

## 岐阜県<sup>モロカ</sup>諸家遺跡出土の遺物から採取された炭化物と その抽出フミン酸の加速器<sup>14</sup>C年代の比較

中村俊夫<sup>1)</sup>・岩花秀明<sup>2)</sup>

### 1. はじめに

遺跡が機能していた年代は、その遺跡から発掘されるさまざまな遺物を用いて推定される。すなわち、出土した石器、土器や他の人工物などの型式による編年法や、天然遺物や人工遺物を用いた理化学的年代測定法によって年代が推定される(鈴木:1988)。現在考古学の分野で最も普及している理化学的年代測定法は<sup>14</sup>C年代測定法である。<sup>14</sup>C年代測定法では、宇宙線により地球の大気中で生成される放射性元素の一つである放射性炭素(<sup>14</sup>C)を利用する。<sup>14</sup>Cは炭素の安定同位体である<sup>12</sup>Cおよび<sup>13</sup>Cと混合して、地球上に広く分布する。炭素は、水素、酸素や窒素と共に生物を構成する主要元素の一つであるため、遺跡で発掘される種々の有機質遺物にはもちろんのこと、貝や骨の化石などの無機質遺物にも含まれることが多い。従って、<sup>14</sup>C年代測定のための試料が比較的容易に用意できる。また、<sup>14</sup>Cの半減期は5730年であるため現在から数万年前までの年代範囲を比較的精度良く測定できる。このため<sup>14</sup>C年代測定法では考古学の分野で盛んに利用されている。

<sup>14</sup>C年代測定法による遺跡の年代決定では、炭素を含む遺物、すなわち、木片や木ノ実などの植物遺体、炉あとの木炭や土器に付着した炭化物、動物や人の骨、貝化石などが測定の対象となる。しかし、遺跡が地層中に長年月にわたって埋もれていた場合、植物遺体や炭化物には、それらが埋積されるときに持っていた炭素に加えて、埋積後に雨水や地下水によって他の場所から輸送されて来た起源の異なる有機物が付着している可能性がある。そこで、地中に長い間埋もれていた植物遺体や炭化物を用いる<sup>14</sup>C年代測定では、一般に、後から吸着した可能性のあるフルボ酸やフミン酸などの酸・アルカリ水溶液に可溶性成分を除去して年代測定が行われている(木越:1976)。

本報では、縄文時代早期から中期にかけてのものとして推定されている岐阜県<sup>モロカ</sup>諸家遺跡で、畑耕作土の表面から20~80cmの深さから発掘された土器の破片に付着していた炭化物および集石遺構から採取された木炭について、フルボ酸を塩酸で溶解除去したあと、水酸化ナトリウム水溶液で抽出されるフミン酸と抽出残留物である炭成分に分けて<sup>14</sup>C年代測定を行った。フミン酸と炭成分の<sup>14</sup>C年代値を相互に比較すると共に、土器片や集石遺構の編年とも比較した。また、<sup>14</sup>C年代測定のための試料調製におけるフミン酸の炭化過程で起こる可能性がある炭素同位体の質量分別の程度を、炭素安定同位体比(<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比)を測定する事により検討した。さらに、フミン酸と炭成分の<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比および<sup>14</sup>C年代値

1) 名古屋大学アイソトープ総合センター:464-01 愛知県名古屋市千種区不老町

2) 諸家遺跡発掘調査団(現在;岐阜県吉城郡国府町教育委員会):509-41 岐阜県吉城郡国府町

とを用いて、本遺跡で採取された木炭や炭化物について、それらの物質から抽出されるフミン酸に、木炭や炭化物自体が分解して生成されたフミン酸に加えて、他の場所から移動して来た起源の異なるフミン酸が含まれる可能性があるか否かを検討した。

なお、土壌中有機物から塩酸処理により抽出されるフルボ酸は、フミン酸やアルカリ抽出残留物である植物片やヒューミンに比較してずっと若い年代値を示すことが知られている (Campbell *et al.* : 1967, 宮崎 : 1971, Matthews : 1984)。著者らは、フルボ酸について、 $^{14}\text{C}$ 年代測定に適した試料調製方法をまだ充分検討していないため、フルボ酸の解析は本報では行っていない。

## 2. 諸家遺跡および年代測定試料

本報で用いた試料は、岐阜県揖斐郡坂内村諸家に所在する諸家遺跡で発掘された遺物である (坂内村教育委員会編 : 1989)。諸家は、揖斐川が横山ダムを介して分岐する坂内川に流れ込む白川の上流に位置する (図1)。白川は、揖斐郡の南西部の郡境を構成する伊吹山地に源を発し、北に向かって流れる。本遺跡は、この白川の西側にあり、東に向かって白川に流れ込む小さな谷川が形成した小規模な扇状地の中央部にある。この谷川の砂防ダム工事に伴う道路工事の為1988年10月から1989年3月にかけて本遺跡の発掘調査が行われた。

調査地点には、谷川の氾濫による土砂で埋積された跡が残っており、地層は単純ではなかった。表層は暗褐色の耕作土で、下層に向かって黒色土、地山黄褐色土と続いていた。また場所によっては、黒色土の下層に黄色の山土砂層が見られ、その下層は暗黄色土となっていた。地表から20~80cmの深度にある黒色土層や暗黄色土層から、土器の破片や石器類が多数発掘され、また3ヶ所の集石遺構および15ヶ所の土壙などの遺構が見いだされた。

集石遺構の一つ (坂内村教育委員会 (1989) に示される1号集石遺構) は、図2に示す様に地表から約35cm以深にある地山黄褐色土層を約40cmの深さに削り込んで暗黄色土層

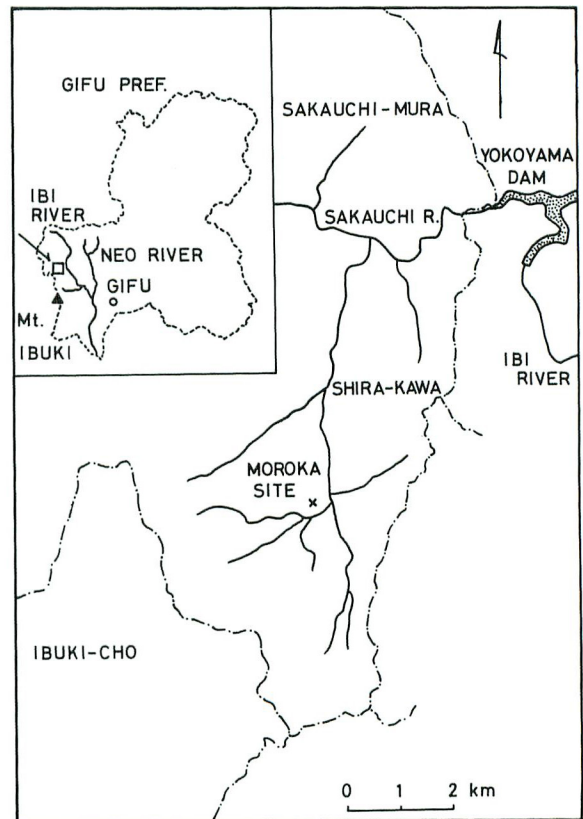


図1 岐阜県揖斐郡坂内村の諸家遺跡の位置  
Fig.1 Location of the Moroka archeological site, at Sakauchi-mura, Ibi-gun, Gifu Prefecture.

