

第V章 菊之池 A 遺跡 SK13 土坑から出土した棒状鉄製品の剥離片の自然科学分析

福岡大学理学部化学科 市川 慎太郎 松木 麻里花 栗崎 敏

1 はじめに

熊本県菊池市大林寺に所在する菊之池 A 遺跡 SK13 土坑から棒状鉄製品が出土した。この棒状鉄製品の保存処理時に剥離した破片および表面に付着していた錆と土の混合物を自然科学的に分析した。本稿では、X 線回折分析で試料に含まれている結晶を明らかにした後、蛍光 X 線分析で化学組成を定量した。

2 試料

試料は、菊之池 A 遺跡 SK13 土坑から出土した棒状鉄製品の剥離片である。写真を図 1 に示す。この剥離片の中から比較的大きなものを選別し試料 No. 1～4 とし、細かい破片をいくつか集めたものを試料 No. 5 とした。さらに、棒状鉄製品の内側から剥離したものを試料 No. 6 とした。他方、棒状鉄製品に付着していた錆と土の混合物を試料 No. 7 とした。

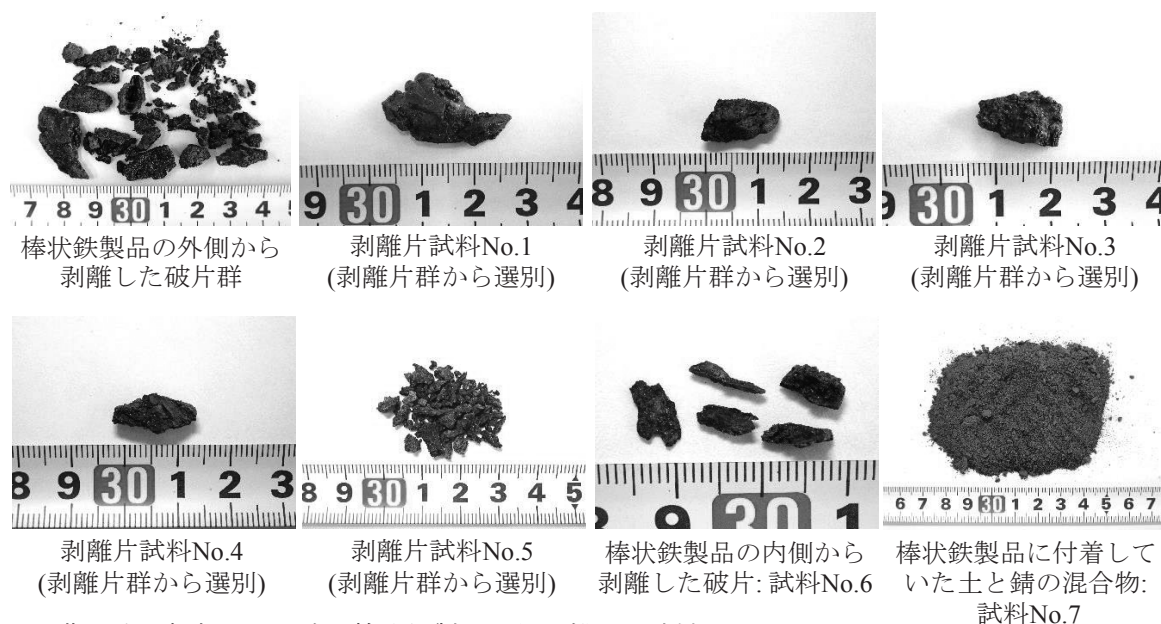


図1 菊之池A遺跡SK13土坑の棒状鉄製品から剥離した試料

3 実験

3.1 試料調製

棒状鉄製品の剥離片試料 No. 1～6 は、表面をアセトン、エタノールの順に洗浄した後、室温で乾燥した。乾燥した試料片をアルミナ製の乳鉢および乳棒で、指先に粒子感がなくなるまで粉碎・混合した。他方、十分に量のあつる試料 No. 7 の粉碎には、遊星型ボールミル (Pulverisette 6, Fritsch) を用いた。全量 21.57g のうちの 10.63 g をタングステンカーバイド製の容器に移し、10mm 径のタングステンカーバイド製のボール 10 個とともに、300 rpm で 15 分間粉碎した。

