

# 刀から採取された鉄細片試料の $^{14}\text{C}$ 年代測定

中村俊夫（名古屋大学年代測定総合研究センター）

## 1. はじめに

名古屋大学では、古代鉄製品の年代測定を行っている。古墳時代、奈良・平安・鎌倉時代などの遺跡から発掘された古代鉄試料について、試料鉄粉を酸素気流中で RF 加熱炉を用いて加熱・燃焼して、鉄中に含まれている炭素を二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) として抽出して、その  $^{14}\text{C}$  年代を測定する。

この年代測定の原理は、鉄が鉄鉱石や砂鉄から、いわゆる製鉄によって作られる際に、作成された鉄中に残留する、燃料起源の炭素（たたら製鉄であれば木炭、近代製鉄であればコークス）の  $^{14}\text{C}$  年代を測定することにある。しかし、製鉄の過程では燃料起源の炭素以外の炭素が混入する可能性（例えば、たたら製鉄では助燃用フラックスとして炭酸カルシウム（石灰岩、貝殻など）が木炭燃料に加えられるが、それらに含まれる炭素が別途に混入することが考えられる）があり、この方法は、鉄製品の年代測定の確実な方法ではない。しかし、鉄中に残留する炭素の大半は、燃料起源の炭素であることに間違いはないことから、得られる  $^{14}\text{C}$  年代は、鉄製品の製作年代を推定するうえで大いに参考となる貴重なデータといえよう。

このたび、複数個の日本刀から採取された鉄細片について  $^{14}\text{C}$  年代測定を、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行った。刀の製作年代について、 $^{14}\text{C}$  年代測定から得られた推定年代をここに報告する。

## 2. 年代測定試料の調製

$^{14}\text{C}$  年代測定のために、刀の一部が削られ微量の鉄細片試料として、名古屋大学年代測定総合研究センターに持ち込まれた（表 1）。

鉄細片試料をアセトンに浸けて超音波洗浄を 15 分間行い、また、一昼夜浸け置きして、油分の除去を行った。次に 1.2 規定の水酸化ナトリウム水溶液で数時間程度、さらに 0.6 規定の塩酸溶液で 10 分程度（短時間にしないと細粒の鉄粉は溶解して失われる）の順に化学洗浄処理を行い、後世に人為的取り扱いなど

により付着した可能性のある汚染物を除去し、蒸留水で良く洗浄したあと乾燥した。秤量の後、助燃剤（高純度鉄）約 1 g と混ぜ、アルミナ製のるつぼに入れ、500 度で 15 分間加熱した後、RF 加熱炉にセットして、酸素気流中で加熱・燃焼し、鉄細片試料中の炭素を CO<sub>2</sub> として回収した。回収した炭素量を表 1 に示す。大阪 86791、京都 12876、福岡 48686、東京 7816、千葉 27078、また比較のため用いた標準鉄試料（3 回、別々に処理）の二酸化炭素回収量は、それぞれ 0.90mg、0.36mg、2.68mg、1.076mg、0.102mg、6.41mg、6.77mg、6.64mg であった。千葉 27078 の試料の炭素回収量 0.102mg は、量が少なすぎるので年代測定はあきらめた。京都 12876 試料の 0.36mg は、量が少なすぎて、グラファイト作成を失敗する可能性があったが、併せて次の行程に進んだ。

回収した二酸化炭素を水素還元法により、鉄粉上にグラファイトに変換したあと、鉄粉とグラファイトを良く混合してアルミニウム製のターゲットホルダーに圧入して、これをタンデトロン加速器質量分析計の分析試料とした。また、年代測定の標準体として、米国国立標準技術研究所（NIST）が提供しているシュウ酸標準物資（HOxII）から、ルーティンの方法により合成したグラファイトを用いた。

タンデトロン加速器質量分析計を用いて、試料および標準体の炭素同位体比（<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C 比、<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比）を測定し、それらの測定結果から <sup>14</sup>C 年代を算出した。<sup>14</sup>C 年代は、西暦 1950 年から遡った年数として BP を付けて示される（表 1）。<sup>14</sup>C の半減期は 5568 年を用いた。誤差は 1 標準偏差を示す。さらに、<sup>14</sup>C 年代値を暦年代に較正した。<sup>14</sup>C 年代の較正には、IntCal04 データセット（Reimer et al, 2004）および較正プログラム（Oxcal 4.0, Bronk Ramsey 1995, 2001）を用いた（中村, 2001; 2007）。較正年代は、cal AD で 2 標準偏差の範囲で示してある。cal (calibrated) は較正年代を示す略記である。較正年代は、可能性の範囲とその相対的確率を示す。また、図 1～3 に、大阪 86791、福岡 48686、東京 7816 試料の <sup>14</sup>C 年代と IntCal04 較正データセットとの関係を示す。

