

鷹島神崎遺跡における埋蔵環境の季節変動と堆積物の状態が鉄製遺物の腐食に及ぼす影響

柳田 明進¹⁾・池田 榮史²⁾・脇谷 草一郎³⁾・高妻 洋成³⁾

●キーワード：鉄製遺物 (iron artifact), 水中遺跡 (underwater archaeological site), 現地保存 (*in situ* preservation), 埋蔵環境 (burial environment), 腐食 (corrosion), 酸化還元電位 (oxidation-reduction potential), 溶存酸素 (dissolved oxygen)

1. はじめに

伊万里湾に位置する鷹島神崎遺跡では、近年の学際的な学術研究によって元寇沈船が発見され、発掘調査が進められている(池田：2016)。海洋環境に位置する遺跡では遺跡全体の発掘を実施し、遺物を引き上げることが困難であるなどの理由により、現地において遺跡の保存を図ることが推奨されている(UNESCO：2001)。鷹島神崎遺跡においても発見された元寇沈船は発掘後の引き上げが困難であること、ならびに引き上げ後に保存科学的な処置を施すための十分な設備が現状では整っていないことなどの理由から現地海底において埋め戻しによる保存が図られている(池田：2016)。このように船体の現地保存を実施するにあたっては、可能な限り遺物の劣化が抑制された状態が維持される環境の条件の検討が重要となる。また、元寇沈船は船体をなす木材とそれを固定する鉄釘といった複数の材質から構成されている。遺物の劣化の機構は材質によって異なることを考慮すると、材質に応じた検討も必要である。

鉄製遺物の場合、その腐食はそれを取り巻く環境との相互作用によって生じる電気化学反応であり、その速度は溶存酸素(DO)などの酸化剤や溶出した鉄イオンの

堆積物間隙水中での濃度とその移動によって支配される。海底での鉄製遺物の腐食を把握するためには、特に低層海水のDOや堆積物の酸化還元電位(ORP)の実態を把握することが不可欠である。発見された元寇沈船は約700年の間、堆積物中に埋蔵されることで当時の船体の形状が維持されてきたと考えられ、堆積物環境下においてその劣化は極めて緩慢であったと推測される。したがって、低層海水のDOや堆積物のORPなどの環境の性状を把握し、海底における鉄製遺物の腐食に及ぼす埋蔵環境の影響を分析することで、海底において鉄製遺物の腐食が抑制される条件が把握されると考えられる。遺跡のDOやORPに着目した埋蔵環境に関する研究は海外を中心に蓄積があり、堆積物中のORPの値やその深度による変化は遺跡の立地や堆積物の性状によって顕著に異なることが示されている(M. Heldtberg et al.: 2004, Thomas Bergstrand et al.: 2006, H.Matthiessen et al.: 2007, Inger Nyström Godfrey et al.: 2011, 高妻ら：2010)。特に鷹島神崎遺跡が位置する沿岸域の埋蔵環境は湾の地形、気象条件、堆積物の性状などの影響を受けて形成されるため、遺跡ごとに異なる挙動を示すことが知られている(M. Heldtberg et al.: 2004, Thomas Bergstrand et al.: 2006)。したがって、鷹島神崎遺跡で

¹⁾ 奈良県立橿原考古学研究所 〒634-0065 奈良県橿原市畝傍町1

²⁾ 琉球大学 法文学部 〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町千原1

³⁾ 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

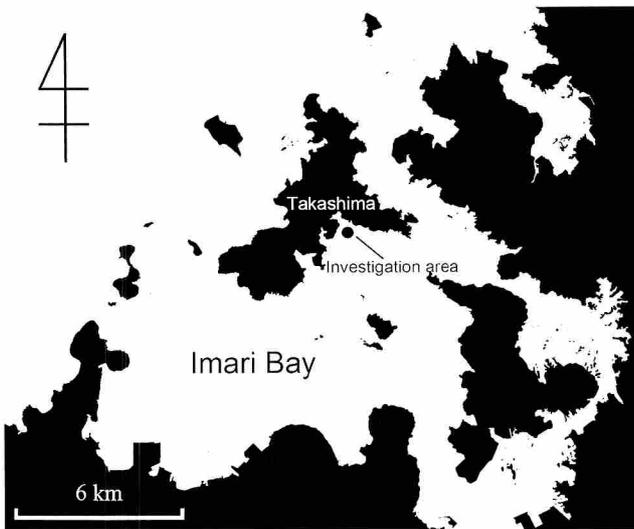


図1 国史跡鷹島神崎遺跡の立地
Fig.1 The location of Takashima-Kozaki archeological site, Nagasaki prefecture

表1 柱状試料採取地点の深度、採取日および測定項目
Table1 Sampling point, date, parameters measured and depth.

柱状試料	日付	測定項目	深度(m)
No.1	2012/10/10	ORP、pH、AVS、COD、空隙率	22
No.2	2012/10/11	ORP、pH、AVS、COD	22
No.3	2013/10/20	ORP、pH	21
No.4	2013/10/20	ORP、pH	17
No.5	2013/10/20	ORP、pH、空隙率	16

の実測調査をおこない、DO、ORPなどの状態と季節変動を把握する必要がある。

そこで本研究では鷹島神崎遺跡を調査地として、海底におけるDOの季節変動および堆積物の鉛直方向における酸化還元状態の差異について調査をおこない、埋蔵環境の把握を試みた。さらに、得られた結果に基づいて低層海水中、堆積物中での鉄製遺物の腐食を検討した。

2. 調査および測定方法

2.1 調査対象遺跡の概要および調査地点

調査地は長崎県松浦市に位置する国史跡鷹島神崎遺跡である(図1)。鷹島神崎遺跡の範囲は鷹島の南岸沖合の約384,000 m²である。鷹島の立地する伊万里湾は湾口部が3箇所をみの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。また、湾内では養殖に伴う餌散布の影響によって、富栄養化の進行が指摘されている(鈴木・西田:2008)。

