

雪氷試料の化学解析

—アルファ線波高分析法を用いた雪氷中 ^{210}Pb の高感度測定—鈴木利孝¹・太田一岳¹・藤井理行²・渡辺興亜²Chemical Analysis of Snow and Ice Samples
—Sensitive Measurement of ^{210}Pb in Snow and Ice Samples Using
Alpha Spectrometry—Toshitaka SUZUKI¹, Kazutake OHTA¹, Yoshiyuki FUJII² and Okitsugu WATANABE²

Abstract: The natural radioactive nuclide, ^{210}Pb , with a half-life of 22.3 years in snow and ice is useful for considering the origin of atmospheric aerosols and also for estimating the sedimentation rate onto a glacier. The α spectrometric method for sensitive analysis of ^{210}Pb in ice samples and the method of ice core dating are described in this paper. Measurements of ^{210}Pb in ice cores from the Arctic glacier, Åsgårdfonna, in the Svalbard archipelagos have been made. The activity of ^{210}Pb was obtained by counting α rays from its daughter nuclide, ^{210}Po (half-life 138 days). The specific activity of ^{210}Pb at the surface of the glacier, 110 mBq/kg, decreased exponentially with depth to 4.72 mBq/kg at about 30 m depth. Below 30 m, the activities were nearly constant and its average value from 30 m to 180 m was 4.85 ± 1.33 mBq/kg. The results indicate that the atmospheric ^{210}Pb deposit onto a glacier decays as a function of time at a rate controlled by its half-life.

要旨: 雪氷試料中の ^{210}Pb は半減期 22.3 年の放射性核種であり、大気エアロゾルの起源を考察するうえで、また、氷河への堆積速度を推定するうえで有効な情報を与える。本報では α 線波高分析法を用いた氷中 ^{210}Pb の高感度分析法と氷コア年代決定法について紹介する。スバルバル諸島オスゴルド氷河で採取した氷コア試料について天然放射性核種 ^{210}Pb を測定した。 ^{210}Pb の放射能は、その娘核種である ^{210}Po (半減期 138 日) から放出される α 線を計測することによって求めた。氷河表層における ^{210}Pb 濃度は 110 mBq/kg であり、約 30 m 深における 4.72 mBq/kg まで深さとともに指数関数的に減少した。30 m 以深で濃度はほぼ一定値を示し、30 m から 180 m までの平均濃度は 4.85 ± 1.33 mBq/kg であった。これらの結果は氷河上に降下した大気起源 ^{210}Pb が、その半減期に従って時間とともに放射能を減衰させていったことを示している。

1. はじめに

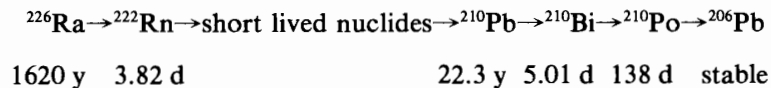
大気中に存在するエアロゾルやガスは、乾式あるいは湿式除去過程を経て地球表面に降下する。極域寒冷圏においては、これらの物質が水とともに連続的に蓄積され氷河・氷床を形成している。したがって、氷河・氷床中に含まれる環境シグナル成分の鉛直分布を解析する

¹ 山形大学大学院理学研究科。Graduate School of Science, Yamagata University, Yamagata 990.

² 国立極地研究所。National Institute of Polar Research, 9-10, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173.

ことにより過去から現在までの大気環境の変遷を明らかにすることができる。このような研究の一環として、南北両極地を中心に氷コア掘削および科学解析が国内外を問わず活発に行われてきた (e.g. DELMAS *et al.*, 1980; NEFTEL *et al.*, 1985; BARNOLA *et al.*, 1987; DE ANGELIS *et al.*, 1987; JOUZEL *et al.*, 1987; FUJII *et al.*, 1990; GROUSSET *et al.*, 1992)。氷コア解析によって得られる情報は、氷河の形成・流動の痕跡、気温変化の記録、温室効果気体や大気汚染エアロゾル量の時間変動など多岐にわたる。これらの解析の基盤となる、とりわけ重要な解析項目の一つとして氷の堆積年代の決定が挙げられる。氷コアの年代決定法には火山灰層の同定、安定同位体比や放射性同位体の鉛直分布解析などが広く応用されてきた。放射性同位体(核種)は放射壊変により時間とともにその量(放射能)を減衰させて行く。減衰速度は核種固有の時定数(半減期)に従うため、大気から供給される放射性核種について、その氷河上への降下量変動が放射壊変による変動にくらべて無視でき得るほど小さければ、その核種の鉛直分布は時間の関数と見なすことができる。すなわち、鉛直分布の傾きから氷河の堆積速度を見積もることが可能となるわけである。

GOLDBERG (1963) は氷河堆積速度の放射化学トレーサーとして天然放射性核種 ^{210}Pb (半減期 22.3 年) の有用性を指摘した。 ^{210}Pb は ^{238}U (半減期 4.47×10^9 年) 系列に属し、雪氷に含まれるものの多くは岩石圏から大気圏へ逃散した希ガス ^{222}Rn (半減期 3.82 日) の放射壊変により大気中で生成したものである。以下に ^{226}Ra (半減期 1620 年) 以降の壊変系列を半減期とともに模式的に示した。



