

# 長崎県の長崎港外で引き揚げられた沈没船関連試料の放射性炭素年代

中村 俊夫<sup>1</sup>・江波 大樹<sup>1</sup>・前田 卓郎<sup>2</sup>・山田 哲也<sup>3</sup>

- 1) 名古屋大学年代測定総合研究センター
- 2) (NPO)南蛮船調査保存研究会
- 3) (財団法人)元興寺文化財研究所保存科学センター

(連絡先: e-mail:nakamura@nendai.nagoya-u.ac.jp; Phone: 052-789-3082)

## 1. はじめに

近年、放射性炭素(<sup>14</sup>C)年代測定法は、加速器質量分析 (AMS: accelerator mass spectrometry) 技術の急発展にもなあって、ごく少量の資料を用いて、高精度の年代測定を可能にした(中村, 1999)。このため、歴史時代の資料に適用される機会が増え、また、得られた<sup>14</sup>C年代は資料の暦年代と比較される。しかし、資料中の<sup>14</sup>C残存量(<sup>14</sup>C濃度)から算出される<sup>14</sup>C年代は、そのままでは資料の暦年代とは比較できない。幾つかの仮定の元に算出される<sup>14</sup>C年代は、暦年代に対して歪みを持つことが知られており、年輪年代が確定された樹木年輪について測定された<sup>14</sup>C年代のデータセットを用いて、<sup>14</sup>C年代から暦年代へ換算される。すなわち、現在使われている INTCAL98 data set (<sup>14</sup>C年代-暦年代校正データセット, Stuiver et al, 1998) である。

AMSにより、ほぼ定常的に<sup>14</sup>C年代測定が可能となった資料の一つが古代の鉄関連資料である(中村, 2003)。金属鉄の炭素含有率が0.1%と低くても、2g程度の鉄には2mgの炭素が含まれている。AMSによる<sup>14</sup>C年代測定には、十分な量である。古代の鉄の生産は、砂鉄や鉄鉱石を木炭を用いて還元することで行われた。古代の鉄には、この木炭起源の炭素が残留しており、鉄資料から炭素を抽出し年代測定することで、製鉄の燃料に用いられた木炭の原料となる樹木の平均的な生育年代が得られる。樹齢が数十年程度の樹木が用いられるとすれば、また木炭は焼いたあと直ちに用いられるとすれば、鉄に含まれる炭素の<sup>14</sup>C年代は、数十年の誤差範囲で製鉄年代を示すと考えて良いであろう。

今回、AMS法による<sup>14</sup>C年代測定を長崎市の沈没船の年代を推定するために行った。長崎県長崎市の長崎港海底には、幾つかの沈没船が眠っているとされる。その中で、江戸時代初期に長崎港外で沈没したとされるポルトガル商船「マードレ・デ・デウス号」を確認するための作業が長崎市の非営利組織(NPO)「南蛮船調査保存研究会」(前田, 2003)により進められている。同船は1609年(慶長14年)に、長崎港外で沈没したとされる。2002年4月に、マードレ・デ・デウス号と思われる沈没船の一部が引き揚げられ、同船で使われていた麻製のロープ、鉄製クギ及び鉄製のボルトについて、名古屋大学年代測定総合研究センターに設置されているタンデトロン加速器質量分析計を用いて<sup>14</sup>C年代測定を実施した。その結果を報告する。

## 2. 年代測定試料と試料調製

NPO南蛮船調査保存研究会による、2002年4月の長崎港外の海底調査において、水深40mから43mの海域で、貝殻混じりの軟泥からなる堆積物層の中から木製の船体の一部が引き揚げられた。船体を構成する木製のキール(船の竜骨)、フレーム、外板などの組み立てに鉄製のボルト、ナツ

ト及びクギ (写真1) が用いられていた。ボルトの長さは210mm, 外径は15mmで, 右ネジ (時計回りに回すとネジが締まる) が切っている。ボルトの頭は, 外径30mmで高さが7mm程度の半球状をなし, 厚さ2mmで外径30mm程度の鉄製ワッシャ状が付いていた。対となるナットは六角ナットであり, 対角線の長さが30mm, 厚さが12mmであった。六角ナットの片面は平らで, 反対の面は緩やかに面取りがしてあり, 形状は, 現在使われているナットと変わらないように見えた。鉄クギは, 長さがほぼ130mmで, 断面は正方形をなし一辺の長さは8mmである。クギの頭は, ボルトと同様の形状であるがやや小振りで, 外径は25mmである。ボルトおよびクギの中には, 麻のロープが巻かれているものがあり, これも併せて $^{14}\text{C}$ 年代測定用に採取した。

