

# 高濃度のヒ素を含む古代の 鉄関連資料の事例

The Cases of Ancient Arsenic-rich Ironware and Iron Ores

高塚秀治・永嶋正春・坂本 稔・齋藤 努

TAKATSUKA Hideharu, NAGASHIMA Masaharu, SAKAMOTO Minoru and SAITO Tsutomu

はじめに

①分析資料

②分析方法

③分析結果

④考察

まとめ

## [論文要旨]

日本出土の金属鉄資料と、韓国蔚山市の達川遺跡から出土あるいは採取した鉄鉱石および土壌を、自然科学的な方法を用いて分析した。その結果、以下のことがわかった。

- 1) 群馬県伊勢崎市赤堀村4号墳出土鉄製T字棒状品と夏目遺跡出土鉄滓中の金属鉄を分析したところ、高濃度のヒ素を含んでいることがわかった。これは日本出土の高ヒ素金属鉄の追加事例である。
- 2) 韓国達川遺跡から出土または採取した鉄鉱石と土壌について分析を行った。周辺土壌は鉄濃度が高く、またヒ素濃度が鉄鉱石よりも高かった。
- 3) 達川遺跡資料を分析した結果、以前から指摘されていた高濃度のヒ素は土壌に由来するものであり、鉄鉱石の採掘時にそれが混入したか、あるいは鉄鉱石の状態に応じて起こった土壌からのヒ素の染み込みによって、製錬されてできた鉄中のヒ素濃度が高くなった可能性が考えられる。
- 4) ここで分析した日本出土資料2点と達川遺跡の鉄原料の間には関連性がみられない。したがって、達川遺跡のほかにも、ヒ素濃度の高い製鉄原料を産出する鉱山があったと考えるのが妥当である。

【キーワード】 鉄器、鉄鉱石、古墳時代、ヒ素、朝鮮半島、達川遺跡

## はじめに

日韓両地域の古代交流史に関する研究はこれまで多くの研究者によって取り組まれ、両地域間の生産と交渉の解明にむけて様々な研究が行われてきた。それらのうち、鉄器をめぐる研究については、考古学的には成果がみられるものの、自然科学的にはまだ十分な成果を得るに至っていない。これは、日韓の研究者による鉄器に関する考古学・自然科学両分野での共同研究が少なく、それぞれで得られた研究成果が十分に共有されてこなかったことによる。

これまでに考古学と自然科学の共同研究によって行われた、古代における鉄の生産と交易に関する研究として、国立歴史民俗博物館が1987～1989年度に行った特定研究「日本人の技術と生活に関する歴史的研究—在来技術の伝統と継承—」の中の「日本・韓国の鉄生産技術」（研究代表者：吉岡康暢）をあげることができる。その報告書〔藤尾編 1994〕の中で、韓国出土の鉄器・鉄鉱石の分析と、日本出土鉄関連資料との比較が行われ、以下のようなことが明らかになった。

放射化分析によって得られるヒ素（As）とアンチモン（Sb）の濃度によって、韓国出土鉄器は大きく3つのグループにわけられる。そして、それぞれを鉄（Fe）の濃度で割ったAs/Fe比とSb/Fe比により、

A群：高As・低Sbのグループ。As/Feが $10^4$ 以上、Sb/Feが $10^5$ 以上のもの。

B群：低As・高Sbのグループ。

C群：低As・低Sbのグループ。As/Feが $10^4$ 以下、Sb/Feが $10^5$ 以下のもの。

とした。日本と韓国で出土する鉄器でみると、4～5世紀にはB群のものが多く、6世紀頃からA群のものが増えていく傾向がみられた。C群には16世紀の北海道出土資料の鉄器のみが該当していた。また、鉄鉱石については、藤尾編〔1994〕の第59集、316頁、図28を改訂してプロットし直した藤尾・齋藤〔1996〕の64頁、図15によれば、韓国と岡山の鉄鉱石の一部がC群の範囲にあり、岡山県池尻遺跡出土鉄鉱石がA群の範囲にあった（この点についてはあとで詳述する）。

ここでは、これらに関連する資料の追加事例として、群馬県伊勢崎市赤堀村4号墳（6世紀末～7世紀）の鉄製T字棒状品と、埼玉県本庄市夏目遺跡（5世紀）で出土した鉄滓中に存在していた金属鉄について分析を行った結果を報告する。前者は朝鮮半島製とみなすことができ、後者は原料の産地は不明だが、時期からみて輸入された鉄素材の加工に伴うものと考えられる。

また、韓国蔚山市達川遺跡から出土した鉄鉱石や土壌についても同様の分析を行った。前述した藤尾編〔1994〕の特定研究報告書においても達川遺跡の鉄鉱石1点が分析されているが、それは現代の採集品であった。それに対し、ここでは、より古代鉄器との関連性の議論に結びつくと考えられる、発掘調査によって出土した鉄鉱石のほか、調査によって鉄を高濃度で含むことが明らかとなった土壌〔蔚山文化財研究院 2008〕も分析対象とした。これらから、達川遺跡における製鉄原料の状況と、それらに含まれる元素のうち、特にヒ素の所在に関する考察を行った。

## ①……………分析資料

ここで分析対象とした資料は、群馬県伊勢崎市赤堀村4号墳に副葬されていた鉄製T字棒状品1点(写真1)、埼玉県本庄市夏目遺跡で出土した鍛冶滓中に存在していた金属鉄1点、韓国蔚山市達川遺跡で採取した鉄鉱石2点とそれを包含する土壌8点である。

赤堀村4号墳は、6世紀末～7世紀に築造されたと考えられている直径約20mの円墳で、被葬者はあまり身分が高くはないが、工人集団の長であった可能性が示唆されている[赤堀村教育委員会 1979]。鉄製T字棒状品について、その形状からみて武器ではないかとの推定も行われていたが、韓国国立中央博物館考古部の金在弘氏のご教示により「サルポ(韓国語)」であることがわかった。国立歴史民俗博物館外来研究員の李昌熙氏のご教示によれば、サルポは、朝鮮半島において水田耕作の開始に先立ち水路を作るために用いる農具で、儀礼的な色彩が強く実用性はあまりないとのことである。これまでに発掘されているサルポの多くは、先端金属部20～30cmのところの袋部を持ち、スコップの形状に似ている[李ほか 2008]。ここで分析を行った鉄製T字棒状品は袋部を有さない一体型のもので全長が1.2m、重量は約1kgであった。なお、先端部分が破損していたため先端形状は不明である。赤堀4号墳ではこのほかの鉄製品として、石室内から直刀、刀子、鉞、斧、鏃破片、金具が、また石室外から小刀、鐔、石突、鎧金具、釘状金具が出土しているが、ここでは朝鮮半島製と推定することのできる鉄製T字棒状品を分析対象とした。また成分分析の他に炭素14法による年代測定も実施した。

