

平成 30 年 9 月 4 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K12443

研究課題名(和文)放射性炭素年代測定のための青銅器の新試料調製法の開発と考古資料への適用

研究課題名(英文) Development of the preparation methods for radiocarbon dating of bronze implement and its application to archaeological samples

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) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：青銅器中のCuは大気中CO₂と反応し、緑青を生じる。緑青は一旦形成されると新たな緑青の形成を阻止する「良いさび」といわれている。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、さらには青銅器の使用年代を求めることが実現する。本研究では、まず二つの緑青調製法の開発を行った。一つは加熱分解法であり、高収率で正確な年代を与える反応条件を確定した。もう一方はリン酸分解法であり、専用の二股試験管を製作し、緑青からの炭素抽出に成功した。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。

研究成果の概要(英文)：Radiocarbon dating is a useful method for samples which contain carbon derived from CO₂ in the atmosphere. Verdigris, CuCO₃·Cu(OH)₂, is rust produced on bronze implement. The reactants are Cu in bronze and CO₂ in the atmosphere. Generated verdigris will be a close film and restrains generation of new rust. Therefore, verdigris should preserve carbon of the atmosphere when it was formed. In the first, we developed two carbon extraction methods from verdigris. One is the dry method of carbon extraction by heating in vacuumed glass tube. We decided the details of the reaction condition which gives high yield and accurate radiocarbon age. Another is the wet method by reaction with phosphoric acid. We made special bifurcated tube for the reaction and succeeded in generating CO₂ from verdigris. Then, we applied the methods for archaeological samples of known age. The accumulated examples of radiocarbon dating of verdigris showed that verdigris is a suitable sample for radiocarbon dating.

研究分野：年代測定

キーワード：青銅器 放射性炭素 試料調製法

1. 研究開始当初の背景

^{14}C 年代測定法の対象となる試料の大部分は、遺跡から出土した炭や木片、土器に付着したおこげ、古文書・古写経などの和紙、獣骨・人骨・貝殻などである。これらは、いずれも動植物の遺骸であり、食物連鎖を通じて、それらが生きていた時代の気中の CO_2 を固定したものである。さらに、 ^{14}C 年代測定法の対象となるには、その死後、外界との炭素交換をすることない閉鎖系を維持してきたことが条件となる。それ故、石器をはじめ陶器・金属などの炭素を含まない資料について、 ^{14}C 年代測定法を用いることはできない。但し、鉄器や鉄滓などの鉄製遺物は例外であり、 ^{14}C 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。

これまで国内外において、鉄製遺物以外の金属について ^{14}C 年代が測定された例はなかった。しかし、報告者らは、以下のような青銅器に対する ^{14}C 年代測定法についての着想を得た。緑青は、青銅器中の Cu と大気中 CO_2 から生成される。緑青は一旦形成されるとそれ以上の腐食を抑制する「良いさび」といわれる。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_2 という形で抽出することができれば、 ^{14}C 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。

この着想に基づき、紀元前の爵2点、和歌山県道成寺南方出土の鐘巻銅鐸(弥生後期)1点について、加熱分解法により炭素を抽出し、各々 2153 ± 21 [BP]・ 3623 ± 25 [BP]・ 1759 ± 19 [BP] という ^{14}C 年代を得た。これは緑青に青銅器使用時の炭素が保存されている可能性が極めて高いことを示している。但し、鐘巻銅鐸の ^{14}C 年代は、較正暦年代では 241 ~ 260, 282 ~ 324 [cal AD] に相当し、弥生後期という考古代に上限がかかるものの、平均値はやや新しい値を示している。この年代差が有意なものであるとすれば、銅鐸が廃棄され緑青が生じるまでの時間差以外に、加熱分解法における不純物による汚染に起因する部分があるのかを解明し、かつ正確な ^{14}C 年代を与える反応条件を明らかにする必要性があった。また、その上で青銅器に対する ^{14}C 年代測定法の有効性をより多くの考古資料の測定例から実証する必要性があった。

2. 研究の目的

青銅器に発生する緑青 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) は、青銅器に含まれる Cu と大気中の CO_2 から生成されたものであり、その ^{14}C 年代測定を行うことができる。現在、緑青に含まれる炭素を