### 3. 年代測定結果および考察

大阪 86791、福岡 48686、東京 7816 の鉄試料は、グラファイトの合成がうまくいき、<sup>14</sup>C 年代は、それぞれ 755±39BP (NUTA2-16146)、702±27BP (NUTA2-16608)、448±35BP (NUTA2-17150) と得られた（表 1）。一方、京都 12876 試料は炭素量が不十分で、今回はグラファイトがうまく合成できず、年代測定

ができなかった。

標準鉄は、近代溶鉱炉で製鉄されたため、古い年代の化石燃料からできており、その年代は、 $40,120\pm 280$  (NUTA2-16152),  $40,700\pm 200$  (NUTA2-16606),  $40,900\pm 200$  (NUTA2-16607)と得られた (表 1)。この年代が、我々の年代測定システムの鉄試料についての  $^{14}\text{C}$  測定のバックグラウンドレベルと解釈される。

大阪 86791, 福岡 48686, 東京 7816 の鉄試料の  $^{14}\text{C}$  年代を暦年代に校正すると、それぞれ 95%の信頼確率で、西暦 1208-1297 年の間、西暦 1262-1305 年および西暦 1363-1385 年の間、西暦 1410-1494 年および西暦 1602-1614 年の間と算出される。すなわち、大阪 86791 の作製時代は鎌倉期、福岡 48686 の作製時代は鎌倉・室町期、東京 7816 の作製時代は室町・安土桃山期であると推定される。

#### 4. まとめ

5 点の日本刀から鉄細片を分取し、その放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) 年代測定を行った。その結果、大阪 86791 の作製時代は鎌倉期、福岡 48686 の作製時代は鎌倉・室町期、東京 7816 の作製時代は室町・安土桃山期であると推定される。一方、京都 12876 試料は抽出炭素量が不十分で、今回はグラファイトがうまく合成できず、年代測定ができなかった。また、千葉 27078 試料は抽出炭素量が極端に少ないため年代測定をあきらめた。

今回は、型式・様式による刀の鑑定結果の情報を渡されない状況で、いわゆるブラインドテストとして年代測定を行っている。始めに述べた様に、刀の鉄中の炭素は、製鉄の燃料起源の炭素以外にも、別な起源が考えられる。また、たたら製鉄に用いられる木炭は、製鉄期に先だって数十年前から生育していた樹木から製作されることから、鉄試料の  $^{14}\text{C}$  年代は原理的に数十年古い年代が得られることになり、正確な製鉄年代を推定することは不可能である。しかし、おおよその年代推定はできる筈である。まず、多くの試料を測定して推定の正確度を確認することが肝要であろう。

#### 参考文献

- Bronk Ramsey, C. (1995) Radiocarbon calibration and analysis of stratigraphy: The OxCal program, *Radiocarbon*, 37 (2) 425-430.
- Bronk Ramsey, C. (2001) Development of the radiocarbon calibration program OxCal, *Radiocarbon*, 43 (2A) 355-363.
- 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 (2007)  $^{14}\text{C}$  ウィグルマッチングによる考古学・文化財科学関連資料の暦年代の高精度推定. AMS による  $^{14}\text{C}$  年代測定結果の留意点 第3回, 考古学ジャーナル, 556, 25-30.

Reimer, P.J., M.G.L. Baillie, E. Bard, A. Bayliss, J.W. Beck, C. Bertrand, P.G. Blackwell, C.E. Buck, G. Burr, K.B. Cutler, P.E. Damon, R.L. Edwards, R.G. Fairbanks, M. Friedrich, T.P. Guilderson, K.A. Hughen, B. Kromer, F.G. McCormac, S. Manning, C. Bronk Ramsey, R.W. Reimer, S. Remmele, J.R. Southon, M. Stuiver, S. Talamo, F.W. Taylor, J. van der Plicht, and C.E. Weyhenmeyer (2004) IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0-26 kyr BP. Radiocarbon, 46(3) 1029.

