

鉄製遺物の腐食と埋蔵環境 (1)

1 はじめに

一般に遺跡から出土する鉄製遺物は多孔質な腐食生成物に表面を覆われ、金属の特性である展性・延性を失って非常に脆弱なものへ変化している。脆弱化した鉄製遺物は強度の低下こそ生じているものの、埋蔵された環境中において金属から安定な化合物へと変化した結果である。したがって、鉄製遺物の中には収蔵庫にて安定した状態を維持するものが存在する。

いっぽうで、鉄製遺物の中には保存中に、腐食が著しく進行して破壊に至るものも存在する。このような腐食を引き起こす要因の一つとして、腐食生成物中のハロゲン化物イオンの存在が古くから指摘され、これらを除去する脱塩処理が一般におこなわれている。しかし、一般に脱塩処理は溶液中に遺物を浸漬するため、いずれの方法も遺物に対しては何らかの負担を与えるものである。したがって、脱塩処理はその実施が不可欠と判断される遺物にとどめられるべきで、鉄製遺物の保存処理に際しては、遺物の安定性を適切に推定することが肝要といえる。

鉄製遺物の安定性を決定する因子のひとつに、遺物の埋蔵環境が挙げられる。埋蔵環境中にはハロゲン化物イオンが存在するが、その腐食への関与が保管時の遺物の破壊に至ることは先に述べた。しかし、他の多数の腐食因子が共存し鉄製遺物に関与した場合、その腐食の過程は十分に解明されていない。そのため、埋蔵環境の作用をあきらかにすることで、遺物の安定性を適切に推定することが可能になると考えられる。また、埋蔵環境の特徴から出土した鉄製遺物の安定性を評価することも可能になる。

本稿では鷹島海底遺跡より出土した鉄製遺物を調査対象として海洋出土鉄製遺物の腐食に及ぼす埋蔵環境の影響について考察した結果を報告する。

2 研究の方法

本研究では、鷹島海底遺跡出土の鉄製遺物の現状調査、埋蔵環境調査および同海底遺跡の海水と底泥を用いた腐

食実験を通して鉄製遺物の腐食と埋蔵環境の影響について解明を試みた。

現状調査として、鷹島海底遺跡出土鉄製遺物7点について顕微鏡観察をおこなった。さらに、遺物内部の構造を観察するためX線透過撮影およびX線CT撮影をおこなった。また、鉄製遺物表面に形成された腐食生成物を蛍光X線分析(XRF)およびX線回折分析(XRD)により同定した。

埋蔵環境調査として、鷹島海底遺跡が位置する海域の水質および底質の分析をおこなった。水質の分析では、水温、pH、溶存酸素、導電率、塩分、海水の密度および酸化還元電位の8項目を海水面から深度1m間隔で測定した。底質の分析では、pH、酸化還元電位および底泥中の硫化物イオン濃度の測定をおこなった。鷹島海底遺跡が位置する沿岸部では季節により海洋環境が変化すると考えられるため、春季(4月)、夏季(6月)および秋季(9月)の3回にわたって埋蔵環境調査を実施した。

腐食実験では、鷹島海底遺跡の海水と底泥を用いて、好気的な環境に制御した実験系(実験系1)、好気的環境に制御し移流を与えた系(実験系2)、嫌気的環境に制御した系(実験系3)および嫌気的環境に制御し移流を与えた系(実験系4)の4種類の実験系を用意した。実験は鉄鋼を鍛接および鍛造したものを研磨、成形した試料を用いた。それぞれの実験系では、堆積物の表面から約3cmの深さに試料を設置し、3ヶ月間の腐食実験を実施した。実験後、試料を容器から取り出し、実体顕微鏡および走査電子顕微鏡による観察、さらにXRF、XRDおよび元素マッピング分析による化合物の同定をおこなうことで、試料に形成された物質の評価をおこなった。また、試料の腐食度を算出し、腐食速度の推定をおこなった。腐食度は腐食による試料の重量減少量を単位時間ならびに単位表面積当たりで表した値である。

3 結果と考察

現状調査 鉄製遺物は腐食の様相から3種類に分類される。表層から順に茶褐色層、白色層および黒色層の3層が形成されているものをタイプ1とした。これらは遺物内部が低密度化しており(図89)、腐食生成物として針鉄鉱(α -FeOOH)および磁鉄鉱(Fe_3O_4)が検出された。タイプ2はタイプ1と同様に表層から順に茶褐色層、白

