

付章 弘道館記碑のダボから検出した黒色物の分析

上條信彦（弘前大学人文学部）・氏家良博（弘前大学大学院理工学研究科）

第1節 はじめに

弘道館記碑は、水戸九代藩主、徳川斉昭が、天保12年（1841）に開設した藩校、「弘道館」の建学の趣意を表したもので、八卦堂内に収められていたものである。平成23年（2011）3月11日の東日本大震災にて破損し、修復中に台座の石と碑をつなぐダボ穴より、黒色物が検出された。ここでは、この黒色物の特定と原産地の推定を行った。

第2節 試料について

弘道館記碑の碑身は、常陸太田市内の真弓山産の寒水石が使われている。本体の高さ十尺五寸（約318cm）、幅六尺三寸（約191cm）、厚さ一尺八寸（約55cm）である。また台座の附石は、高さ二尺（約61cm）、幅五尺（約151cm）、長さ十尺（約303cm）であり、この2つの大型石材はダボ穴を付けられ、両者は鉄製のダボでつながれていた。修復中、台石のダボ穴の底にコーンタールのようなものが検出された。当初は、片方のダボ穴の底にのみにコーンタール状の黒色物が、確認されていたが、ダボの保存処置を行った結果、両方のダボの全体に黒色物が付着しているのが確認された。黒色物は常温でやや粘性があった。

第3節 方法

本試料は、外見や性質からアスファルトの可能性が高いと判断されたため、アスファルトかどうかという判断も含め、分析を行った。アスファルトは、高い粘性と撥水性を有し、熱を加えると容易に融解する性質を持つため、有史以前から接着剤、防腐剤、防水剤などに使用されてきた。

弘前大学工学部有機地質学研究室では、遺跡出土のアスファルト試料の成分分析を行っており、今回もこの分析で行っている方法を採用し、アスファルトの元素組成、マセラル組成、反射率を分析して、その結果を他地域の天然アスファルトの分析値と比較検討し、原産地推定を試みた。

第4節 分析方法

1 アスファルトのブリケット生成

(1) 試料の包埋

ビューラー社製エポキシ系常温硬化樹脂エポキユアーを用いて、ブリケット（反射顕微鏡観察用の試料）を作成する。エポキユアーの主剤（20-8130-032）と硬化剤（20-1832-008）を重量比5:1の割合で10分間混ぜ合わせる。混合液の色が白っぽくなった状態で約1分間放置する。次に、面積が1cm²程度になるようアスファルト試料を成型リングに入れ、その中に主剤と硬化剤の混合液を注ぐ。その後一晩自然乾燥させ、固化していることを確認し整形リングから取り出す。

(2) ブリケットの研磨

ブリケットの表面の研磨は、粗研磨、中間研磨、最終研磨の3段階に分けて行う。研磨にはビューラー社製卓上型8インチ研磨機エコメット3を用いる。

①粗研磨

粗研磨はビューラー社製耐水研磨紙カービメットペーパーディスク8インチ粒度#320を貼った研磨盤を用いる。研磨盤を水で濡らし、研磨盤の回転数を100rpmにし、一方向研磨が終了したら

試料の向きを 90°ずらし、同じ回数手動で順に 4 方向研磨する。包埋された試料が表面に浮き出てくるまで研磨する。

②中間研磨

中間研磨はエコメット 3 研磨機にビューラー社製自動研磨装置オートメット 2 を組み合わせて行う。ビューラー社製ペーパーディスク 8 インチ粒度 # 600 を貼った研磨盤を用いる。研磨盤を水で濡らし、ブリケット 1 個あたりの荷重を 2 ポンド、研磨盤の回転数を 100rpm、試料ホルダーの回転方向を反時計回りに設定し、5 分間研磨を行う。ブリケットに包埋されている試料が十分に表面に出るまで研磨を繰り返す。

③最終研磨

最終研磨はエコメット 3 研磨機にビューラー社製自動研磨装置オートメット 2 を組み合わせて行う。ビューラー社製バフ・マイクロクロス 8 インチを貼った研磨盤を用いる。研磨剤としてビューラー社製の粒度 0.05 μm のマイクロポリッシュを使用する。ブリケット 1 個あたりの荷重を 5 ポンド、研磨盤の回転数を 120rpm、試料ホルダーの回転方向を反時計回りに設定し、6 分間研磨を行う。

