土製品の保存研究（3）
ー古代ギリシャ・ローマ時代のテラコッタ製人物像の浸漬式脱塩処理ー

加藤　敬史・妹尾　　護・鈴木まどか*
倉敷芸術科学大学生命科学部
*倉敷芸術科学大学芸術学部

（2013 年 10 月 1 日　受理）

1．はじめに

古代の焼成温度の低い土製品は、溶結度が低く多孔質である。そのために、海底遺跡や陸上遺跡から発掘された後、温度・湿度の変化による乾燥と湿潤を繰り返すと、吸着されていた塩類が水分とともに表層部に移動して結晶化し、土製品の表面に剥離・脱落を伴う破壊が起こる。このような破壊は「塩類風化」と呼ばれている[注1, 文献1)]。日本で発掘された遺物にはほとんど見られないが、海中より出土した遺物や砂漠等の乾燥地帯からの遺物の保存にとって「塩類風化」は深刻な問題となる。「塩類風化」を防ぐ方法としては、破壊を起こす原因となる塩類を除去することが重要で、多くの脱塩処理方法が試みられている[2,3,4)]。

我々は、土製品の保存研究を目的として、古代ローマ時代の鳥形テラコッタを対象物として湿布式と浸漬式を併用する脱塩処理法の比較検討を行い、硫酸塩類を多く吸着する土製品では湿布式処理よりも浸漬式処理がより効果的であることを確認した[2)]。さらに、南ヨーロッパで紀元前 4 世紀から 1 世紀に作られたカンパニア陶器皿について、浸漬式脱塩処理を時系列分析でとらえ、脱塩処理によって溶出する塩類と溶出量、塩類の溶出速度等を調べた。その結果、塩化物塩に対して硫酸塩の溶出速度が遅いことが実験的に確認された。また各イオンの 50％溶出時間をもとに溶出速度を求めた結果、Na^{+} や Cl^{-} の溶出時間に対して、Ca^{2+} は約 1.5 倍、SO_4^{2-} は約 2 倍、そして Mg^{2+} については約 3 倍溶出する時間が長くなるが確認された[3)]。このように、析出塩類としての塩化物塩や硫酸塩類については、脱塩処理方法の相違による溶出率の変化や析出塩類の種類による溶出速度の違い、また各イオンの溶出速度の相違等が明らかになっているが、塩化物塩や硫酸塩以外の析出塩類については不明な点が多い。

この度、脱塩処理を依頼された古代ギリシャ・ローマ時代のテラコッタ製人物像において、析出塩類の中に新たにリン酸塩類を含むことを確認した。塩化物塩および硫酸塩類についての脱塩処理に関する報告は多数あるが、リン酸塩類に関する脱塩処理結果については報告されていない。そこで、我々は、このテラコッタ製人物像について浸漬式脱塩処理を行い、脱塩処理過程で溶出する各イオンと溶出量をもとに、リン酸塩類の脱塩処理法の

効果を評価する。

２．脱塩処理

（1）脱塩処理の対象物

本研究で脱塩処理を行ったローマ時代のテラコッタ製人物像は個人所蔵のもので、頭部（52.9g）、胸部（17.2g）および下半身（112.1g）の３部分から成り、これらの断片を接合すると約12cm程の小像に復元される（図1）。

人物像には顕著な塩類風化は認められないが、表層の微細な割れ目や孔隙に塩類結晶が析出しており、保存上、脱塩処理を行う必要があった。表面は塩類結晶で薄く覆われてはいるものの、人物像自体が堅牢で、表層の剥離も認められないため、浸漬法による脱塩処理に十分耐えうるものであると判断して、浸漬による脱塩処理の対象物とした。

図１　テラコッタ製人物像
※スケールは5cm

なお、本研究で用いたテラコッタ製人物像の物性（間隙率、間隙径、表面硬度等）については、測定中に表層部の剥離、離脱等を引き起こすことも懸念されたため、慎重を期して計測は行わなかった。

（2）処理方法

脱塩処理はポリエチレン容器を使用して、人物像全体が水中に没するように脱イオン水2,000mlに浸して析出塩類を溶出させる浸漬法で行った。処理に使用した脱イオン水の電気伝導度は0.05 μS/cm、pHは6.9であった。

