

炭化物の  $^{14}\text{C}$  年代測定のための試料処理  
–ABOx-SC 法における外来炭素の除去過程について–  
Sample preparation for radiocarbon dating of charred materials  
–the decontamination process of ABOx-SC method–

富山慎二<sup>1\*</sup>・南 雅代<sup>2</sup>・中村俊夫<sup>2</sup>  
Shinji Tomiyama<sup>1\*</sup>, Masayo Minami<sup>2</sup>, Toshio Nakamura<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学大学院環境学研究科・<sup>2</sup> 名古屋大学年代測定総合研究センター

<sup>1</sup>Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

<sup>2</sup>Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan

\*Correspondence author. E-mail: [tomiyama@nendai.nagoya-u.ac.jp](mailto:tomiyama@nendai.nagoya-u.ac.jp)

### Abstract

Charred material is widely used for radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) dating in archaeological and palaeoenvironmental studies. Reliable  $^{14}\text{C}$  dating requires appropriate chemical treatment to remove post-deposition contamination, especially humic acid, from the charred material. This study compared two pre-treatment methods: Acid-Base-Acid (ABA) treatment and Acid-Base-Oxidation with Stepped-Combustion (ABOx-SC) treatment, in order to examine the effectiveness of decontamination. The ABA-treated environmental charcoal yielded younger  $^{14}\text{C}$  dates than the ABOx-treated samples, probably owing to the effects of remaining organic contaminants bound to the edges of the charred material's molecular structures, which were produced by the original pyrolysis. Oxidation treatment can preferentially remove humic acid contaminants, which remained after NaOH treatment. Therefore, the ABOx treatment can more effectively and efficiently remove exogenous humic acid than the ABA treatment. Furthermore, stepped combustion procedure can remove remained contaminants after chemical treatment, such as exogenous organic component and atmospheric  $\text{CO}_2$  absorbed during samples treatment. Therefore, the ABOx-SC treatment of the charcoal samples can lead a most reliable  $^{14}\text{C}$  age for the "old" (especially >30 ka) samples, which are susceptible to contaminants.

*Keywords: Radiocarbon; charcoal; pre-treatment; ABA; ABOx-SC*

### 1. はじめに

炭化物は、化学的に安定であり、埋没による変質が受けにくいと考えられる (Preston and Schmidt, 2006)。そのため、炭化物は  $^{14}\text{C}$  年代測定の試料として有用であり、遺跡の文化層ならびに堆積層の年代決定に用いられる。

炭化物は埋没中でも比較的安定に存在するが、炭素を含む外来物質を取り込む。ここでの炭素を含む物質としては、土壤に含まれる炭酸塩や腐植物質 (フルボ酸・腐植酸) などが挙げられ、これらの物質は炭化物の  $^{14}\text{C}$  年代値をずらす要因となる。そのため、これらの汚染物質を除くために、酸-アルカリ-酸処理 (Acid-Base-Acid : ABA 法) が、炭化物の  $^{14}\text{C}$  年代測定が行われ始めた当初から用いられている (Olson and Broecker, 1958)。

近年、Bird *et al.* (1999)において、ABA 法の最後の酸処理を二クロム酸カリウム溶液による酸化処理に置き換えた酸-アルカリ-酸化処理 (Acid-Base-Oxidation : ABOx 法)、さらにその後に段階加

熱処理を行う ABO<sub>x</sub>-SC 法が提案され、炭化物の試料処理法として広まりつつある。20,000 年を超える古い炭化物の場合、ABO<sub>x</sub>-SC 法を行うと、ABA 法を行った場合よりも数千年程度古い <sup>14</sup>C 年代が得られると報告されている (e.g. Wood *et al.*, 2012)。このような報告から、ABA 法では炭化物から汚染を、特に外来の腐植酸を、完全に除去出来ない場合があるのに対し、ABO<sub>x</sub>-SC 法ではより効果的に外来炭素成分を除去可能であり、より信頼性のある <sup>14</sup>C 年代が得られると考えられる。

