

北海道函館市鉄山遺跡において発見された鉄滓の¹⁴C年代測定と鉄山町付近の製鉄に関する文献史料からの検討

小田 寛貴¹⁾・中村 和之²⁾・江波 大樹³⁾・竹内 孝²⁾・中村 俊夫¹⁾

●キーワード：北海道函館市鉄山町 (Tetsuzan Town, Hakodate, Hokkaido), 鉄滓 (Iron slag),
¹⁴C年代測定 (Radiocarbon dating), 製鉄に関する文献史料 (Records on iron smelting)

1. はじめに

前近代の北海道で、製鉄は行われていたのでしょうか。天野哲也の研究によれば、製鉄が幕末期を中心に試みられたことは事実だが、継続的に行われた証拠はない（天野：2008）。函館の東部に位置する鉄山町は、その名前から製鉄址があったのではないかと考えられてきた。その確証を得るべく、これまで会田金吾や天野哲也らにより、調査が行われてきた（会田：1982, 天野：1997）。筆者らも、2001年および2003年に、鉄山町において鉄滓を採取した。

日本において古来より行われてきた製鉄法は、タタラ製鉄とよばれるものである。酸化鉄を主成分とする砂鉄を原料として、これを木炭により還元し、0.3~2%程度の炭素を含んだ鉄の合金、すなわち鋼を得る製鉄法である。鋼が得られると同時に、SiO₂などの不純物が塊となって生成される。これが、鉄滓ないしスラグ・カナクソ等とよばれるものである。鉄滓が検出されるということは、以前、その地においてタタラ製鉄が行われていた証拠となる。

後に挙げるように、中世から近世にかけて、鉄山町付

近において製鉄が行われていたことを示す文献史料が残されている。こうした文献史料に登場する製鉄場や製品・鉄滓が、実際の遺跡や遺物として現存していることが判明すれば、歴史学・考古学上の貴重な資料の発見となる。遺跡・遺物を文献史料上の記録とつなげるためには、それらの年代が必要不可欠な情報となる。

遺跡・遺物の自然科学的な年代測定法の一つに、放射性炭素（¹⁴C）年代測定法がある。同法によって遺跡や遺物の使用年代を求める際には、従来より、木炭や木片などを試料として利用するのが一般的である。すなわち、製鉄遺跡の操業年代の場合、製鉄遺構と同層に残された木炭等の¹⁴C年代から間接的に推定することになる。しかしながら、鋼や鋳鉄などの鉄器には微量ながら炭素が含まれており、それを抽出することで直接¹⁴C年代を求めることが可能である。鉄器について¹⁴C年代を測定する試みは、1960年代末から行われてきた（van der Merwe and Stuiver：1968）。この研究は、鉄器に含まれる炭素を高周波燃焼炉によって抽出し、¹⁴C年代を測定するというものであった。しかし、当時は、放射線計数法による測定であったため、数百グラムの鉄試料が必要であり、鉄器資料の年代測定法として用いるには現実的

¹⁾ 名古屋大学宇宙地球環境研究所 〒464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町

²⁾ 函館工業高等専門学校 〒042-8501 北海道函館市戸倉町14番1号

³⁾ 東北電力株式会社 〒980-8550 宮城県仙台市青葉区本町一丁目7番1号

なものではなかった。鉄器についての ^{14}C 年代測定は、実質的には、約1mgの炭素試料で測定を行う加速器質量分析法(AMS: Accelerator Mass Spectrometry)の開発を待たねばならなかった(Cresswell:1991, Cresswell:1992)。これらの研究において用いられた試料調製法も、高周波燃焼炉によるものであった。すなわち、鉄試料を助燃剤とともに高周波炉に挿入し、酸素気流中で融解させ、炭素を燃焼させて CO_2 の形で抽出するものである(以下、乾式炭素抽出法とよぶ)。乾式炭素抽出法には、開発当初、以下のような問題点があった。一つは、試料調製に要した時間とともに ^{14}C 年代が新しくなることから、現代の大気中 CO_2 が混入していることが示され、また一つは、炭素含有率の高い試料ほど、 CO_2 の収率が低くなるといった結果が得られていた(Nakamura et al.:1995)。しかし、後に乾式炭素抽出用真空ラインを N_2 、 O_2 により置換する方法(小田:2000)、真空ライン中において直接 CO_2 を捕集する方法(Enami et al.:2004)などの改良が加えられ、現在では、乾式炭素抽出による鉄器資料の ^{14}C 年代測定法が確立されている。また、乾式炭素抽出法開発の一方で、鉄器資料を CuCl_2 水溶液中で溶解させるとともに、負に帯電した炭素コロイドを凝結させて回収する湿式炭素抽出法も開発されている(Oda et al.:1999)。

文献史料においては、中世から近世にかけて、鉄山町付近において製鉄が行われていたことが示されている。また、鉄山町で採取される鉄滓の年代に関して、先行研究では中世にまでさかのぼる可能性が示唆されている(天野:1997)。一方で上述のように、鉄器に対する ^{14}C 年代測定法は確立され、実際の考古遺物にも応用されている。鉄滓は、製鉄の際の残り滓であり、その ^{14}C 年代測定は困難のように思われる。しかしながら、鉄滓は残渣である故、その化学組成には大きな幅がある。そのため、大量の鉄滓の中には、本来は鋼として道具に加工されるはずの金属部分を含んでいるものがあるはずであり、それを発見することができれば、その ^{14}C 年代測定が可能となる。

そこで、本研究では、まず鉄山町で表採される鉄滓の中から ^{14}C 年代測定に適した鉄滓を検出した。その上で、その鉄滓の生産年代、すなわち鉄山町付近における

製鉄の操業年代を求めるべく、AMSによる ^{14}C 年代測定を行った。さらに、 ^{14}C 年代を与えられた鉄滓という考古遺物と古記録・伝承との関係を明らかにすることを目的として、鉄山町付近の製鉄に係わる文献史料に関する調査を行った。

2. 先行研究の成果

1982年における会田金吾による調査(会田:1982)では、まず鉄滓の採取できる範囲が明らかにされた。鉄山町在住の菊地平太郎氏への聞き取り調査によって、安政以前に渡来した平太郎氏の祖父由蔵から、昔、誰か判らぬが、砂鉄を石崎海岸から運び製鉄をしたと言いつづけていることが判明した。また、カナクソが採取できる場所は、かつては四カ所(鉄山町48番付近に一カ所、100~140番地の範囲に三カ所)あったが、何度か整地を行っているため、1982年現在では112番地の一カ所しか採取できないことが教示された。会田は、この鉄山町112番地において、20kg程度の大塊1点と小塊30片ほどの試料を採取した。

