

放射性炭素年代測定の試料と測定値の取り扱い

パリノ・サーヴェイ株式会社 田中義文(士-81)

はじめに

ここ最近、放射性炭素年代測定に関する試料の採取法や、暦年較正の手法、過去に分析した年代値の扱い方などの問い合わせが増えた。その中で、印象的であった内容を紹介する。会員の皆さん放射性炭素年代測定に関わる際の参考にしていただければ幸いである。

1. 基本原理

放射性炭素年代測定法は、遺体に含まれる¹⁴Cの濃度を測定することによって、細胞が代謝を停止してからの年代を求める方法である。通常¹⁴Cの濃度を年代値に換算した値で示す。放射性炭素年代測定法は、シカゴ大学のLibbyによって始められ、70年ほどの歴史がある。測定開始後、半減期の修正、核実験による大気中の¹⁴Cの急増、分析機関の増加等が起きたので、統一した基準が必要となり、国際的な取り決めがなされた(Stuiver & Polach 1977)。

黎明期には、対象物から炭素を精製し、アセチレン等のガスを合成、¹⁴Cが崩壊する時に発生するベータ線から、間接的に¹⁴Cの濃度を測定していた。この方法では、多くの炭素が必要なため、分析対象も木材や炭化材などに限られていた。その後開発された加速器質量分析法は、試料が少量で良く、かつ¹⁴Cを直接計数できるので、統計的信頼度が高い(数十分で100万個以上の¹⁴Cを計測可能)。このため、測定可能な年代値が約30000年前から50000年前へと伸びた。また微量の試料で分析できることから(最小5mg程度)、貴重な文化財なども測定できるようになった。

2. 分析試料の分量と取り扱い

分析対象試料とおおよその分析量について表1に示す。加速器での測定には1mgの炭素(グラファイト)が必要なため、そこから逆算して最低分析量を求める。たとえば、炭化米や炭化材だと、炭素の含量は通常50%前後であるから、これに後代の汚染物の除去を行う前処理(DDD処理)による損耗や、分析中の損失分を考えると、最低量は5mg(炭化米一粒分くらいの大きさ)となる。しかし、実際には表面等に付着物(土など)がある場合が多いので、10mgくらいと考えるのが良い。ただし、基本的に試料が多い方が良い。理由は、試料(木材・種実等)の同定が可能になること、後代の汚染を取り除く化学処理を丁寧に行なえること、分析途中で事故が生じた場合や不自然な値が出た場合に再測定ができるからである。一方で、0.5mg以下の微量な炭素(グラファイト)でも年代測定が可能な手法も開発されている(大森ほか, 2017)。

年代測定を行う前に、試料の種類・部位を確認することは重要である。たとえばスギナなどの地下茎は、地中1m以上も伸びるものがあり、これを測定すると、本来

表1. 年代測定(AMS)に必要な分析量

| 状態 | 重さ (mg) | | 備考 |
|-------------|---------|------|---|
| | 標準 | 最低 | |
| 炭化材 炭化種子 | 50 | 5 | 炭化米1粒 5mg アワ約25粒 5mg 炭化材約5mm角 50mg |
| 木材 | 50 | 5 | 湿っている場合は5倍は必要 |
| 種実 泥炭 | 50 | 5 | 湿っている場合は10倍は必要。種実は中空もしくは水や土が詰まっていることがあるので注意 |
| 植物遺体 | | | |
| 骨 | 1000 | 500 | コラーゲンの割合が1%未満の場合、変質している可能性が高い。 |
| 焼骨 | 1000 | 500 | 基本的に不可。高温で焼かれた場合は、可能性あり。 |
| 貝 | 1000 | 20 | 表面を溶かし、中心部を用いる。 |
| 有孔虫など | 10 | 10 | 浮遊性の方が良い |
| 土壌 | 10000 | 1000 | 通常は酸処理のみで、フミン酸を含む全炭素を対象 |
| 土器付着物 | 50 | 10 | 状態(炭素量)によって変わる。 |

の年代より新しくなる。実際の分析事例において遺物包含層の年代が「現代」の値が出たことがある。またスギなど長寿な針葉樹の樹芯部分であった場合、伐採(もしくは枯死した)年代より数百年古い年代値が出てしまう(古木効果)こともある。このほか、植物の種類により葉品に対する脆弱性が異なるため、処理前に知っておくと前処理を効率よく行える。このように、できるだけ植物遺体の種類や状態を調べておくことが必要である。

