

# 鷹島神崎遺跡における鉄製遺物の腐食に及ぼす埋蔵深度および共存する木製遺物の影響

柳田 明進<sup>1)</sup>・池田 榮史<sup>2)</sup>・脇谷 草一郎<sup>1)</sup>・高妻 洋成<sup>1)</sup>

●キーワード：鉄製遺物 (iron artifacts), 埋蔵環境 (burial environment), 腐食 (corrosion), 現地保存 (*in situ* preservation), 酸化還元電位 (oxidation-reduction potential), 海底遺跡 (underwater archaeological site)

## 1. はじめに

長崎県の鷹島神崎遺跡では近年の学際的な調査、研究によって二隻の元軍船が発見されている(池田:2016)。これらの元軍船は発見に至った調査、研究の進行中に周辺海域一帯が国史跡に指定されたこともあり、早急な引き上げが困難であること、ならびに保存処理を実施するための設備が現状では十分に整っていないことなどの理由から、海底において埋め戻しによる保存が検討されている(松浦市教育委員会:2014)。海底において遺物の保存を図るためには、その劣化が抑制される埋蔵環境を埋め戻しによって再現する必要がある。そのためには、まず遺物の劣化が抑制される環境条件を把握する事が不可欠である。発見された元軍船が埋蔵環境下にあることで当時の船体の形状が保存されてきたことを考慮すると、遺物の劣化に及ぼす埋蔵環境の影響を検討することで、その劣化が抑制される環境条件が把握されることが考えられる。

元軍船を構成する鉄釘などの鉄製遺物の腐食状態は埋蔵環境によって顕著に異なることが知られている。例えば、還元的な埋蔵環境では腐食生成物として菱鉄鉱、磁鉄鉱などが形成されるものの(Saheb et al.: 2010)、酸化的な環境では針鉄鉱、鱗鉄鉱などが生じるとともに、高

い腐食速度を示すことが報告されている(三ツ井:2015)。また、鉄製遺物と木製遺物が接触した状態では腐食生成物として硫化鉄が形成されるなど(Fors and Sandström: 2005)、鉄製遺物の腐食は隣接する遺物の影響を受ける場合もある。このような鉄製遺物の腐食の差異には、温度、溶存酸素濃度(DO)、酸化還元電位(ORP)、pHならびに $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ などの陰イオンの種類と濃度などが主に影響を及ぼしていると考えられ、これは海底での鉄製遺物の腐食に対しても同様である。

以上の背景から、既報の研究では鷹島神崎遺跡を調査地として鉄製遺物の腐食状態の調査とともに(柳田ら:2011)、海底のpH、ORP、DO濃度などの実測調査をおこない、それらの季節変動および堆積物の深度による酸化還元状態などの差異を調査した(柳田ら:2017)。その結果、埋蔵環境は夏期に嫌氣的な環境を示し、冬期に好氣的な環境に移行するという明確な季節変動を示した。また、堆積物中では表層から深度が増加するにつれて急激に還元環境へ移行することが把握された。鉄製遺物に生じる腐食生成物、その腐食速度はORPによって変化することから、鉄製遺物の埋蔵深度によってもその腐食は顕著に異なる可能性が示された。ただし、初期状態が不明な出土鉄製遺物の腐食状態および埋蔵環境の情報のみから鉄製遺物の腐食に対する埋蔵環境の影響を推定す

<sup>1)</sup> 独立行政法人 国立文化財機構 奈良文化財研究所 〒620-8577 奈良県奈良市二条町2-9-1

<sup>2)</sup> 琉球大学 法文学部 〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町千原1

ることは困難である。そこで本研究では堆積物中の異なる深度に炭素鋼と炭素鋼に木材を接触させた試料を設置し、埋蔵深度が鉄製遺物の腐食に対して及ぼす影響について検討した。

## 2. 調査対象遺跡の概要

調査地は長崎県松浦市に位置する鷹島神崎遺跡である(図1)。伊万里湾に位置する鷹島の南岸沖合の約384,000 m<sup>2</sup>が鷹島神崎遺跡の史跡指定範囲である。鷹島が位置する伊万里湾は湾口部が3箇所のみ閉鎖性の強い湾であり、外海との海水交換が生じにくいという特性を有している(鈴木・西田:2008)。また、養殖に伴う餌散布の影響によって、湾内が富栄養化していることが指摘されている(鈴木・西田:2008)。

鷹島神崎遺跡からは数多くの蒙古襲来(元寇)に関連する遺物が出土しており、元軍船を構成していた木製遺物、釘や武器などの金属製品など様々な材質の遺物が出土した(松浦市教育委員会:2014)。また、近年、物理探査および水中考古学による手法を融合させた学術研究が実施されており、その成果として2012年に黒津浦において元軍船が発見され(池田:2013)、さらに2015年に2隻目の元軍船が発見された(池田:2016)。これらの元軍船は船体の調査が実施された後、埋め戻しをおこない、現地での仮保存が図られている(池田:2016)。

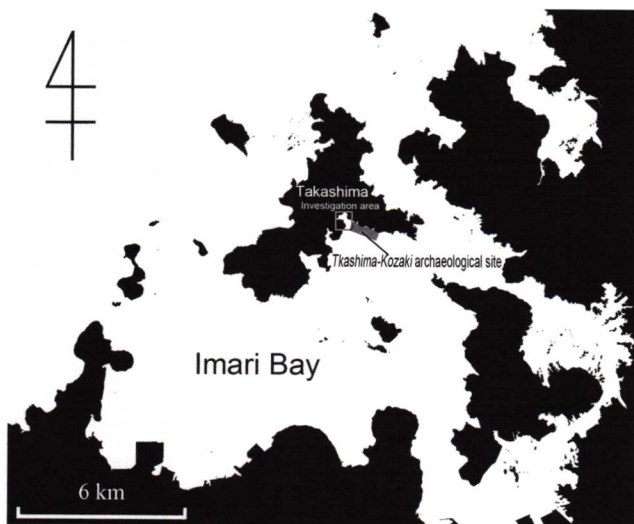


図1 国史跡鷹島神崎遺跡の立地

Fig. 1 Location of *Takashima-Kozaki* archaeological site, Nagasaki prefecture

## 3. 調査地および調査方法

### 3.1 調査地

試験は鷹島の南岸のNo.1の地点において実施した(図2)。なお、調査地点の深度は約22mであり、調査地点は2012年に発見された元軍船から南に7mの位置にあたる。No.1では継続的な海底の環境調査を実施しており、低層海水の温度、DO、ならびに堆積物中の温度、ORP、pH、間隙率、酸揮発性硫化物(AVS)、化学的酸素消費量(COD)の鉛直分布が把握されている(柳田ら:2016)。なお、調査地の黒津浦では年間を通じて養殖業が営まれており、フゲの養殖筏が多く設置されている。