3.2 X 線回折分析

X 線回折装置には、Rigaku SmartLab を用いた。X 線管球には Cu を用い、管電圧 40kV、管電流 30mA で動作させた。平行ビーム光学系を用いて、走査範囲を $5-85^{\circ}$ (2θ)、ステップ幅を 0.01° として、1.0 秒間/step で測定した。測定の際は、試料粉末を Si 無反射試料板 (充填部 20mm $\times$ 18mm $\times$ 0.2mm) に充填した。各 X 線回折パターンの帰属には、International Centre for Diffraction Data (ICDD) 発行の結晶構造データベース PDF- 2 (release 2010) を登録した統合粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL2 (Rigaku) を用いた。

菊之池A遺跡

3.3 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析には、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 Rigaku NEX DE を用いた。X 線管球のターゲットは Ag である。低エネルギー領域 (0-3.0keV) では 6.5kV, 中エネルギー領域 (3.0-16.0keV) では 35.0kV, 高エネルギー領域 (15.0-50.0keV) では 60kV で動作し、電流値は試料に応じてソフトウェアが選択した。各エネルギー領域の計数時間は 100 秒間である。測定径を 10mm とし、ヘリウム雰囲気下 (300mL min^{-1}) で測定した。

蛍光 X 線分析に際して、前述の粉末試料でルースパウダー (市川・中村 2015) を調製した。測定面として片面に厚さ $4\mu\text{m}$ のプロレン膜を張ったポリエチレン製の容器 (Rigaku, CH3115) に、試料を充填してルースパウダーとした。1 回の測定ごとに試料を詰め替えて、1 つの試料につき 5 回の測定を実施した。

定量値は、装置付属のソフトウェアによるファンダメンタル・パラメーター (FP) 法で算出した。この定量法は、化学組成、元素の物理定数および測定条件に基づいて、その蛍光 X 線強度を理論的に計算できることを利用し、未知試料の蛍光 X 線強度からその化学組成を算出する方法である。FP 法では、選択した定量成分の合計濃度を 100% として計算する。ここでは、標準物質を用いない standardless-FP 法を用いた。この方法は特定の標準物質による装置感度較正が不要であるうえに、種々の補正を自動で行うことができるので、検量線法と比較すると簡便な手法である。

4 結果と考察

4.1 結晶構造の分析

各試料の X 線回折パターンを図 2 に示す。なお、この図には、ピークの帰属に用いた粉末回折データファイルの回折線も記載した。鉱物名に併記した 9 桁の数字は、そのカード番号である。各回折パターンによると、No. 1 と No. 2 には磁鉄鉱 ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}$, magnetite)、磁赤鉄鉱 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemite)、赤鉄鉱 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematite) および針鉄鉱 ($\alpha\text{-FeO(OH)}$, goethite)、No. 3 には針鉄鉱、No. 4 には針鉄鉱および石英 (SiO_2 , quartz)、No. 5 と No. 6 には磁鉄鉱、磁赤鉄鉱、針鉄鉱、鱗鉄鉱 ($\gamma\text{-FeO(OH)}$, lepidocrocite) および石英、No. 7 には針鉄鉱および石英に由来する回折線が検出された。なお、磁鉄鉱と磁赤鉄鉱はほとんど同一箇所に回折線が現れるため、X 線回折分析で区別することができない。そこで、図 2 には磁鉄鉱と磁赤鉄鉱の両方を記載した。また、No. 7 の 25.41° (2θ) と 66.53° (2θ) の回折線は、現時点で由来が不明である。

全ての試料で検出された Fe 化合物は、金属ではなく、酸化物や水酸化物であった。PDF- 2 (カード番号 00-006-0696) によると、金属 Fe が存在している場合、 44.67° (2θ) に最強線、 82.33° (2θ) に第 2 強線、 65.02° (2θ) に第 3 強線が出現する。しかし、図 2 には、これらに該当する回折線は検出できなかった。したがって、試料中に金属 Fe は残っていない。上述した鉄の酸化物や水酸化物は、長期の埋蔵過程で棒状鉄製品が錆びて形成されたものである可能性が高い。他方、No. 4, 5, 6 および 7 には、Fe に無関係な鉱物である石英が検出された。これは、長期の埋蔵に伴う付着や錆形成の過程での取り込みが考えられる。

