

鉄製品の放射性炭素年代測定と試料調製
Radiocarbon dating of iron artifacts and sample preparation

中村俊夫^{1*}・太田友子¹・山田哲也²

Toshio Nakamura¹, Tomoko Ohta¹ and Tetsuya Yamada²

¹名古屋大学年代測定総合研究センター, ²元興寺文化財研究所

¹Center for Chronological Research, Nagoya University, ²Gangoji Institute for Cultural Properties

* Correspondence to: Toshio Nakamura; E-mail : nakamura@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

It is well known that age of ancient iron artifacts can be measured by using carbon contained in the iron artifacts. A RF furnace has been normally used to melt and oxidize the iron artifacts and to extract carbon from them as a form of CO₂. This method, however, requires an expensive equipment and takes time for carbon extraction. As an another method, normal quartz tube is used for metal iron combustion at the temperature of 1000°C for about 15 hours. We tested the quartz tube method of metal iron combustion successfully for metal iron in fine fragment forms. Almost 100% recovery was attained when metal iron weight is less than 15% of CuO that is used as an oxidizer. As a second stage of our experiment, we are planning to combust a big lump of metal iron.

Keywords: ancient iron artifact; carbon extraction; RF furnace; heating iron in quartz tube; ¹⁴C dating; AMS

キーワード: 古代鉄製品, 炭素抽出, 高周波加熱熱炉, 石英管封管法; 放射性炭素年代測定, 加速器質量分析

1. はじめに

古代の鉄製品の製作年代は、鉄中の炭素についての放射性炭素年代測定から推定されている。古代の製鉄は、砂鉄や鉄鉱石などの酸化鉄を木炭の燃焼により高温にして、CやCOにより、鉄に結合している酸素を分離させる方法で行われた。製鉄では、たくさんの木炭を消耗することから、炭焼きにより作られた木炭はほとんど直ぐに使用される。従って、古代の鉄製品中に残っている炭素は、製鉄や鉄製品を製作する際に用いられた木炭の残留物と考えられ、残留炭素を抽出し、¹⁴C年代測定を行うことで製鉄や鉄製品製作が行われた時期を推定することが出来る (Cresswell 1992; Igaki et al. 1994; Nakamura et al. 1995; 小野ほか 1998)。

これまでの鉄中の炭素抽出は、高周波加熱炉 (写真 1) を用いて、高周波加熱と同時に酸素と金属鉄との酸化発熱反応で高温にして金属鉄を熔融して、金属鉄中の炭素を二酸化炭素として回収することが一般的に行われてきた (Igaki et al. 1994; Nakamura et al. 1995; 小野ほか 1998; 近藤・中村 2012)。しかしこの方法では、加熱炉装置と CO₂ の分離・抽出真空ラインが必要となり、更に手間のかかる実験となる。最近では、封管法による鉄中炭素の抽出 (Huls et al. 2004; Cook et al. 2001) の研究が進んできている。そこで、名古屋大学の AMS 施設でも、この封管法による鉄中の炭素抽出の検討を開始した。名古屋大学では、高周波加熱炉を用いた鉄中炭素の回収技術確立しており、

高周波加熱炉を用いる方法と結果を比較することで研究を実質的に推進できる。今回は、予備実験として、炭素含有率が明らかな鉄試料について、封管法を適用して CO_2 を抽出しその ^{14}C 濃度（年代）を測定した結果を報告する。



写真1 高周波加熱炉と CO_2 回収用の真空ライン

2. 鉄試料

実験に用いた鉄試料は、金属鉄から内部に含まれる炭素が出やすいように、削り状の金属鉄を選別した。まず、名古屋大学が所有する高周波加熱炉（HF-10）のメーカーである LECO 社が提供している削り状の“標準鉄 501-938”，日本鉄鋼連盟が提供している削り状の“炭素鋼 030-7”，及び市販の丸棒である“炭素鋼 S55C”を用いた（写真2）。鉄の丸棒については、名古屋大学全学技術センターの鳥居龍晴技術専門員に削り状の鉄片を作製していただいた。通常の旋盤による削りクズのような状態である。これを、1cm 程度の長さに切断して用いた。鉄試料の前処理として、アセトンを用いて超音波洗浄を繰り返し、90°C で乾燥・保存した。



写真2 炭素回収実験に用いた金属鉄試料

2. 実験

封管して鉄試料を燃焼して鉄中の炭素を CO_2 として回収する際の加熱温度として, Huls et al. (2004) や Cook et al. (2001) は石英の軟化温度に近い 1000°C まで昇温させている. そこで, 外径 9mm の石英管に前処理を終えた削り状の金属鉄を封入して加熱することにした. 助燃剤の酸化銅は, 鉄試料の重量の 2 倍強を用いた. 外径 9mm の石英管に直接鉄試料を入れて加熱すると, 鉄と石英が反応して, 石英管にヒビが入って燃焼ガスが失われることが判明した. そこで, 図 1 のように, 外径 6 mm の石英管を inner tube として用いた.



図 1 金属鉄, 酸化銅と 6mm 及び 9mm 外径の石英管のセットアップ図

今回行った鉄試料からの炭素回収実験の諸条件を表 1 に示す. 上記の 3 種類の鉄試料について, 試料鉄を同量用いて再現性をみることにし, また鉄試料の量を変えて回収率の変化をみることにした.

試料鉄と助燃剤酸化銅を入れて石英管を封じきったあと, 全ての試料について 1000°C で 15 時間加熱した.