### 3.2 試料とその設置

鉄製遺物を模して炭素鋼(以下、炭素鋼試料と表記)を堆積物の表層から深度2.5、20、60および100cmの位置に設置するとともに、木製遺物と鉄製遺物が接触する状況を模して、木材と炭素鋼を接触した試料(以下、木材接触試料と表記)を上記の深度に設置した(図3)。炭素鋼には50×50×5mmに切り出したSS400を用い、

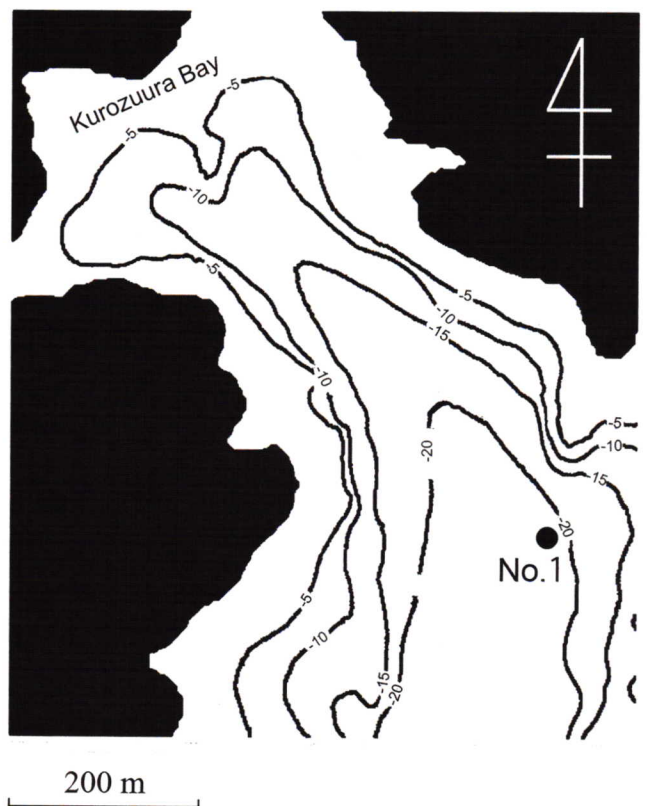


図2 試験の実施位置

Fig. 2 The position of deterioration test

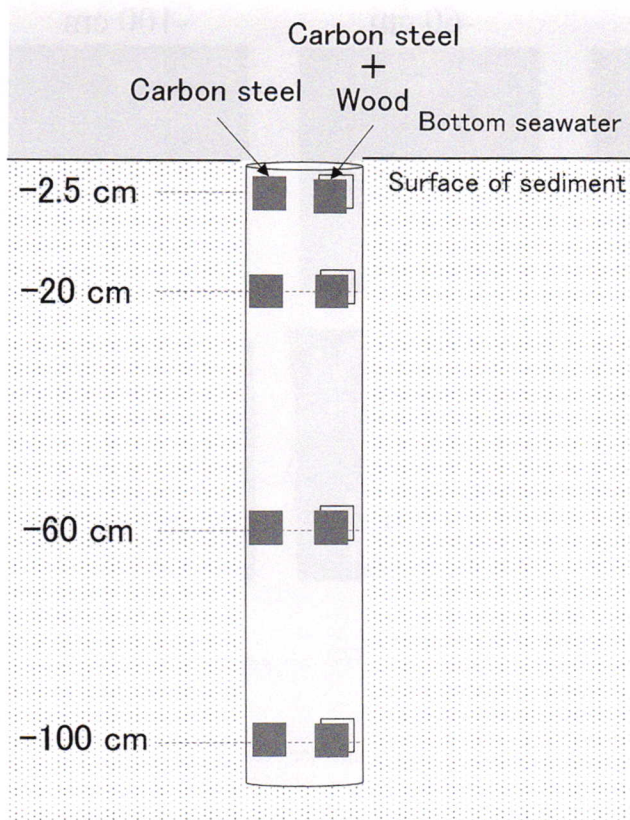


図3 劣化試料の設置状態

Fig. 3 Schematic diagram of installed samples in sediment

エメリー紙 #800 まで湿式研磨にて仕上げ、蒸留水およびアセトンで超音波洗浄した後、試験に供した。また、木材接触試料では  $50 \times 50 \times 10$  mm に切り出したマツ材を炭素鋼の片面に密着させた状態で試験に供した。これらの試料を  $\phi 10$  cm の塩化ビニル管に深度ごとに固定したものを堆積物中に打ち込むことで、堆積状態の攪乱を最小限に留めた状態で設置した。試料を 2013 年 10 月 20 日に設置した後、2014 年 9 月 29 日に回収し、約 11 ヶ月にわたる試験を実施した。取り上げた試料は除湿剤および脱酸素剤とともに保管した状態で実験室に輸送し、分析に供した。

### 3.3 腐食状態

腐食状態については試料の表面状態を肉眼で観察した後、さらに細部の状態をデジタルマイクロスコープ (HIROX 社製 KH-7700) を用いて観察した。さらに X 線回折分析 (XRD: X-ray diffraction analysis) による腐食生成物の同定、走査電子顕微鏡 (SEM: scanning electron microscope), エネルギー分散型 X 線分光 (EDS: electron dispersive X-ray spectroscopy) を用い

た元素マップを実施した。XRD にはリガク社製 SmartLab を用い、測定に際して、腐食生成物を試料から採取せず直接分析に供した。測定には  $\text{CuK } \alpha$  線を用い、測定時の管電圧、管電流はそれぞれ 40 kV および 100 mA、ゴニオメーターの走査速度は  $10^\circ/\text{min}$ 、走査範囲は  $5 \sim 80^\circ$  とした。SEM-EDS には日本電子社製 JSM-5400LV, JED-2100 を用いた。エポキシ樹脂に埋入した試料を切断および研磨し、その断面を SEM-EDS による観察、分析に供した。

