

仙台藩製鉄関係遺物の自然科学的研究

齋 藤 努

-
- | | |
|----------|------------|
| 1. はじめに | 4. 結果および考察 |
| 2. 資料の採取 | 5. まとめ |
| 3. 方法 | |
-

論文要旨

仙台藩における製鉄技術などを明らかにするため、これまでに、岩手県、宮城県に多数分布する製鉄遺跡の現地調査を行ってきた。ここでは、採取された資料のうち、主として仙台藩北部地域の砂鉄、木炭、鉄滓について、自然科学的解析結果を示した。この地域の最大の特徴は非常に良質な砂鉄を使用していたことである。文書によればこの地域では農閑期の副業として製鉄が行われていたとされている。現地調査の結果でも非集約型の小規模な製鉄遺跡が多数存在していたことが認められた。チタン含有率がきわめて少なく、他の不純物も少なく、鉄分が多い、還元が容易な、室根村などの良質な砂鉄が産出することが、このような比較的未成熟な生産形態でも製鉄を可能にした理由であろうと考えられる。製鉄の技術については、高温、還元的条件下で生成すると考えられているフェロシュードブルッカイトやイルメナイトなどの鉱物が鉄滓中に検出されたことから、小型の炉ではあっても比較的高温度で操業されていたと思われる。今回の調査対象地域では原料の砂鉄はほぼ同質のものと考えられ、また同様な操業方法によって製鉄が行われていたと考えられる。従って、製鉄遺跡ごとに個別的特徴は認められなかった。

以上のように、仙台藩における製鉄技術の特徴が、自然科学的に明らかになった。現在、今回調査結果を報告した北部地域の他、中部、南部地域の製鉄遺跡についても自然科学、文献史学の両面から調査を継続中である。

1. はじめに

仙台藩における製鉄技術などを明らかにするため、これまでに、岩手県、宮城県に多数分布する製鉄遺跡の現地調査を行ってきた。ある地域における製鉄の技術、操業状況などについて自然科学的な見地から理解するためには、生産の各段階における資料、すなわち原料（砂鉄、木炭）、生産廃棄物（鉄滓）、製品（鉄器）のそれぞれを詳細に解析することが必要であるが、これらのうち製品（鉄器）については入手がきわめて困難である。本報告では採取された資料のうち、主として仙台藩北部地域の砂鉄、木炭、鉄滓について、自然科学的解析結果を示す。

2. 資料の採取

今回解析に用いた資料は、岩手県気仙郡、大船渡市、陸前高田市、東磐井郡、宮城県気仙沼市、本吉郡、登米郡など、主として北部地域の炯屋跡（製鉄遺跡）から出土した資料である。炯屋跡においては、大量の鉄滓が地表付近に露出している。鉄滓については、これらの中から風化を受けていないものを採取した。

炯屋操業当時の砂鉄の採取場所については、現在のところ文献的に完全には特定されていない。製鉄遺跡付近で、多量の砂鉄を容易に採取できる場所を地質などを考慮に入れて3カ所選び、磁選によって砂鉄を採取した。

今回は鉄滓と砂鉄の自然科学的解析結果の一部について報告を行う。解析を行った資料について採取地点を国土地理院発行の20万分の1地勢図（一関）上に示したのが図1である。図中で、△は砂鉄の採取地点を、○は鉄滓の採取地点を表す。なお、□は鉄器を採取した場所を示すが、点数が少ないので今回の考察の対象からは外した。図2(1)、(2)は岩手県東磐井郡室根村釘子における砂鉄の採取状況である。図2(2)に見られるように、この地域では風化した花崗岩の露出している場所が多くみられる（砂鉄は、花崗岩が風化し、中に含まれていた磁鉄鉱もしくはチタン磁鉄鉱が単独で現れているものをいう）。このような場所で、磁石を用いて砂鉄を採取した。こうしたサンプリング法をとることによって、砂鉄の組成と地質条件との関わりをより明確に議論することが出来る。図2(3)は鉄滓の採取状況である。ほとんどの製鉄遺跡は、山の中の、沢の近くにあり、その多くは杉林の中にあった（鉄滓のあるところでは水はげがよく杉がよく育つ、と言われている）。

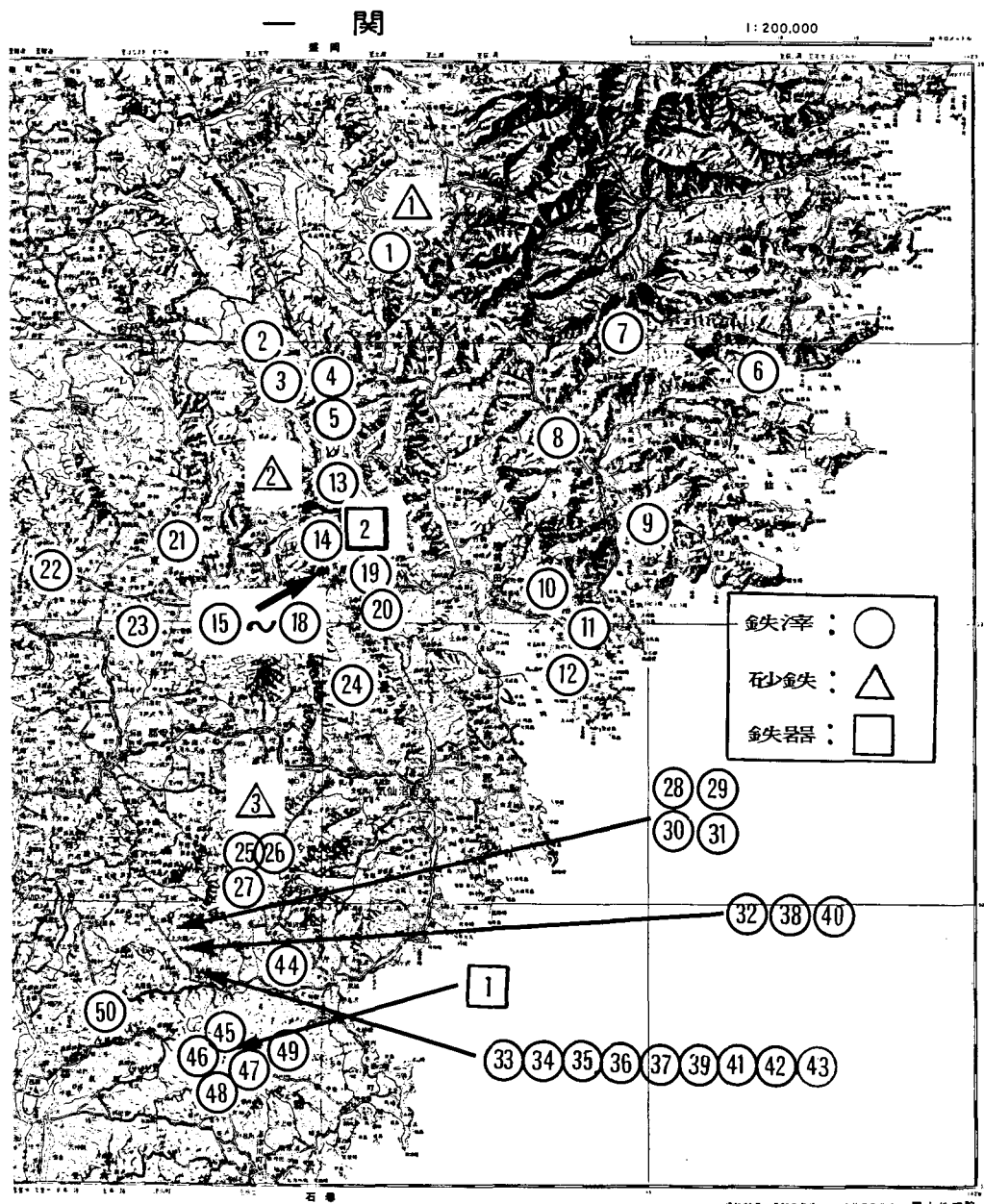
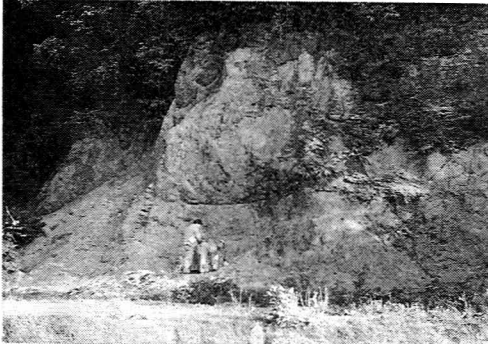


