

〈技術報告〉

炭素14年代測定法

—少量試料の炭素14年代測定

北川 浩 之

1 はじめに

シカゴ大学のリビー (Libby) が自然界に炭素14を発見し、これを利用して年代測定が可能であることを実証したのが昭和二四年のことである。それ以来今日まで炭素14を用いた年代測定法 (炭素14年代測定法) は、古代遺跡の調査には必ず採用され考古学の編年に大きな貢献をしてきた。

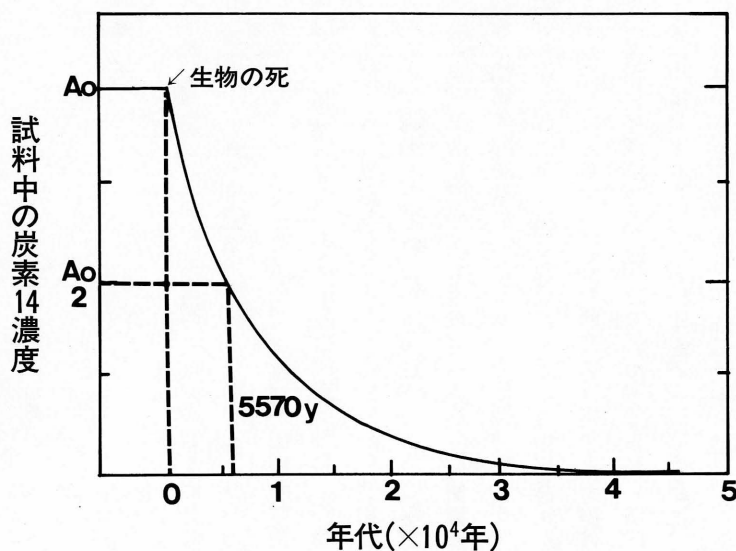
最近、炭素14年代測定法を用いた年代測定は考古学のみならず歴史学、人類学、第四紀学や地質学などの広範囲の研究分野において有益な情報を与えている。これらの研究分野に炭素14年代測定法を適用するとき、試料の量の不足から年代測定ができないことがしばしばある。これらの研究に従事するものは、少量の試料の炭素14年代測定法の確立を強く要望している。

従来、炭素14年代測定のための試料中の炭素14濃度測定は、炭素14が放射壊変するさいに、放出されるベータ線 ($E_{max} \times$

$^{14}\text{C} = 156\text{KV}$) をガス比例計数管や液体シンチレーションカウンターなどの放射線検出システムを用いて、間接的に測定されてきた。これらのシステムを用いた炭素14年代測定では、最も炭素14濃度が高い現代の試料 (以後現代炭素という) においても一グラムあたり毎分一四個の炭素14が計測されるに過ぎない。したがって、少量の試料や炭素14の濃度が低い古い年代の試料の測定においては、計数効率の低下がみられ、長い測定時間が必要になる。したがって、炭素14年代測定にはある程度の試料の量が必要で、その量を少なくするのは原理的に困難である。

一九七〇年代初頭に加速器質量分析計を用いて炭素14の数を直接計測する新しい測定方法が考案かつ実用化された。この方法の開発によって少量の試料や古い年代の試料に関しても精度の良い炭素14年代決定が可能となった。この方法を用いれば非常に高い計数効率 (時には従来の方法の一万倍以上) で炭素14の濃度が測定できる。従来の方法と同程度の精度で炭素14年代

図1 試料中の炭素14濃度の経年変化。生物の生存中は一定の炭素14濃度（初期濃度 A_0 ）をもつ。生物の死後、5570年（炭素14の半減期）が経過するとその濃度は半分になる



測定を行なうのに必要な試料の量は1/1000以下に抑えることができる。その結果として、試料の量的な不足から年代測定が不可能と考えられていた人骨や獣骨に含まれるコラーゲン（タンパク質の一種）や極域から採集された氷床コアに含まれる気泡中の炭酸ガスなどの極く少量の試料の年代測定が可能となった。また貴重な文化遺物などのほんの一部だけを破壊するだけ

