

タンデトロン加速器質量分析法による炭素¹⁴測定データの解析パッケージ
A package for analyzing output data of Tandetron AMS ¹⁴C measurement

奥泉舞桜¹・北川浩之^{2*}
Mao Okuizumi¹, Hiroyuki Kitagawa^{2*}

¹名古屋大学理学部・²名古屋大学宇宙地球環境研究所

¹ School of Science, Nagoya University

² Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University

*Corresponding author. E-mail: hiroyuki.kitagawa@nagoya-u.jp

Abstract

An R package has been developed to analysis the output files (log files) of ¹⁴C measurements by Tandetron AMS at the Institute for Space-Earth environmental Reseeach, Nagoya Univeistyty. The package, IRAP consists of three functions (readRawdata, reWindow and calcAge) which are useful for analyzing log files of the Tanderon AMS ¹⁴C measurements.

Keywords: Tandetron AMS; ¹⁴C data analysis; R package

1. はじめに

名古屋大学宇宙地球環境研究所 (ISEE) では、タンデトロン加速器質量分析装置 (High Voltage Engineering Europe製Model 4130-AMS, Nakamura et al., 2000)を用い、宇宙地球環境研究や考古学・歴史学などの多様な試料の炭素¹⁴ (¹⁴C) 測定を行っている。本装置の測定の結果はASCII形式のログファイルに出力される。ログファイルには、¹⁴C年代の計算に必要なデータに加え、測定時の各種パラメーター等が保存される。測定後の測定結果の解析・評価に用いることができる。本報告では、名古屋大学ISEEタンデトロン加速器質量分析装置を用いた¹⁴C測定、ログファイルをもとに炭素¹⁴年代を計算する方法、また炭素¹⁴年代測定結果の評価の方法について説明する。また、新たに作成した炭素¹⁴測定データの解析用パッケージ、IRAP (ISEE Radiocarbon Analysis Program) について紹介する。

2. AMS法による炭素¹⁴年代測定

自然界に存在する炭素には、炭素安定同位体¹²Cと¹³Cに加え、放射性同位体¹⁴Cが存在する。¹⁴Cは、大気中の窒素 (¹⁴N) と二次宇宙線 (中性子) の衝突による核反応で生成され、一方では5,730年の半減期で β 壊変して¹⁴Nとなる。地球上では¹⁴Cの生成と壊変がバランスし、大気中の¹⁴C存在量は過去に遡ってもほぼ一定となる。炭素¹⁴年代は、現代炭素の¹⁴C濃度が一定 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1.176 \pm 0.010 \times 10^{-12}$ 、Karlen et al., 1964) であり、試料中の¹⁴C残存量は放射壊変のみによって変化するという前提で得られる年代である。

実際の測定では、年代測定の対象試料に加え、アメリカ国立標準技術研究所 (National Institute for Standards and Technology: NIST) によって提供されるシュウ酸 (SRM4990C、文献中では「HOxII」と

表記)、試料自体の汚染や試料調整段階に混入する炭素の影響を補正するために必要なブランク試料の測定が行われる。

現代炭素の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (以後、 $^{14}\text{R}[\text{modern}]$) は、HOxIIの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の実測値 (以後、 $^{14}\text{R}[\text{obs}]$)に対して、ブランク ($^{14}\text{R}[\text{blank}]$) 補正及び同位体分別効果の補正 ($\delta^{13}\text{C}=-25.0\%$ に規格化) を行った値に、0.7459を乗じることで求められる。

$$^{14}\text{R}[\text{modern}] = 0.7459 \cdot \left(^{14}\text{R}[\text{obs}] \cdot \left(\frac{1 - 25/1000}{1 + \delta^{13}\text{C}[\text{obs}]/1000} \right)^2 - ^{14}\text{R}[\text{blank}] \cdot \left(\frac{1 - 25/1000}{1 + \delta^{13}\text{C}[\text{blank}]/1000} \right)^2 \right)$$

年代測定の対象試料の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($=^{14}\text{R}[\text{sample}]$) は、 $^{14}\text{R}[\text{modern}]$ を求めるのと同様に、年代測定対象の試料の $^{14}\text{R}[\text{obs}]$ に対して、ブランクの補正および同位体分別効果の補正 ($\delta^{13}\text{C}=-25.0\%$ に規格化) を適用することで求められる。

