

# イラン出土壺の脱塩処理における溶出物の分析

門 倉 武 夫

## 1. はじめに

イランにおいて出土した壺の表面に、可溶性塩類が析出し、表面層を伴って剝落してきたので、当研究所修復技術部において、内部に残存する塩類の除去処理を行った。作業の概要は、以下の通りであった。

2,000 ml の蒸留水中に、壺を浸漬し、7日間常温に放置後、新しい蒸留水と交換する作業を10回繰返した。詳細については、本誌33~37頁（青木の報告）を参照されたい。

ここで、溶出された物質の組成やその量を知ることは、出土遺物の脱塩処理を検討する資料として有益であると考えた。そこで、壺の浸漬液に溶出した塩類の量および溶出物質をX線マイクロアナライザー、イオンクロマトグラフィーにより測定した。本報告は、その結果についてまとめたものである。

なお、都合により、第2回および第3回の浸漬期間はそれぞれ6日間、8日間であった。

## 2. 塩類の浸漬液への溶出量

### 2-1 試料処理

それぞれの浸漬液（以下第1回、第2回……浸漬液を No. 1, No. 2……とする）を100 ml のホールピペットで300 ml のビーカーにとり、ウォーターバス上で、2~3 ml になるまで濃縮した。この時の析出物の量を液の混り具合から判断して試料液を追加した。最後に約1 ml に濃縮して秤量ビンに移し、105°C で2時間乾燥後、秤量した。

浸漬を繰返すごとに、溶出物量が減少したので、液量は、1定でなく、No. 1~No. 6 が400 ml, No. 7 が500 ml, No. 8, 9 が800 ml, そしてNo. 10 は1,000 ml を使用した。

### 2-2 結果

表-1 浸漬液中の可溶性物質の溶出量

No.	溶 出 量 (g)	溶 出 率 (%)	溶 出 量/日 (g)	溶 出 率 (%)
No. 1	2.788	62.53	0.398	61.8
No. 2	0.465	10.43	0.077	12.02
No. 3	0.359	8.06	0.044	6.97
No. 4	0.239	5.37	0.034	5.31
No. 5	0.167	3.76	0.026	4.17
No. 6	0.140	3.14	0.020	3.1
No. 7	0.106	2.39	0.015	2.36
No. 8	0.075	1.69	0.010	1.66
No. 9	0.057	1.30	0.008	1.29
No. 10	0.059	1.34	0.009	1.32
	4.459	100	0.644	100

表一に各浸漬液の測定結果、および浸漬期間の異なる No. 2, No. 3 を比較するため、浸漬期間中の1日当りの溶出量を算出して示した。

10回の浸漬の繰返しにより、合計 4.46 g が溶出され、この62.5%が No. 1 に含まれていた。No. 2 は12.02%、それ以後はいずれも10%以下で No. 10 では 1.32%が溶出された。No. 1 に特徴のある測定結果が得られた。

### 3. X線マイクロアナライザーによる剥落粉および溶出物の定性分析

#### 3-1 試料調製

壺の表面から剥落した結晶性物質、および溶出量測定に供した固形物を、それぞれメノウ乳鉢で指先に粒子を感じない程度の粉末とした。

試料台は、8 mm  $\phi$   $\times$  6 mm の炭素試料台の中央に、2 mm  $\phi$ 、深さ約 1.5 mm の穴をあけ、粉末試料を入れ、薬包紙を当て表面が平滑になるように指圧で押えた。

