

静岡県竜ヶ岩洞内の滴水水の  $^{14}\text{C}$  および  $\delta^{13}\text{C}$   
 $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of drip waters in the Ryugashi Cave, Shizuoka

加藤ともみ<sup>1\*</sup>・南 雅代<sup>2</sup>・堀川恵司<sup>3</sup>・中村俊夫<sup>2</sup>  
Tomomi Kato<sup>1\*</sup>, Masayo Minami<sup>2</sup>, Keiji Horikawa<sup>3</sup>・Toshio Nakamura<sup>2</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学大学院環境学研究科・<sup>2</sup>名古屋大学年代測定総合研究センター  
<sup>3</sup>富山大学大学院理工学部生物圏環境科学科

<sup>1</sup>Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan

<sup>2</sup>Center for Chronological Research, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan

<sup>3</sup>Department of Environmental Biology and Chemistry, Toyama University, Toyama 930-8555, Japan

\*Correspondence author. E-mail: katou.tomomi@e.mbox.nagoya-u.ac.jp

**Abstract**

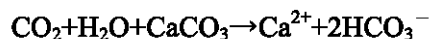
Stalagmites, which are calcite deposits precipitated from drip water on the floor of a limestone cave, show older age than their true due to dead ( $^{14}\text{C}$ -free) carbon fraction derived from limestone bedrock. To reveal whether the contribution of dead carbon to the stalagmite calcite remains constant while the stalagmite grows up, we investigated  $^{14}\text{C}$  of drip waters in the Ryugashi Cave at Hamamatsu, Shizuoka.

In the Ryugashi Cave No. 3, some drip waters were sampled at three points (Sites 1, 2, and 3). The drip waters showed  $^{14}\text{C}$  of 71.8 to 92.9 pMC and  $\delta^{13}\text{C}$  of  $-9.5$  to  $-5.9\text{‰}$  at site 1,  $^{14}\text{C}$  of 78.6 to 89.5 pMC and  $\delta^{13}\text{C}$  of  $-10.5$  to  $-4.2\text{‰}$  at Site 2, and  $^{14}\text{C}$  of 86.9 to 91.8 pMC and  $\delta^{13}\text{C}$  of  $-9.1$  to  $-10.1\text{‰}$  at Site 3. The  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of drip waters tended to be lower in fall and winter, and higher in spring and summer. The drip waters in the Site 3, where a RYGS12 stalagmite sample was sampled, showed little fluctuation of  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ , having annual mean values of  $88.5\pm 1.5$  pMC and  $-9.4\pm 0.4\text{‰}$ , respectively. The outside air and soil had modern  $^{14}\text{C}$ : the outside air showed annual mean  $^{14}\text{C}$  of  $101.2\pm 1.1$  pMC and  $\delta^{13}\text{C}$  of  $-9.4\pm 0.2\text{‰}$ , and soil showed  $^{14}\text{C}$  of  $100.1\pm 1.1$  pMC. The results indicate that the dead carbon fraction has remained constant of around 12% while growing of the RYGS12 stalagmite, and that the RYGS12 can be  $^{14}\text{C}$ -dated by a correction of the dead carbon fraction.

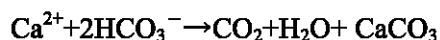
*Keywords: Radiocarbon; Stalagmite; drip water; dead carbon*

1. はじめに

石筍は、石灰岩帯に形成する鍾乳洞内の床上に成長する炭酸カルシウム結晶である。鍾乳洞に降り注ぐ天水は、大気、土壌を通過する間に二酸化炭素を溶解して酸性になるため、鍾乳洞内の石灰岩を溶解し、 $\text{CaCO}_3$  飽和水となっている。



この水が鍾乳洞内で滴下する際、鍾乳洞内は土壤中よりも二酸化炭素濃度が低いために、滴下水中の  $\text{CaCO}_3$  の沈殿反応が促進される。この反応は以下の式で表される。



この沈殿の過程で石筍は降水や土壌の同位体組成の情報を取り込む (Kano, 2013)。このため、石筍は数万年以上前の鍾乳洞周辺環境を連続的に記録している可能性があり、陸域の古環境復元試料として注目されている (e.g. Wang *et al.*, 2001; 2005; 2008)。

古環境復元において重要なことは、対象試料に正確な時間軸を入れることである。5 万年より若い年代を高精度に測定可能な方法として  $^{14}\text{C}$  法 ( $^{14}\text{C}$  の半減期 5,730 年) がある。石筍中の炭素含有量は高いため (約 10%)、5 mg 以下の試料量でも高時間分解能の年代測定が可能である。一方で、石筍の  $^{14}\text{C}$  は石灰岩母岩からの古い炭素 (dead 炭素) の混入により希釈され、実際の年代よりも古い年代を示すため、これまで石筍の年代決定法としては有効でないとされてきた。しかし、近年、世界各地の木の年輪や年縞堆積物などの  $^{14}\text{C}$  結果をもとにした  $^{14}\text{C}$  年代較正曲線が充実し、この曲線に対して石筍が 1~2 万年の若い年代域において dead 炭素の寄与率が一定でその変動傾向が良く一致するとの報告がなされている。Hoffmann *et al.* (2010) はバハマの海底洞窟から得られた石筍が 11.1–15.5 ka で IntCal04 と  $2075 \pm 540$  年の差を持って変動が良く一致していることを示し、また Southon *et al.* (2012) は 1 万年以上古い年代の陸域の  $^{14}\text{C}$  年代較正曲線試料となることを期待して中国 Hulu Cave 石筍 H82 の詳細な  $^{14}\text{C}$  測定を行い、その結果が約 5–14 ka で ntCal09 の樹木年輪年代およびマツの年輪年代と非常によく一致し、古い炭素の寄与は 450 年であったとしている。 $^{14}\text{C}$  年代が古く出る原因である石灰岩由来の dead 炭素寄与率が季節・洞内場所によって一定であれば、その寄与率に基づいて、 $^{14}\text{C}$  結果を補正することにより、年代決定が可能である。そこで、本研究においては静岡県浜松市の竜ヶ岩洞内の滴下水を数ヶ所において約 2 ヶ月おきに 1 年間採取し、 $^{14}\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$  に季節変動、場所による違いが見られるかどうかを調べた。ここでは得られた滴下水の pH、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$  濃度ならびに洞内・洞外大気の  $\text{pCO}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$  濃度等の結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1. 研究対象とした鍾乳洞

