

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 1 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24650586

研究課題名(和文) 青銅器の放射性炭素年代測定に向けた基礎研究

研究課題名(英文) Basic study on possibility of radiocarbon dating of bronze implement

研究代表者

小田 寛貴 (Oda, Hirotaka)

名古屋大学・年代測定総合研究センター・助教

研究者番号：30293690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：緑青は、青銅器に発生するさびである。これは青銅中の銅と大気中の二酸化炭素から生成されたものである。また、緑青は一旦形成されるとそれ以上新たな緑青の形成を阻止する性質をもっている。そこで、本研究では、緑青の放射性炭素年代測定の実現を目的とした基礎研究を行った。まず、緑青に含まれる炭素の抽出法を開発した。その上で、考古学的な年代の判明している青銅器に適用し、その炭素がさびの形成された当時の大気中二酸化炭素に由来するものであることを実証した。以上の成果によって、緑青の放射性炭素年代から、そのさびが形成された年代が得られ、さらに青銅器が使用された年代を求めることが可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Verdigris is rust produced on the surface of bronze implement. The reactants are Cu which contains bronze and carbon dioxide in the atmosphere. When verdigris is formed once, it will be a close film and restrains generation of new rust. Therefore, verdigris should preserve carbon of the atmosphere when it was formed. The purpose of this study is to prove the possibility of radiocarbon dating of bronze. In the first, by preparatory experiments, we clarified that verdigris releases carbon dioxide by heating at 250 for 1 hour. Then, we applied the extraction method for archaeological samples of known age and radiocarbon ages were measured. The archaeological ages includes their calibrated radiocarbon ages. The result of archaeological samples shows that verdigris preserves carbon of the atmosphere when it was formed and verdigris is a suitable sample for radiocarbon dating.

研究分野：年代測定

キーワード：年代測定 青銅器 緑青

1. 研究開始当初の背景

^{14}C 年代測定法は、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・貝殻などについて適用されることの多い年代測定法である。このように ^{14}C 年代測定法の対象となる資料は、動植物の遺骸であり、それらが生きていた時代の大气中の二酸化炭素を固定し、死後は、外界の炭素と交換することなく、保持してきたものである。また、陶器や金属などの炭素を含まないものについては、当然ながら適用できない。但し、鉄製遺物は例外であり、その ^{14}C 年代測定を行うことができる。これは、砂鉄や鉄鉱石から鋼が生産される際に、木炭によって還元されるため、その炭素が鉄製遺物に含まれているからである。このように研究開始当初、鉄製遺物を除き金属の ^{14}C 年代測定は行われていなかった。

しかし、我々、研究代表者・研究分担者・連携研究者は、年代既知古文書の ^{14}C 年代測定・青銅製遺物の保存処理を進める中で、以下のような「青銅器の ^{14}C 年代測定」についての着想を得た。

緑青は、青銅器表面に発生する錆である。その成分は塩基性炭酸銅であり、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ の組成式で表される。緑青が生成する際、反応物となるのは、青銅中に含まれる Cu と大气中 $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{O}_2$ である。緑青は硬く緻密であり、青銅器表面に一旦形成されると、それ以上の腐食を抑制する性質をもつため、保存科学の分野では「良いさび」といわれている。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ことになる。そのため、緑青に含まれる炭素を抽出することができれば、その ^{14}C 年代測定によって緑青が形成された年代を求めることが実現する。さらに、考古学的な年代の判明している青銅器の緑青について測定を行うことで、青銅器の使用年代を求める上で ^{14}C 年代測定法がもつ有効性を検証することが可能となる。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目的は、上記の「青銅器の ^{14}C 年代測定」についての着想を実証するところにある。

そこで本研究では、まず ^{14}C 年代測定のための緑青の化学処理法を開発することを第一の目的とした。炭・木・紙などの ^{14}C 年代測定では、試料を CuO で酸化し、一旦 CO_2 にする。この CO_2 を、Fe 触媒存在下で、 H_2 によって還元し、グラファイトを合成する。得られたグラファイトの ^{14}C 濃度を加速器質量分析計によって測定することで、 ^{14}C 年代が求められる。それ故、緑青についても、そこに含まれる炭素を CO_2 の形で抽出することができれば、炭・木・紙などと同様に ^{14}C 年代を求めることが可能となる。

故に、本研究の第一の目的は、緑青からの CO_2 抽出法の開発にあるということが出来る。

また、青銅器の ^{14}C 年代測定を実現するためには、もう一つ条件がある。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」といわれている。しかし、緑青中の炭素が後世の炭素と交換されることが無く、最初の錆が形成された当時の大气中二酸化炭素に由来する炭素を、現在まで保持している必要がある。この点を実証することがもう一つの条件である。そこで、本研究では、緑青の安定性の実証と青銅器の ^{14}C 年代測定法の有効性の検証を第二の目的とした。

