

令和 6 年 6 月 16 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K20718

研究課題名（和文）緑青からの炭素抽出法の開発と、青銅器に対して炭素14年代測定法がもつ有効性の実証

研究課題名（英文）Development of carbon extraction method from verdigris and demonstration of effectiveness of carbon-14 dating for bronzeware

研究代表者

小田 寛貴（Oda, Hirotaka）

名古屋大学・宇宙地球環境研究所・助教

研究者番号：30293690

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：緑青は、青銅器中のCuと大気中のCO<sub>2</sub>とが反応し生成する。緑青は一旦形成されると新たな緑青の形成を阻止する。従って、緑青からの炭素抽出と、その14C年代測定が可能となれば、緑青の形成年代、青銅器の使用年代を得ることが実現する。本研究では、真空中での緑青の加熱分解により、正確な年代を与える反応条件を決定した。また、分析に供する緑青の量に限りがあるため、少量での測定が可能なセメントイト合成法の検討を行った。その結果、同法では従来のグラファイト化法に比べ、測定精度が低くなるという問題が指摘された。また、年代既知の青銅器について測定を行い、緑青が14C年代測定法に適した試料であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、青銅器は14C年代測定法の対象とされてこなかった。これは青銅器自体が炭素を含んでいないためである。しかし、青銅器の表面に緑青が発生する際に、大気中の炭素を固定するところに着目し、緑青の14C年代測定法の開発を試みた。分析する緑青の量に限度があり、従来の試料調製法では測定ができないことがあるため、新たな試料調製法についても検討を行った。その結果、測定精度が低くなるという問題点が示されたが、この解決は今後の課題である。青銅器の年代が自然科学的手法により明らかになれば、考古学・文献史学等に新たな情報をもたらすことになり、より精緻な歴史観、また全く新しい歴史観を導き出す手法となるであろう。

研究成果の概要（英文）：Verdigris is produced by the reaction between Cu in bronzeware and CO<sub>2</sub> in the atmosphere. Once verdigris has formed, it inhibits the formation of new verdigris. Therefore, if it becomes possible to extract carbon from verdigris and measure its 14C dating, it will be possible to determine the age of formation and use of bronzeware. In this study, we determined reaction conditions that yield accurate ages with high yield through thermal decomposition of verdigris in vacuum. In addition, since the amount of verdigris that can be analyzed is limited, we investigated a cementite synthesis method that allows measurement of small amounts. As a result, it was pointed out that this method had lower measurement precision than the conventional graphitization method. We also conducted measurements on bronzewares of known age and demonstrated that the verdigris is suitable for the 14C dating method.

研究分野：文化財科学

キーワード：青銅器 緑青 炭素14年代測定法

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

周知のとおり、炭素 14 年代測定法は考古遺物の年代を測定する自然科学的な手法の一つである。しかしながら主要な対象資料は、木炭・樹木・骨といった動植物の遺骸に限定されてきた、それは、この手法の対象となる試料に、大気中の二酸化炭素から形成された物質という条件が課されるためである。しかも、食物連鎖を通じて、それらが生きていた時代の大气中の CO<sub>2</sub> を固定したものである。さらに、その生命活動の停止後、外界の炭素と交換をすることがない閉鎖系を維持してきたことも必要となる。そして、「生命活動の停止した時」が炭素 14 年代として測定され、この自然科学的年代から、その資料が歴史の中に何らかの役割をもった“道具”として登場した年代、すなわち歴史学的な年代を推定するのである。上記の条件を満たすものとして第一に連想されるものが動植物であるが故に、青銅器をはじめ石器・陶器・ガラスなどの無生物は炭素 14 年代測定法の対象としてはみなされてこなかったわけである。但し、鉄器や鉄滓などの鉄製遺物は例外であり、炭素 14 年代測定法を適用することができる。これは、砂鉄や鉄鉱石を木炭によって還元することで、鉄器の原料となる鋼が生産される故に、その炭素が鉄製遺物に含まれているためである。しかし、これも木炭という動植物の遺骸を測定していることとなる。

こうした状況の中、報告者らは、以下のような着想を得た。青銅器に対する炭素 14 年代測定法についての着想である。緑青は、青銅器中の Cu と大気中の CO<sub>2</sub> とから生成される。緑青は一旦形成されると緻密な皮膜を形成し、それ以上の緑青形成を防止し、腐食の進行を抑制する。これは、保存科学の分野で、緑青が「良い錆」といわれるゆえんである。それ故、青銅器には使用しないし廃棄された頃に生じた最初の緑青が残存しているはずである。また、緑青は加熱により二酸化炭素に分解される。故に、緑青に含まれる炭素を加熱によって CO<sub>2</sub> という形で抽出することができれば、炭素 14 年代測定法を適用することができ、緑青が形成された年代、さらには青銅器の使用・廃棄年代を求めることが実現するのである。

