研究論文

熊本県下扇原遺跡出土古代ベンガラのカラクリゼーション

辻 広美¹, 村上 隆², 宮崎 敬士³, 橋本 英樹¹, 團野 瑛章¹, 草野 圭弘⁴, 菊地 孝宏⁵,
中西 真¹, 藤井 達生¹, 高田 潤^{1,6}

¹ 岡山大学大学院自然科学研究科, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1.

² 京都国立博物館, 〒605-0931 京都市東山区茶屋町 527.

³ 熊本県教育庁, 〒862-8609 熊本市中央区水前寺 6-18-1.

⁴ 倉敷芸術科学大学, 〒712-8505 倉敷市連島町西之浦 2640.

⁵ JFE マグパウダー, 〒756-0853 山陽小野田市小野田 7621-1.

⁶ JST, CREST, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1.

Characterization of Ancient Red Iron Oxides Excavated from the Shimo-ohgibaru Archaeological Site in Kumamoto, Japan

Hiromi TSUJI¹, Ryu MURAKAMI², Takashi MIYAZAKI³, Hideki HASHIMOTO¹, Teruaki DANNO¹,
Yoshihiro KUSANO⁴, Takahiro KIKUCHI⁵, Makoto NAKANISHI¹, Tatsuo FUJII¹ and Jun TAKADA^{1,6}

¹ Graduate school of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan.

² Kyoto National Museum, 527 Chaya-cho, Higashiyama-ku, Kyoto 605-0931, Japan.

³ Board of Education, Kumamoto Pref, 6-18-1 Suizenji, Chuoh-ku, Kumamoto 862-8609, Japan.

⁴ Department of Fine and Applied Arts, Kurashiki University of Science and the Arts,
2640 Nishinoura, Tsurajima-cho, Kurashiki 712-8505, Japan.

⁵ JFE Mag-Powder Corporation, 7621-1 Onoda, Sanyouonoda 756-0853, Japan.

⁶ JST, CREST, 3-1-1 Tushima-naka, Okayama 700-8530, Japan.

Received December 25, 2012

ABSTRACT

To clarify the detailed features of the red bengala samples excavated from the Shimo-ohgibaru archaeological site in the late Yayoi period (2nd to 3rd century A.D.) from the viewpoint of materials science, colorimetric measurements, X-ray fluorescence analyses, X-ray diffraction measurements, transmission electron microscope observations, and surface area measurements of the ancient bengala samples were achieved. The ancient bengala sample was found to be high purity α -Fe₂O₃. The features of the color tone and particle size of the ancient bengala were clarified by comparing with those of commercially available bengala, Fukiya bengala, and synthesized α -Fe₂O₃. In addition, the starting materials and synthesis processes of the ancient bengala were discussed by applying the elutriation experiments of representative natural hematite and heat-treated natural iron hydroxide (Oniita).

KEY WORDS

ancient bengala, α -Fe₂O₃ color tone, particle size, elutriation

1 緒 言

ベンガラは広義では赤色酸化鉄 (α -Fe₂O₃, 鉱物名: ヘマタイト), 黒色酸化鉄 (Fe₃O₄, 鉱物名: マグネタイト), 褐色酸化鉄 (γ -Fe₂O₃, 鉱物名: マグヘマイト), 黄色酸化鉄 (α -FeOOH, 鉱物名: ゲーサイト) 等の総称であるが, 狭義には赤色酸化鉄を意味する¹⁾. 本論文では, ベンガラを狭い意味での赤色酸化鉄として取り扱うが, 純粋な α -Fe₂O₃ だけを意味するのではなく, 天然に産出する赤鉄鉱, α -FeOOH を主構成相とする天然の黄土や, 地層中に産する褐色板状の水酸化鉄 (鬼板)²⁾ 等を加熱して得られる酸化物も含むこととする. 現在, ベンガラは工業材料として陶磁器, 化粧品, プラスティック, ア

スファルト等への着色顔料, 化学触媒, 研磨剤, 防錆剤として広く使用されている¹⁾.

ベンガラは人類が最初に使った無機顔料の1つである. 南アフリカのブロンボス洞窟からは約10万年前のベンガラの製作工房と推定される遺構が出土した³⁾. 約5万年前 (中期旧石器時代) のスペインのアントン洞窟でもネアンデルタール人が使用したとされる赤色酸化鉄顔料塗彩具が出土している⁴⁾. さらに, 後期旧石器時代のラスコー洞窟 (フランス, 約1万6千年前) やアルタミラ洞窟 (スペイン, 約1万8千年~1万4千年前) のベンガラによる赤色で描かれた洞窟壁画はよく知られている. 日本では, 北海道千歳の柏台1遺跡 (旧石器時