夏目遺跡は住居址を中心とする5世紀の遺跡で、大量の土師器が出土している[本庄市教育委員会 1985]。鉄滓は、1981年度の調査で60号住居址から、またその調査の際の覆土を水洗した1983年度の調査で51号・68号住居址、5号溝から出土した[本庄市教育委員会 1984]。これらは、小鍛冶に伴う精錬滓と推定されている。現在のところ、製錬炉の発掘例からみて、日本における鉄製錬の開始は6世紀第3四半期と考えられるので、ここで出土した精錬滓中の金属鉄は、舶載された鉄素材を加工する際に生じたものと見なしてよいであろう。

蔚山文化財研究院(2008)によれば、達川遺跡(写真2)は発掘調査により、竪穴住居址(三韓時代)、土器生産窯、鉄鉱石採掘土坑、鉄鉱石運搬用トロツコの枕木敷設跡が出土している。達川遺跡がどの時期に属するかは必ずしも明らかではない。しかし、慶州煌城洞遺跡(4世紀)の鉄製錬炉や土坑などの調査の結果、土坑に残存していた鉄鉱石粉から比較的高濃度のヒ素が検出されたことから、これが達川遺跡からもたらされたものと推定された。そのため、達川鉄鉱山からは、少なくとも4世紀から、文献史料の残る近代に至るまで、鉄鉱石が韓国各地に供給されていたと考えられている。達川遺跡からは、鉄鉱石も出土しているが、発掘調査の際に残土を色調別に調べてみたところ、黒褐色の土壌のみが選択的に採掘されていたことが分かった。これは当時の工人が黒褐色の土壌を製鉄原料として認識し、意図的に選択して採掘していたのではないかと推定されている。そこで、ここでは鉄鉱石の他に土壌も採取して成分分析を行うことにした。分析に供した資料は、出土した鉄鉱石2点、表採した土壌4点、遺跡内の1号土坑内壁から採取した土壌4点の計10点である。

達川遺跡の資料の詳細は以下のとおりである。鉄鉱石2点のうち、資料No.1は濃い茶褐色、資料No.6は薄い茶褐色(写真3)。表採した土壌のうち、資料No.4は茶褐色粘土、資料No.5と資料No.7はわずかに色調の異なる茶褐色土、資料No.12は白色粘土。1号土坑内採取土壌については、

色調の異なるⅠ～Ⅳ層のそれぞれから1点ずつ採取し、Ⅰ層（資料 No.8）は黄褐色、Ⅱ層（資料 No.9）は赤褐色、Ⅲ層（資料 No.10）は黒褐色、Ⅳ層（資料 No.11）は黒褐色を呈していた。なお、Ⅲ層（資料 No.10）が、前述した選択的に採掘されていた層に相当する。

## ②……………分析方法

赤堀村4号墳出土の鉄製T字棒状品は、まずX線透過撮影によって資料内部の状態と金属鉄の所在を確認した。その後、1mmφのドリルで連続的に数十の穴をあけ、穴と穴の間を金鋸で切断し、表面の錆を削り取ることによって金属鉄のみを採取した（写真4）。この試料採取によって資料本体に生じた穴は、樹脂で埋めて着色し、元の外観に近い状態に戻した。ドリル加工によって得られた切粉は、炭素14年代測定法のための分析試料とした。塊状として得られた金属鉄は、約10gを切り取って主成分組成分析に、また33mgを放射化分析に供し、残部をエポキシ樹脂に包埋して金属組織の観察を行った。

夏目遺跡出土の鉄滓は、X線透過撮影によって資料内部の状態と金属鉄の所在を確認し、ダイヤモンドカッターで切断して、断面部から金属鉄の小塊を取り出した。これは43mgと量が少なかったため、放射化分析のみを行った。

達川遺跡出土の鉄鉱石および土壌資料については、いずれも一部をエポキシ樹脂に包埋し、鉱物組成などの観察を行った。また、残部のうちそれぞれ約10g程度を主成分組成分析に、また60～80mgを放射化分析に、約100mgをX線回折分析に供した。藤尾編[1994]で、鉄器の産地を推定する指標になるのではないかと指摘されたAsとSbについては、確認のため異なる複数の分析法で濃度を測定した。なお、鉄鉱石については、土壌との違いを明確にするため、切断して、内部から分析試料を採取した。

### 2.1. 電子線マイクロアナライザーによる金属組織、鉱物組成の観察

試料をエポキシ樹脂（Struers EPOFIX）に包埋し、ダイヤモンドペーストで鏡面研磨をした。その後、金属組織観察用試料は1%ナイトールでエッチングを行った。調製した試料は、カーボン蒸着を施し、電子線マイクロアナライザー（E P M A, 日本電子 JXA-8200）を用いて、加速電圧を20kVに設定し、金属組織は二次電子像、鉱物組成は反射電子像で観察した。

### 2.2. 主成分組成分析

赤堀村4号墳出土の鉄製T字棒状品については、日鉄テクノリサーチに依頼し、Si, Mn, P, Ti, Al, Cu, V, Mo, Ca, Mg, Znの11元素をICP発光分光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック iCAP-6500）で、C, Sを高周波誘導加熱赤外線吸収装置（堀場製作所 EMIA-520）で分析した。

達川遺跡採取の鉄鉱石については、日鉄テクノリサーチに依頼し、T.Fe, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, S, MnO, TiO<sub>2</sub>, P, Cu, Vの11成分をガラスビード法によって蛍光X線分析装置（島津 MSX-2100）で分析した。他の元素については、試料をアルカリ融解して溶液とし、Cu, VをIC

P発光分光分析装置（島津 ICP-2000）で、 $K_2O$  をフレーム原子吸光分析装置（日立 5000Z）で、As, Sb を黒鉛炉原子吸光分析装置（日立 5000Z）で分析した。また水分は重量法で測定した。

達川遺跡出土および採取の土壌については、1号土坑出土土壌4点のAs, Sbのみを、日鉄テクノリサーチに依頼し、試料をアルカリ融解して溶液にしたのち黒鉛炉原子吸光分析装置（日立 5000Z）で分析した。1号土坑出土土壌のその他の成分および表採土壌の全成分は国立歴史民俗博物館に設置されているエネルギー分散型蛍光X線分析装置（日本電子 JSX-3201）で、真空下で分析した。

### 2.3. 放射化分析

赤堀村4号墳出土の鉄製T字棒状品、夏目遺跡出土の鉄滓、達川遺跡出土の鉄鉱石1点（資料No.1）および1号土坑出土土壌のうち色調が最も異なる資料2点（資料No.8（I層）と資料No.10（III層））について、（財）日本分析センターに依頼し、V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Ag, Sb, La, Ce, Ta, W, Au, Th, Uの20元素を測定した。試料を秤量してポリエチレン袋に封入し、原子炉で中性子照射後に冷却し、ガンマ線スペクトロメトリーで計数値を求め、これと同様に照射した比較標準試料との比較から、元素濃度を算出した。照射および計測条件は表1

