

加速器¹⁴C年代測定における試料調製の実際 ～始良一Tn火山灰の¹⁴C年代測定を素材として～

年代測定資料研究センター 池田晃子

どういうわけか今回のシンポジウムで話をする事になってしまい、いったい何を話すことができるであろうかと考えた。しばらく前に始良一Tn火山灰（以下ATと略）中より採取された試料（炭化樹木）を測定したので、必然的にそのことに関連した話をする事に決まってしまった。ATは日本列島の広い範囲に分布しており、考古の発掘や露頭調査に時間軸を提供する重要なテフラである。しかし、地理・地学が専門ではない私が大勢のテフラの専門家を目の前にしてATについて語るなんて大それたことは恐れ多くてとてもできない。そこで今回は試料を直接手にしている立場から、ATを素材にして¹⁴C年代測定における試料の調製・測定にまつわる実際的なことを、一見つまらないことも含めて話してみようと考えた。ATを含めたテフラについては大変わかりやすい書物¹⁾があるのでそちらに譲りたいと思う。

試料洗い・固形成分を得る

年代を知りたい試料を手に入れたとしよう。¹⁴C年代測定であるから、試料は炭素を含んでいるものでなければならない。炭素が含まれているのはいいが、試料には本来それ自体が含んでいる炭素の他に、必ずと言っていいほど二次的に付加した炭素が含まれているものである。地中に埋まっていた試料であれば砂や泥などが付いている。水に運ばれてやってきた有機物が染み込んでいるかもしれない。素手で触れれば手アカが付く。ホコリものっているだろう。目には見えないことが多いが、結構炭酸塩も含まれていることがある。こういった二次的に付加した炭素は¹⁴C年代にくるいを与えてしまう。特に少量しか試料を必要としない加速器年代測定においてはその影響は余計に大きくなってしまふのである。従ってまずは試料をよく洗うことから始める。

今回AT中より得られた試料は炭化樹木2点であった。鹿児島大学の小林哲夫先生が採取し、その研究室出身の奥野充さんが当センターに持ち込んだ。採取した地名にちなんで、それぞれKRS、KYと試料名をつけて処理にかかった。KRSは霧島、KYは鹿屋である。試料洗いの手順を図1に示す。文献²⁾を参考にしながら改良を加えての方法である。試料は一見したところ、きれいに炭化している。目に見える付着物はほとんどなかったため、ビーカーにいくつかかけらをピンセットでつまみ入れ、1.2N塩酸を加えて加熱を始めた。まずは炭酸塩を追い出すためである。もし泥まみれ、火山灰まみれになっている場合は、塩酸処理の前に蒸留水を加えて超音波洗浄にかけ、可能な限り落としておくほうが良い。処理中にホコリが入るといけないので、ビーカーの上にはシャーレを載せてふたにする。最初はふたなら時計皿でもいいような気がしたのだが、話を聞いてみると時計皿だとビーカーの注ぎ口との間から虫が入ってしまうことがあるそうである。シャーレであれば口がおおわれるので虫は入りにくくなる。それにこうすれば、ホコリも入りにくい。

処理後、塩酸を捨てて、次にアルカリ処理を行った。0.1N水酸化ナトリウム溶液を注いで加熱を開始した。どんなアルカリ溶液を用いるかには議論もあるようだが、今回はアルカリ溶液に抽出されてくる有機物である‘フミン酸’も調べてみようということで、土壌有機物の研究の際によく用いられている0.1N水酸化ナトリウム溶液で行うことにした。アルカリ溶液を加えると試料から有機物が溶け出し、溶液が茶～黒褐色になる。二次的に加わった可能性のある有機炭素が抽出、除去できる。試料というものは皆それぞれに个性的で、アルカリ処理で際限なく有機物がしみ出てくるものもあれば、幾度か処理をすればもう何も出なくなるものもある。KRSで8回、KYで2回処理を行った。KRSはアルカ

