

加速器質量分析法による ^{14}C 年代測定の現状と 考古学試料への応用

—古代鉄の年代測定への応用—

中村 俊夫

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
(Tel:052-789-2578)
(Fax:052-789-3095)
(E-mail: g44466a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp)

1. はじめに

考古学では、人類やその周囲の環境が時の流れと共にどのように発展して来たかを調べることが主要な研究課題の一つとなっている。この研究を進めるにあたっては、過去のさまざまな事象の年代軸を正確に設定することが不可欠である。自然科学的手法に基づくさまざまな年代測定・年代推定の方法、その方法に適用できる考古学的な資・試料など、さらに適用される年代範囲を表1に示す。各々の年代測定法の詳細については、板谷ほか(1988)などを参照されたい。

表1にあげたさまざまな年代測定法のなかで、1950年頃から利用され始めた放射性炭素(^{14}C)年代測定法の出現はとりわけ衝撃的なものであったとされている。放射性同位体が放射壊変の物理法則に従って規則正しく減少することを精密な時計として用いて、試料中の放射性同位体の減少の割合から試料の年代が数値として与えられる。従来の相対的な新旧による編年とは異なり、試料の年代が数値で与えられる。 ^{14}C 年代測定法は、この放射性同位体を利用する方法の一つである。

従来より考古学では、遺跡から発掘される土器の形式や文様を分類して極めて詳細な土器編年が作られている。ところが、土器編年などからおおよそ推定されていた新石器時代の長さが、日本でも、世界的にも、従来推測されていた長さのほぼ2倍であることが ^{14}C 年代測定の結果から明らかとなり、多くの考古学者を当惑させたという(Aitkin, 1990; 浜田, 1981)。土器編年法は、短期間で相対的な時間の隔たりについてはむしろ精度よく推定できるかも知れない。しかし土器による時代区分は、ごく限られた地域でしか適用できない。たとえ日本全土で適用できたとしても、諸外国の遺跡との年代比較には使えない。 ^{14}C 年代測定法などにより、土器編年表に正確な年代の数値が刻まれて初めて、諸外国との年代比較が可能となったのである。

考古学の分野では遺跡遺物として、主として生物遺体が研究の対象となるが、 ^{14}C 年代測定法は炭素を含有するこれらの有機・無機炭素試料に適用できる。 ^{14}C 年代測定法は、表1にあげた年代測定法のうちでも、特に応用範囲が広く、また現代から数万年前の年代範囲を対象とする年代測定のうちで最も信頼できる年代測定法の一つとされている(浜

田, 1981) .

ここでは、名古屋大学タンデロン加速器質量分析計を用いた¹⁴C年代測定の現状を概観し、考古学試料への応用について、特に最近研究を進めている古代鉄の¹⁴C年代測定に関して紹介する。

2. 放射性同位体による年代測定の原理

放射性同位体の壊変の理論によると、放射性同位体の個数 N は時間 t と共に規則正しく減少し、単位時間に壊変する個数は壊変定数 λ または半減期 $T_{1/2}$ を用いて次式で与えられる。

$$-dN/dt = \lambda \cdot N = (\ln(2)/T_{1/2}) \cdot N \quad (1)$$

また、(1)式を積分することにより時間 t における放射性同位体の個数は次式で与えられる。

$$N = N_0 \cdot \exp(-\lambda t) = N_0 \cdot (1/2)^{t/T_{1/2}} \quad (2)$$

ここで、 N_0 は時間がゼロのときの放射性同位体の個数であり、 \exp は指数関数、 \ln は自然対数である。 N 、 N_0 および $T_{1/2}$ (あるいは λ) がわかれば、次式により放射性同位体が N_0 個から N 個へと減少するに要する時間 t が得られる。

$$t = (1/\lambda) \cdot \ln(N_0/N) = (T_{1/2}/\ln 2) \cdot \ln(N_0/N) \quad (3)$$

これが放射性同位体を用いた年代測定法の原理である。(3)式が、ある試料について適用でき、正確な年代値 t が得られる条件として次の3項目が挙げられる。(1)試料が外界から隔離された際の試料中の放射性同位体の濃度が正確にわかっていること、(2)試料が外界から隔離されてから年代測定に供されるまでの間には、目的の元素について外界との交換は全くなく、閉鎖系に保たれていたこと、(3)目的とする放射性同位体の半減期が正確にわかっていること、である。条件(3)以外は、測定対象となる試料自身の性質であり、試料の年代が古くなるほど、初期濃度は不確定になるし、試料が自然環境に置かれていた間に条件(2)が満たされていたか否かはより不明確になる。初期濃度については、放射性同位体の濃度と共に娘の同位体の濃度を測定することにより、測定対象となる試料自身から推定できる(兼岡, 1988) こともあるが、¹⁴C の場合には、娘の同位体が大気中に多量に存在する¹⁴N であることから初期濃度の推定は困難であり、別の方法による初期濃度の検討が必要になる(Aitkin, 1990; 中村, 1995)。また、試料の正しい年代値を得るためには、測定対象とする試料の吟味・選別がきわめて重要な検討課題となる。

地球上のいろいろな物質や地層の年齢、あるいは考古学上のさまざまな試料の年代を測定するには、年齢・年代の大きさに応じて、半減期が地球の年齢46億年よりずっと長いものから数十年と短いものまで、さまざまな放射性同位体を用いられる。また、用いる放射性同位体の特性や試料の性質に応じてさまざまな工夫がなされている。種々の放射性同位体を用いた年代測定法については文献(Aitkin, 1990; Geyh and Schleicher, 1990; 板谷ほか, 1988; 兼岡, 1988, など)を参照されたい。ここでは、主として、 N_0 が既知と仮定され、 N が定量される¹⁴C年代測定を例にとって議論を進める。

