

石英中の C-14 の測定

Measurement of C-14 in quartz samples from northern Abukuma region, Japan

窪田卓見^{1*}・馬原保典¹・太田朋子¹・中村俊夫²

Takumi KUBOTA^{1*}, Yasunori MAHARA¹, Tomoko OHTA¹, and Toshio NAKAMURA²

¹京都大学 原子炉実験所

²名古屋大学 年代測定総合研究センター

¹Kyoto University Research Reactor Institute, Kumatori, Osaka 590-0494, Japan

²Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan

*Corresponding author: E-mail: t_kubota@rri.kyoto-u.ac.jp

Abstract

Quartz samples, which were collected at up to 70 cm (120 g/cm²) at northern Abukuma region, Japan, natural graphite, and copper oxide were heated up to 1900 °C. In this heat treatment C-14 was extracted from melt quartz and natural graphite was oxidized with copper oxide to carbon carrier gas. In order to decrease background in our extraction system, natural graphite was used as precursor of carrier gas because natural graphite has low C-14 content and it is unlikely that isotopic exchange occurs with atmospheric carbon during storage.

AMS measurement of natural graphite showed that the concentration was 1.2×10^5 (C-14 atoms/mg graphite). Based on this value, the extraction system blank was evaluated from results obtained with natural graphite and copper oxide, without quartz sample, to be $(2\sim6) \times 10^5$ (C-14 atoms). AMS measurement of quartz samples showed that C-14 concentration ranging from 5.7×10^4 to 1.5×10^5 (C-14 atoms /g quartz) and the erosion rate of roughly 1.8×10^{-3} cm/y, which was evaluated from analysis of Be-10 and Al-26.

Keywords: Quartz; Carbon-14; AMS; Cosmogenic nuclide; Erosion rate; Natural Graphite

キーワード: 石英; 炭素 14; 加速器質量分析計; 宇宙線誘導核種; 削剥速度; 天然石墨

1. はじめに

宇宙線の照射により地球上の物質中に様々な核種が生成される。石英は化学的に安定であるために、その中で生成した核種は、外部からの擾乱を受けずに長期にわたり保存される。核種の生成率は宇宙線の強度(フラックス)に依存し、また土壌は宇宙線に対する遮蔽体となるため、地下深度に従って生成率は減少する。放射性核種が生成する場合、地表面に対する擾乱がなければ、核種の濃度は最終的に壊変定数と地下深度に依存する飽和した値になる。しかし、定常的な削剥を受ける場合、試料採取時の地下深度

(その試料が最も強い宇宙線に暴露される位置)での宇宙線照射期間が十分ではないので、放射性核種の濃度は飽和した値に至らない。このことより、試料採取深度に対する放射性核種の濃度から、以下の式により、削剥速度を算出することができる。

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

ここで、 C は放射性核種濃度、 P_0 は地表での核種生成速度、 μ は宇宙線の減弱係数、 x は試料採取深度であり、分子は深度 x での核種生成速度を示す。 λ は放射性核種の壊変定数、 ε は削剥速度である。分母は、壊変定数の項と削剥速度に関する項の和であるので、削剥速度の算出には、分母第 2 項が意味を持つ壊変定数の範囲があることに留意しなければならない。つまり、低削剥速度には長半減期核種、高削剥速度には短半減期核種が分析上好ましくなる。石英中に生成する長半減期の核種には、C-14 ($T_{1/2} = 5730$ y)、Be-10 (3.01×10^5 y)、Al-26 (7.4×10^5 y) があるが、削剥速度が 10^{-3} cm/y 程度であればすべての核種で分析可能である。本研究では、既に Be-10 と Al-26 について分析を行った石英試料を用いて、C-14 の分析を行い前者との比較を行う。

石英中の C-14 を抽出するため、石英と石墨(担体)の混合物を加熱する溶融炉を作成した。石墨を担体に用いる理由は気体を担体とする場合と比較して、担体がモダンカーボンによる汚染を受けにくいことがある。以前に報告したとおり、石英試料と石墨では十分な炭素量を回収できなかった[1]。この原因は、石墨を二酸化炭素に転換するために必要な酸素供給源として石英は不適當であったことによる。本研究では酸素供給源として酸化銅を加えて石英と石墨の加熱処理を行い、石英から抽出した C-14 濃度から得られる試料採取地点の削剥速度の算出を行った。

