

古代鉄の製造技術に関する冶金学的、年代学的考察

小野直俊・佐野正道・桑原 守（名古屋大学大学院工学研究科）
 中村俊夫・小田寛貴（名古屋大学年代測定資料研究センター）
 平沢政広（東北大学素材研究所）

1. 緒言

古代の鉄製品の年代測定に ^{14}C 年代測定法を応用する基本的な考え方は、以下の通りである。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て鉄鉱石や砂鉄中の酸化鉄の酸素を除去する方法が採られていた。通常、鉄材の中には数%の炭素が含まれており、その炭素の由来は、製鉄の際に用いられた木炭であると考えられる。この炭素の年代測定をすれば、製鉄が行われた年代（木炭では樹木育成期間の平均的な年代）を推定できるとの仮定に基づき年代測定が行われているのが現状である。しかし、木炭起源以外の炭素、例えば大気中の二酸化炭素や、フラックスとして用いる石灰石・貝殻を起源とする炭素が鉄中に混入している可能性は十分に考えられる。複数の炭素起源を持つ場合、 ^{14}C 年代測定を、鉄器の年代測定に適用することはできない。

本研究では、鉄器の ^{14}C 年代測定法の原理を検証するために、第一に、たたら製鉄法によって得られたケラと、その精錬に使用した木炭の ^{14}C 年代測定を行い、両者の ^{14}C 年代の関係について調査した。第二に、スラゲーメタル間の炭素同位体交換反応速度を測定することにより、フラックスが鉄器の ^{14}C 年代値に及ぼす影響について調査した。以上により、鉄製品中の炭素の来歴を明らかにし、鉄器の ^{14}C 年代測定法の有効性を検証する。

2. 鉄器の ^{14}C 年代値に及ぼす木炭・石炭の影響

《鉄塊と木炭の ^{14}C 年代測定》

鉄器中の炭素の由来は、製鉄の際に用いられた木炭・石炭であると考えられている。 ^{14}C 年代測定法の原理を検証するために、鉄とその製鉄時に還元剤として用いた木炭の ^{14}C 年代測定を行い、鉄製品中の炭素の来歴を明らかにする。

古代たたら製鉄復元実験により得られたケラ（鉄塊）2点とその製鉄に用いた木炭1点の ^{14}C 年代測定を行った。測定に供した試料は、熊本県荒尾市で行われた製鉄実験により得られたものである。原料は、熊本県菊池川上流で採取した山砂鉄と岩手県産の松炭である。

次に、源内峠遺跡の製鉄炉跡から発掘された鉄塊と木炭の ^{14}C 年代測定を行った。源内峠遺跡（所在地：滋賀県大津市瀬田南大萱町）は、琵琶湖の面する沖積平野の背後に延びる丘陵上に位置する製鉄遺跡で、鉄鉱石を原料とした製鉄が行われ、7 世紀後半を操業の開始とし、8 世紀代まで存続したと考えられる。周辺には、製鉄遺跡以外にも生産遺跡が集中しており、7～9 世紀の生産・流通・消費の一大拠点であったことが知られ、全国的にも注目を浴びている地域である。二つの鉄塊について行った（以下試料 No.1,2 とする）測定は異なる炉跡から発掘された。製鉄炉跡から発掘された鉄塊は、所々に木炭を噛み込んでいることが多い。鉄塊試料 No.1 に木炭片が確認されたため、これについても測定を行った（試料 No.3）。

《結果と考察》

たたら製鉄復元実験によって得られた 2 つの鉄塊の炭素同位体比の平均値 ($R_{m-ave.}$) と木炭の炭素同位体比 (R_{ch}) を、Wellington において調査された近年における大気中 CO_2 の ^{14}C 濃度変化の測定結果から、それぞれ暦年代に換算した結果を Fig.1 に示す。木炭の暦年代は、鉄塊のそれより約 7 年新しい年代となった。この年代値のずれの原因として、以下のことが推察される。鉄塊の年代は、木炭の原料となる樹齢十数年程度の樹木の育成期間の平均的な年代を示している。これに対し、測定に供した木炭片試料は、年輪幅として 1～2 年程度の極少量（重量は約 6.5mg）であるため、木炭の年代は、採取した年輪部分の育成年代を示している。ゆえに、今回無作為に採取した一点の木炭片試料が、樹木の育成期間の平均的な年代より新しい年輪部分であったと思われる。他にも、木炭以外の何らかの炭素が、鉄中に混入している可能性が考えられるが、以上の結果から、鉄中炭素のうち大部分は木炭由来であると推察される。

