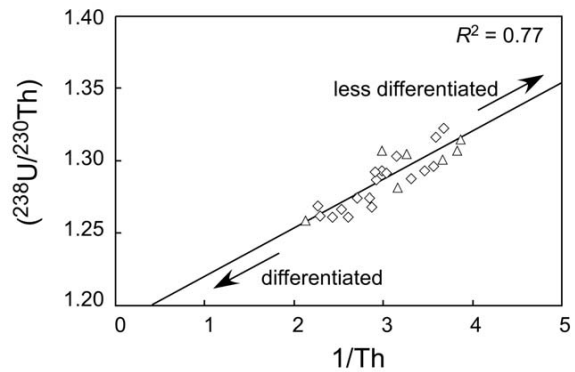


Fig. 9 ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$)-1/Th diagram for Stages 3 and 4 samples. Linear trend in these data suggests magma mixing between differentiated and less-differentiated components. Modified from Yokoyama *et al.* (2003).

合することで生じたと考えられる。このような混合作用を受けた試料を用いて U-Th 非平衡による議論をする際は注意が必要であるが、この点は従来の研究では無視されていた。

式(8)を用いて U-Th 年代を計算すると、Stage 1 は 25 kyr、Stage 2 は 11.9 kyr という年代が得られた。また、Stage 3 において、混合作用の影響が最も少ない試料の U-Th モデル年代を求めると、7.0 kyr が得られた。これらの年代が意味するものは、マントルウェッジに付加する流体が Th を含むか否かによって異なる。もし Th を含まない流体が放射平衡にあるマントルウェッジに付加して初生マグマができた場合、初生マグマは Fig. 8 の直線 X 上にプロットされる。従ってこの場合、計算された U-Th 年代は、マントルウェッジに流体が付加してから現在までの年代を示す (Turner and Hawkesworth, 1997; Turner *et al.*, 1996)。しかし筆者らがスラブから脱水直後の流体中の U・Th 量及び $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比をモデル計算により見積もったところ、流体は Th に比べ U に富む放射非平衡の状態にあるものの、流体が含む Th 量は U に比べ無視できないことが分かった。この場合、初生マグマはマントルウェッジと流体の組成を結ぶ直線上 (例えば Fig. 8 の直線 Y) にプロットされることになる。モデル計算では流体の組成をユニークに決定することはできないため、計算された U-Th 年代を流体付加後の絶対年代として求めることはできない。しかし、三宅島の火山岩に観測される U-Th 放射非平衡は、元をたどればスラブから流体が放出される瞬間がその開始時期であり、また流体の組成は、絶対値は求められないが、常に一定であると考えられる。このことから筆者らは、『三宅島火山の噴火間隔は大局的にはスラブからの流体放出のタイミングに支配されている』という、従来の噴火メカニズムの概念を根底から覆すモデルを提唱した。また、仮にスラブからの流体放出という現象がスラブ内地震を誘発するとしたならば、表層での火山活動とスラブ内地震とが密接な関係を持つことになり (Yokoyama *et al.*, 2002)、火山学・地震学の両

分野を融合させた境界領域の研究が今後必要となってくるであろう。

一方三宅島溶岩の ^{230}Th - ^{226}Ra 非平衡を測定したところ、若い噴出物である Stage 3・4 には Ra に富む大きな非平衡があることがわかった。これは U-Th 非平衡同様、スラブから放出された流体に起因し、非平衡の開始は流体の放出時であると考えられる。U-Th 同様にモデル計算を行ったところ、流体が放出され、マントルウェッジに付加して初生メルトを作り、そのメルトが噴火するまでの時間はわずか数千年以内であった。これまでスラブ由来流体やメルトはマントルウェッジ中を浸透流で移動すると考えられてきた (Iwamori, 1998; Mibe *et al.*, 1999)。しかし、このように極めて高速な流体やメルトのマントルウェッジ内での移動プロセスは浸透流では説明できず、割れ目系による瞬間的な移動 (Davies, 1999; McKenzie, 2000) が卓越しているはずである。以上見てきたように、これまで漠然としていたマントルウェッジ内における物質移動から噴火に至るプロセスが、時間という概念を加えて定量的に明らかになりつつあり、U-Th-Ra 放射非平衡が地球化学的に非常に優れたトレーサーであるといえよう。

