

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—

鈴木まどか・加藤 敬史*・妹尾 護*

倉敷芸術科学大学芸術学部

*倉敷芸術科学大学生命科学部

(2011年10月1日 受理)

1. はじめに

「カンパニア陶器」と呼ばれている黒釉陶器は、紀元前4世紀から同1世紀にかけて地中海沿岸やヨーロッパ大陸で発掘され、征服民族とその影響下における征服された原住民との接触の様子および交易状況の把握に有効な考古資料の1つとして重要視されている。

これらの陶器は、4世紀もの間、先ずアテネを中心とするアッティカ地方で、次いで南イタリアやシシリアなどの古代ギリシアの植民都市、さらにローマでも盛んに製造・輸出されて、商人、軍人、古代ローマの植民者によって広範囲に行き渡った¹⁾。ガリア(現在のフランスを中心とする地域)は、当初アッティカ地方から黒釉陶器を輸入していたが、やがて疑似アッティカ様式のカンパニア陶器を製造し、商業上も一定の成功を収めたほどである。

当時の地中海沿岸地域では、一般に無釉の日用陶器が使用されており、高価な金属器や装飾を施した豪華な陶器を所有しない者にとっては、カンパニア陶器は半ば豪華な日用陶器であった。また、カンパニア陶器は、アテネやローマから遠距離の原住民にとっては、エキゾチックな「舶来品」として珍重されたようである²⁾。

我々は、土製品の保存研究を目的として、すでに、古代ローマ時代の出土遺物の土製品を取り上げて、湿布式と浸漬式の脱塩処理法を比較検討しており³⁾、浸漬式は湿布式に比べて脱塩処理上極めて有効であることを確認している。しかしながら、その際に、より効果的な浸漬式脱塩処理法を詳しく調査する必要性を痛感した。そこで本年は、海中より引き揚げられたカンパニア陶器に焦点を当て、脱塩処理によって溶出する塩類と溶出量、塩類の溶出速度等の結果に基づいて、浸漬式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カンパニア陶器^{註1)}は、個人所蔵の直径356mm(最大径)、高さ59mmを測る大皿で、古代において日用品として量産されたものである。大皿には使用された痕跡がなく、その表面には海生生物の付着が認められるため、皿は、船に積載

されて輸出される途次に沈没し、後に海中から引き揚げられたものと考えられる。近年、類似のカンパニア陶器が、ワインを搬送するための多量の交易用アンフォラとともに沈船の中から搬送時の状態を留めて発見されているので、この陶器も類似の沈船から引き揚げられた可能性が高い。

重量 : 1556g
 最大径 : 356mm
 高さ : 59mm
 系底径 : 125mm
 厚さ (a) : 23mm
 厚さ (b) : 7mm

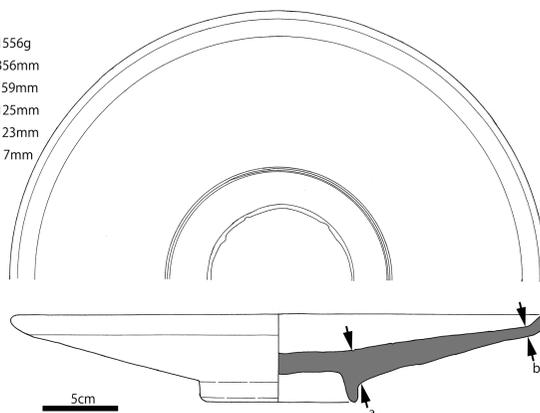


図1 カンパニア陶器皿の実測図

陶器には顕著な塩類風化は認められないが、表層の黒釉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、早急に脱塩処理を行う必要があった。この大皿の表面は塩類結晶で薄く覆われてはいるものの、皿自体が堅牢で、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に、カンパニア陶器皿の実測図を示す。

なお、本研究で用いたカンパニア陶器皿の物性的性質（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、皿全体が水中に没するように脱イオン水6,000ml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 $0.05 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHは6.9であった。

浸漬処理は2009年12月4日－12月17日の間で行った。脱塩処理の過程では、処理開始前に設定した時間毎に導電率計（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：メトラー・トレッド社製、MC126）、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13－18℃の範囲であった（平均水温：16℃）。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攪拌を行った。