内に形成されていた。多数の花崗岩の山石が集められた下に、厚さ約15cmの木炭の層が見られた。この遺構は集石炉跡であり、木炭の層はこの炉で燃料として使用された薪が炭化して残ったものと考えられる。この木炭の一部を分取して解析を行った。

また、発掘された土器の破片のいくつかには、その表面に炭化物が付着していた。炭化物は、土器破片の表面で、土器本体の外表面と内表面に相当する部分の双方に見られた。土器の破片はカメなどの容器を構成するものであり、炭化物はカメを用いて食物を煮炊きする際に使った薪の炭やススあるいは食物の焦げたものが付着して残ったものと考えられる。本報では外表面に付着していた、薪のススと思われる炭化物をできるだけ多く削り取って解析を行った。

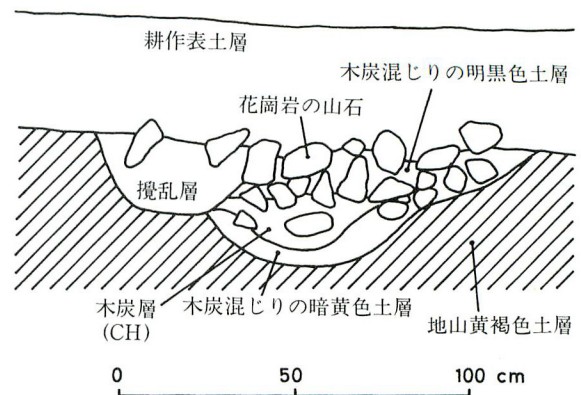


図2 1号集石遺構の断面図 木炭試料は木炭層 (CH) から採取された

Fig.2 Cross-sectional view of the earth-oven site No. 1. A charcoal sample was collected from the horizon CH.

### 3. 実験

#### 3. 1. 試料調製

土壌や泥炭試料からフミン酸を抽出する方法は種々検討されている。本報では組成が比較的単純な木炭や炭化物試料を対象としたので、Campbell *et al* (1967), 木越ほか (1978), Matthews (1984), および垣内・木越 (1989) の方法を組み合わせて簡略化した方法でフミン酸の抽出を行った。さらに、名古屋大学アイソトープ総合センターに設置されているタンデトロン加速器質量分析計による<sup>14</sup>C年代測定のために、フミン酸は真空中で加熱処理され固体の炭素に変えられた。以下に調製方法を示す。

NaOH水溶液を用いた抽出法により、木炭試料からフミン酸と抽出残留物である固形の炭成分を取り出した。その手順を図3に示す。木炭約1gを数ミリ角の小片に碎き、それに1規定のHClを加えて85℃で1時間加熱し、フルボ酸や炭酸塩などを溶解除去した。次に蒸留水で水洗したあと、0.5規定NaOH水溶液を150ml加え、ホットプレートを用いて約8時間85℃に加熱して、黒褐色の抽出液を得た。常温に冷えたあと溶液を固形物から分解し、固形物には新たに0.5規定NaOH水溶液100mlを加え約8時間85℃に加熱してフミン酸の回収を繰り返した。この抽出操作を14回繰り返して、抽出溶液は表1に示す様に加え合わせ、7個のフミン酸試料 (SH-1~SH-7) とした。

フミン酸の抽出操作をこの後3回行ったが、フミン酸の抽出量は減る様には見えなかった。そこで、固形物の一部 (数十ミリグラム) を分取し、1.2規定NaOH水溶液を300ml加えて約10時間85℃に加

