

報 告

## 石像等への酸性雨影響調査 (I) — 野外観察と反応生成物のX線回折 —

古明地 哲 人    朝来野 国 彦    鎌 滝 裕 輝  
青 木 一 幸

### 1 はじめに

アテネのアクロポリスの石像・建築物が大気汚染の影響を受け、損傷し、その修理のために使用した金属製の金具が腐食し、さらにその損傷を加速した例が報告されている<sup>1)</sup>。また、ドイツの教会<sup>2)</sup>、アメリカの自由の女神の酸性雨による損傷等<sup>3) 3) 4)</sup>、酸性雨によるモニュメントや建築物の損傷が多く報告されている。わが国においてもこれまでに多くの大気汚染による文化財の損傷が報告されてきた<sup>5) 6)</sup>。大気汚染の影響と同様に酸性雨の文化財等への影響も懸念されるところから、当所では酸性雨に関する研究の一部として石像等への酸性雨影響調査を平成2年度より実施してきた。本報告ではその中のとくに腐食生成物の分析結果 (X線回折) について報告する。

表1 石像等調査結果

区 分	調 査 対 象 数		
	平成2年度	平成3年度	合 計
	都立高校 都立公園	区・市立 公園等	
花こう岩系	8 (0)	66 (0)	74 (0)
大 理 石	2 (0)	4 (0)	6 (0)
その他の石	20 (1)	53 (2)	61 (2)
コンクリート	43 (6)	176 (1)	219 (8)
青銅・銅系	6 (0)	23 (1)	29 (0)
その他の金属	8 (0)	28 (0)	36 (0)
その他の材料	1 (0)	9 (0)	10 (0)
計	96 (7)	366 (4)	462 (11)

(注) カッコ内は条痕または損傷の激しいものの数。

### 2 調査方法

#### (1) 屋外の石像等調査

平成2年度に都立公園、高校、また平成3年度に区立、市立公園に設置されている石像等のモニュメントの

表2 石像等調査結果 (平成2年度)

設置場所	都立高校・都立公園		
	損 傷 の 程 度		
	大	中	小
花こう岩系	0	1	7
大 理 石	0	0	2
その他の石	0	1	7
コンクリート	1	1	18
青銅・銅系	6	11	26
鉄・鋳鉄	0	0	6
その他の金属	0	0	8
その他の材料	0	0	1
計	7	14	75

表3 石像等調査結果 (平成3年度)

設置場所	区立・市立公園等		
	損 傷 の 程 度		
	大	中	小
花こう岩系	0	2	64
大 理 石	0	0	4
その他の石	2	1	50
コンクリート	0	2	5
青銅・銅系	1	30	144
鉄・鋳鉄	1	4	19
その他の金属	0	3	25
その他の材料	0	0	9
計	4	42	320

腐食、よごれ等による損傷の実態調査を実施した。表1, 2, 3に2, 3年度の石像等調査結果を示す。調査対象物を材質別にみると全体的には青銅、銅系が多く、約半分を占めた。調査の大部分は目視による観察、及び写真であったが、とくに3年度は採取可能な対象物から腐食生成物等を採取し、そのX線回折による分析も行った。

使用機器は日本電子製X線回折装置JDX-8P型であった。分析条件を表4に示す。

表4 X線回折条件 (JDX-8P型)

項目	条件
ターゲット	Co ロングファイノフォーカス (L. F. F. PW2286/20)
X線強度	40 KVp 20 mA
検出器	SC
単色化	モノクロメーター あり
走査速度	1°/分
走査範囲	5° ~ 65°
発散スリット	1°
散乱防止スリット	D 1/2°
受光スリット(1)	1°
受光スリット(2)	0.5 mm
チャート速度	10 mm/分
時定数	2 秒
チャートフルスケール	1 Kcps

(2) 人工酸性雨暴露実験

平成3年度に酸性雨の影響を定量的に評価するために大理石等の試験片を用いて人工酸性雨による室内暴露実験を実施した。調査の概要は別報(鎌滝, 他<sup>7)</sup>)に報告している。このうちのいくつかについて暴露試験前、後にX線回折分析を実施し、酸性雨暴露により生成する物質について検討した。

