

## 鉄製遺物における $^{14}\text{C}$ 年代測定（加速器質量分析法）の有効性と問題点について

江波大樹<sup>1)</sup>・中村俊夫<sup>2)</sup>・小田寛貴<sup>2)</sup>・丹生越子<sup>2)</sup>・山田哲也<sup>3)</sup>・塚本敏夫<sup>3)</sup>

1) 名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻博士前期課程

Tel: 052-789-3082, Fax: 052-789-3092

e-mail: enami@nenadai.nagoya-u.ac.jp

2) 名古屋大学年代測定総合研究センター

Tel: 052-789-2579, Fax: 052-789-3092

3) 財団法人元興寺文化財研究所保存科学センター

Tel: 0743-74-6419, Fax: 0743-73-0125

### 1. 本研究の目的

これまで鉄製遺物の年代は、土器等の考古学的年代観や同層から出土した木炭の  $^{14}\text{C}$  年代によって間接的に与えられてきた。しかし、年代の指標となる土器等の遺物が出土しない遺跡では、明確な使用年代を与えることはできない。また、木炭等の  $^{14}\text{C}$  年代についても、上下層から混入した木炭等であった場合、鉄製遺物の年代との間にずれが生じる可能性がある。そこで本研究では、鉄製遺物から直接年代を測定することを目的とし、製鉄または精錬工程の際に用いられた木炭に由来すると考えられる鉄素材中の炭素を抽出し、加速器質量分析法（AMS）による  $^{14}\text{C}$  年代測定を行った。

まず、鉄素材中の炭素の由来を明らかにするために精錬実験を行った。次に、この精錬実験の結果をもとに、奈良県香芝市尼寺廃寺遺跡より出土した、鍛冶に関する遺物である鉄滓（鍛冶滓）および木炭について、加速器質量分析法（AMS）による  $^{14}\text{C}$  年代測定を行った。

### 2. 精錬実験による鉄製遺物中の炭素由来の検証

#### 2-1. はじめに

日本では、木炭を用いて砂鉄または鉄鉱石を還元するという鉄生産が行われてきた。生産された鉄に含まれる炭素は、還元剤として用いられた木炭に由来すると考えられる。ただし、鉄生産にはいくつかの工程があり、木炭を還元剤として使用する工程には製鉄と精錬とがある。製鉄とは、砂鉄や鉄鉱石から鉄を精製する工程を、精錬とは製鉄で得られた鉄の純度を高め精製する工程を指す。

鉄製遺物の  $^{14}\text{C}$  年代は、この製鉄または精錬に用いられた木炭の  $^{14}\text{C}$  年代であると考えられるが、製鉄から精錬までに時間差がある場合、精錬によって得られた鉄塊が持

つ  $^{14}\text{C}$  年代はどの段階の炭素に由来するのかという問題が生じる。そこで、本研究ではこの点を明らかにするため、源内峠遺跡（7世紀後半）出土の鉄塊を現代の木炭によって精錬し、得られた鉄塊について加速器質量分析法（AMS）による  $^{14}\text{C}$  年代測定を行った。

## 2-2. 試料

製鉄段階の試料として、滋賀県大津市に位置する源内峠遺跡から出土した鉄塊を用いた。この遺跡の操業年代は、土器の型式編年から7世紀後半と推定されている（滋賀県教育委員会、2001）。精錬のための木炭には、中国浙江省龍泉県松陽産の備長炭（ウバメガシ、年輪数 20~25、2001年1月伐採製炭）を用いた。また、炉材の粘土には、童仙傍土（陶芸用粘土、丸二陶料株式会社製）を用いた。

## 2-3. 精錬実験

内径約 11cm、高さ約 60cm の小型縦形炉を製作し、精錬実験を計 2 回行った（塚本、1999, 山田、1999, 山田、2001）。炉内部に火を入れた後、炉内に設置した温度計で温度が十分に上がったことを確認してから、細かく砕いた木炭と鉄塊とを交互に投入した。この際、送風管から常時風を送り続けることで炉内温度を約 1400~1500°C で安定させ、鉄塊を精錬した。