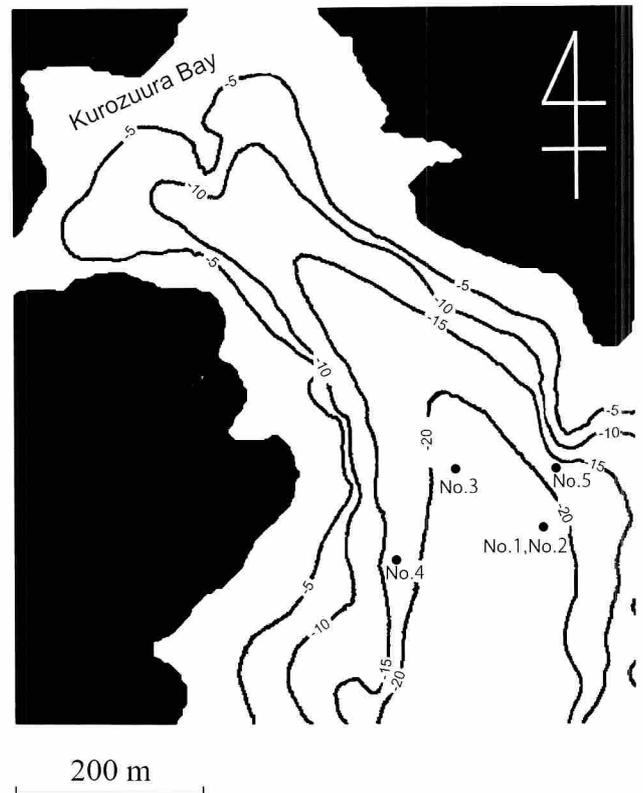


図2 海底の環境計測地点および柱状試料の採取箇所
(探査情報に基づいて作成(根元・池田:2013))

Fig.2 Position of monitoring equipment and sampling points of sediments cores

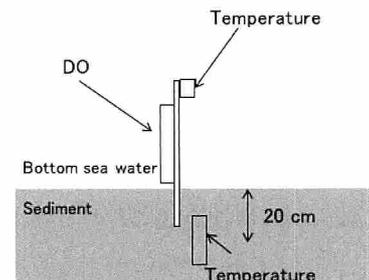


図3 環境計測機器の海底での設置状況

Fig.3 Installation state of monitoring equipment at the bottom of sea

鷹島神崎遺跡からは元寇に関連した遺物が多数出土している(長崎県松浦市教育委員会:2014)。遺物は暴風雨によって沈没したと推定される元寇沈船の船体の一部や冑、刀剣などの金属製品、球形土製品(てつほう)、漆製品など種々の材質によって構成されている。元寇沈船が発見される以前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は研究が蓄積されており、その特徴として、(1)鉄製遺物の内部が低密度化しており、多くの遺物ですべての金属鉄が溶出していること(大澤:2005, 柳田ら:2011)、(2)腐食生成物として主に酸化

表2 柱状試料の特徴、粒度分布（楮原による分析報告に基づいて作成（楮原：2013，楮原：2016））

Table2 Condition and grain size composition of core samples

柱状試料	特徴	深度による状態の変化	粒度組成
No.1, No.2	・明確な堆積構造は発達せず	・深度50 cmまでは締まりのない状態	約60%がシルト～泥
No.3	・明確な堆積構造は発達せず ・細粒分に富む堆積物	・深度50 cm以深ではやや粗粒に変化 ・深度67～82 cmでは締まった状態	70～80%がシルト～泥
No.4	・明確な層構造は発達せず ・砂質土から構成	・深度50 cm付近まで現代の攪乱を受ける	—
No.5	・明確な層構造は発達せず ・締まった粗粒な堆積物	・深度0～50 cmまでは貝殻片を多く含む ・深度15～54 cmは粗粒で含水量が多い ・深度65～90 cmは貝殻片を含む	30～50%がシルト～泥

—は未測定を示す。

鉄が形成されていること（柳田ら：2011），（3）一部の遺物においては，多量の硫黄を含んでおり（大澤：1996），腐食生成物として黄鉄鉱が検出されていること（柳田ら：2011）が報告されている。このような遺物の状態を考慮すると，埋蔵時の腐食速度は高く，形成される腐食生成物からは鉄製遺物の多くが好気的な環境において腐食しているものの，一部の遺物では還元環境下における腐食が生じたと推察される。

低層海水および堆積物の調査は鷹島の南岸の最奥部に位置する黒津浦において実施した（図2）。この地点の海底面は谷地形を形成しており，図2中のNo.1, No.2付近において，2012年に元寇沈船が発見されている（池田：2013）。なお，黒津浦の奥部では年間を通じて養殖業が営まれており，フグの養殖筏が多く設置されている。

2.2 低層海水のDO，温度，および堆積物の温度

海底の環境調査を図2に示したNo.1において，2013年7月16日から2014年3月11日まで実施した。調査では堆積物の温度および海底面直上の低層海水の温度ならびにDO濃度を測定した（図3）。測定に使用した温度計およびDO濃度計はOnset社製のそれぞれU-22-001およびU-26-001を用いた。堆積物の表層から約20 cmの深度に温度計を，海底面から約20 cmの海水中に温度計およびDO計を設置した。DO濃度は海水の塩分を35‰として塩分補正を行った後，飽和度に変換した。

2.3 堆積物のORP，pH，空隙率，AVSおよびCOD

堆積物の柱状試料を図2の5箇所にて採取した。得られた柱状試料の番号をそれぞれNo.1～5とした。No.1, No.2は発見された元寇沈船から西に約10 mの位置で採取したもので，元寇沈船が埋没した周辺の堆積状態を示す柱状試料である。各柱状試料の採取日，測定項目および採取深度を表1に示す。なお，採取深度は東京湾平均海面を基準として表記した。柱状試料の採取には直径10 cmの亚克力製の円筒管を用いた。No.1～5の柱状試料については構成層の観察，粒度分布，花粉分析などが楮原によって実施されており，その堆積過程について検討されている（楮原：2013，楮原：2016）。楮原によって報告された各柱状試料の構成層，粒度等に関する情報を表2および以下に示す。No.1およびNo.2付近で採取された柱状試料は細粒分に富み，粒度組成の約60%がシルト～泥によって構成されている。また，深度50 cmまでは締まりのない堆積物であるとともに，堆積物全体を通して明確な堆積構造は発達していないとされている。また，No.3も細粒分に富み，粒度組成の70～80%をシルト～泥が占めており，深度50 cm以下ではやや粗粒になる。No.5は粒度組成の30～50%がシルト～泥で構成されており，明確な堆積構造は発達しておらず，他の柱状試料と比べて締まった粗粒な堆積物である。また，深度0～15 cmまでは貝殻片を多く含んでおり，深度15～54 cmでは上層よりも粗粒で含水量が高く，やや緩い堆積層となる。65～90 cmでは上層よりやや粗粒で，粒度組成は砂，礫が55%を占め，貝殻片も多く含んでいるとされる。No.4については楮原による分析