2. 試料と分析法

石英試料は福島県田村市上移(北緯 37°30'51"、東経 140°40'11"、標高 530m)にある阿武隈高原の河岸段丘から採取した。この石英試料中の Be-10 および Al-26 の分析結果より、採取地点における削剥速度は 1.8×10^{-3} (cm/y)であった[2]。

試料の精製は以下の手順により行った。石英の処理方法は、石英を 6 M HCl - 0.03% H₂O₂ 溶液中 80°C で 12 時間超音波洗浄した後、1% HNO₃ - 1% HF 溶液中 95°C で 9 時間ずつ合計 3 回超音波洗浄を行い、石英表面の不純物を除去した。酸処理を施した石英試料は、超純水で洗浄した後、乾燥し、デシケータ内で保管した。溶融処理の前に、試料表面の洗浄のため、空气中 250°C で 12 時間加熱処理した。石墨は、東京サイエンスより購入した天然の石墨を、石英と同様の化学処理を施した後、溶融処理の前に空气中 600°C で 12 時間加熱処理を行った。酸化銅は、和光純薬より購入した顆粒状の特級試薬を空气中 900°C で 12 時間加熱処理のみを行い、酸化銅の溶解を避けるため化学処理は行わなかった。

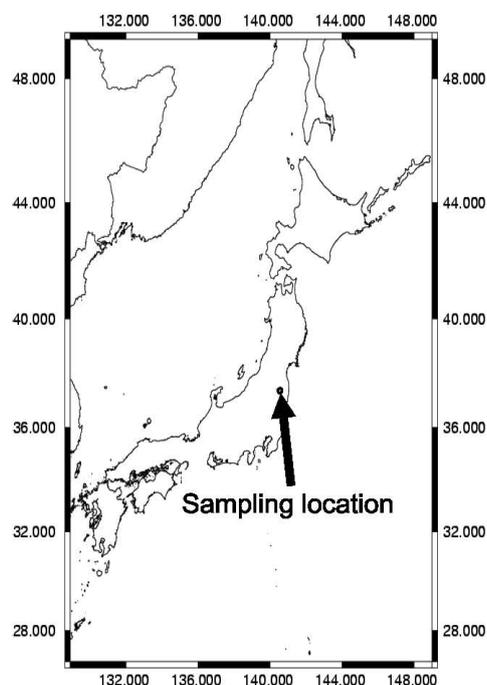


Figure 1 Sampling location

試料(石英 10g・石墨 10mg・酸化銅 400mg)をモリブデンルツボ内に投入し、タンタルヒーター(タンタル溶融炉)により溶融し、石英中の炭素を回収する。試料投入後、ルツボ温度 250°C で 12 時間真空引きを行うことで、試料表面に付着した大気由来の二酸化炭素の除去を行った。溶融炉を真空ポンプから隔離した後、ルツボ温度を 1900°C まで上げ、3 時間その温度を保ち石英を溶融した。発生したガス中に含まれる一酸化炭素を酸化槽(CuO/Pt、約 450°C)で二酸化炭素に転換した。エタノール・液体窒素の混合冷媒を用いてガスを精製し、パイレックスガラス管内に封入し、分析機関に送付した。

本研究では、酸化銅を加えて石英の溶融処理を行うが、添加の影響を検討するため、石墨を石英管内 900°C で 3 時間加熱することで二酸化炭素に転換し、その回収率を測定した。この温度を採用した理由は、石英管の健全性と石墨の酸化反応が起こる温度を考慮したことによる。

