

シンポジウム "年代測定を試料に関する問題"

(1) C-14年代測定における試料の問題

理化学研究所 浜 田 達 二

C-14法がLibbyにより見出されてからすでに20年、またわが国において学習院大および理研から測定データが出されるようになってから10年の歳月がたち、この間、試料の適不適に関する研究ならびに経験が蓄積されてきた。

C-14法が良い結果を与えるために試料が満足しなければならない条件として、つぎの二つがある：

- 1) 試料がかっておかれていて、それと炭素の交流のあった環境の媒質（たとえば空気、水など）の当時のC-14濃度（正確には比放射能あるいはC-14/C-12の原子数比）が広範囲にわたって均一であり、かつその値が現在でも推定しうること。
- 2) 媒質との炭素の交流が途絶えて、試料が閉鎖系に入ったのち（たとえば動植物の死）、閉鎖状態が完全に保たれ、炭素の出入りがないうこと。

以上の条件を念頭において考えると、どのような種類の試料ならば正しい結果を与えるかは、およそ見当がつき、実験的にも裏書きされている。しかし、これらの条件が完全には満たされていないか、またはそのおそれのある場合、それらの試料が全く使いものにならないかどうか、あるいは適当な前処理または測定結果に補正を加えることによって年代測定に利用できるかどうかを判定するには、かなりの経験が必要である。

以下、試料の種類別にこの点についての考察を行ない、試料を採取される方々の御参考に供したい。

1. 木炭および木

陸生の植物の生育する環境の媒質は大気であり、大気は条件1を満足している（宇宙線の強度変化その他の原因によるC-14の長期の経時変化は、あまり大きくないとして、今の議論からは省略する。）したがって、陸生植物に由来する木炭片および木片は、やはり条件1を満たすと考えてよい。また、木炭は化学的にもきわめて安定な物質と考えられるので、条件2も完全に満たす理想的な試料である。唯一の心配は土壌中の腐植質による汚染と細根の侵入とであるが、それらは容易に取り除くことができる。繊維土器の胎土に含まれている炭素（これまで測定した数例では、重量でおよそ1%）も木炭と同様である。木片は、腐敗している場合バクテリアなどによる炭素の持ち込みが心配されるが、その量はおそらく多くはないし、アルカリ処理などで多分完全に除くことができる。湿った木片はむしろ研究室に保存中にカビの生えることが多いので、測定試料とする分は速やかに乾燥したほうが良い。湿地から採取された泥炭についてもおなじことが言える。

2. 土壌中の有機物

土壌に含まれる有機形の炭素は、フミン、フミン酸、フルボ酸、植物遺体の破片などの形で存在すると考えられ、その一部は水に溶解して移動する可能性があるので、条件2を満たさない。その含有量は、全炭素でおよそ1~10%、またそのうちほぼ半量がアルカリ溶解性（たとえば1% NaOH）のフミン酸である。フミン酸はアルカリ土類金属と不溶性化合物を作るので、その移動の¹⁾多少は土質および雨量にかなり依存することが想像される。図1は土壌および土壌と比較的事情がよく似ていると思われる泥炭について、アルカリ可溶および不溶のフラクションの示す年代の測定例であって、土壌試料に関する限り前者は後者（こちらの年代が必ずしも正しいとは限らないが）よりしばしば若い年代を与えている。

