

虹龍の放射性炭素年代測定

米 田 穰

1. はじめに

宮内庁正倉院事務所からの依頼で虹龍〔南倉174 第206号櫃 其22(1)〕から経年で剥落した3点の組織片について、放射性炭素年代を測定した。虹龍はミイラ化したテンとされている。テンは、雑食性のため海産物を摂取する可能性があり、その場合、大気中二酸化炭素よりも放射性炭素濃度が少ない炭素の影響で見かけ上の放射性炭素年代が古くなる海洋リザーバ効果の有無を確認する必要があるので、安定同位体比で海産物摂取についても検討した。

2. 分析試料と方法

虹龍から剥落した組織片のうち次の3点を分析の対象とした。試料①は虹龍の気管に類似した組織片であり、内側に白色の粒子が付着する(図1)。重量は9 mg。試料②は虹龍から剥落した皮膚の破片と思われる(図2)。毛の太さや色調は虹龍本体と類似する。重量は26mg。試料③は虹龍の皮膚の破片と思われる、2022年に収集した剥落片であり、他の試料よりも付着物が少ない(図3)。試料③は2 mgと量が少ないが、虹龍に由来することが確実であるので選択した。試料①と試料②は、異なる組織が同時代性を示すことを確認するために選択した。これら3点から分析に必要と考えられる最低限の重量をステンレス製のはさみで切断して採取した(表1・2)。

虹龍は堆積物中に埋没していた痕跡は見られないミイラ化した遺体なので、剥落片は前処理として化学的な洗浄は不要であると考えられた(Brock et al. 2010)。しかし、表面観察によって白色の付着物などが観察されていたので、出土した木炭や皮膚組織などの放射性炭素年代測定の前処理として用いられる酸・アルカリ・酸処理を実施した(de Vries & Barendsen 1954)。光学顕微鏡下で異物を除去した後に、純水中で超音波洗浄し、室温の0.1M塩酸中に4時間静置した。このとき試料②と試料③からうすい黄褐色の溶解が確認された。純水で洗浄した後、室温の0.001M水酸化ナトリウム溶液中に3分間静置した。純水で洗浄した後、再び室温の0.1M塩酸中に1時間静置した。最後に、純水で中性になるまで洗浄してから乾燥した。

加速器質量分析で放射性炭素存在比を測定するために、グラファイト化を実施した。前処理した試料を銀カップに秤量し、Elementar 社製 Vario ISOTOPE SELECT 元素分析計の内部で燃焼して作られる二酸化炭素を真空ガラスラインに導入した。真空ガラスラインから、あらかじめ鉄触媒約2 mgを秤量したコック付き反応管に炭素モル数の2.2倍の水素ガスと、触媒となる鉄粉とともに二酸化炭素を封入して、650℃で6時間加熱することでグラファイトを作製し



図1 試料①
小片の右側を採取した



図2 試料②
小片の右側を採取した



図3 試料③
小片の下側を採取した

表1 分析試料のリスト

試料名	資料ID	種別	図
試料①	S-26921	気管？	図1
試料②	S-26922	皮膚？	図2
試料③	S-26923	皮膚？	図3

表2 前処理の結果

試料名	処理前資料	処理後資料	回収率
試料①	3.68mg	1.40mg	38.0%
試料②	10.21mg	3.22mg	31.5%
試料③	0.97mg	0.50mg	51.5%

表3 元素分析の結果

試料名	炭素濃度	窒素濃度	C/N比
試料①	44.75%	13.79%	3.79
試料②	48.77%	13.05%	4.36
試料③	46.98%	11.84%	4.63

表4 グラファイト化の結果

試料名	試料重量	CO ₂ 量	炭素還元率	グラファイト重量	Fe重量	C/Fe比
試料①	1.602mg	0.72mgC	83.7%	0.60mg	1.94mg	0.309
試料②	2.466mg	1.20mgC	54.9%	0.66mg	1.92mg	0.344
試料③	0.552mg	0.26mgC	85.4%	0.157mg	3.95mg	0.04

表5 放射性炭素年代測定の結果

試料名	測定ID	¹⁴ C年代	補正用 δ ¹³ C
試料①	TKA-27523	940 ± 20 BP	-24.8 ± 0.2‰
試料②	TKA-27524	979 ± 20 BP	-21.6 ± 0.3‰
試料③	TKA-27593	941 ± 27 BP	-17.5 ± 0.6‰

