

鉄滓の成分分析からみたわが国古代の製鉄技術

高塚秀治・桂 敬

序 論

わが国古代の鉄生産の形態や、技術史上の位置づけなどについて解明しようとする試みは、考古学的資料の増加と相俟って、ここ数年の間に大きく前進したとみてよい。例えば製鉄遺構の発見では、1985年滋賀県木之本町の古橋遺跡(6世紀末～7世紀初頭)があげられる(丸山:1986)。この遺跡は、岩鉄による製鉄遺跡で、同じ時期の広島県金谷遺跡(桂ほか:1984)と並ぶ貴重な遺跡である。また1984年には福島県相馬郡武井遺跡において、7世紀代ともいわれる東北地方では最古の方形炉が発掘された(寺島:1987)。このような考古資料の発見は、わが国製鉄の起源やその転移経路を考える上でも重要な意味をもっている。一方、大澤(大澤:1983)や川野邊(川野邊:1986)らによる古墳出土鉄滓に関する分析によって、わが国における製鉄起源の実相はいっそう明らかとなりつつある。また福田は、文書から古代製鉄の諸様相について、その解明を試みた(福田:1985)。

しかし、古代鉄生産の地域的偏差あるいは時代的な変遷などをより明確なものとするためには、未だ課題とされるべき点は多く、この種の研究はいっそう深化されねばならないであろう。

本論は、著者が行なってきた従来の研究をまとめたもので、特に問題を古代製鉄に絞り、古墳や製鉄遺跡から出土した鉄滓などの分析結果を基に、まず鉱石原料の質の相違が鉄滓にどのように反映したのかということを明らかにし、さらに製鉄の原理の上になつて、わが国古代の製鉄技術について考察しようとするものである。

1. わが国の初期製鉄について

日本列島において、鉄生産(製錬)がいつ、どこで、いかなる形態で始められたかということは未だ確言できない。しかし今までに発見された製鉄炉の遺構とそれに随伴する遺物、古墳から出土した鉄滓や鉄器などの考古学的資料の分析によって、わが国の製鉄は6世紀前半までは遡れるようになった(大澤:1983)。今後こうした考古学的資料の新たな発見と、これに対する自然科学的方法による分析によって、わが国の製鉄技術史上の位置づけが解明され、またその開始期も更に遡らせるものと期待できる。しかしながら製鉄の開始期がなお6世紀に限定されているという事実は重要であって、その遍在性ととともに、6～7世紀の製鉄を「初期製鉄の時代」と呼ぶことができよう。以下この初期製鉄の時代の製鉄、すなわち6世紀末～7世紀初期とされている製鉄遺跡の出土鉄滓、及び6世紀後

期以降の古墳から出土した鉄滓の成分分析を通じて、わが国初期の製鉄事情を探ることとする。

近年の発掘調査によって明らかとなった最も古い製鉄遺跡をあげると、岡山県久米郡久米町大蔵池南遺跡（森田ほか：1982）、福岡県福岡市コノリ池遺跡（大澤ほか：1983）、滋賀県伊香郡木之本町古橋遺跡、広島県世羅郡世羅町金クロ谷遺跡などがある。これらの遺跡はいずれも6世紀後半～7世紀初頭に比定されているもので

表1 6世紀代の製鉄滓の化学組織
Table 1. Chemical compositions of iron slags
in the sixth century.

	古 橋 遺 跡			高岩古墳	竜王塚古墳
	No. 3	No. 4	No. 5		
SiO ₂	16.63	19.41	21.34	30.34	29.49
TiO ₂	0.65	0.46	0.39	24.90	17.57
Al ₂ O ₃	5.47	6.05	5.69	4.32	4.78
Fe ₂ O ₃	73.19	68.90	65.82	30.03	31.98
MnO	0.47	0.47	0.51	1.81	1.68
MgO	1.43	1.43	1.93	2.39	4.69
CaO	1.30	2.12	2.75	4.46	7.78
K ₂ O	0.76	1.04	1.41	1.61	1.59
P ₂ O ₅	0.11	0.13	0.16	0.15	0.42

ある。また、古墳出土鉄滓については6世紀中期以降のものであっても、そのほとんどが九州、中国、近畿など西日本の地域に存在している。

表1は6世紀代の製鉄遺構（滋賀県伊香郡木之本町古橋遺跡）、および岡山県下の古墳出土鉄滓の分析例を示したものであるが、これらの中には原料鉱石として岩鉄、および砂鉄を起源とするものが共に認められた。

以上のことから製鉄炉遺構あるいは古墳出土鉄滓は、いずれも九州から畿内の地域にかけた西日本に遍在しており、わが国における6世紀代の製鉄は、主として西日本の諸地域において行なわれていたとみることができよう。また製鉄の原料鉱石として岩鉄と砂鉄が用いられており、おそらくこの時代にすでに複数の製鉄技術が存在していたものと推察される。列島内におけるこうした製鉄事情は、7世紀に入ってもそう大きく変化することはなかったであろう。

2. 砂鉄および岩鉄による製鉄滓の相違について

古代製鉄においては、鉱石原料として岩鉄および砂鉄が使用されていた。後述のように、こうした異なる鉱石原料を使用した製鉄法は製鉄の原理としても区別されるべきものであるが、ここではさしあたり鉱石原料の質の違いが鉄滓にどのように反映されているのかについて述べておこう。

2-1 岩鉄を原料とした製鉄

まず岩鉄製鉄については、筆者らが調査し資料採取を行なった広島県金クロ谷遺跡（6世紀末～7世紀初頭）と滋賀県源内峠遺跡（7世紀末～8世紀初頭）について、そこで使用されていた鉱石と、出土した鉄滓の分析結果について例示し、さらに両遺跡の特徴について比較検討を行なってみた。

表2は、金クロ谷で採取した鉱石（岩石）類および鉄滓の分析結果を示したものである。まず鉱石

表2 金クロ谷遺跡出土の鉱石（岩石）と鉄滓の化学組成

Table 2. Chemical compositions of ores and iron slags in the Kanakuro-tani remains.

