土壌中の考古学的金属製品の 腐食に関する調査(Ⅲ)

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2003年1月

日立エンジニアリング株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。 〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49 核燃料サイクル開発機構 技術展開部 技術協力課 電話:029-282-1122(代表) ファックス :029-282-7980 電子メール:jserv@jnc.go.jp Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Cooperation Section, Technology Management Division, Japan Nuclear Cycle Development Institute 4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2003

土壌中の考古学的金属製品の腐食に関する調査()

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

本田 卓 ,山口新吾

要 旨

青森県内6箇所の遺跡と出雲大社境内遺跡で出土した鉄遺物を調査し約1,000年間にわたる土壌中での腐食量を求めた。鉄の残存状態や錆の厚さ,密度分布などの内部構造はX線CTで調べた。また,一部の試料については破壊試験を行い,メタルと錆の組成等に関して詳細な評価を行った。埋蔵環境に関しては,土壌抵抗率,酸化還元電位などの現地測定の他,採取したサンプルのイオン濃度などを分析した。調査した試料14点のうち,7点にメタルの残存が認められた。青森県内で出土した遺物は400~1,000年間の腐食量が1~4mm程度であると推定された。埋蔵環境はいずれも中性の酸化性雰囲気であり,遺物表面はゲーサイトとマグネタイトの2層皮膜で覆われていた。一方,出雲大社境内遺跡からは還元性雰囲気の粘土質土壌に730~750年間埋蔵されていたと推定される釿2点が出土し,その腐食量は0.5~2mmと少なかった。

また,横浜市で出土した約 130 年前の鋳鉄製ガス管の調査を実施した。調査は X 線 CT と破壊試験を実施し,土壌環境も測定した。埋蔵環境は溶存酸素濃度の低い弱酸化性雰囲 気であった。鋳鉄管は黒鉛化腐食を呈しており,最大腐食深さは約 7mm であった。

本報告書は,日立エンジニアリング株式会社が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約 により実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室:東海事業所 環境保全・研究開発センター

処分研究部 処分バリア性能研究グループ

日立エンジニアリング株式会社

Inspection about the corrosion of metallic

archaeological artifacts in ground ()

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contract)

Takashi Honda , and Shingo Yamaguchi

Abstract

The corrosion behaviors of iron-based archaeological remains, which were dug out in six relics in Aomori-ken and Izumotaisya-keidai-iseki, were analyzed mainly with using X-ray CT. Several samples were cut and investigated on the details of metals and oxide films. The soils were also analyzed on redox-potential, resistance, chemical contents, and others. The results indicate that metal remains in 7/14 samples. The corrosion amounts of objects of Aomori-ken were estimated to be from 1 to 4mm during 400 - 1000 years. The environments were supposed to be oxidizing. On the other hands, it is supposed that two objects in Izumotaisya-keidai-iseki were in a reducing condition. The corrosion amounts were 0.5 - 2 mm. Furthermore, the corrosion behavior of the cast gas-pipe, which had been buried for about 130 years, were evaluated. By analyzing analysis data of soil, the environment is estimated to be weak oxidizing, and the maximum graphitic corrosion depth was about 7mm.

This work was performed by Hitachi Engineering Co.,Ltd under contact with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison : Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

Hitachi Engineering Co.,Ltd

目 次

| 1. 緒 言 |
|---|
| 9 |
| |
| |
| 2.1.1 局厔敷館遺跡 2.1.1 局厔敷館遺跡 2.1.1 局 [2.1.1] 局 [2.1.1] 日 [2.1.1] 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 |
| 2.1.2 林ノ前遺跡 2.1.2 ★1.2 ★1.2 ★1.2 ★1.2 ★1.2 ★1.2 ★1. |
| 2.1.3 韮窪遺跡 3 |
| 2.1.4 向田遺跡 ************************************ |
| 2.1.5 宮田館遺跡 33 |
| 2.1.6 浜尻屋貝塚 ************************************ |
| 2.1.7 出雲大社境内遺跡 4 |
| 2.2 土壌埋設管 ************************************ |
| |
| 3. 調査結果 ************************************ |
| 3.1 遺跡出土遺物 |
| 3.1.1 高屋敷館遺跡出土遺物 5 |
| 3.1.2 林ノ前遺跡出土遺物 6 |
| 3.1.3 韮窪遺跡出土遺物 666666666666666666666666666666666666 |
| 3.1.4 向田遺跡出土遺物 666666666666666666666666666666666666 |
| 3.1.5 宮田館遺跡出土遺物 666666666666666666666666666666666666 |
| 3.1.6 浜尻屋貝塚出土遺物 777777777777777777777777777777777777 |
| 3.1.7 出雲大社境内遺跡の出土遺物・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ |
| 3.2 十壤埋設管 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| 33 腐合量 ··································· |
| |
| ▲ 续 = |
| |
| 韵 王立 |
| 中 12 |
| 会老 → 計 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ |
| |

付 録

| (1) X線CT装置 ************************************ | | l (1) |
|---|---|-------|
| (2) X 線 C T 撮像状況 ************************************ | 小 | 2(2) |
| (3) レーザー三次元計測装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | | 3(3) |

図目次

| 図 2.1-1 青 | 青森県内の調査遺跡・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・13 |
|-----------|---|
| 図 2.1.1-1 | 高屋敷館遺跡の試料取上げの状況・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・15 |
| 図 2.1.1-2 | 土壌環境の測定手順・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・16 |
| 図 2.1.2-1 | 林ノ前遺跡の試料・・・・・・18 |
| 図 2.1.5-1 | 宮田館遺跡での土壌環境測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・19 |
| 図 2.1.7-1 | 出雲大社境内遺跡での土壌環境測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22 |
| 図 2.2-1 二 | 上壌埋設管(ガス管)の土壌環境測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・23 |
| 図 2.2-2 耳 | Qリ上げられた土壌埋設管(ガス管)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ |
| 図 3.1.1-1 | 試料 No.1(鉄遺物 1)の外観・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25 |
| 図 3.1.1-2 | 試料 No.2(鉄遺物 2)の外観・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25 |
| 図 3.1.1-3 | 試料 No.1(鉄遺物 1)のX線CT撮像結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・26 |
| 図 3.1.1-4 | 試料 No.2(鉄遺物 2)の金属組織・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・30 |
| 図 3.1.1-5 | 試料 No.2(鉄遺物 2)の EPMA 分析結果・・・・・・・・・・・・・・・・・32 |
| 図 3.1.2-1 | 試料 No.3(鉄鎌)の外観 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| 図 3.1.2-2 | 試料 No.3(鉄鎌)の X 線 CT 撮像結果 ************************************ |
| 図 3.1.2-3 | 試料 No.3 の X 線 CT 撮像に基づくライン解析結果・・・・・ 35 |
| 図 3.1.2-4 | 試料 No.3のX線 CT 撮像に基づく物質密度と画素数との関係 ******36 |
| 図 3.1.3-1 | 試料 No.4(刀)の外観 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| 図 3.1.3-2 | 試料 No.4(刀)の X 線 CT 撮像結果 ************************************ |
| 図 3.1.3-3 | 試料 No.4(刀)の孔食分布 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| 図 3.1.4-1 | 試料 No.5(刀子)の外観 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| 図 3.1.4-2 | 試料 No.5(刀子)の X 線 CT 撮像結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45 |
| 図 3.1.5-1 | 試料 No.6(鉄斧)の外観 ······47 |
| 図 3.1.5-2 | 試料 No.7(紡錘車)の外観 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| 図 3.1.5-3 | 試料 No.6(鉄斧)の X 線 CT 撮像結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・49 |
| 図 3.1.5-4 | 試料 No.7(紡錘車)の X 線 CT 撮像結果 ******************************50 |
| 図 3.1.5-5 | 試料 No.6 の X 線 CT 撮像に基づくライン解析結果・・・・・ 51 |
| 図 3.1.5-6 | 試料 No.6のX線 CT 撮像に基づく物質密度と画素数との関係 ****** 52 |
| 図 3.1.6-1 | 試料 No.8(棒状製品)の外観 ・・・・・ 55 |
| 図 3.1.6-2 | 試料 No.9(釣針)の外観 |
| 図 3.1.6-3 | 試料 No.10 及び試料 No.11 の外観・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・56 |
| 図 3.1.6-4 | 試料 No.8(棒状製品)の X 線 CT 撮像結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・57 |
| 図 3.1.6-5 | 試料 No.9(釣針)の X 線 CT 撮像結果 ・・・・・ 58 |
| 図 3.1.6-6 | 試料 No.8 の X 線 CT 撮像に基づくライン解析結果・・・・・ 59 |
| 図 3.1.6-7 | 試料 No.8のX線 CT 撮像に基づく物質密度と画素数との関係 ******60 |

