

加速器質量分析法による歴史時代資料の放射性炭素年代測定

— 古文書・古経典・古筆切・版本の測定結果から —

小田寛貴

名古屋大学年代測定総合研究センター

〒464-8602 名古屋市千種区不老町

tel:052-789-2596, fax:052-789-3092

<はじめに>

文化財資料の¹⁴C年代測定、その原理と実験操作は自然科学の範疇にあるものでありながら、年代を測定するという行為の本質的な目的は、その資料が何らかの役割をもった道具として歴史のなかに現れた年代を探究するという歴史学的なものである。

歴史学的な年代を探究するという目的に対して、¹⁴C年代測定法は有効な手法たり得るか。1949年、この間に対して W.F.Libby は、考古学的な年代の明らかな資料を測定することで、¹⁴C年代測定法の有効性を示した (Libby *et al.*, 1949; Arnold and Libby, 1949)。

現在、¹⁴C年代測定法には利用する測定器の異なる二つの方法がある。Libby による¹⁴C年代測定法の確立期以来用いられてきた方法は、比例計数管ないしは液体シンチレーションカウンターによって¹⁴Cのβ線を計数することで年代を測定するものであり、現在では放射線計数法もしくはβ線計数法とよばれている。一方、1977年に至って確立された加速器質量分析法 (AMS: Accelerator Mass Spectrometry) とよばれる測定法は、試料をイオン化・加速した後に質量分析を行い¹⁴C/¹²C比を測定することで¹⁴C年代を求めるものである (Muller, 1977)。AMSの登場によって、¹⁴C年代測定法の対象となる試料の範囲は大きく広がった。すなわち、放射線計数法では炭素にして約1gの試料が測定に必要となるが、AMSでは1~2mgの炭素試料による¹⁴C年代測定が可能であり、植物の種子・土器に付着した炭化物・鉄器中の炭素など、元より量の少ない試料の¹⁴C年代測定が実現したのである。その一方において、古文書・美術工芸品などをはじめとして、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¹⁴C年代測定も可能となるに至った。

AMSの登場により測定に要する試料の量が約千分の一に低減される一方で、1960年代以降、¹⁴C年代が実際の暦年代との間にもつ誤差(ずれ)に関する定量的な研究も本格化しはじめた (Lal and Suess, 1968; 木越, 1966)。形成年代の既知である樹木年輪試料について¹⁴C年代測定を行うことで、¹⁴C年代と暦年代との関係を求めるという研究である。こうした研究成果の上に立ち、現在では¹⁴C年代を暦年代に換算するための較正曲線が作成されている (Stuiver *et al.*, 1998)。

AMSの登場と較正曲線の確立とによって、歴史時代の資料についての¹⁴C年代測定が実質的に可能となるに至ったとしてよいであろう。しかしながら、測定された¹⁴C年代やその較正によ

って得られる暦年代とは、その資料の自然科学的屬性たる ^{14}C 濃度から導出された数値に他ならず、その資料が何らかの役割をもった道具として歴史のなかに現れた歴史学的年代とは本来異なるものである。手段として得られた自然科学的年代と本来探究すべき歴史学的年代、歴史時代という比較的新しい時代の資料においては、この両年代の間にある誤差（ずれ）は特に大きな問題となる。

本研究の目的は、こうした問題に対して、自然科学的な ^{14}C 年代と本来探究すべき歴史学的な年代との関係を明らかにするところにある。しかし、この両年代の関係は、old wood effect・reservoir effect などのため資料に利用された材料の種類によって異なるであろうし、また、何のために使用されたものであるかという資料の道具としての性質によっても異なるであろう。そこで、まずは歴史時代の歴史学にとって不可欠な研究対象たる古文書について、 ^{14}C 年代と歴史学的年代との関係を明らかにすることを研究目的に据え、書風・奥書・記述内容などにもとづき歴史学的な年代が判明している古文書・古経典・版本・古筆切の ^{14}C 年代測定を行ってきた (Oda *et al.*, 2000; 池田・小田, 2001; Oda *et al.*, 2003)。

