# 「鉄づくり」イベント産出鉄塊等の分析調査

JFEテクノリサーチ株式会社 分析・評価事業部 埋蔵文化財調査研究室

#### 1 はじめに

まほろんイベント「古代の鉄づくり」における復元炉(まほろん2号炉)で生成した鉄について"下げ"が行われ、その後、鍛錬・素延べ、鉄器作りが行われた。18年度は下げにより作られた鉄塊について分析調査が行われている。今回はその後おこなわれた鍛錬、素延べ、鉄器作りの際に生成した鉄滓・鉄製品(最終仕上げの前段階)・砂鉄について化学成分分析・顕微鏡組織観察を含む自然科学的観点での調査を依頼された。組成分析、マクロ的特徴観察、ミクロ組織観察、などを中心に調査した結果について報告する。

# 2 調査項目および試験・観察方法

#### (1) 調査項目

調査資料の注記および調査項目を表1に示す。

資料 No	種別 位置等	着磁度	MC反応	化学成分	外観写真	ミクロ写真	X線回折	E P M A
1	鍛造剥片	0	0	0	0	0	0	
2	鍛造剥片	0	0	0	0	0		
3	鍛冶滓	0	0	0	0	0		
4	鍛冶滓	0	0	0	0	0		
5	鉄製品	0	0	0	0	$\bigcirc$		$\bigcirc$
6	砂鉄(磁着)	0	0	0	0	0	0	
7	砂鉄 (非磁着)	0	0	0	0	0	0	

表1 調査資料と調査項目(鉄づくりイベント産出鉄滓等)

(2) 調査方法

## ① 重量計測、外観観察および金属探知調査

資料重量は電子天秤を使用して計量し、少数点2位以下で四捨五入した。各種試験用試料を 採取する前に、資料の外観をmm単位まであるスケールを同時に写し込みで撮影した。資料の 出土位置や資料の種別等は提供された資料に準拠した。

着磁力調査については、直径 30mm のリング状フェライト磁石を使用し、6mm を1単位とし て 35cm の高さから吊した磁石が動き始める位置を着磁度として数値で示した。遺物内の残存 金属の有無は金属探知機(MC:metal checker)を用いて調査した。金属検知にあたっては参 照標準として直径と高さを等しくした金属鉄円柱(1.5mm  $\phi$  x1.5mmH、2.0mm  $\phi$  x2.0mmH、5mm  $\phi$  x5mmH、10mm  $\phi$  x10mmH、16mm  $\phi$  x16mmH、20mm  $\phi$  x20mmH、30nm  $\phi$  x30mmH)を使用し、これ との対比で金属鉄の大きさを判断した。

② 化学成分分析

化学成分分析は鉄鋼に関するJIS分析法に準じて行っている。

- 全鉄 (T.Fe): <u>三塩化チタン還元-二クロム酸カリウム滴定法</u>。
- 金属鉄 (M. Fe): <u>臭素メタノール分解-EDTA 滴定法</u>。
- 酸化第一鉄 (Fe0): <u>二クロム酸カリウム</u>滴定法。
- ・ 酸化第二鉄 (Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>):<u>計算</u>。 ・化合水 (C.W.):<u>カールフィッシャー法</u>。
- 炭素(C)、イオウ(S): <u>燃焼-赤外線吸収法</u>。
- ライム (Ca0)、酸化マグネシウム (Mg0)、酸化マンガン (Mn0)、酸化ナトリウム (Na<sub>2</sub>0)、
  珪素 (Si)、マンガン (Mn)、リン (P)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、アル
  ミニウム (A1)、ヴァナジュム (V)、チタン (Ti): ICP 発光分光分析法。
- ・ シリカ (SiO<sub>2</sub>)、アルミナ (A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化カルシウム (CaO)、酸化マグネシウム (MgO)、
  二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>)、酸化リン (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、酸化カリウム (K<sub>2</sub>O): ガラスビード蛍光X線分 <u>析法</u>。但し CaO, MgO, MnO は含有量に応じて ICP 分析法またはガラスビード蛍光X線分 析法を選択。
- ・ 酸化ナトリウム (Na<sub>2</sub>0): <u>原子吸光法</u>。

