

峰浜海岸 1 遺跡出土のベニガラ形成温度

合地信生¹・松田 功²

099-4113 斜里群斜里町本町 49 番地, 斜里町立知床博物館

Temperature in the Formation of the Red Iron Oxide excavated in Minehama-Kaigan 1 Site

GOUCHI Nobuo¹ & MATSUDA Isao²

Shiretoko Museum, 49 Honmachi, Shari, Hokkaido 099-4113, Japan. 1. nobuo-g@apost.plala.or.jp 2. isao-m@apost.plala.or.jp

We make an investigation of the temperature about the formation of the red orcher by the method of DTA and X-ray diffraction. The DTA can give heat to the sample. Starting material is jarosite excavated in Minehama-Kaigan 1 site. The jarosite changes from the brown color to dark red one as the temperature grows higher. At last, it makes clear red in 700°C and changes to pure hematite, so it may be sure that the red iron oxide excavated in site had the condition in the higher temperature than 700°C.

はじめに

縄文時代の墓壙ではしばしば人骨のそばに特徴的な赤色のベニガラがまかされている。ベニガラ制作方法に、水銀の辰砂や鉄から作る方法があり、鉄からの方法（赤鉄鉱 Fe_2O_3 三方晶系）には、砂鉄（磁鉄鉱）と褐鉄鉱ないし鉄明ばん石を原材料とする方法が一般的である。平成 10 年度に発掘調査を行った縄文時代前期～中期の峰浜海岸 1 遺跡では大量の鉄明ばん石やそれらを焼いた痕跡が発掘された。

今回、示差熱計を用いて鉄明ばん石を 1,000°C まで上昇させ、そこでベニガラと関連したどのような鉱物が形成されているかについての実験を試みた。

褐鉄鉱と鉄明ばん石の鉱物組成と産状について

一般に鉄明ばん石も含め、沈殿性の鉄鉱石を「褐鉄鉱」と呼んできた。狭い意味の褐鉄鉱は微細な針鉄鉱 (FeOOH 斜方晶系) を主成分とし、非晶質の水酸化鉄 (FeOOH 非晶質) と鱗鉄鉱 (FeOOH 斜方晶系) 等が混在したものである。鉄明ばん石 ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 三方晶系) は

鉄と水の他にカリウムと硫黄を含む鉱物である。また、明ばん石 ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 三方晶系) との間で鉄とアルミニウムの置換が行われ、鉄の一部にアルミニウムが含まれる。今回、鉄明ばん石-明ばん石の固溶体を鉄明ばん石として扱う。

褐鉄鉱と鉄明ばん石の産状はイオウを含む含鉄鉱泉の湧出地点に近い場所に鉄明ばん石の沈殿が多く、それから離れた pH が高くなる水質の場所で褐鉄鉱が沈殿している。また、堆積環境より鉄明ばん石は褐鉄鉱より不純物が少ない傾向がある。両者が互層している場合もあり、その場合、鉄明ばん石を伴う褐鉄鉱は固結の度合いが高く、緻密堅硬な状態が多い。これに反して鉄明ばん石を伴わない場合は、固結の度合いが低い傾向が自然界では観察されている。

分析方法

今回、峰浜 1 遺跡から大量に発掘された沈殿性鉄鉱石（広義の意味での褐鉄鉱）を出発物質として、それを何度か熱することにより、遺跡から発掘されたベニガラが形成されたかを DTA および粉末 X 線回折法により推察した。



写真3. 示差熱分析計（北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻）。

物質が状態変化を起こす時には、それに伴って吸熱あるいは発熱現象が生じる。示差熱分析（DTA：Differential Thermal Analysis, 写真3）は、比較的急激な熱の出入りを観測し、変化が起こる温度を決める簡便な方法である。DTAは分析資料と基準となる物質を選び、資料と基準物質を同じ条件で加熱してゆく。この時、基準物質の温度 T と両者の温度差 ΔT を同時に測定する。資料が融解を始めるとその温度は停止するが、基準物質の温度は上がり続けるから温度差が次第に大きくなる。融解が完了した時には熱が流入し、基準物質に追いついていく。従って、 ΔT は減少し、図1のような曲線を描く。今回、反応が始まる温度を $T1$ とし、反応が修了する温度を $T2$ として $T1-T2$ と表現した。同時に反応による重量変化を示す熱重量測定（TG：Thermo Gravimetry）も計測した。資料物質に脱水反応が生じると重量が減少する。