図1 仙台藩製鉄遺跡調査における資料採取地点



(1) 砂鉄採取状況 (岩手県東磐井郡室根村釘子)



(2) 風化した花崗岩 (場所は(1)と同じ)



(3) 鉄滓採取状況 (宮城県本吉郡本吉町馬籠)

図2 資料採取状況

3. 方 法

(1) X線CT⁽¹⁾

当館設置のX線CT (CTH—881) を用いて鉄滓のCT像を観察し、またCT上端値法によって鉄滓の種類を判別をした。装置の測定条件は表1の通りである。

表1 X線CTの測定条件

CT方式	第二世代
検出器	タングステン酸カドミウム
同チャンネル数	88
X線最高電圧	300kV
測定最大径	60cm
検出能	0.3mm×0.3mm
測定時間	3分間

X線CTの断面像は、それぞれの試料部位のX線透過性を示すCT値の集合 (CTH 881では250,000点) としてCRT上に表示される。それぞれのCT値は次の式で表示される。

$$\frac{\mu_s - \mu_w}{\mu_w} \times 1,000$$

μ_s : 対象部位のX線吸収計数

μ_w : 水のX線吸収計数

水と空気が標準として用いられ、CT 値はそれぞれ 0, -1,000である。CT 値は試料の密度と相関があり、密度が高いほど CT 値が大きくなる。X 線 CT 断面像の画像処理から、像を構成している CT 値の分布をヒストグラムで表示することができる。この手法によって製鉄関連資料の一次分類を行った。

(2) 湿式化学分析

採取資料のうち、砂鉄については湿式化学分析によって主成分元素の定量分析をした。分析法は次のとおりである。

a) SiO_2

試料 0.2g を秤量し、HCl 10ml, HNO_3 5ml, H_2SO_4 (1+1) 20ml で加熱分解して硫酸白煙を発生させ濾過する。残さを灰化後、炭酸ナトリウムで融解、抽出し、再び H_2SO_4 (1+1) 10ml で硫酸白煙を発生させ、濾過する。残さを灰化後、不純二酸化ケイ素を含む重量を量り、HF にて SiO_2 を揮散させ不純物の重量を量り、 SiO_2 量を求める。

b) Al_2O_3 , MgO , MnO , CaO , Cu , V

試料 0.5g を秤量し、HCl 30ml, HNO_3 3ml, H_2SO_4 (1+1) 20ml で加熱分解し、濾過後、濾液は主液として保存する。残さは灰化後 HF 処理し、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ で融解、抽出し、主液に合わせて定容する。この溶液を ICP 質量分析法によって定量する。

c) TiO_2

試料 0.5g を秤量し、HCl 20ml, HNO_3 3ml, H_2SO_4 (1+1) 15ml で加熱分解し、濾過後、濾液は主液として保存する。残さは灰化後 HF 処理し、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ で融解、抽出し、主液に合わせて定容する。この溶液を ICP 質量分析法によって定量する。

d) K_2O

試料 1.0g を秤量し、HCl 20ml, HNO_3 5ml, H_2SO_4 (1+1) 10ml で加熱分解し、乾固直前まで濃縮する。冷却後 HClO_4 10ml, H_2O 10ml にて塩類を溶解し、定容後 ICP 質量分析法によって定量する。

e) P

試料 0.5g を秤量し、HCl 30ml, HNO_3 3ml, H_2SO_4 (1+1) 20ml で加熱分解し、濾過後、濾液は主液として保存する。残さは灰化後 HF 処理し、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ で融解、抽出しリンをリン酸鉄として回収し、主液に合わせて定容する。溶液の一部を分取し、鉄などを亜硫酸水素ナトリウムで還元し、リンをモリブデン酸アンモニウムおよび硫酸ヒドラジンでモリブデン青として波長 825nm における吸光度を測定し、 P_2O_5 を求める。

f) S

試料 1.0g を秤量し、酸素気流中で高温に加熱して、硫黄を二酸化硫黄とする。これを塩酸

溶液に吸収させ、ヨウ化カリウムを含むデンプン溶液を指示薬としてヨウ素酸カリウム標準溶液にて滴定する。

g) T. Fe

試料 0.4g を秤量し、HCl (2+1) 40ml にて溶解し、濾過後、濾液は主液として保存する。残さは灰化後 HF 処理し、 $K_2S_2O_7$ で融解、抽出し、アンモニアで沈澱を回収し HCl にて溶解し、主液に合わせる。塩化スズ、塩化チタンで還元し、インジゴカルミンを指示薬として過剰の塩化チタンを $K_2Cr_2O_7$ で酸化する。硫酸、リン酸でこの溶液の酸濃度を調節し、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液にて滴定する。

(3) X線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡⁽²⁾

資料の一部をエポキシ樹脂に埋め、鏡面研磨を行って炭素蒸着したものを分析試料とした。この装置によっておこなった分析は、主成分元素の迅速分析、反射電子像による観察の2つである。

a) 主成分元素の迅速分析

今回の研究では試料中の主成分元素の平均的な分析値を迅速に求める方法として、当館設置のエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡 (以下 SEM-EDS と書く) を用いた分析法を開発し、適用した。使用した装置は日本電子製 JSM-820 および Philips 製 PV 9550 である。

走査型電子顕微鏡の倍率を10倍に設定することによって、観察視野 $9 \times 12\text{mm}$ 内にある元素の特性 X 線を X 線マイクロアナライザーによって検出することができる。この特性 X 線強度に対して補正計算を行うことによって元素の濃度を算出でき、この範囲内の平均組成が得られることになる。測定条件を表 2 にまとめた。この分析法についてはあらかじめ、同一試料で、

表 2 SEM-EDS の測定条件

加速電圧	20kV
電子線ビーム径	1 μm
検出器	Si (Li) 半導体検出器
特性 X 線積算時間	100 lsec

湿式分析法によって得られた測定値と比較して確度を検討したところ、両者はよく一致しており、迅速定量法として有用な方法であることがわかった。それゆえ、仙台藩製鉄遺跡資料の測定では上記の SEM-EDS を用いた方法で主成分元素の定量分析を行うことにした。

b) 鉱物組織の観察

走査型電子顕微鏡で反射電子像を撮影することによって鉱物組織を観察し、X 線マイクロアナライザーの機能によって資料中に含まれている鉱物の種類を調べた。

(3)
 (4) タンデム型加速器

東京大学原子力研究総合センターに設置されているタンデム型加速器を用いて、炭素14法により、鉄滓中に含まれている木炭の年代測定を行った。

採取した鉄滓の中には、燃料・還元剤として用いられた木炭が残存しているものがいくつかあった。これを取りだし、外部からの汚染や炭酸塩を取り除くために塩酸、水酸化ナトリウム、塩酸で順次処理し、十分に水洗したあと、加熱乾燥して測定試料とした。抽出した炭素は、熱および電気伝導性をもたせてイオン化が安定して行われるようにするために銀と混ぜたのちに試料ホルダー（図3：中央の径1mmφの穴に試料を入れる）につめた。なお、測定に用いた試料量は2~3mg程度であった。タンデム型加速器では次のようにして測定が行われる。