燃焼ガス中の CO_2 精製・回収は, 通常の木炭・木片等の試料に場合と全く同様に行った(中村 2001). 次に, 得られた CO_2 について, 通常の方法でグラファイトを作製し, 名古屋大学のタンデトロン加速器質量分析計を用いて, その ^{14}C 濃度(見かけの年代)を測定した.

3. 実験結果と考察

細かく刻んだ金属鉄については, 封管法により金属鉄中に含まれる炭素を CO_2 として回収できることを確認できた.

表 1 に CO_2 の回収量(炭素に換算して示す), 回収率が 100%であると仮定して時の各試料の炭素含有率の計算値, 試料提供者が示した炭素含有率から算出される炭素回収率を示す. 約 1.5g の酸化銅に対して, 用いられる鉄試料の量が 0.25g 以下の場合, 炭素の回収率はほぼ 100%となっている. 鉄試料の量が 0.5g を超えると炭素回収率は 90%以下になることがわかる.

試料鉄 S55C について, 得られた CO_2 から, 通常の方法でグラファイトを作製し, その ^{14}C 濃度

(見かけの年代)を測定した。その結果を表 2 に示す。測定された炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) は、通常の木炭の値と調和的である。また、得られた ^{14}C 年代も、試料調製されたブランク試料 (通常、化学合成されたシュウ酸、キシダ化学 (株) 製の特級シュウ酸 (2 水和物) 試薬 (57952) を用いている) について得られている値と調和的である。すなわち、特段の現代炭素による試料汚染は認められない。

表 1 金属鉄試料からの炭素回収結果

試料番号	炭素含有率(%)	外側 CuO (g)	内側 CuO (g)	鉄試料 (g)	炭素回収量(mg)	炭素/鉄 (%)	炭素回収率 (%)
S55C-1	0.55	1.00	0.50	0.50	2.37	0.47	86
S55C-2	0.55	1.05	0.51	0.51	2.42	0.48	87
S55C-3	0.55	1.05	0.50	0.25	1.37	0.55	99
Fe501-938-1	3.04	1.01	0.51	0.145	4.43	3.05	100
Fe501-938-2	3.04	0.98	0.54	0.121	3.70	3.06	101
Fe501-938-3	3.04	1.02	0.52	0.059	1.83	3.08	101
Fe030-7-1	0.196	1.09	1.05	1.04	1.52	0.15	75
Fe030-7-2	0.196	1.00	1.01	1.01	1.51	0.15	76
Fe030-7-3	0.196	1.02	1.08	0.63	1.11	0.18	90

表 2 炭素鋼から抽出された CO_2 の ^{14}C 年代

試料番号	炭素含有率(%)	外側 CuO (g)	内側 CuO (g)	鉄試料 (g)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	^{14}C age (BP $\pm 1\sigma$)	Lab. Code (NUTA2-)
S55C-1	0.55	1.00	0.50	0.50	-24.8	36699 $\pm$ 213	19576
S55C-2	0.55	1.05	0.51	0.51	-24.7	38814 $\pm$ 263	19577
S55C-3	0.55	1.05	0.50	0.25	-25.6	36031 $\pm$ 219	19578

4. まとめ

今回実施した金属鉄試料に含まれる炭素の抽出実験の結果、及び今後の検討課題として、以下の点が明らかとなった。

- 封管法で鉄試料中の炭素が抽出できる。(炭素回収率：75%~100%)
- 鉄試料の量が少ないほど、炭素回収率は高い。(鉄試料の重量が酸化銅の 15%以下の場合には炭素回収率は 100%に達する。
- 表面積/体積比の高い微粒子や削り状では、鉄中炭素の回収ができることが明らかとなった。今後、比が低い鉄塊の場合をテストする必要がある。
- ^{14}C 年代については、高周波加熱炉法と比較する必要がある。

謝辞

鉄試料の準備において、名古屋大学全学技術センターの鳥居龍晴技術専門員には大変お世話になった。また、本研究は、平成 24-25 年度科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究 (課題名：古代鉄試料の放射性炭素年代測定のための試料調製法の簡便化、代表者：名古屋大学教授 中村俊夫、課題

番号：24652155) の援助により行われた。ここに記して、感謝致します。

参考文献

- Cook A.C., Wadsworth J., Southon J.R. (2001) AMS radio carbon dating of ancient iron artifacts: a new carbon extraction method in use at LLNL. *Radiocarbon* 43 (2A):221-7.
- Cresswell R.G. (1992) Radiocarbon dating of iron artifacts. *Radiocarbon* 34(3): 898-905.
- Enami H., Nakamura T., Oda H., Yamada T., Tsukamoto T. (2004) AMS ^{14}C dating of iron artifacts: development and application. *Radiocarbon* 46(1): 219-230.
- Huls C.M., Grootes P.M., Nadeau M.J., Bruhn F., Hasselberg P., Erlenkeuser H. (2004) AMS radiocarbon dating of iron artifacts. *Nucl. Instru. and Meth. B* 223-224, 709-715.
- 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.
- 近藤宏樹・中村俊夫 (2012) 加速器質量分析計を用いた鉄製遺物の ^{14}C 年代測定に関する基礎研究. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XXIII, 97-118.
- Nakamura T., Hirasawa M., Igaki K. (1995) AMS Radiocarbon dating of ancient oriental iron artifacts at Nagoya University. *Radiocarbon* 37(2): 629-36.
- 中村俊夫 (2001) 放射性炭素年代測定とその高精度化. *第四紀研究*, 40(6), 445-459.
- 小野直俊・桑原 守・佐野正道・平出正孝・中村俊夫・小田寛貴・平沢政広 (1988) 古代鉄の製法技術に関する冶金学のおよび年代学的考察. 名古屋大学古川総合研究資料館報告. 14, 27-35.