

古代鉄器の¹⁴C年代測定

(東北大・名誉教授) 井垣謙三

1. はじめに、

古代上質鉄の示す優れた耐食性・鍛接性に注目して、製作年代などの来歴のできるだけ明瞭な試料を数多く入手して比較し、現代の量産鉄との間の差を明かにすることに努め、ホウ酸塩緩衝溶液中での分極曲線測定が耐食性判定に有効なことを示してきた^{1, 2)}。千年を越す歳月を経てなおきわめて健全な状態にある伝世品に就いても調査することができたが、なかには来歴がまったく不明でも、かなりの古さを思わせるものがあり、その製作年代を知る手段を求めたいと望んだ。

この目的に対して加速器質量分析法は極めて有望な手段と考えられる。必要とする炭素量は5ミリグラム程度と従前の放射能測定法に比べて3桁近く少量で済み、幸いそれらの試料の金属相は健全に保持されているので、金属相中の炭素について¹⁴C年代測定を試みた。古代鉄は酸化鉄を木炭で還元して製造されるのが普通であり、¹⁴C年代測定は厳密に言えば還元に使われた木材の年輪形成期を与えるが、あまり古い木材から木炭を作ることも考えられず、木炭も直ぐ製鉄に使用されるのが普通であるから、現在の¹⁴C年代測定法には誤差が80年程度はあることを考慮すると、鉄器の製作年代を求めたものとして良いと考えられる。

2. 実験試料および測定法、

名古屋大学のグループの協力を得、同大学年代測定資料研究センターに設置されている General Ionex社製タンデトロン加速器質量分析計を用いて測定した。炭素は負イオンとして、また正イオンとしてタンデム型静電気加速器により質量分析される。¹⁴Cを計数し、安定同位体¹³Cとの比を測定する^{3, 4)}。

今回の測定試料は2種類であって、丸鍛え日本刀(M1)と鉄鍮(てつさん)と呼ばれる木工具である。ここで丸鍛えとしているのは提供者斎藤恒治氏によれば、心金と皮金といった炭素濃度の違う材料を合せるのではなく、全体を込みにして鍛接して薄く延べ、重ね鍛えして造ったもので、鎌倉～室町時代製作の物と推定しているとのことであった。鉄鍮は古貨幣研究家の郡司勇夫氏からの提供で、“かなな”あるいは“ちょうな”の類とされ、実際に使用されて、その先端の一部が欠けた後、土中に埋まっていたもので、出土時のものと思われる土ときびとが一体になってかなり強固に付着していた。土を除去した鉄さびの厚さは2mm程度で、内部の鉄地は健全な金属相として残っており、透過X線像から多くの気泡を含む鑄造品であることが知られる。表面に金石文の文字のように思われる文様が浮き出ている特異な試料で、中国大陸出土と思われる以外の情報は、残念ながら全く得られていない。柄の差込み口が袋状でない点が注目されたが、鑄造であれば袋状にする必要のないことも当然と考えられた。なおこの鉄鍮は重要な試料と考えられたので、付

着していた土についての花粉分析を、その方面の専門家に依頼して実施した。

さび、土その他の付着物中の有機物による汚染からの影響を除くため、次のようにして表面のさびを除去した。80°Cで、0.6 N 希塩酸を用い、30~60分、酸洗する。取り出した試料を蒸留水で10回、エタノールで3回振り洗いし、アセトンで2回超音波洗浄する。表面に残ったさびを“やすり”やサンドペーパー、ワイヤーブラシなどを用いて、丁寧に落とし、アセトンによる超音波洗浄を繰り返す。100°Cで十分に乾燥させた後、デシケーター中に保存する。

鉄試料を助燃剤（W+Sn, LECO社製 Part No. 502-173）とともに酸素気流中で石英管内に最高1200°Cまで加熱し、十分に燃焼させる。酸素はアスカライト吸収塔、五酸化二リン脱水塔、酸化銅触媒炉を通して浄化したものを用いる。鉄地金属相中の炭素の燃焼によって生じたCO₂は水酸化カルシウム飽和水溶液を入れた連続三本の洗浄瓶を通し、炭酸カルシウムとして捕集する。一晚放置して結晶成長させた後、沈殿をシリカ濾紙（Toyo Roshi社製 QR 100）上に吸引濾過し捕集する。

