

考古学的金属材料を用いたナチュラルアナログ研究 (Ⅱ)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポート No.	受 領 日
ㄗ	J1010 98-001	1998.6.30
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1998年2月

住友金属鉱山株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

考古学的金属材料を用いたナチュラルアナログ研究 (Ⅱ)

永井 巖 *¹ 松田 史朗*² 戸田 英二 *³
庄司 一雄*⁴ 佐光 武文*⁵ 白石 佳代*⁶ 渡辺 邦夫*⁷

要 旨

本研究は、オーバーパックの候補材の一つである銅のベントナイト中での腐食挙動に関する長期予測を行うために、大阪府堺市下田遺跡で発見された銅鐸のナチュラルアナログデータを活かすことを目的に昨年度より着手した室内サポート試験を継続することと、同じく候補材の一つとしての鉄のナチュラルアナログデータを得るため、大阪府八尾市大竹西遺跡で発掘された鉄剣の埋蔵環境条件の調査を行うことを主な研究項目として取り組んだものである。

鉄剣に関する研究では、今回は埋蔵環境に関する知見が得られたのみであり、今後の鉄剣本体の解析結果と合わせ、銅と同様の室内サポート試験を行うことがこれからの重要課題となる。

本研究結果は考古学的金属材料をナチュラルアナログに活かす初めてのものであり、今後同様の研究を繰り返すことにより、より信頼性の高い成果に発展させていかなければならない。

本報告書は、住友金属鉱山株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号 : 090D0261

事業団担当部課室および担当者 : 東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室 三ツ井 誠一郎

*1 : エネルギー・環境事業部 エネルギー技術サービスセンター

*2 : 技術本部 技術情報部

*3 : 別子事業所 分析センター

*4 : 中央研究所 分析センター

*5 : 中央研究所 分析センター

*6 : 中央研究所 金属系材料グループ

*7 : 中央研究所 金属系材料グループ

Study on Natural Analogue using Archeological Metal Materials (II)

Iwao Nagai *¹ Shiro Matsuda*² Eiji Toda*³
Kazuo Shoji *⁴ Takefumi Sako *⁵
Kayo Shiraishi *⁶ Kunio Watanabe *⁷

A b s t r a c t

The purpose of this natural analogue study is to utilize the archeological metal materials for long term prediction of corrosion behavior of metal in bentonite. One of the major work in this report is the continuation of the laboratory test for utilizing the natural analogue data gotten from the Dohtaku(Bronze Bell) excavated at Shimoda remains in Sakai city. Another new major work is the analysis of the soil and water as buried condition of iron dagger excavated at Ootake Nishi remains in Yao city. After getting the information about the iron dagger itself, these results of analysis can be applied in the laboratory test for the natural analogue of iron.

These results are the first case to utilize the archeological metal materials for natural analogue. It is necessary to acquire more data for the detailed evaluation.

Work performed by Sumitomo Metal Mining Co.,LTD. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Geological Isolation Technology Section, Waste Technology Development Division, Tokai Works (Seiichiro Mitsui)

- *1 : Technology Service Center, Energy & Environment Business Div.
- *2 : Technical Information Dept., Technology Div.
- *3 : Assaying Center, Besshi-Niihama District Div.
- *4 : Assaying Sec., Central Reserch Lab.
- *5 : Assaying Sec., Central Reserch Lab.
- *6 : Metal Materials Sec., Central Reserch Lab.
- *7 : Metal Materials Sec., Central Reserch Lab.

目 次

まえがき	1
------------	---

I ナチュラルアナログとしての適応性評価のための室内サポート試験

－相関性評価試験－

1 試験目的	3
2 実験方法	4
2.1 試料	4
2.2 溶液	9
2.3 分極曲線の測定	12
2.3.1 動電位法	12
2.3.2 定電位法	14
3 実験結果	14
3.1 分極曲線	14
3.1.1 アノード分極曲線	20
3.1.2 カソード分極曲線	20
3.2 定電位保持時の電流密度の変化	21
3.3 表面皮膜の解析	36
3.3.1 SEMによる純銅の表面観察	46
3.3.2 XRDによる純銅の皮膜構成物質の同定	57
3.3.3 SAMによる純銅の深さ方向分析	72
3.3.4 XPSによる純銅の化学状態分析	78
4 考察	112
4.1 純銅および青銅（発掘品模擬合金）の不働態と脱不働態	112
4.2 分極挙動に及ぼす合金元素の影響	117
4.3 腐食速度の考え方	117
5 まとめ	119

II 考古学的鉄製品の埋蔵環境条件の調査

1 はじめに	121
2 鉄剣出土の経緯及び状況	121
2.1 出土の経緯	121
2.2 出土の状況	122
3 鉄剣の化学組成	126
4 鉄剣埋蔵環境条件の調査	126
4.1 試料採取および保存	126
4.2 測定・分析試料	133
4.3 測定・分析方法および結果	135
4.3.1 各種測定・分析方法	135
4.3.2 土坑内・外の土質の比較	141
4.3.3 土坑内・外埋蔵環境同一層の土質の比較	174
4.3.4 鉄剣下面付着土壌の分析	181
4.3.5 鉄分移行調査用試料の分析	184
4.3.6 地下水の分析	205
4.4 現地測定結果（動燃殿・日本鋼管工事(株)殿による）	208
4.4.1 測定位置	208
4.4.2 測定結果	208
(1) 湧水（地下水）の温度・pH・ORP・Eh・DO・SRB（動燃殿による）	208
(2) プローブ測定（日本鋼管工事(株)殿による）	213
5 まとめ	219
<参考文献>	220
あとがき	221

表・図・写真目次

【 表 】

I ナチュラルアナログとしての適応性評価のための室内サポート試験

表 1	供試材の化学分析値	6
表 2	銅鐸片の合金組成	10
表 3	溶液の成分濃度	12
表 4	各溶液中での試料の自然電極電位	14
表 5	定電位測定での保持電位と電位保持直後および24時間保持後の電流密度	23
表 6	純銅の表面皮膜解析結果のまとめ	39
表 7	XRDによる純銅の皮膜構成物質同定結果	59
表 8-1	No.1(0mV)の半定量分析値(深さ方向)	80
表 8-2	200mVの半定量分析値(部位別)	80
表 8-3	600mVの半定量分析値(部位別)	80
表 9	可能性のあるCの化学状態とピーク位置の文献値	89
表10	可能性のあるNの化学状態とピーク位置の文献値	89
表11	可能性のあるOの化学状態とピーク位置の文献値	89
表12	可能性のあるSの化学状態とピーク位置の文献値	89
表13	可能性のあるClの化学状態とピーク位置の文献値	89
表14	可能性のあるCuの化学状態とピーク位置の文献値	89
表15	青銅試料の化学分析値 ー昨年度・本年度の比較ー	116
表16	分極曲線測定溶液の成分濃度 ー昨年度・本年度の比較ー	116
表17	大気解放状態での腐食速度(定常)	118

II 考古学的鉄製品の埋蔵環境条件の調査

表18	試料種、採取量および目的	127
表19	調製試料と測定・分析項目の関係(地下水(G)を除く)	134
表20	測定・分析方法概要一覧 ー土壤分析ー	136

表 2 1	測定・分析方法概要一覧 ー 鉍物分析 (X線回折) ー	139
表 2 2	測定・分析方法概要一覧 ー 成分分析ー	140
表 2 3	土坑内・外土壌のX線回折による鉍物分析結果	143
表 2 4	土坑内・外土壌の蛍光X線測定定性(半定量)結果	144
表 2 5	土坑内・外土壌の粒度試験結果	169
表 2 6	土坑内・外の土壌分析結果	171
表 2 7	土坑内・外の成分分析結果	172
表 2 8	土坑内・外埋蔵環境同一層土壌の粒度試験結果	175
表 2 9	茎延長層(E)および切先延長層(F)の土壌分析結果	177
表 3 0	茎延長層(E)および切先延長層(F)の成分分析結果	178
表 3 1	土坑内・土坑外土壌の比較	180
表 3 2	鉄剣下面付着土壌(B)の成分分析結果	182
表 3 3	鉄剣下面付着土壌(B)と土坑内試料(C)の成分比較	183
表 3 4	鉄分移行調査用コンポジット試料の粒度試験結果	187
表 3 5	鉄分移行調査用コンポジット試料(A)の土壌分析結果	189
表 3 6	鉄分移行調査用分割試料の成分分析結果	190
表 3 7	試料Aと試料Cの粒度試験結果比較	192
表 3 8	試料Aと試料Cの土壌分析結果比較	193
表 3 9	試料Aと試料Cの成分比較	194
表 4 0	試料1 Aと試料Bおよび試料Aの成分比較(陰イオン成分を除く)	195
表 4 1	試料1 Aと試料Bおよび試料Aの陰イオン成分比較	196
表 4 2	土坑内土壌と一般土壌との成分比較(陰イオン成分を除く)	204
表 4 3	大竹西遺跡地下水の水質	205
表 4 4	湧水(地下水)の温度・pH・ORP・Eh・DO・SRB測定結果	213
表 4 5	測定点Aのプロープ測定結果	214
表 4 6	測定点Bのプロープ測定結果	215
表 4 7	測定点Cのプロープ測定結果	216
表 4 8	測定点Dのプロープ測定結果	217

【 図 】

I ナチュラルアナログとしての適応性評価のための室内サポート試験

図 1	試験片形状	7
図 2	ベントナイト接触溶液調製フロー	11
図 3	分極測定装置	13
図 4	純銅および青銅（発掘品模擬合金）の分極曲線	15
図 5	純銅の分極曲線	16
図 6	青銅（発掘品模擬合金）の分極曲線	17
図 7	ベントナイト接触溶液中での純銅および青銅（発掘品模擬合金）の分極 曲線	18
図 8	下田遺跡地下水模擬溶液中の純銅および青銅（発掘品模擬合金）の分極 曲線	19
図 9	ベントナイト接触溶液中の純銅の定電位測定結果	24
図 10	下田遺跡地下水模擬溶液中の純銅の定電位測定結果	25
図 1.1	ベントナイト接触溶液中の青銅（発掘品模擬合金）の定電位測定結果	26
図 1.2	下田遺跡地下水模擬溶液中の青銅（発掘品模擬合金）の定電位測定結果	27
図 1.3	ベントナイト接触溶液中の純銅の非定常分極曲線と定電位測定結果 から推定される定常分極曲線	32
図 1.4	下田遺跡地下水模擬溶液中の純銅の非定常分極曲線と定電位測定結果 から推定される定常分極曲線	33
図 1.5	ベントナイト接触溶液中の青銅（発掘品模擬合金）の非定常分極曲線 と定電位測定結果から推定される定常分極曲線	34
図 1.6	下田遺跡地下水模擬溶液中の青銅（発掘品模擬合金）の非定常分極曲線 と定電位測定結果から推定される定常分極曲線	35
図 1.7	純銅表面皮膜のXRD同定チャート	45
図 1.8-1(a)	粉末回折パターン広域測定結果（試料No.2 200mV）	60
図 1.8-1(b)	粉末回折パターン広域測定結果（試料No.2 200mV）	61
図 1.8-2(a)	粉末回折パターン定性分析照合図（試料No.2 200mV）	62
図 1.8-2(b)	粉末回折パターン定性分析照合図（試料No.2 200mV）	63

図 1 8 -2(c) 粉末回折パターン定性分析照合図 (試料No. 2 200mV)	64
図 1 9 -1(a) 粉末回折パターン広域測定結果 (試料No. 3 600mV)	65
図 1 9 -1(b) 粉末回折パターン広域測定結果 (試料No. 3 600mV)	66
図 1 9 -2(a) 粉末回折パターン定性分析照合図 (試料No. 3 600mV)	67
図 1 9 -2(b) 粉末回折パターン定性分析照合図 (試料No. 3 600mV)	68
図 1 9 -2(c) 粉末回折パターン定性分析照合図 (試料No. 3 600mV)	69
図 1 9 -2(d) 粉末回折パターン定性分析照合図 (試料No. 3 600mV)	70
図 2 0 粉末回折パターンマルチプロット	71
図 2 1 -1 No. 1 0mV 表面の定性分析結果	74
図 2 1 -2 No. 1 0mV 20分スパッタリング面の定性分析結果	75
図 2 2 -1 No. 1 0mV 深さ方向分析結果(0 min. ~ 3 min.)	76
図 2 2 -2 No. 1 0mV 深さ方向分析結果(0 min. ~20 min.)	77
図 2 3 -1 試料No. 1表面の定性分析スペクトル	81
図 2 3 -2 試料No. 2表面の定性分析スペクトル	82
図 2 3 -3 試料No. 3表面の定性分析スペクトル	83
図 2 4 試料No. 1スパッタリング深さプロファイル	84
図 2 5 -1 試料No. 1の C 1s スペクトル	90
図 2 5 -2 試料No. 2の C 1s スペクトル	91
図 2 5 -3 試料No. 3の C 1s スペクトル	92
図 2 6 -1 試料No. 1の N 1s スペクトル	93
図 2 6 -2 試料No. 2の N 1s スペクトル	94
図 2 6 -3 試料No. 3の N 1s スペクトル	95
図 2 7 -1 試料No. 1の O 1s スペクトル	96
図 2 7 -2 試料No. 2の O 1s スペクトル	97
図 2 7 -3 試料No. 3の O 1s スペクトル	98
図 2 8 -1 試料No. 1の S 1s スペクトル	99
図 2 8 -2 試料No. 2の S 1s スペクトル	100
図 2 8 -3 試料No. 3の S 1s スペクトル	101
図 2 9 -1 試料No. 1の C 1 2p スペクトル	102
図 2 9 -2 試料No. 2の C 1 2p スペクトル	103
図 2 9 -3 試料No. 3の C 1 2p スペクトル	104
図 3 0 -1 試料No. 1の C u 2p _{3/2} スペクトル	105
図 3 0 -2 試料No. 2の C u 2p _{3/2} スペクトル	106

図 3 0-3	試料No. 3の $Cu2p_{3/2}$ スペクトル	107
図 3 1-1	試料No. 1の $CuLMM$ スペクトル	108
図 3 1-2	試料No. 2の $CuLMM$ スペクトル	109
図 3 1-3	試料No. 3の $CuLMM$ スペクトル	110
図 3 2	ベントナイト接触溶液中の純銅および青銅（発掘品模擬合金）の定常分極曲線	113
図 3 3	下田遺跡地下水模擬溶液中の純銅および青銅（発掘品模擬合金）の定常分極曲線	114
図 3 4	昨年度測定した下田遺跡発掘現場土壌接触溶液中の青銅（ $Cu-6.5Sn-3Pb$ ）の非定常アノード分極曲線	115

II 考古学的鉄製品の埋蔵環境条件の調査

図 3 5	鉄剣出土状況平断面図	123
図 3 6	鉄剣実測図	124
図 3 7	土坑内土壌（C）全岩試料の X線回折パターン（1）	145
図 3 8	土坑内土壌（C）全岩試料の X線回折パターン（2）	146
図 3 9	土坑内土壌（C）全岩試料の X線回折パターン—定性分析照合図—	147
図 4 0	土坑内土壌（C）水と試料の X線回折パターン（1）	148
図 4 1	土坑内土壌（C）全岩試料の X線回折パターン（2）	149
図 4 2	土坑内土壌（C）全岩試料の X線回折パターン—定性分析照合図—	150
図 4 3	土坑内土壌（C）エチレングリコール処理試料の X線回折パターン（1）	151
図 4 4	土坑内土壌（C）エチレングリコール処理試料の X線回折パターン（2）	152
図 4 5	土坑内土壌（C）エチレングリコール処理試料の X線回折パターン—定性分析照合図—	153
図 4 6	土坑内土壌（C）塩酸処理試料の X線回折パターン（1）	154
図 4 7	土坑内土壌（C）塩酸処理試料の X線回折パターン（2）	155
図 4 8	土坑内土壌（C）塩酸処理試料の X線回折パターン—定性分析照合図—	156
図 4 9	土坑内土壌（D）全岩試料の X線回折パターン（1）	157

図5 0	土坑内土壌(D)全岩試料のX線回折パターン(2)	158
図5 1	土坑内土壌(D)全岩試料のX線回折パターン—定性分析照合図—	159
図5 2	土坑内土壌(D)水ヒ試料のX線回折パターン(1)	160
図5 3	土坑内土壌(D)全岩試料のX線回折パターン(2)	161
図5 4	土坑内土壌(D)全岩試料のX線回折パターン—定性分析照合図—	162
図5 5	土坑内土壌(D)エチレングリコール処理試料のX線回折パターン(1)	163
図5 6	土坑内土壌(D)エチレングリコール処理試料のX線回折パターン(2)	164
図5 7	土坑内土壌(D)エチレングリコール処理試料のX線回折パターン —定性分析照合図—	165
図5 8	土坑内土壌(D)塩酸処理試料のX線回折パターン(1)	166
図5 9	土坑内土壌(D)塩酸処理試料のX線回折パターン(2)	167
図6 0	土坑内土壌(D)塩酸処理試料のX線回折パターン—定性分析照合図—	168
図6 1	土坑内・外土壌の粒径加積曲線	170
図6 2	土坑内・外埋蔵環境同一層土壌の粒径加積曲線	176
図6 3	鉄分移行調査試料	185
図6 4	鉄分移行調査用コンポジット試料の粒径加積曲線	188
図6 5	鉄分移行調査用試料内のFeの分布	198
図6 6	鉄分移行調査用試料内のFe ²⁺ の分布	199
図6 7	鉄分移行調査用試料内のFe ³⁺ (Fe-Fe ²⁺)の分布	200
図6 8	鉄分移行調査用試料内のFe ³⁺ /Fe ²⁺ 比	201
図6 9	鉄分移行調査用試料内のTiの分布	202
図7 0	鉄分移行調査用試料内のFe/Ti比	203
図7 1	腐食環境条件調査位置図	209
図7 2	プローブ測定位置	210
図7 3	測定点Aの測定位置	210
図7 4	測定点Bの測定位置	210
図7 5	測定点Cの測定位置	211
図7 6	測定点Dの測定位置	211

【 写真 】

I ナチュラルアナログとしての適応性評価のための室内サポート試験

写真 1	青銅（発掘品模擬合金）試料外観写真	5
写真 2	青銅（発掘品模擬合金）の断面組織	8
写真 3	銅鐸片の組織	10
写真 4	ベントナイト接触溶液中で24時間定電位保持した純銅の試料表面	28
写真 5	下田遺跡地下水模擬溶液中で24時間定電位保持した純銅の試料表面	29
写真 6	ベントナイト接触溶液中で24時間定電位保持した青銅（発掘品模擬合金） の試料表面	30
写真 7	下田遺跡地下水模擬溶液中で24時間定電位保持した青銅（発掘品模擬 合金）の試料表面	31
写真 8	純銅のベントナイト接触水中での分極試験試料	40
写真 9	純銅 200mV（脱不働態域）・生成皮膜の二次電子像	41
写真 10	純銅 600mV（活性態域）・生成皮膜の二次電子像	42
写真 11	発掘品模擬合金 200mV（脱不働態域）の二次電子像	43
写真 12	発掘品模擬合金 600mV（活性態域）の二次電子像	44
写真 13	No. 1 0mV表面の二次電子像	48
写真 14	No. 2 200mV表面の二次電子像	49
写真 15	No. 3 600mV表面の二次電子像	50
写真 16	No. 2 200mV表面皮膜剝離後の二次電子像	51
写真 17	No. 3 600mV表面皮膜剝離後の二次電子像	52
写真 18	No. 2 200mV表面皮膜断面の二次電子像（試料を傾斜して観察）	53
写真 19	No. 3 600mV表面皮膜断面の二次電子像（試料を傾斜して観察）	54
写真 20	No. 2 200mV表面皮膜断面の二次電子像（断面研磨後観察）	55
写真 21	No. 3 600mV表面皮膜断面の二次電子像（断面研磨後観察）	56

II 考古学的鉄製品の埋蔵環境条件の調査

写真 22	出土鉄剣	124
写真 23	鉄剣出土時の状況再現	125

写真 2 4	鉄分移行調査用不攪乱試料採取位置	128
写真 2 5	不攪乱試料採取状況 (1)	128
写真 2 6	不攪乱試料採取状況 (2)	128
写真 2 7	土坑内・外土壌採取位置	130
写真 2 8	土坑内・外土壌採取状況	130
写真 2 9	地下水採取状況	132
写真 3 0	不攪乱試料分割前の状態	185
写真 3 1	不攪乱試料分割後の状態	185
写真 3 2	測定位置 D の状況	212
写真 3 3	S R B 試験結果 (D-15-1)	212
写真 3 4	S R B 試験結果 (D-15-2)	212

まえがき

放射性廃棄物を地層処分した場合に想定される現象に類似する天然の現象は、ナチュラルアナログ(Natural Analogues)と定義されている。

動燃事業団では、ナチュラルアナログの研究を地層処分研究開発項目の中でも重要項目と位置づけられており、天然バリアと人工バリアのナチュラルアナログ研究を総合的に進めている。

本研究は、考古学的鉄製品および銅製品の埋蔵環境での長期腐食事例を調査し、オーバーパックの候補材料である炭素鋼および純銅の、地層処分環境における長期腐食挙動の評価に資することを目的とする。地層処分環境におけるオーバーパック材料の長期腐食挙動を、考古学的金属製品の調査結果から適切に評価するためには、考古学的金属製品の腐食データの取得だけでなく、その埋蔵環境条件に関するデータの取得、ならびにナチュラルアナログとしての適応性の評価を行う必要がある。ナチュラルアナログとしての適応性評価は、電気化学試験等により考古学的金属材料とオーバーパック候補材料の腐食速度および腐食機構を比較することにより行う。

昨年度は、動燃事業団が行った大阪府堺市下田遺跡銅鐸腐食調査のナチュラルアナログとしての適応性評価のための室内サポート試験を中心に研究を進め、数々の興味ある知見が得られた。

本年度は『考古学的金属材料を用いたナチュラルアナログ研究(Ⅱ)』として二つの研究テーマに取り組んだ。その一つは、銅に関する上記室内サポート試験を昨年度に引き続き継続しデータの充実を図ることであり、もう一つの新テーマは、鉄に関するナチュラルアナログとしての適用が期待される、大阪府八尾市大竹西遺跡で発掘された鉄剣の埋蔵環境条件の調査であった。

その結果、多くの興味ある知見が得られたので、ここに報告する。

I ナチュラルアナログとしての適応性評価のための室内サポート試験 －相関性評価試験－

1 試験目的

高レベル放射性廃棄物の地層処分技術の中において、オーバーパック材料の選択は極めて重要な要素技術である。すなわち、緩衝材として使用されているベントナイト層を通してしみ込んできた、中性から弱アルカリ性(pH8-10)のいわゆるベントナイト接触水に対する耐蝕性を検討し、適切な材料の選択をすることがこの技術の要点である。この場合、オーバーパック材料は必ずしも高度の耐蝕性を有する必要はなく、孔食や粒界腐食などの局部腐食を起こさずに均一な腐食が進行する材料であれば、寿命の予測が可能であり、オーバーパックの設計において腐食代の計算も可能になると考えられる。

この様な観点から、本研究において研究対象とした純銅も、現在オーバーパック材料の候補として挙げられている。しかし、ベントナイト接触水中における純銅の腐食挙動はまだ明らかではなく、常に均一に腐食するかどうかはまだ明確ではない。

従って、純銅をオーバーパック材として使用するにあたっては、ベントナイト接触水環境における電気化学的性質を明らかにして、どの様な条件で高耐食性を有する不動態化が起こり、またどの様な条件で脱不動態化が起こるかを明らかにする必要がある。

他方、一般に耐蝕材料を実用に供するためには、長期の暴露試験が必要であるが、本研究の対象のように耐久期間1000年というような超長期耐久を目的とした材料についての暴露試験は当然のことながら皆無である。この事については前述のように、いわゆるナチュラルアナログ的手法によって解析していく他はない。

本研究においては、オーバーパック候補材料である純銅、およびナチュラルアナログ的解析に用いることができる考古学的金属材料模擬合金（青銅）のそれぞれについて、ベントナイト接触水および遺跡発掘現場土壌接触溶液中におけるアノード分極挙動を解析して、不動態化および脱不動態化の挙動を明らかにし、さらに、定常アノード電流値から、双方の合金の腐食速度を比較し、青銅などの考古学的金属材料の腐食状況を純銅の長期暴露試験の代用データとして利用するための可能性を検討するための基礎的解析を試みることを目的とした。

昨年度は、処分環境および遺跡土壌環境における純銅と青銅の腐食挙動の違いに関する基礎的知見を得るために、これら材料のアノード分極挙動を調査した。その調査によって以下の結果を得た。

- ① 純銅および青銅（発掘品模擬合金）の動電位分極挙動は、ベントナイト接触溶液中では両者の間にあまり違いはないが、遺跡土壌接触溶液中ではやや異なる。
- ② 動電位アノード分極曲線から大気開放下での腐食速度を比較すると、ベントナイト接触溶液中では”純銅＞青銅”であり、遺跡土壌接触溶液中では”純銅＜青銅”である。
- ③ 正確な腐食速度を解析するためには、詳細な定常分極挙動を知る必要がある。
- ④ 青銅表面に定電位的に生成する皮膜の性状に関する一部の情報を得た。

今年度は昨年度のこれら結果を踏まえて、さらに正確な腐食速度の解析を行うために、試験に供する青銅の化学組成および組織をできるだけ考古学的金属材料に近づけるように配慮し、正確なナチュラルアナログができるような詳細な定常分極挙動を得ることを主な目的とした。

2 実験方法

2. 1 試料

オーバーパック候補材料の一つである無酸素銅は、 3×10^{-4} torr の真空中、電気銅を黒鉛ルツボで高周波溶解し、 $W70 \times H25 \times L130$ mm の金型に鑄造して作製した。

青銅（発掘品模擬合金）は、所定量に配合した電気銅、すず、鉛、砒素銅（15 wt%As）および銀を、一旦 760 torr のアルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、 $W70 \times H25 \times L250$ mm の金型に鑄造した。その後、この鑄塊を原料として、写真1に示すような形態で $50 \times 50 \times 3$ mm の真土（まね）型に鑄造した。なお真土型は、川砂（＜40mesh）と粘土を1：3の割合で十分に混合し、750～800℃で焼成して作製した。

得られた試料のO（酸素）とS（硫黄）以外の成分元素をICP発光分光分析法（セイコー電子工業㈱ SPS4000）で、Oを不活性ガス融解赤外吸収法（LECO TC336）、Sを高周波燃焼赤外吸収法（LECO IR232）により分析した。化学分析値を、表1に示す。



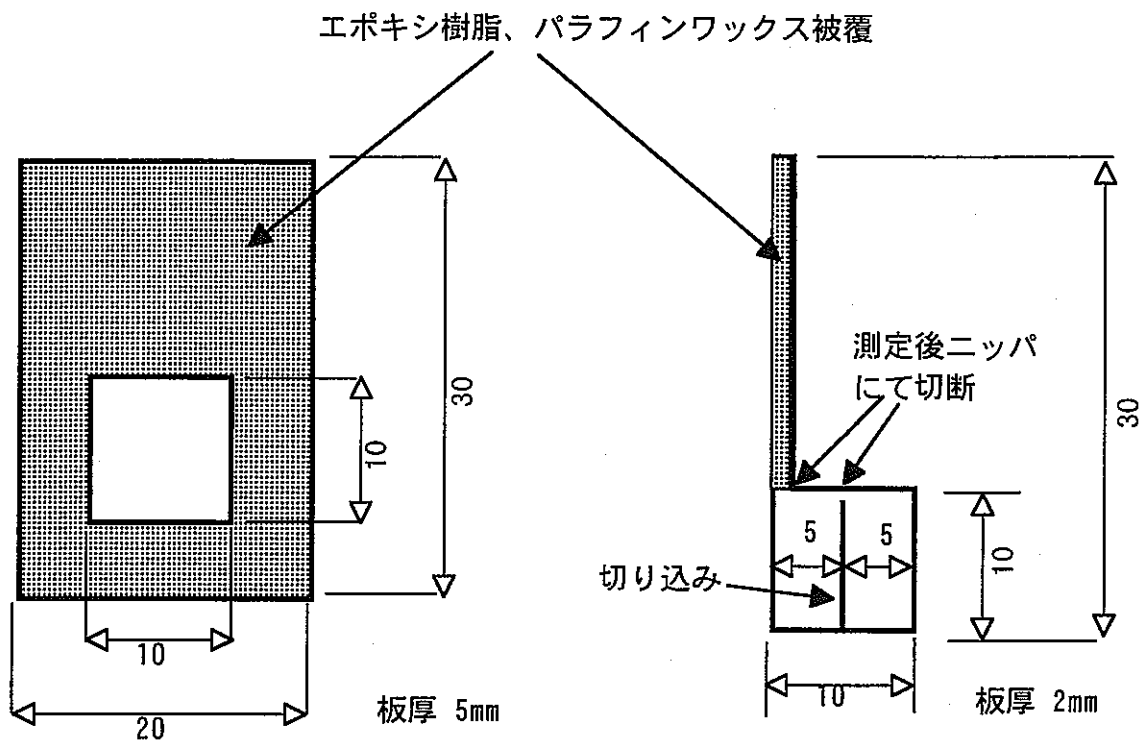
写真1 青銅（発掘品模擬合金）試料外観写真

表1 供試材の化学分析値 (wt%)

	S n	P b	F e	P	Z n
純 銅	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
発掘品模擬合金	5.90	2.51	0.002	< 0.001	0.018
銅鐸分析値	6～7	2～4	—	—	—
	A s	A g	S	O	C u
純 銅	< 0.001	0.001	0.0001	0.0007	Bal.
発掘品模擬合金	0.38	0.28	0.009	0.052	Bal.
銅鐸分析値	0.5未満	0.5未満	—	—	90前後

試料は、動電位法分極測定用には約 20×30×5 mm に、定電位法アノード分極測定用には旗部分が約 10×10×2 mm の旗型にそれぞれ切り出した後、純銅は、粒度1μmのダイヤモンドペーストで鏡面研磨仕上げし、青銅（発掘品模擬合金）は、＃1500エメリー紙研磨仕上げとした。これは、青銅（発掘品模擬合金）をダイヤモンドペーストで研磨すると、偏析した鉛（Pb）が欠落してしまうためである。研磨後の試料は、アセトン中で超音波洗浄し、動電位法測定用の試料は、表面を電極面として1cm²を残して他の部分をエポキシ樹脂接着剤およびパラフィンワックスで被覆した。定電位法での測定用試料は、旗部分を残して同様に被覆した。試験片の形状を図1に示す。

また、試料の組織観察を、3%過酸化水素水溶液と29wt%のアンモニア水を1:1の割合で混合した溶液中に浸漬することによって行った。得られた光学顕微鏡写真を写真2に示す。試料表面と内部とで組織的な変化はないことが分かる。参考資料として、浜松市天

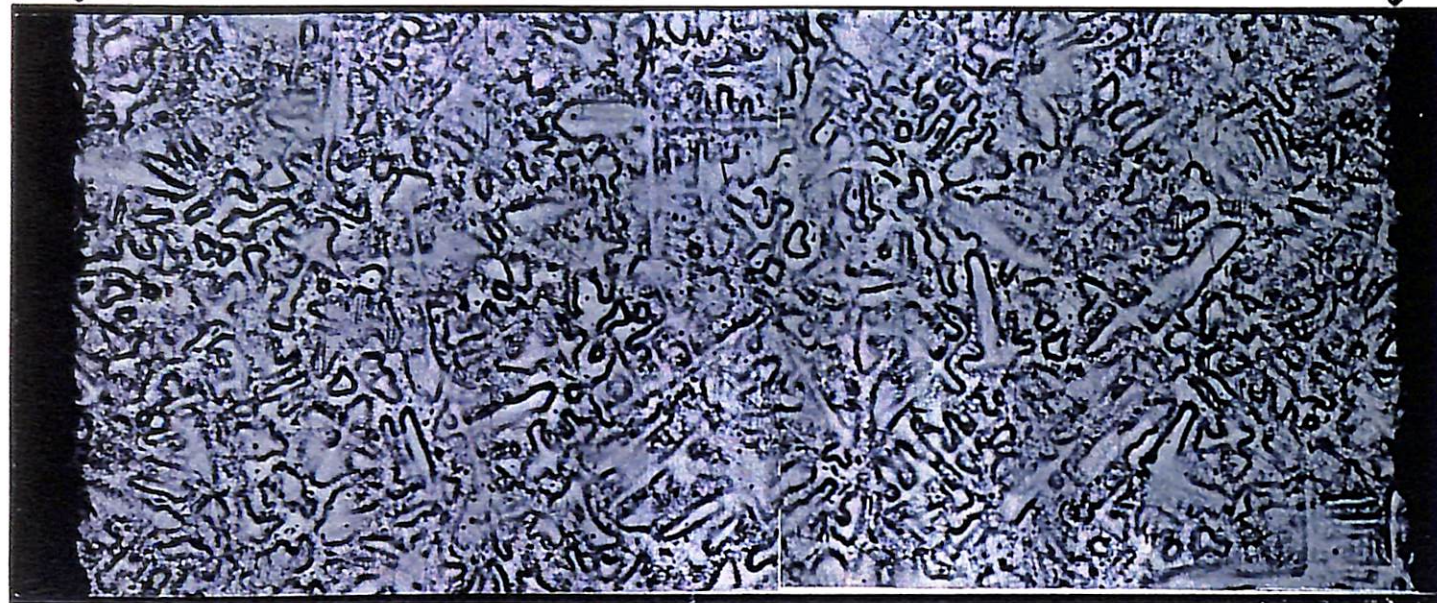


(a) 動電位法測定用

(b) 定電位法測定用

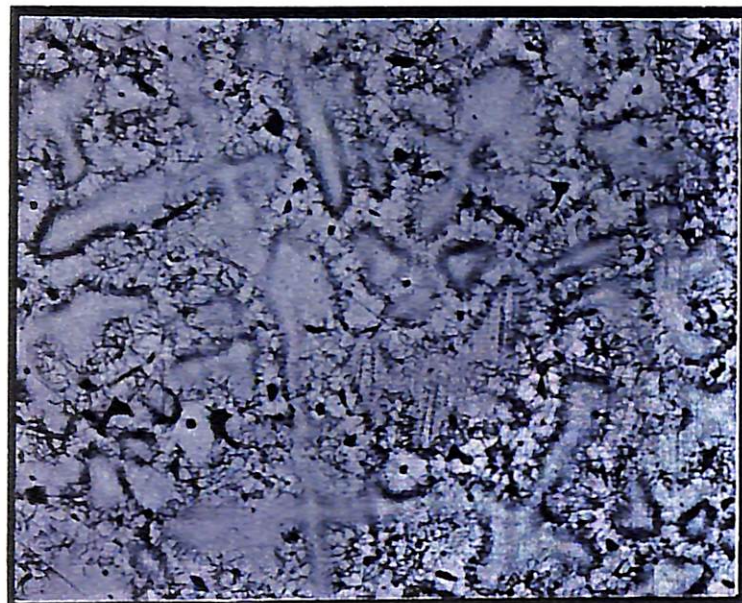
図1 試験片形状

表面
↓

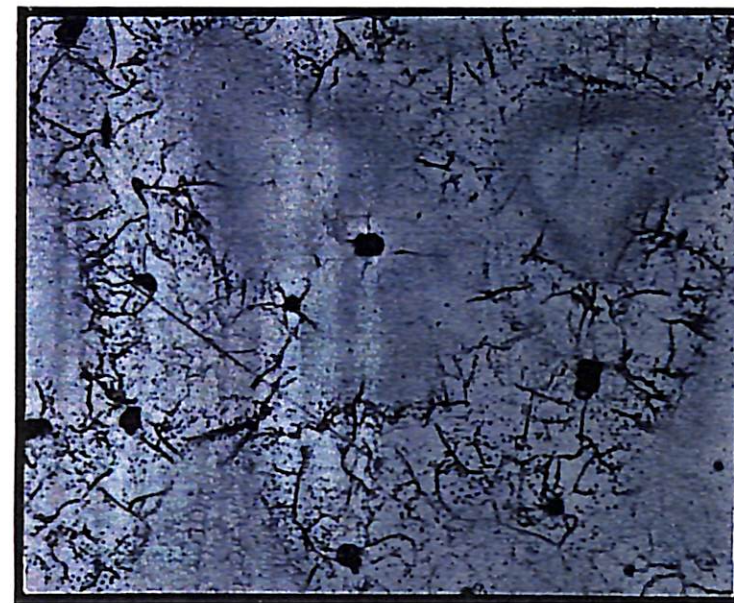


表面
↓

400 μm



200 μm



50 μm

エッチング液

3% H_2O_2 : 29% アンモニア水 = 1 : 1

写真2 青銅（発掘品模擬合金）の断面組織

竜川町・松東遺跡から出土した銅鐸片の組織と組成を、写真3および表2に示す。今回作製した試料と比較すると、デンドライト相が少ないなど組織が少し異なっているが、これは合金組成と試料作製方法の違い（主として冷却速度）によるものと考えられる。

2. 2 溶 液

ベントナイト接触溶液は、イオン交換水とベントナイト（クニゲルV1）を10：1の割合で混合し、室温にて10日間静置した後、8,000 rpm で遠心分離をかけ、その上澄み液を分画分子量10,000のポリサルホン樹脂製限外ろ過膜にて限外ろ過を行い作製した。溶液作製フローを図2に示す。

下田遺跡地下水模擬溶液は、下田遺跡地下水と同じ成分濃度になるよう、所定量の CaCl_2 、 MgSO_4 、 NaCl 、 KCl 、 HCl 、 H_2SO_4 および Na_2SiO_3 を純水に溶解して調製した。ただし、成分イオン濃度を下田遺跡地下水の分析値に全て合わせると、pHが低くなってしまったため、 NaOH を加えてpHを調整した。

調製した溶液の Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ および Mg^{2+} イオン濃度をICP発光分光分析法で、 SO_4^{2-} 、 Cl^- および NO_3^- イオン濃度をイオンクロマトグラフィー（横河電気㈱）IC7000S）により分析した。また、 HCO_3^- イオン濃度を全有機炭素分析法（㈱島津製作所 TOC-500）による無機炭素分析結果およびpHから算出した。分析結果を、下田遺跡地下水の分析値と共に、表3に示す。

これらの溶液は全て、測定前に高純度 N_2 ガスを1時間以上バブリングし、溶液中の溶解酸素量を0.1 ppm 以下とした。

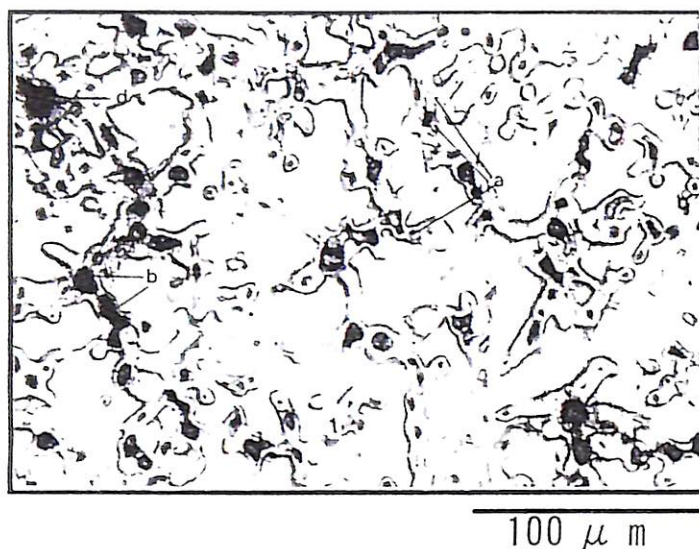


写真3 銅鐸片の組織

表2 銅鐸片の合金組成／w t %

S n	P b	S b	S	Cu
3.4	4.7	0.5	0.4	bal.

浜松市天竜川町 松東遺跡から出土した銅鐸片の組織と組成

* SMM リサーチ技術ニュース No. 2 (1997) より抜粋

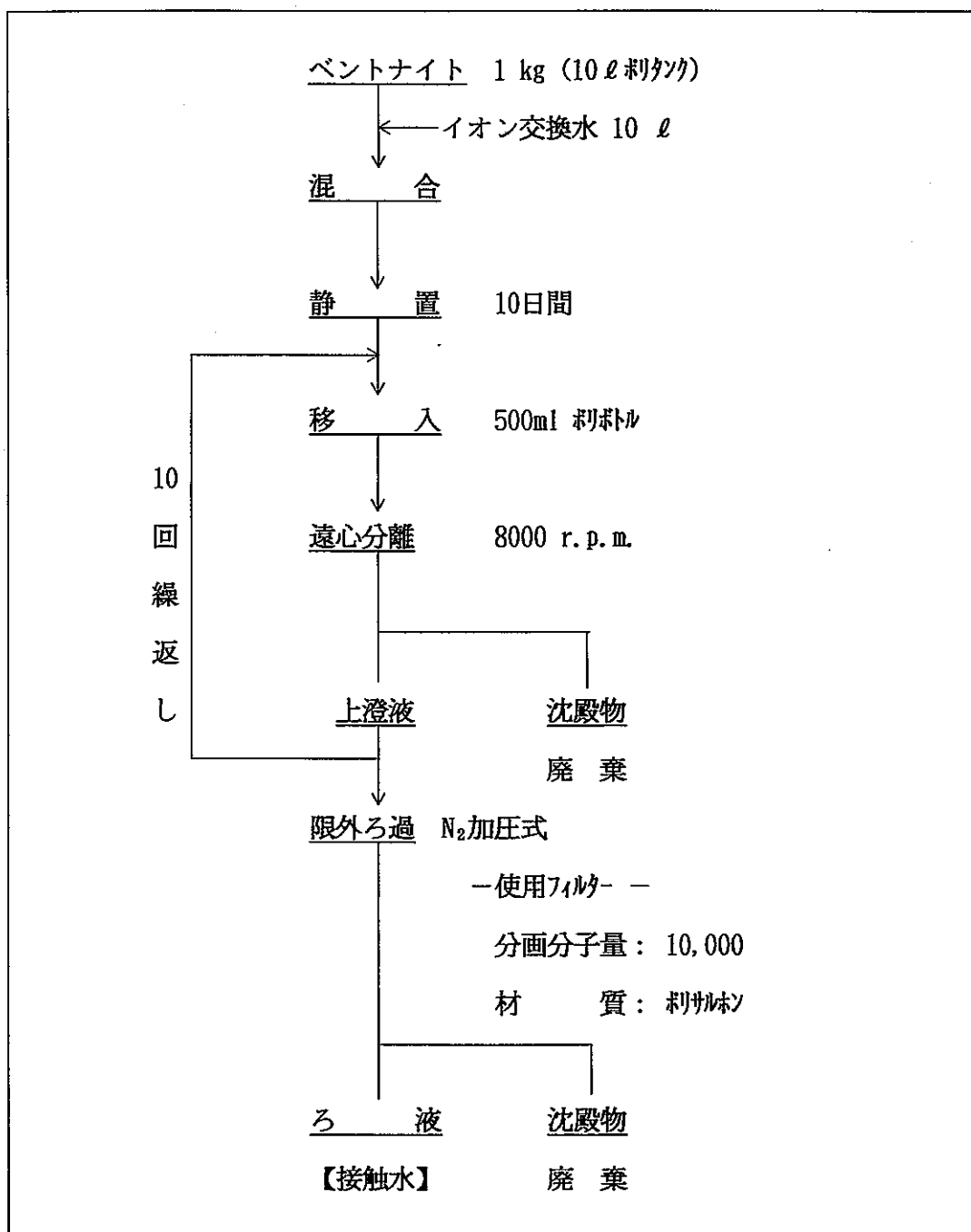


図2 ベントナイト接触溶液調製フロー

表3 溶液の成分濃度 (mg/l)

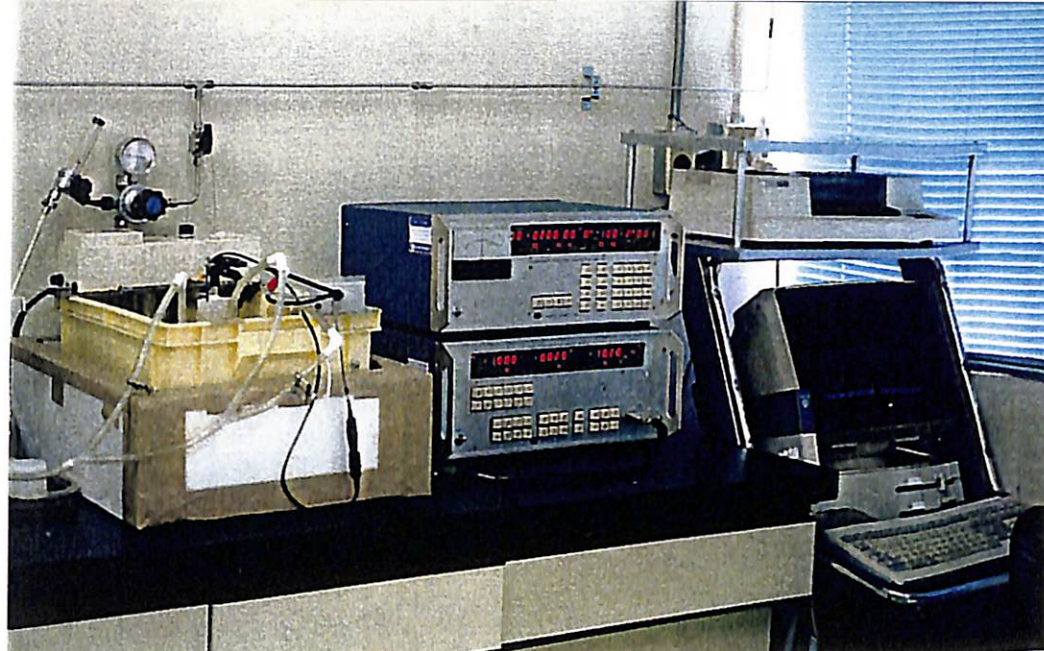
	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Cl^-
ベントナイト接触溶液	18	162	134	0.5	0.8	2
下田遺跡地下水模擬溶液	53	< 3	113	19	3.4	220
下田遺跡地下水	62	< 3	79	19	3.6	200
	NO_3^-	Mg^{2+}	aqSiO ₂	pH	Eh *	—
ベントナイト接触溶液	< 1	0.2	—	9.5	287	—
下田遺跡地下水模擬溶液	—	12	20	6.1	403	—
下田遺跡地下水	—	12	21	6.1	87	—

* mV vs S.H.E

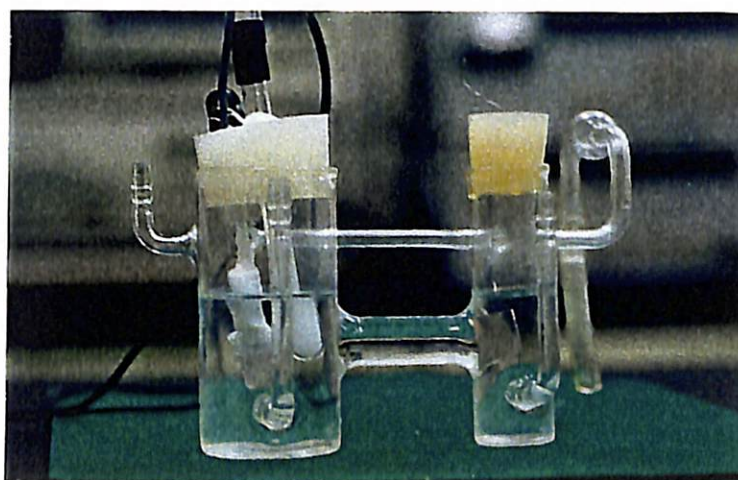
2. 3 分極曲線の測定

2.3.1 動電位法

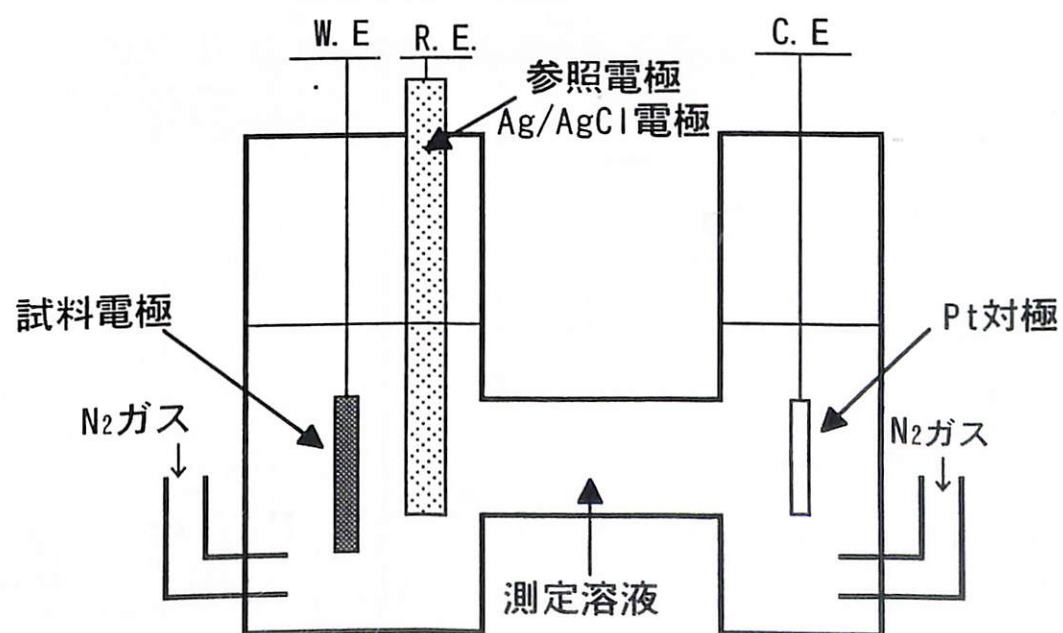
ポテンシオスタット（北斗電工(株) HA501G）を用いて測定した。分極開始前に $-0.10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の一定電流密度で 300秒間カソード処理を行い、自然電極電位より $23\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}$ の一定速度で電位をアノード方向およびカソード方向へそれぞれ掃引した。照合電極として Ag/AgCl(KCl飽和) 電極、対極にはPt板、温度 25°C で測定を行った。このとき用いた測定装置外観写真と測定用セルの概略図を図3に示す。



(a) 分極測定装置



(b) 測定用セル



(c) 測定用セル概略図

図3 分極測定装置

2.3.2 定電位法

上記と同様カソード処理を行った後、所定の電位に 24hr 保持し、電流密度の変化を測定した。また、ベントナイト接触溶液中で、0 mV, 200 mV, 600 mV (vs Ag/AgCl) に24hr 保持した純銅表面に生成した皮膜を、X線回折装置（理学電気㈱ RAD-rVB）、走査電子顕微鏡（日立製作所 S-800）、走査オージェ電子顕微鏡（日本電子㈱ JAMP-7100）およびX線光電子分光装置（VG Scientific Co. ESCA-LAB220iXL）により解析した。

3 実験結果

3. 1 分極曲線

ベントナイト接触溶液、下田遺跡地下水模擬溶液中における純銅および青銅（発掘品模擬合金）の分極測定結果を図4～8に示す。また、N₂ 脱気状態および大気開放状態での各溶液中の試料の自然電極電位を表4に示した。

表4 各溶液中での試料の自然電極電位

試 料	溶 液	自然電極電位 mV(vsAg/AgCl)	
		N ₂ 脱気	大気開放
純 銅	ベントナイト接触溶液	-150	-30
発掘品模擬合金	ベントナイト接触溶液	-170	-70
純 銅	下田遺跡地下水模擬溶液	-200	-25
発掘品模擬合金	下田遺跡地下水模擬溶液	-430	-205

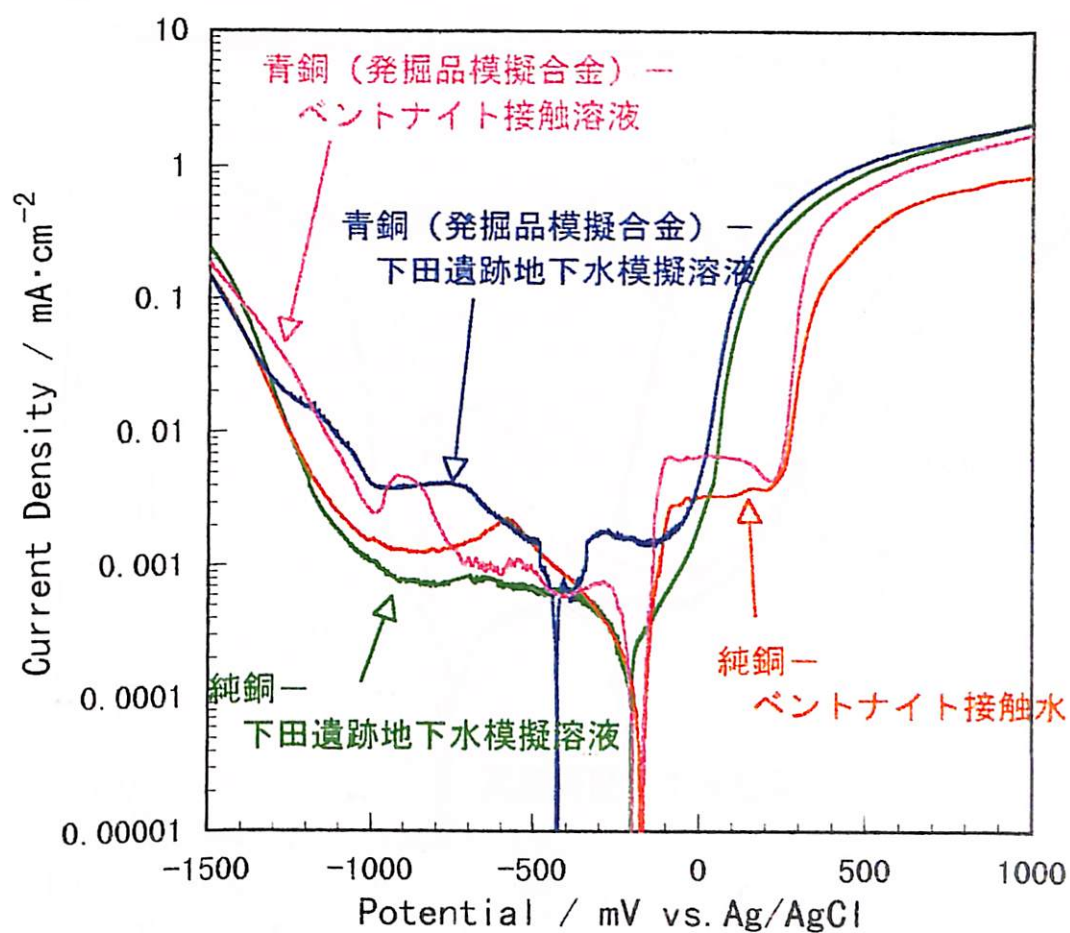


図4 純銅および青銅（発掘品模擬合金）
の分極曲線

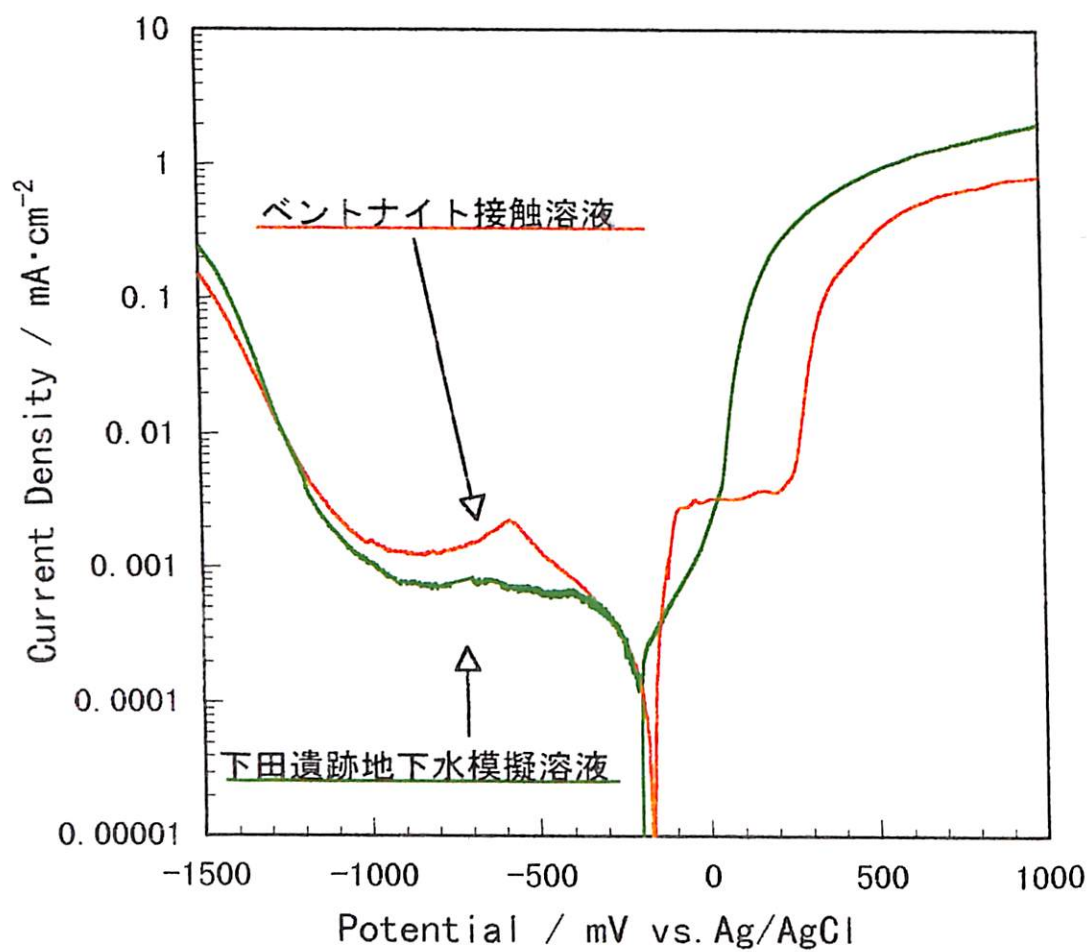


図5 純銅の分極曲線

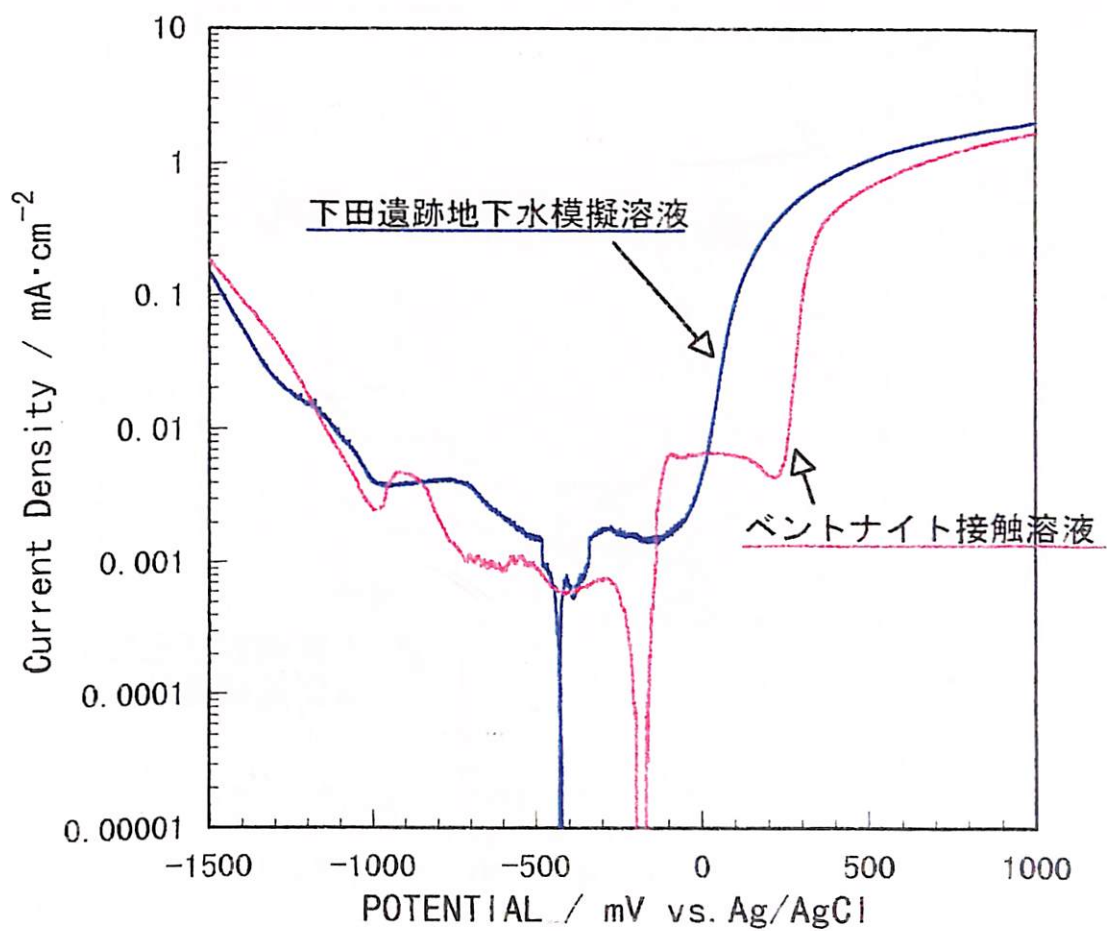


図6 青銅（発掘品模擬合金）の分極曲線

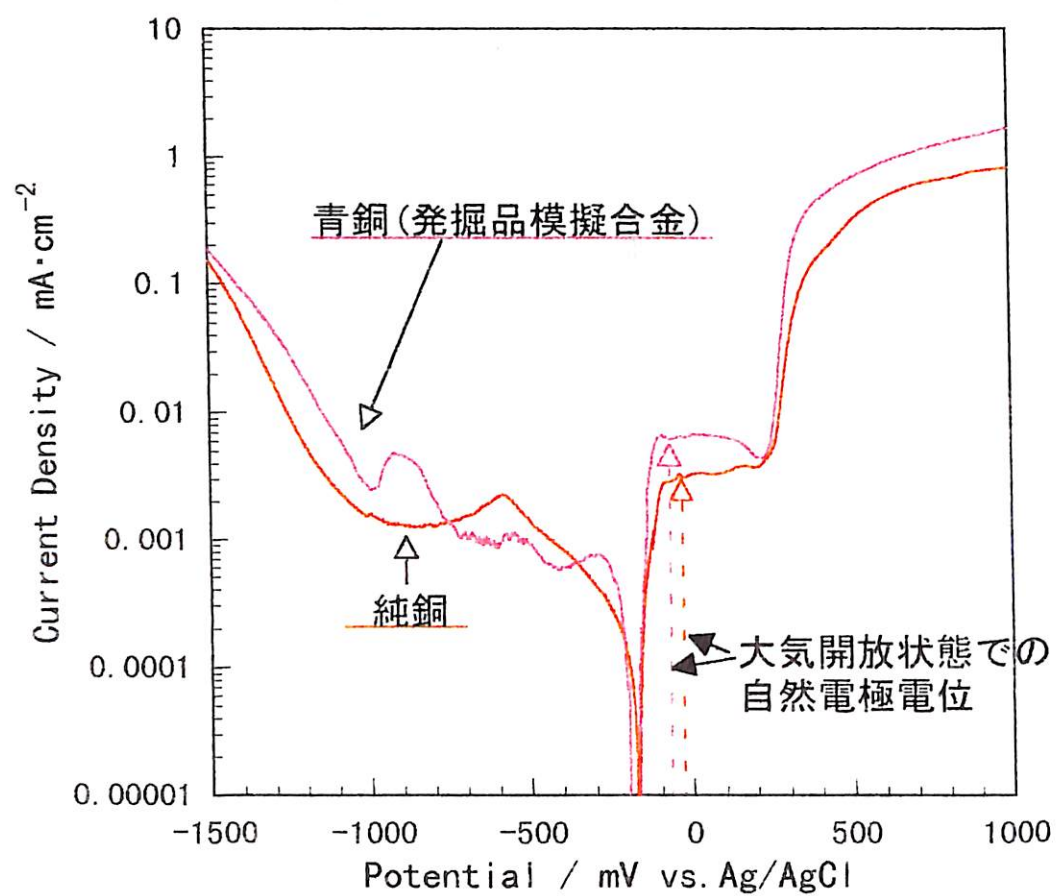


図7 ベントナイト接触溶液中での純銅および
青銅（発掘品模擬合金）の分極曲線

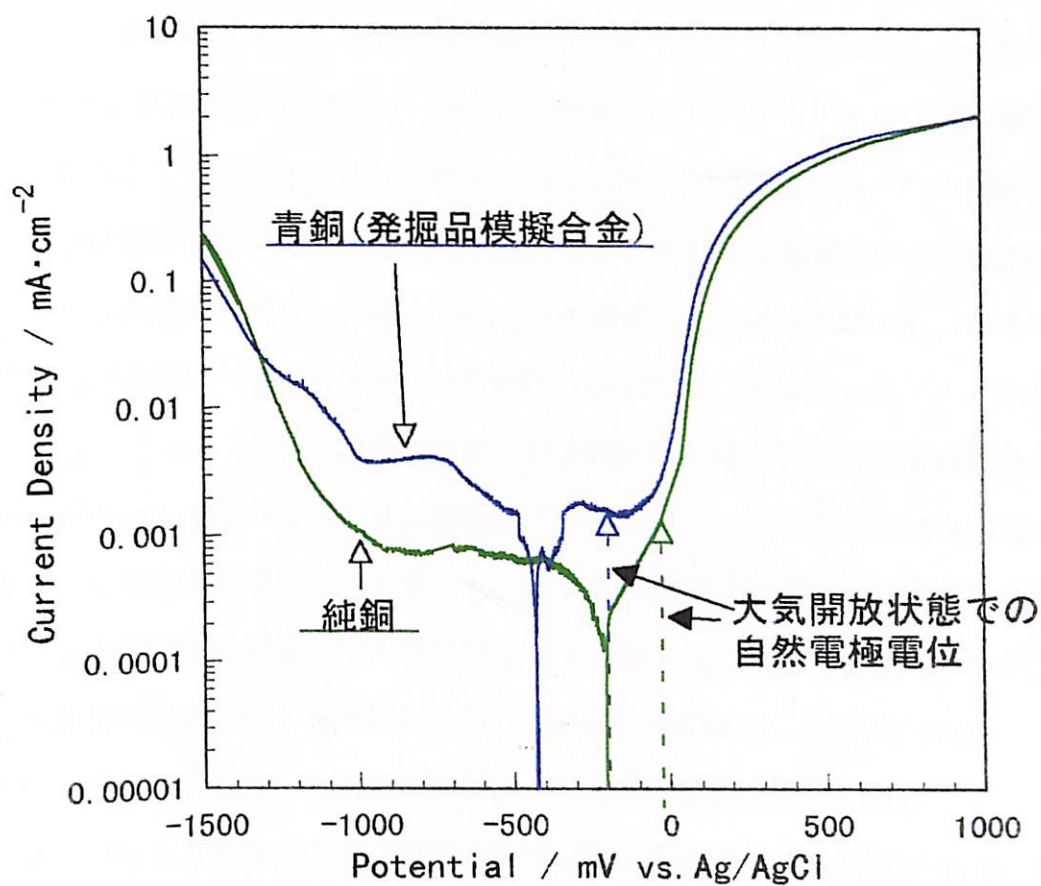


図8 下田遺跡地下水模擬溶液中での純銅および青銅（発掘品模擬合金）の分極曲線

3.1.1 アノード分極曲線

図7に示したように、ベントナイト接触溶液中におけるアノード分極曲線では、純銅、青銅（発掘品模擬合金）どちらも自然電極電位が約 -200mV (vs Ag/AgCl) であり、その後 $200\sim 300\text{mV}$ (vs Ag/AgCl) 程度まで電流密度の停滞が見られ不動態化する傾向を示した。表4に示したベントナイト接触溶液中での大気開放下の各試料の自然電極電位はこの不動態領域にあり、電流密度は純銅で $3.2\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、青銅（発掘品模擬合金）で $6.2\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ を示している。従って、大気中からの酸素が溶液中に溶け込むことによってアノード方向への分極が起こっても腐食は進行しないものと考えられる。

また、図8に示したように、下田遺跡地下水模擬溶液中におけるアノード分極曲線では、純銅は -200mV (vs Ag/AgCl) の自然電極電位から電流が急速に立ち上がり、不動態化傾向を示さなかった。しかし、この溶液中での大気開放下での純銅の自然電極電位は -25mV (vs Ag/AgCl) であり、この電位まで分極されても $1.4\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ と低い電流密度しか示さない。一方、青銅（発掘品模擬合金）は、自然電極電位が -430mV (vs Ag/AgCl) であり、その後 0mV (vs Ag/AgCl) 程度まで電流密度が停滞し、不動態化する傾向が見られた。また、この溶液中での大気開放下の自然電極電位は -205mV (vs Ag/AgCl) であり、この電位における電流密度は $1.6\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。

3.1.2 カソード分極曲線

図7に示したように、ベントナイト接触溶液中におけるカソード分極曲線では、純銅は自然電極電位から約 -600mV (vs Ag/AgCl) まで電流密度が増加し、その後一旦減少した後再び増加した。また、青銅（発掘品模擬合金）は、自然電極電位から電流密度の上下動を繰り返した後、 -1000mV (vs Ag/AgCl) から上昇した。

図8に示したように、下田遺跡地下水模擬溶液中におけるカソード分極曲線では、純銅、青銅（発掘品模擬合金）どちらも自然電極電位から約 -1000mV (vs Ag/AgCl) 程度まで電流密度が停滞しており、その電流密度は、純銅より青銅（発掘品模擬合金）の方が大きかった。

以上、動電位法による分極測定結果を述べたが、これらは過渡的な状態での測定である

ので、実際に分極されたときの腐食挙動を調べるため、各試料、各溶液中で6電位を選び定電位測定を行った。

3. 2 定電位保持時の電流密度の変化

各試料、各溶液において、定電位に24hr保持したときの電流密度の変化を図9～12に、定電位に保持した直後と24hr経過後の電流密度を表5に示す。また、24hr定電位保持後の試料表面の状態を、写真4～7に示す。

図9のように、ベントナイト接触溶液中の純銅は、 $-100, 0 \text{ mV(vs Ag/Ag)}$ に定電位保持すると電流が急激に低下し、不働態化した。また、24hr定電位保持後の試料表面も写真4のように金属光沢を示していた。しかし、 100 mV 以上の電位に保持した場合、赤茶色の腐食生成物が試料表面に生成し、その周りを水色の腐食生成物が覆っていた。しかし、この水色の腐食生成物は、試料を溶液から取り出す際ほとんど試料には付着せず、溶液中に残留した。

図10のように、下田遺跡地下水模擬溶液中の純銅は、ほとんど不働態化傾向を示さず、 $-100 \text{ mV(vs Ag/Ag)}$ で保持した試料のみ写真5に示すように金属光沢を呈していた。また、それ以上の電位で保持した場合、特に 100 mV(vs Ag/Ag) 以上の電位に保持した場合、紫色の腐食生成物が試料表面に生成し、 600 mV(vs Ag/Ag) になるとさらにその上に褐色の粉状の腐食生成物が覆っていた。

図11のように、ベントナイト接触溶液中の青銅（発掘品模擬合金）は、 $-100, 0, 100 \text{ mV(vs Ag/Ag)}$ に定電位保持すると、電流が急激に低下し、不働態化した。ただし、 $-100 \text{ mV(vs Ag/Ag)}$ に保持した場合、約19hr保持後まで電流密度の変化を示した。 $0, 100 \text{ mV(vs Ag/Ag)}$ に定電位保持した試料は写真6に示すように金属光沢を保持し、不働態化していた。 200 mV(vs Ag/Ag) 以上の電位では高い電流密度を示し、茶色～紫色の腐食生成物が析出していた。また、純銅と同様、その周りを水色の腐食生成物が覆っていたが溶液から試料を取り出す際、ほとんど溶液中に残留してしまった。

図12のように、下田遺跡地下水模擬溶液中の青銅（発掘品模擬合金）は $-300 \sim 0 \text{ mV(vs Ag/AgCl)}$ までの電位で、定電位保持開始直後から電流密度が急激に低下した。また $-100 \text{ mV(vs Ag/AgCl)}$ 以下の試料表面は写真7に示すように金属光沢のままであり、不働態化したことを示している。 0 mV(vs Ag/AgCl) 以上の電位保持では、黒～茶色の腐食生成

物が析出していた。

次に、この定電位測定の結果を元に、定常分極曲線を推定した結果を図13～図16に示す。

図13に示すように、ベントナイト接触溶液中の純銅は、動電位法による測定では約200mV(vs Ag/AgCl)まで明確な不働態化傾向を示したが、定電位法による測定では0 mV (vs Ag/AgCl)までしか不働態化せず、また、その保持電流は非定常分極曲線より約2桁低いものであった。

図14に示すように、下田遺跡地下水模擬溶液中の純銅は、非定常分極曲線と定常分極曲線はほとんど変わらず、不働態化傾向を示さなかった。

図15、図16に示すように、ベントナイト接触溶液中および下田遺跡地下水模擬溶液中の青銅（発掘品模擬合金）は、非定常分極曲線、定常分極曲線ともに不働態化傾向を示し、かつ定常分極曲線の方が不働態化保持電流が低かった。

表 5 定電位測定での保持電位と電位保持直後および24時間保持後の電流密度

試料	溶液	保持電位 mV(vs.Ag/AgCl)	電位保持直後の 電流密度 mA・cm ⁻²	24時間保持後の 電流密度 mA・cm ⁻²
純銅	ベントナイト 接触溶液	-100	0.016	0.000036
		0	0.0073	0.00014
		100	0.029	0.0027
		200	0.085	0.029
		300	0.14	0.12
		600	0.62	0.33
青銅(発掘品 模擬合金)	ベントナイト 接触溶液	-100	0.54	0.000061*)
		0	0.12	0.00034
		100	0.16	0.00029
		200	0.15	0.14
		300	0.27	0.39
		600	0.68	0.72
純銅	下田遺跡地下 水模擬溶液	-100	0.0018	0.00064
		0	0.013	0.0033
		100	0.13	0.073
		200	0.29	0.15
		300	0.094	0.33
		600	1.12	0.31
青銅(発掘品 模擬合金)	下田遺跡地下 水模擬溶液	-300	0.057	0.000096
		-200	0.104	0.00068
		-100	0.33	0.00028
		0	0.22	0.0083
		100	0.29	0.12
		200	0.23	0.16