### 2. 研究の目的

青銅器表面に発生する緑青は、青銅中の銅と大気中二酸化炭素から形成される錆である。緑青は、一旦形成されると緻密な被膜となり、それ以降の新たな緑青発生を阻止する性質を持っている。すなわち、緑青は生物ではないが、炭素 14 年代測定法の対象試料となりうる条件を満たしているのである。この点に着目し、本研究では、緑青からの炭素抽出法を開発することを第一の目的とし、その上で従来不可能とされてきた青銅器を直接試料とした <sup>14</sup>C 年代測定法の有効性を実証することを第二の目的とした。すなわち、炭素 14 年代測定法の適用可能な考古資料の範疇を広げるところ、また、これまで青銅器の年代を知るためには、遺跡の同じ層から出土した木炭等の炭素 14 年代を測定しその値から推定するよりほかに手段がなかった。このように従来間接的にしか年代を知り得なかった青銅器について、直接測定を可能にするところに本研究の目的がある。

### 3. 研究の方法

上述した本研究の第一・第二の目的に対応させて、以下の二段階で研究を遂行する。

第一段階は、「緑青からの炭素抽出法の開発」である。炭素 14 法では、まず、試料から炭素のみを真空中において抽出する必要がある。そこで本研究では、青銅器の緑青から炭素を抽出する化学処理法を開発することを第一の研究段階とした。木炭や樹木の場合、その炭素抽出法は以下の通りである。まず、試料を酸化銅とともに真空中で燃焼させ二酸化炭素 CO<sub>2</sub> とする。次いでこれを水素と反応させ、炭素の単体であるグラファイト C を合成する。これを加速器質量分析計に装填し、炭素 14 年代を測定する。すなわち、緑青からも CO<sub>2</sub> を発生させることができれば、以降は他の試料と同様に炭素 14 年代測定が可能となるのである。緑青の化学組成は CuCO<sub>3</sub>・Cu(OH)<sub>2</sub> であり、大気中では、200 以上の加熱もしくはリン酸との反応で、CO<sub>2</sub> が発生する。前者を加熱分解、後者をリン酸分解とよぶこととする。しかし、炭素 14 法における炭素抽出は、これを真空中において行う必要がある。そこで、まずは真空中での緑青からの CO<sub>2</sub> 発生法の開発を行う。また、炭素 14 法では、これに加えて、試料以外の汚染物(青銅器に付着した土壌や埃など)の影響を受けることなく緑青由来の炭素のみを抽出すること、また、より少量の試料から高収率で抽出することが求められる。そのため、真空中での CO<sub>2</sub> 発生法の開発に加えて、加熱分解法・リン酸分解法の各々について、最適な反応条件(加熱温度・反応時間)を確定することが必要である。すなわち、各々の反応条件によって生成させた CO<sub>2</sub> について炭素 14 年代測定を行い、正確な年代を与える反応条件を確定することで、炭素 14 法のための緑青炭素抽出法を確立する。

第二段階は、「青銅器に対する炭素 14 法がもつ有効性の実証」である。青銅器に限らず炭素 14 年代測定を行う目的は、その資料が何らかの役割をもった道具として歴史の中に登場した歴史学的年代を探求するところにある。すなわち、炭素 14 年代という自然科学的な数値ではなく、土器であれば煮炊きに使用された年代、古文書ならば書かれた年代、これらが探求すべき年代である。そこで本研究では、炭素 14 法が青銅器の歴史学的年代を探求する上で、有効な手法となることを実証する点を第二の研究段階とした。この実証のためには、考古学的な視点から制作年

代・使用年代の判明している青銅器の緑青を収集し、その炭素 14 年代測定を行うことが最良の方法となる。そこでまずは、青銅器資料の収集と、考古学的・歴史学的視点からその制作年代・使用年代の判定を行う。その上で、青銅器から測定試料とする緑青を採取する。次に、採取した緑青について、上記の研究において開発した炭素抽出法を用いて炭素 14 年代測定を実施する。その上で、制作・使用年代と炭素 14 年代を比較することで、青銅器に対する炭素 14 法の有効性を実証する。