現在、ABO<sub>x</sub>-SC 法は、僅かな外来炭素に汚染された場合でも影響を受ける古い年代の試料、特に中東ならびにヨーロッパの旧石器時代の遺跡 (対象は約 5~2.5 万年前のもの) から出土した炭化物に積極的に用いられている (e.g. Brock and Higham, 2009; Rellobo *et al.*, 2011)。このような考古遺跡の年代測定に加えて、火山活動が活発な日本においては、陸域のテフラ層から採取された炭化木片の高精度 <sup>14</sup>C 年代測定への応用も期待される。

本稿では、ABO<sub>x</sub>-SC 法と従来法である ABA 法との前処理の違いによる <sup>14</sup>C 年代値の比較を行った結果を報告する。また、各処理での外来炭素成分の除去過程について述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1. 試料

試料として、鹿児島県火砕流堆積物中の埋没炭化木を用いた。同一試料から異なる 3 点を採取し、分析試料とした。

### 2.2. 化学処理

各試料をメノウ乳鉢で粉砕した。試料は超純水 (Milli-Q Gradient A10) を用いて、超音波洗浄することで試料表面に付着した物質を除去した。各試料を 4 分画し、その内の 1 分画は化学処理を行わず、残り 3 分画にはそれぞれ異なる化学処理を行った。化学処理は ABA 法、ABO<sub>x</sub> 法、そして AO<sub>x</sub> 法の 3 つの化学処理を行った。ABA 処理は 1.0M-HCl (12h)・1.0M-NaOH (1h)・1.0M-HCl (12h)、ABO<sub>x</sub> 処理は 1.0M-HCl (12h)・1.0M-NaOH (1h)・0.1M-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/2.0M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20h)、AO<sub>x</sub> 処理は 1.0M-HCl (12h)・0.1M-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/2.0M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20h)で行った (以下、二クロム酸カリウム溶液による処理を Ox 処理とする)。Ox 処理における溶液の濃度ならび処理時間は Brock *et al.* (2010)を参考に設定した。各溶液による処理は 60°C の加熱下で行い、種類の異なる溶液に移る際には Milli-Q 超純水で 4 回洗浄を行った。各処理の全行程が終了後に、Milli-Q 超純水で 4 回洗浄し、中性になったことを確認してから、80°C で乾燥させた。

NaOH 処理時に黒褐色に呈色した上澄みを別の遠沈管に移し、そこに 6.0M-HCl を加えアルカリ抽出成分を沈殿させた。この溶液を遠心分離した後に凍結乾燥し、粉末状のアルカリ抽出成分を得た。

### 2.3. CO<sub>2</sub> ガス精製

化学処理を行った炭化物試料ならびにアルカリ抽出成分から CO<sub>2</sub> ガスを精製する方法として、封管法を用いた。試料をガス化する方法として、定温加熱と段階加熱を行った。

#### ○定温加熱

化学処理後の試料を約 5 mg 秤量し、9φ の石英管に酸化銅、銀線とともに入れ、真空引きをした後、封管した。これを電気炉にて 900°C で 4 時間加熱し、ガス化した。このガスをガラス真空ラインに導入し、液体窒素、エタノール・液体窒素、n-ペンタン・液体窒素の冷媒を用いて CO<sub>2</sub> ガスの精製をした。

### ○段階加熱 (Stepped Combustion: SC)

段階加熱の手順を図1に示した。定温加熱時と同様に試料を石英管に入れ、真空引きをした後に、封管した。これを電気炉にて 630°C で 2 時間加熱した。加熱後の石英管をガラス真空ラインに接続し、発生したガスから CO<sub>2</sub> ガスを精製・回収すると同時に、石英管の真空引きを再度行い、封管した。これを電気炉にて 900°C で 4 時間加熱し、630°C の加熱で残存した試料をすべてガス化した。このガスから CO<sub>2</sub> ガスを精製し、<sup>14</sup>C 年代測定の対象とした。

