

加速器質量分析計を用いた鉄製遺物の¹⁴C年代測定に関する基礎研究
**Studies on the basics for radiocarbon dating of iron artifacts
using accelerator mass spectrometry**

Hiroki KONDO^{1,*} and Toshio NAKAMURA²

¹ Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8602 JAPAN

² Center for Chronological Research, Nagoya University
Chikusa, Nagoya 464-8602 JAPAN.

* *Correspondence to:* Kondo Hiroki; *E-mail:* kondo.hiroki@d.mbox.nagoya-u.ac.jp

Keywords: AMS; radiocarbon dating; iron artifact; iron-manufacture; carbon stable isotope ratio

Abstract

From various restoration experiments of iron-manufacture, it was revealed that charcoal used as a fuel remained in the newly produced iron during the iron production and iron reprocessing stage. However, a possibility that carbon other than that for fuel is mixing into iron products is fully expected. Moreover, a possibility that change will appear in the stable carbon isotope ratio in the manufacture process of ironware is suggested. So, measurements of ¹⁴C ages and carbon stable isotope ratios were performed for the samples which were obtained through iron manufacture and blacksmith experiments, and thus we inspected the validity that a precondition and the change of the stable carbon isotope ratio can be used as the basis of age determination of iron products. As a result in the smelting experiments with and without flux, CaCO₃, containing no ¹⁴C, any tendency that carbon other than the charcoal used for fuel has affected ¹⁴C ages as well as stable carbon isotope ratios was not detected, and the validity of the precondition was accepted. However, some changes in ¹⁴C concentrations and the stable carbon isotope ratios were detected by the differences in materials used for iron forging processes.

1. はじめに

近年まで、古代の鉄製遺物の年代を推定するためには、同一層序から出土した木炭などの放射性炭素 (¹⁴C) 年代や同一層序から出土した土器、石器や他の金属製品などの供伴遺物による型式学的研究に基づく相対編年から古代の鉄製遺物の年代を間接的に

推定するといった手法が一般的であった。一方、極微量の炭素を含有している鉄製遺物そのものの¹⁴C年代測定を行い、直接的に鉄製遺物の年代を推定する手法はほとんど行われていなかった。1970年代のおわりに、加速器質量分析(AMS: Accelerator Mass Spectrometry)法が開発され微量な炭素試料で、高精度の¹⁴C年代測定が可能になり、鉄製遺物の直接的な年代測定など、様々な文化財資料の年代測定にも有効的に利用できるようになった。

鉄試料の¹⁴C年代測定の基本原理は以下のとおりである。生木を伐採して製炭し、これを用いて砂鉄や鉄鉱石などの酸化鉄を還元して金属鉄を作製する。金属鉄中に残る木炭起源の炭素を抽出してその¹⁴C濃度分析からも木炭の年代を決定する。生木の伐採から製炭、製鉄に至る期間は長くても数年程度と考えられることから、また、製炭に用いられる樹木はせいぜい数十年の樹齢であることから、金属鉄中に残る炭素の示す¹⁴C年代は製鉄が行われた年代を示すものと考えられる。

このように鉄製遺物の¹⁴C年代測定は、破壊分析であることから、鉄試料の年代測定の適用限界を検証しておくことは重要である。これまでに様々な製鉄還元実験から、鉄に含まれる炭素は製鉄時に使われた木炭が残留し、また、鉄塊の加工の際に用いられた木炭起源の炭素に置き換わることが明らかになってきた。しかし、木炭起源以外の炭素、例えば大気中のCO₂、製錬の際に鉱滓を熔融し流動性を良くするためのフラックスとして用いる石灰岩・貝殻を起源とする炭素、炉壁の侵食による炉壁由来の炭素などが鉄塊中に混入している可能性は十分に考えられる。こうして鉄塊中の炭素が複数の炭素起源を持つ場合には、鉄器について得られる¹⁴C年代には疑問が残る。そこで、本研究では、鉄塊中の炭素が複数の炭素起源に由来する可能性がある場合、それらが鉄の年代測定値にどの程度影響を及ぼすのかを検証し、鉄の年代測定の適用限界と可能性を検証することを目的とする。また、本研究では、鉄製品の製作工程における炭素安定同位体比の変化を明らかにし、製作技術の解明と検証も目的とする。また、併せて、考古遺跡出土遺物の¹⁴C年代測定も行ったのでここに報告する。

2. 鉄製品の製作工程(製錬・精錬・鍛錬・製品化)

鉄生産には、順に製錬・精錬・鍛錬・製品化の工程がある。精錬・鍛錬は、精錬鍛冶・鍛錬鍛冶とも称され、両者を併せて鍛冶工程という。製錬とは、炉を構築し木炭を燃料として砂鉄や鉄鉱石を還元して鉄を製作する工程を、精錬とは製錬で作られた鉄を、炉を構築し木炭を燃料として鉄塊を加熱溶解して精製し、鉄の純度を高める工程を指す。すなわち、木炭を還元剤として使用する工程には製錬と精錬とがある。

次に鍛錬とは精錬した鉄を強く固く鍛えることで、しっかりとまとまった鉄材料の状態にする工程を指す。鍛錬には折り返し鍛錬と積み沸かし鍛錬とがある。折り返し鍛錬は加熱した鉄をハンマー等でたたいて伸ばし、折り返し鍛接して伸ばしてまた折り返し鍛接をおこなうことの繰り返しであり、このとき鉄は鍛接で一体化するものの、完全に

は混ざらずに組織が層状になる。これを10~12回繰り返すと、1000~4000層あまりの積層状組織となる。これらの操作を繰り返すことでひび割れやゆがみのない完全に一体化した鉄の固まりを造る。積み沸かし鍛錬は折り返し鍛錬の前におこなわれる。精錬で出来た固まりが小さいときなどに、固まりを平たくつぶして、土台の上へ積み重ねておき、強く加熱してそれらを一度に鍛接して一体化させる技法のことを指す。

製品化とは、鍛錬が終了した素材を火造り(熱処理)鍛接し、冷えてからヤスリなどを使用して形状を正確に作り出し鉄製品する工程を指す。

鉄製品に含まれる炭素についての¹⁴C年代と鉄製品の製作年代の関係を検討するために、このような鉄製品の製作工程において、付加される可能性のある炭素とそれぞれの工程で作られる製品鉄中の炭素組成の關係に注目して実験的研究を行った。

3. 岩手県宮古市における製錬・精錬・鍛錬実験による鉄塊中炭素の由来の検証

3-1. 製錬・精錬・鍛錬実験

製錬実験は、たたら製鉄復元炉を用いて岩手県宮古市崎山貝塚において行われた。製錬実験の原料としたのは、岩手県産の砂鉄である。燃料(還元剤)として現代の木炭を用いた。これは、岩手県産のクリ、スギであり、2010年に樹齢20年程度の樹木を伐採し製炭したものである。炉壁の作製に使用する粘土としたのは、岩手県産の粘土である。そして、大小二つのたたら製鉄炉を製作し、製錬実験を行った。炉内部に火を入れた後、1時間加熱した後、細かく砕いた木炭と砂鉄を交互に投入した。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安定させ、鉄滓を製錬した。大型炉の製錬実験では、合計10kgの砂鉄を製錬(木炭の使用量50.0kg)し、2.15kgの鉄を得た。小型炉の製鉄実験では、合計10kgの砂鉄を製錬(木炭の使用量20.0kg)し、2.5kgの鉄を得た。

また、上記の製錬実験により得られた鉄塊を用いて精錬・鍛錬実験を行った。

3-2. 試料採取

製錬実験により得られた鉄塊、製錬に用いた木炭、炉材の粘土、原料の砂鉄を¹⁴C測定試料として採取した。また、刀匠によって精錬・鍛錬された鉄塊、またその際に使用された木炭も合わせて採取した。

3-3. 試料分析

本研究に用いた試料は、たたら製鉄復元実験より得られた試料(製錬鉄塊:8点、木炭:10点、炉壁:9点、砂鉄:4点)31点、精錬・鍛錬実験によって得られた試料(鍛錬鉄:8点、木炭:2点)10点である。まず金属鉄試料では表面に存在する錆や不純物を除去するために、グラインダー等を用いてメタル部分を表出してから試料を4mm角程度に切り出し、蒸留水中で超音波洗浄を数回行い、酸-アルカリ-酸(AAA)処理を行った後に乾燥させ、LECO社製高周波炉(LECO HF-10)の反応管内にセットし、CO₂を真空ライン中で