DTAによりある温度まで熱せられた資料にどのような鉱物が形成されているかの同定に粉末X

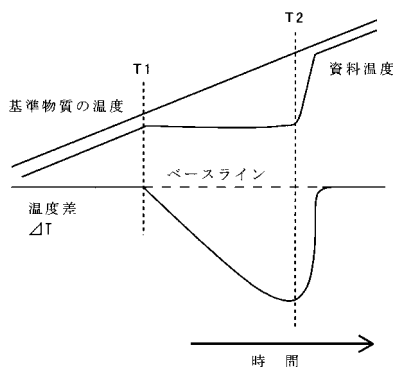


図1. 化学反応と示差熱分析方法（DTA）との関係。

線回折法を用いた。これは結晶格子によるX線回折現象を利用して、鉱物を同定する方法である。結晶性が悪い場合には、回折ピークの幅が広がっているし、メノウなどの非結晶質（非晶質）鉱物ではピークが現れない。

分析結果

1. DTAによる吸熱脱水反応分析

最初に、遺跡から発掘された広義の褐鉄鉱をDTAで、1,000℃まで加熱した（図2）。その結果、350-430℃（反応1）と650-720℃（反応2）で下に凸な明瞭な吸熱脱水反応が示され、この反応に伴い重量（TG）も減少している。

2. 各温度による安定鉱物の同定

次に遺跡から発掘された広義の褐鉄鉱について、粉末X線回折法により鉱物同定を行った。またその資料をDTAで、350℃、475℃、600℃、750℃、850℃、1,000℃に加熱し、その温度で安定な鉱物を同じく粉末X線回折法により同定を行った。

a) 出発物質

図3-aのように鉄明ばん石のピークが安定に認められ、ほぼ純粋の鉄明ばん石と思われる。その他に非晶質のため粉末X線回折法ではピークの現れない水酸化鉄（FeOOH 非晶質）の存在の可能性はある。