会田は、採取した試料の分析を、函館工業高等専門学校の富岡由夫教授(当時)に依頼している。走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM-25SⅢ、エネルギー分散型X線分光分析器:EDS付)を用いた成分分析の鑑定結果は、以下のとおりである。

- 一 試料には小さなピンホールが数多くあり、この内部には樹枝状晶や、析出結晶が見られた。
- 二 試料を破碎して定性分析した結果、本体部分は、別紙写真の様に主成分は、Fe鉄、Tiチタン、Si珪素であり、その他に少量のAlアルミニウム、Mgマグネシウム、Kカリウム、Caカルシウム、Mnマンガンが含まれている。
- 三 ピンホール内の結晶生成物は、鉄-珪素系の生成物である。

以上の結果にもとづき、この溶滓塊は、

- (一) 鉄滓であり
- (二) 原料は砂鉄を用いた製鉄法の場合に生じたものと判断される。

と結論付けている。

次に、1994年の天野哲也による調査(天野:1997)で

も、鉄山町における聞き取り調査から、かつて鉄滓の確認できた地点は四カ所あり、^{ぬるいかわ}温川にかかる鉄山橋を中心とした半径 600 m 程の範囲内に分布していることを指摘している。この内、現在でも鉄滓の確認できる 112 番地の地点（天野が A 地点と名付けている地点）において、試掘坑を四カ所（I～IV）掘り、発掘調査を行っている。その結果、試掘坑 I において、地表から約 30 cm 以上の深さまでスラグ層が確認され、その下に焼けた粘土と砂利の混合層（約 30 cm）、さらにその下に黒土層が認められた。採取されたスラグの供給鉱床種は、その組織・構成鉱物の光学顕微鏡観察によって、砂鉄鉱であると特定された（渡邊：1997）。

この調査では、製鉄炉の床固めに用いたと思われる木炭の ^{14}C 年代測定も行っている。その結果は $350 \pm 90\text{BP}$ (NU-850)（小元：1996）であり、天野は「近世初期というその古さは注目に値する」と指摘している（天野：1997）。また、鉄滓採取地点より温川の上流にあたる我眉野の河岸段丘、および、温川が下流で合流してなす汐泊川河口付近の沖積平野において採取された泥炭質の表層堆積物について、花粉分析が実施されている。その結果、ここ 400～500 年間の花粉組成の変化に、アカマツ・クロマツと考えられるマツ属の漸増およびスギの近年に向けての急増が確認された。マツ属・スギは、北海道に自生していなかった樹木であることから、400～500 年前の鉄山町に何らかの人間活動の手が加わったことを示している。特に、マツ属は炭の原料として有用な材であることから製鉄による大規模な伐採があった可能性が示唆されている（貞方・紀藤：1997）。天野は、この ^{14}C 年代測定および花粉分析の結果に加え、鉄山町の山神社に納められていた鰐口に永享 11（1439）年の銘が残されていることを紹介し、「山神社の歴史は中世にさかのぼることになり、鉄山製鉄址の位置づけにも影響することになろう」と述べている（天野：1997）。

3. 試料採取

先行の聞き取り調査のとおり、函館市鉄山町において鉄滓を確認することができた場所は、かつて四カ所あった。その後、整地などにより、1982 年の段階では、鉄山町 112 番地の一カ所のみとなり、2016 年現在では、ここ

も処分され、鉄滓を確認することはできなくなっている。本稿では、以前鉄滓のあった四カ所を総じて鉄山遺跡群とよび、鉄山町 112 番地の地点を、便宜上、鉄山遺跡とよぶこととする。

筆者らは、2001 年および 2003 年の二度にわたり、鉄山遺跡において鉄滓を採取した。北海道道 41 号函館恵山線に沿った農地で、道道 41 号線から眺めると二段からなる畑が造成されている。上の段の造成の際に、邪魔な鉄滓を上段と下段の間の斜面に押し出しておいたのであろう。鉄滓は斜面に固まって残っていた。2016 年 4 月における鉄山遺跡の現状の写真を図 1 に掲げる。左手前の古タイヤの右側が畑の下段であり、写真の中央部に見える斜面から、かつては鉄滓が発見されたのである。

2001 年に、函館工業高等専門学校埋蔵文化財研究会の部員と一緒に、一度目の試料採取を行った。この時に採取された鉄滓の化学組成を得るべく、X 線マイクロプローブアナライザー（日本電子製 JXA-8900R、エネルギー分散型 X 線分光分析器 EDS チャンネル）による分析を行った。全て酸化物として含まれているとして質量百分率に換算すると、Fe を主体とし、次に Ti・Si に富み、これに Al が続き、少量の Mg・Ca・K が含まれるという値が得られた（図 2）。これは、先行研究において会田が得たものと同様の結果である。この一次調査で採取した鉄滓に残存する金属部分を実験室において金属探知器によって調べたが、残存量が少なく、いずれも ^{14}C 年代測定には適さないと判断された。そこで、2003 年の二次調査においては、現場で金属探知機による調査を行い、



図 1 2016 年 4 月現在の鉄山遺跡
Fig. 1 Tetsuzan site in Apr. 2016

Group :
Sample : Tetuzan ID# : 0
Comment : Nagoya No.2_Matrix
Condition : Full Scale : 10KeV(10eV/ch,1Kch)
Live Time : 139.240 sec Aperture # : 1
Acc. Volt : 15.0 KV Probe Current : 1.117E-08 A
Stage Point : X=17.383 Y=61.488 Z=11.082
Acq. Date : Sat Nov 2 12:18:51 2002

Element	Mode	Compound	ROI(KeV)	K-ratio(%)	+/-
Si K	Normal	SiO2	1.49- 2.08	0.2937	0.0021
Al K	Normal	Al2O3	1.24- 1.80	0.1260	0.0015
Fe K	Normal	FeO	6.03- 7.41	2.9885	0.0127
Ti K	Normal	TiO2	4.18- 5.25	0.7415	0.0050
Ca K	Normal	CaO	3.39- 4.31	0.0992	0.0048
Mg K	Normal	MgO	0.98- 1.57	0.0415	0.0004
K K	Normal	K2O	3.02- 3.88	0.0566	0.0072

Number of Oxygen Atoms = 0 Chi_square = 8.1830

Element	Weight%	Cation	ZAF	Z	A	F
SiO2	11.696	0.0000	1.3352	0.9086	1.4697	0.9998
Al2O3	5.323	0.0000	1.6035	0.9299	1.7262	0.9990
FeO	59.813	0.0000	1.1158	1.1078	1.0073	1.0000
TiO2	18.405	0.0000	1.0674	1.0813	1.0151	0.9724
CaO	1.890	0.0000	0.9773	0.9610	1.0347	0.9829
MgO	1.917	0.0000	2.0005	0.8999	2.2244	0.9994
K2O	0.956	0.0000	1.0061	1.1292	0.9002	0.9897