炭素14年代は、 $^{14}\text{R}[\text{sample}]$ 、 $^{14}\text{R}[\text{modern}]$ 、さらに炭素年代測定法を考案したウィラード・F・リビー (Willard F. Libby) が用いた ^{14}C の半減期5,568年 (実際の ^{14}C の半減期は $5,730 \pm 40$ 年; Godwin, 1962) を用い、下記の式を用い計算される。西暦1950年は14年代の起点年 (炭素14年代が0 BP) であり、炭素14年代 (Age) は、その起点となる年から何年前かを、BP (「Before Present」もしくは「Before Physics」を意味する。) を付して報告される。

$$t = -8033 \cdot \ln \left(\frac{^{14}\text{R}[\text{sample}]}{^{14}\text{R}[\text{modern}]} \right) \quad (\text{BP})$$

通常、炭素14年代には誤差が併記される。特段の断りがない場合、炭素14年代の誤差は64%の信頼区間である。炭素14年代の誤差計算の方法には、慣習的な方法は存在するが、厳密な取り決めはない。通常、実験等ので得られる測定値の誤差は実験の各過程でもたらされる誤差をもとに誤差伝播則を用い求められる。例えば、物理量 $A=f(x,y,z)$ の誤差を求める際、各物理量が $x \pm \delta x$ 、 $y \pm \delta y$ 、 $z \pm \delta z$ の誤差がある場合、 A の誤差 δA は得られる。

$$\delta A = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 \delta x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 \delta y^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)^2 \delta z^2}$$

どの実験過程でもたらされる誤差を年代測定結果の誤差に含めるかは、違和感を覚えるかもしれないが、研究機関あるいは研究者に一任されている。ISEEでは、複数の標準試料 (HOxII) とブランク試料 (年代測定の対象試料と同じ前処理を行う。) の実測値 $^{14}\text{R}[\text{obs}]$ をもとに、 $^{14}\text{R}[\text{modern}]$ 及び $^{14}\text{R}[\text{blank}]$ のバラツキを求め、年代測定の対象試料の ^{14}C 計測の誤差を考慮して炭素14年代の誤差を求めている。

$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の測定値には ^{14}C 計測 (統計) 誤差が伴われる (^{12}C および ^{13}C はファラデーカップを用いて電流値として計測されるので統計誤差を考慮する必要がない。) $^{14}\text{R}[\text{modern}]$ の誤差は、複数のHOxIIの $^{14}\text{R}[\text{obs}]$ にブランク補正・同位体分別効果の補正を行った値の算術平均と加重平均を計算し、それぞれの標準偏差の大きい方を採用している。通常の ^{14}C 測定では統計誤差だけで説明されないバラツキがあ