なお、鉄滓中成分は、18 成分(全鉄 T. Fe、金属鉄 M. Fe、酸化第一鉄 Fe0、酸化第二鉄 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、シリカ SiO<sub>2</sub>、アルミナ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ライム CaO、マグネシア MgO、酸化ナトリウム Na<sub>2</sub>O、酸 化カリウム K<sub>2</sub>O、二酸化チタン TiO<sub>2</sub>、酸化マンガン MnO、酸化リン P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、コバルト Co、化合水 C. W.、炭素 C、ヴァナジウム V、銅 Cu)を化学分析している。分析は各元素について分析し、 酸化物に換算して表示している。

粘土・炉壁は、13 成分(全鉄 T. Fe、酸化鉄 Fe0、シリカ SiO<sub>2</sub>、アルミナ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ライム CaO、 マグネシア MgO、化合水 C. W. 、灼熱減量 Ig. Loss、二酸化チタン TiO<sub>2</sub>、酸化マンガン MnO、酸 化ナトリウム Na<sub>2</sub>O、酸化カリウム K<sub>2</sub>O、炭素 C、)を化学分析している。

鉄製品中成分の化学分析は、13 成分(炭素 C、シリコン Si、マンガン Mn、リン P、イオウ S、 銅 Cu、ニッケル Ni、コバルト Co、アルミニウム A1、ヴァナジウム V、チタン Ti、カルシウム Ca、マグネシウム Mg)を化学分析している。

③ 顕微鏡組織観察

資料の一部を切り出し樹脂に埋め込み、細かい研磨剤などで研磨(鏡面仕上げ)する。炉壁 ・粘土などの鉱物性資料については顕微鏡で観察しながら代表的な鉱物組織などを観察し、そ の特徴から材質、用途、熱履歴などを判断する。滓関連資料も炉壁・羽口などと同様の観察を 行うが特徴的鉱物組織から成分的な特徴に結びつけ製・精錬工程の判別、使用原料なども検討 する。金属鉄はナイタール(5%硝酸アルコール液)で腐食後、顕微鏡で観察しながら代表的 な断面組織を拡大して写真撮影し、顕微鏡組織および介在物(不純物、非金属鉱物)の存在状 態等から製鉄・鍛冶工程の加工状況や材質を判断する。原則として100倍および400倍で撮 影を行う。必要に応じて実体顕微鏡(5倍~20倍)による観察もする。

#### ④ EPMA による観察・分析

真空中で試料面の直径2μm程度の範囲に電子線を照射すると試料面から二次電子、反射 電子、特性X線などが発生する。SEM(走査型電子顕微鏡:Scanning Electron Microprobe Analysis)によって、二次電子または反射電子の発生程度を写真として撮影できる。さらにE DX(エネルギー分散型X線分析:Energy Dispersive X-ray spectroscopy)によって、試料 に電子線を照射した際に放出される特性X線のエネルギーを検出し、試料表面層の元素分析を 行うことができる。

装置の仕様:検出器:KEVEX 社製 Quantum、走査電子顕微鏡:日立製 S-4100 型、標準電子線 加速電圧:15kV、標準蛍光X線積算時間:100 秒間、元素マッピング分析(最大指定元素数:8、 マッピング分析所要時間:約30分)。

## 3 調査結果および考察

(1) 資料番号 No. 1 (MH07001) 鍛造剥片(1号鍛冶炉)、着磁力:弱い、MC:無

**外観**: 鍛造剥片資料: 0.2355 g、長さ 14.3mmx 幅 10.9mm x 厚さ 2.0mm。鍛造剥片と言うよ りは鉄が酸化雰囲気で加熱されて生成したやや厚みのある酸化膜という印象である。気泡の状 態は高温で酸化され沸きながら膨れ気泡だらけになったと思われる。外面はなめらかで、内面 側は微細に発泡している。わずかに着磁が認められ、おそらく、ウスタイト(Wustite: Fe0) が主体で、これにわずかにマグネタイト(Magnetite: Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>)が混在するか、あるいは金属鉄 が混入しているものとおもわれる。

**顕微鏡組織**:顕微鏡組織を写真 13 ~ 16 に示す。資料のほぼ全面が凝集状のウスタイトでそ の間にガラス質が観察され、金属鉄粒子も散見される。典型的な鍛錬鍛冶滓の組織である。顕 微鏡観察では金属鉄が酸化されウスタイトが生成し、未酸化の金属鉄を巻き込んだまま鉄素材 から剥離した酸化膜と判断される。