代、約1万7千年前)でベンガラとみられる遺物が発掘されている^{5,6)}。1万1500年前の塚原遺跡では赤色彩色土器にベンガラが発見されている⁷⁾。さらに、熊本県阿蘇の下扇原遺跡(弥生時代)の住居跡や土坑(人間が掘ったと推定される穴で、用途が不明なもの)からは赤色顔料が大量に出土している⁸⁾。これらは目視および簡単な蛍光X線(XRF)分析やX線回折(XRD)測定等によりベンガラと判断したのみである。従来の考古学研究では、赤色顔料を水銀朱(HgS)、ベンガラ、鉛丹(Pb₃O₄)のいずれであるかの分類に主眼を置いており、ベンガラの主成分である α -Fe₂O₃そのものについての詳細は議論されてこなかった。最近漸く出土ベンガラについての走査型電子顕微鏡(SEM)観察と元素分析(EDX)等を使った科学的な検討が行われ始めている⁹⁻¹⁴⁾。従来研究でのベンガラ試料では α -Fe₂O₃含有量が少なく、色彩、 α -Fe₂O₃の粒子径、原料などの総合的な検討はほとんどなされていない。古代のベンガラの原料としては α -FeOOHを主成分とする黄土を加熱したものや赤鉄鉱を粉碎したものが推定されている^{6,10-14)}が、これらをそのまま利用したのかあるいは色を美しくするために何か工夫をしたのかについては明らかでない。

古代遺跡から出土するベンガラは大別すると2種類ある。1つは住居跡、墓、棺内、土坑等で塊や粉末として出土するベンガラであり^{5,6,8)}、もう一方は土器や石器等に着色・付着して出土するベンガラである^{7,11)}。前者では砂や土の混入が問題となり、後者では試料量が少ない問題がある。この様な出土ベンガラでは α -Fe₂O₃そのものの特徴や色彩についての議論は難しい。ところが、熊本県阿蘇市に所在する下扇原遺跡の住居跡(Fig. 1 a)から出土したベンガラ(Fig. 1 b)は出土時に目視で鮮やかな赤色であることが認められた⁸⁾。我々はこの下扇原遺跡出土ベンガラ中に含まれる金属元素を分析したところ、Fe₂O₃が90 wt%以上と高く、古代ベンガラとしては珍しい高純度 α -Fe₂O₃のベンガラ試料であることを見出した^{15,16)}。

Fig. 1 (a) A house pit of the Shimo-ohgibaru site, the sampling site of the ancient bengala. The area surrounded by a dotted-line was covered with ancient bengala sample. Colors of various bengala samples: (b) the ancient bengala, (c) natural hematite, (d) heat-treated Oniita, (e) Fukiya bengala, (f) commercially available bengala, and (g) synthesized α -Fe₂O₃.

しかし、色彩の定量化や鮮やかな赤色の原因、および高純度 α -Fe₂O₃ベンガラの原料や作製法については不明であった。

本研究では色彩を中心とし、材料科学的なアプローチで下扇原遺跡から出土した古代ベンガラの謎を解明することを目的とした。第一に、古代ベンガラ試料について詳細なカラクリゼーションを行い、その特徴を明らかにする。具体的には色彩、組成、構成相、 α -Fe₂O₃粒子の形態やサイズについて検討する。第二に、他の種類のベンガラ(天然鉱物系ベンガラ、吹屋ベンガラ、人工合成系ベンガラ)と比較検討することによって、多面的に下扇原遺跡から出土した古代ベンガラの特徴を明確化する。第三に、古代ベンガラの原料や作製過程について検討する。ここで、原料としては天然の赤鉄鉱とオキシ水酸化鉄(鬼板)、作製過程としては粉碎、加熱のほか、水簸処理に注目した。水簸処理は試料中の粒子の大きさや比重の差を利用した分級方法であり、高純度化や微粒子化に効果的かつ簡単な処理であることから、古代人も使用した可能性は高い。特に水簸処理による色彩と α -Fe₂O₃粒子径の変化に注目して検討した。

2 試料および実験方法

2.1 試料

本研究では試料として下扇原遺跡出土ベンガラおよび比較試料5種類を用いた。比較試料は天然の赤鉄鉱、鬼板の加熱材、現存する吹屋ベンガラ、現代の工業製品ベンガラ、錯体重合法で作製した合成 α -Fe₂O₃である。以下に各々のベンガラの詳細を示す。