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、陶器皿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（ $0.45 \mu\text{m}$ ）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 (DIONEX 社製、DX-120) を用いて分析した。イオンクロマトグラフでの分析に際しては、陽イオンは 20mM のメタンスルホン酸溶液を、陰イオンでは 0.3mM の炭酸水素ナトリウム溶液と 2.7mM の炭酸ナトリウム溶液の混合液を溶離液として使用した。なお、各溶離液の流速は 1.0ml/min である。

4. 処理結果および考察

カンパニア陶器皿を用いた浸漬処理結果を表 1 に示した。以下、電気伝導度 (EC) および各イオン濃度の測定結果に基づき、浸漬後の電気伝導度、各イオンの濃度変化、浸漬による各イオンの溶出率の相違点、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 浸漬式脱塩処理による溶出液の分析結果

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
浸漬時間 (h)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	21	25
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	687	920	1132	1313	1465	1568	1725	1797	1915	2510	2590
Na^+	121.3	166.3	194.5	226.4	249	286.6	305.4	315.6	337.9	403.8	434.1
K^+	1.38	2.19	2.69	3.5	3.75	4.13	4.75	4.88	5.5	7.38	7.43
Mg^{2+}	3.75	7.88	12.8	18.3	23.3	24.1	30.9	37.6	39.3	57.8	59.1
Ca^{2+}	6.13	9.25	11.6	14.4	15.8	16.9	19.5	20.8	21.9	25.4	26.4
Cl^-	197.4	308.4	356.6	435	476.2	555.3	616.8	640.1	690	810.6	847.4
Br^-	0.45	0.62	0.68	0.88	1.02	1.13	1.25	1.25	1.63	1.88	2.09
SO_4^{2-}	36.5	58.8	68.5	82.3	87.2	102.3	120.5	133.7	160.6	211.6	234.4

Sample No.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
浸漬時間 (h)	31	44	53	68	75	89	143	173	183	231	295
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2810	2920	2940	3030	3040	3060	3090	3100	3110	3100	3120
Na^+	484.1	494.9	518.6	536.6	541.5	542	546.5	546.8	545	542.5	550.9
K^+	7.88	8.25	8.8	8.88	8.92	8.92	9.12	9.1	9.22	8.94	9.1
Mg^{2+}	64.6	79.5	81.1	92.2	93.8	94.8	98.5	99.2	98.8	99.8	99.4
Ca^{2+}	29.5	34.1	35.5	37.9	38	38.8	39.5	38.6	39	39.5	39.6
Cl^-	957.7	980.5	1009.1	1034.2	1036.3	1040.6	1061.9	1074.3	1075.2	1073.5	1093.4
Br^-	2.25	2.3	2.5	2.63	2.75	2.88	2.75	3	3.15	3.05	3.25
SO_4^{2-}	269.2	298.7	301.4	315.4	316.3	323.4	328.5	330.2	330.6	332.7	336.8

(1) 電気伝導度 (EC)

電気伝導度は溶出した無機イオンの量を反映したものであり、その値が高いと各イオンが多く含まれていることになる。本研究の陶器皿を用いた浸漬では、時間とともに急激に電気伝導度の値が高くなり、約 50 時間程度の浸漬で約 3,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の高い値を示したが、その後はほぼ一定した値であった (3,000 - 3,100 $\mu\text{S}/\text{cm}$)。図 2 に電気伝導度と浸漬時間の関係を示す。

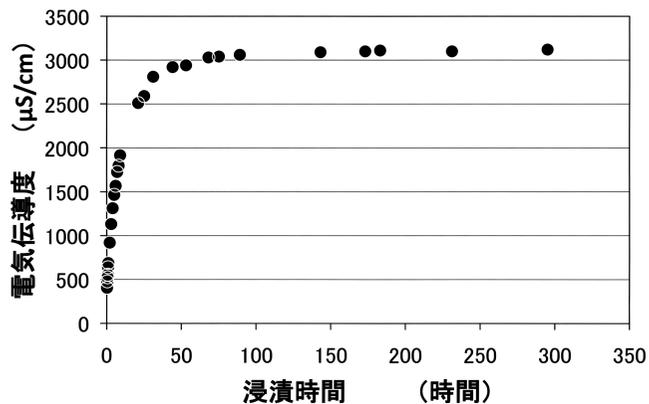


図 2 浸漬時間と電気伝導度の関係

(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、浸漬時間約 50 時間程度まで各イオンの濃度が高くなり、その後はほぼ一定の値となった。浸漬によって溶出したイオンの中で、最も濃度が高いのは Cl^- であり、次いで Na^+ お