試料の調製方法その他は以下の通りである。

ア 試料の調製

暴露前の試験片：温度20℃, 湿度65±5%の恒温室中

で乾燥後、試験片の1/2を割裂し、中砕・微粉碎の手順に従い粉碎し、粉末試料とした。

暴露後の試験片：温度20℃, 湿度65±5%の恒温室中で乾燥後、試験片の暴露面のうち反応の顕著な部分を選び、ハツリとりを行い、コンクリートについては骨材部分を可能な限り除去した。

得られた微粉部分をさらに粉碎し、粉末試料とした。

イ 装置

理学電機社製X線回折装置 RINT-1200型

ウ 分析条件

分析条件は表5の通り。

表5 X線回折条件 (RINT-1200型)

項目	条件
管球	Cu
管電圧	40kV
管電流	40mA
ゴニオメータ	広角ゴニオメータ
サンプリング角度	0.02°
スキャンスピード	2.00°/min
走査軸	2θ/θ
オフセット角度	0.00°
アタッチメント	標準試料ホルダー
モノクロメータ	使用
モノクロ受光スリット	0.60mm
発散スリット	1°
散乱スリット	1°
受光スリット	0.30mm

3 結果及び考察

(1) 屋外石像等の調査結果

ア 目視観察

表1に示したように平成2年度調査では銅以外の材質ではコンクリート製が多かった。3年度調査では調査対象としては比較的設置年代の新しいものが多く、かつ材質的には花こう岩系が多い傾向であった。酸性雨の影響が特に注目されている大理石製は2年間の調査でも6対象に過ぎず、わが国のモニュメント材料としては用いら

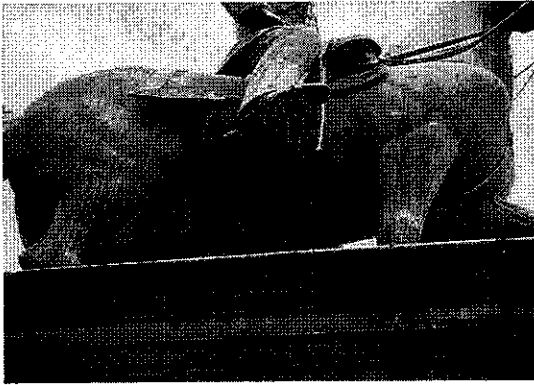


写真1



写真2

表6 銅像表面のX線回折による形態分析結果

No.	像などの名称	設置場所	設置年	採集年月	同定された物質	JCPDS カードNo
1	グラント 将軍碑	都立上野恩賜 公園	1929	1991 3	$\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite; 水胆礬)	13-0398
					$\text{SiO}_2$ ( $\alpha$ -Quartz; $\alpha$ -石英)	33-1161
					$\text{PbSO}_4$ (Anglesite; 硫酸塩鉱)	36-1461
2	緑のリズム	都立上野恩賜 公園	1951	1991 3	$\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite; 水胆礬)	13-0398
					$\text{PbSO}_4$ (Anglesite; 硫酸塩鉱)	36-1461
3	野口英世 博士像	都立上野恩賜 公園	1951	1991 3	$\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite; 水胆礬)	13-0398
					$\text{Cu}_2\text{O}$ (Cuprite; 赤銅鉱)	5-1461
					$\text{Cu}_5(\text{NO}_3)_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (Likasite; リカサイト)	30-0497
4	将軍の孫	都立神代植物 公園	1962	1991 3	$\text{CuO}$ (Tenorite; 黒銅鉱)	5-661
					$\text{SiO}_2$ ( $\alpha$ -Quartz; $\alpha$ -石英)	33-1161
					$\text{PbSO}_4$ (Anglesite; 硫酸塩鉱)	36-1461
					$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Albite; 曹長石)	20-554

