

前近代の鉄滓の化学組成に関する一考察

川野 邊 渉・高塚 秀 治

金属生産関連の遺跡から得られる遺物は、鉾滓、炉壁、炉材、原料鉾石などであり、これらの試料は、その遺跡の操業状態を示す貴重なものである。最近の生産遺跡に対する関心の高まりからこれらの試料の化学分析や結晶分析が試みられることも多い。しかし、その結果からどのようなことがいえるかという考察は、まだ少ないようである。すでに、桂敬¹⁾は鉄滓の自然科学的な分析から砂鉄を原料とした製鉄の原理を明らかにし、高塚秀治²⁾は、鉄滓の化学組成と、鉾物組成から精錬滓と鍛冶滓とを区別する試みを行うなど、いくつかの例で生産遺跡から得られる遺物の自然科学的手法による解析が有効であることが示された。

本論では、多くの自然科学的分析手段のうちで、蛍光X線分析装置を用いて得られる化学組成にどのような情報が含まれるかについて考察したい。すでに、鉄滓の化学組成に関しては、桂、高塚、大澤³⁾などの多くの報告があるが、本論で用いた分析データは別に記した方法により高塚が分析を行い、川野邊がその解析を行った。一部の地域でのデータを補うために、同様の分析手法を用いている桂の既発表のデータを用いた。従来、化学組成は、重量パーセントで示されているが、化学反応の中での当量や鉾物中での原子の比率を考える上でより適切であるので、本論では、モルパーセントを用いた。元素比についても、酸化物換算の比率を示してある。例を示すと、Al/Si の値は、 Al_2O_3 のモルパーセントを SiO_2 のモルパーセントで割った値である。

金属関連遺跡の実態を考えるには、鉾滓や炉壁の化学組成のみならず、結晶組成や考古学的、歴史的情報を総合的に考え合わせなければならないのは当然のことであるが、本論では、化学組成の問題のみに絞って考察を行った。

1. 鉄滓と他の鉾滓

金属生産に関連したと思われる遺跡から得られた遺物のうち、鉄滓と混同される可能性の高いものは、銅生産に関するものであろう。銅は鉄と並んで重要な金属で自然銅の利用を除けば製錬工程が必要であり、生産量も多く鉾石の産地も広く分布しているからである。生産した金属の違いによる鉾滓への影響は当然考えられるが、葉賀七三男⁴⁾によれば、銅滓には銅分がパーセントのオーダーで含まれ、外観も塩基性炭酸銅の緑色を呈するとのことで区別は容易のようである。しかし、大澤⁵⁾によれば、製銅滓でありながら化学組成的には銅分が極めて低くかえって鉄分の方が高く他の成分も鍛冶滓のものと類似し、外観もわずかに塩基性炭酸銅の緑色が見られる点などからの判断しか出ないとい

うものも存在するとのことである。注意を要すると思われる。このような場合には、考古学的な観察による情報によって、鍛冶遺構なのかあるいは製銅遺構なのかを判断しなければならないと考えられる。実際には、製銅遺跡の炉や付属施設の構造が明確にされていない現状では、明らかな鍛冶工房跡以外の遺構については、銅生産の可能性をも考慮すべきであろう。

2. 製鉄過程における変化

製鉄の過程は、大きく分ければ、鉱石から鉄を取り出す製錬と出来た鉄を加工する鍛冶とになるが、その中間に位置するような様々な段階も考えられるようである。これらを化学組成のみから判断するのはかなり困難だが、典型的な鍛冶滓では、鉄の含有量が75～80%以上、Si, Al, Mg, Caなどは製錬滓に比べて少ない。鉱物としてフェイアライト ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) やウルボスピネル ($2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) は少なく、マグネタイト (Fe_3O_4) 等を含み、さらに、ゲーサイト ($\text{FeO}(\text{OH})$) などの水酸化化合物が検出されることも多い。この様な水酸化化合物は、鉄滓が生成したのちに風化を受けて生成したものと考えられる。また、炉壁の融解したものは珪素やアルミニウムが多く、鉄分は数%から10数%程度で砂や粘土に含まれる程度である。これは、ガラス化していない炉壁あるいは、炉材と思われる粘

表1 ハケ峠遺跡の砂, 粘土, 鉄滓の化学組成と元素比

Table 1. Chemical Compositions and Elemental Ratios in slags, sands and clays excavated in Yatsugamine remain.