表1. 考古学資・試料の年代測定（推定）法

測定法・推定法	適用試料	適用年代（年）
〔理化学的方法〕		
カリウム-アルゴン法	溶岩・火砕流堆積物	$10^4 \sim 5 \times 10^9$
フィッシュントラック法	火山灰・溶岩・ガラス・ 火砕流堆積物	$10^3 \sim 3 \times 10^9$
放射性炭素法	生物遺体	$0 \sim 6 \times 10^4$
ウラン-トリウム法	化石骨・サンゴ	$10^4 \sim 3 \times 10^5$
熱ルミネッセンス法	火山灰・貝化石・土器	$10^3 \sim 3 \times 10^5$
電子スピン共鳴法	鐘乳石・火山灰・化石骨	$10^3 \sim 3 \times 10^6$
〔化学変化を利用する方法〕		
ラセミ化法	化石骨・微化石・貝化石	$10^3 \sim 5 \times 10^6$
黒曜石水和方法	黒曜石・ガラス	$10^3 \sim 3 \times 10^4$
〔設定された標準との比較による方法〕		
古地磁気法	炉・土器・溶岩・堆積物	
火山灰層位法	火山灰	
年輪年代法	木材	$0 \sim 10^4$

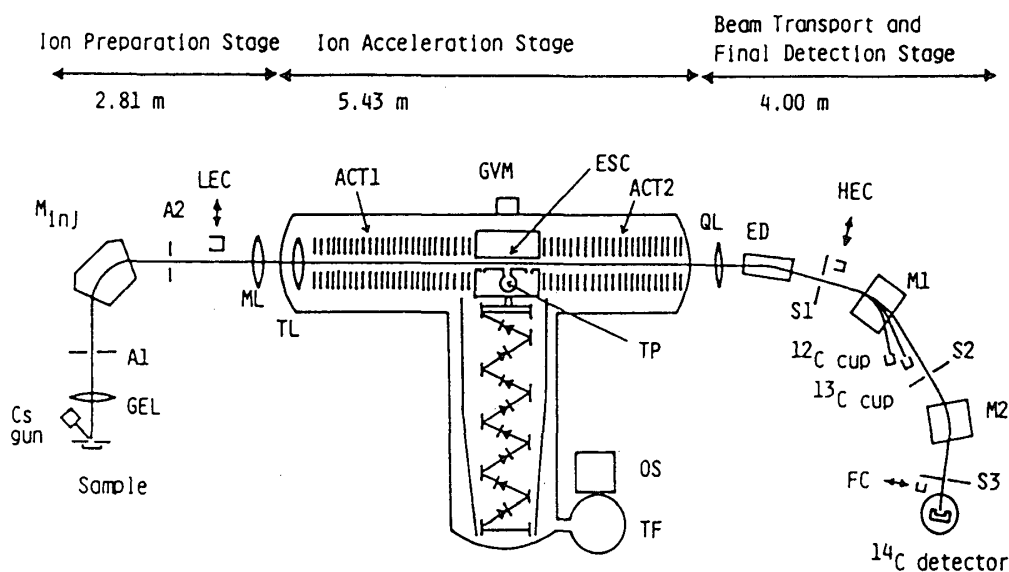


図1. 名古屋大学タンデトロンAMSの全体図

A1,A2,S1,S2,S3:ビームスリット, GEL,ML,TL,QL:静電レンズ系, LEC,HEC, ^{12}C cup, ^{13}C cup, FC:イオン電流計測用ファラディカップ, Cs gun:セシウムスパッタ負イオン源, M_{inj} , M1,M2:質量分析用電磁石, ED:エネルギー分析用静電型15度デフレクター, ACT1,ACT2:加速管, GVM:発電型高電圧計, ESC:荷電変換カナル, TP:荷電変換ガス(アルゴン)トラップ用のターボ分子ポンプ, OS:高電圧発生用の高周波交流電源の発振器, TF:高周波交流電源のステップアップトランス

3. タンデトロン加速器質量分析計による $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比の測定

加速器質量分析 (Accelerator Mass Spectrometry; AMS) による微量元素測定の方法は、アメリカ合衆国とカナダを舞台にして、1976年から1977年にかけて開発が始められた (Nelson, et al, 1977; Bennett, et al, 1977) が、1980年代には早くも実用の段階に入った。加速器質量分析は検出感度が高く、かつバックグラウンドがきわめて低いという特徴を持つ。加速器質量分析法は、従来、放射能測定により数日から数十日の長い時間をかけて定量されていた天然の長寿命放射性同位体などについて、必要な試料の量を1000分の一以下と少なくし、測定時間を数時間程度に短縮し、さらに検出可能な低濃度の限界を大幅に更新することにより、新たな応用研究の分野を切り開いている。

大気中二酸化炭素の炭素を1 mg集めると、その中には約 6×10^7 個もの ^{14}C があるが、その放射壊変の数は1時間当たり0.8個にすぎない。年代測定の誤差は主として ^{14}C の計数に基づく統計誤差によるため、放射能測定法では、炭素の量を増やし、さらに測定時間を長くして ^{14}C の計数を増やすことになる。このような“待ち”の方法に対し、加速器質量分析は“積極的”な方法である。すなわち加速器質量分析法では、 ^{14}C の放射壊変を待つのではなく、タンデム加速器、質量分析計、そして重イオン検出器を組み合わせ用いて (図1)、試料炭素に含まれている ^{14}C を原子として直接数えるのである。核物理実験などに用いられる重イオン加速器の技術を駆使して、イオン源 (図1のsample) で試料炭素を原子ごとにバラバラに分割して負イオンに変え、それをタンデム加速器 (ACT1, ACT2) を用いて高エネルギーに加速し、エネルギー分析 (ED)・質量分析 (M1, M2) を行ったあと、最終的に重イオン検出器 (^{14}C detector) を用いて、目的の放射性同位体のイオン ($^{14}\text{C}^{3+}$) を1個1個直接数える。一方、数の多い安定同位体イオン ($^{13}\text{C}^{3+}$ あるいは $^{12}\text{C}^{3+}$) は、ファラディカップ (^{12}C cup, ^{13}C cup) を用いて電流として計測し、最終的に放射性同位体 ^{14}C と安定同位体 ^{13}C の比が測定される。