| 図 3.1.6-8 | 試料 No.10 の錆部分の組織観察結果 | 61 |
|-----------|--|----|
| 図 3.1.6-9 | 試料 No.11 の錆部分の組織観察結果 | 62 |
| 図 3.1.7-1 | 試料 No.1(釿)の外観・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 65 |
| 図 3.1.7-2 | 試料 No.2(釿)の外観 | 66 |
| 図 3.1.7-3 | 試料 No.3(鉄釘)の外観 | 67 |
| 図 3.1.7-4 | 試料 No.1(釿)の X 線 CT 撮像結果 | 68 |
| 図 3.1.7-5 | 試料 No.2(釿)の X 線 CT 撮像結果 | 69 |
| 図 3.1.7-6 | 試料 No.3(鉄釘)の X 線 CT 撮像結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 70 |
| 図 3.1.7-7 | 釿の三次元点群・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 71 |
| 図 3.2-1 | ガス管の外観と X 線 CT 撮像結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 74 |
| 図 3.2-2 | ガス管の錆及び金属部分の組織観察結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 75 |
| 図 3.3-1 | 腐食量の経時変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 79 |

表目次

| 表 2.1-1 調査鉄器一覧 111111111111111111111111111111111111 |
|--|
| 表 2.1.1-1 X線 CT の測定条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ |
| 表 2.1.7-1 調査鉄器の概要 ************************************ |
| 表 2.1.7-2 レーザー三次元計測の計測条件 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21 |
| 表 3.1.1-1 錆の Fe 含有率と X 線回折結果 27 |
| 表 3.1.1-1 土壤分析結果 228 |
| 表 3.1.1-3 試料の欠損部近傍土壌及び空洞内残留物の分析結果 ************************************ |
| 表 3.1.1-4 試料 No.2(鉄遺物 2)の金属部分の化学組成 31 |
| 表 3.1.2-1 錆の Fe 含有率と X 線回折結果 3.1.2-1 錆の Fe 含有率と X 線回折結果 37 |
| 表 3.1.2-2 土壤分析結果 3.1.2-2 土壤分析結果 3.1.2-2 1.1.2.2 土壤分析结果 3.1.2.2 3.8.2.2.2 1.1.2 1.1.2 1 |
| 表 3.1.2-3 試料の欠損部近傍土壌及び空洞内残留物の分析結果 |
| 表 3.1.2-4 試料 No.3 近傍の土壌における Fe 含有率変化 ················· 40 |
| 表 3.1.4-1 錆の Fe 含有率と X 線回折結果 46 |
| 表 3.1.5-1 錆の Fe 含有率と X 線回折結果 53 |
| 表 3.1.5-2 土壤分析結果 ************************************ |
| 表 3.1.6-1 錆の化学組成 ************************************ |
| 表 3.1.6-2 錆の Fe 含有率と X 線回折結果 64 |
| 表 3.1.7-1 試料 No.2(釿)の最大腐食深さ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ |
| 表 3.1.7-2 土壌及び地下水の分析結果 ************************************ |
| 表 3.2-1 ガス管の金属部分の化学組成 ************************************ |
| 表 3.2-2 土壌及び地下水の分析結果 777 |
| 表 3.3-1 推定腐食量 ************************************ |

1. 緒 言

高レベル放射性廃棄物の地層処分において,オーバーパックには数百年以上にわたる 健全性が期待されている。炭素鋼はその候補材料の一つであり,これまでに室内試験を 通して腐食速度と腐食形態に関する種々の評価が行われてきた。現在,その結果をもと に,埋設環境における1,000年間の最大腐食深さは32mm(軟岩系岩盤/竪置きの場合) と推定されている。しかし,評価に用いられている試験は長くても数年間程度であり, 長期の腐食量をより高い精度で予測するためには,他の方法で補完する必要があると思 われる。

1,000年間に及ぶ長期の腐食量を直接的に求めることは不可能であるため,補完する 方法としてナチュラルアナログが提案されている。これは言わば自然界による長期試験 である。たとえば,炭山等¹⁾は圧縮ベントナイトに類似した土壌に長期に埋設されてい た鋳鉄製水道管の腐食調査を行い,約70年間の最大腐食深さは2mm程度であること を明らかにしている。また,調査データを基に極値統計解析を行い,1,000年後のオー バーパックの最大腐食深さは11mm程度と推定している。また,Johnson等²⁾は種々 の環境に置かれていた考古遺物を調査し,たとえば,通気されていない水中における鉄 の腐食速度は相当に小さく,1,000年間で1mm程度と評価している。これらの結果は 上述した室内試験の結果から推定される腐食量を超えるものではなく,評価の妥当性を 示唆している。しかし,妥当性を保証するには,なお多くのデータの蓄積が必要と思わ れる。

1999年度に実施した「土壌中の考古学的金属製品の腐食に関する調査」³⁾により,X 線 CT を用い,鉄器に残存する鉄,生成した錆及び表面に付着した土層等を非破壊で定 量分析を行い,錆層の厚さを基に腐食量が推定できることを明らかにした。また,上新 保遺跡(富山市)で出土した鉄器を対象に評価を行い,腐食量は1,200年間で約2mm であることを示した。しかし,腐食量は埋蔵環境,期間,鋼種の影響を大きく受ける。 したがって,これらの観点からデータの蓄積を図ることが,評価の信頼性を高めること に繋がると考えられた。

2001 年度には「土壌中の考古学的金属製品の腐食に関する調査()」⁴⁾を実施し, イヨマイ7遺跡(北海道千歳市)と出雲大社境内遺跡(島根県大社町)で出土した鉄器 を対象に調査を行った。酸化性環境における腐食量は 400~500 年間で 2~5mm, 730 ~750 年間で 3~5mm であることが判明した。

本年度の研究では,青森県内の6遺跡(9~16世紀)から出土した鉄遺物,出雲大社 境内遺跡から出土した釿や釘,並びに横浜市で出土した約130年前の埋設ガス管を対象 に,腐食に及ぼす鋼種と埋蔵環境の影響を調べることを目的にした。

2. 調查方法

2.1 遺跡出土鉄遺物

調査した鉄遺物は,図2.1-1に示した青森県内の6遺跡から出土したものである。表2.1-1 に調査対象とした鉄遺物の種類,埋蔵年代等をまとめた。

2.1.1 高屋敷館遺跡

高屋敷館遺跡は青森市に立地する9世紀~11世紀(平安時代)の環濠集落跡と推定されている。試料 No.1は,土中に埋まった状態(図 2.1.1-1)から周囲の土と一緒に錆の剥離がないように注意して取り上げた。また,図 2.1.1-2に示した土壌環境測定を実施した(現場測定とサンプル採取:本委託で実施,分析:JNC 側で実施)。

試料は土が付着した状態で X 線 CT 測定に供した。表 2.1.1-1 は X 線 CT の測定条件である。 X 線のスライス厚さは 0.4mm で,得られた画像の画素サイズは 0.34mm × 0.34mm である(本委託で実施)。

試料は 2 つに折れていたが,腐食機構を明らかにするために,折れ口近くの土壌をサン プリングして分析に供した。測定項目は,硫化物,塩化物,硫酸塩,Na,K,Ca,Mgの 各イオン濃度である。イオン濃度測定ではサンプルを温水抽出し,抽出液を分析に供した。 また,錆片は一部を剥離して,X線回折により形態を,原子吸光光度法によりFe含有率を 求めた。また,鉄器が出土した周辺の土壌サンプルを採取し分析に供した。測定項目は, 含水率,pHの他,上述した各イオン濃度である。(Fe含有率測定:本委託で実施,土壌分 析及びX線回折:JNC側で実施)。