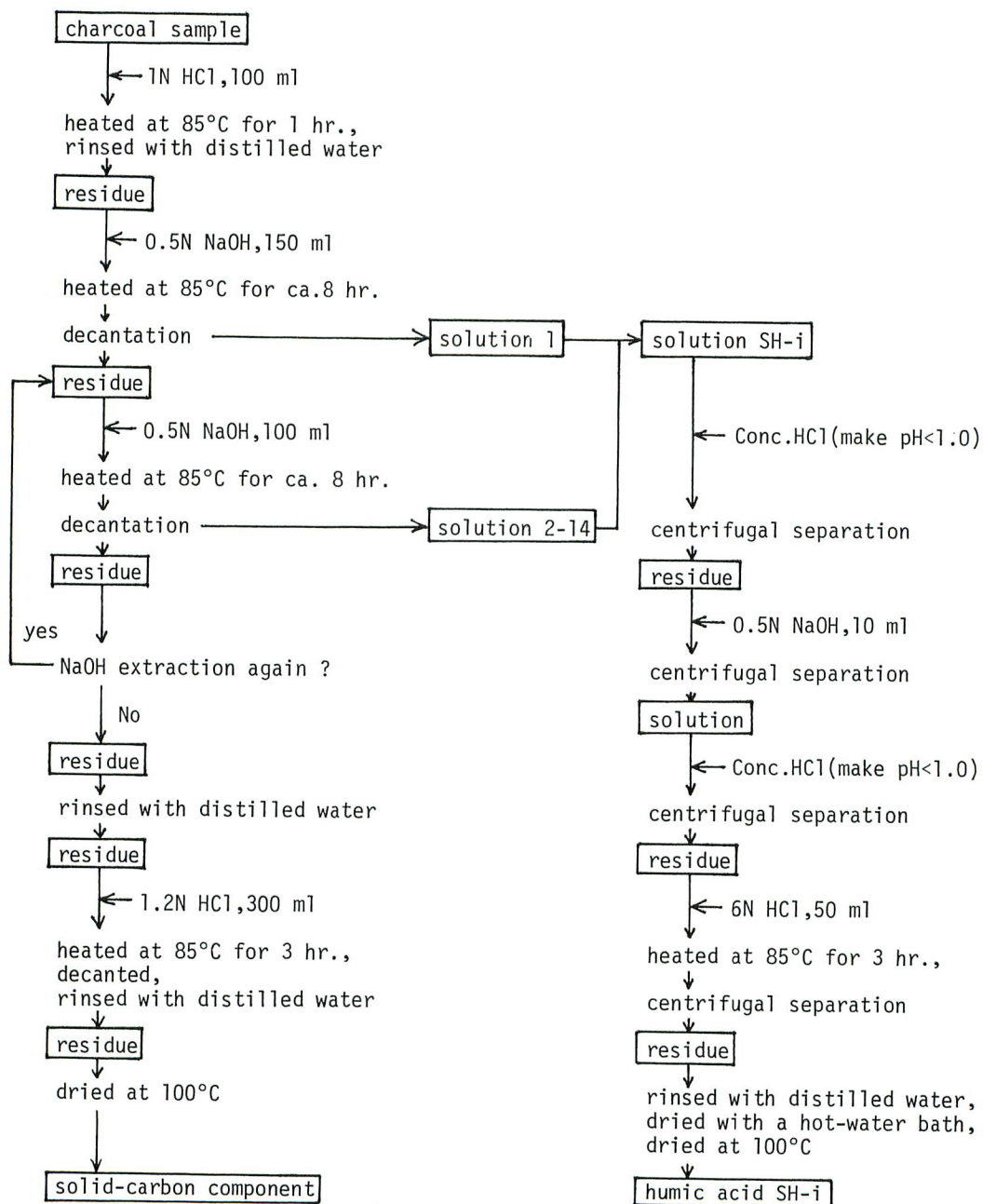


図3 フミン酸および炭成分の化学分離

Fig. 3 Chemical procedure of separating humic-acid and residual solid-carbon components from charcoal.

熱処理した。この処理を3回繰り返すと、抽出液の色が薄くなりフミン酸の回収量が減少することが認められた。そこで、フミン酸の回収を終えて、残りの固形物成分は蒸留水による洗浄の後、1.2規定のHClを300ml加えて加熱処理を行った。この塩酸処理を2回行ったあと、蒸留水で洗浄し100℃で乾燥した。次に、乾燥した固形物をパイレックスガラス管に入れ、数mtorrの真空度に排気して封じ切り、それを500℃に加熱して完全に炭化した。こうして得られた炭成分について、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比および $^{14}\text{C}$ 年代の測定を行った。

フミン酸の混ざったNaOH水溶液から、フミン酸を次の様にして回収した。溶液に濃塩酸(12規定)をpHが1以下になるように過剰量加えてフミン酸を沈澱させた。一昼夜放置したあと、上澄み液と沈澱物を分離し、さらに、遠心分離(100ml遠心管, 2500rpm, 1時間)により沈澱物から溶液を分離した。分離した塩酸溶液には濃塩酸をさらに加えて、フミン酸の追加沈澱が無い事を確認した(この確認は、NaOH水溶液からフミン酸を沈澱物として回収する際には常に行った)。さらに、沈澱物に蒸留水50mlを加えてかき混ぜ、遠心分離し溶液を捨てて、沈澱物を洗浄した。沈澱物に0.5規定のNaOH水溶液10mlを加えてフミン酸を溶解し、遠心分離を行って溶液を回収した。この操作を2回行ってフミン酸を完全に溶解して回収し、遠心管の底に残った固形物(NaOH水溶液によるフミン酸抽出の際、上澄み液を回収したときに混入した木炭である)は捨てた。次にNaOH水溶液に、pHが1以下になる様に濃塩酸を過剰量加えて、再度フミン酸を沈澱させた。遠心分離により沈澱物を回収し、6規定HClを50ml加えて85℃で3時間加熱した。沈澱物を遠心分離により回収し、さらに蒸留水を50ml加えて遠心分離し、この操作を2回行って沈澱物を洗浄したのち、湯煎して塩酸や水分を蒸発させた。蒸発乾固後さらに乾燥器内で100℃で乾燥した。乾燥して固形物となったフミン酸の重量は13~65mgであった(表3)。NaOH水溶液によるフミン酸の抽出時間は一応8時間としたが、実際上はかなりの長短があったため、抽出回数とフミン酸の収量には明かな相関は見られない。

フミン酸の一部を $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の測定のために分取し、 $^{14}\text{C}$ 年代測定のために残りをパイレックスガラ

表1 集石遺構No.1の木炭から抽出されたフミン酸の抽出順序とフミン酸試料番号

Table 1 Extraction number and sample number of humic-acid component extracted from charcoal collected at the earth-oven site No. 1.

Extraction No.	Amount of 0.5N NaOH (ml)	Sample No. of humic acid
1	150	SH- 1
2	100	SH- 2
3	100	SH- 2
4	100	SH- 3
5	100	SH- 3
6	100	SH- 4
7	100	SH- 4
8	100	SH- 4
9	100	SH- 5
10	100	SH- 5
11	100	SH- 5
12	100	SH- 6
13	100	SH- 7
14	100	SH- 7

ス管に入れて数mtorrの真空度に排気し、封じ切って500℃で2時間加熱してフミン酸を炭化した。炭化の過程においてフミン酸の重量は、フミン酸の抽出順序に依らずほぼ70%に一定の割合で減少した(表3)。従って、これらのフミン酸は抽出順序に依らずほぼ均質な有機化合物から成ると推察される。また、炭化処理を終えたフミン酸の炭素含有量を次の様にして測定した。SH-1とSH-4(表3)の炭化処理を終えたフミン酸をそれぞれ10mg程度分取し、2gの酸化コバルト(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と混ぜ、真空ライン中で950℃に加熱してフミン酸中の炭素をすべてCO<sub>2</sub>ガスに変えた。このCO<sub>2</sub>ガスを体積が既知の容器に導入し、ガスの圧力を測定する事により炭素量を求めた。この結果、SH-1、SH-4の炭化処理後のフミン酸の炭素含有量は78%および82%と得られた。以上の結果から、炭化前のフミン酸の炭素含有量としてSH-1では55%、SH-4では56%と、ほぼ同じ値が得られた。この事からも、フミン酸としてほぼ均質な有機化合物が得られている事が示唆される。一方、垣内・木越(1989)は古土壤に含まれるフミン酸の回収において、1回目および2回目に抽出されたフミン酸の炭素含有量をそれぞれ25.8%および17.1%とかなり低い、しかも互いに異なった値を得ている。この結果について、抽出したフミン酸に不純物が混入したため炭素含有量が低い値を示したと彼らは考えている。

一方、土器片の付着炭化物の処理は次の様に行った。発掘後、水洗によって付着した泥を取り除いて乾燥させた土器の破片から、先の尖ったガラス棒を用いて引っかく事により炭化物をできるだけ多く削り取った。土器片から回収された、土器を構成する砂粒が混ざった付着炭化物の重量は11.5~91.9mgと量が極めて少なかった(表4)ため、以下の様にしてフミン酸と固形の炭成分を回収した。0.5規定のHClを30ml加えて85℃で1時間処理したあと、蒸留水で洗浄し、0.5規定NaOHを50ml加えて85℃で8時間加熱してフミン酸を抽出した。抽出液はごく薄い褐色を呈したので、フミン酸のNaOH水溶液による抽出は1回行ったのみである。この後は、上述の木炭の場合と同様にして、固形の炭成分とフミン酸を回収した。回収された炭成分およびフミン酸の重量はそれぞれ1mg以下~12.4mg(表4)および3.0~17.6mg(表5)であった。またフミン酸について炭化処理を行うと、その重量は約70%に減少した(1.7~12.3mg)。

