

## 角筆および和紙の加速器質量分析法による<sup>14</sup>C年代測定

吉沢康和<sup>1)</sup>・藤田恵子<sup>1)</sup>・小田寛貴<sup>2)</sup>・中村俊夫<sup>2)</sup>・小林芳規<sup>3)</sup>

### 1. はじめに

わが国の古文献中に墨も朱も使わず、窪みのみで書かれた文字がある。これは古くは奈良時代以前から江戸時代に至る長い間使われていた筆記法である。最近では明治時代に書かれた文字まで見ついている。この筆記法は明治以降忘れ去られていたが、30年余り前に著者の一人小林により偶然の機会に古文献に書き込まれた窪み文字が発見された。それ以後、調査を重ね、広く全国からこのような書き込みのある文献が見付けられ、それらの文献は1997年11月末で2300点にのぼっている。

この窪み文字は角筆という先の尖った筆記具で墨もインクも使わず主として和紙に書き込まれている。角筆で書かれた文字を角筆文字、記号を角筆記号、これらの角筆書きのある文献を角筆文献という。角筆による書き込みは、漢籍、経文の訓点、漢字の読みをはじめ、私的なメモ書き、いたずら書き、秘密の手紙、絵の下書きにいたるまで広く使われていたことが次第に明らかになってきた。墨で書かれたものは、正式の文書、典籍などで、文語文、漢文などの公的な文章が多いのに比べ、角筆で書かれたものは、私的な特性が現れやすい。従って、角筆文字から古代における発音や語彙、方言等、当時の口語を知ることができるので、角筆文献は言語学的に貴重な資料である。また、絵の下書きに角筆がよく使われており、角筆で書かれた下絵は、古代の絵の技法を知る上で興味深いものである（小林：1987、小林：1989）。

この10年ほどの間にいくつもの角筆が見付けられた。これらは木、竹、象牙製で、長さ20cm前後で、一方の先が尖っており窪み文字を書いたと推測される。中には先端に和紙の繊維らしい植物繊維が残っているものがあり、先端付近に墨などを付けたあとがないので、紙に窪み文字を書いた筆記具すなわち角筆であることは明らかである。これらの角筆および、その関連資料がいつごろ作られたものかを定めるために、今回<sup>14</sup>Cによる年代測定を試みた。

滋賀県彦根市の廃寺である石塔寺<sup>せきとうじ</sup>で見つかった3本の角筆のうちの2本から試料を採取し、年代を測定した。広島県三原市の御調八幡宮<sup>みつき</sup>で発見された角筆は、初めて角筆であることが明らかになった貴重な木製角筆である。従って、少量の測定試料でも角筆から採取することをひかえ、その回りのものから試料を取り年代測定を試みた。角筆は一切経を納めた経函の一つから発見された。しかし、ど

<sup>1)</sup> 産業技術短期大学：〒661 兵庫県尼崎市西昆陽1-27-1

<sup>2)</sup> 名古屋大学年代測定資料研究センター：〒464-01 名古屋市千種区不老町

<sup>3)</sup> 徳島文理大学文学部：〒769-21 香川県大川郡志度町堂林1314-1

の経函にあったか明らかではないので、角筆が見つかった付近の経函と経函中にあった一切経紙片およびその巻物軸の年代測定を行った。角筆などの文化財は、貴重な資料であるから、年代測定のために採取する試料をできるだけ少なくしなければならない。われわれは、名古屋大学年代測定資料研究センターのタンデトロン（中村，中井：1988）を使って、加速器質量分析法（中村：1995）により年代を測定した。この方法の特徴は、わずか数mgの試料を使って年代を決定することができるところにある。和紙の年代測定は、今まであまり試みられていない。今回御調八幡宮の和紙断片から数cm角の試料を切り取り、その年代を測定した。御調八幡宮は、最初に角筆と同定された木製角筆を保存してきた神社であり、この神社には、古い木製神像が所蔵されている。御調八幡宮の創建と文化史的背景を知るために、今回この神像の年代測定を行い、興味ある結果が得られたので、あわせて報告する。

## 2. 試料採取

### 2-1 御調八幡宮

広島県三原市の北部にある御調八幡宮には、一切経、版木、佛像をはじめ多くの文化財が所蔵されている。この八幡宮は、備後国の総鎮護であった神社で、その創建の由来は、奈良時代にまでさかのぼると言われている。御神庫（収蔵庫）には、多数の経函が今も残っており、経函に数十巻の一切経が納められていた。その経函の一つから角筆が発見された。この角筆は長さ約24cmの木製で一方が細くなり先端が尖っている。先端付近を拡大して見ると長年の使用により先端が磨耗し、幾分そそげ立っており、そこに植物繊維が付着していた。また、力を加えたため先端に近い部分に割れ目があった。この先端には墨や朱を付けた形跡はない。これらの事実からこの木製の棒は、窪み文字を書いた筆記用具すなわち角筆と初めて認められた。この角筆は写真1に示すように保存状態がよく、貴重な文化財である。従って、わずかであっても試料を採取することがはばかられたので、角筆から試料を採取しなかった。名譽宮司故桑原季彦氏の了解のもとに角筆が発見された御神庫中にあった上記の一切経の紙片、巻軸とその付近の経函から試料を採取した。

現在、御調八幡宮の文化財は、新しい収蔵庫において保存、管理されているが、古くは適切な管理がなされておらず、これらの資料が風雨による破損を受けていたことがうかがえる。年代測定のために採取した試料にも長年のほこりなど多くの不純物が含まれていた。測定試料を作るにあたりこれらの不純物を取り除くために、先ず、次に述べる前処理を行い、引き続き化学操作等により加速器質量分析用の炭素ターゲットを作った。

一切経の3枚の断簡の試料Nos.1, 2, 3から墨のないところ約4cm×4cmを切り取った。No.1とNo.3は、黄褐色の比較的厚い楮紙であり、No.2は薄手の少し黄色味がかかった楮紙であった。乾燥器を使って75℃で乾燥させ、初期質量を測定した。その値をそれぞれ表1に示す。試料の表面に付着している不純物を除去するため、蒸留水により洗浄をした。試料No.1とNo.3の洗浄液は初め茶褐