本研究では静岡県浜松市竜ヶ岩山の南西麓に開口する、総延長約 1 km の竜ヶ岩洞を研究対象とした (図 1)。竜ヶ岩洞は、2 億 5 千万年前の秩父古生層の石灰岩帯にあり、標高 359 m の竜ヶ岩山の南麓に開口している。1981 年に発掘が開始され、1983 年に商業開発、一般公開されたが、それ以前は未開発の鍾乳洞であった。現在、1 号洞は観光施設としての整備が進んでいるが、その他の洞窟についてはほぼそのままの状態である。本研究においては、観光用に一般公開されている長さ約 400 m の 1 号洞、および一般公開されていない長さ約 50 m の 3 号洞を対象とした。3 号洞は 1 号洞の 20 m ほど上部に位置し、開口部から約 30 m の位置で

1号洞と縦穴によってつながっている(図2)。滴下水試料の採取を行った地点は、3号洞においては開口部から奥へ20 m (Site 1)、23 m (Site 2)、25 m (Site 3) の3ヶ所、1号洞においては“亀の小滝”、“ワニの岩”、“長寿の泉”、“龍の腹”の4ヶ所である(図2)。大気は1号洞最奥の黄金の滝付近、3号洞のSite 1、3号洞入り口“より約10 m 地点、3号洞前の洞外で採取を行った。また、3号洞のSite 3において、成長途中であった石筍(RYGS12)を切断採取済みである。

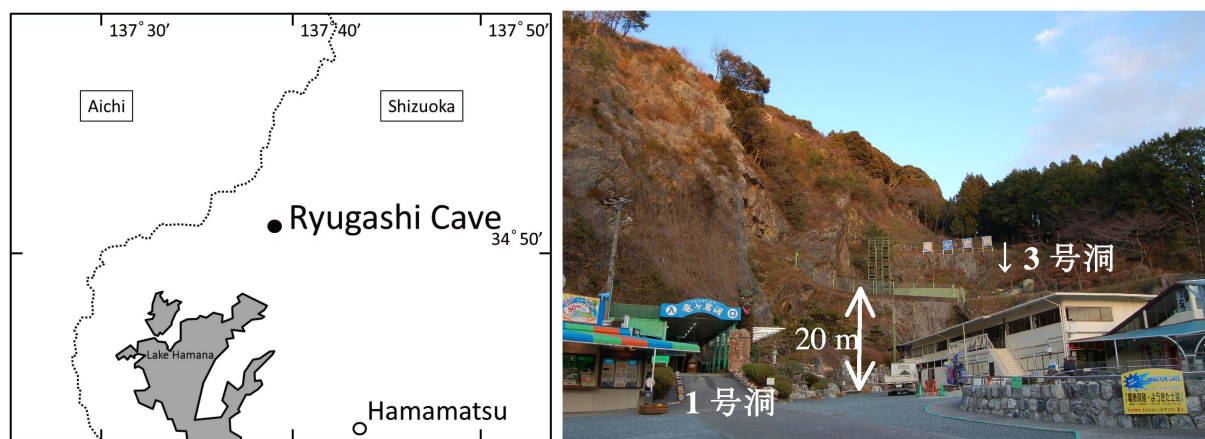


図1. 静岡県浜松市に位置する竜ヶ岩洞.  
Fig. 1. Ryugashi Cave in Hamamatsu, Shizuoka.

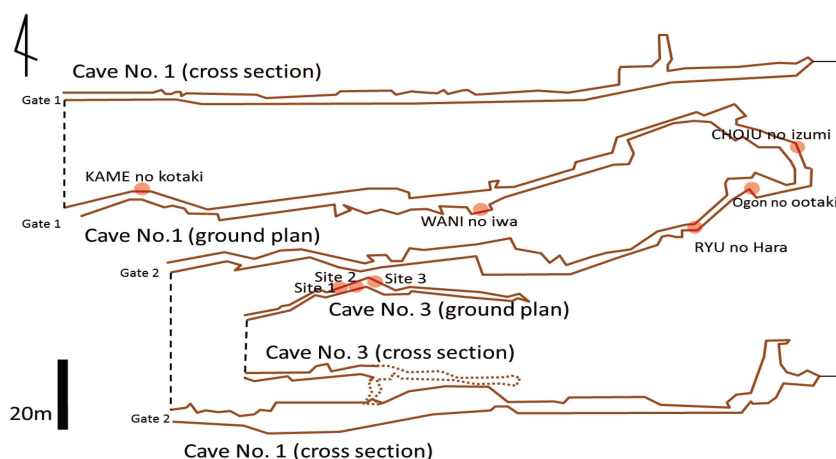


図2. 竜ヶ岩洞1号洞および3号洞の平面図と断面図. 平面図の赤い点は試料採取地点.  
Fig. 2. Ground plan and cross section of Ryugashi Cave No. 1 and 3.

## 2-2. 分析試料

滴下水および大気の採取は鍾乳洞内の複数地点で定期的に行った。採取日、採取した試料を表1に示す。滴下水は $\delta^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$ 測定用に45~100 mLをPAN製ボトル(ニッコー・ハンセン社製)に採取した。大気はミニポンプ(SIBATA製MP-10NC)を用いて5Lアルミニウムバッグ(ジューエルサイエンス株式会社製AA型両口8 mmφスリーブ)に採取した。2013年9

月7日、10月30日にはハンディ CO<sub>2</sub> モニター (FUSO, FUSO-77535) によって洞内複数個所および屋外 pCO<sub>2</sub>、気温、湿度の観測を行った。

表 1. 竜ヶ岩洞で採取した滴下水および大気試料

Table 1. Drip water and air samples collected at the Ryugashi Cave

Drip water		Sampling date	2012 年					2013 年					
Cave	Sampling point		Sample name	2/29	8/10	11/27	12/7	12/25	2/26	4/9	5/28	7/13	9/5
No. 3	Site 1	RYGW-1	○	—	○	○	—	○	○	○	○	○	○
	Site 2	RYGW-2	○	—	○	○	—	○	○	○	○	○	○
	Site 3	RYGW-3	○	—	○	○	—	○	○	○	○	—	○
No. 1	Kame no kotaki	RYGW-KAME	—	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—
	Wani no iwa	RYGW-WANI	—	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—
	Ryu no hara	RYGW-RYUH	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
	Choju no izumi	RYGW-CHOJU	—	—	○	○	○	○	○	○	○	—	—