よび SO_4^{2-} である。溶出した各イオンの濃度の大小関係は、 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Br}^-$ の順であった。

図4は、浸漬によって溶出したイオンの中で最も多く含まれる Cl^- と他のイオンとの間の濃度関係を示した図である。この図から、 Cl^- と他イオンの濃度間に明瞭な比例関係がみてとれる。しかしながら、 Mg^{2+} や SO_4^{2-} の濃度関係にみられるように、 Cl^- 濃度約 600ppm 付近で直線の勾配がやや変化している。この直線の屈曲点は、浸漬時間にして6時間～7時間に相当する。そこで、浸漬時間6時間後を境にして、 Cl^- と他イオンとの間の濃度比が

どのように変化するかを検討するために、最小二乗法を用いて直線近似した。その結果を表2に示す。浸漬時間6時間後で Cl^- と他イオンの間の濃度比の変化が大きいのは $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ と $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ で、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ は 0.064 から 0.147 へ、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ は 0.182 から 0.456 へと、その値が急に大きくなっている。また、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ も約 1.5 倍程度その比が大きい。これらの事実は、浸漬時間にして6時間程度で Mg^{2+} や SO_4^{2-} が比較的多く溶出していることを示しており、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：295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、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

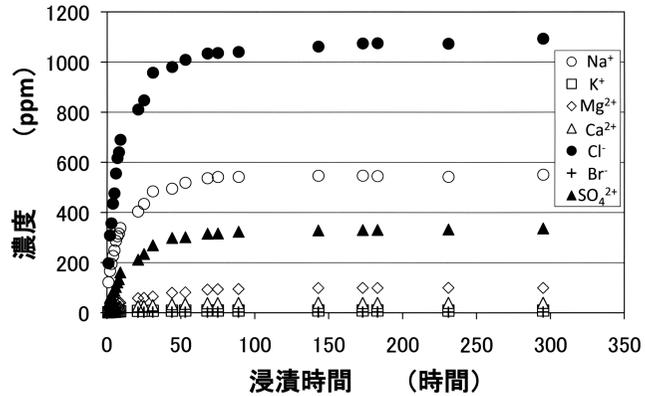


図3 浸漬時間と各イオン濃度の関係

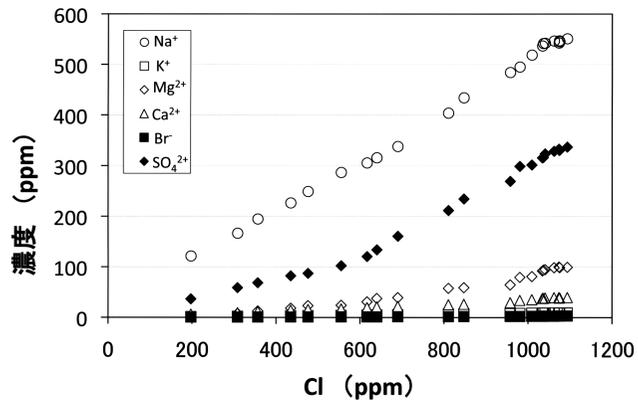


図4 溶出液中の Cl^- に対する各イオンの濃度

表2 浸漬時間と溶出液の Cl^- に対する各イオンの濃度比

元素比	6時間まで (相関係数)	6時間以降 (相関係数)
Na/Cl	0.464 (0.998)	0.540 (0.995)
K/Cl	0.008 (0.985)	0.009 (0.975)
Mg/Cl	0.064 (0.957)	0.147 (0.960)
Ca/Cl	0.032 (0.980)	0.045 (0.960)
Br/Cl	0.002 (0.980)	0.004 (0.941)
SO_4/Cl	0.182 (0.997)	0.456 (0.996)

ける溶出率を求めた。その結果を図5に示す。各イオンの溶出率の大小関係としては、 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+}$ の順となっている。脱塩処理の開始とともに、 Na^+ と Cl^- が多く溶出し、それらの溶出率は時間とともに急増するが、 Mg^{2+} と SO_4^{2-} は浸漬の初期には溶出しにくく、

