

加速器質量分析による ^{14}C 年代測定 の高精度化に向けての課題と検討

Investigations on Problems for High-Accuracy and
High-Precision ^{14}C Measurements with AMS

中村俊夫

NAKAMURA Toshio

- ①はじめに
- ②加速器質量分析による ^{14}C 年代測定
- ③ ^{14}C 年代の信頼度をあげるために
- ④名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計の性能と現状
- ⑤AMSで測定される炭素同位体比の変動
- ⑥ ^{14}C 測定の国際比較
- ⑦まとめ

【論文要旨】

加速器質量分析 (AMS) は、 ^{14}C 年代測定の利用に革命をもたらした。AMSでは、分析装置に直接に用いられる炭素量はわずか1 mg程度に過ぎない。これまで試料の量が不十分なため不可能とされていた様々な試料を直接に ^{14}C 年代測定することが、AMSにより可能となっている。AMSは、考古学、文化財科学、地質学など、 ^{14}C 年代を利用するすべての関係分野の研究発展に多大な貢献をしている。

名古屋大学では、1981年に米国GIC社製の ^{14}C 測定専用機としてタンデトロン加速器質量分析計を導入し、1983年から日本初のAMS ^{14}C 年代測定を開始した。その後1996年には、オランダ国HVEE社製の改良型タンデトロン加速器質量分析計を新たに導入し、現在行っている高精度の ^{14}C 年代測定を実現した。1試料あたり1日30分の測定を3日間繰り返す事により、 ^{14}C 年代測定の誤差は、5,000 BPよりも若い試料で1標準偏差で $\pm 17 \sim \pm 30$ 年程度となっている。遺跡出土のクルミの殻を用いて再現性の試験をしたところ2,699 BPの ^{14}C 年代で ± 11 年の標準偏差を示した。

試料調製における同位体分別、特に調製操作者に依存した炭素同位体比 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ のバラツキを調べた。シュウ酸標準体 (NIST HOx-II) の調製における CO_2 生成過程について、 $\delta^{13}\text{C}$ の操作者依存性は1.5%程度とやや大きなバラツキが見られた。しかし、その CO_2 からグラフィイトを作成して ^{14}C 年代を測定すると、炭素同位体分別の補正を施せば ^{14}C 年代値は操作者によらずほぼ一致した値を示す。タンデトロン加速器質量分析計では、 ^{14}C 、 ^{13}C 、 ^{12}C が同時に測定されており、このデータを用いて同位体分別の補正を行えば、 ^{14}C 年代値は試料調製者によらずほぼ一致した値が得られることが示された。

名古屋大学では、 ^{14}C 測定国際比較研究に積極的に参加し、自己の測定結果の評価を行っている。第4回、第5回の国際比較研究に参加して、自己の測定結果が世界の測定結果の最頻値とほぼ一致していること、またズレの最大は70年程度であることを確認した。名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計は、特に高い精度および正確度が要求される歴史資料の ^{14}C 年代測定に利用されることが、ますます期待されることである。

①……………はじめに

加速器質量分析 (Accelerator Mass Spectrometry; AMS) は、放射性炭素 (^{14}C) 年代測定の利用に大革命をもたらした。AMSでは、分析装置に直接に用いられる炭素量はわずか1 mg程度に過ぎない。これまで試料の量が不十分なため不可能とされていた様々な試料を直接に ^{14}C 年代測定することが、AMSにより可能となっている。AMSは、考古学、文化財科学、地質学など、 ^{14}C 年代を利用するすべての関係分野の研究発展に多大な貢献をしている [中村 1999]。

AMSは、天然に存在する極微量の同位体を定量するのに大変有効な技術である [中村 1999]。主として、 ^{14}C 、 ^{10}Be 、 ^{26}Al 、 ^{36}Cl などの宇宙線生成放射性同位体について、それらの安定同位体との比 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 、 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 、 $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ など) を $10^{-12}\sim 10^{-15}$ レベルで高感度に測定することができる [中村 1998]。1950年ころから開始された ^{14}C 年代測定は、 ^{14}C が放射性崩壊する際に放射されるベータ線を放射線検出器で計数することにより行われてきた。これに対しAMSでは、イオン源でグラファイトターゲットから炭素イオンを作り、タンデム型加速装置、質量分析装置、ファラデイカップ、重イオン検出装置を用いて、炭素イオン ($^{12}\text{C}^{3+}$ 、 $^{13}\text{C}^{3+}$ 、 $^{14}\text{C}^{3+}$; 加速電圧が3 MV程度の場合には3価の陽イオンを用いる) を直接計測・計数して、試料の炭素同位体組成比 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) を正確に測定する。半減期が5730年と長い ^{14}C では、放射壊変を待つのではなく、炭素試料をイオン化してその中の ^{14}C イオンを直接数える方法が格段に検出効率がよい。 ^{14}C の直接測定では、分析に用いる炭素の量が1 mg程度と少なく済み、短時間で、高精度にかつ古い年代まで測定できる [中村 2001]。AMSによる ^{14}C 測定は、1977年に実証された [Nelson et al 1977; Bennett et al 1977]。その後、1980年代の初期に実用化されて以来、世界のAMSによる ^{14}C 測定研究施設は急速に増加し、それぞれの施設において地質学・考古学試料のほか古文化財などの歴史資料の年代測定に盛んに利用され、多くの成果を積み上げている。表1に示すように、現在の全世界におけるAMS ^{14}C 実験施設は50を超える数に及んでいる。本報告では、AMSによる ^{14}C 年代測定について、原理・諸性能をまとめたあと、高精度化に向けてのこれまでの取り組みや課題を論ずる。

②……………加速器質量分析による ^{14}C 年代測定

2.1 ^{14}C 年代測定の原理

^{14}C 法では、 ^{14}C が放射壊変により規則正しく減少する物理現象を正確な時計として利用する。すなわち、放射性同位体の壊変理論によると、放射性同位体の個数 N は時間 t と共に規則的に減少し、その関係は次式で与えられる。

$$N = N_0 \cdot (1/2)^{t/T_{1/2}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 N_0 は時間がゼロのときの放射性同位体の個数であり、 $T_{1/2}$ は半減期である。 N 、 N_0 、 $T_{1/2}$ がわかれば、(2)式により放射性同位体が N_0 個から N 個へと減少するに要する時間 t が得られる。 \ln は自然対数を示す。

表1 加速器質量分析による¹⁴C測定を行っている全世界のAMS施設

番号	施設名	加速器設備の名称	製作者	設置年	加速電圧 (MV)	備考
スウェーデン						
1	Lund大学	3 UDH	NEC	1995	3	
2	Lund大学	SS-AMS	NEC	2004	0.25	シングルエンド加速器
3	Uppsala大学	15 SDH-2	NEC	2002	5	
フィンランド						
4	Helsinki大学	EGP-10-II	Russian type	1982	5	
ポーランド						
5	Poznan研究所	1.5 SDH-1	NEC	2000	0.5	
ドイツ						
6	Erlangen大学	EN	HVEC	1966	6	
7	Kiel大学	Tandetron	HVEE	1995	3	
8	Max-Planck研究所	Tandetron	HVEE			主に生物医学利用
オランダ						
9	Utrecht大学	EN	HVEC	1967	6	
10	Groningen大学	Tandetron	HVEE	1992	3	
フランス						
11	Gif-sur-Yvette研究所	Tandetron	GIC	1983	2	
12	CEA実験室, Saclay	9 SDH-2	NEC	2002	3	
イギリス						
13	Oxford大学	Tandetron	GIC	1982	2	
14	Oxford大学	Tandetron	HVEE	2001	3	
15	AMS実験室, York	15 SDH-2	NEC	1998	5	主に生物医学利用
16	SUERC研究所, Glasgow	15 SDH-2	NEC	2002	5	
17	GlaxoSmithKline	SS-AMS	NEC	2005	0.25	生物医学研究専用
18	Queen's Univ. Belfast	1.5 SDH-1	NEC	2006	0.5	設置予定
19	Scottish Univ.	SS-AMS	NEC	2006	0.25	設置予定
オーストリア						
20	Wien大学	9 SDH-2	NEC	1996	3	
スイス						
21	PSI/ETH工科大学	EN	HVEC	1960	6	
22	PSI/ETH工科大学	1.5 SH	NEC	2000	0.5	
デンマーク						
23	Aarhus大学	EN	HVEC	1972	6	
イタリア						
24	Lecce大学	Tandetron	HVEE	2001	3	
25	INFN, Firenze	Tandetron	HVEE	2003	3	
26	Seconda Univ. Napoli	9 SDH-2	NEC	2004	3	
カナダ						
27	Toronto大学	Tandetron	GIC	1982	2	
アメリカ合衆国						
28	Arizona大学	Tandetron	GIC	1980	2	
29	Arizona大学	9 SDH-2	NEC	2000	3	
30	WHOI海洋科学研究所	Tandetron	US-AMS	1991	3	
31	Purdue大学	FN	HVEC	1991	7	
32	LLNL国立研究所	FN	HVEC		7.5	
33	LLNL国立研究所	3 SDH-1	NEC	2001	1	生物医学研究専用
34	Pennsylvania大学	FN	HVEC		7.5	
35	North Texas大学	9 SDH	NEC		3	
36	Naval Res. Lab	9 SDH	NEC		3	
37	Georgia大学	1.5 SDH-1	NEC	2000	0.5	
38	California大学Irvine校	1.5 SDH-2	NEC	2002	0.5	
39	NSI/MIT工科大学	NSI	Newton Sci. Inc.		1	
40	Accium Bio Sciences	1.5 SDH-2	NEC	2006	0.5	
ブラジル						
41	Rio de Janeiro大学	5 SDH	NEC	1998	1.7	
日本						
42	東京大学	5 UD	NEC	1994	5	
43	名古屋大学	Tandetron	HVEE	1996	3	
44	京都大学	8 UDH	NEC	1991	7	
45	国立環境研究所	15 SDH-2	NEC	1996	5	
46	東濃地科学研究所	15 SDH-2	NEC	1996	5	
47	日本原研むつ事業所	Tandetron	HVEE	1997	3	
48	加速器分析研究所株	9 SDH-2	NEC	2000	3	
49	加速器分析研究所株	1.5 SDH-2	NEC	2005	0.5	生物医学研究専用
50	パレオ・ラボ株	1.5 SDH-2	NEC	2004	0.5	
中華人民共和国						
51	北京大学	EN	HVEC	1991	5.5	
52	北京大学	1.5 SDH-1	NEC	2004	0.6	
53	西安地球環境研究所	Tandetron	HVEE	2005	3	
大韓民国						
54	ソウル国立大学	Tandetron	HVEE	1998	3	
55	韓国地質調査所	Tandetron	HVEE	2007	1	設置予定
インド						
56	Bhubaneswar研究所	9 SDH-2	NEC	1992	3	
オーストラリア						
57	ANU大学	14 UD	NEC	1973	14	
58	ANTARES研究所	FN (Rutgers)	HVEC	1989	6	
59	ANTARES研究所	Tandetron	HVEE	2002	1.7	
60	ANU大学	SS-AMS	NEC	2006	0.25	設置予定
ニュージーランド						
61	IGNS研究所	EN	HVEC	1987	5	