加速器を伴わない通常の質量分析計では、目的とする同位体のイオンと同じ質量数を持つ同重体イオンや分子イオンとを、個々のイオンのレベルで区別することは不可能である。加速器質量分析計では、以下の3点の工夫によりその区別が可能となっている。

(1)ある元素では負イオンを形成しにくいことがある。負イオン源では、この性質を利用して同重体を排除できることがある。例えば、 ^{14}C 測定の際には、 ^{14}N の負イオンは不安定で形成されないため、 ^{14}C の同重体である ^{14}N はイオン源においてほぼ完全に排除され、あとの分析系で ^{14}C の分離・検出を妨げることはない。

(2)負イオン源では、目的の放射性同位体 ($^{14}\text{C}^-$) と同じ質量数をもつ分子イオン ($^{13}\text{CH}^-$, $^{12}\text{CD}^-$, など) が $^{14}\text{C}^-$ に比べて107倍も多量 ($^{13}\text{CH}^-/^{12}\text{C}^- \sim 10^{-5}$, $^{14}\text{C}^-/^{12}\text{C}^- \sim 10^{-12}$) に作られるが、これらの分子イオンはタンデム加速器を用いることで排除される。すなわち、タンデム加速器では、まず負イオンを加速 (図1のACT1) し、加速器の中央点にある荷電変換カナル (ESC) でガスのストリッパを用いて負イオンの軌道電子をはぎ取って陽イオンへと変換するが、この際に、分子イオンをその構成要素である原子イオンに分解して、初段の質量分析計 (Minj) のみでは不可分な同じ質量数の分子イオン (^{13}CH , ^{12}CD など) を完全に除去することができる。また、 ^{14}C 測定の際には、分子イオンのバックグラウンドを完全に除くために+3価以上の荷電数のイオンが用いられる (+2価のイオンには $^{13}\text{CH}_2^+$ がわずかながら残っているとされる)。

(3)核子あたり0.5MeV程度に加速されたイオンが、薄膜あるいはガス体を通過する際のエネルギー損失率の違い (Betheの式より、入射イオンの原子核の電荷 (原子番号を示す) の2乗に比例し、速さの2乗に反比例する) を、重イオン検出器 (シリコン表面障壁型半導体検出器) を用いて定量することにより、イオンの原子番号を識別して、目的の同位体とその同重体や他のバックグラウンド原子とを区別する。

タンデトロン加速器質量分析計による ^{14}C 測定は、炭素を含む試料から調製した炭素ターゲットについて以下のようにして実施される(中村, 1995; Nakamura, et al, 1985)。すなわち、前章で述べたようにして放射性炭素 ^{14}C と炭素安定同位体である ^{13}C との存在比(R , すなわち $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比)が未知試料(R_{sample})と、 ^{14}C 濃度が既知の標準体(R_{AD1950})とについて、10~15分毎に交互に繰り返して測定され、 $R_{\text{sample}}/R_{\text{AD1950}}$ 比が得られる。この比から試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比が、さらに、 $R_{\text{sample}}/R_{\text{AD1950}}$ 比が(3)式の N/N_0 に対応することから、(3)式により ^{14}C 年代値 t が算出される。 $R_{\text{sample}}/R_{\text{AD1950}}$ 比の測定の誤差としては、 ^{14}C の総計数に基づく統計誤差と $R_{\text{sample}}/R_{\text{AD1950}}$ 比のばらつき(すなわち分析計の安定度)に基づく誤差の両者が算出され、大きい方の値が測定誤差として採用される。通常の測定では、測定に要する時間は1試料あたり2~4時間である。 ^{14}C 濃度の標準体としては、国際的な標準体であるシュウ酸やオーストラリア国立大学で準備されているショ糖などが用いられる。

タンデトロン加速器質量分析計による ^{14}C 濃度の測定例を図2に示す。これは、測定時間を約12時間かけて、統計誤差 $\pm 0.5\%$ (年代値の誤差にして ± 40 年)の ^{14}C 測定を行った特別な例である。ルーテインの測定では、試料および標準体について、 ^{14}C をそれぞれ2~4万個程度計数し、 $\pm 60 \sim \pm 80$ の測定誤差を得ている。

タンデトロン分析計による ^{14}C 年代測定の特徴を、 CO_2 ガス比例計数管を用いた放射能測定法と比較して表2に示す(浜田, 1981)。

まず第一に、炭素試料の量が従来の千分の一以下すむ。従来の放射能測定法では1~5gの炭素が必要とされるが、タンデトロン加速器質量分析計では0.2~1mgの炭素で測定できる。例えば、コメ粒1個程度の炭素量で年代測定が可能である。従って、採取できる炭素の量が少なく従来方法では測定できない試料や、貴重な文化財などのようにほとんど破壊することが許されないような試料についても、その破片の一部を使用することが許されればこの分析計を用いると年代測定を実施できる可能性がでてくる。

第二には、測定可能な年代の上限があげられる。従来の方法では3万~4万年前までが限界となっているが、タンデトロン加速器質量分析計では6万年前に遡って年代測定ができる。

第三に、従来の方法では一試料を約20時間かけて測定している。一方、タンデトロン加速器質量分析計では、一試料の測定時間は2~4時間であり、一日あたり5~6個の試料の測定が可能である。また、イオン源には最大18個の試料が充填できるため、10個以上の試料を連続して測定することが可能である。

タンデトロン加速器質量分析計による年代測定の精度は、現在のところ、従来の方法と同程度となっている。すなわち、年代値の誤差は、数千年前までの比較的新しい試料で $\pm 60 \sim \pm 80$ 年(one sigma)、それより古い試料では $\pm 150 \sim \pm 200$ 年である。しかし、加速器質量分析法では、自然放射能によるバックグラウンド計数(浜田, 1981)は全くないため、3万年前を越える古い年代の試料については、従来の放射能測定法より正確度が高い。

