

土製品の保存・修復研究 I

——塩類風化によって損傷をうけた土器の保存・修復——

青木繁夫

1.

土器の原料となる粘土は、含有する成分と量に於て非常に変化に富み、なおかつ成形作業などの利便を計るために、無機質あるいは有機質の混和材を加えているために土器の原料は実に様々な物質を含んでいる。焼成に関しても温度、時間、酸素の有無等条件が多様なので出来上がった土器の化学的、物理的性質は、1個1個異ったものになる。

一度焼き固められた土器は、化学的には安定した物質と見なされているが、焼成温度によっては構成物質が分解せずに残っているものもあるであろう。これらの物質は、使用中あるいは埋蔵中に物理的、化学的变化を受けやすいと思われる。

非常に多孔質な土製品のうち、埋蔵中とくに中近東など地中に水溶性塩類の濃縮された砂漠地帯、乾燥地帯にあるものは、これら塩類を吸着する。また逆に、焼成時に完全に分解しなかった水溶性の物質は、土中に溶け出すと考えられる。このように土製品が地中にあっては、常に水を媒介として様々な物質のやりとりを繰り返しているのではないか。

現在までのところX線回折分析などで確認されている出土遺物からの塩類は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウムなどがある。

このような塩類、とくに塩化物は水や酸素とともに化学反応を起し金属腐食の原因となるが、石や土製品のようなものでは、乾燥湿潤状態の繰り返しをうけると、その中に含まれている塩類が表面に水とともに移動し、そこで乾燥して結晶化する。

塩類の結晶が生成する際の圧力や結晶自身によって土製品の表面が粉化、層状剥離あるいは皮殻化が起こり、これが原因で破壊へとつながっていく。(図-1)

このような現象の破壊は日本から出土するものについては比較的少ないと言えるが、中近東や中国から出土するものについては、その被害が甚大であり、その対策を考える必要がある。

この種の破壊の原因となる塩類を何らかの方法で抽出することを我々は脱塩処理と呼んでいる。今回この脱塩処理実験の対象となった遺物は、東京国立博物館所蔵の伝イラン出土青釉刻文双耳壺である。

この土器には一度、粉化した表面をアクリル樹脂(パラロイドB-72)で強化した

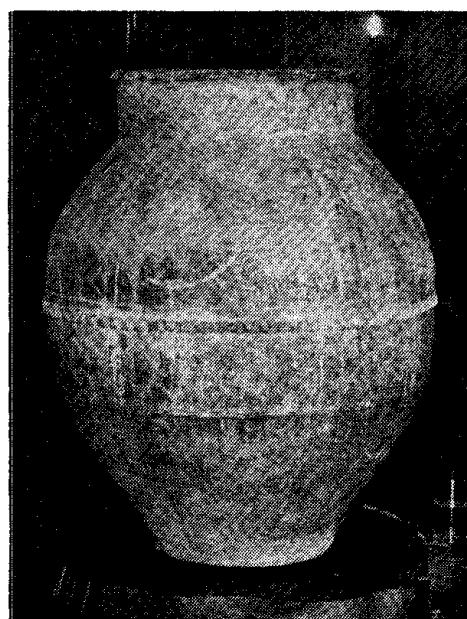


図-1 塩類の析出で壊された土器

Fig. 1 The pottery covered with the deposition of salts

後、全体をパルプで包み、乾湿を繰り返して、溶け出した塩類をパルプに吸着させる脱塩処理が実施されているが、1年程後に塩類の析出が見られたので、再度処理を行った報告である。

2.