表1 放射化分析における照射・計測条件

分析元素	V, Cu	Mn, Sr	As, Mo, La, W, Au, U	Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Ag, Sb, Ce, Ta, Th
原子炉	日本原子力研究開発機構 JRR-3		日本原子力研究開発機構 JRR-4	
熱中性子束密度	$1.5 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$		$5.3 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	
検出器	Ge 半導体検出器			
照射時間	5 秒		20 分	
冷却時間	3～5 分	2～3 時間	4～8 日	32～33 日
計測時間	300 秒	600 秒	10000 秒	

の通りである。

### 2.4. X線回折分析

達川遺跡出土の鉄鉱石および土壌をメノウ乳鉢で粉碎し、国立歴史民俗博物館に設置されたX線回折分析装置（理学電機 RINT-2000X）によって鉱物組成分析を行った。測定条件は、管電圧40kV、管電流300mA、測定範囲3～90degreesである。

### 2.5. 炭素14年代測定

鉄製品には、製錬や精錬の際に還元剤や燃料として用いられた炭素が溶融状態、あるいは晶出した状態で存在している。その炭素が木炭に由来する場合、炭素14年代法により操業の年代を推定できると期待される。そこで、試料から炭素を抽出し、加速器質量分析法による炭素14年代法（AMS- $^{14}\text{C}$ 法）で年代測定を実施した。

測定試料には、金属鉄試料を採取した際のドリル加工による切粉を回収して使用した。目視により夾雑物を除いた上で、2-プロパノールおよびアセトン中で超音波洗浄を繰り返し、油脂分を除去した。

測定試料からの炭素の抽出は、国立歴史民俗博物館に設置された元素分析計（Thermo Flash EA1112）において試料を燃焼させて二酸化炭素を発生させ、それを真空装置（光信理化学製作所 K-RS-EL）中に導き、液体窒素温度に冷却されたコールドフィンガーで捕集することによって行った [Sakamoto et.al. 2010]。これに、二酸化炭素：水素の割合が1：2.1になるように、純度99.9999%の水素ガスを混合した。触媒として鉄粉（添川理化学 鉄53150A）約1mgを使用して550℃で7時間加熱し、二酸化炭素をグラファイトに還元した。得られたグラファイトは0.72mgとやや少なめだが年代測定は可能な量であった。このグラファイトを、加速器質量分析装置専用のアルミ製ホルダ（内径1mmφ）におよそ600Nの圧力で充填した。

炭素14同位体比測定は、東京大学工学部タンデム加速器研究施設（MALT）の加速器質量分析計（NEC Pelletron 5UD）で実施した。

## ③……………分析結果

### 3.1. 赤堀村4号墳出土の鉄製T字棒状品

図1は、E P M Aで撮影した資料の金属組織である。場所によって炭素濃度に若干の不均一が見られるが、0.1～0.2%程度の低炭素鉄が使用されていると判断される。

表2の主成分組成分析結果によると炭素濃度は0.118%であり、E P M Aによる所見と整合する。また前近代における砂鉄原料の鉄と比較するとTiの濃度が低く、Cuの濃度が高いことから、原料は砂鉄ではなく鉄鉱石であると判断される。日本での製錬における鉄鉱石の使用は、製錬開始初期の中国地方と8～10世紀の近江地方にわずかな事例がみられるだけなので、原料の点からみても、国外からもたらされたものと考えて矛盾はない。

放射化分析の結果は、他の資料とともに表3にまとめた。主成分組成分析で示されたのと同様にCuの濃度が高いほか、AsとCoの濃度が高いことを特徴としてあげることができる。

炭素14年代測定の前処理の段階における炭素の回収率を表4に示した。表中で、「回収量」は得られた二酸化炭素の量を炭素量に換算したものである。水素還元で得られたグラファイト量を回収量で除した割合を「収率」として示した。AMS-<sup>14</sup>C法では1mg程度の炭素で年代測定が可能であるが、この資料は炭素濃度が低いため、炭素抽出には多くの試料が必要である。元素分析計による燃焼は試料を梱包するスズ箔の酸化熱により1800℃前後で行われるが、燃焼自体は数秒で完了するため、大量の試料を完全に燃焼させることは困難と予想された。

予備実験として数10mgの測定試料を元素分析計で燃焼し、得られた二酸化炭素の量から炭素濃度を推定したところ、重量比で0.17%前後であった。そこで、1mgの炭素を抽出するのに必要な測定試料を600mgと見積った。測定試料を2分割し、それぞれをスズ箔に梱包して燃焼に供した（表4）。試料量の合計が600mgに満たないのは、スズ箔の大きさに制限されたことによる。

表 2 群馬県伊勢崎市赤堀村 4 号墳出土鉄製 T 字棒状品の主成分組成分析結果 (%)

分析番号	Si	Mn	P	Ti	Al	Cu	V	Mo	Ca	Mg	Zn	C	S
1	0.004	0.009	0.054	0.023	0.015	0.37	0.005	0.054	0.020	0.004	0.002	0.118	0.004
2	0.052	0.008	0.052	0.019	0.016	0.40	0.001	0.019	0.004	0.002	0.026	—	—

\*異なる部位から試料をとって、2回の測定を行った。分析番号 2 は、試料不足のため C, S は測定できなかった。

表 3 各資料の放射化分析結果 (ppm)

資料	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr
赤堀村 4 号墳出土鉄製 T 字棒状品	26	23	55	1220	550	2100	<10	1830	30	<60
夏目遺跡出土鉄滓中の金属鉄	1.1	20	1.6	360	490	1860	20	290	20	<40
達川遺跡出土鉄鉱石 (資料 No.1)	6.4	32	2100	9.0	30	<30	270	320	16	300
達川遺跡 1 号土坑中土壌 (I 層, 資料 No.8)	156	2000	2300	260	690	200	770	3200	95	<300
達川遺跡 1 号土坑中土壌 (III 層, 資料)	280			1030	5500	200	950	3400	<10	<600

資料	Mo	Ag	Sb	La	Ce	Ta	W	Au	Th	U
赤堀村 4 号墳出土鉄製 T 字棒状品	490	<2	15.3	0.04	<1		3.3	0.20	0.3	<0.3
夏目遺跡出土鉄滓中の金属鉄	49	<1	85		<1	<0.1	3.0	0.09	<0.2	<0.1
達川遺跡出土鉄鉱石 (資料 No.1)	8.2	<0.8	9.4	2.7	2.6		2.7	0.005	<0.1	1.0
達川遺跡 1 号土坑中土壌 (I 層, 資料 No.8)	3	1.0	83	34	98	0.8	60	0.026	14.9	5.3
達川遺跡 1 号土坑中土壌 (III 層, 資料)	<2	<1	370	33	61	<0.2	53	0.016	<0.3	1.5

表 4 元素分析計による炭素抽出結果

測定回	試料名	燃焼量 (mg)	回収量 (mg)	グラファイト (mg)	収率 (%)
1	GNISA-1(1)	255.36	0.34		
2	GNISA-1(2)	255.18	0.38		
1+2 合算	GNISA-1	510.54	0.72	0.68	94

