

〔研究ノート〕

出土遺物脱塩処理法再検討のための実験研究

服 部 哲 則

挿図目次

Fig. 1	塩素濃度測定値補正用検量線二次回帰曲線	209
Fig. 2	塩素濃度変化 (毎回交換)	210
Fig. 3	塩素濃度変化 (週一交換)	210
Fig. 4	塩素濃度変化 (交換せず)	211
Fig. 5	塩素濃度変化 (毎回交換)	211
Fig. 6	塩素濃度変化 (週一交換)	212
Fig. 7	塩素濃度変化 (交換せず)	212

表目次

Chart 1		205
Chart 2		205
Chart 3		207
Chart 4		207

1. はじめに

千葉県文化財センター保存科学室では、鉄製品の脱塩処理にセスキ炭酸ナトリウム法を用いている。昭和60年の業務開始時は決定的な処理法がなかったため脱塩処理は見送っていたが、処理後の安定性を高めるためには脱塩処理が不可欠と判断し、作業者の健康、消防法上の規制などを考慮して、セスキ炭酸ナトリウム脱塩処理法を採用し現在にいたる。しかし、すでに行っていた鉄製品の保存処理の工程に急いで脱塩処理を組み込む必要があったため、詳細な検討を十分行わないまま行ってしまったという反省がある。そこで本研究によりセスキ炭酸ナトリウムによる脱塩法の見直しを行い、より効果的な処理工程を考えて行く基礎としたい。

2. 鉄製品の脱塩（安定化）処理の研究経過

鉄の腐食は、水分、酸素、塩化物の三つがそれぞれに関係し合って促進されている。遺物内外の水分を除去することは一般的に最も知られている保存法である。しかし、実際面から考えると、まったくの乾燥状態で永久的に保管することは大変な労力を必要とするとともに、展示などを考えた場合これはほとんど不可能となる。酸素の除去についても同様である。したがって、水分、酸素の除去だけを考えるのは鉄製品の保存の上で消極的な処理法と言える。

これに対し、遺物内の塩化物を除去し、さらに錆についてもより安定化した物に変えて行く積極的な処理法の研究がなされてきた。脱塩（安定化）処理の研究は、主にヨーロッパにおいて1970年代からさかんに行われるようになった。代表的な処理法は次のとおりである。

- ①蒸留水強力洗浄法 [註1、2]
- ②遺物をカソードに接続したり、電場中に置くことにより還元させる電解脱塩法 [註3]
- ③高温の水素雰囲気の中で鉄塩化物・鉄酸化物を還元する方法 [註4]
- ④プラズマ法 [註5]
- ⑤セスキ炭酸ナトリウム法 [註6]
- ⑥水酸化リチウム法 [註7]
- ⑦アルカリ性亜硫酸塩法 [註8]

これらの方法は、塩化物の除去をアルカリ溶液によるものと、それによらないものの2つに大きく分けられる。

後者(①, ②, ③, ④)は、還元剤や、化合物を遺物内に残さないという点で優れている。しかし、いずれの方法も大がかりな装置、設備が必要で、またそれらを設置するスペースを確保しなければならない。当文化財センターのように、実際に多量の遺物の処理を行っていか

ければならない現場機関においては、処理の効果と安全性が十分確認されていない実験段階の方法のために高価な装置を購入することは困難である。

前者(⑤, ⑥, ⑦)のうち、⑥の水酸化リチウム法は、水の鉄に対する影響を配慮した方法であるが、塩素イオンがアルコールに溶けにくい点、また多量のエチルアルコールを使用するため予算面でも負担が大きい他、消防法上も問題がある。また、⑦のアルカリ性亜硫酸塩を用いた方法は、表面が錆びていても内部に金属が残っている遺物については有効であるが、日本で出土する鉄製品のほとんどは内部まで錆びてしまっているためこの方法での効果はあまり期待できない。⑦のセスキ炭酸ナトリウム法が、鉄・青銅製品の脱塩処理として発表されたのは比較的古いのが、1970年代になって、大英博物館においてその処理工程が体系化された。セスキ炭酸ナトリウムは、塩素イオンだけでなく、他の塩基も還元して鉄錆の性質をも変えることが期待されるので、安定化という意味でもその効果があると考えられる。

