

2 自然科学的調査

1) 化学分析法

X線CTなどによる、資料全体調査の結果をもとにして、分析用試料は資料全体を代表する箇所から、採取し、粉碎し、乳鉢で磨砕したものから四分法により、調製することを原則とした。鉄鉱石（砂鉄も含む）と鉄滓については、原則として15成分（T.Fe, SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, MnO, CaO, K₂O, Na₂O, P, S, Cu, V, M.Fe, FeO, Fe₂O₃）を対象とし、分析した。鉄については原則として15成分（C, Si, Mn, P, S, Ti, V, Al, Mg, Ca, Cu, Sb, Co, As, Pb）を対象とし、分析した。分析方法は、鉄鉱石および鉄の日本工業規格⁽¹³⁾をもとにした、最新の湿式化学分析法によった。次に鉄鉱石と鉄滓を対象とする分析方法の概要を例として述べる。

(1) 全鉄 (T.Fe)

試料0.4 gを秤りとり、塩酸(2+1) 40mlで溶解し、ろ過後、ろ液は主液として保存する。残さは灰化後、ふっ化水素酸で処理し、ピロ硫酸カリウムで融解し、抽出し、アンモニアで沈殿を回収し、塩酸で溶解し、主液に合わせる。塩化スズと塩化チタンで還元し、インジゴカルミンを指示薬として過剰の塩化チタンを重クロム酸カリウムで酸化する。硫酸、リン酸でこの溶液の酸濃度を調節し、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として、1/10N重クロム酸カリウム標準溶液で滴定して、T.Fe含有率を求める。

(2) 酸化ケイ素 (SiO₂)

試料0.2 gを秤りとり、塩酸10ml、硝酸5ml、硫酸(1+1) 20mlで加熱分解して硫酸白煙を発生させ、ろ過する。残さは灰化後、炭酸ナトリウムで融解し、抽出し、再び硫酸(1+1) 10mlで硫酸白煙を発生させ、ろ過する。残さは灰化後、不純物を含む二酸化ケイ素の重量を秤り、ふっ化水素酸で二酸化ケイ素を揮散させ、残留した不純物の重量を秤り、SiO₂の含有率を求める。

(3) 酸化アルミニウム (Al₂O₃)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化カルシウム (CaO)、酸化マンガン (MnO)、酸化チタン (TiO₂)、銅 (Cu)、バナジウム (V)

試料0.5 gを秤りとり、塩酸30ml、硝酸3ml、硫酸(1+1) 20mlで加熱分解し、ろ過後、ろ液は主液として保存する。残さは灰化後、ふっ化水素酸で処理し、ピロ硫酸カリウムで融解し、抽出し、主液に合わせて100mlとする。この溶液中のAl₂O₃, MgO, CaO, MnO, TiO₂, Cu, VをICP質量分析法で分析し、それぞれの含有率を求める。ただし、TiO₂は5%以上含有する場合であり、5%以下含有する場合は次による。

(4) 酸化チタン (TiO₂)

試料0.5 gを秤りとり、塩酸20ml、硝酸3ml、硫酸(1+1) 15mlで加熱分解し、ろ過後、ろ液は

主液として保存する。残さは灰化後、ふっ化水素酸で処理し、ピロ硫酸カリウムで融解し、抽出し、主液に合わせる。この溶液を液状亜鉛アマルガムで還元し、チオシアン酸アンモニウムを指示薬として、硫酸第二鉄標準溶液にて滴定し、 TiO_2 の含有率を求める。

(5) 酸化カリウム (K_2O)

試料1.0 gを秤りとり、塩酸20ml、ふっ化水素酸5ml、過塩素酸10mlで加熱分解し、乾固直前まで濃縮する。冷却後、過塩素酸10ml、水10mlで塩類を溶解し、100mlとし、ICP質量分析法で分析し、 K_2O の含有率を求める。なお、 Na_2O の含有率も同時に分析する。

(6) リン (P)

試料0.5 gを秤りとり、塩酸30ml、硝酸3ml、硫酸(1+1) 20mlで加熱分解し、ろ過後、ろ液は主液として保存する。残さは灰化後、ふっ化水素酸で処理し、ピロ硫酸カリウムで融解し、抽出し、リンをリン酸鉄として回収し、主液に合わせて、100mlとする。この溶液の一部を分取し、鉄などを亜硫酸水素ナトリウムで還元し、リンをモリブデン酸アンモニウムと硫酸ヒドラジンでモリブデン青として、吸光光度分析法により、Pの含有率を求める。

(7) 硫黄 (S)

試料1.0 gを秤りとり、酸素気流中で高温で加熱して、硫黄を SO_2 とし、赤外線吸収法によって、Sの含有率を求める。

(8) 金属鉄 (M.Fe)、酸化第一鉄 (FeO)⁴⁾

試料0.5 gを秤りとり、臭素メタノール溶液50mlを加え、回転子を入れ、磁気攪拌器で約10分間攪きまぜて金属鉄を溶解する。溶液をろ過し、メタノールで洗浄し、メタノールで薄めて200mlとする。この溶液から20mlを分取し、塩酸(1+1)約3ml、過硫酸アンモニウム0.5 gおよび水150mlを加え、さらに酢酸アンモニウム溶液を加えてpHを2.0とする。スルホサリチル酸を指示薬として、1/50MEDTA標準溶液で滴定して、M.Feの含有率を求める。

残さを水で洗浄する。窒素ガス雰囲気中で、塩酸(1+1) 20mlをコック付き漏斗から注入し、加熱し、容器をときどき振り動かしながら残さを分解する。分解終了後、常温まで冷却する。この溶液に混酸(硫酸3, リン酸3, 水14) 30mlを加え、水でうすめ、ジフェニルアミンスルホン

酸ナトリウムを指示薬として、直ちに1/10N重クロム酸カリウム標準溶液で滴定して、 FeO の含有率を求める。

(9) 酸化第二鉄 (Fe_2O_3)