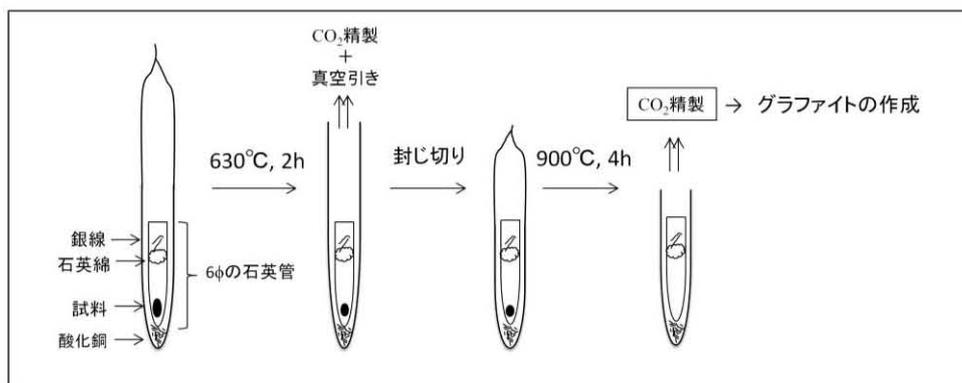


Fig. 1. Procedure of stepped combustion  
図 1. 段階加熱処理の手順

### 2.4. <sup>14</sup>C 年代測定

得られた CO<sub>2</sub> ガスを、触媒の鉄と水素ガスとともに封管し、620°C で 6 時間加熱させ、グラファイトを作成した。作成したグラファイト中の <sup>14</sup>C 濃度を、名古屋大学年代測定総合研究センターのタンデム加速器質量分析計 (HVEE, Model-4130) で測定した。標準物質としてシュウ酸 (NIST SRM4990) を用いた。ブランク試料としては、Aso-3 火砕流堆積物中木片試料を用いた。測定した <sup>14</sup>C 濃度から <sup>14</sup>C 年代値を算出した。

### 3. <sup>14</sup>C 年代測定結果

埋没炭化木試料の <sup>14</sup>C 年代を図 2 に示した。ABO<sub>x</sub> 処理後の試料 (~43,850 BP) は ABA 処理後の試料 (~43,350 BP) よりも古い年代となった。一方、外来の腐植酸を含むと考えられる NaOH 抽出成分の <sup>14</sup>C 年代は、それよりも明らかに若い年代 (~43,000 BP) を示した。これらの結果は、ABA 処理後の試料には外来腐植酸が残存していることを示唆している。そして、ABO<sub>x</sub> 処理における O<sub>x</sub> 処理では NaOH 処理後に残存した外来腐植酸を除くことができたことになる。

また、NaOH 処理を除いた AO<sub>x</sub> 処理後の試料において、Sample 2 以外の 2 試料 (~43,780 BP) で ABO<sub>x</sub> 処理後と近い <sup>14</sup>C 年代値を示した。これは、AO<sub>x</sub> 処理では ABO<sub>x</sub> 処理と同等の腐植酸の除去が行われたことを示している。

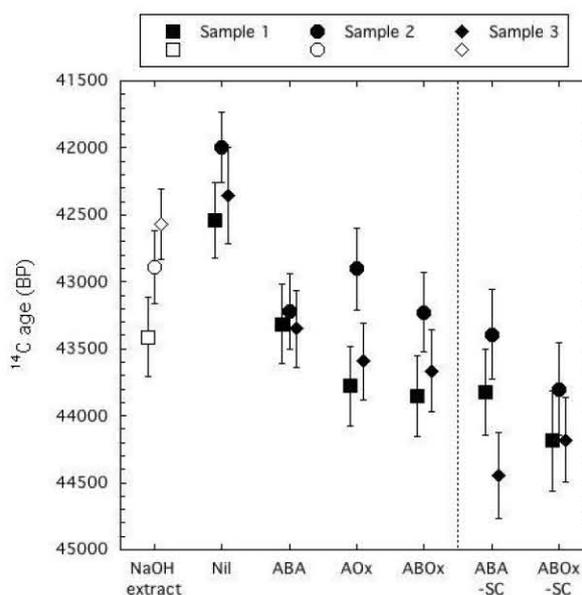


Fig. 2. Radiocarbon ages of the environmental charcoal samples. Error bar is  $\pm 1\sigma$ .

