

同位体濃縮法による炭素 14 年代測定域の拡大

北川浩之 国際日本文化研究センター
〒610-1192 京都市西京区御陵大枝山町 3-2

1. はじめに

炭素 14 年代測定への加速器質量分析法の導入は、年代測定時間の短縮、測定に必要な試料サイズの減少をもたらし、さまざまな研究分野の発展に寄与してきた。しかし、加速器質量分析法による炭素 14 年代測定が考案された 1980 年初頭に指摘された従来法で達成されている年代測定域（～6 万年前）の拡大は (Muller, 1977; Muller *et al.*, 1978), 加速器質量分析法による炭素 14 年代測定法が実用化されてから 20 年近くたった現在も実現されていない。炭素 14 年代測定が可能な年代域を拡大するためには、加速質量分析計の炭素 14 検出限界の向上（システムバックグラウンドの低下）、試料の前処理時のコンタムネーションを低く抑える必要があるが、現在多くの研究室で達成されているのは、5 万年程度である。

炭素 14 年代測定が可能な年代域を拡大するために効果的な方法の一つは、試料に含まれる炭素 14 を濃縮することである。10 万前の 1g 炭素を含む年代測定試料には、今もなお約 2.5×10^5 個の炭素 14 が含まれている。この炭素 14 を加速器質量分析法の炭素 14 年代測定に必要な典型的な試料サイズ（～1 mg）に濃縮することができれば、測定される試料の見掛けの年代が新しくなり、炭素 14 年代測定が可能な年代域の拡大が可能である。

この考えにもとづいて、炭素 14 年代測定可能な年代域を拡大するための熱拡散法による同位体濃縮システムの開発を行ってきた¹。本報告では、熱拡散カラムを使った同位体濃縮システムの概要と、オランダ・グローニンゲン大学との共同で行ってきた年代測定可能な年代域の拡大に関する研究の一部について紹介する。

2. 加速器質量分析法による炭素 14 年代測定への同位体濃縮の応用

同位体濃縮法を用い 5 万年以前の試料の炭素 14 年代測定を行うの試みは、オランダ・グローニンゲン大学 (Grootes, 1977) やアメリカ・ワシントン大学 (Stuiver *et al.*, 1978; Grootes and Stuiver, 1979) で行われてきた。しかし、炭素 14 濃度を測定する

¹ 本研究は、オランダ国立グローニンゲン大学 J. van der Plicht 博士との共同研究の一部で、1996 年に開催された AMS-7 国際学会（アメリカ・アリゾナ）で発表した内容の一部加筆した。詳しくは、Kitagawa and van der Plicht (1997) を参照。

ためにグラムオーダーの炭素が必要な従来法（ガス計測法や液体シンチレーション法）が採用され、数十グラムの炭素（例えば、ワシントン大学のシステムでは～130L(STP)のCOガス; 65g炭素）を含む試料が必要で、また、同位体濃縮の期間が30日から40日で、日常的に行うことが困難である。

しかし、ミリグラムオーダーの炭素試料でも年代測定が可能な加速器質量分析法では、同位体濃縮を行う試料のサイズを1/1000まで減少させることが可能である。さらに、同位体濃縮を行う試料サイズを1グラム以下に抑えることができ、同位体濃縮システムの設計が自由に行え、同位体濃縮期間の短縮、高い同位体濃縮が得られるシステムを制作することが可能である。

3. 加速器質量分析法炭素 14 年代測定のための同位体濃縮の概要

5万年以前の試料の炭素 14 年代測定を比較的容易に行えるように、次に示す3つの目標が達成できる熱拡散法による同位体濃縮システムの設計を行った。

- 1) 同位体濃縮に必要な期間が一週間（1年間に約30試料の年代測定が実施できる）。
- 2) 炭素 14 を 16 倍程度濃縮することが可能である（2万年程度の測定年代域の拡大：加速器質量分析法による炭素 14 年代測定のバックグラウンドに依存するが、7万年前より新しい試料の年代測定が可能となる）。
- 3) 年代測定試料サイズが1グラム炭素以下である（試料の燃焼や同位体濃縮ガスの合成が比較的容易に行うことが可能である）。

