

石英中の C-14 の抽出法の検討

窪田卓見¹⁾・馬原保典¹⁾・中野(太田)朋子¹⁾・中村俊夫²⁾

¹⁾京都大学・原子炉実験所

〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目

E-mail: t_kubota@HL.rri.kyoto-u.ac.jp

²⁾名古屋大学・年代測定総合研究センター

はじめに

地中に降り注ぐ宇宙線により岩石中に様々な核種を生成する。その生成量は、遮蔽体となる表土の厚さに依存し深度方向に対して減少する。一方で、表土が削剥されることで表土が薄くなり核種の生成量が増加する。これらの2つの効果より、深度方向に対する宇宙線誘導核種の蓄積量の分布から、表土の削剥速度を算出することができる。

岩石は風化によりその構造が破壊されるため、宇宙線誘導核種の流出または流入がおり、照射記録を失うことになる。石英は鉱物の中でも化学的に安定であり長期間の宇宙線曝露の履歴を保存でき、また、環境中に広く分布する物質であるため、表土の削剥速度を求める目的には最適の鉱物である。

本研究では、石英溶融炉による炭素回収および回収炭素の同位体比分析の結果を報告する。

原理

宇宙線の曝露により石英中に生成する放射性核種の蓄積量と地表の削剥速度の関係について以下に示す。ここでは、宇宙線の強度は一定であること、また、削剥速度も一定であること仮定する。

宇宙線の強度は、透過する媒質の厚さにより指数関数的に減衰し、それに応じて核種生成量も減少する。地表面での核種生成速度を $P_0(\text{y}^{-1})$ とすると、深度 $x(\text{cm})$ における石英中での核種生成速度 $P(x)$ は次の式で表される。

$$P(x) = P_0 \exp(-\mu x) \quad (1)$$

ここで、 μ は減弱係数(cm^{-1})である。

地表は削剥されるため、深度 x は時間の関数となる。試料採取時の時刻を $t = 0$ とし、時間を t 遡ったときの深度を $x(t)$ とする。時間軸は過去に遡る方向を正とする。時刻 $t \sim t + dt$ の間における生成量は $P(x)dt$ となる。ただし、 dt は微小な時間である。核種の壊変定数を λ とすると、時刻 t に生成した核種のうち、試料採取時に生存する量は $P(x)e^{-\lambda t} dt$ となる。それゆえ、生成した核種が試料採取時に生存する総量(蓄積量) C は次の式で表される。

$$C = \int_0^{\infty} P(x) \exp(-\lambda t) dt \quad (2)$$

削剥速度 e は、仮定より一定であるので、

$$\frac{dx}{dt} = \varepsilon \quad (3)$$

となる。削剥が起きる場合、宇宙線の曝露をうける石英は、過去に遡るほど深い位置に存在するので $e > 0$ となる。

式(1)および式(3)を用いて、式(2)の積分を解くと次式を得る。

$$C = \frac{P_0 \exp(-\mu x(0))}{\lambda + \mu \varepsilon} \quad (4)$$

複数の深度から採取した試料中の蓄積量を分析することで、削剥速度を算出することができる。

式(4)から明らかなように、削剥の影響が蓄積量に現れるためには、 $\mu \varepsilon$ が λ に対して有意な値であることが必要である。 $\mu \varepsilon$ の値が式(5)で示される条件のときの削剥速度の範囲を表 1 に示す。ただし、一般的な岩石では $\mu \sim 10^{-2}$ である。

$$0.1\lambda \leq \mu \varepsilon \leq 10\lambda \quad (5)$$

石英中の C-14、Al-26、Be-10 の三核種を分析することで、削剥速度の算出可能な範囲は $5 \times 10^{-6} \sim 0.1$ (cm/y)となる。

表 1 半減期から算出できる削剥速度の範囲

核種	半減期(y)	削剥速度(cm/y)
C-14	5730	$1 \times 10^{-3} \sim 0.1$
Al-26	7.4×10^5	$9 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-4}$
Be-10	1.51×10^6	$5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$

