加速器質量分析計による $^{14}$  C  $/^{13}$  C 比測定における同位体効果の補正(II) —  $t^{14}$  C と D  $^{14}$  C との関係式についての問題 —

> 小田 寛貴 名古屋大学理学部化学科

— 序 ———

自然科学は、その学問対象を極度に抽象的なものとしてとらえるところに、その基盤を据えている. <sup>14</sup> C 年代測定法は、その原理と方法論とを自然科学の範疇に持つ. 従って、<sup>14</sup> C 年代測定法は、試料(対象の一形態)を抽象的にとらえることを、その正当性の一条件として有している.

「学問」対象を抽象的なものとしてとらえる「学問」を、学問 — ないしは科学 — とする主張を正統とするか否かという問題については、ここにおいて議論するにまで至っていない。 $^{14}$ C年代測定法、および、その原理・方法の存する自然科学 — 極めて抽象的な対象を扱う「学問」 — に対して、学問としての正統性を認める、もしくは、その正統性を問わないという立場、本報文はこの立場に立った上で、 $^{14}$ C年代測定法における $^{14}$ C/ $^{13}$ C比測定に対する同位体分別効果補正について報じたものである。

14C年代測定法は、試料を仮想大気として扱うところに、その原理を持つ、それゆえ、潜在大気(試料に潜在する大気)と対象たる仮想大気との差異に対し、補正と較正という操作を行うことによって年代値を算出することになる.

同位体分別効果に対する補正は、その操作の一つである。 $^{14}$  C  $/^{12}$  C 比測定法(もしくは、放射線計数法)の場合、"同位体分別効果を受けた前後における $^{14}$  C  $/^{13}$  C 比の変化の割合は、 $^{13}$  C  $/^{12}$  C 比の変化の割合( $^{14}$  E  $^{14}$  C  $/^{12}$  C 比の変化の割合( $^{14}$  E  $^{14}$  C  $/^{12}$  C 比を( $^{14}$  E  $^{14}$  C  $/^{12}$  C 比を( $^{14}$  E  $^{14}$  C  $/^{12}$  C 比を( $^{14}$  E  $^{14}$  C  $/^{13}$  C 比測定の際になされるべき補正は、 $^{14}$  C  $/^{13}$  C 比 と  $\delta$   $^{13}$  C と から  $^{14}$  C  $/^{12}$  C を 求め、これを( $^{14}$  E  $^{14}$  C  $/^{13}$  C 比測定での同位体効果補正が、 $^{14}$  C  $/^{13}$  C 比測定での同位体効果補正が、 $^{14}$  C 年代値 t に どのように 現れるかについては、 $^{1994}$  年の同業績報告書の中において述べたとおりである(小田、 $^{1994}$ )。本報文は、同補正の $^{14}$  C 濃度( $^{14}$  C , D  $^{14}$  C : 定義式については、 $^{14}$  S のおの式( $^{17}$ )、 $^{14}$  C を 多照)の上への現れ方について述べるものである。

#### < I. 同位体分別効果補正式の導出において用いられる近似式>

以下の二つの近似式は、同位体分別効果の補正式を導出する際に頻繁に用いるものである.以下の叙述を簡便に行うため、ここに示しておく.

$$\frac{1 + a/1000}{1 + b/1000} \simeq 1 + \frac{a - b}{1000} \tag{1}$$

$$\left(\frac{1+a/1000}{1+b/1000}\right)^2 \simeq 1+2 \frac{a-b}{1000} \tag{2}$$

ただし, a/1000, b/1000 **≪** 1

< II. δ <sup>14</sup> C と Δ <sup>14</sup> C と の 関係 >

14C年代測定法の標準には、下式によって定義されるAabsを用いる。

$$A_{abs} = f\left(\frac{{}^{14}C}{{}^{12}C}\right)_{st} \left(1-2\frac{p+\delta^{13}Cst}{1000}\right) \cdot exp(-\lambda \cdot \triangle t) \qquad (3)$$

(14C/12C)st: 測定された標準体の14C/12C比

**δ** <sup>13</sup> C st : 標準体の **δ** <sup>13</sup> C 値 [‰]

λ : <sup>14</sup>Cの壊変定数 ln 2 /5730 [y<sup>-1</sup>]

△t: 1950年から測定時までの経過年数

f, pは, 用いたNBS標準体によって決定される定数である.

