

# 平城宮・京出土鉄製遺物の腐食に及ぼす埋蔵環境の影響

— 埋蔵時における鉄製遺物内部への塩化物塩集積に関する検討 —

柳田明進・浦蓉子・三ツ井誠一郎・石寺孝充・川喜田竜平

## I はじめに

鉄製遺物の腐食状態は遺跡の立地や埋蔵深度などによって異なる。これは、鉄製遺物の腐食現象が材料と環境との間で生じる電気化学反応に基づくことに加えて、数百年から1000年を超える超長期の現象であるためと考えられる。このような超長期の腐食現象は工学分野の範疇では検証出来ないため、その理解は保存科学の観点にとどまらず、社会基盤への還元の視点でも近年関心が寄せられている<sup>1</sup>。

保存科学における鉄製遺物の問題は、収蔵時の新たな腐食によって学術的な価値が失われることである。この劣化は埋蔵時の腐食の過程で鉄製遺物内部に集積した塩化第二鉄( $\text{FeCl}_2$ ) や塩基性塩化鉄( $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ )などの塩化物塩<sup>2</sup>が高湿度環境下で潮解することで腐食し、赤金鉱( $\beta\text{-FeOOH}$ )という腐食生成物が生じることで進行する<sup>3</sup>と考えられている。一方、同じ収蔵庫にあるすべての鉄製遺物が劣化するわけではないことから、埋蔵環境によって塩化物塩の集積の有無が変化すると推測される。その集積の有無が埋蔵環境や出土状況から予測可能になれば、より厳密な環境制御で保存すべき鉄製遺物を見極めることが出来るようになり、従来の鉄製遺物の保管管理に比べ、より安定に遺物の状態を維持し、かつエネルギー的にも有利な保管システムが構築されると期待される。

また、金属製遺物の調査・研究から得られた知見は、高レベル放射性廃棄物の地層処分で使用される金属製容器(オーバーパック)の腐食やその周囲に充填される粘土材料(緩衝材)の変質に関する長期的な評価へも活用することができる<sup>1,4,5</sup>。地層処分の安全性の評価には、数百年から数万年という長い時間で起こる現象の理解やモデル化が必要とされるが、我々が行うことができる実験の期間は、間もなく実験期間100年を迎える「ピッチドロップ実験」<sup>6</sup>のような特殊な例を除くとせいぜい20年程度である。数百年以上の期間にわたり土壤中に埋蔵されていた金属製遺物の腐食状態やその埋蔵条件、遺物に付着していた土壤の状態を「考古学アノログ」として丹念に調べることで、地層処分の時間スケールと較べて短い期間の実験で得られたデータやそれに基づくモデルが妥当なのかを議論することが可能となる。

一方、鉄製遺物の腐食の理解には腐食状態、ならびに埋蔵時の土質・水質などの両者の

情報が不可欠である。平城宮跡では継続した発掘調査により、大量の鉄製遺物が整理・保管され、さらに、整備事業の一環として平城宮跡内の複数個所で地下水の水質調査などが実施されてきた<sup>7</sup>。そのため、平城宮跡出土の鉄製遺物を調査対象とすることで、長期腐食モデルの検証や塩化物塩が集積する条件の把握に資する情報が得られると期待される。本研究では平城宮・京より出土した鉄製遺物を非破壊分析により調査し、既報の環境計測結果との関係を検討することで、その腐食に及ぼす埋蔵環境の影響を検討した。

## II 調査対象資料および調査方法

### 1 調査対象資料

平城宮・京から出土した、腐食状態が異なる3点を調査対象資料とした。以下、それぞれの資料番号をNo.4228、No.5849、No.6215とする(表1、図1)。また、各資料の出土位置、および地下水観測孔(以下、観測孔と表記)の位置を図2に示す。以下、調査対象資料の

表1 調査対象資料の状態と考古学的な情報

番号	種類	年代	土の色調	土質	出土位置 [m] (G.L.-, T.P.+)	発掘後の 腐食の進展
4228	鉄棒	奈良時代-近現代	灰褐色-暗褐色	砂質土 (礫を含む)	G.L. -0.5m, T.P. +65.3-65.4m	あり
5849	鉄斧	奈良時代後半	灰色	砂質土	G.L. -3.3m, T.P. +60.7m	なし
6215	鉄角釘	奈良-平安時代	-	-	G.L. -0.8m以上, T.P. +66.2m	なし

-: 不明, T.P. : 東京湾平均海面を基準とした標高

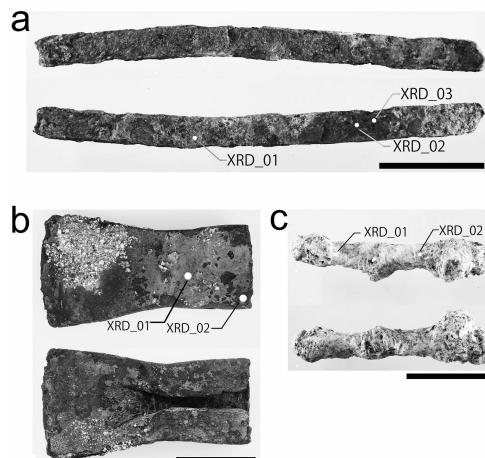


図1 調査対象資料と微小部X線回折分析の測定箇所

a : No.4228、b : No.5849、  
c : No.6215、スケールは3cmを示す。

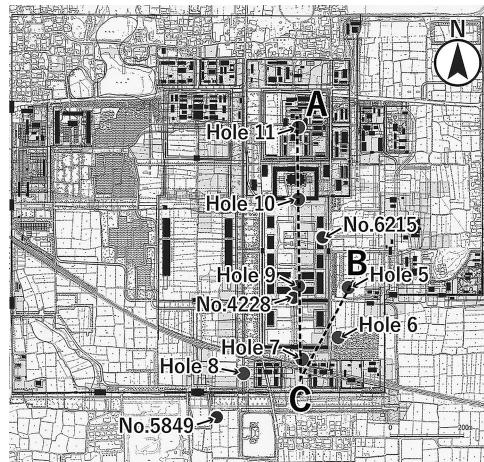


図2 調査対象資料の出土位置と地下水観測孔の位置

No : 調査対象資料、Hole : 地下水観測孔、  
地点A, B, C : 図8 b の地質断面図の始点と終点

考古学的な情報および状態を示す。

**No.4228** 平城宮東区朝堂院（平城第265次調査）の灰褐砂質土（床土）－暗褐砂質土（遺物・礫を多量に含む遺物包含層）から出土した棒状鉄製品。残存長12.9cm、幅0.9cm、厚さ0.4cm、重量21.98g。共伴する土器は奈良時代から近現代の陶磁器を含む。保管中に腐食が進行した遺物であり、表層が残存している箇所は黄褐色を呈し、表層が剥離した箇所では黒色および褐色の針状の腐食生成物が認められる。