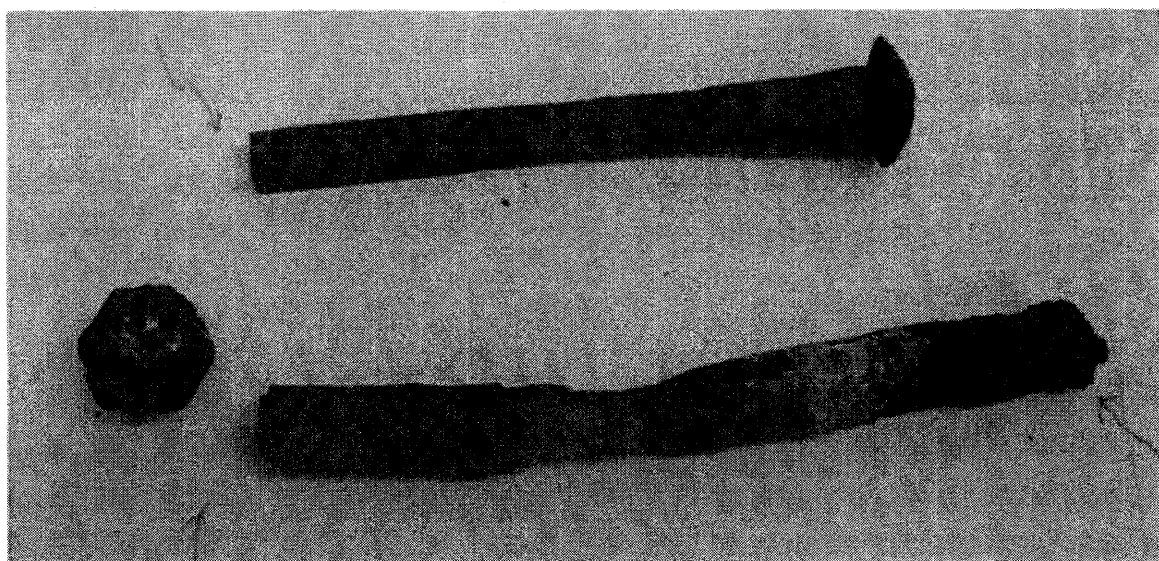


写真1 沈没船から採取されたクギ (上) およびボルトとナット (下)  
錆びているだけではなく, ボルトには, 貝類が付着した痕跡が見られる

このように本研究で $^{14}\text{C}$ 年代測定に用いた沈没船関連試料は, 鉄クギ, 鉄ボルトの原料となる鉄の製鉄に用いられた燃料の炭素, 及び麻の繊維である。鉄製品の年代測定は, 鉄製品の原料となる金属鉄が製鉄により造られる際に, 燃料となる木炭由来の炭素の一部が鉄中に残留することに基づく。すなわち, 鉄製品中の炭素を回収し, その $^{14}\text{C}$ 年代測定を行うことは, 燃料に用いられる木炭の $^{14}\text{C}$ 年代を測定することに他ならない (中村, 2003)。

クギ及びボルトの1本ずつから採取した麻の繊維を蒸留水に浸して超音波洗浄して汚れを取り除いたあと, 試料が海底泥に埋まっていた間に付着した可能性のある, 有機態や無機態の炭素含有物からなる不純物を除去するための化学処理を行った。まず試料を, ビーカーに蒸留水と共にに入れて $90^{\circ}\text{C}$ で加熱処理した。次に, 1.2規定塩酸で $90^{\circ}\text{C}$ で2時間の処理を2回行い炭酸塩等を溶解除去した。さらに, 0.6規定水酸化ナトリウム水溶液を用いて $90^{\circ}\text{C}$ で数時間処理してフミン酸などを溶解除去した。このアルカリ処理を2回繰り返した。さらに, 1.2規定塩酸で $90^{\circ}\text{C}$ で2時間の処理を2回行い, 蒸留水でよく洗浄して塩酸を完全に取り除いたあと乾燥した。外径9mmのバイコール管に, 約500mgの線状酸化銅と共に約8mgの乾燥した繊維試料を入れ, 真空ラインに接続して排気

