

R-02-2020

MFRI Research Report

山梨県富士山科学研究所研究報告書

第40号

基盤研究

「特定有機化合物放射性炭素年代測定法の
富士山噴火史への応用」

令和1年度

山梨県富士山科学研究所

はじめに

「防災基本計画」では、火山災害の想定にあたり過去の災害履歴等をより正確に調査するものとされており、富士山でも将来の噴火に備えて噴火履歴の研究が精力的に行われて参りました。これら従来の研究では、火山噴出物直下から産出する炭化木片等の放射性炭素年代測定から、その噴出年代が推定されてきました。しかしながら、富士山では噴出物直下に炭化木片等が産出しない場合も少なくなく、噴火年代未詳の火山噴出物が未だ多く存在しているのが現状です。

近年、分析技術の進歩により個別の有機化合物の放射性炭素年代測定ができるようになり、従来年代推定が困難と考えられてきた堆積物の正確な年代推定が可能になりつつあります。本基盤研究「特定有機化合物放射性炭素年代測定法の富士山噴火史への応用」では、こうした最新の分析技術を富士山周辺の堆積物に応用し、これまで噴火年代がよくわからなかった火山噴出物の年代推定を試みています。本研究が、より詳細な富士山の噴火履歴の解明につながり、県民の安全・安心な暮らしを守る富士山の火山防災対策の一助となることを願っています。

山梨県富士山科学研究所

所 長 藤 井 敏 嗣

目 次

はじめに

概要編

I 研究の概要

I-1	研究テーマおよび研究期間	1
I-2	研究体制	1
I-3	研究目的	1
I-4	研究成果の概要	2
I-4-1	富士山の火山噴出物直下の堆積物中に含まれる有機化合物組成及びその含有量の把握	2
I-4-2	有機化合物の起源や堆積過程が ¹⁴ C年代に与える影響の検討	2
I-4-3	特定有機化合物 ¹⁴ C年代測定法と従来法の比較検討	2
I-4-4	特定有機化合物 ¹⁴ C年代測定法を用いた噴出年代不詳の火山噴出物の年代推定	2
I-4-5	今後の展望：富士山の噴火史研究への示唆	3
I-5	研究成果の発表	3
I-5-1	誌上发表	3
I-5-2	口頭発表	3
I-6	謝辞	4

本編

II 研究成果報告

II-1	富士山の火山噴出物直下の堆積物中に含まれる有機化合物組成及びその含有量の把握	5
II-1-1	はじめに	5
II-1-2	試料及び手法	5
II-1-3	結果及び考察	5
II-2	有機化合物の起源や堆積過程が ¹⁴ C年代に与える影響の検討	6
II-3	特定有機化合物 ¹⁴ C年代測定法と従来法の比較検討	6
II-3-1	はじめに	6

II-3-2	試料及び手法	7
II-3-3	結果及び考察	7
II-4	特定有機化合物 ^{14}C 年代測定法を用いた噴出年代不詳の火山噴出物の年代推定	8
II-4-1	はじめに	8
II-4-2	試料及び手法	8
II-4-3	結果及び考察	9
II-5	今後の展望：富士山の噴火史研究への示唆	10
II-6	引用文献	11

概 要 編

I 研究の概要

I-1 研究テーマおよび研究期間

研究テーマ：

特定有機化合物放射性炭素年代測定法の富士山噴火史への応用

研究期間

平成 28 年度 ～ 30 年度 (3 年間)

I-2 研究体制

研究代表者：山本 真也 (山梨県富士山科学研究所 火山防災研究部)

共同研究者：内山 高 (山梨県富士山科学研究所 火山防災研究部)

吉本 充宏 (山梨県富士山科学研究所 火山防災研究部)

常松 佳恵 (山梨県富士山科学研究所 火山防災研究部 (現・山形大学))

馬場 章 (山梨県富士山科学研究所 火山防災研究部)

横山 祐典 (東京大学大気海洋研究所)

宮入 陽介 (東京大学大気海洋研究所)

大河内 直彦 (海洋研究開発機構)

菅 寿美 (海洋研究開発機構)

I-3 研究目的

富士山の火山防災のためには、防災マップの整備や火山災害対策の策定が不可欠であるが、これらをより実効性の高いものとするためには、いつ、どこで、どのような噴火が起こったのか？という噴火履歴情報に基づき、将来起こりうる火山災害を想定する必要がある。従来の研究では、富士山の火山噴出物の噴出年代を推定するにあたり、噴出物直下から産出する炭質物（炭化木片等）の放射性炭素 (^{14}C) 年代を測定するという手法が一般に用いられてきた（例えば山元 2005 など）。しかし、富士山では火山噴出物直下に炭質物が産出しない場合も多く、噴出年代のわかっていない火山噴出物が未だ多数存在している（例えば、最新の富士山火山地質図（高田ほか 2016）には過去 1 万 5000 年間に約 180 の火山噴出物が記載されているが、これまで年代値の報告された噴出物はそのおよそ半分にも満たない）。

