

考古遺物の変壊生成物

江 本 義 理

1 はじめに

考古遺物の中には出土後の保管と保存処置を誤ったため、崩壊寸前となったものがある。たとえば、保管中の出土鉄器の中には、従来適切な処置がなかったため、倉庫内に長期間放置され、その間乾燥したり、湿潤な状態におかれたため、酸化や変質が進んで、がさがさに、さびの塊やかけらになってしまった資料もある。また遺物の材質調査の際に、発掘後変質したものか、製作時にその材料が使われたものか不明の場合も起こり得る。たとえば、さびの間に見受けられる金属光沢をした銅らしいものが、装飾の一部が溶け出して残っている部分であるのか、電気化学的反應で後から析出したものか判断に苦しむ時がある。このような表面の附着物、さび、析出物は分析精度を低下させる大きな原因となる。

これらの変質は発掘時に、遺物が地下に埋蔵されていた状態における、遺物を包含する土壌、地下水などの地球化学的知見を求め、一方遺物の状態、腐朽、腐食生成物を検討して、遺物の埋蔵環境での変質現象と、発掘直後から始まる、今迄の閉ざされていた環境から空気中と云う環境の変化による劣化現象とを、主として化学的方法により、その機構、過程を究明することにより、解明することは、大いに興味あることである。著者は上述の研究方法を考古化学の一分野として発展させるべくすでに着手し、その実例として、栃木県大平町七回り鏡塚古墳において、隣接した棺内にありながら構造の違いから舟形木棺に比し、組合せ木棺内の副葬品は地下水の移動にふれてきたため、腐食が著しく進んでいたこと、およびそれらの腐食生成物について記した¹⁾。

発掘遺物の変質は、さらに保存環境においても、変質現象が進行して行く。最初に述べたように、鉄器などは、埋蔵時に受けた腐食は水分、酸素によって、二次的にさらに変質して行き、原形をとどめないくらい崩壊してしまうことすら起こる²⁾。

これらの変壊過程が究明され、その機構から原因となる因子が除かれて、始めて完全な保存処置を行なうことができる。ただ外観的な破損状態から判断して、補強処置を施しても応急処置にとどまり、繰返し処置を必要とすることになる。石仏や磨崖仏などの表面に析出する変壊生成物や剝落現象はこのようなケースで、表面からの合成樹脂の塗布含浸などでは、樹脂皮膜は析出物に押し上げられて剝がれてしまい効果はなくなってしまう。

根本的な保存対策のための基礎データの収集と、種々の変壊過程究明の一環として、石仏のほか、磚、テラコッタ、陶器などの石造品、粘土製品の風化生成物について調査を行なったので、その結果について述べる。

2 石造品の風化生成物

臼杵石仏

大分県臼杵市所在の石仏は市街の南西約4軒にあり、ホキ、堂が迫、山王、古園の四群にわかれ、数十体の磨崖仏が丘陵の裾や、中腹に露出している阿蘇熔岩凝灰岩に刻まれている。その規模と量において、さらに彫刻技術の優秀さにおいてわが国の石仏を代表する磨崖仏である。

これらの四群は同時期に造られたものではなく、平安後期から鎌倉時代にかけて、永年にわたり造顕されたものといわれている。

阿蘇火山帯の活動舞台である大分県は、火山噴出物によってできた凝灰岩が豊富に産出する。この凝灰岩は脆弱粗鬆であり、多孔質で各種の岩石の碎片を挾有しているので、緻密な、均質な石質を得ることは困難で彫刻材料として良好なものではない。しかし花崗岩、大理石や石灰岩などにくらべ、はるかに柔かく、特に土中において湿気を含んでいる場合は、手斧、鶴はしの類で容易に刻むことができる。この加工に容易な性質のため、古代に於いてこの凝灰岩を用いて石人、石棺が作られ、熊本県下をはじめとし、装飾古墳の棺槨などにも多く使われている程である。このような無尽蔵の材料と技術的な下地のある所へ、平安時代になり仏像の造像が盛んになり、石仏彫刻の気風が伝えられたため、各所に多くの磨崖仏が出現したものと見られる。