地球大気において Pb は固相が安定であるため、生成後速やかに周辺のエアロゾル表面に付着したり、自ら金属エアロゾルを形成したりして氷河表面に供給されることになる。 ^{210}Pb 放射能は氷河に蓄積されると同時に 22 年ごとにその量を半減させてゆき、半減期の 5 倍の時間がたった時には最初あった放射能の約 97% が失われることになる。このことが、過去 100 年程度の間積もった雪氷の年代決定を可能とする根拠になっている。過去の研究例 (CROZAZ *et al.*, 1964; CROZAZ and LANGWAY, 1966; PICCIOTTO *et al.*, 1967) において、 ^{210}Pb の測定は、その娘核種 ^{210}Bi (半減期 5.01 日) から放出される β 線の計測に基づいて行われている。CROZAZ *et al.* (1964) は ^{210}Bi の娘核種である ^{210}Po (半減期 138 日) から放出される α 線を計測することにより、さらに 10 倍は高感度な ^{210}Pb 分析が行えるであろうことを示唆している。氷コア試料の多くは各種の解析に利用されるため、できる限り高感度な分析法を用いることが望ましい。国立極地研究所雪氷・大気分析室では雪氷中放射性核種の高感度測定を目的として α 線波高分析装置の運用を行ってきた。本報では同装置を用いた雪氷中 ^{210}Pb の高感度分析とその堆積速度推定への応用について述べることにする。

2. 実 験

はじめに ^{210}Po 測定による ^{210}Pb 間接定量法の概略を述べる。 ^{210}Pb を測定するための放射化学的手法として三つの代表的なものを挙げるができる。一つは ^{210}Pb の β 壊変に伴って放出される γ 線を測定する方法、もう一つは娘核種である ^{210}Bi の壊変による β 線を計測する方法、三つめはさらにその ^{210}Bi の娘核種である ^{210}Po から放出される α 線を計測する方法である。最初に挙げた方法は ^{210}Pb を直接測定するもので、あとの二つは娘核種の計測により間接的に ^{210}Pb 放射能を求める方法である。核種の半減期と検出器の効率を考えると、 ^{210}Po の α 線計測が最も高感度で、次いで ^{210}Bi 法、 γ 線測定法となるであろう。間接測定法では試料中で、1) 親核種 (^{210}Pb) と娘核種 (^{210}Bi , ^{210}Po) が放射平衡に達していること、あるいは 2) 親核種のみが存在していた時から生まれてきた娘核種を分離・測定する時までの時間が解っていることが必要条件となる。1) の場合、測定された娘核種の放射能をそのまま親核種の放射能と見なすことができるし、2) の場合は放射壊変の法則から親核種の放射能を計算によって求めることができる。理論的には娘核種の半減期の 10 倍の時間が経過すれば親-娘の間に放射平衡が成立していると考えられる。つまり、試料が外部との交換を絶たれてから ^{210}Pb - ^{210}Bi 間では 50 日以上、 ^{210}Pb - ^{210}Po 間では 1400 日以上の時間がたっていれば 1) のケースを当てはめることができることになる。しかしながら、特に新しい試料の ^{210}Pb - ^{210}Po に着目する場合、試料採取から分析まで 4 年間待つということは極めて非能率的なことである。そこで採取した試料にもともと含まれていた娘核種をはじめに除き、測定に十分な娘核種の成長を待つことによって 2) の手法を適用するのが一般的である。以上のように ^{210}Po 測定による ^{210}Pb 間接定量法は γ 線測定法や ^{210}Bi 法に比べると費やす時間が長いという欠点があるが、その最大の利点、高感度であることは極地の氷コア解析を進める上で欠点を補って余りあるものである。なお、試料が氷コアの場合、ある程度の深さで深の試料については試料採取時においてすでに ^{210}Pb - ^{210}Po 間の放射平衡が達成されていると見なすことも妥当なことであろう。ただし、本報では試料間における分析法の不整合を避けるために、すべての試料からはじめに娘核種を除去することとした。

2.1. 試料

1993 年度北極圏氷河学術調査隊によりスバルバル諸島スピッツベルゲン島オスゴールド氷河 (79°26.6' N, 16°42.7' E; 1140 m a.s.l.) で採取された氷コア試料を用いた。5 m の距離を隔てた 2 地点からそれぞれ 184.62 m, 49.21 m の 2 本の氷コアが得られており (UCHIDA *et al.*, 1996), これら 2 本のコアから適当な深さごとに 15 試料を分取した (表 1)。本報ではこの 2 地点間における水中 ^{210}Pb 濃度の空間変動は無視でき得るものと考え、同一のコア試料として取り扱った。

表 1 スバルバル諸島オスゴルド氷河で得られた Pb-210 分析用氷試料の深度と重量
 Table 1. Depth and weight of ice samples for Pb-210 analysis obtained from Åsgårdfonna, Svalbard.

