

鉄サビの放射性炭素年代測定のための基礎実験
Preparation of iron rust samples for radiocarbon dating with AMS

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 ages of ancient iron artifacts can be measured by using carbon contained in the iron artifacts. As a simple method of carbon extraction from iron artifacts, a normal quartz tube is used for metal iron combustion at the temperature of 1000°C for about 15 hrs. We tested the quartz tube method of metal iron combustion successfully for metal iron in fine fragment forms and reported the results previously. In Japan, iron rust samples are commonly excavated from archeological sites of the Kofun period and after. We have tested to collect carbon from iron rust samples successfully by the quartz tube method of iron-rust combustion at 850°C for 3 hrs. We have experienced that one sample was broken during combustion at 850°C for 3 hrs. A ¹⁴C measurement of only one sample has already been done, but it showed a possibility of a modern carbon contamination in considerable amount during rust process of metal iron.

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

キーワード：古代鉄製品，鉄サビ，炭素抽出，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，鉄中に残存する，製鉄や精錬に用いられた木炭起源の炭

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、 ^{14}C 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)。

昨年度は、この鉄中炭素の抽出方法について検討した (中村ほか 2013)。すなわち、これまで高周波加熱炉を用いて、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溶融して、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) が、別な簡便な方法として、封管法による鉄中炭素の抽出 (Huls et al. 2004; Cook et al. 2001) の実験を行いその結果を報告した。

このように、古代の鉄製品の製作年代は、金属鉄中に保存されている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が、一方、鉄はサビ易く、遺跡などから回収される鉄製品では、ほとんどが鉄サビになってしまっていることも珍しくない。そこで、今回は、鉄さびから抽出される炭素を用いて、鉄の作成年代を推定する方法を検討する。まず第一ステップとして、鉄サビから炭素を抽出する方法を検討した。

2. 実験に用いた鉄試料

初めての基礎実験に用いた鉄サビ試料として、表1に示す試料を用いた。それらの形状を写真1～5に示す。

表1 実験に用いた鉄さび試料

試料番号	試料の起源	資料の状態	備考
RAS-Fe-1	製鉄炉跡の鉄サビ	木炭片と判明	永久磁石への反応:無し
RAS-Fe-2	製鉄炉跡の鉄サビ	土壌混じりの塊	永久磁石への反応:弱い
RAS-Fe-3	製鉄炉跡の鉄サビ	土壌混じりの塊	永久磁石への反応:無し
RAS-Nail-1	現代の鉄釘	鉄釘の表面がサビ	永久磁石への反応:強い
RAS-Nail-2	現代の鉄釘	鉄釘の表面がサビ	永久磁石への反応:強い
RAS-Nail-B1	近世の鉄釘	鉄釘の表面がサビ	永久磁石への反応:強い
RAS-Nail-B2	近世の鉄釘	鉄釘の表面がサビ	永久磁石への反応:強い

一つ目の試料 (RAS-Fe-1~ -3) は、佐賀県の反射炉製鉄炉跡から回収された鉄サビである。土壤に覆われたサビ鉄を含む黄褐色の塊から鉄サビと思われる部分を採取して3組に分けた。RAS-Fe-1 と RAS-Fe-3 は永久磁石に対する反応は無かった。RAS-Fe-2 は、永久磁石に対して弱い反応を示した。RAS-Fe-1 は、試料調製の過程で木炭片であることが判明し、木炭片として ^{14}C 年代測定を行うこととした。

二つ目 (RAS-Nail-1~ -2) は、現在よく見かける長さ 5cm 程度の鉄釘である。表面はサビていたが磁石にしっかりと反応した。三つ目は、特殊な形をした大作業に用いられるような鉄釘であり、これらも表面はサビていたが磁石にしっかりと反応した。これらの試料をさらに表 2 に示すようにさらに分割して、試料からの炭素抽出及び ^{14}C 年代測定を行った。