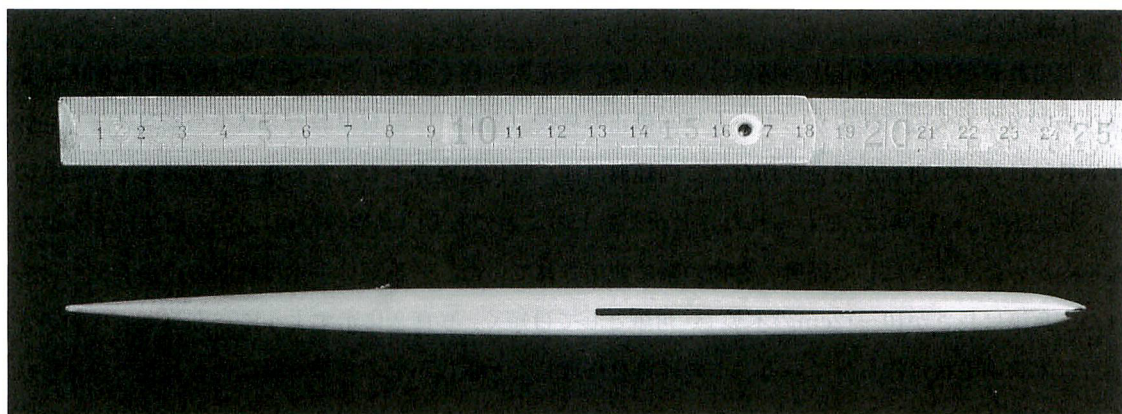


写真1 御調八幡宮の木製角筆

Photo 1. Wooden stylus, Kakuhitsu, found at the Mitsuki-Hachiman Shrine.

色を呈した。次に15分間超音波洗浄を2～4回繰り返した。炭酸塩汚染を除去するために水洗後試料をホットプレート上で0.6Nの塩酸中(50～60℃)に浸し、2時間ごとに溶液を取り替え、試料Nos. 1, 3については30時間, No. 2については8時間この操作をくり返した。次に0.6Nの水酸化ナトリウムの水溶液(50～60℃)にひたし、同様の操作を行った。この後、再度塩酸で処理し、次に蒸留水で洗浄し。さらにホットプレート上で蒸留水を1時間ごとに取り替え7時間洗浄した。その後、試料を乾燥器で乾かし、質量を測定した。この試料をパイレックス管につめ排気してから電気炉で約2時間500℃に加熱し、試料を炭化させた。得られた炭素試料の一部をめのう乳鉢で銀粉末とC:Ag=1:5の質量比で混合した。この混合試料を直径2mm, 厚さ1～2mmに圧縮しAg-Cターゲットを試料ごとに5個ずつ製作した。このターゲット1個あたり約5mgの炭素試料が含まれている。

表1 御調八幡宮の和紙試料の質量  
Table 1. Mass of Japanese handmade paper kept at the Mitsuki-Hachiman Shrine.

試料番号		No. 1	No. 2	No. 3
試料	初期質量 [mg]	178.8	155.3	196.0
	洗浄後の質量 [mg]	117.7	99.1	112.0
	炭化後の質量 [mg]	38.4	33.1	35.8
ターゲット	炭素の質量 [mg]	27.2	24.6	22.3
	銀粉末の質量 [mg]	144.4	133.7	122.0
	個数	5	5	5

次に一切経の巻軸と経函(Nos. 4～8)から試料を切り取った。これらは、古くいたんだ木製品である。前処理として蒸留水による洗浄と超音波洗浄をそれぞれ1回行った。その後、上記紙片の場合と同様の化学操作、炭化、銀粉末混合を行い、圧縮しAg-Cターゲットを製作した。この場合もターゲット1個に約5mgの炭素が含まれている。

## 2-2 石塔寺の角筆

滋賀県教育委員会が文化庁の指導により大般若波羅密多経を調査していたとき、滋賀県八日市市蛇溝区の羽木堂の大般若経中から大谷大学高橋正隆教授（当時）と滋賀県教育委員会の職員により1992年8月24日3本の角筆が発見された。この経典は江戸時代に廃寺となった石塔寺が所蔵していたもので、明治以後この経典は、さわられたことがないとのことである（高橋教授談）。この角筆は2本が尖端を向かい合うようにして経典の巻物の軸に使用されていた。一番短い1本は経函の中から見つげられた。角筆は長さが10~12cmの木製で、角筆としては短く、写真2に示すように一方が尖っており、他方は木が刷毛状に作られている。この経典を修理したときに不要の角筆が軸に使われたのではないかと推測されている。この角筆は現在、大津市琵琶湖文化館に保管されている。



写真2 石塔寺の木製角筆

Photo 2. Wooden styli, Kakuhitsu, found at a ruined temple, Sekitoji.

この角筆の長い2本から原形を損なわないように測定試料を薄く削り取った。写真2の上の一番長い角筆をNo.1、一番下の次のものをNo.2とする。採取した試料は、No.1が47.8mg、No.2が22.7mgである。この試料についても蒸留水による洗浄と超音波洗浄を行い、その後、酸-アルカリ-酸による化学処理をしてから電気炉の真空中において500℃で炭化した。銀粉を混ぜてNo.1から3個、No.2から2個のAg-Cターゲットを作った。



### 3. 加速器質量分析法による年代測定

#### 3-1 測定方法

加速器質量分析法による年代測定では、安定同位体<sup>12</sup>Cまたは<sup>13</sup>Cと放射性同位体<sup>14</sup>Cの原子数を比較測定する。ここでは、この比を<sup>14</sup>Cの濃度と呼ぶ。年代測定試料と標準試料の<sup>14</sup>C濃度を交互に測定し、濃度の比Rを求める。この比は、

$$R = \frac{N_{14}}{N_{13}} \bigg/ \frac{N'_{14}}{N'_{13}} \quad (1)$$

で与えられる。年代測定試料中の<sup>13</sup>Cと<sup>14</sup>Cの原子数をそれぞれ $N_{13}$ 、 $N_{14}$ とし、標準試料中の<sup>13</sup>Cと<sup>14</sup>Cをそれぞれ $N'_{13}$ 、 $N'_{14}$ とした。われわれは標準試料としてこのセンターで使用している木曾ヒノキを使用した。この比Rと<sup>14</sup>Cの半減期 $T_{1/2}$ により、試料が新陳代謝を終えたときから標準試料が新陳代謝を終えたときまでの年数が得られる。