$$t = -(T_{1/2}/\ln 2) \cdot \ln(N/N_0) \dots\dots\dots (2)$$

¹⁴Cは、地球上に絶え間なく降り注ぐ宇宙線によって大気中で作られる。宇宙線の作用で、まず中性子 n が作られ、これが大気中の窒素 (¹⁴N) と核反応を起こして¹⁴Cと陽子 p が生成される (核反応式: $n + {}^{14}\text{N} \rightarrow {}^{14}\text{C} + p$)。生成された¹⁴Cは、酸化されて¹⁴CO₂となり、安定炭素からなる¹²CO₂, ¹³CO₂とよく混合される。宇宙線による¹⁴Cの生成が時間的に変動しなければ、単位時間に放射壊変により減少する¹⁴Cの個数と生成される個数とが釣り合って、地球上の¹⁴Cの個数は時間的に変動しない。大気中で生成された¹⁴Cは、地球のグローバルな炭素循環や食物連鎖に従って、大気から、光合成により植物へ、そして動物へ、さらに陸上堆積物へ、また海洋水や陸水へ、そして海洋や湖底の堆積物へ、と往来する。これらの様々な炭素含有物質のうち、炭素固定を行った時期が数万年前より新しいものでは、固定されたときの¹⁴Cがまだ残っており、その¹⁴C濃度を測定することで、炭素固定の年代が測定できる (図1)。

以上の¹⁴C法の原理に基づき、ある試料について¹⁴C法が適用でき、かつ正確な年代値 t が得られる条件としては、次の2項目があげられる。なお、半減期に関しては、別途の事情がある。後に述べるように、最近では測定された¹⁴C年代を較正した年代を用いて試料の編年が進められる。¹⁴C年代の較正を行う場合には、較正データを作成する際に用いられた半減期 5568 年を用いて¹⁴C年代を算出しなければならない [Stuiver and Reimer, 1993]。

- (i) 試料中で炭素固定が行われた時の¹⁴C濃度 (本稿では初期¹⁴C濃度と称する。また、¹⁴C濃度は、AMSによる¹⁴C年代測定では試料中の¹⁴Cと¹²Cの原子数の比、すなわち¹⁴C/¹²Cとする) が正確に解っていること、
- (ii) 試料が外界から隔離されてから年代測定に供されるまでの間、試料中の炭素は外界との交換がなく閉鎖系に保たれていたこと、

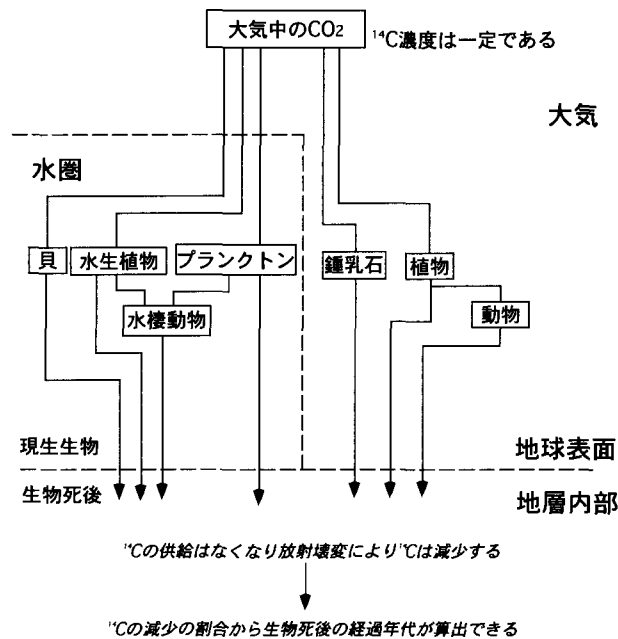


図1 ¹⁴C年代測定法の原理図

である。これらの2条件は、測定対象となる試料自身の性質に依存する。試料が古くなるほど、初期¹⁴C濃度は不明確になるし、自然環境下に存在した際に炭素について閉鎖系が保たれていたかは明らかではない。しかし、AMSによる¹⁴C年代測定では、ごく微量の炭素で年代測定が可能であることから、採取した生試料から上記の条件を満たすような炭素化合物を選別することにより、試料のより正しい年代値を得ることが可能となっている。また、初期¹⁴C濃度の問題については、後述のように、¹⁴C年代較正を行うことで一応の対策がとられている。

2.2 名古屋大学タンデトロロンAMSによる¹⁴C, ¹³C, ¹²C測定

名古屋大学タンデトロロン加速器質量分析計の全体像を写真1に、測定の原理を図2に示す。



写真1 名古屋大学年代測定総合研究センターに設置されているタンデトロロン加速器質量分析計 (¹⁴C測定専用AMSシステム)

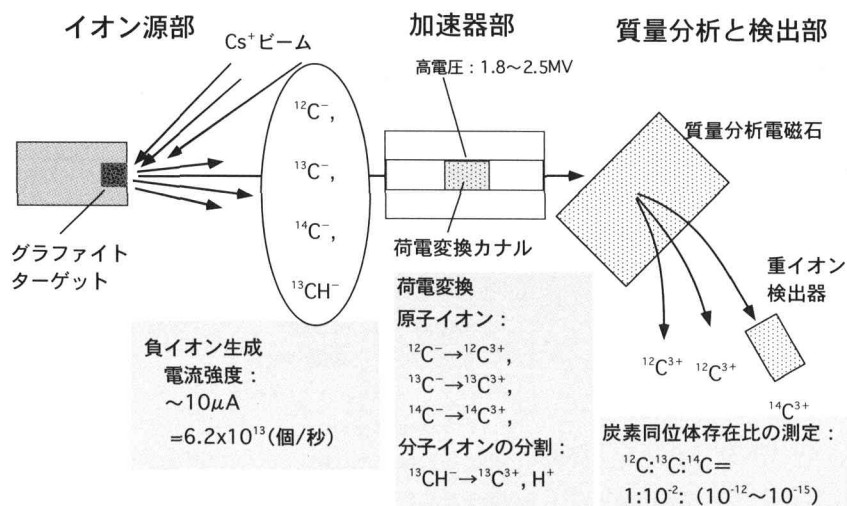


図2 加速器質量分析による¹⁴C測定の原理図

AMSでは、放射性同位体が直接計数される。採取された試料から特定の炭素成分を抽出して、それを固形炭素であるグラファイトに変換する。AMSのイオン源では、グラファイトターゲットの表面をCsの陽イオンで照射して炭素の陰イオンを作る。イオン電流は10 μ A程度が得られる。これは炭素陰イオンが1秒間に6.2 \times 10¹³個生成されることになる。タンデム加速器を用いて、2.5 MVの静電圧で炭素イオンを加速し、タンデム加速器の中央において陰イオンから陽イオンへ荷電変換する。この際に、イオン源において炭素の原子イオン (¹²C⁻, ¹³C⁻, ¹⁴C⁻) と同時に作られる分子イオン (¹²CH⁻, ¹³CH⁻, など) を原子イオンに壊してしまう(図2)。こうして、¹⁴Cと同じ質量を持つ¹³CH分子を¹³CとH原子に分解し、後段の質量分析において質量数14の分子イオンが¹⁴Cの選別を妨害しないようにする。このあと、質量分析電磁石により、¹²C³⁺, ¹³C³⁺, ¹⁴C³⁺の進行する軌道が分けられ、¹²C³⁺, ¹³C³⁺のイオンはそれぞれの電流読みとり装置(Faraday cup)で定量される。¹⁴C³⁺は、静電デフレクタによるエネルギー選別を受けたあと、重イオン検出器(気体電離箱検出器)へ導かれ、イソプタンガス中でのエネルギー損失の違いにより他のバックグラウンドイオンから識別されて計数される。このように、AMSでは、試料炭素に含まれる炭素同位体比 (¹⁴C/¹²C, ¹³C/¹²C) が測定される[中村2001]。¹⁴C年代測定において、¹⁴C年代は、西暦1950年を基準にして1950年から遡った年数で示される。そこで、“標準¹⁴C濃度”として西暦1950年に対応する¹⁴C濃度が定義される[中村2003 a]。この標準¹⁴C濃度を持つ炭素の同位体組成比は、ほぼ

$$^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 0.989 : 0.011 : 1.2 \times 10^{-12} \dots\dots\dots (3)$$

