

## 鉄製遺物の $^{14}\text{C}$ 年代測定法のための基礎研究

江波大樹<sup>1)</sup>・小田寛貴<sup>2)</sup>・山田哲也<sup>3)</sup>・塚本敏夫<sup>3)</sup>・中村俊夫<sup>2)</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. はじめに

近年になって、考古学、地球科学をはじめ、人文科学および自然科学のさまざまな分野において、加速器質量分析による  $^{14}\text{C}$  年代測定法の利用研究が進んでいる。鉄製遺物の  $^{14}\text{C}$  年代測定法もその中のひとつである。本稿では、加速器質量分析による鉄製遺物の  $^{14}\text{C}$  年代測定法の基礎研究の成果を報告する。

鉄試料を対象とした  $^{14}\text{C}$  年代測定を最初に行ったのは、van der Merwe と Stuiver (1968) であった。しかし、これは放射線計数法による測定であり、数百 g 以上の鉄試料を必要としたため実用的ではなかった。約 1 mg の炭素試料で  $^{14}\text{C}$  年代測定が可能である加速器質量分析法が、1980 年代に入ってさまざまな分野で広く利用されるようになった。そうした中、鉄製遺物の  $^{14}\text{C}$  年代測定に対して加速器質量分析計を最初に利用したのは、カナダのトロントに所在する IsoTrace Laboratory の Cresswell らであった (1991, 1992)。

名古屋大学でも、1994 年に高周波燃焼炉で鉄試料を燃焼させて炭素を抽出する乾式炭素抽出法が開発され、その後、考古資料を対象とした加速器質量分析による  $^{14}\text{C}$  年代測定法の研究が進められた (Igaki et al. 1994, Nakamura et al. 1995, 横井・中村 1998, 小野ほか 1999, 山田ほか 1999, 山田ほか 2001)。さらに、1998 年には  $\text{CuCl}_2$  水溶液を用いて、酸化還元電位の相違を利用して鉄試料を溶解させ、炭素を抽出する方法 (湿式炭素抽出法) の開発も行われた (Oda et al. 1999)。

鉄製遺物の年代観は、通常では同層から出土した土器の型式編年や木炭の  $^{14}\text{C}$  年代などをもとに間接的に与えられてきた。しかし、このような間接的な方法では、土器が出土しない場合または他層から混入した木炭があった場合に、鉄製遺物に対して誤った年代観が与えられる可能性がある。したがって、このような問題点を解決するためには、鉄製遺物中に含まれる炭素を対象とした  $^{14}\text{C}$  年代測定を行い、鉄製遺物に対して年代を直接与えることが必要となる。ただし、これまでの研究では、鉄試料からの炭素抽出法におけるバックグラウンドなどの問題点が未解決であった。

そこで、本研究では、加速器質量分析による鉄製遺物の  $^{14}\text{C}$  年代測定法の有効性を明らかにすることを目的として以下のような実験を行った。

一つ目は、鉄試料からの炭素抽出法におけるバックグラウンドの検証である。二つ目には、鉄製遺物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。三つ目には、操業年代が考古学的に明らかにされている遺跡から出土した鉄滓および木炭の  $^{14}\text{C}$  年代測定を行い、考古学的年代と  $^{14}\text{C}$  年代を比較することで鉄製遺物から得られる  $^{14}\text{C}$  年代の信頼性を検証した。

## 2. 乾式炭素抽出法における炭素汚染に関する検証実験

### 2-1 研究の目的

鉄試料から炭素を抽出する一般的な方法は、高周波燃焼炉を用いた乾式炭素抽出法である。この方法は、高周波燃焼炉に鉄試料を装填し、酸素気流中で鉄を融解させ、鉄試料中の炭素を  $\text{CO}_2$  として捕集する方法である。しかし、この方法に用いる助燃剤・高純度酸素に含まれる炭素、および高周波燃焼炉に付属した鉄精製ラインへの大気の流れ込みによる汚染の検証がこれまで行われていなかった。そこで、乾式炭素抽出法のバックグラウンドを検証し、より正確な  $^{14}\text{C}$  年代を得ることを目的として、本実験を行った。

### 2-2 実験

#### <鉄試料からの炭素抽出（乾式炭素抽出法）>

まずは、高周波燃焼炉（LECO HF-10, LECO 社製）に充填するアルミ製のるつぼをあらかじめ電気炉内で加熱（ $1000^\circ\text{C}$ , 10 時間）し、付着している埃等を除去した。その後、約 450~500mg の標準鉄鋼試料（LECO-501-024, C: 3.35%, LECO 社製）および助燃剤（LECO-502-231, High Purity Iron Chip, LECO 社製, C < 8ppm）をこのるつぼに入れ、試料の表面に付着している可能性がある埃等を除去するために電気炉内で再度加熱（ $500^\circ\text{C}$ , 30 分）した。次に、るつぼを高周波燃焼炉に充填し、鉄試料と助燃剤を高純度酸素（太陽東洋酸素株式会社製,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  < 0.1ppm）の気流中で融解させ、鉄試料中の炭素を  $\text{CO}_2$  として抽出した。高周波燃焼炉の運転時間は 4 分間だが、そのうち最初の 3 分間、高純度酸素を炉内に供給した。抽出した  $\text{CO}_2$  は、炉に付属する鉄精製ライン（図 1）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 9mmφ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（ $650^\circ\text{C}$ , 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。

以上が乾式炭素抽出法の概略であるが、この方法では高純度酸素・助燃剤および大気の流れ込みに起因する炭素汚染が考えられる。そこで、高純度酸素に起因する炭素汚染を検証するために、まずは助燃剤を用いず、高純度酸素の流量を 100ml/min として約 450mg の標準鉄鋼試料から炭素を抽出し、グラファイトを合成した。次に、標準鉄鋼試料の使用量は変えずに高純度酸素の流量を 200、300ml/min として同様にグラファイトを合成した。同じ条件でグラファイトをそれぞれ 3 個合成し、それらの測定結果から高純度酸素に起因する炭素汚染を検証した。

一方、助燃剤に起因する炭素汚染を検証するために、高純度酸素の流量を 200ml/min と一定に

して、助燃剤の使用量を約 2000、1750、1500、1250、1000、750、500、250、0mg と変えて、標準鉄鋼試料（約 500mg）から炭素を抽出し、グラファイトを合成した。各条件でグラファイトをそれぞれ 2~3 個合成し、それらの測定結果から助燃剤に起因する炭素汚染を検証した。

大気の漏れ込みに起因する炭素汚染を検証するために、8 万 5 千~9 万年前のものとしてされている火砕流（Aso-4）に埋没していた樹木片（下山ほか 1994）からの炭素抽出を行った。まず、試料を約 6mg 分取し、蒸留水中での超音波洗浄を行った。次に、1.2N HCl（60~70℃、60 分以上×3~5 回）、1.2N NaOH（60~70℃、60 分以上×3~5 回）、1.2N HCl（60~70℃、60 分以上×3~5 回）による交互洗浄を行った。その後、蒸留水で洗浄し、定温乾燥器内（90℃）で乾燥させた。この木片試料について、高純度酸素の流量を 200ml/min、助燃剤の使用量を約 500mg とし、高周波燃焼炉で炭素抽出を行い、グラファイトを合成した。なお、同じ条件でグラファイトを 6 個合成した。一方、通常の木片試料に用いられる精製ラインによっても、同じ木片試料から炭素を抽出した。すなわち、約 6mg の木片試料を CuO（700~900mg）とともに 9mmφバイコール管中に真空封入し、電気炉内で加熱（850℃、2 時間）することによって CO<sub>2</sub> に変換した。その後、得られた CO<sub>2</sub> を通常の木片用ライン中で精製し、精製後の CO<sub>2</sub> からグラファイトを合成した。このグラファイトを、先に述べた鉄試料の場合と同様に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。なお、同じ条件でグラファイトを 6 個合成した。そして、鉄精製ラインと通常の木片用ラインとを用いて、それぞれ合成されたグラファイトの測定結果を比較することで、大気の漏れ込みに起因する炭素汚染を検証した。

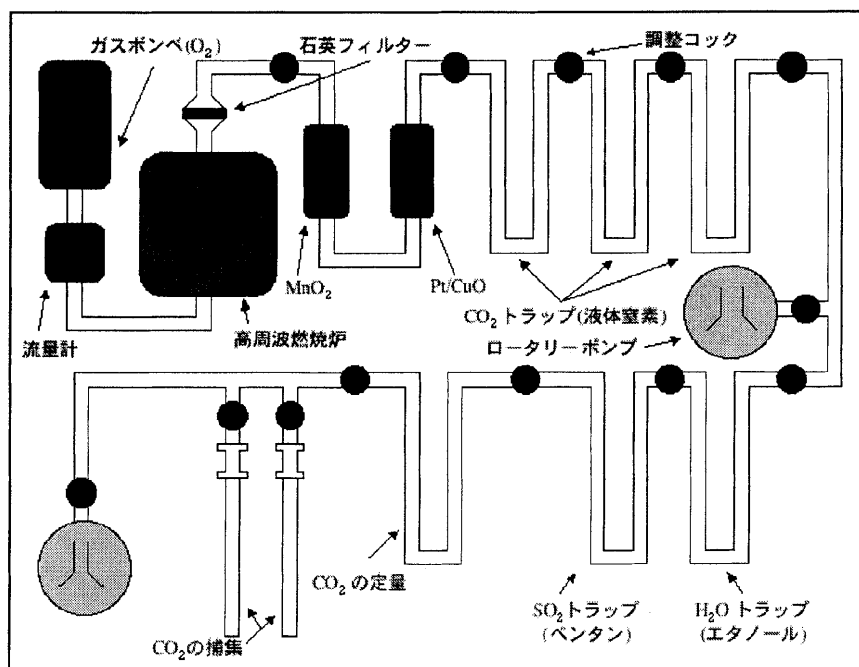


図1 鉄精製ラインの概略図

#### <加速器質量分析による <sup>14</sup>C 年代測定>

名古屋大学タンデロン加速器質量分析計2号機(Model: 4130-AMS, HVVEE社製) (Nakamura et al. 2000) によって、グラファイトターゲットの <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C 比および <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比を測定した。標準体には、