### 3.4 腐食速度

腐食速度は炭素鋼試料の試験前後の重量減少をその面積および試験期間で除して算出した。試料を 5wt% クエン酸水溶液に 30 分間浸漬し、ブラシを用いて腐食生成物を完全に除去して重量を測定し重量の減少量を算出した。腐食速度は 3 点の試料の平均値とした。

## 4. 結果

### 4.1 試料の腐食状態

11 ヶ月経過した時点での試料の腐食状態を図 4 に示す。炭素鋼試料は深度 2.5 cm では褐色、黒色の厚い固着物、深度 20 cm において全体が黒色の厚い固着物に覆われていることが認められた。また、深度 60, 100 cm に設置した試料は回収直後に金属光沢を有しており、腐食生成物の生成は認められなかった。一方で、木材接触試料ではすべての深度において黒色の緻密な固着物が形成されていることが観察された。

各深度に設置した試料から検出された腐食生成物の一覧を表 1 に示す。深度 2.5 cm に設置した炭素鋼試料では針鉄鉱 (goethite:  $\alpha\text{-FeOOH}$ ) のみが検出された。また、深度 20 cm に設置した試料から磁鉄鉱 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : magnetite), fougérite ( $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH})_{0.25}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ ) が検出された。一方で、木材接触試料では深度 2.5 cm において磁鉄鉱, fougérite などの腐食生成物が検出され、深度 20 cm においては磁鉄鉱, fougérite に加えてマッキーノ鉱 (mackinawite:  $\text{FeS}$ ) が検出された。また、深度 60, 100 cm に設置した試料ではマッキーノ鉱のみが検出された。炭素鋼試料ではすべての深度で主に酸化鉄が形成され、木材接触試料では深度が浅い位置においては酸化

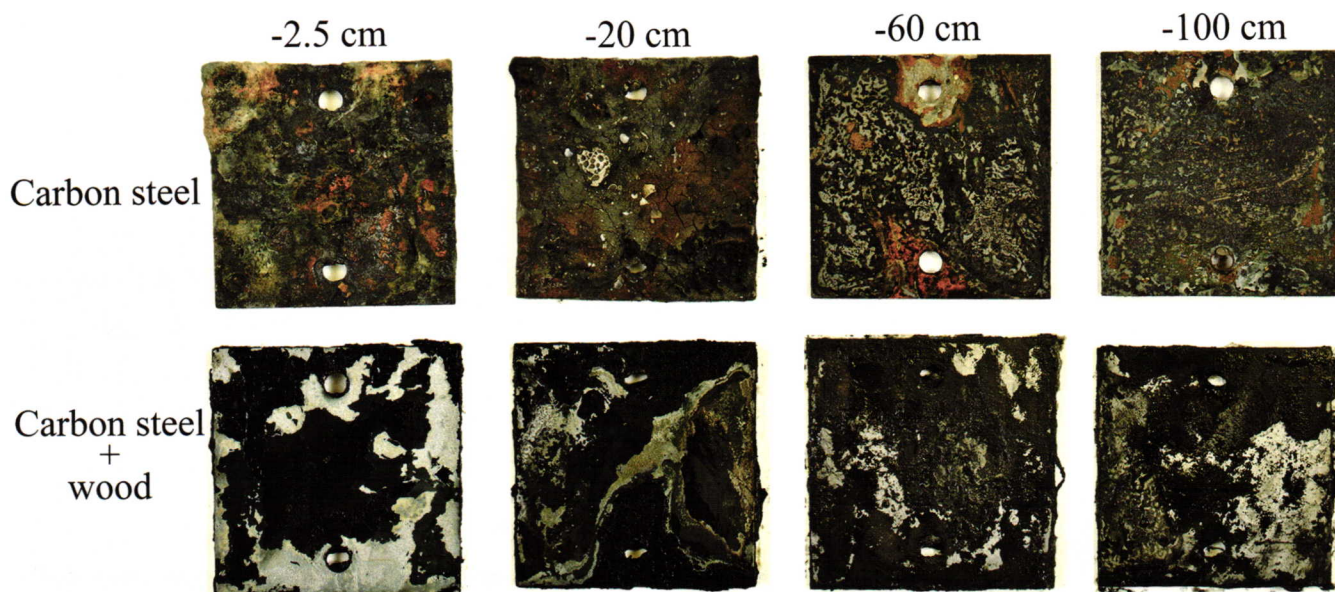


図4 11ヶ月経過した時点での炭素鋼試料（上段）および木材接触試料（下段）の腐食状態  
 （深度60 cm および100 cm 設置の炭素鋼試料では引き上げ直後は金属光沢を有しており、図4で観察される黒色物質は取り上げ後の乾燥過程で形成されたものである。）

Fig. 4 Corrosion state of carbon steel and carbon steel with wood set in sediment during 11 months  
 (Carbon steel sample set in 60 and 100 cm depth had metallic luster immediately after taking it up. Black matter observed in fig.4 was formed during the drying process.)

表1 各試料から検出された腐食生成物

Table 1 Corrosion products detected from each samples

Depth (cm)	Carbon steel	Carbon steel + Wood
2.5	$\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (goethite) $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH})_{0.25}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (fougerite)
20	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (magnetite) $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH})_{0.25}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (fougerite)	FeS (mackinawite) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (magnetite) $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH})_{0.25}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (fougerite)
60	-	FeS (mackinawite)
100	-	FeS (mackinawite)

鉄が認められるものの、深度20 cm以深では硫化鉄が形成される傾向を示した。

深度2.5, 20 cmに設置した炭素鋼試料、木材接触試料の断面観察から得られたSEM像ならびにその酸素(O)、ケイ素(Si)、硫黄(S)、塩素(Cl)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)の元素マップを図5に示す。反射電子像で示したSEM像は元素番号が大きく、重い元素で構成されるほどその画像が明るく表示される。深度2.5 cmに設置した炭素鋼試料では炭素鋼が均一に減肉した状態が観察

