

第6節 合戦原遺跡出土金属製品の保存処理について

東北歴史博物館 芳賀 文絵

(現 東京文化財研究所 所属)

1 はじめに

遺跡から出土した金属製品は、その多くは土中で腐食し、錆などの腐食生成物に覆われている。これらの金属製品は非常に脆弱であり、大気中にそのまま保管すると急速に劣化が進行する可能性がある。そのため、金属製品を安定した状態で保管展示するために、可能な範囲で腐食を促進する因子を除去し、強化をするための保存処理が必要である。合戦原遺跡出土金属製品は、山元町教育委員会との協議の上、出土した資料のうち 1,069 点の保存処理を東北歴史博物館が行うこととなった。本稿では東北歴史博物館にて実施した出土金属製品に対する保存処理について報告する。

2 保存処理について

出土金属製品の保存処理方針は、山元町教育委員会と東北歴史博物館の協議の上決定した。ここでは、まず合戦原遺跡出土金属製品に施した基本的な保存処理方法について記したのち、個別事例として、特に資料番号 N-207 装飾付大刀及び資料番号 N-399 壺鐙の保存処理について記す。

(1) 搬入から応急処置・一時保管

出土した金属製品は取り上げ後一時的にチャック付 PE 袋に保管し、順次博物館に搬入した。一部取り上げに慎重を要する資料については、出土現場で資料に影響がない程度に資料上の土を除去し、5%非水系アクリルエマルジョン(パライト[®] NAD-10V, 以下 NAD10)ソルベントナフ溶液を塗布して強化した後取り上げた。さらに扱いに注意が必要と判断された資料は上記強化後、資料表面をガーゼと同樹脂で固定し、アルミ箔で表面を養生し、キャストイングテープ(スコッチキャストキープス 3M 製)またはウレタン樹脂で固定し取り上げた。博物館搬入後の一時保管はセラミック蒸着系ハイガスパリア透明フィルム(エスカル・材(HT) 三菱ガス化学製、以下エスカル)中に脱酸素剤と共に封入した状態で保管した。

(2) 調査・記録

資料の保存処理方法を決定するにあたっては、資料状態のほか、形状、材質等の調査を行い、その調査結果に基づいて判断した。状態調査は、目視、デジタルマイクロスコープ、透過 X 線、X 線 CT 調査(国立文化財機構東京国立博物館及び東北大学総合博物館協力)により行った。

また材質調査はポータブル蛍光 X 線分析装置(以下 XRF)、有機質とみられる付着物等については光音響赤外分光分析法(以下 FT-IR/PA 法)(国立文化財機構奈良文化財研究所及び奈良県立橿原考古学研究所協力)による調査を行った。調査に用いた機器・分析条件を表 1 に示す。XRF 調査結果については、後述する。FT-IR/PA 法、FT-IR 法による分析の結果、保存処理の過程において確認された黒色付着物(資料番号 N-399 壺鐙)は、漆において確認される吸収帯として、2932 cm⁻¹(C-H 非対称伸縮振動)、2857 cm⁻¹(C-H 対称伸縮振動)、1729 cm⁻¹(C=O)に帰属するピークが確認され、漆である可能性が高いことがわかった。同じく資料番号 N-247 帯金具、N-250 帯金具についても FT-IR 分析の結果、漆と予想される

ピーク形状が確認された。資料番号 N-246 帯金具，N-248 帯金具は，デジタルマイクロスコープによる観察の結果ではあるが，上述資料と非常に類似した塗膜が確認されたため，同じく漆の可能性が高いと判断した。

表 1 材質調査機器

機器	型番・分析条件等
ポータブル蛍光 X 線分析装置	Innov-X Systems, Inc. 社製 α 4000SL X 線管球対陰極:W(タングステン)，検出器:Si-PIN，管電圧:40kV，管電流 50 μ A，照射窓径: φ 14mm，分析装置と資料の距離:5-10mm，測定時間:60 秒，測定雰囲気:大気
デジタルマイクロスコープ	VHX-5000，KEYENCE 社製
X 線透視・撮影装置	MUJ-22F II [MG226/4.5]， YXLON 社製
X 線 CT スキャナー	YXLON MG452/4.5， YXLON International 社製 水平型装置 コムスキャンテクノ(株)製 X 線 CT 装置 ScanXmate-D180SS270
FT-IR/PA 法	赤外分光分析装置 SPECTRUM100 PerkinElmer 社製 光音響分光装置 PAS300 MTEC 社製 測定波数領域:4000～600cm ⁻¹ ，波数分解:8cm ⁻¹ ，積算:64 回

