

## 加速器質量分析法による木曾ヒノキ年輪試料の $^{14}\text{C}$ 年代測定

— 試料調製法, ならびに, 既存較正曲線との比較結果 —

小田寛貴<sup>1)</sup>, 米延仁志<sup>2)</sup>, 池田晃子<sup>3)</sup>, 中村俊夫<sup>3)</sup>, 古川路明<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 名古屋大学理学部 : 〒464-01 名古屋市千種区不老町

<sup>2)</sup> 鳴門教育大学学校教育学部 : 〒772 鳴門市鳴門町高島

<sup>3)</sup> 名古屋大学年代測定資料研究センター : 〒464-01 名古屋市千種区不老町

### <はじめに>

$^{14}\text{C}$ 年代測定法は, 大気中二酸化炭素に起源をもつ炭素含有物を測定対象とし, 現代から数万年前までを適用範囲とすることから, 考古学的資料についての極めて有効な「理化学的」年代測定法である. さらに, 1970年代後半から本格化した加速器質量分析法(AMS)による $^{14}\text{C}$ 年代測定法は, 1 mgという少量の( $\beta$ 線計数法の約1/1000に相当する)試料での測定を可能なものとした. これにともない,

(1) 貴重であるがゆえに, 破壊分析に供しうる量に限度がある試料

— 古文書, 絹織物など —

(2) 元来より量の少ない試料

— 木炭片, 種, 穀物など —

(3) 炭素含有量の少ない試料

— 土壌, 土器片, 鉄器など —

について $^{14}\text{C}$ 年代測定が可能となるに至った. 特に, 古文書をはじめとする貴重な試料への $^{14}\text{C}$ 年代の附加は, 実質的な $^{14}\text{C}$ 年代適用範囲を, より現代に近い歴史時代まで拡張したといえることができる. また, それ故に,  $^{14}\text{C}$ 年代には, その精度・正当性(正確さ)がより強く求められるに至っている.

宇宙線強度・地球磁場の変動にともない, 大気中 $^{14}\text{C}$ 濃度は経時的な変動を示す. その結果,  $^{14}\text{C}$ 年代と実際の暦年代とが異なるということは, Libby以来指摘されてき

たことである。本研究は、 $^{14}\text{C}$ 年代と暦年代との誤差の明確化を本質的な目的に据え、暦年代が既知である樹木年輪について $^{14}\text{C}$ 年代測定をおこなうものである。同様の研究は、M. Stuiver, G. W. Pearsonによって行われているが(Stuiver and Pearson, 1993), その校正曲線は、アメリカ・アイルランド産の樹木年輪を20年輪単位で用いたものであり、それ以外の地域・研究機関における試料・成育期間が短い試料(例えば、当年生の植物を材料として生産される和紙、すなわち古文書など)への適用については、十分吟味されたものであるとは言いがたい。そこで本研究では、日本産の樹木たる木曽ヒノキを1年輪単位に分割し、この試料について $^{14}\text{C}$ 年代測定を行った。また、1年輪単位の分解能をもつ測定のため、形成後に年輪間を移動することのない $\alpha$ -セルロースを各年輪から調製し、測定試料とした。本報は、樹木年輪試料からの $\alpha$ -セルロースの調製法、ならびに、木曽ヒノキ年輪試料の測定値と既存校正曲線の値との比較結果を報ずるものである。

## < 実験 >

### (1. 試料)

本研究においては、樹齢950年に達する木曽ヒノキから1年単位で年輪を分割し、これを測定試料として用いた。このヒノキの最外年輪の暦年代は、年輪年代学に基づき1923年と決定された。ただし、木材の中心部は腐朽しており年輪の採取が不可能であったため、1120年頃以降の年輪を試料とした。また、辺材付近は、各年輪の厚みが薄く採材が困難であったため、1987年伐採の現生ヒノキを測定試料として用いた。

### (2. 試料調製)

木材細胞を構成する成分は、細胞壁を構成する主成分(約95%)と、樹脂・灰分といった細胞内含有物である副成分(約5%)とから成る。年輪は一年ごとに生産され、大気 $\text{CO}_2$ に対して閉鎖系を形成するが、副成分および主成分の一部(リグニンなど)は、形成後に各年輪の間を移動する可能性をもっている。このため、本研究においては、木材細胞の構成成分のうちで最も安定した成分である $\alpha$ -セルロースを、各年輪から調製した。試料調製法は以下のとおりである。

木材をチェーンソー等を用いて切断・分割し、最終的に約3cm角の木片試料とした。木片表面の孔に侵入した不純物を除去すべく、マイクロームを用い木片表面を剥離した。剥離した表面は、木口面で $3000\mu\text{m}$ 、柁目面・板目面で $60\mu\text{m}$ とした。このサイコロ状木片の板目面から、マイクロームを用いて年輪を $15\mu\text{m}$ ずつ連続的に剥離し、1年単位の年輪試料を得た。この剥離試料を、超音波洗浄に供して付着不純物を除去

した。なお、この剥離厚 $15\mu\text{m}$ は、ヒノキ晩材仮導管細胞の厚さ（放射方向）に等しい、そのため剥離片内の細胞はすべて破壊されており、以下の抽出操作が容易なものとなる。

次に、 $0.6\text{N HCl aq}$ と $0.6\text{N NaOH aq}$ の交互洗浄により、副成分の除去を行った。なお、本研究においては、汚染をとまなう可能性があるため、有機溶媒を用いての洗浄法は採用しなかった。この後、塩酸酸性、 $70\sim 80^\circ\text{C}$ の条件下で、 $0.07\text{M NaClO}_2\text{ aq}$ の処理によってリグニンの除去を行った。さらに、 $17.5\%$ の $\text{NaOH aq}$ による $\beta\cdot\gamma$ -セルロースの除去を行い、 $1.2\text{N HCl aq}\cdot\text{H}_2\text{O}$ による洗浄を経て、各年輪の $\alpha$ -セルロースを得た。

約 $8\text{mg}$ の $\alpha$ -セルロースを、 $\text{CuO}$ とともに $2$ 時間加熱( $950^\circ\text{C}$ )し $\text{CO}_2$ に変換した。さらに、この $\text{CO}_2$ を真空ラインにおいて精製したのち、 $\text{H}_2$ および触媒の $\text{Fe}$ とともに $6$ 時間加熱( $650^\circ\text{C}$ )することで還元し、グラファイトとした。

### (3. 測定・解析)

得られたグラファイトを専用の手動圧縮装置によって圧縮し、これをターゲットとして名古屋大学タンデロン加速器質量分析計による測定を行った。この際、測定の標準体には $\text{NBS}$ シュウ酸 $\text{SRM-4990}$ （通称 $\text{OLD}$ シュウ酸）を用いた。 $^{14}\text{C}$ 濃度は、標準体と試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比を交互に測定することで求めたが、その際の交換は $10$ 分間隔（または $7$ 分間隔）とし、試料の測定を $20\sim 30$ 回行った。この交互測定の結果が示す不偏分散の平方根（従って、標本の大きさは、 $N=20\sim 30$ ）を、 $^{14}\text{C}$ 年代の測定誤差として採用した。

また、 $^{14}\text{C}$ 年代算出の際に同位体分別効果の補正を行うべく、精製後の $\text{CO}_2$ を分取しておき、その $\delta^{13}\text{C}$ 値をトリプルコレクター式気体用質量分析計（Finnigan MAT 社製 $\text{MAT-252}$ ）により測定した。

測定によって得られた試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ と標準体の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の比 $R\pm\Delta R$ 、および、試料・標準体の $\delta^{13}\text{C}$ 値から、既存報文（小田，1994）に従い、 $^{14}\text{C}$ 年代 $t[\text{BP}]$ を算出した。

< 結果・考察 >

得られた各年輪試料の $^{14}\text{C}$ 年代を図1中に黒丸として示した。なお、図中の折線は、Stuiver & Pearsonによる較正曲線である (Stuiver and Pearson, 1993)。

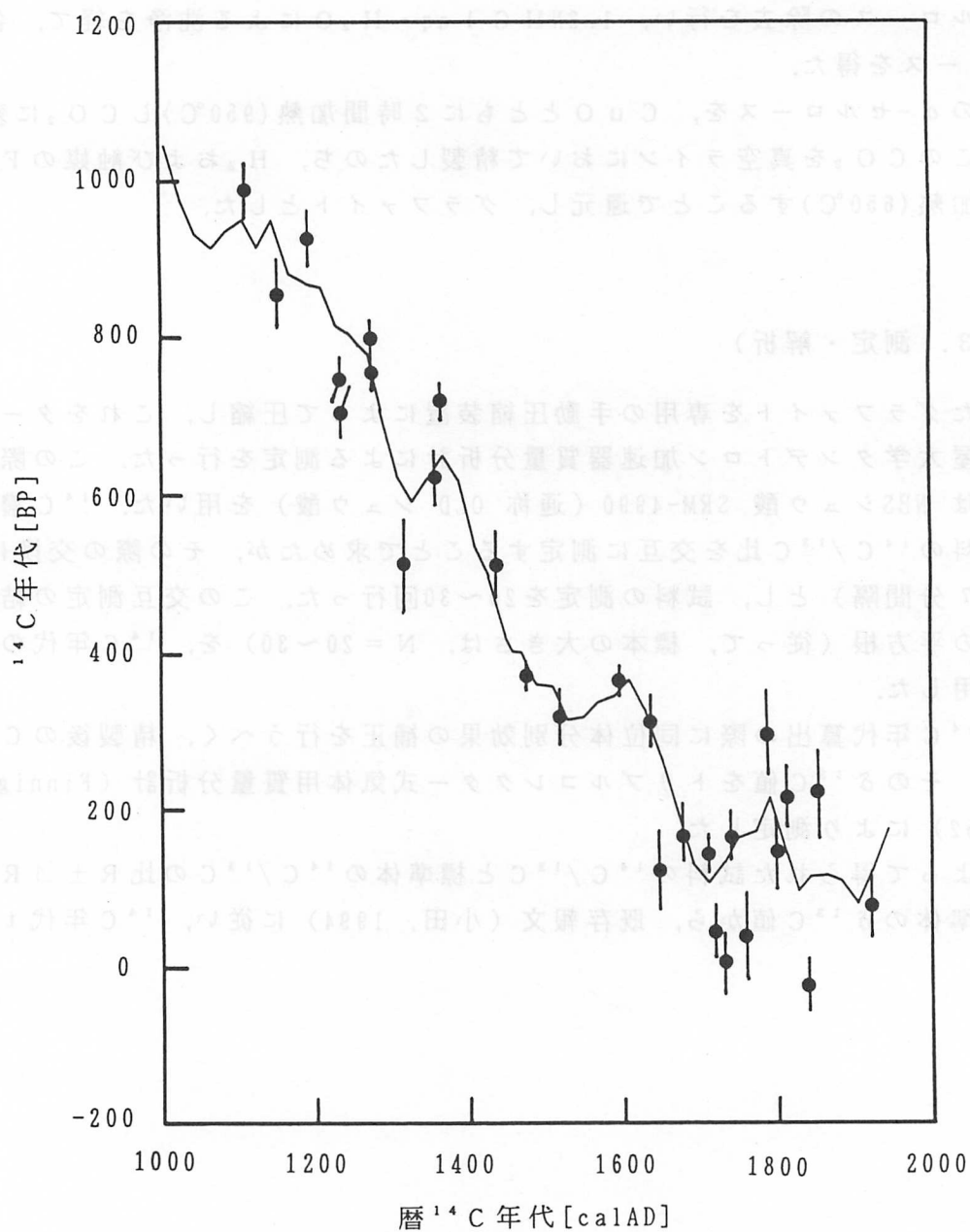


図1. 木曾ヒノキ年輪試料の暦年代と $^{14}\text{C}$ 年代

木曾ヒノキの測定結果と Stuiver & Pearsonの較正曲線の値との差（系統誤差） $\Delta T$ をとると、その平均値は $17.5 \pm 14.1$ [BP]となることから、両曲線はほぼ一致するものであるといえる。

しかしながら、個々の $\Delta T$ 値の不偏分散の平方根は、測定誤差（交互測定の結果が示す不偏分散の平方根）から推定されるそれを越えて大きな値を示している。すなわち、個々の測定誤差が、約40[BP]であるのに対し、 $\Delta T$ の分布が示す不偏分散の平方根は、約75[BP]を示している。

両誤差間の相違の原因として、

(1) 木曾ヒノキの測定試料が1年単位の年輪であるのに対し、

Stuiver & Pearsonの曲線が20年単位の年輪を試料として

作成されたものであるために、後者の年代値が、

移動平均をとるような形で平滑化されていること

(2) 加速器で加速されたのち、検出器にて検出された炭素イオン。

本来、同位体分別効果の補正は、このイオンの集合物が示す

$\delta^{13}C$ 値を用いて行われなければならない。

しかしながら、本研究においては、

グラファイト化以前の $CO_2$ の $\delta^{13}C$ 値を用いて同補正を行っている。

したがって、グラファイト化・イオン化に際して生じる

同位体分別効果が、試料と標準体とで異なる可能性があること。

という二点が挙げられる。これらが、木曾ヒノキの測定結果と Stuiver & Pearsonの曲線の値との間に、誤差60年（ $= (75^2 - 40^2)^{1/2}$ ）程度の変動をもたらす因子として介在していると考えられる。

<おわりに>

現在、名古屋大学の第一世代タンデロン加速器質量分析計では、約40年の測定誤差（交互測定の結果が示す不偏分散の平方根）を実現するためには、8時間程度の長時間測定を必要とする。また、 $^{12}C$ の測定を実施していないため、グラファイト化・イオン化の際の同位体分別効果に対して補正を加えることが不可能である。しかしながら、第二世代機の稼働にともない、測定効率の上昇・ $^{12}C$ の加速が実現することで、上述した問題点が解消され、 $^{14}C$ 年代と暦年代との関係がより明確なものとなることが期待できる。

またそれ故、一方において、自然科学の範囲を越える科学としての”文化財資料の

$^{14}\text{C}$ 年代測定”を目的にした場合、それについて解消すべき問題点が、さらに明白なものとして浮上してくる。すなわち、 $^{14}\text{C}$ 年代測定法をはじめとする「理化学」的年代測定法とは、その考古学的資料が物質であるがゆえに有する物理学的属性のとしての年代を測定するものであり、その年代値は“自然科学的抽象化”を受けた数値である。本研究は、 $^{14}\text{C}$ 年代と暦年代との関係を明確にするべく、暦年代が既知であるような樹木年輪について $^{14}\text{C}$ 年代測定を行うものである。しかしながら、かような樹輪較正によって得られる暦年代もまた、その試料が実在大気に対して閉鎖系を形成してきた期間を示すものであり、歴史学的年代（その資料が道具として歴史の内に存在した年代）とは異なるものである。したがって、歴史学的な年代の決定を目的とするとき、暦 $^{14}\text{C}$ 年代（樹輪較正後の暦年代）と歴史学的年代との関係を明示するような具体的較正曲線 — 自然科学のそれを包含するヒポテシスに基づき決定された因果関係 — が必要になると考えている。

#### <参考文献>

M. Stuiver and G. W. Pearson "High-precision bidecadal calibration of the radiocarbon time scale, AD1950-500BC and 2500-6000BC." Radiocarbon 35(1), 1-23, 1993

小田寛貴 “加速器質量分析計による $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比測定における同位体効果の補正”  
名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(V), 244-251, 1994

<sup>14</sup>C Age Measurement of Japanese Tree-ring Samples  
with Single-Year Spacing Using AMS

— A preparation method of  $\alpha$ -cellulose  
and a comparison with the existent calibration curve —

Oda, H. <sup>1)</sup>, Yonenobu, H. <sup>2)</sup>, Ikeda, A. <sup>3)</sup>, Nakamura, T. <sup>3)</sup> and Furukawa, M. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Faculty of Science, Nagoya University

<sup>2)</sup> College of Education, Naruto University of Education

<sup>3)</sup> Dating and Materials Research Center, Nagoya University

<sup>14</sup>C age is calculated on the hypothesis that the atmospheric <sup>14</sup>C concentration has been constant for the past several ten thousand years. Practically, the <sup>14</sup>C concentration has time variation, therefore, <sup>14</sup>C age is different from actual calendar age. The existent calibration curve between <sup>14</sup>C age and calendar age which was reported by Stuiver & Pearson was established based on the <sup>14</sup>C data measured for the bidecadal tree-rings of trees grown in America and Ireland. So, it is not certain whether the curve is adequate for the calibration on <sup>14</sup>C age of the samples that have grown in the other area or that have been produced from annual plants.

In this study, <sup>14</sup>C age was measured on Japanese tree-ring samples with single-year spacing using AMS, for the purpose of comparing the age with the existent calibration curve.

The tree-ring samples were sliced by 15 micron, in order to make pretreatments easier. The method of extracting  $\alpha$ -cellulose from sliced samples consists of a sequence of the following treatments; with 1.2N HCl solution, with 1.2N NaOH solution, with NaClO<sub>2</sub> solution and with 17.5% NaOH solution.

The average of  $\Delta T$  is  $17.5 \pm 14.1$  <sup>14</sup>C years, where  $\Delta T$  is a subtraction of the <sup>14</sup>C age of the existent curve from the measured <sup>14</sup>C age in this study. Although this result shows that <sup>14</sup>C age of Japanese tree-ring has no significant systematic difference from the existent curve, the unbiased variance based on the distribution of  $\Delta T$  is larger than that expected from measured statistical errors. This larger variance of  $\Delta T$  may be caused by (i) the difference of analyzed samples (single-year or decadal) and (ii) the variation of carbon isotopic fractionation in the sample graphitization and the ionization in the ion source.