図4はタンデム型加速器の概略図である。装置内にセットされた試料は、まずセシウムスプッター型の負イオン源によってイオン化される。イオンは C^- 、 CH^- などの負イオンであり、負イオン分析電磁石によって質量分析されて、目的の負イオン $^{14}C^-$ と同じ質量数 ($m/e=14$) のモニターイオン $^{13}CH^-$ が同時にタンデム型加速器に入射される。 $^{12}C^-$ 、 $^{13}C^-$ (および $^{12}CH^-$)

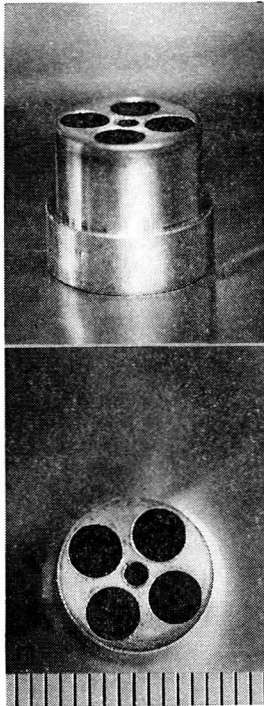


図3 タンデム型加速器
 で用いられる ^{14}C 測定
 用試料ホルダー
 (スケールは1mm)

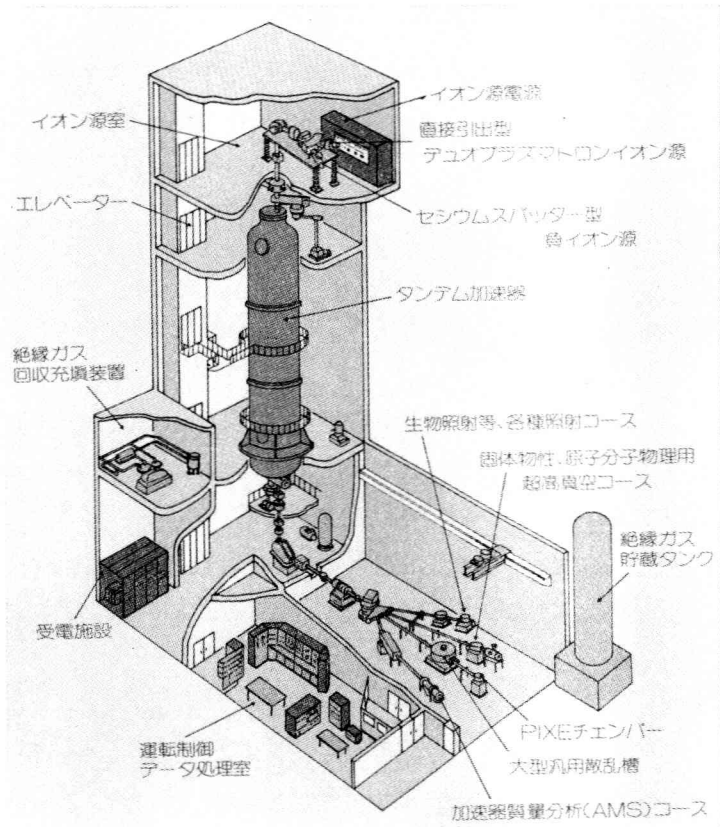


図4 タンデム型加速器の概略図

のイオン強度は、加速管手前にあるファラデーカップによってそれぞれ計測され同位体比の計算に用いられる。+3 MVの高電圧ターミナルにむけて加速された負イオンは、ターミナル部のアルゴンガス・ストリッパーによって荷電変換されて正イオンとなり、正加速管でさらに加速される。 $^{13}\text{CH}^-$ の分子イオンは解離して同様に加速される。加速管から出射したイオンは正イオン分析電磁石によって質量分析され、 $^{14}\text{C}^{3+}$ と $^{13}\text{C}^{3+}$ のビームが選別され、以下のようにして強度が測定される。すなわち、目的の $^{14}\text{C}^{3+}$ イオンは静電デフレクターによってエネルギー分析され、薄膜(Havar フォイル)を通して同重体イオン(^{14}N)と分けられたのち、重イオン検出器によってカウントされる。また、 $^{13}\text{C}^{3+}$ はモニタービームとしてファラデーカップによって測定され、イオン源出力の変動と加速器のビーム透過率の変動がモニターされる。これらのビーム量の積算はいずれも同位体比の計算に用いられる。

得られた $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は、標準試料(学習院大学木越教授提供のSST-1970で、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は現代炭素(1950年標準値)の1.51倍に相当する)の測定値との比較から次の式によって年代に換算される。

$$^{14}\text{C年代} = T_{1/2} \times \log_2 \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{std}}/1.51}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}$$

$T_{1/2}$: ^{14}C の半減期

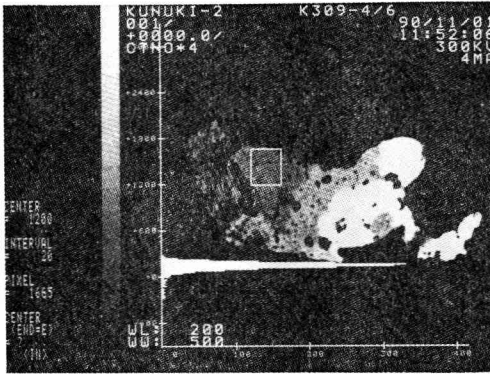
ここでは、 ^{14}C 年代は歴史年代(単位は yr. B. P.)であらわす。すなわち $T_{1/2}$ を5570年とし、A. D. 1950年を起点として何年前にさかのぼるかで表示する。

4. 結果および考察

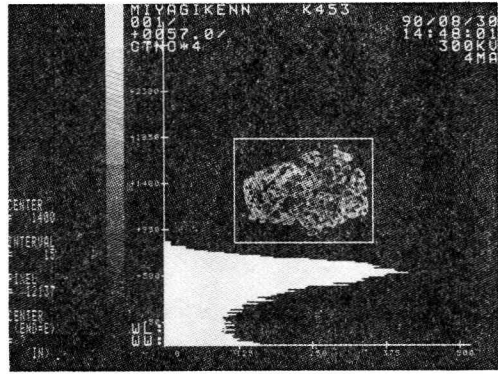
(1) 鉄滓の分析結果

鉄滓はまずX線CTによってCT値を測定した。測定例を図5に示した。図5(1)~(4)で縦軸はCT値、横軸は頻度を表している。製鉄関連資料についてこのような測定を行いCT上端値を求めると、炉壁(図5(1))では300~600、製錬滓(図5(2))では600~1,200、鍛冶滓(図5(3))では1,200~1,500、金属鉄(図5(4))では1,500以上である。CT値測定結果は製鉄関連資料の一次分類として用いる。なお、これらの資料の場合、試料中の気孔の影響を考慮してCT上端値を主として用いている。