4.2 化学組成の分析

各試料の化学組成を蛍光 X 線分析で定量した。定量値を表 1 に示す。ここでは、地球化学試料における主成分 (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) を酸化物として濃度を算出した。前述のように、Fe は金属ではなく、酸化物や水酸化物で存在している。しかし、蛍光 X 線分析では化学状態を区別できないので、全ての Fe を Fe_2O_3 として計算した。この表には、定量値として 5 回の詰め替え測定の平均値、定量値のばらつきを示す相対標準偏差を記載した。5 回の詰め替え測定のうち 4 回以上検出できなかったものを「検出せず (Not Detected; N. D.)」と表記した。

平井 (2005, 2008) は $\log(\text{Sb}/\text{Fe})$ と $\log(\text{As}/\text{Fe})$ による Sb/As 散布図や $\log(\text{Ti}/\text{Fe})$ と $\log(\text{V}/\text{Fe})$ による Ti/V 散布図を用いて鉄製遺物の特徴を見出しており、各プロットが同一直線上に乗れば、同一の産地に由来すると推定している。そこで、剥離片試料である No. 1 ~ 6 で散布図を作成した。ただし、 TiO_2 濃度は No. 1, 2 および 6 で検出限界未満であったので、ここで作成したのは Sb/As 散布図のみである (図 3)。この散布図における No. 1 ~ 6

の傾き（各試料の $\log(\text{Sb}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ を $\log(\text{As}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ で除した値）は 1.03 ~ 1.12 であり、上述の通り、全てのプロットが概ね同一直線上に並んだ。したがって、この散布図を用いて、他の試料と比較することができれば、棒状鉄製品の起源を推定できるかもしれない。ただし、この方法が錆にどの程度有効なのかは不明なので、十分な検証が必要である。

