

# 古代木造建造物のベンガラ塗装に関する研究（Ⅱ）

## ―パイプ状ベンガラの生産と使用に関する基礎的調査―

北野 信彦

- キーワード：パイプ状ベンガラ (pipe-shaped bengala, iron oxide :  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 鉄バクテリア (鉄細菌) (iron bacteria), 加熱工程 (heating process), 強酸性の硫酸塩温泉水 (hot spring water with sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)), 鉄水酸化物：水酸化第二鉄 (iron (III) hydroxide ; ferric hydroxide)

### 1. はじめに

通常、非水溶性で赤い色相を呈する無機成分の粉体粒子集合を「赤色顔料」と称する。赤色顔料に関する調査の歴史は古い。すでに明治12年(1879)のエドワード・S・モースによる大森貝塚の発掘調査報告書は、肉眼観察ではあるが、出土した赤彩土器の使用顔料を朱とベンガラの二種類に分類して図化するなど、日本考古学の黎明期から赤色顔料は注目されてきた(E・S・モース著、近藤・佐原編訳：1983)。このうちの酸化第二鉄(正式名称は三酸化二鉄であるが、以下、文化財科学の分野の通称である酸化第二鉄と呼称する、Hematite ;  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を主成分とするベンガラは、人類が最初に使用した赤色顔料であり、日本列島でも、すでに旧石器時代の石皿や石臼に付着した赤色顔料、縄文時代早期の赤彩土器や赤色漆などに使用例が報告されている。本稿が取りあげる歴史的もしくは伝統的な木造建造物の外観塗装でも、古くは大規模な古代寺院伽藍群や宮殿・中央政庁建造物群から、近年の民家住宅に至るまで、ベンガラ塗装の実例は多い。

筆者はここ十数年来、主に文化財科学的な視点から、これら古くから広範に使用されてきたベンガラ顔料に関

する基礎的な調査を進めてきた。その結果、同じ酸化第二鉄を主成分としていてもベンガラには幾つかの種類が存在し、原材料や製法の違いにより赤い色相や個々の顔料粒子の形態には異なる特徴があることがわかった。また、それぞれのベンガラ生産技術には、いずれも明確な化学的根拠が存在していたことが理解された。

さて近年、文化財科学研究者の間で注目されてきたベンガラの一つに、実体顕微鏡や生物顕微鏡による100~400倍程度の比較的倍率においても中空円筒状の特異な形態が明確に観察される「パイプ状ベンガラ」と称せられる一群がある。これらは、縄文時代早期から古墳時代にかけて全国各地で広範に用いられたにもかかわらず、白鳳・飛鳥時代以降には使用に関する事例報告は少なくなる。そのため、このベンガラは、生産や流通などを含めた実体には不明な点が多い赤色顔料と認識されてきた。

今回、このようなパイプ状ベンガラの生産と使用に関する基礎的な検討と調査を行なった。その結果、古代木造建造物のベンガラ塗装にもパイプ状ベンガラの使用例が確認されるなど、幾つかの知見を得たので、この内容を報告する。

## 2. 赤色顔料であるパイプ状ベンガラに関する先行研究

縄文時代の赤彩土器や古墳墳墓内に散布された赤色顔料を、理化学的な分析方法を用いて、赤色硫化水銀(HgS)である朱と酸化第二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を主成分としたベンガラに識別する先駆的な調査は、すでに明治35年(1902)に蒔田鎗次郎により、試料を加熱する方法でなされた(蒔田:1902)。その後、村本(直良)信夫などの研究(村本:1925)を経て、田邊義一(田邊:1943)による戦前・戦中の研究成果が登場する。これは、それまで一般的に行なわれていた赤色顔料の肉眼識別に対して、考古学の側から客観的な化学分析の必要性を求められ、それに答えたことが直接的な契機となったとされる(市毛:1998)。第二次世界大戦後には、山崎一雄(山崎:1951)や、安田博幸(安田・鶴崎:1968)ら、専門の分析化学者によって個別事例の精緻な報告がなされるようになった(山崎:1987)。1970年代後半以降になると、全国で行政主導型の発掘調査が急増するとともに、煩雑な湿式の化学実験を経なくても顔料の識別が可能な蛍光X線分析法などの非破壊検査法が普及する。その結果、顔料分析は広く一般的に行われるようになり、今日に至っている。この背景には、本田光子(本田:1978)や成瀬正和(成瀬:1983)ら文化財科学研究者による継続的で地道な研究があったためと評価されている(市毛:1998)。

さて、本稿が取り上げるいわゆる「パイプ状ベンガラ」の存在は、永嶋正春により、昭和60年(1985)にはじめて報告された(永嶋:1985)。これは永嶋が当時調査対象としていた主に東北地方出土の縄文漆器のベンガラ塗膜断面の中に、針状もしくはひげ状の特異な形態を有するベンガラ粒子を生物顕微鏡下で検出したことによる(永嶋:1985)。

これが、中空円筒状(パイプ状もしくはチューブ状やマカロニ状とも表現される)の形態を有するベンガラの一群であると文化財科学者の間で広く認識されるようになる直接の契機は、日向地方の墳墓や地下式横穴から出土した直径4~5cm、厚さ1cmほどの朱玉と称せられる円板状遺物を調査した戸高真知子が、これらは外径1.0~1.5 $\mu\text{m}$ で長さは一定ではない中空円筒状の特異な

形態を有する「パイプ状ベンガラ」の集合体であることを報告したことによる(戸高:1986)。これは、電子顕微鏡を用いた顔料観察の成果であった。ほぼ同様の形態(外径1.0~1.5 $\mu\text{m}$ 、厚さ0.2 $\mu\text{m}$ 、長さ5~25 $\mu\text{m}$ またはそれ以上)を有するベンガラの存在は、北海道アロヨ遺跡・栃木県向北原古墳・埼玉県八幡山古墳出土の赤色顔料を電子顕微鏡観察した見城敏子・浅井俊雄らによっても報告された(見城・浅井:1988)。見城らはこの論文の中で、パイプ状ベンガラはいずれも相対湿度100%近い高湿度環境下の古墳石室内で発見された点、その主成分が酸化第二鉄である点に注目して相対湿度100%条件下での鉄の酸化に関する基礎実験を行ない、一年後には中空円筒状のベンガラの生成を実験した試料内で発見したことも報じた。そして、このパイプ状ベンガラの特異な中空円筒状の形態の由来について、鉄または天然ベンガラの不連続(粒・板状)構造が高湿度下で連続(塊・層状)構造へ変化することが中空円筒形の生成には不可欠であること。そのためには、水分の貢献、すなわち水が一種の糊の役割を果たしており、従来から知られる鉄の酸化メカニズムである $\text{Fe} + \text{O}_2 \cdots \text{Fe}_2\text{O}_3$ の化学変化ではなく、 $\text{Fe} + n\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \cdots \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の化学反応が古墳内部で生じたものと結論づけた。ところが、実験レベルでの人工のパイプ状ベンガラは外径は15 $\mu\text{m}$ 程度で大きく、かつ比較的スムーズな表面状態であり、定形性が高い遺跡出土のそれとは形態や大きさが異なっていた。そしてこの点に関する見解は、水がどのように結合するかによって基本的な酸化鉄の形態は異なる可能性がある」と指摘するに留まった。

さて、パイプ状ベンガラは、金属顕微鏡や生物顕微鏡による100~400倍程度の比較的低倍率でも基本的には観察が可能である。そのため、その後の遺跡出土の赤色顔料に関する調査事例の充実とも関連して、北海道から九州に至る各地の赤彩土器や赤色系漆の使用顔料、さらには貯蔵用とみられる小型土器壺に充填された状態で検出されたベンガラ顔料などの報告例が急増した。このような背景を踏まえて1997年2月には奈良国立文化財研究所(現 独立行政法人 文化財研究所・奈良文化財研究所)において、古代の色をテーマとした「保存科学研究集会」が開催された。この研究集会では、永嶋正春、

本田光子、中川正人、大久保浩二らが各地のパイプ状ベンガラを検出例の報告を行なった（永嶋、本田、中川、大久保：1997）。なかでも永嶋正春は、長野県東部にパイプ状ベンガラの報告例が顕著に見られることに注目して、現在今だ現地を確定していないものの、この地域に存在する酸化第二鉄を主成分とした土壌の自然堆積露頭に一元的な由来（原材料）が求められるのではないかという示唆を行なった（永嶋：1997）。永嶋のこの発言は、文化財科学研究者の間にパイプ状ベンガラの由来（原材料）や獲得に関する白熱した議論を喚起した点で注目されるものとなった。

事実、この研究集会の議論を受けて、上條朝宏は、水酸化鉄などの鉄水酸化物を多く含む土壌中では植物の根周辺で鉄イオンが沈着して「高師小僧」と称せられる中空円筒状の褐鉄鉱が形成される点に注目して、パイプ状ベンガラはこの超微小物質であると指摘した。すなわちパイプ状ベンガラを特徴づける中空円筒状の外形の由来は、微細な直径を有するある種のイネ科植物繊維の周囲に酸化鉄が付着して形成された名残であるとの見解を示した（上條：1997, 1999）。

一方、同年の1997年6月に開催された日本文化財科学学会第14回大会および文化財保存修復学会第19回大会では、岡田文男（岡田：1997）や降幡順子・沢田正昭（降幡・沢田：1997）、筆者ら（北野・肥塚：1997）複数の研究者により、定形性が高い遺跡出土のパイプ状ベンガラの中空円筒状の形態は、自然界に広く分布する二価の鉄イオンを三価の鉄に替える力をエネルギーとして生息する鉄細菌（以下、鉄バクテリアと称す）の一種である *Leptothrix Ochraceae* の鞘状殻に由来するとの指摘がそれぞれの立場でなされた。なかでも岡田は、縄文時代や弥生時代のパイプ状ベンガラが顕微鏡観察される赤色漆の塗膜断面のなかにケイソウの存在を発見し、鉄バクテリアが主に停滞水が豊富な湿地の環境下で赤褐色もしくは黄褐色を呈して沈殿もしくは綿屑状に浮遊して密集生息することから、両者の関連性を具体的に補強説明した。さらに、この沈殿物を乾燥させて約10分間バーナーで燃焼すると良好な赤色を呈することも報告した。また、出土のパイプ状ベンガラの集合体には網目状三次元立体構造を有するものがあり、これはイグサ属の髄に

見られる星状細胞が形成する構造と類似するため、これはパイプ状ベンガラの製造において鉄バクテリアによる生成物を水中から効率的に吸着するためにイグサ属の髄を吸着剤として利用した結果、燃焼過程においてできた中間生成物ではないかという見解をも併せて提示した（岡田：1997）。いずれにしてもこの大会後は、パイプ状ベンガラの由来は、これまで提示された一元的な自然堆積露頭の赤土土壌であるとする説や、鉄微細粉または天然ベンガラが高湿度の環境条件下において自然に構造変化したものとする説ではなく、鉄バクテリア集合体を原材料として回収してこれを燃焼することで赤い色相を呈するパイプ状ベンガラを得ることが可能であるとの認識が、大方の文化財科学研究者や考古学研究者の間で定着することになった（成瀬：1998、児玉：2005など）。

その後のパイプ状ベンガラに関する研究は、個別の事例報告は散発的になされるものの、他には見るべき成果がないと一般には認識されたようである。そのため、文化財科学研究者の間では、このテーマの研究は単なる一過性のものであり、原材料が鉄バクテリアであるという指摘が提示された時点で、当該研究はすでに完結したのではないかという指摘すらなされた（日本文化財科学会：材質・技法ワーキンググループ：2004）。その一方で、パイプ状ベンガラは材料学的にも特異な顔料であるため、製法と製品、さらには使用方法との関連性について調査することが今後の課題であるとの意見も示された（日本文化財科学会：材質・技法ワーキンググループ：2004）。

以上のような経緯を経て、近年、永嶋は、パイプ状ベンガラは鉄バクテリアがその成因であるという指摘については大方が納得していると認めた上で、さらにその生成や流通などの人手に関わる具体的状況についてはいまだはっきりしないと指摘する。その上で、パイプ状ベンガラはある種の文化的指標に成りうる特異な顔料として意味が高いとの見解を示した（永嶋：2006）。また、西野麻耶・上條朝宏・佐藤雅一・建石徹らも、新潟県中越地域の縄文時代の集落遺跡をモデルケースとして、これらの獲得と利用についての基礎研究を開始している（西野・上條・佐藤・建石：2005, 2006）。

### 3. パイプ状ベンガラ製の製法に関する調査

本稿では、パイプ状ベンガラの基本的な性状と、良好な赤い色相を呈する顔料を得るための効率的な人的技術を付加した製法の推定復元を行なうことを主目的とする。そのために、大方の研究者が納得している鉄バクテリアを多く含んだ黄褐色浮遊沈殿物を原材料として用い、製法に関する幾つかの加熱実験と分析を行なった。また、古代以降にパイプ状ベンガラの使用が減少した理由を検討するために、古代木造建造物のベンガラ塗装を例に取り、これらの使用状況に関する検証も併せて行なった。以下、調査対象試料と実験および分析方法を記す。

#### 3.1 調査対象試料

##### 3.1.1 実験試料

本稿では、諸説ある原材料のうち、顕微鏡観察では一般的なパイプ状ベンガラと基本的な大きさや形態が酷似する *Leptothrix Ochraceae* 種の鉄バクテリアを豊富に含む黄褐色浮遊沈殿物の集合体を、実験用の原材料試料として供することとした。

また、後記の実験方法で目的を示す比較実験試料を作成するために、次の（試料2）の項で述べる酸性温泉水の採水も行なった。

（試料1）原材料試料（鉄バクテリアを含む黄褐色浮遊沈殿物）

試料は、奈良県生駒市元町に所在する（財）元興寺文化財研究所保存科学センター入り口下のコンクリート暗渠排水口周辺に沈積している綿屑状の黄褐色浮遊沈殿物を採取した（Photo 1）。試料は、まず、生物顕微鏡下で *Leptothrix Ochraceae* 種の鉄バクテリアの形態的特徴である中空円筒状鞘状殻が密集生息しているかどうかの有無を確認し、この種の鉄バクテリアの存在を確認した後、500mlのポリサンプル瓶を充填するようにこの黄褐色浮遊沈殿物を回収して、実験および分析に供した。ただし、鉄バクテリア自体は微生物である。そのため、なるべく新鮮な状態の試料を実験に供することが大前提であると考え、個々の実験を行う直前にその都度試料の現地採取を行なった。



写真1

Photo 1 View of the raw material sample.1 (iron-bacteria complex), Ikoma area, Nara



写真2

Photo 2 View of the sample. 2 (「Chinoike-jigoku」 hot spring, Beppu-Kannawa area, Oita).

