

# 加速器質量分析法による和紙資料の<sup>14</sup>C年代測定

— 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計1号機と同2号機の測定結果の比較 —

小田寛貴, 中村俊夫

名古屋大学年代測定総合研究センター

<はじめに>

名古屋大学年代測定総合研究センター（旧年代測定資料研究センター）では、タンデトロン加速器質量分析計1号機（アメリカ, General Ionex 社製）および同2号機（オランダ, High Voltage Engineering Europe 社製）を用いた<sup>14</sup>C年代測定を行い、文系理系を問わず多くの学問分野における研究を進めてきた。

タンデトロン加速器質量分析計1号機が年代測定資料研究センターに導入されたのは、1981-1982年のことである。当時の試料調製法は、試料を炭化させ、得られた元素状炭素をAg粉末と混合し、分析計のイオン源に装填するC-Agターゲットを作成するというものであった。タンデトロン1号機による測定では、<sup>12</sup>Cのイオンを加速させず、<sup>13</sup>Cと<sup>14</sup>Cのみを測定し、その<sup>14</sup>C/<sup>13</sup>C比から<sup>14</sup>C年代を求める方法を採用していた。また、年代測定の標準体には、この調製法に適した1840~1860年の木曾ヒノキ年輪試料を用いていた。<sup>14</sup>C年代に対する同位体分別効果の補正には、実測の $\delta^{13}\text{C}$ 値を用いることが理想的であるが、C-Agターゲットの測定結果には、植物試料の平均的な $\delta^{13}\text{C}$ 値である-25[‰]を用いてこの補正を行っている。

1993~1994年頃になって、年代測定資料研究センターでは、試料中の炭素をグラファイトとして抽出する調製法が定常的に行えるようになった。すなわち、試料をCuOによって酸化させCO<sub>2</sub>とし、これをH<sub>2</sub>によって還元することでグラファイトを合成するというものである。また、年代測定の標準体も、木曾ヒノキ年輪試料に代わって、いわゆるold-シュウ酸（NBS標準体, SRM-4990）・new-シュウ酸（NBS標準体, RM-49）から調製したグラファイトを用いるようになった。グラファイトターゲットを用いた測定では、C-Agターゲットに比べて高い<sup>14</sup>C計数率が得られるため、測定の精度もそれにとまない上昇した。

また、1993年には、トリプルコレクター式気体用質量分析計（ドイツ, Finnigan MAT 社製, MAT-252）が年代測定資料研究センターに導入され、炭素の安定同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ 値）の測定が開始された。これによって、タンデトロン1号機によって測定された<sup>14</sup>C/<sup>13</sup>C比に対して、実測の $\delta^{13}\text{C}$ 値をもちいた同位体分別効果の補正を行うことが可能となり、測定精度だけではなく<sup>14</sup>C年代の正確度も高くなるに至った。

1996-1997年にはタンデトロン加速器質量分析計2号機が導入され、1999年11月から未知試料の<sup>14</sup>C年代測定が開始された。現在では、年間1000~2000個の試料が測定されている。この2号機では、1号機に比べてさらに高い計数率を得ることができるため、短時間でより高精度の測定を行うことが可能である。また、以前は、グラファイトを合成する前段階のCO<sub>2</sub>について $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定し、同位体分別

効果を補正していたため、CO<sub>2</sub> からグラファイトを合成する反応の分別効果への補正は不十分なものであった。これに対しタンデトロン2号機では、グラファイトターゲットの<sup>14</sup>C濃度 (<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C比) だけではなく、安定同位体比 (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比) を同時に測定するため、この値を用いた補正が可能であり、1号機に比べると<sup>14</sup>C年代の正確度も高くなったといえる。

表1. 名古屋大学年代測定総合研究センターでの<sup>14</sup>C年代測定法の変遷

(年)	(測定器)	(試料調製法)	(同位体分別効果補正)	(標準体)
1981-1982	タンデトロン1号機	C-Ag	-25‰と仮定した補正	木曾ヒノキ
1993-1994	タンデトロン1号機	グラファイト	CO <sub>2</sub> のδ <sup>13</sup> C値	NBS 標準体
1999-2000	タンデトロン2号機	グラファイト	グラファイトの <sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C比	NBS 標準体
2005				