**No.5849** 平城京左京三条一坊一坪（平城第486次調査）の大型井戸SE9650の最下面の粗砂から出土した袋状鉄斧。袋状鉄斧は長さ8.6cm、刃部幅4.6cm、袋部幅3.5cm、袋部厚1.1cm、重量120.9g。手斧と考えられる。大型井戸SE9650の廃絶は、埋土の出土遺物から奈良時代後半の年代が考えられている。埋土内の遺物には完形を保つ遺物も多数含まれており、井戸廃絶時に一度に埋め立てられたと想定されている。表面は灰色を呈し、部分的に土壌粒子が付着した状態である。灰色の表層が剥離した箇所は黒色を呈している。保管中の新たな腐食の進行は認められない。

**No.6215** 平城宮東区朝堂院（平城第602次調査）の東門周辺に位置する小柱穴群SX12928から出土した鉄角釘。小柱穴群は東第二堂SB12920建設時の足場穴の可能性も指摘されているが配置に規格性はない。小柱穴群からは奈良時代－平安時代とみられる土師器、須恵器の小片が出土するにとどまる。鉄角釘は頭部、下端部を折損しており釘の形状は不明である。残存長7.0cm、幅1.8cm、重量16.03cm。全体が黄褐色を呈しており、保管中の腐食の進行は認められない。

## 2 腐食状態の調査方法

蛍光X線分析（XRF：X-ray fluorescence analysis）、微小部X線回折分析（ $\mu$ -XRD：micro X-ray diffraction analysis）により表面の元素分布の分析、および腐食生成物の同定を行うとともに、X線コンピュータトモグラフィ（X線CT：X-ray computed tomography）による構造解析から、非破壊的に腐食状態を検討した。XRF、 $\mu$ -XRD、およびX線CTの条件をそれぞれ表2-4に示す。また、 $\mu$ -XRDの測定箇所を図1に示す。X線CTでは、銅(C1100:

表2 蛍光X線分析の条件

装置	TORNADO (BRUKER)
管球	Rh <sup>12</sup>
管電圧	50kV
管電流	300μA
照射径	16μm
雰囲気	真空
画素サイズ	50μm

表3 微小部X線回折分析の条件

装置	Smart Lab (Rigaku)
対陰極	Cu
管電圧	40kV
管電流	200mA
コリメーター径	200μm
走査速度	20deg./min.
走査範囲	5-90deg.

表4 X線CTの撮像条件

装置	Hi-XCT1M (日立製作所)
X線エネルギー	0.95MeV
撮像方式	第2世代
スライス厚	0.4mm
断層像解像度	0.1mm

**表5** 金属鉄および腐食生成物の密度 [g/cm<sup>3</sup>] <sup>13,14</sup>

金属鉄	7.8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (磁鉄鉱 : Magnetite)	5.2
$\alpha$ -FeOOH (針鉄鉱 : Goethite)	3.3-4.3
$\beta$ -FeOOH (赤金鉱 : Akaganeite)	3.0
FeCO <sub>3</sub> (菱鉄鉱 : Siderite)	4.0

$\rho = 8.89 \text{ g/cm}^3$ ）、炭素鋼（SS400 :  $\rho = 7.85 \text{ g/cm}^3$ ）、アルミニウム（A1070 :  $\rho = 2.70 \text{ g/cm}^3$ ）、アクリル樹脂 ( $\rho = 1.18 \text{ g/cm}^3$ ) のCT値と密度の関係から検量線を作成し、これを用いて資料内部の密度を推定した。解析では三次元画像解析ソフトのDragonFly 4.1 (Object Research Systems Inc.) を用い、金属鉄相、腐食生成物相に2値化した。ここで、密度5.8 g/cm<sup>3</sup>以上<sup>8</sup>を金属鉄、それ以下を腐食生成物とした。表5に関連する物質の密度を示す。また、No5849では深層学習（アルゴリズムはU-Net<sup>9</sup>）により金属鉄相、腐食生成物相、付着砂相に3値化した。また、腐食層の関心領域をポリゴン化し、その3頂点に内接する球の直径を腐食層厚みとする解析を行った。

### 3 調査対象資料の埋蔵環境の検討

平城宮整備報告I<sup>7</sup>、および大和北道路地下水モニタリング検討会資料<sup>10</sup>から対象資料の埋蔵環境を推定した。平城宮整備報告Iでは平城宮跡内の30箇所で観測孔を掘削し、得られた地質情報と観測孔を用いた水質調査の結果が報告されている。水質調査では電気伝導度、溶存酸素、陽イオン、陰イオンなどの22項目の分析が1972-1978年にわたって年に約1回の頻度で実施されている。また、大和北道路地下水モニタリング検討会資料では、平城宮整備報告Iで報告されている一部の観測孔も利用し、2012年3月-2018年3月までの地下水位測定が実施されている。以下、水質に関しては1972-1978年の全測定値の平均値を算出し検討を進めた<sup>11</sup>。なお、観測孔の番号は報告書<sup>7,8</sup>に準拠した。