*) 約19時間保持後の電流密度

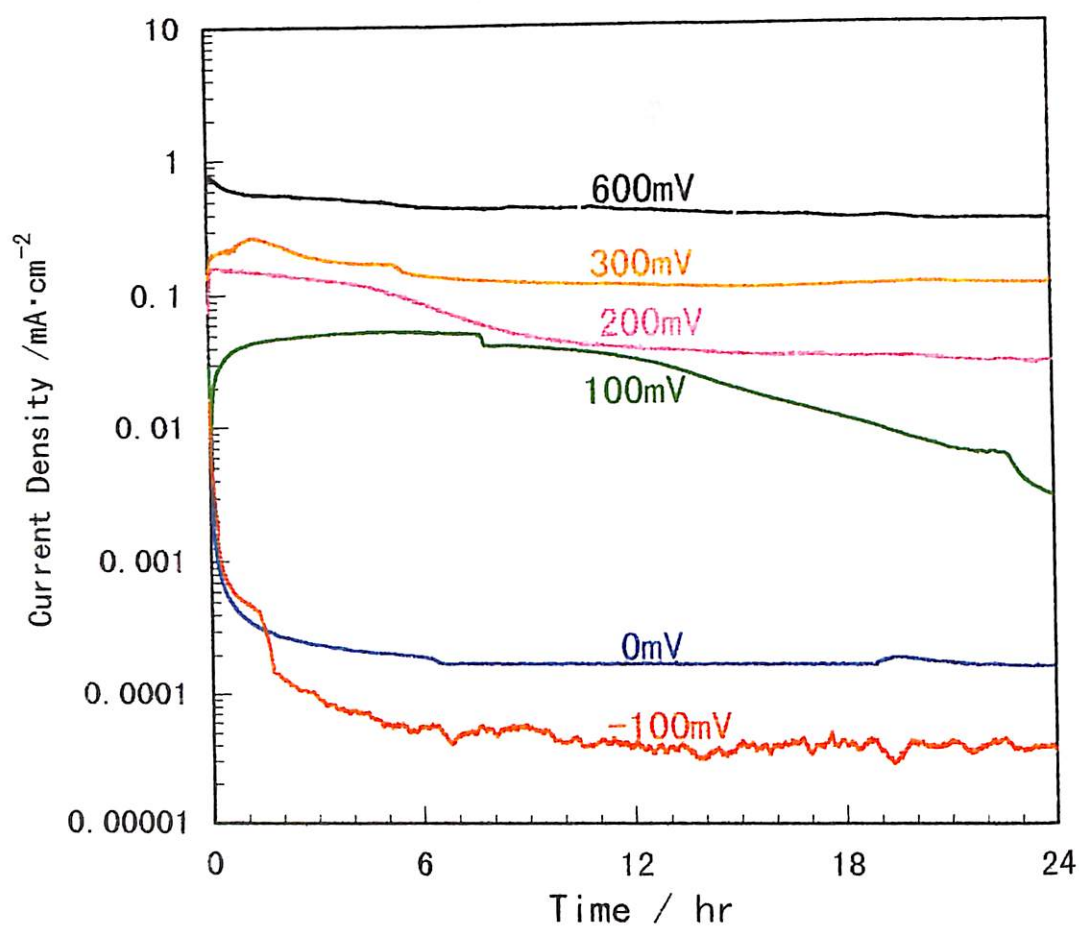


図9 ベントナイト接触溶液中の純銅の
定電位測定結果

(図中の電位は全てAg/AgCl基準)

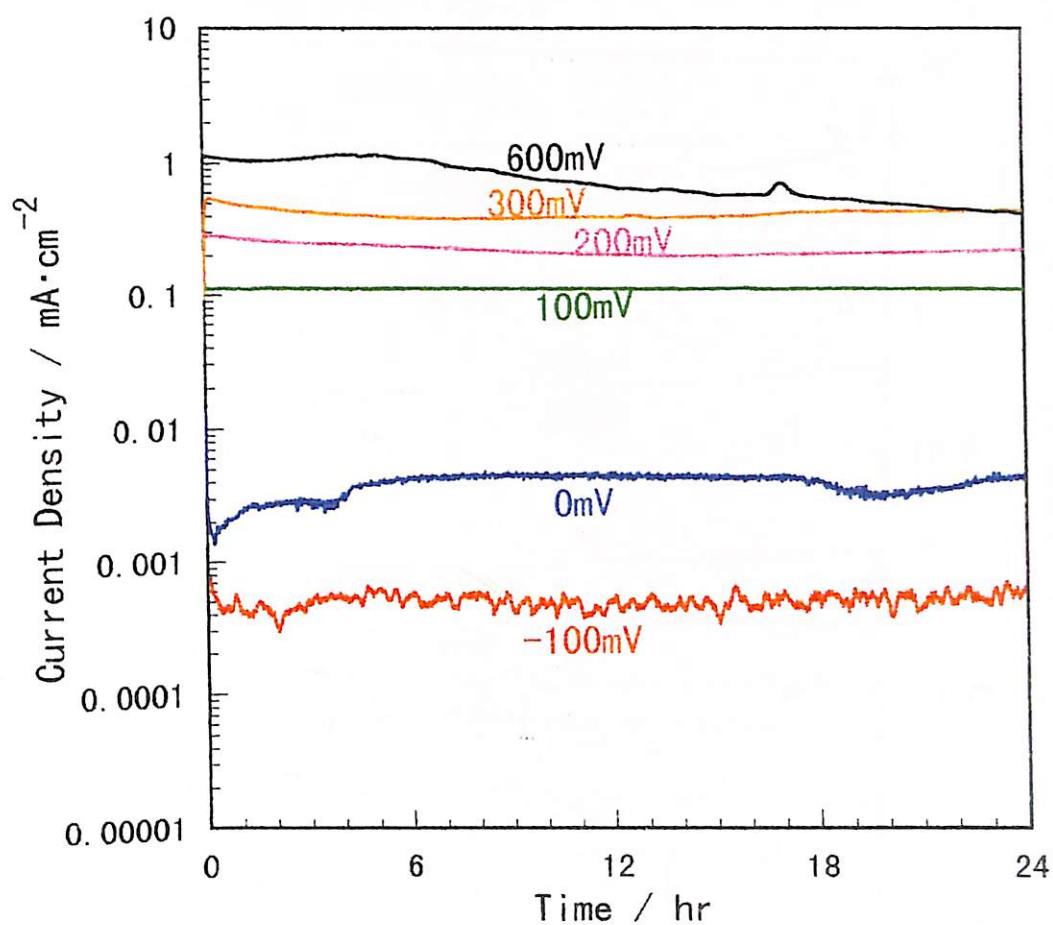


図10 下田遺跡地下水模擬溶液中の
純銅の定電位測定結果
(図中の電位は全てAg/AgCl基準)

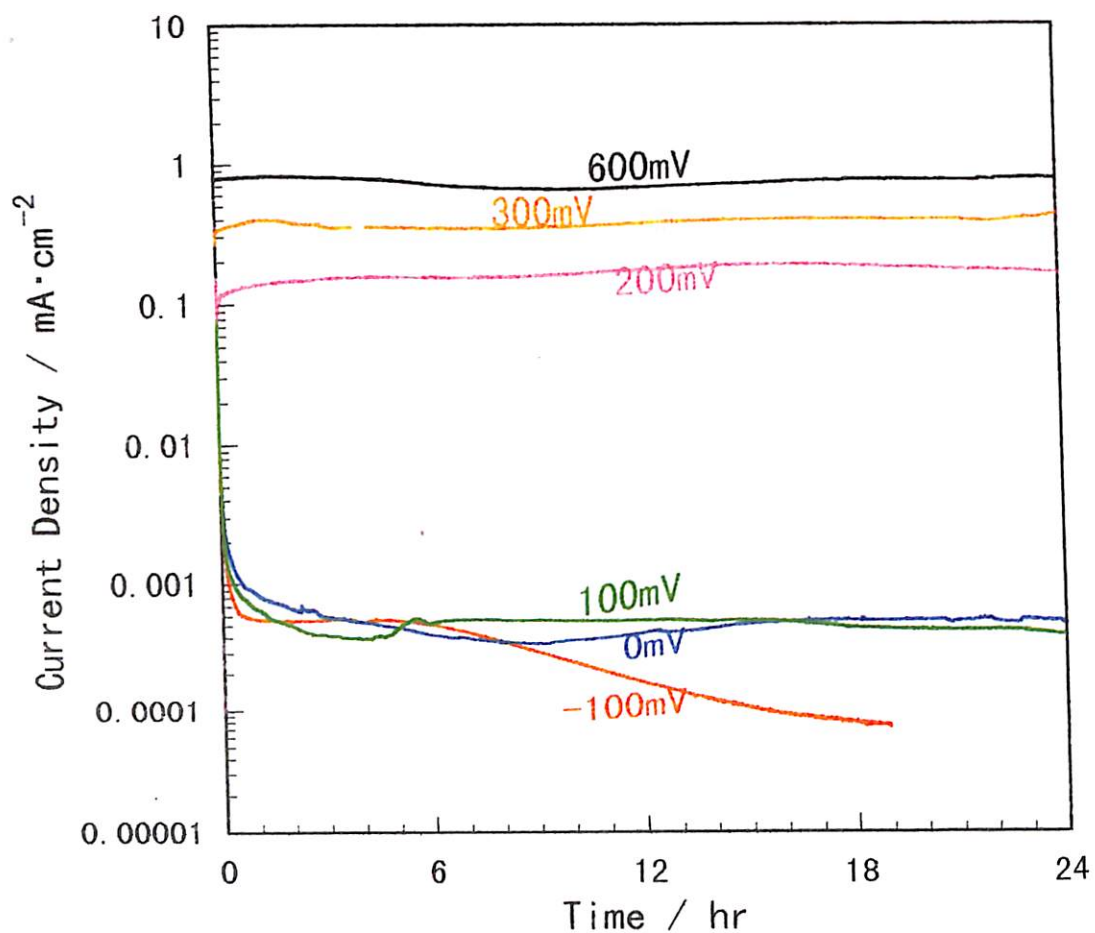


図11 ベントナイト接触溶液溶液中の
青銅（発掘品模擬合金）の定電位測定結果
（図中の電位は全てAg/AgCl基準）

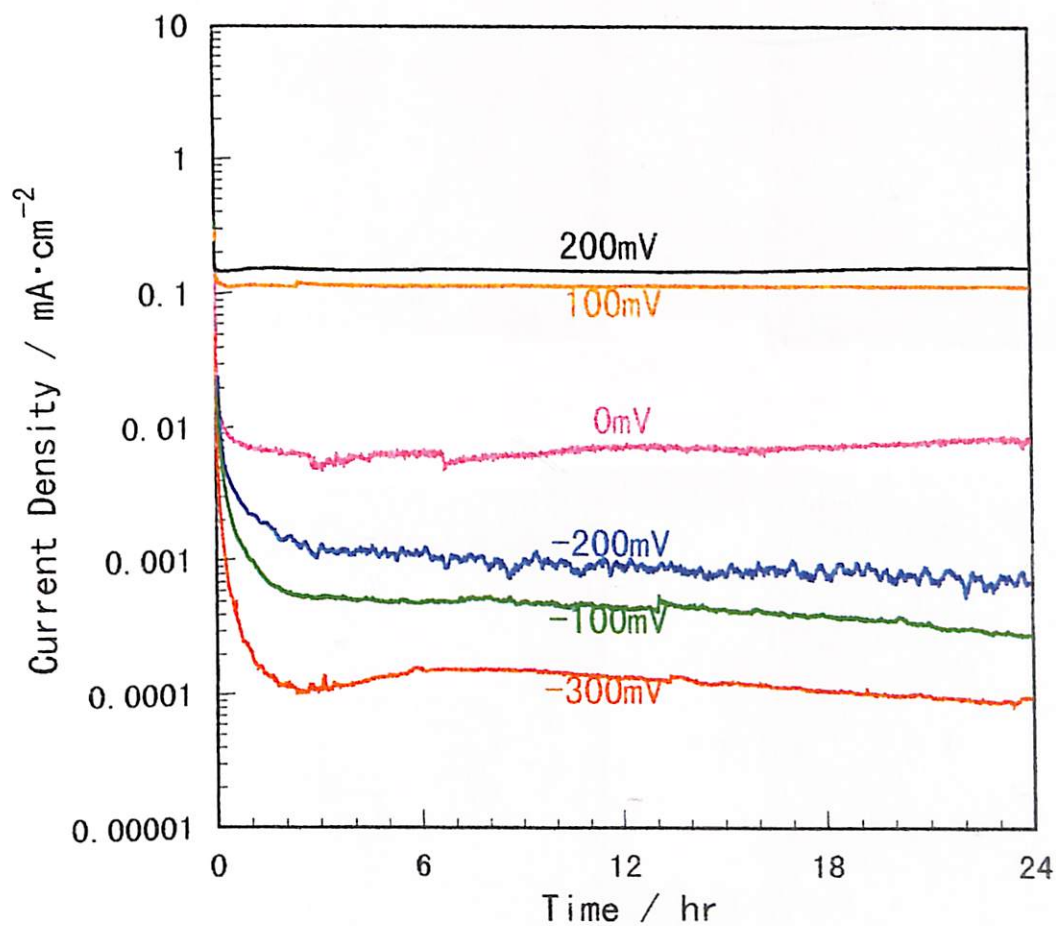


図12 下田遺跡地下水模擬溶液中の
青銅（発掘品模擬合金）の定電位測定結果
（図中の電位は全てAg/AgCl基準）

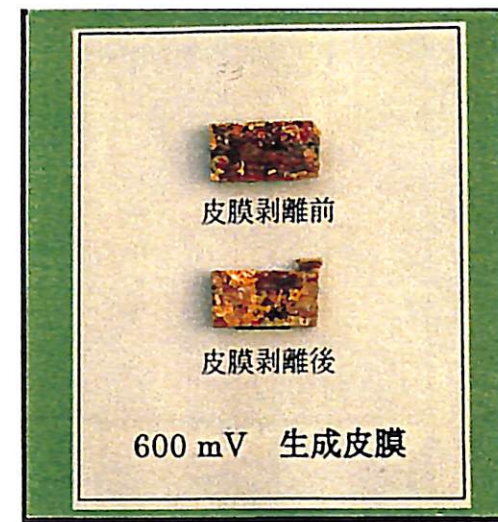
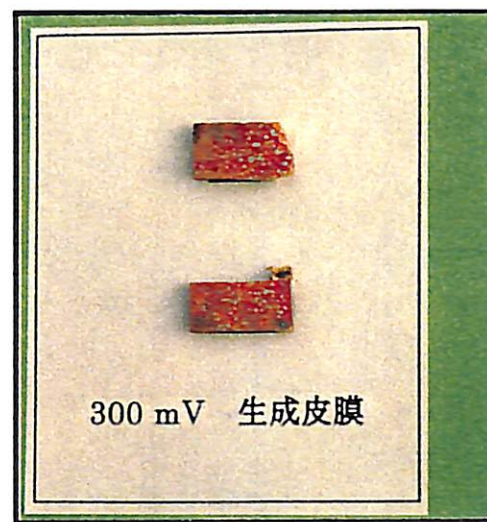
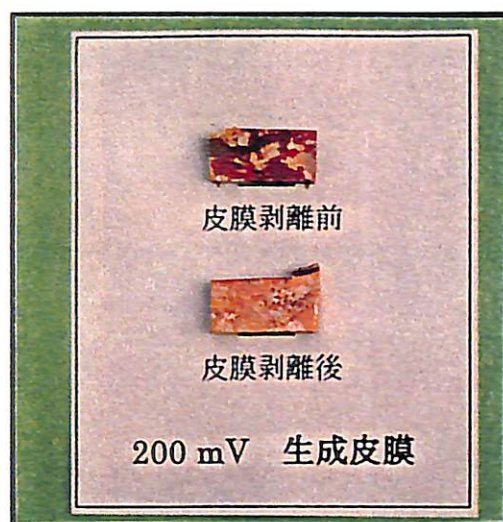
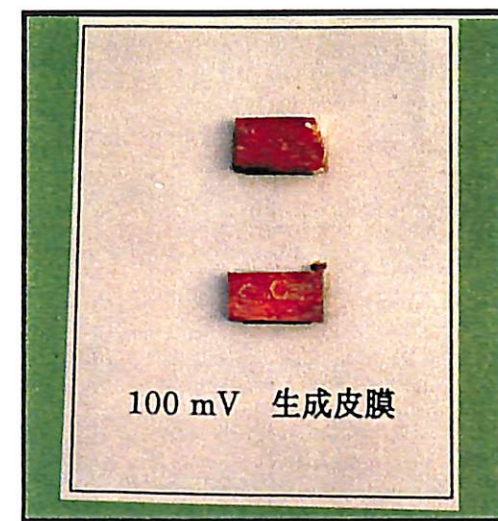
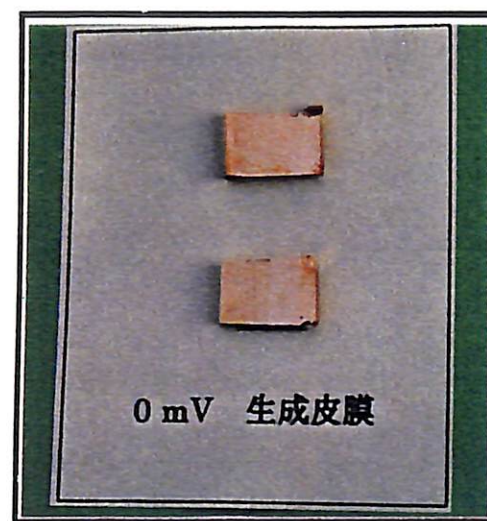
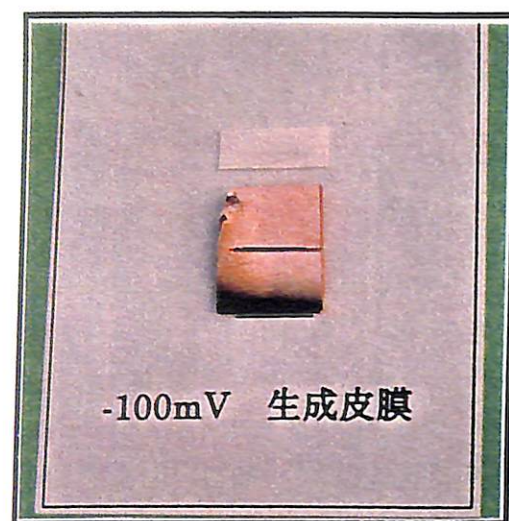


写真4 ベントナイト接触溶液中で 24 時間定電位保持した純銅の試料表面
(図中の電位は Ag/AgCl 基準)

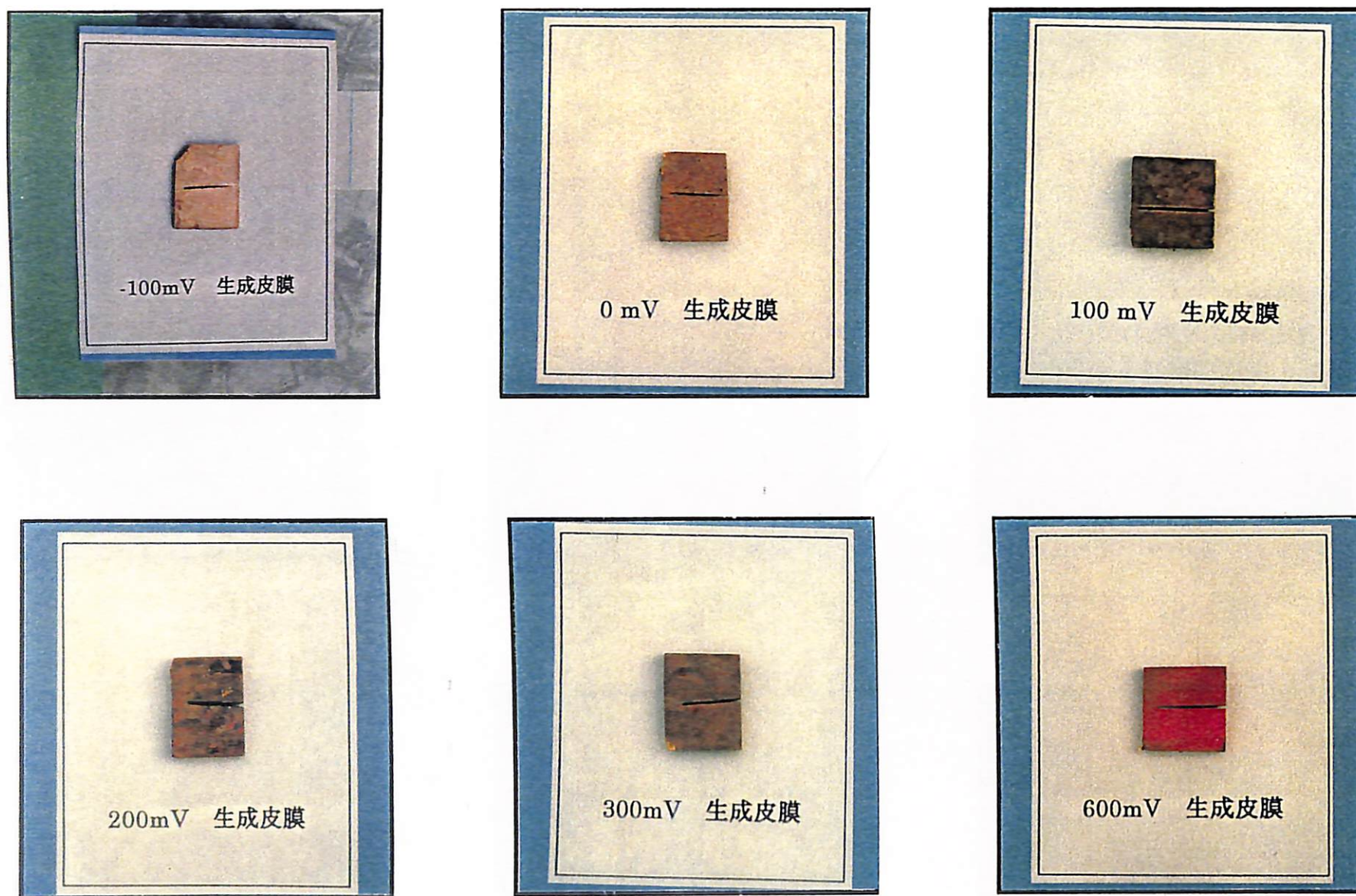


写真5 下田遺跡地下水模擬溶液中で 24 時間定電位保持した純銅の試料表面
(図中の電位は Ag/AgCl 基準)

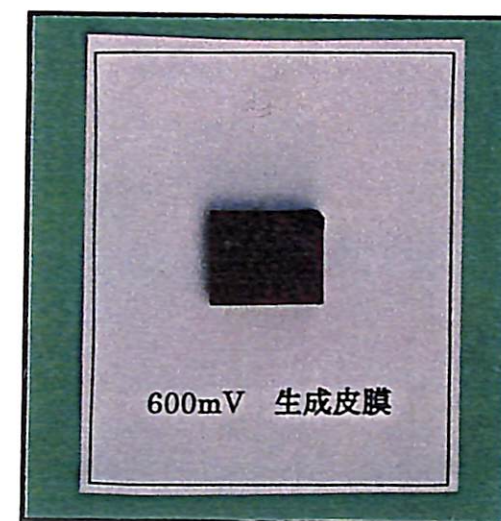
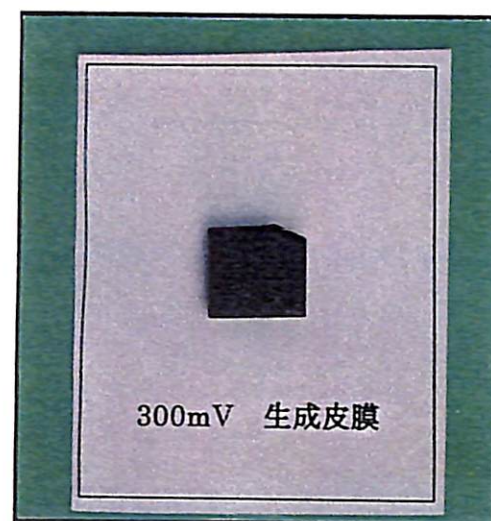
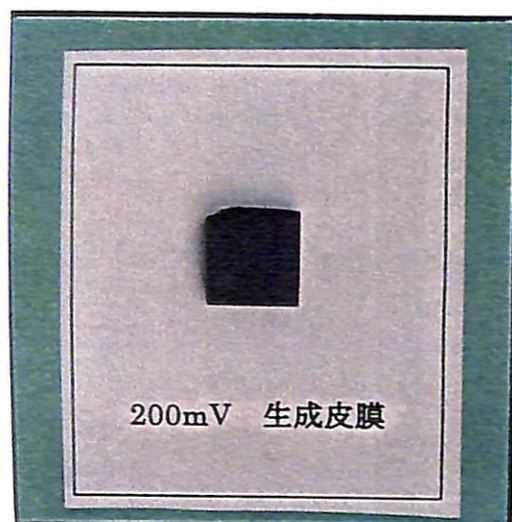
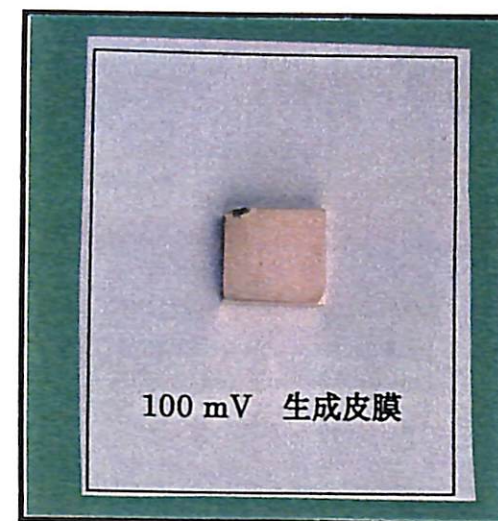
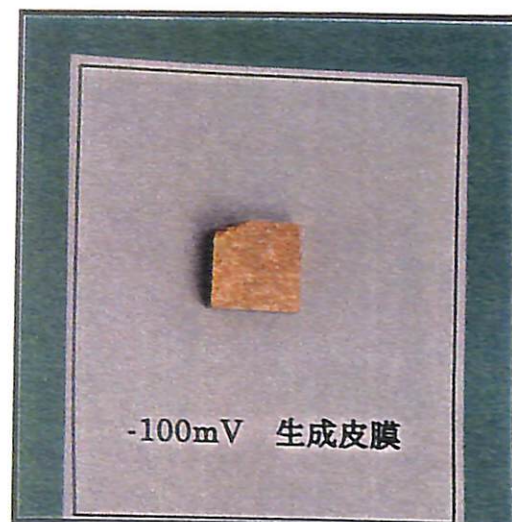


写真6 ベントナイト接触溶液中で 24 時間定電位保持した
青銅（発掘品模擬合金）の試料表面
(図中の電位は Ag/AgCl 基準)

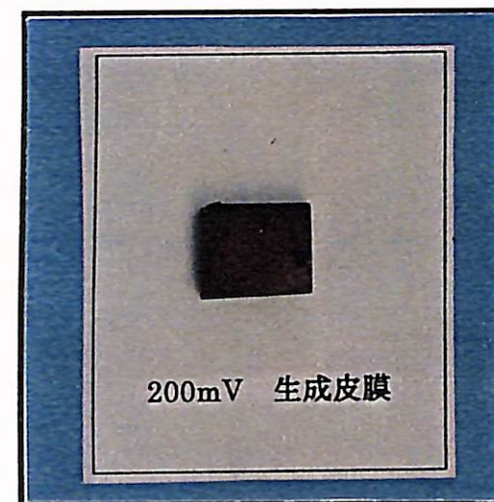
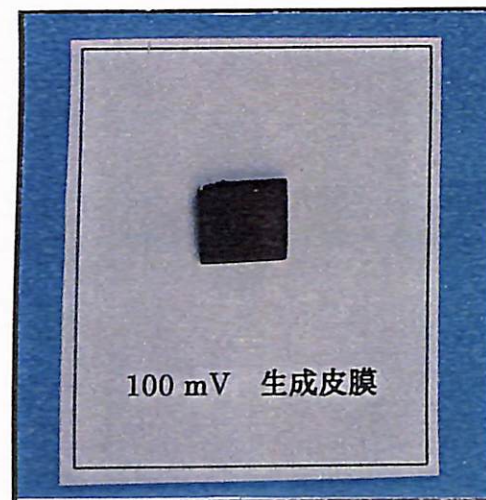
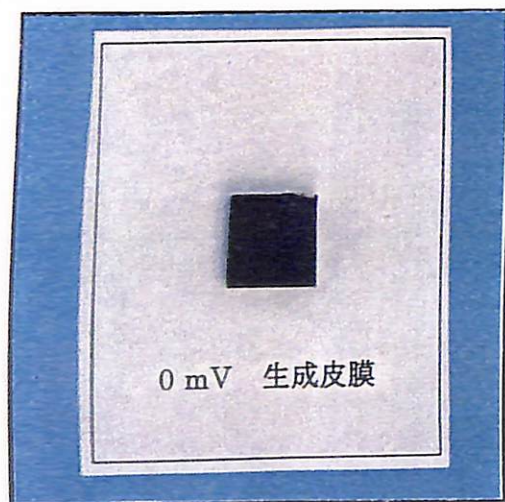
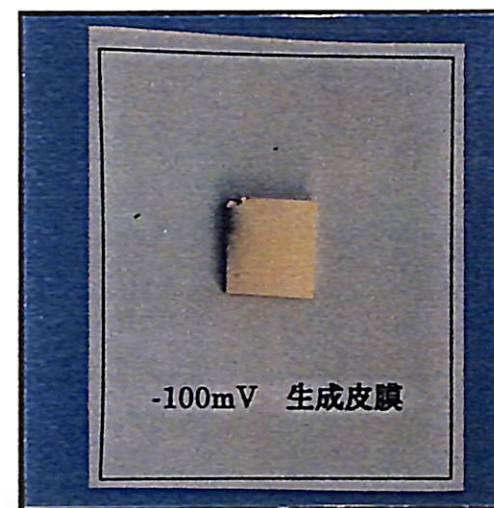
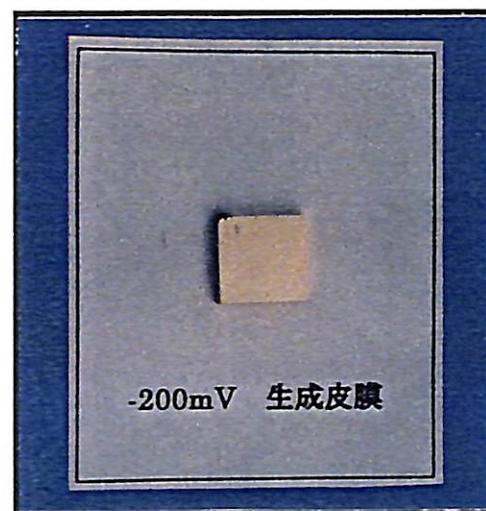
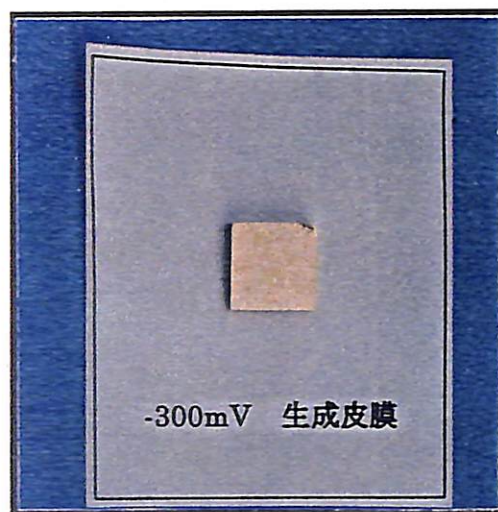


写真7 下田遺跡地下水模擬溶液中で24時間定電位保持した
青銅（発掘品模擬合金）の試料表面
（図中の電位はAg/AgCl基準）

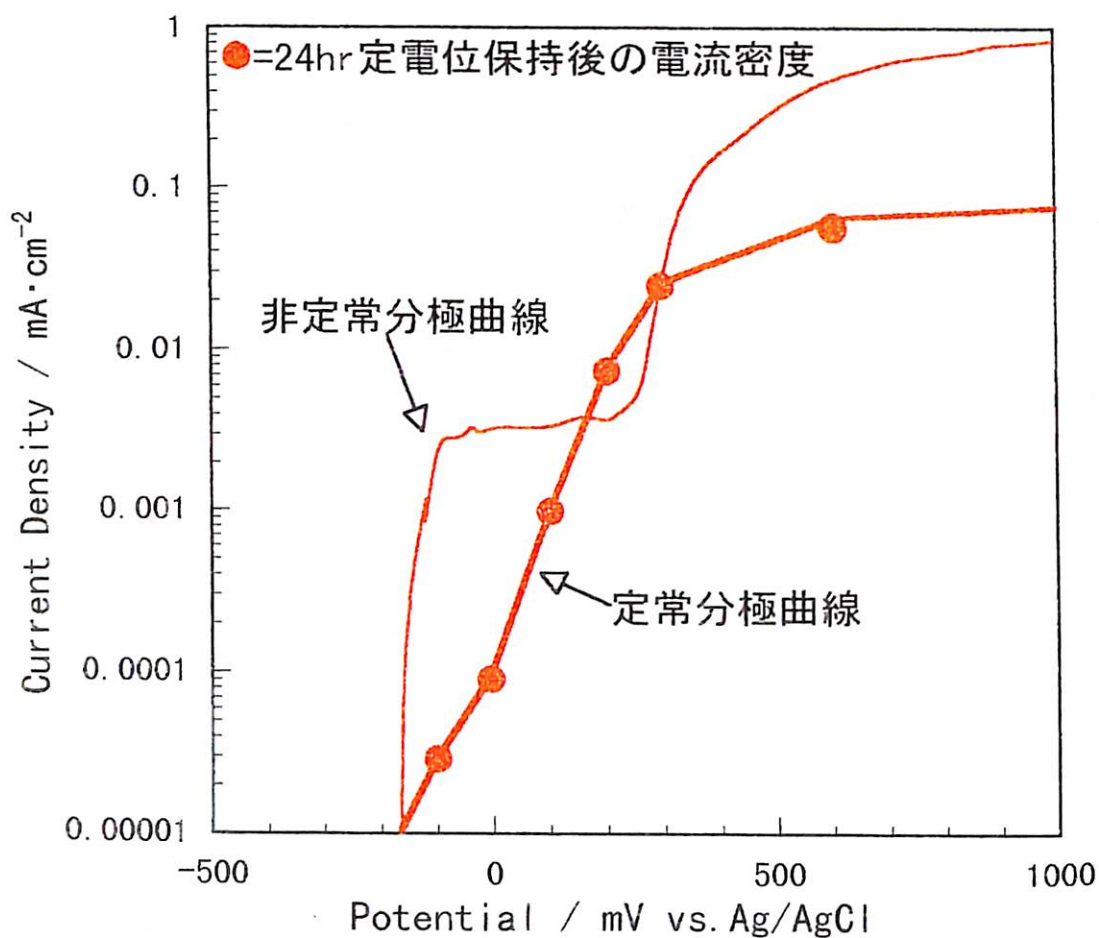


図13 ベントナイト接触溶液中の純銅の
非定常分極曲線と定電位測定結果から
推定される定常分極曲線

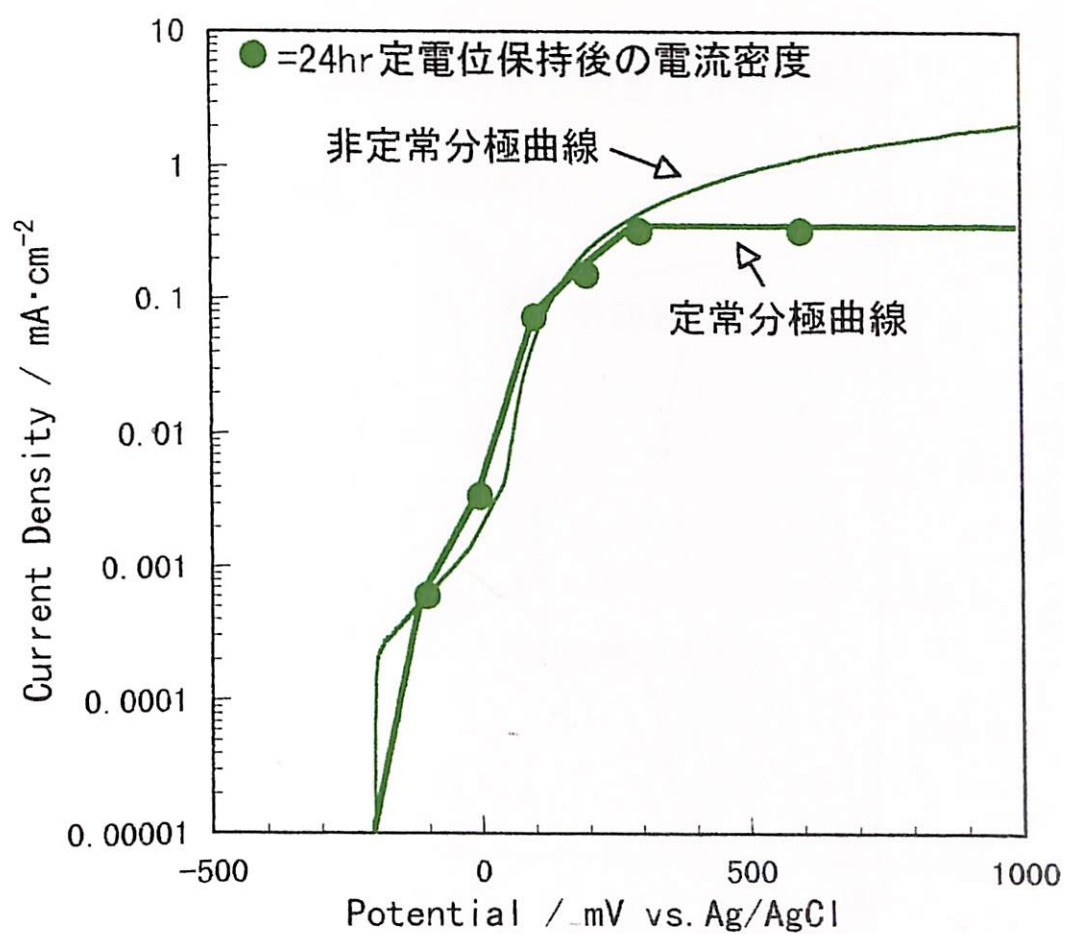


図14 下田遺跡地下水模擬溶液中の純銅の
非定常分極曲線と定電位測定結果から
推定される定常分極曲線

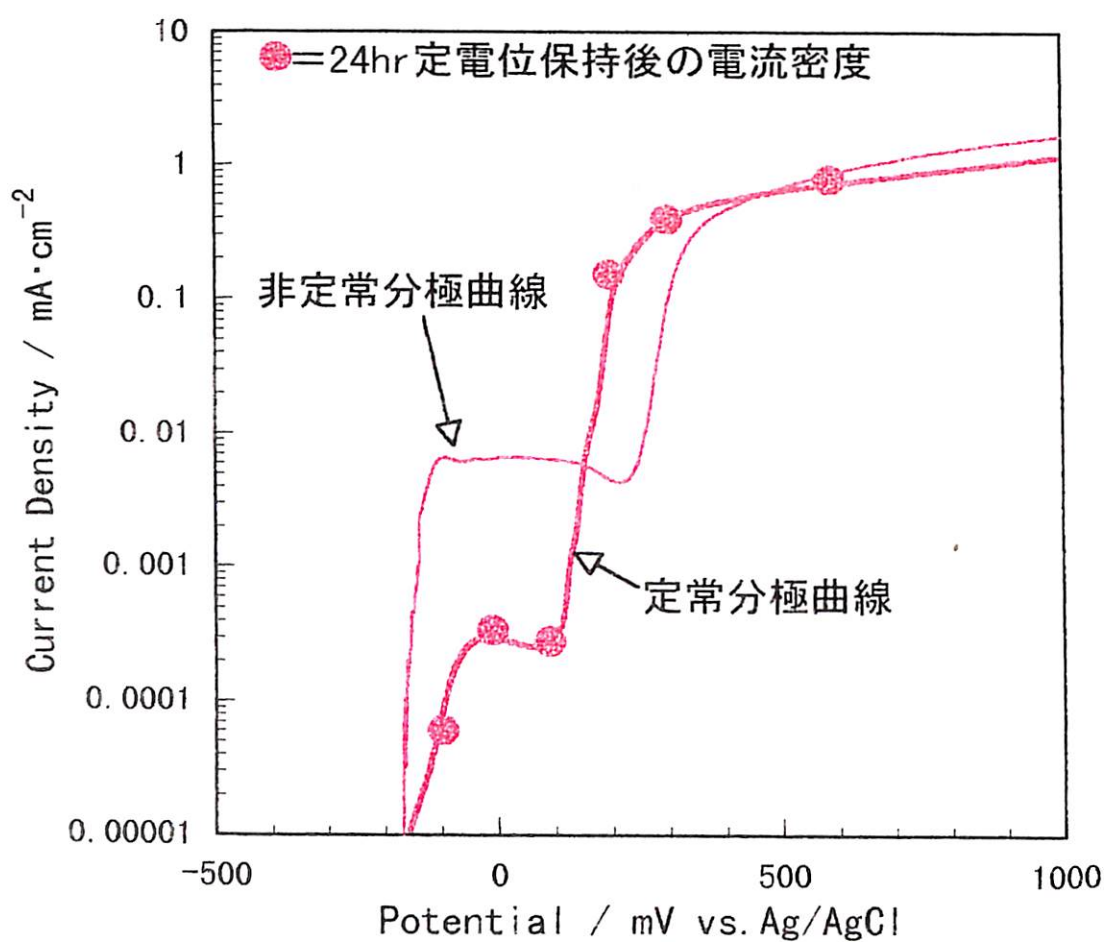


図15 ベントナイト接触溶液中の青銅（発掘品模擬合金）の非定常分極曲線と定電位測定結果から推定される定常分極曲線

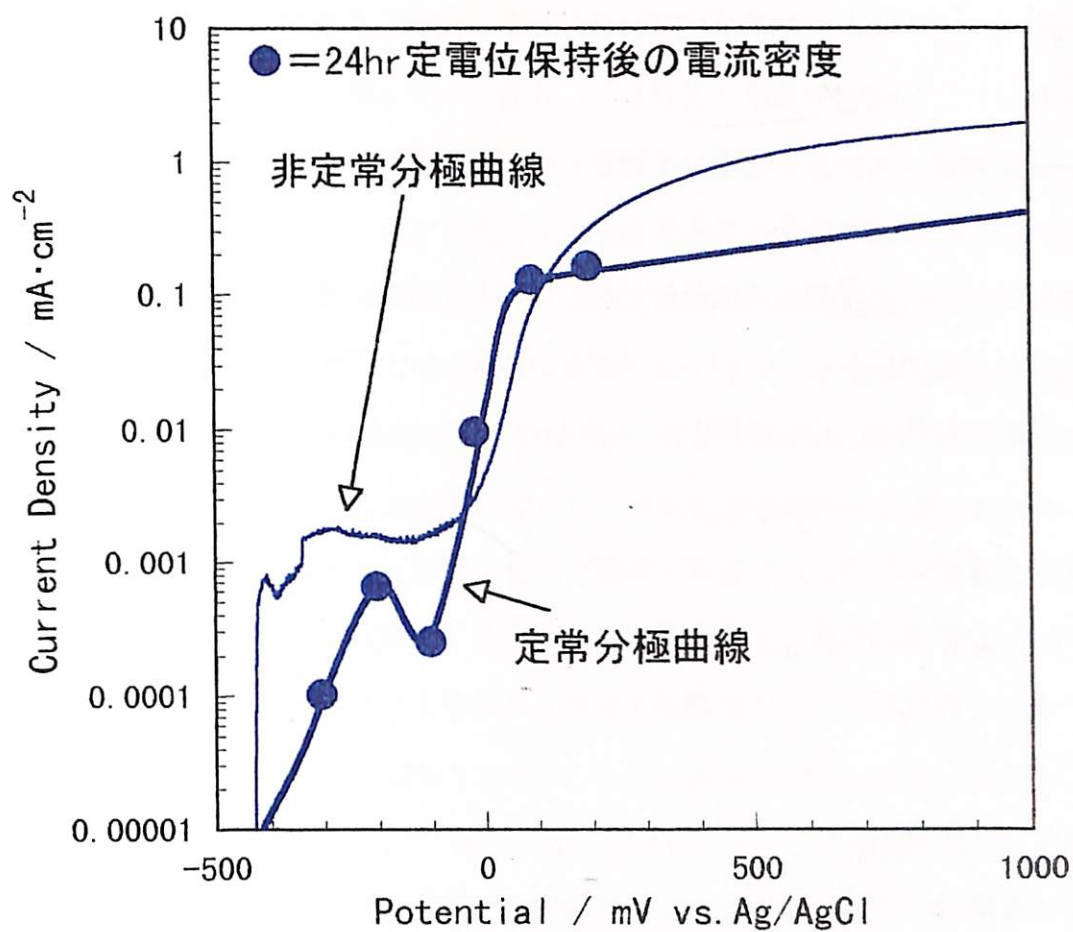


図16 下田遺跡地下水模擬溶液中の青銅（発掘品模擬合金）の非定常分極曲線と定電位測定結果から推定される定常分極曲線

3. 3 表面皮膜の解析

純銅をベントナイト接触溶液中で分極試験し、生成した表面皮膜の構造を走査電子顕微鏡（SEM）、X線回折装置（XRD）、走査オージェ電子顕微鏡（SAM）およびX線光電子分光装置（XPS）を用いて解析した。解析データの詳細は方法別に後述するが、ここでは解析結果の全体像をまとめる。

分極試験において各電極電位条件で24hr保持した試料の外観を、写真8に示す。

得られた分極曲線から、0 mV（vs Ag/AgCl）×24hrを不働態域、200 mV（vs Ag/AgCl）×24hrを脱不働態域、そして600 mV（vs Ag/AgCl）×24hrを活性態域に相当する試料とした。

各試料の表面に生成した”皮膜の形状”をSEMで、”皮膜の膜厚”をSAMおよびSEMで、”皮膜構成物質”をXRDおよびXPSで解析した。解析結果のまとめを表6に示す。また、各試料ごとに皮膜構造を解析した結果を、以下にまとめて記述する。

－ 0 mV（不働態域）－

表面は金属光沢を呈しており、SEM観察でも滑らかな表面形状であった。生成した表面皮膜は、SAMによる深さ方向分析で厚さ2 nm以下、XPSによる状態分析で Cu_2O であった。以上の結果から、不働態域での酸化膜は、非常に薄いことが判った。

－ 200 mV（脱不働態域）－

表面は赤茶色であり、一部水色付着物が観測された。測定のため試料を高真空の装置内に挿入したところ、皮膜がめくれ、一部が剥離してしまった。写真9のSEM観察結果に示すように、皮膜表面および皮膜剥離後の下地表面にはピットが発生していないことから、酸化は全面腐食で進行していると考えられる。また、皮膜を断面方向から観察したところ、表面側に低結晶性の組織、下地側に結晶性の組織の2層構造となっていた。表面皮膜の厚さは、樹脂包埋研磨後断面観察した結果から、0.4～0.7 μm であった。

剥離した皮膜のXRD同定チャートを、図17に示す。化合物としては、塩基性炭酸銅（ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$:Malachite）と亜酸化銅（ Cu_2O ）が検出されたが、ピークの半値幅から、前者の方が結晶性が低いと考えられる。従って、皮膜は2層構造になっており、表面側が $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 、下地側が Cu_2O であると考えられる。

なお、ベントナイト溶液中に残留した水色の腐食生成物の解析は行っていないが、表面側で検出された $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ と同じものであると推測される。

－ 600 mV（活性態域）－

液中では試料表面は水色の生成物で覆われていたが、試料を採取する時にその水色生成物は取れ、分析した試料の表面は赤茶色であった。また200mVと同様に、高真空の装置内で皮膜がめくれ、一部が剥離してしまった。写真10のSEM観察結果に見られるように、表面および下地では大きなピットが発生していないことから、酸化は全面腐食で進行していると考えられる。皮膜の断面方向からの観察では、200mVの試料で見られたような2層構造は観測されなかった。表面皮膜の厚さは、樹脂包埋研磨後断面観察結果から、1.0～1.5 μm であった。剥離した皮膜をXRDで同定した結果 Cu_2O が検出された（図17）。XPSの解析結果から、それ以外に、 Cu_2CO_3 、 CuSO_4 、 CuCl_2 あるいはその緑青成分も最表面に生成している可能性が考えられる。

600 mVの試料では2層構造は観測されなかったが、前述の試料採取時に取れた水色生成物が低結晶性皮膜であり、元々は200mVの試料と同じように、表面側が $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 、下地側が Cu_2O の2層構造になっていたものと考えられる。

なお、ベントナイト溶液中に残留した水色の腐食生成物の解析は行っていないが、 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ であると推測される。

なお、昨年度報告した青銅（発掘品模擬合金）では、今回のような、高真空の装置内で皮膜がめくれると云う現象は生じなかった。これは、青銅（発掘品模擬合金）の方が、皮膜と下地との密着性が高いことを示している。参考までに、今年度の青銅（発掘品模擬合金）を分極試験した試料（200 mV, 600 mV）の表面観察結果を、写真11 および 写真12 に示すが、皮膜が剥がれたような様子は観測されなかった。

今回の解析により、

- ① 純銅（および青銅（発掘品模擬合金））は、全面腐食で酸化が進行していると考えられる。
- ② 純銅の腐食は脱不働態以降で急速に進み、生成した皮膜の厚さは脱不働態域で0.4～

0.7 μm 、活性態域で 1.0~1.5 μm である。

- ③ 生成皮膜は2層構造となっており、表面側には低結晶性の $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ が、下地側には Cu_2O が生成している。

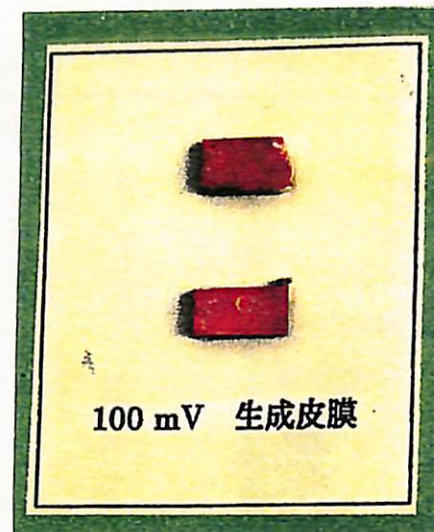
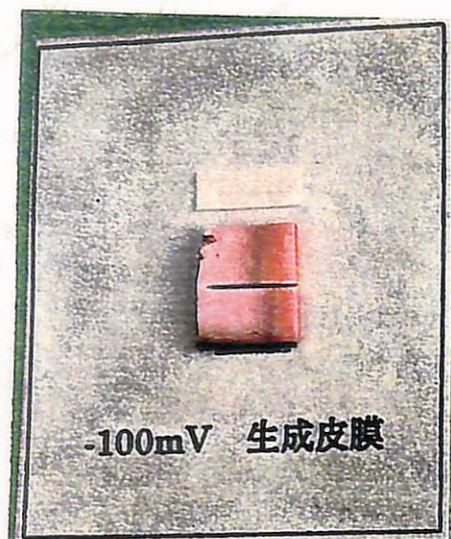
の以上3点が分かった。

以下に、SEM、XRD、SAMおよびXPSの、測定条件および測定結果の詳細を示す。

表 6 純銅の表面皮膜解析結果のまとめ

	皮膜形状	皮膜膜厚	皮膜構成物質	
	SEM	SAM,SEM	XRD	XPS
0 mV (不働態域)	滑らかな表面	<2nm (SAM 深さ方向分析)	—	Cu ₂ O
200 mV (脱不働態域)	高真空中でクラック発生 (皮膜表面) 細かい凹凸 (皮膜断面) 2層構造 表面側…低結晶性 下地側…結晶性 (下地界面) ピット無 →全面腐食	0.4~0.7 μm (SEM 断面観察)	(主成分) Cu ₂ O …下地側 Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ …表面側	(最表面) CuO, CuCO ₃ *, Cu(OH) ₂ *
600 mV (活性態域)	高真空中でクラック発生 (皮膜表面) 大きな結晶粒 (皮膜断面) 結晶性 (下地界面) 凹凸大きいが 大きなピット無→全面腐食 本来は2層構造で表面に 低結晶性の皮膜が生成?	1.0~1.5 μm (SEM 断面観察)	(主成分) Cu ₂ O	(最表面) CuO, CuSO ₄ *, CuCl ₂ *, CuCO ₃ *, Cu(OH) ₂ *

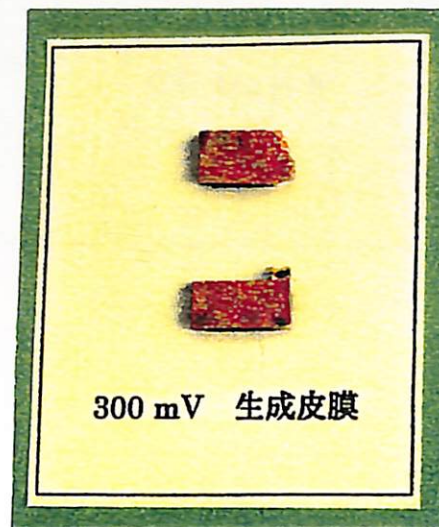
* : XPS では緑青成分に関するデータベースがないため、200mV、300mV で生成した腐食成分に関してはその緑青成分である可能性がある。



皮膜構造分析後試料



皮膜構造分析後試料



皮膜構造分析後試料

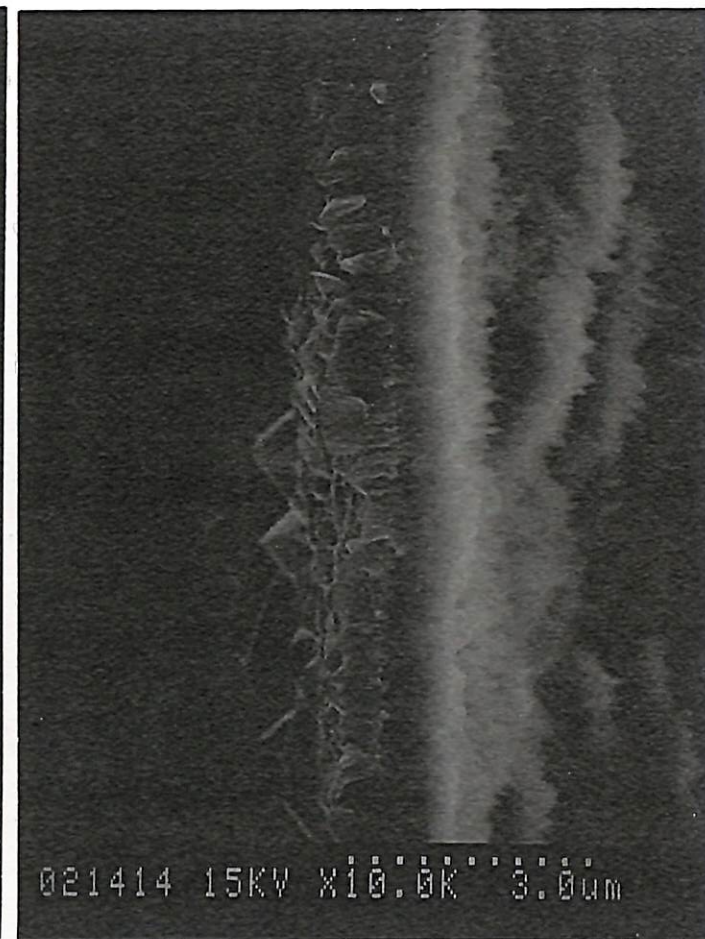
写真8 純銅のベントナイト接触水中での分極試験試料



皮膜表面



剥離後下地



皮膜断面

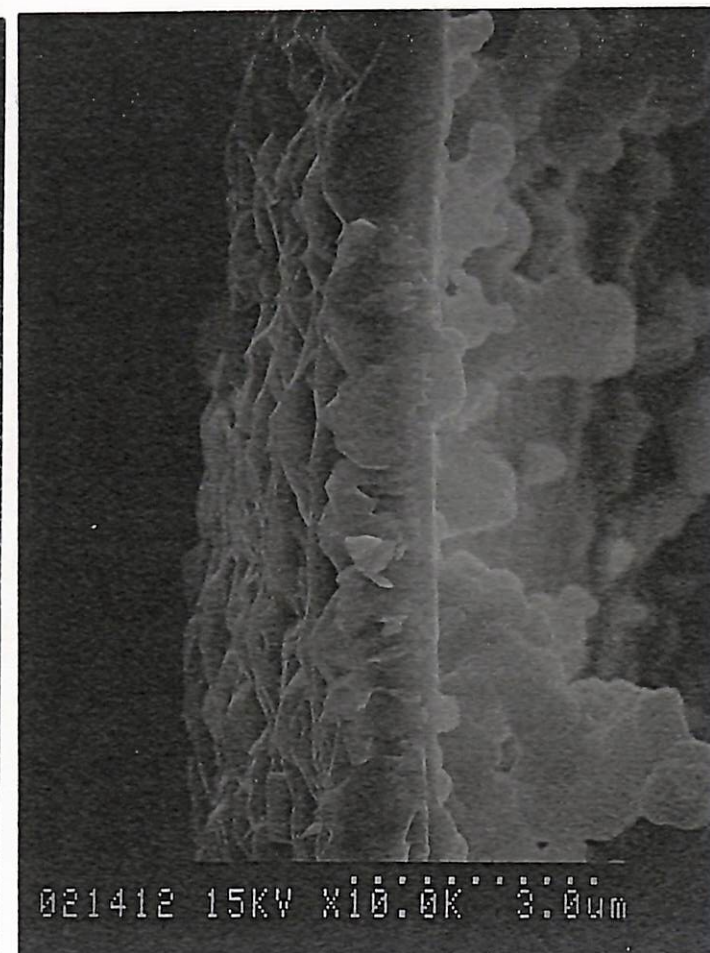
写真9 純銅 200mV (脱不働態域) ・生成皮膜の二次電子像



皮膜表面



剥離後下地



皮膜断面

写真10 純銅 600mV (活性態域) ・生成皮膜の二次電子像



写真11 発掘模擬合金 200mV (脱不働態域) の二次電子像



写真12 発掘模擬合金 600mV (活性態域) の二次電子像

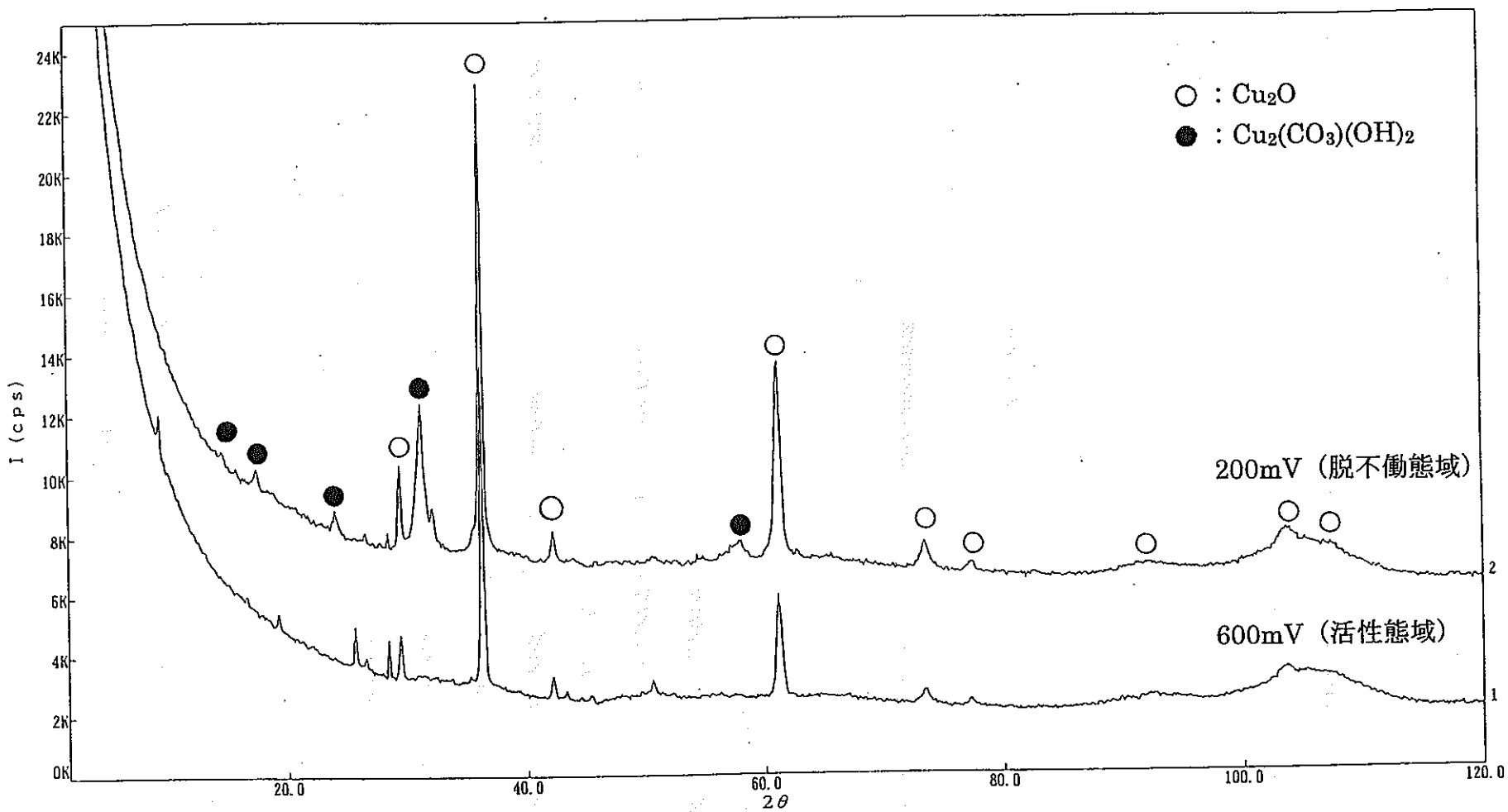


図17 純銅表面皮膜の XRD 同定チャート

3.3.1 SEMによる純銅の表面観察

(1) 目的

純銅をベントナイト接触溶液中で分極試験した試料の表面形状と皮膜厚さを、走査電子顕微鏡（SEM）を用いて調査する。

(2) 試料

- No.1 0 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr
No.2 200 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr
No.3 200 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr 表面皮膜剝離後
No.4 600 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr
No.5 600 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr 表面皮膜剝離後

計 5 点

(3) 試料調製および測定条件

試料調製 : ・ 表面観察については特になし
・ 断面観察は、樹脂に包埋研磨後、カーボン真空蒸着を施し測定に供した。

測定条件 : 使用装置 ; 走査電子顕微鏡 S-800 (日立製作所製)
加速電圧 ; 15 kV
試料電流 ; 2×10^{-11} A
傾斜角度 ; 0, 30 deg.