試料 No.2 は 1995 年に出土したのち,表面に付着していた土が除去され,乾燥剤と共に約7年間保存されていた。本試料については,切断後,樹脂に埋め込んだのち研磨し組織 観察を行った。また,金属素地は化学組成を調べるとともに,非金属介在物は EPMA 分析 に供した。錆層は X 線回折で形態を同定するとともに化学組成も調べた(組織観察,素地 化学組成分析と Fe 含有率測定:本委託で実施,X線回折と錆化学組成分析:JNC 側で実 施)。

2.1.2 林ノ前遺跡

林ノ前遺跡は,八戸市北西部の浅水川に面した丘陵地(標高 30~45m)に立地する9世 紀~11世紀(平安時代)の環濠集落跡と推定されている。これまでに 600 点近い鉄製品や 羽口,鉄さい等の鉄生産に関係する遺物が,多数出土している。

試料 No.3 は周囲の土と一緒に取り上げて,その後の分析に供した。

出土状態を図 2.1.2-1 に示す。鉄器の腐食に伴う Fe イオンの拡散状況を把握するため, 鉄器の直近,約 10mm と約 30mm 離れた位置,及び 100mm 以上離れて腐食の影響のない 位置の土壌を採取し,Fe 含有率を測定した。また,腐食メカニズムの解析のため,試料折 損部近傍の土壌分析を実施した。測定項目は 2.1.1 項に記載したものと同じである (Fe 含 有率測定:本委託で実施,土壌分析:JNC 側で実施)。

試料は X 線 CT に供すると共に, 錆の形態と Fe 含有率について測定した (X 線 CT と Fe 含有率測定:本委託で実施, X 線回折と錆化学組成分析: JNC 側で実施)。

2.1.3 韮窪遺跡

韮窪遺跡は八戸市に位置している。1983年に出土した刀は,刀身の片面が研き上げられ, もう片面は錆が付着した状態で保存されていた。鑑定によると,「地金は東北地方の砂鉄を 原料としたもので,製作年代は室町時代中期(15世紀)で,末期(16世紀)の戦闘で折損 したものであろう。」とのことである。

試料 No.4 は X 線 CT 測定に供し, 錆層厚さを計測した。また, 研磨面は孔食分布の測定 を行った(本委託で実施)。

2.1.4 向田遺跡

向田遺跡は陸奥湾に面した下北半島の軽侮,野辺地町北東部に位置する平安時代(11世紀)の住居跡と考えられる。調査した刀子は出土した後,表面に付着した土のみが除かれ, 乾燥状態で保存されていた。

|試料No.5はX線CTにより断層撮影を行い 錆層厚さと密度を計測した(本委託で実施)。

2.1.5 宮田館遺跡

宮田館遺跡は,青森市中心部から東に約9kmの八甲田山麓から延びる丘陵先端部(標高約20~30m)に立地し,南西側には野内川が流れている。遺構は10世紀後半~11世紀にかけた竪穴住居跡,土坑を主としており,その一つの土坑から鉄器約30点がまとまって出土した。製品は武具,農具,工具などで,その内,鉄斧(試料No.6)と紡錘車(試料No.7)の2点を調査した。いずれの試料も,出土時と変わらぬ状態で乾燥保管されていた。これらはX線CTにより断層撮影を行い,錆層厚さと密度を計測した(本委託で実施)。

また,図 2.1.5-1 に示すように,現地で土壌抵抗率と酸化還元電位を測定し,採取した土 壌サンプルを 2.1.1 項と同じ分析に供した(現場測定とサンプル採取:本委託で実施,分析: JNC 側で実施)。

2.1.6 浜尻屋貝塚遺跡

浜尻屋貝塚遺跡は下北半島北東端の尻屋崎に位置し,標高約8mの低位海岸段丘上に立地 する。これまでの調査から,14~16世紀前葉に形成された中世のアワビ貝塚であることが 分かっている。

棒状製品(試料 No.8)と釣針(試料 No.9)はX線CTに供した。また,塊状の遺物(試料 No.10,11)は切断して調査した(本委託で実施)。

2.1.7 出雲大社境内遺跡

2001 年度に調査した鉄釘,鉄帯に加え,柱直下から出土した釿2点と鉄釘1点を調査した。表 2.1.7-1 はその概要である。釿はいずれも宇豆柱の南柱材直下から出土したものである。出土後は表面に付着していた土のみが除去され,樹脂含浸が施された。鉄釘は心御柱 直上で出土したものである。保存処理として,表面の浮き錆が除去された後,樹脂含浸された。

これらの試料は X 線 CT 測定に供し錆層厚さと密度を測定した。また,釿2点を対象に 表面形状のレーザ三次元計測を実施した。表 2.1.7-2 は三次元計測の計測条件である。測定 分解能は離隔方向で 0.1mm,上下方向で 0.5mm である(本委託で実施)。

鉄器が出土した地点と,ほぼ同じ環境と思われる地点の土壌環境分析を実施した。調査 状況を図 2.1.7-1 に示す。調査項目は 2.1.1 項に記載したものと同じである(現場測定とサ ンプル採取:本委託で実施,分析:JNC 側で実施)。

2.2 土壌埋設管

2002年1月に,横浜市立本町小学校(中区花咲町)の校庭の深さ約3mの地点からガス 管が発見された。管には「RL&S」の文字が入っており,横浜瓦斯会社が英国の RLAIDLAW&SONから1871年に購入した鋳鉄管であることが判明した。同社は1872年 に同校敷地にガス製造工場を建設し,ガスの使用が開始されている。日本最古のガス管と みられ,土壌埋設期間は約130年間と見積られる。

現地の環境調査の状況を図 2.2-1 に示す。図 2.2-2 は取り上げられたガス管である。現地 では土壌抵抗率と酸化還元電位を測定し,採取した土壌サンプルを 2.1.1 項と同じ分析に供 した(現場測定とサンプル採取:本委託で実施,分析:JNC 側で実施)。

直径 200mm の管は長さ 15cm に輪切りにしたのち,X線 CT にかけて断層撮影した。また,金属組織を観察するため,小片に切断し樹脂埋め込みを行った。他の測定項目は 2.1.1 項に記載したものと同じである(本委託で実施)。

3. 調査結果

3.1 遺跡出土遺物

3.1.1 高屋敷館遺跡出土遺物

試料 No.1 と 2 の外観を図 3.1.1-1 と 2 に示した。いずれも表面は赤褐色であった。

図 3.1.1-3 は試料 No.1 の X 線 CT 撮像結果である。メタルの残存は認められない。中心 部は空洞で,その周囲を密度約 4g/cm³,厚さ2~3mmの内層錆が覆っている。その外周に は低密度の層(最大厚さ約 7mm)があるが,これは錆と土の混成と思われる。空洞と内層 錆の形状から,この遺物は刀子状のものと推定される。表 3.1.1-3 に錆の Fe 含有率と X 線 回折結果を示した。錆外層はサンプル量が少なかったために形態を同定できなかったが, 内層の結果から,表面はゲーサイト(-FeOOH)と SiO₂ などの土壌成分から構成され,内 層にマグネタイト(Fe₃O4)があるものと考えられる。

表 3.1.1-2 は土壌環境の測定結果である。中性土壌で,土壌抵抗率がやや高い。酸化還元 電位は酸化雰囲気にあることを示している。塩化物などの陰イオン濃度は低いレベルであ る。

表 3.1.1-3 は試料欠損部近傍の土壌を分析した結果である。陰イオン濃度が周辺土壌より 高いが,陽イオン濃度は高くなく,この結果から腐食メカニズムを論議することはできな い。

