

大容積液体シンチレーションカウンターによる ^{14}C 年代測定結果

山 田 治*

1. はじめに

過去のことを知らんとする最大の目的は人類の未来のためであると信ずる。そのために得られる知識はできるだけ確実なものでなければならない。不確実な情報は流さない方が世のためである。 ^{14}C 年代測定もあとう限り信頼性の高いものでなければならない。筆者はどうしたら確かな年代測定ができるかについて 10 年余にわたり研究をつづけて来、ようやく自分でも確信の持てる段階に到達したと思う。

2. 装置の性能と試料合成について

日本で液体シンチレーション ^{14}C 年代測定の緒は 1958 年頃京大四手井研究室に東村武信博士の手製の液体シンチレーションカウンターの生れたときであるが、1960 年には世界最初の外部標準線源による効率校正装置を備えた 120 cc の大容積のカウンターが出来上がった。

次に年代測定のため必要な仕事は試料からの炭素をシンチレーター溶液に何とかして入れることである。既に東村博士のノートにはいろいろの方法が書きこんであってあとはただどれかを選んで実行するばかりの段階にまで進んでいた。外国では 1 万ドル位でベンゼン合成装置が手に入るので皆ベンゼン合成に向かった。たしかにベンゼンは魅力ある物質であったが、当時はふつう一日の操作で数グラム位しかできず、これを 20 cc のカウンターを用い小容量の特製容器に 5 cc ほど入れてはかるのであった。またベンゼンを作るには一度アセチレンガスを作ってからでないと作れない点も気になった。

筆者は乏しい研究費で外国に負けない測定をするには大容積のカウンターを生かしてメタノールで測定するのが最善と判断した。メタノールは炭酸ガスを LiAlH_4 と反応させると容易に大量にできる。一度に 50 グラムでも 100 グラムでも作製可能で、しかも設備は当時 5 万円もあればよかった。

* 京都産業大学理学部、京都市北区上賀茂

測定の精度は $\frac{E^2 M^2 t}{B}$ という値がきめる。Bは計数効率で液体シンチレーションカウンターでは60～70%である。Mは試料中の炭素の質量で、tは測定可能な時間、Bはバックグラウンド計数である。E、B、tはベンゼンもメタノールも大してちがわないから、Mをどれくらいにできるかで装置の性能がきまる。120 ccのカウンターにメタノールで60 cc、炭素の質量に換算して20 g位入りうる。ベンゼンもふつうのカウンターで20 ccまで入れれば炭素で15 g位になり、メタノールと大差ないが、これをわざわざ小さくして5 gにすれば性能は10分の1位に落ちてしまう。従って120 ccのカウンターがあるのだからメタノールで外国の最高の測定機関と同等以上にやれるという見通しを立てたが、10年たった現在でもこの見通しは正しかったと思える。しかし将来は120 cc以上のカウンターにベンゼンをいっぱいに入れて測定するときが来るかもしれない。

日本の縄文時代の貝塚や弥生時代の木材など、石灰岩洞窟や大木の年輪試料など、多量の試料が提供されうる場合も少なくないし、精密測定や極度に古い試料の測定などにどのような要求が生ずるかもわからないからである。

3. 精度と誤差について

現在は100 ccの容積の液体シンチレーションカウンター（Aloka 800型）に50 ccのメタノール（炭素にして15 g）を入れて長時間の測定をしているが、これで到達できる精度は一週間かけて現代の炭素を測ったとき、統計誤差は0.1%以下（8年以下）になる。また統計誤差以外の誤差がどれくらい生ずるかは大問題であるが、計数効率の誤差は0.05%以下である。温度変化の誤差は1℃当り0.3%まで生じうるが、恒温状態で測っているので平均化されて、これも0.1%以下であろう。Backgroundの変動も無視できないが、これは統計誤差中に含まれてしまうほど小さいであろう。NBS standardの値がどの位真の値に近いが、あるいは¹⁴Cの半減期の誤差がどれほどあるかはまだ未知数であるが、これはすべての年代測定機関に共通の問題である。同位体効果の利き方も質量分析計で測定して補正可能になったが、思ったより小さいことを確認して安心した。以上のような基礎固めをすませたので、今後統計誤差0.1%を目標に測定し、全実験誤差を含めて0.2%すなわち±16年の程度の測定をしたいと考えている。

1975年までの測定値のうち、考古学試料に関するものを次に列記する。標準にはNBS 蔞酸の95%値を国際的規約に従って用いた。半減期は5730年を用いたがRadiocarbon誌には5568年で公表することになっているので両者の間に少しずれを生ずることを注意されたい。BP YearはBefore Presentの略で、1950 ADを0とし、西暦元年を1950 BPとする意味である。誤差は通例に従って統計誤差1σだけしか取っていないので、この値には67%しか信頼性はなく、大きめに考えるとこの値から5倍程度までの誤差は生じうる可能性があるが、これも共通の問題である。数

