

# 加速器を利用した放射性炭素年代測定

名古屋大学 年代測定総合研究センター 教授

中村 俊夫

## 1 はじめに

1980年代に加速器質量分析 (accelerator mass spectrometry; AMS) による天然レベルのごく微量放射性同位体が測定できるようになって、放射性同位体を用いる年代測定の応用の範囲が著しく拡大された。AMS を用いると、 $^{10}\text{Be}$  (half-life  $1.5 \times 10^7$  yr),  $^{14}\text{C}$  (5730 yr),  $^{26}\text{Al}$  ( $7.1 \times 10^5$  yr),  $^{36}\text{Cl}$  ( $3 \times 10^5$  yr),  $^{41}\text{Ca}$  ( $1 \times 10^5$  yr),  $^{129}\text{I}$  ( $1.57 \times 10^7$  yr) などのさまざまな宇宙線起源の放射性同位体が、数ミリグラムの試料を用いて比較的容易に測定できる (中村 (1998) <sup>1)</sup> などのまとめを参照のこと)。これらの放射性同位体のうち放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) が年代測定に最もよく用いられる。炭素は、生物に含まれる主要元素の一つであることから、生物起源のさまざまな考古学試料に含まれている。さらに、地球の大気中で宇宙線の作用で形成された  $^{14}\text{C}$  は酸化されて二酸化炭素 ( $^{14}\text{CO}_2$ ) となり、大気中に存在する他の二酸化炭素とよく混合して、 $^{14}\text{C}$  濃度が一定になったあと、生物体内に移行する。このため、炭素試料の  $^{14}\text{C}$  初期濃度がほぼ一定であり、試料に残存している  $^{14}\text{C}$  濃度と試料の年代との関係はほぼ直線的になっている。他方、 $^{41}\text{Ca}$  は、動物の骨などに含まれており、半減期も 10 万年と長いため、原人段階の骨化石の年代測定に利用できる可能性が高い。しかし、 $^{41}\text{Ca}$  の検出は、 $^{14}\text{C}$  の検出に比較してバックグラウンドの除去が難しいこと、また  $^{41}\text{Ca}$  の初期濃度が明白ではないため、まだ研究段階にある。考古学研究の発展のためにも今後の研究の進展が待たれる。

$^{14}\text{C}$  年代測定では、従来用いられていた放射能測定法では 1g を越える炭素が必要とされたが、AMS では 0.2 ~ 1mg と 1/1000 以下ですむことから、さまざまな文化財科学や考古学関連試料の直接測定が可能となった。従来は、小型の貴重な文化財資料や考古遺物は年代測定が不可能であることから入念に保存し、例えば、考古学試料では、同一層準から出土した大型の木材などについて年代測定を行い、それを遺物の年代として代用した。目的の試料を直接測定せず代用試料で済ませたことから、考古試料の編年に曖昧さが残り、これが  $^{14}\text{C}$  年代測定の信頼性まで疑われる一因となった可能性は否めない。AMS 法では、ほとんどの試料について、保存状態さえよければ直接測定が可能である。例えば、炭化米、ヒョウタンなどの種子が 1 粒、マンモスの体毛が数本、人骨・獣骨、土器付着炭化物、絹糸・木綿糸、和紙片、などがごく少量あれば年代測定が可能である。

松浦(2001)<sup>2)</sup>による人骨化石のフッ素分析, AMSによる<sup>14</sup>C年代測定の結果から, 1950年代に栃木県安蘇郡葛生町で発掘され, 一部では50万年前に遡る旧石器時代人とされてきた“葛生原人”の骨が実は15世紀頃のものであること(2001年7月11日に新聞報道)が, また三ヶ日人の骨が実は縄文人の骨である可能性が高いこと(2001年9月7日に新聞報道)が明らかになった. AMSにより, わずかな試料で<sup>14</sup>C年代測定が可能になった一例である. 葛生原人や三ヶ日人の発掘は, 注意深く行われ, 層序関係や骨化石と共に出土した遺物から, 旧石器時代の人骨と総合的に判断されていたが, その年代推定については疑問も持たれていた(松浦, 2000)<sup>3)</sup>. 今回, 松浦(2001)<sup>2)</sup>により, AMSを用いた人骨化石の直接<sup>14</sup>C年代測定が行われた結果, 従来の推定よりもずっと新しいものであることが明らかにされたのである.

本報告では, AMSによる<sup>14</sup>C年代測定について, 原理・諸性能及び最近の文化財科学や考古学試料への利用の現状を解説する.

## 2 加速器質量分析による<sup>14</sup>C年代測定

### 2.1 <sup>14</sup>C年代測定の原理

<sup>14</sup>C法では, <sup>14</sup>Cが放射壊変により規則正しく減少する物理現象を正確な時計として利用する. すなわち, 放射性同位体の壊変理論によると, 放射性同位体の個数Nは時間tと共に規則的に減少し, その関係は次式で与えられる.

$$N = N_0 (1/2)^{t/T_{1/2}}$$

ここで,  $N_0$ は時間がゼロのときの放射性同位体の個数であり,  $T_{1/2}$ は半減期である.  $N$ ,  $N_0$ ,  $T_{1/2}$ がわかれば, (2)式により放射性同位体が $N_0$ 個から $N$ 個へと減少するに要する時間tが得られる. lnは自然対数を示す.

$$t = -T_{1/2} \cdot \ln(N/N_0)$$

<sup>14</sup>Cは, 地球上に絶え間なく降り注ぐ宇宙線によって大気中で作られる. 宇宙線の作用で, まず中性子nが作られ, これが大気中の窒素(<sup>14</sup>N)と核反応を起こして<sup>14</sup>Cと陽子pが生成される(核反応式:  $n + {}^{14}\text{N} \rightarrow {}^{14}\text{C} + p$ ). 生成された<sup>14</sup>Cは, 酸化されて<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>となり, 安定炭素からなる<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>とよく混合される. 宇宙線による<sup>14</sup>Cの生成が時間的に変動しなければ, 単位時間に放射壊変により減少する<sup>14</sup>Cの個数と生成される個数とが釣り合って, 地球上の<sup>14</sup>Cの個数は時間的に変動しない. 大気中で生成された<sup>14</sup>Cは, 地球のグローバルな炭素循環に従って, 大気から, 光合成により植物へ, そして動物へ, さらに陸上堆積物へ, また海洋水, 陸水へ, そして海洋・湖底堆積物へ, と往来する. これらの様々な炭素含有物質のうち, 炭素固定を行った時期が数万年前より新しいものでは, まだ<sup>14</sup>Cが残っており, その<sup>14</sup>C濃度を測定することで, 炭素固定の年代が測定できる(図1).

