

第4章 自然科学分析

第1節 AMS年代測定

(1)平成25年度 弘前城跡本丸石垣出土炭化材の年代測定

パリノ・サーヴェイ株式会社

はじめに

弘前城跡本丸東面の石垣修理事業に伴う発掘調査では、元禄期の石垣積み増しに伴う可能性がある盛土層が検出されている(平成25年度時点)。今回の分析調査では、この盛土層から出土した炭化材を用いて、放射性炭素年代測定を実施し、その年代に関わる基礎資料を作成する。

1. 試料

試料は、本丸東面に設定された発掘調査区のうち、B-8グリッドで確認された盛土②(平成25年度時点、本報告のI層に相当)の黒色土中から出土した、炭化材1点である。

2. 分析方法

試料に土壌や根等の目的物と異なる年代を持つものが付着している場合、これらをピンセット、超音波洗浄等により物理的に除去する。その後HClによる炭酸塩等酸可溶成分の除去、NaOHによる腐植酸等アルカリ可溶成分の除去、HClによりアルカリ処理時に生成した炭酸塩等酸可溶成分を除去する(酸・アルカリ・酸処理)。なお、AAA処理でのHClによる酸処理では、通常1mol/l(1M)を用いる。アルカリ処理でのNaOHは、通常0.001Mから1Mまで徐々に濃度を上げながら処理を行うが、今回の試料では1Mに達しなかった。

試料をバイコール管に入れ、1gの酸化銅(II)と銀箔(硫化物を除去するため)を加えて、管内を真空にして封じきり、500℃(30分)850℃(2時間)で加熱する。液体窒素と液体窒素+エタノールの温度差を利用し、真空ラインにてCO₂を精製する。真空ラインにてバイコール管に精製したCO₂と鉄・水素を投入し封じ切る。鉄のあるバイコール管底部のみを650℃で10時間以上加熱し、グラフアイトを生成する。化学処理後のグラフアイト・鉄粉混合試料を内径1mmの孔にプレスして、タンデム加速器のイオン源に装着し、測定する。

測定機器は、3MV小型タンデム加速器をベースとした¹⁴C-AMS専用装置(NEC Pelletron 9SDH-2)を使用する。AMS測定時に、標準試料である米国国立標準局(NIST)から提供されるシュウ酸(HOX-II)とバックグラウンド試料の測定も行う。また、測定中同時に¹³C/¹²Cの測定も行うため、この値を用いて $\delta^{13}\text{C}$ を算出する。

放射性炭素の半減期はLIBBYの半減期5,568年を使用する。また、測定年代は1950年を基点とした年代(BP)であり、誤差は標準偏差(One Sigma;68%)に相当する年代である。なお、暦年較正は、RADIOCARBON CALIBRATION PROGRAM CALIB REV7.0(Copyright 1986-2013 M Stuiver and PJ Reimer)を用い、誤差として標準偏差(One Sigma)を用いる。

暦年較正とは、大気中の¹⁴C濃度が一定で半減期が5,568年として算出された年代値に対し、過去の宇宙線強度や地球磁場の変動による大気中の¹⁴C濃度の変動、及び半減期の違い(¹⁴Cの半減期5,730±40年)を較正することである。暦年較正に関しては、本来10年単位で表すのが通例であるが、

将来的に暦年較正プログラムや暦年較正曲線の改正があった場合の再計算や再検討に対応するため、1年単位で表している。

暦年較正結果は、測定誤差 σ 、 2σ (σ は統計的に真の値が68%、 2σ は真の値が95%の確率で存在する範囲) 双方の値を示す。また、表中の相対比とは、 σ 、 2σ の範囲をそれぞれ1とした場合、その範囲内で真の値が存在する確率を相対的に示したものである。

3. 結果

放射性炭素年代測定結果および暦年較正結果を表5に示す。同位体効果の補正を行った測定結果(補正年代)は、 $240 \pm 20BP$ である。また、測定誤差を 1σ で計算した暦年較正結果は、calAD1,646-1,795である。

なお本試料については、測定前に分割した破片を用いて樹種同定を実施した。その結果、落葉広葉樹のブナ属に同定された。

4. 考察

弘前城は慶長16年(1611)にほぼ完成したが、その時点で本丸東面の石垣は未完成であり、その後元禄7年(1694)に石垣築造に再度着手し、同12年(1699)に完成したとされる。これらの状況から、盛土は、慶長年間(1596~1615年)のものと考えられている。盛土から出土した炭化材の年代測定結果は、補正年代が $240 \pm 20BP$ で、測定誤差を 1σ で計算した暦年較正結果はcalAD1,646-1,795である。この結果より、この炭化材試料は石垣が未完成であった慶長年間より新しく、石垣築造の再着手から完成に至ったとされる元禄年間が収まる年代幅に相当するといえる。

今後、この炭化材に伴う遺物の年代観や盛土との層序関係等も含めて、この年代測定結果の検討が進められることが望まれる。なお、その後の発掘調査により、同層は大正4年の石垣修理に伴う盛土であることが明らかになっている。

地区 遺構	種類	測定年代 BP	$\delta^{13}C$ (‰)	補正年代 (暦年較正用) BP	暦年較正結果				Code No.
					誤差	cal BC/AD	cal BP	相対比	
B-8 グリッド 盛土② 黒色土 (I層)	炭化材 (ブナ属)	250 ± 20	-25.71 \pm 0.52	240 ± 20 (235 ± 24)	σ	cal AD 1,646 - cal AD 1,666	cal BP 304 - 284	0.653	IAAA- 133052
						cal AD 1,784 - cal AD 1,795	cal BP 166 - 155	0.347	
					2σ	cal AD 1,640 - cal AD 1,677	cal BP 310 - 273	0.602	
						cal AD 1,765 - cal AD 1,772	cal BP 185 - 178	0.012	
						cal AD 1,776 - cal AD 1,800	cal BP 174 - 150	0.336	
						cal AD 1,940 - cal AD 1,950	cal BP 10 - 0	0.050	

- 1) 年代値の算出には、Libbyの半減期5,568年を使用した。
- 2) BP年代値は、1950年を基点として何年前であるかを示す。
- 3) 付記した誤差は、測定誤差 σ (測定値の68%が入る範囲)を年代値に換算した値。
- 4) 暦年の計算には、RADIOCARBON CALIBRATION PROGRAM CALIB REV6.0 (Copyright 1986-2010 M Stuiver and PJ Reimer)を使用した。
- 5) 暦年の計算には、補正年代に()で暦年較正用年代として示した、一桁目を丸める前の値を使用している。
- 6) 年代値は、1桁目を丸めるのが慣例だが、暦年較正曲線や暦年較正プログラムが改正された場合の再計算や比較が行いやすいように、暦年較正用年代値は1桁目を丸めていない。
- 7) 統計的に真の値が入る確率は σ は68.3%、 2σ は95.4%である。
- 8) 相対比は、 σ 、 2σ のそれぞれを1とした場合、確率的に真の値が存在する比率を相対的に示したものである。

表5 放射性炭素年代測定結果(1)

(2)平成28年度 弘前城跡本丸石垣発掘調査に伴う自然科学分析

パリノ・サーヴェイ株式会社

はじめに

弘前城跡(青森県弘前市に所在)は、南から派生する丘陵地の北端部(標高約46m)に位置し、東に土淵川、西に岩木川、北に大久保堰、また南には慶長18年(1613)から造成された南溜池が認められ

る。城郭は本丸、二の丸、三の丸、四の丸、北の郭、西の郭の6曲輪から構成された梯郭式平山城である。弘前城は、1603年に高岡に築城が計画され、1610年に築城を開始し、1611年にほぼ完成するとされている。その後、1627年に落雷で天守等が焼失し、1810年になって天守が再建されることになったとされている。

これまでにも弘前城では、本丸東面A-11・B-8グリッドで得られた炭化材(ブナ)の放射性炭素年代測定を実施している。今回、本丸東面石垣の根石を調査するため内濠を掘削した際、意図的に配置された7点の角材が検出された。そこで、この角材について放射性炭素年代測定を実施する。

1. 試料

試料は、青森県弘前市弘前城跡の根石の前面で検出された角材7点の内の1点(第33図内濠Cトレンチ サンプルNo.7)である。分析試料の観察結果等は、結果と合わせて表6に示す。

2. 分析方法

試料は、形状を観察し、最外年輪付近から約50mgを切り出す。表面の泥等を取り除いたあと、塩酸(HCl)により炭酸塩等酸可溶成分を除去、水酸化ナトリウム(NaOH)により腐植酸等アルカリ可溶成分を除去、HClによりアルカリ処理時に生成した炭酸塩等酸可溶成分を除去する(酸・アルカリ・酸処理 AAA:Acid Alkali Acid)。濃度はHCl、NaOH共に1mol/Lである。

試料の燃焼、二酸化炭素の精製、グラファイト化(鉄を触媒とし水素で還元する)はElementar社のvario ISOTOPE cubeとIonplus社のAge3を連結した自動化装置を用いる。処理後のグラファイト・鉄粉混合試料をNEC社製のハンドプレス機を用いて内径1mmの孔にプレスし、測定試料とする。

測定はタンデム加速器をベースとした¹⁴C-AMS専用装置(NEC社製)を用いて、¹⁴Cの計数、¹³C濃度(¹³C/¹²C)、¹⁴C濃度(¹⁴C/¹²C)を測定する。AMS測定時に、米国国立標準局(NIST)から提供される標準試料(HOX-II)、国際原子力機関から提供される標準試料(IAEA-C6等)、バックグラウンド試料(IAEA-C1等)の測定も行う。

$\delta^{13}C$ は試料炭素の¹³C濃度(¹³C/¹²C)を測定し、基準試料からのずれを千分偏差(‰)で表したもので

試料名	形状	樹皮	年輪数	採取位置	樹種	処理法	$\delta^{13}C$ (‰)	年代値(BP)	Code No.	
内濠Cトレンチ角材No.7上面	分割状	無	5	外側1年	アスナロ	1M(AAA)	-23.53±0.21	375±15	pal-10579	PLD-34207

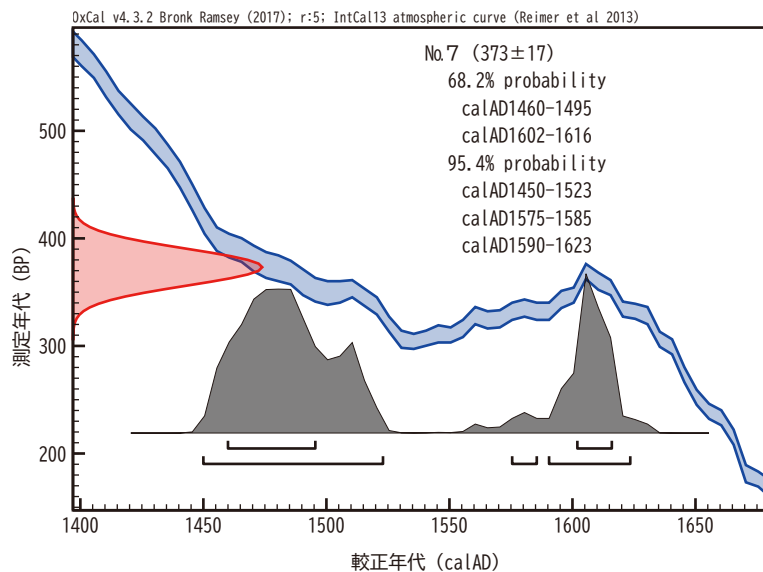
- 1)年代値の算出には、Libbyの半減期5,568年を使用。
- 2)BP年代値は、1950年を基点として何年前であるかを示す。
- 3)付記した誤差は、測定誤差 σ (測定値の68%が入る範囲)を年代値に換算した値。
- 4)AAAは、酸、アルカリ、酸処理、AaAはアルカリ濃度を薄くした処理を示す。
- 5)Edgは塩酸によるエッチング処理を示す。

表6 放射性炭素年代測定結果(2)

試料名	補正年代(BP)	暦年較正年代								Code No.						
		年代値										確率				
角材No.7	373±17	σ	cal	AD	1460	-	cal	AD	1495	490	-	455 calBP	0.489	pal-10579	PLD-32663	
			cal	AD	1602	-	cal	AD	1616	348	-	334 calBP				0.193
		2 σ	cal	AD	1450	-	cal	AD	1523	500	-	427 calBP				0.680
			cal	AD	1575	-	cal	AD	1585	375	-	365 calBP				0.018
			cal	AD	1590	-	cal	AD	1623	360	-	327 calBP				0.256

- 1)計算には、OxCAL4.3を使用
- 2)計算には表に示した丸める前の値を使用している。
- 3)1桁目を丸めるのが慣例だが、較正曲線やプログラムが改正された場合の再計算や比較が行いやすいように、1桁目を丸めていない。
- 4)統計的に真の値が入る確率は σ は68%、2 σ は95%である。

表7 放射性炭素年代測定結果(3)



第139図 暦年較正年代

al., 2013)を用いる。

3. 結果

結果を表6・7に示す。試料は、保存状態が良く、AAA処理においてアルカリ溶液の濃度を既定値まで上げることができた。また、測定を行うのに十分な炭素を回収することができた。

同位体補正を考慮した年代値は、375±15BPである。なお、木材は、試料観察時に樹種同定を併せて実施し、針葉樹のアスナロに同定された。

暦年較正とは、大気中の¹⁴C濃度が一定で半減期が5,568年として算出された年代値に対し、過去の宇宙線強度や地球磁場の変動による大気中の¹⁴C濃度の変動、及び半減期の違い (¹⁴Cの半減期5,730±40年)を較正することによって、暦年代に近づける手法である。較正のもとになる直線は暦時代がわかっている遺物や年輪(年輪は細胞壁のみなので、形成当時の¹⁴C年代を反映している)等を用いて作られており、最新のものは2013年に発表されたIntcal13(Reimer et al., 2013)である。なお、年代測定値に関しては、国際的な取り決めにより測定誤差の大きさによって値を丸めるのが普通であるが(Stuiver & Polach, 1977)、将来的な較正曲線ならびにソフトウェアの更新に伴う比較、再計算がしやすいように、表には丸めない値(1年単位)を記し(表7)、文章中では丸めた値を記す。計算の結果、内濠Cトレンチから採取された角材No. 7の2σの値はcalAD1450~1625である。

今回、最外年輪付近から試料を採取したが、角材であることから試料採取箇所が最終年輪でないため、得られる測定値は伐採年代よりも新しいことになる。このことから、この角材は、築城初期段階のものとなり、その後の修復等の際に持ち込まれたものと思われる。今後、他の角材について測定を行い、さらには弘前城本丸の石垣修復に関する資料を蓄積したうえで再度検討を行いたい。

引用文献

Bronk R C, 2009,. Bayesian analysis of radiocarbon dates. Radiocarbon ,51, 337-360.