Air	Sampling date	2012 年					2013 年				
		11/26	12/7	12/25	2/26	4/9	5/28	7/13	9/5	10/30	
Sampling point	Sample name	1211	1212	121225	1302	1304	1305	1307	1309	1310	
Cave No. 3 (10m)	RYGA3m	—	○	○	—	○	○	○	○	○	
Cave No. 3 (site 1)	RYGA3s1	—	○	○	○	○	—	—	—	—	
Cave No. 1	RYGA1	○	○	○	○	○	○	○	—	—	
Outside	RYGAo	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

### 2-3. 試料調製

滴下水 45~100 mL は実験室においてナスフラスコに移した後、飽和塩化ストロンチウム(アンモニア緩衝溶液) 5 mL を加えて密栓し、2、3 日放置して SrCO<sub>3</sub> 沈澱を生成させた。アスカライトによって二酸化炭素を除去したドライボックス中において上澄みを捨て、10 mL ほど残した状態でリン酸 5 mL 入りの小瓶をナスフラスコ中に置き、真空ラインと接続するため、コックによって再度密栓した。液体窒素 (LN<sub>2</sub>) /エタノールトラップ (-80°C) を用いてフラスコ内の液体を凍結させた状態で真空ラインと接続して内部を真空に引き、内容物が融解してからリン酸と反応させた。一晩反応させた後、LN<sub>2</sub> トラップによって CO<sub>2</sub> を凍結させて、フラスコ内を排気し、その後トラップを LN<sub>2</sub>/エタノールに変更して、CO<sub>2</sub> の抽出を行った。

大気の CO<sub>2</sub> 分離には、高周波炉接続 CO<sub>2</sub> 精製真空ライン (4ヶ所以上トラップあり) の一部を使用した。メータリング・バルブ (Swagelok 社製) を用いてアルミニウムバッグをラインと接続し、LN<sub>2</sub>/エタノールトラップ、LN<sub>2</sub> トラップを各 2ヶ所ずつ設置し、50~80 cc/min. の流速で試料大気を導入して CO<sub>2</sub> を回収した。大気試料の採取、測定方法の検討は名古屋大学内で同時に採取、精製した大気試料および CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス (十合刈谷酸素株式会社) の測定によって行った。

石灰岩はステンレス製乳鉢で粉砕した後、約 10 mg を二又反応器に導入し、リン酸 3 mL と反応させ、真空ラインに接続して半日以上真空引きした後、コックを閉じて 2 時間反応さ



せた。真空ラインにおいてLN<sub>2</sub>トラップ、LN<sub>2</sub>/エタノールトラップを用いてCO<sub>2</sub>を精製した。

土壌は10 mgを石英管に導入し、その上に石英綿を3ヶ所、CuO 200 mgを導入して真空引きし、封管した後に電気炉内で900°C、3時間加熱してガス化を行った。真空ラインにおいてLN<sub>2</sub>トラップ、エタノール/LN<sub>2</sub>トラップ、n-ペンタントラップを用いてCO<sub>2</sub>を精製した。

### 3. 結果

#### 3-1. 滴下水

3号洞で採取した滴下水の結果を表2に、1号洞で採取した滴下水の結果を表3に、また、図3に<sup>14</sup>C、 $\delta^{13}$ C結果をまとめて図示する。Site 1においては滴下速度が遅く、十分に水を採取できなかったものが多いため(表2内の\*を付けた試料)、Site 1の滴下水の結果は図3からは省いた。滴下水のpHは7.06~8.40とわずかにアルカリ性であることがわかる。

3号洞の滴下水はSite 2、3で変動の大きさに差があるものの、いずれも秋・冬期に<sup>14</sup>C濃度、 $\delta^{13}$ C値が低く、春・夏期に上昇する傾向がみられる(図3)。Site 2は<sup>14</sup>C: 78.6~89.5 pMC(平均84.9±3.3 pMC)、 $\delta^{13}$ C: -10.5~-4.2‰、Site 3は<sup>14</sup>C: 86.9~91.8 pMC(平均88.5±1.5 pMC)、 $\delta^{13}$ C: -9.1~-10.1‰を示し、Site 2の方が<sup>14</sup>Cの季節変動が大きく、石筍RYGS12を採取したSite 3は変動が小さかった。

表2. 3号洞の滴下水の<sup>14</sup>C、 $\delta^{13}$ C  
Table 2. <sup>14</sup>C and  $\delta^{13}$ C of drip waters in Cave No. 3.