試料 No.2 は破壊検査に供した。メタルはよく残っていた。メタル部分の組織観察結果を 図 3.1.1-4 に示す。組織は部位により異なっている。いずれも初析フェライトのパーライト 組織であるが,パーライトの割合が部位 ~ の順に大きくなっており,これは炭素含有 量が増えているためと考えられる。組織から推定される炭素含有量は .部位 で 0.2~0.3% , 部位 で 0.4~0.5%,量が最も多い部位 で 0.7~0.8%であり,この部位はパーライト単 層の共析鋼に近い。メタル部分の平均的な化学組成を、表 3.1.1-4 に示す。炭素は 0.81%で, 上述の結果を裏付けている。特徴的なことは,リン量が 0.30%と高いことである。一方, チタンは 0.01%以下と低く,この原料が砂鉄ではなく,磁鉄鋼であろうことを物語ってい る。図 3.1.1-5 は EPMA 分析結果である。Fe の濃度分布を見ると, メタルの外周に錆酸化 物層があるが、この層は概ね三つの層(表面から、外層、中間層、内層と呼ぶ)から成り 立っている。Fe 濃度は中間層で高く,外層,内層ではそれより低くなっている。Si, Alの 濃度分布と比較すると,外層はこれらとの混成であることが分かる。しかし,内層にはこ れらの成分が検出されず,鉄酸化物単層であるものと推定される。一方,Fe が検出されず に Si, Al 成分が検出される層に, Ti が高い濃度で分布している。これは鋼製造過程で脱炭 を促進するために,チタンを含有した砂鉄を添加したためと推定される。事実,Ti 含有量 の高い部位図 3.1.1-4 は,炭素量が 0.2~0.3%と最も低い。すなわち, Ti, Al, Si はスラ グであり,還元鉄と層をなしているものと思われる。以上のことから,この遺物は製鋼過 程で生成した鉄塊の一部であろうと考えられる。なお ,錆層の厚さは最大で約 5mm である。

3.1.2 林ノ前遺跡出土遺物

試料 No.3 (図 3.1.2-1)のCT撮像結果を図 3.1.2-2 に示す。この図には長手方向のX線 透過像も併せて示した。全体にメタルが良く残っていることが分かる。図 3.1.2-3 はA断面 のライン解析結果である。密度が約 4g/cm³の錆層に覆われ,高密度のメタル残存が認めら れる。図 3.1.2-4 は画素数と密度との関係である。メタル,錆それぞれの存在比が明瞭であ る。

表 3.1.2-1 は錆の Fe 含有率とX線回折結果である。内外層共にゲーサイトと土壌成分が 検出されたが,マグネタイトの存在は認められなかった。また,錆内層の化学組成を調べ たところ,Ti/Fe 比が 1.6%と高く,素材原料が砂鉄であることを伺わせる。

土壌環境は表 3.1.2-2 に示すように,中性の酸化雰囲気であり,土壌抵抗率が高いことが 特徴的である。塩化物イオン濃度はやや高いが,硫酸塩濃度は低い。

表 3.1.2-3 は試料欠損部近傍の土壌分析結果である。周辺土壌成分と顕著な差は見られない。

表 3.1.2-4 は試料近傍から土壌方向への Fe 濃度の変化である。遺物直近でやや高いが, 10mm 以上離れると周辺土壌濃度まで下がっており,腐食反応に伴う Fe イオンの拡散と酸 化物形成はメタルの近傍で止まっていることが伺われる。このことは,腐食全量がほぼ錆 層に相当することを示している。

3.1.3 菲窪遺跡出土遺物

試料 No.4 (図 3.1.3-1)の撮像結果を図 3.1.3-2 に示す。CT,X線透過いずれの画像も メタルが良く残存していることを示しており,断層像から錆層の厚さを測ることはできな かった。図 3.1.3-3 は研磨された面における孔食の幅(孔の径)と深さの個数分布である。 最大深さは約 0.2mm であった。これは研磨された面の結果であるので,本来のピットはこ の値以上の幅と深さを有していると思われるが,参考として求めた。

3.1.4 向田遺跡出土遺物

試料 No.(図 3.1.4-1)の撮像結果を図 3.1.4-2 に示す。CT,X線透過いずれの画像も中 央部分でメタルが良く残存していることを示している。断層像を見ると,膨れた錆の内側 に空洞が観察される。錆層の厚さは,内層で最大約4mm,外層で最大約5mmである。

表 3.1.4-1 の X 線回折の結果,外層ではゲーサイトが,内層ではマグネタイトが同定された。また,錆内層の化学組成を調べたところ,Ti/Fe 比が 0.33%と高く,素材原料が砂鉄であることを伺わせる。

3.1.5 宮田館遺跡出土遺物

試料 No.6 (図 3.1.5-1), No.7 (図 3.1.5-2)の撮像結果を図 3.1.5-3 及び図 3.1.5-4 に示す。鉄斧(No.6)はメタルが良く残存しているが,紡錘車(No.7)は完全に錆化していた。

鉄斧の外層と内層の間には空洞が見られる。錆層の厚さは内層で最大約9mm,外層で最大約17mmである。図3.1.5-5 は鉄斧のA断面のライン解析結果である。最外層は密度が約1.4g/cm³で,その内側に約4g/cm³の錆層が存在する。図3.1.5-6 は画素と密度との関係である。メタル,錆層の存在比が明瞭である。錆の形態は表3.1.5-1 に示すように,外層はゲーサイトで,内層がマグネタイトである。また,紡錘車の錆層厚さは,内層が最大約4mm,外層が最大約16mmである。各試料の錆の化学組成を調べたところ,Ti/Fe比が鉄斧では0.07%,紡錘車では0.22%であった。いずれも素材原料が砂鉄であることを伺わせる。

表 3.1.5-2 は土壌分析の結果である。土壌抵抗率が高く,中性の酸化雰囲気である。 塩 化物などのイオン濃度は比較的低い。

3.1.6 浜尻屋貝塚出土遺物

試料 No.8~11 の外観を図 3.1.6-1~3 に示した。また No.8 9 の X 線 CT 像を図 3.1.6-4, 5 に示した。No.8 にはメタルがよく残っていた。図 3.1.6-6 はライン解析結果で,メタル厚 さは約 7mm で,その周囲を密度約 4g/cm³,厚さ約 2mm の錆が覆っている。図 3.1.6-7 の 物質密度と画素数との関係から,メタルの存在比が大きいことが分かる。一方,No.9 の釣 針にはメタル残存は認められなかった。中心部は空洞で,その周囲を密度約 4g/cm³,厚さ 2mm の内層錆が覆っている。その外周には低密度の層があるが,厚さは明瞭ではない。

図 3.1.6-8 及び 9 は No.10 及び 11 の組織観察結果である。No.11 の錆の化学組成を表 3.1.6-1 に示す。P/Fe 比が 0.22%と高く,また Ti と V が検出されないことから,本製品の 原料は磁鉄鉱であろうと思われる。表 3.1.6-2 に錆の Fe 含有率と X線回折結果を示した。 この結果から,遺物表面の赤褐色の錆はゲーサイト(-FeOOH)であると考えられる。また, 錆内層からはマグネタイト(Fe₃O₄)が同定されており,内層がマグネタイト,外層がゲーサ イトと SiO₂ などの土壌成分から構成されている。

3.1.7 出雲大社境内遺跡の出土遺物

釿 2 点の外観を図 3.1.7-1 と 2 に,鉄釘の外観を図 3.1.7-3 に示した。X 線 CT 撮像結果 を図 3.1.7-4,5 及び 6 に示した。

釿(試料1)は全長114mm, 刃幅が70mmで, 表面は黒灰色のまだら状を呈している。 黒色部分は鋳鉄の特徴的な腐食とされる黒鉛化腐食の黒鉛化層とも考えられる。黒鉛化層 は素地に分散析出した網目状の黒鉛に,腐食生成物が補足された層である。この部分を含 めた腐食深さは,画素解析から0.3~0.6mmと推定される。また,全体に概ね平滑である が,各所にピンホールあるいはブローホールとも思われるピットが見られる。なお,本試 料は柱材直下から出土したものであるが,表面を観察する限り黄褐色のゲーサイトの存在 は認められない。このことから,埋蔵環境は還元雰囲気であったと考えられる。

水平断面 及び中央縦断面 から,本試料は刃部と六角柱状の袋部が一体になったもの (以下,本体)と袋部内に埋め込まれた塊の2つで成り立っていると考えられる。袋部底 面と塊の間には 1~4mm の隙間があるが, 各々の表面形状はほぼ一致している。このこと から,この塊は本体を作った後に袋部に流し込まれた溶湯が凝固したものと推定される。 刃部の刃先から袋部の元の底面までの長さは 65mm で,全長の 57%を占めている。刃部と 袋部の両側面に見られる筋は鋳張りの跡ではないかと思われる。また,袋部横断面 など いずれの断面にも合わせ目は確認されない。以上のことから,本体は鋳造されたものと推 定される。ところで,本体の凹側中央付近には段差のある横線が見られる。この横線は中 央縦断面 では表面に止まっているが,左側縦断面 では材料内部に向かって長さ約 10mm の亀裂が観察される。この亀裂は,本体を曲げるために再加熱して叩いた時に生じ たものとも思われるが推定の域を出ない。