- (1) 下扇原遺跡出土ベンガラ(古代ベンガラ, Fig. 1 b): 熊本県阿蘇市三久保の紀元2~3世紀(弥生時代後期)の集落群の住居跡(遺構名SB7)から鮮やかな赤色(目視)のベンガラがこぶし大の塊で出土した(Fig. 1 a)⁸⁾。この一部を粉碎して得たベンガラ粉末を本研究の古代ベンガラ試料として研究対象とした。なお、同遺跡の土坑(遺構名SK100)から、色彩の異なる5種類のベンガラ試料が出土しているが、これらのベンガラの詳細については今後発表する予定である。
- (2) 赤鉄鉱(Fig. 1 c): 愛知県大垣市赤坂鉄山産出の赤鉄鉱(株ニチ力、京都市中京区)の塊を粉碎して比較試料とした。これを下記2.2の実験方法(5)にて水簸処理したものを水簸試料とした。
- (3) 鬼板加熱材(Fig. 1 d): 福井県産出の鬼板(株ニチ力、同上)についてXRD測定を行い主構成相が α -FeOOHであることを確認した。これを300~1000℃の温度範囲で加熱し生成相の変化を検討した結果、300℃以上の温度で α -Fe₂O₃が生成していることを確認した。さらに色彩を比較したところ、900℃加熱材が最も鮮やかな赤色を示した。これらの結果から、本研究では古代ベンガラの比較試料として900℃加熱材を用いた。これを下記2.2実験方法(5)にて水簸処理したものを水簸試料とした。
- (4) 吹屋ベンガラ(Fig. 1 e): 備中吹屋ベンガラの豪商であった

田村家¹⁷⁾が江戸後期から明治初期に製造し、現在まで保管していたベンガラを比較試料とした。吹屋ベンガラは硫化鉄鉱を原料とし、中間生成物のローハ $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を作製後、さらに加熱と洗浄により作製された¹⁷⁾。なお、吹屋ベンガラは製造プロセス中に硫酸ガスや酸性排水を発生するため、1960年頃製造中止となった^{1,17)}。現存する吹屋ベンガラのキャラクタリゼーションは浅岡ら¹⁸⁾によって詳細に行われている。

- (5) 工業ベンガラ (Fig. 1 f): 工業的に生産されたベンガラとして、戸田工業(株)製 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (100ED, 99.4%) を比較試料として用いた。
- (6) 合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fig. 1 g): 出発原料として硝酸鉄9水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%) を用いて、全金属イオン量の50倍 mol 量の蒸留水に溶解し、これに5倍 mol 量のクエン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) と15倍 mol 量のエチレングリコール ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) を加えて180℃にて12h脱水縮合した後、大気中450℃で24h熱分解して合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得た¹⁸⁾。

2.2 実験方法

上述の6種類のベンガラ試料に対し下記に示す分析を行った。

- (1) 色彩評価: ガラスホルダーに試料を充填し、分光測色計 (コニカミノルタ CM-2600d) により D_{65} 光源を用いて色彩評価を行った。表色系は $L^*a^*b^*$ 表色系 (CIE1976)¹⁹⁾ を採用した。この表色系では L^* は明度を、 a^* と b^* は色度 (色の方向) を表す。 $+a^*$ は赤方向、 $+b^*$ は黄方向を示している。数値が大きくなるに従って鮮やかであることを、数値が0に近づくに従ってくすんだ色であることを示す。
- (2) 組成分析: 各試料約0.3gを直径11mmのペレットに成型し、エネルギー分散型微小部蛍光X線分析装置 (XRF, アメテック(株) EDAX ORBIS) により半定量組成分析を行った。分析スポットサイズは直径1mm、管電圧30kV、管電流100mA、測定時間300sの条件で測定した。1試料につき3点測定し、その平均値を採用した。
- (3) 結晶相同定: 回転対陰極型X線回折装置 (XRD, (株) リガク RINT-2000) を用いて、粉末法により構成相を同定した。線源 $\text{Cu K}\alpha$ 、管電圧40kV、管電流200mA、ステップ幅0.02°、計数時間0.5sの条件で測定した。
- (4) 粒子形態観察および元素分析: 走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子(株) JSM-6330FS) により粒子形態を観察し、エネルギー分散型X線分析 (SEM-EDX, 日本電子(株) JED 2200F) により元素分析を行った。また、透過型電子顕微鏡 (TEM, (株) トプコン EM-002B および日本電子(株) JEM-2100F) を用いて、透過電子像および電子線回折像 (ED) を観察するとともに、元素分析 (STEM-EDX, 日本電子(株) JED-2300T) を行った。
- (5) 水簸処理: 赤鉄鉱と鬼板加熱材については、各粉碎試料3gと蒸留水500mlをビーカに入れ、超音波槽で10分間攪拌して十分に分散させた後、1時間静置し上澄み液を吸引ろ過した。含水試料を自然乾燥し、得られた粉末を乳鉢で軽くほぐして水簸試料とした。

- (6) 比表面積の測定: 各試料約100mgをガラスホルダーに充填し、これを真空中で180℃、8h乾燥させた後、窒素吸着測定装置 (日本ベル(株) Belsorp mini- II) で77Kにおける窒素の吸脱着等温線を測定し、BET法²⁰⁾により比表面積を算出した。さらに、試料中の全ての粒子が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の球状粒子と仮定して、比表面積を球相当径に換算した。

