

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

中村俊夫^{1*}・太田友子¹・山田哲也²
Toshio Nakamura^{1*}, 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 hr. We have experienced that quartz tubes were broken twice during combustion: at 900°C for 8 hr and at 850°C for 3 hr. ¹⁴C age, 524±25 BP, was obtained for an iron rust sample from a ruin of Fe manufacturing site worked at 1850s in Saga city, Saga Prefecture, Japan. The ¹⁴C age was too old compared with the estimated age of the site. ¹⁴C ages were also obtained for three rusty nail samples as 2949 ~3244 BP. The results suggested a possibility of modern carbon contamination in considerable amount during rust process of metal iron that was produced by using coal as a heating fuel as well as material to reduce iron oxide ore.

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, 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).

一昨年度は, この鉄中炭素の抽出方法について検討した (中村ほか 2013). これまで高周波加熱炉を用いて, 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, この方法でも鉄中の炭素を回収できることを示した. また昨年度は, 古代遺跡で遺物として残りやすい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に注目して, 鉄サビから炭素を抽出する方法を検討した (中村ほか 2014). 今回, 鉄サビから炭素を抽出し, それらの ^{14}C 年代が得られたので報告する.

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. 個々の鉄サビ試料の説明, また写真については, (中村ほか 2014) を参照されたい.

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	断面が丸形, 長さ 5cm, 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	断面が丸形, 長さ 5cm, 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	断面が四角形, 長さ 15cm, 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	断面が四角形, 長さ 15cm, 鉄釘の表面がサビ	永久磁石への反応: 強い



写真 1 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

3. 実験

3. 1 サビからの炭素抽出

表2に示した試料につき、文化財資料として保存剤が使われている可能性があることから、保存剤の除去のために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、真空中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℃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℃から850℃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℃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。

3. 2 グラファイトの合成と炭素同位体比測定

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℃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ムAMS装置を用いて炭素同位体比を測定した。得られた¹⁴C年代は、IntCal13 較正データセット(Reimer et al. 2013) および OxCal 4.2.3 プログラム(Bronk Ramsey 2009)を用いて暦年代に較正した。

4. 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。元の炭素含有量が不明なため、正確な回収率は不明である。

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%)を示した。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、4個の鉄サビ試料から、AMSによる¹⁴C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。

¹⁴C年代測定ができたRAS-Fe-3-2は、佐賀市の製鉄遺跡から回収された鉄サビ群の一部である。幕末の佐賀藩では、1850年に築地反射炉が、1853年には多布施反射炉が着工された。佐賀市では、これらの反射炉遺跡を世界遺産に登録するよう働きかけを進めている。

表 2 サビ鉄からの炭素回収率, 回収炭素の同位体組成と ^{14}C 年代

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-1	木炭	木炭: 5.88	500°C, 4 時間 回収: 4.47mgC	76.2%	-22.9±1.0	312±25	21410
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%	-26.7±1.0	524±25	21409
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%	-22.3±1.0	3244±27 (66.8±0.2)	21215
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%	-20.7±1.0	2991±29 (68.9±0.2)	21214
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.

製鉄遺跡から回収された鉄サビ群に混入していた木炭は 312±25 BP, 鉄サビは 524±25 BP の ^{14}C 年代を示した. これらの年代値を暦年校正曲線 IntCal13 と比較して図 2 に示す. 佐賀藩の反射炉の設置は 1850 年以降のことであり, 木炭も鉄サビも古すぎる. また, 反射炉の操業では, 木炭ではなく, 石炭が使われていたことから, これらの年代値の解釈は簡単ではない.

一方現代でも使われている鉄釘のサビ試料については, 長さ 5cm の丸釘と長さ 15cm の四角釘の両方について, ^{14}C 年代が得られた. 前者の丸釘 RAS-Nail-1 と RAS-Nail-2 は, ^{14}C 年代として 2949±24 BP および 3244±27 BP が得られている. 後者の四角釘 RAS-Nail-B1-2 では, 2991±29 BP が得られている. これらの鉄サビ試料の起源となる現代の鉄釘は, 石炭を用いて近代溶鉄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 2949~3244 BP に相当する ^{14}C 濃度 (66.8~69.3 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"に現代炭素をまぜて、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 $-15.4\sim-22.3\text{‰}$ と、通常の石炭の値($-25\sim-30\text{‰}$)と比較して大きい方にシフトしている(中村ほか 2013)。

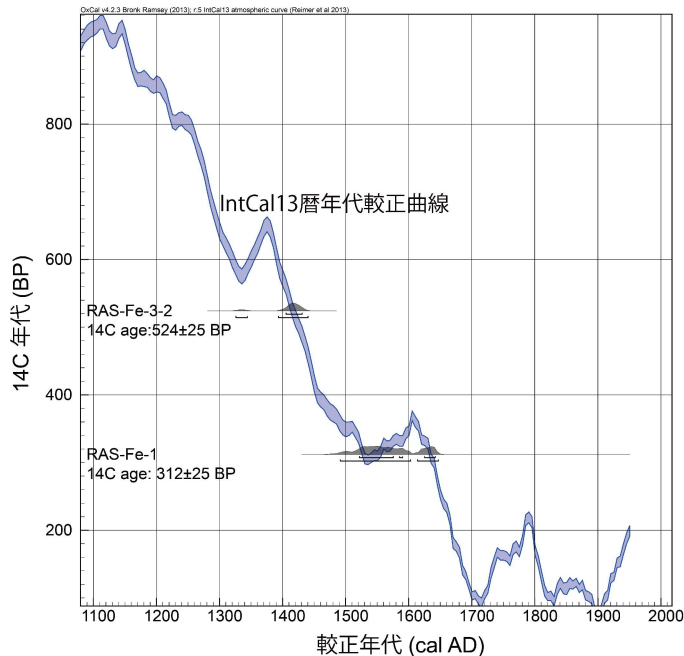


図2 佐賀市の製鉄遺跡から回収された鉄サビ群中の木炭と鉄サビの ^{14}C 年代と IntCal13 との比較

5. まとめ

今回、中村他(2014)の実験の結果として得られていた二酸化炭素につき、AMS ^{14}C 測定をおこない、 $\delta^{13}\text{C}$ および ^{14}C 年代を得た。この結果、以下のことがまとめられる。

(1) 江戸末期の製鉄炉跡(佐賀市の反射炉遺跡)から回収された鉄サビ群中の木炭と鉄サビの ^{14}C 年代を得た。製鉄炉の操業に木炭を使ったとしても、得られた ^{14}C 年代値は古すぎる。また、石炭を使った炉としては、新しすぎる。出自の明白な試料を選ぶ必要がある。

(3) 3点の錆びた鉄釘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 2949~3244 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

- Bronk Ramsey, C. (2009) Bayesian analysis of radiocarbon dates. *Radiocarbon*, 51 (1) 337-360.
- 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.
- Nakamura T., Hirasawa M., Igaki K. (1995) AMS Radiocarbon dating of ancient oriental iron artifacts at Nagoya University. *Radiocarbon* 37(2): 629-36.
- Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey, C., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R. L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T. P., Haflidason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T. J., Hoffmann, D. L., Hogg, A., G., Hughen, K.A., Kaiser, F., Kromer, B., Manning, S.W., Mu Niu, M., Reimer, R. W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C.S.M. and van der Plicht, J. (2013) IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years al BP. *Radiocarbon*, 55(4), 1869–1887.
- 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.
- 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.
- 中村俊夫・太田友子・山田哲也 (2014) 鉄サビの放射性炭素年代測定のための基礎実験. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XXV, 156-163.
- 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.