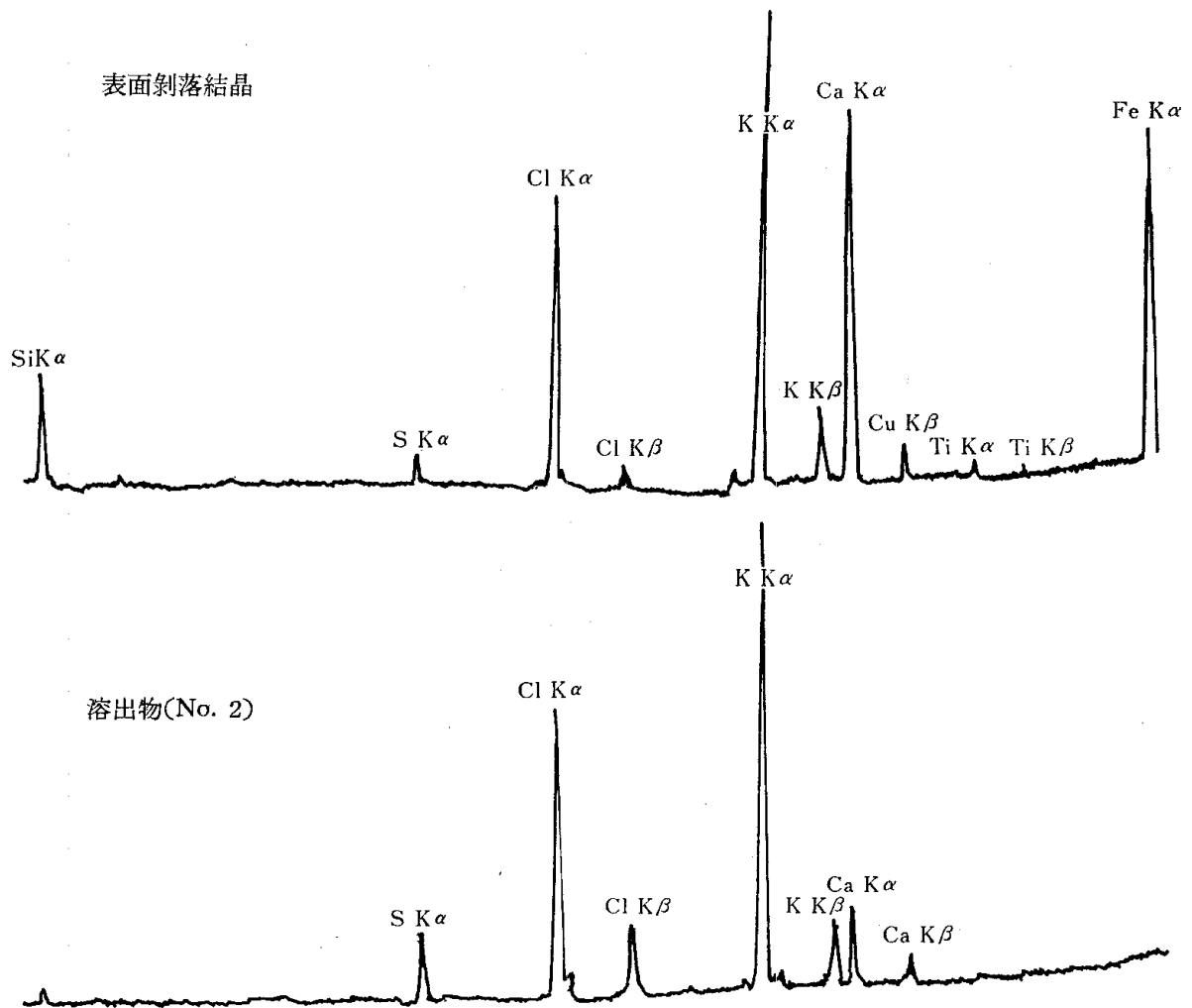
#### 2-2 装置および条件

X線マイクロアナライザー装置：日本電子KK，走査形電子顕微鏡 50 A に付属

試料表面処理および電子線照射面積：炭素蒸着，300  $\mu\phi$

加速電流：20 kV， $6 \times 10^{-8}$  mA，分光結晶 P. E. T

#### 3-3 測定結果



図一 表面剥落結晶および溶出物 (No. 2) のX線マイクロアナライザーチャート

剥落粉および1例として No. 2 の測定チャートを図-1に示した。

剥落粉からは, Fe, Ti, Ca, K, Cl, S, Si が検出された。これらの元素の中で K, Cl が特に高く, 続いて Fe, Ca, Si がほぼ同程度, S, Ti がわずかに確認された。