次に,各部位の厚さを示す。刃部横断面 から,刃部は中央が厚く両端でやや薄くなっていることが分かる。中央縦断面 から,刃部は袋部との境で最も厚く 14mm ある。袋部の厚さは端面で約 3mm あるが,刃部の近くではやや薄い部分もある。

釿(試料2)は全長120mm, 刃幅74mmである。刃部に木質が固着しており,全体に 錆こぶ状の凹凸が観察される。また,試料1に比べると黒色化の度合が強い。袋部には合 わせ目が外観されるが,これは袋部横断面にも見られる。したがって,この釿は鍛造袋 状鉄斧と推定される。刃部横断面は刃部が中央で厚く両端でやや薄くなっていることを 示している。中央縦断面からは,刃部は刃先から袋部に向けて次第に厚くなり,袋部と の境で10mmあることが分かる。刃部の長さは65mmで全長の54%を占めており,試料1 とほぼ同じ寸法比率である。袋部の厚さは端面で約3mmで,表側は刃部に近いほど厚くな っている。次に,腐食状況を調べた。表面は黒色を呈していることから,ゲーサイトは無 く,木質とともにマグネタイトが存在しているものと思われる。これは試料1と同様に, 埋蔵環境が還元雰囲気であったことを示している。水平断面からは,鉄質が密度約4g/cm³ の錆(一部は木質が混在)で覆われており,全体に腐食していることが分かる。腐食状況 はいずれの断面でもあまり変わらず,腐食程度の大きいところは錆ふくれを伴なっている。 表 3.1.7-1に各断面における最大腐食深さを示した。全断面の最大値は中央縦断面等で観 察された 2.0mmである。

鉄釘(試料3)は長さ360mmで,先端部分に赤色顔料が付着している。全体に黒色を呈しており,所々に褐色の浮き錆が残っている。黒色の錆はマグネタイト,褐色の錆はゲーサイトと土の混成と考えられ,埋蔵環境が酸化雰囲気であったことを示している。

図 3.1.7-6 に示す先端部分の横断面 では,ごくわずかに鉄が残っていることが分かる。 鉄の周りを密度約 4g/cm³の錆が1~6mm 厚さで覆っているが,空洞も観察される。横断面

と では鉄の残存が明瞭である。鉄の周りは1~6mm の錆が覆っており,界面には空洞 形成の兆が認められる。根元に最も近い横断面 には鉄は残っておらず,錆と空洞で形状 を保っている。横断面 と で観察される錆層の厚さは,宇豆柱と側柱の直上で出土した 鉄釘等の内層錆厚さとほぼ同じで,腐食の程度が同じであることを伺わせる。

図 3.1.7-7 は釿 2 点の表面形状を表す三次元点群で構成された立体像と袋部の横断面であ

る。立体像は三次元座標を有した約10万点の集合体であり,表面の三次元形状を高精度に デジタル保存することができる。断面は任意の位置で取ることが可能で,厚さや表面凹凸 を定量化に評価できる。

表 3.1.7-2 は土壌分析結果である。酸化還元電位が浅部で 221mVと低い値を示した。pH はサンプル土壌ではやや低い。水分含有量は 15~25%と低い。塩化物イオン濃度は浅部で 高い値を示した。総じて腐食性のやや強い環境であると考えられる。

3.2 土壌埋設管

図 3.2-1 はガス管の切断面と X 線 CT 撮像結果である。黒鉛化腐食は管内周よりも土壌と 接していた外周で進んでいた。4 断面を計測した結果,最大腐食深さは外周で 6.7mm,内 周で 1.9mm であった。

図 3.2-2 はメタルと黒鉛化層の組織観察結果である。管材は片状黒鉛が析出したねずみ鋳 鉄(化学組成は表 3.2-1)で,パーライトとセメンタイトも観察される。黒鉛化層は量的に 少なかったため X線回折では形態を同定できなかったが、磁石に着いたことから考えると, 腐食生成物はマグネタイトであろうと推定される。

埋蔵環境は表 3.2-2 に示すように,酸化還元電位が 116mV と低く還元雰囲気であること を示している。また, pH は中性で,塩化物イオン濃度が 0.6%と極めて高く,土壌抵抗率 が低いことが特徴である。

3.3 腐食量

表 3.3-1 に推定腐食量を示した。青森県内の 6 遺跡で出土した 11 点の内, 韮窪遺跡の刀 と浜尻屋貝塚遺跡の遺物 2 点を除いた 8 点について腐食量を評価した。8 点のうち 5 点にメ タルが残っており,1 点(釣針)はメタル残存が不明確であり,2 点は完全に錆化していた。 浜尻屋貝塚遺跡の遺物 2 点は,埋蔵期間約 500 年間の腐食量が 1mm であった。他の遺跡 では,900~1,000 年間の腐食量が 1~4mm 程度であった。土壌環境はいずれも概ね中性の 酸化性雰囲気である。

出雲大社境内遺跡で出土した3点はいずれもメタルがよく残っており,その腐食量は730 ~ 750 年間で0.5~2mm と少なかった。特に,還元雰囲気の粘土層に残っていた釿2点は 表面がマグネタイトに覆われ,腐食損傷が少なかった。

横浜市で出土した鋳鉄製ガス管は黒鉛化腐食を呈しており,土壌と接していた外面の腐 食量が大きく,130年間で最大腐食深さは7mmであった。土壌は中性でやや弱い酸化性雰 囲気であった。鋳鉄製水道管の黒鉛化腐食について調査された結果によると,土壌に接し た面の最大腐食深さは約60年間で2~5mmである。腐食速度が経年的に低下する傾向も あり,本調査結果はこれらとほぼ同じレベルである。

図 3.3-1 はこれまでの調査結果を他の文献値とともにプロットしたものである。100 年以下のデータを基に外挿した推定腐食量を概ね下回っており,1,000 年間でも 10mm を超え

JNC TJ8400 2003-012

てはいない。

4. 結 言

青森県内の6遺跡から出土した鉄遺物11点,出雲大社境内遺跡から出土した3点,横浜市から出土した鋳鉄製ガス管の腐食状況について調べた結果,以下のことが明らかになった。

- (1) 青森県内の3遺跡(高屋敷館,宮田館,林ノ前)については土壌環境を測定した。 いずれも中性の酸化性雰囲気であり,出土した遺物5点はいずれも外層がゲーサ イトと土壌成分の混成,内層がマグネタイトの錆に覆われていた。内3点にはメ タルが残存しており,約900年間の腐食量は2~4mmであった。また,2点は 完全に腐食しており,その腐食量は1~2mmであった。
- (2) 菲窪遺跡から出土した刀は約 400 年間埋蔵されていたが,メタルの残存が良か った。表面には孔食によると思われるピットが観察された。
- (3) 向田遺跡から出土した刀子は約 900 年間埋蔵されていたが, メタルは残ってお り, 腐食量は約 2mm と推定された。
- (4) 浜尻屋遺跡から出土した4点の内,1点はメタルが良く残っており,約400年間の腐食量は1mm程度と推定された。釣針はX線CT断層像からはメタル残存の 有無が明瞭には判定されなかったが,腐食量は1mm程度と推定された。他の2 点は破壊検査に供したが,いずれもメタルの残存はなかった。
- (5) 出雲大社境内遺跡で出土した釿2点は,粘土質土壌の還元性雰囲気に730~750 年間埋蔵されていたと考えられ,表面はマグネタイトと思われる黒色酸化物で覆 われていた。内1点は均一腐食で,腐食量は0.5mm程度であった。他の1点は 孔食を呈しており,最大深さで約2mmであった。酸化性雰囲気に置かれていた 鉄釘は赤褐色の酸化物で厚く覆われていたが,メタルは良く残っており,腐食量 は約2mmであった。
- (6) 横浜市で出土したガス管は,塩化物イオン濃度の高い弱アルカリ性で,やや弱い 酸化性雰囲気の土壌に約 130 年間埋蔵されており,黒鉛化腐食の最大深さは約 7mmであった。
- (7) 調査した鉄遺物の腐食量は,100年以下のデータを基に外挿した推定腐食量を概 ね下回っており,1,000年間の範囲内で10mmを超えた例はなかった。