#### 4. 研究成果

(1) 青銅器から採取した緑青は、量に限度があり、基礎実験には実質的に利用できない。そこで、以下の加熱温度の評価実験には、緑青と同じ組成式をもつ鉱物である孔雀石と藍銅鉱、および、炭酸ナトリウムから調製した塩基性炭酸銅を用いた。約 50mg の孔雀石・塩基性炭酸銅を Pyrex ガラス管に真空封入し、100, 150, 200, 250, 300, 350 の各温度で 2 時間加熱した。

その結果、孔雀石を試料とした場合、250 で 4.1%, 300 では 46.3% と部分的な分解しか生じておらず、90% 以上の安定した収率で二酸化炭素を得るには 350 以上の加熱が必要であることが示された。また、藍銅鉱についても、孔雀石と同様に 250 の加熱では不十分であり、350 以上の加熱が必要であることが判明した。一方、合成した塩基性炭酸銅については、250 以上の加熱で 90% 以上の収率を得た。

(2) 和歌山県道成寺南方から出土した弥生時代後期の鐘巻銅鐸が、保存処理のため緑青を除去する機会があり、比較的多量の緑青が得られた。そこで、この実際の青銅器緑青についても(1)と同様に温度を変化させて、生成する二酸化炭素の収率を測定した。但し、除去された緑青には土壌なども含まれており、また緑青以外の金属酸化物も含まれていることから、約 200mg を封入した。その結果、測定に必要な炭素試料(1mg)が得られたのは 250 以上の加熱によるものであった。しかし、その収率は低く、250 で 0.55%, 300 で 0.91%, 350 で 0.85%, 400 で 1.13% であった。加熱温度と二酸化炭素収率の関係から、青銅器緑青では、最低 250 の加熱が必要であること、また、高収率であることを考慮すると 400、もしくはそれ以上の温度での加熱が必要となることが判明した。青銅器の緑青が分解した二酸化炭素の収率は、高温ほど高くなっていることが示された。しかしながら、この二酸化炭素収率の上昇は、緑青の分解が進んだためのものではなく、緑青以外の不純物の分解によるものと考えられる。

(3) 以上の実験は、2 時間の加熱によるものであったが、時間による収率の変化をみるため、合成塩基性炭酸銅を試料として 1, 2, 4 時間と時間を変化させて加熱を行った。その結果すべての資料で 90% 以上の収率を確認できた。

(4) 加熱分解法では、加熱温度が高いほど不純物中の炭素も二酸化炭素として分解され、年代地を不正確にする可能性がある。そこで、先の鐘巻銅鐸の各温度で得られた二酸化炭素からグラフアイトを調製し、加速器質量分析法による炭素 14 年代測定を行った。その結果 250 の資料は鐘巻銅鐸の考古学的年代である弥生時代後期を示した(後述する 4 回の測定の平均値にして、炭素 14 年代:  $1759 \pm 19$ [BP], 較正年代 241(254)260, 282(310, 310)324[cal AD])。しかし、300 の加熱では優位に古い炭素 14 年代( $1902 \pm 20$ [BP]) が得られ、それ以上の加熱では、温度上昇とともに、350 で  $2039 \pm 21$ [BP], 400 で  $2205 \pm 20$ [BP] と、炭素 14 年代が古くなる傾向が示された。この傾向は、土壌中に含まれる炭素が加熱温度上昇に伴い二酸化炭素となり混入したためであると考えられる。

(5) 以上の結果から、まずは、正確な  $^{14}\text{C}$  年代を与えるための加熱分解法の条件は、「250 で 2 時間加熱」と結論付けることができる。(但し、不純物の種類によっては 250 で二酸化炭素へと変化する可能性があるため、他の資料においても 250 で不純物が混入しないと明言することはできない段階である)。そこで、この条件において鐘巻銅鐸の別の部位から剥落した 4 点の緑青片について測定を行った。結果は、炭素 14 年代:  $1799 \pm 64$ [BP], 較正年代: 130(236)261, 280( )325[cal AD], 炭素 14 年代:  $1701 \pm 22$ [BP], 較正年代: 263( )278, 329(345, 373, 376)391[cal AD], 炭素 14 年代:  $1771 \pm 22$ , 較正年代: [236(246)258, 298( )320[BP] [cal AD], 炭素 14 年代:  $1765 \pm 26$ [BP], 較正年代: 237(251)260, 282( )324[cal AD] ( ( ) 内にある数値は炭素 14 年代の中央値を構成した値であり、( ) 外の値は誤差の両限を構成したものである) である。後世曲線の凹凸の関係から 4 世紀まで誤差が広がっているが、年代の中央値を構成した結果は 3 世紀半ばに集中していることがわかる。

