

加速器質量分析法による高感度放射性炭素年代測定の現状と展望

中村 俊夫 名古屋大学年代測定資料研究センター

1. はじめに

考古学では、人類の出現から文明の形成を経て今日に至る歴史が、その周囲の様々な事象と共に、時間の流れのなかで、どのように発展してきたかを調べるのが研究対象の一つとなっている。従って、過去の事象の年代軸を正確に設定するために年代測定が不可欠である。

自然科学的手法に基づいたさまざまな年代測定・年代推定の方法、その方法に適用される考古学的な資・試料および適用される年代範囲を表1に示す。

このような様々な年代測定法のなかで、1950年代から利用され始めた放射性炭素 (^{14}C) 年代測定法の出現は、とりわけセンセーショナルなものであったとされている。例えば、日本でも、また世界的にも新石器時代の長さは、従来推測されていた長さのほぼ2倍であることが ^{14}C 年代測定の結果から明らかになり、多くの考古学者を当惑させた¹⁻²⁾。従来より、考古学では、遺跡から発掘される土器の形式や文様を分類して極めて詳細な土器編年表が作られている。しかし、このままでは編年表に年代値が入らない。また、土器による時代区分は、ごく限られた地域でしか適用できない。たとえ日本全土で適用できたとしても、諸外国の遺跡との年代比較には使えない。 ^{14}C 年代測定法などにより、土器編年表に正確な年代値が刻まれて始めて、諸外国との年代比較が可能となったのである。

炭素は、生物遺体を始め様々な考古学的資・試料に含まれている。従って、 ^{14}C 年代測定法は表1に挙げた種々の年代測定法の中でも、考古学的な資・試料の年代測定に特に一般的に適用される方法である。

^{14}C 年代測定法は、約40年の歴史を持ち、今や考古学などの研究に深く浸透している。この40年の歴史を持つ放射能測定 (^{14}C の崩壊で放出される β 線を検出し、 ^{14}C 濃度を知る方法) による ^{14}C 年代測定法に対し、加速器技術を取り入れた新しい ^{14}C 年代測定法が約15年前に開発され、現在全世界で活躍している。名古屋大学でも、この測定法に基づくタンデム加速器質量分析計が1980-1981年度に導入され、活発に利用されている³⁻⁷⁾。

ここでは、加速器質量分析法による年代測定法を概観し、現在までに得られた研究成果を紹介する。

2. 加速器質量分析法による ^{14}C 年代測定の発展

2.1. 加速器質量分析法の特徴

加速器質量分析法による極微量元素測定の方法は、アメリカ合衆国とカナダを舞台にして、1976年から1977年にかけて開発が始められたが、1980年台には早くも実用の段階に入

表1. 考古学資・試料の年代測定（推定）法

測定法・推定法	適用試料	適用年代（年）
[理化学的方法]		
カリウム-アルゴン法	溶岩・火砕流堆積物	$10^4 \sim 5 \times 10^9$
フィッシュントラック法	火山灰・溶岩・ガラス・ 火砕流堆積物	$10^3 \sim 3 \times 10^9$
放射性炭素法	生物遺体	$0 \sim 6 \times 10^4$
ウラントリウム法	化石骨・サンゴ	$10^4 \sim 3 \times 10^5$
熱ルミネッセンス法	火山灰・貝化石・土器	$10^3 \sim 3 \times 10^5$
電子スピン共鳴法	鐘乳石・火山灰・化石骨	$10^3 \sim 3 \times 10^6$
[化学変化を利用する方法]		
ラセミ化法	化石骨・微化石・貝化石	$10^3 \sim 5 \times 10^6$
黒曜石水和法	黒曜石・ガラス	$10^3 \sim 3 \times 10^4$
[設定された標準との比較による方法]		
古地磁気法	炉・土器・溶岩・堆積物	
火山灰層位法	火山灰	
年輪年代法	木材	$0 \sim 10^4$

った。約15年経過した今日では、様々な研究分野で多大の成果を挙げ、不可欠な技術となっている。加速器質量分析法は、感度が高く、かつバックグラウンドが極めて低いという特徴を持つ。この分析法は、従来、放射能測定により数日から数十日という長い時間をかけて定量されていた天然の長寿命放射性核種などについて、必要な試料の量を千分の一以下と少なくし、測定時間を数時間程度に短縮し、さらに検出可能な低濃度の限界を大幅に更新することにより、新たな応用研究の分野を切り開いている²⁻⁹⁾（表2）。

加速器質量分析法では、加速器（通常タンデム加速器が用いられる）、質量分析計、そして重イオン検出器が組み合わせて用いられる。核物理実験などに用いられる重イオン加速器の技術を駆使して、イオン源で試料を原子ごとにバラバラに分割して負イオンの状態に変え、それを高エネルギーに加速し、エネルギー分析・質量分析を行ったあと、最終的に重イオン粒子検出器を用いて目的の核種のイオンを1個1個直接数える方法である。

通常の質量分析計では、目的とする核種のイオンと同じ質量数を持つ同重体イオンや分子イオンの識別は不可能である。加速器質量分析計では、以下の3点の工夫を凝らすことにより、その識別が可能となる。