3 結果および考察

3.1 色彩および純度

Fig. 2に古代ベンガラ、赤鉄鉱、鬼板加熱材、吹屋ベンガラ、工業ベンガラ、合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の測色結果を示す。吹屋ベンガラ (図中×)、工業ベンガラ (同◆) および合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (同+) は a^* が約35と高く、 b^* は約30であり、赤色の少し強い色調であった。古代ベンガラ (同●) は $a^* = 28.1$ 、 $b^* = 27.5$ 、 $L^* = 36.2$ を示し、工業ベンガラ、合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や吹屋ベンガラの色調に近く、赤鉄鉱 (同▲) や鬼板加熱材 (同■) よりも鮮やかな赤色であった。従来報告されている古代ベンガラの多くは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含有量が少ないために⁹⁻¹⁴⁾、色彩が鮮やかではなかった。本研究の古代ベンガラが工業ベンガラや合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に近い鮮やかな赤色を示したことは、これまでの報告では見出されていない特筆すべき点である。また、従来の遺跡出土ベンガラ研究では行われていない色調の定量化と他のベンガラとの比較検討議論を本研究で初めて行った。

Table 1に各試料のXRF組成分析による構成元素比 (半定量値) を示す。古代ベンガラは Fe_2O_3 成分が93.0 wt% と多く、 Al_2O_3 成分と SiO_2 成分をそれぞれ1.8 wt%、3.8 wt% を含んでいた。これまで報告されている古代遺跡から出土したベンガラの Fe_2O_3 成分が50~70 wt% である⁹⁻¹⁴⁾ ことを考えると、本研究の古代ベンガラは高純度な酸化鉄試料であると言える。また、古代ベンガラは吹屋ベンガラ (92.4 wt%) や赤鉄鉱 (91.3 wt%) と同程度の Fe_2O_3 純度であることも興味深い。鬼板加熱材は古代ベンガラと比較して、 Fe_2O_3 成分 (85.3 wt%) が少なく、 Al_2O_3 成分 (5.4 wt%) と SiO_2 成分 (7.3 wt%) が多かった。

3.2 構成相および格子定数

Fig. 3に各試料のXRDパターンを示す。古代ベンガラでは

Fig. 2 $L^*a^*b^*$ values of various bengala samples.

Table 1 Chemical composition of various bengala samples.

	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	Ni ₂ O ₃	CuO	ZnO	As ₂ O ₃
Ancient bengala	93.0	1.8	3.8	-	1.2	-	0.1	-	-	-	-	-	-
Natural hematite	91.3	2.2	2.9	0.8	-	0.1	0.2	0.1	0.0	-	0.1	0.1	2.3
Heat-treated Oniita	85.3	5.4	7.3	-	-	0.1	-	1.3	0.2	0.3	0.1	-	-
Fukiya bengala	92.4	2.1	3.4	0.3	0.6	0.1	-	-	0.1	-	0.3	0.2	0.5
Commercial bengala	97.8	0.6	0.5	-	0.9	-	-	-	0.1	-	-	-	-
Synthesized α -Fe ₂ O ₃	99.0	0.7	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(wt%)

Fig. 3 XRD patterns of various bengala samples: (a) ancient bengala, (b) natural hematite, (c) heat-treated Oniita, (d) Fukiya bengala, (e) commercially available bengala, and (f) synthesized α -Fe₂O₃. *hkl* indices of α -Fe₂O₃ were labeled on the XRD peaks.

α -Fe₂O₃ のピークのみが認められ、第二相のピークは現れなかった。工業ベンガラおよび合成 α -Fe₂O₃ も同様に純粋な α -Fe₂O₃ であった。これに対して、吹屋ベンガラおよび鬼板加熱材の主構成相は α -Fe₂O₃ であるが、わずかに石英 (SiO₂) を含んでいた。古代ベンガラは Al₂O₃ 成分 1.8 wt%, SiO₂ 成分 3.8 wt% を含有している (Table 1) が³, 石英や Al-Si 系の結晶相が検出されなかったことから、これらの元素は主に非晶質相もしくは超微粒子の Al や Si を含む酸化物として存在すると推察される。

Table 2 にこれらの試料の格子定数 (*a* および *c* 軸長) を示す。古代ベンガラ中に含まれる α -Fe₂O₃ の格子定数は、赤鉄鉱、工業ベンガラ、合成 α -Fe₂O₃ と同程度であり、ほぼ純粋な α -Fe₂O₃ と考えられる。一方、吹屋ベンガラと鬼板加熱材では、格子定数が純粋な α -Fe₂O₃ よりも僅かに短い。吹屋ベンガラの格子定数の変化は α -Fe₂O₃ の Fe³⁺ サイトの一部を Al³⁺ が占有しているためと考えられる¹⁸⁾。鬼板加熱材の格子定数の変化は大きく、Al³⁺ の置換の可能性が推測される。この点については今後詳細な検討を行う予定である。

3.3 粒子形態観察・サイズおよび微細構造

Fig. 4 に古代ベンガラの SEM および TEM 観察の結果を示

Table 2 Lattice parameters, *a* and *c*, of α -Fe₂O₃ crystal for various bengala samples in accompanied with the literature values (PDF 00-033-0664 (ICDD, 2009)).

