

^{14}C 年代測定の国際比較研究 FIRI の結果について

中村俊夫¹⁾・小田寛貴¹⁾・丹生越子¹⁾・池田晃子¹⁾・南 雅代²⁾・高橋 浩^{2,3)}・太田友子¹⁾

1) 名古屋大学年代測定総合研究センター

Tel:052-789-3082, Fax:052-789-3092

e-mail: nakamura@nendai.nagoya-u.ac.jp

2) 名古屋大学環境学研究科

3) 独立行政法人 産業技術総合研究所 (現在の所属)

1. はじめに

名古屋大学では、High Voltage Engineering Europe (HVEE)社製のタンデトロン加速器質量分析計 (Mous et al, 1994) を 1996-97 年に導入したが、装置の設置・調製段階でパーツの不備や初期故障が多く定常運転の開始が遅れた。1999 年末に、定常的な性能達成に目途がつき、さらに 2000 年 9 月に、短期間 (1 週間) ではあるがメーカーによるオンビームにおけるイオン源、ビームライン、重イオン検出器などの再調整が行われ、ようやく定常的な試料の ^{14}C 濃度測定が実施できるようになった (丹生, 1999; 2000; Nakamura et al., 2000; 中村, 2001a, b)。

この最新型の加速器質量分析計の運用においては、当センターでは特に、高精度、高正確度の ^{14}C 濃度測定が期待されている。そこで定常測定では、標準体として、HOxII (NIST new oxalic acid), HOx-I (NIST old oxalic acid) から作製したグラファイトターゲットをそれぞれ 6 個、および市販のグラファイト粉末をプレスして作製したターゲット 1 個 (^{14}C バックグラウンドの推定用) を、試料ターゲットと併せて測定し、それらの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比のバラツキや相互関係を調べて、装置の状況を監視している。また ^{14}C 測定において、測定結果の正確度を検定する手がかりは、 ^{14}C 濃度が既知の物質を測定しその結果を吟味することである。ここでは、名古屋大学に設置されている HVEE 社製のタンデトロン加速器質量分析による ^{14}C 測定に関して、その正確度の検定をオーストリアのウィーンにある国際原子力機関 (IAEA) から提供される標準物質 (C1-C8), および 2000 年に全世界的に実施された検定 (Fourth International Radiocarbon Intercomparison, FIRI) で提供された物質を用いて行った結果の概要を報告する。

2. 実験及び結果

2. 1 標準体の ^{14}C 計数の統計誤差とバラツキ

最近 1 年間程度の定常測定において、HOx-II ターゲット 6 個をそれぞれ約 27 分間測定したときの、平均的な ^{14}C 総計数の統計誤差、6 個のターゲットの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ のバラツキ度 (1 標準偏差の相対値) を図 1 に示す。統計誤差 0.2~0.4% に比べて、バラツキ度は 0.2~0.6% と大きい。し

かし、これまでの測定についての誤差の分布（中村ほか，2001）をみると，1万年前よりも若い試料の測定誤差（ 1σ ）は，ほぼ $\pm 20 \sim \pm 50$ 年の間に分布しており，高精度の ^{14}C 年代測定が可能になっている。

