

第2節 土坑墓出土赤色顔料の成分分析

パリノ・サーヴェイ株式会社

はじめに

亀ヶ岡遺跡(青森県つがる市亀ヶ岡に所在)は、屏風山砂丘地から張り出した標高約 7~18m の丘陵を中心に位置する。平成 29 年度の調査では、墓の可能性ある 2 基の土坑が確認され、土坑墓底面からは粉末状で顔料とみられる赤色物質が検出されている。本報告では、2 基の土坑墓底面より検出された赤色顔料の材質に関する情報を得ることを目的とし、X 線回折分析によって材質を確認するとともに、ベンガラの可能性を想定して電子顕微鏡観察を実施してパイプ状構造の有無を確認する。

1. 試料

試料は、2 基の土坑墓から採取された、亀山 36-1 地点 A トレンチ 6 号 1 層東側の赤色顔料、沢根 83-9 地点 A トレンチ 8 号 7 層の赤色顔料の 2 試料である。取り上げられたブロック試料には、赤色顔料が散在するが粉末状かつ微量である(図版 2-1)。分析にあたっては赤色顔料のみを抽出することが難しい状況から、赤色顔料密集部を採取して供試試料とした。

2. 分析方法

(1)X線回折分析

メノウ乳鉢で磨砕した試料を無反射試料板に充填し、リガク製 X 線回折装置 (Ultima IV Protectus)により表 2-1 の条件で測定を実施した。

なお、物質の同定解析は、Materials Data, Inc. の X 線回折パターン処理プログラム JADE9.6 を用い、リファレンスデータベースは ICDD の PDF2 (Release 2013) を利用して該当する化合物または鉱物を検索した。

表2-1. X線回折測定条件

装置	UltimaIV Protectus (リガク製)
Target	Cu (K α)
Voltage	40kV
Current	40mA
Detector	高速一次元検出器 (D/teX Ultra2)
Calculation Mode	cps
Divergency Slit	1/2°
Scanning Speed	10° /min
Scanning Mode	連続法
Sampling Range	0. 02°
Scanning Range	5~61°

(2)電子顕微鏡観察

試料を水平試料載台にカーボン両面テープで固定してカーボン蒸着を行った後、日本電子製可搬形走査電子顕微鏡 JCM-5700 を用いて、反射電子立体像(組成+凹凸像)で観察し、パイプ状ベンガラの有無を確認した。

3. 結果

(1)X線回折分析

X 線回折図を図 2-1, 2-2 に示す。なお、X 線回折図中上段には試料の X 線回折図、下段には検出された鉱物の回折パターンを掲げている。以下、文中で()内に示すものは、X 線回折図で同定された鉱物名である。固溶体やポリタイプを有する鉱物については、X 線回折試験では正確な同定は困難であるため、最終的な検出鉱物名としては、それらを包括する大分類の鉱物名を使用している。

・亀山 36-1 地点 A トレンチ 6 号 1 層東側赤色顔料

顔料鉱物としては、2. 70 Å, 2. 52 Å, 3. 68 Å などにおいて赤鉄鉱(hematite)に基づく明瞭な反射が確認されたほか、2. 86 Å に水銀朱(cinnabar)を示唆する反射も認められる。他に、石英(quartz), 斜長石(曹灰長石:labradorite), 角閃石(苦土角閃石:magnesiohornblende), 雲母鉱物(白雲

母: muscovite) が同定され、 $14\text{\AA} \cdot 7\text{\AA}$ 鉱物の反射も確認される。

・沢根 83-9 地点 A トレンチ 8 号 7 層赤色顔料

顔料鉱物としては、 2.70\AA 、 2.52\AA 、 3.68\AA などにおいて赤鉄鉱に基づく明瞭な反射が確認されたほか、石英、斜長石、角閃石、雲母鉱物が同定され、 $14\text{\AA} \cdot 7\text{\AA}$ 鉱物の反射も確認される。