## III 結果および考察

### 1 調査対象資料の腐食状態

XRDスペクトル、XRFによる元素分布、およびX線CT像とその解析像を図3-5に示す。これらの結果に基づく各資料の状態を以下に示す。

**No4228** 元素分布より酸素 (O) および鉄 (Fe) は資料の全面より検出され、表層の剥離が認められない箇所では、加えて土壤由来と考えられるケイ素 (Si) が検出された。一方、表層が剥離した箇所ではSiは検出されず、塩素 (Cl) が顕著に検出された。 $\mu$ -XRDでは黄褐色を呈する表層 (XRD\_01) から針鉄鉱 ( $\alpha$ -FeOOH)、表層が剥離した箇所 (XRD\_02、

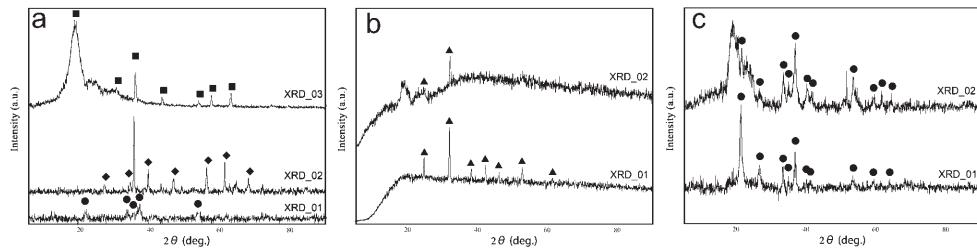
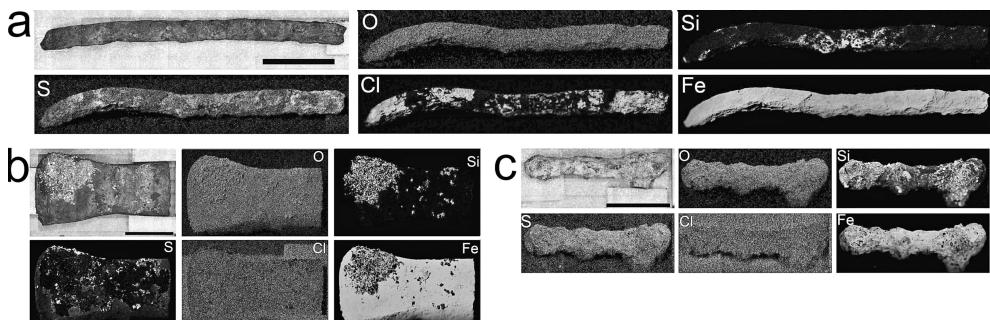


図3 X線回折スペクトル

a : No.4228、b : No.5849、c : No.6215のスペクトルを示す。●、◆、■、▲はそれぞれ $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH、 $Fe_3O_4$ 、 $FeCO_3$ に帰属するピークを示す。

図4 蛍光X線分析による元素分布<sup>17</sup>

a : No.4228、b : No.5849、c : No.6215、スケールは3 cmを示す。

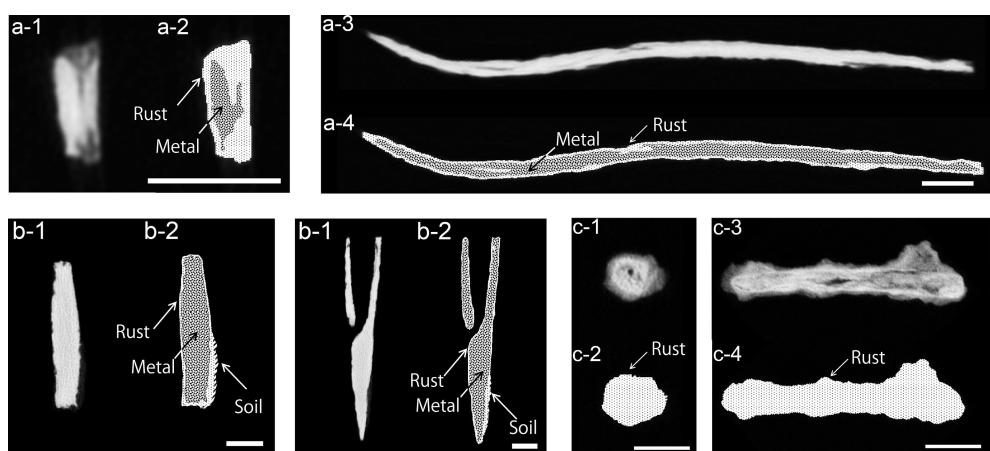


図5 X線CTによる断層像とその解析像

a-1 : No.4228の長軸方向に直行する断面、a-2 : a-1の2値化像、a-3 : No.4228の長軸方向に平行な断面、a-4 : a-3の2値化像、b-1 : No.5849の長軸方向に直行する断面、b-2 : b-1の3値化像、b-3 : No.5849の長軸方向に平行な断面、b-4 : b-3の3値化像、c-1 : No.6215 の長軸方向に直行する断面、c-2 : c-1の2値化像、c-3 : No.6215 の長軸方向に平行な断面、c-4 : c-3の2値化像を示す。なお、スケールは1 cmを示す。

XRD\_03) から磁鉄鉱 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) および赤金鉱 ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) が検出された。 $\beta\text{-FeOOH}$ はホランダイト構造を有し、その内部に $\text{Cl}^-$ が分布することで結晶が構造的に安定する<sup>15</sup>とされている。表層の剥離箇所で検出された $\text{Cl}$ は $\beta\text{-FeOOH}$ に含まれている $\text{Cl}^-$ に由来すると考えられる。また、X線CT像を2値化し、腐食層の厚みを算出したところ、最大値は1.60mm、平均値は0.80mmであった。以上の結果を考慮すると、No4228は内部に金属鉄が残存し、その外側には表層に向かって $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ からなる2層構造を有する腐食層が形成されており、 $\beta\text{-FeOOH}$ はその腐食層と金属鉄の界面部に存在すると考えられる。表層の剥離は資料の保管中に進行しており、埋蔵時に形成された塩化物塙が保管中に $\beta\text{-FeOOH}$ に変化したものと推測される。

