

山芦屋古墳出土遺物  
化学分析等業務委託

報告書

令和6年2月  
株式会社 パレオ・ラボ  
Paleo Labo Co., Ltd.

## 1. はじめに

芦屋市山芦屋町に所在する山芦屋古墳から出土した須恵器壺の内面に付着する白色物について、蛍光 X線分析と X線回折分析を行い、その材質と起源物質を検討した。

## 2. 試料と方法

分析対象となる試料は、羨道部より出土した百濟系の須恵器平底短頸直口壺の内面胴下部から底面にかけて付着していた白色物である（写真 1）。また、分析試料の採取状況を写真 2～5 に示す。壺は割れた状態で出土しており、壺内からは付着物のほかに種子が 2 点出土している。

採取された白色物を、メノウ乳鉢でエタノールを加えてよく磨砕し、蛍光 X線分析および X線回折分析を行った。

蛍光 X線分析では、試料ホルダに粉末試料をマイラーフィルムで挟み込み、測定した。

分析装置は、エスアイアイ・ナノテクノロジー

株式会社製エネルギー分散型蛍光 X線分析計 **SEA1200VX** を使用した。装置は、X線管が最大 **50kV**、**1000 $\mu$ A** のロジウム (**Rh**) ターゲット、X線照射径が **8mm** または **1mm**、X線検出器は **SDD** 検出器 (**Vortex**) である。この装置は、複数の一次フィルタが内蔵されており、適宜選択、挿入することで **S/N** 比の改善が図れる。検出可能元素はナトリウム (**Na**) ～ウラン (**U**) であるが、蛍光 X線分析装置の性質上、軽元素の感度が若干低く、特に定量分析におけるナトリウムの検出精度は低い。測定条件は、管電圧・一次フィルタの組み合わせが **15kV** (一次フィルタ無し・**Cl** 測定用)・**50kV** (一次フィルタ **Pb** 測定用・**Ca** 測定用) の 4 条件で、測定時間は各条件 **500～1000s**、管電流自動設定、照射径 **8mm**、試料室内雰囲気真真空に設定した。定量分析は、酸化物の形で算出し、ノンスタンダード **FP** 法による半定量分析を行った。

X線回折分析では、粉末試料を無反射試料板に充填し、不定方位試料として測定した。分析装置は、株式会社リガク製 X線回折装置 **Mini Flex600** を使用した。装置は、X線管に銅 (**Cu**) ターゲット、検出器に一次元半導体検出器 (**DteXUltra**) を使用している。測定条件は、**40kV**、**15mA**、走査速度 **2deg/min**、ステップ幅 **0.02deg**、走査範囲 **3～65deg**、蛍光 X線軽減モードに設定し、回転試料台で試料を回転させつつ測定した。



写真 1 試料を採取した平底短頸直口須恵器壺



写真2 分析試料の付着状況



写真3 分析試料の採取箇所の付着状況

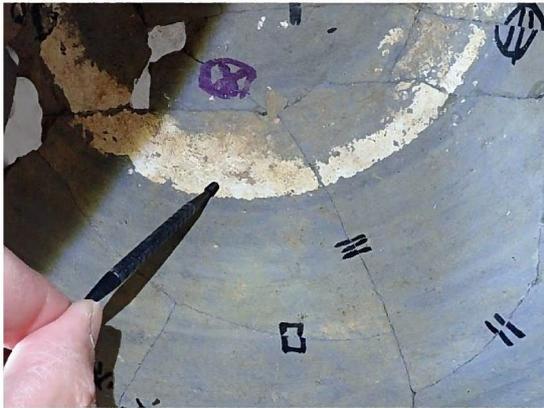


写真4 分析試料の採取状況



写真5 分析試料の採取後の状況

### 3. 結果

蛍光 X線分析により得られた半定量分析の結果を表 1 に示す。分析の結果、アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、リン ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )、硫黄 ( $\text{SO}_2$ )、塩素 ( $\text{Cl}$ )、カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ )、カルシウム ( $\text{CaO}$ )、チタン ( $\text{TiO}_2$ )、マンガン ( $\text{MnO}$ )、鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、銅 ( $\text{CuO}$ )、亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、鉛 ( $\text{PbO}$ ) が検出された。

また、X線回折分析により得られた回折パターンを図 1 に、検出された鉱物を表 2 に示す。バイヤライト (Bayerite,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ )、石英 (Quartz,  $\text{SiO}_2$ )、ノルドストランダイト (Nordstrandite,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) のピークが明瞭に検出された。ほかに、微弱なクリストバライト (Cristobalite,  $\text{SiO}_2$ ) のピークが検出された。