木材は、樹皮付きであれば、最外年輪部分を用いることによって伐採(もしくは枯死した)年代に近い値を求めることが可能。樹皮がなくても、できるだけ最外年輪付近を用いた方が目的の年代を得ることができる(古木効果を避けるため)。

骨の主成分はリン酸カルシウムであり、若干の炭酸塩を含むが、これは、化学的に不安定で経年変化によって入れ替わりやすい。このため、骨の年代測定は、(生体で約20%含まれるコラーゲンを対象にする。骨から抽出されたコラーゲンは、経年変化により変性したり不純物が混入したりする場合があるため、回収率やC/N比などを指標として品質評価を行うと良い。場合によっては限外ろ過を行うなどして、コラーゲンの品質を向上させる。焼骨は、コラーゲンが焼失しているため、原則測定できない。しかし、高温で焼かれた骨の炭酸ヒドロキシアバタイト中は化学的に安定化しており、調和的な年代が得られるという研究もある(棕本ほか, 2015)。

AMSでは、少量の試料を扱うことから、試料採取時にコンタミネーションが起きやすく、注意が必要である。放射性炭素年代測定法は、指數関数的に減少する¹⁴Cを等差的な時間軸に換算するため、想定される時代が古いほど、後代の混入に気をつけるのはもちろん、前処理を確実に行えるように試料を多めに採取する必要がある。反対に時代が新しい場合は、多少の混入があっても測定結果に大きく影響しない。たとえば縄文時代後期頃の試料に現在の炭素が1%混入した場合、測定値は約40年新

しくなる。しかし、約3万年前の試料だと、その差は約3000年以上に広がる。

3. さまざまな補正

測定誤差が小さい加速器質量分析による放射性炭素年代測定が普及するにともない、より正確な年代値を求めるため、様々な補正が行われるようになった。

動植物が炭素を取り込んで体内で必要な物質を作り出すとき、炭素の重さの違いによって化学反応に差が生じる。この影響により、取り込んだ¹⁴C濃度と体内に蓄積する¹⁴Cの濃度に差が生じる。これが同位体効果である。標準物質に対する同位体効果のずれを千分偏差(‰)で示した値が δ 13Cである。年代測定ではC3植物の木材(-25‰)を標準とする。地球上の大部分の植物はC3植物であるため、補正の効果は薄いが、一部のイネ科(ススキ、トウモロコシ、アワ、ヒエなど)等にみられるC4植物では、光合成の反応機構が異なる事から同位体効果に差が生まれ、補正が必要となる。ただし、イネ科のなかでもイネやムギなど主要な穀類はC3植物である。反対に、この差を利用して、炭化物の由来を知ることもできる。なお、同位体効果の影響は海棲の貝殻で大きく、測定値より約400年古くなるように補正する。

リザーバー効果とは、大気中の二酸化炭素の循環と、海水に溶けた二酸化炭素の循環機構が異なるために発生する。海域全体の平均値は約400～500年古くなると考えられているので、その分新しく補正する。なお、この値は、海流の影響や、深層水の循環の影響等をうけるため、海域によって値が異なることが知られている。しかし、現在の海水は核実験の影響で自然状態の値から大きくずれており、直接求めることができない。このため、戦前に採取された貝類の標本などを用い、各海域における差(ΔR)が調査されている。ただし、このような標本が得られる場所は限られており、日本近海でも数ヵ所しかない。このため、海域全体の平均値を用いる場合がほとんどである。なお、日本での海生貝殻の年代測定では同位体補正とリザーバー効果の値が相殺されるため、未補正の方が、本来の年代値に近いといわれている(ただし、後述するように暦年較正を行う場合は同位体補正が必要)。

このように、同位体補正やリザーバー効果は、海洋由来の生物を分析する際に影響が強く出るが、海洋生物を多く摂取していたヒトの人骨や、これらを煮炊きしていた土器付着物に関しても影響をうけるので注意が必要である。このため、これらの年代測定を行う場合は、安定同位体分析を合わせて行うのが望ましい。最低でも年代測定の時に加速器で算出される δ 13Cに注目しておくことが必要である。

4. 暦年較正について

暦年較正とは、大気中の¹⁴C濃度が一定で半減期が5568年として算出された年代値に対し、過去の宇宙線強度や地球磁場の変動による大気中の¹⁴C濃度の変動、及び半減期の違い(¹⁴Cの半減期 5730 ± 40 年)を較正することによって、暦年代に近づける手法である。北半球で最

新のものは2020年に発表されたIntCal20である。試料が海棲貝類の場合Marine20、南半球ではShCalを用いる。暦年較正に必要なのは、同位体補正を行い、かつ一桁まで求めた年代値と測定誤差、試料の由来(較正曲線の選択に必要)である。なお、海洋リザーバー効果はMarine20をそのまま用いると海域全体の平均値(約500年)で補正される。

