

出土鉄製文化財の腐食に影響を及ぼす埋蔵環境因子の解明

Study of the factors of burial conditions attack the archaeological iron objects.

松井 敏也

MATSUI Toshiya

手塚 均

TEZUKA Hitoshi

及川 規

OIKAWA Tadashi

鈴木 孝行

SUZUKI Takayuki

Most of the metal objects excavated in the archaeological sites in Japan have been corroded because the burial conditions of Japan are usually wet. The iron artifacts hold a majority of all excavated metal objects have been attacked by anions of water-soluble salts in soil under the ground. They are deteriorated easily unless treated with appropriate care after unearthed in archaeological sites.

The physical properties and anion in soil of the archaeological site, the corrosion products of iron artifacts has been investigated. As a result, the physical properties have no influence the corrosion of iron artifacts. The anions such as chloride ion and sulfuric acid ion, phosphoric acid ion were segregated around the iron artifacts. It was found that the burial condition of this site has been reducing.

1. はじめに

毎年、多くの鉄製文化財が発掘により出土するが、それらは腐食状態にあることが多い。それらは発掘による急激な環境変化により腐食が加速度的に進行することが経験的に言われており、その腐食を抑制する対策が必ずしも十分に行なわれていない現状にある。その原因には発掘時に応急的な処置が難しいことと、鉄製遺物の腐食状態が多様であり、腐食状態の把握が迅速にできないことなどがあり、その保存処理方法の開発が急務となっている。しかし、その様な状態にある遺物が多い中、場合によっては、何百年もの間埋蔵されてきたにもかかわらず腐食があまり進行していない遺物もある。本研究ではそれらの腐食状態の違いが埋蔵されている環境（埋蔵環境）に起因するものと考え、埋蔵環境が鉄製文化財の腐食に与える影響について調査を行なうものである。これにより、発掘時に出土する鉄製遺物の腐食状態を予見することができ、その対策をあらかじめ採ることが可能になると思われる。更には、埋蔵環境の状態を把握することが保管環境を整備する上での知見を与えるであろうことが期待できる。

これまでの鉄製文化財の腐食に関する研究では鉄製遺物に含有される可溶性塩類と腐食生成物に関する論文が多く、可溶性塩類では塩化物イオンや硫酸イオンが腐食促進因子として注目され、それらのイオンと腐食生成物の形状や種類との関係はあきらかになりつつある¹⁻⁶⁾。

しかしながら、埋蔵環境中のそれら可溶性塩類が鉄製文化財の腐食にどのように取り込まれるのか、また、その影響、相互作用などについては調査されている例が少ないことが現状である。土壌は土粒子と水分、空気の混合物と捉えることができ、土中腐食 (soil corrosion) は湿食の1つと考えられ、土壌中の腐食因子としては、含水比、通気性、可溶性塩類の種類・濃度、pH、抵抗率、細菌類などさまざまな要因が挙げられている。土中における劣化現象を捉えた報告⁷⁾もあるが、これらの要因は相互的に土中で作用していることが考えられており、未だそのメカニズムは未解明な点が多い。

本報では腐食状態の異なる鉄製遺物が出土した遺跡を対象とし、土壌の物理性の調査および可溶性塩類の分析を行ない、物理性が鉄製遺物の腐食に与える影響と鉄製遺物周辺での可溶性塩類の挙動について調査した結果を報告する。

2. 調査資料と腐食レベルの設定

宮城県多賀城市に所在する市川橋遺跡*1 から出土した8世紀後半頃から9世紀後半頃とされる鉄製遺物を調査対象とした。この遺跡の主な位置は多賀城外の幹線道路の南北大路と東西大路が交差する場所に相当する〔図1〕。試料は肉眼観察により腐食の進んだ遺物とほとんど進んでいない遺物に大別され、それらを以下の基準で4レベルに分類した。その結果、遺跡の北地区から出土した鉄製遺物は健全な状態で出土していることに対し、南地区から出土した鉄製遺物は出土した層位により腐食状態が異なる可能性が示唆された。このことから出土地点の土壌の性質に特性が存在するものと考え調査を行なった。