NBS-シュウ酸 (RM-49) を用いた (Mook and van der Plicht 1999)。測定された  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比 から  $^{14}\text{C}$  濃度 R を求めた。R 値とは、標準体の  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比を基準とした未知試料の  $^{14}\text{C}$  濃度を表す数値であり、以下の式で定義される。なお、 $^{14}\text{C}$  濃度の算出の際の炭素同位体分別補正には、タンデムロン 2 号機で測定された  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比を用いた。

$$R = \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{std}}}$$

$$\begin{cases} (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} : \text{同位体分別の補正を行った試料の } ^{14}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ 比} \\ (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{std}} : \text{同位体分別の補正を行った標準体の } ^{14}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ 比} \end{cases}$$

$\delta^{13}\text{C}$  値は、トリプルコレクター式気体用質量分析計 (MAT-252, Finnigan MAT 社製) でも測定した。なお、このとき得られる  $\delta^{13}\text{C}$  値は、グラファイトを合成する段階で生じる同位体分別効果を受けていない値である。

### 2-3 結果および考察

高純度酸素の流量と  $^{14}\text{C}$  濃度 R の関係を表 1・図 2 に、助燃剤の使用量と  $^{14}\text{C}$  濃度 R の関係を表 2・図 3 に示した。図 2 から、高純度酸素の流量の増加に伴って R 値が増加していないことがわかる。一方、図 3 でも、助燃剤の使用量の増加に伴う R 値の増加は見られなかった。通常、考古資料から炭素を抽出する場合は、高純度酸素の流量は 200~300ml/min×3min、助燃剤の使用量は約 1000mg である。それゆえ、考古資料の  $^{14}\text{C}$  年代測定において、高純度酸素および助燃剤に起因する炭素汚染の影響は無視することができる。

表 1 高純度酸素に起因する炭素汚染の影響

試料名	標準鉄鋼試料* [mg]	高純度酸素 [ml/min×3min]	収量 (収率) [mgC(%)]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$^{14}\text{C}$ 濃度 R**
LECO Fe 100-1	450.1	100	11.2(74.3)	-28.9 ±0.1	0.0040 ±0.0002
LECO Fe 100-2	450.1	100	12.5(82.6)	-27.2 ±0.1	0.0032 ±0.0002
LECO Fe 100-3	450.1	100	12.7(83.9)	-27.2 ±0.1	0.0030 ±0.0002
LECO Fe 200-1	450.2	200	13.7(90.6)	-25.3 ±0.1	0.0034 ±0.0002
LECO Fe 200-2	450.2	200	13.6(90.5)	-25.4 ±0.1	0.0030 ±0.0002
LECO Fe 200-3	450.1	200	13.5(89.2)	-25.4 ±0.1	0.0031 ±0.0002
LECO Fe 300-1	450.1	300	11.0(72.9)	-25.9 ±0.1	0.0028 ±0.0002
LECO Fe 300-2	450.2	300	14.5(96.1)	-25.1 ±0.1	0.0028 ±0.0002
LECO Fe 300-3	450.2	300	14.1(93.5)	-25.2 ±0.1	0.0033 ±0.0003
<Av.>					0.0032 ±0.0004

\* LECO standard iron (LECO-501-024): 3.35% C, 0.064% S

\*\* 誤差は, 1  $\sigma$ .

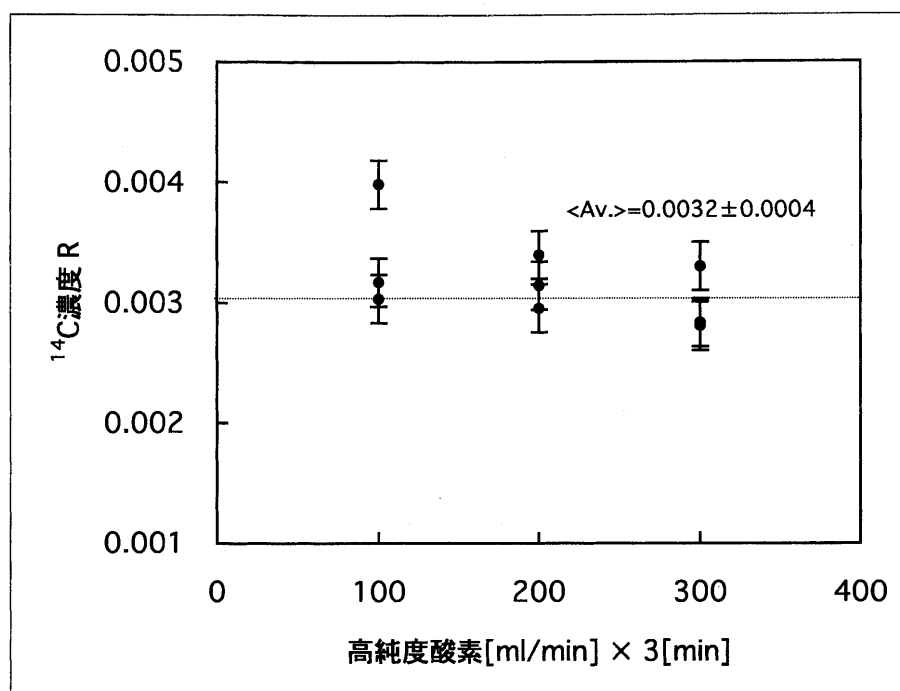


図2 高純度酸素に起因する炭素汚染の影響

表2 助燃剤に起因する炭素汚染の影響

試料名	標準鉄鋼試料* [mg]	助燃剤** [mg]	収量(収率) [mgC(%)]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$^{14}\text{C}$ 濃度 R***
LECO Fe 1-1	501.6	0.0	14.3(85.0)	-25.7 ± 0.1	0.0041 ± 0.0002
LECO Fe 1-2	501.6	0.0	14.9(88.5)	-25.8 ± 0.1	0.0033 ± 0.0002
LECO Fe 1-3	501.6	0.0	14.3(85.0)	-25.7 ± 0.1	0.0021 ± 0.0002
LECO Fe 2-1	501.9	500.3	15.5(89.2)	-25.0 ± 0.1	0.0035 ± 0.0002
LECO Fe 2-2	500.9	500.6	15.1(89.9)	-25.0 ± 0.1	0.0032 ± 0.0002
LECO Fe 3-1	500.3	750.8	14.7(87.3)	-25.2 ± 0.1	0.0031 ± 0.0002
LECO Fe 3-2	500.4	750.7	14.7(87.4)	-25.3 ± 0.1	0.0025 ± 0.0002
LECO Fe 4-1	500.7	1000.3	16.0(95.2)	-25.6 ± 0.1	0.0024 ± 0.0002
LECO Fe 4-2	500.7	1000.3	15.2(90.4)	-25.6 ± 0.1	0.0031 ± 0.0002
LECO Fe 4-3	500.7	1000.3	16.0(95.2)	-25.6 ± 0.1	0.0024 ± 0.0002
LECO Fe 5-1	500.4	1250.9	11.2(66.5)	-25.4 ± 0.1	0.0030 ± 0.0002
LECO Fe 5-2	500.4	1250.7	11.4(67.8)	-25.5 ± 0.1	0.0030 ± 0.0002
LECO Fe 6-1	500.7	1500.6	14.7(87.2)	-25.6 ± 0.1	0.0036 ± 0.0002
LECO Fe 6-2	500.7	1500.2	15.0(89.3)	-25.6 ± 0.1	0.0031 ± 0.0002
LECO Fe 7-1	500.6	1750.2	15.7(93.6)	-25.5 ± 0.1	0.0028 ± 0.0002
LECO Fe 7-2	500.6	1750.2	15.7(93.6)	-25.4 ± 0.1	0.0032 ± 0.0002
LECO Fe 8-1	500.8	2000.2	9.8(58.3)	-25.9 ± 0.1	0.0042 ± 0.0002
LECO Fe 8-2	500.0	2000.7	10.3(61.5)	-26.0 ± 0.1	0.0039 ± 0.0002
LECO Fe 8-3	500.8	2000.2	9.8(58.3)	-25.9 ± 0.1	0.0032 ± 0.0002
<Av.>					0.0031 ± 0.0006

\* LECO standard iron (LECO-501-024): 3.35% C, 0.064% S

\*\* LECO Pure iron chip accelerator (LECO-502-231): C < 8ppm, S < 15ppm

\*\*\* 誤差は, 1  $\sigma$ .

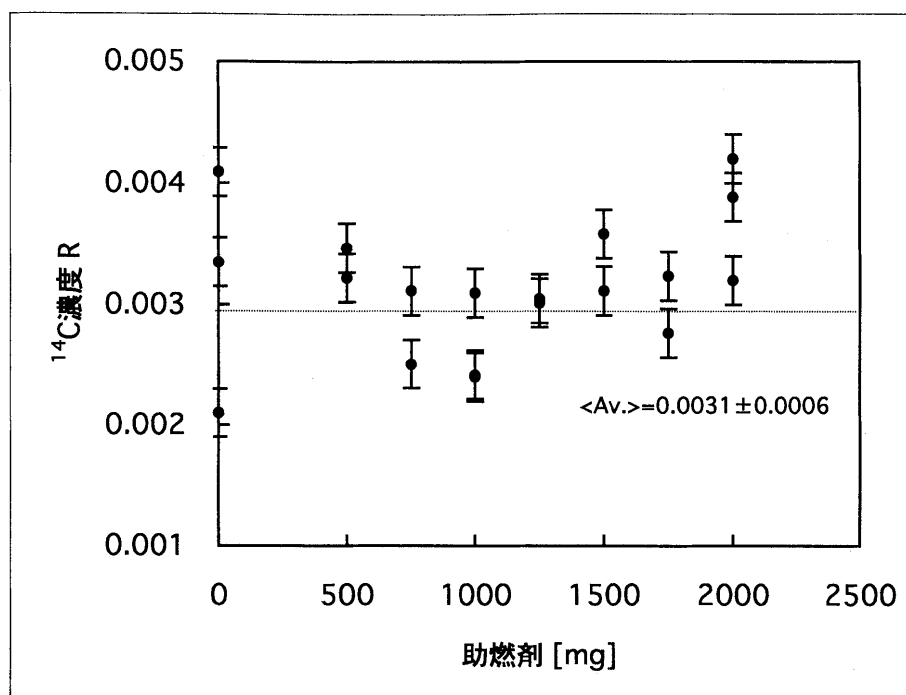


図3 助燃剤に起因する炭素汚染の影響

表3・図4には、鉄精製ラインで精製された木片 (Aso-4) の  $^{14}\text{C}$  濃度 R と、通常の木片用ラインで精製された木片 (Aso-4) の  $^{14}\text{C}$  濃度 R を示した。その結果、 $^{14}\text{C}$  濃度 R の平均値は、前者では  $0.0043 \pm 0.0002$ 、後者では  $0.0027 \pm 0.0002$  となった。すなわち、木片用ラインと比較すると、高周波燃焼炉に付属する鉄精製ラインには明らかな炭素汚染が見られる。しかし、この汚染は 2000 年前の試料を測定した場合、 $^{14}\text{C}$  年代にして約 4 年の若返りに相当する値であり、 $^{14}\text{C}$  年代測定法の測定誤差を考えると、鉄精製ラインへの現代大気の漏れ込みが  $^{14}\text{C}$  年代に与える影響はほとんどないことが結論づけられる。