"OLD"シュウ酸 (SRM-4990) で、f = 0.95 、p = 19

"NEW"シュウ酸 (RM-49 ) で、f = 0.7459, p = 25

1950年における試料の $^{14}$  C  $/^{12}$  C 比が A absに対してもつ相対差を  $d^{14}$  C と定義し、 $\delta^{13}$  C = -25 [‰]を基準とした補正を行った後の値が A absに対してもつ相対差を D  $^{14}$  C と定義する. すなわち、  $d^{14}$  C , D  $^{14}$  C は、次のように示される.

$$d^{14}C = \left\{ \frac{\left(\frac{14C}{12C}\right)_{sa}}{f\left(\frac{14C}{12C}\right)_{st}\left(1-2\frac{p+\delta^{13}Cst}{1000}\right)} - 1 \right\} \cdot 1000 \quad (4)$$

$$D^{14}C = \left\{ \frac{\left(\frac{14C}{12C}\right)_{sa} \left(1-2\frac{25+\delta^{13}Csa}{1000}\right)}{f\left(\frac{14C}{12C}\right)_{st} \left(1-2\frac{p+\delta^{13}Cst}{1000}\right)} - 1 \right\} \cdot 1000$$
 (5)

(14 C / 12 C )sa: 測定された試料の 14 C / 12 C 比

δ <sup>13</sup> C sa : 試料のδ <sup>13</sup> C 値 [‰]

よって, D 14C とは,

$$t = -\frac{1}{\lambda_{LI}} \ln \left(1 + \frac{D^{14}C}{1000}\right)$$
 (6)

λιι: Libby半減期に対応する<sup>14</sup>Cの壊変定数 ln 2/5568 [y<sup>-1</sup>]

なる式によって、 $^{14}$ C年代 t [BP]を与える値である。また、式(4)、(5)より d  $^{14}$ Cと D  $^{14}$ Cの関係式は、

$$D^{14}C = d^{14}C - 2 \left(25 + \delta^{13}C \operatorname{sa}\right) \left(1 + \frac{d^{14}C}{1000}\right)$$
 (7)

となる.

< III. r <sup>14</sup>CとD <sup>14</sup>Cとの関係>

式(7)によって $d^{14}$ Cと $D^{14}$ Cとの関係が与えられた。ただし、 $d^{14}$ Cの算出には、標準体の同位体分別効果の補正項が既知であることが求められる。そこで本項においては、事実上、より有効と考えられる関係式 — 実際の測定によって得られる ( $^{14}$ C/ $^{12}$ C)sa/( $^{14}$ C/ $^{12}$ C)stと、 $^{14}$ C年代を与える $D^{14}$ Cとの関係式 — を導出する.

本報文において、次のような値 r 14 C を定義しておく.

$$\mathbf{r}^{14}\mathbf{C} = \left\{ \frac{\left(\frac{14}{12}\frac{\mathbf{C}}{\mathbf{C}}\right)_{sa}}{\mathbf{f}\left(\frac{14}{12}\frac{\mathbf{C}}{\mathbf{C}}\right)_{st}} - 1 \right\} \cdot 1000$$
 (8)

式(5), (8)より、 $\mathbf{r}^{14}\mathbf{C}\mathbf{E}\mathbf{D}^{14}\mathbf{C}\mathbf{E}$ の間には次式が成立する.

$$D^{14}C = \left\{ \left( 1 + \frac{\mathbf{r}^{14}C}{1000} \right) - \frac{\left( 1 - 2 \frac{25 + \delta^{13}Csa}{1000} \right)}{\left( 1 - 2 \frac{\mathbf{p} + \delta^{13}Cst}{1000} \right)} - 1 \right\} \cdot 1000$$
 (9)