表 5 AMS-<sup>14</sup>C 法の測定結果と較正年代

試料名	機関番号	炭素 14 年代 ( <sup>14</sup> C BP)	較正年代 (cal AD)
GNISA-1	MTV-12211	1585 ± 50	360-360 0.2% 380-590 95.2%

---

炭素 14 年代測定の結果は表 5 に示した。「機関番号」は測定機関によって付されるもので、MTC- は MALT による炭素 14 年代測定であることを示す。炭素 14 年代 ( $^{14}\text{C}$  BP) は、加速器質量分析計によって同時に測定される  $\delta^{13}\text{C}$  値を用いて同位体分別効果を補正した値である。測定誤差は 1 標準偏差を示した。

炭素 14 年代は試料中の炭素 14 濃度を機械的に年代に換算したものであり、実際の暦上の年代を得るためには、年輪年代法などで年代の判明した試料の炭素 14 年代と比較する較正という操作が必要である。較正曲線 IntCal09 [Reimer et.al. 2009] に基づき、計算プログラム RHC [今村 2007] により算出された較正年代 (cal AD) を表 5 に示し、試料のとりうる年代の確率密度分布を較正曲線とともに図 2 に示す。較正年代の範囲は 2 標準偏差を示した。本資料の年代は、AD 380 年から AD 590 年の間に含まれる確率が 95.2% であると推定された。この時期の較正曲線がちょうど平坦な時期に相当することから、これ以上の絞り込みは困難である。

鉄製品中の炭素は、製錬・精錬時に含まれていたものが、製品に加工される際、周囲に過剰量の木炭が存在するため、それらに由来する炭素によってほとんど置き換わっていると考えられる。したがって、本資料の年代測定結果からは 4 世紀後期から 6 世紀末の製作と推測されることになり、考古学的な知見と重なる時期が示された。

## 3. 2. 夏目遺跡出土の鉄滓

放射化分析のみを実施した。表 3 からわかる通り、Cu 濃度が高く、鉄鉱石を原料としていると考えられる。As 濃度も、赤堀村 4 号墳出土の鉄製 T 字棒状品ほどではないが、濃度が高い。

## 3. 3. 達川遺跡の鉄鉱石および土壤資料

### 3. 3. 1. 鉄鉱石

図 3 に、E P M A で撮影した鉄鉱石 2 点の反射電子像を示した。また表 6a に主成分組成分析結果を示した。表面の色調や反射電子像にもあらわれているように資料 No.6 はケイ酸塩鉱物を多く含んでいる。この違いは表 7 の X 線回折分析の結果にもあらわれており、主たる構成鉱物はともに magnetite (磁鉄鉱) と hematite (赤鉄鉱) であるが、資料 No.6 からは脈石と考えられる quartz ( $\alpha$ -石英) が検出されている。両者ともにほぼ磁鉄鉱と赤鉄鉱から成る鉄鉱石である。

上記各分析法による結果を総合すると、以下のように考えられる。

資料 No.1 は magnetite と hematite の離溶構造をなしている。反射電子像によると、基本的には約 100 ~ 200  $\mu\text{m}$  の magnetite 結晶粒子で構成され、その粒界には hematite があり、結晶間は緩やかな結合状態にある。このことは、本資料がもろく、乳鉢でも容易に破碎して粉状にすることができることから裏付けられる。おそらく、もともとは全体が magnetite であったものが、風化や変質によって結晶粒界や微細な亀裂などに沿って酸化が進み、hematite が二次的に生成したのであろう。

資料 No.6 は資料 No.1 と同様に、基本的には約 100 ~ 200  $\mu\text{m}$  の magnetite で構成されるが、結晶粒界は quartz によって緻密に充填されている。これを反映するように、本資料は資料 No.1 と比較して非常に硬く、破碎はきわめて困難であった。



表6 韓国蔚山市達川遺跡出土および採取資料の主成分組成分析結果(%) (—は検出限界以下)

## a 鉄鉱石

資料番号	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P	S	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	As	Sb
No.1	0.39	0.48	0.59	0.006	0.001	0.003	0.08	0.02	<0.001	0.27	98.06	0.003	0.033	<0.001
No.6	2.12	1.93	3.16	0.001	<0.001	0.087	1.35	0.04	0.001	0.84	90.41	<0.001	0.002	<0.001

## b 表採土壌

資料番号	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P	S	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	As	Sb
No.4	—	16.6	45.7	—	—	2.6	—	2.0	0.1	0.1	0.4	31.8	—	0.1	0.1	0.5	—
No.5	—	15.3	56.0	—	—	1.9	—	2.6	0.1	0.1	0.6	22.8	—	—	0.1	0.2	—
No.7	—	16.3	53.0	—	—	3.1	0.2	2.2	0.1	0.1	—	24.6	—	—	0.1	0.3	—
No.12	—	29.4	47.8	—	—	3.5	—	2.7	0.1	0.1	0.3	15.4	0.4	—	0.1	0.2	—

## c 1号土坑中土壌

資料番号	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P	S	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	As	Sb
No.8 (I層)	—	13.9	22.0	—	—	1.2	0.1	1.0	—	0.3	0.4	60.1	—	0.1	0.2	0.29	0.008
No.9 (II層)	—	4.3	6.3	—	—	0.3	—	0.1	—	2.4	0.1	86.0	0.2	—	0.1	0.086	0.010
No.10 (III層)	—	3.2	3.6	—	—	0.1	—	—	—	1.9	1.4	89.1	0.1	—	0.1	0.32	0.035
No.11 (IV層)	1.7	5.2	16.8	—	—	—	—	—	—	2.5	0.6	71.6	0.8	0.1	0.2	0.31	0.012

表7 達川遺跡出土および採取資料のX線回折分析結果

## a 鉄鉱石

資料番号	検出された鉱物
No.1	Magnetite, Hematite
No.6	Magnetite, Hematite, Quartz

## b 表採土壌

資料番号	検出された鉱物
No.4	Quartz, Magnetite, Hematite
No.5	Quartz, Magnetite, Hematite
No.7	Quartz, Magnetite, Hematite
No.12	Muscovite — 1 M, Kaolinite — 1 A

## c 表採土壌

資料番号	検出された鉱物
No.8 (I層)	Magnetite, Hematite, Quartz
No.9 (II層)	Hematite, Magnetite, Quartz
No.10 (III層)	Magnetite, Hematite, Quartz
No.11 (IV層)	Magnetite, Hematite, Quartz

なお、資料 No.1 については、As 濃度の主成分組成分析結果 (0.033% = 330ppm) と放射化分析の結果 (320ppm, 表 3) がよく一致していた。また、いずれも As が比較的高い濃度で含まれている。この点については考察でふれる。