また、この方法は溶媒に水(純水もしくは蒸留水)を用いるため、作業者の健康被害、火災の危険がなく、大量の処理を行う機関に適している。

しかし、他のアルカリ溶液を用いる処理法と同様、処理後薬剤の残存が懸念されており、今後解決しなければならない問題である。

現行の脱塩処理の工程は次のとおりである。

- ①市販のセスキ炭酸ナトリウム(1級)5%の純水溶液を脱塩液としてこれに遺物を漬ける。
- ②一週間毎に抽出塩素イオン濃度測定と、脱塩液の交換を行う。
- ③測定値が60ppm(未補正)前後で一定化するまで4~6回、②を繰り返す。

3. 出土鉄製品による測定実験(実験1)

従来処理方法の効果を確認するため、出土鉄製品と、セスキ炭酸ナトリウムの濃度及びその交換頻度による塩素イオンの抽出状況を測定した。

(1) 試 料

今回の測定実験には、以前保存処理を行った出土鉄製品のうち、小破片に粉碎されていて処理不能だったものを用いた。小破片はすべて同一箇所から出土したものである。

通常の保存処理工程では、脱塩処理にかける前には錆取りを行い、遺物表面に付着している土や錆を除去しているが、試料を小さく、本実験では塩素イオンの抽出量のできるだけ大きな変化を観察したかったので、錆取りせずに脱塩処理を行った。

試料は数個の諸破片を1組とし、その重量が10gに揃うようにした。(Cart 1)

Chart 1

(単位)

試料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
総重量 g	10.02	10.03	9.99	10.06	9.98	9.98	9.99	10.04	10.06
破片数	6	5	5	5	6	6	5	6	5

(2) 実験方法

①測定条件

(1) で作成した試料をポリエチレン製のビーカーにそれぞれ入れ、Chart 2 の条件によりセスキ炭酸ナトリウム 5% 溶液、および純水に浸漬し、抽出された塩素イオン濃度を 4 週間毎日 (休日を除く) 測定した。

②測定装置

セントラル科学株式会社製

携帯用デジタル塩素イオンメーター UC-41

測定方法

塩化物イオン電極法 (複合塩化物イオン電極)

分解能

1 mg/ℓ

(3) 測定値の補正

これまで行ってきた脱塩処理において、セスキ炭酸ナトリウム溶液を何回交換しても、抽出された塩素イオンの濃度の測定値が 60ppm 前後から下がらないことを経験的に知っていた。これはセスキ炭酸ナトリウムを純水に溶かしたときに生じる OH^+ イオンが電極に影響するなどによるものではないかと想像していたが、本研究の途中で、市販のセスキ炭酸ナトリウム (1 級のみ) には、製造工程で若干の塩素が混入することがわかった。また、混入する塩素の量は必ずしもいつも一定とは限らないようである。そこで実験 1 においては、使用するセスキ炭酸ナトリウムは同一の試薬袋の物を使用し、混入塩素の影響を除去するために、塩素イオン濃度が異なる 5 つのセスキ炭酸ナトリウム溶液を作成し、測定器の示す値と実際の塩素イオン濃度から検量線 (Fig 1) を求め、実験 2 で得られたデータを補正した。検量線の式は下記のとおり。

$$Y = 9.913864697 \times 10^{-5} \times X^2 + 0.522586411 \times X - 22.9255704$$

X: 測定器の表示値

Y: 塩素イオン濃度の補正值

(4) 実験結果

(2) による測定値を (3) の式で補正しグラフ化したのが Fig 2 ~ 4 である。これらから以下のことが読み取れる。

①脱塩液量の違いによる抽出イオン濃度の差。(セスキ炭酸ナトリウム処理のみ)

