製鉄遺跡の^{14}C年代測定

山田哲也[1)]・塚本敏夫[1)]・小田寛貴[2)]・中村俊夫[2)]

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：tetsuya-@ra2.so-net.ne.jp

2）　名古屋大学　年代測定総合研究センター
〒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

鉄製品等に年代を与えるために、通常、炭素含有量の低い鉄製品等そのものの^{14}C年代測定を行うことはなく、同一層序から出土した木炭などの^{14}C年代を持って鉄製品等に年代を与えるといったことが行われてきている。このような場合、両資料が同一の年代のものでないのではという危険性は払拭することは出来ない。これらを解消するため、年代値を付加したい資料を加速器質量分析法により直接測定する研究が、近年行われるようになった。

古代の製鉄においては、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おり、これらの製鉄法で作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微量ながら含んでいる。鉄製品の^{14}C年代測定は、非破壊ではなくこの炭素を抽出するために資料の破壊を伴い、かけがいのない文化財をいくら少量とはいえ、破壊分析するのであれば、きちんと試料の有効性を検証しておく必要がある。

本研究では、製鉄実験を通じて、鉄塊中の炭素を高純度で抽出し、鉄塊中の炭素の年代値は、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することを明らかにし、鉄塊の^{14}C年代測定を行うことの有効性を検証した。

また、操業時期を示す遺物が出土することの少ない製鉄遺跡出土の鉄塊等を^{14}C年代測定の試料とし、加速器質量分析法を用いて直接測定を行うことで、製鉄遺跡に年代を与えることが可能か検討を行ったのでここに報告する。

2．　製鉄実験における^{14}C年代の検証

2－1．製鉄実験

製鉄実験は、熊本県荒尾市在住の刀匠松永源六郎氏の協力を得て、1998年10月に行った。製鉄炉は、粘土製の高さ100cm、内径20cmの小型竪形炉を作製し、砂鉄製錬で製鉄を行った。砂鉄には、熊本県荒尾市関川岩本橋周辺の山砂鉄（Photo 1）を採取して用いた。年代の推定となる木炭（Photo 2）は、岩手県産の10～30年生育した松材を1996年に製炭したものを使用した。約20kgの砂鉄と約40kgの木炭を用いて5時間ほど操業し僅か2kg程度の鉄塊（ケラ）を得た（Photo 3～8）。

2－2．分析試料

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6点の加速器質量分析法による^{14}C年代測定を行った。

2－3．結果と考察

鉄塊の化学組成分析結果をTable 1に、顕微鏡組織をPhoto 9に示した。

また、木炭と鉄塊の^{14}C年代測定結果をTable 2に示した。^{14}C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。

Table.1　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
荒尾市復元実験試料	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.2　製鉄実験における放射性炭素年代

AMS ^{14}C ages of iron-manufacturing experiment(iron lump)

Sample	Sample Amount [g]	Yield of CO_2 [mgC]	δ^{13}C(‰)	R [$(^{14}C/^{12}C)_{SA}/^{14}C/^{12}C)_{ST}$]	^{14}C age (VT BP)	Calibrated range [cal AD]
木炭	－	－	-26.7±0.1	1.170±0.008	-1260±53	1989
製鉄1	0.928	2.742	-23.8±0.1	1.258±0.008	-1843±51	1983
製鉄2	0.983	15.856	-26.5±0.1	1.259±0.013	-1848±81	1982
製鉄3	0.983	4.925	-22.6±0.1	1.2942±0.004	-2072±27	1979
製鉄4	0.699	9.512	-29.4±0.1	1.2777±0.004	-1969±27	1980
製鉄5	0.768	15.002	-26.8±0.1	1.1404±0.006	-1056±39	1993
製鉄6	0.806	15.410	-26.4±0.1	1.2761±0.004	-1958±26	1979