**No5849** 元素分布より表面に砂質土が付着した箇所においてSiなどの土壤に由来する元素が検出され、それ以外の箇所ではOおよびFeが検出された。 $\text{Cl}$ は資料の表面、および表層が剥離した箇所で検出されなかった。 $\mu\text{-XRD}$ より、表層が残存している箇所、表層が剥離した箇所とともに、菱鉄鉱 ( $\text{FeCO}_3$ ) が検出された。破片資料の断面の顕微ラマン分析、走査電子顕微鏡の元素分析等<sup>16,17</sup>においても $\text{FeCO}_3$ のみが検出され、 $\text{Cl}$ の検出は認められていない。また、X線CT像より、内部に金属鉄が残存していることが認められ、画像解析より算出された腐食層の厚さは最大3.0mm、その平均値は0.95mmであった。

**No6215** 元素分布ではO、Si、Feが検出される一方、 $\text{Cl}$ は検出されなかった。 $\mu\text{-XRD}$ ではXRD\_01、XRD\_02とともに $\alpha\text{-FeOOH}$ のみが検出された。X線CT像では、内部が低密度化している状態が観察され、最も輝度が高い領域の密度は4.22 g/cm<sup>3</sup>であることから、金属鉄は完全に溶出していると考えられる。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の密度がそれぞれ、5.2 g/cm<sup>3</sup>、3.3–4.3 g/cm<sup>3</sup>であることを考慮すると、その内部は $\alpha\text{-FeOOH}$ が主体と推察される。

## 2 調査対象資料の腐食状態の比較

図6に調査対象資料の腐食状態の模式図を示す。No4228(図6a)は金属鉄が残存し、その腐食層は内部に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、その上部に $\alpha\text{-FeOOH}$ が存在する $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ の2層構造

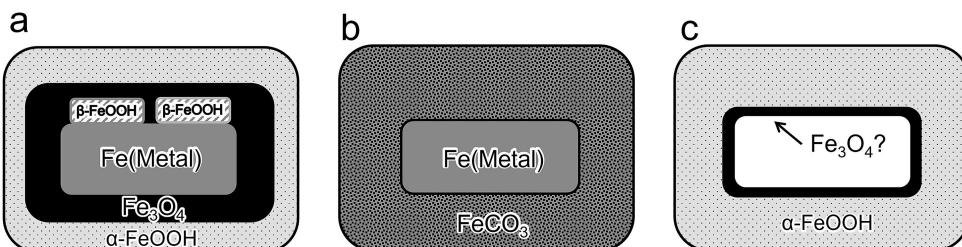


図6 調査対象資料断面の模式図  
a : No4228、b : No5849、c : No6215を示す。

であると推定された。また、保管時の劣化が進行しており、剥離部から $\beta$ -FeOOHが検出されていることを考慮すると、内部に塩化物塩が集積していたと考えられる。No.5849（図6 b）は内部に金属鉄が残存しており、腐食層はFeCO<sub>3</sub>によって構成されていると考えられる。破片資料の断面の元素分析等の結果も考慮するとNo.5849では遺物の内部に塩化物塩は集積していないと推測される。No.6215（図6 c）は内部の金属鉄が完全に消失しており、腐食層は内部にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>がわずかに存在する可能性はあるものの、主に $\alpha$ -FeOOHと考えられる。No.6215は元素分布でClが検出されていないものの、腐食層内部の分析ができていないことから、遺物内部の塩化物塩の有無は現状では不明である。X線CTより算出した腐食層厚さと埋蔵期間の関係を図7に示す。ここで、X線CTより算出した腐食層厚さが減肉厚さに一致すると仮定した。また、No.4228は埋蔵期間が明確ではないため図7には示さず、No.6215は金属鉄が残存していないため、その減肉厚さはX線CT像より確認された鉄製遺物の厚み（6 mm）の1/2としてプロットした。減肉厚さを埋蔵期間で除することで算出した腐食速度はNo.5849では0.0008mm/yと極めて低い値を示した。また、No.6215は0.0028mm/y以上の腐食速度であったと考えられることから、埋蔵時の腐食速度はNo.6215が顕著に高かったと考えられる。

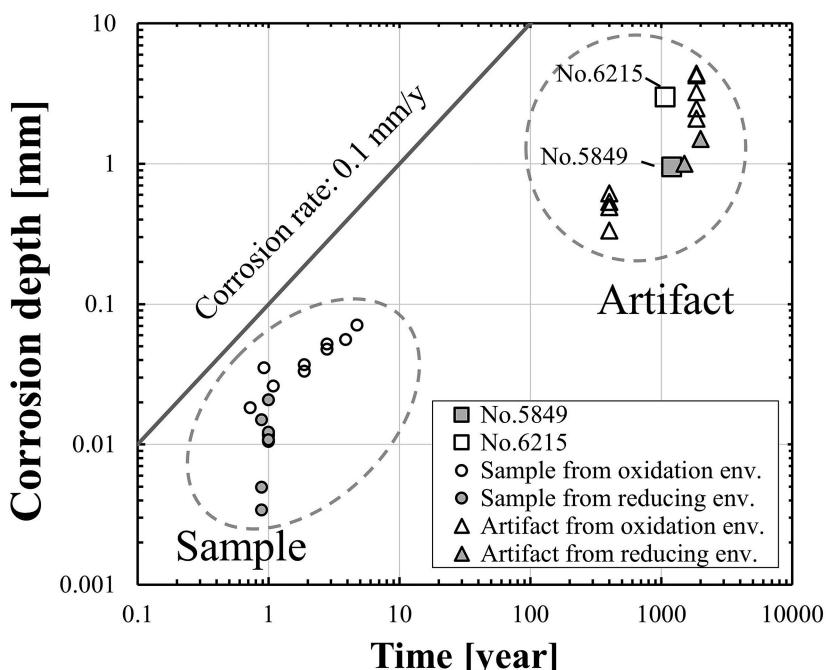


図7 減肉厚さと埋蔵期間の関係  
腐食厚さの比較値として実験試料の測定値<sup>19,20</sup>、出土鉄製遺物の測定値<sup>21-24</sup>も併せて示した。

