

被熱動物骨の炭酸ヒドロキシアパタイトを用いた ^{14}C 年代測定の可能性 Possibility of radiocarbon dating from carbonate hydroxyapatite in burned animal bones

木田梨沙子¹・南 雅代^{2*}・門脇誠二³
Risako Kida^{1*}, Masayo Minami², Seiji Kadowaki³

¹ 名古屋大学理学部地球惑星科学科・² 名古屋大学宇宙地球環境研究所

³ 名古屋大学博物館

¹ Department of Earth and Planetary Sciences, School of Science, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

² Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

³ The Nagoya University Museum, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

*Correspondence author. E-mail: minami@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

Burned bones may not provide accurate ^{14}C dating because of no remain of collagen, an organic fraction in bone, suffered from heating. It is a very crucial assignment to enable burned bone to be ^{14}C -dated. The purpose of this study is to test the reliability of ^{14}C dating of carbonate hydroxyapatite (CHa), an inorganic fraction in bone, by using some burned bones from archaeological sites. The samples tested are five burned bones with gray to black colors of known-age collected from the Göytepe and Damjili Cave archeological sites in Azerbaijan. The XRD patterns of the bones showed that they had not suffered from the heat of $>600^\circ\text{C}$, and that they have low crystallinity of apatite. The ^{14}C dates of the Göytepe and Damjili Cave bones were younger than the dates obtained by charred materials excavated from the same layer for 400 years and 1000–1700 years, respectively. The results indicate that the bones burned at the low temperature ($<600^\circ\text{C}$) have been heavily contaminated through diagenetic alteration during burial because of low crystallinity of apatite, and that the contaminants can not be removed from bone CHa by chemical treatment used in this study. In conclusion, secondary carbonate can be removed from even bones burned at low temperature ($<600^\circ\text{C}$) by acetic acid treatment, while exogenous carbon included into the inner site of CHa can not be removed. The degree of contamination from foreign carbon in bone samples varies with burial condition. Therefore, it is important to check the apatite crystallinity of bone and burial environment of bones to perform reliable ^{14}C dating using bone CHa.

Keywords: ^{14}C dating; carbonate hydroxyapatite; apatite crystallinity; burned bone; Azerbaijan

1. はじめに

考古学遺跡から出土する骨には、加熱によって有機成分であるコラーゲンがほとんど残存しておらず、年代測定が不可能な試料も存在する。このような試料に対しても年代測定を可能にすることは、考古学・人類学研究において重要な課題の一つである。骨の無機成分の大部分は、ヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ が部分的に炭酸基と置換した炭酸ヒドロキシアパタイトであり、この中に骨の中の炭素のおよそ 1%を含んでいる。生骨中の炭酸ヒドロキシアパタイトは結晶性が低く、土壌に埋まっている間に二次的に生成した炭酸塩が付着することや、周囲の外来炭素によって汚染されてしまうことがあるため、 ^{14}C 年代測定には適さないと考えられてきた。しかし、近年の研究

において、骨が 600℃以上の高温で加熱されることによって、炭酸ヒドロキシアパタイトの結晶性が高まり、外来炭素の汚染を受けにくくなること、そしてそのような骨の炭酸ヒドロキシアパタイトから、信頼できる ^{14}C 年代を得られることが示されている (e.g. Lanting et al., 2001)。

炭酸ヒドロキシアパタイトの ^{14}C 年代測定を行うにあたって、外来炭素による汚染を取り除くことは、正確な ^{14}C 年代を得るために必要不可欠である。現在、酢酸を用いて二次的に生成した炭酸塩を除去する方法が主として用いられている (e.g. Lanting et al., 2001)。Balter et al. (2002)は、試料が酢酸に溶出するのを最小限に抑えるため、0.1 M 酢酸を用いて真空中で 1 時間程度の処理を行う方法を提案した。棕本ほか (2015) は、この Balter et al. (2002)の方法に従い、年代既知の火葬骨 (僧・貞慶の火葬骨) に対し、炭酸ヒドロキシアパタイトを用いた年代測定を行った結果、正確な ^{14}C 年代が得られることを明らかにした。しかし、この貞慶の火葬骨は骨壺に納められていたため保存状態が良く、比較的新しい年代 (800 BP) をもつことから、異なる保存状態、年代の試料について検証する必要がある。

