

加速器質量分析法によるC-14年代測定

吉 田 邦 夫

-
1. はじめに
 2. C-14年代測定法と加速器質量分析法
 3. 東大AMS・C-14測定システム
 4. C-14測定法の現状
 5. 測定試料の調製
 6. 鉄器の年代測定
 7. C-14年代値の取り扱い
-

論文要旨

加速器質量分析法 (AMS) を利用することにより C-14 年代測定は大きく飛躍した。従来の β 線計数法にくらべ、炭素試料の必要量は約千分の一となり、測定時間も短縮でき、さらに測定可能な年代も 5 万年以上までさかのぼることができるようになった。

東京大学原子力研究総合センターのタンデム加速器を用いた東京大学 AMS システムの特長は、「内部ビームモニター法」で、 ^{14}C を測定すると同時に ^{13}C を測定し、精度の高い測定を可能にしている。ここでは、C-14 測定システムの仕組みと C-14 年代値を決定する方法を解説する。この C-14 測定システムの精度、再現性は $\pm 1\%$ 以下であり、測定限界は 67,000 年 BP と世界最高水準にある。また、測定試料は無定形炭素のかたちで約 2 ~ 3 mg と極微量でよいが、それだけに現代炭素の汚染に十分注意しなくてはならない。木片・木炭などの植物組織や泥炭、貝殻だけでなく、炭素含有量の小さい骨・歯や岩石・鉱物、水・氷などの試料についても、それぞれの試料形態に応じた化学処理法により、微量でも炭素を取り出すことができるので、 ^{14}C の測定が可能である。

一方、AMS による C-14 年代測定法によって鉄器の製造年代を推定する方法を開発した。製錬する際に鉄の中に取り込まれた炭素を分離する化学処理法を考案し、C-14 年代値を測定した。さび片だけでも測定できることが明らかになったことから、貴重な鉄資料を測定できる可能性が開けた。

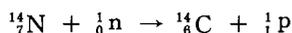
しかし得られた C-14 年代を暦年代に置き換えるには、いくつかの問題がある。C-14 年代値の意味と提案されている補正方法を正確に理解して、適切に年代値を扱う必要がある。

1. はじめに

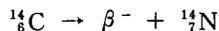
考古学資料の実年代を知りたいと思うのは、考古学者に限らない。発掘された人骨が生きていた時代は？ 布が織られたのはいつ頃か？ 土器はいつ頃作られ、使われていたのか？ 鉄器が製錬されたのは何年前なのか？ このような素朴な疑問に答えられるような時代がやってきた。非常にわずかな有機物でも取り出すことができれば、年代測定ができるようになったのである。貴重な考古学資料を大量に破壊せずに年代を測定できる点は、非破壊分析法に通じる点がある。微量試料の年代測定を可能にした加速器質量分析法 (Accelerator Mass Spectrometry ; AMS) による C-14年代測定法の技術と到達点をまとめた。

2. C-14年代測定法と加速器質量分析法

^{14}C は半減期が $5,730 \pm 40$ 年 (GODWIN 1962) の放射性同位元素で、宇宙線の照射によってできる宇宙線生成核種である。(一次)宇宙線の大部分は陽子で、これが大気原子核と核反応を起こし二次宇宙線を生成する。主に高速中性子、 μ 中間子などであるが、このうちエネルギーを失った中性子が大気上層部で大気と核反応を起こし、次のように ^{14}C を生成する。



生成速度は成層圏下部で $1.4 \text{ atm/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、対流圏上部で $1.1 \text{ atm/cm}^2 \cdot \text{sec}$ とされている (DAMON 1978)。生成した ^{14}C は酸化されて $^{14}\text{CO}_2$ となり、大気循環系に入り普通の CO_2 と共に拡散する。大気中の平均滞留時間は数年程度で、生物圏、海洋(水圏)などに取り込まれる。 ^{14}C は β 壊変して ^{14}N になる。



宇宙線強度の大きな変動がなければ ^{14}C は常に一定の割合で生成され、滞留時間にくらべて半減期は十分に長いので、 CO_2 循環系の中では放射平衡に達する。つまり、生成する ^{14}C の量と壊変する量とが等しくなって、大気、海洋などで ^{14}C は常に一定の濃度を示すことになる。

炭素の同位体存在度	^{12}C	98.90%
	^{13}C	1.10%
	^{14}C	$1.2 \times 10^{-10}\%$

^{12}C と ^{13}C は同じ種類の原子だがその重さ(質量数)が異なる。重い原子は概して反応が遅くなり、これを同位体分別効果と呼ぶ。有機生命体は、炭酸同化・呼吸作用、食物連鎖により、 CO_2 貯蔵庫(大気、海洋など)と平衡状態にある。大きな同位体分別効果がなければ、有機生命体は貯蔵庫と同一の炭素同位体組成を示すことになる。しかし、生命活動を停止すると、新たな ^{14}C

の供給が途絶えるので、放射性的¹⁴Cは崩壊し続け、死後年数がたつにつれて、¹⁴Cの含有量(率)は低下し続ける。したがって遺存体中の¹⁴C量を測定すれば、死後の経過時間を求めることができる。これがC-14年代測定法の原理である(LIBBY 1947)。

死後年数と¹⁴C含有率、崩壊速度の関係は表1のようになる。

表1 死後年数と¹⁴C含有率、崩壊速度の関係(dpm; 1分間あたりの崩壊数)

死 後 年 数	現代炭素	1 万年	3 万年	6 万年	10万年
¹⁴ C含有率	1.2×10^{-12}	3.6×10^{-13}	3.2×10^{-14}	8.5×10^{-16}	6.7×10^{-18}
崩壊速度 dpm/gC	13.8	4.1	3.7×10^{-1}	9.7×10^{-3}	7.7×10^{-5}
¹⁴ C原子数 /mgC	6.0×10^7	1.8×10^7	1.6×10^6	4.2×10^4	3.4×10^2

このように試料に含まれる放射能は非常に微弱なので、放出されるβ線を測定するためには、通常低バックグラウンド微弱放射能測定装置を使って、大量の試料を長い時間をかけて測定している。気体比例計数管の場合、1.4gの炭素を含むアセチレンを用いて測定可能な年代が約3～4万年まで。ベンゼンを合成するシンチレーション法では、2～2.6gの炭素で4万年程度とされている(富樫 1983)。

しかし、我々が取り扱える試料には限りがある。半減期が長い場合には、放射壊変を待って壊変した数(放出されるβ線の数)を数えるよりは、崩壊前の原子そのものを直接数えるほうがずっと効率がよいし、感度がよくなる。たとえば6万年前の試料では、炭素1gを使っても100分間に崩壊してβ線を出すのは1個だけである。しかし、その中にはまだ崩壊していない¹⁴Cが4,000万個もあり、たった1mgの中に4万個も残っている。検出効率が1,000分の1であったとしても40個測定できることになる。質量分析器を使えば原子を1個ずつ数えることができる。ところが、なにせ¹⁴Cは¹²C原子の高々1兆分の1しかない。ちょっとやそつとでは、測れるものではなかった。1977年MULLERが提案した加速器質量分析法は、イオン加速器を使って高エネルギー質量分析をしようというものであった。これまでの質量分析法と異なるのは主に次の点で、イオンを高エネルギーに加速することによって実現できることになる。

- ① 同重体(同じ質量を持っている原子)の質量はほとんど差がないので、分離が難しい。しかし同重体イオン(たとえば¹⁴C³⁺と¹⁴N³⁺)は、物質中を通過するときのエネルギー損失の差から区別できる。CよりもNのほうが多くのエネルギーを失うので、同重体イオンが同一エネルギーをもつ場合でも適当な厚さの薄膜を通せば、¹⁴N³⁺は¹⁴C³⁺のエネルギーよりも低いエネルギーとなり、粒子エネルギー検出器で2つのイオンは識別して計数できる。
- ② 同一質量の分子イオンは、分解してしまう。
- ③ 重イオン(粒子エネルギー)検出器のバックグラウンドは、非常に低い。

C-14年代測定法では、必要な試料は放射能測定の1,000分の1、測定限界は5年以上にまでさかのぼることができる。加速器質量分析法はこのような画期的な特長を持つため、¹⁴Cだけでなく他の長半減期宇宙線生成核種の測定に利用されている。特に、¹⁰Be(半減期160万年)、²⁶Al

