

はじめに

奈良文化財研究所では、文化財の保存に携わる全国の文化財担当者を対象に、保存科学に関する様々な問題について情報共有と意見交換をする場として、毎年、保存科学研究集会を開催しております。平成29年度は金属製遺物に関する近年の研究について取り上げ、「金属製遺物の調査・研究に関する最近の動向」をテーマに開催いたしました。

金属製遺物には古代から現代に至る産業技術史の一端を明らかにできる重要な情報が含まれています。しかしながら、その一方で、熱力学的に不安定な材料で構成されていることから、非常に劣化しやすいという側面もあります。発掘された金属製遺物に対しては、状況に応じた適切な手法を選択して金属製遺物の持つ情報を引き出すとともに、発掘後の劣化が進行しないようにするために、その腐食メカニズムを理解し、適切な対処法を取るという二つの視点が必要です。近年、分析技術の向上、研究データの蓄積にともない、金属製遺物に対する自然科学的な研究が進展する中で、多様化する分析技術の原理を理解し、調査の目的に応じた適切な手法を選択することが重要となってきました。また、金属製遺物の保存の観点では、国際的に見ても従来の保存処理に重きを置く考え方だけではなく、保管環境の制御などによる予防的な保存の必要性が示されているとともに、金属製遺物を埋蔵環境下で保存するという「現地保存」に関する新たな研究の展開がおこなわれています。本研究集会では、金属製遺物の調査・研究に関するこれらの問題について、5件の研究報告があり、総合討議でも活発な議論が交わされました。

本号の埋蔵文化財ニュースでは、金属製遺物の調査研究および保存に関する近年の知見について共通理解を深めることを目的として、保存科学研究集会で報告されました5件の研究報告について、概要をまとめることいたします。

表紙：出土鉄製遺物に形成された赤金鉱の電子顕微鏡写真（倍率：5000倍）

研究集会プログラム

保管・展示時の鉄製遺物の劣化に及ぼす湿度の影響	柳田明進	[奈良文化財研究所]	4
地層処分研究開発における出土遺物の知見の活用	三ツ井誠一郎	[日本原子力研究開発機構]	10
金属製遺物における分析からわかること～原理からデータ解釈まで～	渡邊緩子	[日鉄住金テクノロジー株式会社]	18
金相化学分析と鋳造実験から見える古代中国・殷墟青銅器の鋳造技術	飯塚義之	[中央研究院地球科学研究所]	22
	内田純子	[中央研究院歴史語言研究所]	
古代青銅鏡金属組織の直接観察と定量分析の試み	長柄毅一	[富山大学]	28

保管・展示時の鉄製遺物の劣化

に及ぼす湿度の影響

独立行政法人国立文化財機構
奈良文化財研究所

YANAGIDA Akinobu
柳田 明進

1 : はじめに

発掘調査によって取り上げられた鉄製遺物の中には保管、展示時において腐食が生じ、その形状が崩壊することで学術的な価値が著しく失われるものが認められる(図1)。これらの鉄製遺物に対しては種々の安定化処置が開発され^{1) 2)}、現状では塩基性の水溶液に鉄製遺物を浸漬する脱塩が一般に用いられている³⁾。ただし、水系の処置である脱塩においては、処置にともなう腐食の発生が生じる危険があること、ならびに脱塩処置を施したにもかかわらず保管時の腐食が生じる場合があるなどの課題が認められる。したがって、安定化処置による効果のみによって保管時の鉄製遺物の腐食を抑制することは不十分であり、腐食が抑制される適切な環境下において鉄製遺物を保管・管理する視点が重要と考えられる。特に保管時の鉄製遺物の腐食に影響を及ぼす環境因子として湿度が挙げられ、保管および展示環境の制御によって鉄製遺物を安定した状態に維持するためには、湿度にともなう腐食機構の変化などの鉄製遺物の腐食に及ぼす湿度の影響を検討することが必要である。

本稿では、保管時の鉄製遺物の腐食のメカニズムについて説明した後、塩化鉄(II)($FeCl_2$)をともなう炭素鋼を種々の湿度環境において腐食させる実験室実験から鉄製遺物の腐食に及ぼす湿度の影響について検討する。さらに、得られた結果に基づいて鉄製遺物を適切に保存するための保管・展示時の留意点や有効な方法について記述する。

2 : 展示・保管時における鉄製遺物の腐食

大気環境下での金属の腐食は水と大気中の酸素によって引き起こされる。一般的な大気腐食では金属表面に水膜が形成され、さらに

水膜に溶け込んだ溶存酸素(DO: Dissolved Oxygen)が酸化剤となり腐食が進行する⁴⁾。この際、金属表面の水膜の厚みが腐食速度に重要な影響を及ぼすことが知られている⁵⁾。保管時における鉄製遺物の腐食も同様に遺物の表面に水膜が形成されることで進行すると考えられる。

保管時の鉄製遺物の腐食の模式図を図2に示す。保管時の鉄製遺物の腐食は鉄製遺物の内部に集積する塩化物塩の潮解に起因し、この内部の塩化物塩は埋蔵環境下における腐食の過程で形成されることが知られている⁶⁾。また、これらの塩化物塩は鉄製遺物の金属部および腐食層の境界に集積しており、 $FeCl_2$ および塩基性塩化鉄(β - $Fe_2(OH)_3Cl$)の状態であることが報告されている⁶⁾(図2-I)。このような鉄製遺物が高湿度環境下に置かれた場合、内部の塩化物塩が潮解し、水膜が形成されることで腐食が生じる(図2-II)。さらに腐食の進行にともない、腐食生成物として赤金鉱(Akaganeite: β - $FeOOH$)が形成され、 β - $FeOOH$ の成長にともなう応力によって、鉄製遺物は劣化し、最終的に形状が崩壊すると考えられる(図2-III)。 β - $FeOOH$ は腐食の進行にともなって成長するため、鉄製遺物の保管においては内部に形成されている $FeCl_2$ および β - $Fe_2(OH)_3Cl$ などの塩化物塩が潮解しない湿度を維持して保管することが重要と考えられる。

3 : $FeCl_2$ をともなう炭素鋼の腐食に及ぼす湿度の影響

実験室実験では一定量の $FeCl_2$ を付着させた炭素鋼を種々の相対湿度(RH: Relative Humidity)に調整した恒温環境に設置し、 $FeCl_2$ の潮解および腐食にともなう重量変化の測定および腐食生成物を同定し、塩化物塩をともなう鉄製遺物の腐食に及ぼすRHの影響について検討した。

3. 1 : 実験方法

試料および実験環境 重量変化の測定にはφ80×5 mm、腐食生成物の同定にはX線回折分析用の試料ホルダー型に切り出したSS400を用いた。これらの試料は試験面をエメリー紙#400による湿式研磨にて仕上げた後、蒸留水およびアセトンで超音波洗浄をお

こなった。さらに炭素鋼の試験面に FeCl_3 アセトン溶液を滴下し、乾燥させることで FeCl_2 を 1 mg/cm^2 ともなう試料を調製した^{註1}。なお、重量変化の測定用の試料ではその側面と底面を PTFE 製テープにて断湿処理をおこない、 FeCl_2 を 1 mg/cm^2 付着させた試料に加えて、 FeCl_2 を 100 mg/cm^2 ともなう試料、塩化物をともなわない対照試料も実験に供した（以下、それぞれ 1 mg/cm^2 試料、 FeCl_2 なし試料と表記）。

これらの試料は 20°C に設定し、飽和塩を用いて種々の RH に調整したデシケータ内に設置した。環境の調整に使用した塩と RH の関係を表 1 に示す。なお、重量の変化および腐食生成物の同定とともに試験期間は 1 週間とした。

重量変化の測定 恒湿環境下における試料の重量変化を電子天秤をもじいて連続して測定した（図 3）。さらに、潮解にともなう重量増加、 FeCl_2 溶液の密度⁸⁾ から水膜厚さを算出し、理論値と比較した。なお、水膜厚さの理論値は FeCl_2 の活量係数⁹⁾、 FeCl_2 溶液の密度⁸⁾ から押川らが提案した方法¹⁰⁾ を用いて算出した。また、試験前後の炭素鋼の重量変化より腐食速度を算出した。腐食速度の算出は日本工業規格による方法に準拠した¹¹⁾。

腐食生成物の同定 恒湿環境下に設置した試料を 6 時間、24 時間、72 時間および 168 時間（1 週間）経過した段階で取り出し、X 線回折分析（XRD: X-ray diffraction analysis）に供して腐食生成物の同定をおこなった。XRD の測定条件を表 2 に示す。

3. 2 : 結果および考察

重量変化の測定 1 mg/cm^2 試料の重量変化を図 4 に示す。 1 mg/cm^2 試料の重量は RH75% 以上で試験開始から約 900 分まで急激に上昇し、その後は穏やかに増加した。一方で、RH44%、59% では明確な重量増加を示さなかった。RH75% 以上の条件でみられた初期の重量増加は主に FeCl_2 の潮解に由来し、その後の穏やかな上昇は炭素鋼の腐食の進行によると考えられる。 FeCl_2 の飽和溶液が与える RH は 20°C において 56% であり¹²⁾、RH44% では潮解が生じず、RH59% では潮解が生じているものの吸湿量が極めて少ない状態であったため明確な重量増加が認められなかったと考えられる。



図 1 : 保管時の腐食によって形状が変化した鉄製遺物

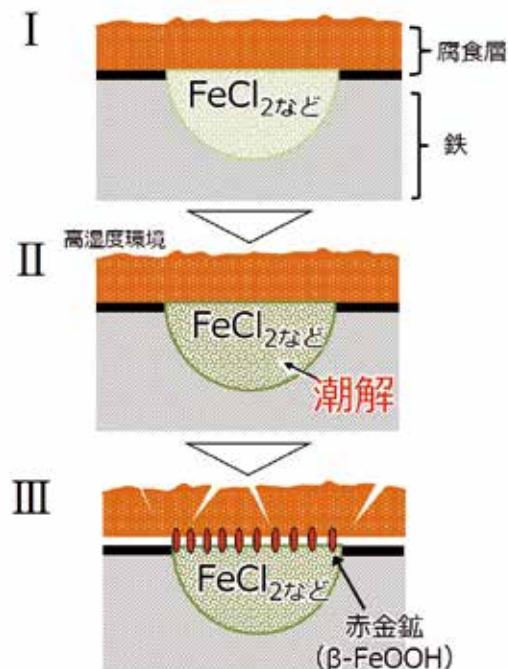


図 2 : 保管時の鉄製遺物の腐食メカニズム
上図は鉄製遺物の断面の拡大図を示す。

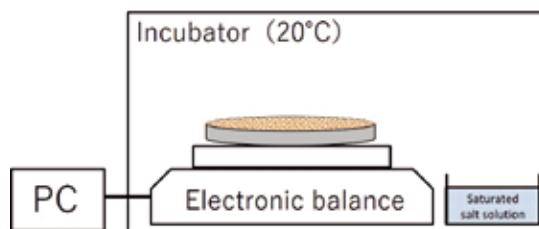


図 3 : 重量変化の測定の模式図

表 1 : 実験に用いた飽和塩と 20°C での RH の関係⁷⁾

塩	RH (%)
K_2SO_4	97
KBr	82
NaCl	75
NaBr	59
K_2CO_3	44
MgCl_2	33
ZnCl_2	10

表 2 : XRD の測定条件

対陰極	Cu
管電圧、管電流	40 kV、100 mA
走査角度	5~80 deg.
走査速度	2.000 deg./min.

100 mg/cm²試料ではRH59%において約2100分、RH75、82、97%では約1440分経過した時点でFeCl₂が完全に潮解していることが観察された。したがって、FeCl₂は1 mg/cm²では数時間、100 mg/cm²では1～2日で完全に潮解すると考えられる。RHと水膜厚さおよび水膜のFeCl₂濃度の関係を図5に示す。水膜厚さはFeCl₂量に比例するため、図5では付着FeCl₂量あたりの水膜厚さとして示した。実測値から得られた水膜厚さは1、100 mg/cm²試料とともに理論値に比べてやや厚い傾向を示すものの、100 mg/cm²で得られた水膜厚さのRHに対する挙動は概ね理論値に一致した。水膜厚さはRHとともに上昇し、実測値では1 mg/cm²試料ではRH59%で3.8 μm、RH97%で51 μmを示し、100 mg/cm²試料ではRH63%で400 μm、RH97%で830 μmを示した。

図6にRHと腐食速度の関係を示す。全ての試料で腐食速度はRHの上昇とともに増加する傾向を示した。FeCl₂をともなう炭素鋼では、腐食のアノード反応は鉄の溶解であり、主なカソード反応は水膜中のDO、FeCl₂の加水分解により生じるH⁺の還元が挙げられる。一般的な大気環境での腐食速度と水膜厚さの関係はTomashovによって提言され、近年、水膜厚さが約50 μmで極大を示すことが報告されている⁵⁾。しかし、本実験では50 μmの水膜厚さで極大を示す傾向は得られず、水膜厚さの増加に伴い腐食速度は上昇した。図5で示されるように、潮解性のある塩はその飽和水溶液が平衡するRHよりも高い湿度領域において、各RHで一定の濃度を示し、低いRHでは水膜中の塩濃度は高く、高いRHでは希薄になる。従って、RH59%では水膜中のFeCl₂濃度は極めて高いと考えられる。RH59%で腐食速度が緩慢である要因として、低いRHでは水膜中のFe²⁺濃度が高くアノード反応が抑制されること、Cl⁻濃度が高いため還元剤であるDOの溶解度が低下することが考えられる。また、1 mg/cm²試料に比べて100 mg/cm²試料では腐食速度が高い傾向を示した。これは100 mg/cm²ではFeCl₂の加水分解によって生じるH⁺量が多く、その還元反応への関与が大きいことが要因の一つとして考えられる。一方で、FeCl₂なし試料の腐食速度は極めて低い傾向を示した。

腐食生成物の変化 RH44%およびRH82%でのXRD像の変化、ならびに試験期間が168時間を経過した試料のRH10～82%でのXRD像をそれぞれ図7、図8に示す。

RH44%においては6時間経過した時点では、FeCl₂・4H₂Oに帰属する回折線のみが検出されているものの、24時間経過した時点においてわずかにβ-FeOOHに帰属する回折線が認められ、試験期間の増加とともに、FeCl₂・4H₂Oに帰属する回折線に比べてβ-FeOOHに帰属する回折線の強度が増加す

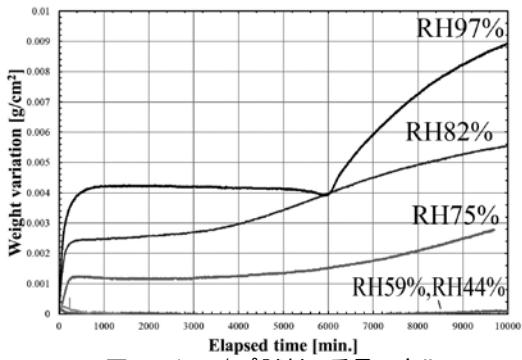


図4: 1 mg/cm²試料の重量の変化

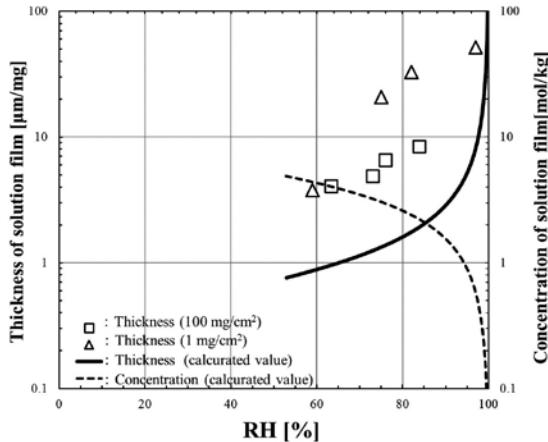


図5: RHと水膜厚さ、水膜のFeCl₂濃度の関係

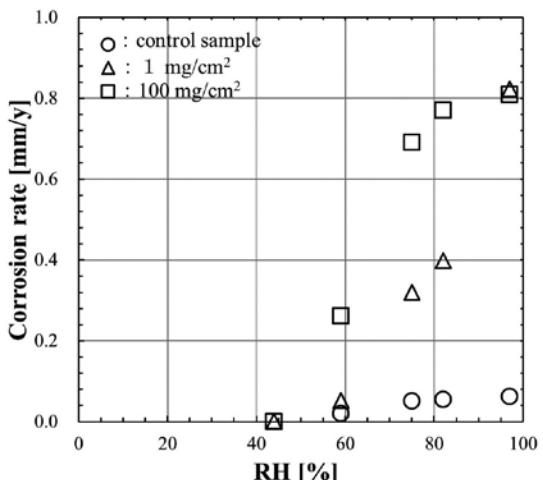


図6: RHおよび腐食速度の関係

る傾向が認められた（図7上）。RH82%においては6時間経過した時点において β -FeOOHに帰属する回折線のみが検出された（図7下）。また、168時間経過した場合、RH82%およびRH59%では β -FeOOHのみが、RH44%、33%では $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ならびに β -FeOOHに帰属する微弱なピークが検出された（図8）。一方、RH10%では $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のみが検出された。