Sample No.	Top (m)	Bottom (m)	Weight (kg)
C931	0.00	2.19	1.688
C932	2.97	5.28	2.762
C933	6.00	6.70	1.762
C934	9.38	10.60	1.898
C935	12.73	13.88	2.183
C936	15.08	15.88	1.295
C937	17.44	18.50	2.092
C938	20.18	21.83	1.350
C939	23.14	23.58	1.036
C9310	29.27	29.71	0.870
C9311	45.45	45.69	0.840
C9312	73.41	74.27	0.850
C9313	100.54	101.40	0.840
C9314	155.21	156.83	1.485
C9315	178.35	180.70	1.405

2.2. 装置

本法では Po 同位体測定と Pb イオン濃度測定が可能な分析機器を必要とする。ここでは Pb イオン濃度測定には空気—アセチレンフレーム原子吸光光度計 (Perkin Elmer Model 3100) を、Po 同位体の測定には国立極地研究所雪氷・大気分析室の 8 チャンネル α 線波高分析装置を用いた。本装置では最大 8 試料までの同時測定が可能である。以下に同装置の構成を示す。

検出器	: EG & G ORTEC TU-019-300-AS 型
検出器モジュール	: EG & G ORTEC 576A 型
マルチプレクサ/ルータ	: EG & G ORTEC 476 型
多重波高分析機	: SEIKO EG & G 7800 型
NIM ビン/電源	: EG & G ORTEC 4001A/4002DS 型
デスクトップコンピュータ	: NEC PC9801RX 型
真空ポンプ	: 日立 160VP 型

2.3. 試薬

和光純薬製精密分析用あるいは特級試薬を用いた。また、水は水道水を 1 回蒸留 (ヤマト WA-22) した後、イオン交換 (Millipore Milli-Q PLUS) により不純物を除いたものを用いた。

- Pb キャリア : Pb (CH_3COO)₂ · 3H₂O, 18.3 g を正確に秤量し 1 l の 1 M HNO₃ に溶かした (約 10 mg-Pb/ml)。
- 20% NH₂OH · HCl 溶液 : NH₂OH · HCl, 20 g を 100 ml の水に溶かした。
- ²⁰⁹Po トレーサー : 0.02 Bq/ml 濃度のものを 1 M HNO₃ 溶液として準備した。

2.4. 化学分離

雪水中の ^{210}Po を α 線波高分析装置で測定するには、試料からこの同位体を分離し、適当な計数媒体上に濃縮捕集する必要がある。本法では分離法として CaCO_3 による共同沈殿法を用い、計数媒体として直径 25 mm, 厚さ 0.05 mm の銀製丸板 (田中貴金属製) を用いた。以下に操作法を簡条書きにするとともに、図 1 にその流れを示した。

- (1) 氷試料をガラスビーカー中で融解し、conc.HNO₃ を加えて 1 M HNO₃ とした。
- (2) これに Pb キャリア 1 ml と CaCl₂ 約 1 g を加えて攪拌し、約 3 時間放置した。
- (3) conc.NH₃ を加えて pH を 10 以上に調整した後、約 2 g の Na₂CO₃ を加えた。
- (4) 生じた CaCO₃ 沈殿を遠心分離し、0.5 M HCl 100 ml に溶かしながら 100 ml テフロンビーカーに移した。
- (5) 20% NH₂OH·HCl 溶液 1 ml を加えた。Fe(III) イオンが多く存在すると Po の銀板上への自発電着 (HALLDEN and HARLEY, 1960; MILLARD, 1963; FLYNN, 1968; SHANNON and ORREN, 1970; HEUSSNER *et al.*, 1990) を妨害する。妨害が予想される場合は、この操作により