色層および黒色層が認められ、遺物内部は低密度化しているが、腐食生成物として黄鉄鉱 (FeS_2) が検出された点でタイプ1とは異なる。タイプ3は明瞭な層構造が認められず、遺物内部が局部的に球状に低密度化していることから腐食の様相がタイプ1およびタイプ2とは異なっている。タイプ3では腐食生成物として鱗鉄鉱 ($\gamma\text{-FeOOH}$) が検出された。

以上3種類の腐食の様相に共通する特徴として、遺物内部が低密度化していることが挙げられる。これは埋蔵中に継続的な電気化学反応が生じていたためであり、金属の鉄はすべて溶出したと考えられる。また、嫌気的な環境下で腐食が生じた場合、硫酸塩還元菌の作用により腐食生成物として硫化鉄化合物が形成されることが知られていることから、鷹島海底遺跡においても硫酸塩還元菌が鉄製遺物の腐食に関与している可能性が考えられる。

埋蔵環境調査 水質については、6月と9月の調査において、表層と深層で水温の差異が認められた(図90)。このことから、鷹島海底遺跡の海水環境は夏季から秋季の間に密度成層が形成されているものと推察される。pH、濁度および海水密度の測定結果においても同様の傾向が認められた。密度成層が成熟した9月では深層で溶存酸素の低下が認められ、貧酸素化が生じている。

底質の分析については、4月と9月の調査において、酸化還元電位が -32mV および 2mV と低く、硫化物イオン濃度が高いことが認められた。堆積物中の有機物の酸化分解の段階で酸素還元などに対して硫酸還元が支配的であったと考えられる。

腐食実験 好気的環境に制御した実験系1では実験開始22日後に試料表面で鱗鉄鉱が生じ、その後の試料では表層から順に鱗鉄鉱および磁鉄鉱が形成された。これは、海洋環境で鉄製遺物が腐食した場合の特徴と一致する。実験系2では移流の影響を受けた部分で固着物が生じないという結果を得た。さらに、腐食度は実験系1と比較した場合、最大で56倍の値を示した。好気的な環境下で移流が作用した場合、不動態被膜の破壊および酸化剤の供給により腐食速度が増加したものと考えられる。このことは鷹島海底遺跡出土鉄製遺物の内部が低密度化している一つの要因であると考えられる。

嫌気的環境に制御した実験系3では実験開始後21日が

経過した試料で黒色物質が斑点状に形成され、黒色物質は徐々に拡大する様子が観察された。元素マッピング分析の結果、黒色物質では硫黄の検出強度が高いことから、硫化鉄化合物が形成されていると推測される。実験系3においては、酸化還元電位の値から、嫌気的な環境下で鉄の腐食に作用すると考えられている硫酸塩還元菌が生息可能な環境であったと考えられる。このことから、黒色物質の形成に硫酸塩還元菌の活動が関与している可能性が考えられる。なお、実験系4では実験系3と同様の腐食生成物が検出された。嫌気的な環境下で移流が作用した場合、腐食の速度の変化は認められなかった。

4 まとめ

埋蔵環境調査により、鷹島海底遺跡の埋蔵環境は季節変動することがあきらかとなった。とくに底質の環境は春季と秋季に嫌気的環境となり、硫酸還元が支配的となることが示された。腐食実験においても嫌気的な環境下では硫化鉄化合物が形成されることが確認された。このことから、鷹島海底遺跡出土鉄製遺物から検出された硫化鉄化合物は埋蔵環境に由来するものと考えられる。また、好気的な環境で移流が作用した場合、鉄製遺物の電気化学反応を促進すると考えられる。このことは鷹島海底遺跡出土鉄製遺物の内部が低密度化している一つの要因であると考えられる。

(田村朋美・柳田明進/京都大学大学院・脇谷草一郎・高妻洋成)

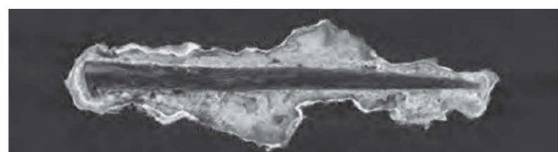


図89 内部が低密度化した遺物 (X線CT画像)

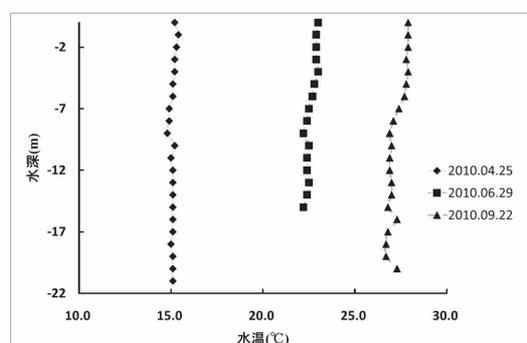


図90 鷹島海底遺跡における海水温の鉛直分布