Total 100.000 100.0000
Normalization factor = 13.9424

図2 鉄滓の半定量分析による化学組成

Fig. 2 Chemical composition by Semi-Quantitative Analysis of iron slag sample



図3 2003年の二次調査で採取された鉄山遺跡の鉄滓

Fig. 3 An iron slag sample collected at Tetsuzan site in 2003

炭素を含む金属部分が残されていると思われる鉄滓を選別し、十数点の小塊を採取した(図3)。

4. 文献史料の調査

函館市の東部における鉄の生産については、中世以来、断続的に文献が残されている。¹⁴C年代を与えられた鉄滓という考古遺物が、古記録や伝承とどのような関係にあるかを明らかにすることを目的として、鉄山町付近の製鉄に係わる文献史料に関する調査を行った。

会田の先行研究では、安政頃に鉄山町において製鉄が行われていたという伝承が紹介されていたが、本研究において行った文献史料の調査では、それ以前にも鉄山町

付近で製鉄があったことが判明した。その操業時期によって分類すると、以下のように、15世紀中期・17世紀末～18世紀初頭・19世紀中期のものに分けることができる。

4.1 15世紀中期の古記録

まず鉄山町付近の製鉄に関する古記録で、最も古いのは、15世紀の中頃のものである。すなわち、松前藩の正史である『新羅之記録』上巻にある、以下のような記述である(『新北海道史』:1969a)。

なかごろ ウスケシ シノリ
中比内海の宇須岸夷賊に攻め破られし事、志濃里の鍛冶屋村に家数百有り、康正二年春乙亥来て鍛冶に^{オツカイ} 劔刀^{マキリ}を打たしめし処、乙亥と鍛冶と劔刀の善悪価を論じて、鍛冶劔刀を取り乙亥を突き殺す。之に依て夷狄悉く蜂起して、康正二年夏より大永五年春に^{いた} 通るまで、東西数十日程の中に住する所の村々里々を破り、^{シヤモ} 者某を殺す事、元は志濃里の鍛冶屋村に起るなり。活き残りし人皆松前と天河とに集住す。

この古記録は、康正2(1456)年の志濃里(現在の地名は^{しのり} 志海苔)の鍛冶屋村で起きた殺人事件が、コシャマインの戦いのきっかけとなったとする有名な資料である。

製鉄作業自体の記述はないが、志濃里という地域に鍛冶屋村があったことがわかる。そして、志濃里という地域のなかに鉄山が含まれることについては、後掲の『宝暦十一年辛巳六月 御巡見使応答申合書』に「^{しのり} 志則鉄山……」とあることによって明らかであり、志濃里の鍛冶屋村が現在の鉄山町付近にあった可能性は否定できない。したがって、函館市東部の鉄山遺跡で鉄滓が発見されたという事実からは、この事件との係わりがまっさきに想定される。

4.2 17世紀末期～18世紀初期の古記録

次に、17世紀末から18世紀初頭に、鉄山において製鉄が行われていたことを示す古記録であるが、以下の二点の史料が残されている。

まず一点目は『松前主水廣時日記』であり、『松前町史』に以下のような記述がある(『松前町史』:1984)。

鉄山では、志苔の鉄が知られる。元禄五(一六九二)年、江州の西川庄左衛門が、鉄を奉行所へ呈出し、検

使の派遣を願い出たことが知られるが（『廣時日記』）、前出の『応答申合書』には、「志苔鉄山七拾六年以前江州西川庄右衛門ト申者願出取立候処、一兩年致、宜からず相止め申候」とある。年代が異なることになるが（宝暦十一年の七十六年前は、貞享二年）同じ鉄山のことと思われ、短期間で中止となったものと思われる。『松前主水廣時日記』には、以下のような記載がある（『新北海道史』：1969b）。

（元禄五年四月－引用者注） 十三日

同風。西川庄左衛門鉄山間吹出候由、町奉行所迄鉄色差出し入御覧候。未答惣はかり知れ不申、追て検使願可申上由。

ここから、元禄5（1692）年に西川庄左衛門が鉄山で製鉄を試験的に行っていたことがわかる。この日記を残した松前主水廣時（1650-1733）は、延宝7（1679）年から宝永7（1710）年の間に松前藩の執政として藩政の実質的責任者であった。なお、松前廣時の日記は、元々は32巻よりなっていたらしいが、現在は元禄5（1692）年の部分しか残っていない。

二点目は、上掲の『松前町史』に「前出の『応答申合書』」とある『宝暦十一年辛巳六月 御巡見使応答申合書』である。これは、宝暦11（1761）年の幕府巡検使の来藩に備えた想定問答集であり、製鉄に関する以下の記述がある（『松前町史』：1974）。

一、志^し則^{のり}鉄山七拾六年以前江州西川庄右衛門ト申者願出取立候処、一兩年致不宜相止申候、右之所四十九年以前江州甲屋平七ト申者亦候願ニ付申付候処、運調故相止申候

この記述から、宝暦11（1761）年の76年前と49年前に、鉄山で製鉄の試みが行われていたことがわかる。1761年の76年前は貞享2（1685）年であり、49年前とは正徳2（1712）年にあたる。

このように、志則（現在の志海苔）の鉄山では、貞享2（1685）年、元禄5（1692）年、正徳2（1712）年に製鉄を行っていたという史料が断続的に残っている。なお、製鉄を行った人物について、元禄5（1692）年を示す『松前主水廣時日記』には「西川庄左衛門」とあり、貞享2（1685）年と正徳2（1712）年を示す『御巡検使応答申合書』には「西川庄右衛門」とあるが、同一人物の誤記と

判断できる。どちらが正しいかは明らかにできないが、江州（近江）とあるから近江商人の出身であろう。

4.3 19世紀中期の古記録

最後は、幕末期の鉄山における製鉄を示す古記録である。北海道立図書館河野常吉文庫に収められている『三平日記』の写本である（会田：1982、佐々木：1985）。斎藤三平（?-1861）は、南部の鉄山師（製鉄業者）の家に生まれ、後に盛岡藩の土籍で国産掛を務めた人物である。斎藤三平は、安政4（1857）年4月に江戸で箱館奉行のお雇いとなり、蝦夷地開拓を計画し、安政6（1857）年1月に函館へと渡っている。この写本には、製鉄に関連する記述が六カ所みられる。