X線回折:結果を写真46(回折チャート1)に示す。ウスタイトが圧倒的で最強の回折強 度を示し、次いでファイヤライト(Fayalite:2Fe0・Si02)が微弱な回折線を示している。こ のほかにはマグネタイト、金属鉄、ヘマタイト(Hematite: Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)は存在が確認できる程度 の回折線強度である。X線回折の結果からは本資料はウスタイトが圧倒的で、これにわずかな ファイヤライト、マグネタイト、金属鉄が存在する鉱物構成である。

以上の結果を総合すると、本資料は鍛錬鍛冶工程で生成した鉄滓で、鍛造剥片に類似したや や厚みのある酸化鉄膜と推定される。

(2) 資料番号 No. 2 (MH07002) 鍛造剥片 (3号鍛冶炉)、着磁度: 強、MC: 無

**外観**:通常はスケールと呼ばれる 酸化鉄皮膜で、非常に薄く弱い。大気中などの高酸化性 雰囲気に赤熱した鉄片などを置いた場合に表面に形成される薄い酸化膜である。鍛造剥片と呼 ぶのは妥当でないかもしれない。非常に強い着磁が認められるのでマグネタイトが主体と思わ れる。 顕微鏡組織:断面の100倍と400倍の組織を写真17~20に示した。400倍の写真にみられ るように表面に非常に薄い白色の層が観察され、その他はマグネタイトからなる2層構造にな っている。

以上から、本資料は鍛錬鍛冶工程で生成したスケールと呼ばれる薄い 酸化鉄皮膜である。

(3) 資料番号 No. 3 (MH07003) 鍛冶滓(1号鍛冶炉) 着磁度:微、MC:なし

外観:外観を写真4、5に示す。重量0.734g、長さ16.7mm、幅8.2mm、厚さ5.7mm。鉄が酸 化され溶融・発泡している滓で粘土や炉壁などの胎土と反応しているように思われる。溶融し ている部分の表面は光沢があり、破面では小さな気泡が多く観察される。

顕微鏡組織:顕微鏡組織を写真 21 ~ 24 に示す。100 倍の写真にみられるように鉄滓と炉壁 などの胎土が反応溶融している滓である。写真21の100倍の写真では左上部は発泡した胎土で、 写真の中央付近全面は細い樹枝状に発達したマグネタイトと思われる組織で、これらに混じっ て写真の上部中央や下部には凝集ウスタイトが小さくまとまって観察される。400 倍の写真で 見ると樹枝状組織の背後に隠れるように薄く灰色を帯びた細い棒状のファイヤライトが観察さ れる。また、写真 23 (100 倍) においても滓と胎土とが反応溶融している状態がよく観察され る。始発原料を砂鉄と示唆する Ti0,を多く含む鉱物層は観察されない。

以上の結果から、本資料は鍛錬鍛冶工程で生成した炉壁や粘土との反応が多い鍛錬鍛冶滓と 分類される。

(4) 資料番号 No. 4 (MH07004) 鍛冶滓 (1 号鍛冶炉)、着磁度: <1、MC: 無

外観:重量 31.4g、長さ 49.6mm、幅 45.1mm、厚さ 15.2mm。暗茶褐色の炉壁上に生成したガ ラス質滓と炉壁片の資料である。表面は完全にガラス化しており、輝くような光沢がある。酸 化鉄を多く含み黒色である。一部に灰白色の粘土様の胎土も観察される。5~10mm くらいの 木炭痕も認められる。着磁は場所により1~2まで変化する。メタル反応はない。

**滓部分**:顕微鏡組織:滓部分の顕微鏡組織を写真 25、26 に示す。写真は2枚とも100 倍で 撮影している。ほとんど発泡したガラス状で気泡のみが観察され、滓は完全に同化したらしく 鉱物相は観察されない。このため、鉄が酸化して生成する鍛冶滓が反応したか否かは判別でき ない。白く輝く小さな金属鉄が見られるが滓に付随して巻き込まれたものと思われる。

化学成分:化学成分分析結果を表2に示す。炉壁と反応した滓であることを反映し、全鉄 T.Feは17.4%と非常に低く、金属鉄も0.19%とわずかである。Fe0は8.59%、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>は15.1%