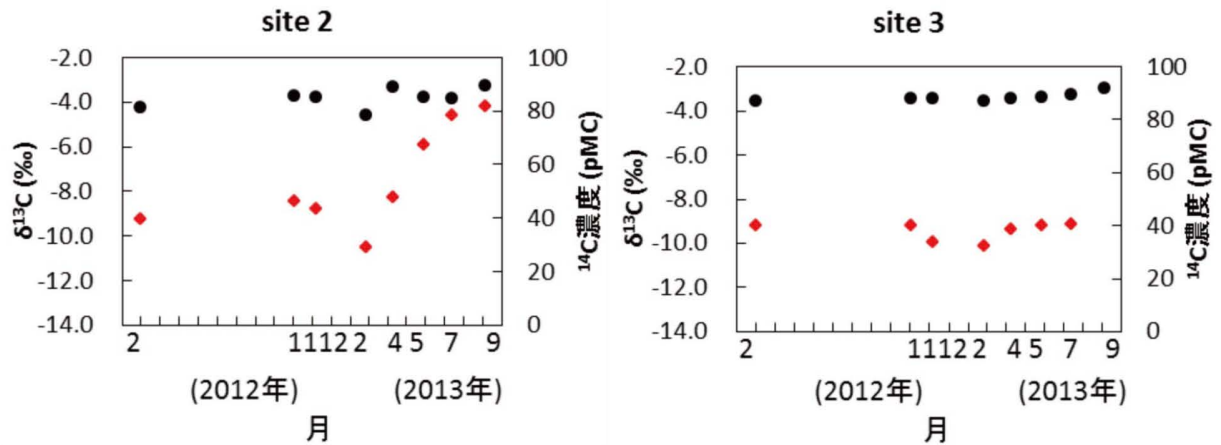
Sample (RYGW-)	pH	Temperature (°C)	C content (mgC/g)	$\delta^{13}$ C (‰)	<sup>14</sup> C conc. (pMC)	error (1 $\sigma$ )	Lab. Code (NUTA2-)
<i>Site 1</i>							
1-1211*	—	—	0.033	-9.5	83.8	0.8	20196
1-1212*	—	—	0.031	-8.1	71.8	0.4	20680
1-1302*	—	—	0.028	-9.3	72.8	0.4	20681
1-1304	8.25	16.1	0.021	-5.9	78.4	0.8	20686
1-1305*	—	—	0.025	-6.4	88.3	0.5	20689
1-1307	8.31	24.2	0.025	-6.5	79.3	0.4	20984
1-1309	7.95	24.6	0.020	-6.2	92.9	0.5	20987
<i>Site 2</i>							
2-1202	7.06	19.1	0.024	-9.2	81.3	0.3	19077
2-1211	8.15	18.5	0.023	-8.5	85.8	0.3	20890
2-1212	7.60	17.6	0.022	-8.8	85.1	0.4	20204
2-1302	7.75	17.3	0.024	-10.5	78.6	0.4	20682
2-1304	8.12	15.4	0.015	-8.3	88.7	0.4	20687
2-1305	7.54	20.1	0.021	-5.9	85.2	0.4	20690
2-1307	8.33	26.0	0.018	-4.6	84.7	0.5	20985
2-1309	7.97	24.0	0.018	-4.2	89.5	0.5	20988
<i>Site 3</i>							
3-1202	7.43	16.9	0.025	-9.2	86.9	0.3	19076
3-1211	8.07	18.8	0.024	-9.2	88.2	0.5	20197
3-1212	7.81	18.8	0.023	-9.9	88.0	0.7	20205
3-1302	7.70	16.6	0.022	-10.1	87.1	0.4	20685
3-1304	8.05	16.1	0.024	-9.3	87.9	0.4	20688
3-1305	7.86	17.8	—	-9.2	88.5	0.6	20691
3-1307	8.35	24.7	0.023	-9.1	89.5	0.5	20986
3-1309	7.99	23.3	0.019	—	91.8	0.5	20989

表 3. 1号洞の滴下水の  $^{14}\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ Table 3.  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of drip waters in Cave No. 1.

Sample (RYGW-)	pH	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	C content (mgC/g)	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{‰}$ )	$^{14}\text{C}$ conc. (pMC)	error ( $1\sigma$ )	Lab. Code (NUTA2-)
<i>Kame no kotaki</i>							
KAME-1208	—	—	0.026	-12.9	96.5	0.3	19615
KAME-1211	8.32	15.7	0.023	-9.7	93.4	0.3	20887
KAME-1212	—	—	0.020	-8.9	92.5	0.3	20891
KAME-121225	7.74	12.5	0.023	-8.7	91.3	0.3	20895
KAME-1302	7.78	10.8	0.018	-8.2	91.0	0.3	20898
KAME-1304	7.85	14.3	0.019	-7.2	93.4	0.3	20904
KAME-1305	8.21	16.3	—	-10.1	92.5	0.3	20907
KAME-1307	—	—	0.030	-13.1	97.1	0.4	21001
<i>Wani no iwa</i>							
WANI-1208	—	—	0.024	-13.7	100.9	0.3	19619
WANI-1211	8.25	16.4	0.022	-8.9	95.8	0.6	20195
WANI-1212	—	—	0.021	-7.5	95.7	0.3	20893
WANI-121225	7.79	12.5	0.022	-7.1	93.2	0.3	20896
WANI-1304	7.77	15.1	0.018	-6.1	97.6	0.3	20905
WANI-1305	8.15	16.5	0.023	-9.4	95.7	0.3	20908
WANI-1307	—	—	0.029	—	101.2	0.5	21002
<i>Choju no izumi</i>							
CHOJU-1211	8.40	16.4	0.021	-9.7	93.2	0.3	20889
CHOJU-1212	—	—	0.018	-8.7	92.6	0.3	20894
CHOJU-121225	7.78	15.6	0.021	-8.3	91.8	0.3	20897
CHOJU-1302	7.87	14.7	0.022	-8.2	92.3	0.3	20899
CHOJU-1304	7.78	16.0	0.019	-7.9	93.8	0.3	20906
CHOJU-1305	8.03	16.7	0.023	-10.8	92.3	0.3	20910
CHOJU-1307	—	—	0.028	-13.9	98.3	0.5	21003
<i>Ryu no hara</i>							
RYUH-1208	—	—	0.031	-13.1	96.1	0.3	19620
RYUH-1211	8.06	18.6	0.030	-12.7	94.6	0.3	20888
RYUH-1212	—	—	0.027	-12.2	94.4	0.5	20203
RYUH-1302	7.70	14.9	0.026	-11.3	92.5	0.3	20900
RYUH-1304	7.84	16.4	0.028	-12.1	94.1	0.5	20911
RYUH-1305	8.00	17.4	0.030	-11.6	93.0	0.5	20992
RYUH-1307	—	—	0.025	-13.0	94.1	0.6	20993
RYUH-1309	7.89	19.0	0.030	-13.0	94.2	0.6	20994

1号洞の滴下水の  $^{14}\text{C}$  濃度は“亀の小滝”で 91.0~96.5 pMC (平均  $93.5\pm 2.1$  pMC)、“ワニの岩”で 93.2~100.9 pMC (平均  $97.2\pm 2.7$  pMC)、“長寿の泉”で 91.8~93.8 pMC (平均  $93.5\pm 2.1$  pMC)、“竜の腹”で 92.5~96.1 pMC (平均  $94.1\pm 1.1$  pMC) であり、3号洞の滴下水よりも高い値を示した。また  $\delta^{13}\text{C}$  に関しては、春・夏期に減少し、その変動幅は最も大きい地点で 7.6‰にも及んでいる (図 3)。“ワニの岩”の周辺は、観光用の照明器具等の配線がなされていたため、人為的な影響があるとみなして除いて考えると、他の 3ヶ所の滴下水の平均値は  $93.7\pm 1.8$  pMC となり、3号洞の滴下水よりも有為に高い。これらのことから、滴下水は、洞窟内の滴下の場所が異なると (つまりは、水の流路が異なると) 異なる  $^{14}\text{C}$  濃度を示すが、同じ場所の滴下水の  $^{14}\text{C}$  の変動はさほど大きくなく、ほぼ一定であると示唆される。

3 号洞



.....