この<sup>14</sup>Cの濃度測定は、次のようにして行われた。2.1で述べたように、角筆、紙等から採取し、化学処理をして製作した測定試料のAg-Cターゲットと、同様にして標準試料から作ったAg-Cターゲットをタンデトロンのイオン源に装填し、測定試料と標準試料のターゲットを交互にCsビームにより照射した。そのため蒸発した炭素イオンは負イオンに変換され、タンデロン内で高電圧電極により通常1.8MVの電圧で加速される、電極内で3価の正イオンに変換され、再び加速される。タンデロンをでた後、電磁石で<sup>12</sup>C、<sup>13</sup>C、<sup>14</sup>Cが分離され、<sup>12</sup>Cと<sup>13</sup>Cは電流計で測定され、<sup>14</sup>Cは、Si半導体検出器により計数される。測定試料と標準試料を15分ごとに交互に測定し、標準試料を含めて1試料の測定に3～4時間を要している。測定試料と標準試料ではともに<sup>13</sup>Cは電流で<sup>14</sup>Cは計数率の単位で測定されるが、(1)式で与えられるように測定試料と標準試料の比をとるので、イオン数と電流の測定方法の違いは無視できる。

#### 3-2 補正方法

これまででは、大気中における炭素の同位体比<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>Cは、年代により大きな変化はなく、その地球上では一様であり、生物の体内の炭素中でも大気中と同じ濃度の<sup>14</sup>Cが含まれているという前提で議論を進めてきた。しかし、正確な年代を決めるためには、年代による変化と大気中、海水中、生体中の炭素の同位体比の変化を考慮する必要がある。吸収あるいは化学反応において、同位体はその質量差のために僅かではあるが同位体比が変化する。これを同位体分別効果という。

まず、同位体分別効果の補正を考えよう。最近の同位体比<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>Cの測定によれば、大気中のCO<sub>2</sub>とくらべ海水中の炭酸イオンでは0.7%<sup>13</sup>Cが多く、陸上植物は0.5～2.5%<sup>13</sup>Cが少ない。<sup>12</sup>Cと<sup>14</sup>Cを比較するとこの約2倍の差が生ずると推定される。従って、各資料ごとに<sup>13</sup>Cと<sup>12</sup>Cの比 $N_{13}/N_{12}$ を質量分析器により測定し、この比を使って測定値 $N_{14}/N_{13}$ の補正をし<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C比を求めること

ができる。

試料中の $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ の原子数をそれぞれ $N_{12}$ ,  $N_{13}$ とし、標準試料中の $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ を $N'_{12}$ ,  $N'_{13}$ とすると標準試料からの同位体比のずれは、

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sa}} = \left[ \frac{N_{13}/N_{12}}{N'_{13}/N'_{12}} - 1 \right] \times 1000 \quad (2)$$

で表される。今回の測定では質量分析器を使ってNBS標準試料と比較し、 $\text{CO}_2$ ガスの安定同位対比を決定し、その $\text{CO}_2$ ガスの標準試料として使用した。試料と標準試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の比からのずれは

$$\delta^{14}\text{C}_{\text{sa}} = \left( \frac{1}{\alpha} R - 1 \right) \times 1000 \quad (3)$$

で求められる。補正係数 $\alpha$ は、標準試料として木曾ヒノキの1840~1860年の年輪の混合物から調製した標準試料の1850年から1950年までの100年間の $^{14}\text{C}$ 濃度の減衰による補正で $\alpha=0.9880$ である。炭素同位体分別効果の補正をすると

$$\Delta^{14}\text{C} = \delta^{14}\text{C}_{\text{sa}} - (\delta^{13}\text{C}_{\text{sa}} - \delta^{13}\text{C}_w) (1 + \delta^{14}\text{C}_{\text{sa}}/1000) \quad (4)$$

を得る。上式中の $\delta^{13}\text{C}_w$ は、測定に使用した木曾ヒノキ標準体の値であり、(2)式で与えられる。ヒノキの標準試料の測定値は $\delta^{13}\text{C}_w = -23.0\%$ であった。先の(1)式の $R$ に同位体分別効果の補正をすると

$$R_{\text{cor}} = 1 + \Delta^{14}\text{C}/1000 \quad (5)$$

となる。同位体分別効果を補正した $^{14}\text{C}$ 年代は、Libbyの半減期( $T_{1/2}=5568\text{y}$ )を用いて

$$t = - \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln R_{\text{cor}} \quad (6)$$

で与えられる。この年代 $t$ は西暦1950年から遡った年代BPを示している。

炭素の安定同位体の $\delta^{13}\text{C}_{\text{sa}}$ と $\delta^{13}\text{C}_w$ を求めるために、質量分析計FINNIGAN MAT 252を使って $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を測定した。この実験において標準試料として使用した1840~1860年のヒノキ標準体と測定試料の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の同位体比を測定し、上記の方法で補正した。それぞれの測定値にその補正を行った後、(6)式を使って、 $^{14}\text{C}$ 年代を求めた。

上記の議論は大気中の二酸化炭素の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比は、年代にかかわらず一定であると仮定している。しかし、大気中のこの比は年代により幾分変動している。特に、1700年ごろからの変動は大きく、太陽活動の一時的衰え(マウンダー極小期1645~1715)と化石燃料の大量使用の影響と言われている。従って、正確な年代を得るためには、 $^{14}\text{C}$ 年代の較正が必要である。年輪の研究により11,597年前にさかのぼって1年の精度で樹木の年代が決められるようになった(Kromer and Becker: 1994)。Stuiverらにより年輪年代が決定されている樹木から主として20年ごとに試料を取り、 $^{14}\text{C}$ の $\beta$ 線測



定により精密な<sup>14</sup>C年代測定が勢力的に行われた (Stuiver and Pearson : 1993, Pearson and Stuiver : 1993, Stuiver and Reimer 1993)。その結果, 樹木の年輪年代を使って<sup>14</sup>C年代が較正できるようになった。西暦年を横軸に, 1950年から逆に数えた<sup>14</sup>C年代 t を縦軸にとりこの値を図示すると<sup>14</sup>C年代を年輪年代により較正し, 西暦に換算する曲線となる。この曲線を使って今回の測定で得た<sup>14</sup>C年代 (BP) から西暦年代を求める。一例として Stuiver and Pearson により与えられた 1000~1500年の値を使って描いた較正曲線を図1に示す。図の縦軸に御調八幡宮の経函 No. 8 の<sup>14</sup>C年代を記入した。この値は較正曲線が折れ曲がったところにあり, 西暦に換算しにくい例である。この例のように測定値の誤差の範囲内に較正曲線の折れ曲がったところが含まれているものは, 11試料中7例あった。これらの場合は, 西暦年代の誤差が大きくなる。