された。また、腐食生成物は1~3 mmの厚みを有し、その内部には密度の低い箇所が斑点状に認められた。この領域とSi, Oの分布が一致しており、堆積物中の石英、長石類が腐食生成物層に取り込まれている状態が観察された。また、Fe, Sは腐食生成物層の試料全体に分布する傾向が認められた。深度20 cmに設置した炭素鋼試料では腐食生成物層の厚みは約2 mmを有し、炭素鋼が局所的に腐食し、減肉している状態が観察された。また、腐食生成物中のFe, Sの分布領域は一致する傾向を示し、Clは減肉した炭素鋼の近傍に分布することが認められた。深度2.5, 20 cmに設置した炭素鋼試料ではともに厚い腐食生成物層が形成されているものの、20 cmに設置した試料の方が局所的に腐食するとともに、Clが炭素鋼の近傍に集積する傾向を示した。また、XRDで検出された腐食生成物は磁鉄鉱およびfougeriteのみであるものの、元素マップではFeとSの分布する領域が一致していることを考慮すると、鉄の硫黄化合物がわずかに形成されている可能性が示唆された。

一方で、木材接触試料では深度2.5 cmに設置したもので80~100  $\mu\text{m}$ の厚みの腐食生成物が認められた。腐食生成物は層構造を有し、その内部においては密度が低い部分が観察された。Feは腐食生成物層の全体に分布

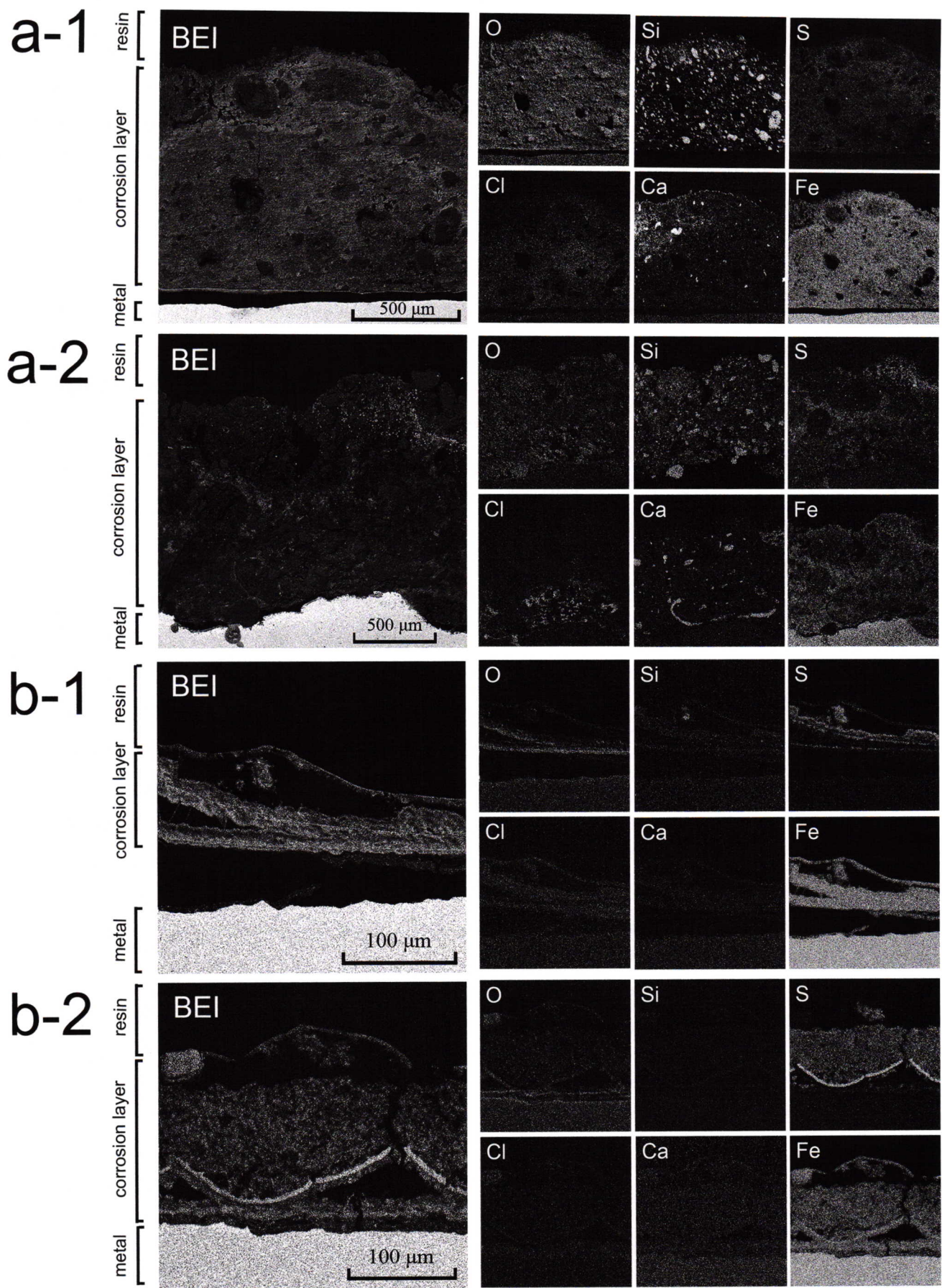


図5 炭素鋼および木材接触試料の断面の反射電子像および酸素、ケイ素、硫黄、塩素、カルシウム、鉄の元素分布 (a-1: 深度 2.5 cm に設置した炭素鋼試料, a-2: 深度 20 cm に設置した炭素鋼試料, b-1: 深度 2.5 cm に設置した木材接触試料, b-2: 深度 20 cm に設置した木材接触試料)

Fig. 5 Backscattered electron and element distribution images of samples (a-1: carbon steel set in 2.5 cm depth, a-2: carbon steel set in 20 cm depth, b-1: carbon steel with wood set in 2.5 cm depth, b-2: carbon steel with wood set in 2.5 cm depth)

