富山県文化振興財団 埋蔵文化財発掘調査報告第30集

任海宮田遺跡発掘調査報告 I

一 公害防除特別土地改良事業に伴う
 埋蔵文化財発掘調査報告 VI —

第二分冊

2006年

財団法人 富山県文化振興財団 埋 蔵 文 化 財 調 査 事 務 所

富山県文化振興財団 埋蔵文化財発掘調査報告第30集

任海宮田遺跡発掘調査報告 I

一 公害防除特別土地改良事業に伴う
 埋蔵文化財発掘調査報告VI —

第二分冊

2006年

財団法人 富山県文化振興財団 埋 蔵 文 化 財 調 査 事 務 所

自然化学分析

Ι	任海宮田遺跡出土鉄滓分析調査
	JFE テクノリサーチ株式会社埋蔵文化財調査研究室
Π	富山市任海宮田遺跡出土漆器の科学分析

Ħ

写真目次

写真001 任海宮田遺跡航空写真(1964年撮影) 写真002 任海宮田遺跡航空写真(1987年撮影) 写真003~009 A1地区中世面 003-全景 004-1. SI11付近ブロック 2. X103Y425付近ブロック 005-1.2. SB01付近ブロック 006-1. SB04付近ブロック 2. SB03付近ブロック 007-1. SB03 · SB05付近ブロック 2. SB07付近ブロック 008-1. SD002付近ブロック 2. SD013付近ブロック 009-1. SD016付近ブロック 2. SK066・SK113付近ブロック 写真010~034 A1地区古代面 010-1.2. 全景 011-1.2. 南側ブロック 012-1. 北側ブロック 2. 南側ブロック 013-1. SI08 · SI09付近ブロック 2. SI11付近ブロック 014-1. SI03・SI04付近ブロック 2. SI02付近ブロック 015-1. SI10付近ブロック 2. SI08付近ブロック 016-1. X95Y425付近ブロック 2. X90Y430付近ブロック 017-1. SI09遺物出土状況 2. SI09 018 - 1. 2. SI01 · SI02 019-1. SI13 2. SI13カマド 020-1. SI05・SI06 2. SI05カマド 021-1. SI06 2. SI06カマド 022-1. SI08遺物出土状況 2. SI08 023-1. SI11遺物出土状況 2. SI11カマド 024-1. SI11 2. SI11カマド 025-1. SI03 · SI04遺物出土状況 2. SI03 · SI04 026-1. SI03遺物出土状況 2. SI03 027-1. SI04遺物出土状況 2. SI04 028-1. SI04カマド 2. SI02 029-1. SI07遺物出土状況 2. SI07 030-1. SI07カマド 2. SI12・SI13遺物出土状況 031-1. SI12 · SI13 2. SI12 032-1. SI11 2. SI15

四柳 嘉章(漆器文化財科学研究所)

033-1. 2. SI01 034-1. SK239 2. SK221 写真035 A4地区中世面 1. 全景 2. SB08付近ブロック 写真036~041 A4地区古代面 036-1.2. 全景 037-1. SI16~SI18付近ブロック 2. SI16付近ブロック 038-1. SI19 · SI22 · SI23 2. SI22 039-1. SI23 2. SI19 040-1. 2. SI21 041-1. SI24付近ブロック 2. SI20付近ブロック 写真042~047 A3地区中世面 042-1. 全景 2. 東側地区ブロック 043-1. 2. SB01 · SB07 · SB08付近ブロック 044 - 1. 2. SB07 · SB08 045-1. SB04~SB06 2. SB05 · SB06046-1. SB02・SB03付近ブロック 2. SB01・SB09・SB10付近ブロック 047-1. SK40 2. SK40遺物出土状況 写真048~051 A5地区中世面 048-1. 全景 2. 北側地区ブロック 049-1. SK02 2. SK19鉄鍋出土状況 050-1. SE01 2. SE01断ち割り 051-1. 2. SD02 写真052~054 A6地区中世面 052-1.2. 全景 053-1.2. 西側ブロック 054-1. SK106 2. SK022 写真055 A7地区中世面 1. 全景 2. 南側ブロック 写真056 A8 · A9 地区中世面 1. 全景 2. A8地区東側ブロック 写真057~059 A8地区古代面 057-1. SI01遺物出土状況 2. SI01炭化物検出状況 058-1. SI01 2. SI01カマド内遺物出土状況 059-1. SI01 2. SI01カマド 写真060 A10 · A11地区中世面 1. A10地区全景 2. A11地区全景 写真061~065 A12地区中世面 061-1. 南側地区全景 2. 中央地区全景 062-1. 北側地区全景 2. 北側地区ブロック 063-1. 中央地区全景 2. SK10付近ブロック 064-1. SI01付近ブロック 2. SI01 065-1. SI01 2. SI01 . 写真066~068 A13地区中世面 066-1. 全景 2. SB02付近ブロック 067-1. SB01付近ブロック 2. SB01~SB04付近ブロック 068-1. 2. SK12

写真069 A14地区中世面 1.2. 全景 写真070 A15地区中世面 1. 全景 2. 北側ブロック 写真071 A15地区古代面 1. 南側ブロック 2. 中央部分ブロック 写真072 · 073 A16地区中世面 072-1. 全景 2. SB02~SB04付近ブロック 073-1. SB03 · SB04 2. SB02 写真074 A17地区中世面 1. 2. 全景 写真075 A18地区中世面 1. 全景 2. SK01 写真076 任海宮田遺跡A地区出土遺物 写真077~122-1 出土遺物(土器・陶磁器) 077~079 A1地区 080 A1~A6 · A8地区 081 A8 · A9 · A12 · A16地区 082~099-1 A1地区 099-2~105 A4地区 106-1. 2. A3地区 107~109-1 A5地区 109-2~110-1 A6地区 110-2~111-1 A7地区 111-2~113-1 A8地区 113-2~114 A9地区 115-1. A11地区 2. A12地区 116-1. 2. A12地区 117~118-1 A13地区 118-2. A14地区 119-1. A14 · A16地区 2. A15地区 120-1. A16地区 120-2~122-1 A18地区 写真122-2 出土遺物(木製品)A5 · A13 · A16地区 写真123~128 出土遺物(金属製品) 123 A4 · A5 · A8 · A10 · A12 · A16 · A18地区 124 · 125 A1 地区 126-1. A3地区 2. A4地区 127-1. A4地区 2. A7 · A8地区 128-1. A12地区 2. A13 · A14 · A16地区 写真129~134 出土遺物(石製品) 129 A3 · A5 · A7 · A12地区 130·131 A5地区 132 A 5 · A 8 · A 9 · A13 · A16地区 133 A18地区 134-1. A3 · A4 · A5 · A6 地区 134-2. A 5 · A 9 · A13 · A16地区

I 任海宫田遺跡出土鉄滓分析調查

JFEテクノリサーチ株式会社 分析・評価事業部 埋蔵文化財調査研究室

1. はじめに

(財)富山県文化振興財団殿は任海宮田遺跡から出土した鉄関連遺物について、学術的な記録と今後の調査のための一環として化学成分分析を含む自然科学的観点での調査を依頼された。調査の観点として、出土鉄滓の化学成分分析、外観観察、ミクロ組織観察およびX線回折に基づき、資料の製造工程上の位置づけおよび始発原料などを中心に調査した。その結果について報告する。