表3 精製ラインの違いによる炭素汚染の影響

試料名*	重量 [mg]	助燃剤** [mg]	高純度酸素 [ml/min×3min]	収量 [mgC]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$^{14}\text{C}$ 濃度 R***
Aso4-乾式1	6.4	501.0	200	2.9	-25.7 ± 0.1	0.0049 ± 0.0002
Aso4-乾式2	5.8	501.0	200	5.1	-25.7 ± 0.1	0.0038 ± 0.0002
Aso4-乾式3	5.8	500.3	200	5.0	-25.8 ± 0.1	0.0044 ± 0.0002
Aso4-乾式4	5.5	500.2	200	4.6	-25.8 ± 0.1	0.0039 ± 0.0002
Aso4-乾式5	5.1	500.3	200	4.2	-25.7 ± 0.1	0.0047 ± 0.0002
Aso4-乾式6	5.9	500.0	200	4.7	-25.8 ± 0.1	0.0038 ± 0.0002
<Av.>						0.0043 ± 0.0002
Aso4-通常1	6.5	-	-	5.6	-25.7 ± 0.1	0.0028 ± 0.0002
Aso4-通常2	5.7	-	-	5.2	-25.5 ± 0.1	0.0030 ± 0.0002
Aso4-通常3	6.1	-	-	5.1	-25.9 ± 0.1	0.0033 ± 0.0002
Aso4-通常4	5.9	-	-	5.5	-25.6 ± 0.1	0.0023 ± 0.0002
Aso4-通常5	4.8	-	-	3.6	-25.7 ± 0.1	0.0023 ± 0.0002
Aso4-通常6	5.7	-	-	4.7	-25.9 ± 0.1	0.0023 ± 0.0002
<Av.>						0.0027 ± 0.0002

\* 「Aso4-乾式」は、鉄精製ラインで精製したもの。「Aso4-通常」は、木片用ラインで精製したもの。

\*\* LECO Pure iron chip accelerator (LECO-502-231): C < 8ppm, S < 15ppm

\*\*\* 誤差は、 $1\sigma$ 。

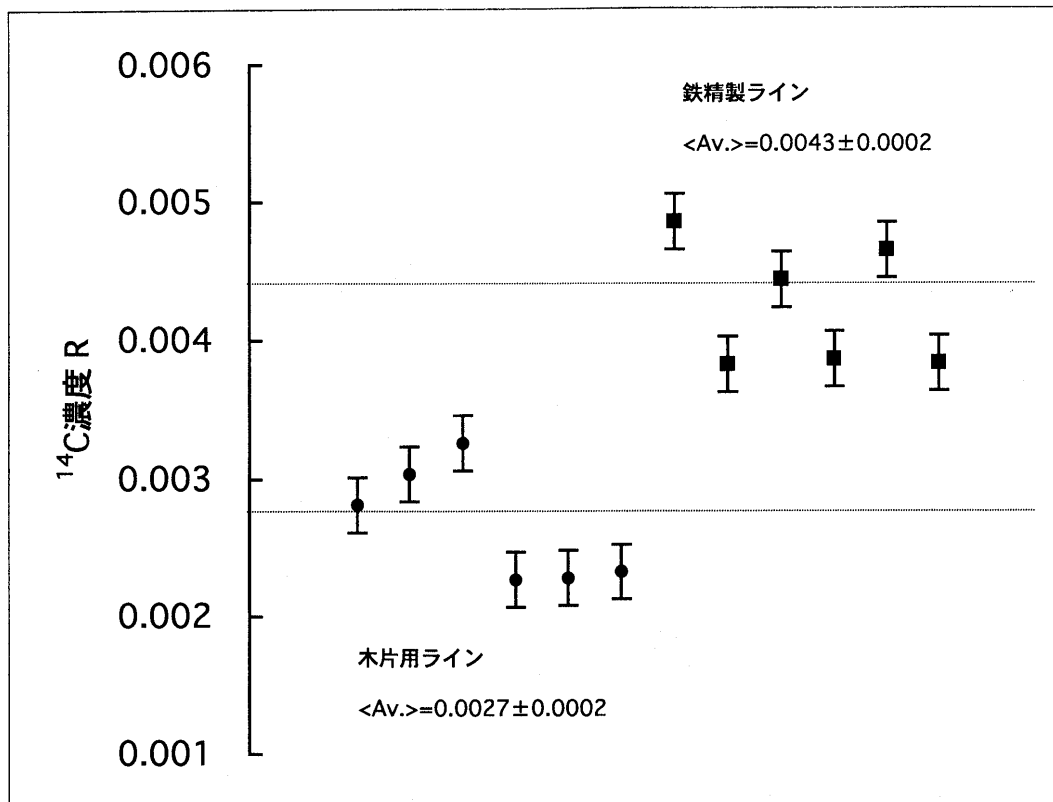


図4 精製ラインの違いによる炭素汚染の影響

以上のように、助燃剤・高純度酸素および鉄精製ラインへの大気の漏れ込みによる炭素汚染の影響は、考古学で対象となる数千年前までの鉄製遺物を測定する場合は、測定誤差の範囲内に収まる程度のものであることが明らかになった。このことから、名古屋大学で採用されている乾式炭素抽出法は、鉄製遺物からの炭素抽出法として利用できることが示された。

### 3. 湿式炭素抽出法における炭素汚染に関する検証実験

#### 3-1 研究の目的

鉄試料から炭素を抽出するもうひとつの方法として、湿式炭素抽出法がある。この方法は、酸化還元電位の相違を利用して鉄を溶解させ、最終的に炭素を固体で得る方法である。先の研究 (Oda et al. 1999) では、塩化銅(II)水溶液中で鉄試料を溶解する方法が用いられた。しかし、塩化銅(II)試薬中には、濾紙を通過できない程度の大きさの炭素を含む不純物が混入している可能性が指摘されていた。そこで、より正確な  $^{14}\text{C}$  年代を得るために、湿式炭素抽出法のバックグラウンドを検証することを目的として、本実験を行った。

#### 3-2 実験

本実験では、塩化銅(II)試薬 ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の混入物に起因する炭素汚染の影響を明らかにす

ることを目的とした。濾過処理を施していない  $\text{CuCl}_2$  水溶液 (表 4, No. 4~9) と石英濾紙で濾過処理を施した  $\text{CuCl}_2$  水溶液 (表 4, No. 10~14) をそれぞれ調製した後、これらの濃度を変えて炭素を抽出し、 $^{14}\text{C}$  濃度  $R$  を測定した。また、 $4\text{N HCl}$  (表 4, No. 1~3) によっても鉄試料の溶解を行い、 $^{14}\text{C}$  濃度  $R$  を測定した。

約200mgの標準鉄鋼試料 (LECO-501-024, C: 3.35%, LECO社製) を、ホットプレート上で加温した  $\text{CuCl}_2$  水溶液中で溶解させた (60~70°C, 1時間)。  $\text{CuCl}_2$  水溶液中では、Feが溶解し金属Cuが析出した。次に、空気中において12N HClを4ml加えCuを溶解させた。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た。一方、約200mgの標準鉄鋼試料 (LECO-501-024, C: 3.35%, LECO社製) をHCl中に入れ、ホットプレート上で加温しながら溶解させた (60~70°C, 1週間)。このとき、HCl中には、黒い細粒の炭素を確認することができた。それぞれの標準鉄鋼試料がすべて溶解したことを確認した後、石英綿を足につめた漏斗を用いて粒状の炭素を濾別した。

その後、捕集された炭素を9mmφバイコール管内に石英綿ごと押し出し、これを乾燥させた (90°C)。次に、この9mmφバイコール管中にCuO (700~900mg) を加えて真空封入した後、電気炉内で加熱 (850°C, 2時間) することで、炭素粒子を $\text{CO}_2$ に変換した。そして、2-2で述べた方法と同様に木片用ラインで $\text{CO}_2$ を精製し、その $\text{CO}_2$ からグラフィイトを合成した後、測定用のターゲットを作成した。その後、名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計2号機を用いて、 $^{14}\text{C}$ 年代測定を行った。

### 3-3 結果と考察

HCl、未濾過の  $\text{CuCl}_2$  水溶液、および濾過済の  $\text{CuCl}_2$  水溶液、それぞれを用いて溶解させた標準鉄鋼試料の  $^{14}\text{C}$  濃度  $R$  を表 4・図 5 に示した。

未濾過の  $\text{CuCl}_2$  水溶液の濃度を上げて炭素を抽出し、 $^{14}\text{C}$  濃度  $R$  を測定したところ、 $^{14}\text{C}$  濃度  $R$  は  $0.0045 \pm 0.0002$  から  $0.0127 \pm 0.0002$  に増加した。このことから、塩化銅(II)試薬には明らかな炭素汚染があることがわかる (No. 4~9)。一方、濾過済の  $\text{CuCl}_2$  水溶液の濃度を変えて炭素を抽出し、 $^{14}\text{C}$  濃度  $R$  を測定したところ、 $^{14}\text{C}$  濃度  $R$  に大きな変化は見られなかった (No. 10~14)。この結果から、塩化銅(II)試薬中の炭素汚染は、 $\text{CuCl}_2$  水溶液を石英濾紙で濾過処理することで除去できることがわかる。

