日本原子力研究開発機構機関リポジトリ
Japan Atomic Energy Agency Institutional Repository

Title	妻木晩田遺跡出土鉄器の埋蔵環境と腐食
Author(s)	三ツ井　誠一郎
Citation	妻木晩田遺跡発掘調査研究年報 2014. 鳥取県教育員会, 2015, p.27-44.
Text Version	Publisher
URL	http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/search/servlet/search?5049733
Right	©Author

Japan Atomic Energy Agency

妻木晩田遺跡出土鉄器の埋蔵環境と腐食

三ツ井　誠一郎

1　はじめに

金属材料の腐食は、材料と環境との化学的相互作用により進行する現象であり、材料の特性と環境条件に支配されている。考古学的調査により、様々な腐食状態の鉄製や銅製の遺物が出土しているが、これも材料と環境の化学的相互作用の結果である（第１図）。一般に、鉄製遺物は表面が厚い腐食生成物、すなわち「錆」に覆われており、原形を留めていないことも多いが、稀にほぼ原形のまま出土する腐食状態が良好なものもある。このような腐食状態の違いの要因としては、埋蔵環境における大気の影響の程度、などが考えられるが、考古学的調査において環境条件データが取得されることはほとんどないため、腐食状態の要因を客観的に評価することは困難である。

鳥取県西伯郡大山町富岡・妻木・長田から米子市淀江町福岡に所在する国内最大級の弥生集落遺跡である妻木晩田遺跡からは鉄製品が多数出土している。今回、妻木晩田遺跡から出土した鉄製品の腐食状態を把握するため、蛍光エックス線（以下、XRF）及びエックス線回折（以下、XRD）（XRF と XRD を併せて表現する際は XRDF とする。）、エックス線コンピュータトモグラフィ（以下、X 線 CT）、を用いた非破壊分析を行った。また、腐食と埋蔵環境の関係の参考情報とするため、発掘調査が実施されていた松尾頭地区において埋蔵環境調査を行った。

2　試料

分析試料は以下の８点である。各試料の外観写真を第２図から第９図に示す。なお、各図のキャプションには推定されている製品名を記載した。

①妻木晩田遺跡　松尾頭地区 10 区 Tr.17　14 竪穴住居出土：第 21 図 F2（埋蔵期間は 1500 ～ 1900 年程度）[鳥取県教育委員会 2014]

②妻木晩田遺跡　松尾頭地区 10 区 Tr.17　14 竪穴住居出土：第 21 図 F1（埋蔵期間は 1900 年程度）[鳥取県教育委員会 2014]

③妻木晩田遺跡 仙谷地区 仙谷８号墓北西隅表土中出土：第 29 次調査取上番号 4（埋蔵期間は 1800 ～ 1900 年程度）

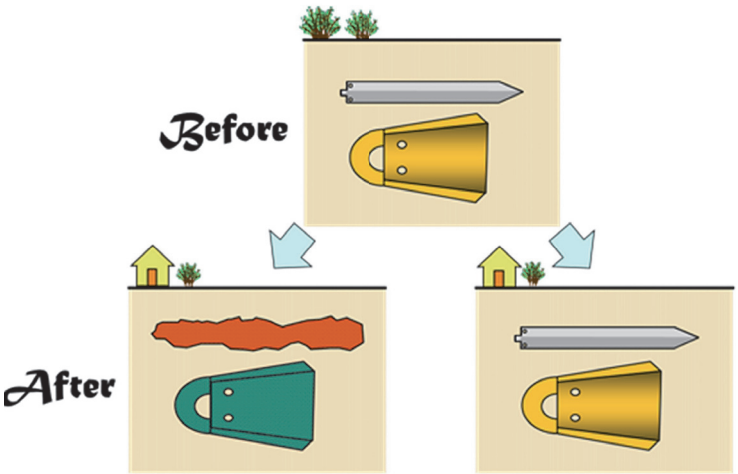
④妻木晩田遺跡 洞ノ原地区西側丘陵出土：第 91 図 16（埋蔵期間は 1800 ～ 1900 年程度）[鳥取県教育委員会 2003]

⑤妻木晩田遺跡 洞ノ原地区西側丘陵出土：第 93 図 4（埋蔵期間は 1800 ～ 1900 年程度）[鳥取県教育委員会 2003]

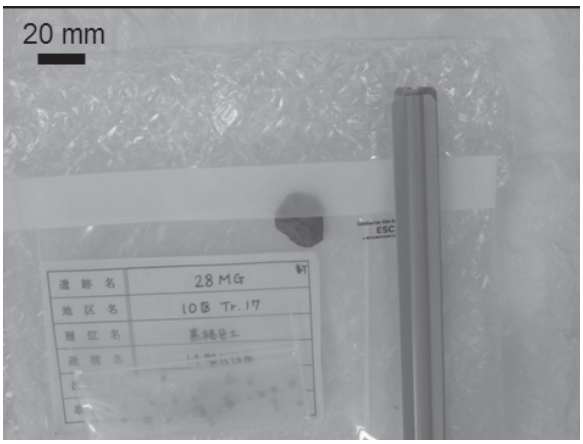
⑥妻木晩田遺跡 洞ノ原地区西側丘陵出土：第 94 図 14（埋蔵期間は 1800 ～ 1900 年程度）[鳥取県教育委員会 2003]

⑦妻木晩田遺跡 松尾頭地区８区出土：第 109 図 F57（埋蔵期間は 1800 ～ 1900 年程度）[鳥取県教育委員会 2011]

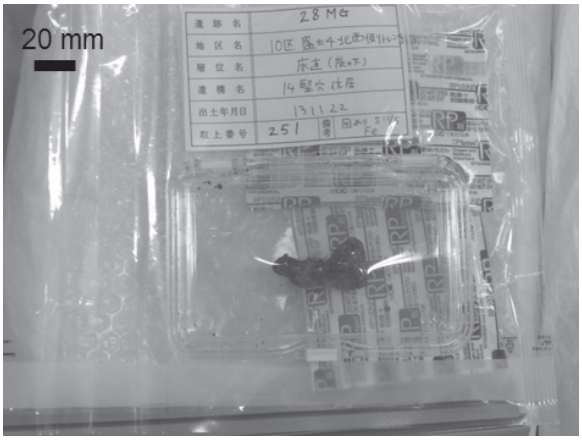
⑧妻木晩田遺跡 松尾頭地区８区出土：第 182 図 F85（埋蔵期間は 25 ～ 90 年程度）[鳥取県教育委員会 2011]



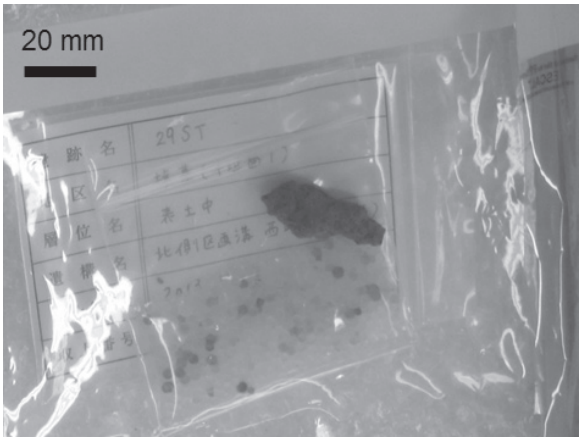
第１図　材料特性と埋蔵環境条件による腐食状態の違い（イメージ）



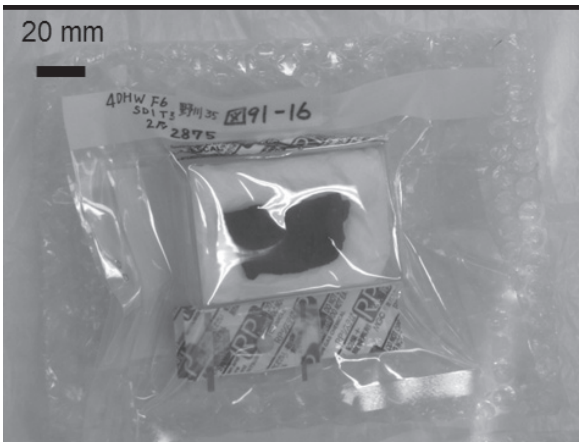
第２図　試料①の外観写真（不明）



第３図　試料②の外観写真（ヤリガンナ又はノミ）

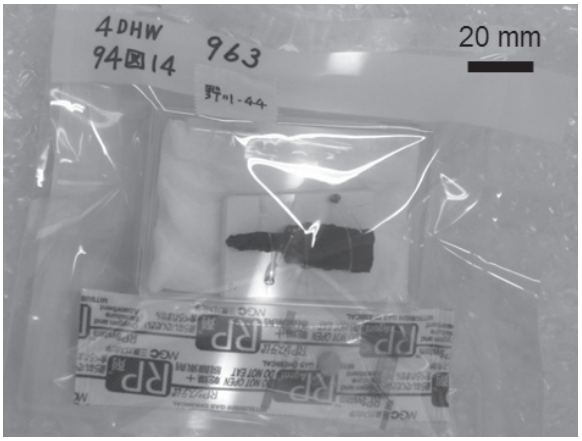


第４図　試料③の外観写真（ヤリガンナ）

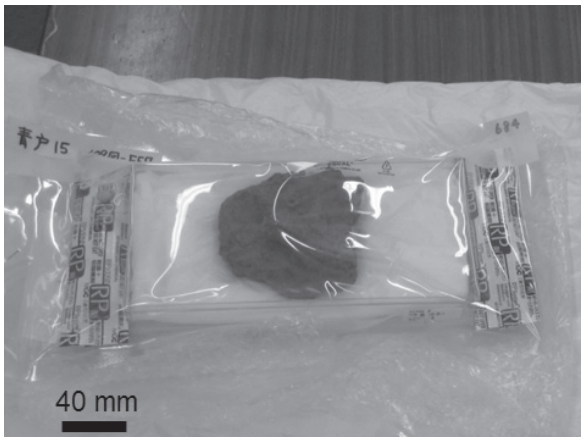


第５図　試料④の外観写真（鎌）

第６図　試料⑤の外観写真（ノミ又はタガネ）



第７図　試料⑥の外観写真（ノミ頭式の鉄鏃）



第８図　試料⑦の外観写真（椀型鍛冶滓）

第９図　試料⑧の外観写真（不明）

3　調査・分析方法

（1）埋蔵環境条件等の調査

平成 25 年度発掘調査が実施されていた妻木晩田遺跡松尾頭地区（試料①、②出土地点）において、現地での埋蔵環境条件調査を実施した。現地調査項目と調査方法を以下に示す。