2. 調査項目および試験・観察方法

(1) 調査項目

調査資料の記号、出土遺構・注記および調査項目を表1に示す。

- (2) 調査方法
 - (i) 重量計測、外観観察および金属探知調査

資料重量の計量は0.1gまで測定可能な電子天秤を使用した。各種試験用試料を採取する前に、 資料の外観をmm単位まであるスケールを同時に写し込みで撮影した。資料の出土位置や資料の種 別等は提供された資料に準拠した。

着磁力調査については、直径30mmのリング状フェライト磁石を使用し、官能検査により「強・ 稍強・中・稍弱・弱」の5ランクで、個別調査結果を表示した。遺物内の残存金属の有無を金属 探知機(MC: metal checker)を用いて調査した。

(ii) 化学成分分析

化学成分分析は鉄鋼に関する JIS 分析法に準じて行っている。

- ・全鉄(T.Fe):三塩化チタン還元-二クロム酸カリウム滴定法。
- ・金属鉄(M.Fe):臭素メタノール分解-EDTA 滴定法。
- ・酸化第一鉄(ウスタイト FeO):二クロム酸カリウム滴定法。
- ・酸化第二鉄(ヘマタイト Fe_2O_3):<u>計算</u>。 ・化合水(C.W.):<u>カールフィッシャー法</u>。
- ·炭素(C):燃焼-赤外線吸収法。
- ・ライム (CaO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化マンガン (MnO)、酸化ナトリウム (Na₂O)、
 イオウ (S)、珪素 (Si)、マンガン (Mn)、リン (P)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、クロム (Cr)、
 アルミニウム (Al)、バナジウム (V)、チタン (Ti) : ICP 発光分光分析法。
- ・シリカ (SiO₂)、アルミナ (Al₂O₃)、酸化カルシウム (CaO)、酸化マグネシウム (MgO)、二酸
 化チタン (TiO₂)、酸化リン (P₂O₅)、酸化カリウム (K₂O) : <u>ガラスビード蛍光 X 線分析法</u>。
 但し CaO, MgO, MnO は含有量に応じて ICP 分析法またはガラスビード蛍光 X 線分析法を選択。
- ・カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、酸化ナトリウム(Na₂O):<u>原子吸光法</u>。
 なお、鉄滓中成分は、18成分(全鉄 T.Fe、金属鉄 M.Fe、ウスタイト FeO、酸化第二鉄 Fe₂O₃、

シリカ SiO₂、アルミナ Al₂O₃、ライム CaO、マグネシア MgO、酸化ナトリウム Na₂O、酸化カリウム K₂O、二酸化チタン TiO₂、酸化マンガン MnO、酸化リン P₂O₅、化合水 C.W.、炭素 C、バナジウム V、 銅 Cu、コバルト Co)を化学分析している。

(iii) 顕微鏡組織写真

資料の一部を切り出し樹脂に埋め込み、細かい研磨剤などで研磨(鏡面仕上げ)する。金属鉄 はナイタール(5%硝酸アルコール液)で腐食後に、鉄滓はそのまま研磨面を偏光顕微鏡で観察 しながら代表的な断面組織を拡大して写真撮影する。顕微鏡組織および介在物(不純物、非金属 鉱物)の存在状態等から製鉄・鍛冶工程の加工状況や材質を判断する。原則として100倍および 400倍で撮影を行う。必要に応じて実体顕微鏡(5倍~20倍)による観察も行う。

(iv) X 線回折測定

試料を粉砕して板状に成形し、X線を照射すると、試料に含まれている化合物の結晶の種類に 応じて、それぞれに固有な反射(回折)された特性X線が検出されることを利用して、試料中 の未知の化合物を観察・同定することができる。多くの種類の結晶についての標準データが整備 されており、ほとんどの化合物が同定される。

測定装置 理学電気株式会社製 ロータ・フレックス (RINT-1500型) 測定条件

(1)	使用 X 線	Со-Ка (波長=1.79021Å)
2	Kβ線の除去	グラファイト単結晶モノクロメーター
3	管電圧・管電流	48kV · 200mA
4	スキャニング・スピード	$4.0^{\circ}/\text{min}$
5	サンプリング・インターバル	0.020°
6	D.S.スリット	1 °
\bigcirc	R.S.スリット	0.3mm
8	S.S.スリット	1 °
9	検出器	シンチレーション・カウンター

(v) EPMA による観察

電子線プローブマイクロ分析(Electron Probe Microanalysis)では、化学成分分析に必要な資料量(10g)がない微量試料中の元素分布・定性分析や複雑な鉱物組織の微小域の組織同定を目的としている。

真空中で試料面(顕微鏡観察の試料を併用)の直径1~200µm 程度の範囲に高速度(5~30kV) の電子線を照射し、発生する特性X線を波長分散型分光器(WDX)で検出して、定性的な画像 および標準試料とX線強度との対比から元素定量値をコンピューター処理してデータ解析を行 うことができる。複合化合物の解析に有効であり、試料表面の微小部分(200µm 程度以下の範 囲)に存在する元素の濃度分布を測定でき、光学顕微鏡による視野(100~500倍、500µm)を同 時に観察する。 測定装置には島津製作所製 EPMA-1600を用い、測定条件:加速電流15kV、試料電流0.01µA で、電子線像(SE)と7元素(Fe, O, Si, Ti, Al, Ca, Mg)のマッピングを画像出力する。

3. 調査結果および考察

分析調査結果を図表にまとめて10頁~13頁に示す。表1に調査資料と調査項目をまとめた。表2は 鉄滓資料の化学成分分析結果および表3は鉄滓資料のX線回折結果をそれぞれ示す。

全資料の外観写真を14頁~20頁、鉄滓のミクロ組織写真を21頁~27頁、X線回折チャートを28頁~ 31頁および EPMA 観察写真を32頁~34頁にそれぞれ示す。

各資料の調査結果をまとめ、最も確からしい推定結果を最後にまとめる。資料の番号順に述べる。

資料番号1 鉄滓(砂鉄系精錬鍛冶滓)、着磁力:弱、MC:無

外観:外観写真を14頁に示す。長さ60mm×幅89mm×厚さ25mm、重量209.4g。資料の上方向と見られる面(写真Na1上)は水酸化鉄の黄褐色を呈し、大きく窪んでいる。資料の小さな窪みには砂や泥が付着している。資料の下方向と見られ面(写真Na1下)には木炭の小片をかみ込んだ木炭痕が多数観察される。金属探知(MC)反応はなく、着磁は弱から中程度があり、重量感のある鉄滓である。形状、水酸化鉄色、重量感などから鍛冶滓と思われる。付着物等をよく除去し調査試料を採取した。

顕微鏡組織:鉄滓の組織写真を21頁に示す。写真の前面には繭玉状のウスタイト、写真の背面には やや太い短冊状のファイヤライトが観察される。精錬鍛冶滓にみられる組織である。

X線回折:回折チャートを28頁に示す。回折鉱物には、ウスタイト(Wustite:FeO)、ファイヤラ イト(Fayalite:Fe₂SiO₄)、マグネタイト(Magnetite:Fe₃O₄)およびゲーサイト(Goethite: α -FeOOH) が同定された。顕微鏡組織の観察結果と一致している。マグネタイトはウスタイト中に混在している と見られる。ゲーサイト(銹化鉄)は製造過程で金属鉄が生成・存在していたが、既に銹化している ことを示す。

