

遺跡・遺物の保存科学 (7)

埋蔵文化財センター

アルカリ溶液抽出による脱塩法の検討

〈脱塩処理方法〉

埋没中に発生した鉄器サビの主な成分は Fe_2O_3 (酸化第二鉄) や Fe_3O_4 (四酸化鉄), さらに $\alpha\text{-FeOOH}$ (針鉄鉱), $\beta\text{-FeOOH}$ (あかがね鉱), $\gamma\text{-FeOOH}$ (鱗鉄鉱) などである。鉄が水や空気に触れることによって, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (水酸化第一鉄) が生成され, これが酸素の供給を受けると腐食の進行はいちだんと早くなる。出土鉄器の保存法は, サビ取りや脱塩処理をしたあと合成樹脂を含浸して補強し, 表面に塗膜をつくり, 外気から完全に遮断することである。

脱塩処理は出土製品, 特に海浜や海水から引き上げられた遺物にはぜひとも必要なことになる。これ以外の地域からの出土品であっても海塩の風送, 人為汚染, 火山等にもとずく塩化物イオンの供給が想定されるので脱塩処理はすべての出土鉄器についておこなうのが望ましい。鉄器の脱塩法には, 温水による塩化物の抽出法やアルカリ溶液による抽出方法などがある。本報告では, アルカリ溶液による抽出法のうち, NaOH (水酸ナトリウム), K_2CO_3 (炭酸カリウム), そして LiOH (水酸化リチウム) の溶液を使った場合を中心に相互比較し, これらを作業性などの問題点も考慮して最も効果的な方法を提示することを目的とした。

① 温水抽出法 塩化物の大半が水に可溶性性質を利用するもので, 鉄器を温水 (80°C) に浸漬するだけの最も簡便な脱塩法である。しかし, 同法は水を使用するので浸漬中は防錆剤を添加し常時遺物の状態変化を観察する。なお, 温水に抽出された塩化物イオン量を単位時間毎に測定し, 量が一定になった時点で脱塩処理を完了する。

② NaOH 抽出法 鉄がアルカリ水溶液中では安定した状態になる領域があることを考慮した脱塩法である。 NaOH の 2% 水溶液に常温で浸漬しておくだけでよい。塩化物を除去した後は, さらに鉄製品に浸透したアルカリ液を抽出するための処理が必要である。流水に浸して洗浄したのち, 蒸留水 (80°C) で再度洗浄する。なお, NaOH は強塩基性で潮解性を持つ危険物であり, 溶解時の発熱も大きく, 取り扱いには十分な注意が必要である。

③ K_2CO_3 抽出法 K_2CO_3 の飽和溶液を $80\sim 90^\circ\text{C}$ に加熱しておき, 鉄器を浸漬する。脱塩には 7~10 日を要し, のちに, NaOH 抽出法の場合と同様, 脱アルカリ, 脱炭酸処理が必要である。鉄器に浸み込んだ K_2CO_3 溶液の洗浄に際しては, 蒸留水は 80°C 以上に熱しなければ効果は少ない。表は同一試料を用いて, ①の方法との脱塩効果について比較したものである。溶出する $[\text{Cl}^-]$ 量は海浜地帯出土の試料なので当然多く, ③では 12 日目を過ぎて, ①は 20 日目を過ぎてはほぼ一定になった。両者における脱塩効果は著しく異なる。

④ LiOH 抽出法 前述の方法とは異なり, 水を使用しないで有機溶剤を利用する点が大きな特長である。鉄製品を無水メチルアルコールやメチルアルコールとイソプロピルアルコー

ルの混合液に浸して脱水をおこなうのが第一の工程である。第二に、メチルアルコール（1部）、イソプロピルアルコール（1部）に LiOH(0.1%)を加え、さらにエチルアルコール（2部）を加えて作った溶液に浸して塩化物を抽出する。浸漬時間は1ヶ月以上を要するので空気中の炭酸ガスが吸収されやすく炭酸リチウムが生成沈澱し、鉄製品表面を覆うことがあるので処理後の洗浄を十分におこなう。同法は脱塩処理後、メチルアルコールで十分に洗浄したあとはそのまま乾燥するだけでよく能率的である。

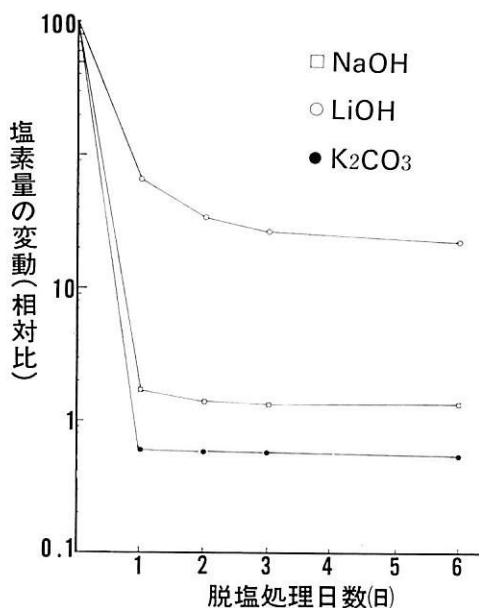
〈脱塩効果〉

脱塩の効果が最も大きいのは③の方法で②がこれに次ぐ。①と④は効果が少なく、両者にあまり差が認められない。図は、人工的にさびさせた鉄板を試料にして各種抽出法の脱塩効果を比較した結果を示す。あらかじめ、試料中の塩量を蛍光X線分析法で測定し、抽出処理を続行しながら、1日毎に試料に残存する塩素量を測定し、相対的な数値で相互を比較した。これによれば LiOH 抽出法の効果が最も少ない。一方、②、③の方法は処理後の脱アルカリを要するが、単なる冷水による洗浄では効果が無く、温水（80℃以上）によって洗浄しなければ十分な効果が得られない。脱アルカリの期間は約一週間を要するので、①、②、③の場合には水を用いなければならず、新たなサビの発生が危惧される。特に、このサビ発生の恐れがある点を考慮すれば、有機溶剤を使用する方法が最も安全と言える。また、処理後の鉄器表面の色調は①、②、③の場合には変化することがあるが、④では変化なく、表面洗浄さえ十分におこなえばよい。このように、④の方法は脱アルカリなどの後処理が簡便であり、遺物の色調にも影響を及ぼさないなどの点から、同法が最も効果的であろう。ただし、塩化物の特に多く含まれている鉄器の場合にはアスベスト（石綿）などで包み、処理中に崩れないよう保護したうえで②、③などの方法を適宜利用するのが良い。

脱塩方法 浸漬日数	処理液中の〔cl〕 mg/l	
	温 水	K ₂ CO ₃ 溶液
4 日	89	184
5 日	101	—
7 日	115	253
12 日	154	338
20 日	(以後一定)	399
25 日		(以後一定)

試料：石川県寺家遺跡出土鉄鍋片
（海浜地帯所在）

※奈文研の水道水の〔cl〕 32mg/l

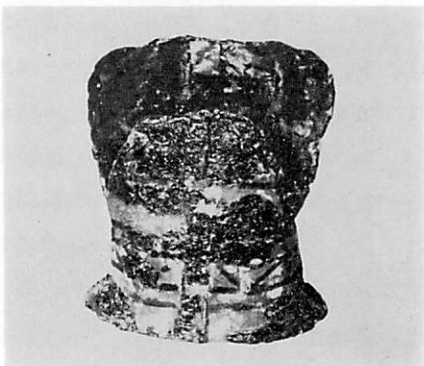
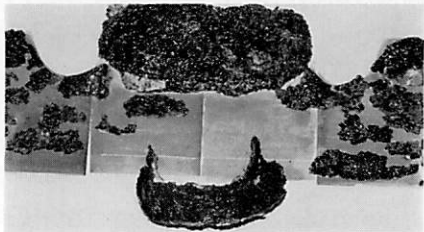
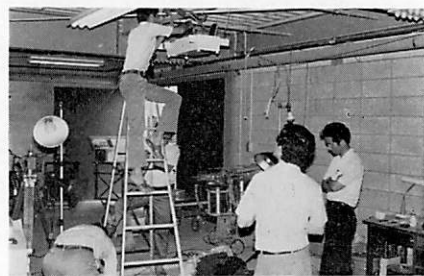
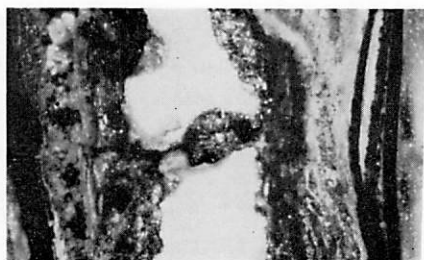


アルカリ溶液による脱塩効果

※ 鉄試料は3%食塩水を散布しながら一ヶ月放置した。

漆残片からの短甲復原 古墳から出土した木棺の中から漆塗りの短甲が発見された。それは小札を皮紐で綴じており、全体に漆が塗られていた。漆塗の回数顕微鏡による断面の観察から2～3回と推定された。しかし、この短甲の芯である鉄の部分はすでにさびてしまっており両面に塗られた漆膜が残っているだけである(図①参照)。したがって、短甲としての形状はすでに無く、押し潰されたままの状態であった。これらの漆膜を補強しながら短甲を復原することに成功したので報告する。短甲は大阪府八尾市所在の亀井遺跡から出土した木棺から発見されたものである。残存状態はきわめて悪いが、人骨や直刀、さらには漆塗りの櫛の模造品なども伴出している。以下、図に沿って復原工程を解説する。図②；漆の膜片には最初に水溶性のアクリル系合成樹脂(商品名：バインダー17)を薄く塗布した。同樹脂溶液は漆膜には殆んど浸透せず、漆膜上で樹脂の薄膜が形成される。十分に乾燥してから、さらに溶剤タイプのアクリル系合成樹脂(商品名：パラロイドB72)を塗布し、ガーゼで裏打ちをする。溶剤タイプの樹脂を直接塗布すると、漆膜が湿っているために合成樹脂と密着しにくい。なお、裏打ちされた漆膜は各層毎に丁寧に剥ぎ取っていく。図③；裏打ちされた漆膜を一枚ずつ剥す以前に、写真撮影・実測などをおこなうが、復原の際にきわめて重要となる漆膜片相互の位置関係の記録に万全を期すため、写真測量をも合わせておこなった。図④；剥ぎ取られた漆膜片は短甲の展開図上に配列して復原の下準備をする。図⑤；漆膜片の接合にはエポキシ系の接着剤を用い、裏側からは全体にエポキシ系合成樹脂とガラスクロスを使った強化プラスチック(FRP)で補強した。欠失部分にはエポキシ系合成樹脂にマイクロバルーン(ガラス製)を粘り混ぜて充填・塑形した。

(沢田 正昭, 秋山 隆保)



①小札断面の顕微鏡写真 ②布張
③写真測量 ④展開図配列 ⑤仕上り