

# 弥生の館むきばんだの鉄遺物の再保存処理

李 素妍\*・陶澤真梨子\*\*・長尾かおり\*\*

## Re-Conservation Treatment of Archaeological Iron Objects from Tottori Mukibanda Yayoi Settlement Site

LEE Soyeon\*, SUZAWA Mariko\*\*, NAGAO Kaori\*\*

キーワード：鉄遺物，保存処理，鳥取県むきばんだ史跡公園

Key Words: Archaeological Iron Objects, Conservation Treatment, Tottori Prefectural Mukibanda Ruins-Historical Park

### I. はじめに

文化財の調査や修理のために自然科学的手法を応用する分野を「保存科学」と呼んでいる(沢田, 1997)。文化財に対して「保存科学」的手法を応用する分野を「保存処理」という。「保存科学」は自然科学と人文・社会科学との学際領域での研究分野である。遺跡から出土する文化財にはさまざまな材質がある。大きく有機質と無機質に大別できる。有機質文化財には木、漆、繊維、紙、皮、毛、穀物などがあり、無機質文化財の材質には岩石、土、金属などがある。鉄遺物は土中に数百年から千数百年の時をかけて形成された擬平衡状態の雰囲気に入れられ、その静的状態の環境下で腐食がゆっくりと進行する。しかし、出土による急激な環境(酸素や乾湿)の変化により、さびは出土後の環境下で安定な物質に変わろうとするため、その結果、急激に腐食が進行する。このような急激な腐食の進行は、鉄遺物の形状を変形させる危険性があり、場合によっては崩壊されるほど急速である(松井, 2000)。鉄遺物を良好な状態で後世に残すために保存処理を行ない、適切な保存環境下で保管または展示をしている。保存処理後の鉄遺物に何かの要因によって再び腐食が進行して、遺物の崩壊を招くことがある。鳥取県立むきばんだ史跡公園における弥生の館むきばんだの展示ケース内の鉄遺物が崩壊していた。鉄遺物は、2005年に保存技術研究所に外注して保存処理を行ない、むきばんだの展示ケース内に置かれていた。しかし、2013年に鉄遺物の崩壊が生じ、そのまま遺物を放置すると、形状が崩れてしまうので至急に保存処理を行なった。平成25年度より、鳥取県立むきばんだ史跡公園と鳥取大学は連携して鉄遺物の腐食原因を究明するための調査を開始し、鉄遺物の再保存処理を行った。本稿は、このうち再保存処理について報告するものである。

### II. 再保存処理に至る経緯

鳥取県立むきばんだ史跡公園では、2010年4月のガイダンス施設「弥生の館 むきばんだ」の開館に合わせ、新しい展示ケースでの出土遺物の展示を開始した。ところが、2011年12月頃、展示していた鉄器1点の腐食が進行していることが分かったため、このままでは形状が失われると判断し、展示を中止した。

---

\*鳥取大学地域学部地域環境学科

\*\*鳥取県立むきばんだ史跡公園

劣化が確認された鉄遺物は、2005年10月に松尾頭地区4区第53堅穴住居跡から出土した鑿で、一部に木質が残っている。時期は供伴した土器から弥生時代後期後葉と考えられる。この鑿は、2005年12月初頭から2006年3月末にかけて業務委託による保存処理を行い、処理後は2010年に展示するまで、ガスバリア袋（三菱ガス化学社製エスカル・ネオ）に水分吸収型脱酸素剤（三菱ガス化学社製RPシステム）と共にいれ、密封して保管していたものである。

なお展示ケース内の環境については、2012年12月より温湿度計（T&D社製温湿度データロガーおんどり）による温湿度の計測を開始した。2013年2月より調湿剤（富士シリシア化学社製アートソープ）を設置し、展示ケース内を適切な湿度に保てるように努めながら現在も測定を続けている。