Reimer PJ, Bard E, Bayliss A, Beck JW, Blackwell PG, Bronk Ramsey C, Buck CE, Cheng H, Edwards RL, Friedrich M, Grootes PM, Guilderson TP, Hafliadason H, Hajdas I, Hatté C, Heaton TJ, Hoffmann DL, Hogg AG, Hughen KA, Kaiser KF, Kromer B, Manning SW, Niu M, Reimer RW, Richards DA, Scott EM, Southon

ある。放射性炭素の半減期はLIBBYの半減期5,568年を使用する。また、測定年代は1950年を基点とした年代(BP)であり、誤差は標準偏差(One Sigma;68%)に相当する年代である。測定年代の表示方法は、国際学会での勧告に従う(Stuiver & Polach, 1977)。また、暦年較正用に一桁目まで表した値も記す。

暦年較正に用いるソフトウェアは、Oxcal4.3(Bronk, 2009)を用いる。較正曲線はIntcal13(Reimer et

JR, Staff RA, Turney CSM, van der Plicht J. ,2013,IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0-50,000 years cal BP. Radiocarbon ,55,1869-1887.

Stuiver M & Polach A H ,1977, Radiocarbon 1977 Discussion Reporting of ^{14}C Data. Radiocarbon ,19, 355-363.

(3)令和元年度 弘前城跡本丸石垣出土胴木の年代測定

株式会社パスコ

はじめに

青森県弘前市下白銀町に所在する弘前城は、江戸時代には津軽氏弘前藩の藩庁が置かれ、明治時代初期に廃城となった平山城である。

本分析調査では、石垣に伴う胴木について放射性炭素年代測定を実施し、石垣に関する年代資料を得る。

1. 試料

試料は、石垣に伴う胴木7試料(第116図胴木2～6・9・10)から採取した。樹種はクリ(胴木2～5)とアスナロ属(胴木9・10)である。1本の胴木から複数箇所(1～3)採取されており、分析点数は14点である。個々の試料名は結果とともに表8に記す。

2. 分析方法

試料は、周囲を削り落として50mg程度に調整する。試料は、塩酸(HCl)により炭酸塩等酸可溶成分を除去、水酸化ナトリウム(NaOH)により腐植酸等アルカリ可溶成分を除去、塩酸によりアルカリ処理時に生成した炭酸塩等酸可溶成分を除去する(酸・アルカリ・酸処理 AAA:Acid Alkali Acid)。濃度は塩酸、水酸化ナトリウム共に1mol/Lである。

試料の燃焼、二酸化炭素の精製、グラファイト化(鉄を触媒とし水素で還元する)はElementar社のvario ISOTOPE cubeとIonplus社のAge3を連結した自動化装置を用いる。処理後のグラファイト・鉄粉混合試料をNEC社製のハンドプレス機を用いて内径1mmの孔にプレスし、測定試料とする。

測定はタンデム加速器をベースとした ^{14}C -AMS専用装置(NEC社製)を用いて、 ^{14}C の計数、 ^{13}C 濃度($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)、 ^{14}C 濃度($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)を測定する。AMS測定時に、米国国立標準局(NIST)から提供される標準試料(HOX-II)、国際原子力機関から提供される標準試料(IAEA-C6等)、バックグラウンド試料(IAEA-C1)の測定も行う。 $\delta^{13}\text{C}$ は試料炭素の ^{13}C 濃度($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)を測定し、基準試料からのずれを千分偏差(‰)で表したものである。

放射性炭素の半減期はLIBBYの半減期5,568年を使用する。また、測定年代は1950年を基点とした年代(BP)であり、誤差は標準偏差(One Sigma;68%)に相当する年代である。測定年代の表示方法は、国際学会での勧告に従う(Stuiver & Polach,1977)。また、暦年較正用に一桁目まで表した値も記す。暦年較正に用いるソフトウェアは、Oxcal4.3(Bronk,2009)、較正曲線はIntcal13(Reimer et al.,2013)である。

3. 結果および考察

結果を表8・9に示す。全ての試料で定法の処理を行い、年代測定に必要な炭素量が回収できている。測定の結果、胴木2-2は $275 \pm 20\text{BP}$ 、胴木2-3は $315 \pm 20\text{BP}$ 、胴木3-1は $340 \pm 20\text{BP}$ 、胴木

3-2は315±20BP、胴木3-3は340±20BP、胴木4-1は330±20BP、胴木4-2は320±20BP、胴木5-1は320±20BP、胴木5-3は330±20BP、胴木6-2は370±20BP、胴木9-1は355±20BP、胴木9-2は345±20BP、胴木10-2は315±20BP、胴木10-3は335±20BPである。

暦年較正は、大気中の¹⁴C濃度が一定で半減期が5,568年として算出された年代値に対し、過去の宇宙線強度や地球磁場の変動による大気中の¹⁴C濃度の変動、その後訂正された半減期(¹⁴Cの半減期5,730±40年)を較正することによって、暦年代に近づける手法である。較正用データセットは、Intcal13(Reimer et al., 2013)を用いる。2σの値は、胴木2-2がcalAD1,521~1,664、胴木2-3がcalAD1,493~1,645、胴木3-1がcalAD1,473~1,635、胴木3-2がcalAD1,493~1,645、胴木3-3がcalAD1,473~1,635、胴木4-1がcalAD1,488~1,640、胴木4-2がcalAD1,491~1,643、胴木5-1がcalAD1,492~1,644、胴木5-3がcalAD1,489~1,641、胴木6-2がcalAD1,451~1,630、胴木9-1がcalAD1,458~1,633、胴木9-2がcalAD1,468~1,635、胴木10-2がcalAD1,493~1,645、胴木10-3がcalAD1,484~1,640である。また中央値(median)は、胴木2-2がcalAD1,635、胴木2-3がcalAD1,562、胴木3-1がcalAD1,566、胴木3-2がcalAD1,563、胴木3-3がcalAD1,566、胴木4-1がcalAD1,567、胴木4-2がcalAD1,565、胴木5-1がcalAD1,564、胴木5-3がcalAD1,566、胴木6-2がcalAD1,504、胴木9-1がcalAD1,535、胴木9-2がcalAD1,565、胴木10-2がcalAD1,562、胴木10-3がcalAD1,567である。

年代測定の結果をみると、測定年代が320BP前後のものがほとんどで、値が極めて近似する一方、暦年較正の年代幅は広いが、これは縄文期～江戸時代初期の較正曲線がジグザクなっているために起こる現象である。一方で、暦年較正の中央値をみると、ほとんどが1560年代であり、築城年代より50年ほど古く、胴木6-2や胴木9-1は更に古い年代を示した。これは、胴木の樹芯部分を採取した可能性がある(古木効果)。胴木2-2と2-3は同一樹木でありながら、70年以上の開きがある。これについては、試料の採集箇所や胴木の木取り等を含めて検討していく必要がある。

引用文献

- Bronk RC., 2009, Bayesian analysis of radiocarbon dates. *Radiocarbon*, 51, 337-360.
- Reimer PJ., Bard E., Bayliss A., Beck JW., Blackwell PG., Bronk RC., Buck CE., Cheng H., Edwards RL., Friedrich M., Grootes PM., Guilderson TP., Haflidason H., Hajdas I., Hatte C., Heaton TJ., Hoffmann DL., Hogg AG., Hughen KA., Kaiser KF., Kromer B., Manning SW., Niu M., Reimer RW., Richards DA., Scott EM., Southon JR., Staff RA., Turney CSM., van der Plicht J., 2013, IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0.50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, 55, 1869-1887.
- Stuiver M., & Polach AH., 1977, Radiocarbon 1977 Discussion Reporting of ¹⁴C Data. *Radiocarbon*, 19, 355- 363.

試料名	方法	補正年代 (暦年較正用) BP	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	暦年較正年代								中央値 calAD	Code No.		
				年代値											確率%
				σ	cal AD	AD	cal AD	AD	cal BP	BP	cal BP				
胴木2-2	AAA (1M)	275 ± 20 (276 ± 20)	-27.04 ± 0.36	σ	cal AD 1528 - cal AD 1550	422 - 400	cal BP 23.2	1635	YU- 11153	pal- 12557					
					cal AD 1634 - cal AD 1654	317 - 296	cal BP 45.0								
				2 σ	cal AD 1521 - cal AD 1575	429 - 375	cal BP 41.3								
					cal AD 1585 - cal AD 1590	365 - 360	cal BP 0.6								
胴木2-3	AAA (1M)	315 ± 20 (313 ± 20)	-27.96 ± 0.26	σ	cal AD 1522 - cal AD 1575	429 - 375	cal BP 50.9	1562	YU- 11159	pal- 12563					
					cal AD 1585 - cal AD 1590	365 - 360	cal BP 3.5								
				2 σ	cal AD 1625 - cal AD 1641	325 - 309	cal BP 13.8								
					cal AD 1493 - cal AD 1602	457 - 348	cal BP 74.5								
胴木3-1	AAA (1M)	340 ± 20 (341 ± 20)	-27.60 ± 0.26	σ	cal AD 1616 - cal AD 1645	335 - 305	cal BP 20.9	1566	YU- 11154	pal- 12558					
					cal AD 1492 - cal AD 1523	458 - 427	cal BP 23.8								
				2 σ	cal AD 1559 - cal AD 1602	392 - 348	cal BP 30.2								
					cal AD 1612 - cal AD 1631	338 - 320	cal BP 14.2								
胴木3-2	AAA (1M)	315 ± 20 (315 ± 20)	-28.14 ± 0.26	σ	cal AD 1473 - cal AD 1531	478 - 420	cal BP 34.5	1563	YU- 11156	pal- 12560					
					cal AD 1539 - cal AD 1635	412 - 315	cal BP 60.9								
				2 σ	cal AD 1522 - cal AD 1575	428 - 375	cal BP 50.9								
					cal AD 1585 - cal AD 1590	365 - 360	cal BP 3.8								
胴木3-3	AAA (1M)	340 ± 20 (341 ± 20)	-27.82 ± 0.34	σ	cal AD 1625 - cal AD 1640	326 - 310	cal BP 13.5	1566	YU- 11155	pal- 12559					
					cal AD 1493 - cal AD 1602	458 - 348	cal BP 74.9								
				2 σ	cal AD 1615 - cal AD 1645	335 - 306	cal BP 20.5								
					cal AD 1492 - cal AD 1523	458 - 427	cal BP 23.8								
胴木4-1	AAA (1M)	330 ± 20 (330 ± 20)	-23.88 ± 0.28	σ	cal AD 1559 - cal AD 1602	392 - 348	cal BP 30.2	1567	YU- 11160	pal- 12564					
					cal AD 1612 - cal AD 1631	338 - 320	cal BP 14.2								
				2 σ	cal AD 1473 - cal AD 1531	478 - 420	cal BP 34.5								
					cal AD 1539 - cal AD 1635	412 - 315	cal BP 60.9								
胴木4-2	AAA (1M)	320 ± 20 (322 ± 20)	-24.68 ± 0.26	σ	cal AD 1512 - cal AD 1529	438 - 422	cal BP 12.1	1565	YU- 11161	pal- 12565					
					cal AD 1545 - cal AD 1601	406 - 350	cal BP 42.2								
				2 σ	cal AD 1617 - cal AD 1634	334 - 317	cal BP 13.9								
					cal AD 1488 - cal AD 1604	463 - 347	cal BP 76.0								
胴木5-1	AAA (1M)	320 ± 20 (319 ± 20)	-24.72 ± 0.26	σ	cal AD 1609 - cal AD 1640	341 - 310	cal BP 19.4	1564	YU- 11162	pal- 12566					
					cal AD 1520 - cal AD 1530	431 - 420	cal BP 8.8								
				2 σ	cal AD 1539 - cal AD 1593	412 - 358	cal BP 46.0								
					cal AD 1619 - cal AD 1635	331 - 315	cal BP 13.4								
胴木5-3	AAA (1M)	330 ± 20 (328 ± 20)	-26.66 ± 0.25	σ	cal AD 1491 - cal AD 1603	459 - 348	cal BP 75.9	1566	YU- 11163	pal- 12567					
					cal AD 1614 - cal AD 1643	337 - 308	cal BP 19.5								
				2 σ	cal AD 1522 - cal AD 1591	429 - 360	cal BP 54.9								
					cal AD 1620 - cal AD 1637	330 - 314	cal BP 13.3								
胴木6-2	AAA (1M)	370 ± 20 (370 ± 20)	-21.86 ± 0.25	σ	cal AD 1492 - cal AD 1602	458 - 348	cal BP 75.6	1504	YU- 11164	pal- 12568					
					cal AD 1615 - cal AD 1644	335 - 307	cal BP 19.8								
				2 σ	cal AD 1514 - cal AD 1529	437 - 421	cal BP 11.1								
					cal AD 1542 - cal AD 1600	408 - 350	cal BP 43.8								
胴木9-1	AAA (1M)	355 ± 20 (356 ± 20)	-21.80 ± 0.27	σ	cal AD 1617 - cal AD 1634	333 - 316	cal BP 13.3	1535	YU- 11165	pal- 12569					
					cal AD 1489 - cal AD 1603	461 - 347	cal BP 76.2								
				2 σ	cal AD 1611 - cal AD 1641	340 - 310	cal BP 19.2								
					cal AD 1460 - cal AD 1514	490 - 437	cal BP 50.6								
胴木9-2	AAA (1M)	345 ± 20 (344 ± 20)	-21.97 ± 0.27	σ	cal AD 1600 - cal AD 1617	350 - 333	cal BP 17.6	1562	YU- 11158	pal- 12562					
					cal AD 1451 - cal AD 1523	500 - 427	cal BP 62.3								
				2 σ	cal AD 1572 - cal AD 1630	378 - 320	cal BP 33.1								
					cal AD 1473 - cal AD 1521	478 - 429	cal BP 41.1								
胴木10-2	AAA (1M)	315 ± 20 (314 ± 20)	-23.72 ± 0.25	σ	cal AD 1579 - cal AD 1582	372 - 369	cal BP 1.8	1567	YU- 11166	pal- 12570					
					cal AD 1591 - cal AD 1620	359 - 330	cal BP 25.3								
				2 σ	cal AD 1458 - cal AD 1526	492 - 425	cal BP 48.0								
					cal AD 1556 - cal AD 1633	394 - 317	cal BP 47.4								
胴木10-3	AAA (1M)	335 ± 20 (333 ± 20)	-23.13 ± 0.30	σ	cal AD 1490 - cal AD 1523	460 - 428	cal BP 27.2	1565	YU- 11165	pal- 12569					
					cal AD 1572 - cal AD 1603	378 - 348	cal BP 25.2								
				2 σ	cal AD 1610 - cal AD 1630	340 - 320	cal BP 15.8								
					cal AD 1468 - cal AD 1530	482 - 420	cal BP 37.1								