試料	SiO_2	CaO	Fe2O3	Mg/Al	Al/Si	Mg/Si	Ca/Si
砂	74.26	3.76	2.08	0.45	0.17	0.08	0.05
粘土	76.50	1.51	1.44	0.12	0.22	0.03	0.02
炉壁	72.33	2.40	2.92	0.25	0.23	0.06	0.03
炉壁	71.84	1.60	2.40	0.15	0.27	0.04	0.02
砂鉄	2.79	0.29	76.33	0.15	0.29	2.65	0.10
鉄滓	54.81	3.70	15.10	0.61	0.25	0.16	0.07
〃	68.95	3.28	3.33	0.33	0.25	0.08	0.05
〃	63.24	3.64	5.75	0.40	0.29	0.12	0.06
〃	51.09	2.32	25.44	0.77	0.15	0.12	0.05
〃	32.79	5.71	31.53	1.11	0.28	0.31	0.24
〃	39.68	7.35	19.04	0.91	0.31	0.28	0.19
〃	32.77	5.43	31.10	1.30	0.26	0.33	0.16
〃	28.69	6.04	37.57	1.66	0.20	0.34	0.21
〃	23.46	6.48	40.09	1.77	0.27	0.47	0.28
〃	23.85	3.99	47.23	1.46	0.22	0.32	0.17

土や砂の分析値と比較することにより判断することができる。特に、Al/Si 値や Mg/Al 値などがよい目安となる。表 1, 2 に群馬県の八峰遺跡⁹⁾と月山遺跡の例⁹⁾をあげておく。表 1 から珪素、アルミニウム、カルシウム等の値が、砂、粘土、炉壁の三者がともに類似していることがわかる。

表 2 月山遺跡の砂、粘土、鉄滓の化学組成と元素比
Table 2. Chemical Compositions and Elementd Rotios in slags, sands and
clays excavated in Tsukiyama remain.

試 料	SiO ₂	CaO	Fe2O3	Mg/Al	Al/Si	Mg/Si	Ca/Si
砂	64.6	2.59	6.37	1.49	0.15	0.23	0.04
砂	63.5	5.62	5.73	1.37	0.16	0.22	0.09
粘 土	65.7	0.75	2.53	0.07	0.43	0.03	0.01
粘 土	69.3	1.47	3.36	0.08	0.33	0.03	0.02
鉄 滓	62.6	0.38	8.26	0.34	0.32	0.11	0.01
〃	58.9	3.40	8.81	0.41	0.32	0.13	0.06
〃	61.1	2.20	7.75	0.35	0.32	0.11	0.04
〃	59.8	2.01	10.59	0.42	0.29	20.1	0.03
〃	43.7	4.45	22.78	0.82	0.27	0.22	0.10
〃	44.1	4.42	23.56	0.69	0.28	0.19	0.10
〃	47.4	10.2	05.26	1.33	0.24	0.33	0.22
〃	28.8	6.45	35.56	2.00	0.21	0.42	0.23
〃	23.7	5.36	40.99	1.69	0.26	0.44	0.24
〃	29.1	3.46	36.66	1.14	0.29	0.33	0.12

3. 製 鉄 原 料

様々の鉄滓の中から砂鉄を原料とした製錬滓は、一般には砂鉄からのチタン分が多量に含まれることから比較的容易に区別することができる。しかし、中には、チタン分の著しく低いマグネタイトを主成分とする砂鉄も存在するので、遺構あるいは、遺構付近の砂鉄の分析値を参考にして決定しなければならない。鉄鉱石を原料とする製錬滓では、原料鉄石を入手し、その特徴から判断しなければならない。この場合、広島県金クロ谷遺跡⁷⁾のようにマンガンが多量に含まれる鉄石が存在するなど強い特徴がなければ、化学組成のみからの判断は困難で、結晶鉄物組成も調べて総合的に判断する必要がある。

原料の一つとして、石灰岩や貝殻などのカルシウムを多量に含んだ物を加えるという技法も伝えられているが、本論で用いた試料の中にも滋賀県源内峠⁸⁾の 38.98, 43.79%, 岡山県弥上古墳⁹⁾の 16.54 %など高い値がみられる。群馬県においても月山遺跡で10%以上のものなどがみられる。しかし、表

表3 群馬県内の砂と粘土の化学組成

Table 3. Chemical Compositions of sands and clays sampled in Gumma Prefecture.