Chart 2

(単位)

	測定毎に 液を交換	週に 1 回 液の交換	液を交換 せず
セスキ炭酸ナトリウム 50ml	1	2	3
セスキ炭酸ナトリウム 100ml	4	5	6
純水 100ml	7	8	9

服部 哲 則

1) 毎日交換した試料(1, 4)ではほとんど差はでない。ただし7~19日目の間、試料4に比し試料1に多少のばらつきがある。

2) 週1回交換した試料(2, 5)では交換直後はほぼ同じ値を示すが、交換後2日ぐらいからある程度の濃度差を示す。しかしこれは、交換の度に小さくなっていく。(50mlのほうが100mlのほうがより高い濃度を示す。)

3) 交換しない試料(3, 6)では、測定開始から終了まで徐々に差が開いて行く。

②交換方法の違いによる塩素イオン濃度の差。

1) 毎日交換—セスキ炭酸ナトリウム処理による試料(1, 4)については、1日目急激に塩素イオン濃度が低下した後、休日後の濃度上昇以外は、ほぼ10~13ppm前後で推移する。以後20日後から8~10ppmに一段階濃度が下がってその後そのまま推移する。

2) 週一回交換—2日目の濃度低下原因については不明であるが、処理液の交換日までの1週間、1日目の濃度をほぼ保ち、交換と同時に毎日交換した試料と同様、急激な低下を示す。その後、次の交換日まで徐々に濃度は上昇し、1週間後交換すると、また急激に濃度が低下する。この場合、濃度上昇の最高値は、それ以前の上昇の最高値を越えない。また、1日目の濃度を毎日交換した試料と比較したとき、週1回交換した試料の塩素イオン濃度が必ずしも高くないことから、処理液交換の翌日の濃度の最高値は、毎日交換した試料が示す値より若干高いことがわかる。しかし、20日を過ぎると毎日交換した試料と同じく8~10ppmで推移する。

3) 交換せず—最高値と最低値の差が最大12.5ppmと大きな振れ幅で濃度が変化しながら、ほぼ横ばいで推移する。ただし、5日目と19日目の高濃度のピークの間が14日、9日目と21日目の低濃度のピークの間が12日と周期性があるようにも見える。

4. 錆粉末試料による実験(実験2)

実験1による測定結果と比較するため、塩素を含有しない特級の炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの0.25規定ずつを混ぜてセスキ炭酸ナトリウムと同じ性質を持った脱塩剤(以下混合脱塩剤)を純水に溶かして作った脱塩液と、粉碎した出土鉄製品の錆をふるいに掻け、含有塩素量と粒径を均一化し標準試料を用いて、同様の脱塩処理条件の違いによる塩素イオン抽出状況を測定した。

(1) 試料

保存処理の錆取り作業の際切除された錆コブを集め、乳鉢で粉碎した上、2種類のフルイにて分級し、それぞれの分級品をChart 3で示す重量ずつポリ容器に入れ、よく混ぜ合わせて均一化した標準試料を作製した。

(2) 実験方法

①測定条件

(1) で作製した粉末標準試料10g ずつを、脱塩液に溶け出さないよう成形濾紙 (Thinble Filter) に入れ、下記に示す配合比で作製した混合脱塩剤の脱塩液に、Chart 4 の条件で浸した。

混合脱塩剤の配合比 (脱塩溶液 1 ℓ 当たり)

無水炭酸ナトリウム (特級) Na_2CO_3 2.65 g (0.25規定)

無水炭酸水素ナトリウム (特級) NaHCO_3 2.1 g (0.25規定)

純水による塩素イオンの抽出状況は3. の実験によりほぼ把握できたのでこの実験では省略した。また、測定は抽出塩素イオンの濃度を2週間毎日 (休日を除く) 行った。

②測定装置

実験1と同じ。

Chart 3

(単位)

