

5 石造文化財の保存に関する研究（劣化状況調査）

化学部 平松 勝 登

要 旨

大分県は全国有数の石造文化財保有県だが、近年特に劣化が激しく保存対策が問題になっている。劣化促進の一因として、酸性雨が考えられるので、その因果関係を究明するための化学的な簡易な分析手法を検討した。その結果、石造物の劣化部分を極少量採取し、蒸留水で可溶成分を抽出してそのイオンを分析すれば、劣化状態を判断するための知見が得られることが解った。この方法を用いて、国東地区をはじめ県内各地の幾つかの石造物について分析したところ、酸性雨の影響であろうと思われるものが何点か確認できた。

1 緒 言

県内には安山岩等の岩石で作られた宝塔、石碑、石仏と凝灰岩に彫られた磨崖仏などが多数存在する。その数は全国でもトップレベルで、石造物では国重要文化財が11点、県指定文化財が約200点程ある。そのうち約半数が六郷満山仏教が栄えた国東半島にある。宝塔は独特な形をしており、国東塔と呼ばれている。

これらの石造物は鎌倉時代（1192～1333）に建立された物も多く、非常に貴重なものだが、殆どの石造物が野ざらしで、近年特に劣化が激しい。

今回の調査対象のうち、代表的な国東塔、板碑、石仏を写真1～4に示す。この写真でわかるように、局所的な劣化や菌類の影響で、彫刻された字が読めなくなっている物もかなりの数に上っている。

県内の雨水については、県の機関が県内3所（大分市、竹田市、日田市）で調査を行っているが、その結果をみると、pHが3.75と相当に酸性度の高い雨が記録されている。

このような酸性雨が度重なれば石造物への影響も大きく劣化が一段と進むことが予測される。

石造文化財保存のための基礎資料を得るために、現状調査と簡単に出来る化学的分析手法を検討した。化学的な手法としては、石造物の劣化部分の水可溶成分についてイオン分析を行えば色々な知見が得られることが解った。

2 実験方法

2.1 試料採取

調査対象石造物から剝離したものと及び劣化して粉状になったものを文化財調査員の協力で極少量採取した。

採取場所を図1に示す。

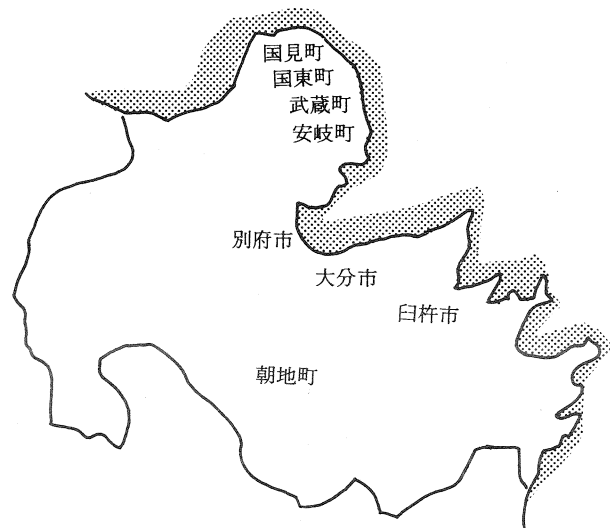


図1 採取場所

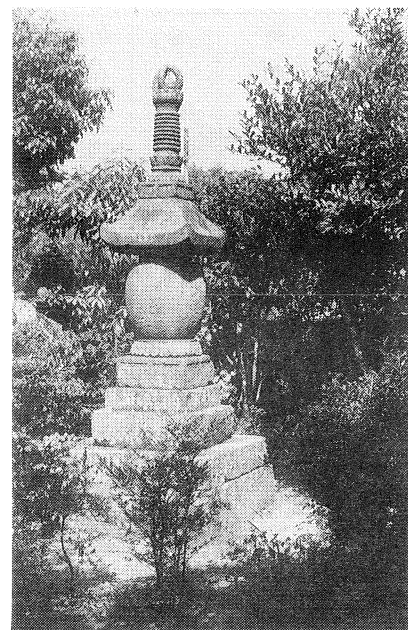


写真1 照音図 国東塔（1316年造立）
国重要文化財 角閃安山岩

2. 2 分析溶液の作成

採取試料を乳鉢ですり潰した後、0.2g程度を秤り採り、100倍量の蒸留水を加えて振とうした。上澄液を0.45μのメンブランフィルター（DISMIC）でろ過して検液とした。