- (1) 負イオンを形成し難い性質を利用して同重体を排除する（例えば、 ^{14}C 測定の際の ^{14}N ）。

表 2. 加速器質量分析法で測定対象となる天然放射性核種とその応用

核種	半減期	生成機構	応用
^3H	12.26年	$^{14}\text{N}(n, t)^{12}\text{C}$, N, Oの破碎反応	地下水の年齢と流動追跡, トレーサーとして医学利用
^7Be	53.3日	N, Oの破碎反応	成層圏-対流圏大気の混合
^{10}Be	1.5×10^6 年	N, Oの破碎反応	海洋堆積物や氷床の年代測定, 岩石表面照射年代測定, 宇宙線強度変動, 地球磁場強度変動, 太陽活動の変動, 火山帯のマグマの起源
^{14}C	5730年	$^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$	各種年代測定, 隕石の落下年代測定, トレーサーとして環境中の炭素循環の解析 や医学利用
^{26}Al	7.1×10^5 年	Fe, Arの破碎反応, Al, Siとの核反応	岩石表面照射年代測定, トレーサーとして医学利用
^{32}Si	101~172年	Arの破碎反応	地下水の年齢
^{36}Cl	3.0×10^5 年	$^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$, $^{36}\text{Ar}(n, p)^{36}\text{Cl}$, Arの破碎反応	隕石の落下年代, 地下水の年齢, 岩石表面照射年代測定, 太陽活動の変動, トレーサーとして大気循環の解析
^{41}Ca	1.0×10^5 年	$^{40}\text{Ca}(n, \gamma)^{41}\text{Ca}$	骨などの年代測定, トレーサーとして医学利用
^{53}Mn	3.7×10^6 年	Feとの核反応 ($^{56}\text{Fe}(p, \alpha)^{53}\text{Mn}$, etc)	年代測定, 宇宙線強度変動
^{129}I	1.57×10^7 年	$^{129}\text{Xe}(n, p)^{129}\text{I}$, ^{238}U の自発核分裂	年代測定, 火山活動の歴史, 宇宙線強度変動, トレーサーとして地下水の流動追跡

- (2) タンデム加速器を用いる場合に、加速イオンの荷電変換の際に、分子イオンを原子イオンに分解し、同じ質量数の分子イオンを除去する。
- (3) 重イオン検出器を用いて、入射イオンのエネルギー損失率の違いなどから同重体を区別する。

これらの工夫により、目的とする核種を、安定同位体に対する存在比（例えば $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比）で $10^{-15}\sim 10^{-16}$ のレベルまで検出することができる。

加速器質量分析法を用いて測定対象とされている主な天然放射性核種を表2に示す。表に示される如く、その応用目的は様々な分野にまたがっている。応用例の詳細については、本センターで発行しているタンデトロン加速器質量分析計業績報告書²⁻⁶⁾、現在までに6回開催されている加速器質量分析法国際会議の報告書¹⁰⁻¹⁵⁾、今村ほか(1991)¹⁶⁾などを参照されたい。

2. 2. ^{14}C 測定のためのタンデトロン加速器質量分析計

^{14}C 測定に関しては、米国ロチェスター大学の教授でありかつ General Ionex社の社長であったDr. K. Purserは、1978年頃早くも小型のタンデム加速器を用いた加速器質量分析専用の装置の開発に着手した。Purserの計画はみごとに成功し、1981年に、ターミナル電圧2.0 MVの ^{14}C 測定専用の第1号機 Model 4130A C-14 Tandetron Analyzer: Ultra-sensitive mass spectrometer option) がアリゾナ大学に導入された。その後、名古屋大学のタンデトロン加速器質量分析計を含めて、表3に示されるように全世界で5台が各国に導入され、現在活発に利用されている。さらに最近では、初期のタンデトロン加速器質量分析計の改良をさらに進め、測定装置をコンピューター制御とした、いわゆる第二世代のタンデトロン分析計が開発されている。その第1号機が米国Woods hole海洋研究所に1991年に導入され、1992年の始めから稼働を開始している。ターミナル電圧3.0 MVのこの装置はビーム入射系を2セット持っており、それぞれが60個の試料を同時に装填できるイオン源を持つ。これを交互に作動させ、後段の加速器および分析部を休ませる事なしに測定を継続できる。またこの装置では、いったん立ち上げた後の測定の操作はコンピューターによる自動制御で、60個の試料の測定が無人で行われる。Woods Hole研究所では、年間約3,000個の試料の ^{14}C 測定を行うとの事である¹⁷⁾。さらに、この研究所では ^{10}Be や ^{26}Al の測定も小規模ではあるが行われている。

このような専用機とは別に、原子核実験などに用いられてきた既存のタンデム加速器を改造して、加速器質量分析を進めることが欧米では一般的であり、既に全世界で30ヶ所を越える施設で加速器質量分析が可能となっている。日本では、東京大学においてターミナル電圧5 MVのタンデム・バンデグラフ加速器を用いた加速器質量分析が開発され、 ^{10}Be 、 ^{14}C 、 ^{26}Al の測定が1991年末までルーティンに行なわれていた⁷⁾が、現在は、新型の加速器への交換が進められており、1994年には再稼働を始める予定である。また、大阪大学核物理研究センター¹⁸⁾、京都大学理学部物理教室、筑波大学加速器センター¹⁹⁾で既存の加速器を用いて加速器質量分析の研究が計画され、一部実施されている。

表3. 世界のタンデトロン加速器質量分析計

番号	導入年	設置施設	測定核種
第一世代			
1号機	1980年	米国・アリゾナ大学	^{14}C , ^{10}Be
2号機	1981-1982年	日本・名古屋大学	^{14}C
3号機	1982年	英国・オックスフォード大学*	^{14}C
4号機	1982年	カナダ・トロント大学	^{14}C , ^{26}Al , ^{129}I
5号機	1983年	仏国・Gif-sur-Yvette	^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al
第二世代			
1号機	1991年	米国・Woods Hole海洋研究所	^{14}C , ^{10}Be , ^{26}Al
2号機	1992年	オランダ・グローニンゲン大学	^{14}C , ?
3号機	1994年予定	ドイツ・キール大学	^{14}C , ?