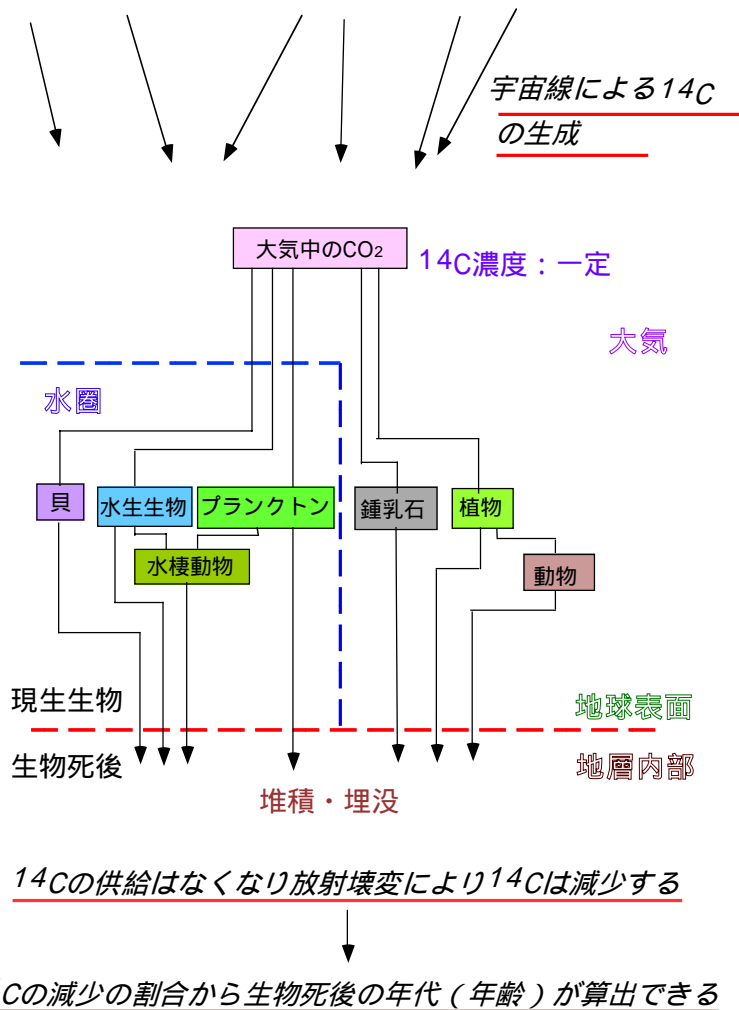


図1  $^{14}\text{C}$ 年代測定法の原理図

以上の $^{14}\text{C}$ 法の原理に基づき、ある試料について $^{14}\text{C}$ 法が適用でき、かつ正確な年代値  $t$  が得られる条件としては、半減期  $T_{1/2}$  が正確に求められていること以外に、次の2項目があげられる。(1)試料の炭素固定が行われた際の $^{14}\text{C}$ 濃度が正確に解っていること、(2)試料が外界から隔離されてから年代測定に供されるまでの間、試料中の炭素は外界との交換がなく閉鎖系に保たれていたこと、である。これらの2条件は、測定対象となる試料自身の性質に依存するが、試料が古くなるほど、初期 $^{14}\text{C}$ 濃度は不明確になるし、自然環境下に存在した際に炭素について閉鎖系が満たされていたかは明らかではない。しかし、AMSによる $^{14}\text{C}$ 年代測定では、ごく微量の炭素で年代測定が可能であることから、採取した生試料から上記の条件を満たすような炭素化合物を選別することにより、試料のより正しい年代値を得ることが可能となっている(中村, 2001)<sup>4)</sup>。

## 2.2 名古屋大学タンデトロ AMS による $^{14}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{12}\text{C}$ 測定の概要

AMS では、放射性同位体が直接計数される。原理図を図 2 に示す。採取された試料から特定の炭素成分を抽出して、それを固形炭素であるグラファイトに変換する。AMS のイオン源では、グラファイトターゲットの表面を Cs の陽イオンで照射して炭素の負イオンを作る。イオン電流は  $10\ \mu\text{A}$  程度が得られる。これは炭素負イオンが 1 秒間に  $6.2 \times 10^{13}$  個も作られることになる。タンデム加速器を用いて炭素イオンを加速し、負イオンから陽イオンへ荷電変換する際に、イオン源において炭素の原子イオン ( $^{12}\text{C}^-$ ,  $^{13}\text{C}^-$ ,  $^{14}\text{C}^-$ ) と同時に作られる分子イオン ( $^{12}\text{CH}^-$ ,  $^{13}\text{CH}^-$ , など) を原子イオンに壊してしまう (図 2)。こうして、 $^{14}\text{C}$  と同じ質量を持つ  $^{13}\text{CH}$  分子を  $^{13}\text{C}$  と H 原子に分解し、後段の質量分析において質量数 14 の分子イオンが  $^{14}\text{C}$  の選別を妨害しないようにする。このあと、質量分析電磁石により、 $^{12}\text{C}^{3+}$ ,  $^{13}\text{C}^{3+}$ ,  $^{14}\text{C}^{3+}$  の進行する軌道が分けられ、 $^{12}\text{C}^{3+}$ ,  $^{13}\text{C}^{3+}$  のイオンはそれぞれの電流読みとり装置 (Faraday cup) で定量される。 $^{14}\text{C}^{3+}$  は、静電デフレクタによるエネルギー選別を受けたあと、重イオン検出器 (気体電離箱検出器) へ導かれ、イソブタンガス中でのエネルギー損失の違いにより他のバックグラウンドイオンから識別されて計数される。このように、AMS では、試料炭素に含まれる炭素同位体比 ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) が測定される。 $^{14}\text{C}$  年代測定において標準  $^{14}\text{C}$  濃度として用いられる炭素の同位体組成比はほぼ、