HCl によって溶解させた試料の  $^{14}\text{C}$  濃度  $R$  も、濾過済の  $\text{CuCl}_2$  水溶液で処理された試料のそれとほぼ同じ値であり、バックグラウンドが低いことが示されている。しかし、表 4 にあるとおり、HCl による炭素抽出法の収率は約 45%と、 $\text{CuCl}_2$  水溶液による炭素抽出法の約半分である。このように、HCl による炭素抽出法の収率は、 $\text{CuCl}_2$  水溶液による炭素抽出法に比べて低く、ときには数%にまで下がることもある (Oda et al. 1999)。それゆえ、HCl による炭素抽出法は、破壊分析に使用する量に限度がある考古資料の処理には適さないということが出来る。これに対し、 $\text{CuCl}_2$  水溶液による炭素抽出法では、一点 (No. 4) を除き、8割以上の高収率を示している。

以上のことから、 $\text{CuCl}_2$  水溶液による炭素抽出法は収率が高いこと、また、塩化銅(II)試薬中に含まれる汚染炭素は、石英濾紙による濾過処理によって除去できることが明らかになった。



表4 湿式炭素抽出法における炭素汚染の影響

抽出法	試料番号 No.	試料名	標準鉄鋼試料* [mg]	(CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O)/Fe** [g/g]	収量(収率) [mgC(%)]	δ <sup>13</sup> C [‰]	<sup>14</sup> C濃度 R***
HCl法	1	HCl-1	201.2	0.0	3.0(44.5)	-25.0 ± 0.1	0.0037 ± 0.0002
	2	HCl-2	201.5	0.0	3.0(44.4)	-25.1 ± 0.1	0.0040 ± 0.0002
	3	HCl-3	201.4	0.0	3.0(44.4)	-25.2 ± 0.1	0.0040 ± 0.0002
<Av.>							0.0039 ± 0.0001
CuCl <sub>2</sub> 法 (未濾過)	4	CuCl <sub>2</sub> -nf-1	200.7	12.0	4.8(71.4)	-24.4 ± 0.1	0.0045 ± 0.0002
	5	CuCl <sub>2</sub> -nf-2	201.0	36.0	6.0(89.2)	-24.6 ± 0.1	0.0064 ± 0.0002
	6	CuCl <sub>2</sub> -nf-3	200.4	60.0	6.3(93.9)	-24.7 ± 0.1	0.0093 ± 0.0002
	7	CuCl <sub>2</sub> -nf-4	201.7	96.0	6.1(90.2)	-24.7 ± 0.1	0.0117 ± 0.0002
	8	CuCl <sub>2</sub> -nf-5	115.4	180.0	3.5(91.4)	-24.4 ± 0.1	0.0225 ± 0.0002
	9	CuCl <sub>2</sub> -nf-6	201.6	155.5	5.6(83.0)	-24.6 ± 0.1	0.0127 ± 0.0002
CuCl <sub>2</sub> 法 (濾過済)	10	CuCl <sub>2</sub> -f-1	201.1	12.0	6.2(93.4)	-24.6 ± 0.1	0.0033 ± 0.0002
	11	CuCl <sub>2</sub> -f-2	200.5	36.0	6.0(89.3)	-24.7 ± 0.1	0.0036 ± 0.0002
	12	CuCl <sub>2</sub> -f-3	200.8	60.0	5.9(87.1)	-24.6 ± 0.1	0.0036 ± 0.0002
	13	CuCl <sub>2</sub> -f-4	200.3	96.0	6.2(91.7)	-24.7 ± 0.1	0.0036 ± 0.0002
	14	CuCl <sub>2</sub> -f-5	200.8	156.5	5.9(88.0)	-24.7 ± 0.1	0.0052 ± 0.0002
<Av.>							0.0039 ± 0.0008

\* LECO standard iron (LECO-501-024): 3.35% C, 0.064% S

\*\* 塩化銅(II)試薬は, No. 9, No. 14以外は, 同じLot No. のものを使用した.

\*\*\* 誤差は, 1 σ.

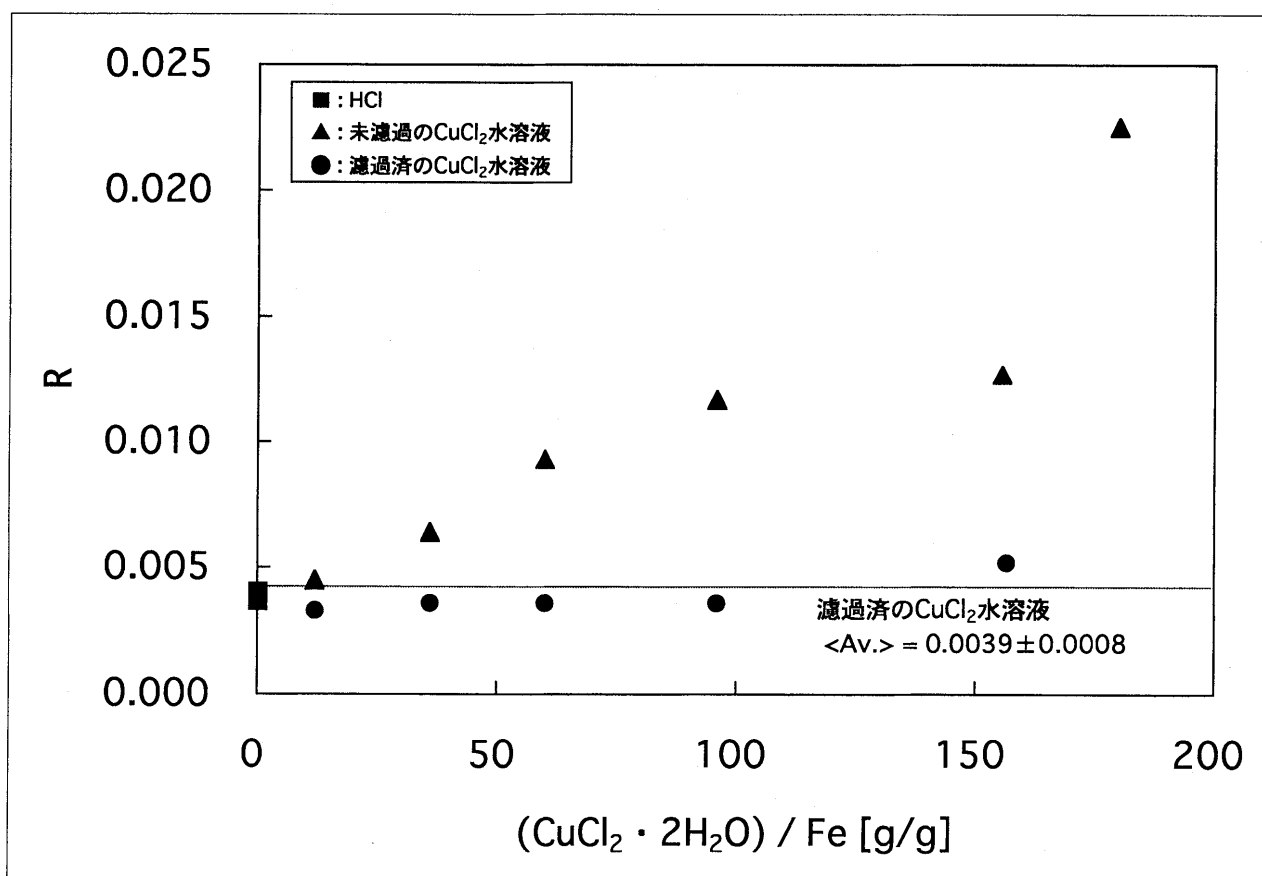


図5 湿式炭素抽出法における炭素汚染の影響

## 4. 精錬実験

### 4-1 研究の目的

近代以前の日本のたたら製鉄では、砂鉄や鉄鉱石を木炭で還元して鉄素材を生産していた。この際、再利用を目的として、製錬によって生産された鉄素材を再度木炭で還元して新たな鉄素材も生産されていたと考えられる。本稿では、砂鉄や鉄鉱石を木炭で還元して鉄素材を生産する工程を製錬、一度製錬された鉄素材を再度木炭で還元する工程を精錬と表現する。

製錬と精錬では両工程で木炭を使用するが、両工程の間に時間差がある場合に、精錬で得られた鉄素材中の炭素はどちらの工程で使用された木炭に由来するものであるかについて、これまで明らかにされていなかった。そこで、本研究では、鉄製遺物の<sup>14</sup>C年代が製錬または精錬どちらの工程で用いた木炭のものであるかを明らかにすることを目的として、約1300年前の遺跡から出土した鉄滓と現代の木炭とを用いて精錬を行い、得られた鉄素材中の炭素の<sup>14</sup>C年代測定を行った。

### 4-2 精錬実験の概要

精錬実験の原料としたのは、7世紀後半の製鉄遺跡である源内峠遺跡から出土した鉄滓である。また、燃料（還元剤）として現代の木炭を用いた。これは、中国浙江省龍泉県松陽産の備長炭であり、2001年1月に伐採・製炭されたものである。また、その中に20~25年分の年輪が確認できた。そして、高さ約60cm、内径約11cmの小型竪形炉を製作し、精錬実験を二回行った（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滓とを交互に投入した。この際、送風管から常に風を送り続けることで炉内温度を約1400~1500℃で安定させ、鉄滓を精錬した。一回目の精錬実験では、合計5.6kgの鉄滓を精錬（木炭の使用量8.9kg）し、263.6gの鉄を得た。二回目は、合計3.2kgの鉄滓を精錬（木炭の使用量16.1kg）し、222.7gの鉄を得た。

### 4-3 <sup>14</sup>C年代測定

原料に用いた源内峠遺跡出土の鉄滓、および精錬実験によって得た鉄については、以下のような調製を行った。まず、メタルチェッカーを用いて金属反応が強いものを選別し、グラインダー等により約5mm角に切断した。次に、蒸留水中で超音波洗浄を行い、試料表面に付着した汚染物を取り除いた。次に、1.2N NaOHを用いてフミン酸等を除去（60~70℃, 60分×3~5回）し、続いて1.2N HClを用いて炭酸塩等を除去した（60~70℃, 5~10分）。そして、蒸留水で洗浄した後、乾燥器内で乾燥させた（90℃）。前述した乾式炭素抽出法を用いて鉄試料中の炭素を抽出し、測定用のグラファイトターゲットを作成した。その後、名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計2号機を用いて、<sup>14</sup>C年代測定を行った。