* オックスフォード大学では、加速器のみを購入した。

名古屋大学では、表3に示される如く1982年2月に導入された、世界の第2号機であるタンデトロン加速器質量分析計を用いて、 ^{14}C 測定に絞って利用が進められてきた²⁻⁶⁾。すなわち、考古学・地質学的試料の ^{14}C 年代測定や ^{14}C トレーサー研究のための環境 ^{14}C 濃度測定である。現在、タンデトロン分析計は、名古屋大学内の共同利用機器として研究・教育に盛んに利用されている。名古屋大学タンデトロン分析計による ^{14}C 測定の方法については、別の機会に既に詳しく報告している^{8, 20)}ので、ここでは割愛する。

3. 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計の性能の現状

タンデトロン分析計を用いる ^{14}C 年代測定利用の諸性能を、従来の放射能測定法(CO_2 ガス比例計数管法)による方法と比較して表4に示す。

タンデトロン分析計では、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比を、検査試料と ^{14}C 濃度が既知の標準体とについて交互に測定し、それらの比較から試料の ^{14}C 濃度が得られる。標準体での ^{14}C の計数率はほぼ3~5 cpsである。従って、数千年前の比較的年代が新しい試料について±1%程度の統計誤差(^{14}C の計数にして 10^4 個程度)で ^{14}C 濃度あるいは ^{14}C 年代値(年代値の誤差で±80年に相当する)を得ようとする、約3~4時間の測定時間を要する。

表4に示したように、年代が新しい試料では、測定精度はタンデトロン分析計と放射能測定法とでほぼ同程度である。しかし、数万年前より古い試料では、 ^{14}C バックグラウンド計数が極めて低いタンデトロン分析計の方がバックグラウンドの高い放射能測定法に比べて、誤差は格段に小さい。また、この理由により、測定可能な古い年代の限界は、従来の3~4万年前から約6万年前と、より古い年代値まで拡大している。

表4. 加速器質量分析法とベータ線計数法による ^{14}C 年代測定と比較²¹⁾

項目	名古屋大学 タンデトロン加速器質量分析計	日本アイソトープ協会 CO_2 ガス比例計数管
炭素試料の量	0.2~5 mg	2.2 g
測定可能な古い 年代の限界	約6万年前	3.5~4万年前
精度	約±80年	約±80年
測定時間	3~4時間 (標準体の測定も含む)	16~20時間 (試料のみの測定)

タンデトロン分析計は、名古屋大学内共同利用施設として全学の研究・教育に利用されている。その成果は、名古屋大学加速器質量分析計業績報告書（I~IV）³⁻⁶⁾として公表されている。

分析計の使用状況は、現在のところ、測定中にはオペレーターが常時対応する必要が有ることから、夜間使用は行わないため通常1日あたり3個程度の試料の測定が行われている。従って、年間の測定数は500~600個である。また、1983年に測定を開始して以来、1993年10月までの ^{14}C 測定の積算総数は4132個に達している。

4. ^{14}C 年代測定のための試料調製

^{14}C 年代測定の対象とされる試料は、炭素を含むものであれば何でも良い。一般的には、木炭、木片、泥炭、炭質物、骨、牙、歯、動物組織、体毛、埋没土壌、湖底・海底堆積物、貝殻、サンゴ、有孔虫、海水・淡水中溶存炭酸などが用いられる。

^{14}C 年代測定のために採取される生試料から、加速器質量分析計に用いる炭素ターゲットを調製する方法を図1に示す。

年代測定の対象とされる試料は、長い年月の間自然環境にさらされた結果、二次的に年代の異なる炭素により汚染されている恐れがある。これらの二次的の混入物を除去する為に、試料調製を始めるに当たって、超音波洗浄などの物理的処理および塩酸や水酸化ナトリウム溶液を加えて加熱するなどの前処理が必要となる。

前処理を終えたあと、木片、植物片、などは真空中にて500°Cで加熱して完全に炭化する。土壌中有機物（フミン質）、貝殻、サンゴ、有孔虫、古代鉄中の炭素などは、助燃剤を加えて加熱して燃焼するか、塩酸で溶かして二酸化炭素を回収し、これを水素還元法で鉄粉上にグラファイトに変換する。鉄粉上に付着したグラファイト粉末は、加速器質量分析計のイオン源にセットするために、アルミニウム製のターゲットホルダーの1.5 mmφの穴に入れて、手動の圧縮装置で固める。一方、炭化物は、銀粉と混合したのち、同様にしてタ