で炭素14年代測定が可能となりつつある。

本稿では、日本文化の歴史的な研究に有益な情報を与えると考えられる、少量の試料の炭素14年代測定に関係する諸問題について検討する。また、著者らが名古屋大学年代試料測定センターに設置されている加速器質量分析を用いて行なってきた少量の試料の炭素14年代測定に関する実験結果（参考文献（2）（3））をもとに、炭素14年代測定の現状について述べる。

2 炭素14年代測定の原理

少量の試料の炭素14年代測定について述べる前に炭素14年代測定に関して説明する。天然には3種類の炭素同位体（原子番号が同じで質量数が異なる）が存在する。大部分は質量数が12の炭素12（ ^{12}C ：98.89%）である。残りは極く僅かの質量数が13の炭素13（ ^{13}C ：約1.11%）と質量数が14の炭素14（ ^{14}C ： $1.2 \times 10^{-10}\%$ ）である。炭素12及び炭素13は安定な核種で安定炭素同位体（Stable carbon isotope）と呼ばれている。一方、炭素14は時間の経過とともに一定の速度で窒素14に壊変（放射線変）する核種で放射性炭素同位体（Radiocarbon）と呼ばれている。この放射線変の速度は気候変化や環境変化などの外界の変化に全くよらず一定である。

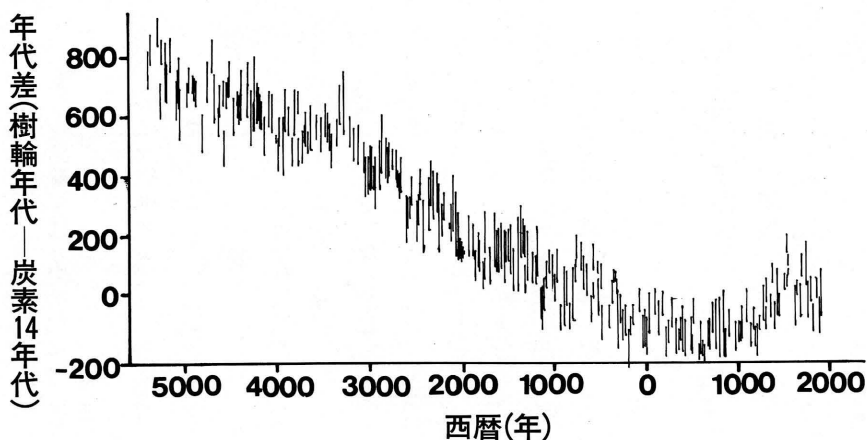
大気から炭酸同化作用で炭酸ガスを固定して成長する植物、その植物から炭素を得ている動物（草食動物）、さらにこの動物から炭素を得ている動物（肉食動物）などの炭素14の濃度は

- 生きている間は大気中に含まれる炭酸ガスの炭素 14 濃度と殆んど同じ炭素 14 濃度をもつ。その生物の死後、大気からの炭素 14 の供給が断たれると炭素 14 の放射壊変の時計が動き始め、炭素 14 の濃度は時間の経過とともに減衰する(図 1)。この炭素 14 の放射壊変を利用した年代測定が炭素 14 年代測定法である。
- 炭素 14 年代測定法が自然科学的な手法による時計として正常に機能するためには次の条件が満たされなければならない。つまり、
- (1) 炭素 14 の壊変速度、つまり時計の進む速度(炭素 14 の半減期)が正確にわかっていること。さらに各々の研究者によって発表される炭素 14 年代が同じ炭素 14 の半減期のもとに計算されること。
 - (2) 大気中の炭酸ガスの炭素 14 濃度に時間的・地域的变化がないこと。
 - (3) 試料が生存しているときの試料中の炭素 14 濃度(初期濃度)が推定できること。
 - (4) 試料の生物の死後、外界の炭素の混入あるいは交換がないこと。
- である。これらの条件の一つでも満たされていない場合、いくら試料中の炭素 14 濃度を正確に測定しても正しい年代を得ることができない。以後、これらの条件について、少し詳しく説明する。