溶出物質では, 浸漬の繰返しによる特徴は, はっきりせず, いずれも K, Cl が強く, Ca, S は低いピークが測定された。

#### 4. イオンクロマトグラフィーによる $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ イオンの定量

イオンクロマトグラフィーは, 主に陰イオンの定量分析に, 複雑な前処理をせず, 同時に多種類のイオンを分析する装置として開発されたもので, 高感度で, しかも操作が容易であることから広い分野で利用され, 近年では, 1部の陽イオンの分析も可能になった。特に, 水溶液試料の場合はそのまま装置に注入して, 結果を得ることができるので, 浸漬液のような試料に対して最良の分析方法と考えて採用した。

##### 4-1 装置および分析条件

イオンクロマトグラフィー分析条件

装置: イオンマイクロアナライザー, Model IC 100 (横川北辰電気製作所)

	陽イオン	陰イオン
プレカラム	PCX 1-051	PAX 1-051
	(4.6φ×50 mm)	

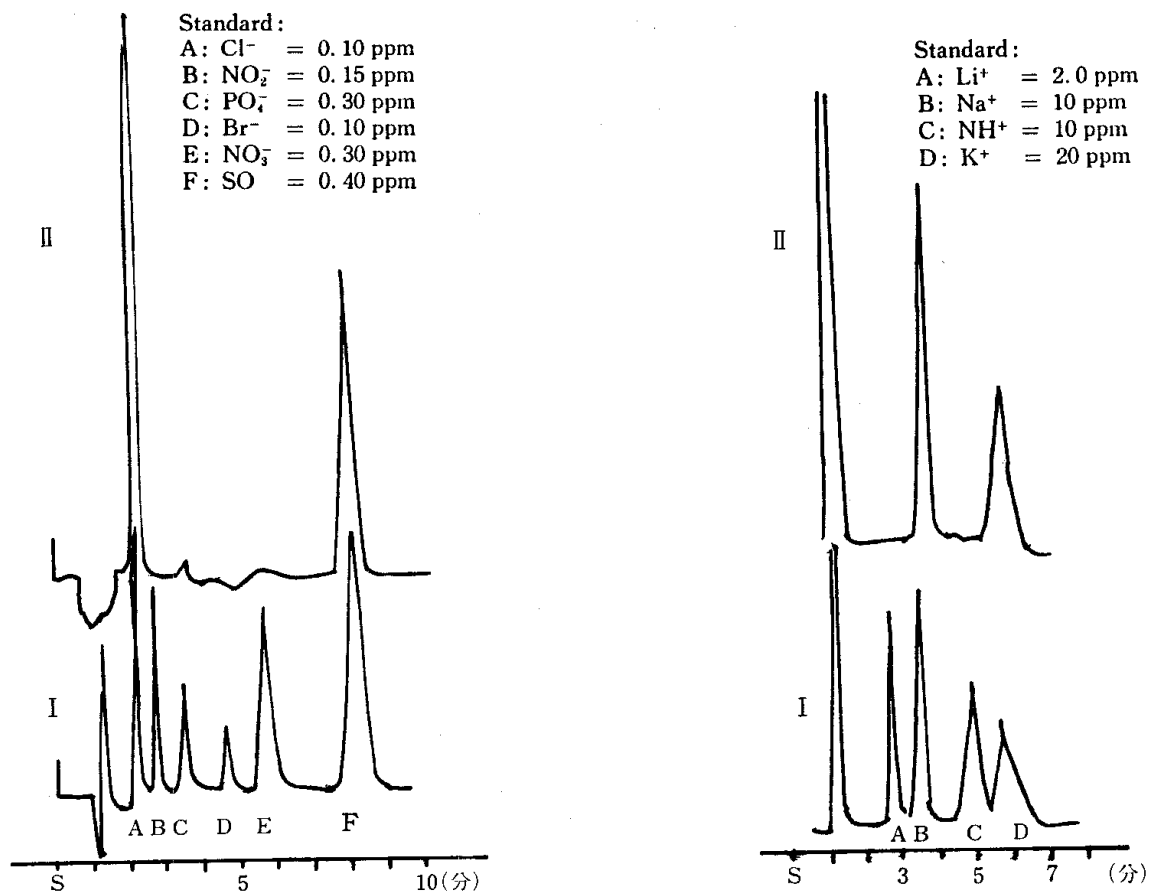


図-2 イオンクロマトグラフィー測定チャート  
 I 標準液 II 測定例 (No. 2 浸漬液)

分離カラム	NCX 1-250	SAX 1-250
	(4.6φ×250 mm) (陰イオン交換膜チューブ形)	(陽イオン交換膜チューブ形)
恒温槽温度	40°C	
試料注入量	100 μl	
溶 離 液	5 mM · HNO <sub>3</sub>	4m M · Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /4 m M · NaHCO <sub>3</sub>
流 量	2 ml/min	
標 準 液 (ppm)		

陽イオン: Li<sup>+</sup>=10, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>=10, K<sup>+</sup>=20

陰イオン: Cl<sup>-</sup>=0.1, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>=0.15, PO<sub>4</sub><sup>-</sup>=0.3, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>=0.3, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>=0.4

あらかじめ標準試料でピーク位置 (RT) およびピーク高 (PH) を測定したのち、試料液をそのまま注入して測定した。この時、No. 1 試料は、スケルオーバーしたので<sup>1/10</sup> 倍に希釈して測定した。