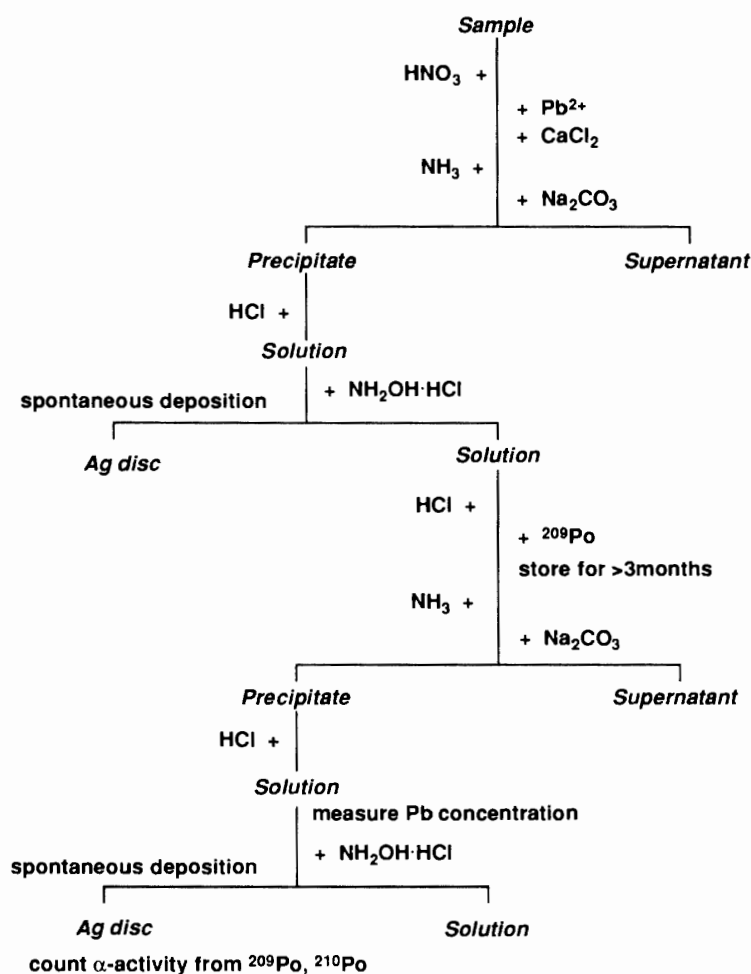


図 1 分析方法のフローチャート
 Fig. 1. Schematic diagram of the analytical procedure.

Fe(III) イオンを Fe(II) イオンに還元する。

(6) 試料中にもともと含まれている Po を除去するため、溶液表面に銀製丸板を浮かべて約 80°C のホットプレート上に 3 時間以上放置した。

(7) 銀板を取り除いた溶液を 2 M HCl 溶液に調整した。

(8) これに内部標準として ^{209}Po トレーサー 1 ml を加えて保存した。 ^{210}Po 濃度が ^{210}Pb 濃度の半分に達するのに約 150 日必要である。保存期間は予想される ^{210}Pb 濃度や検出器感度により異なるが、本報における試料と装置の場合は 3 カ月以上を目安とした。

(9) 保存期間が経過した後、操作 3, 4 を繰り返した。ただし、0.5 M HCl 溶液は 100 ml メスフラスコを用いて正確に 100 ml とした。

(10) 原子吸光光度法により Pb 濃度を測定し、共沈法による Pb の回収率を求めた。

(11) 溶液をテフロンビーカーに移し、操作 5, 6 を繰り返した。

(12) 回収した銀板を水洗し乾燥させた。

(13) 銀板上の ^{209}Po および ^{210}Po から放出される α 線を α 線波高分分析法により計測した。本報では 1 kg の脱イオン水を用いて上記操作を行い、これを試薬ブランクとした。

3. 結果と考察

α 線スペクトルの一例を図 2 に示した。 ^{210}Po のピーク (5.304 MeV) と ^{209}Po (4.879 MeV) のピークは完全に分離されていることがわかる。計数に要する時間は試料量や検出器の計数効率に依存するが、本報の場合 7-10 日間で十分な計数値が得られた。また、試薬ブランク値は 1.32 ± 0.61 mBq/sample ($n=4$) であった。

3.1. 壊変補正

測定される Po 同位体の α 線スペクトルから試料中の ^{210}Pb 濃度を求めるにはいくつかの放射壊変補正を含む換算が必要となる。以下にその計算法を段階的に記す。

(1) $^{210}\text{Po}/^{209}\text{Po}$ 計数比に ^{209}Po トレーサーの放射能を乗じて計数時における銀板上の ^{210}Po 放射能を求めた。

(2) 以下の式により計数日 (計数開始日と終了日の平均値) における ^{210}Po 放射能を 2 回目の Po 電着を行った日の ^{210}Po 放射能に換算した。

$$A_{3c} = A_{3d} \exp(-\lambda_3 t_{dc}), \quad (1)$$

ここで、

A_{3d} : 電着日の ^{210}Po 放射能,

A_{3c} : 計数日の ^{210}Po 放射能,

λ_3 : ^{210}Po の放射壊変定数 ($5.02 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$),

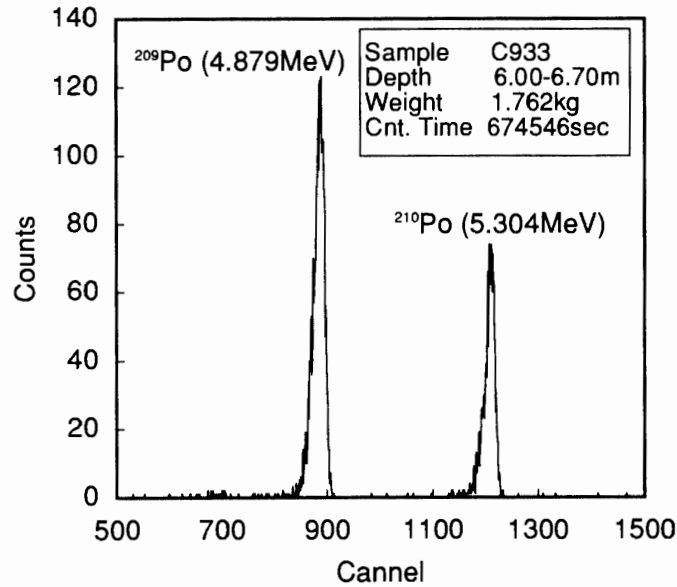


図2 試料 C933 における Po-209 と Po-210 の α 線スペクトル
 Fig. 2. Alpha spectrum of Po-209 and Po-210 in sample C933.

t_{dc} : 電着から計数までの日数,
 である.

(3) 2 回目の電着により銀板上に捕集された ^{210}Po は保存期間 (1 回目の Po 電着から 2 回目の電着までの期間) 中に溶液中の ^{210}Pb から ^{210}Bi を経て生まれてきたものである. この生成率は 3 核種間の逐次壊変方程式の解 (BATEMAN, 1910) より求めた.

$$R_3 = \frac{\lambda_2 \lambda_3 R_1 \exp(-\lambda_1 t_{dd})}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{\lambda_2 \lambda_3 R_1 \exp(-\lambda_2 t_{dd})}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{\lambda_2 \lambda_3 R_1 \exp(-\lambda_3 t_{dd})}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)}, \quad (2)$$

ここで,

- R_3 : ^{210}Po の生成率,
- R_1 : 保存溶液中の ^{210}Pb 放射能 (1 とした),
- λ : ^{210}Pb (1), ^{210}Bi (2), ^{210}Po (3) の放射壊変定数,
- t_{dd} : 保存期間,

である. 銀板上の ^{210}Po 放射能を生成率 R_3 で割ることにより保存溶液中の ^{210}Pb 放射能とした.

(4) この ^{210}Pb 放射能は 2 回目の Po 電着を行った時点の値なので, これを試料採取日の値に換算した.

$$A_{1d} = A_{1s} \exp(-\lambda_1 t_{sd}), \quad (3)$$

ここで,

A_{1s} : 試料採取日の ^{210}Pb 放射能,

A_{1d} : 電着日の ^{210}Pb 放射能,

λ_1 : ^{210}Pb の放射壊変定数 ($3.11 \times 10^{-2} \text{ y}^{-1}$),

t_{sd} : 試料採取から電着までの日数,

である.

(5) 試料採取時の ^{210}Pb 放射能を Pb 回収率で割り、試薬ブランク値を差し引いて、さらに試料量で割ることにより氷試料中 ^{210}Pb 濃度とした.

3.2. 氷コア中 ^{210}Pb の鉛直分布

前節の手法により求めたオスゴルド氷河中 ^{210}Pb 濃度の鉛直分布を図 3 に示した. 濃度は 1993 年 6 月 23 日時点での値であり, 計数誤差は最大 20%, 平均 10% であった. 氷河表層における ^{210}Pb 濃度は $110 \pm 6 \text{ mBq/kg}$ (C931) であり, 30 m 深における $4.72 \pm 0.23 \text{ mBq/kg}$ (C9310) まで若干のばらつきを伴いながら減少した. この減少は大気中 ^{222}Rn 起源の ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$) が氷河上に降下後, 放射壊変により時間とともにその放射能を減じていったためと考えられる. ばらつきは顕著な減少傾向に比べれば小さなものであり, 本報における深度分解能では氷河上への ^{210}Pb 降下量の短期変動や, 堆積後の溶融による移動は無視でき得る程度のものであるといえる. 30 m 以深の試料, C9310–C9315, において濃度はほぼ一定の値 (平均 $4.85 \pm 1.33 \text{ mBq/kg}$) を示した. この値は氷河における ^{210}Pb のバックグラウンド値とみなすことができる. このバックグラウンド放射能は鉱物エアロゾルに濃縮されていると言われている ^{226}Ra (HIROSE and SUGIMURA, 1984) の放射壊変によるもの

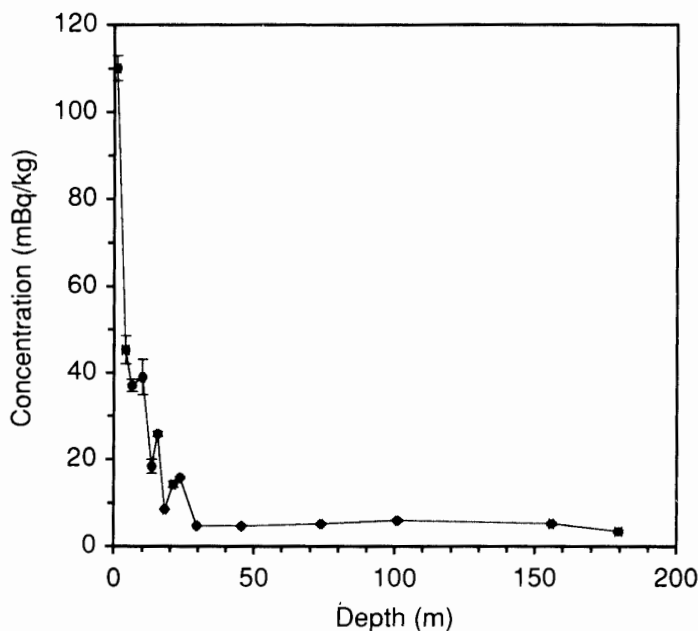


図 3 スバルバル諸島, オスゴルド氷河で得た氷コア中 Pb-210 濃度の鉛直分布. 縦と横のバーはそれぞれ計数誤差と深度間隔を表す.

Fig. 3. Vertical profile of the concentration of Pb-210 in the ice core from Åsgårdfonna, Svalbard archipelagos. The horizontal and the vertical bars indicate the depth interval and the counting error, respectively.