しているとともに、Oは腐食生成物層の内側、Sはその外側の領域に分布していることが認められた。Fe、Sの分布領域が極めてよく一致することを考慮すると、XRDでは検出されていないものの硫化鉄が生じている可能性が示唆された。深度20 cmに設置した木材接触試料では100~120  $\mu\text{m}$ の腐食生成物層が認められた。腐食生成物は深度2.5 cmのものと同様に、層状の構造を有しており、炭素鋼の近傍と表層付近に薄い密度の高い領域が存在することが観察され、この密度の高い領域はSの分布と一致することが認められた。また、Oの分布は炭素鋼の近傍に集中していることが認められた。深度2.5、20 cmに設置した木材接触試料の腐食生成物層では全体にFeが分布するとともに、炭素鋼の近傍にOが分布し、その外側にSが分布していること、ならびにXRDより水酸化鉄、硫化鉄が検出されたことを考慮すると、腐食生成物層の内側に水酸化鉄が形成され、その外側に硫化鉄が生成していると考えられる。

#### 4.2 埋蔵深度が腐食速度に及ぼす影響

炭素鋼試料の腐食速度および当地点の堆積物のORPの鉛直変化を図6に示す。腐食速度は深度2.5 cmにおいて約0.05 mm/yを示し、深度の増加とともに急激に低下し、深度60 cm以深では約0.005 mm/yまで低下することが認められた。また、ORPも深度の増加に

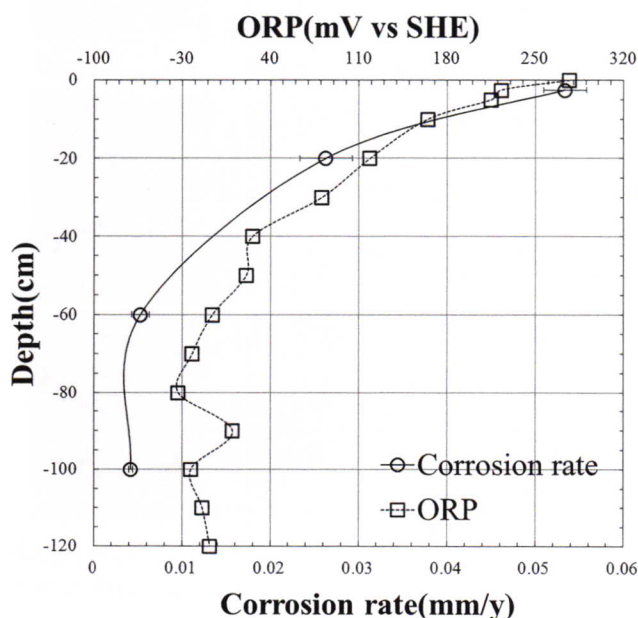


図6 堆積物中での腐食速度およびORPの変化  
Fig. 6 Change in corrosion rate and ORP in sediment

伴い低下する傾向を示した。ORPは溶液中に存在する化学種の酸化体および還元体の種類とその比率によって定まる値であり、環境の酸化性および還元性を示す指標とされる。したがって、堆積物中の腐食速度は埋蔵深度が増加し、還元環境に移行するにつれて急激に低下することが示された。

## 5. 考察

### 5.1 深度による腐食状態の変化

#### 5.1.1 炭素鋼試料の腐食状態

まず、鉄製遺物の腐食状態の深度ごとの差異に対する埋蔵環境の影響について検討する。深度2.5、20 cmに設置した炭素鋼試料では試料表面に厚い固着物が形成され、腐食生成物として深度2.5 cmでは針鉄鉱、深度20 cmでは磁鉄鉱が形成された。断面観察の結果を考慮すると、深度2.5 cmでは炭素鋼の減肉が均一に生じており、固着物全体において、鉄と酸素の分布が一致しているのに対し、深度20 cmにおいては、炭素鋼の減肉が局部的に生じていた。腐食生成物として、酸化鉄である針鉄鉱および磁鉄鉱が形成されており、この結果は、既報にて示した堆積物の間隙水でのpH、ORPの実測値と鉄の電位-pH図から推定された堆積物中での安定な腐食生成物相と整合する(柳田ら:2016)。埋蔵環境調査から堆積物の極表層でのみDOが存在すると推察されており(柳田ら:2016)、深度2.5 cmに設置された試料では酸化的な環境下での腐食が生じることで腐食生成物として針鉄鉱が形成されたと考えられる。一方で図6に示したORPの変化を考慮すると、深度20 cmでは表層に比べて還元性が強い環境に移行した結果、腐食生成物として磁鉄鉱が形成されたと考えられる。磁鉄鉱は針鉄鉱などの酸化物に比べて緻密な腐食生成物であり、不動態皮膜として作用する(腐食防食協会:1993a)。一方で塩化物イオンを含む環境下において不動態皮膜が形成された場合、その一部が破壊され、局部腐食が生じる。したがって、深度20 cmに設置した炭素鋼試料で局部的に減肉が生じた要因として、磁鉄鉱が形成され皮膜として作用したことが挙げられる。また、皮膜が破壊された箇所はアノードとして固定され、電気的中性を満たすために塩化物イオンが減肉部において集積したと推察される。鉄製

遺物内部に集積する塩化物塩は塩化鉄(Ⅱ) ( $\text{FeCl}_2$ ) および塩基性塩化鉄 ( $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) であることが報告されている (Régueret et al. : 2007)。塩化鉄は保管時に高湿度環境下に置かれた場合に潮解して腐食を引き起こす。さらに、腐食の進行に伴い赤金鉱 ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) が生じることで遺物の劣化が引き起こされる (Watkinson : 1983)。劣化試験から埋蔵深度にともなう酸化還元状態の差異にともなう腐食生成物の皮膜としての性質が変化することで、腐食生成物内部の塩素の集積状態が変化する可能性が示された。埋蔵環境によって鉄製遺物内部の塩素の分布状態が異なるという結果は、保管時における鉄製遺物の保存を検討するための重要な知見と考えられる。また、深度 60 cm 以深においては腐食生成物の形成が認められず、取り上げた直後においては金属光沢を有していることが観察された。これは、埋蔵深度が増加するにつれて腐食が緩慢になったためと考えられ、深度ごとの腐食速度の変化とも整合する結果である。