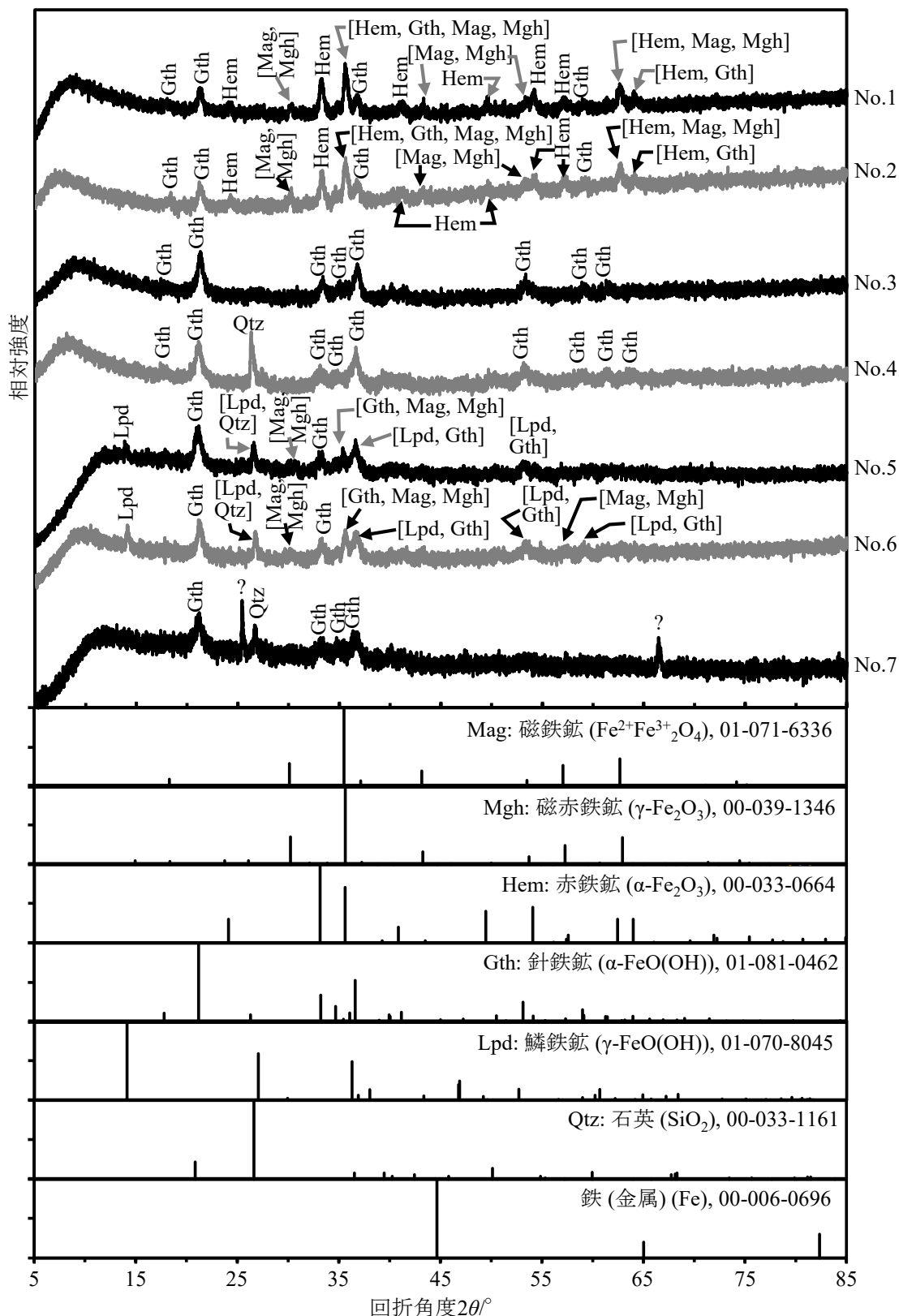


図2 剥離片試料 (No.1~6) および錆と土の混合物試料 (No.7) のX線回折パターン

表1 蛍光X線分析による剥離片試料 (No.1～6) および錆と土の混合物試料 (No.7) の化学組成

成分	単位	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
Na ₂ O	mass%	1.04 (4.8)	1.22 (4.0)	1.78 (7.2)	2.27 (5.6)	1.78 (6.3)	1.27 (5.0)	0.896 (17)
MgO	mass%	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —
Al ₂ O ₃	mass%	0.951 (0.7)	0.991 (3.0)	3.50 (2.2)	3.91 (4.6)	3.62 (1.3)	2.15 (1.8)	14.7 (14)
SiO ₂	mass%	2.10 (1.5)	2.25 (1.8)	10.1 (1.7)	21.3 (4.8)	9.57 (1.5)	5.16 (1.4)	16.2 (1.9)
P ₂ O ₅	mass%	0.070 (1.7)	0.087 (1.5)	0.103 (1.7)	0.135 (2.0)	0.165 (0.8)	0.218 (1.5)	0.300 (2.1)
K ₂ O	mass%	N.D. —	N.D. —	0.202 (2.9)	0.330 (5.6)	0.219 (4.2)	0.042 (26)	0.334 (3.6)
CaO	mass%	0.031 (7.0)	0.017 (9.3)	0.253 (2.7)	0.427 (4.8)	0.292 (6.1)	0.200 (4.7)	0.432 (2.4)
TiO ₂	mass%	N.D. —	N.D. —	0.232 (2.8)	0.329 (2.9)	0.187 (3.9)	N.D. —	0.730 (14)
MnO	mass%	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	0.021 (15)
Fe ₂ O ₃ *	mass%	95.5 (0.1)	95.2 (0.1)	83.6 (0.4)	71.0 (1.8)	83.9 (0.3)	90.6 (0.2)	65.6 (3.5)
S	μg g ⁻¹	649 (2.0)	828 (0.5)	884 (0.7)	742 (1.1)	592 (2.0)	753 (1.2)	2616 (5.7)
Cl	μg g ⁻¹	269 (5.6)	254 (8.8)	125 (9.6)	152 (20)	285 (5.5)	420 (4.1)	980 (6.6)
V	μg g ⁻¹	N.D. —	N.D. —	85.5 (7.2)	86.7 (33)	156 (5.1)	76.3 (43)	238 (2.1)