(2)電子顕微鏡観察

電子顕微鏡写真を図版 2-1 に示す。なお、観察にあたっては、ベンガラと水銀朱の混在が示唆されことより、装置付属のエネルギー分散型検出器を用いた元素分析 (SEM-EDS) を併用した (図 2-3 ~ 2-5)。

亀山 36-1 地点 A トレンチ 6 号 1 層東側赤色顔料および沢根 83-9 地点 A トレンチ 8 号 7 層赤色顔料の

ベンガラは、微細粒子の集合体として認められ、パイプ状構造 (直径約 $1\mu\text{m}$ 程度の円筒状物質) は確認出来ない。また、水銀朱の混在が示唆された亀山 36-1 地点 A トレンチ 6 号 1 層東側赤色顔料においては、SEM-EDS によって水銀 (Hg) を特徴的に認めた粒子 (白色輝度の高い粒子) が散在しており、ベンガラとともに水銀朱が混じることを確認した。

4. 考察

縄文時代の赤色顔料にはベンガラ (赤鉄鉱; hematite [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$]) と水銀朱 (cinnabar [HgS]) の 2 種があるが、亀山 36-1 地点 A トレンチ 6 号 1 層東側赤色顔料および沢根 83-9 地点 A トレンチ 8 号 7 層赤色顔料ともに赤鉄鉱 (hematite) が認められ、供試試料にベンガラが伴われることが確認された。