浸漬処理は2009年7月9日から9月28日にかけて行った（総浸漬時間：1,656.4時間）。脱塩処理の過程では、処理開始前に予定しておいた時間毎に電気伝導率計（温度計付）を用いてポリエチレン容器内の水溶液の電気伝導度および水温を測定し（導電率計：MC126、METTLER TOLEDO）、同時に塩類の成分分析用にシリンジで溶出液を2ml採取した。処理中の浸漬溶液の水温は23.6 － 28.8℃の範囲であった（平均水温：25.7℃）。なお、脱塩処理中は、溶出液の濃度が容器内で均一になるように溶液の撹拌を行った。

３．溶出塩類の分析

脱塩処理過程において採取された溶出液は、人物像に由来する少量の固形物が混入していることも考えられるため、メンブランフィルター（0.45 μm）でろ過して分析試料に供した。溶出液中の陽イオン（Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}）および陰イオン（F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}）濃度については、イオンクロマトグラフ（DX-120、DIONEX）を用いて分析を行った。また、浸漬終了後の溶出液中のHCO_3^-濃度の測定では、

MR-BCG 混合指示薬を用いた硫酸滴定法（硫酸溶液：0.02N）によって pH4.8 アルカリ度を求め、その値から HCO_3^- 濃度に換算した。

４．処理結果および考察

テラコッタ製人物像を用いた浸漬処理結果について、表１には電気伝導度（EC）の値、表２には溶出イオンの各濃度を示した。以下、溶出液の電気伝導度および各イオン濃度の測定結果に基づき、電気伝導度や各イオンの濃度変化と浸漬時間との関係、各イオンの溶出率、また脱塩機構等についての結果と若干の考察を述べる。

表１　テラコッタ製人物像の浸漬式脱塩処理による溶出液の電気伝導度

Sample No.			F-1		F-2			F-3		F-4
浸漬時間(h)	0.33	0.67	1	2.33	3.33	4.33	5.33	6.33	7.33	21.33
EC(μS/cm)	8.2	12.63	15.21	18.7	25	29.6	35.5	40.4	44.1	84.9

Sample No.		F-5	F-6				F-7			F-8
浸漬時間(h)	45.33	102.83	196.06	243.36	341.76	413.21	509.21	647.03	957.68	1656.4
EC(μS/cm)	113.1	146.7	176.4	186.7	199	208	216	227	243	255

表２　テラコッタ製人物像の浸漬式脱塩処理による溶出液の各イオン濃度

Sample No.	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8
浸漬時間(h)	1	3.33	6.33	21.33	102.83	196.06	509.21	1656.4
Na^+	5.418	8.066	10.338	17.249	36.612	42.42	51.573	56.553
NH_4^+	−	−	−	−	−	0.41	0.41	0.51
K^+	0.136	0.357	0.549	1.132	2.526	2.995	3.755	4.319
Mg^{2+}	−	−	−	−	−	−	−	−
Ca^{2+}	−	−	−	−	−	−	−	−
F^-	0.042	0.094	0.125	0.177	0.185	0.194	0.212	0.237
Cl^-	0.078	0.163	0.263	0.515	0.617	0.766	0.948	1.146
NO_3^-	−	−	0.097	−	−	−	−	0.14
PO_4^{3-}	0.23	0.584	0.855	1.855	6.044	7.695	10.026	13.36
SO_4^{2-}	0.312	0.638	0.844	1.39	2.345	3.048	3.691	4.71
HCO_3^-	−	−	−	−	−	−	−	149.7

※各イオンの濃度はいずれも ppm

(1) 電気伝導度（EC）

電気伝導度は溶液中の無機イオンの量を反映したものであり、その値が高いと溶出イオンが多く含まれていることになる。図２に電気伝導度と浸漬時間の関係を示した。テラコッタ製人物像を用いた浸漬処理では、浸漬後約 50 時間までは急激に電気伝導度の値