がおこなわれていないものの、現場での目視観察から明確な堆積構造は発達しておらず、粒度組成による土質の分類は砂質土であるとともに他の堆積物に比べて明らかに粗粒であることが認められた。また、深度 50 cm 付近にビニール袋が混入していたことから、No.4 は少なくとも深度 50 cm まで現代の攪乱を受けていると考えられる。

各試料に対して、ORP および pH を測定した。また、No.1 においては含水比、粒子密度の測定、および No.1、No.2 については酸揮発性硫化物(AVS)および化学的酸素消費量(COD)を測定した。なお、堆積物の ORP、pH の測定は環境の変化が顕著であると考えられる表層付近で密におこなった。また、No.3、4 は柱状試料を他の分析に供したため、可能な深度でのみ測定を実施した。ORP および pH は土壌用 pH/ORP 計(藤原製作所社製)を用いて現地において測定した。ORP は作用極に白金、参照電極に飽和銀・塩化銀電極を用いて測定した。なお、以下では標準水素電極(SHE)に対する値として ORP を表記する。含水率、粒子密度および AVS の測定は、採取した試料を冷蔵した状態で実験室に輸送した後におこなった。湿潤重量および 105°C での炉乾後の重量より含水率を算出し、ピクノメータを用いて粒子密度を測定した(地盤工学会編:2011)。また、得られた含水率および粒子密度から空隙率を算出した。ここで、間隙水の密度には海水の密度である 1.05 g/cm³ を用いた(国立天文台:2005)。AVS の定量は現地にて堆積物中の硫化物を硫化亜鉛として固定した試料を測定に供した(環境庁水質保全局長:1988)。AVS は実験室において水蒸気蒸留をおこなった後、メチレンブルー吸光度法を用いて測定した(近藤:2002)。また、COD については KMnO₄ 法を用いて測定した(橘:2005)。以下、AVS および COD の測定値は乾泥 1 g 中の含有量として表記する。

3. 調査結果

3.1 低層海水の DO, 温度, および堆積物の温度

堆積物の温度、低層海水の温度および DO 飽和度を図 4 に示す。堆積物および低層海水の温度は 8 月に最大値を示し、2 月に最小値を示した。また、海水と比較して

堆積物中では、年周期の温度変動が緩慢になる傾向が認められるとともに、海水の温度は夏期において日周期の振幅が大きく、冬期においては振幅が減少する傾向を示した。

DO 飽和度は夏期では約 30% まで低下し、秋期にかけて変動を繰り返しながら上昇する傾向を示した。また、冬期においては概ね飽和した状態が維持されることが認められた。DO 濃度は夏期では約 3 mg/L であり、冬期では約 8.5 mg/L に達した。当遺跡の埋蔵環境は冬期において好氣的な環境が維持されるものの、夏期では DO 飽和度が低下し、還元的な環境に移行するという明瞭な季節変動を示した。

図 5 に 7 月および 8 月下旬の水温、DO 飽和度および潮位の変化を示す。潮位の変化は湾の緯度と地形の影響を受けるため、ここでは鷹島から東へ 1 km の場所に位置する仮屋湾の潮位表基準面に対する潮位を用いた(気象庁 a)。なお、7 月および 8 月下旬は大潮の時期にあたる。7 月下旬では水温および DO 飽和度の上昇は干潮時に一致することが認められた。一方で、8 月の下旬においては、干潮時において水温および DO 飽和度の変化は認められなかった。したがって、7 月および 8 月では潮汐に対する、海水の流状特性が異なることが示唆された。図 6 に 9 月の中旬における水温、DO 飽和度および風速の変化を示す。なお、風速は松浦市の気象情報を用いた(気象庁 b)。松浦市の気象観測点は調査地から南西に約 6 km に位置している。観測点から調査地周辺は地形の変化や巨大な構造物などがなく、微地形による風向、風速の変化の影響も小さいことから、松浦市の風速は調査地の挙動を概ね示すと考えられる。秋季においては風速が 8 m/s の北向きの風が観察された際に、風の吹き始めから約 1 日半後に DO 飽和度が 50% から 90% に上昇する傾向が認められた。すなわち、秋期においては風の影響が低層の海水への DO の供給に影響を及ぼしていることが示された。

3.2 堆積物の ORP, pH, 空隙率, AVS および COD

柱状試料の ORP, pH, 空隙率, AVS および COD の鉛直分布をそれぞれ図 7 に示す。pH は 7 ~ 8 の弱塩基性を示し、鉛直方向の変化は認められなかった。粒度組