資料	<b>.</b>	M.E.	E.O	F <sub>2</sub> O	S:0	41.0	0.0	M	КO	No		北率	(%)
No.	1. Fe	I'. Fe M. Fe FeO	ге <sub>2</sub> О <sub>3</sub>	$510_2$	$AI_2O_3$	CaO	MgO	$\mathbf{K}_2\mathbf{O}$	Ina	<sup>2</sup> Fe	0	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	
4	17.4	0.19	8.59	15.1	48.5	15.7	4.31	3.83	1.14	1.2	26 36	.3	63.7
資料	T:O	MO	ЪО	а.	O W	C	17	C	T:O /7	י ד <sub>י</sub>	M O/TO		造滓
No.	$110_2$	MnO	$\Gamma_2 O_5$	Co	C.W.	C	v	Cu	1102/1	.ге	Mn0/110	2 J	戎分%
4	0.75	0.14	0.141	0.006	0.25	0.11	0.02	0.005	0.04	3	0.187		74.74

表2 鉄滓の化学成分分析結果(%)

である。SiO<sub>2</sub>は48.5%でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は15.7%である。結合水は0.25%で少なく、ゲーサイトなど の銹化鉄はあまり含まれていない。TiO<sub>2</sub>は0.75%と少なく、成分のみでは始発原料が砂鉄か 判断できない。CaO は多く含まれ4.31%で、MgO は3.83%と通常の鉄滓としては非常に多く含 まれている。造滓成分量(SiO<sub>2</sub>+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO+MgO+ Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)は74.74%と非常に多い。鉄滓 の化学成分の特徴から製鉄工程の位置づけを検討する図1、2で見るといずれも当然ながら炉 壁付着滓に位置づけられる。顕微鏡組織で見られたように炉壁や粘土などが反応しているため と思われる。

顕微鏡組織:胎土部分の顕微鏡組織を写真 27、28 に示す。小さく発泡した粘土状に見える 資料で部分的に未溶融の塊状粒子も観察される。400 倍の写真で見ると薄褐色の胎土に白色の 小さな滓が分散し、さらにやや黒みを帯びた薄い滓も観察される。元々、胎土と滓の小片が混 合されていたのか、胎土に滓が侵入したものかは判然としない。外観以上に滓が観察される。

**化学成分**:化学成分分析結果を表3に示す。強熱減量は-0.8%と重量増加しており、金属の存在した可能性がある。化合水は0.24%で熱影響を受けて除去されたものと思われる。全

No.	T. Fe	F	eO	Fe	${}_{2}O_{3}$	Si	$O_2$	Al	${}_{2}O_{3}$	Ca	aO	MgO	$K_2O$	Na <sub>2</sub> O
4	14.8	6.	74	13	3.5	52	2.5	18	5.4	5	.1	3.16	0.71	1.91
料No.	TiO	2	M	nO	化	合水		С	強熱	減量				
4	0.71	L	0.	13	0.	24	0.	04	-(	).8				

表3 炉壁の化学成分分析結果(%)

鉄分は14.8%、Fe0は6.74%、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>は13.5%と相当量の滓が混入している。このため、SiO<sub>2</sub> は52.5%と通常の胎土に比べ10%位低い。耐火度に有利なA1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も15.4%と通常の粘土の約 15~18%の低い範疇にある。一方、造滓成分(SiO<sub>2</sub>+A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO+MgO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)中の軟化性を 持つアルカリ土類成分(CaO+MgO)は8.26%と非常におおい。耐火度を低下させるNa<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oは 2.62%である。TiO<sub>2</sub>も0.71%である。

本資料は出所·素性が明瞭で鍛冶炉の炉壁と滓が反応した炉壁である。しかし、顕微鏡観察、 化学成分のみからは滓の生成工程は断定できない。

(5) 資料番号 No. 5 (MH07005) 刀子 (完成少し前の先端部)、

外観:重量 0.714g、長さ 13.2mm、幅 6.8mm、厚さ 2.0mm。制作途中の刃物先端で、破面は脆性破壊に特有な鈍い銀色を呈し、焼き入れされているか、あるいはCが高く脆い材質になっていると想像される。片面はグラインダーの研削痕が見られ、反対面は銹が生成し始めている。 化学成分:化学成分分析結果を表4に示す。Cは 0.22%で亜共析鋼の範囲にある。炭素鋼の範疇に入る。

