

**¹⁴C 実験室間の比較研究—名古屋大学と原子力機構むつ AMS システム
An Inter-Laboratory Comparison Study on ¹⁴C Measurements between Two AMS Laboratories of
Nagoya University and JAEA Mutsu.**

中村俊夫^{1*}・田中孝幸²・甲 昭二²・太田友子¹
Toshio Nakamura¹, Takayuki Tanaka², Shoji Kabuto² and Tomoko Ohta¹

¹名古屋大学年代測定総合研究センター

²日本原子力研究開発機構青森研究開発センターむつ事務所

¹Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602 Japan

²Mutsu Office, Aomori Research and Development Center, Japan Atomic Energy Agency

* Corresponding author: E-mail:nakamura@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

An inter-laboratory comparison of ¹⁴C dating studies with accelerator mass spectrometry (AMS) were performed between two ¹⁴C facilities, Center for Chronological Research, Nagoya University and Mutsu Office, Aomori Research and Development Center, Japan Atomic Energy Agency. Both facilities are equipped with similar types of AMS system based on 3MV tandem accelerator manufactured by High Voltage Engineering Europe (HVEE), the Netherlands, that were introduced to each laboratory almost at the same time, around in 1996-1997.

Two kinds of archeological samples used for the intercomparison were offered from the Education Board of Nirasaki City, Yamanashi prefecture. One part of them was a charred rice sample with known historical age, which was collected from the ruin of Shinpu-Jyo castle remains. The rice was charred when the castle was burnt in 1582, when the castle was abandoned by the lord, Katsuyori Takeda (1546-1582) during the battle against the combined military forces of Oda and Tokugawa families. Thus it is also a critical test of accuracy of the ¹⁴C measurements on samples with known age. The other samples were charred pyrenes of peach and nutshells of Japanese walnut collected from the Shukujiri-Daini-Iseki archeological site in Nirasaki city, Yamanashi Prefecture. Totally 12 samples were shared between the two laboratories, by dividing the individual charred pyrenes and nutshells into two pieces, i.e., the shared pieces were divided from a piece of pyrene or nutshell. Thus exactly consistent ¹⁴C results are expected for the divided pieces. The results from the two AMS laboratories were quite consistent within statistical uncertainties. In addition, calibrated ¹⁴C ages for the charred rice samples were also consistent with the historical age when the Shinpu-Jyo castle was burnt down.

Key words: ¹⁴C dating, ¹⁴C age, Accelerator Mass Spectrometry, AMS, Inter-comparison, Shukujiri-Dai-2-Iseki archeological site, Shinpu-Jyo Castle Remains

キーワード: ¹⁴C年代測定, ¹⁴C年代, 加速器質量分析, AMS, 実験室間比較, 山梨県宿尻第2遺跡, 山梨県新府城跡

1. はじめに

近年、加速器質量分析 (AMS; accelerator mass spectrometry) 法の開発・発展に伴い、放射性炭素 (^{14}C)、放射性ベリリウム (^{10}Be)、放射性塩素 (^{36}Cl) 等を用いた年代測定や ^{10}Be , ^{14}C , 放射性アルミニウム (^{26}Al), ^{36}Cl , 放射性ヨウ素 (^{129}I) 等を化学トレーサーとして用いる元素動態分析の分野で AMS 法が盛んに利用され様々な成果を出している。AMS による ^{14}C 測定では、ごく微量の試料を用いて高精度の年代測定が可能のため、従来は測定できなかった試料を容易に測定できるなど、様々な研究に利用されていることは周知の事実である。特に文化財科学の分野では、歴史時代の試料が多く、試料の ^{14}C 年代は暦年代と常に比較され、高い正確度、精度が要求されている。これに応えるために、高精度、高正確度の年代測定を常に目指しており、最近では、1 標準偏差で ± 20 年以下となるような ^{14}C 年代測定ができるようになってきている。我が国には、AMS 法による天然放射性核種の分析装置が 9 台稼働中であり、 ^{14}C 測定を中心に年代測定の応用研究を進めており、文化財資料や考古学資料の年代測定において多大な成果を上げている (中村 1999 ; 2000 ; 2001 ; 2003a)。