土器の名称は青釉刻文双耳壺、伝イラン、ハフト・テペ出土（アケミネス朝、紀元前6～4世紀）器高14.9cm、口径6.4cm、最大胴径9.0cm、器厚0.8cm前後、肩部から頸部にかけて双耳をもつ広口小形壺で肩部および胴部に刻文が施されている。底部を除く全体に青緑色の釉がかけてある。

土器表面は、釉と土器との間隙および貫入に生成した結晶により粉化していて、置いておくだけでそれが落下する。（図-2）

この析出した結晶を採取して、X線回折分析を行った結果（表-1），主として塩化ナトリウムが検出された。

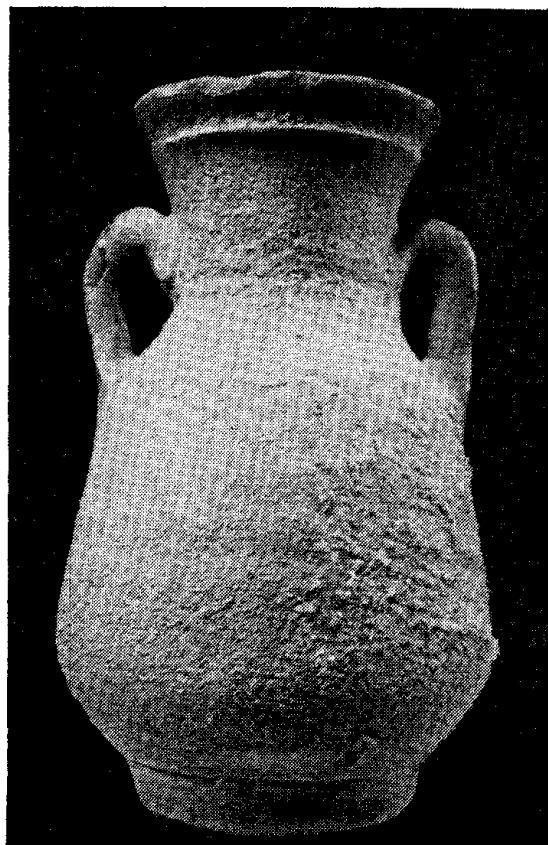


図-2 保存修復前
Fig. 2 Before treatment

このような塩類の抽出法には、いくつかの方法が考えられるが、ここでは蒸留水中に浸漬して抽出処理することにした。

主として抽出すべき塩化ナトリウムは、表-2に見られる通り、温度が高くなってしまっても、水に対する溶解度はあまり変化しないので、室温にて浸漬処理することにした。

処理は本来図-3に見られるような過程を経るが、前回のアクリル樹脂パラロイドB72処理が有効なので土器をただちに浸漬処理することにした。

1) 土器を2lの蒸留水に浸漬し、およ

表-1 X線回折による分析結果
Table 1 Result of X-ray diffraction analysis

物質	折出物	抽出物(乾固)
塩化ナトリウム NaCl	+	+++
硫酸カルシウム $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+	+
石英 SiO_2	-	+
塩化カリウム KCl	±	?
硫酸ナトリウム Na_2SO_4	?	-

表-2 検出された塩類の水に対する溶解度 C_w [g/100g· H_2O]
Table 2 Solubility to water solubility of salts found

物質	温度 t [°C]	10	20	30	40	60
塩化ナトリウム NaCl	26.29	26.37	26.49	26.65	27.04	
硫酸カルシウム $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.98	0.78	0.65	0.55	0.37	
塩化カリウム KCl	23.8	26.4	27.1	28.6	31.4	
硫酸ナトリウム Na_2SO_4	8.3	16.3	29.0	-	-	