	<i>a</i> axis (Å)	<i>c</i> axis (Å)
Ancient bengala	5.034 ± 0.0002	13.757 ± 0.0009
Natural hematite	5.036 ± 0.0003	13.756 ± 0.0015
Heat-treated Oniita	5.027 ± 0.0001	13.720 ± 0.0014
Fukiya bengala	5.029 ± 0.0006	13.742 ± 0.0027
Commercial bengala	5.035 ± 0.0002	13.754 ± 0.0011
Synthesized α -Fe ₂ O ₃	5.036 ± 0.0001	13.752 ± 0.0008
PDF	5.0360	13.749

Fig. 4 (a) SEM and (b)–(d) TEM images of the ancient bengala sample. Images (c) and (d) are enlarged images of crystalline and noncrystalline particles, respectively. An ED pattern in the inset of (c) indicates that crystals are α -Fe₂O₃.

す。SEM 像 (Fig. 4 a) から、古代ベンガラには球に近い形状の粒子が多く認められ、粒子径が約 100 nm 以上の大きな粒子 (Fig. 4 a, 黒矢印) と約 20 nm 程度の小さな粒子 (Fig. 4 a, 白矢印) が確認された。これらの表面は凹凸が激しく、多くは凝集した二次粒子であると考えられる。TEM の低倍率像 (Fig. 4 b) では大部分の粒子は径が約 200 nm 以下の粒子であるが、

高倍率像 (Fig. 4c) においては, 2 種類の微細な粒子が観察された。1 つは直径が 20~100 nm の粒子 (Fig. 4c 矢印) であり, これらの粒子が大部分を占めていた。他の 1 つは Fig. 4c 点線部に示すように, 凝集して存在する直径が 20 nm 以下 (平均 5.9 nm) のナノ粒子である。ED パターンから, これらの粒子は α - Fe_2O_3 であることが確認された。同様の α - Fe_2O_3 ナノ粒子が Pomiès ら²¹⁾によっても古代遺跡から出土したベンガラ中に観察されている。本研究の古代ベンガラでは, これらの微細粒子の他に, 400 nm を超える大きな粒子および凝集粒子もわずかに観察された。さらに, Fig. 4d の高分解能 TEM 像に示すように, α - Fe_2O_3 粒子の周りには格子縞の観察されない非晶質相が共存していた。EDX の分析結果から, この非晶質相はアルミノシリケートであることが明らかとなった。この結果は 3.2 での非晶質酸化物の議論と一致する。この非晶質相の存在は吹屋ベンガラ, 工業ベンガラ, 合成 α - Fe_2O_3 には見られない古代ベンガラの特徴である。

Fig. 5 に赤鉄鉱, 鬼板加熱材, 吹屋ベンガラ, 工業ベンガラ, 合成 α - Fe_2O_3 の TEM 像を示す。赤鉄鉱 (Fig. 5a) では不定形の大きな粒子 (平均径 210 nm) が多く存在するが, 古代ベンガラ試料と同様の微粒子 (平均径 5.4 nm) の凝集体も観察された。鬼板加熱材 (Fig. 5b) では, 球状粒子と棒状粒子が共存していることが判った。これらの粒子の大きさは球状粒子が平均径 32 nm, 棒状粒子が平均 127×21 nm であり, 非常に小さかった。また, 微粒子の近くには古代ベンガラと同様に非晶質相が確認された (Fig. 5b, 挿入図)。吹屋ベンガラ (Fig. 5c) の粒子はほぼ球に近い形態もしくはそれらが繋がったと思われるくびれを持つ粒子形態であり, 平均径は 122 nm であった。また, 工業ベンガラ (Fig. 5d) は平均粒子径が約 102 nm の球状粒子であり, 吹屋ベンガラに近い大きさであった。合成 α - Fe_2O_3 (Fig. 5e) は球状粒子と不定形粒子が多く, 平均粒子径は 79 nm であった。

以上の結果から, 古代ベンガラは近代や現代に作られたベンガラとは全く異なる特徴を有しているが, 赤鉄鉱や鬼板加熱材とはいくつかの共通点があることが明らかとなった。即ち, 古代ベンガラと赤鉄鉱とではナノ粒子が存在する点および異なるサイズの粒子が混在している点が共通している。また, 古代ベンガラと鬼板加熱材とでは非晶質相が存在する点および球状粒子のサイズがよく似ている。これらの結果から, 古代ベンガラは赤鉄鉱や鬼板のような天然の材料を原料とし