近年、シングルステージ加速器質量分析計の登場により、個別の有機化合物の ^{14}C 年代測定による年代推定法（以下、特定有機化合物 ^{14}C 年代測定法と呼ぶ）が海洋堆積物などで行われるようになってきた（例えば Yamane et al. 2014）。しかし、これまで富士山周辺の堆積物中に含まれる有機化合物の年代測定を行った例はない。代表者のこれまでの研究において、富士山周辺の土壌・湖沼堆積物中には、陸上高等植物の葉ワックスに由来する有機化合物（高分子 ($>\text{C}_{20}$) のノルマルアルカンや脂肪酸、アルコール）が普遍的に存在していることが明らかになっている。そのため、これら化合物に着目することで、直下に炭質物が存在しないために従来 ^{14}C 分析が困難であった火山噴出物に対しても年代推定が行える可能性がある。植物の葉ワックスは、その他植物の部位を構成する化合物と異なり、葉表面から直接剥離され、また落葉などにより堆積物中に保存されることから、炭化木片等が産出しない場合であっても当時生育していた植物の痕跡を抽出する

ことができる。そこで本研究では、富士山北麓の土壌・湖沼堆積物中（以下、土壌等堆積物）に含まれる有機化合物の放射性炭素（ ^{14}C ）年代測定を行い、同手法を富士山の噴火履歴研究に応用する上で必要な基礎的情報を得ることを目的とした。

I-4 研究成果の概要

I-4-1 富士山の火山噴出物直下の堆積物中に含まれる有機化合物組成及びその含有量の把握

富士山北麓の火山噴出物直下の火山灰土壌や湖底堆積物中に含まれる有機化合物の特徴や含有量を調べた結果、いずれの試料からも陸上植物由来の C_{24} - C_{30} 脂肪酸が主要な化合物として検出された。また、河口湖の堆積物からは、上記脂肪酸に加え、藻類・バクテリア等に由来する短鎖脂肪酸やフィトールも検出された。これら化合物の堆積物 1g 当たりの含有量（炭素換算値）は、土壌で 0.5-1 μg 、湖底堆積物で 1-6 μg であり、年代測定には、土壌で約 100 g、湖底堆積物で約 20 g の試料が必要であることが明らかとなった。

I-4-2 有機化合物の起源や堆積過程が ^{14}C 年代に与える影響の検討

河口湖の表層堆積物中の C_{16} ・ C_{24} ・ C_{26} ・ C_{28} 脂肪酸の ^{14}C 年代測定を行ない、有機化合物の起源や堆積過程が ^{14}C 年代に与える影響を調べた。その結果、藻類・バクテリア等に由来する C_{16} 脂肪酸で 996 年前 (yr BP)、陸上植物に由来する C_{24} ・ C_{26} ・ C_{28} 脂肪酸で 564-1554 年前 (yr BP) の年代が得られ、化合物の起源の違いによる影響が示唆された。特に C_{26} 脂肪酸の ^{14}C 年代は、他の植物由来の脂肪酸 (C_{24} ・ C_{28}) に比べ 1000 年近く古い年代を示しており、起源や堆積過程が他の脂肪酸と異なる可能性のあることが明らかとなった。

I-4-3 特定有機化合物 ^{14}C 年代測定法と従来法の比較検討

河口湖の表層堆積物及び忍野村の陸上トレンチ断面（地表を掘り下げて露出させた地層断面）で有機化合物の ^{14}C 年代測定を行ない、炭化木片等を分析対象とする従来法との比較を行った。

1) 湖底堆積物

河口湖の表層堆積物中では、木の葉の破片が現在の値を示したのに対して、植物由来の C_{24} ・ C_{26} ・ C_{28} 脂肪酸はいずれも木の葉に比べ古い年代を示しており、これら化合物が湖底堆積物の年代測定には適さないことが明らかとなった。一方、 C_{16} 脂肪酸の ^{14}C 年代は、表層水中の溶存無機炭素の値とよく一致することから、その起源が主に植物プランクトンであり、リザーバー効果（湖水中に存在する古い炭素の影響により湖で生産された有機物の推定年代が実際よりも古くなる効果）に制約を与えることができれば、過去の堆積年代の推定が可能であることが明らかとなった。

2) 陸上土壌

山梨県忍野村の大室スコリア (0m) 直下で採取した土壌中の陸上植物由来の C_{24} ・ C_{26} ・ C_{28} 脂肪酸の ^{14}C 年代測定を行い、近隣の同層直下から産出した炭化木片の年代と比較したところ、 C_{24} ・ C_{26} ・ C_{28} 脂肪酸が中央値で最大約 160 年古い年代を示したものの、両者の年代範囲は誤差の範囲で概ね一致しており、これら脂肪酸が土壌試料の ^{14}C 年代測定に有効であることが明らかとなった。

I-4-4 特定有機化合物 ^{14}C 年代測定法を用いた噴出年代不詳の火山噴出物の年代推定

富士山北麓に広く分布を持つ大室スコリア (0m) は、約 3100 年前の噴出物とされているが（高田ほか 2016）、最近その噴出年代が数百年新しくなる可能性が指摘されている（Obrochta et al. 2018）。そこで本研究では、河口湖の湖底堆積物中に含まれる大室スコリア (0m) の上下層で C_{16} 脂肪酸の ^{14}C 年代測定を行い、リザーバー効果を補正した上で、年代深度モデルによる大室スコリア (0m) の噴出年代の推定を行った。その結果、大室スコリア (0m) の噴出年代は約 2800 年前 (2835 \pm 93 cal BP) であり、従来考えられていたより