れている例が非常に少ない結果であった。設置年代では最も古いものは1690年代に設置された青銅製の仏像、また、明治中期に設置された銅像等をあげることができる。

また、腐食等損傷の程度に関しては表1の(注)に示したように損傷の程度の大きい例は非常に少なく全体の2.4% (11例)であった。代表的なモニュメントである銅像の腐食生成物の比較的激しい条痕を写真1に示す。この例は損傷の程度としては軽度で特に現段階では問題はないと考えられる。損傷の程度の大きい例としてコンクリート像を写真2に示す。この例は設置場所から考えら

れるように日常、人の手にふれる機会が多く、その影響を受けると同時にコンクリートの亀裂から酸性雨等が浸入し、内部の鉄筋をも腐食し、損傷を加速していると考えられる。一方、日常の管理も損傷の程度に大きく影響すると考えられるが、その例として江戸時代に建立された青銅製の仏像を写真3に示す。この例は条痕も少なく良好な管理状態が保たれている例である。

#### イ X線回折分析

屋外石像等の全調査対象のうち腐食生成物の採取が可能である30のモニュメントについてX線回折分析を実施し

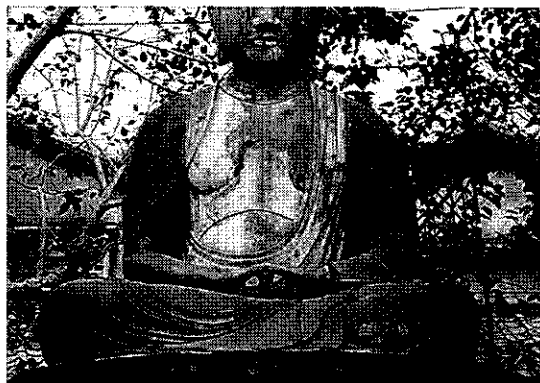


写真3

た。その結果の一部を表6に、また、X線回折チャートを図1に示す。表6から設置年の比較的古い銅像の腐食生成物中には銅の代表的な腐食生成物である  $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$  (Brochantite ; 水胆礬) が多く検出された。江本らは日本全国の銅像の腐食生成物と大気汚染との関係进行调查した。<sup>8)</sup> その結果、日本国内ではほとんど全ての地点で銅の腐食生成物である青錆の主成分は  $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$  であったと報告している。

銅像を対象として本調査結果を検出頻度の高い腐食生成物を中心に整理すると表7となる。表7から  $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$  が銅の腐食生成物としては多く検出され、しか

表7 銅像腐食生成物のX線回折分析結果

設置年	同定された腐食生成物				
	Brochantite	Anglesite	Talc	Cuprite	Tenorite
1920	○	○			
1930	○	○			
1950		○	○		
1951	○			○	
1951	○	○			
1952	○	○			
1952	○	○			
1956	○	○			○
1958		○	○		
1958		○	○		
1962	○	○			
1962		○			
1967	○	○			
1970	○	○			
1977				○	
1982		○	○		
1983		○	○		
1989		○	○		

