

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02947

研究課題名(和文) 化学的指標に基づいた炭化物の高精度炭素14年代決定法の確立

研究課題名(英文) Achievement of accurate C-14 dating for charcoal based on a chemical index

研究代表者

南 雅代 (MINAMI, MASAYO)

名古屋大学・宇宙地球環境研究所・准教授

研究者番号：90324392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：炭化物の炭素14年代測定のための化学処理法として用いられるABA法(酸/アルカリ/酸処理法)とABOx-SC法(酸/アルカリ/酸化処理-段階加熱法)の外來炭素の除去効果を、化学処理後に残存する成分の炭素14年代だけでなく、化学組成・化学構造変化を調べることにより比較した。その結果、ABOx処理のほうがABA処理に比べ、残存している外來炭素をより効率的に除き、化学的に安定で高分子量の多環芳香族化合物(炭化物試料の本質成分)を抽出する効果が高いことがわかった。一方、3万年より若い試料の場合は両者の化学処理法の違いによってあまり差が見られず、化学処理後の段階加熱が重要であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：This study assesses two pre-treatments of charcoal samples: acid-base-acid (ABA) treatment and acid-base-oxidation with stepped combustion (ABOx-SC) treatment. In addition to C14, the effects of the treatments on the chemical structure and composition of charcoal were studied.

The ABOx-treated charcoal yielded older C14 dates than the ABA-treated samples, probably owing to the effects of removing organic contaminants bound to the edges of the aromatic molecular structures produced by the original pyrolysis. This investigation of the structural and compositional changes of charcoal during its pre-treatment demonstrates that oxidation treatment and stepped combustion can remove contaminants preferentially from the ABA-treated charcoal and ABOx-treated charcoal, respectively. Especially, the stepped combustion, not the chemical oxidation, is a key to reduce contaminant residue left after ABA and ABOx treatments.

研究分野：同位体地球化学、文化財科学

キーワード：炭素14年代 炭化物 化学処理 元素分析 赤外吸収スペクトル 蛍光X線回折パターン

1. 研究開始当初の背景

炭化物は、植物を形成するセルロースやデンプンなどの多糖類やリグニンが熱分解により縮合多環芳香族化合物を生じることで形成される。多環芳香族化合物は化学的に安定であり、埋没による変質を受けにくいと考えられるため、遺跡から出土する炭化物は¹⁴C年代測定の試料として有用であり、これまで遺跡の文化層ならびに堆積層の年代決定に広く用いられてきた。しかし、炭化物は、土壌埋没中に、土壌に含まれる炭酸塩や腐植酸など、炭化物本来の¹⁴C年代値をずらす要因となる外来炭素を取り込む。そのため、高確度¹⁴C年代決定のためには、これらの汚染物質を除く処理が必要であり、これまで、酸/アルカリ/酸処理 (Acid/Base/Acid: ABA 処理) が一般に用いられてきた。近年、Bird *et al.* (1999)において、ABA 処理の後半の酸処理を二クロム酸カリウム・硫酸溶液による酸化処理に置き換えた酸/アルカリ/酸化処理 (Acid/Base/Oxidation: ABOx 処理) + 段階加熱 (Stepped-Combustion: SC) を行う ABOx-SC 法が提案され、ABA 処理法よりも効果的に外来炭素を除去し、より信頼性のある¹⁴C年代を得るのに有効であるとして注目を集めている。

しかし、ABOx-SC 処理法の有効性が強調される一方、その根拠は¹⁴C年代値のみの結果論で、化学的な根拠が提示されていない問題点がある。ABA 処理法との違いを明らかにするためには、化学処理によりどのような外来成分が除去され、どのような成分が残存しているのかを明らかにすることが、信頼性のある¹⁴C年代測定のために重要である。炭化物が化学処理により化学構造的にどのように変化するかに関する研究はいくつか行われているが (e.g. Rebollo *et al.*, 2008)、¹⁴C年代値にからめた議論の例はこれまでされていない。したがって、現在、炭化物から外来炭素が除去される過程を具体的に示す化学的指標を確立し、¹⁴C年代値を含めた議論を行うことが早急に求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、炭化物の化学処理により、どのような外来炭素成分が除去され、どのような成分が残存しているのかを、赤外吸収 (IR) スペクトル、元素比 (酸素 O /炭素 C 比・水素 H /炭素 C 比) 等の化学的指標で明らかにすることによって炭化物の¹⁴C年代測定の確かさの評価を行うという“化学的指標に基づいた炭化物の高確度¹⁴C年代決定”を目指す。¹⁴C年代が既知の炭化物を対象として検証を行ない、本手法の確立を目指す。