200～300年新しい時代の噴火であることが明らかとなった。またこの年代は、最近本栖湖で報告された年代値 (3072–2798 cal BP; Obrochta et al. 2018)とよく一致しており、本研究の手法が富士山の噴火履歴の解明に極めて有効であることが示された。

I-4-5 今後の展望：富士山の噴火史研究への示唆

本研究の結果は、従来陸上の堆積物から報告されてきた炭質物の ^{14}C 年代が必ずしも正確な噴火年代を反映したものではないことを示唆している。より高精度な噴火履歴の解明のためには、湖底堆積物を用いた噴火年代の再編年が極めて重要であり、今後、本研究の手法を、より多くの火山噴出物が含まれる山中湖の堆積物にも応用し、富士山の噴火履歴の高精度化を進める必要がある。

I-5 研究成果の発表

I-5-1 誌上発表

- 1) Yamamoto, S., Uchiyama, T., Miyairi, Y., Yokoyama, Y. (2018) Volcanic and environmental influences of Mt. Fuji on the $\delta^{13}\text{C}$ of terrestrially-derived n-alkanoic acids in sediment from Lake Yamanaka, central Japan. *Organic Geochemistry* 119, 50-58.
- 2) Obrochta, S.P., Yokoyama, Y., Yoshimoto, M., Yamamoto, S., Miyairi, Y., Nagano, G., Nakamura, A., Tsunematsu, K., Lamair, L., Hubert-Ferrari, A., Lougheed, B.C., Hokanishi, A., Yasuda, A., Heyvaert, V.M.A., De Batist, M., Fujiwara, O., the QuakeRecNankai Team (2018) Mt. Fuji Holocene eruption history reconstructed from proximal lake sediments and high-density radiocarbon dating. *Quaternary Science Reviews* 200, 395-405.
- 3) Yamamoto, S., Miyairi, Y., Yokoyama, Y., Suga, H., Ogawa, O. N., Ohkouchi, N. (2020) Compound-specific radiocarbon analysis of organic compounds from Mount Fuji proximal lake (Lake Kawaguchi) sediment, central Japan. *Radiocarbon*, 1-13.

I-5-2 口頭発表

- 1) 山本真也・横山祐典・宮入陽介・大河内直彦・菅寿美 (2018) 河口湖表層堆積物中に含まれる直鎖脂肪酸の化合物レベル放射性炭素年代. 第36回日本有機地球化学シンポジウム, 0-20, 東京海洋大学 (東京・品川), 2018年8月31日.
- 2) 山本真也・横山祐典・宮入陽介・大河内直彦・菅寿美 (2019) Compound-specific radiocarbon analysis of lipid biomarkers in surface sediment from Lake Kawaguchi, central Japan. 日本地球惑星科学連合2019年大会, SGL27-P10, 幕張メッセ (千葉), 2019年5月30日.
- 3) 太田耕輔・横山祐典・宮入陽介・山本真也 (2019) 富士五湖における表層水中溶存無機炭素の放射性炭素年代の月毎変動と炭素リザーバー効果. 日本第四紀学会2019年大会, 千葉科学大学 (千葉・銚子), 2019年8月24日.
- 4) 山本真也・西澤文勝・吉本充宏・宮入陽介・横山祐典・菅寿美・大河内直彦 (2019) 河口湖堆積物コア中の直鎖脂肪酸の化合物レベル放射性炭素年代. 第37回有機地球化学シンポジウム, 石川県政記念しいのき迎賓館 (石川・金沢), 2019年8月28日.
- 5) 山本真也・西澤文勝・吉本充宏・宮入陽介・横山祐典・菅寿美・大河内直彦 (2019) 化合物レベル ^{14}C 年代法による富士山北麓・河口湖堆積物コア中の火山噴出物の年代推定. 2019年度日本地球化学会年会, 東京大学 (東京), 2019年9月18日.

I-6 謝辞

火山防災研究部の野澤すみれさんには、試料採取においてお手伝いいただいた。本研究は東京大学大気海洋研究所共同利用研究（受付番号 146, 2016; 147, 2017, 151, 2018）として行われた。また本研究の一部には、科学研究費補助金基盤 C（18K03769）を使用した。記して感謝いたします。

本 編

II 研究成果報告

II-1 富士山の火山噴出物直下の堆積物に含まれる有機化合物組成及びその含有量の把握

II-1-1 はじめに

有機化合物の化合物レベル ^{14}C 年代測定には、1 試料あたり炭素 100 μg 相当の化合物が必要となる。そこで本研究では、富士山北麓の火山噴出物直下の火山灰土壌や湖底堆積物に含まれる有機化合物の特徴やその含有量を調べた。