そこで本研究では、考古学遺跡に埋没している被熱動物骨から、炭酸ヒドロキシアパタイトを用いて信頼できる ^{14}C 年代測定が可能かどうかを明らかにすることを目的とする。骨試料の X 線回折分析やコラーゲン抽出を行い、アパタイトの結晶度やコラーゲンの残存状態から、骨試料がどれくらい熱を受けたかを見積もる。得られた被熱動物骨の ^{14}C 結果を、遺跡の同層に埋没する炭化した植物片や加熱されていない動物骨の ^{14}C 年代と比較し、骨の炭酸ヒドロキシアパタイトの ^{14}C 年代測定の可能性を探る。

2. 試料

試料として、アゼルバイジャンのギョイテペ遺跡 (図 1) から出土した被熱動物骨 5 点 (図 2)、ダムジリ洞窟遺跡 (図 1) から出土した被熱動物骨 2 点 (図 2) を用いた。遺跡の同層から出土した炭化植物を用いて、層序の年代は既知であり、ギョイテペ遺跡の試料は 6700–6400 BP (Nishiaki et al., 2017)、ダムジリ洞窟の試料は 7500–7200 BP (西秋良宏, 私信) であると推定される。試料はどれも 1–5 cm 程度の骨片であり、動物の種が何であるかは特定されていないが、ヤギやヒツジなどの草食動物の骨である可能性が高い。なお、ギョイテペ遺跡の周辺は火成岩が、ダムジリ洞窟遺跡の周辺は石灰岩が分布している。

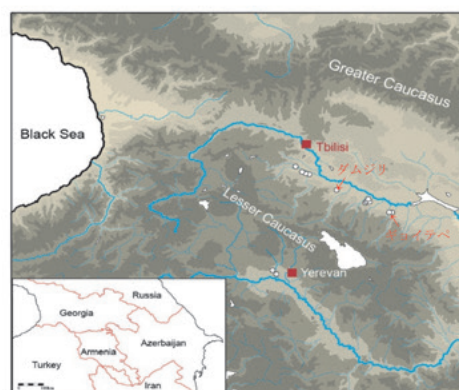


図 1 アゼルバイジャンのギョイテペ遺跡とダムジリ洞窟 (After Kadowaki et al., 2015)