- 1) 年代値の算出には、Libbyの半減期5,568年を使用。
- 2) BP年代値は、1950年を基点として何年前であるかを示す。
- 3) 付記した誤差は、測定誤差 σ (測定値の68.2%が入る範囲)を年代値に換算した値。
- 4) AAAは、酸・アルカリ・酸処理を示す。
- 5) 暦年の計算には、Oxcal v4.3を使用
- 6) 暦年の計算には1桁目まで示した年代値を使用。
- 7) 較正データセットは、Intcal13を使用。
- 8) 較正曲線や較正プログラムが改正された場合の再計算や比較が行いやすいように、1桁目を丸めていない。
- 9) 統計的に真の値が入る確率は、 σ が68.2%、2 σ が95.4%である

表8 放射性炭素年代測定結果(4)

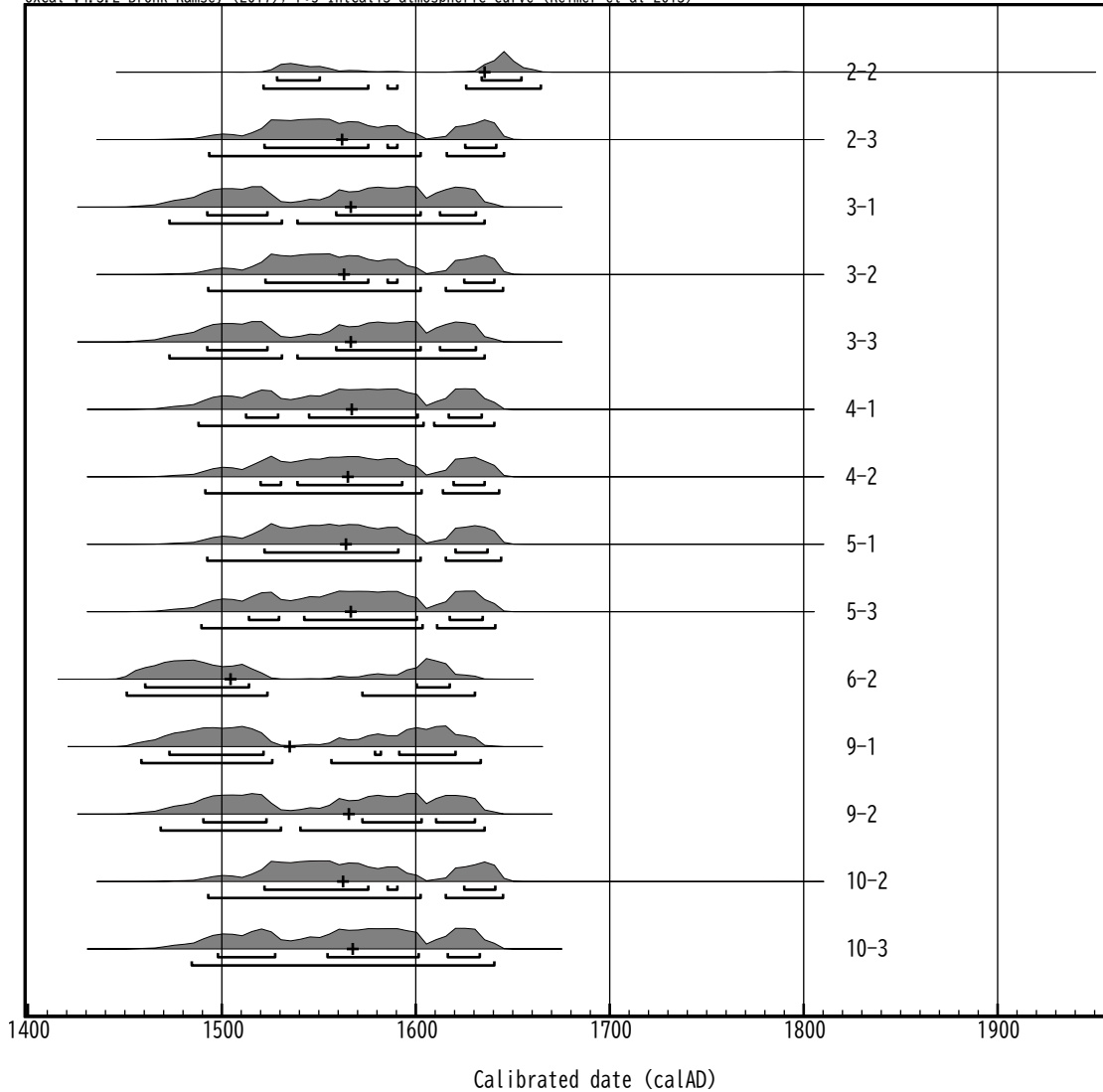


表9 暦年較正結果

(4)令和2年度 弘前城跡本丸石垣発掘調査自然科学分析

パリノ・サーヴェイ株式会社

目的

弘前城本丸石垣発掘調査より出土した胴木と建築部材について放射性炭素年代測定を実施し、石垣構築の年代観に関する情報を得る。

1. 試料

試料はJトレンチ胴木12から2点(No.1、No.2)、Eトレンチ建築部材から2点(No.3、No.4)の計4点である(第116図)。樹種はいずれもクリで、外周に近い部分と樹芯に近い部分から採取されている。試料の組織観察を行った結果、樹芯に近いとされる試料(No.2、No.4)は、外周に近いとされる試料(No.1、No.3)に比べ年輪は曲率が大きく、年輪幅が大きい。このように、組織観察の結果からも、外周、樹芯に近い試料である。

2. 分析方法

試料は、実体顕微鏡で観察し、周囲を削り落として付着物等を取り除き、50mg程度に調整する。

塩酸(HCl)により炭酸塩等酸可溶成分を除去、水酸化ナトリウム(NaOH)により腐植酸等アルカリ可溶成分を除去、塩酸によりアルカリ処理時に生成した炭酸塩等酸可溶成分を除去する(酸・アルカリ・酸処理 AAA:Acid Alkali Acid)。濃度は塩酸、水酸化ナトリウム共に1mol/Lである。

試料の燃焼、二酸化炭素の精製、グラファイト化(鉄を触媒とし水素で還元する)はElementar社のvario ISOTOPE cube とIonplus社のAge3を連結した自動化装置を用いる。処理後のグラファイト・鉄粉混合試料をNEC社製のハンドプレス機を用いて内径1mmの孔にプレスし、測定試料とする。測定はタンデム加速器をベースとした¹⁴C-AMS専用装置(NEC社製)を用いて、¹⁴Cの計数、¹³C濃度(¹³C/¹²C)、¹⁴C濃度(¹⁴C/¹²C)を測定する。AMS測定時に、米国国立標準局(NIST)から提供される標準試料(HOX-II)、国際原子力機関から提供される標準試料(IAEA-C6等)、バックグラウンド試料(IAEA-C1)の測定も行う。 $\delta^{13}C$ は試料炭素の¹³C濃度(¹³C/¹²C)を測定し、基準試料からのずれを千分偏差(‰)で表したものである。放射性炭素の半減期はLIBBYの半減期5,568年を使用する。また、測定年代は1950年を基点とした年代(BP)であり、誤差は標準偏差(One Sigma;68%)に相当する年代である。測定年代の表示方法は、国際学会での勧告に従う(Stuiver & Polach,1977)。また、暦年較正用に一桁目まで表した値も記す。暦年較正に用いるソフトウェアは、OxCal4.4(Bronk,2009)、較正曲線はIntCal20(Reimer et al.,2020)である。

3. 結果

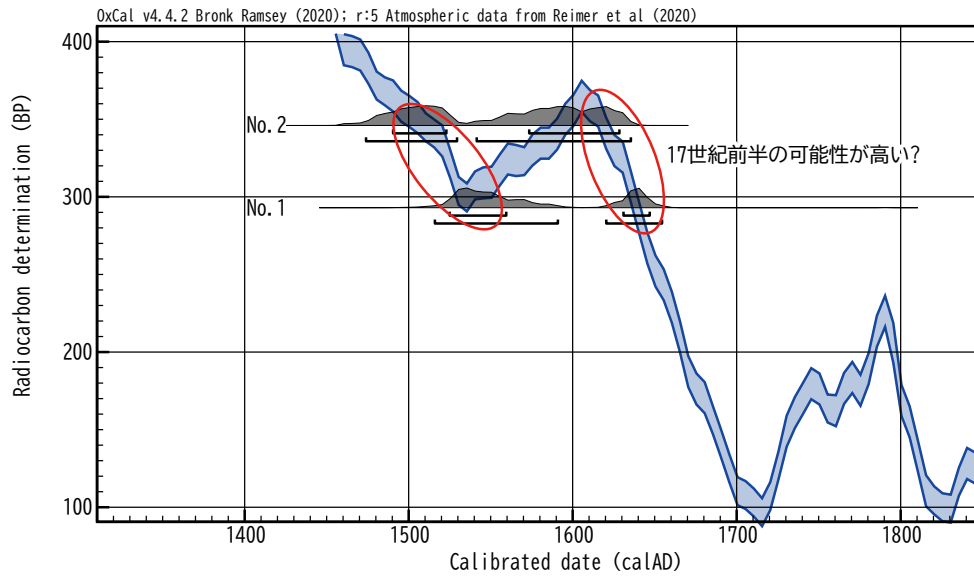
結果を表10に示す。4試料ともに保存状態が良く、定法での前処理が可能で、測定に必要なグラファイトが得られている。同位体補正を行った値は、Jトレンチ胴木12下部の外周が295±20BP、樹芯が345±20BP、Eトレンチ建築部材の外側が335±20BP、内側が315±20BPである。

暦年較正は、大気中の¹⁴C濃度が一定で半減期が5,568年として算出された年代値に対し、過去の宇宙線強度や地球磁場の変動による大気中の¹⁴C濃度の変動、その後訂正された半減期(¹⁴Cの半減期5730±40年)を較正することによって、暦年代に近づける手法である。較正用データセットは、IntCal20(Reimer et al.,2020)を用いる。2σの値は、Jトレンチ胴木12下部の外周がcalAD1516～

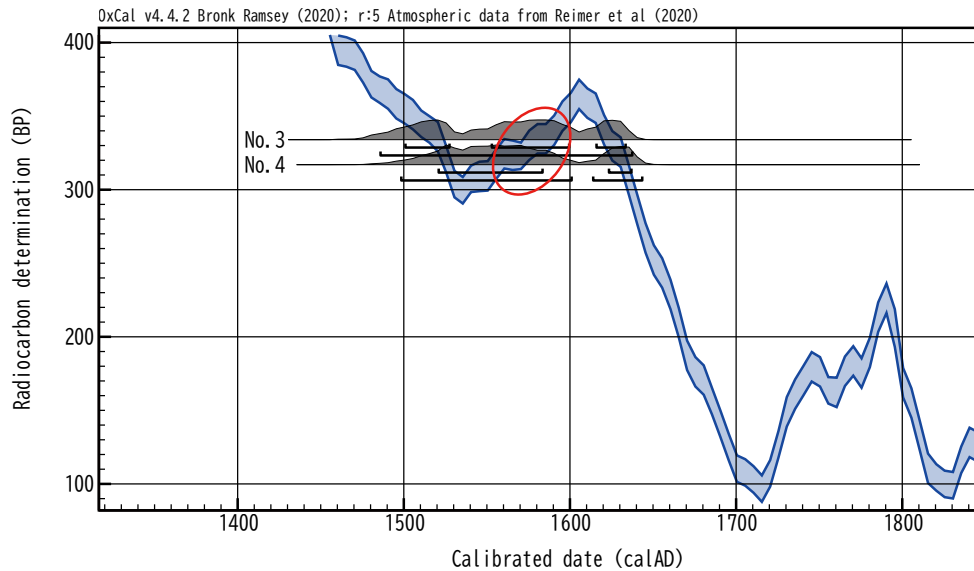
No.	試料名	方法	補正年代 (暦年較正用) BP	$\delta^{13}C$ (‰)	暦年較正年代				Code No.	
					年代値			確率%		
1	Jトレンチ胴木 下部 外周	AAA (1M)	295±20 (293±20)	-29.36 ±0.46	σ	cal AD 1525 - cal AD 1559	426 - 391	cal BP 47.1	YU-	pal-
						cal AD 1631 - cal AD 1647	320 - 304	cal BP 21.2		
					2σ	cal AD 1516 - cal AD 1591	435 - 360	cal BP 66.5	12521	13087
						cal AD 1620 - cal AD 1654	330 - 296	cal BP 29.0		
2	Jトレンチ胴木 下部 樹芯	AAA (1M)	345±20 (346±20)	-27.44 ±0.43	σ	cal AD 1490 - cal AD 1523	460 - 428	cal BP 26.2	YU-	pal-
						cal AD 1573 - cal AD 1628	330 - 296	cal BP 42.0		
					2σ	cal AD 1585 - cal AD 1590	365 - 360	cal BP 3.5	12522	13088
						cal AD 1625 - cal AD 1641	325 - 309	cal BP 13.8		
3	Eトレンチ建築部材 外側	AAA (1M)	335±20 (334±20)	-26.29 ±0.41	σ	cal AD 1501 - cal AD 1527	450 - 423	cal BP 19.6	YU-	pal-
						cal AD 1553 - cal AD 1599	398 - 351	cal BP 35.4		
					2σ	cal AD 1616 - cal AD 1633	335 - 317	cal BP 13.3	12523	13089
						cal AD 1486 - cal AD 1637	465 - 313	cal BP 95.4		
4	Eトレンチ建築部材 内側	AAA (1M)	315±20 (317±20)	-27.73 ±0.41	σ	cal AD 1521 - cal AD 1583	430 - 367	cal BP 56.4	YU-	pal-
						cal AD 1623 - cal AD 1637	327 - 314	cal BP 11.9		
					2σ	cal AD 1498 - cal AD 1601	452 - 350	cal BP 76.1	1524	13090
						cal AD 1614 - cal AD 1643	337 - 307	cal BP 19.4		

- 1) 年代値の算出には、Libbyの半減期5,568年を使用。
- 2) BP年代値は、1950年を基点として何年前であることを示す。
- 3) 付記した誤差は、測定誤差σ(測定値の68.2%が入る範囲)を年代値に換算した値。
- 4) AAAは、酸・アルカリ・酸処理を示す。AaAはアルカリの濃度を薄くして処理したことを示す。
- 5) 暦年の計算には、OxCal v4.4を使用。
- 6) 暦年の計算には1桁目まで示した年代値を使用。
- 7) 較正データセットは、IntCal20を使用。
- 8) 較正曲線や較正プログラムが改正された場合の再計算や比較が行いやすいように、1桁目を丸めていない。
- 9) 統計的に真の値が入る確率は、σが68.2%、2σが95.4%である。

表10 放射性炭素年代測定結果(5)



第140図 暦年較正結果(1)



第141図 暦年較正結果(2)

1654、樹芯がcalAD1585～1641、Eトレンチ建築部材の外側がcalAD1486～1637、内側がcalAD1498～1643である。

いずれの試料も暦年代の幅が広いが、第140・141図に示すように織豊期～江戸時代初期の較正曲線が鋸歯状に乱れていることに由来する。胴木12(No. 1、No. 2)は樹芯が古く、周囲が新しい年代を示し調和的であるが、建築部材(No. 3、No. 4)に関しては内側と外側の年代が逆転している。このことを考慮して、暦年代について考える。胴木12(No. 1、No. 2)は、樹芯と外側の関係が推定される時代と調和的であるため、第140図では右下がりの関係になる。このことから、暦年代の可能性は、第140図の赤の楕円で示す16世紀前半か17世紀前半となる。さらに測定年代や史実からみると、17世紀前半の可能性が高く、石垣の構築年代と調和的である。一方、建築部材(No. 3、No. 4)は内側と外側の年代値が逆転しているため、右上がりの関係になる。すると第141図の赤の楕円で示す16世紀後半の可能性が高い。史実から考えると太い材の中心部分を使ったとも見て取れるが、クリは成長が早く、若くても太い材が得られることから考えると、古材を再利用した可能性も考えられる。

引用文献

Bronk RC., 2009, Bayesian analysis of radiocarbon dates. Radiocarbon, 51, 337-360.