であり、¹⁴Cの存在割合は、安定な¹²Cに比べて1兆分の一と少なく、年代を経るに従ってこの割合はさらに減少する。このようにAMSは、ppt (10⁻¹²) レベル以下の同位体組成比が測定できる超高感度分析法である。

③……………¹⁴C年代の信頼度をあげるために

¹⁴C年代測定法を用いて試料の年代を決定する過程で、年代の信頼度をあげるために注意すべき事項を表2に示した。ここでは、¹⁴C年代値ではなく暦年代(事象が成立した暦のうえでの年代)に相当する年代を推定することを最終目的とした。すなわち、まず¹⁴C年代測定法の原理を顧みて、

表2 ¹⁴C年代測定法による文化財科学・考古学分野の資料の年代決定のプロセス

年代決定の過程	検定・操作項目
測定試料・炭素化合物の選別	○年代を代表する最適試料の選別 ○試料に含まれる最適な炭素化合物の選別 ○試料の汚染除去とグラファイトの調製
¹⁴ C濃度測定	○ ¹⁴ C濃度測定の高精度化 ○ ¹⁴ C濃度測定の正確度の向上 ○ ¹⁴ Cバックグラウンドの低減
Conventional ¹⁴ C年代値の算出	○初期 ¹⁴ C濃度の検討 ○炭素同位体分別の補正
較正年代の算出	○樹木年輪データによる ¹⁴ C年代の較正 ○サンゴのU-Th年代データによる ¹⁴ C年代の較正

この方法に最適な試料を選別する。また、試料に吸着、混入した可能性のある外来の炭素物質を試料から可能な限り除去し、¹⁴C年代測定に用いるための炭素物質を調製する。次に¹⁴C濃度を精度よく、また高い正確度で測定する。このためには、分析計の保守・検定を定常的に行って、分析計を常に最良の状態に保つ。また、¹⁴Cバックグラウンドを検定し、バックグラウンドの低減をはかる。次に、¹⁴C濃度から¹⁴C年代を算出するが、この際には、¹⁴Cの半減期として5568年 [Godwin 1962]を用い、試料の初期¹⁴C濃度を検討のうえ必要に応じて補正し、さらに、試料の炭素安定同位体比(¹³C/¹²C)を用いて炭素同位体分別の補正を行う。こうして、西暦1950年から遡った数値年代としてconventional ¹⁴C年代(同位体分別補正¹⁴C年代)が算出される。¹⁴C年代は年数にBPを付けて表示される。BPはbefore presentの略記である。次にconventional ¹⁴C年代を、樹木年輪年代-¹⁴C年代換算データを用いて暦年代と対応させる。すなわち、¹⁴C年代の較正である。歴史学的な考察により暦年代が推定できる歴史時代の資料はもちろんのこと、先史時代の資料についてもそれらの資料の編年に際しては、¹⁴C年代を直接用いるのではなく、それを較正した年代を用いることが、昨今では一般的となっている。

表2に示した年代決定の過程のうち、年代測定試料の選別と試料調製方法、炭素同位体分別の補正、¹⁴C年代の較正について以下に概説する。

3.1 AMSによる¹⁴C測定に用いられる試料とその調製方法

¹⁴C年代測定の対象となる試料は、炭素を含有するもので、その炭素が試料中に固定された後は炭素に関して閉鎖系にあって外界と炭素を交換していないことが望ましい。しかし、現実には外界の炭素による汚染が全く無い試料はなく、汚染除去のための洗浄が不可欠である。

試料としては、木片・草片・竹片、木炭・炭化物、泥炭、骨・牙・歯、動物の筋肉・体毛、絹糸・綿糸・紙片、土壌、湖底・海底堆積物、貝殻・サンゴ・プランクトン、淡水・海水中の溶存無機炭酸・有機態炭素、大気中のCO₂・CH₄、古代鉄中の炭素などが用いられる。比較的大量に採取できる木片、木炭、泥炭、土壌、貝殻、サンゴなどを除くと、これらの試料の年代測定はAMSの開発によって初めて定常的に実施できるようになった。特に、考古学の分野では、炭化した穀物(コメ、ヒエ、アワ、など)、炭化種子、花粉、人骨などのきわめて微量な試料、また、文化財の関連では、古文書、古絵画、木製品、骨角製品、鉄製品などの貴重な資料の測定が定常的に可能となったことが特筆される。

これらの試料のうち、¹⁴C年代測定によく用いられる試料の調製方法の流れを図3に示す。放射線計測の場合と同様にAMSにおいても、採取した生試料を直接測定に用いることはできない。試料の正確な年代値を得るためには、既に述べたような条件に適合する炭素物質を、生試料から物理的・化学的に選別、抽出して、AMSのイオン源に用いる固体状炭素(グラファイト)を調製する化学操作が不可欠である。例えば、骨化石試料では、通常は骨に含まれる硬タンパク質のコラーゲンを抽出して用いる。しかし、コラーゲンの分解が進んでおり汚染の心配がある場合には、さらに骨の本質物質である特定のアミノ酸を抽出して用いることがある。図3には、試料の種類、必要とされる生試料のおおよその量、化学処理による汚染の除去方法、試料中の炭素をCO₂として抽出する方法、CO₂からグラファイトを作製する方法が簡単に示されている。考古遺跡発掘現場におけ

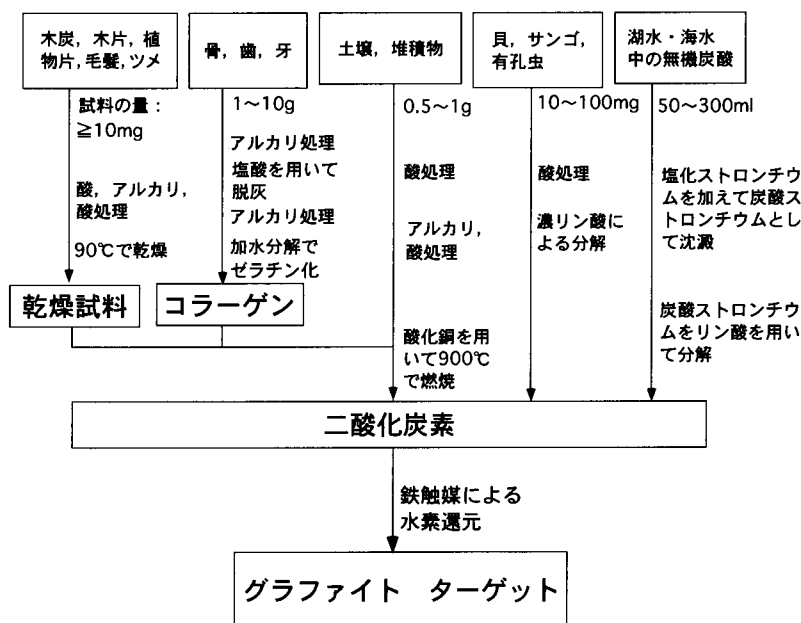


図3 AMS¹⁴C年代測定に必要な試料の量とそれらの調製方法の概略

る, ¹⁴C年代測定のための試料採取の方法, 試料の保存方法, さらに年代測定実験室における試料調製方法の詳細については [中井 1993], [中村 1999] 及び [中村 2006] などを参照されたい。

3.2 炭素同位体分別の補正

環境中の炭素同位体存在比は, ほぼ(3)式に示されるとおりであるが, 厳密にみると, 環境中の炭素含有物の¹³C/¹²C比は, 物質の種類によって大きく異なった値 ($\delta^{13}\text{C}$ 値で+60~-60‰)を示す。通常¹³C/¹²C比は

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{spl}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1.0 \right] \times 1,000 (\text{‰}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

で定義される $\delta^{13}\text{C}$ を用いて表される。ここで $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{spl}}$, $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$ は, それぞれ試料およびPee Dee Belemnite標準物質 (炭酸カルシウム) の¹³C/¹²C比である。物質の炭素同位体組成は, その物質が合成される前の原料物質の¹³C/¹²C比と物質合成における化学反応や生物化学反応の過程における同位体分別効果に依存している。また, 大気中や海水中などでCO₂が循環する際に, 拡散や同位体交換反応による同位体分別効果も同位体組成の変動幅を大きくしている原因になっている。