### 3 調査対象資料の埋蔵環境の検討

平城宮の第二次大極殿が位置する場所は造営にあたり奈良山歌姫丘陵を掘削して整地されており、その東側はもとの谷地形<sup>25</sup>と考えられている。この領域の地質柱状図<sup>7</sup>とこれに基づいて作成した地質断面図、各観測孔の溶存酸素、Eh、pH、pH4.3アルカリ度、 $\text{Fe}^{2+}$ 濃度、および $\text{Cl}^-$ 濃度をそれぞれ図8、図9を示す。第二次大極殿の北側は、表土は薄く、砂礫・粗砂から構成され、南側では粘土、砂が混入する（図8）。また、第二次大極殿の東側の旧谷地形では粘土・砂から構成されている。溶存酸素濃度は観測孔7において

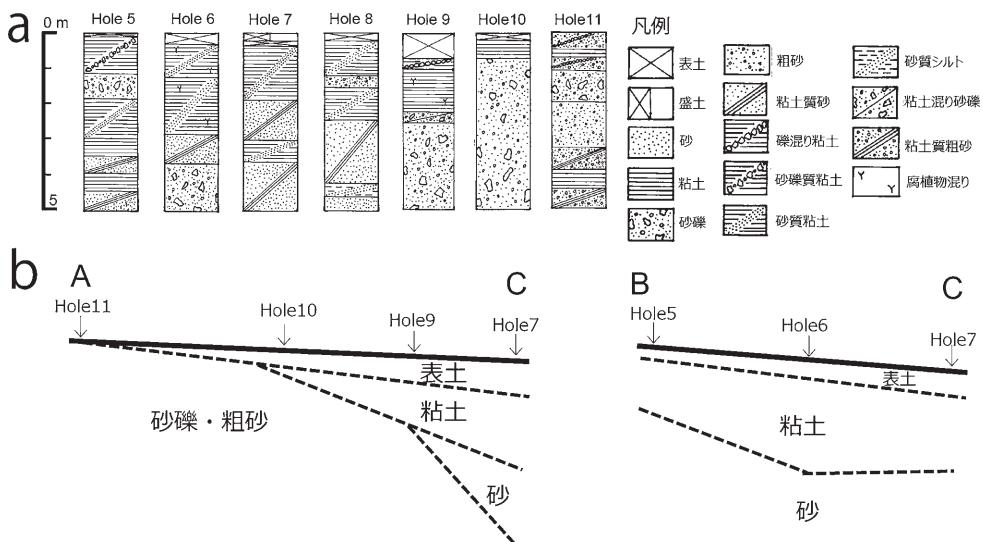


図8 平城宮内の地質柱状図（a）<sup>7</sup>と調査対象資料が出土した範囲の地質の模式図（b）

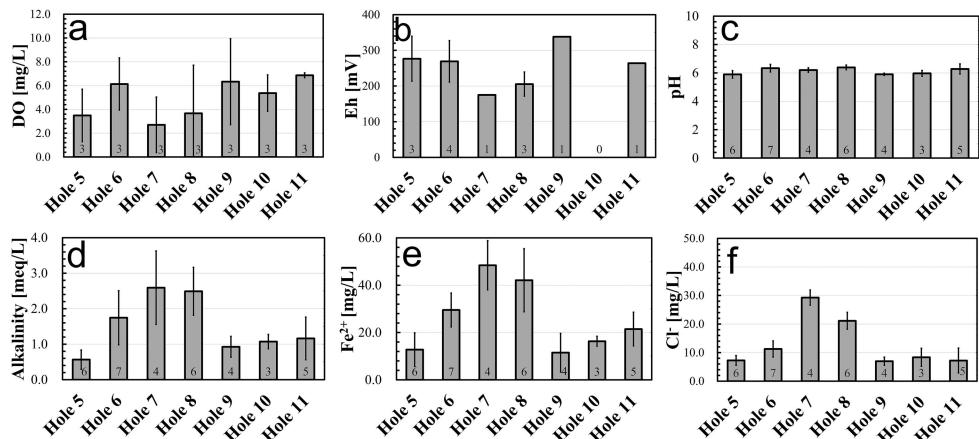


図9 各観測孔の水質

a : 溶存酸素、b : Eh、c : pH、d : pH4.3アルカリ度、e : 鉄（II）イオン濃度、f : 塩化物イオン濃度。

棒グラフのラベルは標本数を示す。

**表6** 2012年3月–2018年3月の観測孔6、8および11の地下水位の測定結果<sup>10</sup>

観測孔	標高 [T.P.+m]	最高地下水位 [T.P.+m]	最低地下水位 [T.P.+m]	最高–最低地下水位の差 [m]
6	63.85	63.7	62.9	0.6
8	64.76	64.2	63.1	0.9
11	72.15	70.6	69.1	1.5

て低い傾向、 $\text{Fe}^{2+}$ 濃度は観測孔6、7および8で高い傾向を示した。 $\text{Fe}^{2+}$ は還元環境下で安定であることから、埋蔵環境の酸化還元状態を示す指標の一つと考えられる。砂礫・粗砂から構成される第二次大極殿の北側の埋蔵環境は酸化的な傾向を示し、観測孔7、8付近の南側では粘土、砂が主体となり、還元的な環境に移行すると推測される。砂礫・粗砂の領域は土中の空隙が多いため溶存酸素などの物質移動が速やかとなり、酸化的な環境が形成されやすいのに対して、粘土で構成される土壤は物質移動が緩慢になるため、還元的な環境が形成される傾向にあると考えられる。

また、遺跡の埋蔵環境は鉛直方向では基本的には深度が増加するにつれて酸化的な環境から還元的な環境に移行する。環境形成には特に土壤の水分量が影響し、水分飽和に近い領域では還元的な環境に移行しやすいことが報告<sup>26</sup>されている。表6に観測孔6、8、および11での地下水位<sup>10</sup>の最高値、最低値およびその差を示す。観測孔11は観測孔6、8に比べて地下水位の振幅が大きく、その頻度も多い傾向<sup>10</sup>にあることが報告されている。調査対象資料が出土した領域では、基本的には第二次大極殿跡の北側では地下水位の変動が顕著であり、地下水位の低下で酸化的な環境に移行しやすく、観測孔6–8が位置する南側では地下水位の変動が緩慢なため還元的な環境が形成されやすいと推測される。

