

長野県柳沢遺跡における青銅器の埋蔵環境と青銅器由来成分の挙動

三ツ井 誠一郎¹⁾・村上 隆²⁾・上田 典男³⁾・平林 彰⁴⁾・廣田 和穂⁴⁾

●キーワード：青銅製遺物(bronze artifact), 銅鐸(bronze bell), 銅戈(bronze halberd), 埋蔵環境(burial environment), 腐食 (corrosion)

1. はじめに

金属材料の腐食は、材料と環境との化学的相互作用により進行する現象であり、材料の特性と環境条件に支配されている。考古学的調査により、様々な遺存状態の鉄製や銅製の遺物が出土しているが、これも材料の特性と環境条件の結果である(図1)。一般に、鉄製遺物は表面が厚い腐食生成物、すなわち「錆」に覆われており、原形を留めていないことも多いが、青銅製遺物は一部腐食生成物に被覆されるものの原形のまま出土する傾向がある。このような遺存状態の違いの要因としては、遺物そのものの材料の特性のほか、それぞれの遺物が埋蔵されていた環境の条件が関係しているものと考えられる。

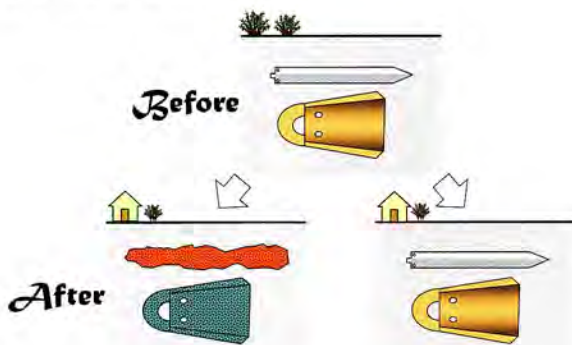


図1 材料特性と埋蔵環境条件による遺存状態の違い
Fig. 1 Difference of preservation state of metal artifacts depending on material and environmental conditions

長野県中野市の柳沢遺跡は、高社山の麓、千曲川と夜間瀬川の合流点に位置する。千曲川の堤防工事に伴う発掘調査で、最初の銅戈が発見されて以来、発掘土砂の篩分け作業を含むその後の調査によって最終的に合計銅鐸5個、銅戈8本の存在を確認するに至った(長野県埋蔵文化財センター：2012)(図2)。



図2 青銅器出土状況(埋納坑北側より撮影)
Fig. 2 Appearance of the bronze artifacts at the time of excavation

これらの青銅器は、青銅器一般にみられる緑青からなる腐食生成物に覆われておらず、外観を見る限りは比較的良好な遺存状態であった。このような遺存状態となった要因としては、埋蔵環境における酸素の影響の程度や材料の特性などが考えられる。出土当時、埋納坑周辺の土壌中には赤銅鉱(cuprite: Cu_2O)とみら

- 1) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 〒319-1112 茨城県那珂郡東海村村松 4-33
- 2) 京都美術工芸大学 〒605-0991 京都市東山区川端七条上ル
- 3) 長野県教育委員会 〒380-8570 長野県長野市大字南長野字幅下 692-2
- 4) 長野県埋蔵文化財センター 〒388-8007 長野市篠ノ井布施高田 963-4

れる赤色の粒子が観察されていることから、比較的酸素の影響を受けにくい環境であった可能性がある。そこで本研究では、青銅器の遺存状態と埋蔵環境の関係を検討する際の基礎データとするため、青銅器埋納坑を中心に埋蔵環境条件の調査を行った。また、青銅器の腐食挙動の概略を把握するため、埋納坑周辺の土壤に含まれる青銅器由来の各種成分の分析を行った。

なお、本報告は、日本文化財科学会第26回及び第29回大会における村上ら(2009)、三ツ井ら(2012)の報告を論文としてまとめたものである。

2. 経緯

青銅器の遺存状態と埋蔵環境の関係を検討することは重要であるが、このような調査を実現することは容易ではない。今後の類似の研究を実施する際の参考とするため、以下に経緯を示す。

柳沢遺跡の発掘を担当する長野県埋蔵文化財センターは、2007年10月17日に最初の銅戈を発見した直後の11月1日には各分野の専門家からなる遺跡調査指導委員会(以下、委員会)を立ち上げ、様々な視点から学術研究を行う調査研究の体制を整えた。本報告の著者の一人である村上は、歴史材料科学・保存科学を専門とする委員として選任され、青銅器の保存処理、埋蔵環境、材質分析の調査指導を担当した。

柳沢遺跡は、考古学的な関心はもとより、青銅器の遺存状況が非常に良好であることなどから、土壤中での金属製品の長期腐食評価の観点からも大いに注目された。先に述べたように、考古遺物の遺存状態は、遺物の材質にもよるが、埋蔵環境にも大きく影響を受ける。しかし、埋蔵環境を原位置で定量的に把握した事例は極めて少なく、また柳沢遺跡における青銅器の遺存状態の詳細を知るためにも、青銅器が長期間埋蔵されてきた土壤の調査が急務であった。このような状況を踏まえ、委員の一人であった村上が、委員会の承認のもと、高レベル放射性廃棄物の地層処分の研究開発の一環として土壤中の金属材料の長期腐食挙動を研究している日本原子力研究開発機構と共同で調査を実施することとなった。

3. 分析試料

分析試料は、柳沢遺跡の青銅器埋納坑及び埋納坑周辺から採取した土壤試料及び埋納坑近傍の露頭面から採取した湧水である。土壤試料は図3のメッシュ交点に白丸を付した箇所から採取したものと及び表1に示すものである。表1に示した土壤の採取位置は図4及び図5、湧水の採取位置は図5に示す。

4. 調査方法

4.1 埋蔵環境条件

埋蔵環境条件の調査手法については、出土状況及び青銅器の遺存状態が柳沢遺跡と類似している大阪府堺市下田遺跡の手法(村上ら:1996、三ツ井ら:1996)を採用した。前項に示した試料を対象に、埋蔵環境条件として、埋納坑周辺から採取した土壤の乾燥密度、粒度組成、鉱物組成、化学組成を分析するとともに、湧水の水質分析を行った。また、埋蔵環境の酸化還元条件の指標として、青銅器に接触していた土壤を対象に、腐食生成物の分析を行った。それぞれの方法を以下に示す。

(1) 乾燥密度

不かく乱土壤を成型後、寸法を計測し、110℃に設定した恒温槽にて24時間及び48時間乾燥後、乾燥重量を測定した。乾燥重量を寸法から計算した体積で除し、乾燥密度を算出した。試料として、埋納坑内の土壤試料No.206及びNo.210(両試料とも1号銅鐸の接触土壤)、埋納坑から夜間瀬川方向に約2m離れた位置(埋納孔掘削層)で採取した土壤試料No.B30(図5参照)を用いた。

(2) 粒度組成

粒径組成は、JIS A1204「土の粒度試験」に準拠して分析した。試料は、土壤試料No.B30、埋納坑の上位層から採取した土壤試料No.M7、埋納坑内の土壤試料No.196(1号銅鐸下の土壤)を用いた。

