

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K21894

研究課題名（和文）高時間解像度編年研究を加速する高精度超微量放射性炭素年代測定の開発

研究課題名（英文）Development of high-precision ultra-micro radiocarbon dating to accelerate high-resolution chronological studies

研究代表者

大森 貴之（Omori, Takayuki）

東京大学・総合研究博物館・特任研究員

研究者番号：30748900

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、放射性炭素年代測定に供する試料の量を既存の千分の一にする超微量測定法の確立を目的とした。年代測定の超微量化には、超微量試料に適した化学処理や加速器質量分析法（AMS）を最適化し、実試料への応用を試行しながら技術評価が必要であった。本研究では、超微量試料に適した試料調製システムやAMSオペレート法を確立し、AMS標準物質や水月湖の湖底堆積物を用いた試験測定を実施した。本研究により、超微量測定では、およそ三万年前までの年代を精度よく調べられることが実証され、少なくとも20 µg炭素量あれば、過去二万年前までの年代測定で十分に実用化可能であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の達成により、今まで試料量の制限から年代をはかれなかった微量な有機物、例えば、土壌に含まれる花粉粒や微粒炭、生物組織を構成する特定の有機化合物など、実質的にみて年代測定できないものがないほど、AMSの応用範囲が拡大することになる。これにより、地球科学や考古学など、過去に目を向ける学術研究の時間的な解像度を飛躍的に向上させることが期待される。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to establish an ultra-micro measurement method for radiocarbon dating that reduces the sample amount to one-thousandth of the conventional method. To achieve ultra-micro measurement, it was necessary to optimize chemical preparation and accelerator mass spectrometry(AMS), which is suitable for ultra-micro samples, and conduct technical evaluations while applying these methods to actual samples. In this study, I established a sample preparation system and AMS operation methods suitable for ultra-micro samples and conducted test measurements using AMS standard materials and the varved lacustrine sediments from Lake Suigetsu. This research demonstrated that with ultra-micro measurement, accurate dating can be performed for samples up to approximately 30Ka, and that an amount of at least 20 ug carbon is sufficient for practical use in dating to the last 20 Ka.

研究分野：年代学

キーワード：放射性炭素 加速器質量分析 微量分析

1. 研究開始当初の背景

加速器質量分析 (AMS) による放射性炭素 (^{14}C) 年代測定は、炭素量にして、およそ 1 mg を試料に供する。米粒 1 粒にも満たないわずかな試料で年代を調べられることは、時間的に高い解像度を必要とする今日の学術研究をすすめる上で不可欠なものとなっている。

近年では、地球科学や考古学における研究の精緻化がすすみ、より微細な試料の年代測定を求められることが多くなった。大森は、研究開始当初より、既存の十分の一で年代をはかれる微量測定法の開発をすすめ、その実用化に成功した。微量測定では、AMS 装置に装填する標的物質の化学合成や AMS 測定の最適化が重要となり、化学処理から AMS 測定法までをいちから再構築することで、1 mg の測定と同程度の精度を実現した。この微量測定は、年間 300 点以上の応用実績を国内外で挙げている。

2. 研究の目的

本研究は、年代測定に供する試料の量を既存の千分の一にする超微量年代測定法の確立を目的とした。具体的には、50 μg から 1 μg までの炭素量を対象とする高精度 ^{14}C 年代測定の実現であり、本研究の達成は、今まで年代測定の対象とならなかった微量な有機物、例えば、土壌に含まれる花粉粒や微粒炭、生物組織を構成する特定の有機化合物など、実質的にみて年代をはかれない物質がないほど、AMS の応用範囲が拡大することを意味する。

年代測定の超微量化は、特に高い時間解像度を必要とする古気候学からの要請が大きく、本研究では、福井県に所在する水月湖の湖底堆積物への応用を試みた。

水月湖には、湖底に 1 年に 1 枚の縞を形成する地層 (年縞) がみられ、その堆積物をもとに世界的な古気候研究がすすめられている。超微量測定が実現すれば、平均 0.7 mm の年縞を 1 枚 (年) ずつ分析することも理論上可能となり、古気候現象の原因にせまるような時間解像度の高い研究を展開できるようになる。