図 2. 埋没炭化木の <sup>14</sup>C 年代値

SC 処理を加えることにより、試料の  $^{14}\text{C}$  年代値は古い年代にシフトする傾向が見られ、ABA-SC 処理後の試料は  $\sim 44,440$  BP、ABO<sub>x</sub>-SC 処理後の試料は  $\sim 44,200$  BP となった。したがって、SC 処理により、化学処理後に残存した外来炭素成分が除去されたことが示唆される。そして、3 点すべての試料において、ABO<sub>x</sub>-SC 処理時に  $^{14}\text{C}$  年代値が誤差範囲内で一致した。以上の結果から、ABO<sub>x</sub>-SC 法は、炭化物から効果的に外来炭素を除去し、高精度  $^{14}\text{C}$  年代測定を行うために有効であると言える。

#### 4. ABO<sub>x</sub>-SC 法における外来炭素除去の過程について

##### 4.1. 化学処理による外来炭素の除去について

炭化物の化学処理においては、試料の損失を抑えて、いかに外来の汚染炭素を効果的かつ効率的に除くかが重要となる。特に、古い年代を持つ試料を対象とした場合、試料が少量であると同時に化学的にも物理的にももろくなっている可能性が高い。このような炭化物試料は長期間の埋没中に続成作用を受け、炭化物分子中の -COOH 基が増加していることが報告されている (Cohen-Ofri *et al.*, 2006)。その結果として、炭化物分子の NaOH 溶液に対する溶解度が増加し、NaOH 処理の際には外来腐植酸の除去に伴って、炭化物分子自体も溶出する。そのため、長時間の NaOH 処理では試料の多大な損失を招く恐れがある。

一方、Ox 処理は酸化分解によって外来腐植酸を分解・除去する。この酸化分解は、低分子の有機成分を優先的に分解する。ここで、腐植酸は多環芳香族化合物で形成される炭化物に比べて低分子である。つまり、Ox 処理では低分子である腐植酸が優先的に分解され、炭化物分子自体も酸化減成し低分子化するが残存する。そのため、Ox 処理は効率的に腐植酸を除去できると考えられる。また、腐植酸は炭化物分子に化学的に結合した形で試料中に存在するものもある。この場合、腐植酸の NaOH 溶液に対する溶解度は小さくなるため、NaOH 処理では除けない可能性がある。ここで、Ox 処理による分子の酸化は末端から生じるため (Ascough *et al.*, 2011)、分子末端に結合した腐植酸が優先的に酸化分解・除去されると考えられる。以上のことから、NaOH 処理の後に Ox 処理を加えた ABO<sub>x</sub> 法は、ABA 法と比較して効果的に腐植酸を除去できると言える。

上述した内容ならびに  $^{14}\text{C}$  年代値の結果 (Fig. 2) を踏まえると、ABO<sub>x</sub> 法から NaOH 処理を除いた AO<sub>x</sub> 法でも腐植酸の除去は可能であると期待される。ここで、ABO<sub>x</sub> 法における NaOH 処理を行う意義としては、1) 比較的高分子の腐植酸分子を溶出できる、2) NaOH 溶液に溶出した外来腐植酸を含む成分を HCl により沈殿・回収し、分析試料として用いることができる、の 2 点が挙げられる。