EPMA 観察: EPMA の 2 次電子像写真と各元素(Fe, O, Si, Ti, Al, Ca, Mg)のカラーマッピング結 果を32頁に示す。写真の1 視野は、横240µm、縦170µの範囲を観察している。EPMA の 2 次電子像 写真(SE)は、顕微鏡ミクロ組織写真(21頁下)を反転した状態で観察される。主要な鉱物と見ら れるファイヤライトには、構成元素(Fe, Si, O)と Mg が固溶している。ガラス質滓には、Si, Al, Ca, O が溶解している。ウスタイト(Fe, O)には Ti が固溶している。基本的には顕微鏡組織から判定さ れる構成元素が検出されが、ファイヤライトにはマグネシウム(Mg)が、ウスタイトにはチタン(Ti) が固溶元素としてそれぞれ微弱に検出された。

化学分析:鉄滓の化学成分分析の結果を表2に示す。全鉄56.6%に対して、ウスタイトは63.9%、 ヘマタイトは9.7%で、Fe₂O₃と FeO の比率は13:87で、シリカ15.4%では、平衡状態図のウスタイト の領域に近いと見られる。(参考(1)鉄滓の平衡状態図を参照)

滓中成分の指標となる造滓成分は21.9%とやや高い。砂鉄原料に含まれていたと考えられる二酸化 チタンは2.3%含まれるので、砂鉄系鉄滓(TiO₂≥1.0%)と推察される。

一方、本資料の製造工程の位置づけとして、図1~3に示す。本資料は、砂鉄系精錬鍛冶滓のグル ープに属していると見られる。二酸化チタン成分が2.3%とやや高く、造滓成分が22%とやや高いの で、製錬滓としては低いが鍛冶滓としてはやや高いので、精錬鍛冶工程の中期に生成した鉄滓と推察 される。

したがって、本資料は、①製鉄工程の精錬鍛冶工程で生成した鉄滓で、②砂鉄系精錬鍛冶滓と推定 される。

資料番号2 鉄滓(砂鉄系精錬鍛冶滓)、着磁力:弱、MC:無

外観:外観写真を15頁に示す。長さ22m×幅27m×厚さ14m、重量7.8g。鉄滓小片で、写真の割欠面と見られる部分から発泡粗鬆な滓と見られる。表面はごつごつとしており十分には溶けていない。 MC反応はなく、着磁も弱い。資料が小さく、最適な試料量に調整して分析試験を行った。

顕微鏡組織:鉄滓の組織写真を22頁に示す。写真の前面には繭玉状のウスタイト、写真の背面には 太い短冊状のファイヤライトが観察される。精錬鍛冶滓から鍛錬鍛冶滓にみられる組織である。

X線回折:回折チャートを28頁に示す。回折鉱物には、ウスタイト(Wustite:FeO)、ファイヤラ イト(Fayalite:Fe₂SiO₄)、マグネタイト(Magnetite:Fe₃O₄)、金属鉄(Iron: α -Fe)およびゲーサイト (Goethite: α -FeOOH)が同定された。顕微鏡組織の観察結果と一致している。マグネタイトはウスタ イト中に混在していると見られる。ゲーサイトは製造過程で金属鉄が存在していたが、既に銹化して いることを示す。

化学分析:鉄滓の化学成分分析の結果を表2に示す。全鉄60.0%に対して、ウスタイトは64.6%、 ヘマタイトは13.6%で、Fe₂O₃と FeO の比率は17:83で、シリカ12.7%では、平衡状態図のウスタイ トの領域に近いと見られる。

滓中成分の指標となる造滓成分は18.4%とやや高い。砂鉄原料に含まれていたと考えられる二酸化 チタンは1.1%含まれるので、砂鉄系鉄滓(TiO₂≥1.0%)と推察される。

一方、本資料の製造工程の位置づけとして、図1~3に示す。本資料は、砂鉄系精錬鍛冶滓のグル ープに属していると見られる。二酸化チタン成分が1.1%で、造滓成分が18.4%含まれるので、精錬 鍛冶工程の後期に生成した鉄滓と推察される。

したがって、本資料は、①製鉄工程の精錬鍛冶工程で生成した鉄滓で、②砂鉄系精錬鍛冶滓と推定 される。

資料番号3 鉄滓(砂鉄系精錬鍛冶滓)、着磁力:微弱、MC:無

外観:外観写真を16頁に示す。長さ39mm×幅52mm×厚さ15mm、重量32.5g。黒色の薄い茶碗の底の ような形状をした鉄滓で、表面の凹部には鉄錆と思われる黄褐色粉や土が付着している。下面側には 木炭片がかみこんだ木炭痕があり深い窪みとスジ状のしわが多く観察される。着磁は弱く MC 反応 はない。試料としては比較的均質である。

顕微鏡組織:鉄滓の組織写真を23頁に示す。写真の前面には樹枝状のマグネタイトまたはウスタイト、四角形状のウルボスピネルまたはマグネタイトおよび僅かに金属鉄が観察され、写真背面の全面には崩れた短冊状のファイヤライトが観察される。やや急速に冷却された組織で、製錬滓から精錬鍛 冶滓にみられる組織である。

X線回折:回折チャートを29頁に示す。回折鉱物には、ファイヤライト(Fayalite:Fe₂SiO₄)、マグ ネタイト(Magnetite:Fe₃O₄)、ウスタイト(Wustite:FeO)および金属鉄(Iron:α-Fe)が同定された。 顕微鏡組織の観察結果と一致している。

EPMA 観察: EPMA の2次電子像写真と各元素(Fe, O, Si, Ti, Al, Ca, Mg)のカラーマッピング結果を33頁に示す。EPMA の2次電子像写真は、顕微鏡ミクロ組織写真(23頁下)を反転した状態で

観察される。写真の1視野は、横200µm、縦140µの範囲を観察している。主要な鉱物と見られるフ ァイヤライトには、構成元素(Fe, Si, O)が検出されている。写真中央部の多角形状の組織にはウル ボスピネルの構成元素(Fe, Ti, O)が検出され、ガラス質滓には、Si, Mg, Al, Ca, Oが溶解している。 基本的には顕微鏡組織から判定される構成元素が検出され、ほぼ一致している。

化学分析:鉄滓の化学成分分析の結果を表2に示す。全鉄47.9%に対して、ウスタイトは55.8%、 ヘマタイトは6.0%で、Fe₂O₃と FeO の比率は10:90で、シリカ22.2%では、平衡状態図のウスタイト とファイヤライトの境界領域に近いと見られる。

滓中成分の指標となる造滓成分は32.6%と高い。砂鉄原料に含まれていたと考えられる二酸化チタンは3.8%含まれるので、砂鉄系鉄滓(TiO₂≥1.0%)と推察される。

一方、本資料の製造工程の位置づけとして、図1~3に示す。本資料は、砂鉄系精錬鍛冶滓のグル ープに属していると見られる。二酸化チタン成分が3.8%とやや高く、造滓成分が32%と高いので、 製錬工程から精錬鍛冶工程の初期に生成した鉄滓と推察される。

したがって、本資料は、①製鉄工程の精錬鍛冶工程で生成した鉄滓で、②砂鉄系精錬鍛冶滓と推定 される。

資料番号4 鉄滓(付着滓)、着磁力:微弱、MC:無

外観:外観写真を17頁に示す。長さ30mm×幅44mm×厚さ0.9mm、重量7.5g。片面は被熱され黒色を 帯びて細かく発泡している。反対側面には細かな薄茶色の土(胎土)が全面に付着している。炉壁材 に鉄滓が付着した鉄滓に見える資料である。弱い着磁はあるが、MC反応はない。比較的均質な試料 である。