RH59%、82%では、試験期間が6時間を経過した時点から β -FeOOHのみが検出されていることから、試験直後から顕著に腐食が進行しているものと考えられる。RH59%、82%においては、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が速やかに潮解して水膜が生じることで、腐食生成物として β -FeOOHが成長していると考えられる。一方で、RH44%およびRH33%においては24時間経過した時点では $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に帰属する回折線に加えて β -FeOOHに帰属する微弱な回折線が生じていることが認められ、RH44%における試料の腐食はRH59%、82%と比較した場合、緩慢ではあるものの β -FeOOHが形成されることが認められた。また、RH10%では β -FeOOHの形成は認められないことから、腐食の進行は極めて緩慢であると考えられる。

鉄製遺物の腐食に及ぼす湿度の影響 実験室実験に基づいて考えられる、RHと鉄製遺物の腐食の関係を示した模式図を図9に示す。実験室実験から FeCl_2 が内在する鉄製遺物の腐食は FeCl_2 が潮解するRHである56%を境にして顕著に異なることが示された。RH56%以上の湿度環境においては鉄製遺物内部の FeCl_2 の潮解にともない水膜が生じることで、著しく腐食が進行すると考えられる。この際、 FeCl_2 の潮解は数時間から一日で生じるため、鉄製遺物がRH56%以上の高湿度環境下に置かれた場合には速やかに腐食が生じると考えられる。さらに、RH56%以上ではRHの上昇にともなって、腐食速度が急激に上昇する傾向が認められるとともに、腐食生成物として β -FeOOHが顕著に形成されることから、RH56%以上では鉄製遺物の劣化は著しく進行すると考えられる。一方で、RH56%以下においては、腐食速度は顕著に低下するものの、RH33%においても赤金鉱の形成が認められていることから、鉄製遺物

の劣化が進行する可能性があると考えられる。RH56%以下における、赤金鉱の成長は炭素鋼に付着させた FeCl_2 層の空隙に由来する毛管凝縮などが要因の一つとして考えられる。RH10%においては赤金鉱の成長は認められ

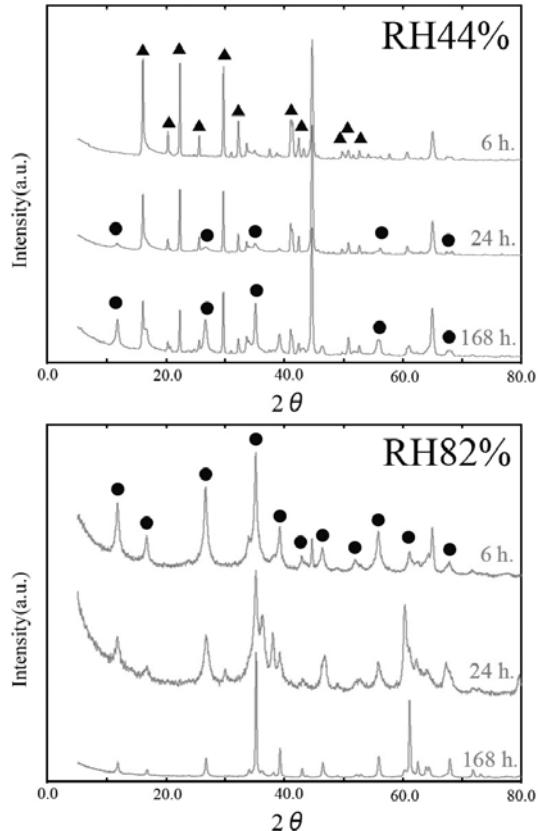


図7：RH44%およびRH82%におけるXRD像の変化
▲： $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、●： β -FeOOHに帰属する回折線

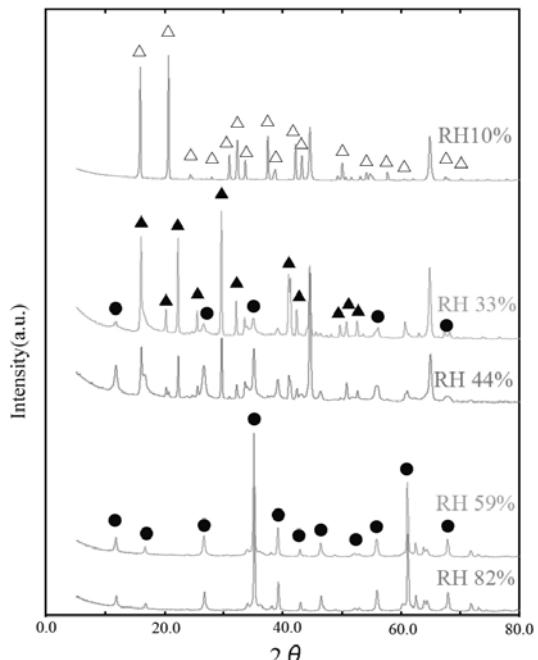


図8：1週間経過した時点でのXRD像
△： $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、▲： $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、●： β -FeOOHに帰属する回折線

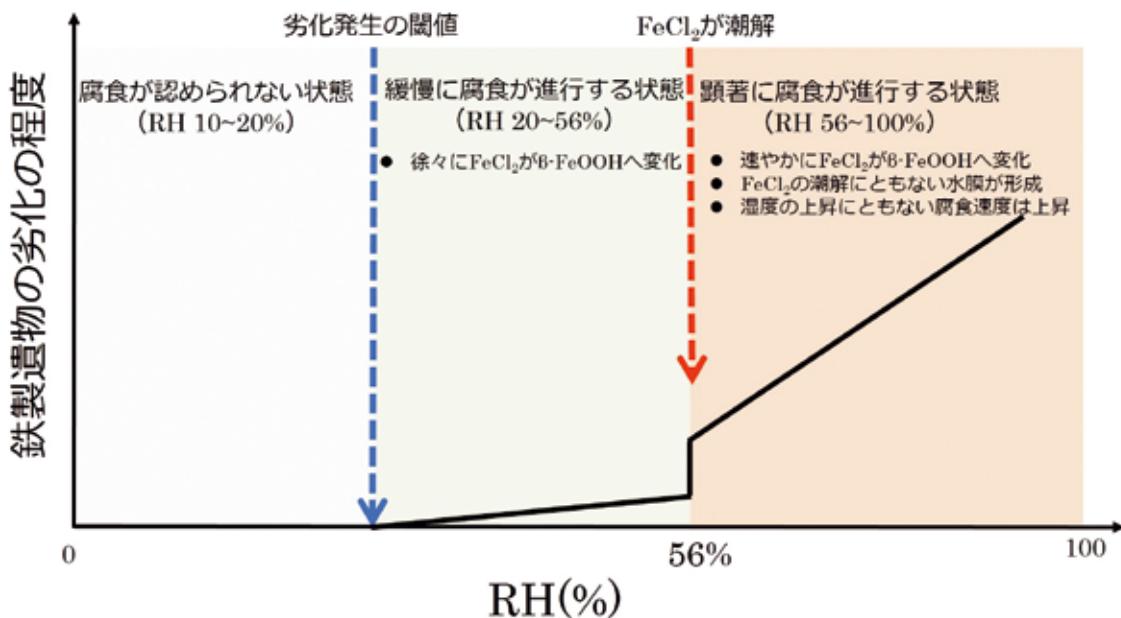


図9：鉄製遺物の劣化とRHの関係の模式図

ず、塩化物が内在する鉄製遺物の腐食を抑制するためには、RH10%の低い湿度環境下での保管が必要と考えられる。Watkinson と Lewis は種々の湿度環境下における鉄粉と FeCl_2 の混合物の重量変化から鉄製遺物の腐食と RH の関係を検討した結果、腐食がおおむね抑制される RH を 19% と報告しており¹³⁾、本実験室実験と同等の結果を示している。これらの結果を考慮すると、国際文化財保存学会 (IIC)、国際博物館会議 (ICOM)、文化財保存修復研究国際センター (ICCROM) などで金属製文化財の保管環境として推奨されている「RH45%以下」¹⁴⁾の条件は必ずしも十分ではなく、塩化物塩を含む鉄製遺物では RH10~20%程度の低い湿度環境において保管する必要があると考えられる。

4：保管・展示時の鉄製遺物の管理法の検討

空調機能をともなわない収蔵庫、空調により RH を制御した収蔵庫、ならびにガスバリア性を有するフィルムと除湿剤による管理による RH の変化を図 10 に示す^{註2)}。空調機能を有していない収蔵庫においては FeCl_2 が潮解する RH である 68~82% を推移しており、鉄製遺物内部の塩化物塩が潮解することで腐食が進行すると考えられることから、鉄製遺物の保存にとって劣悪な環境であると考えられる。また、空調により RH を制御することで設定値を維持した場合、例えば RH50% に

設定することで塩化物塩の潮解は生じないため鉄製遺物の劣化は空調をともなわない収蔵庫での保管に比べて著しく軽減され得ると考えられる。一方で、運用費用、収蔵庫のスペースを考慮すると、多量に収蔵されているすべての鉄製遺物を湿度が制御された収蔵庫において保存することは困難である。さらに、空調により鉄製遺物の劣化が抑制される RH20%以下の低湿度環境を常時維持することは、設備、運用費用の観点から現実的ではないと考えられる。ガスバリア性を有するフィルムを用いて作り出した密閉空間内に除湿剤とともに鉄製遺物を保管する方法を用いた場合、密封してから 24 時間経過した時点で RH20%、図 10 より 96 時間が経過した時点で RH10%以下の環境が形成されていることが認められた。この方法では鉄製遺物の劣化が抑制される RH20%以下の環境下で鉄製遺物を保管することが可能であり、塩化物塩を含む鉄製遺物の腐食の抑制の観点から非常に有効であると考えられる。また、ガスバリア性のフィルムと除湿剤を用いる方法は空調による制御に比べて、スペースや運用コストの点においても利点があると考えられる。

5：まとめ

本稿では保管・展示時の湿度が鉄製遺物の劣化に及ぼす影響を検討するため、 FeCl_2 を

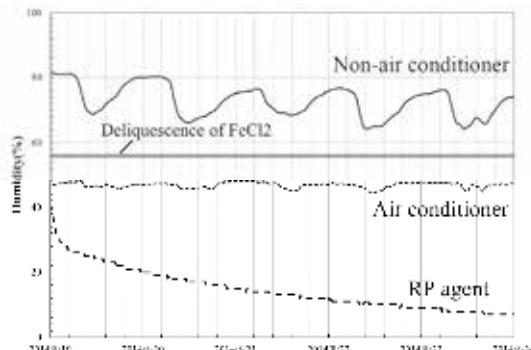


図 10: 空調設備をともなわない収蔵庫、空調設備で RH を制御した収蔵庫、ガスバリアフィルムと除湿剤を用いた環境管理での相対湿度の比較

ともなう炭素鋼を種々の RH に調整した環境下に設置し、腐食挙動を検討する実験室実験を実施した。その結果、鉄製遺物の腐食は FeCl_2 が潮解する RH56%以上では著しく腐食が進行すること、ならびに RH59%以下においても、 FeCl_2 から $\beta\text{-FeOOH}$ への変化が認められたことから、鉄製遺物の劣化が進行する可能性が認められており、鉄製遺物の保管時の劣化は RH に応じて顕著に変化することが認められた。また、塩化物塩を含む鉄製遺物に対しては収蔵庫の空調による RH の制御のみでは必ずしも鉄製遺物の劣化は抑制されず、除湿剤とガスバリア性のフィルムを用いる保管が有効であると考えられた。地方公共団体の文化財保存施設や考古系の博物館などにおいて多量に収蔵されている鉄製遺物を適切に保管、さらに展示するにあたっては、鉄製遺物の保管に及ぼす湿度の影響を把握するとともに、施設の設備などを考慮して適切な保管管理を実施することが重要と考えられる。

謝辞 本研究の一部は平成 29 年度科学研究費補助金若手研究 (B) (研究番号 15K16278 研究代表者: 柳田明進) の補助を受けた。ここに記して謝意を表す。

註

- 註1 調製した試料は断面観察およびXRDより炭素鋼の表面に FeCl_2 が均一に付着した状態であることが認められた。
- 註2 空調機能を有する収蔵庫のRHの設定値は 50%、ガスバリア性のフィルムと除湿剤を用いた保管での測定は20°Cに設定した恒温槽内において実施した。

引用・参考文献

- 1) North, N.A. and Pearson, C. 1978 "Washing method for chloride removal from marine iron artifacts" Studies in Conservation 27 pp.174-186
- 2) Pelican, J.B. 1966 "Conservation of iron with tannin" Studies in Conservation, 11 pp.109-114
- 3) Schmutzler, B. and Ebinger-Rist, N. 2008 "The conservation of iron objects in archaeological preservation -Application and further development of alkaline sulphite method for conservation of large quantities of iron finds" Materials and Corrosion 59 pp.248-253
- 4) 腐食防食協会編 1993 『材料環境学入門』 丸善 pp.156
- 5) 細矢雄司、篠原正、押川渡、元田慎一 2005 「炭素鋼の腐食速度と海塩を含む水膜厚さの関係」 材料と環境 54 pp.391-395
- 6) 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 pp.236-259
- 7) 日本工業規格 2004 「JIS A 1475」
- 8) 日本化学会編 1984 『化学便覧基礎編II 改定3版』 丸善 p. II-8
- 9) 日本化学会編 1984 『化学便覧基礎編II 改定3版』 丸善 p. II-466
- 10) 押川渡、篠原正、元田慎一 2003 「強電解質が吸水してできる水膜組成と水膜厚さの推定」 材料と環境 52 pp.293-298
- 11) 日本工業規格 1994 「JIS Z 2371」
- 12) 腐食防食協会編 2002 『金属の腐食・防食 Q&A 電気化学入門編』 丸善 p.199
- 13) Watkinson, D. and Lewis M. 2005 "Desiccated Storage of Chloride Contaminated Archaeological Iron Objects" Studies in conservation 50 pp.241-252
- 14) 東京文化財研究所編 2011 「2. 湿度環境」 『文化財の保管環境』 中央公論美術出版 pp.17-33

地層処分研究開発における出土遺物の 知見の活用

国立研究開発法人
日本原子力研究開発機構

MITSUI Seiichiro
三ツ井 誠一郎

1：はじめに

2017年7月28日、経済産業省資源エネルギー庁が「科学的特性マップ」¹⁾（図1）を公表した。これは、国の総合資源エネルギー調査会に設置された放射性廃棄物ワーキンググループが取りまとめた考え方²⁾に基づき、既存の全国データを一定の要件・基準に従って客観的に整理したうえで、地域の科学的特性を全国地図の形で示したものであり、日本全国・地域の地質環境や地層処分の仕組み等について、国民の理解と関心を深めるきっかけとなることが期待されている。この科学的特性マップの公表を契機とし、資源エネルギー庁と地層処分の実施主体である原子力発電環境整備機構（NUMO）は、福島県を除く全国46都道府県において、地層処分に関する対話活動「科学的特性マップに関する意見交換会」を2017年10月17日から開始した。これまでの意見交換会の様子（動画）や参加者から出された主な意見等については意見交換会のホームページ³⁾に掲載されている開催報告で確認することができる。一部を紹介すると、「今まで、火山、地震の多い日本に適地はないと思っていたが、マップを見て、こんなにも地層処分ができる場所があるのだと思った。」といった意見や「地下の深いところに廃棄物を埋めるとのことだが、本当に長期にわたって大丈夫なのか。」という意見など、様々である。