リ溶液を加えて加熱しても固形分がよく残ったので、出てくるものがなくなるまで処理を行ったのであるが、KYはアルカリ溶液を加えて加熱するとどんどん溶けてなくなってしまったので2回で止めることにした。余談になるが、鳥の羽、絹、毛髪といった蛋白性の試料はアルカリ溶液で処理すると完全に溶けて、あとかたもなくなってしまった。学生時代、化学実験の先生から「アルカリ溶液は目にはいると非常に危険だから、必ず保護眼鏡をかけるように！」と幾度も言われたことを思い出した。あれはことごとくのことだったのである。確かに、水酸化ナトリウム溶液を手につくと指紋が消えてなくなるので、何となくやばそうだとは思っていたが、ビーカーの中で絹糸や羽がが跡形もなく消えていくのを目の当たりにしてしまうと、真にぞろぞろしいものを感じる。生物の組織は非常にアルカリに弱いのだ。こういう試料に対してはアルカリ処理は行えない。

普段ならばアルカリに抽出されてくる有機物（フミン酸）は不要なもの、余計なものとして廃棄してしまうのだが、今回は訳あって捨てずに残しておき、それからも試料を調製した。訳は**フミン酸試料の調製**のところでも述べることにする。

アルカリ処理の後、再び塩酸処理を行う。アルカリを中和すると、アルカリ処理中に溶け込んだ炭酸を除去するためである。アルカリ溶液は ^{14}C を多く含んだ空気中の二酸化炭素を大変よく吸収してしまうのである。2回塩酸処理を行った後、繰り返し水で洗って酸を除去し、乾燥機で乾かして試料の「固形成分」ができあがる。

フミン酸試料の調製

普段ならば“不要なもの”として廃棄するアルカリ抽出液を残しておいて、それよりフミン酸試料を調製した²⁾。もし試料が現代の炭素（ ^{14}C を多く含む炭素）で汚染されているならば、最初に抽出されたフミン酸の年代が最も新しく出て、抽出を繰り返すごとに固形成分の年代に近づき、しまいには固形成分と同じ年代を示すようになるはずである。このことを調べれば試料の二次的な炭素による汚染の有無を知る目安になる。

フミン酸試料の調製法を図2に示した。とっておいたアルカリ抽出液をガラス繊維濾紙で濾過し、細かく砕けた木片などの懸濁物を除去する。紙の濾紙で濾過すると、紙の炭素が混入してしまうので、ガラス繊維製のものを用いているのである。また、ガラス繊維濾紙をはじめ、実験の全過程で用いる器具等は、焼きだし可能なものはすべて焼きだして付着している可能性のある炭素を除去している。加熱しないものは酸洗い、あるいは界面活性剤でよくよく洗う。扱う試料が少量になればなる程、また試料が古いものであればあるほどちょっとした器具の汚染が年代に影響してしまうので、あれこれと注意を払わなければならないのである。

さて、濾過して得られたアルカリ溶液に少量の濃塩酸を添加してpH1以下にするとフミン酸が沈殿する。これをしばらく放置して沈殿を熟成させた後、上澄みを捨ててフミン酸の沈殿を得る。このとき捨てた上澄みが着色していれば、もう一度沈殿にアルカリ溶液を加えて溶かし、さらにもう一度濃塩酸を加えて沈殿をつくる。こうして上澄みに色がつかなくなるまで溶解、再沈殿を繰り返して沈殿を精製する。最後に精製した沈殿を0.1N塩酸で洗って、含まれている塩、特にアルカリ溶液（水酸化ナトリウム溶液）由来のナトリウムイオンを除去する。塩酸(HCl)は残っていても後の操作で除くことが出来るのだが、ナトリウムイオンは除かれずに最後まで残ってしまうので、この段階で可能な限り除いておく。そうしないと測定の際に炭素イオンビームの出にくい、よくないターゲットが出来上がってしまう。炭素イオンビームの生成に塩が悪影響を及ぼすようである。さて、こうしてナトリウムイオンを除いた沈殿には塩酸が含まれているが、これを蒸発乾固させると塩酸が揮発して、最終的なフミン酸試料の出来上がり。KRSは8回アルカリ抽出を行ったので8点、KYからは2点のフミン酸試料を調製することが出来た。