まず、基礎データとして、外来炭素の汚染のない現生の米、木材を 250~500°C のさま

ざまな温度で加熱した炭化物について、H/C・O/C、IR スペクトルを調べ、温度による化学構造・元素組成の違い、また、化学処理による変化を押さえる。その後、H/C・O/C、IR スペクトルの化学的指標を用いて炭化物の¹⁴C年代値の確かさの評価を行い、炭化物の高確度¹⁴C年代決定を目指す。用いる炭化物試料としては、年代が既知の根来寺の炭化米 (AD1585)、南九州の火砕流堆積物中の炭化樹木、始良カルデラ起源の大隅降下軽石と入戸火砕流中の炭化樹木 (30,009±189 cal BP, Smith *et al.* 2013)、前橋泥流堆積物中の炭化物 (24,000±650 BP, 新井 1967)、ほとんど¹⁴Cを含まないイラン南部アルサンジャンの Tang-e Sikan 洞窟遺跡 トレンチ B3、第 6 層 (石器形式から、中期旧石器位時代と推定) から採取した炭化物、¹⁴Cを含まない阿蘇 4 火砕流による炭化材 (~90 ka) である。最終的に ABOx-SC 処理法が有効であるのかどうかの評価を総合的に行い、化学的指標に基づいた炭化物の高確度¹⁴C年代決定法を確立する。

3. 研究の方法

3.1. 試料の化学前処理

各試料をメノウ乳鉢で粉碎し、超純水 (Milli-Q Gradient A10) を用いて超音波洗浄することで試料表面に付着した物質を除去した。各試料を 4 分画し、その内の 1 分画は化学処理を行わず、残り 3 分画にはそれぞれ酸処理のみ (A 処理)、酸-アルカリ-酸処理 (ABA 処理)、酸-アルカリ-二クロム酸カリウム溶液処理 (ABOx 処理) の 3 つの化学処理を行った。A 処理は 1.0M-HCl (12 時間)、ABA 処理は 1.0M-HCl (12 時間)・1.0M-NaOH (1 時間)・1.0M-HCl (12 時間)、ABOx 処理は 1.0M-HCl (12 時間)・1.0M-NaOH (1 時間)・0.1M-K₂Cr₂O₇/2.0M-H₂SO₄ (20 時間) で行った (以下、ABOx 処理における二クロム酸カリウム溶液による処理を Ox 処理とする)。各溶液による処理は 60 の加熱下で行い、種類の異なる溶液に移る際には Milli-Q 超純水で 4 回洗浄を行った。各処理の全行程が終了後に、Milli-Q 超純水で 4 回洗浄し、中性になったことを確認してから 80 で乾燥した。

NaOH 処理時に黒褐色に呈色した上澄みを別の遠沈管に移し、そこに 6.0M-HCl を加えアルカリ抽出成分を沈殿させた。この溶液を遠心分離した後に、凍結乾燥し、粉末状のアルカリ抽出成分を得た。

3.2. フーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR)

試料と KBr プレートでメノウ乳鉢で粉碎し均一化した。この粉末から錠剤を作成し、Perkin Elmer 社製の Spectrum 2000 で赤外吸収スペクトル (以下、IR スペクトル) を観測し

た。波数領域は 7800–350 cm^{-1} 、積算回数は 50 回である。

3.3. 元素分析

C・H 分析には試料約 1–2mg をスズカップに、O 分析には試料約 1mg を銀カップにそれぞれ秤量し、大気を除きながら包み、分析試料とした。各分析試料を Elementar 社製の vario EL cube により、C・H ならびに O の含有量を測定した。標準物質として、C・H 分析にはスルファニルアミド（分子式： $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、C 含有率：41.85%、H 含有率：4.68%）、O 分析には安息香酸（分子式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 、O 含有率：26.2%）を用いた。試料中の各元素の含有量から、原子数比 H/C 値および O/C 値を算出した。

