

液体シンチレーション法による 4-5 万年の  $^{14}\text{C}$  年代測定

富樫茂子\* 松本英二\*\*

TOGASHI, S. and MATSUMOTO, E. (1988) Radiocarbon dating methods for the samples of 40,000 to 50,000 years B.P. using benzene-liquid scintillation. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 39 (8), p. 525-535.

**Abstract:** The radiocarbon dating method for the samples with the age of 40,000 to 50,000 years B.P. using benzene-liquid scintillation is reported in detail. There are two major problems to be solved for dating such old samples, because of a trace amount of C-14; 1/100-1/500 of the modern carbon.

One is the method how to measure C-14 under the relatively low background condition by a liquid scintillation counter. The benzene was held for one month after synthesis, so as not to be affected by short lived isotopes caused from radon. The benzene sealed in a teflon vial containing scintillator was measured by scintillation counter for 60-100 hours (5 times length of the young sample). Background is 1.5 cpm a 20 ml sample solution.

Another is the method how to get the less contaminated 4-15 ml benzene from carbon-bearing sample materials. The enough weight of samples (about 5 times weight of the young sample) originally less contaminated by new carbon were repeatedly pretreated to eliminate the new carbon. The benzene was carefully synthesized from the samples avoiding the contamination of modern carbon. The degree of contamination during benzene synthesis is about 0.1% for a blank sample. The oldest age that can be estimated is 56,000 years B.P. for the blank sample under the measuring condition.

In practice, we can not get the oldest age, because most of samples have been originally contaminated by new carbon. The C-14 dates of the old samples are easily affected by new carbon. The degree of original contamination by modern carbon in the wood sample older than 100,000 years B.P. dated by fission track method is measured to be less than 0.2%. When the degree of contamination is less than 0.2%, the dates younger than 45,000 years B.P. is regarded as nearly true age.

This method is applied to date-unkown samples. When a date older than 40,000 years B.P. is near the oldest age that can be estimated under the measuring condition, it should be regarded as a minimum age.

## 1. ま え が き

ベンゼン-液体シンチレーションによる  $^{14}\text{C}$  年代測定法は、低バックグラウンドで、測定可能な炭素量が多いという特徴があり、気体法では測定が困難であった 4-5 万年の年代測定が可能である。4-5 万年の年代測定を行うためには、現代炭素（現在の大气中の炭素）が含む  $^{14}\text{C}$  濃度の 100 分の 1-500 分の 1 の微量の  $^{14}\text{C}$  濃度を測定

しなければならない。このような微量の  $^{14}\text{C}$  の測定では、わずかでも現代炭素が混入すれば、年代が大きく若返る。たとえばわずか 0.2% の現代炭素が混入することにより 4 万年 B.P. の試料は 2,500 年若返り、6 万年 B.P. 以上に古い試料はそれがどれほど古い試料であっても、5 万年 B.P. の測定値を示すことになる。従って、現代炭素の混入を避けるために、試料の選択、前処理法、ベンゼン合成法のすべての過程にわたり、4 万年以下の場合に比べ、特別な配慮が必要である。測定に際しても、微量の  $^{14}\text{C}$  の測定を可能にするための条件を設定しな

\* 技術部

\*\* 元海洋地質部（現在 名古屋大学水圏科学研究所）

ければならない。

ベンゼン液体シンチレーションによる4万年以下の $^{14}\text{C}$ 年代測定法は既に公表している(富樫・松本, 1983; TOGASHI and MATSUMOTO, 1984)ので,これを基礎とした上で,同法で,4-5万年の年代測定するために必要な事項を中心として報告する。従って,原理や,基本的な測定法については上記の論文を参照していただきたい。

## 2. 4-5万年の $^{14}\text{C}$ 年代測定法

### 2.1 試料の選択

4-5万年の測定をするためには,試料の選択が結果に重大な影響を及ぼす。必要な条件は,①充分な炭素量があること,②新しい炭素の混入が出来るだけ少ないこと,③混入した新しい炭素が,前処理により容易に除去できることなどである。以下に詳述する。

充分な量とは,試料の種類,状態と年代により決まる。5万年程度の年代を得るためには,前処理による減量の後になお5-15mlのベンゼン(炭素量で4-12g)を合成可能な量が必要である。後述するように,測定可能な最古の年代は,試料の量に比例し,5万年以下ならば,3-4mlのベンゼンでも充分である。15mlのベンゼンを得るのに必要な試料の量は,試料の状態にもよるが,木片や炭化木では,乾燥重量で約200gである。貝などの炭酸塩も約200gである。

新しい炭素の混入を避けるため,現生のひげ根などを含まない試料を選び,さらに試料表面での汚染を避けるために,大きな試料の内部のみを採取すべきである。貝などの炭酸塩では,再結晶したり,付着物を含む試料は正しい年代を示さないので避ける。再結晶の有無や充填物の存在は,検鏡・X線粉末回折等により知ることができる。

前処理により新しい炭素を除去しやすいのは,炭化木や木片である。古い貝・サンゴなどの炭酸塩は,変質しやすく,変質のない試料を大量に得ることは難しい場合が多い。土壌や炭化度の悪い泥炭は,有機質炭素をアルカリ処理で除くと,残存する炭素がわずかとなり,第一条件である約4-12gの炭素を得ることは容易ではない。結論として,4-5万年の年代測定に最も適当な試料は,炭化木や木片である。貝・サンゴなどの炭酸塩,土壌や炭化度の悪い炭で,十分な前処理ができない場合でも,得られた $^{14}\text{C}$ 年代値より古いことを確実に証明できる。