C-14 の AMS 分析および安定炭素の同位体分析は、名古屋大学年代測定総合研究センターおよび(株)パレオ・ラボにおいて行われた。

3. 結果と考察

酸化銅の添加により担体炭素の回収率が向上した(Table 1)。石英管内においては、900°C で加熱することで石墨は酸化銅により酸化され、ほぼ 100%の担体炭素を回収することができた。タンタル炉においては、酸化銅が無ければ担体炭素をほとんど回収することができなかったが、酸化銅を加えた加熱処理により回収率が上昇した。しかし、石英管内の場合と異なり、回収率は 50%を超えなかった。この原因として、タンタル炉で使用するモリブデンルツボの内径(25 mmφ)が石英管の内径(6 mmφ)より太いため、タンタル炉内に配置されるモリブデンルツボに試料を投入する際に石墨と酸化銅が分散し、固々反応である石墨の酸化反応が十分に起こらないことによるものと考えている。しかし、石英中の炭素は CO または CO₂として存在する[3]ので、石英の融点以上である 1900°C で 3 時間の加熱により、石英中の炭素は 100%回収できたものとして、以下の分析を行う。

Table 1 Carrier carbon recovery rate

| Reaction vessel | Graphite (mg) | CuO (mg) | Recovery rate (%) | CuO/Graphite weight ratio |
|-----------------------|---------------|----------|-------------------|---------------------------|
| SiO ₂ tube | 2.8 | 56-58 | 99 | 20 |
| | 2.7-2.9 | 111-119 | 94-99 | 40 |
| | 1.9-2.2 | 204-206 | 91-100 | 100 |
| Tantalum furnace | 10-250 | 0 | <2 | 0 |
| | 10-11 | 400 | 13-41 | 40 |
| | 10-11 | 1000 | 37-43 | 100 |

回収率向上のために酸化銅を添加して加熱処理を行ったが、回収された炭素の安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$)には影響を与えなかった(Table 2)。(株)パレオ・ラボにおいて測定した結果、石墨の $\delta^{13}\text{C}$ は -16‰ であった。今回、タンタル炉を用いた回収した炭素の $\delta^{13}\text{C}$ は -15~-13‰ であった。両者の値が一致したことより、安定炭素同位体比から見て、タンタル炉での処理による大きな汚染は起こらないことがわかる。一方、前回の報告では $\delta^{13}\text{C}$ が -5‰ 程度であり石墨の値を反映していないことがわかった。この原因として、前回の処理において、回収率が低かったことおよび気密が若干悪かったこと等が考えられる。本研究では、これらの点

についての改善・改良が図られ、より性能の良い溶融処理装置になったことが分かる。

酸化銅と石墨とを反応させて回収した C-14 濃度から、タンタル炉の C-14 のバックグラウンドの値を求めることができる。石墨中の C-14 濃度は 1.2×10^5 atoms/mg であった。天然石墨を使用しているため、不純物が多く、石墨をプレスして直接 AMS で測定することは不適當である。そのため、二酸化炭素への転換、精製、グラファイト化が必要となり、上述の値には、処理に関わるバックグラウンドが含まれることになる。そこで、石墨中の C-14 濃度は 0 から 1.2×10^5 の範囲内にあるものとして、タンタル炉のバックグラウンドを算出した。タンタル炉で処理した結果、3.62 mg の炭素中に 6.3×10^5 個の C-14 を含有していた。下式により、タンタル炉のバックグラウンドを算出した。

(Ta 炉の BG) = (C-14 総回収量) - (石墨の寄与) = $6.3 \times 10^5 - 3.62 \times (0 \sim 1.2 \times 10^5) = (2 \sim 6) \times 10^5$
つまり、本研究で用いたタンタル炉のバックグラウンドは、 $2 \sim 6 \times 10^5$ (atoms) となる。この値は、他の文献値と比較して十分低い値であり (Table 3)、C-14 のバックグラウンドが低い良好な溶融炉であると言える。

Table 2 $\delta^{13}\text{C}$ of natural graphite

| | SiO ₂ | Oxidizer | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | Process |
|-------------------|-----------------------|----------|---------------------------|------------------|
| Previous work [1] | Wako SiO ₂ | - | -4.5 | Tantalum furnace |
| | Arkansas Quartz | - | -4.6 | |
| This work | Wako SiO ₂ | CuO | -13 | Paleo Labo |
| | - | CuO | -15 | |
| | - | (CuO) | -16 | |