図1にグローニンゲン大学で試験的に制作した、ガラス熱拡散カラムをつかった同位体濃縮システムの概要を示した。この同位体濃縮システムは、最上部に510 mlのリザーバーを持つ3mのシングル熱拡散カラムである。直径6 mmのピレックスガラス管の中心には直径0.2 mmのプラチナ・イリジウム線が鉛直にはられ、この6 mmのガラス管の外側が水冷できるように、30 mmのピレックスガラス管が設置されている。6 mmガラス管と30 mmのガラス管の間には、約20 °Cの冷却水が循環できる構造になっている。熱拡散法による同位体濃縮は、約600 °Cに加熱されたプラチナ・イリジウム線と20 °Cの冷却管の間で行われる。

年代測定試料は燃焼し二酸化炭素ガスにし、比較的高い同位体濃縮が行える一酸化炭素に還元して同位体濃縮システムに導入する。導入後、プラチナ・イリジウム線を約600 °Cまで加熱する。熱拡散による同位体濃縮が進行すると、相対的に炭素 14 に濃縮した一酸化炭素が同位体濃縮カラムの下部に集まる。約一週間後（同位体分別平衡が成立、見掛け上の同位体濃縮はおこらない）、同位体濃縮カラムの下部から炭素 14 に濃縮した少量の一酸化炭素を分取して（この分取量に依存して同位体濃縮の程度が変化する）、引き続き加速器質量分析計のイオンソースでのスパッターに適したグラファイトを同位体濃縮カラム下部で合成する。加速器質量分析計で測定される $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比をもと

に同位体濃縮した試料の炭素 14 濃度を求め、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比をもとに同位体濃縮係数を決定し、試料の真の炭素 14 濃度を計算で求める。