b) 350℃

鉄明ばん石のピークが安定に認められた（図3-b）。

c) 475℃

鉱物のピークが認められず、非結晶質（非晶質）の鉱物が形成されている（図3-c）。

d) 600℃

赤鉄鉱の弱いピークが観察される。2θ=11度に不明な鉱物のピークが認められる（図3-d）。

e) 750℃

赤鉄鉱のピークが大きくなっている。12度と27度に不明鉱物のピークが認められる（図3-e）。

f) 850℃

赤鉄鉱のピークがさらに強く、明瞭に観察される。27度の不明鉱物のピークは残るが、12度のピークは消滅している（図3-f）。

g) 1,000℃

赤鉄鉱の鋭く高いピークのみ認められる。27度の不明鉱物のピークは消滅している（図3-g）。

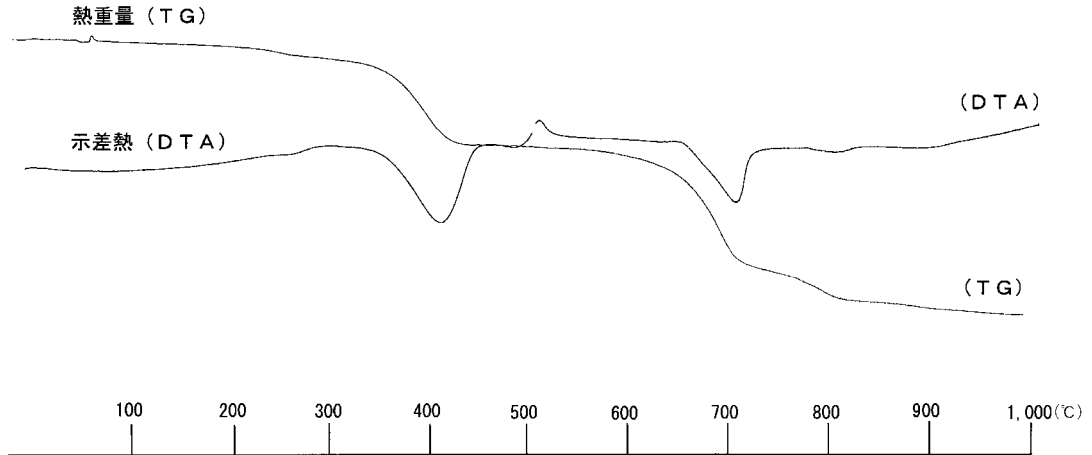


図2. 遺跡から発掘された褐鉄鉱の示差熱分析.

3. 安定鉱物の形成と反応

以上の結果より、鉄明ばん石（および水酸化鉄）は温度の上昇とともに2回の吸熱脱水反応が生じ、次のような鉱物が温度の上昇とともに順次形成されたと推察される。

a) 常温-350°C

反応がなく、出発物質である鉄明ばん石（および水酸化鉄？）が安定。

b) 350-475°C

350-430°Cで下記の反応1が生じるが475°Cないし600°Cまでは生成物が非結晶質（非晶質）の状態。

鉄明ばん石 $\text{KFes}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \rightarrow$ 赤鉄鉱 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} +$ 不明な鉱物（11度）（反応1）。

c) 475-600°C

温度の上昇とともに反応が進み、赤鉄鉱が結晶として形成され始める。また、不明な鉱物（11度）も結晶として形成。

d) 600-750°C

650-720°Cで下記の反応2が生じ、赤鉄鉱が多量に形成され始める。

不明な鉱物（11度） \rightarrow 赤鉄鉱 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ （反応2）

e) 750-850°C

温度の上昇とともに赤鉄鉱が安定に形成され、不明な鉱物（11度）は750°Cでは消滅する。不明な鉱物（12度、27度）が750°Cでは形成されるが、850°Cでは不明な鉱物（12度）が消滅し、不明な鉱物（27度）は未分解状態で残る。

f) 850-1,000°C

不明な鉱物（27度）が消滅し、完全に赤鉄鉱のみ

となる。

4. 中間物質の形成

鉄明ばん石（鉄、水（水酸基）、カリウム、硫黄、そして鉄と一部置換しているアルミニウムで構成）と赤鉄鉱（鉄、水から構成）とは構成元素が大きく異なるため、鉄明ばん石から赤鉄鉱への反応の途中に数種の不明な中間物質が中間物質として形成されたと推察される。

異なる元素のうち硫黄、アルミニウムの金属元素が問題となる。硫黄と鉄が反応して硫化鉄の形成には還元環境が必要である。しかし、縄文時代の野焼きの環境は酸化状態なので硫化鉄の形成は可能性が乏しく、空気中の酸素と反応して二酸化硫黄（ SO_2 ）として気体となった可能性が高い。アルミニウムについては、ギブス石に代表される水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）形成の可能性はあるが、今後の詳細な実験が必要である。

合地（2004）は遺跡出土の焼土について今回と同様、DTA及び粉末X線回折法の分析を行い、410-700°Cにおいて鉄明ばん石から赤鉄鉱への非結晶質な中間物質の存在を示している。

ベニガラ形成温度

鉄明ばん石から赤鉄鉱の形成は475°Cまでは形成されず、600°Cで形成され始め、750°Cで安定になり、1,000°Cで中間物質が消滅し完全に赤鉄鉱となる。示差熱計で加熱された資料は300°C、475°Cまでは鉄明ばん石の色と思われる黄色～褐色、赤

