

製鉄実験による鉄製品の¹⁴C年代測定原理の検証と展望

山田哲也¹⁾・塚本敏夫¹⁾・小野直俊²⁾・小田寛貴³⁾・中村俊夫³⁾

- 1) (財)元興寺文化財研究所 保存科学センター
〒630-0257 奈良県生駒市元町2-14-8
Tel: 0743-74-6419, Fax: 0743-73-0125
E-mail: g-hozon@kcn.ne.jp
- 2) 名古屋大学 大学院工学研究科
〒464-8602 名古屋市千種区不老町
- 3) 名古屋大学 年代測定資料研究センター
〒464-8602 名古屋市千種区不老町
Tel: 052-789-2578, Fax: 052-789-3095

1. はじめに

古代製鉄においては、純度の高い鉄を作るために、木炭などの炭素を還元剤として用い、鉄鉱石や砂鉄中の酸化鉄を還元する方法が採られてきた。これらの製鉄法により造られた古代の鉄製品は、その成分中に木炭の成分である炭素を数%からその1/10程度含んでいる。従って、鉄製品中の炭素の年代は、製錬過程で使用された木炭の原料である樹木の年輪形成時期に由来していると考えられている。この前提条件を用いて、これらの炭素を効率よく、かつ、高純度で抽出する事により、鉄製品の年代測定方法として加速器質量分析法を用いた放射性炭素(¹⁴C)年代測定法が利用されている。しかし、その前提条件が正しいかどうかの検証は行われていないのが現状である。また、いくら測定資料の少量化がはかられたとはいえ、非破壊ではなく破壊分析で測定を行っており、かけがえのない文化財を少量でも、破壊分析するのであれば、きちんと分析法の有効性を検証する必要がある。

本報告では、まず、年代測定の根拠となる前提条件の有効性を検証するため古代の製鉄方法による製鉄実験を行い、その際、使用した砂鉄や木炭と製鉄実験により得られた鉄塊の¹⁴C年代測定結果の相関関係を求め、前提条件の有効性について検証を行った。また、併せて、遺跡出土遺物の¹⁴C年代測定を行ったのでここで報告する。

2. 製鉄実験による¹⁴C年代測定原理の検証

2-1. 製鉄実験

製鉄方法は砂鉄製錬法で行い、製鉄炉には、粘土製の小型縦形炉（内径 20 cm、高さ 100 cm）を作製し使用した。砂鉄は、熊本県荒尾市関川岩本橋周辺の山砂鉄を採取し使用。年代の推定となる木炭は、岩手県産の 10～30 年ものの松材を 1996 年に製炭したものを使用した。操業時間は、約 5 時間操業し、製錬を行った。

2-2. 分析試料

製錬に用いた砂鉄と製錬された鉄塊の化学組成分析を行い、製錬に使用した木炭 1 点と製錬された鉄塊 2 点の加速器質量分析法による¹⁴C年代測定を行った。

2-3. 結果と考察

砂鉄と鉄塊の化学組成分析結果を Table 1・2 に、顕微鏡組織を Photo 1・2 に示した。

また、木炭と鉄塊の¹⁴C年代測定結果を Table 3 に示した。¹⁴C年代から暦年代への較正は、Manning and Melhuish (1994) のデータに基づいて行った。

製錬に用いた砂鉄は、化学組成分析よりチタン・バナジウムの含有率が高く砂鉄特有の特徴を表しており、顕微鏡組織からもチタン鉄鉱を観察することができた。また、問題となる炭素については、0.08%とかなり低い値を示した。また、製錬された鉄塊は、化学組成分析により炭素を 1.66%含有し、顕微鏡組織から銑鉄の中の炭素が黒鉛の形で存在していることが観察された。

このことから、製錬に用いた木炭の炭素が、製錬課程で鉄塊中に取り込まれて行くことが検証される。

木炭と鉄塊の¹⁴C年代測定結果は、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比（=R）が 1.000 以上であるために、AD 1950 年から後の年代として、それぞれ¹⁴C年代値が負の値を示している。また、歴年代に補正した結果は、木炭では 1989 年頃を、鉄塊では 1982-1983 年頃を示している。製鉄実験に使用した木炭は、10～30 年ものの松材を伐採後、すぐに製炭しており、¹⁴C年代測定結果と比較しても、矛盾のない結果が得られた。木炭の歴年代より鉄塊の暦年代の方が古い年代を示しているのは、木炭から測定試料を採った位置が、伐採により大気に対して閉鎖系が形成されたときの最終形成年輪ではなく、1989 年頃の年輪の位置から試料取りを行った結果であり、また、鉄塊中の炭素は、10～30 年ものの木炭中の炭素が燃焼することにより均一化された結果であると考えられる。

