

## $^{14}\text{C}$ 年代測定用鉄試料からの湿式炭素抽出法

小田寛貴<sup>1)</sup>，中村俊夫<sup>2)</sup>，古川路明<sup>1)</sup>

1)名古屋大学理学部，2)名古屋大学年代測定資料研究センター

### <はじめに>

放射性炭素年代測定法は，大気中二酸化炭素に起源をもつ炭素含有物について年代測定が可能であり，適用範囲が現在から約6万年前であることから，考古学的資料について最も有効な理化学的年代測定法である。殊に，加速器質量分析計を用いた方法（AMS：Accelerator Mass Spectrometry）は，必要な炭素の量が数mgと少量であることから，破壊分析に供する量に限度があるような貴重な文化財資料の測定に極めて有効な手段である。また，同測定法は，炭素含有量の低い文化財資料の $^{14}\text{C}$ 年代測定にも有効であることが考えられる。ただしその場合，試料から少量の炭素を，高純度で（現代の大気中 $\text{CO}_2$ などの混入なく），しかも，破壊する資料を少なく抑えるべく，高収率で抽出する前処理法が必要となる。

鉄器は青銅器とともに，弥生時代初期に朝鮮半島からもたらされた。より硬く実用的な鉄器が，青銅器と同時期に輸入されたことから，前者は実用品としての側面を持つ武器・農具・工具として利用され，後者は祭祀用品としての側面を強く帯びるに至った。実用品たる鉄器は，日本の場合，主に砂鉄を木炭で還元することで作製されてきた。このため，鉄器中にはその作製段階で用いられた木炭が極少量ながら含まれていることが知られている。したがって，その炭素を効率よく，かつ，高純度で抽出することができるならば， $^{14}\text{C}$ 年代測定法を鉄器に適用することが可能となると考えられる。

鉄器からの炭素抽出法としては，鉄試料を助燃剤とともに高周波燃焼炉に挿入し，酸素気流中において燃焼を行わせることで，鉄器中の炭素を二酸化炭素の形で鉄と分離する方法（乾式炭素抽出法）が知られている（Nakamura et al. 1995）。しかしながら同抽出法においては，得られた炭素の $^{14}\text{C}$ 年代は測定ごとに大きく異なる値を示し，また，炭素含有量の高い試料ほど，炭素回収率が低いという結果が得られた。このため，乾式炭素抽出法においては，現代の大気中 $\text{CO}_2$ が系内に混入する危険性があることが指摘されていた。しかし同抽出法において，燃焼ライン内の残留大気の除去（燃焼に用いる $\text{O}_2$ ガスによる置換）を徹底して行うことによって，現代炭素の混入が抑えられ，また，燃焼時間を十分にとる（試料2g以下の場合，約3分間）ことによって安定した回収率（約85%）で炭素が抽出されることが判明した。（山田ら 1997）

しかしながら、乾式炭素抽出法には、一回の燃焼に用いることのできる鉄試料が約2gまでであることから、炭素含有量の低い試料については年代測定に供するのに十分な量の炭素が抽出できない場合があること。また、一連の操作を、ほぼ一日休止することなく行う必要がある。といった問題点がある。

そこで本研究においては、鉄試料中のFeのみを選択的に水溶液として溶解させ、残った炭素を捕集する湿式炭素抽出法の確立を行った。

#### < 1. 塩酸を用いた湿式炭素抽出法の検討 >

同抽出法の検討を行うべく、鉄試料として LECO 社製鉄鋼標準試料（炭素含有量4.67%）を用いた。

2N HCl aqによりビーカー内において鉄試料を溶解させた場合、残存する炭素はほとんど器壁に吸着し、これを効率よく回収することは不可能であった。

そのため、6mmφのガラス管に石英綿を充填し、そのうえに鉄試料100~150mgをのせ、ガラス管上端から2N HCl aqを数日かけて流すことによって、Feを溶解させ残存炭素を石英綿上に捕集するという方法をとった。得られた炭素をCuOによって酸化しCO<sub>2</sub>に変換したうえで、その定量を行った。表1に結果を示す。