顕微鏡組織: 写真 37 に C 断面全幅の 100 倍の組織を示す。焼き入れがなされており組織は 非常に堅いマルテンサイトで刃物に適した組織になっている。組織の濃淡は炭素量の違いによ るが左上からやや右下がりの層状構造になっている。しかし、この層に沿って介在物は並んで

資料	a	d.	м.	п	g	a	NT.	0	4.1	17	m.	C.	М
No.	C	51	Min	Р	a	Cu	IN1		AI	v	11	Ca	Mg
5	0.22				С	のみ分	析、他	成分は	分析せ	ず			

表4 鉄塊の化学成分分析結果(%)

おらず、折り返し鍛錬はなされていないようである。おそらく、素材に元々存在した炭素濃度 の不均質が鍛打によりバンド状に変化したものと思われる。粒状の介在物が多く観察される。 写真 38 ~ 41 で見ると介在物は上下方向に(写真 8 ~ 10 の資料の観察位置では紙面に垂直、 すなわち刃物の厚み方向に)ややつぶれているが、左右方向にはつぶれておらず刃の厚み方向 に鍛打を受けたことが示されている。

一方、L 断面方向で見ると介在物は非常に長く伸びている。(写真の上下方向は刃物の厚み 方向、写真の左右方向は刃物の長手方向にあたる)結晶組織は当然ながら C 断面と同じマルテ ンサイト組織になっており、非常に堅い組織である。C 断面の介在物の形状と L 断面の介在物 の形状を合わせ考えると介在物は厚み方向にややつぶれ長手方向に非常に長く伸びている。す なわち、本刃物は厚み方向に鍛打しながら長手方向にのばすように鍛錬加工されたことがわか る。介在物にはいくつかの鉱物相が観察され、製錬滓の可能性も考えられる。

EPMA 観察:特徴的な介在物について EPMA による観察と分析を行った。SE(走査型電子顕微 鏡写真) 1および2(写真 46、47)に分析調査を行った介在物の 300 倍と 4000 倍の写真を示 す。分析箇所1の分析チャートを写真 46(分析チャート1)に示す。成分は Fe が約 65%、Ti が約 22%、Si は 2%、A1 は 8%で、非常に Ti が高くおそらく製錬滓が介在物として残った ものと思われる。分析箇所 2 と 3 の介在物は SE 像 1 に示す横に大きく伸びた介在物の一部を 4000 倍まで拡大して観察された異なる鉱物相である。写真 47、48(分析チャート 2、3)に 分析結果を示す。分析箇所 2 の組織は分析箇所 1 とほぼ同種の Ti の高い鉱物である。分析箇 所 3 はおそらくファイヤライトと思われる組織で Fe と Si を主体とする鉱物である。砂鉄由来 の介在物が析出分離したものと想像される。分析値を表 5 に示した。なお、分析チャートには 白金(Pt)とパラジューム(Pd)が検出されているがこれは観察視野の導電性確保に蒸着した Pt-Pd 合金が分析された結果で資料に含まれるものではない。写真 50 に介在物マッピング分 析結果を示す。Fe、Si、Ti、A1 を主体とする酸化物であることがわかる。また、Si と Ti は別 な鉱物相として存在している。分析箇所 1、2 の Ti の高さを考慮すると介在物は製錬淬由来 と思われる。

以上を総括すると本資料は、厚み方向に鍛打しながら長手方向に伸された研磨前の刃物で、 Cを約2%含み焼き入れがなされている。製作工程では折り返し鍛錬はなされていないようで ある。介在物の成分からは始発原料は砂鉄と推察される。

分析箇所	Fe	Ti	Si	Al	Ca	Mg	K	Na
1	64.7	21.5	2.3	8	0.2	1.8	0.2	
2	70.5	19.4	1.1	7.9		1		
3	61.9	0.7	24.7	6	1.7	1.5	2.6	1

表5 EPMA分析結果(%)