2-1 炭素 14 の半減期

炭素 14 年代を求めるには炭素 14 の壊変速度、つまり時計の歩む速さを正しく知る必要がある。この壊変速度は炭素 14 の濃度

図 2 樹木年代(暦の年代)と炭素 14 年代(樹木年代-炭素 14 年代)の比較 (Neftel et al., 1981. を一部加筆)



が半分になる時間（半減期）を用いて表わされる。この炭素14の半減期は現在のところは5730年が最も有力であるがまだ不確かさが多分にある。現在炭素14年代の創始者リビーが用いた半減期、5568年（あるいは5770年）を用いるのが慣例となっている。

2.1.2 大気中に含まれる炭酸ガスの炭素14濃度の時間的変化

過去の大気中の炭酸ガスの炭素14濃度の時間的変化は、樹木の年輪に記録されている炭素14濃度の測定をおこなうことで調べることが可能である。樹木は大気中の炭酸ガスを炭酸同化作用で固定しながら一年ごとに年輪を形成する。樹木の年輪に記録されている炭素14濃度は大気中の炭酸ガスの炭素14濃度を一年ごとに記録していると考えられる。さらに都合がよいことに、樹木の年輪の年輪幅は成育地の気温変化や降水量の変化などの気候変化や環境変化によって変化する。したがって、伐採の年代が判明している樹木と過去に枯死した樹木の年輪幅の変化パターンを比較検討することで、過去に枯死した樹木の年輪の形成された年代を知ることが可能であり（樹木の年輪年代学）、埋没林などの材化石を用いれば、より古い年代までさかのぼることが可能である。この方法を用いて年代が決定された樹木の年輪の炭素14濃度を測定することで、過去の大気に含まれる炭酸ガスの炭素14濃度の変化が推定出来る。過去七〇〇〇年間の

松材の年輪の炭素14濃度の測定をもとに推定された、大気中の炭酸ガスの炭素14濃度を樹輪年代と炭素14年代の差として示した（図2）。

紀元後から現代までは大気中の炭酸ガスの炭素14濃度はほぼ一定である。したがって、炭素14年代は暦年代とよく一致する。しかし、紀元前五〇〇〇年ごろの大気中の炭酸ガスの炭素14濃度は現在より高い。つまり、この年代の試料の炭素14年代測定を行なうと八〇〇年ほど若く測定される。このように、大気中の炭酸ガスの炭素14濃度は一定でなく少しの変動がある。暦年代と炭素14年代は完全に一致したものでなく別個の時間尺度である。しかし、「炭素14年代」という新しい年代スケールを考えると十分に使える。炭素14年代を諸研究分野で用いる場合、この年代尺度の違いを明確にさせておくことが必要である。暦年代と炭素14年代の両方を扱う研究分野では、とくにこの点について注意が必要である。

2.1.3 炭素14濃度の地域的変動

大気中の炭酸ガスの炭素14濃度に地域差があれば、試料が採集された地域によって年代がまちまちになる。この大気中の炭酸ガスの炭素14濃度の地域差については二つの研究において調べられている。

炭素14濃度の地域的変動は地球上のいろいろな緯度・高度の地点から採集した現代の試料の炭素14濃度を測定し比較するこ

とで調べることができる(直接的証明)。もうひとつは、地球上の炭酸ガスの混合速度を求めてから炭素14濃度の地域差を推定する方法である(間接的証明)。大気の中の混合速度が速ければ地球上のどこでも炭素14濃度は均質であると考えられる。間接的証明について少し説明してみる。

一九六〇年代以降、世界各地(主に北半球)で原水爆実験が行なわれ大気中に炭素14が多量に放出された。この人工的につくられた炭素14がどれぐらいの速さで広がっていったか、つまり大気中の炭酸ガスの拡散速度の研究がなされた。その結果大気の混合が比較的遅いと考えられている南北半球の大気混合においても大気中炭酸ガスの拡散速度は速く、その平均滞留時間が一年程度であることが証明された。炭素14の半減期(5570年)に比べて非常に短時間であることから大気中の炭酸ガスの炭素14は非常に速く混合していて地域的な変化がないことが証明された。したがって、世界各地から採集された試料は同じ年代スケールをもつことが確認される。