### III. 保存処理の工程

鉄遺物の保存処理工程は、①処理前の調査・記録、②クリーニング、③脱塩処理、④樹脂含浸、⑤接合・補彩、⑥処理後の記録作成がある。処理前の調査・記録では、保存処理前の状況の記録および構造、材質、劣化状態の調査と処理方針を決める。クリーニングでは、遺物表面の土や砂、さびを除去する。脱塩処理では、さびを促進させる要因である塩分を除去してさびの進行を抑制する。樹脂含浸では、アクリル系の樹脂を遺物に含浸して強化と防錆をはかる。接合・補彩では、考古学的知識に基づく形状の復元を行なう。処理後の記録作成では、保存処理後の記録と処理報告書を作成して情報を発信する（京都造形芸術大学、2002）。再保存処理のとき、①から②までの作業を行なった後、遺物に含浸されている樹脂を除去するために脱脂処理が加わる。脱脂処理後、③から⑥までの作業を行なう。この保存処理工程に従って鉄遺物の保存処理をした。

#### 1. 保存処理前の調査・記録

鉄遺物の写真撮影を行ない、顕微鏡およびX線分析装置を用いて鉄遺物の観察・分析を実施した。鳥取県産業技術センターのデジタルマイクロスコープ（キーエンス、VH-8000）を用いて鉄遺物のさびを観察した。分析は鉄遺物の4ヵ所を選定して実施した。ポータブル複合X線分析装置（XRDF、理研計器社、DF-01）を用いてさびの元素分析および同定を実施した。この装置はX線回折分析（XRD）と蛍光X線分析（XRF）の2種類の分析が同一ポイントで可能である。XRD分析の測定条件は、X線管球ターゲット：Cr、管電圧：35kV、管電流：0.8mA、ステップ：0.4deg（2θ）、計数時間：4秒/ステップ、測定範囲：16-120deg（2θ）である。XRF分析の測定条件は、X線管球ターゲット：Cr、管電圧：35kV、管電流：0.8mA、計数時間：100秒、測定雰囲気：大気中、測定角度：60deg（θ）である。

保存処理前の鉄遺物は崩壊していて腐食状態が悪く、肉眼観察において遺物表面に新しく生じていたさびが観察された。遺物の顕微鏡観察では黄色、褐色および赤黒色のさびがみられた。塩化物イオンの関与により生じるさびを確認したので、XRDF装置によりさびの同定と元素分析を行なった。図1に保存処理前の遺物写真や分析部分を示し、図2に顕微鏡観察の結果を示す。

保存処理工程で、鉄遺物は樹脂含浸して大気中の酸素や水分との接触を抑えている。遺物に生じていた隙間が腐食進行により拡がると、その隙間部分に含浸されていた樹脂が伸びてしまう場合がある。これは保存処理済みの鉄遺物の腐食状態が悪いとき観察されて、本研究の鉄遺物でも同じくみられた。XRD分析結果によると、すべての分析部分で $\alpha$ -FeOOHが検出された。4ヵ所の分析部分の中で3ヵ所において $\beta$ -FeOOHを検出し、その他に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、Feが検出された。XRF分析結果ではFe、Clを検出した。Clは微量に含まれていると判断されるが、 $\beta$ -FeOOHは塩化物イオンの存在

下で生成される（松井，2009）ので，遺物の腐食と塩化物イオンに相関があることを明らかにした。前回の保存処理工程の脱塩処理が不十分であった可能性がある。XRD パターンや XRF 分析結果を図3～図6に示し，分析結果をまとめて表1に示す。



図1 崩壊後の鉄遺物

a. 遺物全体像，b. 分析部分 ①，c. 分析部分 ②，d. 分析部分 ③，  
e. 分析部分 ④

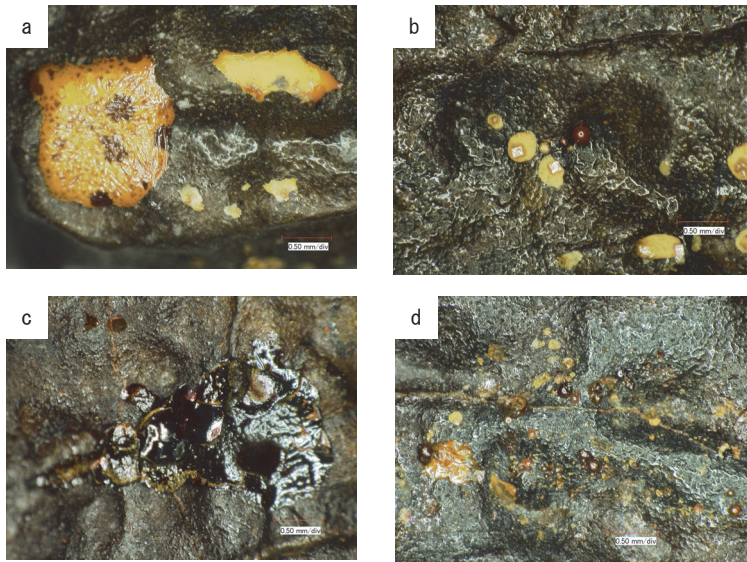


図2 鉄遺物の顕微鏡観察画像

a. 分析部分 ①，b. 分析部分 ②，c. 分析部分 ③，d. 分析部分 ④

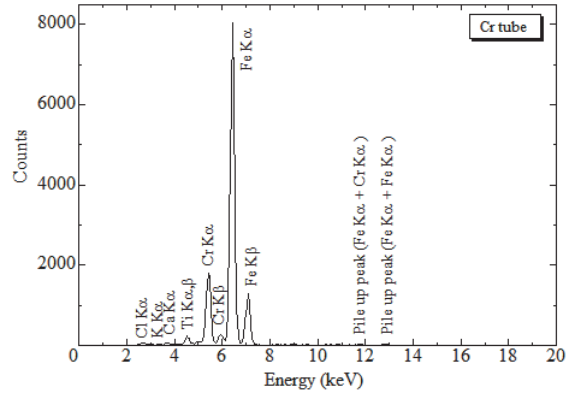
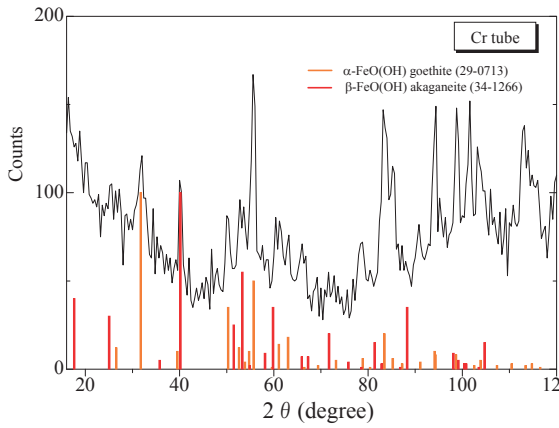


図3 分析部分① 左: XRD パターン, 右: XRF 分析結果

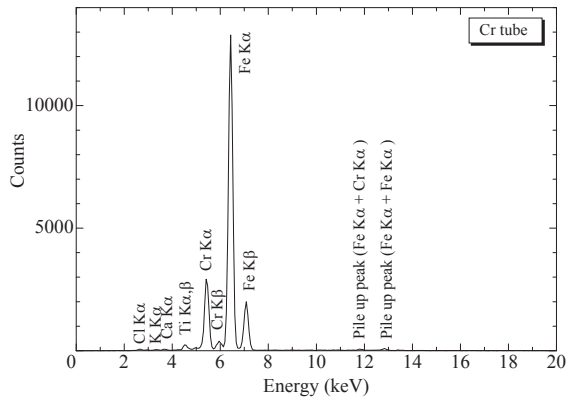
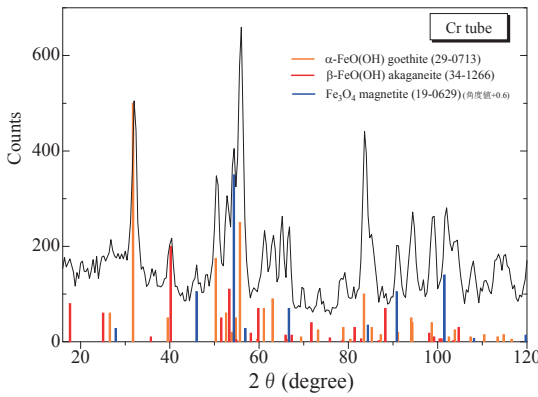


図4 分析部分② 左: XRD パターン, 右: XRF 分析結果

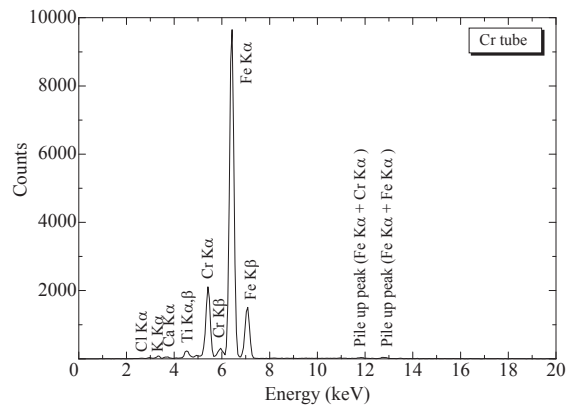
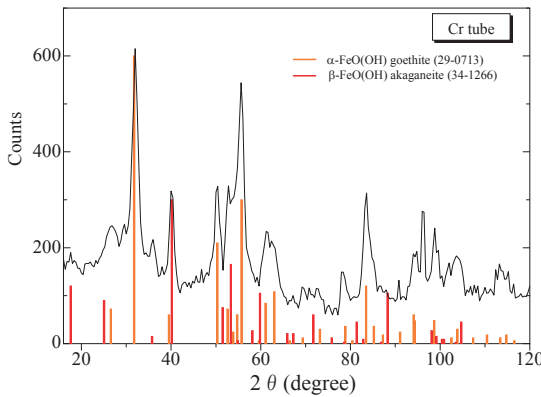


図5 分析部分③ 左: XRD パターン, 右: XRF 分析結果

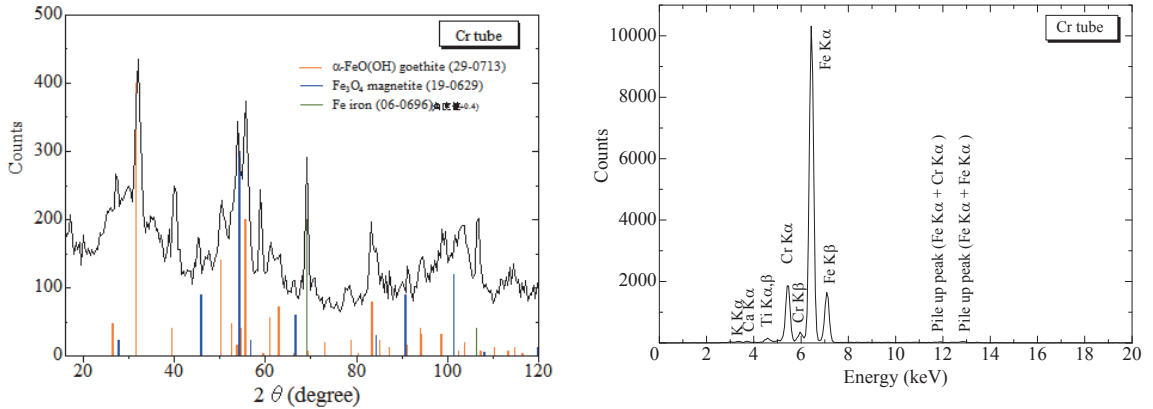


図6 分析部分④ 左：XRD パターン，右：XRF 分析結果

表1 さびの分析結果

	X線回折分析結果 (XRD)	蛍光 X 線分析結果 (XRF)
分析部分 ①	$\alpha$ -FeOOH, $\beta$ -FeOOH	Fe, Cl
分析部分 ②	$\alpha$ -FeOOH, $\beta$ -FeOOH, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe, Cl
分析部分 ③	$\alpha$ -FeOOH, $\beta$ -FeOOH	Fe, Cl
分析部分 ④	$\alpha$ -FeOOH, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe	Fe

## 2. クリーニング

クリーニングは事前調査をもとに、遺物の形状をより分かりやすくするために不必要なさびや土を除去する。この作業は物理的なさびの除去が基本であり、薬品等によりさびを除去することはない（北海道・東北保存科学研究会編，2007）。クリーニングは大部分手作業によるもので、使用する道具は医療用メスやカッターナイフ、ニッパーとよばれる鋏状の工具、竹串や筆、エアブラシや精密加工機などである（京都造形芸術大学，2002）。クリーニング中に土やさびが飛び散らないよう専用の作業箱（集塵機付きのグローブボックス）が必要である。本研究室において作業箱がなかったので、図7のように段ボールを用いて簡易グローブボックスをつくってクリーニングを行なった。クリーニング用の道具を用いてさびを除去し、実体顕微鏡で遺物を観察しながら丁寧にクリーニングを実施した。クリーニング後、エタノールを筆に染み込ませて遺物の洗浄を行ない、遺物に付着した土、油分およびさびを除去した。



図7 グローブボックス



### 3. 脱脂処理

脱脂処理は、鉄遺物の崩壊前の保存処理工程で含浸された樹脂を除去する作業である。前保存処理に使用されていた樹脂は、非水系アクリルエマルジョン（商品名パラロイドNAD-10）であり、これの溶剤はアセトン、キシレンおよびソルベントナフサである。本研究では、ソルベントナフサを選定して樹脂除去を行なった。容器にソルベントナフサを流し込み、遺物を浸漬して樹脂が溶けるように一定期間放置した。浸漬中、ソルベントナフサから遺物を取り出して遺物の様子や樹脂除去の状態を確認したところ、遺物表面に溶けだした樹脂が固まって白くなっていた（図8）。ソルベントナフサに遺物を浸漬しても樹脂が完全に除去できなかったため溶剤をアセトンに変えて、遺物表面の白色生成物を除去して脱脂処理を終えた。

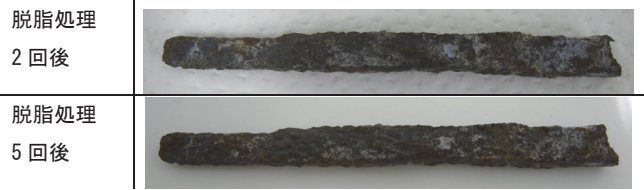


図8 脱脂処理後の鉄遺物

### 4. 脱塩処理

脱塩処理では塩化物イオン等のさびの源を絶つことが最大の目的である。遺物は表面上のさびを除去しても、さびを生み出す腐食促進因子が遺物内部に残存していれば、再びさびを生成し遺物を破壊する。脱塩処理には乾式、湿式がある。前者には灼熱水素還元法、加熱法があり、後者には湿式には水酸化リチウム法、水酸化ナトリウム法、セスキカーボネイト法および高温高压脱酸素水法がある。湿式では、遺物を溶液中に浸漬、拡散作用によって塩化物イオン等を溶液中へ徐々に溶出させる。処理終了の目安は、イオン濃度2~10ppm以内と言われている（北海道・東北保存科学研究会編，2007）。

本研究では、再脱塩処理であることを考慮して上記のアルカリ性の水溶液を使用せず、防錆剤のベンゾトリアゾール（BTA）を用いて脱塩処理を実施した。1回の脱塩処理では遺物内部の陰イオンが全部溶出しないので、陰イオン濃度を確認しながら脱塩処理を繰り返した。一定の期間が経ったら脱塩溶液を使用してイオン濃度を調べて、新しい脱塩溶液に漬け替えて脱塩処理を続けた。溶出した陰イオン濃度を調べるにはイオンクロマトグラフィーの機器が有効である。この機器がなくても脱塩処理の効果が確認できるよう、3%、300ppm、10ppm、3ppmのNaCl溶液を鉄片に滴下して腐食モデルをつくった。この腐食モデルと脱塩溶液を使用した鉄片の腐食実験結果を比べてイオン濃度を確かめた。

本実験の脱塩処理には、0.02%BTA水溶液を流し込んだ容器に遺物を浸漬して1週間放置した。その後、遺物が浸漬されていた溶液を採取し、鉄片に滴下して腐食実験を行なった。これらの作業を5回繰り返して塩化物イオンによる腐食モデルとの比較を行なった。図9に塩化物イオンによる腐食モデルを示し、図10に脱塩溶液による腐食実験結果を示す。脱塩処理1回後に腐食モデルに比べた結果、鉄遺物に10ppm以上の塩化物イオンが含まれると考えられた。脱塩処理5回目にイオン濃度が3~10ppm以内と判断され、脱塩処理を終了した。遺物内部に残存する水分を除去するために、エチルアルコール（99.5%）に浸漬して脱水処

