

タンデトロン加速器質量分析計による古い試料の ^{14}C 年代測定について

中村俊夫¹⁾

中井信之²⁾

1)名古屋大学年代測定資料研究センター 464-01名古屋市千種区不老町

2)名古屋大学理学部地球科学教室 464-01名古屋市千種区不老町

1. はじめに

考古学や地質学などの分野の年代測定において、放射性炭素 (^{14}C) 年代測定法は最も盛んに利用されている方法の一つである。 ^{14}C 年代測定法は、1950年頃シカゴ大学の Libby[1]によって確立された方法であり、 ^{14}C の放射壊変に伴って放出される放射線 (ベータ線) を低レベル放射能測定装置を用いて検出して試料の ^{14}C 濃度を求め、年代値に換算される。 ^{14}C 年代測定法は、過去40年の間に、放射線測定技術の革新により種々の試料への適用が可能になると共に、幾多の輝かしい成果をあげてきた。例えば、従来地質学・考古学の現象の編年について、化石、石器あるいは土器などによる相対年代編年法が用いられてきたが、一般にごく限られた地域にしか適用できなかった。 ^{14}C 年代測定法の開発により絶対年代編年が可能となり、遠隔地間での年代の対比が容易となった。

さらに、約10年前に開発されたタンデム型静電加速器をベースにした加速器質量分析法 (以後、加速器法と略す) による ^{14}C 年代測定法は後述するように大革新をもたらした[2, 3]。加速器法の導入により ^{14}C 年代測定は新時代に突入したと言えよう。今回、加速器を用いた ^{14}C 年代測定法を考古学・人類学・地質学などの分野のさまざまな試料に適用するにあたり、加速器法により測定可能な年代の限界、すなわち測定可能な年代の下限について検討を行なった。

2. 加速器法の特徴

名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計による ^{14}C 測定の方法については、文献2, 4および5などで詳細に報告されている。タンデトロン分析計による ^{14}C 年代測定の諸性能を、従来の方法の一つであるガス比例計数管法[6]と比較して以下に述べる。

まず第1に、測定に用いる炭素の量は従来の方の千分の一ですむ。すなわち、 $2\mu\text{g}\sim 5\text{mg}$ の炭素で測定できる。従って、入手できる炭素の量が少なく従来の方では測定出来ない試料や、文化財などの貴重なものでも極少量の炭素を含む破片が提供されれば、この分析計を用いて年代測定が可能である。

第2に、従来の方では3~4万年前までが測定可能な年代の限界となっているが、タンデトロン分析計では6万年前に遡って年代測定ができる。

第3に、従来の方では一試料を約20時間かけて測定しているが、この分析計では2~4時間であり、一日あたり6~10個の試料の測定が原理的に可能である。

タンデトロン分析計による年代測定の精度は、現在のところ、従来の方法と同程度となっている。すなわち、年代値の誤差は、数千年前の比較的新しい試料で ± 80 年（one sigma），それより古くなると $\pm 150 \sim \pm 200$ 年である。しかし、炭素試料の量が少なくてよいので採取した生試料から測定対象とする炭素成分を厳選できるし、さらに後で述べるように ^{14}C 計数のバックグラウンドが低いことから、 ^{14}C 年代測定のトータルシステムとしての正確度は、加速器法の方が従来の方法に比較して優れていると考えられる。特に、2~3万年前より古い試料の年代測定では、従来の方法よりかなり信頼性が高くなっている。

加速器法は開発の歴史がまだ浅く、加速器法による ^{14}C 年代測定の諸性能は今後ますます向上するものと期待される。

3. 試料調製方法

測定者にとって、 ^{14}C 測定の対象とされる試料は、できるだけ採集されたままの状態で使用できる事が望ましい。しかし、試料中の組織に炭素が固定されたのち長年月に渡って自然環境下に置かれていた場合には、試料が本来持っていた炭素に新たに別の炭素が後から付加されたり、炭素の置換が行なわれたりしている可能性がある。また実用上の見地からも、測定精度の向上や分析計の効率良い利用のためには、採集された試料から純粋な炭素を抽出する試料調製操作が不可欠である。加速器質量分析計を用いると極少量の炭素で年代測定が出来るため、通常は、5~20 mgの純粋な固体状炭素の調製が行なわれている。さらに、分析計で用いられているイオン源の構造から、炭素試料は固体状ターゲットに調製される必要がある。