実験方法

石英中の炭素は、気体状または固体状の形で存在する。気体状の炭素を回収するには、 1730°C 以上に加熱し石英を溶解する必要がある。また、固体状の炭素を回収するには、 1650°C 以上に加熱し炭素が石英を還元しガスに転換する必要がある。このため、試料を入れるルツボには高温でも安定なモリブデン製のルツボを用いた。

石英中に含有する C-14 の量は極微量であるため、AMS 測定サンプルを調製するためには担体を添加する必要がある。気体状の担体は大気の混入等汚染を受けやすいので、本研究では固体状の担体(石墨)を用いた。

分析に用いた石英試料は次の 3 点である。(1)和光純薬工業社製の二酸化ケイ素粉末(Wako SiO₂)。(2)米国アーカンソー州で採取された石英(Arkansas QZ)。ただし、採取に関する詳細な事項は不明である。(3)花崗岩地帯の土被り約 600m で殆ど宇宙線の影響が無い深度で採取した石英(BG QZ)。

石英試料および石墨は予め 450°C で 12 時間加熱処理を行い、表面に付着した有機物および揮発成分を除去した。石英試料 10 g に対して石墨を 5~220 mg 混合したものをモリブデン製

のルツボにいれ、このルツボをさらにタンタル製の容器にいれ、タンタル製の容器の外側からタンタルヒーターのジュール熱で加熱した。はじめ、真空引きした熔融炉内で試料を約 600°C で 12 時間加熱し、その間に発生するガスは汚染の影響を受けているものとして排気した。その後、2000°C まで 2 時間かけて昇温し、2000°C で 3 時間加熱した。ルツボ温度が約 950°C 以上になってから発生した気体成分の回収を行った。炭素の化学形は主として CO であるので、加熱した CuO および白金触媒に通すことで CO₂ に転換し、パイレックスガラス管内に封入した。分離したガス中に含まれる水分を除去するため、エタノールおよび液体窒素の混合冷媒(約-100°C)を用いた。精製した CO₂ ガスの一部は dC-13 測定に供し、残りは水素雰囲気下の鉄粉上でグラファイトに転換し AMS 測定に供した。石英熔融からパイレックスガラス管に封入するまでの操作を京都大学原子炉実験所にて行い、ガス精製・グラファイト化・同位体分析は名古屋大学年代測定センターにて行った。

結果と考察

図 1 に担体(石墨)からの炭素回収量を示す。担体の添加量に対して回収できた炭素量は非常に少なく、回収率は 3% を超えることは無かった。また、炭素の添加量の増加により、炭素回収率は減少する傾向となった。石墨粉末の粒径・石英の粒径・石墨と石英の混合の程度の粗密に関わらず、ほとんどの炭素が未反応であること推測できるので、石墨の酸化を助ける金属酸化物または触媒となる物質の添加が必要であることがわかった。