ここで、同位体分別効果の補正項の比を E とおく. すなわち,

$$E = \frac{1 - 2 \frac{25 + \delta^{13} C sa}{1000}}{1 - 2 \frac{p + \delta^{13} C st}{1000}}$$
(10)

となる、同位体分別効果補正項比Eは式(10)のほかに、次のように表すこともできる.

$$E = \left(\frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13} C sa}{1000}}\right)^{2} / \left(\frac{1 - \frac{p}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13} C st}{1000}}\right)^{2}$$
 (11)

$$E = 1 - 2 \frac{(25 + \delta^{13}Csa) - (p + \delta^{13}Cst)}{1000}$$
 (12)

補正項比 E は、本来の発想に基づくならば、式(11)の形で与えられる. この分母・分子に、近似式(2)を適用することによって式(10)が得られる.  $^{14}$  C 年代算出の際には式(10)の形で補正項比 E を用いることが多い. また、式(12)は、式(10)に近似式(1)を適用することで導出される. 式(9)、(10)、(12)から、 $\mathbf{r}^{14}$  C と  $\mathbf{D}^{14}$  C と の間の関係式が導かれる.

$$D^{14}C = r^{14}C - 2\{(25 + \delta^{13}Csa) - (p + \delta^{13}Cst)\} \left(1 + \frac{r^{14}C}{1000}\right)$$
(13)

ここで、特に,

$$p + \delta^{13}C \simeq 0 \qquad (14)$$

が期待できる場合,

$$x = r^{-14}C - 2 (25 + \delta^{-13}Csa) \left(1 + \frac{r^{-14}C}{1000}\right)$$
 (15)

なるxはD14Cとの間に

$$\mathbf{x} \simeq \mathbf{D}^{14}\mathbf{C} \tag{16}$$

の関係が成立する.

## < IV. t <sup>14</sup>C と D <sup>14</sup>C と の 関係 >

(i. t <sup>14</sup>C と r <sup>14</sup>C との関係)

加速器質量分析計において $^{14}$ C/ $^{13}$ C比測定を行った場合、測定によって得られる値は、( $^{14}$ C/ $^{13}$ C)sa/( $^{14}$ C/ $^{13}$ C)stである。これに対し、本報文において次のような値 $^{14}$ Cを定義する。

$$t^{14}C = \left\{ \frac{\left(\frac{14C}{13C}\right)_{sa}}{f\left(\frac{14C}{13C}\right)_{st}} - 1 \right\} \cdot 1000$$
 (17)

また、次式によって定義されるKを、12C-13C換算項比とする.

$$K = \frac{1 + \delta^{13} C \operatorname{sa}/1000}{1 + \delta^{13} C \operatorname{st}/1000}$$
 (18)

即ち, この K を用いることによって,

$$1 + \frac{\mathbf{r}^{-14} \, \mathbf{C}}{1000} = \left(1 + \frac{\mathbf{t}^{-14} \, \mathbf{C}}{1000}\right) \cdot \mathbf{K} \tag{19}$$

$$r^{14}C = K \cdot t^{14}C + (K-1) \cdot 1000$$
 (20)

という関係式が与えられる.

(ii. 近似 I: Kを保存し, Eに対して近似式(2), (1)を適用)

ここで示す  $t^{-14}C - D^{-14}C$  関係式は、  $r^{-14}C - D^{-14}C$  関係式を導出した際と同様の近似式を適用した結果得られるものである.

式(18), (19)を式(13)に代入することで

$$D^{14}C = K \cdot t^{14}C + (K - 1) \cdot 1000$$

$$-2 K \{(25+\delta^{13}Csa)-(p+\delta^{13}Cst)\}\left(1+\frac{t^{14}C}{1000}\right) -- (21)$$

という関係式が導かれる.