調査対象資料と埋没深度の関係をみると、No4228は約G.L.-0.5m (T.P.+65.3–65.4m) から出土し、地下水位が変動する境界の領域に埋没していた可能性が高く、出土した土層が茶褐色土との記載があることも考慮すると、乾湿が繰り返されるような酸化的な環境から出土したと推測される。No5849はG.L.-3.3m (T.P.+60.70m) より出土しており、観測孔8の最低地下水位より顕著に低い標高であることも考慮すると、常時水分飽和した還元環境に埋没していたと考えられる。No6215はG.L-1.2m (T.P.+65.7m付近) より出土している。出土地点の地下水標高がT.P.+66m付近<sup>27</sup>であることから、No6215は地下水位が変動する領域にあると推測される。そのため、埋蔵時は溶存酸素が供給される状態であったと推察されることから、No6215は酸化的な環境に埋没していたと推測される。

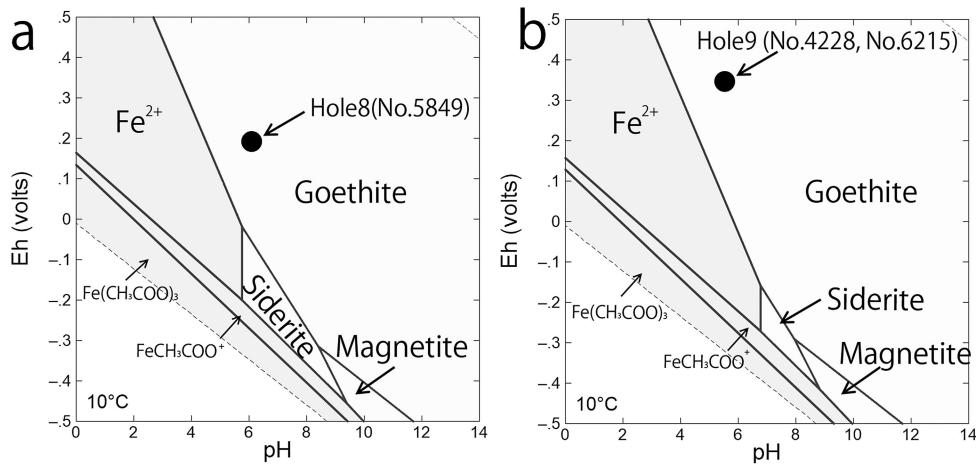
#### 4 調査対象資料の腐食状態と埋蔵環境の関係

調査対象資料の分析結果と推測される埋蔵環境を表7に示す。図10にNo5849に近い観測孔8、No4228とNo6215に近い観測孔9の水質データに基づき作図した $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系の電

表7 調査対象資料の状態と埋蔵時の環境

番号	腐食生成物	金属鉄の有無	推定される埋蔵環境	腐食速度 [mm/y]	塩化物塩の集積
	$\alpha\text{-FeOOH}$				
4228	$\beta\text{-FeOOH}$	有	酸化的	—	あり
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$				
5849	$\text{FeCO}_3$	有	還元的	0.0008	なし
6215	$\alpha\text{-FeOOH}$	無	酸化的	0.0028以上	不明

—：埋蔵期間が明確でないため算出できず。

図10 Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系の電位-pH図と観測孔のpHとEh

aは観測孔8での観測値 ( $\text{Fe}^{2+} : 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $\text{HCO}_3^- : 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ <sup>30</sup>)による電位-pH図、bは観測孔9での測定値 ( $\text{Fe}^{2+} : 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $\text{HCO}_3^- : 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ )による電位-pH図を示す。

位-pH図を示す。なお、図10はThe Geochemist's Workbench®を用いて作図し、熱力学データベースにはthermo.tdatを用いた。図10 a では低電位の領域で $\text{FeCO}_3$ が広く安定であることから、pHの値も考慮するとNo.5849が出土した地点では還元環境の場合、熱力学的に $\text{FeCO}_3$ が安定である。観測孔8のpH、Ehのプロットは $\alpha\text{-FeOOH}$ が安定な領域に位置し、これは観測孔の水質は孔内部の気相に含まれる溶存酸素の影響を受けるため土中の間隙水に比べて酸化的であるためと考えられる。また、埋没した鉄製遺物の周辺は金属鉄が存在することで局的に還元環境に移行することも影響して、No.5849では $\text{FeCO}_3$ が形成されたと考えられる。一方で、観測孔9（図10 b）では、 $\text{FeCO}_3$ の安定領域が小さく、電位の高い領域では広く $\alpha\text{-FeOOH}$ が安定である。No.4228、No.6215は酸化的な環境下に埋没していたことで、腐食生成物として酸化鉄が安定して生成したと考えられる。

No.5849は還元的な環境に埋没していたと推定されることから、腐食は水の還元がカソード反応となり進行したと考えられる。水の還元は溶存酸素の還元に比べて腐食反応の駆動力が小さいこと、また、 $\text{FeCO}_3$ の腐食層の成長により反応物の供給と溶出した $\text{Fe}^{2+}$ の拡散が抑制されることで、0.008mm/yという低い腐食速度（表7）を示したと考えられる。また、

No4228は酸化的な環境で埋没していたにも関わらず、内部に金属鉄が残存していることから平均の埋蔵時の腐食速度は低かった可能性が示唆される。No4228では腐食層内部に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が生じており、初期の腐食速度は高いものの、腐食の進行にともない内部に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ からなる緻密な腐食層が成長することで、徐々に低下した可能性がある。腐食層内部での $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の成長は乾湿繰り返しによって腐食層自体が還元されるEvansモデル<sup>13</sup>によって説明される。Evansモデルでは、まず、金属表面に水膜が形成され溶存酸素による腐食が進行し、 $\alpha\text{-FeOOH}$ および $\gamma\text{-FeOOH}$ の両者を含むオキシ水酸化鉄(FeOOH)の腐食層が形成される。さらに腐食層が成長し、その内部の電位が低下することで<sup>28</sup>、金属鉄では酸化によって電子が生じ、この電子をFeOOH中の $\gamma\text{-FeOOH}$ が受け取る。これによって、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に還元され、結果として内部に $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeOOH}$ の腐食層が形成される。No4228ではこのように内部に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の緻密な腐食層が形成され、腐食速度が徐々に低下した可能性が考えられる。他方、同じく酸化的な環境で腐食したと考えられるNo6215の腐食速度はNo4228に比べて顕著に高いと推測された。これは、No6215の腐食層の保護性が低く、常時高い腐食速度を維持したためと考えられる。一般に腐食層の緻密性に関しては $\text{Cl}^-$ が介在する場合に低下することが知られており<sup>29</sup>、No6215では埋蔵時に塩化物イオンが腐食層の保護性に影響することで、腐食に影響を及ぼした可能性も考えられる。