土壌試料はどんな場合にも得られるものであるから、そのアルカリ不溶分の示す年代が正しいかどうかは早い機会に確かめておく必要がある。

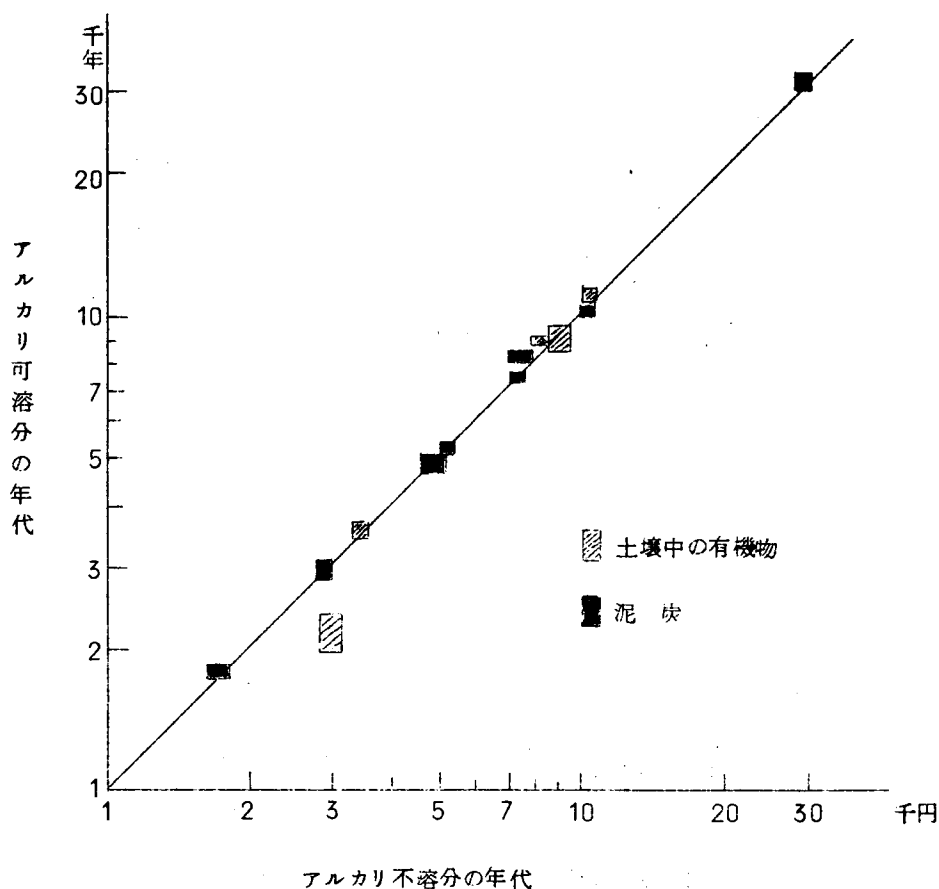


図1 土壌および泥炭中の，アルカリ可溶および不溶分の示す年代の比較

3. 土壌中の無機炭酸塩

わが国ではあまり例がないかもしれないが，雨量の少ない石灰岩地帯の湖底堆積物中に数10%におよぶ化学的に沈殿した炭酸塩 (CaCO_3 , MgCO_3 など) の含まれていることがある。図2は，オーストラリア東南部の Keilambete 湖底から採取されたコア試料の各部分につき，このような炭酸塩と，共存する有機物との示す年代とをあわせて示したものである。付近一帯には第三紀石灰岩が豊富に存在し，その dead carbon が試料炭酸塩に相当影響しているであろうという予想に反して，両者の一致する点が比較的多いのは注目に値する。一方，このような土壌中の炭酸塩の示す見掛け年代が，その地域の雨量の多少に依存するという証拠がある。いずれにしても，こ