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。また、鉄塊からの炭素抽出量を見ると、同一実験において製錬された鉄塊すべてが均一の炭素を含有するものではなく、各鉄塊毎に炭素含有量のばらつきが見られる。

木炭と鉄塊の ^{14}C年代測定結果は、^{14}C／^{12}C比（＝R）が1.000以上であるために、AD1950年から後の年代として、それぞれ ^{14}C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1979-1983年頃を示し、比較的均一な年代を示している。製鉄実験に使用した木炭は、10～30年ものの松材を伐採後、1996年に製炭しており、^{14}C年代測定結果と比較しても、矛盾のない結果が得られた。

木炭の暦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。また、樹木由来の^{14}C年代測定における「old wood effect」と呼ばれる年代値のずれが一般的に知られているように、今回の実験結果からも見て取れる。

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 ^{14}C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、^{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る。

3．　製鉄遺跡における^{14}C年代測定

操業時期を示す遺物が出土することの少ない製鉄遺跡出土の鉄塊等を加速器質量分析法を用いて直接測定を行い、鉄塊等を測定することで、製鉄遺跡に年代を付与する検討を行った。

島根県教育委員会により1993年に本報告がなされているタタラ山第1遺跡と中ノ原遺跡を検討対象とした。

3－1.タタラ山第1遺跡

3－1－1.遺跡の概要と測定資料

タタラ山第1遺跡は、島根県邑智郡瑞穂町市木字タタラ山に所在し、製鉄炉地下構造1基と関連する諸遺構及び炭窯跡3基を検出している。しかし、これらの遺構の操業時期を決める遺物は出土していない。そのため、製鉄炉は、焼土を用いて熱残留磁気年代測定を、出土木炭を用いて^{14}C年代測定を行い、遺跡の年代の検討を行っている。それらの結果から14～15世紀の遺構であると位置づけている。

発掘調査に伴い、金属学的調査に供した鉄塊系遺物2点の残存部分から金属鉄が完全に残っている部分を切り出し、今回の^{14}C年代測定用の測定資料とした。

3－1－2.結果と考察

鉄塊の化学組成分析結果をTable 3･4に、^{14}C年代測定結果をTable 5に示した。^{14}C年代から暦年代への較正は、INTCAL98（Stuiver et al.1998）を用いた。また、報告書内に報告されている各年代測定法の年代値（報告書記載の年代値をそのまま利用した。）と鉄塊を直接測定した^{14}C年代測定結果をFig 1に示した。

鉄塊2点とも化学組成分析の炭素含有量よりも多量の炭素を抽出することが出来、鉄塊内における炭素分布にばらつきが存在することが見て取れる。

鉄塊2点の暦年代は、ほぼ16世紀頃の遺物であることを示している。また、他の年代測定法の年代値と比較すると一部重なる年代値を示している部分もあるが、約100～200年程度の開きが見られた。現段階では、これらの年代値の開きが何に起因するのかの検討が出来ていないが、これらを検証して行くことが今後の課題である。

Table.3　タタラ山第1遺跡鉄塊No.4の化学組成分析

Chemical composition of iron lump (No.4) at Tatarayama daiichi site

全鉄分 (Total Fe)	金属鉄 (Metallic Fe)	酸化第1鉄 (FeO)	酸化第2鉄 (Fe_2O_2)	二酸化珪素* (SiO_2)	酸化アルミニウム* (Al_2O_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_2O)	酸化ナトリウム* (Na_2O)
57.49	34.57	11.55	19.94	18.34	3.47	1.71	0.36	1.31	0.158

酸化マンガン (MnO)	二酸化チタン (TiO_2)	酸化クロム (Cr_2O_3)	硫黄 (S)	五酸化燐 (P_2O_5)	炭素 (C)	バナジウム (V)	銅 (Cu)	造滓成分	造滓成分 Total Fe	TiO_2 Total Fe
0.79	3.35	0.055	0.03	0.150	0.21	0.192	0.001	25.348	0.4409	0.0582

