

# 加速器質量分析計による古文書の放射性炭素年代測定 — 書跡史の立場から見たその可能性と限界 —

小田寛貴<sup>1)</sup>，増田 孝<sup>2)</sup>，中村俊夫<sup>1)</sup>

1)名古屋大学年代測定資料研究センター  
464-8602 名古屋市千種区不老町  
Tel:052-789-2578, Fax:052-789-3095

2)愛知文教大学  
485-0802 愛知県小牧市大草年上坂 5969-3  
Tel:0568-78-2211

## < 序 >

<sup>14</sup>C 年代測定法は、従来より縄文・弥生時代の考古学の研究手段として広く利用されてきた自然科学的分析法である。その適用範囲は現在から数万年前までであるが、この方法が歴史時代の資料に対して適用された例は少ない。これは、一回の測定に数グラムの炭素試料が必要となる従来の測定法—放射線計数法—においては、貴重な資料については事実上適用することができなかつたためである。これに対し、加速器質量分析法 (AMS, Accelerator Mass Spectrometry) による <sup>14</sup>C 年代測定が 1970 年代後半に実用化されるにいたって、数ミリグラム、すなわち従来法の約 1/1000 の試料での測定が可能となった。それにともない、植物の種子・土器に付着した炭化物など量の少ない資料、鉄器のような炭素含有率の低い資料、さらに、古文書をはじめとする貴重な資料、これらの <sup>14</sup>C 年代測定が可能となるに至った。

ただし、この少量試料の年代測定法は、地球科学・考古学等の研究分野には、はやくから取り入れられ利用されてきたが、文献史学において対象とするような古文書への同測定法の適用は、近年になってようやく開始されるに至ったものである (小田ら 1997, Oda *et al.* 1998)。

そこで本研究では、AMS<sup>14</sup>C 年代測定を古文書資料に適用した場合の有効性、および、その限界を明らかにすることを目的とし、美術史の面から年代が判明している二点の古文書について AMS<sup>14</sup>C 年代測定を行った。

## &lt;資料&gt;

本研究においては、美術史の面から歴史的年代が判明している以下の古文書二点についての<sup>14</sup>C年代測定を行った。

## 資料1. 『十一面観音法』紙背書状 (150×4682mm 増田 孝 蔵)

平安末期ないしは鎌倉初期の書写にかかると推定される真言密教の聖教『十一面観音法』（一卷，もと京都・三井寺に伝来したと称する）がある。しかし，この執筆者および書写年次は不明である。書跡史学の見地からは，これをおよそ平安後期様式の書風と推定する。紙の二次使用として書かれた本聖教の料紙はごく普通の楮と思われるが，さらにその紙背には一人の手による十通ほど（寸法が不揃いのため不分明）の書状が存在する。すなわち紙背文書である。書状の字句や文意，文体から見ると，差出所はおそらく上級貴族と判断される。またこれには都合六個の花押も存する。一次使用である書状の書風は，鎌倉初期特有のいわゆる法性寺流で書かれている。ところで，平安末から鎌倉初期のいわゆる院政期という時代の書大観すると，時代一般の書風の面でも過渡期としての様相を呈しており，こうした新旧の様式の混在は往々にしてある。したがって，本文書をいつのものとするかは興味深いところである。

## 資料2. 右少弁吉田冬方奉御教書 (270×473mm 増田 孝 蔵)

□（当）□國役大嘗会」用途事申入之處」□國一同之勲限」□國何可及子細哉」□□（事）如員数可被進」□□所被仰下也仍執達如件」八月九日右少弁冬方」□□守殿」  
 というこの書状の差出所は右少弁吉田冬方（藤原氏，前大納言吉田経長三男，弘安8年生，元徳元年出家，文保2年2月29日任右少弁，8月24日記録所寄人，同年10月6日左に転ず，『弁官補任』による）であろうと考えられる。冬方の後醍醐天皇即位後の大嘗会（文保2年（1318年）11月22日，冬方34歳）に際してのものということになる。因みに『尊卑分脉』によると，冬方の兄に吉田定房（後醍醐天皇の乳父），隆長（甘露寺家祖）がいる。書風から見るとおよそ鎌倉末期から南北朝期と見られること，また本文書は，そこから観察される書風の自然さなどから推して正本として間違いないと判断される。