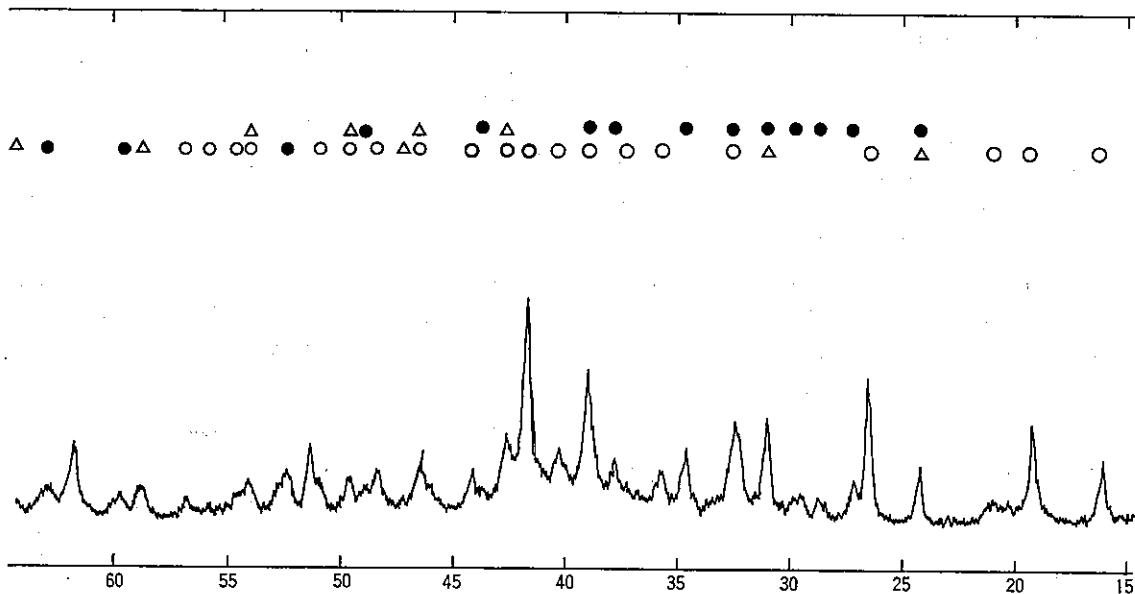


図1 X線回折チャート、○  $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$ 、△  $\text{SiO}_2$ 、●  $\text{PbSO}_4$

表 8 未暴露試験片のX線回折測定結果  
(暴露前後)

試験片名	同定された鉱物名	
	暴露期間前	暴露期間後
大理石白色 イタリー	CaCO <sub>3</sub> カルサイト	CaCO <sub>3</sub> (変化:なし)
モルタル-1	セメント関連 Ca(OH) <sub>2</sub> ボルトラングナイト CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 斜長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaCO <sub>3</sub> ·12H <sub>2</sub> O <sup>2)</sup> 骨材関連 石英, 斜長石 (変化:炭素化の進行やや有り)
モルタル-2	セメント関連 Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 斜長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaCO <sub>3</sub> ·12H <sub>2</sub> O 骨材関連 石英, 斜長石 (変化:炭素化の進行やや有り)
白色セメント モルタル	セメント関連 Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> 3CaO·SiO <sub>2</sub> β-2CaO·SiO <sub>2</sub> <sup>2)</sup> 骨材関連 石英, 斜長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 斜長石, 正長石 (変化:炭素化の進行やや有り)

(注1) モルタル-1:30×100×100mm, モルタル-2:50×100×100mm.  
(注2) 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O: フルミン酸石灰炭酸塩水和物  
(7CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>·24H<sub>2</sub>Oも有り), 3CaO·SiO<sub>2</sub>, β-2CaO·SiO<sub>2</sub>: セメント鉱物

も、比較的設置年代の古い銅像に多く認められた。最も多く検出された腐食生成物は PbSO<sub>4</sub> (Anglesite) であったが、これは、銅像の素材としてPbがほとんど全ての場合に使用されているためと考えられる。他の腐食生成物(または表面素材)で比較的多く認められた化合物は Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> (Talc; 滑石)であったが、これは銅像の鑄造工程で剥離材として使用された化合物が採取された可能性が高い。設置年代順に傾向を見ると Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>は古い設置年代の銅像に多く、Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>は比較的新しい設置年代の銅像に多い傾向であった。Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>は安定した錆層として成長するのに長年月を要することから考えて妥当な結果であるといえる。逆に、Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>は銅像表面の付着物であったと

表 9 人工酸性雨暴露のX線回折測定結果  
(暴露期間:21日)

試験片名	同定された鉱物名			
	硫 酸		硝 酸	
	pH 2	pH 4	pH 2	pH 4
大理石白色 イタリー	CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O :石膏 (微量)	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub> <sup>2)</sup> :ドロマイト 雲母 <sup>2)</sup>	CaCO <sub>3</sub>
モルタル-1	セメント関連 CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O 骨材関連 石英, 長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 長石	骨材関連 石英, 長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 長石
モルタル-2	セメント関連 CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O 骨材関連 石英, 長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 長石	骨材関連 石英, 長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 長石
白色セメント モルタル	セメント関連 CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O 骨材関連 石英, 長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 長石	骨材関連 石英, 長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 長石