Reimer P., Austin W., Bard E., Bayliss A., Blackwell P., Bronk Ramsey, C., Butzin M., Cheng H., Edwards R., Friedrich M., Grootes P., Guilderson T., Hajdas I., Heaton T., Hogg A., Hughen K., Kromer B., Manning S., Muscheler R., Palmer J., Pearson C., van der Plicht J., Reimer R., Richards D., Scott E., Southon, J. Turney, C. Wacker, L. Adolphi, F. Buentgen U., Capano M., Fahrni S., Fogtmann-Schulz A., Friedrich R., Koehler P., Kudsk S., Miyake F., Olsen J., Reinig F., Sakamoto M., Sookdeo A., & Talamo S., 2020, The IntCal20 Northern Hemisphere radiocarbon age calibration curve (0-55 cal kBP). Radiocarbon, 62, 1-33.

Stuiver M., & Polach AH., 1977, Radiocarbon 1977 Discussion Reporting of ¹⁴C Data. Radiocarbon, 19, 355-363

第2節 樹種同定

(1)平成30年度 弘前城跡出土胴木と井戸枿材の樹種同定結果

片岡太郎(弘前大学北日本考古学研究センター)

1.はじめに

弘前城出土胴木と井戸枿材の樹種同定結果を報告する。

2.方法

木材片からカミソリを使用して3断面(木口、板目、柾目面)の切片を調製した。その後、プレパラートを作製してデジタルマイクロスコープ(キーエンス社製 VHX-2000)により観察と撮影を行った。

3.結果

樹種同定結果を表11と顕微鏡写真(写真22)に示す。また、以下に各樹種の解剖学的特徴を述べる。

ヒノキ科アスナロ属

針葉樹材。木口面の観察から仮道管が確認され、早材から晩材への移行はやや緩やかであり、樹脂細胞が晩材部に散在または接線方向に配列している。柾目面の観察から、放射組織の分野壁孔の形はヒノキ型であり、1分野に2～4個認められる。板目面の観察から、放射組織はすべて単列である。

クリ

広葉樹環孔材。木口面の観察から道管が認められ、孔圏内部で3～4列配列し、孔圏外に向かって管径が減少しながら、火炎状に配列する。柾目面および板目面の観察から、道管の穿孔は単穿孔であり、放射組織が単列同性である。

針葉樹(井戸跡木枿樹種サンプル)

針葉樹材。木口面の観察から仮道管が確認され、樹脂細胞が晩材部に接線方向に配列している。柾目面および板目面では、劣化が著しく、放射組織はすべて単列であるものの、分野壁孔の形の特定はできなかった。したがって、同定不可とした。

試料名	樹種(和名)	樹種(学名)	所見
イ-661下(胴木8)	ヒノキ科アスナロ属	<i>Thujopsis sp.</i>	
イ-663下(胴木9)	ヒノキ科アスナロ属	<i>Thujopsis sp.</i>	
イ-667下(胴木10)	ヒノキ科アスナロ属	<i>Thujopsis sp.</i>	
イ-671下(胴木3)	クリ	<i>Castanea crenata</i>	
イ-672下(胴木2)	クリ	<i>Castanea crenata</i>	
根石下胴木樹種サンプル1(胴木4)	クリ	<i>Castanea crenata</i>	
根石下胴木樹種サンプル2(胴木5)	クリ	<i>Castanea crenata</i>	
井戸1古木柾樹種サンプル	ヒノキ科アスナロ属	<i>Thujopsis sp.</i>	
井戸1新内木材樹種サンプル	ヒノキ科アスナロ属	<i>Thujopsis sp.</i>	
井戸1新木柾樹種サンプル	針葉樹		劣化により同定不可

表11 樹種同定結果(1)

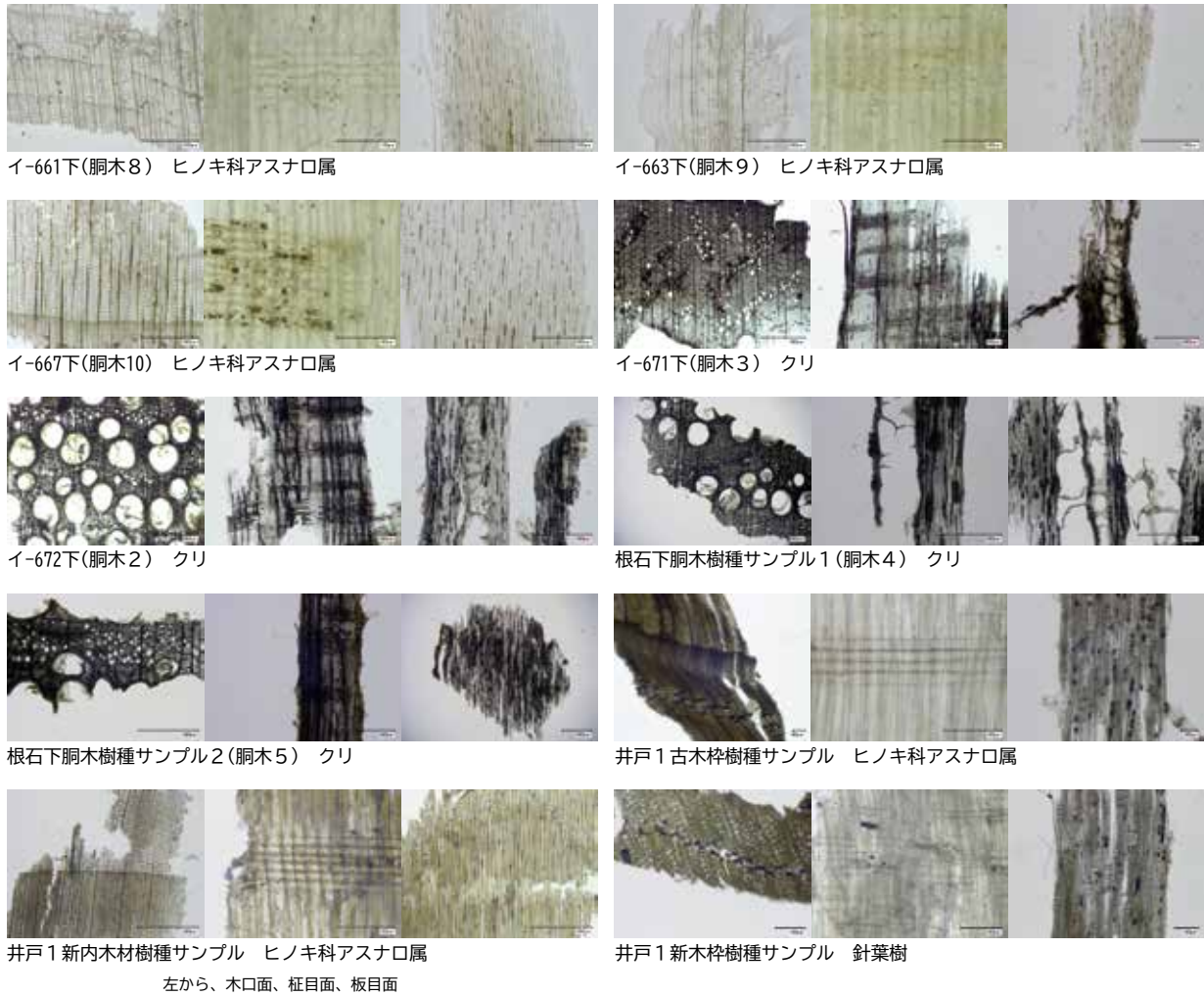


写真22 弘前城跡出土胴木と井戸柾材の樹種同定結果

(2)令和2年度 弘前城跡本丸石垣出土木製品の樹種同定結果

片岡太郎(弘前大学北日本考古学研究中心)

1.はじめに

令和2年度弘前城本丸石垣出土木製品の樹種同定結果について報告する。

2.樹種同定対象試料

調査対象は、Eトレンチ東側から出土した杭2点(No. 1とNo. 2)と建築部材1点である(第116図、表12)。

3. 方法

木材片からカミソリを使用して3断面(木口、板目、柾目面)の切片を調製した。その後、プレパラートを作製してデジタルマイクロSCOPE(キーエンス社製 VHX-2000)により観察と撮影を行った。

4. 結果

樹種同定結果を表12に、顕微鏡写真を写真23にそれぞれ示す。

No. 1 杭 ヒノキ科アスナロ属

針葉樹材。木口面では、仮道管が観察された。また、早材から晩材への移行はやや緩やかであり、樹脂細胞が晩材部に散在または接線方向に配列している。柾目面の観察から、放射組織の分野壁孔の形はヒノキ型であり、1分野に2～4個認められる。板目面の観察から、放射組織はすべて単列である。

No. 2 杭 スギ

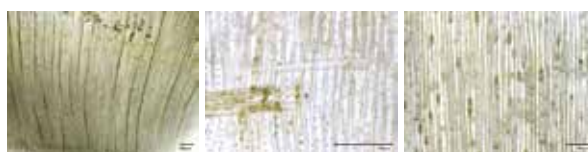
針葉樹材。木口面では、仮道管が観察された。早材から晩材への移行はやや急である。分野壁孔は大型のスギ型で、1分野中に通常2個認められる。

Eトレンチ建築材 ヒノキ科アスナロ属

針葉樹材。木口面では、仮道管が観察された。また、早材から晩材への移行はやや緩やかであり、樹脂細胞が晩材部に散在または接線方向に配列している。柾目面の観察から、放射組織の分野壁孔の形はヒノキ型であり、1分野に2～4個認められる。板目面の観察から、放射組織はすべて単列である。

試料名	出土地点	樹種(和名)	樹種(学名)
No. 1 杭	Eトレンチ東側	ヒノキ科アスナロ属	<i>Thujopsis sp.</i>
No. 2 杭	Eトレンチ東側	スギ	<i>Cryptomeria japonica D.Don</i>
建築材	Eトレンチ東側	ヒノキ科アスナロ属	<i>Thujopsis sp.</i>

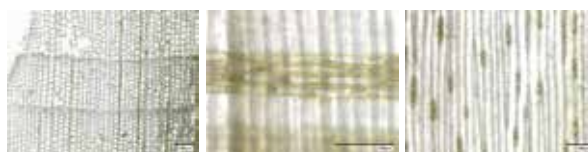
表12 樹種同定結果(2)



No. 1 杭 ヒノキ科アスナロ属



No. 2 杭 スギ



建築材 ヒノキ科アスナロ属
左から、木口面、柾目面、板目面

写真23 弘前城跡本丸石垣出土木製品の樹種同定結果

第3節 金属製品自然科学分析

(1)平成29年度 蛍光X線分析

パリノ・サーヴェイ株式会社

はじめに

弘前城跡(青森県弘前市に所在)は、南から派生する丘陵地の北端部(標高約46m)に位置し、東に土淵川、西に岩木川、北に大久保堰、また南には慶長18年(1613)から造成された南溜池が認められる。城郭は本丸、二の丸、三の丸、四の丸、北の郭、西の郭の6郭から構成された梯郭式平山城である。弘前城は、1603年に高岡に築城が計画され、1610年に築城を開始し、1611年にほぼ完成するとされている。その後、1627年に落雷で天守等が焼失し、1810年になって天守が再建されることになったとされている。

これまでも弘前城では、本丸から出土した炭化材や角材について放射性炭素年代測定を実施している。今回は、弘前城跡の天守台から出土した鉛製とされるチキリ(石材同士の接合する三角形を2つ頂点で繋いだような部品)がどのような成分からなるか検討するために蛍光X線分析を実施する。

1. 試料

試料は、「イロ角-1(南東隅) 北側チキリ」とされる1点(No.398)である。長軸約24mm、短軸約10mmの破片である(写真24)。

2. 分析方法

蛍光X線分析はサンプリングが困難な文化財の材質調査に広く用いられている手法であるが、ごく表面層を測定対象としているため、出土遺物表面が風化の影響を受けている場合、遺物本来の化学組成を導くことは難しく、本来の化学組成を知るためには風化層を除去しなければならない。ただし、遺物保存の観点から考えれば、外観上の変化を伴わない本分析法は概略の化学組成を知るためには極めて有効な手法となる。

定量分析は、日本電子社製蛍光X線元素分析装置JSX-3201を用いた。測定条件は、管電圧30kV、管電流(自動)、測定時間1,000秒(live time)、線束2mmφである。

また、定性分析、定量分析は、指定元素についてFP法による定量であり、アワーズテック社製蛍光X線元素分析装置100FAを用いた。測定条件は、管電圧40kV、管電流(自動)、測定時間1,000秒(live time)、線束3mmφである。

3. 結果

結果を表13に示す。JSX-3201で得られたスペクトルから、装置付属のソフトにより自動定量(FP法)を行った。鉛が100%ほど検出された。一方、得られたスペクトルから、装置付属のソフト(Analyze)によって定性分析を行った。定性分析の結果、およびJSX-3201の測定結果を基に元素を指定してソフトXRS-FP(Amptek製)により定量分析(FP法)を行った。この装置の解析ソフトは、金属元素主体の分析、岩石・鉱物等の分析に対して、それぞれ異なる指標で解析している。今回は、金属元素主体の解析を行った。また、大気中での測定であるので、ケイ素Si等の検出は困難である。指定した元素は、Fe、Cu、Zn、Ag、Sn、Au、Pbの6種類である。いずれも鉛がほぼ100%を占めて

いる。以上の測定の結果、チキリは、鉛が100%を占めており、他成分は含まれていない。このことから、チキリはほぼ純粋な鉛であると判断される。なお、比較のため一部土壌が付着する箇所を測定するとケイ素等が検出される。

山梨県の谷村城下町で出土した鉛製品(鉄砲玉、装飾品等)では、鉛にスズを混ぜている製品がみられるが、鉛のみからなる製品も存在するとされている(西願, 2016)。但し、現時点では鉛製品に関する情報が少ないため何とも言い難いところがあるが、これまで純度の高い製品は極めて特徴的である。今後、同様な遺物の類例を集めるとともに、精練方法等も検討していく必要があるだろう。今後、想定される採掘鉱山との関係、出土位置や修復状況等、さらに情報を追加し、同位体組成を調べることも今後視野に入れて検討を加えていきたい。

引用文献

西願麻以, 2016, 谷村城下町と近世における金属利用. 山梨

県埋蔵文化財センターシンポジウム「甲斐国の近世町方について－谷村城発掘調査成果を中心として－」, 11-12.