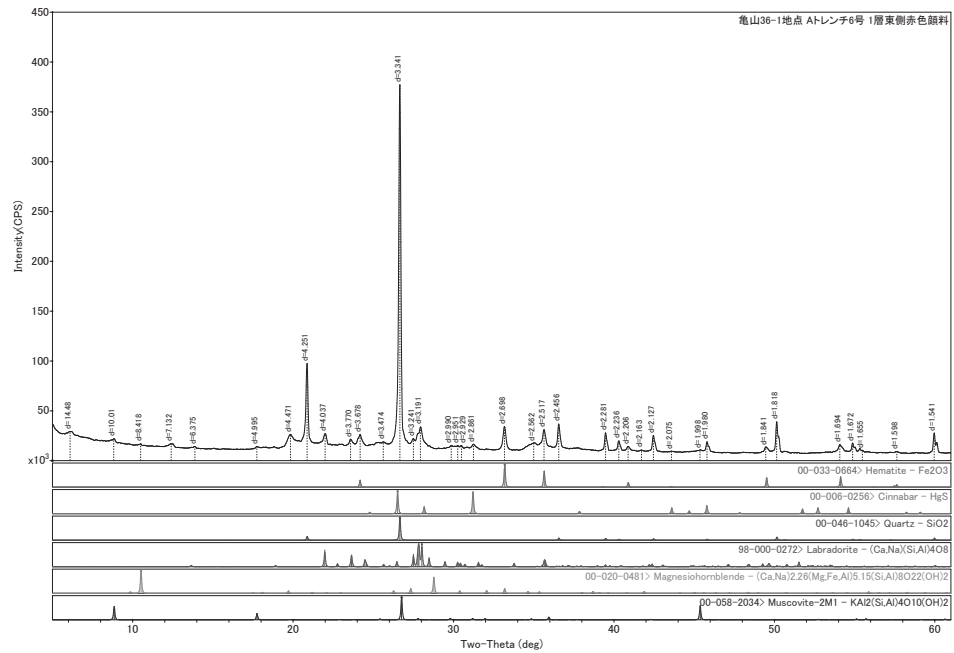


図 2-1 亀山 36-1 地点 A トレンチ 6 号 1 層東側赤色顔料の X 線回析図

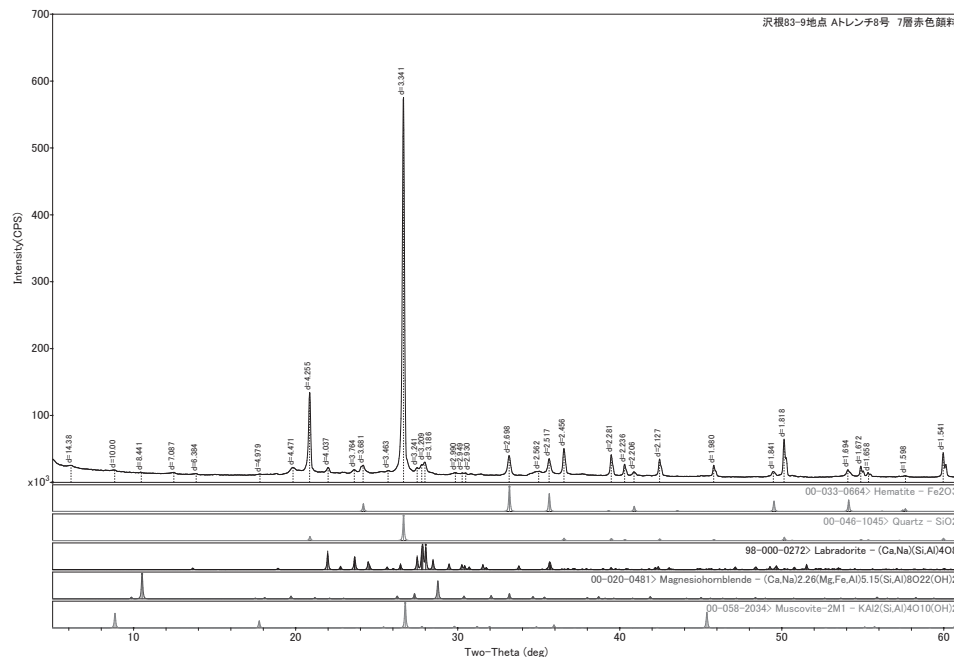


図 2-2 沢根 83-9 地点 A トレンチ 8 号 7 層赤色顔料の X 線回析図

さらに、亀山 36-1 地点 A トレンチ 6 号 1 層東側赤色顔料においては水銀朱が混在する状況も確認された。

なお、ベンガラ材料には天然の赤鉄鉱が利用されるほかに、含水酸化鉄を焼成して得られる赤鉄鉱も利用され、パイプ状と呼称される特異な形状のベンガラは沼沢地などで鉄バクテリアの *Leptothrix* sp. が形成する含水酸化鉄を出発物質とする(岡田, 1997; 織幡・沢田, 1997)。両土坑墓において確認されたベンガラは微細粒子の集合体でパイプ状構造は認められないことより、非パイプ状ベンガラと認識される。

県内を代表するベンガラ産地としては赤根沢の赤鉄鉱が知られているが、児玉(2005)や上條・中村(2011)によれば亀ヶ岡文化のベンガラは赤根沢産に限らず、多様であるとされる。また、水銀朱も少なからず利用されている。亀山 36-1 地点 A トレンチ 6 号においてベンガラと水銀朱が同時に検出されていることにも矛盾はなく、土坑墓形成の同時期にベンガラと朱が利用されていた可能性が示唆されるだろう。

引用文献

岡田 文男, 1997, パイプ状ベンガラ粒子の復元. 日本文化財科学会第 14 回大会研究発表要集, 38-39.

織幡 順子・沢田 正昭, 1997, 酸化鉄系赤色顔料の基礎的研究. 日本文化財科学会第 14 回大会研究発表要旨集, 76-77.

児玉 大成, 2005, 亀ヶ岡文化を中心としたベンガラ生産の復元. 日本考古学, 12(20), 25-45.

上條 信彦・中村 直也, 2011, 携帯型蛍光エックス線装置を用いた亀ヶ岡文化の赤色顔料分析. 日本文化財科学会第 28 回大会研究発表要旨集, 228-229.