表 1 刀から採取された鉄細片試料の  $^{14}\text{C}$  年代測定結果

番号	試料番号	試料重量 a:未処理 b:化学洗浄後	回収された炭素量 (炭素含有率)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (permil)	$^{14}\text{C}$ age (BP)	$^{14}\text{C}$ 年代を暦年代に較正した年代 (Reimer et al, 2004) * 較正年代範囲( $\pm 2\sigma$ の範囲) (可能性の確率: probability)	測定番号 (NUTA2-)
1	大阪 -86791	a:454.64mg b:431.69mg	0.90mgC (0.21%C)	-23.6	755 $\pm$ 39	cal AD 1208-1297 (95.4%)	16146
2	京都 -12876	a:539.92mg b:517.10mg	0.36mgC (0.07%C)				
3	福岡 -48686	a:420.18mg b:418.04mg	2.68mgC (0.641%C)	-23.9	702 $\pm$ 27	cal AD 1262-1305 (81.2%) cal AD 1363-1385 (14.2%)	16608
4	東京 7816	a:355.68mg b:355.63mg	1.076mgC (0.303%C)	-25.1	448 $\pm$ 35	cal AD 1410-1494 (93.3%) cal AD 1602-1614 (2.1%)	17150
5	千葉 27078	a:265.14mg b:264.50mg	0.102mgC (0.039%C)				
6	標準鉄 (溶鉱炉による製鉄)	a:238.44mg	6.41mgC (2.69%C)	-31.2	40120 $\pm$ 280	化石燃料起源炭素	16152
7	標準鉄	a:222.83mg	6.77mgC (3.04%C)	-25.1	40700 $\pm$ 200	化石燃料起源炭素	16606
8	標準鉄	a:218.47mg	6.64mgC (3.04%C)	-24.4	40900 $\pm$ 200	化石燃料起源炭素	16607

注意事項

○ $^{14}\text{C}$  年代値は BP の単位で、西暦 1950 年から過去へ遡った年代値で示される。

$^{14}\text{C}$  の半減期として、国際的に用いられている Libby の半減期 5,568 年を用いて  $^{14}\text{C}$  年代値を算出した。

○年代値の誤差は one sigma ( $\pm 1\sigma$ ; 1 標準偏差) を示した。これは、同じ条件で測定を 100 回繰り返したとすると、測定結果が誤差範囲に入る割合が 68 回である事を意味する。誤差を表示の 2 倍 ( $\pm 2\sigma$ ; 2 標準偏差) にとると、誤差範囲に入る割合は 95 回になる。

○ $^{14}\text{C}$  年代は、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  を用いて炭素同位体分別の補正が施してある。すなわち、Conventional  $^{14}\text{C}$  age (同位体分別補正  $^{14}\text{C}$  年代) である。

○\*) $^{14}\text{C}$  年代値から暦年代への較正は、樹木年輪についての  $^{14}\text{C}$  濃度測定から得られた較正データを用いる。ここでは、IntCal04 較正データ(Reimer et al, 2004)および較正プログラム Oxcal 4.0.1 (Bronk Ramsey 1995, 2001) を用いて較正を行った。

○\*)較正された暦年代は、2 標準偏差の誤差範囲で示される。すなわち、暦年代は、 $^{14}\text{C}$  年代値

が、 $^{14}\text{C}$ 年代値-暦年代較正曲線と交わる点を含めて、真の年代が入る可能性が高い暦年代範囲で示される。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95.4% ( $2\sigma$ )である。

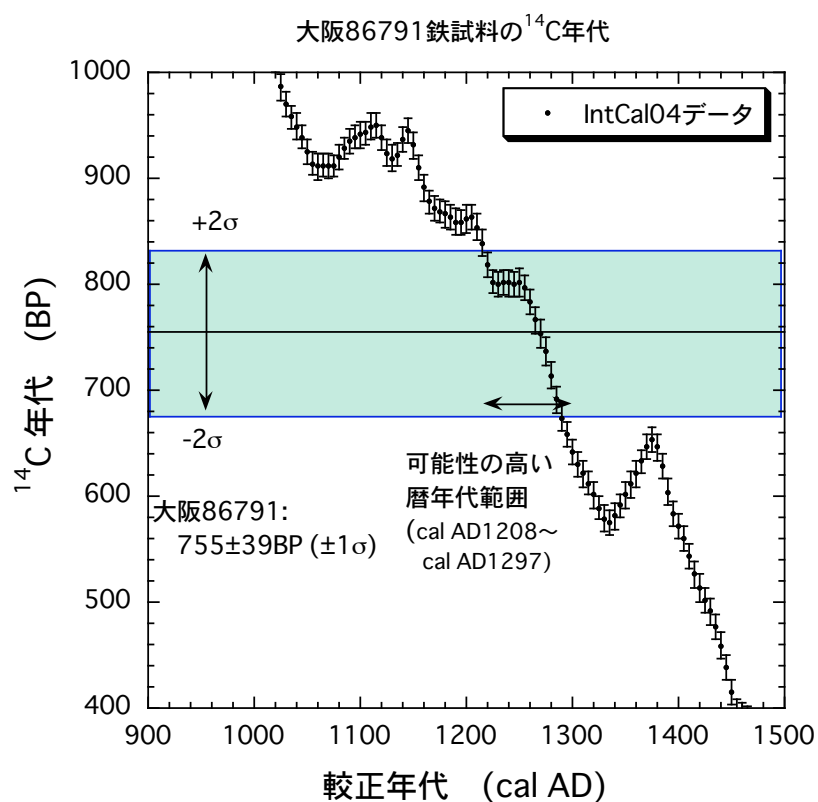


図1 大阪86791鉄試料の $^{14}\text{C}$ 年代と「 $^{14}\text{C}$ 年代-暦年代較正データ」(IntCal04)との比較

中央の横棒が鉄試料の $^{14}\text{C}$ 年代であり、青色面が2標準偏差の誤差範囲(信頼確率95.4%の区間)を示す。 $^{14}\text{C}$ 年代の誤差範囲とIntCal04較正データが交わる区間の較正暦年代が、試料の暦年代の期間にほぼ相当することになる。

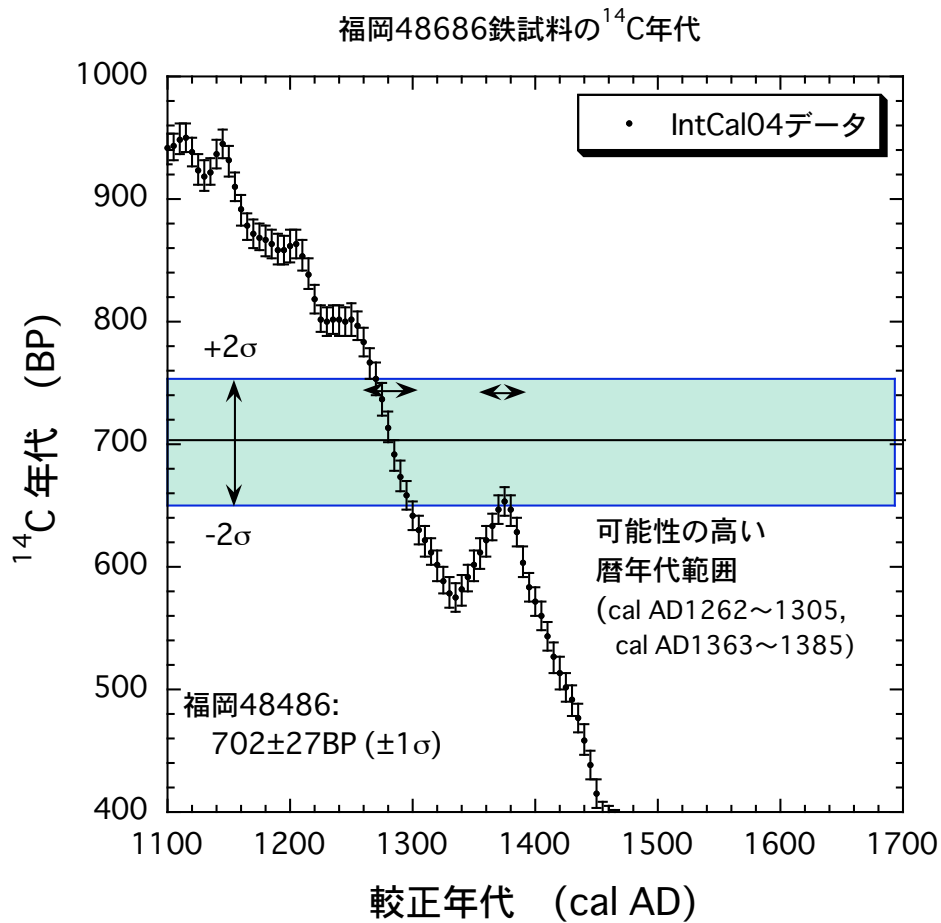


図2 福岡 48486 鉄試料の <sup>14</sup>C 年代と「<sup>14</sup>C 年代-暦年代校正データ」(IntCal04) との比較

中央の横棒が鉄試料の <sup>14</sup>C 年代であり, 青色面が 2 標準偏差の誤差範囲(信頼確率 95.4% の区間) を示す. <sup>14</sup>C 年代の誤差範囲と IntCal04 校正データが交わる区間の校正暦年代が, 試料の暦年代の期間にほぼ相当することになる.