試料	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Mg/Al	Al/Si	Mg/Si	Ca/Si
砂							
管の沢	85.34	1.28	2.81	0.41	0.07	0.03	0.02
金山	91.50	0.17	0.45	0.15	0.06	0.01	0.00
鹿の川	86.99	0.45	1.70	0.33	0.08	0.03	0.01
白井城跡	78.33	3.05	2.73	0.54	0.12	0.06	0.04
笠井	62.60	7.79	4.37	1.30	0.17	0.22	0.12
吾妻川	70.23	5.99	3.22	0.64	0.17	0.11	0.09
粘土							
管の沢	72.80	0.53	3.51	0.13	0.25	0.03	0.01
金山	70.74	0.26	1.42	0.20	0.27	0.05	0.00
鹿の川	69.41	0.69	4.45	0.15	0.28	0.04	0.01
白井城跡	69.99	1.37	4.48	0.17	0.27	0.05	0.02
笠井	73.04	1.94	2.17	0.10	0.26	0.03	0.03

3に示した群馬県内の砂や粘土のなかにもカルシウム分が6～8%の高い値を示す砂がみられ、必ずしも意識的にカルシウム分が投入されたとは言いきれない。岡山県や広島県にも石灰岩地帯の存在することを考えると、自然にカルシウム分が混入したことも考慮されるべきであろう。この点に関しては、鉄生成反応におけるカルシウムの挙動について、炉内でのカルシウムの濃縮の過程を検討しなければならない。

4. 年代および地域による変化

製鉄技術に限らず、すべての技術は、その成立した時代と地域により各々の特徴を備えているものであるが、製鉄技術も行われた時代と地域、技術者集団の違いにより様々に変化することは予想される。その変化が、鉄滓の化学組成の上になんらかの形で反映していないかどうかについて検討してみた。よく知られているように前近代の製鉄による鉄滓は極めて不均質なものである。このような試料から原料や技法の特質を抽出するには、その特質を際立たせるための処理が必要である。鉄滓に含まれる多くの元素が主としてなにより由来するものであるかを充分検討しなければならない。技法や地域の特徴が出るものとしては、炉材の成分あるいは、媒融剤やなんらかの第三成分の使用、原料と媒融剤の比率、等が考えられる。鉄滓中の成分をみると、原料を砂鉄とした場合には、鉄とチタンが砂鉄に由来する成分である。当然砂鉄に混在する風化した母岩の影響も考えられなければならない。原料を鉱石とした場合には、広島県金クロ谷遺跡のようにマンガンを多量に含む原鉱石を用いる場合

を除いては、炉材に比べ、特徴的な元素の混入は少ないようである。この他の元素つまり、珪素、アルミニウム、マグネシウム、アルカリ金属などは、炉材である砂と粘土とから混入してきていると考えてよいであろう。砂は長石（一般には、曹長石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、灰長石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、正長石 KAlSi_3O_8 を主要な端成分とする固溶体鉱物）と石英（ SiO_2 ）の、粘土は含水珪酸アルミニウムが主成分でこれに鉄とマグネシウムが加わる。そこで、砂からは Si, Al, K, Na, Ca が、粘土からは Si, Al とが主に供給されると考えられる。これらの原材料は、高温下で化学反応を受けているので、本来の鉱物組成や、化学組成を保ったまま鉄滓に移行することは期待できない。しかし、桂⁹⁾がすでに明らかにしているように、製鉄反応に直接関係する鉄とチタンを除いた成分に関しては、製品鉄に合金成分や介在物として混入する部分を考慮しなければ、原材料の元素間の比率を比較的残して、鉄滓に移行すると考えても大きく誤ることはないと思われる。つまり製鉄反応は、雑多な原料の混合物から鉄を抽出する反応とみることができ、鉱物としての形は変化しても、鉄と炭素以外の元素はすべて鉄滓に濃縮されてくるわけである。