表1. 塩酸を用いた湿式炭素抽出法

| 試料      | 炭素含有量<br>[%] | 試料の重量<br>[mg] | 収量 (収率)<br>[mg] ( [%]) |
|---------|--------------|---------------|------------------------|
| LECO Fe | 4.67         | 109.34        | 0.939 (18.4)           |
| LECO Fe | 4.67         | 146.89        | 2.57 (37.5)            |
| LECO Fe | 4.67         | 159.45        | 3.33 (44.7)            |

しかしながら、塩酸による同抽出法の場合、

- (1) 炭素粒子の捕集効率が悪い (20~40%)
  - (2) 反応に要する時間が長い
  - (3) 炭素含有率の低い試料の場合、発生するH<sub>2</sub>気泡がガラス管内にとどまり、さらに反応を遅延させる
- といった問題点が挙げられ、<sup>14</sup>C年代測定用の炭素抽出法としては不十分なものであることが示された。

## < 2. 炭素コロイドの電荷決定 >

塩酸による抽出法において、炭素の回収効率が低い原因として、充填した石英綿を通過し得るほどに炭素粒子が小さいことが考えられる。この場合、炭素粒子は塩酸水溶液中においてコロイド粒子として分散しているものとみることができる。一般に、コロイド粒子は帯電して分散していることが知られている。また、炭素コロイドをはじめとする疎水コロイドは、少量の電解質添加によって不安定化され、凝結する性質を有している。疎水コロイドの凝結は、コロイド粒子の電荷と反対の電荷を持つイオンの濃度が高いほど、また、その電荷の価数が大きいほど顕著になる。

本実験では、炭素コロイドの凝結の性質を、正に帯電することで広く知られている  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  コロイドのそれと比較することによって、炭素コロイドの帯電電荷を求めた。

実験で用いた  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、C コロイド溶液は以下の手順に従って調製した。32%  $\text{FeCl}_3$  水溶液約 6.5ml を沸騰する  $\text{H}_2\text{O}$  約 400ml 中にそそぎ込み、得られた溶液をセルロースチューブを用いて透析し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  コロイド溶液とした。また、約 2g の活性炭に少量の水を加えて乳鉢で粉碎した後、加温しペースト状にした。これを約 500ml の水に分散させ、C コロイド溶液とした。

これらコロイド溶液 4ml に、0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10M の塩溶液 —  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$  — 1ml を加え、試験管を振り混ぜた後に静置し、凝結の様子を観察した。結果を表 2 に示す。

表 2. Fe(OH)<sub>3</sub>, Cコロイドの塩溶液による凝結

- : 変化なし

+ : Fe(OH)<sub>3</sub>では溶液の濁りを確認, Cでは上澄みの形成を確認

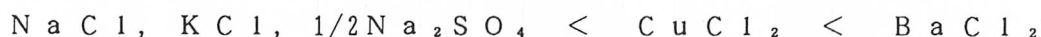
++ : 下端に沈澱を確認

| 塩                               | 濃度<br>[M] | 静置時間 [min]               |    |    |    |    |    |       |    |    |    |    |    |
|---------------------------------|-----------|--------------------------|----|----|----|----|----|-------|----|----|----|----|----|
|                                 |           | Fe(OH) <sub>3</sub> コロイド |    |    |    |    |    | Cコロイド |    |    |    |    |    |
|                                 |           | 10                       | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 10    | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| BaCl <sub>2</sub>               | 0.004     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | +  | +  | ++ | ++ | ++ |
|                                 | 0.008     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | +  | ++ | ++ | ++ | ++ |
|                                 | 0.012     | -                        | -  | +  | +  | +  | +  | -     | +  | ++ | ++ | ++ | ++ |
|                                 | 0.016     | +                        | +  | +  | +  | +  | +  | +     | +  | ++ | ++ | ++ | ++ |
|                                 | 0.020     | +                        | +  | +  | ++ | ++ | ++ | -     | +  | ++ | ++ | ++ | ++ |
| KCl                             | 0.004     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | -  | -  | -  | -  |
|                                 | 0.008     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | -  | -  | +  | +  |
|                                 | 0.012     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | -  | +  | +  | ++ |
|                                 | 0.016     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | +  | +  | +  | ++ |
|                                 | 0.020     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | +  | +  | ++ | ++ |
| NaCl                            | 0.004     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | -  | -  | -  | -  |
|                                 | 0.008     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | -  | -  | +  | +  |
|                                 | 0.012     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | -  | +  | +  | +  |
|                                 | 0.016     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | -  | +  | +  | +  |
|                                 | 0.020     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | +  | +  | +  | +  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.004     | ++                       | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | -     | -  | +  | +  | +  | ++ |
|                                 | 0.008     | ++                       | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | -     | -  | +  | +  | ++ | ++ |
|                                 | 0.012     | ++                       | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | -     | +  | +  | +  | ++ | ++ |
|                                 | 0.016     | ++                       | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | -     | +  | +  | ++ | ++ | ++ |
|                                 | 0.020     | ++                       | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | -     | +  | +  | ++ | ++ | ++ |
| CuCl <sub>2</sub>               | 0.004     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | +  | +  | +  | ++ |
|                                 | 0.008     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | +  | +  | ++ | ++ |
|                                 | 0.012     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | -  | +  | +  | ++ | ++ |
|                                 | 0.016     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | +  | +  | +  | ++ | ++ |
|                                 | 0.020     | -                        | -  | -  | -  | -  | -  | -     | +  | +  | +  | ++ | ++ |