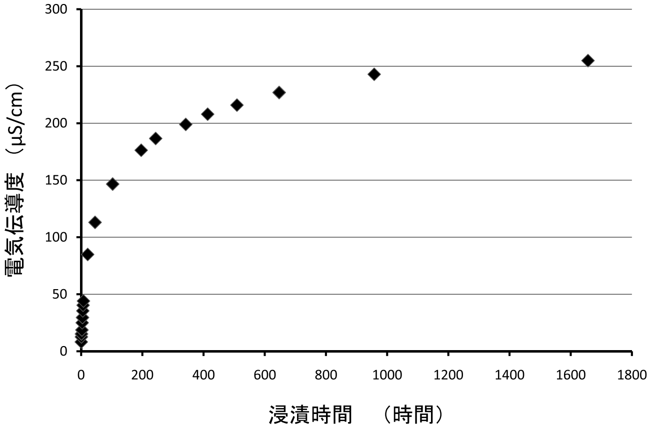

図２　浸漬時間と電気伝導度の関係

が高くなっている。しかし、その後の電気伝導度の変化は緩やかで、最終的に 250 μS/cm 程度のほぼ一定した値となった。

（2）各イオンの濃度変化

図 3 には、浸漬時間と溶出した各イオンの濃度関係を示した。電気伝導度の変化と同様に、浸漬時間にして約 50 時間程度までは溶出する各イオンの濃度変化が大きく、その後は緩やかに増加する傾向を示した。浸漬によって溶出したイオンの中で、最終的に最も濃度が高いのは HCO_3^- であり、次いで Na^+ および PO_4^{3-} である。溶出した各イオンの濃度の大小関係としては、HCO_3^-> Na^+> PO_4^{3-}>SO_4^{2-}> K^+> Cl^- の順であった。その他、溶出液には NH_4^+、F^- および NO_3^- が少量含まれていた。なお Mg^{2+} および Ca^{2+}

