

## 調査研究報告

# 先史学実習－Cにおける毛織物（キリム）の放射性炭素年代測定

板橋 悠・谷口 陽子

## I. 2021年度先史学実習－Cにおける放射性炭素年代測定実習

### 1. 先史学実習－Cについて

筑波大学 人文文化学群 人文学類 考古学・民俗学主専攻 先史学・考古学コースでは正規の授業として先史学実習を開講し、学生は考古学研究に必要とされる手法について座学を交えた実習形式で学習している。2021年度に開講された先史学実習－Cは①陶磁器の修復と材料（2022年2月14～15日）と②放射性炭素年代測定の原理と分析のための前処理（2022年2月16～18日）、の二部構成で実施された。今回の報告は、先史学実習－Cの二部として実施された放射性炭素年代測定の前処理実習について報告するとともに、その一環で測定された伝世品の毛織物の放射性炭素年代測定の結果を報告する。2021年度に開講された先史学実習－Cでは、23名の学生が放射性炭素年代測定の前処理を実施した。そのうちの3名は、担当教員 谷口陽子がトルコで入手した平織の毛織物、キリム（Kilim）を対象として毛織物試料の洗浄処理を行った。残りの20名は、遺跡出土炭化物および木炭、炭化種子を対象とした炭化物の酸・アルカリ・酸（AAA）処理を行った。

### 2. 放射性炭素年代測定の前処理実習

遺跡や遺物の帰属年代を決定するために遺跡出土資料の放射性炭素（ $^{14}\text{C}$ ）年代測定が行われている。特に近年では、理化学的な手法による絶対年代の推定が報告書や論文において必須の項目となってきており、遺跡から出土する有機物資料の多くを扱うことが可能で約4～5万年前までの年代を適用範囲とする $^{14}\text{C}$ 年代測定（兼岡1998：93-101頁）は、もっとも盛んに利用される年代測定法となっている。そのため、 $^{14}\text{C}$ 年代測定は考古学者や埋蔵文化財行政の担当者が依頼者となり、また分析結果を受け取って解釈する立場になる可能性が高い理化学分析法と言える。学生が将来に $^{14}\text{C}$ 年代測定の当事者になる場合を想定し、先史学実習－Cでは $^{14}\text{C}$ 年代測定の原理や分析結果が得られるまでの工程、分析結果の取り扱いについて座学で学ぶと共に、試料を分析装置で測定する前に行う洗浄処理を実習として行うことで資料汚染の危険性や資料の取り扱いの注意点についての学習を行った。

### 3. 放射性炭素年代測定

地球大気中の<sup>14</sup>Cは、絶えず地球に降り注ぐ宇宙線と大気的主要成分である窒素が反応して生じ、宇宙線の照射条件の恒常性から大気中の<sup>14</sup>C濃度は人類の活動期間の多くでおおよそ一定であるとされる<sup>1)</sup>(兼岡 1998: 95-96 頁)。植物や動物は生存している限り炭素を体組織中に取り込んでおり、生体内の炭素の<sup>14</sup>C濃度は地球大気中の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)のそれとほぼ同じ値となっている。しかし、動物が死亡したり植物の組織が固定したりして外部から新しい炭素を取り込まなくなると、生体内の<sup>14</sup>Cは放射壊変によって時間経過に伴い減少していく。

<sup>14</sup>C年代測定は、この動物の死亡や植物組織の固定後に起こる放射壊変による<sup>14</sup>Cの一定の減少を利用した手法である(兼岡 1998: 95-96 頁)。つまり<sup>14</sup>C年代測定が直接的に見ているのは、動植物組織を人が利用した時点(例えば、木材を薪として燃やした、柱として建築物を建てた、骨角器として利用した、など)ではなく、対象の生物が外部からの炭素の取り込みを止めた時点(樹木の木部<sup>3)</sup>や種子の形成時、動物の死亡時、など)であることに注意する必要がある。歴史研究が興味の対象とするのは前者の人が活動したイベントである場合が多いため、<sup>14</sup>C年代測定の結果を取り扱う際には資料の性質を理解した上で分析対象の<sup>14</sup>C年代が示す時期と関心のあるイベントの間の時間差を整理しなければならない。