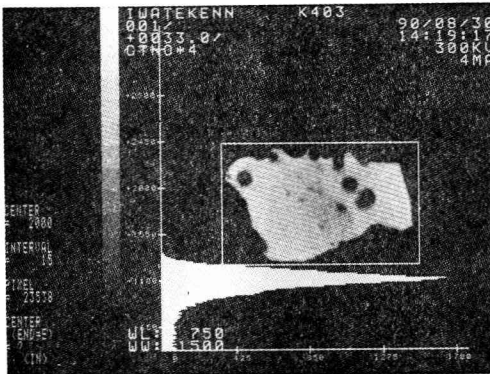
図6(1)~(3)はX線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡による解析例である。図6(1)の①はウルボスピネルであり、②は鉄カンラン石である。この鉄滓は砂鉄を原料とする製錬滓であると判断される。図6(2)の資料は主にウスタイトが含まれており、この鉄滓は鍛冶滓であると判断される。図6(3)の資料には主に鉄カンラン石が含まれており、鉄鉱石を原料とする製錬



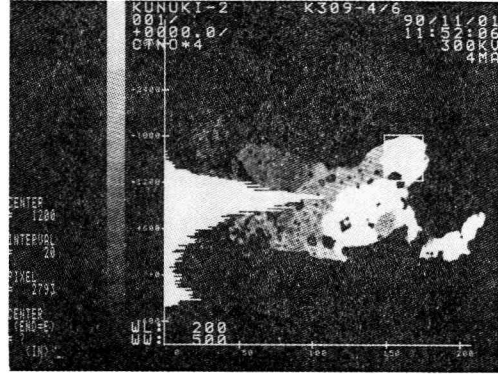
(1) 炉壁部 (J-49: 宮城県本吉郡本吉町馬籠平門出土)



(2) 製鍊滓 (J-50: 宮城県登米郡東和町米川出土)



(3) 鍛冶滓 (J-11: 岩手県陸前高田市小友町岩井沢出土)



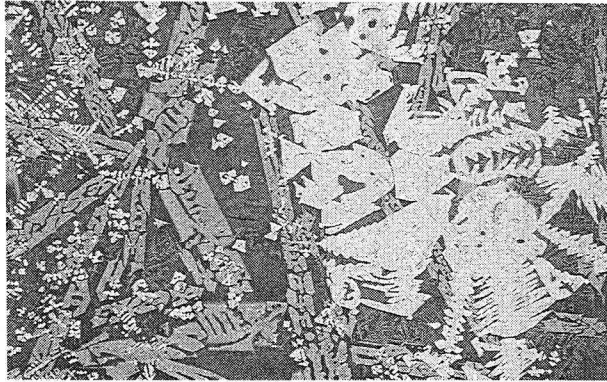
(4) 金属鉄部 (資料(1)に同じ)

図5 製鉄関連資料のX線CTによる測定例

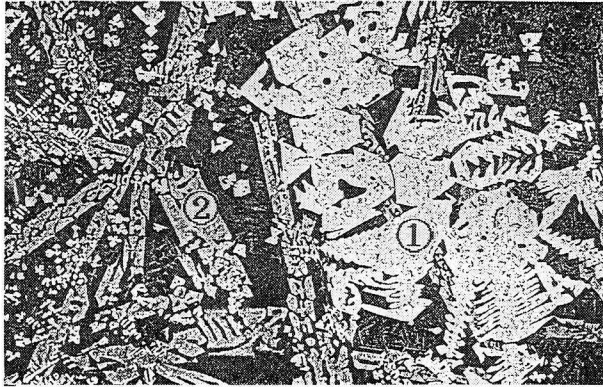
滓であると判断される。

今回測定した試料の中には、他地域の鉄滓中にはあまり見られない鉱物を含むものがあった。そこで、鉱物の同定を確実にするために、いくつかの試料については鉱物を抽出し、X線回折によって測定を行った。図7はその例である。この試料の場合、フェロシュードブルッカイトとイルメナイトが検出された。図7(1)は抽出分離によって得られたイルメナイトであり、図7(2)はフェロシュードブルッカイトである。図7(3)は抽出分離した鉱物のX線回折測定結果で、イルメナイトとフェロシュードブルッカイトの両方のピークが出ている。

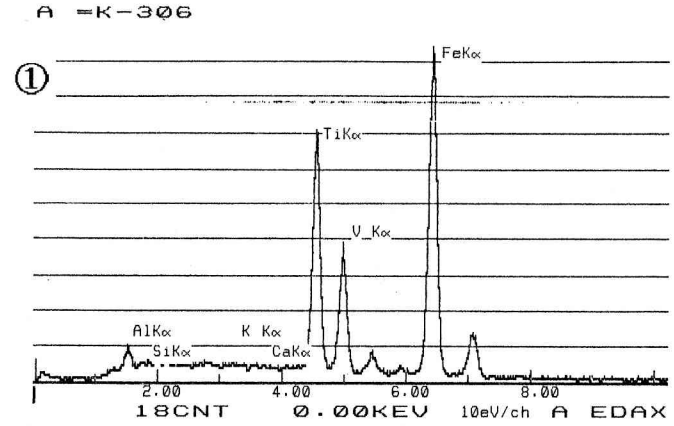
このようにして、X線CT、SEM-EDS (およびX線回折) によって得られた分析結果を表3にまとめた。J番号は今回つけた通し番号である。CT結果の欄にはCT上端値法によって判断された分類結果を示した。「鍊」は製鍊滓、「冶」は鍛冶滓、「壁」は炉壁、「鉄」は金属鉄であることをそれぞれあらわしている。電頭結果の欄に示したのはSEM-EDSによって観察された鉱物の種類である。「w」はウスタイト (wustite)、「o」は鉄カンラン石 (iron-rich



