

箱形土製品 赤色付着物の科学分析

—平城第601次調査出土—

1 はじめに

平城京左京二条二坊十五坪（平城第601次調査）にて出土した用途不明の箱形土製品の表面に確認される赤色付着物に対して、科学分析をおこなった。この「赤色を呈するガラス質の付着物」については、既にX線回折分析にてHematite（赤鉄鉱、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）であることが報告されている¹⁾。赤色付着物は箱形土製品の使用痕跡である可能性も想定されており、この詳細をあきらかにすることは箱形土製品の用途・性格解明につながる。酸化鉄系赤色顔料、いわゆる弁柄には赤鉄鉱由来のものや黄土を焼成して得られるもの、鉄細菌により生成されるパイプ状ベンガラなど、あらゆる種類や形態のものが存在する。特にパイプ状ベンガラに関しては、SEMによる粒子観察で判別が可能である。よって今回はSEM観察をはじめとして追加調査を実施した。

2 資料について

箱形土製品は奈良時代の大型廃棄土坑SK11240を中心として、SK11240を削平して掘られた中世の濠SD11270埋土や遺物包含層から多数出土した土製品である。これらは口縁部外面を中心に強い二次被熱を受け、赤色～白色に変色する特徴がある。

本分析では箱形土製品の破片6点（試料①：FC40 大堀1 180720、試料②：FK40 炭混土坑 炭層2 180829、試料③：FB39 大堀1 180720、試料④：FK40 炭混土坑 180803、試料⑤：FB39 炭混土坑 東凹み 180827、試料⑥：FB39 炭混土坑 東凹み 180827）を対象とした。試料①・③はSD11270出土であるが、形態と胎土の特徴から箱形土製品の破片である可能性が高く、同様の赤色付着物が認められたことから、本分析の対象とした。

3 分析方法

赤色付着物に対して、顕微鏡観察（実体顕微鏡：Leica製 S8APO/金属顕微鏡：Nikon製 ECLIPSE LV150/生物顕微鏡：Nikon製 ECLIPSE E100LED MV L）、X線回折分析（Rigaku社製 MiniFlex II を使い、X線管球：Cu、フィルター：Ni、管電圧

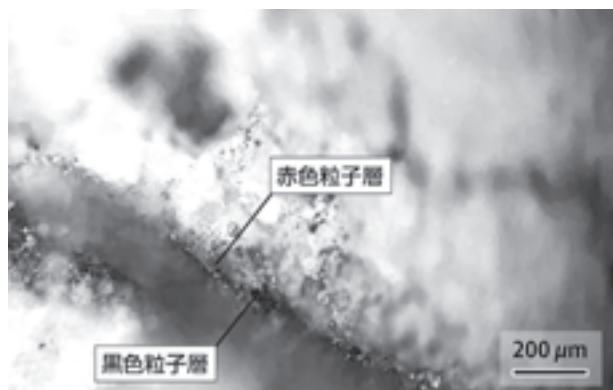


図93 赤色付着物の金属顕微鏡画像（試料①）

30 kV、管電流15 mA、測定範囲： $5^\circ \sim 80^\circ$ （ 2θ ）、測定速度： $500^\circ / \text{min}$ の条件で測定）、走査電子顕微鏡観察とエネルギー分散型X線分光分析（日立卓上顕微鏡 TM3000 Microscope を使い、印加電圧15 kV、測定雰囲気：真空、EDX収集時間：150秒）、可視分光分析（Ocean Optics社製 分光器：USB4000とDH-2000重水素タングステンハロゲン光源に光ファイバプローブ：R200-7-UV-VIS（コア径： $200\mu\text{m}$ ）を接続。照射角度： 45° 、測定開始前：標準白色板にて校正、Ocean View Reflectanceモードにて、 $400 \sim 800\text{ nm}$ のスペクトルを取得）を実施した。

4 結果と考察

土器片の実体顕微鏡観察において、赤色付着物は赤色粒子層と黒色粒子層の2層構造を成していることが確認された（図93）。この黒色粒子層の存在が、赤黒い色味とガラス質のような光沢の要因と想定される。また、赤色付着物上部には埋土とみられる灰色層が観察でき、X線回折分析ではQuartz（石英、 SiO_2 ）の回折ピークが確認された。また、プレパラート試料の生物顕微鏡観察において、赤色付着物は、胎土試料に見られる透明鉱物の石英や長石とはあきらかに異なる不透明鉱物であることから、赤色付着物は土器に付着したものであるといえる。

破片①のX線回折分析では、赤色付着物はHematiteの明瞭な回折ピークと、わずかにQuartzの回折ピークが確認された。Quartzは埋土のものとみられ、Hematiteの検出は先の分析結果と同様であることから、サンプリング資料は異なるが、同様の赤色付着物である可能性が高いと考えられる。また、この回折ピークの特徴としては、北野²⁾の分類に則ると、酸化第二鉄特有の鋭い回折ピークが確認できることから、黄土由来の「丹土ベンガラ」の可能性は低く、天然赤鉄鉱由来の弁柄を示す「赤土ベンガラ」に属すとみられる。また、金属顕微鏡観察において確認された2層について、赤色粒子層はHematite、黒色粒子層はMagnetite（磁鉄鉱、 Fe_3O_4 ）の可能性も視野に