著者自身、30年以上前の高校生時代に科学雑誌Newtonで地層処分の記事を読んだ際に「放射性廃棄物を地層に埋めて大丈夫なのか？」という不安を抱いた記憶がある。「地層処分」という言葉に馴染みの薄い人々の多くは似たような印象を持っているのではないだろうか。著者は、大学で地質学を学んだ後、日本原子力研究開発機構の前身である動力炉・核燃料開発事業団に入社し、以来、主に地層処分研究開発に携わっているが、高校生時代に抱いた不安は自然に解消されていた。この要因として、これまでの研究を通じ、金属光沢を残した状態

で出土した銅鐸やごく薄い鋸層しか生じていない鉄剣など「地層の力」を示す実例と出会ったことが大きく影響していると考えている。

地層処分では数万年を超える長期の現象を予測し、安全性を評価する必要がある。予測モデルを開発するために様々な実験的研究が行われているが、我々が実施できる実験は長くても10年から20年程度である。地層処分の評価期間に較べると極めて短期間の実験に基づく予測モデルの数値計算の結果を示されて納得できる人はそう多くはないと考えるが、数百年から数十万年を超える長期の時間スケールで実際に進行した天然現象が、その予測モデルで概ね説明できるとなった場合は見方が変わらるのではないかだろうか。

地層処分研究開発の一環として、地層処分で想定される現象に類似した天然現象（ナチュラルアナログ）を対象とする研究、「ナチュラルアナログ研究」が実施され、予測モデルの概念や評価手法の妥当性の検証に利用されている^{4,5)}。本稿では、地層処分の概要を説明した後、原子力機構が実施してきた金属製遺物等を対象とした研究を含め、国内外でのナチュラルアナログ研究の成果の一部を紹介したい。



2 : 高レベル放射性廃棄物の地層処分

我が国では、原子力発電所で使い終わった燃料（使用済燃料）に含まれるウランとプルトニウムを取り出し、再び燃料として利用する「核燃料サイクル」を進めている。この過程で発生する放射能レベルの高い廃液は、ガラス原料とともに高温で融かし、「ガラス固化体」としてステンレス製の容器に固化される。ガラス固化体は、冷却のために30~50年程度貯蔵された後、人間の生活環境に影響を及ぼさないよう、地下300m以上深の安定した地層中に処分される。

地下深部は、人間が容易に近づけず、地表に較べて地震や台風などの自然現象の影響を受けにくい「隔離機能」を有している。また、地下深部の地下水には酸素がほとんど含まれておらず還元的であるため、金属材料の腐食が遅く、ものを溶かしにくいという特徴を持つほか、地下水の流れも非常に遅く、地層自身に地下水中の物質を取り込む性質があることから、地下深部は「閉じ込め機能」も有している。

地層処分では、このような隔離・閉じ込め機能を持つ地下深部の地層、「天然バリア」に、安全性をさらに高めるための「人工バリア」を施した「多重バリア」によりガラス固化体を埋設する（図2）。

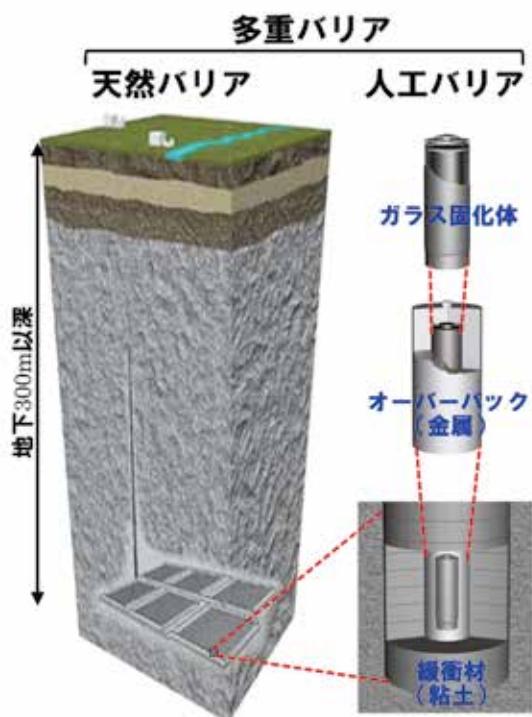


図2：地層処分における多重バリア

高レベル放射性廃棄物そのものであるガラス固化体も人工バリアの一つである。ガラスの網目構造中に放射性物質を閉じ込めており、ガラス自体が水に溶けにくいことから、数千年程

度経過した後にオーバーパックが破損し、地下水がガラス固化体に接触しても放射性物質が容易に溶け出すことはない。

ガラス固化体を封入するオーバーパックは金属製であり、候補材料としては鉄（炭素鋼）、純銅、チタンが検討されている（純銅やチタンの場合は、鉄をこれらで被覆した複合材料として使用）。先に述べた通り、地下深部の地下水には酸素がほとんど含まれていないため、これらの金属材料の腐食の進行は極めて遅く、数千年程度の期間、ガラス固化体と地下水の接触を防ぐことが期待されている。

オーバーパックと岩盤の間に充填される緩衝材にはベントナイトという天然の粘土材料が使用される。ベントナイトは水を含むと膨張して岩盤などの隙間を埋めるとともに、膨張後は水を通しにくくなるという性質を持つ。また、ベントナイトに含まれる粘土鉱物（モンモリロナイト）には放射性物質を取り込み、その動きを抑制する能力もある。

これら天然バリアや人工バリアが期待されている隔離機能、閉じ込め機能を十分に発揮するには、適切な場所（処分地）の選定と場所に応じた適切な設計が重要である。科学的特性マップには、火山、活断層、隆起・侵食、地温の影響を受けやすいなど、地下深部の長期安定性の観点での好ましくない特性や、油田やガス田などの将来の掘削可能性の観点で好ましくない特性を有する地域が示されているが、このような科学的特性を有する地域は隔離機能の確保の観点から処分地として選定されない。また、これら以外の地域についても、地下水の流れが遅いか、ものを溶かしにくい水質であるか、地温が高くないかなど、閉じ込め機能を発揮できる環境であるかを詳細に調査した上で、処分地としてより好ましい範囲が選定され、その地質に応じて適切な地下施設が設計される。

地下施設のうち、人工バリアは上述した必要とされる性能が発揮できるよう設計される。例えば、炭素鋼オーバーパックの厚さは、地下深部での耐圧性、放射線の遮へい性、耐腐食性を考慮して決定される。1999年に我々が取りまとめた報告書（第2次取りまとめ）⁷⁾では、耐圧性及び放射線の遮へい性の確保に必要な厚さを150mm、処分後1,000年間の耐腐食性に必要な厚さ（腐食代）を40mmとして、炭素鋼オーバーパックの厚さを190mm(19cm)と設定した。

地層処分の長期の安全性は、実験などで直接確認することができない。このため、安全性に影響を与える可能性のある出来事をシナリオとして想定し、このシナリオに従って地層処分

システムの長期的な現象を予測モデルと計算に必要なパラメータを用いて解析することによりその安全性は評価される。

第2次取りまとめ⁷⁾では、「基本シナリオ」として、処分後1,000年が経過したのち、厚さ19cmの炭素鋼オーバーパックが破損し、その内側のガラス固化体から溶け出した放射性物質が、時間を掛けて緩衝材、岩盤中を移動したあと、大規模な断層破碎帯にそって地表近くまで上昇し、帶水層を経由して河川に流れ出たと想定して、人間に与える影響を評価している(図3)。

(図3)。基本シナリオに基づく安全評価では、処分後80万年後に被ばく量が最大(約0.005μSv/y)となるという結果が得られている。この値は、我が国の自然放射線レベル(900~1200μSv/y)と較べて十分に小さい。

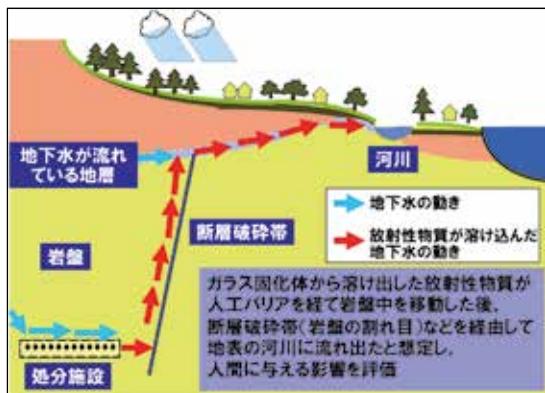


図3: 第2次取りまとめの基本シナリオ⁷⁾

3: ナチュラルアナログ研究

上述の人工バリアの設計や安全評価の妥当性を数千年から数十万年の実験を行って実証することは不可能である。これに応えるため、我々を含む各国機関では、長期に進行した様々な天然現象等から地層処分で想定される現象に類似するものを選定し、「ナチュラルアナログ(天然類似現象)」として研究を行っている。図4に例示したように、人工バリアについては、ガラス固化体、オーバーパック、緩衝材の長期挙動のナチュラルアナログとして、それぞれ主に天然の火山ガラスまたは古代ガラス、考古学的金属製品、天然ペントナイトを対象とした研究が実施されている。ナチュラルアナログ研究は、アフリカのガボン共和国のオクロ・ウラン鉱山における「天然原子炉」⁵⁾を対象とした研究に代表されるよう、地層、すなわち天然バリアの閉じ込め性能に着目したものもあるが、本稿では人工バリアの長期挙動に関する研究のうち、ガラス固化体とオーバーパックを対象としたナチュラルアナログ研究に限定して紹介する。

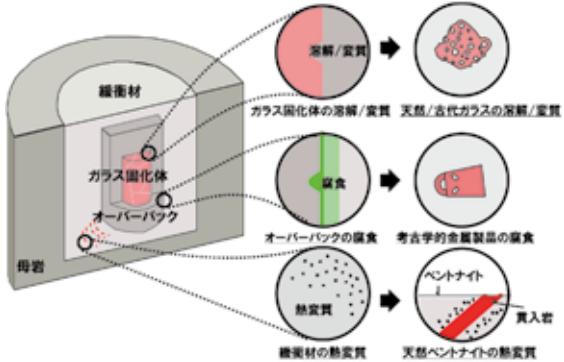


図4: 人工バリアとナチュラルアナログの組合せの例

3. 1: ガラス固化体のナチュラルアナログ

ガラス固化体はホウケイ酸塩ガラスであり、主成分のSiO₂含有量は40~50 wt.%である。ガラス固化体の溶解速度に及ぼす処分環境の水質の影響については、次のような式を用いて評価されている⁸⁾。

$$k = k_0 \cdot 10^{\eta \cdot \text{pH}} \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot [1 - (Q/K)] + k_{long} \quad (1)$$

k : ガラス固化体の溶解速度 [g/m²/d]

k_0 : ガラス固化体の固有速度定数 [g/m²/d]

η : 溶解のpH依存性係数

E_a : 活性化エネルギー [kJ/mol]

R : 気体定数 [kJ/mol/K]

T : 温度 [K]

Q : イオン活量積

K : ガラス溶解反応のみかけの平衡定数

k_{long} : 化学親和力に依存しない長期溶解速度 [g/m²/d]

右辺第1項の k_0 はガラスの組成に依存する定数であり、短期の室内実験によって求めることができる。 Q は溶液の溶存ケイ酸濃度、 K は溶存ケイ酸飽和濃度とされることが多い。右辺第2項の k_{long} は、「残存溶解速度(residual reaction rate)」として、化学親和力に依存しないプロセスが寄与する項であり、室内実験において、溶液の溶存ケイ酸濃度(Q)が溶存ケイ酸飽和濃度(K)と同じ値に達した後もガラス固化体に含まれるナトリウムなどの可溶性元素の浸出が停止しない現象を説明するのに用いられている。残存溶解速度のメカニズムについては、室内実験の結果に基づき、ガラス表面に生成する変質層の役割を考慮した複数のモデルが提案されている⁸⁾。

我々の研究グループでは、提案されているモデルのうち、ガラスマトリクスの水和変質モデルの長期的妥当性を検証するため、比較的溶存ケイ酸濃度の高い地下水と長期間接触していた天然の火山ガラスの変質事例を複数調査した^{9,10)}。図5aは千葉県に分布する上総層群大田代層の海成泥質層に含まれる火山ガラス、図

5b は滋賀県に分布する古琵琶湖層群喜撰火山灰層近傍の湖成泥質層に含まれる火山ガラスの光学顕微鏡写真であり、それぞれ放射年代は約 100 万年と約 90 万年である。いずれも数十万年を超える変質期間にも係わらず、ガラスが完全に残存しており、ガラス屈折率の測定結果等から全体的に水和変質を被っていることが確認できた。この結果は、溶存ケイ酸濃度の高い条件におけるガラス固化体の残存溶解速度のメカニズムとして、水和変質モデルの長期的妥当性を支持する。室内実験¹⁰⁻¹³では、水和変質がガラスマトリクスへの水分子の拡散に律速され、非常に小さな速度で進行することが示されており、処分環境で高い溶存ケイ酸濃度となる場合はガラス固化体の健全性が長期間維持されることが期待できる。

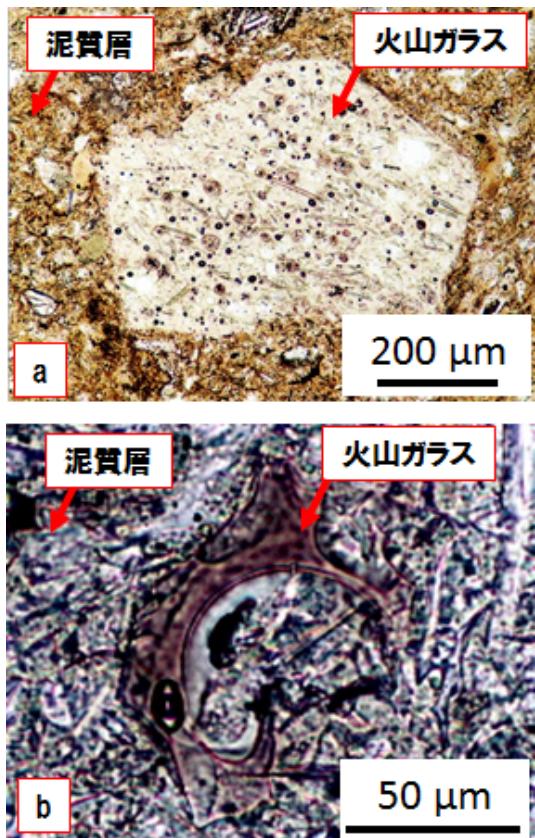


図 5：溶存ケイ酸濃度が高い条件の火山ガラスの変質
(a : 海成泥質層中の火山ガラス, b : 湖成泥質層中の火山ガラス)

しかしながら、ガラス固化体周辺に存在する人工バリア材料との相互作用が、ガラス固化体近傍の溶存ケイ酸濃度に影響しうることが近年の研究によって報告されている^{14,15}など。例えば炭素鋼オーバーパックとガラス固化体が共存する場合、炭素鋼の腐食に伴って供給される鉄イオン (Fe^{2+}) と溶存ケイ酸の反応により鉄ケイ酸塩鉱物が生成して溶存ケイ酸が消費されるため、地下水中の溶存ケイ酸濃度 (Q)

が低下し、式(1)の右辺第 1 項の寄与が大きくなる。

炭素鋼オーバーパックとガラス固化体の相互作用に関するナチュラルアナログについては、仏国グループがノルマンディー地方の 16 世紀の製鉄遺跡を対象に興味深い研究を行っている¹⁶。この製鉄遺跡はダムに埋没しており、遺跡から出土したガラス質の鉄滓は長期間低酸素濃度条件に帶水層中に埋蔵されていたと推定されており、還元的環境で安定な siderite (菱鉄鉱 : $FeCO_3$) がこの遺跡から出土した鉄製品の表面や鉄滓中の亀裂の充填物として観察されていることからも支持される。図 6 に示すように、鉄滓には金属鉄粒子が含有されており、まずこの金属鉄粒子の腐食に伴って供給された鉄イオン (Fe^{2+}) が地下水中の溶存炭酸塩と反応して siderite を生成し、その後ガラスから供給された溶存ケイ酸と siderite が反応して、鉄ケイ酸塩鉱物を生成したとされている。この研究では鉄滓中の鉄／ガラス相互作用を模擬した短期の室内実験も実施されており、その結果と鉄滓中の亀裂内面のガラス変質層厚の実測結果を比較し、鉄ケイ酸塩鉱物の生成による溶存ケイ酸濃度の低下が約 400 年の埋蔵期間にわたってガラスの溶解を促進したものの、その影響は経時的に減少したと推定している。