ターゲットの作成・測定

こうして得られた炭化樹木の固形成分とフミン酸、それぞれを真空中で蒸し焼きにして元素状炭素を調製する。元素状炭素数mgに、6倍量の銀粉を混ぜてプレス器で固め、測定用のターゲットを作成した。この作成法は、当センターに「グラファイト化法」³⁾を導入する以前の古いやり方である。この「銀混ぜターゲット」は「グラファイトターゲット」に比べて加速器質量分析計にかけた際の炭素イオンビームが弱い、ターゲットの持ちが悪い等の難点はある。しかしグラファイト化法に比べて非常に手軽に出来、コストも安くすむため、グラファイト化を主流としている現在でも状況に応じて用いている方法である。

ここまで来て、いよいよ作成したターゲットをタンデトロン加速器質量分析計にかけ、年代を測定することになる。朝来て機械を立ち上げ、状態を整えた後、一試料あたり3~4時間かけて測定を行う。測定自体にかかる時間よりも、試料の前処理に多大なる時間がかかることがお判りいただけるであろうか。なお、加速器質量分析に関する詳細は中村ほか⁴⁾に詳しく述べられているのでそちらをご覧ください。

結果・考察・その他

年代測定の結果を表1に示す。この結果に期待を寄せて話を聞いて下さった方が多かったのかもしれないが、私ではATの核心に迫る話が出来ないので恐縮であった。結果は24,500年前後。KRSとKYの固形成分が誤差範囲内で一致した年代を示した(年代算出、誤差の付け方等については⁴⁾を参照していただきたい)。さらにフミン酸の値は固形成分と大差がなく、また系統的な変化を示しているわけでもない。フミン酸試料の調製のところで述べた、現代の炭素に汚染されていた場合に想定される現象は見られなかったといえる。試料は現代炭素による汚染を受けてはいなかったとみることにしたい。

また値自体は、世にいわれている「2万1千年~2万2千年前後説」ではなくまだ少数派である「2万5千年前後説」⁵⁾、⁶⁾を支持する結果となった。詳細な検討は、試料採取者、提供者、調製者、測定者が入り乱れて執筆中である現在投稿中の論文で述べるつもりなので、世に出る日をお待ちいただきたい。

後の質疑応答では、試料を処理する溶液の濃度にはまだいろいろと検討の余地があるのご意見を賜った。まさにその通りだと感じる。自分はどのような条件で処理されたどのような物質のどのような年代を知りたいのか。個性ある試料それぞれに応じた最もよいと思われる手法を検討することは重要であると考えている。

おわりに

年間3000試料をこなすことが可能であるというタンデトロン2号機の導入がとうとう決定し、これからは是非とも¹⁴C年代を必要とされる皆様に試料調製に参加していただかなくてはならないと感じている。年代測定センターの数少ないスタッフだけではとてもカバーしていけなくなることは目に見えている。そのようなことで、今までは測定を依頼されるだけだった方にも試料調製に関心を抱いて頂くべく、今回のような話をさせていただいた次第である。皆様の協力をお願いしたい。

参考文献

このようなくだけた話をする中でも、どうしても紹介しておきたかった文献である。関心のある方は是非御覧頂きたい。

1) 町田 洋・新井房夫(1992)火山灰アトラス[日本列島とその周辺]。東京大学出版会

*日本中の火山灰に関するデータを集めた本である。テフラに関して素人の私はこの本にずいぶんお世話になっている。

2) 中村俊夫・岩花秀明(1990) 岐阜県諸家遺跡出土の遺物から採取された炭化物とその抽出 フミン酸の加速器¹⁴C年代の比較. 考古学と自然科学、22 : 59-76

*試料の固形成分とフミン酸を調製する方法は、主としてこの文献に述べられているやり方に改良を加えたものである。

3) Kitagawa, H., Masuzawa, T., Nakamura, T. and Matsumoto, E (1993) A batch prepararion method for graphite targets with low background for AMS ¹⁴C measurements. *Radiocarbon*, 35:295-300