1本の現代木炭の<sup>14</sup>C濃度を考えると、心材部に近い内側の年輪と辺材部に近い外側の年輪では<sup>14</sup>C濃度が異なるはずである。そこで、この木炭の年輪が持つ<sup>14</sup>C濃度の範囲を明らかにするために、年輪の中心部、年輪の中間部、年輪の外側付近から、約5mm厚の試料を各1点ずつ採取した。木炭試料は、2-2に示した試料調製を行い、前述した木片用ラインを用いて炭素を抽出し、グラファイト

トターゲットを作成した。その後、名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計2号機を用いて、 $^{14}\text{C}$ 年代測定を行った。

#### 4-4 結果および考察

鉄滓、現代木炭および精錬で得られた鉄の測定結果を、表5・図6に示した。通常、 $^{14}\text{C}$ 濃度Rが小さいほど、 $^{14}\text{C}$ 年代は古くなる。しかし、図6の現代木炭の $^{14}\text{C}$ 濃度Rを見てみると、年代が新しいはずの年輪外側ほどRが小さくなっている。さらには、年輪数20~25にも関わらず大きな幅を持っている。これは、1960年代に頻発した大気圏内での核実験によって、人工的に大量の $^{14}\text{C}$ がつくられた影響である(bomb effect)。

精錬によって得られた鉄の $^{14}\text{C}$ 濃度Rの平均値( $R_{\text{Av.}}=1.245\pm 0.007$ )は、原料とした鉄の $^{14}\text{C}$ 濃度Rの平均値( $R_{\text{Av.}}=0.838\pm 0.002$ )とは一致せず、燃料として使用した現代木炭の $^{14}\text{C}$ 濃度Rの範囲内( $R=1.108\pm 0.003\sim 1.569\pm 0.003$ )にある値を示した。このことから、製造された鉄素材に含まれる炭素は、精錬の際に燃料として使われた木炭の炭素が置き換わったものであることが明らかになった。

以上のように、精錬実験および製錬実験(山田ほか1999)の結果によって、製造された鉄素材に含まれる炭素は、最後に製錬または精錬された際に燃料として使われた木炭の炭素に由来することが示された。

表5 精錬実験に使用した試料の $^{14}\text{C}$ 濃度の比較

試料番号 No.	試料名*	重量 [mg]	収量 [mgC]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$^{14}\text{C}$ 濃度 R**
15	鉄滓①-2D	729.5	1.18	-33±1	0.841±0.004
16	鉄滓①-3D	384.9	1.28	-29±1	0.841±0.004
17	鉄滓①-4D-1	500.7	10.10	-27.7±0.1	0.837±0.004
18	鉄滓①-4D-2	692.7	1.54	-20.8±0.1	0.837±0.004
19	鉄滓②-1D	257.3	0.78	-25±1	0.838±0.004
20	鉄滓②-2D	581.6	1.27	-27±1	0.837±0.004
21	鉄滓②-3D	555.7	1.18	-31±1	0.838±0.004
22	鉄滓②-4D	908.3	6.47	-26.1±0.1	0.836±0.004
-----<Av.>-----					0.838±0.002
23	現代木炭-混合-1	6.5	4.79	-26.3±0.1	1.187±0.004
24	現代木炭-混合-2	6.5	4.55	-26.5±0.1	1.191±0.004
25	現代木炭-混合-3	6.6	4.58	-26.1±0.1	1.185±0.004
26	現代木炭-混合-4	6.5	5.32	-26.0±0.1	1.187±0.004
27	現代木炭-混合-5	6.6	6.00	-26.5±0.1	1.194±0.003
28	現代木炭-混合-6	6.6	6.03	-26.5±0.1	1.212±0.003
-----<Av.>-----					1.193±0.004
29	現代木炭-中心	7.4	6.98	-27±1	1.569±0.003
30	現代木炭-中間	7.5	6.89	-25±1	1.259±0.003
31	現代木炭-外側	7.2	6.73	-24±1	1.108±0.003
-----<Av.>-----					1.245±0.007
32	精錬鉄①-1D	1162.8	17.32	-23.0±0.1	1.226±0.004
33	精錬鉄①-2D	1099.8	2.40	-20.9±0.1	1.243±0.004
34	精錬鉄①-3D	697.3	7.54	-26.5±0.1	1.226±0.004
35	精錬鉄②-1D	1115.2	7.82	-25.8±0.1	1.264±0.004
36	精錬鉄②-2D	1099.8	13.42	-27.8±0.1	1.230±0.004
37	精錬鉄②-3D	1366.6	21.11	-29.6±0.1	1.263±0.003
38	精錬鉄②-4D	1059.1	23.11	-31.4±0.1	1.261±0.003
-----<Av.>-----					1.245±0.007

\* 精錬実験は、2回行った(① & ②)。

「現代木炭-混合」は、1本の現代木炭(精錬実験に用いたものと同様:年輪数20~25)を、粉砕して混合したもの。

「現代木炭-中心, 中間, 外側」は、1本の現代木炭(精錬実験に用いたものと同様:年輪数20~25)の中心部, 中間部, 外側に近い年輪を、それぞれ約5mm厚で採取したもの。

\*\* 誤差は、1σ。

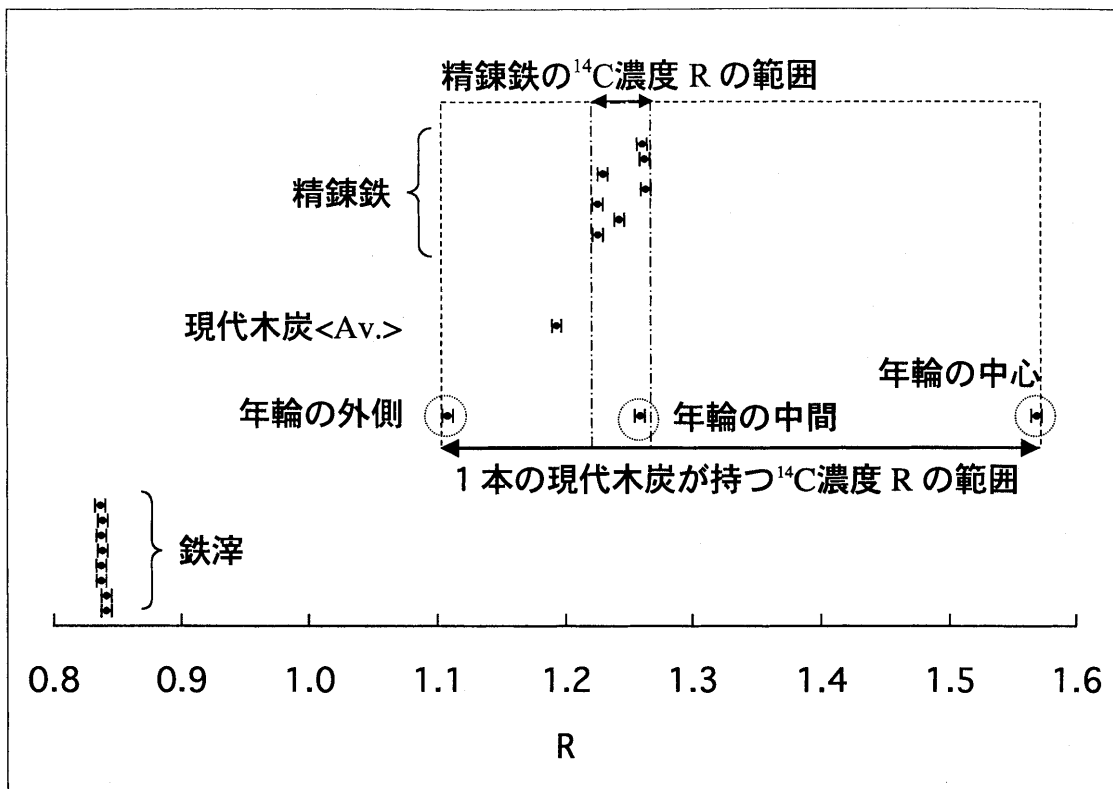


図6 精錬実験に使用した試料の $^{14}\text{C}$ 濃度の比較

## 5. 考古学的年代が明確である鉄製遺物の $^{14}\text{C}$ 年代測定

### 5-1 研究の目的

以上の研究によって、炭素抽出法のバックグラウンド、および鉄製遺物中に含まれる炭素の由来が明らかにされた。そこで、本研究では、考古学的に年代が明確な遺跡から出土した鉄滓および木炭の $^{14}\text{C}$ 年代を測定し、その結果を考古学的年代と比較することで、鉄製遺物から得られる $^{14}\text{C}$ 年代の信頼性を検証することを目的とした。

### 5-2 測定試料

三カ所の遺跡から出土した鉄滓および木炭について、 $^{14}\text{C}$ 年代測定を行った。一つ目は、源内峠遺跡から出土した鉄滓および木炭である。源内峠遺跡は、滋賀県大津市に所在する7世紀後半の製鉄遺跡である。この遺跡では、4基の製鉄炉が検出されている。また、この遺跡では炉に関連する遺物や土器片が多数発見されている。炉の操業時期は、特に土器の型式編年によって、7世紀後半と考えることができる（滋賀県教育委員会 2001）。

二つ目は、福岡県福岡市に所在する元岡遺跡から出土した鉄滓および木炭である。この遺跡では、40基あまりの製鉄炉が検出されている。この遺跡の操業時期は、出土した土器の編年に基づき、8世紀代に求めることができる（菅波 2001）。

三つ目は、奈良県香芝市に所在する尼寺廃寺北遺跡から出土した鉄滓および木炭である。これ

らは、鍛冶に関連する遺物である。この遺跡の操業時期は、出土した瓦から7世紀中頃から8世紀前半と推定されている（香芝市教育委員会 1998）。

すべての遺跡において鉄滓中に介在していた木炭を採取し、 $^{14}\text{C}$ 年代測定を行った。これらは後世に混入したものではなく、製鉄の際に使われた木炭であると考えて間違いない。また、源内峠遺跡、尼寺廃寺北遺跡では、鉄滓と同層から出土した木炭についても測定を行った。