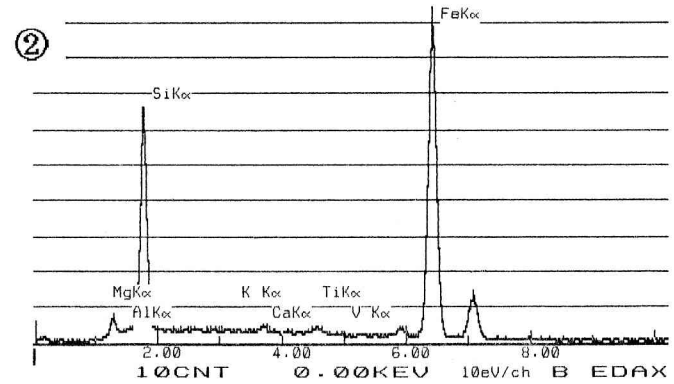
a



b

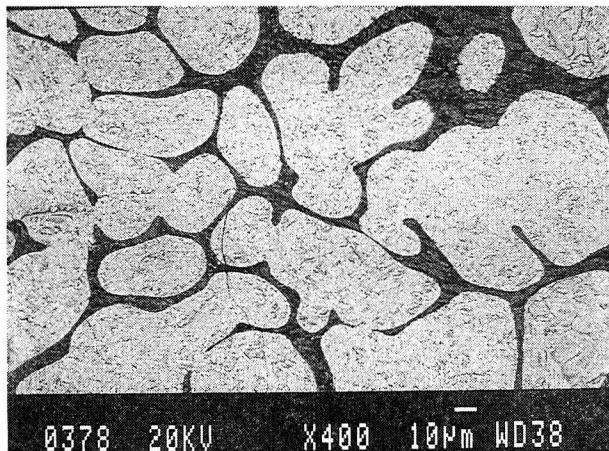


B = K-306

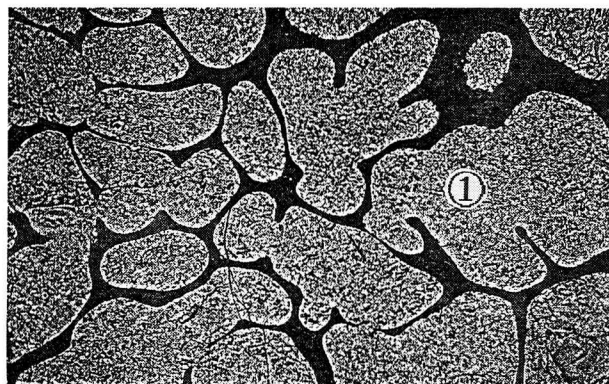


c

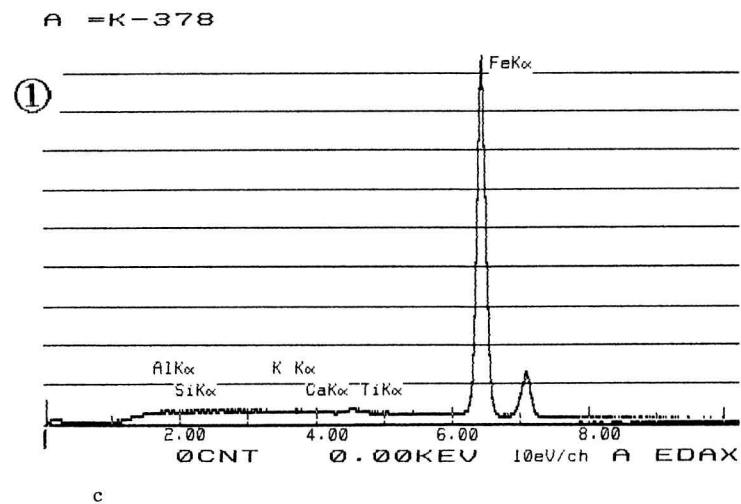
(1) J-47: 宮城県本吉郡本吉町馬籠鹿の子沢出土
 図6 鉄滓のX線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡による観察例



a

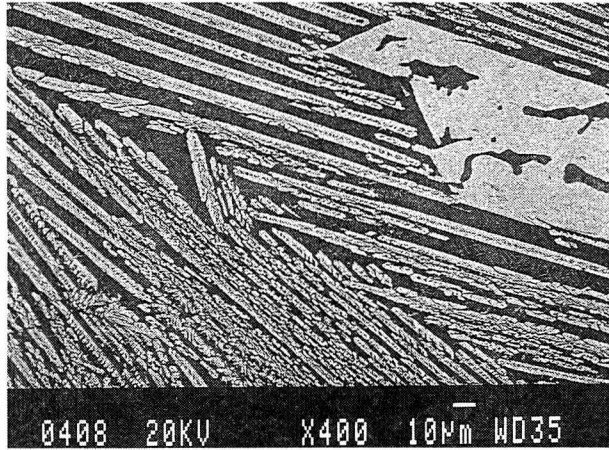


b

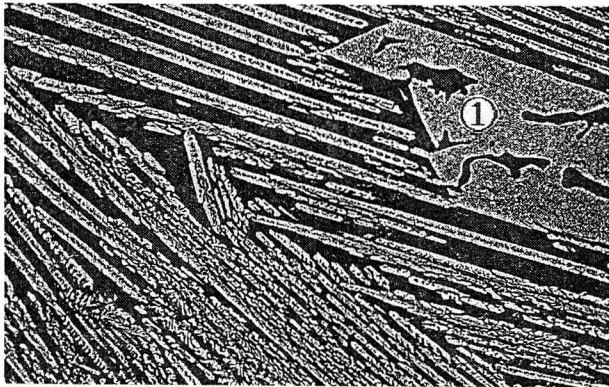


(2) J-8 : 岩手県大船渡市日頃市上板用山梨沢出土

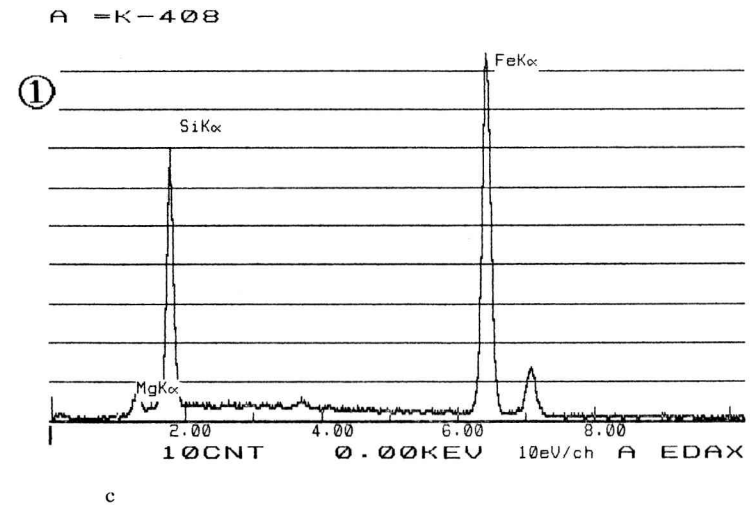
図6 鉄滓のX線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡による観察例



a

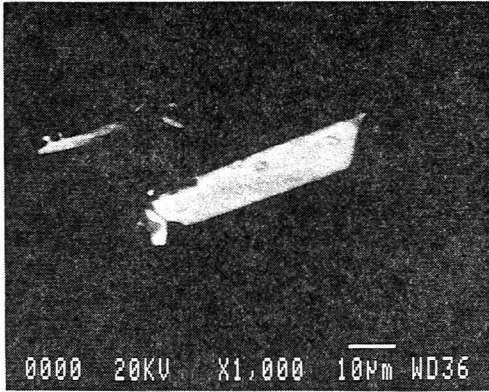


b

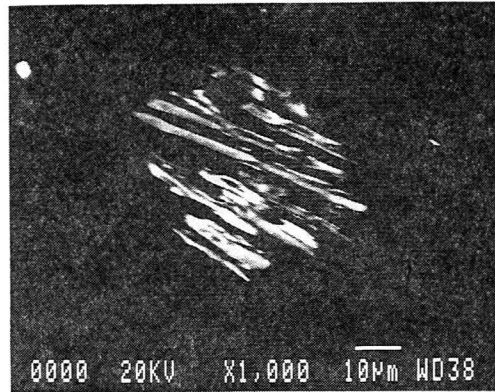


(3) J-19: 岩手県陸前高田市矢作町山崎地内出土

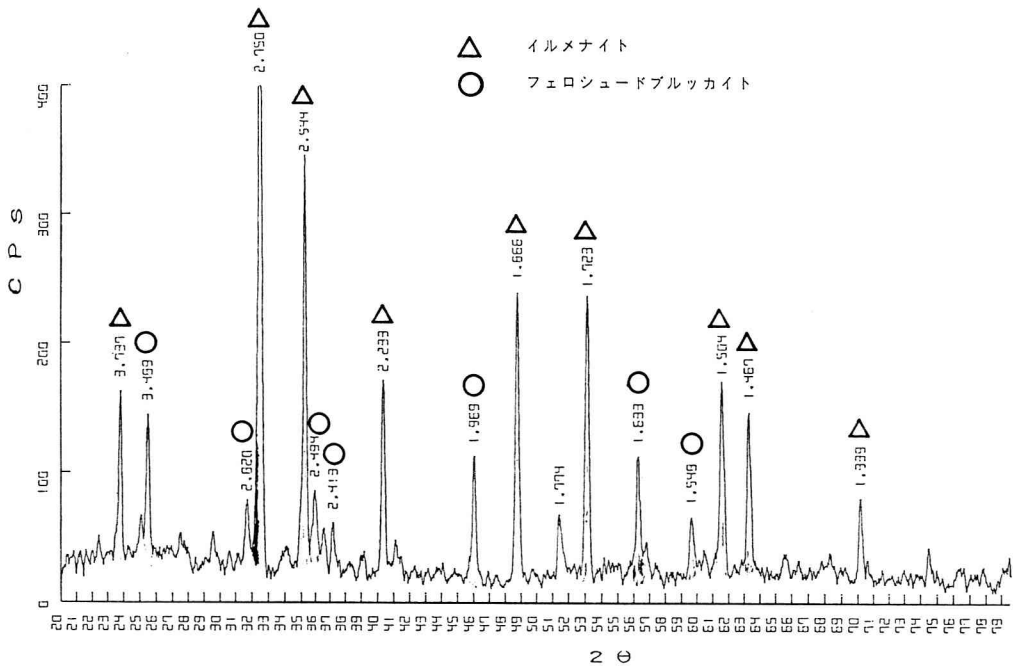
図6 鉄滓のX線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡による観察例