(%)

Table.4　タタラ山第1遺跡鉄塊No.8の化学組成分析

Chemical composition of iron lump (No.8) at Tatarayama daiichi site

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	V	As	Sn
6.67	0.76	0.01	0.038	0.053	0.005	0.005	0.005	0.002	0.007	0.010	0.001	0.000

(%)

Table.5　タタラ山第1遺跡鉄塊の放射性炭素年代

AMS ^{14}C of iron lump at Tatarayama daiichi site

Sample name	Sample Amount [g]	Yield of CO_2 [mgC]	δ^{13}C [‰]	^{14}C age [yr BP]	Calibrated range [cal AD]
No.4	1.292	3.510	−20.8±0.1	332±29	1489(1521,1580,1626)1637
No.8	1.026	14.714	−15.0±0.1	346±29	1482(1517,1597,1618)1632

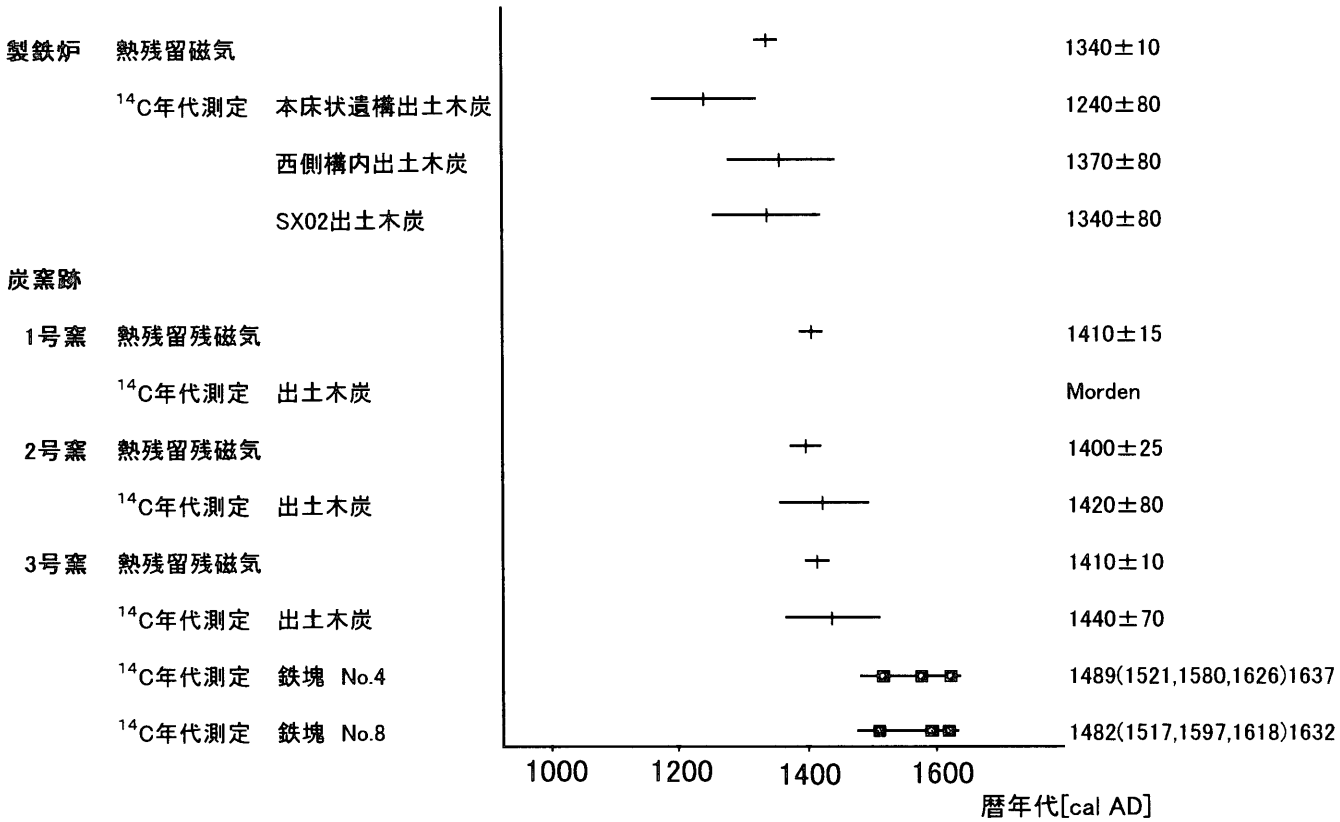

Fig.1　タタラ山第1遺跡の年代測定値
dating of tatarayama daiichi site

3－2.中ノ原遺跡

3－2－1.遺跡の概要と測定試料

中ノ原遺跡は、島根県邑智郡瑞穂町市木字中ノ原に所在し、製鉄炉1基と関連遺構を検出している。しかし、これらの遺構の操業時期を決める遺物は出土していない。そのため、これらの遺構に熱残留磁気・熱ルミネッセンス、出土木炭に対して^{14}C年代測定法を行い、遺構の年代の検討を行っている。この3つの年代測定値には開きが認められ、報告書には、製鉄炉の時期を古代末から中世を中心とする時期であろうかと結ばれている。

鉄塊系遺物4点を加速器質量分析法による^{14}C年代測定を行った。測定試料に供した鉄塊は、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、測定試料とした。