ⅰ）プローブ腐食速度

腐食生成物皮膜の影響のない状態での鉄製遺物と類似の腐食速度として、プローブ腐食速度を分極抵抗法により測定した。測定には Rohrback Cosasco Systems 社製のポータブル腐食速度測定器（Corrater® Aquamate）及び同社製土壌腐食速度測定用炭素鋼プローブ（P/N 850-K03005）を用いた。腐食速度測定状況を第 10 図に示す。

第 10 図　プローブ腐食速度測定状況

ⅱ）pH 等の測定

妻木晩田遺跡は丘陵上に位置するため、今回現地調査を行った松尾頭地区において湧水は確認できなかった。pH、酸化還元電位、含水率については土壌に電極を突き刺して測定した。pH の測定には WTW 社製携帯用マルチ水質測定器（Multi 3410）、酸化還元電位の測定には東亜ディーケーケー社製酸化還元電位計（RM-30P）、含水率（鳥取大学地域学部李講師測定）については竹村電機製作所製土壌水分測定器（DM-18）を用いた。また、土壌中の硫酸塩還元菌数については BIOSAN LABORATORIES 社製の硫酸塩還元菌測定キット（Sani-Check SRB）を用いて測定した。各プローブを用いたこれらの測定状況を第 11 図に示す。各プローブとも鉄製品の出土した地層と連続している近接した土壌層に設置し測定した。第 11 図からも分かるように、今回測定の対象とした土壌は、地表下 10 ～ 30cm に位置する黒色土壌層（試料①出土層）と、その下位に位置するローム層と思われる粘土質の土壌層（試料②出土層）である。

第 11 図　pH 等の測定状況

（2）腐食生成物の同定

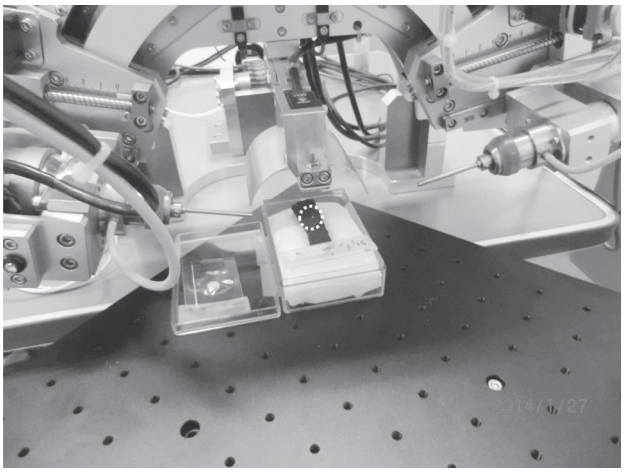
腐食生成物の同定には、理研計器株式会社製ポータブル X 線回折・蛍光 X 線分析装置 XRDF（DF-01）を用いた。分析条件を第 1 表及び第 2 表、分析時の試料の設置状況と分析箇所を第 12 図に示す。なお、試料②、④、⑥については、それぞれ試料①、⑤と出土地区が同一であり、また腐食状態の外観が類似していたため、この分析は省略した。

第 1 表　XRF 分析条件

管球ターゲット	Cr
管電圧	35kV
管電流	0.8mA
計数時間	100sec
測定雰囲気	He 雰囲気
測定角度	60deg (θ)

第 2 表　XRD 分析条件

管球ターゲット	Cr
管電圧	35kV
管電流	0.8mA
ステップ	0.4deg (2θ) / step
計数時間	4sec / step
測定角度範囲	16-120deg (2θ)

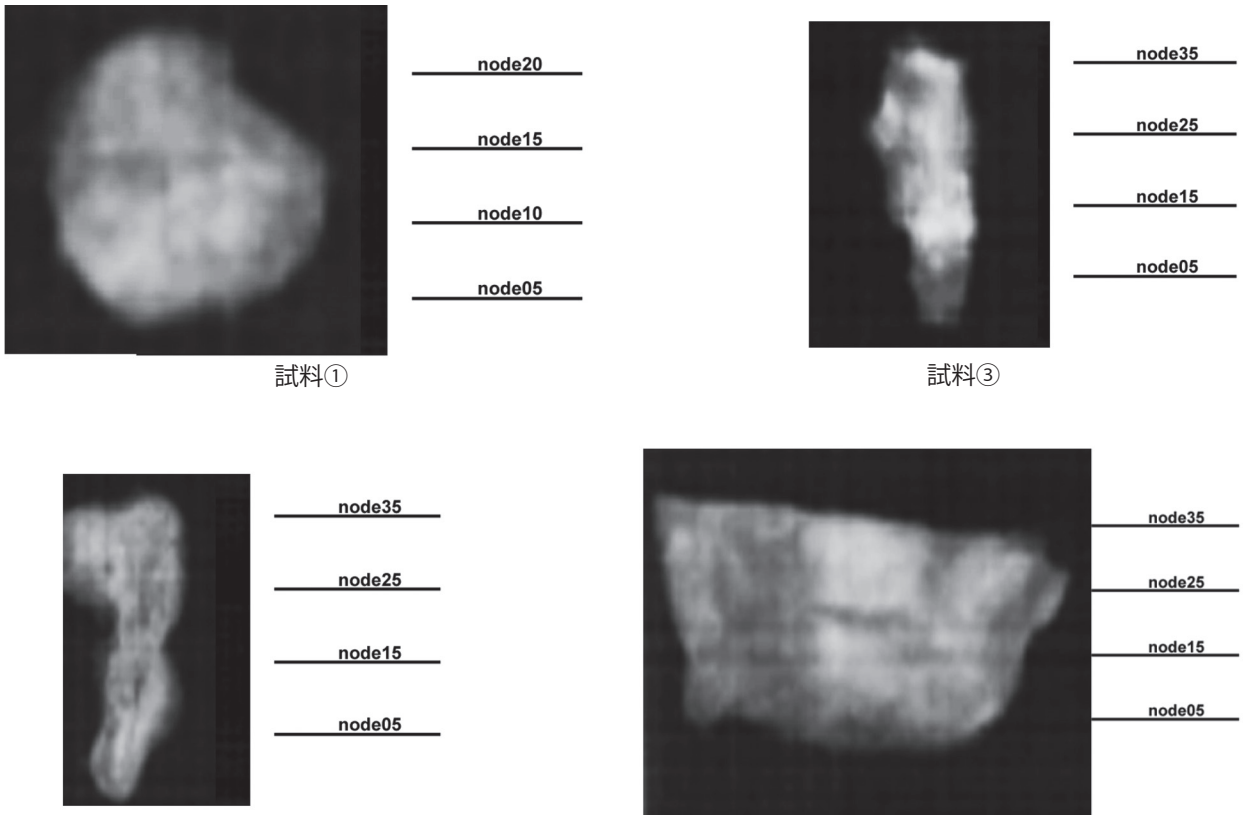


第 12 図　XRDF 分析時の試料の設置状況
（○が XRDF 分析箇所，試料⑤分析時）

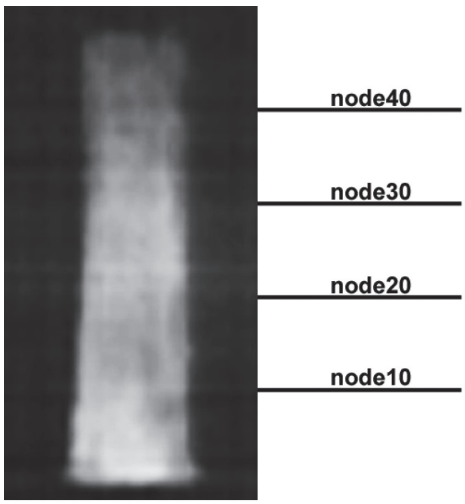
（3）鉄製遺物の腐食生成物の形状測定

鉄製遺物の腐食生成物の形状測定には、日立製作所製X線CT装置（HiXCT-9M）を用いた。X線エネルギーの最大値は9MeV、スライス厚さは1mm、画素サイズは0.4mm（第3世代方式）又は0.2mm（ハイブリッド方式）である。分析時の試料の設置状況を第13図に示す。なお、CT値を密度に換算する際の基準物質として炭素鋼（鉄）（SS400(JIS G3101)：ρ =7.85g/cm^3）及びAl-Mg合金（A-5056B：ρ =2.68g/cm^3）を同時に分析した。また、ハイブリッド方式のX線CT断撮像は、試料の長軸方向に5mm毎に実施した。撮像位置を第14図、第15図に示す。