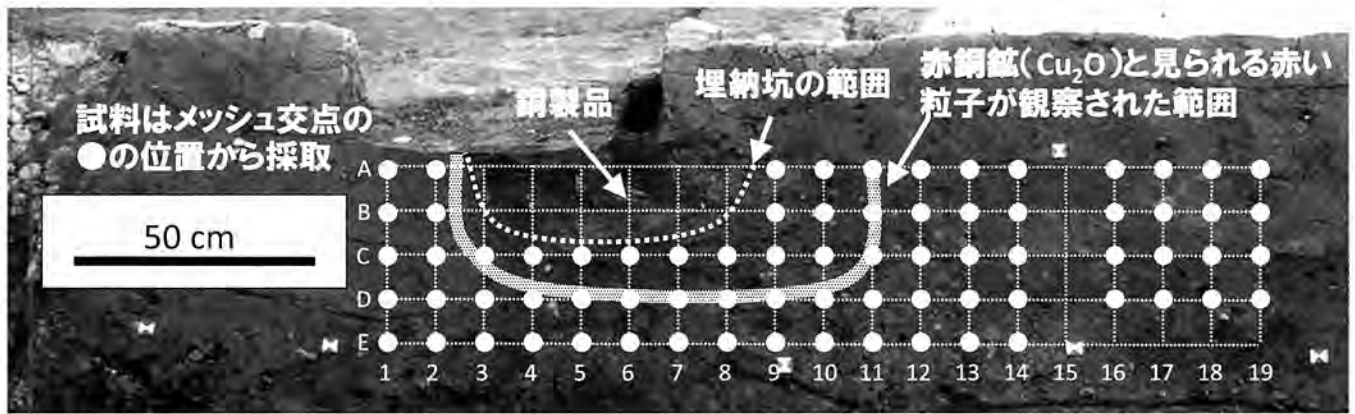


図3 埋納坑を含む露頭断面における土壌試料採取位置（露頭断面は概ね東西方向であり、手前が北である。）

Fig. 3 Soil sampling points for the analyses of chemical components derived from the bronze artifacts

表1 土壌試料と分析項目

Table 1 List of soil samples for analyses

No.	埋蔵環境条件					土壌中の青銅器由来成分			備考(採取位置等)
	乾燥密度	粒度組成	化学組成	鉛物組成	腐食生成物	EPMA分析	化学分析	層間陽イオン分析	
B30	●	●	●	●			●		埋納坑掘削層(下流), 図5参照
G9							●		埋納坑上位層(下流), 図4参照
M7		●	●	●			●		埋納坑上位層(上流), 図4参照
168						●		●	1号銅戈の接触土壌, 図4参照
196		●	●	●			●	●	1号銅鐸下の土壌, 図4参照
206	●						●		1号銅鐸の接触土壌, 図4参照
210	●								1号銅鐸の接触土壌, 図4参照
228					●				1号銅鐸の接触土壌, 図4参照
367					●				5号銅戈の接触土壌, 図4参照
4B区							●		埋納坑掘削層, 図5参照

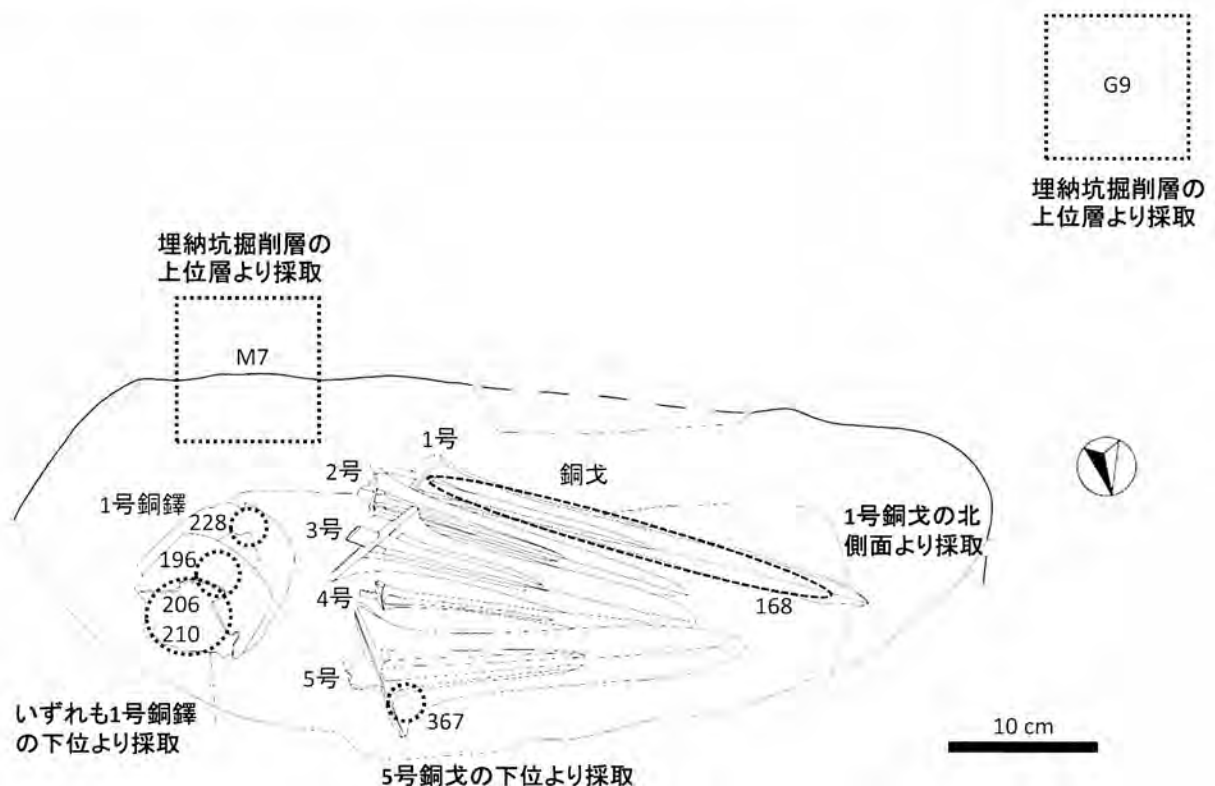


図4 埋納坑内及び埋納坑近傍における土壌試料採取位置（土壌試料採取位置は、発掘調査報告書（長野県埋蔵文化財センター：2012）及び中野市立博物館所蔵の試料リストを参照した。）

Fig. 4 Soil sampling points inside and near the burial pit

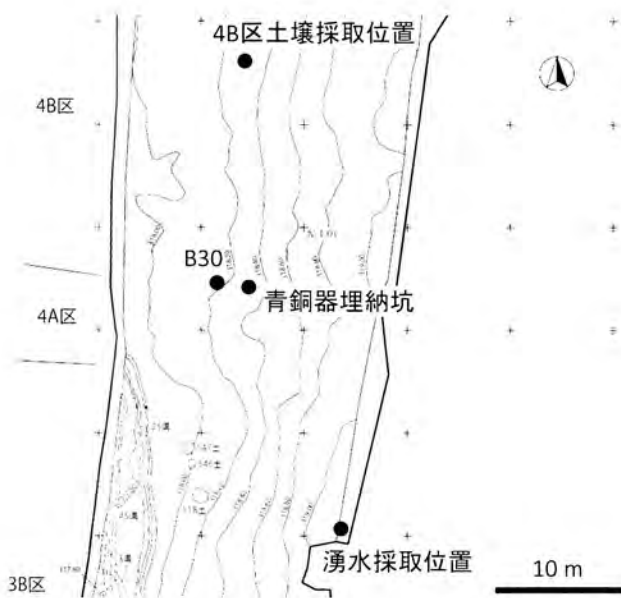


図5 埋納坑周辺における土壌試料及び湧水採取位置
Fig.5 Sampling points of soil samples and seepage groundwater sample surrounding the burial pit