（試料2）比較実験試料を作成するために添加する強酸性の天然温泉水

実験には、強酸性の天然温泉水の一つとして知られる別府鉄輪温泉群「血の池地獄」源泉の湧き出し温泉水を使用した（Photo 2）。この温泉水は、液温約 65°C の高温湯沼を形成し、別府火山由来の硫酸イオンと海水起源の塩化物イオンが多く溶存する典型的な火山性温泉の強酸性硫酸塩食塩泉である（Table 1）（吉田・湯原・中江・野田：1978）。採水は、「血の池地獄」管理事務所の協力のもと 2004 年 5 月に行なった。まず、現地において源泉温泉水の pH を測定し、pH2.5 前後の強酸性であることを確認した後、1 リットルのポリサンプル瓶を充填するように採水した。これは、採水後に、回収した温泉水

表1 血の池地獄温泉水の化学成分

Table 1 Chemical composition of sample.2 (the water at 「Chinoike-jigoku」 hot spring, Beppu-kannawa area, Oita).

元素	水面(ppm)	平均値(ppm)	湯泥底(ppm)	平均値(ppm)
pH	2.43~2.54	2.49	2.50~2.60	2.53
Na+	695~740	720	695~710	699
K+	195~207	202	200~204	203
Mg2+	20.5~21.8	21.2	20.9~21.3	21.2
Ca2+	18.3~20.7	19.3	18.0~18.3	18.2
Mn2+	0.4~0.425	0.412	0.41~0.425	0.42
Fe3+	2.4~3.2	2.7	1.9~2.6	2.3
Zn2+	1.8~18.4	6.07	—	—
Cu2+	0~4.8	0.43	—	—
Pb2+	0	0	—	—
As	0.86~1.24	1	0.61~0.90	0.78
Cl-	982~1030	1004	839~991	945
SO42-	549~643	604	533~634	600

(吉田ほか:1978)より

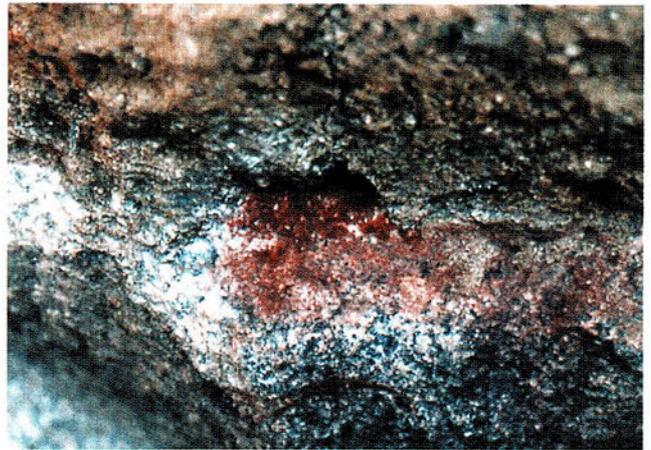


写真3-1

Photo 3-1 Red pigment sample. 3-1. (covered on the foundation stone of a pagoda at Ninji-haiji temple site)

試料が大気にふれて化学変化を起こさないよう配慮したためである。その後、試料は冷暗所（冷蔵庫内）で保管し、実験および分析に供した。

### 3.1.2 古代木造建造物のベンガラ塗装痕跡を有する出土資料

考古学的な発掘調査の成果として、年代観がある程度確定される出土遺物のなかには、ごくまれではあるが建造物塗装材料の痕跡が幸いにも付着もしくは残存している場合がある。これらには、(1) 古代寺院伽藍群や宮殿や役所建造物の屋根に葺かれた軒平瓦などの出土瓦に付着した赤色顔料のハケ塗り痕跡、(2) 礎石直上に残存付着した赤色顔料の痕跡、(3) 出土した建築部材そのものの表面に残存した赤色顔料、などがあるが、いずれも古代木造建造物に外観塗装されていた赤色顔料の当時の状況を知る上での物的証拠としては、極めて有効で稀少な資料群である。本稿では、事前の生物顕微鏡観察で、「パイプ状ベンガラ」との関連性が想定される以下の二遺跡出土の赤色顔料を調査対象試料として取り上げた。

#### (試料3) 尼寺廃寺跡塔跡礎石直上および軒平瓦付着の赤色顔料

香芝市教育委員会が1995年度に行なった尼寺廃寺跡の発掘調査では、寺院創建期の飛鳥期(660~670年代)のものとする塔芯礎石の直上や、奈良時代中~後期頃に年代観が比定されている出土軒平瓦の一部に、赤色顔料が付着した状態で検出された。またこの塔基壇部分の芯礎柱座からは、耳環・水晶玉・ガラス玉・刀子などの舎利荘嚴具が出土したが、これらにも赤色顔料が付着していた。このうちの塔芯礎石直上で検出された赤色顔料

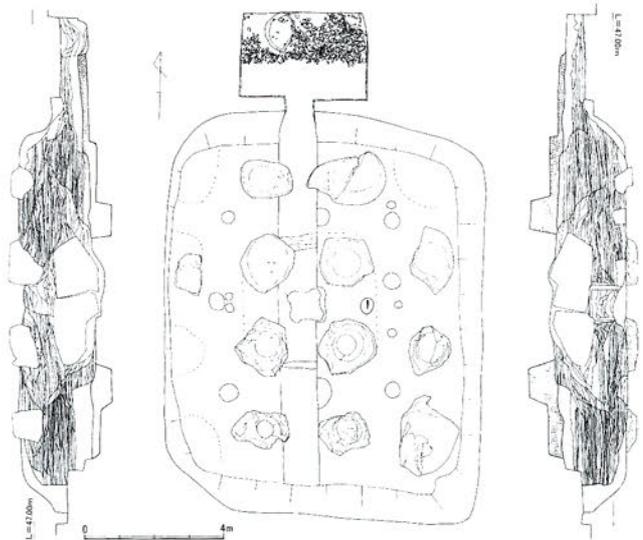


図1 塔基壇平面図・土層図

Fig. 1 Position of excavated velics at Ningi-Haiji temple site.

を、不純物である土壌が混じらないよう3箇所から注意深くサンプリングして分析試料に供した (Photo 3-1, Fig. 1)。

さらに、北麩寺エリア出土軒平瓦（8世紀中～後期）3点と、南遺跡エリア出土軒平瓦（6717B型式；750～760年代）3点の出土軒平瓦に付着した赤色顔料も、残存状況が良好な部分から数ミリ角の剥落片を注意深くサンプリングし、これを電子顕微鏡観察およびEPMA分析用のカーボンテープ上に固定して分析試料として供した（Photo 3-2）。

（試料4）北白川麩寺跡出土軒平瓦付着の赤色顔料

京都市埋蔵文化財研究所が2005年度に行なった北白川麩寺跡の発掘調査では、東方基壇を取り巻く回廊に相当すると考えられる西側および東側地業（版築）とともに、瓦溜り遺構が検出され、白鳳期（7世紀後半）の軒丸瓦や軒平瓦などが大量に出土した（Fig. 2）。この創



写真 3-2

Photo 3-2 Red pigment sample 3-2 (attached to excavated roof-tiles at Ninji-haiji temple site).

建期頃の軒平瓦の一点に、赤色顔料の痕跡が付着した状態で確認された（Photo 4）。まず、瓦表面の土壌をエタノール液を用いてクリーニングした後、残存状況が良好な部分3箇所から1～2mm角の赤色顔料の剥落片を注意深くサンプリングし、これを電子顕微鏡観察およびEPMA分析用のカーボンテープ上に固定して分析試

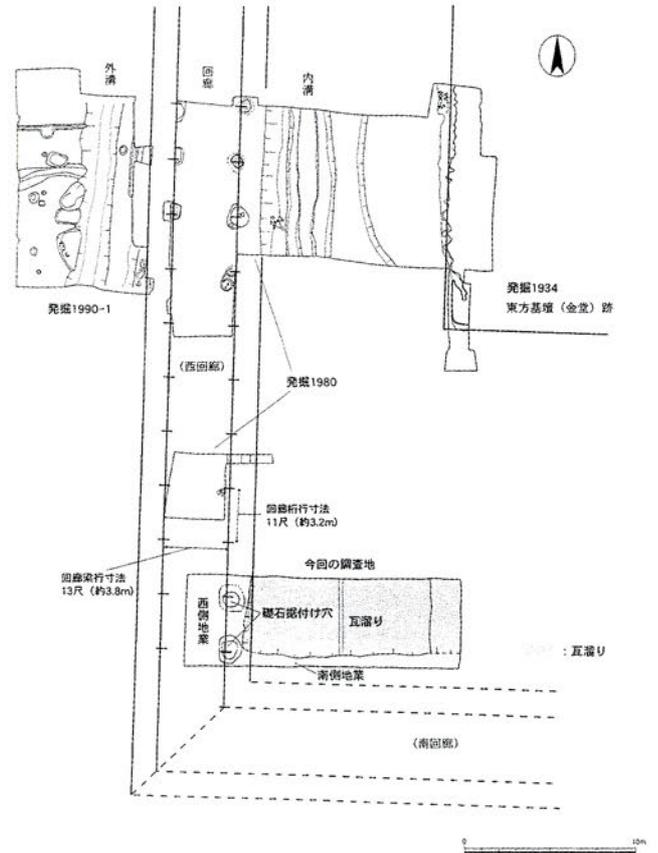


図 2

Fig. 2 Position of excavated velics at Kitashirakawa-Haiji temple site.



写真 4

Photo 4 Red pigment sample 4 (attached to excavated roof-tiles at Kitashirakawa temple site).