6. 問題点と今後の展望

筆者は地球上における様々なマグマプロセスを定量的に議論するためのツールとして、TIMS を用いた火山岩中の U・Th・Ra 同位体の精密測定法の開発を行い、それを島弧火山である三宅島に適用することで、開発した分析法が定量的議論に対し十分実用可能であることを示した。本分析法は従来、そして現在でも欧米で行われている、10年以上前に開発された方法の測定精度を上回るものであり、三宅島以外にも適用することで、さらに諸プロセスの定量的理解が進むことが期待される。ここで筆者が用いた、一つの火山の全噴火史を通じて詳細に調査・分析する研究手法は定量的議論に極めて有効であり、代表的試料のみを用いて全体を大まかに捉えようとした従来の地球化学的手法から一歩進んだものであるといえる。しかしながら、以下のような問題点も残った。

- 1) 三宅島溶岩中の斑晶鉱物 (かんらん石・斜長石・単斜輝石) の U・Th 含有量は全岩の 1/100 しかなく、鉱物アイソクロンを描くことは不可能であった。
- 2) 全岩アイソクロンの年代値のエラーは、分析点数

の多い Stage 2 でも 11.9 ± 2.1 kyr であり、当初の目標であった 1 kyr 以内のエラーには及ばなかった。

1 の問題は三宅島溶岩がもともと微量元素の少ないソレライト質玄武岩であったことに起因している。実際他の島弧玄武岩質火山では、斑晶中の U・Th 含有量が三宅島の全岩の U・Th 含有量と同程度のものが多数報告されており、そのような火山岩に対して本法を適用すれば、鉱物アイソクロンを用いた議論・解釈も十分可能と考えられる。一方 2 の問題は 2 つの原因が考えられる。まずは全岩アイソクロンであるがために、各溶岩間の不均一性が影響している可能性。これは鉱物アイソクロンを用いた結果と比較することで明らかになるはずである。次にアイソクロンの横軸である U/Th 比の変化幅が小さい点である。このような試料で高精度の年代値を出すためには単純に TIMS での Th 同位体比及び U・Th 濃度の測定精度を現在より高めるしかない。今回使用した TIMS (Finnigan MAT 262) では、本研究で達成した分析精度がほぼ機器の分析限界であると思われるが、イオン光学系や検出器を改良した次世代 TIMS (Finnigan TRITON) を用いれば、更に分析精度を上昇させることが期待できる。

一方、近年めざましい発展を遂げているのが、マルチコレクター型 ICP-MS (MC-ICP-MS) による U・Th・Ra 同位体の分析である。TIMS に比べ ICP-MS は非常に高いイオン化効率を達成できる上、若干の不純物が共存していてもイオン化効率が減少しないために分析前の元素分離プロセスが簡易化できるというメリットがあり、U・Th・Ra 同位体のみならず、現在地球化学の様々な分野で精力的に用いられ始めている (Halliday *et al.*, 1998) とりわけ期待できるのは TIMS でのイオン化効率が非常に低い Th 同位体の分析である。実際 TIMS では不可能な、10 ng 程度の Th を用いて 1% (2) 以下の精度で分析可能であるとの報告もある (Nakai *et al.*, 2001; Turner *et al.*, 2001a)。TIMS と比較した場合、現在 MC-ICP-MS が抱えている問題点は、バックグラウンドノイズが非常に高いこと、アバundance感度が悪いこと、そしてサンプル同士のクロスコンタミネーションの問題であり (Pietruszka *et al.*, 2002)、今後の解決が要求される。また、Ra のように、TIMS の方が ICP-MS よりも検出感度が高い元素もあり (Yokoyama and Nakamura, 2004)、必要に応じて TIMS と MC-ICP-