Table 3 Comparison of system blank

| Reference | Fusing method Heat temperature | Background | |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---|
| | | (C-14 atoms) | (C-14 atoms/g Sample) |
| This work | 1900 °C | $(2-6) \times 10^5$ | $(2-6) \times 10^4$ (10 g sample) |
| Jull et al. [4] | 1500 °C | $(1.5 \pm 0.5) \times 10^6$ | - |
| Yokoyama et al. [5] | 1550 °C | $(2.3 \pm 0.2) \times 10^6$ | - |
| Lifton et al. [6] | LiBO ₂ ; 1100–1200 °C | $(2.3 \pm 0.1) \times 10^5$ | - |
| Naysmith et al. [7] | LiBO ₂ ; 1100 °C | $< 1 \times 10^5$ | - |
| Lal et al. [3] | HF; 60–80 °C | - | 2.5×10^5 (10 g sample) |
| Kim et al. [8] | HF | - | $(1.41 \pm 0.41) \times 10^5$ (35–50 g sample) |

阿武隈高原で採取した石英試料中の C-14 濃度を Table 4 に示す。石墨の炭素 (担体炭素) の回収率は 12.8~35.8% に留まったが、AMS 測定を行うには十分な炭素の量を回収できた。 $\delta^{13}\text{C}$ の値は、石墨の炭素の回収率が低下するに従って大きくなる傾向を示すが、石墨の持つ安定同位体比と一致する値を示した。回収した総 C-14 量から、タンタル炉のバックグラウンドの値が 6×10^5 または 2×10^5 atoms となる場合の 2 通りについて、石英中の C-14 濃度を計算した。両者の計算値は、担体炭素の回収率が低い表層の試料では若干の差があるものの、よく一致する結果となった。本研究で使用した石英試料に対しては、タンタル炉の

持つ C-14 のバックグラウンド(または、石墨の C-14 濃度)の変動幅に影響を受けずに分析できた。

石英中の C-14、Be-10 および Al-26 濃度の深度方向の濃度変化を Figure 2 に示す。図中の実線は、削剥速度が Be-10 および Al-26 の濃度変化より算出した値(1.8×10^{-3} cm/y)であるときの濃度変化を表す。石英中の C-14 濃度は、上述の削剥速度から予測される値と比較して変動が大きいが、おおよそ一致した値となった。この変動は、石英中の C-14 の抽出率が、熔融処理毎に一定しないことに起因する可能性がある。本研究ではこの抽出率を 100%と仮定したが、C-14 量が既知の標準石英試料を用いてタンタル炉における抽出率の検討を行う必要がある。

Table 4 Concentration of C-14 in quartz samples collected from Abukuma region

| Depth (cm) | Quartz (g) | Carrier carbon recovered | | $\delta^{13}\text{C}$ ‰ | Measured C-14 amount ($\times 10^5$ atoms) | C-14 concentration ($\times 10^4$ atoms/g quartz) | |
|------------|------------|--------------------------|--------|-------------------------|---|--|--------------------------------------|
| | | (mg) | (rate) | | | Evaluation 1 (BG = 6×10^5) | Evaluation 2 (BG = 2×10^5) |
| 0 | 9.57 | 1.34 | 12.8% | -12 | 14.6 ± 0.3 | 11 ± 0.6 | 8.6 ± 0.5 |
| 9 | 8.82 | 3.81 | 35.8% | -14 | 13.5 ± 0.5 | 7.8 ± 0.9 | 8.1 ± 0.7 |
| 23 | 9.17 | 2.93 | 29.3% | -13 | 11.6 ± 0.4 | 6.6 ± 0.8 | 5.7 ± 0.6 |
| 46 | 8.34 | 3.69 | 34.6% | -16 | 19.0 ± 0.6 | 15 ± 1.0 | 15 ± 0.8 |
| 70 | 8.85 | 2.92 | 28.8% | -13 | 12.8 ± 0.4 | 8.2 ± 0.8 | 7.3 ± 0.6 |