2. 3 分析方法

イオン分析は陰イオンをイオンクロマトグラフ、陽イオンを原子吸光光度計で行った。一部の粉状の試料についてはX線回折による物質の同定を試みた。

使用した機器は次のとおりである。

イオンクロマトグラフ：ダイオックス製 2000i/SP

原子吸光光度計：島津製作所 AA-650

X線回折分析計：理学製 RAD-C

蛍光X線分析計：PHILIPS製 PW-2400

3 実験結果及び考察

3. 1 イオン分析

今回、調査した石造物は国東地区を中心に県内各地の24か所、34点の国東塔、板碑、磨崖仏である。

そのうちの代表的なものについて、イオン分析結果を表1に示す。

今回測定したイオンは陰イオンでは酸性雨に関係するCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻イオンを測定し、陽イオンでは岩石に多く含まれ、陰イオンと結合するNa⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺イオンを測定した。今回測定した主要イオンの陰イオンと陽イオンの当量合計はバランスがとれており、これら主要元素イオンに限定して分析しても問題ないと思われる。

今回の調査目的は、石造物の劣化におよぼす酸性雨の影響を調べることであるが、岩石劣化のメカニズムは複



写真2 川原板碑（1320年造立）
角閃安山岩



写真3 元町石仏 凝灰岩

表1 水抽出液のイオン濃度

市町村名	試料名	陰イオン (mg/l)			陽イオン (mg/l)				当量 (meq)	
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	陰イオン	陽イオン
国東町	旧千灯寺磨崖仏	13	7.9	205	85	8.9	9.8	1.2	4.77	4.52
〃	岩戸寺 国東塔	11	34	596	7.6	7.3	240	7.6	13.3	13.2
〃	川原板碑	25	1.0	17	15	1.6	8.5	4.4	1.07	1.49
〃	吉木九重塔	16	1.9	23	9.4	3.3	5.3	1.2	0.96	0.86
〃	文殊仙寺	0.8	2.7	4.5	1.1	0.7	1.7	0.3	0.15	0.19
武蔵町	照恩寺 国東塔	13	16	35	4.6	2.1	13	4.0	1.36	1.23
〃	宝命寺 国東塔	6	7	739	3.8	4.1	275	7.6	15.7	14.7
〃	丸小野寺 板碑	13	7.2	67	3.5	3.9	35	1.9	1.89	2.16
安岐町	護聖寺 板碑	10	2.4	2.4	2.1	2.1	1.9	0.6	0.37	0.29
〃	八坂社 板碑	3.1	1.2	7.1	1.0	1.0	3.9	0.4	0.26	0.30
〃	両子寺	0.8	2.7	4.5	1.1	0.7	1.7	0.3	0.15	0.19
別府市	美術館 五輪塔婆	28	46	214	33	74	42	13	5.99	6.51
〃	白池地獄 国東塔	35	12	69	62	20	3.0	1.1	2.62	3.45
大分市	元町石仏	58	38	2420	1080	22	70	14	52.6	52.2
臼杵市	石仏	5.7	7.5	437	222	10.2	20.0	0.3	9.66	10.9
朝地町	普光寺 磨崖仏	1.2	0.2	11	0.6	0.7	4.7	0.3	0.26	0.55

- ・試料の100倍量の純水で抽出した液の濃度
- ・石質は国東塔、板碑等は安山岩で磨崖仏、石仏は凝灰岩である。
- ・石造物の多くは1300年前後（鎌倉時代）に造立されている。

雑で色々な要因がからんでいる。一般的な説では、岩石が土壌中の水分を吸い上げ、岩石中の Na^+ 、 Ca^{2+} 塩等の可溶成分を溶かして、岩石表面に運び出すために、岩石に割れや粘土化が起こっている。このような従来から起こっている風化に加えて、酸性雨がこの作用を促進しているのではないかと推測される。

酸性雨にも多くの成分が含まれているだろうが、岩石への影響として考えられるのは、重油や石炭などの燃焼排ガス及び自動車排気ガスから発生する NO_3^- 、 SO_4^{2-} イオンである。

SO_4^{2-} イオンは地下水に由来するものもあるが、極端に多いものは酸性雨の影響と考えられる。 NO_3^- イオンは自動車排気ガス等の人為的なものに起因していることが殆どである。

石造物の化学的な変化を調べるときに、基準となる汚染されていない岩石が必要である。

石造物に利用された岩石は手作業でも加工のし易い安山岩や凝灰岩であり、近隣で採掘されたものと考えられるので、現在、国東地区や臼杵地区で採掘されている安山岩と凝灰岩を分析した。その結果を表2に示す。

3.2 X線回析

石造物の劣化試料のうち、粉化の著しい試料について

X線回析で物質の固定を試みた。その結果を表-3に示す。長石の他に石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)やボウ硝(Na_2SO_4)が検出された。これはイオン分析の結果とよく合致している。

3.3 雨水の分析

国東地区の文化財保護委員に雨水の採取を依頼し、何回分かをまとめて、当所に持ち込んでもらった。そのため採取後時間が経過しているので厳密なデータではないが、この地方の雨水についてのデータがないので参考のために測定結果を表3に示す。