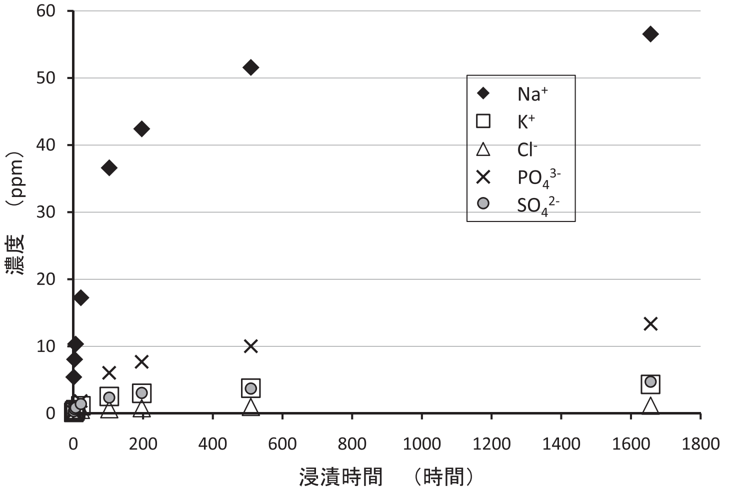

図３　浸漬時間と各イオン濃度の関係

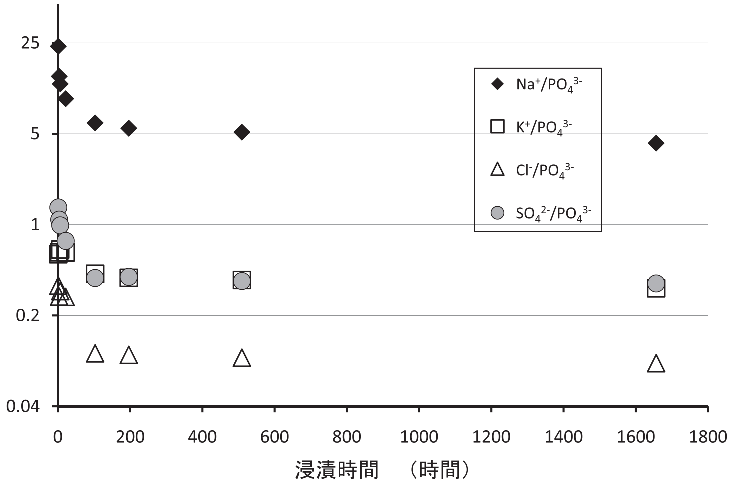

図４　溶出液中の PO_4^{3-} に対する各イオンの濃度比

濃度については、イオンクロマトグラフによる分析では検出限界以下であった。本研究におけるテラコッタ製人物像を用いた浸漬式脱塩処理では、溶出成分の特徴として、HCO_3^- や PO_4^{3-} の濃度が高く、一方で Cl^- 濃度が低い点が挙げられる。また、Mg^{2+} および Ca^{2+} が溶出液中にほとんど含まれていないことも特徴の一つといえる。これらは、土製品の脱塩処理において塩化物塩や硫酸塩が一般的な溶出成分であること [2,3,4)] と大きく異なる点である。

図 4 は、浸漬時間と浸漬によって溶出したイオンの中で特徴的に多く含まれる PO_4^{3-} と他イオンとの濃度比の関係を示したものである。この図では、浸漬時間にして約 100 時間程度で各元素比が低くなっており、特に Cl^-/PO_4^{3-} および SO_4^{2-}/PO_4^{3-} の変化が著しいことがわかる。これらの事実は、浸漬後約 100 時間程度でリン酸塩類が比較的多く溶出し始め、この浸漬時間を境として、溶出する塩類の量比が変化しているものと推定される。

(3) 浸漬による各イオンの溶出率

浸漬処理終了後（総浸漬時間：1656.4 時間）の各イオンの濃度を浸漬によって溶出した総イオン量として、その総量値で各浸漬時間ごとのイオン濃度を除してそれぞれの時間における溶出率を求めた。その結果を図 5 に示す。各イオンの溶出率は、浸漬開始とともに順序が多少変化しているが、浸漬時間にして約 100 時間以降では、$Na^+>K^+>Cl^- >SO_4^{2-}> PO_4^{3-}$ のほぼ一定した関係となっている。脱塩処理の開始とともに、Na^+ と Cl^- が溶出し始め、引き続いて K^+ と SO_4^{2-} が溶出してくるが、PO_4^{3-} は浸漬後 20 時間でも溶出率にして 20％ 以下である。そこで、このような各イオンの溶出速度の違いをみるために、溶出率が 50％ になる時間を算出して比較検討した。算出方法としては、各イオンの溶出率と浸漬時間の関係を曲線近似した。なお、イオンの溶出率は浸漬液の水温によって影響を受けることが考えられるため、得られた時間は浸漬処理中の水温 23.6-