(半減期73万年)は広範な領域で応用され、3年に一度開催される国際会議は、1990年に第5回を数えるまでになった。

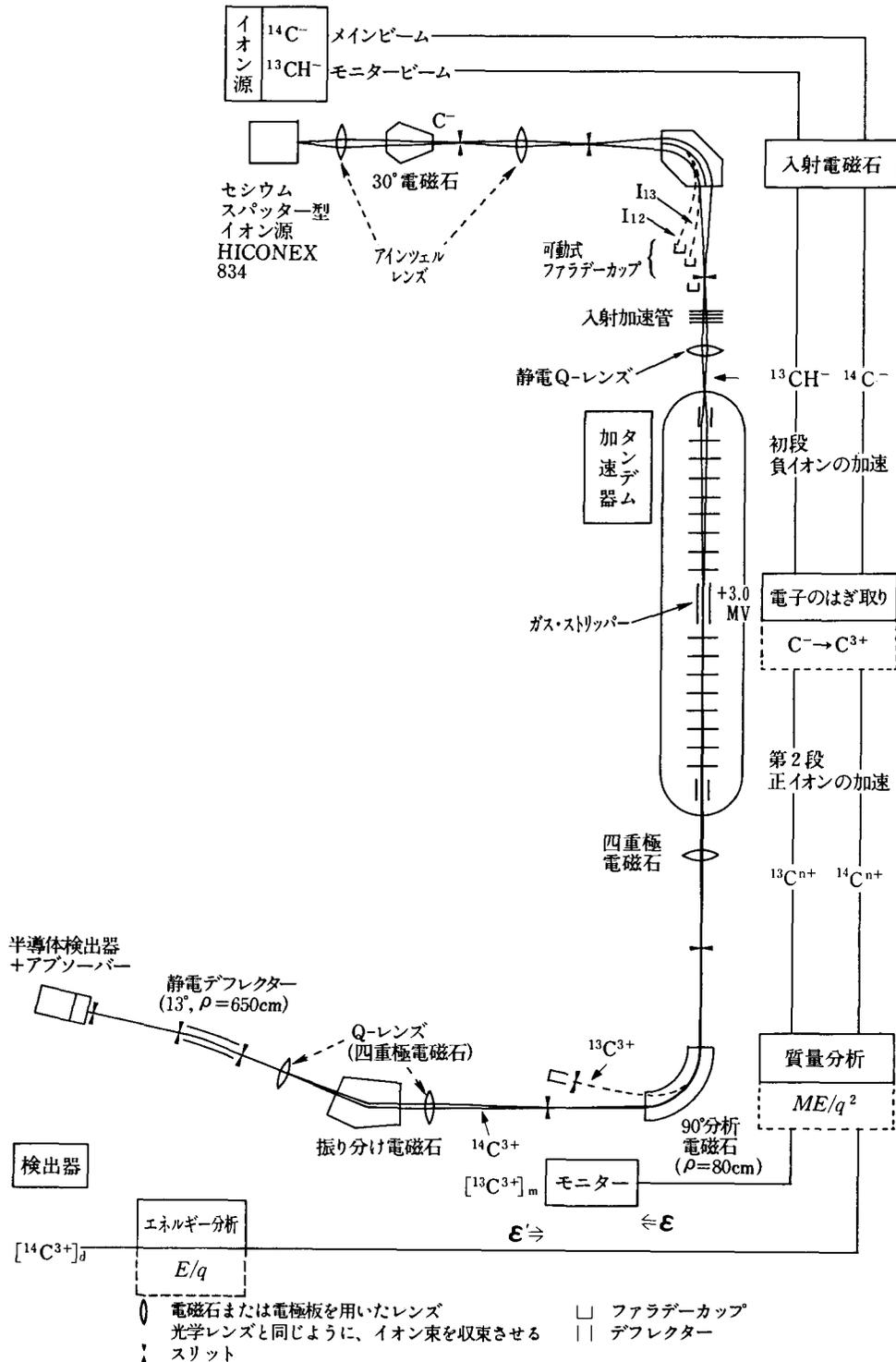


図1 AMS システム

3. 東大 AMS・C-14 測定システム

東京大学原子力研究総合センター（RCNST）のタンデム型イオン加速装置を用いた加速器質量分析法は、1980年に開発を始めた。多くの人手（東大 AMS グループ；文末）と時間をかけた結果、現在では ^{10}Be 、 ^{14}C 、 ^{26}Al を定常的に測定している。

東大 AMS は、他のシステムと異なった方法をとっている。他システムでは、目的の原子 (^{14}C) と安定同位体 (^{12}C または ^{13}C) を交互に加速・測定するのが普通である。本システムでは、目的の原子 (^{14}C) の負イオンと同じ質量の分子イオン ($^{13}\text{CH}^-$) を同時に加速して、2種の正イオン ($^{13}\text{C}^{3+}$ と $^{14}\text{C}^{3+}$) を同時に測定している。この方式では、イオン源の変動や加速器の状態変化の影響を受けないので、高精度の測定が可能になる。これを名付けて「内部ビームモニター法」と呼んでいる。

東大 AMS システムを図1に示す。タンデム加速器は5階建ての建物に設置され、5階にイオン源が、1階に測定室・制御室が配置されている(図2)。

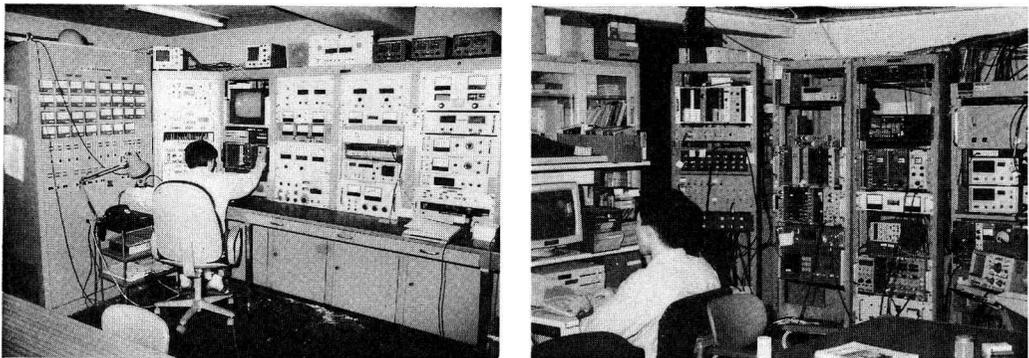


図2 a, b 測定・制御室

(1) イオン源・入射イオンの選別

タンデム加速器は、負イオンを打ち込んで加速する装置である。

a. イオン源で負イオンを生成する

〈図1 イオン源〉

負イオン源は、セシウム・スパッター型 HICONEX 834 を用いている。セシウムイオン (Cs^+) で、試料中の炭素原子をたたき出し、負イオン (C^- など) を作る。試料中に含まれる負イオンになりやすい原子は、同じように負イオンになる。酸素や塩素などは炭素より負イオンになりやすいので、 O^- 、 Cl^- が生成する。空気中にたくさんある窒素は、N原子の電子親和力（負イオンの作りやすさ）が負で、 N^- の寿命が短いので、できても瞬時に消滅してしまう。また、 CH^- や CH_2^- 、 NH^- などの分子イオンも同時に生成する。

b. $^{14}\text{C}^-$, $^{13}\text{CH}^-$ の選別

〈図1 入射電磁石〉

生成したこれらの負イオンのうち、質量数が14のイオンだけが入射加速管を通るように 90° 入射電磁石で曲げる。同じエネルギーをもつ1価イオンの円軌道の半径は、質量の平方根に比例する。したがってこれより質量の小さい質量数12や13のイオンは、より大きく曲げられるので、それぞれ可動式のファラデーカップを使って電流を測定する。このように $^{14}\text{C}^-$, $^{13}\text{CH}^-$ などの質量数が14のイオンが選別され、加速管に入射される。

(2) 高エネルギー加速・分子イオンの分解・荷電変換

〈図1 タンデム加速器〉

加速管中央の電極には、+3.0MV (300万ボルト)の高電圧がかけられている。負の電気を持ったイオンは正の中央電極に引かれ、加速される(負イオンの加速;初段)。加速された負イオンは、中央電極内にあるガス・ストリッパを通る。ガス・ストリッパでは、細い円筒内にアルゴン(Ar)ガスを流し、ごく希薄なガス層を作る。このガス層を通過させることによって、分子イオンを分解し、負イオンの電子をはぎ取り(ストリップし)、正電気を持ったイオンとする($^{14}\text{C}^{n+}$, $^{13}\text{C}^{n+}$, H^+ ...など)。これらの正イオンは中央電極の正の電気との反発力によってさらに加速される(正イオンの加速;第二段)。タンデム加速器では、このように2段階の加速が行われる。タンデム(Tandem)とは、2頭の馬を縦につないだ馬車のことで、加速の特徴を表している。

(3) イオンの選別・ ^{13}C イオンの測定

〈図1 質量分析 モニター〉

加速管を出た正イオンは、いろいろな価数の、さまざまなエネルギーのものを含んでいる。たとえば ^{14}C イオンにも、 $^{14}\text{C}^+$, $^{14}\text{C}^{2+}$, $^{14}\text{C}^{3+}$, $^{14}\text{C}^{4+}$...がある。これらの割合は加速電圧とストリッパガスの流量(ガス圧力)によって変化する。東大AMSでは、 C^{3+} が最大になる条件で測定している。

これらのイオンのうち、 $^{14}\text{C}^{3+}$ がメインビームとなるように分析電磁石を調整する。このとき、 $^{13}\text{CH}^-$ が解離した $^{13}\text{C}^{3+}$ は、 $^{14}\text{C}^{3+}$ より大きく曲げられるので、これをモニター・ファラデーカップで受け、その電流が振動容量型微小電流計を通して計測、積算される。

ここで[]は原子数、分子数、またはイオン数を表し、添字のm, sはそれぞれモニター・ファラデーカップ、試料中での値を示すことにする。たとえば、 $^{13}\text{C}]_m$ はモニター・ファラデーカップで測定した $^{13}\text{C}^{3+}$ のイオン数を、 $^{14}\text{C}]_s$ は試料中での ^{14}C の原子数を示している。

$^{13}\text{C}]_m$ とイオン源での質量数14のイオン電流 I_{14} の間に次式が成立する。

$$^{13}\text{C}]_m = I_{14} \times \frac{^{13}\text{CH}]_s}{^{13}\text{CH}]_s + ^{14}\text{C}]_s} \times \epsilon \quad (1)$$

式中の ϵ はタンデム加速器中でのイオンビームの透過効率を表わしている。

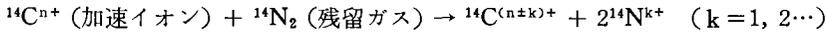
また、このモニター・ファラデーカップに付属する上下1対のスリットに流れる微小電流を増幅、ビーム電流の変動を検出し、加速電圧 (3.0MV) の安定化 (スリット・フィードバック) を行っている。

(4) 不純物イオンの除去

〈図1 エネルギー分析〉

メインビームの $^{14}\text{C}^{3+}$ は四重極電磁石で集束させ、静電デフレクターで荷電変換による不純物イオンや散乱イオンを除く。

加速管内の残留ガスと加速イオンとの相互作用により荷電変換が起きている。



これらの不純物イオンは、加速管のどの位置で荷電変換を起こしたかによっていろいろなエネルギー値をとり得るので、連続エネルギースペクトルを持つ。目的のイオン ($^{14}\text{C}^{3+}$) と同時に静電デフレクターに入ってくる不純物イオンは分析電磁石の通過条件 (ME/q^2) が同じ値を持つイオンである。これらは一般には静電デフレクターの通過条件 (E/q が同じ) を同時には満たさないで、これらの不純物イオンや散乱イオンは除去される。ここで、 M はイオンの質量数、 E はエネルギー、 q はイオンの価数を示している。