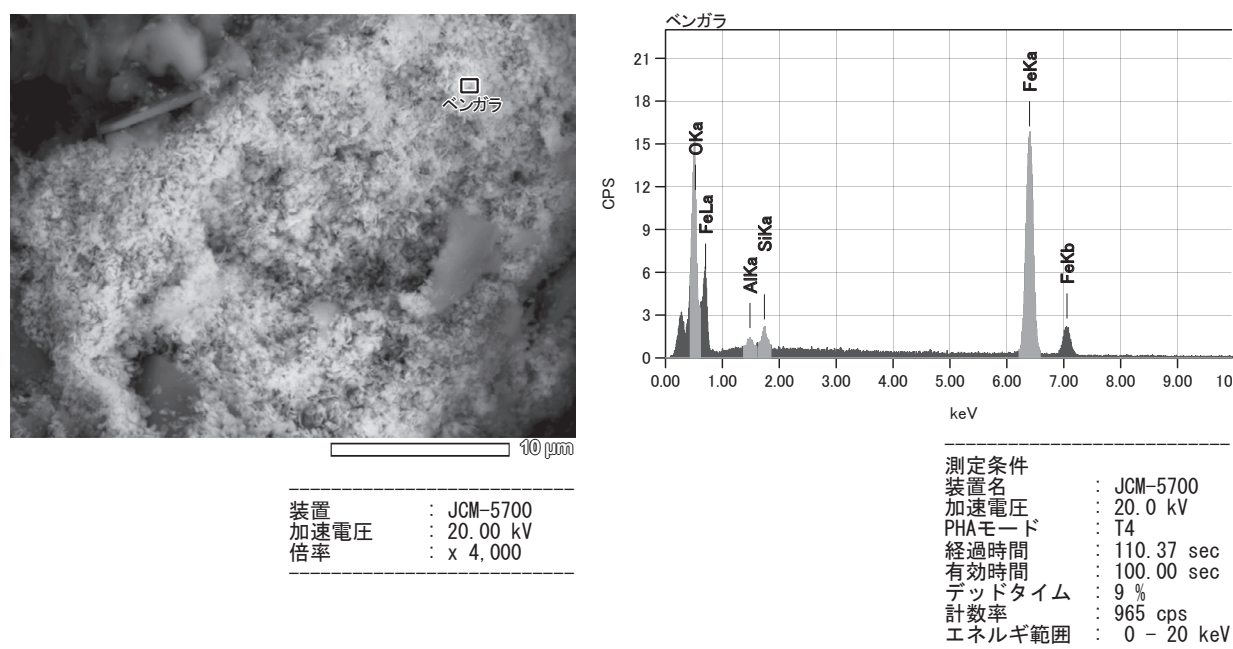
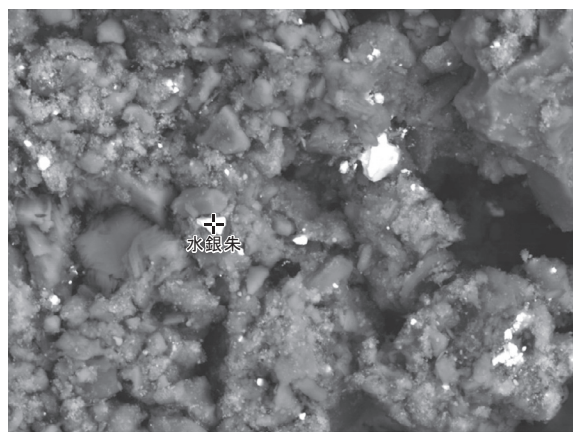
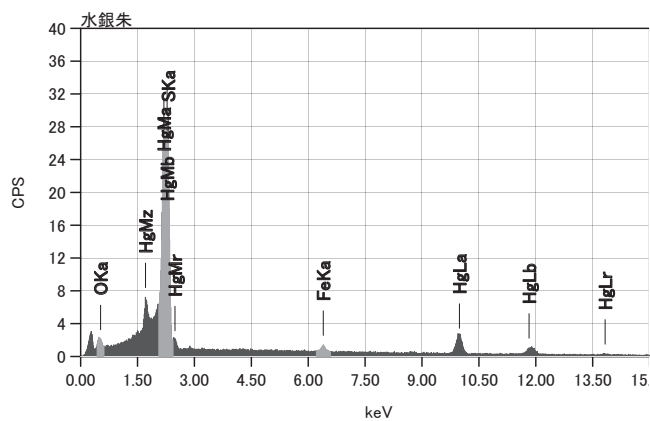