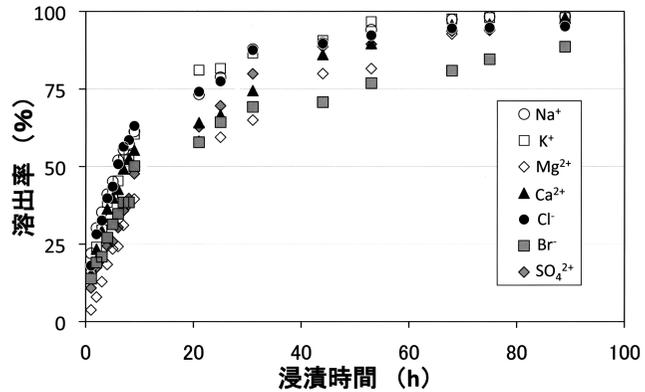


図5 浸漬時間と各イオンの溶出率との関係

浸漬後10時間でも溶出率にして50%以下である。そこで、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13-18℃(平均16℃)に対する値といえる。求められた各イオンの50%溶出時間は、 Na^+ :5.3時間、 Cl^- :5.7時間、 K^+ :6.4時間、 Ca^{2+} :8.9時間、 SO_4^{2-} :11.2時間、 Mg^{2+} :14.6時間で、 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、 Mg^{2+} については約3倍その時間が長い。このような傾向は、門倉⁴⁾によるイランの出土壺を用いた浸漬処理でも確認されており、7日間の浸漬を10回繰り返す最初の1回目の浸漬後に、 Cl^- の溶出量は既に溶出量全体の約70%であるのに対し、 SO_4^{2-} の溶出量は約48%と半分以下で、本研究結果と同様に塩化物塩に対して硫酸塩の溶出率は低い。

(4) 土製品からの脱塩機構

本研究で用いたカンパニア陶器皿の析出塩類については、X線回折等による同定を行っていないが、沈没した船から引き揚げられた土製品であるため、その埋没環境から判断して海水中の各イオンが含まれていたものと考えてよい。図6は、浸漬後の溶出イオン組成と平均海水組成⁵⁾(Cl^- :

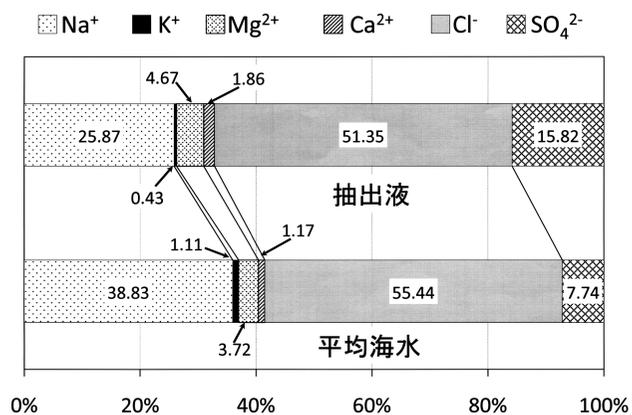


図6 浸漬後の溶出液の組成と平均海水組成との比較

1.898%、 Na^+ :1.056%、 SO_4^{2-} :0.265%、 Mg^{2+} :0.127%、 Ca^{2+} :0.040%、 K^+ :0.038%)を比較した図である。浸漬後の溶出イオンの濃度は、海水組成と同様に、 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ の順で、平均海水組成と比較して、全体的な各イオンの濃度比はよく一致している。しかしながら、海水組成に比べて Cl^- 、 Na^+ および K^+ が少なく、一方で SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} および Ca^{2+} がやや多く含有されていること等、多少の相違点もみられる。なお、海水中の塩類成分とその割合については、 NaCl :77.9%、 MgCl_2 :9.6%、 MgSO_4 :6.1%、 CaSO_4 :4.0%、 KCl :2.1%、その他:0.3%であることが知られており⁶⁾、本研究で使用したカンパニア陶器皿にも NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 MgSO_4 、 CaSO_4 等の海水由来の塩類が含まれていたものと推定される。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、塩化物塩は NaCl や KCl 、硫酸塩類は CaSO_4 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 等が指摘されている^{7,8,9,10,11)}。この中で、硫酸塩類には結晶水をもつ加水硫酸塩が析出する場合があります($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等)、それらの塩の結晶圧は大きく、塩類風化を促進させる大きな要因の1つとなる^{12,13)}。