1 回目の精錬実験では、合計 5.6kg の鉄塊を精錬（木炭の使用量 8.9kg）し、263.6g の鉄を得た。2 回目の結果は、合計 3.2kg の鉄塊を精錬（木炭の使用量 16.1kg）し、222.7g の鉄を得た。

## 2-4. 実験および結果

鉄試料は、メタルチェックカーを用いて金属反応のあるものを選別し、グラインダーにより約 5mm 角に切断した。1~2g の鉄試料について、以下の調製を行った。

まず、試料中の不純物を取り除くため蒸留水中での超音波洗浄、1.2N 水酸化ナトリウム水溶液と 1.2N 塩酸による洗浄を行った。これらを乾燥させた後、乾式炭素抽出法と湿式炭素抽出法の 2 つの手法を用いて鉄試料中の炭素を抽出した（小田、2000）。

### (1) 乾式炭素抽出法

鉄滓試料をそれと等重量の助燃剤（LECO 社製、High Purity Iron Chip）とともに陶器製のるつぼに入れ、混入の可能性のある埃等を除去するために、あらかじめ電気炉内（500°C）で加熱した。次に、高周波燃焼炉（LECO 社製、HF-10）に試料を入れたるつぼを装填し、鉄滓と助燃剤を酸素気流中で融解させることで鉄滓中から炭素を  $\text{CO}_2$

として抽出した。

## (2) 湿式炭素抽出法

酸化還元電位の相違によって化学的に鉄を溶解させ、最終的に炭素を固体で得る方法である。本研究では、溶解させる鉄の量を考慮した上で 3.5mol/l の塩化銅(II)水溶液を調製し、これを使用した。まず、塩化銅(II) (3.5mol/l) 水溶液を濾過し、その後洗浄を行った鉄滓試料をホットプレート上の塩化銅(II)水溶液中で溶解させた。このとき、Fe が溶解し金属 Cu が析出する。次に、空気中において濃塩酸を加え Cu を溶解させる。このとき、溶液中に黒い粒状の炭素を確認することができる。最後に、石英綿を足につめた漏斗を用いて炭素を濾別し、濾過後に炭素が収着した石英綿ごと一端を封じた 9mm φ バイコール管内に押し出し捕集する。

木炭試料は、1本の木炭を粉砕し均一に混合したものを6点、年輪の中心約 5 mm、年輪の中間約 5 mm、年輪の外側約 5 mm の部位から採取したもの各 1 点ずつについて測定を行った。年輪の中心、中間、外側の3点については、この木炭の年輪が持つ  $^{14}\text{C}$  濃度の範囲を明らかにするために採取した。

まず、各試料を約 5 mg 分取し、試料中の不純物を取り除くために蒸留水中での超音波洗浄、1.2N 塩酸と 1.2N 水酸化ナトリウム水溶液による交互洗浄を行った。これを、酸化銅(II) (700mg ~ 900mg) とともに 9mm φ バイコール管中に真空封入し、電気炉内で加熱 (850°C、2 時間) することによって  $\text{CO}_2$  に変換した。

鉄および木炭試料から得られた  $\text{CO}_2$  は、真空ライン中で液体窒素、エタノール、n-ペンタンなどの冷媒を用いて精製した。精製後の  $\text{CO}_2$  を、 $\text{H}_2$ 、触媒の鉄粉とともに 9mm φ バイコール管に封入し、鉄粉のある管下端部を電気炉で加熱 (650°C、6 時間以上) することでグラファイトを合成した。その後、このグラファイトを専用の手動圧縮装置を用いてアルミニウム製の試料ホルダーに充填し、測定用のターゲットとした。次に、名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計 2 号機 (HVEE 社製、Model 4130-AMS) によって、このグラファイトターゲットの  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比および  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比を測定した。標準体には、NBS-シュウ酸 (RM-49) から調製したグラファイトターゲットを用いた。