Cr	μg g ⁻¹	111 (6.7)	107 (12)	110 (5.8)	95.5 (14)	117 (7.4)	114 (12)	111 (10)
Co	μg g ⁻¹	1456 (4.4)	1306 (2.1)	1003 (1.3)	848 (7.4)	1118 (3.7)	1276 (1.9)	833 (6.4)
Ni	μg g ⁻¹	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	25.0 (26)
Cu	μg g ⁻¹	N.D. —	N.D. —	N.D. —	21.3 (13)	N.D. —	N.D. —	31.8 (11)
Zn	μg g ⁻¹	N.D. —	N.D. —	N.D. —	15.2 (25)	N.D. —	N.D. —	25.7 (19)
Ga	μg g ⁻¹	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	28.5 (8.7)	N.D. —
As	μg g ⁻¹	14.2 (21)	17.3 (12)	32.3 (10)	93.5 (6.0)	69.6 (7.0)	19.5 (8.8)	N.D. —
Br	μg g ⁻¹	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	19.5 (11)
Rb	μg g ⁻¹	20.4 (14)	20.0 (20)	34.4 (7.5)	63.3 (78)	36.2 (9.1)	19.3 (24)	43.2 (5.2)
Sr	μg g ⁻¹	10.5 (12)	9.17 (16)	39.2 (2.2)	68.1 (3.9)	49.2 (5.6)	18.1 (10)	265 (14)
Y	μg g ⁻¹	N.D. —	N.D. —	5.06 (38)	4.32 (32)	N.D. —	N.D. —	43.4 (18)
Zr	μg g ⁻¹	20.0 (8.3)	25.7 (15)	73.0 (13)	103 (6.6)	62.5 (8.8)	29.2 (9.2)	534 (15)
Sb	μg g ⁻¹	7.32 (11)	10.5 (32)	15.0 (11)	64.9 (4.8)	52.8 (3.8)	5.17 (17)	N.D. —
Ba	μg g ⁻¹	N.D. —	N.D. —	75.7 (7.4)	102 (9.5)	93.7 (6.4)	50.0 (8.4)	207 (5.0)
La	μg g ⁻¹	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	97.2 (21)
Ce	μg g ⁻¹	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	N.D. —	170 (11)