*現在、当センターで主流としている” グラファイトターゲット” の作成法についての文献である。

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

*加速器年代測定に関する原理的なことや測定結果の処理などの基本事項について書かれている。加速器年代測定に関心をお持ちの方は一度はお目通しいただきたい。

5) 松本英二・前田保夫・竹村恵二・西田史朗(1987) 始良Tn火山灰の¹⁴C年代. 第四紀研究、26 : 79-83

6) 村山雅史・松本英二・中村俊夫・岡村 真・安田尚登・平 朝彦(1993) 四国沖ピストンコア試料を用いたAT火山灰噴出年代の再検討. ータンデトロン加速器質量分析計による浮遊性有孔虫の¹⁴C年代ー. 地質学雑誌、99 : 787-798

*ATに関する年代測定は数多く行われているが、その中で4)、5) の文献はATの噴出年代が2万5千年前後であるとするものである。その他ATに関する年代値は文献1) に多数収録されているので、そちらもご覧頂きたい。

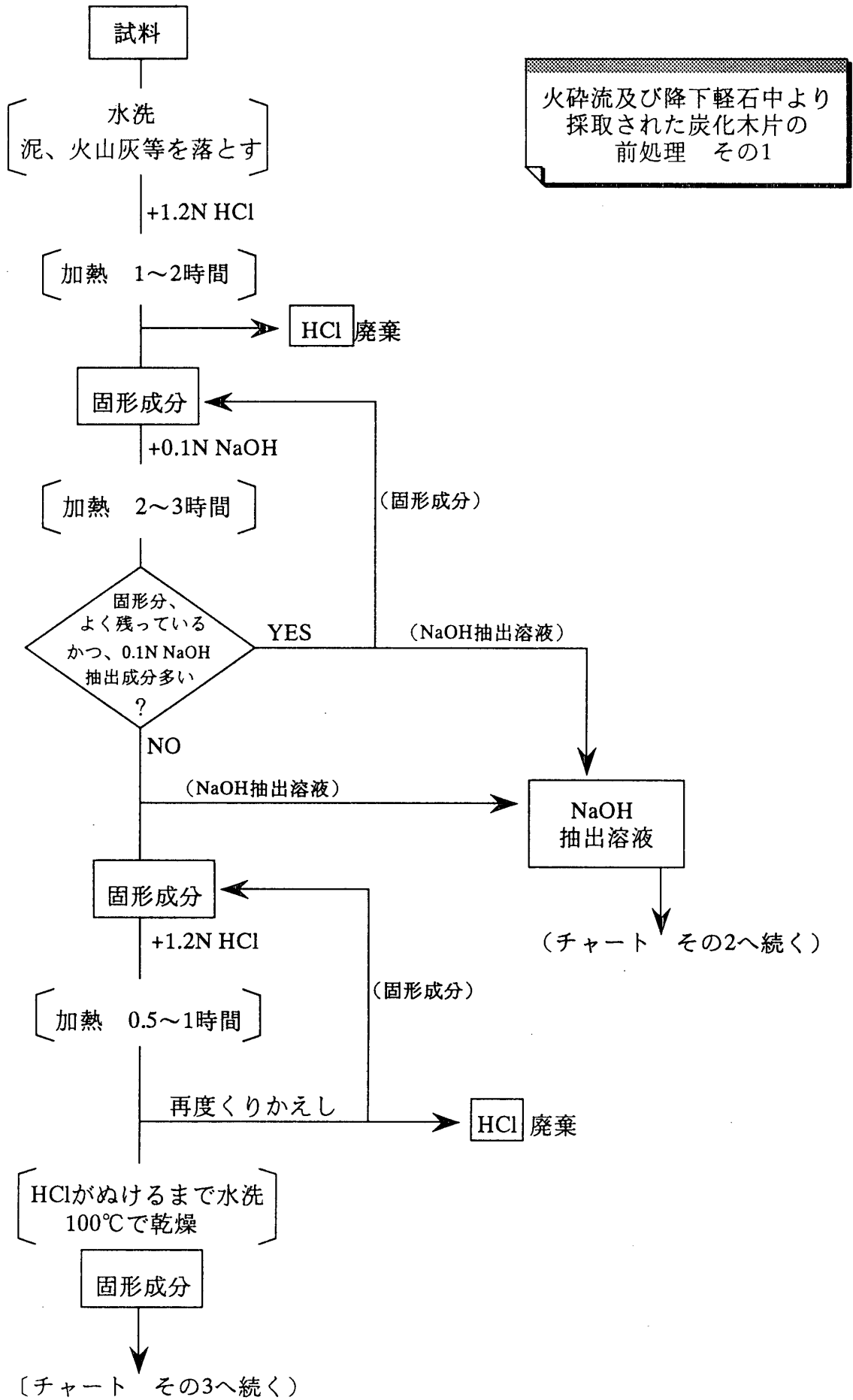


図 1-1 炭化木片の前処理の手順.1

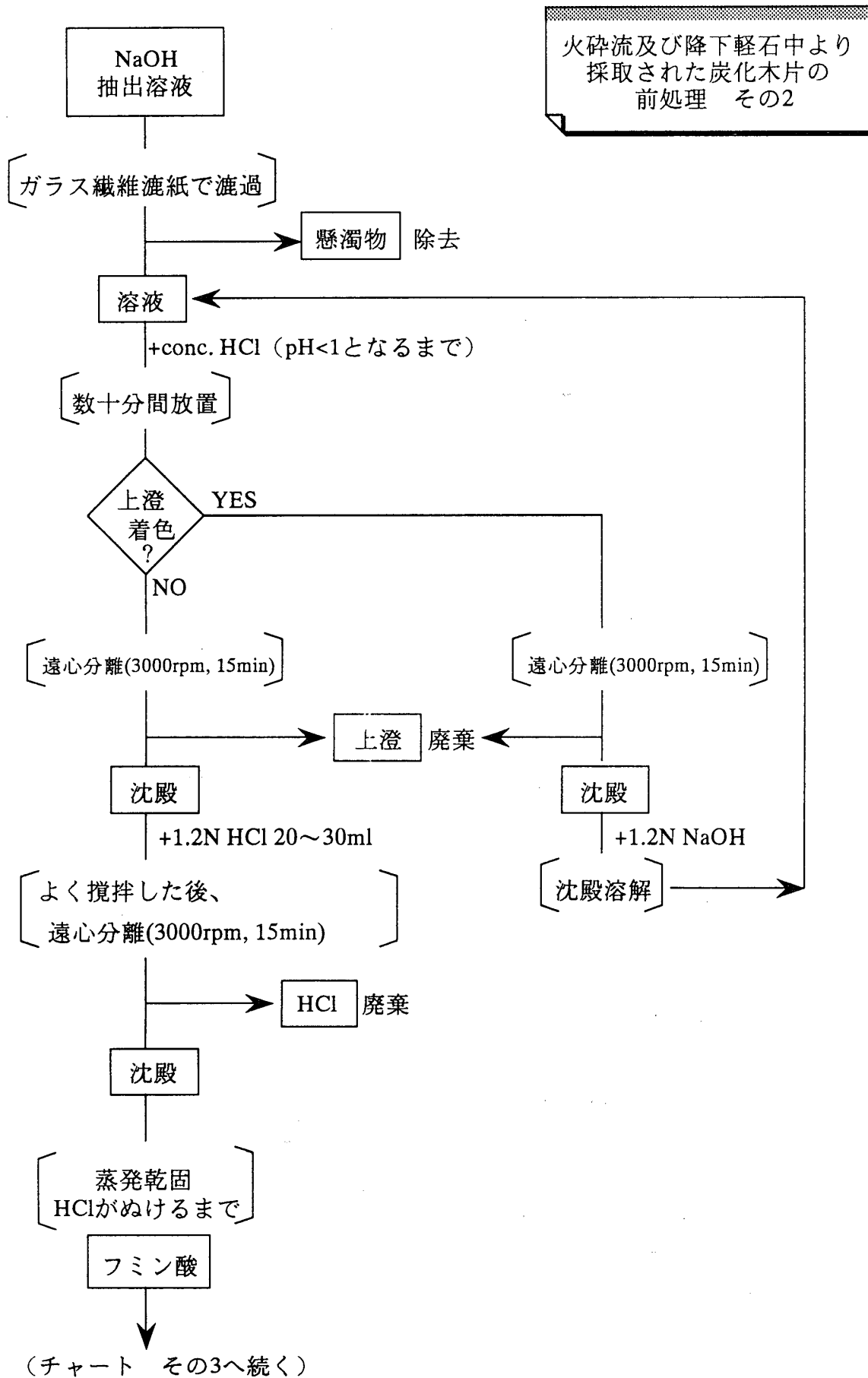


図 1-2 炭化木片の前処理の手順 2

火砕流及び降下軽石中より
採取された炭化木片の
前処理 その3