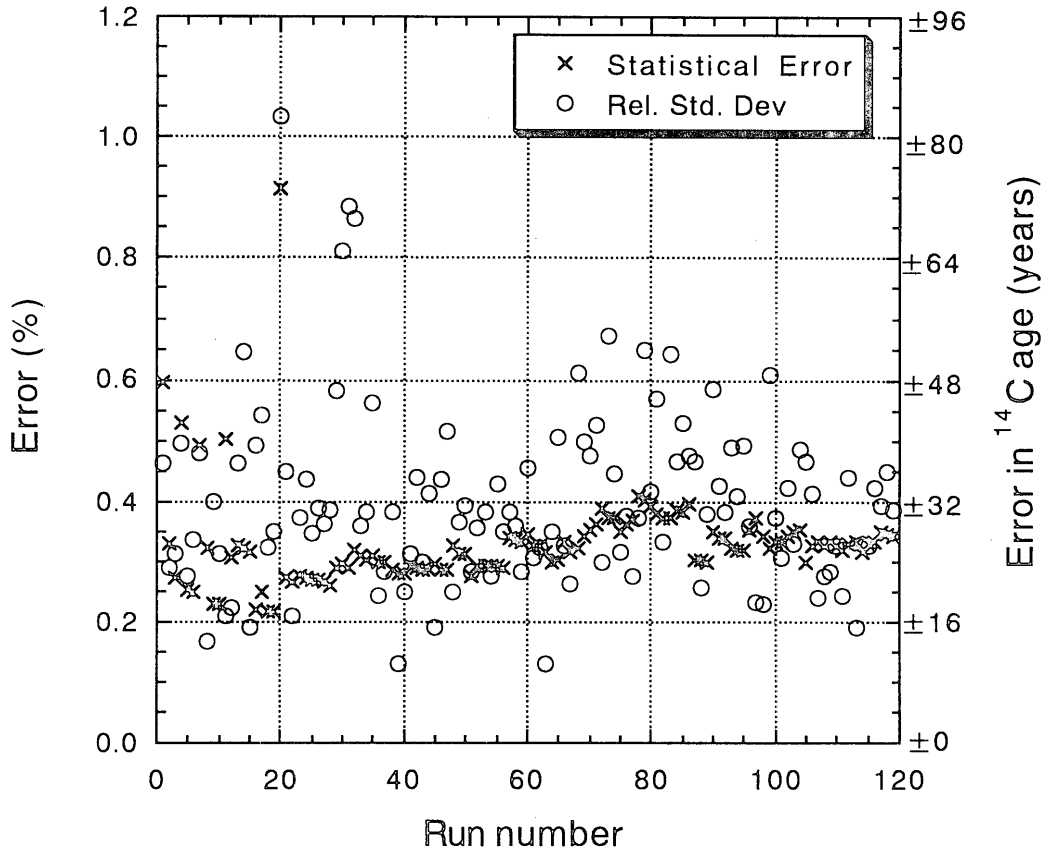


図1 平均的な ^{14}C 総計数の統計誤差，6個のターゲットの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ のばらつき度（1標準偏差）

2. 2 IAEA 標準体測定の実現性

IAEA 標準試料は，次のように様々な炭素含有物質からできている。すなわち，C1：大理石，C2：石灰華，C3：セルロース，C4：樹木，C5：樹木，C6：ショ糖，C7：シュウ酸，C8：シュウ酸，である。図2には，世界各国の ^{14}C 実験室での測定結果を基に平均値と分散から求めた ^{14}C 濃度（これを既知 ^{14}C 濃度とする）とタンデトロン分析計2号機を用いて測定した ^{14}C 濃度を比較して示す。両者の一致は良いことがわかる。また，下図には，測定値から既知濃度を差し引いて，それを既知濃度で割った値を示した。両者は，ほぼ0.5%のズレ幅内で一致している事がわかる。

また， ^{14}C を全く含まないはずの大理石試料（C1； ^{14}C 濃度： $-0.02 \sim 0.02\text{pMC}$ ）について，今回の測定では有限の ^{14}C 濃度（ $0.08 \sim 0.2\text{pMC}$ ； ^{14}C 年代に換算すると47,000–50,000yr BP）を得ている。これは，試料処理の際に，現代炭素による試料炭素の汚染が無視できないためであり，この汚染をできる限り押さえることがこれからの課題の一つである。

