

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26560144

研究課題名(和文) 骨の炭酸ヒドロキシアパタイトを用いた炭素14年代測定の試み

研究課題名(英文) Attempt on accurate radiocarbon dating of carbonate hydroxyapatite in a cremated bone

研究代表者

南 雅代 (Masayo, Minami)

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機成分のコラーゲンが残存していないために炭素14年代測定が不可能とされてきた火葬骨試料に対し、無機成分の炭酸ヒドロキシアパタイト(CHa)を用いて高確度な炭素14年代測定が可能かどうかを調べた。その結果、1)骨は高温(750℃以上)で加熱されるとアパタイトの結晶性が高くなり、焼成作用や汚染の影響を受けにくくなること、2)真空下で0.1 mol/L酢酸と1時間反応させることにより、二次炭酸塩や汚染炭素を効率的に除去し、骨CHa中の炭素のみを抽出することが可能であること、3)アパタイトの結晶性が高い火葬骨においては、CHaを用いた信頼性ある炭素14年代測定が可能であること、が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to examine whether or not inorganic carbonate hydroxyapatite (CHa) in a cremated bone, which remains little organic collagen, can provide accurate radiocarbon (C14) dates. The obtained results are as follows: 1) The cremated bone suffering from heat at the high temperature more than 750 °C have high crystalline of apatite and are not easily contaminated by exogenous contaminants during burial, 2) Sample treatment of a cremated bone with 0.1 mol/L acetic acid for 1 h under vacuum can remove secondary carbonate and foreign carbon effectively to extract innate carbon in the bone CHa, and 3) The CHa in cremated bone with high crystalline of apatite is useful for accurate C14 dating.

研究分野：同位体地球化学

キーワード：火葬骨 炭素14年代 炭酸ヒドロキシアパタイト XRDパターン FTIRスペクトル

1. 研究開始当初の背景

遺跡等から出土する人骨は当時の生活環境など考古学・人類学的に重要な情報を多数保持している。これらの情報に必要不可欠な時間軸を与えるためには、骨を直接年代測定し、正確な年代を得ることが重要である。骨の年代測定においては、有機成分の硬タンパク質コラーゲンが化学的風化作用に安定であることを利用し、骨コラーゲンからゼラチンを抽出して炭素 14 (^{14}C) 年代測定するのが一般的である。しかし、この方法は、骨試料中にコラーゲンが残存している場合は有効であるが、コラーゲンが残存していない試料に対しては使えない。そこで、近年、骨の無機成分の炭酸ヒドロキシアパタイト (ヒドロキシアパタイト中のリン酸基 PO_4^{3-} の一部が炭酸基 CO_3^{2-} に置き換わったもの: CHa) に対して ^{14}C 年代測定を行う試みが行われつつあった (例えば Saliege *et al.*, 1995; Van Strydonck, 2013)。骨の無機成分は土壤中で容易に交換または分解されやすく、正確な ^{14}C 年代測定には適さないと言われているが、火葬骨の場合は、CHa を用いた骨の ^{14}C 年代測定が有効である可能性が指摘されており、早急に検討する必要がある。

2. 研究の目的

本研究は、火葬骨に対し、無機成分の CHa を用いて信頼性のある ^{14}C 年代測定を実現することを目的とする。そのために、主として以下の 3 点の研究を推進する。

- (1) 骨 CHa の炭素のみを抽出する手法の確立
埋没中に入り込んだ外来炭素を適切な化学処理によって除去し、骨から CHa 中の炭素のみを抽出することにより、信頼性のある ^{14}C 年代を得るために最適な手法を確立する。
- (2) アパタイト結晶化度と ^{14}C 年代の関係
粉末 X 線回折 (XRD)、フーリエ変換赤外分光分析 (FTIR) から推定される骨 CHa のアパタイトの結晶性と ^{14}C 年代値の関係を調べ、どのような状態 (加熱温度、保存状態等) の火葬骨であれば、CHa を用いた高確度な ^{14}C 年代測定が可能かを明らかにする。
- (3) 年代既知の火葬骨試料を用いた検証
奈良県生駒郡三郷町の持聖院に保管されている蔵骨器内の「貞慶」(生存期間: AD 1155-1213) の火葬骨ならびに滋賀県多賀町の敏満寺石仏谷墓跡から出土するいくつかの火葬骨 (12-14 世紀頃と推定) の CHa の ^{14}C 年代測定を行い、(1)(2) の研究内容を詰めていく。