### 3.3.2. 土壌資料

図 4 に、E P M A で撮影した表採土壌 4 点の反射電子像を示した。資料 No.4, No.5, No.7 はほぼ同様で、鉄を主成分とする鉱物と思われるもの (画面上で白く見えている箇所) がみえるが、資料 No.12 は粒子の小さなケイ酸塩鉱物が多い。表 6b の主成分組成分析結果でも、資料 No.12 のみ  $Al_2O_3$  濃度が高く、 $Fe_2O_3$  濃度が低くなっている。これらの相違は、表 7b でわかる通り、資料 No.4, No.5, No.7 が quartz と magnetite, hematite から成る鉄鉱石と脈石の成分が混合しているような鉱物組成であるのに対し、資料 No.12 は muscovite-1M (白雲母), kaolinite (カオリン) -1A から成る粘土の鉱物組成であるということによるものである。また、これらの結果から、遺跡周辺は土壌の中に鉄鉱石の成分に相当する鉱物 (magnetite, hematite) が多量に含まれており、鉄濃度も  $Fe_2O_3$  として 20 ~ 30% と、一般的な土壌のそれ (1 ~ 12% 程度) よりも全体として高いことがわかった。

図 5 に、E P M A で撮影した 1 号土坑出土土壌 4 点の反射電子像を示した。粒度に違いはあるが、鉱物の組み合わせはほぼ共通しているようにみえる。これは表 7c でも裏付けられ、いずれも magnetite, hematite を主体とし、quartz を含む鉄鉱石と脈石が混合しているような鉱物組成である。これを反映し、表 6c でわかるようにいずれも鉄濃度が高い。分析結果からみる限りでは、品位はそれほど高いとはいえないものの、いずれの層であっても製鉄の原料となり得るように思われる。しかし前述したように、実際には「土鉄」と名づけられた III 層の黒褐色土だけが採掘されており、当時の採掘者はこれのみを製鉄原料であると認識していたようである [蔚山文化財研究院 2008]。

表採土壌、1 号土坑出土土壌ともに As が多く、しかも鉄鉱石よりも濃度が高いことがわかった。

## 4 ..... 考察

高濃度のヒ素を含む日本出土鉄関連資料の追加事例として、赤堀村 4 号墳出土鉄製 T 字棒状品と、夏目遺跡出土の鉄滓中に存在していた金属鉄について報告した。これらの金属鉄中に含まれているヒ素は、おそらく製錬時に混入したものと考えられる。特に鉄製 T 字棒状品からは、E P M A を用いた元素分析によって、表面だけでなく中心部に近い内部からもヒ素が検出された。精錬や鍛冶の工程で、表面からヒ素を浸透させて金属鉄内部にまで拡散させることはほとんど不可能であるので、このヒ素は、鉄の製錬の際に還元され、溶融または半溶融状態の金属鉄に固溶して内部まで分布が及んだものと考えられる。

達川遺跡から出土または採取されたいずれの資料からもヒ素が検出された。ただし、鉄鉱石のヒ素濃度は、資料 No.1 が放射化分析で 320ppm、主成分組成分析で 0.033% (330ppm)、資料 No.6 が主成分組成分析で 0.002% (20ppm) と、ここで分析したいずれの土壌の濃度よりも低い。表 8 の As/Fe 比 (後述) でみても、より濃度の高い資料 No.1 でさえ、土壌資料と比較すると半桁〜一

桁小さな値となっている。達川遺跡で高濃度ヒ素の製鉄原料が採掘されていたと考えられるということは以前から指摘されていた[蔚山文化財研究院, 2008]が、これらの分析結果からみると、そのヒ素は鉄鉱石そのものではなく、それを包含する土壤に由来するものと判断される。製錬の際には、鉄鉱石の採取時に土壤が混入したか、あるいは遺跡の土坑の状況から推測されている通り土壤のうち黒色の部分が意図的に採取されて鉄原料として併用された可能性が高い。その場合、土壤中のヒ素は鉄とともに還元されて、金属鉄中に固溶してしまうであろう。

鉄鉱石の状況やEPMA, X線回折分析の結果もこれと整合しているように思われる。達川遺跡の鉄鉱石は外観から、濃い茶褐色と黒色からなるものと、薄い褐色を呈するものの2種に大別できる。本研究ではそれぞれから1点ずつを分析した。「3. 3. 1」でも述べたように、前者(資料 No.1)は magnetite の粒界に hematite が存在しており、結晶間は緩やかな結合状態にある。また、この資料はもろく、この粒界に沿って容易に破碎される。一方、後者(資料 No.6)は magnetite の粒界を quartz が緻密に埋めており、硬質で容易には粉碎できない。magnetite や hematite そのものの中でヒ素の濃度が低いものとみなすならば、前者には hematite が生成している結合の緩やかな結晶粒界の隙間に、土壤の微粉末そのものか、土壤から生成して遊離したヒ素の化合物が染み込んでヒ素濃度が高くなり、後者はその隙間が少ないためにヒ素濃度が低いのではないかと推測される。ただし、今回の分析では鉄鉱石におけるヒ素の分布を明確に示すことができなかったため、この点についてはまだ仮説の段階である。達川遺跡の「土壤」がどのような成因でできたものであるかということも含め、今後の研究によって検証すべき課題であろう。

藤尾編[1994]で設定された鉄関係資料のグループとの関連性をみるために、本研究で分析したヒ素、アンチモン濃度から As/Fe 比、Sb/Fe 比を算出し表 8 にまとめた。表 8a は放射化分析によ

表 8 資料中のヒ素, アンチモン濃度と鉄に対する比率

a 放射化分析による測定値

図示記号	資料	As (ppm)	Sb (ppm)	As/Fe	Sb/Fe
A-n	赤堀村 4 号墳出土鉄製 T 字棒状品	1830	15.3	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-5}$
N-n	夏目遺跡出土鉄滓中の金属鉄	290	85	$2.9 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{-5}$
T-1-n	達川遺跡出土鉄鉱石(資料 No.1)	320	9.4	$4.7 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-5}$
T-8-n	達川遺跡 1 号土坑中土壤(Ⅰ層, 資料 No.8)	3200	83	$7.6 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-4}$
T-10-n	達川遺跡 1 号土坑中土壤(Ⅲ層, 資料 No.10)	3400	370	$5.5 \times 10^{-3}$	$5.9 \times 10^{-4}$

\*金属鉄中の Fe 濃度は 100% として計算。鉄鉱石および土壤の Fe 濃度は表 6 から換算。

b 主成分組成分析による測定値

図示記号	資料	As (%)	Sb (%)	As/Fe	Sb/Fe
T-8-c	達川遺跡 1 号土坑中土壤(Ⅰ層, 資料 No.8)	0.29	0.008	$6.9 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-4}$
T-9-c	達川遺跡 1 号土坑中土壤(Ⅱ層, 資料 No.9)	0.086	0.010	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-4}$
T-10-c	達川遺跡 1 号土坑中土壤(Ⅲ層, 資料 No.10)	0.32	0.035	$5.1 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-4}$
T-11-c	達川遺跡 1 号土坑中土壤(Ⅳ層, 資料 No.11)	0.31	0.012	$6.2 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-4}$