したあと封管した。これを電気炉内で900℃にて約2時間加熱して、試料中の炭素を燃焼して二酸化炭素に変えた。真空ライン中で、液体窒素(-196℃)およびエタノールと液体窒素の混合物(約-100℃)を寒剤として用いて水分などの不純物を除去して二酸化炭素を精製した。回収された二酸化炭素の量は炭素にしてほぼ3.5~4mgであり、乾燥試料からの炭素収率は重量比で43~44%であった。これは植物質試料に対して通常得られる炭素収率とほぼ一致する。

一方、鉄試料については、表面に付着したサビなど不純物を除去するために、グラインダーを用いて試料表面を削り、さらに数mm角の小片に分割した。その後、1.2規定の水酸化ナトリウム、塩酸水溶液及び最後に蒸留水を用いて洗浄した。クギ及びボルトにつき、鉄小片をそれぞれ2.50g及び2.19gを分取し、高純度鉄の助燃剤(LECO-502-231, high purity iron chip, LECO社製, <8ppm)とともに磁器製のるつぼに入れ電気炉内で500℃にて加熱し、混入している可能性のある有機物を除去した。次に、それを500℃のまま素速く取り出し、LECO社製の高周波燃焼炉(HF-10, LECO社製)の反応管内にセットした。燃焼系・燃焼ガス回収系内に残留する空気を排気し、真空系内の真空度がよくなったら、超高純度の酸素ガス( $\text{CO} \leq 0.1\text{ppm}$ ,  $\text{CO}_2 \leq 0.1\text{ppm}$ ,  $\text{THC} \leq 0.1\text{ppm}$ )を200ml/minの流速で導入しつつ周波燃焼炉のコイルに通電して試料を約4分間高周波加熱を行った。燃焼ガスは、二酸化マンガンによる脱硫さらに500℃に加熱された酸化銅により炭素化合物を完全に $\text{CO}_2$ に酸化して、液体窒素で冷却されたトラップに集めた。燃焼が完了したら、トラップを液体窒素で冷却し、燃焼ガスをきわめてゆっくりと排気した。こうして、燃焼ガス中の水分や $\text{CO}_2$ は、トラップに捕集されるが、未反応の酸素は全て排気される。トラップには、 $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ が捕集されているが、微量の二酸化硫黄が含まれている可能性がある。エタノールと液体窒素の混合物(ほぼ-100℃)、ノルマルペンタンが固体から液体に変わる温度(-131℃)、および液体窒素(-196℃)の3種類の冷媒トラップを用いて、水分、二酸化硫黄を分離して純粋な $\text{CO}_2$ に精製した。燃焼に用いた鉄の重量2.50g及び2.19gに対して、回収された二酸化炭素は、炭素に換算してそれぞれ1.7mg及び1.34mgであった。回収効率を80%とすると、鉄の炭素含有率は0.08%~0.09%と、きわめて低い。

回収された二酸化炭素の一部(炭素にしてほぼ1.5mg)について、約3mgの鉄粉末を触媒として水素で還元してグラファイトを得た。次に、グラファイトを乾燥したのちアルミニウム製の試料ホルダーに圧入し、検査試料としてタンデトロン加速器質量分析計2号機のイオン源に装填した(中村, 2001)。

$^{14}\text{C}$ 年代測定に際して $^{14}\text{C}$ 濃度の比較測定に用いられる標準体としては、米国国立標準技術研究所(NIST)から提供されているシュウ酸(NIST-SRM-4990C,  $\text{HOxII}$ )を用いた(中村, 2001)。シュウ酸標準体の約7mgを約500mgの線状酸化銅と共にパイレックス管に入れて排気したあと封管し、500℃にて2時間加熱することによって完全に燃焼して二酸化炭素を得た。次に真空ライン中で、液体窒素(-196℃)およびエタノールと液体窒素の混合物(-100℃)を寒剤として用いて二酸化炭素を精製したあと、グラファイトに還元し、これをアルミニウム製の試料ホルダーに圧入して $^{14}\text{C}$ 年代測定のための $^{14}\text{C}$ 濃度標準体として用いた。

### 3. 加速器質量分析計による $^{14}\text{C}$ 年代測定と暦年への校正

上述のようにして、麻の繊維及び鉄の試料およびシュウ酸標準体から調製したグラファイトについて、名古屋大学のタンデトロン加速器質量分析計を用いて $^{14}\text{C}$ 年代測定を行った。タンデトロン分析計では、 $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の存在比( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比(=R))が、未知試料( $R_{\text{sample}}$ )と $^{14}\text{C}$ 濃度が既知の標