図一 臼杵 古園石仏

彫り易いためか臼杵の磨崖仏は全て丸彫りに近い程、肉厚彫りに刻み出され、黄土のようなもので下塗りをし、彩色を施している。

木彫の高度の技術が駆使されており、木彫系の仏師達の仕事ではないかと考えられている。しかしこの高度の技巧がかえって後世痛ましい崩壊を招く結果となった。石脈に沿って亀裂が生じ、さらに脱落、崩壊してしまったもの、破損がひどく、像の一部を欠き、断片を横に立てかけてあるなど誠に



図二 古園石仏 大日如来頭部
台座、顔面などに白色析出物が認められる



図三 大日如来 顔面部分
析出物と析出物により剥落した部分が見られる

傷ましい状況である。

丘陵の谷間の懸崖部のホキ、堂が迫、山王、古園の順序に各石仏群を調査した。各石仏群は上屋根がかけられ、直接懸崖からの落水を防止している。また、環境保全工事として、雨水の岩盤浸入防止と地下水排除などの工事が実施された結果、岩盤の崩壊が激しく、漏水が著しかった山王石仏などは乾燥し、他の石仏も以前よりは乾燥して来たとの事であった。調査を行なったのは2月の中旬で冬の乾燥期であったが、小雨で湿度が高い日であった。石仏や台座など各所に白色の析出物が認められ、また部分的に苔やしだの類、地衣類がはびこっていた。これらの現像は程度の差はあるが、各石仏群に見られ、白色の析出物は仏体の各部の大小の亀裂に沿って空隙に晶出しているため、結晶時の応力により $1\sim 2\text{ cm}^2$ から大きなものでは 3 cm 平方の面積位の部分を彩色層と共に持ち上げ、彩色や彫刻の線を素地ごと剝落、損傷させ、仏像の顔もあばたにしてしまう。白色析出物はX線回折分析の結果、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4 Thenardite 芒硝無水塩) であることを確認した。これは石質そのものが脆弱な上に、夏は直射日光による高温で、冬は地下水を吸い上げた水分は凍結する位の寒気であり、風化作用を特に受け易い条件がそろっている。そのため凝灰岩質の可溶成分が溶出し、それらの塩類が相互に、または空気中の成分と作用し、晶出したものとする。以前に報告した栃木県大谷寺の磨崖仏の「いわしお」³⁾ と軌を一にするものであり、これらの石仏などの大型の石造品の可溶性塩類と、地中からの水分の制御などの根本的対策が必要であることを痛感した。

大分市元町薬師如来

大分市元町の薬師如来も調査を行なった。この石仏は通称岩薬師と云われ、この薬師如来を中心に、不動、多聞天などその他数体の磨崖仏が刻まれていたといわれるが、中尊を残し、他は形もはっきりつかめない状態である。

中尊も手、胸、膝など大きな亀裂、損傷があり、特に首が不安定であったので、昭和46年、発泡性ウレタン樹脂を用いたコーキングをグラウチング工法によって施工された。工事の結果は外見上良好であったが、中尊の膝の部分、脇侍の下部などにやはり白色析出物が認められ、X線分析の結果、硫酸ナトリウム (無水芒硝 Na_2SO_4) および石膏 (硫酸カルシウム二水塩 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を検出した。その他、苔や地衣類も認められた。

今回の石仏の析出物に関する調査では、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウムを検出したただであったが、さらに長期間、綿密に調査を行なえば、他の塩類の生成物も検出される可能性があると考えられる。

石造品ばかりでなく、覆屋の中で遺跡の露出保存を試みている住居趾や、貝層断面の表面に、乾燥期に白色析出物が晶出する。千葉市、加曽利貝塚に於いては、炭酸カルシウム、硫酸カルシウムなど、浜松市蜷塚では硫酸カルシウムを検出した。また神奈川県二の宮中里、線刻絵画のある横穴の開口部に認められた白色析出物は、硫酸マグネシウム MgSO_4 であり、福岡県桂川町、王塚古墳では、珪酸質の析出物を検出している。