2 元素分析

C,H,N,O の元素分析は、柳本製作所製 CHN コーダ MT-5 を使用し、分析装置の標準的な手順に従い行う。C,H,N 分析のキャリアガスには He、助燃ガスには O₂ を使用し、各々の流量を毎分 180ml と 20ml に設定して行う。各設定温度は燃焼炉 950°C、酸化炉 850°C、還元炉 550°C、ポンプ恒温槽 100°C である。ブリッジカレント電流は H を 85mA、C を 65mA、N を 120mA に設定する

酸素分析のキャリアガスには He を使用し、流量は毎分 180ml に設定する。各設定温度は燃焼炉 1050°C、酸化炉 1000°C、還元炉 300°C である。ブリッジカレント電流は 85mA に設定する。試料は、分析直前まで真空デシケーター内で 1 日以上真空乾燥させ、分析する。

3 マセラル分類

反射顕微鏡下でアスファルトのマセラル分類を行う。マセラルとは石炭の顕微鏡的構成単位体であり、反射顕微鏡下で反射率と形態的特徴から Stach et al. (1982) 及び ICCP (1998, 2001) に基づいて同定する。マセラルは反射率の違いから高等植物の材由来の vitrinite グループ、酸化した有機物や菌核由来の inertinite グループ、植物の葉や花粉・孢子由来の liptinite グループの 3 つのマセラルグループに大別されており、さらに形態的特徴から多数のマセラルに細分されている。

反射顕微鏡には Carl Zeiss Micro Imaging 製 Axio Imager A2m を使用する。顕微鏡の光源にはハロゲンランプを用い、波長 546nm の単色光用フィルターを通して、倍率は 500 倍(接眼レンズ 10 倍、対物レンズ 50 倍) で観察する。浸油には Carl Zeiss 製イメージンオイル 518C を使用する。マセラル組成の測定にはポイントカウント法を用い、100 μm の走査間隔で 400 点測定する。

4 amorphinite 反射率の測定

反射率は、反射顕微鏡下でブリケットに一定強度の単色光を試料表面に垂直に入射させ、その反射光の強度を光電増倍管で検出し、標準試料と比較して求める。反射顕微鏡には Carl Zeiss Micro Imaging 製 Axio Imager A2m を使用し、反射率測定装置には、J & M Analytic AG 製顕微分光光度計 MSP200 を使用する。顕微鏡の光源にはハロゲンランプを用い、波長 546nm の単色光用フィルターを通し、50 倍の対物レンズを通して測定する。アスファルトは油浸により、その表面が変質するため、浸油をつけずに乾燥系で反射率の測定を行う (Xiao et al., 1998)。標準試料には、GADOLINIUM-GALLIUM-GARNET (反射率 = 10.80%)、SAPHIR (反射率 = 7.70%) 及び、Scott 社製減光ガラス (反射率 = 4.38%) を使用する。測定対象は amorphinite とする。Amorphinite は、liptinite グループに

属する不定形質無組織で蛍光を発するマセラルである。1 試料につき 50 点反射率を測定する。

5 クラスタ分析

元素分析、マセラル分類、反射率測定によって導き出された H/C 原子比、O/C 原子比、liptinite の含有率、vitrinite の含有率、inertinite の含有率、amorphinite 反射率を変数とし、各々の値の最大値が 100、最小値が 0 になるように規格化し、クラスタ分析を行う。分析ソフトは IBM SP-SS Statistics version 21 を使用する。

なお今回の試料は、国産と仮定したうえで、以下の天然アスファルト試料を比較対象とした。

【青森県域】

1) 蟹田：青森県北津軽郡外ヶ浜町蟹田に分布する小泊層の珪質頁岩の割れ目から産出する固体状アスファルトである。

【秋田県域】

2) 豊川①②（非加熱）、豊川③：秋田県潟上市昭和豊川槻木真形尻の旧豊川油田のアスファルト採掘跡から採取した半固体状アスファルトである。豊川③（200℃ <6h>）は同アスファルトを 200℃ で 6 時間加熱したものである。

3) 昭和町：購入標本で秋田県潟上市昭和豊川槻木の豊川油田から産出したものと推定される。

4) 駒形：秋田県能代市二ツ井町駒形のエスケイエンジニアリング（株）二ツ井オイルサンド鉱山で採取した粘性の高い半固体状のアスファルトである。非加熱のものと、200℃ で 6 時間加熱したものがある。