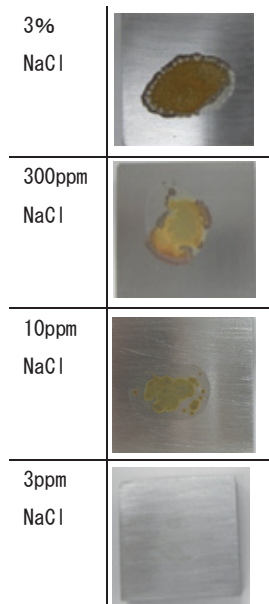


図9 腐食モデル

## 5. 樹脂含浸・接合

樹脂含浸の前、遺物の顕微鏡観察により樹脂が残っていることを確認した。アセトンやキシレンの溶剤に遺物を浸漬して樹脂除去を実施したが、遺物の隙間などに残っている樹脂は除去できなかった。顕微鏡で遺物をみながら注射針を使用して樹脂除去を行なった。樹脂除去終了後、パラロイド NAD-10・ソルベントナフサ 20%溶液に遺物を浸漬して樹脂含浸を 3 回繰り返した。含浸条件は、0.07Mpa 減圧状態で 4 時間である。アクリル系のパラロイド B72・キシレン 40%を使用して破片の接合を行なった。

## IV. おわりに

本研究では、保存処理済みの鉄遺物が腐食進行により崩壊したので遺物の再保存処理を行ない、遺物の観察および分析をとおして腐食原因を探ることができた。鉄遺物の保存処理後、適切な保存環境で展示・保管することが重要であり、その上、遺物の経時変化を周期的に調査して状態を確かめることが要求される。今後、鉄遺物を良好な状態で保存するために、鉄遺物の状態確認および展示室の保存環境を注視していく必要がある。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、鳥取県立むきばんだ史跡公園のご協力をいただきました。なお、この研究は平成 25 年度鳥取大学学部長経費（教育経費）「鳥取県における出土鉄遺物の保存処理」より支援をいただきました。記して御礼申し上げます。

## 参考文献

- 沢田正昭（1997）「文化財保存科学ノート」．近未来社，13pp.  
 松井敏也（2000）出土鉄製文化財の腐食と保存に関する材料科学的研究，岡山大学大学院自然科学研究科博士論文，8-9pp.  
 京都造形芸術大学（2002）「文化財のための保存科学入門」．角川書店，255-263pp.  
 松井敏也（2009）「出土鉄製品の保存と対応」．同成社，69-78pp.  
 北海道・東北保存科学研究会編（2007）「鉄製品の保存」．前田印刷株式会社，64-65pp.

（2014 年 6 月 6 日受付，2014 年 6 月 26 日受理）

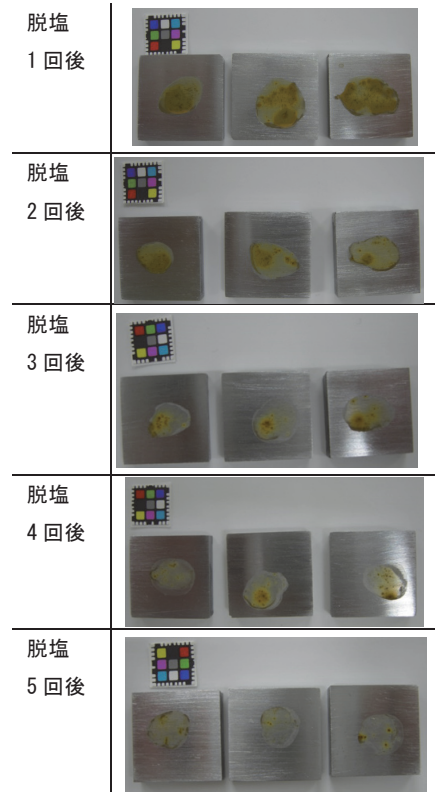


図 10 脱塩溶液による腐食実験