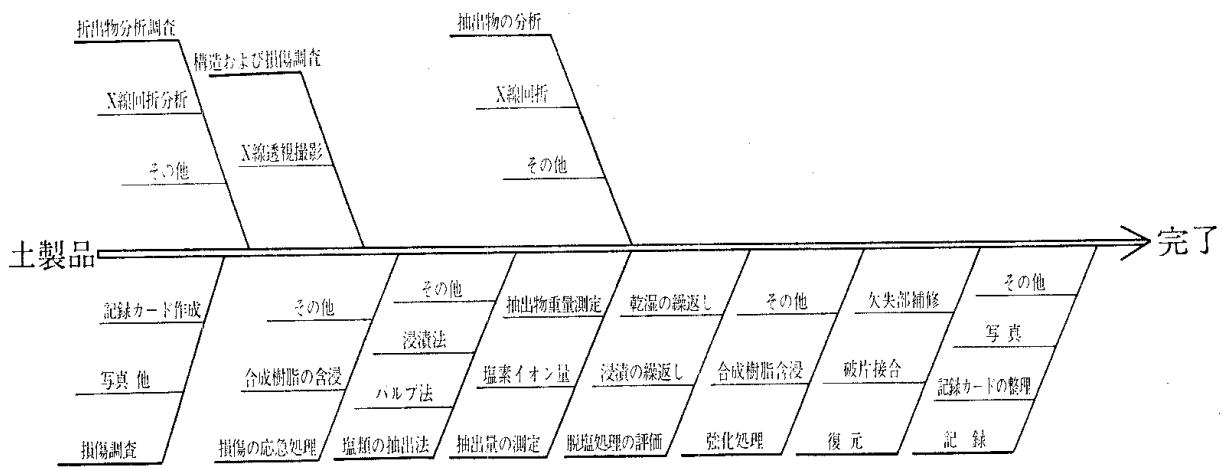


図-3 塩類の析出によって損傷をうけた土製品の保存修復

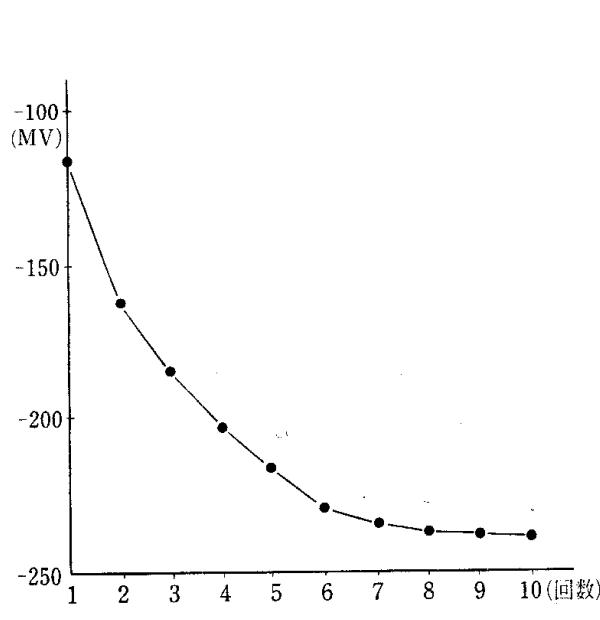
図-4 抽出 Cl⁻ イオンの減少

Fig. 4 Declining curve of Cl⁻ ion extracted

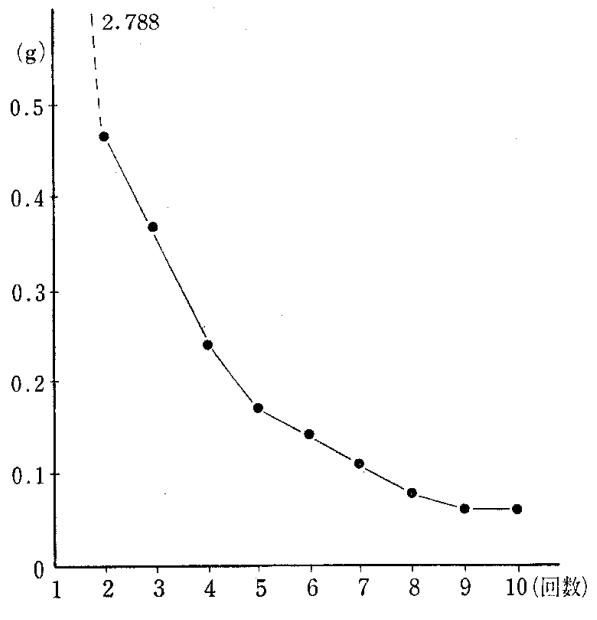


図-5 抽出物重量の減少

Fig. 5 Declining curve of the weight of extracted materials

そ7日間毎にこの蒸留水を交換し、計10回これを繰り返した。抽出溶液は毎回塩素イオン量、抽出物重量、抽出物のX線回折分析（表-1）を行った。

塩素イオン量の測定は JIS K 0101 によった。（図-4）

抽出物の重量測定は、抽出溶液を湯煎上で乾固させ析出結晶の重量を測定した（図-5）。

抽出処理は、塩素イオン量、重量がほぼ一定の値を示すようになった段階で終了した。

2) 脱塩処理の評価は、土器を蒸留水中に8時間浸漬し、その後72時間室温で乾燥させる処理を1サイクルとして、これを5回繰り返し、新たな結晶が出来るかどうかで行った。

各サイクルとも新しい結晶の析出は見られなかった。

3) 素地強化のためアクリル樹脂パラロイドB72 20%トルエン溶液を塗布含浸した。

3.

