

青銅爵付着物について測定された ^{14}C 濃度の報告

小田寛貴, 中村俊夫

名古屋大学年代測定総合研究センター

〒464-8602 名古屋市千種区不老町 TEL:052-789-2579, FAX:052-789-3092

本報においてその ^{14}C 濃度を報じる試料は、青銅製の爵とよばれる器の底部に確認された付着物である。これらの青銅爵付着物は中京大学文学部の佐藤房儀氏より提供されたものであり、爵が火にかけられた際に付着した煤とのことであった。表1に示した九点が提供された資料である。

しかしながら、これらの付着物は明確に炭化物と判断できるものではなく、緑青などが混入しており、土壌もかなり含まれているように見受けられた。また、爵を包んでいた布のものであろうか細かい繊維も確認された。特に、試料 No. 4, 7 は緑青、試料 No. 5, 8, 9 は土壌と判断して間違いないような試料であった。緑青色～黒褐色を呈する残りの四点についても、実際に試料調製を行ったところ、その炭素含有率は1%にみえない結果であった。すなわち、見た目からも炭素含有率からも、炭化物ではなく土壌・緑青などの混合物と考えることが自然であるような付着物であった。

この1%におよばない炭素についても、煤に由来すると考えるよりも、主成分は土壌に含まれていた炭素であると考えた方が無理がない。この点を明らかにするため、また ^{14}C 年代には適さないこうした試料が実際にはどのような ^{14}C 濃度を呈するものであるか、その一つの実例を示すため、土壌・緑青混合物と考えられる青銅爵付着物についての ^{14}C 濃度測定を実施した。本報では、その ^{14}C 濃度測定の過程と得られた青銅爵付着物の見かけ上の ^{14}C 年代を報告する。

表1. 青銅爵資料一覧

試料 No.	名称	付着部位	推定年代	試料採集地点	(佐藤, 1998)での名称
1	三弦爵	底部外面	殷	中国河南省安陽県	三弦爵A
2	三弦爵	底部外面	西周	中国河南省安陽県	三弦爵B
3	平底爵	底部外面	夏～殷	中国河南省安陽県	平底爵C
4	饗饗紋爵	底部外面	殷中期～西周	中国河南省安陽県	小型爵E
5	饗饗紋爵	内面	殷中期～西周	中国河南省安陽県	小型爵E
6	素紋爵	底部外面	殷中期	中国河南省安陽県	無紋爵F
7	大型爵	底部外面	西周	中国河南省安陽県	大型爵G
8	大型爵	胴部外面	西周	中国河南省安陽県	大型爵G
9	平底爵	内面	夏～殷	中国河南省安陽県	平底爵D

表1は、付着物を採取した爵の一覧を佐藤氏より提供していただいた情報とともに示したものである。試料に含まれていた繊維状の不純物を取り除き、残った数百～千 mg (表2の w_1) の付着物から、以下のような化学処理によって ^{14}C 濃度測定用のグラフアイトターゲットを調製した。

まず試料に含まれる不純物を除去するため、1.2N HCl と 1.2N NaOH とによる交互洗浄を行った。初期重量の多かった試料 No. 2 についてはビーカー内にてこの洗浄を行ったが、他の試料についてはデカンテーションによる損失を防ぐべく、足に石英綿を充填した漏斗内で処理を行った。蒸留水により洗浄

した後、Vycor 管内に試料を石英綿ごと押し出した。なお試料 No. 1 については、この化学洗浄によるおおよその収率を見積もるべく石英綿上に捕集された試料を、一旦アルミ箔上に押し出し乾燥重量 (w_2) を測定した後、少量の蒸留水を用いて Vycor 管内に入れた。約 80°C で試料を乾燥させ、600~700mg の CuO を加えて真空封入した。この Vycor 管を 850°C で 2 時間加熱することで試料を CO₂ に変換し、真空ライン中で精製した後に定量した (w_3)。次いで、この CO₂ の一部 (w_4) を $\delta^{13}\text{C}$ 値測定用に分取した。残りの CO₂ (w_5) を H₂ (CO₂ の約 2 当量)、Fe 粉末 (約 1.5mg) とともに再度 Vycor 管に封入し、650°C で 6 時間以上加熱することでグラファイトを合成した。

また、試料 No. 1, 2 については、1.2N NaOH による処理の際に溶出した成分についても ¹⁴C 濃度を測定するために、以下のような処理を行った。アルカリ溶出成分を含む 1.2N NaOH 溶液に conc HCl を加え酸性とし沈殿を生成させた。石英綿を充填した漏斗によって沈殿物を濾別し、Vycor 管内に試料を石英綿ごと押し出した。約 78°C で試料を乾燥させた後、600~700mg の CuO を加え真空封入した。CO₂ 合成からグラファイト合成に至るまでの過程は、上述のそれと同様である。表 2 には、試料 No. 1, 2 のアルカリ溶出成分を、各々試料 No. 1f, 2f として示した。