(1) 抽出分離したイルメナイト



(2) 抽出分離したフェロシュードブルッカイト



(3) X線回折測定結果

図7 鉄滓中の鉱物の抽出分離—X線回折の測定例
(J-49: 宮城県本吉郡本吉町馬籠平掘出土)

olivine (fayalite)), 「u」はウルボスピネル (ulvöspinel), 「f」はフェロシュードブルッカイト (ferropseudobrookite), 「i」はイルメナイト (ilmenite) をそれぞれあらわし、試料中に多量に存在しているものは大文字で表示した。コメント欄は両者の結果から総合的に判断された分類の結果である。括弧内の表示は、「砂」は砂鉄, 「鉱」は鉱石が原料であることをそれぞれあらわす。

これを見ると比較的南の方の地点で採取した例外的ないくつかの試料を除いて、ほぼすべて

表3 鉄滓分析結果

J番号	採取場所	CT結果	電顕結果	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	CaO	K ₂ O	V	Cu	P	S	コメント
J-1	岩手県気仙郡住田町下有住金沢山黒森口	鉄	還元中途	35.18	48.08	12.53	0.00	1.22	0.00	0.87	2.12	0.00	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)+鉄
J-2	岩手県気仙郡住田町世田米子飼沢1佐々木朝一郎内	鍊	Ou	47.71	31.62	9.66	1.87	4.35	0.46	2.98	0.89	0.18	0.00	0.27	0.00	鍊(砂)
J-3	岩手県気仙郡住田町世田米 菊池隆邸内	鍊	Ou	65.29	25.44	5.02	0.87	2.41	0.00	1.19	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)
J-4	岩手県気仙郡住田町世田米折壁判官山炯屋	鍊, 多孔	OU	59.29	26.44	8.38	0.63	2.34	0.32	1.21	0.89	0.28	0.08	0.15	0.00	鍊(砂)
J-5	岩手県気仙郡住田町世田米折壁109折壁沢炯屋	鍊	OU	50.11	31.79	8.84	2.25	2.12	0.49	2.51	0.90	0.24	0.04	0.60	0.10	鍊(砂)
J-6	岩手県気仙郡三陸町吉浜千歳炯屋	鍊	OUf	57.77	23.78	7.48	2.16	4.39	0.33	3.21	0.43	0.14	0.02	0.30	0.00	鍊(砂)
J-7	岩手県大船渡市日頃市赤坂炯屋	鍊, 多孔	ouf	29.62	26.27	9.04	0.44	11.66	0.47	21.40	0.91	0.18	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)
J-8	岩手県大船渡市日頃市上板用山梨沢	冶?, 多孔	Wo	81.46	12.00	4.12	0.00	0.00	0.00	2.41	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	冶(鉄?)
J-9	岩手県大船渡市赤崎町後の入炯屋	鍊	Ou	50.79	27.14	8.67	2.04	4.97	0.75	3.53	1.09	0.30	0.07	0.56	0.12	鍊(砂)
J-10	岩手県陸前高田市米崎町佐野炯屋	鍊	Fi	26.25	46.77	9.57	1.83	10.38	0.55	3.74	0.70	0.22	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)
J-11	岩手県陸前高田市小友町岩井沢	冶, 密	WOu	67.93	19.20	4.62	1.44	3.29	0.00	2.83	0.24	0.00	0.00	0.46	0.00	冶(砂)
J-12	岩手県陸前高田市広田町大祝	鍊	OU	56.68	27.99	8.07	0.00	4.34	0.05	1.76	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)
J-13	岩手県陸前高田市矢作町の場久保木鍛冶跡	鍊	OU	51.96	29.42	8.86	1.94	4.78	0.05	2.43	0.36	0.00	0.00	0.21	0.00	鍊(砂)
J-14	岩手県陸前高田市矢作町木戸口仏地野沢仏地野炯屋	鍊	ou	49.99	34.22	7.18	1.87	3.56	0.00	2.94	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)
J-15	岩手県陸前高田市矢作町坂下57-2米ノ木炯屋	鍊	oU	41.22	34.36	10.68	0.40	10.51	0.23	1.68	0.70	0.00	0.00	0.21	0.00	鍊(砂)
J-16	岩手県陸前高田市矢作町坂下57高日向炯屋	鍊	ou	47.01	36.07	8.77	0.00	5.03	0.06	2.27	0.78	0.00	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)
J-17	岩手県陸前高田市矢作町坂下57-8喜太郎炯屋	鍊	oU	44.89	34.77	9.14	2.04	4.52	0.51	2.88	0.90	0.08	0.00	0.27	0.00	鍊(砂)
J-18	岩手県陸前高田市矢作町坂下37-75釣切炯屋	鍊+鉄	Ou	45.78	38.42	11.66	0.00	2.70	0.00	1.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)
J-19	岩手県陸前高田市矢作町山崎地内	鍊, 多孔	O	45.17	34.76	11.46	0.91	0.38	0.00	4.15	2.72	0.00	0.03	0.34	0.08	鍊(鉄)
J-20	岩手県陸前高田市矢作町飯森53-42大飯森炯屋	鍊	OU	48.75	28.88	10.06	0.73	7.76	0.30	2.50	0.54	0.00	0.00	0.48	0.00	鍊(砂)
J-21	岩手県東磐井郡大東町沖田大住(前田野)	鍊	OU	46.51	30.98	8.23	3.15	5.28	0.75	3.33	0.74	0.40	0.10	0.37	0.16	鍊(砂)
J-22	岩手県東磐井郡大東町猿沢伊沢田奥	鍊	ou	48.32	34.43	7.96	0.62	5.32	0.08	2.72	0.54	0.00	0.00	0.02	0.00	鍊(砂)
J-23	岩手県東磐井郡大東町沼沢大森36	鍊	ou	54.71	28.87	8.51	0.13	6.23	0.04	1.28	0.22	0.00	0.00	0.01	0.00	鍊(砂)
J-24	宮城県気仙沼市関根炯屋	鍊+噐	ou	47.68	34.18	16.03	0.15	1.52	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.06	0.12	鍊(砂)+噐
J-25	岩手県東磐井郡室根村津谷川浮野炯屋	鍊	U	55.37	28.83	9.24	0.00	5.67	0.00	0.64	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)