顕微鏡組織:鉄滓の組織写真を24頁に示す。写真には結晶組織を示さないガラス質滓(胎土組織) と一部針状の結晶組織を示している。耐火材と鉄滓が溶融した付着滓にみられる組織である。

X線回折:回折チャートを29頁に示す。回折鉱物には、シリカ(Quartz:SiO₂)、ファイヤライト(Fayalite:Fe₂SiO₄)、ウルボスピネル (Ulvospinel:Fe₂TiO₄)、アノーサイト (Anorthite:CaAl₂Si₂O₈)、マグ ネタイト (Magnetite:Fe₃O₄)、ウスタイト (Wustite:FeO) および金属鉄 (Iron: α -Fe) が同定された。 シリカとアノーサイトは胎土成分で、ファイヤライトとウルボスピネルはチタン含有の酸化鉄成分で ある。すなわち、二酸化チタンを含む砂鉄と炉壁材が溶融生成した鉄滓 (付着滓) と推察される。

化学分析:鉄滓の化学成分分析の結果を表2に示す。全鉄18.3%に対して、ウスタイトは14.9%、 ヘマタイトは9.4%で、Fe₂O₃と FeO の比率は39:61で、シリカ52.3%では、平衡状態図のシリカ相の 領域に近いと見られる。

滓中成分の指標となる造滓成分は75.1%と高い。砂鉄原料に含まれていたと考えられる二酸化チタンは1.35%含まれるので、砂鉄系鉄滓(TiO₂≥1.0%)と結合していると推察される。

一方、本資料の製造工程の位置づけとして、図1~3に示す。本資料は、砂鉄系精錬鍛冶滓のグル ープに属していると見られる。二酸化チタン成分が1.35%で、造滓成分が75.1%含まれるので、精錬 鍛冶工程で生成した鉄滓と推察される。資料中にはウルボスピネルがX線回折で検出されているの で、始発原料の砂鉄にはやや高い二酸化チタン(TiO₂)が含まれていたと推察される。

したがって、本資料は、①精錬鍛冶工程で鉄滓と耐火材が溶融生成した鉄滓で、②付着滓(ガラス 質滓)と推定される。

資料番号 5 鉄滓(砂鉄系精錬鍛冶滓、含付着滓)、着磁力:弱、MC:無

外観:外観写真を18頁に示す。長さ103mm×幅125mm×厚さ41mm、重量306.9g。5片に割れた資料を 樹脂で接着した椀型鍛冶滓である。椀曲した下面は水酸化鉄の黄褐色を呈し、上面側は表面溶融して おり、やや中央が窪んでいる。割欠面から発泡していることが観察される。上面の半分は黄褐色で、 残りの半分は黒色を呈している。

顕微鏡組織:鉄滓の組織写真を25頁に示す。写真の前面には樹枝状のマグネタイトまたはウスタイトと四角形状のマグネタイトが僅かに観察され、写真背面に崩れた短冊状のファイヤライトとその間隙にガラス質滓が観察される。製錬滓から精錬鍛冶滓にみられる組織である。

X線回折:回折チャートを30頁に示す。回折鉱物には、ファイヤライト(Fayalite:Fe₂SiO₄)、ウス タイト(Wustite:FeO)、シリカ(Quartz:SiO₂)およびゲーサイト(Goethite:α-FeOOH)が同定され た。顕微鏡組織の観察結果とほぼ一致している。

化学分析:鉄滓の化学成分分析の結果を表2に示す。全鉄42.3%に対して、ウスタイトは47.9%、 ヘマタイトは7.1%で、Fe₂O₃と FeO の比率は13:87で、シリカ31.5%では、平衡状態図のファイヤラ イトの領域に近いと見られる。

滓中成分の指標となる造滓成分は45.6%と高い。砂鉄原料に含まれていたと考えられる二酸化チタンは0.33%と低いので、砂鉄系鉄滓と判断できない。造滓成分が45.6%含まれるので、精錬鍛冶工程で鉄滓と耐火材とから溶融生成した鉄滓と推察される。

一方、本資料の製造工程の位置づけとして、図1~3に示す。本資料は、鉱石系製錬滓のグループ に属していると見られるが、資料中の二酸化チタン含有量が低いので、始発原料として砂鉄系とも鉱 石系とも判断できない。火点付近で温度の上昇(過熱)により耐火材が鉄滓と溶融生成したものと推 察される。

したがって、本資料は、①精錬鍛冶工程で鉄滓と耐火材が溶融生成した鉄滓で、②精錬鍛冶滓(含 付着滓)と推定される。

資料番号6 鉄滓(砂鉄系精錬鍛冶滓)、着磁力:微弱、MC:無

外観:外観写真を19頁に示す。12個資料の1つ。長さ44mm×幅59mm×厚さ28mm、重量108.5g。非常 に良く溶けた鉄滓で、外観写真(Na6上)の資料下から2cm位はゆっくり凝固し、写真の上側に向け て一方向に凝固した痕跡が見られる。炉内で非常にゆっくり凝固したと思える。表面は水酸化鉄の黄 褐色の粉が付着しているが、その下は流出滓のような黒色を呈している。

顕微鏡組織:鉄滓の組織写真を26頁に示す。写真の前面には多角形の穴があいた組織のウルボスピ ネル、繭玉状や樹枝状のマグネタイトまたはウスタイトおよび僅かに金属鉄が観察され、写真背面の 全面に崩れた太い短冊状(幅100µm)のファイヤライトが観察される。すなわち、二酸化チタン含有 量がやや高い砂鉄系を始発原料とした鉄滓で、製錬滓から精錬鍛冶滓にみられる組織である。

X線回折:回折チャートを30頁に示す。回折鉱物には、ウルボスピネル(Ulvospinel:Fe₂TiO₄)、フ ァイヤライト(Fayalite:Fe₂SiO₄)、ウスタイト(Wustite:FeO)、金属鉄(Iron:α-Fe)およびゲーサ イト(Goethite:α-FeOOH)が同定された。顕微鏡組織の観察結果と一致している。

EPMA 観察: EPMA の 2 次電子像写真と各元素(Fe, O, Si, Ti, Al, Ca, Mg)のカラーマッピング結 果を34頁に示す。EPMA の 2 次電子像写真は、顕微鏡ミクロ組織写真(26頁下)を反転した状態で 観察される。写真の 1 視野は、横300µm、縦210µの範囲を観察している。主要な鉱物と見られるフ

ァイヤライトには、構成元素(Fe, Si, O)と Mg が固溶している。写真右側の多角形状組織にはウル ボスピネルの構成元素(Fe, Ti, O)が検出された。ガラス質滓には、Ca, Si, Al, O が溶解している。 ウスタイト(Fe, O)には Ti が僅かに固溶している。基本的には顕微鏡組織から判定される構成元素 が検出されが、ファイヤライトにはマグネシウム(Mg)が、ウスタイトにはチタン(Ti)が固溶元 素としてそれぞれ微弱に検出された。

化学分析:鉄滓の化学成分分析の結果を表2に示す。全鉄48.9%に対して、ウスタイトは55.4%、 ヘマタイトは7.5%で、Fe₂O₃と FeO の比率は12:88で、シリカ18.5%では、平衡状態図のウスタイト の領域に近いと見られる。