【新潟県域】

5) 頸城：市販の鉱物標本として購入した土瀝青である。産地としては、新潟県頸城郡龍毛村と記されている。

6) 鎌倉新田：新潟県新潟市秋葉区鎌倉新田の原油採掘坑跡の湧水脇の水溜りの縁に付着していた半固形状のアスファルトである。

7) 新津①②：新潟県新潟市秋葉区新津油田のオイルサンドより採取したものである。

8) アスファルト鉱：新潟県新潟市秋葉区新津油田より産出した有機物の純度が高く不純物の少ない硬質な固体状のアスファルトである。

第5節 分析結果と考察

1 元素組成

弘道館記碑試料の元素分析の結果を表 1 に示す。本試料の灰分は 0.87% と低く、有機物の純度が高く、不純物の混入がほとんどなかったと考えられる。

表 1 弘道館記碑試料の元素組成

元素の重量 (wt%)					原子比	
H	C	N	O	灰分	H/C	O/C
8.82	70.42	0.00	18.27	0.87	1.50	0.22

元素分析の結果を Van Krevelen ダイアグラム（H/C 原子比対 O/C 原子比）上にプロットしたものを図 1 に示す。弘道館記碑の試料は、H/C 原子比が 1.50、O/C 原子比が 0.22 である。他の天然

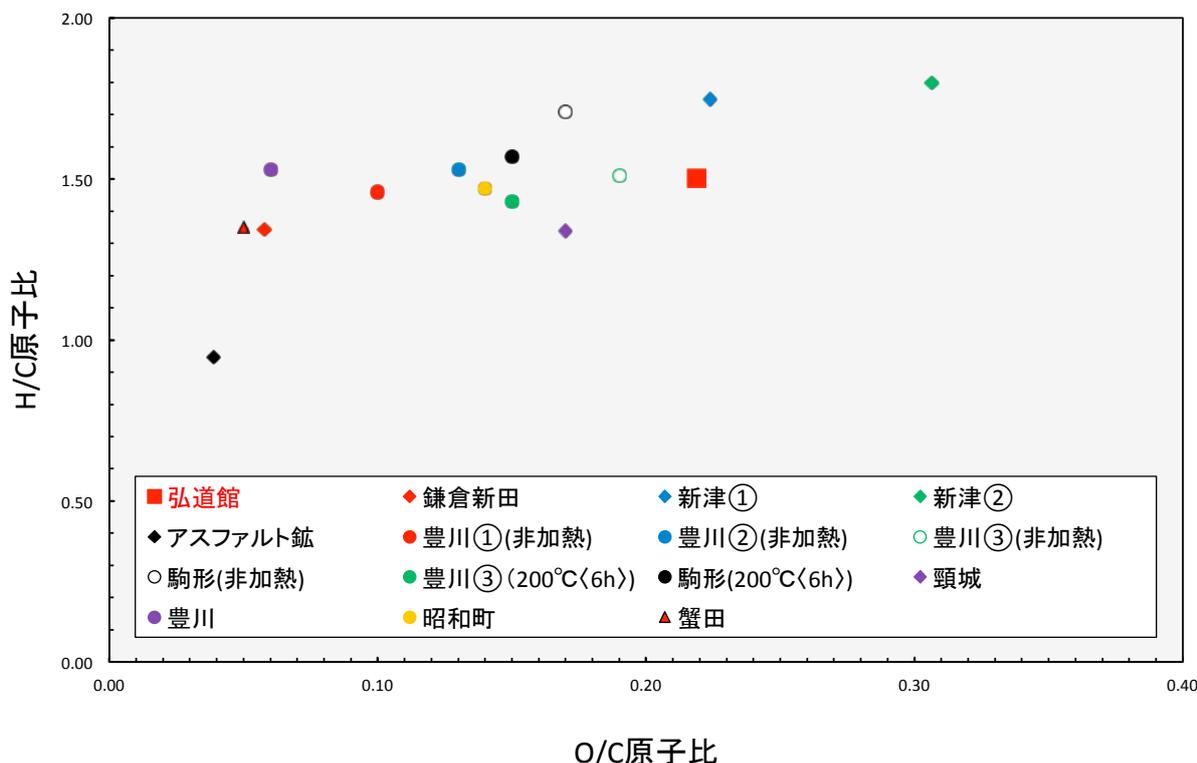


図1 Van Krevelen ダイアグラム上での弘道館記碑試料の元素組成

アスファルト試料と比較して、H/C 原子比は豊川系列に近いが、O/C 原子比が高い。

2 マセラル組成

弘道館記碑試料のマセラル組成を表2に示す。amorphinite が優勢で、マセラル全体の95.25%を占める。liptinite グループに amorphinite 以外のマセラルは認められない。