サンプリング後、測定までに相当日経過しているので、pHは若干変化していると思うが、このデータを見ると相当に酸性度の高い雨が降っているようである。

表3は1年間の雨のデータだが、一般にpH5.6以下の雨を酸性雨と呼んでいるので、それからすると平成5年1月～平成5年4月の間以外は全部酸性雨である。

pH4以下が3回もある事は十分な注意が必要で、当地方での雨水の定期観測が必要だと考える。

それは、国東地区の気象は大分市や別府市とは若干異なり、豊予海峡を通ってくる大陸からの影響を強く受けていると考えられるからである。

表2 安山岩、凝灰岩の組成

(%)

	輝石安山岩 国東(稲川)	角閃安山岩 国東(千灯寺)	石英安山岩 国東	凝灰岩 臼杵(挾岡)	凝灰岩 臼杵(カキダニ)
SiO_2	64.7	61.1	63.8	67.3	65.6
TiO_2	0.61	0.56	0.62	0.59	0.64
Al_2O_3	15.4	18.5	16.0	15.2	15.8
Fe_2O_3	5.0	4.7	5.0	2.93	3.36
MnO	0.12	0.13	0.09	0.13	0.16
MgO	1.97	1.77	1.89	0.66	0.67
CaO	4.8	4.5	4.30	2.12	2.06
Na_2O	3.65	3.52	3.35	4.7	4.09
K_2O	1.79	1.50	1.73	3.69	3.66
P_2O_5	0.20	0.15	0.19	0.13	0.13

蛍光X線分析による。

表3 国東の雨

採取年月日	pH	陰イオン (mg/l)			陽イオン (mg/l)				当量 (meq)	
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	陰イオン	陽イオン
H4.6.22	3.8	8.1	2.5	5.3	1.1	4.0	0.8	0.2	0.38	0.19
H4.6.29	4.9	1.6	0.6	2.3	1.0	0.3	1.0	0.2	0.11	0.11
H4.8.1	4.9	28.3	11.6	8.7	1.6	36.7	1.7	0.2	1.17	1.12
H4.8.6	4.7	7.4	2.0	7.2	2.9	1.9	0.5	0.1	0.39	0.22
H4.8.12	4.0	2.1	1.9	6.1	1.0	0.6	1.0	0.1	0.22	0.13
H4.9.4	4.2	12.1	11.6	9.0	4.5	0.9	2.4	0.8	0.72	0.48
H4.9.13	3.2	14.7	9.8	48.2	6.8	1.4	3.2	1.0	1.57	0.58
H4.10.8	5.0	6.7	1.8	2.6	2.5	0.3	0.7	0.4	0.27	0.19
H4.10.15	4.2	3.1	8.5	5.8	1.2	0.3	2.9	0.3	0.35	0.24
H4.10.23	5.6	3.6	1.0	1.0	2.0	0.2	0.9	0.3	0.14	0.18
H4.11.1	5.5	4.1	2.3	5.4	1.7	0.3	2.1	0.4	0.27	0.22
H4.11.5	4.0	2.7	2.9	5.1	0.9	0.2	0.5	0.1	0.27	0.09
H5.1.28(雪)	6.1	32.0	5.0	18.5	38.0	2.5	4.4	4.4	1.37	2.30
H5.2.16	6.0	19.5	4.0	9.7	12.5	0.8	3.0	1.6	0.81	0.84
H5.2.21	6.3	7.2	1.1	2.0	3.0	0.4	2.0	0.4	0.26	0.27
H5.3.6	6.3	9.5	2.7	3.9	4.6	0.7	2.6	0.5	0.39	0.21
H5.3.23	6.2	6.6	2.9	4.1	2.6	0.7	2.8	0.4	0.33	0.30
H5.4.21	6.0	13.5	5.7	4.6	3.3	0.6	4.8	0.4	0.57	0.43
H5.4.28(霧雨)	3.9	13.3	6.2	11.0	3.0	0.6	3.2	0.5	0.70	0.35
H5.5.6	4.4	9.7	5.2	6.2	3.0	0.3	2.1	0.5	0.48	0.29
H5.5.18	4.5	3.6	1.2	4.2	1.2	0.2	0.7	0.2	0.21	0.12
H5.6.8	4.7	8.6	4.0	3.5	2.5	0.2	1.3	0.4	0.37	0.22

4 結語

今回の調査は県文化課からの依頼があったこと、石造物の劣化と酸性雨の関係を調べておられる文化財保護委員の古賀氏の依頼で、測定方法を検討し、若干の試料について分析したものをまとめたものである。試料を提供していただいた古賀氏に感謝します。