#### <目的>

筆者らは、1993年より、タンデトロン加速器質量分析計1号機・2号機を用いて古文書・古経典など、和紙資料の<sup>14</sup>C年代測定を行ってきた。古文書をはじめとして比較的年代の新しい資料では、数十年の誤差が問題となることが多い。それゆえ、この約10年間の測定器・調製法・解析法の進歩によって、<sup>14</sup>C年代測定の結果にどのような差異が生じているかを明らかにしておく必要がある。そこで、本研究では、この差異に関する情報を得るべく、以前1号機によって測定されたことのある和紙資料について、再度2号機を用いた<sup>14</sup>C年代測定を行った。

#### <実験および結果>

特に今年度は、1号機によって測定された<sup>14</sup>C年代が歴史的年代とは異なる結果を示した二点の和紙資料について、測定を実施した。

一点目の資料(No. 1)は、鎌倉前期のものとして推定されているが、文字は無く、無地に枠線が引かれた和紙である。二点目の資料(No. 2)は、現代になって漉かれた和紙であるが、その原料には近世のものと思われる古経典の裏打ち紙を用いたものである。

これらは、タンデトロン加速器質量分析計1号機で二度にわたり測定されている。ともに、グラファイトターゲットを調製した上で測定されたものであるが、一度目の測定では、試料のδ<sup>13</sup>C値を-25[‰]と仮定して同位体分別効果の補正を行っており、二度目の測定では、グラファイト合成の前段階のCO<sub>2</sub>のδ<sup>13</sup>C値を補正に用いている。なお、この結果については、既に論文として発表されている(Oda *et al.*, 1998)。

これらタンデトロン1号機による測定結果と、今年度同2号機によって得られた結果を、表2および

表3にまとめた。なお、1号機によって得られた<sup>14</sup>C年代は1993年に発表された較正曲線 (Stuiver and Pearson, 1993), 2号機によるものは1998年の較正曲線 (Stuiver *et al.*, 1998) によって、それぞれ暦年代に換算した。

表2. 和紙資料 No. 1 の測定結果

- ・タンデトロン1号機による測定結果 (1) ( $\delta^{13}\text{C} = -25[\text{‰}]$ とした同位体分別効果補正)

測定回数	<sup>14</sup> C年代 [BP]	較正年代 [cal AD]
1	829±45	1183(1226)1273

- ・タンデトロン1号機による測定結果 (2) (CO<sub>2</sub>の実測 $\delta^{13}\text{C}$ 値による同位体分別効果補正)

測定回数	<sup>14</sup> C年代 [BP]	較正年代 [cal AD]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
1	958±49	1020(1038)1163	-26.1±0.1
2	869±38	1162(1198)1226	-26.0±0.1
3	879±43	1060()1079, 1125()1135, 1158(1177)1224	-26.1±0.1
av. ±1σ	902±25	1054()1084, 1122()1138, 1156(1164)1184	
±2σ	±50	1039(1164)1218	

- ・タンデトロン2号機による測定結果

測定回数	<sup>14</sup> C年代 [BP]	較正年代 [cal AD]
1	914±35	1037(1068, 1082, 1125, 1137)1143, 1148(1158)1164, 1171()1184
2	885±37	1044()1088, 1121()1139, 1156(1162)1214
3	904±31	1041()1095, 1117()1141, 1152(1159)1165, 1167()1187
av. ±1σ	901±20	1045()1088, 1121()1139, 1156(1160)1163, 1171()1183
±2σ	±40	1038()1143, 1149(1160)1195, 1196()1210

表3. 和紙資料 No. 2 の測定結果

- ・タンデトロン1号機による測定結果 (1) ( $\delta^{13}\text{C} = -25[\text{‰}]$ とした同位体分別効果補正)

測定回数	<sup>14</sup> C年代 [BP]	較正年代 [cal AD]
1	462±47	1426(1440)1456

- ・タンデトロン1号機による測定結果 (2) (CO<sub>2</sub>の実測 $\delta^{13}\text{C}$ 値による同位体分別効果補正)