抽出するために、緑青を加熱分解する方法が採られている。しかし、この抽出法では、不純物の影響が評価されておらず、正確な ^{14}C 年代が得られていない可能性がある。そこで、本研究では、加熱分解法における不純物の影響を評価すること、および、正確な ^{14}C 年代を与える加熱分解法の条件を確定することを第一の目的とした。具体的には、まず緑青と化学組成の等しい鉱物である孔雀石を試料として、その加熱温度を変え、生成した二酸化炭素を定量する。その結果を合成した塩基性炭酸銅を試料とした先行研究の結果と比較することで、十分な二酸化炭素を生成するための最低温度を決定する。さらに、和歌山県道成寺南方出土の鐘巻銅鐸から採取した緑青を用いて、同様に加熱温度を変えて、二酸化炭素を生成し、その ^{14}C 年代測定を行うことで、正確度の高い ^{14}C 年代を与える反応条件を確定する。

また、加熱分解法の最適条件を決定する研究を進める一方で、常温における新たな緑青の調製法を開発することも第二の目的とした。

こうした方法論の開発・改良を進めるとともに、考古学的な視点や歴史的な視点から使用された年代が判明している青銅器の緑青を収集し、これらについて ^{14}C 年代測定を行う。この年代既知資料の ^{14}C 年代測定を実施することで、青銅器に対する ^{14}C 年代測定法の有効性を実証することを第三の目的とした。

3. 研究の方法

(1) まず、緑青の加熱分解法における不純物の影響を評価すること、および、正確な ^{14}C 年代を与える加熱分解法の条件を確定することを目的に、鉱物を試料として、以下のような研究を実施した。

緑青の主成分は、塩基性炭酸銅である。合成した塩基性炭酸銅を試料として、パイレット管に真空封入し、加熱温度および加熱時間を変化させて、生成した二酸化炭素の定量を行う先行研究を行った。その結果から、塩基性炭酸銅は、250 以上かつ1時間以上の加熱によって、85%以上の収率で二酸化炭素に分解されることが分かっている。しかしながら、この結果は人工的に合成した塩基性炭酸銅の結果である。そこで本研究では、塩基性炭酸銅を主成分とする自然物である孔雀石を試料として同様の実験を行った。ただし、加熱は電気炉で行い、加熱時間は既定の温度に昇温するまでの時間と冷却してガラス管封入試料を電気炉から取り出すまでの時間を含めて2時間とし、既定の温度での加熱時間が1時間以上になるようにした。

この実験によって、加熱温度が 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 のときに生成した二酸化炭素の収率は、各々 0%, 0.5%, 0.5%, 4.1%, 46.3%, 93.4%, 94.7% となる結果が得られた。合成した塩基

性炭酸銅では、250 以上の加熱で収率が85%以上となるのに対して、鉱物である孔雀石では、250, 300 では部分的な分解しか生じておらず、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。

この結果を受けて、同じく塩基性炭酸銅を主成分とする鉱物である藍銅鉱について、250 および350 での加熱を行った。その結果、二酸化炭素の収率は、250 では2.7%、350 では108.0%との結果を得た。350 の結果が100%を超えているのは、藍銅鉱中に他の炭素を含む不純物が含有されていることなどが考えられるが、孔雀石と同様に250 の加熱では不十分であることが判明した。

(2) この鉱物について得られた結果を受けて、次に、実際の考古資料から採取した緑青について同様の実験を行った。

緑青試料は、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から採取した。この資料については、250, 2時間の加熱によって生成した二酸化炭素に対し行った¹⁴C年代測定によって、241~260, 282~324 [cal AD]という弥生時代後期にかかる較正暦年代が得られている。

100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 で、2時間加熱した際に生成した二酸化炭素の収率は、各々、0%, 0.1%, 1.5%, 10.1%, 16.8%, 15.6%, 20.7%という値であった。

まず、合成した塩基性炭酸銅および孔雀石・藍銅鉱という鉱物に比べると、最大の収率が20.7%と低いことが指摘できる。次に、二酸化炭素は250 の加熱で放出されはじめ、その以下の温度では、十分な二酸化炭素が得られないことがわかる。

また、250 では10.1%であった二酸化炭素収率が、300, 350, 400 と高温での加熱になるにしたがって、少しずつ上昇していることが指摘できる。この結果から、青銅器緑青から二酸化炭素を抽出する加熱分解法の条件としては、収率だけを考慮すると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示された。

(3) 鐘巻銅鐸の緑青から抽出された二酸化炭素の収率は、高温ほど高くなっているが、この二酸化炭素の上昇は、緑青の分解が進んだためのものではない可能性がある。すなわち、緑青以外に炭素を含む不純物が混入していることを想定すると、これらが高温加熱により二酸化炭素として放出されていることが考えられる。そこで、300 以上の各温度の加熱によって得られた二酸化炭素について、加速器質量分析計を用いた¹⁴C年代測定を行った。

その結果、300 の加熱試料では 1902 ± 20 [BP]、350 の試料では 2039 ± 21 [BP]、400 の試料では 2205 ± 20 [BP]という¹⁴C年代が得られた。これらは較正暦年代に換算す

ると、各々、73~127 [cal AD]、53~37, 29~23, 10~2 [cal BC]、357~343, 325~280, 257~242, 239~204 [cal AD]に相当する。すなわち、加熱温度の上昇にともない較正暦年代は古くなる傾向が伺える。また、最も新しい結果を示した300 の試料であっても、73~127 [cal AD]という弥生時代後期とするには古すぎる結果を示している。これに対し、250 加熱の試料では、収率は10.1%と低いものの、241~260, 282~324 [cal AD]という弥生時代後期にかかる較正暦年代を示している。

したがって、この鐘巻銅鐸の結果から、加熱分解法の最適な反応条件は250 で2時間の加熱であると結論付けることができた。

(4) 本研究によって、上記の通り加熱分解法の最適条件が250 で2時間の加熱と決定されたが、異なる反応を用いた新たな緑青の試料調製法の開発も行った。250 では、緑青中の不純物の影響がなく、正確な¹⁴C年代が得られることが示されたが、これは道成寺鐘巻銅鐸についてのことであり、一般化するためには、他の年代既知の考古資料についても、調製・測定の実例を蓄積してゆく必要がある。しかし、その過程で、250 の加熱でも不純物の影響が出るような資料が現れる可能性がある。特に、後述する北海道伊達市出土鐸の一枚がその実例となる可能性が高い。250 以下の加熱では、合成した塩基性炭酸銅からの二酸化炭素収率がほぼ0%であることを考えると、こうした試料については、加熱分解法を適用できない可能性がある。そこで、加熱分解法に加えて、常温で緑青を分解させる新たな試料調製法の開発を行った。

塩基性炭酸銅は酸と反応することで、二酸化炭素を放出する。反応は真空中で行う必要があることを考慮し、利用する酸はリン酸とした。まずは、このリン酸分解法の反応容器として、石英製の二股試験管を考案し、その製作を行った。この二又試験管の一方の足に緑青を入れ、もう一方にリン酸を入れて、これを真空にした後、ガスバーナーで封じ切った。その後、リン酸を緑青試料に注ぎ込むことで、緑青から常温で二酸化炭素を発生させる手法を開発した。

(5) 本研究において最適条件を決定した加熱分解法を用いて、実際の考古学資料から採取した緑青について¹⁴C年代測定を行った。北海道伊達市出土鐸、大明通行寶鈔、至元通行寶鈔、中国古代青銅器爵・尊、北海道伊達市出土鐸キセル、平泉町無量光院跡出土飾り金具、弥生時代青銅鏡、兵馬備人頭備・將軍備等について¹⁴C年代を得た。

これら資料の内、考古学・歴史学の面から制作・使用年代が判明しているものの大半は、青銅緑青より得られた¹⁴C年代は、その考古学的な年代と一致する結果を示した。しかしながら、北海道伊達市出土鐸の内一枚は、約800年近く古い年代を示した。

一方、真贋判定のため年代測定を行った試料については、いずれも数千年前という極めて古い¹⁴C年代値が得られた。

4. 研究成果

(1) 緑青の加熱分解法における不純物の影響を評価し、正確な¹⁴C年代を与える加熱分解法の条件を確定するために、鉍物を試料として、加熱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。

その結果、孔雀石を試料とした場合、250、300では部分的な分解しか生じておらず、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、藍銅鉍についても、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。

(2) 鉍物について得られた結果を受け、次に、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から採取した緑青について、加熱温度を変化させ、同様の実験を行った。

その結果、二酸化炭素の収率は、最大で20.7%であり、合成した塩基性炭酸銅および孔雀石・藍銅鉍という鉍物に対して、極めて低いことが判明した。これは、青銅器から採取した緑青の中に、土壌などの埋蔵環境からの不純物、および、鏝ではなく地金である青銅(CuとSnの合金)が混入しているためであると考えられる。

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。

(3) 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なく、緑青以外の不純物の分解による可能性があり、各加熱温度で得られた二酸化炭素について¹⁴C年代測定を行った。

その結果、加熱温度の上昇にともない較正暦年代は古くなる傾向が示された。250の加熱では考古学的な年代と一致する値が得られているが、300加熱の試料で、既に考古学的な年代よりも有意に古い結果を示した。

現在は鐘巻銅鐸1例のみからの結論であり、他の考古資料にも適用できる一般的なものとするにはより多くの実例が必要となるが、このことから、収率だけでなく、正確な¹⁴C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。

(4) 本研究では、加熱分解法とは異なる反応を用いた新たな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、常温において真空中でリン酸により緑青を分解する手法を

確立した。

この新たな緑青調製法には、二股試験管の製作費、ガラス管中での反応の進行に要する時間、生成した二酸化炭素を精製用真空ラインへ導入するシステムの改良などをはじめとしていくつかの課題が残されている。しかし、実際に緑青からの二酸化炭素の生成に成功したことから、今後、手法の開発と改良によって、加熱分解法に代わる新たな緑青調製法となることが期待できる。

(5) 加熱分解法を用いて、実際の考古学資料から採取した緑青について¹⁴C年代測定を行った。

考古学・歴史学の面から制作・使用年代が判明しているものの大半は、青銅緑青より得られた¹⁴C年代は、その考古学的な年代と一致する結果を示し、緑青が¹⁴C年代測定に適した試料であることが、より多くの資料について実証された。

しかしながら、北海道伊達市出土鐸の内の一枚からは、約800年近く古い¹⁴C年代が得られた。これは、古い時代の青銅器を再利用したという歴史的な要因の可能性も考えられるが、一方で、加熱分解法によって土壌などの不純物が緑青と同時に分解され、¹⁴C年代に影響を与えているという自然科学的な要因が存在する可能性も示している。すなわち、本研究によって、加熱分解法の最適条件は、「250で2時間加熱」と結論付けたが、資料によっては、この条件でも正確な¹⁴C年代を与えられない可能性が残ることが示された。この点からも、加熱分解法に代わる常温でのリン酸分解法を一般化させる必要性があるということができる。

一方、偽物である可能性が高く、真贋判定のために年代測定を行った資料については、いずれも数千年前という極めて古い¹⁴C年代値が得られた。青銅器をはじめ文化財の偽物製作の方法については、偽物製作者の間では情報が共有されうるが、一般には、明らかになっていない部分が極めて多い。しかし、これら真贋判定のために行った¹⁴C年代測定の結果を見るに、青銅器の偽物製作の段階において、有機化合物のような古い炭素を含む薬品が使用されている可能性、ないしは、石油・石炭などの化石燃料が原料として利用されている可能性が高いことが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計8件)

小田寛貴・北海道伊達市有珠オヤコツ遺跡出土鐸の¹⁴C年代測定・国際シンポジウム「中近世のアイヌ文化の再構築をめざした学融合的研究」. 2017.

Oda, H. Radiocarbon dating of bronze implement. Invite lecture at the Russian Academy of Science. 2017.

小田寛貴,山田哲也,塚本敏夫,加藤丈典.
塩基性炭酸銅・緑青・孔雀石の自己分解温度と¹⁴C年代測定に最適な緑青の分解温度.
第29回(2016年度)名古屋大学宇宙地球環境研究所年代測定研究シンポジウム.2017.
小田寛貴,山田哲也,塚本敏夫.青銅器の¹⁴C年代測定のための試料調製法の開発 - 塩基性炭酸銅・緑青・孔雀石の自己分解温度について -. 2016日本放射化学会年会・第60回放射化学討論会.2016.

小田寛貴,塚本敏夫,山田哲也.¹⁴C年代測定のための青銅器資料の試料調製法の開発と考古資料への適用.第18回AMSシンポジウム.2016.

小田寛貴,塚本敏夫,山田哲也・加藤丈典.
青銅器の緑青を用いた年代測定の可能性.
第28回(2015年度)名古屋大学宇宙地球環境研究所・年代測定研究部シンポジウム2016.

小田寛貴,塚本敏夫,山田哲也.青銅器に対する炭素¹⁴年代測定の可能性 出雲大社本殿垂木先金具の測定結果から . 2015日本放射化学会年会・第59回放射化学討論会.2015.

小田寛貴,塚本敏夫,山田哲也,加藤丈典.
青銅器の炭素¹⁴年代測定の可能性と考古学資料への適用.文化財科学会第32回大会.2015.

6. 研究組織

(1)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

(2)研究分担者

山田 哲也 (YAMADA Tetsuya)
(財)元興寺文化財研究所・研究部・研究員
研究者番号：80261212

(3)連携研究者

塚本 敏夫 (YSUKAMOTO Toshio)
(財)元興寺文化財研究所・研究部・総括研究員
研究者番号：30241269