3.4. ^{14}C 年代測定

化学処理後の炭化米試料を約 2–3 mg 秤量し、9 mm の石英管に酸化銅、銀線、還元銅とともに入れ、真空引きをした後、封管した。これをマッフル炉にて 900 で 4 時間加熱してガス化した。段階加熱を行なう試料は、6 mm の石英管に試料、石英綿、銀線を詰め込んだものを 9 mm の石英管に入れ、真空引きをした後、封管した。これをマッフル炉にて 630 で 2 時間加熱したものを真空ラインに接続し、真空引きした後、再び封管して、マッフル炉にて 900 で 4 時間加熱してガス化した。これらの試料ガスを CO_2 精製用ガラス真空ラインに導入し、液体窒素、エタノール/液体窒素、n-ペンタン/液体窒素の冷媒を用いて CO_2 の精製をした。 CO_2 精製用ガラス真空ラインに導入して得られた CO_2 ガスを、触媒の鉄と水素ガスとともに封管し、650 で 6 時間加熱させ、グラファイトを作成した。試料グラファイトの ^{14}C 測定は、名古屋大学宇宙地球環境研究所のタンデム加速器質量分析計で行った。標準物質としては、シュウ酸（NIST SRM4990）を、ブランク試料としては ^{14}C が検出限界以下である阿蘇 4 火砕流による炭化材（ ~ 90 ka）を用いた。 ^{14}C 年代値の暦年較正には IntCal13 に基づく OxCal4.2 を用いた（Bronk Ramsey, 2009; Reimer *et al.*, 2013）。

4. 研究成果

(1) 根来寺の炭化米 (AD1585)

< 富山ほか, 2016 >

炭化物試料の ^{14}C 年代測定における化学処理により、セルロースやデンプンといった脂肪族化合物、リグニン、熱分解によるこれらの多環芳香族化にともない生成する反応中間生成物、ならびに土壌から取り込んだ腐植酸が除去され、ABA 処理後ならびに ABOx 処理後に残存する成分は、化学的に安定な多

環芳香族化合物が主であった。

IR スペクトルからは、ABOx 処理後の方が ABA 処理後よりも-COOH や-OH に富んだ低分子量芳香族や脂肪族が炭化物から除かれ、多環芳香族に富んだ成分が得られていることがわかった。また、H/C からは、Ox 処理を行うことで、より効率的に腐植酸や脂肪族が炭化物から除かれ、多環芳香族化合物に富むことが示唆された（図 1）。このことから、ABOx 処理のほうが、より効率的に分子量が小さく親水性が高い成分（外来炭素を多く含む成分）を除くことが可能であり、化学的に安定で高分子量の多環芳香族化合物を得る効果が高いことがわかった。

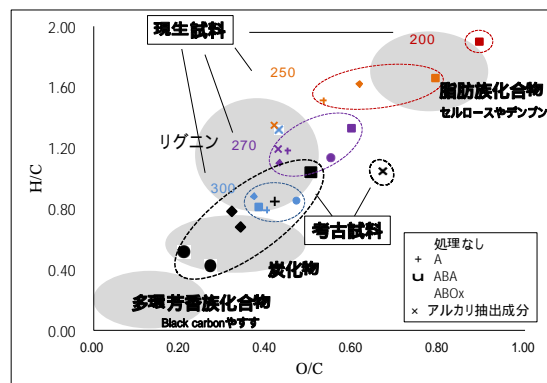


図 1 現生米と根来寺の炭化米試料の化学処理後の H/C 値と O/C 値。

炭化物の ^{14}C 年代値の信頼性の評価として、C 含有量に加え、H/C 値および O/C 値も有効な指標になり得ることがわかった。この指標の確立には、さまざまな年代・保存状態の試料の分析例を増やし、詰めていく必要がある。

本研究で用いた和歌山県根来寺坊院跡から出土した炭化米の ^{14}C 較正年代は、ABA 処理、ABOx 処理、さらに段階加熱を行なった場合も 1585 年を 2 標準偏差範囲に含む結果となり（図 2）炭化米の形状、H/C および O/C 値、IR スペクトルから、270 から 300 程度の熱を受けたと考えられることから、この炭化米は、天正 13 年（AD 1585）の豊臣秀吉による焼き打ちの際の兵火によって生成したものと結論づけられた。