滓中成分の指標となる造滓成分は28.2%とやや高い。砂鉄原料に含まれていたと考えられる二酸化 チタンは6.4%含まれるので、砂鉄系鉄滓(TiO₂≥1.0%)と推察される。

一方、本資料の製造工程の位置づけとして、図1~3に示す。本資料は、砂鉄系精錬鍛冶滓のグル ープに属していると見られる。二酸化チタン成分が6.4%と高く、造滓成分が28%と高いので、製錬 工程から精錬鍛冶工程の初期に生成した鉄滓と推察される。

したがって、本資料は、①製鉄工程の精錬鍛冶工程で生成した鉄滓で、②砂鉄系精錬鍛冶滓と推定 される。やや二酸化チタン含有量の高い砂鉄を始発原料にしていた可能性が高い。

資料番号7 鉄滓(付着滓)、着磁力:弱、MC:無

外観:外観写真を20頁に示す。長さ39.5mm×幅46mm×厚さ18.5mm、重量23.2g。部分的に融けたような黄褐色を呈する鉄滓で、MC反応はなく、弱い着磁がある。

顕微鏡組織:鉄滓の組織写真を27頁に示す。写真には筋状の結晶組織(ファイヤライト)とガラス 質滓が混在している。耐火材と鉄滓が溶融し生成した付着滓にみられる組織である。

X線回折:回折チャートを31頁に示す。回折鉱物には、ファイヤライト(Fayalite: Fe₂SiO₄)、シリカ(Quartz: SiO₂)、マグネタイト(Magnetite: Fe₃O₄)、ウスタイト(Wustite: FeO)、クリストバライト(Cristobalite: SiO₂) およびがゲーサイト(Goethite: α -FeOOH)が同定された。クリストバライトは耐火物(胎土)成分で、ファイヤライトとマグネタイトは酸化鉄成分である。すなわち、鉄滓と炉壁材が溶融生成した鉄滓と推察される。

化学分析:鉄滓の化学成分分析の結果を表2に示す。全鉄34.0%に対して、ウスタイトは30.4%、 ヘマタイトは14.6%で、Fe₂O₃と FeO の比率は32:68で、シリカ37.0%では、平衡状態図のクリスト バライト相の領域に近いと見られる。

滓中成分の指標となる造滓成分は53.7%と高い。砂鉄原料に含まれていたと考えられる二酸化チタンは0.45%含まれるが、始発原料の判断がやや困難である。砂鉄系の可能性がある。

一方、本資料の製造工程の位置づけとして、図1~3に示す。本資料は、鉱石系製錬滓グループに 属していると見られるが、造滓成分が53.7%含まれるので、精錬鍛冶工程で鉄滓と耐火材が溶融生成 した鉄滓と推察される。

したがって、本資料は、①精錬鍛冶工程で鉄滓と耐火材が溶融生成した鉄滓で、②付着滓(ガラス 質滓)と推定される。

4. まとめ

本調査は鉄滓7資料である。化学成分分析、顕微鏡ミクロ組織、X線回折および EPMA 観察の結果からまとめる。

- (1) 資料Na1~Na3および資料Na6は、二酸化チタンを含有する砂鉄系のチタン磁鉄鉱を始発原 料とした製鉄工程の精錬鍛冶工程において生成した鉄滓と推定される。
- (2) 顕微鏡ミクロ組織観察から、資料No1は精錬鍛冶工程の中期に、資料No2は後期に、資料No3 と資料No6は製錬工程の後期から精錬鍛冶工程の初期にかけてそれぞれ生成した鉄滓と推察され る。EPMA 観察では、鉄滓のファイヤライト(Fayalite)にはマグネシウム(Mg)が、ウスタイ ト(Wustite)にはチタン(Ti)がそれぞれ固溶し、微弱検出された。
- (3) 資料No4, No 5 およびNo 7 は、鉄滓と耐火材(胎土)が溶融生成した付着滓(ガラス質滓)と 推定される。

5. 参考文献

- 1) 天辰正義:出土鉄滓の化学成分評価による製鉄工程の分類、
 鉄と鋼, Vol.91 (2005), No1, p47 [日本鉄鋼協会]
 天辰・穴澤・平井・藤尾編:「鉄関連遺物の分析評価研究会報告」(2005)
 [日本鉄鋼協会 社会鉄鋼工学部会 鉄の歴史フォーラム事務局:寺島慶一]
- 2) 窪田蔵郎著:『鉄の考古学』(1986) [雄山閣出版]
- 3)たたら研究会編: 『日本製鉄史論集たたら研究会創立25周年記念論集』(1994) [たたら研究会]

6. 参考

(1) 鉄滓の顕微鏡組織について

鉄滓を構成する化合物結晶には、一般的に表のような鉱物組織がある。酸化鉄(Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO)、 二酸化ケイ素(シリカ:SiO₂)、アルミナ(Al₂O₃)および二酸化チタン(TiO₂)を組み合せた化合物 (固溶体)が多く、これらは鉱物結晶は含有量にも依存するが、X線回折により検出され確認できる。 鉄滓中の低融点化合物がガラス相(非晶質)を形成することがあり、X線回折では検出されない。

表A1 鉄滓の顕微鏡鉱物組織とその観察状況

鉱物組織名(和)	鉱物名 (英)	化学式	偏光顕微鏡観察状況
ヘマタイト	Hematite	α -Fe ₂ O ₃	赤褐色~赤紫色
マーゲマイト	Maghemite	γ-Fe ₂ O ₃	赤紫色~黒紫色
マグネタイト	Magnetite	Fe ₃ O ₄	白青色、四角または多角盤状
ウスタイト	Wustite	FeO	灰白色、繭玉状または樹枝状
ファイヤライト	Fayalite	$2 \text{ FeO} \cdot \text{SiO}_2$	薄い青灰色、短冊状の長い結晶
ウルボスピネル	Ulvospinel	$2 \text{ FeO} \cdot \text{TiO}_2$	白色、四角~角形板状結晶
イルメナイト	Ilmenite	FeO · TiO ₂	白色、針状・棒状の長い結晶
シュードブルッカイト	Pseudobrookite	FeO $\cdot 2$ TiO ₂	白色、針状の結晶
ハーシナイト	Hercynite	FeO · Al ₂ O ₃	ウスタイト中に析出、ごま粒状。
ゲーサイト	Goethite	α-FeOOH	白~黄色、リング状が多い。
金属鉄	Metallic iron	α-Fe	白色で光沢がある。

(2) 鉄滓の平衡状態図



FeO-Fe₂O₃-SiO₂系状態図(by Osborn and Muan): Slag Atlas 〔ドイツ鉄鋼協会〕(1981) [Verlag Stahleisen〕Düsseldorf,Fig. 106, p, 76

7. 図表・写真

・調査資料と調査項目

表1 調査資料と調査項目(任海宮田遺跡出土資料)

資料 No.	資料種別 出土地点 出土遺構	重量 g	着 磁 力	M C 反応	外観写真	化学成分	組織写真	X 線回 折	E P M A
1	鉄滓 X104Y427 A1-SI09	209.4	弱	無	0	0	0	0	0
2	鉄滓 A1-SI02 (一)	7.8	弱弱	無	0	0	0		
3	鉄滓 X88Y410 A4-SD23	32.5	微弱	無	0	0	0	0	0
4	鉄滓 X78Y406(上層) A4-SD164	7.5	微弱	無	0	0	0	0	
5	鉄滓 X78Y409 A4-SD164 (上層他 9)	306.9	弱	無	0	0	0	0	
6	鉄滓 X79Y408(下層) A4-SD164	108.5	微弱	無	0	0	0	0	0
7	鉄滓 A4-SI24 (-)	23.2	弱	無	0	0	0	0	