測定回数	<sup>14</sup> C年代 [BP]	較正年代 [cal AD]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
1	453±48	1430(1443)1471	-25.6±0.1
2	403±39	1445(1471)1509, 1602()1615	-25.6±0.1
av. ±1σ	428±31	1441(1449)1475	
±2σ	±61	1432(1449)1506, 1602()1615	

- ・タンデトロン2号機による測定結果

測定回数	<sup>14</sup> C年代 [BP]	較正年代 [cal AD]
1	427±31	1438(1445)1475
2	408±34	1442(1453)1485
3	430±34	1437(1445)1474
av. ±1σ	422±19	1442(1448)1470
±2σ	±38	1437(1448)1484

<考察, および, 今後の課題>

表 2, 3にある測定結果を通覧するに, 両資料とも「タンデトロン1号機による測定結果(1)」にある $^{14}\text{C}$ 年代(すなわち, 1号機で測定し,  $\delta^{13}\text{C}$ 値を $-25[\text{‰}]$ と仮定し分別効果を補正した $^{14}\text{C}$ 年代)が, 他の測定結果とはやや異なる値を示している. しかし, 測定誤差が $\pm 50$ 年程度あることを考えると, この一点のみの測定値からは有意な系統誤差があるとは言い難い.

「タンデトロン1号機による測定結果(2)」と「タンデトロン2号機による測定結果」を比較すると, 平均値は両資料ともよく一致している. ただし, その一方で, 平均をとる前の個々の測定結果をみると, 1号機による測定値のばらつきに比べて, 2号機のそれが小さいことがわかる. また, 1号機による測定値の誤差は, 2号機のそれよりもやや大きい程度であるが, 2号機では約30分の測定でこの精度に達するが, 1号機では約8~12時間の測定時間を要することを付け加えておきたい.

本研究において測定された二点の資料については, タンデトロン1号機・2号機という異なる測定器によって得られた結果の間に差異は確認されなかった. しかし, 測定器・調製法・解析法の相違にともなう差異についての議論は, こうした測定例を蓄積した上でなされるべきであることは明白である. 和紙資料は,  $^{14}\text{C}$ 年代測定という破壊分析に供する量に限度があるゆえに, かつて1号機で測定されており, かつ再測定が可能な量を残している資料は十数点と少ないが, これらについても今後測定を進めていく予定である.

上述の二資料は, 1号機によって歴史的年代と異なる $^{14}\text{C}$ 年代が得られていた資料である. しかし, 2号機による再測定でもやはり同じ結果が得られた. すなわち, 鎌倉前期と推定される和紙(No.1)では, 平安時代後期との結果が得られており, 近世の經典の裏打ち紙を漉きなおした和紙(No.2)では, 室町時代にまでさかのぼる結果が得られている. この歴史的年代と自然科学的年代との間にある誤差については, 鎌倉前期・近世といった年代が文字の書風や筆致などではなく発見された状況や紙質から推定された年代であること, また, 1号機だけではなく2号機によっても同様の結果が得られたこと, これらを踏まえて今後あらためて論じたいと思う.

<謝辞>

本研究の一部には, 文部科学省科学研究費補助金(若手研究(B), 課題番号:16700585, 研究代表者:小田寛貴)を使用した. 記して謝意にかえたい.

<参考文献>

- Oda, H., Nakamura, T. and Furukawa, M. (1998)  $^{14}\text{C}$  dating ancient Japanese documents. *Radiocarbon* 40(2), 701-705.
- Stuiver, M., Reimer, P. J., Bard, E., Back, J. W., Burr, G. S., Hughen, K. A., Kromer, B., McCormac, G., van der Plicht, J. and Spurk, M. (1998) INTCAL 98 Radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal BP. *Radiocarbon* 40(3), 1041-1083.
- Stuiver, M. and Pearson, G. W. (1993) High-precision bi-decadal calibration of the radiocarbon time scale, AD1950-500BC and 2500-6000BC. *Radiocarbon* 35(1), 1-23.