

## 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

小田 寛貴\*

\*) 名古屋大学理学部化学科

### <はじめに>

$^{14}\text{C}$ 年代決定法という手段 — この手段には多くの問題点がある。その問題点は、全く視点の異なる三つの範疇に大別することができる。

第一のグループは、自然科学者がこれらを問題点であるとして認め、また、その一部分については可能な限りの補正を与えているものである。大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度の経時変化、自然界の炭素循環および試料の前処理における同位体効果、水圏における $^{14}\text{C}$ 濃度の異常といったものが、その例として挙げられる。

また、測定結果としての $^{14}\text{C}$ 年代が、諸学問の中で要求される実際の暦年代とは異なるという問題がある。これを第二のグループとする。木製の歴史「試料」から得られる $^{14}\text{C}$ 年代が、その歴史「資料」（もしくは歴史「史料」）の示す暦年代と一致しないという宿命は、この問題点の良い例である。

第三のグループは、先に述べた二つの問題点に対する認識不足から生じるものである。即ち、 $^{14}\text{C}$ 年代は、諸学問の中で利用される際に、都合の良い場合は過大評価され、逆に都合の悪い場合には「いくつかの（漠然とした）問題点を持つもの」として排除されているという現実である。

第一・第二の問題点を改めて認識し、その上でこの愚かしき現実の打開に努めるという態度は、 $^{14}\text{C}$ 年代を測定・算出する者とそれを利用する者のいずれにも要求されるべきものである。本報は、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比測定における同位体効果の補正という内容で、 $^{14}\text{C}$ 年代を算出する者の立場から、一問題点の克服を試みるものである。

### <同位体効果の補正>

炭素の同位体存在比が、 $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 1 : p_1 : q_1$ であった試料 $X_1$ を考える。これが何らかの同位体効果を受け、 $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 1 : p_2 : q_2$ なる試料 $X_2$ となったとする。このとき、測定に試料 $X_2$ を用いたならば、測定された放射能 $A_2$ は、同位体効果を受ける以前の放射能 $A_1$ の $q_2/q_1$ 倍となっている。試料 $X_1$ と $X_2$ の $^{13}\text{C}$ の比 $p_2/p_1$ を $1 + \varepsilon$ とおいたときに、 $^{14}\text{C}$ の比 $q_2/q_1$ は、近似的に $(1 + \varepsilon)^2$ で与えられる<sup>1)</sup>。そのため、試料 $X_1$ の放射能 $A_1$ は、

$$A_1 = A_2 / (1 + \varepsilon)^2 \quad \dots (1)$$

または  $\varepsilon \ll 1$  として、近似し、

$$A_1 = A_2 (1 - 2\varepsilon) \quad \dots (2)$$

で与えられる。ここで、試料  $X_1$ ,  $X_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  値を、各々  $\delta^{13}\text{C}_1$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2$  とおくと  $1 + \varepsilon$  は、

$$1 + \varepsilon = \frac{1000 + \delta^{13}\text{C}_2}{1000 + \delta^{13}\text{C}_1} \quad \dots (3)$$

と表される。

なお、 $\delta^{13}\text{C}$  値とは、試料における  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比が、PDB標準体における  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比に対してのもつ相対差であり、下式で定義されるものである。

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{SA}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}} \times 1000 \quad [\text{‰}] \quad \dots (4)$$

ただし、 $\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{SA}}$  は試料における  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比であり、 $\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}$  は PDB標準体 (PDB-Chicago I) における  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比である。

式(1)、(2)および(3)により、同位体効果を受ける以前の放射能  $A_1$  は、測定された放射能  $A_2$  を用いて、

$$A_1 = A_2 \left( \frac{1000 + \delta^{13}\text{C}_1}{1000 + \delta^{13}\text{C}_2} \right)^2 \quad \dots (5)$$

または近似的に、

$$A_1 = A_2 \left( 1 - 2 \cdot \frac{\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1}{1000} \right) \quad \dots (6)$$

と表される。以下、この  $1 / (1 + \varepsilon)^2$  に相当する項を同位体効果の補正項と呼ぶことにする。

#### < $^{14}\text{C}$ 放射能測定における同位体効果の補正 >

$^{14}\text{C}$  年代決定法における標準体には、 $^{13}\text{C}$  濃度および  $^{14}\text{C}$  濃度に経時変化がないと仮定された大気を用いられるべきである。しかしながら、実験的に得られる標準体として NBS (National Bureau of Standards) の調製したシュウ酸が用いられている。現在は、NBSシュウ酸の SRM-4990 と RM-49 の 2 種が用いられており、それぞれ "OLD", "NEW" と呼ばれている。