すでに述べたように塩類の析出による損傷は、日本で発掘された遺物にあまり見られないた

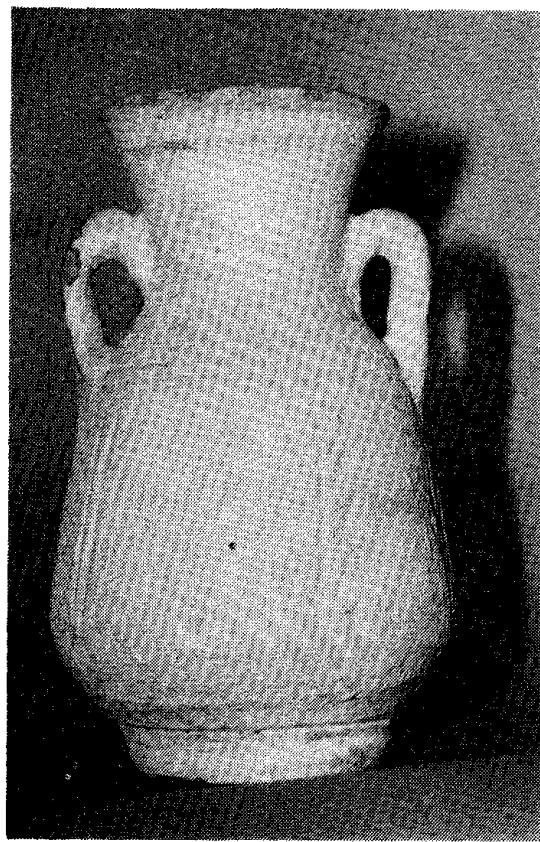


図-6 処理後
Fig. 6 After treatment

めか、ほとんど問題にされていない。しかし海中より出土した遺物や塩類の濃縮されている砂漠や乾燥地帯からの遺物の保存にとって重要な問題である。とくにそのような地帯から日本のような高湿度なところへ、損傷因子を含んだ遺物を持ち込むとそれが顕著にあらわれるようである。

金属の場合は化学反応であるが、土製品や石製品では、塩類が結晶化する時の力によって破壊される物理的現象である。

塩類を除去するための処理を我々は、脱塩処理という言葉で言いならわしているが、金属と土、石製品では、破壊に至るプロセスに差がある。単に脱塩処理と言ってもこのような違いを踏まえたうえで、なおかつ遺物の資料的価値や損傷状態に応じた処理計画を作成する必要があると思われる。

X線回折分析などの科学的分析調査は、保存科学部長江本義理・同主任研究官門倉武夫両氏にその労をとっていただいた。記して謝意を表します。なお抽出物の化学分析の詳細は本誌 p. 39~45 の報告を参照されたい。

Extraction Treatment for Removal of Soluble Salts from Unearthed Pottery

Shigeo AOKI

Deposition of soluble salts often damages unearthed objects. Especially it is remarkable with the object excavated in deserts or dry weather areas where salts condensed in ground.

It is very rare to find this kind of damage in the excavated objects of Japan.

The pottery treated in this report was unearthed in Haft—Tepe (Akhaimenes Dynasty, 6—4 century B.C.)

Treatment Process

1. X-ray diffraction analysis of the deposition. (Tab-1)
2. Application of 20% acrylic resin (Paraloid B 72) in toluen for preventing exfoliation of the glaze during immersion process.
3. Immersion of the pottery in distilled water (2 liter) for which the dissolved Cl ion and other materials were determined. This operation was repeated until the quantity of dissolved materials became constant.
4. In order to check if the Cl ion is completely extracted, immersion-drying is repeated. No deposition was observed.
5. Application of 20% acrylic resin (Paraloid B 72) in toluen was done to protect the surface of the pottery.