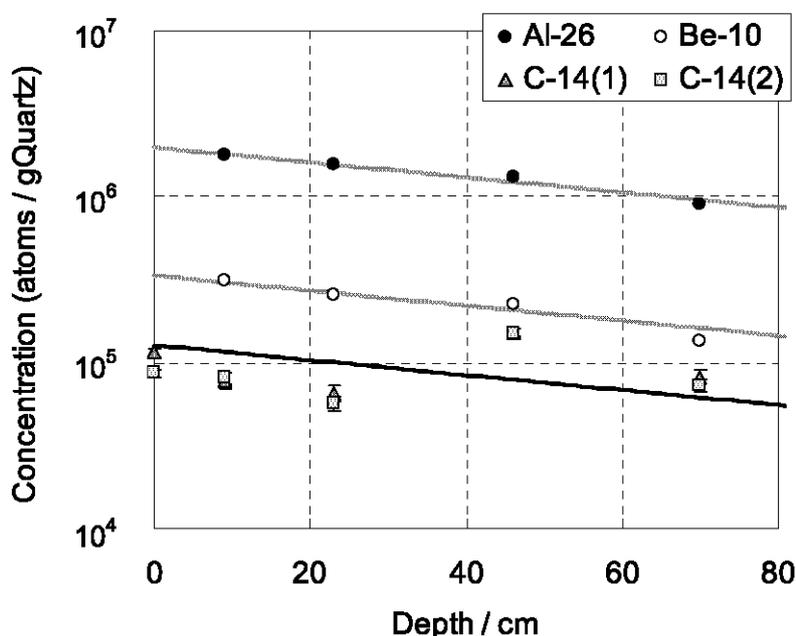


Figure 2 Depth profile of C-14, Be-10, and Al-26 concentration in the quartz samples

石英中の C-14 の回収率についてより定量的な議論を行うために必要となる標準試料の製造について以下に示す。石英の主要構成元素である酸素に中性子を照射することで C-14 を生成することができる。この

前者の生成経路は $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ であり、O-17の同位体比は0.038%、熱中性子反応断面積は0.235(b)である。京都大学原子炉実験所の研究炉(KUR)の重水照射設備においては $10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 程度の熱中性子のフラックスで照射可能であり、二酸化ケイ素 10 gを30分照射することで、 3×10^7 個のC-14を生成する。これを1 mgのデットカーボンで希釈すると、おおよそ50pMC程度の濃度となる。照射時間、酸化物および担体炭素の量を任意に調整することで、AMS測定に都合の良い試料の製造が行える。また、酸化物の種類を変えることで、試料処理法の検討に適切な標準試料の調製も可能となる。

参考文献

- [1] T. Kubota et al. 2008. Summaries of Researches Using AMS at Nagoya University (XIX): 154-159.
- [2] Mahara et al. 2009. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (in press)
- [3] D. Lal and A.J.T. Jull. 1994. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (B92): 291-296.
- [4] A.J.T. Jull et al. 1994. Nuclear Instruments and Methods (B92): 308-310.
- [5] Y. Yokoyama et al. 2004. Nuclear Instruments and Methods (B223-224): 253-258.
- [6] N. A. Lifton et al. 2001. Geochimica et Cosmochimica Acta (65): 1953-1969.
- [7] P. Naysmith et al. 2004. Radiocarbon (46): 201-206.
- [8] K.J. Kim et al. 2007. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (B259): 632-636.

日本語要旨

石英試料(阿武隈高原北部において、表層から地下70 cm (120 g/cm^2)までの深さから採取したもの)に、天然石墨と酸化銅を添加して 1900°C で加熱した。この加熱処理により、熔融石英からC-14を抽出し、また天然石墨を酸化銅で酸化し炭素の担体ガスに転換した。抽出処理において、モダンカーボンによる汚染を減らすために、天然石墨を担体ガスの前駆体として使用した。この理由は、天然石墨中は、C-14含有量が無視でき、保管中に大気中の炭酸ガスによって汚染を受けにくいからである。

AMS測定の結果、天然石墨のC-14濃度は 1.2×10^5 (atoms/mg)であり、この値を基に算出した熔融炉のC-14のバックグラウンドは $(2\sim6) \times 10^5$ 個となった。石英試料中のC-14濃度は $5.7 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ (atoms/g)となり、削剥速度はBe-10およびAl-26の分析から得られた $1.8 \times 10^{-3} \text{ cm/y}$ とおおよそ一致した。

(学会発表)

Measurement of C-14 in quartz samples from northern Abukuma region, Japan, using natural graphite as precursor of carrier

Takumi KUBOTA, Yasunori MAHARA, Tomoko. OHTA, and Toshio NAKAMURA

20th International Radiocarbon Conference, June 2009, Hawaii