- ① 二十二日金四十五両人足雇入用並鉄山手当として嘉兵衛へ相渡。
- ② 八月二十三日、金八郎着に付鉄山模様承、至極宜、二枚吹三百四貫、三百八十貫出、大風雨にて炭釜不殘落、八筒残、新釜九月十五日迄に揃、九月二十日より吹談旨申出、此度銃四百貫目積来。
- ③ 十一月十二日、小林森之助来、鉄山見込申聞ル。
- ④ 二十二日、小林森之助来、茅部鉄山場所の儀申談、同意に付早春取方。
- ⑤ 安政七年三月五日、栗原来、高炉吹方の儀申談の処、三田へ内話可致申。
- ⑥ 二十日カビ鉄山より飛脚来云々。

①にある22日は、安政6（1859）年3月のことであり、函館に渡った二か月後から、鉄山付近における製鉄に必要となる人夫や手間賃の準備をしている。同年8月23日には、二つの炉で製鉄を行い、一つは304貫、もう一つは380貫が出たとある。これらから推測するに、安政6（1859）年春から鉄山遺跡群付近においてタタラ吹きが行なわれていたことが指摘できる。なお斎藤三平は、安政4（1857）年に発行された箱館通寶という鉄銭の鑄造に係わったことでも知られている。

この『三平日記』写本の記述は、会田による聞き取り調査によって得られた、安政頃に鉄山町において製鉄が行われていたという伝承と一致する。

5. ^{14}C 年代測定

文献史料の調査によって、鉄山町付近では、15 世紀中期・17 世紀末～18 世紀初頭・19 世紀中期に、製鉄が行われていたことが示された。そこで、鉄山遺跡において採取された鉄滓が、どの時期の操業に関わるものであるかを明らかにすべく、本研究では、製錬作業との関連性が明確な炭素資料、すなわち鉄滓（3 点）に残存する金属部分に含まれる炭素、およびそれら鉄滓中に介在していた木炭片（3 点）について、加速器質量分析法による ^{14}C 年代測定を行った。

5.1 実験

2003 年に鉄山遺跡にて採取した鉄滓資料の中から、埋蔵文化財用特殊金属探知機（MR-50B）によって金属反応のあるものを 3 点選出した。砥石グラインダーを用いて、鉄滓の塊から、約 5 mm 角の金属部分を切り出した。これら金属部試料の重量は、1.2～1.5 g であった（表 1）。また、3 点の鉄滓を切断した際に、すべての鉄滓の内部に木炭片が残されていた。すなわち、タタラ製鉄の際に還元剤として用いられた木炭の一部が、原形をとどめて含まれていたのである。そこで、これら 6～7 mg（表 1）の介在木炭も取り出し ^{14}C 年代測定用の試料とした。

金属部試料の調製法を以下に述べる。まず、試料表面の粉塵等の付着物を除去すべく、蒸留水中での超音波洗浄を行った。次に、土壌性有機酸・タンパク質等を除去

すべく、1.2 mol/L NaOH 水溶液による処理に供した（60℃、1 時間）。続いて、金属表面の洗浄を兼ねて炭酸塩等の不純物を除去すべく、1.2 mol/L HCl 水溶液による洗浄を行った（60℃、5 分）。再度蒸留水中における超音波洗浄を行った後、定温乾燥機中にて試料を乾燥させた。金属部試料の重量を測定し（表 1）、同重量の助燃剤である鉄粉（LECO-502-231, high purity iron chip accelerator with carbon content < 8ppm, LECO 社製, U.S.A）と混合して、あらかじめ 1000℃ で 10 時間加熱し不純物を除去しておいた陶器製のるつぼに入れた。助燃剤中の不純物を除去すべく、これを陶器製のるつぼごと電気炉内で加熱した（500℃、1h）。試料と助燃剤を入れたこの陶器製のるつぼを真空ラインに接続した高周波燃焼炉（HF-10, LECO 社製, U.S.A）に装填した（図 4）。高純度酸素 O_2 （ $\text{CO} < 0.1\text{ppm}$, $\text{CO}_2 < 0.1\text{ppm}$, Total Hydrocarbon < 0.1ppm, 大洋東洋酸素株式会社, 日本）を 200 ml/min の流速で真空ラインに流し、3 分間燃焼を行い、試料を融解させるとともに、試料中の炭素を CO_2 の形で抽出した。 CO_2 は、燃焼ガスである O_2 とともに、 MnO_2 層（室温）を通過する。ここで硫黄酸化物が除去される。次に、Pt と CuO の混合物の層（450℃）を通過する。ここで、試料中炭素の不完全燃焼により生成した CO を CO_2 に酸化する。続いて、 CO_2 と O_2 の混合気体は、液体窒素 Liq.N_2 （-195.8℃）によって冷却された U 字のガラス管を 3 回通過する。ここで、 CO_2 は U 字管にドライアイスの形で捕捉され、 O_2 は真空ポンプ

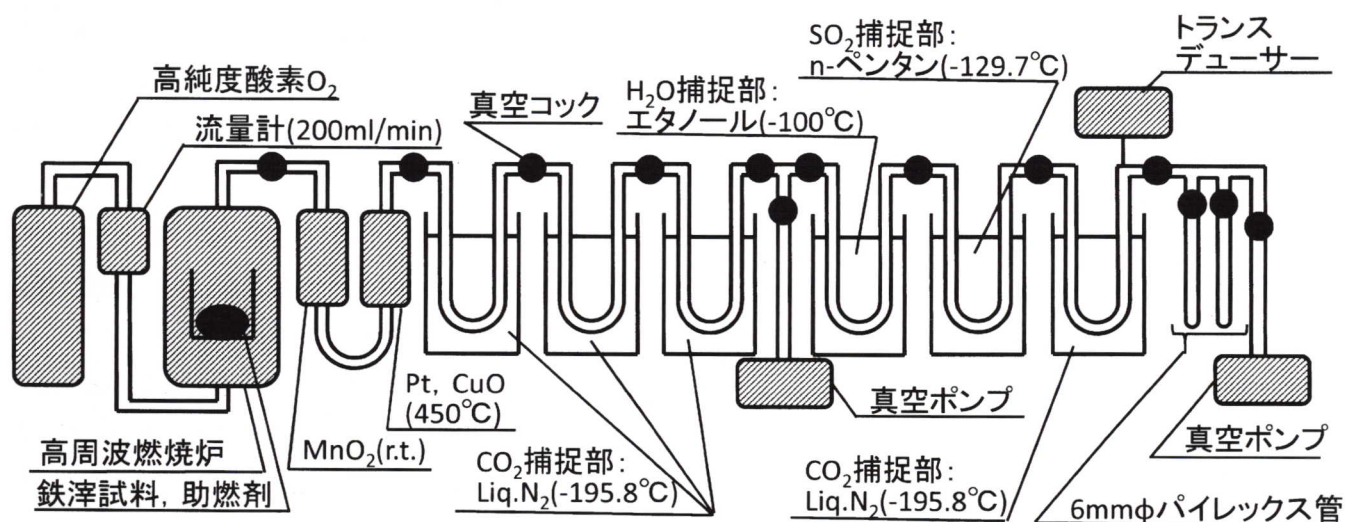


図4 鉄滓試料からの CO_2 抽出用真空ライン

Fig. 4 A glass line system to extract CO_2 from iron slag sample

によって排気される。得られた CO₂ に含まれる微量の H₂O を約-100℃ に冷却したエタノールの U 字管において、MnO₂ 層で除去しきれなかった SO₂ を固体の n-ペンタン (-129.7℃) で冷却した U 字管において、それぞれ捕捉することで、CO₂ を精製し、続く U 字管 (Liq.N₂) に捕捉した。この CO₂ をトランスデューサーによって定量した後、最終的には続く 6 mm φ のパイレックスガラス管に封入した。