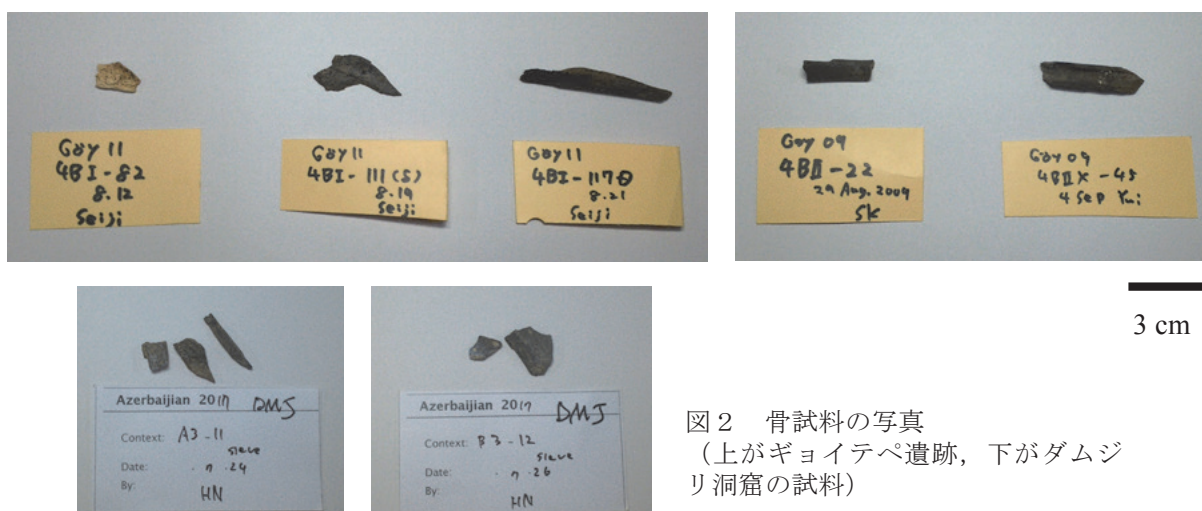


図 2 骨試料の写真
(上がギョイテペ遺跡, 下がダムジリ洞窟の試料)

3. 実験方法

3.1. ^{14}C 年代測定

試料は、デンタルドリルで表面の土などの汚れを取り除いた後蒸留水で超音波洗浄し、凍結乾燥させた。その後、メノウ乳鉢を用いて粉碎した。骨粉末試料は、Balter et al. (2002)を参考にし、棕本ほか (2015)の手順に従って酢酸処理を行った。酢酸処理後の試料をリン酸と一晚反応させ、発生した CO_2 を精製後、鉄を触媒として水素で 620°C にて 3 時間還元し、グラファイトを作成した。得られた試料グラファイトをアルミニウム製の試料カソードに詰め、名古屋大学宇宙地球環境研究所のタンデム加速器質量分析計により、 ^{14}C 年代測定を行った。

3.2. 粉末 X 線回折 (XRD) 分析

骨粉末試料に対して XRD 分析を行った。使用した XRD 装置は Rigaku MiniFlex であり、 $\text{CuK}\alpha$ 線を X 線源とし、走査範囲を 2θ $24\sim 38^\circ$ 、走査速度を $0.100^\circ/\text{min}$ 、ステップ間隔を 0.010° として XRD 分析を行った。

3.3. コラーゲン抽出

試料をセルロースチューブに入れ、 0.6 M 塩酸の入ったビーカー内で 1 で脱灰、試料残渣を分離した。分離した試料残渣に超純水を加え、 80°C で一晚加熱し、ゼラチンコラーゲンを抽出した。これを凍結乾燥させて固体として取り出して試料とした。

3.4. 元素分析

安定同位体比質量分析システム (IsoPrime100) を用いて、骨コラーゲンの炭素、窒素の元素分析ならびに炭素同位体分析を行った。試料 $3\sim 10\text{ mg}$ をスズカップにつめて測定を行った。

4. 結果と考察

4.1. 試料コラーゲンの状態

試料のコラーゲン収率はどれも低く ($0\sim 0.3\%$)、ほとんどコラーゲンは抽出されなかった。コラーゲン収率が 1% 以下の試料は、信頼性ある ^{14}C 年代を与えない可能性が高いと報告されている (e.g. Minami et al., 2004)。さらに、コラーゲンの C/N 比は $6.3\sim 7.3$ であり、純度の高いコラーゲンが示す C/N 比 ($2.9\sim 3.6$; DeNiro, 1985) から、大きく値が外れている。このことから、本骨試料のコラーゲンは、いずれも ^{14}C 年代測定には適していないことがわかった。 $\delta^{13}\text{C}$ 値が -23.5% と C3 植物に近い値を示すことから、抽出したコラーゲンは、土壌の腐植酸の炭素によって汚染されていることが示唆される。

4.2. 骨アパタイトの結晶度

アゼルバイジャンのギョイテペ遺跡、ダムジリ洞窟遺跡から出土した被熱動物骨の XRD パターンを図 3 に、 150°C 、 300°C 、 450°C 、 600°C 、 750°C 、 900°C で 1 時間、マッフル炉内で加熱した現生イノシシ (熊本県御所浦で 2006 年に死亡) の大腿骨片の XRD パターンを図 4 に示した。Person et al. (1995) の算出法に従って求めた結晶度 (Crystallinity Index: CI) も図 3 及び図 4 中に示した。ギョイテペ遺跡、ダムジリ洞窟遺跡の骨試料の XRD パターンは、現生イノシシ骨を 450°C あるいは 600°C で加熱した際の XRD パターンに近く、CI 値もその間の結晶度を示した。この結果から、本骨試料は、 600°C より高い温度は受けていないことが示唆された。