T.Fe値からM.Fe値と FeO (Fe換算)値をひき、 Fe_2O_3 値を換算して求める。

- 1) 日本工業規格 J I S M 8212他
- 2) 日本工業規格 J I S M 8213参考法

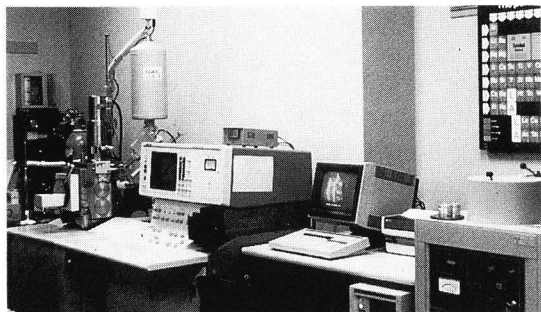


写真1 X線マイクロアナライザー付き
走査型電子顕微鏡

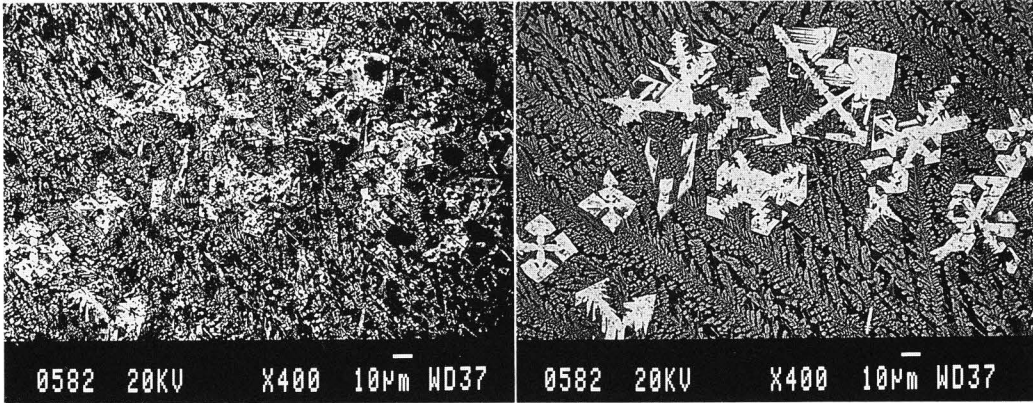


写真2 走査型電子顕微鏡反射電子像による鉄滓の観察
左：二次電子像，右：反射電子像

3) 日本工業規格 J I S G 1211他

4) 田口 勇 「歴史資料の非破壊分析の現状と今後の発展」 (『国立歴史民俗博物館研究報告』38, 1-28, 1992) (田口 勇 国立歴史民俗博物館情報資料研究部)

2) 電子顕微鏡分析法

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) は真空中で、資料に電子線を照射し、資料からの二次電子、反射電子、特性X線などを検出して、資料表面の形状、構造などを拡大観察し、またエネルギー分散型X線マイクロアナライザーなどを付設することによって、拡大観察している対象の元素成分の定性定量的な情報も同時に得る装置である¹⁾。当館のエネルギー分散型X線マイクロアナライザー (Philips社製EDAX4) 付きの走査型電子顕微鏡 (日本電子製JSM820) を写真1に示す。

電子銃内に装着されている陰極 (フィラメント) に電圧を印加するとフィラメントの先端から電子線が放出される。この電子線は陽極によって加速され、鏡筒部内の磁界レンズによって最終的に3~10nmまで狭められる。狭められた電子線の束、すなわち電子プローブは走査コイルによって資料表面上を走査する。走査の際、資料上の多数の照射点において発生する、上記の電子を検出器で検出し、電気的に処理し、資料表面に位置づけて、CRT上に表示される。SEMは光学顕微鏡に比較して、得られる像の焦点深度が深く、かつ高分解能なので、立体感がある、シャープな写真が得られる。当館では鉄関連遺物の観察には検討の結果、反射電子像観察が特に優れていることがわかったので、反射電子像観察を行っている。写真2に鉄滓の観察を二次電子像観察と反射電子像観察で行った結果を示した。なお、写真2において、角状の白色結晶はウルボスピネルで、細かい灰色の結晶は鉄かんらん石である。

資料の微小片の観察すべき面を下にし、プラスチック・リング（径25mm，高さ19mm）内に、二液混合のエポキシ系樹脂（Epo-fix，デンマークのストルアズ製など）を加えて，約1日間静置して固化させる。自動研磨装置などを使用して，ダイヤモンド研磨（ $1\mu\text{m}$ ）までする。電子顕微鏡用蒸着装置で，カーボン蒸着（場合によっては金蒸着）を約5秒間行う。X線マイクロアナライザー付き走査型電子顕微鏡の試料室内に入れ，真空（ $10^{-4}\sim 10^{-6}\text{Torr}$ ）とし，形状，組織などを反射電子像で観察する。像の目的個所に電子線を当て，X線分析を実施する（標準電子線加速電圧：20kV，標準蛍光X線積算時間：100秒間）。また必要に応じて電子線をスキミングさせて，元素マッピング分析（最大指定元素数：8，マッピング分析所要時間：約3時間）を実施する。分析結果は測定した視野を明示し，エネルギー値を横軸に，その強度を縦軸にして示し，ピークには元素名を示した。

- 1) 田口 勇「歴史資料の非破壊分析の現状と今後の発展」（『国立歴史民俗博物館研究報告』38，1-28，1992）（田口 勇）

3) X線回折分析法

組織中の鉱物の同定には，抽出分離—粉末X線回折法も併用した。

鉱物結晶に一定波長の平行X線を入射すると，結晶を構成している原子によってX線は散乱され球面波として出ていく。結晶内の原子は周期的に配列しているので，各原子から散乱されたX線は干渉を起こし，結晶からある特別の方向にのみ，強いX線が観測される。結晶を構成する原子の大きさ，結晶構造によって，得られるX線回折スペクトルは各鉱物ごとに特有のパターンを示す。こうして得られたデータを，多数の結晶のX線回折データを集約した標準となる表（ASTMカードなど）と比較することによって，目的鉱物の同定を行うことができる。

ここでは塩酸に対する鉄滓構成成分の溶解選択性を利用して分析用試料を調製した。すなわち，粉末にした試料〔2.1）化学分析法の調製法に従う〕1gを秤りとり，6N塩酸50mlで加熱溶解する。ウルボスピネル，イルメナイト，フェロシユードブロッカイトなどTiを含む鉱物は溶解せずに残存するので，有機質マイクロフィルターを用いてろ別し，残渣を粉末X線回折法によって分析する。この方法によれば，鉄滓中に共存しているガラス組織など他の成分が除かれるため，X線回折分析時に妨害が少ないので，より正確に鉱物を判定することができる。

（齋藤 努 国立歴史民俗博物館情報資料研究部）

4) X線透過法

X線透過検査の最大の目的は、地金すなわち銹化していない金属鉄の捕捉にある。次いで、対象となる鉄関連資料（出土鉄製品など）の形態や構造の把握、腐食や損壊状況の把握が重要になる。本検査を実施することにより、対象資料をより客観的に捉え直すことができるとともに、鉄製品中での地金の残り具合、たとえば地金の存否、地金の残存個所やその広がりなどを確実に知ることができるわけである。

検査に使用した装置は、本館第三調査室に設置しているX線透過検査システムであり、装置の特徴としては、次のようなことがあげられる。

- (1) 最高X線管電圧は160kVであり、増感紙を併用することで、ほとんどの出土鉄製品についてX線写真の撮影が可能である。
- (2) 大型のX線照射ボックスを有しているため、撮影が迅速に行える。
- (3) 強制水冷方式を採用しているため、連続してX線を発生することができる。したがって、大量の出土鉄製品についての検査が可能になる。
- (4) 二重焦点を採用しており、その小焦点の使用により、解像力の高いX線写真を提供できる。

歴博においては、これらの装置上の諸特徴に加え、良好なX線フィルム（フジソフテックスフィルムFGタイプ）を選択使用することにより、非常に鮮鋭度のあるX線画像を確保することが可能になっている。なおX線テレビ画像は、解像力・鮮鋭度共に目的を満足しないため、その使用を見合わせている。

出土鉄製品の鉄錆は、その構成元素で見れば、一般に鉄・酸素・水素の三元素よりなる。後二者のX線吸収の度合は鉄と比べてはるかに小さく、したがって同一の厚みを持つ鉄地金と鉄錆とでは、X線の透過性に大きな差を有することになる。これはX線フィルム画像上では、黒化度の差すなわち明暗差になってあらわれる。考古鉄製品の場合、これほど極端な場合は通常では考えられないが、たとえば中心に鉄地金が残存し、その周囲を鉄錆が覆っているような鍛造品であっても、その鉄地金の残り具合に応じて、微妙なX線像が得られるわけであり、繊細なX線画像を用意さえすればその存在を指摘することが可能になる。

鉄の分析研究においては、一級試料である鉄地金そのものを分析することが何よりも大事であり、その意味において、大量の出土鉄製品のなかに地金の在処を特定することができるX線透過検査の方法は、貴重な資料を無駄に破壊することなく、しかも鉄の素材研究をも可能にするものとして、あらためて見直される必要がある。考古資料のX線透過検査は、1970年代以降盛んに行われるようになった。今では、各機関において保有される鉄系遺物のX線写真の量も相当な数に

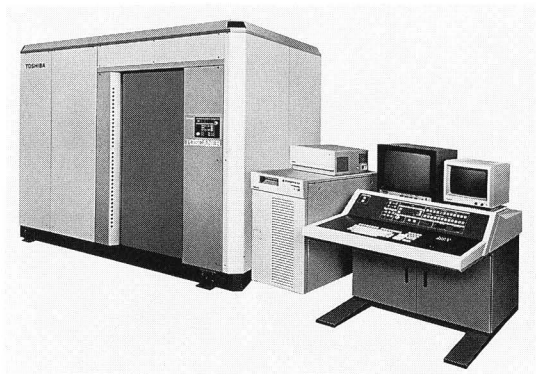


写真3 歴史資料専用X線CT(CTH881)
左：X線照射室，中央：コンピュータ，
右：コンソール

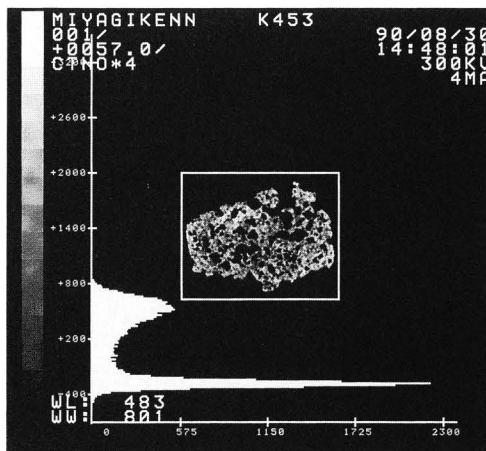


写真4 歴史資料専用X線CT(CTH881)による製錬滓の測定結果とCT値分布

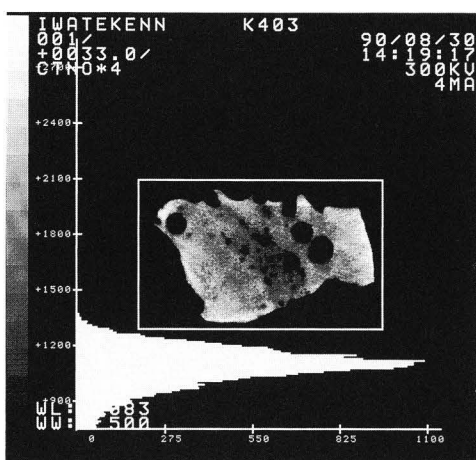


写真5 歴史資料専用X線CT(CTH881)による鍛冶滓の測定結果とCT値分布

達していよう。その内どの程度の量が鉄地金の所在追求に役立つものかは、現時点では定かではない。しかしながら今後は、鉄製品のX線透過検査が鉄の素材を通して日本歴史の解明に大いに役立つことを念頭において、その作業を進めるべきである。

(永嶋正春 国立歴史民俗博物館
情報資料研究部)

5) X線CT法

X線CT (X-ray Computed Tomographic Scanner) は資料周辺の多方向からX線を照射し、得られた多数のX線透過度のデータをコンピュータで処理して資料内部を再構成し、断面像として示す装置で、1972年英国のEMI社のHounsfieldによって発明されて以来、医療分野に広く普及している。しかし、歴史資料はX線の透過性が悪く、また人体よりも細かく分析する必要があったので、著者らは以下の開発を実施した。すなわち、X線源の高圧化、資料回転方式に変更、検出能の向上などである。

以上から開発した歴史資料専用X線CT (CTH881)¹⁾²⁾を写真3に示す。X線CTはX線照射室、コンピュータ、コンソールなどから構成されている。原理は医療用と同様で、その主要な性能などは次のとおりである。CT方式は第2世代、X線管電圧は300kV、検出器は88個、最大

資料径は50cm, 最小検出能は径0.3mm, CRT表示マトリックスは512×512, データ採取時間は2分間, コンピュータ再構成時間は1分間である。

この歴史資料専用X線CTは歴史資料の形状と材質についての分析的情報を迅速に提供することができる。測定操作の概略はつぎの通りである。資料をX線CTの回転台にのせる。X線を2分間照射する。その間、資料は回転運動と直線運動を12回行う。これにより、資料には多方向からX線が照射されることとなる。装置内のコンピュータで、照射されたX線の減衰の程度とその方向をそれぞれについて調べ、計算し、内部断面像を再構成する。得られた断面像についてはさらに画像処理することができる(カラー表示、寸法測定、プロフィール、CT値分布など)。また、CRT画像はハードコピーできる。

代表的な鉄滓のX線CT写真を写真4(製錬滓)と写真5(鍛冶滓)に例示した。これらの写真のように、X線CTは特に全体物性の把握や化学分析資料の採取箇所の選定に役立つ。さらに写真4と5にはCT値(用語解説参照)分布を併載した(縦軸:CT値, 横軸:頻度)。このCT値分布は鉄関連資料を、炉壁、製錬滓、鍛冶滓、金属鉄などに一次的に分類するのにも役立つ。CT値の上端値を使用し、つぎのように分類する。炉壁は500以下で、製錬滓は500~1200, 鍛冶滓は1100~1600, 金属鉄は1600以上である。製錬滓と鍛冶滓はオーバーラップする場合があるが、二次過程で詳細に調査する。

- 1) 田口 勇「X線CTによる歴史資料の非破壊分析」(『日本文化財化学会会報』17, 16, 1989)。
- 2) 田口 勇「歴史資料の非破壊分析の現状と今後の発展」(『国立歴史民俗博物館研究報告』38, 1-28, 1992)。(田口 勇)

6) 中性子放射化分析法

中性子放射化分析法は、多元素・同時・微量元素分析法である。試料に放射線の一種である中性子を照射し、試料中の元素(厳密には核種)と原子核反応を起こさせ、放射性核種を生成し(安定な核種を放射性核種に変えることを放射化と呼ぶ)、その放射性核種の放射能を測定し、試料中の元素を定量する元素分析法である。生成した放射性核種はエネルギーの余った不安定な核種であるので、安定になるため余分なエネルギーを放出しながら新しい核種を形成する。この現象が放射性核種の壊変で、壊変の際、 α 線、 β 線や γ 線を放出する。放射性核種の多くは、壊変に伴いそれぞれの核種に固有なエネルギーを持った γ 線を放出するので、この γ 線のエネルギーを測定することで元素の同定を、また、 γ 線の強度を測定することで元素の含有量を知ることができる。元素の含有量は、既知含有量の標準試料と分析試料を一緒に放射化することで、これらの放射能の比(γ 線の強度の比)から算出する。

中性子照射には研究用原子炉を利用する。原子炉からの中性子は、エネルギーが低く、ゆっく

表4 放射化分析元素一覧表

元素名

Na	ナトリウム	Mg	マグネシウム	Al	アルミニウム
Si	ケイ素	S	イオウ	Cl	塩素
K	カリウム	Ca	カルシウム	Sc	スカンジウム
Ti	チタン	V	バナジウム	Cr	クロム
Mn	マンガン	Fe	鉄	Co	コバルト
N	ニッケル	Cu	銅	Zn	亜鉛
Ga	ガリウム	As	ヒ素	Se	セレン
Br	臭素	Rb	ルビジウム	Sr	ストロンチウム
Zr	ジルコニウム	Mo	モリブデン	Ag	銀
Cd	カドミウム	In	インジウム	Sn	スズ
Sb	アンチモン	Te	テルル	I	ヨウ素
Cs	セシウム	Ba	バリウム	La	ランタン
Ce	セリウム	Pr	プラセオジム	Nd	ネオジム
Sm	サマリウム	Eu	ユウロピウム	Tb	テルビウム
Dy	ジスプロシウム	Yb	イッテルビウム	Lu	ルテチウム
Hf	ハフニウム	Ta	タンタル	W	タングステン
Ir	イリジウム	Au	金	Hg	水銀
Th	トリウム	U	ウラン		

りと動いている熱中性子が多数存在している。この熱中性子は試料への透過性が優れ、試料全体にわたって均一に照射でき、さらに多くの核種と原子核反応を起し易い。原子核反応は、中性子捕獲反応といわれ安定な核種に中性子が吸収されて、質量数が1多い放射性核種を生成する。このようにこの方法は、放射化により多くの核種が中性子捕獲反応を起こすことから多元素分析ができると共に、原子核一個一個に基づく放射能測定によることから高感度分析ができる。それゆえ、一般の化学分析法とは異なり分析試料から分析目的元素を選択的に分離する煩雑な化学操作を行なわないで、ごく少量の試料（鉄遺物試料で数10mg）を直接固体の状態中性子照射し、 γ 線測定することで、一度に53元素をも定量できる。特に、考古学資料のように貴重で、形を無くしてはならないような文化財資料の分析には、相応しい分析法となる。分析感度の範囲は、濃度に換算して主成分の数10%（百分の一）から微量成分の数ppm（百万分の一）、数ppb（十億分の一）まで広く行なえ、さらに、原子核の壊変現象に基づいているため化学干渉がなく、正確な分析値を提供することになる。

本試料の中性子照射は、武蔵工業大学原子力研究所の原子炉で行ない、生成する放射性核種の寿命により二通りの方法で行なった。短寿命核種（数10秒から数10時間）の生成のためには30秒間の照射を、中・長寿等核種（数10時間以上）の生成のためには5時間の照射を行なった。短寿命核種の γ 線測定には、照射後数分間の冷却時間を置いてから数100秒間の測定を、中・長寿等核種の γ 線測定には、照射後数日間を置いてから数10分間の測定を、さらに、1週間程度の冷却を経て数時間の測定を行なった。これらの γ 線測定の機器は、高分解能Ge検出器と8192チャンネル多重波高分析器とを組合せたシステムを用いた。収集した γ 線スペクトルの解析は、武蔵工業大学原子力研究所が独自に開発したソフトプログラムを用いてコンピュータにより行なった。分析値を示す表には、ppm濃度単位で示す。ただし、SiとFeは%濃度単位である。ここで1ppmは1/10000%，1%は10000ppm，「<」や「ND」は検出限界以下であり，「/」は分析しなかった元素であることを示す。

(平井昭司 共同研究員 武蔵工業大学原子力研究所)

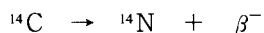
7) 放射性炭素年代測定法

1960年、米国の科学者W. F. Libbyによって開発された。この方法は、歴史資料を対象とする場合に、現在のところ科学的に最も信頼性が高い方法の一つであり、また応用範囲の広い年代測定法である。

大気高層においては、宇宙線と大気の主成分である窒素 (^{14}N) との次のような核反応によって、放射性炭素 (^{14}C) が常に生成されている。



この放射性炭素は半減期5730年で β^- 崩壊し、次式に従って ^{14}N になる。



大気中では放射性炭素の生成と崩壊は釣合がとれており、平衡状態となっている。また、地球上ではどこでも、炭素の主成分である ^{12}C に対する ^{14}C の割合は一定であると見なす。生物は、その生存中は炭酸同化作用および食物連鎖により、大気中に存在している炭素を絶えず体内に取り入れているので、生体中の放射性炭素濃度 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比) は大気中の値に等しい。現在の生物体では、炭素1gの中には、1分間に約15個が崩壊するような量の放射性炭素が含まれている。

生物が死ぬと、呼吸が止まり、もはや外部からの炭素の供給はなくなるので、死んだ生物体内では、年数の経過とともに放射性炭素は専ら減少していくことになる。

以上のことから、死んだ生物体から炭素を抽出し、その中の放射性炭素濃度を測定すれば、その生物が死んでから経過した年数がわかる。例えば、ある死んだ生物体から1gの炭素を抽出して測定を行ったとき、1分間に7.5個崩壊するような量の放射性炭素が含まれていれば、その生物の