MS を使い分けながら分析法の開発を行っていくことも、今後重要となるであろう。

現在国内で火山岩の U-Th-Ra 非平衡を測定できる研究施設は非常に限られており、その重要性とは裏腹に、未だこのツールが一般的なものとはなっていないといえる。最近 K-Ar 法及び Ar-Ar 法の改良が進み、従来の K-Ar 法では不可能であった 100 万年以内の非常に若い火山岩の噴出年代を与えることが可能となってきた (松本, 1996; 兼岡, 1998; Kelley, 2002)。極端な例としては、AD 79 年のベスビオ火山噴出物を、レーザー加熱 Ar-Ar 法を用いて $AD 72 \pm 94$ 年という精度で測定したものもある (Renne *et al.*, 1997)。第 2 章で示した通り、 ^{238}U - ^{230}Th 法及び ^{230}Th - ^{226}Ra 法は原理上、結晶化年代を与える。そこでもし精度・確度の高い噴出年代と U-Th 年代とが直接比較できれば、結晶の噴出前の滞在時間を求めることが可能となり、マグマ溜りにおける結晶成長プロセスの解明において重要な役割を果たすことになる。この点からも、高精度 ^{238}U - ^{230}Th 法を一般的な手法として確立させることは急務といえよう。実際のところ、高精度の ^{238}U - ^{230}Th 年代を求めるには、核燃料物質である ^{232}Th や ^{235}U といったスパイクが必要であるが、これらの使用は法律で厳しく規制されており、許可を得るのは容易ではない (岡山大学固体地球研究センターでは 1999 年に許可を取得)。分析法そのものの難しさともあわせ、国内でウラン系列の放射非平衡の研究があまり行われていないことの原因となっているが、これらの障壁を越えてでも、ウラン系列の地球化学が国内で活発になることを期待して、本稿を締めくくりたいと思う。

謝 辞

本研究を遂行する上で、中村栄三教授には具体的な研究指導のみならず、研究者とはどうあるべきかという哲学的なことを教えていただきました。これは研究者としての自我が確立していなかった自分にとって、非常に大きなことでした。深く感謝いたします。また牧嶋昭夫助教授には、様々な実験上のアイデア・アドバイスをいただいたと同時に、数多くの議論につきあっていただいたことを感謝いたします。PML の先輩方、ポスドク・学生・技術員の皆様には、研究上の議論をしていただいただけでなく、日常的な励まし等をいただきました。ここに御礼申し上げます。東京大学地殻化学実験施設時代には、脇田宏教授、野津憲治教授、中井俊一助教授をはじめとする多くの方に変

お世話になりました。心から感謝いたします。研究者として未熟であったために、非常に大きなご迷惑をおかけしたと思います。

本奨励賞の受賞にあたり、佐野有司教授及び地球化学会の関係者の皆様に大変お世話になりました。深く御礼申し上げますと同時に、受賞に恥じないような研究活動を今後も続けていくよう、より一層の努力をしていかねばという気持ちで身が引き締まる思いです。

本研究では、科学研究費補助金(課題番号11554021)、日本学術振興会特別研究員奨励費、21世紀COE研究拠点形成補助金(岡山大学固体地球研究センター)などの研究費を使用しました。感謝いたします。

文 献

- Adriaens A. G., Fassett J. D., Kelly W. R., Simons D. S. and Adams F. C. (1992) Determination of uranium and thorium concentrations in soils: comparison of isotope dilution - secondary ion mass spectrometry and isotope dilution - thermal ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **64**, 2945-2950.
- Allègre C. J. and Condomines M. (1976) Fine chronology of volcanic processes using ^{238}U - ^{230}Th systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **28**, 395-406.
- Beattie P. (1993a) The generation of uranium series disequilibria by partial melting of spinel peridotite: constraints from partitioning studies. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 379-391.
- Beattie P. (1993b) Uranium-thorium disequilibria and partitioning on melting of garnet peridotite. *Nature* **363**, 63-65.
- Black S., Macdonald R., DeVivo B., Kilburn C. R. J. and Rolandi G. (1998) U-series disequilibria in young (A. D. 1944) Vesuvius rocks: Preliminary implications for magma residence times and volatile addition. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **82**, 97-111.
- Blundy J. and Wood B. (1994) Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature* **372**, 452-454.
- Bourdon B., Joron J. -L., Claude-Ivanaj C. and Allegre C. J. (1998) U-Th-Pa-Ra systematics for the Grande Comore volcanics: melting processes in an upwelling plume. *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 119-133.
- Bourdon B., Henderson G. M., Lundstrom C. C. and Turner S. P. (2003) Uranium-series geochemistry. Reviews in mineralogy and geochemistry, 52. Geochemical Society, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 565 pp.
- Brenan J. M., Shaw H. F., Ryerson F. J. and Phinney D. L. (1995) Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900 °C and 2.0 GPa: Constraints on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3331-3350.
- Chabaux F., Ben Othman D. and Brick J. L. (1994) A new Ra-Ba chromatographic separation and its application to Ra mass-spectrometric measurement in volcanic rocks. *Chem. Geol.* **114**, 191-197.
- Chabaux F., Hemond C. and Allègre C. J. (1999) ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria in the Lesser Antilles arc: implications for mantle metasomatism. *Chem. Geol.* **153**, 171-185.
- Chen J. H., Edwards R. L. and Wasserburg G. J. (1986) ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **80**, 241-251.
- Cheng H., Edwards R. L., Hoff J., Gallup C. D., Richards D. A. and Asmerom Y. (2000) The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chem. Geol.* **169**, 17-33.
- Cohen A. S. and O'Nions R. K. (1991) Precise determination of femtogram quantities of radium by thermal ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **63**, 2705-2708.
- Condomines M., Tanguy J. -C. and Michaud V. (1995) Magma dynamics at Mt Etna: Constraints from U-Th-Ra-Pb radioactive disequilibria and Sr isotopes in historical lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **132**, 25-41.
- Condomines M., Gauthier P. -J. and Sigmarsson O. (2003) Timescales of magma chamber processes and dating of young volcanic rocks. In: B. Bourdon, G. M. Henderson, C. C. Lundstrom and S. P. Turner (Editors), Uranium-series Geochemistry. Geochemical Society, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 565 pp.