2-4 試料の炭素14の初期濃度(動植物の生存時の炭素14濃度)

大気中の炭酸ガスの炭素14濃度と、年代測定をおこなう試料中の炭素14濃度の関係について説明する。すでに述べたように炭素には三つの同位体が存在する。この同位体の存在割合は物質の種類により多少の違いがあり(同位体分別)、同年代の試

料であっても大気中の炭酸ガスと試料中の炭素14濃度が異なる(図1の初期濃度 A_0 が試料の種類によって異なる)。いろいろな種類の試料から年代を決定する場合、この違いの補正を施す必要がある。これは時計にたとえると、時間合わせにあたる。この補正は安定炭素同位体比(炭素13と炭素12の比、表1の注釈参考)を測定することで行なわれている。参考までに幾つかの炭素14年代測定に用いられている試料の安定炭素同位体比とその炭素14年代のズレを表1に示した。木片、泥炭土やC₃植物の年代を基準にすると海洋性の貝の殻などを構成している炭酸カルシウムなどの炭素14年代は四〇〇年新しいことになる。(ただし海洋性の貝の殻は、それをつくるのに用いられる海水中のHCO₃⁻イオンの炭素14が、約四〇〇年程古い年代を示すことが知られている。正確に年代補正を行なうには、地球化学的な研究が必要である。これに関しては別の機会に詳しく述べることにする。)

2-5 試料の生物の死後、外来の炭素の混入

炭素14年代測定法の前提として、大気中の炭酸ガスと交換が終わった後(動植物の死後)、外来の炭素の混入(コンタミネーション)がない必要がある。外来の炭素の混入した試料の炭素14濃度をいくら正確に測定しても信頼できる年代を得ることができない。この外来の炭素の混入は少量の試料の炭素14年代測定を行なう上で特に大きな問題となるので詳しく述べる。

表1 試料の種類による炭素14年代のズレ

試料	$\delta^{13}\text{C}^{1)}$	炭素14年代のズレ (年) ²⁾
木片、泥炭土、C3植物	-25	0
動物の骨 (コラーゲン)	-19	96
淡水性植物	-16	144
乾燥地帯の草	-13	192
海洋植物	-12	240
大気炭酸ガス	-7	272
海洋性炭酸塩 (貝など)	0	400

1) $\delta^{13}\text{C}$ 値は、南からろりな地域の白亜紀 (およそ6500万年前から1.35億年前) の地層 (Peedee formation) から採集された矢石 (*Bekemnite american*) の安定同位対比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) と試料の安定炭素同位対比との偏差を千分率 (パーミル) で表す。

