

## 第5章 自然科学的分析

### 1. 放射性炭素年代測定

第2文化層出土炭化物2点について、放射性炭素年代測定を実施した。なお、測定資料の出土地点については、第17図(16頁)を参照されたい。以下、加速器分析研究所の報告の記載を転載する。

#### (1) 測定対象試料

試料の出土した遺跡は、熊本県阿蘇郡西原村大字河原字大野(北緯 $32^{\circ}47'57''$ 、東経 $130^{\circ}55'14''$ )に所在し、山腹鞍部に位置する。測定対象試料は、地表から約1.5mのローム層中で検出された炭化物2点である(第7表)。周辺では細石刃期の石器群が検出されたことから、推定年代は後期旧石器時代末頃とされている。

#### (2) 化学処理工程

- ①メス・ピンセットを使い、土等の付着物を取り除く。
- ②酸-アルカリ-酸(AAA: Acid Alkali Acid)処理により不純物を化学的に取り除く。その後、超純水で中性になるまで希釈し、乾燥させる。AAA処理における酸処理では、通常 $1\text{mol/l}$ (1M)の塩酸(HCl)を用いる。アルカリ処理では水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を用い、0.001Mから1Mまで徐々に濃度を上げながら処理を行う。アルカリ濃度が1Mに達した時には「AAA」、1M未満の場合は「AaA」と第7表に記載する。
- ③試料を燃焼させ、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )を発生させる。
- ④真空ラインで二酸化炭素を精製する。
- ⑤精製した二酸化炭素を、鉄を触媒として水素で還元し、グラファイト(C)を生成させる。
- ⑥グラファイトを内径1mmのカソードにハンドプレス機で詰め、それをホイールにはめ込み、測定装置に装着する。

#### (3) 測定方法

加速器をベースとした $^{14}\text{C}$ -AMS専用装置(NEC社製)を使用し、 $^{14}\text{C}$ の計数、 $^{13}\text{C}$ 濃度( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ )、 $^{14}\text{C}$ 濃度( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ )の測定を行う。測定では、米国国立標準局(NIST)から提供されたシュウ酸( $\text{HOx II}$ )を標準試料とする。この標準試料とバックグラウンド試料の測定も同時に実施する。

#### (4) 算出方法

- ① $\delta^{13}\text{C}$ は、試料炭素の $^{13}\text{C}$ 濃度( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ )を測定し、基準試料からのずれを千分偏差(‰)で表した値である(第7表)。AMS装置による測定値を用い、表中に「AMS」と注記する。
- ② $^{14}\text{C}$ 年代(Libby Age: yrBP)は、過去の大気中 $^{14}\text{C}$ 濃度が一定であったと仮定して測定され、1950年を基準年(0yrBP)として遡る年代である。年代値の算出には、Libbyの半減期(5568年)を使用する(Stuiver and Polach 1977)。 $^{14}\text{C}$ 年代は $\delta^{13}\text{C}$ によって同位体効果を補正する必要がある。補正した値を第7表に、補正していない値を参考値として第8表に示した。 $^{14}\text{C}$ 年代と誤差は、下1桁を丸めて10年単位で表示される。また、 $^{14}\text{C}$ 年代の誤差( $\pm 1\sigma$ )は、試料の $^{14}\text{C}$ 年代がその誤差範囲に入る確率が68.2%であることを意味する。
- ③pMC(percent Modern Carbon)は、標準現代炭素に対する試料炭素の $^{14}\text{C}$ 濃度の割合である。pMCが