以上の様にして得られた炭成分および炭化処理されたフミン酸について、<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比および<sup>14</sup>C年代測定を行った。

### 3. 2. 炭素安定同位体比の測定

一般に、炭素安定同位体比は次式で定義される $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値で表わされる。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} (\text{‰}) = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{sam}} / ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1] \times 1000 \quad (1)$$

ここで $({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{sam}}$ 、 $({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$ は、それぞれ試料および標準物質についての<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比である。

$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値の測定は次の様にして行った。約0.5mgの炭やフミン酸試料を100mgの酸化銅(CuO)と混合し、バイコールガラス管に入れて数mtorrの真空度に排気したあと封じ切り、それを750℃で2時間加熱してCO<sub>2</sub>ガスに変換した(Minagawa *et al.*:1984, 北川:1987, 垣内・木越:1989)。このCO<sub>2</sub>ガスを冷媒(液体窒素, ドライアイス)を用いて精製した後、名古屋大学水圏科学研究所のMAT

-250型ガス質量分析計 (Finnigan Mat 社製) を用いて  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値を測定した。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値の測定誤差は約±0.1%である。

### 3. 3. 加速器を用いる $^{14}\text{C}$ 年代測定

$^{14}\text{C}$  年代測定は、わずか数ミリグラムの固体状の炭素について、名古屋大学アイソトープ総合センターに設置されているタンデトロン加速器質量分析計を用いて行った。固体状の炭素と銀の粉末とを重量比で1対9の割合で混合し、混合物を手動の圧縮装置を用いて直径3 mm、厚さ約2 mmのペレットに整形して分析計に用いるターゲットとした。土器片に付着した炭化物で炭素の重量が数ミリグラム以下しか得られなかった試料では、約20 mgの銀粉末と混ぜて直径2 mmのペレットを作って厚さを大きくした。

既に報告されている様に (中村・中井:1983, 1988),  $^{14}\text{C}$  年代測定において、タンデトロン分析計では従来の放射能測定法に比べて、直接分析計に供される炭素の量が数百分の一程度ですみ、約6万年前までのより古い年代まで測定でき、さらに測定時間が短い。すなわちタンデトロン分析計を用いると、数千年より新しい試料については、わずか2~5 mgの固形炭素を用いて、3~4時間の測定で、 $^{14}\text{C}$  年代が±80年の測定誤差 (one sigma) で測定できる。もっと古い年代の試料では、 $^{14}\text{C}$  の計数に基づく統計誤差により測定誤差は大きくなる。

タンデトロン分析計では、年代既知の標準物質と未知試料とについて  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比が測定される。そこで、試料の $^{14}\text{C}$  濃度は次式で定義される  $\delta^{14}\text{C}(13)$  値で表わされる。

$$\delta^{14}\text{C}(13) (\%) = [ (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sam}} / (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sta}} - 1 ] \times 1000 \quad (2)$$

ここで  $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sam}}$ ,  $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sta}}$  は、それぞれ試料および標準物質の  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比である。また一般に、それぞれの炭素試料では炭素同位体の質量分別により  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比および  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比 (または  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比) が異なっていることが知られている (木越:1976)。この効果は、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値が-25%の仮想的な炭素物質を想定して、試料の  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値と-25%との差を用いて補正する事が約束となっている。すなわち質量分別効果を補正した  $^{14}\text{C}$  濃度は、 $\delta^{14}\text{C}(13)$  値および  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値を用いて

$$\Delta^{14}\text{C} (\%) = \delta^{14}\text{C}(13) - (25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}) \times (\delta^{14}\text{C}(13) / 1000 + 1) \quad (3)$$

で与えられる。この  $\Delta^{14}\text{C}$  値を用いて、試料の  $^{14}\text{C}$  年代は

$$T = - [ T_{1/2} / \ln 2 ] \times \ln (\Delta^{14}\text{C} / 1000 + 1) \quad (4)$$

で与えられる (木越:1976, 中村・中井:1988)。ここで  $T_{1/2}$  は  $^{14}\text{C}$  の半減期である。本報では、年代測定の試料について  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値を測定したので、年代値の計算に際しては(3)および(4)式に従って質量分別効果を補正した。しかし、この補正による年代値の変化は小さく、変化量の大きいものでも補正を行わなかった場合に比べて年代値が10年若くなつたに過ぎない。

$^{14}\text{C}$  の半減期として5570年を用いた。年代既知の標準物質としては、木曾ヒノキの1840~1860年の年輪から採取した木片を用いた (中村・中井:1988)。1試料あたりの測定時間は、ほぼ4時間であった。なお、誤差としては1標準偏差 (one sigma) を表わした。

#### 4. 結果および考察

##### 4. 1. フミン酸の炭化処理における炭素同位体の質量分別効果

$^{14}\text{C}$ 年代測定に供される試料について、物理・化学的処理により試料調製を行う場合、炭素同位体の質量分別が大きいと測定された年代値は無視できない程の系統誤差を含むことになる(木越:1976)。この効果は、タンデム分析計を用いた $^{14}\text{C}$ 年代測定では、調製された試料の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値を測定することにより(3)および(4)式を用いて補正できる。しかし、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値が常に測定できるとは限らないので、試料の調製過程での質量分別は無視できる程に小さい方が望ましい。

本報で取り扱う木炭や炭化物の場合、フミン酸と固形の炭成分に分離された後の化学操作による両成分の回収では、回収率はほぼ100%であり質量分別は無いと考えられる。従って、年代測定に至るまでの試料調製過程で質量分別が起こる可能性があるのは炭化処理のみである。酸・塩基による前処理を終えた樹木片を本報で述べた様な方法で炭化する場合、質量分別は無視できる程に小さい事を著者らは既に報告している(Nakamura *et al.*:1985)。すなわち、質量分別の大きさは木片の炭化処理の前後で $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ を測定する事によって検討された。Nakamura *et al.* (1985)によれば、木片の場合、炭化処理の前後での $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値の差は $0.01 \pm 0.04\%$ となり、両者は誤差範囲内で一致した。

木炭から抽出されたフミン酸は、その抽出順序に依らず炭化処理の過程で重量が約70%にほぼ一定の割合で減少した。しかしフミン酸の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は炭化処理の前後でほとんど変化せず(表3)、炭化処理前後の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値のずれの絶対値の平均値は0.29%であった。また、両者の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値のずれの最大は0.5%であるが、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値で0.5%のずれは年代値では8年程度のずれに相当するものであり、これは年代測定自体の誤差に比べてずっと小さい。従ってフミン酸の炭化処理における質量分別は、 $^{14}\text{C}$ 年代測定にとって無視できる程に小さい事が明らかとなった。