我々が実施したシミュレーションでは、予測モデルにおける炭素鋼オーバーパックとガラス固化体の相互作用の取り扱い方によってガラス固化体の長期挙動が大きく変化することが示されている¹⁷。今後、10 年を超える長期の溶解実験や上記のような鉄／ガラス相互作用に関するナチュラルアナログ研究を実施し、予測モデルの信頼性向上を進めたい。

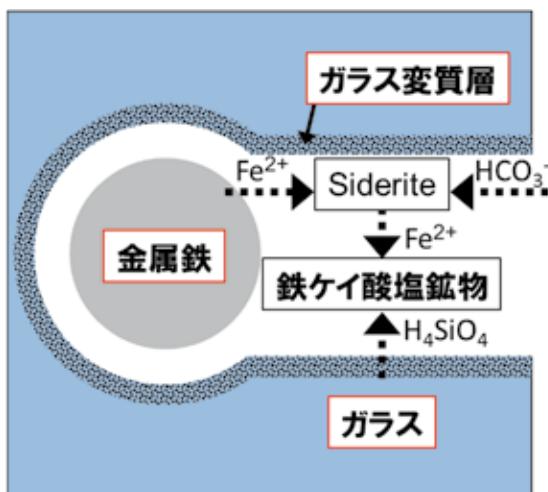


図 6：鉄滓亀裂内の鉄／ガラス相互作用イメージ
(仏国グループの研究結果¹⁶をもとに作成)

3. 2 : オーバーパックのナチュラルアナログ

上述のように、鉄（炭素鋼）、純銅、チタンがオーバーパックの候補材料とされている。このうち、鉄と銅は歴史が古く、考古学的金属製品として土壤中から出土することが多いことから、オーバーパックの長期腐食に関するナチュラルアナログ（または考古学アナログ）として研究の対象とされている⁹。我々も鉄製品と銅製品（青銅品）を対象とした研究を行っているが、紙面が限られることからここでは考古学的鉄製品の成果についてのみ示すこととする。

操業期間中に地下施設内に持ち込まれた酸素が存在するため、地層処分の地下施設を閉鎖した直後は、比較的酸化性雰囲気となるが、オーバーパックの腐食や緩衝材（ベントナイト）に含有される pyrite（黄鉄鉱：FeS₂）などの構成鉱物との反応によって酸素は消費され、100年以内には低酸素濃度条件となると考えられている。したがって、オーバーパックの耐腐食性が期待されている期間（第2次取りまとめ⁹）における評価では1,000年間）の大半は低酸素濃度条件となる。

第2次取りまとめの炭素鋼オーバーパックの寿命評価において、低酸素濃度条件の水の還元反応による腐食については、最大4年間の炭素鋼腐食試験結果に基づき保守的に設定した腐食速度（10 μm/y）が用いられた。第2次取りまとめ以降、最大10年間というより長期の腐食試験結果を始めとする新たなデータに基づき、低酸素濃度環境における炭素鋼の腐食モデルとして、腐食生成物皮膜内の拡散を考慮したモデルが提案されている¹⁸。

腐食生成物皮膜による腐食反応抑制効果を取り入れたこのモデルは、時間経過とともに腐食速度が低下するという実験事実^{19,20}を合理的に説明することが可能であるが、数百年を超える腐食寿命の評価に採用するにはその長期的妥当性の検証が必要である。

我々は、このモデルの概念の長期的妥当性の検証に役立てるため、低酸素濃度環境に埋蔵されていたと考えられる遺存状態が良好な考古学的鉄製品を対象に、その埋蔵環境条件、腐食速度、腐食生成物等に関する調査・分析を実施した^{21,22}。腐食速度については、炭素鋼製プローブを用い、鉄製品が埋蔵されていた地層中における腐食生成物皮膜が無い条件での炭素鋼の腐食速度を測定するとともに、高出力X線CT装置を用いて鉄製品の腐食深さを測定し、両者を比較した。本稿では、大阪府八尾市の大竹西遺跡の弥生時代後期初頭（約2,000年前）の遺構（地表面下約4m）から出土した鉄剣（図7）を対象とした研究成果を紹介する。



図7：鉄剣の出土状況

大阪府八尾市の大竹西遺跡の調査を実施した（公財）八尾市文化財調査研究会の担当者によると、出土当初、表面は部分的に緑色を呈していたが、保存処理に伴うクリーニング後の表面は黒色を呈し、金属光沢のある地金部は認められないとのことであった。鉄剣は全長35.8cm、最大幅3.6cm、厚さ0.6cm、重さは225gである。また、大竹西遺跡の発掘調査報告書²³によると、鉄剣は人為的に埋蔵されたのち、粘土からシルト質の河川堆積物に繰り返し被覆されたことが確認されているとともに（図8）、遺存状態の良好な考古学的木製品が多数出土している。これらの点から、鉄剣は大気の影響を受けにくい状態で約2,000間埋蔵されていたと推定することができる。

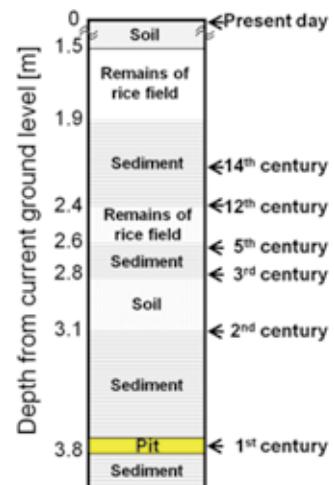


図8：鉄剣の埋没履歴

埋蔵環境条件として、鉄剣周辺の土質（粒度組成、化学組成等）、地下水水質（酸化還元電位、溶存酸素濃度、pH等）の分析、硫酸還元菌培養試験を大竹西遺跡で実施した。また、炭素鋼プローブ（電極）を鉄剣が埋蔵されていた地層に挿入し、腐食生成物皮膜が無い条件の炭素鋼の腐食速度を測定した。

鉄剣については、ポータブルX線回折・蛍光X線分析装置（理研計器製 DF-01：以下

XRDF) を用いた鉄剣表面の化学組成、腐食生成物の分析、及び X 線 CT 装置(日立製 HiXCT-6M) を用いた腐食深さの計測を実施した(図 9)。X 線 CT 分析では、鉄剣の先端から茎(なかご)の間を 12 分割した断面(スライス厚 0.4 mm)を撮像し、さらに断面を縦、横方向に 4 分画した計 48 領域それぞれにおいて最大の腐食深さを求めた。この腐食深さは 48 領域のみから得られたものであるので、極値統計解析により鉄剣表面に存在しうる最大の腐食深さを推定した。



図 9 : XRDF 及び X 線 CT 分析箇所
(○が XRDF 分析、破線が X 線 CT 分析箇所)

埋蔵環境条件のうち、地下水については溶存酸素濃度が約 2 ppb と非常に低く、大気と遮断された環境であることを示す。酸化還元電位 (Eh) も 0.09~0.1 V vs. SHE であり、大気平衡の水と比べて低い。pH は 6.7 でほぼ中性であった。

この水質は硫酸還元菌による腐食が起こりやすい条件であるが、簡易培養試験では採取後 5 日目まで反応がなく、硫酸還元菌は検出されなかった。炭素鋼プローブを用いて測定した鉄剣が埋蔵されていた地層中の炭素鋼の腐食速度は $3.2 \sim 5.2 \times 10^{-2} \text{ mm/y}$ であり、土壤中の炭素鋼の腐食速度としては平均的な値であった。

XRDF 分析による鉄剣表面の分析では、腐食生成物として siderite が検出された。先述のとおり siderite は、還元的な環境で安定な鉄鉱物のひとつであり、鉄剣が低酸素濃度環境に埋蔵されていたことを示唆する。

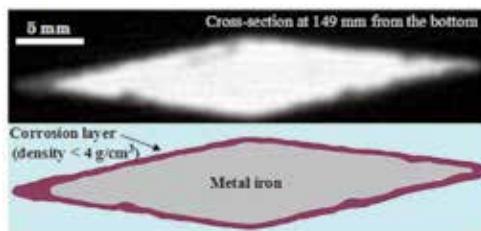


図 10 : X 線 CT 像(上)と密度分布(下)
(密度 4 g/cm^3 未満の部分を腐食層とした。)

図 10 は、X 線 CT 分析によって得られた CT 像の一例(下端から 149 mm の箇所)を密度分布図とともに示したものである。図 10 からは腐食形態が均一腐食であることが分かる。

XRDF 分析により siderite(密度: $\rho = 3.96 \text{ g/cm}^3$) が検出されているため、密度が 4 g/cm^3 の部分を腐食層とし、最大深さを計測した。計測した 48 領域における最大の腐食深さは最小値が 0.4 mm、最大値が 1.0 mm であった。図 11 に示すように、極値統計解析により求めた鉄剣表面に存在しうる最大の腐食深さの推定値は約 1.5 mm であった。

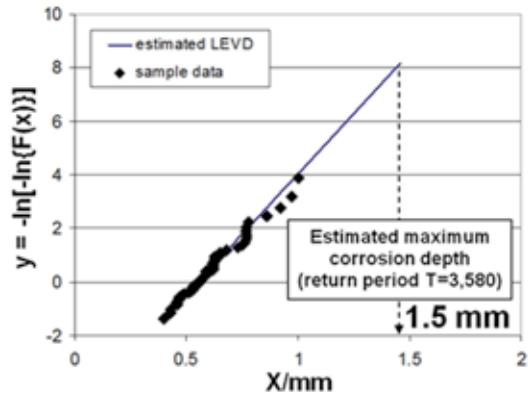


図 11 : 鉄剣の腐食深さに関する極値統計解析結果

図 12 には、最大 10 年間の室内腐食試験における炭素鋼の腐食深さの経時変化¹⁹⁾、炭素鋼プローブを用いて測定した腐食速度に基づく腐食深さの経時変化(速度低下がないものと仮定)、X 線 CT 装置を用いて測定した腐食深さデータの極値統計解析により求めた鉄剣表面に存在しうる最大の腐食深さを示した。この図から、炭素鋼プローブによる腐食速度の測定結果から推定される 2,000 年後の腐食深さに較べ、鉄剣の最大の腐食深さは 2 衍程度小さいことが分かる。炭素鋼プローブによる腐食速度は、腐食生成物皮膜がない炭素鋼の腐食速度であることから、鉄剣表面に形成した菱鉄鉱等の緻密な腐食生成物皮膜が腐食反応を抑制し、時間の経過とともに鉄剣の腐食速度を低下させたと考えることができる。

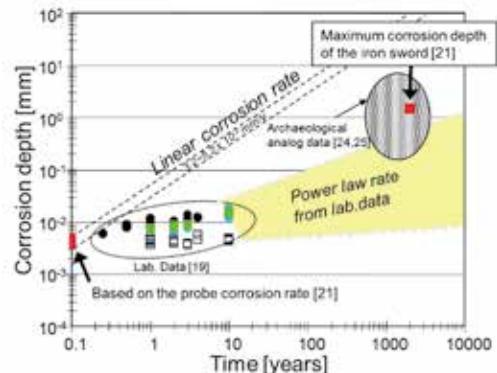


図 12 : 腐食深さの経時変化の比較

本研究の結果は、長期の腐食試験結果を始めとする新たなデータに基づき提案されている、腐食生成物皮膜による腐食反応抑制効果を考慮した低酸素濃度環境における炭素鋼の腐食モデルの概念の長期的妥当性を支持する。

4 : おわりに

今回、国内外でのナチュラルアナログ研究の成果を通じ、出土遺物から得られる知見が地層処分研究開発にどのように活用されているかを紹介させて頂いた。鉄／ガラス相互作用のように、今後新たなナチュラルアナログ研究が期待されている課題も多くある。このようなナチュラルアナログ研究に取り組むには、埋蔵文化財の調査・研究に携わっておられる方々との連携・協力が不可欠である。本稿が、そのきっかけになれば幸いである。

謝辞

今回紹介していないものを含め、出土遺物を対象としたナチュラルアナログ研究を遂行するにあたり、関係の教育委員会、埋蔵文化財調査機関、及び各機関のご担当の皆様に多大なるご協力を頂いた。ここに記して深く感謝の意を表したい。

引用・参考文献

- 1) 「科学的特性マップ」公表サイト：
http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/kagakutekitokuseimap/
- 2) 総合資源エネルギー調査会 電力・ガス事業分科会 原子力小委員会 地層処分技術WG：地層処分に関する地域の科学的な特性の提示に係る要件・基準の検討結果（地層処分技術WGとりまとめ）（平成29年4月）」
http://www.meti.go.jp/report/whitepaper/ata/pdf/20170417001_1.pdf
- 3) 科学的特性マップ意見交換会ホームページ：
<https://www.chisou-sympo.jp/iken2017/>
- 4) 湯佐泰久：自然から学ぶ放射性廃棄物処分の知恵—ナチュラルアナログのおしえー、資源と素材、118、pp.631-640 (2002)。
- 5) Miller, W., Alexander, R., Chapman, N., McKinley, I. and Smellie, J.: Natural Analogue Studies in the Geological Disposal of Radioactive Wastes, Nagra Technical Report Series NTB 93-03 (1994).
- 6) 電気事業連合会：高レベル放射性廃棄物の地層処分と『科学的特性マップ』を考える、Enelog 特別号、(2017).
https://www.fepc.or.jp/enelog/common/pdf/s_p201708.pdf
- 7) 核燃料サイクル開発機構：わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ、JNC TN1400 99-020～023 (1999).
<https://www.jaea.go.jp/04/tisou/houkokusyo/dai2jitoimatome.html>
- 8) 稲垣八穂広、三ツ井誠一郎、牧野仁史、石黒勝彦、亀井玄人、河村和廣、前田敏克、上野健一、馬場恒孝、油井三和：高レベルガラス固化体の性能評価に関する研究—現状と信頼性向上にむけてー、原子力バックエンド研究、Vol.10, No.1-2, pp.69-83 (2004).
- 9) Kamei, G., Yusa, Y. and Arai, T.: A natural analogue of nuclear waste glass in compacted bentonite, Appl Geochem, 15, pp.141-155 (2000).
- 10) Mitsui, S., Kubota, M. and Futakuchi, K.: Aqueous alteration mechanism of waste glass under silica saturation, Proceedings of ENS Topseal '99, Volume II, pp.344-348 (1999).
- 11) Grambow, B. and Müller, R.: First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment, J. Nucl. Maters. 298, pp.112-124 (2001).
- 12) Inagaki, Y., Furuya, K., Idemitsu, K. and Yonezawa, S.: Corrosion behavior of a powdered simulated nuclear waste glass: a corrosion model including diffusion process, J. Nucl. Mater. 208 pp. 27-34 (1994).
- 13) Mitsui, S. and Aoki, R.: Effect of a siliceous additive on aqueous alteration of waste glass with engineered barrier materials, J. Nucl. Maters. 298, pp.184-191 (2001).