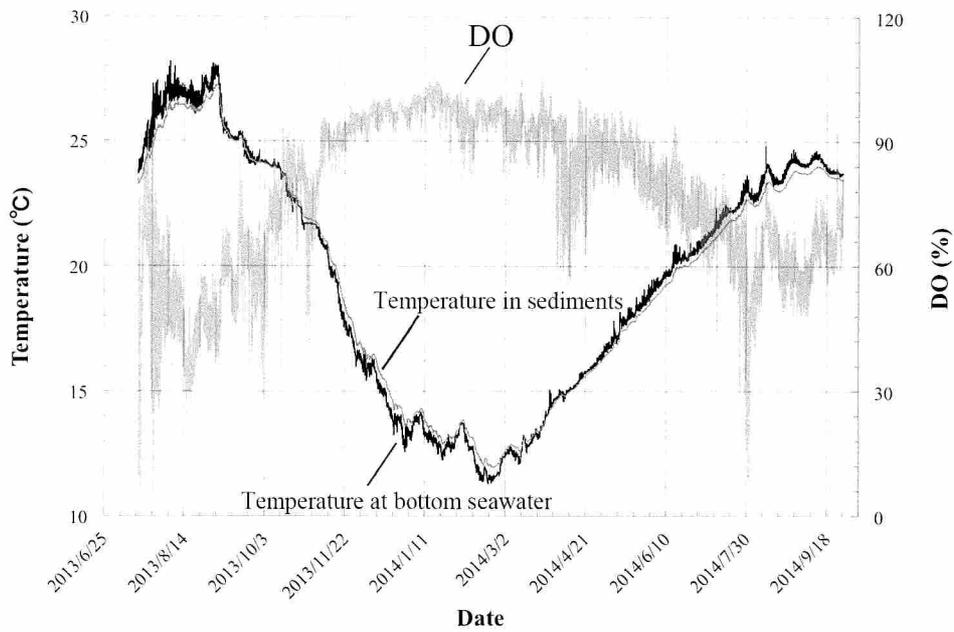


図4 堆積物の温度、低層海水の温度および DO 飽和度の変化

Fig.4 Change in sediment temperature, bottom seawater temperature and DO

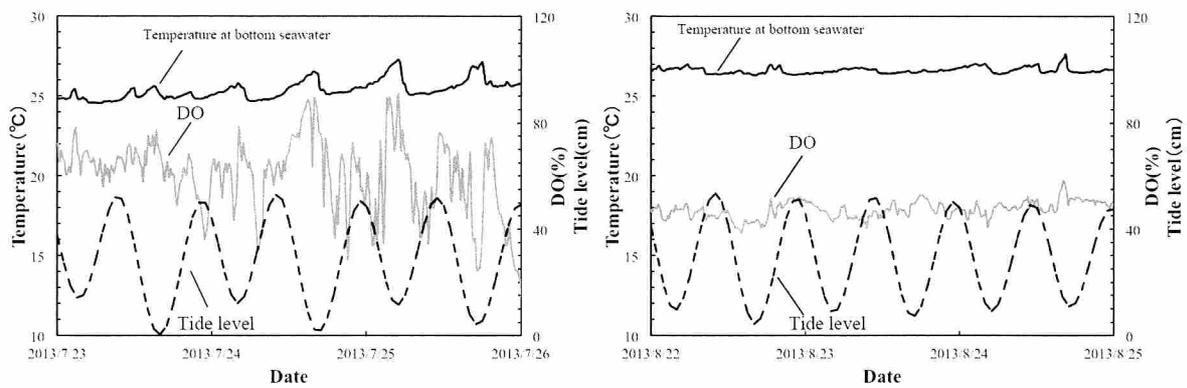


図5 7月23日から26日(左図)および8月22日から25日(右図)の水溫, DO 飽和度および潮位の変化
(図中では潮位表基準面に対する潮位を0.2倍して表記した。)

Fig.5 Change in temperature, DO and height of tide measured from July 23 to 26 and August 22 to 25

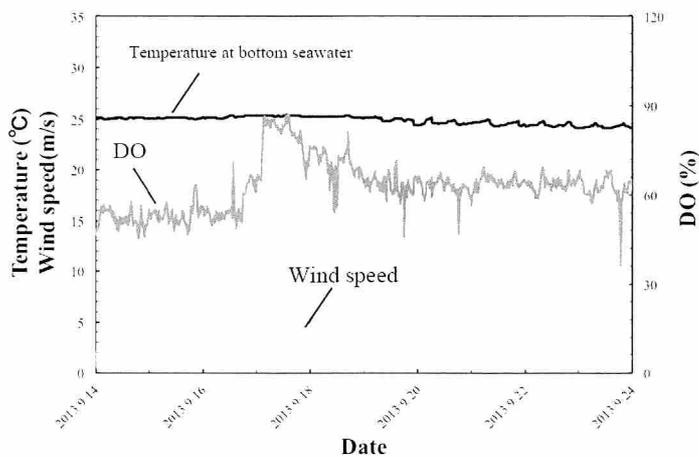


図6 9月の中旬における水溫, DO 飽和度および風速の変化

Fig.6 Change in seawater temperature, DO and wind speed measured from September 14 to September 24

成の60%をシルト～泥が占めるNo.1, 2では表層のORPは約200 mVを示し、深度が増加するにつれてORPの値は急激に減少する傾向を示した。また、深度40 cm以深ではORPの値は顕著な変動を示さず、その値は-150～0 mVの低い値に収束した。No.3は表層において+100 mVを示し、深度20 cmでは-100 mVまで低下した。深度40 cmでは+100 mVまで上昇が認められるものの、深度60 cm以深では-100 mVまで低下した。なお、+100 mVを示した深度40 cmでは堆積物に貝殻が多量に含まれることが観察された。また、No.5のORPは表層から深度5 cmで約+100 mVから0 mVまで低下し、深度5 cmから深度40 cmまでの間に上昇する傾向を示し、約250 mVに達した。その後、深度が増加するにつれて急激に低下し、深度50 cm以深では-100～0 mVを示した。一方で粗粒な堆積物であるNo.4のORPは表層で+100 mVを示し、深度の増加とともに間違いなく上昇する傾向を示した。したがって、細粒分に富み主にシルト～泥で構成される堆積物は深度の増加とともに還元状態に移行する一方で、粗粒な堆積物と比較して還元的な環境を形成することが認められた。

No.1およびNo.5の粒子密度は約2.4 g/cm³を示し、鉛直方向で明瞭な変化は認められなかった。空隙率は表層で高く、深度が増加するにしたがって低下する傾向を示した。No.1の空隙率は表層では約69%、深部では62%まで低下した。また、No.5の空隙率は表層では約62%を示し、深度の増加とともに低下し、-90 cmの深度では約53%を示した。硫化物は表層から深度約5 cmで極大を示した後、深度が増加するにつれて急激に減少した。最も濃度が高い深度10 cmでは約0.15 mg/gを示し、深度30 cm以深では約0.01 mg/gを示した。CODは0.5から1.5 mg/gの範囲の値を示し、表層から深度20 cmにかけて減少するものの、それ以深では緩やかに増加する傾向が認められた。