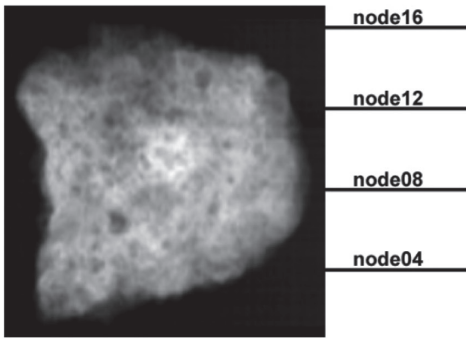
第13図　X線CT分析時の試料の設置状況
（試料①・②・③・④・⑤・⑥分析時）



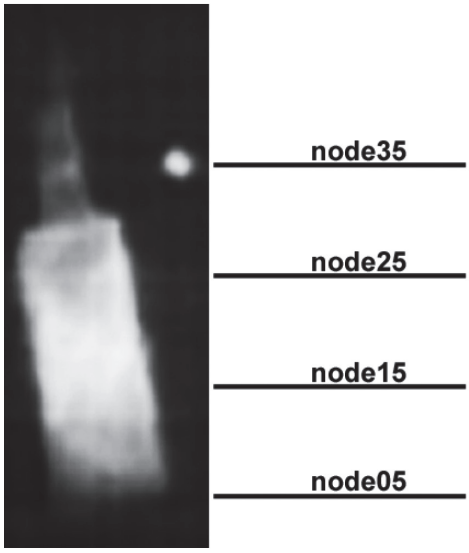
第14図　ハイブリッド方式のX線CT断撮像断面撮像位置（1）



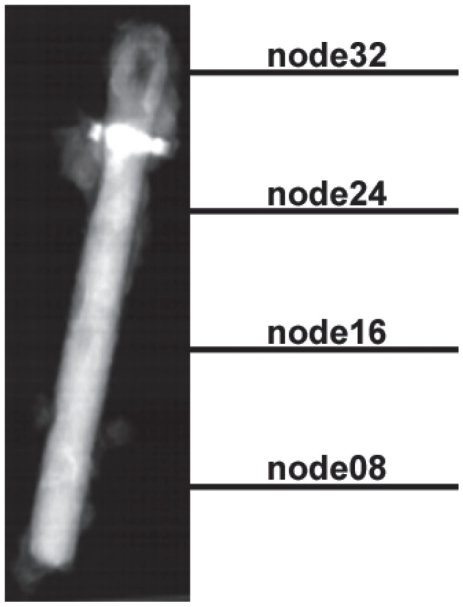
試料⑤



試料⑦



試料⑥



試料⑧

第 15 図　ハイブリッド方式の X 線 CT 断撮像断面撮像位置（2）

4　結果

（1）埋蔵環境条件等の調査結果

ｉ）プローブ腐食速度測定結果

妻木晩田遺跡松尾頭地区におけるプローブ腐食速度の測定は、試料①が出土した地表下 25cm の深さの黒色土壌、および試料②が出土した地表下 55cm の深さの粘土質土壌を対象に実施した。第 3 表に示すように、地表下 25cm の土壌のプローブ腐食速度は、地表下 55cm の土壌のプローブ腐食速度の 2 分の 1 程度である。

第 3 表　プローブ腐食速度測定結果

測定箇所	プローブ腐食速度 [mm/y]
地表下 25cm	0.067
	0.052
地表下 55cm	0.106
	0.095
	0.117
	0.135

ⅱ） pH 等測定結果

第 4 表に示したように土壌の pH は弱酸性、酸化還元電位は 600mV(vs.SHE) 前後、含水率は 45% 前後であった。遺跡の状況および酸化還元電位から見て、大気の影響を受けているものと考えられる。第 16 図は硫酸塩還元菌キットの 5 日後の状態である。硫酸塩還元菌が存在すると黒色に変色するが、今回の試料では変色が認められなかった。

第４表　pH 等測定結果

項目	地表下 25cm	地表下 55cm
土壌の温度 [℃]	11.1	-
pH [-]	5.2	5.1 5.3*1
酸化還元電位 [mV vs SHE]	575	622
含水率 [%]*2	44	46
硫酸塩還元菌	反応なし	反応なし

＊１　土壌を蒸留水に懸濁させて測定
＊２　地表下 15㎝、40㎝にて測定

第 16 図　硫酸塩還元菌測定キット 5 日後の状態
（左 55cm，右 25cm）
※硫酸塩還元菌が存在すると黒色に変色するが，変色は認められない。

（２）腐食生成物の同定結果

腐食生成物の同定結果を第 17 図から第 26 図及び第５表に示す。

試料①（第 17・18 図）

XRF 分析では、Fe のほか、Si や Al などの土壌由来成分が検出されている。XRD 分析では、腐食生成物である針鉄鉱（goethite：α -FeOOH）、磁鉄鉱（magnetite：Fe_3O_4）に帰属するピークが認められる。

試料③（第 19・20 図）

XRF 分析では、Fe のほか、Si や Al などの土壌由来成分が検出されている。XRD 分析では、腐食生成物である針鉄鉱、磁鉄鉱、鱗鉄鉱（lepidocrocite：γ -FeOOH）に帰属するピークが認められる。

試料⑤（第 21・22 図）

XRF 分析では、Fe のほか、Si や Al などの土壌由来成分が検出されている。XRD 分析では、腐食生成物である針鉄鉱、磁鉄鉱に帰属するピークが認められる。

試料⑦（第 23・24 図）

XRF 分析では、Fe のほか、Si や Al などの土壌由来成分が検出されている。XRD 分析では、腐食生成物である針鉄鉱に帰属するピークが認められる。

試料⑧（第 25・26 図）

XRF 分析では、Fe のほか、Si や Al などの土壌由来成分が検出されている。XRD 分析では、腐食生成物である針鉄鉱、鱗鉄鉱に帰属するピークが認められる。

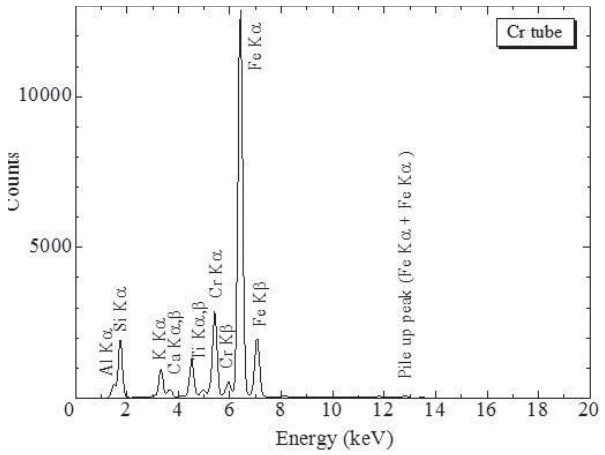
（３）鉄製遺物の腐食生成物の形状測定結果

ⅰ）3 次元画像

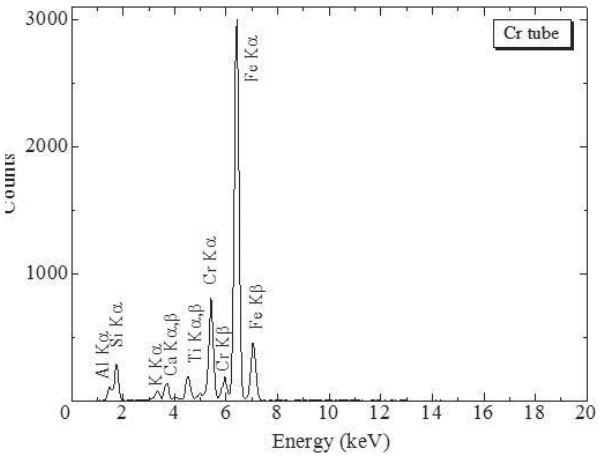
各試料の分析結果を３次元画像（第３世代方式のデータを使用）として第 27 図から第 34 図に示す。図では、図中右肩に示す密度以上の物質の形状を示している。密度 0.5g/cm^3 以上が付着土壌を含めた形状、密度 2.8g/cm^3 以上が付着土壌を除去した形状、密度 5.2g/cm^3 以上が腐食生成物を除去した形状、密度 7.0g/cm^3 以上が金属鉄の真密度（7.8g/cm^3）に近い密度の高い部分のみの形状である（一部密度の低い試料については密度閾値を変更している。）。今回 XRD 分析で検出された腐食生成物の密度は磁鉄鉱や針鉄鉱といった高いものでも 5.2g/cm^3 以下であることから、5.2g/cm^3 以上の密度を持つ物質は金属鉄であり、金属鉄が残存する部分のおおよその形状を示していると考えることができる（金属鉄の真密度は 7. 8g/cm^3 程度であるが、遺物には微小な空隙などが存在するため、X 線 CT で得られる密度は「かさ密度」（空隙などを含めた体積で物質の質量を除したものであり、真密度よりも小さくなる）に相当する値となる。）。

試料①、②及び⑦については、密度 7.0g/cm^3 以上の領域は確認できなかった。試料②についてはヤリガンナ又はノミと推定されているが、ヤリガンナの形状を推測できる画像を得ることはできなかった。

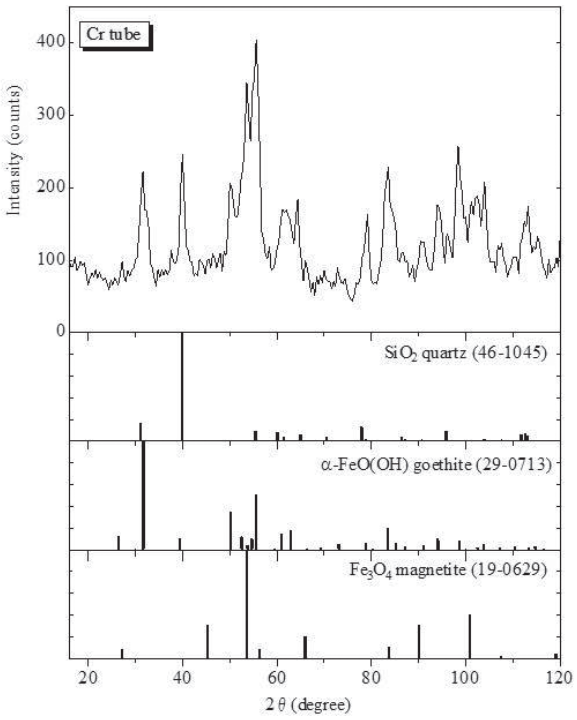
試料③、④、⑤、⑥については、部分的ではあるが鉄の残存が確認できた。これらの試料については、密度 2.8g/cm^3 以上もしくは 5.2g/cm^3 以上の画像が原形を示していると考えられる。試料⑧については大部分の鉄が残存していることが確認できた。