### ＜実験および結果＞

表 1 に示すように『十一面観音法』紙背書状，右少弁吉田冬方奉御教書の両資料から，各々**44.1**，**16.0mg** の試料を分取した．資料には，しみ・手垢・塵など後世に付着した不純物が含まれている．そこで，まず以下に述べる化学処理によって不純物を取り除くとともに，和紙の素材となった植物繊維，そのなかでも最も安定した成分たる  $\alpha$ -セルロースを抽出した．まず，蒸留水中で超音波洗浄を行い，試料表面に付着したほこり等を除去し，この後， $50\sim 60^{\circ}\text{C}$  に加温し， $1.2\text{N HCl}$  と  $1.2\text{N NaOH}$  とを用いた交互洗浄に供した．次にこの試料に対して， $70\sim 80^{\circ}\text{C}$   $\text{HCl}$  酸性下での  $0.07\text{mol/l NaClO}_2$  による処理，室温下での  $17.5\%\text{NaOH}$  による処理を行うことで， $\alpha$ -セルロースを抽出した．このセルロース試料を， $1.2\text{N HCl}$ ，蒸留水で洗浄した後，真空デシケーター中で乾燥させた．乾燥後のセルロース試料の重量を表 1 に示す．

次に示す操作によって，これらセルロースからグラファイトを調製し AMS $^{14}\text{C}$  年代測定に供した．古文書資料から得られたセルロース  $5\sim 7\text{ mg}$  を分取し，これを  $700\sim 800\text{mg}$  の  $\text{CuO}$  とともにガラス管に真空封入し，約 2 時間加熱 ( $850^{\circ}\text{C}$ ) することで  $\text{CO}_2$  に変換した．真空ライン中で  $\text{CO}_2$  の精製を行い，定量した後に二分割した．一方は，以下の処理により  $^{14}\text{C}$  年代測定用のグラファイトに変換した．また他方は，炭素同位体分別効果補正用の  $\delta^{13}\text{C}$  値を測定するための試料とした．各分析に用いた試料の量は，表 1 に示したとおりである．

古文書資料から合成された  $\text{CO}_2$  を，二倍当量の  $\text{H}_2$  と触媒の  $\text{Fe}$  とともに，ガラス管に真空封入し，鉄粉のある管下端部を  $650^{\circ}\text{C}$  で 6 時間加熱した．この反応によって  $\text{CO}_2$  を還元し，グラファイトを得た．専用の手動圧縮装置を用いて，このグラファイトを圧縮し，AMS $^{14}\text{C}$  年代測定用ターゲットとした．

古文書資料から調製されたグラファイトについて，名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計により  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比測定を行った．標準体には，NBS シュウ酸 SRM-4990 (通称 OLD シュウ酸) を用いた．また，同位体分別効果の補正を行うべく，トリプルコレクター式気体用質量分析計 (Finnigan MAT 社製 MAT-252) によって  $\delta^{13}\text{C}$  値を測定した．これらの測定結果から求められた  $^{14}\text{C}$  年代を表 2 に示す．

表 1.  $^{14}\text{C}$  年代測定のための試料調製 (単位は[mg])

資料 No.	1	2
資料名	十一面観音法紙背書状	吉田冬方奉御教書
試料の初期重量	44.1	16.0
調製されたセルロース	31.2	8.9
CO <sub>2</sub> 化に供したセルロース	6.7	5.2
$^{14}\text{C}$ 年代測定に供した炭素	2.1	1.6
$\delta^{13}\text{C}$ 値測定に供した炭素	0.5	0.4