II-1-2 試料及び手法

本研究では、1998 年に山梨県が採取した河口湖の湖底堆積物 (KA-1) (375.0 cm-376.0 cm) 及び山梨県富士山科学研究所横の道路沿いで採取されたボーリング試料 (胎内コア)、山梨県忍野村 (Oshi2) および鳴沢村 (ジラゴンノ) のトレンチ断面より採取した土壌試料を用いた (図 1)。いずれも富士山北麓に広く分布する大室スコリア直下から採取した試料である。土壌試料は、乾燥粉末化した後に有機溶媒 (ジクロロメタン/メタノールの混合溶媒) を加え、超音波抽出により、脂質成分を得た。得られた抽出物は、濃縮・けん化後、中性成分と酸性成分にわけ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、中性成分から脂肪族炭化水素 (ノルマルアルカン) と芳香族炭化水素を、酸性成分から脂肪酸をそれぞれ分離した。化合物の同定・定量には、ガスクロマトグラフ装置 (HP6890GC) 及び、GC 質量分析計 (HP6890GC + BU-20 GC Mate) を用いた。

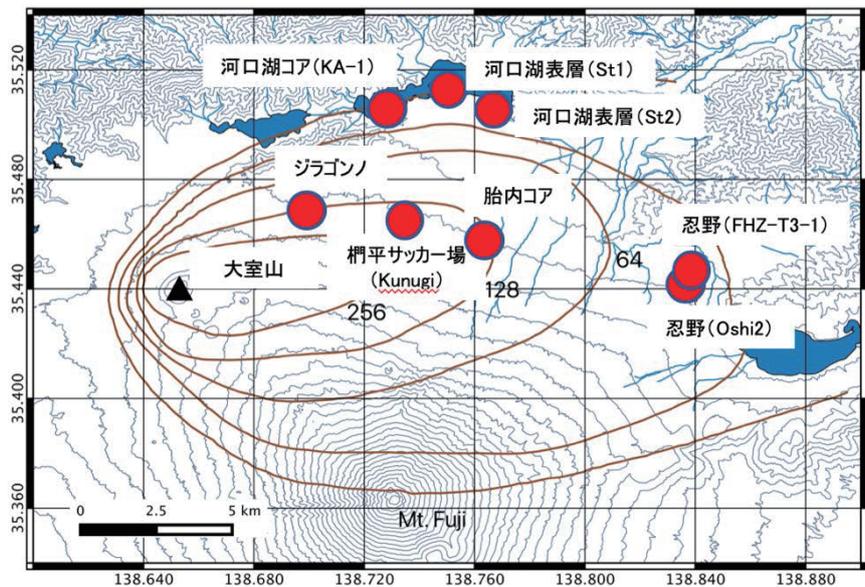


図 1 本研究の試料採取地点

図中の赤線と数字は大室スコリア (0m) の等層厚線と堆積厚を示す

II-1-3 結果及び考察

いずれの試料からも、陸上植物由来の C_{24} - C_{30} 脂肪酸が主要な化合物として検出された (図 2)。また、河口湖の堆積物からは、上記脂肪酸に加え、藻類・バクテリア等に由来する短鎖脂肪酸やフィトールも検出された。これら化合物の堆積物 1g 当たりの含有量 (炭素換算値) は、土壌で 0.5-1 μg 、湖底堆積物で 1-6 μg であり、年代測定を行うためには、土壌で約 100 g、湖底堆積物で約 20 g の試料が必要であることが明らかとなった。