図2-3. 亀山36-1地点Aトレンチ6号 1層東側赤色顔料中ベンガラのSEM-EDSスペクトル

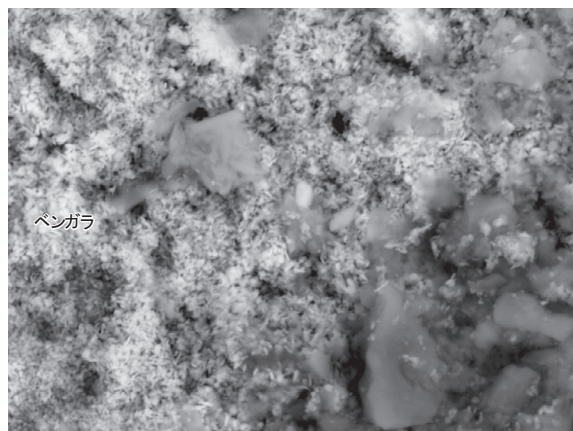


装置 : JCM-5700
加速電圧 : 20.00 kV
倍率 : x 1,500

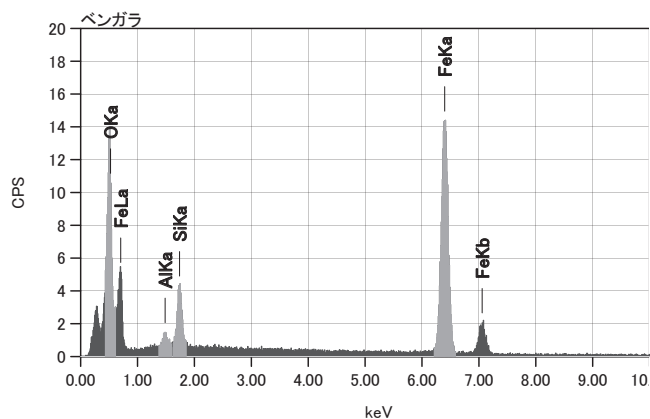


測定条件 : JCM-5700
装置名 : JCM-5700
加速電圧 : 20.0 kV
PHAモード : T4
経過時間 : 120.21 sec
有効時間 : 100.00 sec
デッドタイム : 16 %
計数率 : 1754 cps
エネルギー範囲 : 0 - 20 keV

図2-4. 亀山36-1地点Aトレンチ6号 1層東側赤色顔料中水銀朱のSEM-EDSスペクトル



装置 : JCM-5700
加速電圧 : 20.00 kV
倍率 : x 4,000



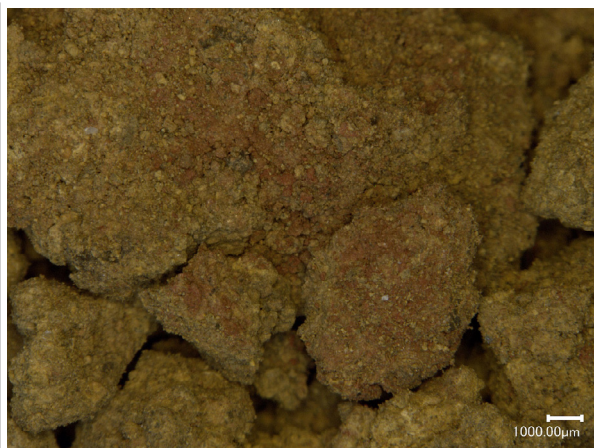
測定条件 : JCM-5700
装置名 : JCM-5700
加速電圧 : 20.0 kV
PHAモード : T4
経過時間 : 109.85 sec
有効時間 : 100.00 sec
デッドタイム : 8 %
計数率 : 888 cps
エネルギー範囲 : 0 - 20 keV