$$^{12}\text{C}:^{13}\text{C}:^{14}\text{C} = 0.988:0.011:1.2 \times 10^{-2}$$

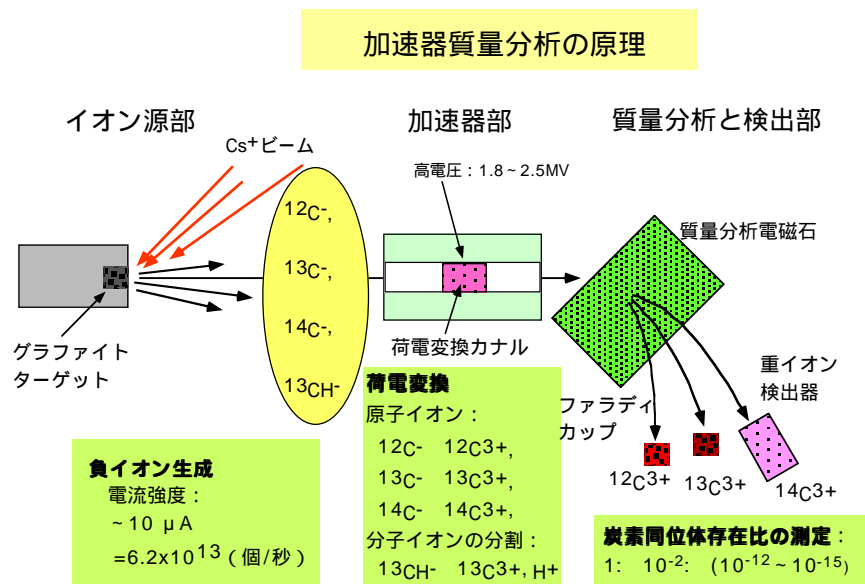


図 2 加速器質量分析による  $^{14}\text{C}$  測定の原理図

であり、 $^{14}\text{C}$  の割合が、安定な  $^{12}\text{C}$  に比べて 1 兆の一と少なく、年代を経るに従ってこの割合はさらに減少する。このように AMS は、ppt レベル以下の同位体組成比が測定できる超高感度分析法である。AMS に関する詳細な説明は他の報告を参照されたい (中村・中井, 1988<sup>5)</sup>; 中村, 1998<sup>1)</sup>; 1999)。

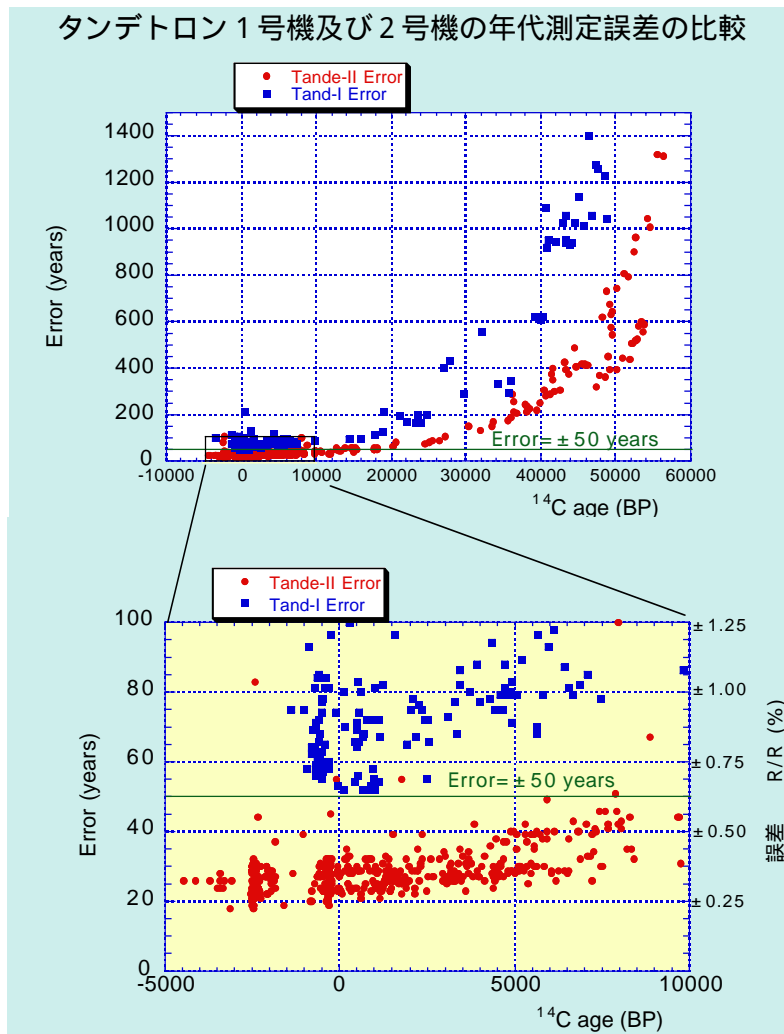


図3 名古屋大学 HVEE タンデトロン加速器質量分析計による定常的な  $^{14}\text{C}$  年代測定  
の誤差

天然には、大気圏内の核実験で生成された人工起源  $^{14}\text{C}$  を含むため、1960 年代の生物活動で生成された試料では、 $^{14}\text{C}$  濃度が標準のレベルよりも高く  $^{14}\text{C}$  年代が見かけ上負の値となることがある。

上図：modern ~ 60 ka BP の測定結果

下図：modern ~ 10 ka BP の拡大図

### 2.3 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計の性能と現状

タンデトロン加速器質量分析計による  $^{14}\text{C}$  年代測定は次の様な特徴を持つ。

- (1) ごく少量の炭素試料で測定が可能である．すなわち最終段階で分析計に用いる試料は，炭素として 0.2~2 mg あればよい．
- (2) ごく低い<sup>14</sup>C 濃度の測定が，すなわち古い年代の測定が可能である．5 万~6 万年前まで遡って年代測定ができる．
- (3) 測定に要する時間が短く，1 試料あたり 1~2 時間でよい．
- (4) 測定誤差は，数千年前までの比較的新しい試料については，定常的な年代測定では ±20~±40 年程度である．試料の年代が古くなると誤差はこれより大きくなる（図 3）．

定常的な年代測定操作においては，未知試料に加えて，同一の試料（現代の炭素）から調製された 6 個のグラフィットターゲットを毎回測定して，<sup>14</sup>C 測定の再現性を調べている．その結果，6 個のターゲットの <sup>14</sup>C 濃度の変動幅は 1 標準偏差（1 $\sigma$ ）では ±0.5%（年代のバラツキ幅にして ±40 年）となり，互いに良く一致した．また，<sup>13</sup>C 濃度測定の正確度（accuracy）は<sup>14</sup>C 濃度が既知の IAEA 標準試料を用いて ±0.5%（±1 $\sigma$ ，<sup>14</sup>C 年代で ±40 年）と得られている（中村，2001）<sup>4)</sup>．

### 3 <sup>14</sup>C 年代の信頼度をあげるために

<sup>14</sup>C 年代測定法を用いて試料の年代を決定する過程で，年代の信頼度をあげるために注意すべき事項を表 1 に示した．ここでは，<sup>14</sup>C 年代値ではなく暦年代（事象が成立した暦のうえでの年代）を求めることを最終目的とした．すなわち，まず <sup>14</sup>C 年代測定法の原理を顧みて，この方法に最適な試料を選別する．また，試料に吸着，混入した可能性のある炭素物質を試料から可能な限り除去し，<sup>14</sup>C 年代測定に用いるための炭素物質を調製する．次に <sup>14</sup>C 濃度を精度よく，また高い正確度で測定する．このためには，分析計の保守・検定を定常的に行って，分析計を常に最良の状態に保つ．また，<sup>14</sup>C バックグラウンドを検定し，バックグラウンドの低減をはかる．次に，<sup>14</sup>C 濃度から <sup>14</sup>C 年代を算出するが，この際には試料の初期 <sup>14</sup>C 濃度を検討のうえ必要に応じて補正し，さらに，試料の炭素安定同位体比（<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C）を測定することにより試料炭素の同位体分別の補正を行う．こうして得た conventional <sup>14</sup>C 年代を，樹木年輪データを用いて暦年代に換算する．暦年代が推定できる歴史時代の試料はもちろんのこと，先史時代の試料についてもそれらの試料の編年に際しては，<sup>14</sup>C 年代を直接用いるのではなく，それを較正した暦年代を用いることが，昨今では一般的となっている．