(4) 測定結果

SEM観察は、SAM, XPSによる測定後の試料で行った。試料 No.2 と No.3 については、SAM測定で試料を高真空の装置内に導入した際、表面皮膜にクラックが生じ一部が剝がれた。そこで、SEMでは、その試料の表面形状と、表面皮膜剝離後の試料 (No.2-, No.3-) で下地の形状を観察した。また、表面皮膜の厚さを断面方向から観察して求めた。

各試料表面の二次電子像を写真13～写真15に、試料 No.2 と No.3 の表面皮膜を

剝離した下地の二次電子像を写真16および写真17に示す。また、試料 No.2 と

No.3 の断面方向からの観察は、剝がれてめくれあがった皮膜を試料を傾斜することにより直接観察する方法（写真18・写真19）と、樹脂に埋め込み断面研磨して観察する方法（写真20・写真21）の2通りの方法で行った。

No.1では表面形状が滑らかであるのに対して、No.2 および No.3 では全面で表面皮膜にクラックが生じており、その一部が剝がれている様子が観察された。また、表面皮膜を剝離した後の下地の観察結果では、大きなピットは観察されなかった。これらから、純銅の酸化腐食は全面から均一に進行しており、孔食は生じていないことが推測される。

表面皮膜を直接断面方向から観察した結果（写真18・写真19）から、No.2 では表面側に低結晶性の組織が、下地側に結晶性の組織が観察され、2層構造になっていることが推測された。それに対して、No.3では結晶性の組織しか観測されなかった。表面皮膜の膜厚を写真20・写真21から見積もると、No.2 では $0.4\sim0.7\ \mu\text{m}$ 、No.3 では $1.0\sim1.5\ \mu\text{m}$ であった。

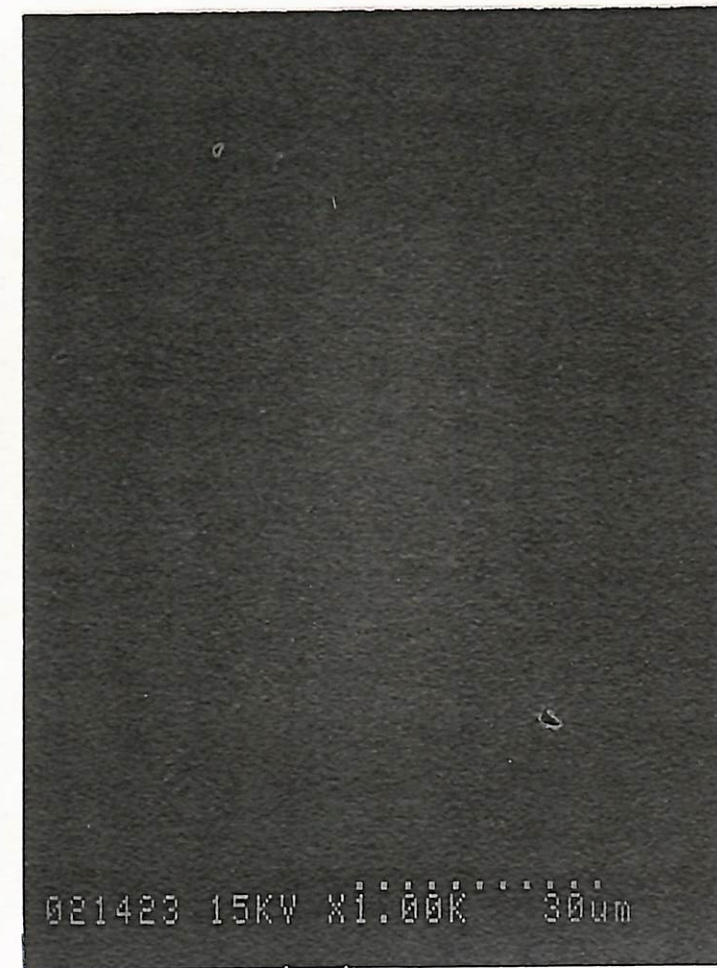


写真13 No. 1 0mV 表面の二次電子像



写真14 No. 2 200mV表面の二次電子像

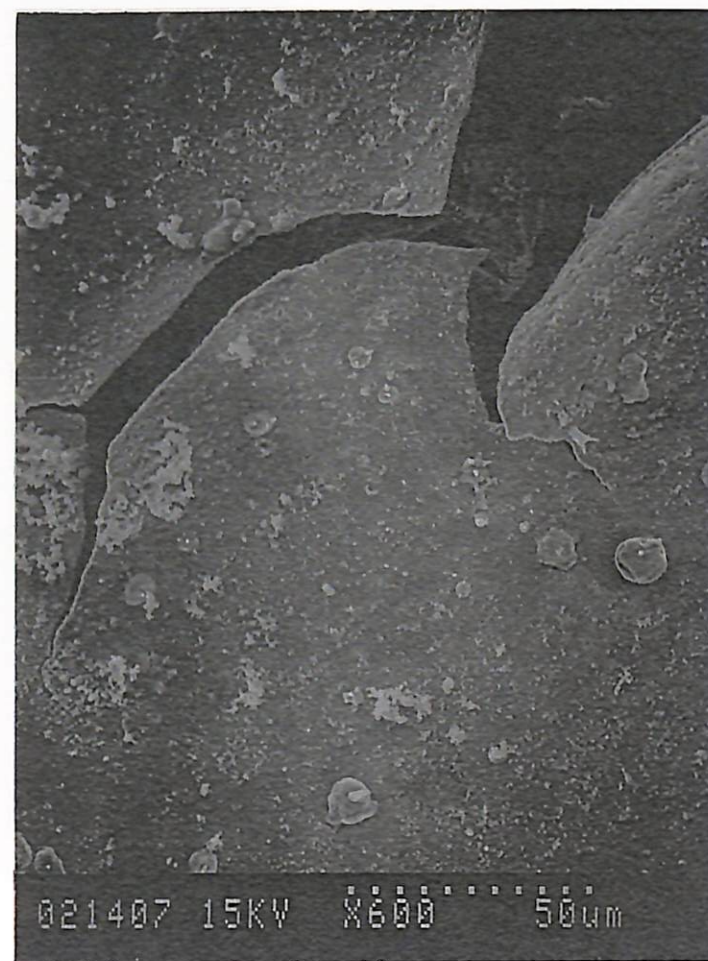


写真15 No. 3 600mV表面の二次電子像



写真16 No. 2- 200mV 表面皮膜剥離後の二次電子像



写真17 No.3- 600mV 表面皮膜剥離後の二次電子像

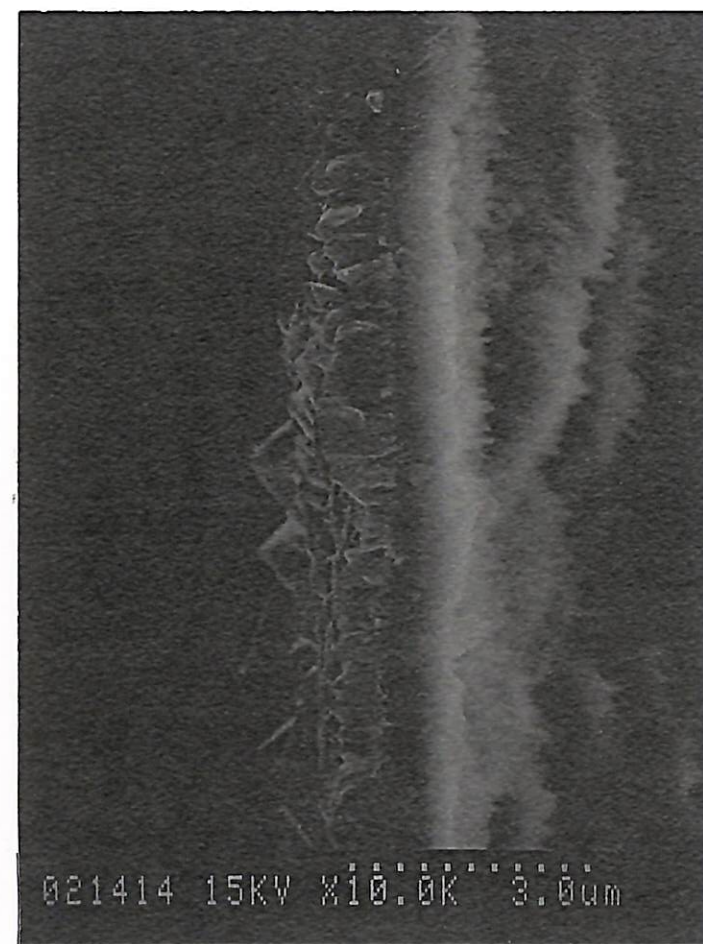
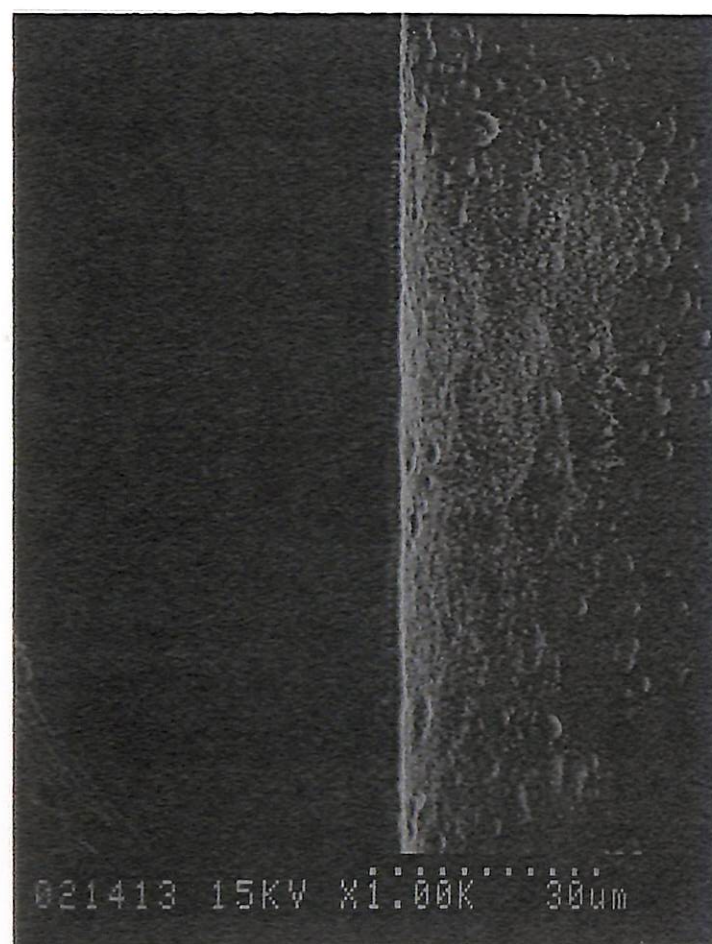


写真18 No. 2 200mV表面皮膜断面の二次電子像 (試料を傾斜して観察)

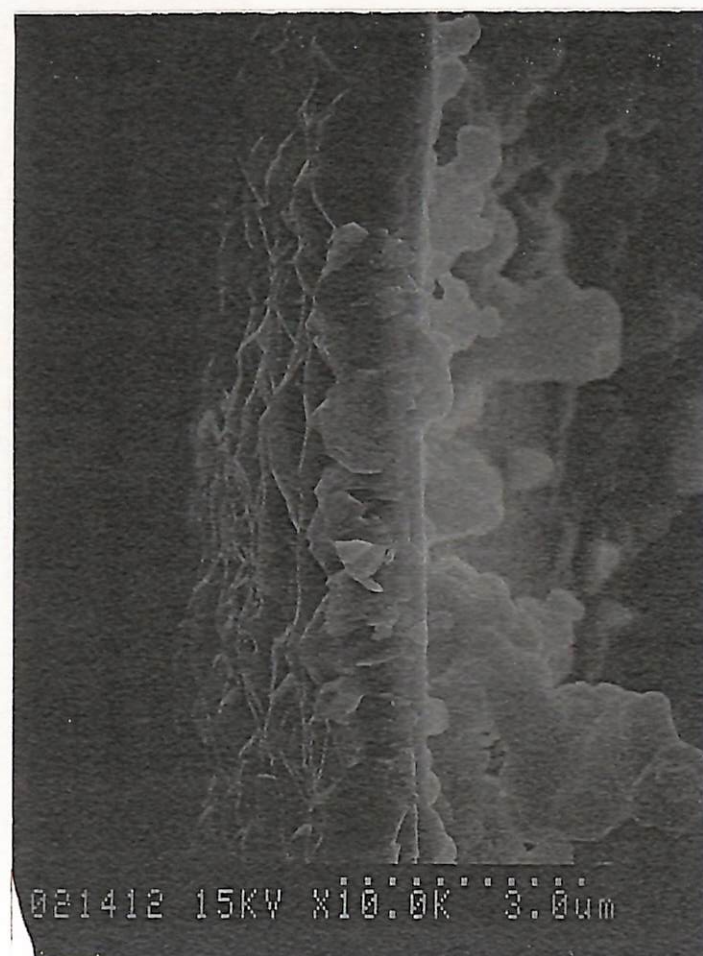


写真19 No. 3 600mV表面皮膜断面の二次電子像 (試料を傾斜して観察)

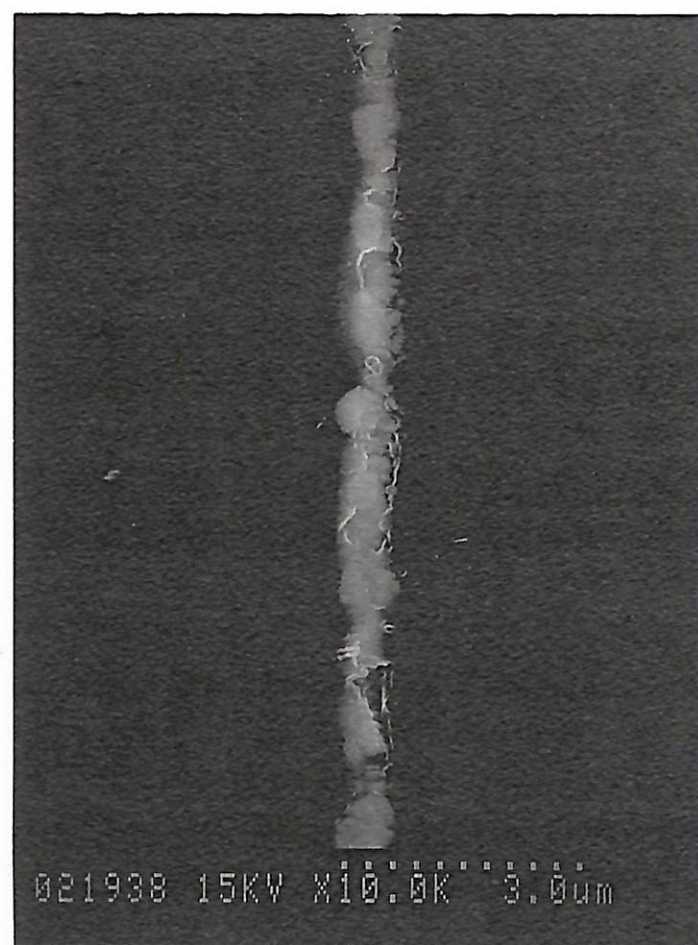
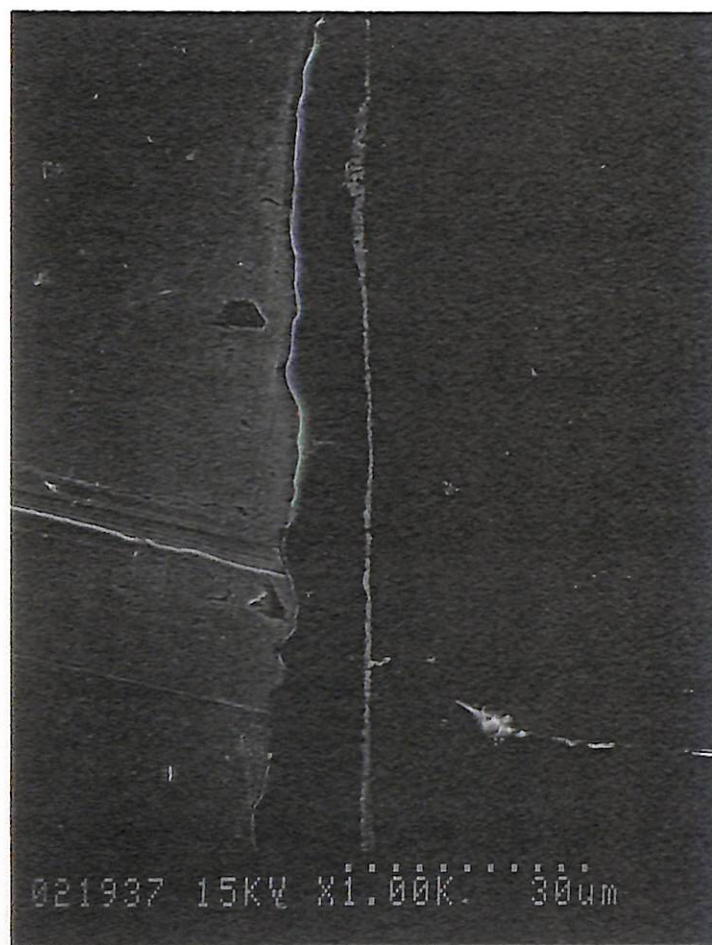


写真20 No. 2 200mV表面皮膜断面の二次電子像 (断面研磨後観察)

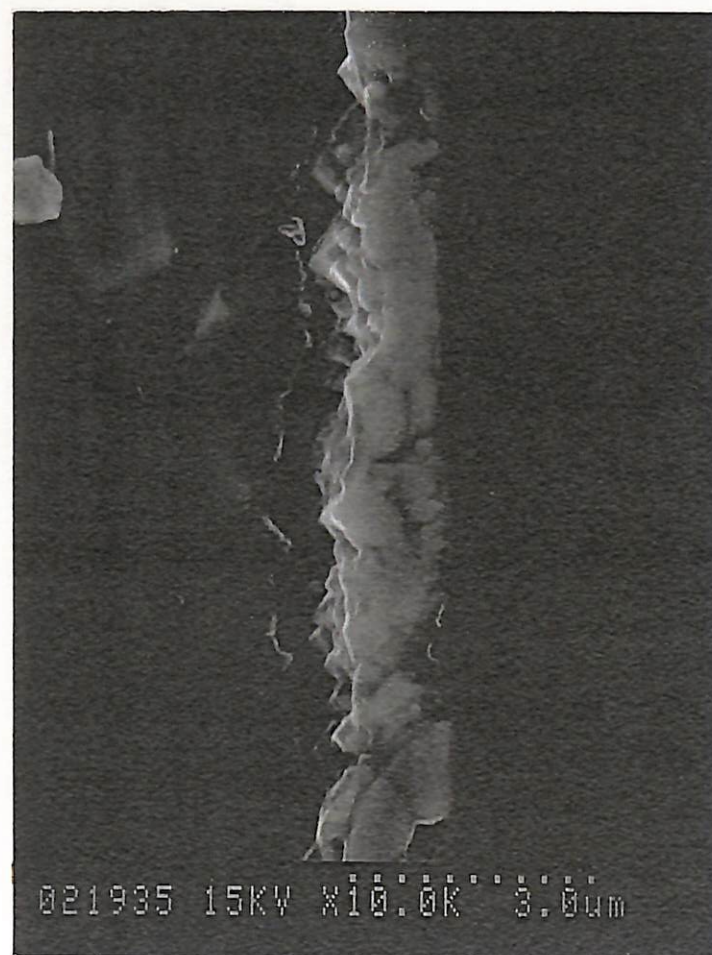
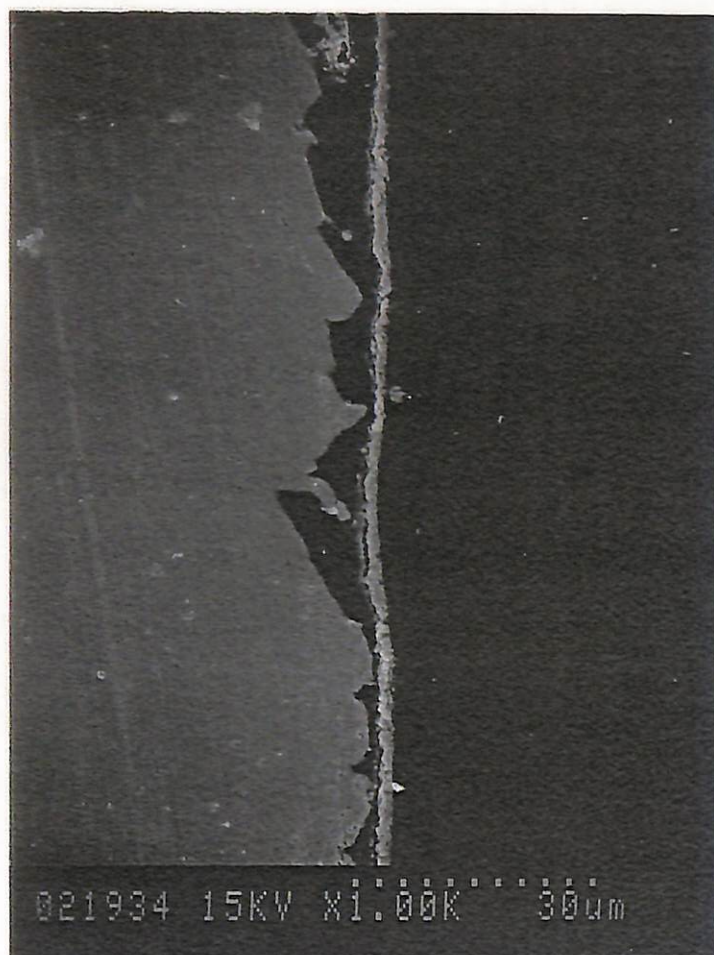


写真21 No. 3 600mV表面皮膜断面の二次電子像（断面研磨後観察）

3.3.2 XRDによる純銅の皮膜構成物質の同定

(1) 目的

純銅をベントナイト接触溶液中で分極試験した試料の表面皮膜の構成物質を、X線回折装置(XRD)を用いて調査する。

(2) 試料

No.2 200 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr

No.3 600 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr

計 2 点

(3) 試料調製および測定条件

試料調製 : 試料から皮膜を掻き採り、コロジオン酢酸イソアミル溶液で石英製無反射試料板に固定し、測定に供した。

測定条件 : 使用装置 ; X線回折装置 M18XHF (マクサエス㈱)

データ処理 ; SUN SP/5

対電極 ; Cu

モノクロメータ ; グラファイト (湾曲結晶)

管電圧 ; 40 kV

管電流 ; 300 mA

スリット ; DS・SS 1 deg. RS 0.3 mm

走査速度 ; 4.0 deg./min..

(4) 測定結果

各試料の広域測定結果を、図18-1および図19-1に、同定チャートを図18-2および図19-2に示し、図20にマルチプロットする。また、同定結果を表7にまとめる。

試料No.2の表面皮膜からは、 Cu_2O [5-667]と $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ [41-1390] が検出され、 CuCl [30-472]、 CuCl [6-344]、 Cu_8S_5 [33-491]および CuS_2 [32-348] が存在する可能性の高い物質として挙げられた。

試料No. 3の表面皮膜からは、 Cu_2O [5-667]が検出され、 Cu [4-836]、 CuCl [6-344]、 CuCl [30-472]、 CuS_2 [33-492]、 Cu_8S_5 [33-491]、 CuS [6-464] および Cu_9S_8 [36-379]が存在する可能性の高い物質として挙げられた。なお、 Cu [4-836]については、試料調製時に母材が混入した可能性が高い。

表7 XRDによる純銅の皮膜構成物質同定結果

試料名	検出された物質 (◎)	存在する可能性が高い物質	存在する可能性がある物質 (判定困難)	未同定ピーク (d=Å)
No.2 200mV	Cu ₂ O[5-667] Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂ [41-1390]	○	●	Cu ₂ Cl(OH) ₃ [25-269] Cu ₂ Cl(OH) ₃ [8-88] Cu(OH)Cl[23-1063] Cu ₃ Cl ₄ (OH) _{2.2} H ₂ O [24-353] Cu _x Cl ₄ (OH) _{2.2} H ₂ O [21-284] Cu ₂ OCl ₂ [35-679] CuO[41-254] Cu ₄ Cl(OH) _{7.5} H ₂ O [29-539]
		△	▲	Cu _{7.2} S ₄ [24-61] CuS ₂ [33-492] CuS[6-464] Cu ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₂ [37-526] CuSO ₄ H ₂ O[31-269] Cu(NO ₃) _{2.6} H ₂ O [24-370]
			×	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇ [1-241] (NH) ₂ S ₂ O ₈ [31-69]
No.3 300mV	Cu ₂ O[5-667]	○	●	Cu(OH)Cl[23-1063] CH ₂ Cl ₂ CuO[23-201] CuO[41-254]
		△	▲	Cu ₄ (SO ₄)(OH) _{6.2} H ₂ O [43-670] Cu ₂ SO ₃ H ₂ O[1-1124] Cu ₂ S[12-176] Cu _{1.96} S[29-578] CuSO ₄ H ₂ O[21-269] Cu ₂ (OH) ₃ NO ₃ [15-14] C ₂ H ₃ CuO ₂ [28-392] C ₂ H ₂ CuO _{2.2} H ₂ O [16-954]
			×	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ [33-80] (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ [31-67] (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ [31-68] NH ₄ ClO ₄ [43-648]

なお、上表の判定は、測定された回折パターンとの一致度をピーク位置・ピーク強度・ピーク一致本数などから総合的に判断し、さらに試料の組成を考慮して行っている。

以下にその基準表を示すので、参考にして頂きたい。

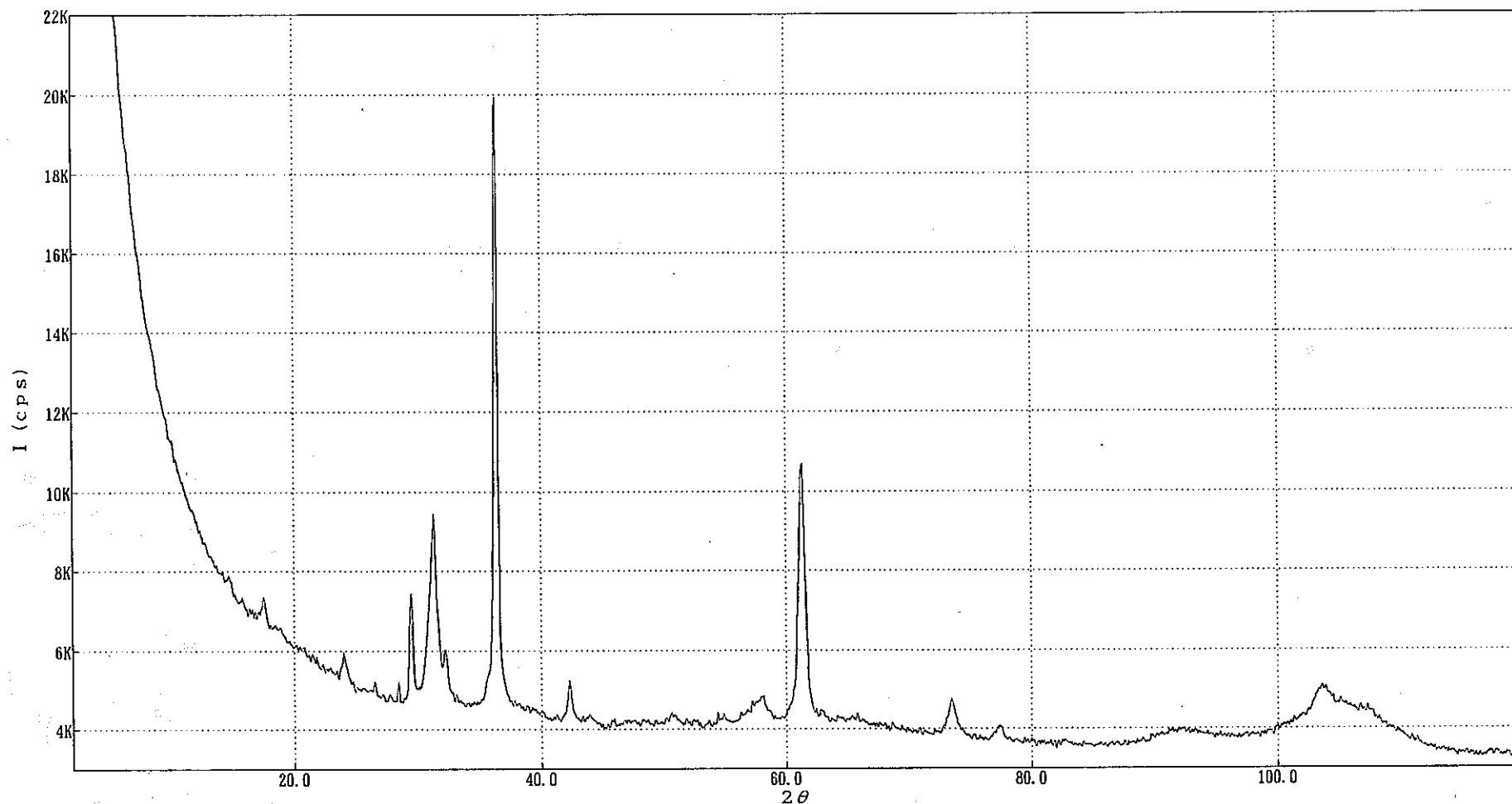
物質同定での判定基準表(参考)

判定	基準	記号	組成との比較	回折パターンとの一致度
検出された物質		◎	適合する	高
存在する可能性が高い物質		○	適合する	中
		△	若干異なる	高
存在する可能性がある物質		●	適合する	低
		▲	若干異なる	中
		×	異なる	高

粉末回折パターン

試料名 : No. 2 200mV

日時 : 98. 2. 19



試料名 No. 2 200mV

X線発生装置 : 18KW
線源 : 1.54056 A (Cu)
モノクロメータ : use
管電圧 : 40.0 KV
管電流 : 300.0 mA
サンプリング幅 : 0.0200 deg
走査速度 : 4.0000 deg/min

発散スリット : 1.00 deg
散乱スリット : 1.00 deg
受光スリット : 0.30 mm
補助装置 : no use

ファイル名 sho-m18/90819-2

[1]:Smooth

Orig [0]:Raw

スムージング

データ点数 : 7
しきい値 : 1.00

バックグラウンド除去

データ点数 : 0
くり返し回数 : 0

備考

ピークサーチ

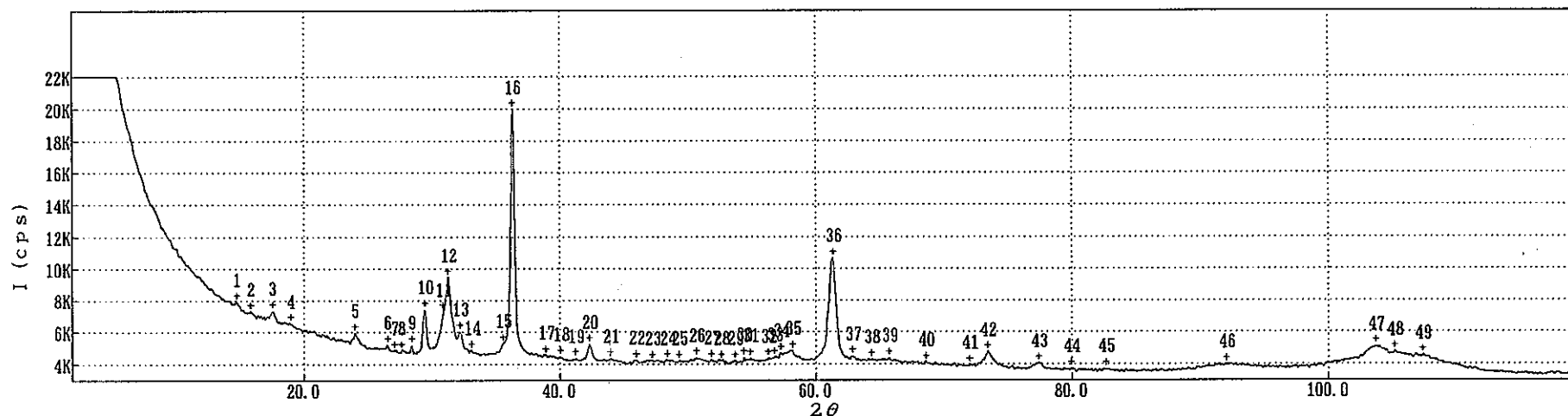
データ点数 : 0
しきい値 : 0

オペレータ

測定日時 : 98. 2. 19 8:58:38
解析日時 : 98. 2. 19 16: 1:20

図1 8-1(a) 粉末回折パターン広域測定結果 (試料No. 2 200mV)

試料名 : No. 2 200mV



No.	2Theta	d	I(cps)	I/Io	FWHM	No.	2Theta	d	I(cps)	I/Io	FWHM	No.	2Theta	d	I(cps)	I/Io	FWHM
1:	14.7400	6.0050	7914	396	0.0000	21:	43.9000	2.0608	4355	218	0.0000	41:	72.0000	1.3105	3952	198	0.0000
2:	15.8400	5.5904	7321	367	0.0000	22:	45.8800	1.9763	4236	212	0.0000	42:	73.4200	1.2886	4759	238	0.3600
3:	17.5400	5.0521	7353	368	0.3200	23:	47.1200	1.9272	4210	211	0.0000	43:	77.3800	1.2323	4059	203	0.5200
4:	19.0000	4.6670	6541	328	0.0000	24:	48.3400	1.8813	4230	212	0.0000	44:	79.9400	1.1991	3728	187	0.0000
5:	24.0200	3.7018	5963	299	0.3600	25:	49.2600	1.8483	4210	211	0.0000	45:	82.6600	1.1664	3719	186	0.0000
6:	26.5600	3.3533	5218	261	0.2600	26:	50.6400	1.8011	4408	221	0.5400	46:	92.0200	1.0707	3994	200	0.0000
7:	27.1400	3.2829	4875	244	0.0000	27:	51.8000	1.7635	4250	213	0.0000	47:	103.6400	0.9800	5100	255	0.2600
8:	27.6800	3.2201	4857	243	0.0000	28:	52.5600	1.7398	4201	210	0.0000	48:	105.1200	0.9702	4756	238	0.0000
9:	28.4800	3.1315	5206	261	0.2400	29:	53.6600	1.7057	4208	211	0.0000	49:	107.2800	0.9566	4540	227	0.0000
10:	29.5000	3.0255	7438	373	0.3000	30:	54.3800	1.6858	4425	222	0.2400						
11:	30.9400	2.8879	7294	365	0.0800	31:	54.8600	1.6722	4371	219	0.0000						
12:	31.3200	2.8537	9452	474	0.3400	32:	56.2400	1.6343	4359	218	0.0000						
13:	32.2200	2.7760	6028	302	0.3000	33:	56.7400	1.6211	4428	222	0.0000						
14:	33.1600	2.6995	4860	243	0.0000	34:	57.2400	1.6081	4690	235	0.2200						
15:	35.5600	2.5226	5291	265	0.2000	35:	58.1800	1.5844	4833	242	0.4400						
16:	36.3600	2.4689	19961	1000	0.3200	36:	61.3600	1.5097	10689	535	0.4600						
17:	38.8800	2.3144	4567	229	0.0000	37:	62.8600	1.4772	4486	225	0.0000						
18:	40.0400	2.2500	4457	223	0.0000	38:	64.3600	1.4464	4295	215	0.0000						
19:	41.1600	2.1913	4354	218	0.0000	39:	65.7400	1.4193	4372	219	0.0000						
20:	42.2800	2.1359	5229	262	0.3400	40:	68.6400	1.3662	4131	207	0.0000						

試料名 No. 2 200mV

X線発生装置 : 18KW
 線源 : 1.54056 A (Cu)
 モノクロメータ : use
 管電圧 : 40.0 KV
 管電流 : 300.0 mA
 サンプル幅 : 0.0200 deg
 走査速度 : 4.0000 deg/min

発散スリット : 1.00 deg
 散乱スリット : 1.00 deg
 受光スリット : 0.30 mm
 補助装置 : no use

ファイル名 sho-m18/90819-2

[2]:Peak

Orig [1]:Smooth

スムージング

ピークサーチ

データ点数 : 7

データ点数 : 25

しきい値 : 1.00

しきい値 : 4

バックグラウンド除去

オペレータ

データ点数 : 0

測定日時 : 98. 2. 19 8:58:38

くり返し回数 : 0

解析日時 : 98. 2. 19 16: 1:41

備考 :

図1 8-1(b) 粉末回折パターン広域測定結果 (試料No. 2 200mV)

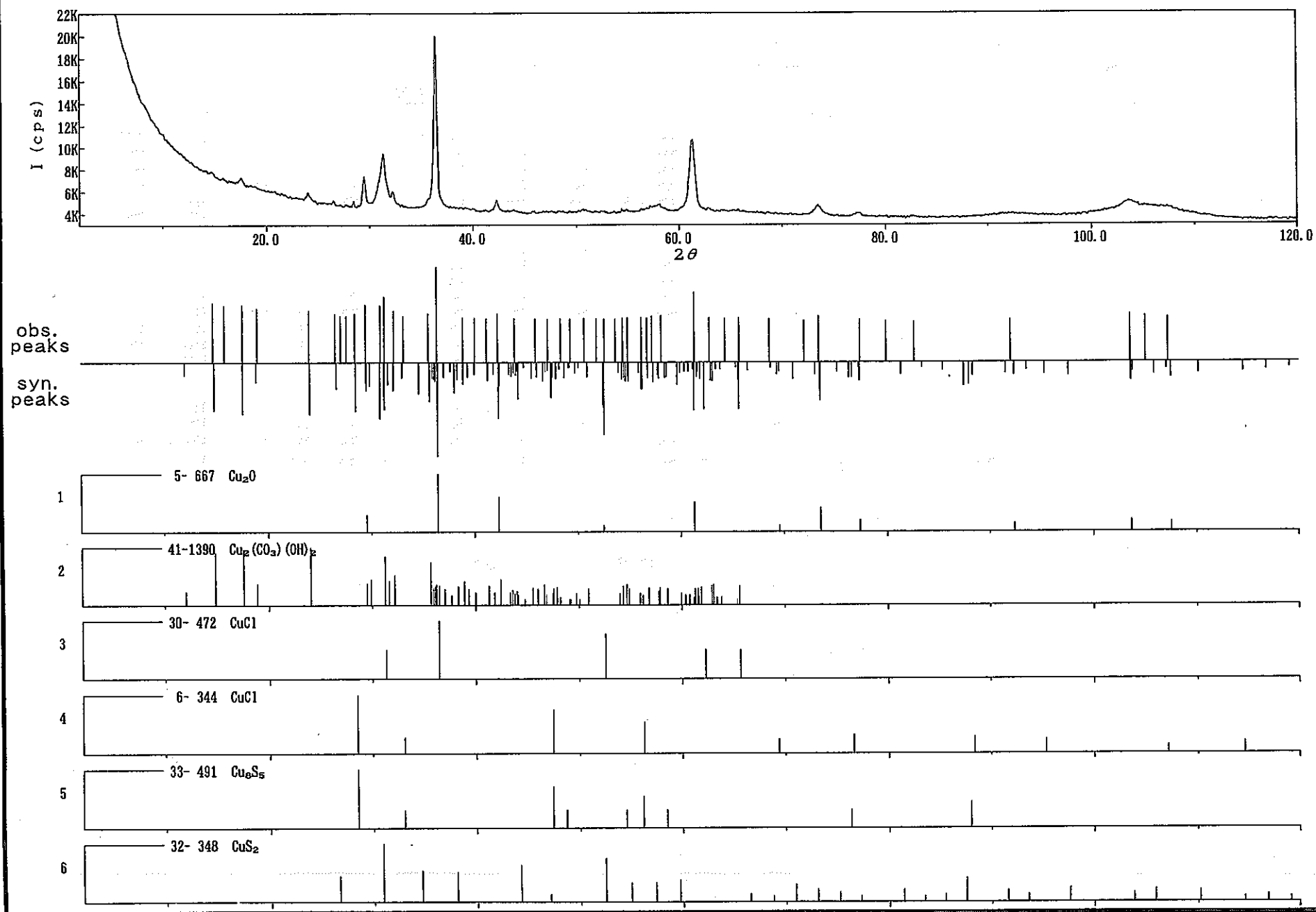
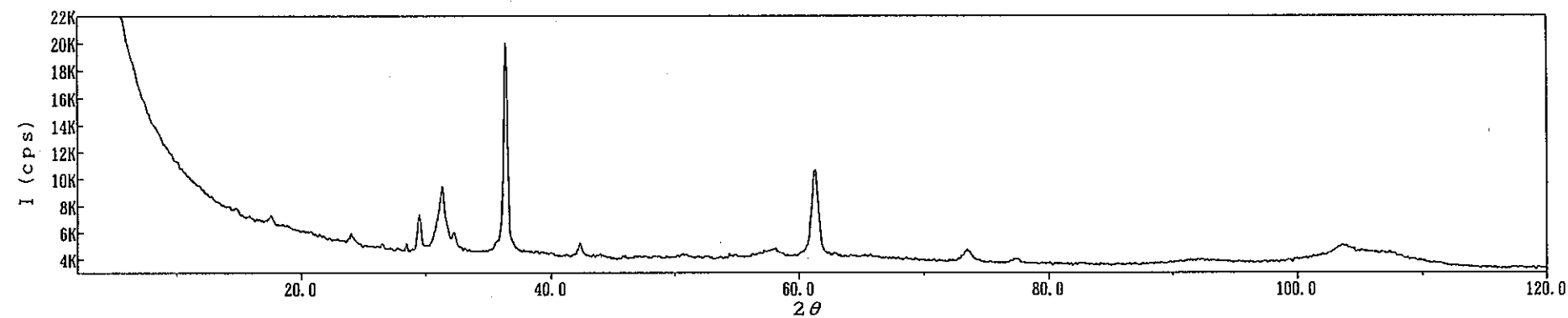
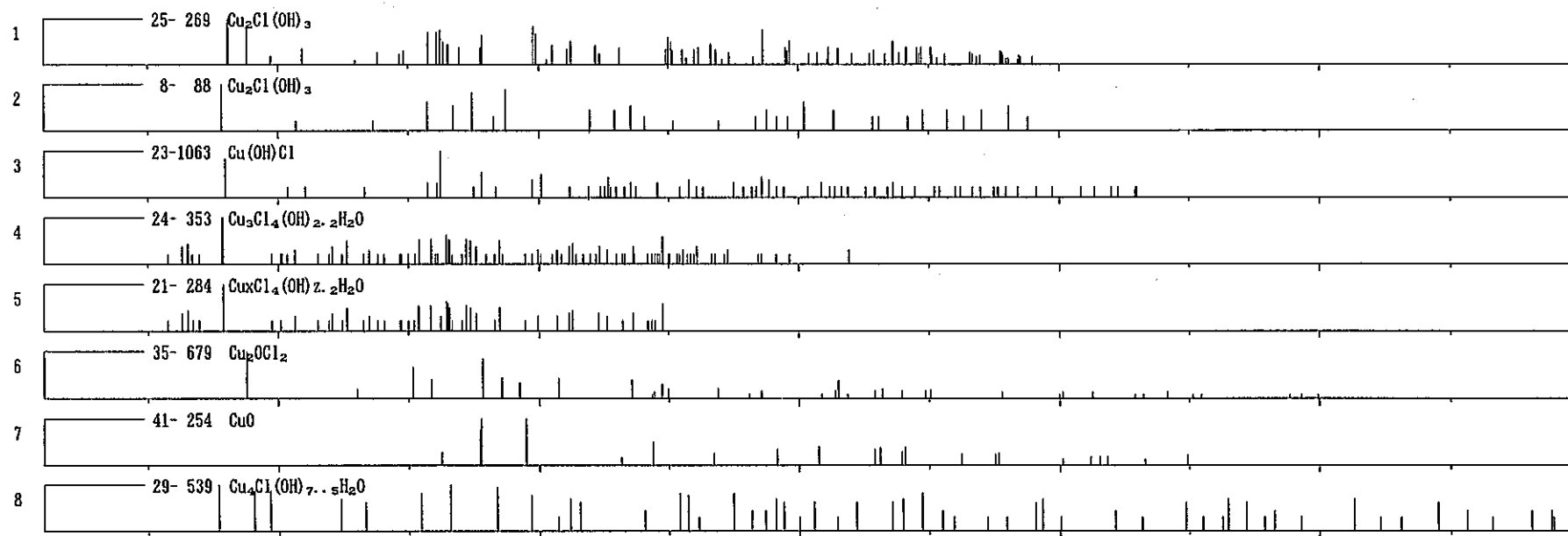


図1 8-2(a) 粉末回折パターン定性分析照合図 (試料No. 2 200mV)



obs.
peaks

syn.
peaks



試料名 : No. 2 200mV

図 1 8-2(b) 粉末回折パターン定性分析照合図 (試料No. 2 200mV)

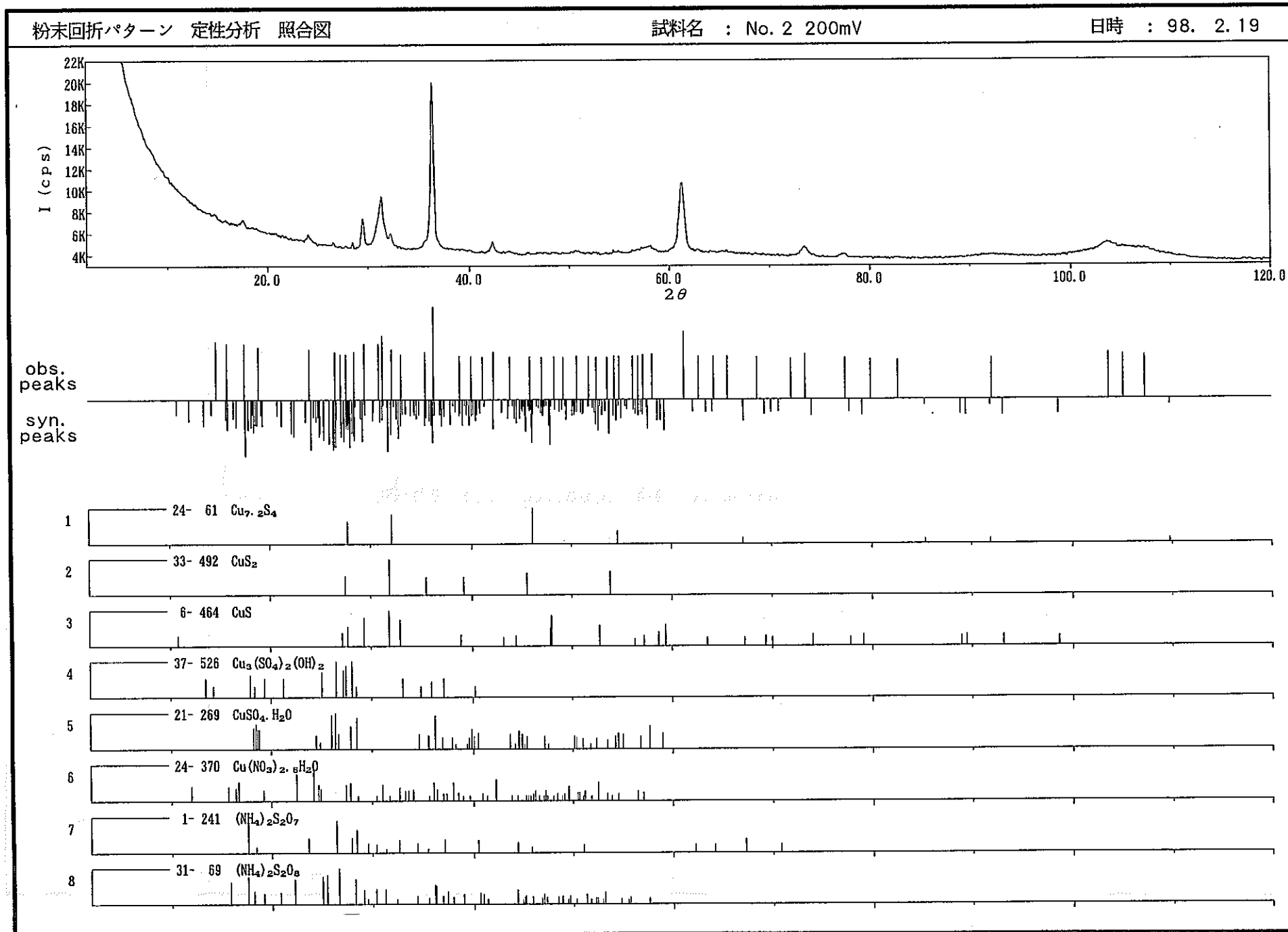
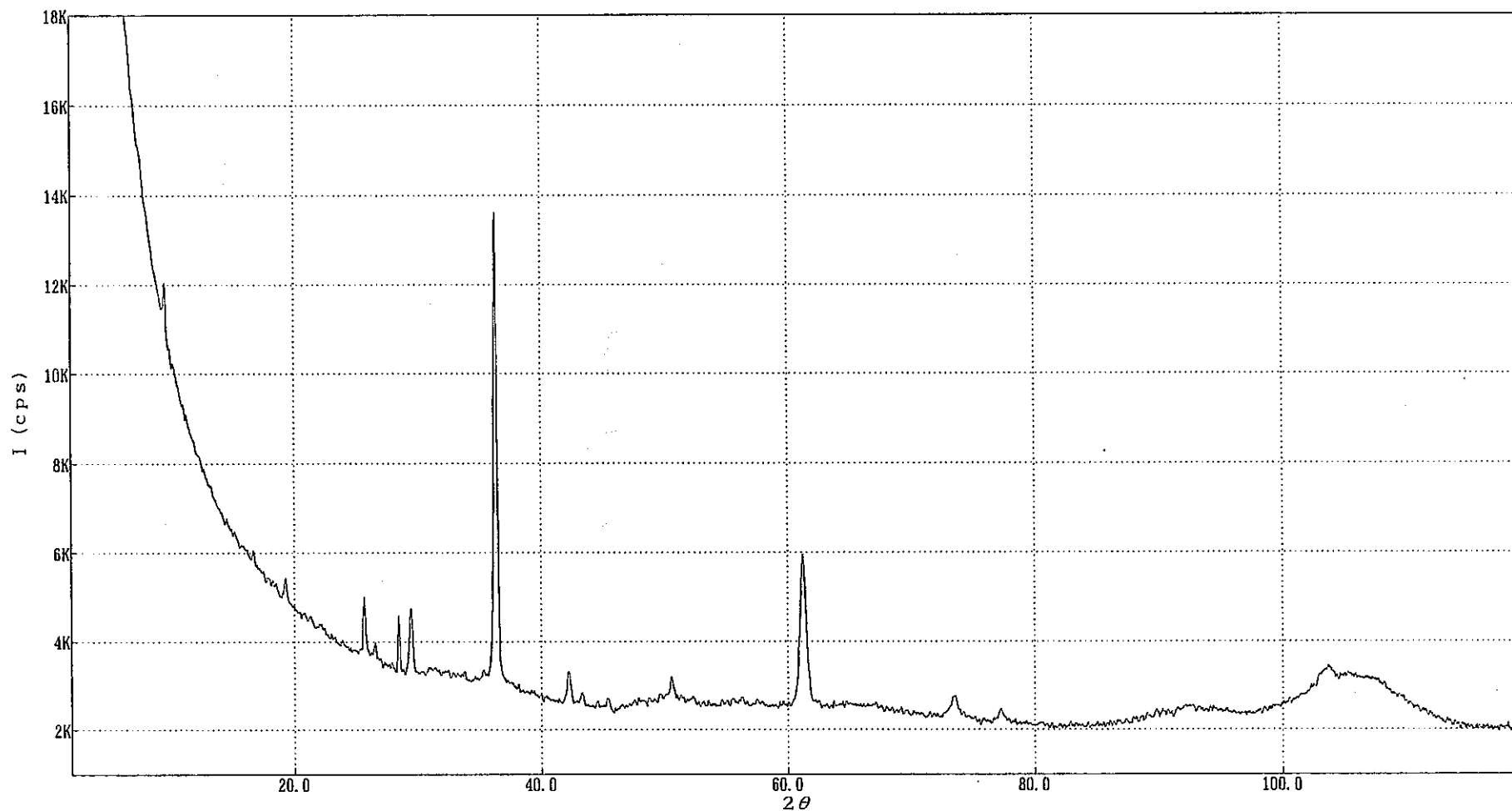


図 1 8 -2(c) 粉末回折パターン定性分析照合図 (試料No. 2 200mV)



試料名 No. 3 600mV

X線発生装置 : 18KW
 線源 : 1.54056 A (Cu)
 モノクロメータ : use
 管電圧 : 40.0 KV
 管電流 : 300.0 mA
 サンプルング幅 : 0.0200 deg
 走査速度 : 4.0000 deg/min

発散スリット : 1.00 deg
 散乱スリット : 1.00 deg
 受光スリット : 0.30 mm
 補助装置 : no use

ファイル名 sho-m18/90819-3

[1]:Smooth

Orig [0]:Raw

スムージング

ピークサーチ

データ点数 : 7

データ点数 : 0

しきい値 : 1.00

しきい値 : 0

バックグラウンド除去

オペレータ

データ点数 : 0

測定日時 : 98. 2. 18 16:36:47

くり返し回数 : 0

解析日時 : 98. 2. 19 9: 3:26

備考 :

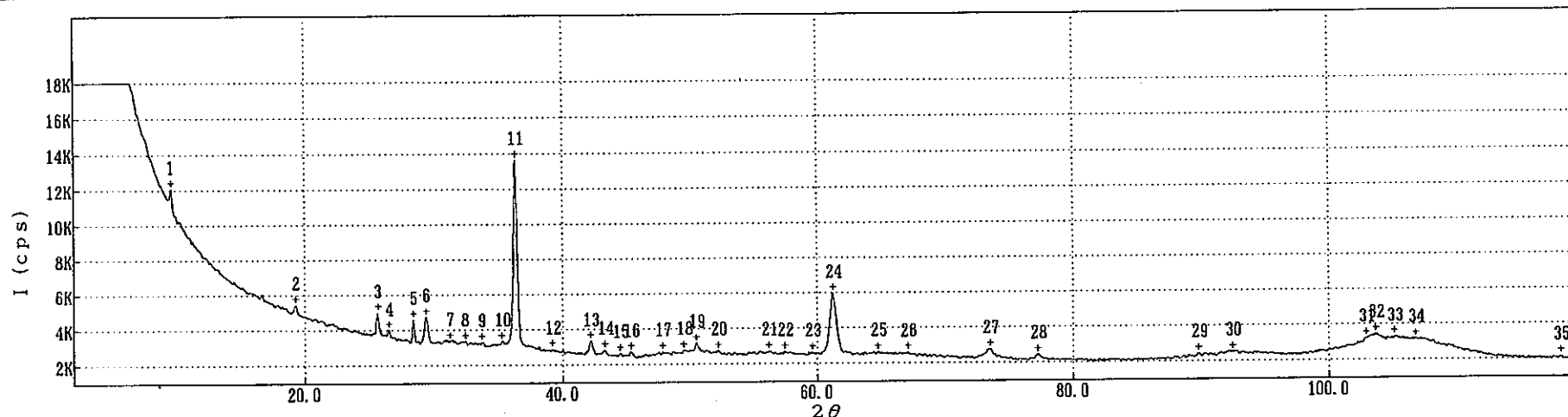
試料名 : No. 3 600mV

図19-1(a) 粉末回折パターン広域測定結果 (試料No.3 600mV)

粉末回折パターン

試料名 : No. 3 600mV

日時 : 98. 2. 19



No.	2Theta	d	I(cps)	I/Io	FWHM	No.	2Theta	d	I(cps)	I/Io	FWHM
1:	9.5600	9.2439	12064	886	0.2600	21:	56.1800	1.6360	2699	198	0.0000
2:	19.3000	4.5952	5443	400	0.2800	22:	57.4400	1.6030	2666	196	0.0000
3:	25.6800	3.4663	4993	367	0.2600	23:	59.6000	1.5500	2631	193	0.0000
4:	26.5800	3.3508	3981	292	0.2600	24:	61.2400	1.5124	5952	437	0.4400
5:	28.4800	3.1315	4586	337	0.2400	25:	64.7200	1.4392	2631	193	0.0000
6:	29.4600	3.0295	4734	348	0.3200	26:	67.0400	1.3949	2603	191	0.0000
7:	31.2800	2.8573	3365	247	0.0000	27:	73.4800	1.2877	2746	202	0.4000
8:	32.4600	2.7560	3331	245	0.0000	28:	77.2200	1.2344	2442	179	0.3400
9:	33.7600	2.6528	3296	242	0.0000	29:	89.8400	1.0909	2432	179	0.0000
10:	35.2800	2.5419	3334	245	0.0000	30:	92.5000	1.0664	2510	184	0.0000
11:	36.3200	2.4715	13622	1000	0.3000	31:	102.9200	0.9848	3227	237	0.2600
12:	39.1400	2.2997	2878	211	0.0000	32:	103.6800	0.9797	3448	253	0.3400
13:	42.1400	2.1427	3313	243	0.3600	33:	105.1800	0.9698	3273	240	0.0000
14:	43.3000	2.0879	2823	207	0.2800	34:	106.8600	0.9591	3174	233	0.0000
15:	44.5000	2.0343	2629	193	0.0000	35:	118.2600	0.8975	2140	157	0.0000
16:	45.3400	1.9986	2684	197	0.2800						
17:	47.8400	1.8998	2698	198	0.0000						
18:	49.5200	1.8392	2786	205	0.0000						
19:	50.5000	1.8058	3175	233	0.3200						
20:	52.2200	1.7503	2730	200	0.0000						

試料名 No. 3 600mV

X線発生装置 : 18kW
 線源 : 1.54056 A (Cu)
 モノクロメータ : use
 管電圧 : 40.0 KV
 管電流 : 300.0 mA
 サンプル幅 : 0.0200 deg
 走査速度 : 4.0000 deg/min

発散スリット : 1.00 deg
 散乱スリット : 1.00 deg
 受光スリット : 0.30 mm
 補助装置 : no use

ファイル名 sho-m18/90819-3 [2]:Peak Orig [1]:Smooth

スムージング ピークサーチ

データ点数 : 7
 しきい値 : 1.00
 データ点数 : 25
 しきい値 : 4

バックグラウンド除去 オペレータ

データ点数 : 0
 くり返し回数 : 0
 測定日時 : 98. 2. 18 16:36:47
 解析日時 : 98. 2. 19 9: 3:46

備考 :

試料名 : No. 3 600mV

図 1 9-1(b) 粉末回折パターン広域測定結果 (試料No. 3 600mV)

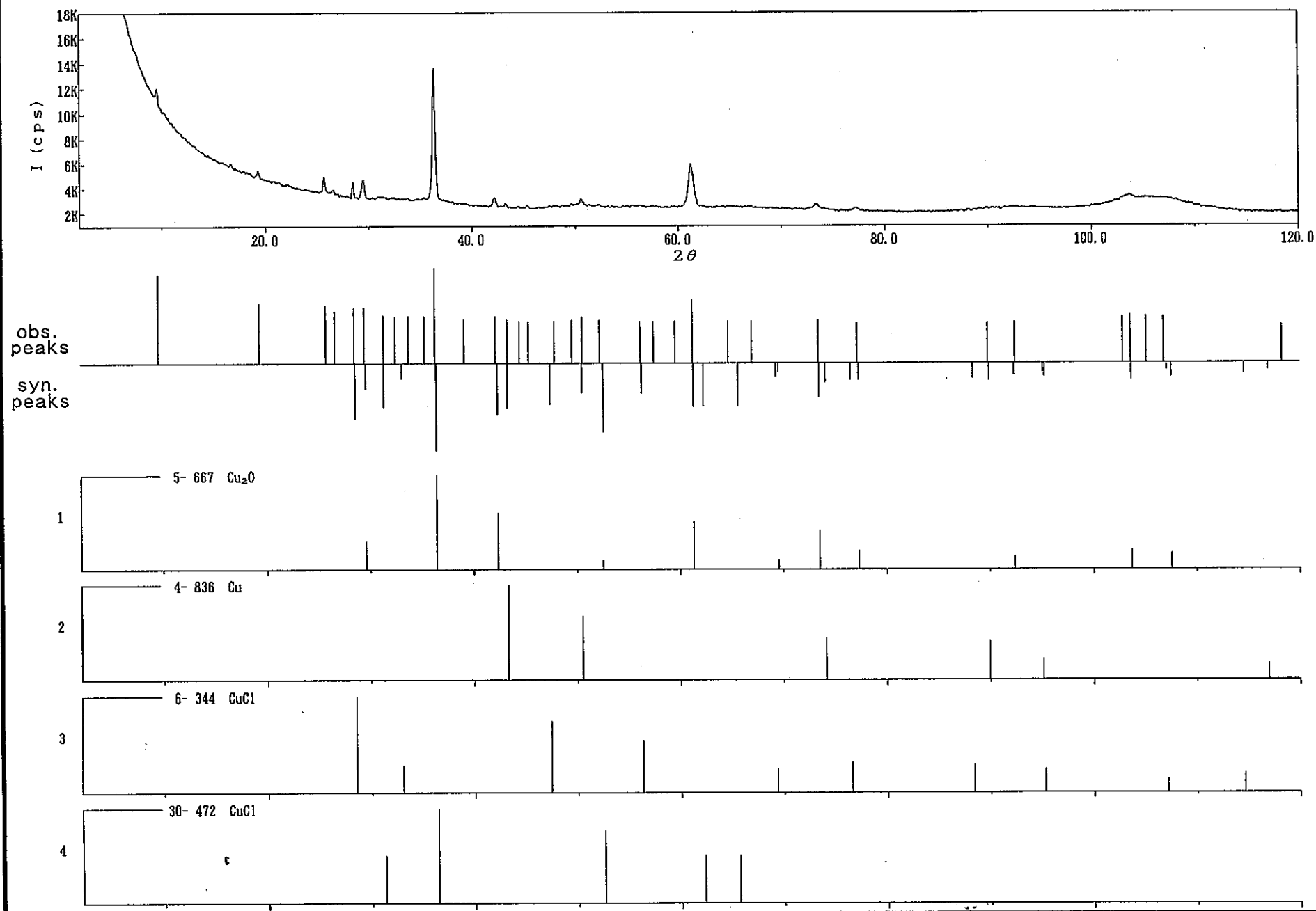


図 1 9-2(a) 粉末回折パターン定性分析照合図 (試料No. 3 600mV)

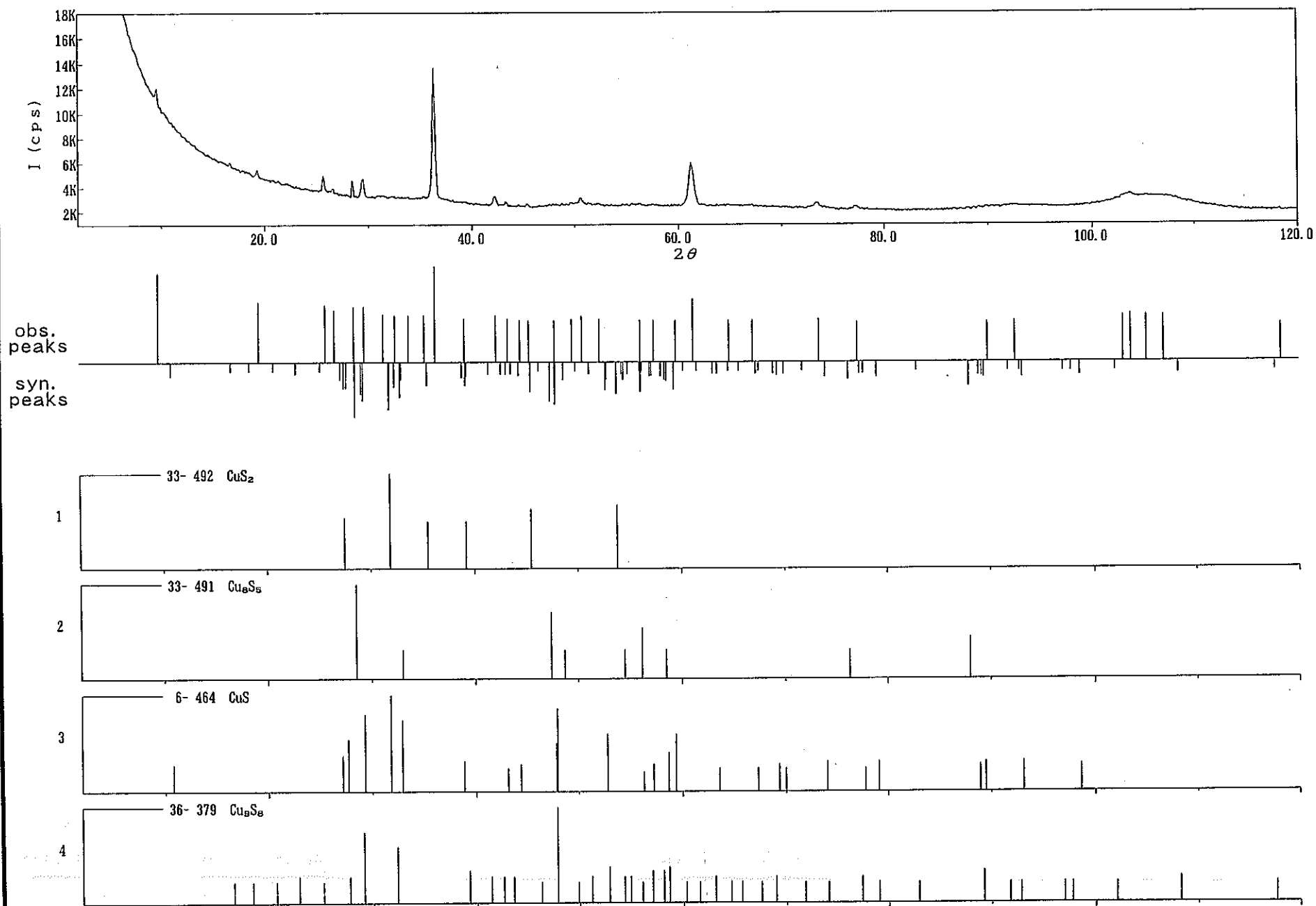
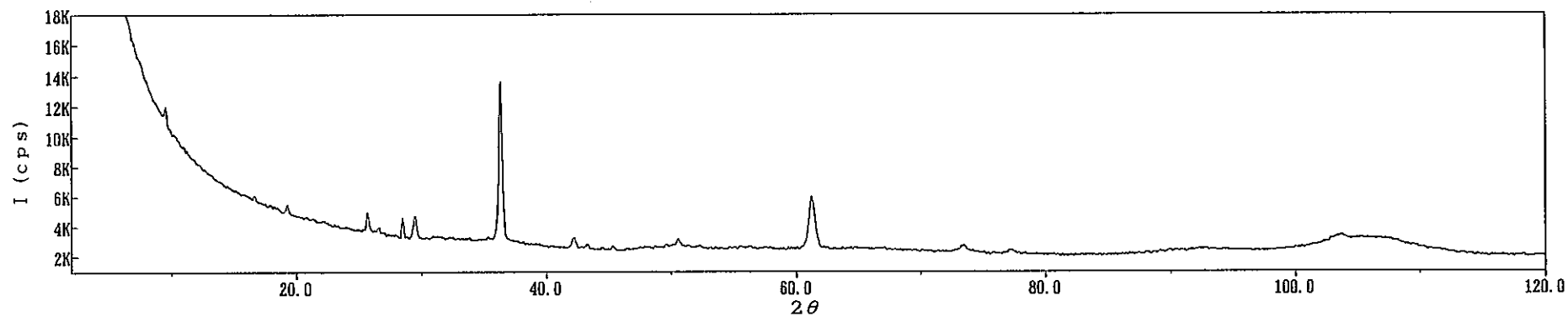
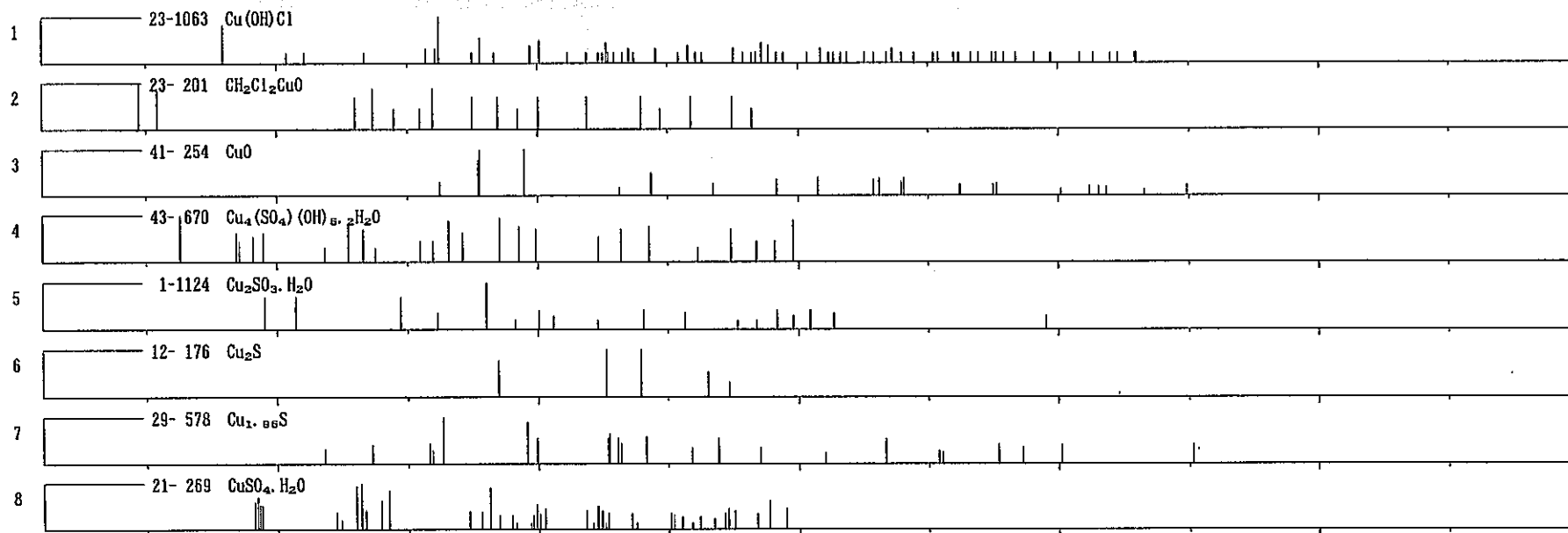


図 1 9-2(b) 粉末回折パターン定性分析照合図 (試料No. 3 600mV)



obs.
peaks

syn.
peaks



試料名 : No. 3 600mV

図 1 9-2(c) 粉末回折パターン定性分析照合図 (試料No. 3 600mV)

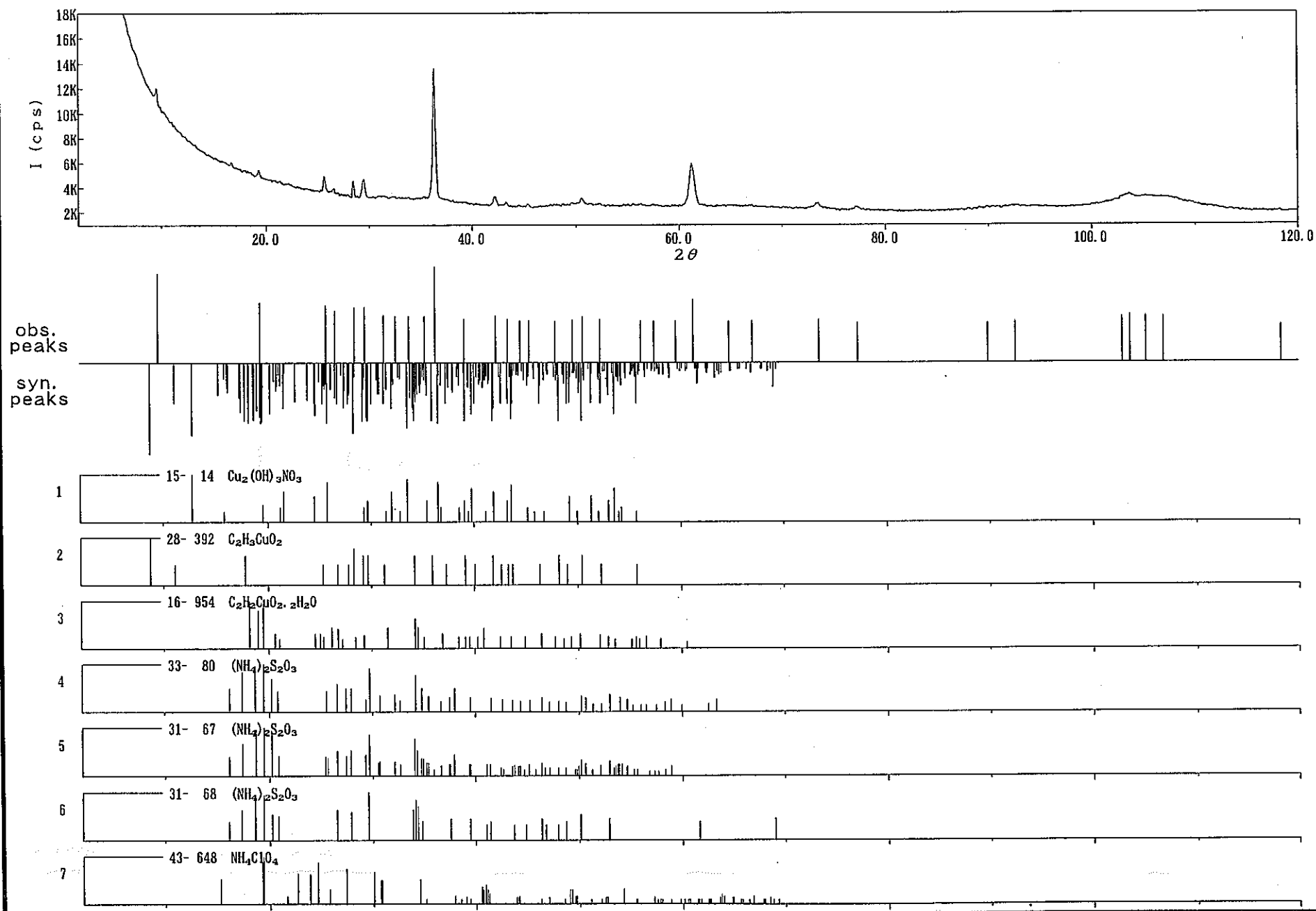
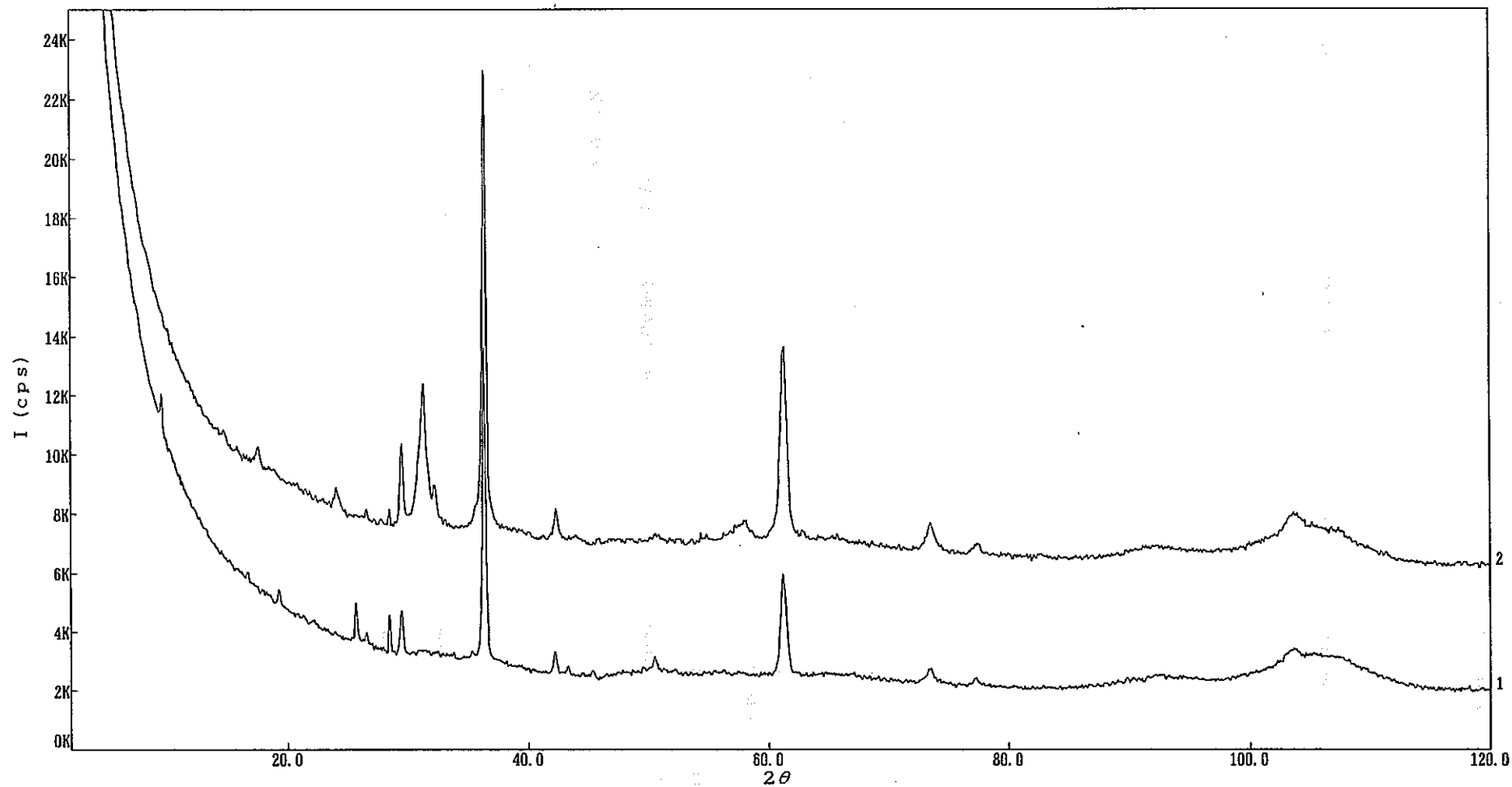


図 1 9-2(d) 粉末回折パターン定性分析照合図 (試料No. 3 600mV)



試料名 : No. 3 600mV

試料名	ファイル名	備考	試料名	ファイル名	備考
1 : No. 3 600mV	sho-m18/90819-3	[1]			
2 : No. 2 200mV	sho-m18/90819-2	[1]			

図 2 0 粉末回折パターンマルチプロット

3.3.3 SAMによる純銅の深さ方向分析

(1) 目的

純銅をベントナイト接触溶液中で分極試験した試料の酸化膜厚を、走査オージェ電子顕微鏡 (SAM) を用いて調査する。

(2) 試料

No.1 0 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr

No.2 200 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr

No.3 600 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr

計 3 点

(注) No.2 と No.3 は、チャージアップのため、測定不可能であった

(3) 試料調製および測定条件

試料調製 : 特になし

測定条件 : 使用装置 ; 走査オージェ電子顕微鏡 JAMP-7100

(日本電子製)

SAM

加速電圧 ; 5 kV

入射電流 ; 500 nA

試料傾斜 ; 0°

ビーム径 ; 50 μm

スパッタリング

イオン種 ; Ar⁺

加速電圧 ; 3 kV

エミッション ; 30 mV

スパッタリング速度 ; 約 100 Å/min. (SiO₂/Si板での実測値)

(4) 測定結果

試料 No.1 の表面および20分スパッタリング面の定性分析結果を図2 1-1および図2 1-2に、深さ方向分析結果を図2 2-1および図2 2-2に示す。なお、試料 No.2 と No.3については、装置内の高真空(1×10^{-7} Pa) に導入すると、表面皮膜にクラックが発生し、一部剥がれた。その皮膜は、SEM観察結果から明らかなように、膜厚が μm オーダー近くあり、SAMでの分析可能範囲を越していた。そこで、深さ方向分析は行わず、表面の定性分析のみ行おうとしたが、チャージアップの影響で、測定が行えなかった。

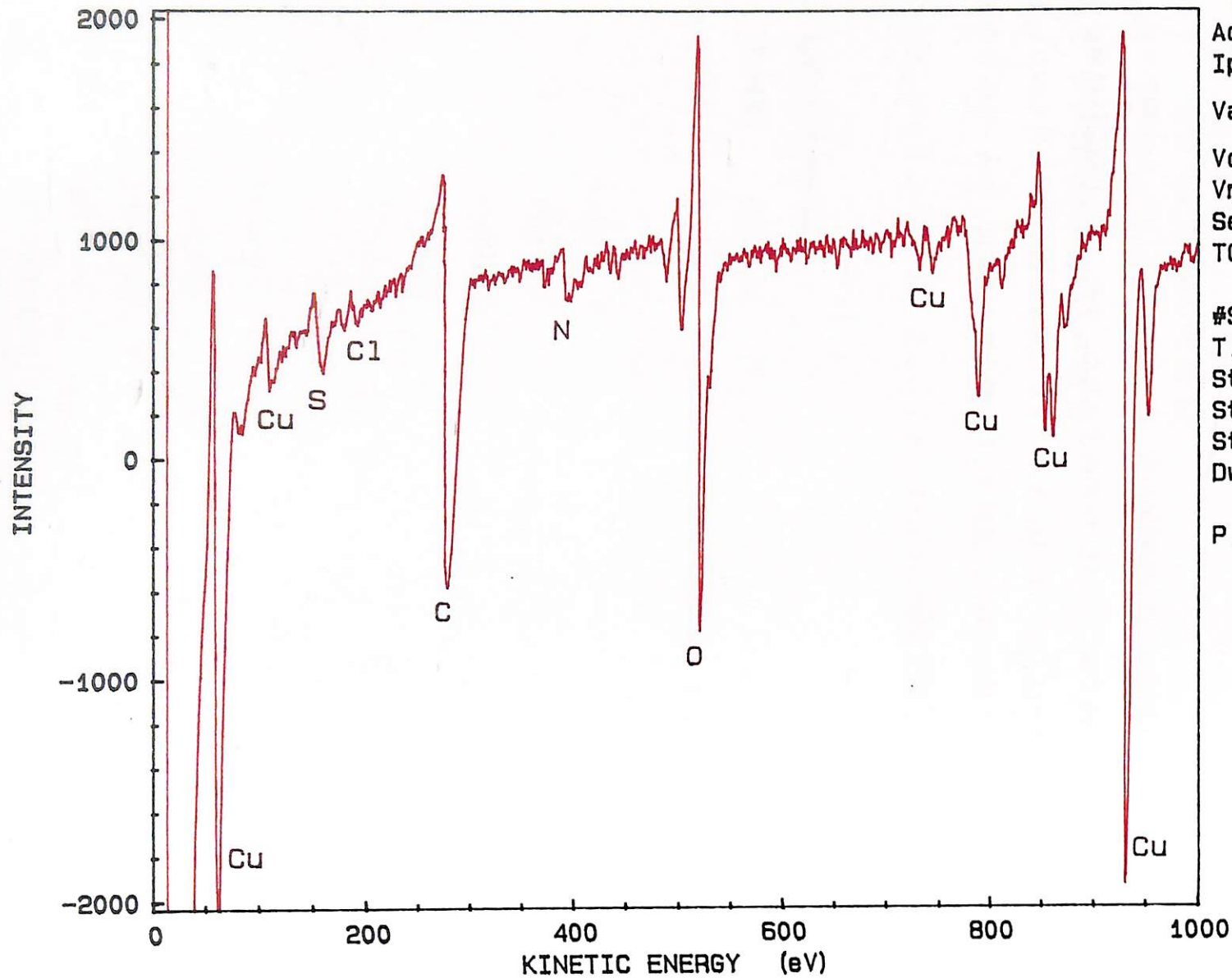
試料 No.1 の表面の定性分析結果から、C, N, O, S, Cl, Cuが検出され、20分スパッタリング面では、C, O, Cuが検出された。また、深さ方向分析結果から、表面から20秒の間では、C, O, N, Sが20秒以降より強く検出されており、20秒以降では、Cuが強く検出された。試料 No.1 の酸化膜の膜厚は、 $20\text{\AA}$ (SiO_2 での実測値) 以下であることが分かった。

No.1 CUB-0 surface

File : 90819A1S1.SSP

Date : 02-FEB-98

Time : 15:44:53



Acc.V	5.00	kV
Ip	5.08×10^{-7}	A
Vac.P	0.1×10^{-0}	Pa
Vcem	1.4	kV
Vmod	5	eVp-p
Sen	5.00	mV
TC	20	ms
#Sweeps	10	
T.Time	10.78	min
Start	0	eV
Stop	2000	eV
Step	1.0	eV
Dwell	32	ms
P.Dia	50	um

Operator :

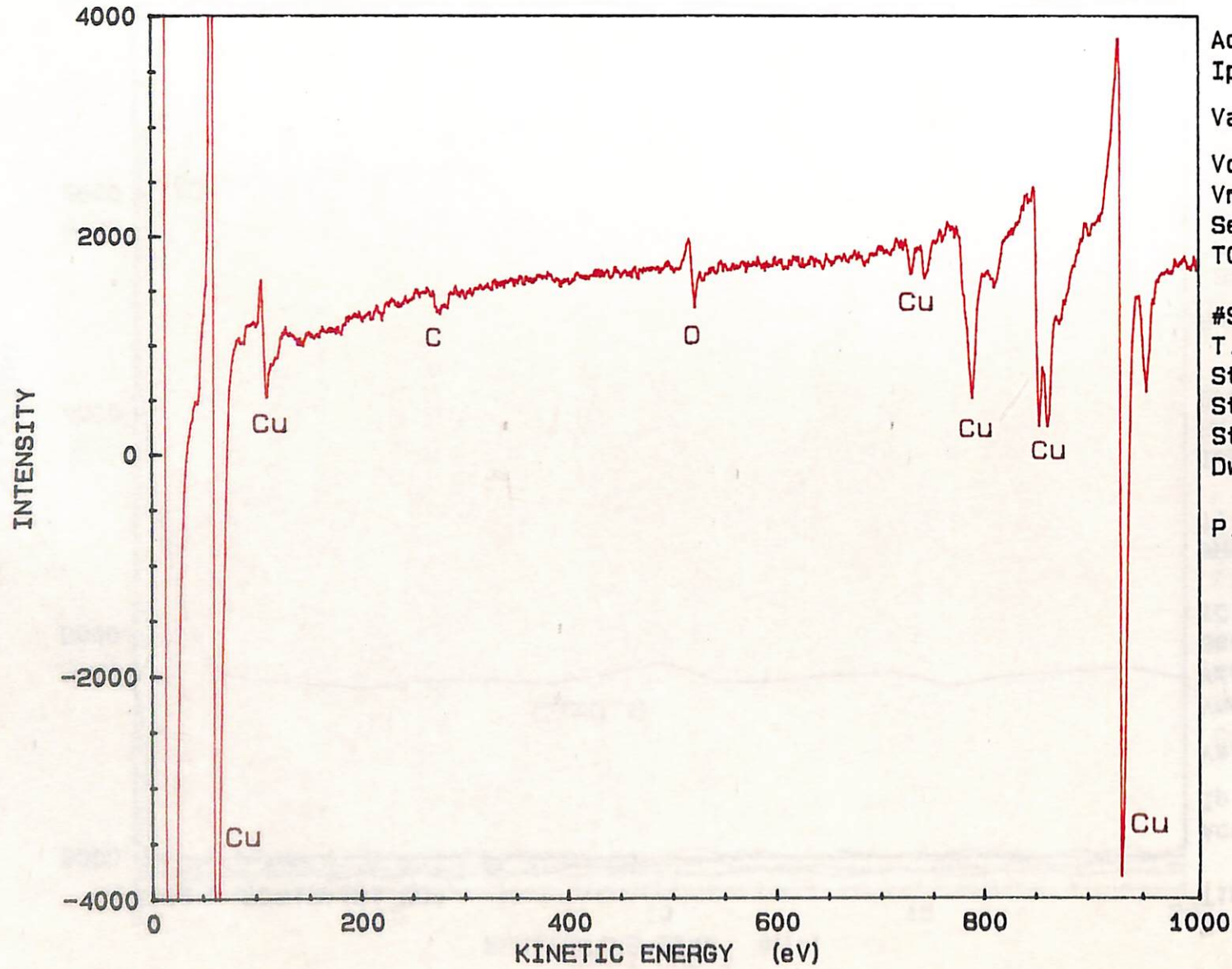
図2 1-1 No.1 0mV 表面の定性分析結果

No.1 CUB-0 20min.