現在名古屋大学では、木炭、炭化物、木片、泥炭、土壤有機物、貝化石、サンゴ化石、有孔虫微化石、人骨・獣骨のコラーゲンなどの試料の処理が可能である[2, 3]。木炭などは炭化処理される。貝化石などは、真空ライン中で燃焼または熱分解され、得られた CO_2 は金属Mgを用いてアモルファス炭素に還元される。調製された固体状炭素は、銀粉末（150 mesh）と1:1のモル比で混合され、手動の圧縮装置を用いてペレット状（3mm ϕ × 約2mm厚）のC-Agターゲットに整形される。

また最近では、炭素試料を燃焼して得た CO_2 を水素還元法で鉄粉上にグラファイト化する技術の開発が進められている[7]。この H_2 還元Fe-グラファイトは、上述のC-Agターゲットに比較して優れた性能を有している。

4. タンデトロン分析計の ^{14}C バックグラウンド計数

^{14}C 年代測定では、 ^{14}C 濃度が平衡状態にある大気中の CO_2 を植物などが固定したあと、枯死して炭素について閉鎖系となり、この植物遺体に含まれる ^{14}C が時が経つにつれて放射壊変により減少する割合を測定し、年代値が算出される。従って、年代の古い試料ほど ^{14}C 濃度は低い。ベータ線測定法では、 ^{14}C が放出する放射線のほかに、検出器の周囲にある放射性元素や宇宙線による放射線が検出器を作動させる。この偽信号を除去する対策は施してあるが完全ではなく、天然の鉱物グラファイトなど充分古くて

^{14}C を含まないはずの炭素を測定しても必ず ^{14}C の偽計数がある。これをバックグラウンド計数と称する。年代測定の際は、 ^{14}C 計数からバックグラウンド計数を差し引いて真の ^{14}C 計数が得られ、年代値が算出される。従って ^{14}C 濃度が低いほど、その濃度の定量は難しくなる。 ^{14}C バックグラウンド計数は統計的な揺らぎで変動する。そこで、ベータ線測定法では、バックグラウンド計数の変動量より低い ^{14}C 計数は測定できない。この限界となる ^{14}C 濃度は、年代値に換算すると3~4万年前に相当する[6, 8].

^{14}C 原子自身を直接計数する加速器法でも、十分に古い炭素を測定した場合に ^{14}C の計数があり、これを ^{14}C バックグラウンドと称する。この ^{14}C 計数は、試料が本来含んでいる ^{14}C によるのか、試料調製の際の現代炭素の汚染によるのか、あるいは ^{14}C 以外の元素を誤って計数しているのか、今のところ明かではない。今後、詳細に検討する必要がある。

5. 測定可能な ^{14}C 年代の下限

加速器法の ^{14}C バックグラウンドを評価するために、石炭や亜炭から人工的に合成された市販の人工グラファイト、セイロン産の天然鉱物グラファイト、石灰岩を熱分解して得た CO_2 から調製したMg還元アモルファス炭素、石炭を燃焼して得た CO_2 から調製した H_2 還元Fe-グラファイト、の計4種類の試料について年代測定を行なった。その結果を図1に示す。これらの試料は測定や試料調製に先立って、不純物を除去するために、有機溶媒、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水などを用いて洗浄処理が行なわれた。

人工グラファイトの ^{14}C バックグラウンドは、 ^{14}C 年代に換算して、62850~72570 y. B. P. の分布(平均値は66340 y. B. P.)を示し、セイロン産の鉱物グラファイトは59030~76030 y. B. P. の分布(平均値64440 y. B. P.)を示した。今回の試料で最も古い年代が得られたのは、セイロン産グラファイトについての76030+ ∞ /-5690 y. B. P. である(^{14}C の計数は3700秒間で2個、誤差については図1の注を参照のこと)。セイロン産グラファイトの測定数が少ないため、人工グラファイトとセイロン産とを比較して、 ^{14}C バックグラウンドに有意な差が有るか否かを判断することは難しい。図1に示した人工グラファイトの測定値のうち最後のものは、他に比べて異常に若い年代(47790 \pm 2430 y. B. P.)を示した。この試料は、一度イオン源で使用したあと大気中に取り出し、そのまま再度測定に用いたものである。イオン源で使用するとターゲットの表面にセシウム(Cs)が付着する。ターゲットが大気にさらされCsが空気中の水分を吸収して溶けると、アルカリ性であるから、大気中の CO_2 を吸収するはずである。この様にして、大気中の ^{14}C 濃度の高い CO_2 に汚染されたため、他に比較して異常に若い年代を示したと考えられる。