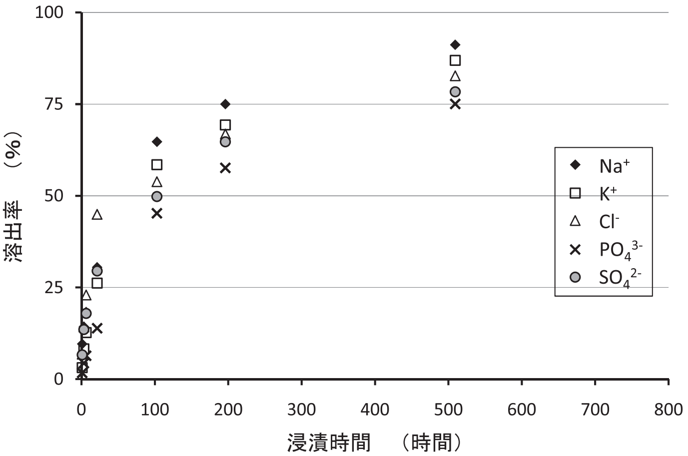

図 5　浸漬時間と各イオンの溶出率との関係

28.8℃（平均25℃）に対する値となる。求められた各イオンの50％溶出時間は、Na^{+}：39.5時間、Cl^{-}：44.0時間、K^{+}：55.2時間、SO_4^{2-}：60.0時間、PO_4^{3-}：97.0時間で、Na^{+}やCl^{-}の溶出時間に対して、SO_4^{2-}は約1.5倍、PO_4^{3-}については約2.5倍その時間が長い。このような傾向は、鈴木ら[3]によるカンパニア陶器皿を用いた脱塩処理においても確認されており、総浸漬時間295時間における浸漬処理で、各イオンの50％溶出時間は、Na^{+}：5.3時間、Cl^{-}：5.7時間、K^{+}：6.4時間、SO_4^{2-}：11.2時間で、Na^{+}やCl^{-}の溶出時間に対してSO_4^{2-}は約2倍その時間が長くなっている。これら各イオンの50％溶出時間は、脱塩処理を行う土製品の形状や物性によって当然異なるが、土製品からの析出塩類の溶出過程においては、塩化物塩よりも硫酸塩の方が溶出し難いことが確認された。また、本研究でのテラコッタ製人物像の析出塩類の中で、SO_4^{2-}とPO_4^{3-}の50％溶出時間を比較すると、リン酸塩は硫酸塩よりもさらに溶出し難いことが明らかとなった。なお、HCO_3^{-}については、浸漬処理過程の各時間おいて採取した溶液量が少量であったため（採取量：2ml）、硫酸滴定法では定量が困難で、結果的にHCO_3^{-}の50％溶出時間を求めることはできなかった。

（4）脱塩機構

本研究で用いたテラコッタ製人物像については、X線回折等を用いた析出塩類の同定を行っていない。一般に、土製品のみならず、石仏、壁画、石窟、遺跡等においても塩類風化が報告されており、その原因物質として、NaCl、KCl等の塩化物塩、$CaSO_4$、Na_2SO_4、$MgSO_4$等の硫酸塩類が指摘されている[5,6,7,8,9]。しかし、テラコッタ製人物像の析出塩類の溶出液には、特徴的にHCO_3^{-}やPO_4^{3-}が多く含まれており、一般的な析出塩類とは成分を異にする。したがって、Mg^{2+}およびCa^{2+}が溶出液にほとんど含まれておらず、一方でNa^{+}が多く含まれていることから判断して、Na_2CO_3等の炭酸塩およびNa_3PO_4等のリン酸塩が析出していたものと推定される。

既述のように、浸漬処理におけるSO_4^{2-}の50％溶出時間は、Cl^{-}のそれと比較して約1.5倍長い。そこで、硫酸塩と塩化物塩の溶解度を比較検討するために、各塩類についての溶解度[10]を表3にまとめた。浸漬処理では、水温が23.6-28.8℃（平均25.7℃）の範囲であったため、表3の温度25℃の溶解度で比較してみると、NaClやKClの塩化物塩の溶解度は大きいが、Na_2SO_4やK_2SO_4の溶解度はそれらに比べて小さい。したがって、Cl^{-}とSO_4^{2-}の溶出率の相違は塩化物塩と硫酸塩の水への溶解度の違いが原因であると考えられる。また、表3にはテラコッタ製人物像の析出塩として比較的多く含まれていたリン酸塩の溶解度を示した。

表３　各塩類の水に対する溶解度

	0℃	10℃	20℃	25℃	30℃
NaCl	26.3	26.31	26.38	26.43	26.5
KCl	21.92	23.8	25.5	26.4	27.1
Na_2SO_4	4.31	8.26	16.0	21.9	29.2
K_2SO_4	7.2	8.48	10.0	10.75	11.5
$NaHCO_3$	6.48	7.52	8.72	9.32	9.96
Na_2CO_3	6.54	10.8	18.1	22.7	31.2
K_2CO_3	51.25	51.9	52.5	52.85	53.2
NaH_2PO_4	36.5	41.0	45.5	48.5	51.5
Na_2HPO_4	1.58	3.48	7.15	17.1	27.5
Na_3PO_4	2.24	3.65	5.22	6.62	7.04

※化学便覧基礎編II（2004）による[10]

Na_3PO_4 や Na_2HPO_4 の水への溶解度は Na_2SO_4 や K_2SO_4 の硫酸塩のそれらよりも更に低く、特に Na_3PO_4 の溶解度は 25℃で 6.62（g/100g・H_2O）と極めて低い。したがって、析出塩中にリン酸塩として Na_3PO_4 や Na_2HPO_3 が含まれていたとすれば、SO_4^{2-} と PO_4^{3-} の 50％溶出時間の違いを説明することが可能である。

テラコッタ製人物像の浸漬処理後の溶出液には HCO_3^- が多く含まれているが、人物像への析出塩類については、X線回折計等を用いた同定は行っていない。しかしながら、浸漬終了後の溶出液では HCO_3^- と Na^+ が主要なイオンであることから（表2）、Na_2CO_3 や $NaHCO_3$ の炭酸塩あるいは炭酸水素塩が析出していたものと推定できる。ちなみに、砂漠地帯では nahcolite（$NaHCO_3$）、trona（Na_2CO_3・$NaHCO_3$・$2H_2O$）、gaylussite（Na_2CO_3・$CaCO_3$・$5H_2O$）等の析出塩類が報告されている[11)]。本研究では、浸漬処理によって溶出した各イオンの 50％溶出時間を求めたが、既述のように HCO_3^- の 50％溶出時間については、分析手法の関係でその時間を求めることは出来なかった。しかし、溶出液中の Na^+ の 50％溶出時間は他イオンと比較して 39.5 時間と最も短く、Na^+ を含む析出塩類が溶出しやすかった点を考慮すると、表3に示すように、$NaHCO_3$（25℃、9.32g/100g・H_2O）よりも水への溶解度が大きい Na_2CO_3（25℃、22.7g/100g・H_2O）が量的に多く析出していた可能性が高い。

古代の焼成温度の低い土製品は溶結度が低く多孔質である。そのために、陸上遺跡では埋没していた土製品には土中で水分を媒介として塩類を含む多くの物質の出入りが起こる。このような遺物は、発掘後乾燥と湿潤を繰り返すと、吸着されていた塩類が水分とともに表層に移動して塩類の析出を起こす[1,12)]。テラコッタ製人物像の脱塩処理後の溶出液に多く含まれていた HCO_3^- や PO_4^{3-} は、土製品がこれら成分を含む地下水等の影響を受けることによって、最終的に炭酸塩やリン酸塩として塩類析出を起こしたものと推定される。HCO_3^- は降水や地下水による石灰岩等の溶解によって生じる一般的な成分ではあるが、PO_4^{3-} については地下水、河川水等にはほとんど含まれないか、含まれていても少量である[13)]。現時点では、テラコッタ製人物像の析出塩中に多く含まれていた PO_4^{3-} の起源については明らかでない。

5．おわりに

本研究でのテラコッタ製人物像を用いた浸漬式脱塩処理では、溶出した各イオンの溶出速度の違いをみるために、それぞれのイオンの 50％溶出率の時間を求めて比較検討した。その結果、Na^+ や Cl^- の 50％溶出時間は 40 時間程度、それに対して SO_4^{2-} のそれは 60 時間程度、そして PO_4^{3-} では、約 100 時間程度であった。塩化物塩に対して硫酸塩の溶出速度が遅いことは、カンパニア陶器皿を用いた浸漬式脱塩処理において、既に鈴木ら[3)]により明らかにされているが、本研究ではリン酸塩が硫酸塩よりもさらに溶出し難いことが確認された。また、土製品等の析出塩類として報告の少ない炭酸塩類が多く含まれていた

ことも本研究によって明らかになった。今回のテラコッタ製人物像の脱塩処理では、溶出液の各イオンの濃度変化を時系列でとらえることを試みたが、土製品を用いた脱塩処理過程では、どの程度の浸漬時間で脱塩が十分であるか、土製品の形状、間隙率や間隙径分布の異なるサンプルでは溶出率はどのように変化するか等、今後多くの検討が必要である。低温で焼成した土製品を海水や地下水組成の溶液、また塩化物塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、炭酸塩等の塩類組成を調整した溶液に浸漬して、乾燥・湿潤を繰り返す塩類風化を実験室で再現することも土製品の保存研究には必要であろう。

注

1）　鈴木まどか，加藤敬史，妹尾護　2009：「海底から引き揚げられた『カンパニア陶器』皿の脱塩処理」，学校法人加計学園・順正学園主催『美の継承～保存と修復～』展（於・加計美術館，2009 年 5 月 14 日～7 月 12 日）で展示発表.