精製した後、Fe を触媒として H₂ による還元することでグラファイトを調製した。金属鉄試料以外は AAA 処理を行った後、試料を CuO により酸化し、CO₂ にした。この CO₂ から同様の操作でグラファイトを調製した。調製したグラファイトについて、¹⁴C 年代測定を HVEE 社製タンデム加速器質量分析計 (Model 4130-AMS) で行った。標準試料にはシュウ酸 (NTST-H0xII) を使用した。δ¹³C 値は、グラファイト調製に用いる CO₂ を分取して、気体用質量分析計 (MAT-252, Finnigan MAT 社製) で測定した。

3-4. 結果及び考察

製錬実験の結果を Table 1 および Fig. 1 に、精錬・鍛錬実験の結果を Table 2 および Fig. 2 に示す。たたら製鉄復元実験より得られた製錬鉄塊の ¹⁴C 濃度の分布範囲 (1.089±0.003~1.146±0.003) は、使用した木炭の ¹⁴C 濃度の分布範囲 (1.052±0.003~1.259±0.003) 内に収まっている。また、製錬鉄塊から精錬・鍛錬して得られた鍛錬鉄塊の ¹⁴C 濃度範囲 (0.103±0.008~0.328±0.005) は、上記で得られた製錬鉄塊の ¹⁴C 濃度に比べてずっと低い値を示した。これは、精錬・鍛錬する段階において、木炭以外に ¹⁴C を含まないコークスが用いられたことを示し、製品鉄塊中の炭素がコークスの炭素に置き換わっている事を示している。たたら製鉄復元実験より得られた製錬鉄塊の δ¹³C 値の変動幅は -20.7~-30.6±0.1‰ の間を示す結果となった (Table 1)。中には木炭の平均的な δ¹³C 値よりも高い値を示す試料も確認された。また、精錬・鍛錬鉄塊の δ¹³C 値も -23.1~-25.4±0.1‰ の間を示すことが確認された (Table 2)。

Table 1 Results of ¹⁴C concentrations and δ¹³C values for the samples collected from iron smelting experiment at Miyako, Iwate prefecture

Sample nr	Sample name ^a	Sample Carbon		δ ¹³ C [%]	R [(¹⁴ C/ ¹² C) _{sa} /(¹⁴ C/ ¹² C) _{st}]	Lab code [NUTA2-]
		amount [mg]	yield [mgC]			
1	Charcoal-mix-1	7.49	6.522	-28.9±0.1	1.106±0.003	17313
2	Charcoal-mix-2	7.92	3.094	-28.2±0.1	1.147±0.003	17314
3	Charcoal-mix-3	7.80	5.847	-27.0±0.1	1.115±0.003	17316
4	Charcoal-mix-4	8.79	6.295	-29.7±0.1	1.061±0.003	17317
5	Charcoal-mix-5	7.60	5.732	-26.8±0.1	1.086±0.003	17318
6	Charcoal-mix-6	7.69	5.683	-27.8±0.1	1.052±0.003	17319
7	Charcoal-mix-7	8.18	5.415	-26.1±0.1	1.132±0.003	17320
8	Charcoal-mix-8	7.63	6.344	-27.9±0.1	1.093±0.003	17321
9	Charcoal-mix-9	7.09	6.083	-27.5±0.1	1.259±0.003	17322
10	Charcoal-mix-10	6.25	5.418	-27.9±0.1	1.154±0.003	17324
<Av.>				-27.9±1.0	1.121±0.056	

11	Soil-1	523.24	0.558	-23.6±0.1	0.204±0.003	17325
12	Soil-2	576.21	1.032	-23.8±0.1	0.025±0.001	17326
13	Soil-3	597.73	0.762	-24.3±0.1	0.513±0.002	17327
14	Soil-4	607.57	1.113	-24.6±0.1	0.604±0.002	17328
15	Soil-5	501.97	1.029	-24.6±0.1	0.491±0.002	17329
16	Soil-6	650.76	1.081	-23.8±0.1	0.164±0.001	17330
17	Soil-7	1580.45	1.104	-24.7±0.1	0.146±0.001	17486
18	Soil-8	1419.70	1.421	-24.6±0.1	0.205±0.001	17487
19	Soil-9	1192.32	1.180	-24.5±0.1	0.185±0.001	17488
20	Iron sand-1	1240.09	0.645	-21.7±0.1	0.027±0.001	17331
21	Iron sand-2	1449.77	0.648	-21.4±0.1	0.053±0.001	17492
22	Iron sand-3	4226.45	0.605	-21.2±0.1	0.039±0.001	17493
23	Iron sand-4	5149.75	0.886	-21.2±0.1	0.015±0.001	17494
24	Refined Iron-A-1	1921.00	5.398	-21.9±0.1	1.091±0.003	17335
25	Refined iron-A-2	3003.00	2.560	-20.8±0.1	1.089±0.003	17336
26	Refined iron-A-3	2877.00	2.320	-19.8±0.1	1.090±0.003	17337
27	Refined iron-A-4	2169.00	3.485	-23.5±0.1	1.100±0.003	17338
28	Refined iron-B-1	1986.00	1.904	-20.7±0.1	1.142±0.003	17339
29	Refined iron-B-2	3340.00	7.762	-26.9±0.1	1.128±0.003	17341
30	Refined iron-B-3	1356.00	1.883	-29.2±0.1	1.146±0.003	17342
31	Refined iron-B-4	1739.00	7.233	-30.6±0.1	1.128±0.003	17343
<Av.>				-24.2±3.9	1.114±0.028	

Table 2 Results of ^{14}C concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ values for the samples collected from the blacksmith experiment at Miyako, Iwate prefecture

Sample Nr	Sample name ^a	Sample	Carbon	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	R [($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) _{sa} /($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) _{st}]	Lab code [NUTA2-]
		amount [mg]	yield [mgC]			
1	Charcoal-1	5.75	4.741	-26.9±0.1	1.143±0.003	17333
2	Charcoal-2	5.85	4.644	-29.1±0.1	1.105±0.003	17334
3	Wrought iron①-1	3444.20	1.71	-23.6±0.1	0.217±0.001	17495
4	Wrought iron①-2	3097.68	1.75	-25.9±0.1	0.328±0.002	17496
5	Wrought iron①-3	1075.73	1.25	-23.1±0.1	0.174±0.001	17497
6	Wrought iron②-1	3283.84	3.76	-24.7±0.1	0.125±0.001	17501
7	Wrought iron②-2	2966.40	2.57	-25.4±0.1	0.176±0.001	17502
8	Wrought iron②-3	2686.31	5.38	-23.4±0.1	0.129±0.001	17503

9	Wrought iron②-4	2828.25	6.91	-28.5±0.1	0.103±0.001	17604
10	Wrought iron②-5	2848.89	5.73	-23.3±0.1	0.138±0.001	17605

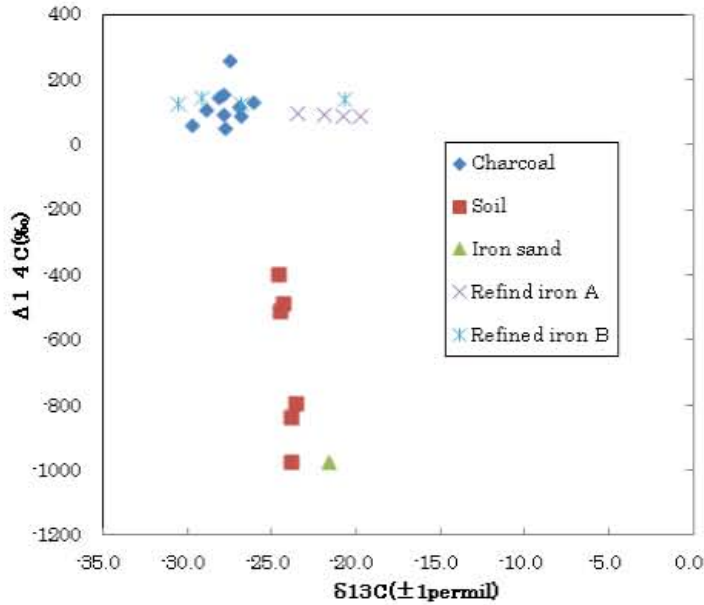


Fig.1 Comparison of ^{14}C concentration of the materials used for the iron smelting experiment, and corresponding carbon stable isotope ratio.