3－2－2.結果と考察

鉄塊の^{14}C年代測定結果を Table 6 に示した。^{14}C年代から暦年代への較正は、INTCAL98 (Stuiver et al.1998) を用いた。また、報告書内に報告されている各年代値（報告書記載の年代値をそのまま利用した。）と今回、鉄塊を直接測定した^{14}C年代測定結果を Fig 2 に示した。

鉄塊４点の暦年代は、１点が 13 世紀、残りの３点は 14～15 世紀初頭頃の遺物であることを示している。^{14}C年代測定の年代値は木炭・鉄塊ともに、ほぼ同じような年代値を示しており大きく矛盾のない結果が得られ,鉄塊等を測定することで、遺跡の操業時期を与えることが可能であった。また、他の年代測定法の年代値と比較すると、熱残留磁気では、若干、古い年代を示しているが鉄塊 No366 と同じ結果が得られている。一方、熱ルミネッセンス法とは、約 300 年の開きが認められた。しかし、測定試料数が少ないが、全体的に調和的な年代を求めることが出来た。

Table.6　中ノ原遺跡鉄塊の放射性炭素年代

AMS ^{14}C of iron lump at Nakanohara site

Sample name	Sample Amount[g]	Yield of CO_2 [mgC]	δ^{13}C [‰]	^{14}C age [yr BP]	Calibrated range [cal AD]
No.51	0.651	4.577	-27.3±0.1	531±29	1402(1412)1427
No.55	0.948	7.628	-27.2±0.1	556±29	1330(1404)1414
No.327A	1.176	8.493	-26.4±0.1	560±29	1329(1403)1413
No.327B	0.943	6.845	-26.5±0.1	535±29	1335(1411)1425
No.327C	—	1.531	-26.0±0.1	601±29	1327(1327,1347,1392)1401
No.366	1.128	1.082	-22.1±0.1	784±29	1222(1261)1278