本研究では、微量測定における先行研究にもとづき、超微量の試料に適した化学処理や AMS 測定法を検証し、水月湖の湖底堆積物を用いた実試料へ応用をしながら、その実用化をはかった。

3. 研究の方法

試料調製法の確立

AMS 標的物質は、試料を燃焼させて発生する二酸化炭素を、水素で還元することで得られる。高精度な年代測定には、生成した標的物質の化学的な均質性が重要となり、高収率で再現性のある化学反応が求められる。化学反応を理想的にすすめるためには、反応物の混合比率や、生成温度、化学反応を補助する触媒の使い方を最適化する必要があり、本研究では、微量測定の先行研究をもとに、50 μg 炭素量以下の反応条件を検討した。

AMS 測定法の確立

炭素量の少ない AMS 測定は、一般に ^{14}C の計測が短時間にとどまる。年代測定の誤差は、 ^{14}C 計測の時間に相関関係があるため、高精度な超微量測定を実現するには、AMS 測定を効率的に長時間おこなう必要がある。そこで、標準物質から調製した超微量の標的物質を用いて、 ^{14}C 計測を安定的かつ最も長時間計測可能な AMS オペレート法を試行した。

AMS 測定と実試料への応用

超微量測定の検証は、現代の ^{14}C 濃度と ^{14}C が枯渇した標準物質 (前者は OxII SRM 4990C、後者は、富士フィルム和光純薬製シュウ酸) を用いて実施した。また、実試料には、水月湖湖底堆積物から抽出した花粉化石を用いた。

4. 研究成果

試料調製法の確立

超微量試料の調製は、東京大学総合研究博物館放射性炭素年代測定にて実施した。試料調製の最適化のため、二酸化炭素になった試料を気体で操作するための真空ガラスラインや、二酸化炭素と水素を反応させるための反応容器や反応炉を、現有設備や器具をもとに改良をすすめた。

超微量試料から抽出した気体試料は、0.01 ml よりも少なく、外来からの混入汚染を完全に遮断し、精密な操作を可能とする設備や器具が必要となる。本研究では、専用に設計した高精度バルブや容積を抑えた配管やセンサー、精密な温度コントロールを可能とする電装システムを内製し、理想的な条件下で化学反応をすすめるための反応系を構築した。

化学反応の条件検討では、微量測定の先行研究にもとづき、反応物の混合比率 (二酸化炭素と水素の比率) や反応温度の最適化をおこなった。これまでの研究から、微量測定には、AMS 標的物質として一般に用いられる固体炭素 (グラファイト) より、鉄と炭素の化合物であるセメントタイト (Fe_3C) が有効であることが明らかにされ、本研究でもこれを踏襲した。ただし、超微量試料では、反応中の容器内圧力に極端な変化がみられたため、反応物の混合比率を試料量に応じて厳密に管理することが必要であった。

試料調製の試行は、50 μg 炭素量から段階的に試料量を少なくしながら実施した。検証の結果、

20 μg まではセメントを合成できるが、それ以下の量になると化学反応の失敗が極端に多くなることが明らかになった。

AMS 測定法の確立

AMS 測定では、 ^{14}C 計測を安定的になるべく長時間維持するためのオペレート法を検討した。50 μg 以下の測定では、通常、2–3 分しか ^{14}C 計測を維持できないため、AMS の出力を既存の半分以下に抑え、安定化のための時間を削減することで測定時間を確保した。これにより、50 μg 以下でも最大で 30 分程度まで測定を継続でき、測定精度を大きく向上させることができた。

AMS 測定と実試料への応用

この結果をふまえ、現代炭素と枯渇炭素の標準物質を年代測定したところ、十分実用可能な測定結果を得ることができた。現代の標準物質では、測定誤差が $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比で 0.5% 程度であり、通常量よりもやや大きくなるが、年代値は整合的であり、枯渇炭素によるブランク評価では、およそ 3 万年前までの年代測定が可能であることが明らかになった。これは、過去 2 万年前までの物質なら十分に年代測定が可能であることを意味する。試料調製の限界から、現時点では 20 μg 以下の年代測定は実用化が難しいが、通常の五十分の一まで試料の量を減らせることで、応用研究の幅は大きく広がることになる。水月湖湖底堆積物から抽出した花粉化石においても、年縞 10 枚程度の測定が可能となり、周期的な気候変化を 10 年程度まで高解像度化できることが実証された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