### 2.2 前処理法

基本的には富樫・松本(1983)と同じだが,前処理の回数を増やすことで,新しい炭素の除去をより完全なも

のとした。

今回測定をした試料についての前処理法については各試料の記載及び測定結果の項に示す。

### 2.3 ベンゼン合成

液体シンチレーションカウンターで $^{14}\text{C}$ 濃度を測定するためには,前処理後の試料から,炭酸ガス,アセチレンを経てベンゼンを合成する必要がある(富樫・松本, 1983)。

ベンゼン合成は一回に5mlずつ行う。一回に5ml以上のベンゼンを合成すると,水分除去等に時間がかかり,非効率である。

この過程で,装置・試薬・空気からの現代炭素の混入を防ぐために次のことを行った。

- ① 試料燃焼装置は使用前に充分に空焼きする。
- ② 燃焼に用いる酸素は99.99%の純度のものを用い,酸素中の二酸化炭素は吸収剤で除去する。
- ③ 試料より発生させた二酸化炭素を吸収させるアンモニア水は,あらかじめ $\text{CaCl}_2$ を加え,アンモニア水中の炭酸イオンを $\text{CaCO}_3$ として沈澱させ,その上ずみを使用する。
- ④ 生成した炭酸カルシウムはガラスフィルターを用いて迅速にろ過し,空気にふれる時間を極力少なくする。
- ⑤ アセチレン合成に用いるLiは真空デシケーター中に保存し,表面に水酸化物などの白い皮膜のないものを用いる。
- ⑥ アセチレン合成に際しては,着脱可能な内釜をもつ反応槽(富樫・松本, 1983)を用いる。内釜は4年以上の試料の専用とする。内釜及び反応槽は使用前に空气中で充分に空焼きし,反応槽の $^{14}\text{C}$ のメモリーを除く。

⑦ 測定時のトリチウムの影響を少なくするために,アセチレン合成に用いる水はトリチウム濃度の少ない水を用いる。

### 2.4 液体シンチレーションカウンターによる $^{14}\text{C}$ 濃度測定

合成されたベンゼン中の $^{14}\text{C}$ から放射される $\beta$ 線により,シンチレーターが発光し,これを計数することで $^{14}\text{C}$ 濃度が測定される。

4-5万年の年代測定をするのに必要な放射能測定上の条件は,①計数効率を下げずに,バックグラウンドを低くする,②計数時間を増加させるの2点である。計数時間については限度があり,主に①についての努力がなされた。

#### 2.4.1 試料の調整

合成されたベンゼンには,ベンゼンの1/3程度のシン

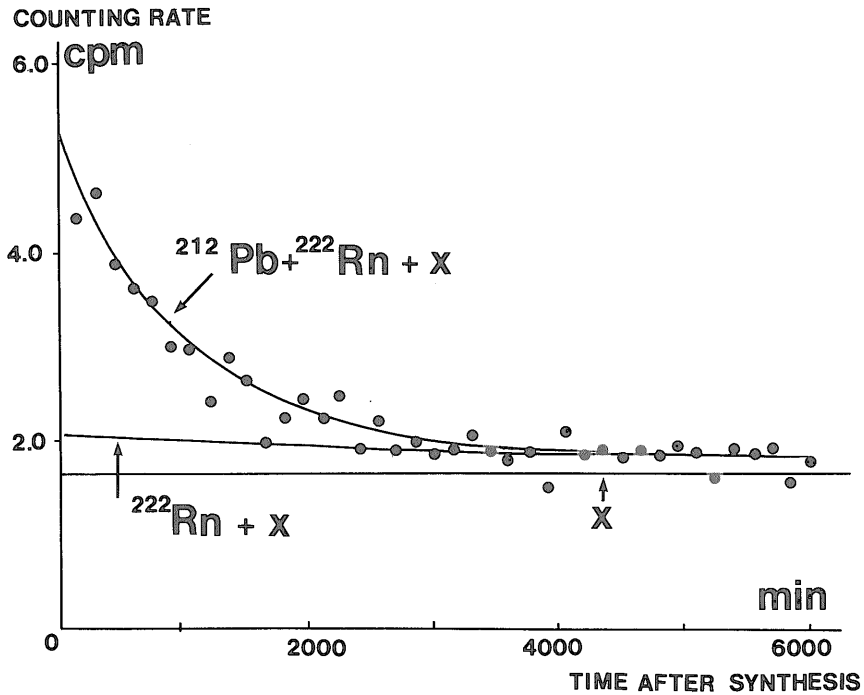


Fig. 1 Variation of counting rate of the benzene with time after synthesis.  
 $X$ ; counting rate of C-14 in benzene and background.  
 $\text{Rn-222}$ ; counting rate of Rn-222 (half life is 3.825 days)  
 $\text{Pb-212}$ ; counting rate of Pb-212 (half life is 10.6 hrs. originated from Rn-220)

チレーターを加え、テフロン 20 ml バイアルに入れる。シンチレーターは、t-butyl PBD 5 wt% のトルエン溶液を用いた。合成したベンゼン試料は、ラドン (Rn) の影響を避けるために、1 か月間冷暗所で放置する必要がある。ラドンの影響は以下の通りである。