(注1) モルタル-1:30×100×100mm, モルタル-2:50×100×100mm.  
(注2) 大理石中の不純分が濃縮し、ドロマイト、雲母が同定されたものと考えられる。  
(注3) モルタル全試験片について、ゲル(シリカゲル)に起因するブロードなどピークが認められた。

すれば年代を加えるにしたがい剥離したと考えられるため、古い設置年代の銅像にはほとんど認められないことになる。

(2) 人工酸性雨暴露実験

暴露実験前、暴露後の大理石、モルタル、白色セメントのX線回折分析結果を表8、9、10に、また、X線回折チャートを図2～図4に示す。

表8は人工酸性雨に未暴露の各サンプルのX線回折分析結果である。この分析結果は未暴露の各材料本来の鉱物組成を示しているといえる。

表9に21日間暴露の回折結果を示す。大理石はpH2の硫酸で微量のCaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (Gypsum; 石膏)が生成物として確認されたが、pH4では暴露前の組成からほとんど変化しなかった。硝酸の場合はpH2で母材であるCaCO<sub>3</sub> (Calcite; 方解石)の侵食が進行し、微量成分であるドロマイト、雲母が残留する傾向を示した。モルタル、白色セメントではpH2の硫酸でモルタル、白色

表10 人工酸性雨暴露実験のX線回折測定結果  
(暴露期間：49日)

試験片名	同定された鉱物名			
	硫酸		硝酸	
	pH 2	pH 4	pH 2	pH 4
大理石白色 イタリー	CaCO <sub>3</sub> CaCO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub> <sup>注1</sup> ：ドロマイト 雲母 <sup>注2</sup>	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> CaCO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub> <sup>注1</sup> ：ドロマイト	CaCO <sub>3</sub>
モルタル-1	セメント関連 CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O 骨材関連 石英, 斜長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 斜長石	骨材関連 石英, 斜長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 斜長石 角閃石
モルタル-2	セメント関連 CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O 骨材関連 石英, 斜長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 斜長石	骨材関連 石英, 斜長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 斜長石
白色セメント モルタル	セメント関連 CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O 骨材関連 石英	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 斜長石 正長石	骨材関連 石英, 斜長石	セメント関連 CaCO <sub>3</sub> 骨材関連 石英, 斜長石 正長石

- (注1) モルタル-1: 30×100×100mm, モルタル-2: 50×100×100mm.
- (注2) 大理石中の不純分が濃縮し, ドロマイト, 雲母が同定されたものと考えられる.
- (注3) モルタル全試験片について, ゲル(シリカゲル)に起因するブロードなどピークが認められた.

セメントはすべて中性化が進行し, 暴露前の主要構成無機物である Ca(OH)<sub>2</sub> は暴露後表面には認められなくなった。またすべての試料に CaCO<sub>3</sub>, または CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O の生成が認められ, 炭酸イオン CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 硫酸との反応生成物は残留し易いことを示していた。pH 2 の硝酸では大理石は母材の侵食が進行し, 石膏の生成以外は硫酸の場合と同様の変化を示した。また, モルタル, 白色セメントは硫酸の場合と同様にすべて中性化が進行し, 暴露前の主要構成無機物である Ca(OH)<sub>2</sub> は暴露後表面には認められなくなり CaCO<sub>3</sub>, 及び骨材構成無機物のみが確認された。

49日間暴露(表10)の場合も21日間暴露とほぼ同様であった。ただ大きな差異を示したのは大理石であり, 21日間暴露の pH 2 の硫酸で微量の CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O が生成物として検出されたが49日間の場合は検出されておらず, この点は今後, 合理的な説明がされなければならない。図 2, 3, 4 は各材料を pH 2 の硫酸に暴露した場合の結果である。

