

(続紙 1)

京都大学	博士（ 人間・環境学 ）	氏名	柳田 明進
論文題目	埋蔵環境下における金属製遺物の腐食に関する研究		
（論文内容の要旨） 文化財保護の観点から、金属製遺物は遺跡現地において保存が図られることがある。しかしながら、埋蔵環境における金属製遺物の腐食の機構が明らかとなっていないため、その現地保存の方法は確立していない状況にある。本論文は、鉄製遺物および青銅製遺物を対象に、田熊石畑遺跡、鷹島海底遺跡および古墳石室内環境を再現した模擬古墳石室におけるフィールド調査と室内実験を通して、陸域および沿岸域の遺跡の埋蔵環境下での腐食の機構と埋蔵環境が腐食に及ぼす影響について検討をおこなうことで、埋蔵環境下における金属製遺物の現地保存の方法を提示すること、ならびに発掘後の保管時における腐食に対する保存法の開発に資する知見を得ることを目的としたものである。 第1章では、金属製遺物の保存の意義ならびに鉄製遺物および青銅製遺物の保存に関する課題について整理した後、腐食の基礎理論を示すとともに電気化学の理論から腐食の反応式を記述した。また、金属製遺物の腐食の観点から遺跡の埋蔵環境を分類し、陸域に位置する金属製遺物の腐食および沿岸域における金属製遺物の腐食の特徴と既往研究を整理するとともに、金属製遺物の腐食研究における課題について論じている。 第2章では、土中に埋蔵されている金属製遺物の腐食および古墳の石室内のように土中空間内における金属の腐食を検討するための実験をおこない、陸域の遺跡における金属製遺物の腐食を検討した。土中に埋蔵されている金属製遺物の腐食においては、土中の含水状態と土中温度が腐食速度に著しく影響を及ぼすことを明らかにした。この実験で得られた結果と田熊石畑遺跡の環境の実測結果から、同遺跡における青銅製遺物の腐食速度が、夏期における土中の温度の上昇時と土中の水分の乾湿が繰り返される際に増大することを示し、田熊石畑遺跡における青銅製遺物の現地保存のための環境改善案として、遺跡の夏期の温度上昇の抑制ならびに遺物包含層への水分供給の抑制を提示した。 いっぽう、古墳の石室を模した土中空間内における腐食試験から、石室内の鉄製遺物の腐食速度は夏期に上昇し、冬期に低下すること、腐食を引き起こす水膜の性状は季節によって変化すること、すなわち夏期では金属製遺物自体の結露、冬期においては天井での結露により生じた水の滴下によって供給されることを明らかにした。青銅製遺物では、夏期の炭酸ガス濃度の上昇によって表面に腐食生成物として孔雀石が生成すること、青銅のスズの含有量の増加にともない皮膜として作用する錫石が形成されやすくなり、青銅製遺物の腐食が抑制されることが認められた。また、鉄製遺物および青銅製遺物に形成される腐食生成物層が溶存酸素の供給および溶出した金属イオンの拡散による除去			

を抑制するため、それらの腐食速度が初期の数年で著しく低下することが明らかとなった。これらを基に、古墳の石室内における金属製遺物の現地保存のための環境改善案として、古墳の断熱性を向上させることにより石室内の結露の発生量を抑制するとともに、夏期の温度の上昇を緩慢にする方法を提示した。

第3章では、海洋出土鉄製遺物の腐食状態、海底の埋蔵環境の調査ならびに金属試料をもちいた劣化試験をおこない、沿岸域における鉄製遺物の腐食に及ぼす埋蔵環境の影響を検討した。鷹島海底遺跡から出土した鉄製遺物は、粒度が粗い砂質の堆積物中に埋没していたものでは酸化鉄が、粒度が細かいシルト質の場合には硫化鉄が形成されていることが明らかとなった。鷹島海底遺跡において環境調査をおこない、堆積物の粒度、空隙率などの影響により酸化還元環境が変化すること、堆積物深度10～20 cm以深においては硫酸還元が生じていることを明らかにし、低層海水中では鉄製遺物の腐食速度は高く、堆積物中では深度の増加にともなって腐食速度が低下する可能性を示した。さらに、同海底遺跡において、炭素鋼および炭素鋼に木材を接触させた供試体を深度ごとに設置した劣化試験を実施し、炭素鋼の腐食が深度の増加に伴って急激に低下すること、堆積物中の埋蔵深度によって炭素鋼の腐食状態が著しく変化することを明らかにした。腐食生成物として形成された塩化物塩が鉄製遺物内部に集積する条件として、塩化物イオン濃度のみではなく周辺の酸化還元状態なども影響を及ぼすこと、木材が接触した炭素鋼の場合、硫酸塩還元菌が介在する微生物腐食を生じたことから、金属製遺物の腐食は木材などの有機質材料をとまなうことで変化することが示された。海底での鉄製遺物の腐食過程を検討した結果、鉄製遺物が埋没した直後の低層海水中、堆積物の表層においてその腐食速度は極めて高く、このような埋蔵位置では速やかに金属鉄は腐食によって溶出すること、埋没直後に深度60 cm以深に鉄製遺物が位置した場合には、金属鉄が残存する可能性があることなどの結果が得られた。これらの結果から、鷹島海底遺跡における鉄製遺物の腐食を抑制する環境条件として、溶存酸素濃度が低く還元環境であること、鉄製遺物の周囲での第一鉄イオンなどの腐食に関わる化学種の拡散が緩慢であること、ならびに夏期の温度上昇を抑制することを提示し、鉄製遺物の現地保存のための環境改善案として、埋め戻しに土嚢と溶存酸素不透過性のシートを用いることを提案した。