〔遺物の腐食状態の肉眼による分類基準〕

- レベル1…遺物の形状がわかりにくい。亀裂、破損が激しい。
- レベル2…表面に土やさびが多く付着。遺物のおおよその形状が把握可能。
- レベル3…遺物の形状が現れている。土やさびなどの付着量は少ない。
- レベル4…土やさびの付着がほとんど無く、遺物の形状がよく確認できる。

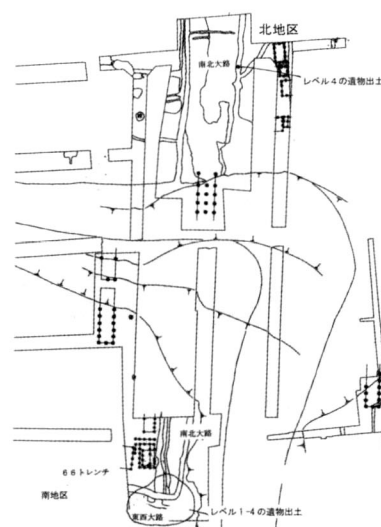


図1 左：多賀城外の方格地割り、右：市川橋遺跡（「市川橋遺跡」多賀城市文化財調査報告書第64集 平成13年3月 多賀城市教育委員会）



図2 各腐食レベルの鉄製遺物。上左：レベル1、上右：レベル2、下左：レベル3、下右：レベル4

各レベルに相当する腐食状態を持つ試料の写真を図2に示す。

3. 調査項目

調査は出土した鉄製遺物と遺物包含層の土壌、そして遺構の土壌を対象に行なった。調査した項目は以下のとおりである。

- (i) 遺構の土壌の物理性⁸⁻⁹⁾：腐食レベルの異なる遺物が出土した出土層およびその上下層の土壌、湧水の物理性の調査。調査項目は通気性（孔隙率）、含水比（水分含有量）、可溶性塩類の種類と濃度、pH、湧水の溶存酸素濃度。
- (ii) 鉄製遺物周辺近傍の土壌の調査：腐食各レベルの遺物が出土した地点の周辺の土壌に含有される可溶性塩類の種類と濃度の調査。
鉄製遺物：可溶性塩類の種類と濃度、表面生成物の解析。

4. 実験方法

通気性（孔隙率）、含水比（水分含有量）：JIS A1202、A1203規格を用いて算出した。

pH、溶存酸素測定：HORIBA ACT pHメータD25を用いた。pHはガラス電極を土中に約5cm挿入して測定した。

可溶性塩類の分析：試料1に対してイオン交換水3～5を加え、1～2分間手で激しく振る。その後、攪拌器で約10分間攪拌。その後、イオンクロマトグラフィー装置にて分析した。測定陰イオンは塩化物イオン、硫酸イオン、リン酸イオンである。なお、試料が極微量な場合は抽出法として、オートクレーブを利用した。抽出条件は121℃-120分である。

表面生成物の解析：粉末X線回折分析法を用いた。

5. 結果と考察

(1) 遺構の物理性

腐食が進行していないレベル4の遺物が出土した北地区 [図3]、各レベルの遺物が出土した南地区 [図4] において、土壌の物理性の比較を行なった。表1に北地区と南地区それぞれの孔隙率、含水比、pHの測定結果を示す。孔隙率とは土壌中の液相と気相の合計の割合を示しており、含水比（水分含有量）とは土粒子、水、空気 の三要素における土粒子に対する水の重量比を表している。対象試料は北地区では腐食レベル4の遺物が出土し