	鉱石（岩石）				第 1 類		第 2 類		第 3 類
	HKK-1	HKK-2	HKK-3	HKK-4	HKK-5	HKK-6	HKK-20	HKK-21	HKK-11
SiO ₂	38.38	38.85	30.89	20.21	26.11	30.86	10.03	11.39	25.26
TiO ₂	0.21	2.63	0.21	0.31	0.21	0.43	2.02	3.86	16.16
Al ₂ O ₃	4.94	13.56	9.66	5.14	5.91	9.65	4.30	4.87	6.28
Fe ₂ O ₃	50.00	16.48	36.76	61.61	50.53	34.91	70.17	42.29	38.53
MnO	2.71	17.30	14.50	8.01	10.60	15.62	2.38	32.10	3.90
MgO	1.18	3.19	1.62	1.42	1.08	0.87	0.88	1.01	2.60
CaO	2.04	7.82	5.78	2.38	4.25	5.68	9.57	3.53	5.57
K ₂ O	0.08	0.13	0.17	0.41	0.68	1.07	0.53	0.55	1.20
P ₂ O ₅	0.46	0.35	0.41	0.51	0.63	0.91	0.13	0.40	0.50

類についてみると、HKK-1 は赤鉄鉱（Fe₂O₃ を主成分とする）、鉄マンガンざくろ石および角閃石 3 成分とからなっており、HKK-2 はほとんど鉄マンガンざくろ石と角閃石の 2 成分とからなっている。また、HKK-4 は強磁性鉱石が主体であり、磁鉄鉱（Fe₃O₄）と角閃石とからなっている。これらの組成をみると、主体となる鉱物は磁鉄鉱であり、それと鉄マンガンざくろ石が共生しているもので、いずれもスカルン鉱物（接触交代鉱床由来の鉱石）と考えるのが妥当である。

鉄滓の分析結果をみよう。鉄滓は合計で 18 試料の分析を行なったが、含有する TiO₂ 成分の量によって次の 3 種に分類し、分析を行なった試料の中から 5 点を表に示した。

第 1 類（HKK 5, 6）—チタン成分（TiO₂）が 0.2～0.4% のもので、18 試料中 13 試料がこれに属する。

第 2 類（HKK20, 21）—チタン成分が 2～4% の値をとるもので 18 試料中 4 試料。

第 3 類（HKK11）—チタン成分 16% のもので 1 試料。

第 1, 2 類は、いずれもかなりのマンガン成分が含まれている。これは不純物として共生・混入していた鉄マンガンざくろ石などに由来する事は明らかである。また、わずかに 1 例であるが第 3 類の鉄滓は、砂鉄を原料として使用した結果と判断するのが妥当であり、当遺跡では岩鉄以外に砂鉄も用いられたと推察される。

さらに、粉末 X 線回折の結果をみると、HKK-11, HKK-20 を除けば、残りの鉄滓のほとんどはかんらん石（(Mn, Fe)₂・SiO₂）が主要な鉱物である。

もう一つの例としてあげた源内峠遺跡についてみてみよう。遺跡内より採取された鉱石類と鉄滓の分析結果を表 3 に示す。G-M シリーズは約 2.3 kg の鉱石の一部で、これをダイヤモンドカッターで切断し、破面に現れた色調から分類して 3 種の分析用試料を作成したものである。

表3 源内峠遺跡出土の鉱石と鉄滓の化学組成

Table 3. Chemical compositions of ores and iron slags in the Gennai-toge remains.

	鉱 石				鉄 滓			
	G-M-(1)	G-M-(2)	G-M-(3)	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5
SiO ₂	14.30	17.88	3.89	3.10	34.62	29.42	30.67	30.41
TiO ₂	0.00	0.00	0.20	0.15	0.15	0.16	0.15	0.21
Al ₂ O ₃	4.38	5.43	1.02	0.10	4.22	4.39	3.25	5.15
Fe ₂ O ₃	7.59	9.42	93.37	95.35	54.02	58.19	62.84	53.51
MnO	0.11	0.14	0.13	0.12	0.19	0.17	0.23	0.23
MgO	2.44	3.29	0.56	0.29	0.65	0.79	0.36	0.84
CaO	40.35	37.08	0.60	0.58	3.95	4.24	1.48	6.02
Na ₂ O	0.63	0.86	0.00	—	—	—	—	—
K ₂ O	0.22	0.32	0.00	0.03	1.27	0.93	0.86	0.83
P ₂ O ₅	9.98	25.58	0.23	0.27	0.93	1.72	0.16	2.80

G-M-(1) は白色非磁性物質で、粉末X線回折分析の結果、含水リン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) および角閃石とからなる。G-M-(2) は白緑色非磁性物質で結晶鉱物の組成は G-M-(1) と全く同じで、化学組成もよく近似している。G-M-(3) は黒色強磁性部分で、磁鉄鉱と赤鉄鉱の混合物である。G-1 は同遺跡より採取した約 40 g の鉱石であるが、分析値からみて品位の高い磁鉄といえよう。

G-2~G-5 は鉄滓で、燐やカルシウムなどの成分が比較的多く含まれている。これは、G-M シリーズのような鉄石の脈石部分から混入してくるのであろう。

また、粉末X線回折では、いずれの鉄滓も主要鉱物は鉄かんらん石 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) であって、今までに調査、採取を行なった滋賀県下、9 遺跡出土鉄滓の分析結果と酷似している。

以上両遺跡出土の鉱石（岩石）や鉄滓などを分析し比較した結果、次のような共通点が認められた。

1. 両遺跡ともに岩鉄を主原料とした製鉄の遺跡であった。
2. 出土した鉱石はいずれも磁鉄鉱（少量の赤鉄鉱を含む）であるが、これと随伴した鉱物は、前者では鉄マンガンざくろ石と角閃石であり、後者では含水リン酸カルシウムと角閃石であって、いずれもスカルン鉱物という共通性をもっている。
3. 鉄滓の化学組成についてみると両者には大きな差異があるが、かんらん石主体の鉱物組成という点では共通しており、両者の製鉄法にはさほど大きな相異は無かったといえる。