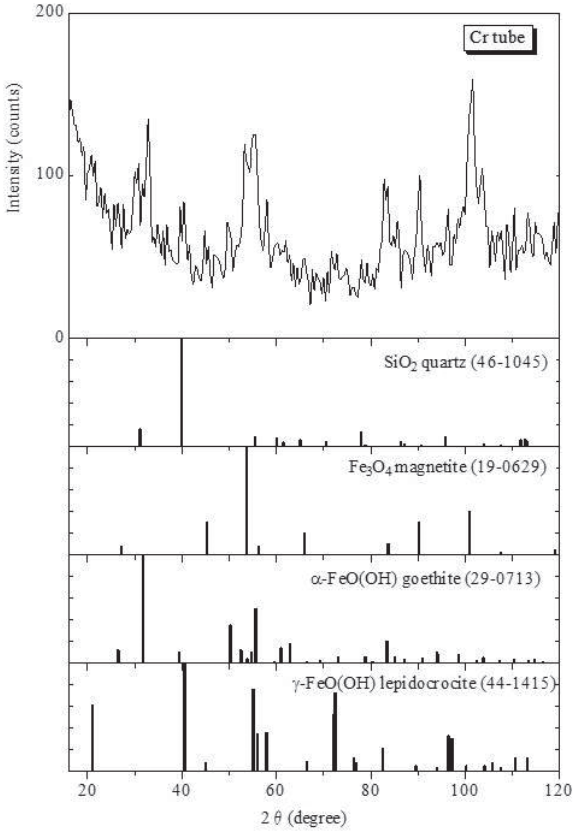
第 17 図　試料① XRF 分析結果



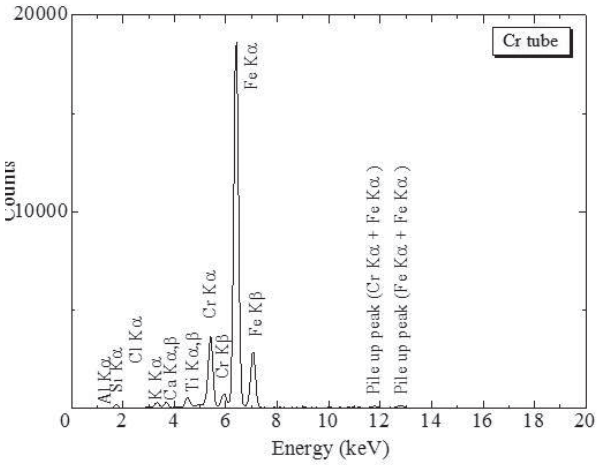
第 19 図　試料③ XRF 分析結果



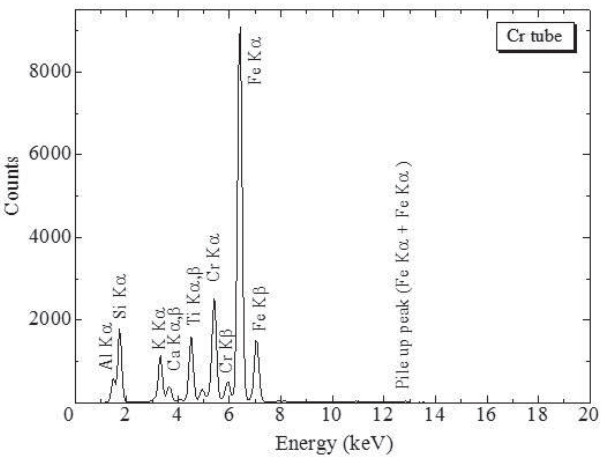
第 18 図　試料① XRD 分析結果



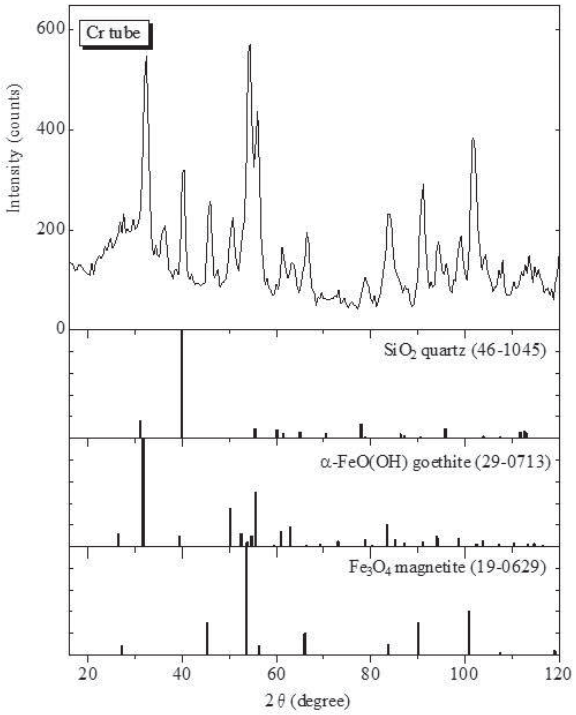
第 20 図　試料③ XRD 分析結果



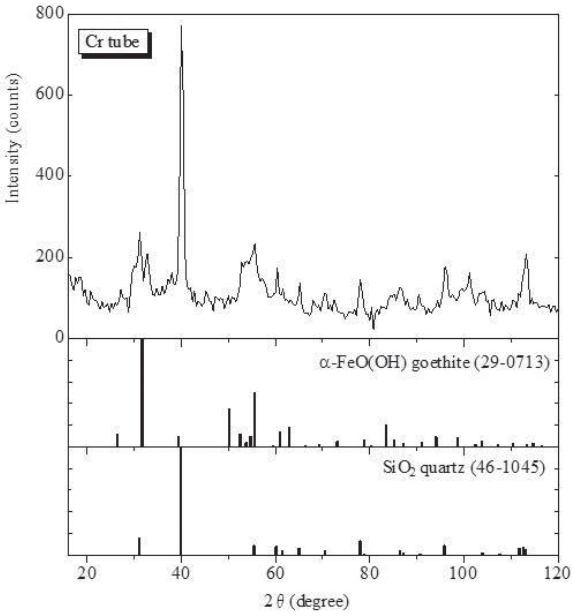
第 21 図　試料⑤ XRF 分析結果



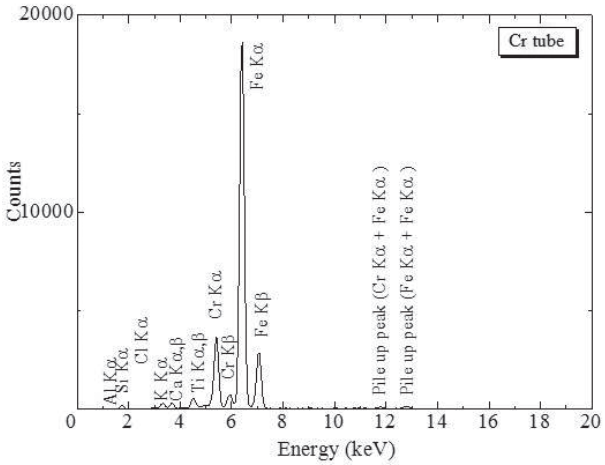
第 23 図　試料⑦ XRF 分析結果



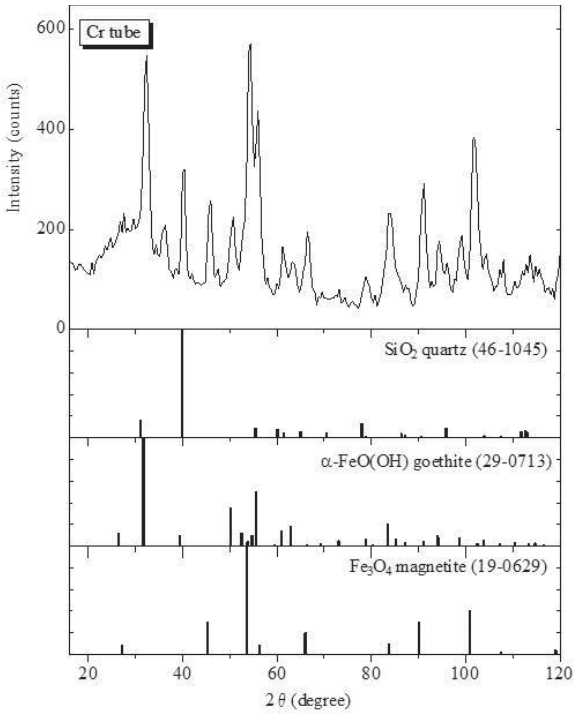