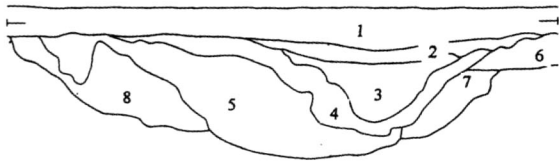


図3 北地区〔南北大路東側溝付近〕の層序

- 1：現水田土層、2：黒色粘土層、3-4：灰黄褐色粘質土層、
5：黒褐色粘質土層と黒色砂質土の互層、6：暗灰黄色砂層、
7：この下層よりレベル4の遺物が出土

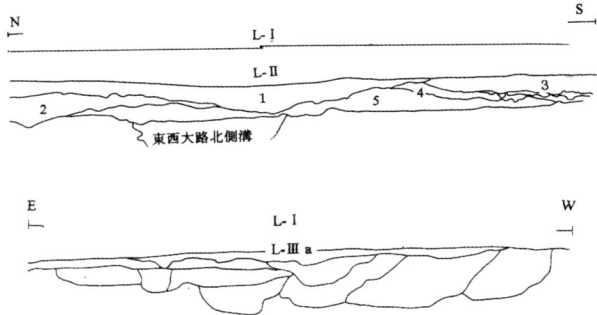


図4 南地区〔上：南北大路付近、下：南北大路西側溝付近〕

- 1：黒褐色粘質土層・下層に粗砂、2：黒褐色粘質土層－レベル3の遺物出土、3：暗オリーブ褐色砂質土層－レベル2-3の遺物出土、4：オリーブ褐色砂層、5：黒褐色砂質土層－レベル2-4の遺物出土、L-I：現水田土層・灰色粘土層、L-II：黒褐色粘質土層、L-III a：黒褐色粘質土層－レベル3の遺物出土

た層7を、南地区では主に腐食レベル2に相当する遺物が出土したL-III a層において表面から厚さ3cmごとに連続して採取した土壤である。pHの測定は北地区の層序4-6にて、南地区の火山灰層とL-III a層にて行った。

一般的には、通気性の良い土壤では土中の酸素拡散量が増加するために初期の腐食速度は促進される傾向にある。表より孔隙率と水分含有量の間には相関が強いといえる〔図5〕。したがって、この遺跡の土壤には気相領域があまりなく、気相の影響は小さいことがわかった。水分含有量が多くなるにつれ腐食速度は大きくなると言われている¹⁰⁾が、このように水分が飽和状態に近づくにつれ酸素拡散量は小さくなるために、腐食速度は抑制されることがわかっている。これらのことから、土中における腐食は抑制されていたと考えることができる。

腐食が進行していないレベル4の遺物が出土した北地区と各レベルの遺物が出土した南地区との間では土壤の通気性と水分含有量に有意な差は見られず、これらの物

理性と遺物の腐食状態との相関は見出すことはできなかった。

pHは北地区では5.8~6.5、南地区では5.8~7.5の値を示した。北地区において遺存状態の良い遺物が出土した土層では6.4を示したが、南地区において状態が悪い遺物が出土した層では5.8を示し、より酸性度が強いことがわかった。また、同じ土層においてもpHのバラツキは1以上にもなることが明らかになった。

次に、北地区と南地区における湧水のpH、溶存酸素量、含有陰イオンの測定を行なった結果を表2に示す。pHは北地区の湧水部で6.8、南地区の水路では7.6を示し、鉄製遺物の腐食環境としては悪くはない値を得た。これらのpH値を示す原因については今後の詳細な分析と検討が必要である。また、溶存酸素量は南地区の水路で北地区の8倍以上の値を示し、湧水が急速に酸化されていることがわかる。土中では溶存酸素をほとんど含まない水が地下水となり流れていることがわかる。更に、溶液中で腐食を促進させる陰イオン量も南地区ではバラツキがあることがわかった。

(2) 土壌中の含有塩濃度

北地区と南地区の土壤に含まれる塩濃度を測定した。測定した陰イオンは塩化物イオン、硫酸イオン、リン酸イオンである。図6に塩化物イオンと硫酸イオンの散布図を示す。その結果、北地区と南地区では塩化物イオンの分布に違いがあり、特に南地区において腐食の進行した遺物が出土したL-III a下層に多くの塩化物イオンが含まれていることがわかった。更に、南地区からはリン酸イオンが10ppm/g前後検出され、鉄製遺物の腐食に対して塩化物イオンとリン酸イオンが何らかの影響を持つことが示唆された。

出土した遺物の周辺近傍から採取した土壤の含有塩濃度を測定した結果を表3に示し、塩化物イオンと硫酸イオンの散布図を図7に示す。図中の●印は図6の南北両地区の土壤から得られた値を併せてプロットしたものである。遺物の近傍から採取した土壤に含まれる塩化物イオンは遺構から採取したそれと比較して大きな差がなかった。硫酸イオンに関しては500ppm/gから数千ppm/g含む土壤が多いことが明らかになった。図6に示したとおり南北両地区の土壤からは硫酸イオンが500ppm/g以下しか検出されていないことから、遺物の近傍には硫