2-2 砂鉄を原料とした製鉄

わが国においては、岩鉄製鉄の併立的操業時代はあったにせよ、9 世紀以降に限ってみれば、近世のいわゆるたたら吹きに至るまで、製鉄の主流は砂鉄製鉄であったといえる。特に 9 世紀に入ると、

この製鉄法は関東や東北の諸地域に急速に普及し始め、鉄の生産が促進され、鉄価格の低下となって現れてくる。われわれはこれまで、東北～北九州地域にかけて多くの遺跡の砂鉄製鉄滓について分析を行ってきたので、以下それらの特徴について述べる。

砂鉄の主要な鉱物はチタン磁鉄鉱、フェロチタン鉄鉱が岩石の風化に伴って分離したもので、いずれも $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ の三成分系としてその組成を表現することができ、したがってこれらを原料とした製鉄滓には、多くのチタン成分が含まれている。こうした特徴は岩鉄製鉄滓にはみられないもので、鉄滓中の化学組成だけでなく、鉱物組成においても顕著に現われている。

表4 砂鉄製鉄滓の化学組成

Table 4. Chemical compositions of iron slags produced from iron sands.

※表中 OZS は尾崎前山製鉄遺跡, KS 木滝比屋久遺跡, OK は大蔵池南遺跡, IM はクボ製鉄遺跡

	OZS-1	OZS-3	OZS-4	OZS-5	OZS-6	KS-8	KS-14	KS-15	KS-16	KS-17
SiO_2	15.7	27.8	15.5	26.3	15.1	22.67	25.24	25.01	26.51	23.45
TiO_2	12.8	7.6	8.3	7.6	8.5	17.56	15.15	15.36	16.59	15.96
Al_2O_3	6.5	8.4	4.6	8.0	4.2	5.79	5.52	5.20	5.58	5.21
Fe_2O_3	56.2	43.6	63.4	46.8	65.2	43.90	44.62	43.62	39.42	46.68
MnO	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.72	0.64	0.74	0.76	0.61
MgO	4.6	5.6	5.9	4.9	3.5	4.55	3.84	4.88	5.70	4.78
CaO	2.4	4.1	1.0	5.1	2.3	3.40	3.68	3.70	4.12	2.27
Na_2O	0.27	0.36	0.10	0.45	0.10	0.43	0.42	0.40	0.35	0.46
K_2O	0.6	1.1	0.1	1.2	0.5	0.81	0.86	0.75	0.92	0.56
P_2O_5	0.2	0.3	0.1	0.3	0.2	0.18	0.03	0.32	0.04	0.01

つづき, continued

	OK-4	OK-5	OK-6	OK-7	IM-1	IM-2	IM-3	IM-6	IM-9	IM-10
SiO_2	15.35	12.66	15.86	19.90	15.69	20.88	20.67	20.71	21.11	3.43
TiO_2	23.17	17.82	28.81	22.42	27.89	36.02	28.57	31.47	41.23	18.55
Al_2O_3	3.79	4.71	4.28	7.30	4.18	5.29	5.45	6.37	8.59	2.67
Fe_2O_3	51.92	60.13	44.04	41.13	39.15	20.05	30.06	29.16	4.31	68.88
MnO	1.15	0.90	1.42	1.17	0.92	1.13	1.10	0.80	0.94	0.68
MgO	1.14	1.00	1.51	1.46	6.35	8.26	6.84	4.61	7.24	2.95
CaO	2.52	1.94	2.65	4.74	5.08	7.48	6.42	5.64	15.21	2.29
Na_2O	—	—	—	—	0.10	0.09	0.14	0.08	0.10	0.05
K_2O	0.91	0.77	1.28	1.67	0.58	0.77	0.75	1.08	1.25	0.19
P_2O_5	0.05	0.07	0.14	0.21	0.06	0.00	0.00	0.07	0.02	0.01

表4は砂鉄製鉄滓の分析結果であるが、鉱物組成からみると以下のような三つのタイプに分類できる。

1. Ulvöspinel ($2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$)+Fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)
2. Ilmenite ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$)+Fayalite
3. Ferropseudobrookite ($\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$)

1は古代から近世にかけての砂鉄によった製鉄遺跡から出土する最も典型的なタイプの鉄滓である。これに属する遺跡は、尾崎前山遺跡（茨城県結城郡八千代町—9世紀）、木滝比屋久遺跡（茨城県鹿島郡鹿島町—9世紀？）などがあげられる。

2には大蔵池南遺跡（岡山県久米郡久米町—6世紀末～7世紀初頭）の例を示したが、その類例は余り多くない。また花前遺跡（千葉県柏市—平安時代）からは、Ilmeniteの他にPerovskite (CaTiO_3)を含む鉄滓が出土している。

3は花館ゴマノクボ遺跡（茨城県東茨城郡美野里町—11世紀～14世紀？）の例である。ここで出土した多くの鉄滓は、Ferropseudobrookiteと同じ結晶系のMagnesio Ferropseudobrookite ($(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$)近似の結晶鉱物とPerovskiteが含まれていた。

上記のような分類は、必ずしも厳密な区分ではなく、1と2、あるいは2と3との中間に位置するような鉄滓もある。とまれ、このような組成上の差は、おのおのの製鉄条件（とりわけ炉内の還元条件）の違いから生ずるのであるから、その違いはそのまま、遺跡間における製鉄技術の相違として捉えるべきであろう。