第 22 図　試料⑤ XRD 分析結果



第 24 図　試料⑦ XRD 分析結果



第 25 図　試料⑧ XRF 分析結果

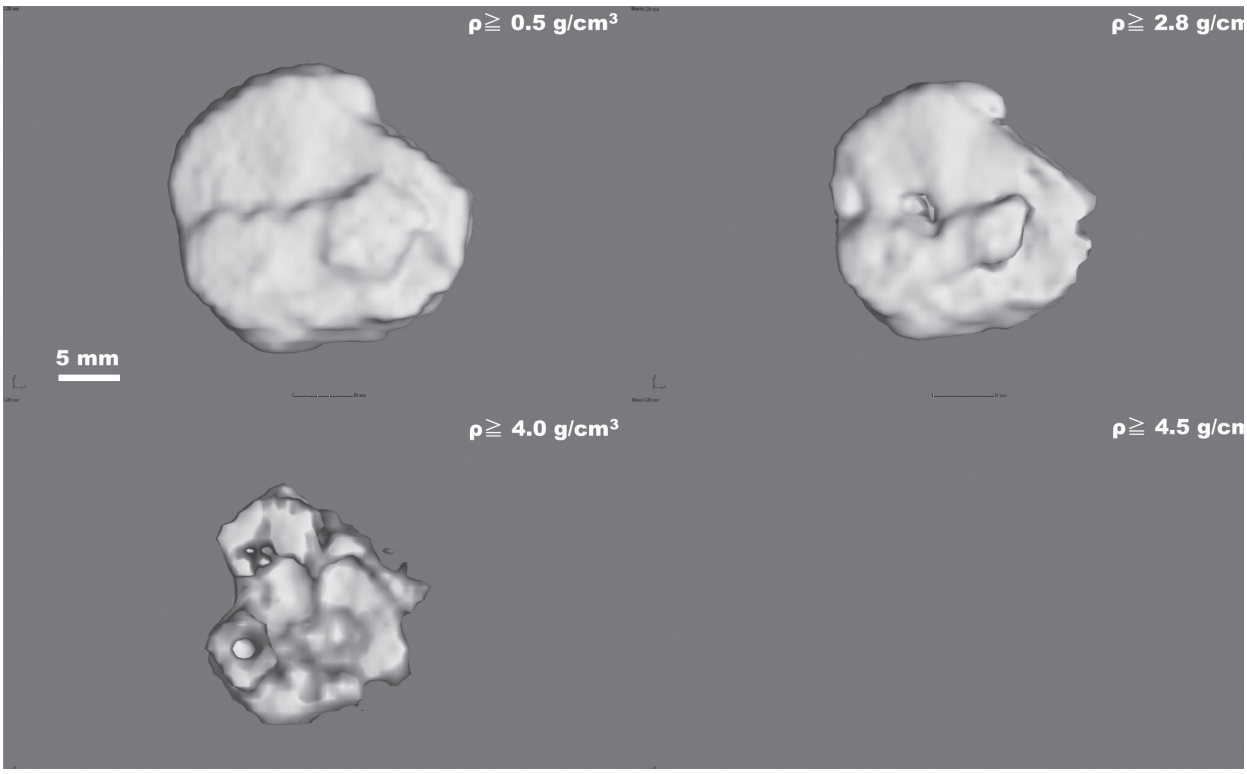


第 26 図　試料⑧ XRD 分析結果

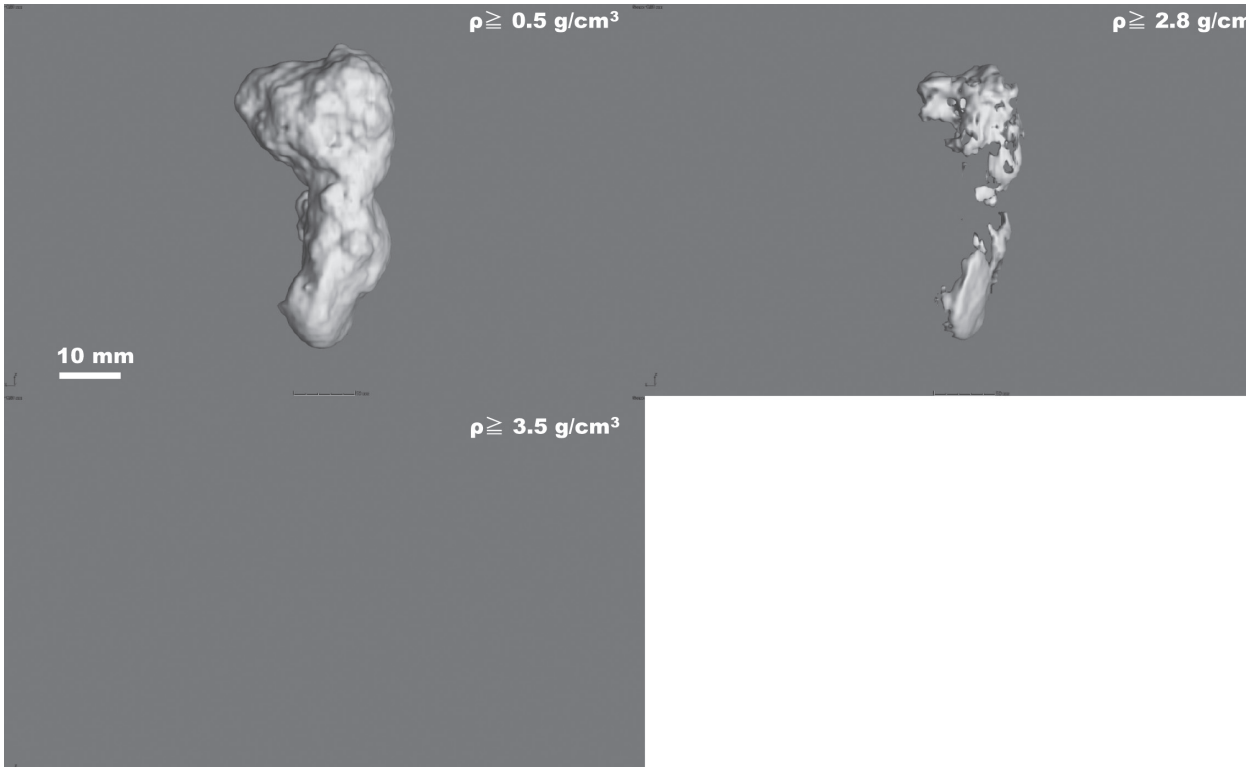
第 5 表　XRF 分析結果（wt%）

	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe
試料①	23.1	48.6	-	-	-	1.0	0.2	0.4	26.7
試料③	30.6	39.3	-	-	-	0.4	0.4	0.3	29.1
試料⑤	2.8	10.8	-	-	-	0.4	0.3	0.2	85.5
試料⑦	28.9	49.7	-	-	-	1.4	0.3	0.6	19.3
試料⑧	13.0	10.9	-	0.3	-	0.2	0.1	0.1	75.5