源内峠遺跡から発掘された鉄塊と木炭の ^{14}C 年代測定結果を Table1 に示す。鉄塊 No.1 と No.2 の ^{14}C 年代値は多少異なるが、いずれも製鉄が行われていたとされる期間内の値を示した。同じ鉄塊から採取した鉄塊 No.1 と木炭の ^{14}C 年代は、ほぼ同じ年代となった。測定した 2 つの鉄塊資料は、炭素の回収量から見積もられる試料の炭素濃度は大きく異なり、また、発掘地点も異なることから、異なる年代に作製された可能性が高い。

以上の結果から、鉄製品中の炭素の大部分は、製鉄時に熱源および還元剤に用いられた木炭由来であることは間違いないといえる。鉄器中の炭素のうち、木炭・石炭以外の炭素起源を解明することが、次の課題である。

3. 鉄器の ^{14}C 年代値に及ぼすフラックスの影響

《たたら製鉄におけるフラックス》

溶鉱炉操業では、鉄鉱石中の岩石成分やコークスの灰分などは、スラグとして溶鉄より分離される。この場合、スラグの流動性及び塩基度、あるいはその量を調整して

製錬作業を円滑にするために、フラックスが用いられる。たたら操業においても、貝殻や石灰石を用いられたことが知られている。たたら製鉄におけるケラの生成機構は、以下の通りである。一部液体を生成した鉄は、表面張力で球状になり、転がり落ちて、溶融状態のノロ（スラグ）の上に落ちる。そして、ノロの中を沈降し互いに付着しながら炉底で成長しケラとなる。この時、表面張力のために鉄と濡れ性の悪いノロは排除されるので緻密なケラができる。

このように、精錬にフラックスを使用した場合、ケラはその生成過程においてノロと接触するため、ケラ中に含まれる炭素には、燃料であり還元剤でもある木炭や石炭に由来するものの他に、石灰石・貝殻に由来する炭素が混入する可能性があると考えられる。 ^{14}C 年代測定法では、複数の炭素由来を持つ鉄器の示す年代値は有効なものではない。数10%の石灰石由来炭素の混入により、 ^{14}C 年代値が数千年程度古くなる。全世界においても製鉄の歴史は3000年程度であり、鉄器の ^{14}C 年代測定において、石灰石由来炭素の混入の影響は無視できない。また、一般的に貝殻などの炭酸塩は、海水中の ^{14}C 濃度は、大気中のそれより低いというリザーバー効果により、実年代より200~400年程度古い年代を示すことが知られている。そのため、木炭と同時代の貝殻をフラックスに用いた場合であっても、その ^{14}C 濃度は異なる。

そこで、本研究では、炭酸カルシウムを含有する溶融スラグと、溶融Fe-C合金間の炭素同位体交換反応速度を測定することにより、フラックス中 CO_3^{2-} が鉄器の ^{14}C 年代値に及ぼす影響について調査する。

《スラゲーメタル間における炭素同位体交換反応実験》

本実験では、現代の高 ^{14}C 濃度の貝殻（主成分： CaCO_3 ）と石炭由来の炭素を含有する低 ^{14}C 濃度の溶融Fe-C合金との間における炭素同位体交換反応の実験を行った。また、たたら製鉄では、操業中に炉の内壁が侵食されることが確認されていることから、炉の内張りに使う粘土もスラグとして作用していたと考えられている。そこで、貝殻のみの場合と、貝殻にカオリナイト（ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）を主成分とするカオリン（粘土）を加えた場合について実験を行い、スラグの組成が炭素同位体交換反応に及ぼす影響について調査した。

Fig.2 に炭素同位体交換反応実験装置の概略図を示す。溶解炉には、5kwのSiC抵抗炉を用いた。反応管はムライト製である。溶解るつぼには、内径38mm、外径45mm、高さ100mmのアルミナ製のものを使用した。

スラグの組成を変えて、2種類の実験を行った。Exp.1は、貝殻（しじみ貝：主成分は CaCO_3 ）をスラグ原料として用いる実験であり、Exp.2は、貝殻と炉材を摸した粘土物質（カオリン）を用いる実験である。いずれの実験においても、実験温度は 1300°C 、炉内雰囲気はAr（ $500\text{Ncm}^3/\text{min}$ ）である。SiC抵抗炉により、溶解るつぼにFe-C合金約250gを溶解させた後、温度調整を行い、実験温度に保持した。t=0において不透明石英管を用いて、適当量を吸引採取し、直後にスラグを添加した。スラグは、あらかじめMo線で作製した底ぶたを取り付けたMo管に入れ、フランジ直下に

Mo 線をつるした。ふたは、Mo 線と Cu 線で 2 箇所固定してあり、Mo 管下部を溶鉄表面につけたとき、Cu 線のみが溶け、ふたが開き、スラグが落下する。スラグ添加時に、20～30℃の温度低下が確認され、その後再びゆっくりと実験温度まで上昇した。以降、5 min 毎に手動攪拌を行い、15 min 毎に適当量サンプリングを行った。なお、サンプリング時の CO ガス発生を防ぐため、石英管の先端には、アルミニウム約 0.03g と入れた。採取した試料は研磨した後、炭素濃度・炭素同位体比分析に供した。

《結果と考察》

Exp.1、Exp.2 における溶鉄中炭素濃度の経時変化を Fig.3 に示す。Exp.1 に対しては、炭素濃度の多少の増加、Exp.2 に対しては、脱炭の傾向が見られる。

Exp.1、Exp.2 における溶鉄中の炭素同位体比 $R (=({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{SA}}/({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{ST}})$ の経時変化を Fig.4 に示す。ここで、 $R_{t=0}$ はスラグの添加直前における鉄中の炭素同位体比であり、 R_s は貝殻中の炭素同位体比である。高 ${}^{14}\text{C}$ 濃度の貝殻由来 C が、低 ${}^{14}\text{C}$ 濃度の溶鉄中に移動することにより、溶鉄の炭素同位体比が増大することが見込まれる。Exp.1、Exp.2 のいずれの場合も、この値は、時間の経過とともに増大し、このことは、スラグ-メタル間で C の交換反応が進行していることを示し、Exp.1 より Exp.2 の方が、スラグ中 C と溶鉄中 C との交換反応がより進行していることがわかる。

以上の実験結果について考察を加えた。

CaCO_3 の分解温度は、1atm において 898℃であり、Exp.1、Exp.2 のいずれにおいても、スラグを添加した後、実験温度に達するまでにそのほとんどが分解したと考えられる。しかし、 CaCO_3 の融点は、分解温度と非常に近いため、スラグ中には分解せずに溶融した CaCO_3 が残存していると考えられる。Exp.1 においては、界面での CO_2 分圧は低く、それに対し、Exp.2 においては、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の低融点の溶融スラグが形成されることにより、スラグ表面が泡立ち、気泡中の CO_2 分圧が高くなっていると推察される。

Fig.5 に、各実験の溶鉄界面における反応機構を示し、以下に、炭素濃度変化、炭素同位体比変化についてそれぞれ考察を行った。

<炭素濃度変化>スラグ添加、または吸熱反応である CaCO_3 分解による温度低下により、一時析出したグラファイトまたはセメントイトが、その後の温度上昇により再溶解したため、Exp.1 においては多少の炭素濃度の増大が確認できる。一方、Exp.2 においては、分解により発生した CO_2 と溶鉄中 C の反応により脱炭が生じたと推察される。

<炭素同位体比変化>溶融 Fe-C 合金の界面で、分解により生成した CO_2 (もしくは、分解により発生した CO_2 と溶鉄中 C の反応により生成した CO) と溶鉄中 C との間で交換反応が生じていると推察される。ゆえに、Exp.1 と比較して、界面での CO または CO_2 分圧が高い Exp.2 の方が、交換反応がより進行していると思われる。

最後に、本実験において得られた鉄中炭素へのフラックス由来炭素の混入率結果を、熱源及び還元剤として木炭、フラックスとして石灰石を用いる精錬の場合に当てはめ、

^{14}C 年代への影響について評価した。 ^{14}C 年代のずれ Δt と鉄中炭素への石灰石由来炭素の混入率 α_i の関係を Fig.6 に示す。Exp.1 に対しては最大で約 140 年、Exp.2 に対しては約 300 年 ^{14}C 年代が古くなる結果となった。

4. 結言

鉄器の ^{14}C 年代測定原理を検証するために、木炭・石炭、およびフラックスが鉄器の ^{14}C 年代に及ぼす影響について調査した。

- 鉄器中に含まれる炭素のうち、大部分は熱源および還元剤として用いた木炭・石炭由来の炭素であることが明らかとなった。
- メタルースラグ間における炭素同位体交換反応実験により、本実験条件下で、熱源及び還元剤として木炭、フラックスとして石灰石を用いる精錬では、カオリンを添加しない場合で最大で約 140 年、添加した場合で約 300 年 ^{14}C 年代が古くなる結果となった。
- たたら操業の炉において、炉壁の内張りに用いられる粘土はスラグとして作用し、炭素交換反応を促進することが明らかとなった。

この研究により、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であろう。

5. 謝辞

東北大学名誉教授である井垣謙三博士には、本研究を通し有益なご教示、ご助言を頂きました。たたら製鉄復元実験による資料、源内峠遺跡よりの資料は、(財)元興寺文化財研究所保存科学センターの塚本敏夫氏・山田哲也氏に提供して頂きました。年代測定において、燃焼ガスから二酸化炭素の回収作業では、年代測定資料センターの高橋浩氏から貴重な助言を頂きました。以上の方々に感謝致します。

6. 参考文献

- T.Nakamura , M.Hirasawa and K.Igaki : AMS radiocarbon datening of ancient oriental iron artifacts at Nagoya University, *Radiocarbon*, **37**, 629-636 (1995).
- M.R.Manning and W.H.Melhuish : Atmospheric $\Delta^{14}\text{C}$ record from Wellington, *Trends '93*, Oak Ridge National Lab., 193-202 (1994) .
- 永田和宏 : 小型たたら炉による鋼精錬機構, *鉄と鋼*, **10**, 84 (1998).
- M.J.Aitken : Science-based Dating in Archaeology, *LONGMAN* (1990).

Table1 AMS ^{14}C ages of ancient irons and charcoal.

No.	Sample name	Historical age	Sample amount	Yield of CO_2 [mgC]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	^{14}C age [BP]	Calibrated range [cal AD]
1	源内峠製鉄遺跡よりの鉄塊 No.1	7世紀	2.41 [g]	3.51	-15.0 ± 0.1	1292 ± 58	668(709,748,754)785
2	源内峠製鉄遺跡よりの鉄塊 No.2	7世紀	1.06 [g]	6.66	-27.7 ± 0.1	1495 ± 157	414(598)673
3	源内峠製鉄遺跡よりの木炭	7世紀	6.76 [mg]	1.76	-25.7 ± 0.1	1288 ± 83	663(712,746,756)823 838()861

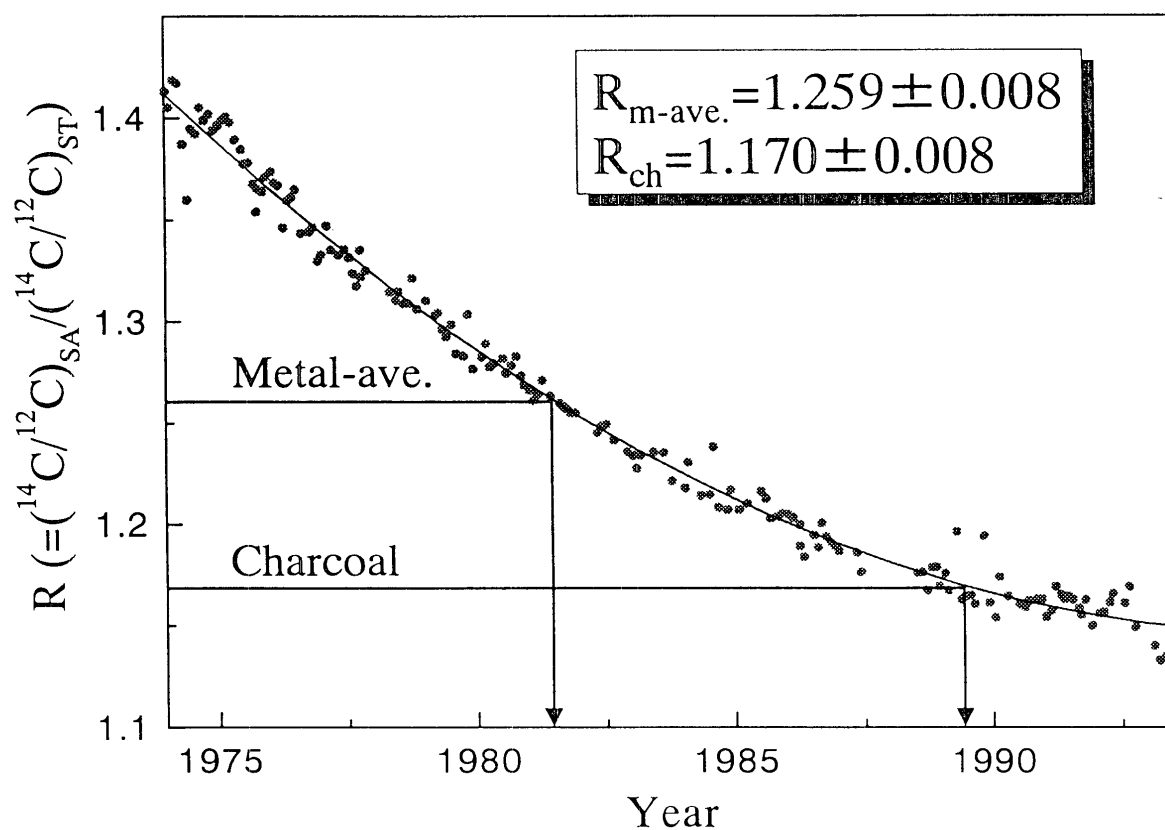


Fig.1 Calibrated ages of metal and charcoal

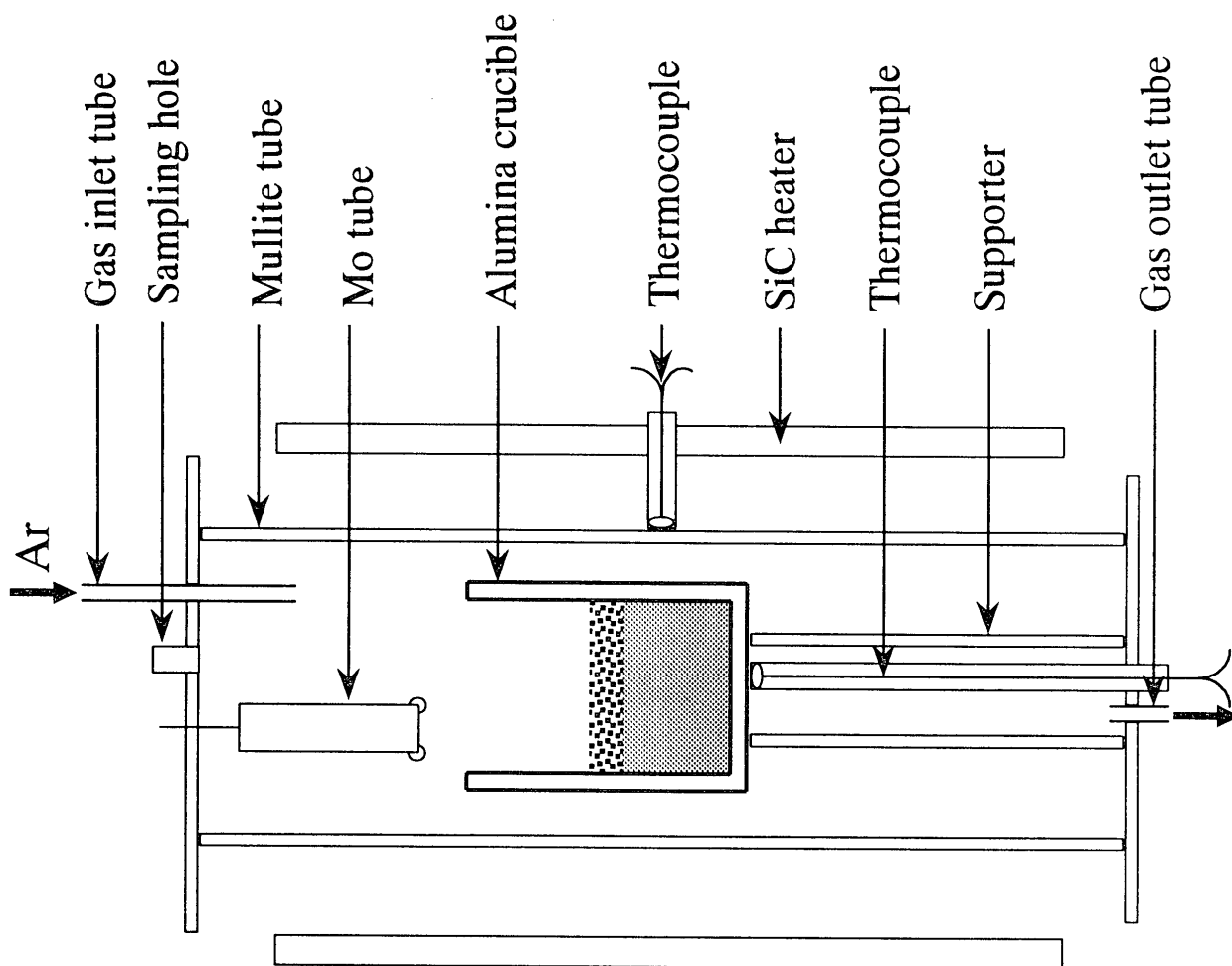


Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus.

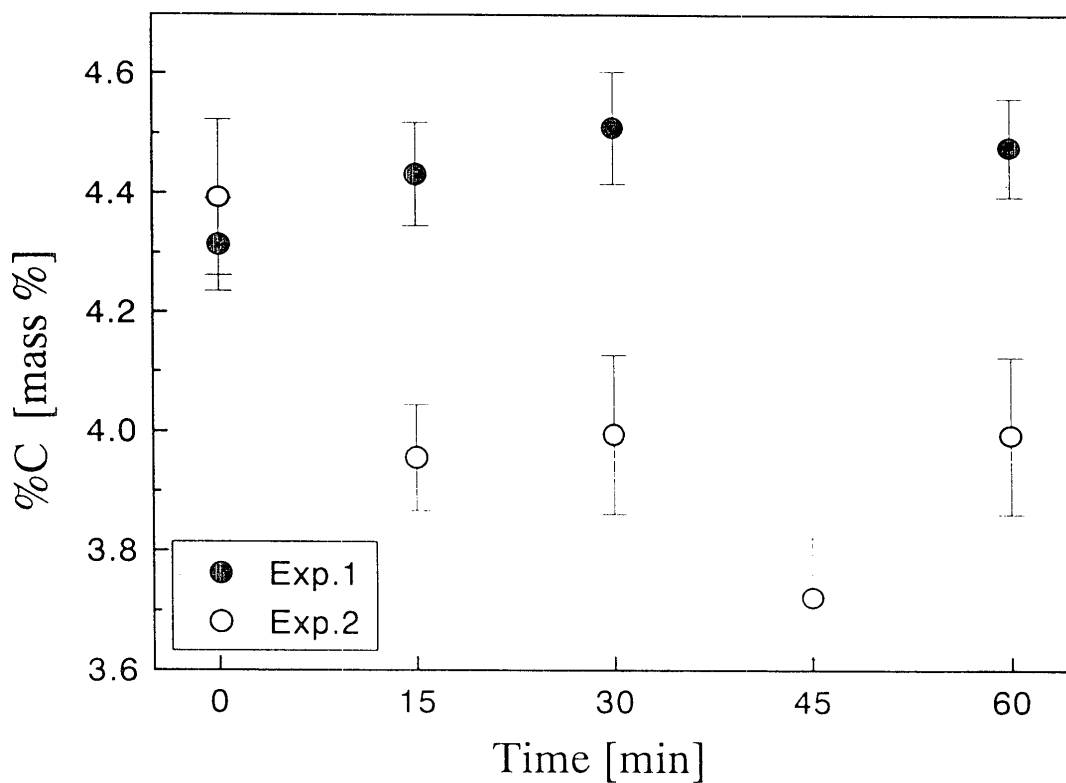


Fig.3 Change in carbon contents with time.

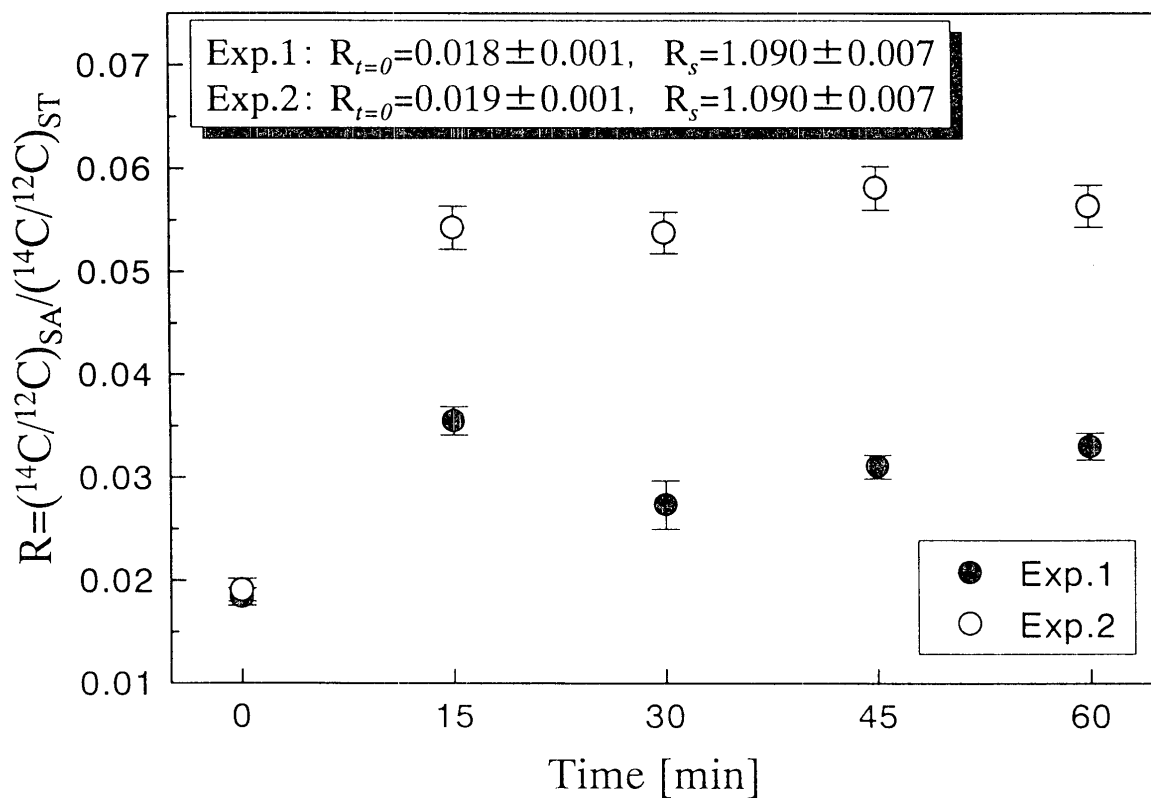


Fig.4 Change in carbon isotope ratio with time.

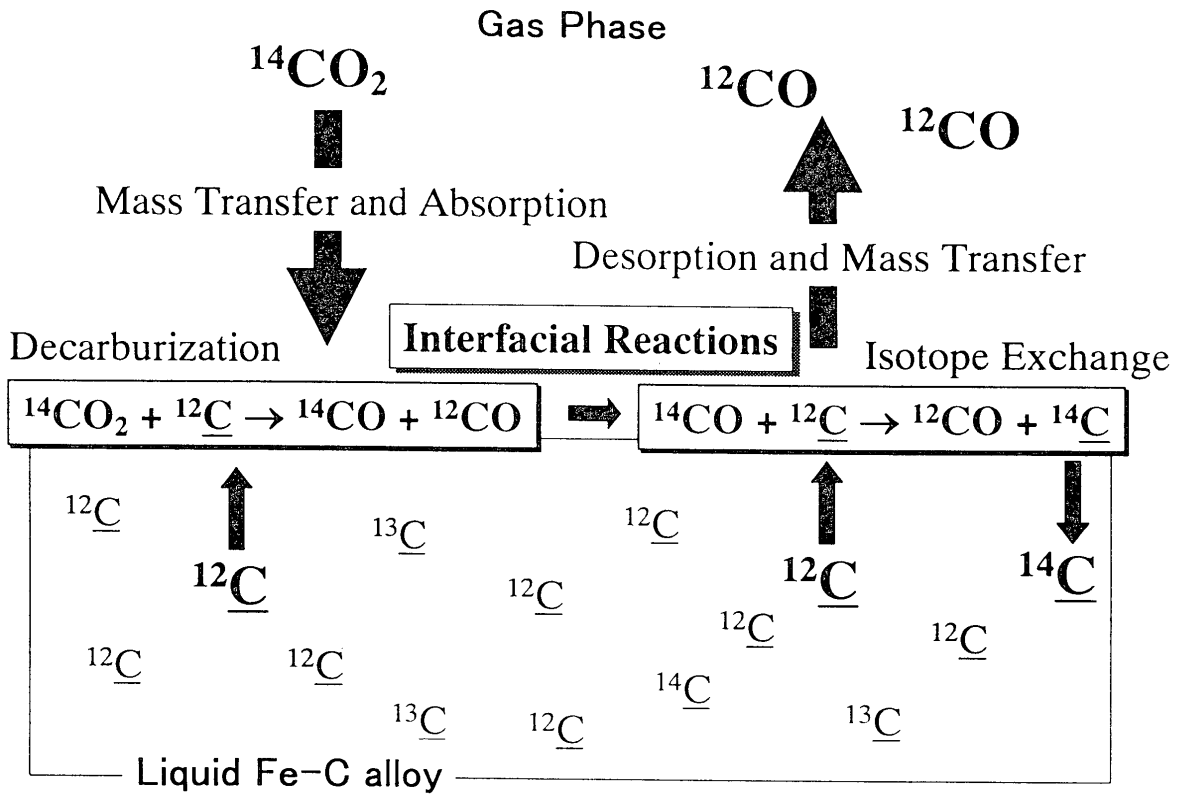


Fig.5 Illustrations of carbon isotope exchange.

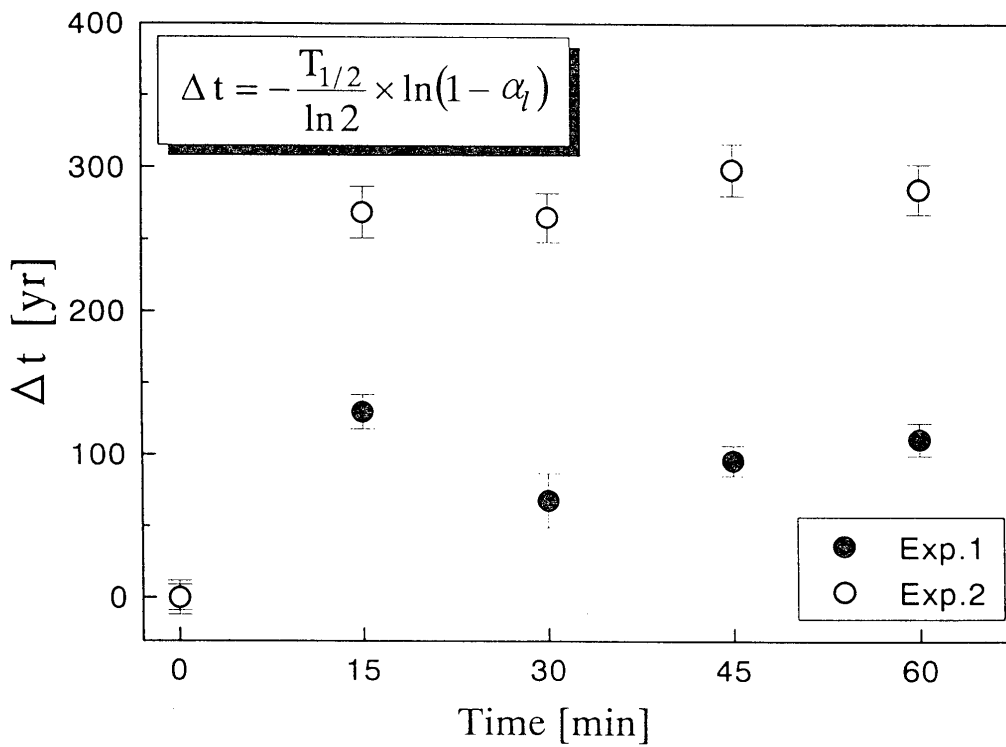


Fig.6 Change in Δt with time.

Metallurgical and Chronological Studies on Processing of Ancient Iron Artifacts

Ono, N.¹⁾, Sano, M.¹⁾, Kuwabara, M.¹⁾,
Nakamura, T.²⁾, Oda, H.²⁾ and Hirasawa, M.³⁾

- 1) Department of Materials processing of Engineering, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8603 Jpan.
- 2) Dating and Materials Research Center, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8603 Jpan..
- 3) Institute of Advanced Materials Processing, Tohoku University, Sendai 980-0812 Japan.