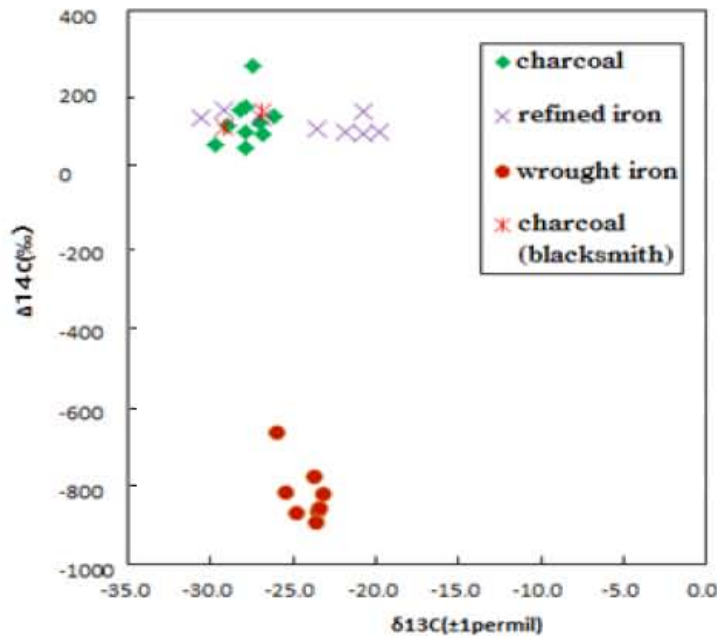


Fig. 2 Comparison of ^{14}C concentration of the materials used for the refinement and the blacksmith experiments, and corresponding carbon stable isotope ratio.

4. 高知県四万十市における製錬・精錬・鍛錬実験による鉄塊中炭素の由来の検証

4-1. 製錬鉄塊の ^{14}C 年代値に及ぼすフラックスの影響および精錬・鍛錬工程の検討

近代溶融炉操業では、鉄鉱石中の岩石成分やコークスの灰分などはスラグとして溶鉄より分離される。この場合、スラグの流動性及び塩基度あるいはその量を調整して製鉄作業を円滑にするために、フラックスが用いられる。たたら操業においても貝殻や石灰石がフラックスとして用いられたことが知られている。たたら製鉄におけるケラの生成機構は、以下の通りである。炉内で一部液体となった鉄は、表面張力で球状になり転がり落ちて、熔融状態のノロ(スラグ)の上に落ちる。そして、ノロの中を透過沈降する間に互いに付着しながら炉底で成長しケラとなる。この時、表面張力のために鉄と濡れ性の悪いノロは排除されるので純度の高い緻密なケラが出来る。

このように、製錬にフラックスを使用した場合、ケラはその生成過程においてノロと接触するため、ケラ中に含まれる炭素には、燃料であり還元剤でもある木炭や石炭に由来する炭素の他に、フラックスである石灰岩・貝殻に由来する炭素が混入する可能性がある。 ^{14}C 年代測定法では、複数の異なる炭素起源を持つ鉄製品の示す年代値は有効なものではない。数10%の石灰石由来の炭素の混入により、 ^{14}C 年代値が数千年程度古くなる。全世界においても製鉄の歴史は3000年を遡る程度であり、鉄製品の ^{14}C 年代測定において、フラックス由来の炭素の混入は無視できない可能性がある。また、一般的に貝殻などの炭酸塩は、海水中の ^{14}C 濃度は大気中のそれより低いというリザーバー効果により、実年代より200~400年程度古い年代を示すことが知られている。そのため、木炭と同時代の貝殻をフラックスとして用いた場合であっても、その ^{14}C 濃度は異なる。そこで、本研究では、鉄塊が複数の炭素起源を持つ可能性がある場合、それらが鉄の年代測定値にどの程度影響を及ぼすのかを検証し、鉄の年代測定の適用限界と可能性を検証することを目的として、フラックスを用いた製錬実験を行った。

次に、製錬・精錬・鍛錬工程では木炭などを使用するが、それぞれの工程間に時間差がある場合に、最終段階の鍛錬で得られた鉄製品中の炭素はどの工程で使用された燃料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 ^{14}C 年代測定が製錬・精錬あるいは鍛錬のどちらの工程で用いられた燃料・還元剤に由来するものであるかを明らかにすることを目的として、上記で示した製錬・精錬実験で得られた鉄塊を ^{14}C を全く含まないはずのコークスを用いて鍛錬実験を行い、得られた鉄塊の ^{14}C 濃度測定を行った。また、上に記した各製作工程において炭素安定同位体比に変化が現れる可能性が示唆されているので、製錬・精錬・鍛錬工程に分け、それぞれの工程における炭素安定同位体比の変化の検討も行った。

4-2. 製錬・製錬鍛冶・鍛錬鍛冶実験

4-2-1. 製錬実験

製錬実験の原料としたのは、佐賀県産の砂鉄である。燃料(還元剤)として現代の木炭を用いた。これは、青森県産の松炭であり、2010年に伐採・製炭されたものである。また、その中に25~30年分の年輪が確認できた。炉壁の作製に使用する粘土は高知県産である。また、フラックスとして岐阜県美濃一丹波帯の石灰岩を用いた。そして、高さ約170 cm、内径約35 cm、外径最大約100 cm、さらに炉体を2重構造にすることで、吹き込む空気を予熱して炉内に送り込み操業する小たたら炉「岡田式サイクロン型たたら炉」を製作し、フラックスの添加量を変えて製錬実験を3回行った。炉内部に火を入れて1時間加熱した後、細かく砕いた木炭と砂鉄(2・3回目の製錬では石灰岩と砂鉄を混合したもの)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安定させ、鉄滓を製錬した。1回目の製錬実験では、合計20kgの砂鉄を製錬(木炭の使用量44.5kg、石灰岩の添加なし)し、9.1kgの鉄を得た。二回目は、合計20kgの砂鉄を製錬(木炭の使用量46.0kg、石灰岩の添加量0.5kg)し、8.7kgの鉄を得た。三回目は、合計20kgの砂鉄を製錬(木炭の使用量48.0kg、石灰岩の添加量5.0kg)し、9.6kgの鉄を得た。

4-2-2. 精錬・鍛錬実験

製錬・精錬・鍛錬ではそれぞれ工程で木炭を使用するが、工程の間に時間差がある場合に、最終的に鍛錬のあとに得られた鉄塊中の炭素はどの工程で使用された木炭に由来するのか。山田ら(2007)の研究によって、鉄素材中の炭素は鍛冶工程に用いられた木炭中の炭素に置き換わることが示された。しかし、鍛冶工程は、精錬鍛冶と鍛錬鍛冶と分かれており、そのどちらの工程で用いた燃料に由来する炭素の影響を受けるのかについては明らかにされていなかった。そこで、鉄製遺物中炭素の由来を明らかにするために、精錬鍛冶では現代の木炭を用いて精錬し、鍛錬鍛冶ではコークスを用いて実験(3回繰り返した製鉄実験の2回目のみコークスを用い、他の2回は現代木炭を用いた)を行った。また、各製作工程において炭素安定同位体比に変化が現れる可能性が示唆されているので、精錬鍛冶・鍛錬鍛冶工程を分けて試料を採取した。

4-3. 試料採取

鉄製品がもつ炭素起源および鉄製遺物の¹⁴C年代測定におけるフラックスの影響を明らかにするために、使用した原料および製錬・精錬・鍛錬実験に用いた燃料、炉壁の粘土、各工程において得られた鉄塊を試料として採取した。

精錬・鍛錬実験については、鉄製遺物中の炭素が精錬または鍛錬どちらの工程で用いられた還元剤に由来するものであるかを明らかにするために、使用した還元剤(コークス・木炭)を採取し、さらに、各製作工程において炭素安定同位体比に変化が現れる可能性が示唆されているので、精錬鍛冶・鍛錬鍛冶工程で得られた鉄塊を採取した。