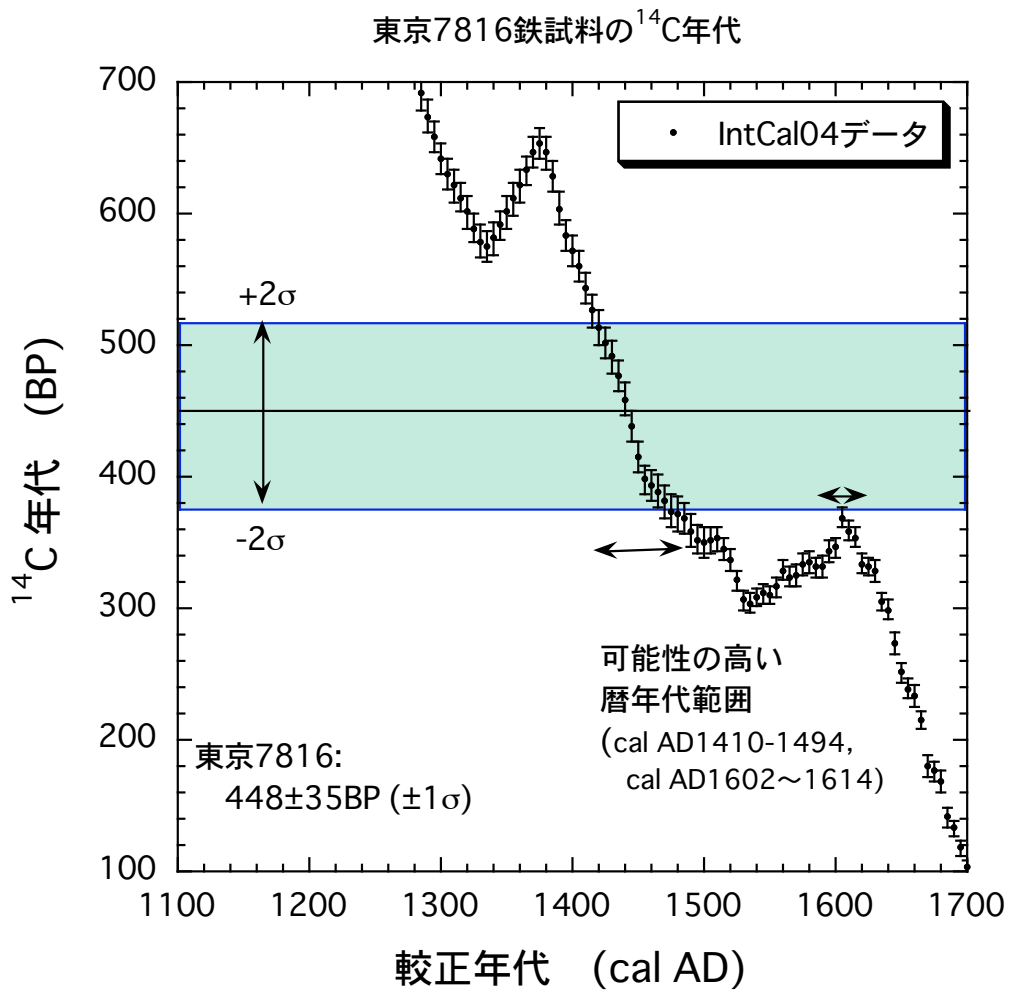


図3 東京 7816 鉄試料の <sup>14</sup>C 年代と「<sup>14</sup>C 年代-暦年代較正データ」(IntCal04) との比較  
 中央の横棒が鉄試料の <sup>14</sup>C 年代であり, 青色面が 2 標準偏差の誤差範囲(信頼確率 95.4%  
 の区間) を示す. <sup>14</sup>C 年代の誤差範囲と IntCal04 較正データが交わる区間の較正暦年代  
 が, 試料の暦年代の期間にほぼ相当することになる.