(2)令和元年度 蛍光X線分析及び鉛同位体比分析

株式会社パスコ

はじめに

青森県弘前市下白銀町に所在する弘前城は、江戸時代には津軽氏弘前藩の藩庁が置かれ、明治時代初期に廃城となった平山城である。

本分析調査では、天守台石垣調査の際に確認されたチキリ、ダボ、矢の材質について検討するために蛍光X線分析を実施するとともに、鉛の産地について検討するためにダボおよびチキリの鉛同位体比分析を実施する。

1. 試料

本分析調査で対象とする試料は、天守台から出土したチキリ7点、ダボ3点、矢1点の計11点である。これらの内、No.398を除く10点について蛍光X線分析を、No.379、380、397、398、403の5点について鉛同位体比分析を実施する。各試料の詳細は表14に示す。

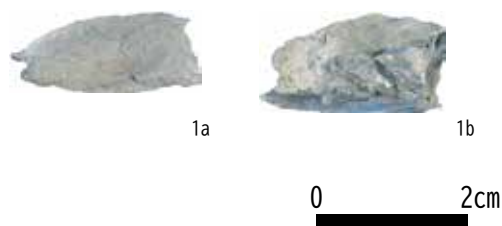
2. 分析方法

(1) 蛍光X線分析

本分析調査ではエネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いて非破壊の成分分析を行う。分析機器はOLYMPUS製ハンドヘルド蛍光X線分析装置 DELTA DP-2000 Premiumを使用した。本機器では原子

元素		イ口角-1(南東隅) 北側チキリ	
		JEOL	OURSTEX
Al	アルミニウム	nd	
Si	ケイ素	nd	
P	リン	nd	
K	カリウム	nd	
Ca	カルシウム	nd	
Ti	チタン	nd	
Fe	鉄	nd	0.0
Cu	銅	nd	0.0
Zn	亜鉛		0.0
As	ヒ素	nd	
Rb	ルビジウム	nd	
Pd	パラジウム		
Ag	銀	nd	0.0
Sn	スズ	nd	0.0
Au	金	nd	0.0
Hg	水銀		
Pb	鉛	99.9	99.9
計		100	100

表13 蛍光X線分析結果



1. 分析試料「イ口角-1(南東隅) 北側チキリ」

写真24 試料外観

遺物No.	調査区	層位	場所	取上日付	種類	分析内容		備考
						蛍光X線分析	鉛同位体比分析	
380	天守台	南西隅天端石	口八角-1下面	2017/6/1	ダボ	○	○	鉛
378	天守台	南西隅天端石	東側チキリ	2017/5/23	チキリ	○	×	鉄
398	天守台	南東隅天端石	イ口角-1上面	2017/7/27	チキリ	×	○	鉛
397	天守台	北東隅3段目	イ二角-3と二-21間	2017/6/12	チキリ	○	○	鉛
399	天守台	東面天端石	イ-12と000-37間	2017/4/5	チキリ	○	×	鉄
376	天守台	北西隅天端石	東側チキリ	2017/5/16	チキリ	○	×	鉄
377	天守台	北西隅天端石	西側チキリ	2017/5/16	チキリ	○	×	鉄
379	天守台	南西隅石天端石	西側チキリ	2017/5/23	チキリ	○	×	鉄
403	天守台	北東隅4段目	イ二角-4上面	2017/6/21	ダボ	○	○	鉛
401	天守台	北東隅4・5段目	イ二角-4、イ二角-5間 東側チキリ	2017/6/24	ダボ	○	○	鉛
404	天守台	裏込め	イ-マ-54背面	2018/8/2	矢	○	×	鉄
						10点	5点	

表14 分析試料及び分析項目一覧

番号12番のMg(マグネシウム)以上の元素の検出が可能である。測定条件は励起用X線ターゲットがRh、管電圧および管電流はSoilモードはビームが40keVおよび60 μ Aで30秒、ビーム2が40keVおよび40 μ Aで30秒、ビーム3が15keV および25 μ A(軽元素測定時は15keV)で30秒、Mining plus モードはビーム1が40keVおよび100 μ Aで90秒、ビーム2が10keVおよび200 μ Aで30秒、Alloy モードはビーム1が40keVおよび100 μ Aで80秒、ビーム2が13keVおよび200 μ Aで20秒、Alloy plusモードはビーム1が40keVおよび100 μ Aで40秒、ビーム2が13keVおよび200 μ Aで30秒である。装置の測定部径は9mmで、大気雰囲気下で、ワークステーション(卓上式装置)を用いて測定した。

(2) 鉛同位体比分析

鉛同位体比を測定する方法として、表面電離型質量分析法、二重収斂型ICP質量分析法等があるが、本分析調査では表面電離型質量分析法を用いる。試料は直径2mm、深度5mm程度を本体から採取し、分析に供する。

表面電離型質量分析計で鉛同位体比を測定する際には鉛の純度が高ければ高いほど精度が上がることから、測定用に採取した試料に次のような化学操作を行って鉛を分離する。採取した試料を石英製ビーカーに入れ、硝酸0.3mlを加えた後に1日放置して試料を溶解する。溶解した後に蒸留水で5.10mlに希釈し、白金板の電極を用い直流電圧2Vで電気分解する。この作業により、鉛は酸化され二酸化鉛として陽極の白金電極上に析出するため、この白金電極を取り出して硝酸と過酸化水素水で鉛を還元溶解する。この溶液の鉛濃度をICP法で測定し、0.2 μ gの鉛を分取する。上記の方法で分取した鉛に、リン酸とシリカゲルを加えてレニウムフィラメント上に載せ加熱固化する。

フィラメントを質量分析計(Finnigan MAT262)にセットし測定諸条件を整え、フィラメント温度1200 $^{\circ}$ Cで鉛同位体比を測定する。測定値は同一条件で測定した標準鉛試料NBS-SRM-981で規格化する。

このような方法で測定した鉛同位体比について、概念図上で国産、外国産、鉱山別の値と比較し、その産地について検討する。

3. 結果と考察

(1) 蛍光X線分析

1) No.380: ダボ

鉛(Pb)のピークが最も高く、硫黄(S)、ヒ素(As)、ケイ素(Si)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、銅

(Cu)等が発見された。

2)No.378：チキリ

鉄(Fe)のピークが最も高く、ケイ素(Si)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)等が発見された。

3)No.397：チキリ

鉛(Pb)のピークが最も高く、硫黄(S)、ヒ素(As)、ケイ素(Si)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、銅(Cu)等が発見された。

4)No.399：チキリ

鉄(Fe)のピークが最も高く、ケイ素(Si)、カリウム(K)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)、鉛(Pb)等が発見された。

5)No.376：チキリ

鉄(Fe)のピークが最も高く、ケイ素(Si)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)等が発見された。

6)No.377：チキリ

鉄(Fe)のピークが最も高く、ケイ素(Si)、カリウム(K)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)等が発見された。

7)No.379：チキリ

鉄(Fe)のピークが最も高く、ケイ素(Si)、カリウム(K)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)等が発見された。

8)No.403：ダボ

鉛(Pb)のピークが最も高く、硫黄(S)、ヒ素(As)、ケイ素(Si)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、銅(Cu)等が発見された。

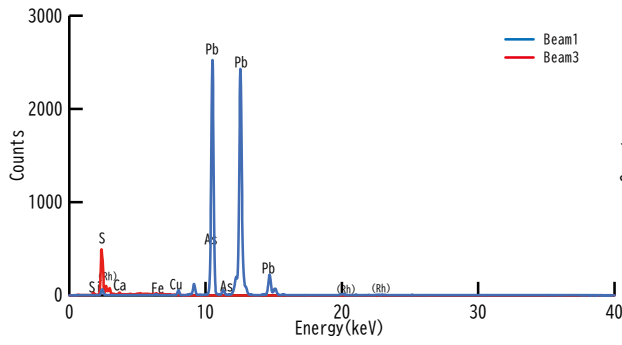
9)No.401：ダボ

鉛(Pb)のピークが最も高く、硫黄(S)、ヒ素(As)、ケイ素(Si)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、銅(Cu)等が発見された。

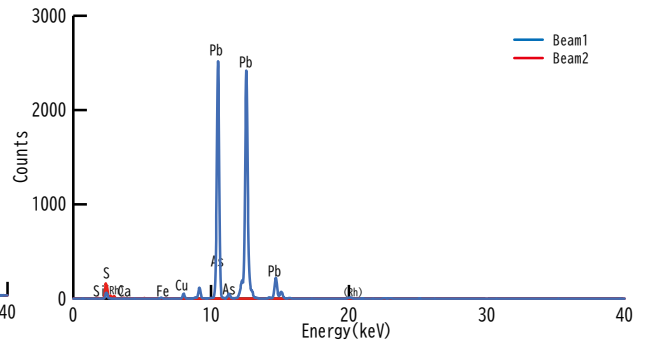
10)No.404：矢

鉄(Fe)のピークが最も高く、ケイ素(Si)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)等が発見された。

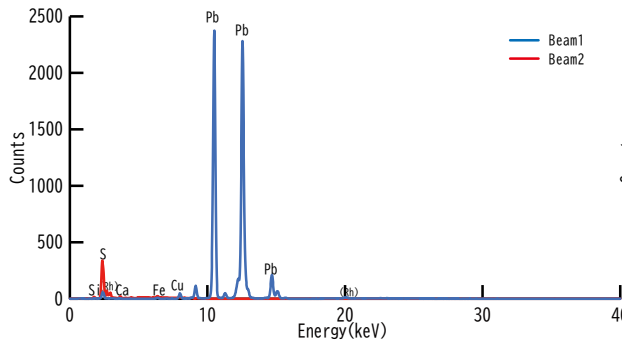
No.380、397、401、403のダボやチキリは鉛(Pb)のピークが最も高く鉛製品と考えられ、これらの試料からは鉛の他に硫黄(S)、ヒ素(As)、ケイ素(Si)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、銅(Cu)が発見された。日本で古くから採掘された鉛は方鉛鉱(硫化鉛： 2PbS)と考えられており、通常、硫黄(S)、鉄(Fe)、ヒ素(As)等の不純物が含まれている。1900年代に湿式法が開発されるまで、日本では南蛮絞り法や灰吹き法等の乾式法により不純物を除去し鉛を得たが、乾式法では粗鉛が製錬されることが多く、試料中に含まれる硫黄(S)、ヒ素(As)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、銅(Cu)は原料もしくは乾式法で用いられる添加物に含まれていたものと考えられる。なお、ケイ素(Si)には金属の靱性を減少させ硬さを増加させる役割があり、軟質な鉛に添加された可能性も考えられる。