(6) 資料番号 No. 6 (MH07006) 砂鉄、着磁度:強、MC:なし

**外観**:外観を写真 11 に示す。黒色で粒径のそろった浜砂鉄である。比重選鉱と磁力選鉱の 結果と思われるが石英などの夾雑物は非常に少ない。所定の方法による着磁度は測定できない が磁石には強く引かれる。

顕微鏡組織:写真 29 ~ 32 に 100 倍と 400 倍の顕微鏡組織を示す。砂鉄粒子はいずれも角の 取れたものが多く浜砂鉄の特徴を示している。また、砂鉄粒子と石英などの結合した粒子はほ とんど見られず風化がよく進み、これらが分離したものと思われる。400 倍の写真には TiO<sub>2</sub> を 多く含む砂鉄に見られるウィードマンステッテン型の組織を持つ粒子も観察される。

X線回折:結果を図8に示す。マグネタイト(Magnetite:Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>)が最強の回折強度を示し、 これが主要鉱物である。イルメナイト(Ilmenite:Fe0・TiO<sub>2</sub>)の明瞭な回折線も認められる。 酸化チタンはイルメナイトとして存在すると見られる。粘土などの成分であるアノーサイト (Anorthite:Ca0・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、やフェロシライト(Ferrosilite:(FeMg)O・SiO<sub>2</sub>)、石英な どの存在なども確認される。以上からは磁鉄鉱とチタン磁鉄鉱に夾雑物として石英やアノーサ イトなどが混在する砂鉄と位置づけられる。

**化学成分**:砂鉄の化学成分分析の結果を表6に示す。全鉄(T. Fe)44.3 % に対して、酸化 第一鉄(ウスタイト:Fe0)は18.2%、酸化第二鉄(ヘマタイト:Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)は43.1%で、Fe0と Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>の比率は、30:70である。TiO<sub>2</sub>は11.9%含まれている。石英(Silica:SiO<sub>2</sub>)は16.6% で比較的多く、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は2.68%である。造滓成分(SiO<sub>2</sub> +Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO+MgO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)は25.8%で ある。ヴァナジウム(Vanadium:V)を0.20%含有する。

資料	T Fo	FaO	Fo	SiO		CaO	Mao	КO	No O	比率	\$(%)
No.	1. ге	гео	$\Gamma e_2 O_3$	$510_2$	$A_2O_3$	CaO	MgO	$\mathbf{h}_20$	$10a_2O$	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	FeO
6	44.3	18.2	43.1	16.6	2.68	1.41	4.74	0.11	0.26	29.7	70.3
7	14.3	1.41	18.9	53.0	5.37	4.86	11.3	0.28	1.02	6.9	93.1

資料	$\mathrm{TiO}_2$	MnO	$P_2O_5$	V	C.W.	TiO <sub>2</sub> /T.Fe	$MnO/TiO_2$	$V/TiO_2$	造滓
No.									成分%
6	11.9	0.63	0.115	0.20	0.46	0.269	0.053	0.0168	25.80
7	2.54	0.68	0.076	0.012	0.52	0.178	0.268	0.0047	75.83

表6 砂鉄の化学成分分析結果(%)

T.Fe、TiO<sub>2</sub>含有量、造滓成分量、酸化マンガン(MnO)、二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)とヴァナジウム(V) の量比関係などから本砂鉄の特徴を検討する。図3にTiO<sub>2</sub>とT.Feの関係を示す。同図には南 相馬市鹿島区や原町で得られた砂鉄も一緒にプロットしている。これらに比べるとTiO<sub>2</sub>はや や低いがこれら相馬地区の砂鉄とほぼ同じと見られる。図4はT.Feと造滓成分量との関係を 示すが、比重選鉱、磁選をしたにもかかわらず造滓成分は高い。図5はMnO/TiO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>/T.Fe の関係を示す。本図の場合、両指標とも夾雑物の影響を受けにくいので砂鉄本来の特徴を示す。 この図で見ると本資料は相馬地区の砂鉄と同類であると同時に那須火山系の関東地方の砂鉄、 東北地方の砂鉄との近似性が考えられる。図6はV/TiO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>/T.Feの関係を示す。本図に おいても指標は夾雑物の影響を受けにくく、砂鉄本来の性質しめす。なお、関東地方の砂鉄に

No		-100	100	150	250	500	1000	total	平均粒度 mm
MH07006	重量g	2.3	3.5	1.4	0.02	0		7.22	116
磁着	%	31.856	48.476	19.391	0.277	0		100	110
MH07007	重量g	0.29	3.6	5.5	0.11			9.5	160
非磁着	%	3,0526	37.895	57.895	1, 1579	0	0	100	169