いずれにしても、これらの結果から、鉄塊中の炭素の由来は、製錬の際に用いられた木炭であり、その¹⁴C年代は、木炭の原料である樹木の年輪形成時期に由来しており、¹⁴C年代測定法の根拠となる前提条件には有効性が認められることができる。

Table 1 製鉄実験試料（砂鉄）の化学組成分析

Chemical composition of iron-manufacturing experiment(iron sand)

試料名	種別	全鉄分 (Total Fe)	金属鉄 (Metallic Fe)	酸化第1鉄 (FeO)	酸化第2鉄 (Fe ₂ O ₃)	* 二酸化珪素 (SiO ₂)	* 酸化アルミニウム (Al ₂ O ₃)	* 酸化カルシウム (CaO)	* 酸化マグネシウム (MgO)	* 酸化カリウム (K ₂ O)	* 酸化ナトリウム (Na ₂ O)	Σ*
						酸化マンガン (MnO)	二酸化チタン (TiO ₂)	酸化クロム (Cr ₂ O ₃)	硫黄 (S)	五酸化磷 (P ₂ O ₅)	炭素 (C)	
荒尾市復原実験試料	砂鉄	51.49	0.10	27.30	43.14	5.00	2.14	0.71	4.09	0.058	0.15	
		1.00	15.3	0.08	0.03	0.26	0.08	0.19	0.003	12.15	0.236	0.297

(%)

Table 2 製鉄実験試料（鉄塊）の化学組成分析

Chemical composition of iron-manufacturing experiment(iron lump)

試料名	種別	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	V	Ni	Cr	Zr
荒尾市復原実験試料	鉄塊	1.66	0.05	0.007	0.23	0.018	0.006	0.004	0.005	0.006	0.005	0.000

(%)

Table 3 製鉄実験における放射性炭素年代

AMS ¹⁴C ages of iron-manufacturing experiment (iron lump and charcoal)

Sample	δ ¹³ C(‰)	R [(¹⁴ C/ ¹² C) _{SA} / (¹⁴ C/ ¹² C) _{ST}]	¹⁴ C age(VT BP)	Calibrated range [cal AD]
荒尾市復原実験鉄塊1	-23.8±0.1	1.258±0.008	-1843±51	1983
荒尾市復原実験鉄塊2	-26.5±0.1	1.259±0.013	-1848±81	1982
荒尾市復原実験木炭	-26.7±0.1	1.170±0.008	-1260±53	1989

$$R = \frac{\left[\frac{r \left(1 + \frac{\delta^{13}C_{SA}}{1000} \right)}{0.7459 \left(1 + \frac{\delta^{13}C_{ST}}{1000} \right)} \right] \left[\frac{1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}C_{SA}}{1000}}{1 - 2 \cdot \frac{25 + \delta^{13}C_{ST}}{1000}} \right]}{r \text{ : 測定値}}$$

3. 源内峠遺跡出土鉄塊の¹⁴C年代測定

2.の結果から製鉄実験の鉄塊において、¹⁴C年代測定法の根拠となる前提条件の有効性が認められたので、製鉄遺跡出土鉄塊に対しても、その有効性について検証を行った。

3-1. 遺跡の概要と測定試料

源内峠遺跡は、滋賀県草津市瀬田丘陵北側に位置する製鉄遺跡で、周辺には近江国府跡や木瓜原遺跡・野路小野山遺跡等の製鉄遺跡、山の神遺跡・笠山遺跡等の窯業遺跡など多くの遺跡が集中しており、律令期（7世紀～9世紀）の生産・流通・消費の一大拠点の一つであったことが知られている。遺跡の時代としては、出土した須恵器から、7世紀後半に操業を開始し、8世紀代まで存続したと考えられる。