##### 4. 2. 木炭から得られたフミン酸および炭成分の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値と $^{14}\text{C}$ 年代値

木炭から抽出されたフミン酸および抽出残留物である炭成分の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値および $^{14}\text{C}$ 年代値を表2、3および図4に示す。

フミン酸の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値については、フミン酸の抽出順序に対する依存性および炭化操作の前後での変化を調べた。図4に示される様に、炭化処理前のフミン酸の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は、多少のバラツキはあるがフミン酸の抽出順序と共に $-26.7\%$ から $-26.2\%$ へ増加の傾向を示した。わずか0.5%の増加ではあるが、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値の小さいフミン酸から $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値の大きいフミン酸へと順に抽出された事を意味する。この現象は、木炭に吸着されていたフミン酸の起源、化学形、あるいは結合の強さなどに依存すると考えられる。一般に蒸発や拡散などの物理的過程や化学反応では、同じ元素の同位体を比較すると、質量の小さい同位体のほうが質量の大きい方に比べて、動き易くまた反応性が高いとされている(Hoefs:1973, 木越:1981)。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ の定義((1)式)からわかる様に、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値の小さいフミン酸は $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値の大きいフミン酸に比べて $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比が小さい。すなわち炭素の同位体組成を見ると、質量の大きい $^{13}\text{C}$ の含有量が相対的に前者は後者より少ないのである。本研究におけるフミン酸の回収



表2 集石遺構No.1の木炭から回収された炭化処理後の炭成分の  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ,  $^{14}\text{C}$ 年代, および年代測定コード番号  
 Table 2 Values of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  and  $^{14}\text{C}$  age for the pyrolyzed solid-carbon component separated from charcoal collected at the earth-oven site No. 1.

Sample number	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$^{14}\text{C}$ age (y.B.P.)*	Measurement code number
CH-1	-26.5	9560±120	NUTA-774
CH-1		9180±140	-857
CH-1		9290±140	-858
Average:		9340±80	

\*  $^{14}\text{C}$  half life of 5570 years was used; 0 y.B.P. = A. D. 1950, and corrected for carbon isotopic fractionation.

表3 集石遺構の木炭から回収されたフミン酸の乾燥重量, 分取したフミン酸の炭化処理前後の重量と  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値, 炭化処理後のフミン酸の  $^{14}\text{C}$ 年代, および年代測定コード番号

Table 3 Weights of humic acid extracted from charcoal collected at the earth-oven site No. 1, weights and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values of a part of the extracted humic acid before and pyrolysis, and  $^{14}\text{C}$  ages of humic acid after pyrolysis.

Sample number	Total weight ( mg )	before pyrolysis		after pyrolysis		$^{14}\text{C}$ age of pyrolyzed humic acid ( y.B.P. ) *	Code number of meas
		weight ( mg )	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ( ‰ )	weight ( mg )	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ( ‰ )		
SH-1	57.3	44.5	-26.7	31.5(71%)	-26.3	9300±160	NUTA-832
SH-2	13.0	8.9	-26.6	6.5(73%)	-26.4	9190±170	-833
SH-3	26.5	17.6	-26.3	12.6(72%)	-26.8	9300±150	-834
SH-4	65.4	48.0	-26.8	32.8(68%)	-27.0	9460±130	-830
SH-5	32.0	21.4	-26.4	14.8(69%)	-26.3	9340±170	-835
SH-6	39.4	27.1	-26.4	18.3(68%)	-26.8	9210±150	-831
SH-7	38.7	27.3	-26.2	19.9(73%)	-26.0	9270±150	-845
Average:		-26.49			-26.51	9290±70	

\*)  $^{14}\text{C}$  half life of 5570 years was used; 0 y.B.P. = A. D. 1950, and corrected for carbon isotopic fractionation.

において、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値の小さいフミン酸のほうが、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値の大きいフミン酸より先に回収されたのは上記の様な質量効果に因るのかも知れない。今後、同様な過程における同位体分別について、系統的な研究が必要と思われる。炭化処理前における7個のフミン酸試料の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値の平均値は $-26.49\%$ であり、木炭の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値である $-26.5\%$ と良く一致した。従って、木炭から抽出されたフミン酸全体としては、この木炭自身の分解により形成されたものと考えて良いであろう。

炭化処理前後の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値のずれは一定の傾向を示さず、増加・減少を示した。ずれの絶対値の平均値は $0.29\%$ と得られた。従って、炭化処理前後のフミン酸の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値は $\pm 0.29\%$ の誤差で互いに一致していると言える。また、ずれの最大値は $0.5\%$ にすぎなかった。以上の事から、フミン酸の炭化処理における質量分別は、 $^{14}\text{C}$  年代測定にとって無視出来る程に小さい事が明らかとなった。

一方、フミン酸の $^{14}\text{C}$  年代値は、その抽出順序と特に関係がなく、ほぼ一定値を示した。フミン酸の7個の年代値の平均値は $9290 \pm 70$  y.B.P. となった。他方炭成分については、同じ炭を用いて年代測定を3回行った。年代値はややバラツキの幅が大きくなっているが、平均値は $9340 \pm 80$  y.B.P. となりフミン酸の年代値と良く一致した。

以上の様に、炭素安定同位体比や $^{14}\text{C}$  年代値の測定により、フミン酸成分中の炭素と炭成分中の炭素とは炭素同位体組成 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比) がほぼ同じであり、互いに区別出来ない事が示された。この木炭は、現耕作土表面から約60cmの深度(図2)で発見されたものである。本遺跡は小谷の扇状地上にあるため、地下水位はずっと深い所にあると考えられる。従って、雨水により耕作土中の有機物が下層に運搬され、それが木炭に吸着される事はあるが、地下水によって運搬されて来た有機物が木炭に吸着される可能性は低いと考えられる。すなわち、本遺跡で採取された木炭が雨水により上層土

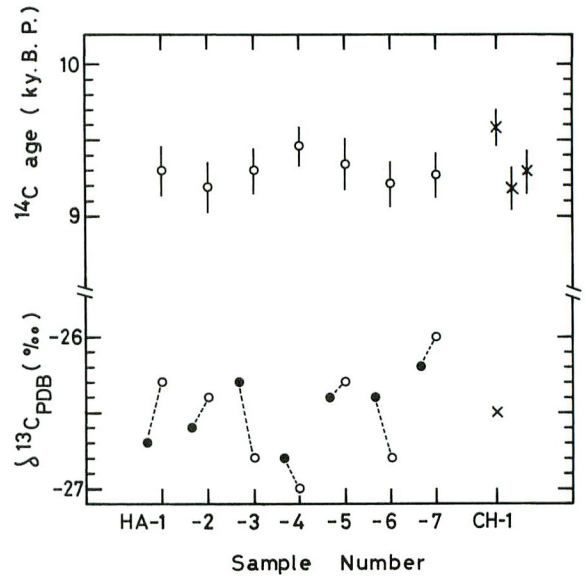


図4 集石遺構の木炭から抽出されたフミン酸および炭成分についての $^{14}\text{C}$  年代値および $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値の比較 黒丸：炭化処理前のフミン酸，白丸：炭化処理後のフミン酸，罰点：炭化処理後の炭成分

Fig. 4 Comparison of  $^{14}\text{C}$  ages and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values between solid-carbon and humic-acid components extracted from charcoal collected at earth-oven remains. Closed circle : humic acid before pyrolysis, open circle : humic acid after pyrolysis, cross : solid-carbon component after pyrolysis.