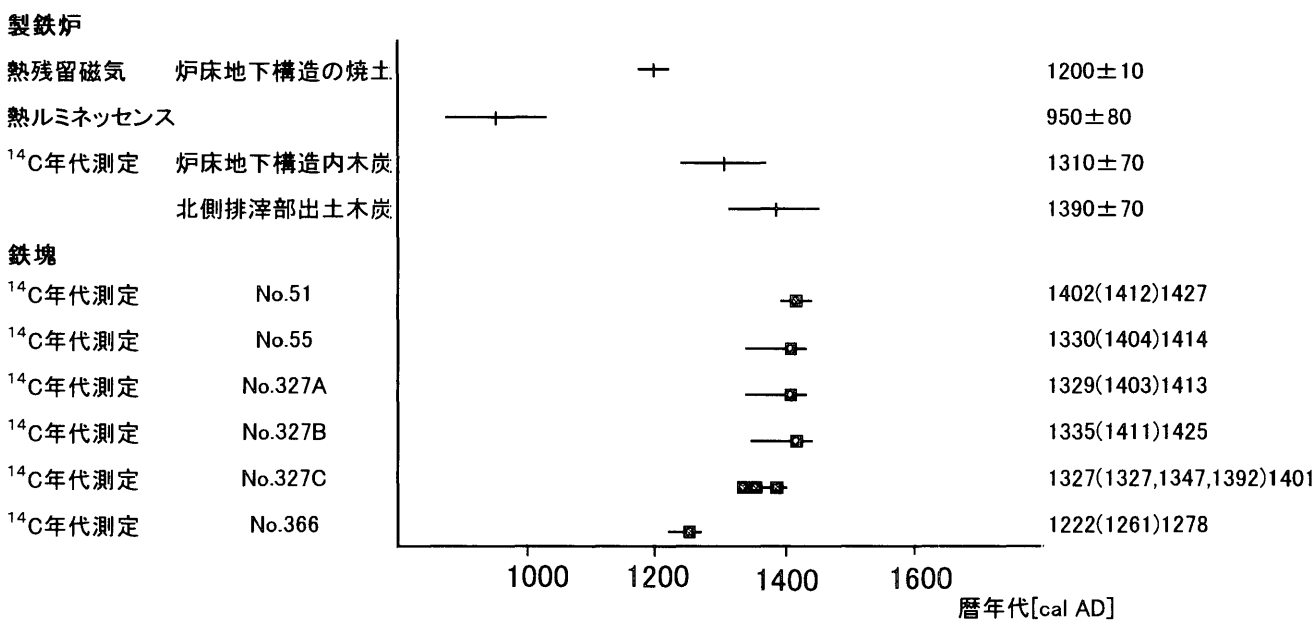

Fig.2　中ノ原遺跡の年代測定値
dating of Nakanohara site

4．　おわりに

現在まで、遺物の破壊を伴うため通常、鉄製品そのものを測定することはせずに、同一層序にあった木炭などの^{14}C年代をもって、年代測定が行われてきた。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、加速器質量分析計を用いた^{14}C年代測定を行うことは、鉄塊のような炭素含有量の低い資料にも有効であることが認められた。また、製鉄実験の結果を踏まえて考えると、鉄塊中の炭素の履歴は製鉄時の木炭に由来しており、鉄塊の^{14}C年代値≒鉄塊の製錬年代を示していると考えられる。

また、時期を決める遺物が全く出土しない製鉄遺跡においても、出土鉄塊等を^{14}C年代測定の試料とし、加速器質量分析法を用いて直接測定を行うことで、遺跡の操業時期を与えることが可能であった。

しかし、鉄塊を直接測定しているとはいっても、製錬時に用いた木炭、樹木由来の炭素を測定しているため、「old wood effect」による年代値のずれを考慮して、遺物の年代を検討する必要がある。だが、鉄塊等を直接測定することで、従来までの様式や形式による年代観も付与することの出来なかった製鉄遺跡に新たな年代観を付与する一助となるであろう。

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島根県教育委員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) 九州テクノリサーチ・大澤正己氏にご協力いただいた。

本稿は、平成 11・12 年度文部省科学研究費　基盤研究(C)(2)「^{14}C年代測定を用いた古代鉄生産に関する研究」(研究代表者　山田哲也　課題番号 11610427) の成果の一部を含む。

参考文献

山田哲也，塚本敏夫，小野直俊，小田寛貴，中村俊夫 (1999)，製鉄実験による鉄製品の^{14}C年代測定原理の検証と展望，名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (X)，87-96

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.