た (Kitagawa et al. 1993)。試料③は通常測定に必要な0.25mgの炭素を確保することが難しいと想定されたので、鉄触媒を4mgとして二酸化炭素を0.15mgに調整してセメントaitを作製した。

放射性炭素同位体存在比の測定は、東京大学総合研究博物館が所有する加速器質量分析装置 (AMS) を使用した。AMSにて同時測定した $\delta^{13}\text{C}$ 値を用いて同位体比分別を補正した慣用 ^{14}C 年代 (BP年代) を1標準偏差に相当する誤差とともに算出した (Stuiver and Polach 1977)。試料③では炭素量0.15mgでの微量 AMS 測定を実施するため、別途同量の炭素を含有する濃度既知の標準試料を準備して長時間測定を実施した。大気中の放射性炭素濃度の変動や不正確な半減期による暦年代からのずれを較正するために、陸上生態系に用いる較正データセット IntCal20を参照して (Reimer et al. 2020)、専用プログラムOxCal4.2を用いて (Bronk Ramsey 2009)、それぞれの較正放射性炭素年代の確率密度分布を推定した。

3. 結果と考察

酸・アルカリ・酸処理の前後での試料重量の変化と回収率を表2に示す。回収率は約32～52%であった。酸に溶ける炭酸塩やアルカリに溶けやすい有機物などが除去されたと考えられる。試料燃焼時に測定した炭素・窒素濃度 (重量パーセント) と原子数比を表3に示す。皮膚を構成する主要なタンパク質コラーゲンでは、炭素濃度は35%程度で窒素濃度は11～16%で (van Klinken 1999)、C/N比は3.2を中心に2.9～3.6程度の値を示す (DeNiro 1985)。今回分析した3点の試料は、いずれも炭素濃度がコラーゲンよりも高く、C/N比もコラーゲンの範囲を上回っていた。これは脂質が残存していた影響と考えられる。比較的高い窒素濃度は、破片試料がタンパク質を中心とした動物組織であることを示唆しており、試料が虹龍本体に由来すると想定しても矛盾しない。

グラファイトならびにセメントaitの固体炭素の回収率などを表4に示す。試料②ではやや還元率が低い、通常量の分析では問題がない範囲である。炭素の安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) を見ると、通常量での測定を実施した試料①と試料②では、それぞれ-24.8‰と-21.6‰をしめしており、通常の光合成をおこなうC3植物を摂取していた動物の値として矛盾しない (Yoneda et al. 2004)。AMSによる $\delta^{13}\text{C}$ の測定は荷電変換の影響をうけるので正確な値ではないが、通常量の測定では数%程度のずれなので、放射性炭素における海洋リザーバ効果の影響は限定的と考えられる。

AMS測定から算出された慣用放射性炭素年代を表5に示す。放射性炭素年代は、国際的な取り決めによって1950年を起点として何年前に相当するかを、この方法が開発されたときに用いられた半減期 (5568 ± 30 年) を用いて計算し (慣用放射性炭素年代あるいは未較正放射性炭素年代ともいう)、BPという単位をつけて表記する。試料①と試料③はほぼ同一の年代値を示したが、試料②はやや大きな年代値を示した。3点の年代測定値が同一試料の繰り返し測定と仮定した場合、 χ^2 二乗分布に従う統計量Tは2.27となり、自由度2の5%危険率の基準値5.991よりも小さいので、3点の年代値は同一データの反復測定と仮定しても矛盾しない (Ward &

Wilson 1978)。誤差の大きさに重みづけした加重平均は 956 ± 13 BPとなる。3 点の試料が異なる組織に由来し、付着物の状態などが異なるにもかかわらず、慣用放射性炭素年代が矛盾しないことは、これらの試料が虹龍本体に由来した組織片であること、前処理と測定に大きな問題がなかったこと、放射性炭素年代が虹龍本体の年代として妥当であることを示唆する。