(3) クリーニング・保存処理

表面の細かな土砂はエタノールを浸した綿棒等を使用して除去し，物理的な錆除去が必要な資料に対しては，メスやピンセット，精密グラインダー，精密噴射加工機等を用いて，クリーニングを行った。資料自体が脆弱である，または漆や有機質などの付着物がある場合は必要な分析を行った後に，あらかじめ 5%アクリル系樹脂 (パライト B72，以下 B72)アセトン溶液を滴下して強化をしてからクリーニングを行った。

この度の金属製品は，特に鉄製品からは錆汁といった腐食生成物が確認され，また青銅製品も脆弱性が確認されたため，腐食促進因子である塩化物イオン等を低減させる，脱塩・防錆処置を実施する必要があると判断された。そのためクリーニング後は脱塩・防錆処置を行った。処置は資料に応じて行い，その方法は表 2 の通りである。

脱塩を終了した資料は，エタノールで洗浄し，風乾後，数日間強制乾燥(資料状態により 40～80℃で 48 時間程度実施)した。十分に乾燥させた後，鉄製品に対しては 2～5%NAD10 ソルベントナフ溶液を減圧または常圧下で含浸，青銅製品に対しては 5%B72 アセトン溶液を常圧下で含浸し，風乾した後，強制乾燥した。この樹脂含浸操作を 2～3 回反復した。資料状態により浸漬含浸が困難な場合は，2%B72 アセトン溶液またはキシレン溶液を滴下含浸させ，乾燥を行い，その後徐々に樹脂濃度を上げつつ滴下含浸を反復した。

樹脂含浸後は，破断部分等を B72 (5～20%アセトン溶液)により接合を行い，接合部において欠損がある場合は，破断面を B72 で被覆後にエポキシ系樹脂 (セメダインエポキシパテ HC-118)を用いて充填し，アクリル絵の具で補彩した。

保存処理後の資料は、記録写真撮影を行った後、エスカル袋に入れ、脱酸素剤とともに封入し、保管した。

表2 脱塩・防錆方法について

材質	処理方法	
青銅製品	常温常圧下で 5%ベンゾトリアゾール(以下 BTA)エタノール溶液に浸漬し(4～7 日間程度)、防錆処理を行った。 劣化が著しい資料については、5%パラロイト B72 アセトン溶液に BTA を 1%程度になるよう溶解させたものを滴下し、強化と防錆処理を兼ねた処置を行った。 漆等、有機物の付着物が確認された、含浸処置が困難な資料は 5%BTA エタノール溶液を十分滴下し常温乾燥させることを 5 回程度反復した。析出した BTA はエタノールで除去した。	
鉄製品	状態が安定している資料	オートクレーブを用いた高温高圧脱酸素水法により脱塩した。蒸留水に資料を含浸させ、121℃、2.0 気圧で 1 時間脱塩後、放冷した。残留塩分濃度は検知管(北川式検知管 塩素付 201SC 光明理化学工業製、以下残留塩分濃度測定はすべて同方法による)により測定し、濃度が 10ppm 以下になるまで処理を反復した。
	やや脆弱と予想された資料	常温常圧下で 2～5%セスキ炭酸水溶液に浸漬した。検知管による残留塩分濃度を測定し、水溶液は 3～7 日程度ごとに交換し、濃度が 10ppm 以下になるまで処理を反復した。その後数日間蒸留水に漬けて洗浄した。
鉄・青銅複合製品 鉄地金銅張製品	金銅張製品については、金箔部に浮きがみられる際はあらかじめ 5%B72 アセトン溶液で表面強化を行った。 資料状態が良好なものは、5%BTA エタノール溶液に浸漬し、防錆処理を行った後、常温常圧下で 5%セスキ炭酸ナトリウム水溶液に浸漬した(青銅製品、鉄製品とそれぞれ同様)。	

(4) 保存処理事例について

資料番号 N-207 装飾付大刀については、出土時に金銅張や円形浮文、唐草文といった装飾が確認されたが、一部刀身部分が露出し、破断している可能性が高く取り上げをはじめ、保存処理に注意が必要であると想定された。また、資料番号 N-399 壺鐙は出土時に試料表面に黒色付着物が確認されたが、これらの付着物が乾燥により剥離する可能性があり、同じく保存処理に注意が必要であった。ここでは、これら N-207 装飾付大刀及び N-399 壺鐙に対して実施した保存処理について記す。