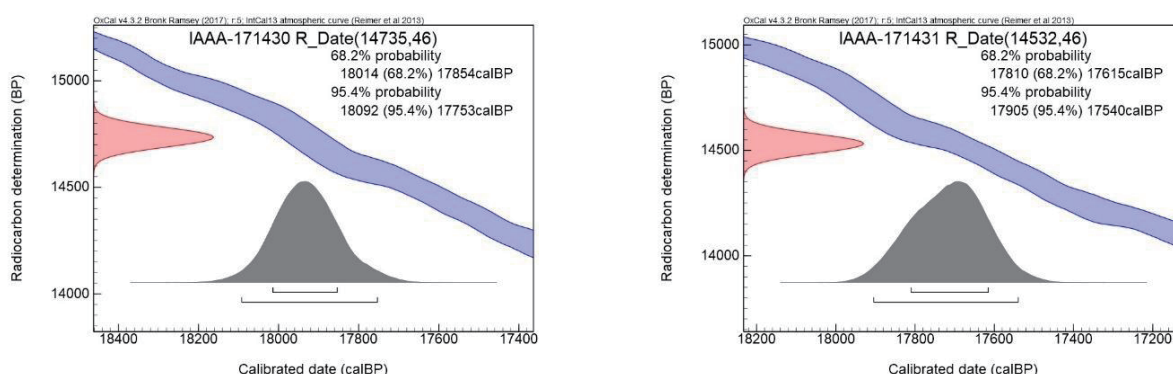
第7表 放射性炭素年代測定結果 ( $\delta^{13}\text{C}$  補正值)

測定番号	試料名	採取場所	試料形態	処理方法	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ 補正あり	
					(AMS)	Libby Age (yrBP)	pMC (%)
IAAA-171430	KH6・326	6層遺物包含層	炭化物	AaA	-24.36±0.25	14,740±50	15.97±0.09
IAAA-171431	KH6・363	6層遺物包含層	炭化物	AaA	-24.12±0.53	14,530±50	16.38±0.10

[IAA登録番号：#8766]

第8表 放射性炭素年代測定結果 ( $\delta^{13}\text{C}$  未補正值・暦年較正用  $^{14}\text{C}$  年代、較正年代)

測定番号	$\delta^{13}\text{C}$ 補正あり		暦年較正用 (yrBP)	1 $\sigma$ 暦年代範囲	2 $\sigma$ 暦年代範囲
	Age (yrBP)	pMC (%)			
IAAA-171430	14,730±50	15.99±0.09	14,735±46	18014calBP-17854calBP (68.2%)	18092calBP-17753calBP (95.4%)
IAAA-171431	14,550±50	16.34±0.09	14,532±46	17810calBP-17615calBP (68.2%)	17905calBP-17540calBP (95.4%)



第31図 暦年較正年代グラフ (参考)

小さい ( $^{14}\text{C}$  が少ない) ほど古い年代を示し、pMC が 100 以上 ( $^{14}\text{C}$  の量が標準現代炭素と同等以上) の場合 Modern とする。この値も  $\delta^{13}\text{C}$  によって補正する必要があるため、補正した値を第7表に、補正していない値を参考値として第8表に示した。

- ④ 暦年較正年代とは、年代が既知の試料の  $^{14}\text{C}$  濃度をもとに描かれた較正曲線と照らし合わせ、過去の  $^{14}\text{C}$  濃度変化などを補正し、実年代に近づけた値である。暦年較正年代は、 $^{14}\text{C}$  年代に対応する較正曲線上の暦年代範囲であり、1 標準偏差 (1  $\sigma$  = 68.2%) あるいは 2 標準偏差 (2  $\sigma$  = 95.4%) で表示される。グラフの縦軸が  $^{14}\text{C}$  年代、横軸が暦年較正年代を表す。暦年較正プログラムに入力される値は、 $\delta^{13}\text{C}$  補正を行い、下 1 桁を丸めない  $^{14}\text{C}$  年代値である。なお、較正曲線および較正プログラムは、データの蓄積によって更新される。また、プログラムの種類によっても結果が異なるため、年代の活用にあたってはその種類とバージョンを確認する必要がある。ここでは、暦年較正年代の計算に、IntCal13 データベース (Reimer et al. 2013) を用い、OxCalv4.3 較正プログラム (Bronk Ramsey 2009) を使用した。暦年較正年代については、特定のデータベース、プログラムに依存する点を考慮し、プログラムに入力する値とともに参考値として第8表に示した。暦年較正年代は、 $^{14}\text{C}$  年代に基づいて較正 (calibrate) された年代値であることを明示するために「cal BC/AD」または「cal BP」という単位で表される。

