

## $^{14}\text{C}$ 年代測定における炭酸カルシウム質試料の 調製方法についての検討

池田晃子\*・太田友子\*

\*名古屋大学年代測定資料研究センター

〒464-01 名古屋市千種区不老町

### 1. はじめに

貝やサンゴ、鍾乳石などの炭酸カルシウム質試料の $^{14}\text{C}$ 年代測定を行う場合、 $\text{CO}_2$ として炭素を取り出す主な方法には、加熱による分解とリン酸による分解がある。いずれの方法によって得られた $\text{CO}_2$ を用いても、得られる年代値に差はないといわれているが、確認を行った例は見あたらない。今回、4点の試料を上記の2通りの方法で処理し、年代測定を行ったので報告する。

### 2. 試料及び実験方法

#### 2-1. 試料

用いた試料はマレーシア・サバ州・シパダン島の海底下洞窟より採取された石灰質試料3点(FB-18, FB-50, FB-80)及び駿河湾最奥部・江浦湾口野の造礁サンゴ化石1点(TAKAS-1)である。適当な大きさに砕いた後、超音波洗浄により試料表面に付着している不純物を取り除いた。さらに1.2N HClおよび蒸留水で洗った後、 $100^\circ\text{C}$ で乾燥、粉碎し実験に供した。

#### 2-2. 方法

##### <加熱分解>

石英管に試料を入れ、気体精製の真空ラインに接続し、電気炉により $100^\circ\text{C}$ ずつ温度を上げてゆく。 $400\sim 850^\circ\text{C}$ で発生した気体を捕集、精製して $\text{CO}_2$ を得た。この $\text{CO}_2$ をMg還元法でamorphous carbonに還元した後、Ag粉末と混合して $^{14}\text{C}$ 測定用のターゲットを作成した。

##### <リン酸分解>

気体精製の真空ラインに接続した反応管内で、粉碎した試料と濃リン酸+水 9:1(v/v)を反応させ、発生した気体を精製して $\text{CO}_2$ を得た。この $\text{CO}_2$ をMg還元法でamorphous carbonに還元した後、Ag粉末と混合して $^{14}\text{C}$ 測定用のターゲットを作成した。

#### 2-3. $^{14}\text{C}$ 年代測定

それぞれの試料について、上記方法により作成したターゲットでAMS法による $^{14}\text{C}$ 年代測定を行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3-1. 年代測定結果

年代測定の結果をTable.1に示す。得られた年代値は、FB-18を除く3試料でリン酸分解によるものと加熱分解によるものが誤差範囲内で一致した。しかし、FB-18では両処理によって得られた値に誤差以上のずれがみられた。故、試料の性質によっては、前処理法の違いにより得られる年代が異なる可能性があり、前処理法について検討を行うべきであると結論づけられる。

Table.1  $^{14}\text{C}$  ages of calcium carbonate samples prepared by two different methods

Sample name	$\text{H}_3\text{PO}_4$ decomposition	Thermal decomposition
FB-18	▲ 6 3 4 0 ± 2 0 0	5 6 8 0 ± 1 3 0
	△ 5 0 8 0 ± 2 4 0	
	△ 5 2 7 0 ± 2 6 0	
FB-50	2 5 1 0 ± 1 5 0	2 5 6 0 ± 1 3 0
FB-80	2 5 0 0 ± 1 5 0	2 4 7 0 ± 1 4 0
TAKAS-1	3 5 4 0 ± 1 9 0	3 3 8 0 ± 1 4 0

Unit:Yr. BP

▲  $\text{CaCO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  reaction was not enough.

△ Measured twice.

試料が100% $\text{CaCO}_3$ からなるものと仮定して、 $\text{CaCO}_3$ からの $\text{CO}_2$ 態炭素の回収率を計算したところ、Table.2に示す結果となった。 $\text{CaCO}_3$ からの $\text{CO}_2$ 回収率はおおむね良好である。FB-18のリン酸分解のうちの1回目(\*)の回収率が極端に悪いのは、試料とリン酸との反応が不十分であったため、試料がかなり残ってしまったからである。一方 $\text{CO}_2$ のamorphous carbonへの還元段階では回収率は35~65%に低下していた。このことは、試料からの元素状炭素分離の際に同位体分別が起こっている可能性があることを示唆している。このことがFB-18における両処理間の差異を生じさせている可能性もある。より正確な年代を算出するためには $^{12}\text{C}$ 及び $^{13}\text{C}$ によ

る補正を行う必要がある。 $^{12}\text{C}$ 及び $^{13}\text{C}$ の測定を近く行う予定である。

Table.1中の▲を付したものは、炭酸カルシウムとリン酸の反応が不十分で、かなり未反応の炭酸カルシウムが残存していた状態のものである。炭素の回収率も悪く(Table.2), 前処理のいずれかの段階で同位体分別が起こってしまった可能性が高い。従来、炭酸カルシウムとリン酸の反応においては同位体分別は起こらないといわれているが、前処理のどの段階で分別が起こるのか、これからさらに詳しく検討していく余地がある。

Table.2 Carbon yields from calcium carbonate samples

Sample name	$\text{H}_3\text{PO}_4$ decomposition		Thermal decomposition	
	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2$	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}$	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2$	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}$
FB-18	* 59.1	44.9	94.12	58.2
	96.0	65.9		
FB-50	91.4	35.9	93.42	58.9
FB-80	79.0	52.4	92.91	53.7
TAKAS-1	90.7	64.5	92.68	55.7

Unit:%

#### 4. 謝辞

実験を行うにあたり、御助言下さいました地球科学研究所の中井信之氏、リン酸分解用の装置を作成して下さいました名古屋大学理学部地球惑星科学科の吉岡茂雄氏、終始御指導下さいました名古屋大学年代測定資料研究センターの中村俊夫助教授の各位に厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

中村俊夫・中井信之 (1988) 放射性炭素年代測定法の基礎 - 加速器質量分析法に重点をおいて - . 地質学論集, 29, p.83-106.