

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 9 月 6 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12580

研究課題名(和文) 圧力変動吸着同位体濃縮法による5万年以前の試料の炭素14年代測定

研究課題名(英文) Extention of 14C dation range by PSA isotope enrichment

研究代表者

北川 浩之 (Kitagawa, Hioryuki)

名古屋大学・宇宙地球環境研究所・教授

研究者番号：00234245

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：加速器質量分析法による炭素14年代測定法の適用年代域を拡大する1つの方法は、試料に含まれる炭素14を同位体的に濃縮することである。本研究では、圧力変動吸着法(PSA, Pressure swing absorption method)による同位体濃縮について、新たに装置を開発して検討した。実試料へ圧力変動吸着法による同位体濃縮の年代測定への応用までいたらなかったが、加速器質量分析法による炭素14年代測定法の適用年代域を拡大する1つの有力な方法であることは実証された。

研究成果の概要(英文)：A possible method for extend the radiocarbon dating range (50ka) is to enrich radiocarbon isotopically in sample. In this study, new system of the isotope enrichment by means of pressure swing adsorption was designed and examined for radiocarbon enrichment. During two-year research, we succeeded to enrich radiocarbon in CO gas form. It has been confirmed that this approach is a potential method for extension of radiocarbon dating range, but we still need more research for the practical application of this method.

研究分野：geochronoogy

キーワード：圧力変動吸着法 同位体濃縮 加速器質量分析法 炭素14年代法

1. 研究開始当初の背景

(1) 炭素 14 年代法の適用年代域の拡大

AMS 法による炭素 14 分析の検出感度は炭素 14/炭素比 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) で約 1×10^{-16} であり、現状では 5 万年前より古い試料の年代測定に適用できない。炭素 14 年代法が適用可能な年代範囲をより過去に拡大する 1 つの方法は、AMS 装置の性能を高めて現在の検出限界を改善することであるが、現状で十分に低いレベルが達成されており、今後の改善が望まない。逆の発想として、試料に含まれる炭素 14 を濃縮して、現状の AMS 法による炭素 14 分析の検出限界より高めることである。後者の先駆的な研究は、熱拡散カラムを使った同位体濃縮法 (TD 法) を応用したものである (Kitagawa and van der Plicht, 1997)。TD 法は、以前には濃縮ウランを得るために利用された方法で、その設計を参考に、一般的な実験室に設置できるようにスケールダウンした熱拡散同位体濃縮カラムを新たに設計して、同位体濃縮実験を行った。試料に含まれる炭素 14 を約 20 倍まで濃縮することに成功した (計算上では、炭素 14 年代測定の限界を過去に 2 万年間の拡大)。しかし、複雑な同位体濃縮過程で、外来炭素の混入の問題が解決できなく、年代測定への実用化に至らなかった。また、1 試料の処理に 2 週間程度が要し、実試料への応用は試みはなされなかった。

(2) PSA 法による同位体濃縮

近年、温室効果ガス (二酸化炭素ガスなど) の分離、高純度のガスの精製、原子炉の使用済みの高濃度の炭素 14 を含む炭素ロッドの処理法として PSA 法が有力視されている。PSA 法はガス成分の分離・精製だけでなく、同位体の分離にも応用できることが知られている (Izumi et al., 2013)。PSA 装置の工業プラントの設計や公表されている研究論文等の資料を検討した結果、PSA プロセスは TD 法と比較して、シンプルな操作で同位体濃縮が可能で、外来炭素の混入を極端に低減できる可能性があると考えられる。現在開発されている PSA 装置を実験室に設置できるようにスケールダウンすれば、AMS 法による炭素 14 年代測定に適用でき、炭素 14 年代法が適用可能な年代域を拡大できる可能性が期待される。

2. 研究の目的

PSA プロセスによる同位体濃縮 (あるいは分離精製) 技術は比較的新しい方法である。本研究では、PSA プロセスによる同位体濃縮装置の試作機 (実験室で利用できるレベル) を試作し、最適な実験パラメータを決定し、年代既知の試料の AMS 法の炭素 14 年代測定への応用に関して検討を行う。これらの一連の研究開発を通して、PSA 法による同位体濃縮による AMS 法による炭素 14 年代測定の問