### 5-3 実験

鉄滓については、4-3に示した試料調製を行い、前述した乾式炭素抽出法を用いて鉄試料中の炭素を抽出し、測定用のグラファイトターゲットを作成した。木炭は、2-2に示した試料調製を行い、前述した木片用ラインを用いて炭素を抽出し、グラファイトターゲットを作成した。その後、それぞれのグラファイトターゲットについて、名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計2号機によって $^{14}\text{C}$ 年代測定を行った。

測定で得られた $^{14}\text{C}$ 年代値は、校正曲線（INTCAL98）を用いて暦年代に換算した（Stuiver et al. 1998）。なお、誤差はすべて $1\sigma$ である。

### 5-4 結果および考察

源内峠遺跡から出土した鉄滓および木炭の $^{14}\text{C}$ 年代を表6・図7に示した。これらの試料の校正年代は、No. 11の木炭を除いて6世紀後半から7世紀を示している。ここで、図7を見てみると、鉄滓の $^{14}\text{C}$ 年代は互いに誤差範囲内で一致している。これに対して、木炭の $^{14}\text{C}$ 年代はばらつきが大きいことがわかる。木炭の $^{14}\text{C}$ 濃度は、その木炭片が年輪のどの位置にあったものであるかによって大きく変化する。すなわち、中心に近い年輪に由来する木炭と外側に近い年輪に由来する木炭とを考えた場合は、前者の $^{14}\text{C}$ 年代は古く、後者は新しくなる。そのため、木炭の $^{14}\text{C}$ 濃度は、木炭の年輪数の範囲でばらつくことになる（old wood effect）。一方、鉄滓中の $^{14}\text{C}$ 濃度は、製錬に使用された木炭全体の平均的な値を示すと考えられる。そのため、鉄滓の $^{14}\text{C}$ 年代は、互いによく一致しているのである。

鉄滓および木炭の校正年代から、この製錬に用いられた木炭の年輪数は50枚から、最大見積もって100枚と想定されるが、年輪数が100枚になる木炭が大量に使用されたとは考えにくい。なぜなら、製鉄では大量の木炭を使用するため、30年輪程度の木を数カ所の土地で分散させて育て、使い回すことが多いためである。そのため、生育期間が長い木は適さなかったと考えられる。また、鉄滓の校正年代が、木炭の校正年代の範囲の中で新しい方に偏っていることから、100年分の年輪を持つ木炭が使用されたことが否定できる。すなわち、鉄滓の $^{14}\text{C}$ 濃度は、木炭の平均的な $^{14}\text{C}$ 濃度と考えられるため、仮に年輪数が100枚程度の木炭が大量に使用されたならば、鉄滓の校正年代はもっと古い値に偏るはずである。以上のことから、実際には年輪数が50枚程度の木炭が多く使用されたことが考えられる。なお、このように、鉄滓および鉄滓中に混入していた木炭を多数測定することで、使用された木炭の年輪数のおよその推定が可能となる場合がある。No. 11の木炭試料の $^{14}\text{C}$ 年代が、ほかの試料と比べて100~200年古い値を示しているが、この木炭試料は鉄滓内に介在していたものではないため、下層からの混入したものである可能性がある。

源内峠遺跡から出土した鉄滓および木炭の  $^{14}\text{C}$  年代測定によって、製鉄に用いられた木炭は、7世紀中頃から後半に伐採されたものであることが示された。この結果は、考古学的に推定されている7世紀後半という年代とよく一致する。

表6 鉄滓および木炭の較正年代（源内峠遺跡）

試料番号 No.	試料名	重量 [mg]	収量 [mgC]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$^{14}\text{C}$ 年代 [BP]	較正年代 [cal AD]
1-1	木炭①-1	6.8	4.2	$-27.4 \pm 0.1$	$1498 \pm 29$	540(563,590,596)604,612( )616
2-1	鉄滓①-2	729.5	1.2	$-33 \pm 1$	$1385 \pm 31$	643(657)664
2-2	木炭①-2	6.6	4.2	$-25.6 \pm 0.1$	$1487 \pm 29$	542(599)619
3-1	鉄滓①-3	384.9	1.3	$-29 \pm 1$	$1387 \pm 32$	642(657)663
3-2	木炭①-3	6.8	5.9	$-26.4 \pm 0.1$	$1498 \pm 29$	540(563,590,596)604,612( )616
4-1	鉄滓①-4-1	500.7	10.1	$-27.7 \pm 0.1$	$1430 \pm 29$	604(640)654
4-2	鉄滓①-4-2	692.7	1.5	$-20.8 \pm 0.1$	$1428 \pm 30$	604(641)655
4-3	木炭①-4	6.4	4.6	$-26.7 \pm 0.1$	$1465 \pm 33$	561( )594,595 (603) 641
5-1	木炭のみ①-5	6.4	4.7	$-27.5 \pm 0.1$	$1503 \pm 29$	539(561,595)602
6-1	木炭のみ①-6	7.3	4.5	$-27.0 \pm 0.1$	$1482 \pm 29$	543( )553,556(600)621,634( )636
7-1	鉄滓②-1	257.3	0.8	$-25 \pm 1$	$1423 \pm 30$	613(642)656
7-2	木炭②-1	6.4	4.2	$-26.7 \pm 0.1$	$1490 \pm 29$	541(598)618
8-1	鉄滓②-2	581.6	1.3	$-27 \pm 1$	$1430 \pm 29$	604(640)654
8-2	木炭②-2	6.4	4.8	$-25.6 \pm 0.1$	$1456 \pm 30$	598(617)642
9-1	鉄滓②-3	555.7	1.2	$-31 \pm 1$	$1419 \pm 30$	617(643)657
9-2	木炭②-3	6.6	6.5	$-26.5 \pm 0.1$	$1365 \pm 28$	654(661)673
10-1	鉄滓②-4	908.3	6.5	$-26.1 \pm 0.1$	$1441 \pm 29$	601(623,628,638)647
10-2	木炭②-4	8.2	8.2	$-26.1 \pm 0.1$	$1402 \pm 29$	625( )626,639(651)660
11-1	木炭のみ②-5	5.3	2.8	$-27.9 \pm 0.1$	$1609 \pm 30$	416(428)440,451( )465 485( )486,504( )506,519( )528
12-1	木炭のみ②-6	10.8	6.4	$-27.6 \pm 0.1$	$1485 \pm 28$	543(599)620

\*すべての試料は同層から出土した。但し、異なった2つの地点から出土した(①&②)。

木炭は、鉄滓に混入していたものを採取した(5-1, 6-1, 11-1, 12-1は除く)。

\*\*誤差は、1 $\sigma$ である。

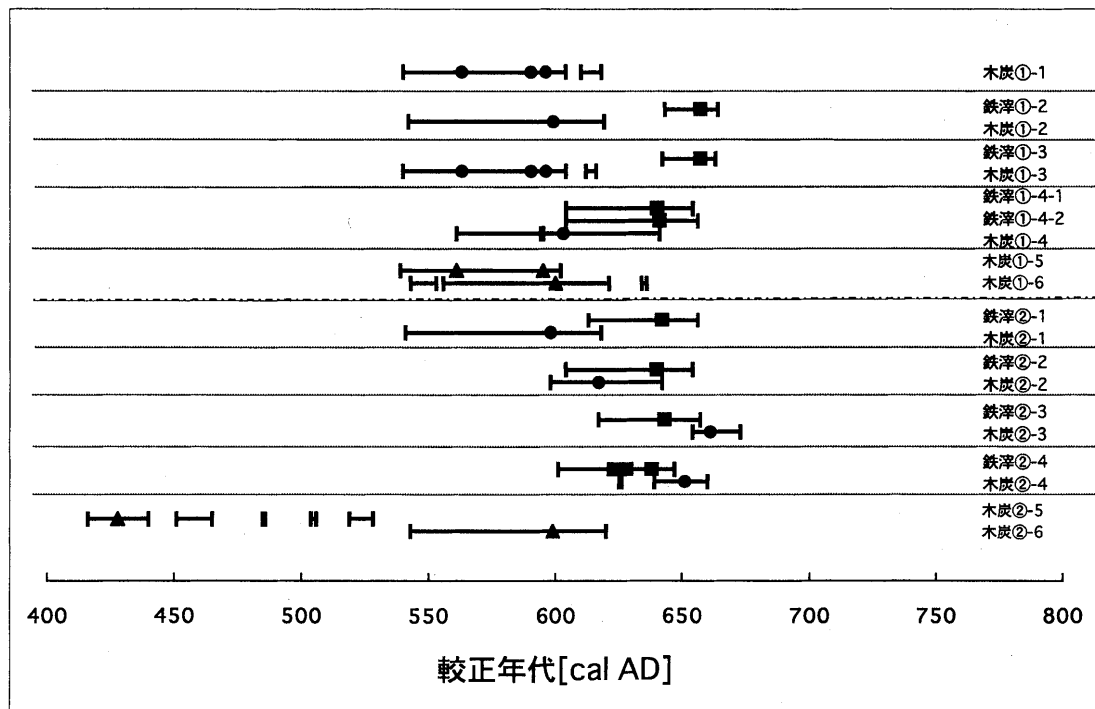


図7 鉄滓および木炭の較正年代（源内峠遺跡）

次に、元岡遺跡から出土した鉄滓および木炭の  $^{14}\text{C}$  年代を報告する。これらの試料の較正年代は2つの木炭試料 (No. 19-1, 21-1) を除いて7世紀後半から8世紀を示している (表7・図8)。この結果は、考古学的に推定されている8世紀代という年代と一致した。2つの木炭試料 (No. 19-1, 21-1) は、年輪数が多い木の中心に近い部分から得られたものである (old wood effect) か、もしくは下層から混入したものである可能性が考えられる。ここで、図8を見てみると、鉄滓と鉄滓に介在していた木炭の  $^{14}\text{C}$  年代は、互いに誤差範囲内で一致している。これは、両者の  $^{14}\text{C}$  年代が700~800 cal AD の広範囲に及ぶためである。そのため、源内峠遺跡のように操業年代を推定することは難しいが、年輪数が数十枚程度の木炭が使用されたと考えると、木炭の最外年輪の形成年および炉の操業年代は7世紀末や8世紀初頭よりも、8世紀中頃から後半あたりと推定することができる。

表7 鉄滓および木炭の較正年代 (元岡遺跡)