【N-207 装飾付大刀】

搬入から応急処置・一時保管

資料は刀身部の劣化、装飾等繊細な処置が必要と考えられる箇所が現地において確認されたため、山元町教育委員会の要請により、東北歴史博物館職員が現地作業員と協力して資料取り上げを行った。

資料は、現地で資料に影響がない程度刷毛等を使用して土を除去し、資料周辺を掘り下げた。5～25% NAD10 ソルベントナフ溶液を塗布して全体を強化した。その後同樹脂を使用して、表面をガーゼで固定し、さらにアルミ箔で表面を養生しその上からキャストイングテープで固定した。キャストイングテープの固化を確認後、掘り下げた土に金属板を差し込み、資料を取り上げ、搬出した。

室内に搬入後、キャストイングテープ、ガーゼをアセトンで除去した。以降のクリーニングと錆落とし作業において、資料を安定した状態で処置することが望ましいと判断されたため、資料状態を確認した後、再度アルミ箔で表面を養生し、ウレタン樹脂で資料上面を包埋した。その後、資料を反転し、出土状態から見て資料裏面からクリーニング処理を行うこととした。



資料出土状況



NAD10による強化とガーゼの固定



取り上げ状況

調査・記録

状態調査は、目視、デジタルマイクロスコープを使用し行った。記録は写真記録および透過X線写真撮影、X線CT撮影を行った。透過X線写真撮影では、鞘佩表面の円形浮文は確認できたが、出土時に柄部分等において目視で確認された唐草文状のS字形の刻は確認できなかった。

クリーニング

透過X線写真をもとにまず精密グラインダー、メスを使用してクリーニングを行った。資料本体にクラックが入っている、または浮きがある箇所には5%B72アセトン溶液をしみこませ強化した。最終的には、エタノールを浸み込ませて錆をできるだけ軟化させ、メスと綿棒を使用しクリーニングを完了させた。



錆落とし状況

大まかな錆はグラインダーを用いて、錆落としをした。



錆落とし経過（左：錆落とし初期 中央：精密グラインダーによる錆除去 右：メスによる錆落とし（途中））
 本体近く数mm程度まで一部分的に錆を除去したのちは、メスにより細かく資料から錆をはじくようにして錆を除去した。特に金銅張りの浮きがある場合は細心の注意が必要であった。

脱塩

資料は金銅附属部分（鞘、柄装飾部分）と鉄のみの部分（刀身部がむき出しとなっている部分）で脱塩方法を変えた。金銅附属部分は、常温常圧下で 1%酢炭酸水溶液に 7 日間浸漬し、蒸留水で水洗後、恒温器で 30℃約 6 時間乾燥させた。その後常温常圧下で 0.2%BTA 水溶液に 7 日間浸漬し、水洗後再び恒温器で 30℃24 時間乾燥をさせた。鉄部分は 2%酢炭酸水溶液に 4 日間浸漬し、水洗を行い、この浸漬・水洗を 3 回反復した。検知管による残留塩分濃度測定結果は最終的には 30ppm であった。