表1 北地区および南地区の孔隙率、含水比、pH値

| 北地区 | 浅部 | | | | | | 深部 | |
|-----|------------------|---------------|--------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| 孔隙率 | 0.628 | 0.645 | 0.690 | 0.626 | 0.536 | 0.495 | 0.463 | 0.555 |
| 含水比 | 0.610 | 0.661 | 0.807 | 0.716 | 0.456 | 0.385 | 0.362 | 0.452 |
| 南地区 | 浅部 | | | | | | 深部 | |
| 孔隙率 | | 0.559 | | | 0.456 | | 0.535 | |
| 含水比 | | 0.470 | | | 0.353 | | 0.409 | |
| 北地区 | 3-4層 灰黄褐色粘質土層 | 5層 黒褐色粘質土層 | 6層 暗灰黄色砂層 | 7層の深部 遺物出土地点 | | | | |
| pH | 6.45 | 5.86 | 6.14 | 6.44 | | | | |
| 南地区 | 火山灰層 | L-Ⅲa (上層1) | L-Ⅲa (上層2) | L-Ⅲa (下層) | | | | |
| pH | 7.49 | 6.41 | 7.08 | 5.77 | | | | |

酸イオンが大量に存在していることが考えられた。腐食があまり進行していないレベル4の遺物が出土した周辺の土壌から検出された硫酸イオンは少ないことから、硫酸イオンがこの遺跡の鉄製遺物に対して影響があるものと考えられる。

土壌中の層状のケイ酸塩に存在する無機水酸基のうちAl-OH基やFe-OH基は水素イオンを取り込む作用がある。この反応は次式で表される。



ここに酸が加わることで



となる。このFe-OH₂⁺基は土壌中の主要陰イオンのなかで硫酸イオンに対して選択的に働き、塩化物イオンなどは硫酸イオン存在下ではほとんど吸着されることが無いことがわかっている¹¹⁾。鉄製遺物の表面には遺物から溶出した鉄成分により水酸化鉄が生成するとされることから、これらが硫酸イオンを選択的に吸着していると考えられた。しかしながら、この反応は酸の添加により定量的に進行すると言われており、遺構のpH値が5-(1)で述べたとおり弱酸性よりもほぼ中性に近いことから、

硫酸イオンの保持量はあまり多くないものと思われる。

リン酸イオンについては数十ppm/g含む土壌があることがわかった。土壌中のリン酸イオンはそのほとんどが鉄やアルミニウムと配位子交換反応を行ない、他の陰イオンとの交換反応はほとんど起きないことがわかっている¹¹⁾。これによりリン酸は固定されることになる。この配位子交換反応は次のように表される。



このことから、リン酸イオンは硫酸イオンと同様に遺物近傍に集積していることが考えられた。上述したように南北両地区の遺構の土壌を測定した結果だけでは塩化物イオンとリン酸イオンが鉄製遺物の腐食に対して影響を持つものと考えられたが、腐食状態の悪い鉄製遺物の近傍には硫酸イオンとリン酸イオンが集積する結果を得ることができた。

同じ遺構から出土した鉄製遺物の中でもこれらのイオンが周辺に高濃度に存在するものと、存在しないものがある。特にL-Ⅲa層から出土した遺物の腐食状態は悪い。分析数が少なく、統計的に判断できないが、土層により鉄製遺物の腐食の要因が異なるものと思われる。しかし、L-Ⅲa層の遺構の物理性は他の遺構との相違を見出せず、また、含有塩濃度も鉄製遺物近傍から検出される濃