一方、鉄滓中の介在木炭について以下のような調製を

行った。まず、蒸留水中での超音波洗浄を行い、表面の不純物を除去した。次いで、1.2 mol/L HCl 水溶液と 1.2 mol/L NaOH 水溶液による交互洗浄に供し、炭酸塩・土壌性有機酸・タンパク質等の不純物を除去した。乾燥後、試料の重量を測定し (表 1)、CuO (約 800 mg) とともに Vycor 管に真空封入した。これを加熱 (850℃, 2h) することで、CO₂ に変換した。得られた CO₂ は先の金属部試料の調製と同様に、エタノール (約-100℃)、n-ペンタン (-129.7℃) を用いて真空ライン中にて精製した。

表 1 鉄山遺跡出土鉄滓の金属部試料および介在木炭の ¹⁴C 年代測定結果
Table 1 Results of radiocarbon dating of metal and charcoal samples from the iron slag materials of Tetsuzan site

資料 No.	試料(初期重量)	¹⁴ C 年代 [BP]	校正暦年代 [cal AD] ¹⁾	Lab. Code NUTA2-
1	金属部 (1.5 g)	206±21	1661 (1666) 1670, 1779 (1783, 1796) 1798, 1944 () 1950 1650 (1666) 1681, 1738 () 1755, 1762 (1783, 1796) 1803, 1937 () 1950	6472
	介在木炭 (5.5mg)	165±20	1669 (1680) 1685, 1732 (1739, 1743, 1763) 1780, 1798 (1802) 1807, 1928 (1938) 1944 1666 (1680) 1694, 1727 (1739, 1743, 1763) 1784, 1796 (1802) 1812, 1840 () 1840, 1855 () 1855, 1864 () 1866, 1919 (1938) 1950	6469
2	金属部 (1.3g)	195±19	1665 (1668) 1676, 1768 () 1771, 1777 (1782) 1785, 1793 (1797) 1800, 1941 (1948) 1950 1658 (1668) 1683, 1736 (1782, 1797) 1805, 1934 (1948) 1950	6473
	介在木炭 (6.8mg)	92±19	1697 () 1724, 1815 () 1835, 1877 (1892) 1900, 1900 (1908) 1917 1690 () 1729, 1810 (1892, 1908) 1924	6470
3	金属部 (1.2g)	250±21	1645 (1651) 1662 1641 (1651) 1666, 1783 () 1796	6474
	介在木炭 (6.5mg)	108±19	1691 (1698, 1722) 1728, 1811 (1816, 1834, 1879) 1893, 1907 (1916) 1920 1683 (1698, 1722) 1734, 1806 (1816, 1834, 1879, 1916) 1929	6471

1) ¹⁴C 年代の一標準偏差の誤差範囲を校正した結果を上段に、二標準偏差の誤差範囲を校正した結果を下段に示す。
() の内側にある数値は ¹⁴C 年代の中央値を校正した値であり、() の外側の数値は校正暦年代の誤差の両限である。

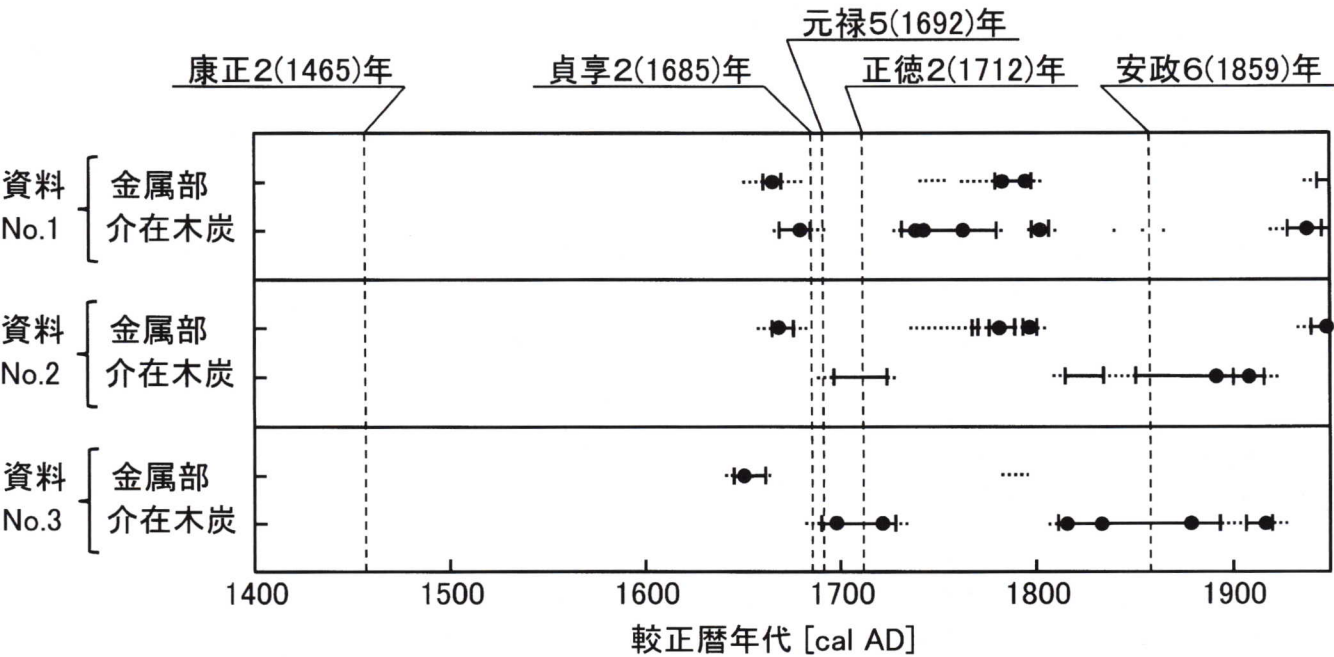


図 5 鉄山遺跡出土鉄滓の金属部試料および介在木炭の校正暦年代 (実線は 1 標準偏差、破線は 2 標準偏差の範囲を示す)
Fig. 5 Calibrated radiocarbon ages of metal and charcoal samples from the iron slag materials of Tetsuzan site: Solid lines indicate ranges of 1 sigma error and dotted lines indicate ranges of 2 sigma error)