3. 研究の方法

- (1)-1 二次生成炭酸塩ならびに吸着炭素等を除去し、骨 CHa 中の炭素のみの分画を抽出・分析する必要がある。そのための手法として、Balter *et al.* (2002) による真空下での酢酸リーチング法を検討する。

(1)-2 骨 CHa 中の炭素の含有量は低く、極微量炭素量での ^{14}C 分析が求められる。申請者が所属する名古屋大学宇宙地球環境研究所では、加速器質量分析計による試料炭素量 200 μg 以上の ^{14}C 測定が可能であるが、200 μg 以下の場合には試料 C-Fe (触媒) から十分な ^{14}C イオンビーム強度が得られず、高精度な測定が困難であった。そこで、本研究においては、試料 C と触媒 Fe の反応比、ターゲットへの試料の詰め方等の改良を行うことにより、200 μg 以下の極微量の試料炭素での高精度な ^{14}C 年代測定を実現する。

(2) 骨 CHa がどの程度結晶化作用を受け、結晶化が進んでいるかは、XRD パターンから計算される結晶化度 (CI, Paerson *et al.*, 1995)、FTIR スペクトルから計算される CHa 中の PO_4^{3-} の振動モードのスプリットングファクター (FTIR-SF, Weiner and Bar-Yosef, 1990; Thompson *et al.*, 2009) から推定可能であると言われている。現生イノシシの骨を段階的に (300、450、600、750、900 で 1.5 時間) 加熱させ、CI と FTIR-SF を測定し、加熱温度と骨 CHa のアパタイトの結晶性の関係を明らかにする。

(3) 火葬骨には、同一骨片にも白色部分と暗褐色部分の部分が存在し、熱のかかり具合が異なる可能性が考えられた。そこで、白色部分と暗褐色部分を分離し、それぞれに対して XRD、FTIR 分析を行い、アパタイトの結晶化度の違いを明らかにした後、 ^{14}C 測定を行う。年代が既知の持聖院の「貞慶」の火葬骨、さまざまな加熱・保存状態の火葬骨が出土している敏満寺石仏谷墓跡の試料に対して、以上の実験を試み、得られた結果をもとに、アパタイトの結晶化度と、 ^{14}C 年代の信頼性の関係を明らかにする。

4. 研究成果

(1)-1 二次生成炭酸塩ならびに吸着炭素を除去し、骨 CHa 中の炭素のみを抽出するための方法として、試料骨粉を真空下で 0.1 mol/L 酢酸と 1 時間反応させ、その後、骨残渣を真空下でリン酸と反応させる方法が適当であることを明らかにした。

この手法を持聖院の貞慶の火葬骨に適用した結果、得られた ^{14}C 年代はおおよそ貞慶の没年と誤差範囲で一致した。このことから、試料に沈着する二次的な炭酸塩を効果的に除去可能であり、骨 CHa を用いた ^{14}C 年代測定法が有効であることが示された。

(1)-2 触媒 Fe 粉の量をこれまで使用していた 1.5 mg から 1.2 mg に、また、試料グラフアイトを詰めるターゲットの穴の径を 1.5 mm から 1.0 mm に小さくすることにより、100 μg 程度の炭素量で、100 nA 以上の $^{12}\text{C}^{3+}$ のビーム強度を保ちながら ^{14}C 測定が可能になった。このことにより、100 μg の炭素量での高精度な ^{14}C 年代測定が実現できた。