以上の点から考えると鉄生成反応そのものの評価には、砂鉄を原料とした場合にはチタンと鉄が、情報を与えてくれるように思える。鉄鉱石を原料とした場合には、遺跡により鉄となんらかの成分を用いることとなる。先にあげた広島県金クロ谷遺跡では、マンガンがこの成分に当たり、原料問題についての情報を得ることができた。技法に関しては、より多くの要素が関連するため一概には言えないが、例えば、炉体の強度や軟化点などの炉材の性質を左右する砂と粘土との混合比などは、アルカリ金属やアルカリ土類と、珪素、アルミニウムなどの元素比の検討から情報が得られそうである。

この観点から、いくつかの元素間で比を取ってみると、次のようなことがあきらかとなった。

まず、原料が砂鉄であるか否か、その鉄の収率はどうかなどの指標となる Ti/Fe 値は、表4に示したように0.08～3.92の広い範囲に分布し、時代による差異は認められない。これは、鉄生成反応の進行にともない原料からのチタン抽出率が次々と変化することを反映していると考えられる。つまり、Ti/Fe 値に対しては時代や技法による影響よりも、製錬過程のどの段階で排出されたかによる影響の方が大きいということがわかる。しかし、滋賀県の各遺跡や広島県の金クロ谷遺跡のように原料として鉄鉱石を用いている遺跡は、Ti/Fe 値が砂鉄を原料とした遺跡に比べて著しく小さいことより明らかに区別できる。

中国地方のいくつかの鉄滓については、その年代が下るにつれて Al/Si 値、K/Si 値、Ca/Si 値が一定の範囲に集束する傾向がみられる（図1-3）。これは経験を積み重ねることにより、炉材の粘土と砂の混合比がこの地方の技法に関して理想的なものに近づいていったことを反映しているのではないだろうか。実際に、近世のたたら製鉄を復元した菅谷たたら¹⁰⁾の鉄滓の Al/Si 値は、よく似たものとなっている。

前近代製鉄に用いられた原料は何れも地域的差異の大きな物であるが、そのうち鉄生成反応に直接関与する Fe, Ti を除く成分には、技法と共に、地域の特徴を鉄滓中に残している可能性が考えられ

表4 鉄滓中の Ti/Fe 値の分布

Table 4. Ti/Fe ratio of slags

試 料	Ti/Fe 値の分布範囲	Ti/Fe 値の平均値(試料数)
広島県		
金クロ谷遺跡	0.0083~0.838	0.093 (17)
石 神 遺 跡	0.3811~3.9171	1.395 (6)
矢 栗 遺 跡	0.5813, 0.6269	0.605 (2)
保 光 た た ら	0.3633~0.5481	0.447 (5)
滋賀県		
北 牧 野 遺 跡	0.0087~0.0165	0.014 (5)
古 橋 遺 跡	0.0093~0.0055	0.018 (10)
野路小野山遺跡	0.0158~0.0353	0.024 (5)
源 内 峠 遺 跡	0.0031~0.0078	0.005 (5)
群馬県		
八 峰 遺 跡	0.1652~0.5825	0.273 (23)
月 山 遺 跡	0.1509~1.5802	0.418 (13)
岡山県		
稼 山 古 墳 群	0.0163~1.5593	0.622 (9)

注：Ti/Fe 値は一遺跡からの複数の試料を得て分析したものです。稼山古墳群の試料は各古墳にないし二個供献された少数の試料によるものです。

る。様々な元素間でその比率と地域との相関を求めたが、例にあげたように K/Al 値と Al/Si 値は、ある程度地域的な特徴がみられた。

K/Al 値： 図4では、K/Al 値をグラフの傾きで示しているが、群馬県月山遺跡は $0.04 < K/Al < 0.09$ 、滋賀県北牧野遺跡⁸⁾ は $0.27 < K/Al < 0.35$ 、などの値をとり、この他滋賀県古橋遺跡、¹¹⁾ 広島県石神遺跡、¹²⁾ 金クロ谷遺跡などいくつかの遺跡においては、かなり小さい範囲にこの値がおさまることがわかる。群馬県八峰遺跡では、近傍の月山遺跡と同じ $0.14 \sim 0.18$ の値と $0.12 \sim 0.21$ の二つの範囲を取る群に分かれる。岡山県内の古墳供献鉄滓は、 $0.2 \sim 0.4$ の範囲にすべておさまる。