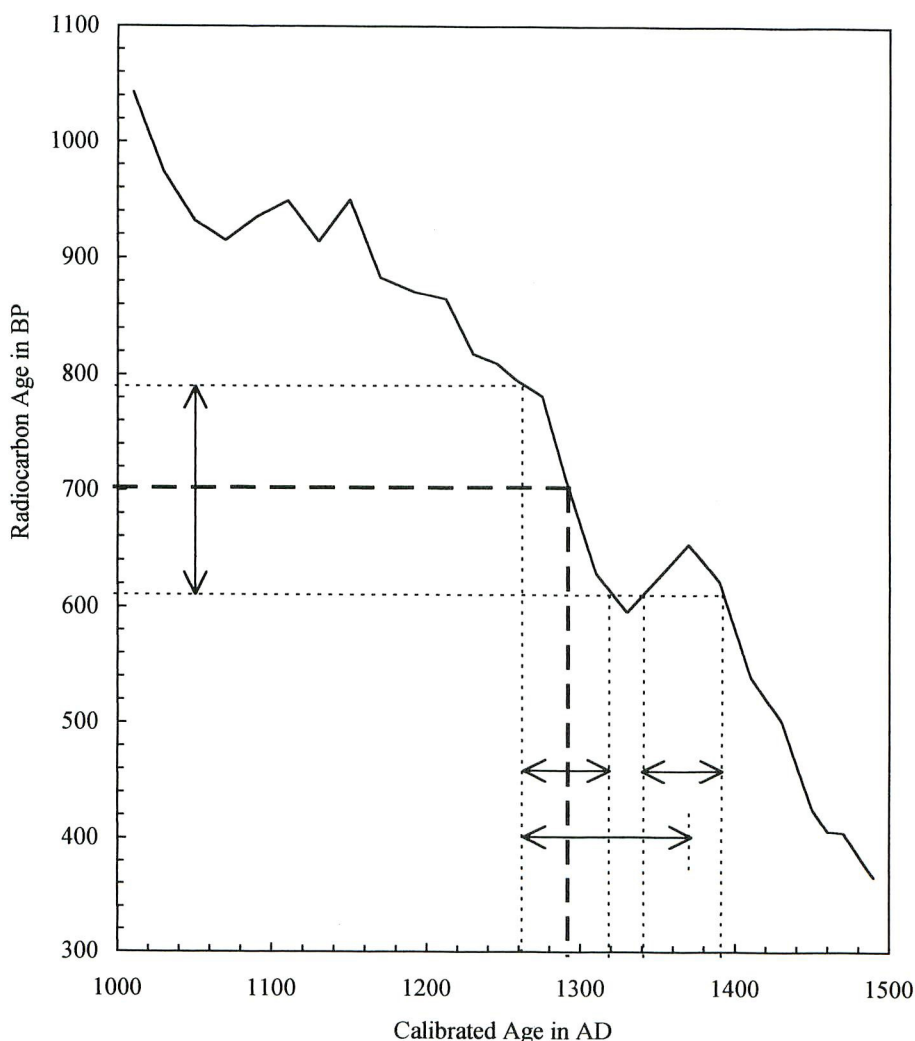


図1 御調八幡宮の一切経経函の<sup>14</sup>C年代と補正曲線  
 Fig. 1. <sup>14</sup>C age of a casket of the Buddhist scripture kept at the Mitsuki Hachiman Shrine and the dendro-calibration curve.

## 4. 測定結果

### 4-1 御調八幡宮

御調八幡宮の各試料の測定結果を表2に示す。試料番号1～3は和紙（楮紙），同4と5は木軸，同6～8は木製経函である。試料ごとに2～4回ターゲットを取り替え測定をした。表中のターゲット番号は，測定順に付けた番号である。各ターゲットごとに測定試料と標準試料を交互にくり返し測定した。測定回数は，そのくり返し測定した回数である。表中のRは（1）式で与えられる比であり，その誤差は統計誤差である。同位体分別効果の補正をした $R_{cor}$ は（4）式と（5）式を使って計算した。和紙はターゲット番号1の第1回測定値を採用し，木軸と経函は平均値を採用した。

表および図の測定値に付けた誤差は $^{14}\text{C}$ の計数から求めた統計誤差および $^{13}\text{C}$ の電流の誤差で，平均誤差あるいは $1\sigma$ と呼ばれている表現である（吉沢康和，1989）。平均値は大部分荷重平均を採用した。平均値の誤差は，各測定値の誤差から求めたものと測定値のばらつきから求めた不偏分散の平方根を比較し，大きい方を採用した。

表2 御調八幡宮所蔵の一切経・角筆関連資料の $^{14}\text{C}$ 年代測定結果  
Table 2.  $^{14}\text{C}$  age measurements of materials from the Mitsuki-Hachiman Shrine.

試料種類	試料番号	ターゲット番号	測定回数	R	$\delta^{13}\text{C}_{\text{sa}}$ ‰	$R_{cor}$	$^{14}\text{C}$ 年代 t BP	西暦年代 AD
和紙	No.1	1	7	0.9143±0.0136	-26.20	0.9062±0.0134	791±119	1264 <sup>+36</sup> <sub>-102</sub>
		2	5	0.9672±0.0084		0.9586±0.0083		
		3	7	0.9369±0.0090		0.9399±0.0089		
和紙	No.2	1	8	0.9098±0.0213	-26.50	0.9020±0.0212	829±189	1226 <sup>+184</sup> <sub>-209</sub>
		2	6	0.9322±0.0157		0.9242±0.0156		
和紙	No.3	1	6	0.9078±0.0169	-26.35	0.8999±0.0168	848±150	1219 <sup>+74</sup> <sub>-196</sub>
		2	7	0.9343±0.0171		0.9262±0.0170		
		3	5	0.9495±0.0132		0.9411±0.0130		
和紙	初回平均					0.9043±0.0094	816±84	1234 <sup>+51</sup> <sub>-69</sub>
木軸	No.4	1	6	0.8797±0.0261	-23.08	0.8692±0.0258		
		2	5	0.8917±0.0090		0.8811±0.0089		
		平均				0.8798±0.0084		
木軸	No.5	1	5	0.9294±0.0101	-23.98	0.9191±0.0100		
		2	5	0.9001±0.0071		0.8902±0.0070		
		3	6	0.9256±0.0083		0.9153±0.0082		
		平均				0.9048±0.0094		
経函	No.6	1	6	0.9309±0.0116	-23.72	0.9197±0.0115		
		2	6	0.9256±0.0244		0.9145±0.0241		
		平均				0.9187±0.0104		
経函	No.7	1	6	0.9262±0.0073	-23.84	0.9150±0.0072		
		2	6	0.9300±0.0114		0.9188±0.0112		
		平均				0.9161±0.0061		
経函	No.8	1	7	0.9490±0.0181	-23.61	0.9376±0.0179		
		2	6	0.9228±0.0085		0.9117±0.0084		
		平均				0.9164±0.0100		
経函	全平均					0.9166±0.0043	699±38	1293±9