4. 考察

4.1 埋蔵環境の季節変動

図4の結果から、鷹島神崎遺跡においてDO飽和度は夏期に低下し、冬期に飽和した状態が維持されるという

明瞭な季節変動が認められた。ただし、嫌気的な環境に移行する夏期においても、低層の海水中には約3 mg/LのDOが含まれており、無酸素状態には至っていない。

沿岸環境において、海水中のDOの主な供給は大気中から海水への酸素の溶解、および海水中の生物による光合成と考えられ、表層のDOは移流によって低層に移動する。夏期では生物の呼吸が活発になりDOが消費されること、ならびに表層と低層の海水の密度差によって成層構造が発達することで海水の鉛直混合が抑制される。その結果、低層の環境は嫌気的な環境に移行する。また、冬季では生物の呼吸が緩慢になり、海水の鉛直混合が進むために好気的な環境に移行すると考えられる。図5では7月下旬の大潮の時期において、干潮時に水温およびDO濃度が増加するものの、8月下旬においてはこの傾向が認められない。これは7月下旬では潮汐の影響によって海水が混合され、表層水が低層に供給されていると考えられ、一方で成層構造が最も発達すると考えられる8月下旬で鉛直混合が生じにくい状態が形成されたためと推察される。また、秋季では風速が増加した後、DO濃度が増加する様子が認められた(図6)。これは一定期間に渡って海上の北向きの風が維持されることで表層水が風下に移動し、低層海水が風上に向かって移動することで、海水の上層と低層が混合されたためと推測される。なお、風の吹き始めに対してDO飽和度の上昇が約1日半遅れることが観測された。これはDO計が黒津浦の沿岸から約500 mの距離に設置されており、表層水が低層に潜り込んだ後、DO計が設置されている位置に到達するまでに時間を要したことが要因として挙げられる。伊万里湾の鷹島南部における8月の海水の流動が表層から約7 mを境にして異なることが報告されており(鈴木ら:2010)、表層と低層で海水の流れの方向が異なるという報告は本研究と整合する結果である。したがって、鷹島神崎遺跡の埋蔵環境は夏季において成層構造が形成されることで、嫌気的な環境に移行していると推察される。

4.2 堆積物の性状

堆積物のpHは表層から低層まで弱塩基性を示しており(図7)、一般的な沿岸部の堆積物と同様の傾向を示

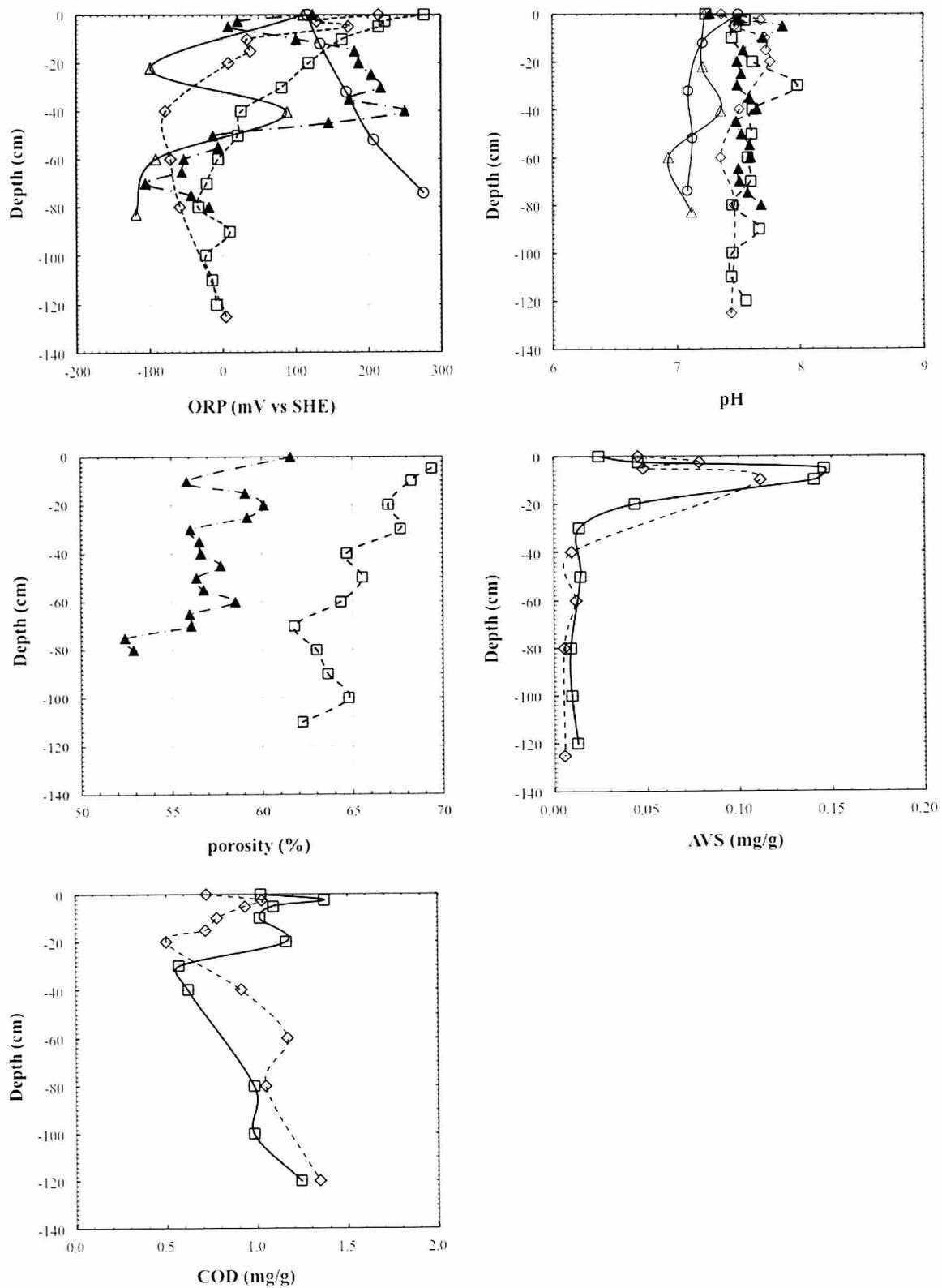


図7 堆積物における ORP, pH, 空隙率, AVS および COD の鉛直変化 (□: No.1, ◇: No.2, △: No.3, ○: No.4, ▲: No.5)

Fig.7 Vertical change in ORP, pH, porosity, AVS and COD of sediment (□: No.1, ◇: No.2, △: No.3, ○: No.4, ▲: No.5)