から運ばれて来るフミン酸を吸着する事は有り得るが、その吸着量は、フミン酸の主たる起源物質となっている木炭自身が分解して生成されたフミン酸に比べて少なく、 $^{14}\text{C}$ 年代値や $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値が変わる程の影響は与えないと推察される。もちろん、フミン酸の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値が、わずか0.5‰ではあるがフミン酸の抽出順序に従って増加している事が示された。これは他所から運ばれて来たフミン酸の吸着に因るかもしれない。今後、結論をより明確にするためには、他所から運ばれて来たフミン酸の起源となり得る様な、例えば試料採取地点の上層にある堆積物中に含まれるフミン酸などの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値および $^{14}\text{C}$ 年代値を明らかにする必要がある。

#### 4. 3. 土器片の付着炭化物の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値および $^{14}\text{C}$ 年代値

7個の土器片に付着した炭化物から抽出されたフミン酸(炭化処理後のもの)と炭成分の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値および $^{14}\text{C}$ 年代値を表4, 5および図5に示す。コード名295(諸家遺跡発掘調査における出土遺物番号)の炭化物についてはフミン酸の回収は行わなかった。また、コード名B-6試料の炭成分は炭素の量が少なく $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は測定出来なかった。

炭化処理後のフミン酸の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値と炭成分の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値とのずれは最大0.5‰にすぎず、しかもずれの方向は一定ではなく増加・減少を示した。両者のずれの絶対値の平均値は0.43‰であった。すなわち、両成分中の炭素は安定同位体比から見て大きな違いは無く、また系統的な変化も認められな

表4 土器片から採取された付着炭化物の重量、炭成分の回収量と $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値および $^{14}\text{C}$ 年代値、並びに年代測定コード番号

Table 4 Weights of charred deposits collected from pottery fragments, and weights,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values and  $^{14}\text{C}$  ages of solid-carbon component separated from the charred deposits.

Sample name	Weight of charred deposits (mg)	Weight of solid-carbon component (mg)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$^{14}\text{C}$ age (y.B.P.)*	Code Number of measurement (NUTA-)
295	12.2	3.6	-25.6	10050±160	-802
196	11.5	< 1	-25.7	9540±450	-852
178	91.9	12.4	-25.5	9090±100	-801
285	41.1	1.4	-25.7	8670±300	-853
B-6	26.0	1.6	-25.7	9150±710**	-842
50	34.3	< 1	-25.9	5460±190	-851
D-9	22.6	5.0	-26.1	5140±320	-854

\*)  $^{14}\text{C}$  half life of 5570 years was used ; 0 y.B.P. = A . D. 1950, and corrected for carbon isotopic fractionation.

\*\*\*) uncorrected for carbon isotopic fractionation.

表5 土器附着炭化物から回収されたフミン酸の炭化処理前の重量、炭化処理後のフミン酸の重量と  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値および  $^{14}\text{C}$  年代値、並びに年代測定コード番号

Table 5 Weights of humic acid extracted from charred deposits on pottery fragments, and weights,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values and  $^{14}\text{C}$  ages of humic acid after pyrolysis.

Sample name	Weight of humic acid before pyrolysis (mg)	Weight of humic acid after pyrolysis (mg)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$^{14}\text{C}$ age (y.B.P.)*	Code number of measurement (NUTA-)
295	--	--	--	--	--
196	8.0	6.4(80%)	-26.2	9530±210	-847
178	--	4.2	-26.0	8980±110	-841
285	16.3	11.7(72%)	-25.4	9010±150	-848
B-6	5.5	3.4(62%)	-25.0	8460±160	-849
50	17.6	12.3(70%)	-25.9	5450±130	-846
D-9	3.0	1.7(57%)	-25.7	4330±130	-850

\* )  $^{14}\text{C}$  half life of 5570 years was used ; 0 y.B.P. = A. D. 1950, and corrected for carbon isotopic fractionation.

かった。

次にフミン酸と炭成分の  $^{14}\text{C}$  年代値を比較すると、コード名196, 178, 50の炭化物では、炭成分の年代がフミン酸の年代より10~110年古くなっただけで互いに誤差範囲内で良く一致した。コード名B-6, D-9の炭化物では、炭成分の年代がフミン酸の年代より690~810年も古く得られた。しかし、B-6の炭成分の年代値の誤差は±710年と大きいため、年代差が有意なものか明白ではない。他方、D-9の年代差は有意なものと考えられる。コード名285の炭化物では、逆に炭成分の年代がフミン酸の年代より340年も若く得られた。しかし、この場合も測定誤差を考慮すると有意な年代差かは明白ではない。以上の様に、6個の炭化物試料について炭成分の年代値とフミン酸の年代値を比較したが、そのうち5個は誤差の範囲内でほぼ一致した。コード名D-9の試料についてのみ、炭成分の年代がフミン酸の年代より810年古くなっている。

上述の様に測定誤差を考慮すると有意なずれとは認め難いが、炭成分とフミン酸の年代値の比較でいずれの方向にのみ注目すると、コード名285の試料以外ではすべて炭成分の年代はフミン酸の年代に比べて古くなっている。この事は、土器が地中に埋積された後、雨水によって輸送されて来た若い年代

の有機物（フミン酸）が炭化物に吸着されたことに因るのかも知れない。若い年代へのずれの大きさは個々の土器片によって異なっているようである。この違いは、年代の若い有機物の吸着の程度が土器片が埋まっていた位置に依存する事に因るためと考えられる。実際、コード名 B-6, D-9 および 50 の土器片は黒色土層中で発見されたものである。黒色土は、黒ボク土と通称されている腐植質に富む土壌であり、フミン酸を比較的多量に含んでいる。コード名 B-6, D-9 の土器片の付着炭化物で炭成分の年代がフミン酸の年代より 690~810 年古く得られたのは、この 2 つの土器片が黒色土層中にあった事によるかもしれない。但し、コード名 50 の土器片の付着炭化物では炭成分とフミン酸の年代値は差が無く、この事は上記の説明とは一致しない。