源内峠遺跡出土の鉄塊2点と鉄塊中の錆に巻き込まれていた木炭片1点（製鉄時に使用した木炭と考えられる）を加速器質量分析法による¹⁴C年代測定を行った。測定資料に供した鉄塊は、埋没中に表面がかなり錆化していたため、土壌等による炭素汚染の影響を考慮し、鉄塊中心部の金属鉄が完全に残っている部分を、測定資料をとした。

3-2. 結果と考察

鉄塊と木炭の¹⁴C年代測定結果をTable 4に示した。¹⁴C年代から暦年代への較正は、Stuiver and Pearson(1993)により作成された樹輪較正曲線を用いた。

Table 4 源内峠遺跡出土遺物の放射性炭素年代
AMS ¹⁴C ages of archaeological remains at Gennaitouge sites
(iron lump and charcoal)

Sample name	Sample Amount [g]	Yield of CO ₂ [mgC]	δ ¹³ C [‰]	¹⁴ C age [yr BP]	Calibrated range [cal AD]
源内峠遺跡 鉄塊No.1	1.06	6.66	-27.7±0.1	1495±157	414(598)673
源内峠遺跡 鉄塊No.2	2.41	3.51	-15.0±0.1	1292±58	668(709,748,754)785
源内峠遺跡 鉄塊No.2 よりの木炭	6.76	1.76	-25.7±0.1	1288±83	663(712,746,756)823 838()861

この ^{14}C 年代測定結果から、鉄塊No.2とその錆中の木炭の年代に大きく矛盾のない結果が得られた。このことから、鉄塊中の炭素の由来は製錬の際に用いられた木炭であると考えてよいと思われる。また、製鉄遺跡における ^{14}C 年代測定を行うにあたり、このような試料を測定し、鉄塊と木炭の年代差を検証して行くことにより、測定結果の信頼度を上げることが可能になると考えられる。また若干、暦年代の幅があるが、これらの年代と出土須恵器の形式からの年代とも大きく矛盾のない結果が得られた。

以上のことより、遺跡出土資料からも、 ^{14}C 年代測定法の根拠となる前提条件には有効性が認めることができた。

4. 課題と展望

今回は、 ^{14}C 年代測定の根拠となる前提条件の検証を主目的としたため、分析資料は、製錬工程で得られた資料を対象とした。その結果、製錬遺跡出土の鉄塊については、 ^{14}C 年代測定法の適応は可能であった。しかし、今後、鉄製品全般の ^{14}C 年代測定を行っていく上では、精錬鍛冶や鍛錬鍛冶の製作工程における各生成品が、各工程の違いにより炭素履歴がどのように影響を受けているかについてもそれぞれ検証して行くことが重要な課題である。

つまり、鉄製品の製作工程内における炭素の履歴には、精錬鍛冶や鍛錬鍛冶の時間差（製錬・精錬鍛冶・鍛錬鍛冶の工程を一連の流れの中で製品を作製する場合と、ある工程間で鉄素材のままある程度の時間をおいて製品を作製する場合）や空間差（精錬・製錬鍛冶・鍛錬鍛冶を同一の場所で行う場合と、各工程毎に鉄素材の加工場所が異なる場合）を考えてゆく必要がある。また、更には、各製作工程に使用する材料。特に、鍛錬鍛冶の鍛錬課程に用いる材料に影響を受け、製品の表面と中心部では炭素の履歴が変わる可能性があるのではないかと考えられる。又、鉄製品の再利用の問題も考慮しなければならない。

これらの課題を克服することにより、遺跡における絶対年代の推定値の精度が向上し、指標遺物を出土しない製鉄遺跡の年代を明らかにすることができ、また、製鉄方法の推定や鍛冶工房の操業形態の実体解明に利用可能であると考ええる。さらに、考古学における出土鉄製品や鉄製文化財に実年代を与えることが可能となり、従来までの様式や形式による年代観の一助となる。

5. おわりに

加速器質量分析計を用いた ^{14}C 年代測定法は、鉄製品のような炭素含有量の低い資料にも有効であり、古代の製鉄方法（製錬）により得られた鉄塊等から炭素を汚染させることなく効率よく高純度で回収し、 ^{14}C 年代測定を行ったところ、測定結果は使用前の木炭とほぼ同一の年代を示し、炭素の履歴は、製錬の際に用いられた木炭に由来するこの炭素の年代は、製鉄時に使用した木材の