File : 90819A1S2.SSP

Date : 02-FEB-98

Time : 17:59:47



Acc.V 5.00 kV

Ip 5.09×10^{-7} A

Vac.P 0.1×10^{-6} Pa

Vcem 1.4 kV

Vmod 5 eVp-p

Sen 5.00 mV

TC 20 ms

#Sweeps 10

T.Time 10.78 min

Start 0 eV

Stop 2000 eV

Step 1.0 eV

Dwell 32 ms

P.Dia 50 μ m

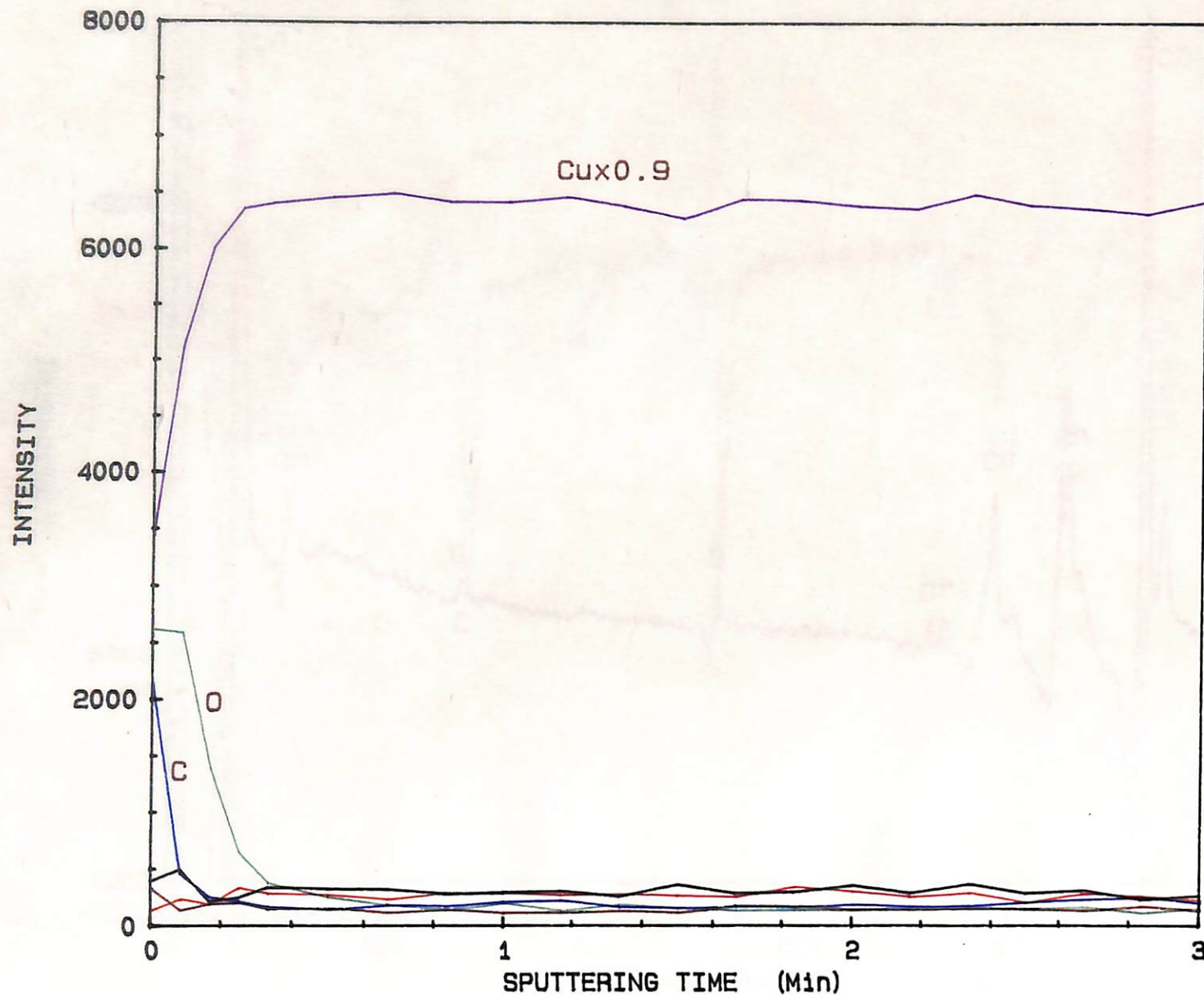
Operator :

No.1 CUB-0

File : 90819A1D1.SDP

Date : 02-FEB-98

Time : 16:12:59



Acc.V 5.00 kV
Ip 5.03×10^{-7} A
Vac.P 0.1×10^{-0} Pa
Vcem 1.4 kV
Vmod 5 eVp-p
Sen 5.00 mV
TC 100 ms

#Repeat 61
T.Time 104.30 min

Ion V 3.00 kV
RATE 100.0 Å/min
SPUT.T 3.00 min

Region	Line	Gain
SLVV	—	1.0
CLVV	—	1.0
CKLL	—	1.0
NKLL	—	1.0
OKLL	—	1.0
CuLMM	—	0.9

Operator :

図 2 2 -1 No.1 0mV 深さ方向分析結果 (0min.~3min.)

No.1 CUB-0

File : 90819A1D1.SDP

Date : 02-FEB-98

Time : 16:12:59

Acc.V 5.00 kV

Ip 5.03×10^{-7} A

Vac.P 0.1×10^{-0} Pa

Vcem 1.4 kV

Vmod 5 eVp-p

Sen 5.00 mV

TC 100 ms

#Repeat 61

T.Time 104.30 min

Ion V 3.00 kV

RATE 100.0 Å/min

SPUT.T 20.00 min

Region Line Gain

SLVV 1.0

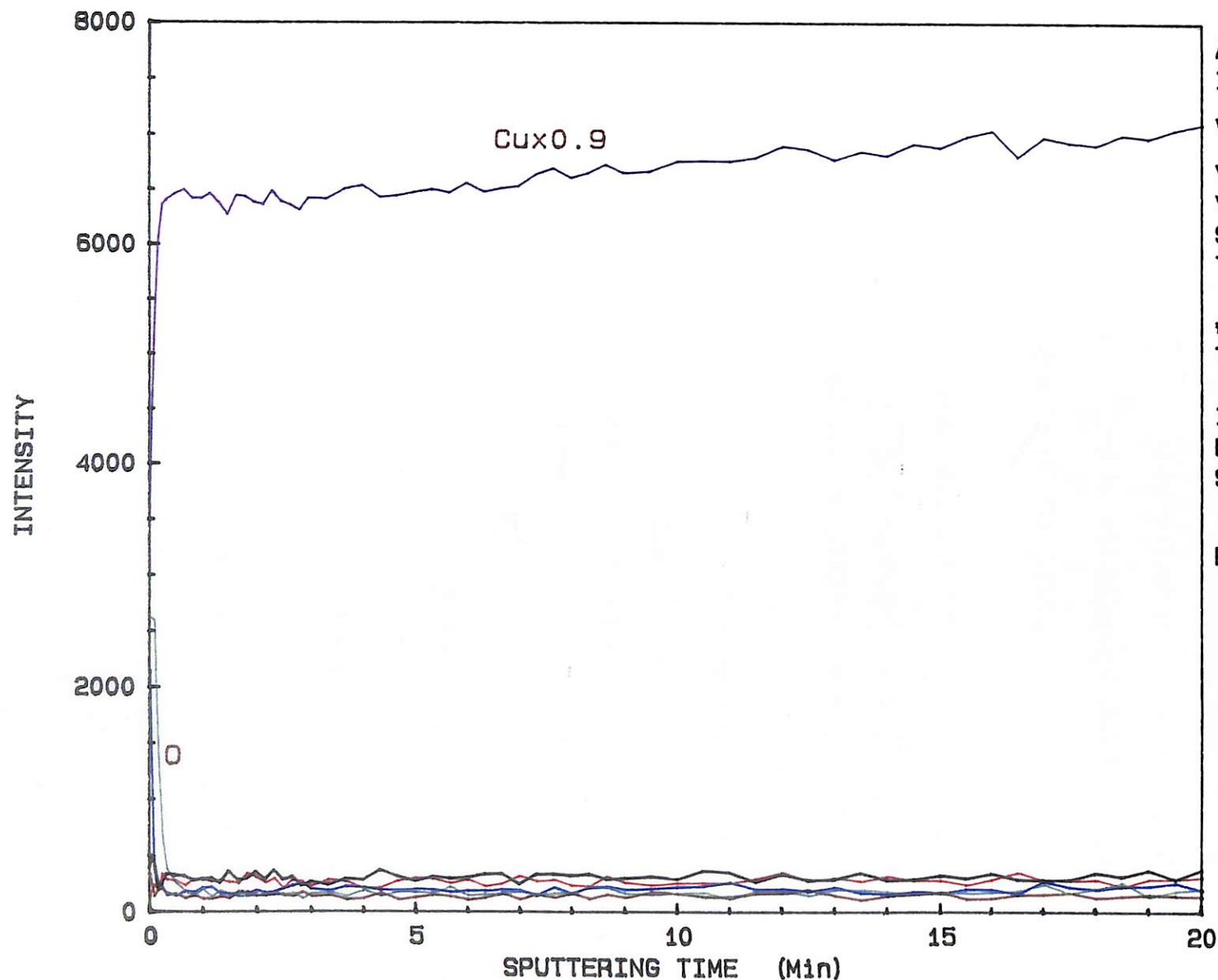
C1LVV 1.0

CKLL 1.0

NKLL 1.0

OKLL 1.0

CuLMM 0.9



Operator :

図 2 2-2 No.1 0mV 深さ方向分析結果 (0min.~20min.)

3.3.4 XPSによる純銅の化学状態分析

(1) 目的

純銅をベントナイト接触溶液中で分極試験した試料の表面およびスパッタリング面の銅の化学状態を、X線光電子分光法(XPS)を用いて調査する。

(2) 試料

No.1 0 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr

No.2 200 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr

No.3 600 mV (vs Ag/AgCl) × 24 hr

計 3 点

(注) No.1については、深さ方向分析を、表面(L1)、20sec.スパッタリング面(L2)、40sec.スパッタリング面(L3)の3単位について行い、No.2、No.3については、表面(A)、剥離した皮膜部(B)および剥離後の基板面(C)について行った。

(3) 試料調製および測定条件

試料調製 : 特になし

測定条件 : 使用装置 ; X線光電子分光装置 ESCALAB220i-XL(VGサイエンスファクトリー社)

XPS

励起源 ; monochromated-AlK α

管電圧 ; 10 kV

管電流 ; 15 mA

スパッタリング

スパッタリング速度 ; 50 Å/min. (SiO₂/Si板での実測値)

(4) 測定結果

<定性分析結果>

各試料表面の定性分析スペクトル（ワイドスキャンスペクトル）を、図2 3-1、図2 3-2および図2 3-3に示す。

No.1では、C, N, O, Cu が検出された。

No.2では、全ての部位で共通して、C, O, Cuが検出された。これら以外に、Nが表面（A）と剥離後の基板面（C）で、Clが表面（A）と剥離した皮膜部（B）で検出された。

No.3では、全ての部位で共通して、C, O, Cl, Cuが検出された。これら以外に、NとSが表面（A）と剥離後の基板面（C）で検出された。

<半定量分析結果>

各試料の半定量分析結果を、表8-1、表8-2および表8-3に示す。このうち、表8-1は No.1 の深さ方向分析結果で、表8-2および表8-3は No.2 およびNo.3の各部位の測定結果である。深さ方向分析結果である表8-1に基づき、図2 4にプロファイルを示した。

これらの組成は、各元素のピーク面積強度に装置の感度補正係数を乗じてトータルが100となるように規格化した半定量値であり、有効桁数としては、2桁以下である。

<状態分析結果>

状態分析は、C1s, N1s, O1s, S2p, Cl2p, Cu2p_{3/2}, CuLMM のピークについて行った。

No.1について行った深さ方向の分析結果は、各元素の光電子スペクトルを深さ方向に多重プロットしたもの（マルチプロット）で、深さはスパッタリングレベル（L1～L3）で表されている。ここでの測定深さについては、走査型オージェ電子顕微鏡（SAM）の深さ方向分析結果を参考にした。具体的には、No.1において、表面（以後L1）と20 sec. スパッタリング面（以後L2）と40sec. スパッタリング面（以後L3）の3準位について深さ方向分析を行った。

No.2とNo.3についての測定は、表面（以後A），剥離した皮膜部（以後B），剥離後

表 8-1 No.1(0mV)の半定量分析値*(深さ方向)

Level	Sputtering time(sec.)	C	N	O	S	Cl	Cu
L1	0	41	2	30	-	-	27
L2	20	8	-	3	-	-	89
L3	40	6	-	1	-	-	93

*この値は、各元素のピーク面積強度に装置の感度補正係数を乗じ、トータルが 100 となるように規格化した半定量値であり、有効桁数としては 2 桁以下である。

**-,検出限界以下。

表 8-2 200mV の半定量分析値*(部位別)

Position	C	N	O	S	Cl	Cu
A	25	-	59	-	-	16
B	39	-	39	-	2	20
C	20	2	23	-	6	49

*この値は、各元素のピーク面積強度に装置の感度補正係数を乗じ、トータルが 100 となるように規格化した半定量値であり、有効桁数としては 2 桁以下である。

**検出限界以下。

表 8-3 600mV の半定量分析値*(部位別)

Position	C	N	O	S	Cl	Cu
A	21	-	49	7	1	22
B	40	-	32	-	4	24
C	18	1	33	5	6	37

*この値は、各元素のピーク面積強度に装置の感度補正係数を乗じ、トータルが 100 となるように規格化した半定量値であり、有効桁数としては 2 桁以下である。

**検出限界以下。

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

wide_1a C:\C_DATA\H9\90819\NO1A\WIDE_1A.DTS
CAE = 100eV STEP = 1 eV SCANS = 5 TIME = 10m 0.50s
Al K-alpha Large Area XL
0mv surface

PM 04-02-1998

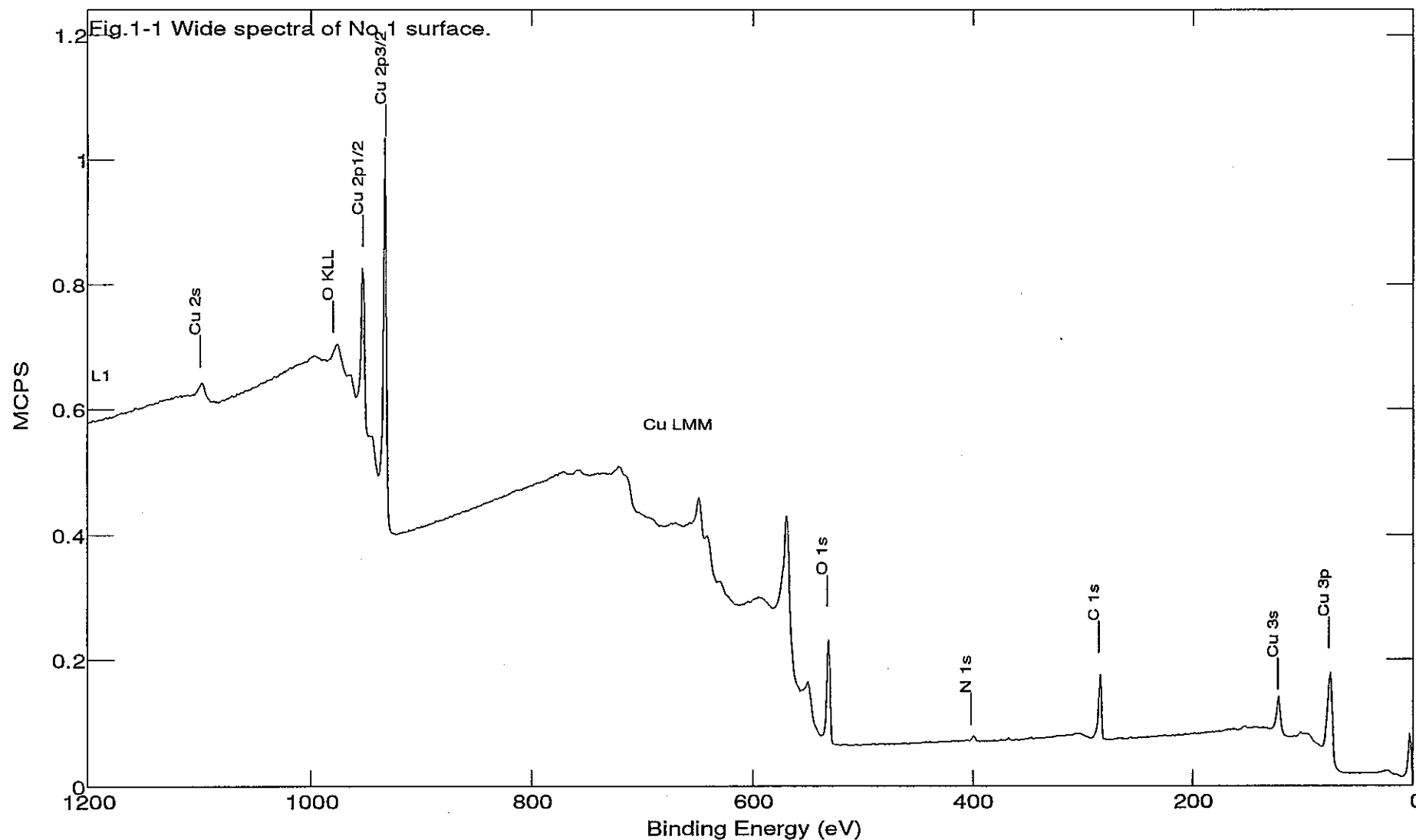
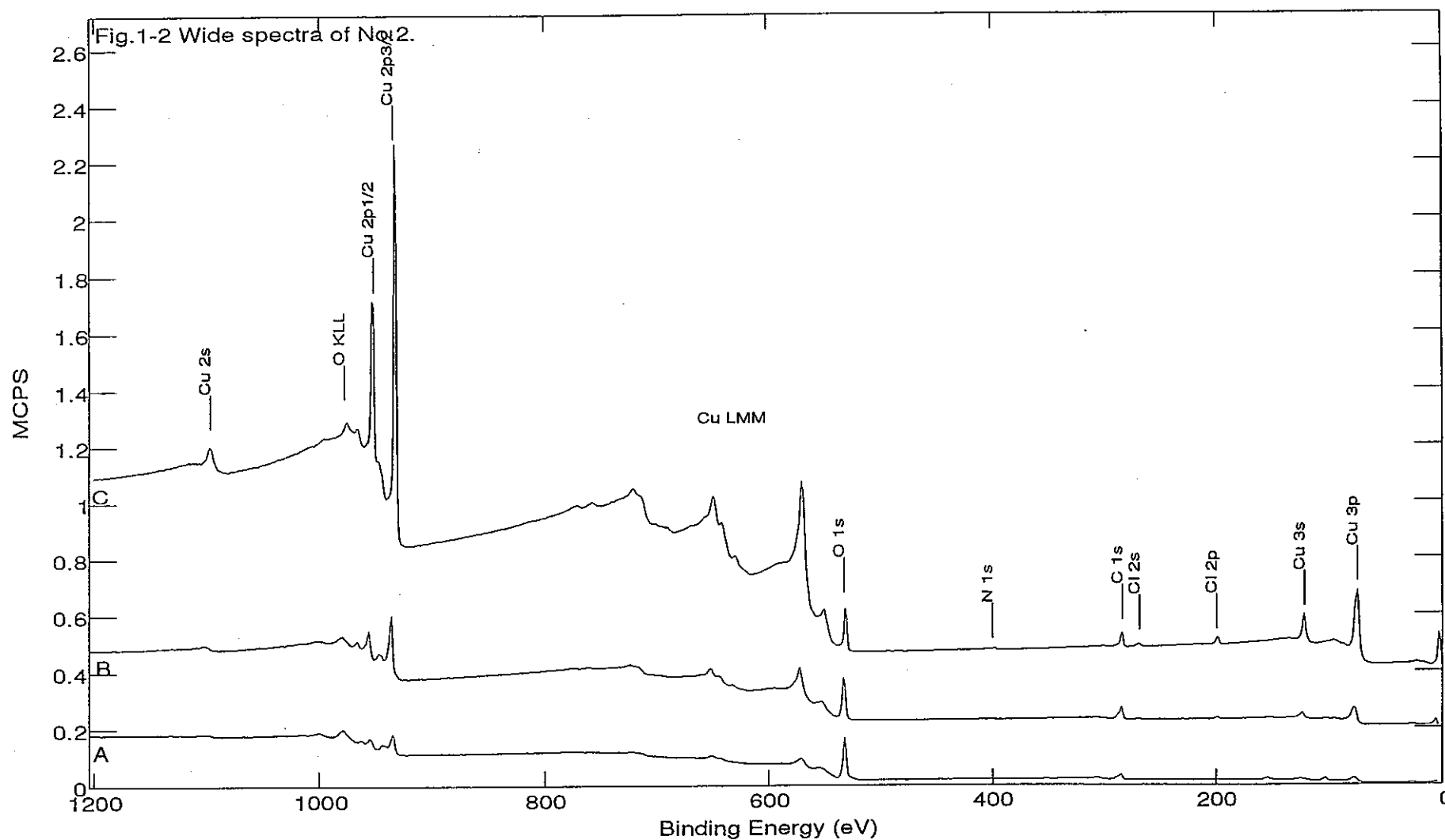


図 2 3 -1 試料No.1表面の定性分析スペクトル

XPS wide_2a C:\C_DATA\H9\90819\NO2\WIDE_2A.DTS
 ANALYSER CAE = 100eV STEP = 1 eV SCANS = 5 TIME = 10m 0.50s
 SOURCE Al K-alpha Large Area XL
 LABEL 200mv surface

AM 05-02-1998



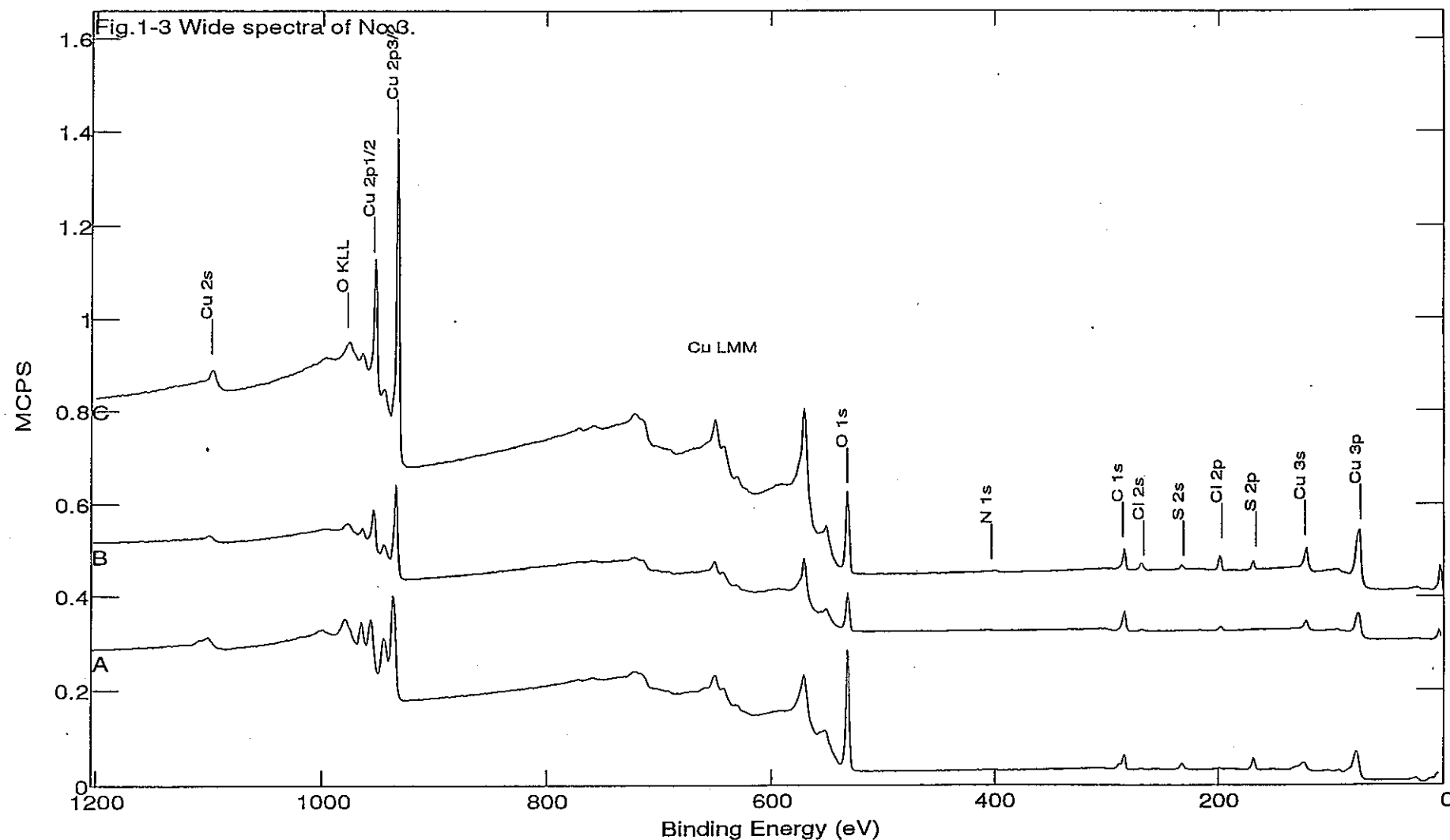
C:\C_DATA\H9\90819\NO2\WIDE 2B.DTS C:\C_DATA\H9\90819\NO2\WIDE 2C.DTS

図 2 3-2 試料No. 2表面の定性分析スペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

wide_3a C:\C_DATA\H9\90819\NO3\WIDE_3A.DTS
CAE = 100eV STEP = 1 eV SCANS = 5 TIME = 10m 0.50s
Al K-alpha Large Area XL
200mv surface

PM 05-02-1998



C:\C_DATA\H9\90819\NO3\WIDE_3B.DTS C:\C_DATA\H9\90819\NO3\WIDE_3C.DTS

図 2 3-3 試料No. 3表面の定性分析スペクトル

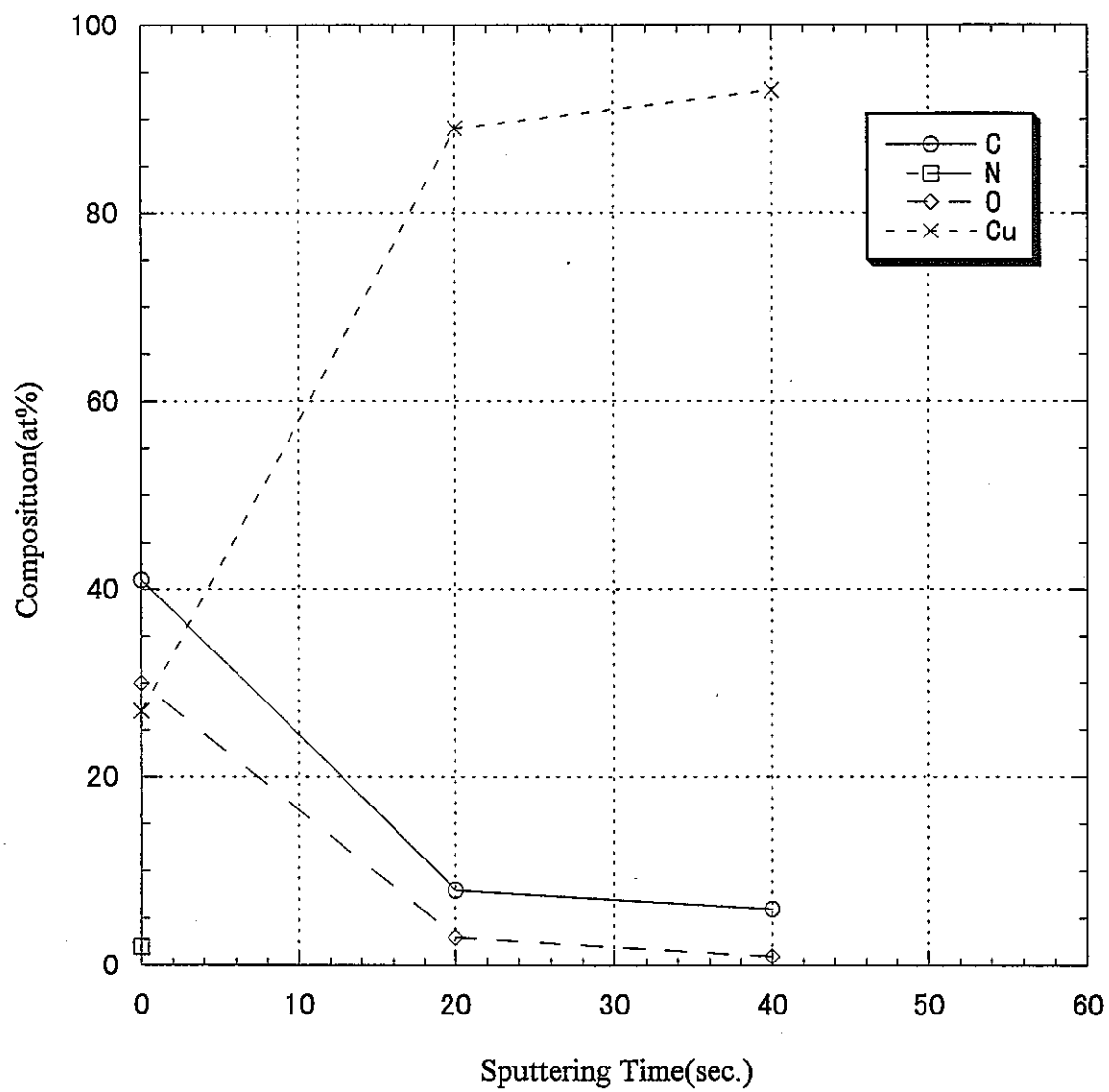


図 2 4 試料No.1スパッタリング深さプロファイル

の基板面（以後C）の3箇所の部位について行った。

① C

C1sスペクトルを図2 5-1、図2 5-2および図2 5-3に示す。図中のラベルに対応した、可能性のある化学状態を表9に示す。ここでCuCO₃については、文献等でピーク位置が示されていないため、不明である。

No.1のL1では、C1sピークが、285 ～ 288 eV 付近に複数ピークを含んだブロードなピークとして検出された。ここではラベル①の C-C, C-H 結合のピークが最も強く、次いでラベル②の C-N, C-O 結合のピークが検出された。ラベル③は C=O結合に起因するピークが最も弱く検出された。No.1 のL2とL3では、C1sピークが、285 ～ 286 eV 付近に検出された。ここでは、ラベル①の C-C, C-H 結合のピークが最も強く、次いでラベル②の C-N, C-O 結合のピークが検出された。

No.2では、C1sピークが、285 ～ 290 eV 付近に複数ピークを含んだブロードなピークとして検出されている。ここでは、ラベル①の C-C, C-H 結合のピークが（A）と（C）では最も強く検出され、ラベル②の C-N, C-O 結合のピークは、（B）で最も強く検出された。ラベル③は C=O結合に起因するピークが弱く検出された。C(=O)-O 結合に起因するラベル④は、（A）と（B）で最も弱い強度で検出された。

No.3では、C1sピークが、285 ～ 290 eV 付近に複数ピークを含んだブロードなピークとして検出されている。ここでは、全ての部位でラベル①の C-C, C-H 結合のピークが最も強く、次いでラベル②の C-N, C-O 結合のピークが検出された。ラベル③は C=O結合に起因するピークが①②に比べ弱く検出された。C(=O)-O 結合に起因するラベル④は、（A）と（B）で検出された。

② N

N1sスペクトルを図2 6-1、図2 6-2および図2 6-3に示す。図中のラベルに対応した、可能性のある化学状態を表10に示す。

No.1のL1では、N1sピークが、398 eV付近に検出された。このラベル①の化学状態としては C-N結合が考えられる。No.1のL2とL3では、Nは検出されなかった。

No.2では、（C）でのみN1sピークが、398 eV付近に検出された。このラベル①の化学状態としては C-N結合が考えられる。

No.3では、(C)でのみN1sピークが、398 eV付近に検出された。このラベル①の化学状態としては C-N結合が考えられる。

③ O

O1sスペクトルを図2 7-1、図2 7-2および図2 7-3に示す。図中のラベルに対応した、可能性のある化学状態を表1 1に示す。ここでCuCO₃については、文献等でピーク位置が示されていないため、不明である。

No.1では、O1sピークが、530 eV付近と532 eV付近に検出された。ここではすべてのレベルでラベル①が最も強く、次いでラベル②が検出された。それぞれの化学状態を他の元素の状態分析結果を考慮して考えると、ラベル①はCu₂O、ラベル②はC=O 結合、C-O 結合、O-H 結合が挙げられる。

No.2では、O1sピークが、530 eV付近と532 eV付近に検出された。(A)では、ラベル①とラベル②がほぼ等しい強度で検出された。それぞれの化学状態を他の元素の状態分析結果を考慮して考えると、ラベル①はCu₂OとCuO が、ラベル②は CuCO₃、Cu(OH)₂、C=O 結合、C-O 結合、O-H 結合が挙げられる。(B)では、主としてラベル②が検出された。このラベル②の化学状態を他の元素の状態分析結果を考慮して考えると、C=O 結合、C-O 結合、O-H 結合が挙げられる。ここで、文献値ではラベル①のピーク位置と一致するCu₂OとCuO がCuの状態分析結果と一致しないため、その存在を断定できない。

(C)では、ラベル①が強く検出され、ラベル②は弱く検出された。それぞれの化学状態を他の元素の状態分析結果を考慮して考えると、ラベル①はCu₂OとCuO が、ラベル②は CuCO₃、Cu(OH)₂、C=O 結合、C-O 結合、O-H 結合が挙げられる。

No.3では、O1sピークが、530 eV付近と532 eV付近に検出された。(A)では、ラベル②が強く、ラベル①が非常に弱い強度で検出された。それぞれの化学状態を他の元素の状態分析結果を考慮して考えると、ラベル①はCuO が、ラベル②はCuCO₃、Cu(OH)₂、C=O 結合、C-O 結合、O-H 結合が挙げられる。(B)では、ラベル②が強く、ラベル①が弱い強度で検出された。それぞれの化学状態を他の元素の状態 分析結果を考慮して考えると、ラベル②は CuCO₃、Cu(OH)₂、C=O結合、C-O 結合、O-H 結合が挙げられる。ここで、文献値ではラベル①のピーク位置と一致するCu₂OとCuO がCuの状態分析結果と一致しないため、その存在を断定できない。(C)では、ラベル①とラベル②がほぼ等しい強度で検出された。それぞれの化学状態を他の元素の状態分析結果を考慮して考え

ると、ラベル①は Cu_2O と CuO が、ラベル②は CuCO_3 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 結合、 $\text{C}-\text{O}$ 結合、 $\text{O}-\text{H}$ 結合が挙げられる。

④ S

S 2pスペクトルを図 2 8-1、図 2 8-2および図 2 8-3に示す。図中のラベルに対応した、可能性のある化学状態を表 1 2 に示す。

No.1では、Sは検出されなかった。

No.2では、Sは検出されなかった。

No.3では、(A)と(C)でのみS 2pピークが、169 eV付近に検出された。このラベル①の化学状態としては、 CuSO_4 が考えられる。

⑤ Cl

Cl 2pスペクトルを図 2 9-1、図 2 9-2および図 2 9-3に示す。Cl 2pピークは、199 eV 付近にCl 2p_{3/2}、200 eV付近にCl 2p_{1/2} の2つのピークで形成されており、状態分析にはピーク強度が強い Cl 2p_{3/2}を用いた。以下、Cl 2p_{3/2}ピーク位置について述べる。図中のラベルに対応した、可能性のある化学状態を表 1 3 に示す。

No.1では、Clは検出されなかった。

No.2では、(B)と(C)でのみ、Cl 2p_{3/2} ピークが199 eV付近に検出された。このラベル①の化学状態としては、 CuCl_2 が考えられる。

No.3では、全ての測定部位で、Cl 2p_{3/2} ピークが199 eV付近に検出された。このラベル①の化学状態としては、 CuCl_2 が考えられる。

⑥ Cu

Cu 2p_{3/2} スペクトルを図 3 0-1、図 3 0-2および図 3 0-3に示す。また、Cuの場合はオージェピーク(Cu LMMピーク)のピーク位置を合わせて解析する必要があるために、Cu LMM スペクトルを図 3 1-1、図 3 1-2および図 3 1-3に示す。図中のラベルに対応した、可能性のある化学状態を表 1 4 に示す。ここで、Cu 2p_{3/2} ピークにおけるラベル③と Cu LMMピークにおけるラベル③については、文献等に対応するピーク位置の記載がなく、特定できなかった。

No.1のL1では、Cu 2p_{3/2} に起因するピークが、932 eVと935 eV付近に、Cu LMM に起因

するピークが 568 eV と 570 eV 付近に検出された。これら 2 種類のピークを合わせて検討すると、No. 1 の L1 に存在する可能性のある化学状態としては、主として Metal-Cu と Cu_2O が挙げられ、僅かに CuO , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が存在すると考えられる。No. 1 の L2 と L3 では、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ に起因するピークが、932 eV 付近に、CuLMM に起因するピークが 568 eV 付近に検出された。これら 2 種類のピークを合わせて検討すると、No. 1 の L2 と L3 に存在する可能性のある化学状態としては、主として Metal-Cu が挙げられ、僅かに Cu_2O が存在すると考えられる。

No. 2 の (A) では、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ に起因するピークが、934 eV と 936 eV 付近に、CuLMM に起因するピークが 570 eV 付近に検出された。これら 2 種類のピークを合わせて検討すると、No. 2 の (A) に存在する可能性のある化学状態としては、主として CuO , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が挙げられ、僅かに Cu_2O が存在すると考えられる。No. 2 の (B) では、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ に起因するピークが、936 eV 付近に、CuLMM に起因するピークが 572 eV 付近に検出された。これら 2 種類のピーク位置については、文献等に対応するピーク位置の記載がなく、特定できなかった。しかし、Cl の状態分析結果より、 CuCl_2 が存在している可能性は高い。No. 2 の (C) では、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ に起因するピークが、932 eV と 934 eV 付近に、CuLMM に起因するピークが 568 eV と 570 eV 付近に検出された。これら 2 種類のピークを合わせて検討すると、No. 2 の (C) に存在する可能性のある化学状態としては、主として Cu_2O , CuCl_2 , Metal-Cu が挙げられ、僅かに CuO , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が存在すると考えられる。

No. 3 の (A) では、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ に起因するピークが、934 eV と 936 eV 付近に、CuLMM に起因するピークが 570 eV と 572 eV 付近に検出された。これら 2 種類のピークを合わせて検討すると、No. 3 の (A) に存在する可能性のある化学状態としては、 CuO , CuSO_4 , CuCl_2 , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が挙げられる。No. 3 の (B) では、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ に起因するピークが、934 eV と 936 eV 付近に、CuLMM に起因するピークが 570 eV と 572 eV 付近に検出された。これら 2 種類のピークを合わせて検討すると、No. 3 の (B) に存在する可能性のある化学状態としては、 CuCl_2 , CuO , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が挙げられる。No. 3 の (C) では、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ に起因するピークが、932 eV と 934 eV 付近に、CuLMM に起因するピークが 568 eV と 570 eV 付近に検出された。これら 2 種類のピークを合わせて検討すると、No. 3 の (C) に存在する可能性のある化学状態としては、主として Cu_2O , CuCl_2 , CuSO_4 , Metal-Cu が挙げられ、僅かに CuO , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が存在すると考えられる。

表 9 可能性のある C の化学状態とピーク位置の文献値¹⁾

化学状態	C-C,C-H	C-N,C-O	C=O	C(=O)-O
ピーク位置(eV)	285.0	286	288	290
対応するラベル	①	②	③	④

表 10 可能性のある N の化学状態とピーク位置の文献値¹⁾

化学状態	C-N
ピーク位置(eV)	398
対応するラベル	①

表 11 可能性のある O の化学状態とピーク位置の文献値¹⁾

化学状態	CuO	Cu ₂ O	Cu(OH) ₂	CuCO ₃	C=O	C-O	O-H
ピーク位置(eV)	529.6	530.3	531.2	531.5	532	532	532
対応するラベル	①	①	②	②	②	②	②

表 12 可能性のある S の化学状態とピーク位置の文献値¹⁾

化学状態	CuSO ₄
ピーク位置(eV)	168.8
対応するラベル	①

表 13 可能性のある Cl の化学状態とピーク位置の文献値¹⁾

化学状態	CuCl ₂
ピーク位置(eV)	199.2~200.0
対応するラベル	①

表 14 可能性のある Cu の化学状態とピーク位置の文献値¹⁾

化学状態	Cu ₂ O	Cu	CuO	CuCl ₂	CuSO ₄	CuCO ₃	Cu(OH) ₂
Cu2p3/2 ピーク位置(eV)	932.5	932.6~ 932.7	933.6~ 933.7	934.4~ 935.6	934.9~ 935.5	935.0	935.1
対応するラベル	①	①	②	②	②	②	②
CuLMM ピーク位置(eV)	569.4~ 570.4	567.9~ 568.0	568.5	571.3	571.0	570.4	570.5
対応するラベル	②	①	①	②	②	②	②

参考文献

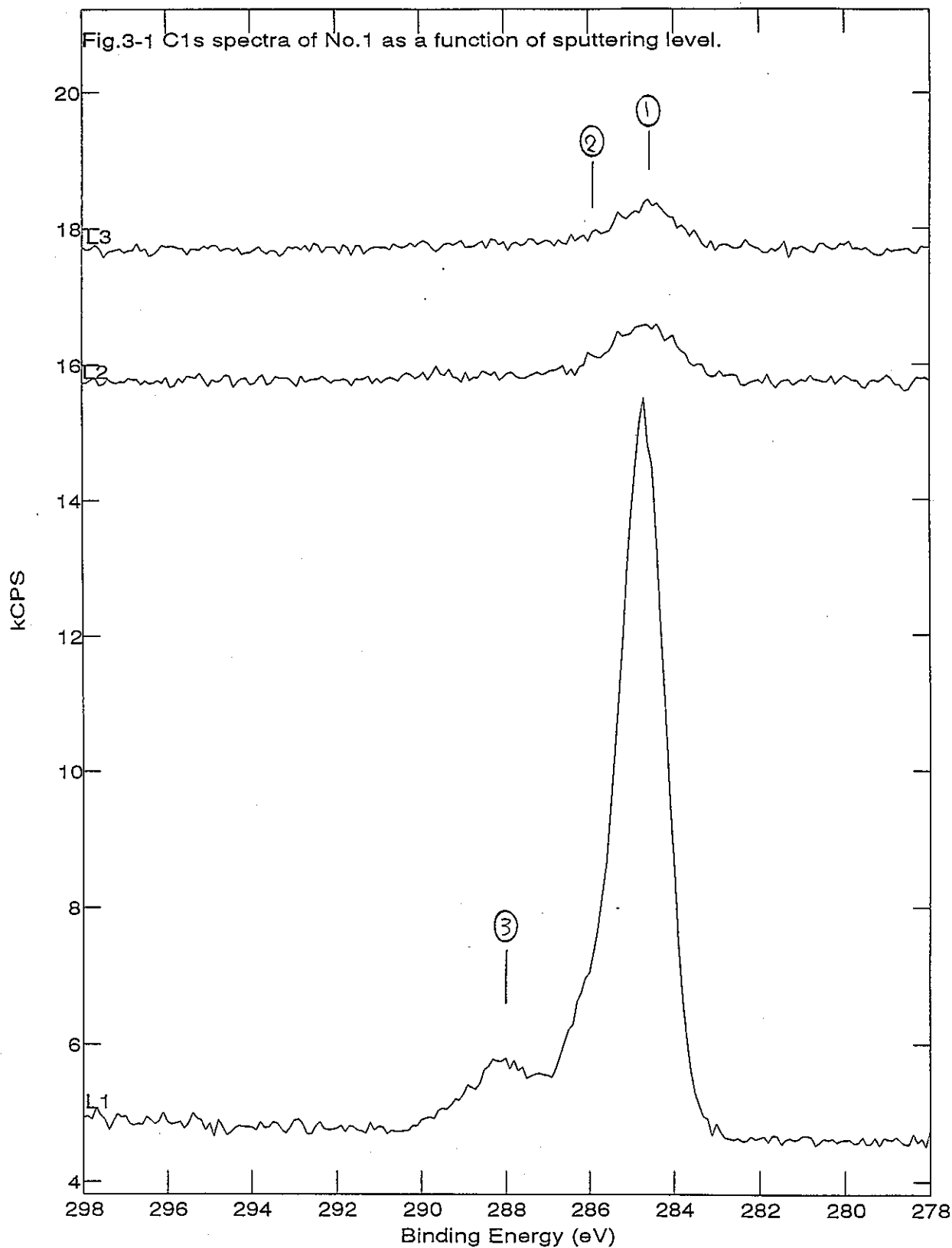
1) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy; Perkin-Elmer Co. (1992)

2) High resolution XPS of organic polymers, John Wiley & Sons (1992)

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

c1s_1a C:\...NO1A\C1S_1A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV
Al K-alpha Large Area XL
0mv surface

PM 04-02-1998
TIME = 4m 11.00s
SCANS = 10



C:\C_DATA\H9\90819\NO1B\C1S_1B\3.DTS
C:\C DATA\H9\90819\NO1B\C1S_1B\2.DTS

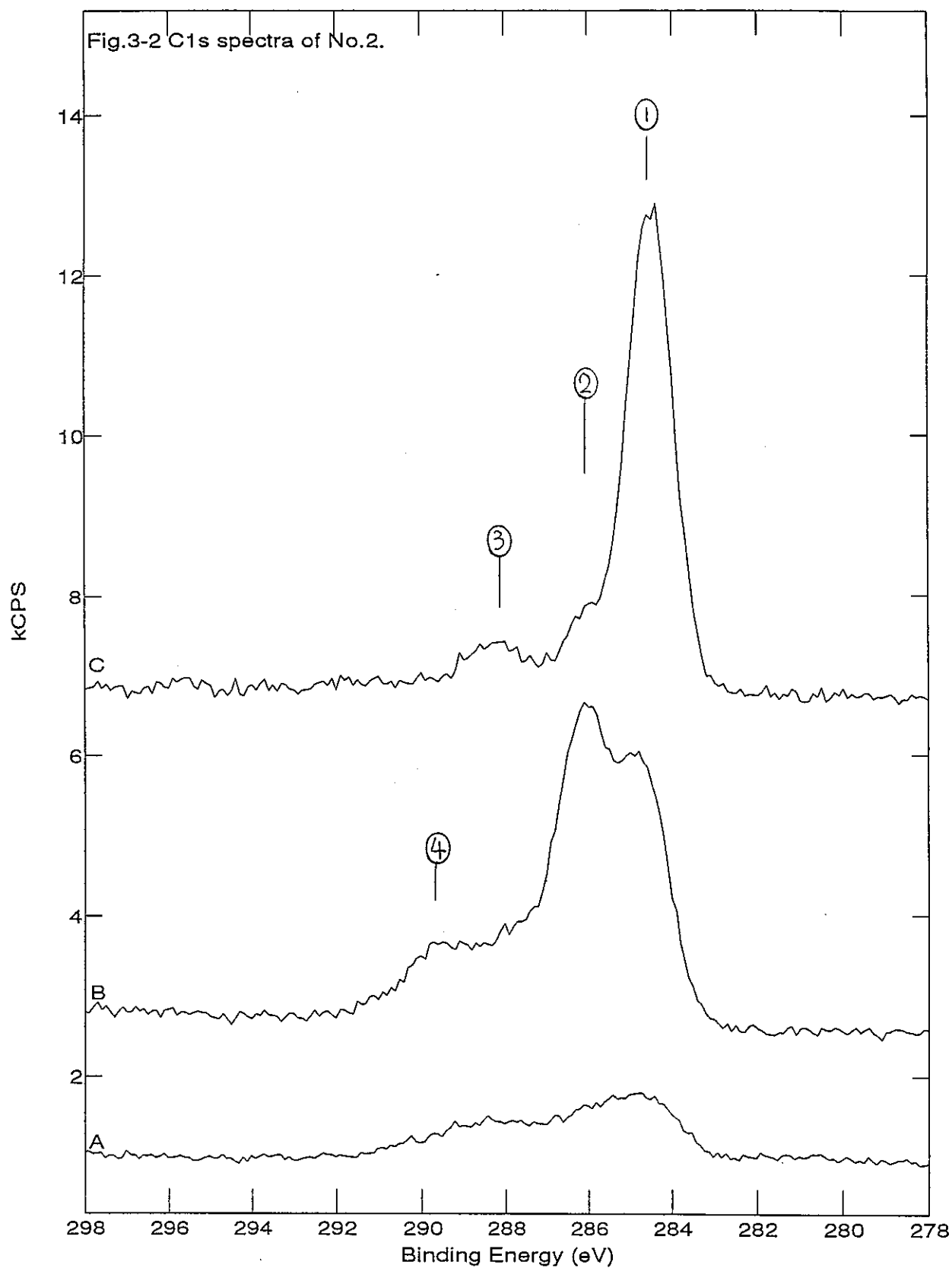
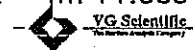
図2 5-1 試料No.1のC1sスペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

c1s_2a C:\...9\NO2\C1S_2A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV SCANS = 10
Al K-alpha Large Area XL
200mv surface

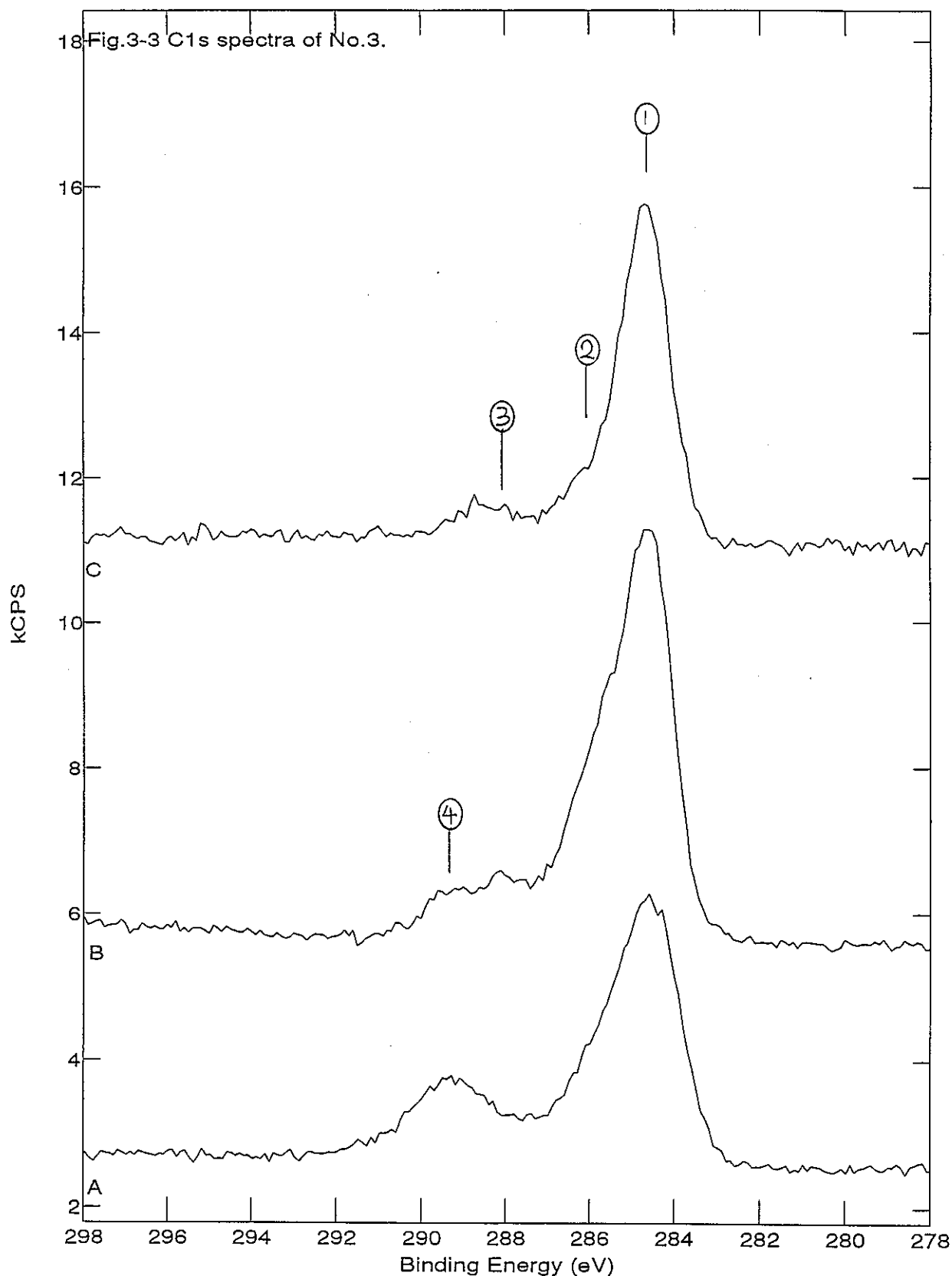
AM 05-02-1998

TIME = 4m 11.00s



C:\C DATA\H9\90819\NO2\C1S 2B.DTS C:\C DATA\H9\90819\NO2\C1S 2C.DTS

図2 5-2 試料No.2のC1sスペクトル



C:\C DATA\H9\90819\NO3\C1S 3B.DTS C:\C DATA\H9\90819\NO3\C1S 3C.DTS

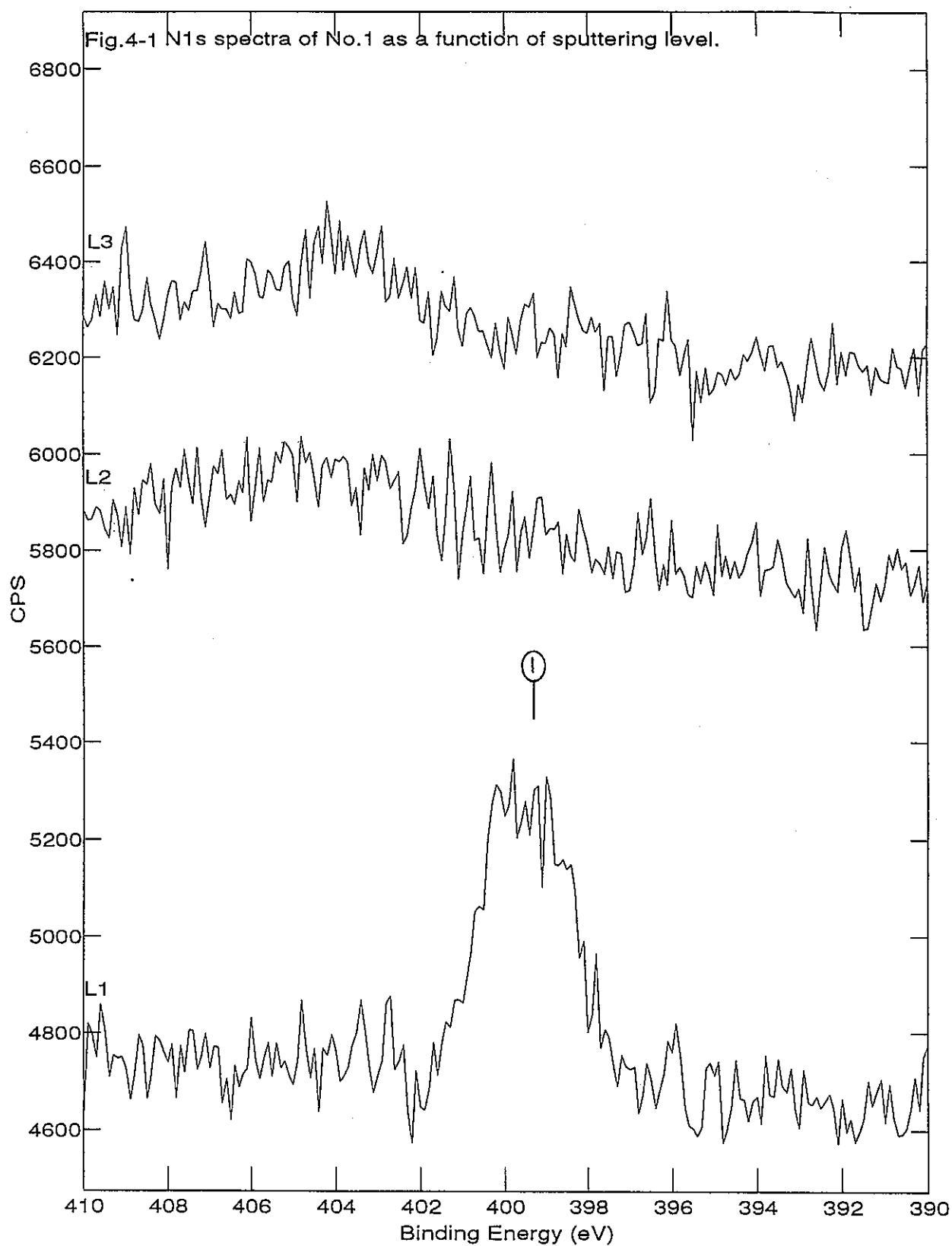
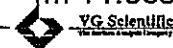
図2 5-3 試料No.3のC1sスペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

n1s_1a C:\...NO1AN1S_1A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV SCANS = 10
Al K-alpha Large Area XL
0mv surface

PM 04-02-1998

TIME = 4m 11.00s

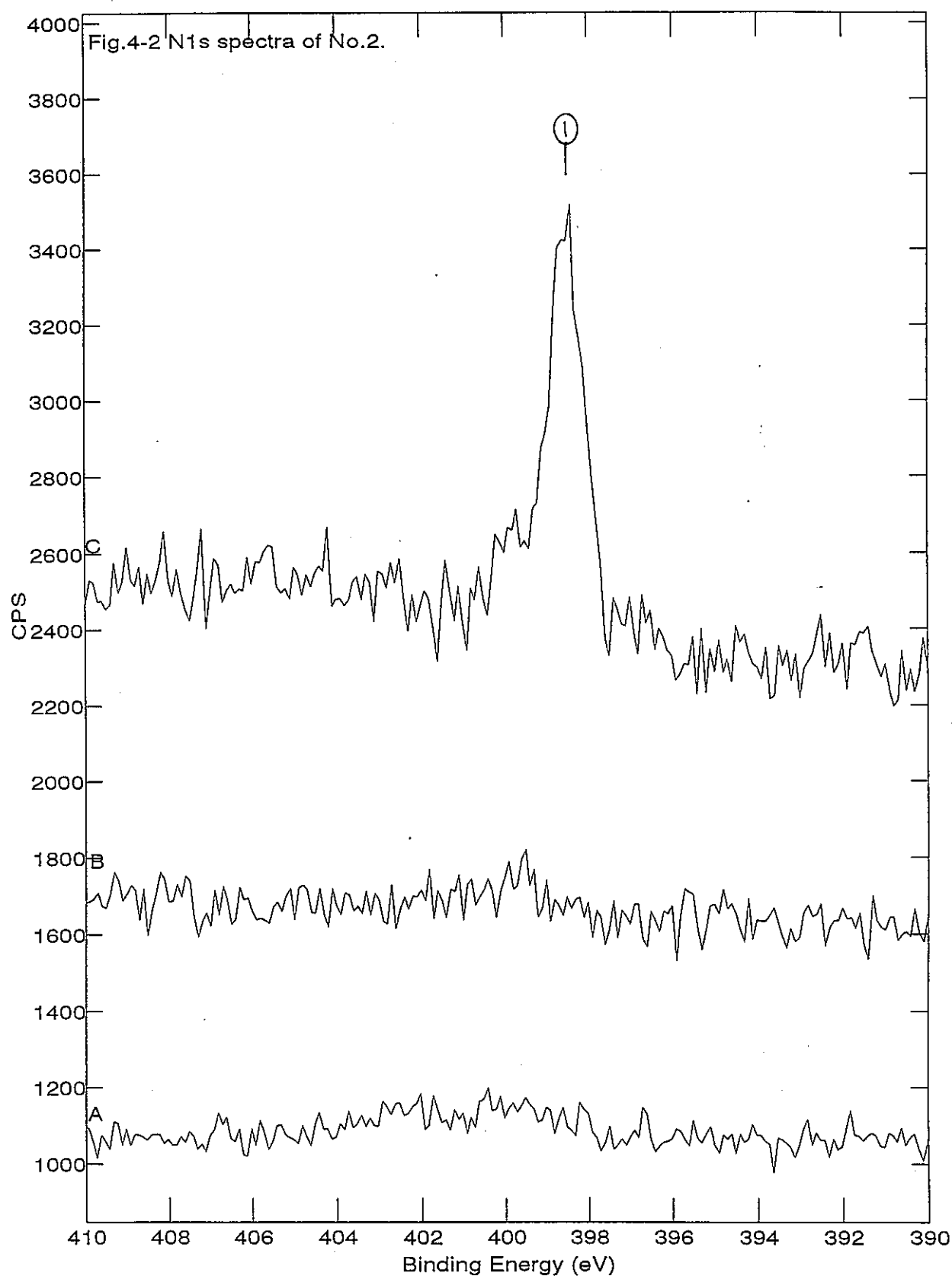


C:\C_DATA\H9\90819\NO1B\N1S_1B\3.DTS

C:\C_DATA\H9\90819\NO1B\N1S_1B\2.DTS

図2 6-1 試料No.1のN1sスペクトル

XPS	n1s_2a	C:\...\NO2\N1S_2A.DTS	AM 05-02-1998
ANALYSER	CAE = 20eV	STEP = 100 meV	SCANS = 10
SOURCE	Al K-alpha	Large Area XL	TIME = 4m 11.00s
LABEL	200mv surface		VG Scientific



C:\C DATA\H9\90819\NO2\N1S 2B.DTS C:\C DATA\H9\90819\NO2\N1S 2C.DTS

図2 6-2 試料No.2のN1sスペクトル

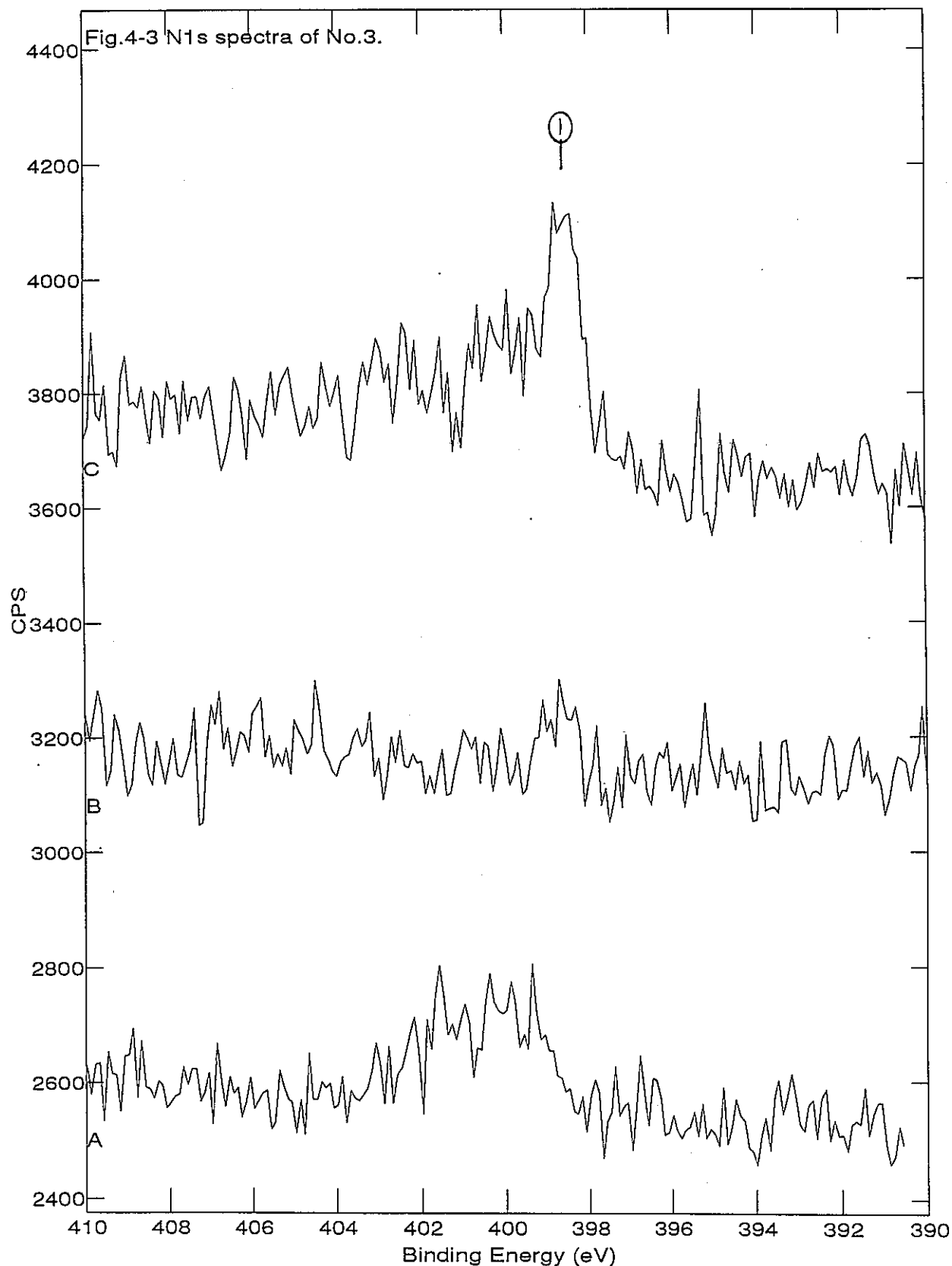
XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

n1s_3a C:\...\NO3\N1S_3A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV
Al K-alpha Large Area XL
200mv surface

PM 05-02-1998

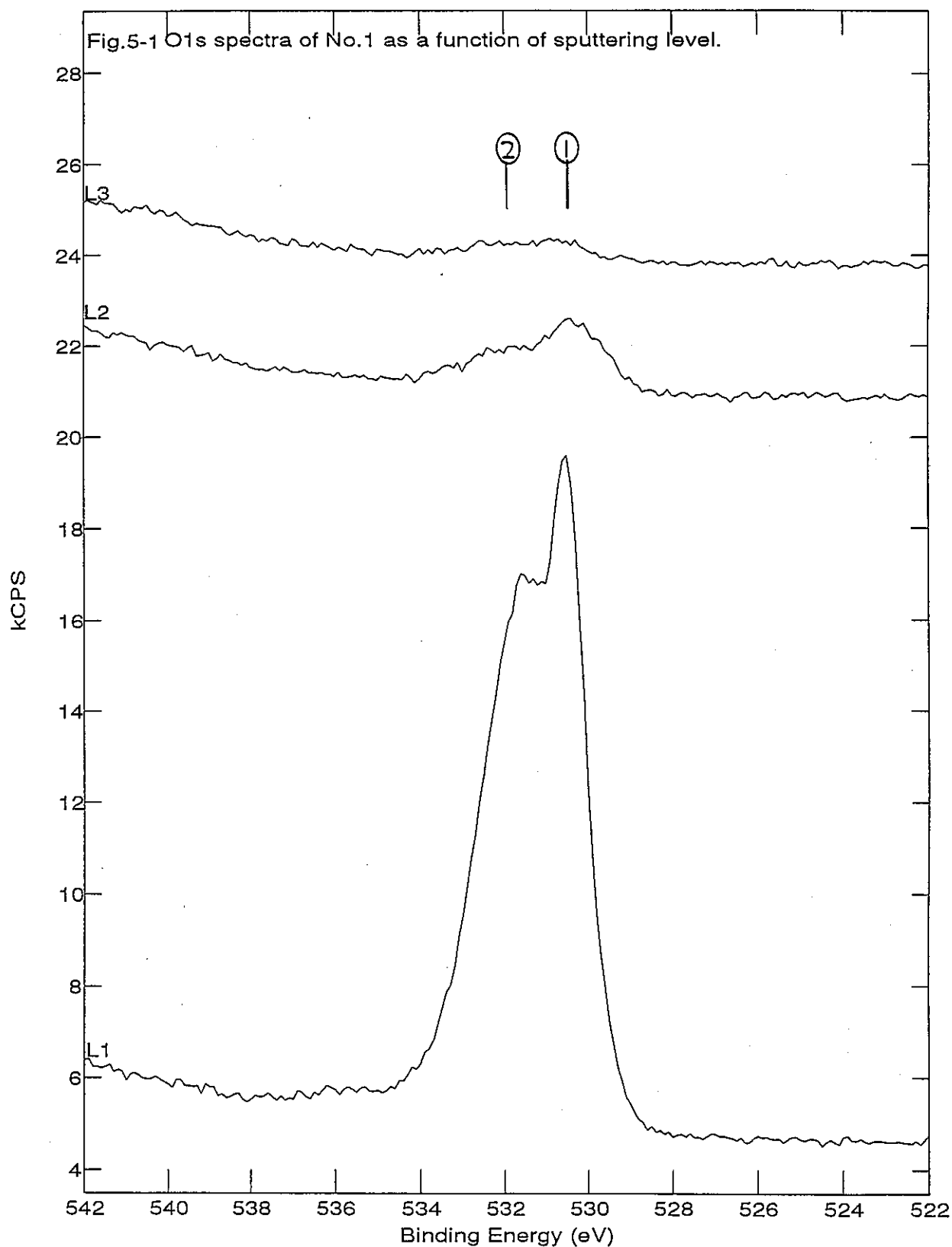
TIME = 4m 11.00s

VG Scientific
The Surface Analysis Company



C:\C DATA\H9\90819\NO3\N1S 3B.DTS C:\C DATA\H9\90819\NO3\N1S 3C.DTS

図2 6-3 試料No.3のN1sスペクトル



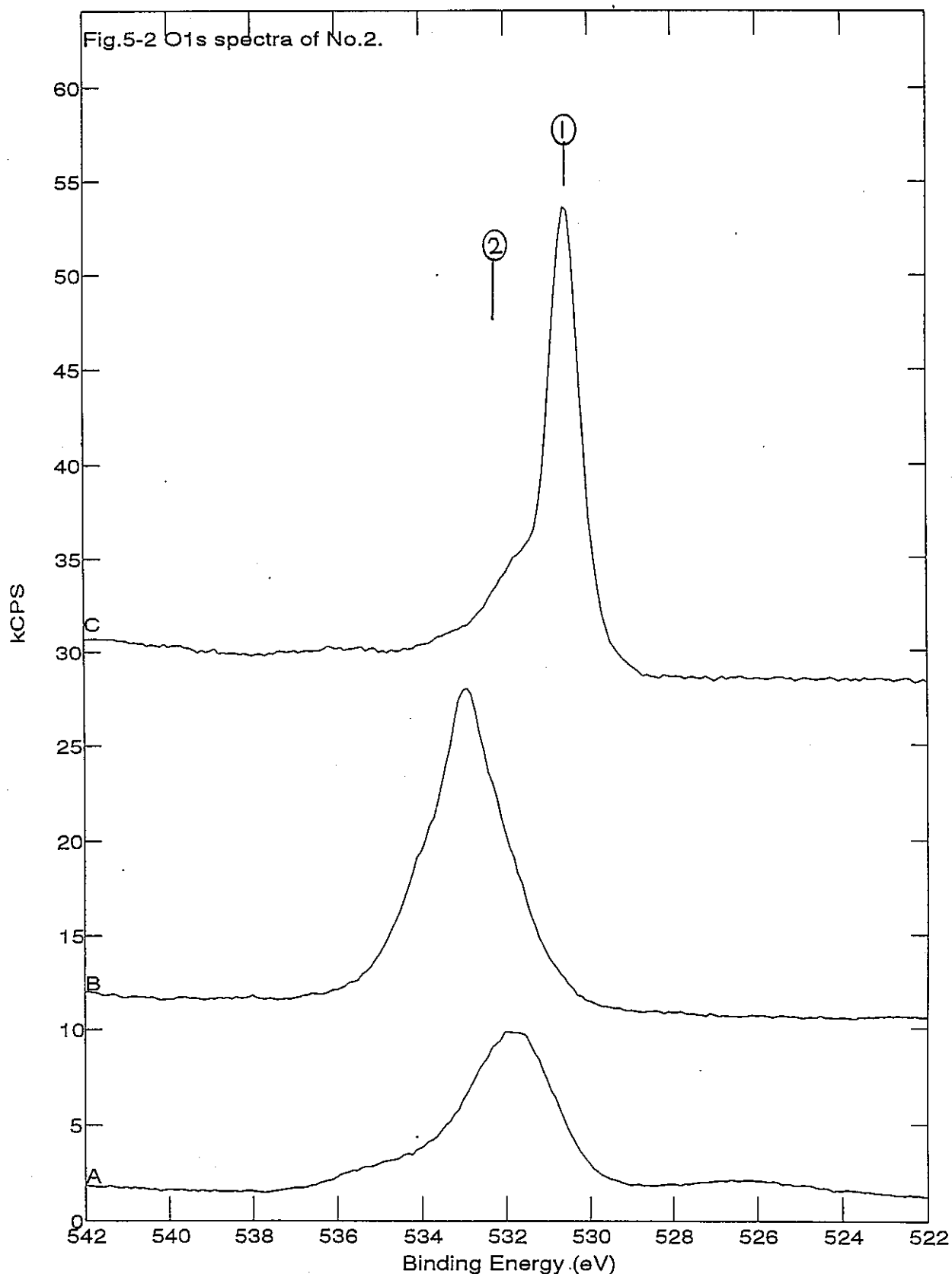
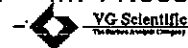
C:\C_DATA\H9\90819\NO1B\O1S_1B\3.DTS
C:\C DATA\H9\90819\NO1B\O1S_1B\2.DTS