150ミクロン以下は黒く、150ミクロン以上は明らかに白く珪石類が集中している

表7 砂鉄粒度分布

は V を分析しておらず、本図にはプロットされていない。本図の場合にもこの砂鉄は相馬地区 と同じで、東北地方の砂鉄の範疇に入ると見られる。

**粒度**:測定結果を表7に示す。平均径は0.116mmである。

以上から、本砂鉄は夾雑物の量に差はあるが同じ南相馬市地区の砂鉄と同種と推察される。

(7) 資料番号 No 7 (MH07007) 砂鉄の磁選残渣、着磁度: (なし)、MC: なし

外観:外観を写真 12 に示す。資料 No. 6の磁選した砂鉄とは異なり、通常の海岸などの白い砂のように見える。おそらく、石英が主体でこれにいくつかの鉱物粉が混じっているのではないかとおもわれる。

顕微鏡組織:写真 33 ~ 36 に 100 倍と 400 倍の顕微鏡組織を示す。乳白色の半透明な石英が 多く、これに微細な空隙を多く持つ長石類と思われる粒子から構成されている。

**X線回折**:石英とアノーサイトが圧倒的に強い回折強度を示し、これらが主要鉱物である。 このほかには透輝石 (Diopside: Ca (Mg, A1) (Si, A1)<sub>2</sub>0<sub>6</sub>、マグネシオ・シリケート (Enstatite: Mg0・SiO<sub>2</sub>)、フェロシェルマカイト (Ferrotschermakaite: Ca<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(Si<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>) O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>) など の明瞭な回折線も観察される。

**化学成分**:化学成分分析結果を表6に示す。全鉄(T. Fe)14.3 % に対して、Fe0は1.41%、 Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>は18.9%である。Fe0とFe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>の比率は、7:93でほとんどへマタイトである。TiO<sub>2</sub>は 2.54%でわずかに砂鉄が混じっているように思われる。石英は53%と多く、Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>は5.37%で SiO2の約1/10である。Mg0は多く11.3%含まれ、Ca0も4.86%含まれており、これらはX線 回折で同定された透輝石を構成していると思われる。造滓成分(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO+MgO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) は高く75.83%である。

**粒度**:測定結果を表7に示す。平均径は0.169mmである。

以上から、砂鉄の磁選残渣である、本資料は石英や長石を主体とする火成岩系鉱物の砂である。本資料が除去されずに製鉄に利用されたとすると滓には Mg0 が多く含まれる結果になると思われる。

## 3 まとめ

(1) 資料 No. 1、2 MH07001、MH07002(剥片)

MH07001 は炉内などのあまり酸化性の強くない雰囲気下で酸化されて生成したウスタイトな どを主体とする酸化膜で組織的には鍛造剥片や鍛錬鍛冶滓の特徴を有している。これよりも薄 く扁平であれば鍛造剥片と分類できる。これに対して、MH07002 資料は大気中などの酸化性の 強い雰囲気中で高温酸化されたスケールと呼ばれる酸化被膜である。鍛錬なの最終工程で鉄が 大気にさらされた時点で生成したと見られ、組織的にはマグネタイトが主体である。

#### (2) 資料 No. 3、4 MH07003、MH07004(鍛冶滓)

MH07003 は炉壁などの胎土と反応した鍛冶滓で、MH07004 は鍛冶滓が溶け込んできている炉 壁である。いずれも胎土の比率が高く、滓の特徴は明瞭でない。

(3) 資料 No. 5 MH07005 (刃物)

厚み方向に鍛打しながら長手方向に伸された研磨前の刃物で、Cを約2%含み焼き入れがな されている。折り返し鍛錬はなされていないようである。砂鉄製錬滓を介在物として観察され る。

(4) 資料 No. 6、7 MH07006、MH07007(砂鉄、磁選残渣)