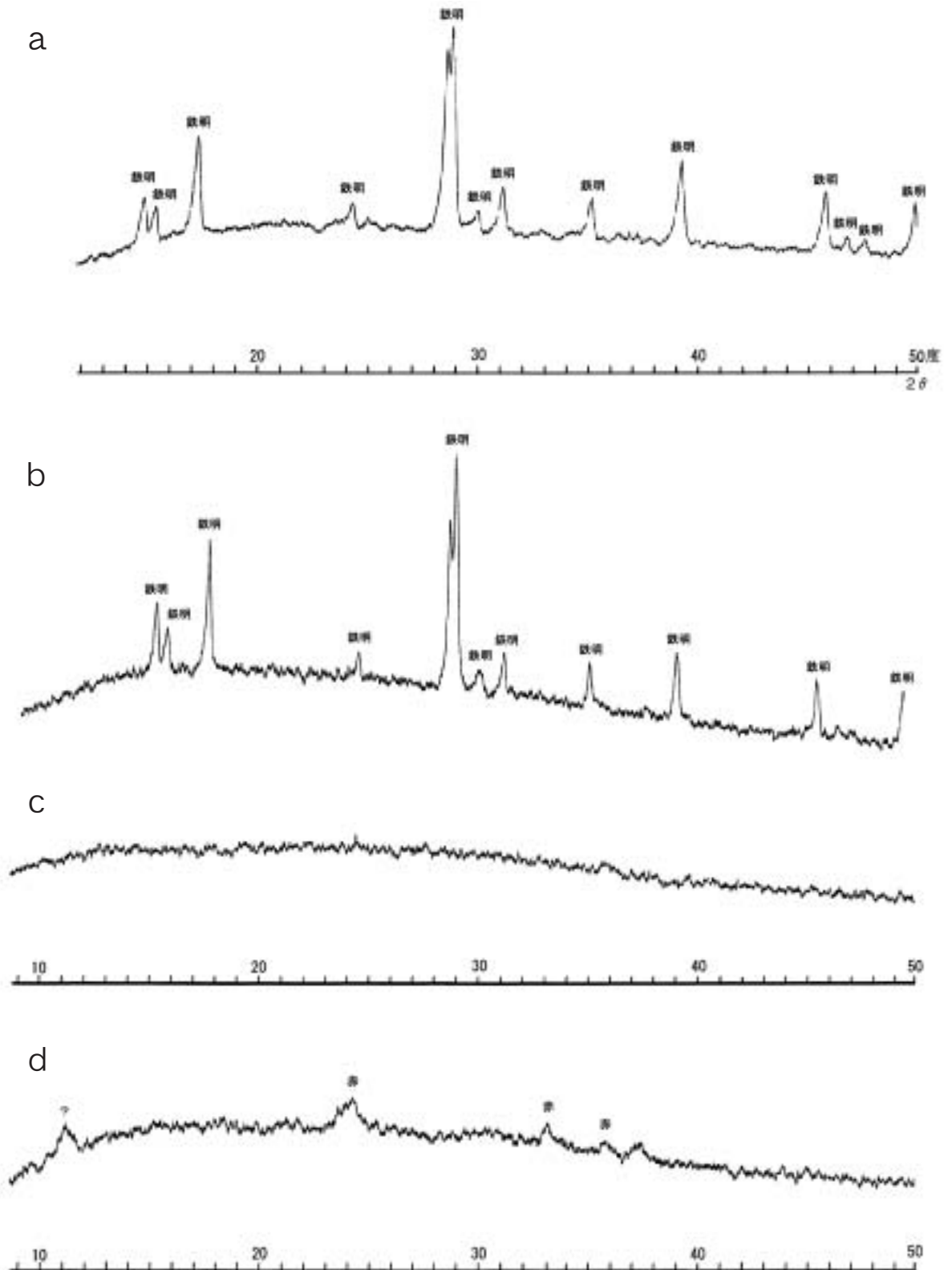
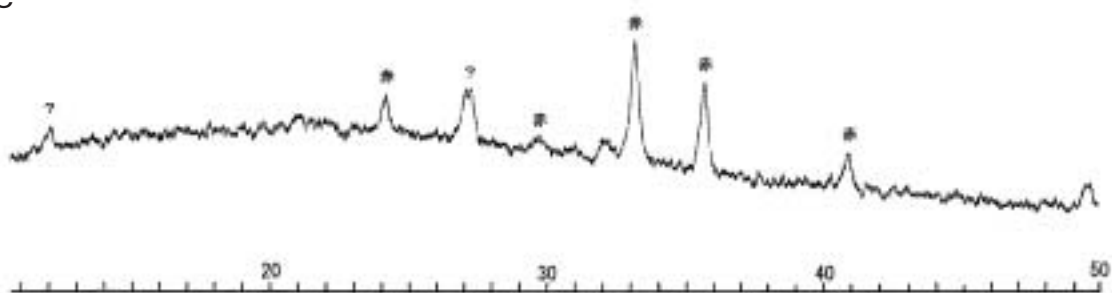
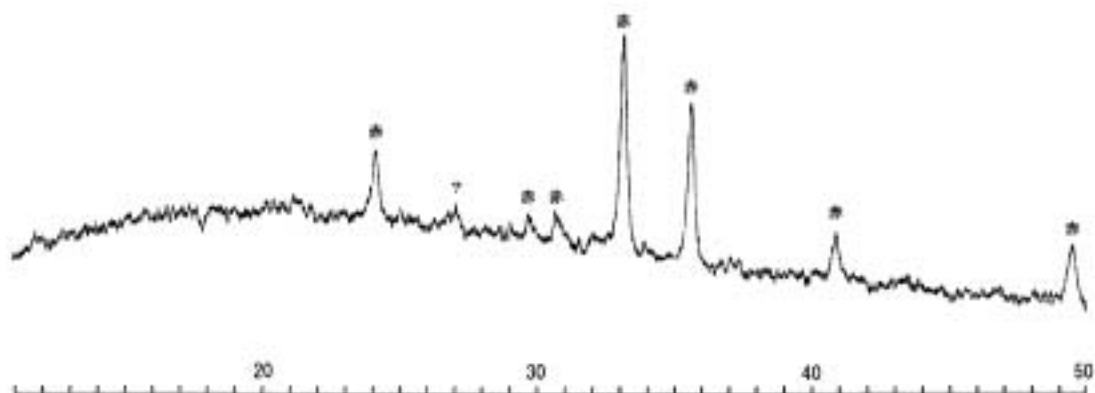