謝辞

本調査にあたり,試料の借用並びに現地における環境測定にご協力頂きました青森県埋 蔵文化財調査センター,東通村教育委員会,出雲大社,横浜市教育委員会に深謝申し上げ ます。

参考文献

- 炭山守男,玉田明宏,三ツ井誠一郎,本田 明:"ベントナイト中の炭素鋼オーバーパックの腐食挙動に関するナチュラルアナログ研究",材料と環境 '99 講演集, p.224,腐 食防食協会(1999)
- 2) A.B.Johnson, Jr. and B.Francis : PNL-3198/JC-70, Battelle (1980)
- 3)本田 卓,他:核燃料サイクル開発機構,JNC TJ8400 2000-007,"土壌中の考古学的 金属製品の腐食に関する調査" (2000)
- 4) 本田 卓,他:核燃料サイクル開発機構,JNC TJ8400 2001-045,"土壌中の考古学的 金属製品の腐食に関する調査()"(2002)

| No | 遺跡名 | 年代 |
|----|---------|-------|
| 1 | | 16c |
| 2 | 高屋敷舘遺跡 | 9~11c |
| 3 | 向田遺跡 | 11c |
| 4 | 宮田舘遺跡 | 11c |
| 5 | 林ノ前遺跡 | 9~11c |
| 6 | 浜尻屋貝塚遺跡 | 15c |



図2.1-1 青森県内の調査遺跡

| No. | 遺跡 | 試料名 | 年代 |
|-----|-------|------|--------|
| 1 | 高屋敷舘 | 鉄遺物1 | 9~11世紀 |
| 2 | 高屋敷舘 | 鉄遺物2 | 9~11世紀 |
| 3 | 林ノ前 | 鉄鎌 | 9~11世紀 |
| 4 | 韮窪 | Л | 16世紀 |
| 5 | 向田 | 刀子 | 11世紀 |
| 6 | 宮田舘 | 鉄斧 | 11世紀 |
| 7 | 宮田舘 | 紡錘車 | 11世紀 |
| 8 | 浜尻屋貝塚 | 棒状製品 | 15世紀 |
| 9 | 浜尻屋貝塚 | 釣針 | 15世紀 |
| 10 | 浜尻屋貝塚 | 鉄遺物1 | 15世紀 |
| 11 | 浜尻屋貝塚 | 鉄遺物2 | 15世紀 |

表2.1-1 調査鉄器一覧



図2.1.1-1 高屋敷館遺跡の試料取上げの状況



図2.1.1-2 土壌環境の測定手順

表2.1.1-1 X線CTの測定条件

| X線 | エネルギー | 最大1MeV |
|---|-------|--|
| | スライス厚 | 0.4mm |
| 一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一 | 画素サイズ | $0.34 \text{ mm} \times 0.34 \text{ mm}$ |
| 画家 | 画素数 | 1500 × 1500 |







図2.1.5-1 宮田館遺跡での土壌環境測定

表2.1.7-1 調査鉄器の概要

出雲大社境内遺跡

| 試料No. | 品名 | 年代 | 寸法/重量 出土場所/時期 | | 備考 |
|-------|----|------------|---|------------------|-----------------|
| 1 | 釿 | 1250~1270年 | 全長 114mm 刃幅 70mm 重量 318g 宇豆柱南柱材直下 2000年10月 | | 付着土を除去後 保存処理 |
| 2 | 釿 | 同上 | 全長 120mm 刃幅 74mm 重量 281g | 同上 | 同上 |
| 3 | 鉄釘 | 同上 | 全長 360mm 重量 347g | 心御柱直上 2000年9月 | 浮き錆を除去後 保存処理 |

| 項目 | | 条件 |
|------|------|--------|
| パルス | 波長 | 690nm |
| レーザー | 出力 | 15mW |
| | 回転方向 | 0.036° |
| 分解能 | 上下方向 | 0.5mm |
| | 離隔方向 | 0.1mm |

表2.1.7-2 レーザー三次元計測の計測条件





図2.1.7-1 出雲大社境内遺跡での土壌環境測定



図2.2-1 土壌埋設管(ガス管)の土壌環境測定(横浜市立本町小学校)





図2.2-2 取り上げられた土壌埋設管(ガス管)



図3.1.1-1 試料No.1(鉄遺物1)の外観(9~11c,高屋敷館遺跡/青森市)



図3.1.1-2 試料No.2(鉄遺物2)の外観(9~11c,高屋敷館遺跡/青森市)

| | Fe含有率 | | X線 | 回折 | |
|-----------|--------|-----------|--------------------------------|--------|------------------|
| 試料 | (Wt.%) | Fe_2O_3 | Fe ₃ 0 ₄ | -Fe00H | SiO ₂ |
| No.1(錆内層) | - | × | | | |
| No.1(錆外層) | 31.17 | × | × | × | × |
| No.2(錆内層) | 55.54 | × | | | × |
| No.2(錆外層) | 39.57 | | × | | |

表3.1.1-1 錆のFe含有率とX線回折結果

含有量大 含有量中 含有量小 × 同定されず

- 27 -

| 調査場所 | | | 百足動窃害赃(害本士) |
|-----------|---|---------------------------|--------------------------|
| 調査項目 | ∃ | | 同座쮰 船退 岰(月林巾) |
| | 地表 | からの深さ(m) | 0.4 |
| 現地 測定値 | 土壤 | 抵抗率(k ・cm) | 8.3 |
| | 酸化 | 還元電位(mV) | 480 |
| | | 土質 | 粘土,軽石 |
| | 水 | | 37.7 |
| рН | | рН | 7.0 |
| サン | サ 硫化物(S ²⁻)(mg/kg) | | < 31 |
| ノプ | ノ プ 塩化物(Cl ⁻)(mg/kg) | | 69 |
| ル 土 | ル + 硫酸塩(SO ₄ ²⁻)(mg/kg) | | 112 |
| 分 | | N a ⁺ (mg/kg) | 125 |
| 価 | | K ⁺ (mg/kg) | 375 |
| | 陽イオン | C a ²⁺ (mg/kg) | 94 |
| | | $M g^{2+}(mg/kg)$ | 25 |
| | | 総和(mg/kg) | 619 |

表3.1.1-2 土壤分析結果
| 試料調査項目 | | 試料No.1 欠損部近傍土壌 | 試料No.2 空洞内残留物 | |
|--------------------------------|------------------------|-------------------|------------------|--|
| F e(mg/kg) | | < 10 | 170 | |
| 塩化物(C1 ⁻)(mg/kg) | | 110 | 260 | |
| 硫酸塩(SО₄ ²⁻)(mg/kg) | | 410 | 45 | |
| | N a⁺(mg/kg) | 110 | 130 | |
| | K ⁺ (mg/kg) | 190 | 72 | |
| 陽イオン C a ²⁺ (mg/kg) | | 120 | 33 | |
| | $M g^{2+}(mg/kg)$ | 21 | < 10 | |
| | 総和(mg/kg) | 441 | 245 | |

表3.1.1-3 試料の欠損部近傍土壌及び空洞内残留物の分析結果



(a) 断面全体











図3.1.1-4 試料No.2(鉄遺物2)の金属組織(9~11c,高屋敷館遺跡/青森市)

JNC TJ8400 2003-012

表3.1.1-4 試料No.2(鉄遺物2)の金属部分の化学組成

Wt.%

| 試料 | С | Si | Мn | Р | S | Сu | V | Τi |
|------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| No.2 | 0.81 | 0.02 | <0.01 | 0.30 | 0.015 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |



(a) 断面マクロ組織











図3.1.1-5 試料No.2(鉄遺物2)のEPMA分析結果(9~11c,高屋敷館遺跡/青森市)



図3.1.2-1 試料No.3(鉄鎌)の外観(9~11c,林ノ前遺跡/八戸市)