¹⁴C年代値の誤差を±80年以下に小さくしようとする場合, この炭素同位体分別は無視できない。例えば, $\delta^{13}\text{C}$ 値が約-7‰の大気中CO₂を用いて光合成を行う陸上植物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は-10~-35‰の範囲の値 (25‰の幅)をもつ (図4)。¹⁴C/¹²C比の場合には, ¹³C/¹²C比のほぼ2倍の同位体効果 (同位体分別)があるため, 大気中のCO₂を用いて光合成を行うそれらの植物の¹⁴C濃度の初期値は, 50‰の変動幅を持つことになる。これは, ¹⁴C年代値に換算すると, ほぼ400年の幅に相当する。すなわち, ¹⁴Cの時計が始動する前に既に, 最大で400年の年代差があることになる。この $\delta^{13}\text{C}$ 値は光合成の方式 (C3, C4およびCAMサイクル)の違いなど植物の種類に依存する (図4)が, 同一種類では変動の幅はずっと小さく, 400年の変動がいつも起こるわけではない。しかし, この例

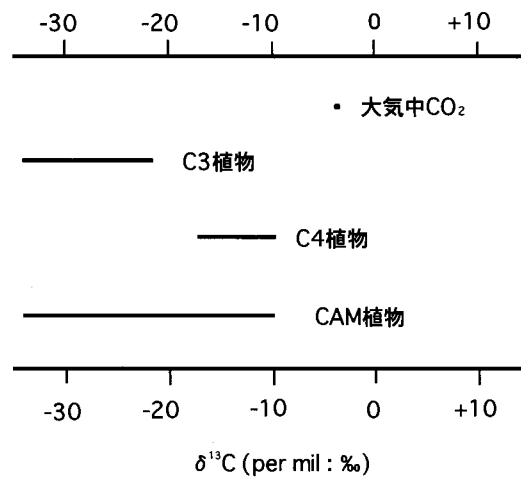


図4 大気中CO₂と植物の炭素安定同位体比

からもいえるように、¹⁴C年代値の正確度を高くしようとする場合には、この同位体分別の補正は不可欠である。この補正は、測定された¹⁴C濃度について、試料及びNIST-HOxIIシユウ酸標準体の $\delta^{13}\text{C}$ 値を -25‰ に規格化することで行われる。補正の詳細は [中村 2003 a]などを参照されたい。

3.3 ¹⁴C年代の較正

¹⁴C年代測定では、¹⁴C年代算出における基本的な仮定として、過去の大气中二酸化炭素の¹⁴C濃度が、¹⁴C年代測定が適用される現在から6万年前に遡って常に一定であったとされる。しかし、この仮定が成立しないことは、Libby博士による¹⁴C年代測定法の開発後まもなく明らかとなっていた [Libby 1955]。年代の明白な古代エジプトの遺品や年輪年代が決定されている年輪試料について得られた¹⁴C年代と推定された暦年代が完全には一致しなかった。これは、¹⁴C年代測定の誤差に依るものではなく、¹⁴C年代と暦年代との系統的なずれによることが示された。1960年代には、過去の大气中二酸化炭素の¹⁴C濃度変動が樹木年輪を用いて盛んに研究された。日本では、[木越 1966]により、屋久杉を用いた研究が進められ、¹⁴C濃度の経年変動を地磁気の変動と関連させて解析された。

現在では¹⁴C濃度の経年変動のデータは、樹木年輪を用いて現代から12,400年前（暦年代）まで、海洋底の縞状堆積物中の有孔虫殻やサンゴ化石を用いて10,500～26,000年前の間について得られており、¹⁴C年代軸から暦年代軸への較正に用いられている。また、26,000年前以前については、日本の水月湖湖底の縞状堆積物、西インド諸島産の石筍、ベネズエラのカリアコ海盆の縞状堆積物、世界各地のサンゴ化石などを用いて約5万年前頃までの¹⁴C濃度経年変動が得られている [van der Plicht et al. 2004]。

樹木年輪、有孔虫殻（プランクトン）や植物細片を含む海底堆積物の年縞の計数及びサンゴのU-Th（ウラン-トリウム）年代測定などから得られる年代を暦年代に相当すると考えて、暦年代とそれらの試料の¹⁴C年代を比較した結果を図5に示す。これが、全世界的に、¹⁴C年代軸から暦年代軸へ変換する際に使われている“¹⁴C年代較正曲線（IntCal 04 データセット）”である [Reimer et al.

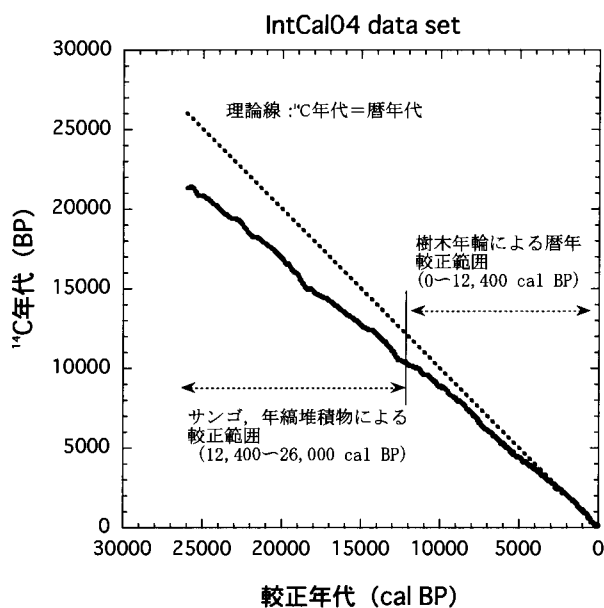


図5 ^{14}C 年代較正データIntCal 04における ^{14}C 年代と較正年代の関係

2004]。図5から、 ^{14}C 年代は暦年代から大きくずれており、また千年から数百年オーダーの長期変動と百年から数十年オーダーの短期変動が見られる。前者の長期変動は主として地磁気強度変動、後者の ^{14}C ウイグルと呼ばれる短期変動の凸凹は太陽活動に起因する ^{14}C 生成率の経年変動によるものとされる。おおよそAD 1年以前では、 ^{14}C 年代は暦年代よりも系統的に若い値を示し、そのズレは年代が古くなるほど大きくなる。数千年前では ^{14}C 年代は暦年代よりも500~800年若く、数万年前になると3千~5千年若い。

考古学的イベントの時間的周期性(例えば、一つの土器型式の使用期間や型式の移り変わりなど)を解析しようとする際には、歪んだ時間尺度である ^{14}C 年代軸で議論してはいけない。代わりに暦年代軸を用いる必要がある。そこで、図5に示されるデータを用いて ^{14}C 年代軸から暦年代軸への較正が行われる。較正法の実際については、[中村 2000]を参照されたい。 ^{14}C 年代がBPを付けて示されるのに対し、較正年代はcal BP(またはcal AD, cal BC)を付けて示される。いずれの“BP”も西暦1950年から遡った年数であることを示す。また、“cal”はcalibratedの略記である。現状では、この較正法は多くの問題を抱えている。例えば較正データは、限られた地域で生育した限られた数の樹木について、主として10年間分をまとめた年輪について測定された ^{14}C 年代値を用いて作られている。樹木年輪が使われているのは現代から12,400 cal BPまでで、この区間では較正が比較的正確にできる。しかし、これを超えて古い年代範囲ではデータの正確度は低い。海底や湖底の縞状堆積物、石筍、サンゴなどを用いて ^{14}C 濃度経年変動が調べられているが、互いに矛盾するような結果が得られている。しかし、 ^{14}C 年代測定が可能とされる5~6万年前までの古い年代域で、正確な年代較正が出来るように、さまざまな研究が継続されている[Plicht et al. 2004]。こうした研究の中で、Fairbanks et al. (2005)が提案している12,000 cal BPから50,000 cal BP間の ^{14}C 較正データセットは注目に値すると思われるが、今後の評価が問われるところである。

④……………名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計の性能と現状

名古屋大学では、1981-1982年に米国GIC社製のタンデトロン加速器質量分析計を導入した。アリゾナ大学へ導入されたタンデトロン加速器質量分析計1号機の兄弟機器である。1983年から1999年までに、この分析計を用いて約8,000個の試料を測定した。この間、1996年に、オランダ国のHVEE社製のタンデトロン (Model 4130-AMS) が新たに導入され、1999年から¹⁴C測定利用が開始された。1999年から2005年末までに測定したターゲットの個数は10,269個に及んでいる。

名古屋大学での測定手順は、47個のターゲット (¹⁴C濃度未知の試料34個、¹⁴C濃度標準体6個×2種類、システムバックグラウンド (ブランク試料として¹⁴Cを含まないはずのグラファイト) 1個) について、1週間で3回繰り返し測定して、再現性テストを行い、また統計精度をあげることで、高い精度を達成している。すなわち、ターゲット1個あたり30分の測定を、3回繰り返すことになる。シュウ酸標準体 (HOxII) から製作した6個のターゲットの¹⁴C濃度の変動幅は1標準偏差 ($\pm 1\sigma$) でほぼ $\pm 0.5\%$ (年代のバラツキ幅にして ± 40 年) となり、互いに良く一致している。図6に示すように、Modern～5千年前程度の試料で¹⁴C年代測定 of 1標準誤差 ($\pm 1\sigma$) は $\pm 20 \sim \pm 35$ 年程度である。平均的な分布からずれて誤差が大きいターゲットは、CO₂からグラファイトへの合成がきちんと進行しなかったものである。グラファイトの合成の度合いが悪いと、ターゲットからの炭素イオン出力が弱く、¹⁴C計数にもとづく統計誤差が大きくなる。また、後で議論するように、グラファイト合成の出来、不出来に応じて炭素同位体分別が発現する。