#### 4-2 分析結果

図-2 に、標準試料と比較して浸漬液の測定例を、全試料の分析結果を表-2, 3 に示した。

4-1の条件で検出された陽イオンは、Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> であった。10回の浸漬により溶出した Na<sup>+</sup> は 211 ppm でその54%が、K<sup>+</sup> は 344.9 ppm でその58.9%が No. 1 に含まれていた。陰イオンでは、Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>が測定された。Cl<sup>-</sup> は SO<sub>4</sub><sup>-</sup> の約4.7倍で 299 ppm と高く、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は最高でも約 6 ppm で微量であった。

No. 1 中に含まれていた Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> は、それぞれ全量の 68.85%, 48.3% で Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> と同様高濃度であった。No. 2 以後の試料では

浸漬回数を重ねるごとに、緩やかに減少し、No. 7 から減少率は平衡となった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は、浸漬回数と減少率の間に規則性は認められなかった。

#### 5. 考 察

以上、長期間土中環境の影響を受けてきた壺の胎土中に存在する水に可溶性の成分

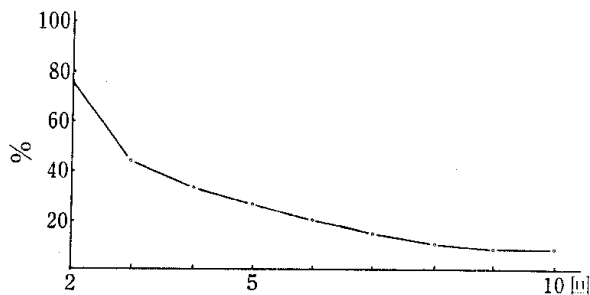


図-3 浸漬回数と溶出物質質量 (No. 2 ~ No. 10)

表-2 イオンクロマトグラフィーによる陽イオンの分析結果

No.	Na <sup>+</sup> イオン (ppm)	(%)	K <sup>+</sup> イオン (ppm)	(%)
No. 1	114.29	54.16	203.03	58.94
No. 2	31.43	14.90	45.45	13.19
No. 3	18.86	8.94	28.18	8.18
No. 4	11.43	5.42	18.18	5.28
No. 5	9	4.27	13.94	4.05
No. 6	7.29	3.45	11.52	3.34
No. 7	4.57	2.17	5.91	1.72
No. 8	4.57	2.17	5.91	1.72
No. 9	4.86	2.30	6.36	1.85
No. 10	4.71	2.23	6.00	1.74
Total	211.01	100	344.48	100