4. タンデトロン加速器質量分析計の現状

米国General Ionex社により開発された ^{14}C 測定専用のタンデトロン加速器質量分析計が1982年3月に名古屋大学に導入され、1983年9月に ^{14}C の測定を開始して以来およそ12年が経過した。この間、名古屋大学では ^{14}C をトレーサーとした環境 ^{14}C 濃度分布に関する研究および様々な環境試料の ^{14}C 年代測定が行われ、学内共同利用施設として研究・教育に利用されてきた。また、学外の研究者についても共同研究の場として盛んに利用されてい

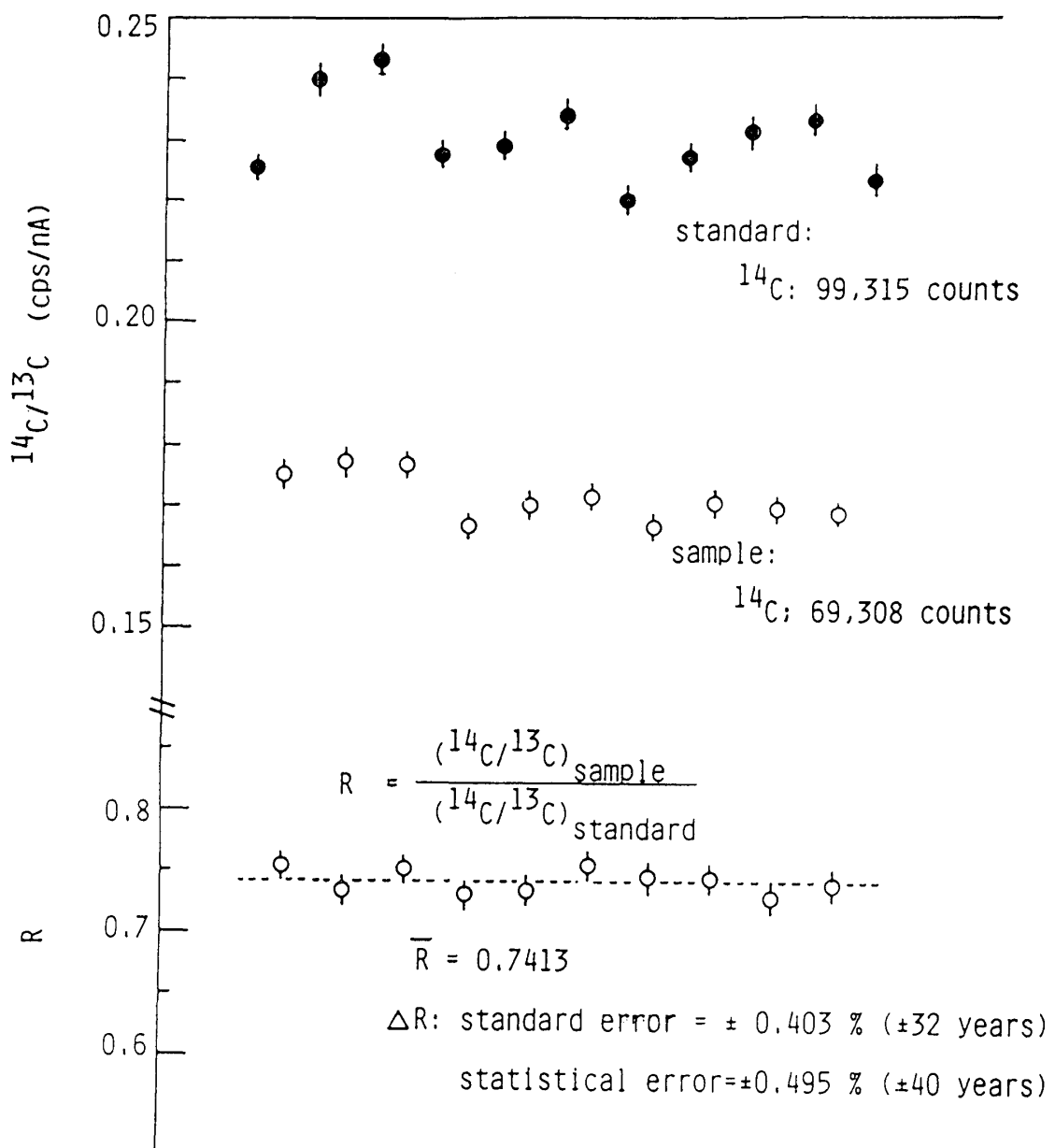


図 2. タンデトロンによる $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比の測定例

表2 AMSと放射能測定による¹⁴C年代測定の性能の比較

Items	Tandron AMS at Nagoya University	CO ₂ Gas Proportional Counter at Isotope Association of Japan
Amount of Carbon Necessary	0.2-1 mg	2.2 g
Measurable Oldest Age	ca. 60,000 yr BP	35,000-40,000 yr BP
Precision	±60-80 yr	±80 yr
Counting Time	2~4 hr (both sample and standard)	16-20 hr (sample only)

表3. ¹⁴C年代測定法による考古学試料の年代決定のプロセス

年代決定の過程	検定項目
測定試料の選別	○年代を代表する最適試料の選別 ○試料に含まれる最適な炭素化合物の選別 ○試料の汚染除去と試料調製
¹⁴ C濃度測定	○ ¹⁴ C濃度測定の高精度化 ○ ¹⁴ C濃度測定の正確度の向上 ○ ¹⁴ Cバックグラウンドの低減
¹⁴ C年代値の算出	○初期 ¹⁴ C濃度の検討 ○炭素同位体分別の補正
暦年代への較正	○樹木年輪データによる暦年代と ¹⁴ C年代の較正

る。現在までの共同利用研究として、地質学、堆積学、海洋学、地震学、雪氷学、水理学、考古学、人類学、文化財科学などの分野の ^{14}C 年代測定に利用されている（アイソトープ総合センター、1988；年代測定資料研究センター、1991,1992,1993,1994,1995）。

試料が充分にあり、かつ若い年代である場合には、その測定誤差は、放射線計測法の方が数グラムの炭素試料を用いて測定時間を長く取ることにより、むしろ簡単に ± 80 年以下にできるであろう。加速器質量分析計で処理できる試料の数は限られており、試料の条件に応じて、両方法の使い分けが好ましい。