している（増澤：2005）。一方で、堆積物の ORP は No. 1～3, 5 と No. 4 で異なる特徴を有している（図 7）。粒度組成の 60% をシルト～泥が占める No. 1, 2 および 70～80% を占める No. 3 については表層の ORP が約 200 mV を示すものの、深度が増加するにしたがって急激に低下し、低層では -150 mV から 0 mV の値を示した。なお、No. 3 において ORP の上昇が認められる深度 40 cm では、貝殻が多く含まれていることが確認されており、堆積物の構成物質の差異が ORP に影響を及ぼしていると示唆される。湛水土壤において分子状酸素が消失する電位は +600 から +300 mV、また、消失の臨界電位は 332 mV とされている（若月：1997）。得られた ORP を考慮すると、堆積物中の DO は消失している状態と考えられる。したがって、DO 濃度は低層海中では夏期において 3 mg/L を示しているものの、直下の堆積物では表層付近にのみ DO が存在しており、内部では消失していると考えられる。本研究では、冬期における堆積物の ORP の挙動については把握できていないものの、泥質の沿岸堆積物において酸素を含む酸化層は厚くても 10 mm を超えることはないとされており（Glud：2008）、冬期においても堆積物中の DO は枯渇した状態と推測される。

堆積物中の AVS は表層から深度 10 cm 付近まで増加し、水産用水基準の硫化物濃度である 0.2 mg/g に近い 0.15 mg/g を示した後、深度が増加するにつれて低下した。堆積物中の有機物の一連の分解過程は段階的に生じ、酸素、硝酸イオン、酸化マンガン(IV)、酸化鉄(III)硫酸イオン、二酸化炭素の順で最終電子受容体として利用され還元される。また、分解過程の段階が進行するにつれて堆積物の ORP も低下する。AVS の結果を考慮すると、堆積物中での硫酸還元反応は表層付近では停滞するものの、深度 10～20 cm において顕著に生じていると考えられる。一方で、硫酸還元反応が生じる ORP は -200～0 mV とされており（若月：1997）、ORP の実測値からは深度 20～60 cm 以深において硫酸還元反応が生じると考えられる。ORP は測定時の瞬間の堆積物の酸化還元状態を示しているのに対して、AVS は測定までの硫酸還元反応に伴う硫化水素や硫化鉄などの生成、消失に関する履歴を反映していることが、AVS、ORP

からそれぞれ推測される硫酸還元反応が生じる堆積物の深度に若干の差異が生じた要因と考えられる。また、ORP、AVS の測定が還元的な環境に移行する秋期に測定されたことを考慮すると、酸化的な環境に移行する冬期では深度 10 cm よりも深い深度で顕著に硫酸還元が生じると考えられる。以上を考慮すると少なくとも堆積物中では深度 10 cm 以深で硫酸還元反応が生じていると推察される。

一方で、粗粒な粒子から構成される堆積物である No. 4 の ORP は表層で約 +100 mV を示し、深度が増加しても概ね同じ値を維持した。また、No. 5 の ORP は表層から深度 5 cm までで低下し、深度 5 cm から深度 40 cm までで上昇する傾向を示した。No. 5 では深度 15～54 cm において上層よりも粗粒で含水率が高く、やや緩い堆積層と報告されており（楮原：2013）、堆積物の ORP の変化は粒度、含水比が変化する深度と一致する。以上の結果は、粒度や含水状態などの堆積物の性状がその酸化還元状態に影響を及ぼすことを示すものと考えられる。砂質およびシルト質の堆積物では有機物の量、空隙率、透水性、生息している底生生物の種組成や存在量、食性や生活様式、および堆積物中での酸素の輸送過程等が異なるとされている（左山：2014）。細粒で含水率が低い堆積層において還元的な状態を示した要因として、一般にシルト質においては有機物量が大きく生物活動が活発であること（左山：2014）、ならびに堆積物中の DO の移動が緩慢であることが要因と考えられる。

4.3 海底における鉄製遺物の腐食の検討

海水環境のような中性環境において、鉄製遺物の腐食に関与する主な酸化剤は DO である。そのため、鉄製遺物の腐食速度は DO 濃度およびその物質移動によって支配されることが考えられる。DO を含む海水環境における腐食速度は一般に 0.1 mm/y とされる（腐食防食協会：1993）。したがって、海水中における鉄製遺物の腐食速度は一般の海水環境における腐食速度と同等の約 0.1 mm/y に達すると推察される。一方で堆積物中に DO が含まれる深度は表層から約 10 mm までと考えられる（Glud：2008）。したがって、鉄製遺物の腐食速度は海水中に比べて堆積物中では顕著に低下すると考えられる。

また、主にシルト～泥質で構成される堆積物中では深度が増加するにつれて還元環境に移行するとともに、空隙率の低下が認められた。空隙率の低下にともなって腐食反応に参与する Fe^{2+} や OH^- の化学種の堆積物間隙水中での移動は緩慢になる (William and Robert : 2004)。したがって、ORP および空隙率の低下を考慮すると堆積物中においては深度が増加するにつれて鉄製遺物の腐食速度は低下すると考えられる。ただし、ORP および空隙率の腐食への関与の大小については、今後の検討すべき課題である。一方で ORP および AVS の挙動を考慮すると主にシルト～泥質で構成される堆積物では深度が 10 cm 以深において硫酸還元反応が生じていると推察され、硫酸塩還元菌が介在した微生物腐食が生じる可能性が示唆される。

次に鉄製遺物に形成される腐食生成物について検討する。各柱状試料から得られた ORP と pH を記した Fe-S-H₂O 系の電位-pH 図を図 8 に示す。なお、電位-pH 図は既存の熱力学データを用いて作図した (日本化学会 : 1984, Werner Stumm and James J. Morgan : 1996)。図 8 より、全ての柱状試料において堆積物中の環境は赤鉄鉱 (hematite: Fe_2O_3) が安定相であることが認められる。ただし、主にシルト～泥からなる堆積物の深部では、黄鉄鉱 (pyrite: FeS_2) の安定領域に隣接している。したがって、鉄製遺物の腐食生成物は主に酸化鉄が形成されるものの、堆積物の粒度などの性状や遺物の埋蔵される深度によっては硫化鉄が形成される可能性があると考えられる。