較正年代を求めるソフトウェアはCalibとOxcalが有名である。それぞれ解析の方法は異なるが、収束する値は同じであるため、同じ較正曲線を用いた計算値は、ほぼ等しい(5～6年ほどの差は出るが)。

Calibは設定するパラメーターが少なく、操作が容易である。前述した ΔR の補正や、海域由来の炭素と大気由来の炭素が混合した場合の計算などにも対応している。一方Oxcalは技術者向きで、シミュレーションを伴う場合は(たとえば、堆積速度、ウイグルマッチングなど)こちらを選択することになる。Oxcalは、スクリプト言語で記述できるようになっており、コマンドを組み合わせて、シミュレーションを試みることが可能であるが、その分、敷居がやや高くなっている。例として、後述するウイグルマッチング法のほか、連続した地層の堆積速度、単層の堆積期間、文化層等の存続期間などのシミュレーションを試みることができる

5. ウイグルマッチング法

ウイグルマッチングは、年輪幅によって強力な条件設定(年輪幅=暦年代)を加えて計算することによって、年代値を絞り込む方法である。樹皮が残っており、年輪試料を10年毎に測定したとすると、10年輪毎に分割した最終ブロックの年代から約5年後が樹木試料の伐採年代と考えることができる。樹皮が付いていないと伐採年代が求められず効果は薄いが、樹皮がなくても織豊期～近世や縄文時代末など較正曲線が乱れている時期の試料においては、Oxcalを使ってウイグルマッチングを行うと、年代値を絞り込むことができる場合がある。ウイグルマッチング法を行うには、1)できるだけ年輪数の多い木材を用いる。2)樹芯、中間部、最外年輪とできるだけ均等に間隔を空けて採取する、3)点数は多いほどよいが、最低でも3～5点で行う、ことが重要である。

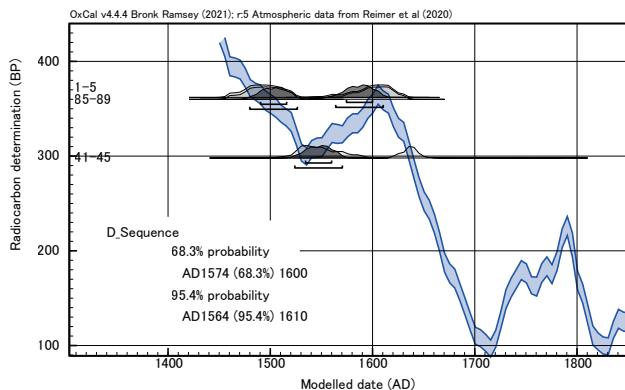


図1. ウイグルマッチング法
最外年輪(1-5)の年代値は、較正曲線は2箇所で重なっているが、ウイグルマッチング法により、新しい方の確率が高いことが示されている。

このようにウイグルマッピングを行うためには、数十年以上の年輪をもつ材幹で、年輪を正確にカウントできる必要があるが、このような条件が揃う試料が得られるとは限らない。条件にもよるが、新旧関係(木材の中心か外側か)しかわからない試料でも、OxCalを用いて絞り込みを行える場合がある。また、図2の様に、較正曲線が鋸歯状になって複数の交点が存在する場合、複数測定することで、どの交点の可能性が高いかを推測することもできる。

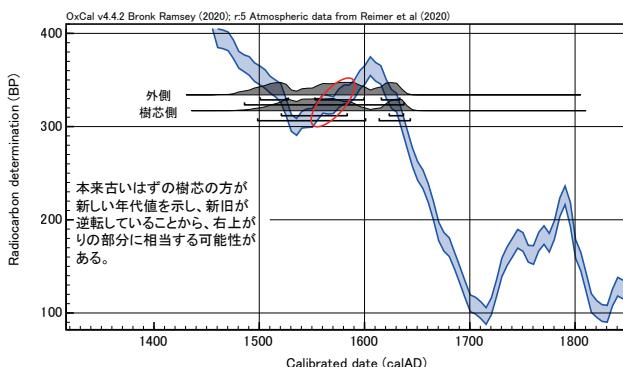


図2. 新旧関係のみわかる場合の解析例

6. 历年較正の再計算

14C測定年代値は、結果の混乱をさけるため、国際学会での勧告にしたがって求め方が細かく決まっている(Stuiver and Polach, 1977)。このため、不完全ではあるが普遍的な値である。一方、历年較正値は、今後データが蓄積されていくにつれて変化する値である。同位体補正を行い一桁目まで記した14C測定値、一桁目まで記した測定誤差値、測定試料の性状に関する事項(種類や形状、採取状況など)、 $\delta^{13}\text{C}$ の値を報文に記しておくと、後代の人が新しい較正曲線を用いて再計算し、历年較正をやり直すことによって過去の測定値と比較検討することができる。