Al/Si 値： 図5、6には、珪素とアルミニウムとの相関を示したが、広島、滋賀の両県においては、各遺跡から出土した鉄滓は、固有の Si/Al を持つようである。岡山県内の古墳供献鉄滓については図7に示したが、稼山古墳群¹³⁾ のものを含めてやや広い分布を示している。これは、広島県の金クロ谷製鉄遺跡にもみられるように、古い時代の操業の不安定性を示しているものかも知れない。

以上のことから、これらの遺跡の鉄滓を K/Al 値と Al/Si 値などにより区別できそうである。これは、表3に群馬県南部の砂や粘土の化学組成と元素比を示したが、かなり狭い範囲でも砂や粘土の

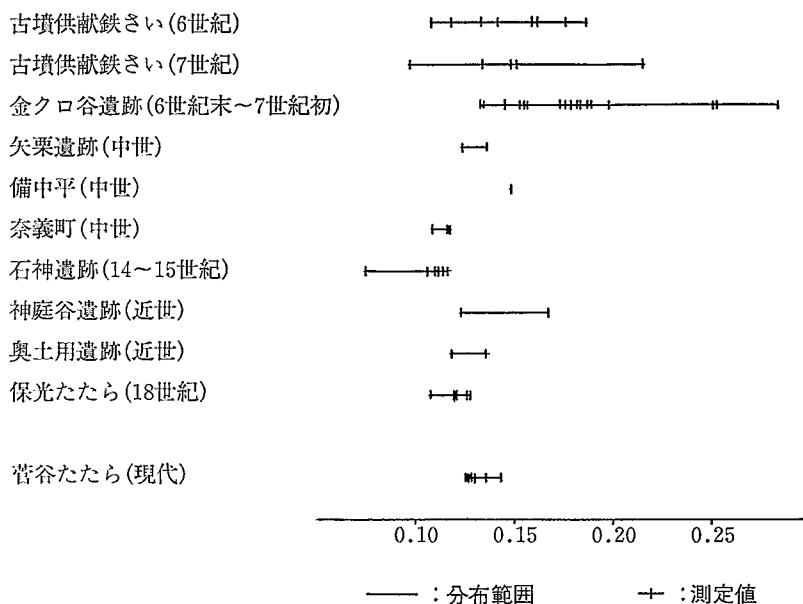


図1 岡山，広島両県における Al/Si 値の時代による変化

Fig. 1. Al/Si ratio in slags excavated in Okayama and Hiroshima Prefectures

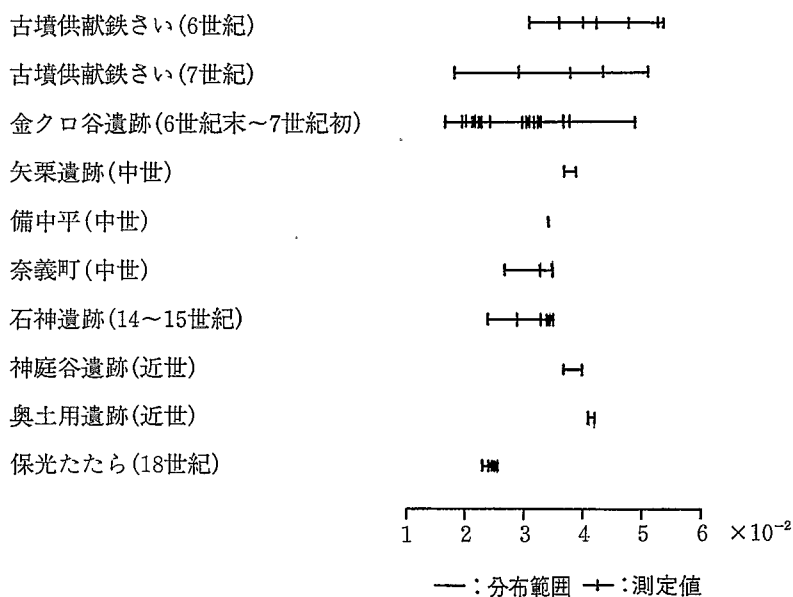


図2 岡山，広島両県における K/Si 値の時代による変化