料として供した。

## 3.2 実験方法

実験に供した原材料試料は、そのまま乾燥させただけでは黄褐色のサビ色を呈するのみで、当然、赤色顔料と認識される赤色の範疇の色相とは言えない。この沈殿物を赤色顔料として使用可能な製品とするには、何らかの作業を付加することが必要である。通常、水酸化鉄からベンガラ顔料を作成するには、加熱工程を経ることで原材料中の非晶質の鉄成分が酸化促進され、赤い色相を呈する酸化第二鉄が生成される。

本稿では、パイプ状ベンガラの生成に関する先行研究の状況も踏まえ、以下に示す加熱工程を想定した実験を行なった。

### 3.2.1 加熱実験

パイプ状ベンガラの原材料である鉄バクテリアは、酸化により生じた水酸化鉄(Ⅲ) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) が、沈積物となって細菌体内や細胞表面に沈着固定されることが知られる(荒木・沼田・和田監修:1985 今堀・山川監修:1990)。そのため、パイプ状ベンガラの前駆体は、バクテリアの鞘状殻に付着した水酸化鉄であることがあらかじめ想定された。

筆者らがこれまで行なった酸化第二鉄を主成分とするベンガラの製法に関する基礎実験では、鉄サビである水酸化鉄に硫酸や塩酸などをあらかじめ添加して加熱させると、赤い色相を呈する酸化第二鉄を効率よく生成させることが可能であることを確認している(北野・肥塚:1998)。日本の自然環境下でこのような強酸性水を簡便に得るには、火山性の酸性熱水である温泉水を入手することが容易な方法としてまず想定される。

本稿では、第1段階の基礎実験として、あらかじめパイプ状ベンガラの原材料として採取した鉄バクテリアを含む黄褐色浮遊沈殿物(試料1)を、生試料のまま以下の設定温度条件により加熱実験を行なった。次に、同じ試料1に pH2.5 を計る強酸性の硫酸塩食塩泉の天然温泉水を添加した実験試料について、同様の設定温度条件で加熱する実験を行ない、両者の比較を行なった。

実験は、まず、採取した原材料試料を各 10g ずつ磁製の燃焼るつぼに入れたのみの実験試料 A 群(生試料)

と、おなじ原材料試料に試料2の温泉水を 10cc ずつ加えてよく攪拌させた実験試料 B 群(添加試料)に分類した。

次に、この磁製のるつぼ本体を磁製蓋で密閉して外気が遮断されるように心がけ、アドバンテック東洋(株)製 KM0280-100V 型電気マッフル炉を使用して、細かい温度と時間の設定条件別の加熱実験を行なった。各設定条件は、以下の通りである。

- 低温乾燥:自動乾燥器にて各試料を 105°C で加温した。(設定時間; 1 時間)
- 加熱条件:電気マッフル炉設定温度を 200°C, 400°C, 550°C, 700°C, 850°C, 1000°C の 6 つの異なる条件温度で加熱した。(設定時間; 1 時間, 12 時間, 24 時間)

なお、実験は正確を期すため、設定条件別に各 3 試料ずつ行なった。

## 3.3 分析方法

### 3.3.1 試料におけるパイプ状ベンガラの微小部観察

各試料におけるパイプ状ベンガラの微小部観察は、まず試料粒子をオイキッド溶剤内で分散させて封入し、検鏡プレパラートを作成した。引き続き、この検鏡プレパラートを(株)オリンパス製金属顕微鏡(BH2-UMA型)に設置して、100~400 倍の倍率で粒子形態や色調の微小部観察を行なった。

### 3.3.2 無機元素の定性分析

試料の無機元素の分析は、あらかじめ分析用カーボンテープに固定した分析試料を(株)堀場製作所 MESA-500 型の蛍光 X 線分析装置に設置し、X 線を照射して特性 X 線を検出した。設定条件は以下の通りである。分析設定時間は 600 秒、試料室内は真空状態、X 線管電圧は 15kV および 50kV、電流は 300  $\mu\text{A}$  および 20  $\mu\text{A}$ 、検出強度は 200,000~250,000cps、定量補正法はスタンダードレスである。

### 3.3.3 試料の粒子集合形態の観察

原材料試料や加熱実験で作成した試料の粒子形態の観察、さらにはサンプリングした赤色顔料の各試料のなかで赤い色相が良好に観察される部分の集合体粒子について、走査型電子顕微鏡を用いて画像(SEM 画像)観察

した。各試料は、少量ずつカーボン台に取り付け、まず100倍～2,500倍の低倍率観察を走査電子顕微鏡（日立製作所製 S-415型）にエネルギー分散型 X 線分析装置（EDS；堀場製作所製 EMAX-2000型）を連動させてマッピングを行い、鉄（Fe）が検出される部分を中心に画像観察した。マッピング分析の設定時間は600秒である。

次に、個々の顔料の粒子形態を詳細に観察するための30,000～50,000倍の高倍率画像観察を、（株）日立ハイテクノロジーズ分析センターにおいて、日立製作所製 S-3000型および S-3200N型走査電子顕微鏡を用いて行なった。各試料は、先のカーボン台に取り付けた試料のうち、実体顕微鏡および金属顕微鏡観察で赤い色相の物質の集積が良好であり、かつ電子顕微鏡観察で鉄（Fe）がマッピング検出された部分を中心に観察した。

### 3.3.4 結晶鉱物相（化学成分）の同定

原材料試料や実験を行なった各試料の結晶鉱物相（化学成分）材料の同定は、（株）リガク応用技術センターのご協力を得て、X線回折分析装置（リガク製 RINT-2500型）と定性ソフトウェア（JADE-6）を使用して行なった。測定条件は以下の通りである。線源は Cu-K $\alpha$ 、X線管電圧は50kV、X線管電流は30mA、検出器はシンチレーションカウンタ、走査速度は1度/1分、走査範囲は5-90度、散乱スリットは1deg. で受光スリットは0.15mm、モノクロメーター使用である。

### 3.3.5 示差熱分析

原材料の加熱工程における基本的な性状を理解するために示差熱分析を（財）元興寺文化財研究所・保存科学センターにおいて行なった。示差熱分析（DTA）には、（株）リガク製示差熱天秤装置 TG8101P型を使用した。昇温速度は10℃/1分で最高設定温度は1000℃まで行なった。なお比較標準試料にはアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を用いた。

### 3.3.6 赤い色相の測色

各試料の赤い色相の測色は、まず新版標準土色帳のマンセル標示色見本（農林水産省農林水産技術会議事務局 監修・日本色彩研究所 色表監修；1991年版）と各試料の色相を、自然採光条件下で比較して行なった。引き続き、（財）元興寺文化財研究所・保存科学センター設置の（株）ミノルタ製測色計（スペクトロフォトメー

タ CM-2600d）を用いて測色の測定を行なった。測色条件は、マスククロス；M/SCI, UV 設定；100%, 光源；D-65, 観察視野；10°, 色補正；0と白, 自動側色；3回平均, である。なお表色系は L\*, a\*, b\* で表示し, a\*/b\* で算出したが, 測色測定値の正確さを期すために, 測色箇所を替えながら5回計測して中3つの平均値を求めた。

## 3.4 実験および分析の結果

実験および分析を行った結果、以下のような基礎データの蓄積を得た。まず、試料1の色相は、自然乾燥させただけでは黄褐色のサビ色を呈する色相であった（マンセル表示：7.5YR 5/6, 明褐：bright brown）。原材料

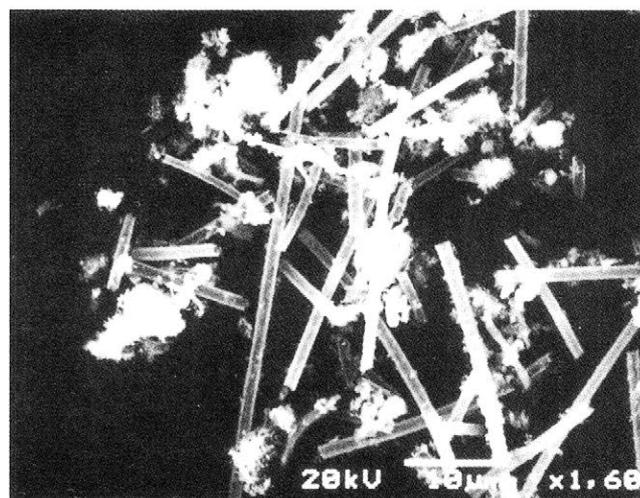


写真 5-1

Photo 5-1 SEM micrograph of raw material sample (A) group.1; iron bacteria complex). (X1,600)

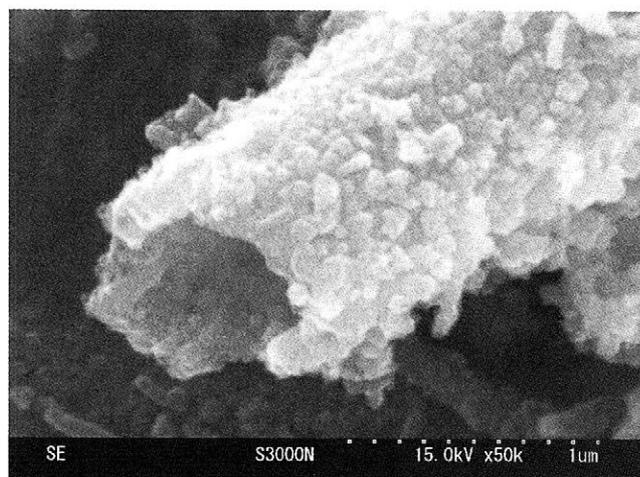


写真 5-2

Photo 5-2 SEM micrograph of raw material sample.1; iron bacteria complex) (X50,000)

料であるこの試料を 100~400 倍の低倍率で金属顕微鏡観察した結果、いずれも中空円筒状（パイプ状）の集合体が多数確認された。また電子顕微鏡の SEM 画像でも、0.1  $\mu\text{m}$  前後のベンガラ粒子が一定の規格性（らせん状）をもって 1  $\mu\text{m}$  程度の外径をなす *Leptothrix*

*Ochraceae* 種の鉄バクテリア鞘状殻特有の中空円筒状（パイプ状）の形態を有する集合体が観察された（Photo 5-1, 5-2）。

蛍光 X 線分析によるこの試料の構成無機元素は、いずれも鉄（Fe）のピークが強く検出され、マンガン（Mn）のピークも同時に検出された。その他にはケイ素（Si）、硫黄（S）、カルシウム（Ca）なども見出されたが、これらは微量成分である（Fig. 3）。X 線回折分析では、非晶質物質によるブロードなピークの中に、クリストバル石（cristobalite）や石英（quartz）の形を取るケイ酸（ $\text{SiO}_2$ ）、アルミノシリケート粘土鉱物のカオリナイト（kaolinite； $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ）、斜長石であるアルバイト（albite； $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_8$ ）、フロラナイト（fluorannite； $\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）、金雲母として存在するピロゴパイト（phlogopite； $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ）などの夾雑物の結晶鉱物相が検出された（Fig. 4）。

次に、A 群の試料を加熱した結果、加熱温度の設定条件の違いにより色相には明確な差異が確認された

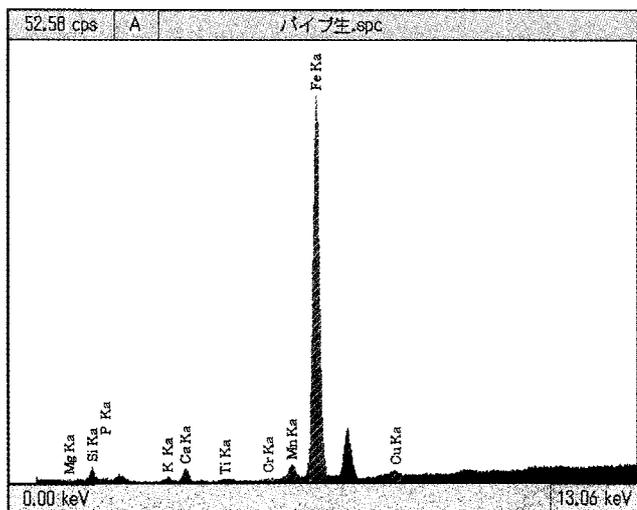


図 3

Fig. 3 X-ray fluorescence result of raw material, iron bacteria complex of group A.

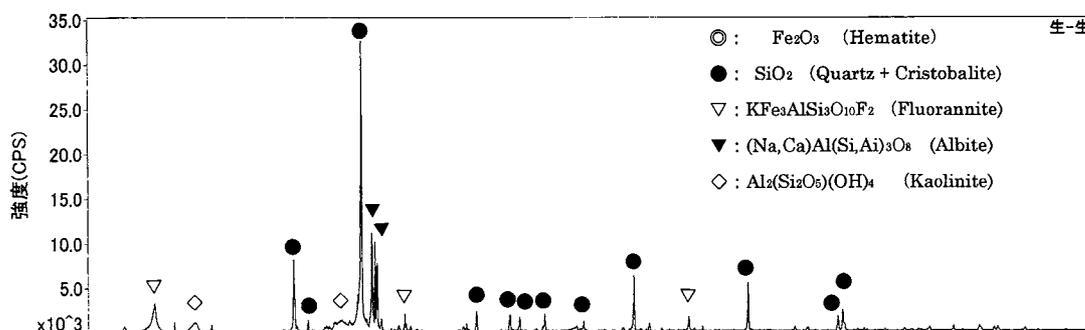


図 4

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of raw material, iron bacteria complex of group A.