以上, 人工酸性雨による各材料の劣化のプロセスは酸の種類, 期間, 材料の種類の差により結果が大きく異なることが確認された。

#### 4 おわりに

目視観察結果から調査対象全体では損傷程度の非常に大きい例はわずかであり, その原因は酸性雨等総合的な

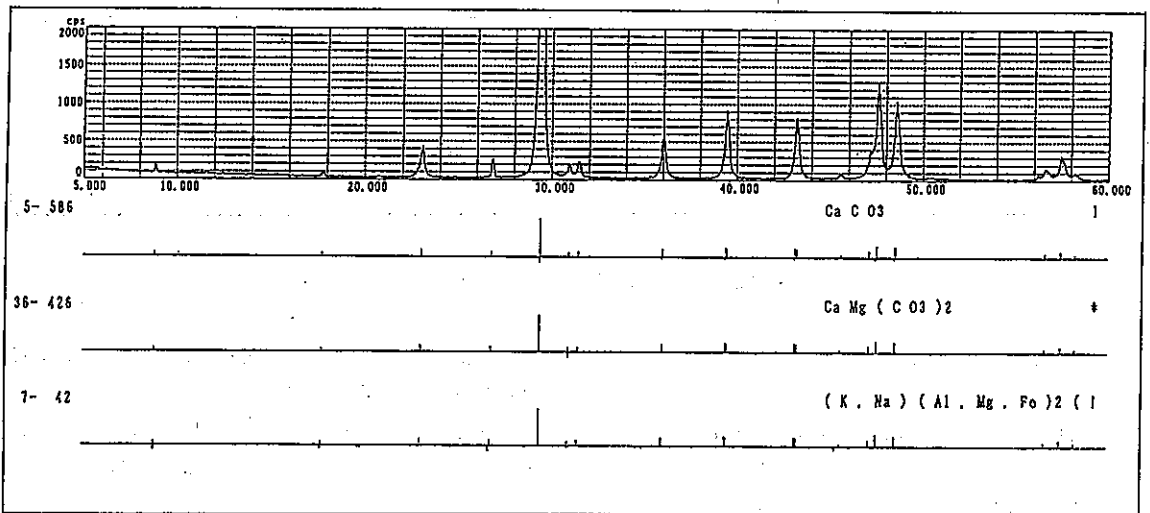


図2 X線回折チャート(白色イタリー)

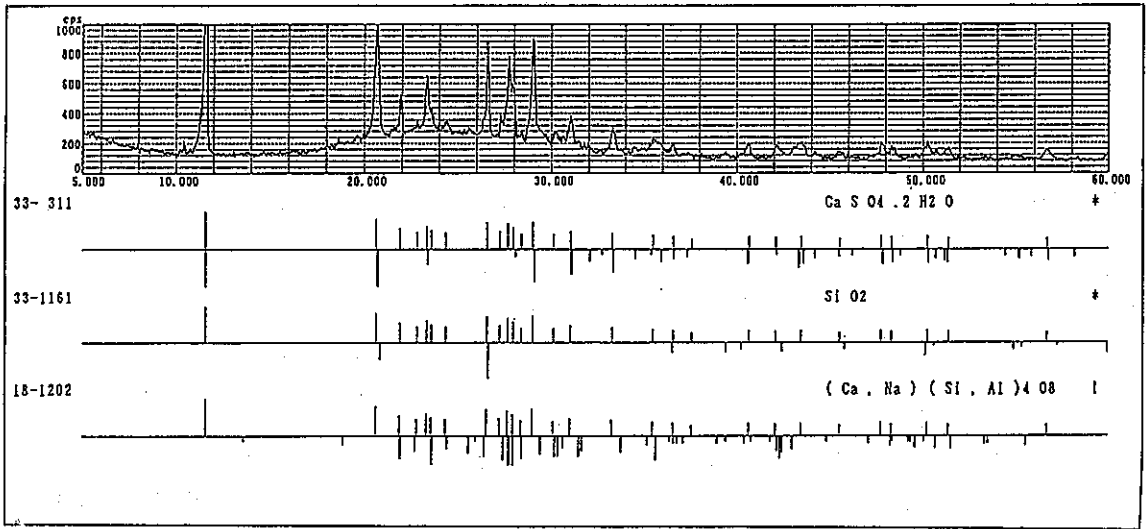


図3 X線回折チャート (モルタル)