表-3 イオンクロマトグラフィーによる陰イオンの分析結果

No.	Cl <sup>-</sup> イオン (ppm)	(%)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> イオン (ppm)	(%)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> イオン (ppm)	(%)
No. 1	296.6	68.85	0	0	62.22	48.03
No. 2	82.8	19.22	5.9	66.91	24.33	18.78
No. 3	33.8	7.85	0.5	5.67	19.00	14.67
No. 4	9.7	2.25	1	11.34	11.22	8.66
No. 5	3.4	0.79	0.03	0.34	7.00	5.40
No. 6	1.6	0.37	0.01	0.11	1.55	1.20
No. 7	1.2	0.28	0.018	0.20	1.12	0.86
No. 8	0.5	0.12	0.18	2.04	1.12	0.86
No. 9	0.7	0.16	1.09	12.36	1.09	0.84
No. 10	0.5	0.12	0.09	1.02	0.89	0.69
Total	430.8	100	8.818	100	129.54	100

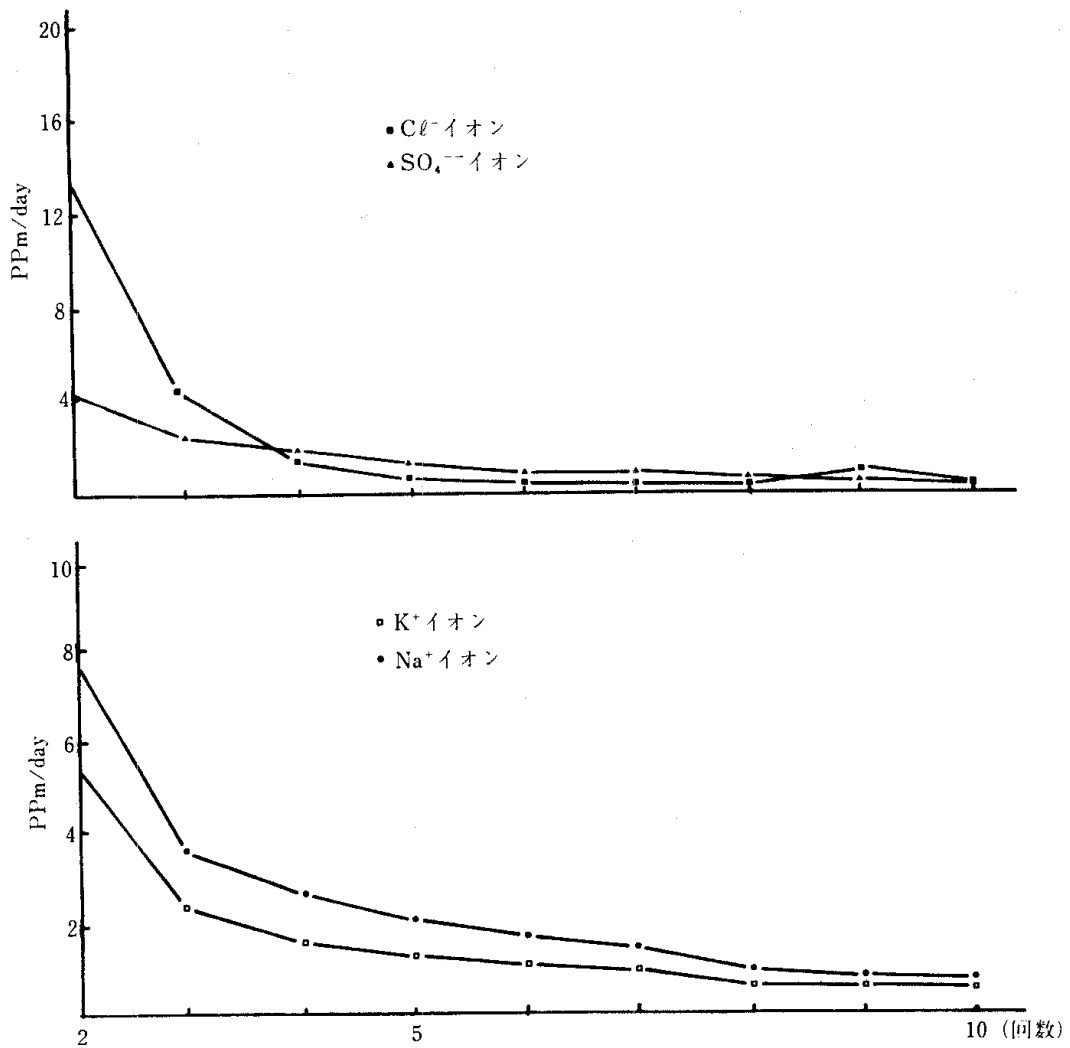


図-4 浸漬回数と K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> および Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の溶出量 (No. 2 ~ No. 10)

についていくつかの方法で、水中に浸漬を繰返し行った時の溶出量の減少、組成等を測定した。いずれも No. 1 浸漬液に特徴をもつ結果が得られた。これは、すでに析出したものが表面、あるいはその近くに濃縮され、溶解しやすい状態にあったものと考えられる。そこで、No. 1 のデータを除いて、その減少率をみると図-3, 4 のようになる。総重量、両イオンとも類似の傾向を示している。

X線マイクロアナライザーによる分析チャートから、Fe, Si, Ti が浸漬液から検出されていないことは、剝落試料中には、素地の1部が析出物と共に剝落して混入されたものと思う。

ここでは、分光結晶に PET を使用したため Na は検出していないが、同試料につき X線回折法による測定を試み NaCl, KCl を確認している。このことについてはデータが不十分であったのでここでは解説に至らなかった。

イオンクロマトグラフィーによる分析結果から、 $\text{Cl}^-$  が急速に減少し、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  は同様にやや緩やかな減少傾向が認められた。陽イオンに対する陰イオンの割合は一致せず、結論は難しいが、 $\text{Na}^+ : \text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  それに  $\text{Ca}^{++} : \text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  の組合せが考えられ、減衰割合、X線回折等の結果から、溶出物質の主体は NaCl, KCl でこれに  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  等が混入されていると予想される。