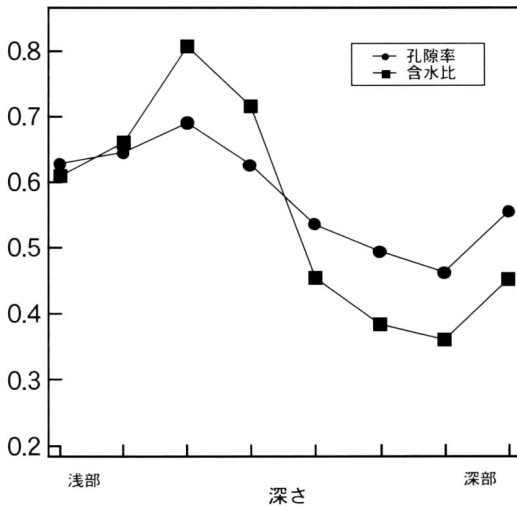


図5 北地区における孔隙率と含水比との関係

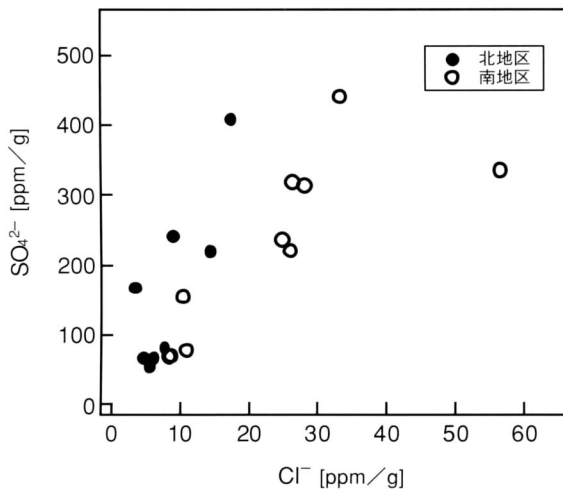


図6 南北両地区の塩化物イオン、硫酸イオン濃度分布

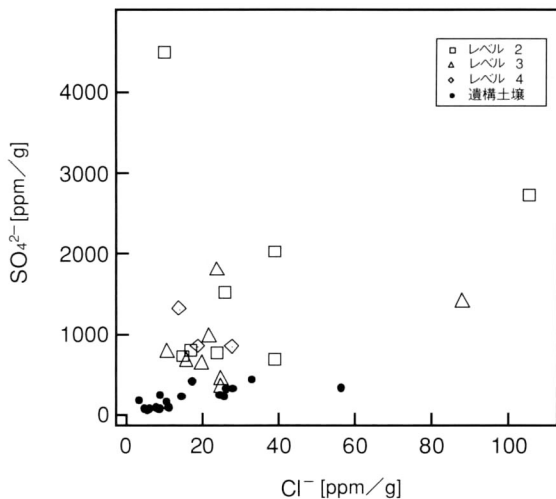


図7 遺物周辺土壌に含まれる塩化物イオンと硫酸イオン濃度

表2 北地区湧水、南地区流水のpH値と溶存酸素量および塩化物イオン、硫酸イオン量

| | 北地区湧水部 | 南地区流水部 |
|----------------|-------------|-------------|
| pH | 6.80 | 7.56 |
| 溶存酸素量 [mg/L] | 0.85 ~ 0.90 | 6.54 ~ 6.58 |
| 塩化物イオン [ppm/g] | 23 | 27 ~ 44 |
| 硫酸イオン [ppm/g] | 34 | 7 ~ 174 |

表3 腐食レベル2~4に相当する遺物周辺の土壌含有塩濃度(塩化物イオン、硫酸イオン、リン酸イオン) [ppm/g]

| 腐食レベル | 遺物名 | 塩化物イオン | 硫酸イオン | リン酸イオン |
|-------|------|--------|-------|--------|
| 2 | 刀子 | 26 | 1,530 | 8 |
| ◇ | 鉄鏃 | 15 | 731 | 10 |
| ◇ | 刀子 | 39 | 2,033 | 89 |
| ◇ | 紡錘車 | 24 | 775 | 25 |
| ◇ | 鎌 | 105 | 2,737 | 10 |
| ◇ | 刀子 | 39 | 690 | 99 |
| ◇ | 鉄鏃 | 10 | 4,496 | ND |
| ◇ | 紡錘車 | 17 | 803 | 60 |
| 3 | 鉄鏃 | 25 | 458 | 24 |
| ◇ | 鉄鏃 | 88 | 1,412 | ND |
| ◇ | 錐 | 11 | 793 | ND |
| ◇ | 不明製品 | 16 | 674 | 27 |
| ◇ | 刀子 | 22 | 985 | 5 |
| ◇ | 刀子 | 24 | 1,813 | 6 |
| ◇ | 刀子 | 20 | 647 | 7 |
| ◇ | 紡錘車 | 25 | 352 | ND |
| 4 | 鉄鏃 | 14 | 1,316 | ND |
| ◇ | 鉄鏃 | 19 | 849 | ND |
| ◇ | 鉄鉗 | 28 | 844 | 9 |