表 2-1 実験試料の色相変化

Table 2 The hue change of heated process.

sample group	heated condition	L*	a*	b*	a*/b*	mansele indication	color	color
A	raw material only	79.5	15.1	29.2	0.52	7.5YR5/6	bright brown	明褐
A	200°C	76.2	15.8	26.6	0.59	7.5YR5/8	bright brown	明褐
A	400°C	70.7	15.1	21.5	0.7	5YR5/8	bright reddish brown	明赤褐
A	550°C	67.1	15.2	16.3	0.93	5YR4/6	reddish brown	赤褐
A	700°C	66.5	16.7	17.5	0.95	5YR3/6	dark reddish brown	暗赤褐
A	850°C	61.5	17.4	12.1	1.44	2.5YR3/6	dark reddish brown	暗赤褐
A	1000°C	62.1	19.2	9.9	1.94	10R3/4	dark red	暗赤
sample group	heated condition	L*	a*	b*	a*/b*	mansele indication	color	color
B	raw material + 温泉水 only	78.8	15.3	29.3	0.52	7.5YR5/6	bright brown	明褐
B	200°C + 温泉水	78.1	16.5	27.2	0.61	5YR5/8	bright reddish brown	明赤褐
B	400°C + 温泉水	70.1	15.2	22.1	0.69	5YR4/8	reddish brown	赤褐
B	550°C + 温泉水	67.9	19.1	16.1	1.19	2.5YR4/6	reddish brown	赤褐
B	700°C + 温泉水	66.9	22.9	17.3	1.32	10R4/8	red	赤
B	850°C + 温泉水	63.2	19.3	10.4	1.85	10R4/6	red	赤
B	1000°C + 温泉水	62.3	18.8	9.3	2.02	10R3/6	dark red	暗赤

表 2-2 各種ベンガラ顔料の参考例

Table 2 The color tone of several kinds of bengala, iron oxide:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

sample No.	sample	L*	a*	b*	a*/b*	mansele indication	color	color
1	天然赤鉄鉱:美濃金山生産	48.09	19.38	14.11	1.37	2.5YR4/8	reddish brown	赤褐
2	天然赤鉄鉱:美作柵原産	47.77	19.06	14.69	1.3	2.5YR4/8	reddish brown	赤褐
3	赤土(久米赤土)	56.17	20.47	18.25	1.12	10R5/4	reddish brown	赤褐
4	丹土(若狭ベンガラ)	51.11	18.24	14.54	1.25	10R5/8	bright reddish brown	明赤褐
5	鉄丹(東大出土ベンガラ)	47.01	19.56	14.63	1.37	2.5YR3/6	dark reddish brown	暗赤褐
6	礬紅(ローハベンガラ)	49.51	21.11	13.08	1.61	7.5R4/8	red	赤
7	現代の工業製品ベンガラ	48.23	22.14	12.75	1.74	10R4/8	red	赤



写真 6

Photo 6 The hue change of heated process.

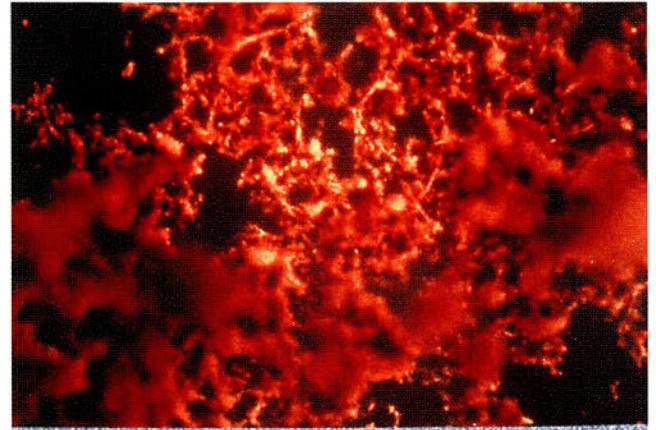


写真 7

Photo 7 SEM micrograph of group A as pipe-shaped bengala (X400) (heating condition=1000°C, time : 12hour)

(Table 2-1, 2-2, Photo 6)。まず、105°Cおよび200°Cの乾燥および低温加熱の設定条件では、自然乾燥時と基本的な色相の違いは認められなかった(マンセル表示: 7.5YR5/8, 明褐: bright brown)。ところが、400°C, 550°C, 700°Cへと加熱温度が上がるに従い黄褐色の色相は濃くなる傾向が認められた。さらに850°Cで赤い色相が初めて見いだされ(マンセル表示: 2.5YR3/6, 暗赤褐: dark reddish brown), 1000°Cでは良好な赤い色相が認められた(マンセル表示: 10R3/4, 暗赤: dark red)。そして、いずれの試料でも中空円筒状の形態は若干崩れるものの、基本的にはその形態を保っていた(Photo 7)。

この現象を加熱に対する物質の物性変化の面から検討するために、示差熱分析を行った。その結果、減量曲線・示差熱曲線ともに300°C前後と870°C前後に減量・発熱の変化ラインのピークが確認された(Fig. 5)。

さらに設定温度別の試料(12時間加熱)について、X線回折分析による生成化合物の同定を行なった。その結果、異なる設定温度で加熱した試料を、加熱前の試料と比較すると、赤色顔料の生成といった観点からは、夾雑物のケイ酸の石英(quartz)やクリストバル石(cristobalite), アルバイト(albite; (Na, Ca)Al(Si, Al)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)はいずれ

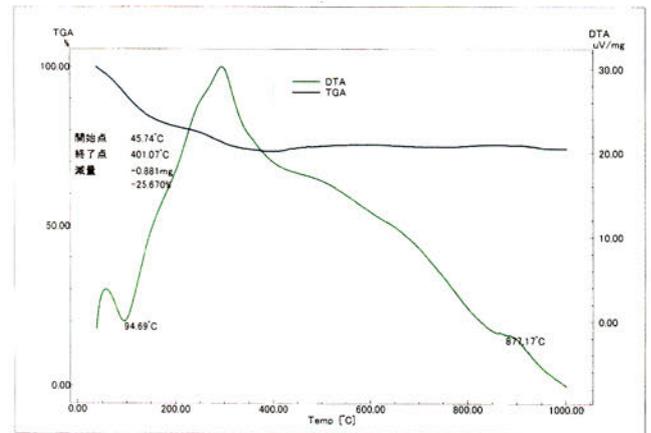


図 5

Fig. 5 TG and DT results of group A heating process.

の試料でも変化なく見出されるが、その一方でアルミノシリケート粘土鉱物であるカオリナイト(kaolinite; Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub>)は550°C以上では見出されなくなった。さらに、酸化第二鉄であるヘマタイト(hematite;  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は700°Cの加熱設定条件になるとわずかではあるが生成する。そして、これより高温の設定条件である850°Cを遷移点としてピークは鋭くなり、1000°Cでヘマタイトの鉱物結晶相の存在は明確となった(Fig. 6)。一方、B群の試料を加熱した結果では、A群の試料と

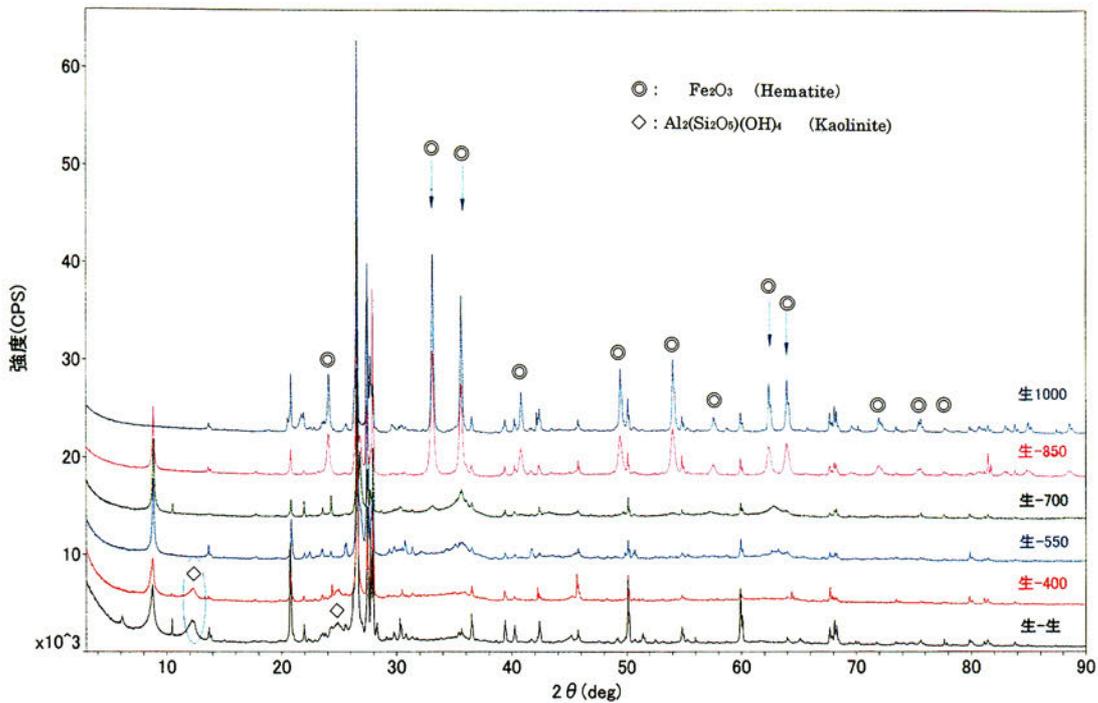


図 6

Fig. 6 X-ray diffraction patterns and hue of group A heating process.

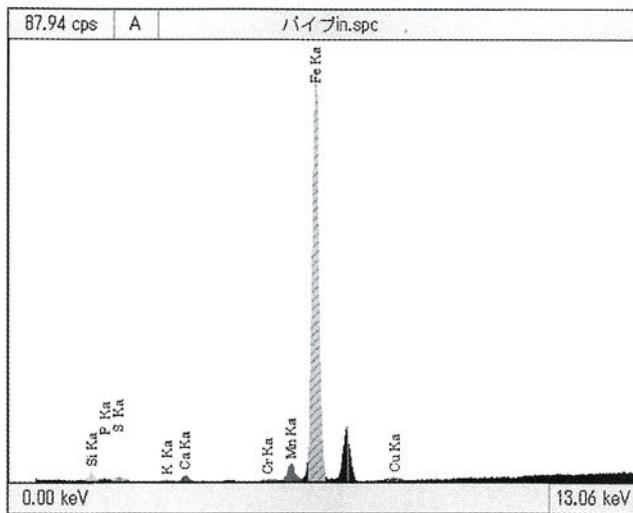


図 7

Fig. 7 X-ray fluorescence result of raw material, iron bacteria complex with acidic hot spring water, of group B.

比較して赤い色相が確認される設定温度条件や、結晶鉱物相（化合物）の回折プロファイル上の明確な差異が見出された。まず、原材料試料に強酸性の温泉水を添加したのみでは、試料の無機物の構成組成は鉄（Fe）とマンガン（Mn）が強く検出されるのみで、無添加の生試料と比較しても基本的な変化は見られなかった（Fig. 7）。この試料は、105℃および200℃の乾燥および低温加熱の設定条件では自然乾燥時の試料と基本的な色相変化は

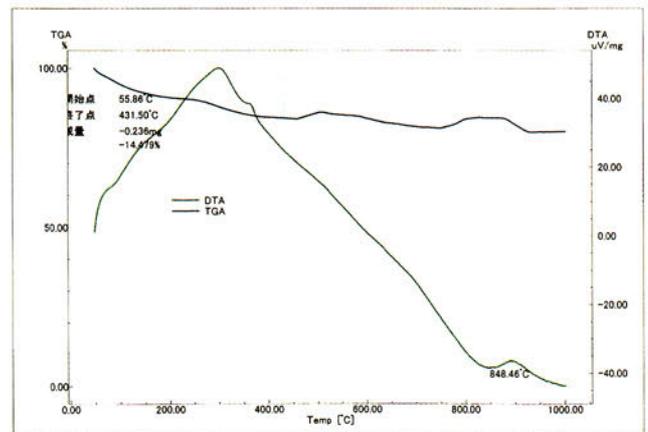


図 8

Fig. 8 TG and DT results of group B heating process.

認められず（マンセル表示：5YR 5/8，明赤褐：bright reddish brown），400℃になると黄褐色の色相は濃くなる傾向が認められた（マンセル表示：5YR4/8，赤褐：reddish brown）。この点は生試料と比較的類似した傾向である。ところが550℃で赤味が増すようになり（マンセル表示：2.5YR4/6，赤褐：reddish brown），700℃以上になると鮮明で良好な赤い色相が確認された（マンセル表示：10R4/8，赤：red）（Table 2）。この現象を加熱に対する物質の物性変化の面から検討するために示差熱分析を行った結果でも、減量曲線・示差熱曲線と

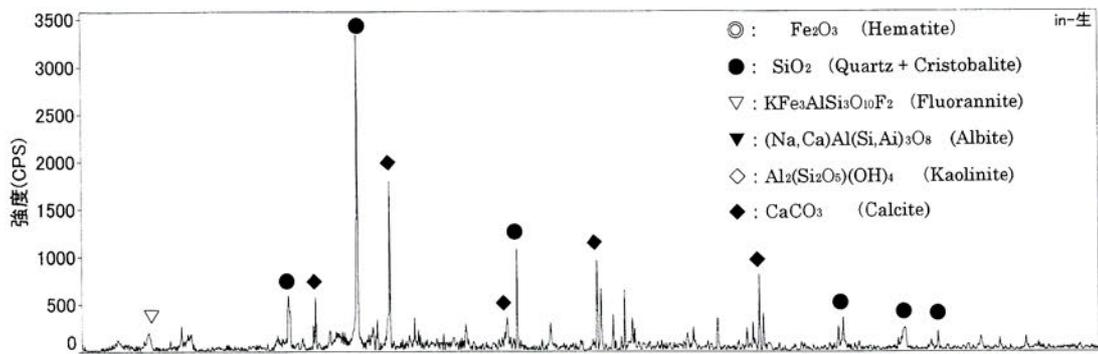


図 9

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of raw material, iron bacteria complex of group B.