題点等を明確にし、本アプローチが 5 万年以前の試料の年代測定に応用できるかについて、評価を行う。

3. 研究の方法

本研究では、炭素 14 年代法の適用年代域を拡大する実験室レベル (小型) の PSA プロセスによる同位体濃縮装置を実験室に作成し、次の 6 項目の検討実験及び理論的考察を行った。

実験室に設置できる (シングルカラム、真空 PSA (VPSA) の設計及び実験室で設置可能な規模の装置の試作。

市販のボンベ CO を使った最適実験条件の決定実験。

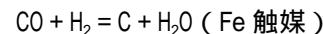
デュアルインレット式の定同位体比質量分析装置を使った、CO ガスの高精度な $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の測定法の開発及び同位体濃縮前後の CO ガスの安定同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) 測定による同位体濃縮係数の決定法の確立
有機物試料から CO ガスの精製システムの開発。

VPSA による同位体濃縮法による炭素 14 年代測定法の有効性の評価

4. 研究成果

(1) 試料ガスの選択

同位体濃縮を行う試料ガスの候補として、 CH_4 、CO 及び CO_2 などが考えられる。年代測定試料から CO_2 は合成しやすい (燃焼を行うだけで得られる)。ただし、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{14}\text{CO}_2$ の質量の違いは、2 であり ($2/44=0.045$) ^{14}C を高濃度に濃縮するのは困難であることが予察される。今回は、 CO_2 よりは合成に手間がかかるが、 CO_2 を還元して得られる CO (質量数 28 と 30 で、相対的には $2/28=0.071$) を対象に実験を行った。また、CO は、



の反応で、グラファイトに還元することが可能である。加速器質量分析法による炭素 14 年代測定では、一般的にグラファイトが用いられるので好都合である。なお、CO の還元に関しては、多くの先行研究があり、合成時の現代炭素の混入を低く抑える方法が開発されている。

(2) VPSA 装置の概要とその運用

理論的な考察から、同位体濃縮が期待できる VPSA 装置の試作機を作成した (図 1)。2 つの圧力計 (プレッシャートランスジューサー) の出力をもとに、PSA カラムの前後の自動バルブを制御し、真空と加圧を繰り返すことで PSA による同位体濃縮を行った。バルブ操作や圧力調整は、PC 制御で可能で、時間のかかる同位体濃縮の作業が無人行えるように、実際の実験を想定した装置をデザインした。

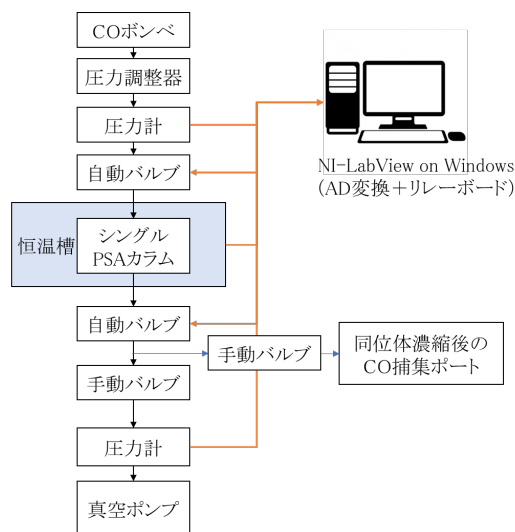


図1. VPSA装置の概念図と実験パラメータ。シングル PSA カラムは、内径 3 mm、カラム長は 32 cm (U タイプ) の SUS チューブに Na-X type zeolite 吸着剤を充填することで作成した。本研究の最終目的は、炭素 14 年代測定であり、現在炭素の混入の影響を削減するために、ある程度 (数ミリグラム炭素) が必要となる。カラム容積を小さくすると、炭素 14 年代測定に必要な十分な試料量を回収することができない。PSA カラムは、恒温槽 (冷却トラップ) で -50 に冷却 (CO を回収する際は、約 60 に過熱)、導入圧は $0.5 \sim 3$ atm で制御可能 (カラム前の圧力調整装置で制御)、排気はダイヤフラムポンプを利用 (約 0.05 atm、PC 制御可能)。加圧・真空の繰り返し時間は、導入圧と排気圧に依存 (通常は 1 分以内)。将来的には、流量制御装置を組み込んだほうが望ましい。装置の制御は、OS にマイクロソフト Windows10 を用い、LabView を用いて行った。