同じ試料でRの値が誤差の範囲を超えてばらついているのは、Nos. 1, 3, 5, 8である。特に、No. 1とNo. 3は、それぞれ3つの測定値Rの差が誤差を超えている。No. 2の2つの測定値Rの差も比較的大きい。Nos. 1～3の和紙は、ターゲットを作ってから順次第1回の測定をしたが、ターゲット番号2の測定は同番号1の測定から5～6ヶ月を経過しており、ターゲット番号3の測定はその半月から4ヶ月後である。ターゲットは製作後、乾燥器（110℃）に保存している。表2からわかるようにNo. 2とNo. 3の $R_{cor}$ を見ると後になるほど値が大きい。3つの試料Nos. 1～3は、それぞれターゲット番号1の $R_{cor}$ は誤差の範囲でよく一致しているが、その後の測定値 $R_{cor}$ は誤差の範囲を超えて大きい方へ系統的にずれている。すなわち、年代が新しい方に大きくずれている。経函の3試料ではターゲット番号1と2の測定には6ヶ月（No. 6）と8ヶ月（Nos. 7, 8）の間隔がある。Nos. 4～7の木製の軸、経函では和紙のような傾向はない。経函No. 8は逆の傾向がある。和紙と同じ日に測定した他の試料についてはこのようなことはない。和紙の場合、かなりの時間が経過した後に2回目、3回目の測定をしたので、何かの原因でずれたと考え、平均値を取らずターゲット番号1の測定値を採用した。このことについては、考察でも議論をする。No. 5も測定値の散らばりは大きいですが、ずれが大きい2番目の測定値を除く理由がないので、3つの測定の平均値を採用した。

和紙では測定番号1の $R_{cor}$ を、木軸と経函では各試料ごとに求めた $R_{cor}$ の平均値を（6）式に代入

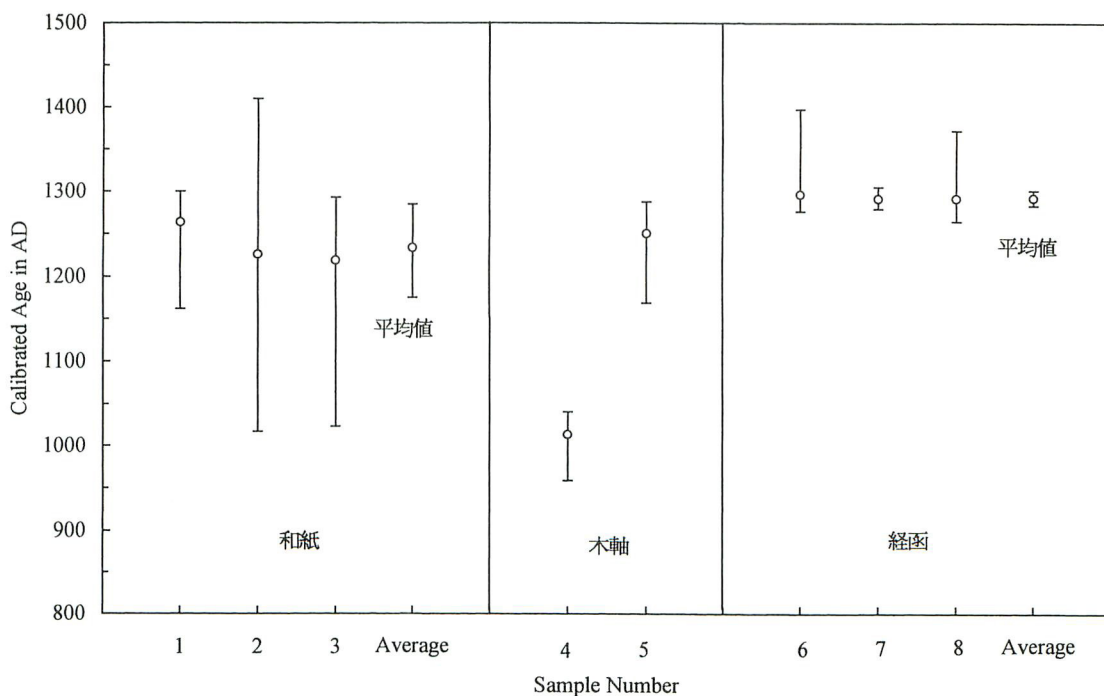


図2 御調八幡宮の一切経・角筆関連資料の $^{14}\text{C}$ 年代測定による暦年代  
 Fig. 2. Observed AD ages of materials related to the Buddhist scripture and Kakuhiitsu at the Mitsuki-Hachiman Shrine.

して<sup>14</sup>C年代 t [BP] を求めた。Stuiver and Pearson の年輪による較正值を内挿し、この t から西暦年代に換算した。この西暦年代を表2の最後の列に示した。よく使われているコンピュータ・プログラムで計算できるものは、その結果と比較したが、ずれは数年程度である。図1に経函 No.8 を例に較正曲線上で<sup>14</sup>C年代から西暦年代への換算方法を示した。縦軸の<sup>14</sup>C年代の値から横軸を読み取ると誤差の範囲は1265~1319年、1342~1392年にあり、R<sub>cor</sub>の平均値に相当する値は1292年である。較正曲線が折れ曲がっているために、誤差の範囲が2つに分離している。誤差の範囲を真の値が存在する確率が68%の範囲を示すと確率的に考えるとこのように分離していても意味がない。この範囲からはずれた1320~1341年の範囲に真の値が存在する確率が0ではないからである。誤差の範囲は連続した区間の方が分かりやすいので、試料 No.8 では誤差の範囲として1σに相当する連続した68%の信頼区間1265~1373年を採用した。平均値としては両側の確率が等しくなる1292年をとった。試料 Nos. 2, 3, 6, 7 の場合、誤差の範囲に曲線の折れ目が含まれているが、No.8 のように誤差の範囲を調整する必要はなかった。このようにして求めた西暦年代を図2に示す。