表 1. 歴史学的年代既知の和紙資料

資料 No.	名称	歴史学的年代
1	大般若経 魚養経	奈良時代
2	大般若経 卷 426	奈良時代
3	伝藤原行成筆古筆切	平安中～平安後期
4	大般若経 第 31 卷	保元三年 (1158 年)
5	「十一面観音法」紙背書状	平安末～鎌倉初期
6	仏書紙背仮名消息	平安末～鎌倉初期
7	鎌倉時代紙背書状	鎌倉初期
8	嘉禄版 大般若経	弘安八年 (1285 年)
9	因明問答抄	正和四年 (1315 年)
10	右少弁吉田冬方奉御教書	文保二年 (1318 年)
11	起請文	建武三年 (1336 年)
12	某 (近衛兼嗣?) 書状	永徳元年 (1380 年)
13	徳大寺実時書状	嘉慶二年 (1388 年)
14	沙門性恵願経	応永十七年 (1410 年)
15	中院宣胤筆奥書切	文亀元年 (1501 年)
16	徹岫宗九安名	弘治元年 (1555 年)
17	春林宗俣安名	永禄五年 (1562 年)
18	和歌草稿	天正二年 (1574 年)
19	宗門正燈録 第十一之上	慶長年間 (1596-1615 年)
20	宝叔宗珍安名	慶長二十年 (1615 年)
21	某 (後口) 書状	寛永九年 (1632 年)
22	本願寺光円書状	寛永十四年 (1637 年)
23	小学集成 五卷	萬治元年 (1658 年)
24	梵文十三佛種子真言四十九院種子全	寛文九年 (1669 年)
25	瑞竜寺仮名消息	1600-1672 年
26	口宣案	延宝九年 (1681 年)
27	坊城俊方書状	貞享四年 (1687 年)
28	坊城俊方書状の包み紙	貞享四年 (1687 年)
29	葉室頼重書状	元禄二年 (1689 年)

<測定資料>

表 1 に、 ^{14}C 年代測定に供した和紙資料の一覧を示した。これらのうち、古経典は 5 点 (No. 1, 2, 4, 8, 14)，古筆切は 1 点 (No. 3)，版本資料については 3 点 (No. 19, 23, 24) であり、残りの 20 点が古文書である。但し、No. 28 の資料は、No. 27 の書状の包み紙である。

<実験>

古文書・古経典など和紙試料の化学処理法については、個々の試料の量や状態に応じて違いがあるものの、おおむね以下のとおりである。

まず、和紙資料から 10~100mg の紙片を試料として分取する。試料の表面に付着した不純物を除去するため、蒸留水中で超音波洗浄を行う。その後、60~70°C に加温し、1.2N HCl・1.2N NaOH・1.2N HCl の順で洗浄する。溶液を数時間ごとに交換し、各段階 1~2 日かけて処理を行う。次いで、0.07M NaClO_2 溶液 (70~80°C, 1.2N HCl 酸性下) によってリグニン等を除去する。漂白である。この処理は、約 1 時間ごとに溶液を交換し、4~5 回繰り返す。60~70°C の 1.2N HCl・ H_2O によって洗浄した後、17.5%NaOH によりヘミセルロースと β - γ -セルロースとを除去する。これを濾別し、17.5%NaOH・1.2N HCl・ H_2O により洗浄を行い、真空デシケーター中で乾燥させて α -セルロースを得る。すなわち、文書料紙の原料となった植物の細胞を構成していた成分のうち、化学的に最も安定な成分を試料から抽出するのである。以上の化学処理によって得られる α -セルロースの収率は、平均すると試料の初期重量に対して約 4 割となるが、保存状態によって 7 割から 2 割弱までと大きく変化する。