(5) ^{14}C イオンの検出

〈図1 検出器〉

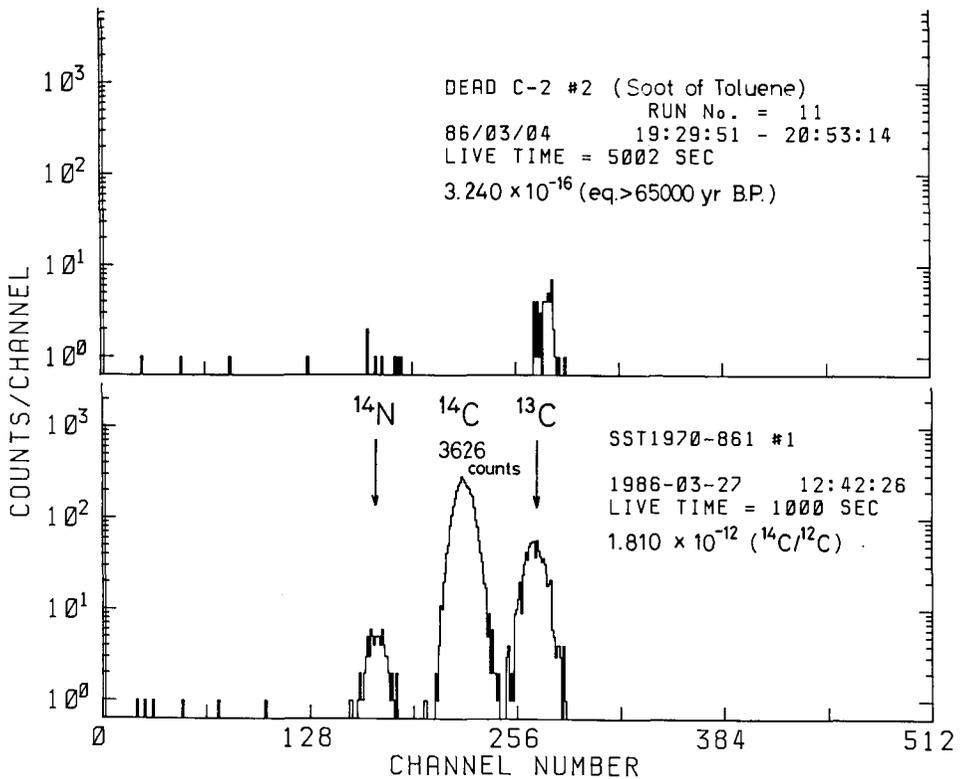


図3 エネルギースペクトル

$^{14}\text{C}^{3+}$ の検出器系は、コバルトベース合金(Cr, Ni, Fe)の薄膜である Havar foil ($1.8\text{mg}/\text{cm}^2$; $2.2\mu\text{m}$) および半導体検出器(SSD; ORTEC BF-25-300-60)で構成されている。ここで同重体の $^{14}\text{N}^{3+}$ は薄膜通過時のエネルギー損失が大きいので $^{14}\text{C}^{3+}$ より低エネルギーとなる。SSDでイオンのエネルギーを測定すると、エネルギースペクトルが得られ、 ^{14}C が ^{14}N と分離してカウントされる。

図3に、いくつかの典型的なエネルギースペクトルを示す。

$^{14}\text{N}^{3+}$ が大量に存在すると分離できなくなるが、さきに述べたように、イオン源で選別効果が働く。これは、タンデム加速器を用いたAMSの大きな特長である。

検出器の計数 $[^{14}\text{C}]_d$ について、式(1)と同様の関係が成り立つ。

$$[^{14}\text{C}]_d = I_{14} \times \frac{[^{14}\text{C}]_s}{[^{13}\text{CH}]_s + [^{14}\text{C}]_s} \times \varepsilon \times \varepsilon' \quad (2)$$

添字dは検出器での値を、 ε' はモニター・ファラデーカップから検出器までのビーム透過効率を示している。

(6) CH^- 生成率

式(2)を式(1)で割ると、式(3)が得られる。

$$\frac{[^{14}\text{C}]_d}{[^{13}\text{C}]_m} = \frac{[^{14}\text{C}]_s}{[^{13}\text{CH}]_s} \times \varepsilon' \quad (3)$$

計測された ^{13}C は $^{13}\text{CH}^-$ に由来するものなので、試料中の全 ^{13}C 濃度に換算するには次のような処理が必要となる。まずイオン源における CH^- の生成率(R_H)に同位体効果がないとすれば、次式が成立する。

$$R_H = \frac{[^{12}\text{CH}]_s}{[^{12}\text{C}]_s} = \frac{[^{13}\text{CH}]_s}{[^{13}\text{C}]_s} \quad (4)$$

これを用いて試料中の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比は次のように計算される。

$$\begin{aligned} \frac{[^{14}\text{C}]_s}{[^{13}\text{C}]_s} &= \frac{[^{14}\text{C}]_s}{[^{13}\text{CH}]_s} \times \frac{[^{13}\text{CH}]_s}{[^{13}\text{C}]_s} \\ &= \frac{[^{14}\text{C}]_d}{[^{13}\text{C}]_m} \times \frac{1}{\varepsilon'} \times \frac{[^{13}\text{CH}]_s}{[^{13}\text{C}]_s} = \frac{[^{14}\text{C}]_d}{[^{13}\text{C}]_m} \times \frac{1}{\varepsilon'} \times R_H \end{aligned} \quad (5)$$

ここで CH^- 生成率(R_H)はイオン源のイオン電流 I_{12} 、 I_{13} を測定し、天然の同位体比を用いて以下のように計算することができる。

I_{12} は $^{12}\text{C}^-$ の電流である。

$$I_{12} = k [^{12}\text{C}]_s \quad (6)$$

k はイオン化効率などに依存する定数である。

I_{13} は $^{12}\text{CH}^-$ と $^{13}\text{C}^-$ を含んでいる。

$$I_{13} = k([^{12}\text{CH}]_s + [^{13}\text{C}]_s) = k(R_H \times [^{12}\text{C}]_s + [^{13}\text{C}]_s) \quad (7)$$

式(7)を式(6)で割る。

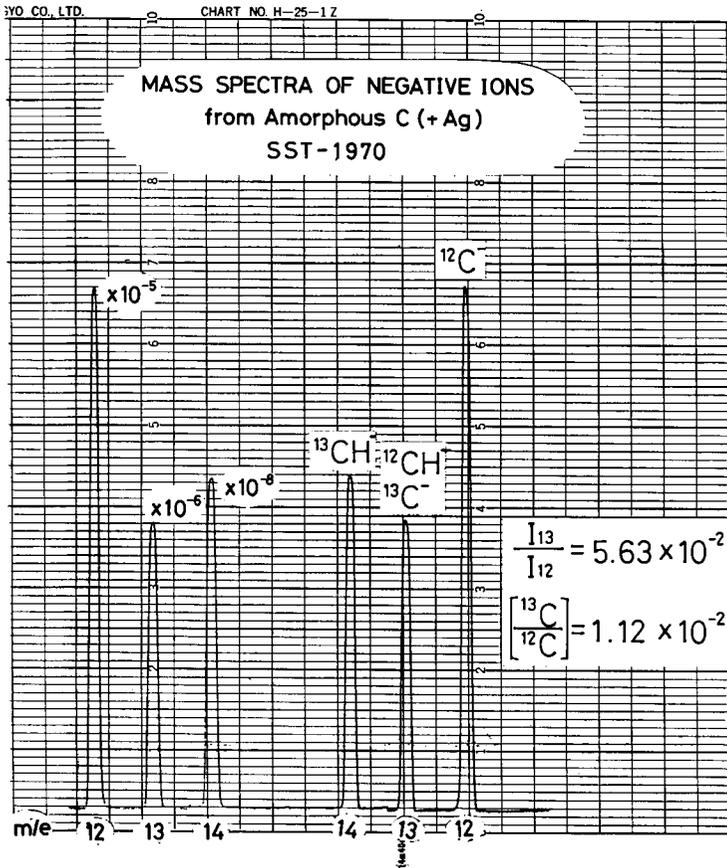


図4 イオン源スペクトル

$$\frac{I_{13}}{I_{12}} = R_H + \frac{[^{13}\text{C}]_s}{[^{12}\text{C}]_s} \quad (8)$$

R_H について解いて、天然の同位体比 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1.12 \times 10^{-2}$ を用いる。

$$R_H = \frac{I_{13}}{I_{12}} - \frac{[^{13}\text{C}]_s}{[^{12}\text{C}]_s} = \frac{I_{13}}{I_{12}} - 1.12 \times 10^{-2} \quad (9)$$

I_{13}/I_{12} は測定中に少しずつ変化するので、ファラデー・カップで I_{12} , I_{13} を常時測定している。質量数が12,13のイオンは、 90° 入射電磁石で、質量数が14のイオンより大きく曲げられるので、2つの可動式ファラデー・カップをそれぞれ I_{12} , I_{13} の位置にセットする。イオン源におけるスペクトルの例を図4に示す。

(7) 年代値の算出

式(5)に式(9)を代入すれば、 $[^{14}\text{C}]_d/[^{13}\text{C}]_m$ は測定値を使い、試料中の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比を決定できる。

$$\frac{[^{14}\text{C}]_s}{[^{13}\text{C}]_s} = \frac{[^{14}\text{C}]_d}{[^{13}\text{C}]_m} \times \frac{1}{\epsilon'} \times \left(\frac{I_{13}}{I_{12}} - 1.12 \times 10^{-2}\right) \quad (10)$$

ビーム透過効率 ϵ , ϵ' のうち ϵ は式(3)の計算で消去され、 ϵ' も ^{14}C 年代を求める場合には、次式のように標準試料との比をとることにより消去できるので、測定する必要はない。実際に測定した値としては、 $\epsilon = 5 \sim 10\%$, $\epsilon' = \sim 100\%$ が得られている。

$$^{14}\text{C年代} = T_{1/2} \times \log_2 \frac{[^{14}\text{C}/^{13}\text{C}]_{\text{std}} / \alpha}{[^{14}\text{C}/^{13}\text{C}]_{\text{sample}}}$$

ここで $T_{1/2}$ は、 ^{14}C の半減期で LIBBY の値 5568 ± 30 年を用いる (第5回放射性炭素国際会議, 1962, Cambridge)。また考古学年代は AD1950 を基準として、そこからさかのぼる年数で表し、後に BP を付記することになっている。ところで、1954 年以降は核実験で大量の ^{14}C が放出され、1964 年には大気中の ^{14}C 濃度は現代炭素の値の約 2 倍にまで増加した。その後減少しているが、まだ現在の大気は ^{14}C の標準物質としては使えない。具体的には、NBS 標準試料 シュウ酸 (SRM4990) の 95% 値を、現代炭素の値として用いている。東大 AMS では、学習院大学木越教授提供の炭化糖 SST-1970 (現代炭素の 1.51 ± 0.01 倍; Australian National Univ. ショ糖) を標準試料として用いている。式の α は現代炭素に対する各標準試料の係数で、標準試料の測定値を 1950 年値に戻している。

4. C-14測定法の現状

(1) 試料の化学形態とイオン電流

多くの報告によると、グラファイト化などの方法をとらないと十分なイオン電流が得られないとされていた。しかし、無定形炭素に適量の銀 (Ag) を混合し、直径 1.5mm の試料孔にハンドプレスした試料で、グラファイト製試料 ($I_{12} = 2-5 \mu\text{A}$) にほぼ匹敵するイオン電流 ($< 6 \mu\text{A}$) が得られることがわかった。通常約 2mg の無定形炭素に、重量で約 3~9 倍の銀粉 ($10 \mu\text{m}$) を混合する。重量比 9 倍で炭素と銀の原子数は 1 : 1 となる。めのう乳鉢で十分粉碎・混合した後、ハンドプレスにより測定試料を作っている。この作業は注意して十分に時間をかけないと、 CH^- 生成率が変動し、測定精度が悪くなってしまう。

試料の必要量は、無定形炭素の形で 1mg 以下で測定できるが、通常は試料処理の容易さを考慮して 2~3mg を用いている。イオン源 (HICONEX 834) の制約もあり、試料の最低必要量は、炭素として約 0.2mg である。

試料ホルダーには 12 個の試料が装着できる。標準試料とビーム調整用試料が必要なので、一度に測定試料を 10 個入れることができる。

(2) 加速・分析条件の設定

メインビームの $^{14}\text{C}^{3+}$ は極微量なので、これを使ってレンズ系等の、ビーム搬送系の調整・設定を行うことはできない。そこでカルシウムシアナミド試料 ($\text{CaCN}_2 + \text{Ag}$) を用いて、質量数 26 の ($^{12}\text{C}^{14}\text{N}$) $^-$ を入射する。 $^{14}\text{C}^{3+}$ (12.060 MeV) と同じエネルギーを持つ $^{14}\text{N}^{3+}$ のビームの像を石英ガラス製のビューワー上に作り、振分け電磁石、四重極電磁石、静電デフレクターの調整・設定を行う。

(3) 再現性

東大 AMS・C-14 測定法の精度，再現性は±1%以下で，年代値にして±80年以下となる。図5は，試料測定の間何回か測定する標準試料 (SST-1970) の測定値をまとめたものである。同時に3つの標準試料を装着して測定し，それぞれの標準試料について加重相平均と標準偏差を求めている。3つの標準試料の加重平均値は互いに±0.8%で一致している。各測定値の誤差棒は¹⁴C計数の統計誤差(1σ)だけを表している。

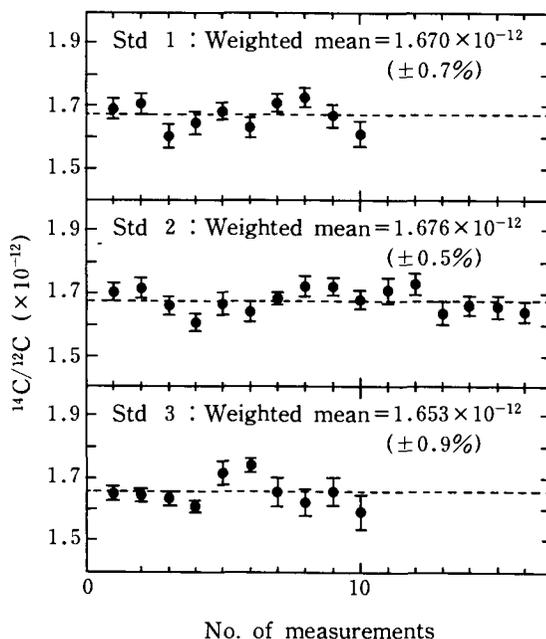


図5 標準試料の測定精度

(4) 測定系のバックグラウンド

炭酸ガスや有機物はたとえ真空中であろうとも存在するものであるし，試料は絶えず現代炭素による汚染にさらされている。測定系のバックグラウンドを見積るために，古い炭素の測定を行った。石油は有機起源であるが，非常に古いので¹⁴Cは死滅しているものと考えてよい。石油化学製品であるトルエン（和光純薬，試薬特級）を空气中で不完全燃焼させ，生じたすすを集めて試料とした。試料のすすおよび使用する銀粉を，真空下約800°Cでベーキングするとバックグラウンドとなる¹⁴Cの計数を減少させることができる。得られた測定値は，年代に換算すると55,000～67,000年となり，測定系のバックグラウンドは世界のトップレベルにある。

当初，心配された銀粉による汚染は，このレベルの測定までは影響がないことが判明した。直接，銀粉のみ，銅コーンのみを用いた測定では，次のような結果が得られている。通常，炭素を含む試料では， $I_{12} \geq 2\mu A$ なので，死滅炭素を銀粉と混ぜて測定すると，¹⁴C/¹²Cの値は1,000分の1になる。

Ag Powder (添川理化学)	¹⁴ C/ ¹² C	=	4.78×10^{-13}	, I_{12}	=	8 nA
	(乾圧貴金属加工)		=	1.28×10^{-12} ,		= 5 nA
Cu Cone			=	1.09×10^{-13} ,		= 10 nA

(5) CH⁻生成率の安定化の試み

東大 AMS システムの特長は極微量の¹⁴C⁻と同時に¹³CH⁻を打ち込む点にあった。¹³CH⁻入射の目的は，①入射系のレンズなどの調整のためのガイドビームとして用い，②加速後に¹⁴C³⁺と同時に¹³C³⁺を測定し，同時に，③加速電圧を安定化するためのスリット・フィードバックに

$^{13}\text{C}^+$ を使うためである。

前節で述べたように、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の値を求めるには、 CH^- 生成率を用いる。したがって、東大AMSシステムの制約は、 CH^- 生成率の変動が測定値に大きく影響することにある。特に CH^- 生成率が小さい場合には、大きな誤差を生じるし、イオン源の調整が難しくなる。そこで生成率安定化の方法を検討してきた。

a. ガス吹き付け

イオン源中の試料面にアンモニア (NH_3) ガスを吹き付けると、 NH_3 量にほぼ比例して、 I_{13} が約2倍まで増加する。しかしこの方法は、ガス制御が難しく、イオン源の真空が悪くなるので実用的ではない。また、水素ガスでは効果がなかった。

b. 水素吸蔵金属、水素化物

水素ガスを吸着させたチタン (Ti)、水素化チタン (TiH_2)、水素ガスまたはアンモニアガスを吸着させたパラジウム (Pd) を試料中に混合して測定したが、 CH^- 生成率を増加させることはできなかった。TiやPdは水素吸蔵金属として知られているので効果が期待されたが、逆に生成率が減少することがわかった。水素化カルシウム (CaH_2)、水素化リチウム (LiH)、水素化ホウ素リチウム (LiBH_4) などの水素化物も効果がみられなかった。

c. アンモニウム塩

アンモニアガスの吹き付けが成功したことから、4種類のアンモニウム塩を試料中に混合して測定した。アンモニウム塩として、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 炭酸アンモニウム、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 硫酸アンモニウム、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ リン酸水素アンモニウム、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ リン酸アンモニウムを用いた。結果は次のようにまとめられる。

- ① CH^- 生成率は、アンモニウム塩の量にほぼ比例して増加する。
- ② 5時間以上、安定な生成率を示す。
- ③ アンモニウム塩の量を増やすと、酸素イオン O^- が増加して、質量数12, 13の電流が減少する (全体のビーム電流も低下する)。
- ④ 試料(C)に対してアンモニウム (NH_4^+) 塩をC:H=1:1 (原子数比) となるように混合するのがよい。

また、特に CH^- 生成率の小さいトルエンのすす (死滅炭素) を、飽和水蒸気と接触させて、加熱処理をせずに測定したが、これも効果がみられなかった。 CH^- イオンの生成は、炭化が不完全なために、炭化物中に化合物の形で残っている水素によるものと思われる。

(6) AMSで測定可能な年代

¹⁴C測定における最近の典型的な条件は次のようなものである。

$$\begin{aligned} \text{イオン化効率} &= 2\% & \text{加速器透過効率} (\epsilon) &= 10\% \\ m/e=12 \text{ 電流} &= 2\mu\text{A} & I_{13}/I_{12} \text{ 電流比} &= 4 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

したがって1mgの炭素を用いると、約22時間ビームを引き出すことが可能となる。これをもとに¹⁴C計数、測定時間を計算してみた。

ところで、試料が少なくなると別の制約が生じてくる。計算上は0.1mgの炭素で約2時間測定ができることになるが、試料が少なくなると必ずしもこの比例関係が成り立たない。約0.2mgで1時間強測定できるという現状である。たとえば3万年前の試料について60分しか測定できなければ、統計誤差は約10% (±800年) までしか得られないことになる。イオン化効率をもっとよいイオン源 (前方からスパッターするタイプ) を使えば重量が10分の1程度でも、同様の測定が可能になるだろう。

十分な量の試料を用いた場合、測定系のバックグラウンドを減少させることができれば、8万年程度が手が届きそうな領域と言えるであろうか。

表2 東大・AMSのC-14試料測定能力 (cpm ; カウント/分)

試料年代	現代	3万年	6万年	8万年	10万年
試料重量	1 mg	1 mg	1 mg	1 mg	>7 mg
¹⁴ C 計数	90 cpm	2.4 cpm	0.06 cpm	2 counts	2 counts
統計誤差	± 2 %	± 5 %	± 25 %	± 70 %	± 70 %
誤差年代	± 160 yr	± 400 yr	± 2,000 yr	± 5,600 yr	± 5,600 yr
測定時間	28 分	170 分	250 分	350 分	66 時間

5. 測定試料の調製

(1) 現代炭素による汚染の影響

C-14年代測定法の宿命は、現在周囲に存在する大気や多くの有機物が最大の¹⁴C含有率を持っていることにある。まわりに多量の¹⁴Cがあるのに、測定する対象は逆に¹⁴Cの含有率が少ないのである。汚染はごく普通に起きてしまう。

年代測定に使われる考古学的資料などは、さまざまな段階で¹⁴Cの汚染を被る。たとえば、発掘される前には、炭酸塩や有機物による汚染や、炭酸ガスの吸着は必ず起こっているものと考えべきであるし、また発掘後、資料の取り扱いや試料調製の段階においても同様に汚染される。AMSで取り扱われる試料の量は非常に少ないので、汚染の影響は大きく、事態は深刻である。そのために、試料調製で最も注意すべき点は、新たな汚染を防ぐことであり、試料調製の目的の一つは汚染の除去にあるとしてよい。

表3 現代炭素による汚染の影響

真の年代		1 万年	3 万年	6 万年	∞
汚染の割合					
1	%	9,730	27,200	36,600	37,000
0.1	%	9,970	29,700	51,900	55,500
0.01	%	10,000	30,000	58,700	74,000

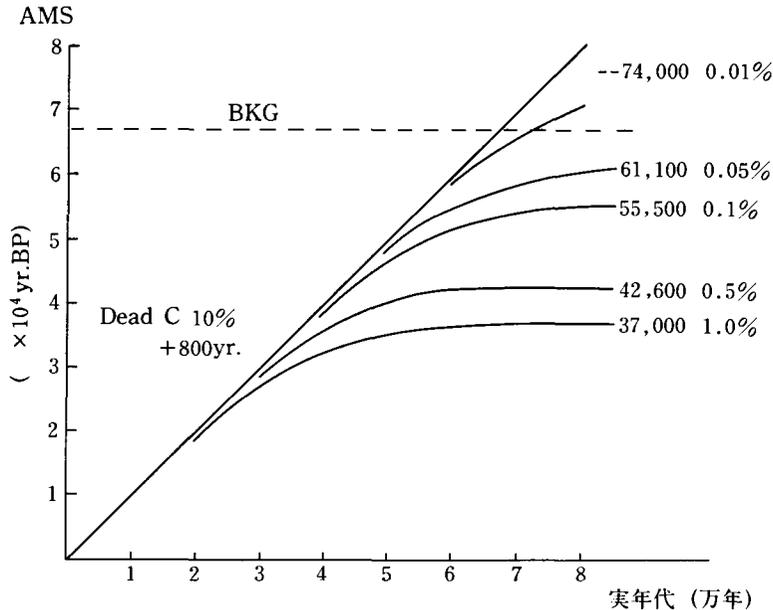


図6 現代炭素による汚染

現代炭素による汚染が、年代測定にどの程度影響を与えるかを表3および図6に示す。試料の炭素重量に対する重量百分率で表した現代炭素の汚染があった場合、真の年代に対して、測定によって得られる見かけの年代はどのようになるかを表している。

たとえば100mgの試料炭素に対して、現代炭素がわずか0.1mg(0.1%)混入しただけで、どんなに古い試料でも、55,500年以上の年代を得ることはできない。測定する試料は、炭素として0.5~3mgであり、場合によっては、これが化学処理する試料の全量となることもある。その場合、わずかな汚染も致命的となる。

しかし、年代の新しい試料については、現代炭素による汚染の影響は小さく、また逆に死滅炭素(古い炭素)の影響はほとんど無視してかまわない。たとえば死滅炭素が1%混入すると約80年古い年代が得られることになる。この点は、化学処理の方針を決定する際には十分考慮すべきである。

考えられる汚染のうち、炭酸ガスの吸着や炭酸塩の混入による汚染は、希塩酸を加えることにより簡単に除去できるので、あまり大きな問題にはならないが、有機物の混入による汚染は少し厄介である。たとえば、アルカリや酸に可溶な混入物は簡単に除けるが、セルロース繊維のようなものの混入はこの程度の処理では取り除くことができない。試料の構成物や履歴は試料毎に異

なるので、それぞれの試料に最も適した前処理の方法を選ばなければならない。

試料が十分あり条件が許すなら、汚染除去の各段階の試料を測定すべきである。測定値を比較検討することによって、最も確からしい年代を決めることが可能になる。

また、試料の保存や運搬方法にも気を使うべきである。綿を敷いたり、骨の崩壊を防ぐためににかわやポンドを塗ったりすると、それらを取り除くのに苦勞する。また、かびが生えたり虫が入ったりすると処理が難しくなる。滅菌処理した上で、密閉容器に保存するなどの努力が必要だと思う。

さらに、塊の状態では処理方法を検討できることが望ましいので、運搬中に破壊、崩壊しない工夫が要求される。測定に使用する量は微量でよいが、化学処理のためにどの部分を使ったらよいか検討できるように、測定試料は一部分を提供するのではなく、全体を持ち込み相談すべきである。

試料調製作業の際、空气中に浮遊する塵の混入による¹⁴Cの汚染を防ぐために、化学処理の全過程はアクリル樹脂製の無塵箱中、クリーンベンチ、またはビーカーで蓋をして行う。また、純水は、イオン交換水を原水としたミリポア水(“Milli-Q”;日本ミリポア・リミテッド)を用い、試薬は、高純度試薬あるいは蒸留したものをを用いている。たとえば、1.2N NaOHは保存中に空气中の二酸化炭素を吸収するので、使用前に飽和水酸化ナトリウム水溶液を希釈して作る。

トルエンのすす(死滅炭素)を用いて、セルロース抽出と同じ化学操作を行って測定した結果、55,000年BPの値を得た。また、生成年代が約3億年前とされる古石灰岩(福岡県香原産)をリン酸分解し、アルカリに吸収させた後、硫酸によりCO₂を回収、これをマグネシウム還元した試料についても測定し、57,000年BPを得ている。化学操作をせずに測定した値は67,000年BPなので、現状では約0.1%の汚染が起きていると思われる。一方、現生貝類に希塩酸を加えて発生させたCO₂をトルエンのすすに吸着させて、加熱処理せずに測定した場合にも顕著な汚染はみられなかった。したがって、測定試料の形にした後では、大気中のCO₂の影響はそれほど大きくはないものと考えられる。

(2) 資料の種類と化学処理

遺跡の時代を決める際など、年代決定のために要求される資料の条件は、

- ・測定のために近い年代を与える生物遺存体で、
- ・測定に必要な炭素量が得られるもの

である(木越 1976)。流木を用いた燃料木材、年輪数の多い太い梁などは誤った情報を与えやすい。食料の木の実などがあれば少量でも確度は高い。このようなことから、遺跡調査などで年代測定が必要と考えられる場合には、はじめから年代学の専門家が参加すべきである。

化学処理の詳細は、個々の資料の状態や量などによって検討しなければならないが、測定に用いられる元素状炭素を得る方法は、大きく分けて2つのグループに分けられる。

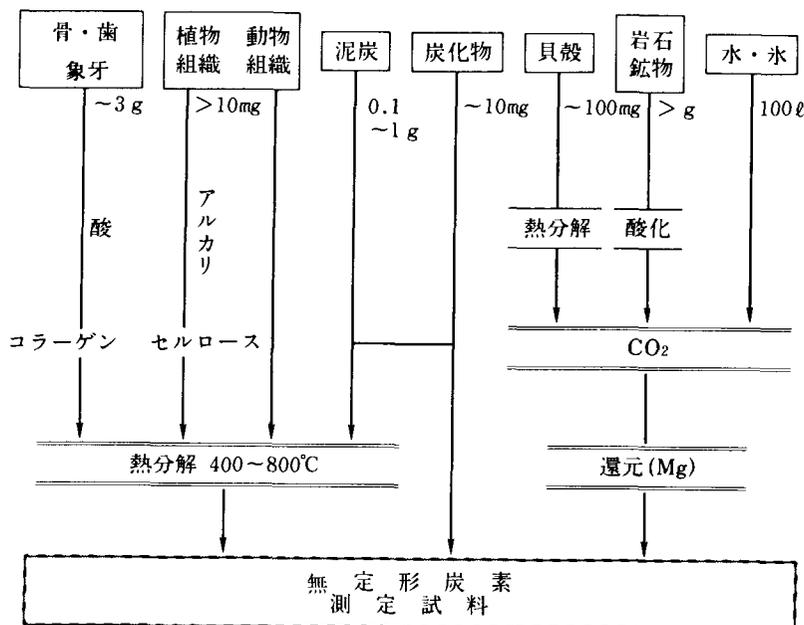


図7 AMS測定試料の調製法

A. 熱分解法

B. 二酸化炭素還元法

代表的な試料形態について、処理の概略と一般に必要とされる試料量を図7に示す。

(3) 試料の前処理<共通操作>

① 前処理—1<付着物の除去>

塊状試料は砕く前に、表面に付着した物質をブラシ・外科用メスなどで機械的に取り除く必要がある。ナイフ・鋸・ピンセットなどを用いて、試料のなるべく中心部を取り出す。付着物・ひげ根などの混入物をできるだけ取り除く。

試料によっては、純水中で超音波洗浄を繰り返し、付着物（特に土壌）を除いてもよい。

試料の採取部位は、特殊な部分を避け、十分な試料がある場合は、四分法などの採取法をとるべきである。また、前述の現代炭素による汚染を考えると、処理量は100mg~1g程度あることが望ましい。

② 前処理—2<炭酸塩の除去>

人骨・歯・貝殻以外の試料では、炭酸塩を除去するために1N HClを加え、上澄みを取り去り、ミリポア水で数回洗浄する。

試料によっては、1N HClを加え、100°Cで6~24時間加熱する。

(4) 測定用試料の調製 (A. 熱分解)

① 植物組織 (木片・炭化木・炭化種子片)

一般的には汚染を除去し、セルロースを抽出する処理を行う。

炭酸塩を含まない1.2N NaOHを加えると、瞬時に着色し、加温すると濃茶褐色になる。上澄みを取り去り、ミリポア水で数回洗浄する。この操作を、溶液の着色がほとんど認められなくなるまで繰り返す。加熱は、100°C、30分～12時間とし、合計24時間程度を要する。

次に1N HClを加え約3～6時間加熱後、ミリポア水で数回洗浄、加熱乾燥してセルロース成分を得る。このような処理法は最も典型的なもので、前処理の塩酸処理を含めて、酸 (Acid)-アルカリ (Alkali)-酸で処理するので「AAA処理法」と呼ばれている (OLSSON 1980)。

この処理法で得られる成分には、リグニンやタンパク質などを含んでいる。木材の樹幹部分ではセルロースは移動しないが、年輪の間でリグニンなどの物質が出入りすることが知られている (CAIN 1976など)。このような影響を除くには、純粋なセルロースを単離する必要がある。塩素酸ナトリウム-酢酸水溶液で70°C、約12時間処理をして漂白した後、アルカリ処理をすることにより純粋なセルロースが得られる。