4-4. 試料調製および分析

本研究に用いた試料は、製錬実験より得られた試料 34 点(製錬鉄塊:15 点、木炭:12 点、炉壁:2 点、砂鉄:2 点、石灰岩:3 点)、精錬鍛冶・鍛錬鍛冶実験によって得られた試料 14 点(精錬鉄塊・鍛錬鉄塊:計 12 点、コークス:2 点)である。 ^{14}C 測定のための試料調製は宮古の試料と同様にして行った。

4-5. 結果及び考察

製錬実験の結果を Table 3 および Fig. 3 に、製錬鍛冶・鍛錬鍛冶実験の結果を Table 4 および Fig. 4 に示した。フラックスの量を変えて行った製錬実験より得られた鉄塊の ^{14}C 濃度の分布範囲($1.188 \pm 0.004 \sim 1.265 \pm 0.003$)は、使用した木炭の ^{14}C 濃度の分布範囲($1.110 \pm 0.003 \sim 1.280 \pm 0.003$)とほぼ一致した。このことから、製造された鉄塊に含まれる炭素は、製錬の際に燃料として使われた木炭の炭素が含まれていること確認された。今回の実験において、特に、2 回のフラックス添加量を変えた製錬実験において回収された鉄塊には ^{14}C 濃度の低下は検出されなかった。

フラックスを用いない製錬実験(砂鉄:20kg, 木炭:44.5kg, CaCO_3 :0kg)においては、得られた鉄塊の ^{14}C 濃度は平均で 1.213 ± 0.017 を示した。また、炭素安定同位体比は平均で $-28.4 \pm 1.9\%$ を示した。2 回目のフラックスを添加した実験(砂鉄:20kg, 木炭:46.0kg, CaCO_3 :0.5kg)においては、鉄塊の ^{14}C 濃度は平均で 1.244 ± 0.011 を示した。また、炭素安定同位体比は平均で $-31.7 \pm 0.5\%$ を示した。3 回目のフラックスを添加した実験(砂鉄:20kg, 木炭:48.0kg, CaCO_3 :5.0kg)においては、鉄塊の ^{14}C 濃度は平均で 1.256 ± 0.006 を示した。また、炭素安定同位体比は平均で $-32.5 \pm 1.2\%$ を示した。フラックスを用いた場合に ^{14}C 濃度は幾分高くなり、炭素安定同位体比が低くなる現象が検出された。すなわち、フラックスを用いない通常の製錬と比較して明らかな影響が見られる。しかし、フラックスを用いた場合の鉄塊の ^{14}C 濃度でも使用した木炭の ^{14}C 濃度範囲の $1.110 \pm 0.003 \sim 1.280 \pm 0.003$ の区間を示す値であり、使用した木炭の年輪幅は 25~30 年であることから、 ^{14}C 年代測定の測定誤差を考えると、 ^{14}C 年代に与える影響はほとんどないと考えられる。

フラックスを添加した製錬実験により得られた鉄塊についての ^{14}C 濃度にフラックスの炭素が影響を及ぼさない要因として考えられるのは、フラックスである CaCO_3 を分解して生成する反応が炉内温度 1000°C において完了することが挙げられる。 CaCO_3 の分解温度は 1 atm において 898°C であり、通常の反応においても約 600°C で $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ のように分解し始め、約 800°C において最も盛んに分解し、約 1000°C で反応が完了する。炭素を多く吸収しながら鉄は自重で炉の底部へ落ちていく。炉頂から炉低へと移動するにつれて還元反応が進行し、炉底では約 1500°C に達する温度で還元反応を続けケラを大きく成長させていく。最近の研究では鉄塊中の炭素は、製錬の工程で次々と置換して

いくことが明らかになっていることから、約 1000°C で反応が完了する CaCO_3 由来の炭素の影響を受けなかったと考えられる。

また、たたら製鉄復元実験より得られた鉄塊の $\delta^{13}\text{C}$ 値の変動幅は $-25.2 \sim -31.7 \pm 0.1\%$ の区間の値を示す結果となった。中には木炭の平均的な $\delta^{13}\text{C}$ 値よりも低い値を示す試料も確認された。また、フラックスを用いたたたら製鉄復元実験より得られた鉄塊の $\delta^{13}\text{C}$ 値の変動幅は $-31.1 \sim -34.3 \pm 0.1\%$ の間を示す結果となった。このことから、製造された鉄素材の炭素安定同位体比の値はフラックスの使用によって $\delta^{13}\text{C}$ 値が 3~4% 低い値にシフトすることが明らかになった。

次に、製錬鉄塊の ^{14}C 濃度 (分布範囲: $1.188 \pm 0.004 \sim 1.265 \pm 0.003$) を、その鉄塊をコークスを燃料として鍛錬して得られた鉄塊の ^{14}C 濃度 (1.0152 ± 0.003) と比較すると、濃度が約 0.2 低下しており、これはもとの製錬鉄塊中の炭素の約 15% がコークス由来の ^{14}C を含まない炭素に置き換わっていることを示している。これは、鍛錬工程で用いたコークス由来の炭素 (^{14}C 濃度を実測した分布範囲: $0.0043 \pm 0.03 \sim 0.0045 \pm 0.03$) がある程度寄与しているものの、炭素が置き換わる割合はそれほど高くない。しかし、鍛錬工程が進むにつれて炭素置換が徐々に進行していることが示される。

一方、鍛錬実験によって得られた鉄塊の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、原料鉄塊の値よりも高くなっている。製錬して得られた鉄塊の炭素安定同位体比の変動幅は $-25.2 \sim -34.3 \pm 0.1\%$ の間を示すのに対し、精錬鍛冶の段階の $\delta^{13}\text{C}$ 値の平均値は $-23.8 \pm 3.3\%$ の間を示す結果となった。さらに、折り返し鍛錬の回数を増していった時の $\delta^{13}\text{C}$ 値の平均値は、鍛錬 4 回の時は $-19.2 \pm 0.4\%$ 、鍛錬 8 回の時は $-17.9 \pm 2.8\%$ 、鍛錬 12 回 (製品) の時は $-19.1 \pm 1.4\%$ を示す結果となった。このことから、鍛錬で得られる鉄塊は鍛錬工程が進むにつれて炭素安定同位体比が高い値を示すことが示された。

以上のように製錬・精錬・鍛錬実験によって、各工程で得られた鉄塊の炭素安定同位体比はそれぞれの工程や使用する材料によって変化していくことが示された。特に、鍛錬工程が進むにつれて得られる鉄塊中炭素の安定同位体比が高くなっていく傾向が見られることから大気中 CO_2 の影響を受け、炭素安定同位体比に変化が現れる可能性が考えられる (Fig. 5)。

そこで、鍛錬された鉄塊の炭素安定同位体比の変動の原因を探るため、鍛錬された鉄塊中の ^{14}C 濃度を大気 ^{14}C 濃度の経年変化と比較することにより、大気 CO_2 が鉄塊中に吸収され炭素として固定された可能性を検討した。まず、Fig. 6 に Hua and Barbetti (2004) がまとめた北半球の大気 ^{14}C 濃度の経年変化を示す。1 回目の製錬で得られた鉄塊について、精錬した後の鉄塊中の炭素の ^{14}C 濃度は 1.1921 ± 0.003 である。この鉄塊について、製錬・製錬の時に使った木炭と同じ木炭を燃料として折り返し鍛錬を 12 回行ったときの ^{14}C 濃度は 1.2163 ± 0.003 である。一方、現在の大気 CO_2 の ^{14}C 濃度は 1.05 ± 0.01 程度である。このことから、12 回折り返し鍛錬のあとでも大気 CO_2 の混入は無視できることが分かる。この結果から、炭素安定同位体比の変動は大気 CO_2 の影響によ

って変動しているわけではないと考えられる。

次に考えられる原因として鍛錬工程において、鉄中の炭素を除去する際に軽い同位体が優先的に除去される同位体分別の可能性が考えられる。鋼の表面では、炭素が酸素と結合して気化する。その際に、軽い同位体が優先的に除去された結果、鉄塊中に残った炭素の炭素安定同位体比が重くなったと考えられるが、更なる慎重な検討が必要と考えられる。このように、炭素安定同位体の解析は、まだ不明な点が多い鉄製遺物の製作工程の解明に繋がると期待される。

Table 3 Results of ^{14}C concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ values for the samples collected from the iron smelting experiment at Shimanto, Kochi prefecture.