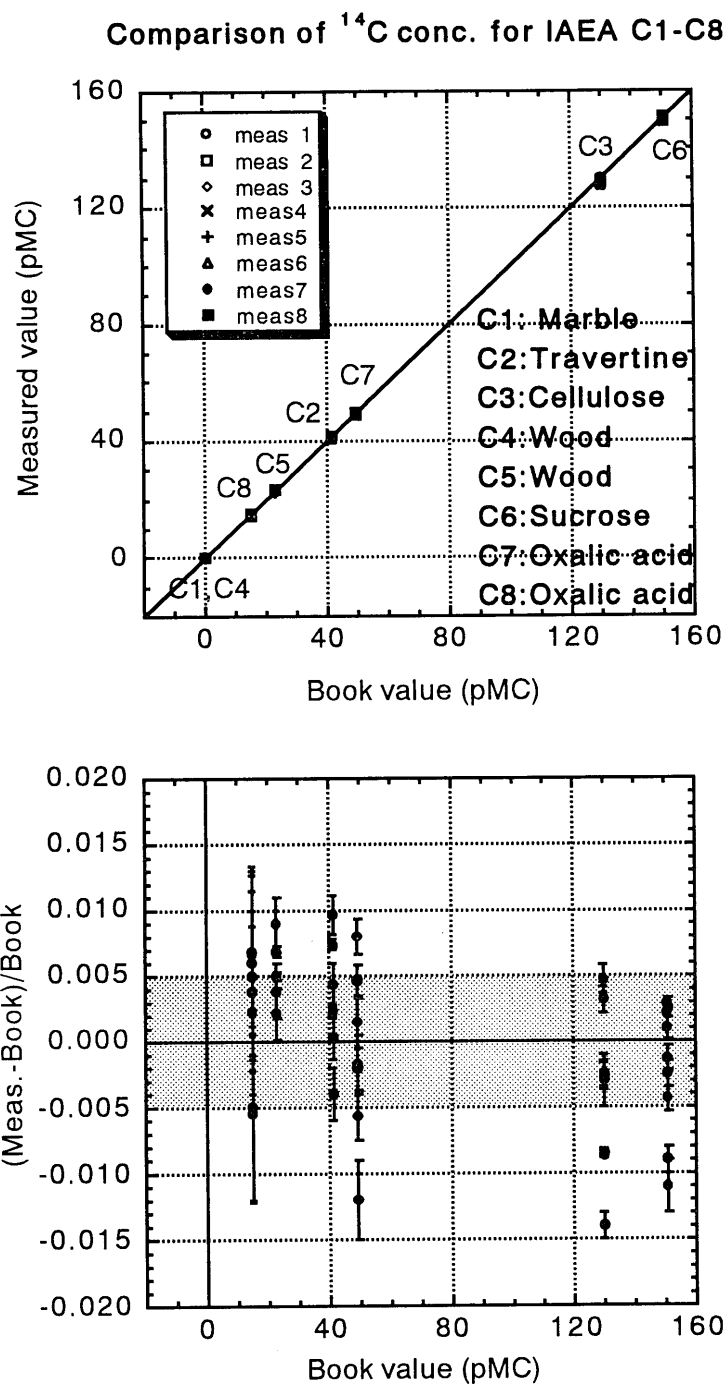


図2 ^{14}C 濃度が既知のIAEA標準試料の測定結果

上図は、横軸が既知濃度、縦軸がタンデム分析計を用いて測定した濃度
 下図は、測定値から既知濃度を差し引いて、それを既知濃度で割った値

2. 3 2000 年第 4 回 ^{14}C 測定国際比較

2. 3. 1 FIRI の概要

Forth International Radiocarbon Intercomparison (FIRI)は、国際原子力機関 IAEA の援助を得て、英国スコットランドのグラスゴー大学 Marian Scott 教授がとりまとめた事業である。FIRI で配布された 10 個の試料の種類、起源、試料調製に関する主催者からの指示を表 1 に示す。試料は、木片、炭酸塩、フミン酸、すり潰した大麦の種、セルロースである。木片は、 ^{14}C 年代測定の測定可能な限界に近い古い樹木片 (Kauri wood;表 1 の試料 A,B) , 年輪年代学的研究により年輪年代が決定されている樹木片 (Belfast Scots pine; D,F 及び Hohenheim oak; H) である。また、3 組の試料対 (A,B (Kauri wood) , D,F(Belfast pine), G,J(barley mash)) は同じ物質を単に分割したものであり、これは、年代測定実験室での一致度のテストに使用される。FIRI に参加した測定施設は全世界で 92 施設(37 カ国から、AMS 施設が 25 箇所、ガス比例計数装置(GPC) 施設が 18 箇所、また液体シンチレーション装置 (LSC) 施設が 49 箇所) であり、日本国内からの参加は 6 施設 (表 2 参照) である。

表 2 FIRI に参加した日本の ^{14}C 測定施設と ^{14}C 測定法

No	研究機関	^{14}C 測定方法
1	九州環境管理協会	液体シンチレーション
2	大阪先端科学研究所	液体シンチレーション
3	パリノサーベイ (株)	液体シンチレーション
4	名古屋大学年代測定総合研究センター	AMS
5	学習院大学	ガス比例計数管
6	京都産業大学	ガス比例計数管

測定結果の予察的な報告会が、2001 年 3 月にスコットランドのエディンバラで開催された。その報告が Radiocarbon のホームページ (www.radiocarbon.org) に掲載されている。ここでは、その報告を概観しつつ、名古屋大学の測定結果を議論したい。FIRI の結果に興味のある方は、上記のホームページを参照されたい。

2. 3. 2 FIRI の結果の平均値と最頻値

報告によると、すべての試料について、最頻値から大きくはずれた測定結果がいくつかあること、しかも、同じ実験室からの場合が多いことが報告されている。特に、LSC 実験室からの報告値が大きくはずれる頻度が高いことが指摘されている。AMS や GPC に比較して、LSC の取り扱いが比較的簡単であるため、初めて ^{14}C 年代測定を実施する研究施設は、LSC を選択する傾向がある。今回の報告でも LSC 実験室が過半数を占めている。このため、経験が不十分な LSC 実験室からの報告が、最頻値から大きくはずれた測定結果を示していることが考えられる。試料 C, D, E について、報告された結果を基にして作った ^{14}C 年代値の分布を図 3 に示す。試料 C の炭酸カルシウム(CaCO_3)試料では、特に最頻値から大きくはずれた年代値が報告されていることがわかる。