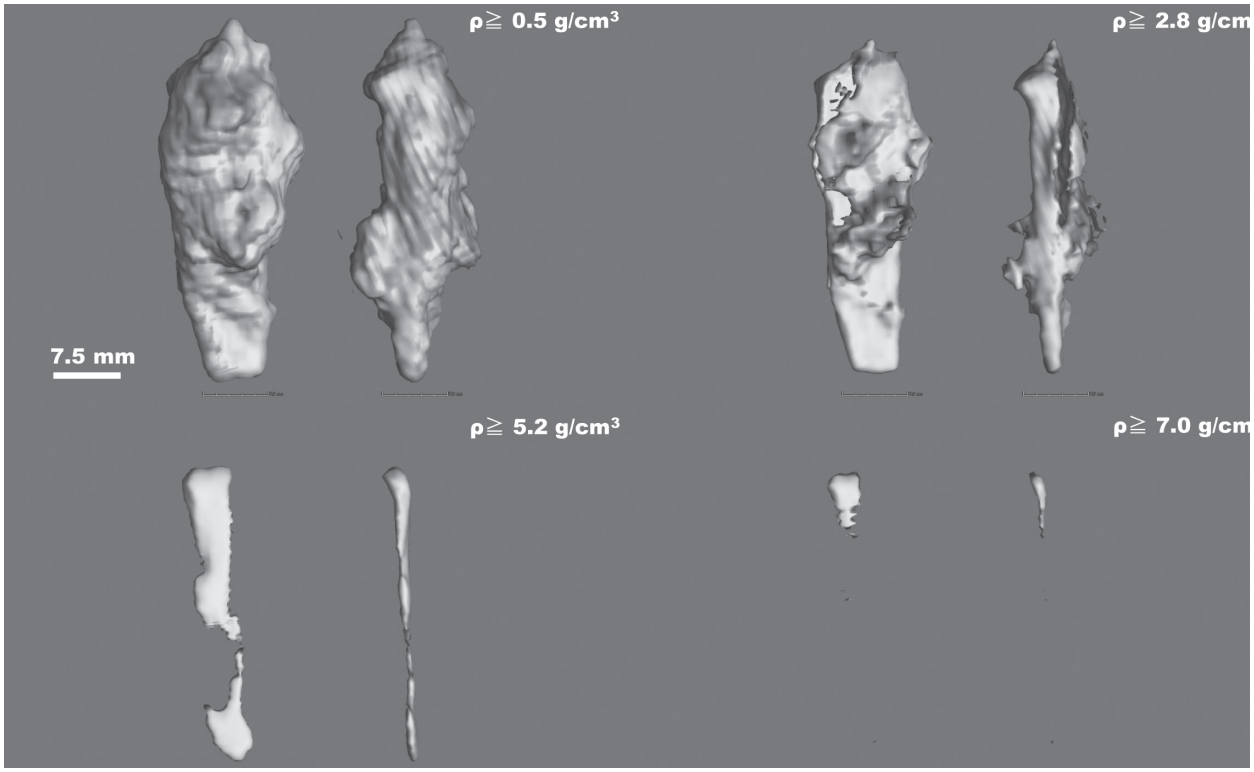
※均一な試料ではないため参考値（目安）である。



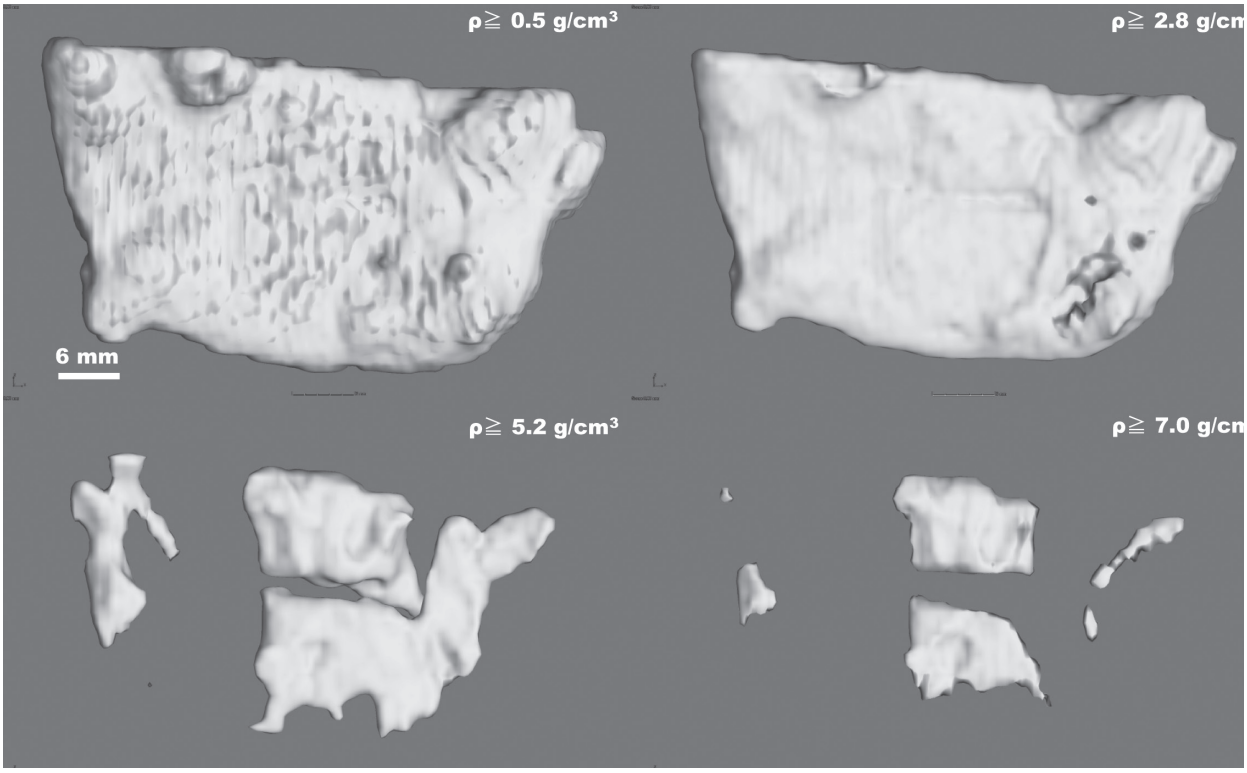
第 27 図　試料①の X 線 CT3 次元画像



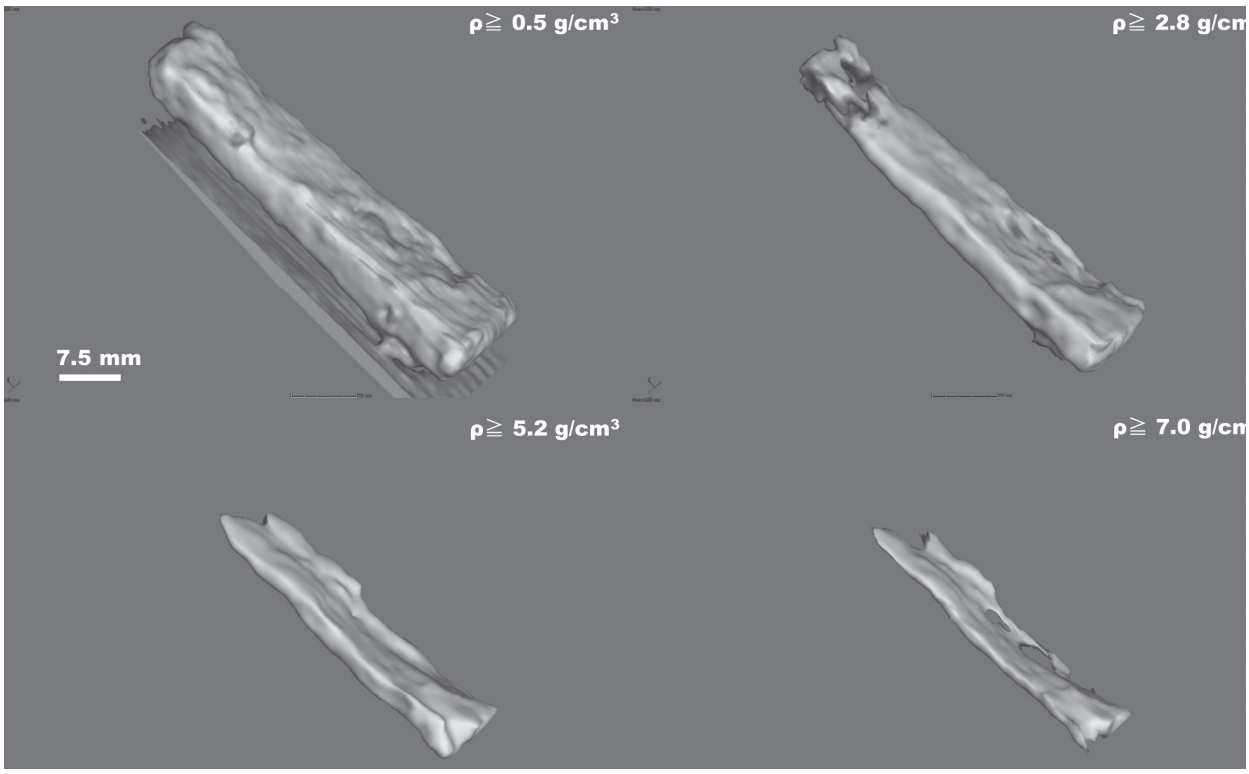
第 28 図　試料②の X 線 CT3 次元画像



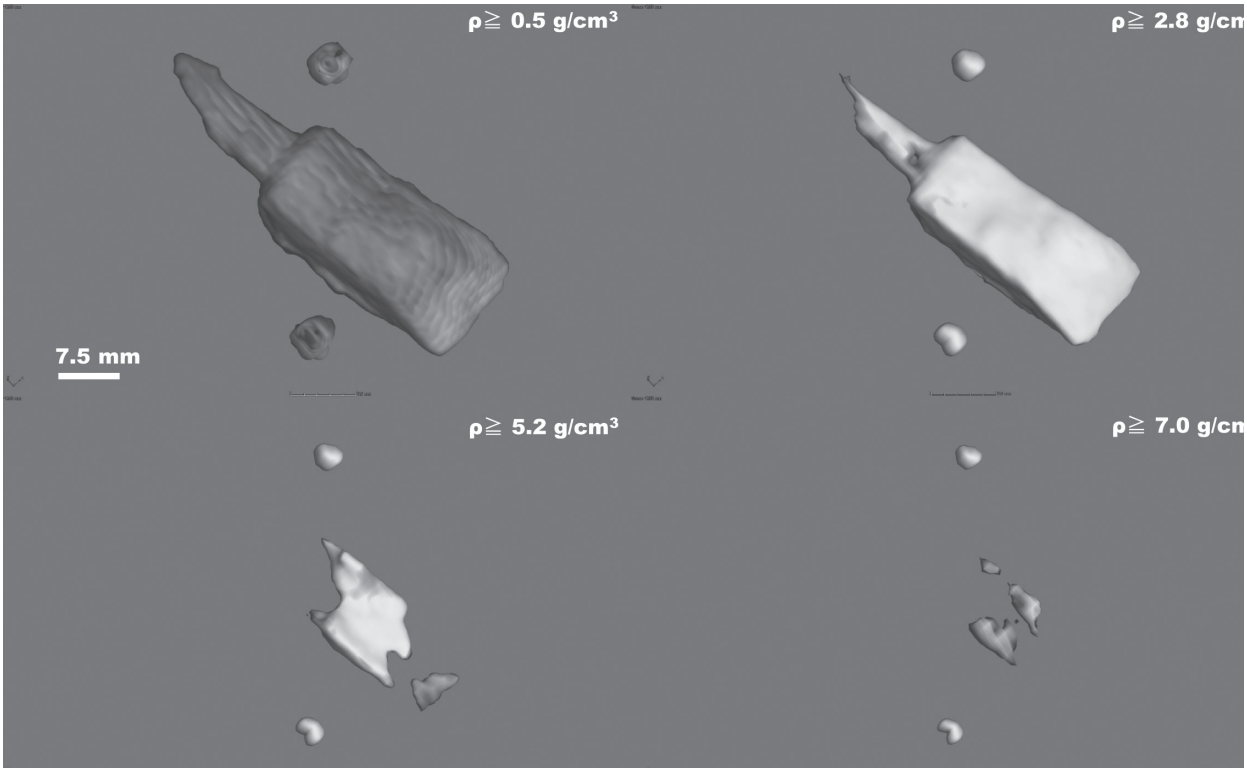
第 29 図　試料③の X 線 CT3 次元画像（長軸を中心に 90 度回転させた画像を表示）