ターゲットホルダーに圧入する。

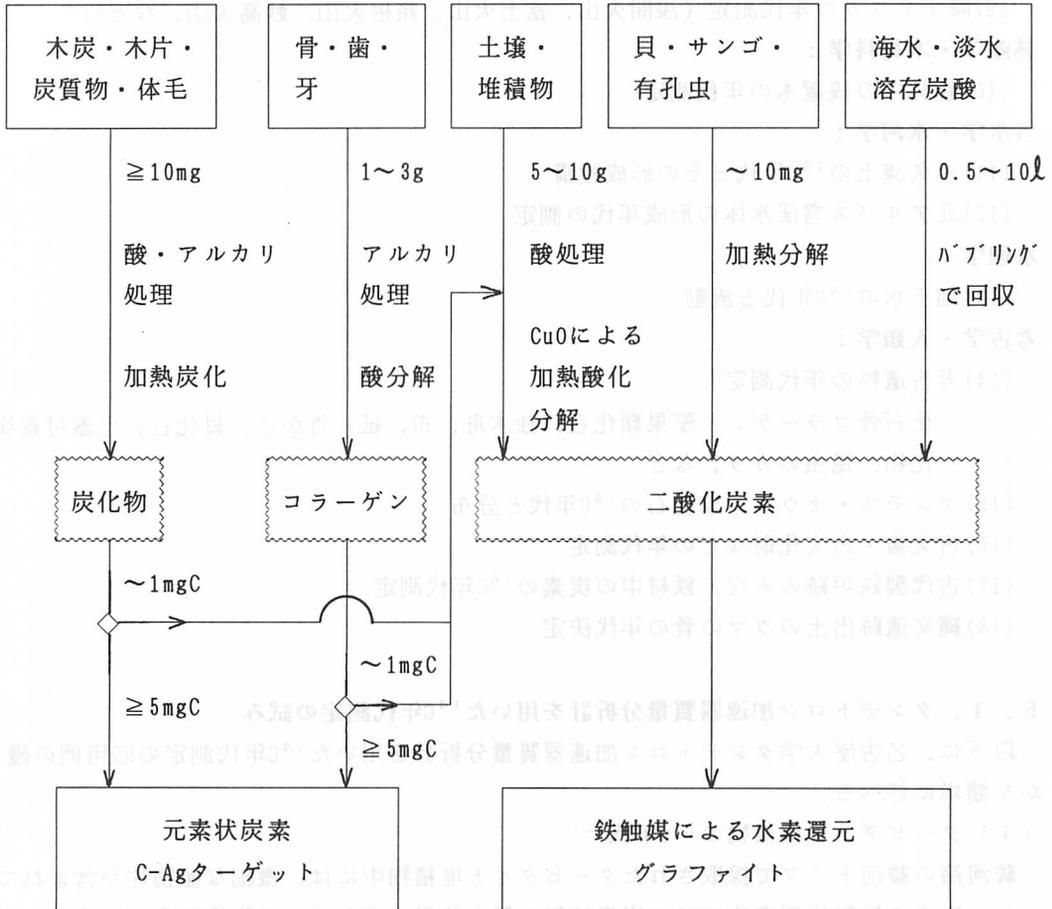


図1. 加速器質量分析法による ^{14}C 年代測定のための試料調製方法

5. タンデロン加速器質量分析計による ^{14}C 年代測定の応用例

名古屋大学内の共同利用に基づく教育・研究，さらに学外者との共同研究として， ^{14}C 年代測定がさまざまな分野で利用されている．それらの例を以下に箇条書きに示す．詳細については文献3-6を参照して頂きたい．

地球科学：

- (1) 最終氷期～完新世の古海水準変動・古気候変動の推定
- (2) 活断層運動速度の推定
- (3) 海底・湖底・湿原堆積物の堆積速度
- (4) 黄土中の炭酸カルシウムや炭酸塩結核（黄土小僧）の ^{14}C 年代

海洋科学：

- (5) 駿河湾タービダイトの年代測定
- (6) 底生有孔虫微化石による古海水年代測定

(7) 浮遊性有孔虫のアミノ酸のラセミ化とその ^{14}C 年代との相関

(8) 立山火山噴火の歴史

(9) 降下テフラの年代測定 (浅間火山, 富士火山, 箱根火山, 妙高火山, など)

林産学・木材科学:

(10) 森林内の残置木の年代測定

雪氷学・氷河学:

(11) 永久凍土の ^{14}C 年代とその形成機構

(12) 北アルプス雪渓水体の形成年代の測定

水理学:

(13) 地下水の ^{14}C 年代と流動

考古学・人類学:

(14) 考古遺物の年代測定

化石骨コラーゲン, 堅果類化石, 独木舟, 布, 紙, 竹かご, 貝化石, 土器付着炭化物, 昆虫のカラ, など

(15) マンモス・ナウマン象化石の ^{14}C 年代と分布

(16) 古文書・古文化財などの年代測定

(17) 古代製鉄炉跡の木炭, 鉄材中の炭素の ^{14}C 年代測定

(18) 縄文遺跡出土のウマの骨の年代決定

5. 1. タンデトロン加速器質量分析計を用いた ^{14}C 年代測定の試み

以下に, 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計を用いた ^{14}C 年代測定の応用例の幾つかを簡単に述べる.

(1) タービダイト堆積物の ^{14}C 年代²²⁾

駿河湾の駿河トラフで採取されたタービダイト堆積物中には, 微細な植物片が含まれていた. 従来の放射能測定法では, 炭素試料の量を確保するため, 植物片を含めて堆積物全体から炭素を抽出して ^{14}C 年代測定が行われた. その結果は 920 ± 80 y. B. P. (KSU-803)である. その後, 植物片だけを何とか選別して測定し 550 ± 70 y. B. P. (KSU-1780)と得られている. 堆積物の同じ層準でも, 有機炭素の種類により ^{14}C 年代値は異なっている. 加速器質量分析法では, 数 mgの炭素で測定できることから, タービダイト堆積物を植物細片と砂泥とに分離し, それぞれについてフミン酸抽出を行い, 最終的に独立に4種類の有機物成分について ^{14}C 年代測定を行った. その結果, 植物細片の固形成分が 1550 ± 130 y. B. P. (NUTA-715), その抽出フミン酸が 270 ± 80 y. B. P. (NUTA-749), 砂泥中のフミン質が 9400 ± 170 y. B. P. (NUTA-750), その抽出フミン酸が 2270 ± 90 y. B. P. (NUTA-748)と, それぞれの成分で大きく異なった ^{14}C 年代値が得られた. この研究では, タービダイト堆積物が形成された年代として, 植物細片の固形成分の年代が最も近いと考えた. この例の様に加速器質量分析法では, 一つの試料から抽出されるいくつかの炭素成分に分けて年代測定が可能となり, より詳細な情報を引き出すことが出来る.