上述した埋蔵環境から推測される鉄製遺物の腐食状態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については腐食状態に関する調査が進められており、X線回折分析による腐食生成物の同定がおこなわれている (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: $\alpha\text{-FeOOH}$)、磁鉄鉱 (magnetite: Fe_3O_4) 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も存在し、異なる腐食状態の遺物の存在が示されている (柳田ら : 2011)。発掘調査による記録ではこれらの鉄製遺物が発掘された深度はともに 1 m 前後

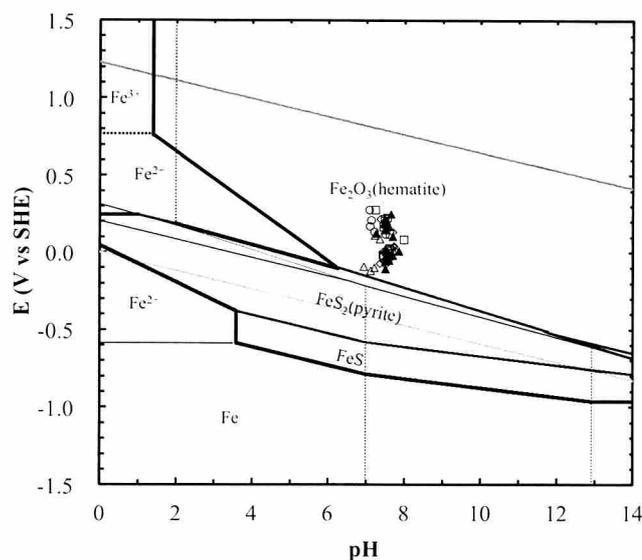


図 8 Fe-S-H₂O 系の電位-pH 図ならびに柱状試料の ORP および pH (□ : No.1, ◇ : No.2, △ : No.3, ○ : No.4, ▲ : No.5)

Fig.8 Potential-pH diagram of Fe-S-H₂O system (□ : No.1, ◇ : No.2, △ : No.3, ○ : No.4, ▲ : No.5)

であり、酸化鉄が検出された遺物は貝殻を含む粗い砂層中から、硫化鉄が検出された遺物は硬く締まったシルト中から出土したと報告されている (長崎県鷹島町教育委員会 : 2003)。これら遺物の出土地と本調査地との間には約 1 km の距離があるものの、より細粒なシルト質の堆積物中から出土した鉄製遺物で硫化鉄が腐食生成物として形成される点は、埋蔵環境から推定される腐食状態と整合する結果である。

また、柱状試料 No. 1, 2 の 10 m 東で発見された元寇沈船の形状は深度 80~100 cm で良好に留められていることから (池田榮史 : 2016)、低層海水中および堆積物の表層にくらべて堆積物の深度が深い部分では木材の劣化は緩慢であると考えられる。鉄製遺物と同様に木材の劣化も DO を含む好気的な環境下で顕著に進行し、還元的な環境において劣化が抑制されるとされる (高妻ら : 2010)。堆積物の深い位置において木材の劣化が緩慢であるという事象も上述した鉄製遺物の腐食状況と矛盾しない結果である。

5. まとめ

鷹島神崎遺跡において、年間を通した海底の温度、DO 濃度、および堆積物の環境調査を実施した。さらに、得られた結果に基づいて当遺跡における鉄製遺物の腐食

に及ぼす埋蔵環境の影響について検討をおこなった。

海底の環境調査では低層の海水温度、DO 濃度および堆積物の温度に明瞭な季節変動が認められ、当遺跡では夏期に嫌氣的な環境、および冬季に好氣的な環境に移行すると考えられる。また、堆積物の環境調査では堆積物中の DO は枯渇した状態であり、還元環境が形成されていることが認められた。

したがって、低層海水中においては DO 濃度が十分に高いために鉄製遺物の腐食速度は高いと考えられる。また、堆積物中において、DO は枯渇した状態にあること、ならびに物質移動が緩慢になることを考慮すると、鉄製遺物の腐食速度は海水中に比べて顕著に低下すると考えられる。また、10 cm 以深の堆積物中においては嫌気性微生物が介在する腐食を生じる可能性が示唆された。

本研究において、海底の温度および DO 濃度の季節変動が明らかにされたものの、堆積物の ORP については還元的な環境に移行した夏期のみ調査であり、好氣的な環境に移行する冬季の堆積物の状態は把握されておらず、検討が必要と考えられる。また、鉄製遺物のような

還元状態の物質が埋蔵された場合、鉄製遺物の腐食に伴い生じると考えられる環境変化によって、その周辺は還元環境に移行すると考えられる。したがって、遺跡の埋蔵環境の実態の把握だけでは、現地における鉄製遺物の腐食状況を十分に明らかにしているとは言いがたい。現地での劣化試験を実施することで、鉄製遺物の腐食状況を把握することも重要な課題であると考えられる。

謝辞

本研究を実施するにあたり、松浦市教育委員会のご理解、ご協力を頂いた。柱状試料 No.1, No.2 の採取法においては滝野義幸氏にご助言、ご協力をいただいた。柱状試料 No.3～5 においては山口大学楮原京子氏より分析の機会をいただいた。また、柱状試料の採取およびデータログの設置においては國富株式会社の潜水士の方々の協力を頂いた。本研究の一部は平成 23 から 27 年度科学研究費補助金 基盤研究 (S) (課題番号 23222002 研究代表者池田榮史) 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

- 池田榮史 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』 No.641,pp.24-28
- 池田榮史 2016 『水中考古学手法による元寇沈船の調査と研究 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 2013 「鷹島 黒津浦・海底堆積物の分析」『水中考古学手法による元寇沈船の調査と研究 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 2 冊』琉球大学法文学部考古学研究室 pp.49-70
- 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寇沈船の調査と研究 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
- 環境庁水質保全局長 1988 「底質調査方法の改定について」『管水環第 127 号』 pp.60-63
- 気象庁 a「潮位表」<http://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/db/tide/suisan/index.php>
- 気象庁 b「過去のデータ検索」<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>