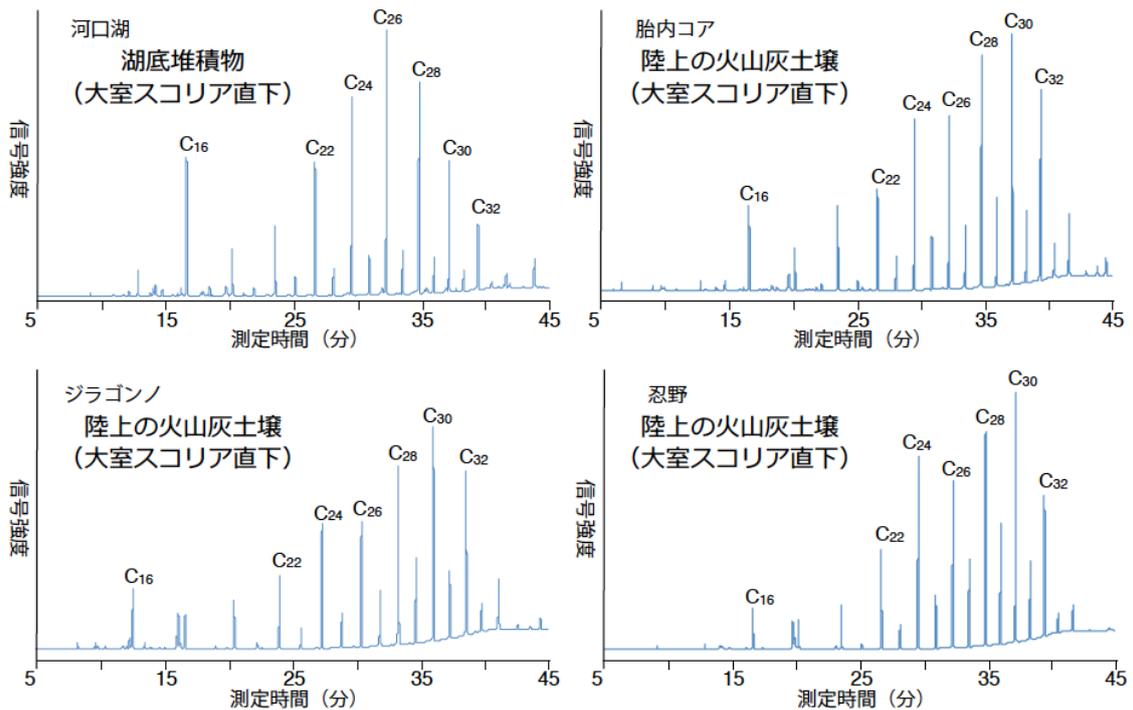


図2 富士山周辺の堆積物に含まれる脂肪酸の分析結果
ラベルをつけたピークが主要な脂肪酸

II-2 有機化合物の起源や堆積過程が¹⁴C年代に与える影響の検討

本研究では、河口湖の表層堆積物中 (St1, St2; 図1) の C_{16} ・ C_{24} ・ C_{26} ・ C_{28} 脂肪酸の¹⁴C年代測定を行ない、有機化合物の起源や堆積過程が¹⁴C年代に与える影響を調べた。その結果、藻類・バクテリア等に由来する C_{16} 脂肪酸で996年前 (yr BP)、陸上植物に由来する C_{24} ・ C_{26} ・ C_{28} 脂肪酸で564-1554年前 (yr BP) の年代が得られ、化合物の起源の違いによる影響が示唆された。特に C_{26} 脂肪酸の¹⁴C年代は、他の植物由来の脂肪酸 (C_{24} ・ C_{28}) に比べ1000年近く古い年代を示しており、起源や堆積過程が他の脂肪酸と異なっている可能性があることが明らかとなった。なお本研究の詳細については、Yamamoto et al. (2020) で原著論文として発表したものでそちらを参照されたい。

II-3 特定有機化合物¹⁴C年代測定法と従来法の比較検討

II-3-1 はじめに

有機化合物の¹⁴C年代測定法を富士山の噴火履歴研究に応用するためには、従来法と比較してどの程度正確に年代推定が可能かを把握しておく必要がある。そこで本研究では、河口湖の表層堆積物中 (St1, St2; 図1) の脂肪酸の¹⁴C年代測定を行い、同一試料中の植物片や全有機炭素、表層水中の溶存無機炭素の年代と比較を行った。また、陸上の土壌中の脂肪酸の¹⁴C年代測定を行い、既報の年代との比較を行った。なお、河口湖の表層堆積物の分析結果については、Yamamoto et al. (2020) にて原著論文として発表済みのため詳細はそちらを参照されたい。

II-3-2 試料及び手法

陸上の土壌試料は、2015年7月2日に山梨県南都留郡忍野村 (35.439922° N, 138.837461° E) のトレンチ断面において地表から約2 m下に堆積していた大室スコリア (0m) 直下0-5 cmから採取した (Oshi2; 図1)。また比較のため、土壌中の炭化木片を2016年5月2日に山梨県南都留郡富士河口湖町の柗平サッカー場入口のトレンチ断面 (35.463248° N, 138.735570° E) において大室スコリア (0m) 直下 (地表下90 cm) から採取した (Kunugi; 図1)。土壌試料は、乾燥粉末化した後、有機溶媒 (ジクロロメタン/メタノールの混合溶媒) を加え、超音波抽出により脂質成分を得た。得られた抽出物は、濃縮・けん化後、中性成分と酸性成分にわけ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより脂肪酸を分離した。年代測定対象脂肪酸の単離・精製には、海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の高速液体クロマトグラフシステム (HPLC; アジレント1100シリーズ) を用いた。またC₂₈脂肪酸については、HPLCでホパン酸との分離ができなかったため尿素アダクト法による精製を行なった。精製された化合物 (純度95.9%~100%) は、シリカゲルカラムでカラム由来の不純物を取り除いた後、Yokoyama et al. (2010) の手法によりグラフィートターゲットを作成し、東京大学大気海洋研究所のシングルステージ加速器質量分析計 (AMS) により放射性炭素同位体比 ($\Delta^{14}\text{C}$) の測定を行った (Yokoyama et al. 2019)。なお、 $\Delta^{14}\text{C}$ は以下の式で定義される (Stuiver and Polach 1977)。

$$\Delta^{14}\text{C} = \delta^{14}\text{C} - 2(\delta^{13}\text{C} + 25)(1 + \delta^{14}\text{C}/1000) \quad (1)$$

得られた $\Delta^{14}\text{C}$ 値は、メチルエステル化で溶媒から付加された炭素 ($\Delta^{14}\text{C} = -991\text{‰}$; Yamane et al. 2014) の補正を行った後、Stuiver and Polach (1977) により¹⁴C年代を求めた。また暦年較正には、Oxcal v4.2 (較正曲線データ: Intcal13) を使用した。