(2) 有孔虫による海底堆積物の ^{14}C 年代測定²³⁾

四国沖の下部斜面海盆 (水深2700 m) から採取されたピストンコア (KT89-18-P4) 中に

含まれる有孔虫殻について ^{14}C 年代測定を行うことが可能となった。海洋底堆積物中の有孔虫は、海洋深層水の循環により、浮遊性のものと底生のものとで示す ^{14}C 年代値が異なる。逆にその違いから、深層水の循環の速さを知ることができる。有孔虫の殻を500個程度集めると10 mg程度の CaCO_3 が得られ、その中に1 mgの炭素が含まれる。加速器質量分析法では、このような微量試料の年代測定が可能である。

KT89-19-P4コアの表層から深度約800 cmまでの有孔虫試料についての ^{14}C 年代値は、深度と共に単調に古くなり、コア堆積物中で検出された始良-Tn火山灰の年代(22(～25) ka)と調和的であった。加速器質量分析法による ^{14}C 年代測定は、ごく微量な炭素試料についても信頼性が高いことが示された。

(3) 海底地震断層の年代測定²⁴⁾

別府湾の海底活断層の両側でボーリングコアを採取し、コア中に微量に含まれる貝化石片や植物片について細かい層準ごと(約10 mの長さの間に、それぞれ10層準および8層準)に ^{14}C 年代測定を行った。深度の増加と共に ^{14}C 年代値は単調に増加し、また、 ^{14}C 年代が古くなるに連れて断層変位量が増大している様子が明瞭に読みとることができた。

(4) 化石氷体中のハイ松の年代測定²⁵⁾

北アルプス立山連峰の内蔵助雪渓は越年性の雪渓であり、その下部の氷体の厚さは20 m近くもある。氷体中に自然に開いた縦穴を利用して、氷体から氷のブロックを採取することができた。氷のブロックの中には、希に植物片が散在する。このわずかな植物片(主としてハイマツの葉片)について ^{14}C 年代測定を行った。氷体の最下部で採取されたハイ松の葉片についての最も古い年代は 1760 ± 140 y. B. P. (NUTA-713)と得られ、この氷体が古墳時代頃から形成されたことが推察された。この時代に氷体の形成が可能か否か、気候変化と関連して検討する必要がある。

(5) 古人骨・獣骨化石の年代測定^{26, 27)}

人骨・獣骨の年代測定では、リン酸カルシウム分や炭酸カルシウム分を塩酸で分解除去した後に残るタンパク質成分(コラーゲン)を用いる。野尻湖底堆積物について、ナウマン象の臼歯、オオツノシカの牙や木片などについて年代測定を行ったところ、従来の放射能測定による ^{14}C 年代測定結果より古い年代が得られた。野尻湖底堆積物のナウマン象化石を伴う最下層は5万年前に遡ることが、加速器質量分析計を用いる ^{14}C 年代測定で明らかとなった。また、縄文時代、弥生時代の保存の良い人骨・獣骨については、1～3 gの骨を用いて、信頼性の高い ^{14}C 年代値を得ることができた。

(6) 縄文後期貝層出土ウマ遺体の年代測定²⁸⁾

鹿児島県出水市の出水貝塚の縄文後期貝層から出土したとされるウマの歯資料について、コラーゲンを抽出し、その ^{14}C 年代測定を行った。 ^{14}C 年代値は 610 ± 90 y. B. P. (NUTA-1674)と得られた。また、同じ資料に対して行われたフッ素分析において、フッ素含有量から縄文時代まで遡るほど古いとは考えられないことが示唆された。これらの結果から、出水貝塚出土のウマ歯資料は、恐らく鎌倉時代末から室町時代初頭の間に混入したものであり、

縄文時代の遺残物ではないことが明かとなった。今後さらに，“縄文馬”の存否について、実証的に検討を加える必要がある。

(7) 古代鉄の年代測定²⁹⁾

古代の製鉄では、木炭が酸化鉄の還元に使われる。鉄材の中にわずかに残った木炭の年代を測れば、製鉄が行われた年代が推定できる。今回、日本刀および鉄産（てつさん）について¹⁴C年代測定を行った。日本刀については、予想よりやや古い年代が、また鉄産についてはやや新しい年代が得られたが、ほぼ調和的な結果と言える。今後、さまざまな鉄試料について年代測定を試みる予定である。

(8) 土器付着炭化物の年代測定^{30, 31)}

岐阜県森ノ下遺跡および諸家遺跡から出土した土器片に付着していた炭化物から精製した、わずか数ミリグラムの炭について¹⁴C年代測定を行った。付着炭化物は、土器を用いて食物を煮炊きする際に用いた薪の炭やスス、あるいは食物の焦げたものが付着して残ったものと考えられる。従って、付着炭化物の¹⁴C年代は土器が使用された年代を示すものと推察される。実際、得られた¹⁴C年代値は、土器形式による編年とほぼ一致した。

(9) さまざまな文化財の年代測定

従来、放射能測定法による¹⁴C年代測定では、測定に必要な試料が生試料で数10 gと多いため、年代測定はしばしば文化財自体を破壊することを意味した。そこで、文化財の¹⁴C年代測定は必要最小限に限られていた。しかし、加速器質量分析法ではわずか数10 mgで十分なため、今後大いに活用されることが期待される。しかし、文化財の年代測定は、その結果が社会に及ぼすインパクトが非常に大きいため、その適用には十分注意を払う必要がある。名古屋大学では、古代和紙などを提供して頂いて、繰り返し測定の再現性試験など¹⁴C年代測定の信頼性の検討を進めている。