写真 1 鉄サビ試料 RAS-Fe-2-1, -2



写真 2 鉄サビ試料 RAS-Fe-3-1, -2



写真 3 鉄サビ試料 RAS-Nail-1, -2



写真 4 鉄サビ試料 RAS-Nail-B1-1, -2



写真5 サビた鉄釘試料 RAS-Nail-B2



写真6 石英管に鉄サビ試料を酸化銅と共に真空封管
右から RAS-Fe-3-1, RAS-Fe-2-1, RAS-Nail-B2, RAS-Nail-B1-1, RAS-Nail-1

2. 実験

2. 1 サビからの炭素抽出

表2に示した試料につき、アセトンに浸して超音波洗浄を繰り返した。特に、製鉄炉跡のさび鉄については、炉跡の土壌が鉄塊に付着していたため、超音波洗浄を多数回おこなって、付着土壌を可能な限り除去した。

RAS-Fe-2及びRAS-Fe-3試料については、サビた鉄塊の小片をそれぞれ2つに分けて、線状酸化銅の約500mgと共に石英管に入れ、真空に排気して封じきった。長さ5cmの鉄釘試料(RAS-Nail-1, -2)については、長さ5cm、外径4mmの小型石英管に入れ、それを、線状酸化銅と共に石英管に入れ、真空封管した。鉄釘試料RAS-Nail-B1, -B2については、カッターナイフを用いてサビた部分を削り落として用いた。最終的に加熱燃焼処理を行った鉄サビの重量を表2に示す。少ないもので150mg、多いもので1700mg程度であった。

石英管に封管した鉄サビ試料から二酸化炭素を回収するために、5個の試料につき、電気炉に入れて900°Cで8時間加熱したところ、隣り合う4個(表2のRAS-Fe-2-1, RAS-Fe3-1, RAS-Nail-B1-1およびRAS-Nail-B2)は加熱により破裂してしまった。最左に位置した試料(RAS-Nail-1)のみが破裂を免れた。破裂したどの試料かで、加熱してできたガスの圧力に耐えきれず破裂し、他の3個は、その連鎖で破裂したが、電気炉内の最左に位置した試料のみが連鎖に耐えたものと考えられる。その後は、加熱条件については、温度を下げ(900°Cから850°Cに)、加熱時間を短く(8時間から3時間へ)設定した。しかし、RAS-Fe-2-2では、加熱条件を850°Cで3時間としても、加熱中に石英管の破裂が起きた。内容量を減らすしかない。

破裂を免れた試料については、ガラス製の真空精製分離装置を用いて燃焼ガス中の二酸化炭素を回収した。次に、試料から回収された二酸化炭素(炭素にして0.9mg~1.5mg)を3mgの鉄粉、適量の水素ガスと共に石英ガラスに封入し、鉄粉部を620°Cに加熱して二酸化炭素をグラファイト粉末に変換した。これをアルミニウム製のターゲットカソードに圧縮封入して、これを名古屋大学のタンデトロンAMS装置を用いて炭素同位体比を測定した。

3. 実験結果と考察

鉄サビについて、封管法により鉄サビ中に含まれる炭素をCO₂として回収できることを確認できた。

表2にCO₂の回収量(炭素に換算して示す)、炭素回収率(炭素回収量を鉄サビの重

量で除した数値を%で)示した. 表2に示すように, 4個の試料が加熱中に破裂したため, 二酸化炭素の回収の事例が少ないが, 鉄サビから, AMSによる ^{14}C 分析で通常必要とされる1mg程度以上の炭素が回収できることが確認できた.