## (5) 測定結果

測定結果を第7・8表に示す。

試料の  $^{14}\text{C}$  年代は、KH6・326 が 14,740 ± 50yrBP、KH6・363 が 14,530 ± 50yrBP である。暦年較正年代 (1  $\sigma$ ) は、KH6・326 が 18014 ~ 17854cal BP、KH6・363 が 17810 ~ 17615cal BP の範囲で示される。

試料はローム層中から出土しており、周辺から出土した石器の組成から、推定年代は細石刃期の後期旧石器時代末と考えられている。測定された試料の年代は、九州の後期旧石器時代の細石刃石器群の事例に近い年代値を示し（工藤 2012）、推定年代とおおむね一致する。試料の検出されたローム層は、鬼界アカホヤ火山灰の下位で、始良丹沢火山灰より上位に位置し、得られた年代値はこれに整合的である。

試料の炭素含有率は KH6・326 が 64%、KH6・363 が 54% のおおむね適正な値で、化学処理、測定上の問題は認められない。

## 引用文献

Bronk Ramsey, C. 2009 Bayesian analysis of radiocarbon dates, *Radiocarbon* 51(1), 337-360

工藤雄一郎 2012 旧石器・縄文時代の環境文化史 高精度放射性炭素年代と考古学, 新泉社

Reimer, P.J. et al. 2013 IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP, *Radiocarbon* 55(4), 1869-1887

Stuiver, M. and Polach, H.A. 1977 Discussion: Reporting of  $^{14}\text{C}$  data, *Radiocarbon* 19(3), 355-363

付記 本分析は、芝が研究協力者として入っている JSPS 科研費（15H05267）（研究代表者：加藤真二）の一部を使用して実施した。記して感謝申し上げる次第である。

## 2. 石器石材産地推定

### （1）試料

河原第6遺跡出土石器 25 点で、すべて黒曜石製である。試料抽出にあたっては、芝の肉眼観察により予め分類したものの中から偏りがないように選別した。

### （2）方法

分析は佐賀大学教育学部に設置されている波長分散型蛍光 X 線分析装置 (RIGAKU ZSX Primus II) を用い、X 線のビーム系を 10mm に絞り、Rh 管球で 3 kW の条件で測定した。資料が 10mm 以下のものは、微小試料測定容器を用いて分析をおこなった。得られた X 線強度は、ファンダメンタルパラメーター法 (FP 法) による半定量分析により X 線強度を含有量に変換した。FP 法の精度を高めるために、あらかじめ成分を正確に求めた腰岳の黒曜石をマッチングライブラリーとして用いた。

分析結果を第 9 表に示す。分析値は主成分元素である  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{AlO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  について重量% (wt%) で、微量元素である Ba、Rb、Sr、Zr、Zn、Nb については ppm で算出されている。黒曜石は産地により化学組成が異なるが、その傾向は微量元素において顕著に現れることが知られている。

### （3）結果

黒曜石は  $\text{SiO}_2 = 71.7 \sim 77.3\%$  の流紋岩組成を有する。微量元素のうち含有量の多い Rb-Sr-Zr の三角図にプロットした (第 32 図)。各産地の領域は、亀井ほか (2016) に加筆した。

河原第6遺跡出土石器の化学組成は、大きく 5 つの領域に区分される。化学組成により推定された産地を以下に示す。

腰岳産：38、89、93、230、237、276、277、311、356 (9 点)

針尾島産：282 (1 点)