#### 4-2 石塔寺の角筆

石塔寺の角筆のうちでNo.1, No.2の2本についての測定値を表3に示す。角筆No.1については3回、No.2については2回測定した。表には測定値R, 補正值R<sub>cor</sub>, その平均値から求めた<sup>14</sup>C年代および<sup>14</sup>C年代から換算した暦年代を示す。図3に角筆No.1の<sup>14</sup>C年代測定値と暦年代への換算曲線を示した。この図からわかるように、<sup>14</sup>C年代80~220BPは較正曲線が波打っており、<sup>14</sup>C年代から暦年代を決めにくいところである。図3の縦方向のせまい範囲は、1σの誤差(68%)、広い範囲は2σの誤差(95%)を示している。角筆No.1の真の値が1940~1950年の間にある確率は60%である。しかし、2.2で述べたように、この角筆が残っていた経過からみてその可能性はない。そこで誤差を2σに拡張すると、残りの確率21%が1816~1922年にある。角筆No.2は、2つの測定値が誤差を越えて離れているので、2つの値の間を誤差の範囲とみなす。この場合、誤差は1σの範囲で議論することができる。<sup>14</sup>C年代が42~246BPとなるので、較正曲線が折れ曲がったところにあたる。そのため、西暦年代は1735~1948年の広い期間となる。

表3 石塔寺の角筆の<sup>14</sup>C年代測定結果  
Table 3. <sup>14</sup>C age measurements of wooden styli, Kakuhitsu, found at the ruined temple, Sekitoji.

角筆番号	ターゲット番号	R	$\delta^{13}\text{C}_{\text{sa}}$ ‰	R <sub>cor</sub>	<sup>14</sup> C年代 BP	暦年代 AD
No.1	1	1.0061±0.0092	-26.40±0.06	0.9973±0.0091		
	2	0.9980±0.0069		0.9893±0.0068		
	3	0.9463±0.0055		0.9915±0.0058		1695~1725
	平均値			0.9927±0.0043	59±35	1816~1921
No.2	1	1.0011±0.0108	-28.86±0.06	0.9947±0.0108		
	2	0.9234±0.0065		0.9699±0.0069		
	平均値			0.9823±0.0124	144±102	1658~1949



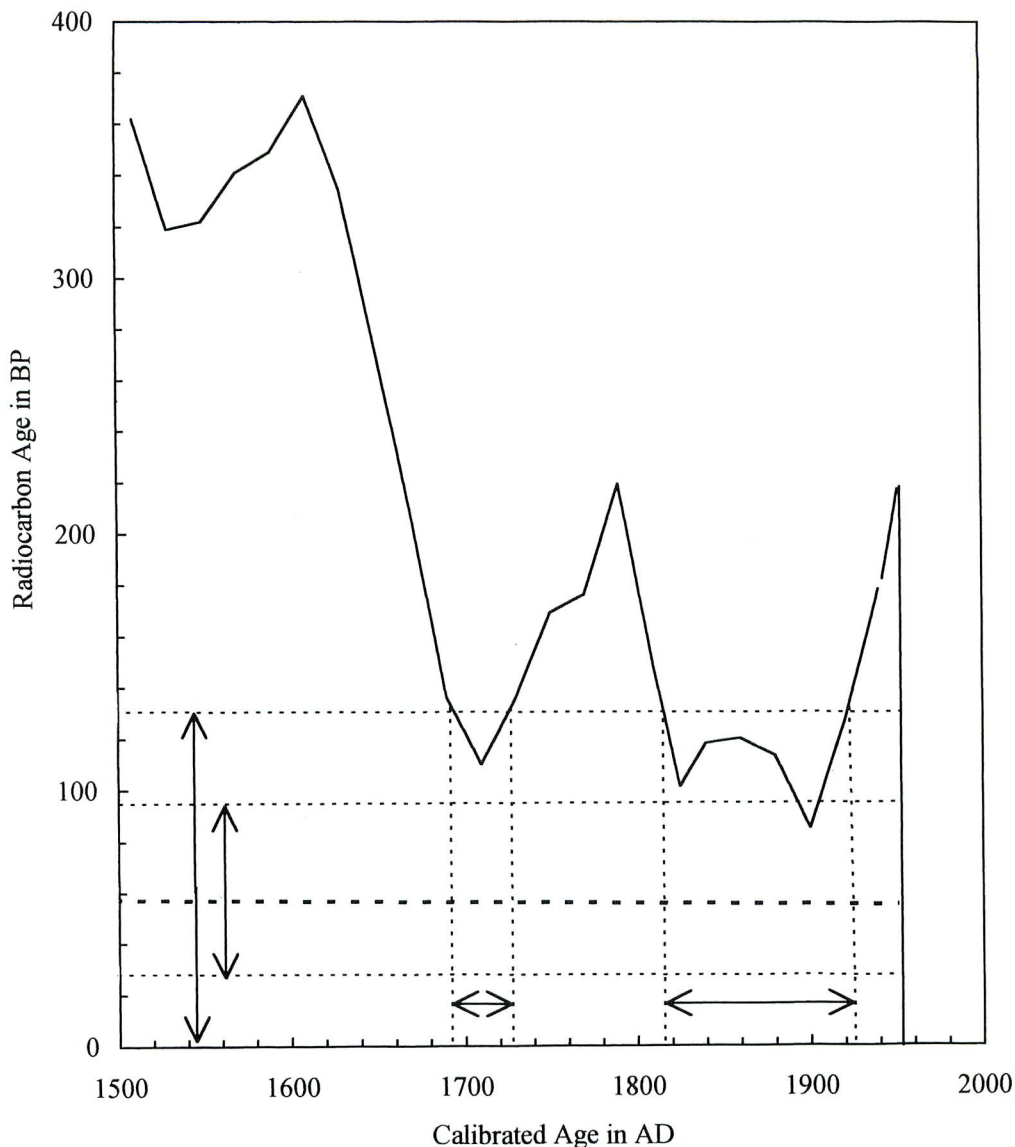


図3 石塔寺の角筆の<sup>14</sup>C年代と補正曲線

Fig. 3. <sup>14</sup>C ages of Kakuhitsu found at the temple, Sekitoji, and the dendro calibration curve.