II-3-3 結果及び考察

表1に、忍野村のトレンチ断面 (Oshi2; 図1) から得られた陸上植物起源のC₂₄・C₂₆・C₂₈脂肪酸及び山梨県南都留郡富士河口湖町のトレンチ断面 (Kunugi; 図1) の炭化木片の¹⁴C年代を示した。また、比較のため、Oshi2の土壌試料及び河口湖の湖底堆積物コア (II-4 参照) から推定された大室スコリア (0m) の噴出年代を示した。Oshi2のC₂₄・C₂₆・C₂₈脂肪酸とKunugiの炭化木片の¹⁴C年代は、それぞれ3078年前 (yr BP) (暦年代: 3281 ± 67年前 (cal yr BP)) と2960年前 (yr BP) (暦年代: 3123 ± 93年前 (cal yr BP)) であり、両者の年代範囲は誤差の範囲内で概ね一致が見られた。そのため、これら脂肪酸を利用することで炭化木片が産出しない土壌試料でも、正確な年代推定が可能であることが明らかとなった。ただし、炭化木片から推定された噴火年代は、湖底堆積物から推定された年代に比べ約200年から350年の古い年代を示した (表1)。このように陸上の炭化木片が実際の噴火年代よりも古い時代を示すのは、樹木の内側ほど古い年代を示す古木効果 (樹木は外側に年輪を増やしながらか成長するため) の影響と考えられる。また、C₂₄・C₂₆・C₂₈脂肪酸が示す噴出年代は、湖底堆積物から推定される年代に比べ約300年古い年代を示した。この違いについて、富士山周辺での火山灰土壌の堆積速度 (山頂から7 kmで15 cm/1000年; 石塚ほか2007) を考慮すると、約5 cmの層厚 (約300年分の堆積物) に対応することから、試料採取時の解像度の違いに起因するものと考えられる。そのため、土壌試料中の脂肪酸により、より正確な年代推定を行うためには、対象層準直下で出来るだけ薄くかつ水平方向に広くサンプリングを行う必要があると考えられる。

表1 陸上セクションで得られた大室スコリア (0m) の噴出年代と湖底コアで得られた年代値の比較

サンプル名	測定対象	¹⁴ C age (yr BP)	Cal age (cal BP)	Reference
Kunugi	炭化木片	3010 ±40	3202 ±71	山元ほか (2005)
Kunugi	炭化木片	2960 ±61	3123 ±93	本研究
Oshi2	脂肪酸	3078 ±53	3281 ±67	本研究
Oshi2	土壌	2730 ±30	2821 ±32	本研究
KA-1	植物化石 (葉)	-	2931 ±15	山本 (未公表データ)

II-4 特定有機化合物 ¹⁴C 年代測定法を用いた噴出年代不詳の火山噴出物の年代推定

II-4-1 はじめに

富士山北麓一帯に分布を持つ大室スコリア (0m) は、従来約 3100 年前の噴出物であるとされていたが (高田ほか 2016)、近年その噴出年代が数百年新しくなる可能性が指摘されている (Obrochta et al. 2018)。そこで本研究では、大室スコリア (0m) の正確な噴出年代を明らかにするために、河口湖の湖底堆積物中に含まれる C₁₆ 脂肪酸を対象に、化合物レベル ¹⁴C 年代測定を行った。

II-4-2 試料及び手法

本研究で使用した堆積物試料は、1998 年に山梨県が採取した河口湖の湖底堆積物コア (KA-1) である。試料は、表層 (0-10.0 cm)、大室スコリア (0m) 直上層 (350.0-355.0 cm)、大室スコリア (0m) 直下層 (375.0-384.0 cm)、カワゴ平テフラ (Kg) 上下層 (396.5-401.5 cm) より採取した。乾燥粉末化した堆積物試料に有機溶媒 (ジクロロメタン/メタノールの混合溶媒) を加え、超音波抽出により脂質成分を得た。得られた抽出物は、濃縮・けん化後、中性成分と酸性成分にわけ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより脂肪酸を分離した。年代測定対象脂肪酸の単離・精製には、海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の高速液体クロマトグラフシステム (HPLC; アジレント 1100 シリーズ) を用いた。精製された化合物 (純度 95.9%~100%) は、シリカゲルカラムでカラム由来の不純物を取り除いた後、Yokoyama et al. (2010) の手法によりグラフアイトターゲットを作成し、東京大学大気海洋研究所のシングルステージ加速器質量分析計 (AMS) により放射性炭素同位体比 ($\Delta^{14}\text{C}$) の測定を行った (Yokoyama et al. 2019)。なお、 $\Delta^{14}\text{C}$ は以下の式で定義される (Stuiver and Polach 1977)。

$$\Delta^{14}\text{C} = \delta^{14}\text{C} - 2(\delta^{13}\text{C} + 25)(1 + \delta^{14}\text{C}/1000) \quad (1)$$