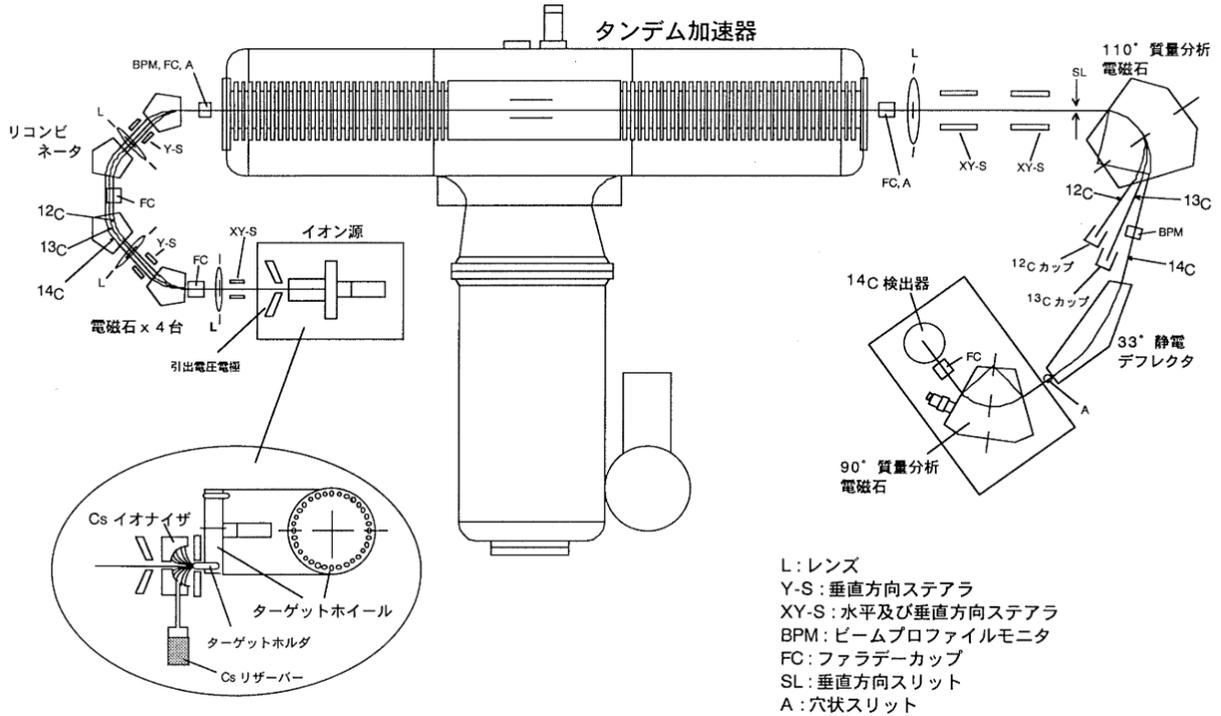


図1 HVEE製のタンデトロン加速器質量分析装置(Model 4130-AMS)

り、算術平均で得られた誤差のほうが計測誤差より大きい傾向にある（加重平均を採用している研究機関もある。加重平均を用いて計算すると年代測定結果の誤差が小さく推定され、過小評価している可能性がある）。

3. タンデトロン加速器質量分析とそのログファイル

図1にHVEE社製のタンデトロン加速器質量分析装置(AMS装置)の概略図を示す。AMS法による¹⁴C測定では、各種試料を固体状炭素（グラファイト）に合成して測定が行われる。試料・標準試料・ブランク試料から合成されたグラファイトは、アルミニウム製のターゲットの直径1~2 mmの穴にプレスされ、ターゲットホイールにセットされる。ターゲットホイールには最大59個のターゲットをセットすることができ、ターゲットホイールの制御プログラムによってイオン源のスパッタ位置に順次導入され測定が行われる。

イオン源では、セシウムの正イオン(Cs⁺)でグラファイトがスパッタされ、負イオンが生成される。ターゲット表面の印加電圧は-7.0 kVであり、照射されるCs⁺と生成した負イオンによってターゲット電流が生じる。ターゲット電流はイオン源状態と密な関係にあり、ターゲット電流の変化からイオン化の状態変化や各ターゲットの特性（試料の調整の状態）を知ることができる。

イオン源で発生した負イオンは、28 kVの印加電圧で加速され（ターゲットの印加電圧が-7 kVであるので、実質35 kVの印加電圧で加速）、イオン源側の2つの電磁石を用いた質量分析装置で質量数[12]、[13]、[14]の負イオンが選別される。イオン源から数えて2番目と3番目の電磁石の間にはチョッパーホイールが設置されており、これによって質量数[12]の負イオン（主に¹²C）の約99%がブロックされる（¹²Cの強いイオンビームを加速器に導入しない機能）。加速器側の後段の2つの電磁石で質量数[12]、[13]、[14]のイオンビームは1つに収束され、ターミナル電圧が2.5 MVのタンデム加速器に入射される。加速器に入射された負イオンは、加速器中央部に設置されている荷電変換セルで正イオン（分子イオン等は荷電変換セルで分解される。）に変換される。加速後、110°電磁石で質量分析され、¹²C³⁺

と $^{13}\text{C}^{3+}$ はファラデーカップで測定される。33° 静電レフレクター及び90° 質量分析電磁石によって $^{14}\text{C}^{3+}$ 以外のイオンが除去され、重イオン検出器に入射する $^{14}\text{C}^{3+}$ が検出される。重イオン検出器にはマルチチャンネルアナライザー(MCA)が接続されており、MCAチャンネル(C14 window)を設定することで、 $^{14}\text{C}^{3+}$ 特有のエネルギーをもつ荷電粒子を計測することが可能となっている。

名古屋大学のタンデトロン加速器質量分析装置の測定結果の出力であるログファイルは、“c14res”という拡張子を持つASCIIファイル形式である(図2)。また、炭素14の計算に必要なデータの抜粋した結果は、拡張子“btcre”のASCIIファイル形式で出力される。