## 7. ま と め

充分な結果は得られなかったが、浸漬の繰返しの度合、溶出物質等ある程度は初期の目的を達したものと考えられる。

埋蔵遺物は、材質、地中環境など一様でないため、今回の実験はその1例に過ぎないが、更に浸漬時の温度管理、浸漬期間などによる溶出物質や速度についての実験を継続する予定である。

## 謝 辞

本実験に対し、イオンクロマトグラフィー装置による分析を快よく承諾され、多大の便宜をはかっていただいた横川北辰電機製作所の花岡謙部長、北野勢津子氏の御好意に深く感謝いたします。

## Chemical Analysis of the Solution used for Removing Salts from Jar Excavated in Iran

Takeo KADOKURA

The jar appeared to have been deteriorated underground and have some crystals deposited on the surface.

The crystal contained an amount of Ca, K and Cl, and traces of Ti and S. The jar was treated ten times with distilled water and the salts leached in each solution were weighted and analyzed by X-ray microanalyzer and ion-chromatography.

The weight of the salt in the 1st solution corresponded to 62% of the total and from the 2nd solution onward it decreased gradually.

Ion-chromatography showed that over 50% of  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  and  $SO_4^{--}$  were leached in the 1st solution but less than 50% in the case of  $NO_3^-$ . From the 2nd to 5th solution, their amounts decreased gradually and from the 6th they became constant.

The crystalline compounds contained in the jar material are supposed to be KCl, NaCl,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  and Ca compounds, the former two being major components.

The high salts content in the 1st solution may be due to dissolution of the crystals attached on the surface. No correlation was observed between the order of leaching and the content of  $NO_3^-$ .