註(1) 資料番号、出土遺構、資料種別は提供の記載資料による。

(2) ○は、観察・測定調査の実施項目を示す。

(3) MC 反応とは、メタルチェッカー(金属探知機)による残存金属の有無を示す。

・鉄滓資料の化学成分分析

表2 鉄滓の化学成分分析結果 (%)

資料	T D	M.E.	E-O	E. O	<u> </u>	41.0	C - O	M-0		V O	比率(%)		
No.	1. Fe	M. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	S1O ₂	AI_2O_3	CaO	MgO	INa ₂ O	K ₂ U	Fe ₂ O ₃	FeO	
1	56.6	0.17	63.9	9.66	15.4	3.47	1.24	1.05	0.20	0.55	5 13.1	86.9	
2	60.0	0.28	64.6	13.6	12.7	3.61	0.96	0.52	0.19	0.38	3 17.4	82.6	
3	47.9	0.30	55.8	6.04	22.2	5.29	2.30	1.27	0.41	1.15	5 9.8	90.2	
4	18.3	0.16	14.9	9.38	52.3	12.2	3.28	1.49	2.28	3.53	3 38.6	61.4	
5	42.3	0.10	47.9	7.10	31.5	6.79	2.93	0.88	1.24	2.27	7 12.9	87.1	
6	48.9	0.56	55.4	7.54	18.5	4.74	2.19	1.50	0.31	0.93	3 12.0	88.0	
7	34.0	0.17	30.4	14.6	37.0	9.61	2.82	1.05	0.92	2.32	2 32.4	67.6	
資料 No.	TiO ₂	MnO	P_2O_5	Со	C.W.	С	V	Cu	TiO ₂ /T.Fe MnO,		MnO/TiO ₂	造滓成分 %	
1	2.30	0.15	0.422	0.007	0.77	0.02	0.051	0.003	0.04	0.041		21.9	
2	1.14	0.08	0.430	0.002	1.00	0.10	0.036	0.001	0.0	19	0.070	18.4	
3	3.81	0.23	0.509	0.005	0.63	0.04	0.110	0.002	0.08	80	0.060	32.6	
4	1.35	0.15	0.396	0.005	0.89	0.07	0.053	0.002	0.0	74	0.111	75.1	
5	0.33	0.09	0.326	0.008	0.50	0.01	0.006	0.004	0.0	08	0.273	45.6	
6	6.44	0.37	0.589	0.010	0.48	0.01	0.130	0.003	0.1	32	0.057	28.2	
7	0.45	0.07	0.247	0.004	1.55	0.17	0.008	0.006	0.0	0.013 0.1		53.7	

C.W.=化合水、造滓成分=SiO₂+Al₂O₃+CaO+MgO+Na₂O+K₂O

・X 線回折

表3 鉄滓のX線回折鉱物と製造工程の分類

資料No.	資料の種別	X 線回折鉱物	製造工程の分類				
1	鉄滓	W, F, M, Go	砂鉄系精錬鍛冶滓(中期)				
2	鉄滓	W, F, M, Fe, Go	砂鉄系精錬鍛冶滓(後期)				
3	鉄滓	F, M, W, Fe	砂鉄系精錬鍛冶滓(初期)				
4	鉄滓	Q, F, U, An, M, W, Fe	付着滓				
5	鉄滓	F, W, Q, Go	精錬鍛冶滓(含付着滓)				
6	鉄滓	U, F, W, Fe, Go	砂鉄系精錬鍛冶滓(初期)				
7	鉄滓	F, Q, M, W, Cb, Go	付着滓				

鉱物記号:W(ウスタイト:Wustite-FeO),M(マグネタイト:Magnetite-Fe₃O₄), F(ファイヤライト:Fayalite-Fe₂SiO₄),U(ウルボスピネル:Ulvospinel-2FeO・TiO₂), Go(ゲーサイト:Goethite-αFeOOH),Fe(鉄:Iron-αFe),Q(シリカ:Quartz-SiO₂), An(アノーサイト:Anorthite-CaAl₂Si₂O₈),Cb(クリストバライト:Cristobalite-SiO₂) ・製造工程上の鉄滓分類

04600 60











写真 任海宮田遺跡 資料No.1 不明滓の外観





写真 任海宮田遺跡 資料No.2 不明滓の外観





写真 任海宮田遺跡 資料No.3 鉄滓の外観





写真 任海宮田遺跡 資料No.4 鉄滓の外観





写真 任海宮田遺跡 資料No.5 鉄滓の外観





写真 任海宮田遺跡 資料No.6 鉄滓の外観





写真 任海宮田遺跡 資料№.7 鉄滓の外観



×100 1 cm : 100µm



×400 1 cm : 25µm

写真 任海宮田遺跡 資料No.1 鉄滓の顕微鏡ミクロ組織



×100 1 cm : 100µm



×400 1 cm : 25µm

写真 任海宮田遺跡 資料No.2 鉄滓の顕微鏡ミクロ組織



×100 1 cm : 100µm



×400 1 cm : 25µm

写真 任海宮田遺跡 資料No.3 鉄滓の顕微鏡ミクロ組織



×100 1 cm : 100µm



×400 1 cm : 25µm

写真 任海宮田遺跡 資料No.4 鉄滓の顕微鏡ミクロ組織



×100 1 cm : 100µm



×400 1 cm : 25µm

写真 任海宮田遺跡 資料No.5 鉄滓の顕微鏡ミクロ組織



×100 1 cm : 100µm



 $\times 400$ 1 cm : 25 μ m

写真 任海宮田遺跡 資料No.6 鉄滓の顕微鏡ミクロ組織



×100 1 cm : 100µm



 $\times 400$ 1 cm : 25 μ m

写真 任海宮田遺跡 資料No.7 鉄滓の顕微鏡ミクロ組織

・X 線回折

任海宮田遺跡資料No.1



任海宮田遺跡資料No.2



任海宮田遺跡資料No.3



任海宮田遺跡資料No.4



任海宮田遺跡資料No.5



任海宮田遺跡資料No.6



任海宮田遺跡資料No.7




写真 任海宮田遺跡 資料No.1 鉄滓の EPMA 像



写真 任海宮田遺跡 資料No.3 鉄滓の EPMA 像

・EPMA 観察(任海宮田遺跡 資料No.6)



写真 任海宮田遺跡 資料No.6 鉄滓の EPMA 像

任海宮田遺跡(富山)調査試料:分析試料(切断)採取位置



試験:化学分析、ミクロ、XRD、EPMA



試験:化学分析、ミクロ、XRD



試験:化学分析、ミクロ、XRD、EPMA





試験:化学分析、ミクロ、XRD



試験:化学分析、ミクロ、XRD、EPMA



試験:化学分析、ミクロ、XRD

Ⅱ 富山市任海宮田遺跡出土漆器の科学分析

漆器文化財科学研究所 四柳 嘉章

I. 分析の方法

漆器は階層や価格に応じた各種の製品が生産され、その品質が考古学的には所有階層復元の手がか りとなる。この品質差を材料や技術的側面から評価する場合、肉眼による表面観察では使用や廃棄後 の劣化を含めた表面の塗りと加飾部分でしか判断できず、それも専門的な経験に左右される。しかし 漆器本来の耐久・堅牢性は塗装工程にあり、この塗膜の下に隠された情報は、塗膜(構造)分析によ って引き出される。