脱塩後は水分をふき取った後、恒温器で常温から緩やかに 80℃まで温度上昇させながら 7 日間乾燥させた※。



脱塩状況（常温常圧下 BTA 水溶液）

樹脂含浸・保管

資料は樹脂含浸をせずに、5%B72 アセトン溶液を繰り返し塗布して強化した。

処置後十分乾燥させたのち、記録写真撮影を行い、エスカル袋に入れ、脱酸素剤とともに封入し、保管した。



処理終了時状況

※鉄のみの部分は、後日腐食生成物（錆汁）が発生したため、後述する再処理を施した。

【N-399 壺鐙】

搬入から応急処置・一時保管 資料は、現地において黒色付着物が確認され、また柄部や底板部分など、一部脆弱な状態が確認されたため、山元町教育委員会現地作業員により、5～25% NAD10 ソルベントナフ溶液を塗布後、資料取り上げを行った。	 出土状況
調査・記録 状態調査は、目視、デジタルマイクロスコープを使用し行った。記録は写真記録および透過X線写真撮影を行った。特にデジタルマイクロスコープによる表面観察の結果、壺鐙の側面及び底部に複数の黒色付着物が観察された。これは特に鐙の甲の部分の表面広くに塗膜状に付着しており、鐙全体を装飾していたことが推測できる。 透過X線写真撮影による内部構造調査では、金属の継ぎ目、鋳などは確認されなかった。柄部、舌部等にも境目はなく、資料全体はほぼ均一な金属で構成され、鑄造に特徴的な鑄巣が確認されたため、鑄造であると判断した。資料N-399 壺鐙は、ほぼ同型の資料N-403 壺鐙と比較して、鑄巣(Φ2～3mm)が多く分布していることが観察されたが、これが製造時に由来するか出土環境に由来するのかは不明である。また、資料には、底部に一部白色を呈し、非常に薄く脆い箇所があることが確認された。	 資料底部（クリーニング，樹脂含浸後）  資料底部のX線透過写真
クリーニング・脱塩・樹脂含浸・保管 資料は、取り上げ時に樹脂による強化がなされていたため、まず資料内側（壺部底板）からクリーニングを開始した。表面黒色付着物の剥離の危険性が高い箇所については、特に金属と付着物との間や、黒色付着物のクラックを中心に5%B72アセトン溶液を塗布して強化しながらクリーニングを行った。現地で樹脂強化を行った箇所は、土部分にアセトンを含ませながら、メス、精密グラインダーを使用して除去した。これらクリーニング段階における樹脂の使用は可能な限り、その後の記録、防錆処置の妨げにならないよう必要最低限とした。作業においてやむを得ず剥離した破片はいずれも別途保管した。 記録撮影後、資料の脱塩は、状態を観察しながら常温常圧下でBTA0.6%水溶液に4～12日間含浸し、その後常温乾	 資料クリーニング時状況

燥を2回反復した。脱塩終了時には水洗後、水分をふき取った後、常温で乾燥させた。

資料は樹脂含浸をせずに、5%B72アセトン溶液を繰り返し塗布して強化した。

保存処理後は写真記録を行った後、エスカル袋に入れ、脱酸素剤とともに封入し、保管することとした。



漆とみられる黒色塗膜が残存する場所の多くは、塗膜の上に緑青の錆が確認され、本体の地金との間に空隙があった。



資料脱塩状況



資料乾燥状況

3 資料の再処理について

2の保存処理を完了させた資料は、その後博物館等施設で展示がされた。しかし、そのうち一部資料において、腐食生成物(錆汁)が確認された。錆汁が確認された資料は、いずれも常温常圧で5%炭酸ナトリウム水溶液により脱塩処理をした鉄製品であった。これは、閉館時に空調が停止する施設において、湿度管理が行われていない環境に資料がさらされ、また2で実施した脱塩処理が不十分であった結果発生したと考えられた。そのため、腐食生成物が確認された資料は、再度保存処理(以下、再処理)を行った。

再処理方法

再処理時は、まず状態記録を行った後、資料を70℃に含浸させ、可能な範囲で資料から樹脂を除去した。その後、状態が安定しており、付着物等も確認されない資料については、高温高圧脱酸素水法により脱塩した。高温高圧環境の負荷を避けた方がよいと判断した資料については、常温常圧下で0.5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した。浸漬中資料から赤褐色～黄色の塩化鉄の析出が確認されたため、そのたびごとに筆で資料から除去をした。いずれの処置でも残留塩分濃度を検知管により測定し、濃度10ppm以下になるまで処理を反復した。脱塩を終了した資料は、蒸留水、エタノールの順で十分に洗浄し、風乾後、80℃の恒温器で強制乾燥を行った。乾燥後は当初の処理と同様の樹脂含浸と接合を行った。処理終了後は、再度記録写真撮影を行った。

再処理を行うことで、資料状態は安定したが、この度腐食生成物が確認された資料は湿度環境に対して繊細であると推測される。これらの資料に対しては、今後も経過観察を継続し、また展示においては、特に湿度制御が終日担保される展示環境が求められることを山元町教育委員会と東北歴史博物館とで情報共有した。

4 材質調査（XRF 分析）について

資料の保存処理方法を決定するにあたっては、資料の材質等の調査結果に基づき判断することは2(2)において記した。ここでは、その保存処理のために実施した材質等調査のうち、XRF 分析調査結果について記す。なお XRF は試料の採取を必要とせず金属元素同定が可能であることから金属製文化財の材質調査に用いられるが、得られるのは表面(深さ数 μm 程度)についてのデータであり、出土遺物の場合、付着している泥や土砂の影響や劣化の進行により本体の組成とは異なる可能性があることを付言する。

XRF 分析調査結果

調査結果を表3に示し、その分析箇所とスペクトルを図1～4に示す。調査の結果、資料 N-29 鐔の象嵌の存在が明らかになり、一方資料 N-19, N-115 の鐔には鉄以外の検出はなく、異種金属による装飾の可能性は低かった。金装飾が確認された資料のうち N-149 辻金具, N-150 辻金具, N-151 辻金具, N-152 雲珠, N-157 花形杏葉（付属金属片は除く）は、地からは Fe が検出し、Au が検出される部位はいずれも Cu も高い割合で検出されたため、鉄地金銅張りであると考えられる。資料 N-330 鞘尻金具は形状がこれら Au が検出された資料らと非常に近いが、この度の分析では Au は検出されなかった。調査資料のうち、Ag が検出されたのは、資料 N-29 鐔, N-350 鐔, N-402 鉄刀である。資料 N-29 鐔は象嵌に銀線が使用されており、資料 N-350 鐔は青銅地の資料表面に銀で塗膜装飾が施された銀張りと考えられる。資料 N-402 鉄刀は刀身部からは Fe が検出し、鞘口金具部分に Au, Ag, Cu が確認された。Au-Ag 比は計測箇所により異なり、表面はやや Au が、裏面は Ag の割合が高い結果であった。Au, Ag, Cu はいずれも単独で検出されなかったため、これらの合金の可能性が高い。資料 N-403 壺鐙からは、主成分として Cu, Sn が検出し資料が青銅製であることが確認できた。資料 N-399 壺鐙の表面黒色付着物付近に特有の元素は確認できなかった。

謝辞 本報告においては、国立文化財機構東京国立博物館、東北大学総合学術博物館、国立文化財機構奈良文化財研究所、奈良県立橿原考古学研究所の皆様にご協力いただいた。ここに記して感謝いたします。

表3 XRF 調査結果

資料番号 (出土遺構)	遺物名	測定部位	分析結果
N-19 (ST12)	鐔	表面	Fe
N-29 (ST16)	鐔	表面/側面(象嵌あり)	Fe/Fe, Ag
N-115 (ST36)	鉄刀	柄/鐔	Fe/Fe
N-149 (ST36)	辻金具	表面(地金露出部分)/表面(金色部分)	Fe, Cu/Fe, Cu, Au
N-150 (ST36)	辻金具	表面(金色部分)	Fe, Cu, Au
N-151 (ST36)	辻金具	表面(金色部分)/付属の金具片	Fe, Cu, Au /Fe, Cu
N-152 (ST36)	雲珠	表面(地金露出部分)/表面(金色部分)	Fe, Cu/Fe, Cu, Au
N-157 (ST36)	花形杏葉	表面(金色部分)/裏面	Cu, Fe, Au/Fe
N-207 (ST38)	装飾付大刀	刀身部分/鞘(蟹目釘付近)/鞘(鞘尻付近) /鞘(鞘口付近)/柄	Fe/ Fe, Cu, Au/ Cu, Fe, Au/ Cu, Fe, Au/Cu, Fe, Au
N-246 (ST49)	帯金具	表面(黒色付着物あり)/裏面(付着物なし)	Cu, Pb/Cu, Pb
N-248 (ST49)	帯金具	表面(黒色付着物あり)	Cu, Pb
N-330 (ST51)	鞘 (鞘尻金具)	鞘尻金具表面	Fe, Cu
N-350 (ST53)	鐔	表面(白銀色部分)	Ag, Cu
N-399 (ST53)	壺鍔	表面(地金露出部分)/内側/表面(黒色付着物あり)	Cu, Fe, Pb, As/Cu, Fe, Sn, Pb, As/ Cu, Fe, Pb, As
N-402 (ST53)	鉄刀	刀身部分/鞘口金具 表面/鞘口金具 裏面	Fe, Cu/Cu, Au, Ag/Cu, Ag, Au
N-403 (ST53)	壺鍔	表面	Cu, Fe, Pb, As, Sn