表1 FIRI試料のリスト

Table 1 FIRI sample catalogue

Sample No.	Sample Lab	Material	Amount (g)	Suggested Lab. procedure	comments
Normal precision					
1	Sample A	wood (the Kauri wood)	5	Lab's routine proc.	very old, near detect. Limit
2	Sample B	wood (the Kauri wood)	5	Lab's routine proc.	very old, near detect. Limit
3	Sample C	turbidite carbonate	10	just fully hydrolyze no further pre-treat required	mainly coccolith calcite
4	Sample D	dendro-dated wood (Belfast Scots pine)	4	Lab's routine proc.	
5	Sample E	humic acid	1	no further pre-treat required	
6	Sample F	dendro-dated wood (Belfast Scots pine)	4	Lab's routine proc.	
7	Sample G	Barley mash	5	no further pre-treat required	modern, byproduct of whisky manufacture
8	Sample H	dendro-dated wood (Hohenheim oak)	4	Lab's routine proc.	
9	Sample I	Cellulose, extracted from dendro-dated wood (Belfast Scots pine)	1	no further pre-treat required	
10	Sample J	Barley mash	5	no further pre-treat required	modern, byproduct of whisky manufacture
Ultra high precision:					
11	Sample D	dendro-dated wood (Belfast Scots pine)		cellulose extraction	highest precision possible within the lab.
12	Sample E	humic acid		no further pre-treat required	dated with different sample size

Reporting limit: 31 August, 2000

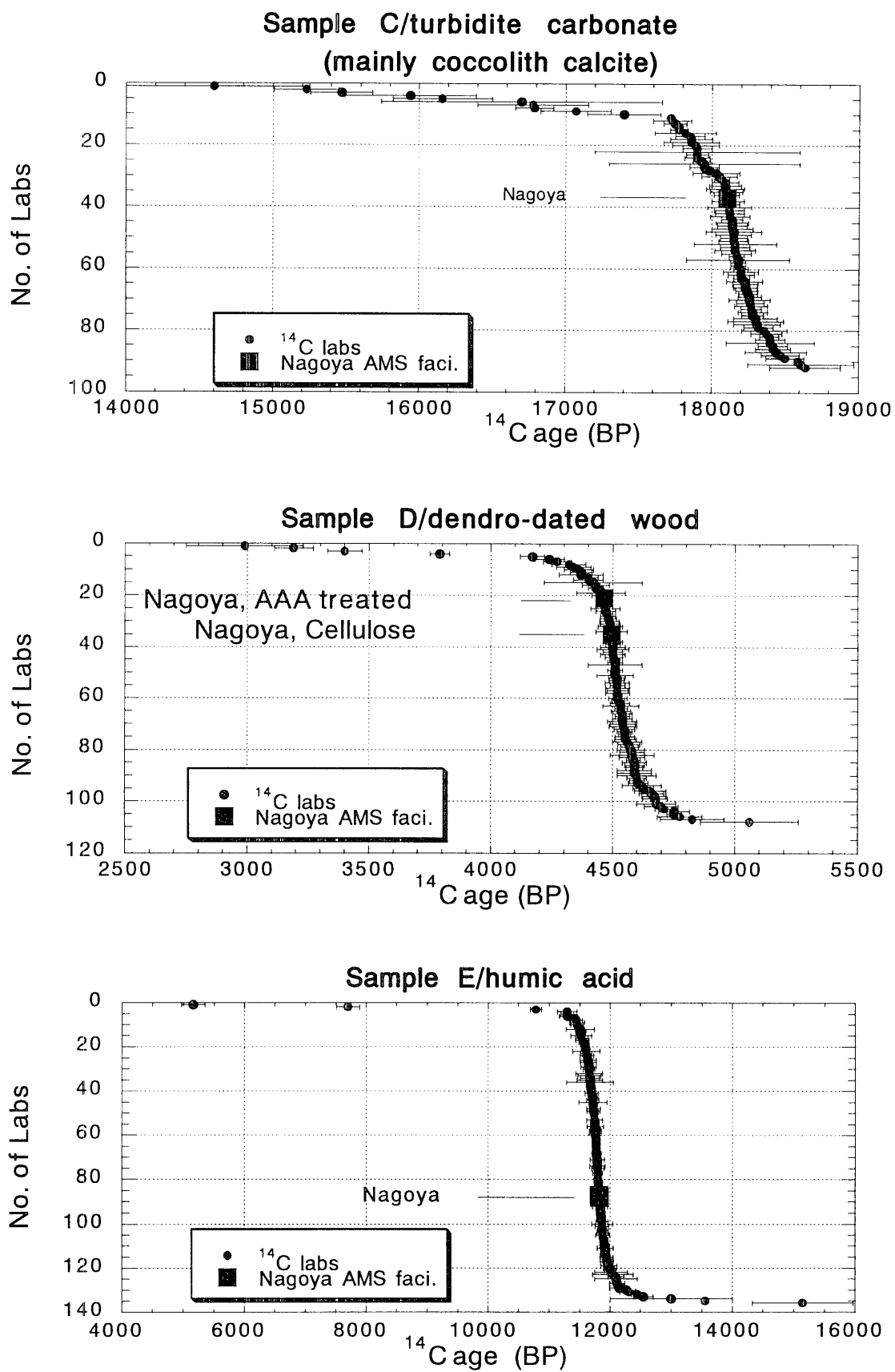


図3 FIRI-C, -D, -Eの3試料について報告された ^{14}C 年代の変動
名古屋大学の測定結果を矢印で表す。

最頻値から大きくはずれた測定結果を除いた報告値の平均値と最頻値を表3に示す。平均値と最頻値には若干のずれが見られる。名古屋大学 AMS による測定結果は、最頻値とほぼ一致しているようである。