(2) 300、450、600、750、900 で加熱した現生イノシシの骨の FTIR スペクトルと XRD パターンを図 1 に示す。300–600 の加熱温度では、イノシシ骨の XRD パターンは幅広いピークを示すが、750 以上の加熱温度になると、鉱物のヒドロキシアパタイトの XRD パターンに似た鋭いピークを示しており、750 以上の加熱温度で骨 CHa の結晶性が急激に高まることを示している。750 以上で加熱された骨試料の炭素含有量は 600 で加熱された骨試料の炭素含有量と比べ 70% 以上減少しており、600 と 750 の間で CHa 中の炭酸塩の分解が急速に進むことが考えられる。炭酸基はリン酸基や水酸基とはイオン半径が異なるため、CHa の結晶性を低下させる要因と考えられる (Zazzo *et al.*, 2011)。つまり、750 以上の加熱温度では炭酸基の分解が進んだため、CHa の結晶性が高まったと考えられる。

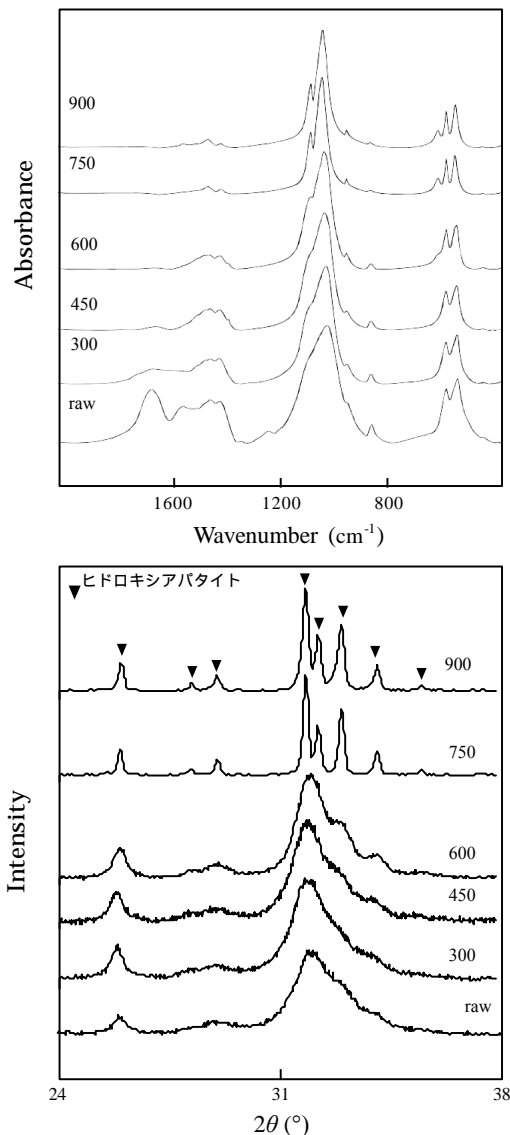


図 1. 現生イノシシ骨の
(上) FTIR スペクトル (下) XRD パターン

(3)-1 貞慶の火葬骨を、白色を呈する骨片と暗褐色を呈する骨片に分け、それぞれ ^{14}C 年代測定を行った。その結果、誤差範囲内ではあるが、白色骨片のほうが暗褐色骨片よりもわずかに古い年代を示す傾向が見られた。また、XRD パターン (図 2) FTIR スペクトルの結果から、白色骨片のほうが暗褐色骨片よりもアパタイトの結晶性が高く、750 以上に加熱した現生イノシシ骨が示すパターン (図 1) に類似していた。このことから、白色部分は火葬時に高温の熱を被った部分であったと考えられ、アパタイトの結晶性が高かったために外来炭素の汚染を受けにくかったと考えられる。

アパタイトの結晶性が高い白色骨片 2 試料の較正暦年代は 2 の誤差範囲において 1147–1218 cal AD であった。得られた年代は、貞慶の没年 (AD 1213) を含み、かつ、少し前の年代を示しており、CHa 中の炭素のターンオーバーの期間を考慮すると、貞慶の火葬骨に対して、高精度な ^{14}C 年代測定が実現可能であったと言える。