炭化木・炭化種子片については、炭化の程度、腐食の状況によって、水酸化ナトリウムの濃度 (0.025N～0.25N)、処理温度 (40～100°C) を決定する。

② 泥炭試料, 腐葉土

黒色腐葉土部分を取り、ひげ根などの植物組織様の混入物をできる限り除去する。次にフミン酸を除くために、1.2N NaOHを加え加熱し、溶液が着色しなくなるまでアルカリ処理を繰り返す。

ろ過・洗浄し、沈殿に1N HClを加え約3時間加熱後、蒸留水で洗浄、加熱乾燥する。このままでは、一般に粘土を大量に含むことが多いので、ケイ酸塩を除去するために、48%HFを用いて加圧容器中で約10時間、100°Cに加熱する。フッ酸を加熱除去、洗浄して炭化物を得る〔フッ酸処理をせずに、試料を後述の酸化法で処理することもできる。5.(5)②参照〕。

フミン酸成分を測定試料とするには、フミン酸-アルカリ溶液に過剰の6N HClを加え酸性にし、生成した沈殿をろ過または遠心分離し、洗浄後フミン酸試料を得る。純粋なフミン酸成分を得るためには、沈殿を再度1.2N NaOHに溶解し、不溶物を除いた後、6N HClで沈殿・分離し洗浄すればよい。

③ 人骨・獣骨試料, 歯, 象牙

保存資料の場合には、保護のために表面にボンドなどを塗布していることが多い。これを除くために、なるべく原形のままで、酢酸エチルを用いて超音波洗浄を行う。細孔に入った土壌が残

っているときは、ピンセットなどで取り去り、さらに、氷冷しながら純水中で超音波洗浄(10分間)を行う。水が濁らなくなるまで水を取り替えて繰り返す。細孔表面にこびり付いた土壌は、めのう乳鉢中で荒く砕いたときに除去する。さらに乳鉢で粉碎し、コラーゲンを抽出する試料とする。

まず 1.2N NaOH を加え、振とうした後約30分放置し、遠心分離 (3,500rpm) 後、沈殿を洗浄する。次に 1N HCl を徐々に加え、ハイドロキシアパタイト $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、炭酸カルシウムを分解する。CO₂の発泡がなくなるまで酸処理を繰り返し、沈殿を遠心分離する。これらの操作は、コラーゲンが熱変性により水へ溶解するのを防ぐために、すべて氷浴中で行い、用いる溶液も氷冷しておく。反応の発熱によって液温が上昇しないようにピペットで1滴ずつ塩酸を加える。反応が終結したら、沈殿を冷水で洗浄し、ろ液が pH7 になるまで洗浄を繰り返す。

沈殿にミリポア水を加え、ブロックバスで 100°C、約10時間加熱し、コラーゲンを可溶性タンパクに変える。溶液を熱時ろ過し、ろ液を凍結乾燥してコラーゲン成分を得る。

☆炭化処理<熱分解：共通操作>

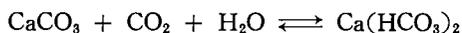
前処理した試料、または化学処理して得られた有機物は、100°C で加熱乾燥し、秤量する。溶融石英ガラスビーカーに入れ、石英ガラス管中で真空下、または Ar 雰囲気下、450°C で1時間加熱、熱分解により炭化し、無定形炭素を得る。

熱分解終了後、秤量して炭化完了を確認する。通常の有機物の炭化収率は、30~40%である。

(5) 測定試料の調製 (B. 二酸化炭素の生成と還元)

① 炭酸塩(CaCO₃) 試料 (貝殻・有孔虫・サンゴ)

前処理した試料の表面は、大気中の二酸化炭素との反応によって、次のように溶解・再結晶している恐れがある。



表層部は現代炭素に置き換わっている可能性が大きいので、化学的に除去する。試料に 2N HCl を加え表面を溶解除去した後、すばやく純水で洗浄し、乾燥する。重量にして約30%程度溶かしてしまう。

処理試料は荒く粉碎し、真空下400°C で予備加熱して有機不純物を分解すると同時に、表面吸着の二酸化炭素を除いた後、950°C で加熱、熱分解して二酸化炭素を得る。

炭酸塩試料を保存するには、密栓した試料ビンに入れ、デシケーター中に保存する。炭酸塩は、水分の存在下で二酸化炭素と接触すると、上記の可逆反応により大気中の炭素を取り込んでしまうので注意しなくてはならない。

② 岩石・鉱物

土壌などが堆積した時代を決定するには、前述の泥炭試料の処理方法が適用できる [5. (4)②参

照]。

岩石・鉱物などに含まれている炭素について、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を測定するには、試料から二酸化炭素の形で取り出すのが一般的である。酸化銅(II) [CuO] 50~100mg を試料と混合し、真空下400°Cで予備加熱した後、白金網(触媒)を使って、950°Cで1時間加熱し、酸化する。

酸化銅(II)による酸化法はフミン酸抽出後の泥炭・土壌にも使える。

あるいは、岩石・鉱物中の炭素は鉄試料と同様の処理をしてもよい[6.(2)B参照]。

③ 水・氷

水中に溶存、または雪氷中に存在している二酸化炭素を、真空系に導入する。注意しなければならないことは、大気中に0.03%の二酸化炭素が存在する点である。大気と接触している10ℓの水中には、0.2mgの現代炭素が溶け込み、 10^7 個の ^{14}C が混入してしまうことになる。したがって、これらの試料の取扱いには細心の注意が必要になる。

☆二酸化炭素の還元<共通操作>

精製処理した金属マグネシウム(Mg) 250mgをタンタル・ボートに入れ、これを溶融石英ガラス管に納め、減圧下400°Cに加熱し、吸着気体を脱着する。

化学処理の結果得られた二酸化炭素(CO_2)は、真空系で液体窒素(-196°C)とエタノール+液体窒素(-100°C)のトラップを交互に用いて水を除去し、精製する。精製した CO_2 を金属マグネシウムが入った溶融石英ガラス管に導入し、950°Cで3時間加熱する。 CO_2 は、金属マグネシウムによって還元され、無定形炭素となる。

タンタル・ボートを取り出し、加熱した6NHClで酸化マグネシウム(MgO)と未反応のマグネシウムを溶解する。残った無定形炭素は、テフロン・メンブランフィルター(10 μm)で吸引ろ過し、十分水洗した後、乾燥する。

(6) 測定値について

これまで多くの考古学資料、地球化学試料などを測定してきたが、検出限界に関わる試料についてふれておくことにする。

① シリア・ドゥアラ洞窟発掘の炭化種子片(KOBAYASHI, YOSHIDA 1987)

ドゥアラ洞窟(シリア)の中で発掘された、ネアンデルタール人の遺跡とされる炉跡から出てきた炭化した種子片を測定した。 β 線計測法による他の出土品の測定年代は、概ね検出限界を超え、4~5万年以上とされている。また、フィッシュン・トラック法では75,000年の値が得られている。

試料は炭化種子片10mg以下を用い、アルカリ・酸処理後、更に完全炭化処理を行った。AMS

法で得た予備的な値は、52,000 (+5,000/-3,000) 年 BPである。

② 明石・西八木海岸出土の木片 (小林, 吉田 1987)

人工品のように見える木片が発見されたのと同じ地層から出土した、人工品とは別の木片を測定した。含水状態で30mgの試料から、7.0mgのセルロース成分を抽出した後、炭化し、2.5mgの無定形炭素とした。測定値は54,000 (+10,000/-4,000) 年 BPであった。

6. 鉄器の年代測定

最近の開発事業に伴う遺跡調査により、数多くの遺跡が確認され、発掘されている。その中で、吉野ヶ里遺跡をはじめとして、鉄器(鉄剣などの鉄製武器・武具・農具)の発見も少なくない。最近これら鉄製遺物の製造年代を直接決定する方法を確立した。いささか特殊な試料形態を持つ例として詳述する。

(1) 鉄器の年代測定方法

地球上には、鉄はかなりの量が存在している。地殻では重量比で5%、元素として第4位の存在度である。しかし、反応性に富むため酸化されやすく地球上で純鉄は産出しない。普通鉄鉱石は赤鉄鉱(Fe_2O_3)・磁鉄鉱($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)・黄鉄鉱(FeS_2)のように、酸化物、硫化物などの形をとる。したがって、人類が鉄鉱石(砂鉄を含む)を用いて鉄製品を作り出すには、酸化物の酸素や硫化物の硫黄を取り除かなくてはならない(冶金・製錬)。現代の溶鉱炉では、コークスを用いて酸化鉄を還元している。熱風によりコークスが燃焼し、炉内を高温に保つと同時に、還元性の一酸化炭素ガスを生成して鉄鉱石を還元し純鉄を得ている。

一方日本では古来、砂鉄を用いたたたら製鉄が行われてきた。鉄とチタンの酸化物である砂鉄を木炭を使って製錬していたのである。鉄鉱石を原料にした近代以前の製錬も、同様に木炭を使っていたと思われる。このようにして製錬された金属鉄にはこのとき使った木炭に由来する炭素が取り込まれるので、鉄製品は多かれ少なかれ炭素を含んでいることになる。この炭素を分離し取り出すことができれば、C-14年代測定法が適用可能となるはずである。

鉄製品が含む炭素の量は铸铁(鋳鉄)で約3%、鋼で2%以下である。炭素含有量が0.5%の鉄製品100gの中には、0.5gの炭素が含まれる。 β 線計測による従来の方法では、大量の資料を破壊することになり絶望的であるが、AMS法を用いれば少量の資料ですみ、鉄器の製造年代を直接決定することが可能となる(正確には、鉄材の製錬年代が測定されることになる)。AMS法で必要とする炭素量は高々2mg程度なので、炭素を取り出し、分離する回収率を50%としても、炭素含有量0.5%の鉄製品が0.8gあればよいことになる。現在出土している鉄遺物の量から考えると、鉄器の年代測定はAMS法によって、初めて実現の可能性が出てきたものといえる。

(2) 鉄器中の炭素の存在状態・分離方法

鉄中の炭素含有量が約2%までのものを鋼といい、それ以上の炭素を含むものを鋳鉄と呼ぶ。鋼では、炭素は固溶体または炭化物(Fe₃C;セメントイト)として存在し、鋳鉄では過剰の炭素が片状黒鉛として析出している。存在状態に応じて図8のように2つの化学処理法がとられる。