既述のように、 NaCl 等の塩化物塩の50%溶出時間は短く、一方 MgSO_4 等の硫酸塩の溶出時間は長い。ここでは、それら塩化物塩と硫酸塩の溶出率の相違について考えてみる。化学便覧による無機化合物の溶解度のデータ¹⁴⁾から、海水中に含有されている塩

表3 海水中の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
MgCl_2	34.6	34.9	35.3	35.5	35.8
MgSO_4	18.0	22.0	25.2	26.7	28.0
CaSO_4	0.176	0.193	0.205	0.208	0.209

※化学便覧基礎編Ⅱ(1993)による¹⁴⁾

類(NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 MgSO_4 、 CaSO_4)についての溶解度を表3にまとめた。浸処処理では、水温が13 - 18℃(平均16℃)の範囲であったため、表3の温度10 - 20℃の溶解度と比較すると、 NaCl 、 MgCl_2 および KCl の塩化物塩の溶解度は大きい^が、 MgSO_4 の溶解度はそれらに比べてやや小さく、 CaSO_4 に至ってはその溶解度は極めて小さい。したがって、塩化物塩と硫酸塩の溶出率の相違は各塩類の水への溶解度の違いにその原因を求めることが可能である。

しかしながら、図3で示したように、浸漬後直ちに NaCl 等の塩化物塩は溶出するが、浸漬時間にして6時間後を境にして MgSO_4 、 CaSO_4 等の硫酸塩の溶出率がやや大きくなっている。浸漬時間の6時間前後で、水温の温度変化は認められず、ほぼ18℃で一定であることから、溶解度の変化が硫酸塩類の溶出量に影響を与えたとは考え難い。現時点では、硫酸塩の溶出率の変化について、浸漬開始後、陶器皿の表層部に比較的多く含まれていた NaCl 等の塩化物塩が溶出し、その後陶器皿内部に含まれていた MgSO_4 、 CaSO_4 等の硫酸塩が溶出したものと考えている。鈴木ら³⁾は、エジプトの土製品について湿布式と浸漬式を併用した脱塩処理を行い、 Cl^- は湿布式によって土製品から容易に溶出するが、 SO_4^{2-} は浸漬式を用いないと溶出し難いことを指摘している。これは、塩化物塩と硫酸塩との溶

解度の違いだけでなく、土製品の表層部に塩化物塩が、一方内部には硫酸塩が多く含まれていたため、湿布式ではなく浸漬式脱塩処理を用いることによって、内部に含有されていた硫酸塩が溶出したものと思われる。

古代の焼成温度の低い土製品は、遺跡等から発掘された後、温度・湿度の変化によって乾燥・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結晶化する塩類析出を起こす¹⁵⁾。その際、低い温度でも水への溶解度の高いNaCl等の塩化物塩は表層部へ、一方、溶解度の低い硫酸塩類は水分とともに移動し難いため、相対的に内部に多く残留することもあり得る。本研究で用いたカンパニア陶器皿も海底から引き揚げられた後、環境の変化による乾燥・湿潤を繰り返し、量的に多く吸着されていたNaCl等の塩化物塩が水分とともに表層に移動して結晶化し、一方でMgSO₄、CaSO₄等の溶解度の低い硫酸塩は内部に比較的多く含有されていたものと考えられる。

図6ではカンパニア陶器皿浸漬後の溶出液組成と平均海水組成を比較したが、溶出液ではNa⁺とCl⁻が海水組成より少なく、逆にMg²⁺、Ca²⁺およびSO₄²⁻が多く含まれている。陶器皿が海底遺跡から引き上げられた後、乾燥・湿潤を繰り返す過程で、NaCl等の塩化物塩が水分とともに表層に移動して結晶化する際、析出塩が陶器皿から離脱する等して、溶出液と海水の各イオンの組成比が異なるようになった可能性が大きい。

5. おわりに

本研究でのカンパニア陶器皿を用いた脱塩処理では、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5-6時間程度、それに対してMg²⁺やSO₄²⁻のそれは10時間以上で、塩化物塩に対して硫酸塩の溶出速度が遅いことが確認できた。硫酸塩の中には、水への溶解度が温度によって著しく変化するものや(例えば、Na₂SO₄)、析出塩に結晶水を含み結晶圧の大きなものも存在する(例えば、CaSO₄・2H₂O、MgSO₄・7H₂O)。したがって、脱塩処理が不十分な場合、残存する硫酸塩によって、塩類風化が再び進行することもあり得る。本研究では、浸漬式による脱塩処理過程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。さらに、低温で焼成した陶片を海水や地下水組成の溶液に浸漬し、その後の乾燥・湿潤による塩類の析出過程や溶解過程を実験室で再現することも土製品の保存研究のためには必要であろう。