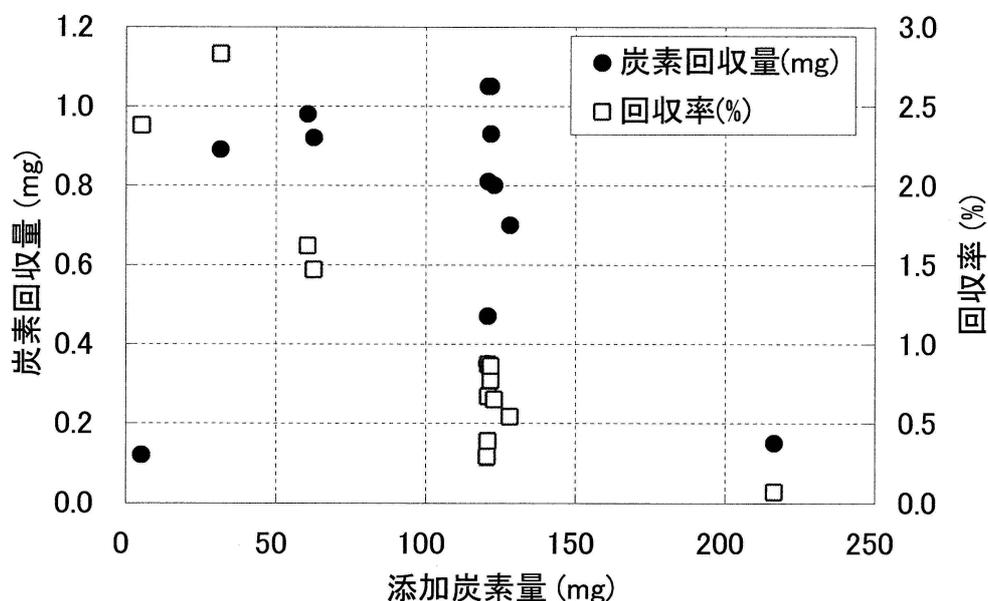


図 1 担体炭素添加量に対する炭素回収量および回収率

石英試料 10 g と石墨 120 mg の混合物から回収した炭素の同位体比分析の結果を表 2 に示す。石英試料によらず C-14 年代および δ C-13 の値はほぼ同じ値を示した。担体として用いた石墨および試料 BG QZ には、その生成過程を考慮すると、C-14 の含有量は少ないため、ブランク (NGY-Dead-269) に近い値を示すことを予測したが、若い年代を示したことより有意量の

C-14 がコンタミとして混入したことが分かる。装置の持つバックグラウンドの高さが支配的に影響するために、全ての試料の分析結果がほぼ同じになったと考えられる。石墨の同位体比分析は未実施であるが、石墨の δ C-13 の値が-5‰程度であると仮定すると、回収した炭素の 3% が大気由来とすることで、C-14 年代を説明できる。今後、石墨の同位体比分析を行いさらなる考察が必要となる。

表 2 炭素同位体分析結果

試料名	^{14}C (yBP)	$\delta\text{C-13}$ (‰)
Wako SiO ₂	29,583 ± 129	-4.5
BG QZ	28,277 ± 124	-5.0
Arkansas QZ	30,137 ± 136	-4.6
NGY-Dead-269	51,856 ± 443	-16

表 3 石英処理法の比較

	最高温度℃	添加物	担体	石英処理量 g	全 BG
Wako SiO ₂	~2000	無	石墨	10	2.8x10 ⁶
BG QZ					
Arkansas QZ					
[1] Yokoyama (2004)	~1550	無	He-O ₂ -CO-CO ₂	4	2.3x10 ⁶
[2] Lifton (2001)	~1200	LiBO ₂	CO ₂	5	2.3x10 ⁵
[3] Jull (1994)	~1500	無	CO ₂	60	1.5x10 ⁶

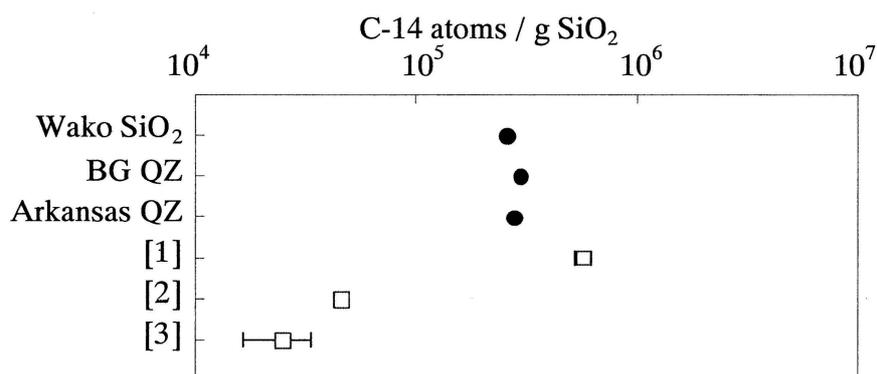


図 2 炭素抽出におけるバックグラウンドの比較

今回得られた C-14 の量を装置のバックグラウンドとして、他の処理法との比較を表 3 および図 2 に示す。分析の際には単位石英重量あたりの原子数を用いて解析を行うため、バックグラウンドの実効値として、図の横軸は、各文献に記載された装置のバックグラウンドの値を、それぞれの文献において処理に用いる石英の重量で除したものとする。装置のバックグラウンドが高くて、処理に用いる石英が多ければ図中のバックグラウンドは低い値となる。

