

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月24日現在

機関番号：84604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K01191

研究課題名(和文)埋蔵環境下における金属製遺物の現地保存法の開発

研究課題名(英文) Investigation of in-situ preservation method of metal artifacts under buried environment

研究代表者

脇谷 草一郎 (WAKIYA, SOICHIRO)

独立行政法人国立文化財機構奈良文化財研究所・埋蔵文化財センター・主任研究員

研究者番号：80416411

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属試料の腐食挙動と環境条件のモニタリングから、遺跡に埋もれている金属製遺物の劣化に対して、地盤内部の環境条件がおよぼす影響を把握し、さらに遺跡現地における金属製遺物の腐食挙動を予測するモデルの構築を目指し、遺跡地盤における熱・水分・酸素の移動を推定するモデルの作成を試みた。

金属の腐食には溶存酸素濃度が大きく影響をおよぼすが、実験結果から溶存酸素濃度にくわえ、腐食で溶出した鉄イオンの移動速度が大きく影響することが明らかとなった。また平城宮跡を対象として地下水位変化を求めるモデルを作成し、さらに溶存酸素の移動を計算し地盤の酸化還元状態を検討した結果、実測結果に良く対応する結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般に発掘調査によって動産の文化財である遺物が発見された場合、それらは現場から取り上げられ、保存処理が施された後、適切な環境下で保管、展示されることが理想的である。しかし、一方で発掘調査という行為自体が不動産の文化財である“遺跡”の破壊をともなうことから、その実施は必要最低限度にとどめるべきとも言える。本研究は遺物が遺跡に埋蔵された環境でどのように劣化するのか定量的な解釈を与えた上で、さらに遺跡を含む地盤の被覆状況を改善することで埋蔵環境の改善を図り、現地保存をはかる手法を検討するため、地盤内部における遺物の埋蔵環境および遺物自体の劣化を推定するモデルの構築を目指すものである。

研究成果の概要(英文)：In this research, from the monitoring of the corrosion behavior of metal samples and environmental conditions, we grasp the influence of the environmental conditions inside the ground on the deterioration of the metal artifacts buried in the archaeological site, and further in order to construct a model to predict corrosion behavior, we attempted to create a model to estimate the movement of heat, moisture and oxygen in the ground of the site. Although the dissolved oxygen concentration greatly affects the corrosion of metals, it has become clear from the experimental results that the migration rate of iron ions eluted by corrosion is greatly affected in addition to the dissolved oxygen concentration. In addition, we made a model to calculate the groundwater level change for the Heijyo Palace Site, calculated the movement of dissolved oxygen, and examined the redox state of the ground.

研究分野：文化財保存

キーワード：埋蔵環境 金属製品 溶存酸素 熱水分物質移動 土壌カラム実験 交流インピーダンス法

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

1. 研究の背景

一般に、発掘調査によって動産の文化財である“遺物”が発見された場合、それらは現場から取り上げられ保存処理が施された後、適切な環境下で保管あるいは展示されることが理想的である。しかし、一方で発掘調査という行為自体が不動産の文化財である“遺跡”の破壊ともなうことから、その実施は必要最低限度にとどめられるべきであり、したがって遺物が埋蔵されていることが自明であっても、遺跡保存などの理由で発掘して取り上げることができない事例がある。たとえば、福岡県宗像市に位置する田熊石畑遺跡では、これまで発掘調査によって多数の青銅製品が出土していることから、その墓域内にいまだ残されている甕棺にも青銅製品を伴っていると推定され、埋蔵環境下での遺物の劣化の進行が懸念される。また、大阪府高槻市に位置する鬮山古墳では、未盗掘であったことから多数の青銅製品や鉄製品が現地に残されていることが明らかとなったが、それらを取り上げるためには古墳の破壊を伴わざるを得ないため、現時点では遺物を現地で保存しつつ遺跡の保全をはかるのか、あるいは遺跡を破壊して遺物を取りあげることで、遺物の保存をはかるのか慎重な検討が続けられている。このような状況が生じる一因には、埋蔵環境下にある遺物の腐食速度について、定量的な評価がなされなかったことがあると言える。そのために、遺物の保全を図ることと、遺跡の保全を図るという両立し得ない目標について、おのおのの遺跡に応じてどのような対応をとるべきか、議論が決着することが困難な状況にあったと言える。