- 14) de Combarieu, G., Schlegel, M.L., Neff, D., Foy, E., Vantelon, D., Barboux, P. and Gin, S.: Glass–iron–clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment, *Appl Geochem*, 26, pp.65-79 (2011).
- 15) Aertsens, M. and Lemmens, K.: A combined glass dissolution/diffusion experiment in Boom Clay at 30 °C, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 65, pp.72-78 (2013).
- 16) Michelin, A., Leroy, E. Neff, D., Dynes, J.J., Dillmann, P. and Gin, S.: Archeological slag from Glinet: An example of silicate glass altered in an anoxic iron-rich environment, *Chemical Geology*, 413, pp.28-43 (2015).
- 17) Goto, T., Mitsui, S., Takase, H., Kurosawa, S., Inagaki, M., Shibata, M. and Ishiguro, K.: Development of performance assessment models for glass dissolution, *MRS Advances*, 1, pp.4239-4245 (2016).
- 18) 柴田俊夫, 渡邊正敏, 谷口直樹, 清水亮彦: 酸素欠乏地下環境における炭素鋼腐食モーリング, *材料と環境*, 62, pp.70-77 (2013).
- 19) 谷口直樹, 川崎学, 内藤守正: 低酸素濃度下での模擬地下水の飽和した圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食挙動, *材料と環境*, 59, pp.418-429 (2010).
- 20) 柴田俊夫: 還元性環境下における炭素鋼腐食速度装置の開発, *材料と環境*, 60, pp.374-379 (2011).
- 21) Mitsui, S., Fujii, A., Higuchi, M. and Nishimura, K.: Long-Term Corrosion of 2,000-Year-Old Ancient Iron Sword, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1475, 545-550 (2012).
- 22) 三ツ井誠一郎: 鳥取市良田中道遺跡出土袋状鉄斧の埋蔵環境と腐食, 一般国道9号(鳥取西道路)の改築に伴う埋蔵文化財発掘調査報告書, 17: 良田中道遺跡 (2015).
- 23) (財)八尾市文化財調査研究会: 大竹西遺跡第3次調査—八尾市立屋内プール建設に伴う発掘調査報告—, (財)八尾市文化財調査研究会報告 106 (2008).
- 24) Yoshikawa, H., Ueno, K., Honda, T., Yamaguchi, S. and Yui, M.: Analysis of the Excavated Archaeological Iron Using X-ray-CT, in *Proceedings of ICEM'03, The Ninth International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*, No. 4776, Oxford, UK, 21–25 September 2003.
- 25) Yoshikawa, H., Gunji, E. and Tokuda, M.: Long term stability of iron for more than 1500 years indicated by archaeological samples from the Yamato 6th tumulus, *J. Nucl. Mater.*, 379, pp.112-117 (2008).

金属製遺物における分析からわかること～原理からデータの解釈まで～

日鉄住金テクノロジー株式会社
WATANABE Hiroko
渡邊 純子

1：はじめに

文化財における分析は、保存・修理をするための材質を知ることができるのみならず、考古学の研究をする上で、客観的な情報を提供することができる貴重な科学技術である。近年、分析装置はその発達と共に、文化財界においても飛躍的に活用されるようになったものの、その性質上、分析に供するには制約が多い。そのため、非破壊で分析が可能な手法が活用されることが多く、蛍光X線分析は、特に広く利用されている。この蛍光X線分析装置は、近年では持ち運びが可能な可搬型が開発され、誰でもボタン一つで、構成元素の把握とその元素組成比が判るという素晴らしいものである。しかし、使い手が装置を正しく活用しないと、間違った方向に解釈されてしまう危険性が潜んでいるのも事実である。貴重な文化財の分析結果を活かすためには、分析科学への理解を深める必要がある。

今回は、金属製遺物を対象に、広く利用されている蛍光X線分析、破壊分析ではあるものの、極少量でより正確な情報を提供できる化学分析（高周波誘導結合プラズマ発光分光分析、ICP-AES）及び鉛同位体比分析について、以下に紹介する。

2：蛍光X線分析

蛍光X線分析(X-ray fluorescence analysis, XRF)とは、X線(一次X線、励起X線と呼ぶ)を対象試料に照射し、試料から発生する元素に特有な二次X線(蛍光X線)を検出することによって、元素の種類やその量を調べることができる手法である。蛍光X線の検出は、X線の波長に着目する波長分散型(Wavelength dispersive type, WDX)とエネルギーに着目するエネルギー分散型(Energy dispersive type, EDX)に大別される。測定が迅速であり、装置が小型であるEDX型が文化財界で広く利

用されていることから、今回は、EDX型の蛍光X線分析事例について、紹介する。

蛍光X線分析は、照射する一次X線の侵入深さが数十 μm であり、得られる分析結果の情報は、材質によって異なるが数～数十 μm 程度であり、電子線を照射するSEM/EDXと比べると比較的深い情報が得られる。このことから、材質分析に適していると言われている。しかし、文化財の場合、保存状態にもよるが、その表面は腐食していることが多く、腐食生成物が表面を覆った状態で分析しても、その材料の元素組成を把握するのは難しい。なぜなら、腐食生成物は、構成元素の比率のまま腐食が進行するわけではないからである。

鉛青銅鋸物(CAC603)の表面が腐食していない新しい板材の蛍光X線分析の例を紹介する。写真1に外観写真を示す。JIS H 5120の規格値は、銅(Cu)が77.0～81.0wt%、錫(Sn)が9.0～11.0wt%、鉛(Pb)が9.0～11.0wt%である。正確な化学組成比を算出するため、この板材の内部から約1g程度の切粉を採取し、以下で紹介する誘導結合プラズマ発光分光分析(Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry、ICP-AES、以下ICPと記載する)を行った。結果を表1にまとめた。ICP分析は、2回実施し、ほぼ同値であり、板内に濃度むらはないものと判断した。

蛍光X線分析は、写真1に示す部位①、②の2カ所について、10 μm の領域で測定を行った。定量値は、既知濃度の標準試料を用いて作成した濃度と測定強度の関係線から算出する検量線法ではなく、装置内蔵のFPM定量法^註により算出した結果を用いた。その結果、部位によりばらつきが確認された。



写真1 鉛青銅鋸物(CAC603)の外観写真

表1：鉛青銅鋳物 (CAC603) の規格値と各種分析法による定量分析値 (単位: wt%)

分析手法	測定部位	Cu	Sn	Pb	Zn	Ni
規格値*)	—	77.0~81.0	9.0~11.0	9.0~11.0	1.0	1.0
化学分析(ICP)	n=1	79.63	7.55	11.25	0.04	1.50
	n=2	79.69	7.51	11.24	0.04	1.50
XRF	部位①	87.01	5.88	5.64	—	1.48
	部位②	91.95	4.38	1.85	—	1.81

*) JIS H 5120

部位①では、Cu が 87wt%、Sn が 5.88、Pb は 5.64wt% であったのに対し、部位②では、Cu が 92% と部位①に比して含有量が高値となり、Pb は 1.85% と低値となった。この原因を把握するため、蛍光X線分析による元素マッピングを行った。図1、2に、部位①近傍の Pb と Cu の元素マッピング結果を示した。図の白色部分は多く存在している部位で、黒色部は、元素の存在量が少ないことを示す。Cu の存在量が少ない部位は、Pb が多く存在していることが判る。つまり、Pb の濃化部が局所的に存在しており、蛍光X線分析の測定を行う上で、 $10 \mu \text{m}$ φ と小さい領域で測定した結果、ばらつきが生じたものと推察される。一方、化学分析 (ICP) では測定に供する試料量が 1 g であることから、比重 8.9 と仮定すると大凡 $10 \times 10 \times 1.2 \text{mm}$ の領域の情報が得られることになる。つまり、その領域の平均的な組成比を算出していることがわかる。

以上のことから、金属製遺物の材質を非破壊で蛍光X線分析にて分析するのであれば、照射面積の径をなるべく大きくするのが有効であると考えられる。

次に、この鉛青銅鋳物を塩水噴霧により、強制的に腐食させた。腐食試験後の鉛青銅鋳物の外観写真を写真2に示す。緑青と推察される鋳が表面に生成している。色相の異なる3つの部位A、B、C（写真2中に付記）について測定を行い、得られたFPM定量結果を表2にまとめた。



写真2 腐食試験後のCAC603の外観

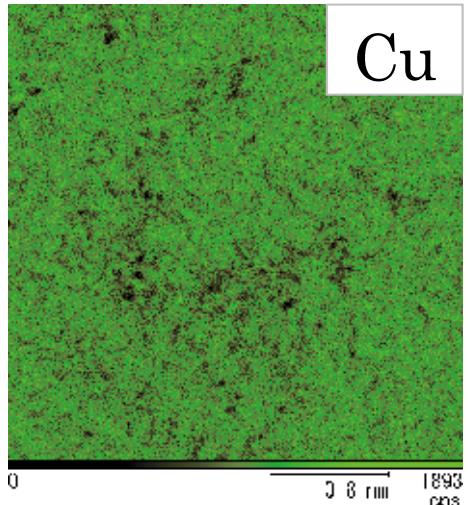


図1 CAC603のXRFマッピング結果 (Cu)

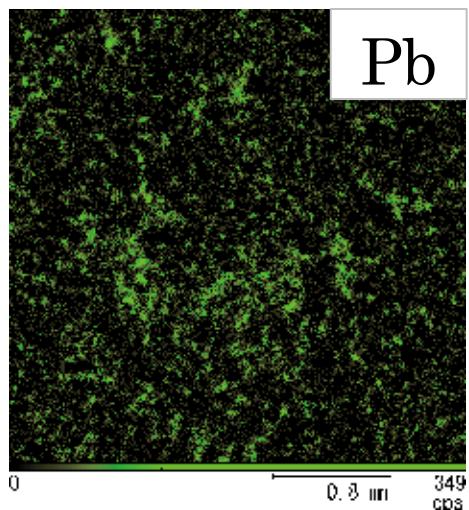


図2 CAC603のXRFマッピング結果 (Pb)

なお、今回用いた装置は、大気雰囲気下で分析を行っているため、水素(H)からネオン(Ne)までの元素は検出できない。そのため、酸素(O)は検出されていない。検出された Cu、Sn、Pb、Ni の FPM 定量値は、測定部位により異なっている。いずれの部位も腐食試験前に比して、Cu 量が低値、Pb 量が高値となっており、Pb が表面に多く存在しているものと考えられた。

表2：鉛青銅鋳物 (CAC603) の規格値と各種分析法による定量分析値 (単位: wt%)

分析手法	測定部位	Cu	Sn	Pb	Zn	Ni
化学分析(ICP)	腐食試験 前	79.63	7.55	11.25	0.04	1.50
		79.69	7.51	11.24	0.04	1.50
		87.01	5.88	5.64	—	1.48
		91.95	4.38	1.85	—	1.81
XRF	A	74.05	5.57	18.03	—	1.77
	B	50.70	6.58	42.03	—	0.69
	C	67.97	4.64	26.22	—	1.16

このような結果からも、この板材の元素組成を把握するのは難しいことがわかる。

腐食生成物で覆われた金属製遺物の材質を確認するためには、表面に存在する腐食生成物を除去した後、測定することが望ましい。

文化財試料の蛍光X線分析装置による評価は、早川・平尾両氏により「各種の蛍光X線分析装置による文化財試料の分析」¹⁾でEDX、WDXを用いて検討されている。試料表面の性状や鋳の影響によって、測定結果が大きく変化した実験結果が示されており、測定値の公表に際しての注意が明記されているので、参照いただきたい。

3：高周波誘導結合プラズマ発光分光分析

蛍光X線分析は、非破壊分析であるのに対し、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) は、破壊分析である。しかし、必要とする試料量は、約100mgで、 $5.6 \times 2 \times 1\text{mm}$ 程度の面積から採取できれば良く、厚みのある遺物であれば、目立つことなく採取することができる。ICPの特徴は、多元素を同時に定量分析することが可能であり、検量線法による定量値の算出を行うため、より正確な定量値の情報が得られる。一般的に、ICP分析による結果の妥当性は、認証物質と言われる不確かさが付与された標準物質を同時に測定することで確認するが、文化財の場合、そのようなものではなく、得られた結果の妥当性の評価が難しい。そこで、発光分析であるICP-AES分析と質量分析であるICP-MS分析の検出方法の異なる2種類の装置を併用することにより、妥当性の評価は有効と考えられる。さらにICP-MS分析は、ICP-AES分析と比べて3桁程度感度良いと言われていることから、さらに少ない試料量での分析が可能である。採取した100mgの試料を50mgで2回分析することにより、再現性が確認できる。

また、炭素 (C)、酸素 (O)、水素 (H)、窒素 (N) 以外の全ての元素の有無を確認し、検出された元素を全て定量分析することにより、全元素の定量値を合算すれば100%に近い値が得ることに可能であり、さらに分析結果の信頼性が確保できるものと考える。

ICP-AES分析とICP-MS分析を併用した研究は、早川・平尾両氏による「ICP-AES/MSによる中国二里頭遺跡出土青銅器の多元素分析」²⁾がある。主元素（量の比較的多い元素）は、ICP-AES分析にて測定を行い、微量元素についてはICP-MS分析により定量分析を行っている。鉛同位体比の結果と主元素の構成との間に関連性が認められており、材質を把握するだけでなく、考古学の研究を進める上で重要な情報を提供できることが判る。

また、神戸市教育委員会の「兵庫県神戸市北青木遺跡から出土した銅鐸」³⁾では、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)の値から弥生時代の特定時期の青銅品の傾向を表していると考察しており、成分分析の有効性が伺える。

4：鉛同位体比分析

これまでの研究で、鉛 (Pb) には重さの異なる同位体、 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb の4種が主に安定して存在していることがわかつていて⁴⁾。その中で ^{206}Pb は ^{238}U (ウラン) から、 ^{207}Pb は ^{235}U から、 ^{208}Pb は ^{232}Th (トリウム) から、放射壊変という放射線を放出することにより安定な原子核に変化し、最終核種になっている (Pbは放射線を放出しない安定核種)。

地球誕生時の岩石・鉱石中には僅かなU、Thが含まれており、長い年月と共にU、Thは放射壊変によりPbの同位体へと変化する (図3参照)。そのため、 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th は減少し、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb は増加する。 ^{204}Pb のみは地球が生成された時の存在量のままで変化し

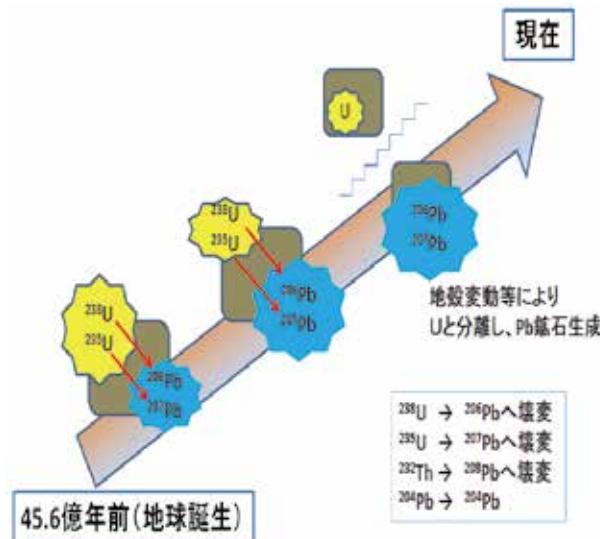


図3 鉛同位体比の原理図

ない。地殻変動などの影響で、鉛が濃縮し、鉛鉱床が生成すると、ウランとトリウムは排除され、それ以後同位体比は変化せず、安定して存在することになる。地球誕生時に岩石中に含まれていた鉛の量とウラン、トリウムの量、共存時間によって、鉛の同位体比は地域によって異なる値を示し、それぞれの鉱山に固有の値となる⁵⁾。

考古遺物の原料に関する産地推定の研究は、上述の原理を応用し、鉛鉱床あるいは産出地域の鉛同位体比との比較により産地推定が可能となっている。馬淵・平尾両氏らにより、弥生時代、古墳時代から古代にいたるまでの日本で出土した中国・朝鮮半島系の青銅及び日本で作られた青銅資料、現代の日本、中国、朝鮮の鉛鉱石を系統的に分析した結果⁶⁾、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ を縦軸、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ を横軸にしたA式図(図4)、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ を縦軸、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ を横軸にしたB式図(図5)で図化すれば、グループ分けが有効に行えることが見出されている。

註

FPM定量とは、Fundamental Parameter Methodの略で、基礎パラメータ法のことを言う。これは、X線管と試料の距離、試料に照射されるX線の角度などの装置定数と、蛍光X線の発生する確率や吸収係数などの物理定数から試料の組成を求める方法である。

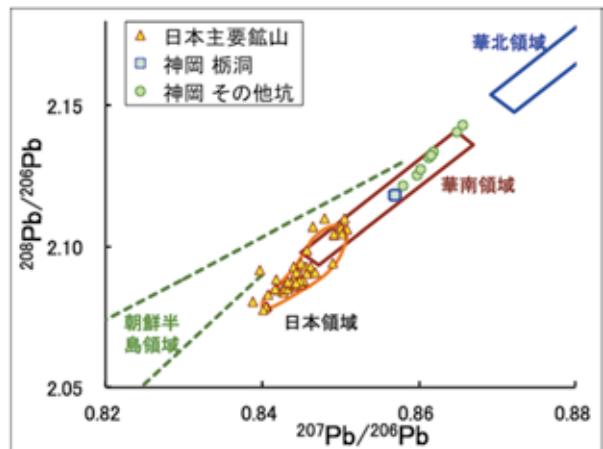


図4 鉛同位体比分布（A式図）

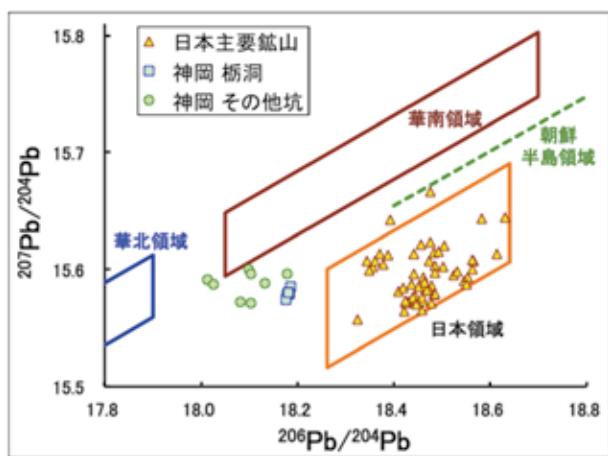


図5 鉛同位体比分布（B式図）

引用・参考文献

- 1) 早川 泰弘・平尾 良光:各種の蛍光X線分析装置による文化財試料の分析、保存科学 No.37、pp.137-16、1998.
- 2) 早川 泰弘・平尾 良光・金 正耀・鄭 光:ICP-AES/MS による中国二里頭遺跡出土青銅器の多元素分析、保存科学 No.38、pp.98-107、1999.
- 3) 神戸市教育委員会:北青木銅鐸、2012.
- 4) 平尾 良光:鉛同位体比法の応用—歴史資料の産地推定—、RADIOISOTOPES 57、pp.709-721、2008.
- 5) 馬淵 久夫・富永 健:考古学のための化学 10 章、東京大学出版会、pp.157-178、1981.
- 6) 国立歴史民族博物館、科学の目でみる文化財、pp.207-221、1993.