ベンゼン合成時に、わずかではあるが、試料にラドンが混入し、微量の <sup>14</sup>C の測定に影響を及ぼす。影響の程度をみるために合成直後の試料をテフロンバイアルに入れて測定した。50 分間計数し、その後 100 分間休むという操作を繰り返した。合成後 6000 分間の計数率は第 1 図にみられるよう経時変化する。一方、合成後 1 か月間放置した試料には経時変化が認められず、この値 ( $X$ ) が真の <sup>14</sup>C の計数率とバックグラウンドの計数率の和となる。この真の値に対し第 1 図に示された経時変化は、<sup>222</sup>Rn (半減期 3.825 日) と <sup>212</sup>Pb (半減期 10.6 時間) によるものと解釈できる。従って、4-5 万年代の <sup>14</sup>C 年代測定に際しては、ベンゼン合成後、計測までに少なくとも 1 か月

間の放置が必要である。なお、バックグラウンド測定用の試薬ベンゼンについては、ラドンの混入は認められない。

#### 2.4.2 測定

液体シンチレーションカウンターを最適条件に設定し (富樫・松本, 1983), 標準試料, ブランク試料 (又はバックグラウンド試料), 及び測定試料を交互に同一条件で 50 分ずつくり返し測定する。測定時間は、各試料につき合計 60-100 時間である。

### 3. 測定可能な最古の年代

測定可能な最古の年代は、測定試料とバックグラウンドの計数時間が同じ場合、正味の全計数が試料とバックグラウンド和の  $2\sigma$  に等しくなった時の年代として計算した。一般的には  $3\sigma$  (木越, 1965, p. 81) として計算されているが、測定年代の誤差を  $2\sigma$  としたので、これとの整合性をはかるため、最古の年代についても  $2\sigma$  を採用した。

測定可能な最古の年代 ( $t_{max}$ ) は、計数効率 ( $\epsilon$ ), 炭素の重さ ( $\omega$ , g), 測定時間 ( $\tau$ , 分), バックグラウンドの計数率 ( $B$ , cpm) により決まる。標準炭素の放射能を  $A_0$  (dpm/gC) とすれば,  $t_{max}$  は以下の式で表される。

$$t_{max} = 8,038 \ln \frac{A_0 \cdot \epsilon \cdot \tau \cdot \omega}{\sqrt{8 \tau B}} \dots\dots\dots(1)$$

炭素の重さ ( $\omega$ ) は第 (2) 式により, ベンゼンの体積 ( $v$ ) に換算できる。

$$\omega = v \cdot R \cdot G \dots\dots\dots(2)$$

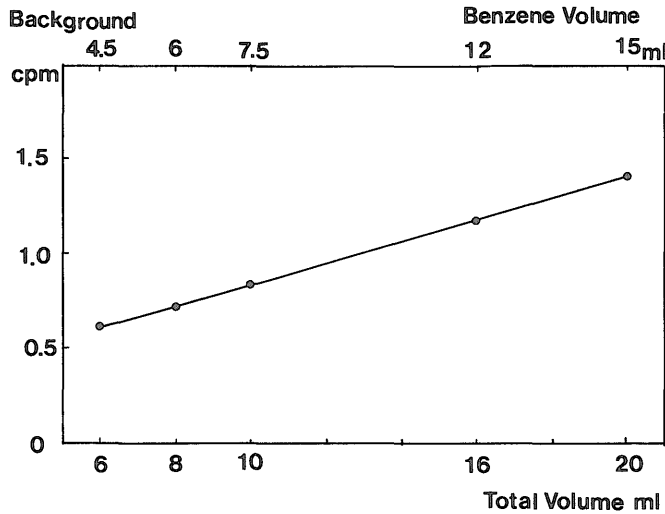


Fig. 2 Counting rates of background depending on the volume of benzene. Total volume; Total volume (ml) of benzene and scintillator.

Table 1 The oldest age ( $t_{max}$ ) that can be measured under the best condition depending on the volume of sample benzene.

volume (ml)					
benzene	15	12	7.5	6	4.5
scintillator	5	4	2.5	2	1.5
total	20	16	10	8	6
counts in 1000 min.					
	1408	1190	904	758	636
	1416	1194	806	728	652
	1394	1192	836	704	586
	1422	1156	848	714	592
	1404	1144	810	676	582
total	7044	5876	4204	3580	3048
count rate (cpm)					
background	1.41	1.18	0.84	0.72	0.61
error ( $2\sigma$ )	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
$t_{max}$ (years B. P.)					
	62,000	61,000	58,500	57,400	55,700

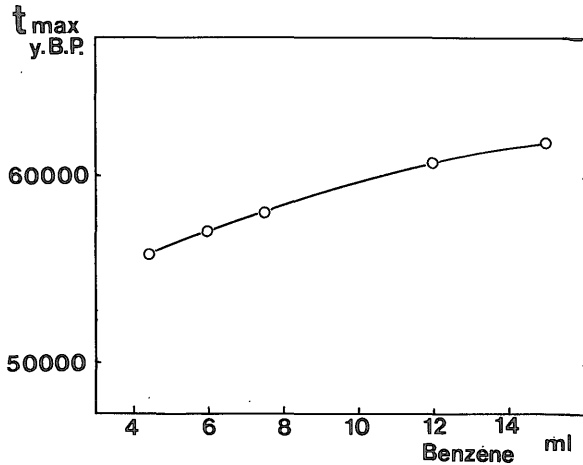


Fig. 3 The oldest age ( $t_{\max}$ ) that can be measured under the best condition depending on the volume of sample benzene.