準体 ( $R_{AD1950}$ ) について同一の条件のもとに測定され、 $R_{sample}/R_{AD1950}$  比が得られる。また、タンデム分析計では炭素安定同位体比  $^{13}C/^{12}C$  も同時に測定される。一般に、炭素安定同位体比は、試料と Pee Dee Belemnite (PDB)標準体の  $^{13}C/^{12}C$  比の偏差として、

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

で定義される。

$R_{sample}/R_{AD1950}$  比について、同時に測定された  $\delta^{13}C_{PDB}$  を用いて炭素同位体分別の補正を行ったのち、試料の  $^{14}C$  年代値 (conventional  $^{14}C$  age: 同位体分別補正  $^{14}C$  年代) を算出した (中村, 2001)。  $^{14}C$  の半減期としては、国際的な慣例に従って、Libby の半減期 5568 年を用いた。  $^{14}C$  年代値は、西暦 1950 年から遡った年数として与えられる。誤差は one sigma ( $\pm 1\sigma$ ; 1 標準偏差) を示した。

得られた同位体分別補正  $^{14}C$  年代を、INTCAL98 data set および校正プログラム CALIB Rev. 4.3 (Stuiver and Reimer, 1993) を用いて暦年代に校正した (中村, 2001)。

表 1. 長崎港外にて引き揚げられた沈没船から採取された試料の  $^{14}C$  年代測定の結果

試料番号	試料採取部位	試料物質	$\delta^{13}C_{PDB}$ (permil)	$^{14}C$ age (BP)	$^{14}C$ 年代の校正暦年代 (Stuiver et al, 1998) * 上段: 暦年代校正値 下段: $\pm 1\sigma$ の暦年代範囲 (probability)	測定番号 (NUTA2-)
沈没船から採取された麻縄						
1	沈没船から採取されたボルトに付着していた麻縄	麻の繊維	-23.4 $\pm$ 1.0	177 $\pm$ 26	Cal AD 1674, 1777, 1800, 1941, 1946 Cal AD 1668-1680 (15.1 %) Cal AD 1736-1781 (56.0 %) Cal AD 1796-1805 (12.5 %) Cal AD 1933-1947 (16.5 %)	7652
2	沈没船から採取されたクギに付着していた麻縄	麻の繊維	-23.9 $\pm$ 1.0	215 $\pm$ 26	Cal AD 1664, 1785, 1786 Cal AD 1653-1672 (42.8 %) Cal AD 1778-1799 (52.3 %) Cal AD 1943-1945 (4.8 %)	7653
鉄製品から抽出された炭素の $^{14}C$ 濃度及び $^{14}C$ 年代						
試料番号	試料採取地区	試料物質	$\delta^{13}C_{PDB}$ (permil)	$^{14}C$ age (BP)	$^{14}C$ 濃度 (pMC)	測定番号 (NUTA2-)
3	鉄クギ 長さ: 130mm 断面: ほぼ正方形で 1辺が 8mm	鉄クギから抽出した炭素	-27.6 $\pm$ 1.0	27,580 $\pm$ 106	0.0323 $\pm$ 0.0004	7660
4	鉄ボルト 長さ: 210mm 直径: 15mm	鉄ボルトから抽出した炭素	-24.8 $\pm$ 1.0	9026 $\pm$ 38	0.3251 $\pm$ 0.0015	7661

#### 4. $^{14}\text{C}$ 年代測定の結果および考察

麻の繊維試料2点の $^{14}\text{C}$ 年代は、 $177 \pm 26$  BP 及び  $215 \pm 26$  BP と得られた (表1)。INTCAL98 校正データセットを用いて、この $^{14}\text{C}$ 年代を暦年代へ校正した結果を表1に示す。暦年代は、 $^{14}\text{C}$ 年代値が、 $^{14}\text{C}$ 年代値-暦年代校正曲線と交わる点の暦年代値、および真の年代が入る可能性が高い暦年代範囲で示す。また、真の年代が、表示されたすべての範囲のどれかに入る確率が68% ( $\pm 1\sigma$ ) である。年代範囲の後に示された確率は、68%のうちで、さらに特定の年代範囲に入る確率を示す。また、得られた $^{14}\text{C}$ 年代をINTCAL98校正データと比較して図1に示す。図1から繊維試料の $^{14}\text{C}$ 年代から推定される暦年はAD1664以降でAD1947までの可能性が得られた。AD1600以降では、校正曲線に示されるように、暦年代に対して $^{14}\text{C}$ 年代が80BPから200BPの値の間でジグザグしている。このため、一つの $^{14}\text{C}$ 年代値に対応する暦年代範囲が複数個存在することになる。すなわち、 $^{14}\text{C}$ 年代から暦年代の範囲を狭い暦年代範囲に絞り込むことは不可能となっている。