表 1 に示した年代決定の過程のうち，年代測定試料の選別と試料処理方法，炭素同位体分別の補正，<sup>14</sup>C 年代から暦年代への較正，について以下に概説する．

### 4 AMS による <sup>14</sup>C 測定に用いられる試料とその処理方法

<sup>14</sup>C 年代測定の対象となる試料は炭素を含有し，その炭素が試料中に固定された後は炭素に関して閉鎖系にあって外界と炭素を交換していないものでなければならない．

表1  $^{14}\text{C}$ 年代測定法による文化財科学や考古学資料の年代決定のプロセス

年代決定の過程	検定・操作項目
測定試料の選別	年代を代表する最適試料の選別 試料に含まれる最適な炭素化合物の選別 試料の汚染除去と試料調製
$^{14}\text{C}$ 濃度測定	$^{14}\text{C}$ 濃度測定の高精度化 $^{14}\text{C}$ 濃度測定の正確度の向上 $^{14}\text{C}$ バックグラウンドの低減
$^{14}\text{C}$ 年代値の算出	初期 $^{14}\text{C}$ 濃度の検討 炭素同位体分別の補正
暦年代への較正	樹木年輪データによる暦年代と $^{14}\text{C}$ 年代の較正 サンゴ年輪の U-Th 年代と $^{14}\text{C}$ 年代との比較

試料として、木片・草片・竹片，木炭・炭化物，泥炭，骨・牙・歯，動物の筋肉・体毛，絹糸・綿糸・紙片，土壌，湖底・海底堆積物，貝殻・サンゴ・プランクトン，淡水・海水中の溶存無機炭酸・有機態炭素，大気中の  $\text{CO}_2$ ・ $\text{CH}_4$ ，古代鉄中の炭素などが用いられる．比較的大量に採取できる木片，木炭，泥炭，土壌，貝殻，サンゴなどを除くと，これらの試料の年代測定は AMS の開発によって初めて定常的に実施できるようになった（中村，1999）<sup>6)</sup>．特に，考古学の分野では，炭化した穀物（コメ，ヒエ，アワ，など），炭化種子，花粉，人骨などのきわめて微量な試料，また，文化財の関連では，古文書，古絵画，木製品，骨角製品，鉄製品などの貴重な資料の測定が定常的に可能となったことが特筆される．

これらの試料のうち， $^{14}\text{C}$ 年代測定によく用いられる試料の調製方法の流れを図5に示す．放射線計測の場合と同様に AMS においても，採取した生試料を直接測定に用いることはできない．試料の正確な年代値を得るためには，既に述べた条件に適合する炭素物質を，生試料から物理的・化学的に選別，抽出して，AMS のイオン源に用いる固体状炭素（グラファイト）を調製する化学操作が不可欠である．例えば，骨化石試料では，通常は骨に含まれる硬タンパク質のコラーゲンを抽出して用いる．しかし，コラーゲンの分解が進んでおり汚染の心配がある場合には，さらに骨の本質物質である特定のアミノ酸を抽出して用いることがある（南・中村，2000）<sup>7)</sup>．図4には，試料の種類，必要とされる生試料のおおよその量，化学処理による汚染の除去方法，試料中の炭素を  $\text{CO}_2$  として抽出する方法， $\text{CO}_2$  からグラファイトを作製する方法が簡単に示されている．考古遺跡発掘現場における， $^{14}\text{C}$ 年代測定のための試料採取の方法，さらに年代測定実験室における試料調製方法の詳細については文献(5, 6, 8)を参照されたい．

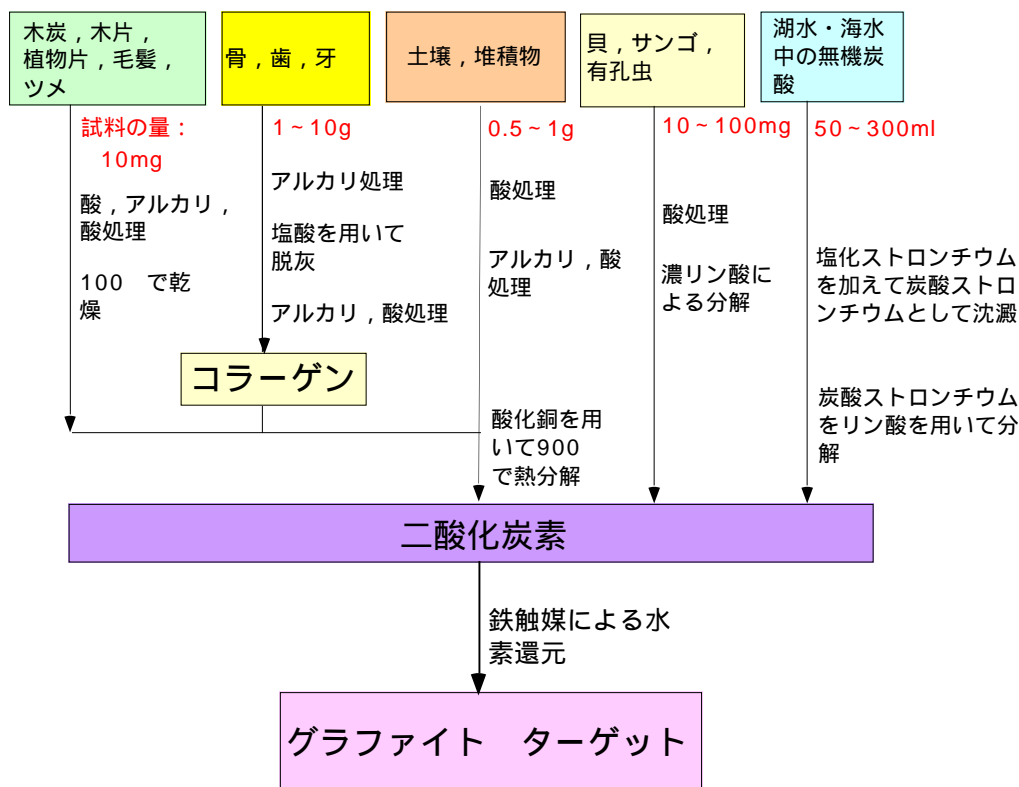


図4 AMS<sup>14</sup>C年代測定に必要な試料の量とそれらの調製方法の概略

## 5 炭素同位体分別の補正

環境中の炭素同位体存在比は、ほぼ(3)式に示されるとおりであるが、厳密にみると、環境中の炭素含有物の <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比は、物質の種類によって大きく異なった値( <sup>13</sup>C 値で+60 ~ -60‰; 木越, 1976<sup>9)</sup>)を示す。通常 <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比は

$$^{13}\text{C} = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{spl}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1} \right] \times 1000 \quad (\text{‰})$$

で定義される <sup>13</sup>C を用いて表される。ここで(<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)<sub>spl</sub>, (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)<sub>PDB</sub> は、それぞれ試料および Pee Dee Belemnite 標準物質(炭酸カルシウム)の<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比である。物質の炭素同位体組成は、その物質が合成される前の原料物質の <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比と物質合成の化学・生物化学反応過程における同位体分別効果に依存している。また、大気中や海水中などで CO<sub>2</sub> が循環する際に、拡散や同位体交換反応による同位体分別効果も同位体組成の変動幅を大きくする原因になっている。

<sup>14</sup>C 年代値の誤差を ±80 年以下に小さくしようとする場合、この炭素同位体分別は無視できない。例えば、<sup>13</sup>C 値が約-7‰の大気中 CO<sub>2</sub> を用いて光合成を行う陸上植





現代から 11,850 cal BP (暦年)の間は、樹木年輪を用いて<sup>14</sup>C濃度が詳細に測定されており、<sup>14</sup>C濃度のデコボコ (<sup>14</sup>C ウィグル) が知られている。

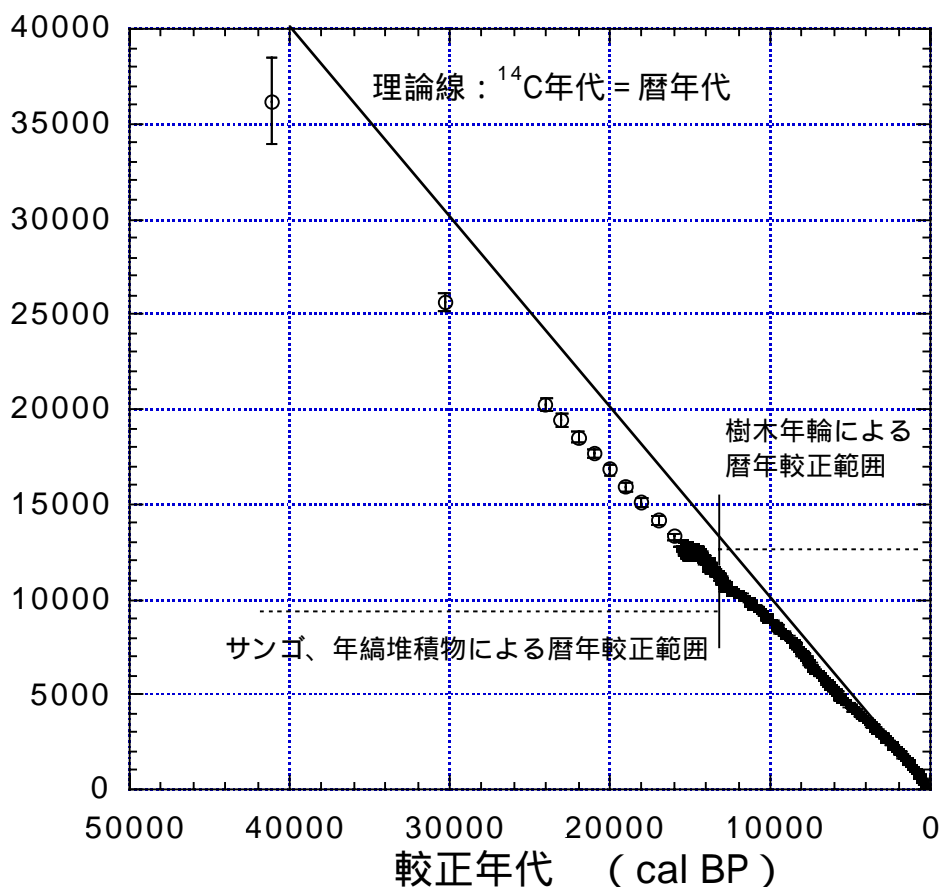


図6 <sup>14</sup>C年代から暦年代への較正に用いられるデータ

0~42 ka cal BPの区間の較正曲線で、INTCAL98 (Stuiver et al., 1998)による。

考古学的イベントの時間的周期性 (例えば、一つの土器形式の使用期間や形式の移り変わりなど) を解析しようとする際には、歪んだ時間尺度である <sup>14</sup>C 年代の代わりに暦年代を用いる必要がある。そこで、図 6 に示されるデータを用いて <sup>14</sup>C 年代から暦年代への較正が行われる。較正法の実際については、中村 (2000)<sup>12)</sup>などを参照されたい。しかし現状では、較正が比較的正確でできるのは、現代から 12 ka BP までであり、それを越えて古くなると、利用できるデータがきわめて限られており、特に

15 ka BP~25 ka BP, 25 ka BP~42 ka BPまでは、それぞれ9点、及び2点の測定データがあるに過ぎない。<sup>14</sup>C年代測定が可能とされる5~6万年前までの古い年代域で、より正確な年代較正が出来るように、さまざまな研究が継続されている(van der Plicht, 2000; Kitagawa *et al.* 1998) [13, 14]

## 7 AMSによる<sup>14</sup>C年代測定の応用

AMSによる<sup>14</sup>C年代測定は、測定に必要な炭素量がごく少量であるため、従来の放射能測定では炭素量が不足して測定できなかったさまざまな試料が測定可能になった。既に述べた、古人骨化石などの直接測定などである。さらに、5万年前を越える古い年代の測定が可能になり、最終氷期後半の地質イベントなどの年代が明らかとされてきている。これらの応用は、さまざまな分野で数多くあり、それぞれの報告論文を参照頂ければ幸いである。名古屋大学のAMSシステムを用いた<sup>14</sup>C年代測定の成果については、名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(I~VII)<sup>15)</sup>が1988年から刊行されているので参照されたい。

本稿では、考古遺物の保存処理と<sup>14</sup>C年代測定の問題、さらにごく最近になって盛んに取り上げられている<sup>14</sup>C年代から暦年代への較正について概要を述べる。<sup>14</sup>C年代と暦年代の関係(図6)において、両年代は直線的にスムーズな関係ではなく、<sup>14</sup>C年代が暦年代に対し凸凹している(<sup>14</sup>Cウイグルと称される)。しかし、この<sup>14</sup>Cウイグルをうまく利用して、樹木の伐採年代を正確に決定する方法(<sup>14</sup>Cウイグルマッチング)が開発されている。