金相化学分析と鋳造実験から見える 古代中国・殷墟青銅器の鋳造技術

中央研究院地球科学研究所 (台北)

IIZUKA Yoshiyuki
飯塚 義之

中央研究院歴史語言研究所 (台北)

UCHIDA Junko
内田 純子

1：はじめに

中国・河南省安陽市にある、「殷墟（いんきょ）」は、紀元前14世紀頃から約500年間栄えた殷（商）王朝後期の都である。1928年に設立された中央研究院は、1937年まで殷墟において計15期にわたる発掘調査をおこない、今日、世界遺産に登録されている宮殿区と王陵区を中心とした地区から漢字の起源として知られる甲骨文字や、王族や貴族の墓に副葬されていた大量の青銅器を発掘した。現在、これら2万点を超える青銅器及び青銅片を含む遺物のほとんどは、台北市の中央研究院歴史語言研究所に収蔵され、継続した研究が進められている。

青銅とは銅と錫からなる人類が初めて作りだした合金で、現代でも工業製品、美術品などに広く利用されている。高温で融かした金属（「湯」）を鋳型に流し込んでおこなう加工法が鋳造である。内側の立体（なかご）を外側の鋳型（そとがた）ではさんで、両者の隙間に「湯」を流し鋳造を行えば立体的な造形ができる。殷墟では、武具や車馬具なども数多く作られているが、もっとも大きな特徴は、複数部位からなる鋳型を組み合わせ、かつ、表面に精緻な文様（饕餮文）を施した大小様々な形状の容器や礼器の存在である。

殷墟は中国ばかりでなく東アジアの政治的、文化的な中心の一つであった。したがって、当時、最高の鋳造技術で製作された青銅器の資料価値は高く、殷墟の鋳造技術を理解することは、商代はもとより、その後東アジア各地で発展した青銅器鋳造技術を解明する上で、重要な情報を提供するものと期待できる。筆者らは電子顕微鏡技術を利用し、これら中央

研究院所蔵青銅器の金相化学分析を行っている。本報告では、青銅器の断面観察と金相の酸素の分析からわかる青銅器保存状態の評価法と、化学分析の結果から推察される殷墟青銅器の鋳造技術についての知見を紹介する。

2：殷墟青銅器の分析試料

鋳造の後、3000 有余年地中に埋蔵されている間、青銅器の金属組織と化学組成は少なからず変化していることは容易に想像できる。一般的に青銅器の表面は、緑青（ろくしょう）と呼ばれる酸化した皮膜に覆われている。多くは銅の炭酸塩鉱物（孔雀石、藍銅鉱）であるが、銅、錫、鉛の酸化物で覆われていることも稀ではない。したがって、青銅器が製作された当時の金属組織や金相の化学分析を理解するには、青銅切断面の観察と腐食（あるいは酸化）の評価が必要である。従来、金相の観察には、酸やアルカリ溶液を用いて金属表面をエッチングしてから光学顕微鏡で観察する手法が利用されている。走査電子顕微鏡（SEM）を用いると、更に微小な組織観察ができるばかりでなく、観察面の元素の量比が定性的に観察できる。また、電子線プローブマイクロアナライザー（EPMA）による元素分布分析（マッピング）を利用すれば、元素のX線強度の差異（含有量の違い）を明確に把握することができる。さらに、定量分析によって元素比（銅:錫）による相の判別ができる。

殷墟から出土した青銅器はその形状や器種の特徴が時期ごとに変化しており、またそれぞれの時期を特徴付ける青銅器も存在する。青銅器はその形状から容器（礼器）、楽器、武器、工具、装飾品、車馬具に大別することができる。碎片となって修復不可能な、しかし器種や時期の特定が可能で、かつ肉眼観察で著しい腐食の認められない青銅器片から、用途の異なる容器類、武器類を中心に、さらには車馬具、装飾品を選び、その一部（数mm大）を切り出し、分析のための試料とした。切断は、ダイアモンドブレードを用い、毎分100回転程度の低回転で行った。切断中の摩擦熱によって懸念される金相の変化を防ぐため、作業中は純水によって切断面の冷却をおこなった。切片はエタノールで洗浄し、乾燥後、エポキシ樹脂に包埋して、室温で凝固させた。青銅断面はシリコンカーバイドペーパ

一を用いて研磨し、さらにダイアモンドペースト、コロイダルシリカを用いて琢磨した。

3 : 青銅断面の金属組織観察と化学組成分析

分析試料は、まず光学顕微鏡を用いて、その断面の金属組織の観察を行った。ついでエネルギー分散型X線分光器(EDS)搭載のSEM(日本電子社製W-SEM:JSM-6360LVおよびFE-SEM:JSM-7100F)を用いて金属組織観察を進めた。銅-錫の金相から析出している微小な不純物質あるいは不混和相については定性分析を行い、その含有元素を同定した。図1は、代表的な青銅器断面の反射電子像である。白黒のコントラストの違いから、断面には平均原子量の差があること、すなわち化学的に不均質であることがわかる。断面から樹状組織(α 相)が観察できる(後述)。その周りを充填するように $\alpha + \delta$ 共析相が存在し、青銅金属相間には析出した鉛が観察できる。析出している主たる元素は鉛(Pb 反射電子像で明るく見える)で、その他、銀、鉄やアンチモンなどの金属元素は極めて稀にしか認められない。多くの青銅器試料断面から、同様の樹状組織が観察される。反射電子像で青銅内部に観察される暗黒部は、鋳込みの際に生じたと思われる空洞、「鋳巣」である。

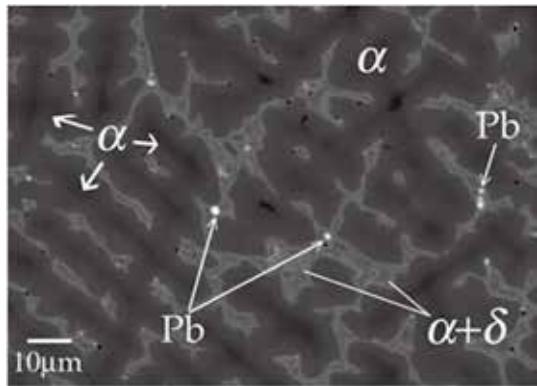


図1：殷墟青銅器(青銅冑 HPKM1004:F-1)断面の金属組織の反射電子像 (Iizuka & Uchida[1])

SEM-EDS法による記載に基づき、金相の任意の範囲の元素分布分析をEPMA(日本電子社製JXA-8900RおよびJXA-8500F)によって行った。EPMAでは溶液法(原子吸光法やICP法)では不可能な酸素の分析も行え、また金属、酸化物、硫化物などの同定(定性分析)も簡便にできる。EPMAでは青銅断面の銅、錫、鉛、酸素の元素濃度分布(マッピング)分析を行

い金相内部の酸素の分布、すなわち酸化、腐食の有無を確認した。その後、前述の4元素について100ポイント以上の多点定量分析を行い、平均化学組成を求めた。EDS法では酸素(Cu $K\alpha$)の特性X線のエネルギーバンドが錫(Sn M -lines)の妨害を受けるため酸素の分析が難しい。一方、EPMAの波長分散型X線分光器(WDS)では、酸素と錫のスペクトル同士の妨害を回避することは容易で、定量分析が可能である。

4 : 金属組織(金相)の観察

常圧での銅の融点は1085°C、一方、錫の融点は232°Cであり、銅-錫合金は錫の含有量が増すにつれ融点が下がる(図2)。およそ10~20重量パーセント(以下は単に%と記す)の錫を含む熔解した銅-錫溶液(「湯」)は、鋳込みされ温度が低下すると、まず α (アルファ)相を晶出する。「湯」の温度の低下とともに、引き続き α 相が晶出していくが、この α 相は幅広い凝固区間を持っているため、銅の割合を減少させながら凝固偏析を起し、固化とともに樹状組織が発達する。通常の鋳込み(鋳造作業)の際の「湯」の冷却速度では、 α 相の次に晶出してくるのは δ (デルタ)相で、その際は α 相と δ 相から成る共析相($\alpha + \delta$ 共析相)を作る。その時点で温度は十分に低下しているため、さらに錫の含有量の多い ϵ (イプシロン)相や η (エータ)相の析出は起こらないと考えられている[2]。(註)

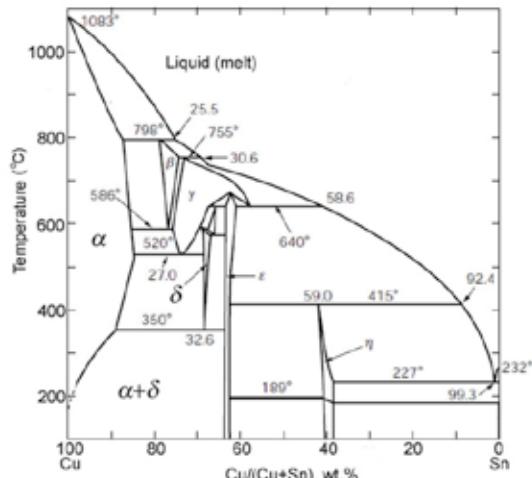


図2：銅-錫二成分系平衡状態図 (Massalski[3])

5 : 酸化・腐食による化学成分の変化

電子顕微鏡の反射電子像観察とEDS定性分

析によって、分析した全ての試料において、青銅表面部分は酸化層が覆っていることが確認できる。保存状態の良いと思われる青銅片でも、酸化層の厚さは数十ミクロン (μm) 以上ある。したがって表面から内部の状態を推察することはできない。試料によっては腐食の進行が著しく、内部まですべて酸化しており、上述した青銅の金属（樹状）組織がまったく観察できないものもある。

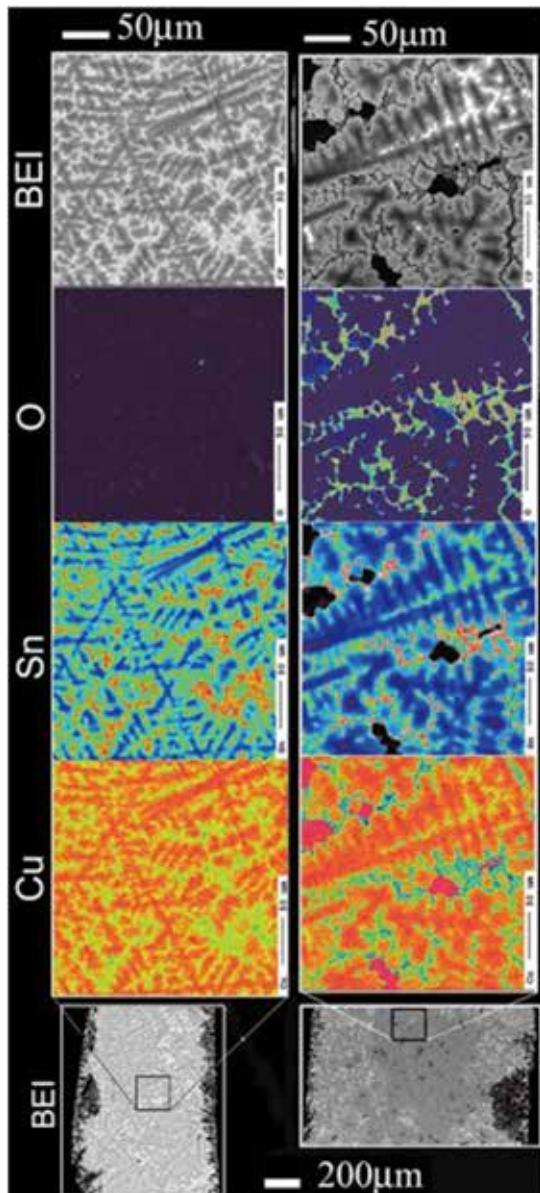


図3 : EPMA マッピングによる銅 (Cu)、錫 (Sn)、酸素 (O) の元素濃度分布と反射電子像 (BEI)
青銅冑:HeI-08 (左図) と HeI-07 (右図) の断面
マップのコントラストは元素の濃淡を示す

殷墟二期の西北岡 1004 号大墓 (HPKM1004) から出土した青銅冑（ヘルメット）の代表的 2 つの分析例を示す。図3にそれぞれの試料

断面内部の 200 ミクロン四方領域の銅 (Cu)、錫 (Sn)、酸素 (O) のマッピング結果と同領域の反射電子像 (BEI) を示す。断面内部にはいずれも α 相の樹状組織が観察される。図3 右で示す試料 HeI-07 では、やや幅のある樹状組織が観察され、かつ高濃度の銅の領域や酸素濃度の高い酸化錫の存在が確認できる。図3 左で示す試料 HeI-08 は、反射電子像、銅、錫マップのいずれにおいても明瞭な樹状組織が観察できるが、酸素の分布は認められない。

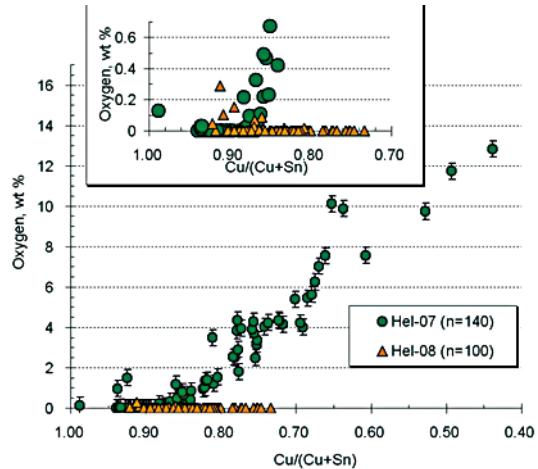


図4 : HPM1004 出土の青銅冑の化学組成分布
横軸は銅-錫重量比 ($\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Sn})$)、縦軸は酸素 (重量%)、n は EPMA による分析スポット数、上図は下図の一部を拡大したもの

上記 2 試料の青銅冑について、EPMA で 5 ミクロン径ビームを用いた点分析を行った結果を図4 に示す。横軸は各分析点の銅と錫の重量比 $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Sn})$ 、縦軸は酸素含有量 (%) を表している。試料 HeI-07 および-08 の断面からそれぞれ 140、100 ポイントから得られた $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Sn})$ 比の最小値は 0.44 と 0.72、最大値は 0.99 (ほぼ純銅) と 0.93 であった。また試料 HeI-07 の酸素含有量は最小 0 から最大 13%、HeI-08 では、最大 0.3% のポイントが認められたものの、ほとんどの部位で酸素の存在は認められなかった。図4 に見られるように酸化した試料から得られた $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Sn})$ 比は、酸素の増加に対し減少している。また反対に錫が減少し、ほぼ純銅の部位もあった。これら組成比の範囲は通常の鋳造によって晶出し得る金属相の組成域 ($\alpha + \delta$ 相、最小 0.77 まで) に対応しない。したがって、このような青銅は酸化によって、本来の化学組成が変化したものと解釈することができる。こ

のような形で鋳造当時の化学組成が損なわれているのであれば、腐食（酸化）の進んだ試料を分析しても、鋳造技術を検討する手がかりを得られないどころか、間違った解釈を導くことにもなりかねない。EPMAによって銅や錫と共に酸素の分析を行うことで、青銅金属相の化学組成の保存状態を確認することは、青銅の鋳造技術の議論を進めるために非常に重要なことである。

6：殷墟青銅器の化学組成と青銅の物性

上述のように、EPMAを用いた銅、錫、酸素の定量分析値の精査を行い、各試料について金属組織の保存状態の良否を判別した。これまでに取り扱った全200以上の試料から、化学組成の議論に耐えうる試料は、王墓HPKM1004から出土した青銅冑46試料、冑以外の武器類12試料、容器類7試料、車馬具4試料の計69試料である。

EPMAによる定量分析結果より、各試料の平均化学組成、ここでは平均錫比（銅錫重量比： $100\text{Sn}/[\text{Cu}+\text{Sn}]$ ）を用いて化学組成を比較する。図5には器種別の錫比の頻度分布を示した。錫比は最大22%、最小11%（銅比でみるとそれぞれ89%、79%）で、特に冑では14～18%の組成分布が認められる。冑46試料の平均組成は15.5%、冑以外の武器類は、12～20%の分布をみせ、平均組成は15.2%である。一方で容器類は、分析試料数は少ないものの、平均組成が18%、16～22%の分布を示し、武器類に比し、錫の含有量が高い（銅の含有量が低い）傾向がある。

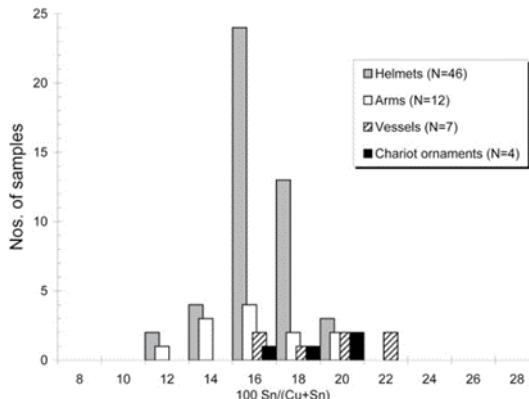


図5：EPMA法による各試料断面の平均化学組成銅—錫重量比（錫比）($100\text{Sn}/[\text{Cu}+\text{Sn}]$)の器種別頻度分布
Nは機種ごとの分析試料数を示す。(Iizuka & Uchida[1])

現代の冶金学では、青銅中の銅と錫の配合率の違いによって、青銅合金の物性（硬度や強靭さ、もろさ）が変化することが分かっている。図6に青銅の化学組成と物性の相関を示す。青銅は錫の含有量が増すにつれ（銅の含有率が減るにつれ）、約32%まで、ブリネル硬度（HB: Brinell Hardness）が上がる。引張りに対する強度（ σ : Tensile strength）は、錫の増加とともに大きくなるが、錫18%をピークとして、急激に低下する。伸長率（ δ : Elongation）は錫3%をピークとして、錫の増加に伴い低下する。総じて錫の含有量が20～22%を越えると青銅は物性的にもろくなる。図6には、青銅の「湯」の、温度1473K(1746°C)における粘度（V: Viscosity）の変化も示した[4]。「湯」は、錫の増加とともに、粘度（粘性）が下がり、すなわち流れやすくなることがわかる。

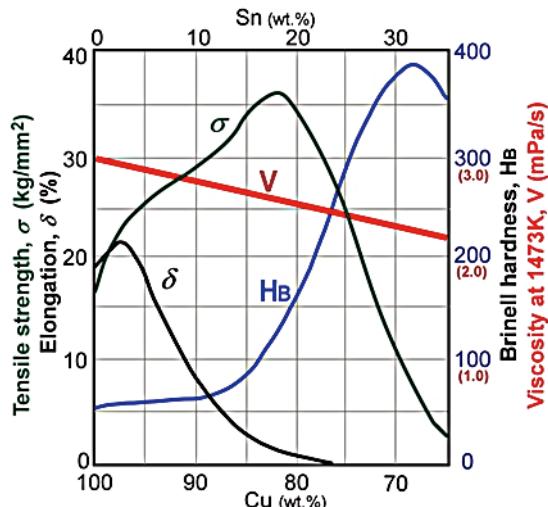


図6：銅—錫合金の物性と化学組成の相関
物性に関する数値はScott[5]を、粘度に関する数値
はKozlov et al.[4]を参照した。

常識的に考えると武器類は硬さあるいは強靭さが必要とされるが、容器類や装飾品に武器ほどの物性的な強さは要求されないものと考えられる。冑も武器の一種である。これら冑を含めた武器の平均組成は錫含有量で14～18%（平均で15.2%）を示し、青銅の中で強靭さにすぐれた化学組成に対応している。一方、容器類は武器類に比べ、やや高い錫成分を持つ。このことで、青銅は物性的なもろさを伴うことになるが、その反面、鋳造時の「湯」の粘性は低かったはずである。青銅容器類は饕餮文に代表されるように造形や表面

の装飾が複雑なものが多く、铸型に掘り込まれた細かい纹様を表現するために粘性の低い「湯」が用いられていたのであろう。これらのことから、殷墟の工匠は青銅の物性を理解し、用途に応じて銅と錫の比を調整して青銅器製作を行っていたと類推することができる。

7 : 周礼考工記、金有六齊の解釈

『考工記』は、東周（春秋時代、紀元前9世紀～7世紀）に著されたとされる『周礼』の中の一節で、その当時の様々な製作にかかる規定が書かれた「工業技術書」ともいえる。この中の「金有六齊（金有六齊）」には青銅器の用途別による六種類の「金（かね）」と「錫」の配合率が示されている。

金有六齊。六分其金而錫居一，謂之鐘鼎之齊。
五分其金而錫居一，謂之斧斤之齊。四分其金而錫居一，謂之戈戟之齊。參分其金而錫居一，謂之大刃之齊。五分其金而錫居二，謂之削殺矢之齊。金錫半，謂之鑒遂之齊。

（訳）鐘（楽器）や鼎（祭器）の錫の割合は六分の一、斧斤（まさかり、斧）などの利器では、錫は五分の一、以下同様に、戈戟（武具）は四分の一、三分の一（大刃、剣）、五分の二（やり）、二分の一（鑑、かがみ）とする。

この「金之六齊」の解釈については、古くから議論がある。「金有六齊」が記述された当時は青銅の金属材料である「銅」という語句が存在していなかったため、文書中の「金」を「銅」とみなすか、あるいは「青銅合金」と見なすかによって二通りの解釈がなされている。それらを甲説（「銅」）と乙説（「青銅」）とすると、銅-錫合金（青銅）中の「錫」の組成範囲は甲説では16.7%から50%、乙説では14.3%から33.3%とされ[6, 7]、これら2通りの解釈と比率（%）は、広く定説として知られている。

比率、あるいは濃度とは全体の中の一部の割合を表すものであって比とは異なる。銅と錫の合金である青銅の中に錫が占める割合は、現代にあっては重さの比率（重量パーセント、weight %）で示されている。冶金学や結晶学では原子比（atomic ratio）や原子百分率（atomic %）で表示することもあるが、一般

的ではない。したがって青銅中の錫の濃度が20%という場合は、<銅と錫の質量の和>分の<錫の質量>、 $Sn/(Cu+Sn) = 0.2$ (20%) と示されていると考えてよい。しかしながら甲説の解釈では、錫と銅の割合を比「Sn/Cu」で見ていることになり、これを濃度（%）とするのはそもそも誤りである。

青銅は铸込みの際、化学的に制約された銅の成分の多い α 相と、その α 相と錫の成分の多い δ 相が共析する金属相を形成し固化する

（図1）。主材料が「土」の铸型を用いた古代の铸造法では錫33%の δ 相単相の青銅は物性的にもろいため、立体造形の青銅器铸造は困難である[8]。また、铸型を用いて铸造された青銅器から、錫33%以上の組成のものが確認された例がない。この点においても甲説は事実上铸造不能な組成範囲を示しており、正しい解釈ではない。

一方、重量比で錫14～33%と解釈されている乙説は、殷墟青銅器の分析結果、錫10～22%（図5）に比べ、組成範囲が高錫側に偏っており、調和的ではない。

ところで古代中国における、重さを基準とした秤量システムは紀元前1000年以降、すなわち殷墟後の西周時代以降に成立したと考えられている[9, 10]。このことから「金有六齊」の『金』と「錫』の比率を殷墟期の青銅の成分比に対応させると、ここは重量比ではなく、銅：錫の容積比として考えるべきである[11, 12]。金属銅と金属錫の比重を考慮し錫の重量%を計算すると、乙説の組成範囲は錫12～29%となる。しかしこれでも実際の殷墟青銅器の組成範囲よりはやや高錫側の濃度を示している。

飯塚ら[13]は、青銅器断面中にまれに存在する「铸造後に生じた酸化相」、すなわち腐食相に伴わない酸化錫を認め、それが铸造の際の残存物質ではないかという推測に基づき、錫石（ SnO_2 ）と金属銅を用いた青銅铸造の実験を試みた。錫石は現代でも金属錫の資源物質である。一連の実験から、十分な還元状態が保てれば、錫石を用いても青銅の铸造は十分可能であることを実証している。前述の乙説に対し、錫石を「錫」として用いた場合の容積比による錫比の範囲は10～25%となり、この組成範囲は殷墟青銅器の組成範囲により近似する。

8：おわりに

筆者らは、本院所蔵資料の殷墟出土青銅器について、これまで十分に行われてこなかつた電子顕微鏡を使用した冶金学的な金属組織の観察と金属相の化学分析を進め、その鋳造技術の解明を試みている。EPMAによる分析から、青銅器が鋳造された当時の金属組織やその化学組成を理解するには、切断面の金相観察と酸化状態の評価が重要であることを見出した。博物館などに所蔵、展示されている青銅器は、発掘に付帯する情報も少ない上に、破壊分析を行うことはほぼ不可能であるため、本報告のような多数の出土遺物を系統的に選別し、分析することは極めて貴重である。一方で青銅器の化学組成データが得られた場合であっても、当時の鋳造技術の解釈には至らないこともわかつてき。さらなる鋳造技術の解明のためには、鋳造を行う上で極めて重要なもう一つの要素である「鋳型」の材料物質やその制作技法、「金属材料物資」、すなわち銅や錫、あるいは鉛の鉱石やその製錬方法、そして古代に用いられていた金属熔解法の検討も重要であり、今後もそれらについての再現、検証実験を続けていきたいと考えている。

(註) 筆者らは、遺物の分析とは別個に青銅の鋳造実験および熱処理実験を行っている[1]。SEMによる組織観察から樹状組織は、通常の鋳込み実験試料から例外なく観察されている。一方で複数の殷墟青銅器試料から樹状組織がまったく観察できないものも見つかっている。これら金属組織と化学組成が均質になった青銅は「熱処理」を施した実験試料から観察することができる。この比較観察から、一部の殷墟青銅器では鋳造後に何らかの加熱処理が施されていたことがうかがわれる。

謝辞 中央研究院所蔵殷墟青銅器の分析許可を下さった、歴史語言研究所の関係者各位に御礼を述べたい。本研究は、台湾科技部科学研究費、中央研究院歴史語言研究所、同地球科学研究所による研究助成を得て行なわれている。記して感謝したい。

引用文献

- 1) Iizuka Y., J. Uchida : Electron Microprobe Study of the Yinxu (Anyang) Bronze of Academia Sinica Collection, JEOL news vol. 49, p35-42, 2014, ISSN 1349-6832
- 2) 須藤一 田村今勇 西澤泰二:「金属組織学」、pp. 293 丸善、東京、1972
- 3) Massalski BT (Editor-in-chief): Binary Alloy Phase Diagram: Second edition. National Institute of Standards and Technology, Library of Congress Cataloging in Publications Data, USA (ISBN-10: 0-87170-405-6), 1990
- 4) Kozlov, L.Y., L.M. Romanov, N.N. Petrov: Prediction of multicomponent metal melts viscosity, Izv. Vyssh. Uch. Zav., Chernaya Metallurgiya, 3:7-11, 1983
- 5) Scott D.A.: Metallography and microstructure of ancient and historic metals. The J. Paul Getty Museum, Los Angels, USA. pp. 155. (ISBN 0-89236-195-6), 1991
- 6) 近重真澄:東洋古銅器の化学的研究、「史林」第3巻2号、1918
- 7) 萬家保:殷商青銅盤の金相学研究、「中央研究院歴史語言研究所専刊」Vol. 60, pp. 48、台北、1970
- 8) 三船温尚:現代アジアの高錫青銅器製作技術の比較—三船温尚・清水康二・長柄毅一編—、「平成22年度独立行政法人 日本学術振興会国際研究集会 アジアの高錫青銅器—製作技術と地域性」p. 5-12、2010
- 9) 堀 晓:古代中央アジアの分銅再考、「オリエント」50号1巻 p. 20-32、2007
- 10) 丘光明 邱隆 楊平『中国科学技術史 度量衡卷』p25-31 科学出版社、北京、2001
- 11) 飯塚義之 内田純子:殷墟青銅器の化学組成からみた古代中国の鋳造技術、「中国考古学」、13号 p. 23-47、2013
- 12) 内田純子 飯塚義之:從殷墟青銅器化学分析重新解讀中国古代鋳造技術、故宮學術季刊、34卷4期 頁1-38、2017 (中国語)
- 13) 飯塚義之、内田純子 廣川守 三船温尚:錫石の製錬と錫石を用いた青銅の鋳造実験、FUSUS (アジア鋳造技術史学会誌) 9号 p. 35-44、2017

古代青銅鏡金属組織の直接観察と定量分析の試み

国立大学法人富山大学
芸術文化学部

NAGAE Takekazu
長柄 耕一

1：はじめに

日本における古代青銅器の化学分析研究は明治期に始められており、1900年に青銅鉢の分析データが公表¹⁾されている。青銅鏡については、1918年に近重による漢鏡、高麗鏡、倭鏡等16面の鏡の成分分析の結果が報告²⁾された。その後、1937年に小松、山内によって秦、漢から明に至る50面の鏡が分析され、それらの殆どが、銅、錫、鉛を主要構成元素とすることを明らかにしたほか、金属組織も示された³⁾。1962年には田辺が41面の分析データを金属組織とともに示した⁴⁾。こうした研究によって、中国の古代青銅鏡の多くが鉛入り高錫青銅でできていることが明らかにされている。亜鉛などが添加されるのは、ずっと時代が下ってからである。これら青銅鏡の化学分析の研究は、いずれも鏡から分析用試料を採取し、これを酸に溶解して分析するいわゆる湿式法によるものであり、主要三元素はもちろん、微量不純物元素の定量値も高い精度で得ることが可能である。ただし、資料の毀損を伴う方法のため、近年は、蛍光X線分析法が採られることが多い。ただし、この蛍光X線分析法は表面分析法であり、表面が鏽に覆われている出土青銅器をそのまま分析して定量値を得ることは適切ではない。そのため、非破壊で精度の高い定量分析方法が求められている。筆者は樺原考古学研究所との共同研究として、奈良県天理市の黒塚古墳から出土した33面の三角縁神獸鏡を対象に、その表面状態をマイクロスコープで観察していたところ、一部、金属組織が現出していることを発見した。金属組織は、構成元素の量比に大きな影響を受けるため、金属組織を解析することにより、鏡を構成する主要三元素の定量値を概算できるのではないかと考えた。

そこで、これまで黒塚鏡をはじめ、泉屋博古館所蔵の中国古代青銅鏡について、金属組織の直接観察を行い、定量値の評価を行ってきた^{5,6)}。本稿では、この鉛入り高錫青銅の金属組織を用いた定量評価法の原理とその分析例を紹介する。