これまで、年 1 回開催される「タンデム加速器及びその周辺技術の研究会」において、AMS 施設間相互の情報交換を行ってきた。主として、現状報告、故障の事例、応用研究などに関する情報交換である。また最近では、AMS による ^{14}C 年代測定等がよく利用されるようになっており、年代測定ユーザーが、複数の AMS 施設にまたがって年代測定を行っている場合もある。このように複数の AMS 施設を利用する場合には、両機関の測定結果の一致度、信頼度が特に重要な問題になる。そこで、文科省科学研究費補助金による「加速器 C-14 年代測定の実験室間の比較検定」の研究を 2003 年に行った (中村 2003b)。この研究では、 ^{14}C 測定に限定せず、検討対象を AMS で測定可能な放射性同位体に広げ、(1) 放射性同位体の測定に用いられる標準物質の検討、(2) AMS 測定の実験室間の比較検定、を行った。 ^{14}C 年代測定に関しては、この 2003 年度の科研費研究において、名古屋大学と核燃料サイクル機構東濃地科学センターの 2 つのラボ間で標準体を用いて相互比較を行った。

その後、2006 年度から、名古屋大学と日本原子力研究開発機構青森研究開発センターむつ事務所 (以下「原子力機構むつ」と称する) (ホームページ: <http://www.jaea.go.jp/04/aomori/ams/index.html>; Tanaka et al. 2009) との間で協約を交わして、研究課題名「加速器質量分析法による C-14 測定の相互比較」を実施している。この相互比較の研究として、山梨県所在の新府城跡および宿尻遺跡の考古学発掘により得られた 3 種類の試料、すなわちイネ籾の炭化物、モモの種の炭化物およびオニグルミの炭化物を 2 つの ^{14}C 施設で分配し、 ^{14}C 年代測定の相互比較を実施した。これらの 3 種類の試料はそれぞれ、同一層から採取されたものであり、 ^{14}C 年代は一致するはずのものである。

2. ^{14}C 測定比較実験試料

比較実験のための試料は、2008 年 2 月 6 日に、著者の一人 (中村) が山梨埋蔵文化財センターを訪問した際に、山梨県韮崎市教育委員会から提供して頂いたものである。保存用の試料として採取してあったものを、この比較検定試料として分けて頂いた。

山梨県の新府城跡から採取されたイネ籾の炭化物については、合計 12 粒を 6 粒ずつ 2 グループに分け (写真 1)、2 粒ずつを組として 3 試料として測定することとした (表 1)。一方、宿尻第 2 遺跡から採取されたモモの種とオニグルミの殻の炭化物については、No.6 と No.17 の保存プラスチック瓶から、また No.21 の瓶からそれぞれ炭化物のカケラ 3 個体を選び出し、それぞれを割って 2 つに分け実験室で分配した (写真 2-4)。このように、モモの種とオニグルミの殻については、2

つの ^{14}C 測定ラボ間で分配したのは、同一固体を2分割したものであり、全く同一のものを、それぞれのラボで試料調製、年代測定を行ったことが保証されている。すなわち、得られる ^{14}C 年代は測定の誤差範囲内で一致するべきものである。

表1 山梨県新府城跡から採取された炭化イネ籾および韮崎市宿尻第2遺跡の炭化モモおよびオニグルミの ^{14}C 年代測定の実験室間比較

比較検定試料			名古屋大学			原子力機構むつ事務所	
試料番号	試料数	試料採取位置	^{14}C 年代 (BP, $\pm 1\sigma$)	$\delta^{13}\text{C}^*$ (‰)**	実験室番号 (NUTA2-)	^{14}C 年代 (BP, $\pm 1\sigma$)	$\delta^{13}\text{C}^*$ (‰)***
SNP-P1-1	6粒	イネ・新府城ポイント1, 炭範囲1	365 \pm 21	-28 \pm 1	13610	344 \pm 34	-26.9 \pm 0.1
SNP-P1-2	6粒	イネ・新府城ポイント1, 炭範囲1	333 \pm 21	-27 \pm 1	13611		
SNP-P1-3	6粒	イネ・新府城ポイント1, 炭範囲1	366 \pm 20	-27 \pm 1	13612		
YGR-6-1	破片1	モモ・宿尻第二遺跡2号住居址炭 化物集中地点(住居隅)	1753 \pm 21	-24 \pm 1	13605		
YGR-6-2	破片2	モモ・宿尻第二遺跡2号住居址炭 化物集中地点(住居隅)	1775 \pm 22	-25 \pm 1	13606		
YGR-6-3	破片3	モモ・宿尻第二遺跡2号住居址炭 化物集中地点(住居隅)	1834 \pm 43 [§]	-31 \pm 1 [§]	13607		-
YGR-17-1	破片1	モモ・宿尻第二遺跡2号住居址炭 化物集中地点(住居隅)	1859 \pm 32	-27 \pm 1	14695		
YGR-17-2	破片2	モモ・宿尻第二遺跡2号住居址炭 化物集中地点(住居隅)	1806 \pm 32	-26 \pm 1	14696		
YGR-17-3	破片3	モモ・宿尻第二遺跡2号住居址炭 化物集中地点(住居隅)	1816 \pm 31	-25 \pm 1	14697	1833 \pm 36	-24.5 \pm 0.1
YGR-21-1	破片1	オニグルミ・宿尻第二遺跡2号住 居址炭化物集中地点(住居隅)	1824 \pm 32	-27 \pm 1	14698	1839 \pm 36	-26.9 \pm 0.1
YGR-21-2	破片2	オニグルミ・宿尻第二遺跡2号住 居址炭化物集中地点(住居隅)	1810 \pm 32	-28 \pm 1	14767	1866 \pm 36	-28.4 \pm 0.1
YGR-21-3	破片3	オニグルミ・宿尻第二遺跡2号住 居址炭化物集中地点(住居隅)	1835 \pm 32	-27 \pm 1	14768	1826 \pm 37	-26.5 \pm 0.1