### 5.1.2 腐食速度の変化に及ぼす埋蔵深度の影響

次に鉄製遺物の腐食速度に及ぼす埋蔵環境の影響について検討する。調査地では低層海水が嫌気的な環境が形成される夏期においても堆積物から約 20 cm 上の低層海水中の DO は約 4 mg/L を示し、好気的な環境に移行する冬期では 8 mg/L を維持することが確認されていることから (柳田ら : 2016)、低層海水中における腐食の主なカソード反応は DO の還元と考えられる。中性水溶液中における炭素鋼の腐食速度は溶液中の DO 濃度に比例するため (腐食防食協会 : 2002)、低層海水中での腐食速度は一般的な海水環境下と同等の 0.1 mm/y に達すると推察される (腐食防食協会 : 1993b)。一方で、図 6 で示した堆積物の ORP を考慮すると、DO は堆積物のごく表層のみにおいて存在し、それ以深では DO は枯渇していると考えられる (柳田ら : 2016)。海洋環境のような中性領域においては、腐食反応は式 (1) で示されるアノード反応と、式 (2) および式 (3) で示される DO のカソード反応、水のカソード反応が対になることで生じる。



したがって、堆積物中での腐食速度は酸化剤である DO などの反応物および  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  などの生成物の物質移動によって支配される。なお、堆積物中のような多孔質な物質中の化学物質の拡散はその空隙率の影響を受け (William and Robert : 2004)、空隙率が低くなるにつれてその拡散は緩慢になる。堆積物のごく表層においては、式 (2) が主なカソード反応であり、堆積物中の DO の拡散による供給が鉄製遺物の腐食速度を律していると考えられる。堆積物の表層では DO が含まれるとともに空隙率が高い状態であるため腐食速度は 0.05 mm/y の比較的高い値を示したと考えられる。深度 20 cm においては、DO は枯渇していると考えられ、主に式 (3) がカソード反応となり鉄製遺物の腐食は進行すると推察される。酸素が枯渇した環境下において腐食のカソード反応が式 (3) に移行した場合、炭素鋼の腐食速度は生成した腐食被膜中およびその空隙内での拡散による  $\text{H}_2\text{O}$  の供給ならびに生成物として生じる  $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{OH}^-$  の炭素鋼の近傍からの除去に律される (柴田ら : 2013)。深度が増加するにつれて空隙率が低下することが確認されており (柳田 : 2017)、 $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{OH}^-$  などの物質移動が著しく緩慢になるため腐食速度は停滞したと考えられる。

### 5.2 木材接触試料の腐食状態

木材接触試料では深度 20 cm 以深において硫化鉄であるマッキーノ鉱が形成された。また、深度 2.5 cm においても磁鉄鉱に加えて硫化鉄が形成されている可能性が高いと推察される。深度 2.5 および 20 cm に設置した試料の断面観察から腐食生成物層の内側に水酸化鉄、外側に硫化鉄が形成されていることが観察されており、この特徴は硫酸塩還元菌が介在する微生物腐食の特徴と一致する (腐食防食協会編 : 2004)。

鉄、硫黄および水を考慮した電位-pH 図を図 7 に示す。なお、図 7 には堆積物の ORP および pH の実測値も示した。ORP, pH の実測値から堆積物中ではすべての深度において酸化鉄が安定であると考えられる。堆積物中で腐食生成物としてマッキーノ鉱が形成される条件としては、木材接触試料の周辺が還元性の強い環境に移行す

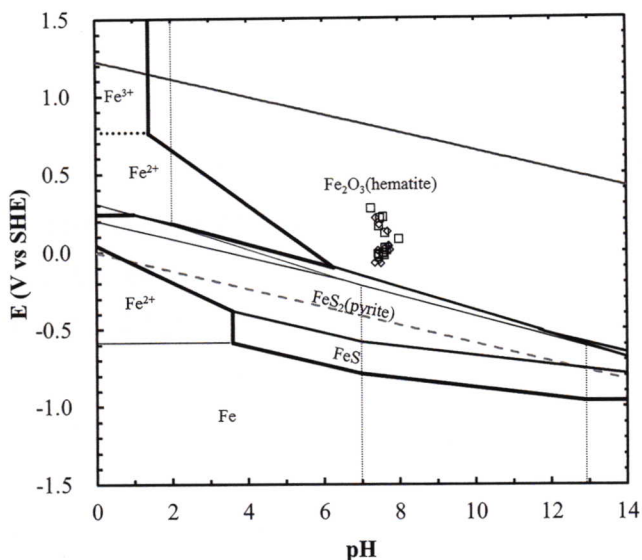


図7 Fe-S-H<sub>2</sub>O系の電位-pH図ならびに柱状試料のORPおよびpH

Fig. 7 Potential-pH diagram of Fe-S-H<sub>2</sub>O system

る必要がある。

堆積物の酸化還元状態は酸化剤の種類とその供給速度と微生物活動によるそれらの消費の収支によって形成される。木材と接触した炭素鋼では木材由来の有機物が微生物の栄養となり、微生物の代謝過程で利用されることで種々の酸化剤の還元が進んだ結果、遺物周辺のみが局部的に還元環境に移行することで、嫌気性微生物である硫酸塩還元菌が腐食に介在する微生物腐食が生じたと推察される。近年、特定の硫酸塩還元菌が介在して炭素鋼の腐食が生じた場合、腐食速度が顕著に上昇することが報告されている(Enning and Garrelfs: 2014)。炭素鋼のみで設置した試料では深度60 cm以深においても腐食生成物が認められなかったのに対して、木材接触試料では硫化鉄が形成されたことを考慮すると、当遺跡においても鉄製遺物に木材などが接触した場合には腐食が促進されると考えられる。

また、元軍船のような木材、鉄からなる遺物は発掘後に内部に含まれる硫化鉄の酸化により、ナトロジャロサイト(NaFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>)、緑礬(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)が形成されることで劣化することが知られている(Sandström et al.: 2002)。本調査において木材と鉄が接触した場合に硫化鉄が形成されることが認められており、元軍船を引き上げた後、硫化鉄の酸化に起因する劣化の発生が危惧される。