試料番号 No.	試料名	重量 [mg]	収量 [mgC]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$^{14}\text{C}$ 年代 [BP]	較正年代 [cal AD]
13-1	019-I-1(鉄滓)	1152.4	11.6	-27.8 ±0.1	1236 ±26	721(743, 770(777)781, 792(806
13-2	019-I-1(木炭)	8.9	7.6	-26.3 ±0.1	1293 ±26	679(690, 704, 706)722 743(754, 756)770
14-1	019-I-(木炭のみ)-1	6.5	5.3	-26.3 ±0.1	1230 ±27	723(740, 771(778)782 790(818, 842(858
15-1	019-I-(木炭のみ)-2	6.5	4.2	-25.3 ±0.1	1271 ±28	688(695, 719, 746, 767)776
16-1	019-II-1(鉄滓)	1042.5	3.7	-23.0 ±0.1	1280 ±26	686(693, 699, 715)736 736(749, 764)774
16-2	019-II-1(木炭)	6.8	5.6	-26.4 ±0.1	1304 ±26	670(688)695, 696(718, 748(766
17-1	019-II-2(鉄滓)	831.1	3.6	-23.0 ±0.1	1240 ±26	695(695, 720(745, 768(776)781 793(801
17-2	019-II-2(木炭)	7.6	6.0	-26.0 ±0.1	1287 ±26	684(692, 702, 710)724 740(752, 760)772
18-1	019-II-(木炭のみ)-1	6.3	4.6	-24.4 ±0.1	1297 ±28	674(689)721, 744(769
19-1	019-II-(木炭のみ)-2	6.9	5.2	-25.9 ±0.1	1434 ±28	603(639)651
20-1	019-III-(木炭のみ)-1	6.7	5.0	-27.7 ±0.1	1273 ±27	688(694, 696, 718, 747, 767)776
21-1	019-III-(木炭のみ)-2	6.7	4.1	-26.9 ±0.1	1496 ±28	540(564, 572, 577, 588, 597)604 611(616
22-1	019-IV-(木炭のみ)-1	6.7	4.3	-26.4 ±0.1	1388 ±30	642(656)663
22-1	019-IV-(木炭のみ)-2	6.5	4.4	-25.5 ±0.1	1212 ±27	776(780, 793, 800)885
23-1	024-V-1(鉄滓)	1167.8	1.4	-32 ±1	1259 ±26	691(703, 709(724, 740)752 760(772)778
24-1	024-V-2(鉄滓)	1200.7	21.8	-27.0 ±0.1	1249 ±25	693(699, 716(748, 765(775)779
24-2	024-V-2(木炭)	10.7	7.7	-26.1 ±0.1	1281 ±25	686(693, 699, 715)730 737(750, 763)774
25-1	024-V-(木炭のみ)-1	6.4	4.2	-24.4 ±0.1	1332 ±27	661(673)689
26-1	024-V-(木炭のみ)-2	6.5	5.3	-26.2 ±0.1	1337 ±27	660(669)688
27-1	024-VI-1(鉄滓)	1059.7	1.3	-30 ±1	1250 ±26	693(699, 716(749, 765(775)779
27-2	024-VI-(木炭のみ)-1	6.4	4.1	-26.6 ±0.1	1276 ±27	687(694, 697, 717, 748, 766)775
28-1	024-VII-(木炭のみ)-1	6.6	4.0	-25.4 ±0.1	1279 ±27	686(693, 699, 716, 749, 764)775

\* すべての試料は、同層から出土したものである。ただし、出土地点が異なる (I~VII)。木炭は、鉄滓に混入していたものを採取した。

\*\* 誤差は、1 $\sigma$ である。

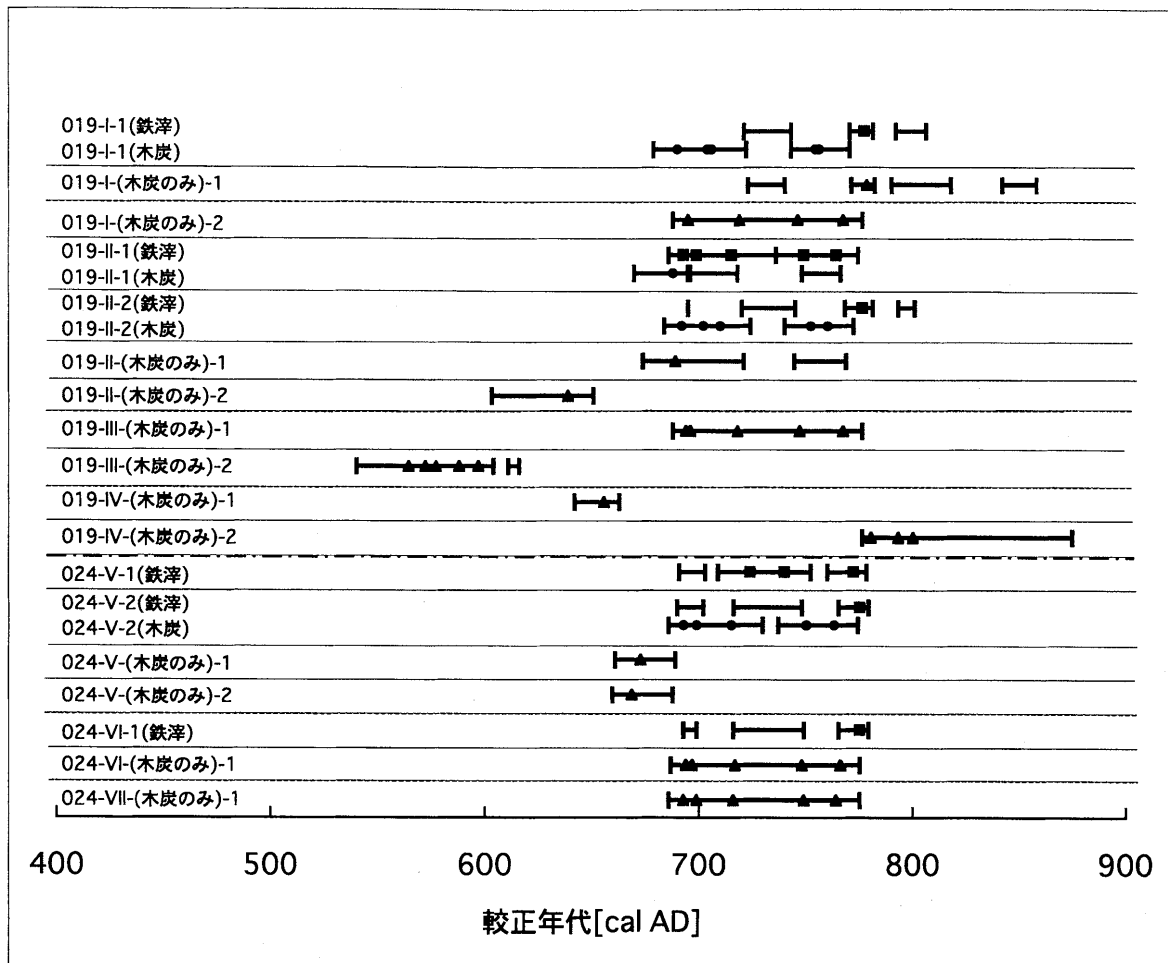


図8 鉄滓および木炭の較正年代（元岡遺跡）

表8・図9には、尼寺廃寺北遺跡から出土した鉄滓および木炭の $^{14}\text{C}$ 年代を示した。これらの試料の較正年代は、No. 33-1の鉄滓を除いて7世紀から8世紀中頃を示した。この結果は、考古学的に推定されている年代と一致するものである。

表8 鉄滓および木炭の較正年代（尼寺廃寺北遺跡）

試料番号 No.	試料名	重量 [mg]	収量 [mgC]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$^{14}\text{C}$ 年代 [BP]	較正年代 [cal AD]
29-1	鍛造滓1-1	2025.5	0.8	-13 ± 1	1326 ± 36	661(678)692,702(710) 752(759)
29-2	鍛造滓1-2	1122.0	1.4	-7 ± 1	1358 ± 28	656(662)679
29-3	鍛造滓1-3	1247.8	0.7	-8 ± 1	1305 ± 28	668(688)695,697(717) 748(766)
29-4	鍛造滓1-4	1342.0	2.3	-16.9 ± 0.1	1318 ± 28	663(685)692,701(711) 751(759)
30-1	鍛造滓2-1	2489.2	0.5	-25 ± 1	1981 ± 37	calBC38(calBC30 calBC21)calBC11 calBC1(25,44,47)68
31-1	木炭-1	6.8	4.0	-26.7 ± 0.1	1441 ± 29	601(623,628,638)647
32-1	木炭-2	4.5	2.4	-26.7 ± 0.1	1409 ± 29	622(629,638(646)659
33-1	木炭-3	4.0	2.5	-26.4 ± 0.1	1365 ± 29	654(661)674

\*すべての試料は同層から出土した。木炭は、鉄滓に混入していたものを採取した（No. 31-1を除く）。

\*\*誤差は、1 $\sigma$ である。



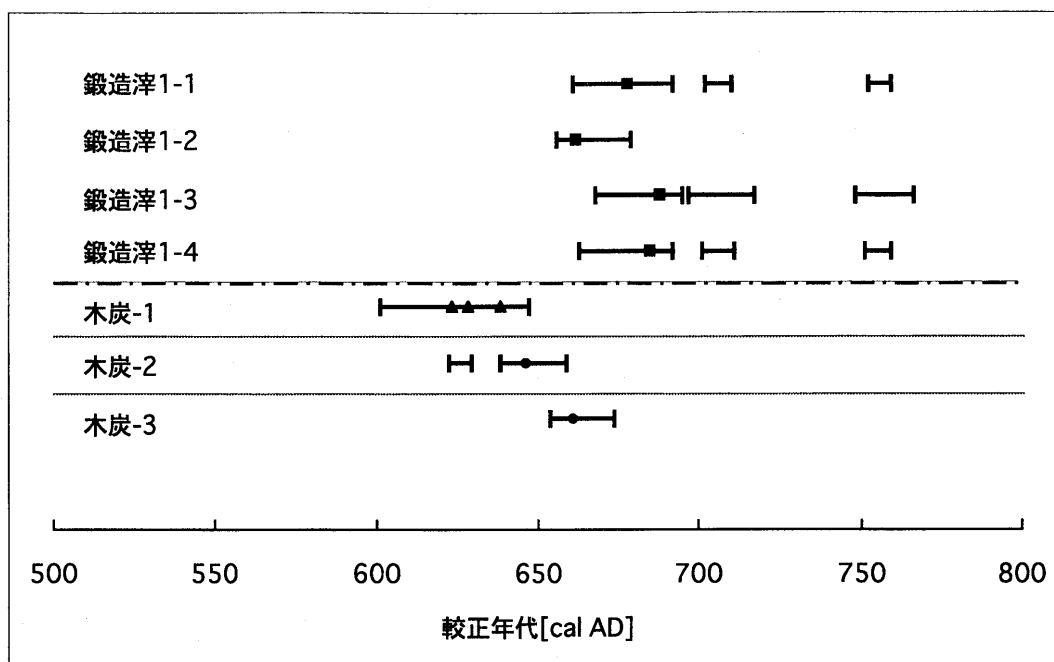


図9 鉄滓および木炭の較正年代（尼寺廃寺北遺跡）

以上のように、源内峠遺跡、元岡遺跡、尼寺廃寺北遺跡、これらそれぞれの遺跡において、鉄製遺物の考古学的年代と  $^{14}\text{C}$  年代が一致した（表9）。この結果は、鉄滓遺物が年代決定の指標と成り得ることを示すものである。このことから、加速器質量分析による  $^{14}\text{C}$  年代測定法を行うことによって、鉄製遺物に対して年代を直接与えることが可能であることが示された。

表9 鉄製遺物の考古学的年代と  $^{14}\text{C}$  年代

遺跡名	考古学的年代	$^{14}\text{C}$ 年代
源内峠遺跡	7世紀後半	6世紀後半~7世紀
元岡遺跡	8世紀代	7世紀後半~8世紀
尼寺廃寺北遺跡	7世紀中頃~8世紀前半	7世紀~8世紀中頃

## 6. おわりに

本研究では、以下のことが明らかになった。鉄試料からの炭素抽出法である乾式炭素抽出法および湿式炭素抽出法に起因する炭素汚染の影響を検証した。その結果、乾式炭素抽出法では、考古学で対象となる数千年前程度の鉄製遺物を測定する場合には、炭素汚染の影響は  $^{14}\text{C}$  年代にして約4年程度であることが示されたが、測定誤差の範囲内に収まることが明らかになった。一方、湿式炭素抽出法では、塩化銅(II)試薬中に炭素汚染が確認されたが、この炭素汚染の影響は、濾過処理によって乾式炭素抽出法と同程度まで抑えられることが明らかになった。

さらに、精錬実験によって、製造された鉄素材に含まれる炭素は、最後に製錬または精錬したときに燃料として使用された木炭に由来することが示された。

また、製鉄関連遺跡である源内峠遺跡、元岡遺跡、尼寺廃寺北遺跡から出土した鉄滓および木炭の<sup>14</sup>C年代測定によって、鉄製遺物の考古学的年代と<sup>14</sup>C年代が一致することが示された。

以上のことから、本研究で用いた炭素抽出法で鉄製遺物中に含まれる炭素を抽出し、<sup>14</sup>C年代測定を行うことによって、鉄製遺物に対して年代を直接与えることが可能となることが示された。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、貴重な資料を提供して頂きました(財)滋賀県文化財保護協会 大道 和人氏、福岡市教育委員会 菅波 正人氏、香芝市教育委員会 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および名古屋大学年代測定総合研究センターの皆様には、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

- 小野 直俊, 佐野 正道, 桑原 守, 中村 俊夫, 小田 寛貴, 平沢 政広 (1999) 古代鉄の製造技術に関する冶金学的、年代学的考察. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告 (X): 77-86.
- 香芝市教育委員会 (1998) 香芝市埋蔵文化財発掘調査概報9—平成9年度—: 21p
- 滋賀県教育委員会, 財団法人滋賀県文化財保護協会 (2001) びわこ文化公園整備事業に伴う発掘調査報告書・源内峠遺跡: 389p
- 下山 正一, 渡辺 一徳, 西田 民雄, 原田 大介, 鶴田 浩二, 小松 譲 (1994) Aso-4 火砕流に焼かれた巨木—佐賀県上峰町で出土した後期更新世樹木群—. 第四紀研究 33(2): 107-112.
- 菅波 正人, 福岡市教育委員会 (2001) 奈良時代の大規模製鉄遺跡—元岡・桑原遺跡群(福岡市西区)の調査概要—. 鉄鋼協会発表資料
- 南 雅代, 中村 俊夫 (2000) 南極隕石の落下<sup>14</sup>C年代測定の試み. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告 (XI): 100-112.
- 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)研究成果報告書: 61p.
- 山田 哲也 (2001) <sup>14</sup>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)研究成果報告書: 89p.
- 山田 哲也, 塚本 敏夫, 小野 直俊, 小田 寛貴, 中村 俊夫 (1999) 製鉄実験による鉄製品の<sup>14</sup>C年代測定原理の検証と展望. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告(X): 87-96.
- 山田 哲也, 塚本 敏夫, 小田 寛貴, 中村 俊夫 (2001) 製鉄遺跡の<sup>14</sup>C年代測定. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告 (XII): 103-112.
- 横井 時秀, 中村 俊夫 (1998) 愛知県における古代製鉄と鉄器の年代. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告 (IX): 18-26.

- Cheoun MK, Kim JC, Kang J, Kim IC, Park JH, Song YM. 2001. Pretreatment of iron artifacts at SNU-AMS. *Radiocarbon* 43 (2A): 217-219.
- Cook AC, Wadsworth J, Southon JR. 2001. AMS radiocarbon dating of ancient iron artifacts: A new carbon extraction method in use at LLNL. *Radiocarbon* 43 (2A): 221-227.
- Craddock PT, Wayman ML, Jull AJT. 2002. The radiocarbon dating and authentication of iron artifacts. *Radiocarbon* 44 (3): 717-732.
- Cresswell RG. 1991. The radiocarbon dating of iron artifacts using accelerator mass spectrometry. *Historical Metallurgy* 25: 75-85.
- Cresswell RG. 1992. Radiocarbon dating of iron artifacts. *Radiocarbon* 34 (3): 898-905.
- Igaki K, Nakamura T, Hirasawa M, Kato M, Sano M. 1994. Radiocarbon dating study of ancient iron artifacts with accelerator mass spectrometry. *Proceedings of the Japan Academy* 70(B):4-9.
- Kitagawa H, Masuzawa T, Nakamura T, Matsumoto E. 1993. A batch preparation method for graphite targets with low background for AMS  $^{14}\text{C}$  measurement. *Radiocarbon* 35(2): 295-300.
- Mook WG, van der Plicht J. 1999. Reporting  $^{14}\text{C}$  Activities and Concentrations. *Radiocarbon* 41 (3): 227-239.
- Nakamura T, Hirasawa M, Igaki K. 1995. AMS Radiocarbon dating of ancient oriental iron artifacts at Nagoya University. *Radiocarbon* 37 (2): 629-636.
- Nakamura T, Niu E, Oda H, Ikeda A, Minami M, Takahashi AH, Adachi M, Pals L, Gottdang GN, Suya N. 2000. The HVEE Tandetron AMS system at Nagoya University. *Nucl. Instrum and Methods in Physics Research*, B172 : 52-57.
- Oda H, Nakamura T, Furukawa M. 1999. A wet method of carbon extraction from iron artifacts for  $^{14}\text{C}$  age measurement with AMS. *J. of Radioanalytical and Nucl. Chem.* 239 (3): 561-564.
- Stuiver M, Reimer PJ, Bard E, Beck JW, Burr GS, Hughen KA, Kromer B, McCormac G, van der Plicht J, Spurk M. 1998. INTCAL98 Radiocarbon age calibration, 24000-0 cal BP. *Radiocarbon* 40 (1): 1041-1083.
- Van der Merwe NJ, Stuiver M. 1968. Dating iron by the carbon-14 method. *Current Anthropology* 9: 48-53.
- Yoshida K. 1992. Measurement of  $^{14}\text{C}$  age by accelerator mass spectrometry. *Bulletin of the National Museum of Japanese History* 38: 171-198.

## Basic Research for AMS Radiocarbon Dating of Iron Artifacts

Hiroki ENAMI<sup>1)</sup>, Hirotaka ODA<sup>2)</sup>,  
Tetsuya YAMADA<sup>3)</sup>, Toshio TSUKAMOTO<sup>3)</sup>, Toshio NAKAMURA<sup>2)</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

In order to establish a technique of AMS  $^{14}\text{C}$  dating of archeological iron artifacts, we have started to develop a prototype of carbon extraction system from iron samples by combusting a part of iron samples with a RF induction furnace since 1994. In addition, we also have tested successfully a method of carbon extraction by dissolving iron samples in  $\text{CuCl}_2$  solution since 1998. Presently, we have overcome most of the problems of the two carbon extraction systems and methods provide us acceptable performances; carbon yield is normally around 80% and a  $^{14}\text{C}$  background level is as low as 42-48 ka BP in apparent  $^{14}\text{C}$  age. We have conducted an iron refining experiment to examine what the  $^{14}\text{C}$  age of carbon contained in iron artifacts means, by using AMS  $^{14}\text{C}$  dating and carbon extraction systems so far established. The experiment was conducted for source iron slugs, by-products formed during an ancient iron production in the 7<sup>th</sup> century AD, with fuel (reducing agent) of modern charcoal whose production age was clear. The aim of the experiment was to determine whether older carbon characteristics in the source iron materials would be preserved, or carbon would be renewed with modern charcoal partly or completely, after such a treatment.  $^{14}\text{C}$  concentration of carbon contained in the newly produced iron by an iron refining experiment was the most important point to check. The experiment yielded the  $^{14}\text{C}$  concentration equivalent to that of the modern charcoal fuel. The result of iron refining experiment indicates that original old carbon existed in the iron have been replaced with modern carbon that was used as fuel. AMS  $^{14}\text{C}$  dating on iron materials gives the age of the final episode of an iron manufacturing, refining or blacksmithing process. On the basis of these results, we also dated iron artifacts excavated from iron production sites such as Gennaitouge, Motooka and Ninjihajikita sites, and obtained  $^{14}\text{C}$  ages consistent with archaeological ages estimated for those sites.