表1 蛍光X線半定量分析結果 (mass%)

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_2$	Cl	$\text{K}_2\text{O}$	CaO	$\text{TiO}_2$	MnO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CuO	ZnO	$\text{ZrO}_2$	PbO	total
84.08	9.99	1.20	0.46	0.04	0.67	0.32	0.37	0.10	2.29	0.02	0.01	0.01	0.45	100.0

表2 X線回折分析による検出鉱物一覧

	バイヤライト	石英	ノルドストランダイト	クリストバライト
白色物	◎	◎	◎	△

◎：よく一致するピークを検出 ○：ほぼ一致するピークを検出 △：信頼性低い

#### 4. 考察

蛍光 X線分析では、アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が約 80%以上と非常に多いのが特徴的であった。アルミニウムは土砂等に多く含まれ、出土遺物の分析においては大抵検出される元素ではあるが、通常はアルミニウム以上にケイ素を多く伴っている。今回のようなアルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が圧倒的に多く含有する試料は、一般的な土砂や粘土由来とは考え難い。

X線回折分析の結果、この多量のアルミニウムは水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) の状態で存在していると確認された。石英やクリストバライトは、土砂や須恵器の胎土等に由来する混入物と考えられる。白色物は、壺内面の胴下部から底面にかけて、一定の水平面より下に付着するような形で分布していたとみられ、壺に入った液体から析出や沈殿をした様子を示していると考えられる。

水酸化アルミニウムについては、大道ほか (2023) では、平城京跡で出土した奈良時代の須恵器壺内面に付着したの検出例が報告されており、これまでに須恵器の壺や壺の内面から水酸化アルミニウム (バイヤライト、ギブサイト) が検出、報告された類例も紹介しつつ、従来唱えられてきた小便由来の可能性については否定的で、成因はいまだ未解明としている。

水酸化アルミニウムは両性元素の水酸化物で、酸や強塩基には溶解するものの、基本的には水に不溶である。また、水酸化アルミニウムの結晶形態は、今回検出されたバイヤライトやノルドストランドイトのほかにも、ギブサイトやペーマイト、ダイアスポアなど、多くの同質異像を持つ。水酸化アルミニウムを多く含む物質としてはボーキサイトが挙げられるが、今回の試料は液体を介して付着した可能性が高く、別の物質に由来するアルミニウムイオンの化学反応による溶液からの析出、沈殿の可能性を検討する必要がある。

水酸化アルミニウムの沈殿を生じる物質の候補として、明礬<sup>みょうばん</sup>が挙げられる。明礬 (カリウム明礬) は、硫酸アルミニウムと硫酸カリウムの複塩で、水に可溶で水溶液は弱酸性を示すが、溶液を弱塩基性になると水酸化アルミニウムのゲル状の沈殿を生じる。ゲル状であれば、沈殿物が壺底面だけでなく胴下部の傾斜した面にも付着しやすいと考えられ、検出状況とも合致する。すなわち、今回の試料の起源物質が明礬である可能性は十分に考えられる。明礬以外であっても、アルミニウムイオンが多く含まれる溶液であれば候補となり得るが、今回の試料はアルミニウムが突出して多く、ケイ素やカルシウムは少ないため、例えば灰が主成分である可能性は低いと考えられる。

実験的に、焼き明礬 (カリウム明礬の無水和物) と精製水で調製した飽和明礬水溶液に、アンモニア水を加えてゲル状物質を沈殿させ、中性になるまで水洗し、遠心分離器にかけて上澄みを捨てた後、 $60^\circ\text{C}$ で乾燥させた白色物を、今回の試料と同様に分析した。結果を、表 3、表 4、図 2 に示す。蛍光 X線分析では、アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が非常に多く検出された。硫黄 (S) もやや多く検出されたが、これは水洗が不十分だったためと考えられる。一方、X線回折分析では、シャープなピークは検出されなかった。実験では十分に結晶化せず、非晶質な状態で存在したと考えられる。ブロードなピークは複数みられ、これは擬ペーマイト (ペーマイト  $\text{Al}(\text{OH})_3$  のゲル状沈殿) のピーク (佐藤, 1989) と一致した。実験では、今回の出土試料で検出されたバイヤライトやノルドストランドイトの結晶化は再現できなかったものの、水酸化アルミニウムの沈殿は再現できた。X線回折分析で検出できるような結晶性の水酸化アルミニウムの生成は、母液中での熟成が必要とされるため (佐藤, 1989)、短時間で