J-26	岩手県東磐井郡室根村津谷川浮野	鍊, 多孔	uF	46.06	32.74	8.96	0.98	7.44	0.29	2.00	1.17	0.03	0.00	0.33	0.00	鍊(砂)
J-27	岩手県東磐井郡室根村津谷川喜木上山畑屋	鍊, 多孔	oU	41.59	35.96	9.55	0.08	10.37	0.19	1.69	0.56	0.00	0.00	0.01	0.00	鍊(砂)
J-28	岩手県東磐井郡藤沢町大籠畑屋場	鍊	OU	51.93	30.08	8.03	0.44	6.75	0.27	1.78	0.72	0.00	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)
J-29	岩手県東磐井郡藤沢町大籠沢内	鍊	ou	39.80	37.77	5.89	1.52	10.31	0.91	2.36	0.97	0.23	0.00	0.25	0.00	鍊(砂)
J-30	岩手県東磐井郡藤沢町大籠こうかい(大峯)	鍊	ou	39.02	40.26	10.15	0.00	7.72	0.00	1.77	1.09	0.00	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)
J-31	岩手県東磐井郡藤沢町大籠曲木	鉄	oU	46.53	32.92	7.69	0.90	8.04	1.05	1.49	0.76	0.28	0.00	0.34	0.00	鍊(砂)+鉄
J-32	岩手県東磐井郡藤沢町大籠田ヶ谷	冶	WO	74.49	16.91	5.56	0.27	0.00	0.00	2.31	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	冶(鉍?)
J-33	岩手県東磐井郡藤沢町大籠沢の入	鍊	Ou	44.08	32.45	9.42	1.59	6.51	0.68	2.51	1.66	0.18	0.00	0.73	0.18	鍊(砂)
J-34	岩手県東磐井郡藤沢町大籠沢の入(中)	鍊	Ou	53.21	29.09	5.45	1.23	6.05	0.74	2.56	1.00	0.20	0.03	0.44	0.00	鍊(砂)
J-35	岩手県東磐井郡藤沢町大籠沢の入(上)	鍊	uf	37.87	34.87	9.53	1.20	11.58	0.19	3.74	1.02	0.00	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)
J-36	岩手県東磐井郡藤沢町大籠大穴沢入口	冶	WO	63.34	21.58	9.45	0.93	0.36	0.24	2.16	1.33	0.00	0.00	0.49	0.12	冶(砂)
J-37	岩手県東磐井郡藤沢町大籠せんまち沢(背の沢)	鍊	Ou	47.44	28.66	8.42	0.84	10.02	0.77	1.90	1.38	0.22	0.00	0.35	0.00	鍊(砂)
J-38	岩手県東磐井郡藤沢町大籠松の沢	冶	WO	64.45	22.78	6.73	0.10	0.75	0.00	3.87	1.31	0.00	0.00	0.00	0.00	冶(砂)
J-39	岩手県東磐井郡藤沢町大籠左利沢	鍊+壁	F	35.19	19.63	6.92	1.88	31.52	1.05	3.38	0.43	0.00	0.00	0.01	0.00	鍊(砂)+壁
J-40	岩手県東磐井郡藤沢町大籠ホドの沢, 平山牧場裏	鍊	OUf	37.58	36.36	8.88	0.89	10.52	0.76	2.90	1.48	0.36	0.00	0.29	0.00	鍊(砂)
J-41	岩手県東磐井郡藤沢町大籠大柄沢(中)	鍊	Ou	45.77	31.00	9.24	1.49	6.77	1.03	2.28	1.58	0.03	0.05	0.61	0.13	鍊(砂)
J-42	岩手県東磐井郡藤沢町大籠大柄沢(上)	鍊, 多孔	u	48.70	31.09	8.96	0.73	8.05	0.29	1.07	0.55	0.00	0.00	0.55	0.00	鍊(砂)
J-43	岩手県東磐井郡藤沢町大籠畑屋の沢清水山	鍊	F	37.89	19.00	5.84	1.66	32.77	0.74	1.89	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)
J-44	宮城県本吉郡本吉町字中沢畑屋	鍊, 密	oU	44.44	34.37	8.54	1.65	5.93	0.71	2.59	1.16	0.16	0.14	0.28	0.03	鍊(砂)
J-45	宮城県本吉郡本吉町馬籠ドウヤノ沢	鉄	OU	60.43	20.28	5.69	1.46	8.82	0.49	1.90	0.57	0.12	0.00	0.24	0.00	鍊(砂)+鉄
J-46	宮城県本吉郡本吉町馬籠峠沢キジョウ	鉄+壁	U	57.91	21.19	5.89	0.87	11.16	0.54	1.57	0.75	0.12	0.00	0.00	0.00	鍊(砂)+鉄+壁
J-47	宮城県本吉郡本吉町馬籠鹿の子沢	鍊+壁	oU	42.15	33.77	7.66	1.72	8.76	0.85	2.64	1.60	0.35	0.02	0.39	0.09	鍊(砂)+壁
J-48	宮城県本吉郡本吉町馬籠滝沢	鍊	oUf	42.21	33.42	9.56	0.73	8.45	0.83	2.73	1.43	0.28	0.00	0.36	0.00	鍊(砂)
J-49	宮城県本吉郡本吉町馬籠平栴	鍊	fI	31.65	29.28	8.84	1.88	21.89	1.23	3.26	1.23	0.36	0.16	0.21	0.00	鍊(砂)
J-50	宮城県登米郡東和町米川	鍊, 多孔	FI	33.97	19.66	5.36	2.27	33.96	0.90	3.18	0.48	0.00	0.00	0.23	0.00	鍊(砂)

鍊: 製鍊滓, 冶: 鍛冶滓, 壁: 炉壁, 鉄: 金属鉄, 砂: 砂鉄, 鉍: 鉍石

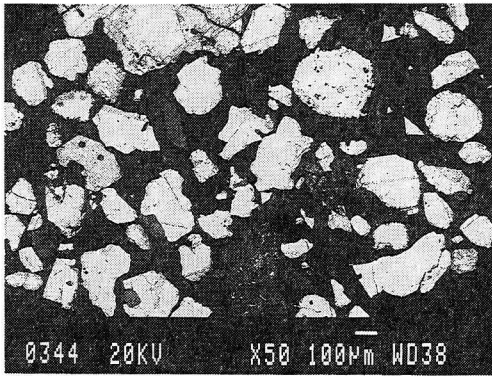
W, w: ウスタイト, O, o: 鉄カンラン石, U, u: ウルボスピネル, F, f: フェロシュードブルックait, I, i: イルメナイト (大文字は多量)

の試料について TiO_2 の濃度がきわめて低く、大部分は10%以下であることがわかる。

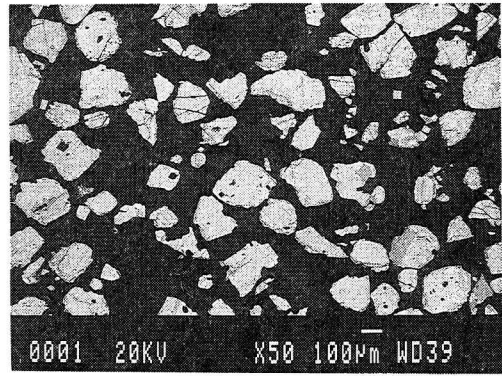
鉱物組成の観察結果からは、他地域の鉄滓中にはあまり見られないフェロッシュードブルックサイトやイルメナイトなど、高温で生成すると考えられる鉱物が、かなり多くの鉄滓から検出された。なお、これらの鉱物は古代のたたら製鉄ではまれにしかみつからない。

(2) 砂鉄の分析結果

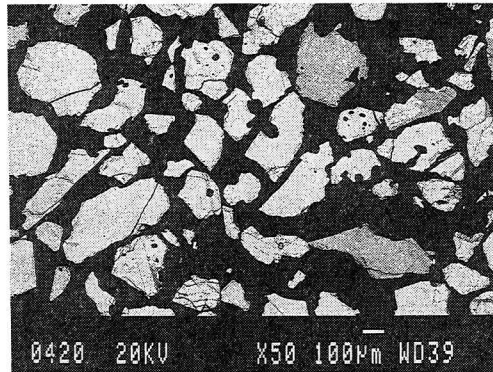
3地点で採取した砂鉄の走査型電子顕微鏡による反射電子像を図8に、それぞれの砂鉄の分析結果を表4に示した。分析の結果、この地域の砂鉄はチタン含有率がきわめて低く(3地点で採取した砂鉄中のチタンの分析値は TiO_2 で2.65%(内野), 2.86%(釘子), 4.46%(住田)であった)、鉄分が多く、また他の不純物も少ないことがわかった。このことは、これらの砂鉄が非常に「良質」であり、還元して金属鉄にすることが技術的にも容易であることを示している。