本研究では、低バックグラウンドになるように固体の担体を用いたが、そのバックグラウンドは他の文献値と比べて高い値となった。汚染の原因を探索し、より低いバックグラウンドの石英溶出系の構築を行う必要がある。

今後の展開

本研究では、石英中の C-14 を抽出するために、石英粉末と石墨粉末との反応を利用したが、添加した担体の炭素量に対して最大で 3%程度の回収率に留まった。回収率の向上のため、石墨の酸化・燃焼を促すことのできる添加剤(白金、酸化鉄など)の探索を行う。

抽出処理により得られた炭素中には、少なくないC-14の混入があった。この原因のひとつとして、用いた試料に対して加熱処理のみを行い特別な化学的洗浄を行わなかったことに起因する可能性があるため、化学的な処理を施した試料の分析を行う。

本研究で求めた回収率は、添加した担体に対する回収率であり、真に石英中に存在する炭素の回収率であるとは言えない。そこで、石英試料(または二酸化ケイ素)に中性子またはガンマ線を照射することで結晶構造中に C-14 を含有した試料を調製し、この試料を用いて真の回収率の算出を行う。

参考文献

- [1] Yokoyama et al, Nucl. Instr. and Meth. (B223-224) (2004) 253
- [2] Lifton et al, Geochim. Cosmochim. Acta (65) (2001) 1953
- [3] Jull et al, Nucl. Instr. and Meth. (B92) (1994) 308

The extraction of carbon-14 from quartz samples

Takumi KUBOTA¹⁾, Yasunori MAHARA¹⁾, Tomoko NAKANO-OHTA¹⁾,
Toshio NAKAMURA²⁾

1) Research Reactor Institute, Kyoto University

2) Center for Chronological Research, Nagoya University

Cosmogenic radionuclides are produced in rocks depending on the thick of surface ground covering them, which derives that erosion rate can be evaluated from the relation of accumulation and half life of cosmogenic radionuclide. Among rocks, quartz is chemically stable and abundant in the environment and hence it is useful material for evaluation of erosion rate and dating. The analysis of Al-26, Be-10 and C-14 in quartz yields the erosion rate from 5×10^{-6} to 0.1 cm/y. Unlike to beryllium and aluminum, extraction of carbon is required to treat gaseous species. In this paper we show the recovery of carbon from quartz and graphite mixture. Because the amount of carbon in quartz is far from enough to make AMS target pieces, we have added some graphite as carbon carrier to quartz samples. Among simple and stable carbon compounds (materials), natural graphite is quite low C-14 content and hard to be contaminated from atmospheric C-14.

All samples were preheated at 450 °C for 12 h and then volatile contamination on sample surface was decreased. CO gas generated from quartz melting reaction with graphite was oxidized to CO₂ through heated Pt and CuO mixture, after which CO₂ gas was purified by a liquid nitrogen/ethanol trap. A small aliquot of CO₂ was used to measured stable isotope ratio and the remains were reduced in hydrogen atmosphere to graphite on iron powder which was subject to AMS analysis.

The result that the carbon recovery ratio was less than 3% and was decreased with additive carbon amount suggests that some reagent, such as platinum and iron, is required to enhance the melting reaction. Because the carbon recovery ratio was evaluated here on the basis of additive carbon amount, it is unknown that the exact amount of C-14 from inside quartz crystal. The problem would be clarified by using quartz samples doped with C-14 produced through low-flux neutron or photon irradiation to them. All samples indicated that the value of $\delta C-13$ in about 5 permil. The background C-14 was evaluated to at most 2.8×10^6 atoms. In order to evaluate erosion rates, sources of contamination will be investigated to decrease background in carbon extraction system.