一方、Mg還元アモルファス炭素や H_2 還元Fe-グラファイトでは、人工グラファイトやセイロン産グラファイトに比較して ^{14}C バックグラウンドが高く、 ^{14}C 年代はより若くなる。すなわち、Mg還元アモルファス炭素では ^{14}C 年代に換算して平均37430 y. B. P. に、 H_2 還元グラファイトでは平均54000 y. B. P. に相当している。共に試料調製の途

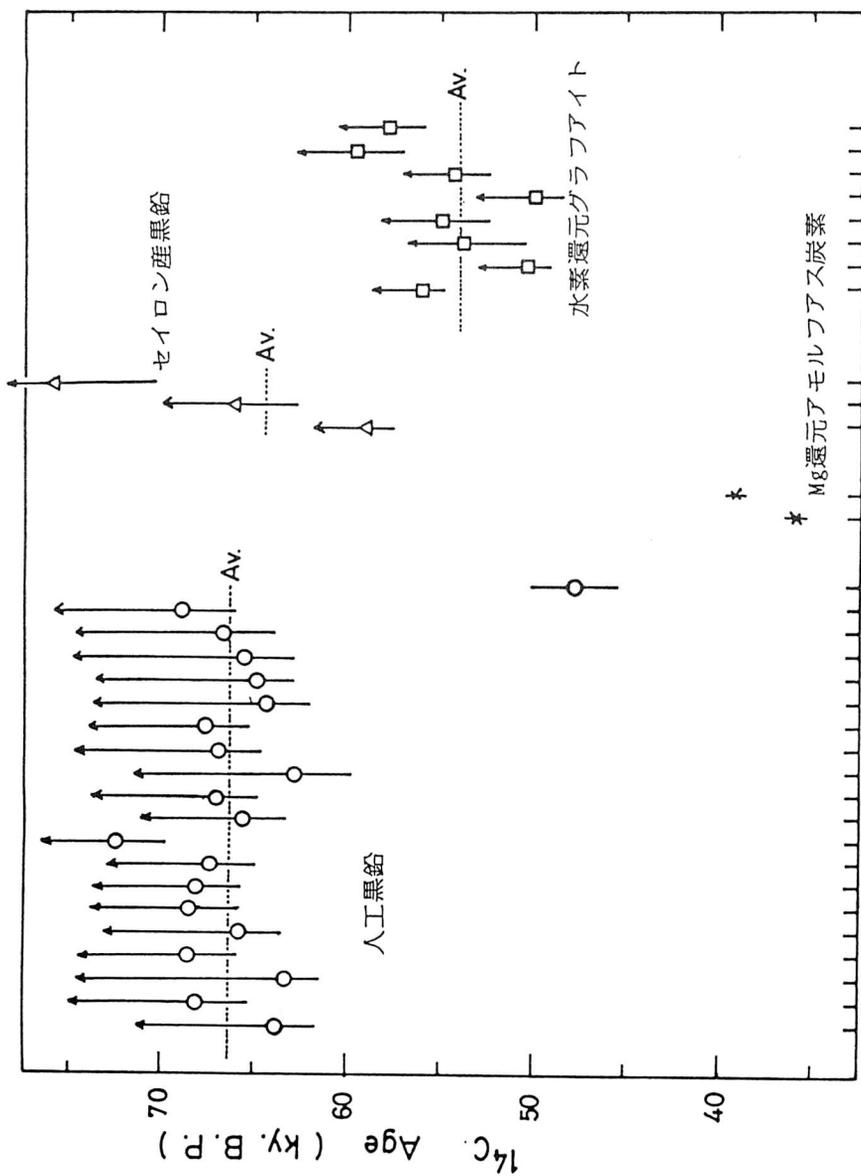


図1. 十分に古い炭素試料のみかけの¹⁴C年代 (¹⁴Cバックグラウンド).