図3 遺跡発掘褐鉄鉱のX線回折分析による鉱物同定(鉄明:鉄明ばん石, 赤:赤鉄鉱.). a. 未加熱. b. 350°C加熱後(以下同じ). c. 475°C. d. 600°C. e. 750°C. f. 850°C. g. 1,000°C

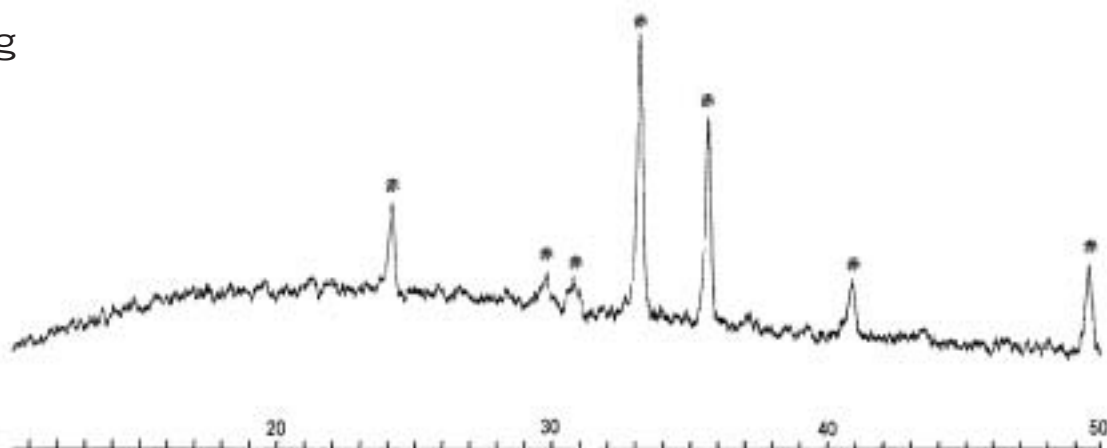
e



f



g



鉄鉱が形成され始める 600℃では暗赤色、750℃でベニガラ特有の明るい赤色を示すようになり、X線回折による分析と対応している（口絵写真1）。遺跡から出土したベニガラを粉末X線回折にかけると、赤鉄鉱のみが認められた。また、このベニガラを 1,000℃まで DTA にかけると反応は認められなかった。したがって、ベニガラは少なくとも反応 2 が終了する 720℃以上の状態で形成されたと推察される。