たと推察される。

3.4 比表面積球相当径による粒子サイズの比較

古代ベンガラ, 赤鉄鉱, 鬼板加熱材では Fig. 4a~c, Fig. 5a, b に示すように, 粒子径の異なる多様な粒子が存在するため, TEM 観察から平均粒子径を評価することは難しい。そこで各々の試料の粒子径として, BET 比表面積から算出した球相当径を用いた (Table 3)。ほぼ球状の粒子に近い吹屋ベンガラ, 工業ベンガラ, 合成 α - Fe_2O_3 の球相当径はそれぞれ 105, 102, 70.8 nm であった。これらの値がそれぞれの TEM 観察による平均粒子径の実測値 (122, 102, 79 nm) とよく一致していることから, 球相当径による粒子径の評価は妥当であると判断される。また, 古代ベンガラの球相当径は 27.3 nm で, 吹屋ベンガラ, 工業ベンガラ, 合成 α - Fe_2O_3 よりも遥かに小さかった。さらに, 古代ベンガラと共通点を有する赤鉄鉱と鬼板加熱材の球相当径はそれぞれ 71.5 nm と 49.1 nm で, 古代ベンガラよりも大きかった。浅岡²²⁾および高田²³⁾によれば, α - Fe_2O_3 を 850°C や 900°C の高温で加熱処理すると粒子径は 500 nm ~ 1 μm に大きく粒子成長する。これらとは対照的に, 本研究の鬼板加熱試料は 900°C で加熱したにも関わらず, 球相当径は 49.1 nm と小さかった。これは Fig. 5b の挿入図に示した非晶質アルミノシリケート相が加熱処理で生成した α - Fe_2O_3 粒子同士の接触を防ぎ, 焼結が防止されたためと考えられる。古代ベンガラが鬼板を加熱して作られたのであれば, 同様の非晶質相を含む古代ベンガラでも同様の効果が働き, α - Fe_2O_3 微粒子の粒成長が抑制されたと推察される。

Table 3 Specific surface area calculated by the BET method and sphere-equivalent diameter.

		SSA (m ² /g)	sphere-equivalent diameter (nm)
Ancient bengala		41.8	27.3
Natural hematite	Before the elutriation	15.9	71.5
	After the elutriation	27.8	41.0
Heat-treated Oniita	Before the elutriation	23.2	49.1
	After the elutriation	36.6	31.2
Fukiya bengala		10.8	105
Commercial bengala		11.2	102
Synthesized α - Fe_2O_3		16.1	70.8

Fig. 5 TEM images of various bengala samples: (a) natural hematite, (b) heat-treated Oniita, (c) Fukiya bengala, (d) commercially available bengala, and (e) synthesized α - Fe_2O_3 . Inset to (b) shows the enlarged image of noncrystalline phase.

一般に、ベンガラ粉末の色彩は α - Fe_2O_3 の粒子径と凝集状態に依存し、粒子径や凝集粒子が小さいほど色鮮やかになると知られている^{23,24)}。しかし、ある粒子径(約100 nm)よりも小さい粒子では、逆に色彩が低下すると報告されている²⁵⁾。これは、粒子が微細化すると、透過率が高くなり、反射率が減少するためと考えられている²⁵⁾。また、ナノ粒子は凝集しやすいため大きな凝集粒子を形成しやすく、その大凝集粒子の存在のために色彩がくすむと考えられる^{23,24)}。このような効果が主に微細な粒子(球相当径27.3 nm)から構成されている古代ベンガラにおいても現れた結果、古代ベンガラ試料の赤色は粒子径の大きな吹屋ベンガラ(平均径122 nm)や工業ベンガラ(平均径102 nm)よりもくすんだ色彩になったと考えられる。

3.5 水簾効果

前節までに、赤鉄鉱、鬼板加熱材と古代ベンガラの共通点を述べ、赤鉄鉱や鬼板が古代ベンガラの原料の可能性を示唆したが、赤鉄鉱や鬼板は色彩の鮮やかさや平均粒子径の小ささにおいて古代ベンガラには及ばなかった。そこで、古代人はベンガラの作製過程で何らかの処理を施したのではないかと考え、古代においても簡単に行える水簾に着目し、赤鉄鉱と鬼板加熱材について水簾実験を行い検討した。