2：鉛入り高錫青銅の金属組織

2. 1 鉛入り高錫青銅の構成相

鉛入り高錫青銅は、ベースとなる Cu-Sn二元系合金に、Pbが加わったものである。図1にCu-Sn二元系合金状態図⁸⁾を示す。 α 相はSnを固溶するCuのFCC結晶であり、鋳造の凝固過程において最初に結晶成長する相（初晶 α ）である。高錫青銅においては、完全に凝固が完了するのは798°Cである。このとき α 相とBCC固溶体の β 相が一旦共存するが、これは586°C以下の α 相と γ 相の共存状態を経て、520°Cで α 相と δ 相の共存に至る。さらに、この状態図では、350°C以下で ε 相が安定相として示されているが、

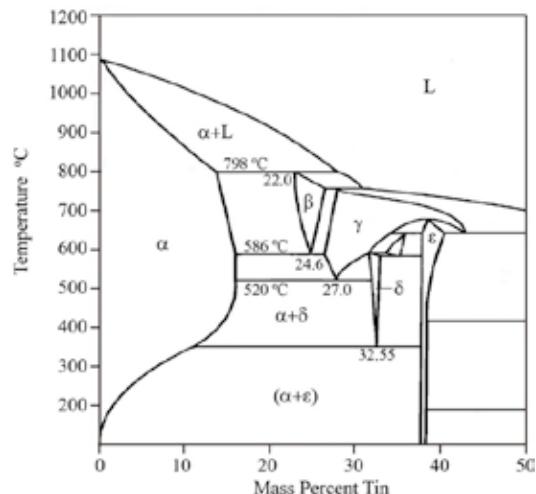


図1：Cu-Sn二元系合金状態図

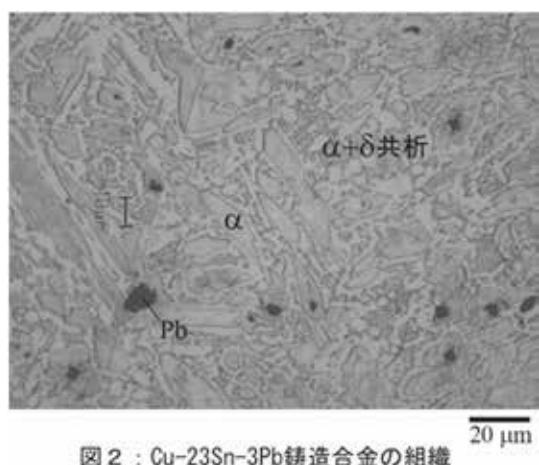


図2：Cu-23Sn-3Pb鋳造合金の組織

δ 相から ϵ 相への変態は極めて長い時間がかかるとされ、実際の铸造組織においては、 α 相と δ 相の共存状態が金属組織の最終形態となる。この δ 相というのは、Sn を 32 ~ 33% 含む脆い金属間化合物であり、図 2 の Cu-23%Sn-3Pb 鑄造合金の金属組織に示すように初晶 α の周辺や最終凝固域に微細な α 相とともに存在する。この、微細 α 相と微細 δ 相の混相は共析相と呼ばれる。

なお、Pb は Cu 中に殆ど溶け込まないことから、単独で相を形成する。

2. 2 金属組織からの定量評価

以上より、鉛入り高錫青銅の金属組織は、 α 相、 δ 相、Pb 相の 3 種の相からなり、それぞれの相の構成比率を求めるこことにより、Cu、Sn、Pb の含有割合を求めることができると考えられる。 α 相の質量比を $M_f(\alpha)$ 、体積比を $V_f(\alpha)$ 、密度を $\rho(\alpha)$ とし、 δ 相、Pb 相の質量比、体積比、密度も同様に記述すれば、個々の相の質量パーセント $M_f(\alpha, \delta, Pb)$ はそれぞれ次式①~③で求めることができる。

$$M_f(\alpha) = \frac{V_f(\alpha)\rho(\alpha) \times 100}{V_f(\alpha)\rho(\alpha) + V_f(\delta)\rho(\delta) + V_f(Pb)\rho(Pb)} \quad \dots \text{①}$$

$$M_f(\delta) = \frac{V_f(\delta)\rho(\delta) \times 100}{V_f(\alpha)\rho(\alpha) + V_f(\delta)\rho(\delta) + V_f(Pb)\rho(Pb)} \quad \dots \text{②}$$

$$M_f(Pb) = \frac{V_f(Pb)\rho(Pb) \times 100}{V_f(\alpha)\rho(\alpha) + V_f(\delta)\rho(\delta) + V_f(Pb)\rho(Pb)} \quad \dots \text{③}$$

これらの式において、体積比は面積比で置き換えることができるので、組織写真における個々の相の面積率を測れば、主要な構成相の質量比がわかる。なお、Pb へは Cu、Sn は殆ど溶け込まないため、Pb 相の質量比は、そのまま Pb の含有量と判断して良い。さらに、 α 相および δ 相における Cu、Sn の構成比が、それぞれ Cu-15%Sn、Cu-32Sn であるとすれば、Cu、Sn の質量パーセントは次式④、⑤で表すことができる。

$$M_f(Cu) = 0.85M_f(\alpha) + 0.68M_f(\delta) \quad \dots \text{④}$$

$$M_f(Sn) = 0.15M_f(\alpha) + 0.32M_f(\delta) \quad \dots \text{⑤}$$

図 2 に示した Cu-23%Sn-3Pb 鑄造合金の金属組織の α 相、 δ 相、Pb 相をそれぞれ色分けしたものと図 3 に示す。それぞれの相の面積率

を画像処理ソフト (WinRoof) を用いて評価し、上記の式①~⑤から含有量を計算した結果を表 1 に示す。Cu および Sn の含有量は、EPMA による分析値と概ね一致することがわかる。Pb については、分析値よりも小さい結果となったが、ひとつの理由として、Pb の偏析が考えられる。Pb 相は必ずしも均一な分布をしているわけではないため、観察視野によってばらつきが生じる。

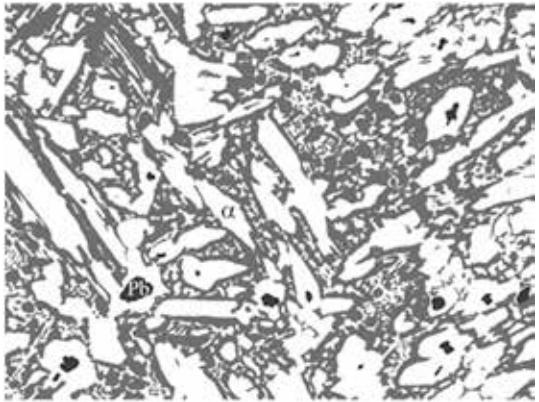


図 3 : Cu-23%Sn-3Pb 合金の組織 (図 2) を
色分けしたもの
 α 相 (白)、 δ 相 (グレー)、Pb 相 (黒)

表 1 組織写真(図 3)から概算した主要三元素 Cu, Sn, Pb の含有量 (wt.%)

	Cu	Sn	Pb
組織からの計算値	75	23	2
EPMA による分析値	74.0	23.2	2.8

3 : 青銅鏡の金属組織観察

3. 1 組織観察の方法

金属組織を観察する一般的な方法では、まず資料から小片を切り出し、これを樹脂などに埋め込んで研磨する。鏡面となった研磨面を酸などでエッチングした後、金属用顕微鏡などを用いて組織観察が行われる。本研究では、この一連の前処理をせず、出土青銅鏡の金属組織を観察しようとするものである。もちろん、青銅鏡表面は、厚い鏽に覆われているが、状態によっては、組織が観察できる領域がある。図 4 は、三角縁神獸鏡の鏡面をマイクロスコープで観察しているところであり、モニターには組織が映し出されている。

青銅鏡が製作された時点では、その鏡面は研磨によって磨かれており、組織観察の前処理の重要な工程が済んだ状態といえる。そして、土中腐食によって、金属組織が現出するため、表面の状態がよければ、組織観察のための一

連の前処理をせずに、そのまま組織観察ができる。



図4：マイクロスコープによる青銅鏡の組織観察

3. 2 取得した金属組織

黒塚古墳8号鏡の鏡面で観察された金属組織画像を図5(a)に示す。 α 相の樹枝状晶が明瞭に判別できるほか、Pb相も認められる。 δ 相は α 相とともに共析組織を形成している。図3の鋳造試料の組織との違いは、 α 相と δ 相の共析が細かく、 δ 相のみを分離できることである。そのため、2.2項で示したように、式①～⑤を使ってそのまま主要三

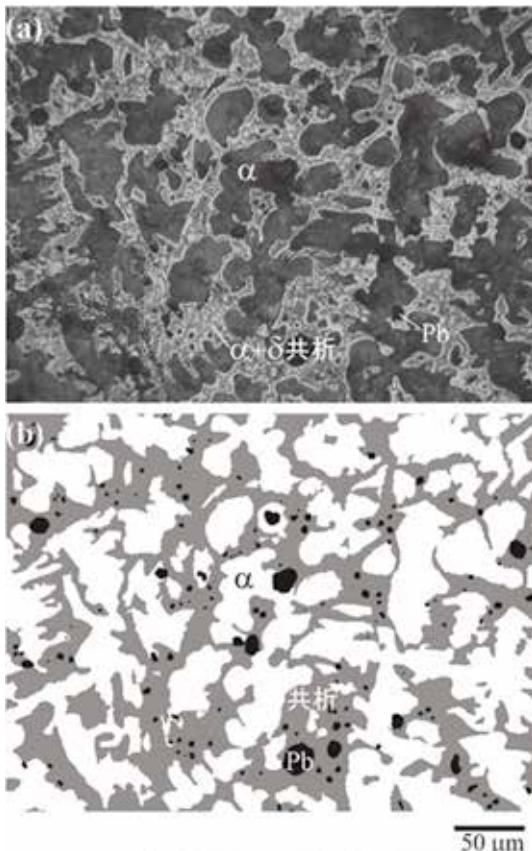


図5：黒塚古墳8号鏡から得た(a)金属組織と(b)相分離した組織写真
白： α 相、グレー：共析相、黒：鉛相

元素の成分値を計算することは難しい。このように、出土資料の金属組織は実験室で作製した試料とは凝固速度が異なることから、図2とは異なる組織になるうえ、表面腐食層や傷、保存のための樹脂コーティングなどの影響によって、いつも組織が明瞭に観察できるわけではない。また、黒塚8号鏡ではPb相もなんとか分離できているものの、これが見えにくい青銅鏡も多い。

3. 3 出土青銅鏡の成分計算

そこで、実際に出土青銅鏡から取得した金属組織を解析するには、 δ 相のみを抽出するのではなく、 $\alpha+\delta$ 共析相として考える。この平均組成は概ねCu-26Sn組成であることから、平均密度 $\rho(E)$ を見積もることができる。これを用いて式①～③と同様に共析相の質量パーセント $M_i(E)$ を計算でき、主要三元素の質量パーセント、 $M_i(Cu)$ 、 $M_i(Sn)$ 、 $M_i(Pb)$ にたどり着く。図5(a)の黒塚8号鏡の金属組織を、 α 相、 $\alpha+\delta$ 共析相、鉛相に分類し、色分けしたものを図5(b)に示した。 α 相、共析相、Pb相の面積率はそれぞれ、55.1%、42.7%、2.2%であり、これより計算したCu、Sn、Pbの定量値は、それぞれ77、20、3wt.%となる。

3. 4 蛍光X線分析の併用の検討

金属組織写真による定量評価の難しい点は、特にPbの定量評価である。Pbは、Cuに殆ど溶け込まず、融点も低いことから、マクロ偏析しやすい元素であり、組織写真の撮影位置によって、Pbの定量値は大きく変わる。出土青銅鏡から、無研磨でそのまま金属組織を得ようとするこの方法では、各相が鮮明に観察できる部位もかなり限定的で、多点測定による平均化もそう簡単にできるわけではない。また、腐食の状況や保存処理の状況によってはPb相が鮮明に見えることは少なく、鋳巣との区別も難しい場合が多いため、青銅鏡の地金の平均組成に近づくのはかなりの困難を伴う。そこで、蛍光X線分析による定量データを併用することを考えている。沢田⁹⁾によると“殆どすべての青銅鏡は、そのサビの状態の如何を問わず、同一面における錫と鉛の含有量がほぼ比例的な関係を持っているとみなすことができる。”としている。これは、中国製、日本製の157面の青銅鏡を蛍光X線分析に供したうえで、導かれた結論であり、

一考に値する。ただし、相関係数が 0.8 以上となる試料は全体の約 6 割とあり、“殆どすべての” という部分には疑義が残る。そこで、黒塚古墳三角縁神獸鏡でもこのような現象がみられるかを調べた。図 6 は、黒塚 28 号鏡の鏡面側において行った蛍光 X 線分析の定量データにより、Sn 量と Pb 量の関係を示したものである。相関係数は 0.85 であり、この場合、Sn 量と Pb 量の間には相関性があると言えそうである。28 号鏡の組織写真における α 相、共析相の面積率はそれぞれ 44.5%、55.5% であり、Cu、Sn 量はまず、組織から計算できる。そして、Pb 量をこの蛍光 X 線の相関データより導けば、Cu、Sn、Pb の含有量はそれぞれ 75、20、5 wt.% となる。

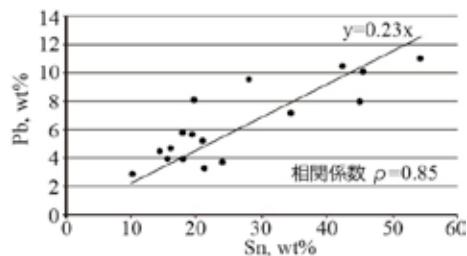


図 6：蛍光 X 線分析による黒塚古墳 28 号鏡 定量値の Sn 量と Pb 量の関係

しかし、このように、相関係数が高い鏡ばかりではなく、相関が殆ど見られない鏡もあった。そして、なにより、腐食面の Sn/Pb 比が一定になることについての腐食メカニズムの解明がされていない。そのため、蛍光 X 線データを用いたこの方法については、まだ、試みに過ぎないが、今後、メカニズムの解明が進めば、有力な手法にできると期待できる。

4 : まとめ

出土青銅器のうち、製作時に鏡面研磨されたものは、組織観察のための前処理をすることなく、表面から金属組織をそのまま採取できる場合がある。高錫青銅であれば、構成相の割合から、Cu、Sn、Pb の含有量を概算することが可能であり、腐食面をそのまま蛍光 X 線分析するよりも、地金の構成元素の比率に迫ることが可能である。また、この方法は銅鏡等に対しても有効であることを確認しており、様々な高錫青銅品に対して応用分野を拡大することができる。

註

図 4、図 5 は樋原考古学研究所との共同研究により筆者が撮影したものです。
また、本研究は JSPS 科研費 JP15K12442、JP17H02014 の助成を受けたものです。

引用・参考文献

- 1) 佐藤傳藏：本邦発見青銅器の化学成分について、「東京人類学会雑誌」、pp. 85-90、1900
- 2) 近重眞澄：東洋古銅器の化学的研究、「史林第 3 卷第 2 号」 pp.1-35 1918
- 3) 小松 茂、山内淑人：古鏡の化学的研究、「東方学報 8 卷」 pp.11-31、1937
- 4) Giichi Tanabe : A study on the Chemical Compositions of Ancient Bronze Artifacts Excavated in Japan、「Journal of the Faculty of Science, University of Tokyo, Sec.V: anthropology Vol.2, Part 3」 pp.261-319、1962
- 5) 長柄毅一、奥山誠義、菅谷文則、宮原晋一、三船温尚：非破壊法による出土青銅器の組織観察と成分分析、「日本文化財科学会第 30 回大会研究発表要旨集」 pp. 68-68、2013
- 6) 長柄毅一、栗田佳之以、菅谷文則、奥山誠義、宮原晋一、三船温尚：黒塚古墳出土三角縁神獸鏡の非破壊定量分析、「日本文化財科学会第 31 回大会研究要旨集」、pp. 80-81、2014
- 7) 長柄毅一、野原悠暉、廣川 守、飯塚義之、三船温尚：古代高錫青銅器における金属組織と非破壊分析、「アジア鋳造技術史学会研究発表概要集 11 号」、pp. 54-55、2017
- 8) N.Saunders and A.P.Miodownik in T.B.Massalski (Ed.) 「Binary Alloy Phase Diagrams, ASM」 pp1481-1483.1990
- 9) 沢田正昭：古鏡の化学「日本の美術 第 178 号」 pp.88-94、1981