### 7.1 PEG含浸保存処理後の木材と<sup>14</sup>C年代

遺跡から発掘される木製品などは、取り上げたまま放置すると急速に水分が抜けて、収縮変形が起こり、元の形状の1/10以下に縮むことがある。そこで、水槽につけておくか、あるいは展示するために保存処理が行われる。PEG(ポリエチレングリコール樹脂)等の薬剤の含浸処理により、乾燥させても元の形状を保つことができる。

保存処理をした後も<sup>14</sup>C年代測定は可能であろうか。今回、PEG(ポリエチレングリコール樹脂)を用いて保存処理がなされていた木製品2点について、<sup>14</sup>C年代測定を実施した結果を報告する。この年代測定の目的は、単に<sup>14</sup>C年代測定を実施して試料の年代を明らかにする以外に、こうしたPEGのような石油起源の、<sup>14</sup>Cを全く含まない炭素から作られた薬剤が保存処理のために木材に含浸されており、それが、<sup>14</sup>C年代測定のための前処理操作でどの程度まで分離・除去できるかを明らかにすることである。PEGを完全に除去しないと正確な年代は得られない。PEGが残った割合に依存して測定される<sup>14</sup>C年代は見かけ上若くなる。

試料は、三重県山添遺跡の発掘調査にて出土した木製品2点である。1点(表2のSK12)は針葉樹から加工されたとおもわれる杭材である(発掘状況や形状については安濃町教育委員会(2000)<sup>16)</sup>を参照願いたい)。伴出した土器の編年から、8世紀か

ら 12 世紀にかけて使用されたものと推定されている。他の 1 点(SK105)は、針葉樹から加工されたとおもわれる板材である。伴出した土器の編年から、弥生時代中期中頃に使用されたものと推定されている（表 2）。

年代測定のために材の表面をナイフを用いて削り取ったが、良く乾燥しており硬めの蠟を削り取るような感触であった。試料は、PEG 処理を考慮して多めに削り取ったが、以下に述べる化学処理を行った後の残存物の収量は、通常の PEG 処理が施されていない木片試料に比較して極端に少なかった。削り取った試料を蒸留水に浸して沈水させたあと超音波洗浄し、汚れを取り除いた。次に、PEG など、試料に付着している可能性のある不純物を除去するための化学処理を行った。PEG は融点が約 60 で、水に可溶である。まず数グラムの削り状の試料を、ビーカーに蒸留水と共にに入れて 90 で加熱処理した。加熱すると洗剤の泡のようなものが液面に浮かんできた。この操作を泡が出なくなるようになるまで 10 回以上繰り返した。次に、1.2 規定塩酸で 90 で 2 時間の処理を 2 回繰り返し炭酸塩等を溶解除去した。さらに、1.2 規定水酸化ナトリウム水溶液を用いて 90 で 2 時間処理してフミン酸などを溶解除去した。このアルカリ処理は、水溶液がほとんど着色しなくなるまで繰り返した。さらに、1.2 規定塩酸で 90 で 2 時間の処理を 2 回繰り返し、蒸留水でよく洗浄して塩酸分を完全に除去したあと乾燥した。最終的に得た乾燥試料はごく少量であった（初めの重量を測定していないため収率は求めているが、通常の木片試料に比べて極端に低いと思われる）。

表 2 三重県安濃町山添遺跡出土の木製品遺物試料の  $^{14}\text{C}$  年代測定結果

番号	試料番号	試料産出層 準 (推定年代)	試料の種類	$^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (permil)	$^{14}\text{C}$ age (yr BP)	$^{14}\text{C}$ 年代を暦年代に較正した年代 (Stuiver al,1998) 上段：暦年代較正值 下段： $\pm 1$ の暦年代範囲 (probability)	Lab. code Nb. (NUTA2-)
1	SK-12	(平安時代)	杭・木製品 (PEG 保存 処理あり)	-27.1	1725 $\pm$ 20	Cal AD 262,277,337 Cal AD 259-299 (56.3%) Cal AD 322-345 (32.2%) Cal AD 375-378 (11.6%)	-830
2	SK-105	(弥生中期)	板材 (PEG 保存 処理あり)	-26.8	2445 $\pm$ 20	Cal BC 536,534,519 Cal BC 75287 (33.3%) Cal BC 53884 (34.4%) Cal BC 46494 (32.3%)	-831

$^{14}\text{C}$  年代値は yr BP の単位で、西暦 1950 年から過去へ遡った年数で示される。

$^{14}\text{C}$  の半減期として、国際的に用いられている Libby の半減期 5,568 年を用いて  $^{14}\text{C}$  年代値を算出した。

年代値の誤差は one sigma ( $\pm 1$  ; 1 標準偏差) を示した。これは、同じ条件で測定を 100 回繰り返したとすると、測定結果が誤差範囲内に入る割合が 68 回である事を意味する。誤差を表示の 2 倍 ( $\pm 2$  ; 2 標準偏差) にとると、誤差範囲に入る割合は 95 回になる。

$^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  を用いて炭素同位体分別の補正を行ってある。

$^{14}\text{C}$  年代値から暦年代への較正は、年輪年代が確立された樹木年輪についての  $^{14}\text{C}$  濃度測定から得られた較正データを用いる。ここでは、INTCAL98 PROGRAM REV 4.1.2 (Stuiver, M. et al, 1998, Radiocarbon, 40, p. 1041-1083.) を用いて較正

暦年代は、 $^{14}\text{C}$  年代値が、 $^{14}\text{C}$  年代値-暦年代較正曲線と交わる点の暦年代値、および真の年代が入る可能性が高い暦年代範囲が示されている。計算には one sigma の誤差を用いたため、真の年代が、表示されたすべての範囲のどれかに入る確率が 68% ( $1 - 2 \times 0.32$ ) である。年代範囲の後に示された確率は、68%のうちで、さらに特定の年代範囲に入る確率を示す。

木製品試料の  $^{14}\text{C}$  年代および較正した暦年代を表 2 に示す。杭材(SK12)試料の  $^{14}\text{C}$  年代は、 $1725 \pm 20\text{yr BP}$  と得られた。暦年代較正を行うと、この $^{14}\text{C}$  年代は誤差を含めると西暦 260 ~ 380 年の間のある時期に生育したものとされる。一般に、木製品の  $^{14}\text{C}$  年代は、木製品が作られ、使用された時期よりも古い年代を示すはずである。樹木の年輪はそれぞれ生育年の情報を刻む。最外殻の年輪は伐採した年を示すが、内部の年輪は伐採以前に年輪が形成された時期を示す。従って、木製品の  $^{14}\text{C}$  年代測定では、たまたま樹木の内部を用いた場合には、伐採年よりも古い年代を示す。木材の伐採年は木製品の作成年よりも古く、木材の内部の年輪は伐採年よりもさらに古い。これは old wood effect と呼ばれる効果である。今回の測定結果は、土器編年から予想される年代である平安時代に比較して 300 年以上古い年代を示した。木製品の原材料である樹木が大木であれば、上記の old wood effect の可能性があるか。一方では、PEG 含浸処理で試料に付加された石油起源の炭素が完全に除去出来ないために、見かけ上古い年代が測定された可能性も考えられる。