1) Ox 処理では、低分子の成分が優先的に分解されて除去されると述べた。ここで、汚染源である腐植酸は定まった化学構造を持たない高分子有機化合物であるため、様々な大きさの分子量を持つ。そのため、比較的高分子の腐植酸が試料中に存在すれば、今回行った Ox 処理の条件下では除去できない可能性がある。このような理由で、Sample 2 において、AO<sub>x</sub> 処理が NaOH 処理を行った ABA ならびに ABO<sub>x</sub> 処理よりも腐植酸除去率が低かったと考えられる。また、長時間の Ox 処理は、炭化物分子自体も損失するため望ましくない。一方、NaOH 処理による有機成分の除去は、その NaOH 溶液に対する溶解度に依存する。NaOH 処理において、続成作用を受けて親水性が増した炭化物分子が一部溶出していることから、炭化物分子と同等の分子量を持つ高分子の腐植酸でも溶出することが可能であると考えられる。したがって、NaOH 処理では高分子の腐植酸を除くのに効果的な処理と考えられる。

2) NaOH 抽出成分には外来の腐植酸と炭化物由来の成分が含まれる。そのため、NaOH

抽出成分は、化学処理後の試料とその  $^{14}\text{C}$  年代値を比較することで、試料の汚染状況を把握することに利用できる。したがって、炭化物試料の  $^{14}\text{C}$  年代値の信頼性を評価するために、汚染源である外来腐植酸を含む NaOH 抽出成分の  $^{14}\text{C}$  年代値も合わせて把握しておくことが望ましい。一方で Ox 処理は、上述した通り有機分子を酸化分解させる。この時、有機分子中の炭素 C を  $\text{CO}_2$  の形として放出する。そのため、Ox 処理では外来腐植酸を含む成分を回収できないという欠点を有している。

以上のことから、炭化物の化学処理では NaOH 処理と Ox 処理の両方を行う、ABOx 法が最も効果的で効率的な化学処理方法と考えられる。

#### 4.2. 段階加熱処理 (SC 処理) による外来炭素の除去について

SC 処理の低温加熱で除去される汚染炭素の起源として、1) 酸化銅の製造過程で取り込まれた大気  $\text{CO}_2$  (Vandeputte *et al.*, 1998)、2) 化学処理後に残存した外来有機成分 (Bird *et al.*, 1999)、3) 一連の操作過程 (例えば、試料の洗浄、秤量など) で試料中に取り込まれた大気中  $\text{CO}_2$  の 3 点が挙げられる。年代が  $^{14}\text{C}$  計数のバックグラウンド値に近い試料では、僅かな現代大気中  $\text{CO}_2$  による汚染でも年代値に影響を及ぼす。そのため、試料処理後の試料を大気中で扱うことは控えるほうが好ましい。本研究で用いた SC 処理の方法は、 $630^\circ\text{C}$  の加熱後の試料を一度も大気中にさらすことなく石英管に封管しガス化することが出来るため、3) による影響を軽減できる点で効果的であると考えられる。また、本研究で用いた方法は、試料のガス化を封管法で行っている研究室では、従来通りの器具・設備で SC 処理を行えるという点で実用的な手法であると言える。

#### 5. まとめ

炭化物の試料処理の違いによる  $^{14}\text{C}$  年代の違いについて述べた。化学処理においては、従来の ABA 法では、NaOH 処理で外来の腐植酸による汚染を除去しきれない場合がある。また、後続して長時間の NaOH 処理を行うことは試料の損失を招く恐れがある。一方、二クロム酸カリウム溶液による処理を加えた ABOx 法では、Ox 処理により炭化物分子に対して腐植酸分子を優先的に酸化分解するため、効果的かつ効率的に腐植酸を除去できると考えられる。段階加熱処理では、化学処理後に残存した外来有機成分ならびに一連の処理過程で取り込んだ可能性がある現代大気中  $\text{CO}_2$  による汚染を除去する方法として有効と考えられる。

#### 謝辞

本研究に用いた炭化木試料については、福岡大学理学部の奥野 充教授から提供していただいたものを使用した。また国立歴史民俗博物館の坂本 稔教授ならびに東京大学総合研究博物館の大森貴之博士には実験方法に関して貴重な助言をいただいた。ここに記して感謝申し上げます。