Fig. 6に赤鉄鉱と鬼板加熱材の水簾処理前後の粉末写真を示す。いずれの試料でも水簾によって色彩が鮮やかになった。色測定結果(Fig. 2)においても、水簾処理の効果を明瞭に確認した。すなわち、赤鉄鉱は水簾処理前の $L^* = 34.2$, $a^* = 23.1$, $b^* = 18.8$ から水簾処理後に $L^* = 40.2$, $a^* = 27.2$, $b^* = 22.3$ へ、鬼板加熱材は水簾処理前の $L^* = 33.4$, $a^* = 23.4$, $b^* = 24.0$ が水簾処理後 $L^* = 36.5$, $a^* = 27.6$, $b^* = 27.9$ へと変化した。いずれの試料でも、水簾処理によって L^* , a^* , b^* が同程度に増加することが判った。その結果、赤鉄鉱の水簾試料も古代ベンガラの色彩に近付いた。特に鬼板加熱材では、水簾によって鮮やかになった色彩は、ほぼ古代ベンガラと同じ値になった。

Fig. 7に水簾前後の赤鉄鉱(a)と鬼板加熱材(b)のXRDパターンを示す。上澄み液中の構成相は処理前の試料とほぼ同様であり、不純物の石英が残存している。XRFによる組成分析でも水簾前後でほとんど変化は認められなかった。水簾による粒子サイズの変化を確認するために、水簾処理前後の試料のSEM観察を行った。例として赤鉄鉱の水簾処理前の粉末、水簾処理後に上澄みに分散していた粒子、水簾処理後に沈殿した粒子のSEM像をFig. 8に示す。水簾前後の試料の粒子径の変化が明らかである。すなわち、水簾により粗大粒子および

Fig. 6 Colors of (a) and (b) natural hematite. (c) and (d) heat-treated oniita samples. (a) and (c) are before elutriation treatment, while (b) and (d) are after elutriation treatment.

大凝集粒子が沈殿し(Fig. 8 c), 上澄みには微細な粒子が分散している(Fig. 8 b)ことが判った。さらに、水簾処理による球相当径の変化を検討した。Table 3に示すように、球相当径は赤鉄鉱では71.5 nmから41.0 nmに、鬼板加熱材では49.1 nmから31.2 nmへと大きな減少が認められた。これらの結果は水簾処理による粗大粒子および大凝集粒子の除去が赤鉄鉱や鬼板加熱材試料の色彩の鮮やかさに影響したことを示唆している。

以上の結果から、下扇原遺跡から出土した古代ベンガラは、原料が天然の赤鉄鉱あるいは鬼板のような鉱物の可能性があり、加えて色彩の向上を目指して粉碎や加熱を行った後に水簾処理をした可能性があるかと推察される。

Fig. 7 XRD patterns of (a) natural hematite and (b) heat-treated Oniita shown in Fig. 6. A and B indicate the samples after and before the elutriation treatments, whereas C indicates the sediments. hkl indices of α - Fe_2O_3 were labeled on the XRD peaks.

Fig. 8 SEM images of the natural hematite sample (a) before and (b) after the elutriation treatment. The sediment after the elutriation treatment is shown in (c).

4 結 論

弥生後期(約1800~1900年前)の下扇原遺跡から出土したベンガラ試料について, 材料科学的観点からその特徴と原料および作製方法について検討した。得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) 古代ベンガラは α -Fe₂O₃を93.0wt%, Al-Si-O系非晶質相をわずかに含み, これまでに報告されている古代ベンガラと比較して, α -Fe₂O₃の含有量が多い。
- (2) 古代ベンガラの色彩を $L^*a^*b^*$ 表色系を用いて定量化したところ, その色彩は工業ベンガラや吹屋ベンガラに近い鮮やかな赤色を示した。
- (3) TEM観察から, 古代ベンガラの一次粒子の形態は主に粒状であり, 球相当径は27 nmと非常に小さかった。二次凝集粒子は20~200 nmで, 粗大粒子(粒子径400 nm以上)もわずかに含まれていた。
- (4) 赤鉄鉱の色彩は古代ベンガラに劣るが, 水簸によって $L^*a^*b^*$ の値が向上し, 古代ベンガラに近付いた。また, 鬼板加熱材の色彩は古代ベンガラよりも劣るが, 水簸処理によって古代ベンガラとほぼ同等の鮮やかな赤色となった。
- (5) 古代ベンガラの原料としては天然の鉱物である赤鉄鉱と鬼板の2つの可能性を, 作製プロセスとしては粉碎, 加熱後に水簸処理を施した可能性を示した。