名古屋大学のタンデトロン加速器質量分析計による¹⁴C年代測定は次の様な特徴を持つ。

- (i) ごく少量の炭素試料で測定が可能である。すなわち最終段階で分析計に用いるグラファイトは、炭素として0.2～2mgあればよい。(最小量については、後述の表4を参照のこと)
- (ii) ごく低い¹⁴C濃度の測定が、すなわち古い年代の測定が可能である。5万～6万年前まで遡っ

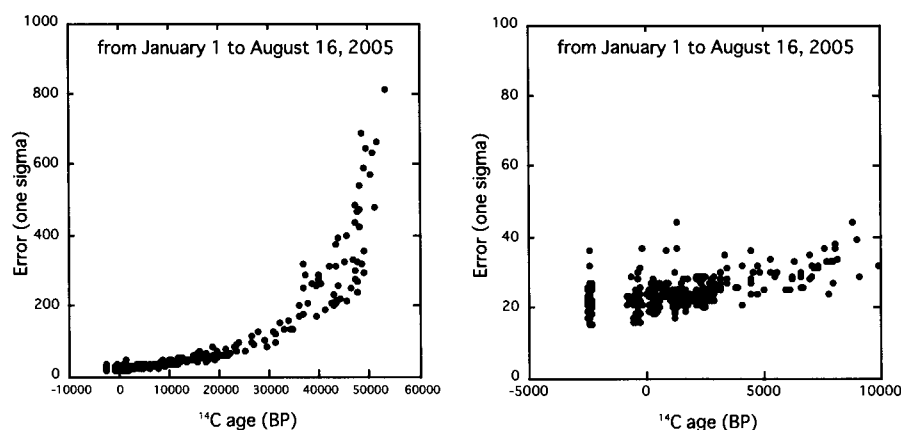


図6 名古屋大学HVEEタンデトロン加速器質量分析計による定常的な¹⁴C年代測定 of 誤差

天然には、大気圏内の核実験で生成された人工起源¹⁴Cを含むため、1960年代の生物活動で生成された試料では、¹⁴C濃度が標準のレベルよりも高く¹⁴C年代が見かけ上負の値となることがある。

左図：modern～60 kyrBPの測定結果

右図：modern～10 kyrBPの拡大図

て年代測定ができる。

(iii) 測定に要する時間が短く、1試料あたり1～2時間でよい。

(iv) 測定誤差は、数千年前までの比較的新しい試料については、定常的な年代測定では $\pm 20 \sim \pm 35$ 年程度である。試料の年代が古くなると誤差はこれより大きくなる(図6)。

一般に、 ^{14}C 年代測定の精度や正確度の検証は簡単ではなく、その検証方法が今なお検討されている。精度については、繰り返し測定が一つの目安になる。名古屋大学のAMS装置の精度試験では、一例として、北海道千歳市生淵2遺跡[山形2005]から出土した、厚く堆積したクルミの殻を用いた。クルミの殻はかなり丈夫で、汚染しにくいので、年代測定が実施しやすい試料である。北海道埋蔵文化財センターから提供された数十個のクルミ殻の破片の中から、独立した個体を10点選んで、独立して試料調製および年代測定を行ったところ、それぞれの ^{14}C 年代は1標準偏差の誤差(± 30 年)範囲で一致した(図7)。10個の平均をとると、 $2,699 \pm 11$ BPとなり、パラッキの誤差($\pm 1\sigma$)を ± 11 年程度に抑えることが可能であることが示された。

炭素同位体比については、後で詳述するが、ここではAMSで測定した炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$)と通常的气体試料質量分析計(今回はMAT-252を用いた)の結果を比較して示す。もちろん、AMSでは二酸化炭素から合成したグラファイトを測定に用いるのに対し、ガス試料質量分析計ではグラファイト作成前の二酸化炭素を分割して用いる。図8に示されるように、両者による測定結果はほぼ一致している。一般に、二酸化炭素をグラファイトに変換する場合には、炭素同位体 ^{12}C 、 ^{13}C のうち、質量の小さい ^{12}C の方が優先的にグラファイトになりやすい。実際、この反応でグラファイトが十分成長しない試料をAMSで測定すると $\delta^{13}\text{C}$ は小さい値となる。AMSでは、試料も標準体も同様なプロセスでグラファイト合成が行われる。グラファイト合成における炭素分別が試料と標準体とで同程度であれば、標準体の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比で規格化するため、同位体分別の効果は試料と標準体とでキャンセルされると期待される。実際、後に述べるように、試料から合成して得られたグラファイトについて求めた ^{14}C 年代値は、同じグラファイトについてAMSで得られた $\delta^{13}\text{C}$ 値

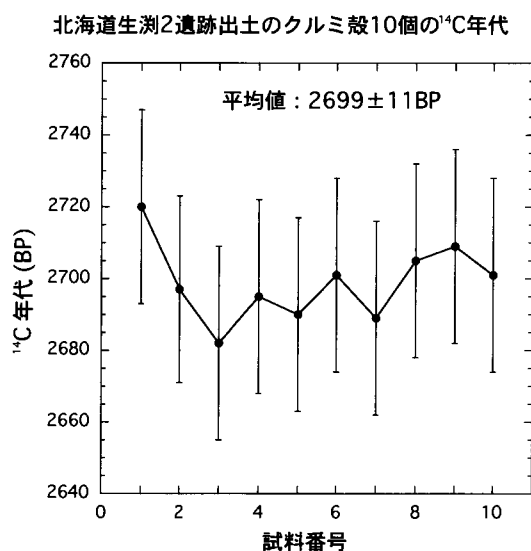


図7 北海道生淵2遺跡出土のクルミ殻10個の ^{14}C 年代の比較

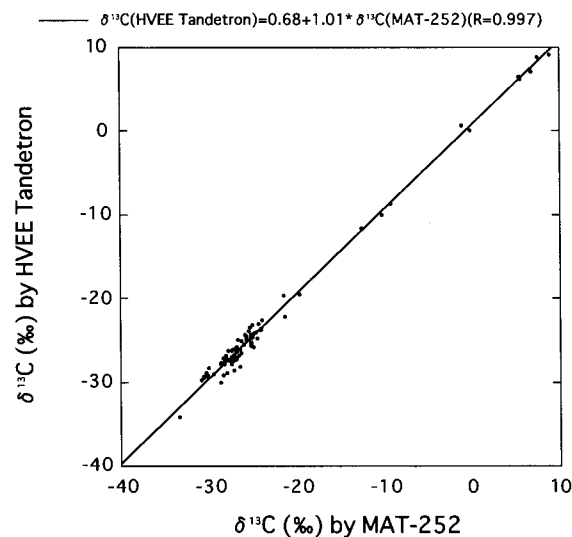


図8 HVEE Tandetron AMSシステムおよび安定同位体比測定用質量分析計(Finnigan MAT 252)で測定された $\delta^{13}\text{C}$ の比較

を用いて、同位体分別の補正が行われる。

⑤……………AMSで測定される炭素同位体比の変動

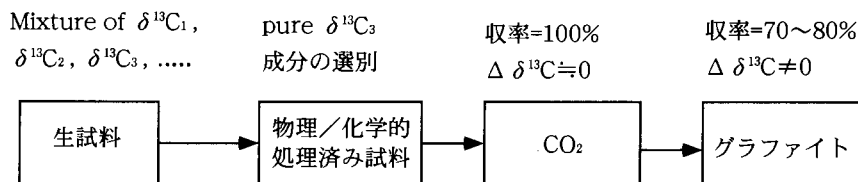
5.1 炭素同位体比の変動の原因

年代測定に供される試料の炭素同位体比は、試料の処理過程やAMSによる測定過程において変化することが予想される。両過程の内容と同位体分別の存否の可能性を図9に示す。試料調製では、生試料を構成する幾つかの炭素化合物(添字1, 2, 3)の中から単一の化合物を選別することが期待される。その物質を燃焼して造られる CO_2 の収率が100%であれば同位体分別は生じないはずである。グラファイトを作成する過程では、収率は70~80%であり同位体分別が生ずる。一方測定では、炭素のイオン化、炭素イオンを加速する前の質量選別、炭素イオンの荷電変換、炭素同位体の定量の過程のすべてにおいて同位体分別が起こり得るが、特に炭素のイオン化は、グラファイトターゲットの表面状態に依存して同位体分別が大きく変化する可能性が高い。

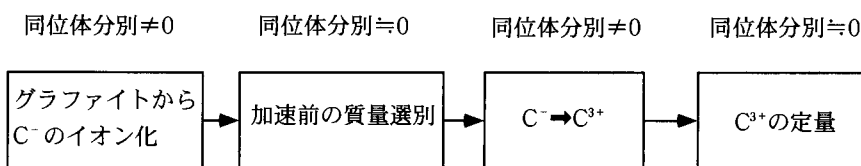
5.2 CO_2 精製のオペレータ依存

試料処理における CO_2 精製過程のオペレータ依存性を調べるために、同一の条件でNIST-HOxIIシュウ酸標準体と助燃剤を真空封入したパイレックス管を、5本ずつ8名のオペレータに配布し、燃焼、精製を終えた CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ 値を、安定同位体比測定用の質量分析計(Finnigan MAT 252)を用いて測定して比較した。結果を図10に示す。 $\delta^{13}\text{C}$ はほぼ-17.0~-18.5‰に収まるが、 CO_2 を精製したオペレータによりかなりばらつきがある。 CO_2 精製の手順を再度チェックして、オペレータによるばらつきを小さくする必要がある。