### 5.3 出土鉄製遺物の腐食状態との比較

上述した試料の腐食と鷹島海底遺跡から出土した鉄製遺物の腐食状態を比較する。これまでに鷹島海底遺跡から出土した鉄製遺物の腐食状態について調査が進められており(大澤: 1996, 大澤: 2005, 柳田ら: 2011)、本調査地から南南東に約1 kmの位置で出土した鉄製遺物では腐食生成物として針鉄鉱(goethite: α-FeOOH)、磁鉄鉱(magnetite: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)などの酸化鉄が形成されるもの、硫化鉄である黄鉄鉱が生じているものが存在し、異なる腐食状態の遺物の存在が示されている(柳田ら: 2011)。また、鉄製遺物の多くは内部が低密度化しており、金属鉄が腐食によりすべて溶出しているとされている(柳田ら: 2011)。

硫化鉄が検出される鉄製遺物の周囲からは多量の本製遺物が出土するとともに、その鉄製遺物の表面に木材が付着していることが観察されている。また、酸化鉄が検出された鉄製遺物では木材の付着は認められていない。木材が付着した鉄製遺物でのみ硫化鉄が形成されるという結果は、炭素鋼試料では硫化鉄が認められないものの、炭木材接触試料において硫化鉄が形成されるという本研究の結果と整合する。

また、これらの鉄製遺物は弘安の役に関連しているとされており、海底に約930年にわたって埋没していたことになる。炭素鋼では腐食の過程で腐食生成物の皮膜が生じることで腐食速度が徐々に低下する。今回得られた各深度の炭素鋼試料の腐食速度を外挿して鉄製遺物の腐食量を算出した場合、減肉厚さが過大に評価されることを考慮して、堆積物の表層に埋没した鉄製遺物の腐食過程を検討する。得られた腐食速度から堆積物の表層では930年間で約93.5 mm、深度20 cmにおいても930年間で約26.2 mmの鉄製遺物の減肉が生じる。調査地の堆積物の堆積速度は約0.95 mm/yとされており(楮原: 2016)、鉄製遺物の埋没深度が20 cmに達するには約200年の時間を要すると考えられる。したがって、鉄製遺物は堆積過程の中で徐々に腐食速度を落とすものの、埋没してからかなりの期間は高い腐食速度を維持していたと考えられる。このため、埋没してから数年という期間で多くの鉄製遺物の金属鉄はすべて溶出したと考えられる。出土した多くの鉄製遺物で金属鉄が溶出した状態



が観察されている状況は上述した過程の結果と考えられる。ただし、深度 60~100 cm では、多く見積もって 930 年間で約 4.7 mm の減肉が生じると考えられることから、埋没直後に深度 60 cm 以深に鉄製遺物が位置した場合では金属鉄が残存する可能性があると考えられる。

## 6. まとめ

鷹島神崎遺跡の海底において堆積物中の異なる深度に炭素鋼と炭素鋼に木材を接触させた試料を設置し、深度ごとの鉄製遺物の腐食状態および腐食速度について、既報の埋蔵環境調査の結果を踏まえながら検討した。

堆積物の表層付近において、炭素鋼には針鉄鉱、磁鉄鉱などの酸化鉄が形成され、深度 60 cm 以深においては腐食生成物の形成が認められなかった。既報から堆積物中の ORP とその深度には強い相関関係が認められることから、遺物周辺の酸化還元環境によって鉄製遺物の腐食状態が明確に異なることが示された。また、鉄製遺物の腐食速度は表層付近で高く、深度が増加するにつれて急激に低下しており、堆積物中の DO 濃度および空隙率などの堆積物の物理的な特性が影響を及ぼしていると推察された。なお、堆積物の 60 cm 以深では低層海水中および堆積物表層に比べて、腐食速度がそれぞれ 1/20, 1/12 まで低下した。一方で、鉄製遺物が木製遺物と隣接した場合、腐食生成物として硫化鉄が形成されており、

硫酸塩還元菌が介在した微生物腐食が生じたと推察される。したがって、微生物腐食が生じた場合、堆積物の深い位置においても鉄製遺物の腐食は進行すると推測される。

本研究では埋蔵深度に起因する堆積物の酸化還元状態の差異が鉄製遺物の腐食に顕著に影響を及ぼすことが示された。鉄製遺物の腐食が抑制される条件としてその周辺が還元環境であること、ならびに空隙率が低い緻密な堆積物中に存在することが重要と考えられた。すなわち、低層海水中から供給される DO の拡散が緩慢な状態を作り出すことが肝要と考えられる。したがって、海底での鉄製遺物を含む遺物の現地保存を実施するにあたって、本研究で得られた条件を考慮した埋め戻し法を検討することが今後の課題と考えられる。

## 謝辞

本研究を行うにあたり松浦市教育委員会のご理解、ご協力をいただいた。また、劣化試験片の設置および回収では國富株式会社の方々の潜水士の方々、松浦市教育委員会合澤哲郎氏のご協力をいただいた。なお、本研究の一部は平成 23~27 年度科学研究費補助金 基盤研究 (S) (課題番号 23222002 研究代表者:池田栄史)の補助を受けた。ここに記して感謝の意を表する。

## 引用文献

- 池田栄史 2013 「鷹島海底遺跡における水中考古学調査と発見した元寇船」『考古学ジャーナル』641 pp.24-28
- 池田栄史 2016 『水中考古学手法による元寇元軍船の調査と研究 平成 23 年度~平成 27 年度科学研究費補助金基盤研究 (S) 研究成果報告書 第 3 冊 (最終報告書)』琉球大学法文学部考古学研究室 pp.1-63
- 大澤正己 1996 「鷹島神崎遺跡出土木製碇使用円筒釘の金属学的調査」『鷹島海底遺跡Ⅲ』長崎県鷹島町教育委員会 pp.97-104
- 大澤正己 2005 「鷹島海底遺跡出土鉄釘の金属学的調査 (速報)」『鷹島海底遺跡Ⅵ』長崎県鷹島町教育 pp.33-36
- 楮原京子 2016 「遺物を取り巻く堆積層の堆積過程」『水中考古学手法による元軍船の調査と研究 平成 23 年度~平成 27 年度科学研究費補助金基盤研究 (S) 研究成果報告書 第 3 冊 (最終報告書)』琉球大学法文学部考古学研究室 pp.65-78
- 鈴木誠二・西田渉 2008 「赤潮発生要因の 1 つである伊万里湾の流動構造に及ぼす風の影響に関する研究」長崎大学工学部研究報告 38 pp.46-51