また、砂鉄によって製鉄が行なわれた場合には、砂鉄から得られる金属鉄の理論上の収率は以下の式によって求めることができる。

いま砂鉄製鉄における物質収支を次のように考える。砂鉄は酸化鉄と酸化チタンから成ると考え、酸化鉄の総量を Fe_2O_3 で表す。砂鉄Lg中に鉄分(Fe_2O_3)Xg、チタン分(TiO_2)Ygであったとする。この砂鉄原料で製鉄を行い、金属鉄(Fe_2O_3 として計算)Wgと鉄滓Mgができたとする。この鉄滓Mg中には鉄(Fe_2O_3 として計算)Zg、チタン(TiO_2 として計算)Ugであったとすれば、次の収支が成り立つ。

$$\text{砂鉄 Lg} = \text{鉄滓 Mg} + \text{金属鉄 Wg}$$

ここで、金属鉄の砂鉄よりの収率Pを次のように定義する。

$$P(\%) = \frac{W}{X} \times 100$$

ここで、砂鉄中の TiO_2 の分率をaとすれば、

$$\frac{Y}{X+Y} = a, \text{ よって } X = L(1-a)$$

また、鉄滓中のチタンの量(g)はすべて砂鉄から由来するものであるから、次の式が成り立つ。

$$Y = U = a \times L$$

鉄滓中の各成分の分率は既知であり，次のようになる。

$$\frac{Z}{M}=b$$

$$\frac{Y}{M}=\frac{a \times L}{M}=c \rightarrow \frac{M}{L}=\frac{a}{c}$$

したがって，Pは次のようにして求められる。

$$P(\%)=\frac{X-Z}{X} \times 100=\left(1-\frac{b}{1-a} \times \frac{M}{L}\right) \times 100$$

$$=\left(1-\frac{\frac{Z}{M}}{(1-a)L}\right) \times 100=\left(1-\frac{bM}{(1-a)L}\right) \times 100$$

$$=\left(1-\frac{b}{1-a} \times \frac{a}{c}\right) \times 100$$

すなわち鉄滓中の TiO_2 ，鉄滓中の全鉄 (Fe_2O_3) と TiO_2 のそれぞれの分率がわかっていればその製鉄における鉄の収率を求めることができる。なお，砂鉄に含まれる鉄分以外の必須成分であれば， MnO ， MgO のいずれの数値を代入しても同じような結果が得られるであろう（桂ほか：1985）。

上記の計算によって求められた鉄収率の良否は必ずしも経済効率を表わしているわけではなく，また製鉄技術の高低を示すものでもない。計算上求められた値は，鉱石原料からどれだけ金属鉄が回収されたのかという，製鉄技術の質にかかわる効率を意味しているにすぎない。

3. 鉄滓に含まれるカルシウム成分について

6世紀代の古代から近世たたら吹き製の製鉄に至るまで，主たる製鉄原料は鉱石，炉材，木炭の3種と考えてよい。製鉄炉内では木炭の燃焼による高温・高還元雰囲気下で，それぞれの原料が気体・固体あるいは気体・液体の反応を軸としながら金属鉄が生成される。そしてその結果製鉄原料中の諸成分の特徴は，反応後生成した鉄滓に反映されることになる。2にあげた金クロ谷，源内峠遺跡などの場合はこの好例といえる。一方数例ではあるが，製鉄過程において CaO 成分を添加したと見られる遺跡も存在しており，こうした遺跡の場合は，出発物質である製鉄原料の成分が鉄滓には部分的にしか反映されないということになる。茨城県ゴマंकボ遺跡は，製鉄反応にカルシウム分の物質を加えていた代表的な例と思われる。この遺跡から出土した鉄滓は TiO_2 ， MgO ， CaO

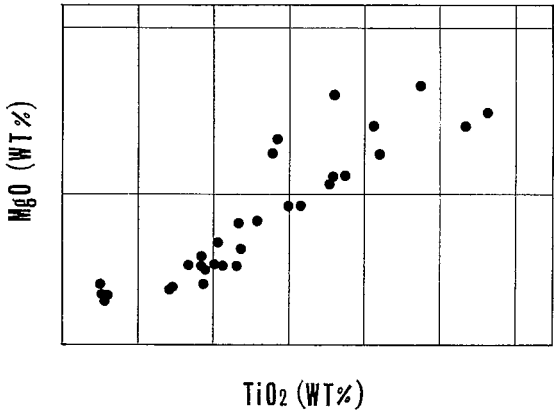


図1 ゴマंकボ遺跡出土鉄滓の MgO と TiO_2 の相関（茨城県）

Fig. 1. The correlation between MgO and TiO_2 contained in the iron slag. (Gomankubo site Ibaraki Pref.)

表5 ゴマンクボ製鉄遺跡出土鉄滓の化学組成

Table 5. Chemical compositions of iron slags in the Gomankubo remains.

	IM-62	IM-69	IM-61	IM-76	IM-75	IM-74	IM-72	IM-21	IM-63	IM-71
SiO ₂	9.77	13.56	20.24	22.57	17.80	25.50	30.53	4.70	18.21	22.43
TiO ₂	53.38	45.15	27.54	36.35	35.89	25.81	23.23	21.26	20.76	20.14
Al ₂ O ₃	4.93	7.83	7.62	6.78	6.27	7.62	8.49	2.75	5.67	7.98
Fe ₂ O ₃	18.47	12.33	15.51	19.28	22.69	27.26	25.49	77.34	43.36	41.10
MnO	1.47	1.02	1.40	0.81	1.36	0.95	0.89	0.71	0.81	0.89
MgO	7.24	8.62	5.61	4.81	5.55	4.12	4.06	2.62	3.39	2.96
CaO	4.39	11.17	9.51	3.74	5.55	7.50	5.54	0.81	6.47	3.22
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—
K ₂ O	0.85	0.31	2.58	5.66	2.22	0.93	1.64	0.71	1.22	0.97
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.13	0.07	0.12	0.02

つづき, continued

	IM-65	IM-78	IM-10	IM-77	IM-66	IM-67	IM-17	IM-19	IM-18	IM-12
SiO ₂	22.21	12.74	3.78	56.01	19.44	30.06	20.54	22.19	21.50	22.09
TiO ₂	18.87	18.77	18.55	16.75	14.60	14.28	6.06	5.69	5.32	4.90
Al ₂ O ₃	5.21	5.52	2.67	12.30	5.50	7.09	7.77	8.04	7.35	7.50
Fe ₂ O ₃	44.46	57.30	68.88	11.94	51.99	38.64	58.85	57.86	56.76	56.17
MnO	0.51	0.71	0.68	0.52	0.52	0.52	0.21	0.19	0.28	0.26
MgO	2.02	2.60	2.95	2.94	1.92	1.78	1.61	1.46	1.65	1.99
CaO	1.31	1.79	2.29	7.79	1.71	1.88	3.39	3.07	5.14	5.04
Na ₂ O	—	—	0.05	—	—	—	0.19	0.17	0.16	0.20
K ₂ O	5.82	0.56	0.19	2.75	4.31	5.71	1.12	1.11	1.54	1.55
P ₂ O ₅	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.25	0.23	0.28	0.29