参考文献

1）　鈴木まどか　1996：日本における古代エジプトコレクションとその保存，『倉敷芸術科学大学紀要』第 11 号，25-36.

2）　鈴木まどか，加藤敬史，妹尾　護　2008：「土製品の保存研究（1）－湿布式・浸漬式の 2 脱塩処理法の併用をめぐって－」『倉敷芸術科学大学紀要』第 13 号，p.21-29.

3）　鈴木まどか，加藤敬史，妹尾　護　2012：「土製品の保存研究（2）－カンパニア陶器皿を用いた浸漬式脱塩処理法の評価－」『倉敷芸術科学大学紀要』第 14 号，81-88.

4）　門倉武夫　1985：イラン出土壺の脱塩処理における溶出物の分析，保存科学，24，39-45.

5）　沢田正昭　1997：文化財保存科学ノート，近未来社，212p.

6）　関　陽太郎，酒井　均　1987：千葉県館山市大福寺舟形磨崖佛十一面観音像の劣化と水・岩石相互作用，岩石鉱物鉱床学会誌，82，230-238.

7）　関　陽太郎，平野富雄，渡辺邦夫　1987：福島県小高町薬師堂石仏群の劣化と水・岩石相互用，岩石鉱物鉱床学会誌，82，269-279.

8）　朽津信明，段　修業　1993：敦煌莫高窟における塩類の晶出と壁画の劣化，保存科学，32，28-34.

9）　川野辰康，小坂和夫　2002：中世石窟遺構の塩類風化－鎌倉のやぐらの例－，応用地質，43，124-133.

10）日本化学会編　2004：化学便覧基礎編Ⅱ（改訂 4 版），丸善，762p.

11）北野　康，馬淵久夫，三浦定俊，西浦忠輝，佐野千絵，朽津信明，門倉武夫，日下部実，段　修業　1994：敦煌周辺の天然水と中国の砂漠の析出塩の化学組成，保存科学，33，1-26.

12）青木繁夫　1985：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－.保存科学，24，33-37.

13）半谷高久，小倉紀雄　1995：水質調査法（第 3 版），丸善，335p.

Conservation of Ancient Pottery（3）
— Desalting Treatment by Immersion Method for a Old Greek and Roman Terracotta Statue —

Takafumi KATO[1)], Mamoru SENO[1)], Madoka SUZUKI[2)]

1）College of Life Science
2）College of the Arts
Kurashiki University of Science and the Arts,
2640 Nishinoura, Tsurajima-cho, Kurashiki-shi, Okayama 712-8505, Japan

（Received October 1, 2013）

Desalting treatment by an immersion method was carried out on an old Greek and Roman Terracotta statue of person. The conductivity of the leached solution was measured, and the ions present in the solution were analyzed by ion chromatography and titration with sulfate solution for HCO_3^-.

The conductivity of the leached solution increased rapidly higher after the Terracotta statue was immersed in it for 50h. Then, the conductivity showed a gradual increase eventually staying almost constant at 250μS/cm.

The analysis by ion chromatography and titration results revealed the presence of HCO_3^-, Na^+, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, K^+, and Cl^- in the leached solution with the first three being the main constituents. The results showed that these ions were derived from the carbonate, phosphate, and subordinate amounts of sulfate and chloride precipitated from the Terracotta statue.

The relationship between the concentrations of the abovementioned ions in the leached solution and the time of immersion was examined. The time for 50% dissolution of each ion in the salt leaching out from the Terracotta statue was estimated to determine the difference between the dissolution rates of the leached ions. The estimated times for 50% dissolution of the ions were as follows; Na^+, 39.5h; Cl^-, 44.0h; K^+, 55.2h; SO_4^{2-}, 60.0h; PO_4^{3-}, 97.0h. It was, therefore, concluded that phosphate from the Terracotta statue dissolved to a much lesser extent in water than did sulfate, which did not leach out readily; this behavior could explain the low solubility of phosphate in water.