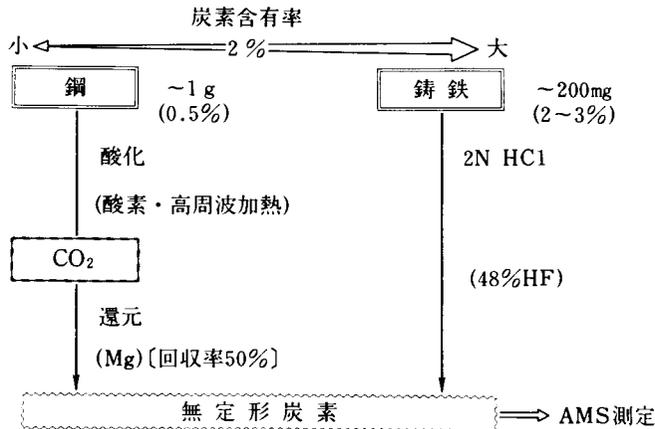


図8 年代測定試料の調製(鉄製品)

A. 塩酸処理法

鉄製品を希塩酸(2N HCl)で処理して鉄を溶解し、残った不溶物をろ過し、よく水洗して得られる無定形炭素を測定試料とする。

炭素がすでに片状黒鉛の形で存在している鋳鉄には、この方法が適用可能である。しかし、鋼では、炭化物が酸溶解する際の炭素の損失が大きく、さらに不溶物の中にケイ酸塩(SiO₂)と思われる物が残り、C⁻の十分なイオン電流が得られなかった。またSiO₂をフッ酸で溶解除去してみたが、イオン電流は増加せず、満足できる結果は得られていない。鋼は酸化還元法で測定試料を作ることになる。

B. 酸化還元法

炭素含有量が少ない鋼についても妨害なく測定できるように、試料中の炭素を酸化しCO₂の形で分離し、これを精製、還元して無定形炭素を得るシステムを製作した。図9, 10にその概要を示す。

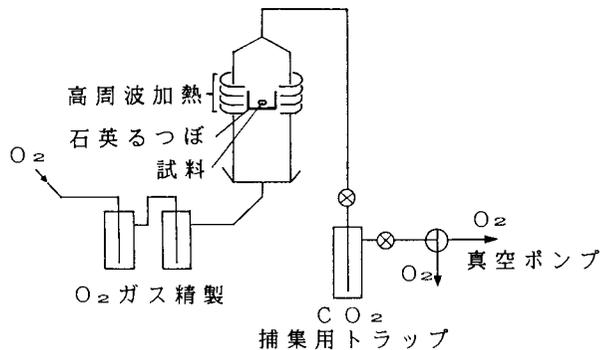


図9 酸化装置

- ① 酸化 酸化銅(II)と白金触媒を

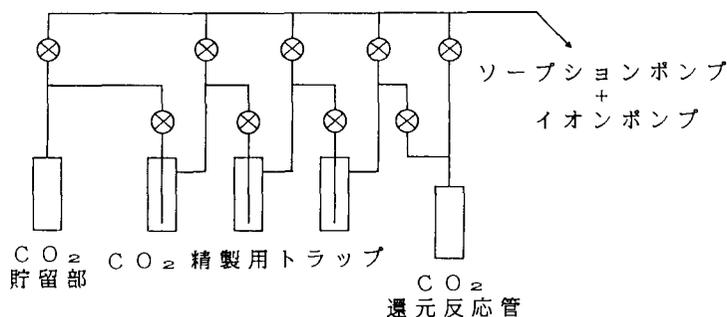


図10 還元装置

使い、酸素により酸化する方法が一般的であるが、ここでは高周波炉 (No. 521-100, 13.4 MHz, 1.5kW, LABORATORY EQUIPMENT CORP.) の使用を試みた。鉄試料約 1 g を磁製のつばに入れ、助燃剤 (銅粉) 約 1 g を加え、酸素を流しながら高周波炉により鉄試料を加熱する。鉄と同時に炭素を酸化し、発生したCO₂をプロパノール/液体窒素(約-100°C)のトラップで捕集する。液体窒素でn-プロパノールを凝固点(-127°C)付近まで冷却することで、CO₂ (昇華点-78.5°C) を効果的に捕集できる。

- ② 還元 CO₂を精製し、金属 Mg により還元する一般的な真空系であるが、現代炭素による汚染を防止するための工夫がされている。

*真空ポンプ：ポンプ油による汚染を避け、高真空を得るために油回転ポンプを使わずに、(ソーブションポンプ+イオンポンプ)で構成した。

*高温でベーキングできるように、真空グリース、O-リングを使わずステンレス鋼製とした。また、反応管は石英ガラス製である。

通常の試料についても、二酸化炭素の生成・還元による [5.(5)B] ものはこの装置を用いる。

吸着気体の焼き出し、試料や試薬金属の予備加熱を含めると、1 試料を調製するのに約 2 日を要する。現在、酸化還元装置の自動化を計画している。

(3) 測定結果

これまで主に、酸処理によって測定できる鑄鉄を中心に測定を行った。

①妙法寺(東京都杉並区)鑄鉄製 鉄柱門門扉(明治時代)

C含有率が3.23%である金属部分の試料3gを塩酸処理し、不溶物0.19gを得た。C-14年代は38,350(+2,230/-1,740)年BPであり、死滅炭素の年代を示した。

これは、製錬のときコークスなどの化石燃料を使用したことを意味する。つまりこの鉄は木炭を使用する伝統的なたたら製鉄法ではなく、近代製鉄法でつくられたものである。計算上、現代炭素の混入による汚染は0.8%と考えられる。

この門扉は工部省赤羽分局，明治11（1878）年設計・施工のもので，初期の高炉製鉄法ではコークスを使用していなかったことから，輸入鉄素材の使用を示唆している。なお，国内でコークスが初めて使用された記録があるのは，1882年，官営釜石製鉄所の第2次操業である。

②大洗（茨城県）磯前神社に奉納されていた錨のさび

漁師の網に掛かった古い錨を奉納したもの。29,520±1,300年BPの値が得られ，コークスを燃料とする近代製鉄による産物と思われる（現代炭素による汚染は2.5%と見積もられる）。

③滝野川反射炉近くの稲荷神社の天水桶のさび片

幕末（1864年）に計画され，工事中止となった反射炉（東京都北区滝野川）近くにあり，この反射炉で铸られて神社に奉納されたものとする見解もある。

2つの測定試料について，それぞれ940±430年BP，950±100年BPというよく一致した値が得られた。この資料は慶応2年（1866年）の銘入りである。当時の木炭を用いて製錬したとすると，約10%の死滅炭素の混入（汚染）がみられる。したがってこの資料はたたら製鉄法で製錬した鉄製品を，コークスを燃料として，反射炉で铸造し直したものである可能性も考えられる。

②と③の資料については鉄さび部分を用いた測定であり，今後に大きな希望を持たせる結果である。②の資料では，コークス鉄への現代炭素の混入・汚染もそれほど小さくなく，③の資料については再現性も充分である。考古学資料のさび片だけで年代決定ができれば，測定可能な資料は飛躍的に増えるであろう。

（4） C-14年代値の示す意味

鉄製品の中には，铸直したり，屑鉄を混ぜたり，鉄素材を輸入したりする場合も考えられる。したがって，測定によって得られたC-14年代の値を解釈するのが困難な場合もある。考えられるいくつかの場合について表4に示した。こうした点から，C-14年代を測定すると同時に，微量元素による産地同定などを行えば，より多くの情報が得られるであろう。

表4 C-14年代と製錬年代

		燃料・還元剤	原料鉄
ケース1	C-14年代=製錬年代	木炭	鉄鉱石・砂鉄 etc
ケース2	C-14年代>製錬年代	木炭+コークス	鉄鉱石・砂鉄 etc
		木炭 コークス	製錬済（鉄）原料 製錬済（鉄）原料
ケース3	C-14年代≒無限大	コークス	鉄鉱石・砂鉄 etc

7. C-14年代値の取扱い

C-14年代の測定値は希望に合えば採用され、外れていれば捨て去られる運命にある。ねらいどおりの年代値を得るためには、測定試料の選別から始めなくてはならないことはすでに述べた。得られたC-14年代値を、太陽暦上の暦年代に置き換える場合にはさらにいくつかの問題が出てくる。

(1) ^{14}C の半減期

現在、最も信頼しうる ^{14}C の半減期として用いられているのは、1961～1962年に報告された3つの測定値の平均 $5,768 \pm 40$ 年 (GODWIN 1962) である。ところがC-14年代を算出するときには、LIBBYの測定値 $5,568 \pm 30$ 年を用いることが、国際会議で決められているのは前述したとおりである。また、年代値は1950年を起点として何年前であるかを、BP年代として記載することになっている。したがって、最も確からしい半減期を使った年代値は、C-14年代より約3%古くなることになる。

(2) 大気中の ^{14}C 濃度の経年変化

すでにC-14年代測定法の原理で述べたように、C-14年代は大気中の ^{14}C 濃度が一定であったものとして算出される。しかし実際には、 ^{14}C 濃度は常に等しいわけではない。地球の地磁気変動した結果、宇宙線強度が変化し、 ^{14}C 濃度の経年変化を生じるものと考えられている (KIGOSHI 1966)。この変動は10%を大きく超えるものではないとされているが、10%の変動は年代値としては約800年にあたり決して小さな値ではない。

過去の大気中の ^{14}C 濃度は、形成年代のわかった木材の年輪試料を測定すれば求められる。いくつかの木材について年輪のパターンをつなぎ合わせて、約1万年前までの測定値が報告され、 ^{14}C 年代の補正值が提案されている (たとえば STUIVER 1986)。

経年変化の大まかな傾向は、現在から約1,400年前までゆるやかに減少し-2%となり、その後増加を示し約2,500年前に現在の水準にもどる。その後徐々に増えて7,000年前で+10%程度になる。これを年代値にすると約800年若い値が出ることになる。たとえば、約7,000年前の縄文人の骨を測定すると、6,200年BPの値が得られることになる。その後8,500年前で+7%まで減少し10,000年前の約+10%まで増加している。