Fig. 2. K/Si ratio in slags excavated in Okayama and Hiroshima Prefectures

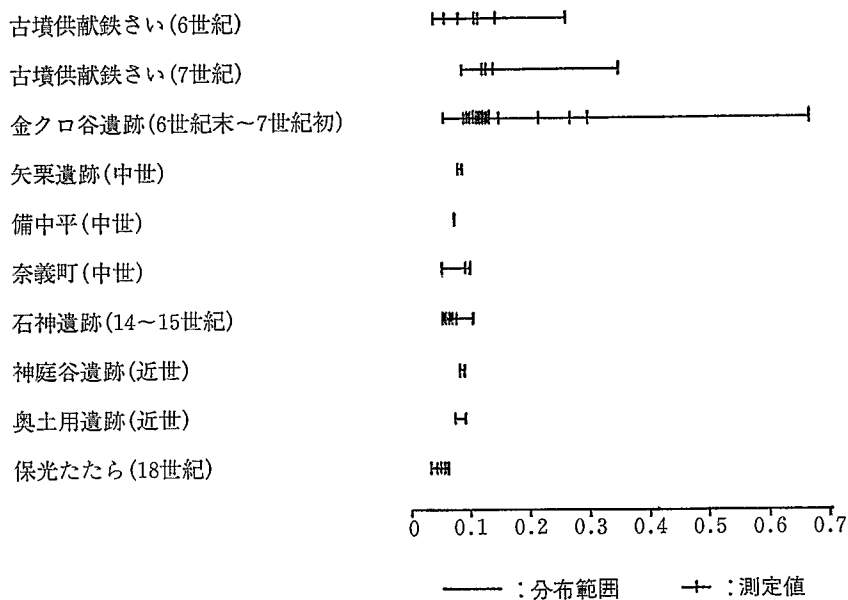


図3 岡山、広島両県における Ca/Si 値の時代による変化

Fig. 3. Ca/Si ratio in slags excavated in Okayama and Hiroshima Prefectures

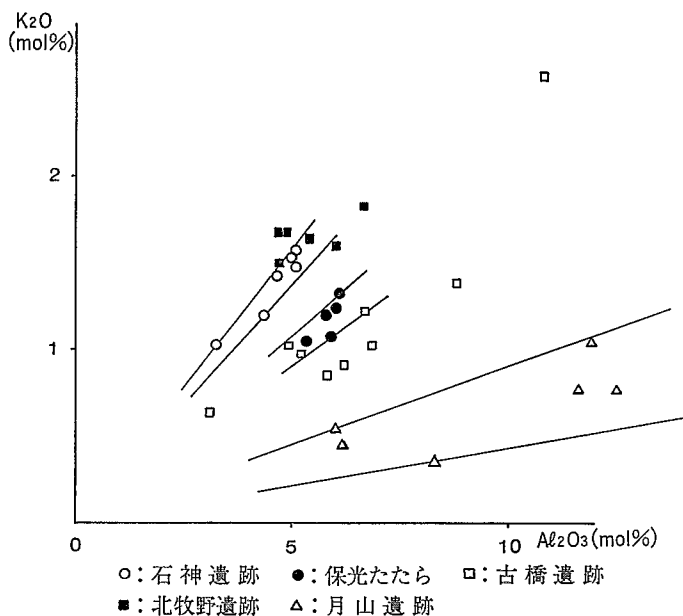


図4 カリウムとアルミニウムとの相関

Fig. 4. The Correlation between Aluminum and Potassium contained in slags

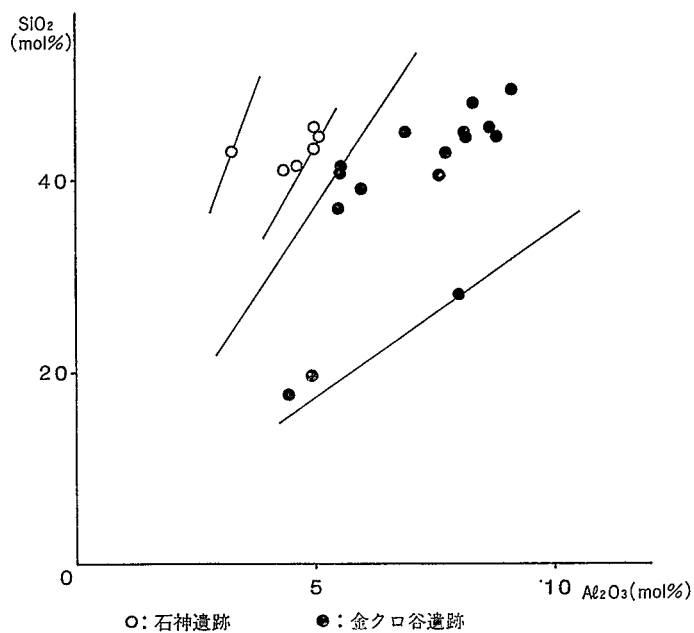


図5 珪素とアルミニウムとの相関（広島県）

Fig. 5. The Correlation between Silicon and Aluminium contained in slags (Hiroshima Pref.)