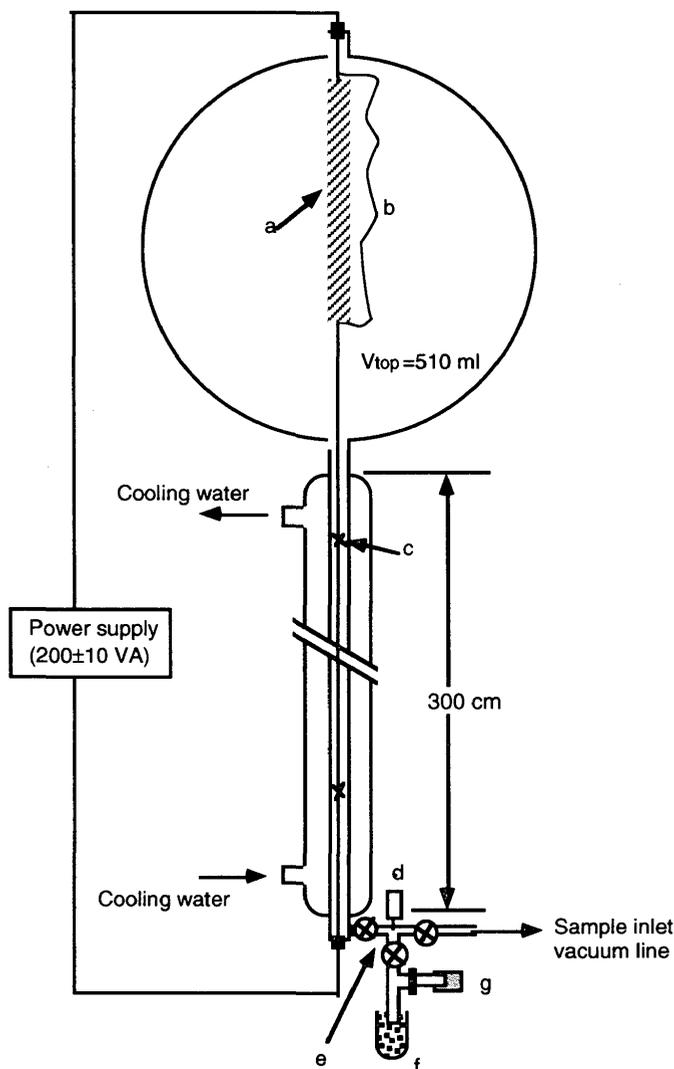


図 1. 加速器質量分析による炭素 14 年代測定のための熱拡散法による同位体濃縮システム (Kitagawa and van der Plicht, 1997). a) 金属バネ, b) 銅線, c) Pt-Ir (80-20%) 直径 0.2 mm ワイヤ, d) 圧力計, e) 同位体濃縮されたガスの分取用のリザーバー, f) グラファイト化の生成される水を除去するためのトラップ (~-30°C), g) グラファイト化用の小型電気炉。

4. 熱拡散法による同位体濃縮の一例

図 2 には, グローニンゲン大学で試験的に制作した熱拡散カラムをつかった同位体濃縮の一例を示した. 0.36g 炭素 (カラム内の圧力は 900 mb), 0.50g 炭素 (1450 mb) および 0.67g 炭素 (1950 mb) を含む一酸化炭素ガスの同位体濃縮について示してある. 同位体濃縮係数は加速器質量分析計で求めた $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比をもとに示してある.

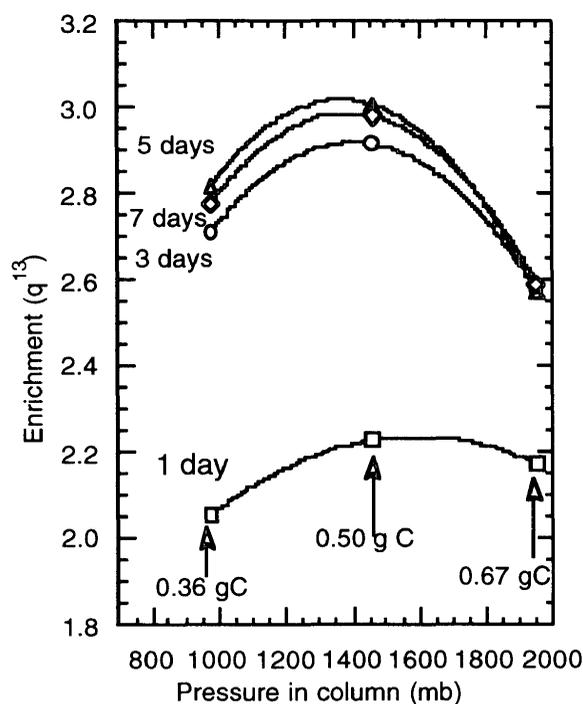


図2. 熱拡散法による同位体濃縮の一例. 同位体濃縮の程度は試料のサイズによって変化する.

約5日で同位体濃縮が見掛け上停止する. 熱拡散による同位体分別効果が平衡になるためである. 同位体濃縮システムを設計する際に考慮した1週間内の同位体濃縮期間の目標は達成されている. また, この試験的に制作した同位体濃縮システムでは, 約0.5g炭素試料の同位体濃縮を行う場合, 最も高い同位体濃縮が可能である(9倍まで炭素14を濃縮することが可能である). 0.5gの炭素の一酸化炭素ガスの同位体濃縮では, 加速器質量分析計で測定される炭素量は約2.0mg炭素(=1.45*2.65ml-CO STP, 2.65mlは分取用のリザーバーの体積)となる. 現在, 加速器質量分析計で炭素14濃度を測定するためのグラファイトの前処理過程での現代炭素混入(コンタミネーション)の影響は, 0.5mg以上の炭素試料を用いれば, ほぼ一定である(オランダ・グローニンゲン大学および国際日本文化研究センターに設置されているグラファイト合成システムを用いた場合). したがって, 同位体濃縮された一酸化炭素の分取用リザーバーの体積を小さくすることで, 同位体濃縮されたガスの分取量を減少することが可能である. 同位体濃縮後の分取量を減少させると, 理論的には, より高い同位体濃縮を行うことが予想される. 仮に, この試験的に制作したシステムの一部を改良して, 同位体濃縮された一酸化炭素ガスの分取量を1mg炭素相当とすると, 図2で示した同位体濃縮係数は2倍から3倍まで増加することが予想される(理論モデルパラメーターの設定と同位体濃縮ガスの分