学的な意味では3 σ まで取れば99.5%の信頼度があるが、更に必ずいくらかの実験誤差があるからである。考古学者の立場から考えれば、確実に年代の判っている試料をいくつも用意しておいて年代測定機関に測定させれば簡単容易にその信頼性をチェックできるであろう。そのような試みを抜きにして年代測定値を云々することは無意味ではなかろうか。

4. 年代測定値

鳥浜貝塚

採取地点：北緯 35° 32' 56"，東経 135° 54' 42"。福井県文化財調査員 森川昌和氏の発掘・採取された試料

Ⅱ 区第10層（最下層）

木片 (1) 8400 $\pm$ 20 BP (6450 BC)

木片 (2) 8550 $\pm$ 30 BP (6600 BC)

Ⅱ 区第8層（粘質有機物層）

木片 (1) 6300 $\pm$ 50 BP (4350 BC)

木片 (2) 6400 $\pm$ 70 BP (4450 BC)

Ⅱ 区第7層（砂質有機物層）

木片 5640 $\pm$ 30 BP (3690 BC)

Ⅱ 区第6層

木片 5700 $\pm$ 100 BP (3750 BC)

Ⅱ 区第4層

木片 5660 $\pm$ 30 BP (3710 BC)

Ⅰ 区 E belt 貝層

貝殻 (1) 5990 $\pm$ 20 BP (4040 BC)

貝殻 (2) 5900 $\pm$ 30 BP (3950 BC)

貝殻 (3) 5940 $\pm$ 100 BP (3990 BC)

第10層は縄文早期と推定される土器が含まれているとのことであった。第7層、第6層、第4層はほとんど年代的には同一時期と推定され、誤差範囲で測定値が一致する。これらの層は試料が少なかったので誤差も大きい。貝層の値は4層より上にあるはずにも拘らず古い値が出たことに大いに疑問を感じているが、測定値そのものは非常によく一致しているので測定の誤差ではなく、貝殻という物質の特殊性によるものであろう。貝について今後解明すべき点は、(1) 測定法にまだ問題はないか。(2) 測定法が正しいとすれば貝殻は常に古く出るか、あるいはかなりの変動性をもつ

か。(3) この時期だけの貝殻が特に古い値をあたえるのであるか。とすればこの時期だけ水温の異常な上昇があったかもしれないということになるわけであるが果してそのような現象があったであろうか。などという点があげられる。現在この貝層の有機物を測定して比較することを準備している。

瓜生堂遺跡

北緯 34° 39' 24", 東経 135° 36' 00", 東大阪市瓜生堂遺跡調査団 中西氏の提供による。なお、この測定値は昭和 48 年発行の瓜生堂、西岩田遺跡調査報告書の年代測定に続くもので、前報よりかなり精度が高い。以前は 20 cc のカウンターで測定したからである。

UU 3 PY 1 青灰色砂層 木片 1895 ± 29 BP (55 AD)

UU 5 CH 24 茶褐色粘土層 木片 2514 ± 30 BP (564 BC)

UU 3 PY 15 黒色砂質粘土層 木片 2073 ± 23 BP (123 BC)

UU 5 CH 24 ; 5 CI 24 茶褐色粘土層 木片 2217 ± 15 BP (267 BC)

UU 3 PY 15 Pit 2 木片 2225 ± 30 BP (275 BC)

滋賀里遺跡

北緯 35° 2' 10", 東経 135° 51' 51", 滋賀県教育委員会・湖西線関係遺跡調査団 田辺氏、加藤氏の提供による。なお、この結果は、昭和 48 年 3 月 31 日滋賀県教委発行の湖西線関係遺跡調査報告書の年代測定に続くものであるが、前報より精度は高い。

Ⅲ D 区第 2 ビート層 木器原材 3018 ± 16 BP (1068 BC)

同 ごみ層 貝殻 2730 ± 30 BP (780 BC)

登呂遺跡

北緯 34° 57' 5", 東経 138° 24' 57", 登呂博物館 望月董弘氏採取の試料。いずれも年輪数不詳の木材で、若干古い方へずれている可能性があり、確実な年代はもっと年輪の少ない試料か、年輪の一番外側の試料もしくは寡年生の草本などの試料によらねばならない。

登呂木材 (1) 1970 ± 20 BP (20 BC)

登呂木材 (2) 1950 ± 20 BP (0 AD)

登呂水田中の木材 1920 ± 20 BP (30 AD)

登呂に限らず、試料そのものによっても測定値が非常に影響されるので、試料の採取に当っては十分考慮を払われるよう当事者にお願ひする。

中久世遺跡

北緯 34° 57' 24", 東経 135° 43' 1", 平安博物館 田中勝弘氏採取の試料。桂川流域。

流木 2045 ± 45 BP (95 BC)