$\delta^{13}\text{C}$  値 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比) については、トリプルコレクター式気体用質量分析計 (Finnigan MAT 社製、MAT-252) で測定した。このとき得られる  $\delta^{13}\text{C}$  値は、グラファイト合成の段階で生じる同位体分別効果を受けていない値である。そこで、 $^{14}\text{C}$  年代の算出の際の炭素同位体分別効果の補正には、タンデトロン 2 号機で測定された  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比を用いた。測定で得られた  $^{14}\text{C}$  年代値は、較正曲線 (INTCAL98) を用いて暦年代に換算した (Stuiver *et al.*, 1998)。

$^{14}\text{C}$  年代測定の結果を図1および表1に示した。ここで、R 値とは標準体を基準とした  $^{14}\text{C}$  濃度を示す数値である。R 値は、下式で定義される。PDB は、 $\delta^{13}\text{C}$  値を求める際に用いられる標準体である。

$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad [\%]$$

$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}$  : 試料の  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比

$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$  : PDB (PD-Belemnite Chicago I) 標準体の  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比

## 2-5 考察

図1または表1に示したように、遺跡出土鉄塊の R 値は平均すると  $0.83 \pm 0.01$  となった。一方、木炭の R 値は、年輪の中心で 1.60、中間で 1.26、外側で 1.11 であり、1本の木炭を粉碎し均一に混合したものは平均すると  $1.19 \pm 0.01$  となった。遺跡出土鉄塊 (R =  $0.83 \pm 0.01$ ) と木炭 (R = 1.11~1.60) とから得られた精錬鉄塊の R 値は、平均すると約  $1.25 \pm 0.02$  となり、木炭の R 値の範囲に入る値を示した。均一に混合した木炭試料と精錬鉄塊の R 値の関係については、木炭の年輪幅が持つ R 値の範囲内にあるため、精錬鉄塊の R 値は木炭中の炭素に由来すると考えられる。