図2 7-1 試料No.1のO1sスペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

o1s_2a C:\...\NO2\O1S_2A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV
Al K-alpha Large Area XL
200mv surface

AM 05-02-1998
TIME = 4m 11.00s
SCANS = 10



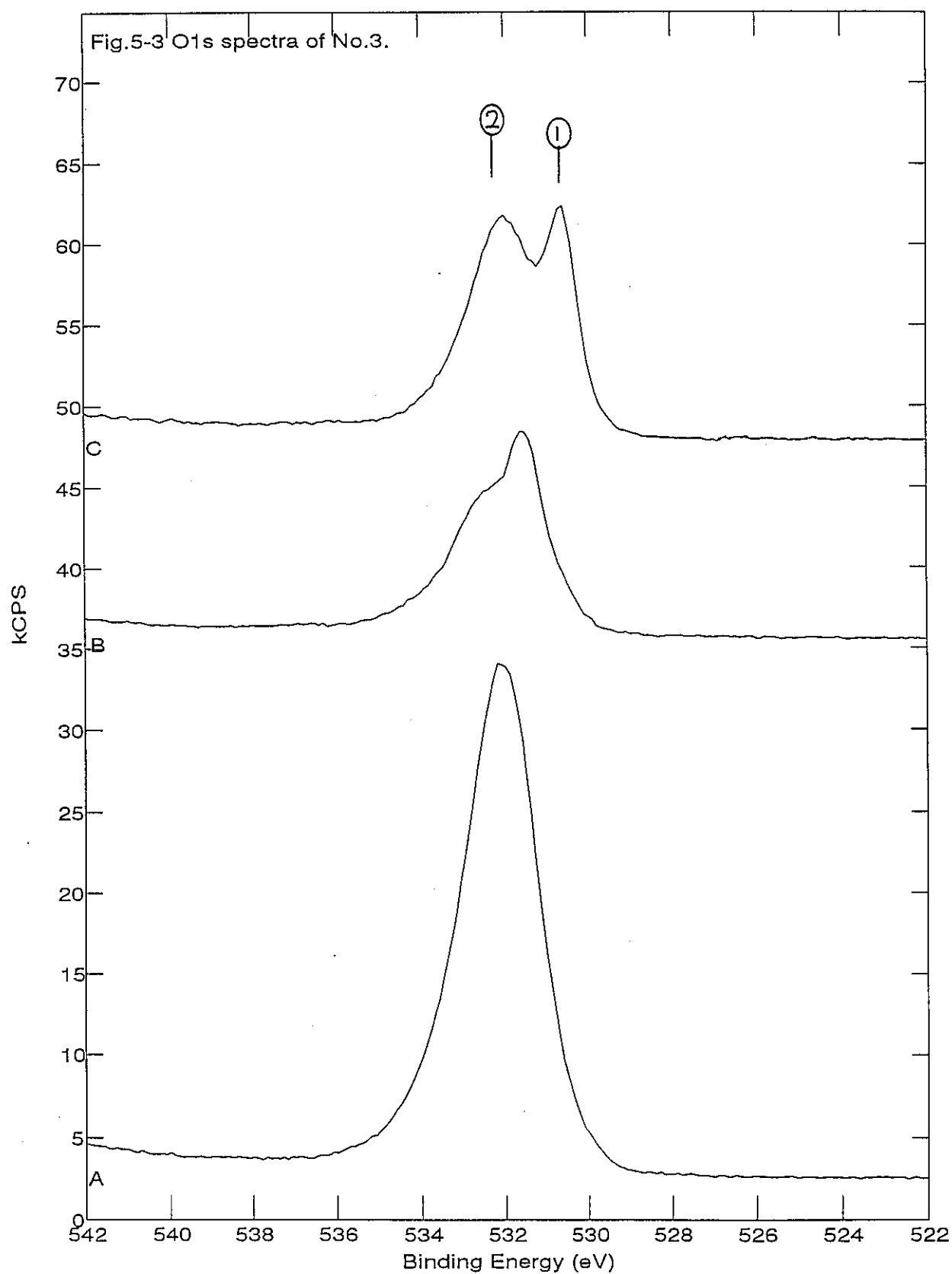
C:\C DATA\H9\90819\NO2\O1S 2B.DTS C:\C DATA\H9\90819\NO2\O1S 2C.DTS

図2 7-2 試料No. 2のO1sスペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

o1s_3a C:\...\NO3\O1S_3A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV
Al K-alpha Large Area XL
200mv surface

PM 05-02-1998
TIME = 4m 11.00s



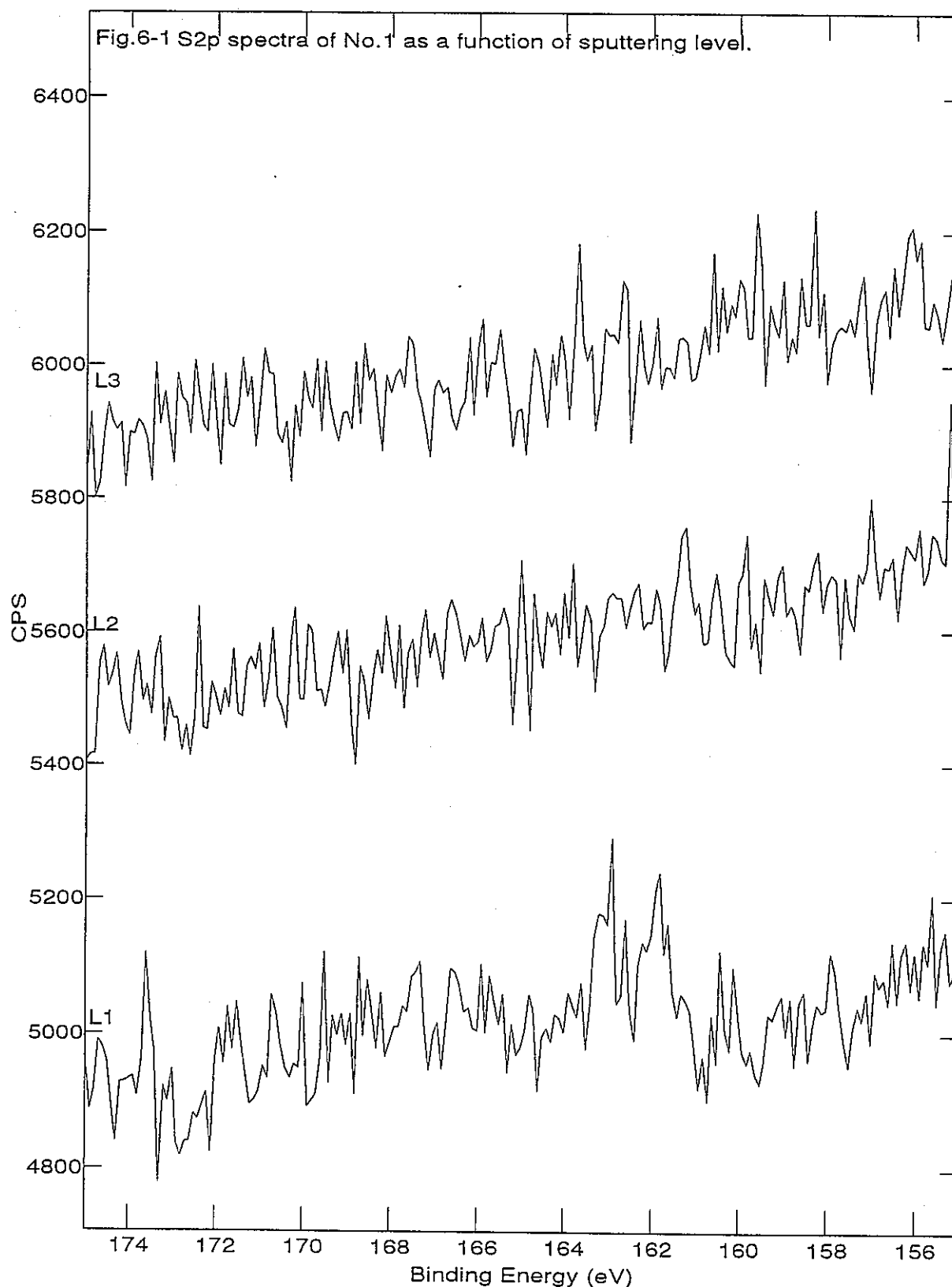
C:\C DATA\H9\90819\NO3\O1S 3B.DTS C:\C DATA\H9\90819\NO3\O1S 3C.DTS

図2 7-3 試料No.3のO1sスペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

s2p_1a C:\...NO1A\S2P_1A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV SCANS = 10
Al K-alpha Large Area XL
0mv surface

PM 04-02-1998
TIME = 4m 11.00s



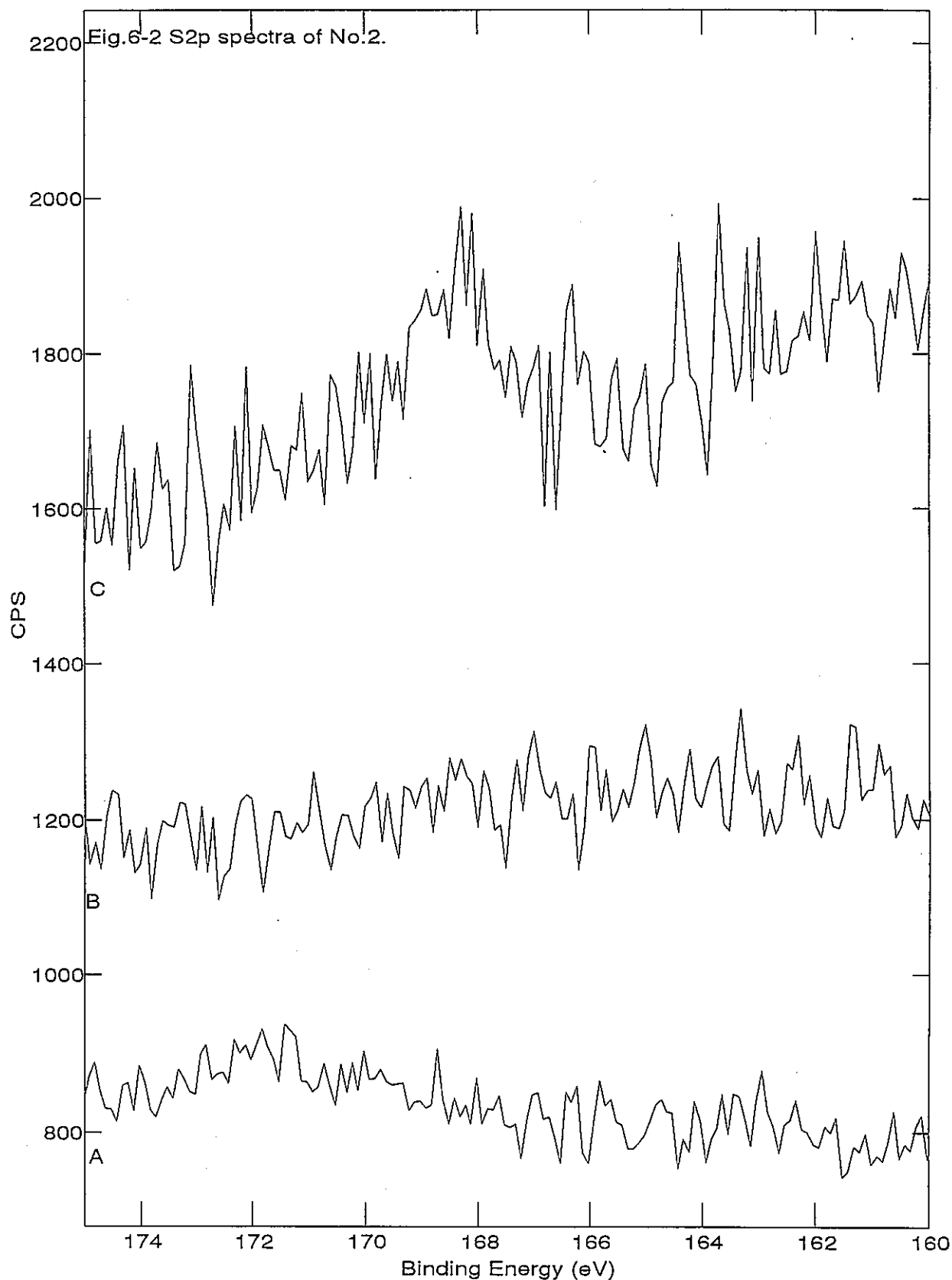
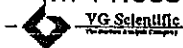
C:\C_DATA\H9\90819\NO1B\S2P_1B\3.DTS
C:\C DATA\H9\90819\NO1B\S2P 1B\2.DTS

図2 8-1 試料No.1のS2pスペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

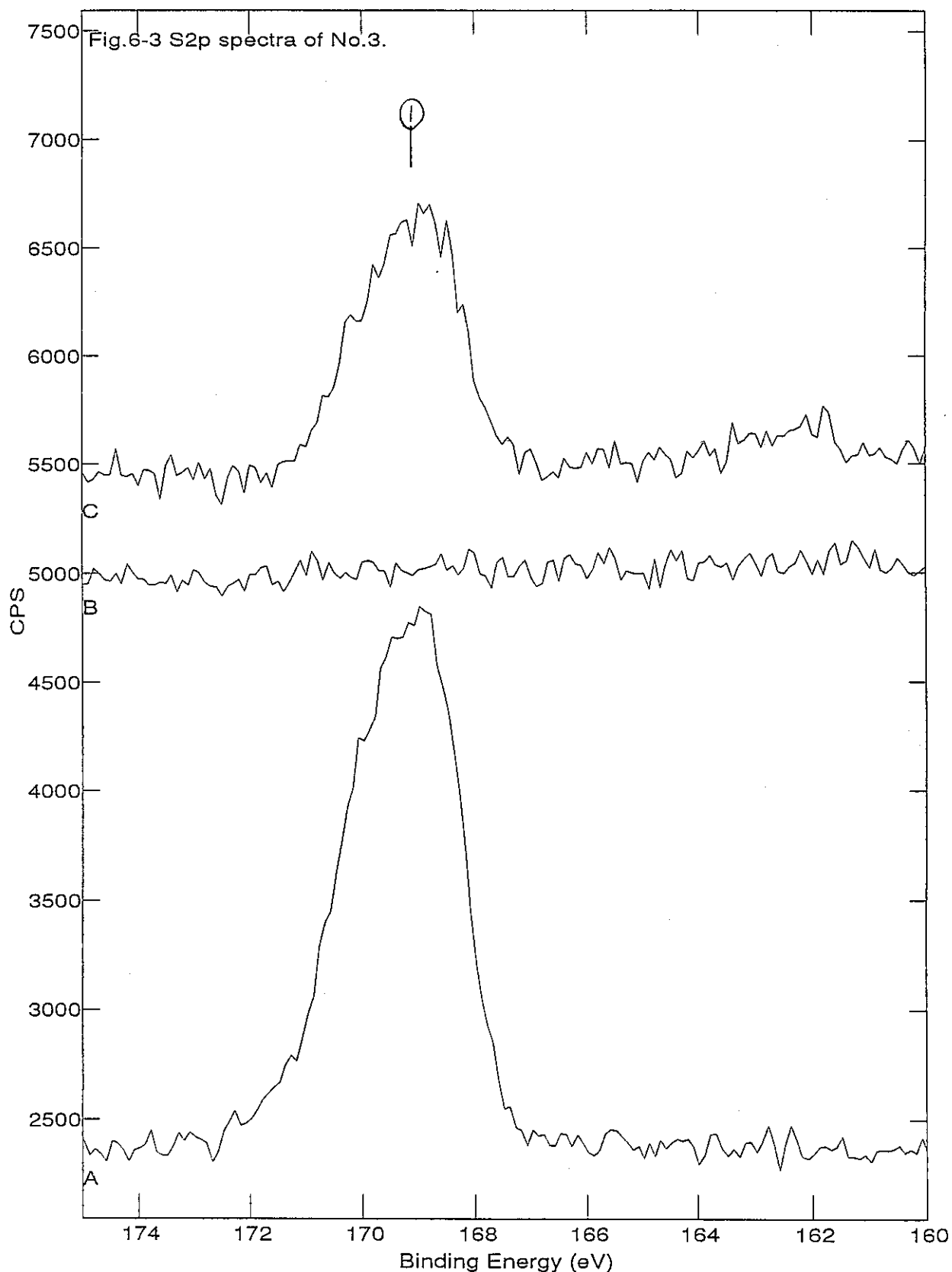
s2p_2a C:\...NO2\S2P_2A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV
Al K-alpha Large Area XL
200mv surface

AM 05-02-1998
TIME = 4m 11.00s



C:\C DATA\H9\90819\NO2\S2P 2B.DTS C:\C DATA\H9\90819\NO2\S2P 2C.DTS

図2 8-2 試料No. 2のS2pスペクトル



C:\C DATA\H9\90819\NO3\S2P 3B.DTS C:\C DATA\H9\90819\NO3\S2P 3C.DTS

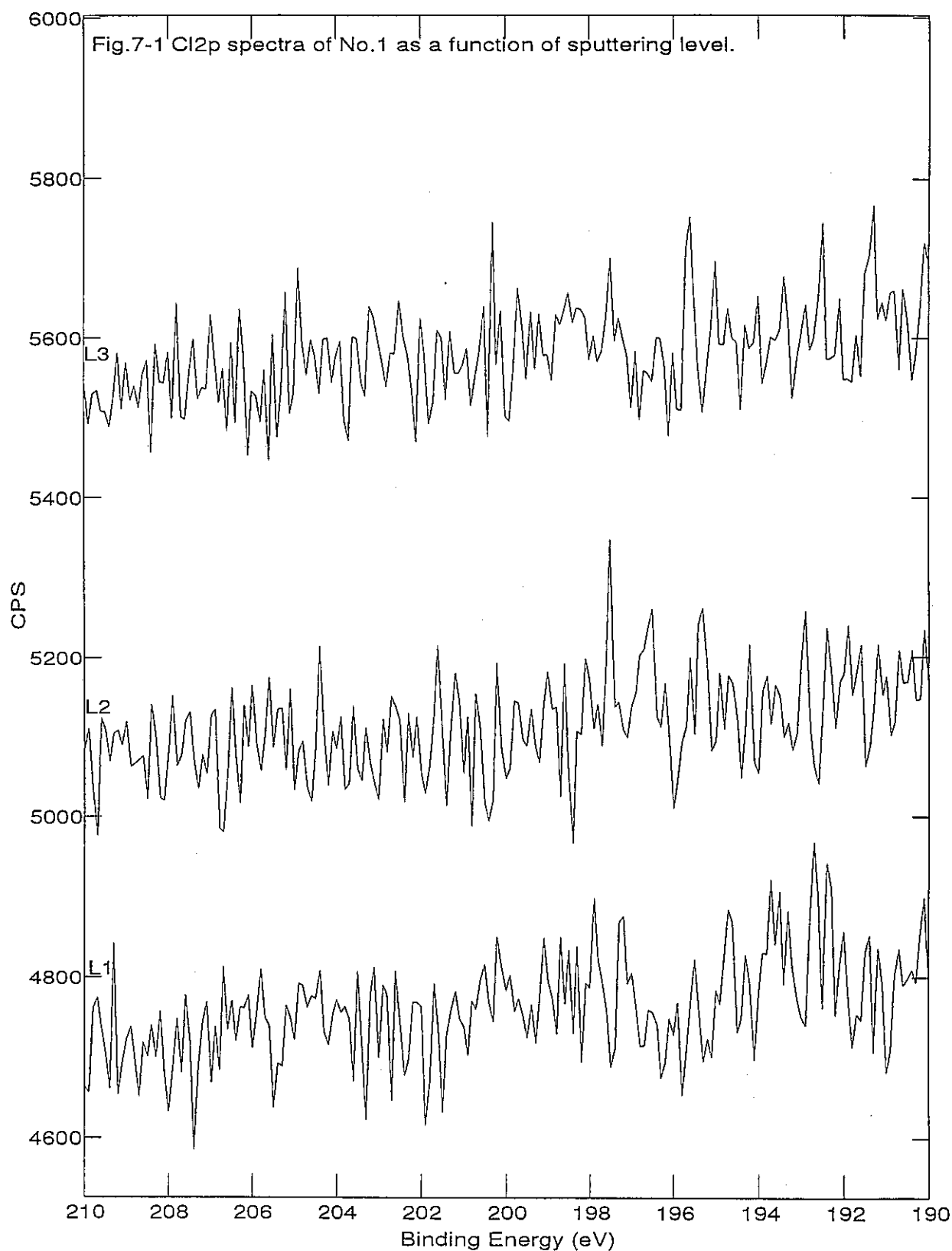
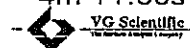
図2 8-3 試料No. 3の S2pスペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

cl2p_1a C:\...O1\CL2P_1A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV SCANS = 10
Al K-alpha Large Area XL
0mv surface

PM 04-02-1998

TIME = 4m 11.00s



C:\C_DATA\H9\90819\NO1B\CL2P_1B\3.DTS

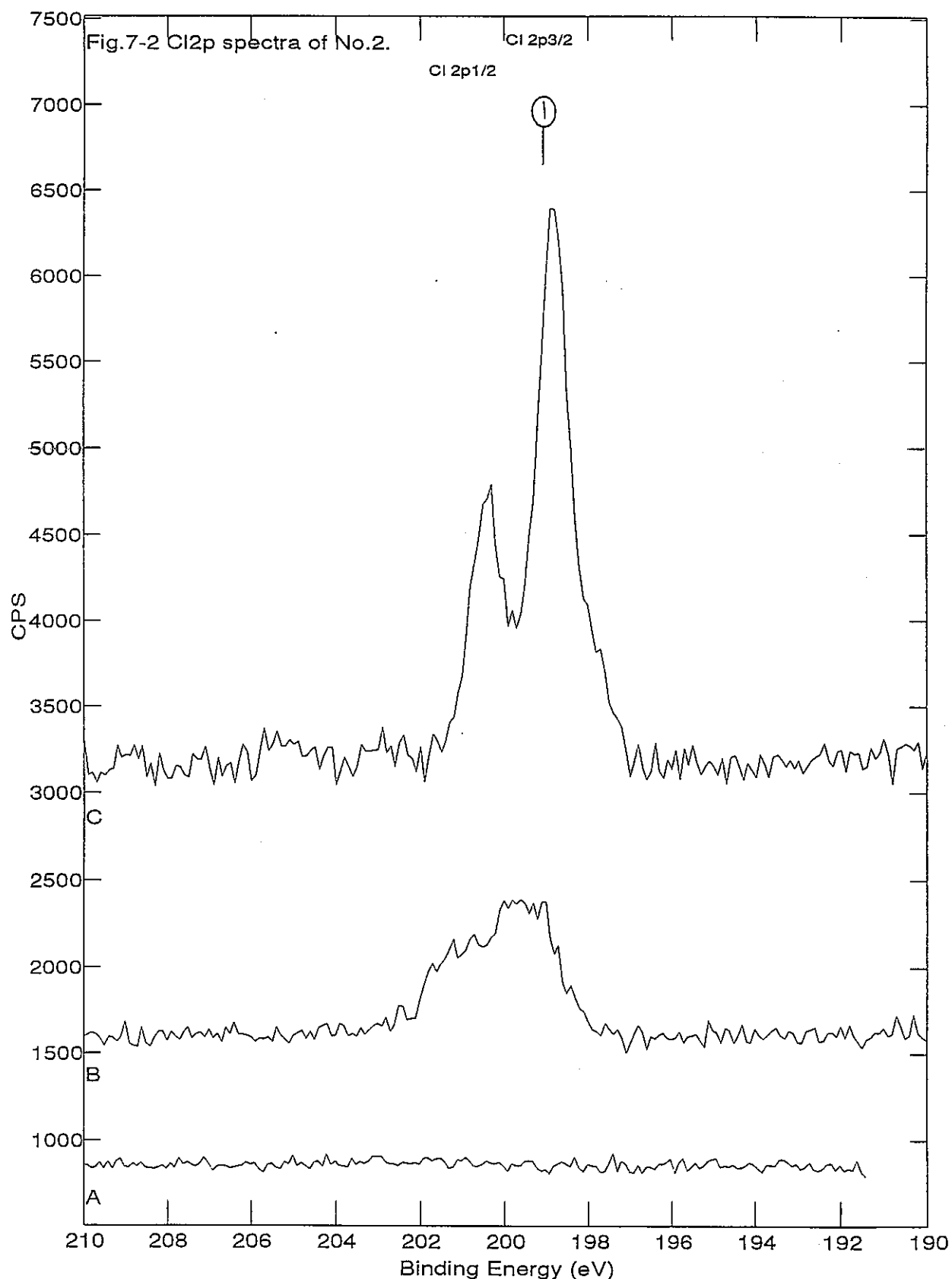
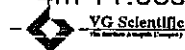
C:\C_DATA\H9\90819\NO1B\CL2P_1B\2.DTS

図2 9-1 試料No.1のCl 2pスペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

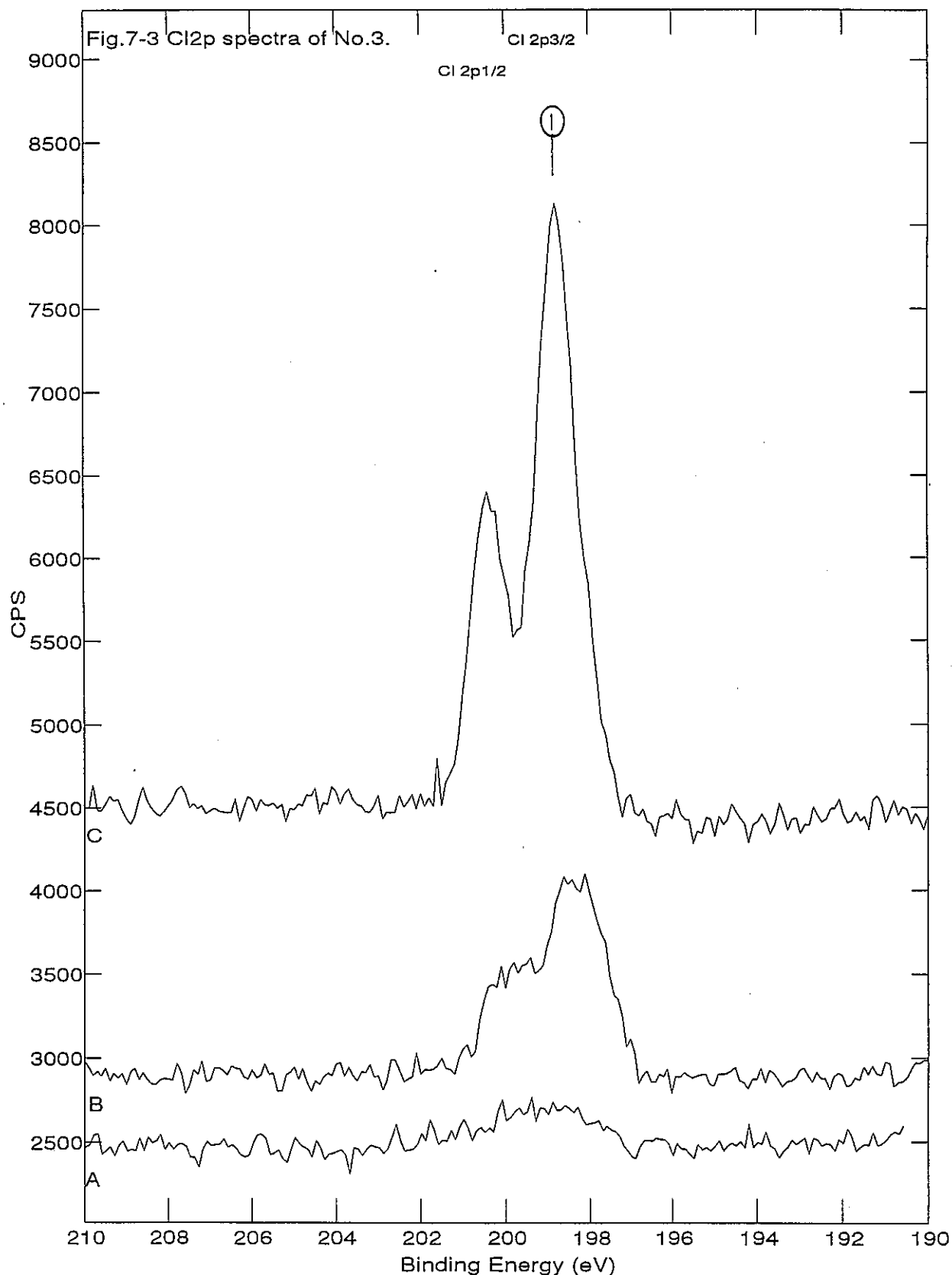
cl2p_2a C:\...NO2\CL2P_2A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV SCANS = 10
Al K-alpha Large Area XL
200mv surface

AM 05-02-1998
TIME = 4m 11.00s



C:\C DATA\H9\90819\NO2\CL2P 2B.DTS C:\C DATA\H9\90819\NO2\CL2P 2C.DTS

図 2 9-2 試料No. 2のCl 2pスペクトル



C:\C DATA\H9\90819\NO3\CL2P 3B.DTS C:\C DATA\H9\90819\NO3\CL2P 3C.DTS

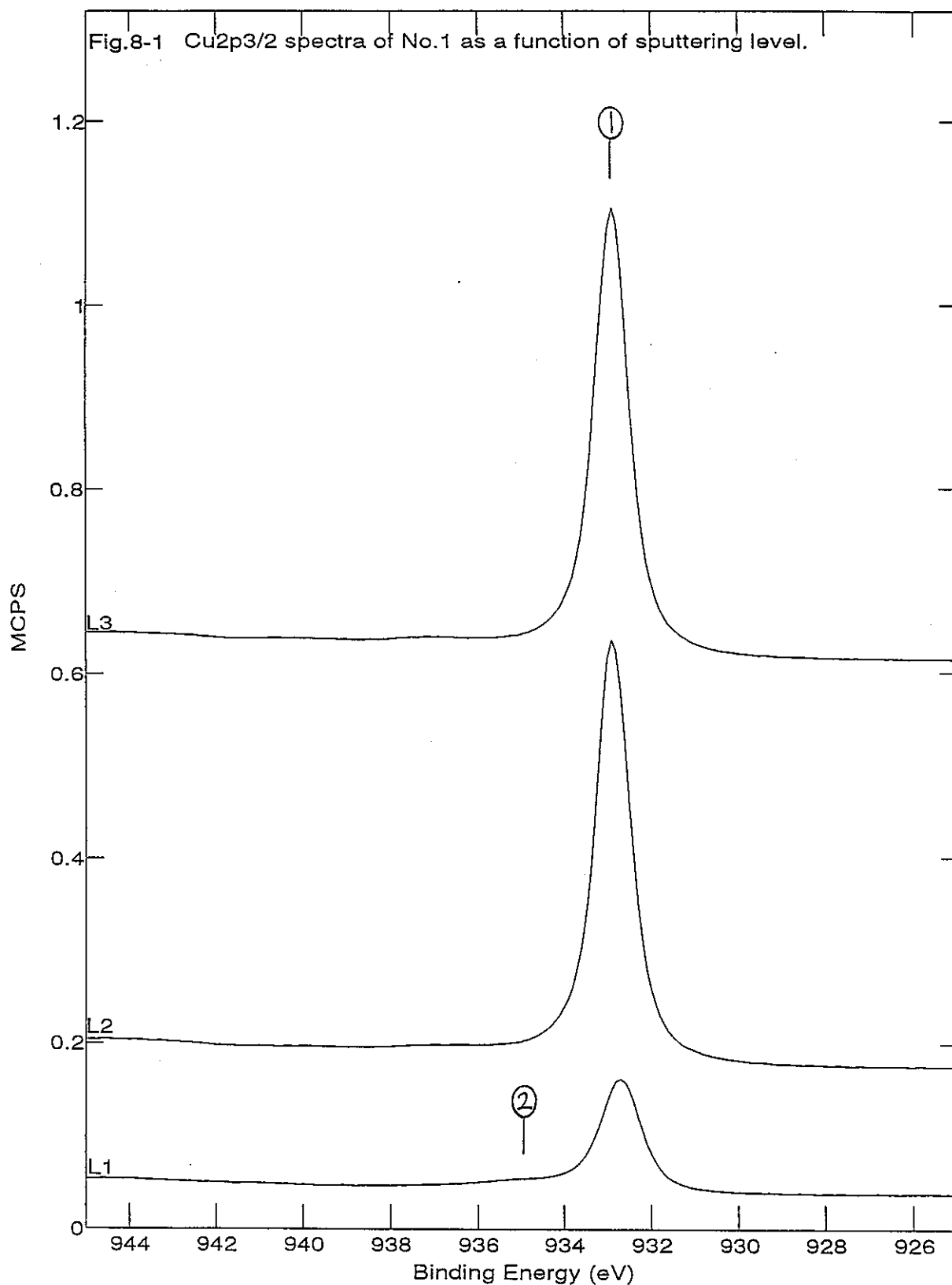
図2 9-3 試料No.3のCl 2pスペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

cu2p3_1a C:\...A\CU2P3_1A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV SCANS = 10
Al K-alpha Large Area XL
0mv surface

PM 04-02-1998

TIME = 4m 11.00s



C:\C_DATA\H9\90819\NO1B\CU2P3_1B\3.DTS

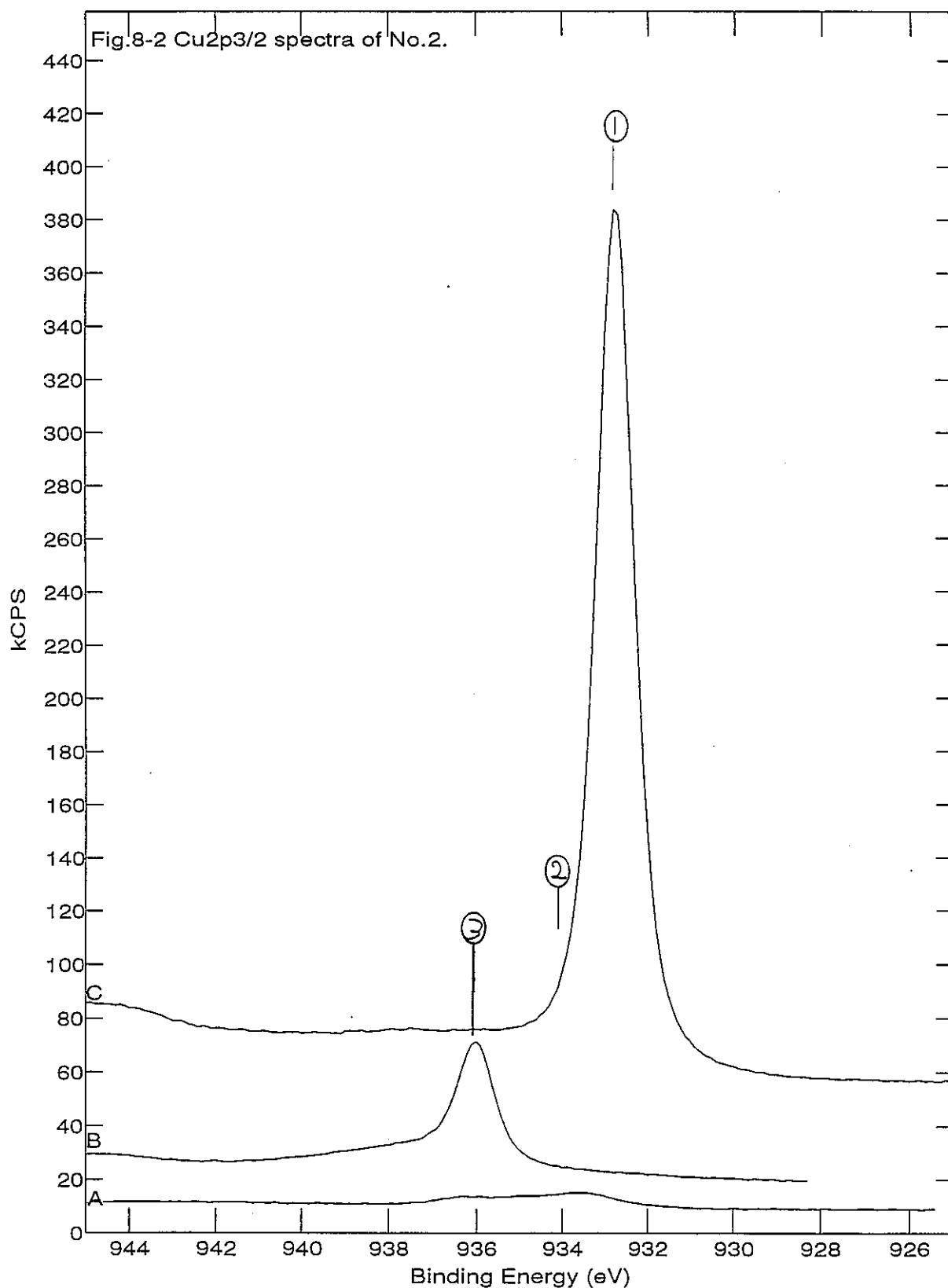
C:\C_DATA\H9\90819\NO1B\CU2P3_1B\2.DTS

図3 0-1 試料No.1のCu2p3/2 スペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

cu2p3_2a C:\...2\CU2P3_2A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV
Al K-alpha Large Area XL
200mv surface

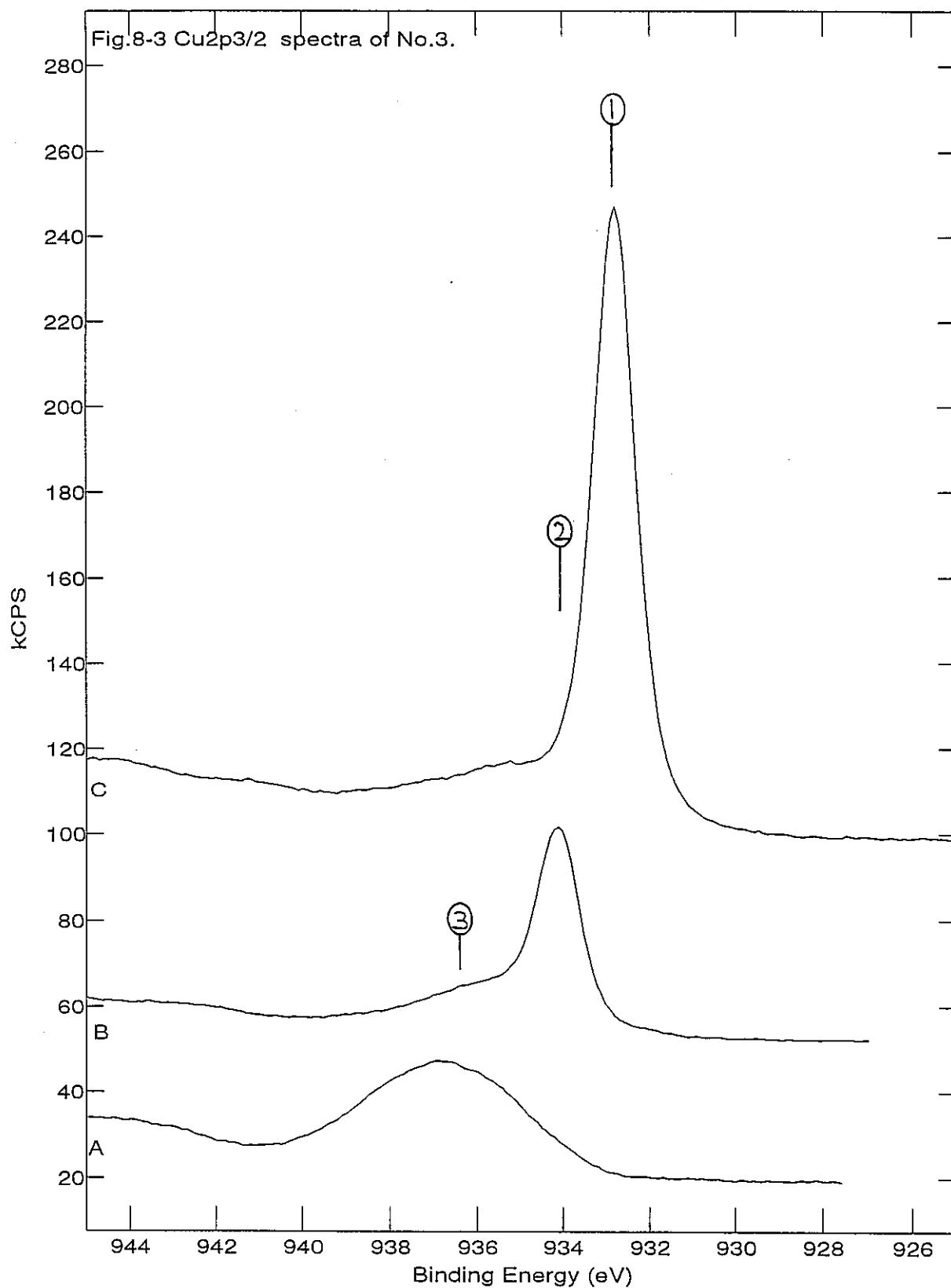
AM 05-02-1998
TIME = 4m 11.00s
SCANS = 10



C:\C_DATA\H9\90819\NO2\CU2P3_2C.DTS

C:\C DATA\H9\90819\NO2\CU2P3_2B.DTS

図3 0-2 試料No.2のCu2p3/2 スペクトル



C:\C_DATA\H9\90819\NO3\CU2P3_3C.DTS
C:\C_DATA\H9\90819\NO3\CU2P3_3B.DTS

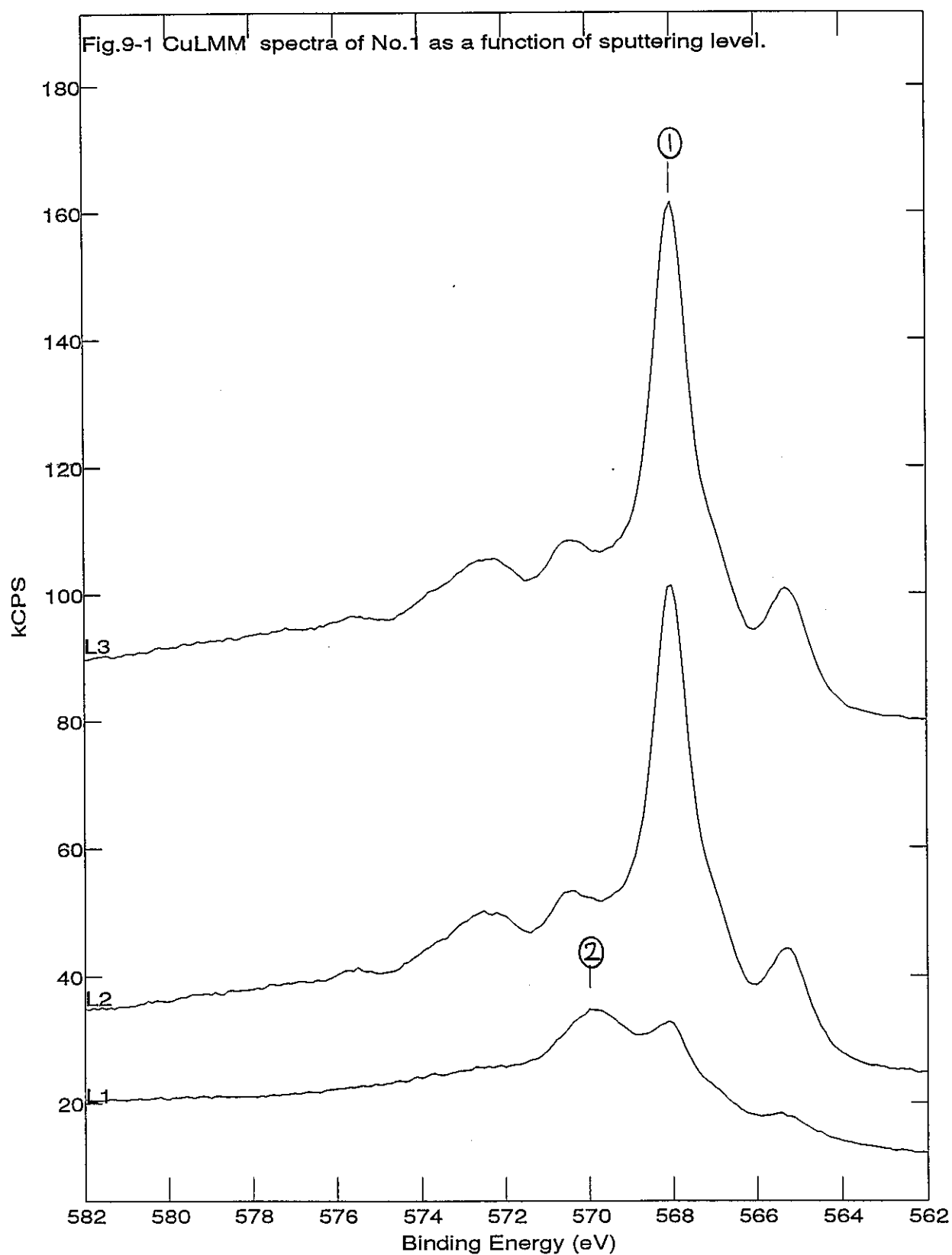
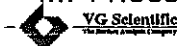
図 3 0 -3 試料No. 3のCu 2p3/2 スペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

cuLM_1a C:\...ALL\CULM_1A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV SCANS = 10
Al K-alpha Large Area XL
0mv surface

PM 04-02-1998

TIME = 4m 11.00s



C:\C_DATA\H9\90819\NO1\ALL\CULM_1B\3.DTS
C:\C DATA\H9\90819\NO1\ALL\CULM 1B\2.DTS

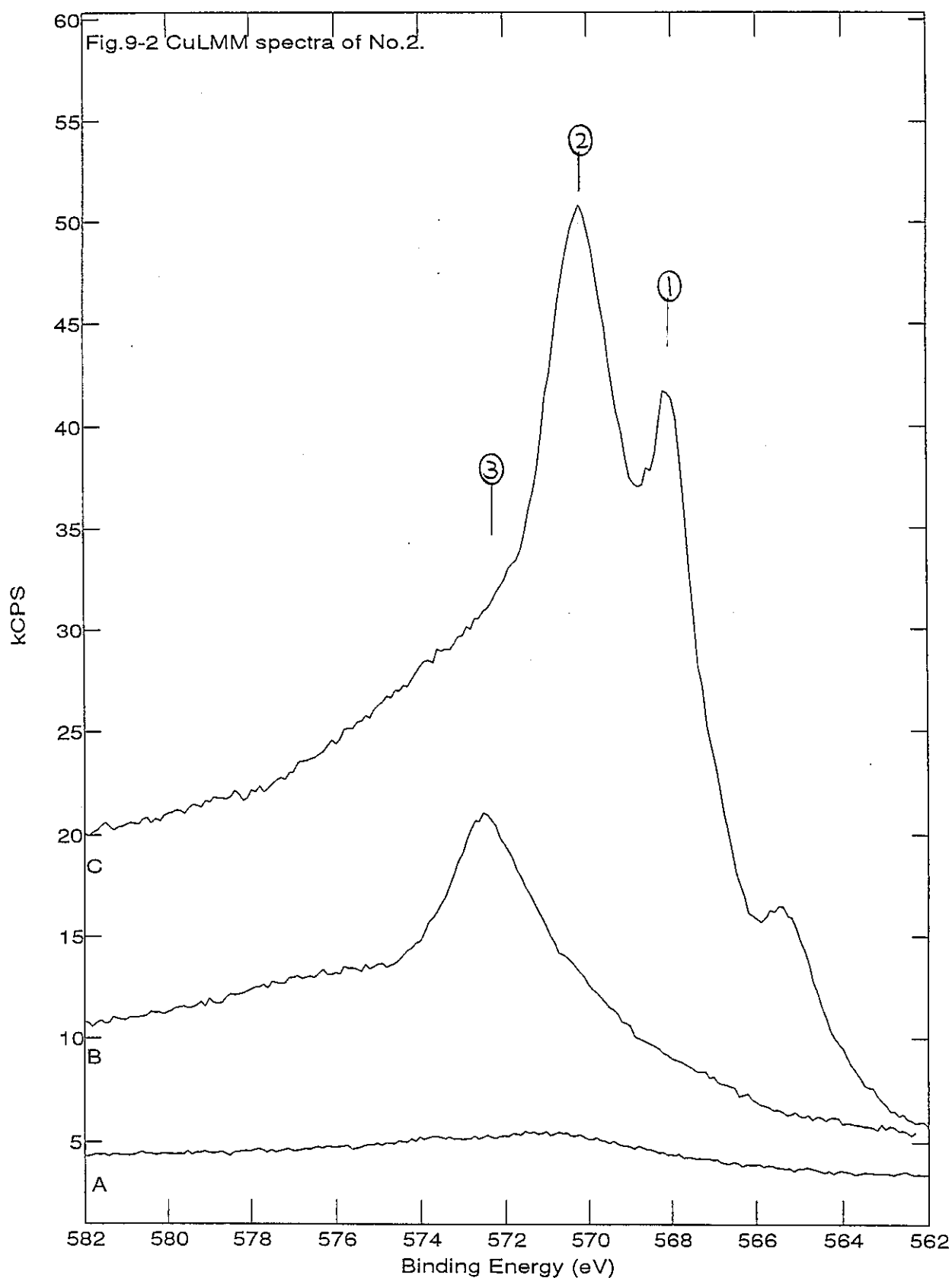
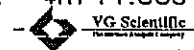
図 3 1 -1 試料No.1のCuLMM スペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

cuLM_2a C:\...NO2\CULM_2A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV SCANS = 10
Al K-alpha Large Area XL
200mv surface

AM 05-02-1998

TIME = 4m 11.00s



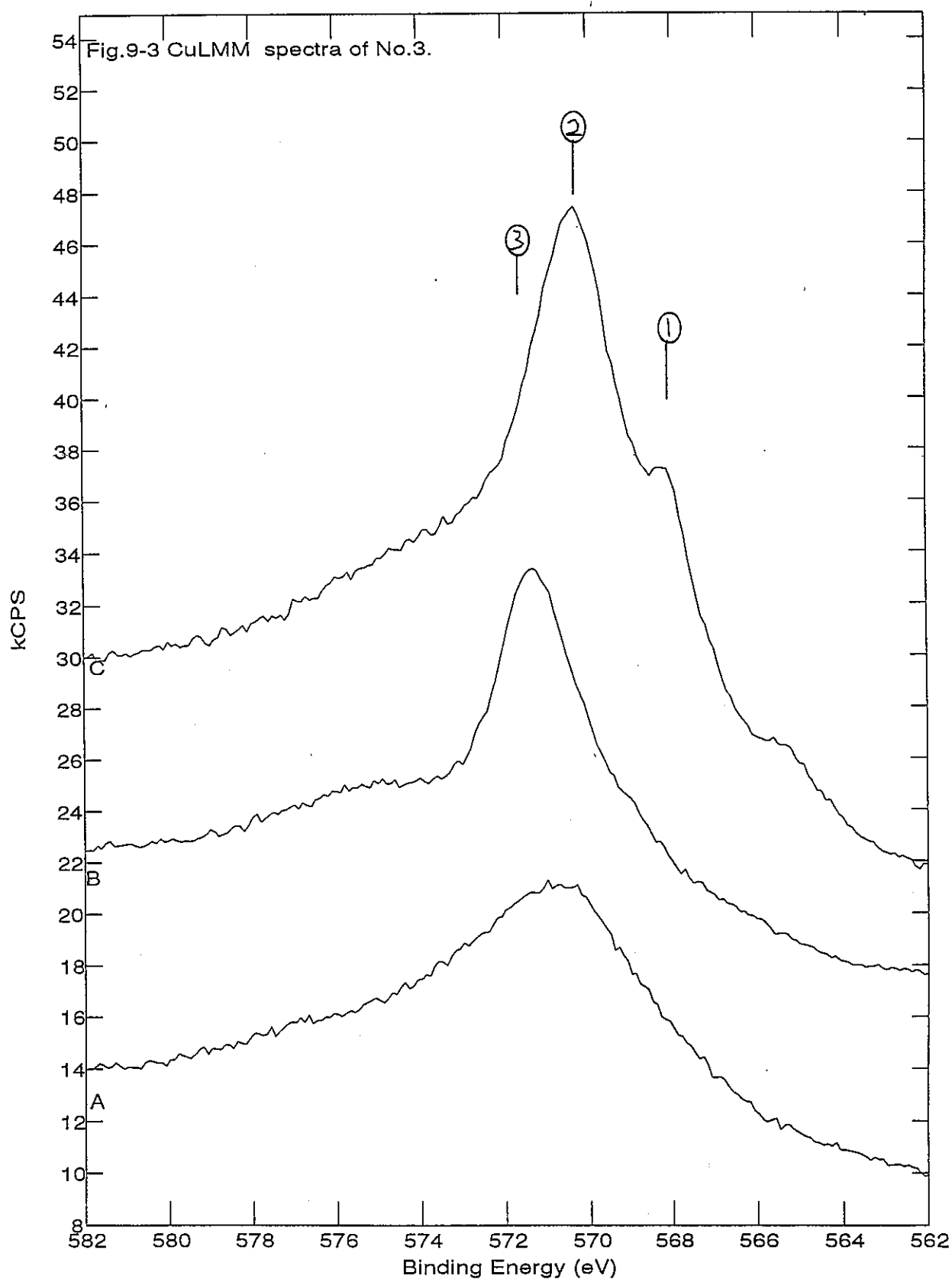
C:\C DATA\H9\90819\NO2\CULM 2B.DTS C:\C DATA\H9\90819\NO2\CULM 2C.DTS

図3 1-2 試料No.2のCuLMM スペクトル

XPS
ANALYSER
SOURCE
LABEL

cuLM_3a C:\...NO3\CULM_3A.DTS
CAE = 20eV STEP = 100 meV
Al K-alpha Large Area XL
200mv surface

PM 05-02-1998
TIME = 4m 11.00s
VG Scientific
The Surface Analysis Company



C:\C DATA\H9\90819\NO3\CULM 3B.DTS C:\C DATA\H9\90819\NO3\CULM 3C.DTS

図3 1-3 試料No.3のCuLMM スペクトル

(5) まとめ

- 1) 酸化膜の厚みは、No.1では20 Å未満、No.2およびNo.3では今回のXPS測定からは決定できなかった。
- 2) No.1では、表面で Cu_2O 以外に Metal-Cu が検出されており、このことから、表面の酸化皮膜は非常に薄いことが分かる。このことはまた、20 sec. スパッタリング面(L2)以降、主として Metal-Cu が検出されていることを裏付けている。
- 3) No.2では、(A)の皮膜表面では CuO , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が、(C)の皮膜を剥離後の銅基板面からは Cu_2O , CuCl_2 , Metal-Cu が検出された。(B)の剥離後の皮膜部については、 CuCl_2 の存在している可能性は高いが、銅酸化物の存在については不明である。
- 4) No.3では、(A)の皮膜表面では CuO , CuSO_4 , CuCl_2 , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が、(B)の剥離後の皮膜部からは CuCl_2 , CuO , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が検出された。(C)の皮膜を剥離後の銅基板面からは、 Cu_2O , CuCl_2 , CuSO_4 , Metal-Cuが検出された。

(注) XPSでは緑青成分に関するデータベースが無いため断定はできないが、200 mV, 600 mV で検出した腐食成分は、その緑青成分である可能性がある。

4 考 察

4. 1 純銅および青銅（発掘品模擬合金）の不働態と脱不働態

各溶液中、定電位法で求められた分極曲線を、図3 2および図3 3に示す。図3 2に示されるように、ベントナイト接触溶液中において、純銅および青銅（発掘品模擬合金）のいずれもが不働態を示し、電位の上昇とともに、不働態→脱不働態→活性溶解の遷移を示した。ベントナイト接触溶液中には、不働態化を促進するアニオン（ HCO_3^- ）と活性溶解を促進するアニオン（ SO_4^{2-} ， Cl^- ）が含まれており、不働態→脱不働態の挙動は、これらのアニオンの競合作用の結果であると考えられる。これらのアニオンの作用の原因は、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ で構成されている不働態皮膜に対する浸食性によるものと考えられる。

図3 3に示されるように、下田遺跡地下水模擬溶液中では、青銅（発掘品模擬合金）のみ不働態化し、純銅は明確な不働態化を示さず活性溶解していた。ここで、昨年度下田遺跡発掘現場土壌接触溶液中で求めた青銅の非定常アノード分極曲線を、図3 4に示す。また、昨年度使用した青銅試料の化学分析値を表1 5に、下田遺跡発掘現場土壌接触溶液の成分濃度を表1 6に示す。昨年度測定した非定常曲線（図3 4）には、活性溶解が顕著に認められた。これは、合金の微量元素と溶液中の Cl^- 濃度の影響と考えられる。

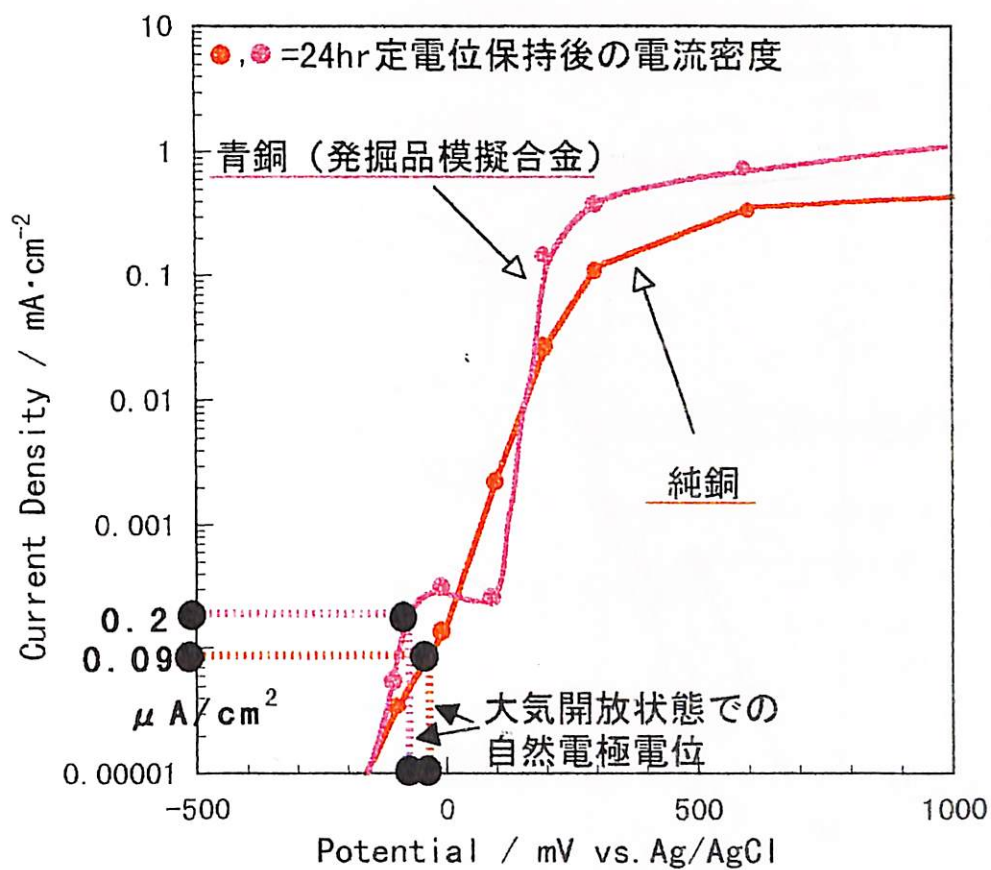


図32 ベントナイト接触溶液中の純銅および青銅（発掘品模擬合金）の定常分極曲線

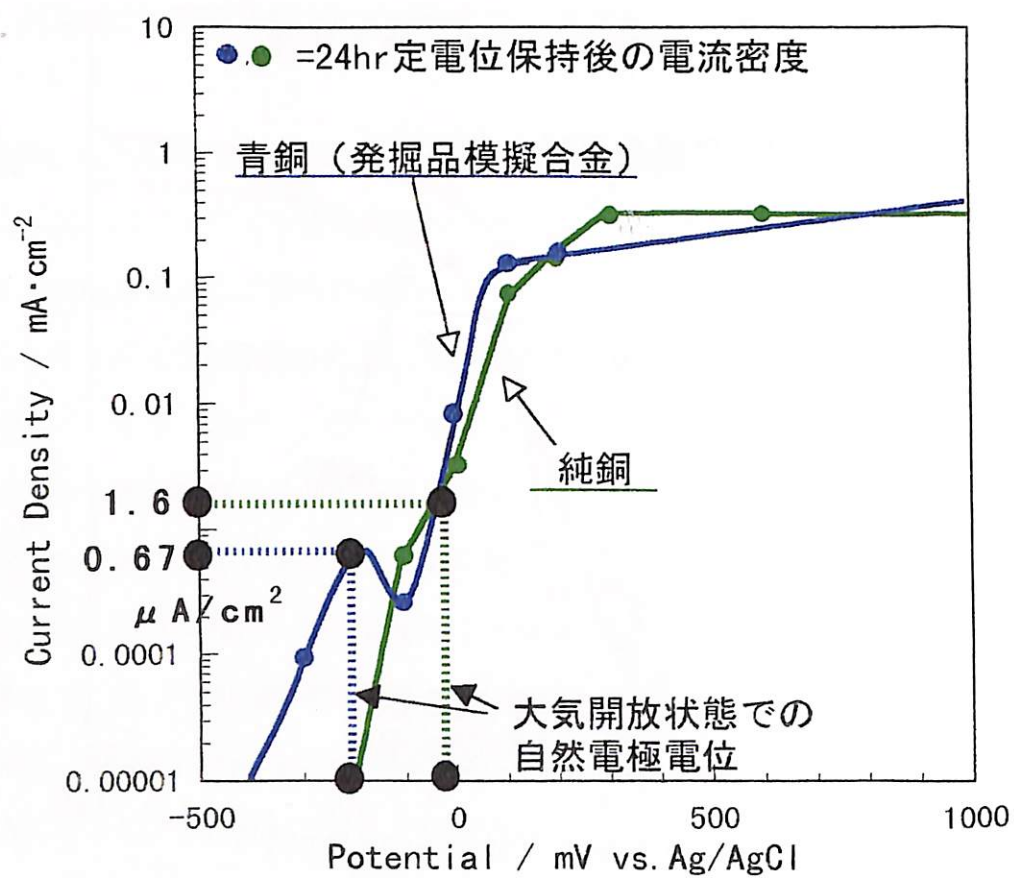


図33 下田遺跡地下水模擬溶液中の純銅および青銅（発掘品模擬合金）の定常分極曲線

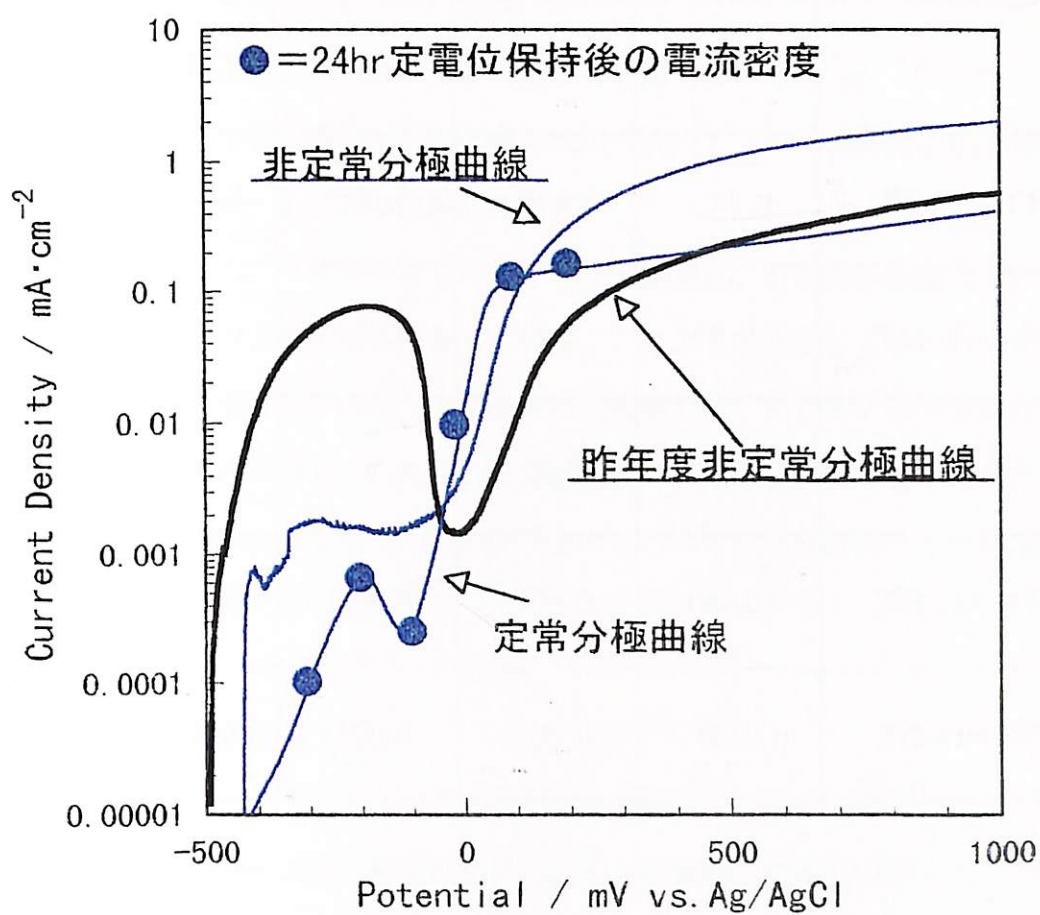


図34 昨年度測定した下田遺跡発掘現場土壌接触溶液中の青銅 (Cu-6.5Sn-3Pb) の非定常アノード分極曲線

表15 青銅試料の化学分析値 -昨年度・本年度の比較- (wt%)

	S n	P b	F e	P	Z n
昨年度	6.48	2.96	0.0005	< 0.001	< 0.001
本年度	5.90	2.51	0.002	< 0.001	0.018
	A s	A g	S	O	C u
昨年度	< 0.001	0.001	0.0001	0.0003	Bal.
本年度	0.38	0.28	0.009	0.052	Bal.