椎葉川産：13、96、107、231、255、281、317、321（8点）

小国産：25、42、232、240（4点）

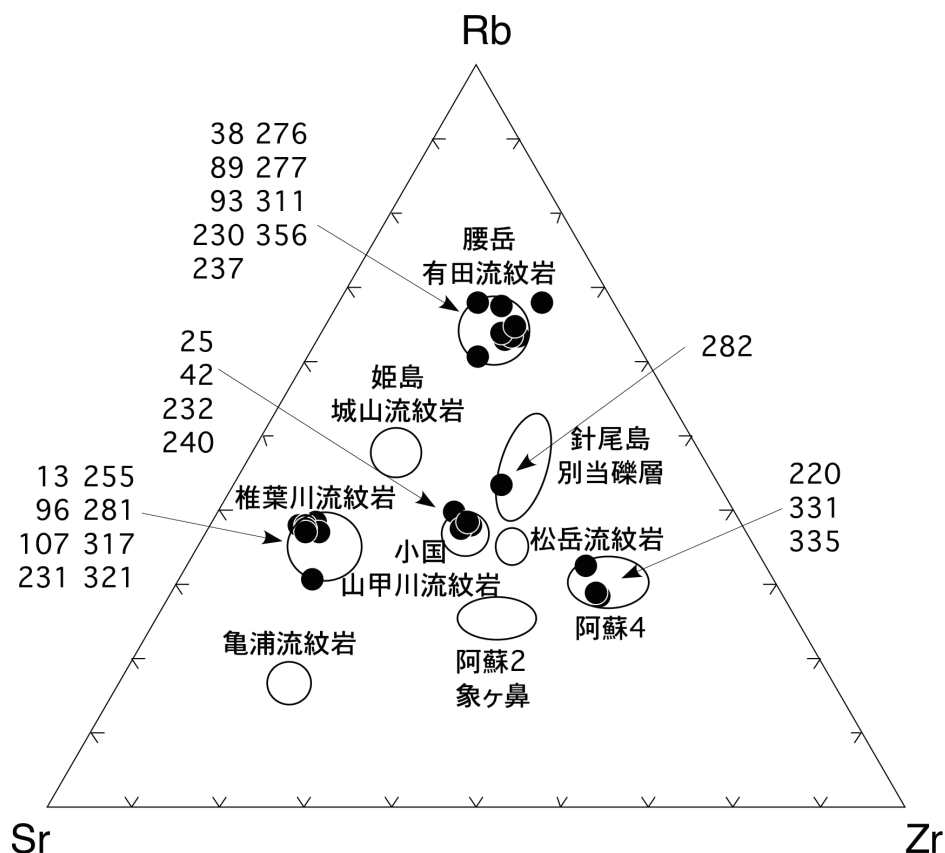
阿蘇4産：220、331、335（3点）

#### （4）評価

第9表に示したように、この推定結果は25点中24点で肉眼観察の結果と同じであり、色調や斑晶の入り方などを基準とした肉眼観察による分類がほぼ妥当であることを示している。ただし、今回の分析では、1点のみ肉眼観察と化学分析との間に齟齬が生じた。番号13がそれである。これは色調が青灰色を示し、ガラス質が強いものであるため、肉眼観察では針尾系黒曜石としているが、蛍光X線分析では椎葉川産と推定された。これは、 $\text{SiO}_2$ の値が黒曜石の領域よりもやや低いことや、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の値が3%を超えることから、多久産のサヌカイトである可能性がある。同種の石材は第3文化層において7点出土しており、今後これらの石器などについても分析をおこない、検証する必要がある。なお、以上のような問題があるため、事実報告の中では針尾系黒曜石のままで報告したこと記しておく。

#### 引用文献

亀井淳志・角縁 進・隅田祥光・及川 稯・芝康次郎・稲田陽介・大橋泰夫・船井向洋・一本尚之・越知睦和・腰岳黒曜石原産地研究グループ 2016「佐賀県腰岳系黒曜石の全岩化学分析」『旧石器研究』第12号 日本旧石器学会、155-164頁。