表3 FIRI の報告値の平均値と最頻値（最頻値から大きくはずれた測定結果は除く）

FIRI 試料番号	単位	平均値	最頻値	名古屋大学の結果
C	BP	18132	18150	18106±46
D	BP	4510	4517	4464±26 (4496±18)*
E	BP	11738	11770	11823±58 (11830±53)**
F	BP	4482	4497	4463±45
G	pmC	110.55	110.54	110.75±0.46
H	BP	2229	2230	2174±23
I	BP	4469	4477	4468±40
J	pmC	110.56	110.70	110.51±0.55

BP は、測定された ^{14}C 年代を示す。AD1950 から遡った年数で示される。 ^{14}C は、Libby の半減期 (5568 年) が用いられる。

pmC (percent modern carbon)は、試料の ^{14}C 濃度を示す単位の一つである。 ^{14}C 年代が 0 BP の標準試料の ^{14}C 濃度に相当するものを 100%としたときの未知試料の ^{14}C 濃度をパーセントで示す(Stuiver & Polach, 1993)。

*) 主催者の指示に従ってセルロースを抽出して測定したもの

***) 主催者の指示に従って、測定可能な最低量の炭素 0.2mg に相当する試料量について測定したもの

表4 予察的な合意値と標準誤差の推定値

FIRI 試料番号	単位	平均値	AMS	GPC	LSC
A, B	pmC	0.33±0.01	0.17±0.007	0.25±0.002	0.55±0.012
C	BP	18173±11	18183±13	18229±28	18140±25
D, F	BP	4508±3	4519±4	4484±5	4507±6
E	BP	11778±7	11805±9	11738±19	11707±17
G, J	pmC	110.69±0.09	110.52±0.05	110.85±0.07	110.82±0.08
H	BP	2232±5	2238±6	2198±9	2233±8
I	BP	4485±5	4483±7	4456±10	4499±11

2. 3. 3 3 種類の測定法間の比較

報告された測定結果をまとめて、予察的な合意値とその誤差が、3種類の測定方法に分けて示してある(表4)。3種類の測定法間で比較すると、FIRI-A, B 試料については、AMS 法が濃度

が最も低く、GPC が次で、LSC が最も高い。測定装置の ^{14}C バックグラウンド計数は、AMS が最も低く、それが今回の結果に反映されているように思われる。また、標準誤差も、AMS が最も小さく、測定結果のバラツキが小さいことが示される。

2. 3. 4 AMS 実験室の測定結果の平均値と名古屋大学の結果との比較

AMS 実験室の測定結果の平均値を名古屋大学のタンデトロン加速器質量分析計による結果を比較して表5に示す。試料調製に関しては、名古屋大学では、特別の指示がないかぎり、樹木片については酸-アルカリ-酸処理のあと酸化銅と共に Vycor 管に真空封管、加熱燃焼して CO_2 に変えた。 CaCO_3 はリン酸分解で CO_2 を得た。名古屋大学で行っている通常の試料調製に関しては、中村 (1999) を参照されたい。 ^{14}C 濃度や年代値は、炭素同位体分別の補正がおこなわれている、いわゆる conventional ^{14}C age (同位体分別補正 ^{14}C 年代) である。

タンデトロン加速器質量分析計による結果では、FIRI-A, -B にみられるように、 ^{14}C 計数のバックグラウンドが、AMS 施設の世界平均に比べてやや高い。ただし、タンデトロン加速器質量分析計による結果では、市販のグラファイトの ^{14}C 計数を分析計のバックグラウンドとして、試料の ^{14}C 計数から差し引いている。本来は、試料調製における ^{14}C 汚染と分析計のバックグラウンドの複合物として、十分に古くて ^{14}C を完全に含まない樹木片について測定された ^{14}C 計数を、試料の ^{14}C 計数から差し引く必要がある。このために、見かけ上 FIRI-A, -B の ^{14}C 濃度が他よりも高いと考えられる。また、全世界の実験室の平均値の標準誤差として示されている値は ± 4 yr などとあまりにも小さすぎるように思うが、FIRI-D, -F, -H では名古屋大学の結果と AMS 平均値とでズレがやや大きい。AMS の場合には試料の量が微量ですむため、配布された試料から測定する試料を選別する過程で、バイアスがかかるかもしれないが、このズレは、今後の検討課題の一つである。