(3) 同位体濃縮係数の決定

同位体濃縮を実施する前後の CO ガスの炭素安定同位体比を測定し、同位体分別効果の質量依存性を仮定して、 ^{14}C の濃縮係数を推定した。実際の加速器質量分析法による ^{14}C 測定においては、 ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C を同時に測定することが可能なので、 ^{14}C 測定時に同位体濃縮係数を決定することが可能である。

本研究では、同位体濃縮後の CO を液体窒素温度 (-178) のモリキュラーシーブで捕集、ユニバーサルコレクターを備えた VG-Optima 質量分析装置で炭素安定同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) を測定することで、同位体濃縮係数を決定した。 CO の炭素安定同位体比の測定の精度は、 $\pm 0.25\%$ 程度である。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の同位体分別 (濃縮係数) は $\pm 0.5\%$ で決定できるため、炭素 14 年代測定において問題とならない。

(4) PSA 装置の運用条件

導入圧、排気圧、繰り返し回数について検討を行った。1.5 atm 程度 (絶対圧) の導入

圧で、100 ~ 200 回で、同位体濃縮はそれ以上起きないことがわかった。また、導入圧と同位体濃縮には明瞭な関係が認められなく (導入量の総量に関係すると現時点では考えている)、実試料の同位体濃縮を考慮すると、導入圧を低く抑えるほうが適切である (導入圧を高めると、多量の試料が必要となる)。現時点では、1.5 atm の差圧での同位体濃縮が効果的と考えている。

(5) 年代測定試料からの CO の合成装置の製作

有機物試料から CO を合成するために、試料を燃焼して得られた CO_2 を 500 に加熱した亜鉛 (Zn) で還元し (還元率は約 95%)、モリキュラーシーブを充填した金属ボンベに液体窒素 (-178) で捕集した (図 2)。VPSA システムには、スエジロックで接続可能である。現状では、6g (約 0.5mol) の炭素を含む試料 (木材) の燃焼に 6 時間 (急激な燃焼は暴発等の可能性がある)、 CO_2 から CO への還元 (95%) に 6 時間程度を要する。 CO_2 から CO への還元は発熱反応であるために、安全に実験を行うために温度制御を厳密にする必要がある。

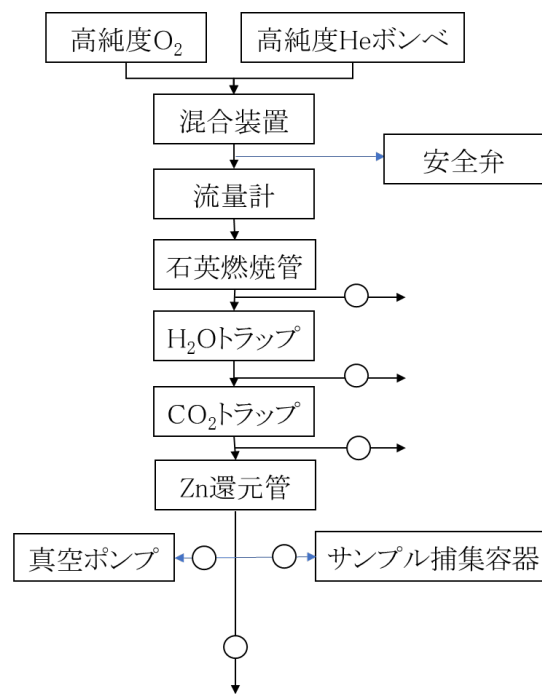


図2. 年代測定試料からの CO の合成装置。 CO_2 還元用の亜鉛は弱酸で表面を洗浄後に利用 (バックグラウンドの低減に効果的である)。○はマニュアルバルブ。試料燃焼は、安全のために、He フローで有機物を炭化 (一部熱分解、石英燃焼管には酸化銅及びハロゲン除去剤を充填))、引き続き、酸素の導入量を徐々に増加させる方式を採用した。 H_2O は、冷媒トラップ (エタノール + ドライアイス、 -80) で捕集。本装置では、炭素量で 0.5mol 程度の試料を処理することができる。