M.R.Manning,W.h.Melhuish(1994),Atmospheric Δ14C Record from Wellington, Trend '93, Oak Ridge National Lab., 193-202.

Stuiver,M. Reimer,P.J.,Bard,E.,Beck,J.W.,Burr,G.S.,Hughen,K.A.,Kromer,B.,McCormac,F.G.,v.d. Plicht,J., and Spurk, M.(1998):INTCAL 98 radiocarbon age calibration,24,000-0 cal BP. Radiocarbon, 40, No.1 1041-1083.

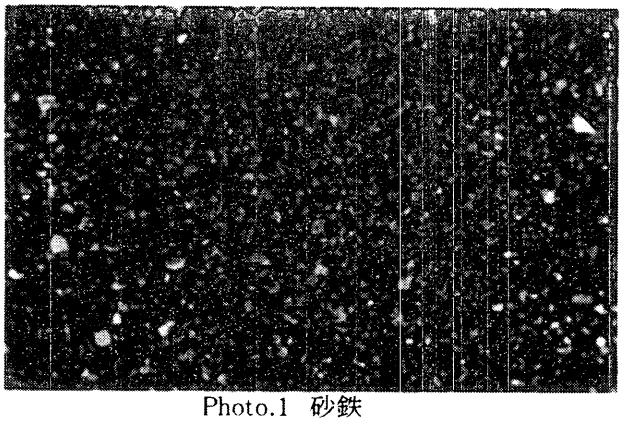

Photo.1 砂鉄
iron sand

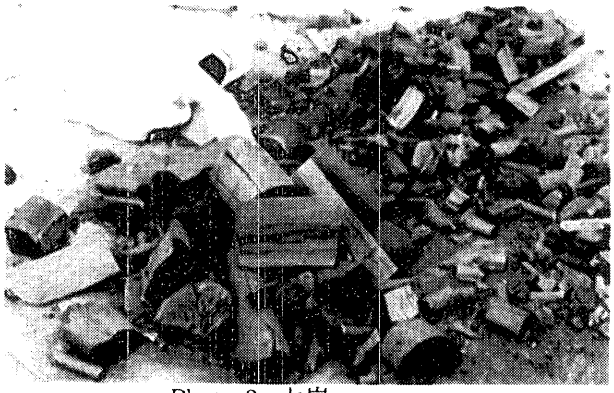

Photo.2 木炭
charcoal

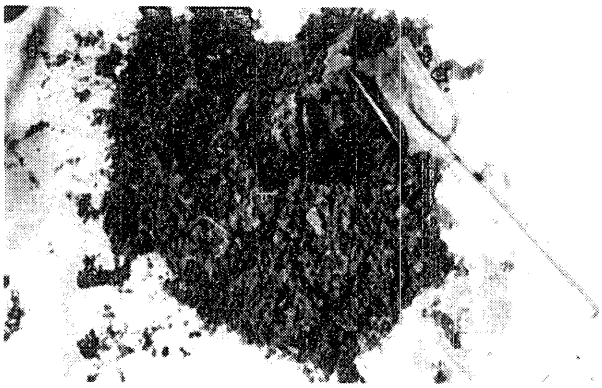

Photo.3 砂鉄と木炭の調整
Adjust iron and charcoal

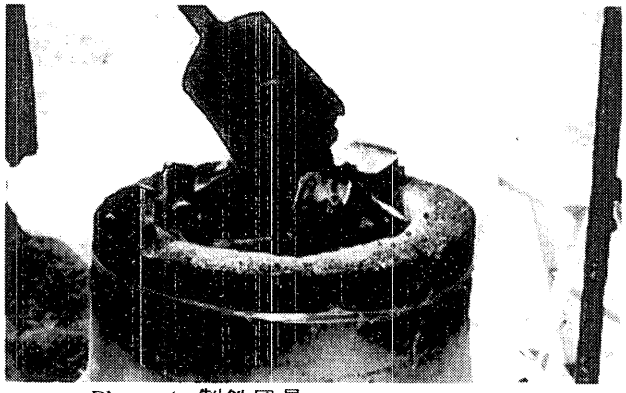

Photo.4 製鉄風景
iron manufacture scenery

Photo.5 炉の解体
The dismantling of a furnace

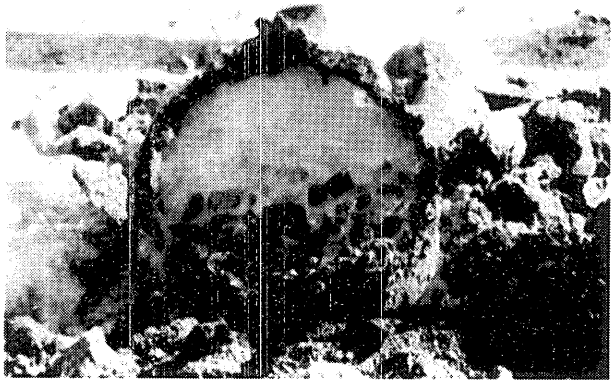

Photo.6 炉の解体
The dismantling of a furnace

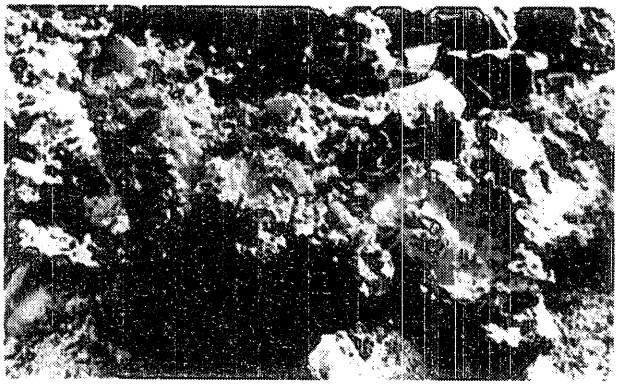

Photo.7 ケラ
iron lump

Photo.8 鉄塊
iron lump