最終の第4章では、陸域および沿岸域の遺跡の埋蔵環境下での鉄製遺物および青銅製遺物の腐食の機構と埋蔵環境が腐食に及ぼす影響が総論的にまとめられている。温度が腐食速度に対する重要な環境因子であるとともに、酸化剤である溶存酸素濃度に加えて、金属表面の水膜の状態や溶存酸素の移動が大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

以上のように、本論文は、金属製遺物の現地保存の方法の提示ならびに保管時の腐食の抑制法の検討に際して、遺跡における劣化試験、環境調査および室内実験を通して金属製遺物の腐食機構を明らかにする方法を確立した。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、鉄製遺物および青銅製遺物について、陸域および沿岸域の遺跡の埋蔵環境下での腐食の機構と埋蔵環境が腐食に及ぼす影響について検討をおこなうことにより、埋蔵環境下における金属製遺物の現地保存の方法を提示すること、ならびに発掘後の保管時における腐食に対する保存法の開発に資する知見を得ることを目的とするものである。金属製遺物の現地保存に関する研究は海中や土中での暴露試験をおこない、その腐食性状を検討するに過ぎなかった。本論文は、金属学および電気化学の理論に基づき、遺跡から出土した金属製遺物の腐食生成物の分析、埋蔵環境を再現した環境および遺跡現地での腐食試験、遺跡現地の埋蔵環境の調査を通して、金属製遺物の遺跡における腐食機構を明らかにしていることに特色がある。また、埋蔵環境によって異なる腐食機構から、それぞれの埋蔵環境における金属製遺物の最適な現地保存の対策を提示している。これまで、金属製遺物の遺跡における現地保存については、確たる根拠を十分に示すことができないまま論じられることが多かったが、埋蔵環境と金属製遺物の腐食機構を基にした現地保存方法を提示したことは評価できる。金属製遺物の腐食機構の把握は、出土後の保存処理法およびその後の保管法に有意義な情報も与えるものである。

鉄製遺物および青銅製遺物の埋蔵環境下における腐食機構の研究において、本論文が達成した評価されるべき学問的意義は、以下の三点に集約できる。

第一に、金属製遺物の腐食速度は土中の含水状態と温度に大きく影響を受けることを明らかにしたことである。土壌が水分飽和した状態では腐食速度は停滞するが、乾燥にともない土壌中に空隙が生じると気相酸素が容易に供給されることで急激に腐食速度が上昇し、さらに乾燥が進むとアノード反応に律されることで再び腐食が停滞するようになる。すなわち、乾湿を繰り返す埋蔵環境では鉄製遺物は大きく腐食するのに対し、常に水分飽和した埋蔵環境かあるいは乾燥した環境では鉄製遺物は良好に遺存するということができる。また、金属製遺物の腐食速度はアレニウス型の温度依存性を示す。埋蔵環境中において金属製遺物の腐食が土中の含水状態および温度から受ける影響を明らかにしたことにより、埋蔵文化財として金属製遺物を現地保存する際に環境改善策を提示することが可能となった。

第二に、古墳の石室のように土中の空間内での金属製遺物の腐食には、結露により金属表面に生じる水膜により腐食が進行すること、ならびに同じ石室内でも土中に埋没しているか否かによって腐食の性状が異なることを明らかにした。夏期は石室床面の方が天井よりも温度が低いため、石室床面にある金属製遺物に結露が生じ、いっぽう冬期には石室床面よりも天井の温度が低くなるため、天井で結露した水分が滴下することで金属表面に水膜が形成され、腐食が進行する。石室内において床面の土中に

埋没している鉄製遺物は埋没していないものよりも腐食は顕著になる。さらに、青銅製遺物の場合は、夏期の炭酸ガス濃度の上昇が孔雀石の形成に大きく影響を及ぼすことも明らかとなった。これらの知見は、古墳石室内において金属製遺物の腐食状態が異なる理由を明示するものであり、未盗掘の古墳の石室内において金属製遺物を現地保存する方法を提示することが可能となった。

第三に、沿岸域である海底遺跡での鉄製遺物の腐食について、腐食生成物と埋蔵環境の関係を明らかにしたことである。埋没している土壌の粒度と深度によって海底遺跡の鉄製遺物の腐食生成物が異なること、ならびに有機質物質と接している鉄製遺物に微生物腐食が生じることを明らかにした。海底などの沿岸域から出土した鉄製遺物の腐食生成物に硫化鉄が認められるものについては、鉄製品を作製した時に用いられた原料の鉄鉱石にイオウが含まれていたためと解釈されることがあった。本論文では、鷹島海底遺跡の中で砂質層とシルト層から出土した鉄釘の腐食生成物が出土した層の粒度と深度によって異なることを明らかにした。また、炭素鋼と木材を接触させた試験片を海の底泥中に暴露することで、炭素鋼に微生物腐食に由来する硫化鉄が生成することを明らかにした。さらに、海底の堆積物表層では溶存酸素のカソード反応により鉄製遺物の腐食はきわめて速やかになる。腐食生成物と埋蔵環境の関係を明らかにしたことにより、現地保存の方法の検討、出土後の保存処理法および保存管理法に有用な情報を提示できるようになったといえる。

以上より、本論文は、遺跡における金属製遺物の腐食機構を金属学および電気化学の手法を用いて明らかにするとともに、腐食に及ぼす埋蔵環境の影響を明らかにしたことで、遺跡における埋蔵文化財としての金属製遺物の現地保存法を明確に提示することを可能としただけでなく、出土後の保存処理および保存管理にも重要な知見を与えることができるようになったことは、大きく評価できる。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年10月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降