炭酸カルシウムを真空系に移し、排気しながら徐々に昇温し、水分を除去する。

850°Cで熱分解させて生じたCO₂を液体窒素トラップにより捕集する。ペンタンのコールドトラップを用いて、硫黄などを除去し、CO₂のみを捕集した後、気化させて、圧力、容積、温度からCO₂量を求める。

金属マグネシウムを用いてCO₂を還元し、950°Cに2時間保持して、アモルファス炭素を得、これを銀粉と混合し、圧縮成型したペレット（直径3mm、厚さ数mm）をターゲットとして、加速器質量分析器を用いて測定した。この設備はターゲットから負炭素イオンを取り出すイオン源部の他、加速されたイオンの荷電状態、エネルギー、質量、原子番号を解析する一連の装置とからなっている。

木曾檜の1840~1860年の年輪部分を標準試料とし、それと測定試料とについての¹⁴C/¹³C比を交互に繰り返し測定した。¹⁴Cの半減期には5570年を用いて、年代を算出したが、Stuiver等の結果⁵⁾に基づいたCalibETH 1.5b(1991)プログラムを用いて、暦年に換算した*。

3. 年代測定結果

試料名	[%C]	yrs. B P	AD* (%)	備考
日本刀M 1	0.5	880 ± 150	1020~1260 (100)	平安末期~鎌倉初期
鉄鏝	3.6	1720 ± 160	120~ 460 (95) 480~ 510 (5)	後漢~三国時代・晋

日本刀については、予想していたより少し古い年代が出た。軟らかい心金を皮金で包む手法が確立するのは鎌倉時代中期とされているから、妥当な結果といって良

いであろう。鉄鏝の値は、反対に予想より少し新しい時代を示した。とはいっても、日本の歴史には記録のない古い時代である。このような古い時代から鑄鉄を使用しているのは、中国およびその影響下の文化圏だけで、西欧諸国が鑄鉄を使い始めるのは千年以上も後のことなのである。中国大陸出土であることの確認の為に鉛同位体比測定が必要なのかも知れない。

4. 花粉および孢子分析結果

鉄鏝に付着した土からは、53個の花粉と孢子が見出され、ヨモギ属(10)、イネ科〔栽培種とは思われない〕(9)、スギ科(7)、アカザ科(5)、マツ属(5)その他、コナラ属、キク科、ハンノキ属、ニレ属、ハシバミ属、ヒカゲノカズラ属等があり、出土地は拓かれた乾燥原野で、近くには水の流れがあり、遠くには深く茂った森が望まれたであろうことが推定される。表-1にそれを示すが、スギ科の中のスギ属の花粉は特徴のあるものであり、出土地を中国大陸と日本列島だけにほぼ限定してくれる。

5. 鑄造技術に対する一考察

この鉄鏝は多くの気泡を含んでおり、鑄造品としては失敗作に違いないが、中には酸化鉄の詰まった孔もあることが分かり、当時の鑄造技術を推定させる意味でも重要な試料といえそうである。銑鉄の湯に空気を吹き込んで強くかき回し、酸化鉄鉱石をも加えて、銑鉄中の炭素量を減らし、脆(もろ)くなく鍛錬できる強い鉄、すなわち鋼をつくる「炒鋼法」という酸化精錬法が、中国では古くから知られている。空気をとり入れての炭素の燃焼反応による発熱と、酸化鉄の還元反応による吸熱とのつりあいが重要で、この試料の場合、酸化鉄が一時にやや多量に加えられたために温度が下がり、大急ぎで鑄込まれたものであろう。燃焼反応は湯の温度を上げるが、必要温度に到達すればそれ以上はエネルギーの浪費である。酸化鉄の添加は鉄の収量の増加に結び付くから、温度さえ適正に管理されておれば、きわめて有効な手段といえる。この試料の場合、温度管理に失敗し、炭素量があまり減らないうちに温度が下がり、湯の流動性が悪くなって、一酸化炭素などが気泡として閉じ込められたまま凝固したものと考えられる。

