

加速器質量分析法による文化財資料の¹⁴C年代測定

小田 寛貴

名古屋大学理学部化学科

はじめに

歴史学の学問対象たる資料・史料について、その¹⁴C年代を得るための自然科学的原理、および、その¹⁴C年代と歴史学において求められる年代との関係、本報文はこれらについて論じたものである。

1. 自然科学と歴史学

<具体的なものと抽象的なもの>

認識されたあるモノ — ここでは、吟味された”存在”ではなく、日常的に用いられる意味での”存在”。一つのまとまりとして認識された”モノ”。 — を思考（ある目的のためになされる、原因・関係の探求）の対象とするとき、そのモノは、まさに認識されたそのモノ全てとして思考過程の中で再認識されることはなく、そのモノが有するいくつかの性質（断面）の集合として再認識される。認識されたそのモノ全てとは、具体的な存在 — そのモノがおかれている時間・場所を含めた状況、ならびに、そのモノを認識した主体の状況と不可分な存在、別のまとまりとして認識されたモノと密接な関係のなかにある存在 — である。これに対し、抽出された断面の集合とは、抽象的な存在 — いくつかの断面によって再構成された仮想的な存在 — である。

抽象的な存在としての断面は、具体的な存在から抽出されたものである。しかし、逆に抽象的な存在たる断面の集合をとることによって具体的なものを再構成することは不可能である。

思考の過程に現れたモノは、いかなる思考の中においても抽象的なモノである。ただし、その思考の目的に応じて抽象性の程度 — 断面選択・限定の進行具合 — に差が生じる。また、思考の過程に理論を適用する場合、対象の抽象性は増加する。すなわち、理論を用いる以前の思考において選択された複数の断面、これらの断面の同義性が理論によって「保障」されるならば、理論を伴う思考においてはこれらを一断面として選択するにとどまる。しかしながら、理論とは、理論を用いる以前の思考の繰り返しにおいて一つの結果として得られた”複数断面の同義性” — 過去の事実の集合 — が、現在および未来の思考においても成立すると期待するものである。そのた

め、理論を伴う思考は、理論を伴わない（より多くの断面を抽出して行われる、より具体的な）思考と同一のものではなく、同一であることが期待されるものに過ぎない。理論において扱われる抽象的断面は、理論において考慮されない断面から完全に独立したものではない — 抽象的なものが、具体的なものから常に摂動を受けている — 。このため、理論を伴わない思考において、理論の示す内容が成立しないということがしばしば生じる（理論の不完全性）。したがって、次のようなことがいえる。理論とは、思考過程の簡略化を行うものであり、思考の過程・結果の正当性を保障するものではない。

<自然科学と歴史学>

歴史学は、“人間の関わる過去を現在において構築する”ことをその特徴として有している。したがって、その学問対象は人間の関与するものであり、かつ、過去の存在であることを認められたものである。歴史学において扱われる人間（または、人間集団）は、自然科学のそれ — 個別的な要素の所有を認めない極度に抽象化された「普遍的人間」 — とは異なり、個々人（個々の集団）ごとに偶然性、すなわち、意志（自身に寄って来りし必然的要因に対して、予測と比較検討とを行った後に判断を下す機能）をもつものとして認識される。また、過去のものであることが明確に認識されているため、その対象は時間的・空間的に限定されている。それゆえ、歴史学の学問対象は、思考の過程で、より個別的・具体的なものとして認識される。ただし、より具体的な対象であるがため、理論の作製による思考過程の簡略化は困難となる。よって、歴史学においては、対象だけでなく、思考の過程、および思考の結果も個別具体的なものとなる。

一方、自然科学は、“万人にとって妥当であるような真理を構築する”ことを目的としている。したがって、その対象、および思考の結果たる“真理”は、認識する主体の状況から独立したものである。また、その対象・“真理”は、時間的・空間的限定性の弱い — 反復性、再現性の高い — ものである。一回性を有する事象が自然科学において取り扱われる場合であっても、その事象に対する解釈は、反復性を持つ“真理”（法則、または、ある実験結果）によってなされる。このため、自然科学の中において、一回性を持つ事象は、単に一度現れたものに過ぎず、今後も出現するという反復性を有することになる。自然科学の対象は、認識主体・時間・空間といった状況から独立したものである。しかしながら、具体的な存在は、これらの状況と密接な関係の中にあるものである。よって、自然科学の対象とは、具体的なものを極度に抽象化した — 認識主体・時間・空間への依存性の少ない断面の選択を行った — 結果得られた断面の集合であるということができる。また、対象が極度に抽象化されたものであるため、理論の作製による思考過程の簡略化は容易に進行する。“自然科学とは、湖面に浮かんだ楼閣である。”という言葉が示すとおり、主体・時間・空間限

定性の少ない断面集合を対象として構築された、主体・時間・空間に依存しない”真理”が自然科学の思考の結果である。

歴史学の対象たる史料，または資料について，自然科学的な手法によって情報を引き出す場合を考える．このとき，その”史料”・”資料”は，認識主体・時間・空間依存性の高い断面を排除され，自然科学的理論の中において”試料”として扱われる．この結果得られた情報は，歴史学の中へ，その”史料”・”資料”の資料としての一断面というかたちで還元される．

^{14}C 年代測定法についていうならば，それは歴史学の対象たる史料・資料の測定された ^{14}C 濃度を，資料の一断面として付加するものである．この ^{14}C 濃度を，年代値と同義とするためには，次章において述べる理論が具体的なものである必要がある．しかしながら，その理論は自然科学的な — 極めて抽象的な — ものである．そこで，この抽象的な理論を，より具体的なものとするための操作 — 補正・較正 — が行われているが，これら自体も未だ抽象的なものに過ぎない．

2. ^{14}C 年代測定法の原理

< ^{14}C 年代測定法についての理論 >

^{14}C 年代測定法についての理論は以下に述べるとおりである．

「放射性炭素の一つたる ^{14}C は，大気構成元素たる窒素Nと宇宙線構成成分たる中性子nとの原子核反応 — $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$ — によって生成される．生成された ^{14}C は，直ちに酸化され $^{14}\text{CO}_2$ のかたちで大気中に分散される．大気中において， $^{14}\text{CO}_2$ は，炭素の安定同位体からなる二酸化炭素($^{12}\text{CO}_2$ ， $^{13}\text{CO}_2$)と混合される．
(1) それらの存在比は時間的・地域的な依存性はなく一定の値をとる．二酸化炭素は，光合成にはじまる食物連鎖を通じて生命体に取り込まれることになる．生命体はその活動を行っている限り，生命体中における ^{12}C ， ^{13}C ， ^{14}C の存在比は，(2) 大気中におけるそれと同一の値をとる．生命体が活動を停止すると，(3) その遺骸は一つの閉鎖系を形成する．この閉鎖系においては，大気中の $^{14}\text{CO}_2$ からの ^{14}C の供給はなくなるため，生命体に取り込まれていた ^{14}C は，閉鎖系を形成した時点から，固有の半減期に従って時間の経過とともに一定の割合で減少することになる．よって，その試料の ^{14}C 濃度と大気中の ^{14}C 濃度と比較することによって，経過時間(^{14}C 年代)が算出される．」

^{14}C 年代算出の際に用いられる法則を以下に述べる．

「経過時間を t とし，そのとき存在する ^{14}C の数を N とする．このとき，壊変率 $-dN/dt$ は， N に比例し，壊変定数 λ を用いて，

$$-dN/dt = \lambda N$$

と表される．同式を積分することで，

$$N = N_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$$

が得られる。N₀は、閉鎖系形成時のNである。また、壊変定数λは、半減期T_{1/2}との間に、

$$\lambda \cdot T_{1/2} = \ln 2$$

の関係を持つ。これらより、

$$t = -T_{1/2} / \ln 2 \cdot \ln(N/N_0)$$

の関係が得られる。したがって、¹⁴C年代tは、試料の¹⁴C濃度と大気中の¹⁴C濃度との比N/N₀によって算出される。」

< ¹⁴C年代の標準体としての仮想大気 >

以上に述べたとおり、¹⁴C年代測定 of 標準体は、大気である。しかし、標準体たる大気は、具体的なものとしての大気ではなく、¹⁴C年代測定という目的の下に抽象化された大気である。標準体たる大気は、(1)二酸化炭素のみについて、(2)さらに、その¹²C:¹³C:¹⁴C比だけを問題とした大気であり、かつそれは、(3)試料に取り込まれた後の大気(試料の潜在大気) — これは同時に、試料を抽象化したものでもある — であり、その中において、(4)次のような条件をみたす¹²C:¹³C:¹⁴C比を持つものである。

(i) ¹³C/¹²C比は、 $\delta^{13}\text{C} = -25[\%]$ *1)をみたす。

(ii) ¹⁴C/¹²C比は、西暦1950年における大気中の¹⁴C/¹²C比

(iii) 標準体には、上記(ii)の条件を満たす¹⁴C/¹²C比に対し、

$\delta^{13}\text{C} = -25[\%]$ を基準とした同位体分別効果補正を行った値を用いる。

これらの抽象化によって得られる標準体は、その発想の起点は具体的な大気にもちつつも、最終的には大気に無関係な何ものか — 特定の¹²C:¹³C:¹⁴C比 — である。

以下、この具体的大気から抽出された何ものかを、"仮想大気"とよぶこととする。

さらに、このような仮想大気は、実験操作に供するかたちで得られるものではない。このため、NBSシュウ酸(SRM-4990: OLDシュウ酸)を実験において用いる標準体とし、OLDシュウ酸の¹⁴C濃度に対し、 $\delta^{13}\text{C} = -19[\%]$ を基準とした同位体効果補正を行ったものの95%を、仮想大気の¹⁴C濃度としている。

*1) $\delta^{13}\text{C}$ とは、試料の¹³C/¹²C比が、PDB-標準体(PDB-Chicago I)の¹³C/¹²C比に対してもつ相対差であり、

$$\delta^{13}\text{C} = \{ (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1 \} \cdot 1000$$

として定義される。

< 同位体分別効果の補正 >

^{14}C 年代測定法の標準体は、前項において述べたような仮想大気である。仮想大気は生命体の中にある大気であるため、生命体外の大気と異なるものである。その異なる側面の一つが、標準体と密接な関連を持つ $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C}$ 比である。生命体外の大気は、 $\delta^{13}\text{C} = -9[\%]$ 程度の $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比をもつ、しかし、これが生命体の中に取り込まれる際、化学反応の諸過程において変化し、樹木の中においては $\delta^{13}\text{C} = -25[\%]$ 程度の $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比を持つに至る。また、 ^{14}C 濃度も同様に変動を受ける。この同位体比を変動させる作用を同位体分別効果と呼ぶ。

したがって、先の理論の中において述べた下線部(2)は、より具体的な理論においては、誤りである。しかしながら、 $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C}$ 比においては、同位体効果をうける前後の $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比が既知（または、与えられる）ならば、同効果による ^{14}C 濃度の変動を補正することが可能である^{*2)}。よって、より具体的な ^{14}C 年代測定においては、同位体効果を受ける前の試料の $\delta^{13}\text{C}$ を仮想大気のそれ（ $-25[\%]$ ）とし、同効果を受けた後の試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値（測定に基づいて算出される値。もしくは、試料の種類に応じて期待される値）をもって、試料の ^{14}C 濃度を補正することが必要となる。

*2) $\delta^{13}\text{C}$ 値による ^{14}C 濃度の同位体分別効果補正は、

「同位体分別効果を受けた前後における $^{14}\text{C} / ^{13}\text{C}$ 比の変化の割合は、

$^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比の変化の割合（ $1 + \varepsilon$ ）に等しい」

とする発想に基づき、

「測定された $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比を（ $1 + \varepsilon$ ）の自乗によって除する」

ことによって行われる

< 暦年較正 >

仮想大気の $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C}$ 比は、ある特定の値である。これに対し、試料の閉鎖系形成時の潜在大気が示す $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C}$ 比は、試料の在った時・場所に応じて異なる値をもつ（したがって、下線部(1)も、より具体的な理論においては成立しない）。これは、具体的な大気の $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C}$ 比が時間的・空間的に変動していることによるものであり、その原因としては、(1)銀河宇宙線の強度変動、(2)地球磁場の変動、(3)太陽活動の変動、(4)水圏からの炭素供給量の変動、(5)化石燃料の使用、(6)核実験の影響が挙げられる。

この時間的・空間的変動のうち、時間的な変動に対して補正を行う較正曲線を樹輪補正曲線とよぶ。暦年代が既知であるような年輪を試料として ^{14}C 年代測定を行うことで、暦年代と ^{14}C 年代とを両軸とする曲線が作製される。これが、樹輪補正曲線である。同曲線は、諸地域の樹木を試料としたものが公表されているが、Stuiverと

Pearsonとによって提唱されたもの (Stuiver and Pearson 1986; Pearson and Stuiver 1986; Stuiver and Pearson 1993; Pearson and Stuiver 1993) が広く用いられているようである。

ただし、同補正曲線は、アメリカ産 Douglas fir とアイルランド産 Irish oakの測定結果の平均値によって描かれたものであり、他の地域の試料についての有効性は、現在深く吟味されていない。

^{14}C 年代の標準体は仮想大気である。それゆえ、大気圏以外(水圏)において形成された史料・資料については年代値を測定・算出することは不可能である。また、大気圏内部においても北半球と南半球とで ^{14}C 濃度に差がある。これらも、形成された空間による ^{14}C 濃度の変動の例である。これらの問題に対して、リザーバー効果補正とよばれる見積もりがなされることもあるが、その補正項は広範囲に適用できるものではない。

< 閉鎖系 >

あるべき ^{14}C 年代値を算出するには、その対象(史料・資料・試料)が、その ^{14}C 年代に相当する暦年代の間、さらに、1950年から実験によって測定値が得られるまでの間、外から ^{14}C 供給の無い閉鎖系を形成している必要がある。潜在的史料・資料として存在している間に、その試料のある部分(表面-内部という意での部分、ならびに、化学的な構成成分)は、”汚染(外部からの ^{14}C 供給:閉鎖系の破壊)”を受ける(下線部(3)が成立しない)。この汚染を除去し、さらに、試料を測定に適した形態に変化させる化学的操作を前処理と呼ぶ。ただし、この前処理を行うことによって、逆に汚染をおこす可能性もある。したがって、閉鎖系の保障は、前処理が適切に行われるか否かに、大きく依存している*³⁾。

*³⁾ 前処理に依存しない汚染(閉鎖系の破壊)も考えられる。

試料中の窒素Nと宇宙線の中性子nとの原子核反応によって、閉鎖系形成後、試料中に ^{14}C が生成される現象がこれに相当する。

3. 歴史的年代と¹⁴C年代

歴史学において求められる年代は、その資料が道具として機能した年代である。一方、¹⁴C年代はその試料が閉鎖系を形成した年代を表すものである。したがって、¹⁴C年代は、歴史学において必要とされる年代（以下、歴史的年代と表記する）とは一致しない。

¹⁴C年代測定法は、極めて抽象的な自然科学的方法である。しかし、同測定法が、歴史的史料・資料を試料として扱う場合 — すなわち、歴史学の対象に一断面を付加しようとするとき —、これは、より個別具体的な理論によって裏付けされる必要がある。年輪試料を測定して得られる曲線 — 年輪年代と¹⁴C年代の関数 — は、閉鎖系形成時の暦年代と¹⁴C年代との関係を示すものである。歴史的年代と、その資料の¹⁴C年代との関係を表す曲線を得るためには、歴史的年代が既知であるような資料を測定し、その¹⁴C年代を求める必要がある。このような研究は、¹⁴C年代測定法の初期の報文（Arnold and Libby 1949）において、既になされている。同報文では、歴史的年代既知の資料の測定結果から、¹⁴C年代測定法の二つの前提条件 — 宇宙線強度が一定であること。資料が閉鎖系を保っていること。 — が、約4600年前までの木片についてほぼ成立することが述べられている。また、この報文は同時に、2万年前までの宇宙線強度が10%以内の幅で変動していることについても、既に指摘している。次項では、このような研究の一例 — 数点の和紙（古文書断簡）を対象とし、結果として得られた¹⁴C年代と歴史的年代 — との関係について述べる。

<和紙資料の¹⁴C年代と歴史的年代>

測定に供した和紙資料は、計7点ある。資料は、院政期のもの1点(No.1)、院政期から鎌倉時代と思われるもの2点(No.2,3)、鎌倉前期と思われるもの1点(No.4)、南北朝末期のもの1点(No.5)、江戸時代のもの1点(No.6)、資料No.6を現代において漉きなおしたものの1点(No.7)である。

これら和紙試料100mg前後を分取し、超音波洗浄、塩酸-水酸化ナトリウムによる交互洗浄、水洗ののち、乾燥させた。試料は、500℃で加熱炭化させ炭素とした。試料No.1-3については、得られた炭素を、ほぼ同じモル数の銀と混合し、これを圧縮することでAg-Cターゲットとした。試料No.4-7については、得られた炭素を酸化銅(II)とともに加熱(900℃)しCO₂とし、これを鉄触媒をもちいた水素還元によってグラファイトとした。これらのターゲットを名古屋大学加速器質量分析計によって測定し、¹⁴C年代を得た。なお、その際、試料No.1-3は1840-1860年の木曾ヒノキ年輪を、試料No.4-7については"OLD"シュウ酸(SRM-4990)を標準体として用いた。

得られた結果を表にまとめる。

表. 和紙資料の¹⁴C年代と歴史的年代

試料 No.	歴史的年代	¹⁴ C年代 [BP]	樹輪補正後の暦年代 [cal AD]
1	院政期	857±188	1008(1215)1301
2	「院政期-鎌倉」	817±120	1048() ⁽¹⁾ 1093, 117() ⁽¹⁾ 1143, 1154(1232)1293
3	「院政期-鎌倉」	758±105	1212(1280)1305, 1368() ⁽¹⁾ 1372
4	「鎌倉前期」	829±45	1183(1226)1274
5	南北朝末期	531±95	1312() ⁽¹⁾ 1351, 1387(1415)1447
6	江戸	876±71	1043() ⁽¹⁾ 1108, 1111() ⁽¹⁾ 1149, 1151(1183)1250
7	江戸	462±47	1426(1440)1456

*)試料, ヒノキ標準体の $\delta^{13}\text{C}$ には-25[‰]を採用し, "OLD" シュウ酸には-19[‰]を採用することで, 同位体分別効果補正を行った.

*)樹輪補正後の暦年代において,

()内の数値は, ¹⁴C年代の中央値と校正曲線の交点であり,

()外の数値は, 誤差を含めた¹⁴C年代の上・下限値と校正曲線の交点である.

試料No.1-5の暦年校正後の¹⁴C年代は, その誤差範囲に歴史的年代を含んでいる. しかしながら, 校正後の¹⁴C年代の誤差が2~3世紀にも及ぶものもある. この誤差は, 歴史時代の資料に付加するには極めて大きい — または, 意味を有さない — ものである. 歴史時代の資料を試料とする際, (i)グラフアイトターゲットの調製(試料No.1-3と4-7の間に, 誤差の大きさの上で, 明かな差が認められる), (ii)試料の量が許す範囲での再測定の実施, 等による測定精度の向上が求められる.

試料No.7は, No.6を現代において漉き直したものである. No.7がNo.6に比べて新しい¹⁴C年代を示しているのは, 漉き直しの際に現代の炭素が混入したためである. また, 試料No.6の¹⁴C年代は, その歴史的年代に先行している. その原因は, この試料が経典の裏打ち紙であったところにある. すなわち, 江戸時代においてこの経典の裏打ちをする際に, 何らかの事情によって古紙(12世紀前後の紙)が用いられたと考えることができる. このように, 資料の性格によっては, 期待される歴史的年代と異なる¹⁴C年代が得られることがある. このような例は, 他にもみられる. 『今昔物語集』「鈴鹿本」は, 院政期-鎌倉期の写本と考えられているが, その綴じ糸(10点)の¹⁴C年代は, (1)1000-1200年, (2)1300, (3)1450-1650, (4)1650-1940と様々な年代を示している(小田ら 1995). これなども, 後世において行われた修補の跡であると考えられる.

おわりに

その原理と方法論とを自然科学の範疇に持つ¹⁴C年代測定法を、より具体的な歴史学の対象に用いる際、自然科学的理論を上から適用させることは、その学問対象に対する解釈を不正確なものとすることになる。そのため、より具体的な対象に基づいた理論の再構築が不可欠となる。

近年、¹⁴C年代測定法を含む自然科学的手法を用いたいくつかの「研究」が、歴史学のなかにおいて悪徳として存在していることは疑いのないことである。自然科学は、対象を極度に抽象化することなしに展開しない理論を用いる”学問”である。ないしは、未だその段階にとどまっている未成熟な”学問”である。自然科学的手法によって提供される情報は、その対象のある一断面においてのみ正当性を持つものでしかない。よって、自然科学は、抽象化された対象のみを取扱いその持つ情報を解明するものであり、偶然性を持つ具体的な存在である人間、ないしは、人間集団、社会環境について情報を付加することはできない。歴史学に関わる研究を行う自然科学者が認識すべき真理である。

謝辞

本報文において報じた和紙資料（No.1-3）は、御調八幡宮名誉宮司桑原季彦氏より提供していただいたものである。また、和紙資料No.4-7は、大谷大学の高橋正隆教授より提供していただいたものである。ここに深く感謝いたします。

参考文献

Arnold, J. R. and Libby, W. F. 1949 "Age determinations by radiocarbon content: checks with samples of known age." *Science* 110, 678-680.

小田 寛貴, 中村 俊夫, 古川 路明 1995 "『今昔物語集』「鈴鹿本」の加速器質量分析法による¹⁴C年代測定" 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書（VI）, 99-117.

Pearson, G. W. and Stuiver, M. 1986 "High-precision calibration of the radiocarbon time scale, 500-2500BC." *Radiocarbon* 28(2B), 839-862.

Pearson, G. W. and Stuiver, M. 1993 "High-precision bidecadal calibration of the radiocarbon time scale, 500-2500BC." Radiocarbon 35(1), 25-33.

Stuiver, M. and Pearson, G. W. 1986 "High-precision calibration of the radiocarbon time scale, AD1950-500BC." Radiocarbon 28(2B), 805-838.

Stuiver, M. and Pearson, G. W. 1993 "High-precision bidecadal calibration of the radiocarbon time scale, AD1950-500BC and 2500-6000BC." Radiocarbon 35(1), 1-23.