また対象の正確な<sup>14</sup>C年代が知りたい場合、対象とする資料そのものに由来する炭素のみを獲得しなければならない。しかし、遺跡出土遺物は埋没中の土壌や周辺環境にさらされていた結果として二次的に外来の炭素を含む成分が沈着しているため、掘り出した資料からそのまま全炭素を抽出すると植物が腐食した有機酸や石灰質などの外来の炭素が含まれてしまう(中村 2000)。土壌有機酸の起源である植物や石灰質の起源である岩石は目的的分析対象とは異なる由来を持っており、その影響が残った場合には対象本来の年代とは異なる誤った<sup>14</sup>C年代を得ることになる(板橋 2020)。そのため、考古資料の<sup>14</sup>C年代を測定する際には、炭素の抽出の前に外来の成分を取り除く前処理が必要となる。また、伝世品やアンティークとして流通していた民具は遺跡出土品の様に土壌に触れていたわけではないが、やはり汚染や無機質の沈着、サビの発生によって外来の炭素が付着している可能性があり、<sup>14</sup>C年代測定のためには前処理による洗浄が必要となる(Van Strydonck et al. 2004)。

## II. 方法

### 1. 毛織物

羊毛を始めとした動物性毛織物の年代測定は、主に毛の主成分であるケラチン質中の炭素を分析対象とする。しかし、毛織物は長期にわたる使用・保管時の汚染(油脂、ワックス、樹脂、タールやほこりなどの汚れ)や保存処理(後の時代の織り直し、接着剤による修繕)により対象の毛織物以外の有機成分が沈着しており、そのままでは分析に外来炭素が含まれてしまう可能性がある(Van Strydonck et al. 2004, Hajdas et al. 2014)。したがって、毛織物を<sup>14</sup>C年代測定に供するためには、対象の資料から当時の繊維部分のみを選択的に採取し、炭素含む汚染物質を

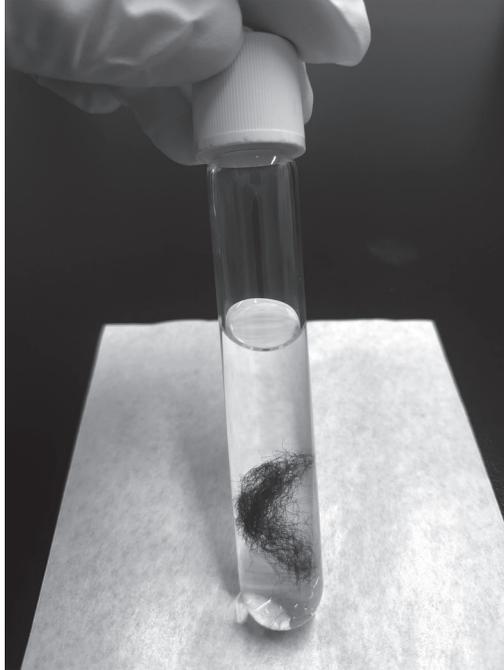
除去することが重要である。そのため、考古資料や伝世品の毛織物で<sup>14</sup>C年代測定を行う前には、観察によって修復痕や保存処理の形跡を判別し、目的に沿った箇所繊維の採取が行われる。また、採取した動物性毛織物の繊維は、炭素の単離・精製の前に有機溶媒処理によって脂質や接着剤などの可塑剤の除去を行うことが一般的である（Van Strydonck et al. 2004, Hajdas et al. 2014）。

今回の実習では先行研究（Van Strydonck et al. 2004, von Holstein et al. 2016）の手法を改良し、以下の方法で資料の採取と洗浄を行った。

