

刀から採取された鉄細片試料の ^{14}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 (CO_2) として抽出して、その ^{14}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}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}C 年代は、大いに参考となる貴重なデータといえよう。

このたび、二振りの刀から採取された鉄細片について ^{14}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ム加速器質量分析計を用いて行った。刀の制作年代について、 ^{14}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}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。

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CO₂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、また比較のため用いた標準鉄試料の二酸化炭素回収量は、それぞれ0.90mg、0.36mg、6.41mgであった。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(¹⁴C/¹²C比、¹³C/¹²C比)を測定し、それらの測定結果から¹⁴C年代を算出した。¹⁴C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)。¹⁴C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、¹⁴C年代値を暦年代に校正した。¹⁴C年代の校正には、IntCal04データセット(Reimer et al, 2004)および校正プログラム(Oxcal 4.0, Bronk Ramsey 1995, 2001)を用いた(中村, 2001)。校正年代は、cal ADで示してある。cal(calibrated)は校正年代を示す略記である。校正年代は、可能性の範囲とその相対的確率を示す。また、図1に、大阪86791試料の¹⁴C年代とIntCal04校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鉄試料は、グラファイトの合成がうまくいき¹⁴C年代は755±39BP(NUTA2-16146)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、40120±280(NUTA2-16152)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バックグラウンドと解釈される。

大阪86791鉄試料の¹⁴C年代755±39BPを暦年代に校正すると、95%の信頼確率で、西暦1208-1297年の間と算出される。すなわち、大阪86791の作成時代は、鎌倉期であると推定される。

4. まとめ

二振りの刀から鉄細片を分取し、その放射性炭素 (^{14}C) 年代測定を行った。その結果、大阪 86791 試料の制作年代は cal AD1208~cal AD1297 の可能性 (信頼確率 95.4%の区間) が示された。日本の歴史では、鎌倉期に当たる。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。

今回は、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、この年代測定法により、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かめ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}C ウィグルマッピングによる考古学・文化財科学関連資料の暦年代の高精度推定. AMS による ^{14}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¹⁴C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 C age (BP)	¹⁴ 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)	作成したグラファイトが不良のため測定不可			
3	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

注意事項

○¹⁴C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。

¹⁴C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¹⁴C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内に入る割合が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。

○¹⁴C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 ¹⁴C age (同位体分別補正¹⁴C年代)である。

○*)¹⁴C年代値から暦年代への較正は、樹木年輪についての¹⁴C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、¹⁴C年代値が、¹⁴C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 σ)である。

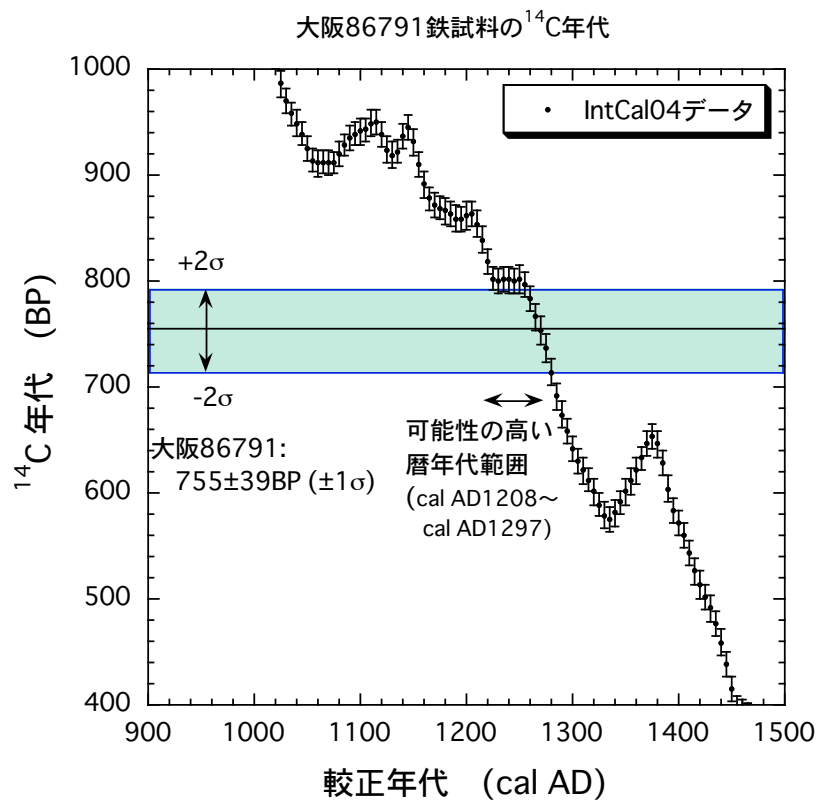


図1 鉄試料の¹⁴C年代と「¹⁴C年代-暦年代較正データ」(IntCal04)との比較
 中央の横棒が鉄試料の¹⁴C年代であり、青色面が2標準偏差の誤差範囲(信頼確率95.4%の区間)を示す。¹⁴C年代の誤差範囲とIntCal04較正データが交わる区間の較正暦年代が、試料の暦年代の期間にほぼ相当することになる。