図3.1.2-2 試料No.3(鉄鎌)のX線CT撮像結果(9~11c,林ノ前遺跡/八戸市) 長手方向断面はX線透過像





図3.1.2-3 試料No.3のX線CT撮像に基づくライン解析結果





図3.1.2-4 試料No.3のX線CT撮像に基づく物質密度と画素数との関係

| | Fe含有率 | | X線 | 回折 | |
|-----------|--------|-----------|--------------------------------|--------|------------------|
| 試料 | (Wt.%) | Fe_2O_3 | Fe ₃ 0 ₄ | -Fe00H | SiO ₂ |
| No.3(錆内層) | - | × | × | | |
| No.3(錆外層) | 24.89 | × | × | | |

表3.1.2-1 錆のFe含有率とX線回折結果

含有量大 合う量穴
 含う量中
 含有量小
 x 同定されず

| | | 調査場所 | |
|-----------|-------------------------------|----------------------------|------------|
| 調査項目 | 1 | | 杯ノ則退砂(八尸巾) |
| | 地表からの深さ(m) | | 0.4 |
| 現地 測定値 | 土壤 | 抵抗率(k ・cm) | 60.7 |
| | 酸化 | 還元電位(mV) | 498 |
| | | 土質 | 粘土,軽石 |
| | 水 | 分含有量(%) | 28.6 |
| | р Н | | 6.7 |
| サン | 硫化物(S ²⁻)(mg/kg) | | < 36 |
| ノプ | 塩化物 | 勿(Cl ⁻)(mg/kg) | 228 |
| ル 土 | 硫酸塩 | $(SO_4^2)(mg/kg)$ | < 14 |
| 分 | | N a ⁺ (mg/kg) | 249 |
| 価 | が 値 K ⁺ (mg | | 43 |
| | 陽イオン | C a ²⁺ (mg/kg) | 157 |
| | | $M g^{2+}(mg/kg)$ | 36 |
| | | 総和(mg/kg) | 484 |

表3.1.2-2 土壤分析結果

| 試料調査項目 | | 試料No.3 欠損部近傍土壌 | 試料No.3 空洞内残留物 | |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|--|
| F e(mg/kg) | | < 10 | 120 | |
| 塩化物(C1 ⁻)(mg/kg) | | 79 | 63 | |
| 硫酸塩(SО₄ ²⁻)(mg/kg) | | 51 | 110 | |
| | N a⁺(mg/kg) | 150 | 160 | |
| | K⁺(mg/kg) | 22 | 16 | |
| 陽イオン C a ²⁺ (mg/kg) | | 24 | 46 | |
| | $M g^{2+}(mg/kg)$ | < 10 | < 10 | |
| | 総和(mg/kg) | 205 | 232 | |

表3.1.2-3 試料の欠損部近傍土壌及び空洞内残留物の分析結果

| 試料(土壤) | Fe含有率(\\t.%) | | |
|----------|--------------|--|--|
| 遺物直近 | 9.38 | | |
| 遺物10mm位置 | 6.41 | | |
| 遺物30mm位置 | 5.39 | | |
| 基準(周辺土壌) | 5.64 | | |

表3.1.2-4 試料No.3近傍の土壌におけるFe含有率変化



図3.1.3-1 試料No.4(刀)の外観(16c中葉,韮窪遺跡/八戸市)



図3.1.3-2 試料No.4(刀)のX線CT撮像結果(16c中葉,韮窪遺跡/八戸市) 長手方向断面はX線透過像



図3.1.3-3 試料No.4(刀)の孔食分布



図3.1.4-1 試料No.5(刀子)の外観(11c,向田遺跡/野辺路)



図3.1.4-2 試料No.5(刀子)のX線CT撮像結果(11c,向田遺跡/野辺路) 長手方向断面はX線透過像

| [| Fe含有率 | | X線 | 回折 | |
|-----------|--------|--------------------------------|--------------------------------|--------|------------------|
| 試料 | (Wt.%) | Fe ₂ 0 ₃ | Fe ₃ 0 ₄ | -Fe00H | SiO ₂ |
| No.5(錆内層) | - | × | | | × |
| No.5(錆外層) | 30.12 | × | × | | × |

表3.1.4-1 錆のFe含有率とX線回折結果

含有量大 含有量中 含有量小 × 同定されず



図3.1.5-1 試料No.6(鉄斧)の外観(11c,宮田館遺跡/青森市)



図3.1.5-2 試料No.7(紡錘車)の外観(11c,宮田館遺跡/青森市)



図3.1.5-3 試料No.6(鉄斧)のX線CT撮像結果(11c,宮田館遺跡/青森市) 長手方向断面はX線透過像



図3.1.5-4 試料No.7(紡錘車)のX線CT撮像結果(11c,宮田館遺跡/青森市)





図3.1.5-5 試料No.6のX線CT撮像に基づくライン解析結果



図3.1.5-6 試料No.6のX線CT撮像に基づく物質密度と画素数との関係

| | Fe含有率 | X線回折 | | | | | |
|-----------|--------|-----------|-----------|--------|------------------|--|--|
| 試料 | (Wt.%) | Fe_2O_3 | Fe_3O_4 | -Fe00H | SiO ₂ | | |
| No.6(錆内層) | - | × | | | | | |
| No.6(錆外層) | 37.43 | × | × | | | | |
| No.7(錆内層) | - | | | | | | |
| No.7(錆外層) | 27.06 | × | × | | | | |

表3.1.5-1 錆のFe含有率とX線回折結果

含有量大 含有量中 含有量小 × 同定されず

- 53 -

| | | 調査場所 | 中田ຕ浩 瑞林(主本士) | | |
|-----------|-----------------------------------|----------------------------|------------------------------|--|------|
| 調査項目 | 1 | | 呂田 | | |
| | 地表からの深さ(m) | | 0.4 | | |
| 現地 測定値 | 土壤 | 抵抗率(k ・cm) | 36.1 | | |
| | 酸化 | 還元電位(mV) | 474 | | |
| | | 土質 | 粘土,軽石 | | |
| | 水 | 分含有量(%) | 52.9 | | |
| | р Н | | 6.6 | | |
| サン | 硫化物(S ²⁻)(mg/kg) | | 硫化物(S ²⁻)(mg/kg) | | < 23 |
| ノプ | 塩化物 | 刃(C1 ⁻)(mg/kg) | 75 | | |
| ル 土 | 硫酸塩 | $(SO_4^{2})(mg/kg)$ | 89 | | |
| | | N a ⁺ (mg/kg) | 126 | | |
| 価 | 们 值 K ⁺ (mg/kg) | | 37 | | |
| | 陽イオン | C a ²⁺ (mg/kg) | 79 | | |
| | | $M g^{2+}(mg/kg)$ | 23 | | |
| | | 総和(mg/kg) | 266 | | |

表3.1.5-2 土壤分析結果



図3.1.6-1 試料No.8(棒状製品)の外観(14~16c,浜尻屋貝塚遺跡/東通村)



図3.1.6-2 試料No.9(釣針)の外観(14~16c,浜尻屋貝塚遺跡/東通村)



図3.1.6-3 試料No.10及び試料No.11の外観(14~16c,浜尻屋貝塚遺跡/東通村)



図3.1.6-4 試料No.8(棒状製品)のX線CT撮像結果(9~11c,浜尻屋貝塚遺跡/東通村)



図3.1.6-5 試料No.9(釣針)のX線CT撮像結果(9~11c,浜尻屋貝塚遺跡/東通村)





図3.1.6-6 試料No.8のX線CT撮像に基づくライン解析結果





図3.1.6-7 試料No.8のX線CT撮像に基づく物質密度と画素数との関係



(a) 断面全体





(b) 部拡大

(c) 部拡大

図3.1.6-8 試料No.10(鉄遺物1)の錆部分の組織観察結果(14~16c,浜尻屋貝塚遺跡/東通村)



(a) 断面全体





(b) 部拡大

(c) 部拡大

図3.1.6-9 試料No.11(鉄遺物2)の錆部分の組織観察結果(14~16c,浜尻屋貝塚遺跡/東通村)

表3.1.6-1 錆の化学組成

Wt.%

| 試料 | Fe | Р | Сu | V | Τi |
|------------|------|------|------|-------|-------|
| No.11(錆内層) | 64.3 | 0.14 | 0.01 | <0.01 | <0.01 |