2) $\delta^{13}\text{C}$ 値と炭素14年代のズレ (Δ 年) には

$$\Delta = 16 (\delta^{13}\text{C} + 25)$$
 の関係がある。

外来の炭素はその起源から、次の二つの場合が考えられる。
 ①炭素14年代測定を行なう試料がもともと外来の炭素の混入を受けている。

②炭素14年代測定を行なうために必要な試料調整段階に外来

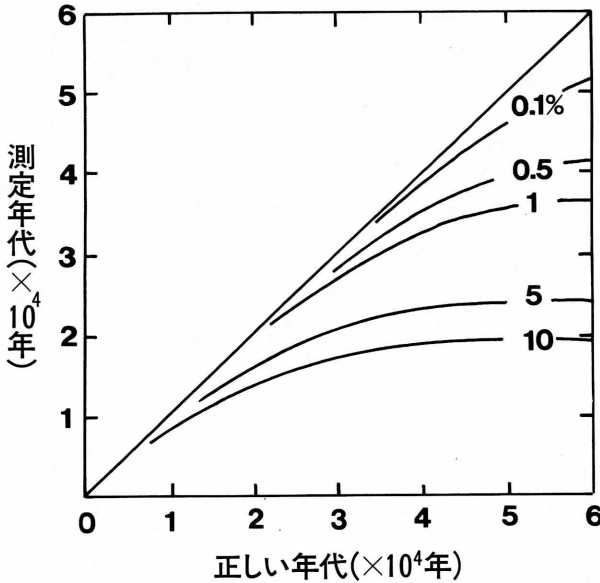
の炭素の混入を受ける。

まず、試料がもともと外来の炭素の混入を受けている場合について考えてみる。この場合、炭素14年代測定を行なう試料自体にある一定の割合で外来の炭素が混入していることが多い。炭素14年代の誤差の程度は試料の炭素量の多少に因らず、その試料のもつ年代値によってきまる。図3に試料の炭素量の0・1%、0・5%、1%、5%、10%の割合で現代炭素が混入したら、どの程度測定された年代にズレが生じるかを示した。比較的新しい年代をもつ試料に関してはあまり重大な問題にならないが、年代の古い試料に関してはその外来の炭素の混入は重大な問題となる。

このタイプの外来の炭素の混入による年代値への影響を除くことが一部の試料に関して可能である。古代遺跡から発掘された木片などは長時間土壤中に埋没している間に、一部の成分が外来の炭素と置換している恐れがある。この木片に後から混入した外来の炭素を除くには、もともと木片自体を構成していた成分であるセルロースだけを化学的な処理によって分離、それに関して炭素14年代測定を行なうことで、外来の炭素の影響は除かれる。木片以外の種類の試料に関しても外来の炭素を除くための前処理方法が考案されている。

次に、炭素14年代測定に必要な試料調整の間に外来炭素の混入を受けた場合について考える。これは炭素14年代測定を行なう試料に一定量の外来炭素が混入している場合が一般的である。

図3 相対的に現代炭素が混入したときに測定される年代



外来の炭素が現代炭素であると仮定し、いろいろな年代の試料に一定量の現代炭素（○・一マイクログラム、一マイクログラム、一〇マイクログラム）が混入した場合の年代のズレを推定した（図4）。

図4に示されるように古い年代値をもつ試料、また少量の試料ほどこの影響が大きいことがわかる。現在、この種類の外来の炭素の混入をできるだけおこなわせた試料調整方法の開発が、多くの研究者によっておこなわれている。

3 炭素14年代の測定方法

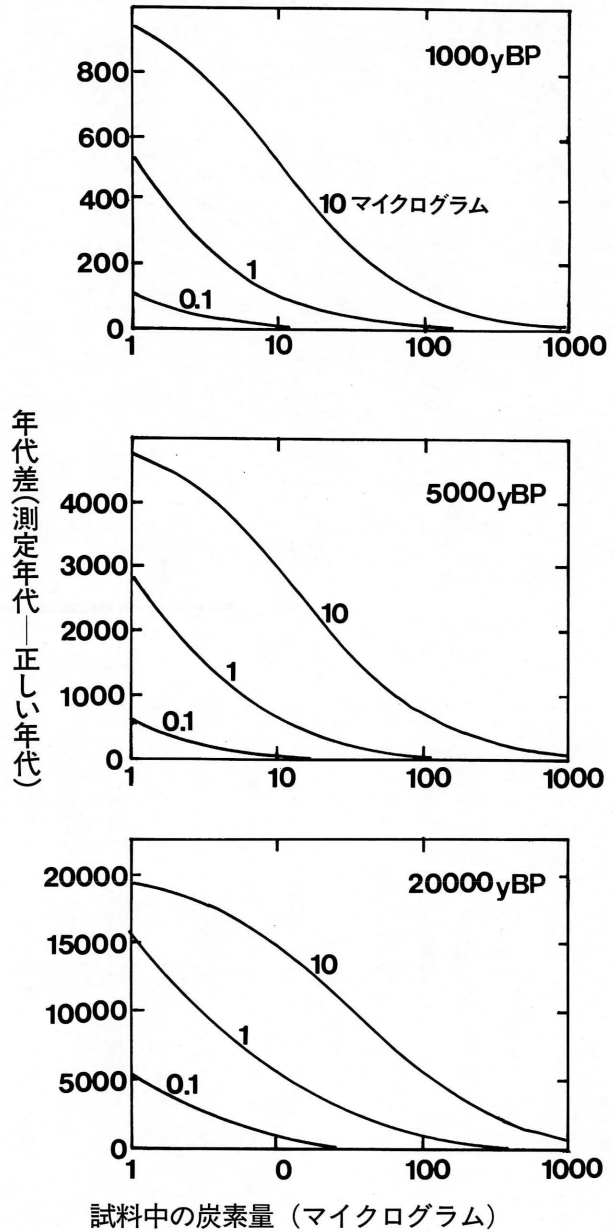
試料の炭素14年代測定のための炭素14濃度測定法には、炭素14が放射性壊変して窒素14に変化する際に放出されるベータ線の数を計測する方法と、炭素14原子を直接測定する方法が用いられている。