表16 分極曲線測定溶液の成分濃度 -昨年度・本年度の比較- (mg/l)

	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Na^+	Ca^{2+}	K^+
昨年度（現場土壌接触溶液）	50	< 1	12.4	4.7	1.6
本年度（地下水模擬溶液）	53	< 3	113	19	3.4
	Cl^-	NO_3^-	Mg^{2+}		pH
昨年度（現場土壌接触溶液）	3	< 1	3.1		5.5
本年度（地下水模擬溶液）	220	—	12		6.1

4. 2 分極挙動に及ぼす合金元素の影響

図3.4に、下田遺跡地下水模擬溶液中における青銅（Cu - 5.9 Sn - 2.5 Pb - 0.38 As - 0.28 Ag）のアノード分極曲線を昨年度の結果（溶液；下田遺跡発掘現場土壌接触溶液、試料；Cu - 6.5 Sn - 3 Pb）と比較して示す。

表1.6に示すように、本年度使用した地下水模擬溶液は、青銅の不動態化を妨害するイオンであるCl⁻イオンを多量に含有している。このような状況にもかかわらず、今年度の分極曲線が不動態化を示すのは、本年度使用の青銅には、AsおよびAgが含有されているためであると考えられる。これらの元素が青銅の不動態化を促進する機構としては、Agについては不溶性のAgClの生成が、Asについては活性溶解サイトを閉塞するAsO₂⁻の生成が考えられる。

4. 3 腐食速度の考え方

アノード分極曲線から実際の環境における銅および青銅（発掘品模擬合金）の腐食速度を考える場合は、分極曲線の測定とは別に、大気開放状態で純銅と青銅（発掘品模擬合金）の自然電極電位を測定し、各々の電位を分極曲線上にプロットして、この電位における電流密度から腐食速度を求める。ここで、大気開放状態というのは、溶液中に溶存酸素が飽和状態（DO:8-10ppm）で存在するため、オーバーパック材料が使用される環境としては最も酸化力の強い過酷な環境と言える。この解析の様子を、図3.2および図3.3中に示した。なお、大気開放下での自然電極電位は、表4に示した。

ここで、純銅の腐食電流（ $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）を、ファラデーの法則によって腐食速度（ $\mu\text{m} \cdot \text{y}^{-1}$ ）に換算すると次のようになる。

$$\text{Cu}^+ \text{の時} \quad : \quad 1.0 \text{ } (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) = 23.2 \text{ } (\mu\text{m} \cdot \text{y}^{-1})$$

$$\text{Cu}^{2+} \text{の時} \quad : \quad 1.0 \text{ } (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) = 11.6 \text{ } (\mu\text{m} \cdot \text{y}^{-1})$$

このようにして求めた腐食電流と腐食速度を、表1.7に示す。この結果から、純銅と青銅（発掘品模擬合金）の腐食速度の序列が、土壌環境によって異なることが分かった。

表 1 7 大気開放状態での腐食速度（定常）

試 料	溶 液	腐食電流 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	腐食速度 $\mu\text{m} \cdot \text{y}^{-1}$	
			Cu^+	Cu^{2+}
純 銅	ベントナイト接触溶液	0.090	2.1	1.0
青銅（発掘品模擬合金）	ベントナイト接触溶液	0.20	4.6	2.3
純 銅	下田遺跡地下水模擬溶液	1.6	37	19
青銅（発掘品模擬合金）	下田遺跡地下水模擬溶液	0.67	16	7.8

5. まとめ

- (1) 純銅および青銅（発掘品模擬合金）の動電位アノードおよびカソード分極挙動は、ベントナイト接触溶液中ではあまり変わらないが、下田遺跡地下水模擬溶液中ではやや異なる。

また、定常アノード分極挙動については、いずれの溶液中においても、青銅は不働態化を示すが、純銅は示さない。

- (2) 純銅および青銅（発掘品模擬合金）の定常アノード分極曲線上で、これらの材料の大气解放下での自然電極電位における電流密度の値から腐食速度を解析すると、腐食速度の順位は、ベントナイト接触溶液中においては “ 青銅 > 純銅 ” であり、下田遺跡地下水模擬溶液中では “ 純銅 > 青銅 ” である。

また、同じ材料で溶液の違いによる腐食速度を比較すると、いずれの材料においても “ 下田遺跡地下水模擬溶液 > ベントナイト接触溶液 ” である。

- (3) 純銅表面にベントナイト接触溶液中で定電位的に生成した皮膜の解析を、SEM, SAM, XPSおよびXRDの4種類の方法で行い、上記腐食挙動と関連する興味ある知見を得た。

Ⅱ 考古学的鉄製品の埋蔵環境条件の調査

1 はじめに

平成9年1月28日、大阪府八尾市の通称大竹西遺跡で、弥生時代後期初頭の鉄剣が出土した。(財)八尾市文化財調査研究会殿の御協力を得て、同鉄剣の埋蔵環境条件を調査するための試料を採取し、併せていくつかの現地測定を行った。

採取した土壌試料については、測定・分析の目的に合わせた試料調製を行ったのち、土壌分析、鉍物分析および成分分析を行うとともに、地下水についての成分分析も行った。

以上の経緯、測定・分析結果および同結果から得られた各種知見等を以下にまとめる。

2 鉄剣出土の経緯及び状況

(財)八尾市文化財調査研究会殿による現地説明会資料等を参考に、鉄剣出土の経緯および状況等を以下に述べる。

2. 1 出土の経緯

大竹西遺跡は、八尾市北東部の大竹・西高安・上尾町一帯に位置し、同遺跡からは弥生時代前期から室町時代にかけての遺構・遺物が検出されている。平成8年8月19日から平成9年3月31日の期間に行われた同遺跡の第3次調査終盤に入った平成9年1月28日、鉄剣は出土した。

同鉄剣は、弥生時代後期初頭に埋没した自然河川の上層部にあたる土坑状遺構から出土した。同遺構は現地表下約3～4mに位置し、上層および下層から出土した土器から、弥生時代後期初頭(約1900年前)のものと推定される。

出土した位置から考えて、「水」に関わる祭祀に使用された可能性も考えられる。

土坑の規模は約60×120cm程度と推定され、土坑内部にはオリブ黒色細粒砂混じり

の粘土が堆積していた。鉄剣は、幅 2.5-5 cm、長さ約 40 cm、厚さ 0.3-0.4 cm の板材の上に水平に置かれていた。埋蔵位置が地下水面より下であったことは確かであり、一時は砂を押し上げる勢いで水が吹き出していたとのことである。鉄剣出土状況の平断面図を 図 3 5 に示す。

鉄剣は、剣長 35.8 cm、剣身長 33.7 cm、剣身幅 3.6 cm、剣身厚 0.6 cm、茎長 2.1 cm、茎幅 1.8 cm、重さ 225 g (図 3 6・写真 2 2) であり、発掘後表面をアルコールで拭い、シリカゲル入りのプラスチックボックスに保管し、現地説明会当日（平成 9 年 2 月 15 日）に至った。

2. 2 出土の状況

一帯は粘土質の中に砂が層状あるいは塊状に分布する状態であり、前記板材の上に僅かに残された鉄剣下面が触れていたと考えられる土は粘土のようである。発掘当事者の観察によれば、鉄剣が触れていた土の色が周辺と比べて特に変色していた様子は見られなかったとのことである。

「発掘された時、鉄剣表面が緑色がかって見えたので青銅の剣かとも思ったが、調査の結果鉄剣と判明し、磁石に付くことでもそれを確認できた」との話を発掘当事者から伺うことができた。その後も目視上の経時変化は見られないようである。

発掘時の状況を 写真 2 3（写真中の鉄剣は現地説明会用模造品）に示すが、鉄剣に接する上面の土壌は既に完全除去されており、また下面の大部分は前記板材上にあるため、鉄剣に直接触れていた土壌の採取は極めて難しい状況であった。

前記保存処理をされた鉄剣表面には赤錆は観察されないが、金属鉄が露出している様子でもなく、黒色腐食生成物に全面が覆われているように見える。茎（なかご）の断面を見ても、金属の地肌は見えないようであった。

鉄剣自体の保存状態は極めて良好であり、写真 2 2に見られるように、関（まち）と呼ばれる部分に開けられた 2 個の目釘孔や鑄（しのぎ）等の特徴もよく観察できる。

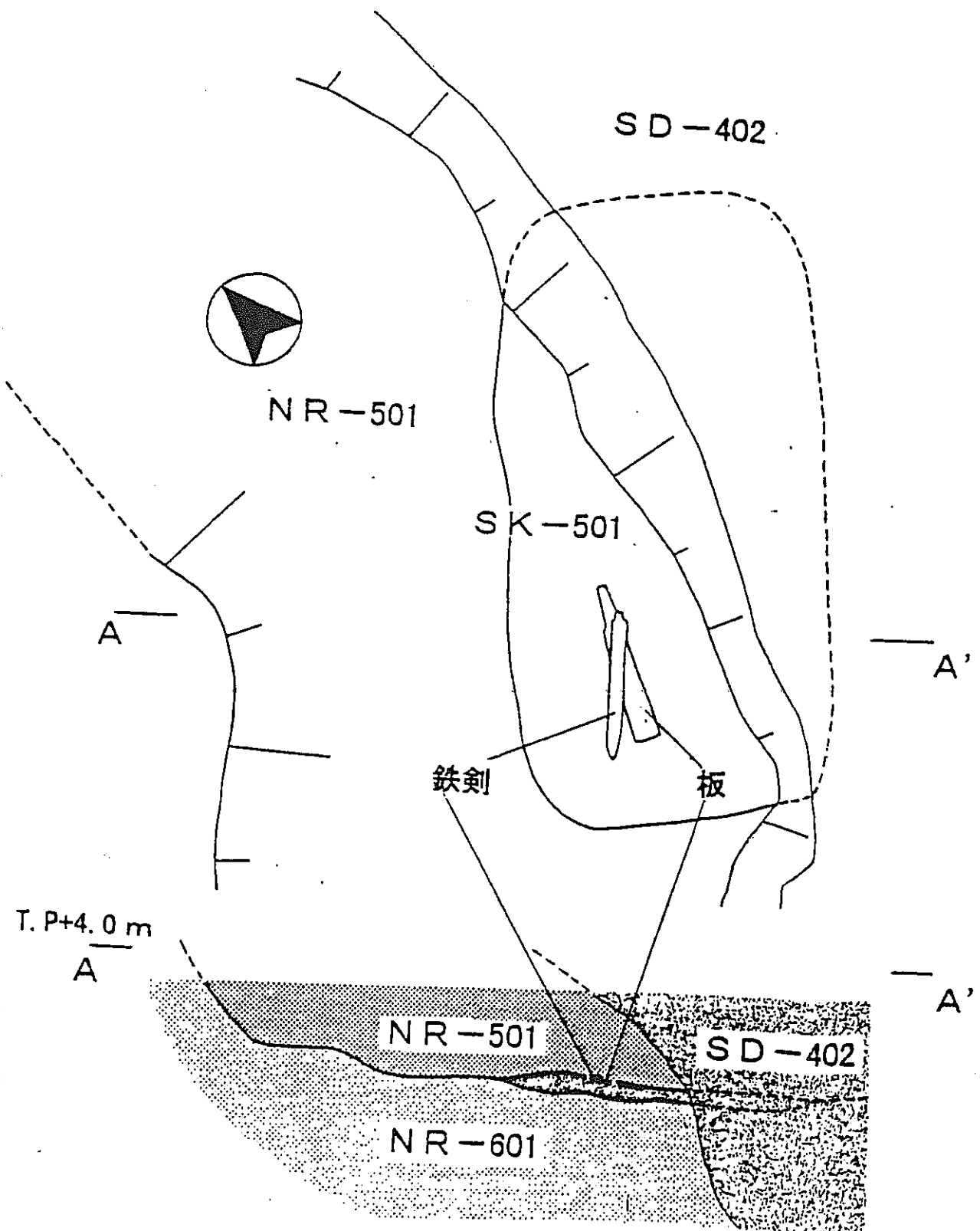
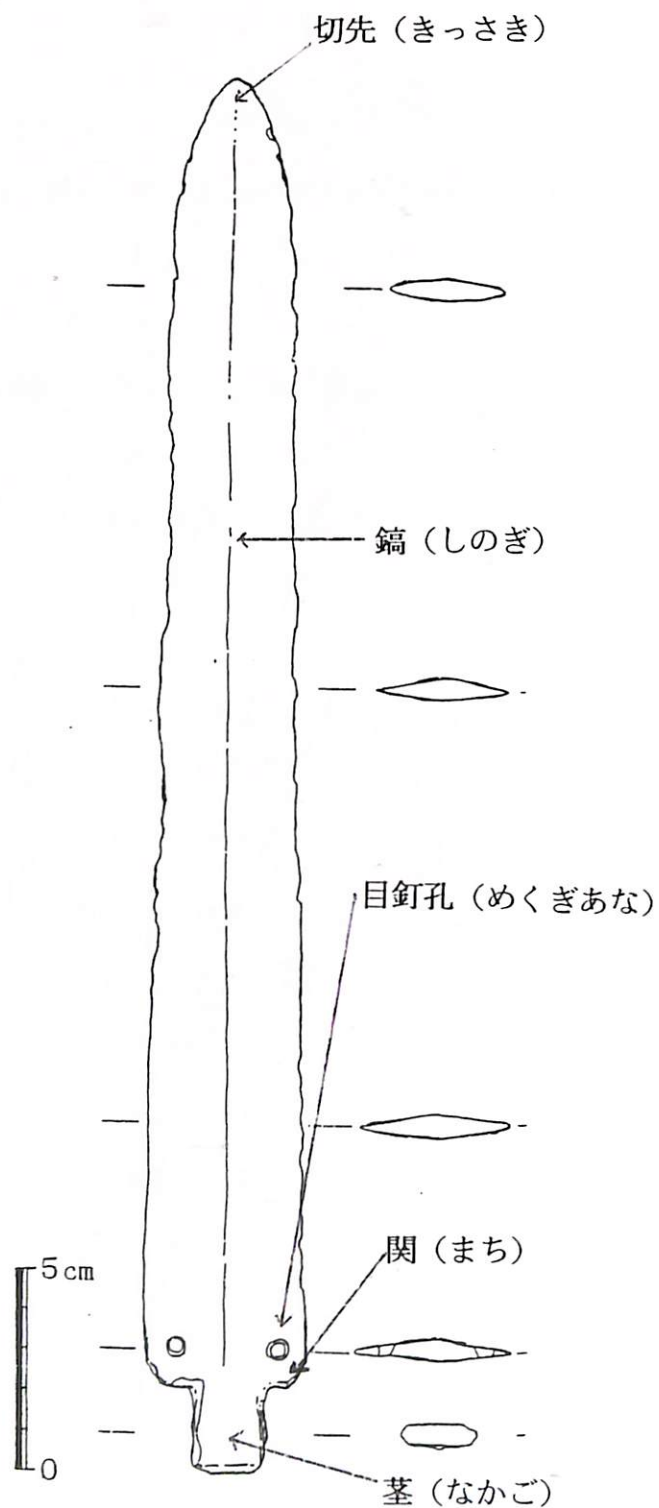


図 35 鉄剣出土状況平断面図 (S=1/20)

(H9 2.15 現地説明会資料より)



剣長	35.8cm	茎長	2.1cm
剣身長	33.7cm	茎幅	1.8cm
剣身幅	3.6cm	茎厚	0.6cm
剣身厚	0.6cm	重さ	225 g

図 36 鉄剣実測図 (S=1/2)

(H9 2. 15 現地説明会資料より)



写真22 出土鉄剣



写真 23 鉄剣出土時の状況再現

3 鉄剣の化学組成

ナチュラルアナログ研究を進めるにあたっては、出土製品の表面腐食状況および材質の解析が不可欠である。

今回発掘された鉄製品（鉄剣）本体の調査および保存処理は奈良国立文化財研究所や元興寺文化財研究所等の研究機関に依頼される予定とのことであるので、後日、本ナチュラルアナログの主旨を動燃殿から同機関にご説明・ご理解いただき、「腐食生成物の採取・分析」「X線等を用いた非破壊撮影（CT SCAN 等）」「材質分析」等に関する情報の提供をお願いしたいと考えている。

考古学的見解（現地説明会資料）では、鉄素材は朝鮮半島の弁韓（朝鮮半島南部の国）のものと推定され、日本国内で加工されたものと考えられるとのことである。

4 鉄剣埋蔵環境条件の調査

4. 1 試料採取および保存

平成9年2月19日、鉄剣埋蔵環境試料の採取を行った。平行して、動燃殿および日本鋼管工事株式会社殿により、地下水のpH、Ehを始めとする現地測定が行われた。

採取した試料種、採取量（湿重量）および目的を表18に示す。

（A）鉄分移行調査用不攪乱試料

縦20 cm、横15 cm、厚さ0.1 cmのアルミ板2枚を、5 cmの平行間隔をあけて土中に垂直に挿入する方法で不攪乱試料を採取した。採取の様子を写真24、写真25および写真26に示す。

採取の起点を鉄剣が置かれていた板材の中心部とした。板材を取り除いたのち、前記板材の中心位置から土坑境界線に向けて上記不攪乱試料を2個連続的に採取した。鉄剣の埋蔵位置から下方約20 cm、同位置から外周に向けて放射状に約30 cm・幅約5 cmの土壌を、試料として採取したことになる。

採取試料の形状変化を防ぐため硬質スポンジでアルミ板周辺をおさえたのち、ポリ塩化ビニリデンフィルム（通称サランラップ）で3重にラップし輪ゴムでしっかり固定した。それを厚さ 0.07 mmのポリエチレン製ジッパー付きフリージングパックに脱酸材（通称エージレス）と共に入れ、密封した。

表 1 8 試料種、採取量および目的

試 料 種		採取量（湿重量(g)）	目 的
A	鉄分移行調査用不攪乱試料	4 0 0 0	鉄分移行調査
	2 4 分割試料	1 7 0 / 1 分割	
B	鉄剣下面付着土壌	1 0	成分分析（主として鉄分）
C	土坑内土壌	3 0 0	土坑内土質調査
D	土坑外土壌	2 8 0	土坑外土質調査
E	茎（なかご）延長層	6 0	土坑内バックグラウンド
F	切先（きっさき）延長層	3 0 0	土坑外バックグラウンド
G	地下水	3 0 0 ml *	水質調査

* 内 100 ml は、採水直後 12 N 塩酸 約 1 ml を添加



写真24 鉄分移行調査用不攪乱試料採取位置



写真25 不攪乱試料採取状況(1)



写真26 不攪乱試料採取状況(2)

(B) 鉄剣下面付着土壌

(A) の採取に先立ち板材を除去したが、板材の鉄剣接触部と見られる位置に僅かな土壌付着が認められたので、金属製スパーテルを用いて採取し、ポリエチレン袋に移し入れ密封した。

(C) 土坑内土壌

土坑内外の土質を比較するため、土坑の境界線（幅約 4 cm）の内側約 4 cm の位置を一辺とする約 9 cm × 9 cm、深さ約 5 cm の試料を小型スコップを用いて採取した。採取試料は直ちにポリエチレン袋に移し入れ密封した。採取位置および採取状況を写真 2 7および写真 2 8に示す。

(D) 土坑外土壌

(C) との比較のため、土坑の境界線（幅約 4 cm）を挟んで (C) 採取位置のほぼ対称位置で、約 9 cm × 9 cm、深さ約 5 cm の試料を小型スコップを用いて採取した。採取試料は直ちにポリエチレン袋に移し入れ密封した。採取位置および採取状況を、(C) と同じ写真 2 7および写真 2 8に示す。

(E) 茎（なかご）延長層

土坑内のバックグラウンド試料とするため、茎（なかご）先端から約 45 cm 延長した、土坑内であってかつ鉄剣埋蔵環境と同じ層と見做される位置（垂直断面）から、約 4 cm × 4 cm、深さ約 4 cm の試料を小型スコップを用いて採取した。採取試料は直ちにポリエチレン袋に移し入れ密封した。

(F) 切先（きっさき）延長層

土坑外のバックグラウンド試料とするため、切先（きっさき）先端から約 120 cm 延長し



写真 27 土坑内・外土壤採取位置

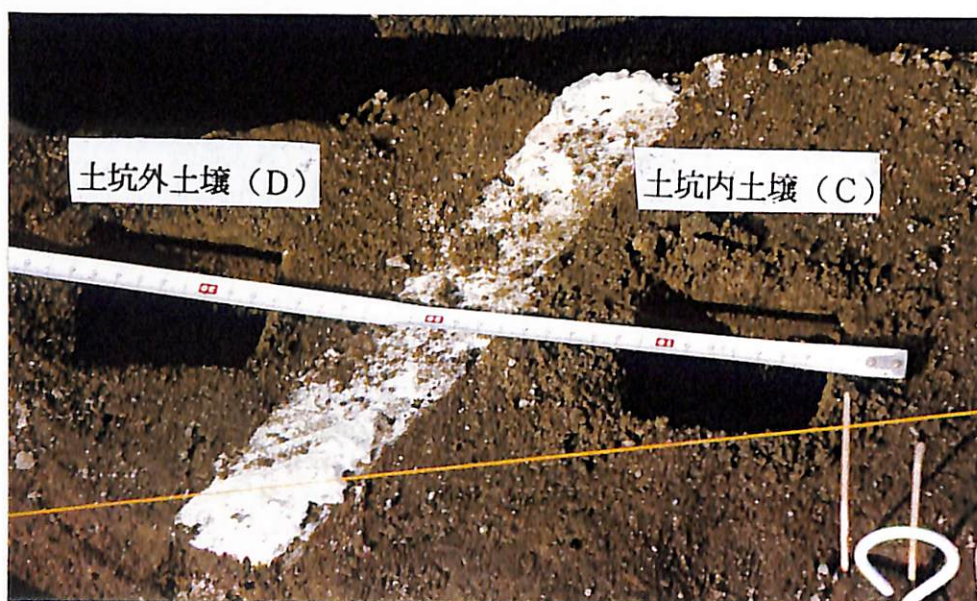


写真 28 土坑内・外土壤採取状況

た、土坑外であってかつ鉄剣埋蔵環境と同じ層と見做される位置（垂直断面）から、約 6 cm× 6 cm、深さ約 6 cmの試料を小型スコップを用いて採取した。採取試料は直ちにポリエチレン袋に移し入れ密封した。

（G）地下水

鉄剣埋蔵位置をほぼ水平に約 12 m 南東に延長した法面から湧出する地下水を注射器を用いて採取した。採取した地下水は中蓋付きポリエチレン瓶（100 ml）3 本に移し入れた。内 1 本には 12N塩酸約 1 ml を添加し、加水分解による鉄等の析出の防止と酸化防止を図った。いずれの瓶も、瓶内の空気を極力減少させるため、地下水を瓶の口から溢れさせた状態で密栓した。

採水作業および採水位置の周辺状況を写真 2 9 に示す。法面（のりめん）には鉄によると思われる着色が見られるが、湧出水は無色透明であった。

以上の全ての試料をポリエチレン袋に脱酸材と共に移し入れ、測定に供するまで冷暗所（約 3 ± 1 °C）に保存した。



写真 29 地下水採取状況

4. 2 測定・分析試料

各種測定・分析の目的にあわせて、非乾燥法、空気乾燥法、炉乾燥法による3種類の試料調製を行った。

”非乾燥法”とは、採取したときの含水比状態のままよく混合したのち必要量を分取するもの、”空気乾燥法”とは、室内常温下で所要の含水比まで乾燥（風乾）させ均一化したのち必要量を分取するもの、また”炉乾燥法”とは 110℃に調整した恒温乾燥炉中で恒量となるまで乾燥しデシケーター中で室温になるまで冷却したのち、均一化したものを言う。それぞれの方法の名称および定義は（社）地盤工学会（旧土質工学会）の”土質試験法”によるものであり、本報告では便宜上”非乾燥法”により調製した試料を「生試料」、”空気乾燥法”により調製した試料を「風乾試料」、”炉乾燥法”により調製した試料を「乾燥試料」と呼ぶこととする。実際に行ったそれぞれの試料調製方法の概要を以下に示す。

- ① 生試料 : 採取試料の入ったポリエチレン製袋の中で、振り混ぜあるいは反転を行って十分に混合した後、必要量を新たなポリエチレン製の袋に分取し密封した。
- ② 風乾試料 : 上記①の操作により袋内混合が済んだ試料を必要量ガラス製時計皿あるいはほうろう引きトレイの中に薄く広げ、室温で放置した。秤量を繰り返し、質量変化がほとんど認められなくなった状態で風乾完了とし、引き続きめのう乳鉢で2 mm以下に粉碎し、ポリエチレン製袋に移し入れ密封した。
- ③ 乾燥試料 : ②同様乾燥容器に移し入れた試料を、110℃に調整した恒温乾燥機内で24時間乾燥し恒量とした後、デシケータ中で室温まで放冷した。攪拌ライカイ機を用いて0.25mm以下に粉碎し、ポリエチレン製袋に移し入れ密封した。

調製試料と測定・分析項目の関係を表19に示す。

表 19

調製試料と測定・分析項目の関係（地下水（G）を除く）

調製試料	測定・分析項目		
	土壌分析	鉱物分析	成分分析
生試料	pH 含水率 酸化還元電位 硫化物イオン 粒度試験（粘土） 重炭酸イオン		固形分
風乾試料	塩化物 硫酸塩 交換性陽イオン 置換酸度 Mアルカリ度		<u>陰イオン成分</u> Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻
乾燥試料	イオウ分	<u>エックス線回折</u> ・全岩試料 ・水ヒ試料 ・エチレングリコール 試料 ・塩酸試料 <u>蛍光X線定性</u> ・半定量分析	Na, K, Ca, Mg Al, P, Ti, Cr, Mn, Fe, Sr, Zr, , Sn Si Fe ²⁺ 灼熱減量

4. 3 測定・分析方法および結果

4.3.1 各種測定・分析方法

表 1 9 に示す各種測定・分析項目に関する測定方法および分析方法の概要を、表 2 0、表 2 1 および 表 2 2 にまとめる。

表 2 0 測定・分析方法概要一覧 - 土壌分析 -

項 目	試料	方法概要
p H	生試料	定義： 土と平衡状態にある土中水の水素イオン濃度(mol/l) の逆数を常用対数で表したもの 方法： 試料10 gに純水17mlを加え十分にかき混ぜた後、30分以上放置する。測定前に軽くかき混ぜて懸濁状態とした液にガラス電極の薄膜球部全てを浸し、p H計の指示値が安定した後に、p H値を読み取る。 - JSF T 211-1990 -
含 水 率	生試料	定義： 110 ℃の炉乾燥によって失われる土中水の質量の、炉乾燥質量に対する比を、百分率で表したもの 方法： 試料 30 g を正しく秤量瓶に秤り、恒温乾燥炉に入れ、110 ℃で一定質量となるまで(24hr)乾燥する。秤量はデシケータ中で室温まで放冷したのち行う。 次式によって含水率を算出する。 $\text{含水率(\%)} = \frac{m_a - m_b}{m_b - m_c} \times 100$ m_a : 試料と秤量瓶の質量合計 (g) m_b : 炉乾燥終了後の試料と秤量瓶の合計 (g) m_c : 秤量瓶の質量 (g) - JSF T 121-1990 -
酸化還元電位 (Eh)	生試料	定義： 土壌懸濁液の酸化還元電位 方法： 粉碎・篩別した 1mm以下の部分を用いて測定する。 土壌 7 gに純水4 mlを加え十分に混合し、電極を挿入して30分間放置した後、遠心分離機に5分間かけ、直ちに電位差 (mV vs SCE) を測定する。同結果を S. H. E相当値に換算する。 -土壌養分分析法 5.3.1畑土壌 1)Brown(1934)の方法-
硫化物イオン	生試料	方法： 10 gの試料に純水50mlを加え振り混ぜおよび攪拌を行った後ろ過し、ろ液を浸出液とする。 - JSF T 241-1990 - この浸出液を、JIS K 0101 (工業用水試験方法) の硫化物イオンの項の滴定法で分析し、乾試料換算(Dry Base)の含有率を算出する。 - JIS K 0101 -

粒度試験（粘土）	生試料	方法： 75 μm 以上の粒径の測定には「ふるい分析」、同未満の粒径の測定には「沈降分析」を行う。 試料約50 gを水に分散させ、75 μm の標準網ふるいで篩別する。ふるい上残留分を炉乾燥し、標準網ふるい呼び寸法 9.5 mm, 4.75 mm, 2 mm, 850 μm, 425 μm, 250 μm, 106 μm によって篩別し、各ふるいの残留分の質量を秤量する。75 μm 未満については、分散剤をピロりん酸ナトリウム飽和溶液とする、比重浮ひょうを用いた粒度測定（沈降分析）を行った。 —JSF T 131-1990—
塩化物	風乾試料	方法： 2 gの試料に 0.01 mol/l のNaOH溶液 100 mlを加え、1時間振り混ぜた後、乾燥ろ紙でろ過する。 ろ液中の塩素イオン濃度をイオンクロマトグラフで測定し、乾試料換算(Dry Base)の含有率を算出する。 —土壤環境分析法 B 交換性陰イオン—
硫酸塩	風乾試料	方法： 塩化物と同じ処理によって得たる液中の硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフで測定し、乾試料換算(Dry Base) SO_4^{2-}含有率を算出する。 —土壤環境分析法 B 交換性陰イオン—
交換性陽イオン	風乾試料	方法： 5 gの試料に 1mol/l(pH 7.0) の酢酸アンモニウム溶液 100 ml を加え、1時間振り混ぜた後、乾燥ろ紙でろ過する。 ろ液中の Na, K, Mg, Caの濃度を原子吸光法またはICP法で測定し、それぞれの乾試料換算(Dry Base)の含有率を算出する。 —土壤環境分析法 A 交換性陽イオン 簡易法・バッチ法—a—
置換酸度	風乾試料	方法： 試料20 gを三角フラスコ(100 ml)にとり、1 mol/l KCl 溶液 50 mlを加え、1時間振り混ぜた後、乾燥ろ紙でろ過する。最初のろ液数mlは捨てる。 ろ液 10 mlを三角フラスコ(50 ml) に分取し、煮沸して液中の炭酸ガスを追い出した後、フェノールフタレインを指示薬として0.1ないし0.01 mol/lのNaOH溶液で滴定し、その結果から、抽出液の1/2を中和するのに要するNaOH量を、風乾試料100 g を供試した場合の 0.1 mol/l NaOH 量(ml) に換算して置換酸度(ml/100g) とする。 —土壤養分分析法 2. 酸度 2.3.2 置換酸度—

イオウ分	乾燥試料	方法： 燃焼－赤外線吸収法 装置： レコ社製 IR-232型 試料 0.1 gを専用るつばに秤りとり、分解助剤としてレコセルⅡ（商品名）1 g と鉄 0.1 gを加えて、規定の操作により測定する。 -JIS M 8217-
Mアルカリ度	風乾試料	方法： 試料 2 gに純水 10 mlを加え、静かに攪拌後ろ過する。ろ液にMR（メルク）指示薬を滴加した後、0.02 N硫酸で滴定する。滴定に要した硫酸のml(a) から、次式によって、試料 1 l中の総アルカリ度(CaCO₃相当量 mg(Mアルカリ度))を算出する。 $\text{Mアルカリ度 (CaCO}_3 \text{ mg/l)} = a \times \frac{1000}{\text{検水 ml}} \times 1$ -上水試験法-
重炭酸イオン	生試料	方法： 試料 5 gを秤りとり、純水 25 mlを加え攪拌する。その上澄水のpHと全有機炭素分析計(TOC計)で測定した全炭酸イオン濃度から重炭酸イオンを求める。 乾試料換算(Dry Base)の含有率を算出する -JSF T-241(溶出操作) およびJIS K 0101 25(全炭酸測定計算)に準ずる-

表2.1 測定・分析方法概要一覧 - 鉱物分析 (X線回折) -

項 目	試料	方法概要
全岩試料	乾燥試料	試料をメノウ乳鉢で微粉碎した後、ガラス製試料ホルダーに充填して測定する。
水ヒ試料	乾燥試料	全岩試料 2 g を試験管に入れ、純水で 10 ml にメスアップした後、攪拌し分散させる。1 分間放置後、懸濁液を別の試験管に移し入れる。遠心分離器で 5 分間 (2500 rpm) 遠心分離させた後、沈降物を採取する。採取した沈降物を薬さじでよく混合し、スライドガラス上に引き延ばし風乾させた後、測定する。
エチレングリコール 試料	水ヒ試料	前項の水ヒ処理試料にエチレングリコール 0.2 ml を少量づつ添加し、薬さじでよく混合し、スライドガラス上に引き延ばし風乾させた後、測定する。
塩酸試料	水ヒ試料	前々項の水ヒ処理試料に 6 mol/l の塩酸 120 ml を添加し、水浴上で 1 時間加熱後、遠心分離器に 5 分間 (2500 rpm) かける。沈降物を採取し、薬さじでよく混合し、スライドガラス上に引き延ばし風乾させた後、測定する。

表2.2 測定・分析方法概要一覧

- 成分分析 -

項 目	試料	方法概要
Na, K Mg, Ca	乾燥試料	試料 0.5 gを秤りとり、塩酸、硝酸及び過塩素酸を加え、加熱して過塩素酸の白煙を発生させる。残渣をろ過し、白金るつばに移し入れ、乾燥灰化してその質量を求め、ふっ酸処理後の質量との差からSiO₂を求める。るつば内の可溶性塩を溶解したものと先のろ液を合併し定容としたのち、Al, P, Ti, Cr, Mn, Fe, Sr, Zr, SnをICP法で、Na, K, Mg, Caを原子吸光法で測定する。 — 土壌標準分析測定法に準ずる —
Al, P, Ti, Cr, Mn, Fe Sr, Zr, Sn		
Si		
Fe ²⁺	乾燥試料	方法：不活性雰囲気分解－滴定法 試料 1.0 gを分解フラスコに秤りとり、炭酸ガス雰囲気中で、塩酸、ふっ酸、塩化第二水銀およびりん酸を加えて加熱分解する。放冷後、指示薬を加えて、二クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。 — JIS M 8213-1995 —
— 陰イオン成分 — Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻	風乾試料	表2.0” 土壌分析” の『塩化物』に同じ
固型分	生試料	表2.0” 土壌分析” で求めた『含水率』を、100から減じた値(%) 固型分(%) = 100 - 含水率 — JSF T 121-1990 —
灼熱減量	乾燥試料	750℃で恒量まで(約2時間)加熱した時の、質量減少率(%) — 環境庁 底質調査方法 —

4.3.2 土坑内・外の土質の比較

表18に示す試料C（土坑内試料）およびD（土坑外試料）を用いて、土坑内外の土質の比較を行った。

対象項目は、表19に示す土壌分析、鉱物分析および成分分析の全項目である。

（1） 測定・分析結果

① X線回折

表19に示す条件で調製した試料を用いて、下記条件で測定を行った。

装 置	: エックス線回折装置（リガク㈱ RINT 1400）
X線管球	: Cu
カメラ	: 広角ゴニオメータ
管電圧	: 50 kV
管電流	: 200 mA
スリット	: 発散スリット 1° 散乱スリット 1° 受光スリット 0.15 mm モノクロ受光スリット 0.6 mm
走査速度	: 4° /min.
パルス率	: 10 kcps
積算回数	: 1回
測定軸	: $2\theta / \theta$
セット角度	: $2\theta / \theta + \alpha 0^\circ$
測定範囲	: 全岩試料 $2\theta K\alpha = 2 \sim 50^\circ$ 水ヒ試料 $2 \sim 35^\circ$ EG試料 $2 \sim 15^\circ$

測定結果および同定結果を図 3 7～図 6 0に、鉍物分析結果のまとめを表 2 3に示す。

② 蛍光X線定性

表 1 9に示す条件で調製した試料を用いて、下記条件で測定を行った。

装 置 : 蛍光エックス線分析装置 (リガク㈱ SIMULTIX 10)

管 球 : Rh

管電圧 : 5 0 k V

管電流 : 5 0 m V

定 性 : F P (ファンダメンタルパラメータ) 法

定性 (半定量) 結果を表 2 4に示す。

表23 土坑内・外土壤のX線回折による鉱物分析結果

X線回折結果一覧表

試料		沸石鉱物					粘土鉱物					硫酸塩 鉱物		炭酸塩 鉱物		珪酸 鉱物		長石		その他					備考					
No.	区分	斜 プロチル沸石	東 沸石	モル デン沸石	輝 沸石	濁 沸石	ワ ライケ沸石	モン モリロナイト	緑 泥石	絹 雲母	ハ ロイサイト	カ オリナイト	パイ ロフイライト	み ようばん石	硬 石膏	石 膏	方 解石	ド ロ マイ ト	菱 鉄鉱	α- クリ スト バ ライ ト	トリ ディ マイ ト	石 英	斜 長石	カ リ 長 石		黄 鉄 鉱	磁 鉄 鉱	角 閃石	ギ ブ サイ ト	りん 灰 石
土坑内土壌 (C)	全 岩																					◎	◎							
	水 ヒ							?	▲			?										◎	◎							
	E・G							▲	▲			?											○							
	HCl											?																		
土坑外土壌 (D)	全 岩																					◎	◎							
	水 ヒ							?	▲			?										◎	◎							
	E・G							▲	▲			?											●							
	HCl											?											●							

凡例:

a) 試料区分

全 岩: 全岩試料

水 ヒ: 水ヒ試料

E・G: 水ヒ試料 — エチレングリコール処理

HCl: 水ヒ試料 — HCl処理

b) 量比

◎ 多量: 2000cps以上

○ 中量: 800~2000cps

● 少量: 400~800cps

▲ 微量: 400cps以下

? 不確定 (微量存在の可能性有り)

表 2.4 土坑内・外土壌の蛍光X線測定定性（半定量）結果

成 分	スペクトル	定性（半定量）結果 wt%		
		土坑内土壌	土坑外土壌	差（内－外）
Na ₂ O	K α	2.5	2.2	0.3
MgO	K α	1.2	1.5	- 0.3
Al ₂ O ₃	K α	15	17	- 2
SiO ₂	K α	69	66	3
P ₂ O ₅	K α	0.45	0.50	- 0.05
SO ₃	K α	0.12	0.16	- 0.04
Cl	K α	0.027	0.039	- 0.012
K ₂ O	K α	2.8	2.6	0.2
CaO	K α	2.3	2.4	- 0.1
TiO ₂	K α	0.77	0.87	- 0.10
Cr ₂ O ₃	K α	0.021	0.017	0.004
MnO	K β_1	0.17	0.25	- 0.08
Fe ₂ O ₃	K α	5.0	7.0	- 2.0
SrO	K α	0.034	0.030	0.004
ZrO ₂	K α	0.020	0.025	- 0.005
SnO ₂	K α	0.043	0.057	- 0.014
合計	—	99.5	100.6	- 1.1

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 2)内
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

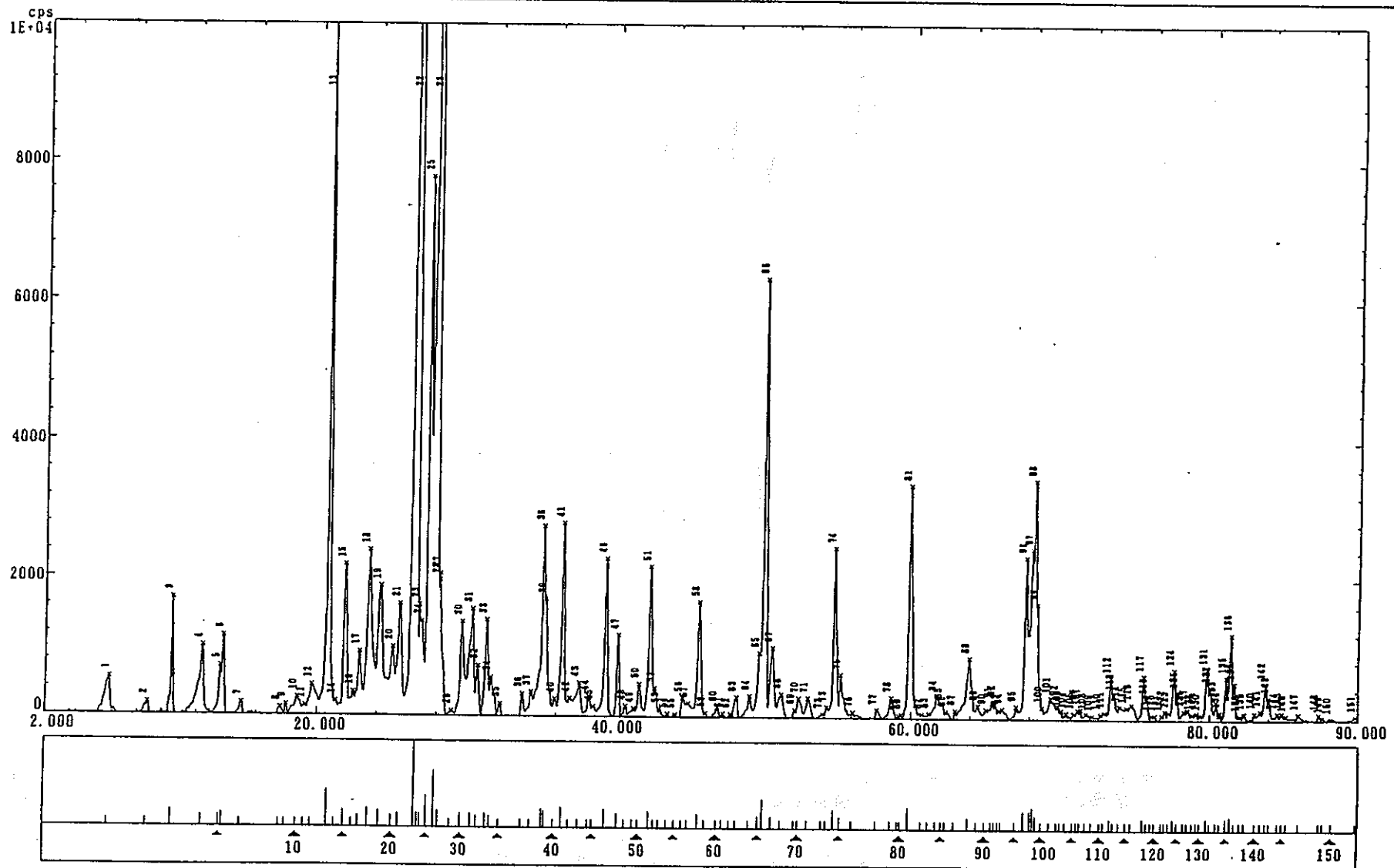


図 37 土坑内土壌 (C) 全岩試料のX線回折パターン (1)

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 2)内
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

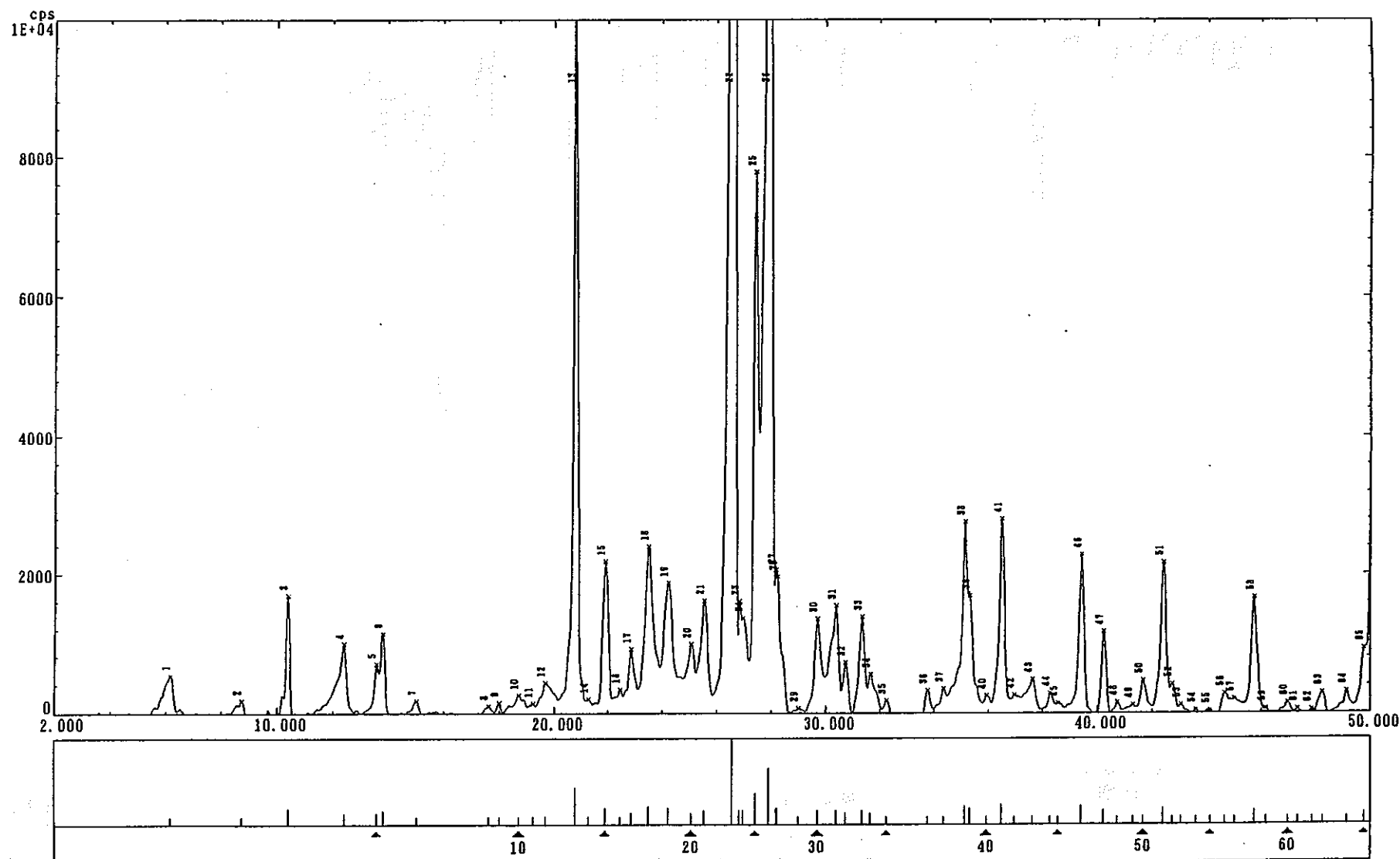


図 38 土坑内土壌 (C) 全岩試料の X線回折パターン (2)

定性分析（段書き）

サンプル名 : 2)内
ファイル名 : .03

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

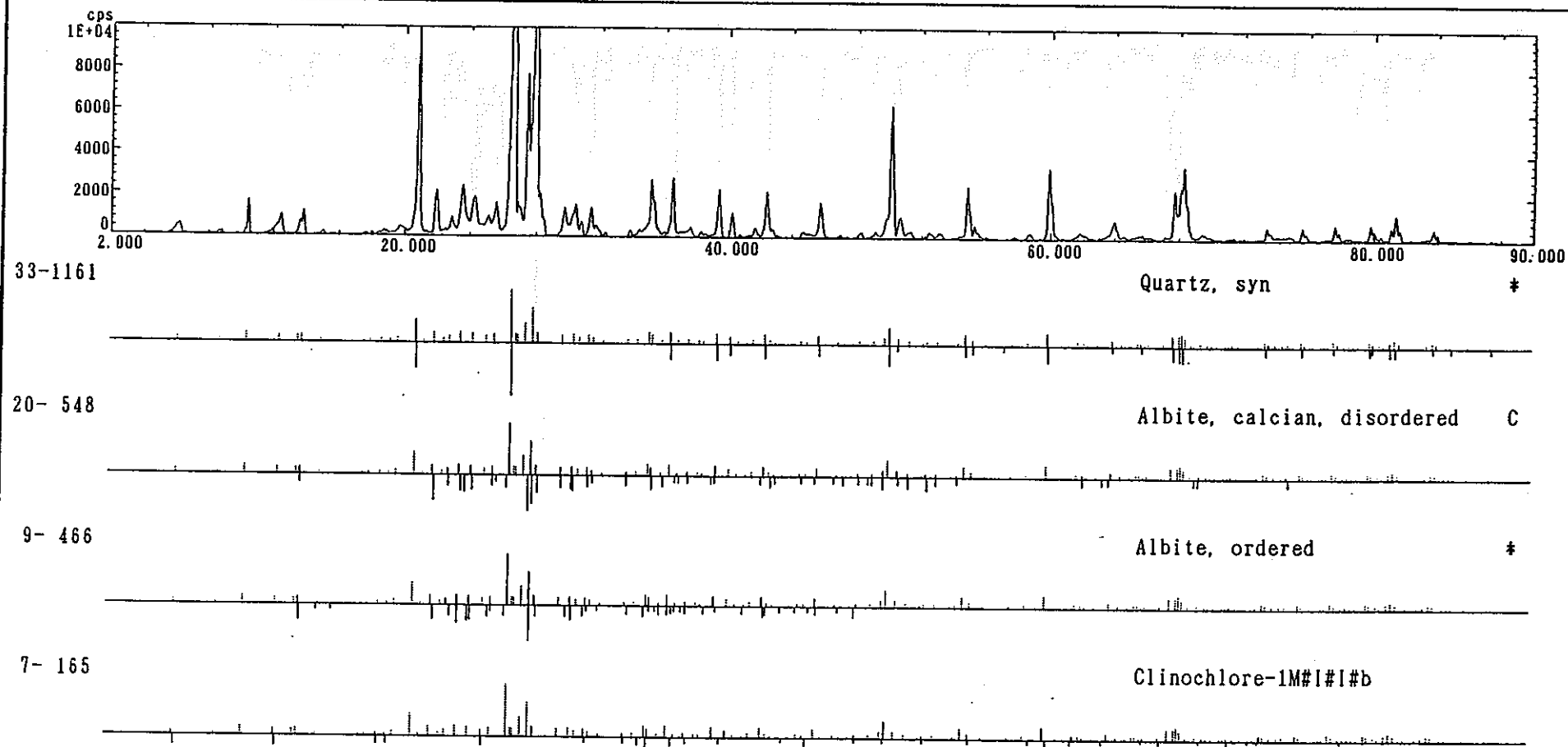


図 39 土坑内土壌 (C) 全岩試料の X 線回折パターン 一定性分析照合図

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 4) 内-水
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

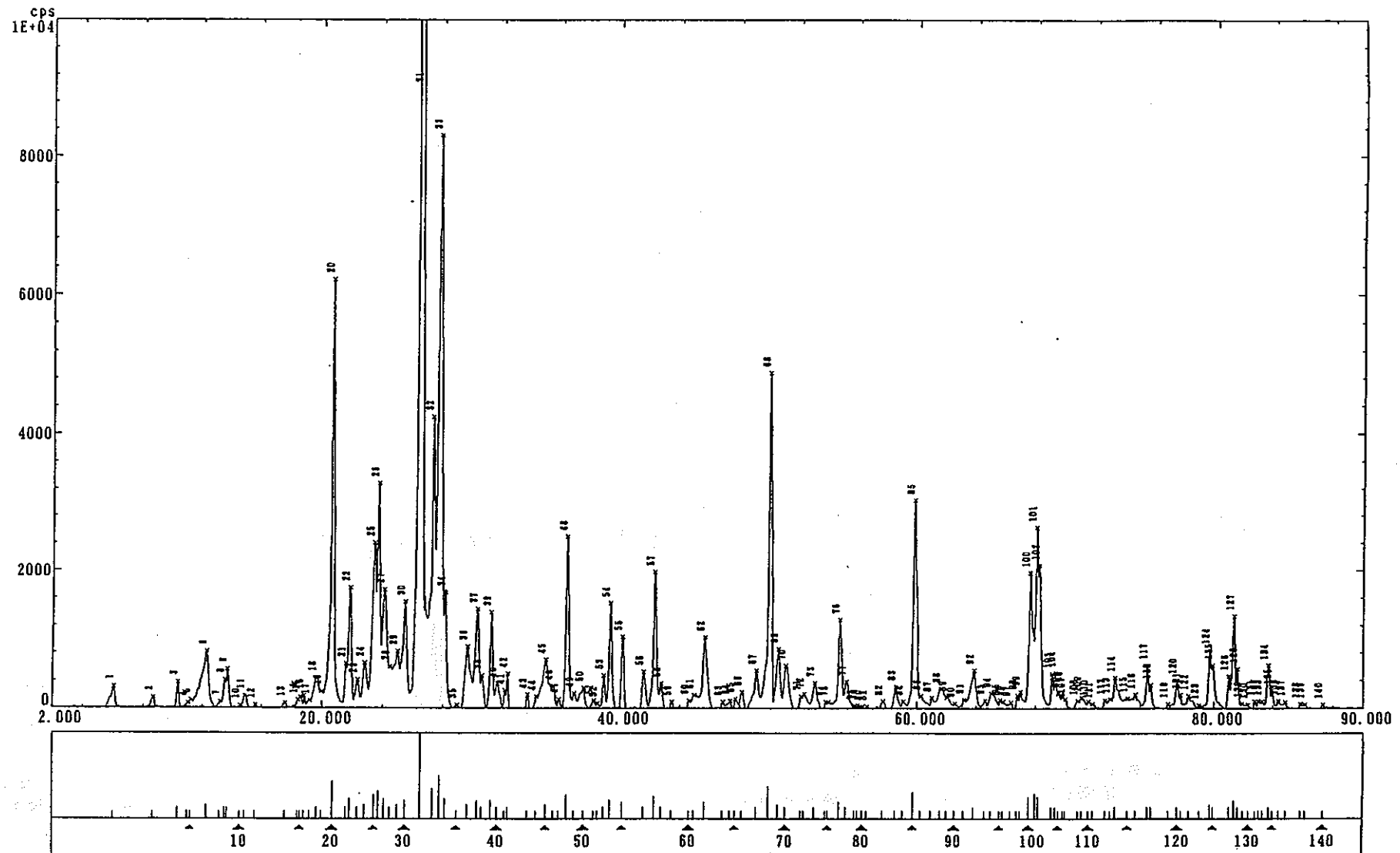


図 40 土坑内土壌 (C) 水ヒ試料の X線回折パターン (1)

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 4)内-水
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

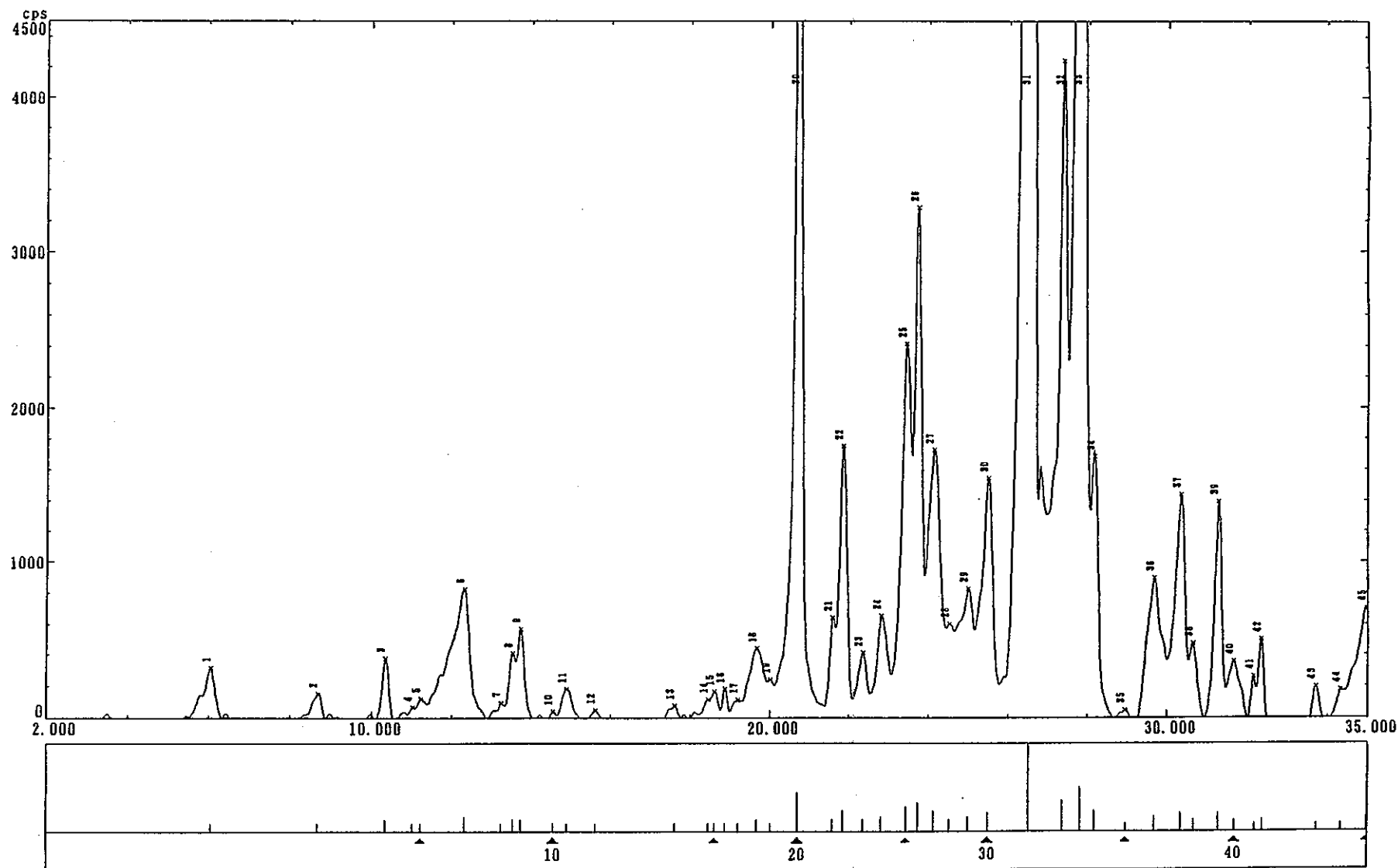


図 41 土坑内土壌 (C) 水と試料のX線回折パターン (2)

定性分析（段書き）

サンプル名 : 4)内-水
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

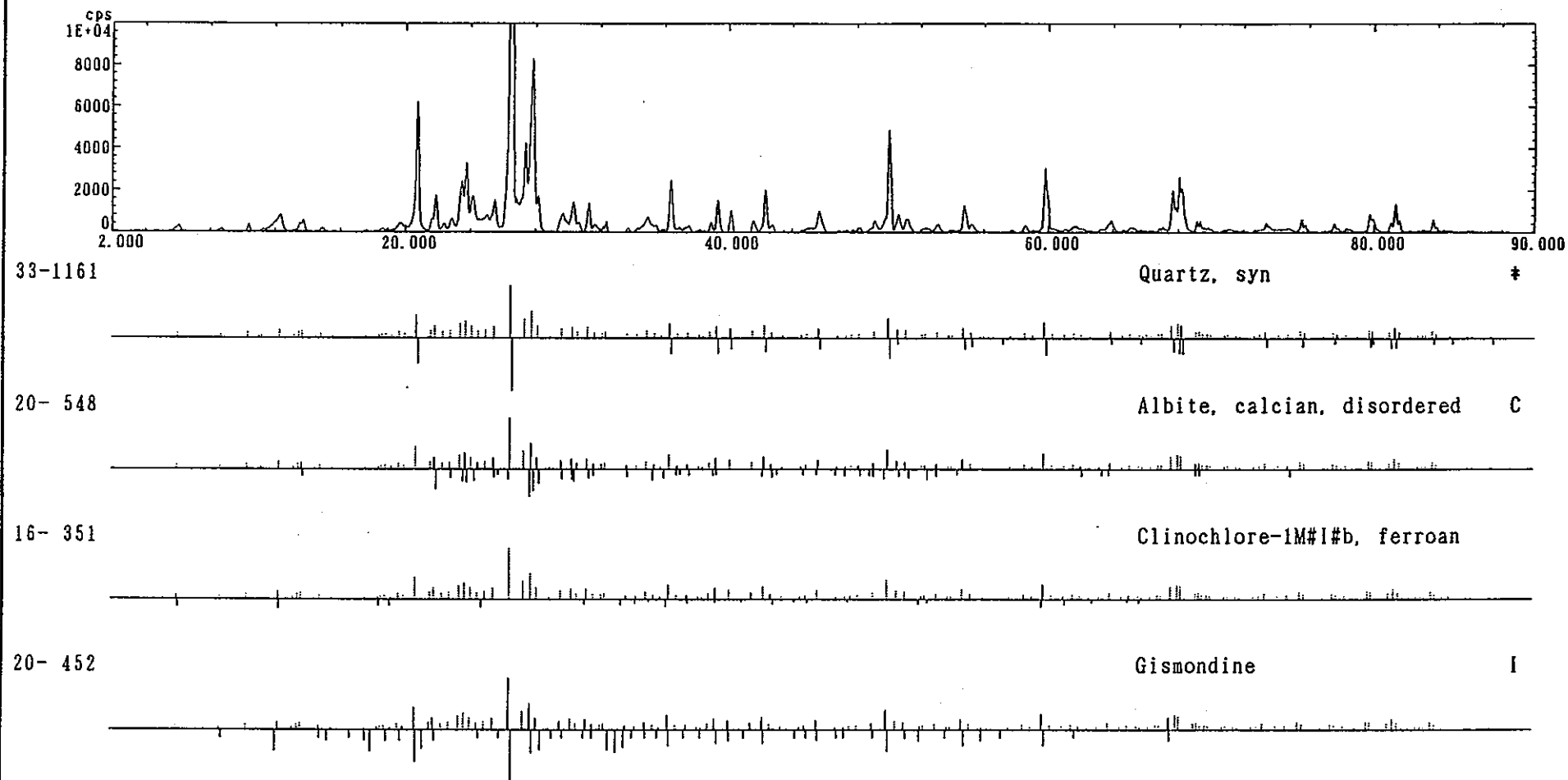


図 42 土坑内土壌 (C) 水ヒ試料のX線回折パターン 一定性分析照合図

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 6) 内-エチレングリコール
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

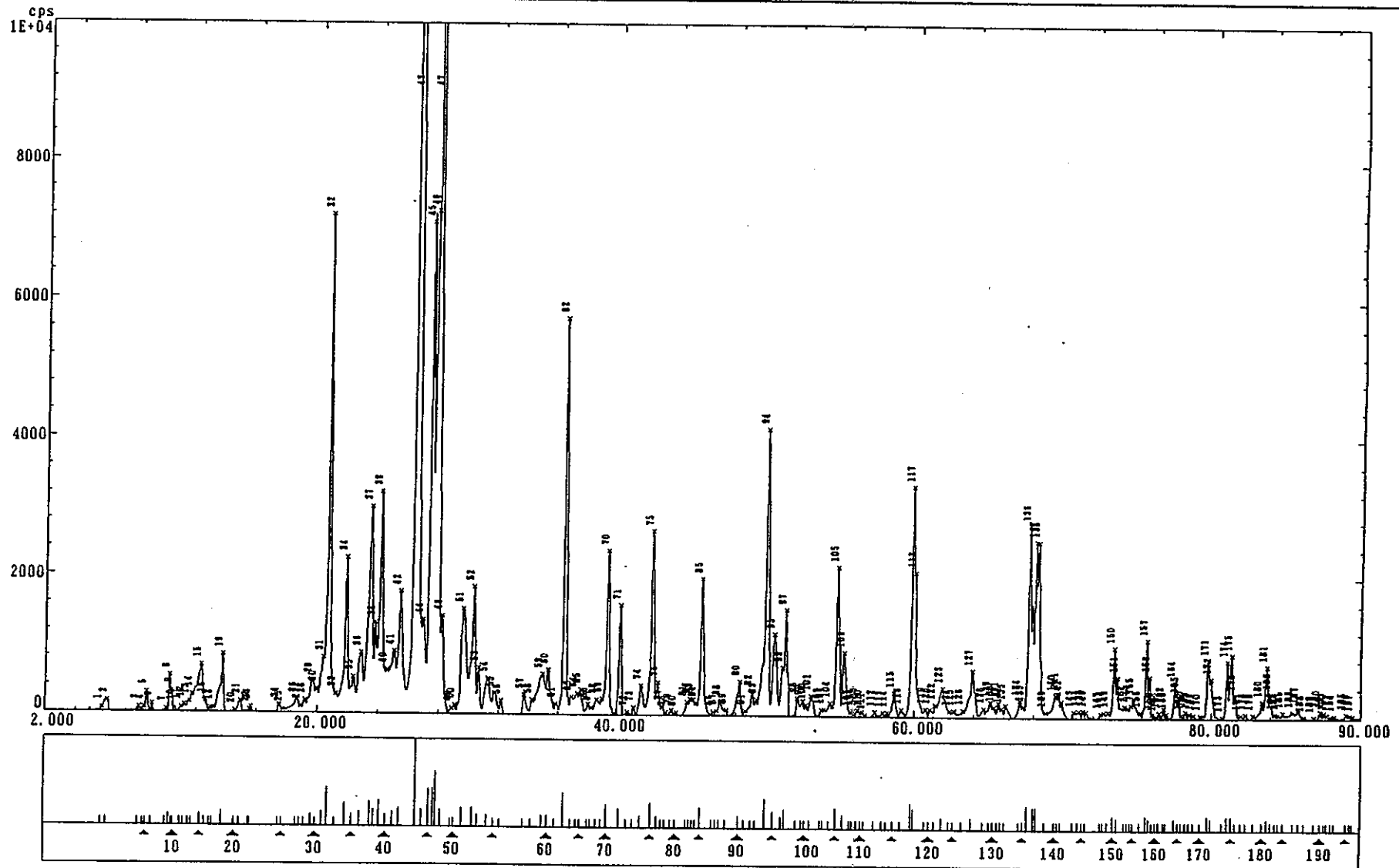


図4.3 土坑内土壌 (C) エチレングリコール処理試料のX線回折パターン (1)

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 6) 内-エチレングリコール
ファイル名 : .02

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

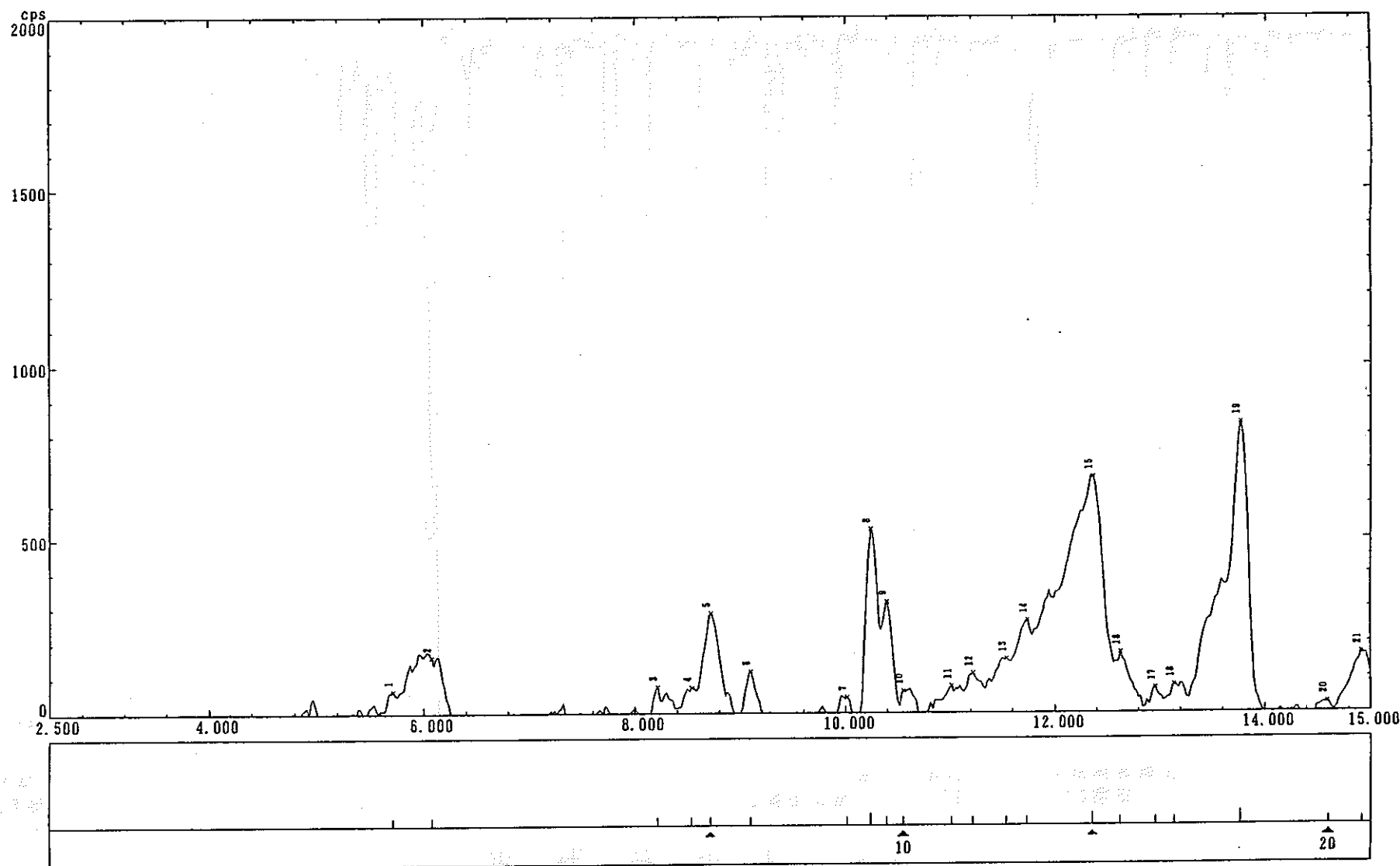


図4.4 土坑内土壌 (C) エチレングリコール処理試料のX線回折パターン (2)

定性分析（段書き）

サンプル名 : 6) 内-エチレングリコール
ファイル名 : .02

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

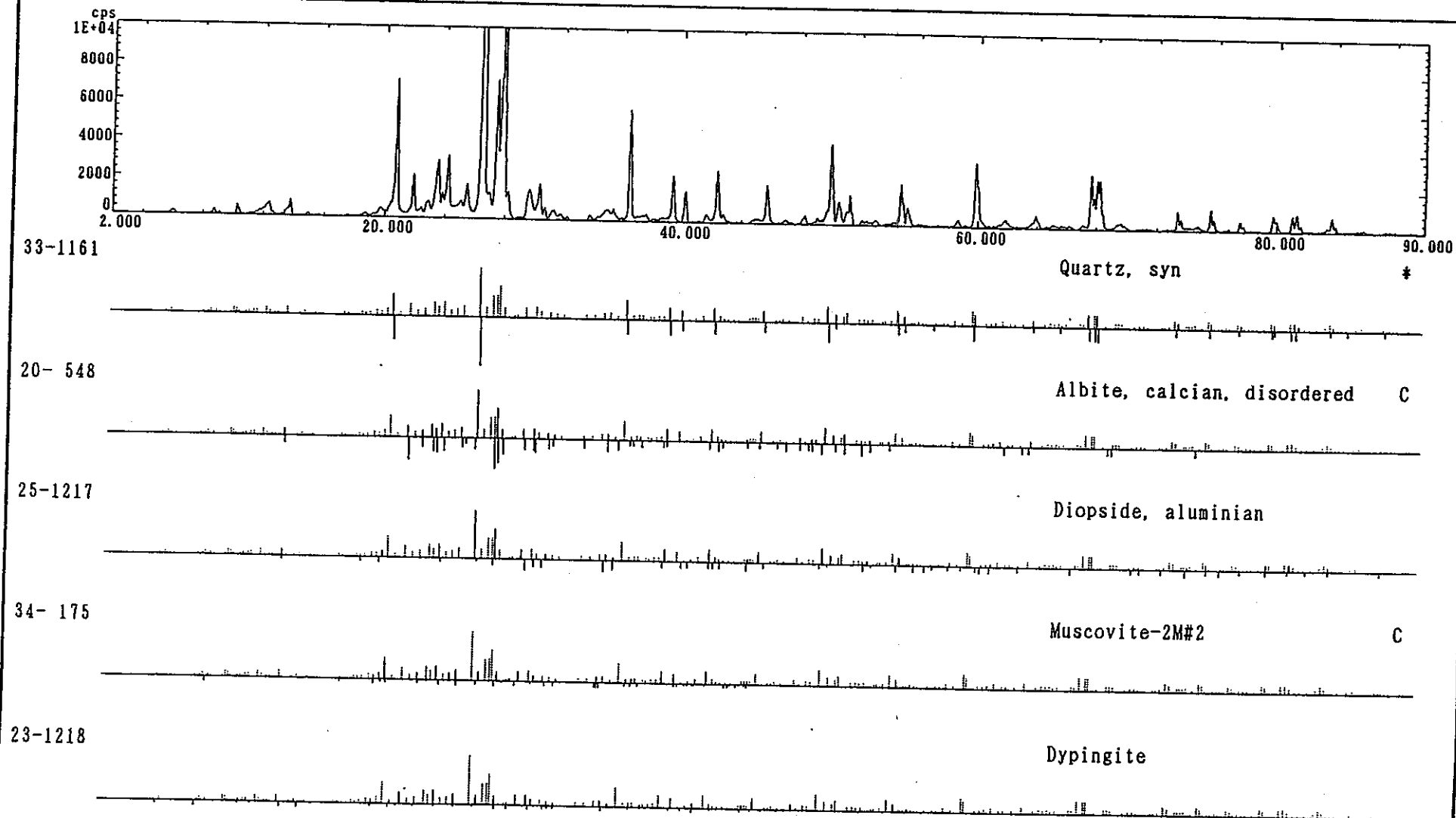


図45 土坑内土壌（C）エチレングリコール処理試料のX線回折パターン 一定性分析照合図

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 8)内-HCl
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

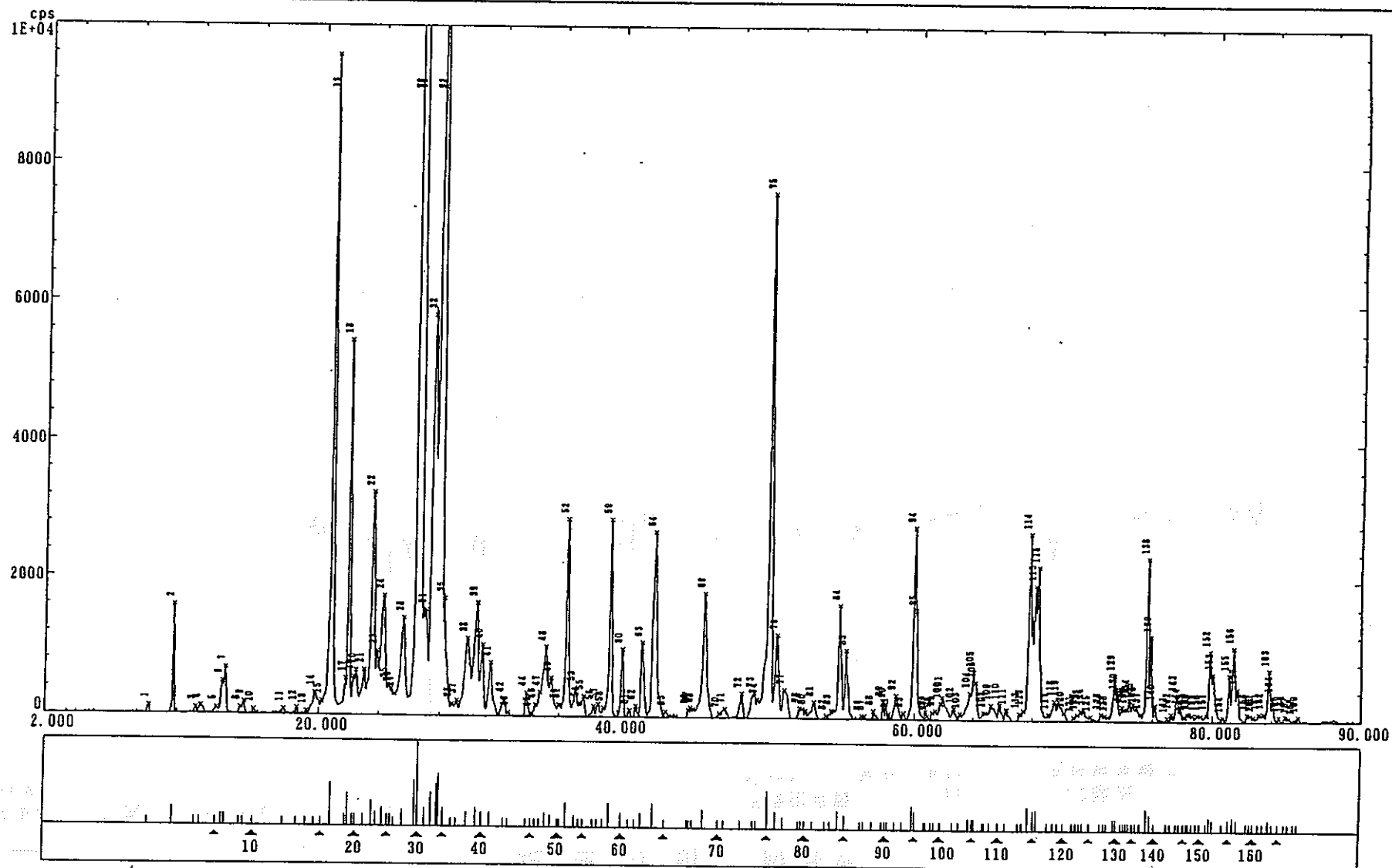


図4 6 土坑内土壌 (C) 塩酸処理試料のX線回折パターン (1)

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 8) 内-HCl
ファイル名 : .02

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

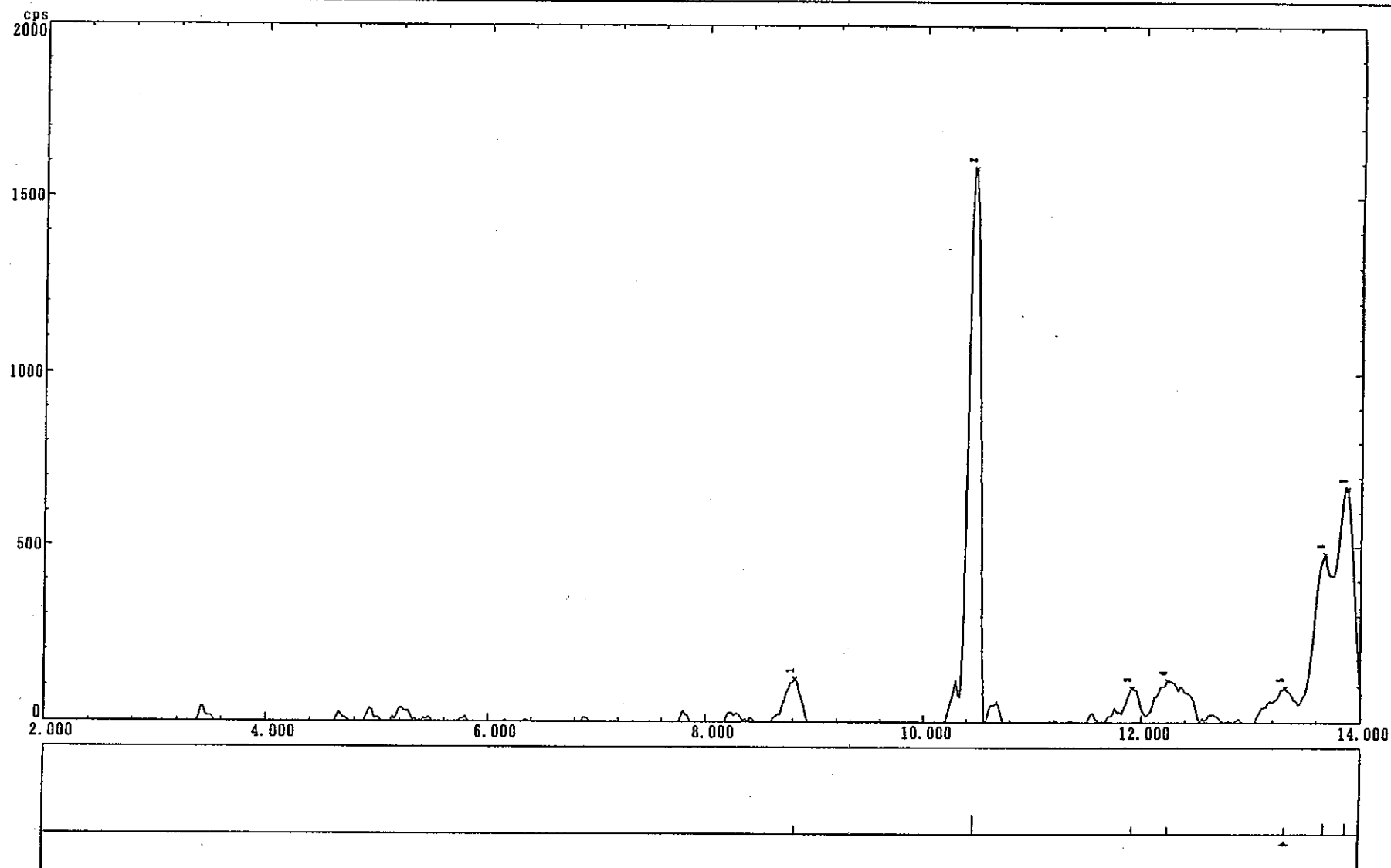


図4 7 土坑内土壌 (C) 塩酸処理試料のX線回折パターン (2)