表3 実験試料の蛍光X線半定量分析結果 (mass%)

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	total
88.83	0.18	0.72	9.20	0.74	0.31	0.03	100.0

表4 実験試料のX線回折分析による検出鉱物一覧

	擬ペーマイト
白色物	◎

◎：よく一致するピークを検出

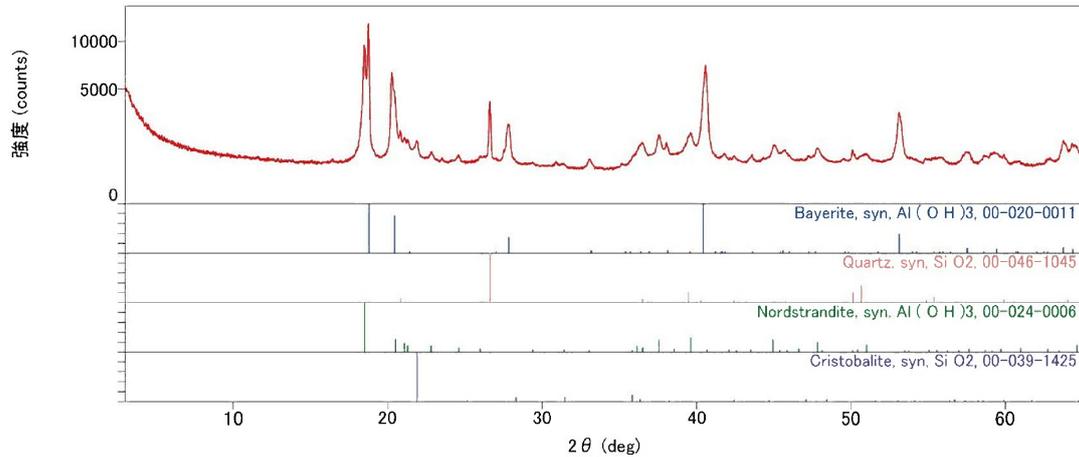


図1 X線回折パターン図

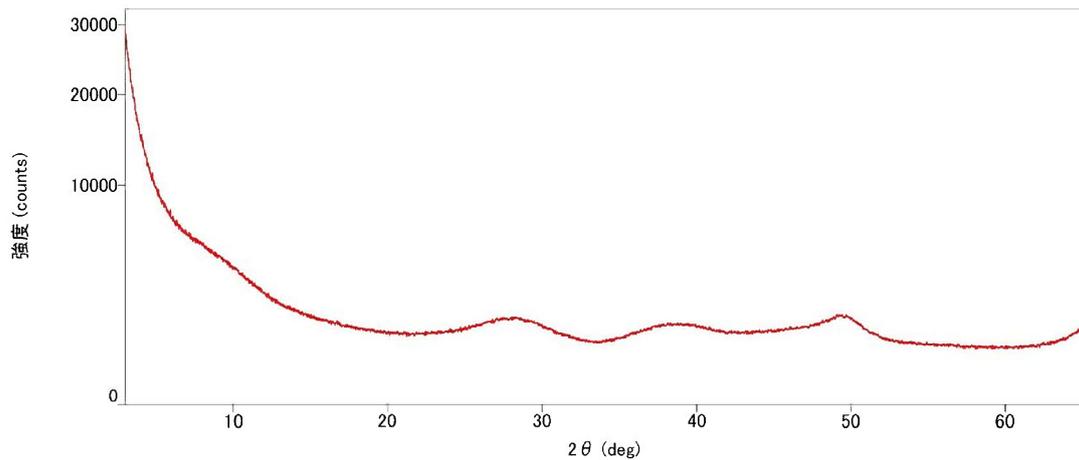


図2 実験試料のX線回折パターン図

回収した今回の実験試料では十分に結晶化しなかったが、出土試料は十分に時間をかけて生成されたと考えられる。なお、須恵器の壺や甕の内面の付着物では、今回はバイヤライトやノルドストランダイトが検出されたが、ギブサイトと同定された例の方が多く（大道ほか、2023）、これらの結晶への生成条件の再現が課題として残った。