この結果から、鉄素材中の炭素は、最後に製鉄または精錬されたときに用いられた木炭中の炭素に由来することが示された。

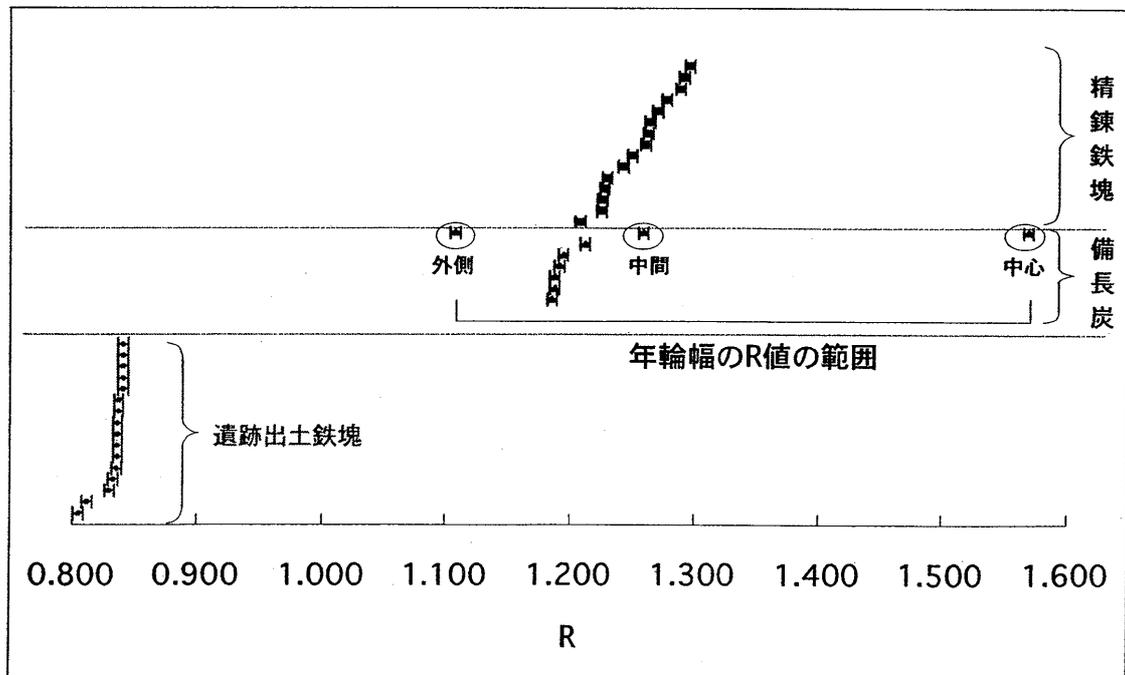


図1. 精錬実験に用いた試料の  $^{14}\text{C}$  年代測定の結果の比

表 1. 精錬実験に用いた試料の  $^{14}\text{C}$  年代測定の結果

試料名* <sup>1</sup>	重量 [mg]	CO <sub>2</sub> の収量 [mgC]* <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> の収率 [%]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]* <sup>3</sup>	R [[ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ] <sub>sa</sub> / $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})$ <sub>st</sub> ]	$^{14}\text{C}$ 年代 [BP]
鉄塊1-2D	729.51	1.18	0.16	(-33±1)	0.841±0.004	1385±31
3D	384.92	1.28	0.33	(-29±1)	0.841±0.004	1387±32
4D-1	500.72	10.10	2.01	-27.7±0.1	0.837±0.004	1430±29
4D-2	692.73	1.54	0.22	-20.8±0.1	0.837±0.004	1428±30
1W	899.19	5.96	0.66	-26.9±0.1	0.805±0.004	1741±29
2W	1073.12	2.04	0.19	-24.7±0.1	0.841±0.004	1394±30
3W	627.17	3.10	0.49	-24.8±0.1	0.812±0.004	1676±30
4W	453.03	11.65	2.57	-26.9±0.1	0.841±0.004	1393±29
鉄塊2-1D	257.31	0.78	0.30	(-25±1)	0.838±0.004	1423±30
2D	581.62	1.27	0.22	(-27±1)	0.837±0.004	1430±29
3D	555.72	1.18	0.21	(-31±1)	0.838±0.004	1419±30
4D	908.30	6.47	0.71	-26.1±0.1	0.836±0.004	1441±29
1W	291.68	2.85	0.98	-24.7±0.1	0.833±0.004	1468±30
2W	722.51	2.10	0.29	-27.6±0.1	0.830±0.004	1497±29
3W	301.48	1.00	0.33	(-30±1)	0.837±0.004	1426±30
4W	660.92	4.60	0.70	-25.9±0.1	0.841±0.004	1392±30
備長炭-1	6.46	4.79	74.15	-26.3±0.1	1.187±0.004	-1380±31
2	6.54	4.55	69.57	-26.5±0.1	1.191±0.004	-1404±31
3	6.61	4.58	69.29	-26.1±0.1	1.185±0.004	-1366±31
4	6.48	5.32	82.10	-26.0±0.1	1.187±0.004	-1374±31
5	6.58	6.00	91.19	-26.5±0.1	1.194±0.003	-1427±26
6	6.58	6.03	91.64	-26.5±0.1	1.212±0.003	-1546±27
中心	7.35	6.98	94.97	(-27±1)	1.569±0.003	-3617±27
中間	7.46	6.89	92.36	(-25±1)	1.259±0.003	-1853±28
外側	7.21	6.73	93.34	(-24±1)	1.108±0.003	-823±28
精錬鉄1-1D	1162.77	17.32	1.49	-23.0±0.1	1.226±0.004	-1639±32
1-2D	1099.81	2.40	0.22	-20.9±0.1	1.243±0.004	-1746±31
1-3D	697.31	7.54	1.08	-26.5±0.1	1.226±0.004	-1634±32
1-1W	1018.35	7.18	0.71	-20.4±0.1	1.208±0.003	-1521±27
1-2W	968.81	1.56	0.16	(-23±1)	1.228±0.003	-1650±28
1-3W	1128.07	3.90	0.35	-31.0±0.1	1.289±0.003	-2036±28
1-4W	1022.60	9.08	0.89	-31.2±0.1	1.296±0.003	-2083±28
2-1D	1115.18	7.82	0.70	-25.8±0.1	1.264±0.004	-1882±31
2-2D	1099.81	13.42	1.22	-27.8±0.1	1.230±0.004	-1663±31
2-3D	1366.64	21.11	1.54	-29.6±0.1	1.263±0.003	-1873±27
2-4D	1059.06	23.11	2.18	-31.4±0.1	1.261±0.003	-1860±27
2-1W	1073.64	18.29	1.70	-27.0±0.1	1.270±0.003	-1967±27
2-2W	1568.71	15.59	0.99	-20.8±0.1	1.277±0.003	-1967±27
2-3W	1155.64	19.96	1.73	-26.7±0.1	1.292±0.003	-2055±28
2-4W	1679.27	2.61	0.16	-18.0±0.1	1.250±0.003	-1792±28