表 2.  $^{14}\text{C}$  年代測定結果

資料 No.	1	2
資料名	十一面観音法紙背書状	吉田冬方奉御教書
$^{14}\text{C}$ 年代 [BP]	845 ± 51	582 ± 47
$\delta^{13}\text{C}$ 値 [‰]	-25.9 ± 0.1	-25.4 ± 0.1
暦 $^{14}\text{C}$ 年代 [cal AD]	1166 ~ 1262	1310 ~ 1353 or 1385 ~ 1413

## &lt; 考察 &gt;

本研究において測定した古文書について、その  $^{14}\text{C}$  年代を暦年代に較正した結果を図 1 に示した。図中の破線は、大気中  $^{14}\text{C}$  濃度に経時変動がないと仮定した場合の  $^{14}\text{C}$  年代と暦年代の関係 (暦年代 = 1950 -  $^{14}\text{C}$  年代) である。これに対し、実際の暦年代と  $^{14}\text{C}$  年代の間には、折れ線のような関係がある (Stuiver and Pearson 1993)。平安～鎌倉期の試料に対しては、実際の暦年代よりも古い  $^{14}\text{C}$  年代が、また、その後の試料については逆に新しい  $^{14}\text{C}$  年代が与えられるといった傾向がみられる。

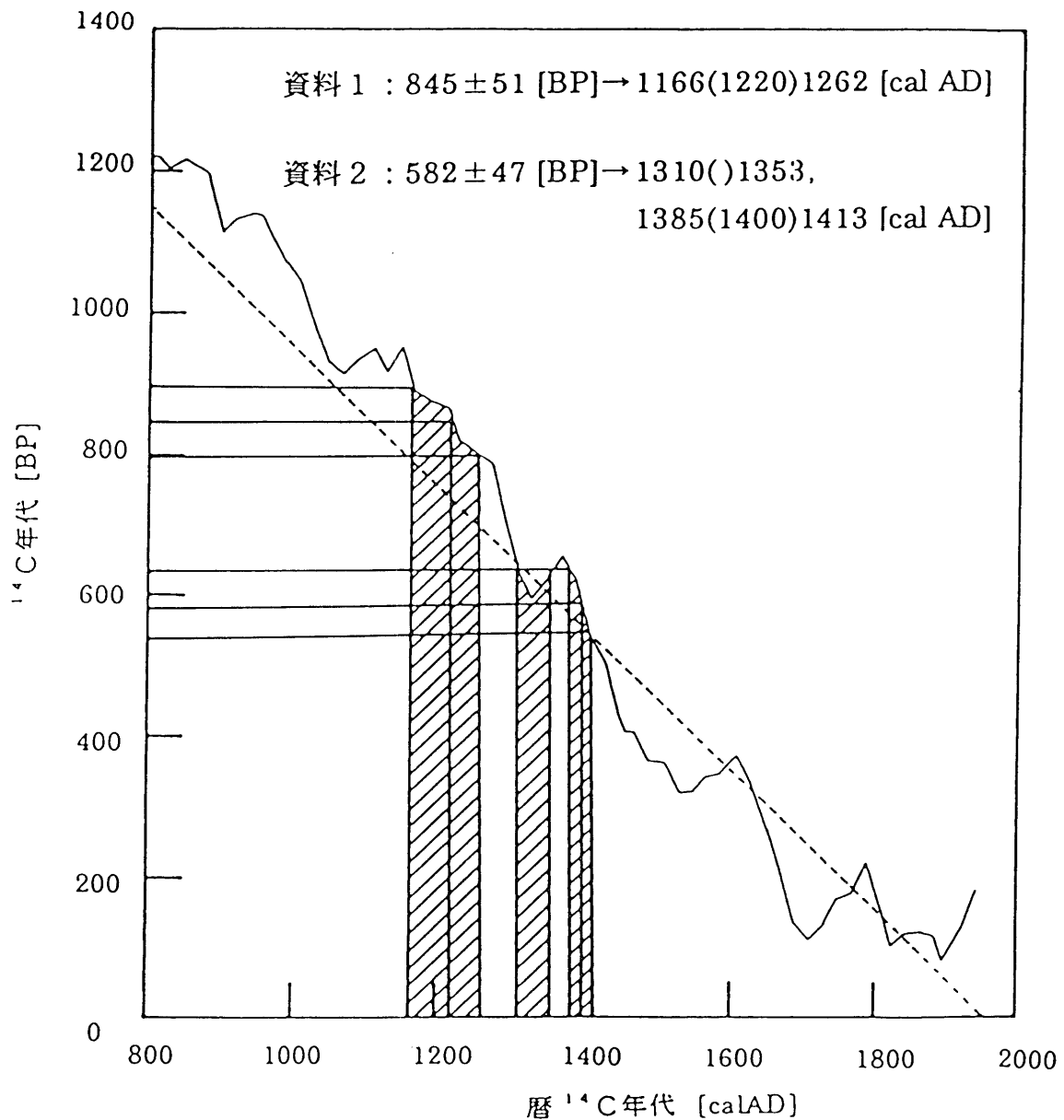


図 1.  $^{14}\text{C}$ 年代の暦年代較正

本図は、古文書の  $^{14}\text{C}$ 年代の暦年代較正を示したものである。図中の破線が大気中  $^{14}\text{C}$ 濃度に経時変動がないとした場合の理論曲線、実線が較正曲線である。3本の横棒のうち、中央の線が  $^{14}\text{C}$ 年代の平均値を示し、上下のものが誤差範囲を示す。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暦年代が得られる。 $^{14}\text{C}$ 年代  $582 \pm 47$  [BP]に対し較正後の暦年代は、1310 ( ) 1353, 1385 ( 1400 ) 1413 [cal AD]となる。これは、平均値 582 [BP]に暦年代 1400 [cal AD]が対応し、誤差範囲の両限たる 535, 629 [BP]には 1310, 1353, 1385, 1413 [cal AD]が対応することを示している。