などの成分が多く含まれ、結晶物質も際だった特徴を有している（桂ほか：1983）。ここで TiO₂, MgO, CaO 3成分相互の相関や、CaO と他の化学成分との関係から、この遺跡で製鉄過程にカルシウム分を加えていた可能性を追究してみよう。

表5は鉄滓の分析値であるが、TiO₂ と Fe₂O₃ との間に負の相関が示されることから、TiO₂ 成分のほとんどは砂鉄に由来していることは明らかである。また図1に示したように MgO は TiO₂ との間に比例関係があり、したがって両成分が砂鉄中に共存していたということが理解できる。この場合の砂鉄は (Mn, Mg, Fe) O・Fe₂O₃ と 2FeO・TiO₂ との固溶体であったと考えてよく、MgO 成分の多くはこうした砂鉄から供給されたものとみてよい。

表6 ゴマंकボ遺跡出土の炉壁の化学組成

Table 6. Chemical compositions of furnace walls in Gomankubo remains.

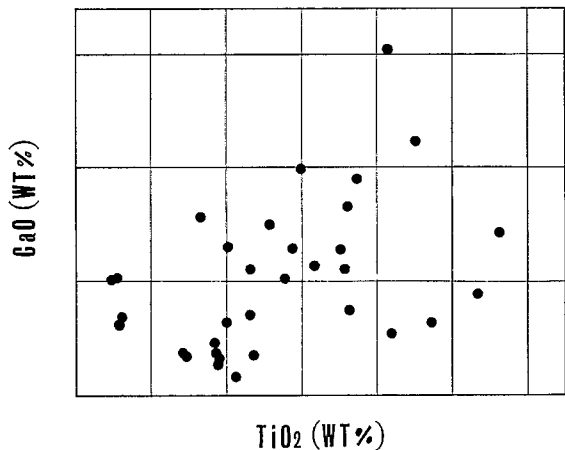
	MHG-4(1)	MHG-17	MHG-19	MHG-5	MHG-6(4)	MHG-33
SiO ₂	69.9	68.0	68.5	76.1	69.4	69.2
TiO ₂	4.5	2.1	3.0	1.0	0.8	0.5
Al ₂ O ₃	14.2	17.9	13.6	12.9	17.9	19.4
Fe ₂ O ₃	3.4	7.6	7.5	4.9	4.4	3.5
MgO	1.7	1.3	1.4	1.0	1.7	1.0
CaO	1.2	0.8	1.6	1.0	0.4	0.2
K ₂ O	4.2	2.3	3.8	2.5	4.6	5.8

次に CaO 成分についてみる。まず分析値からみると、他の化学成分との間に比例関係が成立していないことがわかる。また表6の炉壁の分析値をみても CaO 成分は1%前後と少なく、炉材からの CaO 成分の供給はほとんど無かったとみてよい。また図2の TiO₂ と CaO の関係からみて、カルシウム分が砂鉄から混入してきたものとは考えられない。

以上のように CaO 成分は、他のいかなる成分の間にも相関を持たず、また原料物質との間にも相応の因果関係は存在していない。したがってわれわれは、この遺跡ではカルシウム分を製鉄反応に加えたのだと考えた。

ではなぜこのような物質を投入するのかというその意味については、鉄滓の分析結果からだけでは十分な説明がつく訳ではないが、ゴマंकボ遺跡あるいは花前遺跡のように CaO と TiO₂ 両成分を反応させ Perovskite (CaTiO₃) を作り、不純物であるチタン分を除去しているという事実は注目すべきことである。また、CaO 成分の投入によって、鉄滓の融点降下を意図したという一般的な説もあるが、この点については実験的な検証が求められよう。

なおゴマंकボ遺跡のように CaO 成分の多い遺跡として、花前遺跡、唐松A遺跡（福島県郡山市一時代不詳）（後藤ほか：1983）などがあげられるが、これらの遺跡においてもカルシウム分を多く含む物質を投入していた可能性は高い。

図2 ゴマंकボ遺跡出土鉄滓の CaO と TiO₂ の相関（茨城県）Fig. 2. The correlation between CaO and TiO₂ contained in the iron slag. (Gomankubo site Ibaraki Pref.)

4. 古代製鉄の原理とその技術

わが国の古代製鉄について概観してきた中で、異なる鉱石原料を使用した製鉄には、その原理や技法にも当然違いがあるだろうことはすでに予測した。では実際にはどのような差異があるのか、おのこの製鉄の原理と、それによって導かれる製鉄技術について記述してみよう。

4-1 岩鉄製鉄の場合

岩鉄を原料とした製鉄原理は、基本的には Fe-Si-O 系の部分系として、その高温での還元状態を考えればよい。岩鉄自身の必須成分を考えると、 Fe-O 系と見なせるし、それに珪酸分 (SiO_2) が混入することによって、低融点の鉄かんらん石（融点は 1205°C ）が出来たと考えられるからである。そして岩鉄による鉄滓は、 FeO-SiO_2 系として扱うことができる。したがって、高温にあった鉄滓の冷却過程での自然酸化を考えれば、 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系が取り上げられれば充分である。