1. 目視により修繕痕を確認し、後世の繊維の追加や接着剤による補修がないことを確かめた。
2. ハサミにより毛織物資料から約 10～15 mg を切断し採取した（図 1）。付着しているゴミ等を目視で確認し、ピンセットで取り除いた。
3. 10 ml ガラス試験管に採取した試料を入れ、超純水（Milli-Q 水）約 8 ml を加えて 10 分間の超音波洗浄を行った。その後、上清をパスツールピペットで除去した。
4. クロロホルム：メタノール（1：2、体積容量）約 8 ml に 30 分間浸して油脂や接着剤を溶出させた（図 2）。
5. 4. の上清をパスツールピペットで除去した後、試験管にメタノール 約 8 ml を加えて軽く攪拌し、上清を除去した。
6. 5. の作業を 2 回繰り返し、毛織物試料の表面を洗浄した。
7. 超純水（Milli-Q 水）を加えて 10 分間の超音波洗浄を行った。その後、上清をパスツールピペットで除去した。
8. メタノールを加えて軽く攪拌し、上清を除去した後に 60 ° C のオーブンで乾燥させた。



第 1 図 前処理用に採取した毛織物試料



第2図 クロロホルム：メタノールで脱脂処理中の毛織物試料

## 2. 炭化物・木炭・炭化種子

遺跡から出土した木炭や炭化種子のような炭化物、木片などは長期間にわたり自然環境にさらされた結果、植物が土壤中の微生物によって腐食された最終分解産物であるフミン質（フミン酸やフルボ酸）などの有機質や石灰岩などに由来する炭酸塩などの無機質が二次的に沈着している（中村 2000）。試料から炭素のみを抽出する前に、これらの外来の炭素を取り除く処理が必要である。

炭酸塩などの無機質は塩酸（HCl）と反応させて  $\text{CO}_2$  とすることで炭化物から効果的に除去することが可能である。また、フミン質はアルカリに可溶であるため、炭化物を水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液に浸けることで溶出する。この性質を利用し、遺跡出土炭化物の  $^{14}\text{C}$  年代測定では前洗浄として HCl と NaOH 水溶液を利用する酸—アルカリ—酸（AAA）処理<sup>2)</sup>が行われている（例えば de Vries and Barendsen 1954）。

今回の実習では先行研究（de Vries and Barendsen 1954; 渥美ほか 2009）の手法を改良し、以下の方法で炭化物資料（土器付着炭化物、木炭、炭化種子）の採取と洗浄を行った。

1. 目視により試料に混入している後世の植物のひげ根などの付着物をピンセットで取り除いた。
2. 20～50 mg の試料を取り分け、10 ml ガラス試験管に採取した。

3. 試験管に超純水約 8 ml を加えて攪拌した後に遠心器で 1000 rpm 1 分間遠心し、水に不溶の固形物を沈殿させた上で使い捨てプラピペットを用いて上清を除去した。
4. 試験管に 1 mol/l (M) 塩酸を約 8 ml 加え、80° C で 1 晩加温した。
5. 遠心した後に上清を除去し、超純水を試験管に加えて試料の中性化を行った。
6. 5. をすすぎ水が中性付近 (pH 6 ~ 8) に戻るまで 4 ~ 5 回繰り返した。
7. 試験管に 0.001M の NaOH 水溶液を加え、室温で試料の状態を観察した。
8. 急激な溶出がなければ、NaOH 濃度を 1 M まで段階的にあげた。
9. 80° C で加温し、溶液に褐色の着色が見られなくなるまで NaOH 溶液を交換した。
10. 9. の後に遠心した後に上清を除去し、超純水を試験管に加えて試料の中性化を行った。
11. 10. をすすぎ水が中性付近 (pH 6 ~ 8) に戻るまで 4 ~ 5 回繰り返した。
12. 再び試験管に 1 M 塩酸を約 8 ml 加え、80° C で 1 晩加温した。
13. 遠心した後に上清を除去し、超純水を試験管に加えて試料の中性化を行った。
14. 13. をすすぎ水が中性付近 (pH 6 ~ 8) に戻るまで 4 ~ 5 回繰り返した。
15. 上清をスポイトで取り除いた後、60° C のオーブンで試料を乾燥させた。

### 3. グラファイト化と加速器質量分析

上記の前洗浄した試料から炭素の単離・精製（グラファイト化）ならびに加速器質量分析（AMS）測定は東京大学総合研究博物館 放射性炭素年代測定室に依頼した。試料は、銀カップに秤量し、elementar 社製 vario ISOTOPE SELECT 元素分析計に導入した。元素分析系に導入された試料を燃焼後、発生した二酸化炭素を真空ガラスラインに導入して精製し、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水素ガスとともに封入して、650° C で 6 時間加熱して炭素の結晶であるグラファイトにした（大森ほか 2017）。

本稿で報告する慣用  $^{14}\text{C}$  年代（BP 年代）は、AMS にて同時測定した炭素安定同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）を放射性炭素同位体比の分別の補正に用いた（Stuiver and Polach 1977）。 $^{14}\text{C}$  年代の暦年較正は較正曲線データ IntCal20 を使用し（Reimer et al. 2020）、OxCal4.4 で行った（Bronk Ramsey 2009）。

## III. 資料

### 1. トルコの毛織物資料

今回の実習で処理に供した毛織物は、谷口陽子が 2015 年 5 月にトルコ東部の都市エルズラム（Erzurum）にて購入した、19 世紀ごろのものとして販売されていたキリム<sup>4)</sup>である（図 3）。

分析に供したキリムは赤・紺色を基調としており（口絵\_キリム）、顕微鏡観察から羊毛が素材と考えられる（図 4、口絵\_キリムの繊維）。今回の実習ではこの毛織物から約 10 ~ 15 mg 程度の 3 片を採取し（図 1）、学生 3 名がそれぞれ前洗浄を実施した。毛織物には長期の伝世に伴う若干の汚れが見られ、質感からワックスや油脂が付着している可能性が考えられた。



第3図 トルコから入手したキリム



第4図 キリムの繊維 (左:実体顕微鏡像・10倍, 右:偏光顕微鏡像・開放ニコル)

## IV. 結果

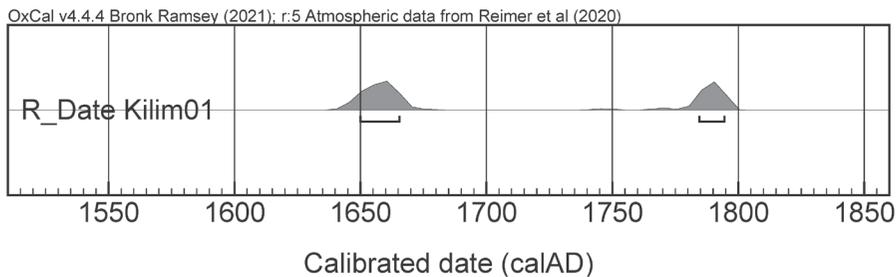
### 1. 先史学実習 - C 対象資料の放射性炭素年代

先史学実習 - C では土器付着炭化物 6 試料（12 点に分割）、炭化種子 1 試料（3 点に分割）、木炭 2 試料（5 点に分割）、毛織物 1 試料（3 点に分割）し、学生が各 1 点の前洗浄を行った。分割した同一試料のうち、代表 1 点のみをグラファイト化に供し、AMS 測定を行った。本稿では、AMS 測定を行って  $^{14}\text{C}$  年代を得た試料の中で毛織物 1 点（Kilim01）の年代を報告する。

第 1 表 放射性炭素年代測定の結果

資料名	測定 ID	$^{14}\text{C}$ 年代	補正用 $\delta^{13}\text{C}$	較正年代 (1 SD)	較正年代 (2 SD)
毛織物	TKA-25464	230 ± 20 BP	- 19.2 ± 0.3 ‰	1645 ~ 1665 AD (42.1%)	1635 ~ 1675 AD (56.1%)
Kilim01				1780 ~ 1795 AD (26.1%)	1765 ~ 1800 AD (38.5%)

$^{14}\text{C}$  年代の誤差は 1 標準偏差を示す。



第 5 図 トルコの毛織物（Kilim01）の較正年代（1 SD）

今回の実習で前処理を行ったトルコから入手したキリム（Kilim01）は、較正年代で 1645 ~ 1665 cal AD (42.1%) と 1780 ~ 1795 cal AD (26.1%) に相当する  $^{14}\text{C}$  年代を示した（表 1, 図 5）。この結果は、このキリムの素材となった羊毛は 17 世紀中旬もしくは 18 世紀末に生存していた動物から得られたことを示している。 $^{14}\text{C}$  年代が示すのは対象資料の素材となった動植物が生存・代謝していた時期であるため、このキリムが織られた時期を直接的に示すものではない。しかし、素材の羊毛が得られてから糸や織物に加工されるまでに長期間の隔りがあるとは考えづらいため、織物として生産されたのも同時期と予想される。したがって、このキリムは 17 世紀中旬もしくは 18 世紀末の製品であったと考えられる。

## おわりに

本稿では 2021 年度に筑波大学 人文文化学群 人文学類 先史学・考古学コースの授業として実

施された先史学実習－Cについて紹介すると共に、実習の中で分析された毛織物の放射性炭素年代を報告した。今回に分析に供した毛織物にも手入れのために塗布されたワックスや長期間の使用・所蔵に伴う汚れの付着が見られた。これらの油脂や汚れは炭素を含む有機物であり、これらの由来の異なる有機物が残ったまま目的資料を分析してしまえば得られる放射性炭素年代は混入物の影響を受けて歪められてしまう。このキリムは市販されていた伝世品であり考古資料ではないが、土壌中に埋没していた考古資料では外来炭素の放射性炭素への影響はより大きく（板橋 2020）、外来炭素の除去は一層の注意を払う必要がある。

筑波大学 先史学・考古学コースでは、文化財保存科学や考古学分析についての実技と座学を行う集中授業を先史学実習として毎年度開講している。学生たちが理化学分析や材料科学の利点と注意点を理解し、考古学研究に有効活用できる人材になることを願っている。

## 謝辞

本稿で報告したデータは 2021 年度に先史学実習－C の一環として行われた分析結果の一部である。本稿で報告した毛織物を処理した川田祐暉さん、三井里桜さん、山根萌々花さん、および先史学実習－C に参加した先史学・考古学コースと人文学類の学生一同に感謝を表す。また、実習に供する資料を提供して下さった筑波大学 先史学・考古学コース教員をはじめとした方々の協力のおかげにより放射性炭素年代測定を題材とすることができた。御礼申し上げます。実習試料のグラファイト化と加速器質量分析は東京大学 総合研究博物館 放射性炭素年代測定室との共同研究として行った。東京大学 総合研究博物館の米田穰先生、尾寄大真先生、大森貴之先生、山崎孔平先生、および放射性炭素年代測定室の皆様にご感謝を申し上げます。

## 註

- 1) 厳密には太陽の活動には周期的な変動があり、地球に届く宇宙線の強弱により生成される  $^{14}\text{C}$  の量や大気中の  $^{14}\text{C}$  濃度は小さく変動している。また 1945 年以降の原水爆実験によって発生した人工的な  $^{14}\text{C}$  により、20 世紀後半以降は大気中の  $^{14}\text{C}$  濃度がそれ以前の時代とは大きく異なっている。 $^{14}\text{C}$  年代の暦年較正ではこれらの現象を含む様々な要因を考慮した補正を行っている（中村 2020）。
- 2) 酸－塩基－酸（ABA）処理と表記されることもある。
- 3) 樹木は茎の外周に新たな木部を形成ながら、茎が太くなる方向へ肥大成長していく。1 年間に生長した部分が同心円状の模様として観察されるのが年輪である。そのため、樹木の内側の年輪の中心部ほど古い時期に形成されており、古い炭素で構成されているため  $^{14}\text{C}$  年代も年輪の外側より古い年代を示す。
- 4) キリムは紀元前には製作技法が成立した装飾目的、のちには、イスラーム教徒の祈りのための平織の敷物である（Hull and Luczyc-Wyhowska 1993）。トルコでは垂直に縦糸を張った織り機に、横糸を通して製作される。色糸の切り返しの部分に隙間ができるようなスリット織で作られたものが多い。もともと黒海周辺から地中海沿岸地域にかけてのアナトリアに広がった技法であるが、類似の平織物はアゼルバイジャン、イランを中心に、中央アジア、西アジアに見られる。

## 参考文献

- Bronk Ramsey, C. 2009. Bayesian analysis of radiocarbon dates. *Radiocarbon*. 51(4), pp. 337-360.
- de Vries, H.L., Barendsen, G.W. 1954 Measurements of Age by the Carbon-14 Technique. *Nature*, 174, pp. 1138-1141.
- Hajdas, I., Cristi, C., Bonani, G., Maurer, M. 2014 Textiles and radiocarbon dating. *Radiocarbon*. 56, pp. 637-643.
- Hull, A., Luczyk-Wyhowska, J. 1993 *Kilim: The Complete Guide, History, Pattern, Technique, Identification*. San Francisco, Chronicle Books.
- Petsopoulos, Y. 1979 *Kilims: Flat Woven Tapestry Rugs*, New York, Rizzoli.
- Reimer, P.J., Austin, W.E.N., Bard, E., Bayliss, A., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey, C., Butzin, M., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kromer, B., Manning, S.W., Muscheler, R., Palmer, J.G., Pearson, C., van der Plicht, J., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Turney, C.S.M., Wacker, L., Adolphi, F., Büntgen, U., Capano, M., Fahrni, S.M., Fogtmann-Schulz, A., Friedrich, R., Köhler, P., Kudsk, S., Miyake, F., Olsen, J., Reinig, F., Sakamoto, M., Sookdeo, A., Talamo, S. 2020 The IntCal20 Northern hemisphere radiocarbon age calibration curve (0–55 cal kBP). *Radiocarbon*. 62(4), pp. 725-757.
- Stuiver, M., Polach, H.A. 1977 Discussion: Reporting of  $^{14}\text{C}$  data. *Radiocarbon*. 19(3), pp. 355-363.
- Van Strydonck, M., De Moor, A., Bénazeth, D. 2004  $^{14}\text{C}$  Dating compared to art historical dating of roman and Coptic textiles from Egypt. *Radiocarbon*. 46, pp. 231-244.
- von Holstein, I.C.C., Walton Rogers, P., Craig, O., Penkman, K.E.H., Newton, J., Collins, M.J. 2016 Provenancing archaeological wool textiles from Medieval Northern Europe by light stable isotope analysis ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ). *PLoS ONE*. 11(10), e0162330.
- 渥美 晋・米田 稔・柴田康行・保倉明子・中井 泉 2009 「放射性炭素年代測定における炭化物試料の酸 - 塩基 - 酸前処理法に対する化学的検証」『第四紀研究』第 48 巻第 4 号 289-294 頁。
- 板橋 悠 2020 「分析試料の正しい取り扱いかた 考古資料」『ぶんせき』2020 年 第 8 号 276-281 頁。
- 大森貴之・山崎孔平・板橋 悠・尾寄大真・米田 稔 2017 「簡易型自動グラフアイト処理装置の開発」石丸恒存・島田顕臣・國分（齋藤）陽子・藤田奈津子・渡邊隆広編『第 20 回 AMS シンポジウム報告集』76-79 頁。
- 兼岡一郎 1998 『年代測定概論』東京 東京大学出版会。
- 中村俊夫 2000 「放射性炭素年代測定法の基礎」日本先史時代の  $^{14}\text{C}$  年代編集委員会編『日本先史時代の  $^{14}\text{C}$  年代』日本第四紀学会 3-20 頁。

## 写真・図出典

- 第 1 図・第 2 図 板橋 悠撮影  
第 3 図・第 4 図 谷口陽子撮影  
第 5 図 板橋 悠作成

板橋 悠（筑波大学助教・東京大学総合研究博物館研究事業協力者）  
谷口陽子（筑波大学准教授）