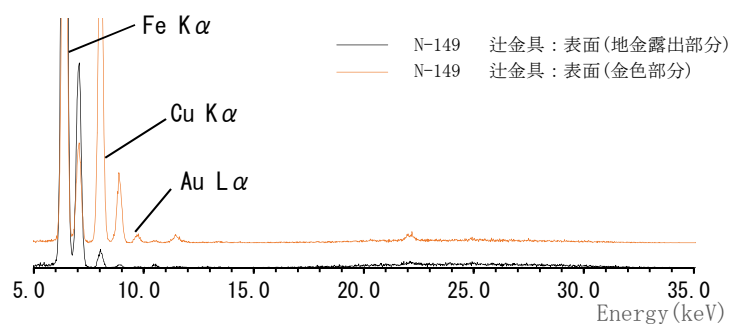
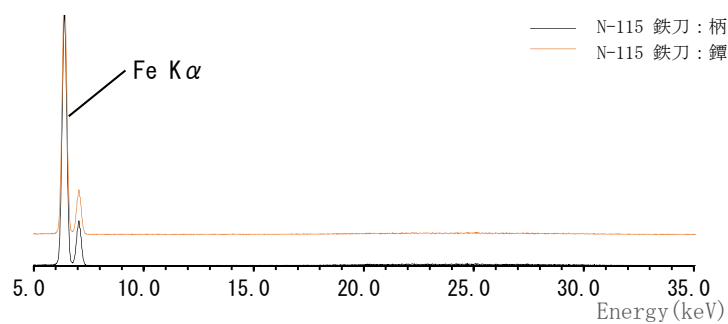
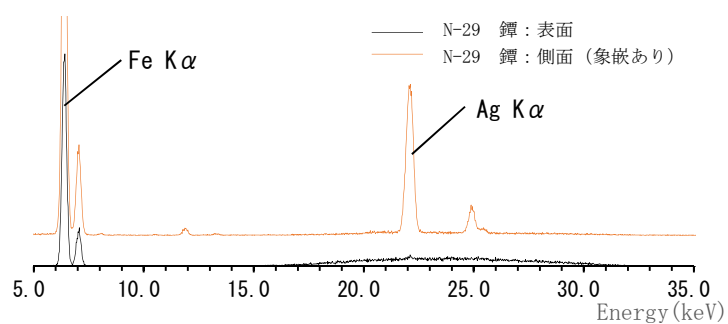
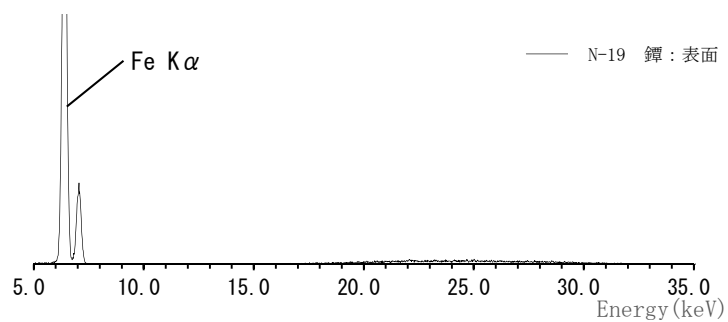


図1 XRF調査結果及び分析箇所

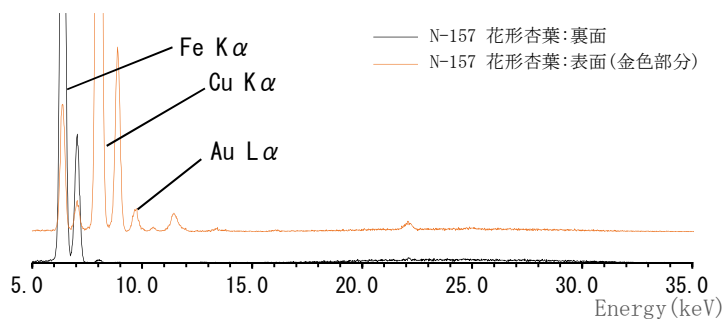
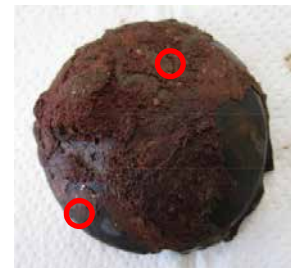
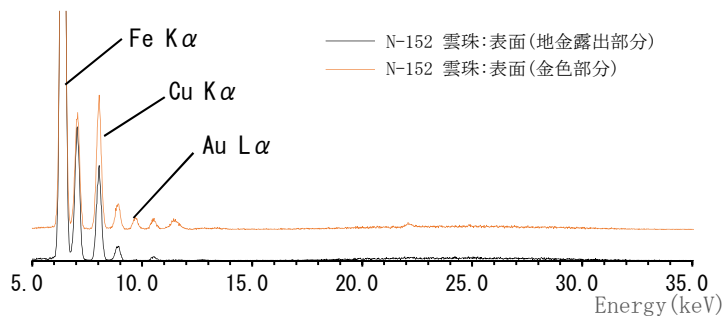
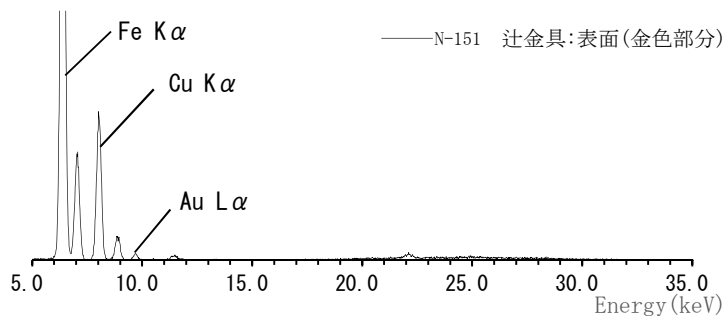
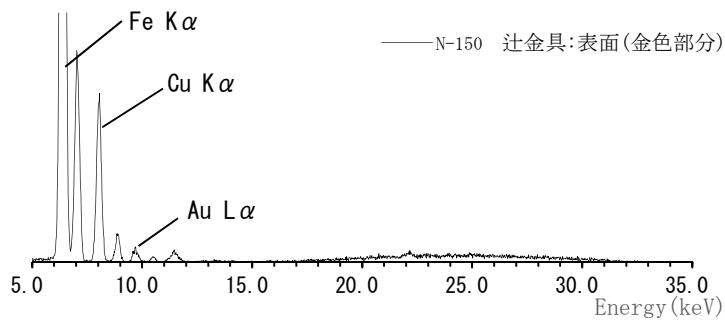


図2 XRF調査結果及び分析箇所

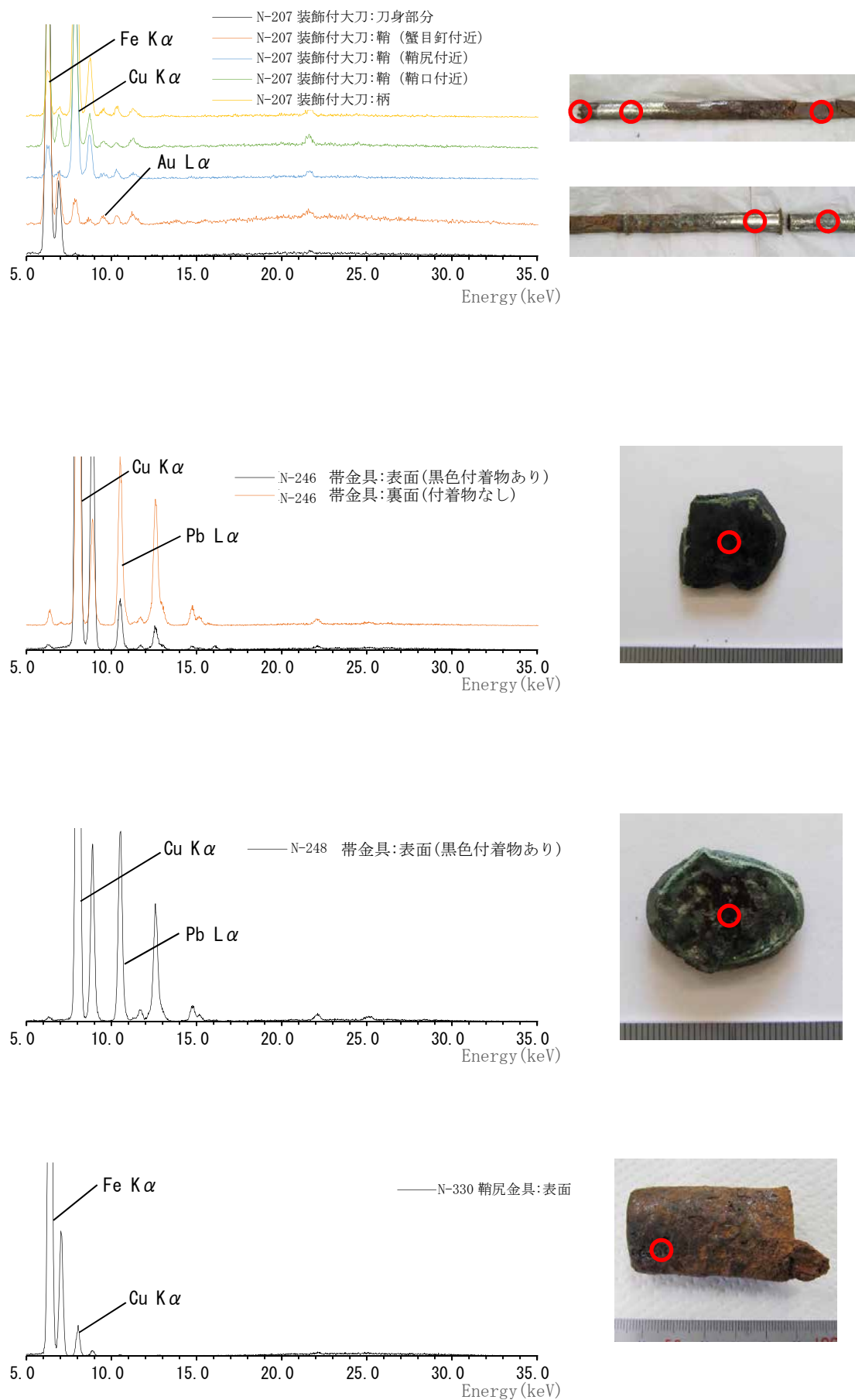


図3 XRF調査結果及び分析箇所

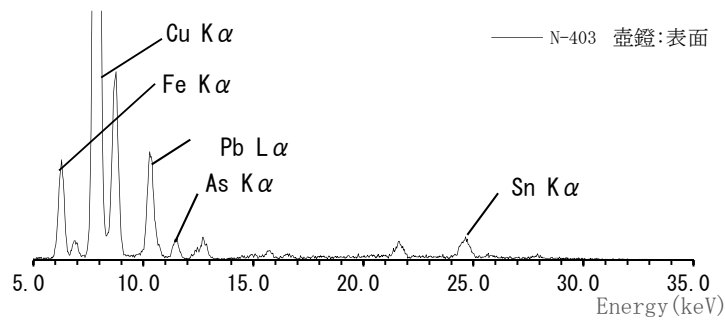