国内で放射線計測法による ^{14}C 年代測定を行っている機関は、八戸工業大学、東北大学理学部、工業技術院地質調査所、学習院大学年代測定室、日本大学文理学部、東京大学理学部、金沢大学理学部低レベル放射能実験施設、名古屋大学大気水圏科学研究所、京都産業大学、国際日本文化研究センター、島根大学、広島大学などである。

一方、加速器質量分析法は、名古屋大学年代測定資料研究センターで定常的に稼働中であり、東京大学原子力総合センターで近々定常運転を開始する予定である。また、筑波大学、京都大学、九州大学などで、既存の加速器を用いた加速器質量分析による ^{14}C 年代測定の研究が進められている。さらに、国立環境研究所では、最新型の加速器質量分析計が1995年の後半に導入され、目下調整中である。

5. ^{14}C 年代測定法による年代決定の信頼度をあげるために

考古学的・文化財科学的資・試料では、人間の一世代間の違いを区別したいと要望されることがある。その区別ができるほどの高精度で年代測定を行うこと、すなわち年代値の誤差として $\pm 10 \sim \pm 15$ 年の年代測定の実現が期待されるわけである。現状では誤差をこのように小さくすることは困難である（中村、1995）が、できるだけ誤差を小さくし、正確度を挙げるのが常に努力されている。

^{14}C 年代測定法を用いて試料の年代を決定する過程、およびその際に注意すべき事項を表3に示した。ここでは、 ^{14}C 年代値ではなく暦年代（事象が成立した暦のうえでの年代）を求めることを最終目的とした。すなわち、まず ^{14}C 年代測定法の原理を顧みて、この方法に最適な試料を選別する。また、試料から汚染の可能性のある炭素物質を可能な限り除去し、 ^{14}C 年代測定に用いるための炭素物質を調製する。次に ^{14}C 濃度を精度よく、また高い正確度で測定する。このためには、分析計の保守・検定を定常的に行って、分析計を常に最良の状態に保つ。また、 ^{14}C バックグラウンドを検定し、バックグラウンドの低減をはかる。次に、 ^{14}C 濃度から ^{14}C 年代値を算出するが、この際には試料の初期 ^{14}C 濃度を検討し、また必要に応じて、試料の炭素安定同位体比（ $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ）を測定することにより試料炭素の同位体分別の補正を行う。こうして得た ^{14}C 年代値を、樹木年輪データを用いて暦年代に換算する。ここで述べた年代測定のプロセスの各項目についての詳細は、中村（1995）により検討されているので参照されたい。

6. 加速器質量分析法による ^{14}C 測定に用いられる試料とその処理方法

^{14}C 年代測定の対象となる試料は炭素を含有し、その炭素が試料中に固定された後は炭素に関して閉鎖系にあって外界と炭素を交換していないものでなければならない。

試料として、木片・草片・竹片、木炭・炭化物、泥炭、骨・牙・歯、動物の筋肉・体毛、絹糸・綿糸・紙片、土壌、湖底・海底堆積物、貝殻・サンゴ・プランクトン、淡水・海水中の溶存無機炭酸・有機態炭素、大気中の CO_2 ・ CH_4 、古代鉄中の炭素などである。比較的大量に採取できる木片、木炭、泥炭、土壌、貝殻、サンゴなどを除くと、これらの試料の年代測定は加速器質量分析の開発によって初めて実用可能になった、あるいは比較

的容易に測定を実施できるようになったといえよう。特に、考古学の分野では、炭化した穀物（コメ、ヒエ、アワ、など）、炭化種子、花粉、人骨、などきわめて微量な試料や貴重な資料の測定が可能となったことが特筆される。

これらの試料のうち、 ^{14}C 年代測定によく用いられる試料の調製方法の流れを図3に示す。放射能測定の場合と同様に加速器質量分析においても、採取した生試料を直接測定に用いることはできない。正確な年代値を得るための上述の条件に適合する炭素物質を、生試料から物理的・化学的に選別、抽出して、加速器質量分析のイオン源に用いる固体状炭素（グラファイト）を調製する化学操作が不可欠である。図3には、試料の種類、必要とされる生試料のおおよその量、化学処理による汚染の除去方法、試料中の炭素を CO_2 として抽出する方法、 CO_2 からグラファイトを作製する方法が簡単に示されている。試料調製方法の詳細については文献（中井，1993；Kitagawa，1993，など）を参照されたい。

7. 古代鉄の年代測定

鉄鉱石を製鉄して純度の高い鉄を造る溶鉱炉では、鉄鉱石を構成する酸化鉄の酸素をコークスなど炭素を還元剤として用いて除去する方法が採られる。現代の溶鉱炉では、石炭・石油起源の炭素が用いられるが、古代の製鉄では付近の樹木から造った木炭が用いられたと考えられる。通常、古代鉄の塊やそれを用いて作成された鉄器には、数%からその1/10程度の炭素が含まれているが、その炭素の起源は製鉄の際に用いられた木炭と考えられる。製鉄の際には、大量の木炭が使用されることから、長年保存された木炭を用いるのではなく、製鉄のために直前に作成された木炭を用いたと考えて良い。従って、古代鉄に残存する炭素の ^{14}C 年代は、製鉄に使用された木炭の原料となる樹木が生育していた期間の平均的な年代を示すことになるが、それは、ほぼ製鉄が行われた年代を示すと考えてよい。

鉄中の炭素を抽出する方法として我々は二つの方法を試みた。一つは、鉄中の炭素を炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）として回収する方法（湿式法）である。すなわち、抵抗中において鉄試料を助燃剤とともに酸素気流中で加熱して炭素を二酸化炭素に酸化し、燃焼ガスを水酸化カルシウム飽和水溶液中に分散させて CaCO_3 を沈殿させ、沈殿物を濾過により回収する。この CaCO_3 を真空ライン内で加熱分解して二酸化炭素を得る。