そこで、本研究では埋蔵環境下にある金属製品の腐食を推定するとともに、その埋蔵環境が遺物にとって過酷なものであった場合、遺跡を破壊するのではなく、遺跡地盤表面の被覆状況、すなわち日射や雨水の供給程度を改善することで、遺跡を保全しつつ、埋蔵環境下にある遺物の保存をはかる手法の開発を目的とする。すなわち、本研究から埋蔵環境下における遺物の劣化速度まで予測することが可能となれば、遺物保存のみならず、遺物を埋蔵する遺跡の保存を検討する上でも、きわめて有益な知見をもたらすものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、埋蔵環境下にある金属製品の腐食挙動と遺跡地盤内部の環境条件のモニタリングから、遺跡に埋もれている金属製遺物の劣化に対して、地盤内部の環境条件がおよぼす影響を把握し、さらに遺跡現地における金属製遺物の腐食挙動を予測するモデルの構築を目指し、遺跡地盤における熱・水分・酸素の移動を推定するモデルの作成を試みるものである。

金属製品の劣化に大きく影響をおよぼす因子には、遺物が埋蔵されている土壤の含水率と、その土壤中の酸化剤となる水分に含まれる酸素、すなわち溶存酸素が挙げられる。地表付近の土壤では、地表からの酸素の供給が卓越するため、酸化環境であることが一般的である。このように酸化環境下では、金属製遺物表面がアノードとなるため金属の溶解が生じてしまい、結果的に埋蔵環境下で金属製遺物は失われてしまう。一方、土壤中では微生物が有機物を活発に分解する際に、溶存酸素を消費するため、土壤中のある深度以下では溶存酸素は枯渇した環境へと移行し、いわゆる還元環境が形成される。このような環境下では、酸化剤が枯渇した環境であるために金属製遺物の劣化の進行が抑制され、埋蔵環境としては好ましい環境と言える。

以上のことから、埋蔵環境下での金属製品の劣化を予測するためには、地盤内部の酸化還元環境を支配する溶存酸素濃度と地盤の水分状態を適切に予測することが肝要で、本研究では地盤内部における熱・水分・物質（ここでは溶存酸素）の移動を推定するモデルの構築を試みた。また土壤カラムを作成し、その中の環境条件のモニタリングをしつつ、金属試料の腐食速度についても併せてモニタリングをおこない、地盤内部の環境条件の中で、金属がどのような劣化応答を示すのか定量的な把握をおこなった。

3. 研究の方法

研究は大きく3つのアプローチから構成される。1) 土壤カラムを作成し、土壤温度、土壤含水率、溶存酸素濃度を変数とした諸条件下での金属の腐食速度を実測する。ここではインピーダンス測定から腐食速度を定量化し、地盤内部の環境条件が金属の腐食におよぼす影響について検討する。2) 申請者らが研究に参画してきた模擬古墳をもちいた古墳内部の環境調査において、埋蔵環境の実測結果と金属試料を用いた腐食試験の結果について検討した。3) 平城宮跡内において遺跡地盤内部の酸化還元環境を推定するモデルの構築を試みた。以下に詳細を記す。

(1) カラム実験について

内径 20×高さ 60 cm の塩化ビニル製カラムの下端から 36 cm まで藤森粘土（以下、粘土と表記）を充填した。粘土はあらかじめ水道水を用いて脱塩、乾燥させた後、

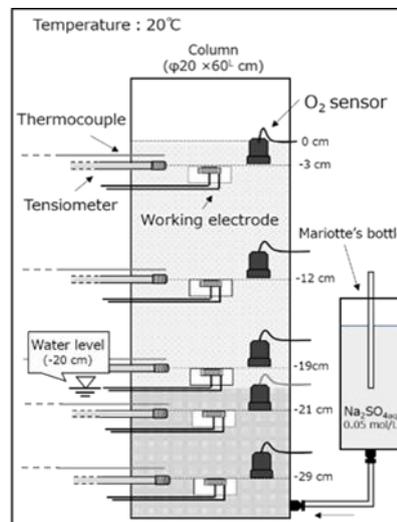


図1 カラム実験の概要

目開き 425 μm のふるいにかけてのものを用いた。作用極、土壌用 O_2 センサー、テンシオメータ、熱電対を充填した粘土の上端（以下、地表面）から深度 3、12、19、21、29 cm となるように設置した（図 1）。実験中はマリOTT 瓶をカラムの最下部に接続し、支持電解質として Na_2SO_4 を加えた水溶液（0.05 mol/L）を給水することで、地下水位を地表面から深度 20 cm の位置に設定した。実験開始から 860 時間までは地下水位が 20 cm の状態を維持し（以下、給水過程と表記）、 R_p が一定値に収束したことを確認した後、 Na_2SO_4 水溶液の供給を停止するとともに、カラム上部にファンを設置することで、乾燥時の挙動を測定した（以下、乾燥過程と表記）。なお、実験は 20°C に設定した恒温槽内で実施した。腐食速度のモニタリングは、カラムに挿入した作用極の分極抵抗（ R_p ）の測定によりおこなった。 R_p の測定は 10 kHz から 10 mHz の周波数範囲でインピーダンスを測定した。以下、10 kHz のインピーダンスを溶液抵抗（ $R_{\text{sol.}}$ ）、10 mHz のそれを $R_{\text{sol.}} + R_p$ とし、その差から R_p を算出した。腐食速度（ i_{corr} ）と R_p には $i_{\text{corr}} = k/R_p$ の関係がある。ここで、 k は腐食反応に関する定数であり、 R_p の連続測定により i_{corr} がモニタリングできる。なお、2 極間の印加交流電圧の振幅は 10 mV とした。測定間隔はインピーダンスを 2 時間、 O_2 濃度、 μ_w 、温度を 10 分とした。

(2) 模擬古墳をもちいた埋蔵環境下での遺物保存に関する検討

調査は京都大学桂キャンパス内に建設した模擬古墳の石室内で実施した。模擬古墳は前室と石室からなり、前室、石室の床面は地表から 1.5 m の深さに位置する。石室内では環境条件の実測調査および、金属試料の劣化試験および腐食のモニタリングを実施した。環境調査では現地気象、墳丘、石室内の温湿度、 O_2 、二酸化炭素（ CO_2 ）濃度、含水率、水分化学ポテンシャルなどを実測した。また、石室内での結露発生状況について濡れセンサを用いて検討した。腐食センサには大気環境下における腐食速度を算出することが可能な Fe-Ag 対 ACM 型腐食センサを用いた。鉄製遺物、青銅製遺物を想定し、 $50 \times 50 \times 5$ mm に切り出した炭素鋼（SS400）、スズ含有量が異なる 2 種類の青銅（C5191、CAC502A）を石室内に懸垂した状態と床面の土中に埋設した状態で設置した。前室から定期的に金属試料の腐食状態を観察するとともに、試験開始から 9 ヶ月、22 ヶ月、34 カ月が経過した時点で金属試料を取り出し、光学顕微鏡を用いて観察した。さらに、微小部 X 線回折分析を用いて金属試料の表面に形成された腐食生成物を同定するとともに、試験前後の重量減少から腐食速度を算出した。

(3) 平城宮跡遺構展示館周辺の地盤内部酸化還元環境の推定について

人為的な汚染などが生じていない地盤において、一般的な酸化剤は土中の水に溶解する溶存酸素（ DO ）である。これら DO の地盤内部における分布は、 DO を溶解した水分の移動、土中の間隙を移動する気相酸素の土中水への溶解、そして DO の濃度勾配を駆動力とする水中の DO の拡散によって決定される。一般に気相酸素の拡散と比較して、水中の DO の拡散は極めて緩慢であることから、 DO 濃度分布は地盤内部の間隙量と液水移動（ DO の移流）によって支配されていると考えられ、したがって地盤内部の DO 分布を再現するためには、地盤内部の水分移動、とりわけ水分飽和と不飽和の境界である地下水面の変動の再現性が鍵となる。ここでは、地下水位の実測調査を実施している平城宮跡遺構展示館周辺地盤を対象に、地盤における水分移動解析から実測された地下水位変化の再現を試みた。地下水位変化が再現できたところで、水分移動にくわえて溶存酸素の移動を合わせて計算し、地盤内部における酸化還元環境、すなわち遺跡の埋蔵環境について推定を試みた。

4. 研究成果

3. で記した研究方法(1)から(3)について、得られた結果をそれぞれ記す。

(1) カラム実験について

図 2A、B にそれぞれ給水過程の $1/R_p$ と O_2 濃度、乾燥過程の $1/R_p$ と μ_w の変化を示す。得られた結果とそれに基づいて考えられるカラム内での腐食の挙動を以下に示す。

給水過程 図 2A より、すべての深度において、 $1/R_p$ は作用極への給水による立ち上がりの後、徐々に低下する傾向を示し、実験開始から 700 時間が経過した時点で、それぞれ一定の値に収束した。この際、 $1/R_p$ は水分不飽和の深度 12 cm が最も高く、深度 3 cm では深度 12 cm に比べて低い値を示した。一方で、地下水位以下の深度 21 cm、29 cm の $1/R_p$ は、実験開始から低下し、低い値を示した。給水過程では O_2 濃度も実験開始から徐々に低下し、低部ほど低い値を示した。カラム内の腐食速度は、地下水位の直上で極大を示し、深度が浅くなるにつれて、低下すると考えられた。

乾燥過程 図 2B より、乾燥過程に移行した直後に、深度 3 cm において $1/R_p$ のわずかな上昇、さらに深度 12 cm での顕著な上昇が認められた。その後、約 200 時間が経過した時点で深度 21、29 cm においても顕著な $1/R_p$ の上昇が認められた。この際、 μ_w が低下するとともに、 O_2 濃度の急激な上昇が計測された。これは水分蒸発にともない、土壌空隙中に空気が引き込まれたためと考えられる。さらに、乾燥が進む過程で、深度 12、21、29 cm の $1/R_p$ は徐々に低下する傾向を示した。したがって、カラム内での腐食速度は乾燥が進行する過程で急激に上昇し、やがて緩慢になると考えられる。一方、深度 3 cm のように水分状態が極度に低い領域では乾燥が進行しても腐食速度の上昇は軽微であった。

水分状態による腐食機構の変化 水分飽和領域では、間隙水中の溶存酸素 (D0) の還元がカソード反応となり、腐食が進行する。この際、間隙水中の拡散で作用極まで供給された D0 は、その表面で腐食反応により速やかに消費されるため、徐々に拡散層が成長すると考えられる。水分飽和土中の D0 の移動は拡散が支配的であるとともに、その移動は緩慢であるため、腐食速度は厚い拡散層が形成される過程で、低下したと推察される。一方で、水分不飽和領域での、土中の空隙を介した気相 O₂ の拡散は速やかであり、気相 O₂ が拡散して作用極の近傍で間隙水に溶解して D0 が生成した結果、カソード電流密度が増加し、腐食速度が上昇したと推察される。この際、溶出した Fe²⁺ は土中の連続した水膜を拡散によって移動することで、作用極表面から除去され得る状態と考えられる。一方で、深度 3 cm の腐食速度は深度 12 cm に比べて低下した。O₂ 濃度が浅い深度ほど高い値を示したことを考慮すると、浅い深度では土中の気相の割合が増加することで、腐食のカソード電流密度はさらに上昇すると考えられる。一方、乾燥により土中の液相が減少した場合、作用極の遠方まで連続する水膜が減少するため、溶出した Fe²⁺ の作用極近傍からの除去が緩慢になると推察される。また、乾燥にともなう濃縮により液相中の Fe²⁺ 濃度も上昇すると考えられる。その結果、腐食反応がアノード律速となること、濃縮した Fe²⁺ が腐食生成物として沈殿し、反応の場を被覆することで、腐食速度は低下したと考えられる。すなわち、水分不飽和領域のある深度で認められる腐食速度の上昇は、土中の空隙を介した気相 O₂ の供給と、Fe²⁺ の水膜中の作用極近傍からの除去の均衡が保たれる水分状態で生じると推察される。また、乾燥過程での腐食速度の上昇は、乾燥による土中の気相の増加により、気相 O₂ が作用極の近傍まで供給されたためと考えられ、その後の乾燥にともなう腐食速度の低下は、電極近傍の連続した水膜の減少により、腐食反応がアノード律速に移行したためと推察される。

以上、遺跡の環境を鉛直一次元で模したカラム実験から鉄製遺物の腐食を検討した。その結果、腐食速度は、1) 水分飽和領域では、間隙水の D0 の拡散が緩慢であるため停滞し、2) 水分不飽和領域では土中の気相を介して O₂ が速やかに移動し、カソード電流が上昇することで顕著に高く、3) 水分状態がさらに低下した場合、アノード律速となり停滞することがあきらかとなった。

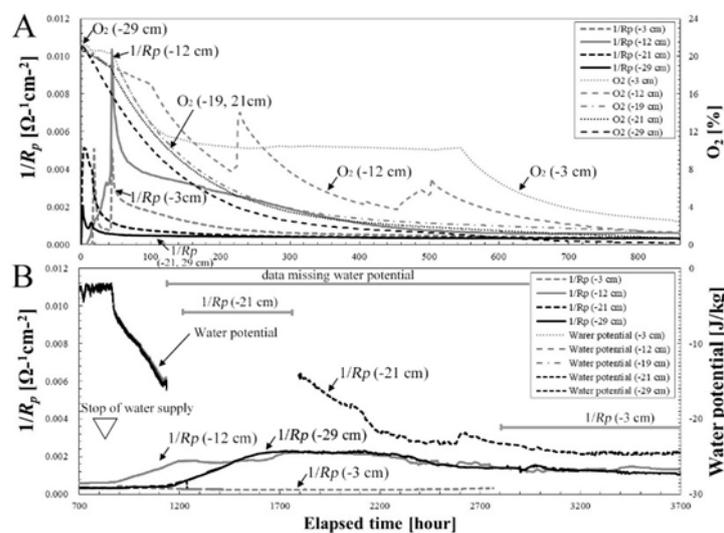


図2 1/R_p、O₂濃度、μ_wの変化 (A: 給水過程、B: 乾燥過程)

(2) 模擬古墳をもちいた埋蔵環境下での遺物保存に関する検討

模擬古墳の石室内部に腐食センサ、炭素鋼およびスズ含有率が異なる2種類の青銅試料を種々の条件で設置し、古墳の石室内環境が金属製遺物の腐食に及ぼす影響について、石室内環境の実測結果を踏まえながら検討した。金属試料から検出された腐食生成物を表1に示す。

石室内部の環境調査から、腐食を引き起こす水膜の形成は主に夏期においては遺物自体の結露、冬期においては天井石での結露により生じた水が滴下することで形成されると考えられた。

表1 各金属試料から検出された腐食生成物

Sample	Condition	Corrosion product		
		9 months	22 months	34 months
Carbon Steel (SS400)	In the stone chamber	lepidocrocite (γ-FeOOH) magnetite (Fe ₃ O ₄)	goethite (α-FeOOH) lepidocrocite (γ-FeOOH) magnetite (Fe ₃ O ₄)	goethite (α-FeOOH) magnetite (Fe ₃ O ₄)
	In the ground	goethite (α-FeOOH) magnetite (Fe ₃ O ₄)	goethite (α-FeOOH) lepidocrocite (γ-FeOOH) magnetite (Fe ₃ O ₄)	magnetite (Fe ₃ O ₄)
Bronze (C5191)	In the stone chamber	malachite (CuCO ₃ Cu(OH) ₂) cuprite (Cu ₂ O)	malachite (CuCO ₃ Cu(OH) ₂)	malachite (CuCO ₃ Cu(OH) ₂) cuprite (Cu ₂ O)
	In the ground	malachite (CuCO ₃ Cu(OH) ₂)	malachite (CuCO ₃ Cu(OH) ₂)	malachite (CuCO ₃ Cu(OH) ₂)
Tin-rich bronze (CAC502A)	In the stone chamber	malachite (CuCO ₃ Cu(OH) ₂)	malachite (CuCO ₃ Cu(OH) ₂) cuprite (Cu ₂ O)	malachite (CuCO ₃ Cu(OH) ₂)
	In the ground	malachite (CuCO ₃ Cu(OH) ₂)	malachite (CuCO ₃ Cu(OH) ₂)	malachite (CuCO ₃ Cu(OH) ₂)

腐食センサを用いた検討から石室内での炭素鋼試料の腐食速度は夏期に上昇し、冬期に低下するという変動を示した。これは試料表面に形成される水膜の厚みが季節ごとに変化し、その結果遺物表面での溶存酸素濃度が変化することに加え、温度変化による反応速度の変化が影響を及ぼしていると考えられた。また、図3に示すように、鉄製遺物の腐食速度は石室内に比べて床面土中で顕著に高く、石室内および床面土中ともに、埋蔵されてから数年で腐食速度が顕著に低下すると考えられた。さらに、青銅試料では石室内のCO₂濃度の季節変化が腐食生成物である孔雀石の形成に影響を及ぼしていること、ならび青銅のスズが腐食の抑制に影響を及ぼしていることが示された。

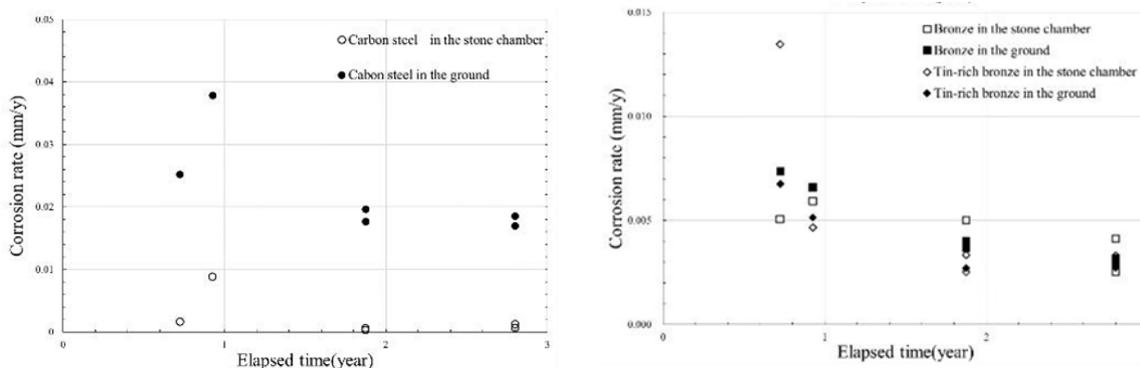


図3 炭素鋼および青銅試料の腐食速度変化

(3) 平城宮跡の地盤内部酸化還元環境の推定について

平城宮跡遺構展示館南棟周辺地盤における水分移動を計算し、地下水位変化について実測値との比較をおこなった(図4)。地下水位変化の解析においては、外界気象条件の影響だけではなく、地下水位観測孔周辺地盤の高低差に起因する排水や、周辺に巡らされた排水路との間の水分移動を考慮した結果、6月から8月にかけて実測値よりも若干高い地下水位を示したものの、その他の期間においては地下水位の低下速度や降雨時の応答などの地下水位の変動が大略再現された。この遺構展示館南棟周辺地盤における水分移動モデルに、溶存酸素や溶存酸素の消費に影響をおよぼす溶存態および懸濁態鉄などの物質移動を合わせて計算をおこない、埋戻し土と遺構面の層境界に当たる深度の土中水中の物質濃度変化を推定した。その結果、溶存酸素濃度は地下水位位置、すなわち水分飽和となる深度の変化によって支配されており、地下水位よりも常に高い箇所に位置する領域では常に溶存酸素濃度が約5 [mg/L]を示し酸化環境にある一方で、夏期を除く期間では地下水位よりも低い箇所に位置する領域では常に溶存酸素が枯渇した還元環境にあることが示唆され、出土する遺物の保存状況や現地でも観察される遺構面における酸化鉄の沈殿状況とおおむね調和的な結果を得た。したがって、ここで作られたモデルから遺物の埋蔵環境条件を推定することが可能と考えられ、埋蔵環境下における遺物の劣化予測さらには、地表面を改善した場合の埋蔵環境変化の予測が可能になると考えられる。

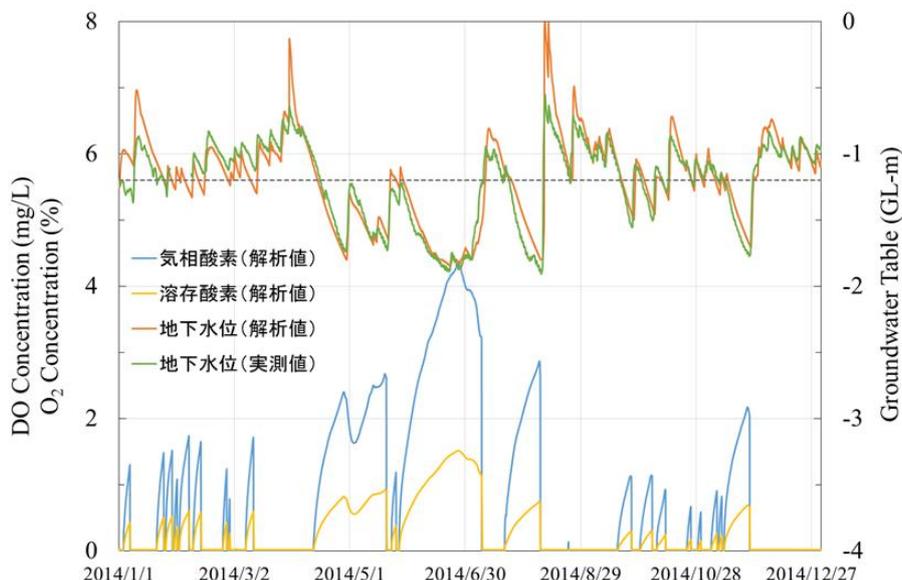


図4 平城宮跡遺構展示館周辺地盤の地下水位変化および溶存酸素濃度計算結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

- (1) Akinobu Yanagida, Yoshifumi Ikeda, Kazutaka Matsuda, Soichiro Wakiya and Yohsei Kohdzuma “Effect of reburial conditions on corrosion of marine iron artifacts” Metal 2019: in Proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC metals working group, 2019

〔学会発表〕（計 8 件）

- (1) 柳田明進、脇谷草一郎、芥子円香、高取伸光、小椋大輔、銚井修一：模擬古墳から検討した埋蔵環境下における遺物保存に関する研究 その4 石室内の温度、水分状態が金属製遺物の腐食過程に及ぼす影響、日本建築学会大会、2016 年
- (2) 謝華榮、小椋大輔、高取伸光、銚井修一、脇谷草一郎、柳田明進：模擬古墳から検討した埋蔵環境下における遺物保存に関する研究（その5）4年間の測定結果による石室内環境の把握と数値解析による石室内温湿度の再現、日本文化財科学会第35回大会、2018 年
- (3) 尾池彩子、脇谷草一郎、柳田明進、高妻洋成：出土鉄製遺物の塩化イオン集積に対して埋蔵環境が及ぼす影響、日本文化財科学会第35回大会、2018 年
- (4) 柳田明進、池田榮史、松田和貴、脇谷草一郎、高妻洋成：海底遺跡における埋め戻し法の差異が鉄製遺物の腐食に及ぼす影響、日本文化財科学会第35回大会、2018 年
- (5) 謝華榮、小椋大輔、高取伸光、銚井修一、脇谷草一郎、柳田明進：模擬古墳から検討した埋蔵環境下における遺物保存に関する研究 その5 4年間の測定結果による石室内環境の把握と数値解析による石室内温湿度の再現、日本建築学会大会、2018 年
- (6) 柳田明進、脇谷草一郎、小椋大輔、銚井修一、高妻洋成：模擬古墳から検討した古墳石室内における金属製遺物の腐食挙動、材料と環境 2018、2018 年
- (7) 柳田明進、脇谷草一郎、高妻洋成：カラム実験による埋蔵時の鉄製遺物の腐食機構に関する検討、日本文化財科学会第36回大会、2019 年
- (8) Akinobu Yanagida, Yoshifumi Ikeda, Kazutaka Matsuda, Soichiro Wakiya and Yohsei Kohdzuma “Effect of reburial conditions on corrosion of marine iron artifacts” Metal 2019: in Proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC metals working group, 2019

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：柳田 明進

ローマ字氏名：YANAGIDA, AKINOBU

所属研究機関名：独立行政法人国立文化財機構 奈良文化財研究所

部局名：埋蔵文化財センター

職名：研究員

研究者番号（8桁）：30733795

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。