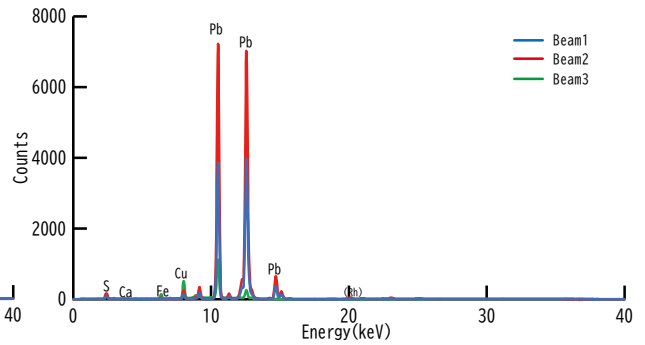
1 No.380天守台ダボ Alloy plus



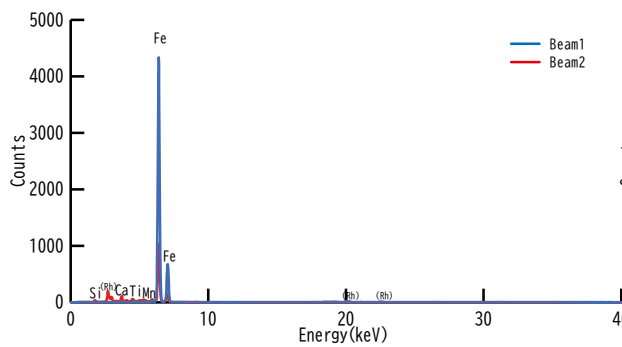
2 No.380天守台ダボ Alloy



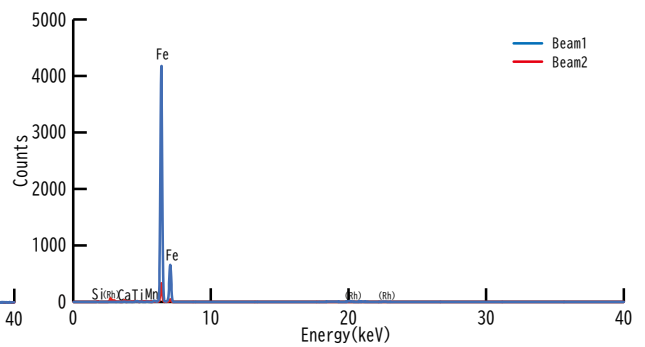
3 No.380天守台ダボ Mining



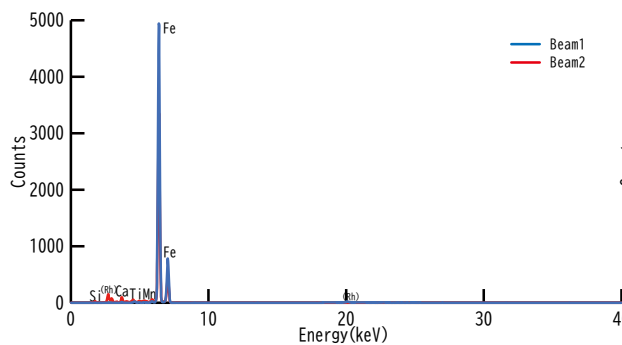
4 No.380天守台ダボ Soil



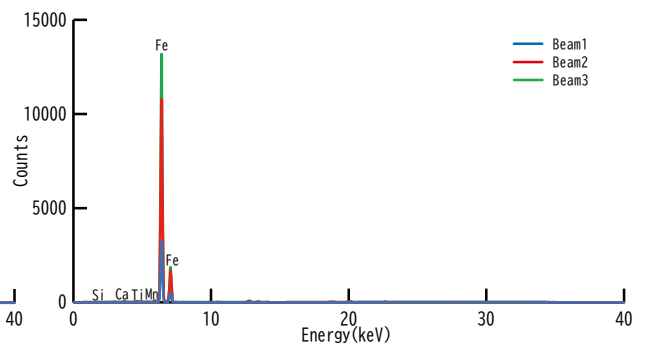
5 No.378天守台チキリ Alloy plus



6 No.378天守台チキリ Alloy

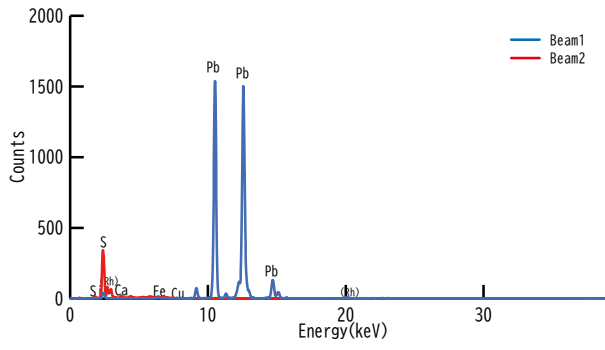


7 No.378天守台チキリ Mining

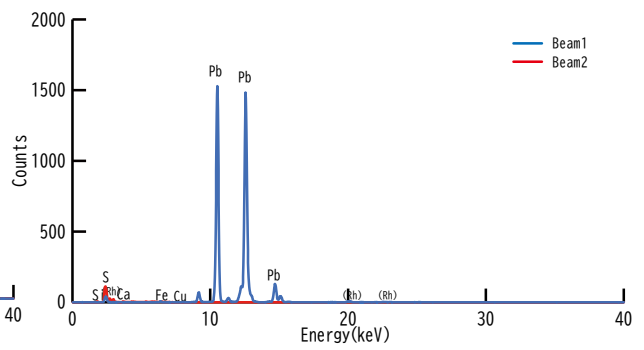


8 No.378天守台チキリ Soil

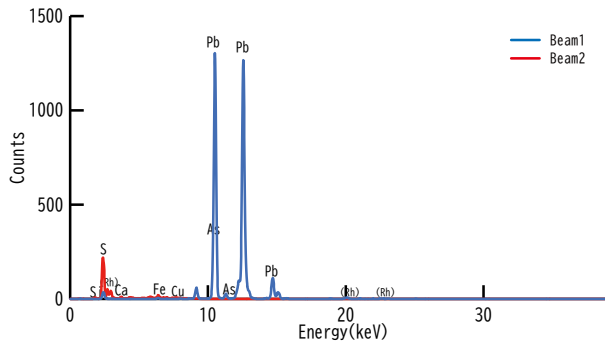
第142図 弘前城跡出土遺物における蛍光X線分析結果(1)



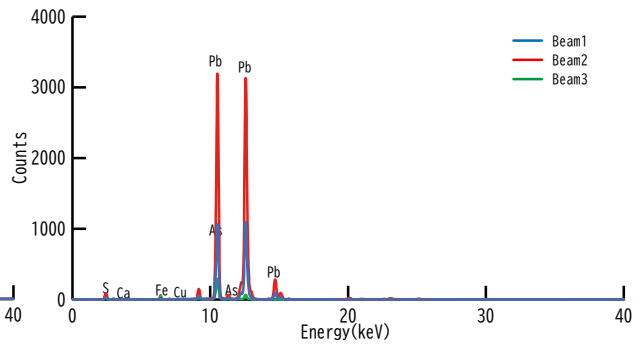
9 No.397天守台チキリ Alloy plus



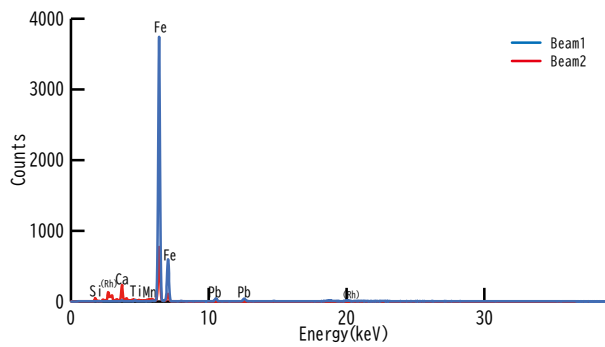
10 No.397天守台チキリ Alloy



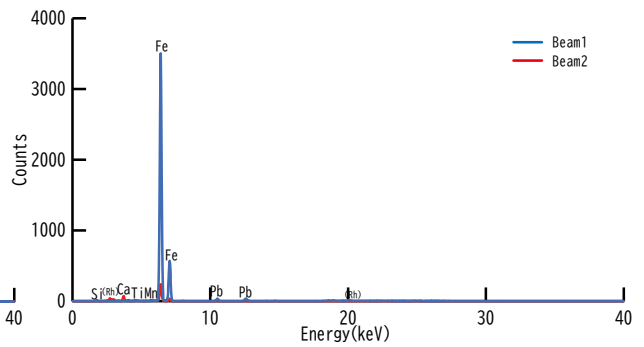
11 No.397天守台チキリ Mining



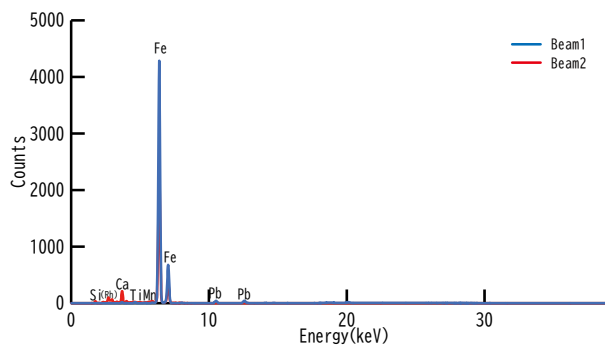
12 No.397天守台チキリ Soil



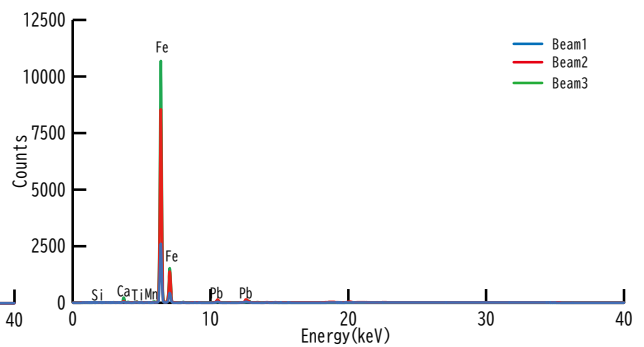
13 No.399天守台チキリ Alloy plus



14 No.399天守台チキリ Alloy

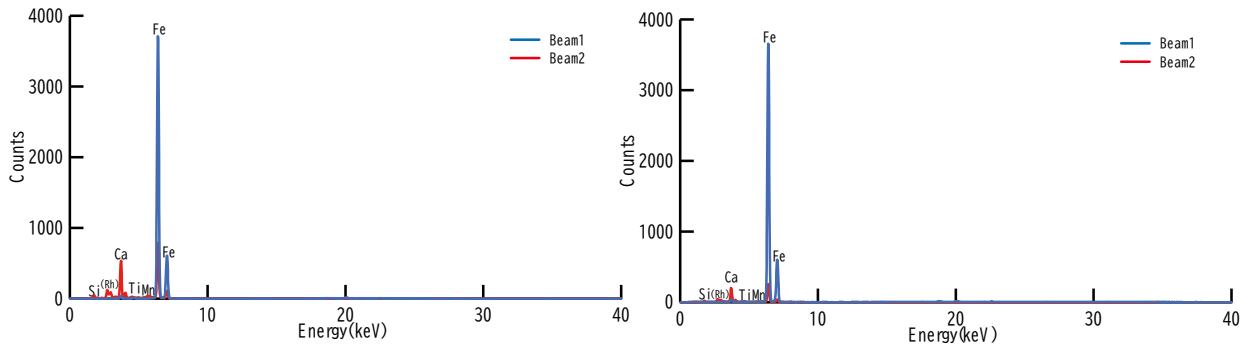


15 No.399天守台チキリ Mining



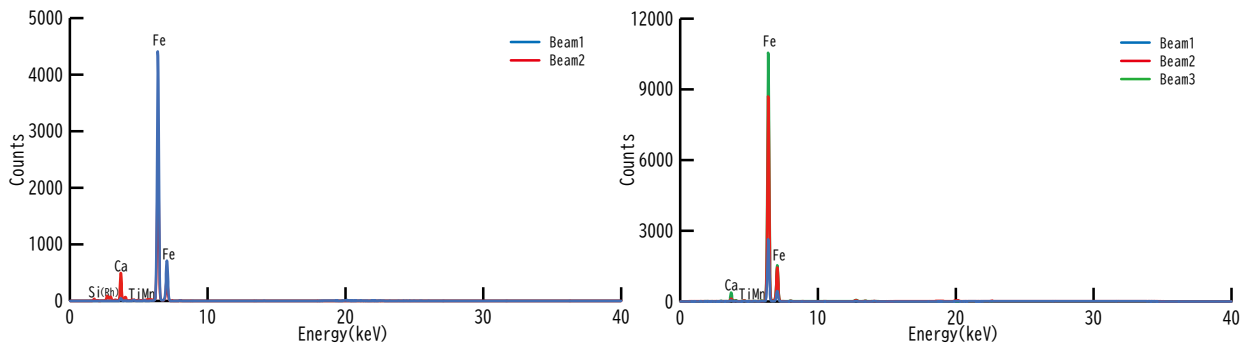
16 No.399天守台チキリ Soil

第143図 弘前城跡出土遺物における蛍光X線分析結果(2)