($^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$) と考えられる。本報では上部9層のデータ (C931–C939) から 4.85 mBq/kg を差し引いて $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ 濃度とした。氷中の $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ 濃度は ^{210}Pb の半減期に従って時間とともに減衰する。したがって、氷河表層における ^{210}Pb 濃度が着目する時間スケールにおいて一定であるという仮定が成り立てば、深さ z の氷が堆積してから経過した時間 t は $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ 濃度から算出することができる。

$$A_{uz} = A_{u0} \exp(-\lambda_1 t), \quad (4)$$

ここで、

A_{uz} : 深さ z における $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ 濃度,

A_{u0} : 表層 ($z=0$) における $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ 濃度,

λ_1 : ^{210}Pb の放射壊変定数 ($3.11 \times 10^{-2} \text{ y}^{-1}$),

t : 試料の年齢,

である。

着目する深度において氷河の堆積速度 a は一定であったとすると $t=z/a$ と表すことができる。これを式 (4) に代入し両辺対数をとると次式が得られる。

$$\ln A_{uz} = -z\lambda_1/a + \ln A_{u0}. \quad (5)$$

これは $\ln A_{uz}$ と z に関して傾きが $-\lambda_1/a$, 切片が $\ln A_{u0}$ の一次式である。したがって、試料の深さと $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ 濃度の対数を一次回帰すれば、その傾きから堆積速度を求めることができる (CROZAZ *et al.*, 1964; CROZAZ and LANGWAY, 1966)。図4に深さ (z) に対する $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ 濃度の自然対数 ($\ln A_{uz}$) のプロットを示した。両者は高い寄与率 ($r^2=0.73$) で相関関係を示し、 $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ は表層から 30 m 深まで深さとともに指数関数的に減少していることを示している。図中に示した回帰式の傾きとその標準誤差 (-0.11 ± 0.02) から、本報で用いた氷コアの表層から 30 m までの平均堆積速度は $29 \pm 7 \text{ cm/yr}$ と見積もられた。図5には本報と同じ分析法を用いて測定したスピッツベルゲン島スノーフィエラ氷河 ($79^\circ 08.2' \text{ N}$, $13^\circ 17.5' \text{ E}$; 1190 m a.s.l.) における ^{210}Pb 鉛直分布 (SUZUKI *et al.*, 1995) を示した。深度 10 m 以浅の ^{210}Pb 濃度が 10 m 以深のそれよりも低かったことについて SUZUKI *et al.* (1995) は氷の融解による移動によるものと考察している。本報で得たオスゴルド氷河の ^{210}Pb 鉛直分布からは ^{210}Pb の大気圏降下量が短期間に大きく変動した痕跡は見られなかったし、 ^{210}Pb 濃度は 15 m 深で約 30 mBq/kg, 20 m 深で約 15 mBq/kg と両地点でほぼ一致していた。これらの結果も、スノーフィエラ氷河で観測された ^{210}Pb 鉛直分布は融解等の局地的影響を受けている可能性を支持するものである。

本報で得た結果は氷河上への ^{210}Pb 大気圏降下量には大きな短期変動はなかったことを示している。しかしながら、北極域における ^{210}Pb 降下量は長期にわたり徐々に変化している

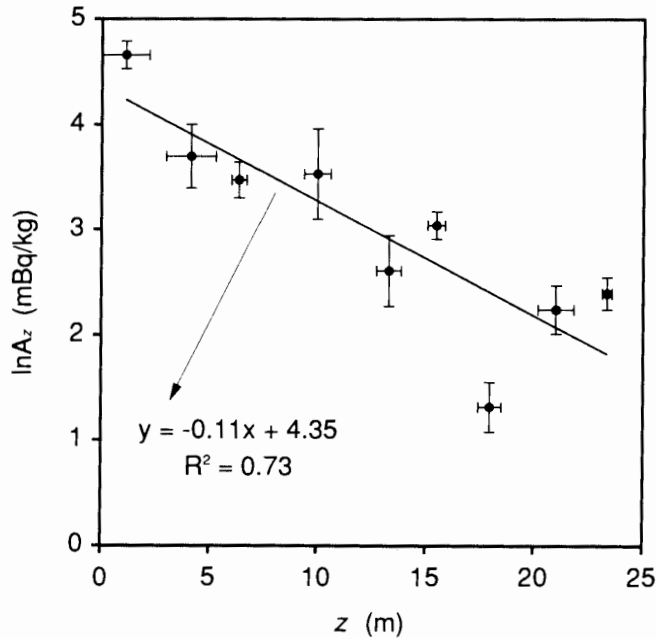


図4 深さ(z)に対する $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ 濃度の自然対数($\ln A_{uz}$)のプロット。図中の直線は最小二乗法で求めた。縦と横のバーはそれぞれ計数誤差と深度間隔を表す。

Fig. 4. Plot of the natural logarithm of $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ activity ($\ln A_{uz}$) versus depth (z). The straight line in the figure is obtained by the least squares method. The horizontal and vertical bars indicate the depth interval and counting error, respectively.