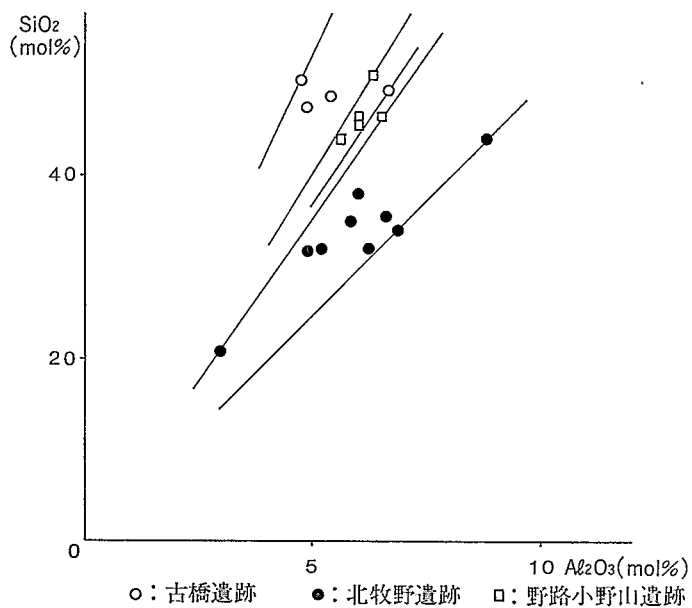


図6 珪素とアルミニウムとの相関（滋賀県）

Fig. 6. The Correlation between Silicon and Aluminium contained in slags (Siga Pref.)

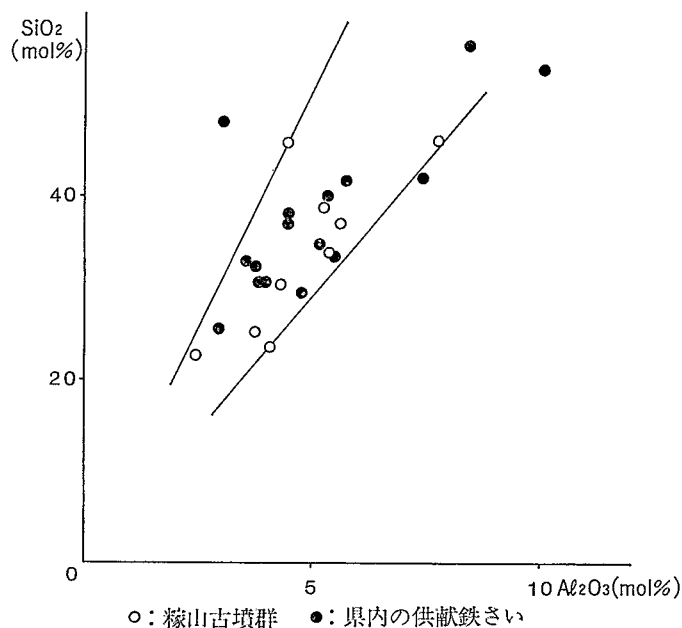


図7 珪素とアルミニウムとの相関（岡山県）

Fig. 7. The Correlation between Silicon and Aluminium contained in slags (Okayama Pref.)

化学組成がかなり変化することから、原料砂鉄に含まれる不純物と炉材の化学組成に地域の違いが大きく影響していることがわかる。この違いは主に砂の中の長石の種類と砂鉄の母岩の種類によるものようであるが、現在検討中である。このことから地域ごとの砂や粘土に関する化学組成などの情報を整理することで、古墳供献鉄滓のように生産地から移動してしまった鉄滓の生産地の推定が可能かも知れない。