相馬地区でこれまで調査されてきている砂鉄と同種と判断される。これらに比べ TiO2 の含 有量はやや低い。砂鉄の夾雑物は石英や長石類が主体である。

## 4 参考

#### (1) 鉄滓の顕微鏡組織について

鉄滓を構成する化合物結晶には、一般的に表8のような鉱物組織がある。酸化鉄(Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>、 Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>、Fe0)、二酸化ケイ素(シリカ: Si0<sub>2</sub>)、アルミナ(A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)および二酸化チタン(Ti0<sub>2</sub>) を組み合せた化合物(固溶体)が多く、これら鉱物結晶は含有量にも依存するが、X線回折に より検出され確認できる。鉄滓中の低融点化合物はガラス相(非晶質)を形成する傾向があり、 X線回折では検出されない場合が多い。

鉱物組織名(和)	鉱物名 (英)	化学式	偏光顕微鏡観察状況
ヘマタイト	Hematite	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	赤褐色~赤紫色
マーゲマイト	Maghemite	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	赤紫色~黒紫色
マグネタイト	Magnetite	$Fe_3O_4$	白青色、四角または多角盤状
ウスタイト	Wustite	FeO	灰白色、繭玉状または樹枝状
ファイヤライト	Fayalite	$2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	薄い青灰色、短冊状の長い結晶
ウルボスピネル	Ulvospinel	$2 \text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	白色、四角~角形板状結晶
イルメナイト	Ilmenite	$FeO \cdot TiO_2$	白色、針状・棒状の長い結晶
シュードブルッカイト	Pseudobrookite	$FeO \cdot 2TiO_2$	白色、針状の結晶
ハロイサイト	Halloysite	$\begin{array}{c} \mathrm{Al_2O_3} \cdot 2\mathrm{SiO_2} \cdot \\ \mathrm{2H_2O} \end{array}$	X線で同定できたが組織は不明
ハーシナイト	Hercynite	$FeO \cdot Al_2O_3$	ウスタイト中に析出、ごま粒状。
アカゲナイト	Akagenite	$\beta$ -FeOOH	X線で同定できたが組織は不明
ゲーサイト	Goethite	$\alpha$ -FeOOH	白~黄色、リング状が多い。

表8 鉄滓の顕微鏡鉱物組織とその観察状況



図1 出土鉄滓類の全鉄量と二酸化チタン量の分布図



図2 製錬滓と鍛冶滓の分類



図3 砂鉄と鉄鉱石原料の全鉄量と酸化チタン量との関係



図4 砂鉄中の全鉄量と造滓成分量の分布図



図5 砂鉄と鉄鉱石原料の酸化チタン(TiO2)と酸化マンガン(MnO)との関係



図6 砂鉄中の酸化チタンとバナジウムの分布図





写真 15 資料 No.1 顕微鏡写真 × 100 (2)

写真 16 資料 No.1 顕微鏡写真 × 400 (2)



写真 17 資料 No.2 顕微鏡写真 × 100(1)



写真 19 資料 No. 2 顕微鏡写真 × 100 (2)



写真 21 資料 No. 3 顕微鏡写真 × 100 (1)



写真 23 資料 No. 3 顕微鏡写真 × 100 (2)



写真 18 資料 No. 2 顕微鏡写真 × 400 (1)



写真 20 資料 No. 2 顕微鏡写真 × 400 (2)



写真 22 資料 No. 3 顕微鏡写真 × 400 (1)



写真 24 資料 No. 3 顕微鏡写真 × 100 (3)



写真 25 資料 No. 4 顕微鏡写真 × 100 (1)



写真 27 資料 No. 4 顕微鏡写真 × 100 (2)



写真 29 資料 No. 6 顕微鏡写真 × 100 (1)



写真 31 資料 No.6 顕微鏡写真 × 100 (2)



写真 26 資料 No. 4 顕微鏡写真 × 400 (1)



写真 28 資料 No. 4 顕微鏡写真 × 400 (2)



写真 30 資料 No.6 顕微鏡写真 × 400 (2)



写真 32 資料 No. 6 顕微鏡写真 × 400 (2)



写真 37 資料 No.5のC断面組織写真×100



## 4 参 考



写真46 分析チャート1 サンプル5L表面 分析箇所1 定性分析結果



写真 47 分析チャート2 サンプル5 L表面 分析箇所2 分析結果



写真48 分析チャート3 サンプル5L 分析箇所3 分析結果



写真 50 サンプル 5 L マッピング分析結果 × 800

#### 4 参 考







図8 X線回折チャート2(資料 No.6)



図9 X線回折チャート3 (資料 No.7)