## 5 塩化物塩の集積に及ぼす埋蔵環境の影響の検討

調査対象資料の中で、内部に塩化物塩が集積していることが確認された鉄製遺物は酸化的な環境に埋没していたNo4228であった。地層処分に関連した研究<sup>16</sup>では、酸素の影響を受ける環境下で実施された試験で $\beta\text{-FeOOH}$ が検出されたとの報告があり、本研究の結果と調和的と言える。

平城宮跡の観測孔の $\text{Cl}^-$ 濃度は観測孔7、8でやや高い値を示すものの、他の観測孔は7~8 mg/Lと同等の値を示したことから(図9 f)、平城宮跡の $\text{Cl}^-$ 濃度は場所によって顕著な差はないと推測される。そのため、No4228の塩化物塩の集積に対しては直接的に環境中の $\text{Cl}^-$ 濃度が影響しているわけではなく、局部腐食によって $\text{Cl}^-$ の集積が生じた可能性が考えられる。局部腐食とは鉄が溶出する場であるアノードと溶存酸素などの還元反応が生じるカソードが場所的に分離し、局所的に材料が腐食する現象である<sup>31</sup>。この際、アノード部では $\text{Fe}^{2+}$ が蓄積するため、溶液の電気的中性を維持するため環境中のアニオンがアノードに電気泳動によって移動する。その結果、アノード周辺の $\text{Cl}^-$ 濃度が局所的に上昇する。Selwynらは腐食層の表層に $\alpha\text{-FeOOH}$ 、内部に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を有する鉄製遺物の局部腐食モデル<sup>3</sup>を提示している。このモデルでは、金属鉄/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の界面がアノード、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ の界面がカソードに固定されるとされている。この結果、腐食が進行すること

でアノードである金属鉄/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>界面に塩化物塩が集積すると考えられる。このモデルに基づくと、No4228では酸化的な環境下でFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-FeOOHの層構造を有する腐食層が形成されることでアノードとカソードが分離し、アノードでの塩化物塩の集積が生じた可能性が考えられる。すなわち、塩化物塩の集積の条件として酸化的な環境下において、保護性の高いFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-FeOOHの腐食層が形成されることが可能性の一つとして考えられる。現状、No6215の内部の塩化物塩の集積の有無については把握できていないものの、No4228と腐食の状態が顕著に異なることから、酸化的な環境下においても他の環境因子の影響でその状態は顕著に変化すると考えられる。No6215の空洞化に対しては埋蔵時にCl<sup>-</sup>が関与することで、高い平均腐食速度を維持した可能性もあり、土中の間隙水のCl<sup>-</sup>濃度、および他の埋蔵環境因子が腐食層の緻密性や塩化物塩の集積に及ぼす影響について、さらに情報を蓄積して検討する必要がある。

#### IV まとめ

平城宮・京より出土した3点の鉄製遺物の腐食状態を調査し、既報の環境情報に基づき推定した埋蔵環境と比較することで、埋蔵環境が鉄製遺物の腐食に及ぼす影響を検討した。平城宮・京を調査対象としたことで、同一遺跡内から出土する鉄製遺物においても土質や地下水位、水質などの埋蔵環境の影響を受けて、その腐食状態が顕著に変化することが示された。特に鉄製遺物内部への塩化物塩の集積が環境中のCl<sup>-</sup>濃度で決定されず、そのほかの環境因子も複合的に作用している可能性を示したことは、塩化物塩の集積メカニズムを検討するための基礎的な知見が得られたと言え、鉄製遺物の発掘後の劣化予測といった鉄製遺物の保存に資する新たな視点につながる成果と考えられる。また、これらの成果は保存科学の分野にとどまらず、地層処分研究で開発が進められている超長期のオーバーパックの腐食モデルや緩衝材の変質モデル<sup>32</sup>の検証材料の一つになると考えられ、文化財が持つ情報が文化財分野だけではなく社会基盤に還元され得ることが改めて示された。

一方で、本研究は3点の鉄製遺物の限られた情報からの推察に留まっており、さらに情報を蓄積し、検討を進めていく必要がある。また、腐食層の構造がその腐食速度や塩化物塩の集積に影響を及ぼす可能性が示されたことから、腐食層の組成やその微細構造の情報を蓄積する視点も重要である。そのためには、文化財への侵襲性を考慮しつつ、より多様な情報を取得できる調査手法の開発やその組み合わせを検討することも今後の課題と考えられる。