ここで,  $R = \text{ベンゼン中の炭素量} = 0.922$   
 $G = \text{ベンゼンの比重} = 0.879$   
 なので第(2)式から第(3)式が得られる.  
 $\omega = 0.810 \nu \dots\dots\dots(3)$   
 ここで,  $A_0 = 13.53 \text{ dpm/gC}$ ,  
 $\tau = 5,000 \text{ 分}$ ,  $\epsilon = 0.65$  という測定条件では, (1)式は,  
 $t_{\max} = 41,660 + 8,038 \ln(\nu/\sqrt{B}) \dots\dots(4)$   
 となる.  $\nu$  と  $B$  の関係は実験的に求めることができる. 第1表, 第2図に 20 ml テフロンバイアルを用いて実験的に求めた  $\nu$  と  $B$  の関係を示した. その結果と第(4)式を用いて得られた  $t_{\max}$  と  $\nu$  との関係は第1表, 第3図に示した. その結果, 測定上では, 15 ml の試料ベンゼンでは 62,000 年 B.P. まで, 4.5 ml の試料ベンゼンでも 55,700 年 B.P. までの年代測定が可能という計算になる. しかし, 実際の年代測定では, 試料自身への新しい炭素の混入及びベンゼン合成過程での新しい炭素の混入により, 計算上可能な年代より若くなる可能性がある. 以下にこれらについて詳述する.

#### 4. ブランクの測定

ベンゼン合成過程での新しい炭素の混入の程度を明らかにするためにブランクの  $^{14}\text{C}$  濃度測定を行った.  
 古生代の結晶質石灰岩 (福岡県香原産) から 15.005 cc (13.189 g) のベンゼンを合成した. 試料は 400°C で 2 時間蒸焼きし, 有機物は炭化させた. 4000 分測定し, 全計数が  $6,200 \pm 160 (2\sigma)$ , この時のバックグラウンドの計数は  $5,800 \pm 160 (2\sigma)$  であり, 有意の差が認めら

れる. この試料にはごく少量の  $^{14}\text{C}$  の混入があったと考えられる.

従って, このブランクの年代の  $56,000_{-3,500}^{+\infty}$  年 B.P. (JGS-133) が, 事実上測定可能な最古の年代とみなされるべきである.

混入した  $^{14}\text{C}$  の起源は石灰岩自身, ベンゼン合成時に用いられた試薬, ベンゼン合成装置などが考えられる.

この石灰岩の正味の計数率は  $0.10 \pm 0.05 (2\sigma)$  cpm である. 混入した  $^{14}\text{C}$  が, 現代の炭素 (13.53 dpm/gC) として計算すると, その混入率は  $0.09 \pm 0.05 (2\sigma) \%$  である. 従って, ベンゼン合成過程での現代炭素の混入率は約 0.1% と見積ることができる. 0.09% の現代炭素が加わった場合に測定可能な最古の年代値 ( $t_{\max}$ ) をそれぞれの測定の条件で計算し, 測定結果に付した (第2表).

#### 5. 混入 $^{14}\text{C}$ の年代値への影響

現代の炭素 (0 年 B.P. 13.53 dpm/gC) が試料に混入した場合の年代値の若返りを各年代について計算し, 第4図に示した. この図から明らかなように, 1 万年以下の試料は, たとえ 2-3% の現代炭素が混入してもほとんど年代値に影響がない. 1-3 万年 B.P. の試料は, 0.5% 以下の現代炭素の混入があっても年代値への影響は大きくない. ところが 3 万年 B.P. を越すと, 現代炭素混入による年代値の若返りの効果が増し, 42,700 年 B.P. の試料は 0.2% の現代炭素で 40,000 年 B.P. に若返り, 6 万年 B.P. 以上の試料は, 0.2% の現代炭素

の混入で5万年 B.P. に若返る。従って、4-5 万年の  $^{14}\text{C}$  年代測定で最も重要なことは、試料が死に至った後、現代までにつけ加わった  $^{14}\text{C}$  がどの位あるか、そして、それが前処理によってどれだけ取り除けるかということである。ベンゼン合成時の  $^{14}\text{C}$  の混入は、既に述べたように約 0.1% であり、5 万年 B.P. 位までの試料には大きな影響はない。

試料への新しい炭素の付加の程度を検討するためには他の方法で6 万年 B.P. 以上の年代を示す試料についての  $^{14}\text{C}$  濃度を測定すればよい。その例として、吉沢ローム層中の樹幹と最終間氷期(12 万年)のサンゴの  $^{14}\text{C}$  濃度測定を行った。

### 5.1 吉沢ローム層中の樹幹

この樹幹は吉沢ローム下部層中の軽石層に根株を持つものである。吉沢ローム層下部の年代はテフラ層序とフィッシュトラック法により、10-14 万年 B.P. と推定されている(町田・鈴木, 1971)。この試料についての記載及び測定結果は以下の通りである。

#### 吉沢ローム層中の樹幹

採取地：神奈川県平塚市寺分 (35° 20' 55" N, 139° 16' 15" E)

産状：吉沢ローム層下部層中に根株のある立木、直径約 1 m。(試料番号平塚-5)

採取年月日及び採取者：1982 年 12 月 16 日、富樫茂子  
測定者：富樫茂子

測定番号及び測定値：JGS-124,  $51,000 \pm_{-1,800}^{+2,300}$  年 B.P.