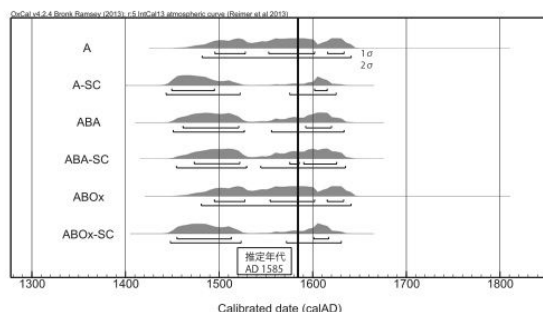


図 2 根来寺出土炭化米の ^{14}C 較正年代。

(2) 南九州の火砕流堆積物中の炭化材

< Tomiyama *et al.*, 2016 >

南九州の火砕流堆積物中の炭化材に対し、ABA 処理と ABOx-SC 処理の違いによる ^{14}C 年代、IR スペクトル、O/C 比・H/C 比を詳細に調べた。その結果、ABA 処理後の試料は ABOx 処理後の試料よりも若い年代を示す傾向が見られ、H/C および O/C 値、IR スペクトルの結果から、ABA 処理後の試料は、多環芳香族化合物の縁に繋がっている汚染炭素が残存していることが明らかになった。一方で、段階加熱 (SC) を加えることにより、ABA-SC 試料の ^{14}C 年代値は古い年代にシフトし、ABOx-SC 処理後の試料とほぼ等しく、かつ、最も古い年代を示す結果が得られた (図 3)。外来の腐植酸を含むと考えられる NaOH 抽出成分 (NaOH-extract) の ^{14}C 年代は明らかに若い年代を示すことから (図 3)、汚染炭素は若い年代を持っており、SC 処理により、年代が古くなったことから、化学処理後に残存した外来炭素が除去されたと考えられる。つまり、ABA 処理と ABOx-SC 処理後の年代の違いは、後半の A 処理を Ox 処理に置き換えたことによるものではなく、SC 処理の有無による可能性が示唆された。今回の結果は、従来の ABA 法で化学処理を行った試料に段階加熱を行うことで、より信頼性ある年代が得られることを示しており、汎用性のある重要な成果である。

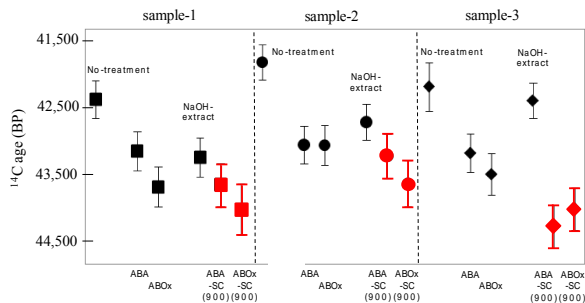


図 3 炭化樹木の化学処理による ^{14}C 年代の違い。同じ炭化樹木の異なる部位を 3 箇所測定。ABA-SC(900), ABOx-SC(900): 630 で発生した CO_2 を除去した後、900 で発生した CO_2 のみを回収。

(3) 大隅降下軽石と入戸火砕流中の炭化樹木

< 南ほか, 2017 >

水月湖の堆積物コアの分析から $30,009 \pm 189$ cal BP (Smith *et al.* 2013) という暦年代が求められている始良テフラ (AT テフラ) 層の炭化物を用いて、試料処理による ^{14}C 年代の違いを調べた。用いた試料は、池田ほか(1995)によって分析された南九州の始良カルデラ起源の大隅降下軽石と入戸火砕流中の炭化樹木である。この試料に ABA、ABA-SC、ABOx-SC の 3 種類の処理を行い、 ^{14}C 年代の

違いを調べた。

ABA-SC(900)、ABOx-SC(900)は、ABA、ABA-SC(630)、ABOx-SC(630)より、1000–2000 年古い ^{14}C 年代を示した (図 4)。つまり、ABA、ABOx 処理いずれにおいても、段階加熱を行った場合は、ほぼ等しく、古い年代が得られることがわかる。この結果は、Tomiyama *et al.* (2016)と同じである。

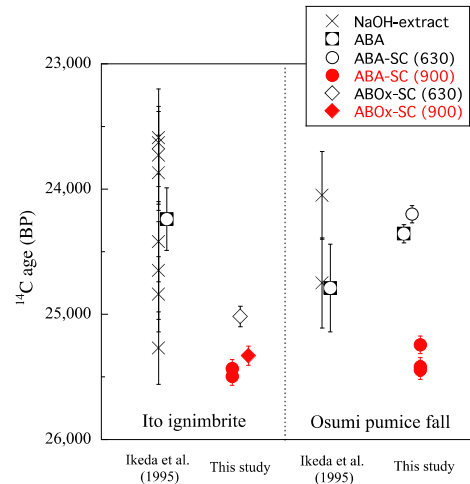


図 4 入戸火砕流と大隅降下軽石中炭化樹木試料の化学処理による ^{14}C 年代の違い。池田ほか (1995) の ^{14}C データは、名古屋大学タンデロン加速器質量分析計 1 号機によるものである。ABA-SC(630), ABOx-SC(630) : 試料を ABA/ABOx 処理後、段階加熱により 630 で発生した CO_2 を回収。ABA-SC(900), ABOx-SC (900)は図 3 と同じ。