アスファルトのマセラル組成の結果を三角ダイアグラム上にプロットしたものを図2に示す。弘道館記碑試料は豊川系列に近い値を示す。

3 amorphinite 反射率

弘道館記碑試料の amorphinite 反射率の測定結果を表3に示す。弘道館記碑試料の平均値は4.99%である。他のアスファルト試料と比較すると、弘道館記碑試料は、最も低い値を示すが、非加熱の豊川や駒形、新津と高い類似性が認められ、アスファルト鉱や蟹田との類似性は低い(図3)。反射率はアスファルトの有機熟成度を示す指標であり、値が低いということは熟成が進んでいないことを示す。したがって、弘道館記碑試料は他のアスファルト試料より浅いところで形成された可能性が強い。

表2 弘道館記碑試料のマセラル組成

マセラルグループ	マセラル	弘道館
liptinite	amorphinite	95.25
	小計	95.25
vitrinite	telinite	0.25
	collotelinite	0.50
	gelinite	3.50
	corpogelinite	0.00
	vitrodetrinite	0.00
	小計	4.25
inertinite	fusinite	0.00
	semifusinite	0.50
	inertdetrinite	0.00
	小計	0.50
合計		100.00

表3 弘道館記碑試料の amorphinite 反射率

	反射率 (%)
平均	4.99
最小値	4.27
最大値	5.51
標準偏差	0.21

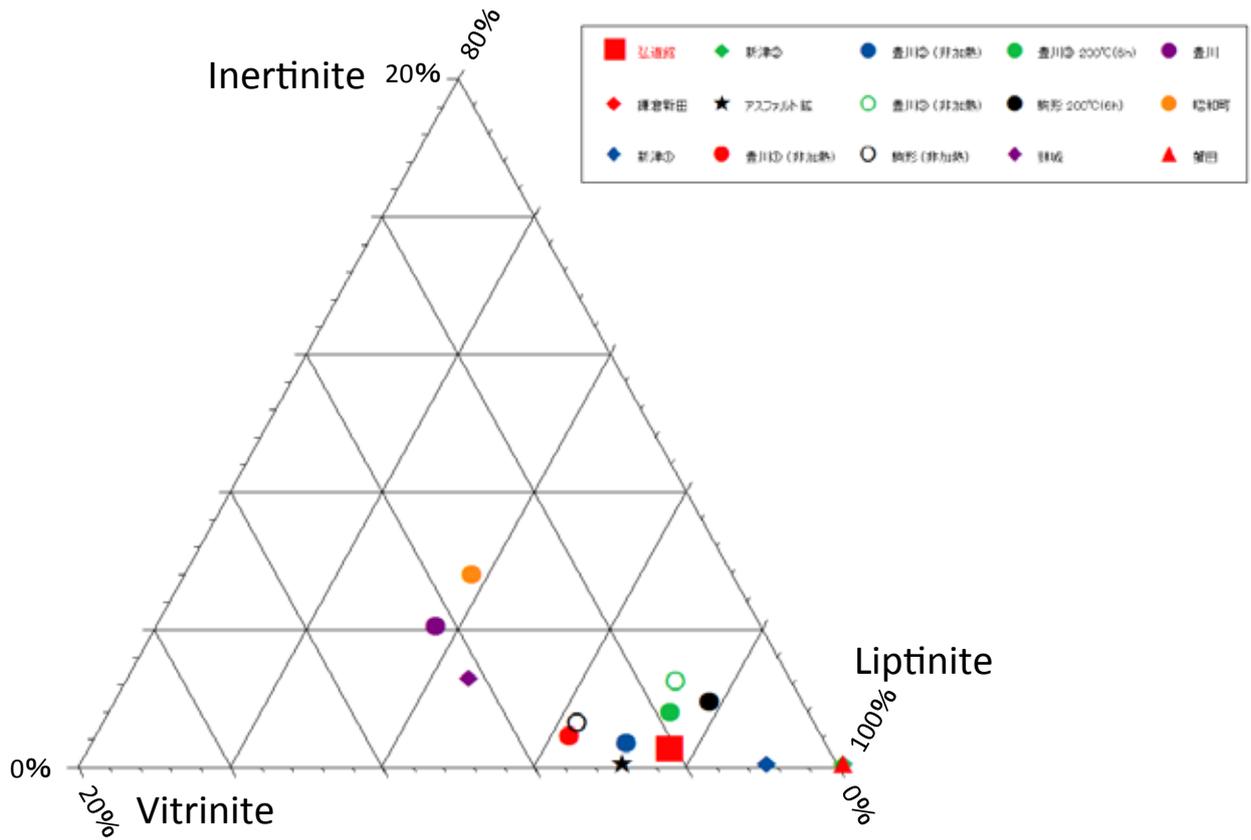


図2 三角ダイアグラム上でのアスファルト試料のマセラル組成

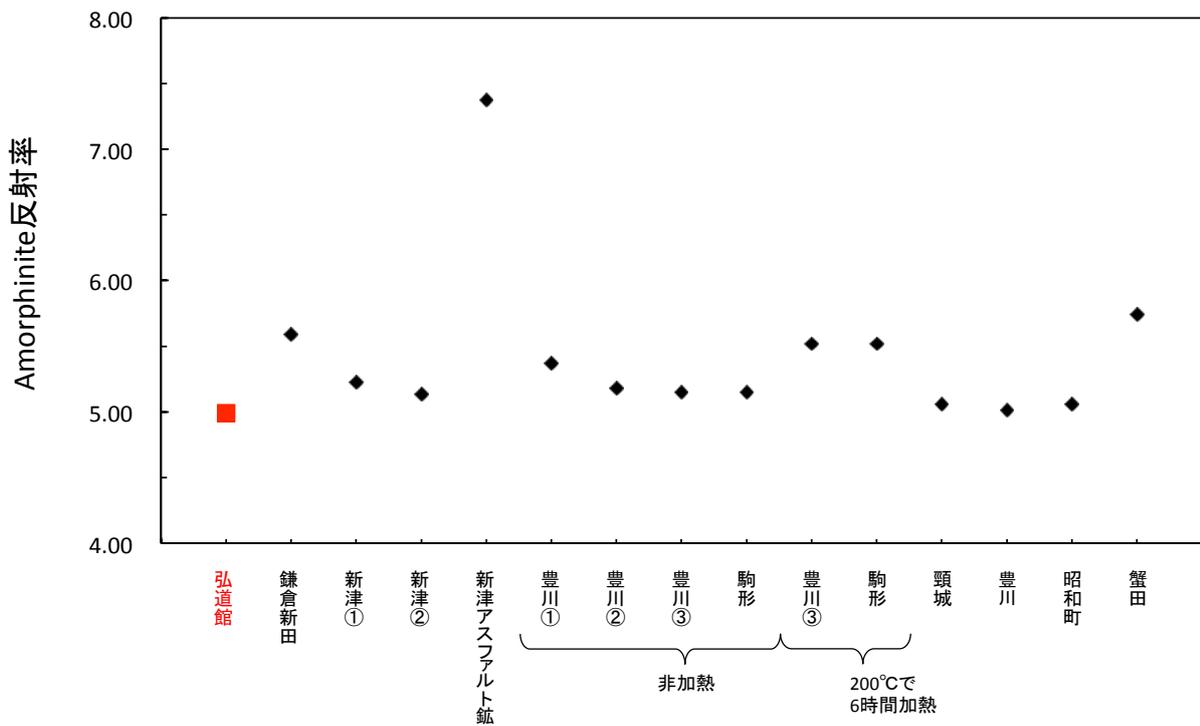


図3 弘道館記碑試料と天然アスファルトの amorphinite 反射率

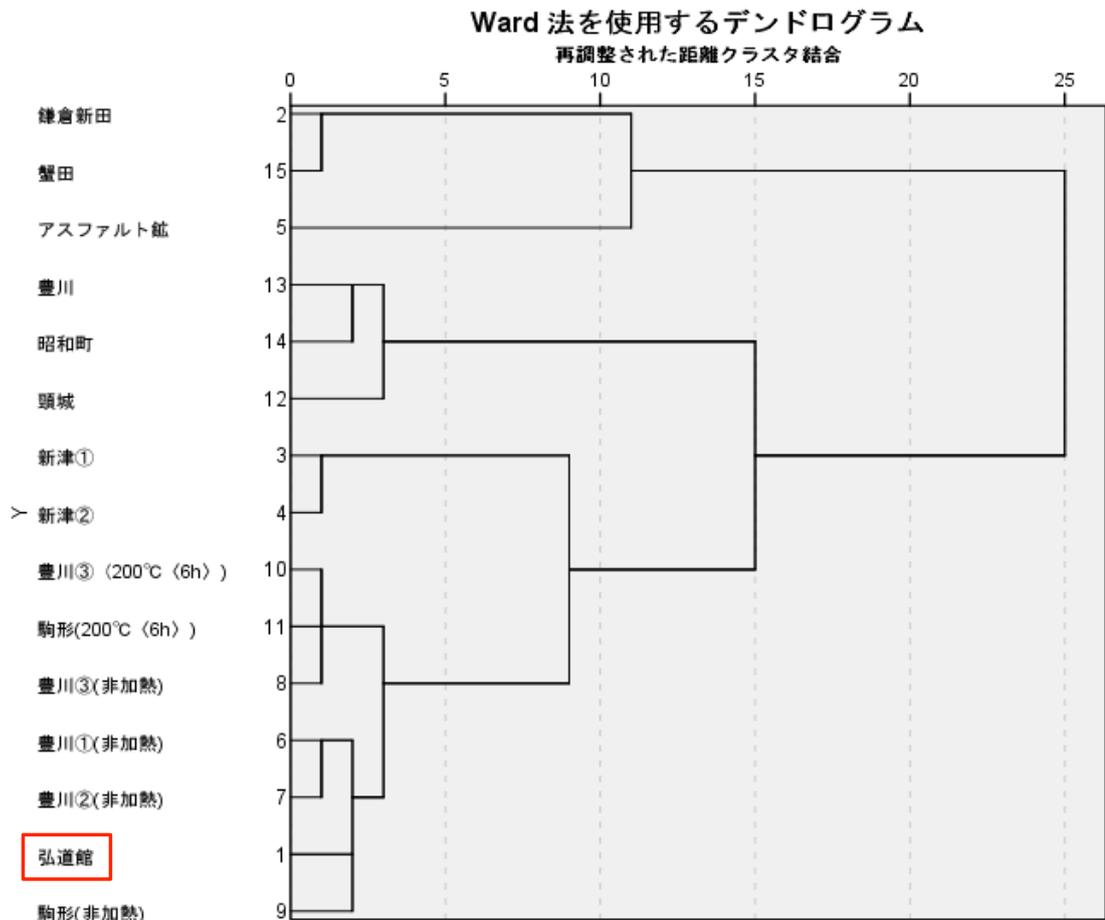


図4 天然及び弘道館記碑アスファルトのクラスター分析結果

4 クラスタ分析

弘道館記碑の全分析データに、天然アスファルト標本のデータを加えてクラスター分析した結果を図4に示す。縦軸は分析試料、横軸は結合距離を示している。結合距離の数値が小さいほど、結びつき度合いが強い。結合距離3までが豊川、駒形といった秋田県域のアスファルト標本でまとまっている。弘道館記碑試料は、まさにこのまとまりの中にあり、非加熱の豊川や駒形といった秋田県域との結びつきが強いことが判明した。

第6節 まとめ

1 黒色物の正体とその産出地

元素組成、マセラル組成及び amorphinite 反射率から、弘道館記碑試料を検討した。コールタールの炭素／水素原子比は、アスファルトの約2倍である（アスファルトルーフィング工業会ホームページ）といわれているが、本試料はそれ以下である。本試料は他のアスファルト試料と類似の値を取り、コールタールの特徴を示さない。さらに、他の分析値もアスファルト試料の値に近いことから、黒色物は明らかに原油由来のアスファルトであると断定できる。弘道館記碑の試料は秋田県域の試料とマセラル組成と amorphinite 反射率で近い値を示すが、O/C 原子比がやや高い値を示した。また反射率が最も低いことは、アスファルトが比較的浅いところで形成されたことをうかがわせる。