ここで、STUIVERらの値による補正の方法を紹介しておく (図11)。

たとえば、 120 ± 20 年BPのC-14年代値が得られたとすると、半減期補正のみの暦年代はAD1827 (± 20) になる。しかし ^{14}C 濃度の経年変化を考慮すると、グラフの灰色部に入る3つの領域が該当することになる (1950年以降は考えないことにする)。つまり、AD1686～1736、1807～

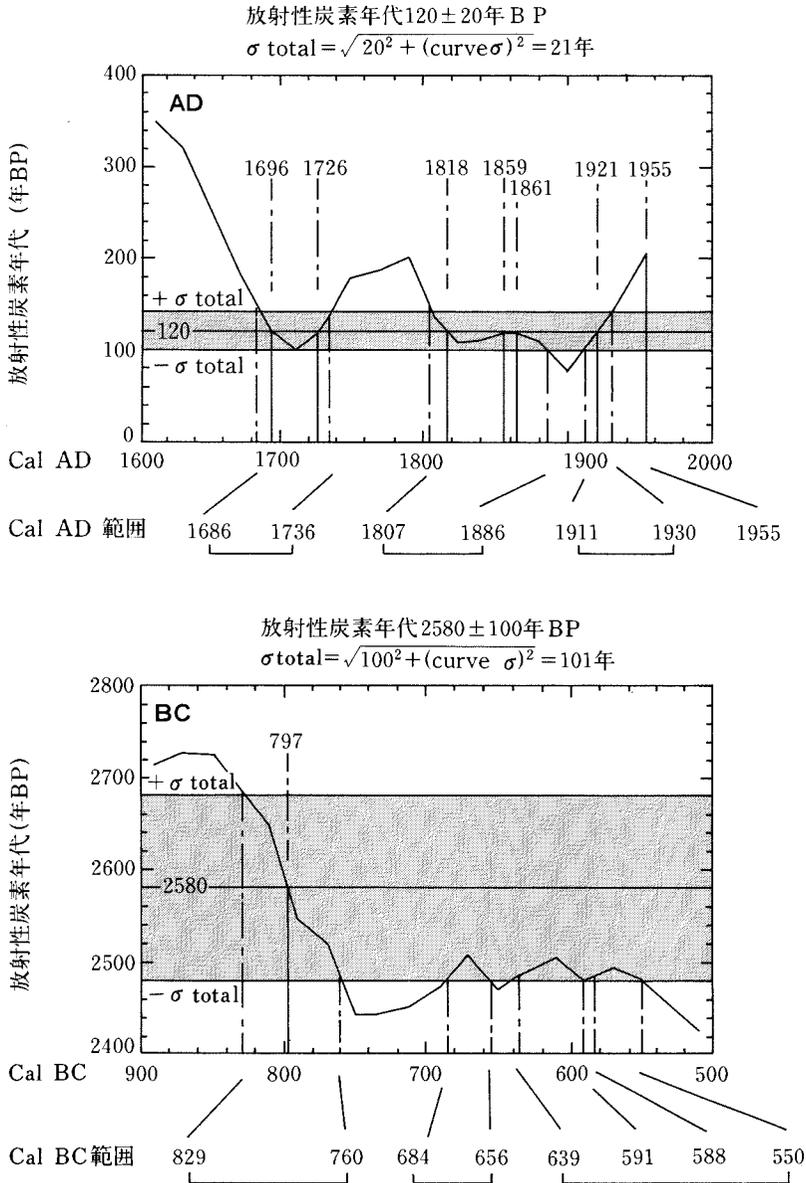


図11 C-14年代値の補正

1886, 1911~1930という値が得られる。

下側の例ではやはり3領域が該当する。この例の場合には誤差が70年程度まで小さくなればBC 770~820の値に絞られることになる。しかし注意しなくてはならないことは上側の例のような場合では、いくら誤差を小さくしても一つの値に定まらないという点である。また、補正の方法にもいくつかの提案があり、今後検討を加えていかななくてはならない。

(3) 局所的な¹⁴C濃度の変化

宇宙線変動による¹⁴C濃度の変化は、大気と平衡状態にある生物圏・海洋(水圏)などに伝えら

れる。しかし試料によっては大気中の ^{14}C 濃度と平衡になっていない場合がある。たとえば深海水、極地方の海水や石灰岩の溶け出しがある河川水などがその例である。C-14年代が2,000年BPとなるような深層海水があり、南極近くではこの深層水の湧き出しと氷床からの水の溶け出しによって古い海水が存在している。したがって、このような環境で形成された貝殻を持つ貝のC-14年代の測定は注意しなくてはならない(吉田 1990)。

☆東京大学 AMS グループ (C-14測定グループ)

東大理学部 化学教室	吉田 邦夫
東大原子力研究総合センター	小林 紘一
東大原子核研究所	今村 峯雄
日本大学 文理学部	永井 尚生
東大宇宙線研究所	大橋 英雄
国立歴史民俗博物館	齋藤 努
国立歴史民俗博物館	田口 勇
東大海洋研究所	村山 雅史
東大理学部	山下 博

現在、上記グループで ^{14}C を測定しており、本報告書の研究も主としてグループの共同によるものである。

文 献

- ANDERSON, E. C., LIBBY, W. F., WEINHOUSE, S., REID, A. F. and KIRSHENBAUM, A. D., 1947: Radio-carbon from Cosmic Radiation. *Science*, **105**, 576-7
- CAIN, W. F. and SUSS, H. E., 1976: Carbon 14 in Tree Ring. *J. Geophys. Res.*, **81**, 3688
- DAMON, P. E., LERMAN, J. C. and LONG, A., 1978: Temporal Fluctuations of Atmospheric ^{14}C , Causal Factors and Implications. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **6**, 457-494
- GODWIN, H., 1962: Half-life of Radio Carbon. *Nature*, **195**, 984
- KIGOSHI, K. and HASEGAWA, H., 1966: Secular Variation of Atmospheric Radiocarbon Concentration and Its Dependence on Geomagnetism. *J. Geophys. Res.*, **71**, 1065
- 木越邦彦 1976: 放射性炭素による年代測定. 新実験化学講座 10「宇宙・地球化学」
- KOBAYASHI, K., YOSHIDA, K., IMAMURA, M., NAGAI, H., YOSHIKAWA, H., YAMASHITA, H., OKIZAKI, S., YAGI, T., KOBAYASHI, T., and HONDA, M., 1987: ^{14}C Dating by Accelerator Mass Spectrometry of Carbonized Plant Remains from a Middle Paleolithic Hearth at Douara Cave, Syria. *Univ. Mus. Univ. of Tokyo, Bull.*, **29**, 147-153
- 小林紘一, 吉田邦夫, 今村峯雄, 永井尚生, 吉川英樹, 山下博, 沖崎昌平, 八木進午, 小林貴之, 本田雅健, 1987: 西八木層出土木片の ^{14}C 年代. 国立歴史民俗博物館研究報告第13集 (明石市西八木海岸の発掘調査) p176-186
- KOBAYASHI, K., YOSHIDA, K., IMAMURA, M., NAGAI, H., YOSHIKAWA, H., YAMASHITA, H., OKIZAKI, S., and HONDA, M., 1987: ^{14}C Dating of Archaeological Samples by AMS of Tokyo University. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, **B29**, 173-178
- KOBAYASHI, K., IMAMURA, M., NAGAI, H., YOSHIDA, K., OHASHI, H., YOSHIKAWA, H. and YAMASHITA, H., 1990: Static Operation of an AMS System Using the Beam Monitor Method. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, **B52**, 254-258
- OLSSON, I. V., 1980: ^{14}C in Extractives from Wood. *Radiocarbon*, **22**, 515-524

STUIVER, M. and BECKER, B., 1986 : High-precision Decadal Calibration of the Radiocarbon Time Scale, AD 1950-2500 BC. *Radiocarbon*, 28, 863-910

☆ 関連した年代補正についての文献が次の雑誌に掲載されている。

Int. ¹⁴C Conf. 12th Proc. *Radiocarbon*, 28, 2B

富樫茂子, 松本英二, 1983 : ベンゼン-液体シンチレーションによる¹⁴C年代測定法. 地質調査所月報, 34, 513-527

吉田邦夫, 齋藤努, 小林紘一, 吉川英樹, 永井尚生, 今村峯雄, 田口勇, 1989 : 鉄器の年代測定法. 日本文化財科学会 第6回大会予講集

吉田邦夫, 齋藤努, 小林紘一, 大橋英雄, 吉川英樹, 永井尚生, 久保田誠, 今村峯雄, 田口勇, 1990 : 鉄器の¹⁴C年代測定法, 日本文化財科学会 第7回大会予講集

吉田邦夫, 川崎幹生, 福田正巳, 小林紘一, 大橋英雄, 1990 : 南極産貝殻による¹⁴C年代測定. 東京大学タンデム加速器による研究講演会 要旨集

(国立歴史民俗博物館共同研究員)

Measurement of C-14 Age by Accelerator Mass Spectrometry

YOSHIDA Kunio

An accelerator mass spectrometry (AMS) technique is great tool to determine the radiocarbon age. In an AMS system of Tokyo Univ., the internal beam monitor method provides the precision measurement of $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$. The beam current of ^{13}C is simultaneously measured after acceleration by Faraday cup, while ^{14}C ions are counted. The reproducibility of our system has been improved to be about $\pm 0.8\%$ (1σ). A required amount of sample is reduced to about 0.2 mg and measurable limit of radiocarbon age goes up to 67,000 years.

On the contrary, the sample preparation is somewhat troublesome, because of a fairly small quantity. Archaeological samples for dating may be contaminated by ^{14}C in several stages.

Then sample preparation for AMS is, at the same time, treatment to eliminate the contaminant. The method and the extent of treatment depend on the type, quality and quantity of the sample.

Generally, AAA treatment method is adopted to wood and charcoal. It consists of three steps; Acid extraction, Alkaline extraction and Acid treatment. Appropriate treatments are applied for other kinds of samples; peat, cloth, bone, tooth and shell.

Iron ware is the unique sample for measurement of radiocarbon age. When iron was refined, carbon in the fuel was incorporated into iron. The carbon is taken out from the iron sample for the age determination.

There are problems to convert the radiocarbon age to the calendar age. It is necessary to take into accounts the half life of ^{14}C and the variation in atmospheric radiocarbon concentration. The latter depends on geomagnetism and the variation during last 10,000 years was measured. Some correction methods are proposed.