表4 鉄製遺物の表面生成物のX線回析分析結果

| 腐食レベル | 遺物名 | 黄鉄鉱 | 菱鉄鉱 | 磁鉄鉱 | 藍鉄鉱 | 石英 | 長石 |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
| 1 | 刀子 | ND | ○ | ○ | ND | ○ | ND |
| 〃 | 釘 | ND | ND | ND | ○ | ○ | ○ |
| 2 | 鉄鏝 | ND | ND | ND | ○ | ○ | ○ |
| 〃 | 鎌 | ○ | ○ | ND | ○ | ○ | ○ |
| 〃 | 刀子 | ○ | ○ | ND | ○ | ○ | ○ |
| 〃 | 刀子 | ND | ○ | ○ | ○ | ○ | ND |
| 3 | 刀子 | ND | ND | ND | ND | ○ | ○ |
| 〃 | 鉄鏝 | ○ | ND | ND | ND | ○ | ○ |
| 〃 | 紡錘車 | ND | ○ | ND | ○ | ○ | ○ |
| 4 | 鉄鏝 | ND | ○ | ND | ND | ○ | ○ |
| 〃 | 鉄鉗 | ND | ○ | ND | ○ | ○ | ND |

表5 鉄製遺物表面生成物から抽出された各陰イオン濃度 [ppm/g]

| 腐食レベル | 遺物名 | 塩化物イオン | 硫酸イオン | リン酸イオン |
|-------|------|--------|--------|--------|
| 1 | 刀子 | 20 | 787 | 4140 |
| 〃 | 釘 | 116 | 4,753 | 95 |
| 2 | 刀子 | 7,501 | 2,336 | 284 |
| 〃 | 鉄鏝 | 25 | 2,182 | 684 |
| 〃 | 刀子 | 29 | 25,484 | ND |
| 〃 | 紡錘車 | 26 | 1,436 | 509 |
| 〃 | 釘 | 100 | 5,823 | 400 |
| 〃 | 釘 | 148 | 693 | 1338 |
| 〃 | 釘 | 133 | 27,469 | 249 |
| 〃 | 鉄鏝 | 368 | 16,090 | ND |
| 〃 | 釘 | 420 | 24,587 | ND |
| 〃 | 鎌 | 111 | 11,912 | 51 |
| 〃 | 刀子 | 889 | 4,532 | 1317 |
| 〃 | 鉄鏝 | 34 | 11,265 | ND |
| 〃 | 紡錘車 | 115 | 19,546 | 25 |
| 3 | 鉄鏝 | 70 | 2,284 | 701 |
| 〃 | 鉄鏝 | 101 | 2,022 | 271 |
| 〃 | 錐 | 22 | 1,290 | ND |
| 〃 | 不明製品 | 13 | 1,135 | 340 |
| 〃 | 不明製品 | 5 | 271 | 22 |
| 〃 | 刀子 | 6 | 1,256 | ND |
| 〃 | 刀子 | 0 | 3,938 | ND |
| 〃 | 鉄鏝 | 96 | 7,787 | ND |
| 〃 | 鉄鏝 | 62 | 16,651 | ND |
| 〃 | 刀子 | 60 | 6,074 | ND |
| 〃 | 紡錘車 | 90 | 1,293 | ND |
| 〃 | 不明製品 | 34 | 694 | ND |
| 4 | 鉄鏝 | 80 | 6,988 | ND |
| 〃 | 鉄鏝 | 77 | 3,351 | ND |
| 〃 | 刀子 | 49 | 2,494 | ND |
| 〃 | 鉄鉗 | 537 | 7,439 | ND |
| 〃 | 刀子 | 307 | 3,913 | ND |

度値よりも10%以下の濃度を示した。これらのことから鉄製遺物に対して腐食促進作用を持つ陰イオンが集積するメカニズムについては推察できないが、鉄製遺物の周辺には高濃度の陰イオンが分布することがわかった。