(6) 考古学的年代既知の資料として二つ目は、島根県出雲市出雲大社の垂木先金具である。これらは平成の大遷宮(2013 年)に伴い、本殿の垂木から取り外された金具である。すなわち、昭和の遷宮(1953 年)に際し制作されたものである。ITK 1 ~ 4 と名づけた 4 枚の金具より緑青を採取したが、ITK 2 と 4 は測定に必要な量を確保できないと判断し、2 枚の金具片より採取した緑青をまとめて 1 資料とした。これらの炭素 14 年代測定の結果化は、ITK 1 で、炭素 14 年代が  $-442 \pm 18$  BP, 較正年代にして 1956-1957[cal AD], ITK 2 & 4 で 炭素 14 年代が  $-507 \pm 20$  BP, 較正年代が 1957 [cal AD], ITK 3 で、炭素 14 年代が  $-843 \pm 20$  BP, 較正年代で 1957-1958[cal AD] であった。炭素 14 年代がマイナスの値を示し、較正年代の誤差がほとんどないのは、大気中核実験による人工的炭素 14 の影響である。

これら金具のは炭素 14 年代は、1953 年の遷宮に際し制作され、外気にさらされ、最初に緑青が発生した後、後世の緑青が生成していないということを示している。較正年代は 1957[cal AD]、

前後を示しているが、この年に一度に緑青が生成したと知るよりも、1953年から10年程度かけて緑青が形成され、その平均的な値として1957[cal AD]という値を示していると考えの方が自然であろう。保存科学の分野で言われていた「緑青は良い錆」ということが炭素14年代からも証明されたことになる。また、これは緑青が示す較正年代と、青銅器が制作された年代との数年程度の差しかないことを示している。

(7)本研究では、加熱分解法とは異なる反応を用いた緑青の試料調製法の開発も行った。加熱分解による不純物由来の二酸化炭素の混入を防ぐため、常温における反応、すなわち真空中でリン酸により緑青を分解する手法を確立した。二股試験管の一方に緑青、もう一方にリン酸を入れ真空にしたのち封入し、両者を反応させることで、緑青中の炭素を二酸化炭素として抽出する方法である。

未発表のデータであるため資料の詳述を避けるが、弥生時代の銅鏡三面について加熱分解法により炭素14年代測定を行い、弥生時代の較正年代を得た。そのうち二面については試料が十分量あったため、リン酸による分解法を適用したところ結果加熱分解法の結果と誤差範囲内で一致する結果が得られた。

そこで、道成寺の鐘巻銅鐸にも、リン酸分解法を適用したが、炭素14年代で $1364 \pm 17$ [BP]、較正年代では7世紀に相当する結果となった。すなわち、新しい炭素が混入していることを示している。この問題は今後の課題の一つであるが、常温でリン酸との反応を利用していることから、環境中の二酸化炭素が炭酸塩の形で遺物に混入している可能性が考えられる。

(8)青銅器から採取される緑青には限度がある。特に、コインやキセルなど小型の資料である。そこで、少量での測定が可能なセメント合成法の検討を行った。その結果、同法では従来のグラファイト化法に比べ、測定精度が低くなるという問題が指摘された。青銅器をはじめ考古資料・歴史史料では、少量の試料採取が要求されることから、さらにこれに代わる調製法を検討することも今後の課題の一つである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 中村俊夫, 南 雅代, 山根雅子, 小田寛貴, 池田晃子, 小坂由紀子, 西田真砂美, 若杉勇輝, 佐藤里名, 澤田陸, 酢屋徳啓, 北川浩之	4. 巻 27
2. 論文標題 名古屋大学タンデロンAMS14Cシステムの現状と利用(2020)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書	6. 最初と最後の頁 28-33
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小田寛貴, 塚本敏夫, 山田哲也
2. 発表標題 青銅器への炭素14年代測定法適用の可能性 - 道成寺鐘巻銅鐸・出雲大社垂木先金具の測定結果から -
3. 学会等名 貨幣考古学2022年度研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小田寛貴
2. 発表標題 炭素14で探る歴史時代 - 蝦夷錦・古文書・鉄の年代測定 -
3. 学会等名 令和4年度函館市北方民族資料館特別企画
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小田寛貴
2. 発表標題 青銅器に対する炭素14年代測定の可能性と寛治元年銘経筒の炭素14年代
3. 学会等名 寛治元年銘経筒検討会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	山田 哲也  (Yamada Tetsuya)  (80261212)	公益財団法人元興寺文化財研究所・研究部・研究員   (84601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------