(3) 鉍物組成

鉍物組成は、無定方位試料及び定方位試料（無処理、エチレングリコール処理、ヒドラジン処理の3通り）を作成し、エックス線回折分析法（装置：リガク社製 MultiFlex）により分析した。試料は、土壌試料 No.B30, No.M7, No.196 を用いた。

(4) 化学組成

化学組成は、土壌試料からガラスビードを作製し、蛍光X線（装置：リガク社製 RIX1000）により分析した。なお、標準試料には（国研）産業技術総合研究所の地球化学標準試料（JR-1, JR-3, JA-3, JF-1, JG-1a, JLK-1, Jsy-1, JSd-1, JSd-2, JSd-3, JB-2, JSL-1）を用いた。また、硫黄については燃焼赤外線吸収法、炭酸については直接法（JGS0231-2000）と乾式燃焼法（土壌環境分析法）を用いた。試料は、土壌試料 No.B30, No.M7, No.196 を用いた。

(5) 湧水水質

湧水箇所におけるポータブル pH 計及び ORP 計を用いた水温、pH、酸化還元電位の測定を行うとともに、採取した湧水（孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のシリンジフィルターによりろ過）の化学分析（JIS K 0102「工場排水試験法」、JIS K 0101「工場用水試験法」に準拠）を行った。陽

イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) の測定には原子吸光光度法、陰イオン (Cl^- , SO_4^{2-}) の測定にはイオンクロマトグラフ法を用いた。重炭酸イオン (HCO_3^-) の測定は赤外線分析法、シリカ (SiO_2) の測定はモリブデン青吸光光度法を用いた。

(6) 腐食生成物

青銅器に接触していた土壌を対象に、エックス線回折分析法（装置：リガク社製 RINT2100）により腐食生成物の分析を試みた。試料の酸化を防ぐため、分析試料の調製を窒素雰囲気下の雰囲気制御グローブボックス内（酸素濃度 1 ppm 以下）で行うとともに、エックス線回折分析の際は雰囲気制御セルに試料を封入した（図6）。



図6 窒素雰囲気における腐食生成物の試料調製方法
Fig. 6 Sample preparation for X-ray diffraction analysis of copper corrosion products under a protective nitrogen atmosphere

試料は、埋納坑内の土壌試料 No.228 (1号銅鐸の接触土壌) 及び No.367 (5号銅戈の接触土壌) を用いた。なお、これらの土壌試料は、不かく乱で採取した後、酸化を防止するため、脱酸素剤を入れた密閉容器 (酸素濃度 0.1% 以下) に封入・保管されていたものである。

4.2 土壌中の青銅器由来成分の分布

土壌中の青銅器由来成分の分布を把握するため、青銅器接触部の土壌の EPMA 分析を行うとともに、埋納坑周辺土壌の化学分析を行った。また、一部の銅イオンが粘土鉱物に取り込まれている可能性があるため、粘土鉱物の層間陽イオンの分析についても実施した。以下にそれぞれの方法を示す。

(1) EPMA 分析

青銅器に接触していた土壌について、EPMA (日本電子製: JEOL - JXA8800RL) による面分析 (定性) 及び点分析 (定量) を実施した。測定対象元素は Cu, Sn, Pb, Bi, Ag, As の 6 元素である。試料は、埋納坑内の土壌試料 No. 168 (1号銅戈の接触土壌) を用いた。分析に際しては、土壌塊片を樹脂固化した後、接触面に垂直方向の断面を切り出し、ダイヤモンドペーストによる断面の鏡面研磨、炭素蒸着を行って分析試料とした。

(2) 埋納坑周辺土壌の化学分析

図 3 に示す埋納坑を含む露頭断面から採取した土壌を硝酸 - 塩酸 - 過塩素酸分解法により分解した後、Cu, Pb, Ag, As を原子吸光度計、Sn, B を誘導結合プラズマ質量分析装置により分析した。試料は図 3 のメッシュ交点上白丸部から採取した土壌のほか、埋納坑内の土壌試料 No.196 及び No.206、埋納坑の上位層から採取した土壌試料 No.M7 及び No.G9、埋納坑掘削層から採取した土壌試料 No.B30、埋納坑から十分離れた北側 17 m の位置で採取した土壌試料 No.4B 区を用いた。

(3) 粘土鉱物の層間陽イオン分析

埋納坑内の土壌試料 No.196 について、メチレンブ

ルー吸着量、陽イオン交換容量及び交換性陽イオン組成を分析した。メチレンブルー吸着量は、日本ベントナイト工業会標準試験法のメチレンブルー吸着量試験 (JBAS-107-91) の PP 法 (ピロリン酸ナトリウム法) に準拠し、陽イオン交換容量及び交換性陽イオンは、セミマイクロショールンベルガー法に従って試験を実施した。

5. 調査結果

5.1 埋蔵環境

それぞれの項目の調査結果を以下に示す。

(1) 乾燥密度

埋納坑内の土壌試料 No.206 及び No.210 の乾燥密度は、それぞれ 1.35 g/cm^3 及び 1.41 g/cm^3 であり、埋納坑掘削層の土壌試料 No.B30 の乾燥密度 1.66 g/cm^3 に比べてやや小さい傾向が認められた。埋納坑は人為的に地層を掘削して青銅器を埋設したものであること、青銅器を祭器として用いていた可能性があり埋設後に埋納坑を踏み固めたとは考えにくいこと、等を考慮すると、周辺の地層に較べて乾燥密度が小さいことは説明できる。

(2) 粒度組成

粒度組成の分析結果を図 7 に示す。埋納坑内の土壌 (No.196) 及び上位層から採取した土壌 (No.M7) は粘土質ローム (CL)、埋納坑掘削層から採取した土壌 (No.B30) は軽埴土 (LiC) にそれぞれ分類される。埋納坑内の土壌と掘削層から採取した土壌の粒度組成の差異は、後者の採取位置が埋納坑から 2 m 以上離れていることが原因である可能性があり、埋納坑内の土壌が埋納坑掘削時に発生した土壌と異なることを意味するものではないと考えられる。

(3) 鉱物組成

鉱物組成の分析結果を表 2 に示す。鉱物組成には特段の差異は認められない。微量ではあるが、いずれの試料も、周辺に存在する陽イオンを吸着する特性を有する粘土鉱物であるスメクタイトを含有している。

(4) 化学組成

化学組成の分析結果を表3に示す。鉱物組成と同様に化学組成についても特段の差異は認められない。表に示していない硫黄及び炭酸の含有量は、それぞれ0.05～0.07 wt%、0.73～1.13 wt%であった。地下水に含まれる硫化物イオン (H_2S , HS^- , S^{2-}) の濃度が高くなると銅が激しく腐食することが知られているが(杉本:2013)、柳沢遺跡から採取した土壌試料の硫黄含有量は淡水成堆積物で従来報告されているものと同程度であり(狛:1992)、地下水中の硫化物イオン濃度はさほど高くはなかったものと推定され、腐食への影響はほとんどないと考えられる。