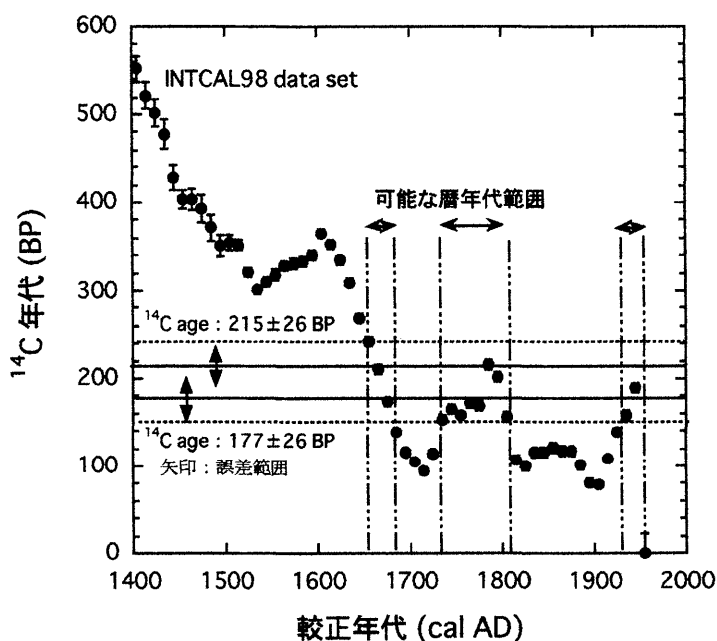


図1 麻繩の $^{14}\text{C}$ 年代とINTCAL98校正データセットの比較  
No.1 試料 ( $177 \pm 26$  BP) 及び No.2 試料 ( $215 \pm 26$  BP) を示す。

一方、鉄中の炭素について測定した $^{14}\text{C}$ 年代は $27,580 \pm 106$  BP および  $9026 \pm 38$  BP と得られた。古代の製鉄は、ヒッタイト王国 (紀元前18世紀～紀元前12世紀) においてに始められたとされる。今回得られた $^{14}\text{C}$ 年代は、古代の製鉄開始年代よりもずっと古い。すなわち、これらの古い $^{14}\text{C}$ 年代は、これらの鉄の生産に、石炭 ( $^{14}\text{C}$ を全く含まない炭素からなる) を利用したことが示唆される。そこで、仮に、今回測定した鉄クギ及びボルトの製鉄の時期が、麻のロープが作られた時期と同じであると仮定すれば、麻のロープの $^{14}\text{C}$ 濃度 (0.976 pMC) を持つ木炭燃料と $^{14}\text{C}$ を全く含まない石炭燃料 ( $^{14}\text{C}$ 濃度: 0 pMC) を併せて用いたことになる。石炭燃料の寄与の割合を計算する

と、クギでは96.7%、またボルトでは66.7%と得られる。このように、鉄クギや鉄ボルトに含まれる炭素の大部分が石炭燃料からもたらされていることは間違いない。

では、製鉄に石炭あるいは石炭を原料にして造ったコークスが使われるようになったのはいつ頃からであろうか。製鉄が大規模になると木炭が不足する。石炭の使用が求められるのは当然である。しかし、石炭には硫黄が含まれており、これが生産された鉄素材を悪化させる原因になる。ヨーロッパで高炉が木炭から石炭に切り換えられたのは13世紀～14世紀頃とされている(窪田, 1991)。しかし、この切り換えは、鉄生産の場所と生産量に依存して行われたものと考えられよう。実際、イギリスの産業革命において、石炭から不純物をのぞいたコークスを燃料とする製鉄法がダービー親子により開発されたのは18世紀の始めである。また、コークスによる製鉄法が開発された後も、コークスと木炭や泥炭が混合して用いられたとされる。