(4) 前橋泥流堆積物中の炭化木片

< 佐藤ほか, 2018 >

約 2.4 万年前とされてきた前橋泥流につき、堆積物に含まれる木片の AMS- ^{14}C 年代を高精度で測定することにより、泥流が流下・堆積した年代の再検討を行った。利根川河岸の露頭から採取した試料の ^{14}C 年代を測定したところ、630 で加熱して発生した CO_2 の ^{14}C 年代は $22,410 \pm 60$ BP、その後の 900 で加熱して発生した CO_2 の ^{14}C 年代は $22,570 \pm 60$ BP となった。一方、段階加熱せず 900 までに発生したガスを全部回収した場合の年代値は $22,570 \pm 60$ BP となった。念のため段階加熱せず 900 までのガスを全部回収してグラファイト化した場合の年代値は $22,500 \pm 80$ BP であった。これらの結果から、段階加熱することにより、化学処理後に残存していたわずかな外来炭素、酸化銅中の炭素、試料などの表面に付着していた大気 CO_2 が除去されたと考えられ、900 で発生した CO_2 の ^{14}C 年代 $22,570 \pm 60$ BP が最も信頼できる年代値と解される。IntCal13 を用いて暦年較正した年代値は $27,180 - 26,589$ cal BP となり、従来の推定より 3000 年ほど古い結果が

得られた。つまり、これまで、「2.4万年前」と言われていた前橋泥流の年代は3000年ほども若くみえていたことになる。今後、泥流堆積物の高精度の年代を明らかにすることにより、火山の噴火活動と山体崩壊の関係を把握するための重要な手掛かりが得られると期待される。

(5) ほぼ ^{14}C -free 炭化物の ^{14}C 年代

図5に、トレンチ B3、第6層から得られた炭化物の ^{14}C 値を、阿蘇4火砕流堆積物中の木片 Aso-4 ならびに、ほとんど ^{14}C を含まないシュウ酸(和光純薬製)の値とともに示す。炭化物の ABA-SC (900)と ABOx-SC (900)処理後の ^{14}C 年代値を比べてみると、ABOx-SC (900)のほうがわずかに古い傾向があるものの、ほとんど差は見られない。また、ABOx-SC (630)は明らかに ^{14}C 年代が若く、現代炭素の汚染をわずかに含んでいると考えられる。ABOx-SC (900)の結果が Aso-4 の ^{14}C 値とほぼ差がないことから、本炭化物は ^{14}C 計数検出限界に近い年代をもつと言える。

Aso-4 の値が ^{14}C -free シュウ酸よりわずかに高い値を示すのは、化学処理の過程で混入した汚染の影響と考えられる。これは、 ^{14}C 計数検出限界に近い試料の ^{14}C 年代を測定する場合、試料と同じ処理をしたグラファイトによるバックグラウンド補正を行わないと、正しい ^{14}C 年代決定が行われないことを示している。

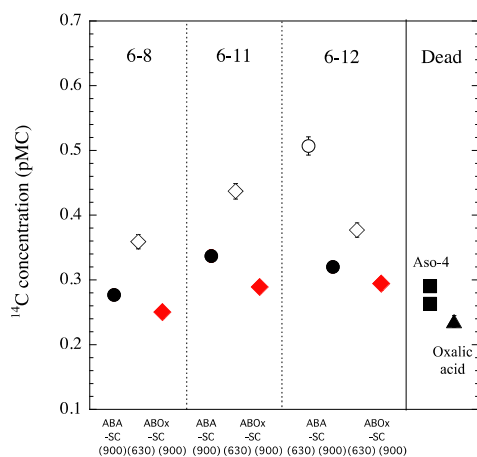


図5 Tang-e Sikan 洞窟遺跡の炭化物の化学処理による ^{14}C 値の違い。
 ^{14}C バックグラウンドによる差し引きなしの値、ABA-SC (630)等の表記は図3、図4と同じ。

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 10 件)

Minami, M. (2016) Radiocarbon Dating of Charcoal Remains (Operation E). *al-Rāfidān*/国士舘大学イラク古代文化研究所, XXXVII, 136-140. 査読有

富山慎二・南 雅代・中村俊夫・金原正明 (2016) 炭化物の ^{14}C -前処理過程の化学的解明-和歌山県根来寺坊院跡から出土した炭化米の分析-. *考古学と自然科学*, 72, 45-61. 査読有