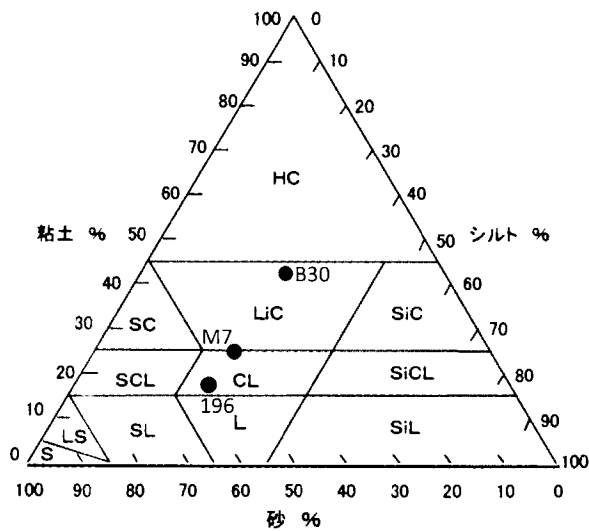


図7 土壌試料の粒度組成
Fig. 7 Grain size distribution of the soil samples

表3 土壌試料の化学組成
Table 3 Chemical composition of the soil samples

No.	SiO ₂ (wt%)	TiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	MnO (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Na ₂ O (wt%)	K ₂ O (wt%)	P ₂ O ₅ (wt%)	lg.Loss (wt%)	Total (wt%)
B30	53.46	0.62	15.90	10.21	0.41	1.34	2.09	1.24	1.32	0.33	13.08	100.00
M7	58.45	0.69	16.82	7.10	0.13	1.49	1.82	1.52	1.76	0.37	9.85	100.00
196	52.06	0.61	15.01	11.57	0.21	1.25	1.87	1.30	1.25	0.26	14.61	100.00

表2 土壌試料の鉱物組成
Table 2 Mineral composition of the soil samples

	Qtz	Crs	Trd	Pl	Sme	Chl	Mca	Kln/Sme
B30	○	○	○	○	±	±	±	±
M7	◎	○	○	○	±	±	±	±
196	○	○	○	△	±	±	±	±

注1) 量比判定基準
◎:多量, ○:中量, △:少量, ±:微量 ±:ごく微量

注2) 鉱物略号
Qtz:石英(quartz), Crs:クリストバライト(cristobalite), Trd:トリディマイト(tridymite), Pl:斜長石(plagioclase), Sme:スメクタイト(smectite), Chl:緑泥石(chlorite), Mca:雲母鉱物(mica), Kln/Sme:カオリン-スメクタイト混合層鉱物(kaolinite-smectite mixed-layer clay)

(5) 湧水水質

埋納坑のある地層からの湧水が確認できなかったため、柳沢遺跡内の東側境界露頭面(図5参照)で確認できた湧水を調査の対象とした。湧水が認められた地層は夜間瀬川方向に傾斜しており、高社山起源の火山噴出物と見られる角礫を含むが、風化が進んで粘土化し、草刈鎌で容易に削れる状態であった。湧水量が少なかったため、pHメーター及びORPメーターによる測定は、電極よりやや大きめの孔を地層に開け、電極を突き刺して行った。併せてアンプル式の溶存酸素濃度キットを用いて溶存酸素濃度の測定を試みたが、測定時に土壌粒子を巻き込んでしまって色調を確認することが困難であったため、濃度を求めることができなかった。

湧水の測定結果は、温度が $9.0 \sim 9.5^\circ\text{C}$ 、pHが6.6、酸化還元電位が 0.2 V vs. SHE （実測値 -30mV vs. Ag/AgCl ）であった。図8はCu、Sn、Pbの電位-pH図に上記のpHと酸化還元電位をプロットしたものであり、この図から湧水の水質は Cu^{2+} と赤銅鉱（cuprite: Cu_2O ）の安定領域境界付近であることが分かる（計算には地球化学モデリングソフト the Geochemist's Workbench version 8.0.10 (Bethke: 1996) を使用し、熱力学データはSn及びPbについてはJAEA TDB(日本原子力研究開発機構: 2014)、Cuについては赤銅鉱の熱力学データが含まれる thermo.dat (GWBに標準装備) を使用した。)

測定時に湧水に混入した酸素の影響を考慮すると実際の酸化還元電位はさらに低い値であった可能性があるが、土壤中に赤銅鉱の粒子が観察されていたことから、酸化還元電位は低くても赤銅鉱の安定領域に留まるものと考えられる。また、Snについては錫石（cassiterite: SnO_2 ）が安定な領域、Pbについては白鉛鉱（cerussite: PbCO_3 ）が安定な領域である。

表4は湧水の化学成分分析結果であるが、この湧水は陽イオン過多でチャージバランスが取れていない。この湧水の Ca^{2+} 濃度は遺跡近隣で採取された湧水水質の報告値（長野県薬剤師会: 2010）と較べて数倍程度高く、遺跡近隣の湧水のMg/Caモル比が $0.3 \sim 0.5$ であるのに対してこの湧水のMg/Caモル比は 0.02 であり、異常値である可能性がある。この点がチャージバランスが合わない原因と考える。チャージバランスが取れるよう、陽イオン当量数と陰イオン当量数の差から Ca^{2+} 濃度を補正すると約 8 mg/L となり、硬度24の軟水に分類される。マトソン比 ($[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$) が1未満の軟水と接触する条件では銅表面にII型の孔食が発生する可能性があると考えられているが（腐食防食協会: 1993）、この湧水のマトソン比は1を超えていることから、青銅器表面に孔食が発生する可能性は小さいと考える。

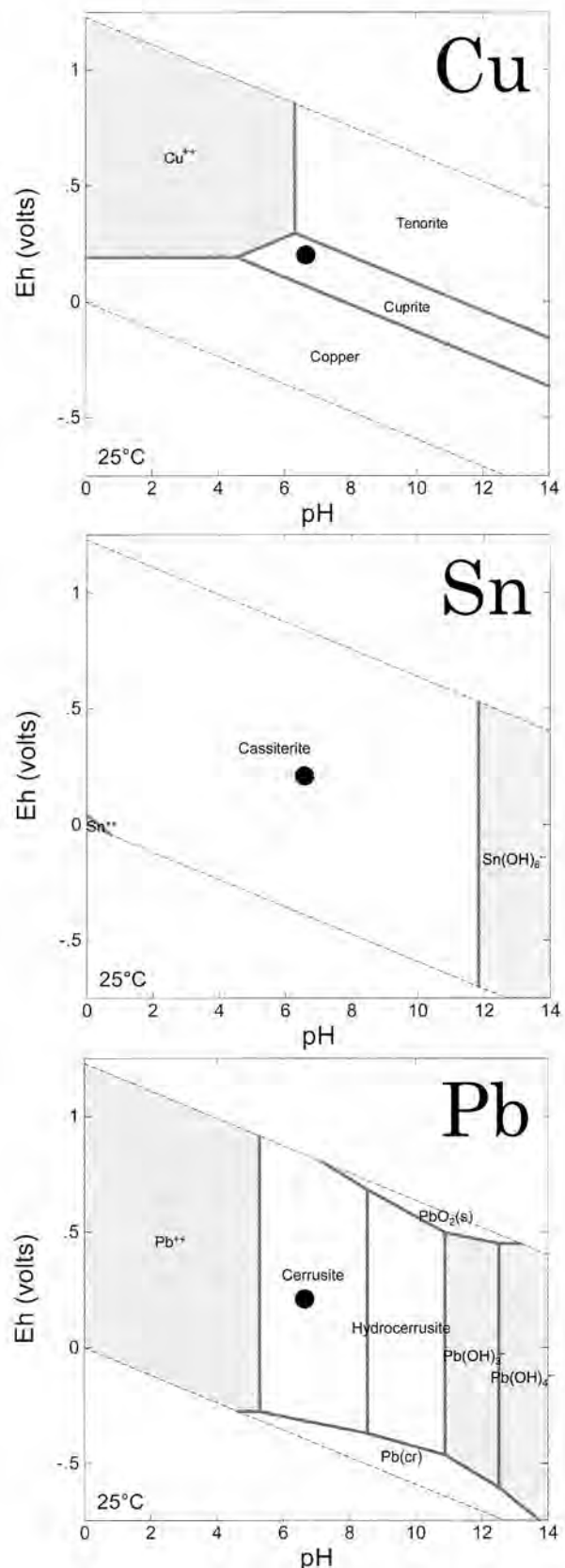


図8 Cu、Sn、Pbの電位-pH図
 (HCO_3^- の活量 $10^{-3.2}$ 、各金属イオンの活量は 10^{-5})
 Fig. 8 Eh-pH diagrams for Cu, Sn and Pb