\*1 鉄塊および精錬鉄塊は、乾式炭素抽出法 (D) と湿式炭素抽出法 (W) の2つの手法により精製した。

備長炭1~6は1本全体を均一に混合したものであり、中心、中間、外側はそれぞれ約5mm幅について採取したものである。

\*2 炭素の収量を意味する。

\*3 ( )内はTande-2、それ以外はMAT-252による測定である。

### 3. 香芝市尼寺廃寺遺跡から出土した鍛冶関係遺物の AMS による $^{14}\text{C}$ 年代測定

#### 3-1. はじめに

奈良県香芝市尼寺廃寺遺跡より出土した、鍛冶に関する遺物である鉄滓（鍛冶滓）および木炭について、加速器質量分析法（AMS）による  $^{14}\text{C}$  年代測定を行った。加速器質量分析では、約 1 mg の炭素試料について  $^{14}\text{C}$  年代測定を行うことが可能であるため、今回出土した鉄滓や木炭などの微量の炭素を含む試料の年代測定に不可欠な方法である。以下に、その結果を示す。

#### 3-2. 試料

年代測定を行った試料は、木炭 3 点（NZW-1~3）、鉄滓 2 点（NZM-1,2）である。3 点の木炭のうち、1 点（NZW-1）は同一地点から出土した数個の木炭を 1 個体として採取し、他の 2 点（NZW-2,3）は鉄滓中から採取した。また、4 点の鉄滓試料（NZM1-1~4）は、同一地点から出土した数個の鉄滓を一括で取り上げ、その中から 4 個体採取したものである。

#### 3-3. 測定および結果

試料調製法については、2-4 に同じである。同位体分別効果の補正は、タンデトロン 2 号機で測定された  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比で行った。試料 NZM1-4 については、MAT-252 による  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比の測定も行った。

$^{14}\text{C}$  年代測定の結果を図 2 および表 2 に示す。

#### 3-4. 考察

測定された  $^{14}\text{C}$  年代を較正して得られた暦年代は、NZM2-1 を除いた 7 点の試料について、7~8 世紀の範囲を示した。ただし、鉄滓 4 点（NZM1-1~4）の  $\delta^{13}\text{C}$  値は、木炭の代表的な  $\delta^{13}\text{C}$  値（-22~-28‰、Aitken, 1990）よりも大きな値（-7~-17‰）を示している。この系統的なずれの原因は、製作工程の鍛造の段階で鉄中に含まれている炭素を除去する際に、軽い炭素同位体が優先的に除去される同位体分別が起きた可能性が考えられるが、今後の検討が必要である。