#### 4. 4. $^{14}\text{C}$ 年代値と土器型式による編年との比較

以上の議論から示される様に、炭化物から抽出されたフミン酸では、他所から運ばれてきた年代の異なる成分が混ざっている危険性がある。そこで、土器型式による編年と  $^{14}\text{C}$  年代値を比較する場合、土器片の付着炭化物の  $^{14}\text{C}$  年代値としては、原則として炭成分の年代値を用いる事にする。

集石遺構で薪として使用されていた木片の  $^{14}\text{C}$  年代値は、フミン酸を用いた場合も、フミン酸抽出処理の残留物である炭成分を用いた場合も 9180~9560 y.B.P. と得られた。この  $^{14}\text{C}$  年代値は、縄文早期初頭に対応する（藤村：1984）。この集石遺構の出土層（暗黄色土層）と同一層から出土した土器片（コード名 295, 196, 178, 285）は、以下に議論する様に、土器の型式に基づく編年法から縄文早期初頭のもものと推定されており、木炭の  $^{14}\text{C}$  年代値と一致している。

次に土器片の付着炭化物について述べる。土器片の文様や材質などの調査によって、コード名 295,

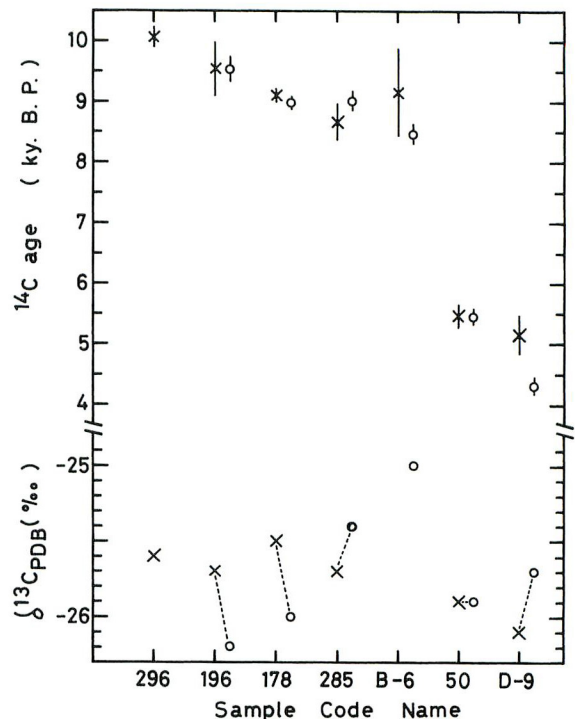


図5 土器破片の付着炭化物から抽出されたフミン酸および炭成分についての  $^{14}\text{C}$  年代値および  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  値の比較 白丸：炭化処理後のフミン酸，黒点：炭成分

Fig. 5 Comparison of  $^{14}\text{C}$  ages and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values between solid-carbon and humic-acid components extracted from charred deposits on pottery fragments. Open circle: humic acid after pyrolysis, cross: solid-carbon component.

196, 178, 285の土器は押型文土器であり縄文早期初頭の大川式・神宮寺式（近畿地方）に比定され、またコード名 B-6 の土器も同様に押型文土器であり縄文早期初頭の細久保式（長野県地方）に比定される事が明らかとなっている（坂内村教育委員会：1989）。これらの土器の付着炭化物の炭成分の<sup>14</sup>C年代値は10050～8670 y.B.P.と得られ、これらの年代値は土器型式による編年とほぼ一致することが明らかとなった（藤村：1984）。コード名50の土器は縄文前期の北白川下層2式（近畿地方）に比定され、D-9の土器は縄文中期初頭の船元1式（山陽地方）に比定される。これらの土器の付着炭化物の炭成分の<sup>14</sup>C年代値は、それぞれ5460 y.B.P.および5140 y.B.P.と得られ、土器の編年とほぼ一致している。今後、<sup>14</sup>C年代値と土器編年との詳細な対比が行われる事を期待する。

## 5. まとめ

岐阜県諸家遺跡での発掘において集石遺構が見いだされ、また多数の土器の破片が掘り出された。集石遺構から採取された木炭、さらに土器片に付着していた炭化物について、NaOH水溶液で抽出されるフミン酸と抽出残留物である固形の炭成分に分けて、<sup>14</sup>C年代測定および炭素安定同位体比の測定を行った。その結果、次の事が明らかとなった。

①木炭や炭化物から抽出されたフミン酸は、年代測定のための炭化処理の過程で重量が70%に減少した。木炭から抽出されたフミン酸の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は炭化処理の前後で一定傾向の変化を示さず、変化量は0.5%以下にすぎなかった。すなわち、フミン酸の炭化処理における炭素同位体の質量分別は、<sup>14</sup>C年代測定にとって無視できる程に小さいことが示された。

②木炭についてフミン酸の抽出を14回繰り返した。炭化処理前のフミン酸の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は、わずか0.5%であるがフミン酸の抽出順序に従って増加している事が示された。しかし、フミン酸の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値の平均値は炭成分の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値と良く一致した。一方、<sup>14</sup>C年代値は、抽出順序には依存せずほぼ一定であり、炭成分の値と一致した。

③土器片に付着した炭化物については、炭成分と炭化処理後のフミン酸とで $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値はほぼ一致した。両成分の<sup>14</sup>C年代値も測定誤差範囲内ではほぼ一致した。ただ、コード名 D-9 の試料についてのみ年代値に有意な差が見られ、炭成分の年代値はフミン酸の年代値よりも810年古く得られた。

④一般に、堆積層から発掘された植物遺体や炭化物などについて年代測定を行う場合、それらの物質から抽出されるフミン酸は、他所から運搬されて来た起源の異なる成分を含んでいる可能性があるため、年代測定の試料には適さないと考えられている。しかし本遺跡において地表から20～80cmの深度の堆積層で採取された木炭や土器付着炭化物試料では、他所から運搬されて来たフミン酸がそれらの試料に吸着された可能性が<sup>14</sup>C年代値から指摘されるのは1試料（D-9）のみである。

⑤土器片から採取された7個の炭化物試料の<sup>14</sup>C年代値は、土器型式による編年とほぼ一致した。集石遺構から採取された木炭の<sup>14</sup>C年代値も、同じ層準で出土した土器の編年と一致した。