表4 湧水化学成分分析結果

Table 4 Chemical composition of seepage groundwater taken from Yanagisawa archaeological site

項目	単位	濃度	単位	濃度
Na ⁺	mg/L	8.1	meq/L	0.35
K ⁺	mg/L	6.32	meq/L	0.16
Mg ²⁺	mg/L	1.03	meq/L	0.08
Ca ²⁺	mg/L	78.5	meq/L	3.92
Cl ⁻	mg/L	9.13	meq/L	0.26
SO ₄ ²⁻	mg/L	4.13	meq/L	0.09
HCO ₃ ⁻	mg/L	40	meq/L	0.66
SiO ₂	mg/L	27.2	meq/L	

(6) 腐食生成物

青銅器との接触面を目視したところ、No.367（5号銅戈の接触土壌）については赤色の粒子が観察された（図6）。図9にはNo.228（1号銅鐸の接触土壌）及び367のX線回折分析結果を示す。いずれの土壌試料とも赤銅鉱（cuprite）に帰属するピークが検出されていることから、接触面の赤色の粒子は赤銅鉱である可能性が高い。この結果は、図8に示したCuの安定固相として赤銅鉱が推定されている点と整合的である。同様に、図8ではPbの安定固相として白鉛鉱（cerussite）が推定されているが、No.367の2θ = 25°付近のピークは白鉛鉱の最強線の位置と一致する。また、微弱ではあるが、錫石（cassiterite）と推定できるピークも認められる（2θ = 26.5°付近は石英（quartz）と錫石の最強線が重なる位置であり、図9においては石英の寄与が大きいと考える。）。この点についても、図8でSnの安定固相として錫石が推定されている点と整合的である。

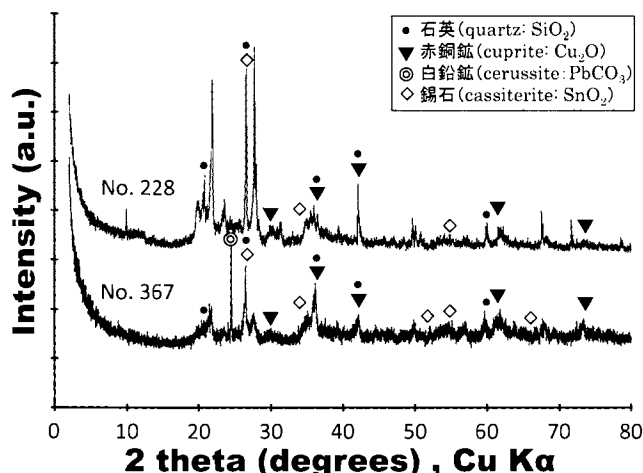


図9 青銅器との接触面のX線回折分析結果
Fig. 9 XRD patterns of the soil samples contacted with the bronze artifacts

5.2 土壌中の青銅器由来成分の分布

以下に青銅器接触部の土壌のEPMA分析、埋納坑周辺土壌の化学分析の結果を示す。

(1) 青銅器接触部の土壌のEPMA分析結果

図10にEPMAの土壌試料No.168の分析結果を示す。Cu及びPbについては、接触面付近で強度の高い領域が認められる。Snについては接触面極近傍でわずかに強度が高い領域がある。Bi, Ag, Asについては、接触面での強度の上昇は観察されない。

(2) 埋納坑周辺土壌の化学分析結果

図11に埋納坑周辺土壌中の青銅器主成分（Cu, Sn, Pb）の分布状況、表5には埋納坑上位層、埋納坑内、埋納坑掘削層のうち埋納坑から離れた箇所から採取した土壌試料の分析結果を示す。図11から、Cu及びPbが埋納坑から夜間瀬川方向に向かって少なくとも2m程度の範囲まで分布することが分かる。恐らく高社山から夜間瀬川方向への地下水の流れに沿って埋納坑から広がったものと考えられる。なお、図では示していないが、同様な分析により、この図に直交する面ではCu及びPbの広がりが約30cmの範囲であることを確認している。Snについては、埋納坑の外

側ではほぼバックグラウンドと同程度の濃度である。Sn/Cu比で比較すると、青銅器組成（長野県埋蔵文化財センター：2012）では0.025～0.209であるのに対し、埋納坑内では0.0014～0.0054、埋納坑外では0.00004～0.00051となっており、Cuに較べてSnが青銅器近傍に留まる傾向があることが分かる。一方、CuとPbの濃度分布は類似しているが、後述するように厳密には一致していない。

(3) 粘土鉱物の層間陽イオン分析

表6に埋納坑上位層及び埋納坑内から採取した土壌試料の層間陽イオン等の分析結果を示す。埋納坑内の銅鐸下位から採取された土壌（No.196）については、粘土鉱物の層間陽イオンとしてCuが9.2 cmolc/kg検出されている。これは5846 mg/乾土kgに相当し、表5に示したNo.196のCu濃度の50%程度である。埋納坑周辺では出土当時赤銅鉱（cuprite: Cu_2O ）とみられる赤い粒子が確認されているが、青銅器の腐食に伴って溶出した銅イオンの半分程度は、陽イオンを吸着する特性を有する粘土鉱物であるスメクタイトの層間陽イオンとして土壌中に固定化されたものと考えられる。

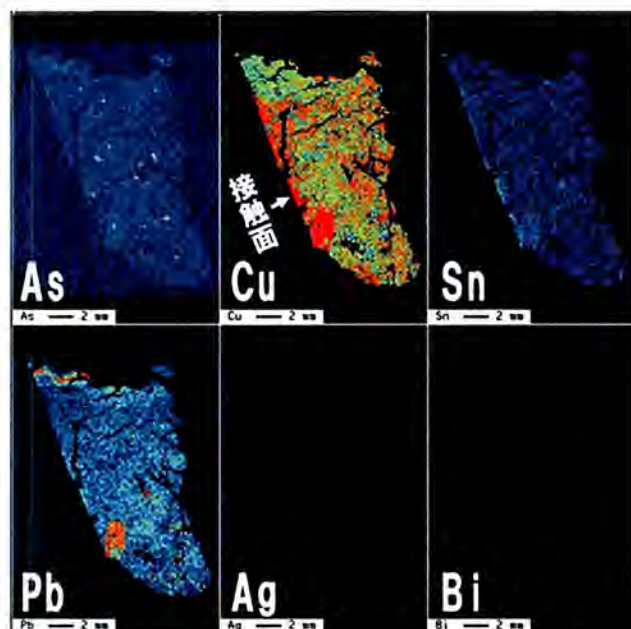


図10 青銅器と接触していた土壌のEPMA分析結果
（寒色系領域は濃度が低く、暖色系領域は濃度が高い。）
Fig. 10 EPMA mapping of a polished section of the soil sample adjacent to the bronze artifact

6. 考察

6.1 埋蔵環境

埋納坑内及び近傍の土壌は、通気性、透水性が低い性質を持つ粘土質ロームであることから、青銅器は埋納坑内で大気の影響を受けにくい条件で長期間閉じ込められていたと言える。湧水の水質は軟水であり、埋蔵環境の温度条件においては孔食が発生する条件には該当しない。