測定された  $^{14}\text{C}$  年代に対応する暦年代は以下のとおりである。この「暦年代」は、 $^{14}\text{C}$  年代を較正して得られた自然科学的的年代であることを明示する必要があるため、以下、一般の暦年代と区別して、暦  $^{14}\text{C}$  年代と表記する。また、単位には[cal AD]を用いる。

十一面観音法紙背書状            1166～1262 [cal AD]

吉田冬方奉御教書                1310～1353, または, 1385～1413 [cal AD]

十一面観音法は、その書風から院政期ないしは鎌倉初期のものと判断される。一方、 $^{14}\text{C}$  年代測定においては、12 世紀後半から 13 世紀中頃のものとの結果が示された。同文書については、異なる学問分野から判定された二つの年代が、ほぼ一致するという結果になった。

一方、吉田冬方奉御教書は、その書風によって鎌倉末期から南北朝の文書と判断される。また、文書の内容からは、文保二年（1318 年）の後醍醐天皇大嘗会に際して書かれたものであると考えられる。この文書の  $^{14}\text{C}$  年代測定の結果は 14 世紀を示しており、書風、内容から判断される年代値とよく一致している。

得られた  $^{14}\text{C}$  年代は、両資料とも書風から判断される年代とほぼ一致、ないしは、それを包含する結果となり、本研究において、AMS $^{14}\text{C}$  年代測定法が古文書の年代判定にとって有益な情報の一つとなり得ることが示唆された。しかし、古文書の  $^{14}\text{C}$  年代測定については、いくつかの問題点が指摘できる。これを最後に述べておきたい。

$^{14}\text{C}$  年代とは  $^{14}\text{C}$  含有率の異なった表現法であり、古文書が物質資料として有する物理的屬性の一つである。ゆえに、 $^{14}\text{C}$  年代は、和紙の素材たる植物（楮・雁皮など）が光合成を停止した実際の暦年代とは異なるものである。この点については、地域性、年輪の分割幅などさらに吟味すべき課題はあるものの、較正曲線の確立によって一応の解決がみられている。