4.3. ^{14}C 年代測定

どの試料においても、同層から出土した炭化した植物片の ^{14}C 年代よりも若い結果となった (図 5)。Lanting et al. (2001) は、 600°C 以上の加熱を受けた骨は汚染を受けにくくなると報告しており、今回用いた試料は、 600°C 以上の加熱を受けていないため、十分にアパタイトの結晶度が高くなく、外来炭素の汚染を受けやすい状態になったと考えられる。よって、結果として若い年代が得られた原因は、試料が受けた炭素の汚染であると考えられる。

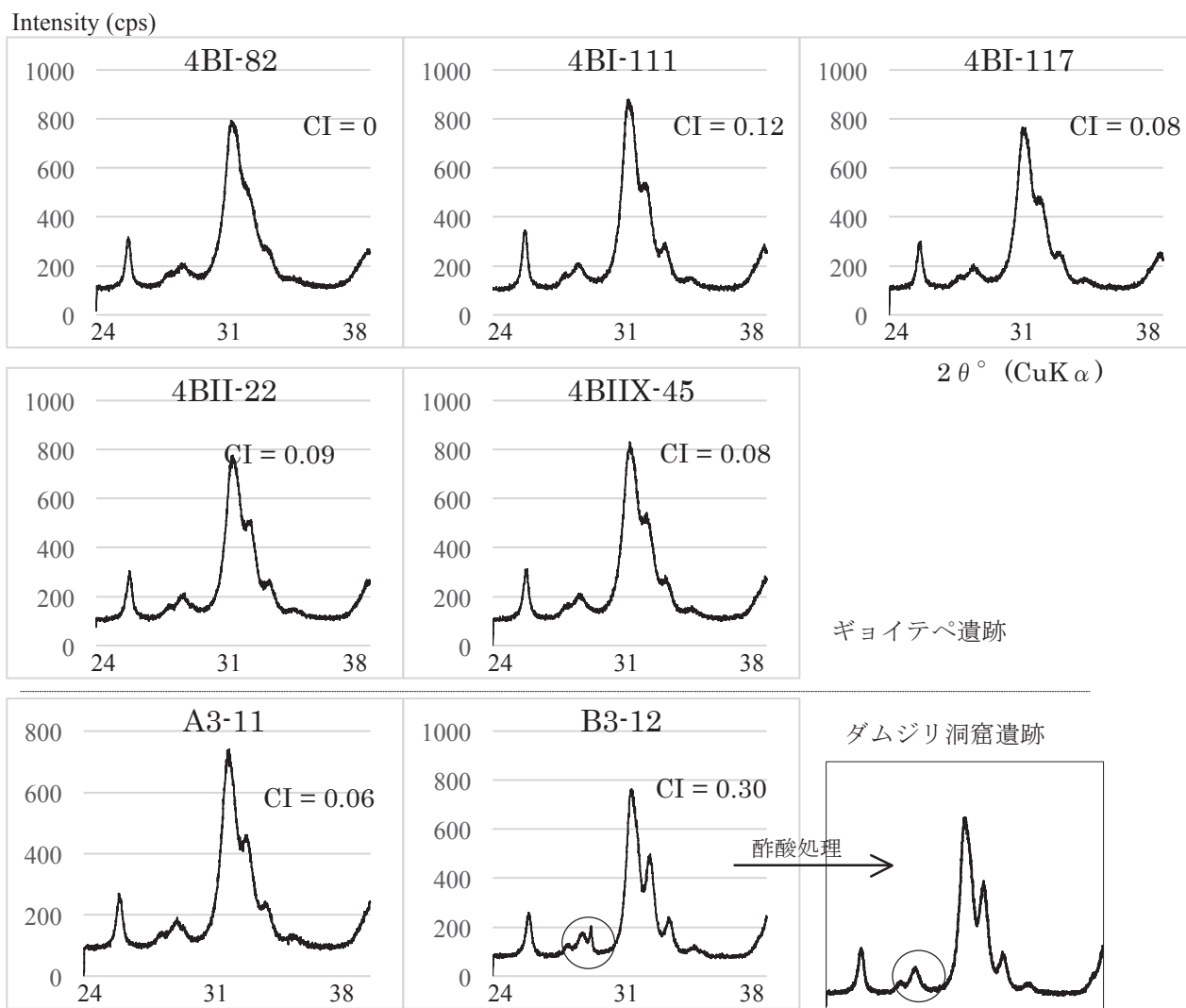


図3 アゼルバイジャンのギョイトペ遺跡・ダムジリ洞窟遺跡から出土した被熱動物骨の XRD パターン