\* Fe 濃度は表 6 から換算

って得られた As, Sb 濃度に基づいて作製したものである。赤堀村 4 号墳出土鉄製 T 字棒状品と夏目遺跡出土鉄滓中の金属鉄の Fe 濃度は 100%とし、また達川遺跡の鉄鉱石と土壌の Fe 濃度は表 6 から換算した。表 8b は主成分組成分析によって得られた As, Sb 濃度に基づいて作製したものである。資料 No.8 や資料 No.10 の数値を比較するとわかる通り、As, Sb のほかに、Cr, Mn なども含めて放射化分析と主成分組成分析の結果は比較的よく一致している。As と Sb に関しては、両分析法間で相対的にみて 3-10%の差異はあるが、対数グラフを使用して As/Fe 比と Sb/Fe 比を比較検討するには差し支えないと判断される。

図 6 は、これらのデータを藤尾編 [1994] の A 群, B 群, C 群の範囲とともに表示したものである。記号と資料との対応関係は表 8 の「図示記号」に示している。赤堀村 4 号墳出土鉄製 T 字棒状品、夏目遺跡出土鉄滓中の金属鉄、達川遺跡出土および採取資料はいずれも A 群およびその周辺に位置している。日本出土資料 2 点と達川遺跡の資料は数値が明らかに異なっている。また、もし As と Sb の濃度比が一定であれば右上がり 45 度の線上に位置するはずであるが、そこから外れている。放射化分析の結果をみても微量元素濃度の傾向は異なっており、これらの日本出土資料が達川遺跡産原料で作られたとは判断し難い。古代において、ほかにも高ヒ素の製鉄原料を産出する鉱山があったと考えるのが妥当である。

一般的にみると、高ヒ素の鉄鉱石の存在は、多いとはいえないものの、それほど極端に珍しいというわけでもない。limonite (褐鉄鉱) などのような堆積性の鉄鉱床で見られることがあり、現代の日本の例でいうと、北海道の虻田鉱山(約 700ppm)、徳舜警鉱山(約 1100ppm)、上喜茂別鉱山(約 1.9%)などがこれにあたる [杉森・水野 1961]。ただし、高ヒ素の鉄鉱石が存在しているとしても、そのような鉱床や鉱石が古代において実際に採掘・製錬されていたのか、そもそも技術的・経済的に可能であったのかどうかということは、また別の問題である。青銅器などの産地推定を行う場合と同様に、鉄器とともに、それと同時期に稼働していたことが歴史学的・考古学的に確認できる鉱山遺跡や製錬遺跡の出土遺物を対象として、分析や検討を行う必要がある。

達川遺跡の土壌については、同一の土坑から採取したにも関わらず、As/Fe 比 -Sb/Fe 比が異なっている。色調の異なる層は、何らかの異なる地質学的成因によって形成されたと考えられる。

図 6 中には、藤尾編 [1994] で分析された達川遺跡採取鉄鉱石のデータ (As:5.4ppm, Sb:1.7ppm, T.Fe:50.96%; As/Fe:1.1 × 10<sup>-5</sup>, Sb/Fe:3.3 × 10<sup>-6</sup>) も示した。As 濃度は本研究で測定された鉄鉱石、土壌のいずれよりも低い。地球の地殻における As 濃度の平均とされている 1.8ppm [松井・一國 1970] と比較してもそれほど大きな違いはなく、この鉄鉱石は必ずしも高ヒ素であるとはいえない。この資料については、結晶が密であるとの記述がみられ、また電子顕微鏡写真でも、粒界に hematite はみられず石英や白雲母とみられるケイ酸塩鉱物で充填されている。これらの点は As の所在に関する前述の推測と整合するものであり、「鉄鉱石自体の As 濃度は高くない」ということの証拠の一つになるように思われる。

なお、藤尾編 [1994] の図 28 [『国立歴史民俗博物館』第 59 集, 316 頁] では、達川遺跡をはじめとする鉄鉱石のデータが As/Fe 比, Sb/Fe 比とも一桁ずつ高くプロットされていたが、その後データが追加された補遺編 [藤尾・齋藤, 1996] では正しい位置にプロットし直されている [『国立歴史民俗博物館』第 66 集, 64 頁, 図 15]。本稿の図 6 では後者にしたがってプロットしている。ただし、

これらの図中で「総社市域」あるいは「総社（総社市内出土鉄鉱石）」としているデータは本文中に掲載されていない。これらの点からみると、藤尾編（1994）では、鉄鉱石の分析結果のまとめが「鉄鉱石では、B群に属するものは見当たらず、韓国と岡山の鉄鉱石の一部がA群の範囲にあった」となっていたが、本来は「鉄鉱石では、韓国と岡山の鉄鉱石の一部がC群の範囲にあり、岡山県池尻遺跡出土鉄鉱石がA群の範囲にあった」とするのが正しいことになる。したがって、本研究で得られた達川遺跡の鉄鉱石および土壌のデータは、これまでほとんど見つかっていなかったA群に属する製鉄原料の事例ということになる。

図6でわかる通り、達川遺跡から産出する鉄鉱石や「土鉄」など鉄濃度の高い土壌のAs/Fe比-Sb/Fe比はきわめて幅広い分布をみせている。達川遺跡のような特異的な産状の鉱山を対象として産地に関する議論をする場合、AsとSbの濃度に基づくこのような図は必ずしも有効とはいえない。他の微量成分元素などを活用した方法の考案が求められるであろう。

## まとめ

本研究で得られた結果は以下のようにまとめられる。

- 1) 群馬県伊勢崎市赤堀村4号墳出土鉄製T字棒状品と夏目遺跡出土鉄滓中の金属鉄を分析したところ、高濃度のヒ素を含んでいることがわかった。これは日本出土の高ヒ素金属鉄の追加事例である。
- 2) 韓国達川遺跡から出土または採取した鉄鉱石と土壌について分析を行った。周辺土壌は鉄濃度が高く、またヒ素濃度が鉄鉱石よりも高かった。
- 3) 達川遺跡資料を分析した結果、以前から指摘されていた高濃度のヒ素は土壌に由来するものであり、鉄鉱石の採掘時にそれが混入したか、あるいは鉄鉱石の状態に応じて起こった土壌からのヒ素の染み込みによって、製錬されてできた鉄中のヒ素濃度が高くなった可能性が考えられる。
- 4) ここで分析した日本出土資料2点と達川遺跡の鉄原料との間には関連性がみられない。したがって、達川遺跡のほかにも、ヒ素濃度の高い製鉄原料を産出する鉱山があったと考えるのが妥当である。