*、全てのFeをFe₂O₃として算出。(), 相対標準偏差, %. N.D., 検出せず

4. 3 才田遺跡の剥離片試料との比較

本遺跡と同様に、福岡県朝倉市に所在する才田遺跡でも棒状鉄製品が出土している。そこで、菊之池 A 遺跡の剥離片試料（6 種類）を才田遺跡のものと比較した。著者ら（2023）は、才田遺跡から出土した棒状鉄製品の剥離片試料 10 点を九州歴史資料館から提供していただき、X 線回折分析および蛍光 X 線分析を実施している。分析結果の概要を以下に示す。X 線回折分析によると、才田遺跡の剥離片試料には金属 Fe に由来する回折線は検出されなかった。他方、蛍光 X 線分析による才田遺跡の剥離片試料の化学組成は表 2 の通りである。

X 線回折分析の結果を比較すると、菊之池 A 遺跡と才田遺跡の剥離片試料には、金属 Fe が残っていなかった。すなわち、どちらの試料も元々含まれていた金属 Fe は錆びて酸化物や水酸化物に変化したと考えられる。

さらに、蛍光 X 線分析による化学組成を比較する。まず、菊之池 A 遺跡の剥離片試料で散布図を作成することができた As および Sb に着目する。図 3 に示したように、菊之池 A 遺跡の剥離片試料では、As および Sb が検出で

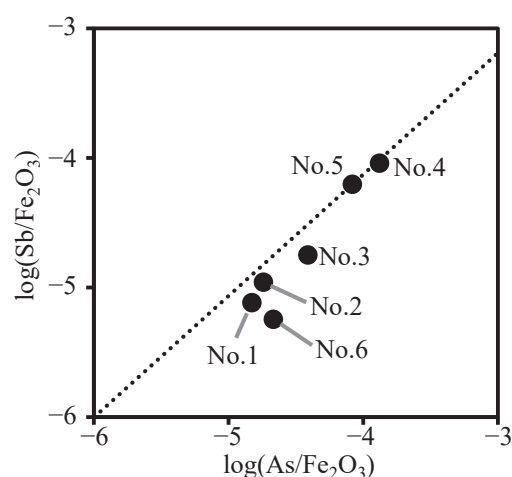


図3 剥離片試料によるSb/As散布図

表2 蛍光X線分析による才田遺跡から出土した棒状鉄製品の剥離片試料の化学組成(市川ら2023)