その他の遺跡から発掘されたベニガラ

今回、以上の分析を行った縄文時代前期～中期の峰浜 1 遺跡以外に、縄文時代晩期の谷田遺跡、及びピラガ丘遺跡の墓壇より検出したベニガラについて分析を行い、峰浜 1 遺跡同様に赤鉄鉱のみが認められた。縄文時代のベニガラについては少なくとも約 700℃以上の温度で形成されたとと思われる。

考察

示差熱計と粉末 X 線回折により、鉄明ばん石からベニガラ（赤鉄鉱）が形成される温度を調べた。遺跡から発掘されたベニガラを作るには最低約 700℃の加熱が必要であることが判明した。峰浜 1 遺跡では材料の褐鉄鉱が多いにもかかわらず、製品のベニガラは少量しか出土せず、鉄明ばん石の産地に近いこの遺跡では大量に作ったと思われるベニガラを他の場所へと運び出した可能性があり、当時のベニガラルートの解明が期待される。

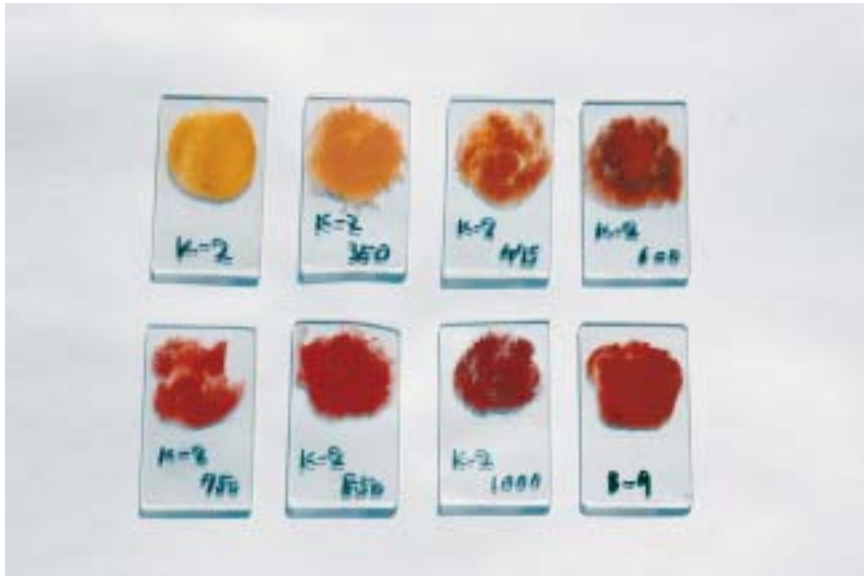
また、材料の沈殿性鉄鉱石（広義の意味での褐鉄鉱）では鉄明ばん石が主に構成されているので、複数沈殿物の集合体である「褐鉄鉱」と表現するよりは鉄明ばん石と明記した方が的確と思われる。

今回の分析にあたり北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学の三浦裕行博士及び同技術部の田島貴裕氏には DTA, TG, 粉末 X 線回折に御協力いただき、お礼申し上げます。

引用文献

合地信生. 2004. 常呂 60 遺跡出土焼土に含まれる鉱物とその熱履歴について. 武田修（編）, TK60 遺跡. pp.84-92. 北海道常呂町教育委員会, 常呂.

合地信生・松田 功. 峰浜海岸 1 遺跡出土のベニガラ形成温度. GOUCHI Nobuo & MATSUDA Isao.
Temperature in the Formation of the Red Iron Oxide excavated in Minehama-Kaigan 1 Site. pp.59-64.



口絵写真1. 遺跡発掘沈殿性鉄鉱石をDTAで加熱した資料 (左上より右下へ, 未加熱, 350°C, 475°C, 600°C, 750°C, 850°C, 1,000°C, 遺跡出土のベニガラ).



口絵写真2. 遺跡より発掘された沈殿性鉄鉱石 (左側は黄色の明ばん石, 右側は赤色の鉄明ばん石).