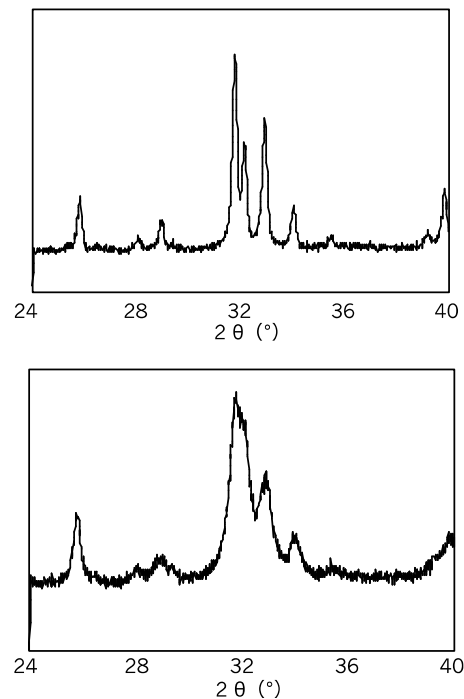


図 2. 貞慶の火葬骨の XRD パターン
(上) 白色を呈する部分の骨片
(下) 暗褐色を呈する部分の骨片

(3)-2 滋賀県多賀町の敏満寺石仏谷墓跡から出土するいくつかの火葬骨に対し、XRD パターン、FTIR スペクトルの結果から、アパタイトの結晶性が高い骨片を選択し、骨 CHa の ^{14}C 年代測定を行った。得られた結果は、同層から採取された炭化物の ^{14}C 年代 (870 ± 30 BP, 敏満寺遺跡報告書, 2008) ならびに、骨壺の型式から推定されている埋葬年代 (12–14 世紀) にほぼ一致した。また、火葬骨試料は、遺構毎にわずかに年代が異なる傾向が

見られた。今後、遺構毎の試料測定数を増やすことにより、この遺跡に対して新たな知見が得られる指針が与えられた。

以上の(1)–(3)の結果から、骨は高温(750以上)で加熱されると、骨CHa中のアパタイトの結晶化が進み、続成作用や汚染の影響を受けにくくなること、適切な化学リーチング処理を行うことにより、二次生成炭酸塩や汚染炭素を効率的に除去し、骨CHa中の炭素のみを抽出することが可能であること、アパタイトの結晶性が高い火葬骨においては、CHaを用いた信頼性ある¹⁴C年代測定が可能であることが明らかになった。

一方、火葬骨から、年代だけでなく生前の食性情報を引き出すことも可能かどうかを調べるために、予察的に持聖院の貞慶の火葬骨に対し、ストロンチウム(Sr)/カルシウム(Ca)元素比、Sr安定同位体比を測定した。その結果、アパタイトの結晶性が高い白色の骨片は、草食動物が示す範囲の値を示し、貞慶が肉食主義という考古学的な見解と一致した。一方、アパタイトの結晶性が低い暗褐色の骨片は、白色骨片と骨壺内の土壌の中間的なSr/Ca元素比、Sr安定同位体比を示す傾向が見られた。つまり、暗褐色骨片は結晶性が低かったために、土壌埋没中に土壌Srとの交換が起こり、骨のSrの一部が土壌のSrに置換していると考えられる。火葬骨のSr/Ca比、Sr安定同位体比等の指標を用いた食性解析に関しては、さらなる研究が必要であるが、本研究の結果から、高温で加熱され、アパタイトの結晶性が高い火葬骨CHaは、生体由来の情報を保持しており、¹⁴C年代だけでなく、生前の食性に関する情報も保持されていることが明らかになった。

本研究は、これまで有機成分が残存していないために¹⁴C年代測定が不可能であった火葬骨から、直接、年代測定、そして生前の食性復元が可能であることを示したものである。考古遺跡から発掘された火葬骨に本方法を適用することで、過去の人々の生活に関する情報がより鮮明に解明できることが提示された。

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8件)

南 雅代・鈴木和博(2017): 豊田市小手沢町の旧地藏堂床下から見つかったキツネ遺骸の死亡年の決定. *名古屋大学年代測定研究*, 1, 51–54.

棕本ひかり・南 雅代・若木重行・中村俊夫(2017): 火葬古人骨の炭酸ヒドロキシアパタイトを用いた年代測定と食性解析. *名古屋大学年代測定研究*, 1, 102–107.

吉田澗代・加藤文典・南 雅代・榎並正樹

(2017): 蛍光X線分析法による岩石試料の定量化学分析: (1)主成分元素. *名古屋大学年代測定研究*, 1, 66–71.