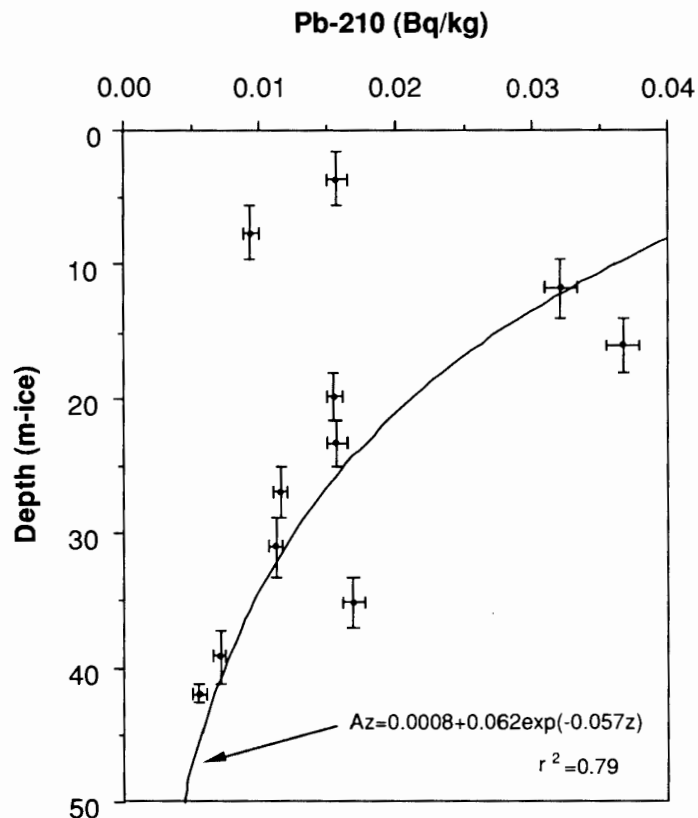


図5 スバルバル諸島, スノーフィエラ氷河で得た氷コア中 Pb-210 濃度の鉛直分布 (SUZUKI *et al.*, 1995 より引用)。縦と横のバーはそれぞれ深度間隔と計数誤差を表す。図中の回帰曲線の計算法は引用文献を参照のこと。

Fig. 5. Vertical profile of the concentration of Pb-210 in the ice core from Snøfiellafonna, Svalbard archipelagos (after SUZUKI *et al.*, 1995). The horizontal and vertical bars indicate the depth interval and counting error, respectively. See the original paper for the method of calculating the regression curve in the figure.

という報告例がある。NIJAMPURKAR and CLAUSEN (1990) や DIBB (1992) はグリーンランドで採取した氷コア中の ^{210}Pb を測定し、同時に得た酸素同位体や総 β 線量の鉛直分布から決定したコア年代をもとに、 ^{210}Pb 初期降下量の時間変動を求めている。その結果、氷河への ^{210}Pb 降下量は 1800 年代後半から 1900 年代後半にかけて約 100% の減少傾向を示し、これは 1800 年代後半から 1900 年代初頭における火山活動の活発さに起因するものと結論している (NIJAMPURKAR and CLAUSEN, 1990)。これが事実なら少なくとも過去 100 年間で平均するような氷河堆積速度の推定に ^{210}Pb 法は適用できないか、あるいは降下量の長期変動 (1%/yr) に関する補正が必要ということになる。ただし、この結論には注意すべき点がある。それは、1) バックグラウンド ($^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$) を含んだ値に対して壊変補正を施してはいないか?、2) 仮にバックグラウンドを差し引いた値 ($^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$) に対して壊変補正を行ったとしても、氷河の深いところに位置する古い氷ほど $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ 濃度は低濃度となるため測定誤差内の値に対して補正を行ってはいないか? という点である。1) の場合、 $^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$ 濃度はほぼ一定であり、かつ、全 ^{210}Pb 濃度に対する割合は深度が増すほど大きくなるため、これを含んだまま壊変補正を施せば深い試料ほど高い ^{210}Pb 濃度を示すことになる。また 2) の場合は、検出限界を下回る値、つまり測定誤差そのものに対して壊変補正を施すという過大評価になる。現時点におけるこれらの疑問点、また、本当に過去から現在にかけて ^{210}Pb 降下量に有為の変動があったとしたらその原因は何なのかという点を解決するためには、さらに高精度な測定値を多く得る必要がある。

4. おわりに

天然放射性核種 ^{210}Pb を用いた放射化学的手法は氷河・氷床堆積速度の客観的決定法の一つとして用いられてきた。特に本報で述べた ^{210}Po 測定による ^{210}Pb 間接定量法は ^{210}Bi 法よりも高感度かつ簡便であるため、より時空間分解能の高いデータを得ることが可能である。本報では試料から Pb, Po を分離するため共同沈殿法と遠心分離法とを用いたが、さらに簡便な分離法としてイオン捕捉ろ紙の応用を検討している。これが確立されればフィールドにおける分離操作も可能となるであろう。このように簡便かつ迅速な分析法を用いて、氷河・氷床中 ^{210}Pb の時空間分布を詳細に解析することにより、エアロゾル降下量の変動をはじめとした地球大気環境の変遷を明らかにする有効な手がかりを得ることができよう。なお、国立極地研究所・富永多恵子氏には α 線の計測に際して多大なご協力を頂いた。また実験の一部は国立極地研究所共同研究費および文部省科学研究費補助金 (国際学術研究, 課題番号 05041069) を用いてなされた。ここに記して謝意を表す。