(3) 鉄製遺物表面に存在する腐食生成物と含有塩

鉄製遺物表面には腐食反応により析出した腐食生成物と溶出した鉄成分が周縁の土粒子などを取り込むことによってできる硬い層が存在する。各腐食レベルから無作為に試料を抽出し、その表面に存在する生成物の同定を行なった。同定は粉末X線回折分析法によった。また、表面生成物に含有される可溶性陰イオンの抽出を併せて行なった。サンプリングは顕微鏡下で腐食の進行が激しいと認められた箇所を行なった。X線回折分析結果を表4に示す。陰イオンの抽出結果を表5に示す。すべての試料から石英と長石が検出された。これらは埋蔵中にさびに取り込まれた土壤に起因するものと考えられる。腐食の各レベルから炭酸鉄化合物〔菱鉄鉱 FeCO_3 〕が検出された。菱鉄鉱は還元状態で高 CO_2 圧下で生成する化合物である。このことから埋蔵環境は還元状態でしかも炭酸ガス濃度が高かったものと思われる。遺存状態の悪い遺物〔腐食レベル1-2〕からはリン酸第一鉄〔藍鉄鉱 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 〕や二硫化鉄〔黄鉄鉱 FeS_2 〕が検出された。リン酸第一鉄は鉄の表面に不溶性の皮膜をつくり、腐食生成物としては良いものと判断されてきた¹²⁾。しかし、今回分析に供した試料においては、5-(2)においてリン酸イオンが腐食に影響を及ぼしていることが示唆されたが、それがX線回折分析においても裏付けられることとなった。

二硫化鉄が検出されたことに関して、今回分析に供した遺物が出土した市川橋遺跡は、発掘前は水田であったことが判明している。水田などでは肥料や水路などから多量の硫酸イオンが貯蔵される状況にある。水田のような“たん水”した土壤では溶存酸素量が減少するために、鉄(II)イオンや硫酸イオンの還元による硫化物イオン $[\text{S}^{2-}]$ が増加することがわかっている¹³⁾。土壤中の硫黄の循環模式図を図8に示す。したがって、土壤中では硫酸イオンが硫化物イオンとして安定に存在することになる。この硫化物イオンが土壤中の鉄分と結合するのであるが、分析結果からは遺物周辺に多量の硫酸イオンが分布している。土壤中の硫化物イオンは遺物から溶出した

鉄成分と化合するが、この硫化鉄は発掘調査による大気との接触により急激に酸化され硫酸イオンを生成する。このことから、多量の硫酸イオンが検出されることになったものと考えられる。

表4より、鉄製遺物表面から採取した生成物から溶出した陰イオンは、周辺土壤から溶出した陰イオンと比べて大きく増加し、単位グラム当たり1%以上に至るものも存在した。結果から腐食レベルが1と2に該当する試料からリン酸イオンが多量に検出されていることがわかる。また、大きくイオン量が増加した硫酸イオンは腐食レベル2で顕著であった。しかし、一部の試料では遺物周辺土壤から溶出した量と比べて減少しているものがあった。しかしながらこれらの結果は、サンプリングが肉眼により遺物の一部分からのみしか行なわれなかったことと採取した量も極微量であることを考慮しなければならない。

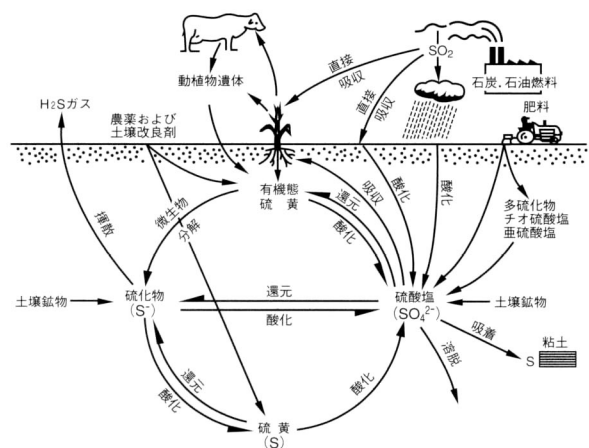


図8 土壤中の硫黄の循環 (Brady原図より)¹⁴⁾

6. 結 果

これらのことから次のことがわかった。

- 1 今回調査した遺跡における土壌の物理性（孔隙率、含水比、pH、溶存酸素、陰イオン）は鉄製遺物の腐食度に大きな影響を与えるものではなく、むしろ腐食を抑制する環境を示していたことがわかった。
- 2 鉄製遺物には土壌中の陰イオンが濃縮して存在することがわかった。特に硫酸イオンが多量に集積していることが判明した。
- 3 埋蔵環境は還元雰囲気であったことが示唆された。更に、発掘時に酸化作用により急激に腐食反応が進む危険性が指摘できた。