## 註

- 1 三ツ井誠一郎 2018「地層処分研究開発における出土遺物の知見の活用」『埋蔵文化財ニュース』171 pp.10-17
- 2 Angelin, E., Grassini, S. and Tusa, S. 2013 "Underwater corrosion of metallic heritage artefacts" Dillmann, Watkinson, D., Angelini, E., Adriaens, A. (eds.) "Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts" Woodhead Publishing 236-259
- 3 Selwyn, L., P.I. Sirois, P. and Argyropoulos, V. 1999 "The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganéite" Stud. Conser. 44 217-232
- 4 Milodowski, A.E., Alexander, W.R., West, J.M., Shaw, R.P., McEvoy, F.M., Scheidegger, J.M. and Field, L.P. 2015 "A Catalogue of Analogues for Radioactive Waste Management", British Geological Survey Commissioned Report No. CR/15/106.
- 5 石田圭輔・三ツ井誠一郎 2022「オールジャパンでとりくむ地層処分のいま 連載講座第5回処分場閉鎖後の安全評価（その1）」『日本原子力学会誌ATOMOΣ』64 pp.221-226
- 6 Edgeworth, R., Dalton, B.J. and Parnell, T. 1984 "The pitch drop experiment" Eur. J. Phys. 198-200
- 7 奈良国立文化財研究所 1979『奈良国立文化財研究所学報第三十六冊 平城宮整備調査報告書』 奈良国立文化財研究所
- 8 鉄製遺物の金属鉄部には介在物や微細な空隙が存在するため、かさ密度は金属鉄の真密度(7.8 g/cm<sup>3</sup>)より低くなると考えられる。そのため、金属鉄と腐食層の密度の閾値を5.8 g/cm<sup>3</sup>と設定した。
- 9 Ronneberger, O., Fischer, P., and Brox, T. 2015 "U-Net: Convolutional Networks for Biomedical Image Segmentation" Springer International Publishing 234-241
- 10 国土交通省近畿地方整備局奈良国道事務所 2018「大和北道路地下水モニタリング検討委員会第8回資料 地下水観測について」 <https://www.kkr.mlit.go.jp/nara/yamatokita/pdf/monitor/8/02.pdf> 2022年5月20日
- 11 地下水中の溶存酸素、酸化還元電位は季節的に変動することが知られているものの、本報告の測定は概ね毎年3月に実施していることから、全測定値の平均値から各観測孔の傾向を検討することとした。
- 12 本装置ではX線照射部にコリキャピラリーレンズが用いられている。
- 13 三澤俊平 1988「さびの腐食科学」『防食技術』37 pp.501-506
- 14 三ツ井誠一郎 2013「大阪府八尾市大竹西遺跡鉄剣の非破壊分析」『八尾市立歴史民俗資料館研究紀要』24 pp.73-80
- 15 Réguer, S., Mirambet, F., Dooryhee, E., Hodeau, J.-L., Dillmann, P., Lagarde P. 2009 "Structural evidence for the desalination of akaganeite in the preservation of iron archaeological objects, using synchrotron X-ray powder diffraction and absorption spectroscopy" Corr. Sci. 51 2795-2802
- 16 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター 2021『令和2年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 ニアフュールドシステム評価確証技術開発報告書』 pp.2-38-56 [https://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity\\_and\\_gas/nuclear/rw/library/2020/2fy\\_nf.pdf](https://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2020/2fy_nf.pdf) 2022年5月20日
- 17 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理セ

- ンター 2022『令和3年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 ニア  
フィールドシステム評価確証技術開発報告書』 pp.2-30-50 [https://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity\\_and\\_gas/nuclear/rw/library/2021/3fy\\_nf.pdf](https://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2021/3fy_nf.pdf) 2022年8月1日
- 18 元素分布像のコントラストは各ピクセルの蛍光X線スペクトルから得られた各元素の積分強度の差に対応する。
- 19 柳田明進 2018『埋蔵環境下における金属製遺物の腐食に関する研究』京都大学大学院人間・環境学研究科博士論文 pp.43-72
- 20 Akinobu, Y., Ikeda, Y., Matsuda, K., Wakiya, S., and Kohdzuma, Y. 2019 "Effect of Reburial Conditions on the Corrosion of Marine Iron Artifacts" Proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC Metal working group 185-192
- 21 Yoshikawa, H., lee, S., and Matsui, T. 2009 "A sampling method and data evaluation of archaeological samples to support long-term corrosion prediction" Corrosion 65 227-232
- 22 Mitsui, S., Fujii, A., Higuchi, M. and Nishimura, K., 2012 "Long-term corrosion of 2,000-year-old ancient iron sword" Materials Research Society Symposium Proceedings, 1475, 545-550
- 23 三ツ井誠一郎 2015『鳥取市良田中道遺跡出土袋状鉄斧の埋蔵環境と腐食』鳥取県鳥取市良田中道遺跡発掘報告書』鳥取県教育委員会 pp.221-230
- 24 三ツ井誠一郎 2015『妻木晚田遺跡発掘調査研究年報2014』鳥取県教育委員会 pp.27-44
- 25 八賀晋 1968「平城宮造営以前の地形について」『大和文化研究』13 pp.25-30
- 26 脇谷草一郎 2016『平城宮跡遺構展示館における露出展示遺構の保存環境に関する研究』京都大学工学研究科博士論文
- 27 国土交通省近畿地方整備局奈良国道事務所 2018「地下水モニタリング検討委員会第7回資料 大和北道路地下水モニタリングに関する検討項目」<https://www.kkr.mlit.go.jp/nara/yamatokita/pdf/monitor/7/03.pdf> 2022年5月20日
- 28 Stratmann, M. 1990 "The atmospheric corrosion of iron-A discussion of the physico-chemical fundamentals of this omnipresent corrosion process invited review" Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 94 626-639
- 29 山本正弘・片山英樹・小玉俊明 2000「田園および海浜で暴露した耐候性鋼上のさび層微細構造の解析」『鉄と鋼』86 pp.578-583
- 30 地下水のpHは約6であり、炭酸種は $\text{HCO}_3^-$ が支配的であることから、pH4.3アルカリ度より $\text{HCO}_3^-$ の活量を算出した。
- 31 春山志郎 2005『表面技術者のための電気化学』第2版 丸善 pp.237-250
- 32 三ツ井、石寺、川喜田（いずれも日本原子力研究開発機構に所属）は、経済産業省資源エネルギー庁委託事業「高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業（JPJ007597）（ニアフィールドシステム評価確証技術開発）」の一環として、奈良文化財研究所の協力のもと、平城宮・京より出土した鉄製遺物に付着していた土壤の変質を調査している<sup>16,17</sup>。本稿では、奈良文化財研究所で実施した鉄製遺物の非破壊分析と既報の環境計測結果との関係から腐食に及ぼす埋蔵環境の影響を検討したが、超長期の腐食・変質現象の理解をさらに深めるため、今後、土壤の分析結果との統合を図る予定である。

## 挿図出典

いずれも筆著作成