○：市販の人工グラファイト，△：セイロン産の鉱物グラファイト，
 ＊：Mg還元アモルファス炭素，□：H₂還元Fe-グラファイト。
 年代値の誤差については，通常¹⁴C計数に基づく統計誤差を示す。しかし，今回測定したグラファイトなどの試料の真の年代値は統計誤差以上に古いはずである。そこで古い側の誤差は+∞とし，矢印で示した。

中で気体状のCO₂を扱ってはいるが、H₂還元法の方が¹⁴Cバックグラウンドが格段に低くなっている。これは、還元操作の際の炭素汚染によると思われる。すなわち、CO₂のMg還元法では、ステンレス製の反応ボートと真空容器、さらにO-リングによる真空シールを用いている。一方、H₂還元法ではバイコールガラス容器を用いH₂とCO₂を入れたあと封じ切っており、炭素汚染はずっと低いと考えられる。H₂を扱うため危険ではあるが、H₂還元法の方が信頼性が高いため、今後積極的に取り組みたい。

6. 天然の樹木片試料の¹⁴C年代

地層中や遺跡の発掘で採取された樹木片試料の¹⁴C年代測定結果について、特に古い年代値を図2に示す。¹⁴C年代値は59000~67860 y. B. P. の範囲に分布している。これらの¹⁴C年代値は、前章で述べた人工グラファイトやセイロン産グラファイトの¹⁴C年代値に比較して、やや若い。すなわち、樹木片の方が¹⁴Cバックグラウンドが高い。これは、樹木片の方がグラファイトに比べて、試料調製の操作過程が多く現代炭素による汚染の可能性が高いためと思われる。これらの天然試料の真の年代は不明であるが、恐らく6~7万年前より古いと想像される。すなわち、これらの¹⁴C年代測定では、年代の上限値（真の年代はこの値より古いはずである）が与えられるものとする。一方、6万年前より若い年代値は比較的信頼がおけるものとする。今後天然試料について、他の年代測定法による結果との比較検討を進めたい。

7. まとめ

世界各地の加速器質量分析計を持つ施設での¹⁴Cバックグラウンドは、ほぼ一致して約6万年前の年代値に相当している。ベータ線検出法による¹⁴C年代測定では、宇宙線を含めた環境放射能によるバックグラウンド放射線の効果により、測定可能な年代の下限が3~4万年前と限られる。このことと同様に、加速器質量分析でも全施設に共通した問題点があり、6万年前までに限られるのかも知れない。今のところ、人工グラファイトや鉱物グラファイトに約6万年前に相当する濃度で¹⁴Cが含まれているのか、あるいはグラファイト・ターゲットには¹⁴Cが全く含まれていないのに、分析計のイオン源の炭素汚染や真空ラインの真空度が不十分なため¹⁴Cが計数されるのか、明白に断定できない。従って、¹⁴Cバックグラウンドの適正な補正法はまだ確立されていない。今後、より古い年代に遡って年代測定するためには、¹⁴Cバックグラウンドの起源について詳細に検討する必要がある。

現時点までの経験に基づき、木片等の試料については、6万年前より若い年代値が得られた場合にはほぼ信頼できるとし、6万年前を越えて古い年代値が得られた場合には、試料の年代はその値より古い、と考える。約6万年前まで測定可能となれば、第四紀の編年においてウルム氷期の大半が測定対象となるし、人類史でいえば、旧人から新人への遷移過程の編年も可能となろう。今後第四紀の研究者と密な連絡をとり、適切な試料を提供して頂くことが大いに期待される場所である。