今後、遺跡の遺物包含層に試験片を埋設し、短期間で生成される腐食生成物の種類や土壌の環境変化などの調査を計画している。これらのデータを積み重ねることにより、埋蔵環境を考慮に入れた保存科学的処理が可能になると思われ、金属製遺物の保存に重要な知見が得られるであろう。

7. 謝 辞

本研究を遂行するに当たり、独立行政法人文化財研究所、奈良文化財研究所、沢田正昭先生、肥塚隆保先生、村上隆先生、高妻洋成先生、岡山大学工学部高田潤教授から懇切なるご指導、ご助言、ご協力をいただきました。ここに記して心より感謝いたします。また、土壌の物理性の測定には元奈良大学大学院生 有田彩子氏の協力を得ました。試料調整および陰イオン分析には東北芸術工科大学芸術学科加藤美智子さん、樋口有希さんの協力を得ました。ここに感謝いたします。

本研究は平成12年度文部省科学研究費（奨励研究A）の助成のもと行なわれました。

- *）市川橋遺跡は特別史跡多賀城跡の西面から南面にかけて、東西1.4km、南北1.6kmの広い範囲に位置し、多賀城外の都市部分を形成する遺跡である。多賀城外には幅23mの「南北大路」と12mの「東西大路」を基準とする方格地割りが施工されていたことが確認されている。詳細は多賀城市文化財調査報告書「市川橋遺跡」平成13年3月 多賀城市教育委員会

参考文献

- 1) E. J. Post and V. F. Buchwald, "Crystal structure refinement of akaganeite", *American Mineralogist*, 76, p.272-277 (1991)。
- 2) M. Kiyama and T. Takada, "Transformation products of iron (III) hydroxide by hydrolysis at elevated temperatures between 50 and 90 °C", *Bulletin of the Institute for Chemical Research Kyoto University*, 58, p.193-200 (1980)。
- 3) M. Kiyama and T. Takada, "The thermal decomposition intermediate product of β -FeO (OH)", *Proceedings of the International Conference, Japan*, p.247-249 (1980)。
- 4) 石川達雄, "鉄酸化物の生成と構造", *材料と環境*, 46, p.411-417 (1997)。
- 5) 金子克美, "古代鉄試料の錆の状態分析", *国立民俗博物館研究報告*, 38, p.273-285 (1992)。
- 6) 松井敏也、村上隆、高田潤, "日本から出土した鉄製遺物の腐食生成物の形状と腐食促進陰イオン (Cl^- 、 SO_4^{2-}) との関係", *考古学と自然科学*, 37, p.25-36 (1999)。
- 7) 江本義理, "保存環境と劣化現象", *文化財をまもる、アグネ技術センター*, p.57-69 (1997)。
- 8) 土壌環境分析法編集委員会, "土壌物理", *土壌環境分析法*, 博友社, p.21-24 (1997)。
- 9) 土壌環境分析法編集委員会, "土壌化学", *土壌環境分析法*, 博友社, p.195-208 (1997)。
- 10) 伊藤伍郎, "土中腐食", *改訂腐食科学と防食技術*, コロナ社, p.306-310 (1994)。
- 11) 久馬一剛, "土壌の化学性", *最新土壌学*, 朝倉書店, p.73-95 (1994)。
- 12) 江本義理, "鉄製遺物のカイ変一栃木県大平町 七廻り鏡塚の遺物を調べるー", *文化財をまもる、アグネ技術センター*, p.70-75 (1997)。
- 13) 久馬一剛, "水田土壌", *最新土壌学*, 朝倉書店, p.157-178 (1994)。
- 14) 久馬一剛, "土壌の生物性", *最新土壌学*, 朝倉書店, p.63 (1994)。