金属部試料および介在木炭から抽出した CO_2 を、約 2 倍当量の H_2 によって還元 (cat-Fe, 650°C, 6h) することで、グラファイトを合成した。その ^{14}C 年代を名古屋大学タンデム加速器質量分析計 2 号機 (Model 4130-AMS, HVEE 社製, オランダ) によって測定した。同位体分別効果の補正は、同加速器質量分析計により測定された $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を用いて行なった。得られた ^{14}C 年代を、IntCal13 (Reimer et al.: 2013) によって較正暦年代に換算した。

5.2 結果

^{14}C 年代測定の結果を表 1 に示した。較正暦年代の測定誤差が二つ記してあるが、上段は一標準偏差 (1σ)、下段は二標準偏差 (2σ) である。較正暦年代の括弧内にある数値は、 ^{14}C 年代の中央値を較正した結果である。一方、括弧外の数値は、 ^{14}C 年代の測定誤差と較正曲線の測定誤差から求められた較正暦年代がもつ誤差の両限である (Stuiver: 1982)。すなわち、資料 No.1 金属部の ^{14}C 年代である 206 ± 21 [BP] を例にすると、その中央値 206 [BP] は 1666, 1783, 1796 [cal AD] の較正暦年代に相当し、 206 ± 21 [BP] という ^{14}C 年代の幅は、1661~1670, 1779~1798, 1944~1950 [cal AD] という較正暦年代の期間に相当することになる。較正暦年代については、図 5 にも示した。ここでは、 ^{14}C 年代の中央値を較正した結果を黒丸で、 1σ の期間を実線で、 2σ の期間を破線で示した。

6. 考察

本研究では、まず鉄山町付近の製鉄に係わる文献史料に関する調査を行った。その古記録に残されていた年号を図 5 の上部に記し、図中に縦の破線を引いてある。 ^{14}C 年代測定では、鉄山遺跡で採取した鉄滓 3 点の各々について、金属部に含まれる炭素と鉄滓中に介在していた木炭片を試料として、計 6 組の較正暦年代を得た。

第一に指摘できることは、全ての試料において、その較正暦年代は 17 世紀後半以降に分布しており、近世初頭以前には達していない点である。鉄山町付近の製鉄に関する最古の記録は、『新羅之記録』上巻にある記述であり、コシャマインの戦いの発端となった康正 2 (1456) 年

に志濃里の鍛冶屋村で起きた殺人事件に関するものである。また、先行研究 (天野: 1997) においては、製錬炉の床固めに用いたと思われる木炭の ^{14}C 年代、400~500 年前以降のマツ属・スギの増加を示す花粉分析結果、山神社の鰐口に記された永享 11 (1439) 年の銘から、鉄山町付近の製鉄が近世初頭ないし中世にまでさかのぼる可能性が示唆されていた。しかしながら、本研究では、鉄山遺跡で採取された鉄滓の ^{14}C 年代測定から、これらは、中世ないし近世初頭に鉄山町付近での製鉄を実証するものではないことが示されたのである。

次に、17 世紀末期~18 世紀初期および 19 世紀中期の古記録の記述と鉄滓の較正暦年代の関係について議論する。その前に、まず、鉄滓金属部と介在木炭を試料とした ^{14}C 年代測定法により得られた較正暦年代の意味について述べたい。

考古学ないし文献史学の資料について ^{14}C 年代測定を行う目的は、多くの場合、その資料が何らかの役割をもった道具として歴史の中に登場した年代を探索するところにある。すなわち、仏像であればそれが制作された年代、古文書であればそれが書かれた年代、土器に付着した炭化物であればその土器が使用されていた年代である。これら探索すべき年代を、本稿では歴史学的年代と表記する。鉄滓の金属部と介在木炭を試料として ^{14}C 年代測定を行った本研究では、鉄山町付近において製鉄が行われた年代が求めるべき歴史学的年代となる。一方、 ^{14}C 年代測定法によって得られる較正暦年代は、その資料の原料となった動植物等が大气との間で行っていた炭素の交換を停止した年代である。木炭や樹木を試料とした ^{14}C 年代測定では、測定に供した部分の年輪が形成された年代が、較正暦年代として与えられる。それ故、較正暦年代は歴史学的年代よりも古い値を示すことになる。この現象を old wood effect とよぶこととする。本研究で試料とした鉄滓の金属部に含まれる炭素と介在木炭は、ともに製鉄の際に砂鉄の還元剤および燃料として利用された木炭に由来するものである。それ故、較正暦年代と歴史学的年代の間には、以下の三種類の年代差が含まれることになる。まずは、試料部分の年輪が形成された年代と、その樹木が生育し伐採された年代 (最外部年輪の年代) との年数の差である。二つ目は、伐採後に乾燥され、

炭焼きが行われて、木炭という還元剤兼燃料となるまでの年数。三つ目は、木炭として生産された後、備蓄されて、実際に還元剤兼燃料として利用されるまでの年数である。old wood effect の程度は、資料の種類に依存する。例えば、建築物の柱の測定において樹木の中心部付近を試料として用いたとすると、old wood effect は数百年にも達する可能性がある。一方、ドングリなどの堅果類や米・豆などの種子類であれば、採集・収穫後の備蓄期間を考慮するだけとなり、old wood effect は0～数年を想定すればよい。一般に、大型の木製品ほど、old wood effect の効果は大きくなるということが出来る。鎌倉時代の元寇に際し元軍が乗っていた船が、長崎県鷹島海底遺跡から出土している。その元寇船の船体木材について¹⁴C年代測定を行った研究例があり、船体のold wood effect は約70年以上にも達している（小田：2007）。

では、本研究で用いた木炭では、どの程度のold wood effect が考えられるであろうか。木炭の原料木伐採から利用までの乾燥期間と備蓄期間は、0～数年であるとしても、測定部位が原料木の中心部付近であれば樹齢に依存して、old wood effect は大きくなる。しかしながら、樹齢数百年もの巨木を木炭の原料として利用したということも考え難い。木炭のもつold wood effect の知見を得るには、利用年代既知の木炭について¹⁴C年代を測定することが最適であるが、そうした研究例は筆者らの知る限りでは見受けられない。しかし、これに近い研究例はある。福岡県三奈木大沸山遺跡出土経筒の¹⁴C年代測定である（Oda et al. : 2004）。経筒とは、釈迦の教えの正しい実践とその結果としての悟りが欠落した末法の世が永承7（1052）年に突入するという末法思想に基づき、経典を後世に残すべく土中に埋める際に用いられた容器である。いわば経典のタイムカプセルである。この研究では、経筒内に納められていた経典の紙片と、経筒の周りに乾燥材として充填された木炭について¹⁴C年代測定が行われている。探求すべき歴史的年代は経筒の埋納年代である。経典や古文書などの料紙となる和紙は、楮・雁皮・三桠などの低灌木、しかもその枝の白皮という最外年輪形成部が原料となるため、old wood effect は小さく、経典や古文書の書写年代と較正暦年代の差は0～数年であることが知られている（例えば、Oda et al. : 2003）。