表5 AMS 実験室の測定結果の平均値と名古屋大学のタンデトロン加速器質量分析計による結果の比較

試料番号	試料物質	^{14}C 濃度測定平均値 (AMS 実験室) (pMC, yr BP)	^{14}C 濃度測定値 (名古屋大学) (pMC, yr BP)	名古屋大学の結 果の AMS 平均値 からのずれ	$\delta^{13}\text{C}$ 値測定値 (名古屋大学) (‰)
FIRI-A	樹木片	0.17 ± 0.007	$<0.271 \pm 0.030$	+0.101	-23.8 ± 0.1
FIRI-B	樹木片	0.17 ± 0.007	$<0.261 \pm 0.032$	+0.091	-23.6 ± 0.1
FIRI-C	炭酸塩 (CaCO_3)	18183 ± 13	18106 ± 46	-77	1.1 ± 0.1
FIRI-D	樹木片	4519 ± 4	4464 ± 26 $4496 \pm 18^*$ (*セルロース)	-55 -23	-25.0 ± 0.1 -22.8 ± 0.1

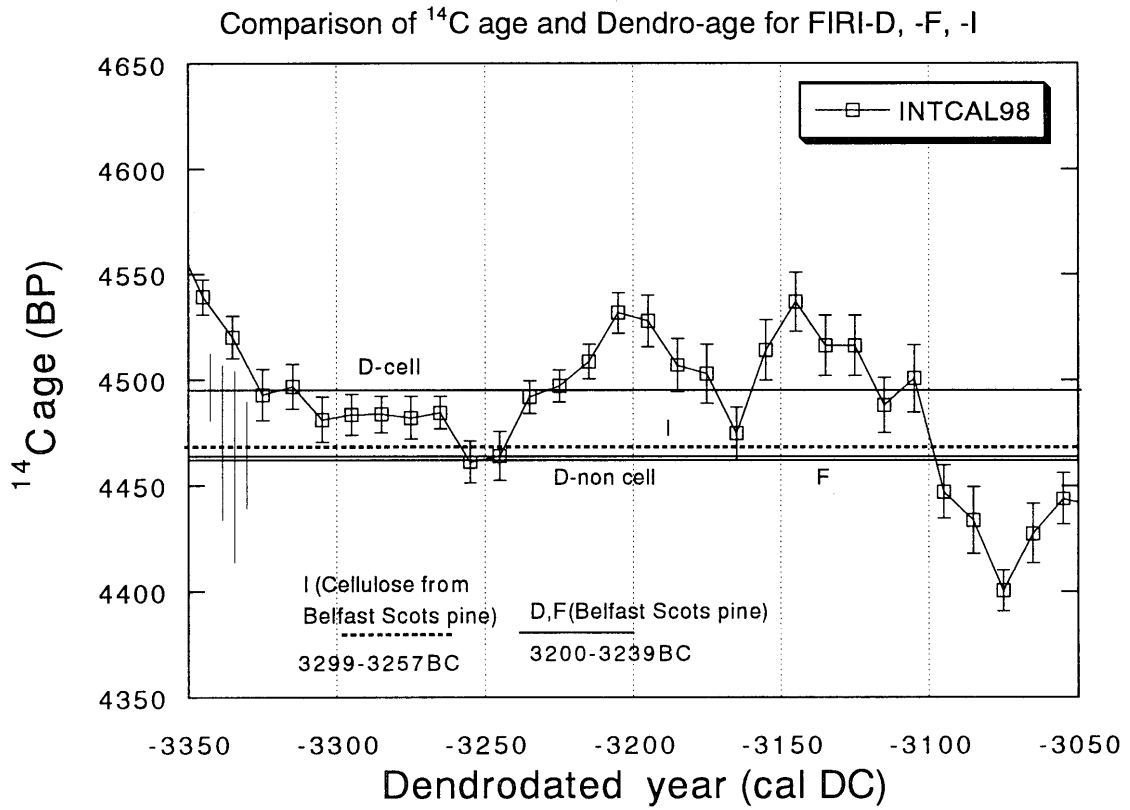


図4 FIRI-D,-F,-I試料について名古屋大学で測定された ^{14}C 年代とINTCAL98との比較

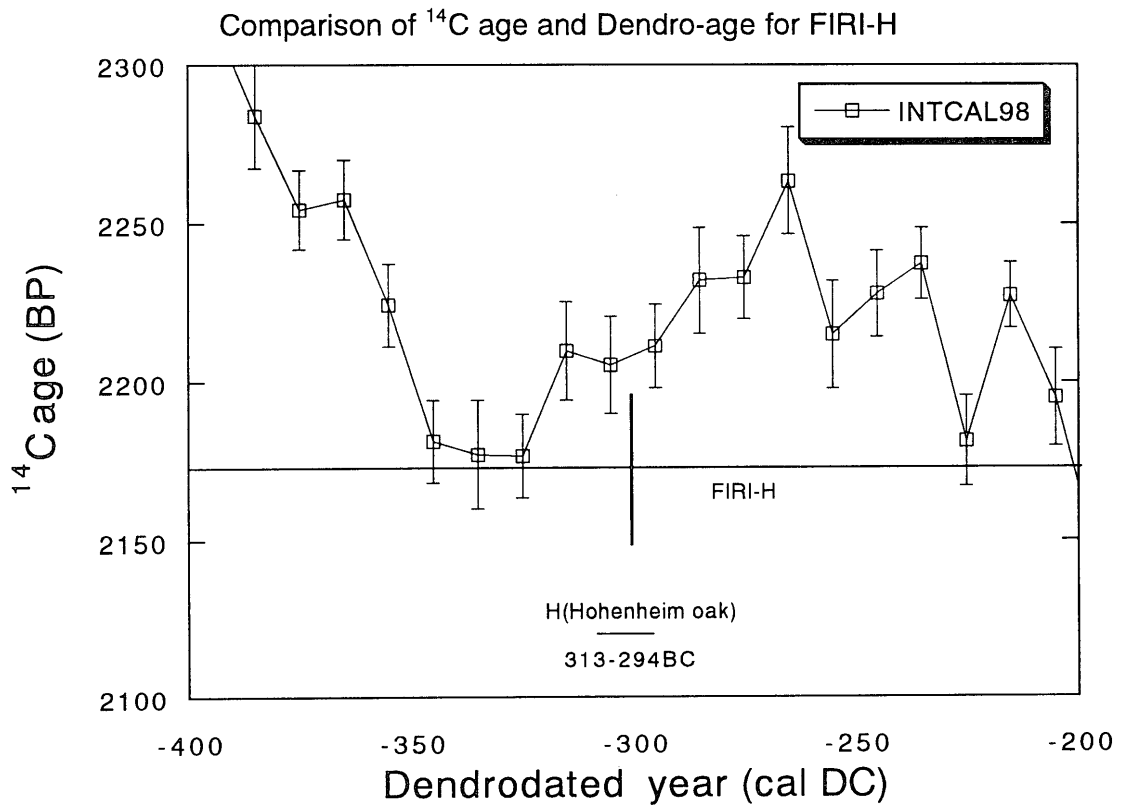


図5 FIRI-H試料について名古屋大学で測定された ^{14}C 年代とINTCAL98との比較

FIRI-E	フミン酸	11805±9	11823±58 11830±53* (*測定可能最少量: 0.2mg)	+18 +25	-28.9±0.1 -29.0±0.1
FIRI-F	樹木片	4519±4	4463±45	-56	-24.7±0.1
FIRI-G	すりつぶした大麦	110.52±0.05	110.75±0.46	+0.23	-28.7±0.1
FIRI-H	セルロース	2238±6	2174±23	-64	-24.8±0.1
FIRI-I	セルロース	4483±7	4468±40	-15	-23.5±0.1
FIRI-J	すりつぶした大麦	110.52±0.05	110.51±0.55	-0.01	-28.9±0.1

2. 3. 5 年輪年代との比較