	メッシュ	重量 (g)	試料全体量 (g)
赤 錆	~90 μm	10	18.8
	90~850 μm	50	54.9
黄 錆	~90 μm	10	11.3
	90~850 μm	20	22.7
計		90	

Chart 4

(単位)

	測定毎に 液を交換	週に1回 液の交換	液を交換 せず
混合脱塩剤 0.5% 100ml	1	2	3
混合脱塩剤 0.5% 50ml	4	5	6
混合脱塩剤 1.0% 50ml	7	8	9

(3) 実験結果

測定で得られた値をグラフ化したのが、Fig. 5~7である。これらから以下のことが読み取れる。

①脱塩液量の違いによる抽出塩素イオン濃度の差。(脱塩剤0.5%溶液処理のみ)

交換方法に関係なく、それぞれの値がほぼ2倍を示す。これは、液量が1/2である分、濃度が2倍で、抽出した塩素イオンの絶対量はほぼ等しく、試料重量の5~10倍の脱塩液量では、抽出塩素イオンの量は変わらないことを示している。なお、脱塩液を交換した試料においては、3回目の交換 (毎日交換では3日目、週1交換では12日目) 以降両者の測定値にほとんど差はない。

②交換方法の違いによる抽出塩素イオン濃度の差。

脱塩剤の濃度、脱塩液の量に関係なく、交換毎に濃度が減少し3回目以降一呈になる。従って、毎日交換した試料の2日目、3日目の測定値と週1回交換した試料の7日目、12日目の

測定値がほぼ等しい。

5. まとめ

現在使用している市販のセスキ炭酸ナトリウムは、塩素を含んでいることがわかったので、脱塩処理には不適當であるが、大量の処理を行う場合初回から混合脱塩剤を用いたのでは費用がかかりすぎてしまう。したがって、遺物から抽出した塩素イオン濃度が60ppm前後になる2回目の処理までは従来どおりセスキ炭酸ナトリウムを用いることとする。この場合、実験2により、脱塩の効果が十分あることがわかったので、含有される塩素の影響も少なくするため、セスキ炭酸ナトリウムの濃度を5%から0.5%に下げる。

3回目以降については混合脱塩剤を用いて、抽出塩素イオン濃度を60ppmから0ppmにできるだけ近づくようにする。

また、実験1・2における測定結果から、1回目と2回目の処理の抽出塩素イオン濃度を比較すると、セスキ炭酸ナトリウムでは、100ppmから70ppm(5%, 50m)まで、混合脱塩剤では250ppmから50ppm(0.5%, 50m)まで下がっており、最終的な安定値がそれぞれ60ppm、10ppmぐらいであることから見て、初回の処理で約80%を達成していることになる。これは、1週間脱塩液に漬けて置いても効果が変わらないことが実験により証明されているので、セスキ炭酸ナトリウム、混合脱塩剤それぞれの初回処理は1日でよいことになる。

もちろん2回目以降の交換についても、毎日交換した方が工程の短縮になるが、他の保存処理作業との兼ね合いからみても、100ℓ以上の処理液をを毎日交換するために作業者を毎日これに当てることは不可能であり、週1回の交換でもやむ終えないであろう。

なお、実験1における処理液を交換しなかった試料の塩素イオン濃度変化の周期性については、浸透圧が原因ではないかと想像されるがその検証は今後の研究によりたい。

本研究にあたって、東京芸術大学保存科学研究室 杉下龍一郎、稲葉正満、東京国立文化財研究所修復技術部 青木繁夫、福島県立博物館 松田隆嗣 各氏のご教授をいただいた。末尾ながら謝意を申し上げる。

[註]

1. H.J.PLENDERLEITH "The Conservation of Antiquities and Works of Art", 2nd edn, London (1971)
2. 青木繁夫他 「新設脱塩装置について」 『保存科学』29号 (1990)
3. R.WIHR "Electrolytic Desalination of Archaeological Iron", in "Conservation in Archaeology and the Applied Arts", IIC, London (1975)