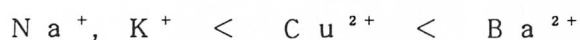
正に帯電したコロイド  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  に対する、各塩の凝結能力を比較すると、  
 $\text{KCl}, \text{NaCl}, 1/2\text{CuCl}_2, 1/2\text{BaCl}_2 < \text{Na}_2\text{SO}_4$   
すなわち、



となり、確かに負の価数に依存する結果が得られた。これに対し、Cコロイドに対する凝結能力の場合、



すなわち、



というイオンの正電荷の価数に依存する結果がえられ、これから、Cコロイドが負に帯電していることが結論づけられた。

### < 3. 塩化銅水溶液を用いた湿式炭素抽出法の検討 >

前述したとおり、Cコロイドは負に帯電しているため、正の価数の高いイオンの添加により凝結をおこすことになる。塩酸を用いた湿式抽出法では、炭素粒子が小さく、石英綿上への捕集の効率が低いという問題点があった。そこで、Feを溶解した後、電解質を添加し炭素をコロイド粒子として石英綿上に捕集する方法の検討を行った。電解質としては、正二価のイオンをもち、また、酸化還元電位の相違によりFeを溶解させる  $\text{CuCl}_2$  を選定した。同抽出法の検討には、LECO社製鉄鋼標準試料（炭素含有量4.67%）、日本鉄鋼協会製標準試料（炭素含有量 0.196%, 0.050%）の三種類を用いた。

まず、約2倍等量の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを含む塩化銅水溶液を調製し、そのなかで、鉄試料を溶解させる。この操作によって、Cコロイドが生成され凝結するとともに、単体のCuが析出する。しかるのち、酸素存在下において塩酸を用いてCuを溶解させる。残存した炭素を、6mmφのガラス管内に充填した石英綿の上に捕集する。これを、CuOとともに真空中において加熱（950℃）し  $\text{CO}_2$  に変換する。

得られた  $\text{CO}_2$  を、 $\text{H}_2$  と触媒Feとによって還元することで、グラファイトに変換した。同グラファイトをターゲットとして、名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計によって  $^{14}\text{C}$  年代を測定した。また、精製後の  $\text{CO}_2$  の一部を分取しておき、トリプルコレクター式気体用質量分析計（Finnigan MAT社製 MAT252）によって、 $\delta^{13}\text{C}$  値を測定し、 $^{14}\text{C}$  年代の同位体分別効果の補正にあてた。同抽出法の結果を表3に示す。

表 3. 湿式炭素抽出法による鉄試料の  $^{14}\text{C}$  年代測定

| 試料      | 炭素含有量<br>[%] | 試料の重量<br>[g] | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>[g] | 収量 [mgC]<br>(回収率 [%]) | $^{14}\text{C}$ 年代<br>[BP] | $\delta^{13}\text{C}$ 値<br>[‰] |
|---------|--------------|--------------|--|-----------------------|----------------------------|--------------------------------|
| LECO Fe | 4.67         | 0.159        | 2.21   | 6.15 (83.0)           | $37150 \pm 330$            | $-25.19 \pm 0.09$              |
| LECO Fe | 4.67         | 0.067        | 0.51   | 2.66 (84.8)           | $36290 \pm 330$            | $-25.05 \pm 0.09$              |
| JSS Fe  | 0.196        | 1.53         | 9.92   | 2.65 (88.4)           | $25980 \pm 270$            | $-23.00 \pm 0.09$              |
| JSS Fe  | 0.050        | 6.04         | 36.34  | 2.61 (86.4)           | $19330 \pm 140$            | $-24.24 \pm 0.09$              |