土製品の保存研究については、我々は、2004年4月に「古代エジプト遺物の塩類風化による劣化」をテーマとして倉敷芸術科学大学における芸術分野と科学分野の共同研究に着手した。その後、2006年に協同研究の推進を目的とした倉敷芸術科学大学教育活性化資金を受けた。また、本研究では、2011年度倉敷芸術科学大学共同研究に関する公開審

査会を経て、研究経費を助成していただいた。ここに記して関係各位に謝意を表します。

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) Morel, Jean-Paul 1981: *Céramique campanienne: les forms*, 2 vol., Roma, 690p.
- 2) Morel, Jean-Paul 1998: "La céramique "campanienne" à vernis noir", *Terres naufragées: le commerce des céramiques en Méditerranée occidentale à l'époque antique*, catalogue de l'exposition au Musée d'Istres, pp.39-40.
- 3) 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る—」『倉敷芸術科学大学紀要』第13号，pp.21-29
- 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』，no. 24，pp.39-45.
- 5) 北野 康1995：『水の科学』NHKブックス，日本放送出版協会，254p.
- 6) たばこと塩の博物館：http://jti.co.jp/Culture/museum/collection/salt/s4/index.html
- 7) 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』，vol. 82，pp.230-238.
- 8) 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・岩石相互作用」『岩石鉱物鉱床学会誌』vol. 82，pp.269-279.
- 9) 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』no. 32，28-34.
- 10) 沢田正昭1997：『文化財保存科学ノート』近未来社，212p.
- 11) 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』vol. 43，pp.124-133.
- 12) Goudie, A. S. 1986: *Laboratory simulation of "the wick effect" in salt weathering of rock*. Earth Surface Processes and Landforms, no. 11, pp.275-285.
- 13) Goudie, A. S. and Viles, H. A. 1997: *Salt Weathering Hazards*. John Wiley and Sons, Chichester, 241p.
- 14) 日本化学会編1993：『化学便覧基礎編Ⅱ（改訂4版）』，丸善，762p.
- 15) 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』no. 24，pp.33-37.

Conservation of Ancient Pottery (2) - Evaluation of Immersion Method for Desalting Using Campanian Ceramics -

Madoka SUZUKI

Collage of the Arts

Takafumi KATO, Mamoru SENO

College of Life Science

Kurashiki University of Science and the Arts,

2640 Nishinoura, Tsurajima-cho, Kurashiki-shi, Okayama 712-8505, Japan

(Received October 1, 2011)

The desalting treatment was carried out on Campanian ceramic dish, which were commonly used in ancient Greece as a daily necessity, by an immersion method. The conductivity of a leached solution was measured, and the ions present in the solution were analyzed by ion chromatography.

The conductivity of the leached solution gradually increased, reaching a value of 3,000 μ S/cm after the ceramic dish was immersed in it for 50 h. Then, the conductivity showed an almost constant value of 3,000-3,100 μ S/cm.

The results of ion chromatography revealed that the leached solution contained Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , and K^+ ions. This result shows that these ions were extracted from chloride and sulfate, which had precipitated in the ceramic dish.

As the Campanian ceramic dish studied here is regarded as salvage from a sunken ship, it can be assumed that the salts of NaCl, KCl, MgCl_2 , MgSO_4 , and CaSO_4 were contained in the ceramic dish, indicating the salt component in the seawater.

The relationship between the concentrations of each ion in the leached solution and the time of immersion was examined. It was found that chloride from the ceramic dish was easily dissolved in water, whereas sulfate was not easily leached from the dish with immersion. This result indicates the difference of solubility of sulfate and chloride present in the ceramic dish, in water.

The ratio of SO_4^{2-} to Cl^- in the leached solution increase with the immersion time, implying a change in the dissolution rate of sulfate relative to chloride. Consequently, it was considered that the concentration of sulfate became high in the inner part of the ceramic dish and that of chloride became high near the surface of the dish through the process of salt weathering.