5. 2. 諸外国でのさまざまな¹⁴C年代測定の試み

加速器質量分析法による¹⁴C年代測定は諸外国でも盛んに利用されており、多くの重要な成果が得られている。

(1) トリノ聖骸布の年代^{32, 33)}

イタリア・トリノ市のサン・ジョヴァンニ大聖堂に保管されているトリノ聖骸布（キリストの遺骸を包んだとされるリンネル布で、歴史上の記録によると西暦1354年まで遡ることができる）から布片を分取し、アリゾナ大学、オックスフォード大学、スイス・ETH・中エネルギー物理学研究所の3研究機関で、加速器質量分析法による¹⁴C年代測定が行われた。¹⁴C年代値は加重平均で 689 ± 16 y. B. P. と得られ、13世紀に織られた布であることが明かとなった。

(2) フランス・スペインの洞窟壁画の年代³⁴⁾

先史時代に描かれた洞窟壁画について、線描に用いられた炭がごくわずか（10～20 mg）採取され、それから精製された1 mg程度の炭素について¹⁴C年代測定が行われた。この結果、

スペインのAltamira洞窟の壁画が14000±400 y. B.P., El Castillo洞窟の壁画が12990±200 y. B.P., フランス・ピレネー山脈のNiaux洞窟の壁画が12890±160 y. B.P.と得られ、これらの¹⁴C年代値が絵の文様・形式による編年とは必ずしも一致しないことを示した。

(3) 花粉の年代測定^{35, 36)}

Brown, et alは、物理・化学的処理により、泥炭試料から花粉を濃縮し、¹⁴C年代測定を行った。花粉の年代値は、泥炭全体を用いて得られた¹⁴C年代値とよく一致している。また、Long, et alは、湖沼堆積物について、物理・化学的処理により花粉を濃縮したあと、手仕事で機械的に花粉のみを選別し、0.5 mgの花粉について¹⁴C年代値を得ている。彼らは、堆積物中の有機態炭素全体の年代は、石灰岩起源の古い炭素の寄与により実際の年代より古い年代を示す傾向にあり、花粉の¹⁴C年代の方が正しいとしている。

(4) ヨーロッパ・アルプスのアイスマンの年代³⁷⁾

ヨーロッパアルプスのイタリア・オーストリア国境にあるシミラウン氷河で1991年9月19日に発見された氷漬けの男性遺体について、皮膚と骨について加速器質量分析法により¹⁴C年代測定が行われた。この男性が死んだ年代は5100～5300年前と得られ、中央ヨーロッパの新石器時代の後期にあたることが明らかにされた。

6. 加速器質量分析計による¹⁴C測定の今後の課題

他の分野と同様、加速器質量分析の技術も日進月歩である。また、¹⁴C年代値を利用するユーザーの要求も次々と厳しくなってくる。ここでは、これから検討し、改良を進めて行くべきと考える下記の課題について現状および展望を述べる。

- ①測定精度の向上
- ②古い年代試料の測定
- ③ごく微量試料の測定
- ④¹⁴C年代測定法と他の年代測定法とのクロスチェック
- ⑤¹⁴C年代から暦年代への校正

6. 1. 測定精度の向上

分析計の時間的安定性さえ良ければ、測定精度は、統計精度で決まる。イオン源における炭素試料のイオン化はランダムにおこるので、放射線計測の場合と同様に、加速器質量分析計における¹⁴Cの計数は統計的変動を免れない。統計誤差を小さくするには¹⁴C計数を増加させれば良い。そこで高出力のイオン源の開発が進められてきた。名古屋大学タンデトロン³⁸⁾のイオン源(HICONEX 844)は、¹²C⁻出力が5～10μAであるが、第二世代タンデトロンのイオン源(846 B)では、50～100μAと10倍の出力を持ち、短時間のうちに¹⁴C計数を増やすことができる³⁸⁾。

名古屋大学のタンデトロンでは、現代試料の¹⁴C濃度の測定精度は1%程度であるが、第2世代のタンデトロンでは0.4%の測定精度が達成されている³⁸⁾。これは¹⁴Cの計数にして 6.3×10^4 個に相当する。

このように、高出力イオン源を導入し、電源ラインや室温の変動に対して分析計の安定

度を保つように改良を加えれば、測定誤差を±0.4%（年代値の誤差で±30年）まで小さくすることが可能であることが実証されている。

6. 2. ^{14}C バックグラウンド（測定可能な古い年代の限界）

一般に、測定可能な古い年代値の限界は次の様にして調べられる。人工グラファイトや天然の鉱物グラファイトなど十分に古くて ^{14}C を全く含まないはずの炭素試料を用いて ^{14}C 測定を行う。すると、 ^{14}C の計数がある。これは、既に測定したターゲットからの ^{14}C を含む炭素によるイオン源の汚染や、残留ガス中の $^{14}\text{C}\text{O}_2$ などが考えられる。中村・中井³⁹⁻⁴⁰⁾の報告にあるように、人工グラファイトについての ^{14}C バックグラウンドは、 ^{14}C 年代値に換算して、62,850~72,570 y. B. P. の広がり（平均値66,340 y. B. P.）を示し、セイロン産の鉱物グラファイトについては59,030~76,030 y. B. P. の広がり（平均値64,440 y. B. P.）を示した。すなわち、この ^{14}C バックグラウンドは見かけの ^{14}C 年代値で約65,000年前に相当していた³⁹⁻⁴⁰⁾。

この結果から、タンデム分析計では5万年前台の ^{14}C 年代は充分使えると考えられる。ユーザーからは、これよりさらに古く6万年前~10万年前の ^{14}C 年代測定は出来ないかとの要望があるが、現時点ではかなり困難であると考えられる。カリウム-アルゴン法、電子スピン共鳴法やフィッシュン・トラック法の、この年代領域における利用の拡大と高精度化を期待したい。

6. 3. 極微量試料の測定

^{14}C 測定において、充分な統計精度を保ったままで必要な炭素量を減らすべく検討を進めている。この場合、イオン源で用いるターゲットとして、炭素イオンビーム強度が充分大きくとれるターゲットを少量の炭素を用いて如何にして作るかということになる。