ベータ線の計数はガス比例計数管、あるいは液体シンチレーションカウンタを用いて行なわれる。ガス比例計数管を用いて炭素14の濃度を測定する方法では、測定する試料に含まれる炭素を炭酸ガスにし十分精製するか、あるいはその炭酸ガスを水素還元してメタンやアセチレンを合成しガス比例計数管で測定する。ガス比例計数管は、金属性の円柱の中心に細い針金が張られた構造をもち、もし炭素14からベータ線が放出されると針金と金属の円筒との間に小さな放電がおこり、この放電の回数を測定することでベータ線を計測する。このベータ線の数から試料の炭素14濃度が求まり炭素14年代を求めることができる。

一方液体シンチレーションカウンタを用いる方法では、測定する試料に含まれる炭素をアルコールやベンゼンなどの有機溶媒にかえ、それに蛍光体を溶かす。これらの有機溶媒の中で炭素14が崩壊する際に放出されるベータ線はこの蛍光体を刺激し、蛍光体は閃光する。この閃光の数を計測することで炭素14の濃度を測定し、これから炭素14年代を求めることができる。

ベータ線を測定する方法は、測定する試料をいったん放射能

図4 一定量 (0.1, 1, 10マイクログラム) の現代炭素が試料に混入した場合の年代誤差

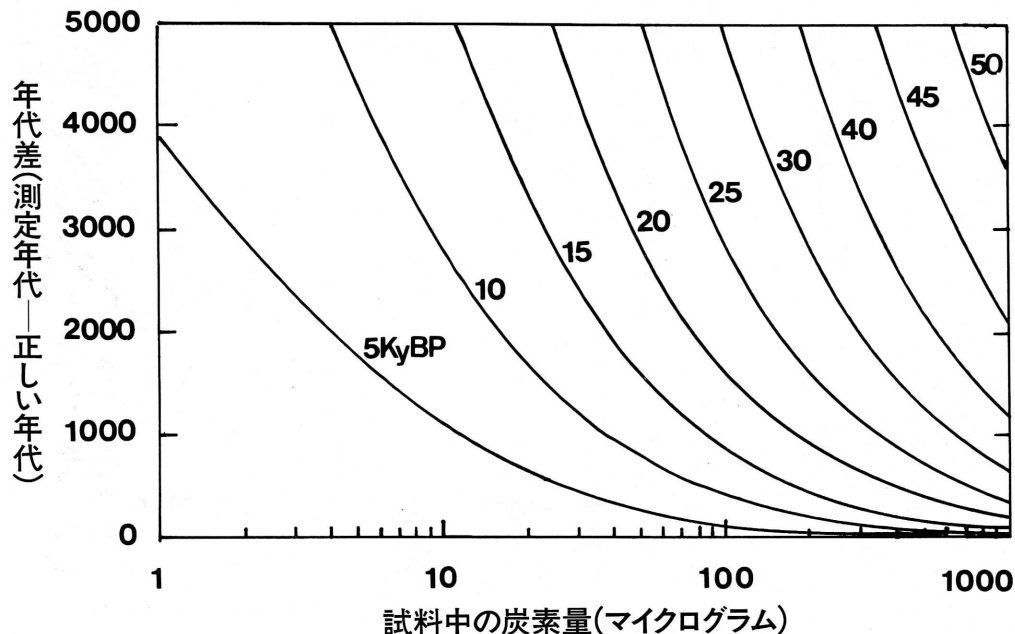


測定器で測定できる物質に合成してしまえば、比較的容易に炭素14濃度を測定することが可能である。しかし、最も炭素14の濃度が高い現代炭素の1グラムにおいても一分間に炭素14は約一四億計測されるにすぎない。したがって、試料の量が減少すれば、また年代が古くなれば、原理的に計数効率の低下がみられ精度良い炭素14年代を得るのが困難になる。さらに、自然界に存在している環境放射能や宇宙空間から降り注ぐ宇宙線が試料の炭素14から放出されるベータ線と一緒に計測され、この分離がかなりやかいかいである(しかし、電子技術の進歩によりこ

の影響はかなり減少されている)。

試料に含まれる炭素14の数を直接計測するには加速器質量分析法が用いられる。加速器質量分析法を用いた炭素14年代決定法(AMS法)は一九七〇年初頭に考案・実用化され、微量試料の年代測定に用いられている。この方法は、ベータ線の計測によって炭素14濃度を間接的に決定するのではなく、炭素14の数を直接計測することで炭素14年代を求める。この方法は計数効率が高く、少量の試料の炭素14年代を精度よく求めるさいに、最適である。しかし、この方法は測定装置が大規模になりその