木片試料 D, F, I (Belfast Scots pine) と H (Hohenheim)は, ^{14}C 年代-年輪年代校正データ (INTCAL98 の一部をなす) を作成するために使用された樹木年輪試料である. それぞれの試料の年輪年代は, D, F が 3200-3239BC, I が 3299-3257BC, H が 313-294BC とされる. INTCAL98 校正データ (Stuiver et al., 1998) のうえに, これらの樹木年輪について, 名古屋大学で測定された ^{14}C 年代と年輪年代を比較して, 図 4, 5 に示す. INTCAL98 の ^{14}C 年代の誤差 (1σ error) と名古屋大学測定の ^{14}C 年代の誤差 (1σ error) を考慮すると, 両者はほぼ一致している.

2. 3. 6 同一試料の一致度

3組の同一試料, A, B (Kauri wood)と D, F (Belfast pine)と G, J (barley mash)について, 国際比較に酸化した ^{14}C 実験室の結果の平均値, 標準偏差, 最頻値, と名古屋大学の結果を比較して表 6 に示す. 名古屋大学の測定結果では, 同一試料の差はきわめて小さく, 2つに分けた同一試料の結果はよく一致している.

表 6 3組の同一試料の ^{14}C 測定結果の差の比較

同一試料の組	差の平均値	差の標準偏差	差の最頻値	名古屋大学の結果
A-B	0.4 (pmC)	3.04	0.04	0.01
G-J	-0.27 (pmC)	3.72	-0.12	0.24
D-F	-31.8 (yr)	324.9	17	1

3. おわりに

試料調製から $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定までの完璧な処理・操作が, 高精度, 高正確度の結果を保証するはずである. 当センターでは大学の研究機関として, 高精度, 高正確度の ^{14}C 測定に向けてさらに検討を進めていきたい.

FIRI はブラインドテストとして実施された. すなわち, 試料を配布された ^{14}C 実験室には, 試

料の ^{14}C 濃度, ^{14}C 年代については前もっていっさい知らされることはない. 測定結果が集計されたあとに, その素性が知らされる. 名古屋大学では今回初めての参加であり, 報告書を送付する際には緊張があった.