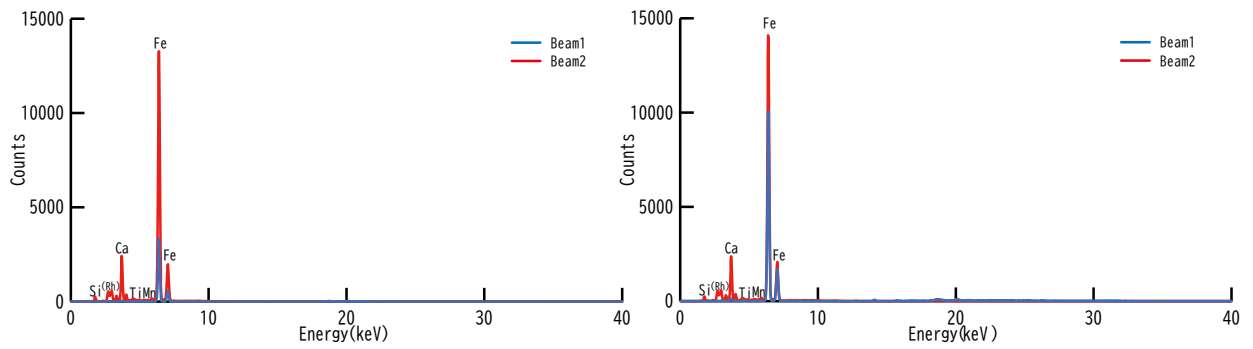
17 No.376天守台チキリ Alloy plus

18 No.376天守台チキリ Alloy



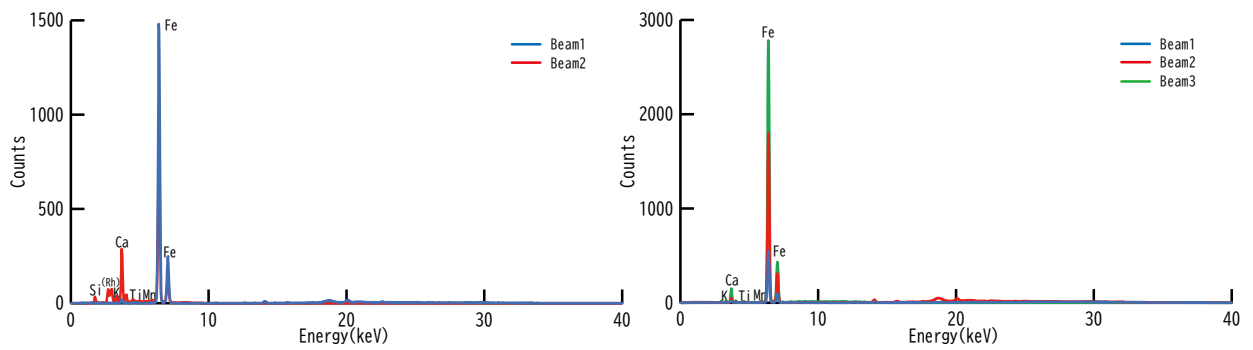
19 No.376天守台チキリ Mining

20 No.376天守台チキリ Soil



21 No.377天守台チキリ Alloy plus

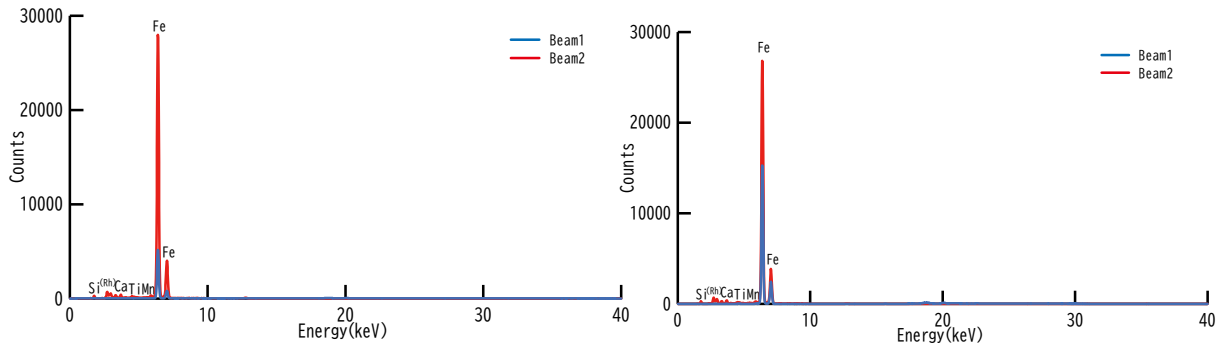
22 No.377天守台チキリ Alloy



23 No.377天守台チキリ Mining

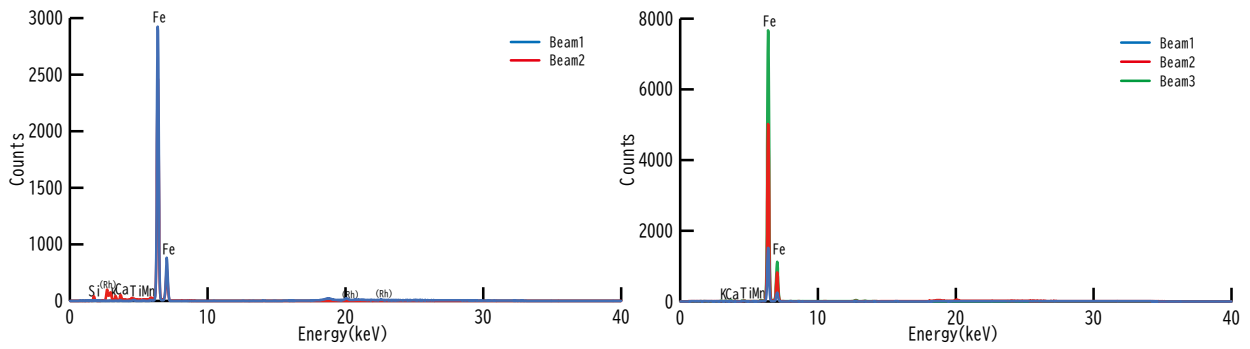
24 No.377天守台チキリ Soil

第144図 弘前城跡出土遺物における蛍光X線分析結果(3)



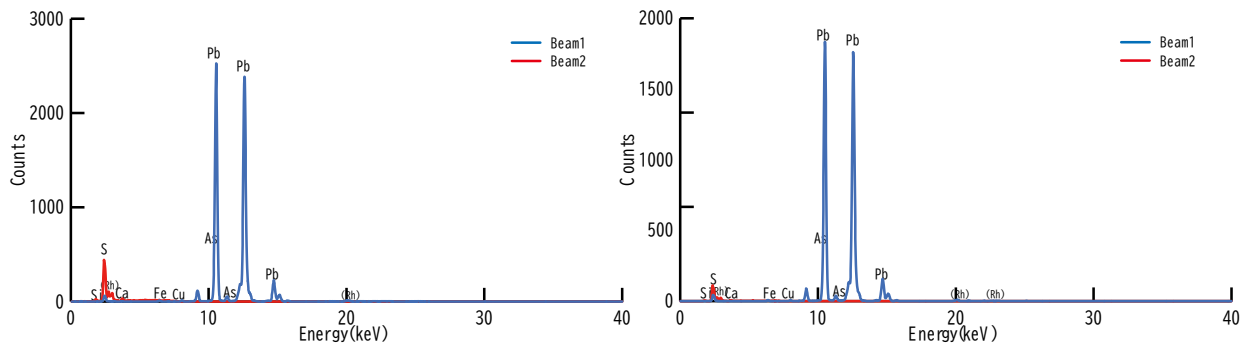
25 No.379天守台チキリ Alloy plus

26 No.379天守台チキリ Alloy



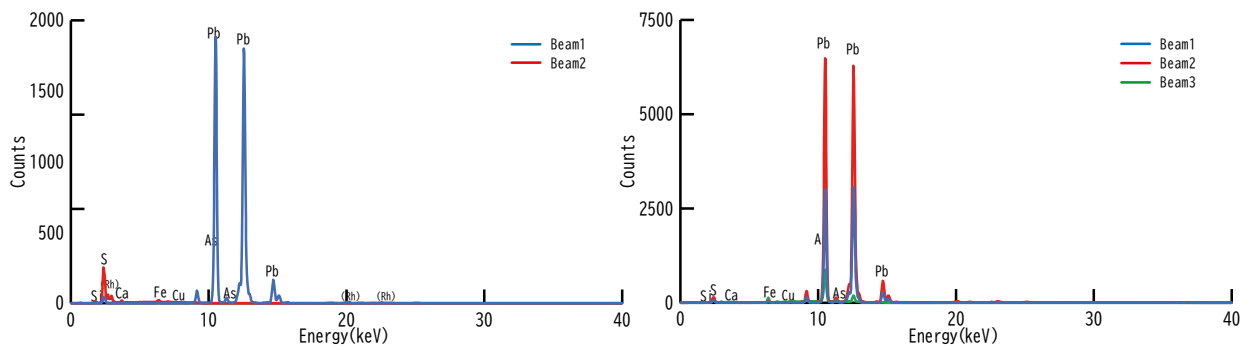
27 No.379天守台チキリ Mining

28 No.379天守台チキリ Soil



29 No.403天守台ダボ Alloy plus

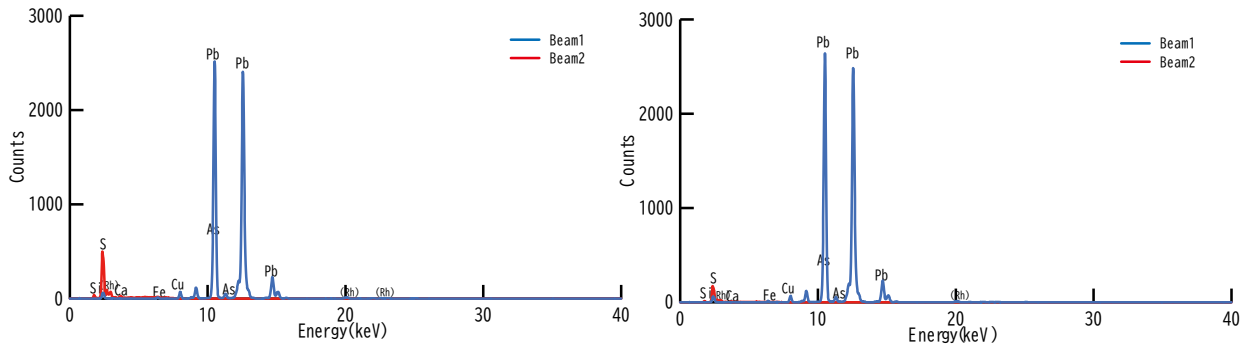
30 No.403天守台ダボ Alloy



31 No.403天守台ダボ Mining

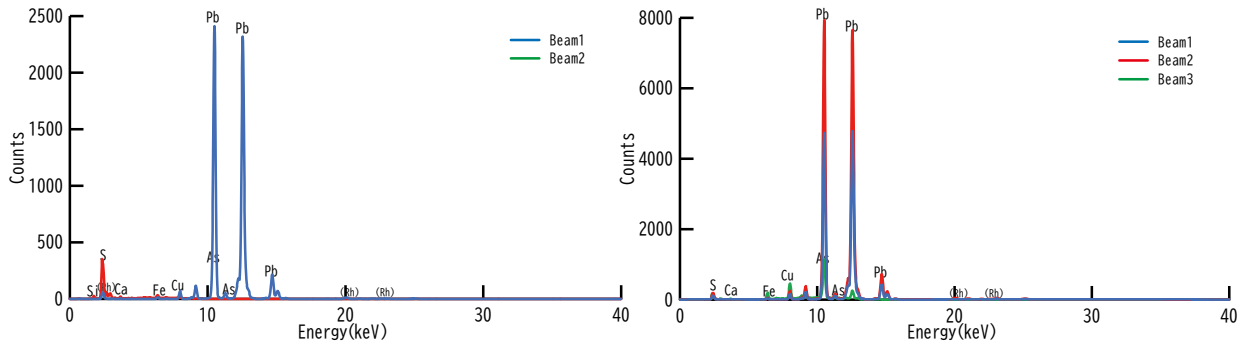
32 No.403天守台ダボ Soil

第145図 弘前城跡出土遺物における蛍光X線分析結果(4)



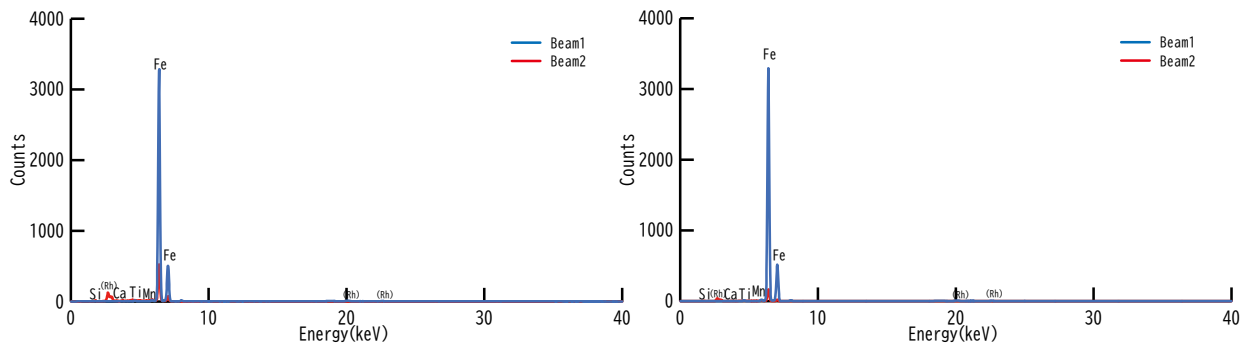
33 No.401天守台ダボ Alloy plus

34 No.401天守台ダボ Alloy



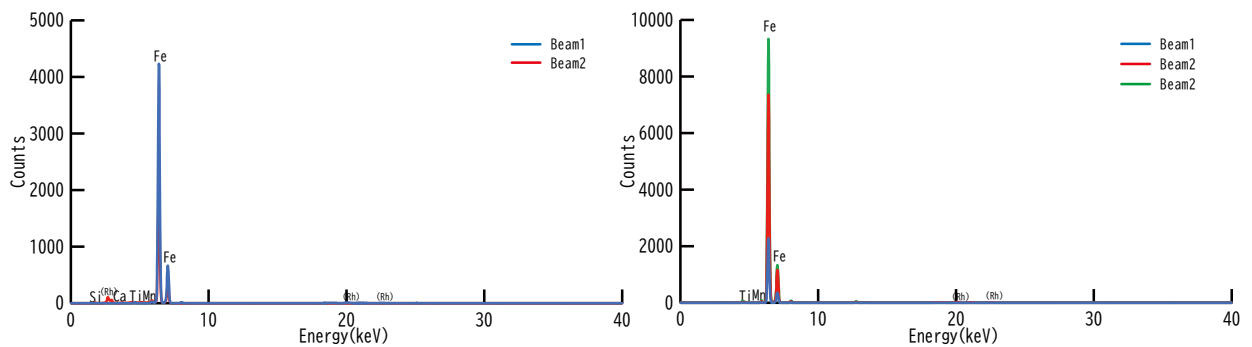
35 No.401天守台ダボ Mining

36 No.401天守台ダボ Soil



37 No.404天守台矢 Alloy plus

38 No.404天守台矢 Alloy



39 No.404天守台矢 Mining

40 No.404天守台矢 Soil

第146図 弘前城跡出土遺物における蛍光X線分析結果(5)

No.376～379、399、404のチキリや矢は鉄(Fe)のピークが最も高く鉄製品と考えられ、これらの試料からはケイ素(Si)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)が検出された。製鉄の際に用いた原料が国産である場合、日本では主にその原材料は中国地方で採掘されている。なお、山陰地方ではチタン磁鉄鉱、山陽地方ではフェロチタン鉄鉱が多く産出されてきた。これらはチタン(Ti)を多く含み、またフェロチタン鉄鉱はチタン磁鉄鉱に比べて不純物の多い鉄鉱石である。それらの不純物が反映され、鉄以外の元素が低いながら検出されている可能性がある。また一方で、古くから石灰石(CaCO₃)を加えて鉄に含まれる不純物を取り除く効果を高めたといわれており、20世紀になるが製鉄する上で清浄化剤としてカルシウム(Ca)、ケイ素(Si)が有用と指摘されたこともあり、不純物を取り除くためにそれらを加えて製錬を行った可能性も考えられる。なお、ケイ素(Si)、マンガン(Mn)には脱酸・脱硫剤としての役割があるが、ケイ素(Si)には靱性を減少させるが硬さを増加させ、マンガン(Mn)には靱性を劣化させず強度を増加させる役割もある。そしてチタン(Ti)には靱性を向上させる効果がある。石垣に利用するチキリであるため、いずれの元素もただ硬いだけでは折れてしまうことを見越した上で靱性を持たせることを意識して添加された可能性もある。なお、石垣に利用されていた製品であり、石垣からこぼれ落ちた粉化した石材にはケイ素(Si)やマンガン(Mn)等の土壌に見られるような元素が含まれるため、石材を反映している可能性もある。しかし、アルミニウム(Al)、ストロンチウム(Sr)、ジルコニウム(Zr)等の土壌によく見られる元素が目立たなかったため、粉化した石材の可能性は低いであろう。なお、No.399のチキリでは他の鉄製品とは異なり鉛が検出された。鉄製品に鉛を添加する例は見られず、原料の鉱物に鉛が含まれていたか、製鉄技術の異なる施設で精製された等が考えられる。また、No.404の矢では鉄(Fe)以外の検出元素が微量で測定時の強度が高いことから、添加物や不純物を少なくしたより純度が高く硬質な鉄製品であったと考えられる。