塗膜分析は漆器の内外面数箇所から数mmの塗膜片を採取し実体顕微鏡で観察した後、ポリエステル 系樹脂に包埋後その断面を研磨のうえプレパラートに接着し、さらに研磨を加えて(#100~3000)金 属・偏光顕微鏡で観察する方法である。サンプルである手板試料と比較検討しながら塗装工程や下地 材料の同定を行うが、これによって表面観察ではわからない時代的地域的な特色や製品の品質が把握 できるので、遺跡における所有階層の推定や製品の流通問題にも迫ることができる。塗料及び下地膠 着剤の分析は、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を、赤色顔料や蒔絵材料の分析にはエネルギー分 散型蛍光 X 線分析をおこなった¹⁾。

なお、本稿で用いる用語については基本的には漆工用語に従うこととし、意味が曖昧で誤解をまね くものについては、以下のように規定して使用する。

①赤色漆

赤色の主な顔料である朱(HgS) やベンガラ(Fe₂O₃)が未同定の場合には「赤色漆(未同定)」と 最初に断って使用し、同定済みは「赤色(朱)漆」「朱漆」「ベンガラ漆」などと表記する。よく使わ れる「赤漆(あかうるし)」は「赤漆(せきしつ)」(木地を蘇芳で染め透漆を施したもの)との混同 をさけるために用いない。内外面とも赤色漆の場合は、未同定は「総赤色(未同定)漆」、同定ずみ の場合は「総赤色(朱)漆」、あるいは慣例による「総(惣)朱」「皆朱」「朱漆器」などを用いる。 ②黒色漆と黒色系漆

黒色の顔料である炭素粒子(油煙・松煙)や鉄系化合物粒子などを含むものを「黒色漆」、まぎら わしいが黒色顔料を含まないものを「黒色系漆」として区別する。なぜならば「黒色系漆」において は、黒色顔料を含まずとも漆自体の表層が茶黒色に変質し、さらに下地色を反射して肉眼では黒色に 見えるからである。近年の筆者の調査では古代以来こうした方法が一般的と考えられるので、技術や 材料科学の上からも両者の区別が必要となっている。未同定の場合は、はじめに「黒色漆(未同定)」 とことわる。内外面とも黒色漆の場合は「総黒色漆」、同じく黒色系は「総黒色系漆」(いわゆる「総 黒」は両者を含んだもの)、内面赤色外面黒色は「内赤外黒色漆」、同じく「内赤外黒色系漆」とする。 赤色顔料が同定されている場合は「内朱外黒色漆」あるいは「内赤(ベンガラ)外黒色漆」などと呼 称する。

③下地の分類-漆下地と渋下地

一般の粗い鉱物粒子を用いたものは「地の粉漆下地」、珪藻土使用は「珪藻土漆下地」、より細かい 砥の粉類似は「サビ漆下地」、膠使用は「地の粉またはサビ膠下地」、炭粉は漆を用いたものは「炭粉 漆下地」、柿渋を用いたものは「炭粉渋下地」とする。

Ⅱ. 分析結果

塗膜分析を行った漆製品は2点で、1点につき内外面各2点の試料を作成し平均値を算出した。したがって必ずしも図版のスケールとは一致しない。赤色漆の色調表現はマンセル値によるもので、「4R 4/11」とあるものは、4Rは色相で、4/11は明度/彩度である。下地の炭粉粒子は下記のように3分類する。

細粒…破砕工程が中粒炭粉より細かく炭粉粒子は均一で、針葉樹などの木口組織を全くとどめないもの。 中粒…炭粉粒子は1~2µm×5~10µm 程度の針状粒子と長径5µm 前後の多角形粒子などからな

り、針葉樹などの木口組織は一部にしか認められないもの。

粗粒…破砕工程が粗く針葉樹などの木口組織を各所にとどめるもの。炭粉粒子は不均一で各種形状のものを含み、長径30um 前後の針状ないし棒状粒子を含むことが多い。

以下、木胎(木地)から順に番号(①~)を付して説明する。

塗膜分析

◇No.1 (資料番号002、A13区・SK13、図面145) 蓋

器形·表面観察

総黒色系の蓋で、ツマミと口縁部を欠いている。やや厚手の木地で、塗膜は光沢がある。蓋内面に ベンガラ漆による「シ」の銘がある。広葉樹のヨコ木取り(柾目)。

塗膜分析

内面①炭粉渋下地層。層厚24~100µm。炭粉粒子は中粒。欠損部分から上層の漆液がしみこんでいる。②漆層。層厚37µm 前後。

外面①炭粉渋下地層。層厚24~73µm。炭粉粒子は中粒。②漆層。層厚20µm 前後。表層10µm 前後 が変質。

◇No.2 (資料番号004、A16区・SK12、図面145) 椀 (内面赤色)

器形·表面観察

内湾ぎみにゆるやかに立ち上がる内面赤色外面黒色系椀の小片。内面の赤色は赤錆色で、マンセル 値は9R 3.5/8.5。木地はやや厚手で、塗膜の光沢はあまりない。広葉樹のヨコ木取り(柾目)。 塗膜分析

内面①炭粉渋下地層。層厚44~74µm。表層 4 µm 前後が分離。炭粉粒子は中粒。②赤色(ベンガラ) 漆層。層厚24~32µm。ベンガラ粒子は長径0.5µm 以下の微粒子。

外面①炭粉渋下地層。層厚17~42µm。部分的に2層となっている。炭粉粒子は中粒。②漆層。層 厚49µm 前後。表層10µm が変質。

赤外分光分析(図1・2)

分光学(Spectroscopy)は「光と物質との相互作用によって生じる光の強度やエネルギー変化を調べる学問」²⁾と定義され、固有の振動をしている分子に波長を連続的に変化させて赤外線を照射してゆくと、分子の固有振動と同じ周波数の赤外線が吸収され、分子構造に応じたスペクトルが得られる。 このスペクトルから分子構造を解析する方法を赤外線吸収スペクトル法(Infrared Absorption Spectroscopy)という³⁾。

漆塗膜や膠着剤の分析にはフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を用いる。赤外光は近赤外 (波数14000

~4000cm⁻¹、波長700nm~2.5µm)、普通赤外(波数4000~400cm⁻¹、波長2.5~25µm)、遠赤外(波数 400~10cm⁻¹、波長25µm~1mm)に分けられるが、ここでは普通赤外光を用いる。波数は1cm当たり の波の数で、振動数を光速度で割ったものであり、波長の逆数である。

FT-IR は普通赤外の場合は波数4000~400cm⁻¹の光を2つの光束に分割し、1つは固定し(固定鏡)、 他方の光路長は可動ミラー(可動鏡)を用いて変化させる。つまり干渉計から位相の異なる光が出る わけで、2つの光束間の距離が変化すると干渉の結果、加え合わさった部分と差し引かれた部分の系 列が生ずることによって強度の変化が起こる。すなわち干渉図形が得られる。フーリエ変換という数 学的操作を行うと、干渉図形は時間領域から振動数領域のスペクトル点の1つに変換される。ピスト ンの長さを連続的に変化させ、ミラーBの位置を調節し、光束Bの光路を変化させる。この変化さ せた各点において、つぎつぎとフーリエ変換を行うと完全な赤外線吸収スペクトルが得られる⁴⁰。こ のようにして得られたスペクトルをあらかじめ得られている基準のスペクトルと比較することによっ て、塗装液(膠着剤)の同定ができる。試料は2mgを採取しKBr(臭化カリウム)100mgをメノウ鉢 で磨り潰して、これを錠剤成形器で加圧成形したものを用いた(錠剤法)。測定条件は分解能4cm⁻¹、 積算回数16、アポダイゼーション関数 Cosine。図1・2はその赤外線吸収スペクトル(ノーマライ ズ)で、縦軸は吸光度(Abs)、横軸は波数(カイザー)である(測定機器は日本分光製 FT-IR420)。