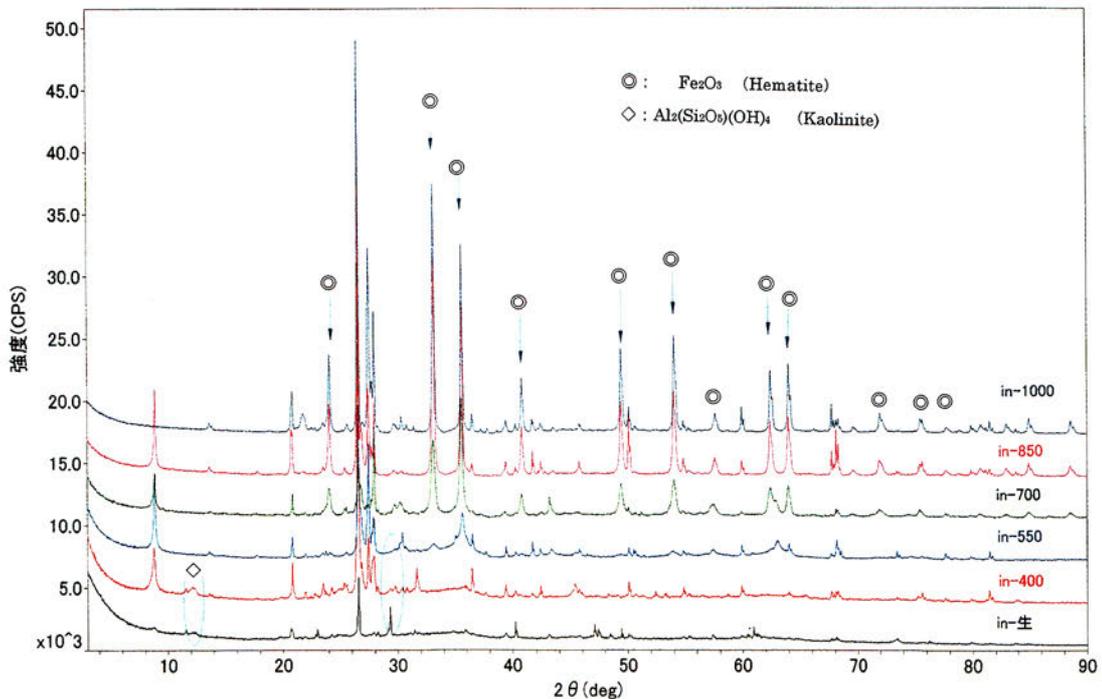


図 10

Fig. 10 X-ray diffraction patterns and hue of group B heating process.

もに 300°C前後と 850°C前後の減量・発熱の変化ラインのピークは同様であるが、それ以外の 550°C前後と 700°C前後にも若干の変化が確認された (Fig. 8)。

設定温度別の試料 (12 時間加熱) について X 線回折分析による生成化合物の同定を行なった。その結果、夾雑物のケイ酸の石英 (quartz) やクリストバル石 (cristobalite), 斜長石の一種であるアルバイト (albite;  $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_8$ ) はいずれの試料でも見出されるが、カオリナイト (kaolinite;  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ) は 400°C以上で見出されなくなった。また、強酸性の硫酸塩温泉水を添加しなかった生試料では見いだされなかった硫酸カルシウム的一种であるギブサム (gypsum,

$\text{syn}; \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) が温泉水添加の未加熱試料のみからは検出された (Fig. 9) が、これは 400°C以上の加熱試料では見出されなかった。そして、赤色顔料の主成分の酸化第二鉄 (hematite;  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) は、550°Cを遷移点として生成が見出され、700°C以上になると極めて明確なピークで鉱物結晶相の存在が確認された (Fig. 10)。この酸化第二鉄の生成状況は、強酸性硫酸塩温泉水を添加しない生試料群が 1000°Cになってから明確な鉱物結晶相が確認される点とは大きく異なる。そのため、両者の酸化第二鉄生成の異なる条件は特筆すべき特徴の一つである (Fig. 11-1, 11-2)。

次に、本稿で調査を行なった往年の古代木造建造物の

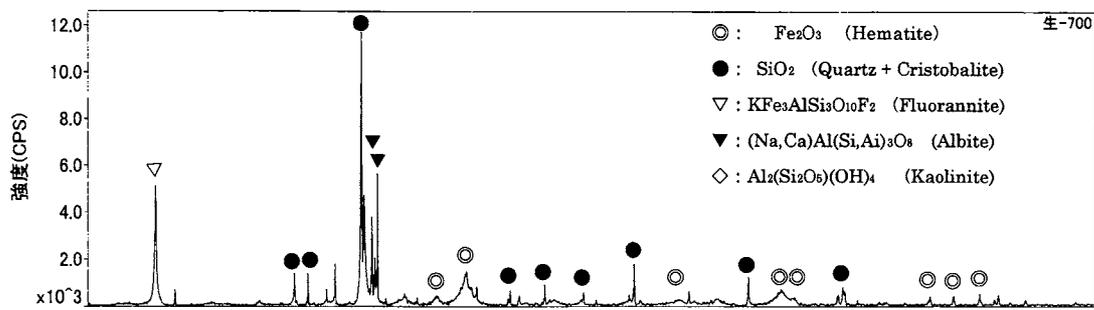


図 11-1

Fig. 11-1 Comparison X-ray diffraction pattern of heated material group A. (heating condition=700°C, time : 12hour)

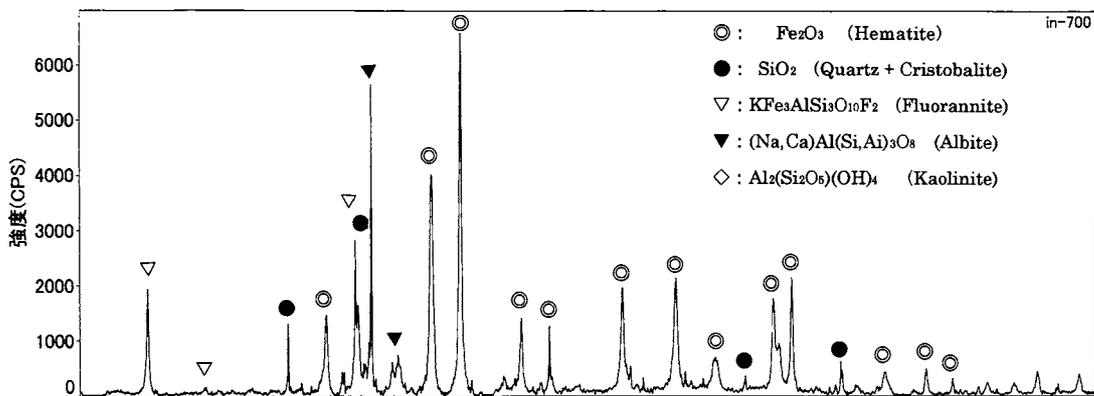


図 11-2

Fig. 11-2 Comparison X-ray diffraction pattern of heated material group B. (heating condition=700°C, time : 12hour)

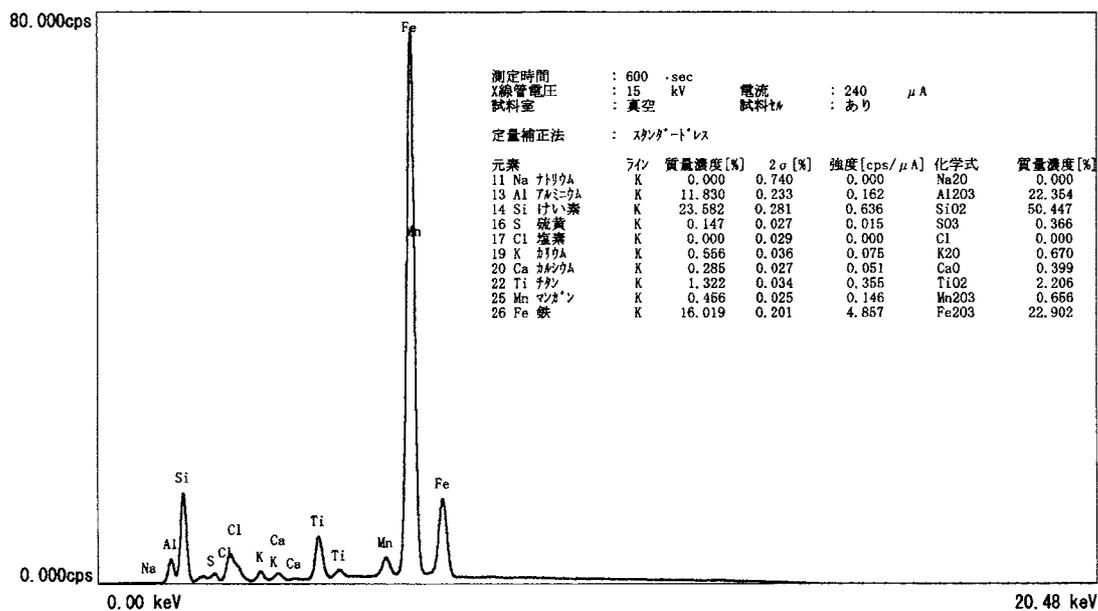


図 12

Fig. 12 X-ray diffraction pattern of sample 4 (red pigment Bengala attach to excavated Roof-tiles at kitashirakawa temple site).

ベンガラ塗装材料との関連性が想定される塔芯礎石直上や出土軒平瓦に付着した赤色顔料の構成無機元素を蛍光X線分析した結果、いずれの試料からもケイ素 (Si) な

どの土壌成分由来の無機元素が含まれるものの、鉄 (Fe) が強く検出された。そのため、ベンガラ (酸化第二鉄; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) であると理解した (Fig. 12)。これらを

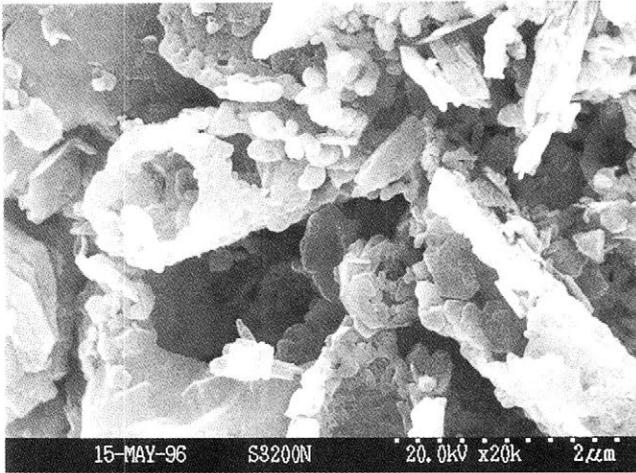


写真 8-1

Photo 8-1 SEM micrograph of sample.3 as pipe-shaped bengala. (Covered on the foundation stone of a pagoda at Ninji-haiji temple site ; X2,000)

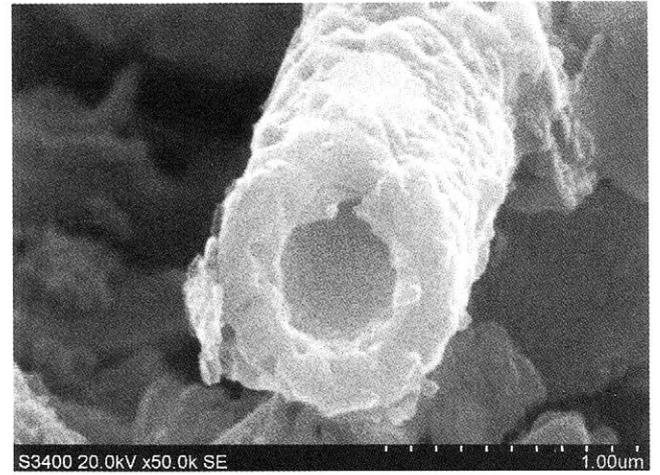


写真 9-2

Photo 9-2 SEM micrograph of sample.4. (X50,000)