本研究における最大の成果は、韓国蔚山達川遺跡資料の分析によって、従来から指摘されていた高濃度のヒ素が、鉄鉱石ではなく土壌に由来する可能性が高いということを指摘した点である。ただし、土壌の各層において、ヒ素、アンチモンをはじめとする元素の組成には相違がみられることもわかり、産地の指標をどこにおくかということまでは考察が及ばなかった。これまで、日韓両地域において高ヒ素鉄の存在に関する報告例はいくつかあるが、それらの原料産地についてはまだ系統的な研究が行われていない。今後さらに日韓の製鉄遺跡出土資料や鉄製品の分析を広範囲に行っていく必要がある。

なお、本稿で扱っているデータの一部は、蔚山文化財研究院が発行した発掘調査報告書の中でも

---

高塚ほか [2010] として報告されている。

本研究の実施にあたり、蔚山文化財研究院、東国大学の安在皓氏、国立中央博物館の金在弘氏、

---

参考文献

- 赤堀村教育委員会 1979 『『綜覧』記載赤堀村4号墳』『赤堀村地蔵山の古墳2』群馬県佐波郡赤堀村文化財調査報告8, pp.125-134
- 今村峯雄 2007 「炭素14年代較正ソフトRHC3.2について」『国立歴史民俗博物館研究報告』137, pp.79-88
- 杉森正和, 水野孝見 1961 「熱分解による鉄鉱石中のヒ素定量」『鐵と鋼: 日本鐵鋼協會々誌』47(10), pp.1507-1509
- 高塚秀治, 永嶋正春, 齋藤努, 安在皓, 廬泰天 2010 「蔚山達川遺跡出土遺物の自然科学的分析結果」『蔚山達川遺跡 3次発掘調査』pp.169-178 (韓国語訳), pp.274-277 (日本語原文), 蔚山文化財研究院
- 藤尾慎一郎編 1994 「日本・韓国の鉄生産技術〈調査編1, 2〉」『国立歴史民俗博物館研究報告』第58, 59集
- 藤尾慎一郎, 齋藤努 1996 「日本・韓国の鉄生産技術〈調査編〉補遺」『国立歴史民俗博物館研究報告』第66集, pp.1-68
- 本庄市教育委員会 1984 「夏目遺跡」『本庄遺跡群発掘調査報告書』本庄市埋蔵文化財調査報告第6集, pp.1-18
- 本庄市教育委員会 1985 「夏目遺跡発掘調査報告書」本庄市埋蔵文化財調査報告第5集2分冊
- 松井義人, 一國雅巳訳 1970 『一般地球化学』B. メイソン, 岩波書店
- 李東冠, 保元良美, 小嶋篤, 武末純一 2008 「弥生・古墳時代の日韓鉄製農具研究 —タビ・サルポを中心として—」『嶺南考古学会・九州考古学会第8回合同考古学大会 一日・韓交流の考古学—』pp.117-131
- 蔚山文化財研究院 2008 『蔚山達川遺跡 1次発掘調査』
- Reimer P.J., Baillie M.G., Bard E., Bayliss A., Beck J.W., Blackwell P.G., Bronk Ramsey C., Buck C.E., Burr G.S., Edwards R.L., Friedrich M., Grootes P.M., Guilderson T.P., Hajdas I., Heaton T.J., Hogg A.G., Hughen K.A., Kaiser K.F., Kromer B., McCormac F.G., Manning S.W., Reimer R.W., Richards D.A., Southon J.R., Talamo S., Turney C.S.M., van der Plicht J. and Weyhenmeyer C.E. 2009 "IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP" Radiocarbon, 51, pp.1111-1150
- Sakamoto M., Wakasa S. and Kodaira A. 2010 "Design and performance tests of an efficient sample preparation system for AMS-14C dating" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.268, pp.935-939

高塚秀治 (国立歴史民俗博物館共同研究員)

永嶋正春 (国立歴史民俗博物館研究部)

坂本 稔 (国立歴史民俗博物館研究部)

齋藤 努 (国立歴史民俗博物館研究部)

(2011年7月14日受付, 2011年11月11日審査終了)

---

## The Cases of Ancient Arsenic-rich Ironware and Iron Ores

TAKATSUKA Hideharu, NAGASHIMA Masaharu, SAKAMOTO Minoru and SAITO Tsutomu

In this study we analyzed an ironware and a metallic iron excavated in Japan, and iron ores at the Dalcheon ruin in Korea with using scientific methods. The followings are the results;

1. High concentration of As was determined from a T-shaped ironware from the Akaborimura No.4 ruin and a metallic iron in a slag from the Natsume ruin. They were the additional cases of arsenic-rich iron excavated in Japan.
2. Both iron ores and surrounding soils in the Dalcheon ruin included high concentration of As. The As contents in soils were higher than those of iron ores.
3. The analytical results suggested that the high concentration of As observed in the materials in the Dacheon ruin derived from surrounding soils. Because soils were mixed with mined ores or As from soils infiltrated to the microscopic cracks in iron ores, the ores became As-rich.
4. We didn't find the relationship between two analyzed Japanese metallic iron and iron materials in the Dalcheon ruin. It was determined that other As-rich mines were existed in Kofun period.

key words:ironware, iron ore, Kofun period, arsenic, Korean Peninsula, Dalcheon ruin







写真1 赤堀村4号墳出土鉄製T字棒状品(四方向からの写真)



a. 全景

写真2 達川遺跡

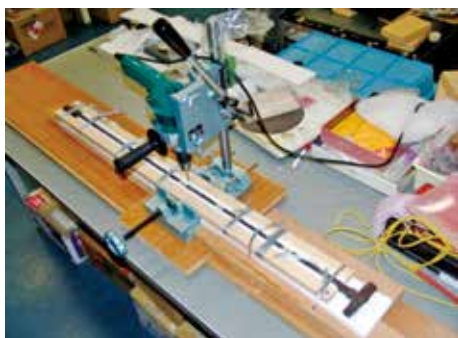


a. 資料 No.1



b. 資料 No.6

写真3 達川遺跡から採取された磁鉄鉱



a. ドリルによる穴開け



b. 連続的に開けられた穴



c. 分析試料(金属鉄)の切り出し

写真4 赤堀村4号墳出土鉄製T字棒状品からの分析試料採取

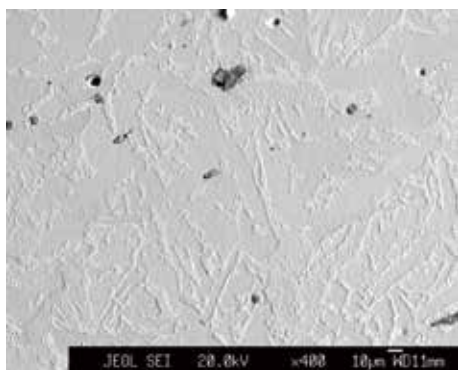


図1 赤堀4号墳出土鉄製T字棒状品の金属組織(二次電子像)