図1は上塗りの赤色漆・黒色系漆塗膜の赤外線吸収スペクトルで、精製漆塗膜の基準データ(①、 岩手県浄法寺産、1992年作製)を重ねたものである。赤色漆はNo2椀の2箇所のデータ(③④)、黒 色系漆はNo1蓋の外面である。No1は基準データと比較すると、単独の吸収である1465cm⁻¹(活性メ チレン基)、1375cm⁻¹がつながってブロードなものとなっていることを除けば、2925cm⁻¹(炭化水素の 非対象伸縮振動)、2850cm⁻¹(炭化水素の対称伸縮振動)、1720~1710cm⁻¹(カルボニル基)、1650~1630 cm⁻¹(糖タンパク)、1280cm⁻¹(フェノール性)、1070~1030cm⁻¹(ゴム質)の一致からみて漆の同定 要素を満たしている。

図2(ノーマライズ)はNo1(②)・2(③)の下地と基準データの炭粉渋下地(④)と松煙(①) の吸収を重ねた。No1・2のデータは松煙粒子の吸収とほぼ一致していることがわかる。出土漆器で は柿渋は炭粉と混ぜた場合、漆とちがってそれ自体の吸収が劣化のため大変弱く、指紋領域(1500~ 650cm⁻¹)においては松煙の吸収が顕著に現れ、柿渋単体時のようなシャープな吸収がみられること はあまりない。側鎖がほとんどないために2925cm⁻¹、2850cm⁻¹の吸収は弱い。したがって漆や膠の吸 収を示さないものは、顕微鏡観察と総合判断して柿渋とみて大過ないと考えている。

蛍光X線分析(図3)

蛍光 X 線分析は試料に X 線を当てると、元素特有の X 線(特性 X 線ないし固有 X 線)が発生(放 出)する。この波長と強度を測定することによって元素の定性や定量分析を行う方法である。

分析対象:No.2内面の赤色顔料

使用機器: PANalytical/PW4025、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置。

使用管球:Rhターゲット9W。

検出器 : 高分解能電子冷却 Si 半導体検出器。

測定条件: 30kV、20µA、フィルター Kapton、100sec。

測定室雰囲気:大気。測定部径は1 mm。サンプルカップに入れて測定。

測定結果:重元素である Fe のピークが強く出ており(Fe には漆からのものも含まれる)、赤色顔料



図2 赤外線吸収スペクトル(下地)







はベンガラ(Fe₂O₃)と判断される。

Ⅲ. おわりに

以上は神通川東岸に位置する富山市任海宮田遺跡 A13・16区出土漆器の分析結果である。任海宮田 遺跡および周辺遺跡では古代集落の展開が顕著だが、中・近世においても同様の展開をみせている。 対岸の富山県婦中町には、中名V遺跡、中名VI遺跡、砂子田遺跡、道場I遺跡、道場II遺跡、持田II 遺跡、持田II遺跡などをはじめ、多数の中・近世村落が点在し、近世的な村落形成を探るうえで極め て重要である。

今回の漆器は2点なので特徴を抽出し比較検討できる状況にないが、No1は渋下地だが上塗漆塗膜 に光沢があり、器形からみて明治以降の可能性がある。No2は小片であるため時期決定は困難で、中 世後半から近世にかけて、同様の渋下地漆器が存在する。内面の赤色漆の顔料はベンガラであること から普及型漆器である。

註

- 1)四柳嘉章「考古資料の修復と文化財科学-福井県家久遺跡・礫槨墓出土漆器の事例から」『國學院大學博物館学紀要』第27号 國學院大學博物館学研究室、2003
- 2) 尾崎幸洋『分光学への招待』産業図書、1997
- 3) 山田富貴子「赤外線吸収スペクトル法」『機器分析のてびき』化学同人、1988
- 4) SILVERSTEIN・WEBSTER、荒木峻・益子洋一郎ほか訳『有機化合物のスペクトルによる同定法 —MS、IR、NMRの併用 第6版』東京化学同人、1999





図4 分析漆器実測図

任海宮田 図版 1 漆器塗膜層断面の顕微鏡写真



内面 No. 1

 $\times 520$



内面 No. 1

 $\times 260$



No.2 内面

- $\times 260$
- 内面 No. 2

反射光×260



No.2 外面

写 真



任海宮田遺跡航空写真(1964年撮影)



任海宮田遺跡航空写真(1987年撮影)



任海宮田遺跡 A1 地区中世面 1. 全景(南から) 2. 全景(東から)



任海宮田遺跡A1地区中世面1. SII1付近ブロック(北東から) 2. X103Y425付近ブロック(東から)



任海宮田遺跡A1地区中世面 1. SB01付近ブロック(北から) 2. SB01付近ブロック(東から)

写真006





任海宮田遺跡 A1 地区中世面 1. SB03・05付近ブロック(南東から) 2. SB07付近ブロック(北から)



任海宮田遺跡 A1 地区中世面1. SD002付近ブロック(東から) 2. SD013付近ブロック(東から)



任海宮田遺跡 A1 地区中世面 1. SD016付近ブロック(北から) 2. SK066・113付近ブロック(北から)





任海宮田遺跡 A1 地区古代面1. 南側ブロック(北から) 2. 南側ブロック(北東から)



任海宮田遺跡 A1 地区古代面1. 北側ブロック(南から) 2. 南側ブロック(北から)



任海宮田遺跡A1地区古代面 1. SI08・09付近ブロック(北東から) 2. SI11付近ブロック(北東から)



任海宮田遺跡 A1 地区古代面1. SI03・04付近ブロック(北から)2. SI02付近ブロック(北から)



任海宮田遺跡 A1 地区古代面1. SI10付近ブロック(南東から) 2. SI08付近ブロック(東から)



任海宮田遺跡 A1 地区古代面1. X95Y425付近ブロック(北から) 2. X90Y430付近ブロック(北から)



任海宮田遺跡 A1 地区古代面 1. SI09遺物出土状況(西から) 2. SI09(西から)



任海宮田遺跡 A1 地区古代面1. SI01・02(北西から) 2. SI01・02(南西から)



任海宮田遺跡 A1 地区古代面1. SI13(南から) 2. SI13カマド(西から)



任海宮田遺跡 A1 地区古代面1. SI05・06(北から) 2. SI05カマド(北から)



任海宮田遺跡 A1 地区古代面1. SI06(北から)2. SI06カマド(北から)



任海宮田遺跡 A1 地区古代面 1. SI08遺物出土状況(南から) 2. SI08(南から)



任海宮田遺跡A1地区古代面1. SII1遺物出土状況(西から) 2. SII1カマド(西から)





任海宮田遺跡 A1 地区古代面 1. SI03・04遺物出土状況(南から) 2. SI03・04(南から)


任海宮田遺跡 A1 地区古代面1. SI03遺物出土状況(東から) 2. SI03(東から)