図—4 大分市元町 岩薬師
薬師如来 頭、胸部に析出物、剝落部分、
欠損部分が見られる

3 収蔵中の遺物の析出物

次に屋内に収蔵している石造品、粘土製品などの析出物について述べる。

これらは金属製品の腐食について述べた現象と同様なことが起こると考えられ²⁾、埋蔵時に地中のいろいろな塩類の浸潤を受けていたものが、倉庫内やケース内で、長年月の間に乾燥、湿潤の状態を交互に受け、その繰り返しのよって風化生成物がきわめて徐々に生成される。

大阪市立美術館所蔵のコプトの石造彫刻のレリーフは、各所に析出物が見受けられ、あるも、



図-5 仏 龕



図-7 鳥文様石材レリーフ



図-6 仏龕の仏像 頭、胸部、目、鼻、口等に析出物の厚くなった皮殻が見られる

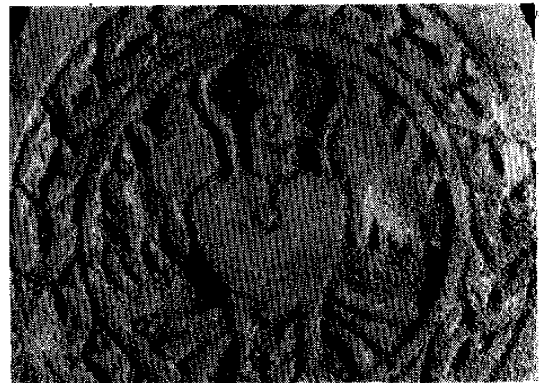


図-8 図-7の部分
表面の粉化状態



図-9 葡萄唐草文石材レリーフ

のは析出物が層状に皮殻化している部分やそれらの欠落部分があり、彫刻の線は崩れ、また表面が一面粉化しているもの、部分的に薄片剝離を起こしているものなどがあつた。

それらの析出物のX線回折分析の結果は次の如きものである。

試料	X線回折分析による検出鉱物			備考
1. 仏龕(黄色砂岩) 幅34×高76.5 cm.	硫酸カルシウム 炭酸カルシウム 塩化ナトリウム	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CaCO_3 NaCl	Gypsum Calcite Halite	大量 " 微量
2. 鳥文様石材レリーフ (淡黄色砂岩) 幅22.3×高29.0×厚3 cm	炭酸カルシウム 塩化カリウム 塩化ナトリウム	CaCO_3 KCl NaCl	Calcite Sylvite Halite	大量 中 少量
3. 葡萄唐草文石材(灰色砂岩) 幅52.5×高31.0×厚9.0 cm	炭酸カルシウム 塩化ナトリウム	CaCO_3 NaCl	Calcite Halite	大量 微量

三点の試料から検出された硫酸カルシウムや炭酸カルシウムは、砂岩の膠結物が石灰質と考えられ、主成分の変質物であるが、僅かではあるが塩化ナトリウム、塩化カリウムが検出されている。これらの試料の出土地がエジプトの何処か不明であるが、砂漠地帯とか乾燥地帯は塩化物の濃縮が行なわれており、埋蔵中に浸み込んでいたことが考えられる。