"OLD"については、それが1950年において示す放射能、これに対して、 $\delta^{13}\text{C} = -19\%$ を基準とした同位体効果の補正を行い、かつ、その値に0.95を乗じたものを標準体の放射能  $A_{\text{abs}}$  としている<sup>2)</sup>。

$$A_{\text{abs}} = 0.95 A_{\text{od}} \left( 1 - 2 \cdot \frac{19 + \delta^{13}\text{C}_{\text{od}}}{1000} \right) \exp(-\lambda \cdot \Delta t) \quad \dots (7)$$

$A_{\text{od}}$  : 測定された"OLD"の放射能

$\delta^{13}\text{C}_{\text{od}}$  : "OLD"の $\delta^{13}\text{C}$ 値 [‰]

$\lambda$  :  $^{14}\text{C}$ の壊変定数  $\ln 2 / 5730$  [ $\text{y}^{-1}$ ]

$\Delta t$  : 1950年から測定時までの経過年数 [y]

一方"NEW"については、それが1950年において示す放射能、これに対して、 $\delta^{13}\text{C} = -25\%$ を基準とした同位体効果の補正を行い、かつ、その値に0.7459を乗じたものを標準体の放射能  $A_{\text{abs}}$  としている<sup>3)</sup>。

$$A_{\text{abs}} = 0.7459 A_{\text{nw}} \left( 1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{nw}}}{1000} \right) \exp(-\lambda \cdot \Delta t) \quad \dots (8)$$

$A_{\text{nw}}$  : 測定された"NEW"の放射能

$\delta^{13}\text{C}_{\text{nw}}$  : "NEW"の $\delta^{13}\text{C}$ 値 [‰]

$^{14}\text{C}$ 年代  $t$  [y. B. P.]は、A. D. 1950年 (0 y. B. P) から遡った年数として与えられるため、測定された試料の放射能  $A_{\text{sa}}$  をA. D. 1950年における値に換算する必要がある。また、試料に対する同位体効果の補正は、 $\delta^{13}\text{C} = -25\%$ を基準として行われる。以上のことから、 $^{14}\text{C}$ 年代  $t$  [y. B. P.]は

$$t = - \frac{1}{\lambda_{\text{LI}}} \ln \frac{A_{\text{sa}} \left( 1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{sa}}}{1000} \right) \exp(-\lambda \cdot \Delta t)}{A_{\text{abs}}} \quad \dots (9)$$

$\lambda_{\text{LI}}$  : Libby半減期に対応する壊変定数  $\ln 2 / 5568$  [ $\text{y}^{-1}$ ]

$\delta^{13}\text{C}_{\text{sa}}$  : 試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値 [‰]

と表される。ここで、 $A_{\text{abs}}$ の決定に"OLD"を用いたとすると、式(7)、(9)より $^{14}\text{C}$ 年代  $t$  [y. B. P.]は、

$$t = - \frac{1}{\lambda_{\text{LI}}} \ln \frac{A_{\text{sa}} \left( 1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{sa}}}{1000} \right)}{0.95 A_{\text{od}} \left( 1 - 2 \cdot \frac{19 + \delta^{13}\text{C}_{\text{od}}}{1000} \right)} \quad \dots (10)$$

として与えられる。また、 $A_{\text{abs}}$ の決定に"NEW"を用いたとすると、式(8)、(9)より、 $^{14}\text{C}$ 年代  $t$  [y. B. P.]は、

$$t = - \frac{1}{\lambda_{\text{LI}}} \ln \frac{A_{\text{sa}} \left( 1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{sa}}}{1000} \right)}{0.7459 A_{\text{nw}} \left( 1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{nw}}}{1000} \right)} \quad \dots (11)$$

となる。

<  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比測定における同位体効果の補正 I >

現在、名古屋大学タンデロン加速器質量分析計によって測定されている物理量は、試料中に含まれる  $^{13}\text{C}$  と  $^{14}\text{C}$  の比 ( $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ )<sub>SA</sub> を標準体中に含まれる  $^{13}\text{C}$  と  $^{14}\text{C}$  の比 ( $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ )<sub>ST</sub> で割った値 R である。

$$R = \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{\text{SA}}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{\text{ST}}} \quad \dots (12)$$

