

プラント・オパール中の炭素抽出とその¹⁴C年代測定の試みー

Study on age determination by carbon in plant opal
- Tests of carbon extraction and radiocarbon dating of plant opal -

中村俊夫^{1*}・宇田津徹朗²・田崎博之³・外山秀一⁴・杉山真二⁵・松田隆二⁵

Toshio Nakamura¹, Tetsuro Udatsu², Hiroyuki Tazaki³, Shuichi Toyama⁴, Shinji Sugiyama⁵ and Ryuji Matsuda⁵

¹名古屋大学年代測定総合研究センター, ²宮崎大学農学部, ³愛媛大学文学部, ⁴皇學館大学文学部,
⁵古環境研究所

¹ Center for Chronological Research, Nagoya University, ² Faculty of Agriculture, Miyazaki University, ³ Faculty of Literature, Ehime University, ⁴ Faculty of Literature, Kogakkan University, ⁵ Paleoenvironment Research Institute, Co. Ltd

Correspondence to: Toshio Nakamura; E-mail :nakamura@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

To measure ¹⁴C age directly on plant opal itself with accelerator mass spectrometry (AMS), we have extracted carbon contained in plant-opal samples separated from modern living plants as well as ancient soil deposits at archeological sites, in particular, rice field remains. Carbon dioxide was separated and collected from plant-opal samples by using a radio-frequency furnace (HF-10, Leco Corporation) which is used successfully to extract carbon in the metal iron. Carbon content of plant opal is not clearly known, and yields of CO₂ from plant-opal samples were very low (<0.1%) in our experiment at Nagoya University AMS ¹⁴C dating laboratory.

We have conducted CO₂ extraction for 15 samples, and we can get enough CO₂ from only three samples to perform ¹⁴C dating even with AMS. The obtained ¹⁴C ages were a few thousand years older than expectations on the basis of archeological aspects. Even more, plant-opal samples extracted from modern living plants showed ¹⁴C ages as old as 3-6 ka BP. This implies that carbon in plant opal is not derived from carbon incorporated into the plants by photosynthesis. More studies are required to apply routinely ¹⁴C dating of plant-opal material.

Key words: accelerator mass spectrometry; radiocarbon dating; plant opal; RF furnace, paddy filed remnant

キーワード：加速器質量分析；放射性炭素年代測定；プラント・オパール；高周波加熱炉；水田遺構

1. はじめに

プラント・オパールは非晶質の珪酸体 (SiO_2) で構成されているが、ごく微量の炭素を含んでいる。プラント・オパールが含まれる土壌の年代は、土壌中に含まれる木炭、木片、あるいは全有機態炭素を用いて測定できる。しかし、土壌に含まれる花粉やプラント・オパールから土壌堆積当時の気候環境や植生を議論するうえで、花粉やプラント・オパールを用いて直接年代測定が可能であれば、推定される気候環境や植生と年代の関係の曖昧さが排除できる。花粉の選別や濃縮により、花粉を主体とする試料の ^{14}C 年代測定は、近年報告例が多い。一方、土壌から抽出したプラント・オパールを用いた ^{14}C 年代測定の報告は、世界的に見ても数例にすぎない (Santos et al. 2010)。そこで、本研究グループでは、2010年から土壌から抽出したプラント・オパールを用いた ^{14}C 年代測定の研究に取り組んできた。本報告では、これまでの実験成果として、(1)プラント・オパールから二酸化炭素の抽出、(2)遺跡土壌から抽出したプラント・オパールについて得られた ^{14}C 年代、について述べる。



写真1 RF加熱炉と CO_2 精製抽出用の真空ライン



写真2 燃焼試料の入った坩堝。プラント・オパール：300～500mg, 鉄助燃剤：1500mg ($\text{C} < 8 \text{ ppm}, \text{CO}_2 < 0.012 \text{ mgC}$), 酸化銅粉末：～500mg, るつぼ容量：～4mL

2. 実験

2. 1 プラントオパールを選別

炭素抽出実験に使用したプラント・オパールは、現生の植物体に含まれるものと遺跡土壤中に含まれるものの2種類である。現生植物体のプラント・オパールは、植物体を 550°C で乾式灰化し、粒径篩別により 20 μm 未満の粒子を除去し、さらに有機物分解処理を行って選別した。遺跡土壤中のプラント・オパールの抽出は、宇田津ほか (2010; 2011; 2012) による。

2. 2 高周波加熱炉によるプラント・オパールからの炭素抽出

プラント・オパールからの炭素抽出には高周波加熱炉 (LECO Corporation 製の HF-10) を用いた (写真1)。この高周波加熱炉は、土壌試料等の炭素・窒素存在量分析装置に組み込まれて使用されている。名古屋大学では、木炭による製鉄が行われた時代の鉄製品の ^{14}C 年代測定において、試料鉄を溶融して鉄中に残留する木炭起源の炭素を抽出ために用いている。このように、鉄が溶融する温度まで加熱できるため、石英 (石英の1種である水晶の融点は 1610°C) を溶融して石英中の炭素を燃焼し、 CO_2 として回収できることが期待される。

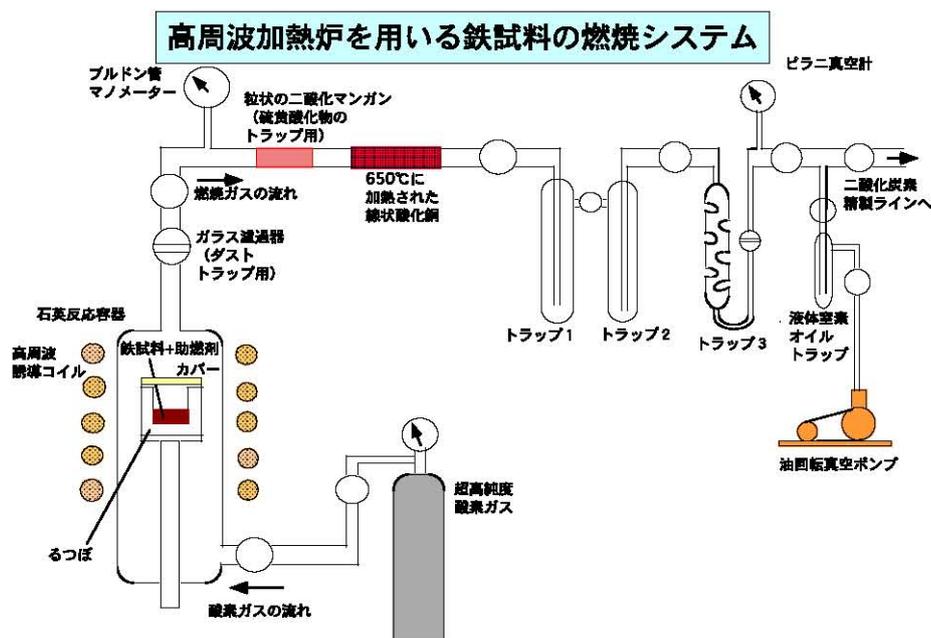


図 1a 高周波加熱炉を用いる鉄試料の燃焼システムと3セットの CO_2 トラップ

プラント・オパールは微小な粉末であることから、加熱する際に飛散して装置を汚さないために、ほぼ同量の酸化銅粉末 (酸化銅粉末 100mesh、200-18341 有機元素分析用) と混合して用いた。プラント・オパール 500mg 程度と粉末酸化銅 500mg 程度を混合し、高周波加熱助燃剤である微粒鉄 (LECO-502-231) 1.5g 程度と共に、事前に 1000°C で加熱処理した、深さ 18mm、内径 18mm、内容積約 4ml の酸化アルミニウム製のるつぼ (写真 2) に入れ、高周波加熱炉に装填した。

加熱炉を真空中に排気したあと、高純度酸素 (太陽東洋酸素 (株) 製、 CO , $\text{CO}_2 < 0.1 \text{ ppm}$) で反応炉を 0.5 気圧程度に満たしたあと、毎分 200ml の流量で酸素を流しながら、4 分間 RF 炉で加熱して、プラン

ト・オパール中の炭素を CO_2 として抽出した。燃焼ガス中に含まれる CO_2 を真空ライン（写真1, 図1a, 1b）を用いて精製し・分離した。燃焼ガスの成分はほとんどが酸素であり、二酸化炭素とイオウ酸化物等が微量に含まれる可能性がある。イオウ酸化物は二酸化マンガンを用いて吸収除去した。燃焼ガス中の CO_2 は、3連の液体窒素トラップに燃焼ガスを徐々に通過させることにより固化・固定し、一方、酸素は真空ポンプで排気して除去した。回収した CO_2 は、 -100°C に調整したエタノールで水分を除去したあと、一定容積内でガス圧を読み取ることで定量した。こうして回収した CO_2 を、鉄触媒の水素還元法でグラファイトに変換して、名古屋大学のタンデム加速質量分析計を用いて、 ^{14}C 年代を測定した。

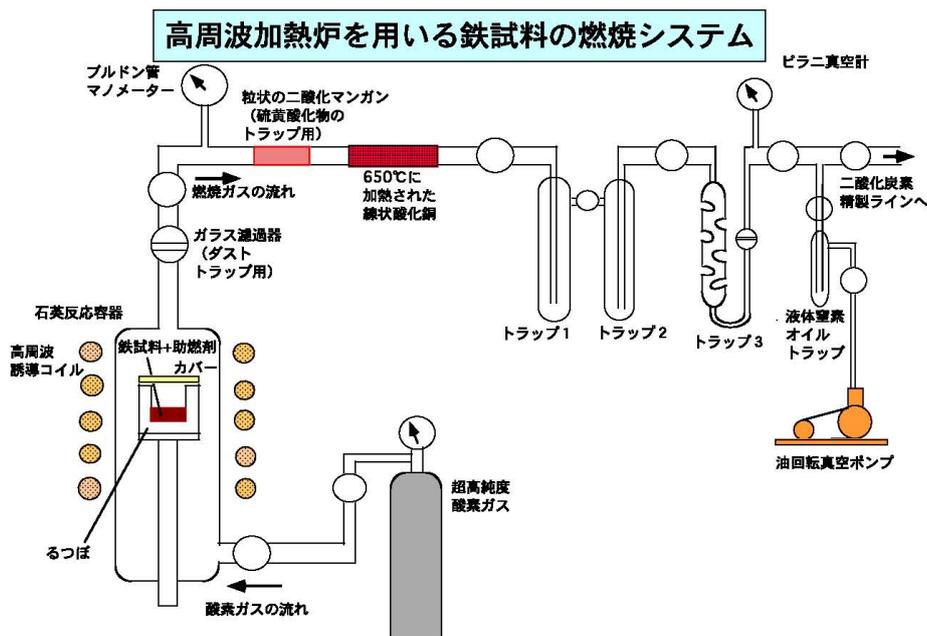


図 1b 二酸化炭素精製・回収用の真空ライン

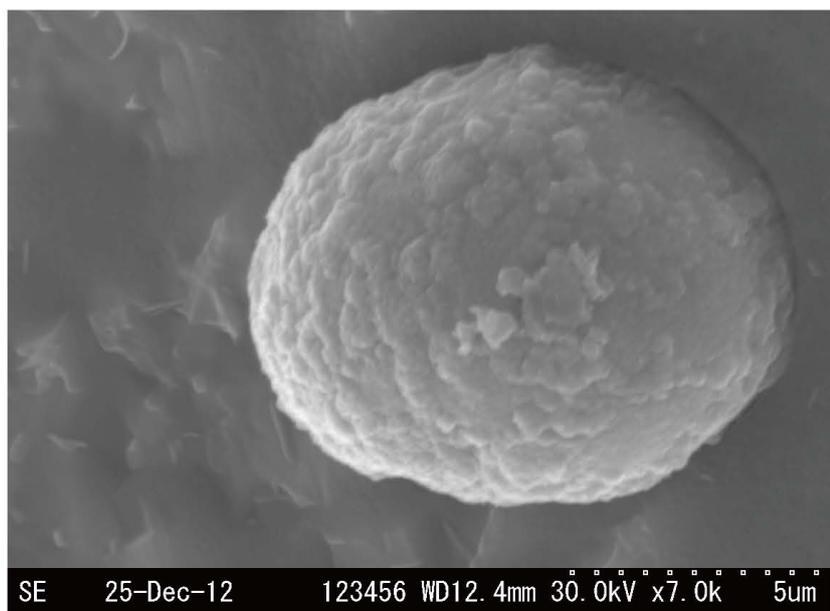


写真3 プラント・オパールの発泡（顕微鏡写真）

燃焼後のプラント・オパール試料を観察すると、オパールが発泡している状況らしいものがみられた（写真3）。加熱のために鉄の助燃剤を加えているために、確認が難しい。また、プラント・オパールの表面積を増やして炭素抽出を容易にするために、プラント・オパールを乳鉢を用いてさらに細かい粉末にして、CO₂抽出を行ったが、ほとんど効果はなかった。

3. 結果及び考察

3. 1 鉄標準体からの炭素抽出と ¹⁴C 年代測定

LECO 社製の RF 加熱炉の試験運転のために用いられる鉄標準体 LECO-501-938 を用いて、炭素抽出実験を行った。表1にその結果を示す。鉄標準体 LECO-501-938 は石炭起源の還元剤を用いて鉄鉱石から作られたものであり、鉄標準体に残る炭素は dead carbon（古すぎて、¹⁴C が完全に放射性崩壊により失われた炭素）であり、試料調製過程と分析装置における ¹⁴C ブランクを示す。鉄標準体からの炭素回収率はほぼ 90%以上であり、炭素抽出の信頼性は高い。得られる ¹⁴C 年代は、¹⁴C を含まないはずの試薬シュウ酸（キシダ化学（株）製の特級シュウ酸（2水和物）試薬（57952））から合成したグラファイトを分析した場合とほぼ同じ値を示すことが明らかとなった。

表1 高周波加熱炉を用いた鉄標準体からの炭素回収：炭素収率とみかけの ¹⁴C 年代

No.	Fe-標準体 (LECO-501-938) (mg)	Fe-助燃剤 (LECO-502-231) (mg)	CO ₂ 収量 (mgC)	炭素回収率 (%)	δ ¹³ C (‰)	R _{sp} /R _{AD1950} (R= ¹⁴ C/ ¹² C)	¹⁴ C age (BP)	Lab. Code# (NUTA2-)
1	490.05	1036.56	14.76	99.1	未測定			
2	223.04	996.97	6.15	90.7	-24.9	0.0085±0.0003	38300±200	16151
3	238.44	1004.18	6.41	88.4	-31.2	0.0068±0.0002	40100±200	16152
4	222.83	1043.58	6.16	91.0	-25.1	0.0063±0.0002	40700±200	16606
5	218.47	1126.47	6.41	96.5	-24.4	0.0062±0.0002	40900±200	16607
6	229.68	1498.11	6.59	94.4	-25.2	0.0062±0.0002	40900±200	16926
					-27.9	0.0061±0.0002	41000±200	16927
7	245.25	1348.83	6.93	93.0	-25.6	0.0060±0.0002	41100±200	16931
8	194.56	1350.61	5.59	94.6	未測定			

3. 2 現世植物中のプラント・オパールの回収率

現世植物から選別されたプラント・オパール試料量と回収された炭素量を表2に示す。表2に示されるように、回収された CO₂ の量は極めて少なく、プラント・オパール試料量に対する重量比で 0.1%以下でしかない。プラント・オパールの炭素含有量は良く解っていないため正確な収率は判らないが、プラント・オパール試料量の増加と共に回収される炭素量が増加することから、プラント・オパールに含有される炭素の一部は回収できていると判断される。現生のイネとタケについて炭素の回収率を比較すると、同量のプラント・オパールについてイネの方がほぼ 2 倍の炭素が回収できている。これは、イネ

のプラント・オパールの方がタケのプラント・オパールよりも2倍程度炭素含有率が高いことを示していると思われる。

表2 現生植物中のプラント・オパールから抽出された炭素量と炭素収率

番号	試料	試料重量(mg)	CO ₂ 収量(mg)	CO ₂ 収率(%)	プラント・オパール抽出法
	高周波加熱溶融 (名古屋大学)				
1	イネ	503.25	0.172	0.034	ダイジェスダール分解
2	イネ (粉末)	375.98	0.133	0.035	ダイジェスダール分解
3	イネ	923.74	0.290	0.031	ダイジェスダール分解
4	イネ	998.94	0.635	0.064	800°Cでの乾式灰化
5	イネ (パイオシリカ)	1017.19	0.062	0.006	550°Cでの乾式灰化
6	タケ	197.33	0.042	0.021	ダイジェスダール分解
7	タケ	462.47	0.081	0.018	ダイジェスダール分解
8	タケ (粉末)	477.66	0.057	0.012	ダイジェスダール分解
9	タケ	808.32	0.069	0.009	ダイジェスダール分解
10	ススキ	682.62	0.105	0.015	ダイジェスダール分解
11	サトウキビ	773.61	0.069	0.009	ダイジェスダール分解
	未公開法 (ベータ・ アナリティク社)				
1	イネ	351.1	0.161	0.046	ダイジェスダール分解
2	タケ	412.3	0.107	0.026	ダイジェスダール分解
3	ススキ	318.9	0.345	0.108	ダイジェスダール分解
4	ススキ (粉末)	523.4	0.359	0.069	ダイジェスダール分解
5	ヨシ	315.1	0.420	0.133	ダイジェスダール分解
6	ヒエ	334.9	0.832	0.248	ダイジェスダール分解
7	シイ	292.5	0.758	0.259	ダイジェスダール分解
8	イスノキ	326.3	1.017	0.312	ダイジェスダール分解

表3 水田遺構土壌中のプラント・オパールから抽出された炭素量と炭素収率

番号	試料	試料重量(mg)	CO ₂ 収量(mg)	CO ₂ 収率(%)	プラント・オパール抽出法
	高周波加熱溶融 (名古屋大学)				
1	MY 遺跡	399.43	0.275	0.069	ダイジェスダール分解
2	MY 遺跡	677.55	0.384	0.057	ダイジェスダール分解
3	MKK 遺跡	418.80	0.258	0.062	ダイジェスダール分解
4	中国新石器時代水田土 壌 (UKH 文化期)	635.41	0.920	0.145	ダイジェスダール分解
	未公開法 (ベータ・アナ リティク社)				
5	MY 遺跡	400	0.428	0.107	ダイジェスダール分解
6	MKK 遺跡	400	0.321	0.080	ダイジェスダール分解
7	中国新石器時代水田土 壌 (UKH 文化期)		?	?	ダイジェスダール分解

3. 3 遺跡土壌中のプラント・オパールの回収率

遺跡土壌から選別したプラント・オパールは、表3に示されるように現生植物から選別されたプラント・オパールに比べて炭素の回収量が相対的に高い。土壌中にある期間にプラント・オパール自体に化学変化等が起こり、含有される有機態炭素が回収しやすくなることが考えられるが、一方では、遺跡土壌から抽出したプラント・オパールに土壌起源有機物の混入した可能性も考えられる。

表4 現生植物から回収したプラント・オパールの¹⁴C年代

番号	試料	プラント・オパールの回収方法 (夾雑炭素分解法)	δ ¹³ C (‰)	¹⁴ C年代 (BP±1σ)	ラボ測定番号
1	タケ (通常)	ダイジェスダール分解		4510±50 BP	(ベータ社)
2	タケ (粉末)	ダイジェスダール分解		5920±70 BP	(ベータ社)
3	タケ (通常)	過塩素酸分解		3350±30 BP	(ベータ社)
4	イネ (通常) バイオシリカ	乾式灰化 (800°C)		5290±40 BP	(ベータ社) Beta-333581
5	イネ (通常)	乾式灰化 (800°C)	-28.8	82±26 BP (99.0±0.3pMC)	NUTA2-19579 (名古屋大)

3. 4 現世植物から選別したプラントオパールから抽出された炭素の¹⁴C年代

現世植物から選別されたプラント・オパール試料から回収された炭素につき、年代測定した結果を表4に示す。ベータ社に、プラント・オパールを送付して、炭素抽出及び¹⁴C測定を依頼した試料では、現生の植物から選別したプラント・オパールにもかかわらず、数千年の古い年代を示している。プラント・オパールに含まれる炭素は、光合成で固定された炭素ではなく、例えば、根から吸い上げられた特別な炭素なのか。名古屋大学にて分析した唯一の試料の¹⁴C年代はほぼ現代の年代値を示している。この試料は、表2のNo.4のイネ試料に相当し800°Cで乾式灰化したものであるが、得られたプラント・

オパールは薄い灰色を呈していた。この試料では、純粋なプラント・オパールではなく、周囲の有機物が混ざっていた可能性があるといえる。このようにプラント・オパールに含まれる炭素の起源については、今後も詳細に研究を進める必要がある。

表5 水田遺構中プラント・オパールから抽出された炭素の炭素同位体分析結果

番号	試料	プラント・オパールの回収方法	CO ₂ 量 (炭素の重量 mg)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	¹⁴ C年代 (BP, $\pm 1\sigma$)	実験室番号
	高周波加熱溶融 (名古屋大学)					
1	MY 遺跡の水田土壌 (弥生時代)	過塩素酸分解	0.659	-45.4	3715 \pm 100	NUTA2-16609
2	中国新石器時代水田土壌 (馬家浜文化期)	過塩素酸分解	0.920	-24.5	5406 \pm 31	NUTA2-16888
	未公開法 (ベータ・アナリティク社)					
3	MY 遺跡の水田土壌 (弥生時代)	過塩素酸分解			4410 \pm 40	
4	MKK 遺跡の水田土壌 (古墳時代)	過塩素酸分解			2970 \pm 40	
5	IM 遺跡の水田土壌	過塩素酸分解			10890 \pm 50	
6	中国新石器時代水田土壌 (馬家浜文化期)	過塩素酸分解			5900 \pm 40	
7	アカホヤ直下腐植層 (ウシノスネ)	過塩素酸分解			7780 \pm 260	

3. 5 遺跡土壌中プラントオパールから抽出された炭素の ¹⁴C年代

名古屋大学では、現状では 0.5mg 以上の炭素について、CO₂ からグラファイトを合成することが定常的に可能であるが、0.5mg 以下では、グラファイトがきちんと合成できないことが多い。そこで今回は、MY 遺跡のプラント・オパールから得られた 2 つの CO₂ 試料を足し合わせた 0.659mg (表 3、No.1, 2) を用いて年代測定を行った。その結果を表 5 に示す。得られた $\delta^{13}\text{C}$ 値が -45.4‰ であることから、CO₂ からグラファイトへの変換効率が良くないことが解るが、¹⁴C年代はグラファイトの値を示しているはずである (中村・太田 2011)。¹⁴C年代は 3715 \pm 100 BP と得られており、弥生時代の遺跡である MY 遺跡の水田土壌の年代としては古すぎる。ベータ社に依頼された試料の年代測定結果をみても、全て予想される年代よりも古くなっている。他方、名古屋大学とベータ社で共通して年代測定ができた試料 (No.1 と 3、No.2 と 6) では、測定された ¹⁴C年代は互いに数百年程度ずれているが、似たような傾向をしめし、予想される年代より古すぎる。ベータ社で測定された No.7 試料は、アカホヤ火山灰の年代 (ca. 7300 BP) と調和的である。今後さらに事例を増やして、CO₂ の回収率をあげると共に、得られる ¹⁴C年代の意味を検討したい。

4. まとめ

現生植物や水田遺構の土壌試料から選別されたプラント・オパールについて、プラント・オパールの年代を直接測定することを目的として、プラント・オパールから炭素を抽出しその ^{14}C 年代をAMSを用いて測定する実験を実施した。プラント・オパールを溶融させてその中に含まれる炭素を CO_2 として回収するために、金属鉄中に含まれる炭素抽出に定常的に用いられている高周波加熱炉を利用した。プラント・オパールの炭素含有率は測定が難しく正確な値はわかっていない。今回の CO_2 抽出実験では、 CO_2 の回収量は大変少なく、 ^{14}C 年代測定まで進むことが出来た試料は、名古屋大学の装置では3試料に過ぎなかった。

また、遺跡土壌から回収されたプラント・オパールの ^{14}C 年代は、遺跡の推定年代よりもかなり古く得られることが判った。プラント・オパールは保存がよいことから、ふるいプラント・オパールが残存しており、特定の層序に固有のプラント・オパールに混ざり込んで、見かけ上古い年代が得られるのかもしれない。今後、分析事例を増やして更に検討することが必要である。

現生植物のプラント・オパールから抽出される CO_2 は、古い年代を示している。プラント・オパール中の炭素は光合成で固定された炭素ではなく、根から吸い上げられた別な炭素なのか。今後、この点に関しても検討を行いたい。

謝辞

この研究は、科学研究費補助金基盤研究(B)(研究課題名:プラント・オパール中の炭素による生産遺構の年代決定法の確立, 研究代表者:宮崎大学 宇田津徹朗教授, 課題番号:21300330)によるものである。記して感謝の意を表す。

参考文献

宇田津徹朗・中村俊夫・田崎博之・外山秀一・杉山真二・松田隆二(2010)プラント・オパール中の炭素による生産遺構の年代決定法に関する研究(I)ープラント・オパール抽出方法及び必要な土壌重量についてー。日本文化財科学会第27回大会要旨集, p.52-53.

宇田津徹朗・中村俊夫・田崎博之・外山秀一・杉山真二・松田隆二(2011)プラント・オパール中の炭素による生産遺構の年代決定法に関する研究(II)ー年代測定に必要な土壌重量の算定モデルの作成ー。日本文化財科学会第28回大会要旨集, p.92-93.

宇田津徹朗・中村俊夫・田崎博之・外山秀一・杉山真二・松田隆二(2012)プラント・オパール中の炭素による生産遺構の年代決定法に関する研究(IV)ー土壌からのプラント・オパール抽出手法の確立ー。日本文化財科学会第29回大会要旨集, p.176-177.

中村俊夫・宇田津徹朗・田崎博之・外山秀一・杉山真二・松田隆二(2011)プラント・オパール中の炭素による生産遺構の年代決定法に関する研究(III)ー炭素抽出とその ^{14}C 年代測定の試みー。日本文化財科学会第28回大会要旨集, p.94-95

中村俊夫・太田友子 (2011) グラファイト生成と炭素同位体比変動—鉄触媒とサルフィックス処理の効果—。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XXII, p.219-224.

Santos, G. M., Alexandre, A., Coe, H.H.G., Reyerson, P.E., Southon J.R. and Carvalho, C. N. De. (2010) The phytolith ^{14}C puzzle: a tale of background determinations and accuracy test. Radiocarbon, 52 (1), p.113-128.