エックス線回折分析により青銅器と土壌の接触面で赤銅鉱が検出されているが、出土当時埋納坑周辺で観察された赤色の粒子についても赤銅鉱である可能性が高い。埋納坑近傍で採取された湧水の電位-pH図において赤銅鉱が安定であるという結果とも整合している。

以上から、青銅器は赤銅鉱が安定に存在しうる、比較的大気の影響を受けにくい条件で埋蔵されていたものと考えられることができる。

6.2 土壌中の青銅器由来成分の濃度分布の違いの要因

図11に示したように、土壌中ではCu、Pbが少なくとも2 m程度まで移動している一方、Snについては青銅器近傍に留まるという傾向が認められた。この傾向は1994年に銅鐸が出土した大阪府堺市の下田遺跡の調査（三ツ井ほか：1996、村上ほか：1996）でも確認されている。このような青銅器由来成分の濃度分布の違いの要因について考察したい。

図12はCu、Sn、Pbの溶解度とpHの関係を示したものである。図中の黒い破線は柳沢遺跡で測定した湧水のpHを示している。この破線と固相の安定領域が接する位置には黒丸を付しており、Cu、Sn及びPbはそれぞれ濃度 10^7 mol/L、 10^9 mol/L、 10^6 mol/L程度で赤銅鉱、錫石、白鉛鉱が析出することが分かる。このように、Snについてはより低い濃度で錫石が析出することから、CuやPbのように地下水に溶け込んで土壌を移動せず、青銅器の表面や近傍に留まった可能性がある。

CuとPbの濃度分布について、図11では類似して

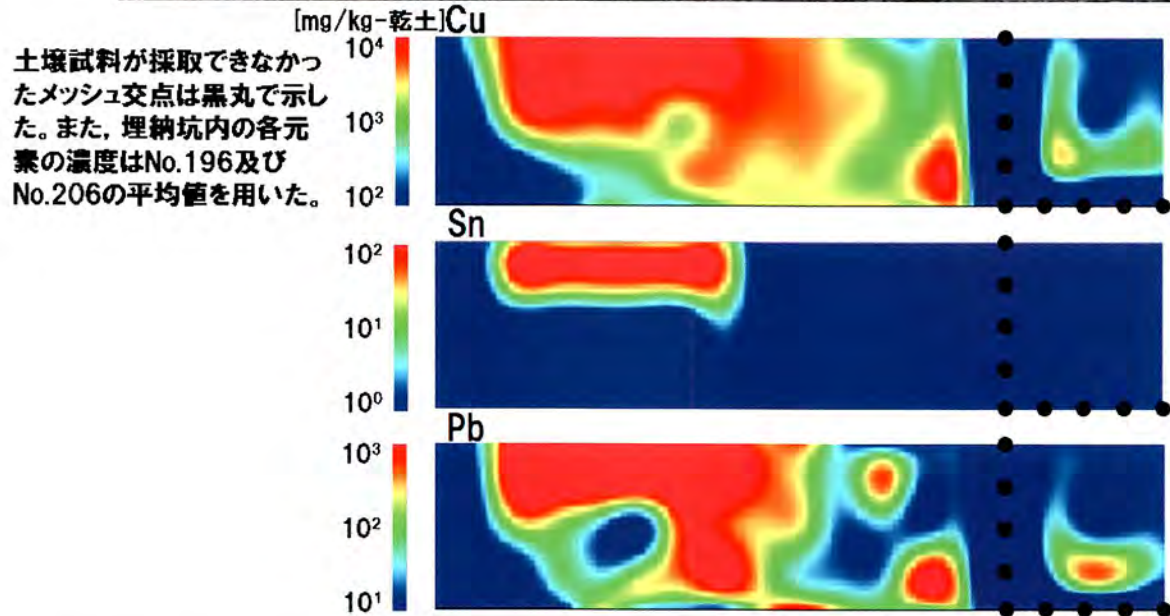
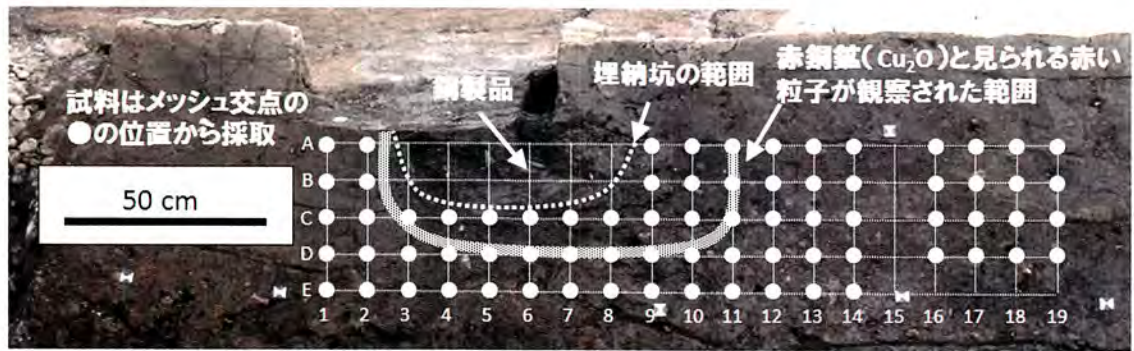


図11 埋納坑周辺土壌中のCu, Sn, Pbの濃度分布

Fig. 11 Concentration distribution of Cu, Sn and Pb in the soil surrounding the pit of the bronze artifacts

表5 埋納坑上位層, 埋納坑内, 埋納坑掘削層(埋納坑から離れた箇所)から採取した土壌の分析結果

Table 5 Concentration of Cu, Sn, Pb, Bi, Ag and As in the soil samples

No.	Cu mg/乾土kg	Sn mg/乾土kg	Pb mg/乾土kg	Bi mg/乾土kg	Ag mg/乾土kg	As mg/乾土kg
G-9	62.4	0.2	12.9	0.3	0.2	6.2
M7	115	0.3	20.7	0.2	<0.1	11.1
196	11,400	61.8	3,280	1.1	2.0	43.5
206	11,600	16.2	3,980	0.9	2.2	56.6
B30	55.4	0.4	5.5	0.2	0.1>	18.1
4B区	49.2	6.8	12.0	0.3	0.3	36.1

表6 粘土鉱物の層間陽イオン分析等の結果

Table 6 Analytical results of cation exchange capacity and leaching cations of the soil samples

No.	メチレンブルー 吸着量(P) (mmol/100g)	陽イオン交換容量 CEC (cmolc/kg)	交換性陽イオン				
			Ca (cmolc/kg)	Mg (cmolc/kg)	K (cmolc/kg)	Na (cmolc/kg)	Cu (cmolc/kg)
M7	18	35.0	21.3	4.0	2.0	0.3	n.d.
196	20	37.7	20.9	3.6	2.6	0.4	9.2