前処理法：乾燥重量 220 g の材を 5 cm 以下の小片に粉碎し、2% 水酸化ナトリウム溶液で 1 時間煮沸後、水洗する操作を 3 回繰り返す、2% HCl 中で一晩放

置して中和し、水洗、水中で一晩放置後、さらに水洗して乾燥し、400°C 1 時間で蒸焼きにし、30 g を試料とした。

参考：推定される真の年代は 10-14 万年(町田・鈴木, 1971)。中村ほか(1986)の加速器質量分析計による同一試料の測定結果は  $49,100 \pm 1,900$  年 B.P. (NUTA-133) であった。

年代が 10 万年以上であるとして、この結果を第 5 図に適用すると、現代炭素の混入率は  $0.18 \pm 0.04\%$  である。このことは、試料の条件が良ければ、現代炭素の混入率が、この程度まで小さいことを示しており、その場合には 5 万年近くまでの年代測定が可能である。

### 5.2 最終間氷期(12 万年前)のサンゴ

最終間氷期(12 万年前)には海面が +6 m 上昇し、その時形成されたサンゴが熱帯・亜熱帯海域の各地の海岸に離水サンゴ礁として見い出されている。ここでは VEEH(1966)により南クック諸島のマンガイヤ島で最終間氷期の離水サンゴ(ウラン-トリウム法で 12 万年前)と決定された地点から採取された試料を用いた。X 線粉末回析の結果は完全なアラゴナイトで、試料の変質は認められなかった。この試料についての記載及び測定結果は以下の通りである。

#### マンガイヤ(Mangaia)島の離水サンゴ

採取地：クック諸島マンガイヤ島 (22° 51' 00" S, 157° 56' 58" W)

産状：島の北西海岸の離水サンゴ礁に切り込まれたノッチの前面のベンチ上のハマサンゴ(平均海面から +2 m の高さ)

採取年月日及び採取者：1982 年 7 月 29 日、米倉伸之

Table 2 The dating condition

測定番号 JGS	地層名	試料形態	年代 (年 B. P.)	誤差(2σ) (年 B. P.)	t max*1 (年 B. P.)	t' max*2 (年 B. P.)	現代炭素 混入率(%)
124	吉沢ローム	木片	51,000	+2,300 -1,800	—	62,000	0.18
326	クック諸島 マンガイヤ	サンゴ	40,100	+1,800 -1,500	53,600	—	0.7
125	阿多火砕流	炭化木	54,600	+∞ -3,400	—	60,000	<0.11
132	東京軽石流	炭化木	50,100	+2,700 -2,000	—	60,000	<0.20
123	恐山 関根軽石流	泥炭	46,800	+∞ -3,400	—	52,000	<0.30
133	ブランク	石灰岩	56,000	+∞ -3,500	—	61,000	0.09

\*1. t max: the oldest age that can be estimated under the measuring condition, on the assumption that

\*2. t' max: the oldest age that can be estimated under the measuring condition, on the assumption that

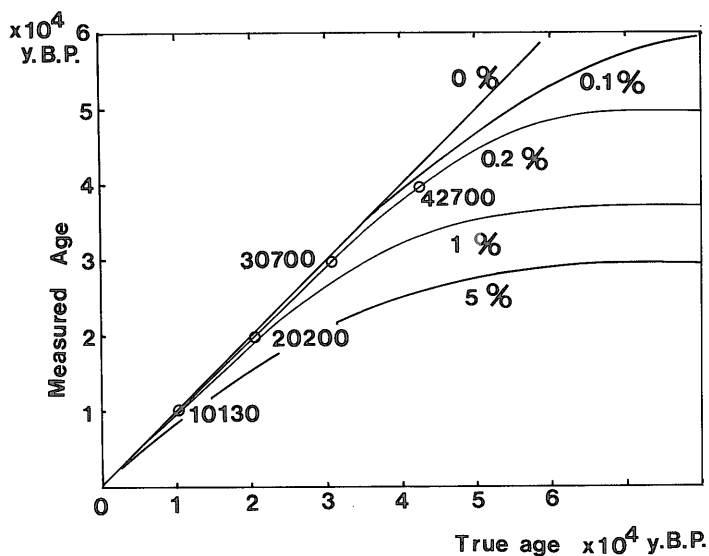


Fig. 4 Relationships between measured and true ages depending on the degree of contamination by modern carbon. Circles with figures show the age with 0.2% contamination by modern carbon.

測定者：松本英二

測定番号及び測定値：JGS-326, 40,  $100^{+1,800}_{-1,500}$  年 B.P.

前処理：直径 1-2 cm の大きさに砕いたサンゴ 41 g を希塩酸で処理して 36 g とした。

この測定条件での  $t_{\max}$  は 53,600 年 B.P. であるが、得られた年代は 40,100 年 B.P. である。試料の真の年代を 12 万年とすると現代炭素の混入は  $0.7 \pm 0.1\%$

である。この値は、木片や炭化木の値とくらべて少し大きい。

#### 6. 4-5 万年代の $^{14}\text{C}$ 年代測定結果とその解釈

これまで述べた方法を用いて得られた 4-5 万年代の  $^{14}\text{C}$  年代測定結果と、その解釈について述べる。

and dates of samples.