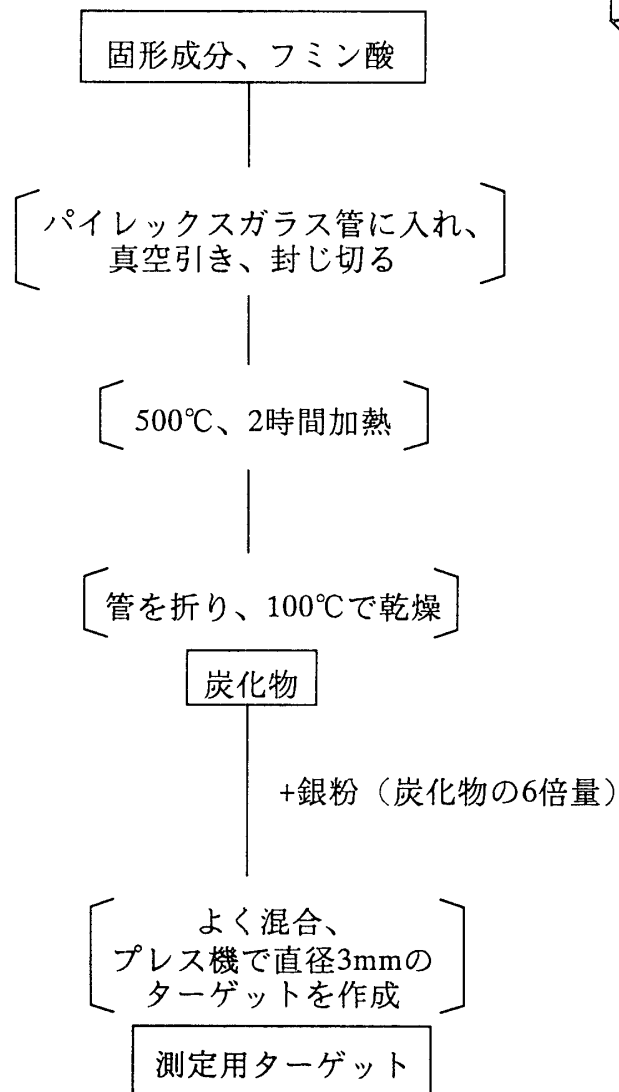


図 1-3 炭化木片の前処理の手順 3

表1 大隅降下軽石及び入戸火砕流中より採取された炭化木片とフミン酸の ^{14}C 年代

試料A (大隅降下軽石)	^{14}C 年代* 誤差** (yBP) (1σ)
固形成分	24,790 \pm 350
フミン酸1	24,050 \pm 350
2	24,750 \pm 360

試料B (入戸火砕流)	^{14}C 年代* 誤差** (yBP) (1σ)
固形成分	24,240 \pm 250
フミン酸1	23,730 \pm 390
2	23,630 \pm 250
3	23,870 \pm 300
4	24,420 \pm 320
5	24,840 \pm 300
6	24,650 \pm 390
7	25,270 \pm 290
8	23,590 \pm 390

*半減期 = 5568年.

** ^{14}C の計数に基づく統計誤差(1σ).

Accelerator Mass Spectrometric ^{14}C Dating of Aira-Tn Ash ~ From the Story of Sample Preparation for AMS ^{14}C Dating ~

Akiko Ikeda

(Dating and materials research center, Nagoya University)

I always think and want to say that the persons who need ^{14}C data should prepare samples for themselves. Because I think it is important for you to know how your precious samples are prepared and varies its figure and property in the process of preparation. I had an opportunity to speak about the sample preparation procedure of wood charcoals from Aira-Tn ash(AT) whose eruption age is about 24,500yBP and emphasized the importance of your taking part in sample preparation.

We are to have a new TANDETRON Accelerator Mass Spectrometer in Nagoya University next year. So, we want to share this happiness with you.