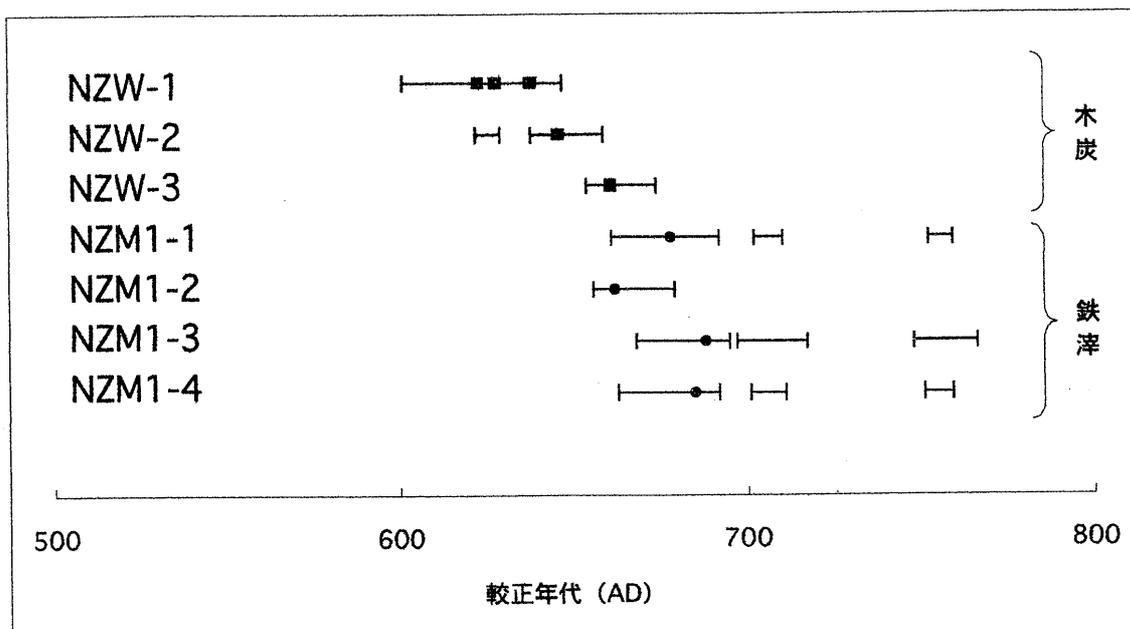


図2. 木炭および鉄滓試料の<sup>14</sup>C年代測定の結果の比較

表2. 木炭および鉄滓試料の<sup>14</sup>C年代測定の結果

試料番号	材料	重量 [mg]	CO <sub>2</sub> の収量 [mgC]* <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> の収率 [%]	δ <sup>13</sup> C[‰] Tande2	δ <sup>13</sup> C[‰] MAT-252* <sup>3</sup>	<sup>14</sup> C年代 [BP]	較正年代* <sup>4</sup> [cal AD]
NZW-1	木炭	6.77	4.02	59.38	-28 ± 1	-	1441 ± 29	601(623,628,638)647
NZW-2* <sup>1</sup>	木炭	4.51	2.40	53.22	-27 ± 1	-	1409 ± 29	622(629,638(646)659
NZW-3* <sup>1</sup>	木炭	4.03	2.53	62.78	-26 ± 1	-	1365 ± 29	654(661)674
NZM1-1	鍛鉄	2025.49	0.79	0.04	-13 ± 1	-	1326 ± 36	661(678)692,702(710)759
NZM1-2	鍛鉄	1121.98	1.43	0.13	-7 ± 1	-	1358 ± 28	656(662)679
NZM1-3	鍛鉄	1247.83	0.66	0.05	-8 ± 1	-	1305 ± 28	668(688)695,697(717)748(766
NZM1-4	鍛鉄	1341.97	2.33	0.17	-17 ± 1	-16.9 ± 0.1	1318 ± 28	663(685)692,701(711)751(759
NZM2-1	鍛鉄	2489.21	0.53	0.02	-25 ± 1	-	1981 ± 37	calBC38( )calBC30 calBC21( )calBC11 calBC1(25,44,47)68

\*1 NZW-2 (木炭2)とNZW-3 (木炭3)は、それぞれ鉄滓中から採取したものである。

\*2 炭素の収量を意味する。

\*3 NZM1-4以外のδ<sup>13</sup>C値は、MAT-252による測定を行わなかった。

\*4 ( ) 内の数値は<sup>14</sup>C年代の中央値に対応する暦年代であり、( ) 外の暦年代は<sup>14</sup>C年代の誤差範囲に対応している。

#### 4. おわりに

以下に、本研究で明らかになった鉄製遺物における<sup>14</sup>C年代測定(加速器質量分析法)の有効性と問題点について述べる。

本研究で行った精錬実験と<sup>14</sup>C年代測定によって、鉄素材中の炭素は、精錬工程で使用された木炭由来の炭素の影響を受け炭素履歴が変化することが確認された。また、鉄塊中の炭素が示す<sup>14</sup>C年代は、最後に製鉄または精錬工程で使用した樹木の<sup>14</sup>C年代