成分	単位	才田01		才田02		才田03		才田04		才田05	
Na ₂ O	mass%	1.85	(8.8)	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	3.26	(11)
MgO	mass%	0.419	(11)	N.D.	—	N.D.	—	0.627	(3.0)	0.760	(10)
Al ₂ O ₃	mass%	4.89	(3.0)	2.00	(5.8)	1.84	(8.9)	7.33	(1.0)	8.69	(4.4)
SiO ₂	mass%	21.9	(2.6)	6.33	(4.0)	7.26	(7.7)	26.9	(2.6)	35.8	(6.1)
P ₂ O ₅	mass%	1.76	(1.6)	0.862	(2.5)	1.41	(4.7)	3.44	(5.7)	3.07	(14)
K ₂ O	mass%	0.304	(4.9)	N.D.	—	N.D.	—	0.581	(3.5)	0.825	(5.8)
CaO	mass%	0.569	(3.0)	0.481	(5.8)	0.379	(10)	0.906	(2.7)	1.59	(5.6)
TiO ₂	mass%	0.246	(2.6)	0.090	(4.2)	0.093	(5.0)	0.270	(6.1)	0.278	(6.8)
MnO	mass%	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	0.006	(24)
Fe ₂ O ₃ *	mass%	67.6	(1.3)	88.9	(0.4)	86.9	(0.7)	57.8	(3.3)	45.0	(5.9)
S	μg g ⁻¹	1.74×10 ³	(1.4)	4.10×10 ³	(4.3)	9.09×10 ³	(10)	3.02×10 ³	(6.1)	9.05×10 ²	(11)
Cl	μg g ⁻¹	1.42×10 ³	(3.8)	7.45×10 ³	(2.0)	1.08×10 ⁴	(2.8)	6.67×10 ³	(5.4)	4.54×10 ³	(12)
V	μg g ⁻¹	62.9	(23)	N.D.	—	94.1	(33)	70.0	(16)	67.0	(25)
Cr	μg g ⁻¹	116	(7.1)	1.24×10 ³	(3.0)	328	(25)	147	(23)	86.7	(29)
Co	μg g ⁻¹	942	(6.2)	174	(38)	1.20×10 ³	(4.9)	767	(6.8)	556	(9.2)
Ni	μg g ⁻¹	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	19.5	(16)	20.9	(24)
Cu	μg g ⁻¹	15.9	(33)	N.D.	—	N.D.	—	18.3	(44)	14.4	(25)
Zn	μg g ⁻¹	11.7	(23)	N.D.	—	N.D.	—	15.6	(21)	29.0	(25)
Ga	μg g ⁻¹	N.D.	—	16.0	(29)	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—
As	μg g ⁻¹	5.92	(25)	N.D.	—	9.01	(13)	10.2	(11)	7.11	(38)
Br	μg g ⁻¹	3.29	(27)	57.0	(4.4)	167	(4.0)	33.4	(7.2)	15.1	(17)
Rb	μg g ⁻¹	27.8	(4.0)	28.9	(8.4)	52.0	(139)	48.2	(6.4)	53.7	(7.8)
Sr	μg g ⁻¹	79.8	(3.4)	36.1	(2.7)	44.4	(15)	138	(5.3)	188	(10)
Y	μg g ⁻¹	5.68	(13)	N.D.	—	N.D.	—	8.06	(9.1)	10.8	(15)
Zr	μg g ⁻¹	53.2	(8.6)	30.3	(12)	73.4	(5.6)	84.9	(12)	98.8	(7)
Nb	μg g ⁻¹	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	9.08	(13)
Sb	μg g ⁻¹	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—
Ba	μg g ⁻¹	144	(3.9)	48.3	(14)	79.6	(7.1)	284	(6.0)	356	(6.5)
成分	単位	才田06		才田07		才田08		才田09		才田10	
Na ₂ O	mass%	N.D.	—	3.33	(5.0)	2.70	(7.8)	2.79	(3.8)	2.97	(5.0)
MgO	mass%	N.D.	—	0.744	(4.5)	0.524	(10)	0.641	(3.6)	0.632	(7.4)
Al ₂ O ₃	mass%	1.37	(6.5)	8.53	(2.5)	6.47	(3.6)	7.93	(1.2)	7.05	(1.5)
SiO ₂	mass%	4.14	(3.8)	39.0	(0.8)	26.7	(6.5)	31.6	(1.5)	29.8	(2.6)
P ₂ O ₅	mass%	0.593	(5.2)	2.28	(4.1)	3.00	(9.4)	2.79	(2.0)	3.21	(3.4)
K ₂ O	mass%	N.D.	—	0.812	(2.1)	0.492	(5.3)	0.696	(2.2)	0.579	(3.7)
CaO	mass%	0.086	(5.2)	1.23	(2.0)	0.732	(5.7)	0.884	(2.9)	0.906	(5.1)
TiO ₂	mass%	N.D.	—	0.281	(4.3)	0.266	(8.8)	0.284	(5.1)	0.249	(3.6)
MnO	mass%	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—
Fe ₂ O ₃ *	mass%	92.6	(0.3)	43.2	(1.2)	59.3	(4.8)	51.9	(1.0)	54.1	(2.5)
S	μg g ⁻¹	2.91×10 ³	(4.9)	7.83×10 ²	(2.6)	1.49×10 ³	(6.9)	6.66×10 ²	(1.2)	1.86×10 ³	(3.3)
Cl	μg g ⁻¹	6.99×10 ³	(4.4)	3.90×10 ³	(1.8)	4.19×10 ³	(6.4)	2.19×10 ³	(2.6)	5.78×10 ³	(2.9)
V	μg g ⁻¹	N.D.	—	77.0	(8.7)	80.8	(15)	83.6	(17)	75.9	(14)
Cr	μg g ⁻¹	184	(33)	101	(15)	165	(15)	110	(15)	114	(31)
Co	μg g ⁻¹	1.35×10 ³	(3.4)	539	(4.0)	714	(3.2)	649	(4.1)	697	(5.1)
Ni	μg g ⁻¹	N.D.	—	28.8	(8.9)	27.3	(23)	20.1	(9.3)	21.5	(28)
Cu	μg g ⁻¹	N.D.	—	16.7	(8.0)	20.5	(26)	20.0	(14)	20.7	(18)
Zn	μg g ⁻¹	N.D.	—	25.8	(12)	18.5	(22)	24.7	(17)	19.2	(20)
Ga	μg g ⁻¹	19.6	(10)	6.88	(12)	N.D.	—	10.3	(9.1)	N.D.	—
As	μg g ⁻¹	N.D.	—	9.81	(8.1)	10.5	(26)	11.1	(16)	10.1	(10)
Br	μg g ⁻¹	94.2	(5.9)	4.66	(13)	N.D.	—	N.D.	—	7.45	(10)
Rb	μg g ⁻¹	66.1	(111)	46.1	(3.5)	38.8	(8.2)	45.7	(2.9)	39.5	(4.9)
Sr	μg g ⁻¹	14.8	(22)	154	(4.3)	124	(6.7)	140	(3.2)	140	(4.8)
Y	μg g ⁻¹	N.D.	—	9.61	(3.8)	9.28	(17)	10.3	(17)	8.32	(15)
Zr	μg g ⁻¹	27.4	(29)	93.5	(7.7)	99.8	(6.5)	93.6	(4.9)	79.6	(8.8)
Nb	μg g ⁻¹	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—
Sb	μg g ⁻¹	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—
Ba	μg g ⁻¹	19.5	(21)	279	(3.1)	253	(7.0)	247	(1.7)	245	(4.2)