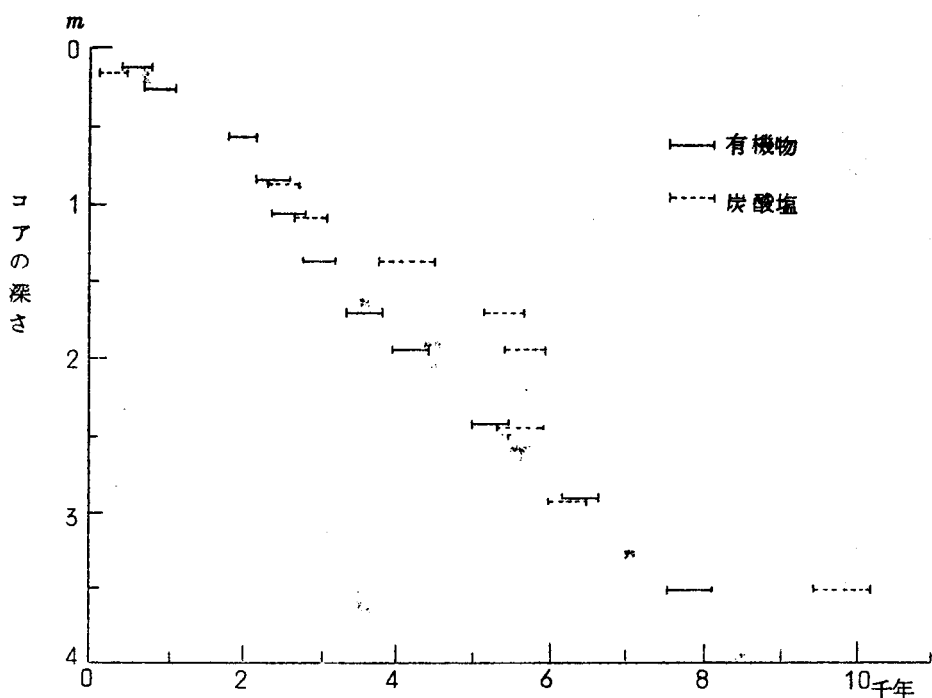


図2 湖底堆積物中の有機物と炭酸塩の示す年代

のような炭酸塩は条件1も2も満足していないと思われるにもかかわらず、一見もっともらしい結果を与えることがあるようである。

4. 貝殻およびサンゴ

貝殻は、貝塚のように密集して地中に存在するときには比較的良い状態で保存されており、ごく表面を除いては充分条件2を満たしているので、通常表面部分を全量の10～20%の割合で溶解除去してから使用する。一方、条件1については、鹹水貝ならば、媒質である海水が地球全体にわたって均一な組成をもち、また表層海水は絶えず大気と接して炭酸ガスの交流が比較的速く行なわれて、そのC-14濃度は昔から一定であったと考えられるので、充分満たされている。実をいうと、海水は地球上で最も多量の炭素を含んでいるため大気との交流において海水中での炭素の平均滞留時間は非常に長くなり、その結果海水中の炭素は見掛け上4000年ほどの年代を示すのであるが、一方、貝は貝殻を作るさいC-14を多少濃縮する性質があるため、ちょうど補償しあって、結局何も補正する必要がなくなるのである。表1に、同一遺跡から採取された木炭または土器炭素

表1 鹹水貝、淡水貝および木炭の示すC-14年代の比較

試料番号	試料名	採取地	C-14年代
N-120	木炭	名古屋市	2520±140
N-161-1	かき	西志賀貝塚	2220±120
N-161-2	はまぐり		2440±130
N-166-1	やまとしじみ	千葉県成田市	2260±130
N-166-2	はまぐり	荒海貝塚	2290±120
N-166-3	おしのがい		2780±110
N-168	やまとしじみ	千葉県香取郡	8150±180
N-170	木炭	神崎町西之城貝塚	8240±190
N-174-1	やまとしじみ	千葉県佐原市	9190±200
N-174-2	はまぐり	鶴崎貝塚	8740±190
N-178	あさり	千葉県神崎町	5340±130
N-241	土器炭素	植房貝塚	5520±140
N-179-1	やまとしじみ	千葉県大栄町	3130±130
N-179-2	はまぐり	奈土貝塚	3050±130
N-191-2	やまとしじみ	茨城県筑波郡	5630±140
N-191-1	はまぐり	十和田村田貝塚	5640±150
N-289	土器炭素		4960±130
N-200-1	やまとしじみ	茨城県猿島郡	5340±140
N-200-2	はまぐり	猿島町内野山貝塚	5340±140
N-365	木炭	茨城県取手町	4920±195
N-366-1	はまぐり	向山貝塚	5090±130
N-366-2	やまとしじみ		5090±130
N-367-1	はまぐり	千葉県神崎町	3170±120
N-367-2	やまとしじみ	新貝塚	3230±120
N-368	はいがい	茨城県守谷町	6740±150
N-369	やまとしじみ	同地貝塚	5260±130
N-372	土器炭素	茨城県潮来町	7290±145
N-373	はまぐり	狭間貝塚	6910±145
N-317	木炭	熊本県宇土市	3960±175
N-318	かき	轟貝塚(中期)	3960±130
N-319	木炭	同上(後期)	3370±135
N-320	はまぐり		3260±120
N-454a	木炭	茨城県稲敷郡	5100±135
N-458	やまとしじみ	興津貝塚	4900±140

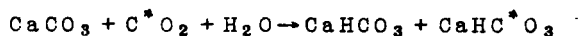
と鹹水貝の示す年代を比較してある。多くの場合、それらの一致はきわめて良い。

造礁サンゴも鹹水貝と同様である。化石サンゴは通常大きい塊状をなしているの、内部のほうから試料を採取するが、貝殻にくらべて多孔質であるため淡水の影響を受けやすい。サンゴは本来すべてアラゴナイトから成っており、淡水の作用によりカルサイト化するさい新しい炭素を取り入れるようである。実際、カルサイトを含む化石サンゴは、地質学的に見て明らかにC-14年代の範囲をこえるものであっても、2〜3万年の値を与えることが多い。