まず、緑青中の炭素が、外界の炭素と交換していない安定なものであることを実証するため、緑青と同じ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ という組成式をもつ孔雀石の ^{14}C 年代測定を行うこととした。また、実際の青銅器に発生した緑青に含まれる炭素が、最初の緑青形成時の大气中 CO_2 由来のものであることを実証するために、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 ^{14}C 年代測定を行うこととした。

以上の「緑青の化学処理法の開発」・「緑青の安定性の実証」・「青銅器の ^{14}C 年代測定法の有効性の実証」によって本研究は構成されている。

3. 研究の方法

(1) Dead Carbon から成る緑青の合成

緑青の化学処理法を開発するための基礎実験では、多量の緑青が必要となる。青銅器に発生した緑青は、青銅器表面に薄く生じるだけであり、基礎実験を行う上では、量が不足する。そのため、まずは、化学処理法開発の基礎実験で使用する緑青(塩基性炭酸銅)を、数グラム合成することとした。また、本研究の後に、より高収率・高純度での炭素抽出法の開発を行うために、 ^{14}C 濃度の低い、いわゆる Dead Carbon を含む緑青を合成することにした。

Dead Carbon から成る緑青の合成には、硫酸銅と炭酸ナトリウムの反応を採用した。この反応は、 $2\text{CuSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ という化学反応式で表される。この反応で合成された緑青 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 中の炭素 C は、炭酸ナトリウム Na_2CO_3 中の炭素 C に由来する。市販試薬の炭酸ナトリウムはソルベー法という石灰石を原料とした反応によって合成されたものである。それ故、炭酸ナトリウム中の炭素、ひいては合成された緑青中の炭素は、Dead Carbon に富むものとなる。このような予想に基づき、硫酸銅と炭酸ナトリウムの反応を採用した。

合成法は、以下のとおりである。約 5 g の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 100ml の水に溶解し、攪拌しつつ、約 2 g の Na_2CO_3 を添加した。気体 (CO_2) が発生し、青白色のコロイドが生成した。一晩、攪拌を行ったところ青緑色の沈澱が生成した。これを吸引濾過し、風乾させることで、約 2.2 g の $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ を得た。この合成を 2 回繰り返す行い、計 4.5 g の緑青を合成

した。

(2) 真空中における緑青の分解条件の決定
上記(1)において調製した緑青 45~50mg を Pyrex 管に真空封入して 温度を 100, 150, 200, 250, 300, 400 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, ¹³C 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 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, ¹³C 値も -10‰ で安定した値を示している。

表 1. 加熱温度と CO₂ 生成量の変化

温度 []	緑青 [mg]	CO ₂ [mgC]	収率 [%]	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

次に, 緑青 45~50mg を Pyrex 管に真空封入して, 加熱温度は 250 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 ¹³C 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, ¹³C 値も -10‰ で安定している。

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 [%]	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) 古代中国青銅器爵の ¹⁴C 年代測定

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ものと考えられている。

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 80~100mg の緑青を採取し, Pyrex 管に真空封入し, 250 で 2 時間加熱して CO₂ を抽出した。結果を表 3 に示した。

また, 内 2 点について, 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計によって ¹⁴C 年代測定を実施した。

表 3. 古代中国青銅器爵からの CO₂ 抽出

資料 No.	緑青 [mg]	CO ₂ [mgC]	収率 [%]
1	87.4	1.11	25.4
2	119.7	1.34	22.3
3	91.1	0.45	9.8
4	89.2	1.28	28.6
5	82.0	0.89	21.7

(4) 出雲大社垂木先金具

緑青に含まれる炭素が, その緑青が形成された時期の大気中 CO₂ に由来するものであることを示すために, 制作年代が判明している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。それが, 島根県出雲市の出雲大社本殿の垂木先に取り付けられていた金具である。

これは平成の大遷宮(2013 年)に伴い, 本殿より取り外されたものである。昭和の遷宮に際し制作されたものであるため, その制作年代は, 遷宮のあった 1953 年もしくはその 1~2 年前と考えられる。

4 点の金具から緑青を採取し, CO₂ を抽出した。但し, 内 2 点は ¹⁴C 年代測定を行うには量が不足していたため, 併せて 1 試料とした。それ故, 計 3 点の CO₂ について, (株)パレオ・ラボの Compact AMS によって ¹⁴C 年代測定を行った。

(5) 道成寺鐘巻銅鐸

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。

古代中国青銅器爵および出雲大社垂木先金具の ¹⁴C 年代測定の研究成果は, 後述する通り, 緑青の ¹⁴C 年代測定が青銅器の制作年代を決定する上で有効な手法となることを示している。

本研究では, この研究成果の上に立ち, 鐘巻銅鐸の使用年代を求めべく, 修復の際に採取された緑青 4 点について ¹⁴C 年代測定を行った。

4. 研究成果

(1) Dead Carbon から成る緑青の合成

硫酸銅と炭酸ナトリウムの反応によって調製した緑青(塩基性炭酸銅)の ¹⁴C 年代測定を名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計によって行った。測定は 2 回行い, その結果, 14800 ± 360BP, 14290 ± 280BP という値を得た。

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、検出限界以下の完全なDead Carbonではなく、14800 ± 360BP, 14290 ± 280BPという年代値をもつ緑青となったと考えられる。

但し、基礎実験で使用するには十分な量の緑青が合成できた。また、より高収率・高純度での炭素抽出法の開発を行うためには、十分に¹⁴C濃度の低い緑青を合成することができた。

(2) 真空中における緑青の分解条件の決定

表1と表2は、Pyrex管に真空封入した緑青の加熱温度および加熱時間を変化させて、生成するCO₂の定量を行った実験の結果である。この表が示すように、真空中において、1h以上、250以上の加熱で、緑青からCO₂が収率90%以上で抽出されること、¹³Cも約-10%で安定した値が得られることが判明した。

一方で、表3は、実際の青銅器資料から抽出されるCO₂の収率は、10~30%と低く、不安定であることを示している。この結果は、青銅器から採取した緑青に、塩基性炭酸銅以外の不純物が含まれるためと考えられる。

以上の結果を踏まえて、実際の青銅器から採取された緑青からCO₂を抽出する際には、Pyrex管に約100mgの緑青を真空封入し、250で、2時間加熱するものとした。

(3) 古代中国青銅器爵の¹⁴C年代測定

古代中国の青銅器である爵二点について、名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計により、¹⁴C年代測定を行った。その結果は、一点が2153 ± 21[BP]、もう一点が3623 ± 25[BP]という値であった。

これら爵の出土地は不明であり、年代も夏から周にかかるとだけわかっている。二点の測定結果の内、前者は、較正暦年代にして338~169[cal BC]であり、周代の結果を示している。一方の后者は、2027~1940[cal BC]であり、夏代との結果である。すなわち、考古学的な年代の誤差は大きいものの、緑青に含まれる炭素は、後世のものと置換することなく、最初に錆が形成された時期の大気中CO₂に由来するものが保持されていることを支持する結果である。

(4) 出雲大社垂木先金具

1953年の昭和の遷宮の際に、出雲大社本殿の垂木先に取り付けられた金具の¹⁴C年代測定の結果を、表4に示した。

表4. 出雲大社垂木先金具の¹⁴C年代

資料 No.	¹⁴ C年代 [BP]	較正暦年代 [cal AD]
1	-442 ± 18	1956 ~ 1957, 2005 ~ 2014
2	-507 ± 20	1957 ~ 1957, 2004 ~ 2014
3	-843 ± 20	1957 ~ 1958, 1995 ~ 1998

表4のように、いずれの資料も、1956~1958年の較正暦年代を示している。約50年後の年

代も候補として挙がるが、制作後半世紀近く緑青が発生しなかったとは考え難く、緑青の較正暦年代は、青銅器の制作年代の約4年後を示していることになる。この結果は、緑青が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っていることを実証している。また同時に、緑青の¹⁴C年代測定が青銅器の制作年代を決定する上で有効な手法となることを示している。

(5) 道成寺鐘巻銅鐸

道成寺鐘巻銅鐸から採取された4点の緑青について行った¹⁴C年代測定の結果を表5に示す。

表5. 道成寺鐘巻銅鐸の¹⁴C年代

資料 No.	¹⁴ C年代 [BP]	較正暦年代 [cal AD]
1	1799 ± 64	130 ~ 261, 280 ~ 325
2	1701 ± 22	263 ~ 278, 329 ~ 391
3	1771 ± 22	236 ~ 258, 298 ~ 320
4	1765 ± 26	237 ~ 260, 282 ~ 324
平均	1759 ± 19	241 ~ 260, 282 ~ 324

表5に示される通り、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、考古学的な年代と一致しているといえよう。

(6) 研究成果のまとめ

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、真空中において、緑青は250で、2時間加熱されることによりCO₂を放出することが判明し、緑青の¹⁴C年代測定を行うことが可能であることが示された。

また、出雲大社垂木先金具の¹⁴C年代測定の結果から、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っていることが実証された。すなわち、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、緑青の¹⁴C年代測定が青銅器の制作年代を決定する上で有効な手法となることが実証された。

これらの研究成果の上に立ち、考古学資料の緑青について、¹⁴C年代測定を行い、考古学的な年代と較正暦年代とが一致することを示した。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。

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2件)

小田寛貴，塚本敏夫，山田哲也，加藤文典，2014 日本放射化学会年会・第 58 回放射化学討論会，2014.09.11-09.13，青銅器に対する ^{14}C 年代測定法適用の可能性．名古屋大学工学部 IB 電子情報館(名古屋市)

小田寛貴，塚本敏夫，山田哲也，加藤文典，第 17 回 AMS シンポジウム 2015.03.02，青銅器の ^{14}C 年代測定の可能性と道成寺鐘巻銅鐸への適用．筑波大学大学会館(茨城県つくば市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小田 寛貴 (ODA HIROTAKA)
名古屋大学・年代測定総合研究センター・助教
研究者番号：3029369

(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

加藤 文典 (KATO TAKENORI)
名古屋大学・年代測定総合研究センター・准教授
研究者番号：90293688