(1) 岩手県東磐井郡大東町内野にて採取



(2) 岩手県東磐井郡室根村釘子にて採取



(3) 岩手県気仙郡住田町にて採取

図8 砂鉄の走査型電子顕微鏡による反射電子像

表4 砂鉄の化学分析結果

採取地点	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	TiO ₂	K ₂ O	P	S	V	Cu	T. Fe
岩手県東磐井郡大東町内野	4.09	0.88	0.57	0.50	0.37	2.67	0.052	0.054	0.005	0.29	0.001	65.10
岩手県東磐井郡室根村釘子	1.16	0.66	0.19	0.24	0.34	2.86	0.021	0.061	0.004	0.32	0.002	67.56
岩手県気仙郡住田町	4.58	1.43	0.65	0.58	0.45	4.46	0.086	0.068	0.003	0.32	0.002	62.34

試料採取地域周辺の地質の一部を図9(4)に示した。この周辺には北上山地の白亜期花崗岩類が分布している。この花崗岩類は帯磁率が平均 $500 \times 10^{-6} \text{emu/g}$ で、日本列島内の花崗岩類では山陰帯のものとともに最も高く、典型的な磁鉄鉱系列に属している(4)。このことは、地質的にみてもこの地域の砂鉄が、チタンの含有率が低い(しかも、良質なことでも有名、出雲など、山陰の砂鉄と肩を並べるほどに)ということ裏付けている。

(3) 鉄滓中の木炭の年代測定結果

測定結果を表5にまとめた。いずれも、文書によって操業年代がある程度わかっているものであるため、両者から得られる年代の比較を行った。誤差はいずれの試料も±120年である。

結果を見ると、いずれもよく一致していることがわかる。J-26の採取地点では2つの年代で焔屋が稼働したとされているが、採取資料は、元禄年間に稼働していたときに生成した鉄滓である可能性の方がより高いことになる。

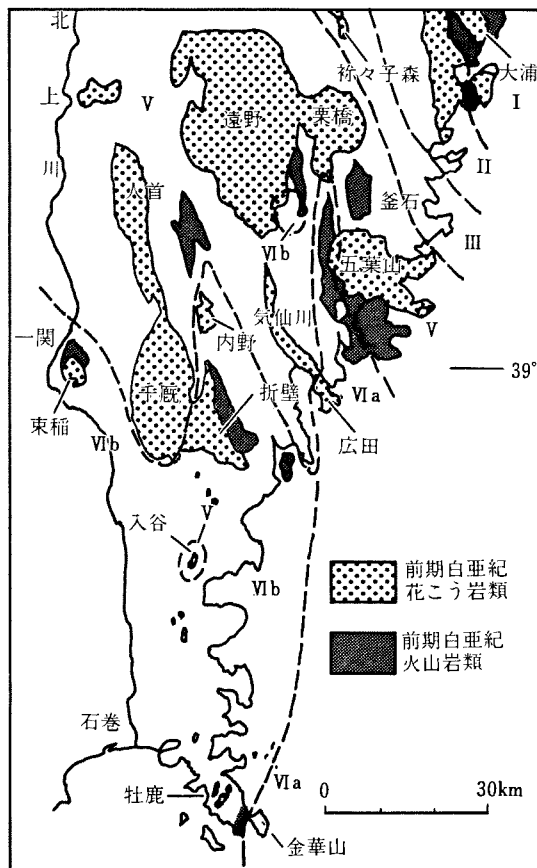


図9 調査地域周辺の地質図

表5 鉄滓中の木炭の¹⁴C年代測定結果

資料番号	資料採取地	焔屋の稼働年代	¹⁴ C年代 (yr. B. P.)
J-6	岩手県気仙郡三陸町吉浜千歳焔屋	天保 (1830—1843) 年間	100
J-24	宮城県気仙沼市関根焔屋	元禄 (1688—1704) 年間	250
J-26	岩手県東磐井郡室根村津谷川浮野	元禄 (1688—1704) 年間 明和 (1764—1711) 年間	240

5. まとめ

仙台藩製鉄遺跡の現地調査によって得られた資料のうち、主として北部地域のものについて、自然科学的に解析した結果をまとめた。

この地域の最大の特徴は非常に良質な砂鉄を使用していたことである。文書によればこの地域では農閑期の副業として製鉄が行われていたとされている。現地調査の結果でも非集約型の小規模な製鉄遺跡が多数存在していたことが認められた。チタン含有率がきわめて少なく、他の不純物も少なく、鉄分が多い、還元が容易な、室根村などの良質な砂鉄が産出することが、このような比較的未成熟な生産形態でも製鉄を可能にした理由であろうと考えられる。

製鉄の技術については、高温、還元的条件下で生成すると考えられているフェロッシュードブルッカイトやイルメナイトなどの鉱物が鉄滓中に検出されたことから、小型の炉ではあっても比較的高温度で操業されていたと思われる。

今回の調査対象地域では原料の砂鉄はほぼ同質のものと考えられ、また同様な操業方法によって製鉄が行われていたと考えられる。従って、製鉄跡ごとに個別的な特徴は認められなかった。

なお、仙台藩製鉄遺跡については、平成3年6月現在、上記の北部地域の他、中部、南部地域の製鉄遺跡についても自然科学、文献史学の両面から調査を継続中である。

参考文献

- (1) 田口 勇：「考古学試料の非破壊分析」, 非破壊検査, 40, 65 (1991).
- (2) 齋藤 努, 田口 勇, 西山要一：「X線 CT などを用いた象嵌資料の非破壊分析」, 国立歴史民俗博物館研究報告, 第26集, 97 (1990).
- (3) 小林絏一：「加速器質量分析法 (AMS) の現状と将来」, p12, 1987.
- (4) 「日本の地質」刊行委員会監修：「日本の地質, 2 東北地方」, p83, 共立出版, 1990.

(国立歴史民俗博物館 情報資料研究部)

A Chemical Study on Relic Related to Iron-Manufacturing in Sendai-Han (Fief)

SAITO Tsutomu

I have studied iron-manufacturing techniques in Sendai-han (a fief in the Edo period) with relic collected by field investigations at many iron-manufacturing sites distributed in Iwate and Miyagi prefectures. In this paper, results of chemical analysis are shown on iron sand (titanomagnetite), charcoal, and slag collected from the northern area of Sendai-han. The iron-manufacturing in this area is obviously characterized by using of high quality iron sand as material. According to historical documents, iron was manufactured in this area as a subsidiary industry in the farmers' slack seasons. From the field investigations I have confirmed that there were many small and non-intensive iron manufacturing sites there. Easily-reducible high-quality iron sand, which contains low concentration, about 2—4%, of TiO_2 and very low impurities, might have enabled iron to be manufactured under such a relatively simple form of operation. Minerals which are considered to be produced under high-temperature and reductive conditions, such as ferropseudobrookite or ilmenite, were observed in the slag. It is supposed that furnaces, though small, were operated under a relatively high temperature. In the areas examined in this study, it is considered that the iron sand used as raw material was of similar chemical composition and iron was manufactured by similar methods. Therefore, no varieties were observed for relic from each iron-manufacturing site.

As seen above, some features of iron-manufacturing in Sendai-han were made clear with the chemical analysis of relic. In addition to the northern area, the investigation results of which are reported in this paper, chemical and historical investigations on iron-manufacturing sites in the central and southern areas of Sendai-han are now carried out.