伊豆山中城

北緯 35° 9' 15", 東経 138° 59' 46" の城趾一帯より三島市教育委員会山中城調査団が採取したものの。この城は、北条氏が小田原城の守りのため AD 1569 年頃築城し、更に豊臣秀吉の小田原攻めに備えて 1589 年に増築したという記録があるが、新旧の境界は不明であった。そこで 20 年の差を判定してほしいという要求により年代測定を行なったがまだ断定はしがたい。おそらくこれら試料のうち、無名廓 F 9 試料のみが 1569 AD のもので他は 1589 AD のものであろうという推定を辛うじて立てている。いずれも年輪数 8 年以内の木材。

無名廓 F 9 351 ± 10 BP (1599 AD)

西の丸 J 12 334 ± 10 BP (1611 AD)

西櫓西トレンチ 336 ± 10 BP (1614 AD)

以上の試料中に非常に古い時期のものが出土していたことが判明した。土器も出土したことがわかったので次に附記する。いずれも炭であった。

山中城西櫓 A 5 2120 ± 40 BP (170 BC)

山中城西櫓 B 4 C 4 C 5 2080 ± 20 BP (130 BC)

誤差範囲で一致するので両者は同一時期のものと推定される。

念のため山中城試料をはじめ精密な測定を要する試料の測定値の出し方は、くりかえし測定して平均してできるだけ精度をあげ誤差を減らすものである。他の多くのものもこのように慎重に扱っている。

山中城西の丸 J 12 同無名廓 F 9

292 ± 20 BP 357 ± 16 BP

364 ± 30 373 ± 20

328 ± 30 359 ± 30

362 ± 20 330 ± 20

314 ± 20 322 ± 16

297 ± 15 366 ± 20

379 ± 20

平均 334 BP 平均 351 BP

地質学的資料は直接考古学と関連がないと思われるが、多少興味あるものだけを記す。

(1) 現在までに得られた最も古い測定値

山梨県茅ヶ岳火山の噴火によると考えられる炭の粉末。都留文科大 篠原博教授の提供による。

44200 ± 940 BP (42250 BC)

(2) 古富士泥流中、最も古い富士山の噴火によると考えられる試料の測定値、両者はよく一致して

いる。以下富士山に関する試料は津屋弘達博士・小川孝徳氏の採取による。

富士吉田市新倉山軽井崎出土の木片

25260 ± 110 BP (23310 BC)

富士宮市大石寺出土の木片

25300 ± 100 BP (23350 BC)

(3) 富士山の噴火によりせきとめられて出現した山中湖(山梨県)の湖底に立っている樹木。

1510 ± 10 BP (440 BC)

(4) 年代の確認されている試料

青木ヶ原生木

年輪数 20 以下, AD 864 年の富士火山噴火によって生じた泥流中のもの。

1100 ± 15 BP (850 AD)

二つ塚炭

宝永山噴火(AD 1707)によって生じた炭。

A. 316 ± 20 BP (1634 AD)

B. 383 ± 70 BP (1567 AD)

Bは試料が少ないので誤差が大きいが、誤差範囲で両者は一致する。炭は年輪数の多少が不明であるので、もともと年輪の多い木の場合は古いめに出ることがありうる。また、 ^{14}C 年代と暦年代とがぴったりとは一致しない時代もあり、今後そのような場合の理由も明らかになってくるであろう。

5. おわりに

本研究の実行に当っては非常に多数の方々の御指導と御鞭達を頂いた。元京大教授 四手井網彦博士, 京大原子炉実験所助教授 東村武信博士, 理化学研究所主任研究員 浜田達二氏御夫妻, 静岡大学教授 草間慶一博士, 元静岡薬大教授 森茂博士(故人), そのほか数知れぬ多数の方々の御援助のおかげでここまでたどりついたものと思う。深い感謝の意を捧げるしだいである。

Radiocarbon Measurements by Liquid Scintillation Counting

Osamu YAMADA

Department of Physics, Faculty of Science, Kyoto Sangyo University
Kamigamo, Kita-ku, Kyoto

Radiocarbon measurements by Liquid scintillation counting have been studied in Japan from 1958. This list contains the important samples in archaeology and geology measured between 1973 and 1975. NBS oxalic acid was used as recent standard and background counts were about 13 cpm. Counting efficiency was about 60 % except tritium level, and half life of 5730 years was used. One sigma error was used at each sample, and the smallest statistical error was ± 10 years. The oldest sample was 44200 ± 940 B. P. .

< ニュース >

本年3月24～27日、英国エジンバラで International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection 1976 なる国際学会が催されました。ヨーロッパ各国のほか、アラブ、インド、米国、カナダなどから参会し、いろんな方法での年代測定、産地推定、材質分析など、約80件の発表がありました。

このシンポジウムは、今後もたびたび行なわれる予定で、次回は、来年（1977年）3月、米国フィラデルフィアの University of Pennsylvania で催されます。