第32図 黒曜石産地判別図

第9表 黒曜石の化学分析値

番号	38	89	93	230	273	276	277	311	356	255	282	317	331
SiO <sub>2</sub> (wt.%)	77.3	76.4	75.5	76.7	76.4	76.7	76.7	77	76.9	71.8	75.1	73.7	72.5
TiO <sub>2</sub>	0.0269	0.0366	0.0389	0.0421	0.0358	0.0275	0.0383	0.0324	0.0295	0.0846	0.0856	0.0648	0.351
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	13.6	13.4	13	13	12.9	13.2	12.9	12.9	17	13.4	14.8	14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	1.19	1.24	1.26	1.11	1.07	1.1	1.12	1.13	1.51	1.61	1.47	2.2
MnO	0.0461	0.0485	0.0563	0.0515	0.0439	0.0503	0.048	0.0442	0.0492	0.0719	0.0564	0.0708	0.0513
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.242	-	-	0.143
CaO	0.546	0.553	0.65	0.659	0.619	0.633	0.631	0.558	0.615	1.17	0.827	1.29	1.17
Na <sub>2</sub> O	3.71	3.71	4.26	3.6	4.24	3.96	3.66	3.82	3.94	3.69	3.83	4.1	3.83
K <sub>2</sub> O	4.25	4.39	4.65	4.68	4.46	4.61	4.53	4.47	4.44	4.25	4.96	4.71	5.58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0794	-	-	-
Total	99.98	99.93	99.80	99.99	99.91	99.95	99.91	99.94	100.00	99.90	99.87	100.21	99.83
BaO	0.0229	0.0474	0.0722	0.0141	0.0157	0.0538	0.0866	0.0143	0.0369	0.0644	0.0584	0.0765	0.133
Rb <sub>2</sub> O	0.0168	0.0193	0.0225	0.0205	0.0197	0.0195	0.0203	0.02	0.0195	0.0171	0.0191	0.0194	0.0261
SrO	0.0057	0.0025	0.0058	0.0043	0.0044	0.0046	0.0051	0.0042	0.0048	0.0229	0.0117	0.0275	0.0177
ZrO <sub>2</sub>	0.0061	0.0075	0.0087	0.0064	0.0079	0.0077	0.0074	0.0076	0.0051	0.0059	0.0153	0.0057	0.0417
ZnO	0.0037	-	0.0047	-	-	-	-	-	-	0.0035	0.0063	-	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0034	0.0024	0.0026	0.0021	0.0022	0.001	0.002	0.0023	0.0023	0.0018	0.0016	0.0019	0.0023
NiO	-	-	-	0.0027	-	-	0.0018	0.0018	-	0.0043	-	-	-
Ba (ppm)	90	187	285	56	62	212	341	56	145	254	230	301	524
Rb	149	171	200	182	175	173	180	177	173	152	169	172	232
Sr	61	27	62	46	47	49	55	45	52	246	126	295	190
Zr	48	59	68	50	62	60	58	60	40	46	120	45	327
Zn	30	-	38	-	-	-	-	-	-	28	51	-	-
Nb	24	17	18	15	15	7	14	16	16	13	11	13	16
Ni	-	-	-	21	-	-	14	14	-	34	-	-	-
Rb%	57.7	66.6	60.5	65.4	61.5	61.2	61.5	62.9	65.4	34.2	40.8	33.6	30.9
Sr%	23.7	10.5	18.9	16.6	16.6	17.5	18.7	16.0	19.5	55.4	30.3	57.7	25.4
Zr%	18.5	22.9	20.7	18.1	21.8	21.4	19.8	21.1	15.1	10.4	28.9	8.7	43.7
推定産地	腰岳	腰岳	腰岳	腰岳	腰岳	腰岳	腰岳	腰岳	腰岳	椎葉川	針尾島	椎葉川	阿蘇4
芝肉眼	腰岳	腰岳	腰岳	腰岳	腰岳	腰岳	腰岳	腰岳	腰岳	椎葉川	針尾	椎葉川	阿蘇4