- 高妻洋成・脇谷草一郎・肥塚隆保・家塚英詞 2010 「木製遺物を包含する埋没環境の調査—青谷上寺地遺跡の土壌と地下水—」考古学と自然科学 第61 pp.27-41
- 国立天文台編『理科年表 第79冊』丸善 p.368
- 近藤竜二 2002 「海洋の化学物質の測定法」石井祐三郎・杉田治男編『海洋環境アセスメントのための微生物実験法』恒星社厚生閣, pp.27-30
- 左山幹雄 2014 「第10章 沿岸堆積物における酸素の動態」日本海洋学会 沿岸海洋研究会 編『群論 沿岸海洋学』恒星社厚生閣 pp.190-207
- 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』第38巻第71号
- 鈴木誠二・多田彰秀・平 智樹・坂口誠人・松本健太郎・西田 渉 2010 「現地観測および流動水質モデルを用いた伊万里湾における流動・水質特性の把握」土木学会論文集 B2 (海岸工学) Vol.66 No.1 pp.1021-1025
- 地盤工学会編 2011 「土質試験—基本と手引き」改訂編集 WG 編「土質試験—基本と手引き— (第二回改訂版)」丸善出版株式会社 pp.17-26
- 長崎県松浦市教育委員会 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
- 長崎県鷹島町教育委員会 2003 『鷹島海底遺跡Ⅷ 長崎県北松浦郡鷹島町神崎港改修工事に伴う発掘調査外報②』鷹島町教育委員会 p.8-25
- 根元謙次・池田榮史 2013 『水中考古学手法による元寇沈船の調査と研究 (改訂音波探査成果報告書) 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1冊』琉球大学法文学部考古学研究室 pp.38-39
- 日本化学会編 1984 『改訂3版 化学便覧 基礎編Ⅱ』丸善 pp.305-319
- 橋 治國 2005 「化学的酸素要求量 (COD)」日本分析化学会北海道支部編『水の分析 第5版』化学同人 pp.290-296
- 腐食防食協会編 1993 『材料環境学入門』丸善 p.273
- 埋蔵文化財発掘調査体制等の整備充実に関する調査研究委員会 2007 『埋蔵文化財の保存と活用(報告)-地域づくり・ひとづくりをめざす埋蔵文化財保護行政』文化庁 p.4
- 増澤敏行 2005 「日本海堆積物における初期続成過程」藤永太一郎監修『微量元素で探る海と湖の化学』京都大学学術出版会 pp.176-185
- 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
- 若月利之 1997 「たん水下的水田土壌における酸化還元関連する生物・化学的諸過程」久馬一剛編『最新土壌学』朝倉書店 pp.157-178
- Glud,R.N. 2008 “Oxygen dynamics of marine sediments” Marine Biology Research 4 pp.243-289
- H.Matthiessen ,D.Gregory,B.sorensen,L.R.Hilbert 2007 “Long-term corrosion of iron at the waterlogged site of Nydam in Denmark:studies of environment, archeological artefacts, and modern analogues” Corrosion of Metallic heritage artefacts” P.Dillmann, G Bèranger, P.Piccardo, H.Matthiessen (eds.) “Corrosion of metallic heritage artifacts” Woodhead Publishing Limited pp.272-292

- Inger Nyström Godfrey, Thomas Bergstrand, Hakan Petersson (eds.) 2011 "REBURIAL AND ANALYSES OF ARCHAEOLOGICAL REMAINS Phase II-Results from the 4th retrieval in 2009 from Marstrand, Sweden THE RAARP ROJECT" "Kulturhistoriska dokumentationer nr 28" Uddevalla, Bohusläns Museum and Studio Västsvensk Konservering pp.6-38
- M. Heldtberg, I.D.MacLeod, V.L.Richards 2004 "Corrosion and cathodic protection of iron in seawater: a case study of the James Matthews(1841)" Metal04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation pp.75-87
- Thomas Bergstrand, Inger Nystrom Godfrey (eds.) 2006 "REBURIAL AND ANALYSES OF ARCHAEOLOGICAL REMAINS Studies on the effect of reburial on archeological materials performed in Marstrand,Sweden 2002-2005" "Kulturhistoriska dokumentationer" nr 20, Uddevalla, Bohuslans Museum and Studio Vastsvensk Konservering pp.7-51
- UNESCO 2001 "Convention on the Protection of the Underwater Cultural Heritage 2001" The General Conference of the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation, 31st Session, Paris, 15 October to 3 November 2001
- Werner Stumm, James J. Morgan(eds.) 1996 "Aquatic Chemistry Third edition : Chemical Equilibria and Rate in Natural Waters" Wiley-Interscience pp.990-1003
- 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 取出伸夫 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)

(2016年4月12日受付, 2017年1月25日受理)

Effects of seasonal fluctuation and sediment condition on corrosion of iron artifacts at Takashima-kozaki Archeological site

Akinobu Yanagida¹⁾, Yoshifumi Ikeda²⁾, Soichiro Wakiya³⁾ and Yohsei Kohdzuma³⁾

¹⁾ Archaeological Institute of Kashihara, Nara prefecture, 1, Unebi-cho, Nara 634-0065

²⁾ University of the Ryukyus, 1 Senbaru, Nishihara-cho, Nakagami-gun, Okinawa 903-0213

³⁾ Nara National Research Institute for Cultural Properties, 2-9-1, Nijyo-cho, Nara 630-8577

To investigate in situ preservation of iron artifacts buried in undersea sites, it is essential to study the effects of the buried environment on the corrosion of marine artifacts. In this study, the temperature and dissolved oxygen (DO) in bottom seawater and the vertical changes in pH, oxidation-reduction potential (ORP), porosity, acid volatile sulfide (AVS), and chemical oxygen demand in sediments were measured at the Takashima-Kozaki archeological site. The seasonal and vertical changes in the environment were examined in relation to the corrosion of iron artifacts at the site. The concentration of DO in bottom seawater remained saturated during winter and decreased to approximately 3 mg/L during summer. In sediments, the vertical change of ORP showed that DO was present to depth of only a few centimeters in sediments, and the sediment changed sharply to a reducing environment with increasing depth. The AVS distribution indicated that reduction by sulfite may occur at the surface of sediments. Because porosity gradually decreases with increasing depth, mass transfer is regulated in deeper sediments. Environmental research suggests that the corrosion rate of iron artifacts in bottom seawater reaches 1 mm/y. However, the corrosion rate in sediment should decrease dramatically with increasing depth because DO is consumed and mass transfer is regulated with increasing depth. Thermodynamics indicates that mainly iron oxide will be formed as the corrosion product in surface sediments and iron sulfide will be formed in deeper sediments.