- ety of America, Washington, DC, pp. 125-174.
- Cooper K. M., Reid M. R., Murrell M. T. and Clague D. A. (2001) Crystal and magma residence at Kilauea Volcano, Hawaii: ^{230}Th - ^{226}Ra dating of the 1955 east rift eruption. *Earth Planet. Sci. Lett.* **184**, 703-718.
- Davies J. H. (1999) The role of hydraulic fractures and intermediate-depth earthquakes in generating subduction-zone magmatism. *Nature* **398**, 142-145.
- Edwards R. L., Chen J. H. and Wasserburg G. J. (1986) ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* **81**, 175-192.
- Eichrom Industries Inc. (1994) Uranium and thorium in soil (single column). *Eichrom Industries, Inc. Analytical Procedures ACS* **06**, 1-9.
- Elliott T., Plank T., Zindler A., White W. and Bourdon B. (1997) Element transport from slab to volcanic front at the Mariana arc. *J. Geophys. Res.* **102**, 14991-15019.
- Fiedler R. (1995) Total evaporation measurements: experience with multi-collector instruments and a thermal ionization quadrupole mass spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **146/147**, 91-97.
- Fiedler R., Donohue D., Grabmueller G. and Kurosawa A. (1994) Report on preliminary experience with total evaporation measurements in thermal ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **132**, 207-215.
- Fukuoka T. (1974) Ionium dating of acidic volcanic rocks. *Geochem. J.* **8**, 109-116.
- Fukuoka T. and Kigoshi K. (1974) Discordant Iodines and the uranium and thorium distribution between zircon and host rocks. *Geochem. J.* **8**, 117-122.
- Goldstein S. J., Murrell M. T., Janecky D. R., Delaney J. R. and Clague D. A. (1991) Geochronology and petrogenesis of MORB from the Juan de Fuca and Gorda ridges by ^{238}U - ^{230}Th disequilibrium. *Earth Planet. Sci. Lett.* **107**, 25-41.
- Goldstein S. J., Murrell M. T. and Williams R. W. (1993) ^{231}Pa and ^{230}Th chronology of mid-ocean ridge basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **115**, 151-159.
- Goldstein S. J. and Stirling C. H. (2003) Techniques for measuring uranium-series nuclides: 1992-2002. In: B. Bourdon, G. M. Henderson, C. C. Lundstrom and S. P. Turner (Editors), Uranium-series Geochemistry. Geochemical Society, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 23-57.
- Hall P. S. and Kincaid C. (2001) Diapiric flow at subduction zones: A recipe for rapid transport. *Science* **292**, 2472-2475.
- Halliday A. N., Lee D. -C., Christensen J. N., Rehkamper M., Yi W., Luo X., Hall C. M., Ballentine C. J., Pettke T. and Stirling C. (1998) Application of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 919-940.
- Hauri E. H., Wagner T. P. and Grove T. L. (1994) Experimental and natural partitioning of Th, U, Pb and other trace elements between garnet, clinopyroxene and basaltic melts. *Chem. Geol.* **117**, 149-166.
- Hawkesworth C., George R., Turner S. and Zellmer G. (2004) Time scales of magmatic processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **218**, 1-16.
- Ishikawa T. and Nakamura E. (1994) Origin of the slab component in arc lavas of island-arc variation of B and Pb isotopes. *Nature* **370**, 205-208.
- 一色直記 (1960) 5万分の1地質図幅「三宅島」及び同説明書. 地質調査所, 85 pp.
- Iwamori H. (1994) ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra and ^{235}U - ^{231}Pa disequilibria produced by mantle melting with porous and channel flows. *Earth Planet. Sci. Lett.* **125**, 1-16.
- Iwamori H. (1998) Transportation of H_2O and melting in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **160**, 65-80.
- Jull M., Kelemen P. B. and Sims K. (2002) Consequences of diffuse and channelled porous melt migration on uranium series disequilibria. *Geo-*