標準試料HOxIIの測定で得られたログファイルについて説明する。ブロックタイム(block time)、繰り返し回数(Stop condition)は測定時に任意に設定することができる。図2に示される測定のログファイルは、ブロックタイム30秒、繰り返し回数は60回で、累積計測時間は1800秒である。MCAのチャ

```
File created by C14 analysis utility
Measuring date, time      : 2/23/2020 7:33:25 PM
Files                    : c:/C14-60/BATCH/200223a6/2
Sample name              : 783
Sample position          : 3
Sample description       : MAO
Operator                 : HK
Sample Moving            : Panto
C14 window               : 650 - 950
C13 / C12 window        : 9.00e-003 ± 5.00e-003
Stop condition           : 60 blocks
Blocks in file           : 60
Chopper Correction       : 90
Block time               : 30
Charge State             : 3
[RESULTS]
Measurement time        : 1800.24
Run time                : 1872
Initial Target Current (mA) : 422.47
Final Target Current (mA) : 358.97
C14 counts              : 119713
Detector counts         : 120337
C14 counts/sec          : 66.50
C14 statistical error % : 0.289
C13 average current     : 2.47231e-007
C13 rel standard deviation : 5.89542e-002
C12 average current     : 2.33483e-007
C12 rel standard deviation : 5.48487e-002
C14 ÷ C13 ratio         : 1.29282e-010
C14 ÷ C12 ratio         : 1.52105e-012
C13 ÷ C12 ratio         : 1.17654e-002
C14 ÷ C13 rel std deviation : 2.37603e-002
C14 ÷ C12 rel std deviation : 2.40628e-002
C13 ÷ C12 rel std deviation : 4.78030e-003
[BLOCK DATA]
Blk Panto Time C14WndCnts DetCnts C13cur C13dev C12cur C12dev C14/C13 C14/C12 C13/C12 TargetCur Flags
1 1 30.00 1671 1716 2.1297e-007 1.3676e-008 2.0148e-007 1.1748e-008 1.25709e-010 1.47642e-012 1.17448e-002 398.05 00
2 1 30.00 1777 1810 2.2888e-007 6.8441e-009 2.1621e-007 3.7972e-009 1.24393e-010 1.46310e-012 1.17619e-002 398.05 00
3 1 30.02 1975 2006 2.4026e-007 6.8682e-009 2.2723e-007 4.4316e-009 1.31614e-010 1.54626e-012 1.17484e-002 398.05 00
4 1 30.00 2030 2059 2.4880e-007 5.6445e-009 2.3471e-007 2.5704e-009 1.30726e-010 1.53970e-012 1.17781e-002 407.81 00
5 1 30.00 2051 2075 2.5042e-007 5.8232e-009 2.3582e-007 2.4028e-009 1.31222e-010 1.54830e-012 1.17991e-002 410.26 00
.
.
.
59 1 30.00 1967 1971 2.3707e-007 7.2548e-009 2.2462e-007 3.0339e-009 1.32935e-010 1.55895e-012 1.17271e-002 358.97 00
60 1 30.00 1920 1928 2.3737e-007 7.2757e-009 2.2502e-007 3.3732e-009 1.29592e-010 1.51899e-012 1.17213e-002 358.97 00
[MASTER SPECTRUM]
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
```

図2 HVEE社製のタンデトロン加速器質量分析装置の分析結果の出力例(ログファイル)

ンネルは650-950 (C14 window) に設定されている。C14 windowは、試料の測定開始前に、調整用試料を用いて得られた重イオン検出器のエネルギースペクトルをもとに定めている。HVEE製Model 4130-AMSでは $^{14}\text{C}^{3+}$ を計測するようになっており、同重体などの妨害イオンの混入はほぼなく、C14 window設定による測定結果への影響は大きくない。ただし、 ^{14}C 計数率が極端に小さい場合、加速器質量分析中の状態が変化した場合には、測定後にC14windowの設定が適切かの確認、あるいは最適化が必要となる場合がある。