現在のルーテインの測定では、2種類の試料ターゲットを用いている。その一つは、木炭や炭化物などの炭素粉末を銀粉と混合し、それをアルミニウム製のターゲットホルダーの1.5 mmφの穴に圧入する。このC-Agターゲットは、イオン源で最も強い炭素ビームが得られるグラファイト・ターゲットと比較して、炭素イオンビーム強度が約1/3であり、しかもビーム強度の減衰が早い。この方法では炭素の量は最低5 mg必要である。しかし、樹木片試料などでは調製方法が簡単で、 ^{14}C バックグラウンドが低く押さえられるため、今でも一部の試料については採用されている方法である。

もう一つの方法は、Vogel et al⁴¹⁾が開発した CO_2 の水素還元によるFe-グラファイト作製技術である。この方法ではルーテインに1 mg程度の炭素でFe-グラファイトが作成でき、純粋なグラファイトに匹敵する程の炭素イオンビーム強度が得られている。テスト試料では、0.2 mg程度まで少量の炭素についてグラファイト化が成功しており⁴²⁾、実際の試料への適用が検討されている。今後の利用の拡大が大いに期待できる。

6. 4. 他の年代測定法とのクロスチェック

^{14}C 年代測定法により測定可能な約6万年前までの範囲をカバーする他の年代測定法として、フィッシュン・トラック法、ウラン-トリウム法、カリウム-アルゴン法、ESR年代測定法、熱ルミネッセンス法などが挙げられる。

神奈川県大磯丘陵にて、東京軽石流堆積物から炭化木片を採取し、タンデトロン分析計によりその ^{14}C 年代値を測定した。この結果、 ^{14}C 年代値は約 53,000年前⁴³⁾と得られており、この年代値はフィッシュン・トラック年代 $49,000 \pm 5,000$ 年前⁴⁴⁾とほぼ一致している。また、金沢大学理学部大村明雄教授との共同研究としてオーストラリア産サンゴについて⁴⁵⁾、また、諸外国における研究ではBarbados島のサンゴについて⁴⁶⁾、 ^{14}C 年代とウラン-トリウム年代との比較が実施されつつある。さらに、カリウム-アルゴン法でも数万年前という、この方法にとっては非常に若い年代の測定が可能となってきており、御岳火山草木谷噴出物について、 ^{14}C 年代との比較が行われ、両年代測定法で一致した結果が得られている⁴⁷⁻⁴⁹⁾。このように、様々な異なる原理に基づく年代測定法の間で互いに年代値を比較することは、それぞれの測定年代値の校正法やその適応限界を調べるうえで大いに役立つものと期待される。

6. 5. ^{14}C 年代から暦年代への校正

^{14}C 年代測定の大前提は、過去の大気 CO_2 の ^{14}C 濃度が一定であったという仮定である。しかし、この仮定が正しくないことが、樹木年輪などを用いて明らかにされている。例えば、約7000年前には、大気 CO_2 の ^{14}C 濃度は現在より約10%高かった⁵⁰⁾。10%高い ^{14}C 濃度は、実際より約800年若い ^{14}C 年代値を与えることになる。米国のBristlecone Pineなどの樹木年輪を用いて約8000年前に遡って過去の大気 CO_2 の ^{14}C 濃度が調べられており⁵⁰⁾、このデータを用いて ^{14}C 年代から暦年代への校正が行われている⁵¹⁾。

大気循環は比較的速やかであるため、局所的な影響を除けば ^{14}C 濃度は全世界でほぼ均一と考えられるが、米国で生育した樹木を用いて得られた校正曲線が、そのまま日本で適用出来るか否かについて、加速器質量分析計を用いて研究を進めている。

7. 将来への展望

加速器質量分析法で測定可能な放射性核種(表1)のうち、 ^{14}C 以外で考古学的な年代測定にとって興味深い核種は ^{41}Ca である²⁾。カルシウムは動物の骨を造る主要元素である。また、 ^{41}Ca の半減期は10万年と長いため、約100万年前に遡って年代測定ができる可能性を持つ。将来実用化されれば、北京原人やジャワ原人の年代を直接測定することができるであろう。現在のところ、現生動物中の ^{41}Ca 濃度にバラツキが大きく、 ^{14}C 年代測定の場合の初期 ^{14}C 濃度が一定であるという仮定が、 ^{41}Ca では成立していないらしいということが大きな障害となっている。

名古屋大学タンデトロン分析計は、導入以来約10年間ほぼ順調に機能してきた。本論で述べた様に、タンデトロンによる ^{14}C 年代測定は、様々な分野で大いに利用されており、現在では不可欠な存在となっている。今後はさらに、分析計の性能を極限まで引き出して、利用を広げるべく努力していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 浜田達二, 考古学のための化学10章, 東京大学出版会 (1981) 69.
- 2) M. J. Atkin, Science-based Dating in Archaeology., Longman (1990) p274.
- 3) 名古屋大学アイソトープ総合センター, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (I),