α -セルロースを、酸化銅(II) CuO (700~900mg) とともに Vycor 管内に真空封入する。このガラス管を約 2 時間加熱 (850°C) することで、試料を酸化させる。この際、 ^{14}C 年代測定で必要となる試料中の炭素は CO_2 の形に変換される。次にこの CO_2 の精製を行う。すなわち、ガラス管内の気体を真空ラインに導入し、エタノール、*n*-ペンタン、液体窒素などの冷媒を用いて試料起源の CO_2 を、他の気体成分から分離するのである。次いで、鉄触媒を用いた水素還元によって精製後の CO_2 からグラファイトを合成する (650°C, 6 時間以上)。生成したグラファイトを専用の手動圧縮装置を用いてアルミニウム製のホルダー内に充填し、加速器質量分析計で測定するためのターゲットとする。

こうして調製したグラファイトターゲットを名古屋大学年代測定総合研究センタータンデトロン加速器質量分析計 1 号機 (General Ionex, USA)，同 2 号機 (High Voltage Engineering Europe, オランダ) での ^{14}C 年代測定に供した。タンデトロン 1 号機では試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比のみが測定される。それゆえ、トリプルコレクター式気体用質量分析計によって精製後の CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定し、その値をもって同位体分別効果の補正を行った。一方、同 2 号機では、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比に加えて $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比も測定されるため、この値をもって同位体分別効果の補正を行った。

<結果>

^{14}C 年代測定の結果を表2に示した。また、較正曲線に従い ^{14}C 年代を暦年代に換算した。このようにして得られた暦年代は、単に「暦年代」もしくは「較正年代」と表記されることもあるが、本報の中では、 ^{14}C 年代という自然科学的年代を較正して得られた暦年代であることを明示するべく、通常の暦年代と区別して「 ^{14}C 暦年代」と表記するものとした。また、その単位には、較正 (calibration) の意を含む [cal AD] を用いた。これまでタンデトロン1号機によって測定された資料 (No. 1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 12-14, 16, 17) の ^{14}C 年代は、1993年に発表された較正曲線 (Stuiver and Pearson, 1993) に従い ^{14}C 暦年代に換算してきたが、これら以外の2号機により測定された資料については、1998年に提唱された較正曲線 (Stuiver *et al.*, 1998) にもとづいて ^{14}C 暦年代を得た。なお、 ^{14}C 暦年代の誤差範囲は、測定された試料の ^{14}C 年代がもつ測定誤差に加え、較正曲線側の ^{14}C 年代値が有する測定誤差も考慮して決定した。

較正曲線では、一つの ^{14}C 年代に対して複数の暦年代が対応する点があるために、 ^{14}C 暦年代の誤差範囲は複数の区間に分割される場合がある。図1には、資料No. 5, 10の ^{14}C 年代 845 ± 51 , 582 ± 47 [BP]を暦年代に較正した例を示した。図中の折れ線が較正曲線 (Stuiver and Pearson, 1993) である。三本の横棒のうち中央のものが ^{14}C 年代の中央値を示し、上下のものが誤差の両限を示す。これら横棒と較正曲線との交点から横軸に垂線をおろすことで、 ^{14}C 暦年代が求められる。 582 ± 47 [BP]の場合、 582 [BP]が ^{14}C 暦年代1400[cal AD]に対応し、誤差の両限が1310, 1353, 1385, 1413[cal AD]に換算される。また、表2の ^{14}C 暦年代の欄においては、 ^{14}C 年代の中央値を較正した結果を()の内側に、誤差の両限を較正した結果を()の外側に示した。すなわち、 582 ± 47 [BP]という ^{14}C 年代を較正して得られた ^{14}C 暦年代の場合、1310()1353, 1385(1400)1413[cal AD]と表記した。

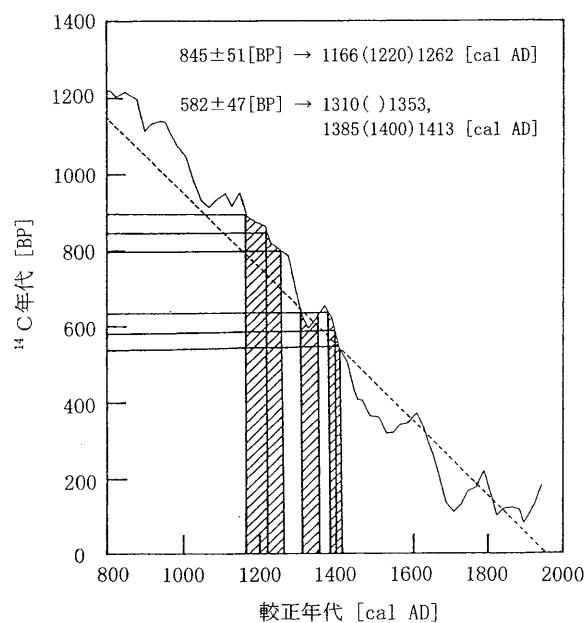


図1. ^{14}C 年代の暦年代較正

表2. 測定結果

資料 No.	歴史学的年代	^{14}C 年代 [BP]	^{14}C 暦年代 [cal AD]
1	奈良時代	1232 \pm 43	723 () 736, 770(785)881
2	奈良時代	1293 \pm 63	666(705, 749, 752)786
3	平安中-平安後	1104 \pm 20	897(903, 916)922, 943(964, 972, 975)982
4	1158年	905 \pm 56	1036(1163)1218
5	平安末-鎌倉初	845 \pm 51	1166(1220)1262
6	平安末-鎌倉初	843 \pm 18	1189 () 1203, 1206(1215)1221
7	鎌倉初	553 \pm 69	1313 () 1349, 1389(1407)1435
8	1285年	732 \pm 50	1271(1285)1298
9	1315年	656 \pm 22	1295(1300)1304, 1367(1374, 1376)1384
10	1318年	582 \pm 47	1310 () 1353, 1385(1400)1413
11	1336年	570 \pm 20	1328(1334, 1336)1344, 1394(1400)1407
12	1380年	595 \pm 46	1307 () 1362, 1377(1397)1408
13	1388年	703 \pm 32	1285(1292)1300
14	1410年	496 \pm 55	1407(1432)1446
15	1501年	348 \pm 18	1487(1516)1523, 1567(1598, 1617)1627
16	1555年	363 \pm 77	1446(1506, 1602, 1615)1646
17	1562年	394 \pm 49	1445(1476)1519, 1576 () 1625
18	1574年	332 \pm 21	1494 () 1505, 1506(1521)1530, 1546(1581)1600, 1613(1626)1635
19	1596-1615年	362 \pm 21	1479(1490)1519, 1594(1604, 1607)1622
20	1615年	326 \pm 18	1517(1524)1532, 1542(1563)1596, 1619(1629)1636
21	1632年	252 \pm 23	1643(1651)1660
22	1637年	322 \pm 19	1518(1525)1534, 1537(1559)1595, 1621(1630)1637
23	1658年	262 \pm 19	1642(1648)1655
24	1669年	260 \pm 19	1643(1649)1656
25	1600-1672年	117 \pm 18	1686(1694)1712, 1717(1726)1730, 1809(1813, 1847, 1875)1886, 1911(1918)1924, 1948(1949)1950
26	1681年	172 \pm 18	1670(1675)1681, 1735(1776)1780, 1797(1802)1806, 1933(1939, 1946)1947
27	1687年	131 \pm 20	1681(1688)1700, 1723(1729)1735, 1806(1810)1814, 1832 () 1879, 1915(1923)1932, 1947(1948)1949
28	1687年	150 \pm 21	1676(1682)1689, 1728(1734)1765, 1766 () 1776, 1802(1806)1811, 1921(1931)1939, 1946(1947)1948
29	1689年	134 \pm 18	1681(1687)1695, 1725(1730)1735, 1806(1809)1813, 1840 () 1876, 1917(1924)1933, 1947(1948)1949

<考察>

図2は、書風・奥書・記述内容等から求められた歴史学的年代を横軸に、加速器質量分析計により測定された ^{14}C 年代を縦軸にとり、測定結果を黒丸で示したものである。1998年に発表された較正曲線(Stuiver *et al.*, 1998)も図中に示した。図2に示された測定結果を通覧するに、鎌倉初期の紙背書状が、鎌倉初期を下る鎌倉末期ないし室町期の ^{14}C 暦年代を示しているが、他の資料はおおむね較正曲線の上に乗っている。これは、文書料紙に含まれる ^{14}C の濃度が、文書作成年と同じ年に形成された年輪のそれに等しいことを示している。すなわち、楮などの原料が伐採されてから、和紙に加工され、さらに文字などが書かれて文書として歴史のなかに登場するまでの時間差が測定の誤差に比べて短いことを表している。

一般に、木・炭など木製文化財資料の ^{14}C 年代から得られる較正年代は、その資料が何らかの役割をもった道具として歴史の中に登場した年代よりも古い値を示すことが知られている。old wood effect とよばれる現象である。この ^{14}C 暦年代と歴史学的年代との間に生じる誤差(ずれ)は大型の木製品になるほど顕著となる。すなわち、木製文化財の材料に用いられる木材は、その資料が作製される以前に数十年、ときには数百年の期間をかけて生育したものであり、心材部の年輪に向かうにつれてその形成年代は古くなる。また、伐採の後に一定期間乾燥させた上で利用される場合や、古材が再利用される場合もあるであろう。 ^{14}C 年代測定によって得られる年代は、樹木の各年輪が形成された年である。それゆえ、木材から作製された資料の ^{14}C 暦年代は、その作製年代よりも、樹齢や乾燥期間に応じた分だけ古い値を示すことになる。

古文書についても、その ^{14}C 暦年代は料紙の原料となった植物の細胞壁が形成された年代を示すものであり、樹齢、および刈り取られてから和紙に加工され文字が書かれるまでの期間の分だけ、歴史学的年代との間に誤差(ずれ)を生ずるはずである。しかしながら、図2に示された結果をみるに、古文書・古経典などの和紙資料については、old wood effect に起因する誤差は無視できることが示されている。和紙は、楮・雁皮・三極といった低灌木から生産される一種の木製文化財である。しかしながら、和紙の材料にはこうした低灌木の枝が使用され、しかも古枝では黒皮の剥ぎ取りに始まる製紙作業が困難なものとなる上に、製品の質も低下することから、和紙原料をとる枝は当年生もしくは生えてから数年を経た程度のものに限られる(寿岳, 1967)。それゆえ、一般の木製文化財資料で問題となる樹齢に起因するずれは、和紙については一年もしくは数年程度のもものとなる。また特に楮紙の場合、長期間の保存にともない、いわゆる「風邪をひく」現象をおこして使用に耐えなくなってしまうため、和紙として生産されてから文字が書かれ文書として歴史のなかに登場するまでの時間差は短いと考えてよい。古文書・古経典等の ^{14}C 暦年代と歴史学的年代とのずれが小さいのは、このような和紙の特性によるものである。

本研究では、古文書資料について、自然科学的年代たる ^{14}C 年代と歴史学的な道具としての年代との関係を明らかにすることを目的とし、計29点の歴史学的年代既知の古文書・古経典などについて ^{14}C 年代測定を行った。その測定結果から、古文書・古経典においては ^{14}C 年代と歴史学的年代の間の誤差(ずれ)が小さく、これら和紙資料が歴史時代を対象とした ^{14}C 年代測定に適した資料であること、また、AMSによる ^{14}C 年代測定が古文書・古経典・古筆切などの有効な年代判定法となりうることを示された。

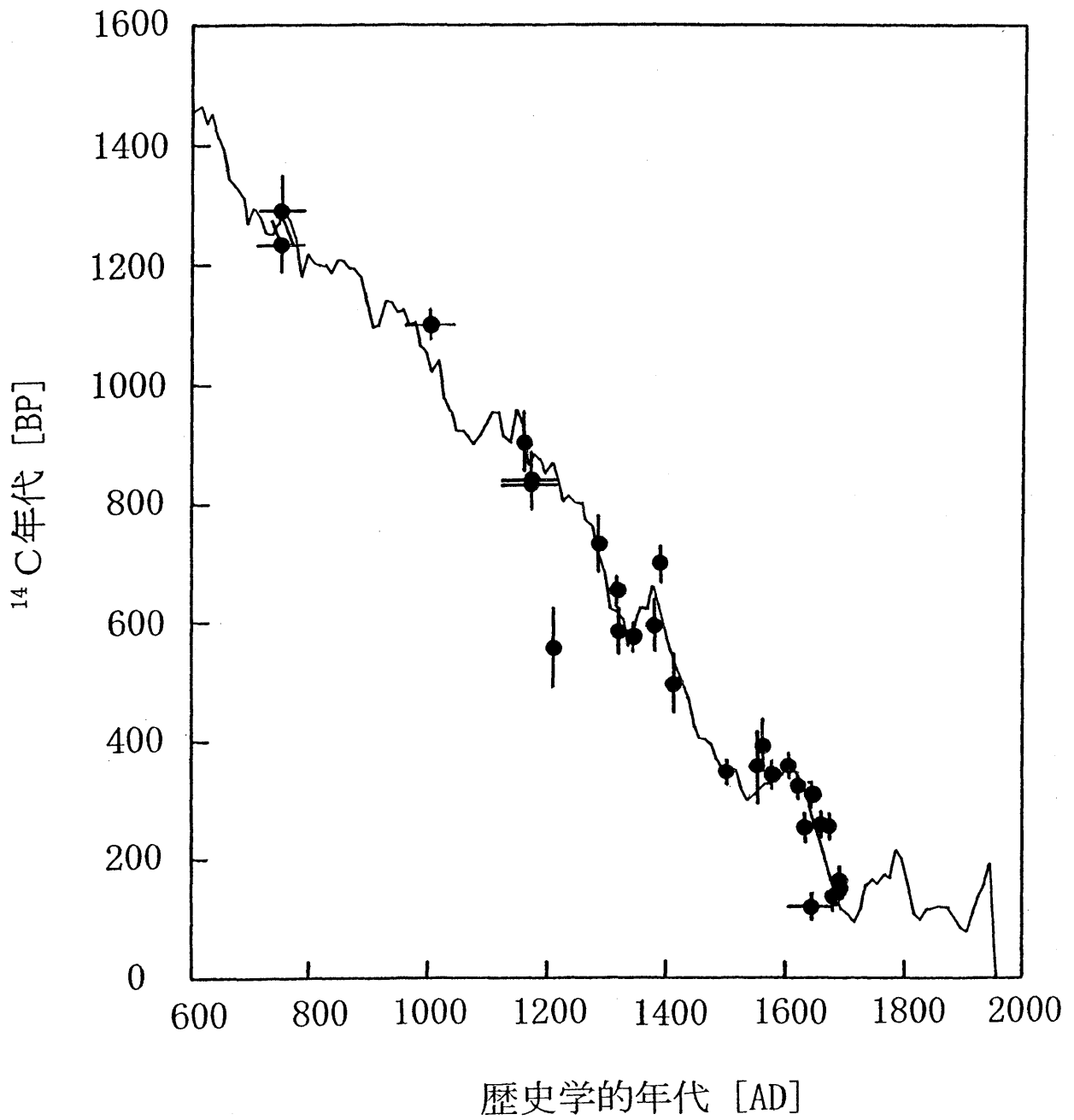


図2. 和紙資料の ^{14}C 年代と歴史的年代

<おわりに>

先に、AMSの登場により¹⁴C年代測定法の資料の範囲が古文書などにまで広がったと述べたが、これは同時に、従来は縄文・弥生時代以前の考古学資料についての測定法という印象が強かった¹⁴C年代測定法が、歴史時代の資料にまでその適用範囲を拡げたことに他ならない。さらに、¹⁴C年代という自然科学的年代を暦年代に換算する較正曲線が確立されることで、歴史時代資料の¹⁴C年代測定が実質的に可能となるに至ったとしてよいであろう。しかしながら、歴史時代の資料について¹⁴C年代測定法が適用された研究例はもとより少なく、歴史学的に年代が明らかにされている資料についての系統的な研究となるとほとんど知られていない。新たな試料調製法の開発・バックグラウンドの低減・較正曲線の作成などの研究結果から、自然科学的原理に従い歴史時代資料の¹⁴C年代測定が可能であることを示すことはできるが、こうした研究は、歴史学資料に¹⁴C年代測定を適用するためという目的を掲げていても、自然科学の範疇をこえない研究である。こうした研究だけでなく、歴史時代資料に¹⁴C年代測定法を適用できることを提示するのであれば、むしろ、かつてLibbyが¹⁴C年代測定法を確立した際に行ったように、歴史学の面から年代の明らかにされている資料について実際に¹⁴C年代測定を行うという研究が必要であろう。本研究では、こうした立場から、29点の歴史学的年代既知の古文書資料について¹⁴C年代測定を行い、AMSによる¹⁴C年代測定が古文書・古筆切などの有効な年代判定法となりうることを示した。しかしながら、何例目をもってそれが完全に「示された」とできるようなものではないこと、また平安前期の資料が欠落していることから、さらに歴史学的年代の判明している古文書類について実績を積んでゆかねばならない。また、古文書に限らず文化財資料についての¹⁴C年代測定がもつ本質的な目的はその資料が何らかの役割をもった道具として歴史のなかに現れた年代を探究するという歴史学的なものであることを明確に意識した研究が、今後さらに進められねばならないであろう。

<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：14780091、研究代表者：小田寛貴）を使用した。記して謝意を表します。

<参考文献>

- Arnold, J. R. and Libby, W. F. (1949), Age determinations by radiocarbon content: check with samples of known age. *Science* 110, 678-680.
- 池田和臣, 小田寛貴 (2001) 加速器質量分析法による古筆切および古文書の¹⁴C年代測定. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XII, 89-92.
- 寿岳文章 (1967) 『日本の紙』, 吉川弘文館, 344p.
- 木越邦彦 (1966) 大気中における¹⁴C濃度の経年変化. *日本化学会誌* 87(3), 209-220.
- Lal, D. and Suess, H. E. (1968) The radioactivity of the atmosphere and hydrosphere. *Annual*

- review of nuclear science 18, 407-434,
- Libby, W. F., Anderson, E. C. and Arnold, J. R. (1949) Age determination by radiocarbon content: world-wide assay of natural radiocarbon, *Science* 109, 227-228.
- Muller, R. A. (1977) Radioisotope dating with a cyclotron. *Science*, 196, 489-494.
- Oda, H., Yoshizawa, Y., Nakamura, T. and Fujita, K., (2000) AMS radiocarbon dating of ancient Japanese sutras. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 172, 736-740.
- Oda, H., Masuda, T., Niu, E. and Nakamura, T. (2003) AMS radiocarbon dating of ancient Japanese documents of known age. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 255(2), 375-379.
- 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.
- 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.

AMS Radiocarbon Dating of Ancient Japanese Documents, Sutras, Calligraphy and Printed Books of Known Age

H. Oda

Center for Chronological Research, Nagoya University

History is a reconstruction of past human activity through evidences of which are preserved in the form of documents or relics. Ancient documents are indispensable for historic studies, and in particular the dates of writing them are essential for the reconstruction of human activities. The purpose of dating on historical or archaeological materials besides ancient documents is to pursuit the historical age when they had been used as tools. Although radiocarbon age is converted into calendar age with the calibration curve, the calibrated radiocarbon age is still different from the historical age. The discrepancy becomes more serious problem for recent sample which requires more accurate age determination. Therefore, in this study, we have measured radiocarbon ages of Japanese ancient documents, sutras, calligraphy and printed books written dates of which are clarified from the paleographic standpoint. The purpose of this study is to clarify the relation between calibrated radiocarbon age and historical age of ancient Japanese document by AMS radiocarbon dating. This paper reports 29 radiocarbon ages of ancient Japanese paper samples. The calibrated radiocarbon ages are in good agreement with the corresponding historical ages. It was shown by radiocarbon dating on the ancient Japanese paper samples of known age that ancient Japanese paper is a suitable sample for radiocarbon dating of recent historic period because of small discrepancy between the calibrated radiocarbon age and the historical age