慣用放射性炭素年代は、計算に用いる半減期がより正確な値 (5730 ± 40 年) よりも短いことや、大気中の放射性炭素濃度の時代変化を反映していないため、実際の年代 (暦年代という) とはずれることが知られている。そのため、慣用放射性炭素年代を暦年に対応させるための較正曲線が国際共同研究によって作成されている。現在利用できる最新の較正曲線 IntCal20 を参照して得られた較正放射性炭素年代の隔離密度の分布範囲を表 6 と表 7 に示す。表 6 は1950年を基準とした cal BP 単位で、表 7 は西暦に換算した単位でそれぞれ示した。図 4 に示したように、較正放射性年代は互いによく一致しており、11世紀中ごろから12世紀中ごろの年代範囲に由来すると推定される。暦年較正専用プログラム OxCal のコマンド (combine) を用いることで、測定誤差に較正曲線の誤差も加えて 3 つのデータを合成した場合、T 値は1.762で基準値 5.991 よりも低い値を示した。すなわち、同一試料に由来する放射性炭素年代の繰り返し測定と仮定して矛盾せず、推定された較正年代の確率密度分布範囲は上記の年代幅と同様であった

表 6 推定される較正年代 (cal BP 表記)

試料名	較正年代(1SD)	較正年代(2SD)	較正データ
試料①	908 cal BP(8.5%)898 cal BP 874 cal BP(25.6%)843 cal BP 834 cal BP(34.2%)794 cal BP	914 cal BP(95.4%)791 cal BP	IntCal20
試料②	925 cal BP(29.8%)904 cal BP 867 cal BP(11.3%)855 cal BP 848 cal BP(24.0%)826 cal BP 808 cal BP(3.1%)804 cal BP	929 cal BP(34.5%)899 cal BP 871 cal BP(61.0%)796 cal BP	IntCal20
試料③	910 cal BP(9.0%)898 cal BP 875 cal BP(59.2%)794 cal BP	920 cal BP(95.4%)785 cal BP	IntCal20

表 7 推定される較正年代 (BC/AD 表記)

試料名	較正年代(1SD)	較正年代(2SD)	較正データ
試料①	1042AD(8.5%)1053AD 1076AD(25.6%)1108AD 1116AD(34.2%)1156AD	1036AD(95.4%)1159AD	IntCal20
試料②	1025AD(29.8%)1047AD 1084AD(11.3%)1095AD 1102AD(24.0%)1124AD 1143AD(3.1%)1147AD	1021AD(34.5%)1051AD 1079AD(61.0%)1154AD	IntCal20
試料③	1041AD(9.0%)1053AD 1076AD(59.2%)1156AD	1030AD(95.4%)1165AD	IntCal20