(iii. 近似 II: KとEの積に対して近似式(1)を二回適用)

式(19)を式(9)へ代入することで,

$$D^{14}C = \left\{ \left( 1 + \frac{t^{14}C}{1000} \right) K \cdot E - 1 \right\} \cdot 1000 \qquad (22)$$

が得られる、ここで、E(式(11))においては自乗であった $\delta$   $^{13}C$  sa, stが, K(式(18))との積をとることで、 $K \cdot E$  においては一乗の項となる.

$$K \cdot E = k \left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13} C sa}{1000}} \right) / \left( \frac{1 - \frac{p}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13} C st}{1000}} \right)$$
 (23)

ただし, 
$$\mathbf{k} = \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 - \frac{\mathbf{p}}{1000}}$$
 (24)

式(23)に近似式(1)を二回適用することで

$$K \cdot E \simeq k \left( \frac{1 - \frac{25 + \delta^{-13} C sa}{1000}}{1 - \frac{p + \delta^{-13} C st}{1000}} \right)$$
 (25)

$$\simeq k \left(1 - \frac{(25 + \delta^{13}Csa) - (p + \delta^{13}Cst)}{1000}\right)$$
 (26)

式(22)へ式(26)を代入することで,

$$D^{14}C = k \cdot t^{14}C + (k-1) \cdot 1000$$

$$- k \{ (25 + \delta^{13}Csa) - (p + \delta^{13}Cst) \} \left( 1 + \frac{t^{14}C}{1000} \right) \qquad (27)$$

が導かれる.

(iv. 近似Ⅲ: KとEの積に対して近似式(1)を一回適用)

式(23)より, K·Eは

$$K \cdot E = k^{2} \frac{1 + \frac{\delta^{13} C st}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13} C sa}{1000}}$$
 (28)

と表される.ここに,近似式(1)を適用することで

$$K \cdot E \simeq k^{2} \left( 1 + \frac{\delta^{13} C st - \delta^{13} C sa}{1000} \right)$$
 (29)

となる. 式(22)へ式(29)を代入して

$$D^{14}C = k^{2} \cdot t^{14}C + (k^{2} - 1) \cdot 1000$$

$$- k^{2} (\delta^{13}C \operatorname{sa} - \delta^{13}C \operatorname{st}) \left(1 + \frac{t^{14}C}{1000}\right) \qquad (30)$$

が導出される.

次に、 $^{14}$ C/ $^{13}$ C比測定を行った際の $^{14}$ C年代、 $D^{14}$ Cについての一覧表を示す。なお、 $^{14}$ C年代については(小田、1994)を参照のこと。また、各近似における $^{14}$ C年代から $D^{14}$ Cへの変換は、式(6)を用いて行われるが、その際、近似式(1)を適用する必要がある。

なお、本報において、木曽ヒノキ標準体 —  $1840 \sim 1860$ 年の木曽ヒノキの年輪から調製されたものであり、名古屋大学年代測定資料研究センターにおいてのみ用いられる標準体 — に関しての議論は行わなかった.これは、同標準体の f 値( $=\exp(-\ln 2\cdot 100/5730)$ )が、p 値( $\delta^{13}$ C stの基準値)、および、 $\delta^{13}$ C saの基準値 -25[%]の関数として決定された値ではないところによっている.