備考) n.d.: 検出限界以下

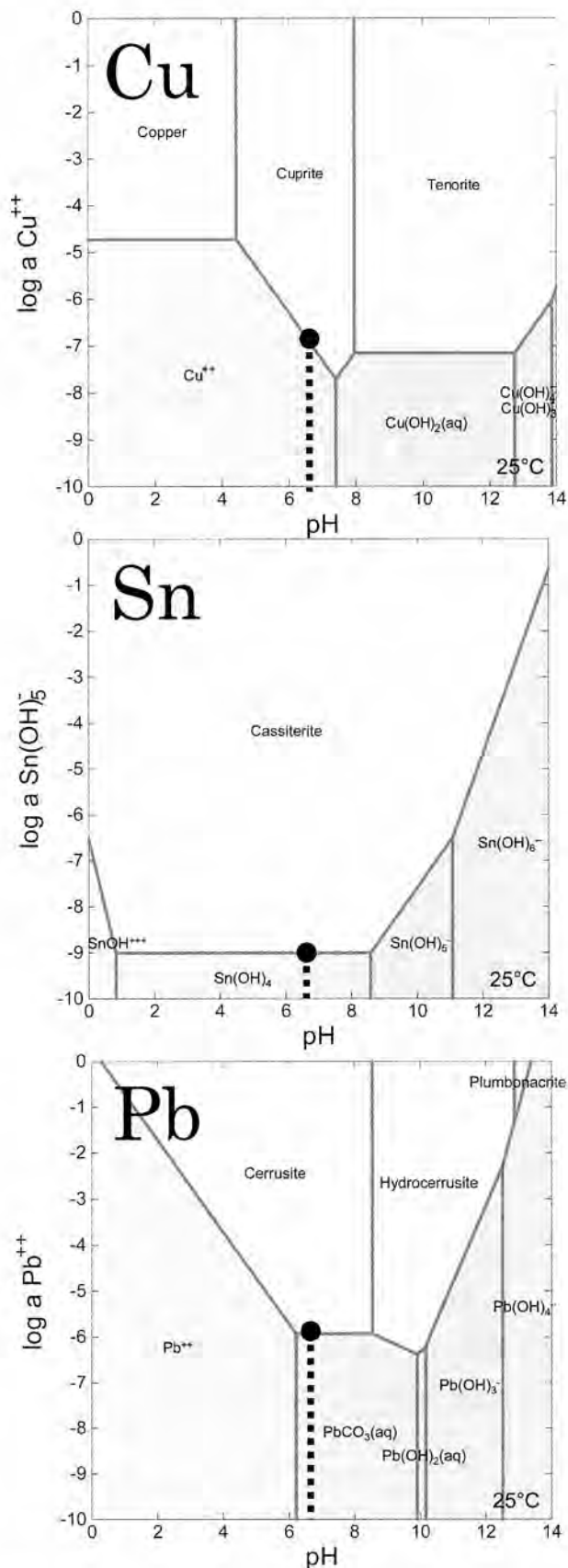


図12 Cu, Sn, Pbの溶解度とpHの関係
Fig. 12 pH stability diagrams for Cu, Sn and Pb

いるが、図13に示すように埋納坑外から採取した土壌のPb/Cu比は一定ではなく、青銅器のPb/Cu比を下回る場合や青銅器のPb/Cu比の数倍となる場合があり、CuとPbの濃度分布の傾向は厳密には一致していない。また、CuとPbの濃度は埋納坑からの距離に応じて連続的に減少するといった単純な傾向を示さず、スポット状に濃度が高い場所が存在している。これは、間隙水組成の局所的な変化などが赤銅鉱や白鉛鉱それぞれの析出に影響したことを示唆する。

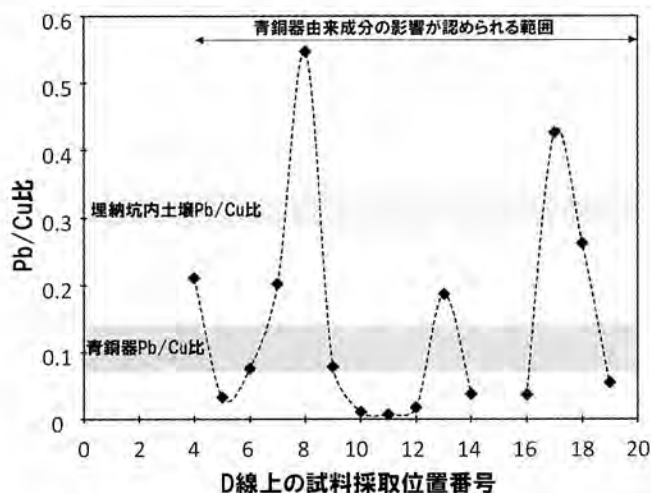


図13 D線上から採取した土壌試料のPb/Cu比
Fig. 13 Pb/Cu ratio of soil samples obtained from the sampling points on the row D

6.3 青銅器の組成と遺存状態の関係

図14は柳沢遺跡から出土した銅鐸及び銅戈と埋納坑内の土壌のCu, Sn, Pb組成比を比較したものである。長野県埋蔵文化財センター(2012)は、柳沢遺跡から出土した青銅器はSnの少ないグループ(3~5号銅鐸, 1号銅戈)と多いグループ(1~2号銅鐸, 2~8号銅戈)に大別できると報告しており、この図からも読み取ることができる。埋納坑内の土壌については青銅器と較べてSnの比が低下し、反対にPbの比は上昇している。6.2で述べたように、Snは錫石、Pbは白鉛鉱を安定固相として形成しやすい元素であり、それぞれの固相の溶解度の相対的な違いが青銅器からの溶出のしやすさに関係していることを示唆する。Snが埋蔵環境中で安定固相の錫石として青銅器表面

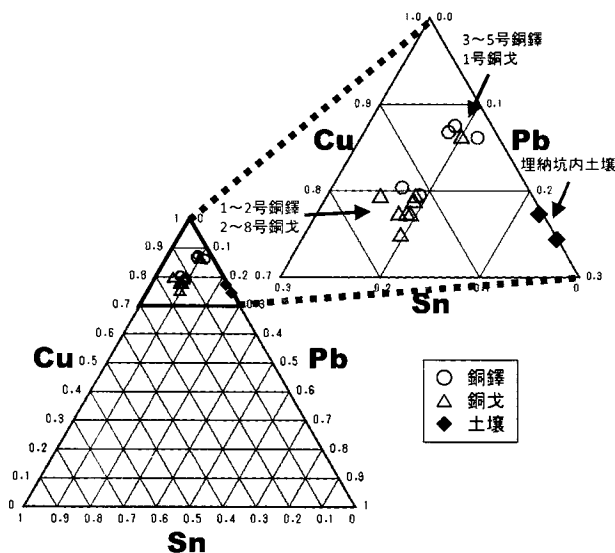


図 14 青銅器と埋納坑内土壌の Cu, Sn, Pb 組成比
 Fig. 14 Compositional diagram for the bronze artifacts excavated from Yanagisawa archaeological site and the soil samples taken from the pit

とその極近傍に留まる傾向を持つとすると、出土した青銅器表面に対してこれまで行ってきた分析結果（村上：2001, 2003, 2010）と良い整合性を示すことになる。実際に、古代青銅器表面の腐食層は、厚いもので 400 μ m に及ぶ。そして、その腐食層内では主成分としてもと濃度が高かった Cu が極端に少なくなり、副成分の Sn の濃度と逆転現象を起こすとともに、酸素濃度が大きく増加し、酸化が進んでいることが確認されている（村上：2010）。また、このような表面状態にある青銅器の表面状態はたいへん良好で、制作当初の状態を遺存しているものが多いことも確認されている（村上：2010, 2011, Wang *et al.* : 1995, Wang : 2005, Williams *et al.* : 1988）。この調査結果は、このような現象がどういうメカニズムによって生じているかを探る上で、たいへん有効な知見であり、これまで、青銅器そのものの分析のみから考察されてきた現象を、埋蔵環境と合わせて考える契機となるものと考えられる。