一方、淡水貝については、河水などの陸水中のC-14濃度を推定できないため条件1が満たされず、鹹水貝と事情が全く異なっている。陸水中の炭素は、最初雨水が土壤中を浸透するさい土壤有機物の分解によって生じた炭酸ガス（やや古い炭素を含む）から供給され、ついでこの地下水が石灰岩を含む地層を通過するさい、石灰岩中のdead carbonを交換によって取り入れ、さらに地表水となってから大気中の炭酸ガスが入るというように、いろいろな起原のものの混合物である。したがって、その見掛け年代は現代より古く、またその水の由来する地域の地質とも関連する。Broeckerら²⁾によると川水に含まれる炭酸塩（主として重炭酸イオン）のC-14濃度は現代の炭素のそれを1として 0.8 ± 0.2 であるという。0.1の差は800年以上に相当するから、淡水貝の示す年代は貝によるC-14の濃縮（およそ5%）を考慮しても真値より千年以上も古い可能性があり、実際に川から採取された現生の貝について1千〜3千年という測定結果が報告されている。一方、特定の種類の貝（いしがい科、Anodonta）は真値に近い値を与えるというデータ³⁾もある。表1は主として利根川流域の縄文期貝塚から得られた試料についてのわれわれの測定結果であって、淡水貝やましじみの示す年代は他よりとくに古くないことを示している。この理由について、1) 利根川の川水のC-14濃度は1に近い（現在では水爆実験の影響を受けているため、これを検証する方法はない）、2) 貝は川水と直接関係のない、たとえば陸生植物の遺体などから炭素を摂取する、などが考えられる。したがって、他の川について同様の結果が得られるかどうかは、それぞれの場合について確める必要がある。

5. 鐘乳石などの炭酸堆積物

前節で述べられたように、腐植質から新しい炭素（C*）を供給された地下水が石灰岩に触れると、次式



にしたがって後者を溶かす。ついで、この水が空気に触れるとふたたびCO₂を放出して、CaCO₃が石灰華などの形で沈着する。この筋書どおりならば、石灰華の生成時のC-14濃度は0.5とな

るはずであるが、実測では、たとえば $0.7 \sim 0.85^{4)}$ 、 $0.65^{5)}$ などの報告がなされている。一方、秋吉台科学博物館の御好意でわれわれが入手した、炭化竹を包みこんだ石灰華の測定結果では、竹が 1.03 ± 0.2 、石灰華が 0.95 ± 0.1 であった。これらの結果からみて、この種の試料は条件1を満足せず、その示す年代は実年代より一般に古く、その補正は困難であるように思われる。

6. 化石骨

化石骨試料の問題点についてはすでに木越⁶⁾により詳しく述べられているとおり、酸処理によって得られるコラーゲンの示す年代が最も信用できるものとされている。コラーゲンの残存率は骨の保存環境にかなり左右されると思われるが、これまでの経験では、2千年ぐらいの骨ならば2～5%程度の炭素をコラーゲンの形で含むようである。この程度の骨は、砕いて冷1N HClに浸すと、表面にゼラチン状の物質が浮き出てくる。このようにならない骨でも、有機質の炭素はいくらか含まれており、このものは骨に元来含まれていたかあるいは後天的に浸入した腐植質と解釈されて、これをアルカリ処理で除くことが推奨されている。表2はAmud洞穴の獣骨試料について行なわれた測定結果の一部であり、処理法の相違で明らかに異なった年代を与えることが示されている。地質学および人類学的考察によれば、Amud 試料の年代は4万年を上廻ること、および、酸およびアルカリ処理の残渣が砂状でなお多量の無機物を含むことを考えると、このような試料についての測定がどこまで正しい結果を与えるかは疑問である。

表2 Amud 化石骨の示す年代

試料名 6-13-B' 10~20 (石灰質土の固く付着した獣骨片)		
試料番号	処 理 方 法	C-14年代
N-763	粗粒に1% HClを加え、減圧。発泡の止むまでこの操作を反覆。(炭素収率0.8%)	9010 ± 160
N-786	細粉に6 N HCl、ついで2 N HClを加え、放置。残渣に0.1 NaOHを加え、湯浴で1 h加熱。(炭素収率0.6%)	10700 ± 190

7. 試料の処要量

1回の測定に必要な炭素量は測定装置によって異なるが、ふつう2～3gである。処要量に満た

ないときは、たとえば石炭などのdead carbon で「希釈」することになるが、その結果得られるカウント数は減るので、誤差は必然的に増加する。

木炭は一般にかなり純粋の炭素と考えられ勝ちであるが、試料によっては予想外に灰分の多いものもあるので10g以上の量が望ましい。木片は乾燥の程度に大きく依存し、よく乾燥（たとえば100°のエアバス中）した状態で20g以上必要である。泥炭もほぼおなじである。貝殻などのCaCO₃の場合は、表面を溶かして除くことを考えて、30~40gである。骨はコラーゲン含有量によってまちまちであるが、およその目安としては100gである。100gでなお非常に不足であるような試料は前述のように、試料として適当でないように思われる。

引 用 文 献

- 1) E.A. Olson, Ph. D. Dissertation, Columbia Univ., 1963.
- 2) W.S. Broecker and A. Walton, Geochim. et Cosmochim. Acta, 16, 15 (1959).
- 3) H. Suess, Radiocarbon, 7, 69 (1965).
- 4) M.A. Geyh and B. Schillat, Aufschluss, 12, 316 (1966).
- 5) J. Labeyrie et al., Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting, p.153, IAEA (1966)
- 6) 木越, 化石, 昭44増刊号, p.67.
- 7) J.A. Lowdon, et al., Radiocarbon, 11, 22 (1969).