⑥以上のことから、加速器を用いる年代測定法によれば、土器片から採取された10～100mgの砂混

じりの付着炭化物を用いて、土器が使用されていた年代を測定することが可能である事が示された。

土器片に付着した炭化物から、わざわざ手間をかけてフミン酸を抽出する必要は無いと思われるかも知れない。一般に、これらの付着炭化物の年代測定には、フミン酸より炭成分の方が適していると考えられる。しかし、フミン酸が他所から運ばれて来て炭化物に吸着された可能性が高い場合を除くと、次の理由によりフミン酸の方が年代測定に適する場合がある。それは、本研究の結果からも示される様に、付着炭化物から回収されるフミン酸は炭成分より炭素の量が多い場合があるからである(表4, 5)。一方、炭成分は土器の原料となる砂や土を含んでいる事があり(もともと炭化物が少量のため、砂や土を完全に除去する事が出来ない)、その結果として、フミン酸を用いた方が炭成分より<sup>14</sup>C年代値の測定精度が良くなる。

## 謝 辞

本研究の実施にあたり貴重なご助言を頂いた名古屋大学理学部中井信之教授に感謝致します。また、木炭や付着炭化物などの試料を提供して頂いた岐阜県揖斐郡坂内村教育委員会の方々、炭素安定同位体比の測定を引き受けて頂いた名古屋大学水圏科学研究所の北川浩之修士、並びにフミン酸の抽出方法について議論して頂いた名古屋大学農学部の筒木潔博士に感謝致します。

## 引 用 文 献

- 垣内正久・木越邦彦(1989) 縄文時代の古地理と古環境—放射性炭素。早稲田大学所沢校地文化財調査室(編) お伊勢山遺跡の調査—第3部 縄文時代。早稲田大学出版部: 22-27
- 木越邦彦(1976) 放射性炭素による年代測定。新実験化学講座 10 宇宙地球化学。丸善: 337-352.
- 木越邦彦・鈴木信子・白木真理(1978) 泥炭層の<sup>14</sup>C年代および<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比と植生の関係。第四紀研究 17: 117-124.
- 木越邦彦(1981) 核化学と放射化学。基礎化学選書 15。裳華房: 177-201.
- 北川浩之(1987) 杉材セルロースの炭素同位体比—測定法及び杉材年輪の1層内の変化—。静岡大学地球科学研究報告 13: 25-30.
- 坂内村教育委員会(1989) 諸家遺跡発掘調査報告書(印刷中)。
- 鈴木公雄(1988) 考古学入門。東京大学出版会: 212.
- 中村俊夫・中井信之(1983) 加速器を用いた高感度質量分析法による<sup>14</sup>C年代測定法の最近の進歩。考古学と自然科学 16: 1-15.
- 中村俊夫・中井信之(1988) 放射性炭素年代測定法の基礎—加速器質量分析法に重点をおいて—。地質学論集 29: 83-106.
- 藤村東男(1984) 縄文土器の知識 II。東京美術: 159.
- 宮崎明子(1971) 土壌試料の<sup>14</sup>C年代測定結果と処理法の検討。第四紀研究 10: 159-164.

- Campbell, C.A. , Paul, E. A. , Rennie, D. A. , and Mccallum, K. J.(1967) Applicability of the carbon-dating method of analysis to soil humus studies. *Soil Sci.* **104** : 217-224.
- Hoefs, J.(1973) *Stable isotope geochemistry.* Springer-Verlag : 140.
- Matthews, J. A.(1984) Limitations of <sup>14</sup>C dates from buried soils in reconstructing glacier variations and Holocene climate. N. A. Morner and W. Karlen(eds.), *Climatic changes on a yearly to millennial basis*, D. Reidel Publishing Company : 281-290.
- Minagawa, M. , Winter, D. A. , and Kaplan, I. R.(1984) Comparison of Kjeldahl and combustion methods for measurement of nitrogen isotope ratios in organic matter. *Anal. Chem.* **56** : 1859-1861.
- Nakamura, T. , Nakai, N. , Sakase, T. , Kimura, M. , Ohishi, S. Taniguchi, M. , and Yoshioka, S. (1985) Direct detection of radiocarbon using accelerator techniques and its application to age measurements. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** : 1716-1723.



**Comparison of  $^{14}\text{C}$  Ages by Accelerator Mass Spectrometry between Solid-carbon and Humic-acid Ingredients from Charcoal Remains Collected at Moroka Site, Gifu Prefecture**

Toshio NAKAMURA<sup>1)</sup> and Hideaki IWAHANA<sup>2)</sup>

- 1) Radioisotope Center, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-01, JAPAN
- 2) Investigation Group of Moroka Site (Present : Kokubu City Board of Education), Kokubuchō, Kishiro-gun, Gifu Prefecture 509-41, JAPAN

Humic-acid and solid-carbon ingredients were separated by using NaOH solutions from charred deposits attached on seven pottery fragments and from charcoal collected at earth-oven remains, which were found during the excavation in 1988 at the Moroka site in Sakauchi-mura, Ibi-gun, Gifu Prefecture. Radiocarbon ages of these carbonaceous ingredients were measured by using a Tandetron accelerator mass spectrometer at Radioisotope Center, Nagoya University, and stable-isotope ratios of carbon ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ) by using a MAT-250 mass spectrometer.

The following results have been obtained.

- (1) In the preparation process for  $^{14}\text{C}$  dating with a Tandetron spectrometer, humic acid was pyrolyzed by sealing in a pyrex ampoule under vacuum and heating at  $500^\circ\text{C}$  for 2 hours. The humic acid samples, decreased to about 70% in weight through the pyrolysis, showed no significant change in  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  before and after the pyrolysis.
- (2) Humic acid, extracted 14 times repeatedly from charcoal remains, was grouped into seven samples.  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values for the unpyrolyzed humic-acid samples increased slightly (ca. 0.5 ‰) with the order of the extraction. However, the average value of them agreed with the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  value for the solid-carbon component.  $^{14}\text{C}$  ages for the humic-acid samples, almost constant independent of the order of the extraction, agreed well with that of the solid-carbon component.
- (3)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values for humic-acid fractions from charred deposits on pottery fragments agreed well with those of solid-carbon fractions.  $^{14}\text{C}$  ages for both fractions agreed within the measurement errors except for one sample (D-9).
- (4) In general, plant remains obtained from sediments may contain two components of humic acid with  $^{14}\text{C}$  ages relevant to their sources; one was produced autochthonously by self-decomposition of the remains, and the other was adsorbed allochthonous one which had been

brought from other organic materials in the sediments. A possibility of the existence of the latter humic-acid component was shown for only one charred-deposit sample out of six samples from pottery fragments ; the  $^{14}\text{C}$  age of humic acid was younger by 810 years than that of solid carbon for sample D-9.

( 5 )  $^{14}\text{C}$  ages for seven pottery fragments were consistent with chronological results obtained by typological studies of the fragments.

( 6 ) It is clearly shown that the age of a pottery can be measured with accelerator mass spectrometry by using only a small amount of charred deposits on the pottery.