柳沢遺跡から出土した青銅器の遺存状態の違いも、この現象で理解できるのではないだろうか。長野県埋蔵文化財センターの調査結果では、錫の少ないグループはやや劣化が進んでいる傾向が認められていることから（長野県埋蔵文化財センター：2012）、青銅器の Sn の含有量と遺存状態に何らかの関連性を示唆する。Sn

を多く含んでいる 2～8 号銅戈では、表面に形成した錫石が保護膜として作用し、表面状態は良好なまま制作当初の状態を遺存している可能性が高い。腐食挙動は埋蔵環境条件にも大きく左右されるため、いつもこのような推測が成立するとは限らないが、柳沢遺跡においては概ねこのメカニズムで説明できるであろう。

また、Sn が青銅器表面に残存する場合、腐食層と地金部の組成の比較により青銅器のおよその腐食量を試算でき、土壌中に埋蔵されていた青銅器の腐食の程度を定量的に評価する新たな手法となりうる可能性がある。

7. まとめ

長野県中野市の柳沢遺跡から出土した弥生時代の銅鐸及び銅戈の埋蔵環境を調査した結果、赤銅鉱が安定に存在しうる、比較的酸素の影響を受けにくい条件であったことが確認できた。また、土壌中の青銅器由来成分の分布を調査した結果、Cu 及び Pb は、埋納坑から少なくとも 2m 程度離れた場所まで移動しているのに対し、Sn は青銅器近傍に残存する傾向があることが確認できた。この挙動の違いは、埋蔵環境における各元素の析出物の溶解度の差が関係していると考えられる。また、Sn の挙動は青銅器の遺存状態に影響している可能性がある。

土壌中での各成分の濃度分布の違いや青銅器の組成と遺存状態の関係には、腐食に伴う青銅器表面からのイオンの放出挙動、析出物の溶解度や析出速度、間隙水の流速や組成の局所的変化なども影響していると考えられる。遺跡での調査のみからこれらの詳細な議論に必要なデータを全て取得することは困難であり、青銅器組成の試験片を用いた模擬実験等が今後求められる。

謝辞

本研究を実施するにあたり、長野県教育委員会及び長野県埋蔵文化財センターのご理解、ご協力を頂いた。また、調査の進め方等については、柳沢遺跡調査指導委員会で審議頂き、各種ご助言、ご指導を頂いた。ここに記して感謝の意を表す。

引用文献

- 粕武 1992「堆積岩の化学組成による堆積環境の研究 - 特に硫黄含有量による識別」地質調査所月報 43, pp.473-548
- 杉本克久 2013「オーバーパック材料としての炭素鋼, チタン, 銅の地層処分模擬環境中における腐食特性研究の現状」材料と環境 62, pp.208-217
- 腐食防食協会編 1993『材料環境学入門』丸善 284p
- 長野県埋蔵文化財センター 2012 発掘調査報告書 100『中野市柳沢遺跡』429p
- 長野県薬剤師会 2010「信州の水 50 選」<http://www.naganokenyaku.or.jp/modules/meisui_top/>
- 日本原子力研究開発機構 2014“JAEA 熱力学データベース”<<http://migrationdb.jaea.go.jp/>>
- 三ツ井誠一郎・久保田満・村上隆 1996「下田遺跡から出土した銅鐸の埋蔵環境」, (財)大阪府文化財調査研究センター調査報告書第 18 集『下田遺跡』pp.371-381
- 三ツ井誠一郎・村上隆・廣田和穂・上田典男 2012「銅鐸と銅戈が出土した長野県柳沢遺跡の埋蔵環境 (続報)」日本文化財科学会第 29 回大会発表要旨集, pp.294-295
- 村上隆 2001「青銅器の科学的研究における課題と展望」考古学ジャーナル 470 ニューサイエンス社 pp.2-4
- 村上隆 2003「科学の眼」でモノを見るために —材料分析を中心に—『日本の美術 4 No.443 金工技術』至文堂, 98p
- 村上隆 2010「三角縁神獸鏡の材料科学的研究—静岡市午王堂山 3 号墳出土鏡を巡って—」『学叢』32 京都国立博物館 pp.29-35
- 村上隆 2011「三角縁神獸鏡の組成と金属組織—椿井大塚山古墳出土の三角縁神獸鏡を中心に—」『学叢』33 京都国立博物館 pp.41-47
- 村上隆・三ツ井誠一郎・仁木昭夫・西村歩, 藤田憲司 1996「堺市下田遺跡から出土した銅鐸の材質と埋蔵環境」日本文化財科学会第 13 回大会発表要旨集, pp.148-149
- 村上隆・三ツ井誠一郎・平林彰・上田典男 2009「銅鐸と銅戈が出土した長野県柳沢遺跡の埋蔵環境」日本文化財科学会第 26 回大会発表要旨集, pp.108-109
- Bethke, C.M. 1996 “Geochemical Reaction Modeling” Oxford University Press, New York, NY, USA, 397p
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J. 1999 “User's guide to phreeqc (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations” Water-Resources Investigations Report, United States Geological Survey, Denver, CO 312p
- Wang, C., Lu, B., Zuo, J., Zhang, S. Tan, S., Suzuki, M. and Chase, W. T. 1995 “Structural and Elemental Analysis on the Nanocrystalline SnO₂ in the Surface of Ancient Chinese Black Mirrors” Nano Structured Materials 5, pp.489-496
- Wang, C. 2005 “X-ray Archaeology in China” Uda, M., Demortier, G. and Nakai, I. (eds.) “X-rays for Archaeology” Springer, pp.275-290
- Williams, W., Sarin, P., Wang, C. and Wisseman, S. 1988 “Interpretation of Black Surface of Ancient Chinese Bronze Mirrors” Abstract of a poster presented at the 31st International Symposium on Archaeometry, Budapest, 27 April - 1 May 1998 p.157

(2018 年 1 月 17 日受付, 2018 年 7 月 11 日受理)

Burial environment of bronze artifacts and behavior of bronze metal components at Yanagisawa archaeological site in Nagano Prefecture

Seiichiro Mitsui¹⁾, Ryu Murakami²⁾, Norio Ueda³⁾, Akira Hirabayashi⁴⁾ and Kazuho Hirota⁴⁾

¹⁾ Japan Atomic Energy Agency, 4-33 Tokai, Ibaraki 319-1194

²⁾ Kyoto Arts And Crafts University, Shichijo-agaru, Higashiyama-ku, Kyoto 605-5991

³⁾ Nagano Prefectural Board of Education, 692-2 Aza Habashita, Oaza Minami-Nagano, Nagano City, Nagano 380-8570

⁴⁾ Archaeological Research Center of Nagano Prefecture, 963-4 Fusetakada, Sasanoi, Nagano City, Nagano 388-8007

Well-preserved bronze artifacts comprising five bells and eight halberds from the Yayoi Period were excavated at the Yanagisawa archaeological site in Nakano City, Nagano Prefecture in 2007. Comprehensive analysis of soil and groundwater samples at the site was carried out and geochemical calculations were made to better understand the local conditions that led to the artifacts being so well preserved. Analysis of the soil surface adjacent to the bronze artifacts identified cuprite (Cu_2O) as the main corrosion product. Migration behavior of the bronze metal components, copper, tin, and lead, both inside and outside of the burial pit, was also investigated. Copper and lead had migrated 2 m from the burial pit, whereas tin was confined to the immediate vicinity of the bronze artifacts. The difference in migration behavior of these elements can be explained in terms of the chemical stability of the solid phases. The main factor contributing to the well-preserved state of the bronze artifacts was the tin content, which is thought to have formed a protective layer of cassiterite (SnO_2) on the outer surface of the bronze artifacts.