死から5730年が経過したことになる。経過年数 t は、次式によって求められる。

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{C_0}{C_t}$$

ここで、 λ : ^{14}C の壊変定数

C_0 : 生きていたときの生物中の放射性炭素濃度

C_t : 死んでから t 年後の生物中の放射性炭素濃度

ただし、歴史資料の場合は、これまでのデータとの整合性をとるために、Libbyが用いた半減期、5570年によって計算を行い、かつ「1950年から逆算して何年前にさかのぼるか」という表示法 (B.P.(Before Present)表示) によって年代を表すことが一般的に行われている。この場合は、数値とともに、「歴史年代」であることを標記する。

また、実年代を算出する必要がある場合には、補正を施すこともある。すなわち、Libbyによる方法では、大気中の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は時間的・空間的に一定であるという仮定に基づいているが、現在では、太陽活動の影響でこの比が時代によって変動していることがわかっているため、それを考慮するわけである。この変動は必ずしも周期的なものとは限らないので、補正を行うためには測定値と誤差の値に応じて細かく作製された対照の一覧表が必要である。

炭素試料中の放射性炭素濃度を求めるには大きく分けて2つの方法がある。放射性炭素が放出する β 線強度の測定から求める方法と、加速器などを使用した質量分析法によって $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を直接測定する方法である。前者の方法は測定装置が比較的安価であるためこれまではよく行われてきたが、大量の試料(炭素量にして1g)が必要であること、測定に時間がかかること、炭素をアセチレン、メタン、ベンゼンのような化学形に変えるなど、測定操作が煩雑で熟練を要すること、などの短所がある。一方後者の方法は、試料量が少なくよく(炭素量にして2~3mg)、測定は比較的短時間で済む、試料は無定型炭素の形にすればよいので複雑な化学操作を要しないが、装置がきわめて高価である。本共同研究では後者の方法を採用し、加速器質量分析法によって放射性炭素濃度を測定した。装置は、東京大学原子力研究総合センターのタンデム型加速器質量分析装置および名古屋大学アイソトープ総合センターのタンデトロン加速器質量分析装置を使用した。測定対象は鉄器、鉄滓、木炭である。特に、鉄器の年代測定を行うのはこれが初めての試みである。

鉄器からの炭素の抽出は次の方法による。まず、鑄鉄など、炭素量が多く、組織中に片状黒鉛が認められた試料では、試料片を6N塩酸中で加熱して金属部分を溶解し、残った炭素を蒸留水で洗浄した後に乾燥し、放射性炭素濃度の測定を実施する。酸溶解後の試料中に、ケイ酸塩など、炭素以外の成分が残っている場合には必要に応じてフッ化水素酸による処理を行う。また、鋼など、炭素量が少なく、組織中に片状黒鉛が認められない試料は、試料片を酸素気流中で高周波加熱して燃焼させ、発生した二酸化炭素を捕捉し、精製後、金属マグネシウムによる還元を行い無

定型炭素の形に変えて、分析を実施する。

鉄滓の年代測定は、鉄滓中に存在する木炭の小塊を採取して、分析を行う。遺跡内で採取された木炭と、鉄滓中に存在していた木炭とは、いずれも以下の方法で前処理をする。すなわち、外部からの汚染や炭酸塩を取り除くために1N塩酸、0.2~1.2N水酸化ナトリウム溶液、1N塩酸で順次処理してから蒸留水で十分に洗浄し、加熱乾燥して放射性炭素濃度の測定を行う。

加速器質量分析装置を使った放射性炭素年代測定法においては、実際に測定可能な年代は約6万年前までとされている。測定誤差は±50~±100年程度である。

(齋藤 努)