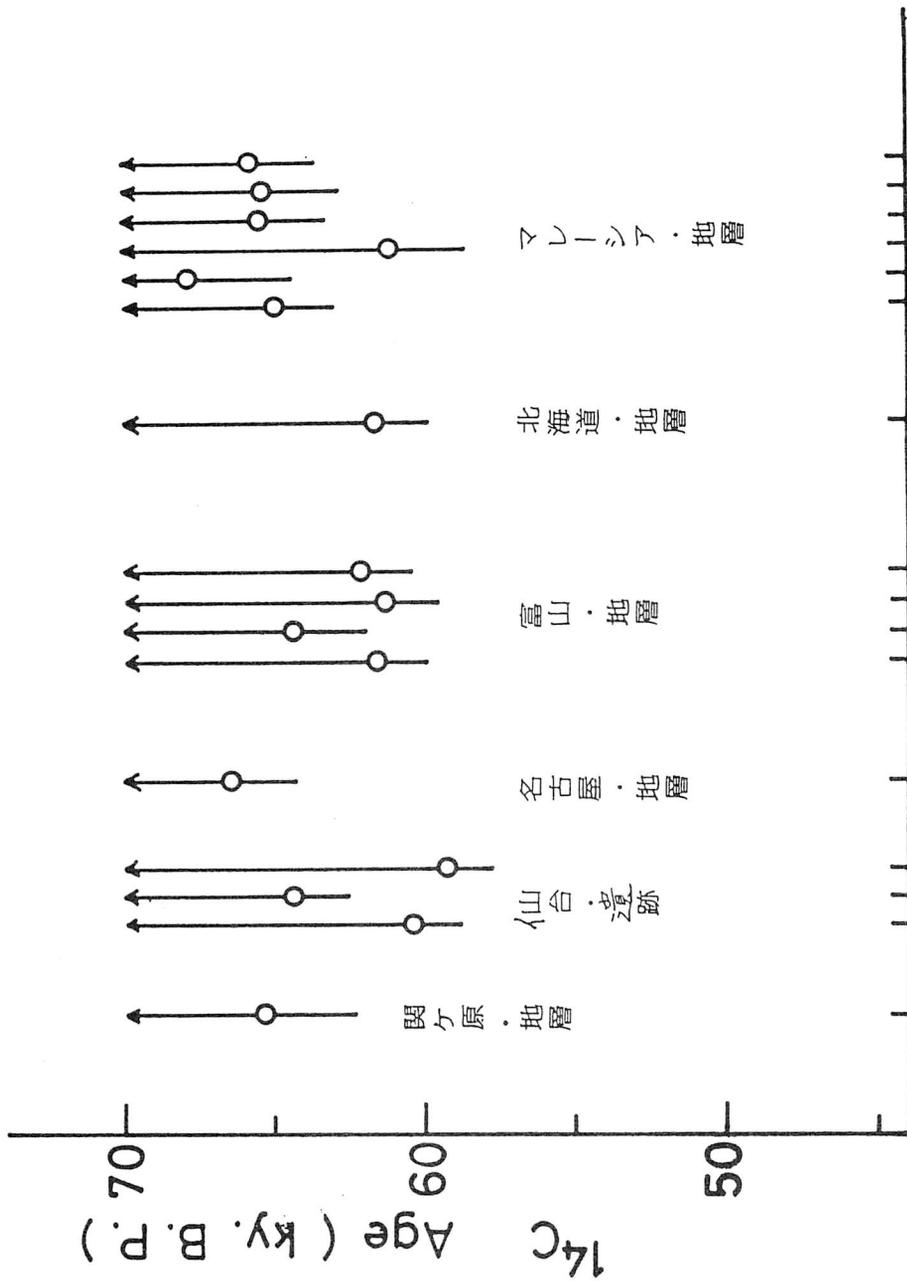


図2. 地層中や遺跡で採取された樹木片試料の ^{14}C 年代値.
年代値の誤差については図1の注意書きを参照のこと.

参考文献

- [1] Libby, W.F. (1955) Radiocarbon dating. 175p. Univ. Chicago Press.
- [2] 中井信之・中村俊夫 (1988) 放射性炭素年代測定法. 地質学論集, 29, p. 235-252.
- [3] 中村俊夫・中井信之 (1988) 放射性炭素年代測定法の基礎—加速器質量分析法に重点をおいて. 地質学論集, 29, p. 83-106.
- [4] 中村俊夫・中井信之 (1988) 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計による ^{14}C 測定の現況. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (I), p. 86-95
- [5] 中村俊夫・中井信之 (1988) 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計による測定. 加速器年代測定に関する研究会 [アイソトープを利用する年代測定の精密化について], p. 9-25.
- [6] 浜田達二・藤山知子 (1964) 放射性炭素による年代決定の研究 (第2報). 理研報告, 40, p. 309-314.
- [7] 北川浩之ほか (1990) 微量試料 ^{14}C 測定—加速器質量分析用ターゲットの作成法. 日本地球化学会年会要旨集. p. 10
- [8] 木越邦彦 (1985) 放射性炭素 ^{14}C による年代測定. 地学雑誌, 94, p. 126-130.