試料処理プロセス



測定プロセス



測定量： $R(^{14}\text{C}) = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{spl}} / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{std}}$ および
 $R(^{13}\text{C}) = (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{spl}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{std}}$

図9 AMSで測定される炭素同位体比の変動の要因

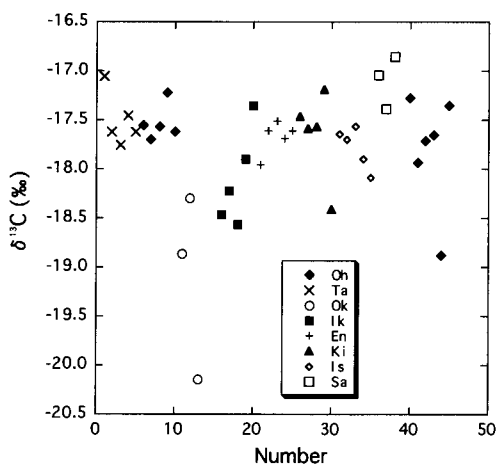


図10 CO₂精製者によるδ¹³C比の違い
MAT 252 による測定結果。

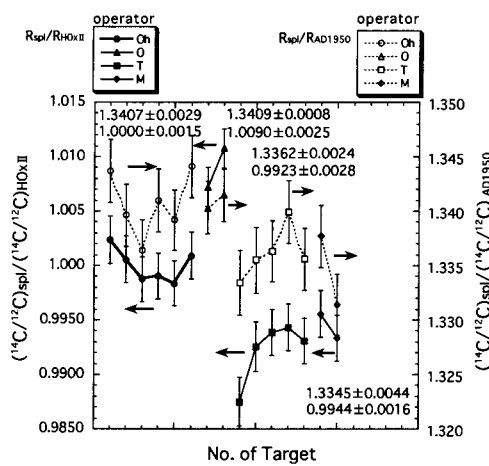


図11 グラファイト作成者による¹⁴C/¹²C比
矢印は縦軸スケールの選択を意味する。

5.3 炭素同位体比の個人差と同位体分別の補正

4名のオペレータがそれぞれ独立してNIST-HO_xIIシュウ酸標準体から調製したグラファイトについて、測定して得られた¹⁴C/¹²C比、及びδ¹³Cを用いて¹⁴C/¹²C比の炭素同位体分別の補正を行った結果を図11に示す。まず、補正前の¹⁴C/¹²C比(図11の $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{spl}} / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{HOxII}}$)について、同一のオペレータが調製した複数のターゲットどうしを比較すると¹⁴C/¹²C比の値はほぼ一致しているが、異なるオペレータ間では大きくずれることがわかる。これは、グラファイト作成において、CO₂の量や鉄粉と炭素の重量比などがオペレータ間でまちまちであることによる。一方、炭素同位体分別

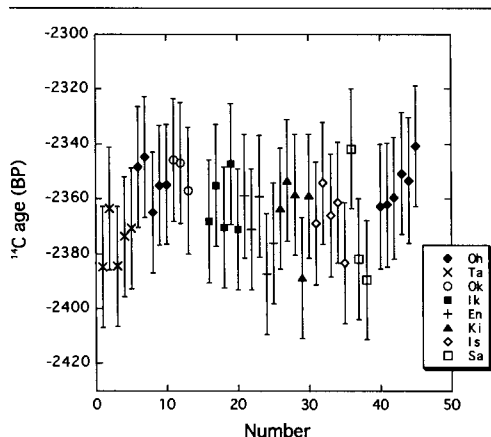


図 12 CO₂ 精製者による¹⁴C年代の違い

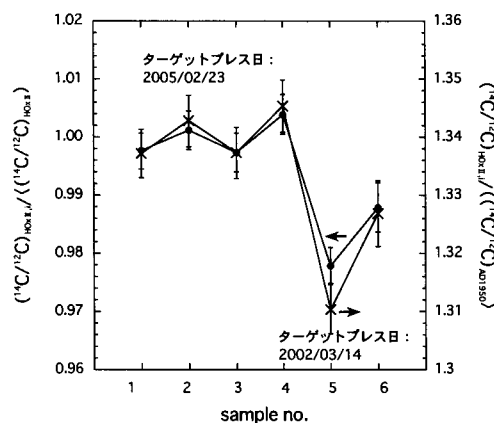


図 13 新旧ターゲットの¹⁴C/¹²C比の違い

の補正を行った¹⁴C/¹²C比 ($(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{spl}} / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{AD1950}}$) では、異なるオペレータ間での不一致が小さくなっている。次に、5.2の項で示した8名のオペレータが別々に精製したCO₂を、一人のオペレータにほぼ同じやり方でグラファイトを調製してもらい、それらを測定した結果を図12に示す。¹⁴C年代で示してあり、AMSで測定した $\delta^{13}\text{C}$ を用いて、炭素同位体分別の補正が施されている。8人のCO₂精製オペレータに依存して¹⁴C年代の値はばらつくが、ほぼ40年の間（1標準偏差で±20年）に収まっていることがわかる。

5.4 グラファイトターゲットの保存期間と¹⁴C/¹²C比

NIST-HO_xIIシュウ酸標準体から調製したグラファイトにつき、グラファイトターゲットを作成して1ヶ月強、及び約3年間プレスしたまま置いてあったターゲットを一緒に測定した例を図13に示す。炭素同位体分別補正の有無をそれぞれ右左の縦軸に示す。新しいターゲットに比較して、古いターゲットは、¹⁴C/¹²C比がほぼ2%低いことがわかる。ところが、同様にしてAMSで測定された¹³C/¹²C比には、新旧のターゲット間で顕著な差は見られなかった。実際、炭素同位体分別の補正の有無で、¹⁴C/¹²C比に傾向の変化はみられない。作成したターゲットは早めに測定した方がよいことがわかるが、保存期間と¹⁴C/¹²C比の相関は、まだ定量的におさえられたわけではなく、今後の更なる研究が必要とされる。

5.5 出来の悪いグラファイトの¹⁴C/¹²C, ¹³C/¹²C比 (¹⁴C年代, $\delta^{13}\text{C}$)

試料CO₂が還元されて鉄粉上にグラファイトが成長すると、H₂Oが生成され反応管壁に凝縮し、また鉄粉上に黒色の固まりが成長することが目視で確認できる。グラファイト作成の加熱時間は6時間としているが、この時間内にグラファイトが成長しないことがある。しかし、数日間、断続的に加熱を繰り返すと、突然グラファイトが成長を始めることがある。こうして、時間をかけて成長したグラファイトと、通常のプロセスで合成できたグラファイトをAMSで測定した結果を比較して表3に示す。

AMSで測定された $\delta^{13}\text{C}$ 値は、1例(Fe-5564)を除外すると、時間をかけて成長したグラファイトは普通に合成できたグラファイトに比べてすべて小さい値を示す。しかも、Fe-5405, Fe-5562,

表3 グラファイト合成を繰り返した際の¹⁴C年代(炭素同位体分別補正済)および δ^{13} C値

Target No.	試料材料	調製順番	δ^{13} C (‰)	¹⁴ C age (BP, $\pm 1\sigma$)	Lab. Code No.
Fe-5405*	炭化コムギ	1 st	-76 \pm 1	324 \pm 60	8694
Fe-5564*	海成粘土層中の木片	1 st	-29 \pm 1	5218 \pm 43	8864
Fe-5584		2 nd	-29 \pm 1	5243 \pm 44	8866
Fe-5600*	人の髪の毛	1 st	-24 \pm 1	-633 \pm 29	9389
Fe-5624		2 nd	-17 \pm 1	-683 \pm 22	9167
Fe-5562*	木片	1 st	-51 \pm 1	1316 \pm 37	9387
Fe-5582*		2 nd	-68 \pm 1	1340 \pm 44	9388
Fe-5910		3 rd	-27 \pm 1	1285 \pm 25	9938
Fe-5822*	炭化木材	1 st	-31 \pm 1	672 \pm 21	9712
Fe-5838		2 nd	-28 \pm 1	656 \pm 21	9705

注) target no. に付けた*印は、本文中で説明した、長時間をかけてようやく成長したグラファイトを指す。

Fe-5582では、コムギや木片では通常あり得ない異常値とでも言うべき低い δ^{13} C値(-51~-76‰)を示している。しかし一方で、conventional(同位体分別補正)¹⁴C年代値は、傾向としては δ^{13} C値と同様に、時間をかけて成長したグラファイトは普通に合成できたグラファイトに比べてすべて年代が古くなる(¹⁴C/¹²C比が低くなることに対応する)ものの、互いに誤差範囲内ではほぼ一致している。表3に示した¹⁴C年代は炭素同位体分別補正済みのものである。試料CO₂からグラファイトを合成する際に炭素同位体分別が起こり、特に出来の悪いグラファイトではそれが顕著であることが δ^{13} C値から明らかであるが、AMSで測定された試料グラファイトの δ^{13} C値を用いて¹⁴C年代を補正すると、ほぼ正しい¹⁴C年代が得られることが示される。これを確かめるために同様の事例を増やす必要がある。