棕本ひかり・南 雅代・中村俊夫(2016): 奈良県三郷町持聖院所蔵蔵骨器内骨片の化学分析結果. *奈良県三郷町持聖院所蔵伝解脱上人貞慶五輪塔及び五輪塔地下出土蔵骨器調査報告書*, 10–15.

棕本ひかり・南 雅代・中村俊夫(2016): 骨の加熱による化学組成と結晶構造の変化. *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, XXVII, 83–88.

南 雅代(2015): 近年の¹⁴C AMS 進歩の概要. *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, XXVI, 55–60.

棕本ひかり・南 雅代・中村俊夫(2015): 火葬骨の炭酸ヒドロキシアパタイトを用いた¹⁴C年代測定の試み. *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, XXVI, 96–101.

棕本ひかり・南 雅代・中村俊夫(2015): 貞慶の火葬骨を用いた¹⁴C年代測定の試み. *第17回AMSシンポジウム報告集*, 134–136.

[学会発表](計12件)

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-. 第29回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, 2017年1月30日~31日, 名古屋大学, 名古屋.

棕本ひかり・南 雅代・若木重行・中村俊夫: 火葬古人骨の炭酸ヒドロキシアパタイトを用いた年代測定と食性解析. 第29回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, 2017年1月30日~31日, 名古屋大学, 名古屋.

中村俊夫・南 雅代・増田公明・小田寛貴・池田晃子・栗田直幸・窪田 薫・西田真砂美・棕本ひかり・藤沢純平・方 雨婷・徳丸 誠・酢屋徳啓・北川浩之. 第29回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, 2017年1月30日~31日, 名古屋大学, 名古屋.

棕本ひかり・南 雅代・中村俊夫: 火葬骨の考古化学的研究-貞慶の火葬骨を用いて-1. ¹⁴C年代測定. 日本質量分析学会同位体比部会2016, 2016年11月16日~18日, 秋田温泉さとみ, 秋田.

若木重行・棕本ひかり・南 雅代: 火葬骨の考古化学的研究-貞慶の火葬骨を用いて-2. Sr安定同位体による食性解析. 日本質量分析学会同位体比部会2016, 2016年11月16日~18日, 秋田温泉さとみ, 秋田.

Mukumoto, H., Minami, M., Nakamura, T.: An attempt on ¹⁴C dating and reconstruction of diet for cremated remains of Jokei, a Buddhist monk. 26th V.M. Goldschmidt Conference, 2016年6月26日~7月1日, Yokohama Pacifico, Yokohama.

加藤文典：極微量元素の高精度電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)定量分析のための高精度X線計数システムの開発．日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 2016 年 5 月 22 日～26 日, 幕張メッセ, 千葉．
棕本ひかり・南 雅代・中村俊夫：加熱実験による現生イノシシ骨の化学組成と結晶構造の変化．第 28 回名古屋大学宇宙地球環境研究所年代測定研究部シンポジウム 2016 年 1 月 28 日～29 日, 名古屋大学, 名古屋．

Mukumoto, H., Minami, M., Nakamura, T., Kagi, H.: An attempt on ^{14}C dating of carbonate hydroxyapatite in a cremated bone. 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 2015 年 5 月 24 日, 幕張メッセ, 千葉．

南 雅代：化石骨・炭化物 ^{14}C 測定のための化学前処理法の現状．第 27 回名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム, 2015 年 1 月 27 日～28 日, 名古屋大学, 名古屋．

棕本ひかり・南 雅代・中村俊夫：骨の炭酸ヒドロキシアパタイトを用いた ^{14}C 年代測定の試み．第 27 回名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム, 2015 年 1 月 27 日～28 日, 名古屋大学, 名古屋．

南 雅代： ^{14}C -AMS の現状と将来展望．日本質量分析学会 2014 年度同位体比部会プレゼミ, 2014 年 11 月 26 日～28 日, 筑波山, つくば．(招待講演)

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：9 0 3 2 4 3 9 2

(2)研究分担者

加藤 文典 (KATO, Takenori)
名古屋大学宇宙地球環境研究所・准教授
研究者番号：9 0 2 9 3 6 8 8

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

棕本ひかり (MUKUMOTO, Hikari)