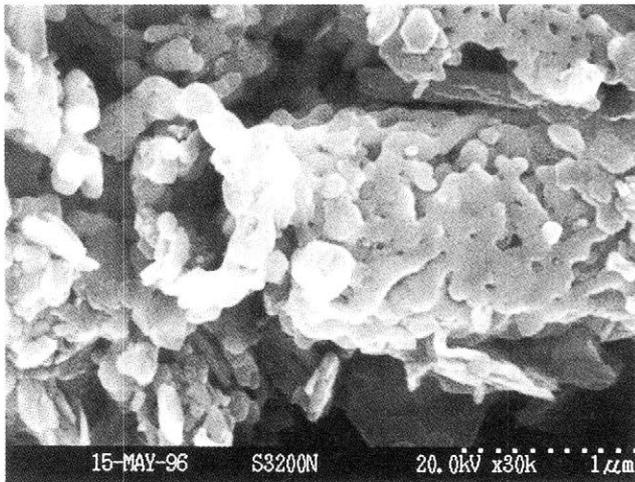


写真 8-2

Photo 8-2 SEM micrograph of sample.3. (X50,000)

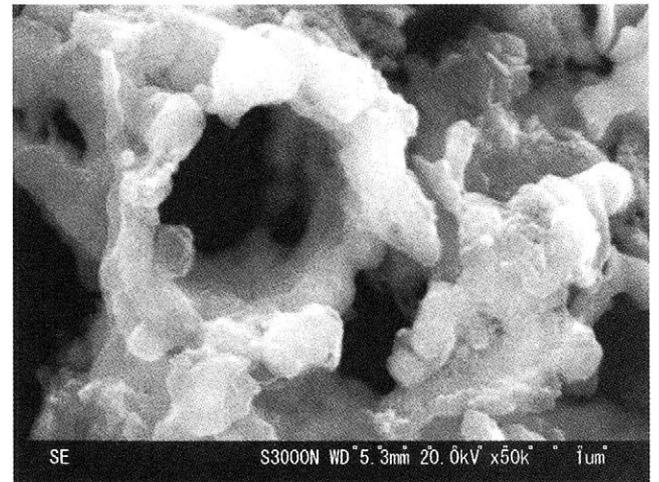


写真 10

Photo 10 SEM micrograph of pipe-shaped bengala (painted on the pottery ware Jomon period. ; X50,000)

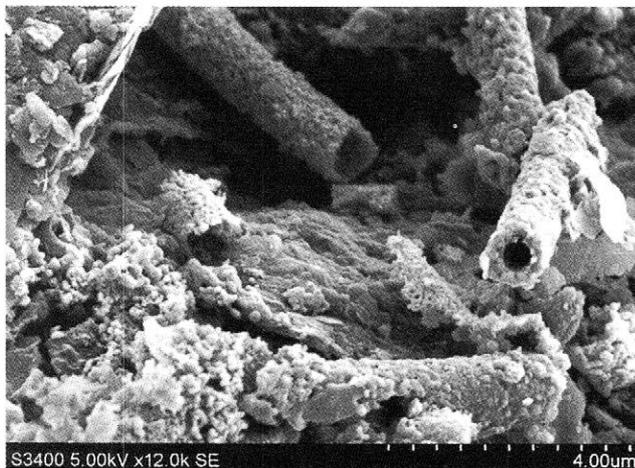


写真 9-1

Photo 9-1 SEM micrograph of sample.4 as pipe-shaped bengala. (covered on the foundation stone of a pagoda at Kitashirakawa-haiji temple site ; X12,000)

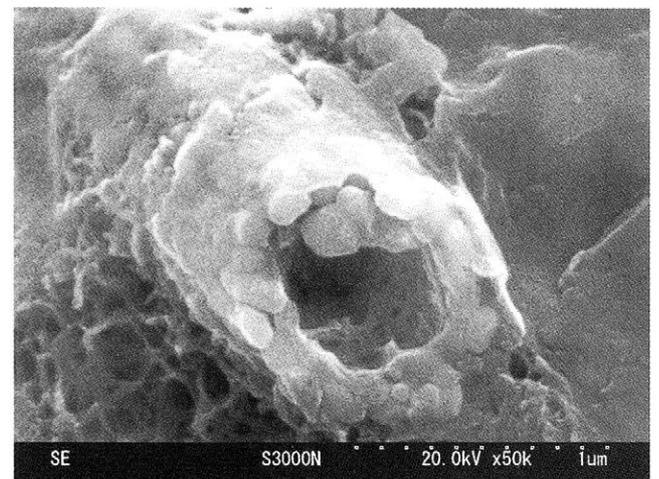


写真 11

Photo 11 SEM micrograph of pipe-shaped bengala (painted on the wall of the old tomb Kofun period. ; X50,000)

100倍～50,000倍で金属顕微鏡および電子顕微鏡観察した結果、尼寺廃寺塔礎石直上の赤色顔料および塔基壇部分の礎柱座から出土した舍利荘殿具に付着していた赤色顔料、さらには北白川廃寺跡出土軒平瓦付着の赤色顔料からは、0.数 $\mu\text{m}$ 前後の六角板状型の微小なベンガラ粒子が一定の規則性（らせん状もしくはコイル状）をもって連続集結し、外径1 $\mu\text{m}$ 、長さ10 $\mu\text{m}$ 前後の中空円筒状（パイプ状）の形態を有していた（北野：2004, 2006）。すなわちパイプ状ベンガラの特異な形態は、一つのベンガラ粒子の最小単位ではなく、さらに微細粉のベンガラ粒子の集合体であった（Photo 8-1, 8-2, 9-1, 9-2）。これは、これまでに筆者が同様の観察を行なった縄文赤彩土器や、古墳壁面の彩色顔料から検出されたパイプ状ベンガラのそれとも極めて類似した形態である（Photo 10, 11）。これらは、いずれもこの二遺跡の赤色顔料とは、地域も時代も大きく異なる出土資料である。そのため、この種のパイプ状ベンガラにおける形態の定形性の高さが改めて認識された（北野：2003）。

その一方で、尼寺廃寺跡出土軒平瓦に付着した6試料は、基本的には扁平な六角板状形（雲母状もしくは魚輪状）の形状を呈するものの、やや不規則で不定形を示すベンガラ粒子の集合体であり、パイプ状ベンガラは確認されなかった（北野：2004）。

#### 4. 考察

本稿ではパイプ状ベンガラを題材に取り上げ、これらの性状と製法に関する基礎的な実験と分析を行なった。調査の結果、原材料である鉄バクテリアを多く含む（試料1）からは鉄（Fe）のピークが強く検出され、これに微量ではあるがマンガン（Mn）のピークも同時に見出された（Fig. 3）。さらにこの試料のX線回折分析を行なった結果、ケイ酸物質や粘土鉱物などの夾雑物は検出されるものの、鉄イオンに関係する結晶鉱物相はフロラナイト（fluorannite； $\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）以外は見出されなかった（Fig. 4）。そのため原材料の主成分は、非晶質の鉄酸化物であることが理解された。通常、鉄バクテリア（鉄細菌）とは、溶解性第一鉄である $\text{Fe}^{2+}$ や溶解性マンガンである $\text{Mn}^{2+}$ を酸化させて、炭酸固定のエネルギーを得る好気性独立栄養細菌の総称である。本試

料の無機元素でも、鉄（Fe）とともにマンガン（Mn）が見出されたが、この点を反映したものであろう。鉄バクテリアの鞘状殻に沈着固定される物質は、 $4\text{FeCO}_3 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \cdots 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{CO}_2$ で示される水酸化鉄などの鉄水酸化物が主成分である（荒木・沼田・和田編集：1985）。一般的に腐食酸を多く含む酸素に乏しい水中では、溶解鉄イオンが多く含まれている。これが大気中の酸素に接触したり、pHが高くなったりすると、鉄水酸化物である水酸化鉄（Ⅲ）（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）として析出沈殿が開始される。このような現象は化学的もしくは生物的要因で発生するが、この溶存鉄イオンの析出沈殿化を起源として最終的に針鉄鉱を含む褐鉄鉱が沈積した堆積物を一般的に「沼鉄鉱」と称し、湖沼沈殿型と鉱泉沈殿型に大別される（吉木：1959）。本稿が対象とする鉄バクテリアの鞘状殻を由来とする鉄水酸化物は基本的にはこのうちの前者のグループに属する。

さて、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などの非晶質な鉄水酸化物は、加熱工程を経ることで脱水と鉄の酸化作用が進み、最終的には酸化第二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）が生成されることが一般的に知られる（吉木：1959）。今回の示差熱分析結果では、温泉水の添加の有無にかかわらず300 $^{\circ}\text{C}$ 前後と850 $^{\circ}\text{C}$ 前後に減量曲線・示差熱曲線転移点を確認された（Fig. 5, 8）。このうちの前者は、針鉄鉱よりなる沼鉄鉱の熱転移点に相当する。これは、 $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdots \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ の化学式で示される鉄の脱水による熱変化が進行し、最終的には酸化第二鉄の生成を得る一連の化学変化の存在を支持するものであろう。

なお今回の実験では、A群の試料では850 $^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱温度条件で酸化第二鉄の生成がみられ、1000 $^{\circ}\text{C}$ ではこのピークが顕著となった。そして、これと付随する形で赤い色相を得ることができた（Fig. 6）。これは示差熱分析結果における850 $^{\circ}\text{C}$ 前後の熱転移点に相当するとともに、降幡・沢田らが有機物などを原材料に添加せずにそのまま加熱した場合、700 $^{\circ}\text{C}$ 以上で赤褐色となり、800～900 $^{\circ}\text{C}$ で鮮やかな赤褐色を呈するようになったとする実験（降幡・沢田：1997）を追認する結果でもある。ただし、降幡らは、800 $^{\circ}\text{C}$ の加熱工程を経た試料では酸化第二鉄の鉱物結晶相のピークが出土資料のそれに比較してブロードである点も併せて指摘している。この点に関

する今回の実験では、1000°Cの加熱工程を経ると極めて明確なピークが検出されており、単に加熱設定温度条件の差によるものであろう。

ところが、ここで一つの大きな問題が存在する。それは、原材料試料を高温で一定時間加熱するには、実験用の耐熱磁製のつぼに相当するような容器に原材料を充填する必要があるという点である。事実、縄文時代や古墳時代のパイプ状ベンガラ顔料には、加熱用兼貯蔵用とみられる小型土器壺に充填された状態で検出された資料も多い。またパイプ状ベンガラには、縄文時代早期～前期の出土資料に使用された事例も報告されている。しかし、燃焼温度が600～700°C前後で作成されたと考えられる初期段階の縄文土器のような壺容器に原材料を充填して、酸化第二鉄が顕著に生成される850°C前後と同等、もしくはそれより高温で加熱することが、当時の技術で可能であったかどうか。たとえ可能であったと仮定した場合でも、加熱作業後の顔料製品の効率的な回収に関連して、壺容器自体の耐熱性や耐強性という点では難点があったことが想定される。これを技術的に解消するには、高温に耐えられるような他の材質の容器を使用するか、もしくは何らかの酸化促進剤である添加物を原材料に加えて酸化第二鉄が生成される加熱設定温度を低く抑えることが必要条件となる。

本稿では後者の可能性を想定して、B群の試料の加熱実験を行なった。この実験を設定した理由は、以前筆者らが行なった鉄丹ベンガラの製法に関する基礎実験で、原材料である鉄屑を錆びさせた鉄サビ（非晶質の鉄水酸化物）に硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）や塩酸（ $\text{HCl}$ ）を意図的に添加すると、効率的に赤い呈色を有する酸化第二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）を生成することが可能であったことが背景にある（北野・肥塚：1998）。

鉄サビに意図的に硫酸や塩酸を添加することでおこる酸化第二鉄の生成反応は、単に原材料の鉄サビである非晶質な水酸化鉄を加熱することで、酸化第二鉄を生成させるという一般的に知られる化学変化とは異なっている。非晶質な水酸化鉄などの鉄水酸化物と、意図的に添加した硫酸イオンが化学的に結びついて、硫酸基をもつ鉄化合物の一つである硫酸第二鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）がまずできる。これを加熱することで、硫酸基である $\text{SO}_4$ とOと

が速やかに置換して、効率的に赤い色相を呈する酸化第二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）が生成される化学変化が存在した可能性が推察されている。同様の化学変化は、『豊後風土記』に記述された「赤湯泉（あかゆ）の赤泥」に相当する別府鉄輪温泉群「血の池地獄」の赤泥状温泉沈殿物を原材料として酸化第二鉄を生成させた実験結果においても確認された（北野：2006）。

一方、ベンガラの生成に関連して硫酸第二鉄が前駆体として介在する実例として、主に長野県下の箱清水式赤彩弥生式土器に塗装されたベンガラの由来について土壌学的方法論で調査した矢彦沢清充・両角秀俊・藤松仁・村上泰・森嶋稔らの先行研究がある。矢彦沢らは、このベンガラの原材料は、当該地域に広く分布する硫化態鉄（硫化鉄； $\text{FeS}$ 、黄鉄鉱； $\text{FeS}$ ）を含む水田などのグライ土壌を起源とし、工事排水路、暗渠排水溝、伏流水溝などに沈積する微粒糊状物の黄褐色沈殿物である鉄水酸化物であるとした。そして、これを750°C～900°Cの設定温度の範囲で加熱すると、赤い色相を呈する酸化第二鉄が生成されることを明らかにした。この間の原材料である硫化鉄が酸化第二鉄になる一連の化学変化は、（1） $\text{FeS}_2 + 4\text{O}_2 \cdots \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 、（2） $4\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \cdots 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 、（3） $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \cdots 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ 、（4） $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdots \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ などの化学式で説明されるとしている。ただし、この加熱実験では、750°Cの加熱工程を経た試料では酸化第二鉄の鉱物結晶相のピークは比較的にブロードであったようである（矢彦沢・両角・藤松・村上・森嶋：1995）。