5. 結 論

現在のところ製鉄関連の遺跡に関して、もっとも情報が多いと考えられる鉄滓の化学組成に関して、検討した結果、次のようなことがあきらかとなった。

- 1) 広島、岡山両県においては、Al/Si, K/Si, Ca/Si 等の値が、狭い範囲に集束する傾向がみられ、これは、技法の発達による炉材の組成の最適化と技術の安定化を示すと考えられる。
2. K/Al, Al/Si 等の値は、多くの遺跡で固有の値を取り、地域的な原材料の影響が鉄滓に及んでいることがわかる。このことを用いて、古墳供献鉄滓などの生産地の同定が可能かも知れない。
3. 遺跡の所在地の砂と粘土の化学組成は、炉材や鉄滓の組成と相関性があり、同一県内のかねなり近い遺跡の鉄滓でも区別できる可能性がある。

謝 辞

本論文をまとめるに当たり、貴重な試料を快く提供して下さいました各県市町村の教育委員会と埋蔵文化財センターの皆様に感謝いたします。

分 析 法

試料は、水道水でよく洗浄した後、ダイヤモンドカッターで切断する。得られた試料片を蒸留水とアセトンで洗浄後、充分乾燥して、乳鉢で微粉末とした。粉末試料の一部を粉末X線分析の試料とし、他の一部を大気中900℃で数時間加熱し、その後、熔融四ホウ酸リチウム中に溶解してガラスビードを作成した。得られたガラスビードで蛍光X線分析を行った。従って、試料中の二価の鉄は酸化を受け鉄成分はすべて三価の状態で観察される。

参 考 文 献

- 1) 桂 敬(1982) 砂鉄製鉄の原理について 「古代日本の鉄と社会」平凡社選書：223.
- 2) 後藤忠俊・高塚秀治(1982) 精錬滓と鍛冶滓の区別についての試論 「古代日本の鉄と社会」平凡社選書：279.
- 3) 大澤正己(1983) 古墳出土鉄滓からみた古代製鉄 「日本製鉄史論集」たたら研究会：85.
- 4) 葉賀七三男(1982) 山口県下出土のからみ分析調査結果 「生産遺跡分布調査報告書」山口県教育委員会：103.
- 5) 大澤正己(1982) 山口県の製鉄遺跡出土の鉄滓調査 「生稚遺跡分布調査」山口県教育委員会：110.
- 6) 井上唯雄(1986) 月山遺跡の調査, 高塚秀治(1986) 群馬県月山遺跡出土鉄滓について「日本前近代製鉄の東西比較研究」東京工業大学製鉄史研究会：16.
- 7) 桂 敬・福田豊彦・高塚秀治(1984) 広島県カナクロ谷製鉄遺跡のマンガンを多量に含む鉄滓について 「たたら研究」第26号 たたら研究会：34.
- 8) 桂 敬・高塚秀治・福田豊彦(1985) 広島県と滋賀県における岩鉄製鉄 「日本歴史」第448号 吉川引文館：1.
- 9) 報告書：準備中.

- 10) 日本鉄鋼協会編（1971） 「たたら製鉄の復元とその鈕について」 同会.
- 11) 丸山竜平（1985） 滋賀県伊香郡木之本町古橋製鉄所跡概要 「日本前近代製鉄の東西比較研究」
東京工業大学製鉄史研究会：54.
- 12) 広島県埋蔵文化財調査センター（1985） 石神製鉄遺跡.
- 13) 久米開発事業に伴う文化財調査委員会（1979）（1980）（1980）（1982）「榎山古墳群Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，
Ⅳ」 同会.

A Study on the Chemical Analysis of Ancient Slags

Wataru KAWANOBE and Hideharu TAKATUKA

Tokyo Institute of Technology, Oookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, JAPAN

The ratios between molar percentages of elements in old iron slags are determined. The ratios give us valuable information about iron-making techniques in ancient times.

The ratio of aluminium to silicon in slags of the period between the 6th and 17th centuries excavated in Hiroshima and Okayama prefectures is in the range from 0.12 to 0.14. The value in the slags of the age after the medieval times converges to that of the well-known experiment held at Sugaya in Shimane prefecture in 1969, as the age of slags becomes younger. The potassium to silicon and calcium to silicon ratios show similar tendencies.

These results suggest that the sand to clay ratio in the wall of furnaces has been approaching to the optimum for iron-making throughout the long period.

Since the ratios of potassium to aluminium and aluminium to silicon are within certain ranges particular for each ruin in most of cases, ruins may be distinguished from each other using the value.