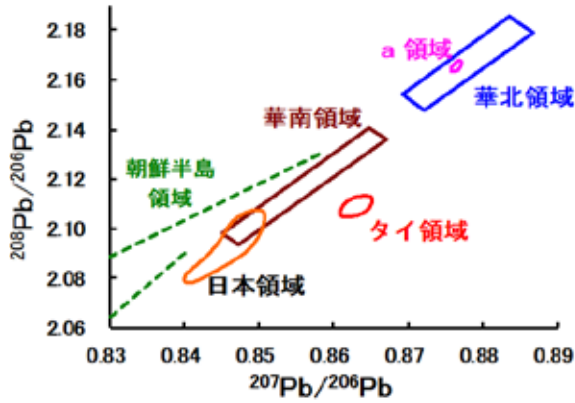
分析の結果、弘前城本丸の天守台の金属は鉛製品4点と鉄製品6点であった。最も高いピークを示した鉛(Pb)、鉄(Fe)を除くと、いずれも原料となった鉱物に含まれていたであろうもの、製錬の際に不純物を取り除くために添加されたもの、用途に合わせて添加されたものの元素が検出されたと考えられる。また、漆喰を利用していた場合にはカルシウム(Ca)が含まれるため、そういった他の石垣の材料が反映された可能性も考えられる。

(2) 鉛同位体比分析

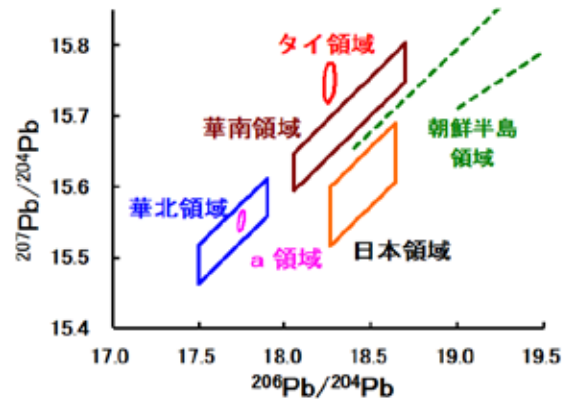
試料の鉛同位体比値を表15および第147・148図に示す。5点の試料は日本産材料領域に含まれた。また、いずれの試料の鉛同位体比値もA式図でもB式図でもかなりよく一致しており、同一鉱山産材料である可能性を示唆する。第147・148図では細かい違いが明確ではないので、第149・150図に拡大図を示す。

遺物No.	調査区	層位	場所	取上日付	種類	測定結果				
						²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb
380	天守台	南西隅天端石	口八角-1 下面	2017/6/1	ダボ	18.456	15.577	38.529	0.844	2.0876
398	天守台	南東隅天端石	イ口角-1 上面	2017/7/27	チキリ	18.452	15.575	38.521	0.8441	2.0877
397	天守台	北東隅3段目	イ二角-3と二-21間	2017/6/12	チキリ	18.466	15.582	38.553	0.8438	2.0877
403	天守台	北東隅4段目	イ二角-4 上面	2017/6/21	ダボ	18.469	15.585	38.567	0.8439	2.0882
401	天守台	北東隅4・5段目	イ二角-4、イ二角-5間 東側チキリ	2017/6/24	ダボ	18.467	15.583	38.557	0.8438	2.0879
誤差範囲(±)						0.01	0.01	0.03	0.0003	0.0006

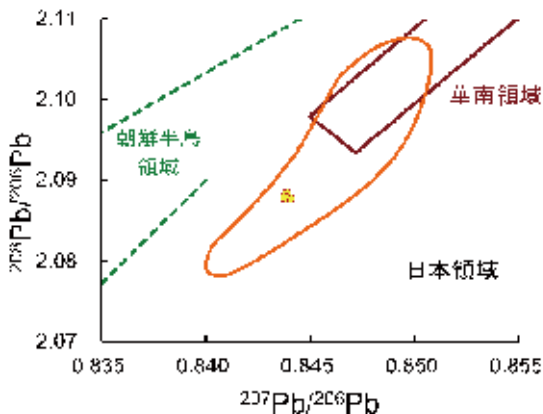
表15 鉛同位体比測定結果



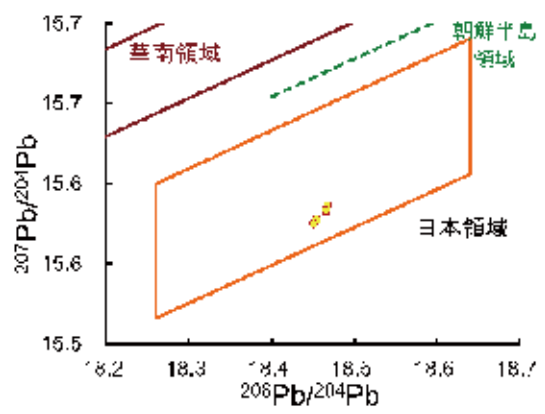
第147図 鉛同位体比を用いた産地推定の概念図(A式図)



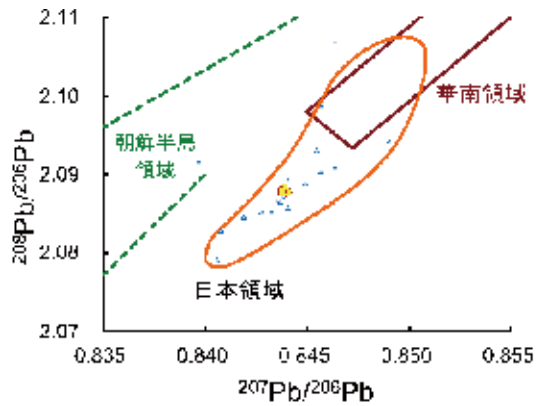
第148図 鉛同位体比を用いた産地推定の概念図(B式図)



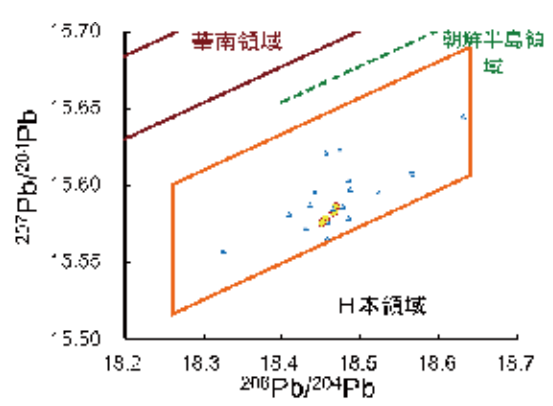
第149図 弘前城跡出土チキリの鉛同位体比(A式図)



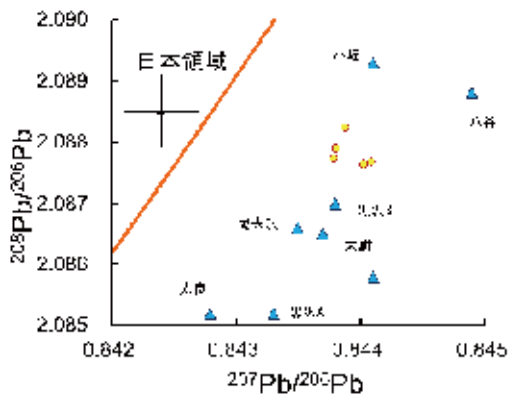
第150図 弘前城跡出土チキリの鉛同位体比(B式図)



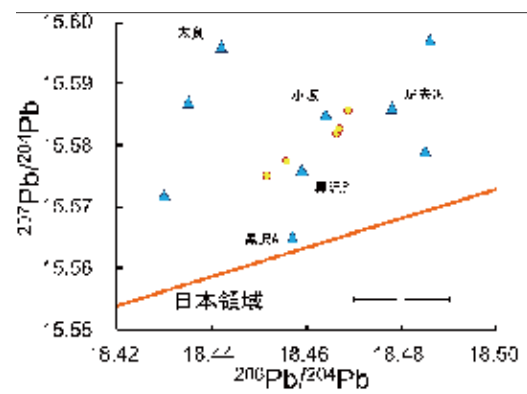
第151図 弘前城跡チキリと東北地方の鉱山跡(A式図)



第152図 弘前城跡チキリと東北地方の鉱山跡(B式図)



第153図 弘前城跡チキリと東北地方の鉱山跡拡大図(A式図)



第154図 弘前城跡チキリと東北地方の鉱山跡拡大図(B式図)



No.380 ダボ(表)



No.380 ダボ(裏)



No.378 チキリ(表)



No.398 チキリ(表)



No.398 チキリ(裏)



No.397 チキリ(表)



No.397 チキリ(裏)

写真25 分析試料(1)



No.399 チキリ(表)



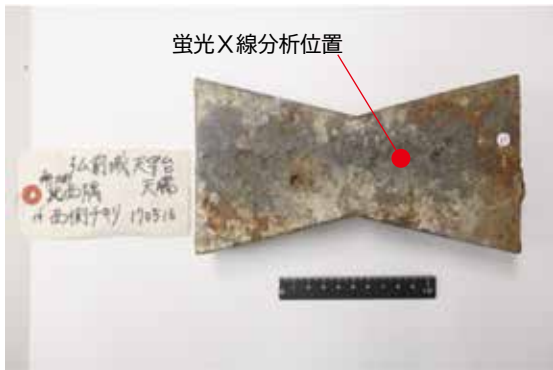
No.399 チキリ(裏)



No.376 チキリ(表)



No.376 チキリ(裏)



No.377 チキリ(表)



No.377 チキリ(裏)

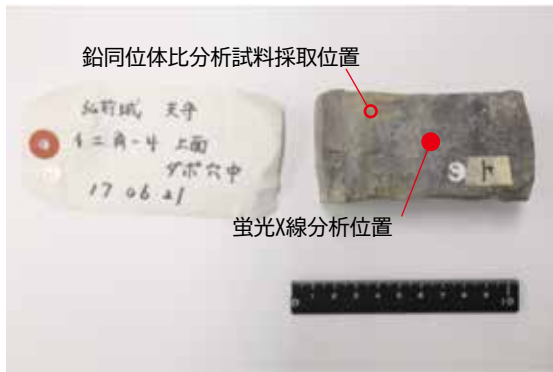


No.379 チキリ(表)



No.379 チキリ(裏)

写真26 分析試料(2)



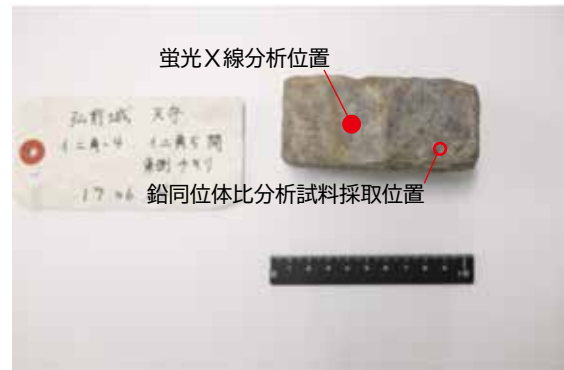
No.403 ダボ(表)



No.403 ダボ(裏)



No.401 ダボ(表)



No.401 ダボ(裏)



No.404 矢(表)



No.404 矢(側面)

写真27 分析試料(3)

先述のように日本産の鉛である可能性が高いため、東北地方の鉛鉱山の値を第151・152図に示す。拡大した図を第153・154図に示す。なお、第153・154図には各測定値の測定誤差が+の形で示されている。この測定誤差の広がりから判断すると、東北地方における現代の鉛鉱山で黒沢鉱山のように、同一鉱山産の鉛鉱石の鉛同位体比値がかなり大きく離れている例もあることも考えると、測定された5試料の鉛同位体比値はお互いの誤差範囲内に含まれるため、同一鉱山材料である可能性がある。また、現代の鉱山の採掘現場と昔の鉱石の採掘位置や深さ等が異なることから、鉛同位体比は完全に一致するとは考えにくい。鉛は割合簡単に精錬できることから、原価が安く手に入られるので、遠くから運んでくるとは考えにくい。試料が青森県弘前市であることから、第155図から十和田湖周辺の小坂鉱山や尾去沢鉱山の鉛という可能性が示される。



第155図 東北地方の鉱山跡

東北地方には比較的多くの鉛鉱山が存在しており、それら鉛鉱山はかなり古くから開発されていたと推測される。尾去沢鉱山は708年に発見されたと言われており、細倉鉱山は9世紀とも言われるが、根拠に欠ける。小坂鉱山のように、江戸時代末期から開発されたという鉱山もある。古い時代には鉛鉱石の中に含まれる銀の採掘のため、室町時代後期からは銀精錬のために鉛は利用された。また窯業の鉛釉や白色顔料、銅材料への添加物、あるいは鉄砲玉等としても利用されている。もちろん地域的な使用もあるので、本「チキリ」試料に利用された鉛の採掘はいつの時代にでもあり得たであろう。

引用・参考文献

大澤正己・鈴木瑞穂, 2013, 扇田道下遺跡出土鉄滓の分析調査, 扇田道下遺跡発掘調査報告書, 大館市文化財調査報告書第8集, 大館市教育委員会, p. 167-173.

大澤正己, 2018, 三重津海軍所跡出土の鉄・鍛冶関連遺物の評価, 佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第10集, 幕末佐賀藩, 三重津海軍所跡V-21区の調査-, 佐賀市教育委員会, p. 88-112.

田端正明・隅谷和嗣・石地耕太郎・前田達男・中野充, 2012, 幕末・明治初期の三重津海軍所跡からの発掘遺物のシンクトロン蛍光X線分析, ISHIK, 2012, proceedings of the 2nd International Symposium on the History of Indigenous Knowledge, 佐賀大学地域学歴史文化研究センター, p. 152-156.

中島信久, 2007, 鉛(1), 金属資源レポートvol. 37, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構, p. 473-483.

中島信久, 2007, 我が国の鉛受給の変遷と世界大戦前後の鉛受給動向(2), 金属資源レポートvol. 37, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構, p. 548-560

平尾良光, 1998, 鉛同位体比法, 青銅鏡・銅鐸・鉄剣を探る, 文化財を探る科学の眼 . 3, 国土社(東京), p. 13-19

平尾良光, 2008, 鉛同位体比法の応用-歴史資料の産地推定-, RADIOISOTOPES 57, p. 709-721

平尾良光・鈴木浩子, 1999, 弥生時代青銅器と鉛同位体比, 古代青銅の流通と鑄造, 鶴山堂, p. 163-208

平尾良光編, 2001, 古代東アジア青銅の流通, 鶴山堂, p. 352

平尾良光・馬淵久夫, 1989, 表面電離型固体質量分析計 VG-Sectorの規格化について, 保存科学, 28, p. 17-24

馬淵久夫・平尾良光, 1987, 東アジア鉛鉱石の同位体比-青銅器との関連を中心に-, 考古学雑誌, 73, p. 199-210