## 表.加速器質量分析計による14C/13C比測定における同位体効果の補正式

近似I	14 C 年代	$t = -\frac{1}{\lambda_{LI}} \cdot \ln \left( \frac{R \cdot K}{f} \cdot \frac{1 - 2}{1 - 2} \frac{(25 + \delta^{13}Csa)}{(p + \delta^{13}Cst)} \frac{1000}{1000} \right)$
	D 14 C	$D^{14}C = K \cdot t^{14}C + (K-1) \cdot 1000 - 2 K\{(25 + \delta^{13}Csa) - (p + \delta^{13}Cst)\} \left(1 + \frac{t^{14}C}{1000}\right)$
近似II	14 C年代	$t = -\frac{1}{\lambda_{LI}} \cdot \ln \left( \frac{R \cdot k}{f} \cdot \frac{1 - (25 + \delta^{13}Csa) / 1000}{1 - (p + \delta^{13}Cst) / 1000} \right)$
	D 14 C	$D^{14}C = k \cdot t^{14}C + (k-1) \cdot 1000 - k \{(25 + \delta^{13}Csa) - (p + \delta^{13}Cst)\} \left(1 + \frac{t^{14}C}{1000}\right)$
近似Ⅲ	14 C年代	$t = -\frac{1}{\lambda_{LI}} \cdot \ln \left( \frac{R \cdot k^{2}}{f} \cdot \frac{1 + \delta^{13}C st/1000}{1 + \delta^{13}C sa/1000} \right)$
	D 14 C	$D^{14}C = k^{2} \cdot t^{14}C + (k^{2} - 1) \cdot 1000 - k^{2} (\delta^{13}Csa - \delta^{13}Cst) \left(1 + \frac{t^{14}C}{1000}\right)$

 $R = (^{14}C/^{13}C)sa/(^{14}C/^{13}C)st$ 

 $t^{14}C = (R - 1) \cdot 1000$ 

δ<sup>13</sup>Csa,st:試料,標準体のδ<sup>13</sup>C値[‰]

 $\lambda_{LI} = \ln 2 / 5568 \ [y^{-1}]$ 

f, p:NBS標準体によって決定される定数

"OLD"シュウ酸 (SRM-4990) で, f = 0.95 , p = 19

"NEW"シュウ酸 (RM-49 ) で, f = 0.7459, p = 25

 $K = (1 + \delta^{13} C sa/1000)/(1 + \delta^{13} C st/1000)$ 

k = (1 - 25/1000)/(1 - p/1000)

### < VI. 従来の式との比較>

従来より、 t 14 C と D 14 C との関係式については,

$$D^{14}C = t^{14}C - (25 + \delta^{13}Csa) \left(1 + \frac{t^{14}C}{1000}\right) \qquad (31)$$

なる式が提唱されており、また、同式に基づいて算出された $D^{14}C$ (および、 $^{14}C$ 年代)を用いた報文が発表されている。しかしながら、この式は、 $(i)^{12}C-^{13}C$ の換算、(ii)標準体の $\delta^{13}C$ 値の二点についての考慮が欠落した式である。

この式(31)によって与えられる $D^{14}C$ を $y_1$ ,  $^{14}C$ 年代を $t_1$ とし、本報文において 導出した式から与えられるそれらを、各々、 $y_2$ ,  $t_2$ とすると、 $y_1$ と $y_2$ との間には、

$$1 + \frac{\mathbf{y}_{2}}{1000} = \left(1 + \frac{\mathbf{y}_{1}}{1000}\right) \cdot \mathbf{k} \cdot \left(1 + \frac{\frac{\mathbf{p} + \delta^{13} \mathbf{C} \, \mathbf{st}}{1000}}{1 - \frac{25 + \delta^{13} \mathbf{C} \, \mathbf{sa}}{1000}}\right) \qquad (32)$$

という関係が成立する.

ここで、標準体に"OLD"シュウ酸を用い、 $\delta$   $^{13}$  C st = -19% であると仮定する. このとき、 $t_1$ と $t_2$ との関係は、

 $t_2 = t_1 - 1/\lambda_{LI} \cdot l n k$ 

となり、 t1は t2より も約49年新しい 14 C年代を与えることになる.

また、標準体に"NEW"シュウ酸を用い、 $\delta^{13}$ Cst=-18%であると仮定し、

 $\delta^{13}$ Csa = -25%なる試料を測定したとき、

 $t_2 = t_1 - 1/\lambda_{LI} \cdot 1 n \{ 1 + (25-18)/1000 \}$ 

となり、 $t_1$ は $t_2$ よりも約56年古い年代を示す.

このような関係式が提唱された原因は、名古屋大学年代測定資料研究センターにおいて用いられる木曽ヒノキ標準体のp値が決定されていないところにある.

