

名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計による 古文書資料の ^{14}C 年代測定

小田寛貴¹⁾，中村俊夫¹⁾，古川路明²⁾

1) 名古屋大学年代測定資料研究センター

〒464-8602 名古屋市千種区不老町

Tel : 052-789-2578

Fax : 052-789-3095

2) 四日市大学環境情報学部

〒512 四日市市萱生町1200

Tel : 0593-65-6599

<はじめに>

放射性炭素 (^{14}C)年代測定法は，大気中の二酸化炭素に起源をもつ炭素含有物について年代測定が可能であり，適用範囲が現在から約6万年前であることから，考古学的資料についての有効な理化学的年代測定法であるといえる． ^{14}C 年代測定には，気体比例計数管，液体シンチレーションカウンターを用いる放射線計数法と，タンデム型加速器を用いる加速器質量分析法 (AMS ; Accelerator Mass Spectrometry) とがある．AMSは1970年代後半から本格化した方法であり，測定に要する炭素の量が数mgと，従来の放射線計数法の約1000分の1であるという特徴を持つ (中村 1995) ．

AMSの登場により，種・木炭片といった元より量の少ない試料，また，骨試料中のコラーゲン・鉄器中の木炭などのように炭素含有量の低い試料についての年代測定が可能となった (小田 1997 ; Nakamura 1995) ．さらに，貴重であるが故に，破壊分析に供する量に限度があるような資料についての測定もAMSによって実現されるに至った．このようにAMSの実現は， ^{14}C 年代測定の試料の範疇を拡大をもたらした．特に，古文書自体の年代測定は，文献史学の研究対

象に対して自然科学的情報を提供しうるものとなり、一方において、実質的な¹⁴C年代の適用範囲を、より現代に近い歴史時代にまで拡大させたといえる。しかしながら¹⁴C年代は、試料元体を仮想的な大気（¹⁴C濃度について経時変化を示すことなく試料に内在する大気）ととらえた上で得られる試料の物理学的属性（抽象的属性）であり、資料の歴史学的年代（その資料が道具として存在した年代・道具の具体的属性としての年代）とは異なるものである。対象となる時代が現代に近づくにともない、¹⁴C年代測定法に、歴史学的年代と¹⁴C年代とのズレ（誤差）を明確化する必要が生起するに至った。

本研究は、歴史学的年代の既知である古文書資料について、加速器質量分析計を用いた¹⁴C年代測定を行うことによって、¹⁴C年代と歴史学的年代との誤差を明確化することを本質的目的に据えたものである。

<測定試料について>

測定に供した古文書資料は計11点ある。資料の歴史学的年代は、結果と共に表1に示したとおりである。また、試料No.1～9は古文書本体から切り抜いたものであり、No.10は江戸時代の經典の修理に用いられていた裏打ち紙である。また、No.11は、この裏打ち紙を現代において漉き直したものである。

<試料調製>

これら試料を約100mg分取し、以下の調製に供することで古文書試料から α -セルロースを抽出した。まず、超音波洗浄により試料表面に付着する不純物を除去した、しかる後、1.2N HCl（1.2規定塩酸）と1.2N NaOH（1.2規定水酸化ナトリウム水溶液）の交互洗浄により木材細胞の副成分を除去した。この後、0.07M NaClO₂（0.07mol/l 亜塩素酸ナトリウム水溶液）の処理によってリグニンの除去を行った（塩酸酸性下、70～80℃）。さらに、17.5% NaOHによって β ・ γ -セルロースの除去を行い、1.2N HCl、H₂Oによる洗浄を経て、 α -セルロースを得た。約8mgの α -セルロースを、CuO（酸化銅）とともに2時間加熱（850℃）しCO₂（二酸化炭素）に変換した。さらに、このCO₂を真空ラインにおいて精製した後、H₂（水素）および触媒のFe（鉄）とともに6時間加熱（650℃）することで還元し、グラファイトとした。

<測定・解析>

このグラファイトをターゲットとして名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計による測定を行った。この際、測定の標準体にはNBSシュウ酸（SRM-4990；通称OLDシュウ酸）を用いた。 ^{14}C 濃度は、標準体と試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比を交互に測定することで求めたが、その際の交換は10分間隔（または7分間隔）とし、試料の測定を20～30回行った。この交互測定の結果が示す不偏分散の平方根を、 ^{14}C 年代の測定誤差として採用した。また、精製後の CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ 値をトリプルコレクター式気体用質量分析計（Finnigan MAT社製 MAT-252）により測定し、これをもって同位体分別効果の補正に充てた。測定された試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ と標準体の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の比 $R \pm \Delta R$ 、および、試料・標準体の $\delta^{13}\text{C}$ 値から、固有の計算式（小田, 1994）に従い、 ^{14}C 年代 t [BP] を算出した。また、測定誤差を小さくするため、一試料について2～4回の再測定を行った。

さて、宇宙線強度・地球磁場などの変動にともない、大気中 ^{14}C 濃度は経時的な変動を示す。その結果として ^{14}C 年代と実際の暦年代とが異なるということが、 ^{14}C 年代測定法の創始者であるLibby以来指摘されてきた（Arnold and Libby, 1949）。この暦年代と ^{14}C 年代のズレ（誤差）は、暦年代の既知である年輪試料の ^{14}C 年代を実際に測定することによって明確化された（Lal and Suess 1967, 木越 1966）。これらの研究の結果、現在では測定された ^{14}C 年代を暦年代に換算（校正）することが可能となっている。本研究において得られた古文書の ^{14}C 年代についても暦年代への校正を行った。なお、その際に用いた校正曲線は、国際的に広く用いられているStuiver, Pearsonによって作成された曲線である（Stuiver and Pearson, 1993）。

<結果>

得られた各試料の ^{14}C 年代、暦年代を表1・図1に示した。なお、本報において示された暦年代は、理化学的年代である ^{14}C 年代を校正したものであることを明示するため、以下においては、暦 ^{14}C 年代と表記する。また、暦 ^{14}C 年代については、表1の（）内の数値ならびに図1の黒丸は ^{14}C 年代の平均値を校正した結果であり、表1の（）外の数値ならびに図1の誤差棒は、校正後の誤差範囲を示す。

表 1. 歴史的年代の既知である古文書資料の放射性炭素年代

No.	歴史的年代	資料の形態	^{14}C 年代 [BP]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	暦 ^{14}C 年代 [calAD]
1	平安末 ～鎌倉初期	古文書本紙	1000±38	-26.3±0.1	1011 (1022) 1036
			916±41	-26.3±0.1	1038 (1069, 1071, 1129, 1131, 1160) 1186
			a.v. 958±28		1026 (1038) 1055, 1083 ()1122, 1138 () 1157
2	鎌倉前期	古文書本紙	1018±42	-26.0±0.1	996 (1017) 1030
			912±58	-26.0±0.1	1032 (1161) 1216
			a.v. 965±36		1022 (1034) 1055, 1083 () 1122, 1138 ()1157
3	鎌倉前期	古文書本紙	958±49	-26.1±0.1	1020 (1038) 1163
			869±38	-26.0±0.1	1162 (1198) 1226
			879±43	-26.1±0.1	1060 () 1079, 1125 ()1135, 1158 (1177) 1224
			a.v. 902±25		1054 ()1084, 1122 ()1138, 1156 (1164) 1184
4	鎌倉前期	古文書本紙	744±56	-26.6±0.1	1252 (1283) 1296
			743±44	-26.6±0.1	1265 (1283) 1294
			687±38	-26.5±0.1	1287 (1296) 1305, 1366 ()1374
			664±68	-26.5±0.1	1285 (1301) 1396
			a.v. 709±26		1284 (1290) 1297

表 1. 続き

No.	歴史的年代	資料の形態	^{14}C 年代 [BP]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	暦 ^{14}C 年代 [calAD]
5	南北朝時代	古文書本紙	571 ± 64	-25.5 ± 0.1	1308 () 1358, 1381 (1402) 1428
			484 ± 56	-25.5 ± 0.1	1410 (1435) 1450
			a.v. 527 ± 43		1402 (1417) 1435
6	南北朝末期	古文書本紙	728 ± 73	-25.5 ± 0.1	1252 (1286) 1304, 1370 () 1370
			681 ± 46	-25.5 ± 0.1	1286 (1297) 1309, 1356 () 1383
			446 ± 40	-26.0 ± 0.1	1434 (1445) 1470
			434 ± 83	-26.0 ± 0.1	1422 (1448) 1515, 1591 () 1621
			a.v. 571 ± 32		1325 () 1336, 1394 (1402) 1411
7	平安末～鎌倉期	古文書断簡	807 ± 35	-26.1 ± 0.1	1219 (1248) 1278
			779 ± 39	-26.1 ± 0.1	1228 (1276) 1285
			a.v. 793 ± 26		1229 (1261) 1279
8	平安末～鎌倉期	古文書断簡	740 ± 76	-26.4 ± 0.1	1231 (1284) 1302
			732 ± 30	-26.5 ± 0.1	1279 (1286) 1293
			656 ± 51	-26.5 ± 0.1	1291 (1303) 1325, 1335 () 1394
			620 ± 65	-26.4 ± 0.1	1296 (1315, 1346, 1391) 1407
		a.v. 687 ± 29		1289 (1296) 1303	

表 1. 続き

No.	歴史学的年代	資料の形態	¹⁴ C年代 [BP]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	暦 ¹⁴ C年代 [calAD]
9	平安末～鎌倉期	古文書断簡	904±21	-26.0±0.1	1057 () 1081, 1123 () 1137, 1157 (1164) 1173
			842±22	-26.0±0.1	1206 (1221) 1232
			a.v. 873±15		1167 (1189) 1216
10	江戸時代	経典の 裏打ち紙	551±38	-25.3±0.1	1398 (1407) 1425
			540±66	-25.0±0.1	1323 () 1338, 1394 (1410) 1437
			534±43	-25.0±0.1	1401 (1413) 1433
			530±42	-25.3±0.1	1402 (1415) 1434
			a.v. 539±24		1404 (1411) 1425
11	江戸時代	No. 7 を 漉き直した紙	453±48	-25.6±0.1	1430 (1443) 1471
			403±39	-25.6±0.1	1445 (1471) 1509, 1602 () 1615
			a.v. 428±31		1441 (1449) 1475

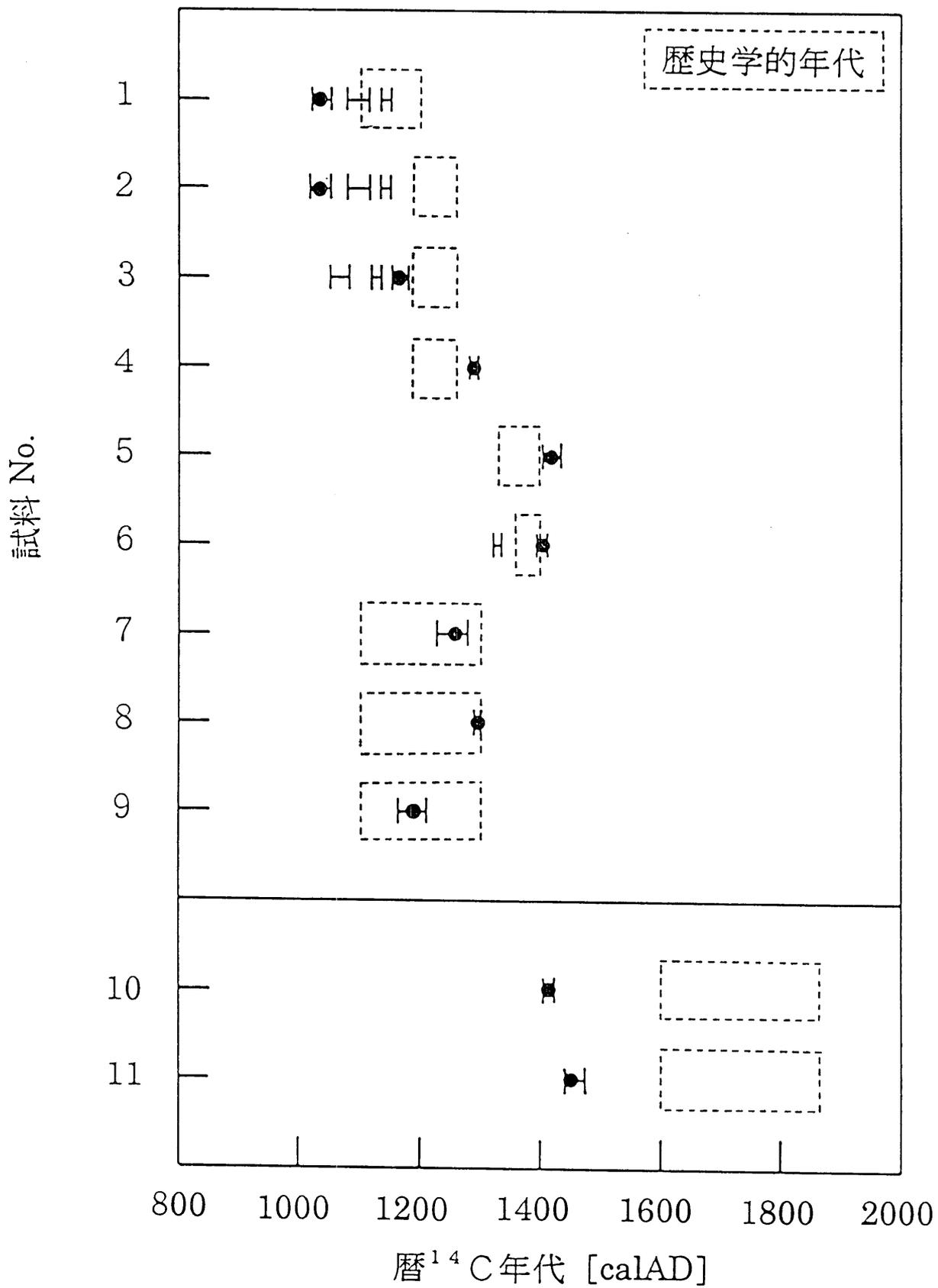


図1. 歴史的年代の既知である古文書資料の放射性炭素年代

<考察>

図1にあるように、古文書本体・断簡試料 (No. 1～9) の¹⁴C年代は、No. 2がやや古い値を示しているものの、いずれも歴史学的年代と良い一致を示している。一般に、木製の文化財資料では、木材の内側を材料とする場合、また、廃材を再利用する場合があるため、¹⁴C年代が歴史学的年代よりも古い値を示すことが指摘されている。和紙は、主として、低灌木たる楮 (*Broussonetia Kazinoki Sieb.*) から生産されてきた。このため、和紙もまた、一般の木材製品と同様に、古い¹⁴C年代を示すように思われる。しかしながら、古い枝では製紙作業が困難であること、また、製品の質が落ちることから、原則的に当年生の枝のみが選択的に和紙の材料として用いられてきた。試料No. 1～9の両年代の一致は、こうした和紙材料の歴史的特性に起因するものであろう。このため和紙は、一般に、歴史時代の¹⁴C年代測定において、極めて有効な資料であるといえることができる。ただし、日本律令制が名実ともに崩壊する段階にはいると、古紙を漉き直した和紙である「宿紙」(古紙の墨が漂白されきらず、わずかに黒ずんでいることから薄墨紙ともよばれる) が現れている。和紙の¹⁴C年代測定の研究において、薄墨紙の問題は、今後解明されるべき課題の一つであることをここに付しておく。

一方、試料No. 10の和紙では、¹⁴C年代が歴史学的年代よりも数100年古い値を示している。この資料は、経典を修補するため裏側から貼り付けられた和紙である。かような修補を行う際、新しい紙を使用すると、後の乾燥の過程において本紙と裏打ち紙との収縮の度合いが異なり、本紙を破損する恐れがある。それ故、古文書の裏打ちには古紙が使用される。このため、No. 10の裏打ち紙が、本紙たる経典の書かれた江戸時代より古い¹⁴C年代を示すことになる。また、試料No. 11は、No. 10を現代において漉き直したものである。No. 11の¹⁴C年代が、No. 10のそれに比べて100年ほど新しいのは、漉き直し作業の際、現代の炭素が混入したためと考えられる。

和紙の¹⁴C年代が、その歴史学的年代と異なる例は、今昔物語集「鈴鹿本」についてもみられた。「鈴鹿本」自体は、平安末(院政期)の書写に成るものであるが、同本のいくつかの綴じ糸は、修補(綴じ直し)されたものであるため、書写年代よりも新しい¹⁴C年代を示している(小田ら 1997)。以上の結果は、和紙の「具体的性格」(古文書本体であるか、裏打ち、綴じ糸であるかという相違)が、¹⁴C年代と歴史学的年代との関係に大きな影響を与えていることを示すものである。

<おわりに>

和紙に限らず文化財資料の ^{14}C 年代測定を考える場合、

- (1) 試料の物理学的属性としての ^{14}C 年代
- (2) 試料に内在する仮想大気が実在大気に対して閉鎖系を形成した暦 ^{14}C 年代
- (3) 資料が道具として機能していた歴史学的年代

の三つの年代を、資料の抽象的・具体的属性という観点から明確に区分し、かつ、 ^{14}C 年代・暦 ^{14}C 年代の測定は手段学的な重要性を持つものであり、本質において探求すべき年代は歴史学的年代であるという認識は不可欠である。

<謝辞>

本研究の主旨をご理解下さり、古文書資料を提供して下さった大谷大学の高橋正隆教授、ならびに、御調八幡宮の桑原季彦名誉宮司のご好意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 sample of known age." *Science* 110, 678-680.

木越邦彦 1966 "大気中における ^{14}C 濃度の経年変化."
日化 87(3), 209-220.

Lal, D. and Suess, H.E. 1967 "The radioactivity of the atmosphere and hydrosphere."
Annual review of nuclear science 18, 407.

Nakamura, T., Hirasawa, M. and Igaki, K. 1995 "AMS radiocarbon dating of ancient oriental iron artifacts at Nagoya university."
Radiocarbon 37(2), 629-636

小田寛貴 1994 "加速器質量分析計による $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比測定における同位体効果の補正"
名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(V), 244-251.

小田寛貴, 中村俊夫, 古川路明 1997 " ^{14}C 年代測定用鉄試料からの湿式炭素抽出法"
名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(VIII), 258-266.

小田寛貴, 中村俊夫, 古川路明 1997 "鈴鹿本今昔物語集の年代測定"

『鈴鹿本今昔物語集—影印と考証—』安田章 編 京都大学学術出版会.

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.

Radiocarbon Dating of Ancient Japanese Documents by a Tandetron AMS at Nagoya University.

Hirotaoka ODA¹⁾, Toshio NAKAMURA¹⁾ and Michiaki FURUKAWA²⁾

1) Dating and Materials Research Center, Nagoya University

2) Faculty of Environmental and Information Sciences, Yokkaichi University

We measured radiocarbon ages of eleven pieces of ancient Japanese documents by accelerator mass spectrometry (AMS). The purpose of this study is to compare the relationship between the calibrated ^{14}C age and the historical age of Japanese paper samples. Calibrated ages of nine pieces agree with their historical ages, indicating that ancient Japanese documents of the recent historic period can be suitable for ^{14}C dating analysis. On the other hand, the ^{14}C age of a paper fragment that was used for reinforcement of a sutra is about 300 years older than the historical age of the sutra. This suggests that an old sheet of paper, instead of new one, was used in the ancient repair of this sutra.