

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 1 日現在

機関番号: 12401

研究種目: 基盤研究(c)

研究期間: 2009~2011

課題番号: 21500994

研究課題名(和文) 歴史的人類遺産に使用された石材の物性の研究

研究課題名(英文) Study on rock properties of building stones used in historical heritages

研究代表者

小口 千明(OGUCHI CHIAKI)

埼玉大学・地圏科学研究センター・准教授

研究者番号: 20312803

研究成果の概要(和文):

石造建造物で使用されている石材や、考古遺跡における基盤岩の特徴の評価を目的として、岩石の風化の観点から研究を進めた。主な調査対象としてオーバル修道院(ベルギー)吉見百穴(埼玉県)を取り上げ、現地では環境測定を行った。風化岩石を実験室に持ち帰り、岩石の種類を特定するとともに、風化の原因物質である塩類の種類を明らかにした。また、各種石材の耐久性試験も行った。これらの結果、石造文化財や遺跡を劣化から防ぐためには、各種塩類の特性に応じた環境を設定するとともに水分状態の把握が重要であることが分かった。

研究成果の概要(英文):

To elucidate the mechanism of the deterioration observed at the Orval Abbey (Belgium) and Yoshimi-Hyaku-Ana (Saitama), environmental monitoring and rock-property investigation were performed. These two sites are both damaged by salt efflorescence, although the weathering style and mechanisms are different. The weathering experiments were also performed using the rocks used in these historical sites. From these field survey and experimental knowledge, it is important to adjust the proper environment against to the salt efflorescence and monitoring moisture movement inside of the rock materials.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野: 総合領域(地理学)

科研費の分科・細目: 地理学・地理学(細目表キーワード: 地形学)

キーワード: 石材、岩石物性、歴史的建造物、塩類風化、硫酸ナトリウム

1. 研究開始当初の背景

岩石や土は地形景観のみならず、住居や都市建設物など人類に有用な地球素材の材料である。地球素材は産地により様々な種類が

あり地域特有の文化を形成している。ヨーロッパにおいては、古代ローマ時代から荘厳な石造建築物がみられ、特に重要なものは世界遺産などとして人類共通の財産となってい

る。日本を含めたアジアにおいても、仏教寺院や王宮などの重要な建造物には石材や焼成レンガが使用され、一方で庶民の居住や埋葬の場として、日干しレンガの家や自然の岩盤を掘って利用している例が見られる。しかし、普遍的な厄介な問題として、風化現象がある。皮肉なことに人間が使用しやすい強度と堅牢さを呈す石材ほど風化しやすい。たとえば、栃木県宇都宮市の松が峰教会や旧帝国ホテル（現在、愛知県）にも使用された大谷石緑色凝灰岩、フランス・ランス大聖堂の建設当初に使用された Couvielle 石灰岩は、風化による劣化が進行している。また、吉見百穴（埼玉県）や薬師堂石仏（福島県）、日本寺（千葉県）などにおいても、磨崖仏の顔が判明できなくなるほど劣化が進行し修復の対象となっている。

石造建築物の修復の必要性が高いヨーロッパでは石材研究が進んでおり、その風化機構に言及する論文も多い。一方、日本ではこのような研究が僅少であるが、石造文化遺産や石材による地場産業が古くから存在している。したがって、より科学的な知見を提示することで社会に貢献できると考える。

2. 研究の目的

本研究では、地形学の重要プロセスである岩石の風化過程を歴史的石材建造物に応用することにより、とくに塩類風化に起因する石材の劣化過程における評価を行う。ヨーロッパにおいては、主な地質分布が石灰岩であり石材建造物も方解石(CaCO_3)を主体とする石灰岩で造られていうものが多いにもかかわらず、岩石の成分には含まれていない硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) による被害が多く報告されている。したがって、野外調査を主体とした塩の原因物質の起源の推定と、室内での風化実験により、風化機構を考察する。