- (1988)p95.
- 4)名古屋大学年代測定資料研究センター, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(Ⅱ), (1991)p122.
 - 5)名古屋大学年代測定資料研究センター, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(Ⅲ), (1992)p162.
 - 6)名古屋大学年代測定資料研究センター, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(Ⅳ), (1993)p224.
 - 7)東京大学原子力研究総合センター, 東京大学タンデム加速器による研究—講演要旨集, (1989)p179.
 - 8)中村俊夫・中井信之, 地質学論集, 29(1988)83.
 - 9)中村俊夫・中井信之, 加速器質量分析法(AMS)の現状と将来(京都大学理学部シンポジウム報告書), (1987)98.
 - 10)H.E.Gove(ed.), Univ. of Rochester, Proc. 1st Conf. Radiocarbon Dating with Accelerators, (1987)p401.
 - 11)W. Henning, et al. (ed.), Argonne, Proc. Symp. on Accelerator Mass Spectrometry, (1981)p503.
 - 12)W. Wolfli, et al. (ed.), Nucl. Instr. & Methods, B5(1984)91.
 - 13)H.E.Gove(ed.), Nucl. Instr. & Methods, B29(1987)p455.
 - 14)F. You & G. Raisbeck(ed.), Nucl. Instr. & Methods, B52(1990)211-632.
 - 15)Proc. 6th Int. Conf. on AMS, held in Canberra-Sydney, (1993) (in preparation).
 - 16)今村峯雄, ほか, 質量分析, 39(6)(1991)283.
 - 17)Woods Hole Oceanographic Institution, AMS Pulse. National Ocean Sciences Accelerator Mass Spectrometry Facility Newsletter, (1992)p8.
 - 18)T. Itahashi, et al., Nucl. Instr. & Methods, B29(1987)151.
 - 19)Y. Nagashima, et al., Proc. 6th Int. Conf. on AMS, (1993) (in preparation).
 - 20)中村俊夫, ほか, 放射線, 13(1)(1986)65.
 - 21)浜田達二・藤山知子, 理化学研究所報告, 40(1964)309.
 - 22)T. Nakamura, et al., Geochemical J., 24(1990)47.
 - 23)村山雅史, ほか, 月刊海洋, 25(6)(1993)337.
 - 24)中田 高, ほか, 科学, 63(9)(1993)593.
 - 25)中村俊夫, ほか, 第26回理工学における同位元素研究発表会要旨集, (1989)54.
 - 26)沢田 健, ほか, 地球科学, 46(2)(1992)133.
 - 27)中村俊夫, 季刊モンゴロイド, 10(1991)48.
 - 28)近藤 恵, ほか, 考古学と自然科学, 26(1992)61.
 - 29)井垣謙三, ほか, 日本文化財科学会第10回大会研究発表要旨集, (1993)4.
 - 30)中村俊夫, ほか, 第四紀研究, 28(1990)389.
 - 31)中村俊夫, ほか, 考古学と自然科学, 22(1990)59.
 - 32)馬淵久夫, 東レリサーチセンター The TRC News, 33(1990)1.
 - 33)Damon, et al., Nature, 337(16)(1989)611.
 - 34)H. Valladas, et al., Nature, 357(7)(1992)68.

- 35) T.A. Brown, et al, Radiocarbon, 34(3) (1992) 550.
- 36) A. Long, et al, Radiocarbon, 34(3) (1992) 557.
- 37) P.G. Bahn, et al, Nature, 362(4) (1993) 11.
- 38) K.F. Reden, et al., Proc. 6th Int. Conf. on AMS, (1993) (in preparation).
- 39) 中村俊夫・中井信之, 第3回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会報告集, (京都大学理学部物理タンデム), (1990)p95.
- 40) 中村俊夫・中井信之, 堆積学研究会報, 34(1991)27.
- 41) J.S. Vogel, et al., Nucl. Instrum & Methods, 233(B5)(1984)289.
- 42) H. Kitagawa, et al., Radiocarbon, 35(2)(1993)295.
- 43) 中村俊夫, ほか, 地質学雑誌, 98(1992)905.
- 44) 町田 洋・鈴木正男, 科学, 41(1971)263.
- 45) 大村明雄, (1993)私信による.
- 46) E. Bard, et al, Nature, 345, (1990) p.405-410.
- 47) 左合 勉, ほか, 名古屋大学古川総合研究資料館報告, 8(1993)17.
- 48) 田中 剛・松本哲一, シンポジウム論文集 [加速器質量分析と炭素同位体の学際的応用] 平成3年11月28-29日, 名古屋大学, (1991)36.
- 49) 尾形あつみ, ほか, 日本地球化学会講演要旨集, (1990)196.
- 50) A. Neftel, et al, Earth and Planetary Sci. Lett., 56 (1981) 127.
- 51) M. Stuiver, et al(eds.), Radiocarbon, 35(1) (1993) 244.

Present and Future of Ultra-sensitive Radiocarbon Dating with Accelerator Mass Spectrometry

Toshio NAKAMURA Dating and Materials Research Center,
Nagoya University,

In archeology, radiocarbon (^{14}C) dating has played a very important role since its appearance in the 1950s, in particular, in extending the Neolithic period to almost double its accepted length. In addition, chronologies of pre-historic events can be correlated among various sites in different countries of the world, by using ^{14}C dates.

Techniques of accelerator mass spectrometry (AMS), developed since 1977, based mainly on a tandem accelerator and associated apparatus used to analyze charge state, energy, mass number, and atomic number of accelerated ions, enabled us to measure extremely-low-abundance nuclides such as ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{53}Mn , ^{129}I , etc., in natural samples. The main AMS application is ^{14}C measurement, and in particular, ^{14}C dating. The amount of carbon necessary for the AMS ^{14}C measurement has been reduced to 1 mg and the oldest date measurable has been extended to about 60,000 y.B.P., compared to a few grams and about 35,000 y. B.P., respectively, for β -counting measurements of ^{14}C .

A tandetron accelerator mass spectrometer, constructed by the General Ionex Corporation, USA, was installed at Nagoya University in 1982, to measure ^{14}C dates of archeological and geological samples. Measurements of ^{14}C were started in the fall of 1983. Routinely, about 600 samples are measured per year, and in total 4257 samples have been analyzed up to the end of December 1993.

The present performance and various applications of the spectrometer for ^{14}C dating are described. Some programs for improving the spectrometer and some plans for scientific research are also discussed.