年輪形成時期に由来していると考えて差し支えなく、製錬過程で使用された木炭の原料である樹木の育成年代を明らかにすることで、鉄製品の製錬年代を与えることが可能である。

今後、鉄製品の¹⁴C年代測定の精確度を高めるため・有効精度を上げるためには、年代測定や鉄の化学組成に関連する自然科学（年代学・分析化学・金属学など）と鉄製品の背景を考察する人文科学（考古学・歴史学など）とのさらなる学際的な研究が必要である。

謝 辞

本研究を行うにあたり、製鉄実験に協力いただいた刀匠松永源六郎氏と、測定資料として遺跡出土鉄塊を提供していただいた滋賀県教育委員会・（財）滋賀県文化財保護協会に深く感謝いたします。また、化学組成分析及び顕微鏡組織観察は、（株）九州テクノロジー・大澤正己氏にご協力いただいた。

本稿は、平成9・10年度文部省科学研究費 基盤研究(C)(2)「古代鉄製品年代測定に関する基礎的研究」（研究代表者 山田哲也 課題番号09610421）の成果の一部を含む。

参考文献

吉田邦夫(1992),加速器質量分析計によるC-14年代測定, 国立歴史民俗博物館研究報告 第38集, 171-198.

太田利通,平沢政広,中村俊夫(1994),¹⁴C年代測定用鉄鋼試料からのC抽出法, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(V), 178-183.

小田寛貴(1994),加速器質量分析計による¹⁴C/¹³C比測定における同位体効果の補正, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(V), 244-251.

中村俊夫(1996),加速器質量分析法による¹⁴C年代測定の現状と考古学資料への応用, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(VII), 6-20.

T.Nakamura,M.Hirasawa,and K.Igaki(1995), AMS Radiocarbon Dating of Ancient Oriental Iron Artifacts at Nagoya University, *Radiocarbon*,37(2), 629-636.

M.Stuiver,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.

M.R.Manning,W.H.Melhuish(1994),Atmospheric $\Delta^{14}\text{C}$ Record from Wellington, Trends '93, Oak Ridge National Lab., 193-202.

ARO-1
砂鉄粒子

①~⑧ ×100
白色粒子：砂鉄鉱
(Magnetite : $Fe_3O_4 \cdot FeO$)
⑨ ×400 格子粒子
チタン鉄鉱
(Ilmenite : $FeO \cdot TiO_2$)
外観写真 ×1.8

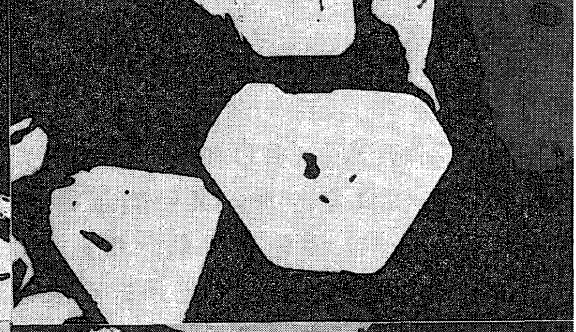
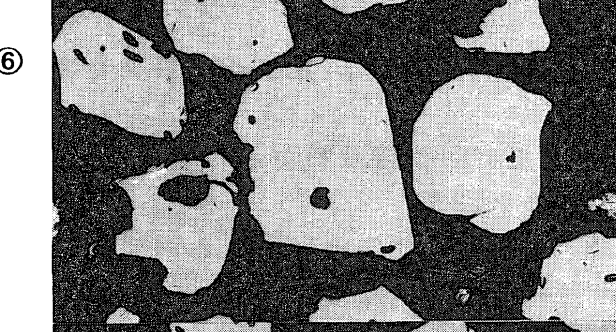
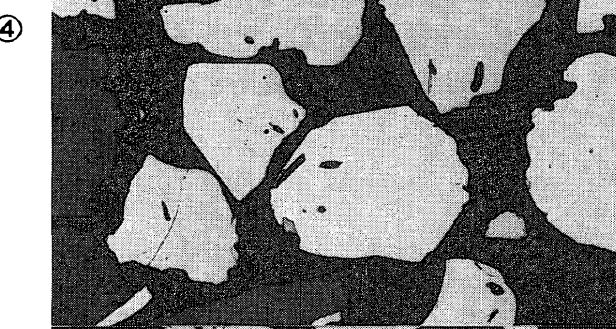
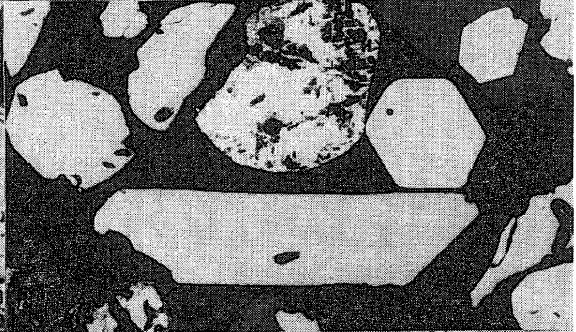
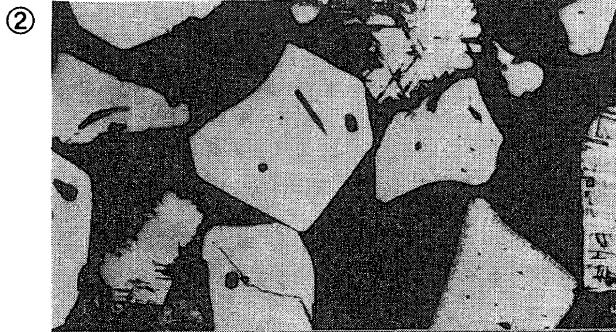
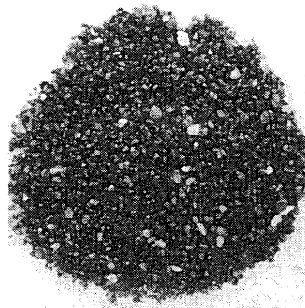