FIRI の国際比較では, 同一の試料がグラムオーダーの重量で 100 施設に近い ^{14}C 実験室に配布されている. 測定結果の統計処理によると, 結果はほぼ一致しており, 試料の分割, 配布には, 問題はなかったように思われる. しかし, AMS では, 数ミリグラムの炭素で測定できるため, カマボコ板程度の木片に年輪数が 20 個程度計数できるような試料をどのように処理したらよいか, 一瞬ためらってしまった. 最終的には, 年輪を横断するように薄く削り, それをよく混ぜ合わせて分析に用いた. このように, 実験室比較を行う際には, 分配する試料の均一性がきわめて重要であり, この問題にうまく対処された主催者側の注意や努力に敬意を表するものである. 今後も, このような国際比較が継続して行われることを期待したい.

参考文献

- Mous, D.J.W., Gottdang, A, and van der Plicht, J (1994) Status of the first HVEE ^{14}C AMS in Groningen. *Nucl. Instrum and Method Methods in Physics Research*, s, B92, 12-15.
- Nakamura, T., E. Niu, H. Oda, A. Ikeda, M. Minami, H. Takahashi, M. Adachi, L. Pals, A. Gottdang, and N. Suya (2000) The HVEE Tandetron AMS system at Nagoya University. *Nucl. Instrum and Method Methods in Physics Research*, B172, 52-57.
- 中村俊夫(1999) 放射性炭素法. (長友恒人, 編) 考古学のための年代測定学入門. 古今書院. 1-36.
- 中村俊夫(2001)放射性炭素年代とその高精度化. 第四紀研究, 40(6), 445-459.
- 中村俊夫(2001)最新の年代測定技術と考古学. 地質と調査, No.3, 7-18.
- 丹生越子(1999)名古屋大学タンデトロン2号機のアクセプタンステスト結果. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, X,18-23.
- 丹生越子(2000)名古屋大学タンデトロン2号機の現状. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XI,51-62.
- Stuiver, M. and Polach, H.A.: Discussion: Reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon*, 19, 355-363, 1993.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Bard, E., Beck, J.W., Burr, G.S., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, F.G., v.d. Plicht, J., and Spurk, M. : INTCAL98 Radiocarbon age calibration, 24,000-0cal BP. *Radiocarbon*, 40, 1041-1083, 1998.

Preliminary Results of 2000-Fourth International Radiocarbon Intercomparison -International Blind Test of ^{14}C Measurement-

Toshio NAKAMURA¹⁾, Hirotaka ODA¹⁾, Etsuko NIU¹⁾, Akiko IKEDA¹⁾, Masayo MINAMI²⁾, Hiroshi Aoki
TAKAHASHI^{2,3)} and Tomoko OHTA¹⁾

1) Center for Chronological Research, Nagoya University

2) Graduate School of Science, Nagoya University

3) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Abstract:

A Tandetron accelerator mass spectrometer (Tandetron-I AMS system), an apparatus dedicated to high sensitivity radiocarbon (^{14}C) measurements, manufactured by General Ionex Corporation, USA, has been used since 1983 to measure the ^{14}C concentrations of environmental samples as well as ^{14}C dates of geological and archaeological materials, at the Center for Chronological Research (CCR), Nagoya University. In the meanwhile, a so-called second generation AMS ^{14}C apparatus (Tandetron-II AMS system) manufactured by High Voltage Engineering Europe, BV, the Netherlands has been installed successfully at CCR in 1997. Though we had experienced a lot of difficulties with the Tandetron-II just for two years after its installation, we were able to start ^{14}C measurements with the machine in acceptable precision since the end of 1999.

The ^{14}C measurement error (one sigma error) of the Tandetron-II is around $\pm 20 - \pm 40$ years, which is clearly smaller than that of the Tandetron-I (around $\pm 50 - \pm 90$ years). In addition, the reproducibility tests of ^{14}C measurements for the IAEA C1- C8 ^{14}C standards suggest that accuracy of ^{14}C measurement can be as good as around 0.5%.

We participated the Forth International Radiocarbon Intercomparison (FIRI) program started in 1999, after its set up at the time of the 15th International Radiocarbon Conference at the University of Groningen, the Netherlands, in 1997. In the FIRI program, 10 samples of different materials were distributed to 92 ^{14}C laboratories of three different ^{14}C detection methods (25 AMS labs., 18 GPC labs. and 49 LSC labs.) from 37 different countries. Our AMS group of Nagoya University is one of the 25 AMS labs. The FIRI results have been reported preliminarily at the Edinburgh workshop on March 2001. We can also get the results by the web site of *Radiocarbon* (www.radiocarbon.org). We briefly summarize the report in relation with our own results, which are consistent with the mean values of ^{14}C results reported from 25 AMS labs.