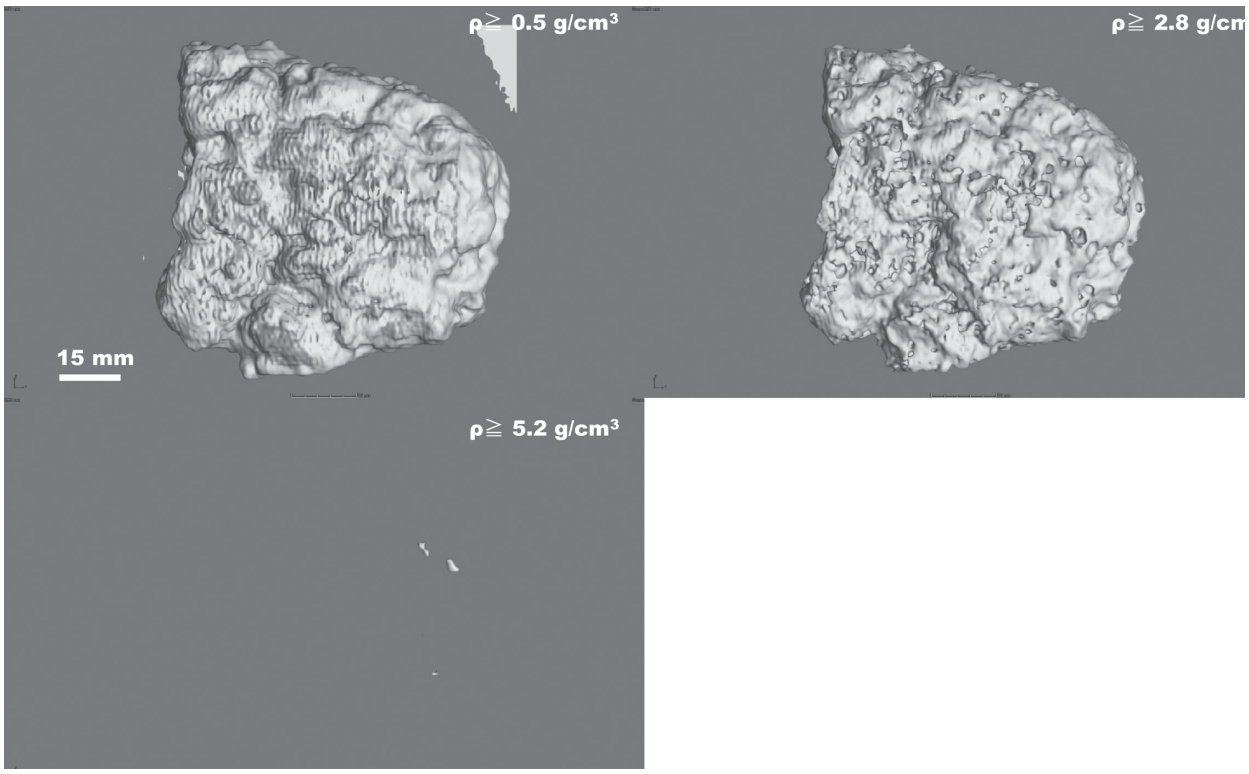
第 30 図　試料④の X 線 CT3 次元画像



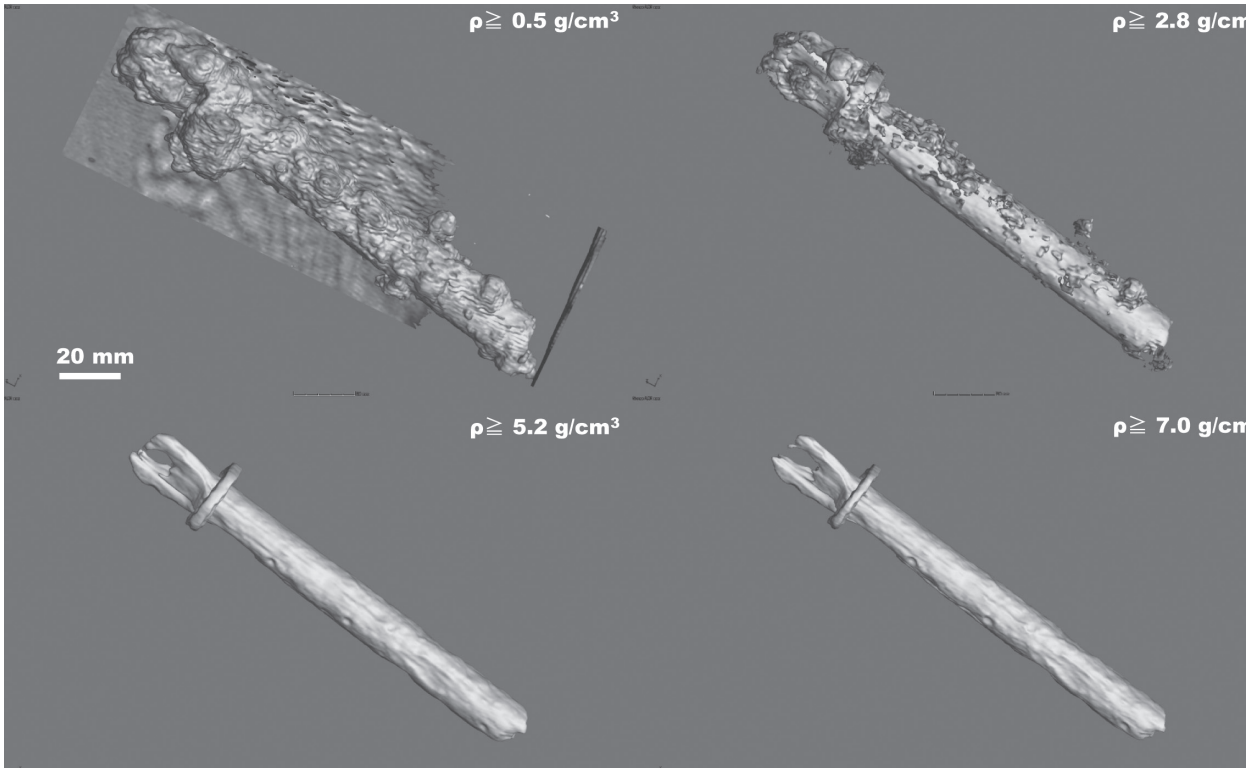
第 31 図　試料⑤の X 線 CT3 次元画像（0.5g/cm^3 の画像では容器の一部が写り込んでいる。）



第 32 図　試料⑥の X 線 CT3 次元画像（製品の上下に写っているものは固定材である。）



第 33 図　試料⑦の X 線 CT3 次元画像（0.5g/cm^3 の画像では容器の一部が写り込んでいる。）

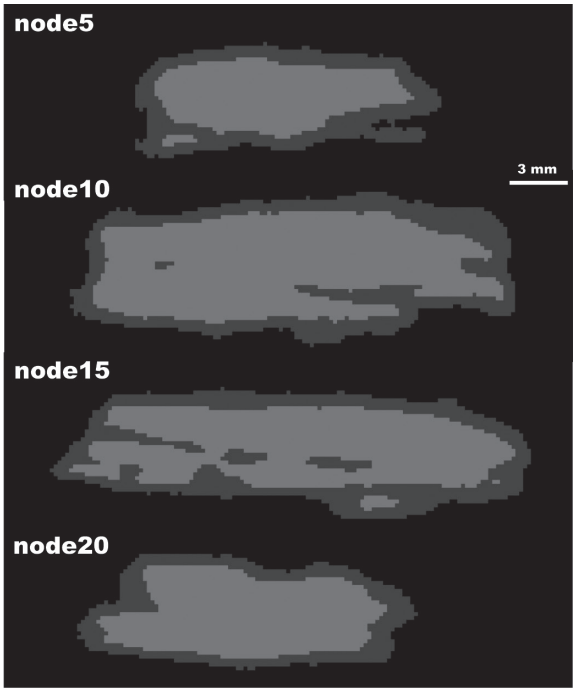


第 34 図試料⑧の X 線 CT3 次元画像（0.5g/cm^3 の画像では容器の一部が写り込んでいる。）

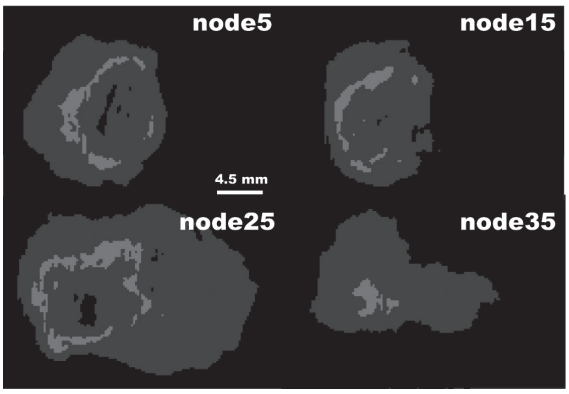
ⅱ）断層画像による密度分布の観察

第 35 図から第 38 図では、大まかな腐食の状態や腐食生成物、土壌の分布を把握するため、X 線 CT 断面（ハイブリッド方式のデータを使用）の密度分布について、密度が 5.2g/cm^3 以上を金属鉄、2.8 ～ 5.2g/cm^3 を腐食生成物、0.5 ～ 2.8g/cm^3 を土壌として区分した。白色が金属鉄、薄い灰色が腐食生成物、濃い灰色が土壌の領域である（ただし、土壌の領域にもかさ密度の低い腐食生成物が存在する可能性はある。）。なお、試料以外の領域に認められる斜め方向の縞模様はアーチファクト（偽物）である。

第 35 図・第 37 図に示されるように、試料①、②、⑦については鉄の残存が確認できない。試料③、⑥については部分的に、試料④、⑤、⑧については全体的に鉄の残存が認められる。鉄の残存が認められた試料については錆層厚さの最小値、最大値を計測した。計測結果については、埋蔵期間、XRD 分析で同定された腐食生成物の種類とともに第 6 表に示す。