誤差(2σ) (%)	ベンゼン量 (g)	試料 全計数	料 数	ブランク 全計数	バックグラウンド 全計数	計測時間 (分)	正味計数率 (cpm)	計数効率
±0.04	12.950	10,415		9,300	—	6,000	0.186	0.65
±0.1	4.215	2,936		—	2,225	3,000	0.237	0.67
±0.06	13.756	5,023		4,650	—	3,000	0.124	0.65
±0.06	12.497	6,994		6,200	—	4,000	0.199	0.65
±0.16	4.000	3,072		2,784	—	3,000	0.096	0.65
±0.05	13.189	6,200		—	5,798	4,000	0.100	0.65

the degree of contamination during benzene synthesis is 0% as background.

the degree of contamination during benzene synthesis is 0.09%, which is for blank.

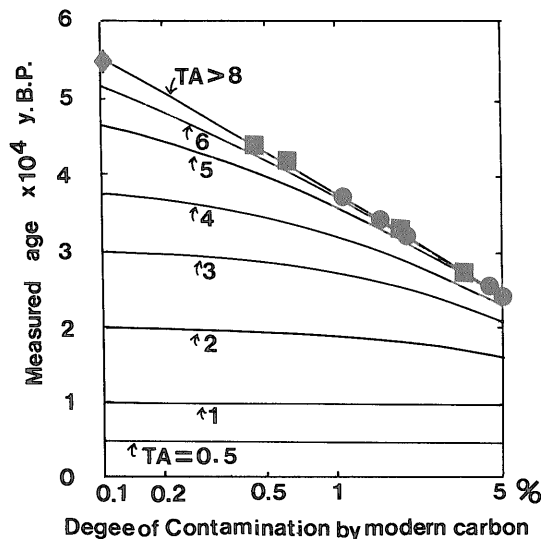


Fig. 5 Degree of contamination by modern carbon for charcoal from the Ata pyroclastic flows assuming the age is 90,000 y.B.P.

C-14 ages are referred from ARAMAKI and UI (1965), ISHIKAWA *et al* (1979), ONO (1973), SUZUKI and UI (1979), UI (1972) and UI and SUZUKI (1980) and this study.

Symbol: square; scale out age, circle; not scale out age, diamond; age of this study.

TA: true age.

### 6.1 阿多火砕流中の炭化木

阿多火砕流は、町田(1983)により、テフラ層序とフィッシュントラック年代から、9-9.5万年 B.P. と推定されている。一方、阿多火砕流の炭化木については多くの<sup>14</sup>C年代値が報告されており、23,800±1,200年 B.P. (GaK-3366, 宇井, 1972) から > 43,910年 B.P. (GaK-8187, 宇井ほか, 1980) までバラつく(第5図)。これらのうち、若い年代は真の年代とは考えられていない(鈴木・宇井, 1979)。試料の真の年代が、9万年であると仮定すると、23,800年の年代を示す試料の現代炭素の混入率は、5%に達する(第5図): 宇井(私信)によれば、これらの若い年代を与える試料は、炭化木量が少ない傾向にある。試料の量が少ないと、表面からの新しい炭素の汚染が進みやすく、前処理も充分には行えず、測定可能な最古の年代も小さくなる。このような理由により、大幅な若返りが生じたと推定できる。そこで、東京大地震研の鎌田(鈴木)桂子氏より提供された大きな試料のうち内部のみ200gを、前処理を充分に行った後、測定を行った。この試料は宇井ほか(1980)により> 43,910年 B.P. (GaK-8187)と報告された試

料の同一のものである。結果は以下の通りである。

阿多火砕流中の炭化木

採取地: 鹿児島県肝属郡高山町二股川 (31°14' 24.9" N, 130°57' 53.9" E)

産状: 阿多火砕流非溶結部に含まれる直径60cm, 長さ6mの炭化樹幹の表面から5-20cmの部分(TU-IL 3248)(宇井ほか, 1980と同一試料)

採取年月日及び採取者: 1979年3月12日, 宇井忠英・鈴木桂子

測定者: 富樫茂子

測定番号及び測定値: JGS-125, 54,600<sup>+∞</sup><sub>-3,400</sub>年 B.P.

前処理法: 乾燥重量200gを、2%水酸化ナトリウム溶液で2時間煮沸し水洗する操作を4回繰り返した。その後濃硝酸を加えて一晚放置後、水を加えて約6Nにして1時間煮沸し、充分に水洗後乾燥し、400°Cで1時間蒸焼きし、約30gを試料とした。

参考: 宇井ほか(1980)による同一試料の年代値は> 43,910年 B.P. (GaK-8187)である。中村ほか(1986)による同一試料の4回の測定の平均は43,700±900年 B.P. (NUTA. 134, 228, 232, 179)であった。

本試料の測定条件における測定可能な最古の年代(t' max)は60,000年 B.P. であり、測定年代にかなり近い。この結果からいえることは、①阿多火砕流は51,200(54,600-3,400)年 B.P. より古い。②現代炭素の混入率は0.17%以下である。

### 6.2 TP 軽石流(TPfl)中の炭化木

TP 軽石は、箱根火山を起源とし、関東地方を中心に分布する重要な広域テフラである。TP 軽石の年代としては、フィッシュントラック法により、49,000±5,000(1σ)年 B.P. とされてきた(町田・鈴木, 1971)。しかし、誤差として2σをとれば、この年代は39,000-59,000年の間ということになり、誤差の幅が大きい。そこで、このTP 軽石の降下にひきつづき噴出したTP 軽石流(TPfl)中の炭化木の<sup>14</sup>C年代測定を行った。記載及び結果は以下の通りである。

TP 軽石流中の炭化木

採取地: 神奈川県秦野市曾屋, 国道246号線葛葉川橋下 (35°22' 40" N, 139°13' 40" E)

産状: 箱根火山東京軽石(TP)をおおうTP 軽石流の下部に含まれる直径5cm, 長さ20cmの炭化木片(TPfl)(内田ほか, 1981)の図6の露頭

採取年月日及び採取者: 1983年5月10日, 富樫茂子

測定者: 富樫茂子

測定番号及び測定値: JGS-132, 50,100<sup>+2,700</sup><sub>-2,000</sub>年 B.P.