*, 全てのFeをFe₂O₃として算出. (), 相対標準偏差, %, N.D., 検出せず

菊之池A遺跡

き、各試料のAsとSbによるプロットは同一直線上に概ね並んだ。一方、才田遺跡の剥離片試料では、10つのうち8つの試料でAsが検出できたものの、Sbはいずれの試料にも検出されなかった。したがって、菊之池A遺跡と才田遺跡の剥離片をAs/Sb散布図で比較することはできない。

次に、もう一つの平井(2005, 2008)の指標であるTiとVに着目する。菊之池A遺跡では、No. 1, 2および6で TiO_2 が検出限界未満、No. 1および2でVが検出限界未満であった。一方、才田遺跡の剥離片試料では、 TiO_2 は10つのうち9つの試料で検出でき、Vは10つのうち8つの試料で検出できた。そこで、全ての試料をプロットすることはできないが、TiおよびVが検出できた菊之池A遺跡の剥離片試料(No. 3～5)と才田遺跡の剥離片試料(才田1, 3～5, 7～10)でTi/V散布図を作成した(図4)。この図では、プロット数の多い才田遺跡の試料で回帰直線を引き、

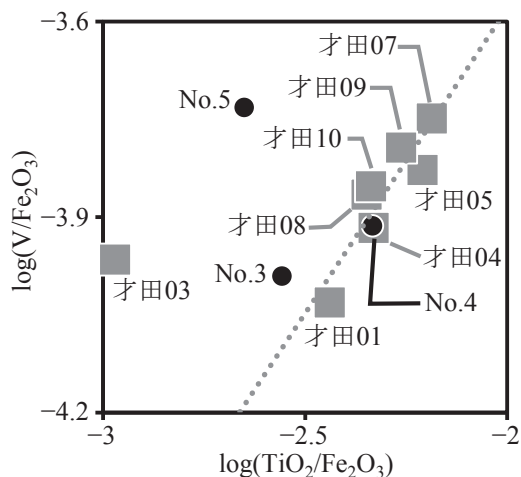


図4 Ti/V散布図による菊之池A遺跡と才田遺跡の剥離片試料の比較

黒丸: 菊池之池A遺跡、灰色四角: 才田遺跡、
灰色実線: 才田遺跡のプロットによる回帰直線(ただし、才田03を除く)

菊之池A遺跡の試料と比較した。この散布図における才田遺跡の試料の傾き(各試料の $\log(V/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ を $\log(\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ で除した値)は、才田03を除くと1.65～1.73であり、才田03以外のプロットが概ね同一直線上に並んだ。他方、菊之池A遺跡の試料の傾きは、No. 3が1.56, No. 4が1.68, No. 5が1.41であった。つまり、No. 4は図中の直線上に乗り、No. 3はこの直線と近い位置にプロットされたが、No. 5は離れた位置にプロットされた。したがって、才田遺跡の剥離片試料と、菊之池A遺跡のNo. 4と3は類似点がありそうに見える。ただし、前述したように、いずれの試料も金属Feではなく錆中の成分を参照している。さらに、この図には両遺跡の全ての試料をプロットできたわけではない。そのため、現時点で菊之池A遺跡と才田遺跡の関係性を断定するのは難しい。

5 おわりに

菊之池A遺跡から出土した棒状鉄製品の剥離片試料(6種類)および土と錆の混合物(1種類)を自然科学的に分析した。X線回折分析の結果、いずれの試料にも金属Feは残っていなかった。他方、蛍光X線分析で検出できた成分のうち、平井(2005, 2008)の指標を参考にして、全ての剥離片試料から検出することのできたAsとSbで散布図を作成したところ、全てのプロットが概ね同一直線上に並んだ。さらに、TiとVを検出できた3つの試料と才田遺跡の剥離片試料をTi/V散布図で比較したところ、3つのうち2つの試料は、才田遺跡のものと類似した傾向を示した。しかし、現状ではプロット数が少なく、この指標の錆試料への有効性も定かではないため、両遺跡の関係性を断定することはできない。これを解明するには、まずは、同地域における鉄製品(棒状鉄製品に限らず)の試料数を増やす必要があるだろう。

6 参考文献

- 市川慎太郎・中村利廣 2015「蛍光X線分析の試料調製—基本と実例—」『X線分析の進歩』Vol. 46, pp. 77-95
- 市川慎太郎・明山未怜・栗崎 敏 2023「才田遺跡から出土した棒状鉄資料剥離片の蛍光X線分析」『令和2～4年度科学研究費助成事業(基盤研究(C)) 日中文明遺物の産地探索をめざす中近世沈船・船載遺物の考古学と自然科学の融合研究』pp. 92-100
- 平井昭司・加藤将彦・村岡弘一・岡田住子 2005「「まほろん」における復元たたら製鉄からの鉄塊とスラグ中の元素濃度及び金属学的組織」『福島県文化財センター白河館研究紀要 2004』pp. 35-44
- 平井昭司 2008「文化財の分析及び評価」『まてりあ』第47巻、第7号、pp. 350-354