対象とする歴史的建造物は、最終的に、ベルギー・ワロン地方に存在するオーバル修道院と吉見百穴（埼玉県）とした。いずれも硫酸塩により顕著な風化被害が見られ、補修が行われるべき対象である。これらの岩型は、前者が砂岩質石灰岩と生物遺骸質石灰岩であり、後者は流紋岩質凝灰岩である。前者（オーバル修道院）ではさらに、セメントに石灰岩 2 種を混入させて固めた材料（reconstituted stone）も近代以降の建造物で使用されており、これも比較対象に加える。

吉見百穴では、多くの種類の塩類が析出していることがそれまでの研究で報告されている。このことは、個別の塩類に対応した岩層生産プロセスが存在していることを意味し、詳細な塩類析出プロセスを解明する必要がある。以上のことをふまえ、石造建造物で使用されている石材や考古石窟における基盤岩の特徴と、これらの対象物がおかれてい

る現場の風化環境を評価することにより、風化機構を解明し保全活動への道筋を立てることを目的として研究を行った。



図1 オーバル修道院の建造物群



図2 近代建造物の壁面における塩類風化

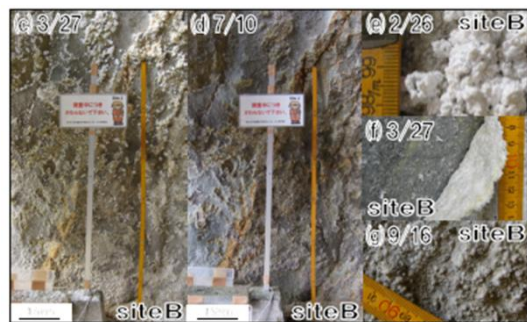


図3 吉見百穴における塩類析出の季節変化

3. 研究の方法

フランス国境付近のベルギー領・オーバルという集落にある修道院は、一敷地内に 12~13 世紀に建てられた中世建造物と 1927~1930 年に建設された近代建造物とが混在する特異な

建造物群である(図1)。中世建造物の地階壁面では顕著な劣化痕跡はなかった。その地下室では壁面全体に白色析出物が見られた。一方、近代建造物では地階壁面で地下水の毛管上昇、白色析出物とそれに伴う石材表面の剥離が見られた(図2)。これら建設時期の異なる建造物を対象とし、4つの観測地点を定めて温度・湿度のデータロガーを設置し建造物近傍の環境測定を行った。また、使用石材や析出塩類を採取して実験室に持ち帰り、鉱物同定等の詳細な分析を行った。

一方、吉見百穴では、軍需工場跡の坑内壁面に硫酸塩が季節変化をしながら析出する様子がすでに報告されている(図3)。この坑内の各通路を代表する調査箇所を設け、データロガーを設置し、約一ヶ月ごとに各地点の壁面の温度、付近の空間の温度と湿度を測定した。さらに、析出している塩類鉱物を毎月の調査時に各調査サイトより採取して持ち帰り、X線粉末回折分析(XRD)により同定した。崩落した岩層についても毎月の調査時に採取し、重量測定を行った。まず、採取時の状態での重量を測定し、温度110°Cで24時間以上乾燥させた後、再度重量測定を行う。その後水で塩を溶かし、濾過を行い、再び温度110°Cで24時間以上乾燥させた後、重量測定を行った。

実験室内では、オーバル修道院で用いられている石材を含む北フランスで特徴的な石材と、日本における有名石材を用いて、岩石物性をふまえた塩類風化の実験を行った。実験概要を以下に記す。

使用岩石：Reconstituted Stone、Sinemurian Limestone、Bajocian Limestone、Savonniere Limestone、大谷石、の5種類

供試体の形状と試料調整：直径4.5 cm、高さ5 cmの円柱形。超音波洗浄後、110°Cで24時間乾燥。

A 実験：室温20°Cにおける硫酸ナトリウム飽和溶液(16%-Na₂SO₄)、飽和溶液を1/2に希釈した溶液(8%-Na₂SO₄)、蒸留水を使用した部分浸漬実験。雰囲気温度は20°Cの恒温条件。実験終了後に蒸留水で塩抜きを行い、4.75 mmのふるいと1.18 mmのふるい上に残存した岩屑試料を炉乾燥後に重量計測。完全に破壊に至ったものを除き、エコーチップによる硬度測定。

B 実験：室温20°Cにおける硫酸ナトリウム飽和溶液を1/2に希釈した溶液(8%-Na₂SO₄)、飽和溶液を1/4に希釈した溶液(4%-Na₂SO₄)、蒸留水を用いた部分浸漬実験。雰囲気温度10°Cと30°Cを12時間ずつ繰り返すサイクル実験。温度変化には低温インキュベーター(竹田理化学工業株式会社 FMU-1331型)を使用。

4. 研究成果

1) オーバル修道院の調査結果

表1 各石材のX線粉末回折分析(XRD)結果

	方解石	石英	テナルダイト	ミラブライト	石膏
RS (人工石)	+++	++	--	--	--
SI (砂岩質石灰岩)	+++	++	--	--	--
BA (生物遺骸石灰岩)	+++	--	--	--	--
地下室の石材	++	++	--	--	--

+++>++>+, --:nd

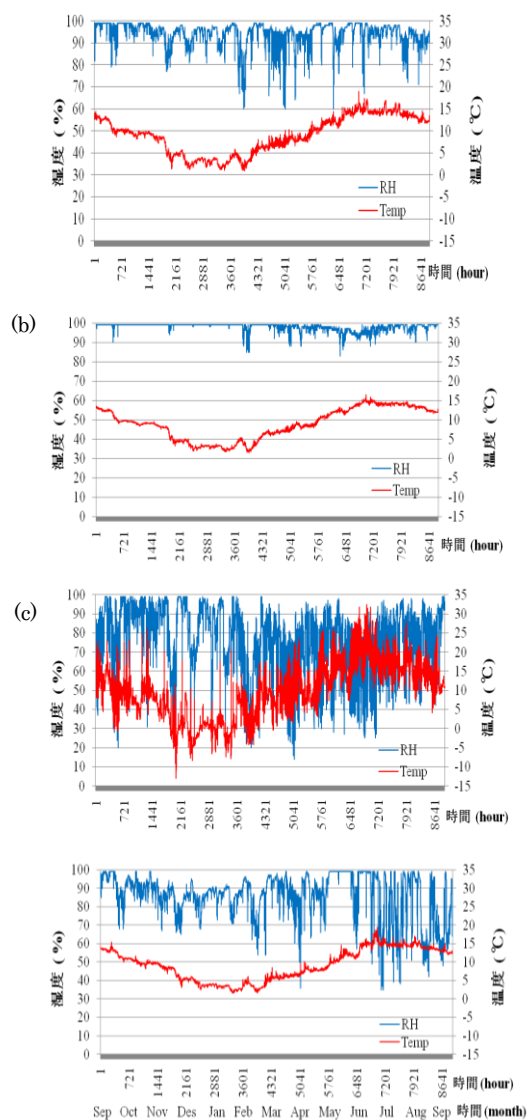


図4 各サイトの周辺温度(青線)と湿度(赤線)の年間記録 (a) Site 1、(b) Site 2、(c) Site 3、(d) Site 4

図4は、オーバル修道院に設置した各サイトにおける温度・湿度の通年観測結果である。地下室であるSite 1, 2, 4における温度の日較差は、最大5°C程度と変動幅は小さく、年間を通じて0~20°Cを緩やかに変動している。一方Site 3では、どの時期も変動幅は大きく、最大日較差は21.4°Cにも達した。この周辺で

表 2 析出塩の X 線粉末回折分析(XRD)結果

	方解石	石英	テナルダイト	ミラビライト	石膏
<i>Site 1</i>					
2009 Sep	+++	+	--	--	--
2010 Jul	+++	+	--	--	--
2010 Sep	+++	+	--	--	--
<i>Site 2</i>					
2009 Sep-1	+++	+	--	--	--
2009 Sep-2	+++	+	--	--	--
2009 Oct-1	++	++	--	--	--
2009 Oct-2	+++	++	--	--	--
2009 Oct-3	+++	+	--	--	--
2009 Oct-4	+++	+	--	--	--
2009 Oct-5	+++	+	--	--	--
2010 Apr-1	++	++	--	--	--
2010 Apr-2	+++	+	--	--	--
2010 Jul-1	++	++	--	--	--
2010 Jul-2	+++	+	--	--	--
2010 Jul-3	+++	++	--	--	--
2010 Sep-1	++	+	--	--	--
2010 Sep-2	+++	+	--	--	--
<i>Site 3</i>					
2009 Oct-1	++	++	++	--	+
2009 Oct-2	++	++	--	--	+
2009 Oct-3	++	++	--	--	--
2010 Mar-1	++	++	--	--	+
2010 Jul-1	++	++	--	--	--
2010 Jul-2	+	++	++	--	--
2010 Jul-3	+	++	++	--	--
2010 Sep-1	+	++	+	--	+
2010 Sep-2	+	++	++	--	--
<i>Site 4</i>					
2010 Sep-1	+	+	+++	++	--
2010 Sep-2	++	+	+++	+	--
2010 Sep-3	+	++	+	--	+++
2010 Sep-4	+++	--	--	--	--

+++>++>+, --:nd

表 3 各石材の蛍光 X 線元素分析(XRF)結果

元素	RS	SI	BA	地下室の石材
	(人工石)	(砂岩質石灰岩)	(生物遺骸石灰岩)	(石灰岩)
	質量(%)	質量(%)	質量(%)	質量(%)
Na ₂ O	nd	nd	nd	nd
MgO	0.14	0.58	0.34	0.34
Al ₂ O ₃	0.29	0.43	0.72	0.25
SiO ₂	1.29	15.58	2.46	13.07
P ₂ O ₅	0.05	0.14	0.18	0.11
SO ₃	0.13	0.14	0.21	0.55
Cl	0.21	0.34	0.23	0.21
K ₂ O	0.23	0.29	0.46	0.30
CaO	94.19	79.64	89.72	82.53
TiO ₂	0.03	0.10	0.05	0.05
MnO	0.17	0.14	0.23	0.15
Fe ₂ O ₃	3.28	2.62	5.40	2.41
NiO	--	--	--	--
SrO	--	--	--	--
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

は 12~2 月には氷点下にまで達し降雪も見られるが、冬季の最高気温が 10℃近くまで昇ることもある。湿度については、Site 1, 2 および 4 では日較差は比較的小さく、特に Site 2 では年間通じて 80%以上と安定して高い。しかし、Site 3 における湿度の日較差は大きく、年間では秋季と冬季よりも春季と夏季における湿度が比較的低いことがわかった。

表 1 に、使用石材および析出塩の鉱物・化学組成分析結果を示す。BA (Bajocian Limestone) はほぼ方解石(CaCO₃)のみから構成され、RS (Reconstituted Stone) と SI (Sinemurian Limestone) には方解石と石英(CaSO₄・2H₂O)が主に含まれていることが分かった。表 2 は、析出塩の同定結果である。Site 1, 2 では、方解石と石英以外の鉱物は検出されなかった。Site 3 では、方解石と石英の他にテナルダイトと石膏が検出された。Site 4 では、方解石と石英の他にテナルダイトやミラビライト(Na₂SO₄・10H₂O)、石膏などが検出された。この結果より、オーバル修道院で見られる析出塩の主なもの硫酸塩であることが判明したものの、岩石中からはこれらの鉱物は検出されなかったことが明らかになった。このことは、析出塩は外来起源であることを示唆する。

次に、粉末試料を用いた蛍光 X 線分析(XRF) 結果を表 3 に示す。全ての石材で CaO が 8~9 割を占める。砂岩質の SI (Sinemurian Limestone) は SiO₂ が 15%と、RS や BA より多く含まれ、地下室の石材も類似の傾向があることから、建造物の基礎部分は堅牢な砂岩質石灰岩である Sinemurian Limestone が用いられていることが判明した。FeO+Fe₂O₃ は全試料より検出され、それぞれ 2%~5%含まれている。一方、岩石中より Na₂O は検出されず、SO₃ に関しては 0.1%~0.5%程度しか含まれていなかった。以上のことから、析出塩の起源となる物質 (Na および S) は、石材自体には、それほど多く含まれていないことが分かった。

2) 吉見百穴における調査の結果

壁面の温度と通路内の湿度を図 5 に示す。壁面の温度は、夏場に高く、冬場に低い傾向があった。湿度は梅雨の時期である 6 月をピークに 9 月まで概ね高く、冬に低かった。2 月から 6 月にかけては温湿度ともに増加傾向にあった。壁面から直接採取した塩類の XRD 分析の結果、確認された鉱物を表 4 に示す。12 月から 3 月にかけて可溶性塩類のナトリウムミョウバン (NaAl(SO₄)₂・12H₂O) とハロトリカイト (FeAl₂(SO₄)₄・22H₂O) が確認された。それに対して、難溶性の鉱物であるジャロサイト ((K, Na)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆) と石膏 (CaSO₄・2H₂O) は時期を問わずその析出が確認された。

表 4 壁面から採取した塩類鉱物

	石膏 CaSO ₄ ·2H ₂ O	ジャロサイト (K, Na)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	ハロトリカイト FeAl ₂ (SO ₄) ₂ ·22H ₂ O	エプソマイト MgSO ₄ ·7H ₂ O	ナトリウム ミョウバン NaAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O
2007/11/20	◎	△	—	—	—
12/20	○	—	△	△	○
2008/1/22	◎	○	○	—	◎
2/26	△	○	○	—	◎
3/27	◎	◎	△	—	◎
5/7	△	○	—	—	—
6/9	○	△	—	—	—
7/10	◎	◎	—	—	—
8/11	◎	○	—	—	—
9/16	◎	◎	—	—	—
10/21	◎	◎	—	—	—
12/2	△	—	—	△	—

◎: abundant; ○: common; △: rare; —: not detected.

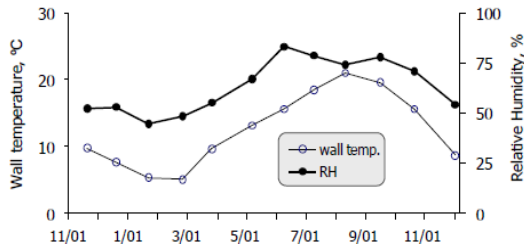


図 5 壁面の温度と周辺の相対湿度

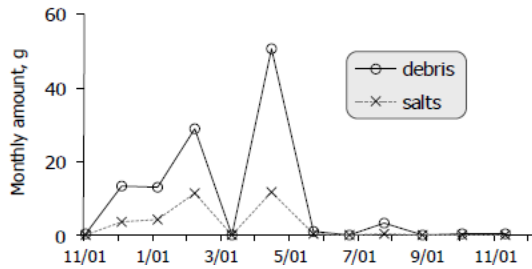


図 6 壁面から崩落した岩屑と塩類の重量

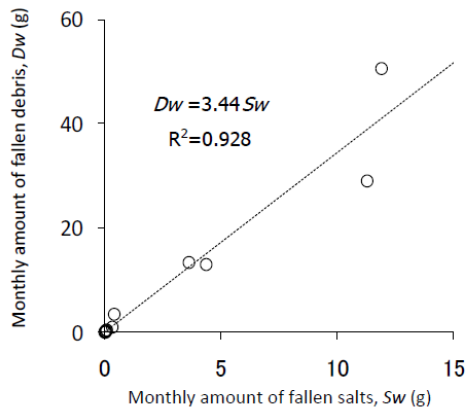


図 7 壁面から崩落した岩屑の重量と塩類の重量との関係

図 6 は、調査時に容器内から回収した崩落物より得られた岩屑と塩類の重量を示したものである。崩落物は、概して冬～春に多く夏～秋で少ない。同時期の析出鉱物はナトリウムミョウバンとハロトリカイトであり、岩屑は砂質であった。また、崩落塩の量が多いほど岩屑生産量が多く、その量比がほぼ一定の一時相関の関係であることがわかった(図 7)。

3) 塩類風化実験の結果

図 8 は、塩類風化実験 A を行った後の各供試体の状況を示したものである。飽和溶液では実験開始から 30 分で FS-1 は塩が析出し始め、10 日目には Reconstituted Stone に亀裂が入っていた。最終的には、すべての供試体で多量の塩が析出し、塩は供試体の上面に達していた。析出した塩の中でも、SV-1、OY-1 の塩は湿潤状態であった。また Savonniere Limestone、Bajocian Limestone は析出した塩に岩石の細粒物質が付着し、黄色に変色していた。実験終了後、Reconstituted Stone は塩を洗い流した際に大きく崩れ、粘土状になった。塩を取り除くと、他の供試体では顕著な破壊は見られなかった。Bajocian Limestone のみ表面が若干劣化していたが、原型を留めていた。

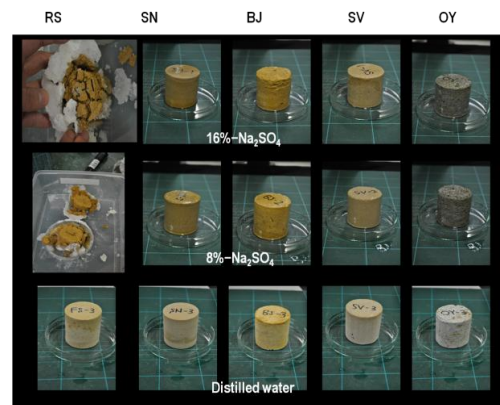


図 8 実験 A の結果

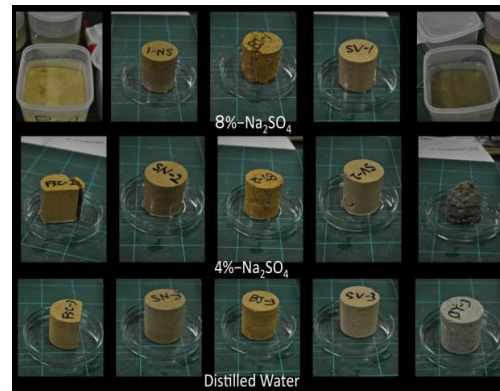


図 9 実験 B の結果

8%Na₂SO₄ 溶液による実験では、開始から 5 時間で Reconstituted Stone に塩が析出し始め、およそ 5 日目に亀裂が入っていた。飽和溶液のときと同様に塩は多量に析出し、供試体上面まで達した。しかし、塩自体は乾燥状態であった。Savonniere Limestone と Bajocian Limestone は、塩とともに岩石成分が析出していた。塩を洗い流すと、Reconstituted Stone を除いて顕著な破壊は見られなかった。大谷石のみ表面の劣化が確認できた。

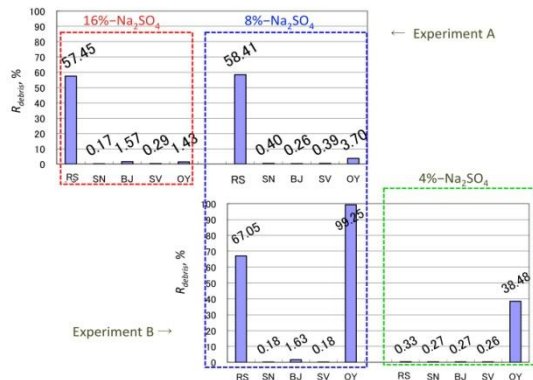


図 10 実験終了後の岩屑生産率

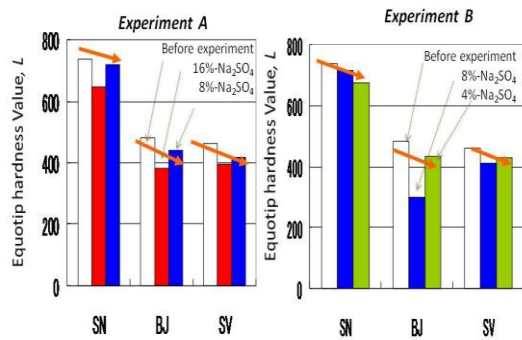


図 11 実験後のエコーチップ硬度値

同様に、B 実験の結果を図 9 に示す。8%Na₂SO₄ 溶液を用いた場合には、塩の析出量は少なかったが、Reconstituted Stone と大谷石の破壊程度は A 実験よりも大きかった。この 2 つに加え、Bajocian Limestone にも亀裂が肉眼で確認できた 4%Na₂SO₄ 溶液の場合には Reconstituted Stone と大谷石で破壊は起こったが、破壊の程度は 8%溶液の時と比較し、弱めであった。

図 10 は、実験後の供試体重量を実験前の供試体重量で除して求めた岩屑生産率である。Reconstituted Stone と大谷石の岩屑生産率は多かった。大谷石では、膨潤性粘土鉱物を含むため、乾湿繰返し環境下で細粒化が進行する。Reconstituted Stone では、乾湿繰返しよりも Na₂SO₄ に敏感に反応し、その含有量が多くなるほど劣化が激しくなる。図 11 は、実験後のエコーチップ硬度試験結果である。Reconstituted Stone と大谷石については、実験後は破砕されて測定ができなかった。RS と大谷石では、どの実験条件でも程度の差はあれエコーチップの値の低下が見られた。実験 A も実験 B も、塩濃度の高い条件で供試体の硬度が低下していた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

- 1) Thomachot-Schneider, C., Gommeaux, M., Fronteau, G., Oguchi, C. T., Eyssautier, S. and Kartheuser, B., A comparison of the properties and salt weathering susceptibility of natural and reconstituted stones of the

Orval Abbey (Belgium), *Environmental Earth Science*, vol. 63, pp. 1447-1461, 2011.

- 2) 高屋康彦・小口千明・山崎麻衣・大西亮平, 史跡・吉見百穴の坑道壁面における凝灰質岩の塩類風化とその影響要因, 地形, vol. 32, pp. 279-291, 2011.

- 3) Fujimaki T., Oguchi C. T., Osawa, Y., Thomachot-Schneider, C., Gommeaux, M., Eyssautier S. and Fronteau G., Salt weathering susceptibility of natural limestone and reconstituted stone used in the Orval Abbey, Belgium. *Proceeding of International Conference on Salt Weathering of Building Stones and Sculptures*, pp. 161-181, 2011.

- 4) 高屋康彦・小口千明, 塩類風化による岩屑生産の定量評価—史跡・吉見百穴の凝灰岩の事例—, 地理学評論, vol.84, pp.369-376. 2011.

- 5) Yu, S. and Oguchi, C. T. Role of pore size distribution in salt uptake, damage, and predicting salt susceptibility of eight types of Japanese building stones. *Engineering Geology*, vol. 115, pp. 226-236, 2010.

- 6) Oguchi, C. T. and Yuasa, H., Effects of rock properties on salt weathering of Oya-tuff: an experimental study. *Natural Stone Resources for Historical Monuments. Geological Society of London Special Publication*, vol. 333, pp. 59-72, 2010.

- 7) Yu, S. and Oguchi, C. T., Is sodium sulphate invariably effective in destroying any type of rock? *Natural Stone Resources for Historical Monuments. Geological Society of London Special Publication*, vol. 333, pp. 43-58, 2010.

- 8) Oguchi, C. T., Takaya, Y., Yamazaki, M., Ohnishi, R., Thidar Aye and Hatta T., High acidic sulphate salt production on the cave wall in the Yoshimi Hyaku-Ana Historic Site, central Japan. *Proceedings of the XIX Carpathian Balkan Geological Association (CBGA) Congress Greek, Special Volume*, 100, pp. 413-419, 2010.

〔学会発表〕(計 2 件)

- 1) Fujimaki T., Osawa, Y., Oguchi C. T., Thomachot-Schneider, C., Gommeaux, M., Eyssautier S. and Fronteau G., Salt weathering susceptibility of natural limestone and reconstituted stone used in the Orval Abbey, Belgium. SWBSS 2011, Limassol, Cyprus, Oct. 2011.

- 2) Swe Yu and Oguchi, C. T., Sodium sulfate damage of four Japanese building stones subjected to cyclic total immersion and continuous partial immersion tests. SWBSS 2011, Limassol, Cyprus, Oct. 2011.

6. 研究組織

- (1) 研究代表者：小口千明 (OGUCHI Chiaki)
埼玉大学・地圏科学研究センター・准教授
研究者番号：20312803

- (2) 連携研究者：Celine Schneider
GEGENAA, University of Reims, France.