[BLOCK DATA]のセッションには、Blk (測定ブロック) ごとくに、Panto (ターゲットのスパッタ位置、図2ではPanto機能を利用してなく、ターゲットの中央部の1点をスパッタしている)、Time (実際の計測時間)、C14WinCnts (設定ウインドウの ^{14}C 計測数)、DetCnts (全ウインドウの荷電粒子数)、C13cur ($^{13}\text{C}^{3+}$ カレント)、C13dev ($^{13}\text{C}^{3+}$ カレントの標準偏差)、C12cur ($^{12}\text{C}^{3+}$ カレント)、C12dev ($^{12}\text{C}^{3+}$ カレントの標準偏差)、C14/C13 ($^{14}\text{C}^{3+}/^{13}\text{C}^{3+}$)、C14/C12 ($^{14}\text{C}^{3+}/^{12}\text{C}^{3+}$)、C13/C12 ($^{13}\text{C}^{3+}/^{12}\text{C}^{3+}$)、TargetCur (ターゲットカレント)、Flagsが記録される。Flagsは、測定時に設定したC13/C12 windowの値の範囲を超えた場合を示すもので、電気的なノイズなど加速器質量分析装置の一時的なトラブルを告知するものである。

[MASTER SPECTRUM]のセッションには、 ^{14}C 検出器に入射した荷電粒子のエネルギースペクトルデータ (MCA出力) が2048の分解能で保存され、測定後にC14 windowを再設定する場合に用いられる。

4. データ解析パッケージ“IRAP (ISEE ^{14}C Analysis Program)”

IRAPは、UNIX、Windows、Macなどの主要なOS上で利用できるオープンソース・フリーソフトウェア“R” (version3.6.3, released on 2020-02-29) の3つの関数(readRawdata、reWindow、calcAge)を1つのパッケージにしたものである。3つの関数の機能は、①測定ログファイルを読み込みRで利用可能なリスト形式に変換する関数 (readRawdata)、②スペクトル・ウインドウを再設定・最適化する関数(reWindow)、③炭素14年代を計算する関数 (calcAge) である。zipファイルからIRAPパッケージを読み込むことで、RのlibraryとしてIRAPパッケージの関数を利用可能である。

4.1 ログファイル変換の関数 (readRawdata)

readRawdataは、測定データの解析、データ表示などを容易とするための、ログファイルをリスト型オブジェクトに変換する関数である。プログラムの一部を変更することで、他の加速器質量分析装置の出力 (ログファイル) についてもデータ解析を行うことが可能である。

readRawdataは、次のように引数としてログファイルが保存されているホルダー名 (ファイル・パス) を指定することで実行される。

```
>library (“IRAP”)
>logdata <- readRawdata(filepath)
```

バッチ“200223a6”では、各試料に対して30秒、60回の繰り返し測定を行った。ターゲットホイールの2番位置の試料の60回の測定(累計計測時間は30分)のC14WinCnts、C13cur、C12cur、C14/C12、C13/C12、TargetCurの経時変化について、図3に示した (repmesG; ソースコードは付録1)。C14/C12に対するビーム強度の依存性の有無についての検討を行うためにC12curとC14/C12の関係を図4に示した (beamdepG; ソースコードは付録2)。測定中にビーム強度が著しく変化した場合には、図3や図4のようなグラフを描き、測定結果についての評価を行うことが望ましい。