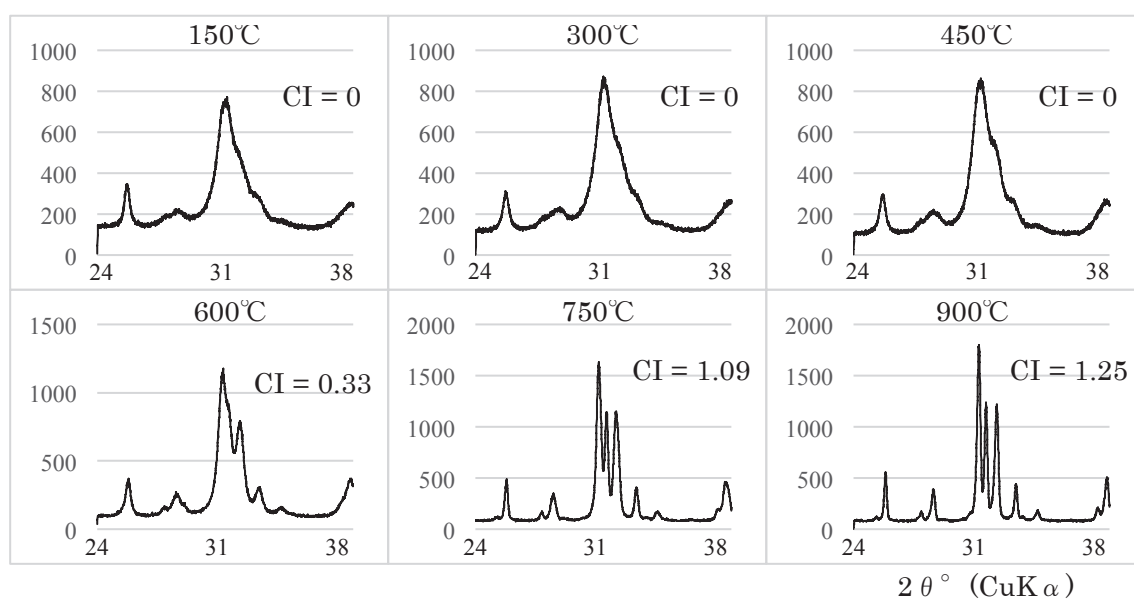


図4 150°Cから900°Cの温度で加熱した現生イノシシ骨の XRD パターン

4. 4. 骨試料の外来炭素による汚染

試料が受けた汚染として考えられるのは、骨に付着している二次的に生成した炭酸塩や、骨炭酸ヒドロキシアパタイト中の炭酸基の交換である。そこで、B3-12 試料の酢酸処理を行う前と後の試料の XRD パターン（図 3）を見ると、処理前はカルサイトのピークが見られるのに対し、処理後はそのピークが消えている。よって、二次的に生成した炭酸塩については、酢酸処理を行うことで除去できていると考えられ、若い ^{14}C 年代結果の原因は、炭酸ヒドロキシアパタイト中の炭酸基の交換と考えられる。

酢酸処理で発生した CO_2 の年代が 3,000–2,000 BP という非常に若い年代（骨の真の年代と現在のほぼ中間の年代）が得られていることから、汚染炭素の年代は骨の真の年代よりも若いことがわかる。そこで、炭酸ヒドロキシアパタイトに入り込んだ汚染炭素の年代が、真の年代と現在の中間の年代をもっていると仮定して、どの程度汚染を受けているのかを計算した。その結果、ギョイトペ遺跡の試料はおよそ 10%，ダムジリ洞窟の試料は 23–44% の汚染炭素を含んでいることがわかる。ギョイトペ遺跡の 5 試料とダムジリ洞窟の 1 試料（A3-11）は同程度の結晶度であるが、汚染の割合は大きく異なる。これは、ギョイトペ遺跡が火成岩質土壌、ダムジリ洞窟遺跡が石灰岩質土壌であることに起因すると考えられる。また、同じ土壌であるダムジリ洞窟の 2 試料において、汚染の割合が異なっているが、これは、試料の結晶度に起因するものであると考えられる。よって、試料に含まれる外来炭素による汚染は、埋没状況の影響を受けており、同じ埋没状況においては、結晶度の高い試料が汚染を受けにくいと考えられる。

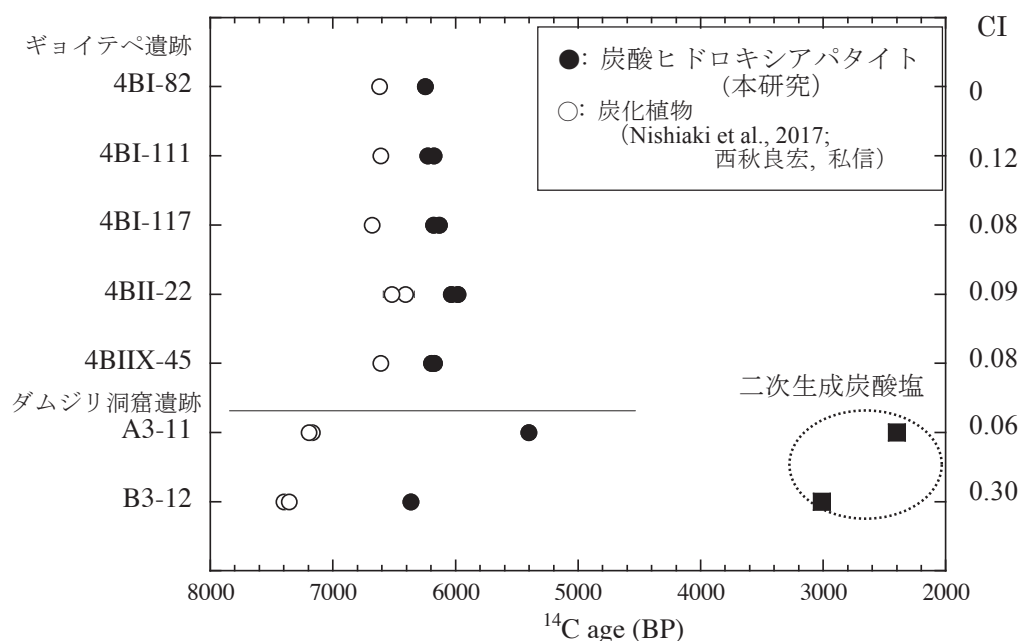


図 5 ギョイトペ遺跡・ダムジリ洞窟遺跡から出土した被熱動物骨の ^{14}C 年代測定結果

5. 結論

アゼルバイジャンのギョイトペ遺跡ならびにダムジリ洞窟遺跡から出土した被熱動物骨は、同じ年代を示すと考えられる同層から出土した炭化植物片の ^{14}C 年代よりも若い ^{14}C 年代を示した。本被熱動物骨は 600°C 以上の熱を受けておらず、アパタイトの結晶度が高くなかったために、炭酸ヒドロキシアパタイトが汚染を受けやすい状態にあったと考えられる。そのため、炭酸ヒドロキシアパタイトの結晶中に、炭酸基の形で汚染炭素が入り込み、化学処理によって、この汚染炭