### 5. 御調八幡宮の男神坐像

御調八幡宮に所蔵されている木製の男神坐像は、写真3のように外見上も非常に古く、広島県の重要文化財に指定されている。この神社に伝わる縁起によれば、この神社の創建は奈良時代である。一方、この男神坐像は、藤原百川（732～779年）の像と伝えられる（三原市役所編集：1977）。故名誉宮司によれば、美術史関係者の話では、この像は室町時代あるいは鎌倉時代の作といわれているが、平安後期藤原時代の作品という説もあるとのことである。そのため、この像の年代測定が望まれたので、今回<sup>14</sup>C年代測定用の試料を採取し、角筆関連資料とともに測定を行った。男神坐像は角筆と直接関

係はないが、角筆の重要な資料を収蔵している御調八幡宮の貴重な像で、この神社の創建の由来に関係した文化財の可能性もある。また、角筆関連資料と同じときに試料採取と測定をしたので、ここに一章をもうけて年代測定の結果を報告する。



写真3 御調八幡宮の男神坐像  
Photo 3. Wooden sitting statue kept at the Mitsuki-Hachiman Shrine.

この樹木は、ヒノキであるが、年輪を測定できる範囲が50年程度で短いことと、この木材の年輪に異常があることから、年輪年代の測定ができなかった（光谷：1994）。試料は、坐像の下側、年輪にして外から20～30年付近から採取した。坐像の表面が年輪の最外部とはかぎらないが、丸木を使用しており、下部の最外部は外皮に近いと考えられる。測定用の炭化試料を作るにあたっては、2.1節で述べた一切経の巻軸、経函の場合と同様に蒸留水による洗浄と超音波洗浄をした。その後、化学操作をし

て電気炉で炭化し、炭化試料と銀粉末を1:5の質量比で混合し3つのターゲットを作った。このターゲットを使ってタンデムロンにより測定をおこなった。その結果を表4に示す。同位体分別効果の補正をした後の $R_{cor}$ から求めた $^{14}C$ 年代は $1281 \pm 62BP$ である。年輪年代の較正をして西暦年代に換算した結果は $740^{+50}_{-70}$ となり、美術史から推定された時代よりもかなり古い。この期間には較正曲線の折れ目が含まれるので、誤差がやや大きい。試料を採取したところが樹木の外皮ではないので、25年の補正をして西暦695~815年を得た。

表4 御調八幡宮所蔵の男神坐像の $^{14}C$ 年代測定結果  
Table 4.  $^{14}C$  age measurement of a sitting statue kept at the Mitsuki-Hachiman Shrine.

ターゲット番号	R	$\delta^{13}C_{sa}$ ‰	$R_{cor}$	$^{14}C$ 年代 BP	暦年代 AD
No. 1	$0.8725 \pm 0.0136$	$-26.65 \pm 0.06$	$0.8651 \pm 0.0135$		
No. 2	$0.8566 \pm 0.0102$		$0.8493 \pm 0.0101$		
No. 3	$0.8507 \pm 0.0106$		$0.8435 \pm 0.0105$		
平均値			$0.8527 \pm 0.0066$	$1281 \pm 62$	$740^{+50}_{-70}$
外皮補正值					$765^{+50}_{-70}$

この年代は、藤原京時代から藤原百川が生きた奈良時代を含み平安時代始めにあたる。 $^{14}C$ で決められた年代は神像の木材が伐採されたときであり、この神像が製作されたのは、この期間を含めそれ以後である。木材の年代から神像が制作された年代を決めることはできないけれども、この神像は奈良時代とそれ以降を含む非常に古いものであることは確かである。神像の木材の年代が御調八幡宮の創建の由来である奈良時代に相当していることは、この神社の奈良時代創建を支持するものと考えられる。

## 6. 考察

御調八幡宮の角筆が発見された御神庫にあった一切経関連資料の年代測定を実施した。より正確な結果を得るために、同位体分別効果の補正と年輪年代による較正をして、西暦年代に換算した。表2に示す測定結果は、和紙、木軸、経函の年代に明らかな差があり興味深い。先に4.1で述べたように、和紙の測定値に系統的なばらつきがあり、問題が残されている。紙から作った炭素試料のみが時間的な影響を受けるとは考えにくい。ターゲットを作ったあと数ヶ月たって測定をした場合、信頼性がないことがあると考えざるをえない。現在のところ、この原因は明らかではない。しかし、3試料の1回目の測定値 $R_{cor}$ は、互いによく一致している。また、この和紙は、一切経の紙片であるからすべて同じころに作られたものと考えてよいだろう。それゆえ、和紙の場合のみ各試料の平均値を使わず、第1回の測定値を採用し、 $^{14}C$ 年代を求めた。

西暦年代を示す図2からわかるように、和紙の年代はNo.2の誤差が大きいけれども3試料とも誤差の範囲で同じ年代とみなされる。それゆえ、和紙の3試料は同じころにすいた紙を使ったと考えて、



各試料のターゲット番号1の測定値  $R_{cor}$  を荷重平均し、西暦年代を求めた。 $R_{cor}$  の荷重平均値から求めた  $^{14}C$  年代を使って年輪年代の較正をせずに西暦に換算すると1050～1218年を得る。次に、この  $^{14}C$  年代に年輪年代の較正を加えて西暦年代を求めると1165～1285年となる。この年代は較正曲線の折れ目にあらず、誤差が比較的小さい。この1165年は御調八幡宮で一切経が整えられたという1163～1165年にあたり、興味深い（三原市役所編集：1977）。

木軸については平均値を採用し、この  $R_{cor}$  の平均値から  $^{14}C$  年代を求めた。木軸の2つの試料の年代は、No.4が平安時代（969～1041年）、No.5が鎌倉時代（1169～1288年）である。No.4とNo.5の  $^{14}C$  年代を比較するとその間には225年の年代の差があり、誤差より大きく、有意の差と認められる。しかし、大木から切り出した材木で、No.4は木の中心付近、No.5は外皮に近いところの場合は、225年の差が出る可能性も否定できない。

経函は3試料がよく一致している。 $R_{cor}$  を比較するとNo.8の測定番号1の値が他からはなれて大きいのが、3つの経函の試料は同時代と考えてもよい。この3試料は同じ材木から切りだした木を使ったと仮定して、経函の3試料合計6回の測定値  $R_{cor}$  を荷重平均した。経函3試料の平均値は誤差が小さく、この年代は1284～1302年で鎌倉時代末期であることを示している。和紙と経函の平均値の間には、60年ほどの差がある。これらの年代測定の結果から経函の中にあつた角筆の年代を決めることはできないが、角筆の年代を考える上でこの測定結果が一つの目安になるのではなかろうか。