4. P.EICHHORN'Eisenkonservierung und restaurierung am Württembergischen Landesmuseum', Arbeitsblätter, 8 (1975),Gr.1
5. 青木繁夫 「プラズマ法による出土金属遺物の保存修復研究」 昭和63・平成1・2年度科研費補助金試験研究(1) 研究成果報告書 (1991)
6. ODDY.W.A.,and HUGHES,M.J.,'The stabilization of"Active"Bronze and Iron Antiquities by the Use of Sesquicarbonate', Studies in Conservation 15 (1970)
7. 秋山隆保「出土鉄器脱塩処理法の研究」『文化財論叢』奈良国立文化財研究所創立30周年論文集 (1983)
8. ANNE RINUY et FRANCOIS SCHWEIZER,"Method de Conservation d'objets de Fouilles en Fer. Etude Quantitative Comparee de l'elination des Chlo-rures", Studies in Conservation 26 (1981)

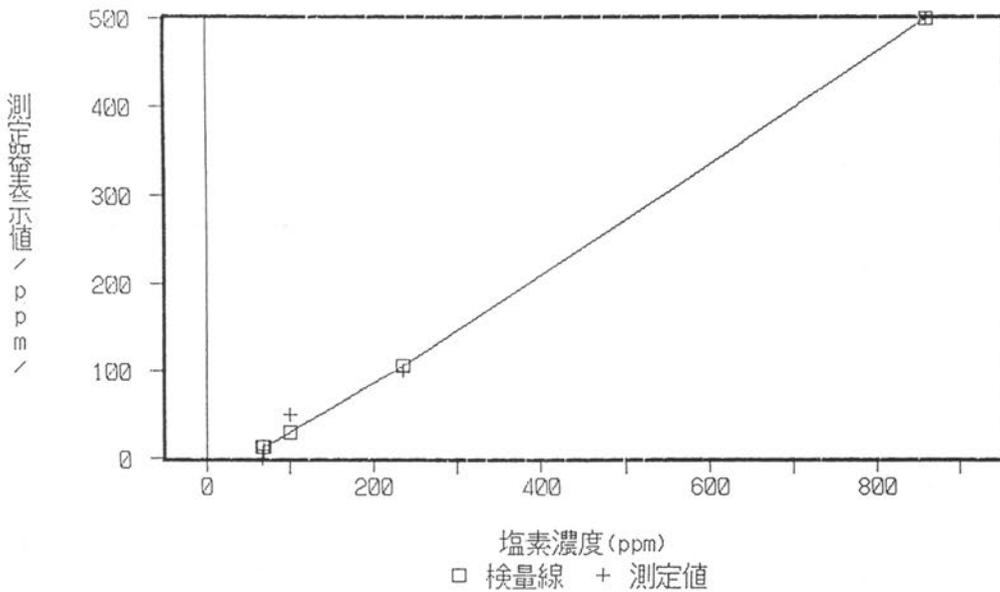


Fig. 1 塩素濃度測定値補正用検量線二次回帰曲線

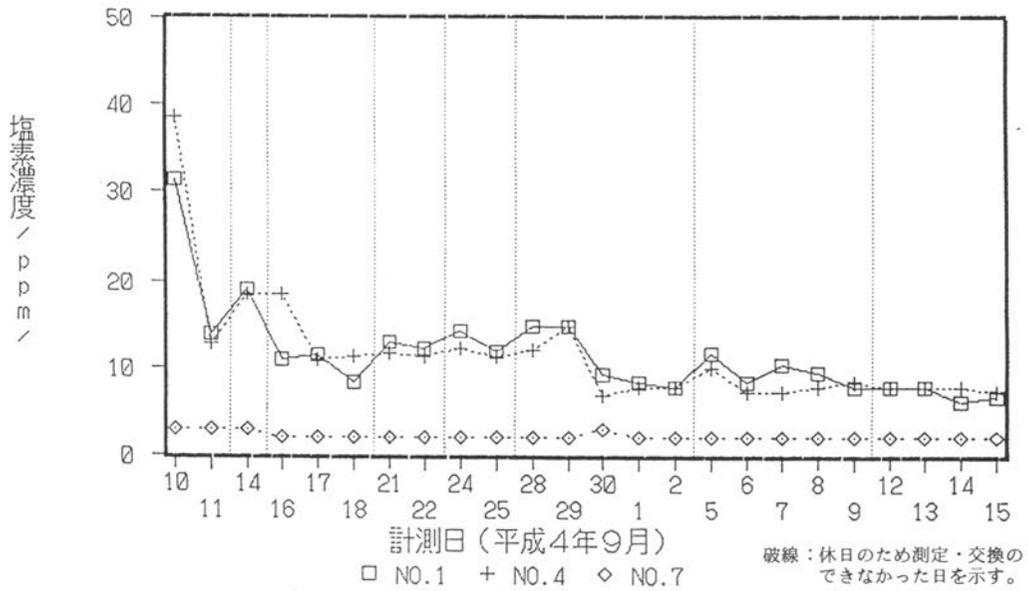


Fig. 2 塩素濃度変化 (毎回交換)

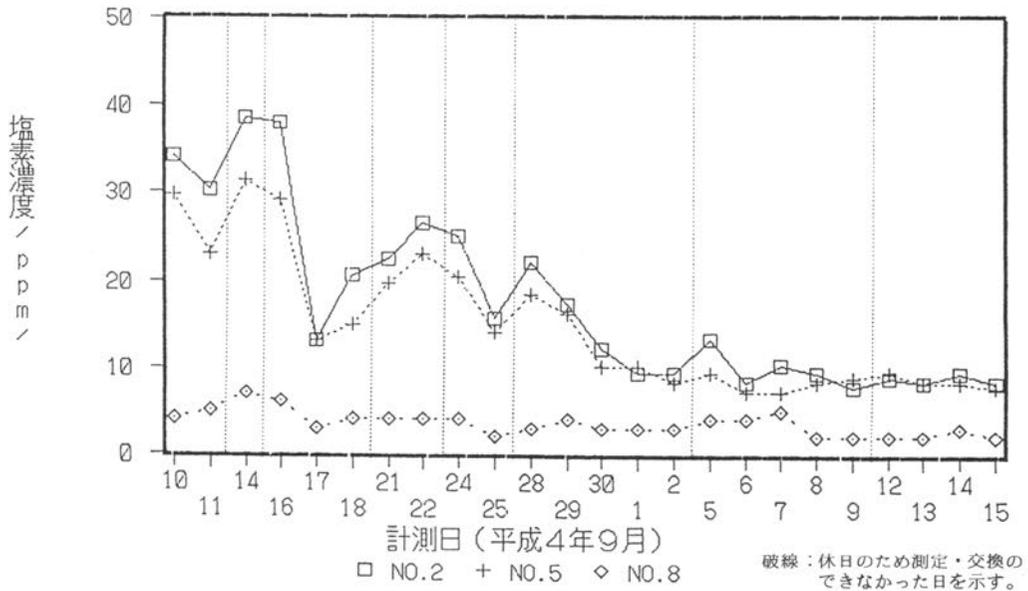


Fig. 3 塩素濃度変化 (周一交換)