他の一つは、直接二酸化炭素ガスとして回収する方法である（乾式法）。高周波加熱炉を用いて鉄試料を酸素気流中で迅速に加熱、燃焼して試料中の炭素を二酸化炭素に変え、それを燃焼ガス中にキャリアーガスの酸素と共に気密性のあるバッグに全量捕集する。次に、真空ラインを用いて燃焼ガス中の二酸化炭素と酸素を減圧下において寒剤を用いて分離し、二酸化炭素のみを捕集する（太田ほか，1994；Nakamura, et al, 1995）。

湿式法を用いて、既に1~5 g程度の古代鉄試料（日本刀、鉄製農耕具、法隆寺の鉄製フック）について年代測定を行った（井垣ほか，1993；Igaki, et al., 1994；Nakamura et al, 1995）。その結果を表4に示す。得られた ^{14}C 年代値は、残念ながら測定誤差が $\pm 110 \sim \pm 160$ 年と大きいですが、 ^{14}C 年代値から較正された暦年代は、文化財科学・考古学上の考察から予想される年代と調和的である。

一方、乾式法は目下装置および操作方法の検討を進めている。この方法では、鉄の炭素含有量に応じて、100 mgから2 g程度まで用いられる。現在の主たる問題は、二酸化炭素の回収操作中における現代炭素の混入である。現代の溶鉱炉で造られた、従って古い炭素・石油を用いて製鉄されたため ^{14}C を含まないはずの鉄を本方法で処理して年代測定す

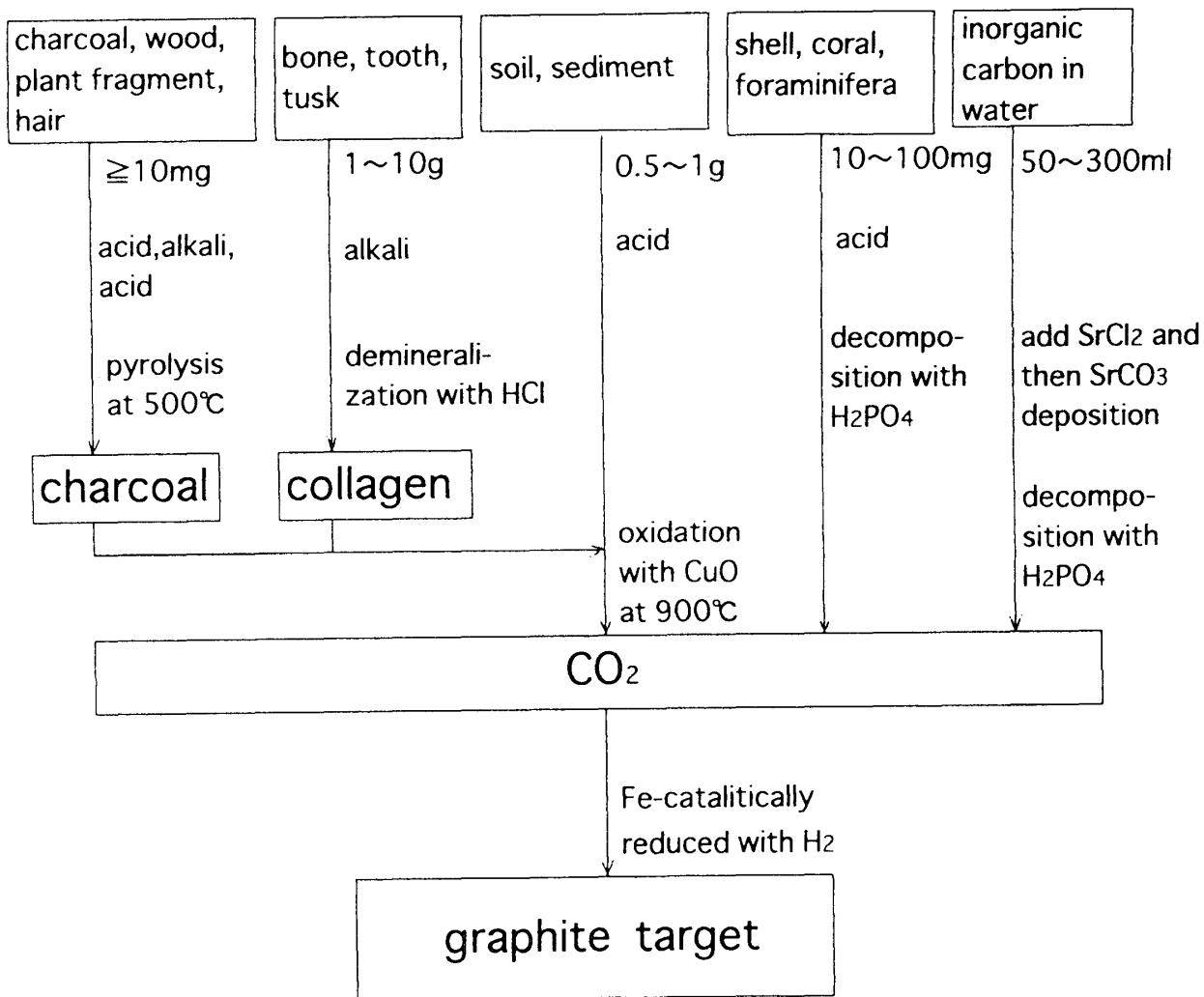


図3. 加速器質量分析による¹⁴C測定のための試料調製方法の概略

表4. 日本で入手された古代鉄の加速器質量分析法による¹⁴C年代測定の結果

No	Sample description	Sample weight (g)	Carbon content (%C)	Historical age	¹⁴ C dates (yr BP)	Cal range* AD/(probability)	Lab no. (NUTA-)
1	Japanese sword	2.27	0.49	Heian-Kamakura	880 ± 150	1021-1263(100%)	2376
2	Planing adze (cast iron)	0.93	3.6	?	1720 ± 160	119-450(94.8%) 483-508(5.2%)	2407
3	Iron hook from Horyuji Temple	4.53	0.18	late 7th to early 8th century	1330 ± 110	604-814(97.3%) 845-853(2.7%)	2773

* We used the Calib ETH 1.5b program (Niklaus 1991) for dendro-calibration of the ¹⁴C dates.