名古屋大学においては、現在のようにグラファイトターゲットを用いた測定が行われる以前は、木曽ヒノキより調製されたAg-C混合ターゲットが標準体として用いられており、その測定における測定誤差(測定に基づく偶然誤差)は、±1%程度、ないしはそれ以上であった。

木曽ヒノキ標準体の f 値, p 値について," f = exp(-ln2·100/5730)と p = 25とが同時に成り立つとする(すなわち, f 値と p 値との関係が未決定であることに基づく系統誤差を 0 とする)",ないしは,"同系統誤差を,測定に基づく偶然誤差の前に,無視する"という立場をとり,かつ,"  $\delta$  13 C st は - p に等しい測定値をとる"とするとき,式 (27)から式 (31)が導出される.

ただし、"ある測定値の持つ系統誤差と偶然誤差とは、その見積もり(算出)と考慮(考察)とにおいて、異なるものである。それゆえ、偶然誤差の前に、より小さい

と期待されるものであれ、その系統誤差を無視することはできない。"という私見を ここに示しておく。

------結

本報では、 $^{14}$ C/ $^{12}$ C比測定における同位体分別効果補正の発想を、 $^{14}$ C/ $^{13}$ C比測定の場合に適用し、 $^{14}$ Cと $^{14}$ Cとの関係式を導出した。

なお、導出の際に適用する近似式の組み合わせの違いによって、三つの関係式を示したが、そのうち、近似 II 、III に基づく式は、 $^{12}$  C  $^{-13}$  C 換算項 K の解体なしには導出されない、すなわち、 $^{14}$  C  $^{/13}$  C 比測定に固有の関係式である。これに対して、近似 I に基づく式は、 $^{12}$  C  $^{-13}$  C 換算項 K を式の中に保存し、 $^{14}$  C  $^{/12}$  C 比測定に対してなされる同位体分別効果補正を行ったものである。したがって、 $^{14}$  C 年代、ならびに D  $^{14}$  C 値は、国際的な了解に基づいて算出・報告されるべきであるという立場に立つならば、その算出には、近似 I に基づく式の適用を行う必要がある。

また、本報では、従来の関係式(式(31))によって算出される D <sup>14</sup> C 、 <sup>14</sup> C 年代が、抽象的な対象を扱う「学問」たる自然科学の範疇においては、根拠を持たない数値であることを指摘した。しかしながら、さらに問われるべき問題は、このような式が提唱されたところにあるのではなく、それが広く用いられる原因となった「自然科学者」集団の盲目的な態度にあるように思われる。

 謝辞	

本報を執筆するにあたって、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	
多万人的	

小田寛貴. 1994 "加速器質量分析計による<sup>14</sup> C/<sup>13</sup> 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), 244-251

# A STUDY OF CORRECTION FOR CARBON ISOTOPIC FRACTIONATION IN $^{14}$ C / $^{13}$ C RATIO MEASUREMENT WITH AMS (II )

ODA Hirotaka Faculty of Science, Nagoya University

Next equation has been used to calculate  $D^{14}C$  for  $^{14}C/^{13}C$  ratio measurment with the Tandetron accelerator mass spectrometer at Nagoya University.

 $D^{14}C = t^{14}C - (25 + \delta^{-13}C_{sa}) \cdot (1 + t^{14}C/1000)$ 

But, this equation involves the lack of consideration on (i)conversion of  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratio to  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio and (ii)isotopic fractionation on standard sample. So, appling this equation,  $D^{14}\text{C}$  cannot be calculated with high accuracy.

Equations derived in this report should be applied for calculation of  $D^{14}C$ . One of accurately derived equations is

 $D^{14}C=K\cdot t^{14}C+(K+1)\cdot 1000-2K\{(25+\boldsymbol{\delta}^{-13}C_{sa})-(p+\boldsymbol{\delta}^{-13}C_{st})\}\cdot (1+t^{14}C/1000)$  This equation includes two factors ;(i) a parameter "K" expressing conversion of  $^{14}C/^{13}C$  to  $^{14}C/^{12}C$  ;(ii) a constant "p" depending on stsndard sample.