7. 過去の測定結果の取り扱い方

考古関連の試料に関してみると、1990年以前は液体シンチレーション法や気体計数法が主流であった。このころの測定値は、同位体補正やリザーバー効果による補正は行われていないものが多い。1990年代はじめにはAMS法による測定による結果が出始めるようになり、1993年には历年較正を行う較正曲線(IntCal93)が発表される。1990年代後半から2000年代前半にかけて、AMSによる測定が増加し、主流になっていく。また、1998年に較正曲線(IntCal98)が発表されたことから、測定値は同位体補正が行なった数値が普通になり、历年較正されたデーターを使った時代検討が増え始める。また、历年較正ソフトも改良され、これまでの交差法から確率分布法へと変化していく。2000年代後半以降はAMS法が主流となり、2004年に較正曲線(IntCal04)、2013年に較正曲線(IntCal13)、2020年に較正曲線(IntCal20)が発表され、現在では历年較正を行った値を用いた議論が主流である。このため、過去の年代測定結果は、測定方法や、補正の有無、历年較正の有無が混在する結果となり、比較検討

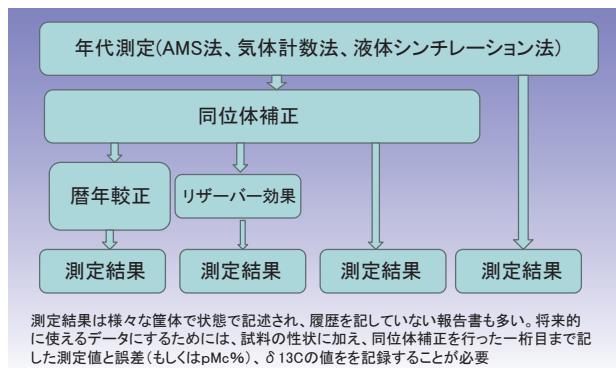


図3. 様々な年代値

が容易にできない状態となっている。

たとえば、1990年代以前に気体計数法や液体シンチレーション法で行われた年代値を較正曲線(IntCal20)で暦年に直す場合、以下のようなになる。同位体補正を行っており、かつ、一桁目まで年代値を示した値が記載されていれば、現在の暦年較正プログラムがそのまま使用できる。10年単位に丸められたデーターの場合、多少のずれは生じるが、同様に暦年較正が可能である。同位体補正を行っていなくても、木材等 $\delta^{13}\text{C}$ の値が-25‰前後の物質であれば、若干のずれが生じるもの、おおまかに値を求めることができる。ただし、C4植物や海棲生物など $\delta^{13}\text{C}$ の値が-25‰から大きく離れるものは、年代のずれが大きくなる(1‰あたり約20年)ため、注意が必要である。なお、試料の質がわかれれば、その物質が持つ一般的な $\delta^{13}\text{C}$ の値を使って同位体補正を行い、おおまかに値を求めることができる。

$$\text{補正值} = \text{未補正值} - 8033 * \text{Log}_{10}(1 + (\delta^{13}\text{C} + 25) * 2 / 1000)$$

AMS法で行われた結果は、同位体補正が行われていることがほとんどなので、暦年較正プログラムがそのまま使用できる。ただし、先述したように、10年あるいは5年単位に丸めたデーターのみしか書かれていない場合は、多少のずれが生じる。一桁目までの結果が必要な場合は、Code No. が書かれた測定期間に問い合わせることによって、教えてもらえることがある。また、pMC%が記載されている場合は次の式を用いて求めることができる。

$$\text{年代} = \text{Log}_{10}(\text{pMC\%} / 100) * (-8033)$$

このように、過去の14C年代値について暦年較正を実施し、最近の結果と合わせて検討する場合、同位体補正を行った1年単位の測定値が必要となる。過去に行われた年代測定結果をみると、補正の有無、試料の性状等の履歴が詳しく記していないことが多い。後進のため、報告書中にはこれらの値を記述しておくことが必要である。

参考文献

- 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.
大森貴之, 山崎孔平, 桃澤貴行, 板橋悠, 尾崎大真, 米田謙, 2017, 微量試料の高精度放射性炭素年代測定. 第20回 AMS シンポジウム, 85.