取におけるカラム下部のガス攪乱の効果によって同位体濃縮を正確に推定することは困難である)。つまり、約 18 倍から 27 倍の炭素 14 の同位体濃縮が可能となり、2 万 5 千年から 3 万年程度年代測定が可能な年代域が拡大される。加速器質量分析計のバックグラウンドレベル（炭素 14 を含まない試料の測定値）が 5 万年とすると、約 7 から 8 万年前までの年代測定が可能なものになると考えられる。この試験的に制作した同位体濃縮システムに若干の改良を加えることで、同位体濃縮システムの設計で考慮した第 2 の目標を達成できると考えられる。

5. おわりに

本報告書では、同位体濃縮法を加速器質量分析による炭素 14 年代測定に応用することで、炭素 14 年代測定が適用できる年代域を拡大できる可能性があることを示した。現在、試験的に制作したシステムでの基礎的な実験が終わった段階で、本方法の実際の年代測定試料への応用はできていない。この新しい年代測定技術の開発は、はじまったばかりで、今後の精力的な研究を必要としていることをここに記しておく。

6. 謝辞

本研究の共同研究者 Dr. J. van der Plicht, 有効な助言をいただいた Prof. W.G. Mook (オランダ・グローニンゲン), Prof. P. M. Grootes (ドイツ・キール大学), 適切な実験補助をしていただいた Anita Aerts-Bijma, Bert Kers, Harm-Jan Sreurman, Stef Wijma, 同位体濃縮カラムを制作していただいた Henk Been と Eric Kuperus に感謝いたします。

引用文献

- Grootes, P. M. (1977) Thermal diffusion isotopic enrichment and radiocarbon dating beyond 50000 years BP. Doctoral thesis, University of Groningen, The Netherlands. pp. 221.
- Grootes, P. M. and Stuiver, M. (1979) The Quaternary isotope laboratory thermal diffusion enrichment system: Description and performance. *Radiocarbon*, 21, 139-1640.
- Kitagawa, H. and van der Plicht, J. (1997) Enrichment of sub-milligram size carbon samples. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 123, 218-220)
- Muller, R. A. (1997) Radioisotope dating with a cyclotron. *Science*, 196, 489-494.
- Muller, R. A., Stepenson, E. J. and Mast, T. S. (1978) Radiocarbon dating with an accelerator: A blind measurement. *Science*, 201, 347-348.
- Stuiver, M. Robinson, S. W. and Yang I. C. (1978) North American glacial history extended to 75,000 years ago. *Science* 200, 16-21.

Enrichment of sub-milligram size carbon samples: a new method for the extension of the radiocarbon dating range

H. Kitagawa

International Research Center for Japanese Studies,
3-2, Goryo, Oeyama-cho, Nishikyo-ku, Kyoto 610-1192, Japan

We have developed a carbon isotope enrichment system for use in conjunction with the Accelerator Mass Spectrometer. Using thermal diffusion of CO, we obtained an enrichment factor of about 3 for ^{13}C for half-gram carbon in 5 days. This means we expect for ^{14}C an enrichment factor of 9, corresponding to an extension of the radiocarbon time scale by >20,000 years. With small modification of this system, it would be possible to perform higher isotope enrichment of ^{14}C . The isotopic enrichment, as a new method for the extension of radiocarbon dating range, is introduced in this report.

Remarks: The brief description of enrichment of sub-milligram size carbon for radiocarbon dating was already reported by H. Kitagawa and J van der Plicht. (1997, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 123, 218-220).