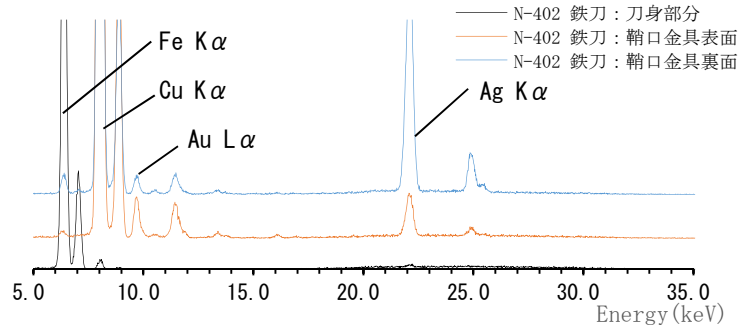
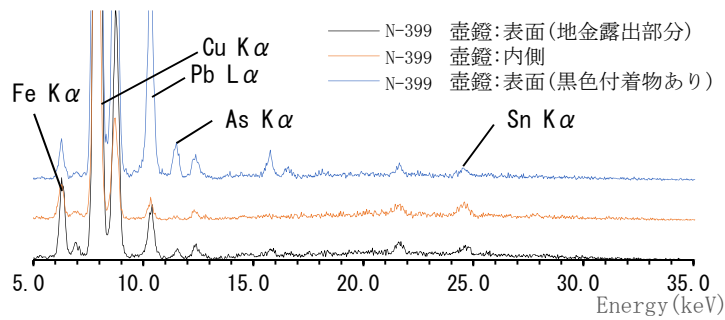
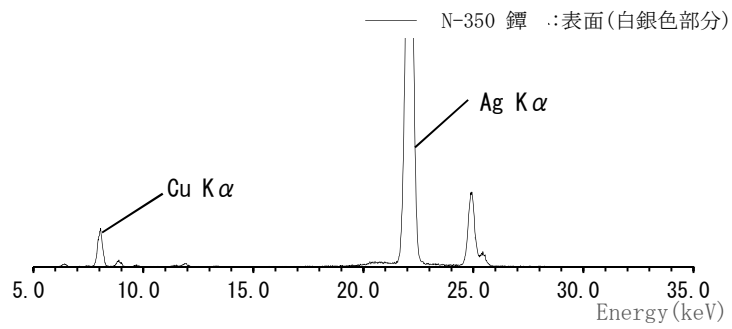


図4 XRF調査結果及び分析箇所