前処理: 乾燥重量 250 g の試料を, 2% 水酸化ナトリウム溶液で2時間煮沸し水洗する操作を3回繰り返した。濃硝酸を水で4倍に希釈したもので, 1時間煮沸後, 水を加えて約6Nにして一晩放置し, 水洗, 乾燥した。試料は細粉状なので, 水洗には遠心分離器を用いた。

参考: フィッシュントラック年代 (町田・鈴木, 1971) は 49,000±5,000 (1σ) 年 B.P. である。

この結果から, TP 軽石の年代が 48,000 年 B.P. (50,100-2,000) より古いことが明らかとなった。新しい炭素の混入の程度が不明であるので, この年代以上どれだけ古くなるかは, <sup>14</sup>C 年代測定の結果だけからはいえないが, フィッシュントラック法の 6 万年 B.P. より若いというデータを併用することにより, TP 軽石流の噴出の年代は, 4.8-6 万年 B.P. の間に生じたといえる。現代炭素の混入率は 0.26% 以下である。

### 6.3 恐山関根軽石流直下の泥炭

恐山火山の後カルデラ期の活動である関根軽石流 (富樫, 1977) の直下の泥炭の <sup>14</sup>C 年代測定を行った。採取位置及び柱状図を第6図に示した。

恐山関根軽石流直下の泥炭

採取地: 青森県むつ市川代 (41°21'55" N, 141°11'50" E) (第6図)

産状: 恐山火山後カルデラ期関根軽石流直下の泥炭柱状図は第6図に示した。

採取年月日及び採取者: 1981年8月5日, 富樫茂子  
測定者: 富樫茂子

測定番号及び測定値: JGS-123, 46,800<sup>+∞</sup><sub>-3,400</sub> 年 B.P.

前処理: 手選で泥炭の濃集部を選び, 乾燥重量約 600 g, 少量のひげ根を除去, 2% 水酸化ナトリウム液で2時間煮沸し, 水洗後, 2% 塩酸で中和し, 水洗した。この段階で, 親指大の相対的に炭化の良い部分が得られ

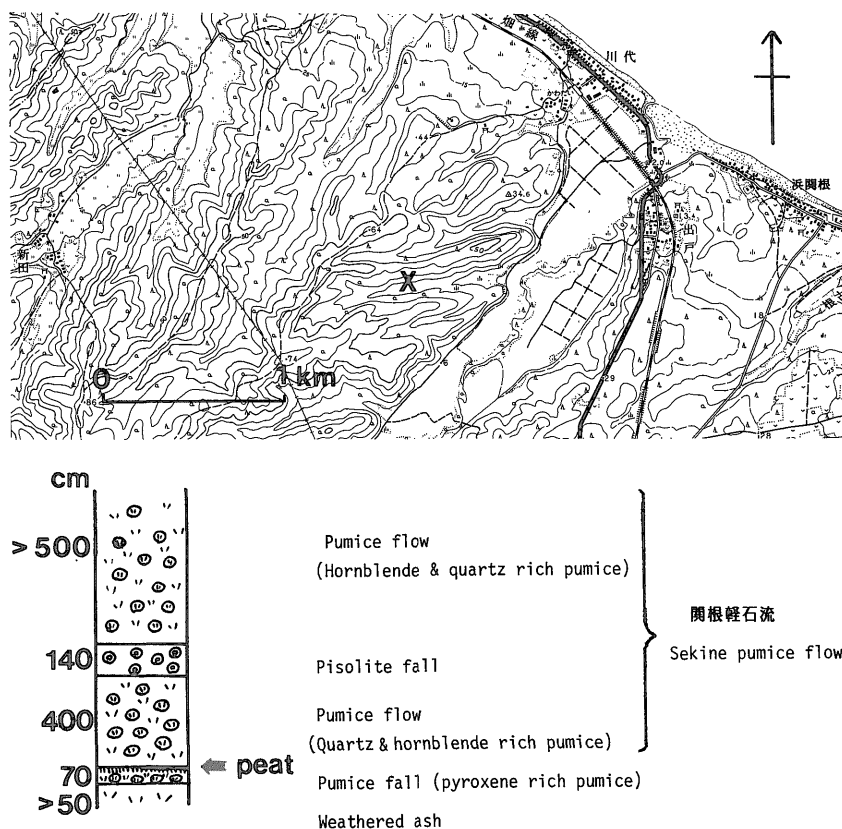


Fig. 6 Sampling location and geologic column for peat from the Sekine pumice flows, post caldera stage of Osoreyama Volcano.