1 号洞

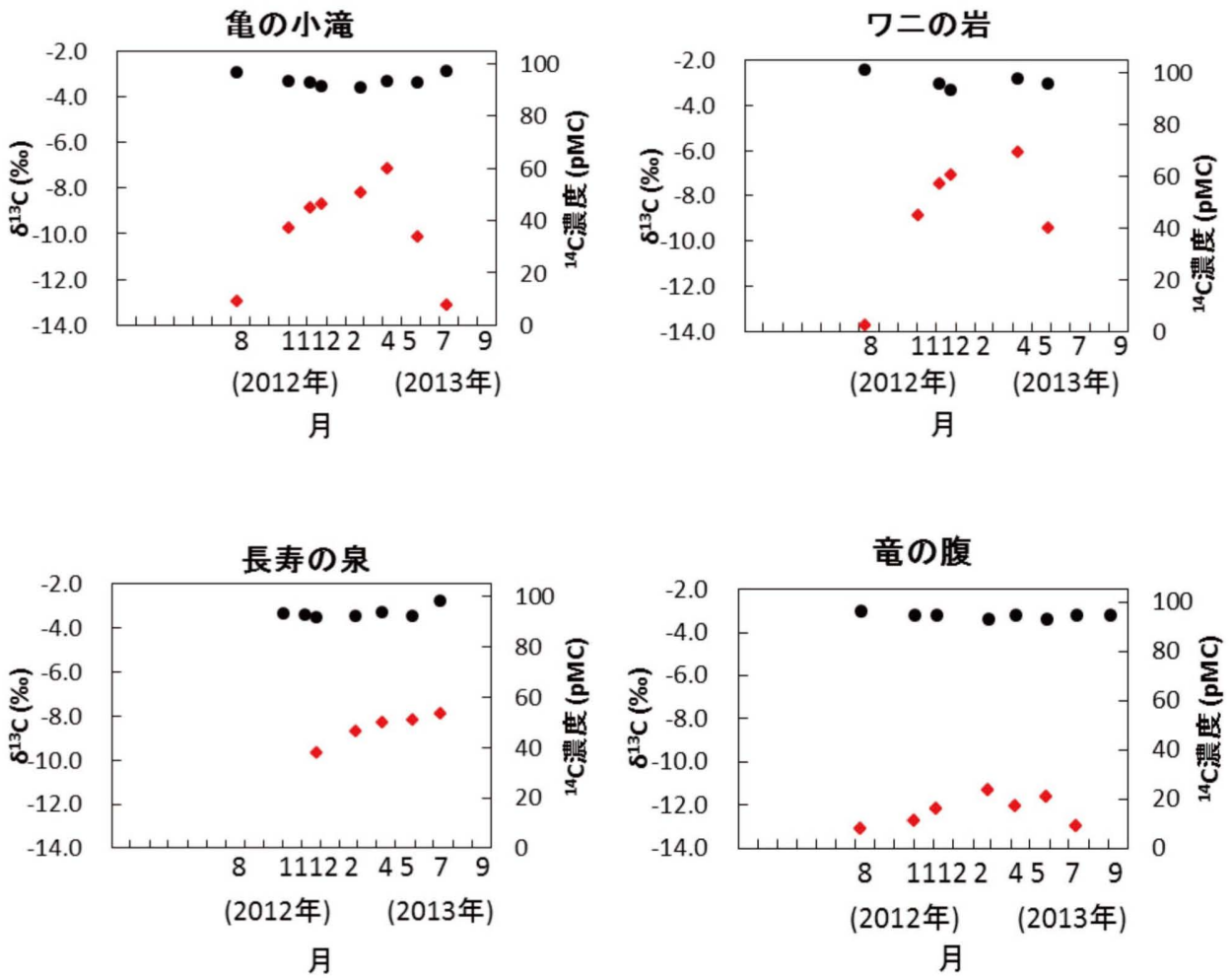


図 3. 滴下水の  $^{14}\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ . 黒丸 (●) は  $^{14}\text{C}$  を示し、赤菱 (◆) は  $\delta^{13}\text{C}$  を示す.  
 Fig. 3.  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of drip waters in Ruigashi Cave No. 3.  
 Filled circles indicate  $^{14}\text{C}$  data and red diamonds indicate  $\delta^{13}\text{C}$  data.)

## 3-3. 大気

大気試料の採取・精製方法を検討するために、名古屋大学内の大気および疑似大気(CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>混合ボンベガス)の繰り返し分析を行った。得られた結果を表4に示す。名古屋大学構内で採取し、採取直後にCO<sub>2</sub>精製した大気4試料は-8.95±0.02‰のδ<sup>13</sup>Cを示し、IR-MSのδ<sup>13</sup>C測定誤差±0.1‰の範囲内であることから、サンプリング方法、使用した4つのアルミニウムバッグによる差はないと言える。CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>混合ガスに対しても、採取した直後にCO<sub>2</sub>精製したガス2試料はどちらも-32.4‰のδ<sup>13</sup>C値を示した。この混合ガスをアルミニウムバッグに採取後、1週間放置した場合、-31.7‰、-32.3‰のδ<sup>13</sup>C値を示し、3.0%、0.9%の微量な大気の混入が見られる。しかし、実際の測定では大気を採取した翌日に精製を行っているので、分析に問題はないと言える。

表4. 名古屋大学構内の大気およびCO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>混合ボンベガスの<sup>14</sup>C、δ<sup>13</sup>C.Table 4. <sup>14</sup>C and δ<sup>13</sup>C of air samples collected in Nagoya University and CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> mixture gas.

Sample	δ <sup>13</sup> C (%)	<sup>14</sup> C conc. (pMC)	error (1σ)	Lab. Code (NUTA2-)
<i>Atmosphere</i>				
NGYA-1-1307	-8.9	101.9	0.3	20920
NGYA-2-1307	-8.9	101.9	0.5	20703
NGYA-3-1307	-9.0	100.9	0.4	20921
NGYA-4-1307	-9.0	101.8	0.5	20704
<i>Bombe gas</i>				
CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> gas-2	-32.4	0.3	0.0	19626
CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> gas-3	-32.4	0.3	0.0	19627
CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> gas-5	-31.7	0.4	0.0	20930
CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> gas-6	-32.2	0.4	0.0	20931

3号洞、1号洞内および洞外の大気のδ<sup>13</sup>C、<sup>14</sup>C結果を表5、表6に示す。3号洞内大気は、洞窟開口部から10mの地点(表5内の試料名に“m”のついたデータ、および図4内の白抜きのプロット)よりSite 1(20mの地点)のδ<sup>13</sup>Cの方が0.2~0.3‰大きい(図4)が、測定誤差と大差なく、Site 1-3で大きな差はないものと考えられる。洞内大気は<sup>14</sup>C、δ<sup>13</sup>C値がいずれも春・夏期に上昇する傾向が見られた。洞外大気は年間平均で<sup>14</sup>C: 101.2±1.1 pMC、δ<sup>13</sup>C: -9.4±0.2‰でほぼ一定の値を示すのに対して、3号洞の洞内大気は秋・冬期に<sup>14</sup>C: 59.2~75.9 pMC、δ<sup>13</sup>C: -19.1~-17.3‰の低い値を示し、春・夏期は<sup>14</sup>C: 99.5~102.9 pMC、δ<sup>13</sup>C: -10.7~-10.0‰と高く洞外大気に近い値を示した。1号洞の洞内大気も<sup>14</sup>C濃度が冬期から春期にかけて78.3 pMCから101.6 pMCに上昇し、δ<sup>13</sup>C値は-18.0~-14.2‰で冬期に高くなる変動を示した。竜ヶ岩洞内の気温は平均18℃であり、冬期は洞内のほうが洞外より気温が高く、洞外大気が洞内に入り込んでこないが、春・夏期は洞外の気温が洞内とほぼ同じか上回るため、洞内外の自然換気の効果が大きくなり、洞外大気が洞内に入り込んできて、洞外大気の影響が強くなっていることが分かる。

表 5. 3号洞、1号洞の大気の  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$ .

Table 5.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  of air samples collected in Cave No. 3 and No. 1.

Sample (RYGA-)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$^{14}\text{C}$ conc. (pMC)	error (1 $\sigma$ )	Lab. Code (NUTA2-)
<i>Cave No. 3</i>				
3m-3-1212	-17.4	75.9	0.4	20693
3-4-1212	-17.1	61.5	0.8	20211
3m-2-121225	-17.5	68.2	0.3	20911
3-3-121225	-17.3	63.2	0.3	20912
3-4-1302	-19.1	59.2	0.3	20694
3m-3-1304	-10.7	102.9	0.4	20696
3-2-1304	-10.4	102.3	0.4	20695
3-2-1305	-10.0	99.5	0.6	20698
3-2-1307	-10.5	101.5	0.4	20702
3-2-1309	—	101.8	0.4	20923
<i>Cave No. 1</i>				
1-2-1212	-16.7	78.3	0.5	20210
1-1-121225	-14.7	87.4	0.4	20212
1-2-1302	-14.2	92.9	0.3	20914
1-1-1304	-15.4	101.6	0.3	20915
1-1-1305	-18.0	101.0	0.3	20916

表 6. 洞外大気の  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$

Table 6.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  of air samples collected outside the caves.

Sample (RYGA-)	Temperature (°C)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$^{14}\text{C}$ conc. (pMC)	error (1 $\sigma$ )	Lab. Code (NUTA2-)
3m-3-1212	6.1	-17.4	75.9	0.4	20693
3-4-1212		-17.1	61.5	0.8	20211
3m-2-121225	4.5	-17.5	68.2	0.3	20911
3-3-121225		-17.3	63.2	0.3	20912
3-4-1302	5.0	-19.1	59.2	0.3	20694
3m-3-1304	14.7	-10.7	102.9	0.4	20696
3-2-1304		-10.4	102.3	0.4	20695
3-2-1305	21.0	-10.0	99.5	0.6	20698
3-2-1307	29.2	-10.5	101.5	0.4	20702
3-2-1309	27.2	—	101.8	0.4	20923
1-2-1212	6.1	-16.7	78.3	0.5	20210
1-1-121225	4.5	-14.7	87.4	0.4	20212
1-2-1302	5.0	-14.2	92.9	0.3	20914
1-1-1304	14.7	-15.4	101.6	0.3	20915
1-1-1305	21.0	-18.0	101.0	0.3	20916

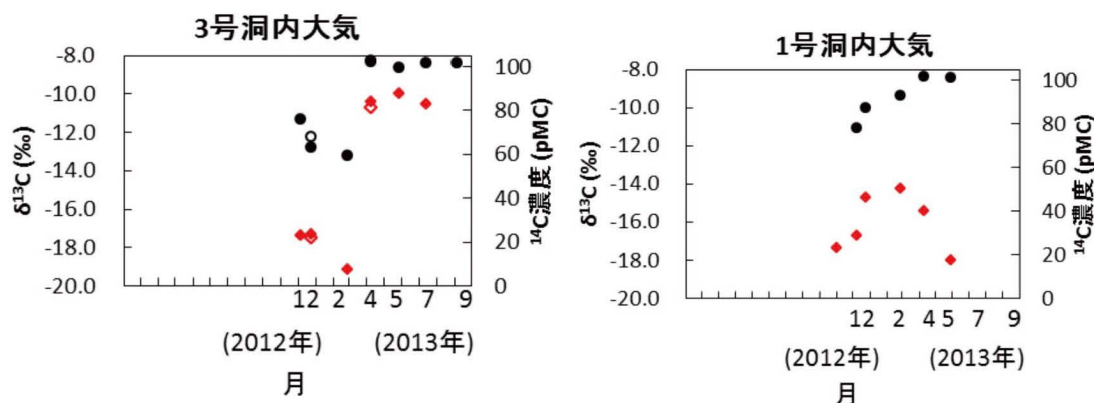


図 4. 3号洞、1号洞の大気の  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$ .

Fig. 4.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  of air samples collected in Cave No. 3 and No. 1.

2013年9月5日、10月30日に同時刻に測定した大気の  $p\text{CO}_2$  から、洞外、3号洞の大気は  $p\text{CO}_2$  が9月、10月いずれも 400~430 ppm であるのに対し、1号洞は9月、10月で値が異なり、440~1770 ppm の大きく変動する二酸化炭素濃度が観測された (図5)。

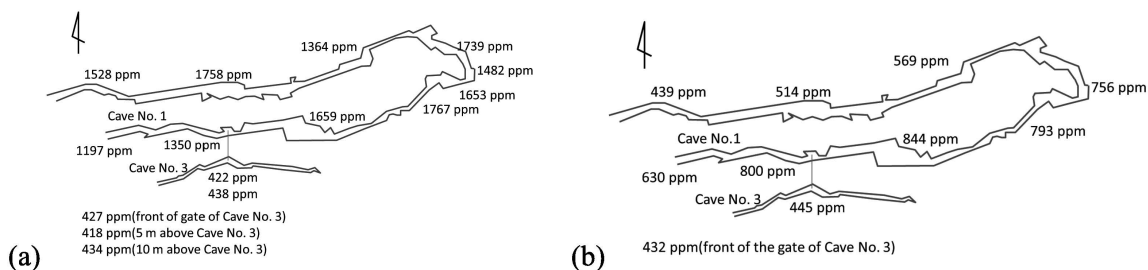


図5. 2013年9月5日、2013年10月30日の大気の  $p\text{CO}_2$   
Fig. 5.  $p\text{CO}_2$  of air on (a) 2013/9/5 and (b) 2013/10/30.

### 3-4. 石灰岩および土壌

石灰岩試料2点はいずれも  $\sim 0$  pMC (検出限界) の  $^{14}\text{C}$  濃度であり、それぞれ +2.3‰、+3.2‰ の  $\delta^{13}\text{C}$  値を示した。石灰岩の  $\delta^{13}\text{C}$  は一般に 0~4‰ とされている。土壌試料2点はそれぞれ  $^{14}\text{C}$  濃度が 101.2 pMC、 $-22.0\%$  の  $\delta^{13}\text{C}$  値、 $^{14}\text{C}$  濃度が 99.0 pMC、 $-21.9\%$  の  $\delta^{13}\text{C}$  値を示した。この値は乾燥地域における C4 植物が示す  $\delta^{13}\text{C}$  値 ( $-12\%$ ) によりも森林植物などの一般的な C3 植物が示す  $\delta^{13}\text{C}$  値 ( $-25\sim -28\%$ ) に近い。

## 4. 考察

### 4-1. 大気および滴下水

試料滴下水の質量に対する  $\text{CO}_2$  精製後の炭素量を滴下水の炭素含有量 (mgC/g) とし、 $\delta^{13}\text{C}$  および  $^{14}\text{C}$  濃度との関係を図6に示す。1号洞の“龍の腹”、“亀の小滝”は炭素含有量が高く、低い  $\delta^{13}\text{C}$ 、高い  $^{14}\text{C}$  濃度を示しており、土壌  $\text{CO}_2$  の寄与が大きいと考えられる。また、3号洞の滴下水は炭素含有量が低く、高い  $\delta^{13}\text{C}$ 、低い  $^{14}\text{C}$  濃度を示す傾向が見られ、石灰岩由来の dead 炭素の寄与が大きいと考えられる。このことから、3号洞の方が、1号洞よりも石灰岩とより多く反応した水が滴下していることが示唆される。

しかし一方で、ほぼ同時刻において洞外および3号洞は 420 ppm の  $p\text{CO}_2$ 、1号洞は 1000 ppm を超える  $p\text{CO}_2$  が観測されている。鍾乳洞内の大気は滴下水からの脱  $\text{CO}_2$  で放出される石灰岩由来の古い炭素の影響で  $^{14}\text{C}$  濃度が低くなる。また、水が滴下する際に脱  $\text{CO}_2$  が進行すると炭素含有量が低下し、滴下水中  $\delta^{13}\text{C}$  値は増大する。滴下水の脱  $\text{CO}_2$  図6(a)に見られる炭素含有量と  $\delta^{13}\text{C}$  の逆相関は、この脱  $\text{CO}_2$  による効果もあると考えられる。つまり、1号洞では、滴下水の脱  $\text{CO}_2$  効果が3号洞より大きく、洞内大気の  $p\text{CO}_2$  が大きくなった可能性も考えられる。しかし、観光用に公開されている1号洞の大気が見学者による呼気によって乱されて

いることも考慮に入れておく必要はあると思われる。

以上のように、3号洞と1号洞の滴下水の $\delta^{13}\text{C}$ 値、 $^{14}\text{C}$ 濃度が異なる傾向を示した原因はいくつか考えられるが、1号洞の滴下水の $^{14}\text{C}$ 濃度が3号洞の滴下水の $^{14}\text{C}$ 濃度よりも高いのは、脱 $\text{CO}_2$ 効果によるものではないと考えられ、滴下水中炭素に与える土壌 $\text{CO}_2$ 、石灰岩由来の炭素の寄与率が3号洞と1号洞という洞内の場所によって異なっていたためと考えた方が妥当であると考えられる。

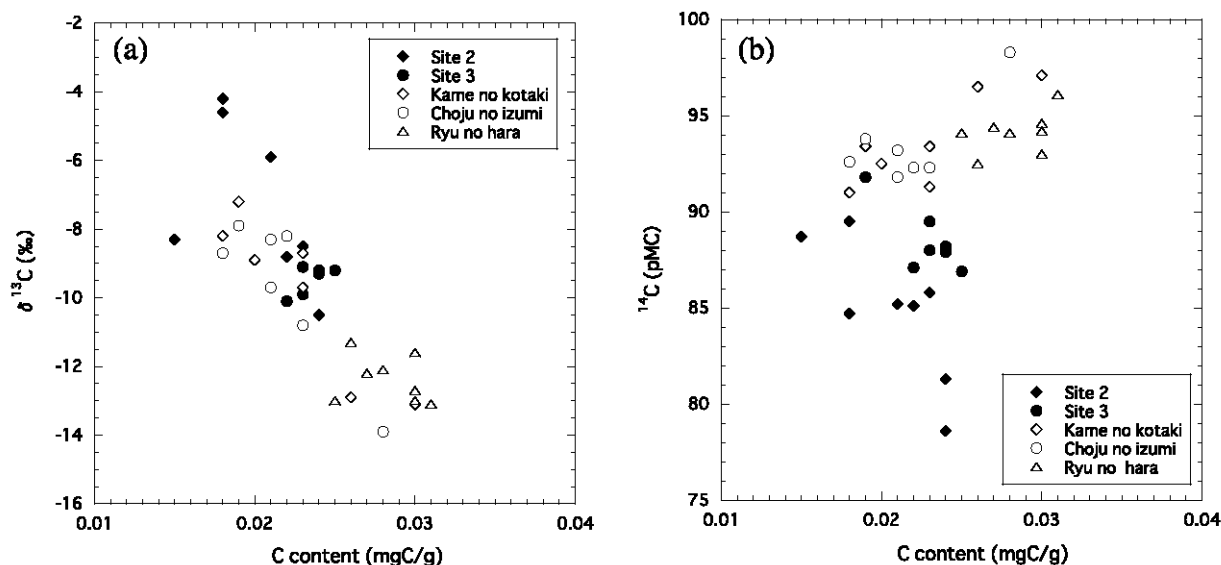


図 6. 3号洞滴下水の炭素含有量に対する(a)  $\delta^{13}\text{C}$  および(b)  $^{14}\text{C}$

Fig. 6. Correlation between carbon contents and (a)  $\delta^{13}\text{C}$  or (b)  $^{14}\text{C}$  of drip waters in the Cave No. 3.

ここで、石筍 RYGS12 を採取した 3号洞の Site 3 の滴下水について考える。Site 3 の滴下水は炭素含有量、 $\delta^{13}\text{C}$  値、 $^{14}\text{C}$  濃度ともに Site 1、2 と比較して変動が小さく、季節による変動を受けにくいことが伺える。Site 3 の滴下水の $^{14}\text{C}$ 濃度は年間平均  $88.5 \pm 1.5$  pMC であり、洞外大気の $^{14}\text{C}$ が  $99.1 \sim 103.1$  pMC (表 5) であることから、滴下水には約 12% の dead 炭素の混入がみられる。この dead 炭素の寄与によって、 $^{14}\text{C}$ 年代が  $985 \pm 130$  年古くなることがわかった。

## 5. まとめ

竜ヶ岩洞内の滴下水の $^{14}\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ は季節による変動を示し、大気も同様の傾向の変動が見られた。石筍試料 RYGS12 を採取した 3号洞 Site 3 は、滴下水の $^{14}\text{C}$ 濃度が年間平均  $88.5 \pm 1.5$  pMC であり、変動が小さく、その結果  $985 \pm 130$  BP と現代値よりも古い値を示した。dead 炭素の寄与率が 12% であることから、石筍に対しても約 12% の常にほぼ一定の dead 炭素の寄与率が期待される。



## 6. 謝辞

竜ヶ岩洞支配人の小野寺秀和氏には石筍試料の提供および貴重なご意見をいただきました。名古屋大学大学院環境学研究科の鈴木和博氏には竜ヶ岩山石灰岩の年代についてご意見をいただきました。また滴下水の採取にあたり、年代測定総合研究センターの皆様にご協力いただきました。ここに記して感謝の意を表します。

## 参考文献

- Southon, J., Noronha, A.L., Cheng, H., Edwards, R.L., Wang, Y. (2012) A high-resolution record of atmospheric  $^{14}\text{C}$  based on Hulu Cave speleothem H82. *Quaternary Science Reviews* **33**, 32–41.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J.Y., Shen, C.C., Dorale, J.A. (2001) A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science* **294**, 2345–2348.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., He, Y., Kong, X., An, Z., Wu, J.Y., Kelly, M.J., Dykoski, C.A., Li, X. (2005) The Holocene Asian monsoon: Links to solar changes and north Atlantic climate. *Science* **308**, 854–857.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., Wu, J.Y., Jiang, X., X Wang, X., An, Z. (2008) Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature* **451**, 1090–1093.
- Kano, A. (2012) Principles and development of the stalagmite paleoclimatology, *Jour. Geol. Soc. Japan* **118**, 157–171.
- Hoffmann, D.L., Beck, J.W., Richards, D.A., Smart, P.L., Singarayer, J.S., Ketchmark, T., Hawkesworth, C.J. (2010) Towards radiocarbon calibration beyond 28 ka using speleothems from the Bahamas. *Earth and Planetary Science Letters* **289**, 1–10.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F., Otto, J.B. (1982) Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time. *Geology* **10**, 516–519.

## 日本語要旨

石筍は、石灰岩帯に形成する鍾乳洞内の床上に成長する炭酸カルシウム結晶である。石筍の  $^{14}\text{C}$  は石灰岩母岩からの古い炭素 (dead 炭素) の混入により希釈され、実際の年代よりも古い年代を示すため、これまで石筍の年代測定法としては有効でないとされてきた。そこで、本研究においては静岡県浜松市竜ヶ岩洞を研究対象として、日本の石筍試料の年代決定に  $^{14}\text{C}$  法が適用できるかどうかを滴下水、大気の実験から明らかにすることを目的とした。

石筍試料 RYGS12 を採取した竜ヶ岩洞 3 号洞において、石筍を採取した地点を含めた滴下水を採取した。いずれも秋・冬期に  $^{14}\text{C}$  濃度、 $\delta^{13}\text{C}$  値が低く、春・夏期に上昇する傾向がみられ、石筍を採取した Site 3 は  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$  の季節変動が他 2 地点と比べて小さく、平均値は  $^{14}\text{C}$

濃度が  $88.5 \pm 1.5$  pMC、 $\delta^{13}\text{C}$  が  $-9.4 \pm 0.4\%$  であった。 $^{14}\text{C}$  濃度は Site 1-3 いずれの場所でも、古い炭素の混入がみられた。洞内大気は  $^{14}\text{C}$  濃度、 $\delta^{13}\text{C}$  値がいずれも春・夏期に上昇する傾向が見られた。洞外大気は年間平均で  $^{14}\text{C}$  濃度が  $101.2 \pm 1.1$  pMC、 $\delta^{13}\text{C}$  が  $-9.4 \pm 0.2\%$  とほぼ一定の値を示すのに対して、洞内大気は秋・冬期に  $59.2 \sim 75.9$  pMC、 $-19.1 \sim -17.3\%$  の低い値を示し、春・夏期は  $99.5 \sim 102.9$  pMC、 $-10.7 \sim -10.0\%$  と高く、洞外大気に近い値を示した。

石筍試料 RYGS12 を採取した 3 号洞 Site 3 は、滴下水の  $^{14}\text{C}$  濃度が年間平均  $88.5 \pm 1.5$  pMC であり、dead 炭素による寄与は 12% で変動が小さく、その結果  $985 \pm 130$  BP と現代値よりも古い値を示した。石筍は成長中、常にほぼ一定の dead 炭素の寄与があるものと考えられ、12% の寄与率を考慮することにより、 $^{14}\text{C}$  年代決定が可能であると考えられる。