天理大学参考館所蔵の磚(図-10)は長さ1 m程のもので、表面全体に微小な針状結晶が析

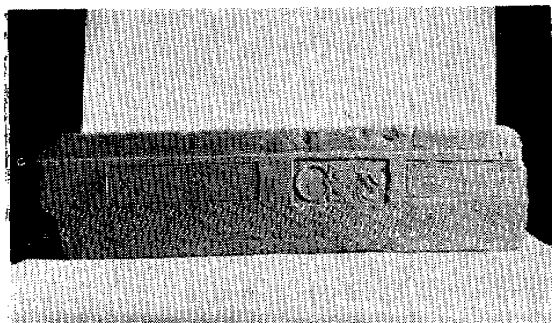


図-10 磚

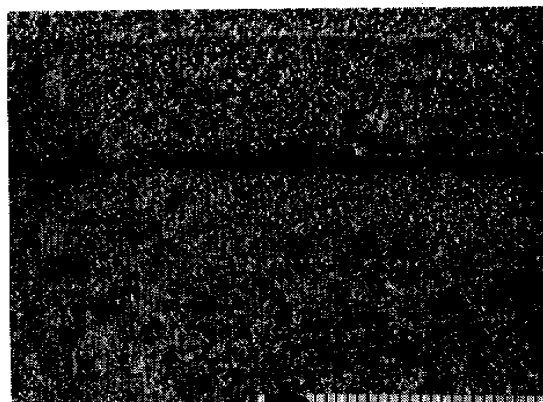


図-11 磚表面の析出物の微結晶

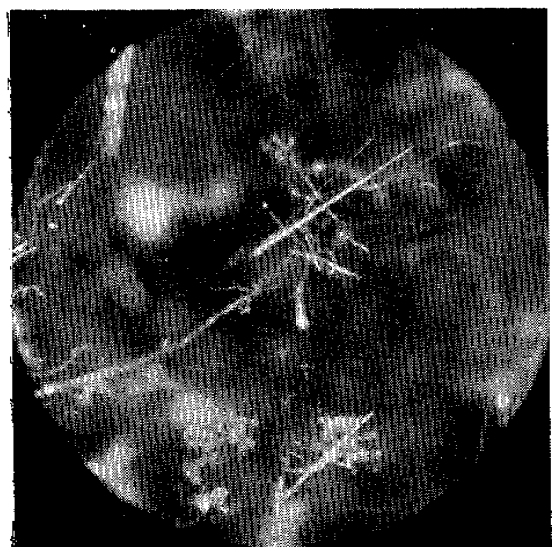


図-12 析出物(ひげ結晶)の顕微鏡写真
×20

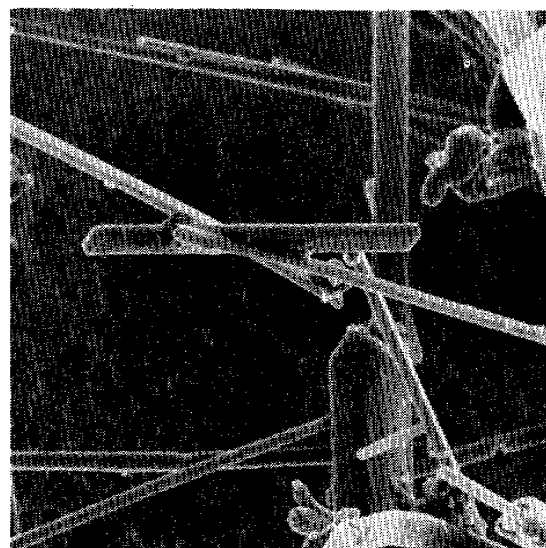


図-13 ひげ結晶(図-12)の走査電子顕微鏡
写真 ×530

出し、(図-11)顕微鏡によると図-12, 13のような、無色透明なひげ結晶が、各方向に伸びているのが観察された。このひげ結晶(ウィスカー)は磚の表面にできている小さな結晶の塊の中から伸びており、きれいな直方体の針状結晶であることが分かる。

また、淡黄色テラコッタ像の破片の表面にも同様のひげ結晶が観察され、立方体状の親結晶から、同一方向に針状結晶が伸びているのが認められた(図-15)。

これらのひげ結晶およびそれらの土台となっている親結晶はX線回折分析の結果、磚、テラコッタ両者の場合とも塩化ナトリウム、NaCl, Haliteで、当然のことながら、非常に結晶性のよいもので、最強線の $d: 2.82$, $[200]$ 面の強度は、ASTM カードの強度比よりかなり大きく、8~14割増位にもなっている。親結晶が多結晶から成り、それらが共軸な方位(この場合 $[200]$)を持っていると、その上に生成する微結晶はその方位に並んで生長し、図-15で見られる霜柱のように揃って生長したひげ結晶が晶出することになる。これらのひげ結晶については、量的に少ないので困難と思われるが、転位などについてさらに検討を加えようと考えている。