定性分析（段書き）

サンプル名 : 8)内-HC1
ファイル名 : .02

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグランド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

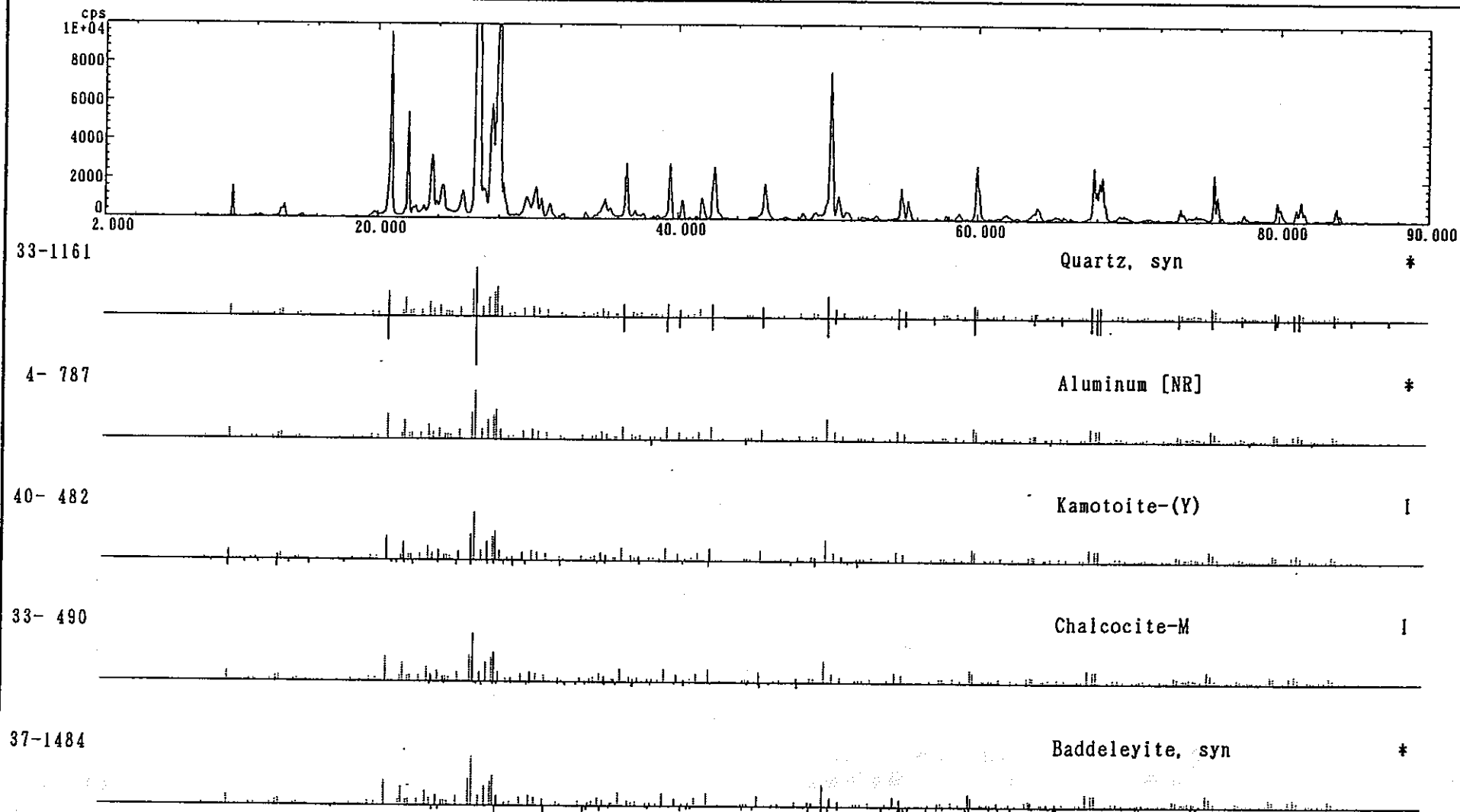


図4.8 土坑内土壌（C）塩酸処理試料のX線回折パターン ー定性分析照合図ー

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 1)外
ファイル名 :

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

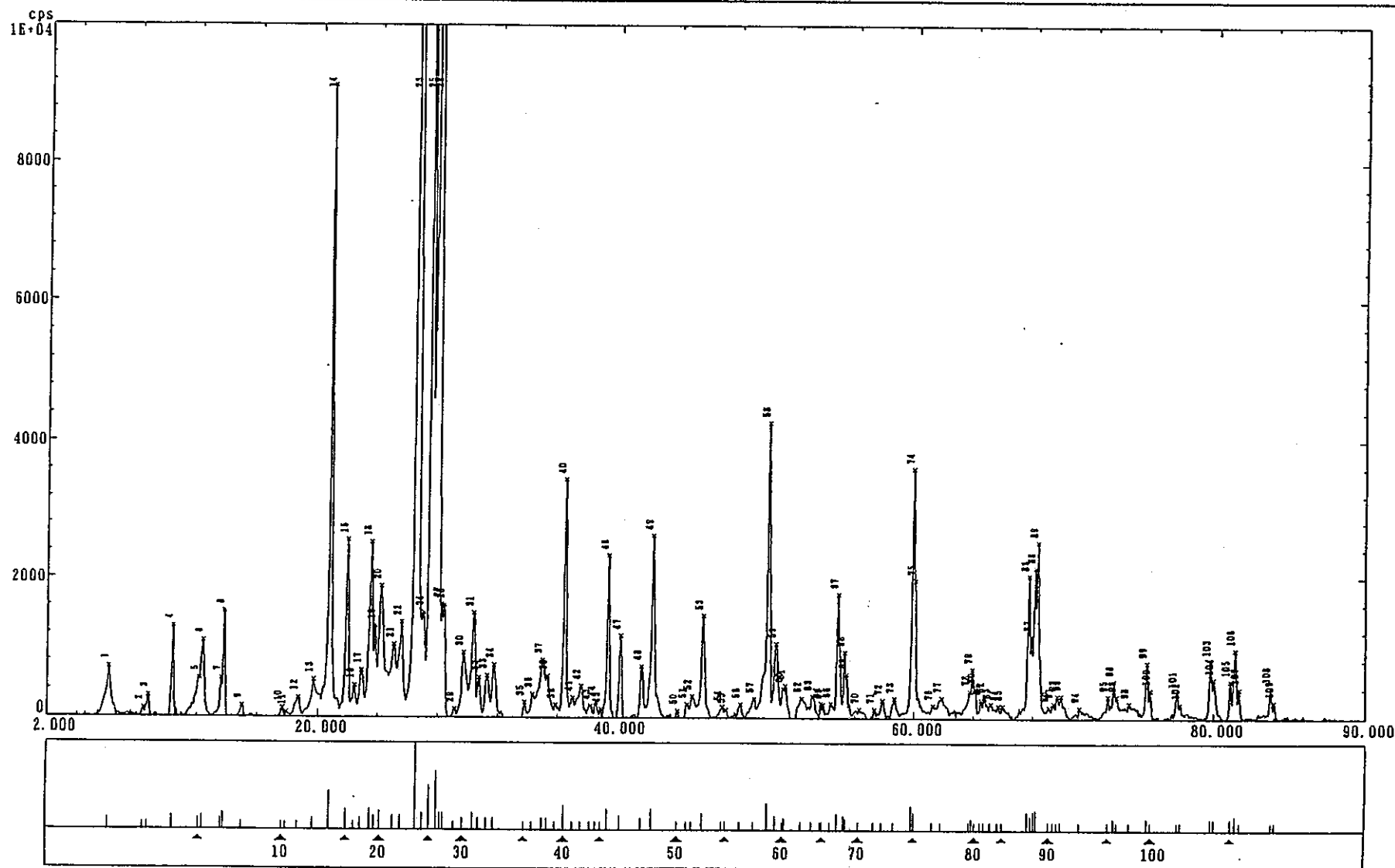


図 49 土坑外土壌 (D) 全岩試料の X線回折パターン (1)

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 1)外
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

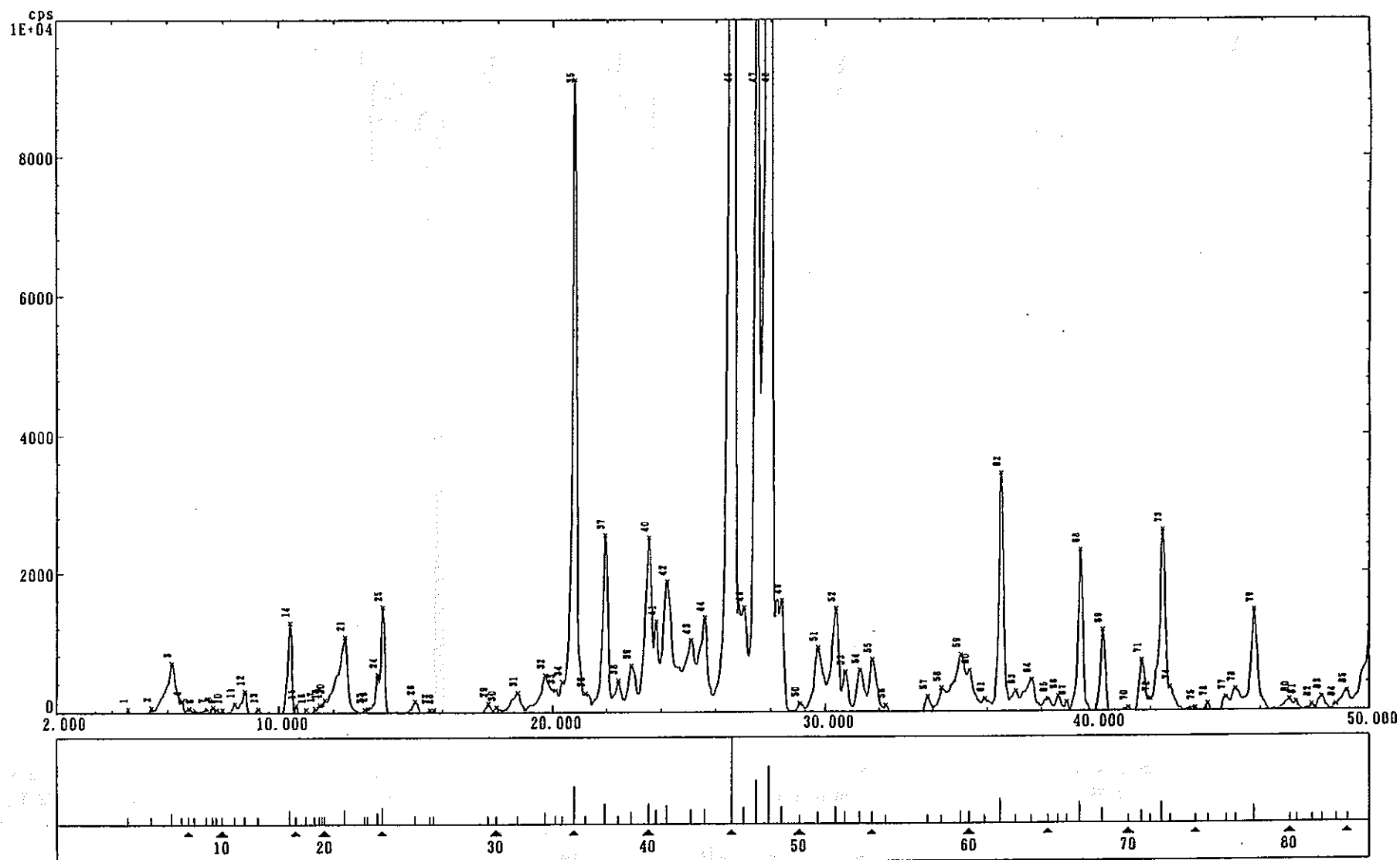


図 50 土坑外土壌 (D) 全岩試料のX線回折パターン (2)

定性分析（段書き）

サンプル名 : 1)外
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

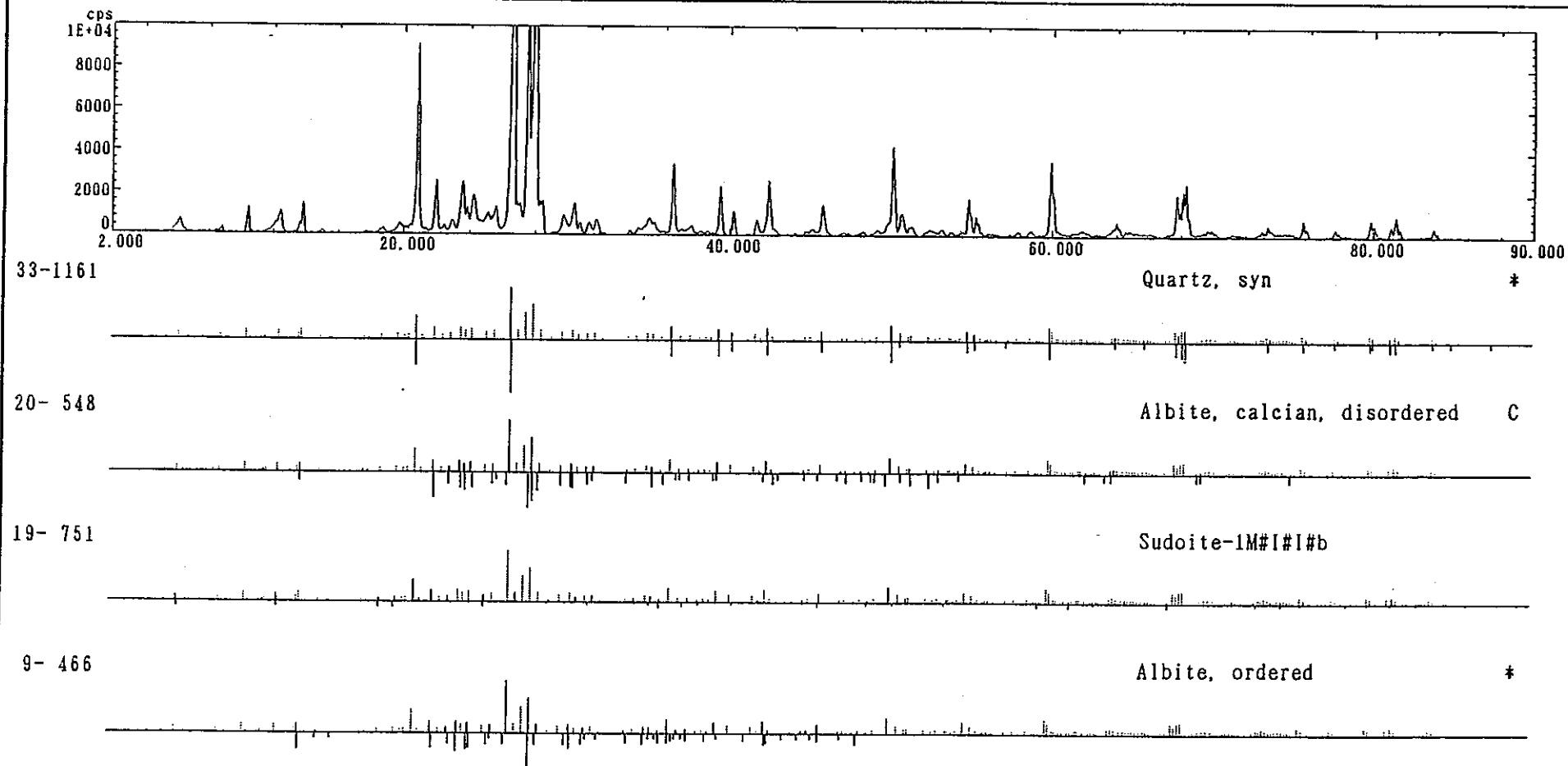


図 51 土坑外土壌（D）全岩試料のX線回折パターン ー定性分析照合図ー

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 3) 外-水
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

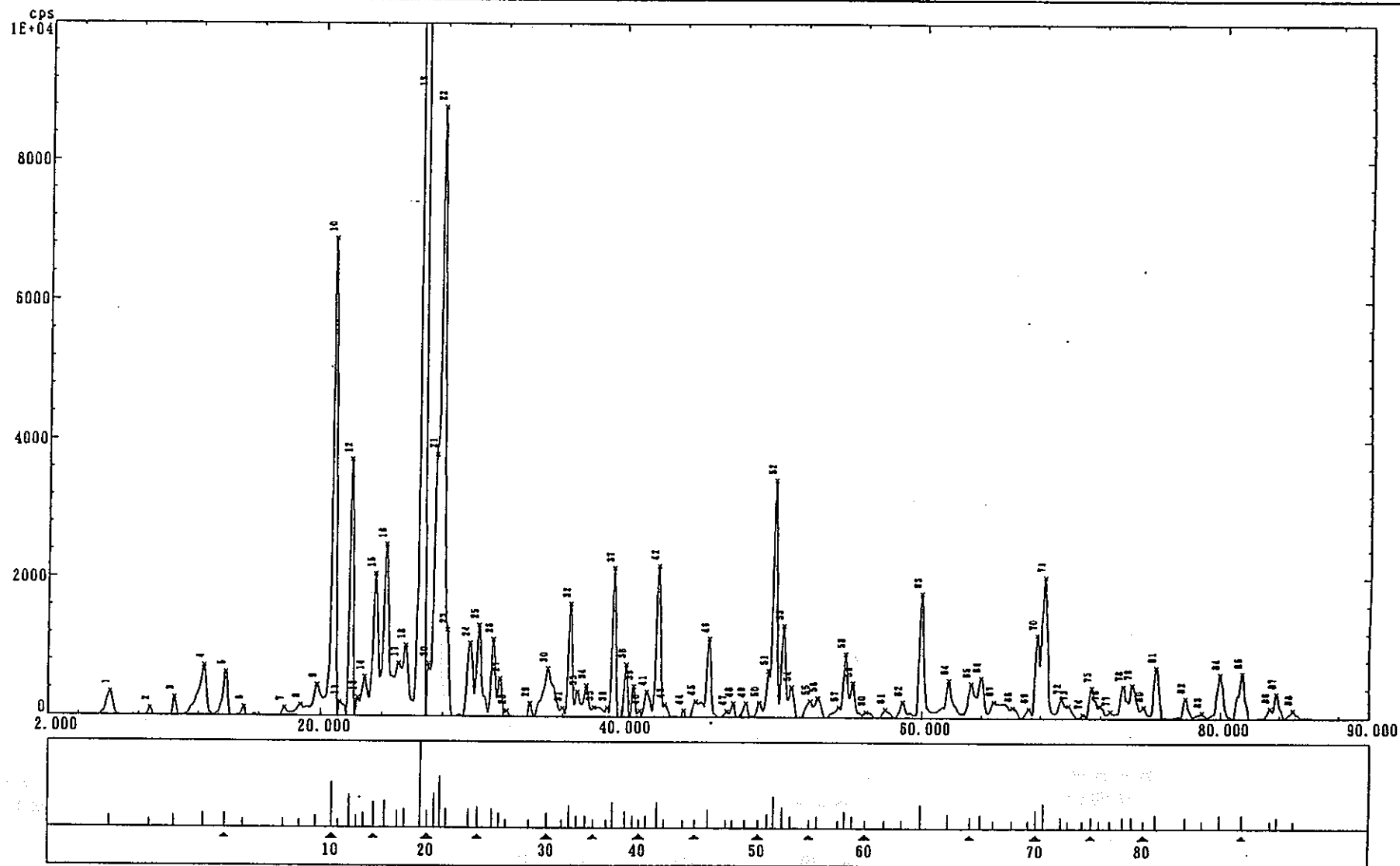


図 52 土坑外土壌 (D) 水ヒ試料のX線回折パターン (1)

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 3) 外-水
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

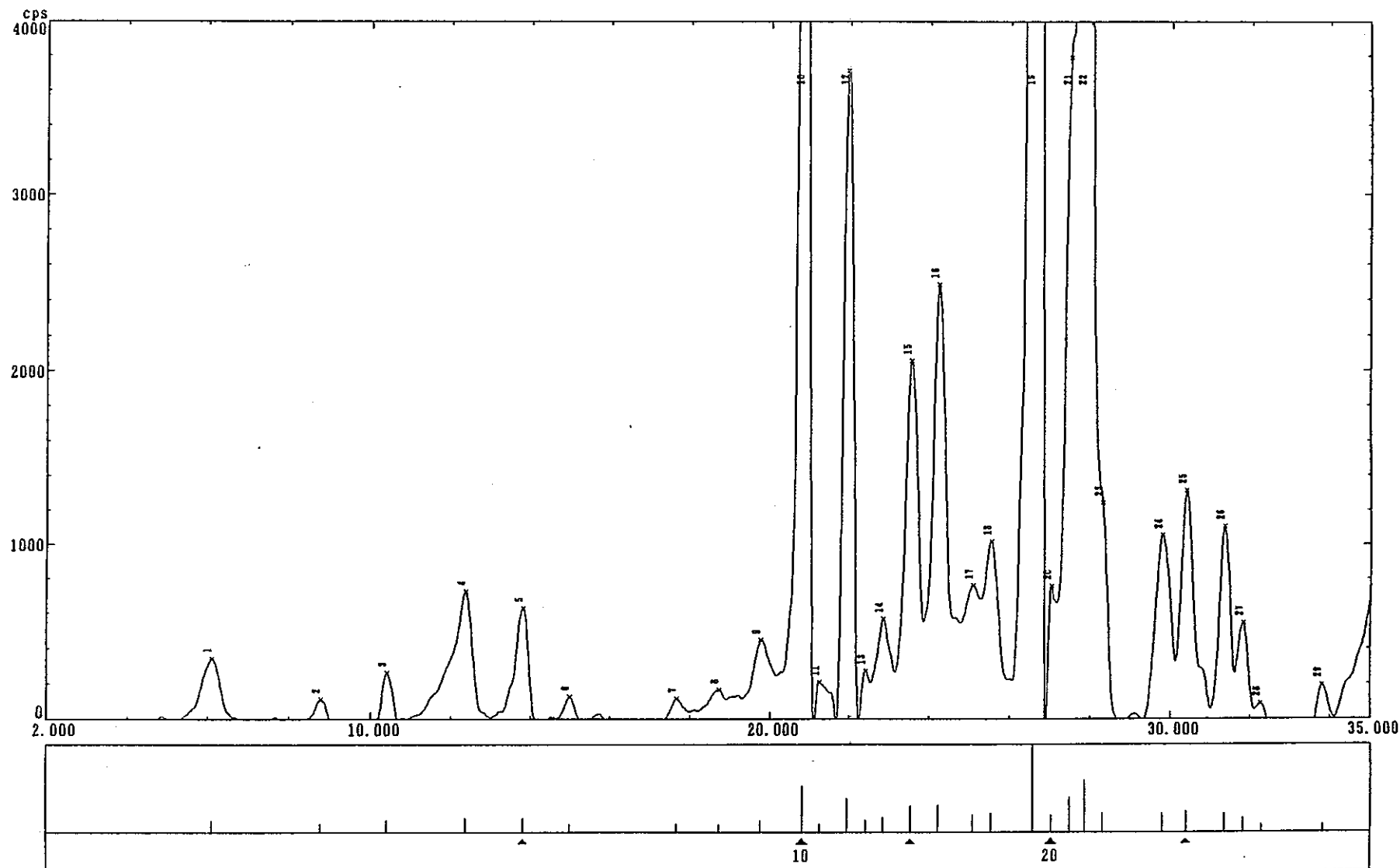


図 53 土坑外土壌 (D) 水ヒ試料のX線回折パターン (2)

定性分析 (段書き)

サンプル名 : 3)外-水
 ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
 バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
 系統誤差補正 :

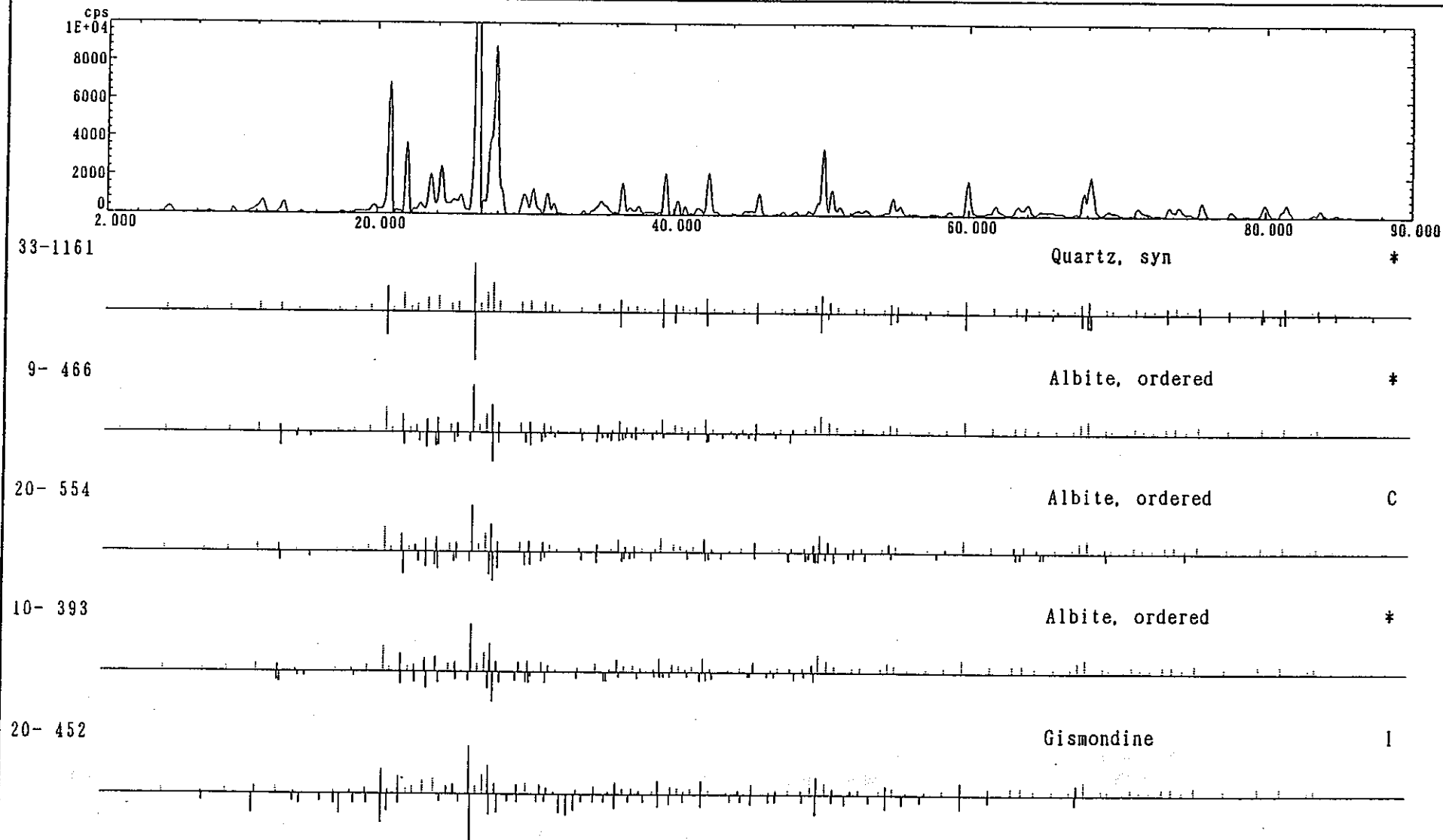


図 54 土坑外土壌 (D) 水ヒ試料のX線回折パターン ー定性分析照合図ー

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 5) 外-エチレングリコール
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

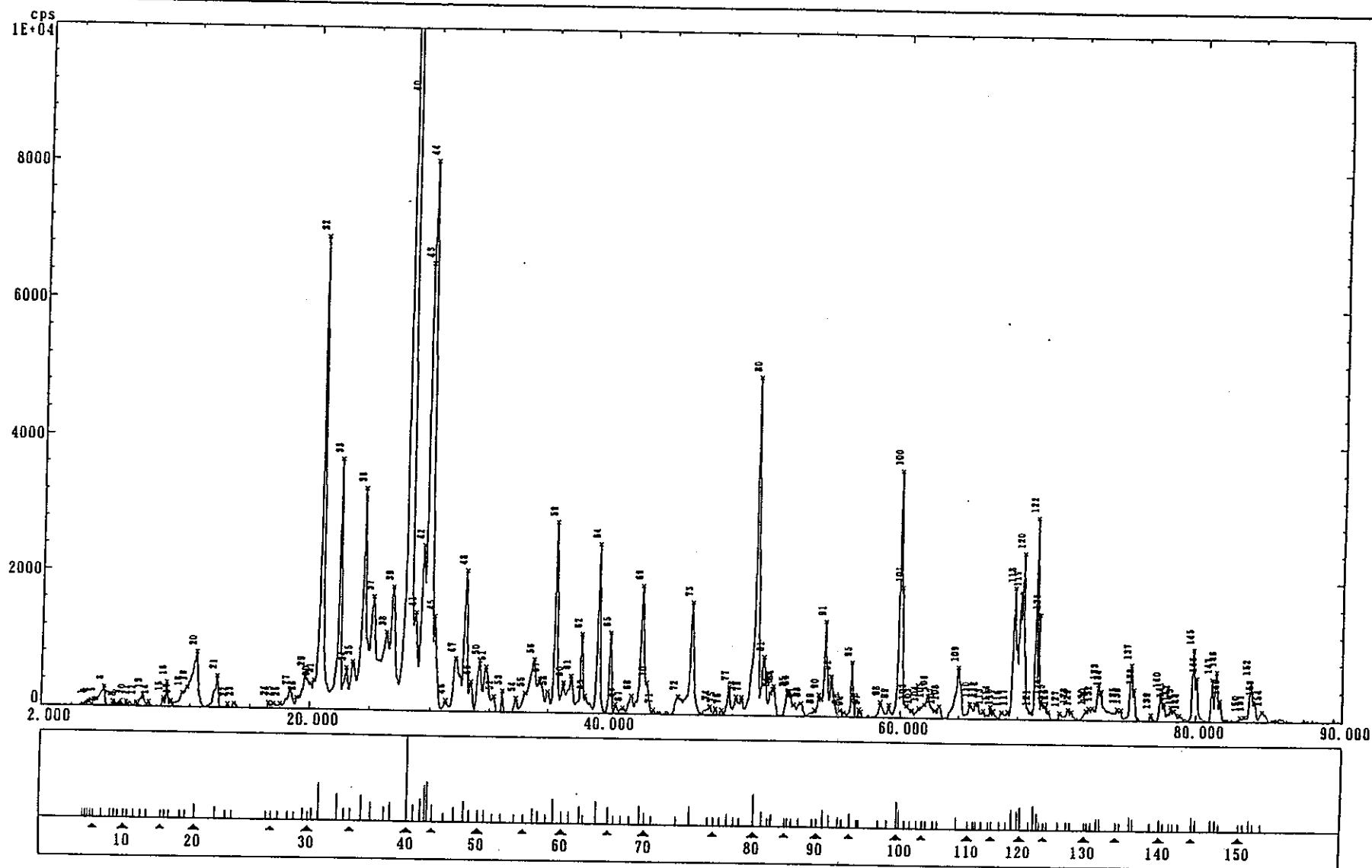


図5.5 土坑外土壌 (D) エチレングリコール処理試料のX線回折パターン (1)

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 5) 外-エチレングリコール
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

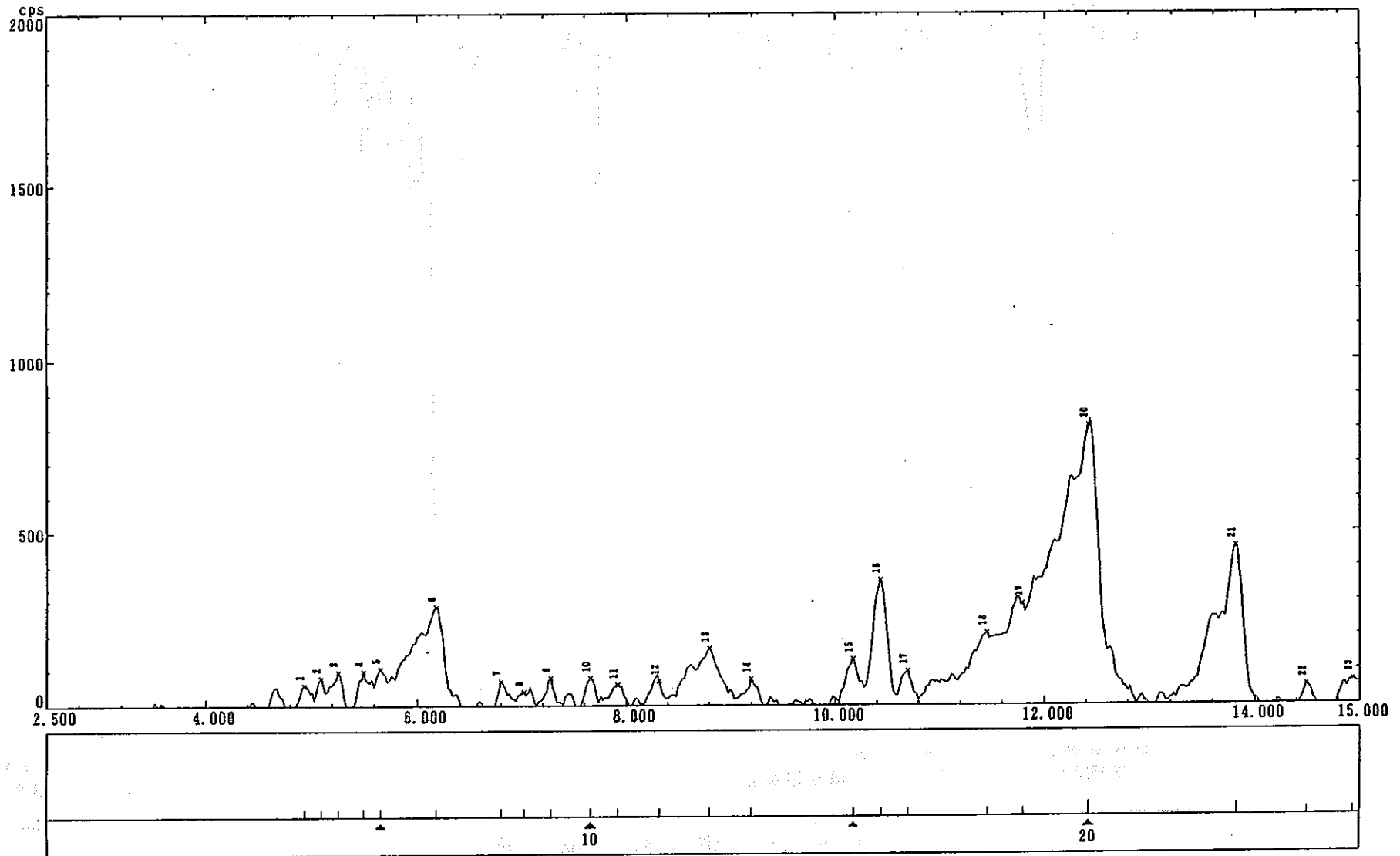


図5 6 土坑外土壌 (D) エチレングリコール処理試料のX線回折パターン (2)

定性分析（段書き）

サンプル名 : 5) 外-エチレングリコール
 ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
 バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
 系統誤差補正 :

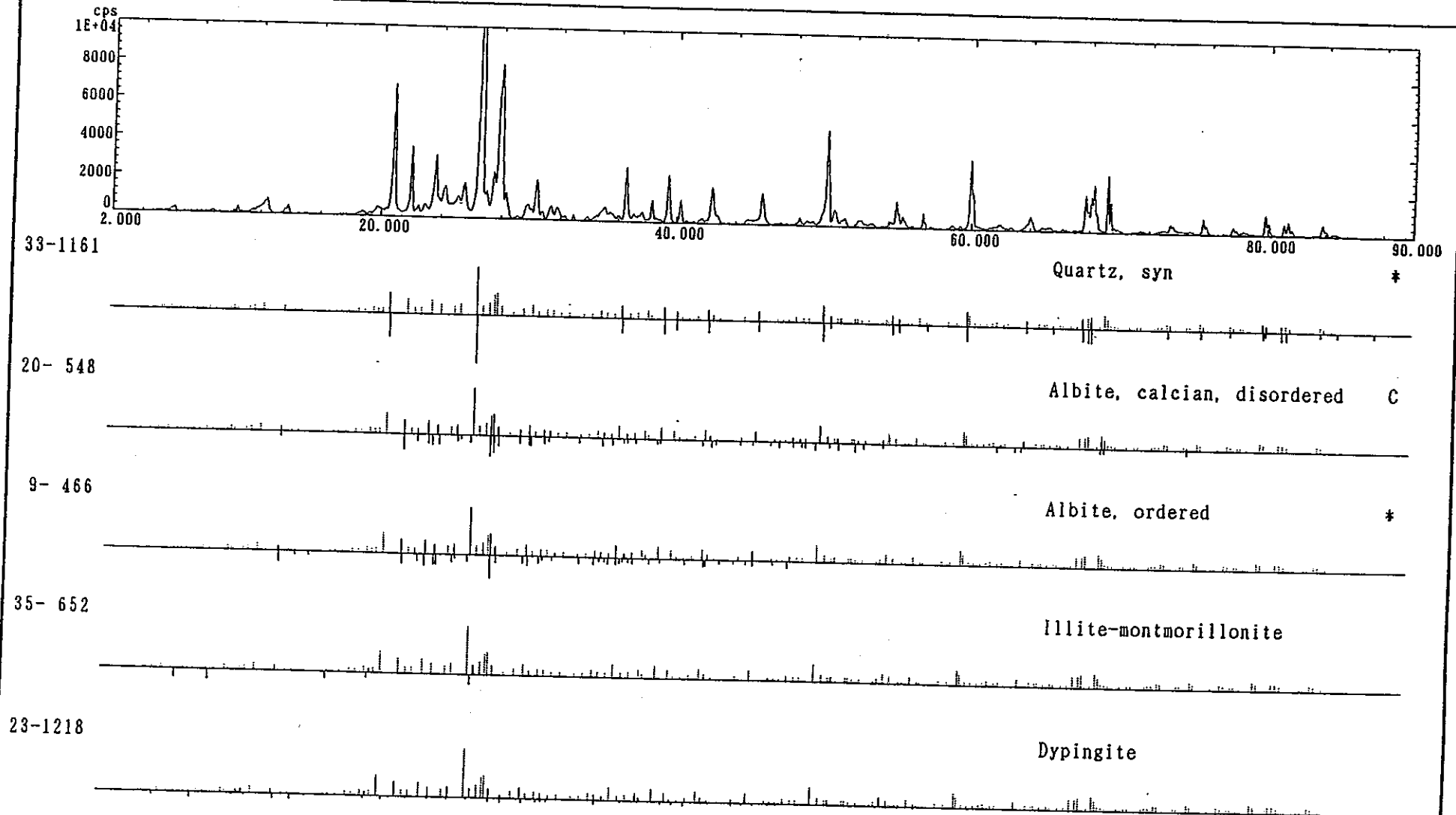


図57 土坑外土壌(D) エチレングリコール処理試料のX線回折パターン ー定性分析照合図ー

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 7)外-HCl
ファイル名 : .01

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

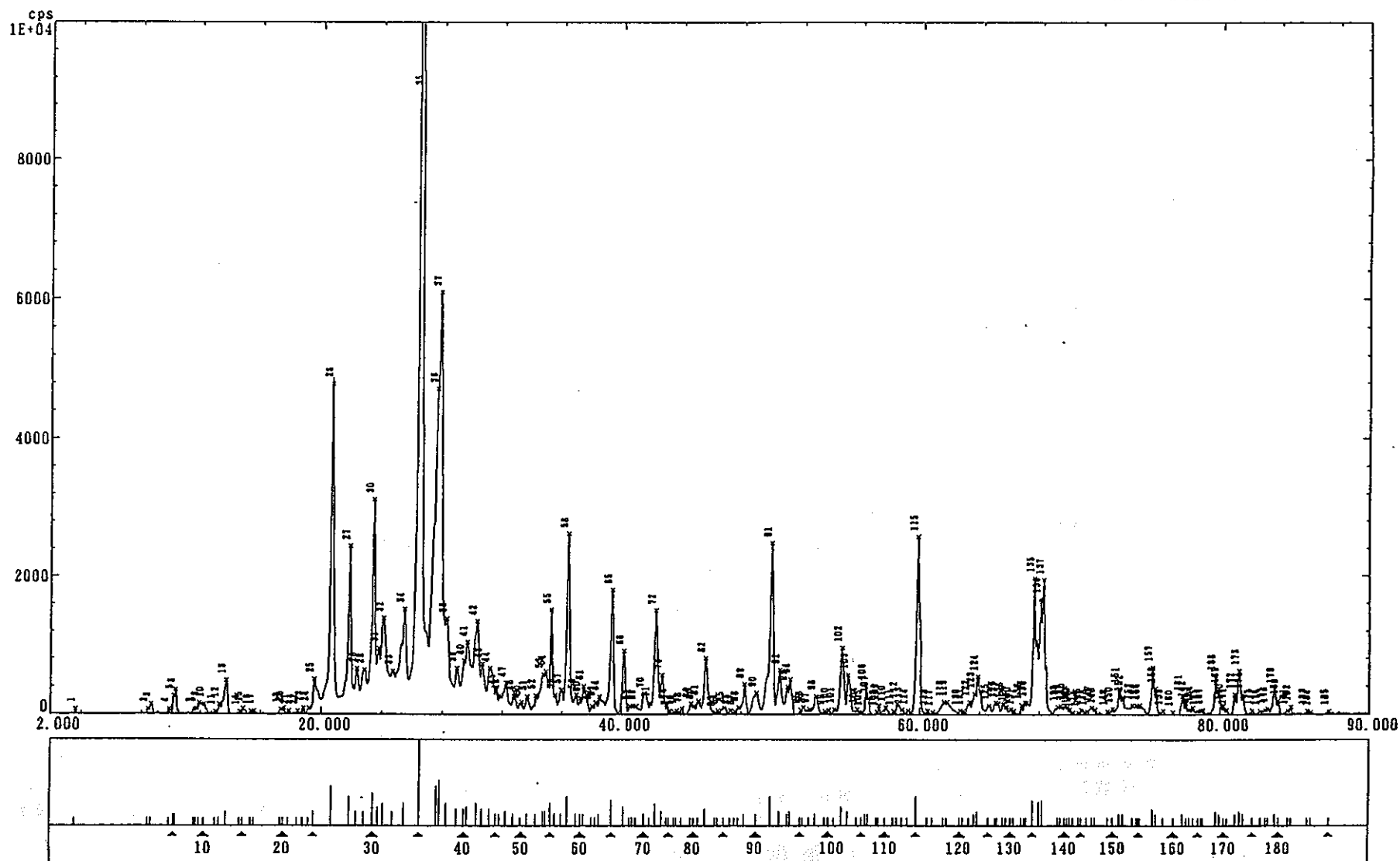


図5.8 土坑外土壌 (D) 塩酸処理試料のX線回折パターン (1)

定性分析 (ピークサーチ)

サンプル名 : 7) 外-HC1
ファイル名 : .02

コメント :

平滑化点数 : 11
バックグラウンド除去: 実行

K α 2除去 :
系統誤差補正 :

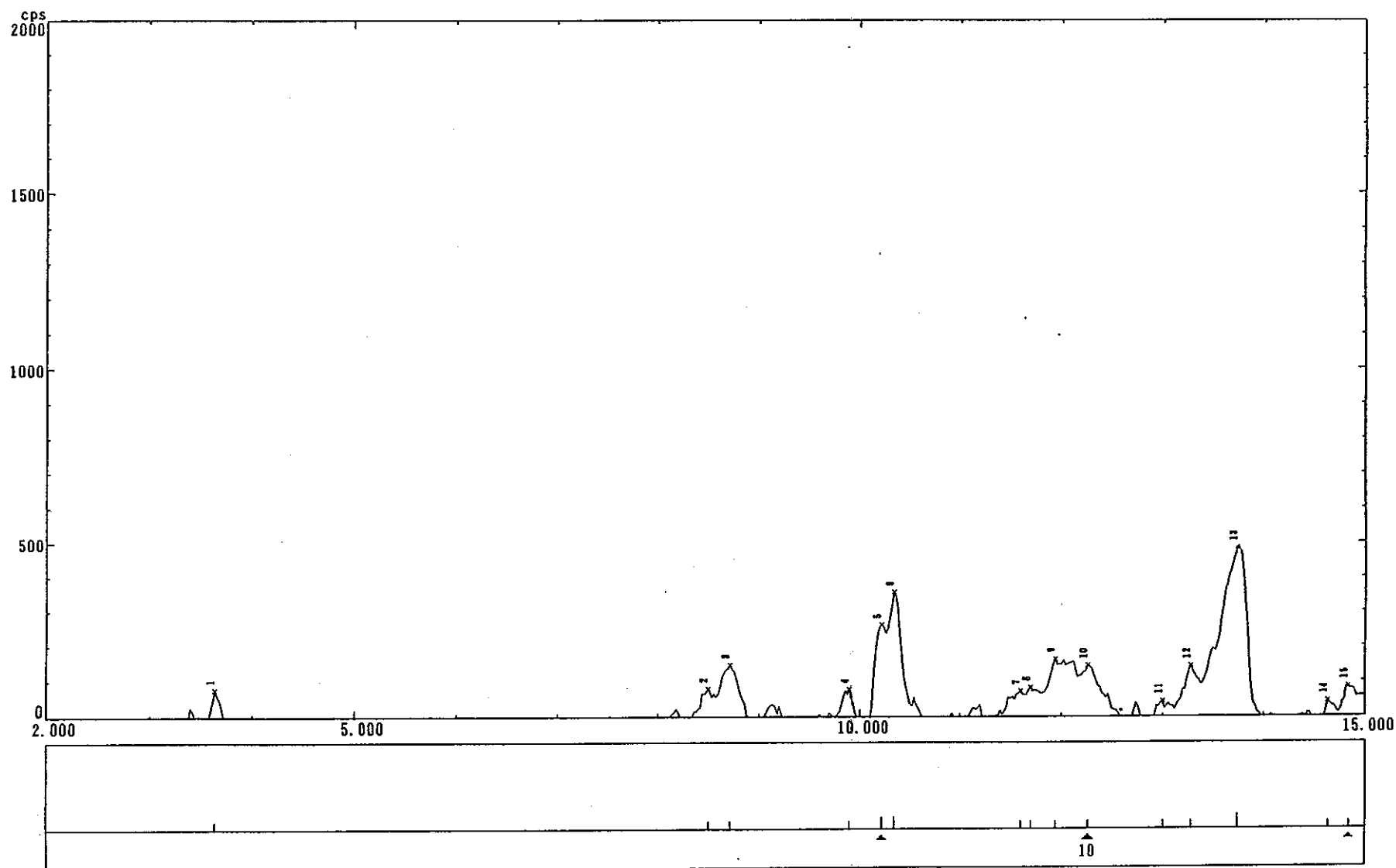


図5.9 土坑外土壌 (D) 塩酸処理試料のX線回折パターン (2)

定性分析（段書き）

サンプル名 : 7)外-HCl

コメント :

平滑化点数 : 11

K α 2除去 :

ファイル名 : .02

バックグラウンド除去: 実行

系統誤差補正 :

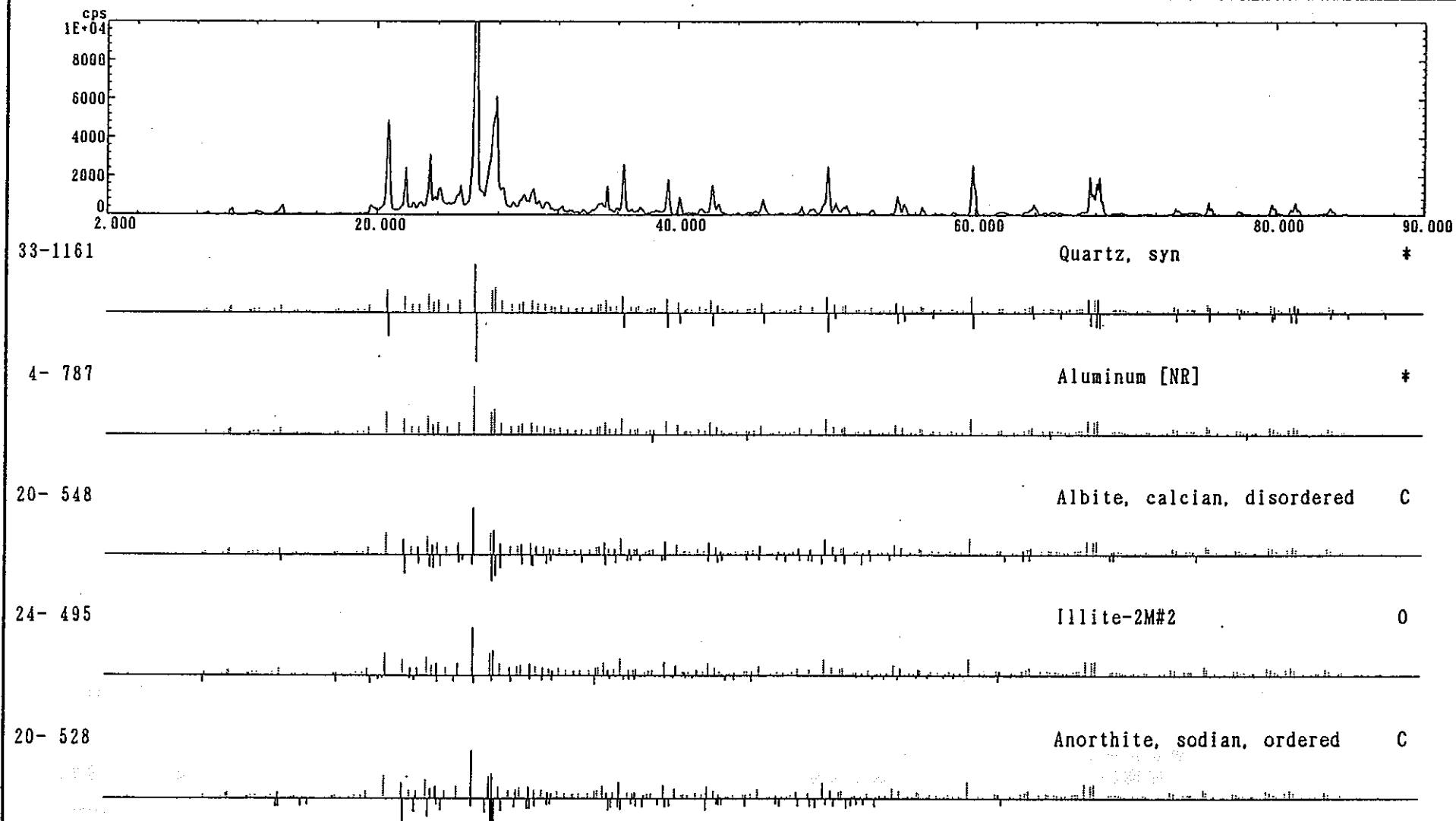


図60 土坑外土壌（D）塩酸処理試料のX線回折パターン 一定性分析照合図

③ 粒度試験（粘土）

表 19 に示す条件で調製した試料を用いて試験を行った。

粒度試験結果を表 25 に、粒径加積曲線を図 61 に示す。

表 25 土坑内・外土壌の粒度試験結果

試料	内(C)		外(D)		試料	内(C)	外(D)
ふるい分析	粒径 (mm)	百分率 (%)	粒径 (mm)	百分率 (%)	粗 礫 分 (%)		
					中 礫 分 (%)		
					細 礫 分 (%)	7	6
	9.5	100	9.5	100	粗 砂 分 (%)	48	41
	4.75	99.4	4.75	99.9	細 砂 分 (%)	25	30
	2	93.8	2	94.3	シルト 分 (%)	11	13
	0.85	70.5	0.85	73.1	粘 土 分 (%)	9	10
	0.425	46.5	0.425	54.7	2mm ふるい百分率(%)	94	94
	0.25	34.3	0.25	45.6	0.485mm ふるい百分率(%)	48	56
沈降分析	0.106	26.5	0.106	27	0.075mm ふるい百分率(%)	20	24
	0.075	20.3	0.075	23.5			
	0.0401	16.5	0.0394	16	最大粒径 (mm)	9.5	9.5
	0.0288	15.2	0.0281	14.1	60% 粒径 D_{60} (mm)	0.65	0.54
	0.0184	11.2	0.0178	13.2	50% 粒径 D_{50} (mm)	0.5	0.36
	0.0106	12.2	0.0103	12.2	30% 粒径 D_{30} (mm)	0.17	0.12
	0.0074	12.2	0.0073	12.2	10% 粒径 D_{10} (mm)	0.005	0.004
	0.0053	10.1	0.00518	10.3	均等係数 U_s	130	135
	0.00268	8.1	0.0026	9.4	曲率係数 U_s'	8.89	6.67
	0.00123	7.1	0.0012	6.6	土粒子の密度 (g/cm^3)	2.719	2.799
					分散剤の添加量 (ml)	10	10

注) ・表中の百分率とは、通過質量百分率を示す。

・分散剤には、ピロリン酸ナトリウム飽和溶液を用いた。

通過質量百分率 (%)

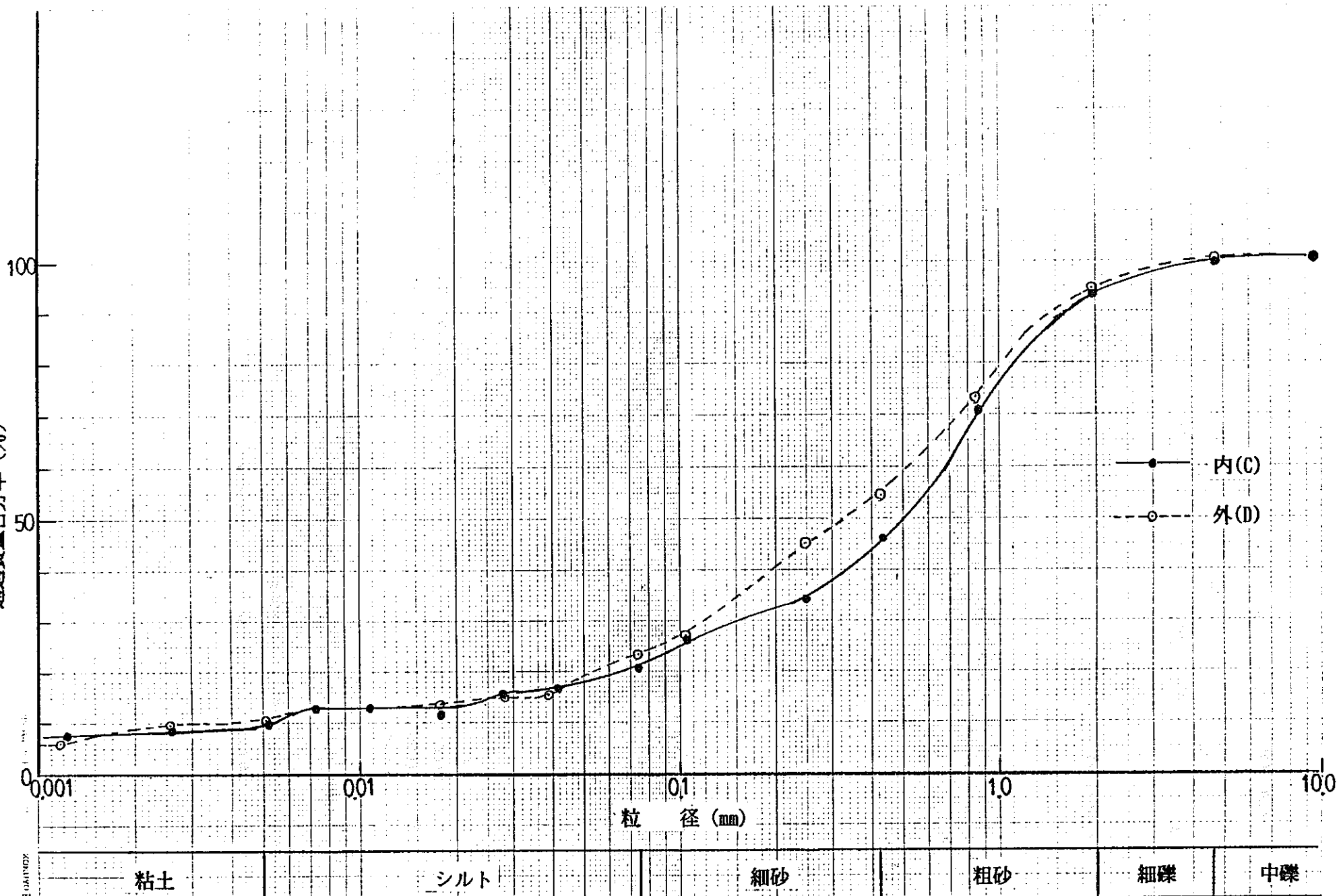


図 61 土坑内・外土壤の粒径加積曲線

④ その他土壌分析

表 1 9 に示す条件で調製した試料を用いて、それぞれの分析等を行った。

結果を表 2 6 に示す。

表 2 6 土坑内・外の土壌分析結果

項 目	単位	土坑内	土坑外	項 目		単位	土坑内	土坑外
p H	—	5.7	5.7	交 換 性 陽 イ オ ン	N a	%	<0.005	<0.005
含水率	%	9.6	13.3		K	%	<0.005	<0.005
E h	m V	369	380		M g	%	0.016	0.017
硫化物イオン	%	< 0.01	< 0.01		C a	%	0.053	0.062
塩化物	p p m	96	66	置換酸度		ml/100g	< 1	< 1
硫酸塩	p p m	190	290	M 7 法 測 定 度		p p m	< 5	< 5
イオン分	%	0.01	0.01	重炭酸イオン		p p m	24	19

⑤ 成分分析

表 1 9 に示す条件で調製した試料を用いて、それぞれの分析を行った。

結果を表 2 7 に示す。

表27 土坑内・外の成分分析結果

成 分	単位	土坑内	土坑外	成 分	単位	土坑内	土坑外
N a	%	0.06	0.06	F e ²⁺	%	0.92	1.17
M g	%	0.37	0.44	S r	%	<0.01	<0.01
A l	%	5.85	6.36	Z r	%	0.03	0.03
S i	%	29.9	29.1	S n	%	<0.01	<0.01
P	%	0.06	0.07	C l ⁻	p p m	77	66
S	%	<0.01	0.04	N O ₂ ⁻	p p m	46	52
K	%	0.29	0.32	N O ₃ ⁻	p p m	12	8
C a	%	0.32	0.37	S O ₄ ²⁻	p p m	180	240
T i	%	1.28	1.82	P O ₄ ³⁻	p p m	690	740
C r	%	<0.01	<0.01	固形分	%	90.4	86.7
M n	%	0.07	0.11	灼熱減量	%	3.18	4.37
F e	%	2.16	2.78	—	—	—	—

(2) データ解析結果

土坑内および土坑外と推測される位置から採取した土壌を、表 2 0、表 2 1および表 2 2に示す各種方法で比較した。

X線回折による鉱物組成解析および蛍光X線定性による成分の半定量をまず行った。その結果検出された鉱物は、表 2 3に示すように主として珪酸鉱物としての石英と長石としての斜長石であり、内・外両者の間に大きな差は認められない。また表 2 4に示す成分の半定量結果でも、内・外両者の間に大きな差は認められなかった。

粒度試験を行い、粘土分の測定を行った結果、表 2 5に示すように、粘土分としては内・外共に約 1 0 %であった。主な組成は粗砂分および細砂分が合わせて約 7 0 %であり、内・外両者間に大きな差は認められなかった。

表 2 6に示す土壌分析結果の比較では、p Hは両者とも 5.7とわずかに酸性、酸化還元電位 (E h) は、内が 369 mV、外が 380 mV とどちらも適度に酸化の進んだ一般土壌並であり、その数値にも大きな差はなかった。p H, E hから見て、特に酸化性の強い土壌ではないことが分かる。その他項目についても、数値上の若干の違いはあるものの、内・外の差異を意味する程の差とは言えない。

また表 2 7に示す 2 3 項目の成分分析上でも、先の半定量結果と同様、内・外両者間に大きな差は認められなかった。

以上、いずれの評価方法によっても土坑内・土坑外の土質に大きな差を認めることはできなかった。

4.3.3 土坑内・外埋蔵環境同一層の土質の比較

表18に示す試料E（茎（なかご）延長層）およびF（切先（きっさき）延長層）を用いて、土質の比較を行った。

対象項目は、表19に示す土壌分析および成分分析の全項目である。

本節のデータは、後述の鉄分移行調査データのバックグラウンドデータとしての活用を期待して採取したものである。

（1） 測定・分析結果

① 粒度試験（粘土）

表19に示す条件で調製した試料を用いて、試験を行った。

粒度試験結果を表28に、粒径加積曲線を図62に示す。

表 28 土坑内・外埋蔵環境同一層土壌の粒度試験結果

試料	内(E) 茎延長層		外(F) 切先延長層		試料	内(E)	外(F)
	粒径 (mm)	百分率 (%)	粒径 (mm)	百分率 (%)			
ふるい分析					粗 礫 分 (%)	0	0
					中 礫 分 (%)	0	1
					細 礫 分 (%)	0	14
	9.5		9.5	100	粗 砂 分 (%)	26	41
	4.75		4.75	99.0	細 砂 分 (%)	40	24
	2	100.0	2	85.5	シルト 分 (%)	22	12
	0.85	87.4	0.85	64.5	粘 土 分 (%)	12	8
	0.425	74.5	0.425	44.3	2mm ふるい百分率(%)	100	86
	0.25	65.7	0.25	37.3	0.425mm ふるい百分率(%)	75	44
	0.106	40.9	0.106	22.7	0.075mm ふるい百分率(%)	34	20
沈降分析	0.075	33.6	0.075	20.1			
	0.045	22.3	0.042	18.7	最大粒径 (mm)	20	9.5
	0.032	18.6	0.030	17.8	60% 粒径 D_{60} (mm)	0.20	0.76
	0.020	18.6	0.019	13.4	50% 粒径 D_{50} (mm)	0.145	0.56
	0.012	18.6	0.011	12.4	30% 粒径 D_{30} (mm)	0.066	0.18
	0.0082	18.6	0.0078	9.8	10% 粒径 D_{10} (mm)		0.009
	0.0053	14.8	0.0056	8.9	均等係数 U_c		84.4
	0.0029	11.1	0.0028	5.4	曲率係数 U_c		4.74
	0.0011	11.1	0.0012	3.6	土粒子の密度 (g/cm^3)	2.566	2.722
					分散剤の添加量 (ml)	10	10

注) ・ 表中の百分率とは、通過質量百分率を示す。

・ 分散剤には、ピロリン酸ナトリウム飽和溶液を用いた。

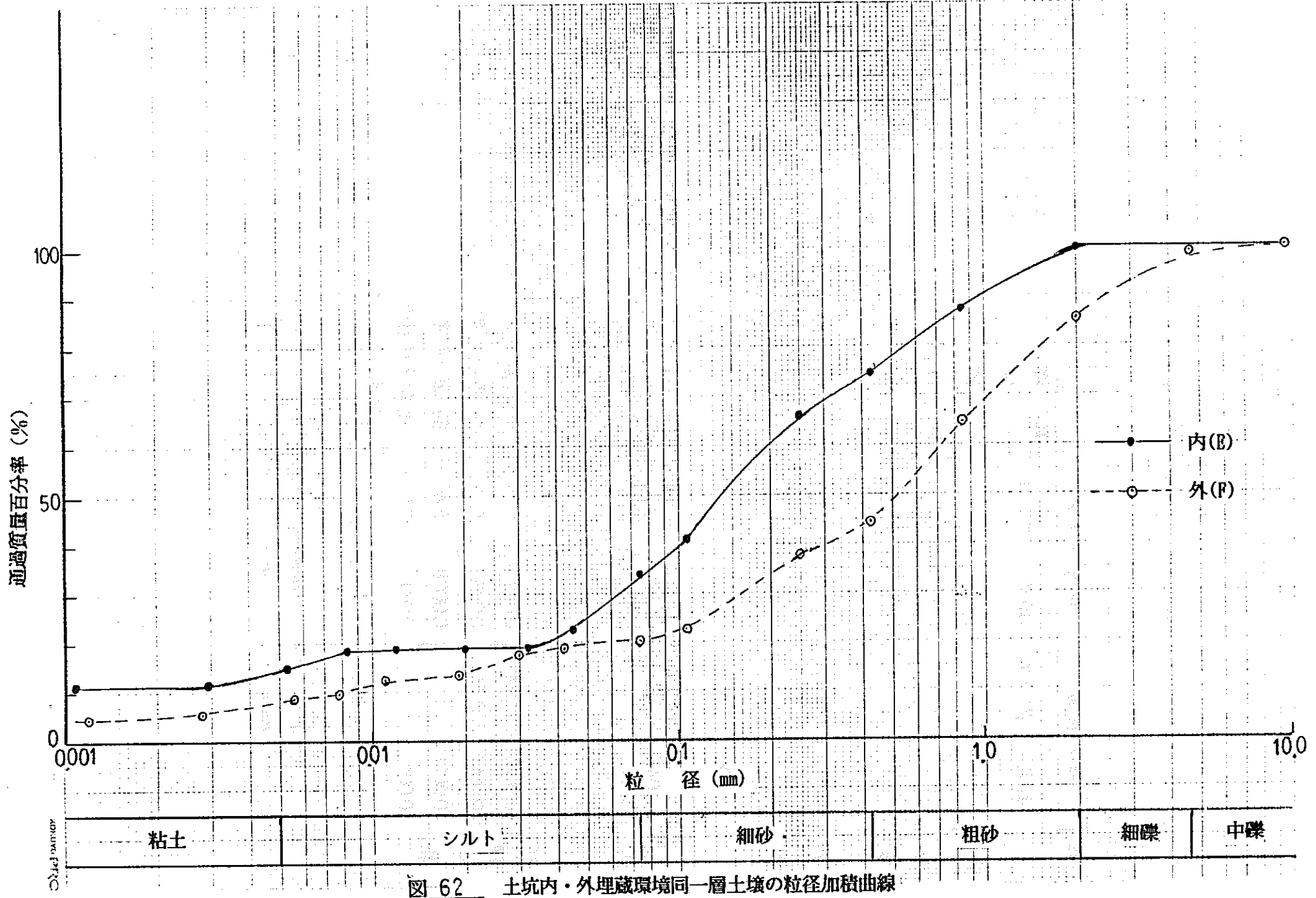


図 62 土坑内・外埋蔵環境同一層土壤の粒径加積曲線

② その他土壌分析

表 1 9 に示す条件で調製した試料を用いて、それぞれの分析等を行った。

結果を表 2 9 に示す。

表 2 9 茎延長層（E）および切先延長層（F）の土壌分析結果

項 目	単位	E	F	項 目		単位	E	F
p H	—	6.1	5.8	交 換 性 陽 イ オ ン	N a	%	<0.005	<0.005
含水率	%	17.7	26.0		K	%	<0.005	<0.005
E h	m V	377	409		M g	%	0.022	0.017
硫化物イオン	%	< 0.01	< 0.01		C a	%	0.078	0.067
塩化物	p p m	91	65	置換酸度		ml/100g	< 1	< 1
硫酸塩	p p m	210	630	M7カリ度		p p m	< 5	< 5
イオウ分	%	0.01	0.03	重炭酸イオン		p p m	24	13

③ 成分分析

表 1 9 に示す条件で調製した試料を用いて、それぞれの分析を行った。

結果を表 3 0 に示す。

表 3 0 基延長層 (E) および切先延長層 (F) の成分分析結果

成 分	単位	E	F	成 分	単位	E	F
N a	%	0.08	0.10	F e ²⁺	%	1.33	1.13
M g	%	0.46	0.44	S r	%	<0.01	<0.01
A l	%	5.50	5.81	Z r	%	0.04	0.03
S i	%	29.5	29.4	S n	%	<0.01	<0.01
P	%	0.06	0.09	C l ⁻	p p m	58	63
S	%	<0.01	0.02	N O ₂ ⁻	p p m	64	67
K	%	0.32	0.37	N O ₃ ⁻	p p m	9	21
C a	%	0.38	0.39	S O ₄ ²⁻	p p m	160	460
T i	%	1.97	1.87	P O ₄ ³⁻	p p m	690	1130
C r	%	<0.01	<0.01	固形分	%	82.3	74.0
M n	%	0.13	0.12	灼熱減量	%	3.95	5.17
F e	%	2.93	2.88	—	—	—	—

(2) データ解析結果

4.3.2 の土坑内・外は比較的近接した位置で採取した試料の比較であり、両者間に大きな差は認められなかった。

本項の試料は、鉄剣埋蔵位置に対し全く逆方向に位置する土坑内および土坑外と推測される位置から採取した土壌であり、各種評価結果を 4.3.2 の土坑内・外試料の評価結果と合わせて表 3 1 にまとめ、土坑内・外の試料の総合比較を試みた。

評価結果に最も大きな差が認められたのは粒度試験であり、試料 E（茎延長層（土坑内））の粗砂分と細砂分の比率が他の 3 試料と比較してほぼ逆転していた。しかしその両分の合計は他の試料と比較して大差なく、粘土分もほぼ同じであった。

土壌分析、成分分析共にその評価結果に顕著な差異を認める項目はなかったので、土坑内および土坑外の評価結果の傾向を定性的に比較し、その傾向を矢印で表 3 1 に示した。○印は 4.3.2 と本項の内・外試料の傾向が同じであったものである。粒度試験を除く評価項目の内約 65 % が同じ傾向を示しており、同じ傾向を示さなかった項目にもその傾向が全く異なると断定できるほどの差はない。

土坑内・土坑外の土質には、顕著な差ではないものの、若干の差があると言えそうである。

表31-1

土坑内・土坑外土壌の比較

		土壤分析													成分分析													
成 分		pH	含水	Ec	S ²⁻	Cl ⁻	SO ₄	交Na	交K	交Mg	交Ca	置酸	S	M 7L	HCO ₃	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Fe ²⁺
单 位			%	mV	%	ppm	ppm	%	%	%	%	ml/100g	%	ppm	ppm	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
内	C	5.7	9.6	369	<0.01	96	190	<0.005	<0.005	0.016	0.053	< 1	0.01	< 5	24	0.06	0.37	5.85	29.9	0.06	<0.01	0.29	0.32	1.28	<0.01	0.07	2.16	0.92
	E	6.1	17.7	377	<0.01	91	210	<0.005	<0.005	0.022	0.078	< 1	0.01	< 5	24	0.08	0.46	5.50	29.5	0.06	<0.01	0.32	0.38	1.97	<0.01	0.13	2.93	1.33
外	D	5.7	13.3	380	<0.01	66	290	<0.005	<0.005	0.017	0.062	< 1	0.01	< 5	19	0.06	0.44	6.36	29.1	0.07	0.04	0.32	0.37	1.82	<0.01	0.11	2.78	1.17
	F	5.8	26.0	409	<0.01	65	630	<0.005	<0.005	0.017	0.067	< 1	0.03	< 5	13	0.10	0.44	5.81	29.4	0.09	0.02	0.37	0.39	1.87	<0.01	0.12	2.88	1.13
内/外	CD	→	↓	↓	→	↑	↓	→	→	↓	↓	→	→	→	↑	→	↓	↓	↑	↓	↓	↓	↓	→	↓	↓	↓	↓
	EF	↑	↓	↓	→	↑	↓	→	→	↑	↑	→	↓	→	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↑	→	↑	↑	↑

表31-2

		成分分析										粒度試験						
成 分		Sr	Zr	Sn	Cl ⁻	NO ₂	NO ₃	SO ₄	PO ₄	固形	灼減	粗礫分	中礫分	細礫分	粗砂分	細砂分	シル分	粘土分
単 位		%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%	%	%	%	%
内	C	<0.01	0.03	<0.01	77	46	12	180	690	90.4	3.18	0	0	7	48	25	11	9
	E	<0.01	0.04	<0.01	58	64	9	160	690	82.3	3.95	0	0	0	26	40	22	12
外	D	<0.01	0.03	<0.01	66	52	8	240	740	86.7	4.37	0	0	6	41	30	13	10
	F	<0.01	0.03	<0.01	63	67	21	460	1130	74.0	5.17	0	1	14	41	24	12	8
内/外	CD	→	→	→	↑	↓	↑	↓	↓	↑	↓	→	→	↑	↑	↓	↓	↓
	EF	→	↑	→	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	→	→	↓	↓	↑	↑	↑

(注)

<試料名> C : 土坑内土壌 (内)

D : 土坑外土壌 (外)

E : 茎 (なかご) 延長層 (内)

F : 切先延長層 (外)

<内/外> 土坑外の試料に対し、土坑内の試料の各評価項目がどのような傾向にあるのかを定性的に表したもの

↑ : 土坑外より土坑内の方が " 高い " 数値を示す

→ : 同じ

↓ : 土坑外より土坑内の方が " 低い " 数値を示す

CD: C (内) と D (外)、EF: E (内) と F (外)