鉄鏝の成分組成を下記に示すが、As含量がやや高いことを除くと、きわめて純良な素材といえる。

Al	Si	P	Ca	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	As	W
6.2	220	50	140	<50	44	116	170	208	917	70	7.4

[wt. ppm]

6. むすび

測定例がきわめて少なく、予備報告に近いことをお断りしておかねばならない。蓄積されたデータを、遠からず発表できるものと期待しているが、平安あるいは奈良時代に遡れる、明白な来歴を持つ試料のきわめて少ないことも事実である。

古代鉄器についての ^{14}C 年代測定の報告が、これまで、ごく一部を除いてなされなかった理由の最たるものは、測定に多量の試料を必要としたことであろう。タンデム加速器質量分析法で必要とする炭素量は5ミリグラム程度であり、鉄試料としては数グラムを要する。試料の炭素濃度によって必要な試料量は違って来るから、予め、火花試験などで平均炭素含有量を推定しておいて、必要量を採用することが望ましい。

日本刀の場合など0.5%程度の炭素は含まれているから、1グラムあればよく、例えば、茎（なかご）部から目釘穴程度の試料を採取できればよいことになる。燃焼させてしまうのであるから、いかにも傷ましいが、非破壊的な手段による測定を充分に行なってから、最後に年代測定を実施するようにすれば、試料も十分に生かされたといつてよいのではないだろうか。

文化財資料も、さびにまみれて収蔵し続けられるものばかりではなく、何分の一かは、明瞭な記録を残して、破壊試験に供されているのではないだろうか。

^{14}C 年代測定については名古屋大学・年代測定資料研究センター 中村俊夫、同大学・工学部 加藤雅子、平沢政広、佐野正道の方々、また花粉分析については東北大学・教養部 相馬寛吉教授のお世話になったことを記して謝辞としたい。

参考文献

- 1) 井垣謙三(1984): 古文化財の科学、29, p. 18-26
- 2) 井垣謙三(1986): 続・考古学のための化学10章、(東大出版会) p. 81-104
- 3) 中井信之・中村俊夫(1988): 地質学論集、29, p. 235-252
- 4) 中村俊夫・中井信之(1992): 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(Ⅲ)
p. 122-128
- 5) Stuiver, M. and Pearson, G. W. (1986): Radiocarbon, 28, p. 805-838.

表-1 鉄鏝付着土についての花粉および孢子分析結果

		(μm)			
1.	<i>Pinus</i> :	76.2	マツ属	5 個	
2.	<i>Cryptomeria</i> :	35.4	スギ属	4 個	
3.	T-C-T:	37.7	スギ・ヒノキ・イチイ科	3 個	
4.	T-C-T:	27.0			
5.	<i>Corylus</i> :	30.8	ハシバミ属	1 個	
6.	<i>Alnus</i> :	27.0	ハンノキ属	1 個	
7.	<i>Quercus</i> :	28.5	コナラ属	2 個	
8.	<i>Ulmus</i> :	43.1	ニレ属	1 個	
9.	<i>Celtis</i> :	30.8	エノキ属	1 個	
10.	Chenopodiaceae:	25.4	アカザ科	5 個	
11.	Compositae:		キク科	1 個	
12.	<i>Artemisia</i> :	31.6 x 24.6	ヨモギ属	10 個	
13.	<i>Artemisia</i> :	24.6	ヨモギ属		
14.	Gramineae:	47.0	イネ科	9 個	
15.	Gramineae:	61.6	イネ科		
16.	Gramineae:	34.7	イネ科		
17.	<i>Lycopodium</i> :		ヒカゲノカズラ属	2 個	
18.	Polypodiaceae:	36.2	ウラボシ科	2 個	
19.	Algae:	33.9	藻類	1 個	
20.	unknown:	37.0 x 23.1	}	5 個	
21.	unknown:	28.5			
22.	unknown:	20.8 x 10.0			
23.	unknown:	36.2			
24.	unknown:	17.7 x 15.4			
				合計	53 個

(T-C-T: Taxodiaceae-Cupressaceae-Taxaceae の略、
識別困難で一括されている。)