以上のように、沈没船関連資料の $^{14}\text{C}$ 年代測定結果から、沈没船で用いられていた麻のロープは17世紀後半のものであり、従って、1610年に沈没したマードレ・デ・デウス号のものである可能性は低い。また、鉄クギ及び鉄ボルトに含まれる炭素の $^{14}\text{C}$ 年代からは、主として石炭由来の炭素が(もちろん、木炭燃料も一部使われたことが示唆されるが)今回の資料鉄の生産に用いられたことが示唆される。このように、鉄クギ及び鉄ボルトが造られた年代は $^{14}\text{C}$ 年代測定から直接決めることはできない。今後、鉄クギ及び鉄ボルトの材料となる鉄がどのように生産されたかについて、冶金学的研究が必要とされる。また、生産年が確実な鉄製品を数多く $^{14}\text{C}$ 年代測定することも重要な情報を提供することになる。

沈没船で使われていた鉄クギや鉄ボルトは、良質の鉄から造られたに違いない。従って、コークスを燃料とする製鉄法で造られたとすると、17世紀以前に作られたものとは考えられない。麻のロープは17世紀後半のものであることを併せて考慮すると、今回引き揚げられた沈没船は、1610年に沈没したマードレ・デ・デウス号のものではない可能性が高いと考えられる。

## 謝辞

本研究の一部には、特定領域研究(2)課題番号:15068206, 研究課題名:中世都市遺跡の電磁気調査と $^{14}\text{C}$ 年代法による編年の研究, 研究代表者:酒井英男を使用した。記して感謝致します。

## 参考文献

- 窪田蔵郎(1991)鉄の文明史. 雄山閣, pp.262.
- 前田卓郎(2003)プレ出島の時代—長崎港口に眠る南蛮船. *Dejima*, 38, 7-8.
- 中村俊夫(1999)放射性炭素年代測定法. 考古学のための年代測定学入門(長友恒人, 編), 古今書院, p.1-36.
- 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(2003)古代鉄の放射性炭素年代測定. 中世総合資料学の提唱—中世考古学の現状と課題, 前川 要編, 新人物往来社, p.162-173.
- Stuiver, M. and Reimer, P.J. (1993) Extended  $^{14}\text{C}$  data base and revised CALIB 3.0  $^{14}\text{C}$  age calibration program. *Radiocarbon*, 35(1), 215-230.
- 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) INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000-0cal BP. *Radiocarbon*, 40(3), 1041-1083.

# AMS $^{14}\text{C}$ Ages of Archeological Remains from a Sunken Ancient Ship Salvaged at the Mouth of Nagasaki Port, Nagasaki Prefecture

Toshio NAKAMURA<sup>1</sup>, Hiroki ENAMI<sup>1</sup>, Takuro MAEDA<sup>2</sup> and Tetsuya YAMADA<sup>3</sup>

1) Center for Chronological Research, Nagoya University

2) NPO Society for Research and Preservation of Ancient Portuguese Ship

3) Center of Conservation Science, Gangouji Institute for Research of Cultural Property

## Abstract

In early Edo period (AD 1610), a Portuguese ship, *Madre de Deus*, was attacked by Japanese soldiers and sank beneath the sea at the mouth of Nagasaki port, Nagasaki City. A NPO group, Society for Research and Preservation of Ancient Portuguese Ship, is looking for them to study the ancient western ship and its cargos on the historical viewpoints. In April 2002, a part of an old sunken ship was salvaged from the sea at the mouth of Nagasaki Port. The materials of the ship remains collected from the sea contained ropes made of hemp, iron nails and iron bolts. Since there was no material that confirms that the salvaged ship originated from the Portuguese Ship that was being looked for, the NPO group planned to measure the age of the ship by scientific dating. Thus the samples of hemp rope, iron nail and iron bolt were delivered to Nagoya University for AMS  $^{14}\text{C}$  dating.

The two hemp rope samples were processed in a routine method and dated as  $177\pm 26$  BP and  $215\pm 26$  BP in  $^{14}\text{C}$  age and AD 1688-1947 and AD 16653-1945 in calibrated calendar age. At Nagoya University, iron samples can also be dated. Carbon that is remaining in the iron materials after smelting or refining process of them can be extracted by using a special tool (a combustion system of iron materials by a RF furnace). The  $^{14}\text{C}$  ages of nail and bolt samples were dated to be  $27,580\pm 106$  BP and  $9026\pm 38$  BP, respectively. These ages are far older than the first production of artificial iron materials by Hittite people and suggest the usage of coal in smelting iron material from iron ore. The evident usage of coal in smelting iron material is from the Industrial Revolution in England after 18<sup>th</sup> century. Thus we must investigate the history of ancient iron formation in Europe to conclude that the salvaged ship is really the Portuguese Ship.