であることが示された。

この精錬実験の成果をもとに、尼寺廃寺遺跡より出土した鉄滓および木炭について加速器質量分析法を適用することで、鉄製遺物に直接  $^{14}\text{C}$  年代を与えることが可能であることを示した。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、貴重な資料を提供していただいた（財）滋賀県文化財保護協会 大道 和人 氏、香芝市教育委員会生涯学習課二上山博物館学芸員 山下 隆次 氏に心より感謝いたします。

また、（財）元興寺文化財研究所保存科学センターの皆様には、精錬実験の際に多大なる御協力と有益なご助言いただきました。この場を借りて心より御礼申し上げます。

## 参考文献

Aitken, M. J. (1990) *Science-based Dating in Archaeology*, Longman . 274p.

Stuiver, M. , Reimer, P. J. ,Bard,E. , Back, J. W. , Burr, G. S. , Hughen, K.A. , Kromer, B. ,

McCormac, G. , Van der Plicht, j. and Spurk, M. (1998) INTCAL98 Radiocarbon age calibration . 24 , 000-0 calBP. *Radiocarbon* 40(3) , 1041-1083.

小田寛貴 (2000) 加速器質量分析 (AMS) による文化財資料の放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) 年代測定. 博士学位論文 , 名古屋大学 , 171p.

滋賀県教育委員会 , (財) 滋賀県文化財保護協会 (2001) 源内峠遺跡. びわこ文化公園整備事業に伴う発掘調査報告書 , 389p.

塚本敏夫 (1999) 古代鉄製品年代測定に関する基礎的研究 (研究成果の概要). 平成 9~10 年度文部省科学研究費補助金・基礎研究 (C) 研究成果報告『古代鉄製品年代測定に関する基礎的研究』, 12-13.

山田哲也 (1999) 古代鉄製品年代測定に関する基礎的研究 (研究成果の概要). 平成 9~10 年度文部省科学研究費補助金・基礎研究 (C) 研究成果報告『古代鉄製品年代測定に関する基礎的研究』, 1-11.

山田哲也 (2001)  $^{14}\text{C}$  年代測定を用いた古代鉄生産に関する研究. 平成 11~12 年度文部省科学研究費補助金・基礎研究 (C) 研究成果報告『古代鉄製品年代測定』, 89p.

## AMS radiocarbon dating of iron artifacts

Hiroki ENAMI<sup>1)</sup>, Toshio NAKAMURA<sup>2)</sup>, Hirotaka ODA<sup>2)</sup>, Etsuko NIU<sup>2)</sup>

Tetsuya YAMADA<sup>3)</sup>, Toshio TSUKAMOTO<sup>3)</sup>

- 1) Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University
- 2) Center for Chronological Research, Nagoya University
- 3) Gangouji Institute for Research of Cultural Property Center of Conservation Science

### Abstract

Ages of archaeological sites related to iron manufacture, ages are usually determined using age-typed potteries or  $^{14}\text{C}$  measurements on charcoals from the same stratum. Such indirect methods, however, are not valid in sites where pottery is absent or where charcoal deposits are mixed with materials of differing ages. In such cases, the ages of iron artifacts need to be measured directly.

To determine the viability of AMS radiocarbon dating for iron artifacts, two case studies were conducted. The first involved samples of iron artifacts from a site of known age, i.e. the 'Gennaitouge' site in Otsu City, Shiga, Japan, which was active in the second half of the 7th century AD. The iron samples were heated with modern charcoal to determine if older  $^{14}\text{C}$  characteristics could be preserved after such a process. AMS measurements of the heated samples yielded  $^{14}\text{C}$  ages equivalent to modern charcoal. This result indicates that radiocarbon ages for iron artifacts should correspond to the final heating stage in the manufacturing process. In the second case study, AMS  $^{14}\text{C}$  ages were determined for blacksmithing iron and charcoal samples from the 'Ninnjihaiji' site in Kashiba City, Nara, Japan. The ages of these materials were estimated at about the 7<sup>th</sup> to 8<sup>th</sup> centuries AD, and were consistent with the ages by an archaeological estimation.

The results demonstrate that AMS radiocarbon dating can be reliably applied to iron artifacts from archaeological iron manufacturing sites.