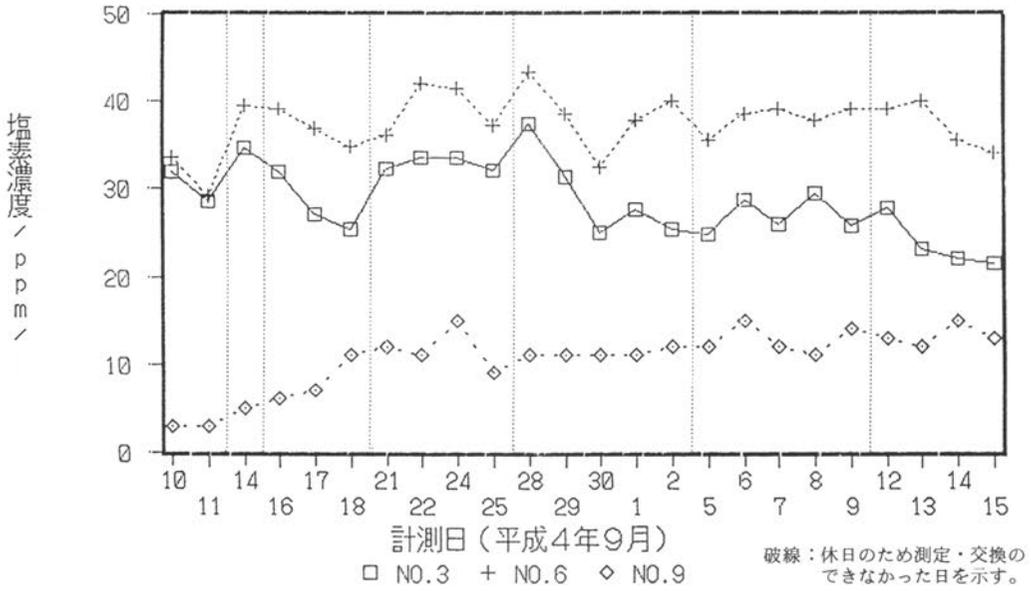


Fig. 4 塩素濃度変化 (交換せず)

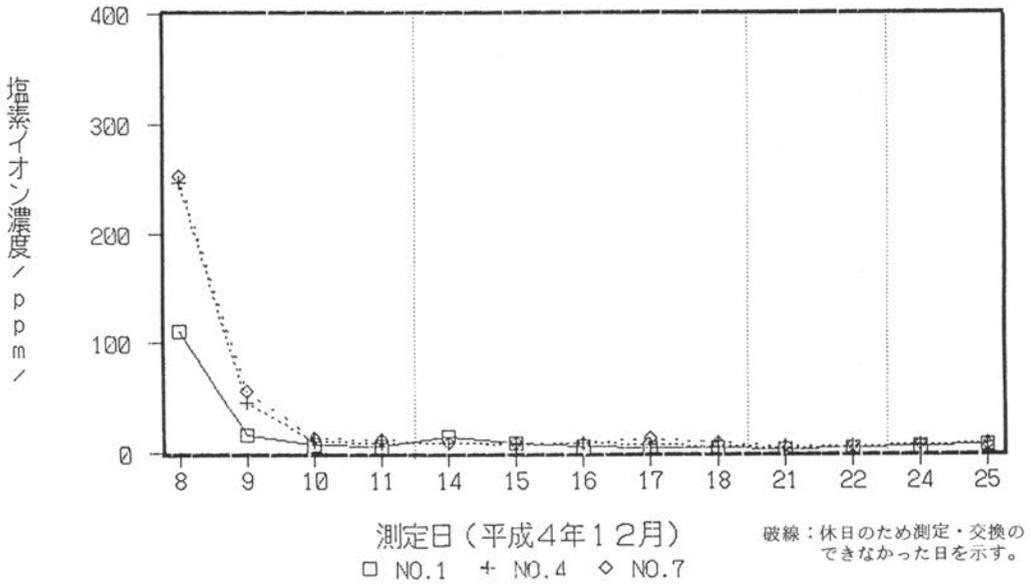


Fig. 5 塩素濃度変化 (毎回交換)