素を除くことができなかつたと考えられる．すなわち，本研究で用いたような，アパタイトの結晶度の低い骨試料の場合は，酢酸処理によって，二次的に付着した炭酸塩は取り除くことができるものの，炭酸ヒドロキシアパタイトの結晶構造に含まれる汚染炭素については取り除くことができないことがわかる．本研究の結果は，炭酸ヒドロキシアパタイトを用いて ^{14}C 年代測定を行う場合，アパタイトの結晶度の状態を明らかにしておくことが重要であることを示唆するものである．今後さらに，被熱温度の異なる骨について，埋没環境も含めた検証が必要と考えられる．

謝辞

元素・同位体分析は名古屋大学宇宙地球環境研究所の北川浩之教授に， ^{14}C 測定は中村俊夫名古屋大学名誉教授にお世話になりました．東京大学総合研究博物館の西秋良宏教授には，骨の分析使用許可やダムジリの非公開年代などを提供していただきました．深く感謝いたします．

引用文献

- Balter, V., Saliège, J.-F., Bocherens, H., Person A. (2002) Evidence of physico-chemical and isotopic modifications in archaeological bones during controlled acid etching. *Archaeometry*, 44, 329–336.
- DeNiro, N.J., Epstein. S. (1981) Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 341–351.
- Kadowaki, S., Maher, L., Portillo, M., Albert, R.M., Akashi, C., Guliyev, F., Nishiaki, Y. (2015) Geoarchaeological and paleobotanical evidence for prehistoric cereal storage in the southern Caucasus: the Neolithic settlement of Göytepe (mid 8th millennium BP). *J. Archaeol. Sci.*, 53, 408–425.
- Lanting, J.N., Aerts-Bijma. A.T., van der Plicht. J. (2001) Dating of cremated bones. *Radiocarbon*, 43, 249–254.
- Minami, M., Muto. H., Nakamura. T. (2005) Chemical techniques to extract organic fractions from fossil bones for accurate ^{14}C dating. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 223–224: 302–307.
- 椋本ひかり・南 雅代・中村俊夫 (2015) 火葬骨の炭酸ヒドロキシアパタイトを用いた ^{14}C 年代測定の試み. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XXVI, 96–101.
- Nishiaki, Y., Guliyev, F., Kadowaki, S., Omori, T. (2017) Neolithic residential patterns in the southern Caucasus: Radiocarbon analysis of rebuilding cycles of mudbrick architecture at Göytepe, west Azerbaijan. *Quaternary International*, xxx, 1–12.
- Person. A., Bocherens. H., Saliège. J.-F., Paris. F., Zeitoun. V., Gerard M. (1995) Early diagenetic evolution of bone phosphate: an X-ray diffractometry analysis. *J. Archaeol. Sci.*, 22, 211–221.

日本語要旨

遺跡に埋没している被熱骨に対し，炭酸ヒドロキシアパタイトを用いて信頼性のある ^{14}C 年代測定が可能であるかを検証した．用いた試料は，アゼルバイジャンのギョイテペ遺跡とダムジリ洞窟遺跡から出土した被熱動物骨 7 点である．これらの骨試料の炭酸ヒドロキシアパタイトの ^{14}C 年代は，同層から得られた炭化植物片の年代よりも，ギョイテペ遺跡においては 400 年，ダムジリ洞窟遺跡においては 1000–1700 年程度若くなった．XRD パターン結果から，二次的に付着した炭酸塩は，試料の酢酸処理によって除去されていると考えられ，若くなった原因は，炭酸ヒドロキシアパタイト結晶内に入り込んだ汚染炭素によるものと考えられる．ギョイテペ遺跡とダムジリ洞窟遺跡による年代差は，ギョイテペ遺跡の周辺は火成岩が，ダムジリ洞窟の周辺は石灰岩が分布していて土壌環境が異なっていたためと考えられる．今後さらに，埋没環境，被熱温度が異なる骨試料に対し，炭酸ヒドロキシアパタイトを用いて信頼性のある ^{14}C 年代を得るための検討を行っていく必要がある．