経筒内に納められていた経典は埋納すべく書写されたものとする、紙片の較正暦年代は埋納年代とほぼ一致することになる。この紙片の較正暦年代に対して、木炭は古い較正暦年代を示しているが、その差は0～30年程度である、一点だけ大きく古い値を出しているものであっても50年である。すなわち、木炭の受けるold wood effect は、0～30年程度、稀に大きな場合でも50年程度であることが示されている。故に、本研究で試料とした鉄滓金属部と介在木炭の較正暦年代も、製鉄の行われた歴史的年代より、0～30年程度、稀に50年程度の古い値を示しているとして解釈する必要がある。

鉄山遺跡で採取された鉄滓が、古記録に残る17世紀末～18世紀初頭（1685, 1692, 1712年）の製鉄もしくは19世紀中頃（1859年）の製鉄のどちらによるものであるかについて考えたい。図5において、較正暦年代が1 σ の誤差範囲で貞享2（1685）・元禄5（1692）・正徳2（1712）年の歴史的年代（図5中の縦の破線）と重なっている試料は、6試料中、資料No.1 介在木炭・No.2 介在木炭・No.3 介在木炭の3点である。一方、安政6（1859）年にかかるものは、資料No.2 介在木炭・No.3 介在木炭の2点である。資料No.2 介在木炭・No.3 介在木炭の2試料の較正暦年代は、17世紀末～18世紀初頭と19世紀中頃の両方にかかっており、これらからでは、どちらの時期の製鉄による鉄滓であるかは判断できない。

しかしながら、これら木炭由来の試料の較正暦年代は、先の経筒に関する研究でみたように、0～30年、稀に50年程度のold wood effect を受けている。これら鉄滓が17世紀末～18世紀初頭の製鉄によるものであるとすると、資料No.1 金属部は、貞享2（1685）年からは約20年のold wood effect を受けて、1661(1666)1670[cal AD]という較正暦年代を示しているととらえることができる。なお、資料No.1 金属部は、1779(1783,1796)1798と1944()1950[cal AD]も示しているが、これは、1661(1666)1670[cal AD]という較正暦年代をもつ試料には、較正曲線の形に由来して必ず伴う見かけ上の年代である。同様に、資料No.1 介在木炭は約5年、資料No.2 金属部は約20年のold wood effect を受けていることになる。最も差の大きな試料No.3 金属部でも、1 σ の下限1662[cal AD]と貞享2（1685）年との差は23年である。金属部の

炭素は、製鉄に用いられた木炭全体に由来するものであり、その¹⁴C年代は、木炭に含まれる年輪の¹⁴C年代の平均的な値となるため、必ず old wood effect を受けている。一方、介在木炭は年輪のある一部分の¹⁴C年代を示すことになり、最外部の年輪が試料となった場合、old wood effect はほとんど受けないことになる。試料 No.2 と試料 No.3 の介在木炭はこうした最外部の年輪が試料となったと考えられる。すなわち、6 試料とも、木炭の old wood effect を考慮すると、17 世紀末～18 世紀初頭という歴史学的年代と一致する結果を示しているのである。

これに対し、安政 6 (1859) 年の製鉄に際して産出された鉄滓であるとする、資料 No.2 介在木炭・No.3 介在木炭以外の 4 点の試料は、非常に大きな old wood effect を受けていることになる。例えば、資料 No.1 金属部では、1 σ の範囲で最も 1859 年に近い値は 1798[cal AD]であり、61 年の差がある。2 σ の範囲でも差は 65 年ある。資料 No.3 金属部に至っては、1 σ の範囲で最も 1859 年に近い値は 1662[cal AD]と 197 年の差、2 σ の範囲でも 56 年の差がある。すなわち、これら鉄滓が安政 6 (1859) 年の製鉄に際してのものであるとすると、6 試料の内 4 試料もが 50 年以上の old wood effect を受けていることになり、極めて不自然な解釈となってしまうのである。

以上の考察から、鉄山遺跡で採取された鉄滓は、17 世紀末～18 世紀初頭の製鉄によって産出されたものであると結論付けることができる。

なお、先行研究において測定された製鉄炉の床固めに用いたと思われる木炭の¹⁴C年代 350 ± 90 [BP] (NU-850) (小元：1996) は、暦年代に較正すると 1 σ の誤差範囲で 1442 (1516,1559,1616) 1649[cal AD]、2 σ で 1412 (1516,1599,1616) 1676,1763 () 1772, 1775 () 1802,1939 () 1946[cal AD]となる。この値も安政 6 (1859) 年の製鉄にかかるものとする、1 σ では 200 年以上、2 σ でも 60 年以上の old wood effect を受けていることになる。すなわち、先行研究 (天野：1997) において、この¹⁴C年代は、鉄山町の製鉄が近世初頭もしくは中世にまで遡る可

能性を支持する根拠の一つとされてきたが、鉄山遺跡が安政 6 (1859) 年ではなく 17 世紀末～18 世紀初頭の製鉄遺跡であるとする本研究の結果を支持する値であるといえることができる。

7. おわりに

これまで鉄山町の鉄滓の調査研究に関しては、15 世紀半ばのコシャマインの戦いか、19 世紀半ばの斎藤三平の活動に係わる遺構の可能性があるのでないかとの前提があったように思われる。しかしながら、本研究によって、函館市鉄山町で採取された鉄滓は、17 世紀末から 18 世紀初頭にかけて、同地で断続的に試みられた製鉄の遺物であることが判明した。『松前町史』には記載があるものの、ほとんど実態がなかったのではないかとと思われる 17 世紀末から 18 世紀初頭の製鉄の遺構を確認できたことは、大きな成果であった。本研究の結果は、近世の北海道史の研究、あるいは松前藩政史の研究にも裨益するところがあるのではないかとと思われる。