1. Takehara Keiko, Ikehara Minoru, Uramoto Go-Ichiro, Nishida Naohisa, Omori Takayuki, Amano Atsuko, Suganuma Yusuke, Itaki Takuya, ultiproxy approach to characterize the sedimentary process of Cape Darnley Bottom Water flow through the Wild Canyon, East Antarctica, *Marine Geology* (2024)
2. Takayuki Omori, Yamada Kentaro, Omori Takayuki, Kitabal Ikuno, Hori Tatsuo, Nakagawa Reliable radiocarbon dating of fossil pollen grains: It is truly possible. *Quaternary Geochronology* (2023)
3. Minamitani Fumia, Omori Takayuki, Yamazaki Kohei, Ozaki Hiromasa, Hakozaki Masataka, Yoneda Minoru, Laser ablation system with a diode laser for AMS ^{14}C measurement of organic materials, *Radiocarbon* (2023)
4. Yamada Keitaro, Omori Takayuki, Kitaba Ikuko, Hori Tatsuo, Nakagawa Takeshi, Extraction method for fossil pollen grains using a cell sorter suitable for routine ^{14}C dating, *Quaternary Science Reviews* (2021)
5. Nakagawa Takeshi et al., The spatio-temporal structure of the Lateglacial to early Holocene transition reconstructed from the pollen record of Lake Suigetsu and its precise correlation with other key global archives: Implications for palaeoclimatology and archaeology, *Global and Planetary Change* (2020)

[学会発表](計 9 件)

1. 大森貴之, 尾寄大真, 山崎孔平, 金澤礼雄, 上原加津維, 内田啓子, 関根紀子, 米田穰, 東京大学総合研究博物館 Compact-AMS の現状(2023 年)と ^{14}C 年代測定装置(PIMS)の導入計画について, 第 24 回 AMS シンポジウム(2024)
2. 南谷史菜, 大森貴之, 尾寄大真, 山崎孔平, 米田穰, 放射性炭素を用いた骨の連続分析: 骨に残された成長期の記録, 第 24 回 AMS シンポジウム(2024)
3. 大森貴之, 東京大学総合研究博物館放射性炭素年代測定室グループ, 東大放射性炭素年代測定室における技術開発の現状(2022), 第 23 回 AMS シンポジウム(2023)
4. 南谷史菜, 大森貴之, 山崎孔平, 尾寄大真, 米田穰, 半導体レーザーを用いた有機物のためのレーザーアブレーション AMS ^{14}C 測定システムの開発, 第 70 回応用物理学学会(2023)
5. Takayuki Omori, Keitaro Yamada, Ikuko Kitaba, Takeshi Nakagawa, A pollen ^{14}C stratigraphy of Lake Suigetsu from 12 to 20 ka BP, 24th Radiocarbon conference (2022)
6. Fumina Minamitani, Takayuki Omori, Kohei Yamazaki, Hiromasa Ozaki, Minoru Yoneda, A compact laser ablation system with a diode laser for AMS measurement, 24th Radiocarbon conference (2022)
7. Takayuki Omori, Hiromasa Ozaki, Kohei Yamazaki, Ayao Kanesawa, Fumina Minamitani, Minoru Yoneda, Status report on Laboratory of Radiocarbon Dating, The University Museum, The University of Tokyo, Japan, 15th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry (2021)
8. M. Yoneda, H. Ozaki, and T. Omori, Radiocarbon dating at The University of Tokyo, The 8th East Asia Accelerator Mass Spectrometry Symposium (2019)
9. 尾寄大真, 大森貴之, 山崎孔平, 金澤礼雄, 上原加津維, 内田啓子, 関根紀子, 米田穰, 東京大学総合研究博物館 Compact-AMS の現状(2018-19), 第 32 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会(2019)

〔図書〕(計1件)