得られた $^{14}\text{C}$ 年代は、改良後の乾式抽出法において得られた年代値と良い一致をしており、同抽出法、ならびに改良後の乾式抽出法が、放射化学的に純度の高い方法であることが示された。また、回収率についても、80~90%という結果が得られた。さらに、乾式抽出法においては、一回の燃焼に用いる鉄試料は最大約2gであったため、炭素含有量の低い鉄試料では $^{14}\text{C}$ 年代測定に十分なグラファイトが生成されないという問題点があったが、湿式抽出法では、反応系を大きくすることによって必要な量の炭素が抽出できるという利点を有していることが示された。殊に、文化財資料の年代測定においては、長時間の測定に耐え得るターゲットを調製することが肝要となるため、この利点は湿式法の重要な特徴であるといえる。

### <まとめ>

本研究では、鉄試料からの湿式炭素抽出法の確立を目的とし、炭素コロイドの電荷の決定、塩酸・塩化銅水溶液を用いた湿式炭素抽出法を実施し、これらについて以下のような見解をえた

- (1) 正に帯電したコロイド $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と凝結現象を比較することによって、炭素コロイドは負に帯電していることが示された。
- (2) 塩酸による湿式抽出法は、炭素粒子の捕集効率が悪く(20~40%)、また、反応に要する時間が長いため、炭素含有率の極めて高い試料を調製する場合を除いて実用的な方法であるとはいえない。
- (3) 塩化銅水溶液を用いた湿式抽出法では、炭素を凝結したコロイドとして石英綿上に捕集することから、80~90%という高い収率結果が得られた。
- (4) 塩化銅水溶液を用いた湿式抽出法によって、改良後の乾式抽出法でも残存していた問題点(低炭素含有量の試料からの十分な炭素の抽出)も、湿式法の反応系を大きくすることで解消された。

<参考文献>

T. Nakamura, M. Hirasawa, and K. Igaki. 1995

"AMS Radiocarbon Dating of Ancient Oriental Iron Artifacts  
at NAGOYA University" Radiocarbon, Vol. 37, No. 2, p629-636

山田淳子, 平沢政広, 中村俊夫, 井垣謙三 1997

"中世・古代鉄器の年代測定"

名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(VIII)(印刷中)



A Wet Method of Carbon Extraction

from Iron Artifacts for  $^{14}\text{C}$  Age Measurement with AMS

Oda, H.<sup>1)</sup>, Nakamura, T.<sup>2)</sup> and Furukawa, M.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Faculty of Science, Nagoya University

<sup>2)</sup> Dating and Materials Research Center, Nagoya University

In Japan, iron artifacts had been produced from iron-sand by reduction with charcoal. Therefore, it is known that iron artifact includes a small amount of charcoal. In this study, a wet method of carbon extraction from iron artifacts was developed. This new method consists of dissolution of iron with  $\text{Cu}^{2+}$  ion, dissolution of copper with HCl and collection of charcoal powder on quartz wool as coagulated colloid particles. It was shown that this wet method has a high extraction yield (80-90%) and low contamination of charcoal from modern carbon. This method has the ability to collect charcoal from a sample of low carbon concentration when the sample is treated in the larger reactor.

| 年代   | 品名           | 出所                   | 備考 |
|------|--------------|----------------------|----|
| 古墳時代 | 鉄刀           | (野田) 和合(新) 門南市(西) 古墳 |    |
| 古墳時代 | 鉄刀           | 同前                   |    |
| 古墳時代 | (新) 和合(新) 鐵刀 | (文庫) 和合(新) 山本(新) 和合  |    |
| 古墳時代 | 鉄刀           | 表定古(古) 古北(東) 古墳      |    |