表 5. 乾式法による二酸化炭素回収の効率と¹⁴Cバックグラウンド

Lab(NU TA-)/run nos.*	Sample	Fe sample (%C)	Sample amount (g)	Carbon content (mg)	Yield of CO ₂ (mgC)	Extract ion efficiency (%)	¹⁴ C activity (pMC)	Apparent ¹⁴ C age (y.B.P.)	δ ¹³ C _{PDB} (‰)	Modern carbon contamination
3248/1*	graphite	100	0.0011	1.07	0.695	65.0	2.81 ± 0.34	28,700 ± 960	-	0.02
3254/2	graphite	100	0.0020	1.97	1.056	53.6	3.11 ± 0.52	27,900 ± 1340	-	0.03
3255/3*	Leco Fe	4.67	0.0969	4.523	3.18	70.3	1.32 ± 0.09	34,770 ± 560	-25.9	0.04
3256/4	Leco Fe	4.67	0.0537	2.510	1.616	64.4	5.01 ± 0.22	24,070 ± 350	-25.8	0.08
2959/5	JSS Fe	0.13	1.00	1.30	1.12	86.2	5.20 ± 0.18	23,760 ± 280	-	0.06
2961/6	JSS Fe	0.13	1.00	1.30	1.06	81.5	3.93 ± 0.26	26,000 ± 530	-	0.04
3206/7	JSS Fe	0.13	0.9683	1.3218	0.932	70.5	6.43 ± 0.19	22,060 ± 240	-	0.05
3207/8*	JSS Fe	0.13	1.0168	1.3218	0.816	61.7	2.67 ± 0.11	29,120 ± 330	-	0.02
3224/9*	JSS Fe	0.13	1.0075	1.3098	1.151	87.9	3.45 ± 0.38	27,060 ± 890	-	0.04
3226/10*	JSS Fe	0.13	0.9648	1.2542	1.082	86.3	3.66 ± 0.12	26,580 ± 270	-	0.04
3214/11*	JSS Fe	0.13	2.0048	2.6062	2.302	88.3	3.08 ± 0.11	27,960 ± 300	-23.4	0.07
3227/12	JSS Fe	0.13	2.0363	2.647	2.351	88.8	2.33 ± 0.10	30,230 ± 350	-23.3	0.05
2960/13	JSS Fe	0.05	2.00	1.00	0.797	79.7	10.49 ± 0.33	18,120 ± 250	-	0.08
3225/14	JSS Fe	0.05	2.0078	1.0039	0.972	96.8	9.33 ± 0.31	19,060 ± 270	-	0.09
/15	JSS Fe	0.0056	2.00	0.112	~0	~0	-	-	-	-
/16	Accelerant	~0	1.00	0	Not detected	-	-	-	-	-

**Run numbers are also indicated in Figure 3.

* CO₂ extraction was performed immediately following combustion of iron samples. For the other runs, the extraction was done 1-3 days after combustion.

ると20,000~30,000 yr BPの若い年代が得られる(表5)。この現代炭素による試料の汚染のレベルは、計算上2,000年前の試料が63年若い年代値として得られることになる。この値は、表4に得ている古代鉄試料の年代値の誤差に比べて半分程度である。しかし、今後の課題として、測定誤差を小さくすると共に、この現代炭素による汚染をできるだけ抑さえする方法を検討する必要がある。

8. おわりに

1977年に、カナダのマクマスター大学および米国のロチェスター大学のタンデム加速器を用いた加速器質量分析法により初めて ^{14}C 測定(Nelson, et al, 1977; Bennett, et al, 1977)が行われてから早くも18年が経過した。原子核物理学の実験などに用いられていた既存の汎用タンデム加速器(加速電圧5~12 MV)を改造して加速器質量分析に利用することで、既に全世界で30を越える施設で加速器質量分析が利用可能となっている。こうした既存のタンデム加速器の改造とは別に、小型タンデム加速器(加速電圧2~3MV)を用いた加速器質量分析専用のシステム(タンデトロン加速器質量分析計)が米国General Ionex社によっていち早く開発され、1981~1983年にかけて米国、日本、カナダ、イギリス、フランスに導入された。名古屋大学のタンデトロン分析計はその1台である。この加速器質量分析の専用機はきわめて安定した性能を持ち、これらの数台で全世界の加速器質量分析による ^{14}C 測定データの過半数を生み出していると言って過言ではない。さらに、1991年以降は、形状こそ従来のタンデトロン分析計と同程度であるが、最新のコンピュータ、機械制御の技術を取り入れた高性能の新型タンデトロン分析計が開発されている。この第二世代の分析計では、イオン源の出力が名古屋大学タンデトロン分析計のイオン源の出力に比較して約10倍も大きく、かつ、 ^{14}C の検出効率が高いため、現代のショ糖試料から調製したグラファイトについて、わずか20分間の測定で20万個を越える ^{14}C が計数される。従って、20分間の測定で年代値にして ± 20 年の統計誤差は容易に達成できよう。また、測定操作はコンピューターによる自動制御となり、省力化、高生産性(年間3,000個の測定能力を持つとされる)が期待される(Mous et al., 1994)。

新型機は現在、米国Woods Hole海洋研究所(Reden, et al, 1994)、オランダのGroningen大学²¹⁾(Mous, et al, 1994)、ドイツのKiel大学に設置されており、1996年3月には名古屋大学にも設置されることになっている。旧世代にあたる名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計の学内共同利用では、近年利用希望が一段と増加しており、その全部を処理するには、計算上では一日に4個以上の試料を測定する必要があり、測定の迅速化・効率化の必要に迫られていたが、このような状況で第二世代の分析計が導入されることは誠に喜ばしい限りである。関係者のご努力に感謝したい。

日本では、1982年ごろ東京大学のタンデム・バンデグラーフ加速器を改良した加速器質量分析計が開発され、 ^{10}Be 、 ^{14}C 、 ^{26}Al の測定が1991年までルーティンに行われていた。その後1991~1993年にかけて、加速電圧5MVの新型タンデム加速器に更新された(Kobayashi, et al, 1994)。この装置は多目的利用の加速器ではあるが、加速器質量分析を主たる目的として設計・製作されたものであり、近々稼働を開始する予定である。また、これと同型の加速器質量分析計が、国立環境研究所に1995年の秋に設置され、1996年早々からビーム加速テストが開始されている。このほか、筑波大学(Nagashima, et al, 1994)、京都大学、九州大学でも既存のタンデム加速器を用いたAMSが推進されており、日本におけるAMSの利用は今後一層進展するものと期待される。

参考文献

アイソトープ総合センター：名古屋大学加速器質量分析計業績報告書. 1, pp.95.