- chim. Cosmochim. Acta* **66**, 4133-4148.
- 兼岡一郎 (1998) 年代測定概論 . 東京大学出版会 , 315 pp.
- Kelley S. (2002) K-Ar and Ar-Ar dating. In: D. Porcelli, C. J. Ballentine and R. Wieler (Editors), Noble gases in geochemistry and cosmochemistry. Geochemical Society, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 785-818.
- Keppler H. (1996) Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature* **380**, 237-240.
- Kigoshi K. (1967) Ionium dating of igneous rocks. *Science* **156**, 932-934.
- LaTourrette T. Z., Kennedy A. K. and Wasserburg G. J. (1993) Thorium-Uranium fractionation by garnet: Evidence for a deep source and rapid rise of oceanic basalts. *Science* **261**, 739-742.
- Lundstrom C. C., Gill J., Williams Q. and Perfit M. R. (1995) Mantle melting and basalt extraction by equilibrium porous flow. *Science* **270**, 1958-1961.
- Lundstrom C. C., Gill J., Williams Q. and Hanan B. B. (1998) Investigation solid mantle upwelling rates beneath mid-ocean ridges using U-series disequilibria. II. A local study at 33 S Mid-Atlantic ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* **157**, 167-181.
- Lundstrom C. C., Sampson D. E., Perfit M. R., Gill J. and Williams Q. (1999) Insights into mid-ocean ridge basalt petrogenesis: U-series disequilibria from the Siqueiros Transform, Lamont Seamounts, and East Pacific Rise. *J. Geophys. Res.* **104**, 13035-13048.
- Makishima A., Nakamura E. and Nakano T. (1999) Determination of zirconium, niobium, hafnium and tantalum at ng g⁻¹ levels in geological materials by direct nebulisation of sample HF solution into FI-ICP-MS. *Geostand. Newslett.* **23**, 7-20.
- Marsh B. D. (1979) Island arc development: Some observations, experiments, and speculations. *J. Geol.* **87**, 687-713.
- 松本哲一 (1996) 若い火山岩の K-Ar 年代測定 初生比補正とその応用例 . 地質ニュース , **501** , 12-17 .
- McKenzie D. (2000) Constraints on melt generation and transport from U-series activity ratios. *Chem. Geol.* **162**, 81-94.
- Mibe K., Fujii T. and Yasuda A. (1999) Control of the location of the volcanic front in island arcs by aqueous fluid connectivity in the mantle wedge. *Nature* **401**, 259-262.
- Moriguti T. and Nakamura E. (1998) Across-arc variation of Li isotopes in lavas and implications for crust/mantle recycling at subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **163**, 167-174.
- Nakai S., Fukuda S. and Nakada S. (2001) Thorium isotopic measurements on silicate rock samples with a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *Analyst* **126**, 1707-1719.
- Nakamura E., Makishima A., Moriguti T., Kobayashi K., Sakaguchi C., Yokoyama T., Tanaka R., Kuritani T. and Takei H. (2003) Comprehensive geochemical analyses of small amounts (< 100 mg) of extraterrestrial samples for the analytical competition related to the sample return mission MUSES-C. *Inst. Space Astronaut. Sci. Rep. SP.* **16**, 49-101.
- Pietruszka A. J., Rubin K. H. and Garcia M. O. (2001) ²²⁶Ra-²³⁰Th-²³⁸U disequilibria of historical Kilauea lavas (1790-1982) and the dynamics of mantle melting within the Hawaiian plume. *Earth Planet. Sci. Lett.* **186**, 15-31.
- Pietruszka A. J., Carlson R. W. and Hauri E. H. (2002) Precise and accurate measurement of ²²⁶Ra-²³⁰Th-²³⁸U disequilibria in volcanic rocks using plasma ionization multicollector mass spectrometry. *Chem. Geol.* **188**, 171-191.
- Pyle D. M. (1992) The volume and residence time of magma beneath active volcanoes determined by decay-series disequilibria methods. *Earth Planet. Sci. Lett.* **112**, 61-73.
- Regelous M., Collerson K. D., Ewart A. and Wendt J. I. (1997) Trace element transport rates in subduction zones: evidence from Th, Sr, and Pb isotope data for Tonga-Kermadec arc lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **150**, 291-302.