ARO-2
鉄塊系遺物
(ねずみ鋳鉄)
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

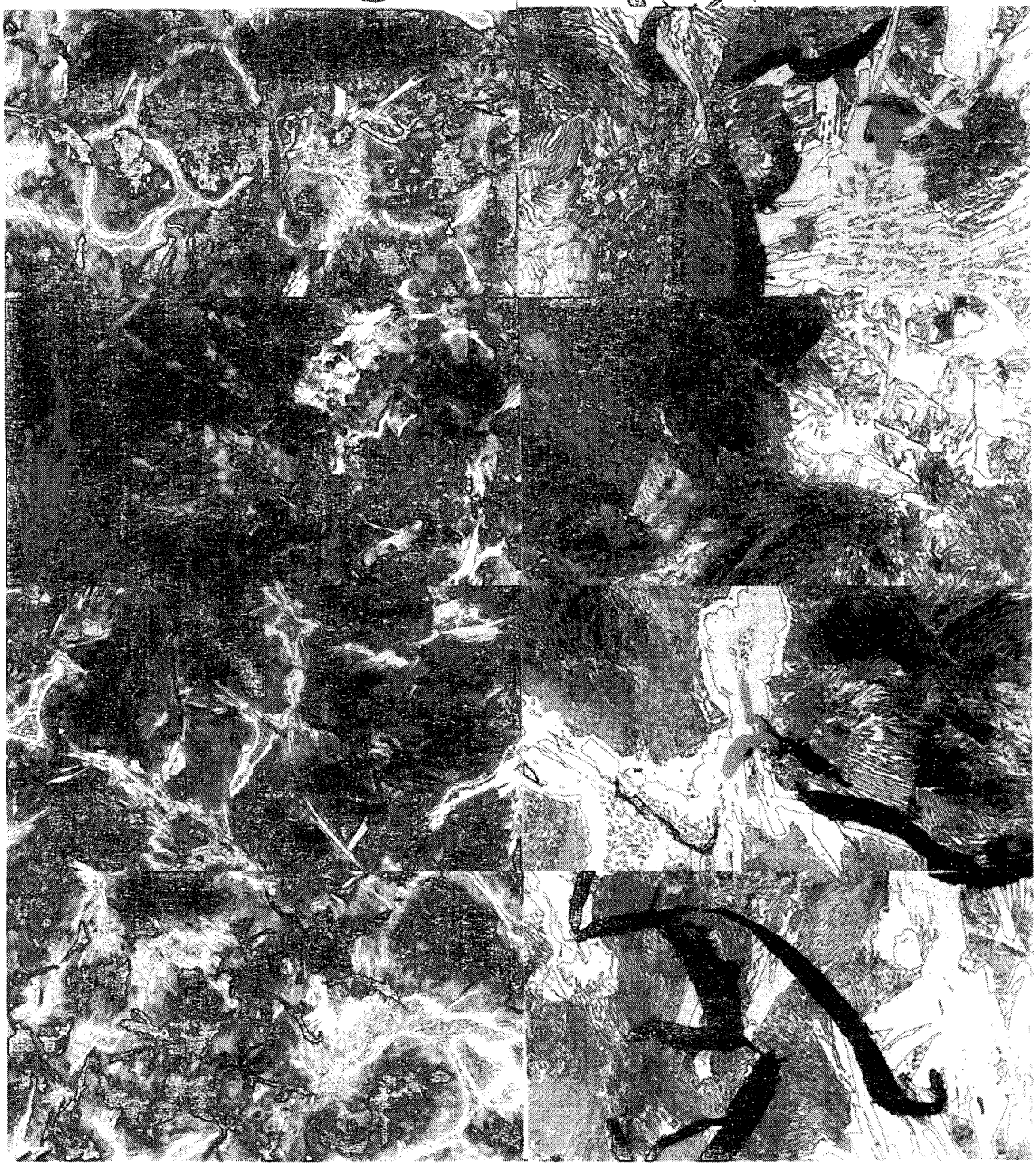

PHOTO.9　鉄塊の顕微鏡組織
Microscopic organization of iron lump

Radiocarbon Dating of iron manufacture remains

Tetsuya YAMADA[1)], Toshio TSUKAMOTO[1)],
Hirotaka ODA[2)] and Toshio NAKANURA[2)]

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 : tetsuya-@ra2.so-net.ne.jp

2) Nagoya University Center for Chronological Research
Chikusa, Nagoya 464-8602 JAPAN
Tel : 052-789-2578, Fax : 052-789-3095

Abstract

In order to decide age of iron product I do not need to do low iron product radiocarbon dating of itself of carbon content usually. That 14C age of charcoal excavated from the same stratum opening gave age to iron product have been done. In this case both samples cannot wipe out danger not to be the same age.

I cannot but measure the sample which wants to decide age value by accelerator mass spectrometer directly in order to cancel these.

Through an iron manufacture experiment, I extracted carbon in an iron lump by high purity this time. The age value of carbon in an iron lump made what I came from in the annual ring formation time of the tree which was raw materials of charcoal used by a refinement process clear. I inspected the effectiveness of doing radiocarbon dating of iron lump.

In addition, I did iron manufacture remains with a few the remains which showed the operation time being excavated of iron lumps of being excavated with a sample of radiocarbon dating. I measured it using accelerator mass spectrometer directly and examined it whether I could decide age of iron manufacture remains by measuring iron lumps.