図5 0.2ミリグラムの現代炭素が混入した場合の年代の誤差（測定値—実年代）。5kyBPは5000年の年代をもつ試料の場合をあらわす



調整や維持が容易でない。

4 少量の試料の炭素14年代測定

これまでに炭素14年代測定法の概要に関して説明してきた。これ以後、本題の少量の試料の炭素14年代測定に関して述べる。すでに述べたように少量の試料の炭素14年代の測定には加速器質量分析計を用いた測定が最適である。この方法を用いた炭素14年代測定では、炭素14年代測定法で得られる年代値の信頼性は、試料の調整段階の外来の炭素の混入の程度と試料の炭素14の計数効率により決まる。

4-1 試料の調整段階における外来の炭素の混入の程度

すでに述べたように、試料の量が少なくなると試料の調整段階で外来の炭素が混入した場合、炭素14年代の信頼性に重大な問題が生じる。この外来の炭素の混入の程度は石灰や大理石に含まれている炭素を用いて見積ることが可能である。石灰や大理石に含まれている炭素は、生成後の経過年数が炭素14の半減期に比べると大変長く、本来含まれていた炭素14はすべて壊変し尽くしたと考える。このように炭素14が含まれない炭素は、「死んだ炭素 (Dead carbon)」と呼ばれている。この死んだ炭素の炭素14年代測定をおこなうと、もし外来の炭素の混入がない場合は測定器のバックグラウンド年代 (名古屋大学年代資料研究センターに設置されている加速器質量分析計においては約六

万五〇〇〇年)と一致した年代を示す。

しかし、試料の調整段階に外来の炭素の混入があると、測定機のバックグラウンド年代より新しい年代をもち、試料が少量になればなるほど新しい年代が測定される。「死んだ炭素」とみなし得る北海道北夕張炭田産の石炭を用いて炭素14年代測定を行なった結果から、試料調整段階に一定量の現代炭素が混入したと考えると、約二マイクログラムの外来の炭素が混入していることを確認した。二マイクログラムの現代炭素が混入すると、測定年代と実年代にどれぐらいのズレが生じるか見積つたのが図5である。五〇〇〇年より新しい試料においては一〇〇マイクログラム以上の試料があれば誤差一〇〇年以内の測定が可能である。それより試料の量が少なくなると、極端に測定される年代が新しいものになる。

また古い年代の試料の炭素14年代測定を行なう場合この影響が大きくなる。二万年程度の年代を持つ試料に関しては試料が一〇〇マイクログラム程度あっても一五〇〇年程度の誤差が生じてしまう。

4-2 試料の炭素量と計測効率

少量の試料の炭素14年代測定を行なうと、炭素14から放出されるベータ線を測定する方法でも加速器質量分析計を用いて直接炭素14原子を測定する方法でも、炭素量の減少に伴い炭素14の計数効率(CPM)(単位時間あたりに計数される炭素14の

数)に低下がみられる。

著者らが加速器質量分析計を用いて行なった実験では、試料の炭素量が十分(一ミリグラム以上)ある場合は、現代炭素に關して計測効率は500CPMから800CPM程度である。つまり一時間の測定を行なえば現代試料に關して三万个から五万个程度の炭素14を計測することができる。しかし、試料量の少量化に伴い炭素14の計数効率に低下がみられ、一〇〇マイクログラム程度の試料に關しての計数効率は試料が十分にある場合の1/10程度にすぎない。

つまり、最も炭素14濃度の高い現代の試料を測定誤差一%(±80年)程度の精度で測定するのに三から四時間の測定時間が必要である。試料年代が古くなればなるほど長時間の測定時間が必要である。約六〇〇〇年より新しい試料に關しては、二〇〇マイクログラム程度の炭素を含む試料に關しても測定誤差一%(±80年)で測定が可能であるが、試料の年代が古くなったり、また炭素量が極端に少なくなると計数効率の極端な低下が見られ、年代の精度が悪くなる。

4-3 試料の必要量

少量の試料の炭素14年代測定の結果の信頼性を規定する要因として、外来炭素の混入の影響、また試料の炭素量と計測効率に關して述べた。比較的新しい試料(最終氷期以後の古環境解析や歴史時代の研究など)の試料に關しては、外来炭素の混入

の影響は問題にしなくても良い。しかし試料の少量化に伴う計数効率の低下が大きな問題となる。精度よい測定（測定誤差±80年以内）を行なうためには、現代試料に関しては最低二〇〇マイクログラム程度（計数効率・二〇〇マイクログラムの現代炭素で約100CPM）の試料量が必要である。加速器質量分析計を用いれば、二時間程度の測定で測定を終えることができる。約六〇〇〇年より新しい年代の試料に関しては四時間程度で測定を終えることができ、実際の研究においても用いられている。三万年や四万年の試料に関しては外来炭素の混入や計数効率の低下等がみられ、現状では高い精度で測定が出来ない。現状では得られる炭素14年代の年代値の信頼性が試料の量に左右される。炭素14年代を測定する場合、要求される炭素14年代の精度によって必要な試料の量を考える必要がある。

5 後書き

炭素14年代測定法は自然科学的な年代測定法のうち最も信頼できる年代測定法のひとつである。広範囲の研究分野で要求されている炭素14年代測定に必要な試料の少量化に関する問題点について論じ、その現状について述べた。加速器質量分析計を用いた炭素14年代の進歩、またそのための試料調整方法の開発・改良によりかなり少量の試料に関しても炭素14年代測定が可能になりつつある。今後、炭素14年代測定法はさまざまな研究分野で有益な情報を与えていくと思われる。

参考文献

- (1) 北川浩之、増澤敏行、松本英二、山口数典、中村俊夫（一九九二）水素還元法によるAMS法炭素-14測定のためのグラフィックイターゲットの作成法。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書④、一三三—一三二。
- (2) Kitagawa, H., Masuzawa, T., Nakamura, T., and Matsumoto, E. A batch preparation method of graphite target with low background for AMS ^{14}C measurements. (in preparation).
- (3) Neff, A., Oeschger, H. and Suess, H. E. (1981) Secular non-random variations of cosmogenic carbon-14 in the terrestrial atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 56, p. 127-147.