このように調製したグラファイトをターゲットとして、名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計によって ¹⁴C 濃度を測定した。試料 No. 1, 2, 1f, 2f についてはタンデトロン 1 号機によって、試料 No. 3, 6 については同 2 号機によって測定を行った。測定結果は表 3 に示したとおりである。なおタンデトロン 1 号機では、¹⁴C/¹³C 比のみが測定されるため、試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値によって同位体分別効果の補正を行う必要がある。そこで試料 No. 2, 1f, 2f については、精製後に分取した CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ 値をトリプルコレクター式気体用質量分析計 (Finnigan MAT 社製, MAT-252) により測定した。また試料 No. 1 は得られた CO₂ が 0.4mgC 程度であり $\delta^{13}\text{C}$ 値測定用の CO₂ を分取できなかつたため、 $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ と仮定して計算を行った。

表 2. 試料調製

試料 No.	w_1 [mg]	w_2 [mg]*1	w_3 [mgC]*1,2	w_4 [mgC]*2	w_5 [mgC]*2
1	140.7	4.4 (3.1%)	0.40 (0.28%)	—	0.40
1f	—	—	0.43 (0.31%)	0.08	0.35
2	1038.9	—	2.00 (0.19%)	0.34	1.66
2f	—	—	3.76 (0.36%)	0.68	3.08
3	140.7	—	0.84 (0.60%)	0.09	0.75
6	151.0	—	0.71 (0.47%)	0.07	0.64

*1) 括弧内は付着物試料の初期重量に対する割合である。

*2) mgC とは、CO₂ の質量を炭素の量に換算して示したものである。

表 3. ^{14}C 濃度測定結果

試料 No.	^{14}C 濃度 D^{14}C [‰]*1	見かけ上の ^{14}C 年代 [BP]*2	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
1	-296.2 ± 18.9	2821 ± 216	—
1f	-263.0 ± 9.7	2452 ± 104	-21.3 ± 0.1
2	-496.3 ± 6.1	4999 ± 91	-23.6 ± 0.1
2f	-345.5 ± 8.5	3405 ± 104	-22.6 ± 0.1
3	-576.6 ± 1.8	6904 ± 35	—
6	-398.2 ± 2.2	4079 ± 29	—

*1) (Stuiver and Polach, 1977) において D^{14}C として定義される ^{14}C 濃度

*2) $-1/\lambda_{\text{Libby}} \ln(1 + \text{D}^{14}\text{C}/1000)$ で与えられる.

但し, λ_{Libby} は Libby 半減期に基づく ^{14}C の壊変定数

表 2 の括弧内に示された収率から明らかなように, これら付着物は炭化物のみから成るものではない。すなわち, 試料 No. 1 を例にすると, HCl にも NaOH にも不溶な残渣成分は初期重量の約 3% であり, さらに炭素含有率はその約 10% 程度, すなわち試料の初期重量に対してはわずかに 0.3% 程度である。炭化物には NaOH によって一部が溶解するものもあるが, この試料については, NaOH 溶解成分も初期重量の約 0.3% と極めて低く, 残渣とあわせても初期重量の 0.6% にみえない。石英綿上での濾過に際しての損失などを過剰に考慮しても試料 No. 1 の炭素含有率は数% であるといえよう。他の試料についても同様に炭素含有率が低く, 炭化物であるとはいいがたい。青銅爵の底部が火にかけられたことや, その際に煤が付着したことが全くなかったことを積極的に示すものではないが, この付着物は緑青・他の Cu 化合物・土壤などの混合物であると考えるのが自然である。

また, 表 3 に示されるように殷 (前 15 世紀～前 11 世紀), 西周 (前 11 世紀～前 770) といった各爵資料の推定年代と見かけ上の ^{14}C 年代との間には, 大きな誤差 (ずれ) がある上に, 相対的な一致も確認できない。したがって, 初期重量の 1% 以下の炭素も, 青銅爵が温められた際に付着した煤ではなく, 土壤など青銅爵の使用とは無関係な試料に由来するものと考えられる。

試料の ^{14}C 濃度が測定され, それにもとづき ^{14}C 年代が計算されるが, これは青銅爵に付着していた土壤中の炭素などの年代であり, 爵の使用された年代を示すものではない。付着土壤は青銅爵の使用年代を求めることを目的とした ^{14}C 年代測定には適さない試料であることが, 本測定によってあらためて示された。五点の試料が未測定であるが, そもそもこれらは明らかに緑青や土壤と判断できるものであり, 今回測定した四点の試料と同様に, 得られる ^{14}C 濃度が青銅爵の使用年代とは無関係な値となることは容易に予想できる。

こうした青銅爵の年代測定には, 明らかに爵の使用によってできた炭化物と確認できる試料を用いることが肝要であり, しかも, まずは出土遺跡・層などにもとづき考古学の視点から年代が明確にされている資料を, 同一層内から出土した木炭資料などととも年代測定に供することから始めなければならないように考える。

<参考文献>

佐藤房儀 (1998) 青銅器「爵」考 (前編). 中京大学 [文学部紀要] 33(1), 32-59.

Stuiver, M. and Polach, H. A. (1977) Discussion reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon* 19, 355-363.