得られた $\Delta^{14}\text{C}$ 値は、メチルエステル化で溶媒から付加された炭素 ($\Delta^{14}\text{C} = -991\text{‰}$; Yamane et al. 2014) の補正を行った後、Stuiver and Polach (1977) により ¹⁴C 年代を求めた。また暦年較正及び年代深度モデルの作成には、Oxcal v4.2 (較正曲線データ: Intcal13) を使用した。

II-4-3 結果及び考察

表2に、河口湖の堆積物コア(KA-1)の4層準から単離したC₁₆・C₂₄・C₂₆脂肪酸の¹⁴C年代の深度分布を示した。いずれの化合物も、深度の増加とともに、¹⁴C年代が減少する傾向が見られ、下層ほど古い堆積年代を示すことが明らかとなった。一方、化合物間で比較すると、同一層準でもその¹⁴C年代には最大約780年の違いが見られた。具体的には、表層試料でC₁₆脂肪酸が最も新しい年代(983 ± 56年前(yr BP))を示し、C₂₄>C₂₆の順に低下したのに対し、残りの3層準ではC₂₄脂肪酸が最も新しい年代を示した。表層試料中のC₁₆脂肪酸の¹⁴C年代は、先行研究で得られた湖のリザーバー年代(937 ± 22年前(yr BP))とよく一致しており、植物プランクトン由来であることが示唆された。

本研究では、湖の過去のリザーバー年代を推定するために、年代既知の広域テフラであるカワゴ平テフラ(Kg)の上下層に含まれるC₁₆脂肪酸および植物(木の葉)化石の¹⁴C年代を比較した。河口湖のKg層中の植物化石から得られた年代は、暦年代で3320-3042年前(cal BP)であり、既報の年代(3159-3136年前(cal BP); Tani et al. 2013)と良い一致を示した。一方、C₁₆脂肪酸の¹⁴C年代は3981 ± 66年前(yr BP)であり、同層準の植物化石の¹⁴C年代(2979 ± 31年前(yr BP))との差から、当時の湖のリザーバー年代が1002 ± 73年(yr BP)であると推定された。これは現在の表層水中のリザーバー年代(937 ± 22年前(yr BP))と誤差の範囲内で一致しており、河口湖では過去3000年間にわたって、湖のリザーバー年代に大きな変動がなかったことが確認された。

そこで本研究では、上述のリザーバー年代(1002 ± 73年(yr BP))を基に河口湖の堆積物コア中の大室スコリア(0m)の年代推定を行った。0m上下層で得られたC₁₆脂肪酸の¹⁴C年代は、それぞれ3570 ± 61、3985 ± 58年前(yr BP)であり、これらの年代からリザーバー年代(1002 ± 73年(yr BP))を差し引き、暦年較正を行なった。更に、得られた暦年代から年代深度モデルを作成し、大室スコリアの噴火年代を推定したところ、2835 ± 93年前(cal BP)の値が得られた。これは、同コア中の植物化石から推定された噴火年代(2931 ± 15年前(cal BP); 山本 未公表データ)や最近本栖湖で報告された年代値(2935 ± 137年前(cal BP); Obrochta et al. 2018)と誤差の範囲で一致しており、本研究の手法が富士山の噴火履歴の解明に極めて有効であることが示唆された。一方、既報の植物化石の年代に比べ、C₁₆脂肪酸がやや広い年代範囲を示す要因として、測定誤差に加え、1) 年代測定に必要な化合物を抽出するため、層厚5.0~7.5 cmに相当する堆積物を使用していること、2) 分解により、化合物の年代がより若い年代に重み付けされる効果が考えられる。そのため、実際の測定では対象となる堆積物の層厚を出来るだけ抑え、効率的に化合物を抽出・精製することでより正確な年代推定が可能になるものと考えられる。

表2 河口湖の堆積物コア(KA-1)から得られた脂肪酸の¹⁴C年代

深さ (cm)	測定対象	¹⁴ C age (yr BP)
0-10.0	C ₁₆	983 ±56
	C ₂₄	1196 ±96
	C ₂₆	1764 ±89
349.5-355.0	C ₁₆	3570 ±61
	C ₂₄	3294 ±56
	C ₂₆	3440 ±57
375.0-384.0	C ₁₆	3985 ±58
	C ₂₄	3821 ±57
	C ₂₆	4202 ±57
396.5-401.5	C ₁₆	3981 ±66
	C ₂₄	3981 ±62
	C ₂₆	4518 ±61