文 献

BARNOLA, J. M., RAYNAUD, D., KOROTKEVICH, Y. S. and LORIUS, C. (1987): Vostok ice core provides a

- 160,000-year record of atmospheric CO₂. *Nature*, **329**, 408–414.
- BATEMAN, H. (1910): Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **15**, 423–427.
- CROZAZ, G. and LANGWAY, C. C., Jr. (1966): Dating Greenland firn-ice cores with Pb-210. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1**, 194–196.
- CROZAZ, G., PICCIOTTO, E. and DE BREUCK, W. (1964): Antarctic snow chronology with Pb²¹⁰. *J. Geophys. Res.*, **69**, 2597–2604.
- DE ANGELIS, M., BARKOV, N. I. and PETROV, V. N. (1987): Aerosol concentrations over the last climatic cycle (160 kyr) from an Antarctic ice core. *Nature*, **325**, 318–321.
- DELMAS, R. J., ASCENSIO, J. M. and LEGRAND, M. (1980): Polar ice evidence that atmospheric CO₂ 20,000 years BP was 50% of present. *Nature*, **284**, 155–157.
- DIBB, J. E. (1992): The accumulation of ²¹⁰Pb at Summit, Greenland since 1855. *Tellus*, **44B**, 72–79.
- FLYNN, W. W. (1968): The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Anal. Chim. Acta*, **43**, 221–227.
- FUJII, Y., KAMIYAMA, K., KAWAMURA, T., KAMEDA, T., IZUMI, K., SATO, K., ENOMOTO, H., NAKAMURA, T., HAGEN, J. O., GJESSING, Y. and WATANABE, O. (1990): 6000-year climate records in an ice core from the Høhetta ice dome in northern Spitsbergen. *Ann. Glaciol.*, **14**, 85–89.
- GOLDBERG, E. D. (1963): Geochronology with lead-210. Proceedings of the Symposium on Radioactive Dating Held by the International Atomic Energy Agency, Athens, November 1962, 121–131.
- GROUSSET, F. E., BISCAYE, P. E., REVEL, M., PETIT, J. -R., PYE, K., JOUSSAUME, S. and JOUZEL, J. (1992): Antarctic (Dome C) ice-core dust at 18 k.y. B.P.: Isotopic constraints on origins. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **111**, 175–182.
- HALLDEN, N. A. and HARLEY, J. H. (1960): An improved alpha-counting technique. *Anal. Chem.*, **32**, 1861–1863.
- HEUSSNER, S., CHERRY, R. D. and HEYRAUD, M. (1990): ²¹⁰Po, ²¹⁰Pb in sediment trap particles on a Mediterranean continental margin. *Continental Shelf Res.*, **10**, 989–1004.
- HIROSE, K. and SUGUMURA, Y. (1984): Excess ²²⁸Th in the airborne dust: an indicator of continental dust from the East Asian deserts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **70**, 110–114.
- JOUZEL, J., LORIUS, C., PETIT, J. R., GENTHON, C., BARKOV, N. I., KOTLYAKOV, V. M. and PETROV, V. M. (1987): Vostok ice core: A continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature*, **329**, 403–408.
- MILLARD, H. T. (1963): Quantitative radiochemical procedures for analysis of polonium-210 and lead-210 in minerals. *Anal. Chem.*, **35**, 1017–1023.
- NEFTEL, A., MOORE, E., OESCHGER, H. and STAUFFER, B. (1985): Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO₂ in the past two centuries. *Nature*, **315**, 45–47.
- NIJAMPURKAR, V. N. and CLAUSEN, H. B. (1990): A century old record of lead-210 fallout on the Greenland ice sheet. *Tellus*, **42B**, 29–38.
- PICCIOTTO, E., CROZAZ, G., AMBACH, W. and EISNER, H. (1967): Lead-210 and strontium-90 in an Alpine glacier. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **3**, 237–242.
- SHANNON, L. V. and ORREN, M. J. (1970): A rapid method for the determination of polonium-210 and lead-210 in sea water. *Anal. Chim. Acta*, **52**, 166–169.
- SUZUKI, T., OHTA, K. and WATANABE, O. (1995): Vertical distribution of ²¹⁰Pb in the Arctic glacier, Snøfjellaafonna, in northwestern Spitsbergen. *Bull. Glacier Res.*, **13**, 133–136.
- UCHIDA, T., KAMIYAMA, K., FUJII, Y., TAKAHASHI, A., SUZUKI, T., YOSHIMURA, Y., IGARASHI, M. and WATANABE, O. (1996): Ice core analyses and borehole temperature measurements at the drilling site on Åsgårdfonna, Svalbard, in 1993. *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **51** (in press).

(1996年9月25日受付; 1996年10月7日改訂稿受理)