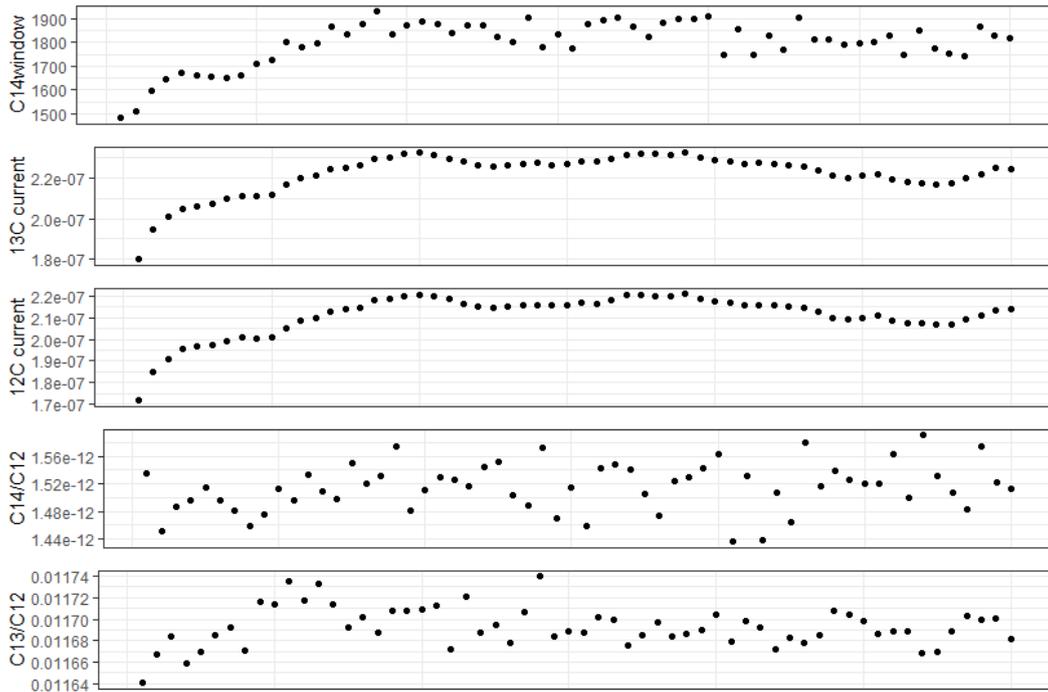


図3 C14WinCnts、C13cur、C12cur、C14/C12、C13/C12、TargetCurの経時変化

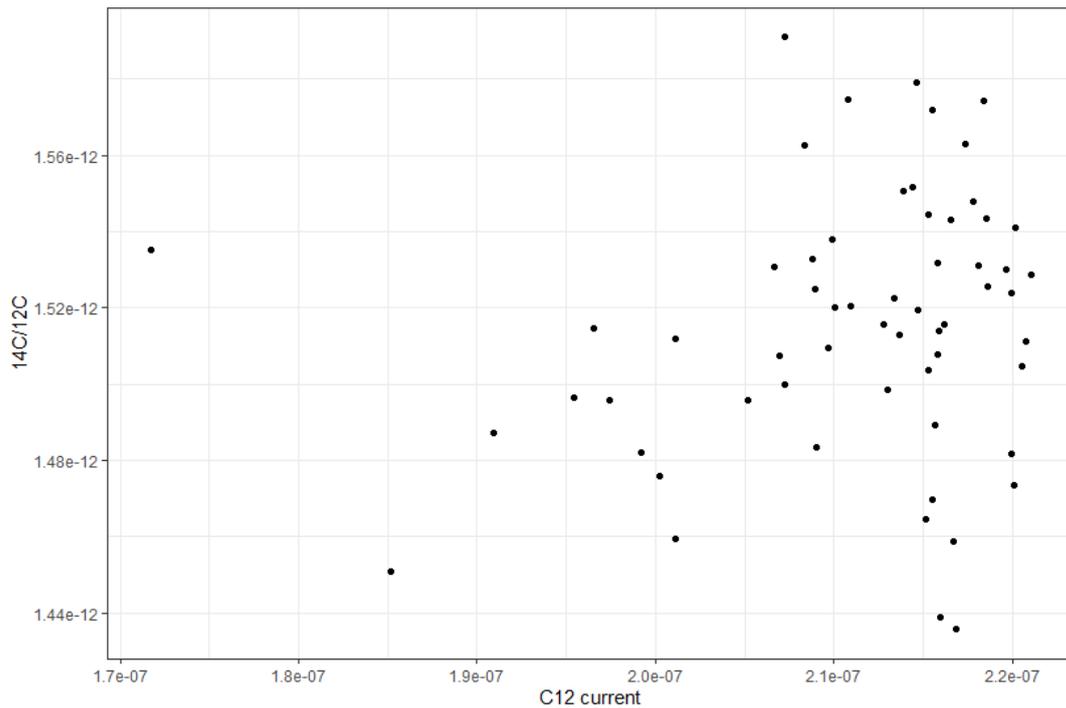


図4 C12curとC14/C12の関係(ビーム強度依存性の確認)

4.2 スペクトル・ウインドウの再設定・最適化関数(reWindow)

reWindowは、スペクトル・ウインドウ再設定・最適化を行う関数である。通常測定では、加速器質量分析の事前に行う短時間の測定でC14 windowを決定する。reWindowでは、バッチすべての測定データを用いることで、C14 windowを決定する仕様とした。Rのパッケージ“plotly”を用いJavaScript

