

タンデトロン加速器質量分析計による¹⁴C測定における炭素同位体分別の補正について
—¹⁴C年代算出の手引き—

中村 俊夫 名古屋大学年代測定資料研究センター
池田 晃子 名古屋大学年代測定資料研究センター
小田 寛貴 名古屋大学理学部化学科

1. はじめに

本業績報告書において中村ほか(1994) [1]により議論されているように、試料の¹⁴C濃度を正確に決定し、さらに正確な¹⁴C年代値を得るためには、炭素の安定同位体分別効果の補正が不可欠となっている。ここでは、炭素同位体分別効果の補正の方法について、本センターで用いている3種類の標準体、すなわち木曾ヒノキ、NBS蓚酸NEW、NBS蓚酸OLDについて解説する。

2. 試料と標準体の炭素同位体分別効果の補正

2.1. 木曾ヒノキ標準体

ルーテインの測定で用いられる標準体の一つとして、木曾ヒノキの1840-1860年の年輪から調製した炭素が利用されている。木炭は、適量の銀粉末と混合し、圧縮装置でプレスして直径3 mm、厚さ1~2 mmに整形するだけで、タンデトロン分析計のターゲットとして使用できる。このため、簡便な標準体ターゲット作製方法として用いられている。このC-Agターゲットの欠点は、イオン源から出力される炭素負イオンビーム強度が、中村ほか(1994) [1]で紹介されている水素還元グラファイトに比べて約1/3程度と弱いことである。

タンデトロン分析計では、試料の¹⁴C/¹³C比 ($(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sa}}$) とヒノキ標準体の¹⁴C/¹³C比 ($(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{w}}$) との比 Rが測定される。

$$R = (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sa}} / (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{w}} \quad (1)$$

ヒノキ年輪の1850年から1950年までの100年分の減衰を補正する常数 α ($= 0.9880$; $= (0.5)^{100/T_{1/2}}$; $T_{1/2}=5730$ 年) を用いて、試料の¹⁴C濃度は次式で与えられる。

$$\delta^{14}\text{C}(13) = (\alpha \cdot R - 1) \times 1000 \quad (\text{‰}) \quad (2)$$

この¹⁴C濃度実測値に対し、炭素同位体分別効果の補正を施すと、

$$\Delta^{14}\text{C} = \delta^{14}\text{C}(13) - (25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{sa}}) \cdot (1 + \delta^{14}\text{C}(13)/1000) \quad (\text{‰}) \quad (3)$$

と得られる。ここで、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{sa}}$ は試料の炭素安定同位体比で、PDB standard炭素の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ により以下の如く規格化されている。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sa}} = ((^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sa}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1) \times 1000 \quad (\text{‰}) \quad (4)$$

また、 ^{14}C 年代値は

$$t = -(T_{1/2}/0.693) \cdot \ln(1 + \Delta^{14}\text{C}/1000) \quad (\text{y. B. P.}) \quad (5)$$

ヒノキ標準体の $\delta^{13}\text{C}_{\text{ws}}$ は -22.9‰ である(Nakamura et al, 1985)[2]。式(3)の導出では、ヒノキ標準体の $\delta^{13}\text{C}_{\text{ws}}$ 値は無視した。本来、 ^{14}C 測定では、炭素同位体分別の補正は、標準樹木の $\delta^{13}\text{C}$ 値として、 -25.00‰ に規格化することになっている(木越, 1976)[3]。ヒノキ標準体の $\delta^{13}\text{C}_{\text{ws}}$ 値は、この値よりわずか 3.1‰ 大きいに過ぎない。これは、ルーティンの $\delta^{14}\text{C}(13)$ の測定誤差である約 $\pm 1 \%$ に比べて十分小さく無視できる。そこで、 ^{14}C 濃度の算出においては、ヒノキ標準体の $\delta^{13}\text{C}_{\text{ws}}$ 値は考慮に入れなかった。

このヒノキ標準体は名古屋大学のみで使用している。 ^{14}C 濃度の測定誤差が $\pm 1 \%$ 程度の場合には、この標準体でも十分使えるが、 $\pm 1 \%$ よりもっと小さい誤差で ^{14}C 濃度を測定する場合には、国際的に用いられている標準体を使って、そのルールに乗っかって炭素同位体分別効果の補正を行った方がよい。国際的に用いられている標準体は、NBS oxalic acid SRM-4990 (通称old oxalic acid) とRM-49 (通称new oxalic acid) である。

2. 2. 蔘酸標準体

^{14}C 測定における国際的な標準体である蔘酸を用いた場合の炭素同位体分別の補正方法については、本業績報告書の小田(1994)[4]に詳しく議論されているので、そちらを参照願いたい。

3. 炭素同位体分別効果の補正式のまとめ

木曾ヒノキを用いる場合の炭素同位体分別効果の補正式を表1にまとめる。表には、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{sa}}$ を測定しない、あるいは測定できないため、この補正を行わない場合の式も記載した。

表2にNBS蔘酸標準体を用いた場合の炭素同位体分別効果の補正式を示す。また、表3には、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{sa}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{od}}$ (old蔘酸の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比) $\delta^{13}\text{C}_{\text{nw}}$ (蔘酸newの $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比) を測定しないため、炭素同位体効果の補正を行わない場合の式を示した。この場合の算出式は、表2の式に $\delta^{13}\text{C}$ 値の典型値を代入して求めた。具体的には、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{sa}} = -25 \text{‰}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{od}} = -19 \text{‰}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{nw}} = -17.8 \text{‰}$ である

4. まとめ

炭素同位体分別の効果を補正するためには、炭素安定同位体比を測定する必要があるが、この $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定するためのガス用安定同位体質量分析計 MAT 252が昨年当センターに導入され稼働している。炭素安定同位体比を測定するためには、試料から二酸化炭素を調製する必要があり、これは少し面倒な化学操作が必要となる。しかし、より正確な ^{14}C 濃度測定のためには惜しむべき労ではない、と考える。

謝辞

蔭酸標準体の同位体分別効果の補正については、理学部地球惑星科学科の熊谷博之氏、工学部原子核工学科の森泉 純氏には、多々議論して頂いた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- [1]中村俊夫・池田晃子・太田友子(1994)名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計による ^{14}C 測定と共同利用の現状(1993年度) - ^{14}C 年代値の正確度をあげるためには-。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(V)(印刷中)。
- [2]T. Nakamura, N. Nakai, T. Sakase, M. Kimura, S. Ohishi, M. Taniguchi, and S. Yoshioka (1985) Direct detection of radiocarbon using accelerator techniques and its application to age measurements. Jpn. J. Appl. Phys. 24, 1716-1723.
- [3]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, 337-352, 裳華房。
- [4]小田寛貴(1994)加速器質量分析による $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比測定における同位体効果の補正。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(V)(印刷中)。

表1. 木曾ヒノキ標準体を用いた場合の¹⁴C測定における炭素同位体分別効果の補正

条 件	項 目	算 出 式
炭素同位体分別 の補正なし	¹⁴ C濃度	$\delta^{14}\text{C} = (\alpha \cdot R - 1) \times 1000$ (‰)
	¹⁴ C年代	$t = -(T_{1/2}/0.698) \cdot \ln(1 + \delta^{14}\text{C}/1000)$ (y. B. P.)
炭素同位体分別 の補正あり	¹⁴ C濃度	$\Delta^{14}\text{C} = \delta^{14}\text{C} - (25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}) \cdot (1 + \delta^{14}\text{C}/1000)$ (‰)
	¹⁴ C年代	$t = -(T_{1/2}/0.693) \cdot \ln(1 + \Delta^{14}\text{C}/1000)$ (y. B. P.)

$$R = ({}^{14}\text{C}/{}^{13}\text{C})_{\text{sample}} / ({}^{14}\text{C}/{}^{13}\text{C})_{\text{standard wood}}$$

$$\alpha = 0.9880 (= (0.5)^{100/5730})$$

$T_{1/2} = 5570$ years (Libby's half life of ¹⁴C)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$: ¹³C/¹²C ratio of sample normalized to that of PDB standard.

(表 2. 加速器質量分析計による $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比測定における同位体効果の補正) 詳細は小田 (1994) を参照のこと

近似	標準体	補正後の年代値 [y. B. P.]
$1/(1+\varepsilon)^2$ \downarrow $1-2\varepsilon$	"OLD"	$t = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \right) \left(1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \right)}{0.95 \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{od}}{1000} \right) \left(1 - 2 \cdot \frac{19 + \delta^{13}\text{C}_{od}}{1000} \right)}$
	"NEW"	$t = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \right) \left(1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \right)}{0.7459 \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{nw}}{1000} \right) \left(1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{nw}}{1000} \right)}$
$1/(1+\varepsilon)$ \downarrow $1-\varepsilon$	"OLD"	$t' = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left(1 - \frac{25}{1000} \right) \left(1 - \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \right)}{0.95 \left(1 - \frac{19}{1000} \right) \left(1 - \frac{19 + \delta^{13}\text{C}_{od}}{1000} \right)}$
	"NEW"	$t' = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left(1 - \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \right)}{0.7459 \left(1 - \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{nw}}{1000} \right)}$
無近似	"OLD"	$t'' = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left(1 - \frac{25}{1000} \right)^2 \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{od}}{1000} \right)}{0.95 \left(1 - \frac{19}{1000} \right)^2 \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \right)}$
	"NEW"	$t'' = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{nw}}{1000} \right)}{0.7459 \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \right)}$

$R = (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sample}} / (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{standard}}$
 $\delta^{13}\text{C}_i$ means $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ value for material i, i; sa:sample; od:old oxalic acid; nw:new oxalic acid

(表3. 加速器質量分析計による $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比測定において同位体効果の補正をしない場合)

近似	標準体	補正なしの場合の年代値算出式[y. B. P.]
$1/(1+\varepsilon)^2$ \downarrow $1-2\varepsilon$	"OLD"	$t = -1/\lambda_{\text{LI}} \cdot \ln(R/0.95 \cdot 0.9750/0.9810) = -1/\lambda_{\text{LI}} \cdot \ln(1.0462 \cdot R)$
	"NEW"	$t = -1/\lambda_{\text{LI}} \cdot \ln(R/0.7459 \cdot 0.9750/0.9822 \cdot 1.0000/0.9856) = -1/\lambda_{\text{LI}} \cdot \ln(1.3503 \cdot R)$
$1/(1+\varepsilon)$ \downarrow $1-\varepsilon$	"OLD"	$t = -1/\lambda_{\text{LI}} \cdot \ln(R/0.95 \cdot 0.9750/0.9810) = -1/\lambda_{\text{LI}} \cdot \ln(1.0462 \cdot R)$
	"NEW"	$t = -1/\lambda_{\text{LI}} \cdot \ln(R/0.7459 \cdot 1.0000/0.9928) = -1/\lambda_{\text{LI}} \cdot \ln(1.3504 \cdot R)$
無近似	"OLD"	$t = -1/\lambda_{\text{LI}} \cdot \ln(R/0.95 \cdot 0.9750/0.9810) = -1/\lambda_{\text{LI}} \cdot \ln(1.0462 \cdot R)$
	"NEW"	$t = -1/\lambda_{\text{LI}} \cdot \ln(R/0.7459 \cdot 0.9822/0.9750) = -1/\lambda_{\text{LI}} \cdot \ln(1.3506 \cdot R)$

$$R = (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sample}} / (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{standard}}$$

$$\lambda_{\text{LI}} = 0.693/T_{1/2}(\text{Libby}) = 0.693/5570 \text{ (yr}^{-1}\text{)}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{Ba}} = -25\text{‰}; \delta^{13}\text{C}_{\text{Od}} = -19\text{‰}; \delta^{13}\text{C}_{\text{Nw}} = -17.8\text{‰}$$

Correction of Carbon Isotopic Fractionation for ^{14}C Measurements with Tandetron AMS - a Guide for Calculation of ^{14}C Dates -

Toshio NAKAMURA¹), Akiko IKEDA¹) and Takahiro ODA²)

1) Dating and Materials Research Center, Nagoya University

2) Department of Chemistry, School of Science, Nagoya Univ.

Stable isotopic ratios of carbon, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, for carbonaceous materials are generally different slightly among them, mainly owing to different chemical processes in producing the materials from carbon sources, as in the case of carbon intake into plants through photosynthesis (C_3 or C_4 process). This carbon isotopic fractionation also applies to $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios, and hence breaks a very important assumption of ^{14}C dating, ie, constancy of initial $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ values of dated samples. Therefore, correction of the fractionation is very important for accurate ^{14}C measurements with errors of less than $\pm 1\%$, using a Tandetron accelerator mass spectrometer, which measures the $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratio of a carbon sample.

The effect of isotopic fractionation can be corrected with $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values measured for samples and standards, by using equations discussed in this article. For ease of calculation, equations are given in tables, for ^{14}C dates measured using different ^{14}C standards, as annual rings (1840-1860 AD) of a Kiso hinoki tree, NBS oxalic acid SRM-4990, and NBS oxalic acid RM-49.