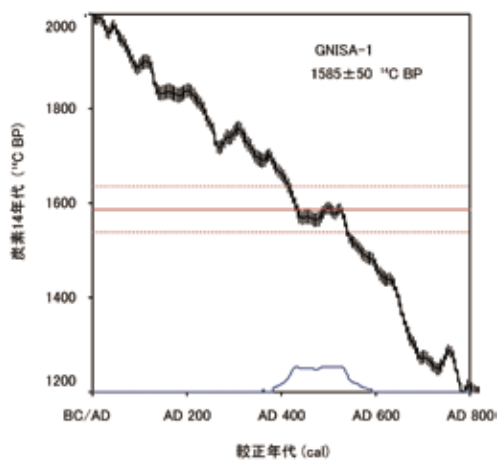
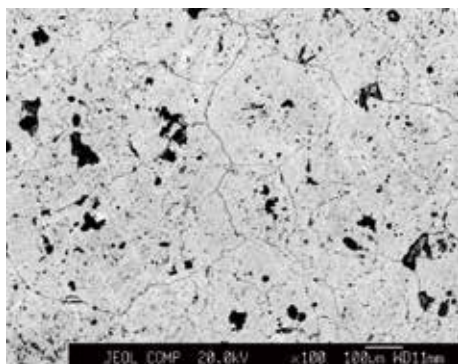
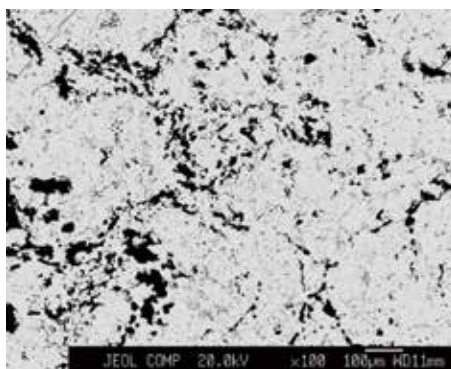


図2 T字形鉄器試料の較正年代の確率密度分布

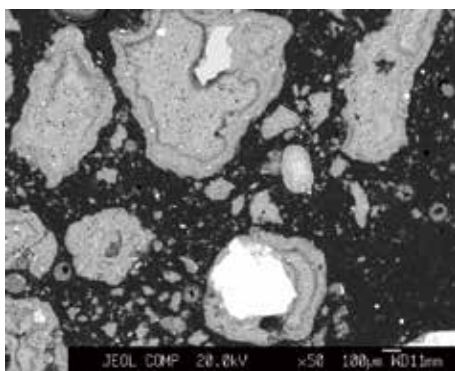


a. 資料 No.1

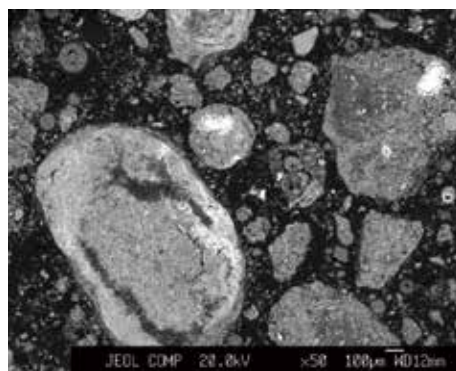


b. 資料 No.6

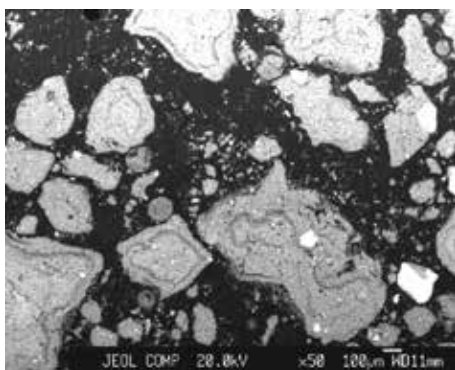
図3 達川遺跡採取鉄鉱石の反射電子像



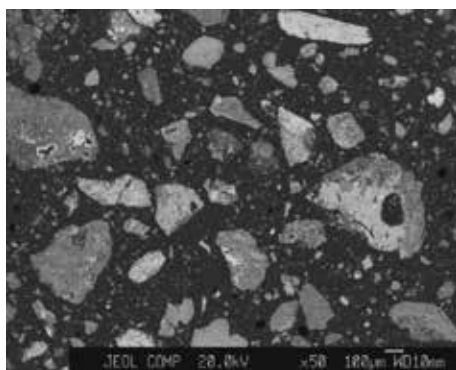
a. 資料 No.4



b. 資料 No.5

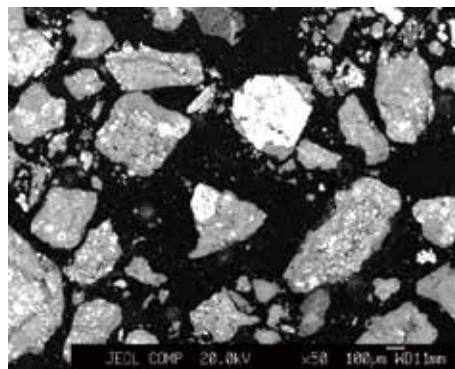


c. 資料 No.7

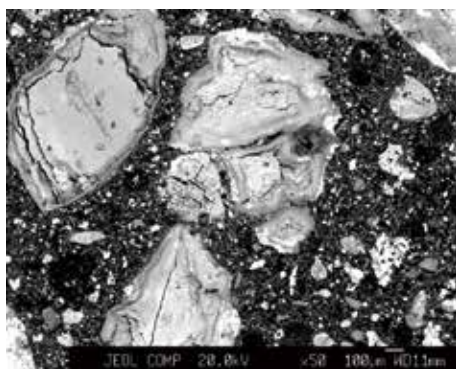


d. 資料 No.12

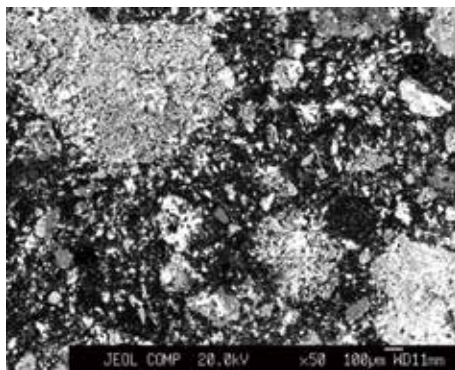
図4 達川遺跡表採土壌の反射電子像



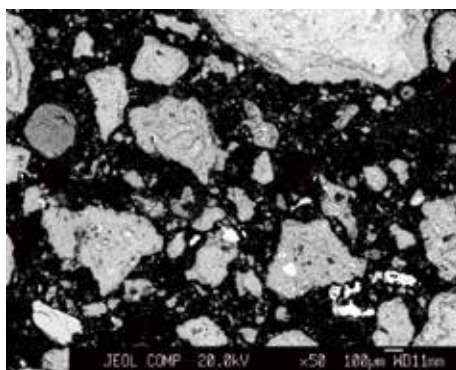
a. 資料 No.8 (第I層)



資料 No.9 (第II層)



c. 資料 No.10 (第III層)



d. 資料 No.11 (第IV層)

図5 達川遺跡1号土坑出土土壌の反射電子像