6.....¹⁴C測定 of 国際比較

6.1 第4回国際比較

第4回放射性炭素国際比較(Fourth 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博士がとりまとめた事業である。1999年の9月から10月にかけて、このプログラムに参加の意志表示をした実験室に対してそれぞれに10個の試料が配布された。試料の種類は、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、¹⁴C年代測定の測定可能な限界に近い古い樹木片(Kauri wood;表4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、ガス比例計数装置施設が18箇所、また液体シンチレーション装置施設が49箇所)であり、日本国内からの参加は6施設(液体シンチレーション装置:

表4 参加したAMS実験室の結果の平均値と名古屋大学のAMS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, BP)	¹⁴ C濃度測定値 (名古屋大学) (pMC, BP)	名古屋大学の結 果の AMS 平均 値からのずれ	δ ¹³ C値測定値 (名古屋大学) (‰)
FIRI-A	樹木片	0.17 ± 0.007	<0.271 ± 0.030	+0.101	-23.8 ± 0.1
FIRI-B	樹木片	0.17 ± 0.007	<0.261 ± 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 ± 18* (*セルロース)	-55 -23	-25.0 ± 0.1 -22.8 ± 0.1
FIRI-E	フミン酸	11805 ± 9	11823 ± 58 11830 ± 53* (*測定可能最小量: 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

BPは、測定された¹⁴C年代を示す。AD 1950 から遡った年数で示される。¹⁴Cは、Libbyの半減期 (5568 年) が用いられる。
pMC (percent modern carbon) は、試料の¹⁴C濃度を示す単位の一つである。¹⁴C年代が 0 BPの標準試料の¹⁴C濃度に相当するものを 100% としたときの未知試料の¹⁴C濃度をパーセントで示す。

3 施設, ガス比例計数装置: 2 施設, AMS: 1 施設) である。もちろん, ブラインド試験である。測定結果の報告は, 2000 年 8 月 31 日を期限とされた。2001 年 1 月 28 日付けで, 測定結果の集計が参加者に報告された。

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。また, 2001 年 11 月に測定結果の統計解析が参加者に報告された。さらに, 詳細な結果が, Scott (2003) に報告されている。FIRIの結果に興味のある方は, 上記のホームページやScott (2003) を参照されたい。名古屋大学の測定結果を, FIRIに参加したAMS施設による測定結果の平均値と比較して表4に示す。名古屋大学の測定結果には最大で77年の若返り (FIRI-C) があるものの, 平均値とほぼ一致している。結果の詳細は [中村ほか 2002] を参照されたい。

6.2 第5回国際比較

第5回目の比較研究 (Fifth International Radiocarbon Inter-comparison; VIRI) は, 2004 年から4年がかりで, FIRIの際の試料の種類に, さらに骨, 種子, 貝殻などを加えて, 広範にかつ徹底した国際比較研究を行う計画になっている。第1段階として, 試料が2004年8月に配布され, 結果報告が2005年5月末日に締め切られ, その概要の報告が, 主催者であるスコットランドのグラスゴー大学のScott教授により, 米国カリフォルニア大学バークレー校にて開催された第10回加速器質量分析国際会議 (AMS-10) にて行われた。その概要によると, 参加した¹⁴C測定機関は66

表5 VIRIの結果と名古屋大学の結果との比較

試料番号	平均値	最頻値	標準偏差	最小値	最大値	名古屋大 ($\pm 1\sigma$)
A (pMC)	108.6	109.1	2.78	92	113.0	109.6 \pm 0.3 109.7 \pm 0.3
B (BP)	2,825	2,821	198.7	2,460	3,979	2,752 \pm 25 2,803 \pm 28
C (pMC)	109.8	110.6	2.35	98.6	112.6	110.7 \pm 0.3 110.9 \pm 0.3
D (BP)	2,859	2,835	185.2	2,580	3,998	2,811 \pm 25 2,832 \pm 25

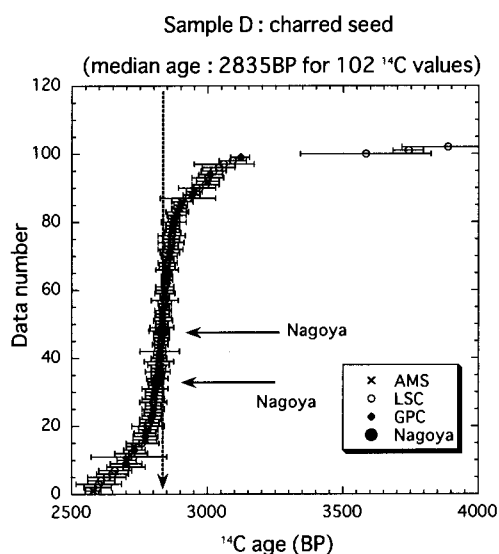


図14 試料Dについて、国際機関で測定された結果の比較
名古屋大学の測定結果を矢印で示す。

機関（第4回国際比較FIRIの数値を以下に括弧で比較して示す；92機関）。この66機関のうち、AMS（加速器質量分析法）が32機関（25機関）、LSC（液体シンチレーション法）が31機関（49機関）、GPC（ガス比例計数管法）が10機関（18機関）であった。また、日本からの参加は名古屋大学及び東京大学の2機関であり、共にAMS法による測定を行っている。相対的にはAMS法研究機関の参加が増加していることがわかる。配布された試料は4点であり、近年に収穫され、¹⁴C濃度が高いbarley mash（オオムギをつぶしたもの）が2点、各2gずつ、また、考古学資料として、charred seed（炭化穀物）が2点、各4粒ずつであった。各資料について、グラフィットを独立に2個ずつ作成して、測定した結果を、国際機関で測定された結果と比較して表5に示す。

比較の結果をまとめると、国際機関で測定された結果の最頻値に比べて名古屋大学の結果は、¹⁴C濃度がやや高い方、また、同様な傾向であるが¹⁴C年代が若い方向にずれていることがわかる。一例として、試料Dについて、国際機関で測定された結果の比較を図14に示す。結果の詳細は別途報告する予定である。

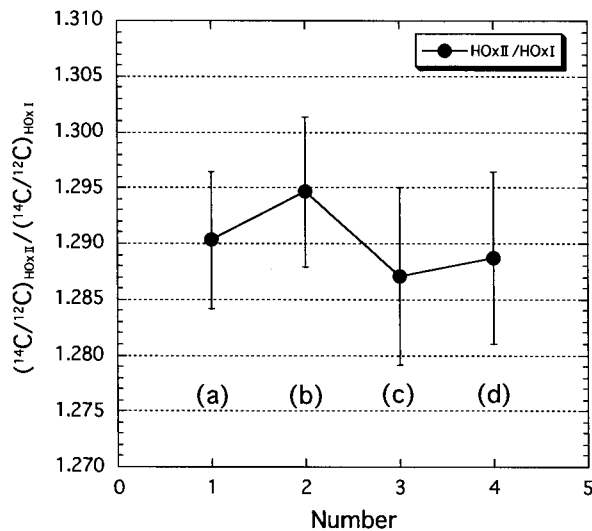


図 15 2つのAMS施設間での $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{NIST-HOxII}} / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{NIST-HOxI}}$ 測定の比較

- (a) 名古屋大学で試料調製し、それを名古屋大学で測定、
- (b) a施設で試料調製し、それを名古屋大学で測定、
- (c) 名古屋大学で試料調製し、それをa施設で測定、
- (d) a施設で試料調製し、それをa施設で測定。

6.3 実験室間の比較研究

国内の2つのAMS施設で¹⁴C測定の比較研究が行われた。年代測定の標準体として用いられているNIST-HOxIIシュウ酸及びNIST-HOxIシュウ酸（NBS-oldシュウ酸とも別称される）標準体の2点から調製された計20個（自施設で調製5個×2種類，他施設で調製5個×2種類）のグラファイトについて、炭素同位体比（¹⁴C/¹²C，¹³C/¹²C）が、それぞれのAMS施設において測定された。試料の炭素同位体比は、それぞれのAMS施設においてNIST-HOxIIシュウ酸から別途に作成したグラファイトを比較対象にして測定された。

測定結果の詳細は、[中村ほか2003b]を参照されたい。NIST-HOxIIシュウ酸について測定された¹⁴C/¹²CをNIST-HOxIシュウ酸の¹⁴C/¹²Cで除した値を比較して図15に示す。試料の調製と測定について可能な4つの組み合わせを取ると、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{NIST-HOxII}} / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{NIST-HOxI}}$ は、名古屋大学のAMS施設の方が他方の施設よりもやや大きい値を示すが、測定の誤差範囲内で両施設間でよく一致している。これは何を意味するのか。実は、AMSによる炭素同位体比の測定においては、試料の炭素同位体比は、絶対測定によるものではなく、炭素同位体比が既知の標準体に対する相対値として得られる。今回の比較実験により、2つのAMS施設間で、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{NIST-HOxII}} / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{NIST-HOxI}}$ の測定結果がよく一致したことは、異なった2つの施設間で同じ標準体を用いれば、さらに、試料と標準体の試料調製を同一施設で行えば、どちらの施設で測定しても同じ試料の¹⁴C/¹²Cは測定の誤差範囲内で一致することを示している。同様な、実験施設間の比較研究を今後も継続して、¹⁴C測定の正確度をさらに向上させたい。

⑦……………まとめ

本稿では、名古屋大学に設置されている¹⁴C測定専用機であるタンデトロン加速器質量分析計について、¹⁴C測定の原理と共に性能検定の結果を示した。本稿にまとめたように、¹⁴C測定の精度に関わる¹⁴C測定の再現性テスト及び¹⁴C測定の正確度に関わる国際・国内¹⁴C測定比較テストの結果は、タンデトロン分析計の精度及び正確度の高さを示している。また、試料調製操作を行うオペレータに依存して、¹⁴C/¹²C、¹³C/¹²Cが系統的に変動することを示した。しかし、タンデトロン分析計で測定した $\delta^{13}\text{C}$ 値を用いて炭素同位体分別の補正を行うと、算出される¹⁴C/¹²C比はオペレータ依存性が大きく改善されることを示した。さらに、¹⁴C測定の国内実験室間の比較から、同じ標準体を用い、さらに試料及び標準体の試料調製を同一のオペレータが行えば、どの¹⁴C実験室で測定しても得られる¹⁴C濃度（¹⁴C年代）は一致することを示した。このように、名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計は、特に高い精度が要求される歴史資料の¹⁴C年代測定に利用されることが、ますます期待される場所である。

謝辞

本研究の遂行に際して、科学研究費補助金基盤研究(A)「縄文時代・弥生時代の高精度年代体系の構築」(代表者：今村峯雄，課題番号：13308009)，科学研究費補助金学術創成研究「弥生農耕の起源と東アジア-炭素年代測定による高精度編年体系の構築」(代表者：西本豊弘，課題番号：16GS0118)，科学研究費補助金基盤研究(B)「樹木年輪の¹⁴C年代ウイグルマッチングによる1年の精度による年代決定の研究」(代表者：中村俊夫，課題番号：16320108)の補助を得た。また、タンデトロン加速器質量分析計の性能比較や試料調製におけるオペレータ依存性のテストに研究者、学生、臨時職員の方々に参加していただいた。さらに、タンデトロン分析計の保守・管理においては、本学安全技術センターの方々にも多大な支援を得ている。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

- Bennett, C.L., Beukens, R.P., Clover, M.R., Gove, H.E., Libbert, R.B., Litherland, A.E., Purser, K.H. and Sondheim, W. E. (1977) Radiocarbon dating using electrostatic accelerators: negative ions provide the key. *Science*, 198, 508-510.
- Fairbanks, R.G., Mortlock, R.A., Chiu, T.C., Cao, Li., Kaplan, A., Guilderson, T.P., Fairbanks, T., Bloom, A.L., Grootes, P.M. and Nadeau, M.J. (2005) Radiocarbon calibration curve spanning 0 to 50,000 years BP based on paired ²³⁰Th/²³⁴U/²³⁸U and ¹⁴C dates on pristine corals. *Quaternary Sci. Rev.*, 24, 1781-1796.
- Godwin, H. (1962) Half-life of radiocarbon. *Nature*, 195, 984.
- Libby, W.F. (1955) *Radiocarbon dating*, Univ. of Chicago Press, 175.
- Nelson, D.E., Korteling, R.G. and Stott, W.R. (1977) Carbon-14: direct detection at natural concentrations. *Science*, 198, 507-508.
- Reimer, P.J., MGL Baillie, E Bard, A Bayliss, JW Beck, C Bertrand, PG Blackwell, CE Buck, G Burr, KB Cutler, PE Damon, RL Edwards, RG Fairbanks, M Friedrich, TP Guilderson, KA Hughen, B Kromer, FG McCormac, S Manning, C Bronk Ramsey, RW Reimer, S Remmele, JR Southon, M Stuiver, S Ta-

-
- lamo, F.W. Taylor, J. van der Plicht, and C.E. Weyhenmeyer (2004) IntCal 04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP. *Radiocarbon*, 46 (3), 1029–1058.
- Scott, E.M. (2003) Special issue on FIRI result. *Radiocarbon*, 45 (2), 135.
- Stuiver, M., and Reimer, P.J. (1993) Extended ¹⁴C data base and revised CALIB 3.0 ¹⁴C age calibration program. *Radiocarbon*, 35, 215–230.
- van der Plicht, J., Beck, J.W., Bard, E., Baillie, M.G.L., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, F.G., Bronk Ramsey, C., Reimer, P.J., Reimer, R.W., Remmele, S., Richards, D.A., Southon, J.R., Stuiver, M. and Weyhenmeyer, C.E. (2004) NotCal 04–Comparison/Calibration ¹⁴C records 26–50 cal kyr BP. *Radiocarbon*, 46 (3), 1225–1238.
- 木越邦彦 (1966) 大気中における¹⁴C濃度の経年変化。日本化学会誌, 87 (3), 209–220。
- 中井信之 (1993) 放射性炭素 (¹⁴C) 年代測定法。日本第四紀学会編「第四紀試料分析法(1)試料調査法」, 56–58。
- 中村俊夫 (1998) 加速器質量分析 (AMS) による宇宙線生成放射性同位体の測定と若い地質年代測定への応用。地質学論集, 49, 121–136。
- 中村俊夫 (1999) 放射性炭素法。考古学のための年代測定学入門。(長友恒人, 編), 古今書院, 1–36。
- 中村俊夫 (2000) ¹⁴C年代から暦年代への較正。日本先史時代の¹⁴C年代, 日本第四紀学会編, 21–39。
- 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, 445–495。
- 中村俊夫・小田寛貴・丹生越子・池田晃子・南 雅代・高橋 浩・太田友子 (2002) ¹⁴C年代測定の国際比較研究FIRIの結果について。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XIII, 29–40。
- 中村俊夫 (2003 a) 加速器質量分析 (AMS) による環境中およびトレーサ放射性同位体の高感度測定。Radioisotopes, 52 (3), 145–171。
- 中村俊夫 (2003 b) 加速器質量分析による¹⁴C測定の実験室間比較。平成 14 年度科学研究費補助金 (基盤研究(C) (1)) 研究成果報告書, 研究課題番号: 14608004, 研究代表者: 中村俊夫, 4–21。
- 中村俊夫 (2006) AMSによる¹⁴C年代測定結果の留意点(2)—AMSによる¹⁴C年代測定のための試料採取・保存・調製—。考古学ジャーナル, No. 548, 43–46。
- 山形秀樹 (2005) 北檜山町生測 2 遺跡の放射性炭素年代測定結果。北檜山町生測 2 遺跡—太櫓川広域基幹改修工事用地内埋蔵文化財発掘調査報告書一, 財団法人北海道埋蔵文化財センター, 85–91。

(名古屋大学年代測定総合研究センター, 国立歴史民俗博物館共同研究員)

(2006年6月1日受理, 2007年1月31日審査終了)

Investigations on Problems for High-Accuracy and High-Precision ^{14}C Measurements with AMS

NAKAMURA Toshio

The development in techniques of accelerator mass spectrometry (AMS) has actuated a huge change in the application of radiocarbon (^{14}C) dating. The AMS system requires only 1 mg of carbon in precise determination of $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios. This character of AMS has broadened the applicability of ^{14}C measurements to those samples that were previously considered unable to be measured by any radiometric dating method, because of small sample amount available for dating. Nowadays, the AMS technique contributes to almost all researches that utilize ^{14}C dating in archeology, cultural property science, geology, etc.

A Tandetron AMS system dedicated to ^{14}C measurements, developed by General Ionex Corporation, USA, was installed at Nagoya University, and its routine operation of ^{14}C measurement was started in 1983 firstly in Japan. In 1996, another AMS system as a modified version of the old Tandetron AMS system, manufactured by High Voltage Engineering Europe, the Netherlands, was purchased and has been used for high precision ^{14}C measurements. By 30 minutes measurement of carbon isotopes repeated for consecutive three days for a sample may archive an one-sigma uncertainty of ± 17 to ± 30 years for samples younger than 5000 BP. A reproducibility test for ten individual walnut samples collected from an archeological site in Hokkaido, Japan, yielded the averaged ^{14}C age of 2699 BP with a fluctuation error as small as ± 11 years (1σ value).

Carbon isotopic fractionation in sample preparation, in particular, any possible operator dependence on $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios, was studied. In preparation of CO_2 from NIST HOx-II oxalic acid standard, operator dependence was clearly observed to be as large as 1.5% in $\delta^{13}\text{C}$ value. The prepared CO_2 samples were then changed to graphite in a routine manner, and ^{14}C ages obtained on the graphite samples after corrected for carbon isotopic fractionation were almost consistent with one another, without any obvious operator dependence. This test has made it clear that plural ^{14}C ages of identical samples are consistent with one another, independent of sample-preparation operators, if the original $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio is corrected for isotopic fractionation, by using the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio measured simultaneously in the Tandetron AMS system.

We have evaluated precision in our ^{14}C measurements by participating in the international ^{14}C inter-comparison tests. We joined the 4th and 5th inter-comparisons and confirmed that our ^{14}C results

were quite consistent with the median values estimated by the results from all participants : the maximum disagreement of our result from the median value was 77 years. After the critical tests described above, we are sure that the AMS system at Nagoya University can be applicable to date historical samples that require high precision as well as high accuracy measurements.