- 柴田俊夫, 渡邊正敏, 谷口直樹, 清水亮彦 2013「酸素欠乏地下環境における炭素鋼腐食モデリング」*材料と環境* 62 pp.70-77
- 腐食防食協会編 2004 「土壌環境」『微生物腐食入門』丸善 pp.15-36
- 腐食防食協会編 2002 「電気化学測定」『金属の腐食・防食 Q & A 電気化学入門編』丸善 pp.59-60
- 腐食防食協会編 1993a 「腐食形態」『環境材料学入門』丸善 p.27-61
- 腐食防食協会編 1993b 「材料環境学のための電気化学」『環境材料学入門』丸善 p.273
- 松浦市教育委員会 2014 『国指定史跡 鷹島神崎遺跡保存管理計画書』長崎県松浦市教育委員会 pp.6-19
- 柳田明進・田村朋美・脇谷草一郎・高妻洋成 2011「海洋出土鉄製遺物の腐食に及ぼす埋蔵環境の影響」*日本文化財科学会第 28 回研究発表要旨集* pp.252-253
- 柳田明進・脇谷草一郎・高妻洋成 2017「鷹島神崎遺跡における埋蔵環境の季節変動と堆積物の性状が鉄製遺物の保存に及ぼす影響」*考古学と自然科学* 73 pp.1-13
- 三ツ井 誠一郎 2015 「妻木晩田遺跡出土鉄器の埋蔵環境と腐食」『妻木晩田遺跡発掘調査研究年報 2014』鳥取県教育委員会 pp.27-44
- Rémazeilles, C., Saheb, M., Neff, D., Guilminot, E., Tran, K., Bourdoiseau, J., Sabot, R., Jeannin, M., Matthiesen, H., Dillmann, P., Refait, P., 2010 "Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron (II) sulfides by Raman spectroscopy" *Journal of Raman Spectroscopy* 41 pp.1425-1433
- Rémazeilles, C., Neff, D., Kergourlay, F., Foy, E., Conforto, E., Guilminot, E., Reguer, S. Refait, P., Dillmann, P. 2009 "Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater" *Corrosion Science* 41 pp.2932-2941
- Enning, D. , Garrelfs, J. 2014 "Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem" *Applied and Environmental Microbiology* 80, p.1226-1236
- Sandström, M., Jalilehvand, F., Persson, I., Gelius, U., Frank, P., Hall-Roth, I. 2002 "Deterioration of the seventeenth-century warship Vasa by internal formation of sulphuric acid" *Nature* 415 pp.893-897
- Saheb, M., Neff, D., Demory, J., Foy, E., Dillmann, P. 2010 "Characterisation of corrosion layers formed on ferrous archaeological artefacts buried in anoxic media" *Corrosion Engineering, Science and Thchnology* 45 pp.381-387
- Réguer, S., Dillmann, P., Mirambet, F. 2007 "Buried iron archaeological artefacts: Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases" *Corrosion Science* 49 pp.2726-2774
- Watkinson, D.E. 1983 "Degree of mineralization:its significance for the stability and treatment of excavated ironwork" *Studies in conservation* 28 pp.85-90.
- William A. Jury and Robert Horton 2004 "Soil PHYSICS" John Willey & Sons, Inc. (ウィリアム・ジュリー, ロバート・ホートン 監訳 2006 「土中の化学物質の移動」『土壌物理学』築地書館 pp. 223-274)
- Fors, Y., and Sandström, M. 2005 "Sulfur and iron in shipwrecks cause conservation concerns" *Chemical Society Reviews* 35 pp.399-415.

(2016年12月29日受付, 2017年7月24日受理)

# Effects of burial depth and contact with wooden artifacts on corrosion of iron artifacts at Takashima-kozaki Archaeological site

Akinobu Yanagida<sup>1)</sup>, Yoshifumi Ikeda<sup>2)</sup>, Soichiro Wakiya<sup>1)</sup> and Yohsei Kohdzuma<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Nara National Research Institute for Cultural Properties, 247-1, Saki-cho, Nara 630-8577

<sup>2)</sup> University of the Ryukyus, 1 Senbal, Nishihara-cho, Nakagami-gun, Okinawa 903-0213

Two shipwrecks related to the 13th-century Mongol invasions of Japan have been discovered at the Takashima Kozaki underwater site. Because it is difficult to raise these shipwrecks immediately and conduct conservation treatments on all objects, we are attempting to preserve them *in situ*. Thus, the effect of the environment on the deterioration of these artifacts in sediments must be studied for *in situ* preservation. In this paper, to investigate the corrosion of iron artifacts buried at different sediment depths in the underwater archaeological site, samples of carbon steel and carbon steel with wood were placed in various depths of sediment for 1 year at the Takashima Kozaki archaeological site. The samples were analyzed by digital microscope, scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy, and X-ray diffraction, and the corrosion rate was calculated from the weight change. The corrosion rate of carbon steel decreased dramatically with increasing depth. The corrosion rate of the carbon steel in the sediment surface was approximately 12 times faster than the carbon steel at a depth of 60 cm. Although a thick corrosion layer composed of iron oxides, such as goethite or magnetite, was detected at a depth of 2.5-20 cm, corrosion products were not observed at a depth of 40-100 cm. Field surveys have shown that oxidation reduction potential (ORP) and porosity decrease with increasing depth and the vertical change of corrosion rate is correlated with that of ORP. This indicates that dissolved oxygen (DO) supply and mass transfer are important for corrosion in sediments. The carbon steel with wood samples at a depth of 20-100 cm had a thin corrosion layer consisting of iron sulfide and ferrous hydroxide. Thus, carbon steel with wood was corroded by sulfate-reducing bacteria (SRB) that grow under anaerobic conditions. Wood provides a food source for microorganisms; thus, in the carbon steel with wood samples, the microorganism activity increased and changed the environment around the samples to reducing conditions. Consequently, carbon steel with wood was deteriorated by microbiologically induced corrosion (MIC). The results suggest that it is important for preservation that iron artifacts buried in sea sediment are covered with materials that control the DO supply. In addition, MIC may occur when iron artifacts are in contact with organic material such as wooden objects.