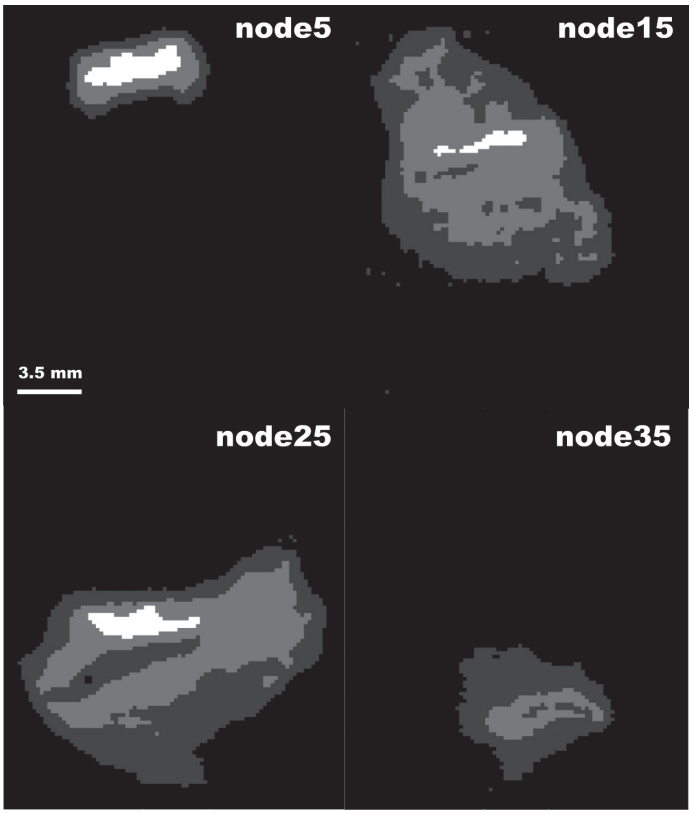


試料①

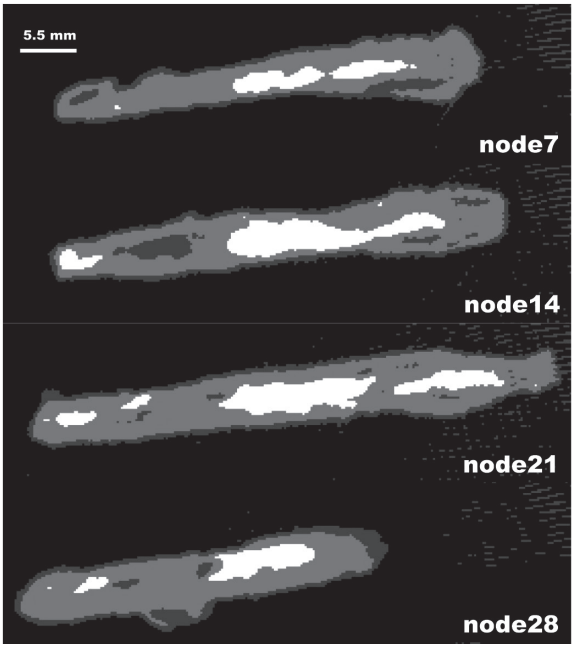


試料②

第 35 図　試料①・試料②　X 線 CT 断面（各断面の位置は第 14 図参照）

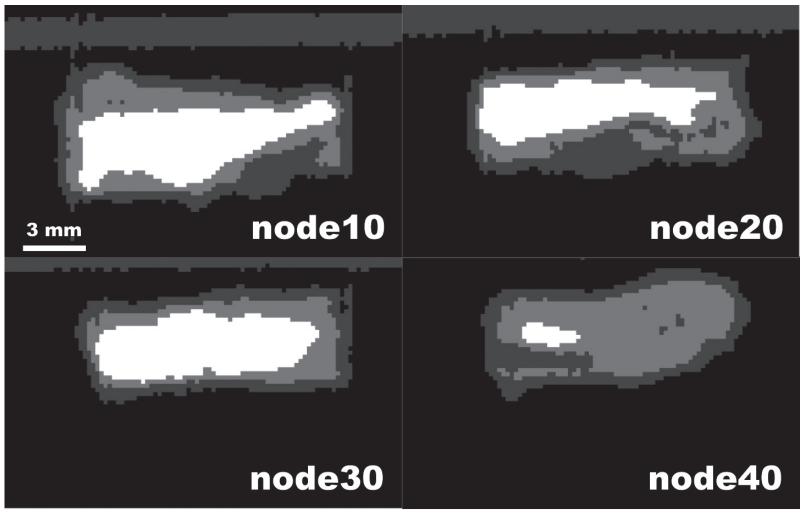


試料③

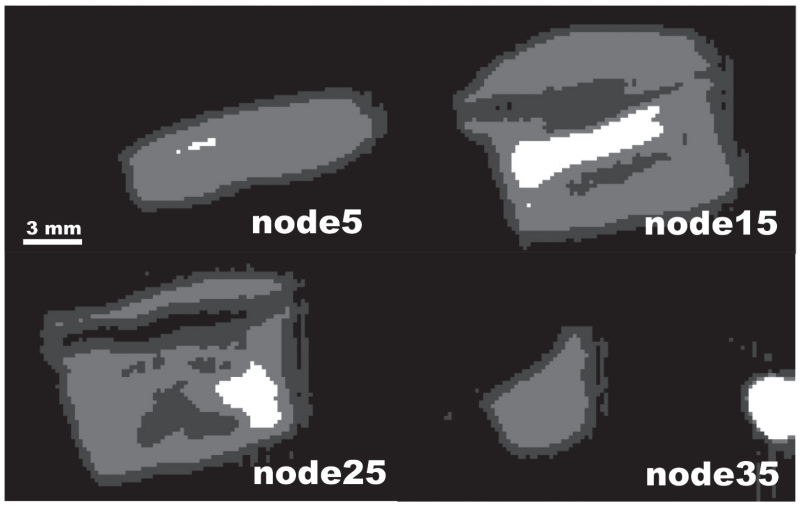


試料④

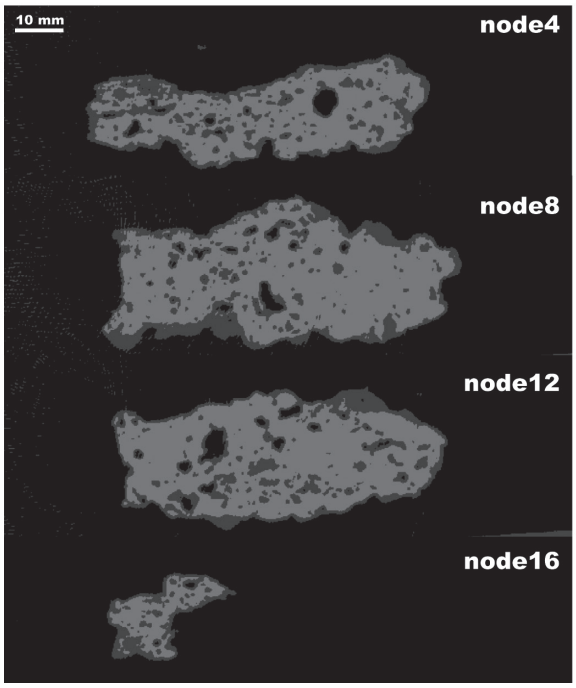
第 36 図　試料③・試料④　X 線 CT 断面（各断面の位置は第 14 図参照）



試料⑤

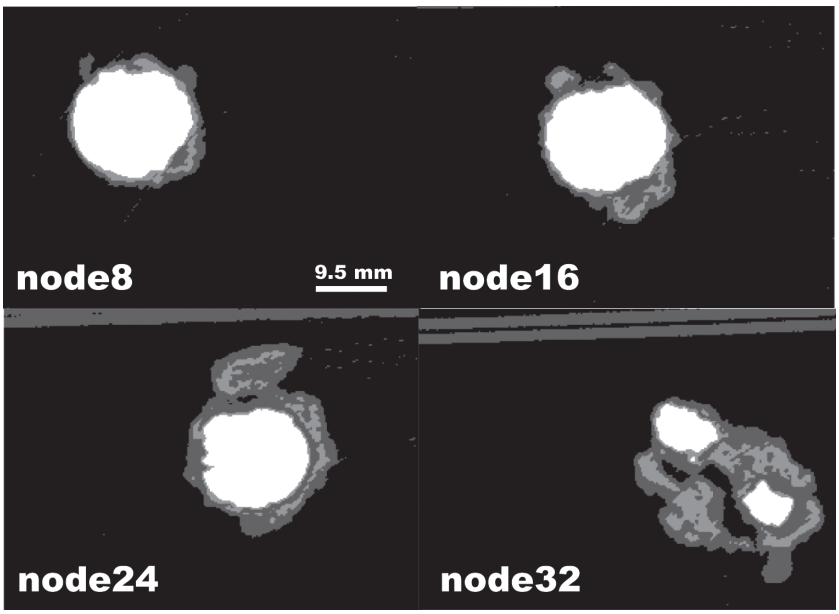


試料⑥



試料⑦

第 37 図　試料⑤・試料⑥・試料⑦　X 線 CT 断面（各断面の位置は第 15 図参照）



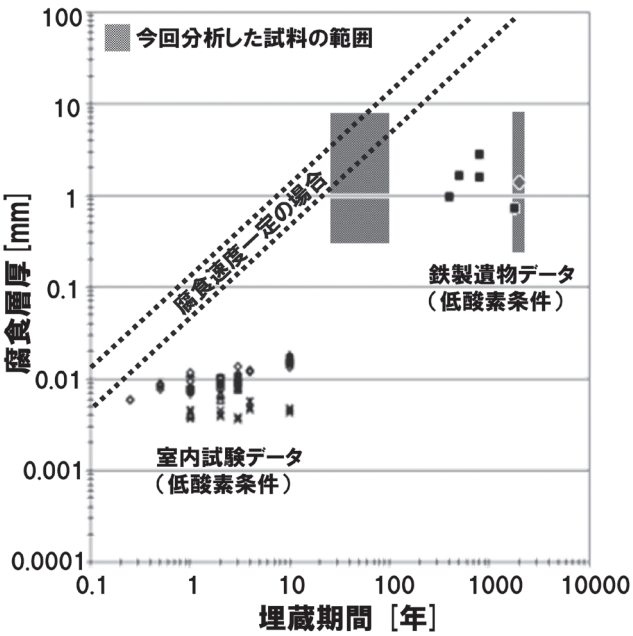
第 38 図　試料⑧　X 線 CT 断面（各断面の位置は第 15 図参照）

第 6 表　各試料の埋蔵期間，腐食生成物種，錆層厚さ計測値

試料番号	埋蔵期間			腐食生成物	鉄の残存（X線CT）	錆層厚さ（mm）		
試料①	1500	～	1900	goethite, magnetite	認められず			
試料②	1900				認められず			
試料③	1800	～	1900	goethite, magnetite, lepidcrocite	部分的に残存	0.39	～	6.10
試料④	1800	～	1900		遺物全体に残存	0.39	～	3.80
試料⑤	1800	～	1900	goethite, magnetite	遺物全体に残存	0.26	～	4.70
試料⑥	1800	～	1900		部分的に残存	0.78	～	8.00
試料⑦	1500	～	1900	goethite	認められず			
試料⑧	25	～	90	goethite, lepidcrocite	遺物全体に残存	0.35	～	8.20

5　考察

今回分析した試料は丘陵部の不飽和層内から出土しており、XRD 分析結果による腐食生成物種からみても酸素の影響を受けやすい酸化的な環境に埋蔵されていたものと考えられる。第 39 図は、松尾頭地区で測定したプローブ腐食速度（破線部分）、今回測定した各試料の腐食層厚、既往の室内実験データ [谷口・川崎・内藤 2008] 及び鉄製遺物データ [Mitsui, Fujii, Higuchi, Nishimura 2012][Neff, Dillmann, Descostes, Beranger 2006] を腐食層厚と埋蔵期間の関係として比較したものである。この図から分かるように、埋蔵期間が短いものを除き、プローブ腐食速度で腐食した場合の腐食層厚と較べ、各試料の腐食層厚は 1 ～ 2 桁程度小さく、これらの鉄遺物表面に形成した腐食生成物が腐食反応を抑制していた可能性がある。ただし、鉄の残存が確認できなかったものや鉄の残存が部分的なものがあることから、妻木晩田遺跡では、腐食生成物による腐食反応の抑制が十分でなかった埋蔵環境も存在していたものと言える。これらの差異の要因を詳細に検討するには、各遺物の腐食状態と埋蔵環境に関するデータを対で取得する必要がある。



第 39 図　埋蔵期間と腐食層厚の関係

参考文献

鳥取県教育委員会 2003『史跡妻木晩田遺跡第 4 次発掘調査報告書―洞ノ原地区西側丘陵の発掘調査』史跡妻木晩田遺跡発掘調査報告書第 I 集

D. Neff, P. Dillmann, M. Descostes and G. Beranger, Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations, Corrosion Science 48, 2947–2970 (2006)

谷口直樹, 川崎学, 内藤守正 2008「緩衝材中における炭素鋼の腐食挙動の実験的検討 -I 10 年間の浸漬試験結果に基づく腐食進展挙動の検討」JAEA-Research 2008-011

鳥取県教育委員会 2011『史跡妻木晩田遺跡松尾頭地区発掘調査報告書』史跡妻木晩田遺跡発掘調査報告書第 IV 集

S. Mitsui, A. Fujii, M. Higuchi and K. Nishimura, Long-Term Corrosion of 2,000-Year-Old Ancient Iron Sword, Materials Research Society Symp. Proc. vol.1475 (2012).

鳥取県教育委員会 2014『妻木晩田遺跡発掘調査研究年報 2013』

※本研究の一部は、原子力規制委員会原子力規制庁「平成 25 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備（安全審査に向けた評価手法等の整備）」として実施したものである。

妻木晩田遺跡発掘調査研究年報 2014

発行日　2015 年 3 月 20 日

編　集　鳥取県立むきばんだ史跡公園

〒 689-3324　鳥取県西伯郡大山町妻木 1115-4

電　話　（0859）37-4000

発　行　鳥取県教育員会

印　刷　有限会社タクミコーポレーション

この冊子は 450 部作成し、1 部あたり 760 円です。