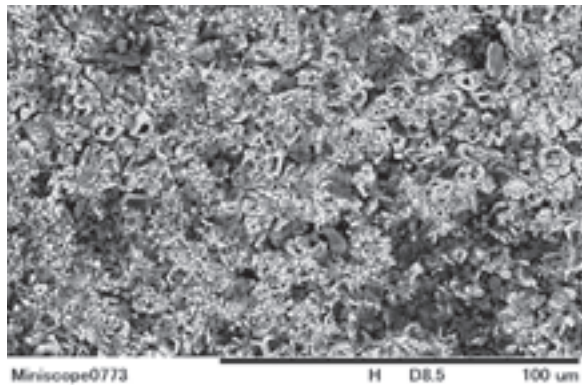


図94 赤黒色部分のSEM画像（1000倍）（試料①）

入れ、分析をおこなったがMagnetiteの回折ピークは確認されなかった。

SEM観察の結果、1 μm に満たない細粒子部分と、最大径10 μm 程の中空構造を持つ形状の粒子が確認された（図94）。EDXでは、鉄（Fe）と酸素（O）を検出し、微量検出元素としてケイ素（Si）、アルミニウム（Al）を検出した。中空状粒子が確認された赤色付着物は、実体顕微鏡下では、黒色粒子と赤色粒子が混在するようであった。比較的鮮やかな赤色粒子試料のSEM観察では、この粒子は観察されないことから、現段階では赤色付着物の黒色粒子層にあたると考えている。また、SK11240、SD11270いずれの土器片の赤色付着物においても、共通してこの中空状粒子が確認された。この結果は、赤色付着物の中空状粒子が奈良時代と中世という時期差のある遺構や埋蔵環境によって変化するものではないこと、SD11270の土器片がSK11240と同じ箱形土製品の破片である可能性が高いことを示唆する。

可視分光分析において600 nm以上の波長における凹凸ピークは酸化鉄系赤色顔料（弁柄、朱土、岱緒）の特徴的な波長であり³⁾、赤色付着物のスペクトルデータでも同様の特徴を持つ波長が得られた。中でも弁柄の手板試料データ（610 nmと740 nm付近の吸収の特徴）と近似していることがわかる（図95）。

5 まとめと課題

以上の結果から、箱形土製品の赤色付着物は、赤色顔料に限定はできないものの、広義の意味の弁柄（鉄を発色の要因とする赤色物質）に分類できると考える。

弁柄は赤色の酸化鉄を意味し、加熱時の状況雰囲気によって相互に変化することが知られており、今回確認された中空状粒子はその形態一つである可能性がある。しかし、文化財資料に残る酸化鉄系赤色顔料において、このような報告はなく、現段階でこの粒子の正体は不明で

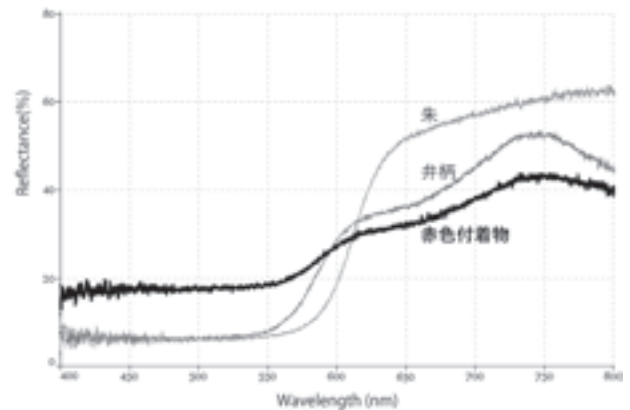


図95 反射スペクトルの比較

あるため、今後の課題となった。本資料は遺跡出土資料であることから、埋蔵環境における試料の劣化や化学変化の可能性を踏まえ、検討しなければならない。あらゆる形態をする鉄の腐食生成物や酸化鉄である可能性、パイプ状ベンガラ的高温焼成や微生物の影響による変化の可能性も、現段階では否定できない。赤色付着物の2層構造については、土器表面のHematiteが、土中成分により還元され、黒色のMagnetiteもしくはその他物質へ変化した可能性を考えている。しかし、箱形土製品が強い二次被熱を受けているという特徴を踏まえると、箱形土製品の使用時にHematiteが高温に晒され変性した可能性もある。

今後、箱形土製品の性格解明に向けて、中空構造を持つ赤色付着物の正体・要因の解明が課題である。他の箱形土製品に付着する赤色付着物についても分析を進めるとともに、各種弁柄の焼成実験や劣化実験を実施したい。また、遺跡出土資料における彩色材料の調査報告は、絵画や仏像等に比べ少ないのが現状である。よって、今後はあらゆる出土遺物における赤色付着物についてデータを収集し、文化財の材質研究に貢献できれば幸いである。

（荻山琴美／大分県立歴史博物館・小田裕樹）

註・参考文献

- 1) 小田裕樹ほか「左京二条二坊十五坪の調査-第601次」『紀要2019』190-205頁、2019。
- 2) 北野信彦『ベンガラ塗装史の研究』雄山閣、2013。
- 3) 赤田昌倫ほか「高松塚古墳壁画の色料に関する材料調査報告」『紀要2014』32-33頁、2014。
- 4) 南口誠「鉄鋼材料に生成する酸化スケールの機械的特性」『Form Tech Review』19、52-55頁、2010。
- 5) 李素妍・松井敏也・奥山誠義・吉川英樹・伊勢孝太郎・稲田健一「焼成温度によるパイプ状ベンガラのキャラクター化」『粉体および粉末冶金』63-8、725-730頁、2016。
- 6) 李素妍「顔料のパイプ状ベンガラにおける微生物の影響」『粉体および粉末冶金』65-5、233-239頁、2018。