- Renne P. R., Sharp W. D., Deino A. L., Orsi G. and Civeta L. (1997) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating into the historical realm: Calibration against Pliny the Younger. *Science* **277**, 1279–1280.
- Schaefer S. J., Sturchio N. C., Murrell M. T. and Williams S. N. (1993) Internal ^{238}U -series systematics of pumice from the November 13 1985, eruption of Nevado del Ruiz, Colombia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1215–1219.
- Sigmarsson O. (1996) Short magma chamber residence time at an Icelandic volcano inferred from U-series disequilibria. *Nature* **382**, 440–442.
- Sims K. W. W., DePaolo D. J., Murrell M. T., Baldrige W. S., Goldstein S., Clague D. and Jull M. (1999) Porosity of the melting zone and variations in the solid mantle upwelling rate beneath Hawaii: Inferences from ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra and ^{235}U - ^{231}Pa disequilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 4119–4138.
- Sims K. W. W., Goldstein S. J., Blichert-Toft J., Perfit M. R., Kelemen P., Fornari D. J., Michael P., Murrell M. T., Hart S. R., DePaolo D. J., Layne G., Jull L. B. M. and Bender J. (2002) Chemical and isotopic constraints on the generation and transport of magma beneath the East Pacific Rise. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3481–3504.
- 曾屋龍典・宇都浩三・須藤茂 (1984) 三宅島火山1983年噴火と噴出物 とくに溶岩流について . 火山 (特集号) , **29** , S283–S296 .
- Spiegelman M. and Elliott T. (1993) Consequences of melt transport for uranium series disequilibrium in young lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **118**, 1–20.
- Sun S. S. and McDonough W. F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: A. D. Saunders and M. J. Norry (Editors), *Magmatism in the ocean basins*. Geological Society Special Publication, London, pp. 313–345.
- Takei H., Yokoyama T., Makishima A. and Nakamura E. (2001) Formation and suppression of AlF_3 during HF digestion of rock samples in Teflon bomb for precise trace element analyses by ICP-MS and ID-TIMS. *Proc. Japan Acad.* **77**, 13–17.
- Tanaka R., Makishima A., Kitagawa H. and Nakamura E. (2003) Suppression of Zr, Nb, Hf, and Ta coprecipitation in fluoride compounds for determination in Ca-rich materials. *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 1458–1463.
- 津久井雅志・鈴木裕一 (1998) 三宅島火山最近7000年の噴火史 . 火山 , **43** , 149–166 .
- Turner S. and Hawkesworth C. (1997) Constraints on flux rates and mantle dynamics beneath island arcs from Tonga-Kermadec lava geochemistry. *Nature* **389**, 568–573.
- Turner S. and Foden J. (2001) U, Th and Ra disequilibria, Sr, Nd and Pb isotope and trace element variations in Sunda arc lavas: predominance of a subducted sediment component. *Contrib. Mineral. Petrol.* **142**, 43–57.
- Turner S., Hawkesworth C., Calsteren P. v., Heath E., Macdonald R. and Black S. (1996) U-series isotopes and destructive plate margin magma genesis in the Lesser Antilles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **142**, 191–207.
- Turner S., Hawkesworth C., Rodgers N., Bartlett J., Worthington T., Hergt J., Pearce J. and Smith I. (1997) ^{238}U - ^{230}Th disequilibria, magma petrogenesis, and flux rates beneath the depleted Tonga-Kermadec island arc. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4855–4884.
- Turner S., McDermott F., Hawkesworth C. and Kepezhinskas P. (1998) A U-series study of lavas from Kamchatka and Aleutians: constraints on source composition and melting processes. *Contrib. Mineral. Petrol.* **133**, 217–234.
- Turner S. P., Peate D. W., Hawkesworth C. J., Eggins S. M. and Crawford A. J. (1999) Two mantle domains and the time scales of fluid transfer beneath the Vanuatu arc. *Geology* **27**, 963–966.
- Turner S., Bourdon B., Hawkesworth C. and Evans P. (2000) ^{226}Ra - ^{230}Th evidence for multiple dehydration events, rapid melt ascent and the time