Sample		Sample	Carbon				Lab code
Nr	Sample name ^a	Amount [mg]	yield [mgC]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	R [$(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sa}}/(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{st}}$]	[NUTA2-]	
1	Limestone-D	36.87	3.62	4.8±0.1	0.0052±0.0002	18069	
2	Limestone①-1	38.26	4.03	4.1±0.1	0.0049±0.0001	18025	
3	Limestone①-2	39.25	4.14	4.1±0.1	0.0054±0.0002	18070	
4	Charcoal①-outermost ring-1	7.48	4.91	-29.0±0.1	1.110±0.004	18026	
5	Charcoal①-outermost ring-2	7.71	6.44	-28.5±0.1	1.110±0.004	18071	
6	Charcoal①-medium ring-1	7.19	6.21	-26.6±0.1	1.184±0.006	18027	
7	Charcoal①-innermost ring-2	6.73	5.62	-26.6±0.1	1.189±0.004	18072	
8	Charcoal①-innermost ring-1	7.11	5.96	-28.1±0.1	1.170±0.004	18028	
9	Charcoal①-innermost ring-2	7.18	5.71	-27.2±0.1	1.217±0.004	18073	
10	Charcoal②-outermost ring-1	7.05	5.29	-29.1±0.1	1.124±0.004	18029	
11	Charcoal②-outermost ring-2	7.47	5.28	-29.1±0.1	1.138±0.004	18074	
12	Charcoal②- medium ring -1	6.51	5.44	-27.7±0.1	1.130±0.004	18032	
13	Charcoal②- medium ring -2	6.73	5.54	-27.7±0.1	1.133±0.004	18075	
14	Charcoal②-innermost ring-1	6.25	5.31	-26.2±0.1	1.280±0.004	18033	
15	Charcoal②-innermost ring-2	6.86	5.71	-27.8±0.1	1.276±0.004	18076	
16	Soil-1	1420.91	1.45	-25.0±0.1	0.304±0.001	18034	
17	Soil-2	1481.61	1.30	-25.1±0.1	0.220±0.001	18077	
18	Iron sand-1	3581.46	0.73	-22.0±0.1	0.937±0.003	18035	
19	Iron sand-2	4019.21	0.55	-22.1±0.1	0.933±0.004	18080	
20	Iron①-1	2522.44	2.64	-28.3±0.1	1.218±0.004	18036	
21	Iron①-2	1434.82	2.43	-30.5±0.1	1.234±0.004	18037	
22	Iron①-3	1857.59	2.49	-25.2±0.1	1.188±0.005	18081	
23	Iron①-4	2253.33	2.69	-30.0±0.1	1.225±0.004	18082	

24	Iron①-5	2473.49	3.28	-28.1±0.1	1.200±0.004	18083
		<Av.>		-28.4±1.9	1.213±0.017	
25	Iron②-1	1786.38	3.92	-32.5±0.1	1.232±0.004	18041
26	Iron②-2	1979.27	3.69	-33.4±0.1	1.234±0.004	18042
27	Iron②-3	1445.49	4.19	-31.1±0.1	1.254±0.004	18089
28	Iron②-4	1689.61	4.05	-34.3±0.1	1.240±0.004	18090
29	Iron②-5	2391.91	3.51	-31.3±0.1	1.257±0.004	18091
		<Av.>		-31.7±0.5	1.244±0.011	
30	Iron③-1	1547.83	2.52	-32.4±0.1	1.247±0.004	18039
31	Iron③-2	1926.83	3.77	-32.3±0.1	1.254±0.004	18040
32	Iron③-3	1730.39	3.45	-31.1±0.1	1.265±0.004	18084
33	Iron③-4	2500.89	3.76	-31.6±0.1	1.255±0.004	18085
34	Iron③-5	2438.48	3.99	-31.4±0.1	1.261±0.004	18088
		<Av.>		-32.5±1.2	1.256±0.006	

Table 4 Results of ^{14}C concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ values for the samples collected from the blacksmith experiment at Shimanto, Kochi prefecture.

Sample Nr	Sample name ^a	Sample	Carbon		R [$(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sa}}/(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{st}}$]	Lab code [NUTA2-]
		amount [mg]	yield [mgC]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]		
1	Coke-1	19.52	3.81	-24.8±0.1	0.0045±0.0001	18009
2	Coke-2	18.36	3.28	-25.1±0.1	0.0043±0.0001	18010
3	Refined Iron1-0	1795.34	3.43	-26.4±0.1	1.1921±0.0039	18011
4	Wrought iron 1-4	1033.09	3.98	-19.7±0.1	1.2099±0.0039	18012
5	Wrought iron1-8	2746.78	3.32	-19.5±0.1	1.2171±0.0039	18014
6	Wrought iron1-12	2189.41	4.31	-18.1±0.1	1.2163±0.0039	18015
7	Refined Iron-coke-0	2343.53	3.54	-19.1±0.1	1.1890±0.0039	18016
8	Wrought iron-coke-4	2972.410	3.42	-19.1±0.1	1.1148±0.0037	18017
9	Wrought iron-coke-8	2439.23	3.39	-19.7±0.1	1.1456±0.0037	18018
10	Wrought iron-coke-12	3324.27	2.46	-21.2±0.1	1.0152±0.0034	18019
11	Refined Iron3-0	1763.96	3.09	-25.8±0.1	1.2544±0.0040	18020
12	Wrought iron 3-4	1777.54	3.55	-18.9±0.1	1.2547±0.0040	18022
13	Wrought iron 3-8	1650.98	3.34	-14.7±0.1	1.2580±0.0060	18023
14	Wrought iron 3-12	3979.29	2.61	-18.1±0.1	1.2526±0.0041	18024

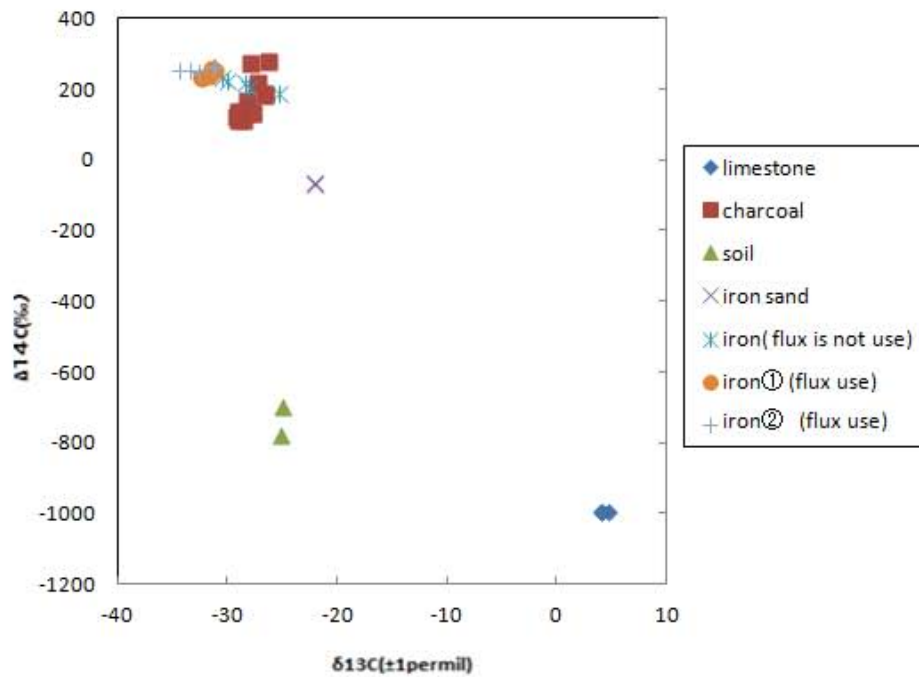


Fig. 3 Comparison of ^{14}C concentration of the samples used for the iron smelting experiment, and corresponding carbon stable isotope ratio.

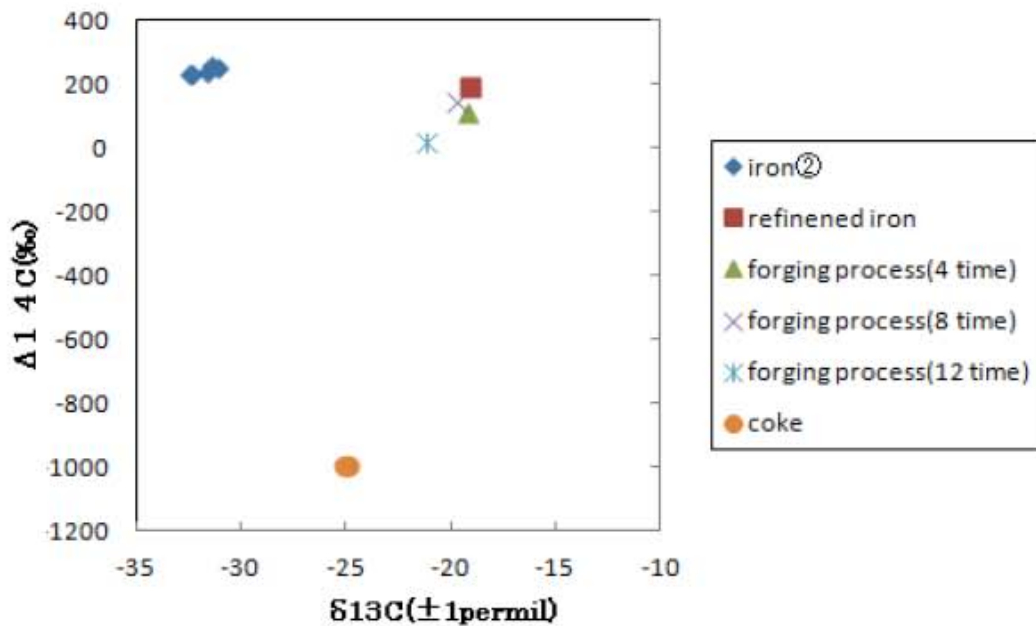


Fig. 4 Comparison of ^{14}C concentration of the samples used for the blacksmith experiment in the 2nd smelting run with flux, CaCO_3 , and corresponding carbon stable isotope ratio.

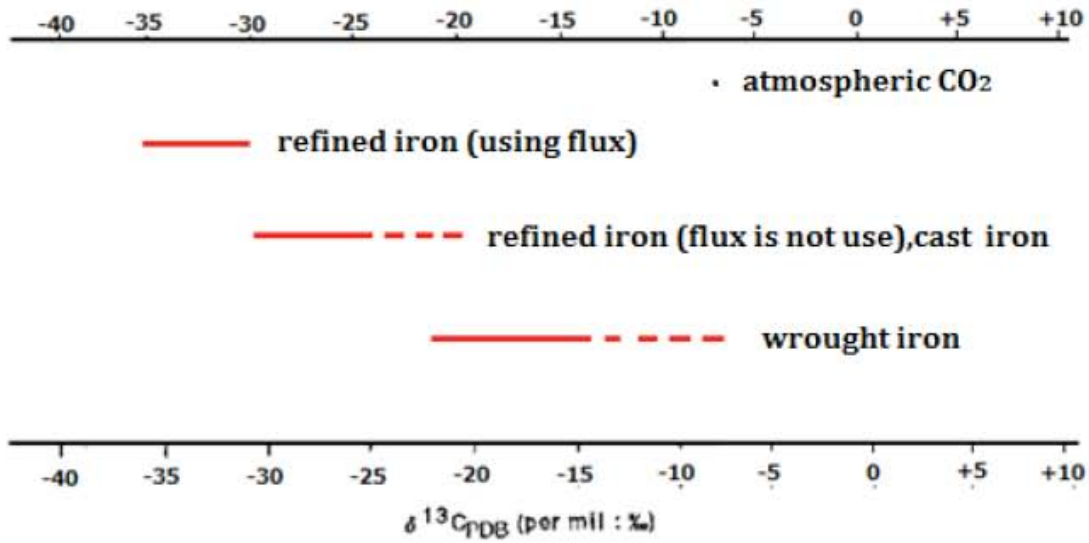


Fig. 5 Change of the carbon stable isotope ratio depending on iron production process

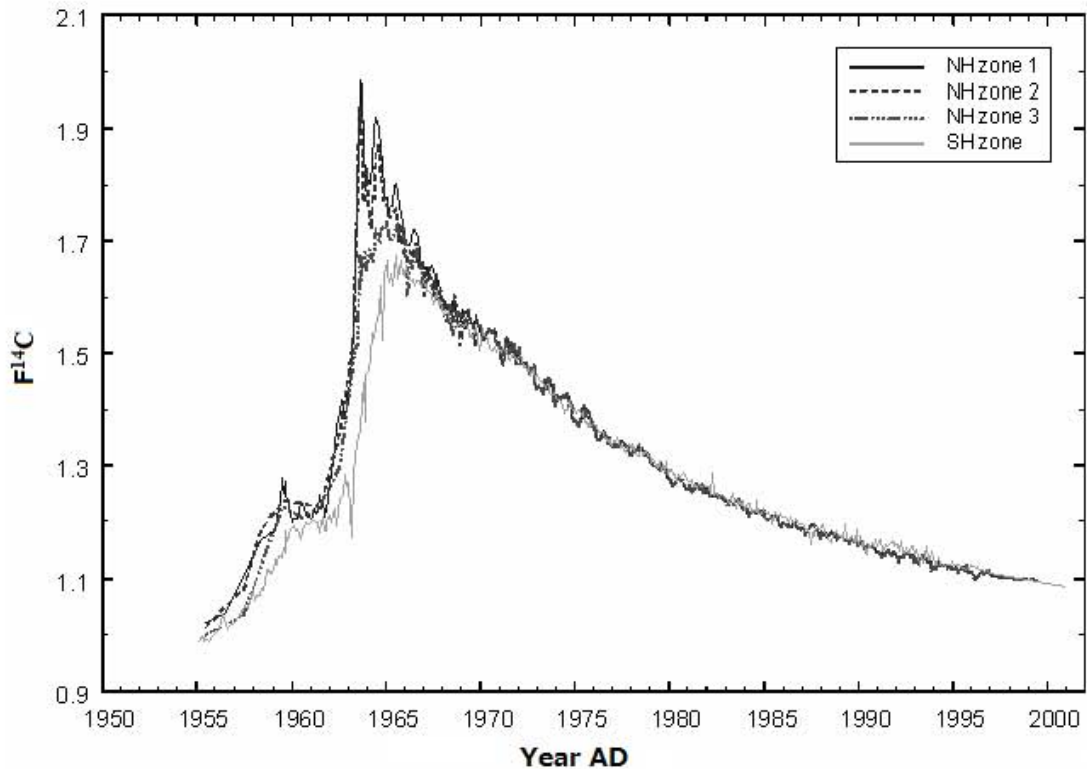


Fig. 6 Compiled atmospheric ¹⁴C concentration curve for 4 different zones (NH zones 1-3, and the SH zone) used for age calibration.

5. 考古学的年代が明確である鉄製遺物の ^{14}C 年代測定

5-1. 考古遺跡出土の鉄関連遺物試料

考古学的に年代が明確な遺跡から出土した鉄塊および木炭、鉄製品の ^{14}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}C 年代の信頼性を検証することを目的として以下の試料を用いた。

5-1-1. 岩手県橋野高炉跡出土試料

橋野高炉跡は岩手県釜石市に所在する 1858 年から 1894 年まで操業していた日本近代製鉄の先駆けともいえる遺構である。遺構には高炉跡や採掘場等、製鉄に関連する遺跡がまとまって検出されている。本研究では一番高炉出土鉄塊 6 点と集積場より出土した木炭 8 点を用いた。

5-1-2. 北海道の鉄関連考古資料

北海道道標町に所在する 14~16 世紀の遺跡(カリカリウス)より出土した鉄鍋 2 点、釧路市に所在する 14~16 世紀の遺跡(ヌサマイ)より出土した鉄鍋 2 点、以上 4 点を用いた。

5-2. 試料採取および分析法

製鉄関連遺物として橋野高炉跡出土遺物(製錬鉄塊:6 点、木炭:8 点)14 点、鉄鍋関連遺物 4 点の計 18 点である。 ^{14}C 年代および $\delta^{13}\text{C}$ 測定のための試料調製は、3-3. に示したとおりである。

5-3. 結果及び考察

橋野高炉跡遺跡から出土した鉄塊および木炭の ^{14}C 年代と炭素安定同位体比の測定結果を Table 5 に示した。これらの試料の較正年代は、1600~1900 cal AD を示している。ここで図を見てみると、橋野高炉跡出土の鉄塊および木炭の ^{14}C 年代は互に誤差範囲内で一致する結果となった。両者の較正年代は 1600~1900 cal AD の広範囲に広がっている。これは、 ^{14}C 年代を暦年代に較正する際に、 ^{14}C 年代-暦年代較正曲線がでこぼこしているため、1 つの ^{14}C 年代の較正暦年代が複数の暦年代範囲に分布してしまったと考えられる (Fig. 7)。しかし、遺跡の操業期間が 1858-1894 cal AD であることを考えれば鉄の年代測定結果は考古学的な編年と一致する結果となる。

Table 5 The results of ^{14}C ages and $\delta^{13}\text{C}$ for charcoal and iron remains excavated at the Hashino blast furnace, Kamaishi, Iwate prefecture.

Sample	Sample	Sample	Carbon	$\delta^{13}\text{C}$	^{14}C age	Calibrated age range	Lab.
	name	amount	yield				Code#

code		[mg]	[mgC]	[‰]	[BP]	[calAD]	(NUTA2-)
Nr							
1	Charcoal	2.81	1.95	-26.1±0.1	157±26	1666-1707(16.6)	16128
	No.1-1					1720-1785(37.3)	
						1795-1826(10.8)	
						1832-1883(12.4)	
						1914-1953(18.3)	
2	Charcoal	2.62	1.76	-26.1±0.1	194±26	1651-1687(22.5)	16129
	No.1-2					1731-1809(53.4)	
						1927-1955(19.4)	
3	Charcoal	2.71	1.77	-25.4±0.1	138±25	1670-1710(15.8)	16132
	No.2-1					1717-1779(25.4)	
						1798-1891(38.4)	
						1909-1943(15.8)	
4	Charcoal	2.61	1.83	-25.4±0.1	141±26	1669-1710(16.0)	16133
	No.2-2					1717-1780(27.3)	
						1797-1891(36.0)	
						1909-1945(16.1)	
5	Charcoal	2.49	1.73	-26.7±0.1	129±25	1678-1765(34.3)	16134
	No.3-1					1772-1777(1.0)	
						1799-1894(45.1)	
						1906-1940(15.0)	
6	Charcoal	2.56	1.76	-26.7±0.1	141±26	1669-1710(16.0)	16135
	No.3-2					1717-1780(27.3)	
						1797-1891(36.0)	
						1909-1945(16.1)	
7	Charcoal	3.12	2.14	-26.8±0.1	136±26	1672-1779(40.2)	16110
	No.4-1					1798-1892(39.8)	
						1908-1943(15.4)	
8	Charcoal	3.21	2.19	-26.8±0.1	158±26	1665-1706(16.7)	16136
	No.4-2					1720-1785(38.0)	
						1795-1819(10.6)	
						1832-1882(11.7)	
						1915-1953(18.5)	

9	Iron NO.4-1	1618.87	4.857	-26.4±0.1	201±27	1650-1684(25.3)	16145
						1735-1806(51.7)	
						1930-1954(18.4)	
10	Iron NO.4-2-1	1916.13	18.746	-26.2±0.1	155±26	1666-1701(16.6)	16125
						1720-1784(36.2)	
						1796-1826(10.9)	
						1832-1884(13.6)	
11	Iron NO.4-2-2	1615.2	6.823	-26.6±0.1	192±27	1650-1690(22.3)	16137
						1729-1810(53.7)	
						1925-1955(19.4)	
12	Iron NO.4-3-1-1	1722.54	5.81445	-26.0±0.1	156±27	1666-1707(16.6)	16116
						1719-1785(36.0)	
						1795-1826(11.1)	
						1832-1885(13.6)	
13	Iron NO.4-3-1-2	1722.54	5.81445	-27.0±0.1	158±26	1665-1706(16.7)	16126
						1720-1785(38.0)	
						1795-1819(10.6)	
						1832-1882(11.7)	
14	Iron NO.4-3-2	1.672	2.605	-26.6±0.1	141±26	1669-1710(16.0)	16138
						1717-1780(27.3)	
						1797-1891(36.0)	
						1909-1945(16.1)	

鉄鍋関連遺物の ^{14}C 年代の測定結果を Table 6 および Fig. 7 に示した。ここで図を見ても、鉄鍋の ^{14}C 年代は考古学的に推定されている年代とほぼ一致している。また、これらの試料の較正年代は、カリカリウス 45-1、カリカリウス 1-1、幣舞-39 の推定されている年代とほぼ一致する結果となった。しかし、幣舞-43 については考古学的に推定されている年代と ^{14}C 年代は一致しなかった。 ^{14}C 測定結果から幣舞-43 については、考古学的に推定されている年代よりも後世に作られた製品であると推定される。

Table 6 Results of ^{14}C dating for iron-pot samples collected from the archeological sites at Dohyo-cho, Hokkaido.

sample code Nr	Sample name	Sample amount [mg]	Carbon yield [mgC]	$\delta^{13}C$ [‰]	^{14}C age [BP]	Calibrated age range [calAD]	Lab.Code# (NUTA2-)
1	Karikari Usu	426	2.68	-23.8±0.1	551±26	1916-1966(38.4) 1888-1431(67.0)	16141
2	Karikariusu 45-1	809	6.93	-23.0±0.1	868±26	1048-1090(13.2) 1121-1140(3.7) 1148-1226(77.7) 1284-1241(0.6) 1248-1261(0.3)	16142
3	Nusamai43	418	6.44	-25.4±0.1	261±25	1522-1574(21.4) 1628-1670(62.2) 1761-1799(10.9) 1947-1968(0.9)	16143
4	Nusamai39	238	1.49	-24.6±0.1	539±37	1310-1360(34.3) 1386-1441(61.1)	16144

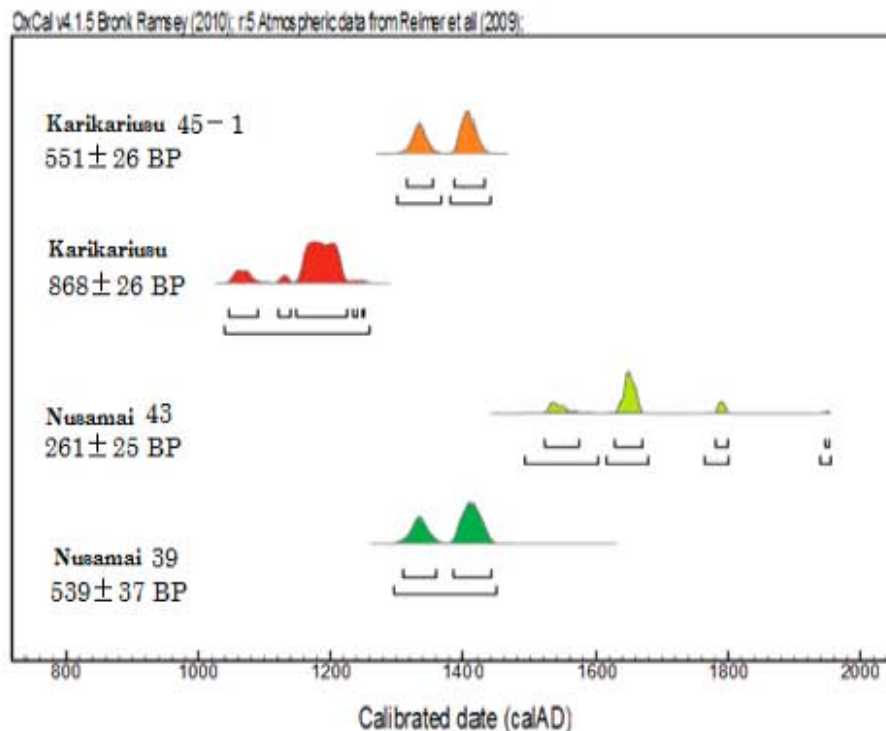


Fig 7 Calibrated ages of iron-pot samples

6. 結論

AMS法による鉄製品の ^{14}C 年代測定法を確立し、鉄製品に直接的な年代値を付与することを目的として研究を実施した。以下のことが明らかになった。

- (1) 製錬実験によって、製造された鉄素材に含まれる炭素は、フラックスを使用した場合でも、その影響を受けずに、最後に製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。
- (2) 精錬鍛冶実験において、精錬に使用された木炭及び精錬鍛冶工程で得られた鉄塊中炭素の ^{14}C 測定によって、精錬鉄中の炭素履歴は、精錬工程の際に用いられた木炭に置き換えられることが分かった。しかし鍛錬工程については、最後に鍛錬した時に使用された燃料の炭素（本実験ではコークスを用いた）が、精錬のときに使用された木炭と徐々に置換することが明らかとなった。すなわち、最後に鍛錬した時に使用した燃料炭素と精錬したときに使用した木炭に由来する炭素が、鍛錬の後に得られる鉄塊中に混合して存在する。
- (3) これまでの精錬・鍛錬実験を通して得られた成果とあわせて、鉄素材中の炭素は、各製作工程ごとに用いた燃料炭素の影響を受けて、鉄素材中の炭素が置換される。そこで、鉄素材に内在する炭素を抽出して ^{14}C 年代測定をおこなうことにより、鉄素材に直接的に年代を付与できる可能性がある。但し、鍛錬鍛冶では、炭素の置換が完全ではないため、鍛錬鍛冶を経た後の鉄塊試料の ^{14}C 年代値の解釈には注意が必要である。
- (4) 鉄素材の製作工程（製錬・精錬鍛冶・鍛錬鍛冶）における炭素安定同位体比を調べた結果、用いる材料や加工工程によって特有の炭素安定同位体比を示すことが明らかになった。このことを利用して、鉄製遺物の操業工程を解明できる可能性がある。

以上のことから、本研究で用いた抽出法で鉄製遺物から抽出した炭素について ^{14}C 年代測定を行うことで、鉄製遺物に対して年代を直接付与することができる可能性が示された。また、炭素安定同位体比の測定を行うことで、鉄製遺物の操業工程を解明できる可能性もある。

謝辞

本研究を行うにあたり、岩手県立博物館の赤沼英男博士には貴重な鉄遺物試料を提供して頂いた。岩手県宮古市教育委員会の長谷川誠、鎌田祐二の両氏には、たたら製鉄復元実験において、原料や生産した鉄塊試料を提供して頂いた。高知県四万十市のたたら製鉄・古式工房くろがねの林 信哉氏にはたたら製鉄実験および鍛冶実験を行って頂いた。名古屋大学全学技術支援センターの教育・研究技術支援室の鈴木和司、松下幸司の

両氏には試料の加工をして頂いた。また、名古屋大学年代測定総合研究センターの皆様には数多くのご助言をいただいた。この場を借りて、篤くお礼申し上げます。

参考文献

- Andrea C, John R, Jeffrey W. 2003. Using Radiocarbon Dating to Establish the Age of Iron-Based Artifacts. An Article from May 2003JOM: A Hypertext-Enhanced Article.
- Chcoun MK, Kim JC, Kang J, Kim IC, Park JH, Song YM. 2001. Pretreatment of iron artifacts at SNU-AMS. *Radiocarbon*43(2A):217-9.
- Cook AC, Wadsworth J, Southon JR, 2001. AMS radio carbon dating of ancient iron artifacts :a new carbon extraction method in use at LLNL. *Radiocarbon* 43 (2A):221-7.
- Cook AC, Wadsworth J, Southon JR, van der Merwe NJ.2003a.AMS radiocarbon dating of rusty iron. *Journal of Archaeological Science* 30(1):95-102.
- Cook AC, Southon JR, Wadsworth J. 2003b. Using radiocarbon dating to establish the age of iron-based artifacts. *Journal of Metallurgy*55(5):15-22.
- Craddock PT, Wayman ML, Jull AT.2002. The radiocarbon dating and authentication of iron artifacts *Radiocarbon* 44(3):717-32.
- 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.
- Huls CM, Grootes PM, Nadeau Mj, Bruhn F, Hasselberg P, Erlenkeuser H. Forthcoming. AMS radiocarbon dating of iron artifacts. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*.
- Hiroki E, Toshio N, Hiroki Oda, Tetsuya Yamada, Toshio Tsukamoto. 2004. AMS ¹⁴C dating of iron artifacts: development and application. *Radiocarbon* 46(1): 219-230.
- Hua, Q. and Barbetti, M. (2004) Review of tropospheric bomb ¹⁴C data for carbon cycle modeling and age calibration purposes. *Radiocarbon* 46:1273-1298.
- 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 ¹⁴C measurement. *Radiocarbon* 35(2):295-300

- Nakamura T, Hirasawa M, and Igaki K. 1995 AMS Radiocarbon Dating of Ancient Oriental Iron Artifacts at Nagoya University, *Radiocarbon* 37(2):629-636
- Nakamura T, Hirasawa M, Igaki K. 1995. AMS Radiocarbon dating of ancient oriental iron artifacts at Nagoya University. *Radiocarbon* 37(2):629-36.
- Nakamura T, Niu E, Oda H, Ikeda A, Minami M, Takahashi AH, Adachi M, Pals L, Gottdang G, Suya N. 2000 The HVEE Tandetron AMS system at Nagoya university. The HVEE Tandetron AMS system at Nagoya University. *Nuclear Instruments and Methods in physics Research B* 172:52-7.
- Oda H, Nakamura T, Furukawa M. 1999 A wet method of carbon extraction from iron artifacts for ^{14}C age measurement with AMS. *journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry* 239:561-4.
- Ono N, Sano M, Kuwabara M, Nakamura T, Oda H, Hirasawa M. 1999. Metallurgical and chronological studies on processing of ancient iron artifacts. Summaries of Researches Using AMS at Nagoya University X: 77-86. In Japanese with English abstract.
- Reimer, P.J. et.al. (2009) Intcal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP, *Radiocarbon* 51(4):1111-1150.
- Stuiver M, G.W. Person (1993), High-precision bidecadal calibration of the radiocarbon Time Scale. AD 1950-500 BC and 2500-6000 BC, *Radiocarbon* 35(1):1-23.
- Stuiver M, Reimer P.J., Bard J.W. Beck J.W. Burr G.S., Hughen K.A., Kromer B, McCormac G, van der Plicht J. and Spurk M., (1998) INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24000-0 calBP., *Radiocarbon* 40(3):1041-1083.
- Stuiver M, A Polach H. 1977. Discussion reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon* 19(3):355-363
- Van der Merwe NJ, Stuiver M. 1968. Dating iron by the carbon -14 method. *Current Anthropology* 9:48-53.
- Wadsworth J, R. Lesuer D. 2000. Ancient and modern laminated composites-from the Great Pyramid of Gizeh to Y2K. *Materials Characterization* 45(2000):289-313
- Yamada T, Tsukamoto T, Ono N, Oda H, Nakamura T. 1999. Verifications of ^{14}C age measuring theories of iron products by an iron-manufacturing experiment and views through the experiment. Summaries of Researches Using AMS at Nagoya University X:87-96. (in Japanese English abstract).
- Yamada T, Tsukamoto T, Oda H, Nakamura T. 2001. Radiocarbon dating of iron manufacture remains. Summaries of Researches Using AMS at Nagoya University XII:103-12. (in Japanese with English abstract).
- Yamada T, 2001. Report of Grant-in-Aid for scientific Research [Grant-in-Aid for

Scientific research(C)]:60-3. (in Japanese).

Yamada T, 2007. Report of Grant-in-Aid for scientific Research. The radiocarbon dating of ancient iron articles by accelerator mass spectrometer method development and application. [Grant-in-Aid for Scientific research (C)]. (in Japanese).

Yokoi T, Nakamura T. 1998. AMS ^{14}C dating of iron artifacts and other samples related with ancient iron production in Aichi Prefecture. Summaries of Researches Using AMS at Nagoya University IX:18-26. (in Japanese with English abstract).

Yoshida K. 1992. Measurement of ^{14}C age by accelerator mass spectrometry. Bulletin of the National Museum of Japanese History 38:171-98. (in Japanese with English abstract).