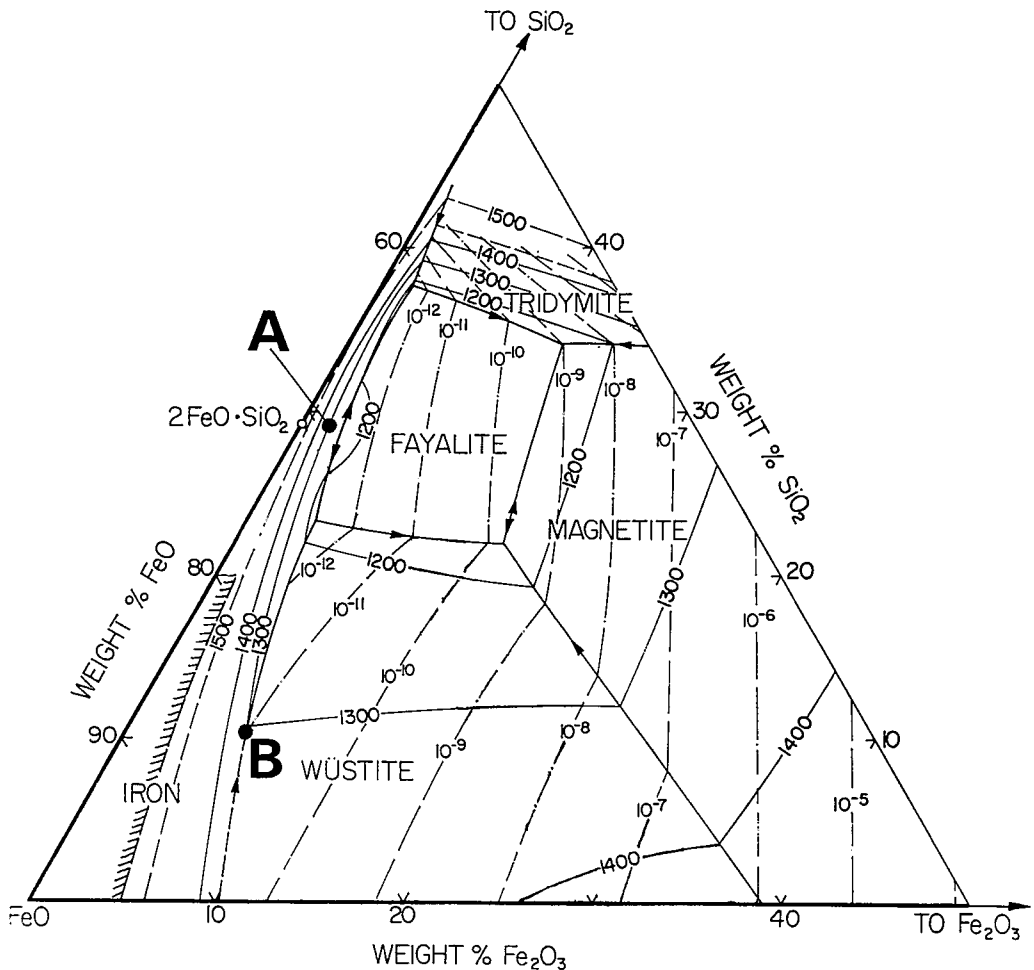


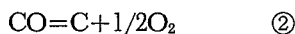
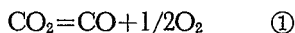
図3 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の液相面の相図

Fig. 3. Phase diagram of a part of the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

図3は $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の液相面 (Liquidus surface) を示す相図である。図中, IRON, WUSTITE, MAGNETITE, FAYALITE, TRIDYMIT とは, それぞれ表示された領域に組成点があるとき, その組成点が位置する表示温度以下になれば, 指定された酸素分圧下で最初に結晶として析出する相が鉄 (Fe), ウスタイト (FeO), マグネタイト ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), ファヤライト ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) あるいはトリジマイト (SiO_2) のいずれかであることを意味する。点Aでは, $1300^\circ\text{C} \cdot \text{酸素分圧} (\text{Po}_2) 10^{-13}$ 気圧以下で, まず金属鉄がその組成の液体から晶出し, 点Bでは $1300^\circ\text{C} \cdot \text{Po}_2$ が 10^{-11} 気圧以下で, 金属鉄とウスタイトがその組成の液体から晶出することを意味している。実線上の矢印は, その線上に組成が存在する場合, 矢印の方向に温度は降下し, 隣接する二つの結晶相が同時に共存して晶出することを意味しており, また図中の破線は酸素分圧 (Po_2) を表している。

また, この Po_2 の値は, 鉄滓を取り巻く気体中の CO_2/CO 比に換算しても, 意味するところは同じである。

Po_2 と Pco_2, Pco の関係については, ル・シャトリエの気体平衡の法則にあてはめてみれば, さらによく理解できるであろう。製鉄炉の中では木炭が燃焼しているので, 炉内の気体の組成は $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{O}_2$ とからなっているとみてよく, 次の2つの平衡系が実現していたであろう。



これらの平衡系は, 各々の気体の関係が熱力学的に平衡状態にあることを意味している。そこでフイゴの送風などによってその系に酸素が供給されたとすれば, 当然酸素分圧は高くなるであろう。そして, この系の平衡はその作用に基づく効果を弱める方向, すなわち Pco_2 が高い方 (左辺の方向) へ動き, 還元雰囲気は低下することになる。逆に酸素の供給がなんらかの理由によって低下したとすれば, この系は Pco の高い方向へ動き, それだけ還元雰囲気は増大することになる。(但し, この場合, 炉内の温度は変化しないものとして考える)

以上の説明からわかるように, 酸素分圧 (Po_2) は, 製鉄において極めて重要なパラメータであることをここに強調しておきたい。

製鉄が成功するためには, つまり, 図3の中にある液体 (組成点A, B) から金属鉄を晶出させるためには, その液体の組成, その時の温度, そして Po_2 とが指定されなければならないということなのであろう。

岩鉄製鉄については, その炉型や具体的な操業方法などについては必ずしも明瞭ではないが, 実際に行なわれた製鉄がどのような技術によっていたのか, 今まで述べてきた製鉄の原理から類推してみよう。

製鉄を実現させるには, 金属鉄がかんらん石 (オリビン鉱物) に近い組成の液体と共存していなければならないことはすでに述べたが, 遺跡から出土した岩鉄による鉄滓の分析結果をみても, かんらん石組成の液体の鉱滓を作り出していたことが読み取れる。さらに液体の鉱滓は, 製鉄炉内の温度を

さらに炉内に金属鉄が生成するための還元雰囲気，例えば炉内温度を 1300℃ としたとき，組成点 A ならば $P_{O_2}=10^{-13}$ 気圧であり，組成点 B ならば $P_{O_2}=10^{-11}$ 気圧以下でなくては金属鉄は出来ない。したがって，わが国古代の製鉄操作中においても，このような高還元雰囲気状態を維持し続けることができたのである。

4-2 砂鉄製鉄の場合

砂鉄製鉄の場合は、チタン成分を多く含むという原料鉱石の特異性もあり、その原理は岩鉄製鉄の

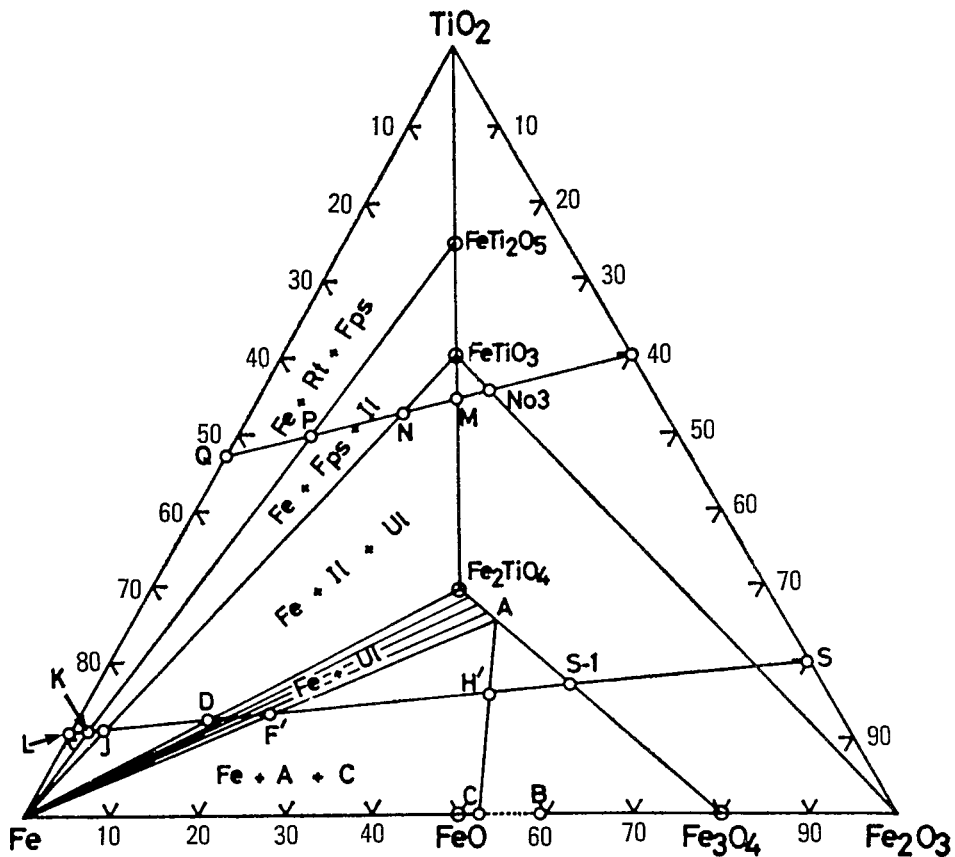


Fig. 4. Phase diagram of the system Fe-Fe₂O₃-TiO₂ in equilibrium (Mol %).

場合と多少異なる。2で述べたように、三つのタイプに分類された鉄滓は、どの様な条件によって生成するのであろうか。このことを、図4で説明しよう。図は、 $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ の3成分系として示したもので、以下、反応はすべて 1350°C で行われたものと仮定する。

図中、S-1を原料の砂鉄としよう。今炉内に砂鉄と木炭が投入されて温度が上昇し、また炉内の CO_2/CO の値が、漸次低くなっていくと点H'に到達する。点H'では CO_2/CO 値が0.285になると、始めの結晶は分解し、点Aで表されるUlvöspinel（厳密には $\text{Ulvöspinel} = 2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 近似の物質）とCで示されるWustite (FeO) が共存している。ところが、 CO_2/CO 値が0.285よりわずかに低くなると、この平衡にあったAとWustiteCはF'の組成になり、Aと金属鉄が生成されるのである。そしてさらに CO_2/CO の値が低くなり、点F'の組成が還元されると、すなわち組成がDまで還元されると、金属鉄と、Ulvöspinelが共存している。その時の CO_2/CO 値は0.20である。そこでさらに CO_2/CO 値が低くなると、その組成は点Jに到達する。点Jで存在する結晶は、Ilmenite ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) と金属鉄である。そして CO_2/CO 値が多少低い方に変化しても金属鉄とIlmeniteの結晶相は安定している。このようにしてIlmeniteが鉄滓中に出現する。この点Dが点Jに急変するある特定の CO_2/CO 値は0.199である。そして CO_2/CO 値が0.190までは、安定に金属鉄とIlmeniteは共存している。ところでこの点Jがさらに還元され、 CO_2/CO 値が0.190より低くなると組成点はKで代表されるものとなる。点Kでは、金属鉄とFerropseudobrookite ($\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$) が結晶相として安定に共存するわけである。そして CO_2/CO 値が0.03に至るまで、Ferropseudobrookiteは金属鉄と共存する。この場合のチタン濃縮度は極めて高く、金属鉄が有効に生成されたことはいうまでもない。

図中 No. 3は砂鉄の一種であるが、この砂鉄は $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeTiO}_3$ 系固溶体に属する。この砂鉄を木炭で同じく 1350°C で熱して還元するとどうなるであろうか。還元されるにつれ、その組成は $\text{M} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{Q}$ という具合に変化する。この変化から明らかなように、MからNに組成が急変する CO_2/CO 値は、DからJに急変する値と同じであり、0.199である。この砂鉄は、Ulvöspinelを提出することなく（但し組成がMにある CO_2/CO 値、すなわち0.199よりわずかに高い値のときだけはIlmeniteとUlvöspinelが共存する）、金属鉄とIlmeniteが安定に共存することになる。ただし、この場合の Fe/FeTiO_3 の量比は、線分で $\text{FeTiO}_3-\text{N}-\text{N}-\text{Fe}$ の比となりわずかし金属鉄はできない。それに比べてS-1の砂鉄では、 CO_2-CO 値が0.199以下であれば Fe/FeTiO_3 の量比は線分で $\text{FeTiO}_3-\text{J}/\text{J}-\text{Fe}$ となり、効率よく鉄が作られることがわかる。Ulvöspinelと共存してつくられる鉄に比べ、Ilmeniteと共存して作られる鉄の割合がより多いことも理解できよう。それは Fe_2TiO_4 では $\text{Fe}/\text{Ti} = 2$ であるが、 FeTiO_3 では $\text{Fe}/\text{Ti} = 1$ であり、チタン分を除去するために必要な鉄の量は、後者は前者の二分の一でよいことから明らかである。

今までの記述に従って、砂鉄製鉄における技術とはなにかということを考察してみよう。

発掘された砂鉄製鉄の遺跡には、しばしば流動状を呈した鉄滓が存在している。このような鉄滓は、

製鉄操業中の炉内にあっては液状であって、炉外に排出されたのち冷却凝固したものである。流動状の鉄滓は、液状であったという点では先の岩鉄製鉄の場合とほぼ同様であるが、基本的な相違は、生成した金属性が液体のかんらん石だけでなく、Ulvöspinel や Ilmenite などの鉄チタン酸化物とも共存していたということである。鉄チタン酸化物は融点が高く（共に1400°C以上）、液状の鉄滓の中にあっても固体として存在していた可能性もある。

また Ferropseudobrookite は、融点が1500°C以上であり、製鉄過程においては当然固体であったであろうから、これと共存する金属鉄は、液相として分離したということも考えられる。

以上のように砂鉄による鉄滓には、いずれの場合も鉄チタン酸化物が存在する。これは砂鉄中に含まれるチタン成分が、反応過程で2価の鉄と結合してしまうためであり、このことによって原料鉄石から一定程度の鉄分が消費されてしまうことは避けられないのである。これは岩鉄製鉄に比べて不利な点である。

砂鉄製鉄において、炉内温度あるいは酸素分圧などの製鉄反応に関しては、岩鉄製鉄のそれとそう大きく変わることはないが、原料鉄石に含有するチタン成分をいかに鉄滓中に濃縮して除去するかということが技術的に求められていたことになる。

5. 結 び

製鉄滓などの分析結果から、古代製鉄の特徴はつぎのように結論づけられる。

1. 6世紀代には岩鉄および砂鉄を原料とした製鉄が併行しており、この時代に既に複数の製鉄技術が存在したものと見ることができる。
2. 岩鉄はいずれもスカルン鉱物としての磁鉄鉱であり、この磁鉄鉱と共存していたスカルン鉱物は、広島県金クロ谷遺跡では鉄マンガンざくろ石と角閃石、滋賀県源内峠遺跡では含水磷酸カルシウムと角閃石であった。またもう一方の製鉄原料である砂鉄は、主としてチタン磁鉄鉱からなるものである。
3. 鉄滓に含まれるマグネシウム成分が砂鉄に由来していることは、ゴマノクボ遺跡において検証された。この遺跡出土の鉄滓中のカルシウム成分に関しては意識的な投入物質によるものであると推察される。
4. 原理的にみてわが国古代の製鉄は、岩鉄においては1200°C以上の温度と炉内の酸素分圧を 10^{-11} ～ 10^{-13} 気圧（1300°Cでの計算）に制御する技術が必要であった。そして砂鉄製鉄に関しては、原料中のチタン成分をいかに鉄滓中に濃縮して除去するかということが主たる技術的な課題であった。

謝 辞

本稿を作成するにあたり、スカルン鉱物について御教示いただいた東京大学理学部地質学教室の飯

山敏道教授（現千葉大学）に感謝の意を表する。また種々の点にわたって御教示下さった福田豊彦教授（国立歴史民俗博物館）に深甚の感謝を表します。

なお本研究は昭和61～62年度文部省科学研究費助成一般研究（A）「わが国前近代製鉄技術の起源と転移経路に関する総合的研究」の一部である。

引用文献

大澤正巳（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.

桂 敬・高塚秀治（1983）茨城県美野里町製鉄遺跡出土鉄滓の化学的研究．「人文論叢」東京工業大学 No. 9：143.

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.

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」日本歴史学会448：24．註21の砂鉄製鉄における収率の計算式は本文中の計算式と全く同じ結果を導くことができる。

川野邊渉（1986）鉄滓の分析結果についての一考察「日本前近代製鉄の東西比較」．東京工業大学製鉄史研究会：22.

後藤忠俊・高塚秀治（1983）福島県下の鉄滓分析結果について．「製鉄遺跡関連資料」福島県教育委員会：1.

寺島文隆（1987）福島県武井地区製鉄遺跡群．「日本考古学年報」日本考古学協会：38.

福田豊彦（1985）日本古代鉄生産の諸様相—中世製鉄の前提として—．「日本史研究」日本史研究会280：29.

丸山竜平（1986）滋賀県伊香郡木之本町古橋製鉄所跡概要「日本前代製鉄の東西比較」．東京工業大学製鉄史研究会，：54.

森田友子ほか（1982）「糠山古墳群Ⅳ」久米開発事業に伴う文化財調査委員会．

Iron-manufacturing Techniques in Ancient Japan Studied from the Viewpoint of Chemical Compositions of Iron Slags

Hideharu TAKATUKA and Takasi KATURA

Tokyo Institute of Techonology

Ōokayama 2-12-1, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

1. The iron manufacturing process in the sixth century in Japan used iron ores and iron sands. Several iron manufacturing techniques seem to have existed at that time.
2. The raw material used as iron ores was magnetite. The skarn minerals coexisted with the magnetite were iron-manganese-garnet and amphibole in the Kanakuro-tani remains located in Hirosima prefecture, while amphibole in the Gennai-toge remains located in Shiga prefecture. Another ore was iron sands which consists mainly of titanium magnetite.
3. In some remains MgO contained in iron slags originated from iron sands. Further, some materials containing CaO might have been added in the process of iron-manufacturing reactions.
4. In the iron manufacturing process using iron ore, the techniques required that the temperature were above 1200°C or P_{O_2} was 10^{-11} – 10^{-13} atomospheric pressure (calculated at 1300°C). In the iron manufacturing process using iron sands, it was required to condense titanium existed in the raw material into the iron slags, and remove it.