- scale of differentiation beneath the Tonga-Kermadec island arc. *Earth Planet. Sci. Lett.* **179**, 581–593.
- Turner S., Calsteren P. v. and Thomas L. (2001a) Determination of thorium and uranium isotope ratios in low-concentration geological materials using a fixed multi-collector-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 612–615.
- Turner S., Evans P. and Hawkesworth C. (2001b) Ultrafast source-to-surface movement of melt at island arcs from ^{226}Ra - ^{230}Th systematics. *Science* **292**, 1363–1366.
- Turner S., George R., Jerram, A. D., Carpenter N. and Hawkesworth C. (2003) Case studies of plagioclase growth and residence times in island arc lavas from Tonga and the Lesser Antilles, and a model to reconcile discordant age information. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 279–294.
- Vigier N., Bourdon B., Joron J. L. and Allegre C. J. (1999) U-decay series and trace element systematics in the 1978 eruption of Ardoukoba, Asal rift: timescale of magma crystallization. *Earth Planet. Sci. Lett.* **174**, 81–97.
- Volpe A. M. and Hammond P. E. (1991) ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria in young Mount St. Helens rocks: time constraint for magma formation and crystallization. *Earth Planet. Sci. Lett.* **107**, 475–486.
- Volpe A. M. and Goldstein S. J. (1993) ^{226}Ra - ^{230}Th disequilibrium in axial and off-axis mid-ocean ridge basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1233–1241.
- Volpe A. M., Olivares J. A. and Murrell M. T. (1991) Determination of Radium isotope ratios and abundances in geologic samples by thermal ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **63**, 913–916.
- Williams R. W. and Gill J. B. (1986) Ra-Th disequilibria systematics: Timescale of carbonatite magma formation at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1249–1259.
- Yokoyama T. (1999) Development of precise isotope analysis of uranium and thorium for the study of uranium-thorium disequilibrium in the magma processes. *PhD thesis for the Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*, 141 pp.
- Yokoyama T., Makishima A. and Nakamura E. (1999a) Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chem. Geol.* **157**, 175–187.
- Yokoyama T., Makishima A. and Nakamura E. (1999b) Separation of thorium and uranium from silicate rock samples using two commercial extraction chromatographic resins. *Anal. Chem.* **71**, 135–141.
- Yokoyama T., Makishima A. and Nakamura E. (2001) Precise analysis of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio using UO_2^+ ion with thermal ionization mass spectrometry for natural samples. *Chem. Geol.* **181**, 1–12.
- Yokoyama T., Nakamura E., Kobayashi K. and Kuritani T. (2002) Timing and trigger of arc volcanism controlled by fluid flushing from subducting slab. *Proc. Japan Acad.* **78**, 190–195.
- Yokoyama T., Kobayashi K., Kuritani T. and Nakamura E. (2003) Mantle metasomatism and rapid ascent of slab components beneath island arc: Evidence from ^{228}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria of Miyakejima volcano, Izu arc, Japan. *J. Geophys. Res.* **108**, No. B7, doi:10.1029/2002JB002103.
- Yokoyama T. and Nakamura E. (2004) Precise analysis of radium isotope ratio for short-lived U-series disequilibria in natural samples by total evaporation thermal ionization mass spectrometry (TE-TIMS). *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 717–727.