4.3.4 鉄剣下面付着土壌の分析

表18に示す試料B（鉄剣下面付着土壌）を用いて、成分分析を行った。

本試料は鉄剣に直接触れていたと考えられるので、鉄分の移行が最も顕著に検出できる可能性に期待し、データを採取したものである。

（1） 測定・分析結果

① 成分分析

表19に示す条件で調製した試料を用いて、それぞれの分析を行った。

結果を表32に示す。

表 3 2 鉄剣下面付着土壌（B）の成分分析結果

成 分	単位	鉄剣付着土壌	成 分	単位	鉄剣付着土壌
N a	%	0. 0 9	F e ²⁺	%	0. 9 1
M g	%	0. 3 2	S r	%	< 0. 0 1
A l	%	5. 6 5	Z r	%	0. 0 4
S i	%	3 0. 6	S n	%	< 0. 0 1
P	%	0. 0 4	C l ⁻	p p m	7 6
S	%	< 0. 0 1	N O ₂ ⁻	p p m	4 5
K	%	0. 2 8	N O ₃ ⁻	p p m	1 7
C a	%	0. 3 6	S O ₄ ²⁻	p p m	2 9 0
T i	%	1. 5 6	P O ₄ ³⁻	p p m	3 9 0
C r	%	< 0. 0 1	固形分	%	——
M n	%	0. 0 6	灼熱減量	%	2. 6 1
F e	%	1. 9 2	——	——	——

(2) データ解析結果

表 3 2 の結果と、土坑内の代表としての試料 C の結果を比較し、表 3 3 に示す。

表 3 3 鉄剣下面付着土壌 (B) と土坑内試料 (C) の成分比較

成分	B	C	B-C	成分	B	C	B-C	成分	B	C	B-C
	%				%				ppm		
Na	0.09	0.06	0.03	Ti	1.56	1.28	0.28	Cl ⁻	76	77	- 1
Mg	0.32	0.37	-0.05	Cr	<0.01	<0.01	0.00	NO ₂	45	46	- 1
Al	5.65	5.85	-0.20	Mn	0.06	0.07	-0.01	NO ₃	17	12	5
Si	30.6	29.9	0.7	Fe	1.92	2.16	-0.24	SO ₄ ²⁻	290	180	110
P	0.04	0.06	-0.02	Fe ²⁺	0.91	0.92	-0.01	PO ₄ ³⁻	390	690	-300
S	<0.01	<0.01	0.00	Sr	<0.01	<0.01	0.00				
									%		
K	0.28	0.29	-0.01	Zr	0.04	0.03	0.01	固形	—	90.4	—
Ca	0.36	0.32	0.04	Sn	<0.01	<0.01	0.00	灼減	2.61	3.18	-0.57

PO₄³⁻ および SO₄²⁻ に若干の差が認められる以外ほとんど差はなく、鉄剣下面付着土壌の土質は土坑内の土壌とほぼ同じと判断して良さそうである。差異を期待した Fe については、予想に反し鉄剣下面付着土壌の方がむしろ低値を示していた。

4.3.5 鉄分移行調査用試料の分析

表 1 8 に示す試料 A（鉄分移行調査用不攪乱試料）を用いて、分析を行った。

対象項目は、表 1 9 に示す土壌分析および成分分析の全項目である。

後述する方法で調製したコンポジット試料を用いて土壌分析を行い、分割試料を用いて成分分析を行った。

（１） 試料調製

不攪乱で採取した試料を慎重に開封し、図 6 3 に示すような分割を行った。分割前の状態および分割の状態を写真 3 0、写真 3 1 に示す。

4. 1（A）に示すように、鉄剣から水平方向 15 cm までと、15～30 cm の 2 試料を採取したが、まず前者の試料を解析し、その結果によって後者の試料を解析することとし、今回は前者のみの分割を行った。

分割した試料は、深さ方向に A, B, C, D、水平方向に 1, 2, 3 と区分し、1 2 試料それぞれを「1A, 1B, 1C, 1D, 2A, 2B, 2C, 2D, 3A, 3B, 3C, 3D」と命名して、分析位置を明確にした。

分割試料それぞれの重さを秤り、質量比を算出し、その質量比に応じて各分割試料から試料全量が約 250 g となるように分取し、ポリエチレン袋に移し入れ、均一化混合を行った。こうして調製した試料を”コンポジット試料”と呼ぶ。

コンポジット試料から、測定・分析項目に合わせて表 1 9 に示す条件で試料調製を行い、上記分析等を行った。

コンポジット試料調製のための分取が終了した 1 2 分割試料を各分割ごとに均一化混合し、表 1 9 に示す乾燥試料として成分分析を行った。こうして調製した試料を”分割試料”と呼ぶ。

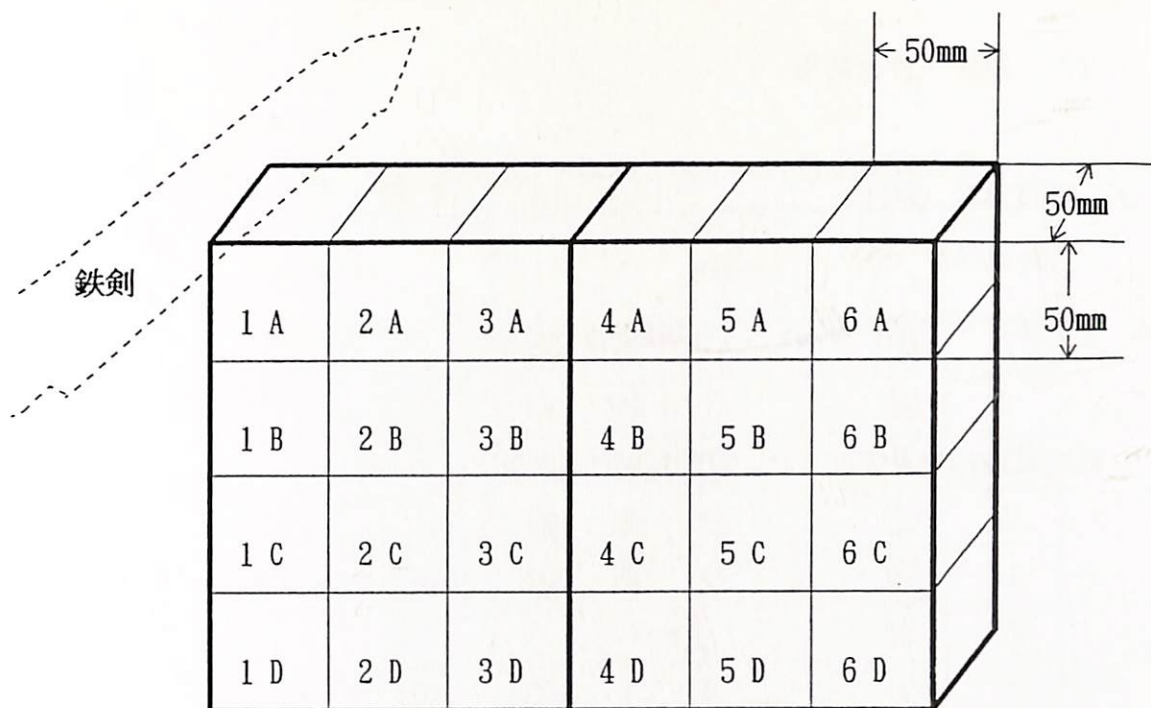


図 63 鉄分移行調査試料

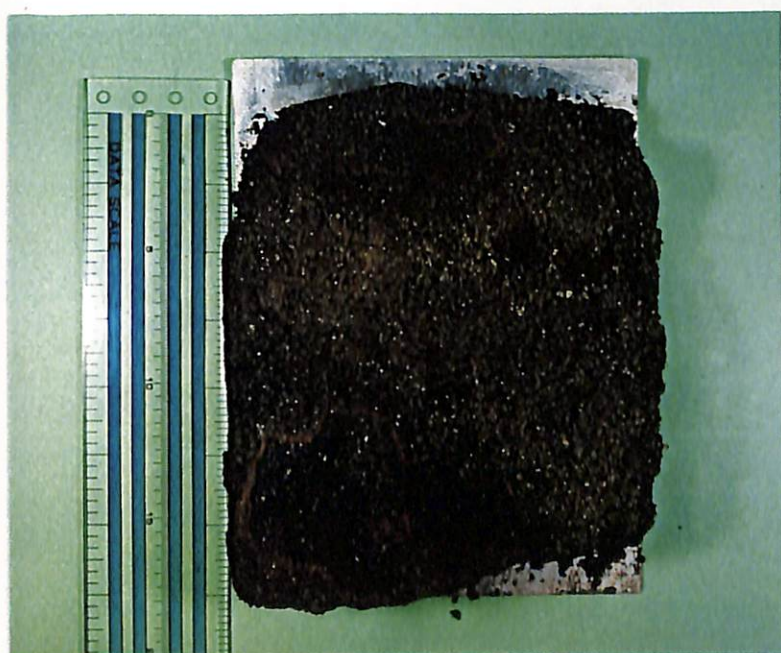


写真 30 不攪乱試料分割前の状態



写真 31 不攪乱試料分割後の状態

(2) 測定・分析結果

① 粒度試験（粘土）

コンポジット試料を用いて、試験を行った。

粒度試験結果を表 3 4に、粒径加積曲線を図 6 4に示す。

表 34 鉄分移行調査用コンポジット試料の粒度試験結果

試料	コンポジット		試料	コンポジット
ふるい分析	粒径 (mm)	百分率 (%)	粗 礫 分 (%)	0
			中 礫 分 (%)	0
			細 礫 分 (%)	2
	9.5		粗 砂 分 (%)	52
	4.75	100.0	細 砂 分 (%)	21
	2	98.5	シルト 分 (%)	16
	0.85	62.0	粘 土 分 (%)	9
	0.425	45.9	2mm ふるい百分率(%)	99
	0.25	38.6	0.425mm ふるい百分率(%)	46
	0.106	27.0	0.075mm ふるい百分率(%)	25
沈降分析	0.075	24.7		
	0.044	18.7	最大粒径 (mm)	4.75
	0.031	16.8	60% 粒径 D_{60} (mm)	0.84
	0.020	15.0	50% 粒径 D_{50} (mm)	0.56
	0.012	13.1	30% 粒径 D_{30} (mm)	0.14
	0.0082	11.2	10% 粒径 D_{10} (mm)	0.007
	0.0058	9.3	均等係数 U_c	120
	0.0029	7.5	曲率係数 U_c	3.33
	0.0012	5.6	土粒子の密度 (g/cm^3)	2.587
			分散剤の添加量 (ml)	10

注) ・ 表中の百分率とは、通過質量百分率を示す。

・ 分散剤には、ピロリン酸ナトリウム飽和溶液を用いた。

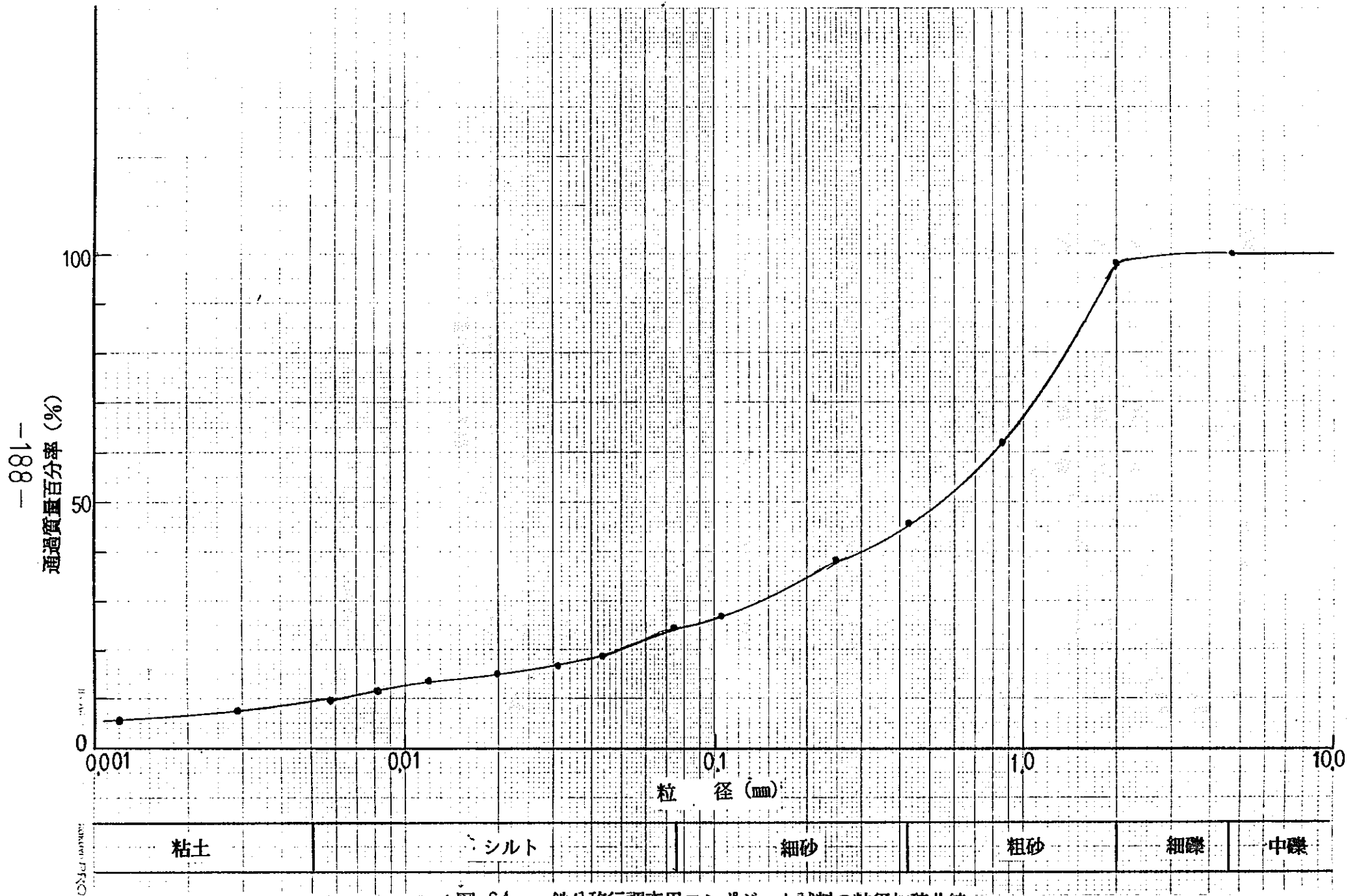


図 64 鉄分移行調査用コンポジット試料の粒径加積曲線

② その他土壌分析

コンポジット試料を用いて、それぞれの分析等を行った。

結果を表 3 5 に示す。

表 3 5 鉄分移行調査用コンポジット試料（A）の土壌分析結果

項 目	単位	コンポジット試料	項 目		単位	コンポジット試料
p H	—	5. 9	交 換 性 陽 イ オ ン	N a	%	< 0. 0 0 5
含水率	%	2 2. 4 *		K	%	< 0. 0 0 5
E h	m V	3 3 8		M g	%	0. 0 2 1
硫化物価	%	< 0. 0 1		C a	%	0. 0 6 8
塩化物	p p m	6 4	置換酸度		ml/100g	< 1
硫酸塩	p p m	2 9 0	M 7 処理度		p p m	< 5
イオウ分	%	0. 0 2	重炭酸価		p p m	2 1

* 分割試料含水率平均値

③ 成分分析

（１）で示した分割試料を用いて、それぞれの分析を行った。

結果を表 3 6 に示す。

表 3 6 -1 鉄分移行調査用分割試料の成分分析結果

成 分	単位	1A	2A	3A	1B	2B	3B
N a	%	0.07	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07
M g	%	0.37	0.47	0.38	0.36	0.28	0.32
A l	%	6.01	6.65	5.71	5.70	5.63	5.42
S i	%	29.8	28.4	30.0	30.0	31.1	30.0
P	%	0.06	0.08	0.06	0.06	0.05	0.07
S	%	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
K	%	0.31	0.33	0.30	0.30	0.27	0.28
C a	%	0.36	0.40	0.39	0.36	0.29	0.38
T i	%	1.58	1.98	1.71	1.49	1.19	1.45
C r	%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
M n	%	0.10	0.12	0.13	0.10	0.05	0.10
F e	%	2.23	2.84	2.79	2.06	1.58	2.15
F e ²⁺	%	0.96	1.14	1.25	0.78	0.67	0.86
S r	%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Z r	%	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03
S n	%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
C l ⁻	p p m	55	96	48	54	48	34
N O ₂ ⁻	p p m	130	130	29	130	63	41
N O ₃ ⁻	p p m	11	14	11	12	13	7
S O ₄ ²⁻	p p m	300	390	220	290	210	260
P O ₄ ³⁻	p p m	750	1100	470	820	630	840
固形分	%	78.7	77.9	81.8	79.5	82.7	76.9
灼熱減量	%	3.73	4.18	3.27	3.58	2.69	4.61

表3 6-2 鉄分移行調査用分割試料の成分分析結果

成 分	単位	1C	2C	3C	1D	2D	3D
N a	%	0.07	0.06	0.06	0.06	0.08	0.08
M g	%	0.43	0.37	0.26	0.47	0.48	0.28
A l	%	6.25	5.61	5.76	6.10	6.07	5.18
S i	%	28.6	29.5	30.8	28.4	28.2	30.7
P	%	0.08	0.07	0.05	0.09	0.09	0.05
S	%	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.04	<0.01
K	%	0.32	0.30	0.24	0.33	0.36	0.26
C a	%	0.41	0.37	0.31	0.41	0.44	0.34
T i	%	1.78	1.55	1.15	1.94	1.46	1.10
C r	%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
M n	%	0.12	0.09	0.07	0.14	0.14	0.10
F e	%	2.82	2.32	1.71	3.10	3.18	1.91
F e ²⁺	%	1.14	0.86	0.66	1.16	1.29	0.84
S r	%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Z r	%	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02
S n	%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
C l ⁻	p p m	95	110	31	68	59	110
N O ₂ ⁻	p p m	100	110	40	120	36	44
N O ₃ ⁻	p p m	21	40	8	15	10	18
S O ₄ ²⁻	p p m	340	280	220	280	270	210
P O ₄ ³⁻	p p m	1250	960	650	1240	1050	620
固形分	%	73.2	75.6	80.8	70.1	72.2	80.9
灼熱減量	%	5.38	4.66	3.11	5.45	6.08	3.61

(3) データ解析結果

鉄分移行調査用試料Aと土坑内の代表としての試料Cの土質の違いの有無を比較するため、粒度試験結果の比較を表37に、土壌分析の比較を表38に、成分分析の比較を表39にまとめた。表37および表38はコンポジット試料との比較、表39は分割試料の分析結果の平均値との比較である。

表37 試料Aと試料Cの粒度試験結果比較

	A	C	A - C
	— % —	— % —	— % —
粗礫分	0	0	0
中礫分	0	0	0
細礫分	2	7	-5
粗砂分	52	48	4
(計)	(73)	(73)	(0)
細砂分	21	25	-4
シルト分	16	11	5
粘土分	9	9	0

表 3.8 試料Aと試料Cのの土壤分析結果比較

項 目	A	C	A-C	項 目	A	C	A-C	項 目	A	C	A-C	
					ppm				%			
pH	5.9	5.7	0.2	SO ₄ ²⁻	290	190	100	S	0.02	0.01	0.01	
	%				%				mg/100g			
含水率	22.4*	9.6	12.8	交 換 性 陽 イ オ ン	Na	<0.005	<0.005	0.000	置換酸	< 1	< 1	0
	mV				K	<0.005	<0.005	0.000	M 7カリ	< 5	< 5	0
Eh	338	369	-31		Mg	0.021	0.016	0.005	重炭酸	21	24	- 3
	%				Ca	0.068	0.053	0.015	—	—	—	—
S ²⁻	<0.01	<0.01	0.00									
	ppm											
Cl ⁻	64	96	-32									

* 分割試料含水率平均値

表 3 9 試料Aと試料Cのの成分比較

成分	A	C	A-C	成分	A	C	A-C	成分	A	C	A-C
	%				%				ppm		
Na	0.07	0.06	0.01	Ti	1.53	1.28	0.25	Cl ⁻	67	77	-10
Mg	0.37	0.37	0.00	Cr	<0.01	<0.01	0.00	NO ₂ ⁻	81	46	35
Al	5.84	5.85	-0.01	Mn	0.10	0.07	0.03	NO ₃ ⁻	15	12	3
Si	29.6	29.9	-0.3	Fe	2.39	2.16	0.23	SO ₄ ²⁻	272	180	92
P	0.07	0.06	0.01	Fe ²⁺	0.97	0.92	0.05	PO ₄ ³⁻	865	690	175
S	<0.01	<0.01	0.00	Sr	<0.01	<0.01	0.00				
K	0.30	0.29	0.01	Zr	0.03	0.03	0.00	固形	%		
Ca	0.37	0.32	0.05	Sn	<0.01	<0.01	0.00	灼減	77.5	90.4	-12.9
									4.20	3.18	1.02

鉄剣下面付着土壌（B）と同様、PO₄³⁻ および SO₄²⁻ に若干の差が認められる以外粒度試験結果も含めほとんど差はなく、鉄分移行調査用試料の土質は土坑内の土壌とほぼ同じと判断して良さそうである。

次に、分割試料の中で鉄剣に最も近い位置の試料と考えられる試料1 Aと、鉄剣下面に付着していたと考えられる試料Bの成分比較を行うことを主目的に、コンポジット試料Aの成分も合わせて表 4 0 および表 4 1 にまとめた。

表 4 1 の陰イオン成分に若干の差が観察されるものの表 3 6 - 1 および表 3 6 - 2 にられるようにその分布そのものにばらつきが大きい成分であり、数値の差をそのまま試料

の特徴と断定することは難しい。陰イオン成分を除く表40の比較でも、最も着目すべきFeの含有率が、予想とは逆に鉄剣下面付着土壌（B）で多少低値を示した以外、特徴的な差は認められなかった。

表40 試料1Aと試料Bおよび試料Aの成分比較（陰イオン成分を除く） 単位%

成分	1A	B	A	1A-B	1A-A	成分	1A	B	A	1A-B	1A-A
Na	0.07	0.09	0.07	-0.02	0.00	Ti	1.58	1.56	1.53	0.02	0.05
Mg	0.37	0.32	0.37	0.05	0.00	Cr	<0.01	<0.01	<0.01	0.00	0.00
Al	6.01	5.65	5.84	0.36	0.17	Mn	0.10	0.06	0.10	0.04	0.00
Si	29.8	30.6	29.6	-0.8	0.2	Fe	2.23	1.92	2.39	0.31	-0.16
P	0.06	0.04	0.07	0.02	-0.01	Fe ²⁺	0.96	0.91	0.97	0.05	-0.01
S	0.02	<0.01	<0.01	0.02	0.02	Sr	<0.01	<0.01	<0.01	0.00	0.00
K	0.31	0.28	0.30	0.03	0.01	Zr	0.03	0.04	0.03	-0.01	0.00
Ca	0.36	0.36	0.37	0.00	-0.01	Sn	<0.01	<0.01	<0.01	0.00	0.00
(注) Fe ²⁺ はFeの内数					成分合計	40.9	40.9	40.7	0.0	0.2	

表4 1 試料1 Aと試料Bおよび試料Aの陰イオン成分比較

単位 ppm

成 分	1 A	B	A	1 A - B	1 A - A
Cl^-	5 5	7 6	6 7	- 2 1	- 1 2
NO_2^-	1 3 0	4 5	8 1	8 5	4 9
NO_3^-	1 1	1 7	1 5	- 6	- 4
SO_4^{2-}	3 0 0	2 9 0	2 7 2	1 0	2 8
PO_4^{3-}	7 5 0	3 9 0	8 6 5	3 6 0	- 1 1 5

鉄剣近傍試料としての分割試料1 Aとコンポジット試料Aの間に特徴的な差を認めることはできなかったが、最も着目すべきFeおよび Fe^{2+} 、更に $\text{Fe} - \text{Fe}^{2+}$ を Fe^{3+} と仮定して、その分布を図6 5、図6 6および図6 7として示した。いずれにおいても際立った傾向はなく、鉄剣に近い方がFe、 Fe^{2+} および Fe^{3+} の含有率がむしろ低いとも見える分布となっていた。また図6 8に Fe^{3+} と Fe^{2+} の比($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)をまとめて見た。この比は土壤中のFeの酸化度の目安と考えられるが、その分布には特別の傾向は認められず、試料間のばらつきも小さい。

Tiは、他の成分に比べ同一環境におけるその含有率変動が小さいとされているので、試料間の総合ばらつきの指標として、その分布を図6 9としてまとめてみた。その結果その分布傾向がFe（特に Fe^{3+} ）に類似していることが分かったので、Tiの含有率変動の原因がFeの含有率変動にも影響していると仮定して、FeとTiの比(Fe/Ti)を図7 0にまとめて見たところ、極一部を除いて図6 5に見られた変化はほとんどなくなった。以上解析の結果、鉄分の移行を示す根拠となる傾向は認められなかった。

鉄剣埋蔵環境としての土壌と一般土壌の成分比較を、表4 2にまとめた。土坑内・土坑外の土質に大きな差を認めなかったため、土坑内の試料である試料A、試料B、試料Cお

よび試料Eのみをとりあげ、鉄剣近傍試料と土坑内ブロック試料とを区分して表示した。ほとんどの成分は文献に見る一般土壌の成分含有範囲内にあり平均に近い値も多かったが、Na、Caが低くTiが高いと云う傾向が認められた。Feは一般土壌の含有率範囲にはあるものの、平均値よりは若干低いようである。

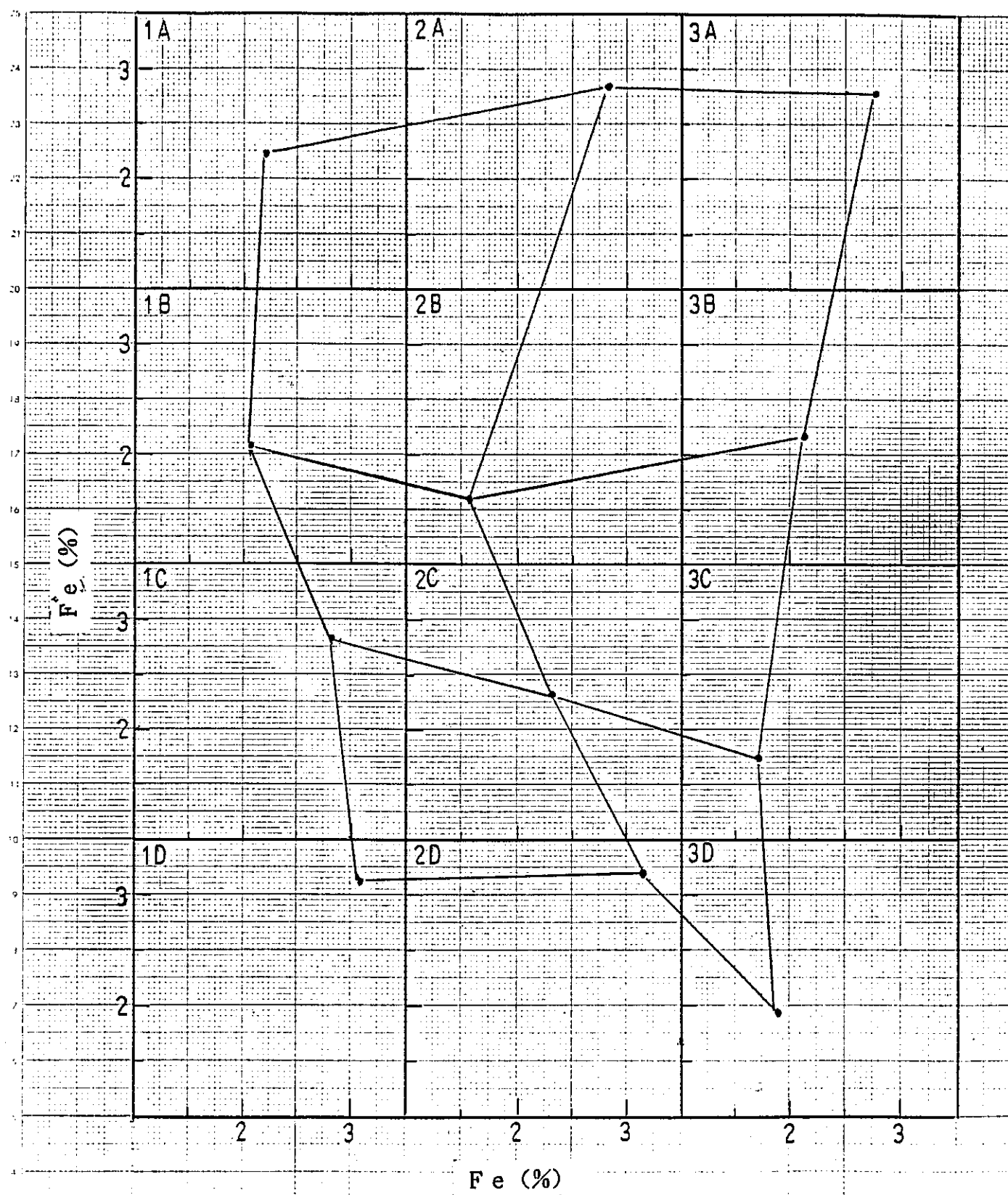


図65 鉄分移行調査用試料内のFeの分布

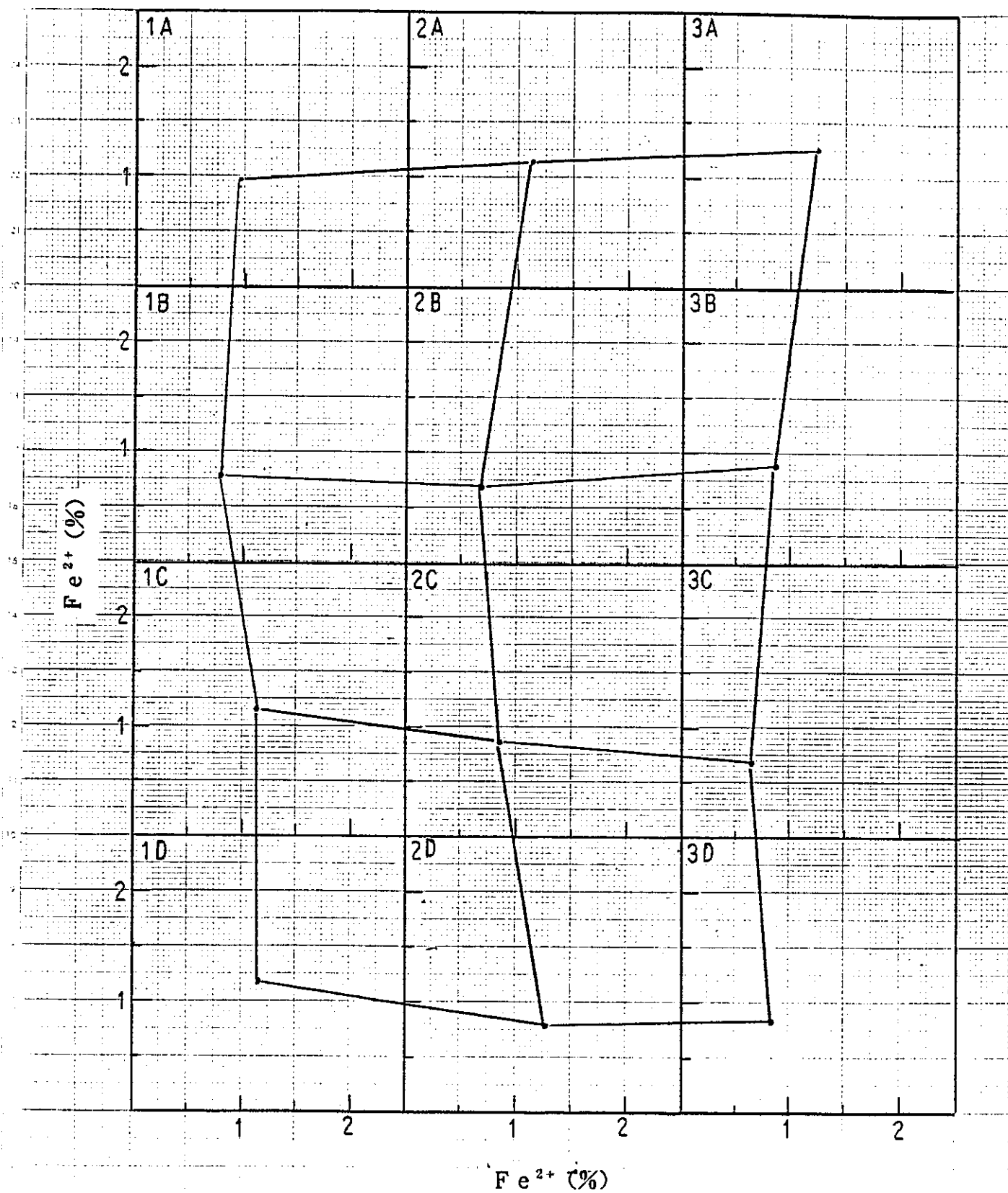


図 6.6

鉄分移行調査用試料内の Fe^{2+} の分布

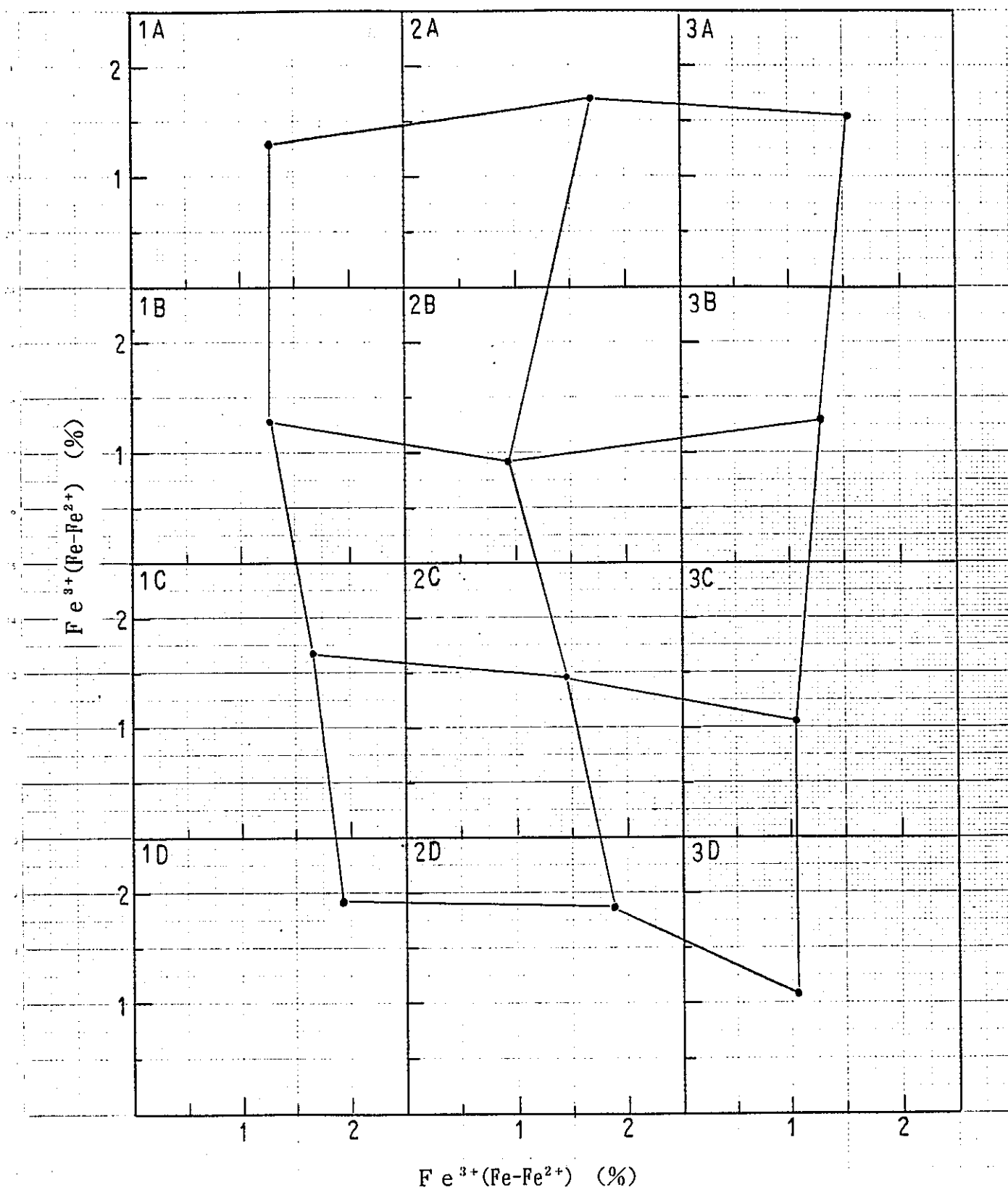


図6.7 鉄分移行調査用試料内の $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}-\text{Fe}^{2+})$ の分布

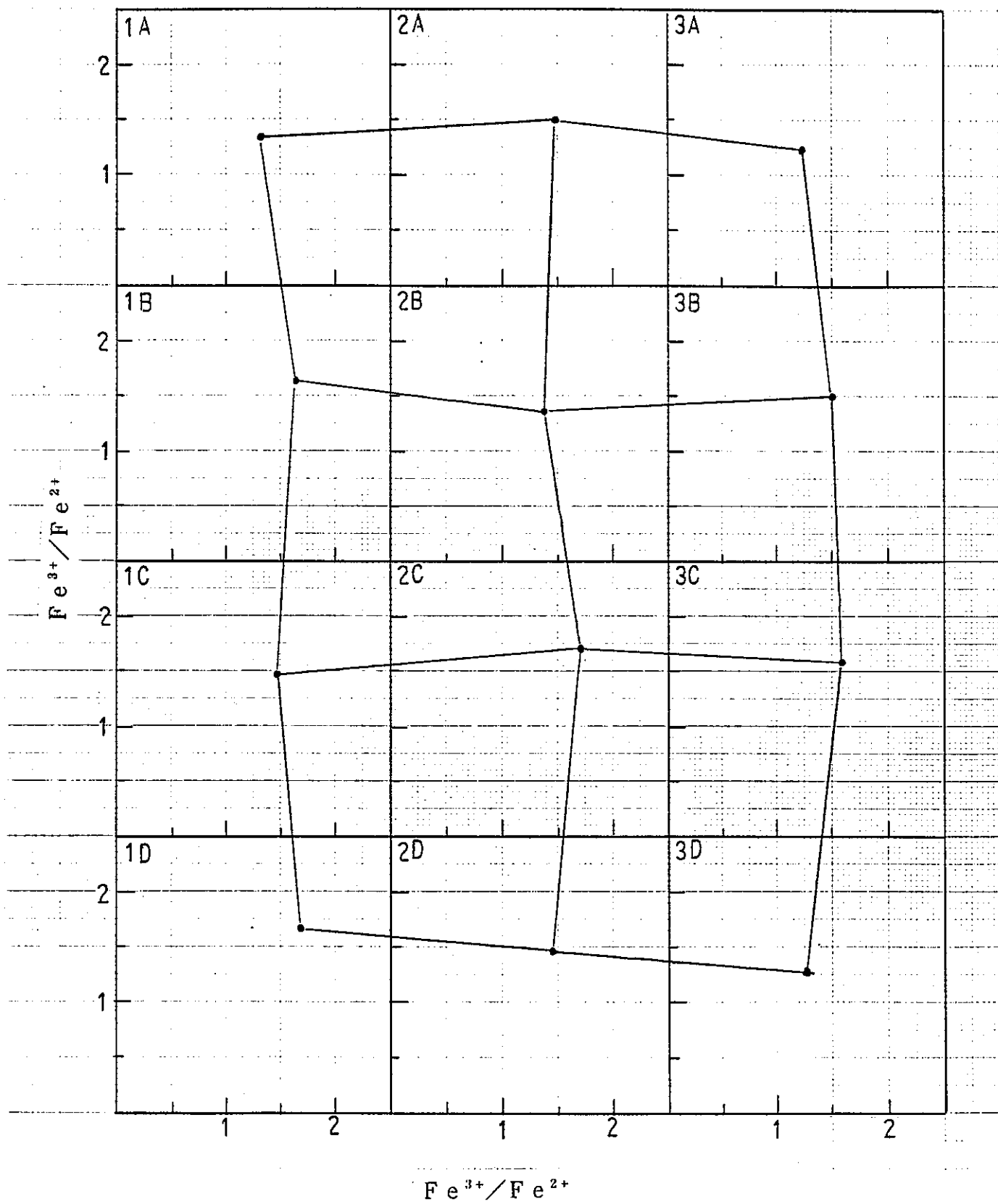


図6.8 鉄分移行調査用試料内の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比

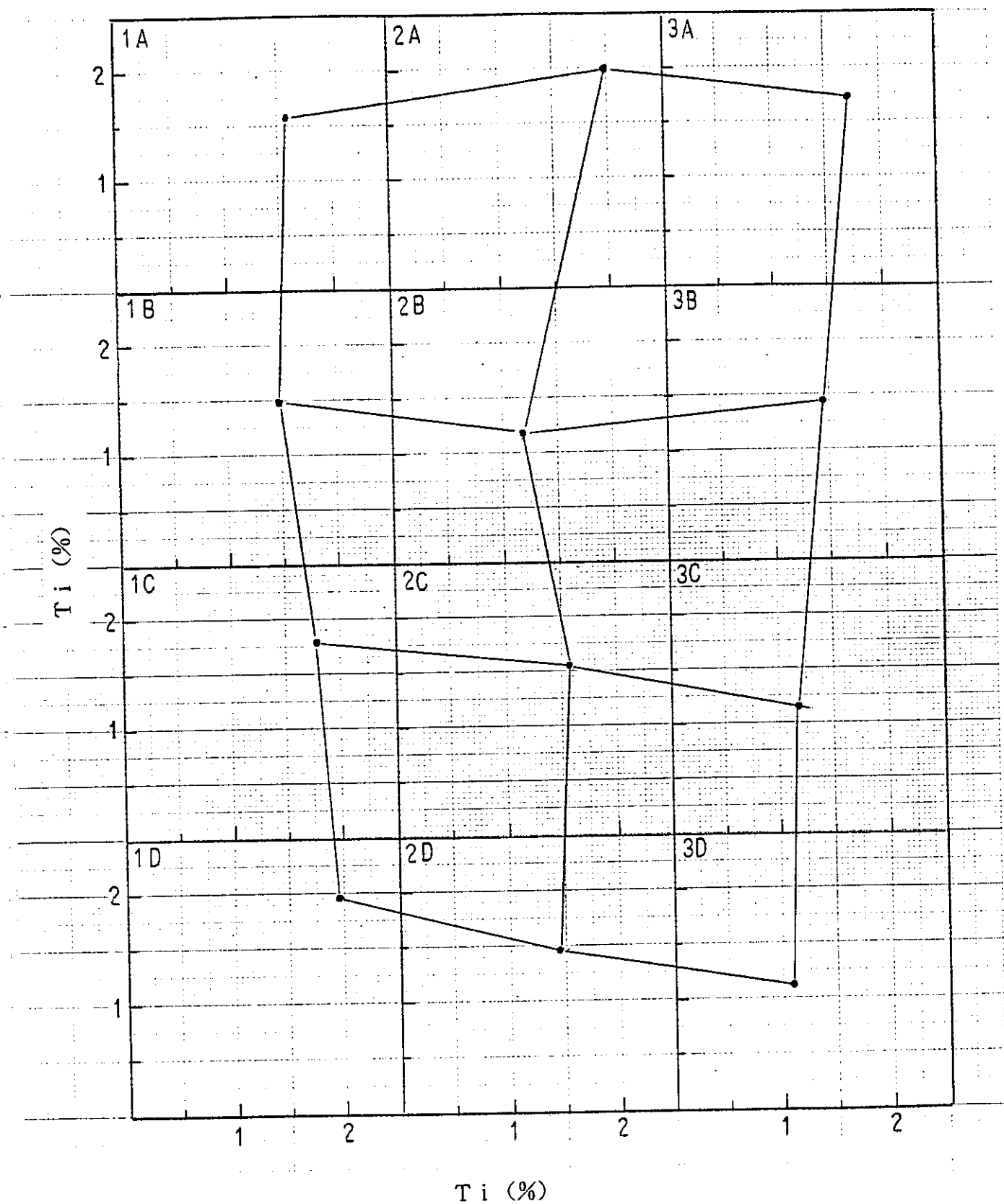


図6.9 鉄分移行調査用試料内のTiの分布

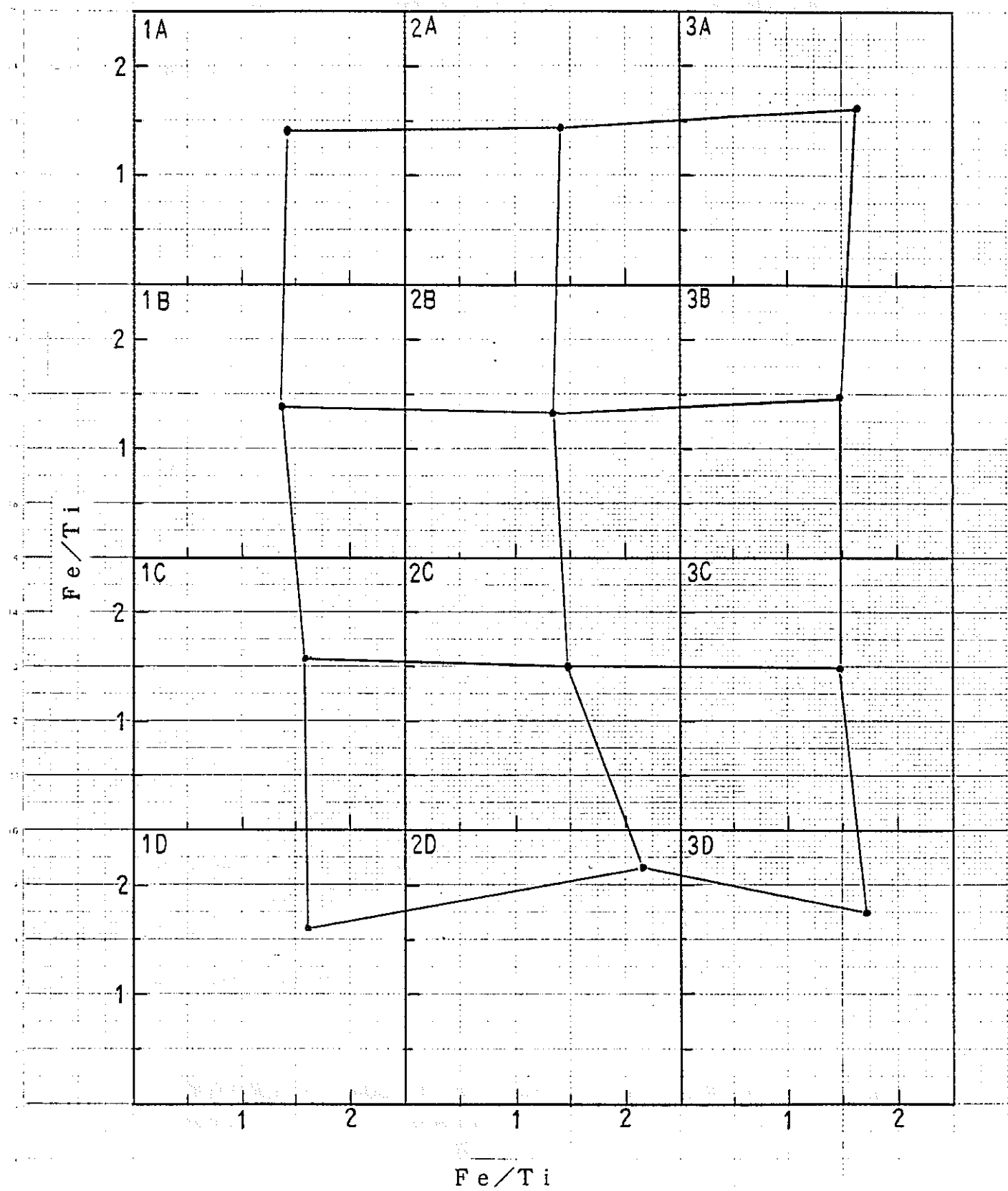


図7.0 鉄分移行調査用試料内の Fe/Ti 比

表4-2 土坑内土壌と一般土壌との成分比較（陰イオン成分を除く） 単位 %

試料 成分	鉄剣近傍試料		土坑内ブロック試料			<一般土壌 *1> 平均（範囲）
	分割1A	B	A	C	E	
Na	0.07	0.09	0.07	0.06	0.08	0.63 (0.075-0.75)
Mg	0.37	0.32	0.37	0.37	0.46	0.50 (0.06-0.60)
Al	6.01	5.65	5.84	5.85	5.50	7.10 (1.00-30.0)
Si	29.8	30.6	29.6	29.9	29.5	33.0 (25.0-35.0)
P	0.06	0.04	0.07	0.06	0.06	0.065
S	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.07 (0.003-0.09)
K	0.31	0.28	0.30	0.29	0.32	1.40 (0.04-3.00)
Ca	0.36	0.36	0.37	0.32	0.38	1.37 (0.70-50.0)
Ti	1.58	1.56	1.53	1.28	1.97	0.50 (0.10-1.00)
Cr	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01 (0.0005-0.30)
Mn	0.10	0.06	0.10	0.07	0.13	0.09 (0.01-0.40)
Fe	2.23	1.92	2.39	2.16	2.93	3.80 (0.70-55.0)
Fe ²⁺	0.96	0.91	0.97	0.92	1.33	————
Sr	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.03 (0.005-0.10)
Zr	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03 (0.006-0.20)
Sn	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.001(0.0002-0.02)
計*2	40.9	40.9	40.7	40.4	41.4	————

*1 鉄床近くの土壌を除く、汚染のない普通の土壌（乾燥試料）中の元素含有量
（北野 康 著 「地球環境の化学」 p178（裳華房））

*2 Fe²⁺を除く合計（Fe²⁺の値はFeの内数）

（注）【試料名略称】

分割1A : 鉄分移行調査用分割試料の1A
A : 分割試料成分分析結果平均値
B : 鉄剣下面付着土壌
C : 土坑内土壌
E : 茎（なかご）延長層

4.3.6 地下水の分析

表18に示す試料G（地下水）を用いて、成分分析等を行った。塩酸添加試料は採水時の清澄な状態が保たれていたが、無添加の試料には鉄の加水分解生成物と思われる赤褐色浮遊析出物が認められたので、分析試料分取にあたっては激しく振り混ぜ、同浮遊物も合わせて採取した。塩酸添加試料は、 Fe^{2+} の分析のみに用いた。

(1) 測定・分析結果

結果を、表43に示す。

表43 大竹西遺跡地下水の水質（単位：pH, Eh(mV vs S.H.E.)を除き mg/l(ppm)）

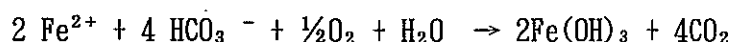
項目	mg/l	項目	mg/l	項目	mg/l	項目		参 考 * 【現地測定】
Na	9.4	Ti	<0.1	Sn	<0.1			
Mg	9.1	Cr	<0.1	Cl^-	15	pH	8.1	6.69, 6.68
Al	0.5	Mn	1.8	NO_2^-	< 0.01	Eh	+310	+98.9, +89.9
Si	2.7	Fe	9.8	NO_3^-	0.23			水温 (°C) 8.2, 8.2
P	12	Fe^{2+}	< 1	SO_4^{2-}	2.3			
K	0.6	Sr	0.2	PO_4^{3-}	0.04			
Ca	23	Zr	<0.1	HCO_3^-	110			

* 現地測定結果は、動燃殿ご提供による（測定点 D-15-1, D-15-2（表44参照））

(2) データ解析結果

pH、Eh共に、現地測定結果との間に若干の差があるが、その差は、採取時無色透明であったものに着色沈殿の析出が認められたことに代表される経時変化によるものと考えられる。現地測定のpHはほぼ中性であり、Ehは大気と平衡な水(Eh: 500 ~ 600mV)と比べて低く、その傾向は試料測定の結果についても言える。酸化性の低い環境と言って良いであろう。

一般に河川水の鉄分は 0.1 mg/l であり、深層の還元状態の地下水では最大10mg/lの濃度に達することもあるようである¹⁾が、試料のFeは 9.8 mg/l とほぼこの最大値に近く、還元状態からの湧出水であることを示している。この高濃度のFe²⁺が空気に触れると、



の反応により急速に赤褐色の沈殿を生ずる²⁾ ことになり、写真29や写真32に見られる地表の赤褐色層の原因となる。分析結果としてのFe²⁺の濃度は 1 mg/l 未満と全Fe濃度に比べ低いが、経時変化としての酸化が進んだ結果と考えられる。Fe²⁺分析用試料には塩酸を添加していたため、加水分解による沈殿生成は認められなかったが、長時間の保存による酸化を防ぐことはできなかったと考えれば良いのではないか。

その他成分を六甲山地、生駒山地の湧水の水質³⁾と比較すると、Na⁺ 11~30 mg/l に対し 9.4 mg/lと若干低い、Mg²⁺ 0.15 ~ 5.8 mg/l に対し 9.1 mg/l と若干高い、Si 7.2~10.6 mg/l に対し 2.7 mg/l と低い、K⁺ 0.3 ~ 1.0 mg/l に対し 0.6 mg/l と範囲内、Ca²⁺ 13 ~ 23 mg/lに対し 23 mg/lと範囲内、Cl⁻ 3.5 ~ 9.3 mg/l に対し 15 mg/lと若干高い、NO₃⁻ が0.6 ~ 4 mg/l に対し 0.23 mg/lと若干低い、SO₄²⁻ が 6.0~9.2 mg/l に対し 2.3 mg/l と低い、HCO₃⁻ 54~113 mg/lに対し 110 mg/l と範囲内となり、特に際立った差を認める成分はない。上記 Fe が、大竹西遺跡の地下水に特有な成分と言えそうである。

This is a blank page.

4. 4 現地測定結果（動燃殿・日本鋼管工事(株)殿による）

埋蔵環境試料の採取作業と並行して、動燃殿および日本鋼管工事(株)殿により、各種現地測定が行われた。その測定方法および結果を本章に記録する。前章までの各種解析には、極一部を除き本章の結果は反映させておらず、本報告書では方法および結果の記録に留めることとする。

4.4.1 測定位置

測定位置全体図を図 7 1に示す。また、プローブ測定位置の全体図を図 7 2に、それぞれの測定位置を図 7 3から図 7 6に示す。

4.4.2 測定結果

(1) 湧水（地下水）の温度・pH・ORP・Eh・DO・SRB （動燃殿による）

1) 測定位置 : 図 7 6の測定点 " D-12" " D-15"

写真 3 2に示すように、湧水の認められる砂層下部にて測定

2) 測定方法 :

<使用機器> pH ; TOA HM-12P

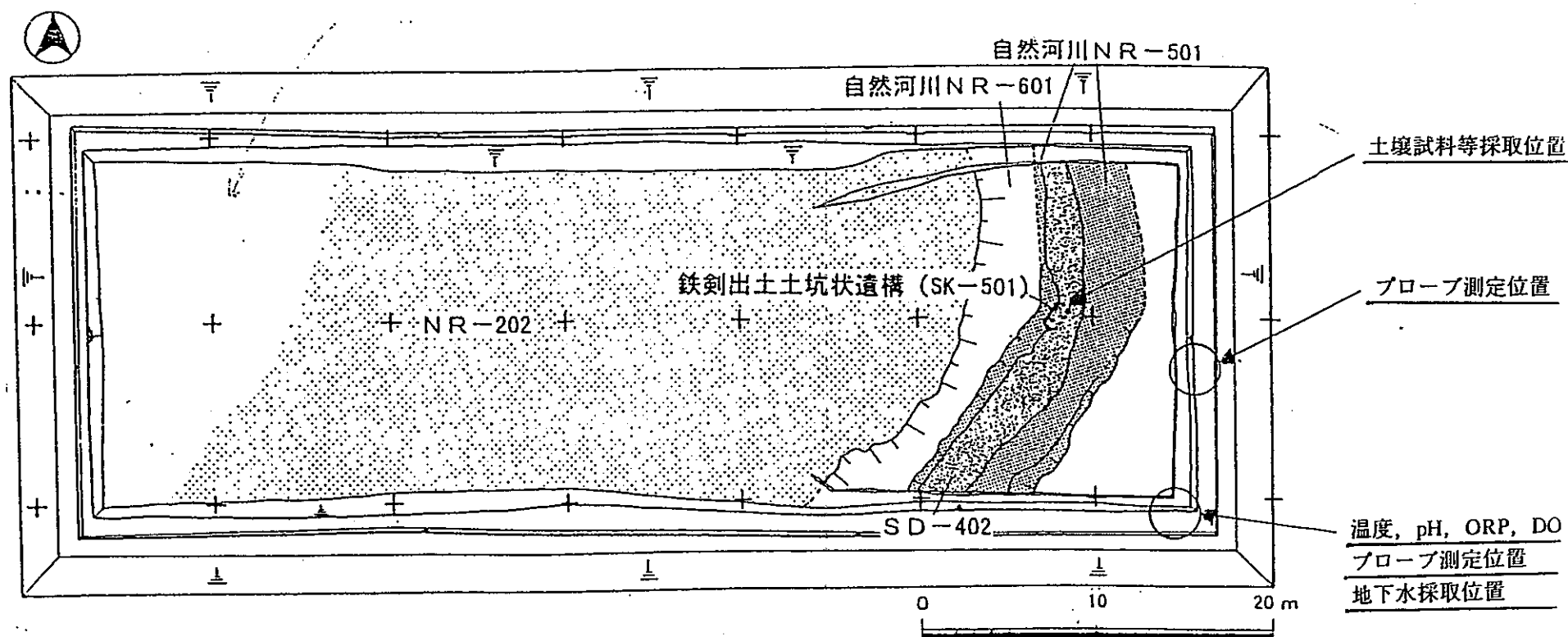
ORP ; TOA RM-12P

DO ; TOA DO-30A

Eh (mV VS SHE) は、

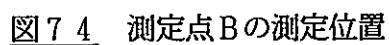
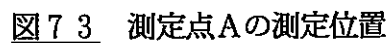
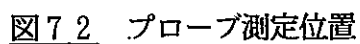
$$Eh = ORP + 206 + 0.7 \times (温度 - 25)$$

の式を用いて換算



第5面、第6面平面図（弥生時代後期初頭）

図7.1 腐食環境条件調査位置図



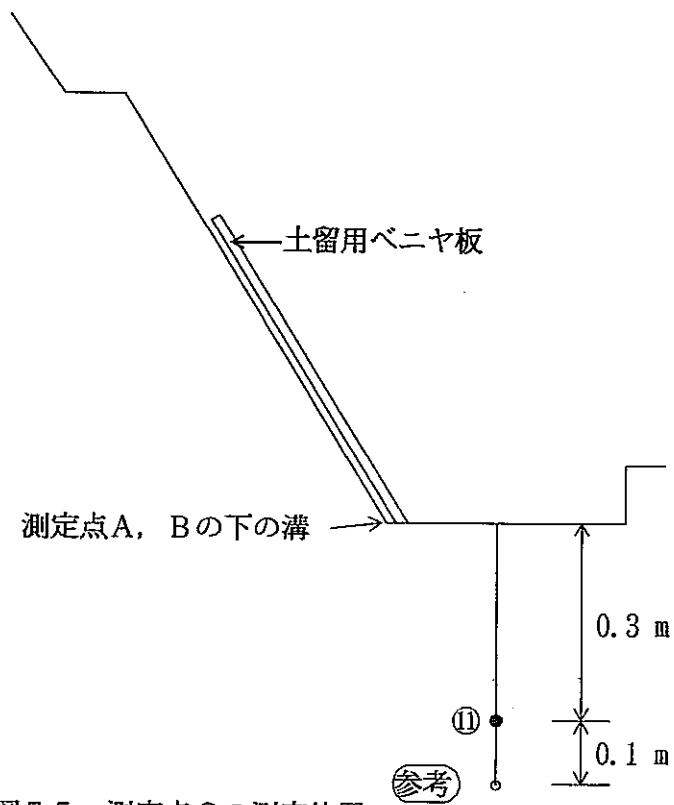
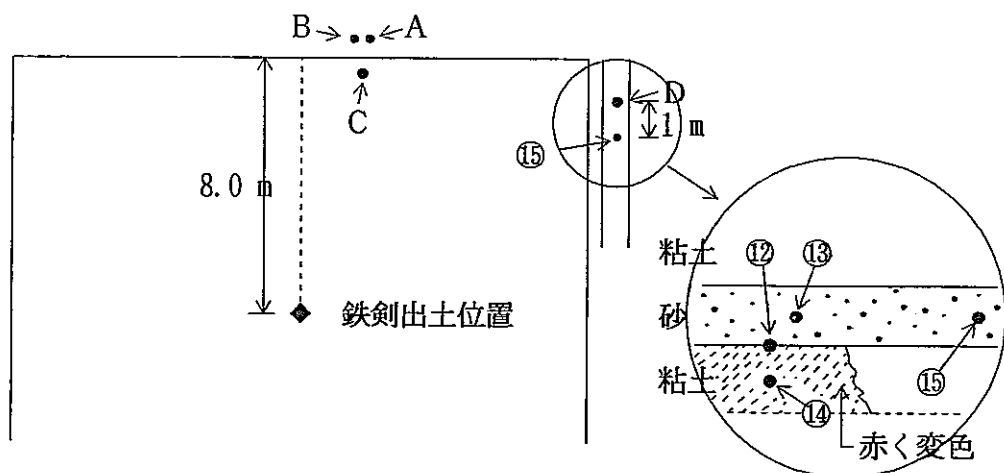


図7.5 測定点Cの測定位置



- ⑫ 砂層と粘土層の境で砂層側 ; プローブ深さ 約 10 cm(うまぐ入らず)
- ⑬ 砂層 ; プローブ深さ 約 20 cm(うまぐ入らず)
- ⑭ 砂層の下の粘土層 ; プローブ深さ 30 cm
- ⑮ 砂層 ⑫から約 1 m ; プローブ深さ 20 cm

図7.6 測定点Dの測定位置



写真 3 2 測定位置Dの状況

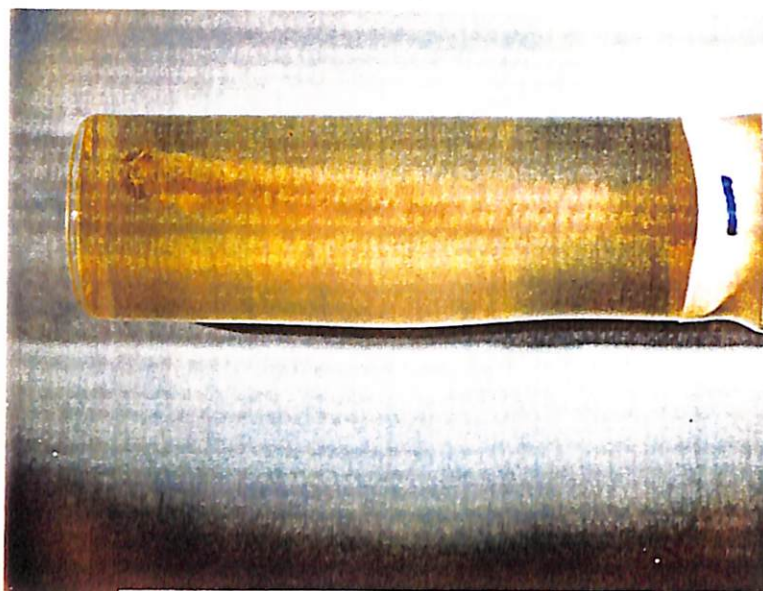


写真 3 3 S R B 試験結果 (D-15-1)

—平成9年2月24日 16:45撮影—

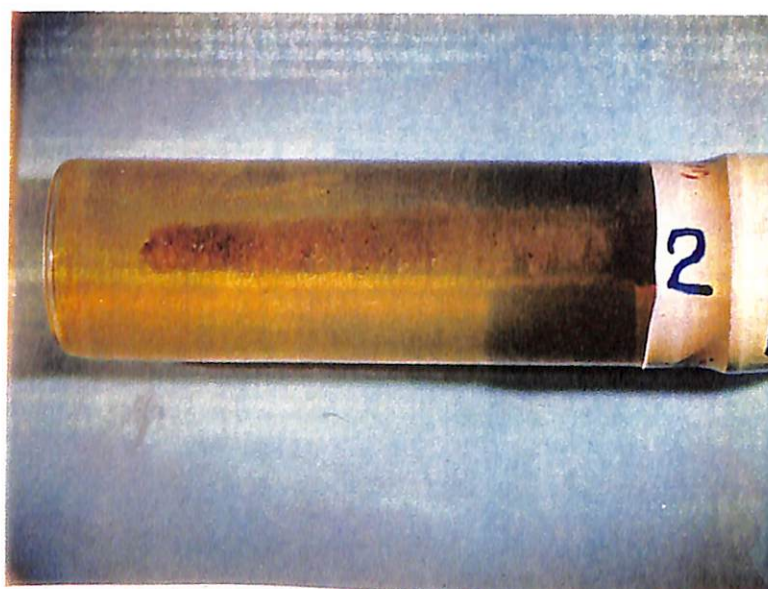


写真 3 4 S R B 試験結果 (D-15-2)

—平成9年2月24日 16:55撮影—

3) 測定結果 : 表4.4および写真3.3・写真3.4に示す。

表4.4 湧水（地下水）の温度・pH・ORP・Eh・DO・SRB測定結果

項目	単位	測定点		
		D-12	D-15-1	D-15-2
温度	℃	8.2	8.2	8.2
pH		6.49	6.69	6.68
ORP	mV（読み値）	- 33	- 119	- 128
Eh	mV（vs SHE）	+ 184.9	+ 98.9	+ 89.9
DO	ppb	6.76×10^3	2.3	1.63
SRB	*	採取せず	5日後まで反応なし	5日後まで反応なし

* SRB試験結果を写真3.3・写真3.4に示す

(2) プローブ測定（日本鋼管工事㈱殿による）

1) 測定位置 : 図7.2の測定点 A, B, C, D

2) 測定項目 : 土壌比抵抗、プローブ自然電位、プローブ分極抵抗、プローブ腐食速度

3) 測定結果 : 表4 5、表4 6、表4 7、表4 8に示す。

a. 測定点A

表4 5 測定点Aのプローブ測定結果

項 目	単 位	測 定 位 置			
		①	②	③	④
土壌比抵抗	$\Omega \cdot \text{cm}$	4,640	3,680	2,910	2,810
ﾌﾛｰﾌ自然電位	mV	- 711	- 733	- 728	- 736
ﾌﾛｰﾌ分極抵抗	Ω	280	640	750	780
ﾌﾛｰﾌ腐食速度	mm/y	0.098	0.044	0.037	0.035

- ・ 土壌比抵抗 (ρ) は、2,810 ～ 4,640で、粘土としては高い値である。
- ・ ﾌﾛｰﾌ自然電位 (E_{CORR}) は、一般土壌の値である。測定B（後述）に比べ、貴過ぎる
- ・ ﾌﾛｰﾌ分極抵抗 (R_p) は、やや高い。
- ・ ﾌﾛｰﾌ腐食速度 (d) は、当然一般土壌より低い。

－考察－ 鉄剣出土位置の土壌は砂混じり粘土であった。この測定では、砂層は確認されていない。鉄剣の土壌は、プローブの深さから、②か③である。そうすると、

土壌比抵抗 (ρ) ; 3,000 ～ 4,000 $\Omega \cdot \text{cm}$

ﾌﾛｰﾌ自然電位 (E_{CORR}) ; - 730 mV 位

ﾌﾛｰﾌ分極抵抗 (R_p) ; 700 Ω 位

ﾌﾛｰﾌ腐食速度 (d) ; 0.04 mm/y 位

b. 測定点B

表4-6 測定点Bのプローブ測定結果

項 目	単 位	測 定 位 置				
		⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
土壌比抵抗	$\Omega \cdot \text{cm}$	6,250	3,290	2,560	2,660	4,680
ﾌﾛｰﾌ自然電位	mV	- 772	- 774	- 754	- 736	- 788
ﾌﾛｰﾌ分極抵抗	Ω	1,010	800	740	660	1,030
ﾌﾛｰﾌ腐食速度	mm/y	0.028	0.032	0.036	0.043	0.026

－考察－ 鉄剣の位置は、⑥か⑦である。そうすると、

土壌比抵抗 (ρ) ; 3,000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 位

ﾌﾛｰﾌ自然電位 (E_{CORR}) ; - 760 mV 位

ﾌﾛｰﾌ分極抵抗 (R_p) ; 770 Ω 位

ﾌﾛｰﾌ腐食速度 (d) ; 0.04 mm/y 位

土壌の抵抗関係は高く、ﾌﾛｰﾌ自然電位 (E_{CORR}) はやや卑である。

注 ; ⑥は再測定を行った (10)

c. 測定点C

表 4.7 測定点Cのプローブ測定結果

項 目	単 位	測 定 位 置			
		①	参考*	—	—
土壌比抵抗	$\Omega \cdot \text{cm}$	3,480	2,900	—	—
プローブ自然電位	mV	- 792	- 797	—	—
プローブ分極抵抗	Ω	640	620	—	—
プローブ腐食速度	mm/y	0.042	0.044	—	—

* 参考測定の深さ ; 40 cm

d. 測定点D

表 4 8 測定点Dのプローブ測定結果

項 目	単 位	測 定 位 置			
		⑫	⑬	⑭	⑮
土壌比抵抗	$\Omega \cdot \text{cm}$	4,670	14,400	3,490	6,000
ﾌｫｰﾌﾞ自然電位	mV	- 790	- 772	- 772	- 727
ﾌｫｰﾌﾞ分極抵抗	Ω	710	410	690	490
ﾌｫｰﾌﾞ腐食速度	mm/y	0.039	0.065	0.038	0.052

－考察－

鉄剣、埋蔵環境と同じような砂層（⑮）のプローブ測定の結果としては、

- ・ 土壌比抵抗（ ρ ）は、6,000 $\Omega \cdot \text{cm}$ で、砂としては低い
- ・ ﾌｫｰﾌﾞ自然電位（ E_{CORR} ）は、- 727 mVで、やや貴
- ・ ﾌｫｰﾌﾞ分極抵抗（ R_p ）は、490 Ω で、やや低く腐食性高い
- ・ ﾌｫｰﾌﾞ腐食速度（ d ）は、0.052 mm/y で、砂としては大きい値

4) 考察

- ① 鉄剣周囲の粘土の値としての測定値の信頼性は、測定点Bの値が高い。

70-7自然電位 (E_{corr}) の値を除いて、A, Bの値に大差はない。70-7自然電位 (E_{corr}) の値は、Aは貴な値過ぎ、Bの方が粘土中の還元性の土壤に近い。

- ② 鉄剣の埋蔵されていた土壤は砂混じり粘土で、似ているのは、測定点Dの⑮の値である。

土壤比抵抗 (ρ) は $6,000 \Omega \cdot \text{cm}$ 、70-7自然電位 (E_{corr}) は -727 mV 、70-7分極抵抗 (R_p) は 490Ω 、70-7腐食速度 (d) は 0.052 mm/y で、砂としては低い土壤抵抗率であり、腐食性も砂としては高い値である。

しかし、本地層は非常に硬いためプローブが土中に入らず、20 cm 位の酸素の入り易い土壤である。

5 まとめ

土坑内・外の土質を比較することにより、鉄剣埋蔵環境の特異性の検出を試みたが、土壌分析・鉱物分析・成分分析全ての項目において両者の間に大きな差異は認められなかった。

最大の関心は鉄剣からの鉄分の移行であるが、鉄剣上面の土は既に取り除かれており、また下面は板材に接触していたため明らかに鉄剣と接触していたと断定できる土壌の採取はできず、EPMA等を用いた微小領域の解析はできなかった。鉄剣埋蔵位置を中心とした水平方向・垂直方向の解析を不攪乱採取したブロック試料を用いて行ったが、鉄分の移行を示す根拠となる傾向は認められなかった。サンプリング、分析等の誤差の範囲であろうが、鉄剣近傍がむしろ鉄分が低い傾向すら認められた。特に極少量採取することができた鉄剣下面付着土壌の鉄分が最も低値を示し、その傾向が、板材に触れていたことに起因するものであるのか等、興味のあるところである。

地下水を解析する限り、鉄剣埋蔵環境が腐食性の低いものであったことは明らかであるが、鉄剣本体の各種解析を待ってその腐食の実態を把握し、さらに今回の各種解析結果を元に電気化学的室内サポート試験を行って、ナチュラルアナログとしての適応性を評価してゆくことがこれからの課題であろう。

<参考文献>

- 1) 地下水ハンドブック編集委員会, 地下水ハンドブック : 第6刷, (株)建設産業調査会,
東京、p132 (1985)
- 2) 同 上 : p142
- 3) 同 上 : p143

あ と が き

本報告は、動燃事業団殿より受託した住友金属鉱山(株)が、1997年11月下旬から1998年2月中旬にかけて行った考古学的金属材料を用いたナチュラルアナログ研究に関する一連の成果をまとめたものである。

研究期間が極めて短いと云う時間的制約の中で、可能な限りの研究・試験等を行った。

メインテーマの一つである銅に関する室内サポート試験は昨年度からの継続テーマであるが、供試材料の化学組成および組織をできるだけ考古学的金属材料に近づける等の配慮を行い、新たな測定条件も加えて多くの興味ある結果を得ることができた。しかし長期間を要する試験等、今後の課題とせざるを得ないものもあった。

もう一つのメインテーマである鉄剣の埋蔵環境条件の調査は本年度からの新たな研究テーマであるが、今回は鉄剣近傍から採取した土壌の各種解析を中心に進めた。併せて、考古学的に有用な情報となることを期待し、鉄剣が埋蔵されていた土坑の内と外の土質の比較も行った。鉄剣本体の解析を待つて銅と同様の室内サポート試験を行い、鉄に関するナチュラルアナログとしての知見を得ることが今後の重要課題であるが、その際の各種試験条件設定に、今回の研究で得られた各種解析結果が活用されることとなる。

本研究の遂行にあたり、貴重な試料採取等に関するご快諾をいただいた八尾市文化財研究会殿、ならびに試料採取現地における各種測定にご協力いただいた日本鋼管工事(株)殿および動燃事業団殿に対し、心からの謝意を表するものである。

本研究の一連の成果が、動燃事業団殿の今後の研究発展のお役にたてば幸いである。