今回のパイプ状ベンガラの製法に関する加熱実験では、A群の試料は、850°C以上ではじめて赤い色相を有する酸化第二鉄の生成が見出され、1000°Cの設定加熱温度で初めて明確な鉱物結晶相のピークが検出された。その一方で、B群の試料では、加熱温度を低く抑えた550°C前後でも赤い色相を呈する酸化第二鉄の生成が見出された（Fig. 7, 8, 9）。そして、700°C以上になると明確な酸化第二鉄の鉱物結晶相のピークが確認され、かつ赤い色相も鮮明となった（Fig. 10, Table. 2）。特に、強酸性の硫酸塩温泉水の添加の有無による700°Cの加熱条件下の酸化第二鉄の生成度合いの違いは、両者大きく異なる結果であった（Photo 6, Fig. 11-1, 11-2）。

この間の化学的状況を考察すると以下のようになる。すなわち、まず、鉄バクテリアの中空円筒状の鞘状殻に沈着固定されている鉄水酸化物  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  に硫酸塩性温泉水を添加すると、硫酸塩温泉水に含まれる硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) と鉄水酸化物が化学的に反応して、 $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdots \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  という化学式で示されるような非晶質な中間生成物である硫酸第二鉄 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) となると考えられる (大木・大沢・田中・千原編集：1995)。この物質は  $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$  前後の加熱条件下では、 $2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \cdots 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_4^{2-}$  の化学式で示されるように、新たな酸化物 (酸化第二鉄： $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) の生成が為される。以上のようなメカニズムを経て、非晶質な鉄水酸化物を主成分とするパイプ状ベンガラ原材料試料は、脱水および酸化作用によって速やかに赤い色相を呈する酸化第二鉄に変化すると考えられるのである。 $550^\circ\text{C}$  前後の加熱条件における示差熱分析結果の減熱曲線・示差熱曲線遷移点は、通常のカオリナイトの吸熱ピークも並存しようが、 $2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \cdots 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_4^{2-}$  の化学式で示される新たな酸化物 (酸化第二鉄： $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の生成に伴う熱変化の存在をも支持するものであろう。

もちろん約 40 種ほど知られる鉄バクテリアの中には、 $\text{pH} 2 \sim 4$  の硫黄化合物を含む硫酸性条件下で生育する *Thiobacillus ferrooxidans* 種のごとく  $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 \cdots \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$  の化学変化をもって鞘状殻に硫酸第二鉄を沈着固定させる硫黄酸化細菌も存在する (今堀・山川：1996)。この鉄バクテリアは、加熱するだけで  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  もしくは  $2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \cdots 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_4^{2-}$  の化学式で示されるような新たな酸化第二鉄の生成が可能であろう。しかし、硫黄酸化細菌である鉄バクテリアの形態的特徴を有する出土資料としてのベンガラ顔料の存在は現在まで未確認であるため、今後の課題の一つである。

いずれにしてもパイプ状ベンガラの生産技術の一つとして、水酸化鉄などの鉄水酸化物を沈着固定させている鉄バクテリアを多く含む原材料試料に強酸性の硫酸塩温泉水を添加することは、効率的に酸化第二鉄を生成させる上で有利である。さらに、縄文土器のごとく耐熱性にやや劣る壺容器を使用しても、酸化第二鉄の生成の設定

加熱温度を低く抑えて赤い色相を呈するベンガラ顔料を効率的に得ることが可能となる。本稿では、この点について実験レベルではあるが化学的にも実証されたものと考えている。

それでは、パイプ状ベンガラは、実際にはどのような出土資料に使用されているのであろう。永嶋正春や本田光子、成瀬正和ら多くの文化財科学研究者の先行研究でも示されるように、赤色顔料であるパイプ状ベンガラの出土例は、縄文早期の赤彩土器や漆塗櫛の使用顔料から古墳時代における装飾古墳の壁画顔料、さらには貯蔵用とみられる小型土器壺に充填された状態で検出されたベンガラ顔料に至るまで多岐に及ぶ。すなわち、これらは良質な赤い色相を呈し、縄文時代早期から古墳時代の間の長期間に亘って北海道から九州鹿児島県に至る全国で広範に流通したと一般的には認識されている。

一方、奈良時代から江戸時代にかけての各種文献史料には、赤い色相を呈する酸化第二鉄を主成分とした赤色顔料として、(1) 天然の赤鉄鉱原石を磨り潰した細微粉末を用いる赤土もしくは代赭、(2) 赤味が強い粘土系の風化生成土壌や赤鉄鉱の鉱石が風化して脆弱粉碎化した赤い微粉集積土壌を主成分とした赤土、(3) 鉄分の含有量が多い褐鉄鉱起源の黄土を加熱～粉碎して作成する丹土、(4) 『豊後風土記』に建造物の塗装材料として使用したという記述がある強酸性硫酸塩温泉水の析出沈殿物を原材料とする「赤湯泉 (あかゆ)」の赤泥、(5) 鉄サビである鉄水酸化物を加熱して作成する鉄丹、(6) 硫化鉄鉱の風化生成物である緑礬 (ローハ) を原材料とする礬紅、など、原材料や製法が異なる少なくとも 6 種類のベンガラ顔料の存在が知られる。そのため本稿が調査対象とする「パイプ状ベンガラ」は、文献史料には記述がない第 7 のベンガラ顔料といえよう。とりわけ、縄文時代から古墳時代にかけてのベンガラ顔料は、赤星直忠による含水酸化鉄 (褐鉄鉱) を燃焼して製造したとする指摘 (赤星：1962) や、亀ヶ岡式赤彩土器との関連性で天然赤鉄鉱 (青森県赤根産) を使用したとする研究 (児玉：2006) などがある。これらと比較して、「パイプ状ベンガラ」の赤い色相が良好であると認識される理由の一つは、水中の溶存鉄イオンを非晶質の水酸化鉄として鞘状殻に沈着固定して生息する鉄細菌の集合体自体を

原材料にしている点に求められよう。すなわち、基本的に純度が高い鉄イオンの集合体物質を回収して原材料とし、これに酸化促進剤（硫酸を溶存する強酸性の温泉水など）を添加して550℃～700℃の設定温度で加熱すると、夾雑物が少ない酸化第二鉄の生成が促進され、その結果、良質な赤色顔料であるベンガラを得ることが可能となる。しかし、鉄バクテリアを多く含む停滞水中の黄褐色浮遊沈殿物が原材料であるため、一回の作業での沈殿物の回収量は限定されよう。その結果、パイプ状ベンガラの製造自体も自ずと小規模生産に留まらざるをえなかった点も同時に指摘されるのである。このように、基本的には供給量が少なく量産化に不向きであったと考えられるパイプ状ベンガラが、広範に縄文時代から古墳時代にかけて長期間に亘って持続的に使用され続けたのは、もちろん赤色顔料としての品質の良さが認識されていたことであろうが、この使用状況は、赤彩土器や漆塗櫛の使用顔料、装飾古墳壁画の彩色顔料など、基本的には少量の使用である。この点が、縄文時代から古墳時代にかけて、それぞれのある一定地域内における赤色顔料の需要に対する供給側（顔料生産地側）の対応が可能であった理由の一つであろう。

ところが、パイプ状ベンガラは白鳳・飛鳥時代以降には使用に関する報告事例が稀少となる。これまで歴史時代の赤色顔料の分析結果でパイプ状ベンガラが検出された事例の報告は、本稿で調査を行なった奈良県香芝市の尼寺廃塔跡礎石直上から検出された赤色顔料および北白川廃寺跡出土の軒平瓦、さらには成瀬正和が報告を行なった正倉院宝物の一つである彩絵仏像幡の幡脚塗装赤色顔料（成瀬：2004）の3例に留まる。このうちの尼寺廃寺跡出土資料の場合、純度が高く良好な赤色を呈するパイプ状ベンガラの使用は塔跡礎石直上に限定されており、年代が下る奈良時代の出土瓦付着の赤色顔料は、ベンガラ粒子がさらに粘土鉱物などの不純物を多く含むながら、不定形に細分化した集合体物質であり、パイプ状ベンガラとは異なっていた。

この点に関連して朽津信明は、本稿が調査を行なった近畿地方を除く多賀城廃寺から薩摩国分寺までの東北から九州に至る地方31遺跡の白鳳期から奈良時代（7世紀後半から8世紀後半）にかけて造営された古代国分寺

や国分尼寺をはじめとする古代寺院および廃寺跡、太宰府および多賀城政庁跡などの出土軒平瓦付着の赤色顔料の測色測定および簡易蛍光X線分析装置による元素分析、実体顕微鏡観察を行なった（朽津：2006）。その結果、いずれの出土資料も酸化鉄を発色の主要因とする広義のベンガラ顔料であるが、色のスペクトル波形や元素分析による鉄の検出状況、さらには実体顕微鏡観察を行なった資料では不純物と見られる透明粒子が認められたと報告している。そのため、これらは「赤土」や「代赭」などのような鉱物系の純粋なベンガラとは考えにくく、いずれも不純なベンガラであると朽津が認識する「丹土」が使用されており、本稿が調査対象とするパイプ状ベンガラは寺院地方国分寺では今のところ見つかっていないと結論づけている。この結果は、飛鳥・白鳳期から奈良時代にかけて木造建造物の外観塗装材料には、赤い色相は劣るものの量産が可能な丹土ベンガラの使用が一般に広く使用されるようになったことを意味している。ところが、本稿が調査対象とした尼寺廃寺跡塔礎石や北白川廃寺跡出土瓦付着の赤色顔料などの一部の出土資料には、量産には向かないものの赤い色相が良好なパイプ状ベンガラが確認された。このことは、これらを使用した伽藍建造物自体に何らかの意義があった可能性をも示唆していよう。

ところで、飛鳥・白鳳期の古代国家成立以降には、大陸文化の積極的な導入に伴い、宮殿や政庁・群役所建造物群、中央官寺や地方の国分寺・国分尼寺の古代寺院伽藍群など、中央・地方それぞれ大規模の木造建造物の建造が盛んに行なわれるようになった。これらの外観塗装材料にベンガラ塗装がなされていたことは、出土資料に付着した赤色顔料の痕跡からも推察される。このことは、それまでの少量使用が基本であったベンガラ顔料の生産に対して、社会の要請としての大量需要と、それに対応するための安定供給の必要性が高まったことをも意味しよう。その点では、パイプ状ベンガラは、赤い色相は良好ではあるが、純度が高い鉄成分を豊富に含む鉄バクテリア集合体である原材料の回収量自体が自ずと限定されるため、量産化には不向きであると推定される。

今後、歴史時代の出土資料においてもパイプ状ベンガラの使用に関する事例報告が増加することは、十分に想

定される。しかし、古代木造建造物の外観塗装材料などの大量使用に対応できるだけの安定的で大規模な供給はパイプ状ベンガラでは困難であると考えられ、その結果、赤い色相はやや劣るものの、大量需要に対応可能な丹土ベンガラなどのベンガラ顔料が調達され、一般的には使用されたものと理解した。

## 5. まとめと今後の課題

以上、本稿では、外径1 μm、長さは長いもので約20 μmに及ぶ中空円筒状の特異で定型化した形態を有するパイプ状ベンガラについて、基本的な性状と、これを効率的に赤色顔料とするための製法に関する基礎的な調査を行なった。パイプ状ベンガラは、縄文早期から古墳時代に至るまでの長期間に亘って北海道から九州南部に至る各地で広範に用いられたが、古代国家体制が成立する白鳳・飛鳥期以降には使用が減少する。

パイプ状ベンガラに関する先行研究は、形態的特徴の類似性から中空円筒状の鞘状殻を持つ鉄細菌に原材料を求め、これを加熱して赤色顔料としたとする。ところが、原材料である黄褐色の鉄細菌集積物から、酸化第二鉄を主成分とした良好な赤い色相を呈する赤色顔料を製造するには、適切な加熱温度を含めてどのような化学的根拠を踏まえた作業がなされたかという検討は、充分に行なわれていたとは言い難い。

本稿では、パイプ状ベンガラの基本的な性状と、赤色顔料として使用するための人的技術を付加した製法の復元、さらには実際に古代木造建造物のベンガラ塗装として使用された出土事例に関する基礎調査を行なった。

まず、原材料である鉄細菌を多く含む黄褐色浮遊沈殿物は、非晶質の水酸化鉄である。この原材料を、何も添加せずに良好な赤い色相を呈する酸化第二鉄を主成分とするパイプ状ベンガラを生成させるには、電気マッフル炉ならば800℃から850℃以上の高温の設定温度の条件で加熱工程を経ることが必要である。しかし、初期の縄文土器のような600℃～700℃前後（パイプ状ベンガラの検出例の初現は縄文時代早期に求められる）で焼成した壺容器を使用して加熱作業を行なったのみでは、効率的に赤色顔料を回収することは困難である。今回行なった基礎実験では、非晶質の水酸化鉄などの鉄水酸化

物に、酸化促進剤である強酸性の硫酸塩温泉水を添加して加熱すると、設定温度を550℃～700℃前後に低く抑えても、良好な赤い色相を呈する酸化第二鉄の生成を得ることが可能であった。これは、原材料を充填して加熱させるための容器である一般的な縄文土器の燃焼温度である700℃～800℃以下である点で重要である。通常、パイプ状ベンガラの原材料であると考えられる *Leptothrix Ochraceae* 種の鉄細菌の生息域は、中性の停滞水中である。そのため、これらを回収して、加熱工程を経て良好な赤い色相を有するパイプ状ベンガラを効率的に生産するには、850℃から1000℃の高温で加熱するか、やはり強酸性の硫酸塩温泉水などを添加するような人的技術の付加が必要であろう。さらに、パイプ状ベンガラは、純度が高い鉄成分を豊富に含む原材料である鉄細菌の大量入手が困難で限定されるため、結果として量産化には不向きである。そのため、古い年代の赤彩土器や赤色漆、装飾古墳の使用顔料などの少量使用には対応できても、古代寺院伽藍群や宮殿建造物群などの木造建造物の外観塗装材料としては、安定的な供給が困難であることが想定される。事実、飛鳥・白鳳期から奈良時代にかけて古代の木造建造物のベンガラ塗装には、鉄分を多く含む黄土を原材料とした丹土ベンガラの使用例が多いとの先行研究が報告されている。その一方で、本稿の古代の木造建造物のベンガラ塗装に関する基礎調査では、尼寺廃寺跡や北白川廃寺跡などの一部の出土資料にパイプ状ベンガラの存在が確認された。このことは、これらを使用した伽藍建造物自体に何らかの意義があった可能性をも示唆している。

今後の課題は、パイプ状ベンガラが、実際どのような古代木造建造物のどの部分に使用されていたのかについて、丹念に検証例を増やしていく必要がある<sup>1)</sup>。さらに、パイプ状ベンガラの製法を実証できる生産道具類などの出土資料に関する基礎調査も併せて行なうことが大切であると考えている。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、(財)京都市埋蔵文化財研究所には北白川廃寺跡出土瓦付着のベンガラ顔料を、また、香芝市二上山博物館には尼寺廃寺塔芯礎石跡付着お

よび出土瓦付着のベンガラ顔料に関する調査をさせていただきました。また、各試料の示差熱分析および測色測定は（財）元興寺文化財研究所、X線回折分析は（株）リガク、電子顕微鏡写真撮影は（株）日立ハイテクノロジー分析センターで行ない、お世話になりました。さらにベンガラ顔料の基礎的な化学的解釈については、独立行政法人文化財研究所（現独立行政法人文化財機構）奈良文化財研究所 埋蔵文化財センターの肥塚隆保室長、同東京文化財研究所の朽津信明主任研究員、国立歴史民俗博物館の永嶋正春助教授（現准教授）、宮内庁正倉院事務所保存科学室の成瀬正和室長、東京都埋蔵

文化財センターの上條朝宏氏をはじめとする諸氏から、貴重で有益なご教授を多く受けました。併せて謝意を表します。

#### 注

- 1) なお本稿の学会受理後、筆者らは元興寺五重小塔の創建期部材（奈良時代）に外観塗装された赤色顔料において、パイプ状ベンガラの使用を確認した。この点については、2007年6月3日の日本文化財科学会（奈良）において追加公表している。

#### 引用文献

- 赤星直忠 1962「横須賀市吉井城山第一貝塚の丹について」『横須賀市博物館研究紀要 研究報告 6』 pp.69-75 横須賀市博物館
- 荒木 峻・沼田 真・和田 攻 編集 1985『環境科学辞典』p.540 東京化学同人
- 市毛 勲 1998『新版 朱の考古学』p.296 雄山閣出版
- 今堀和友・山川民夫 1996『生化学辞典』pp.881-882 東京化学同人
- 岩瀬慶三 1956『最新の化学とその応用 8』
- 岡田文男 1997「パイプ状ベンガラ粒子の復元」『第14回大会 日本文化財科学会研究発表要旨集』pp.38-39 日本文化財科学会（奈良）
- 大久保浩二 1997「南九州の赤色顔料」『保存科学研究集会 1997 研究発表要旨集』pp.68-71 奈良国立文化財研究所（奈良）
- 上條朝宏 1997「赤色顔料の研究（その1）－母岩に含まれるパイプ状物質について－」『研究論集XVI』 pp.115-120 東京都埋蔵文化財センター
- 上條朝宏・山本孝司 1999「赤色顔料の研究（その2）－縄文土器に見られる赤色物質の母岩について－」『研究論集XVII』 pp.73-85 東京都埋蔵文化財センター
- 北野信彦・肥塚隆保 1996「近世におけるベンガラの製法に関する復元的実験」『文化財保存修復学会誌 40』 pp.35-47 文化財保存修復学会（旧古文化財科学研究会）
- 北野信彦・肥塚隆保 1997「近世における蒔絵材料に関する基礎的調査」『第19回大会 文化財保存修復学会 講演要旨集』 pp.68-69 文化財保存修復学会（山形）
- 北野信彦・肥塚隆保 1998「江戸時代における鉄丹ベンガラの製法に関する復元的実験」『文化財保存修復学会誌 42』 pp.26-34 文化財保存修復学会
- 北野信彦 2003「赤彩土器の赤色顔料に関する調査」『野々市町史 資料編 I 考古／古代・中世』 pp.115-122 石川県野々市町史編纂委員会
- 北野信彦 2003「尼寺廃寺出土遺物に付着した赤色顔料に関する調査」『尼寺廃寺 I -北廃寺の調査-』 pp.95-98 香芝市教育委員会・香芝市二上山博物館編
- 北野信彦 2005「丹土ベンガラの製法に関する基礎的調査」『研究紀要 38-1』 pp.53-69 ぐらしき作陽大学・

作陽短期大学

- 北野信彦 2006「北白川廃寺跡出土瓦に付着した赤色顔料に関する調査」『京都市内遺跡発掘調査報告 平成 17 年度』pp.36-38 京都市文化市民局
- 北野信彦 2006「古代木造建造物のベンガラ塗装に関する研究 (I)」『考古学と自然科学 54』pp.35-52 日本文化財科学学会
- 朽津信明 2006「古代地方寺院の外観塗装の色について」『保存科学 45』pp.177-186 東京文化財研究所
- 見城敏子・浅井俊雄 1988「古代赤色顔料について」『考古学雑誌 73-3』pp.24-36 日本考古学会
- 児玉大成 2005「亀ヶ岡文化を中心としたベンガラ生産の復元」『日本考古学 20』pp.25-45 日本考古学協会
- 田邊義一 1943「日本石器時代の朱に就いて」『人類学雑誌 58-12』pp.3-14 日本人類学会
- 戸高真知子 1986「赤い供物朱玉」『えとのす』
- 中川正人 1997「滋賀県下出土の朱とベンガラ」『保存科学研究集会 1997 研究発表要旨集』pp.72-73 奈良国立文化財研究所 (奈良)
- 永嶋正春 1995「縄文時代の漆工技法 - 東北地方出土藍胎漆器中心にして -」『国立歴史民俗博物館研究報告 6』pp.1-25 国立歴史民俗博物館
- 永嶋正春 1997「漆と赤色顔料」『保存科学研究集会 1997 研究発表要旨集』pp.9-14 奈良国立文化財研究所 (奈良)
- 成瀬正和 1983「長行遺跡出土の赤色塗彩土器」『長行遺跡』北九州市教育文化事業団
- 成瀬正和 1998「縄文時代の赤色顔料・I」『(特集) 考古資料としての赤色顔料 月刊考古学ジャーナル 438』pp.10-14 ニューサイエンス社
- 成瀬正和 2004「正倉院御物に用いられた無機顔料」『正倉院紀要 26』pp.25-26 宮内庁正倉院事務所
- 西野麻耶・上條朝宏・佐藤雅一・建石 徹 2006「縄文時代におけるベンガラの獲得と利用に関する基礎的研究 - 新潟県中越地域の集落遺跡をモデルケースとして -」『第 23 回大会 日本文化財科学学会研究発表要旨集』pp.24-25 日本文化財科学学会 (東京)
- 西山 巖 1977「べんがら」『改訂増補 最新顔料便覧』pp.448-451 日本顔料技術協会編 誠文堂新光社
- 日本文化財科学学会, 材質・技法ワーキンググループ 2004「科学会の展望 20 年誌 座談会記録 4. 材質・技法」『考古学と自然科学 48・49』pp.143-174 日本文化財科学学会
- 降幡順子・澤田正昭 1997「酸化鉄系赤色顔料の基礎的研究」『第 14 回大会 日本文化財科学学会研究発表要旨集』pp.76-77 日本文化財科学学会 (奈良)
- 本田光子 1978『考古学的異物としての赤色顔料の分類について 昭和 52 年度修士論文』東京藝術大学大学院美術研究科
- 本田光子 1996「古墳時代の赤色顔料」『考古学と自然科学 31・32』pp.63-79 日本文化財科学学会
- 本田光子 1997「墳墓出土の赤色顔料 - 弥生・古墳時代を中心として -」『保存科学研究集会 1997 研究発表要旨集』pp.1-8 奈良国立文化財研究所 (奈良)
- E・S・モース著, 近藤義郎・佐原真編訳 1983『大森貝塚 - 付関連資料 -, 岩波文庫 33-432-1』岩波書店
- 蒔田鎗次郎 1902「関東平野の石器時代の朱」『人類学雑誌 17-191』日本人類学会
- 村本信夫 1925「石器時代の朱について」『人類学雑誌 40-1』日本人類学会
- 矢彦沢清充・両角秀俊・藤松仁・村上泰・森嶋稔 1995「弥生式土器の塗彩に使われたベンガラの由来

- ーフォッサマグマ東端地域を中心としてー』『考古学雑誌 80-4』 pp.75-87 日本考古学会
- 安田博幸・鶴崎暁子 1968「恵解山九号石棺内の赤褐色顔料の化学的調査」『同志社大学文学部考古学調査報告 2』同志社大学文学部考古学研究室
- 山崎一雄 1951「装飾古墳の顔料の化学的研究」『古文化財之科学 2』古文化財資料自然科学研究会
- 山崎一雄 1987『古文化財の科学』p.352 思文閣出版
- 吉本文平 1959「3 酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ )」『鉱物工学』pp.196-203 技報堂

(2006年7月13日受付, 2007年1月10日受理)

# The study on bengala coating pigments used to ancient wooden buildings ( II )

---

Nobuhiko KITANO

Kurashiki Sakuyo University, 3515 Tamashima-Nagao Kurashiki 710-0292, Japan

New position: National Research Institute for Cultural Properties, Tokyo, 13-43 Ueno Park, Taito-ku, Tokyo, 110-8713, Japan

---

Pipe-shaped bengala is a clear red color pigment and it is made out of iron bacteria with heating process.

It had been used from early Jomon to Kofun period all over Japan.

In this paper I study the making process of the pipe-shaped bengala pigment as paint for ancient wooden buildings.

Two heating experiments are carried out using iron bacteria *Leptothrix Ochraceae* as raw material. One is that the bacteria is just heated (group A), another is that it is heated with adding acidic hot spring water (group B).

The results are as follows ;

- (1) The iron bacteria has high concentration of ferric hydroxide.
- (2) In the heating process of group A, red colored hematite is produced at 850°C~1,000°C.
- (3) On the other hand, in the case of group B, red colored hematite is produced at lower temperature, 550°C~700°C.
- (4) This hot spring water contains rich sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), so it is high-acidic (pH2.5) water.
- (5) It is supposed that the chemical reaction,  $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \sim \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \sim 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \sim 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$ , occurs in the heating process of group B.
- (6) The pipe-shaped bengala is not adequate to produce on a large scale because it is difficult to collect large amount of the raw material.
- (7) Recently it is found that the pipe-shaped bengala has used to the foundation stone of a pagoda at Ninji-haiji temple site and the excavated roof-tiles at Kitashirakawa-haiji temple site, which have been the parts of ancient wooden buildings.
- (8) It suggests that these temples have been important constructs pipe-shaped bengala.