Aitken, M. J. : Science-based dating in archeology, pp.274, *Longman* (1990)

Bennett, C.L., Beukens, R.P., Clover, M.R., Gove, H.E., Libbert, R.B., Litherland, A.E., Purser, K.H. and Sondheim, W.E.: Radiocarbon dating using electrostatic accelerators: negative ions provide the key. *Science*, 198, 508-510 (1977)

Geyh, M.A. and Schleicher, H.: Absolute age determination, pp.503, *Springer-Verlag* (1990)

浜田達二：“考古学のための化学10章”，p.69，東京大学出版会，東京（1981）

井垣謙三・中村俊夫・加藤雅子・平沢政広・佐野正道：文化財科学会第10回大会講演要旨集. (1993).

Igaki, K., Nakamura, T., Hirasawa, M., Kato, M., and Sano, M.: Radiocarbon dating study of ancient iron artifacts with accelerator mass spectrometry. *Proc. Japan Academy*, 70 (B), 4-9, (1994).

板谷徹丸・今井 登・大村明雄・鈴木正男・中井信之・蜷川清隆・広岡公夫（編）：人類紀の年代測定. 地質学論集, 29, pp.356 (1988)

兼岡一郎：“図説地球科学”，p.162，岩波書店，東京（1988）

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

Kobayashi, K., Hatori, S. and Nakano, C.: AMS system at the University of Tokyo. *Nucl. Instrum. and Methods*, B92, 31-34 (1994)

Mous, D.J.W., Gottsdang, A. and van der Plicht, J.: Status of the first HV-AMS in Groningen. *Nucl. Instrum. and Methods*, B92, 12-15 (1994)

Nagashima, Y., Shioya, H., Tajima, Y., Takahashi, T., Kaikura, T., Yoshizawa, N., Aoki, T. and Furuno, K.: An accelerator mass spectrometry system with the 12 UD Pelletron at the University of Tsukuba. *Nucl. Instrum. and Methods*, B92, 55-57 (1994)

名古屋大学年代測定資料研究センター：名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, II~VI (1991~1995)

中井信之：放射性炭素 (^{14}C) 年代測定法. 日本第四紀学会編「第四紀試料分析法 (1) 試料調査法」, 56-58 (1993)

中村俊夫：加速器質量分析（AMS）法による ^{14}C 年代測定の高精度化および正確度向上の検討。第四紀研究, 34, 173-185 (1995).

Nakamura, T., Hirasawa, M., and Igaki, K.: AMS radiocarbon dating of ancient oriental iron artifacts at Nagoya University. *Radiocarbon*, 37(3), (1995).

Nakamura, T., Nakai, N., Sakase, T., Kimura, M., Ohishi, S., Taniguchi, M. and Yoshioka, S.: Direct detection of radiocarbon using accelerator techniques and its application to age measurements. *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, 1716-1723 (1985)

Nelson, D.E., Korteling, R.G. and Stott, W.R.: Carbon-14: direct detection at natural concentrations. *Science*, 198, 507-508 (1977).

Niklaus, R.: CalibETH 1.5b, Program for calibration of radiocarbon dates. Institute for Intermediate Energy physics, ETH, Zurich, Switzerland (1991).

太田利道・平沢政広・中村俊夫： ^{14}C 年代測定用鉄鋼試料からのC抽出法。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, 5, 178-183, (1994).

Reden, K.F., Schneider, R.J., Cohen, G.J. and Jones, C.G.: Performance characteristics of the 3MV tandetron AMS system at the National Ocean Sciences AMS facility. *Nucl. Instrum. and Methods*, B92, 7-11 (1994)

Radiocarbon Dating with Accelerator Mass Spectrometry
and Application to Archeological Samples
- ^{14}C Dating of Ancient Iron Artifacts-

Toshio NAKAMURA¹⁾

1) Dating and Materials Research Center, Nagoya University.
Chikusa, Nagoya 464-01 JAPAN
Tel: +81-52-789-2578
Fax: +81-52-789-3095
E-mail: g44466a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp

A Tandemtron accelerator mass spectrometer (AMS), dedicated to radiocarbon (^{14}C) measurements, constructed by General Ionex Corporation, USA, has been used to measure ^{14}C concentrations of environmental samples as well as ^{14}C dates of geological and archeological samples, since autumn of 1983, at the Dating and materials Research Center, Nagoya University.

Among various dating methods that are applicable to archeological samples, ^{14}C dating method is considered as one of important methods, because it applies large varieties of archeological samples (organic residues, inorganic materials, etc., collected from archeological sites), attains high-precision and high-accuracy measurement with less than 1 mg of carbon, and covers a wide age range measurable. As an extension of important archeological applications, ^{14}C dating of ancient iron artifacts has been tested. It depends on the assumption that charcoal was used as a carbon source in ancient iron production. Thus a reliable date may be obtained from the carbon contained in an iron artifact if it is almost contemporaneous with the iron production. Three oriental iron artifacts, weighing 0.9 - 4.5 g, were dated. The calibrated dates are consistent with their historical age estimates.

At present, AMS ^{14}C dating is widely conducted all over the world, and some AMS facilities are much advanced. The highest performance attainable now is : (1) a measurement error of ^{14}C age can be as small as +/- 20 years with a measurement time of a few tens of minutes for a carbon sample of less than 1 mg; (2) a full automatic measurement can be routinely performed; (3) more than 3,000 samples can be measured annually.