#### 引用文献

- Ascough, P.L., Bird, M.I., Francis, S.M., Thornton, B., Midwood, A.J., Scott, A.C., Apperley, D. 2011. Variability in oxidative degradation of charcoal: Influence of production conditions and environmental exposure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2361-2378.
- Bird, M.I., Ayliffe, L.K., Fifield, L.K., Turney, C.S.M., Cresswell, R.G., Barrows, T.T., David, B. 1999. Radiocarbon dating of "old" charcoal using a wet oxidation, stepped-combustion procedure. *Radiocarbon* 41 (2), 127-140.

- Brock, F., Higham, T.F.G., 2009. AMS radiocarbon dating of Paleolithic-aged charcoal from Europe and the Mediterranean Rim using ABOx-SC. *Radiocarbon* 51 (2), 839-846.
- Brock, F., Higham, T.F.G., Ditchfield, P., Bronk Ramsey, C., 2010. Current pretreatment methods for AMS radiocarbon dating at the Oxford Radiocarbon Accelerator Unit (ORAU). *Radiocarbon* 52 (1), 103-112.
- Cohen-Ofri, I., Weiner, L., Boaretto, E., Mintz, G., Weiner, S. 2006. Modern and fossil charcoal: aspects of structure and diagenesis. *Journal of Archaeological Science* 33, 4258-439.
- Olson, E.A., Broecker, W.S., 1958. Sample contamination and reliability of radiocarbon dates. *Transactions of the New York Academy of Science Series II* 20, 593-604.
- Preston, C.M., Schmidt, M.W.I., 2006. Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. *Biogeosciences* 3, 397-420.
- Rebollo.N.R, Weiner. S, Brock. F, Meignen. L, Goldberg. P, Belfer-Cohen. A, Bar-Yosef. O, Boaretto. E. 2011. New radiocarbon dating of the transition from the Middle to the upper Paleolithic in Kebara cave, Israel, *Journal of Archaeological Science* 38, 2424-2433.
- Vandeputte, K., Moen, L., Dams, R., 1998. Study of the  $^{14}\text{C}$ -contamination potential of C-impurities in CuO and Fe. *Radiocarbon* 40 (1), 103-110.
- Wood, R.E., Douka, K., Boscato, P., Haesaerts, P., Sintisyn, A., Higham, T.F.G. 2012. Testing the ABOx-SC method: Dating known-age charcoals associated with the Campanian Ignimbrite. *Quaternary Geochronology* 9, 16-21.

#### 日本語要旨

炭化物は  $^{14}\text{C}$  年代測定の有力な試料であり、考古学ならびに古環境の分野で広く利用されている。信頼性のある  $^{14}\text{C}$  年代を与えるには、炭化物が埋没中に取り込んだ外来炭素成分（特に腐植酸）を適切な試料処理で除く必要がある。本稿では、炭化物の試料処理の違いによる  $^{14}\text{C}$  年代の違いについて報告する。同一埋没炭化樹木試料に対し ABA 法、ABOx 法の化学処理を行った結果、ABA 法では外来腐植酸が試料中に残存していること示唆された。これは炭化物分子に化学的に結合した形で試料中に存在する腐植酸は NaOH 処理では除けないことによると考えられる。一方、二クロム酸カリウム溶液による処理を加えた ABOx 法では、NaOH 処理後に残存した腐植酸を優先的に酸化分解するため、効果的かつ効率的に腐植酸を除去できると考えられる。段階加熱処理（SC 処理）では、化学処理後に残存した外来有機成分ならびに一連の処理過程で取り込んだ可能性がある現代大気中  $\text{CO}_2$  による汚染を除去する方法として有効と考えられる。したがって、僅かな外来炭素の汚染の影響を大きく受ける古い試料（特に 3 万年以前以前の試料）において、ABOx 法に段階加熱処理を加えた ABOx-SC 法は、外来炭素成分の除去法として最も有効であると言える。