材料科学の分野でこれまでほとんど注目されてこなかった古代遺跡出土材料にも, 今後の材料開発につながるナノ技術が内包されており, 今後更なる研究が期待される。

謝 辞

本研究での吹屋ベンガラをご提供いただきました田村教之様に心より謝意を表します。また久能均先生, 池田靖訓先生, 堀石七生博士, 浅岡裕史博士には数々の有益なご助言とご指導をいただきました。ここに記して感謝の意を表します。BET法による比表面積測定では後藤邦彰先生, 水簸実験では押谷潤先生にご指導いただき, 実験遂行にあたっては佐久間諒氏, 前田知諒氏, 中村仁哉氏に協力いただきました。厚く御礼申し上げます。なお, 本研究の一部は, 文科省特別教育研究経費(研究推進)支援により実施されました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) N. Horiishi: Functional Iron Oxide Powder and Its Applications, Yoneda Publishing Co., (2006).
- 2) Chigaku dantai kenkyu-kai: Cyclopeda of Earth Sciences, Heibonsya Ltd., (1996).
- 3) C.S. Henshilwood, et al.: "A 100,000-Year-Old Ochre-Processing Workshop at Blombos Cave, South Africa", Science, 334(2011)219-222.
- 4) J. Zilhão, et al.: "Symbolic use of marine shells and mineral pigments by Iberian Neandertals", PNAS, 107(2010)1023-1028.
- 5) J. Fukui, K. Koshida: Kashiwa-dai 1 iseki..., Zaidan houjin Hokkaido maizoubunnkazai senta, (1999).
- 6) J. Fukui: "Kyuusekki jidai no ganryou to sono seisan...", Hokkaidoukoukogaku, 37(2001)45-61.
- 7) M. Takei, Y. Hisa: "Miyazaki-ken Tsukabaru iseki syutsudo jyoumon sousou-ki no sekisai doki...", Summary for JSSSP 17th Conference, (2000)114-115.
- 8) T. Miyazaki: Report of prehistoric settlements in the Yayoi period, located in Aso Caldera, Japan, Kumamoto Prefectural Board of Education, (2010).
- 9) R. Murakami: "Yamadadera syutsudo no "syugaki" ni motiirareta "bengala" no iro ni kansuru kansatsu", Yamada dera hakkutsu tyousa houkoku syo, (2002)595-610.
- 10) Y. Kobayashi: "Techniques in the Manufacture of Colored Pottery in the Jomon Culture Focusing on Examples Found in Hokkaido", The Annals of Historical Musium of Hokkaido, 34(2006)21-39.
- 11) A. Manasse, M. Mellini: "Iron (hydr) oxide nanocrystals in raw and burnt sienna pigments", Eur. J. Mineral, 18(2006)845-853.
- 12) N. Kitano: "The Study on Bengala Coating Pigments Used to Historical Wooden Buildings (1)", J. JSSCP Archaeology and Natural Science, 59(2009)1-28.
- 13) S. Gialanella, et al.: "Artificial or natural origin of hematite-based red pigments in archaeological contexts The case of RIPARO DALMERI (Trento, ITALY)", Archaeometry, 53 (2011)950-962.
- 14) H. Salomon, et al.: "Selection and heating of colouring materials in the mousterian level of es-skhul (c. 100 000 years BP, mount carmel, ISRAEL)", Archaeometry, 54(2012)698-722.
- 15) R. Murakami, et al.: "Kodai sankatetsu bengala no kyarakutarizeishon", Abstracts of 2007 Chemical Society of Japan West Regional Meeting, (2007)140.
- 16) H. Tsuji, et al.: "Characterization of the red iron oxide pigment "Bengala" excavated from the "Shimohgibaru" site in the late Yayoi period", Abstracts of Autumn Meeting of JSPM, (2010)49.
- 17) I. Takahara, Y. Yamazaki: Bicchu Fukiya, The Sanyo Shimbun san bukkusu, (1997).
- 18) H. Asaoka, et al.: "Characterization and Reproduction of "Fukiya Bengala", Noble Red Color Pigment, by Fe₂O₃-Al₂O₃ System", J.Jpn.Soc.Powder Powder Metallurgy, 50(2003)1062-1067.
- 19) Y. Ohno: "CIE fundamentals for color measurements", Paper for IS&T NIP16 Conference, Canada, Oct., 16-20(2000)1-6.
- 20) S. Brunauer, et al.: "Adsorption of gasses in multimolecular layers", J. Am. Chem. Soc., 60(1938)309-319.
- 21) M.-P. Pomiès, et al.: "Red palaeolithic pigments: natural

- hematite or heated goethite?", *Archaeometry*, **41**(1999)275-285.
- 22) H. Asaoka: *Sankatetsu kei muki ganryou ni tsuite no kenkyuu*, Ph.D. diss., Okayama University, (2004).
- 23) T. Takada: "On the Rate of Growth of Ferric Oxide Particles at High Temperatures as Related to Their Initial Size", *J Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **4**(1958)30-39.
- 24) T. Takada: "On the Effects of Particle Size and Shape on the Colour of Ferric Oxide powders", *J Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **4**(1958)41-49.
- 25) H. Asaoka, et al.: "The influence of the additional element and the heat temperature upon traditional red color pigment", 10th International Ceramics Congress International Symposium (CIMTEC 2002), Techna Srl, (2003)63-68.