明礬は、水の清澄剤、皮なめし剤、食品添加物や薬用にも利用されている。また、染色の媒染剤として利用すると、染料を繊維に定着させ、鉄媒染よりも明るい色調に仕上がる。アンモニア等に対する消臭効果もあるため、消臭剤としての活用も考え得る。ただし、従来唱えられてきた小便やトイレと結びつけるには、同じく弱塩基性環境下で析出する尿石の主成分であるリン酸カルシウムの検出を伴う必要がある。明礬の生産は、日本においては江戸時代に入ってからとされるが、続日本紀の文

武天皇 2 年 (698 年) 6 月には、明礬の天然鉱物を指すとみられる白礬石が近江国から献上されたという記述があり、少なくとも 7 世紀末には明礬が利用されていたと考えられる。

以上、須恵器の壺や甕の内面に付着する水酸化アルミニウムについて、仮説として明礬に由来する可能性を新たに提唱したい。

## 5. おわりに

山芦屋古墳の羨道部より出土した百済系の須恵器平底短頸直口壺の内面胴下部から底面に付着した白色物について分析した結果、水酸化アルミニウムと判明した。付着状況から、白色物は壺内の溶液中のアルミニウムイオンの析出、沈殿物とみられ、例えば明礬に由来する可能性などが考えられる。

## 引用・参考文献

芦屋市 (2022) 市指定文化財候補 山芦屋古墳出土遺物 概要. 令和 4 年度第 1 回芦屋市文化財保護審議会, 資料 1.

国立国会図書館 (2022) 藤原継縄・菅野真道編「続日本紀」. 一, 8, 国立国会図書館デジタル化資料.

馬淵久夫編 (1994) 元素の事典. 304p, 朝倉書店.

牧野和孝 (1998) 鉱物資源百科辞典. 1390p, 日刊工業新聞社.

中井 泉編 (2005) 蛍光 X線分析の実際. 242p, 朝倉書店.

Ohki, T., Nshikawa, N., Hsegawa, T., Okano, T. and Tanizawa, Y. (2010) Characterization of scale formed on the surfaces of toilet bowls. *Journal of surfactants and detergents*, 13(1), 19-26.

大道公秀・橘田 規・椎野 博・清水文雄・西念幸江・小田裕樹・三舟隆之 (2023) 平城京跡出土の奈良時代須恵器内面に存在したバイヤライト. *分析化学*, 72, 1・2, 57-62.

リガク編 (2010) X線回折ハンドブック. 243p, リガク.

佐藤太一 (1989) 水酸化アルミニウムとアルミナについて. *鉱物学雑誌*, 19, 1, 21-41.

恒松 栖 (2005) 別府における伝統産業湯の花. *別府大学短期大学部紀要*, 24, 1-11.

# 山芦屋古墳から出土した大型植物遺体

バンドリ スダルシャン (パレオ・ラボ)

## 1. はじめに

兵庫県芦屋市の山芦屋古墳から出土した大型植物遺体を同定した。

## 2. 試料と方法

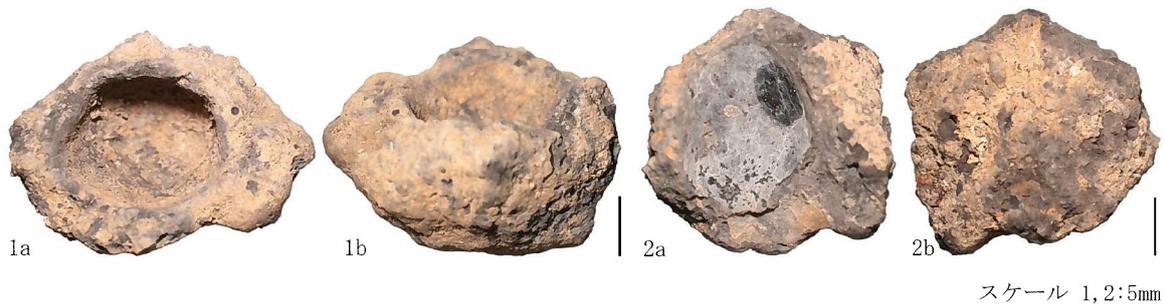
分析試料は、古墳から、発掘調査中に肉眼で確認され、採取された2試料である。

大型植物遺体の同定は、肉眼および実体顕微鏡で行った。

## 3. 結果

同定した結果、得られた試料は、大型植物遺体に似てるが、土塊であり大型植物遺体ではなかった。しかし、形状から堆積していた大型植物遺体の圧痕の可能性はある (表 1)。

採取位置	古墳	
試料No.	No. 1	No. 2
時期	古墳時代	
採取方法	現地取上げ	
種実ではない		



図版1 山芦屋古墳出土した種実

1, 2. 種実ではない