図2-5. 沢根83-9地点Aトレンチ8号 7層赤色顔料中ベンガラのSEM-EDSスペクトル

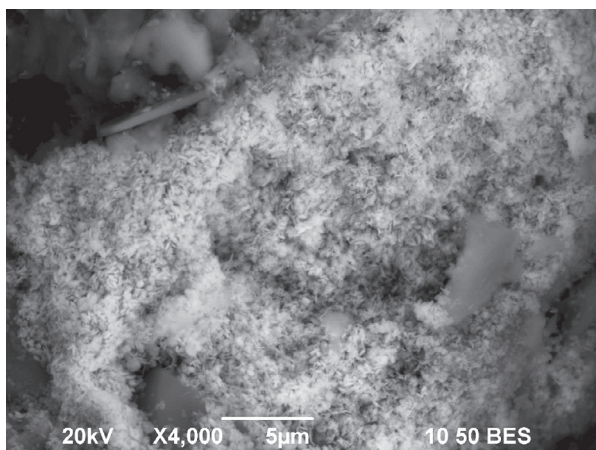
図版2-1 試料および電子顕微鏡写真



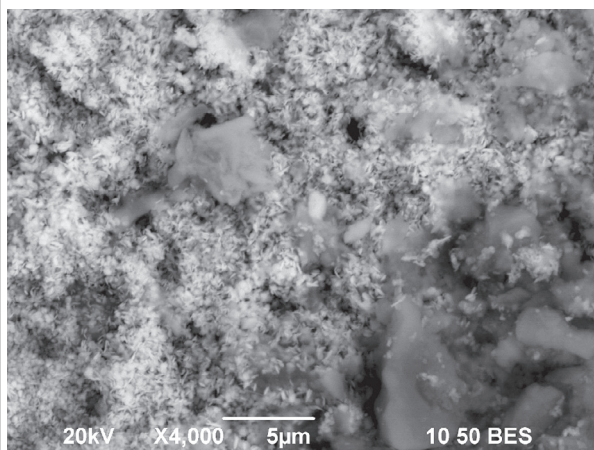
赤色顔料の検出状況



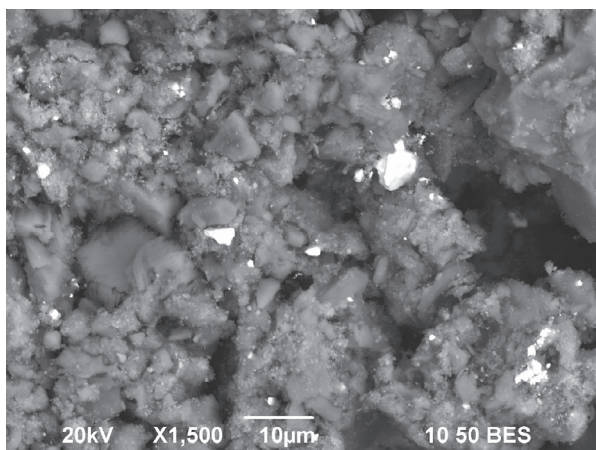
赤色顔料の検出状況



電子顕微鏡写真(ベンガラ)



電子顕微鏡写真(ベンガラ)



電子顕微鏡写真(水銀朱)

亀山36-1地点Aトレンチ6号 1層東側赤色顔料

沢根83-9地点Aトレンチ8号 7層赤色顔料