II-5 今後の展望：富士山の噴火史研究への示唆

本研究により、特定有機化合物放射性炭素年代法が富士山の噴火履歴の解明に極めて有効であることが明らかとなった。更に、河口湖の湖底堆積物による検討により富士山北麓の重要な指標テフラである大室スコリアの噴出年代が、従来に比べ約 200～300 年新しい時代の噴火であったことが明らかとなった。本研究で得られた大室スコリアの噴出年代を、既報の年代値と比較してみると（表 3）、陸上のトレンチ断面（Kunugi）から採取された炭化木片の年代は、いずれも湖底堆積物に比べ 200～300 年も古いことがわかる。このことは、炭化木片の ^{14}C 年代測定により推定された年代が、実際の噴出年代を必ずしも示してはいることを示唆している。一方、Oshi2 の土壌試料から推定される大室スコリアの噴火年代は、2821 ± 32 年前（cal BP）であり、湖底堆積物で推定された年代に比べ若干新しい年代を示した（表 3）。このことは、堆積後に付加される炭素の影響を示唆しており、土壌試料を用いる場合には注意が必要だろう。興味深いことに、泥炭（FHZ-T3-1）から推定される大室スコリアの噴出年代は、2926 ± 55 年前（cal BP）（山梨県 2002）であり、湖底堆積物とほぼ一致する年代が得られている（表 3）。これは、泥炭が主に現地性の植物遺骸で構成されており、土壌から流入する炭素の影響がほとんどないことを反映していることによるものと考えられる。今後、特定有機化合物放射性炭素年代法を、より多くの富士山の火山噴出物が含まれる山中湖の湖底堆積物にも適用し、富士山の噴火履歴の高精度化を進める必要がある。一方、陸上の土壌堆積物への同手法の応用については、まだ検討例が少ないことから、他の層準や別のセクションでも検討を進め、同手法の適用可能性や適用範囲を明らかにしていく必要がある。

表 3 本研究で得られた大室スコリア（0m）の噴出年代の比較

サンプル名	測定対象	^{14}C age (yr BP)	Cal age (cal BP)	Reference
Kunugi	炭化木片	3010 ±40	3200 ±71	山元ほか（2005）
Kunugi	炭化木片	2960 ±61	3121 ±93	本研究
Oshi2	脂肪酸	3078 ±53	3284 ±67	本研究
Oshi2	土壌	2730 ±30	2821 ±32	本研究
FHZ-T3-1	泥炭	2820 ±40	2926 ±55	山梨県（2002）
KA-1A	脂肪酸（ C_{16} ）	—	2835 ±93	本研究
KA-1A	植物化石（葉）	—	2931 ±15	山本（未公表データ）

サンプル採取地点については図 1 に示した通り

II-6 引用文献

- 石塚吉浩・高田亮・鈴木雄介・小林淳・中野俊 (2007) トレンチ調査から見た富士火山北一西山腹におけるスコリア丘の噴火年代と全岩化学組成. 地質調査研究報告, 第 57 巻, 357–376.
- Miyairi Y, Yoshida K, Miyazaki Y, Matsuzaki H, Kaneoka I. (2004) Improved ^{14}C dating of a tephra layer (AT tephra, Japan) using AMS on selected organic fractions. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 223–224(SPEC. ISS.):555–559.
- Obrochta SP, Yokoyama Y, Yoshimoto M, Yamamoto S, Miyairi Y, Nagano G, Nakamura A, Tsunematsu K, Lamair L, Hubert-ferrari A, et al. (2018) Mt. Fuji Holocene eruption history reconstructed from proximal lake sediments and high-density radiocarbon dating. Quaternary Science Reviews 200:395–405.
- 高田亮・山元孝広・石塚吉浩・中野俊 (2016) 富士火山地質図 (第 2 版). 特殊地質図 12, 産総研地質調査総合センター, 56p.
- Tani S, Kitagawa H, Hong W, Par JH. (2013) Age determination of the Kawagodaira volcanic eruption in Japan by ^{14}C wiggle-matching. Radiocarbon 55:748–752.
- Stuiver MP, Polach HA. (1977) Discussion: Reporting of ^{14}C data. Radiocarbon 19(3):355–363.
- Yamamoto, S., Miyairi, Y., Yokoyama, Y., Suga, H., Ogawa, O. N., Ohkouchi, N. (2020) Compound-specific radiocarbon analysis of organic compounds from Mount Fuji proximal lake (Lake Kawaguchi) sediment, central Japan. Radiocarbon, 1–13.
- 山元孝広・高田亮・石塚吉浩・中野俊 (2005) 放射性炭素年代測定による富士火山噴出物の再編年. 火山, 第 50 巻, 53–70.
- 山梨県 (2002) 平成 13 年度富士山火山砂防基本計画検討業務委託報告書 (地質調査編), 93p.
- Yamane M, Yokoyama Y, Miyairi Y, Suga H, Matsuzaki H, Dunbar RB, Ohkouchi N. (2014) Compound-Specific ^{14}C Dating of IODP Expedition 318 Core U1357A Obtained Off the Wilkes Land Coast, Antarctica. Radiocarbon 56:1009–1017.
- Yokoyama Y, Koizumi M, Matsuzaki H, Miyairi Y, Ohkouchi N. (2010) Developing ultra Small-scale radiocarbon sample measurement at the University of Tokyo. Radiocarbon 52:310–318.
- 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: Beam Interactions with Materials and Atoms:1–6.

R-02-2020

令和1年度
山梨県富士山科学研究所研究報告書
第40号

MFRI Research Report

2020年発行

編集・発行
山梨県富士山科学研究所

〒403-0005 山梨県富士吉田市上吉田剣丸尾 5597-1
電話 : 0555-72-6211
FAX : 0555-72-6204
<http://www.mfri.pref.yamanashi.jp/>