表3.1.6-2 錆のFe含有率とX線回折結果

| | Fe含有率 | | X線回折 | | |
|------------|--------|--------|--------------------------------|------------------|--|
| 試料 | (Wt.%) | -Fe00H | Fe ₃ 0 ₄ | Na/Ca/AI/Si複合酸化物 | |
| No.11(錆内層) | 64.3 | | | | |
| No.11(錆外層) | 41.3 | | × | | |

含有量大 含有量中 含有量小 × 同定されず

- 64 -


図3.1.7-1 試料No.1(釿)の外観(13c,出雲大社境内遺跡/島根県大社町)



図3.1.7-2 試料No.2(釿)の外観(13c,出雲大社境内遺跡/島根県大社町)



図3.1.7-3 試料No.3(鉄釘)の外観(13c,出雲大社境内遺跡/島根県大社町)

JNC TJ8400 2003-012



図3.1.7-4 試料No.1(釿)のX線CT撮像結果(13c,出雲大社境内遺跡/島根県大社町)



図3.1.7-5 試料No.2(釿)のX線CT撮像結果(13c,出雲大社境内遺跡/島根県大社町)



図3.1.7-6 試料No.3(鉄釘)のX線CT撮像結果(13c,出雲大社境内遺跡/島根県大社町)



図3.1.7-7 釿の三次元点群

| X線CT 断面No. | 最大腐食深さ (mm) |
|---------------|----------------|
| | 1.5 |
| | 1 |
| | 2 |
| | 2 |
| | 2 |
| | 1.5 |

表3.1.7-1 試料No.2(釿)の最大腐食深さ

| 調査場所 | | | 出雲大社境内遺跡 | | | |
|-----------|--------------------------------|------------------------|----------|-------|------------------|--|
| 調査項目 | 1 | | 浅部 | 深部 | 粘土 ¹⁾ | |
| | 地表 | からの深さ(m) | 0.7 | 1.4 | 0.7 | |
| | 土壌 | 抵抗率(k ・cm) | 3.8 | 3.6 | - | |
| 現地 測定値 | 酸化 | 還元電位(mV) | 221 | 402 | - | |
| | | 地下水рН | 6.5 | - | - | |
| | 地 | 下水温度() | 27.2 | - | - | |
| | | 土質 | 砂 | 粘土 | 粘土 | |
| | 水 | 分含有量(%) | 15.2 | 18.24 | 24.8 | |
| | | рН | 5.72 | 5.93 | 5.27 | |
| サン | 硫化物(S ²⁻)(mg/kg) | | < 44 | < 40 | < 38 | |
| ノプ | 塩化物(C1 ⁻)(mg/kg) | | 758 | 127 | 128 | |
| ル 土 | 硫酸塩(SО₄²)(mg/kg) | | 52 | < 16 | 310 | |
| 分析 | N a ⁺ (mg/kg) | | 592 | 135 | 151 | |
| 値 | | K ⁺ (mg/kg) | 270 | 127 | 113 | |
| | 陽イオン C a ²⁺ (mg/kg) | | 87 | 127 | 98 | |
| | $M g^{2+}(mg/kg)$ | | 35 | 151 | 60 | |
| | | 総和(mg/kg) | 984 | 540 | 423 | |
| サンプル | рН | | | 6.97 | | |
| 析値 | 電気伝導度(µS) | | | 523.0 | | |

表3.1.7-2 土壌及び地下水の分析結果

1):手斧を包んでいた粘土



(a) 断面全体



(b) 錆部拡大(ナイタールエッチング)



(c) 母材部拡大(ナイタールエッチング)



(d) 母材部拡大(エッチング無し)

図3.2-2 ガス管の錆及び金属部分の組織観察結果(19c,横浜市)

表3.2-1 ガス管の金属部分の化学組成

Wt.%

| 試料 | С | Si | Мn | Р | S | Сu | V | Τi |
|-----|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| ガス管 | 3.35 | 2.37 | 1.08 | 1.26 | 0.060 | 0.02 | 0.04 | 0.09 |

| 調査場所 | | | 横近市木町小ガス管出土地層 | | |
|-----------|--------------------------------|----------------------------|---------------------|--|--|
| 調査項目 | | | · 预兴市本的方·277日山工·26月 | | |
| | 地表 | からの深さ(m) | 1.7 | | |
| | 土壌 | 抵抗率(k ・cm) | 2.82 | | |
| 現地 測定値 | 酸化 | 還元電位(mV) | 116 | | |
| | | 地下水pH | 7.4 | | |
| | 地 | 下水温度() | 9.8 | | |
| | | 土質 | 粘土 | | |
| | 水 | 分含有量(%) | 40.8 | | |
| | | р Н | 7.2 | | |
| サン | 硫化 | 物(S ²⁻)(mg/kg) | < 45 | | |
| ノプ | 塩化物(C1 ⁻)(mg/kg) | | 5720 | | |
| レル 土 | 硫酸塩(SO₄ ²⁻)(mg/kg) | | 81 | | |
| 分析 | N a ⁺ (mg/kg) | | 3330 | | |
| 値 | | K⁺(mg/kg) | 529 | | |
| | 陽イオン | C a ²⁺ (mg/kg) | 762 | | |
| | M g ²⁺ (mg/kg) | | 143 | | |
| | 総和(mg/kg) | | 4764 | | |
| サンプル | рН | | 8.02 | | |
| 析值 | 電気伝導度(µS) | | 168.3 | | |

表3.2-2 土壌及び地下水の分析結果

| No | 2書 中赤 | 計判夕 | 埋蔵期間 | 錆厚さ(mm) | | 腐食量 | 小牛能 |
|-----|----------|------|------|---------|-----|------|------|
| NO. | 退助 | 武个十七 | (年) | 外層 | 内層 | (mm) | 小忠 |
| 1 | 高屋敷舘 | 鉄遺物1 | 1000 | 7 | 2 | 1 | 完全錆化 |
| 2 | 林ノ前 | 鉄鎌 | 900 | 12 | 2 | 2 | 鉄残存 |
| 3 | 向田 | 刀子 | 900 | 5 | 4 | 2 | 鉄残存 |
| 4 | 宮田舘 | 鉄斧 | 900 | 17 | 9 | 4 | 鉄残存 |
| 5 | 宮田舘 | 紡錘車 | 900 | 16 | 4 | 2 | 完全錆化 |
| 6 | 浜尻屋貝塚 | 棒状製品 | 500 | 0 | 3 | 1 | 鉄残存 |
| 7 | 浜尻屋貝塚 | 釣針 | 500 | 0 | 2 | 1 | 完全錆化 |
| 8 | 出雲大社境内 | 釿 | 730 | 0 | 1.5 | 0.5 | 鉄残存 |
| 9 | 出雲大社境内 | 釿 | 730 | 0 | 5 | 2 | 鉄残存 |
| 10 | 出雲大社境内 | 鉄釘 | 730 | 0 | 5 | 2 | 鉄残存 |
| 11 | 横浜市本町小学校 | ガス管 | 130 | - | 6.7 | 6.7 | 鉄残存 |

表3.3-1 推定腐食量

注1) 錆の F e 含有率は,成分分析結果より外層を保守的に40(wt%)とし,内層については70(wt%)とした。

注2) 錆の密度はX線CT測定結果より,外層を1.8(g/cm³),内層を 3.8 (g/cm³) とした。 注3) ガス管は元の形状が判別できるため,錆層厚さ=腐食量としてい

る。

JNC TJ8400 2003-012

表3.2-2 ガス管の錆部分のX線回折結果

- -

| | X線回折 | | | |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|--------|------------------|
| 試料 | Fe ₂ 0 ₃ | Fe ₃ 0 ₄ | -Fe00H | SiO ₂ |
| ガス管(錆部) | × | × | × | |

含有量大 含有量中 □ 含有量小 × 同定されず

付 録

(1) X 線 C T 装置



| 日立製X線CT装置 |
|---|
| 型式:HiXCT-1M X線エネルギー:1eV 透過性能:100mm(鉄換算厚さ) |

JNC TJ8400 2003-012

(2) X 線 C T 撮像状況



(3)レーザー三次元計測装置



| レーザー三次元計測装置 |
|-------------|
| ・パルスレーザー |
| 波長:690nm |
| 出力:15mW |
| ・分解能 |
| 回転方向:0.036° |
| 上下方向:0.5mm |
| 離隔方向:0.1mm |