で動作するグラフとしている。マウス等を使ってインタラクティブに拡大・縮小、カーソルを合わせて操作が可能である (図5)。実際の利用は、reWindowの引数として、バッチ測定データのデータが保存されているreadRawdataで読み込まれたリストオブジェクトを指定する。

```
>library(IRAP)
>logdata <- readRawdata(filepath)
>reWindow(logdata)
```

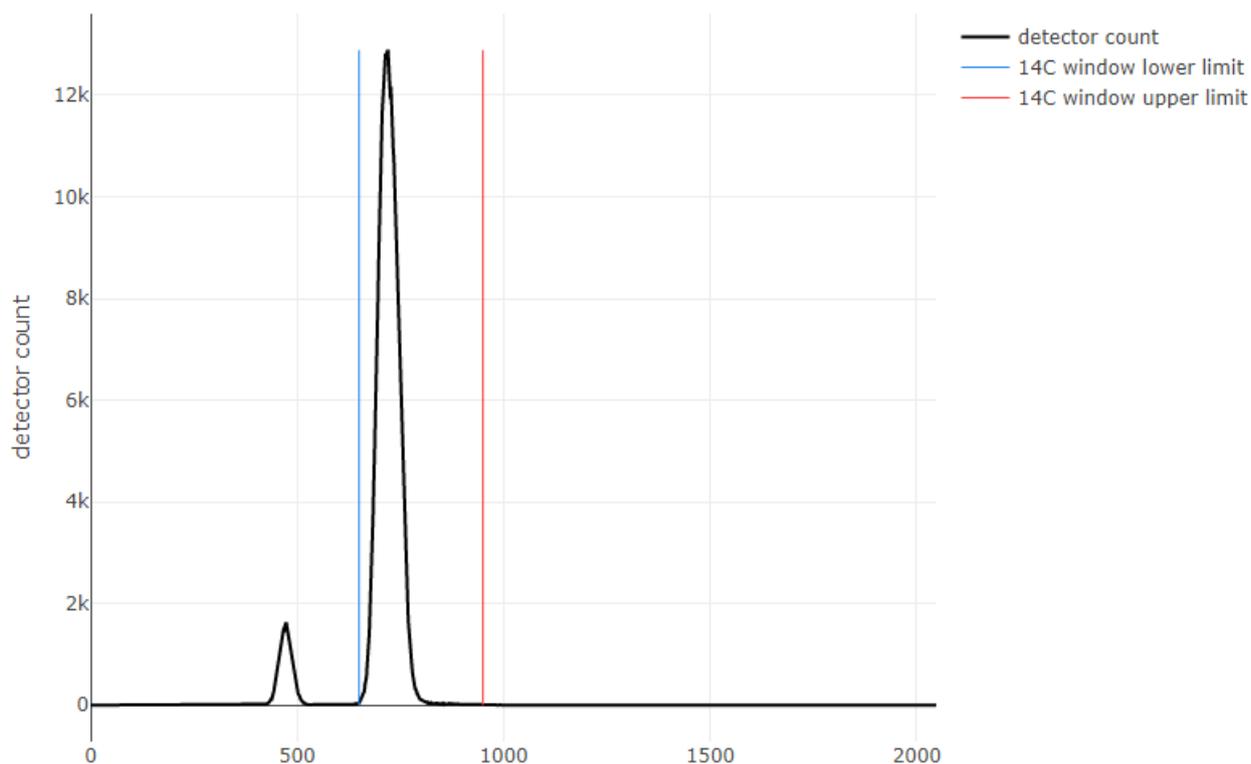


図5 reWindowの使用例

4.3 炭素14年代を計算する関数 (calcAge)

calcAgeは、炭素14年代計算を行う関数で、readRawdataで読み込まれたリスト型オブジェクト、 $^{14}\text{R}[\text{modern}]$ と $^{14}\text{R}[\text{blank}]$ の計算に用いる標準試料とブランク試料の指定、計算に使うC14 windowの上限と下限のチャンネルをcalcAge関数の引数として与える必要がある。例えば、ブランク試料の測定が1,10,15番目、標準試料の測定が7,9,16番目、reWindowで求められたC14 windowが650-820チャンネルの場合、次のように入力する。

```
>library("IRAP")
>logdata <- readRawdata(filepath)
>bkg<-c(1,10,15)
>std<-c(7,9,16)
>win<-c(650,820)
>out<- calcAge(logdata, std, bkg, win)
```