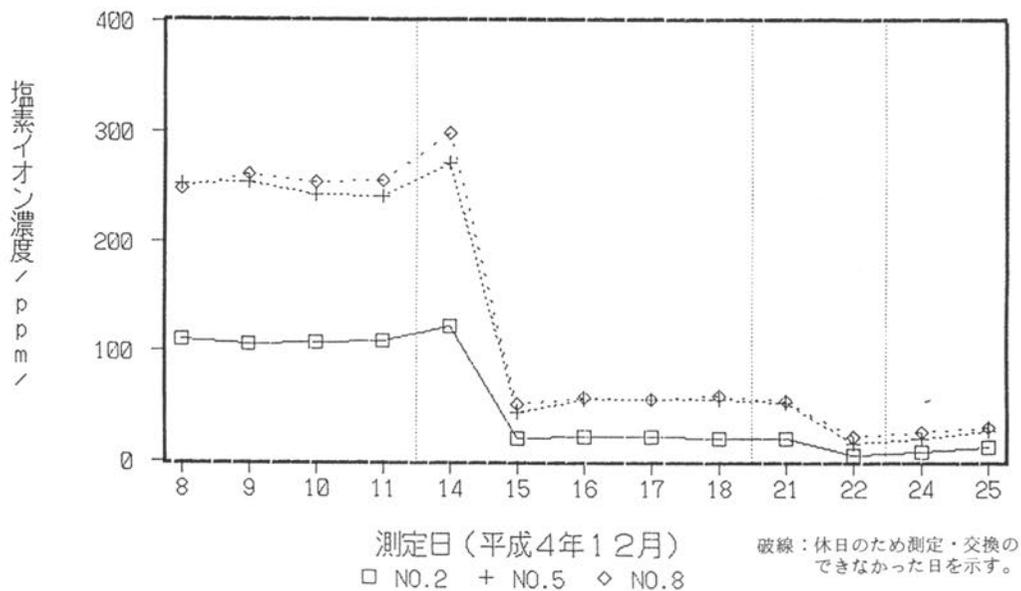


Fig. 6 塩素濃度変化 (周一交換)

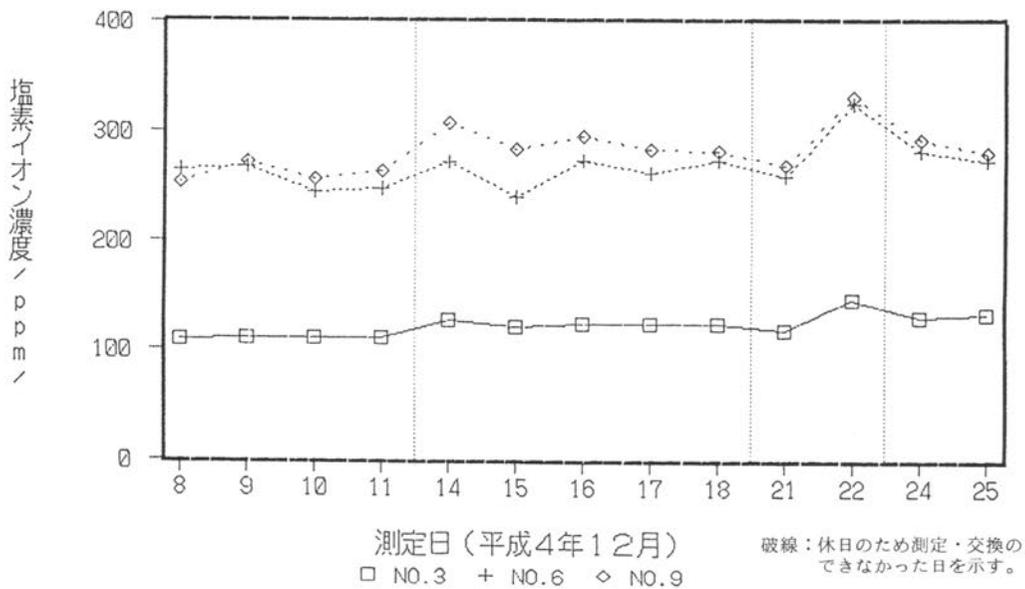


Fig. 7 塩素濃度変化 (交換せず)