* $\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1.0 \right] \times 1000$ (‰),

ここで、PDBはPee Dee Belemniteの略記で炭酸カルシウムからなる矢石類の化石であり、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の標準体として用いられる。

**名古屋大学では、 $\delta^{13}\text{C}$ は、ルーティンの試料調製により合成したグラファイトについてAMSシステムを用いて測定した結果である。この $\delta^{13}\text{C}$ 値を用いて、測定された ^{14}C 年代について炭素安定同位体分別の補正が施されている。

***原子力機構むつ事務所では、試料を燃焼して回収した二酸化炭素について、安定同位体比測定用の気体質量分析計を用いて行われている。

§炭素イオンビームの出力が弱く誤差が大きいため参考値とする。

3. 試料調製と年代測定

3. 1 化学的洗浄処理

試料調製は、それぞれの ^{14}C 測定ラボのルーティンの方法で行った。基本的には、蒸留水による超音波洗浄、塩酸による加温、水酸化ナトリウム水溶液による加温、再度塩酸による加温処理を行って、試料が堆積物中にあった間に付着した可能性のある汚染物を溶解除去した。このあと、固形物として残留した試料を蒸留水で塩酸分を完全に除去して乾燥した。原子力機構むつでは、水酸化ナトリウム水溶液による加温処理を通常通り行ったため、固形物が溶解し尽くして残留物がない試料が、イネ籾試料2点、モモ試料が4点あった。名古屋大学では、処理時間を通常より短縮して固形物を残すようにしたため、全試料の ^{14}C 年代測定を実施することができた。

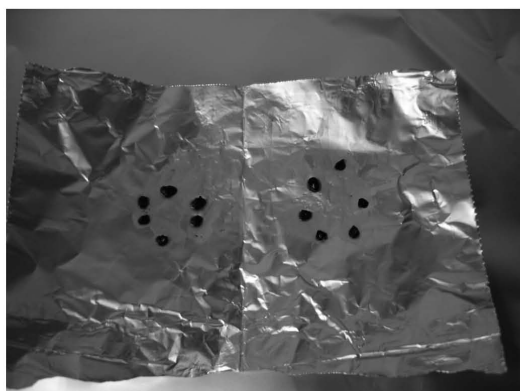


写真1 炭化イネ籾

6粒ずつ分割し、2粒ずつで2機関で3回測定

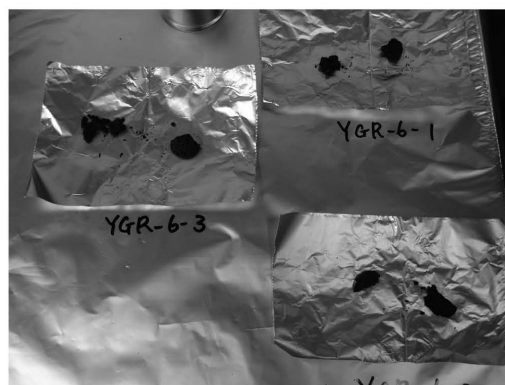


写真2 炭化したモモのたね (核)

3個のたねを、それぞれ2分割して2機関で測定

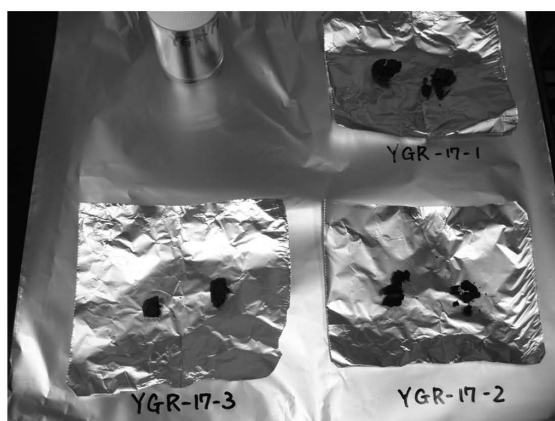


写真3 炭化したモモのたね (核)

3個のたねを、それぞれ2分割して2機関で測定



写真4 炭化したオニグルミのたね (核)

3個のたねを、それぞれ2分割して2機関で測定

3. 2 グラファイトの合成

乾燥したそれぞれの試料から適量を分取し、線状酸化銅と共に、外径9mmの石英管に入れ、真空ラインに接続して排気したあと封管した。これを電気炉内で 900°C にて約2時間加熱して、試料中の炭素を燃焼して二酸化炭素に変えた。真空ライン中で、液体窒素 (沸点: -196°C)、液体窒素により冷却したペンタン (融点: -128°C)、およびエタノールと液体窒素の混合物 (約 -100°C) を寒

剤として用いて、燃焼ガスからイオウ酸化物や水分を除去して二酸化炭素を精製した。回収された二酸化炭素の一部（炭素にして1.5 mg程度）について、約3 mgの鉄粉末を触媒として水素で還元してグラファイトを得た。次に、グラファイトを90°Cで乾燥したのちアルミニウム製の試料ホルダーに圧縮封入し、検査試料としてタンデトロン加速器質量分析計のイオン源に装填した。

^{14}C 年代測定に不可欠な、 ^{14}C 濃度が既知の標準体については、米国国立標準技術研究所（NIST）から提供されている国際的な標準体であるシュウ酸（NIST-SRM-4990C (HOxII)）を用いた。シュウ酸標準体の約7 mgを約100 mgの線状酸化銅と共にパイレックス管に入れて排気したあと封管し、500°Cにて2時間加熱することによって完全に燃焼して二酸化炭素を得た。次に、年代測定試料の場合と同様にして、真空ラインを用いて二酸化炭素を精製したあとグラファイトに還元し、これをアルミニウム製の試料ホルダーに圧縮充填して ^{14}C 年代測定のための ^{14}C 濃度標準体として用いた。

3. 3 加速器質量分析計による ^{14}C 年代測定と暦年への較正

上述のようにして、炭化物試料およびシュウ酸標準体から調製した固形の炭素試料について、タンデトロン加速器質量分析計を用いて ^{14}C 年代測定を行った。タンデトロン分析計では、 ^{14}C と ^{12}C の存在比（ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比(=R)）が未知試料（ R_{sample} ）と ^{14}C 濃度が既知の標準体（ R_{AD1950} ）とについて測定され、 $R_{\text{sample}}/R_{\text{AD1950}}$ 比が得られる。また、タンデトロン分析計では $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比も測定できる。測定された $R_{\text{sample}}/R_{\text{AD1950}}$ 比について、タンデトロン分析計で測定された $\delta^{13}\text{C}$ を用いて炭素同位体分別の補正を行ったのち、試料の ^{14}C 年代値（conventional ^{14}C age（同位体分別補正 ^{14}C 年代））を算出した（中村2001；2003）。 ^{14}C の半減期としては、国際的な慣例に従って、Libbyの半減期5568年を用いた。 ^{14}C 年代値は、西暦1950年から遡った年数として与えられる。

得られた同位体分別補正 ^{14}C 年代を、 ^{14}C 年代-暦年代較正データ（IntCal04, Reimer *et al.* 2004）と比較して試料の暦年代を考察した。

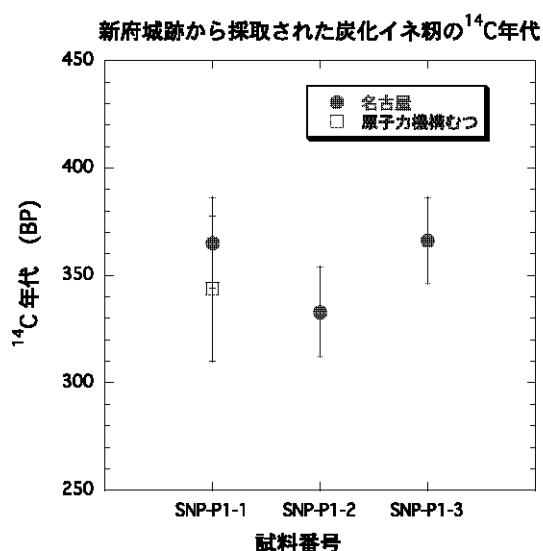


図1 新府城跡から採取された炭化イネ粉の ^{14}C 年代

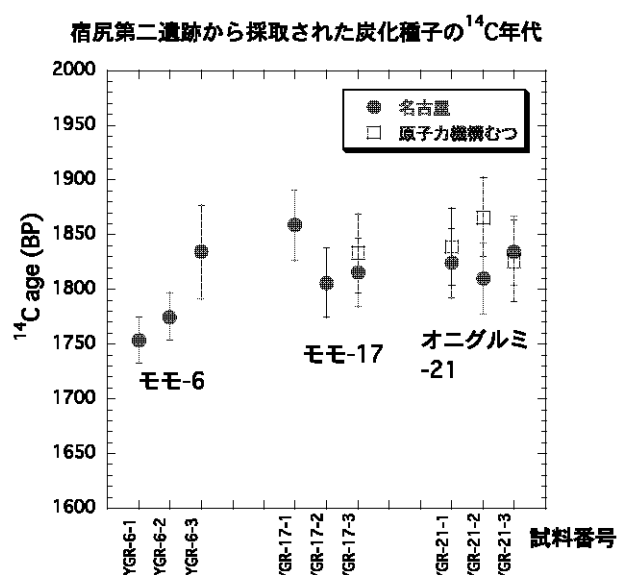


図2 宿尻第2遺跡から採取されたモモ、オニグルミの種子殻の ^{14}C 年代

4. ^{14}C 測定結果及び考察

名古屋大学及び原子力機構むつで測定された結果を表1, 図1及び図2に示す. ここに示した ^{14}C 年代は, 同一の個体を2分割して, それぞれを名古屋大学と原子力機構むつのAMS装置で測定したものであり, 両施設の結果は1標準偏差の誤差範囲内で互いに良く一致している.

次に, 測定された ^{14}C 年代とIntCal04較正データを比較して, 図3および図4に示す. 新府城は, 戦国武将武田勝頼が1581年に, 現在の山梨県韭崎市中田町に築城した城である. 1582年3月には, 織田・徳川の甲斐侵攻により, 武田勝頼は新府城に火を放ち落ち延び留ことを試みたが途中で捕らえられて失敗した. 今回測定したイネの炭化物は, その火災の際に炭化したものと考えられる. 図3により, 炭化したイネの ^{14}C 年代から暦年代を推定すると, おおよそ1430年から1630年と推定される. 図3から解るように ^{14}C 年代の300BC~400BCの間で較正データが大きく折れ曲がっており, このため, 可能性のある暦年代範囲が大きく広がっている. ^{14}C 年代の誤差は1標準偏差で $\pm 30 \sim \pm 35$ 年程度であるが, 可能性のある暦年代範囲は約200年の幅となってしまう. 新府城が炎上した暦年代である1582年はこの推定範囲に入っている. 他方, ^{14}C 年代測定からは, これ以上は狭い暦年代範囲に縛り込むことはできない.

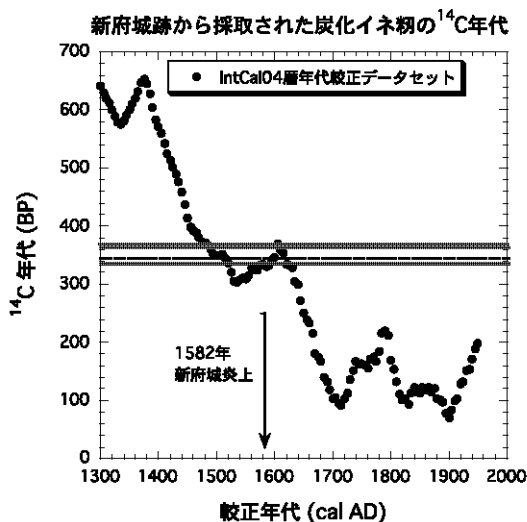


図3 試料の ^{14}C 年代とIntCal04較正データとの比較. 実線は名古屋大学, 点線は原子力機構むつによる.

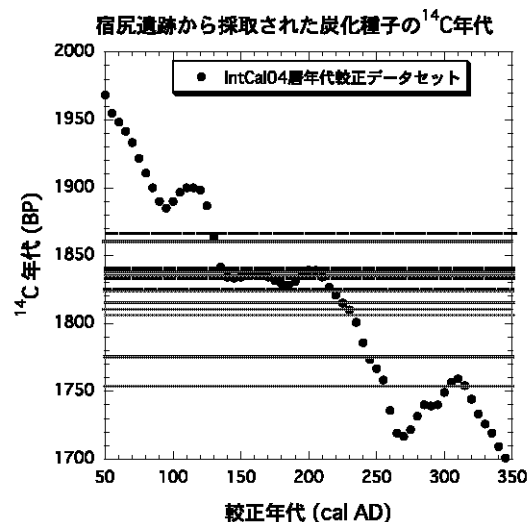


図4 試料の ^{14}C 年代とIntCal04較正データとの比較. 実線は名古屋大学, 点線は原子力機構むつによる.

宿尻第二遺跡は, 山梨県韭崎市区山町4306外に所在する古墳時代前期の遺跡である(韭崎市教育委員会・峡北地域振興局2004). 宿尻第2遺跡の2号竪穴住居跡の炭化物集中層からオニグルミの種子の殻が245点以上, モモの種子殻が125点以上検出された. 採取されたモモ及びオニグルミの炭化種子殻の一部につき実施した ^{14}C 年代測定の結果は, 1750BP~1870BPの約100年間に集中している. 特に, 1750BP~1800BPの2点を除くと, 60年間の間に集中する. 一方較正して得られる暦年代は, 図4から解るように, これらの ^{14}C 年代区間で直線的な変化からずれて折れ曲がりや変動があり, 可能性の高い暦年代の範囲がcal AD 110からcal AD 320頃まで広がることになる. このように, ^{14}C 年代測定から得られたオニグルミ及びモモの種子殻の暦年代は, 同遺跡から出土した

土器に基づく編年である古墳時代前期の推定年代とよく調和している。

5. まとめ

歴史上の出来事に関連すると思われる新府城跡から発掘されたイネ籾炭化物および古墳時代の初期のものと思われる宿尻第二遺跡2号住居址から発掘されたモモ及びオニグルミの炭化種子殻を用いて、名古屋大学及び原子力機構むつのAMS施設間で ^{14}C 年代測定比較研究を行った。両施設の結果は互いに良く一致しており、さらに歴史上の編年とも調和的であることが確認された。

謝辞

山梨県韮崎市教育委員会の関間俊明氏には、貴重な発掘遺物資料を提供していただいた。この実験室間比較研究の計画において、原子力研究開発機構青森研究開発センターの北村敏勝所長及び山本信夫課長には、計画の趣旨を理解して頂き計画推進にご助力頂いた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- Arnold, J.R. and W.F. Libby (1949) Age determination by radiocarbon content: checks with samples of known age. *Science*, 110, 678-680.
- 中村俊夫 (2000) ^{14}C 年代から暦年代への較正。「日本先史時代の ^{14}C 年代」, 日本第四紀学会 (編), 21-39.
- 中村俊夫 (1999) 放射線炭素法。「考古学のための年代測定学入門」. 長友恒人 (編), 古今書院, 1-36.
- 中村俊夫 (2001) 放射性炭素年代測定とその高精度化. 第四紀研究, 40 (6) 445-459.
- 中村俊夫 (2003a) 放射性炭素年代測定法と暦年代較正. 環境考古学マニュアル, 松井 章編著, 同成社, 301-322.
- 中村俊夫 (2003b) 加速器 C-14 年代測定の実験室間の比較検定. 平成 14 年度科学研究費補助金 (基盤研究 (C) (1)) 研究成果報告書, pp.146.
- 韮崎市教育委員会・峡北地域振興局(2004)宿尻第二遺跡 県道穴山バイパス建設に伴う発掘調査報告書.
- Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Bertrand, C., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S., Bronk Ramsey, C., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., van der Plicht, J. and Weyhenmeyer, C.E. (2004) IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0-26 cal kyr BP. *Radiocarbon*, 46(3), 1029-1058.
- Tanaka, T., S. Otsuka, H. Amano and O. Togawa (2009) Development of an Extraction Method for the Determination of Dissolved Organic Radiocarbon in Seawater by Accelerator Mass Spectrometry, *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 46(3), 289-294.