たので、これを手選し、400°Cで1時間蒸焼きした後、14gを試料とした。

この試料は、泥炭であるため、アルカリ処理を1回しか行っていないので、わずかな新しい炭素の混入を否定できず、また、測定結果の上限はこの測定条件の限界に達していることから、結果はスケールアウトと解釈すべきである。従って恐山関根軽石流は43,000年 B.P.より古いといえる。泥炭であるため、前処理が不十分にもかかわらず、この試料の現代炭素の混入率は0.46%以下であった。

山崎(私信)によれば、恐山関根軽石流は洞爺火山灰(町田ほか, 1987)に覆われている。町田ほか(1987)は洞爺火山灰の噴出年代をテフラ層序や段丘との関係から、9-10万年前と推定している。

#### 6.4 4-5万年の<sup>14</sup>C年代値の解釈

これまでに年代測定された試料のうち、本法で測定したのものについて、測定条件、測定結果を第2表にまとめた。既に阿多火砕流中の炭化木やTP軽石流中の炭化木の項で述べたように、測定された年代が、4万年を越え、得られた測定値が、その試料の測定条件で測定可能な最古の年代( $t'_{max}$ )に近い場合には、たとえ計算上ではスケールアウトしていなくても、試料へのわずかな新しい炭素の混入を否定できないので、得られた年代はスケールアウトの年代と解釈するのが妥当である。

### 7. ま と め

1. 試料の選択, 前処理, ベンゼン合成, シンチレーションカウンターによる<sup>14</sup>C濃度測定の各段階で, 新しい炭素の混入の除去, ラドンの影響の除去, バックグラウンドの相対的低下を試みた結果, 5万年程度までの<sup>14</sup>C年代測定が可能となった。
2. 試料への現代炭素の混入の程度は, 木片・炭化木の3例につき, 0.3%以下, 泥炭1例につき0.5%以下, サング1例につき0.8%以下であった。
3. ベンゼン合成過程での現代炭素の混入率は0.1%程度であり, 5万年程度までの測定に大きな影響を与えない。
4. 4万年を越え, 測定限界に近い値が得られた場合には, 新しい炭素の混入による効果を否定できないので真の年代は, 得られた値よりも古いと解釈すべきである。
5. 阿多火砕流の炭化木は51,200年 B.P.より古い。
6. TP軽石流中の炭化木は48,000年 B.P.より古い。
7. 恐山関根軽石流直下の泥炭は43,000年 B.P.より古い。

謝辞 本研究は地質調査所経常研究「<sup>14</sup>C年代研究」及び、産業公害防止特別研究「赤潮による底質汚染機構に関する研究」によって行った。

阿多火砕流中の炭化木の試料は、東京大地震研鎌田(鈴木)桂子氏と神戸大学宇井忠英氏に、ブランクの石灰岩は元所員で日本分析学会の藤貫正氏に提供していただき、貴重な討論をしていただいた。元所員の岡重文氏には、TP軽石流中の炭化木の採取地点を教えていただいた。環境地質部の山崎晴雄氏には、恐山関根軽石流を覆う洞爺火山灰の存在(未公表データ)を教えていただいた。

以上の方々に深く感謝の意を表する。

### 文 献

- 荒巻重雄・宇井忠英(1965) 阿多火砕流の<sup>14</sup>C年代。地球科学, no. 80, p. 37-38.
- 石川秀雄・有村兼誠・大木公彦・丸野勝敏(1979) 阿多火砕流および開聞岳火山灰層の<sup>14</sup>C年代。地質雑, vol. 85.
- 木越邦彦(1965) 年代測定法。紀伊国屋, 東京, 222 p.
- 町田 洋(1983) テフラ研究の展望。地学雑. vol. 92, p. 441-447.
- ・鈴木正男(1971) 火山灰の絶対年代と第四紀後期の編年—フィッシュトラック法による試み。科学, vol. 41, p. 263-270.
- ・新井房夫・宮内崇裕・奥村晃史(1987) 北日本を広くおおう洞爺火山灰。第四紀研究, vol. 26, p. 129-145.
- 中村俊夫・中井信之・大石昭二(1986) 加速器質量分析法を用いた放射性炭素年代測定。放射線, vol. 13, p. 65-82.
- 小野晃司(1973) 阿多火砕流の<sup>14</sup>C年代。火山第2集, vol. 17, p. 1-8.
- 鈴木桂子・宇井忠英(1979) 阿多火砕流堆積物の<sup>14</sup>C年代(その2)。火山第2集, vol. 24, p. 19-20.
- 富樫茂子(1977) 恐山火山の岩石学的研究。岩鉱, vol. 72, p. 45-60.
- ・松本英二(1983) ベンゼン—液体シンチレーションによる<sup>14</sup>C年代測定法。地調月報, vol. 34, p. 513-527.
- TOGASHI, S. and MATSUMOTO, E. (1984) Geological Survey of Japan, Radiocarbon Dates I. Radiocarbon, vol. 26, p. 206-

- 211.
- 内田法英・上杉 陽・千葉達郎 (1981) 秦野盆地北東部の河成段丘とその変形. 関東の四紀, no. 8, p. 33-44.
- 宇井忠英 (1972) 阿多火砕流堆積物中の樹型と  $^{14}\text{C}$  年代. 地質雑, vol. 78, p. 53-54.
- (1977) 阿多火砕流堆積物の  $^{14}\text{C}$  年代. 火山第 2 集, vol. 22, p. 183-184.
- ・鈴木桂子・阪口圭一 (1980) 阿多火砕流堆積物の噴火年代. 火山第 2 集, vol. 25, p. 89-90.
- VEEH, H.H. (1966)  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ages of Pleistocene high sea level stand. *Jour. Geophys. Res.*, vol. 71, p. 3379-3386.

(受付: 1987 年 10 月 21 日; 受理: 1988 年 4 月 1 日)