計算結果の出力outには、現代炭素 $^{14}\text{R}[\text{modern}]$ と試料の ^{14}C ($^{14}\text{R}[\text{sample}]$) の比 (FM: Fraction modern) とその誤差、炭素14年代とその誤差 (ブランク補正を適用)、 $\delta^{13}\text{C}(\text{permil})$ が出力される。出力outは、CSVファイル形式等で保存することで、マイクロソフトエクセルなどの表計算ソフトに読み込むことが可能である。

5. まとめ

現在、加速器質量分析装置の高性能化にともない高精度な ^{14}C 測定が可能となっている。ISEEタンデトロン加速器質量分析装置を使った ^{14}C 測定でも、比較的新しい試料に関しては $\pm 0.2\%$ 程度の統計誤差で測定が可能である。実際には、測定中の加速器質量分析装置の状態変化 (イオン化の効率変化等によるビーム強度の計時変化など) によって、統計誤差だけでは説明できない不確かさがある。炭素14年代測定の結果だけでは、データの信頼性を評価するのが非常に困難である。ISEEでは、ユーザーの要望によって測定のログファイルを提供している。今回紹介したIRAPを用いてログファイルを解析することで、炭素14年代測定結果の信頼性等の評価が可能となる。IRAPに自動、C14window決定する関数やデータ品質を客観的に評価する機能を組み込み、ユーザーがより使いやすいパッケージに更新していく予定である。なお、著者らはIRAPパッケージのアップデートについてのコメントを受け付けている。ユーザーの要望をふまえ、ユーザーフレンドリーなパッケージに適宜アップデートを行う予定である。

引用文献

- Karlen, I., Olsson, I. U., Kallburg, P., and Kilici, S. (1964). Absolute determination of the activity of two ^{14}C dating standards. *Arkiv Geofysik* 4, 465–471.
- Godwin H. 1962. Radiocarbon dating, fifth international conference. *Nature* 195, 943–945.
- Nakamura, T., E. Niu, E., Oda, H., Ikeda, A., Minami, H., Takahashi, H., Adachi, M., Pals, L., Gott dang, A., N. Suya, N. (2000) The HVEE Tandetron AMS system at Nagoya University. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 172, 52-57.

付録 1 repmesG

```
#####
# repmesG #
# plot of logfile #
# note: preload the "IRAP" package #
# #
# 2020/6/6 by M. Okuizumi #
#####

repmesG <- function(logdata, sample_name) {
  plotLog <- function(yvar, title) {
    df <- logdata1$BLOCK_DATA[[sample_name]]
    p <- ggplot(df, aes(x = Blk, y = .data[[yvar]])) +
      geom_line() + ylab(title) + xlab("") + theme_bw() +
      theme(axis.title.x=element_blank(),axis.text.x=element_blank(),
            axis.ticks.x=element_blank())
    return(p)
  }

  p1 <- .plotLog("C14WndCnts", "C14window")
  p2 <- .plotLog("C13cur", "13C current")
  p3 <- .plotLog("C12cur", "12C current")
  p4 <- .plotLog("C14.C12", "C14/C12")
  p5 <- .plotLog("C13.C12", "C13/C12")
  gridExtra::grid.arrange(p1, p2, p3, p4, p5, layout_matrix = rbind(1,2,3,4,5))
}

####main program####
library(gridExtra)
library(IRAP)
logdata <- readRawdata(filepath)
sn <- "781" #sample name
repmesG(logdata, sn)
```

付録 2 beamdepG

```
#####
# beamdepG #
# plot of logfile #
# note: preload the "IRAP" package #
# 2020/6/6 by M. Okuizumi #
#####

beamdepG <- function(logdata, sample_name) {
  df <- logdata1$BLOCK_DATA[[sample_name]]
  p <- ggplot(df, aes(x = .data[["C12cur"]], y = .data[["C14.C12"]])) +
    geom_point() +
    ylab("14C/12C") + xlab("C12 current") +
    theme_bw()
  print(p)
}

####main program####
library(gridExtra)
library(IRAP)
logdata <- readRawdata(filepath)
sn <- "781" #sample name
beamdepG(logdata, sn)
```