-:検出されず

番号	96	107	231	281	321	335	220	13	25	42	232	240
SiO <sub>2</sub> (wt.%)	73.8	75.2	74.7	74.9	75.1	71.7	67.7	70.9	76.2	76.7	75.9	76.1
TiO <sub>2</sub>	0.0656	0.0699	0.0774	0.0484	0.0724	0.344	0.521	0.487	0.117	0.126	0.121	0.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.4	13.9	14.3	14.3	14	14.4	18	14.3	13	12.7	12.7	13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.34	1.34	1.31	1.2	1.29	1.77	2.42	3.39	1.11	1.08	1.25	1.15
MnO	0.065	0.062	0.0684	0.0581	0.0655	0.107	0.122	0.0853	0.0789	0.074	0.082	0.0718
MgO	0.116	0.107	0.138	-	-	0.132	0.57	0.482	0.119	-	0.137	-
CaO	1.12	1.08	1.11	1.08	1.18	0.905	1.09	2.63	0.78	0.833	0.8	0.794
Na <sub>2</sub> O	3.69	3.9	3.84	4.02	3.99	4.65	3.53	3.36	3.9	4.01	4.33	4.04
K <sub>2</sub> O	4.21	4.32	4.29	4.27	4.15	5.68	5.53	4.07	4.51	4.27	4.42	4.52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0485	-	0.058	-	-	-	0.199	0.162	-	-	-	-
Total	99.86	99.98	99.89	99.88	99.85	99.69	99.68	99.87	99.81	99.79	99.74	99.81
BaO	0.0906	0.0171	0.0602	0.0163	0.1	0.174	0.192	0.104	0.148	0.161	0.139	0.131
Rb <sub>2</sub> O	0.015	0.0156	0.016	0.0135	0.016	0.023	0.0236	0.0156	0.0164	0.0159	0.0153	0.0154
SrO	0.0208	0.0221	0.0224	0.0193	0.0232	0.018	0.0185	0.0284	0.0142	0.0139	0.0139	0.0135
ZrO <sub>2</sub>	0.0048	0.0061	0.0063	0.0045	0.0055	0.0451	0.0457	0.0086	0.0127	0.0141	0.0133	0.0133
ZnO	0.00044	0.0048	0.0056	0.0042	-	-	0.0094	-	-	-	-	0.0046
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0014	0.0017	0.001	0.0017	0.0026	0.0019	0.0039	0.0024	0.0013	0.0015	0.0018	0.0018
NiO	-	0.0037	-	-	-	-	0.0021	-	-	-	0.0042	-
Ba (ppm)	357	67	237	64	394	686	757	410	583	634	548	516
Rb	133	138	142	120	142	204	209	138	145	141	136	137
Sr	223	237	241	207	249	193	199	305	152	149	149	145
Zr	38	48	49	35	43	354	359	67	100	111	104	104
Zn	4	39	45	34	-	-	76	-	-	-	-	37
Nb	10	12	7	12	18	13	27	17	9	10	13	13
Ni	-	29	-	-	-	-	17	-	-	-	33	-
Rb%	33.8	32.7	32.9	33.0	32.7	27.2	27.3	27.1	36.6	35.2	34.9	35.4
Sr%	56.7	56.0	55.7	57.2	57.4	25.7	25.9	59.7	38.4	37.2	38.3	37.6
Zr%	9.6	11.3	11.4	9.7	9.9	47.1	46.8	13.2	25.1	27.6	26.8	27.0
推定産地	椎葉川	椎葉川	椎葉川	椎葉川	椎葉川	阿蘇4	阿蘇4	椎葉川	小国	小国	小国	小国
芝肉眼	椎葉川	椎葉川	椎葉川	椎葉川	椎葉川	阿蘇4	阿蘇4	針尾	小国	小国	小国	小国

-:検出されず