PHOTO.1 砂鉄の顕微鏡組織（荒尾市関川、岩本橋周辺）
Microscopic organization of iron sand

ARO-2
 鉄塊系遺物
 (ねずみ鑄鉄)
 ① ×100 no etch
 ②④⑥⑧ ×100
 ③⑤⑦⑨ ×400
 黒い片状は黒鉛
 素地はパーライト
 白色部はセメタイト
 外観写真 ×1.2

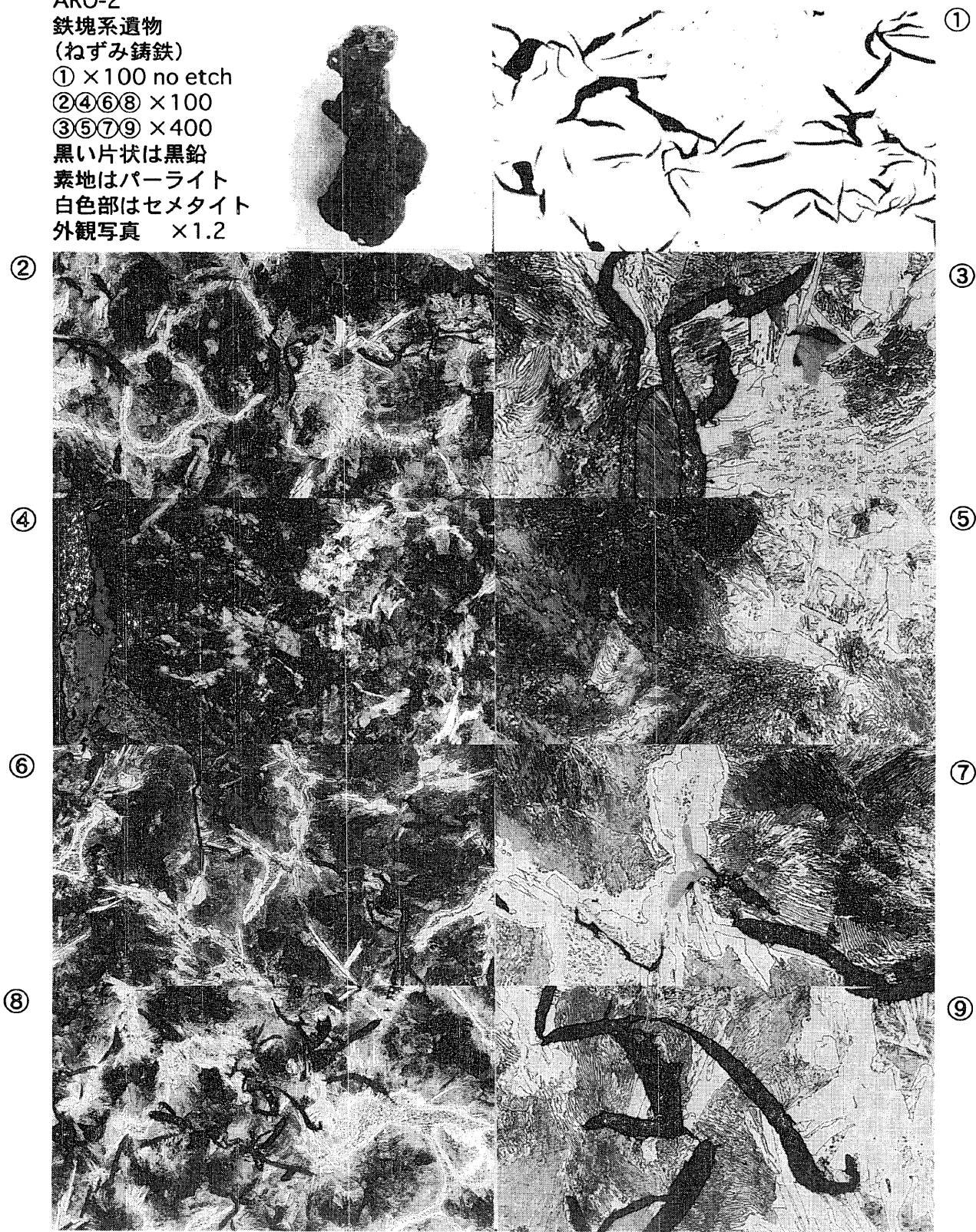


PHOTO.2 鉄塊の顕微鏡組織
 Microscopic organization of iron lump

Verifications of ^{14}C age measuring theories of iron products by an iron-manufacturing experiment and views through the experiment

Tetsuya YAMADA¹⁾, Toshio TSUKAMOTO¹⁾, Naotoshi ONO²⁾,
Hirotaka ODA³⁾ and Toshio NAKANURA³⁾

- 1) Gangouji Institute for Research of Cultural Property
Center of conservation science
2-14-8 Motomati Ikoma-city Nara 630-0257 JAPAN
Tel : 0743-74-6419, Fax : 0743-73-0125
E-mail : g-hozon@kcn.ne.jp
- 2) Department of Materials Processing Engineering, Nagoya University
Chikusa, Nagoya 464-8602 JAPAN
- 3) Dating and Materials Research Center, Nagoya University
Chikusa, Nagoya 464-8602 JAPAN
Tel : 052-789-2578, Fax : 052-789-3095

Abstract

^{14}C age measurement of an ancient iron product are regarded to originate in annual ring formative time of the trees which is raw material of the charcoal which the carbon which is included in an iron product had used by refining process. ^{14}C age measurement using an accelerator mass spectrometer(AMS) is utilized by the thing which extracts carbon by high purity efficiently as an age measuring way of an iron product. But, the verification the precondition is right is not performed.

In order to verify the prerequisite efficiency which becomes foundation of ^{14}C age measurements of an ancient iron product, we went along iron-manufacturing experiment by an ancient iron-manufacturing way. In that case, we went along verification about prerequisite efficiency in quest of a correlation of ^{14}C age measuring results of the iron lump which was got by using iron sand and charcoal. Moreover, it was united and ^{14}C ages of excavation remains were measured.

^{14}C age measurements using AMS was valid on the data whose carbon content like an iron product is low, without the fact that carbon was made to pollute from the iron lump class which was got by ancient iron-manufacturing way (refinement), when

they went, a measuring result recovers it by high purity efficiently and showed charcoal before use and roughly identical age, it could verify ^{14}C age measurements as for a career of carbon as a result to originate on the charcoal which used at the time of iron manufacture. Moreover, by it is thought that age of carbon in the iron lump which was done refinement originates in an annual ring formative time of the wood which was used at the time of iron manufacture and is justifiable and clarifying rearing age on the trees which is raw material of the charcoal which was used by refinement process, it was possible to give refinement age of an iron product.