(6) PSA 法による同位体濃縮

年代測定試料からの CO 合成装置の制約から 0.5 mol の CO ガス (市販の CO ガスポンペを利用) 同位体濃縮実験を行った。0.5mol の CO では、導入圧を一定に保つことができなく、加圧・減圧を繰り返す間に導入圧が低下したが、最大 10 倍程度の同位体濃縮 (炭素 14 年代換算で 1 万年) に成功した (現時点では、同位体濃縮の実験ごとの再現性がない)。導入圧を一定に保つことで、1.5 万年~2 万年の同位体濃縮が可能である (ポンペから CO を直接導入した実験では再現性が得られている)。システムの見直しをすることで (特に、導入部分) より高い同位体濃縮、同位体濃縮の再現性の確保が可能であることは明らかである。

(7) 試験的な ^{14}C 測定と本方法の有効性

通常、市販のガスポンペの CO は ^{14}C を含んでいない。今回用いたポンペ CO は、 ^{14}C を含まない試料の ^{14}C 濃度と区別できなかつた。5 倍~10 倍程度だけ同位体濃縮した試料の ^{14}C 測定結果には有意な違いがみられなかつた。本事実、年代測定試料から CO を合成する際に外来炭素の混入を抑制できれば、炭素 14 年代法の適用年代域を拡大することが可能であることを意味する。本研究で作成した「年代測定試料からの CO の合成装置」では、0.01% 程度の現代炭素の混入が認められた。この問題を解決する必要があるが、本方法は、炭素 14 年代法の適用年代域を拡大に有力なアプローチと結論される。

(8) 加速器質量分析

本研究では、複数回の試料の同位体濃縮を行った。濃縮試料は、安定炭素同位体測定を終え、加速器質量分析法での炭素 14 測定用のグラフィットに合成した。本方法では、加速器質量分析装置のバックグラウンド (検出限界) を低く抑える必要がある。通常の測定よりより厳密なバックグラウンドの評価が必要となる。名古屋大学宇宙地球環境研究所 (研究代表者の所属機関) に設置されている加速器質量分析装置のバックグラウンドが安定しているタイミングを見計らって、これまでに処理したすべての試料の加速器質量分析を実施する予定である。

(9) 今後の研究の展開

本研究では、PSA 法による同位体濃縮を炭素 14 年代測定法に応用できるか判断することを目的とした。今回は、装置の開発が容易なシングルカラムの VPSA システムを試作した。この装置を用いて得られたデータを解析することで、より同位体濃縮が進行する、PSA 装置の開発が可能と考えられる。

恒温槽の温度制御の制約から -50 での同位体濃縮を行った。温度制御が可能な恒温槽を利用すれば、より高い同位体濃縮が可能で

あることが理論的に予測される (ドライアイス + エチルアルコールの -80 では、CO の濃縮係数の増大をみられなかつた)。温度、加圧・減圧のスピード制御の最適条件 (現在、検討中) を見いだすことができれば、2 万年以上の炭素 14 年代法適用年代域の拡大が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

1. 北川浩之 (2017) ^{14}C キャリブレーションカーブと地球環境変動 (宇宙線考古学研究会)
2. Kitagawa, H. (2017) A challenge toward improving radiocarbon chronology of lake sediment cores. Jeju World Heritage Global Forum 2017, Lotte City Hotel Jeju, September 11-14, 2017. (招待講演) (韓国・済州島)
3. Kitagawa, H. (2017) Development of sequential CO_2 trapping system for Radiocarbon measurements. 14th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, University of Ottawa, August 12-20, 2017, August 12-20, 2017.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

URL

<http://leis21.net/>

<http://leis21.nendai.nagoya-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北川浩之 (KITAGAWA, Hiroyuki)

名古屋大学宇宙地球環境研究所・教授

研究者番号：00234245

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし