

青銅器の炭素 14 年代測定の可能性と道成寺鐘巻銅鐸への適用
Potential application of radiocarbon dating to bronze implements and
application to the Dojoji Kanemaki Doutaku bronze bell

小田寛貴^{1*}・山田哲也²・塚本敏夫²・加藤丈典¹
Oda Hirota^{1*}, Yamada Tetsuya², Tsukamoto Toshio² and Kato Takenori¹

¹名古屋大学宇宙地球環境研究所・²元興寺文化財研究所保存科学センター

¹ Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

² Gangoji Institute for Research of Cultural Property, Ikoma, Nara 630-0257, Japan

* Correspondence author. E-mail: oda@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

Radiocarbon dating is a useful method to determine the ages of wood, charcoal, and paper. All three of these materials contain carbon derived from carbon dioxide in the atmosphere. Verdigris, the rust produced on the surfaces of bronze implements, is basically composed of copper carbonate $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. The Cu contained in the bronze reacts with the CO_2 , H_2O , O_2 in the atmosphere. Once verdigris is formed, it seals the bronze as a close film, restraining the generation of new rust. Verdigris can thus be assumed to capture and preserve carbon from the atmosphere at the time it forms. The extraction of carbon from verdigris enables the radiocarbon dating of bronze implements. This study was conducted to prove that the radiocarbon dating of bronze is possible. Preparatory experiments confirmed that $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ heated at 250°C for 1 hour releases CO_2 . The extraction method for archaeological samples of known ages was then applied to measure their radiocarbon ages. The archaeological ages of two Chinese bronze goblet, Jue, date between BC2070 and BC256. One goblet had a radiocarbon age of 2153 ± 21 BP, which corresponds to 338–169 cal AD. The other goblet was dated at 3623 ± 25 BP and 2027–1940 cal AD. The archaeological age includes their calibrated radiocarbon ages. Kanemaki Doutaku, a Japanese bronze bell at Dojoji temple, Wakayama Japan, was also measured. The bell has an archaeological age from the latter half of the 1st century to the first half of the 3rd century. The radiocarbon age was 1759 ± 19 BP and calibrated to 241–324 cal AD. The result of archaeological samples shows that verdigris captures and preserves the carbon in the atmosphere when it forms, and thus can be used as a suitable sample material for radiocarbon dating.

Keywords: 青銅器 ; 炭素 14 年代測定 ; 道成寺鐘巻銅鐸

1. はじめに

¹⁴C年代測定法は、木・炭・紙など、大気中 CO_2 から形成された資料を対象とする手法である。青銅はCuとSnの合金であり、これ自体は¹⁴C年代測定法の対象とはなりえない。しかし、青銅器に含まれるCuは大気中の CO_2 と反応し、緑青（塩基性炭酸銅、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ）を生じる。しかも、保存科学の分野では、緑青は一旦形成されるとそれ以降の新たな緑青の形成を阻止する性質をもつ「良いさび」といわれている（沢田，1997）。したがって、緑青に含まれる炭素の抽出と、その¹⁴C年代測定が可能となれば、そのさびの形成年代が得られ、さらに青銅器の使用年代を求めることが実現するはずである。そこで本研究では、まず¹⁴C年代測定のための緑青の調製法を開発することを第一の目的とした。その上で、考古学的な視点から年代の判明している青銅器の緑青について¹⁴C年

代測定をすることで、緑青が形成当時の大気中CO₂を保持していることを実証する点を第二の目的とした。

2. 緑青からの炭素抽出法

緑青は、大気中において加熱により、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ のように分解し、CO₂を生成する。¹⁴C年代測定法では真空中でCO₂を発生させる必要があるため、その生成条件を求めるべく、以下のような実験を行った。

まず、この予備実験で用いる緑青を調製した。5.0 gのCuSO₄・5H₂Oを100 mlの蒸留水に溶解させ、攪拌しつつ2.1 gのNa₂CO₃を加えた。気体(CO₂)が発生し、青白色コロイドの生成が確認された。一晚攪拌を続けることで、青緑色の沈澱が生成した。これを吸引濾過し、風乾させて、2.3 gのCuCO₃・Cu(OH)₂を得た。

この緑青45–50 mgをPyrex管に真空封入して、温度を100, 150, 200, 250, 300, 400°Cと変えて、2時間加熱した。生成したCO₂を真空ライン中にて生成し、定量した。また、δ¹³C値をトリプルコレクター式気体用質量分析計にて測定した。表1に示される通り、250°C以上の加熱によって、収率93%でCO₂が放出されていることがわかる。また、δ¹³C値も-10‰で安定した値を示している。次に、加熱温度は250°Cと一定にし、加熱時間を1, 2, 4時間と変化させて、生成したCO₂の定量とδ¹³C値の測定を行った。結果は表2に示される通り、1時間以上の加熱で収率93%のCO₂が発生し、δ¹³C値も-10‰で安定している。

以上の結果から、1h以上、250°C以上の加熱で、CO₂が収率90%以上で抽出されること、δ¹³Cも約-10‰で安定した値が得られることが判明した。

また、そのうち2資料の¹⁴C年代測定を名古屋大学タンデトロンによって行い、14800±360 BP, 14290±280 BPという結果を得た。合成した緑青に含まれる炭素の大部分は、原料となったNa₂CO₃に由来するものであり、市販のNa₂CO₃はソルベー法によって石灰石から調製されるため¹⁴Cの少ない所謂Dead Carbonである。但し、緑青の合成を大気中において行ったため、大気中CO₂の混入により、14800±360 BP, 14290±280 BPという値となったと考えられる。

表1. 加熱温度とCO₂生成量の変化

温度[°C]	緑青[mg]	CO ₂ *[mgC]	収率[%]	δ ¹³ C*[‰]
100	46.8	0.02	0.9	—
150	49.5	0.05	1.8	—
200	47.8	0.48	20.1	-11.9
250	45.9	2.14	92.8	-9.8
300	48.0	2.23	92.5	-10.1
400	46.8	2.20	93.4	-9.9

※：読取誤差±0.04, *：誤差±0.1

表2. 加熱時間とCO₂生成量の変化

時間[h]	緑青[mg]	CO ₂ *[mgC]	収率[%]	δ ¹³ C*[‰]
1	47.8	2.23	93.0	-9.9
2	45.9	2.14	92.8	-9.8
4	46.5	2.18	93.3	-9.8

※：読取誤差±0.04, *：誤差±0.1

3. 考古学資料の¹⁴C年代測定 I

次に、実際の青銅器資料から採取した緑青について¹⁴C年代測定を行った。まずは、爵とよばれる古代中国の青銅器である。一般に、爵は三本の足・二本の角・注口・取手を有し、酒器として用いられたと考えられている。本研究では、5点の爵から緑青を採取し、CO₂の抽出を行った。これらの爵は出土地は不明であり、年代も不詳であるが、夏(BC2070年頃～BC1600年頃)・殷(BC1600年頃～BC1046年頃)・周(BC1046年頃～BC256年)のものと考えられる。これら爵から約100 mgの緑青を採取し、Pyrex管に真空封入、250°Cで2時間加熱してCO₂を得た。また、内2点について、名古屋大学タンデトロンによって¹⁴C年代測定を実施した。結果を表3に示した。

表3. 古代中国の爵についてのCO₂抽出と¹⁴C年代測定

資料 No.	緑青 [mg]	CO ₂ * [mgC]	収率 [%]	¹⁴ C年代 [BP]	較正暦年代 [cal BC]
1	87.4	1.11	25.4	2153±21	338-169
2	119.7	1.34	22.3	3623±25	2027-1940
3	91.1	0.45	9.8	—	—
4	89.2	1.28	28.6	—	—
5	82.0	0.89	21.7	—	—

※：読取誤差±0.04

表3に示されるように、爵の緑青から得られたCO₂は、合成した緑青に比べて、低い収率を示している。すなわち、合成した緑青では約93%あった収率が、爵については10-28%と約1/3に低下している。その原因として、まず、爵から採取した緑青に土壌や青銅などの不純物が混入していたことが考えられる。また、合成した緑青に比べて実際の緑青の分解温度が高く、CO₂の収率が低くなっている可能性もある。収率の上昇は、測定に要する緑青の量の低減につながるものであるため、この点については今後の検討課題としたい。一方、¹⁴C年代および較正暦年代は、夏～周代の範囲にあり、古い時代の炭素が保持されており、現代炭素との置換がないことを示している。すなわち、「緑青は一旦形成されるとそれ以上の新たな緑青の形成を阻止する」という保存科学の分野でいわれていた緑青の性質が実証されたといえることができる。

4. 考古学資料の¹⁴C年代測定 II

和歌山県日高郡天音山道成寺には、鐘巻銅鐸とよばれる弥生後期の銅鐸が伝えられている。この銅鐸は、宝暦12(1762)年に道成寺南方の水田から出土したものであり、現在は和歌山県の県指定文化財になっている。2010年度に、元興寺文化財研究所において、この鐘巻銅鐸の調査・修理が実施された。本研究では、この修復の際に採取された緑青について¹⁴C年代測定を行った。

鐘巻銅鐸表面から採取した緑青計4点を真空中で加熱し(250°C, 2h)、生成したCO₂からグラファイトを調製した。その¹⁴C年代を(株)パレオ・ラボCompact AMSによって測定した。結果を表4に示した。

鐘巻銅鐸の較正暦年代は、3世紀中頃もしくは4世紀初頭に相当する値を示している。鐘巻銅鐸の考古学的な年代は弥生後期のものとされている。弥生後期・弥生終末期(古墳出現期)・古墳前期の絶対年代については諸説あるが、古墳前期が3世紀中頃をさかのぼることはないであろう。そう考えると鐘巻銅鐸の緑青について得られた年代は、考古学的な年代と重なっているといえることができる。また、銅鐸が廃棄・埋納などされ、緑青が生成するまでの時間差を考慮すると、考古学的な年代とほぼ一致しているといえよう。

表4. 道成寺鐘巻銅鐸についてのCO₂抽出と¹⁴C年代測定

資料 No.	緑青 [mg]	CO ₂ * [mgC]	収率 [%]	¹⁴ C年代 [BP]	較正暦年代* [cal AD]
1	140.4	0.49	4.8	1799±64	130(236)261, 280()325
2	280.3	1.04	5.2	1701±22	263()278, 329(345,373,376)391
3	521.1	2.85	7.6	1771±22	236(246)258, 298()320
4	521.1	2.85	7.6	1765±26	237(251)260, 282()324
平均				1759±19	241(254)260, 282(310,310)324

※：読取誤差±0.04

*：¹⁴C年代の中央値を較正した値を()の中に、誤差の両限を較正した値を()の外に示した。

5. おわりに

本研究では、緑青からCO₂を生成する反応の条件を明らかにした上で、考古資料に適用し、¹⁴C年代測定を行った。その結果、緑青に含まれる炭素は、後世のCO₂と置換することなく、最初に形成された緑青が保存されていることが示された。これは、青銅器に対する¹⁴C年代測定法の有効性を実証した初例である。今後、考古学的年代の判明した青銅器についての測定例を増やし、更なる実証を重ねたいと考えている。

謝辞

本研究の一部には、平成27年度～平成29年度日本学術振興会科学研究費補助金挑戦萌芽的研究(課題番号:15K12443, 研究代表者; 小田寛貴)を使用しました。記して感謝いたします。

本研究の趣旨をご理解いただき、銅鐸の緑青資料を快くご提供いただきました和歌山県日高郡天音山道成寺様のご好意に感謝いたします。

株式会社パレオ・ラボ AMS年代測定グループの伊藤茂氏、安昭炫氏、佐藤正教氏、山形秀樹氏、小林紘一氏、Zaur Lomtadze氏、Ineza Jorjoliani氏には、¹⁴C年代測定を行うにあたり大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

参考文献

沢田正昭(1997) 金属聖遺物の保存処理. 『文化財保存科学ノート』, 近未来社, 105-140.

日本語要旨

青銅器に含まれるCuは大気中のCO₂と反応し、緑青(塩基性炭酸銅, CuCO₃・Cu(OH)₂)を生じる。保存科学の分野では、緑青は一旦形成されるとそれ以降の新たな緑青の形成を阻止する性質をもつ「良いさび」といわれている。したがって、緑青に含まれる炭素の抽出と、その¹⁴C年代測定が可能となれば、そのさびの形成年代が得られ、さらに青銅器の使用年代を求めることが実現するはずである。そこで本研究では、まず¹⁴C年代測定のための緑青の調製法を開発することを行った。その上で、考古学的な視点から年代の判明している道成寺鐘巻銅鐸の緑青について¹⁴C年代測定をし、3世紀中頃もしくは4世紀初頭に相当する結果を得た。この結果から、緑青が形成当時の大気中CO₂を保持していることが実証された。