板材(SK105)についても  $^{14}\text{C}$  年代は、 $2445 \pm 20\text{yr BP}$  と得られ、較正暦年代は紀元前 750-420 年の間の生育を示す。この試料は、土器編年から弥生中期と推察されており、SK105 試料と同様に  $^{14}\text{C}$  年代測定からは推定年代よりも 200 ~ 500 年古い年代が示される。これらの古い  $^{14}\text{C}$  年代は old wood effect によることも考えられるが、木製品の作成に、わざわざ大木の中心部を可能性は低いとすれば、含浸処理のために注入された PEG による可能性が高い。PEG 含浸処理の事実が分かっていたため、試料

の洗浄処理には十分に時間をかけたが、PEG 成分が完全に除去できているかは定かではない。同一の木片試料について、PEG 処理を施したものとしていないものについて比較するなどの実験的研究が不可欠であろう。

## 7.2 樹木年輪年代と<sup>14</sup>C年代ウイグルマッチング

<sup>14</sup>C年代測定では、<sup>14</sup>C年代算出における基本的な仮定として、過去の大気中二酸化炭素の<sup>14</sup>C濃度が、<sup>14</sup>C年代測定が適用される現在から6万年前に遡って常に一定であったとされる。しかし、この仮定が成立しないことは、Libby博士による<sup>14</sup>C年代測定法の開発後まもなく明らかとなっていた(Libby, 1955)<sup>7)</sup>。年代の明白な古代エジプトの遺品や年輪年代が決定されている年輪試料について得られた<sup>14</sup>C年代と推定された暦年代が一致しなかった。これは、<sup>14</sup>C年代測定の誤差に依るものではなく、<sup>14</sup>C年代と暦年代との系統的なずれであることが示された。1960年代には、過去の大気中二酸化炭素の<sup>14</sup>C濃度変動が樹木年輪を用いて盛んに研究された。日本では、木越(1966)<sup>18)</sup>、Kigoshi & Hasegawa(1966)<sup>9)</sup>らにより、屋久杉を用いた研究が進められ、<sup>14</sup>C濃度の経年変動を地磁気の変動と関連させて解析された。現在では<sup>14</sup>C濃度の経年変動は、樹木年輪を用いて11,850年前(暦年代で)まで、海洋底の縞状堆積物やサンゴ化石を用いて11,850-15,585年前の間、サンゴ化石のみを用いて15,585-40,000年前の間のデータが得られている。また、日本の水月湖湖底の縞状堆積物を用いて37,400年前頃までの<sup>14</sup>C濃度経年変動が得られている。これらのデータについて暦年代と<sup>14</sup>C年代の関係を図にすると、3千年前以前では、<sup>14</sup>C年代は、暦年代から大きくずれており、また数百年オーダーの長期変動と百年から数十年オーダーの短期変動が見られる。前者の長期変動は主として地磁気強度変動、後者の<sup>14</sup>Cウイグルと呼ばれる短期変動の凸凹は太陽活動に起因する<sup>14</sup>C生成率の経年変動によるものとされる。

<sup>14</sup>C濃度変動のウイグルは、樹木の特質によるものではなく、年輪形成の原料となる大気中CO<sub>2</sub>の<sup>14</sup>C濃度の変動による。従って、本来、同じ時期に生育した樹木年輪は同じような<sup>14</sup>C濃度変動を示すはずである。そこで、既に得られている<sup>14</sup>C年代-暦年代標準較正曲線(INTCAL98)を、ちょうど年輪年代学の年輪幅変動標準データと同じように用いる。すなわち、年代が未知の樹木年輪について年輪番号と年輪の<sup>14</sup>C濃度を測定し、それらをINTCAL98に絵合わせして、樹木の暦年代を決定する事ができる。この方法を<sup>14</sup>Cウイグルマッチングと呼ぶ(中村, 2000; 2001)<sup>2, 4)</sup>。

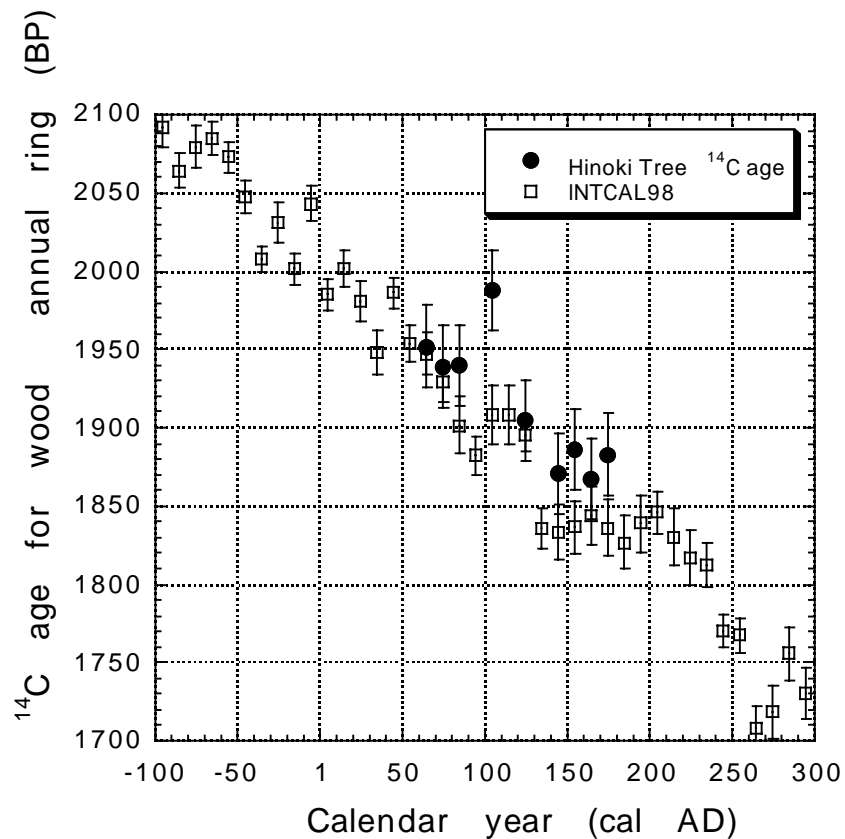


図7 年輪年代が既知のヒノキ材の $^{14}\text{C}$ 年代測定の結果と $^{14}\text{C}$ 年代 - 暦年代較正曲線 (INTCAL98) との比較

芦ノ湖湖底から採取された杉・ヒノキ材について、光谷・袴田(1998)<sup>20)</sup>は年輪年代法により年輪年代を決定し、既に測定されていた $^{14}\text{C}$ 年代と著しいずれのあることを示した。そこで、著者らは、これらの試料について $^{14}\text{C}$ 年代と年輪年代を詳細に比較するために、スギおよびヒノキ材の各1本について $^{14}\text{C}$ 年代測定を行った。ヒノキ材については10年ごとにまとめて、スギ材については5年ごとにまとめて分割した。スギ材は西暦926~1050年分、ヒノキ材は西暦61-180年分がある。年輪試料は粉碎し、酸-アルカリ-酸処理をした後、閉鎖系で燃焼して二酸化炭素に変え、さらにグラファイトに固化した。調製したグラファイトについて、タンデム加速器質量分析計を用いて $^{14}\text{C}$ 年代測定を行った。ヒノキ材について得られている結果を図6に示す。世界的に用いられている較正曲線INTCAL98に比べて、今回の測定結果は $^{14}\text{C}$ 年代値が系統的に古い方に約30年ずれている。このズレは、通常の $^{14}\text{C}$ 年代測定の誤差とほぼ同程度の大きさであるが、大いに気になる点である。 $^{14}\text{C}$ 濃度の地域差に起因することも考えられる。大気の交換が遅いとされる南北両半球は、陸地と海洋の面積

比が大きく異なっており，このため両半球の大気 CO<sub>2</sub> には<sup>14</sup>C の濃度差があり，南半球の試料は北半球の試料に比べて系統的に 24 ± 3 年古くなるという測定結果が得られている．これ以上に大きい <sup>14</sup>C 濃度差が，欧米で生育した樹木をもとにして作られた INTCAL98 と日本の樹木間に存在するとは考え難い．実際，Imamura et al(1999)<sup>9)</sup> では，INTCAL98 は日本産樹木試料の <sup>14</sup>C 濃度変動をよく説明できるとしている．

今後，スギ，ヒノキ材試料については測定点をさらに増やし，また，別固体の樹木年輪について，同様の試験を実施する計画である．

## 8 今後の展望

<sup>14</sup>C 年代測定は，AMS 法の開発により大きな発展を遂げた．今や，数千年前程度の比較的若い試料については ±20 ~ ±40 年の誤差 (1 error) で測定できる．また，測定可能な試料数は，試料調製さえできれば年間 2000 個を越えることが可能である．今後の技術改良によってさらに，正確度，精度の向上，測定効率の向上が進められるであろう．また，測定に必要な炭素試料の量についても，マイクログラム 程度のごく微量試料で <sup>14</sup>C 年代測定を可能にするための研究が進められている．このような年代測定技術の進歩に伴って，日本人の起源や日本での定住過程，土器編年，コメの日本への伝搬や古環境変動イベントの高精度年代解析など考古学研究への応用がさらに発展するものと期待される．

## 参考文献

- 1) 中村俊夫：加速器質量分析(AMS)による宇宙線生成放射性同位体の測定と若い地質年代測定への応用．地質学論集，49，121-136，1998．
- 2) 松浦秀治：私信および新聞報道 (2001年，7/11，9/7) による．2001．
- 3) 松浦秀治・近藤 恵：日本列島の旧跡時代人骨はどこまでさかのぼるか - 化石骨の年代測定法．「考古学と化学をむすぶ」(馬淵久夫・富永 健，編著)，東京大学出版会，135-168，2000．
- 4) 中村俊夫：放射性炭素年代とその高精度化．第四紀研究，印刷中，2001．
- 5) 中村俊夫・中井信之：放射性炭素年代測定法の基礎—加速器質量分析法に重点を置いて．地質学論集，29，83-106 (1988)．
- 6) 中村俊夫：放射線炭素法．考古学のための年代測定学入門．(長友恒人，編)，古今書院，1-36，1999．
- 7) 南 雅・中村俊夫：XAD-2 樹脂処理法による化石骨の AMS<sup>14</sup>C 年代 - ゼラチンの抽出法との比較 - ．第四紀研究，39(6)，547-557，2000．
- 8) 中井信之：放射性炭素 (<sup>14</sup>C) 年代測定法．日本第四紀学会編「第四紀試料分析法 (1) 試料調査法」，56-58，(1993)
- 9) 越邦彦：放射性炭素による年代測定．新実験化学講座、宇宙地球科学，丸善，10,1 337-351，1976．
- 10) 中村俊夫：最新の年代測定技術と考古学．地質と調査，3，67-76，2001



- 11) Stuiver, M., Reimer, P.J., Bard, E., Beck, J.W., Hughen, G.S.K.A., Kromer, B., McCormac, F.G., v.d. Plicht, J., and Spurk, M. : *CALIB Radiocarbon age calibration, 24,000-0cal BP*, *Radiocarbon*, 40, 1041-1083, 1998.
- 12) 中村俊夫 :  $^{14}\text{C}$  年代から暦年代への較正 . 「日本先史時代の  $^{14}\text{C}$  年代」, 日本第四紀学会, 21-40, 2000.
- 13) Van der Plicht : private communications, 2001.
- 14) Kitagawa, H. and van der Plicht, J. : Atmospheric  $^{14}\text{C}$  concentration to 45,000 yr B.P.: Late Glacial fluctuations and cosmogenic production. *Science*, 279, 1187-1190, 1998.
- 15) 名古屋大学年代測定総合研究センター : 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計業績報告書, I~VII, 1989~2001.
- 16) 磯町教育委員会 : 山添遺跡発掘調査報告書 - 三重県安濃町埋蔵文化財発掘調査報告書 10 - , pp.55, 2000.
- 17) Libby, W.F.: Radiocarbon dating, Univ. of Chicago Press, 1955, 175 pp.
- 18) 木越 彦 : 大気中における  $^{14}\text{C}$  濃度の経年変化 . 日本化学会誌 , 87(3), 209-220, 1966.
- 19) Kigoshi, K. and Hasegawa, H. : Secular variation of atmospheric carbon concentration and its dependence on geomagnetism. *Geophys. Res. Lett.* 71, 1065-1071, 1966.
- 20) 光谷拓実・袴田和夫 : 箱根芦ノ湖の湖底木と南関東の巨大地震 . 日本文化財科学会第15回大会研究発表要旨集, 22-23, 1998.
- 21) Imamura, M., Sakamoto, M., Shiraishi, T., Nakamura, T., and J. Van Der Plicht : Radiocarbon calibration for Japanese wood samples wiggle-matching analysis for a test specimen. *Annales du colloque <C14 Archeologie>*, 79-82, 1998.