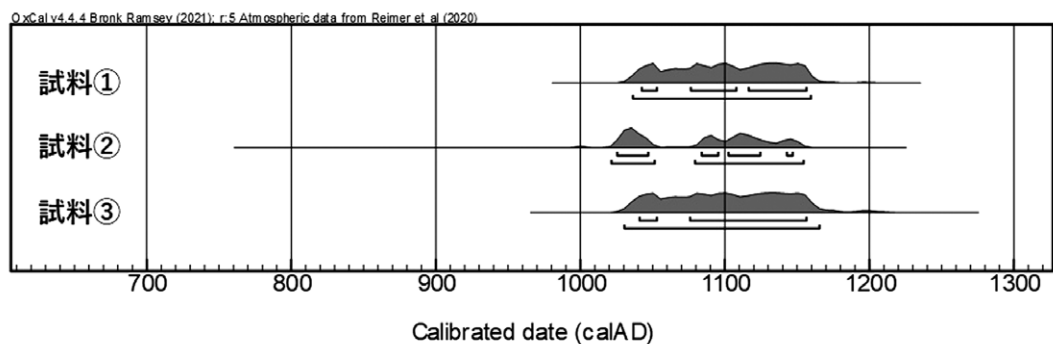


図4 較正放射性炭素年代の確率密度分布

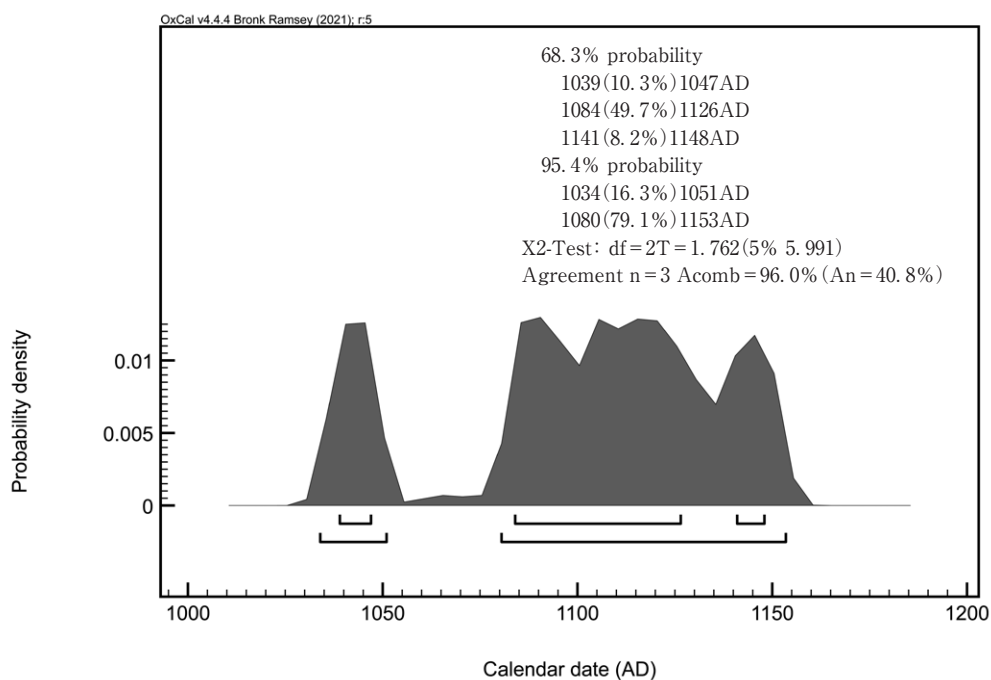


図5 3つのデータを同一試料に由来する年代として合成した場合の較正放射性炭素年代の確率密度分布

(図5)。

今回3点の組織片の較正放射性炭素は、虹龍に関連する最も古い記録（14世紀後半～15世紀前半）と矛盾しない（牙甲角調査報告 7. その他（6）虹龍参照）。一方、多くの正倉院宝物が由来する奈良時代に帰属する可能性は低いと考えられる。

（よねだ みのる 東京大学総合研究博物館教授）

謝辞

本測定は、東京大学総合研究博物館年代測定室と正倉院事務所との共同研究による学内共同利用として実施した。試料の前処理は金澤礼雄（東京大学総合研究博物館）、山崎孔平（同左）が、測定は大森貴之（同左）と尾寄大真（同左）がそれぞれ担当した。

引用文献

- Brock, F., Higham, T., Ditchfield, P., and Bronk Ramsey, C. (2010) Current pretreatment methods for AMS radiocarbon dating at the Oxford Radiocarbon Accelerator Unit (ORAU). *Radiocarbon* 52(1), 103–112.
- Bronk Ramsey, C. (2009) Bayesian analysis of radiocarbon dates. *Radiocarbon* 51(1), 337–360.
- De Niro, M. J. (1985) Postmortem preservation and alteration of invitro bone-collagen isotope ratios in relation to paleodiet reconstruction. *Nature* 317, 806–809.
- De Vries, H., and Barendsen, G. (1954) Measurements of age by the carbon-14 technique. *Nature* 174, 1138–1141.
- Kitagawa, H., Masuzawa, T., Nakamura, T., and Matsumoto, E. (1993) A batch preparation method for graphite targets with low background for AMS ^{14}C measurements. *Radiocarbon* 35(2), 295–300.
- Reimer, P. J., Austin, W. E. N., Bard, E., et al. (2020) The IntCal 20 Northern hemisphere radiocarbon age calibration curve (0–55 cal kBP). *Radiocarbon* 62(4), 725–757.
- Stuiver, M., and Polach, H. A. (1977) Discussion: Reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon* 19(3), 355–363.
- Yoneda, M., Suzuki, R., Shibata, Y., et al. (2004) Isotopic evidence of inland-water fishing by a Jomon population excavated from the Boji site, Nagano, Japan. *Journal of Archaeological Science* 31(1), 97–107.
- Ward, G. K., and Wilson, S. R. (1978) Procedures for comparing and combining radiocarbon age determinations: a critique. *Archaeometry* 20(1), 19–31.