1. 大森貴之他「南米の年代を測る」青山和夫他(編)「古代アメリカの比較文明論：メソアメリカとアンデスの過去から現在まで」京都大学学術出版会

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Yamada Keitaro, Omori Takayuki, Kitaba Ikuko, Hori Tatsuo, Nakagawa Takeshi	4. 巻 272
2. 論文標題 Extraction method for fossil pollen grains using a cell sorter suitable for routine 14C dating	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Quaternary Science Reviews	6. 最初と最後の頁 107236 ~ 107236
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.quascirev.2021.107236	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nakagawa Takeshi et al.	4. 巻 -
2. 論文標題 The spatio-temporal structure of the Lateglacial to early Holocene transition reconstructed from the pollen record of Lake Suigetsu and its precise correlation with other key global archives: Implications for palaeoclimatology and archaeology	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Global and Planetary Change	6. 最初と最後の頁 103493 ~ 103493
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.gloplacha.2021.103493	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Takehara Keiko, Ikehara Minoru, Uramoto Go-Ichiro, Nishida Naohisa, Omori Takayuki, Amano Atsuko, Suganuma Yusuke, Itaki Takuya	4. 巻 470
2. 論文標題 Multiproxy approach to characterize the sedimentary process of Cape Darnley Bottom Water flow through the Wild Canyon, East Antarctica	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Marine Geology	6. 最初と最後の頁 107269 ~ 107269
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.margeo.2024.107269	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Omori Takayuki, Yamada Keitaro, Kitaba Ikuko, Hori Tatsuo, Nakagawa Takeshi	4. 巻 77
2. 論文標題 Reliable radiocarbon dating of fossil pollen grains: It is truly possible	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Quaternary Geochronology	6. 最初と最後の頁 101456 ~ 101456
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.quageo.2023.101456	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Minamitani Fumina, Omori Takayuki, Yamazaki Kohei, Ozaki Hiromasa, Hakozaiki Masataka, Yoneda Minoru	4. 巻 -
2. 論文標題 LASER ABLATION SYSTEM WITH A DIODE LASER FOR AMS ¹⁴C MEASUREMENT OF ORGANIC MATERIALS	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Radiocarbon	6. 最初と最後の頁 1~10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1017/RDC.2023.71	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計7件(うち招待講演 0件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 T. Omori, K. Yamada, I. Kitaba, T. Nakagawa
2. 発表標題 A pollen 14C stratigraphy of Lake Suigetsu from 12 to 20 ka BP
3. 学会等名 24th Radiocarbon conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 F. Minamitani, T. Omori, K. Yamazaki, H. Ozaki, M. Yoneda
2. 発表標題 A compact laser ablation system with a diode laser for AMS measurement
3. 学会等名 24th Radiocarbon conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 南谷史菜、大森貴之、山崎孔平、尾寄大真、米田穰
2. 発表標題 半導体レーザーを用いた有機物のためのレーザーアブレーション AMS14C測定システムの開発
3. 学会等名 第70回応用物理学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大森貴之、東京大学総合研究博物館放射性炭素年代測定室グループ
2. 発表標題 東大放射性炭素年代測定室における技術開発の現状(2022)
3. 学会等名 第23回AMSシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takayuki Omori, Hiromasa Ozaki, Kohei Yamazaki, Ayao Kanesawa, Fumina Minamitani, Minoru Yoneda
2. 発表標題 Status report on Laboratory of Radiocarbon Dating, The University Museum, The University of Tokyo, Japan
3. 学会等名 15th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾崎大真, 大森貴之, 山崎孔平, 金澤礼雄, 上原加津維, 内田啓子, 関根紀子, 米田穰
2. 発表標題 東京大学総合研究博物館Compact-AMSの現状(2018-19)
3. 学会等名 第 32 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Yoneda, H. Ozaki, and T. Omori
2. 発表標題 Radiocarbon dating at The University of Tokyo
3. 学会等名 The 8th East Asia Accelerator Mass Spectrometry Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 青山 和夫、米延 仁志、坂井 正人、鈴木 紀	4. 発行年 2019年
2. 出版社 京都大学学術出版会	5. 総ページ数 468
3. 書名 古代アメリカの比較文明論	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------