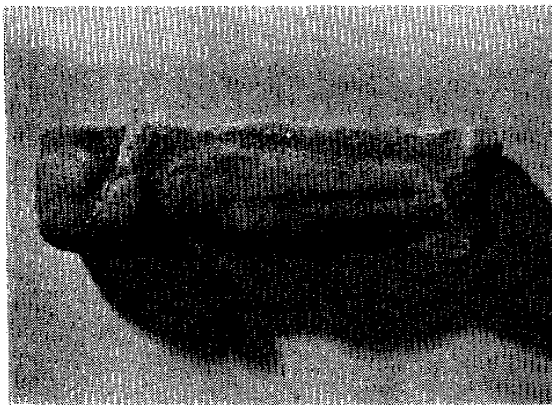


図-14 テラコッタ破片

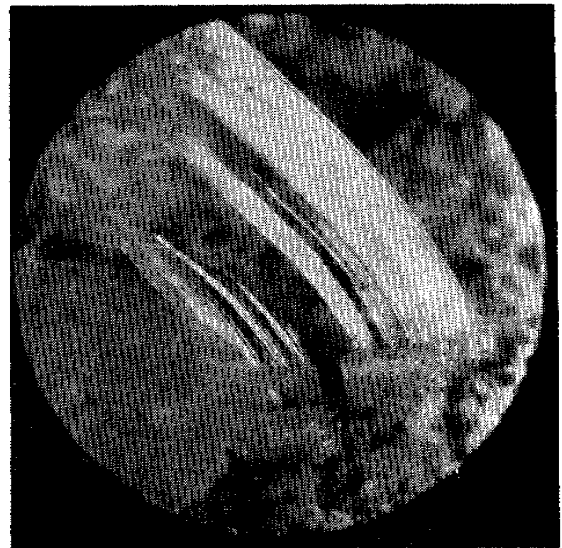


図-15 テラコッタ上の析出物の顕微鏡写真
×20

4 そ の 他

また、奈良国立文化財研究所 平城宮跡発掘部で保管中の出土柱根の中には、ささくれ立った先端部に白色析出物が認められるものがあり、分析の結果、硫酸カルシウム $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であることが分かった。地下埋蔵中、木質部に浸み込んでいた石膏が、掘り出されて乾燥中水分と共に繊維方向に移動し、先端部で濃縮されて、析出したものである。

ほかに、木箱に収納した石造品、テラコッタ、金属器などが侵され、醋酸塩、蟻酸塩を生成し、それらの析出物が晶出した例が報告されている⁴⁾。これは針葉樹の材の場合は、樹脂による損傷が考えられるが、広葉樹の場合、樫などは有機酸を含み、その量が多いので、高温多湿の環境では、それらの有機酸が蒸発して、遺物に作用するのである。

前述の住居跡などの露出保存の遺跡の表面に見られる析出物の大掛りなものに、パキスタンのモヘンジョダロ遺跡やインドネシアのボロブドール遺跡がある。モヘンジョダロはインダス川のほとり、インダス文明の都市遺跡である。インダス川の河床が5000年前にくらべ、4~5米も高くなっており、それにつれて地下水位も高くなった。そのため土中の塩類が、煉瓦の部分まで上ってきて結晶し、煉瓦を崩壊させているとのことである。その対策として地下水位を

下げるため、掘抜き井戸を三段階に掘りめぐらすなどの計画がたてられ、ユネスコでも同遺跡の保存キャンペーンを行なっている。ジャワのボロブドール遺跡も、構成している石材（安山岩、玄武岩）の風化により変質した析出物が、前述の臼杵石仏と同様、仏像を崩壊している。

おわりに、今回の調査は、各種の遺物に晶出する析出物の成分の分析が主なものであった。析出物の対策としては、遺物を水に漬けても大丈夫のような状態の石、金属は、浸漬して塩類を水で洗い出したり、危険な状態のものは水を含ませたパルプを張りつけ、塩類を吸い出すなどの方法がある。しかし今後、析出物とその母岩とか、素材との関連、埋蔵環境、地下水の検討など、究明すべき問題が多く、さらに調査研究を進める計画である。