Tomiya, S., Minami, M., Nakamura, T., Mimura, K., and Kagi, H. (2016) Changes of chemical structure and composition of charcoal by radiocarbon pre-treatments: Decontamination by ABA and ABOx treatments. *Radiocarbon*, 58, 565-581. 査読有

南 雅代 (2016) 炭化物の信頼性ある ^{14}C 年代測定. *新学術領域研究ニュースレター*, 8, 7-1. 査読無

中村俊夫・南 雅代ほか 12 名 (2017) 名古屋大学タンデトロン AMS ^{14}C システムの現状と利用 (2016). *名古屋大学年代測定研究*, 1, 141-148. 査読無

南 雅代・富山慎二・中村俊夫 (2017) 炭化物の高精度 ^{14}C 年代測定のための試料調製法の検討. *第 19 回 AMS シンポジウム報告集*, 82-85. 査読無

中村俊夫・北川浩之・南 雅代ほか 10 名 (2017) 名古屋大学タンデトロン AMS ^{14}C システムの現状と利用 (2016 年度). *第 19 回 AMS シンポジウム報告集*, 34-37. 査読無

中村俊夫・南 雅代ほか 12 名 (2018) 名古屋大学タンデトロン AMS ^{14}C システムの現状と利用 (2017). *名古屋大学年代測定研究*, 2, 79-87. 査読無

佐藤興平・南 雅代・中村俊夫・武者 巖・柴田 賢 (2018) 火山体崩壊に起因する火山災害軽減のためのパイロット研究: 木片の ^{14}C 年代測定と巨石の Sr 同位体比からみた前橋泥流の時空分布. *名古屋大学年代測定研究*, 2, 35-39. 査読無

佐藤興平・南 雅代・中村俊夫・柴田 賢・児玉美穂・武者 巖 (2018) 木片の ^{14}C 年代測定による前橋泥流堆積時期の再検討(予察). *群馬県立自然史博物館研究報告*, 22, 95-101. 査読有

[学会発表](計 6 件)

Nakamura, T., Minami, M. ほか 8 名: Present status of ^{14}C AMS system at Nagoya University (2014/15). 6th East Asian Conference on AMS, Taiwan National University, Taipei, Taiwan, 5-8, X, 2015.

南 雅代・富山慎二・中村俊夫: 炭化物の高精度炭素 ^{14}C 年代測定のための試料調製

法の検討．第 19 回 AMS シンポジウム・2016 年度「樹木年輪」研究会共同シンポジウム，国立歴史民俗博物館，17-19. XII. 2016.

中村 俊夫・北川浩之・南 雅代ほか 10 名：名古屋大学 AMS ^{14}C 測定の現状と応用研究(2016)．第 29 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会，筑波大学，30. VI-I. VII. 2016.

中村俊夫・北川浩之・南 雅代ほか 10 名：名古屋大学タンデトロン AMS システムの現状(2016 年度)第 19 回 AMS シンポジウム・2016 年度「樹木年輪」研究会共同シンポジウム，国立歴史民俗博物館，17-19. XII. 2016.

南 雅代：年代測定研究部における AMS 測定試料の前処理技術開発-現況報告と将来展望-．名古屋大学宇宙地球環境研究所年代測定研究シンポジウム，名古屋大学，30-31. I. 2017.

中村俊夫・南 雅代ほか 12 名：名古屋大学タンデトロン AMS ^{14}C システムの現状と利用(2016)．名古屋大学宇宙地球環境研究所年代測定研究シンポジウム，名古屋大学，30-31. I. 2017.

〔図書〕(計 1 件)

南 雅代： ^{14}C 年代測定 『放射化学の事典』VIII 章(宇宙・地球化学)，項目 136．海老原 充・日高 洋 編，朝倉書店。(2015) 査読有

6．研究組織

(1)研究代表者

南 雅代(MINAMI MASAYO)
名古屋大学・宇宙地球環境研究所・准教授
研究者番号：90324392

(2)研究分担者

鍵 裕之(KAGI HIROYUKI)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：70233666

三村 耕一(MIMURA KOICHI)
名古屋大学・大学院環境学研究科・准教授
研究者番号：80262848

(3)研究協力者

富山 慎二(TOMIYAMA SHINJI)
名古屋大学・大学院環境学研究科・M2 年

中村 俊夫(NAKAMURA TOSHIO)
名古屋大学名誉教授
研究者番号：10135387