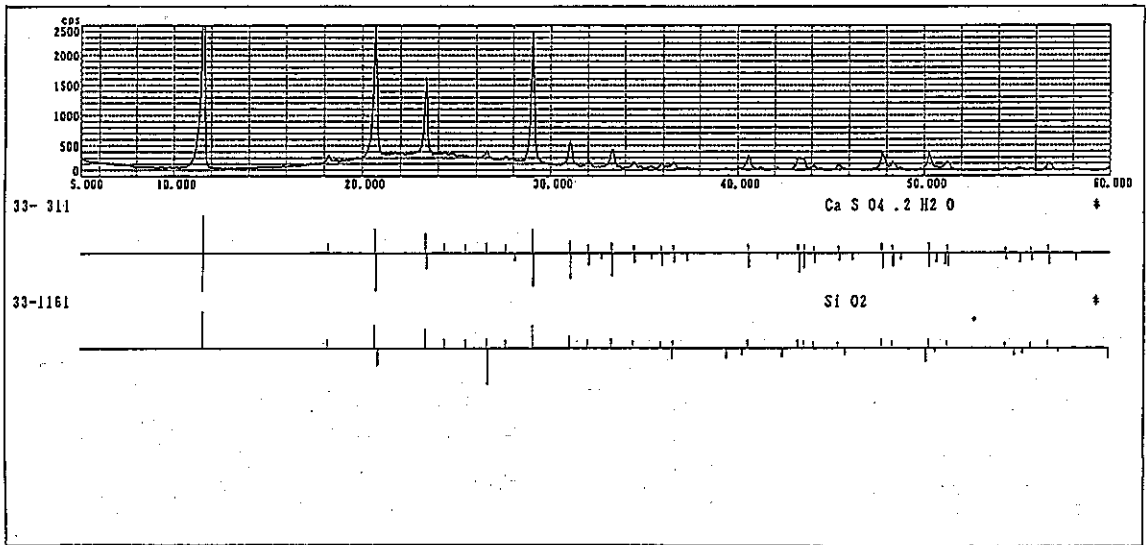


図4 X線回折チャート (白色セメント)

大気環境の影響と推測された。X線回折結果では①石像等のフィールド調査のうち銅像の腐食生成物として設置年の古いものからは  $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$  (Brochantite; 水胆礬) が多く検出された。また、銅像の素材、製造工程に由来するものも検出された。②人工酸性雨暴露実験では pH 2 の人工酸性雨の中和、中性化速度が大きく、また

硫酸の反応生成物である  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gypsum; 石膏) の残留性は硝酸の反応生成物よりも大きいことが認められた。③前述の結論から東京の酸性雨による銅像等モニュメントの侵食も相当に大きいことが推測される。

なお、本調査研究のうち野外調査は昭和女子大江本義理教授、人工酸性雨暴露実験は磯オーテックに委託した

ものである。

参考文献

- 1) TH.N.Skoulikidis : Effects of primary and secondary air pollutants and acid depositions on (ancient and modern) buildings and monuments, In Symposium Acid Deposition A Challenge For Europe, ed. H.Ott and H.Stangl, p 193-226 (1983).
- 2) 石 弘之 : 北米大陸に降り注ぐ酸, 現代化学, (211), p 47-51 (1988).
- 3) Swedish Ministry of Agriculture, Environment '82 Committee : Acidification Today and Tomorrow (1982).
- 4) J.J.Feddema, et al. : Marble weathering and air pollution in Philadelphia, Atmos., Environ., 21, p143-157 (1987).
- 5) 江本義理 : 青さび, 金属, 49, p 24-27 (1979).
- 6) 古明地哲人 : 大気汚染の文化財への影響, Zai-ryo-to-Kankyo, 41, p 118-126 (1992).
- 7) 鎌滝裕輝ら : 石像等への酸性雨影響調査(Ⅱ)—人工酸性雨による暴露実験—, 東京都環境科学研究所年報 1992 (p. 326-327).
- 8) 江本義理 : 大気汚染の文化財に及ぼす影響とその対策, 防錆管理, (2), p. 19-26 (1992).