クラスター分析に基づけば、今回分析した弘道館記碑アスファルトは豊川と駒形の天然アスファルトに近い値を示しており、秋田県域が原産地である可能性が高い。

2 弘道館記碑のアスファルト利用

アスファルトは、高い粘性と撥水性を有し、熱を加えると容易に融解する性質を持つため、縄文時代から接着剤、防腐剤、防水剤などに使用されてきた。日本列島の古くから知られている主な産油地としては、新潟県から青森県の日本海沿岸域や北海道域の産出地が挙げられる。そのうち、近世後期には秋田県域の豊川油田や新潟県の黒川油田などで原油の採掘がおこなわれていた。アスファルトのことは土歴青^{どれきせい}と呼ばれ、今回その産地として推定された豊川油田では、文政元年（1818）、秋田の黒沢利八（1765-1838）が土歴青から油煙墨を作りはじめ、藩から年間十貫文の冥加金と引き替えに事業の独占権を得たといわれる（佐々木 2012）。また、防水材として土蔵の壁などに塗られていたことが明治初期の放浪画家、蓑虫山人の絵日記から見て取れる。よって、弘道館記碑が作られた近世後期には、アスファルトの特性はすでに知られていただけでなく、国内でもその入手が可能だったと考えられる。

したがってダボ穴やダボ全面からアスファルトが検出された理由として、第一にダボを差し込む際、大きな碑身と台座をより強く接着させる役割があったと考えられる。もう一つは、ダボとダボ穴はきっちり嵌っているわけではなく、若干の隙間を開けることによって、衝撃や振動などに耐えるつくりになっているという。その隙間に軟質なアスファルトを充填させることによって、衝撃を吸収するほか、ダボが金属製であり、雨水などの浸透で腐蝕するのを防ぐ役割もあったと考えられる。

謝辞

分析に際して文化庁記念物課内田和伸文化財調査官からは分析の機会とさせていただきます、弘道館事務所の小塚のり子学芸員からは試料に対するご助言を賜った。駒形の天然アスファルト試料は、エスケイエンジニアリング株式会社二ツ井オイルサンド鉱山から採取させていただき、データの公表許可も頂いた。

試料採集に際しては、佐々木榮一氏（豊川をヨイショする会会長）、平野俊彦氏（豊川をヨイショする会）、島津光夫氏（新潟大学名誉教授）、小林巖雄氏（新潟大学名誉教授）、中島哲広氏（「石油の世界館」友の会事務局長）からはご協力を賜った。末筆ながら御礼を申し上げる。

引用文献

佐々木榮一（2012）「豊川油田の天然アスファルト産業史」『ペトロテック』35-5, pp.353-357

Connan J., Nissenbaum A., Dessort D. (1992) Export of Dead Sea asphalt to Canaan and Egypt in the Chalcolithic-Early Bronze Age (4th-3rd millennium) . *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 56, pp. 2743-2759.

International Committee for Coal and Organic Petrology (1998) The new vitrinite classification (ICCP System 1994) . *Fuel*, Vol.77, No.5, 349-358.

International Committee for Coal and Organic Petrology (2001) The new inertinite classification (ICCP System 1994) . *Fuel*, Vol.80, 459-471.

Kato K., Miyano A., Ito J., Soga N. and Ogasawara M. (2008) The search for the origin of bitumen excavated from archaeological sites in the northernmost island in Japan by means of statistical analysis of FI-MS data. *Archeometry*, 50, 1018-1033.

Stach E., Mackowsky M.-TH., Teichmüller M., Taylor G.H., Chandra D. and Teichmüller R. (1982) *Textbook of Coal Petrology* (third revised and enlarged edition). Gebrüder Borntraeger, Berlin, 535p.

Xiao Xianming, Wilkins R. W. T., Liu Zufa and Fu Jiamo (1998) A preliminary investigation of the optical properties of asphaltene and their application to source rock evaluation. *Organic Geochemistry*, Vol.28, No.11, 669-676.

平成 27 年 3 月 30 日 印刷

平成 27 年 3 月 30 日 発行

特別史跡旧弘道館
東日本大震災に伴う
弘道館記碑等の復旧事業報告書

著作権 文化庁文化財部記念物課

発行者 文化庁文化財部記念物課

印刷者 ヤマノ印刷株式会社