この調査は昭和46年度、文部省科学研究費一般研究Cの交付を受けて行なったものである。調査に当っては、大分県教育庁 文化室 橋本操六氏、臼杵市教育庁 社会教育課 平川武敏課長、板井清一氏、大阪市立美術館 佐藤雅彦学芸課長、学芸課 中野 徹氏、天理大学参考館 白木原和美氏、近江昌司氏、東京国立博物館 西田守夫技官、奈良国立文化財研究所 佐原 真技官、沢田正昭技官など多くの方がたに便宜を計っていただき、大変お世話になった。ここに深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 江本義理：ミュージアム，225号（昭和44：1969），pp.24～29.
- 2) 江本義理：保存科学，第7号（昭和46：1971），pp.83～86.
- 3) 江本義理：保存科学，第2号（昭和41：1966），pp.39～43.
- 4) R. V. Sneyers, P. J. de Henau : The Conservation of Cultural property, (1968), pp.209～235.

Résumé

Yoshimichi EMOTO: Disintegration Products from Archaeological Remains

Some archaeological remains are just about to disintegrate because of their being left under unsuitable condition or being given wrong conservation treatment after excavation. Some excavated ironwares have been repeatedly dried and wetted in storage without any appropriate treatment and are found to have changed into masses of rust or broken into small pieces as a result of oxidation and degradation. In the investigation of materials of the remains, it is often difficult to determine whether the surface change is a result of deterioration of the original materials or is caused by a kind of secondary electrochemical reactions of deposits. This can be greatly responsible for accuracy of the analysis. It will be of great interest to seek geochemical information concerning soil, underground water and the like which surrounded the remains while they had been buried underground and on the other hand to investigate their existing state and corrosion products. In so doing, we can reveal the mechanisms and processes of their degradation in the buried environment and their deterioration in the conservation environment in air which begins at the

moment of their excavation.

In the present paper, from the archaeochemical point of view aforementioned, the results obtained through the investigation of weathering products from exposed rock-cliff reliefs and from stone monuments and tile objects housed in repositories will be described.

1. Usuki Buddhist reliefs

Usuki rock-cliff reliefs are located in Usuki city, Ōita prefecture and are engraved on cliffs of tuffs from Aso Volcano. The present author once investigated white deposits called "Iwashio" from relief Buddhist figures at the rock-cave temple Ōya-ji in Utsunomiya city, Tochigi prefecture and detected sodium nitrate, nitronatrite NaNO_3 , clinoptilite, etc. On the Usuki reliefs, he also observed white efflorescence products developed on weathered surface of pedestal and bodies of the figures and identified them as sodium sulfate, thenardite Na_2SO_4 . Since those products had developed throughout the surface of the figures and crystalized in the cracks to fill their gaps, it was found that many surface sections about 2 to 3 cm^2 each in area were raised together with the painted surface to damage the coloring and contour lines of the figures, and also to make the faces of the figures pitted. In such a case, it is believed that any surface treatment for conservation would be of no use to check further damage but fundamental measures should be taken such as adequate control of salts, weathering products and water from underground.

2. Stone objects and others housed in repositories

Three reliefs from Copt stone engravings were made of sandstone and there were deposits on many parts of their surfaces. It was observed that the surfaces changed into a powdered state, were partly peeled to become thin pieces and even had some parts lost. The deposits have been analysed by X-ray diffraction and the following substances have been detected: gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; calcite, CaCO_3 ; halite, NaCl ; sylvite, KCl .

Tile and terra cotta objects which had been stored in other repository areas were observed to have colorless, transparent needle crystals on them. The crystals have been found on microscopic examination to be filamentary crystals named whisker and identified by X-ray analysis as halite, NaCl .

The provenances of the tile and terra cotta objects as well as of the engravings from Copt are unknown, but it can be speculated that since salts would be much concentrated in desert or dry regions, they might have been buried in such regions and contained the salts permeated during their burial. It can be further considered from their present state that the remains were excavated in such regions: