

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

—石室内環境が金属製遺物の腐食におよぼす影響について—

1 はじめに

一般に古墳を構成する石室石材や副葬品の劣化においては、石室内部の環境、特に石材や副葬品の材料中の水分量、それらの水分に含まれる溶存酸素量、石室内部の温熱環境などが大きく影響をおよぼしていると考えられる。一方で、古墳内部においてこれらの環境の精緻なモニタリング調査を実施することには、現実には困難を伴う場合がほとんどである。したがって、遺跡の現況が遺跡自体、あるいは内部に埋蔵された副葬品の保存にとって好ましいものであるのか、検討する材料が乏しい状況にあると言ってしまうのではない。そこで、本研究では、周辺環境の影響を受けて形成される石室内部の環境と、その中で副葬品の劣化のメカニズムをあきらかにすることを目的として、石室を模した土中空間を造り、模擬石室周辺と内部の環境計測、および金属試料と腐食センサをもちいて金属製遺物の腐食のモニタリング調査を実施した。

2 実験方法

劣化試験 劣化試験では鉄製遺物と青銅製遺物を想定して、炭素鋼とスズ含有量の異なる2種類の青銅の金属板試料を用い(50×50×3mm)、石室内部の空間に吊り下げた状態、および床面土中に埋設した状態で設置した(表10)。各試料はエメリー紙#800まで湿式研磨にて仕上げ、蒸留水およびアセトンを用いて超音波洗浄した後、試験に供した。試料を2014年1月上旬に設置し、定期的に腐食状態の観察をおこなった。2014年9月末にそれぞれの金属試料を取り出し、腐食状態の観察とX線回折法(XRD)により腐食生成物の同定をおこなった。

腐食センサによる腐食速度の計測 腐食速度の計測にはFe-Ag対ACM(Atmospheric Corrosion Monitor)型腐食センサを用いた(以下ACMセンサ)。本センサはFe-Agからなるセンサ部に生じるガルバニック電流を計測し、関係式から大気環境における腐食速度を算出するものである。実験では8個のACMセンサを表10の状態を設置した。測定は毎日0時、6時、12時、18時に10分間のみ装

置を起動させて実施し、その間の平均値を記録した。測定は2014年2月中旬からおこなった。

3 結果と考察

劣化試験 試験開始から約6ヵ月経過した時点での各試料表面に形成された腐食生成物を表11に示す。石室内部に懸垂した炭素鋼試料では、開始後約4ヵ月経過した時点で試料下部に褐色を呈する殻状の腐食生成物が観察され、回収後の調査から腐食生成物下層の炭素鋼が大きく減肉していることが認められた。また、褐色の腐食生成物は7月から9月にかけて、顕著に増加することが認められた。XRDの結果、褐色の腐食生成物からは針鉄鉱(α -FeOOH)、鱗鉄鉱(γ -FeOOH)および磁鉄鉱(Fe_3O_4)が検出された。床面土中に埋設した炭素鋼では、試料の全面に腐食生成物が形成されており、褐色部分からは針鉄鉱、黒色部分からは磁鉄鉱が検出された。また、小礫が接触した箇所では炭素鋼の減肉が局所的に生じていた。

模擬石室内部の酸素濃度は季節変動を示し、冬期に増加し夏期に減少するが、その際でも約13%以上の値を示した。したがって、炭素鋼の腐食における主なカソード反応は溶存酸素の還元と考えられる。模擬石室で懸垂された炭素鋼では、試料下部の厚い液膜箇所がアノード、床面土中の試料では小礫が接触することで液膜が厚い箇所が固定されてアノードとなり、局所的に減肉したものと考えられ、試料表面の液膜の状態が腐食に大きく影響をおよぼしていると考えられる。

石室主体内部に懸垂した青銅試料では、開始後6ヵ月間は明確な変化は認められず、7ヵ月経過した時点で初めて黒色の腐食生成物の上層に緑色の腐食生成物が観察された。これらの腐食生成物は試料上部で顕著であるとともに、7月から9月にかけてその領域が拡大する傾向を示した。また、2種の青銅試料を比較すると、低スズ

表10 金属試料および腐食センサの設置状況

| 実験項目 | 劣化試験体およびセンサ | 劣化試験体およびセンサの設置状態 |
|-------|---|---------------------------------------|
| 劣化試験 | 炭素鋼試料 SS400 | (1) 模擬石室につり下げた状態 |
| | 青銅試料①: C5191 (Cu: 94%, Sn: 5.5~7.0%) | (2) 試料を模擬石室の土中に埋設した状態 |
| | 青銅試料②: CAC502A (Cu: 87.0~91.0%, Sn: 9~12%) | |
| 腐食センサ | ACMセンサ | (1) 模擬石室の高さ10cmの位置 (No.1~3) |
| | log CR=0.378log Q-0.636 CR: 腐食速度 [mm/y] Q: 日平均電気量 [Q/day] | (2) (1)と同様の位置で、結露水防止の笠をかけた状態 (No.4~6) |
| | | (3) 模擬石室の土中に埋設した状態 (No.7、8) |

表11 約6ヶ月経過した試料に形成された腐食生成物

| 金属試料 | 設置状況 | 腐食生成物 |
|---------------|--------|--|
| 炭素鋼 (ss400) | 模擬石室内部 | 針鉄鉱 (α -FeOOH)、鱗鉄鉱 (γ -FeOOH) 磁鉄鉱 (Fe_3O_4) |
| | 床面土中 | 針鉄鉱 (α -FeOOH)、磁鉄鉱 (Fe_3O_4) |
| 青銅① (c5191) | 模擬石室内部 | 孔雀石 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)、赤銅鉱 (Cu_2O) |
| | 床面土中 | 孔雀石 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) |
| 青銅② (cac502a) | 模擬石室内部 | 孔雀石 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) |
| | 床面土中 | 孔雀石 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) |

青銅の方が腐食生成物の形成が顕著であった。一方で、床面土中に埋設した試料では全面に緑色の腐食生成物が観察された。XRDの結果、いずれの試料でも緑色の腐食生成物は孔雀石 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) と同定された。黒色の腐食生成物からは明確なX線回折像が得られなかったが、既往の研究結果から非晶質のスズ石 (SnO_2) である可能性が高いと考えられる¹⁾。模擬石室内空気中の二酸化炭素濃度は季節変動を示し、冬期に低下し、夏期に上昇して4%を超えることが確認された。夏期に緑色の腐食生成物が顕著に増加した要因として、石室内部の二酸化炭素濃度の上昇にともない青銅試料表面の液膜中の二酸化炭素濃度が高くなり、孔雀石が安定な環境に移行したためと考えられる。

腐食速度の計測 ACMセンサの出力値を図88に示す。石室内に懸垂したセンサと比較して土中に埋設したものの出力値が顕著に高い値を示した。したがって、金属製品にとって床面土中の方が腐食しやすい環境と考えられ、劣化試験と調和的な結果を得た。また、土中のセンサ出力値は、降雨にともなう床面土壌の水分化学ポテンシャルの増加と相関を示した。したがって、土中の水分量が増加することで腐食が促進されると考えられる。懸垂されたセンサは出力値が激しく変動したものの、夏期にセンサ表面に結露が付着する様子が観察され、この期間は出力が増加する傾向を示した。実験式を用いてNo.3のセンサ出力から腐食速度を算出すると、冬期では約0.02mm/yと低い値を示す一方で、夏期は約2.2mm/yの高い値を示した。夏期に石室天井と比較して床面が低温となり、腐食センサに結露が生じたためと考えられる。また、石室内部においてセンサに結露が落下するのを防止するため、センサ上方に傘を設置したものは、しばしば検出限界以下の値を示し、No.5の結果から算出した腐食速度は0.01~0.7mm/yの範囲にとどまった。したがって、床面土壌に埋設していない状態にある金属製品では、センサ表面の結露発生によって、あるいは天井部での結露水の落下によってセンサ表面に生じる液膜が、腐食に大きく影響をおよぼしていると考えられる。

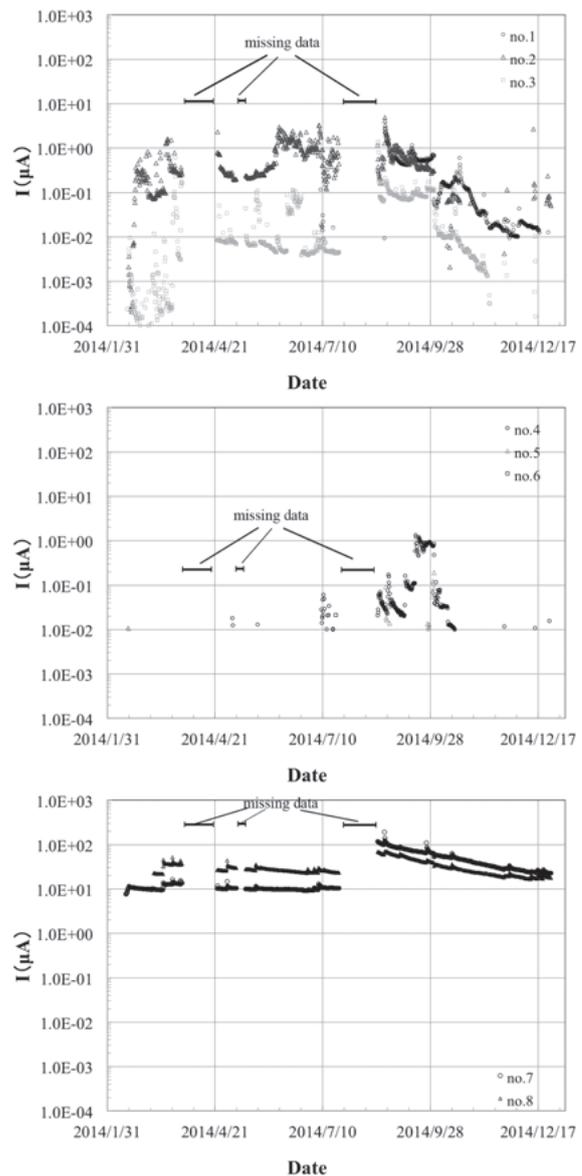


図88 ACMセンサの出力値変化 (No.1~No.3は模擬石室内部に懸垂したセンサ、No.4~No.6は模擬石室内部に設置し、結露水防止の傘を伴うセンサ、No.7およびNo.8は床面土中に埋設したセンサ)

4 まとめ

以上の結果から、石室内環境における金属製品の腐食は、①溶存酸素の還元反応によって進行し、その形態および速度は表面の液膜の厚さの影響を顕著に受け、②石室内の空間と比較して床面土壌内の方が顕著で、③特に夏期に顕著に進行すると考えられる。なお本研究はJSPS科研費23300324 (研究代表者: 銚井修一)、25750108 (同: 脇谷草一郎) の助成を受けた成果の一部である。

(脇谷草一郎、柳田明進/榎原考古学研究所、
小椋大輔・銚井修一/京都大学)

註

- 1) C.Wang,B.Lu, J.Zuo,S.Zhang, S.Tan, M.Suzuki, W.T.Chase, Structural and elemental analysis on the nanocrystalline SnO_2 in the surface of ancient chinese black mirrors NanoStructured Materials, Vol.5, No.4, pp489-496 (1995)