石塔寺の角筆は、図3から分かるように年輪年代の較正曲線からみて西暦年代を決めにくいところにある。特に試料番号No.1は誤差を1 $\sigma$ とすると1900年の前後10年であるが、その確率は小さく、残りの大部分は1950年ごろに集中する。この角筆の由来から考えて1950年ごろの可能性はないとみてよいだろう。誤差の範囲を2 $\sigma$ に広げると1695～1725年および1816～1921年の範囲を含み、その確率は21%となる。これは角筆No.1に使われた木材が1695～1725年の間、あるいは1816年以降のものであることを示している。角筆No.2の西暦年代として1658～1949年の広い範囲が得られた。これは初期を除く、江戸時代を全て含んでいる。この測定から2つの角筆が同時代のものの可能性もある。1660年以後の資料の年代測定は、なお一層測定精度を上げる必要があるが、この較正曲線を使うかぎり、 $^{14}C$  による一義的な年代決定は、かなり難しいことを示している。

今回、初めて角筆およびそれに関連した資料の  $^{14}C$  年代測定を試みた。このような対象では採取できる試料の量が少ないので、加速器質量分析法によらねばならない。正確度を高めるために、同位体分別効果の補正と年輪年代による較正を行った。 $^{14}C$  年代測定の正確さを期するためには、この補正と較正が必要であり、現時点では今回行ったものが最良であると考えられる。これらの結果からみて、なお一層測定精度を上げることが大切であり、わが国の資料に年輪年代の較正を適用し、信頼できる年代を得る為には、年代のわかっている資料の測定などの積み重ねが必要であろう。特に、1660年以降の資料について  $^{14}C$  年代から西暦年代を決めるためには、較正のための測定をはじめ多くの経験が必要である。古文書関係の年代測定は今まで殆ど行われていないので、この測定は貴重な経験であり、

この測定を通して加速器質量分析法を利用する意味も明らかになってきた。

## 謝 辞

この研究の主旨を理解して下さり測定試料をこころよく採取させて下さった御調八幡宮の故桑原季彦名誉宮司、桑原國雄宮司のご好意に感謝いたします。また、石塔寺の角筆の試料を提供していただいた高橋正隆元大谷大学教授および滋賀県教育委員会の宮本忠雄氏に感謝いたします。

## 参考文献

- ・小林芳規 (1987) 角筆文献の国語学的研究. 汲古書院
- ・小林芳規 (1989) 角筆のみちびく世界. 中公新書 中央公論社
- ・中村俊夫 (1995) 加速器質量分析 (AMS) 法による  $^{14}\text{C}$  年代測定の高精度化および正確度向上の検討. 第4紀研究 34, 171-183
- ・中村俊夫, 中井信之 (1988) 放射性炭素年代測定法の基礎—加速器質量分析法に重点をおいて. 地質学論集 29, 83-106.
- ・光谷拓実 (1994) 私信.
- ・三原市役所編集 (1977) 三原市史. 第一巻 通史編一 三原市役所発行
- ・吉澤康和 (1989) 新しい誤差論. 共立出版
- ・B. Kromer and B. Becker (1994) Tree-Ring Calibration Time Scale Back to 11,600 BP. 15th International Radiocarbon Conference, Glasgow, Scotland, 15-19 August. Gordon W. Pearson and Minze Stuiver (1993) High-Precision Bidecadal Calibration of the Radiocarbon Time Scale, 500-2500 BC. Radiocarbon 35, 25-33.
- ・Minze Stuiver and Gordon W. Pearson (1993) High-Precision Bidecadal Calibration of the Radiocarbon Time Scale, AD 1950-500 BC and 2500-6000 BC, Radiocarbon 35, 1-23.
- ・Minze Stuiver and Paula J. Reimer (1993) Extended  $^{14}\text{C}$  Data Base and Revised Calib 3.0  $^{14}\text{C}$  Age Calibration Program. Radiocarbon 35, 215-230.

## Radiocarbon Age Measurements of Styli and Handmade Paper by Accelerator Mass Spectroscopy

Yasukazu YOSHIKAWA <sup>1)</sup>, Keiko FUJITA <sup>1)</sup>, Hirotaka ODA <sup>2)</sup>,  
Toshio NAKAMURA <sup>2)</sup>, Yoshinori KOBAYASHI <sup>3)</sup>

1) College of Industrial Technology, Nishikoya, Amagasaki, 661, Japan

2) Dating and Materials Research Center, Nagoya University, Nagoya, 464-01, Japan

3) Tokushima Bunri University, Dobayashi, Shido-cho, Kagawa Pref. 769-21, Japan

Letters written with a stylus without ink, called Kakuhiitsu, were first discovered in an ancient manuscript in 1961. After that, many similar letters and sentences have been found in manuscripts and books written before 1900. A wooden stylus which was found at the Mitsuki-Hachiman Shrine in Mihara, Hiroshima Prefecture, was first recognized as Kakuhiitsu. Samples for age measurements were taken from Japanese handmade paper, rollers of scrolls and caskets of the Buddhist scripture which were kept close to the stylus. Three styli were found in scrolls of the Buddhist scripture at the ruined temple Sekitoji in Shiga Prefecture. Samples were taken from two of them. The <sup>14</sup>C ages of styli, related materials and paper were measured with Tandetron accelerator at Nagoya University by the accelerator mass spectroscopy. Measured values were corrected by using the carbon isotopic mass fractionation effect and calibrated with the dendro-calibration data of Stuiver and Pearson. The calibrated ages of two styli found at Sekitoji are AD1695-1921 and 1658-1949. The average ages of wooden caskets and pieces of paper from the Mitsuki-Hachiman Shrine were determined to be AD1293±9 and 1234<sup>+51</sup><sub>-69</sub>, and the ages of rollers of scrolls to be AD1014<sup>+27</sup><sub>-55</sub> and 1251<sup>+37</sup><sub>-82</sub>. An ancient wooden sitting statue, which has been said to be the one of Momokawa Fujiwara, AD732-779, is kept in this shrine. The age of the statue was also measured by the same method, and is given by AD765<sup>+50</sup><sub>-70</sub>.