A STUDY IN ^{14}C DATING OF OLD SAMPLES WITH A TANDETRON
ACCELERATOR MASS SPECTROMETER

Toshio Nakamura¹⁾ and Nobuyuki Nakai²⁾

- 1) Dating and Materials Research Center, Nagoya Univ.,
- 2) Department of Earth Sciences, School of Science, Nagoya Univ.,
Chikusa, Nagoya 464-01 Japan.

A Tandetron accelerator mass spectrometer (Tandetron AMS), based on mainly a tandem electrostatic accelerator and an apparatus to analyze charge state, energy, mass number, and atomic number of accelerated ions, has been used to measure ^{14}C ages of geological and archeological samples, as well as ^{14}C concentrations of natural samples, since 1983 at Nagoya University.

Traditional methods of radioactivity measurement have been applied to determine ^{14}C ages of natural samples by Libby and researchers following him since 1947. However, their applications have been restricted to samples younger than 30,000 to 40,000 y.B.P., as well as ones from which a few grams of carbon can be recovered. Usage of the AMS has overcome these limitations. The amount of carbon necessary for the AMS is 100 μg to 5 mg, being more than three orders of magnitude less than for traditional measurement. In addition, the oldest age measurable with the AMS has been extended to c.a. 60,000 y.B.P.

The ^{14}C background level of the Tandetron AMS at Nagoya University has been estimated by measuring ^{14}C counts for commercial graphite and mineral graphite from an ore deposit in

Ceylon, which are too old to contain ^{14}C . The background level corresponds to the apparent age of 66,340 y.B.P. for the former and 64,440 y.B.P. for the latter.

The natural wood samples show ^{14}C ages ranging from 59,000 to 67,860 y.B.P. These values are considered to indicate the oldest age measurable at present for natural woody materials.

口頭発表

- 1)中村俊夫（1990）名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計の現状と共同利用の実際。研究会〔加速器質量分析法（AMS）による学際研究の展開〕（於京都大学），平成2年7月
- 2)中村俊夫・中井信之（1990）小型タンデム加速器を用いた加速器質量分析法による ^{14}C 年代測定—5万年前より古い試料の年代測定。第3回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会。（於京都大学理学部），平成2年7月。
- 3)中村俊夫・藤井登美夫・鹿野勘次・木曾谷第四紀巡検会（1990）岐阜県八百津町の木曾川泥流堆積物中の埋没樹木の加速器 ^{14}C 年代。堆積学研究会1990年秋期研究会（九州大学国際ホール），平成2年12月。
- 4)Nakamura, T., and Nakai, N. (1991) Radiocarbon dating of samples older than 40,000y.B.P. with accelerator mass spectrometry. Second Japan-USSR Symposium on Isotope Geology, Held at Univ. of Tokyo, June 10-14, 1991.
- 5)中村俊夫・中井信之（1991）加速器 ^{14}C 年代測定法により測定可能な古い年代の限界。日本第四紀研究会（於高知大学），平成3年8月。

学会誌等

- 1)中村俊夫・中井信之（1991）名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計の現状と共同利用の実際。研究会報告書〔加速器質量分析法（AMS）による学際研究の展開〕（京都大学理学部），p.60-69.
- 2)中村俊夫・中井信之（1990）小型タンデム加速器を用いた加速器質量分析法による ^{14}C 年代測定—5万年前より古い試料の年代測定。第3回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会報告書。（於京都大学理学部），p.110-115.
- 3)中村俊夫・中井信之（1991）加速器法による4万年前より古い試料の ^{14}C 年代測定についての検討。堆積学研究会報，34，p.27-32.
- 4)中村俊夫・藤井登美夫・鹿野勘次・木曾谷第四紀巡検会（1990）岐阜県八百津町の木曾川泥流堆積物中の埋没樹木の加速器 ^{14}C 年代。堆積学研究会報，34，p.139-141.
- 5)中村俊夫・中井信之（1990）先史モンゴロイド試料の放射性炭素年代測定の研究—タンデム加速器による5万年前より古い試料の測定について。文部省科学研究費重点領域研究（1）〔先史モンゴロイド集団の拡散と適応戦略〕。A03班〔拡散集団の食生態と時空分布〕（同位体による古栄養学，AMS法による年代測定）研究報告書。p.41-49.