〔 質 疑 応 答 〕

(問) いまお話しされた木、土壌、貝、骨など以外に、たとえば、鉄器などについてC-14年代測定をした例はないか。

(答) 鉄器の中には炭素がかなり含まれており、これは木炭に由来するので、年代測定に利用することはできる。理化学研究所では、前に、銅鉾山のからみの中の炭素をとって測ったことがある。

(コメント・藪内) 中国の甲骨の試料は日本にもたくさんあるが、それを測ってみるのは有意義

だろう。

(問) 繊維土器には、約1%の繊維が含まれているが、試料にはならないか。

(答) 炭素3gあれば測れるから、土器として200~300g提供されれば、測ることができる。

(問) 貝殻試料では、どれほど、新しい時代のものまで測定できるのか。

(答) 新しいもののほど、精度よく測れる。しかし、新しいものでは、要求される精度が高いから、この意味でむづかしい。理化学研究所では、通常、一試料につき1.6時間の測定をしている。

(問) ミシガン大学の測定結果では、石灰岩地帯を流れている河の貝で測った年代は、古すぎる年代値を与えていると言っているが。

(答) 当然、ありうることである。その河の水には、石灰岩からのdead carbon が含まれているから。

(問) 表1の、利根川流域の地点で、縄文期の木炭試料と淡水貝試料との測定値がよく一致しているということは、淡水貝の値も古すぎる値が得られていて、木炭試料の方も古すぎて、ちょうど一致したという可能性はなかろうか。

(答) 木炭試料は、かまどの炭であるから、そのようなこともあり得ないことではない。しかし、土器炭素とは、土器の中の枯草であろうから、一年生植物であって、この試料が古すぎることはあり得ない。この土器炭素についても貝と一致しているから、やはり、利根川の淡水貝は、真の年代を示していると見てよからう。

(問) 木炭を試料とする場合、木炭は作られてから変化をする可能性はないか。

(答) 非常に安定なものだから、大丈夫であろう。木炭のなかには、あとから木の根が入ったり、カビのようなものが付着したりしているものがあるが、そんな時には、注意深く除去しないと、年代が新しすぎる値が得られてしまう。

奈良の寺院の木材試料を測ると、200~300年古くですすぎる。古材を使って建てたためかもしれない。

(問) 木材を用いる場合、木が枯れてから現在までの間に、空気中や水中のCと交換が起っている可能性はないか。

(答) 木材試料では、そのセルローズをとり出して測定するから、交換の心配はない。

(問) 宇宙線強度の長期変動のために、空気中のC-14濃度が年代によってすこし変動している。この影響を補正する曲線が発表されているが、日本の試料についての補正曲線は得られているのか。

(答) 屋久杉について木越氏の測定がある。外国で得られた曲線と一致しないところもあるが、傾向としてはだいたい、一致している — 註 本誌第1号 6ページ —

おおまかに言うと、2000年以内の試料は実際より多少、古いめに年代が測られ、3000年より古い試料は、新しめに値が出る。

(問) 水爆実験の結果、空気中のC-14濃度が著しく増加したが、このことはC-14年代測定にどのように影響しているか。

(答) 水爆実験以後まで生きていた試料は、C-14年代測定ができなくなったということである。それ以前の試料については、影響はない。したがって、C-14年代測定には、事実上影響はない。ただ、いろんな放射性降下物のためにあらゆる材料が汚染しているので、カウンターを新しく作るときに、不便を感じる。

(問) 人骨試料の場合、埋まっている周囲の環境の影響でC-14測定値が変わることは考えられないか。

(答) 骨の中のコラーゲンを分取して試料にすれば、心配はなからう。

(問) 試料が、腐蝕質の中に埋っているような場合には影響はないか。

(答) 稀薄な酸およびアルカリで処理をすると、新しい混入物は除去できる。

(問) 測定する研究室によって、測定値が信頼できるところとそうでないところとあるのではな
いか。

(答) そのようには思われない。

以上、質問者： 有光教一，鎌木義昌，小林行雄，笹嶋貞雄，中川信作，檜崎彰一，
東村武信，室賀照子，藪内 清