謝辞

鉄山遺跡の存在を教えて下さった函館市北方民族資料館の長谷部一弘氏、鉄山町の現場をご案内いただいた元市立函館博物館の千代 肇氏、函館工業高等専門学校埋蔵文化財研究会の 2001 年の創設当時の部員であった上野晃平・木村篤治・工藤大輔・鈴木崇弘 (いずれも物質工学科 3 年生) の諸氏、文献の所在についてご教示をいただいた福島町史研究会の米塚 誠氏、ならびに埋蔵文化財用特殊金属探知機・砥石グラインダーをお貸しただくとともに、鉄滓の¹⁴C年代測定に関して有益な御助言をいただきました元興寺文化財研究所の山田哲也氏、塚本敏夫氏に、心より感謝申し上げます。本研究における¹⁴C年代測定は、名古屋大学年代測定総合研究センターの共同利用によるものである。また、本研究の一部には、平成 26 年度～平成 28 年度科学研究費補助金基盤研究 (B) (課題番号：26284090、研究代表者：中村和之) を用いた。記して、感謝申し上げます。

引用文献

- 会田金吾 1982 「渡来の鉄山師斎藤三平」 北海道の文化 47 pp.40-45
- 天野哲也 1997 「北海道南部および下北・津軽地方の製錬・鍛冶関連遺跡」 『明治前蝦夷地（北海道）における鉄生産・鍛冶の史的研究』（平成6・7・8年度科学研究費補助金基盤研究（B）（2）研究成果報告書） pp.1-11
- 天野哲也 2008 「北海道で鉄鋼生産は行われたか」 『古代の海洋民 オホーツク人の世界－アイヌ文化をさかのぼる－』 雄山閣 pp.396-405（天野哲也 1993 「北海道で鉄鋼生産は行われたか」 『先史学と関連科学』 吉崎昌一先生還暦記念論集刊行会, pp.283-292 の再録）
- 小田寛貴 2000 「 ^{14}C 年代測定用鉄試料からの湿式炭素抽出法の開発」 『加速器質量分析法（AMS）による文化財資料の放射性炭素（ ^{14}C ）年代測定－その基礎的研究と古文書への適用－』 名古屋大学学位論文 pp.144-151
- 小田寛貴 2007 「加速器質量分析法による歴史時代資料の ^{14}C 年代測定－和紙資料の測定を中心に－」 国立歴史民俗博物館研究報告 第137集 pp.227-243.
- 小元久仁夫 1996 「日本大学放射性炭素年代測定結果報告書」 『明治前蝦夷地（北海道）における鉄生産・鍛冶の史的研究』（平成6・7・8年度科学研究費補助金基盤研究（B）（2）研究成果報告書） p.56
- 佐々木晃 1985 『わが斎藤三平伝』 民衆社 pp.175-183
- 貞方 昇・紀藤典夫 1997 「函館市鉄山町「鉄山製鉄遺跡群」をめぐる自然環境－人為的影響の評価に関わって－」 『明治前蝦夷地（北海道）における鉄生産・鍛冶の史的研究』（平成6・7・8年度科学研究費補助金基盤研究（B）（2）研究成果報告書） pp.44-52
- 『新北海道史』 1969a 第7巻 史料1 北海道 pp.14-15
- 『新北海道史』 1969b 第7巻 史料1 北海道 p.212
- 『松前町史』 1974 史料編 第1巻 松前町 p.405
- 『松前町史』 1984 通説編 第1巻上 松前町 p.552
- 渡邊 順 1997 「北海道・東北北部における製鉄試料の地質・金属鉱床学的問題」 『明治前蝦夷地（北海道）における鉄生産・鍛冶の史的研究』（平成6・7・8年度科学研究費補助金基盤研究（B）（2）研究成果報告書） pp.28-43
- Cresswell, R. G. 1991 "The radiocarbon dating of iron artifacts using accelerator mass spectrometry" *Historical Metallurgy* 25 pp.78-85
- Cresswell, R. G. 1992 "The radiocarbon dating of iron artifacts" *Radiocarbon* 34(3) pp.898-905
- Enami, H. Nakamura T., Oda, H., Yamada T. and Tsukamoto, T. 2004 "AMS ^{14}C dating of iron artifacts: Development and application" *Radiocarbon* 46(1) pp.219-230
- Nakamura, T., Hirasawa, M. and Igaki, K. 1995 "AMS radiocarbon dating of ancient oriental iron artifacts at Nagoya University" *Radiocarbon* 37(2) pp.629-636
- Oda, H., Nakamura, T. and Furukawa, M. 1999 "A wet method of carbon extraction from iron artifacts for ^{14}C age measurement with AMS" *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 239(3) pp.561-564
- Oda, H., Masuda, T., Niu, E. and Nakamura, T. 2003 "AMS radiocarbon dating of ancient Japanese documents of known age" *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 255(2) pp.375-379
- Oda, H., Nakamura, T. and Tsukamoto, T. 2004 "Radiocarbon dating of the sutra container excavated at

Minagi Daibutsuyama site, Fukuoka Prefecture, Japan" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 223-224 pp.686-690。

Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey, C., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hafliðason, H., Hajdas, I., Hatte, C., Heaton, T.J., Hoffmann, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C.S.M., and van der Plicht, J. 2013 "IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0-50,000 Years cal BP" Radiocarbon 55(4) pp.1869-1887.

Stuiver, M. 1982 "A high-precision calibration of the AD radiocarbon time scale" Radiocarbon 24(1) pp.1-26.

van der Merwe, N. J. and Stuiver, M. 1968 "Dating iron by the carbon-14 method" Current Anthropology 9 pp.48-53

(2016 年 1 月 17 日受付, 2017 年 7 月 11 日受理)

Analysis of radiocarbon ages of iron slag samples discovered at Tetsuzan Town in connection with historical iron smelting records of Hakodate, Hokkaido

Hiroataka ODA¹⁾, Kazuyuki NAKAMURA²⁾, Hiroki ENAMI³⁾, Takashi TAKEUCHI²⁾ and Toshio NAKAMURA¹⁾

¹⁾ Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8601, Japan

²⁾ National Institute of Technology, Hakodate College, Tokura-cho 14-1, Hakodate, Hokkaido 042-8501, Japan

³⁾ Tohoku Electric Power Co., Inc., Hon-cho 1-7-1, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8550, Japan

We found iron slag materials in the town of Tetsuzan (which translates to “mountain of iron”), located in the east of Hakodate, Hokkaido, Japan. We measured the radiocarbon ages of carbon samples extracted from metal parts of the slag materials and charcoal fragments remaining inside them. The calibrated radiocarbon ages indicated that the slag materials were produced from the latter half of the 17th to the beginning of the 18th century. However, considering the old wood effect on radiocarbon age, it is likely that the iron slag materials were produced a few years or decades later than the calibrated radiocarbon ages. The historical records *Matsumae Mondo Hirotohi Nikki* and *Gojunksenshi Oto Moshiaiwasesho* state that iron smelting was performed in the vicinity of Tetsuzan three times—in AD 1685, 1692, and 1712—which agrees with the radiocarbon dating results.