表2 サビ鉄からの炭素回収

番号	試料番号	材料	サビ鉄重量 (mg)	加熱条件と炭素回収量	炭素回収率 (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)*	^{14}C 年代 (BP) (^{14}C 濃度: pMC)	Lab-code# (NUTA2-)
1	RAS-Fe-2-1	製鉄炉跡の鉄サビ	1046.92	900°C, 8時間 加熱中破裂	--	--	--	
2	RAS-Fe-2-2	製鉄炉跡の鉄サビ	1038.82	850°C, 3時間 加熱中破裂	--	--	--	
3	RAS-Fe-3-1	製鉄炉跡の鉄サビ	527.85	900°C, 8時間 加熱中破裂	--	--	--	
4	RAS-Fe-3-2	製鉄炉跡の鉄サビ	476.72	850°C, 3時間 回収: 22.23mgC	4.7%	未測定	未測定	
5	RAS-Nail-1	サビた鉄釘	1744.98	900°C, 8時間 回収: 0.93mgC	0.05%	-15.4±1.0	2949±24 (69.3±0.2)	21156
6	RAS-Nail-2	サビた鉄釘	1716.44	850°C, 3時間 回収: 3.01mgC	0.18%	未測定	未測定	
7	RAS-Nail-B1-1	サビた鉄釘	289.31	900°C, 8時間 加熱中破裂	--	--	--	
8	RAS-Nail-B1-2	サビた鉄釘	183.73	850°C, 3時間 回収: 0.95mgC	0.52%	未測定	未測定	
9	RAS-Nail-B2	サビた鉄釘	147.62	900°C, 8時間 加熱中破裂	--	--	--	

*) $\delta^{13}\text{C} = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{sample}} / ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1.0] \times 1000$ (‰),

ここで, PDBはPee Dee Belemniteの略記で炭酸カルシウムからなる矢石類の化石であり, $^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ 比の標準体として用いられる.

^{14}C 測定が終了した試料は, 今のところRAS-Nail-1(写真3)の1試料のみであるが, ^{14}C 年代として2949±24 BP, $\delta^{13}\text{C}$ として-15.4±1.0‰が得られている. この試料の起源となる現代の鉄釘は, 石炭を用いて近代溶鉱炉において製鉄された鉄を起源としており, 鉄釘に元々含まれていた炭素は ^{14}C を含まない, いわゆる"dead carbon"と考えられる.

鉄釘が大気中に放置された間に進んだサビ化において、 ^{14}C を含む炭素が鉄サビ中に付加され、平均的に見かけ上 2949 BP に相当する ^{14}C 濃度 (69.3 ± 0.2 pMC (注1を参照のこと)) に落ち着いたものと解釈される。“dead carbon”を現代炭素とまぜて、見かけ上この年代を得るためには、現代炭素が約 70%近く混入したことに相当する。また、おそらく取り込んだ大気中の二酸化炭素の炭素安定同位体比の影響を受けて、 $\delta^{13}\text{C}$ が $-15.4\pm 1.0\%$ と、通常の石炭の値と比較して重たい方にシフトしている(中村ほか 2013)。

4. まとめ

今回の実験の結果として、以下のことがまとめられる。

- (1) 封管法でサビた鉄試料中の炭素が抽出できることが明らかとなった。残念ながら、炭素含有率が不明のため回収率は確認できない。
- (2) 今回処理した 9 個のサビ鉄試料のうち、5 個が加熱中に破裂した。炭素回収のため燃焼に用いるサビ鉄試料の量の調節を適正に行う必要がある。
- (3) 一試料のみであるが、鉄サビから回収された炭素の ^{14}C 年代を測定した。測定結果は、鉄サビ中の炭素として、元来“dead carbon”であったものが、見かけの ^{14}C 年代 2949 ± 24 BP を示した。これは、現代炭素が約 70%混入していることに相当する。
- (4) 今後、年代が既知の古代鉄のサビをこの方法で分析することにより、サビによる鉄の製造年代推定の確からしさを検討する予定であるが、今回の実験結果が示す予想では、サビの発生プロセスにおいて鉄試料の外界からの炭素の混入が予想される。

注 1) ^{14}C 濃度を示す単位としてよく用いられる「pMC」は、試料の ^{14}C 濃度を標準初期 ^{14}C 濃度で除して 100 倍したものであり、percent modern carbon (pMC)の単位で示される。200pMC は、 ^{14}C 濃度が標準初期 ^{14}C 濃度の 2 倍であることを示す。

謝辞

佐賀県の反射炉製鉄炉跡出土の鉄サビ試料については、佐賀市教育委員会西田 巖氏にお世話になった。また本研究は、日本学術振興会 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. (204) 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.
- 中村俊夫・太田友子・山田哲也 (2013) 鉄製品の放射性炭素年代測定と試料調製. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XXIV, 187-191.
- 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.