ただし、歴史学において探求されるべき年代は、その資料が「道具」として歴史のなかに現れた年代、歴史学的年代、である。古文書の年代を判定するという歴史学研究の場合、その目的は、その古文書が書かれた、ないしは、何らかの役割を持って歴史の中に登場した年代を決定するところにある。 $^{14}\text{C}$  年代を較正して得られた暦  $^{14}\text{C}$  年代、これは植物が光合成を停止した年代であり、歴史学的年代とはやはり異なるものである。

木製の文化財資料の場合、一般に、樹齢・乾燥期間などの要因によって、暦  $^{14}\text{C}$  年代は歴史学的年代よりも古い値を示すことになる。同様に古文書の場合、暦  $^{14}\text{C}$  年代は、文書料紙の原料たる植物が刈り取られた年代を示すものであり、それが和紙に加工され、文字が書かれるまでの年数分、歴史学的年代との間にずれが生じるはずである。楮紙の場合、作られてからほぼ一年以内で消費されると考えてよい。これは、成分のヘミセルロースが温度と湿度との作用で角質化し、使用に耐えなくなってしまうためである。いわゆる「風邪を引く」現象である。しかし、三桮や雁皮の場合ではそうしたことがない。料紙原料の採取から文書が書かれるまでの時間差、これが暦  $^{14}\text{C}$

年代と歴史的年代のずれの一因である。

また、中世文書の多くは紙背文書の形で残存する。こうした紙背文書としての二次使用が、書状として一次使用されたときとどれほどの時間差を持つものなのかという問題については、まだ十分に研究されているとはいえない。また、宿紙も二次使用された紙である。宿紙とは口宣案などに一般的ないわゆる薄墨紙である。これには、古くは再生紙であるために墨色が残っていたが、近世では態と墨色をつけている。紙の二次使用も、やはり暦<sup>14</sup>C年代と歴史的年代との間に誤差を引き起こす要因となる。

これら暦<sup>14</sup>C年代と歴史的年代との間の誤差については、今後、歴史的年代の明らかになっている古文書の測定例を増やした上で、歴史学と自然科学の両面から議論されるべき問題であろう。また、古文書に限らず歴史的資料の<sup>14</sup>C年代測定に関与する研究者には、資料の<sup>14</sup>C年代、暦<sup>14</sup>C年代、歴史的年代を明確に区別し認識したうえで、<sup>14</sup>C年代の情報を利用するという態度が求められる。

#### < 謝辞 >

本研究における古文書の放射性炭素年代測定は、財団法人福武学術文化振興財団の研究助成のもとに実施したものである。記して謝意を表します。

東京大学史料編纂所教授橋本政宣氏には、本研究について多くの有益な助言をいただいた。ここに深く感謝いたします。

また、この共同研究を行うにあたり、元大蔵省印刷局技術研究所所長の森本正和氏、ならびに、地球科学研究所専務取締役の中井信之氏によるご紹介をいただいた。ここにあらためてお礼申し上げます。

#### < 参考文献 >

- 小田寛貴・中村俊夫・古川路明 1997 “鈴鹿本今昔物語集の年代測定” 『鈴鹿本今昔物語集—影印と考証—』下巻，京都大学学術出版会，527-538.
- Oda, H., Nakamura, T. and Furukawa, M. 1998 “<sup>14</sup>C dating ancient Japanese documents.” *Radiocarbon* 40(2), 701-705.
- 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.

# AMS Radiocarbon Dating of Two Ancient Japanese Documents.

Oda, H., Masuda, T. and Nakamura, T.

This paper reports two radiocarbon ages of ancient Japanese documents whose historical ages are well clarified. This study intends to clarify a difference between calibrated radiocarbon age and historical age the document was written.

The calibrated radiocarbon ages of the documents are in good agreement with their corresponding historical ages. Ancient Japanese paper has been made mainly from deciduous shrubs. From the results of this study, it is suggested for the two documents that the period from trimming twigs off the shrub to writing on the manufactured paper is negligibly short compared with the present precision of AMS radiocarbon dating at Nagoya University. Radiocarbon dating of ancient documents provides useful information for historical study because of the negligible difference between calibrated age and historical age.