このため、前章で述べた  $^{14}\text{C}$  年代を得るには、R の値を放射能の比  $A_{sa}/A_{st}$  に換算する必要がある。そこで、以下のようにして、R と ( $A_{sa}/A_{st}$ ) の関係式を導出する。まず、試料の放射能  $A_{sa}$  は、測定した試料の質量を  $m_{sa}$  とおき、

$$A_{sa} = \frac{d^{14}\text{C}_{sa}}{d t m_{sa}} \quad \dots (13)$$

として表現できる。ここで、

$$\alpha = \frac{\lambda \cdot N_A}{M} \quad \dots (14)$$

NA: アボガドロ数

M: 炭素の原子量

なる  $\alpha$  を用いると、 $A_{sa}$  は、

$$A_{sa} = \alpha \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{SA}} \quad \dots (15)$$

と表される。また、

$$\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{SA}} = \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{\text{SA}} \cdot \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{SA}} \quad \dots (16)$$

が成り立ち、さらに、式(4)から

$$\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{SA}} = \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000}\right) \cdot \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}} \quad \dots (17)$$

がいえる。式(15)、(16)、(17)から、試料の放射能  $A_{sa}$  と ( $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ )<sub>sa</sub> との間に次の関係が成立する。

$$A_{sa} = \alpha \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{\text{SA}} \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000}\right) \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}} \quad \dots (18)$$

一方、標準体についても同様に、その放射能  $A_{st}$  と ( $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ )<sub>st</sub> との間には、

$$A_{st} = \alpha \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{\text{ST}} \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{st}}{1000}\right) \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}} \quad \dots (19)$$

が成り立つ。

従って、式(12), (18), (19)より (A<sub>sa</sub>/A<sub>st</sub>) と R の関係は

$$\frac{A_{sa}}{A_{st}} = R \frac{\left(1 + \frac{\delta^{13}C_{sa}}{1000}\right)}{\left(1 + \frac{\delta^{13}C_{st}}{1000}\right)} \quad \dots (20)$$

となる。式(10), (20)より "OLD" を標準体としたときの <sup>14</sup>C 年代 t [y. B. P.] は,

$$t = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left(1 + \frac{\delta^{13}C_{sa}}{1000}\right) \left(1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}C_{sa}}{1000}\right)}{0.95 \left(1 + \frac{\delta^{13}C_{od}}{1000}\right) \left(1 - 2 \cdot \frac{19 + \delta^{13}C_{od}}{1000}\right)} \quad \dots (21)$$

として与えられる。また, "NEW" を標準体としたときの <sup>14</sup>C 年代 t [y. B. P.] も, 同様にして,

$$t = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left(1 + \frac{\delta^{13}C_{sa}}{1000}\right) \left(1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}C_{sa}}{1000}\right)}{0.7459 \left(1 + \frac{\delta^{13}C_{nw}}{1000}\right) \left(1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}C_{nw}}{1000}\right)} \quad \dots (22)$$

として与えられることになる。

### < <sup>14</sup>C / <sup>13</sup>C 比測定における同位体効果の補正 II >

前章における同位体効果の補正は, 式(6)で表される近似式を用いて議論してきた。本章においては, 近似以前の補正項 (式(1), (5)) を用いた場合について述べる。

$\delta^{13}C = -25\%$  なる基準物質と試料の <sup>13</sup>C の比を  $1 + \epsilon_{sa}$  とおくと, 式(3)より

$$1 + \epsilon_{sa} = \frac{1000 + \delta^{13}C_{sa}}{1000 - 25} \quad \dots (23)$$

が成り立つ。また同様に,  $\delta^{13}C = -19\%$  なる基準物質と "OLD" の <sup>13</sup>C の比を  $1 + \epsilon_{od}$  とおくと,

$$1 + \epsilon_{od} = \frac{1000 + \delta^{13}C_{od}}{1000 - 19} \quad \dots (24)$$

となる。さらにこれらより,

$$1 + \frac{\delta^{13}C_{sa}}{1000} = (1 + \epsilon_{sa}) \left(1 - \frac{25}{1000}\right) \quad \dots (25)$$

$$1 + \frac{\delta^{13}C_{od}}{1000} = (1 + \epsilon_{od}) \left(1 - \frac{19}{1000}\right) \quad \dots (26)$$

が得られる。

式(21)における同位体効果の補正項を,  $1 / (1 + \epsilon_{sa})^2$ と $1 / (1 + \epsilon_{od})^2$ で書き直し, さらに, 式(25), (26)を代入することで $^{14}\text{C}$ 年代  $t$  [y. B. P.]は,

$$t = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left( 1 - \frac{25}{1000} \right) \frac{1}{1 + \epsilon_{sa}}}{0.95 \left( 1 - \frac{19}{1000} \right) \frac{1}{1 + \epsilon_{od}}} \quad \dots (27)$$

という形で与えられる.

ここで, 式(27)の中の $1 / (1 + \epsilon)$ に対して, 以下のような近似を行う場合を考える.

$$\begin{aligned} \frac{1}{1 + \epsilon_{sa}} &\simeq 1 - \epsilon_{sa} \\ &\simeq 1 - \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \quad \dots (28) \end{aligned}$$

"OLD"についても同様の近似を行うと, そこから得られる $^{14}\text{C}$ 年代  $t'$  [y. B. P.]は,

$$t' = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left( 1 - \frac{25}{1000} \right) \left( 1 - \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \right)}{0.95 \left( 1 - \frac{19}{1000} \right) \left( 1 - \frac{19 + \delta^{13}\text{C}_{od}}{1000} \right)} \quad \dots (29)$$

で与えられる. また, 標準体に"NEW"を用いた場合,  $^{14}\text{C}$ 年代  $t''$  [y. B. P.]は,

$$t'' = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left( 1 - \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \right)}{0.7459 \left( 1 - \frac{25 + \delta^{13}\text{C}_{nw}}{1000} \right)} \quad \dots (30)$$

となる.

次に,  $1 / (1 + \epsilon)$ についての近似を行わずに, 式(27)に式(23), (24)を代入する場合を考える. このときに得られる $^{14}\text{C}$ 年代  $t'''$  [y. B. P.]は,

$$t''' = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left( 1 - \frac{25}{1000} \right)^2 \left( 1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{od}}{1000} \right)}{0.95 \left( 1 - \frac{19}{1000} \right)^2 \left( 1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \right)} \quad \dots (31)$$

で与えられる. また, 標準体に"NEW"を用いた場合は,

$$t''' = - \frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \frac{R \left( 1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{nw}}{1000} \right)}{0.7459 \left( 1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{sa}}{1000} \right)} \quad \dots (32)$$

という形になる.

<おわりに>

以上、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比測定に対する同位体効果の補正項について、数式を用いて論じてきた。では具体的に、この補正を行うことで、年代値はどの程度ずれることになるかを考えてみる。

歴史「資料」の年代測定の多くは、木片「試料」( $\delta^{13}\text{C}$ 値は約-25%)を用いて行われる。試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値を-25%、"OLD"標準体の $\delta^{13}\text{C}$ 値を-19%として計算を行うと、この補正を行った際の年代値は、未補正の年代値よりも約50y. B. P. 古い値を示すことになる。一方、R値の測定が約1%の誤差を持つとすると、年代値としての誤差は約80y. B. P.となる。従って、同位体効果の補正を行う前後の年代値は、理科学的には、「誤差内で一致する」ということができる。

しかしながら、 $^{14}\text{C}$ 年代を測定・算出する者は、 $^{14}\text{C}$ 年代を利用する者に対し一種の誠実さを持ってこれらの問題点の克服に努めねばならない。また一方、 $^{14}\text{C}$ 年代を利用する者には、 $^{14}\text{C}$ 年代決定法に内在する問題点に対する正しい認識を持ち、先に述べた第三の問題点を解決しようとする態度が、強く求められる。

<謝辞>

本報を執筆するにあたって、終始御指導して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に厚く御礼申し上げます。

<参考文献>

- 1) M. Stuiver and S. W. Robinson (1974) University of Washington Geosecs North Atlantic carbon-14 results. Earth and Planetary Sci Letters, 23, 87-90
- 2) M. Stuiver (1977) Discussion reporting of  $^{14}\text{C}$  data. Radiocarbon, 19, 355-363
- 3) M. Stuiver (1983) International agreement and the use of the new oxalic acid standard. Radiocarbon, 25, 793-795

A STUDY OF CORRECTION FOR CARBON ISOTOPIC FRACTIONATION IN  
14C/13C RATIO MEASUREMENT WITH AMS

ODA Hirotaka \*

\*) School of Science, NAGOYA University

In order to obtain radiocarbon dates with high accuracy, initial as well as present values of  $^{14}\text{C}$  concentration of a sample should be determined precisely. To evaluate the values of  $^{14}\text{C}$  concentration, carbon isotopic fractionation should be corrected properly. In this report, three methods of correction for carbon isotopic fractionation are discussed for a precise measurement of  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  with a Tandemron accelerator mass spectrometer.

The first correction adopts the approximation that has been applied for the activity counting. The second correction adopts a unique approximation proposed in this paper. The third correction does not use any approximation.