

塩類による遺跡の劣化について

独立行政法人国立文化財機構 奈良文化財研究所
埋蔵文化財センター保存修復科学研究室
脇谷 草一郎・高妻 洋成



発表内容

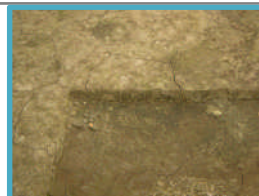


1. 遺跡の劣化要因
2. 塩類風化の事例
3. 塩とは
4. 塩類風化のメカニズム
 - ・一般的な理解（材料中の水分内を拡散、移流）
 - ・結晶圧（析出時に破壊）
 - ・水和による膨張
 - ・熱膨張率の差異による破壊
5. 塩類析出のメカニズム ー塩の種類を決める因子ー
 - ・水質
 - ・材料の物性（透水性と保水性）
 - ・局所的な環境（材料と接する空気の温度・湿度）
6. 塩析出への対策

遺構の劣化要因



- (土の) 乾燥によるクラック発生、崩落



- 凍結破砕による劣化



- 乾湿繰り返しによる劣化

- 生物による劣化 (汚損)



塩類風化の事例 ー磨崖仏ー



凝灰岩の露頭に彫刻された磨崖仏
冬期に塩が局所的に析出する

塩類風化の事例 ー土質遺構ー



土層境界において析出が顕著

遺構土壌

塩類風化の事例 ー石材、レンガー



塩とは

塩（えん）とは、

●酸由来の陰イオン

塩化物イオン (Cl^-)、硫酸イオン (SO_4^{2-})、硝酸イオン (NO_3^-)、炭酸イオン (CO_3^{2-}) など

●塩基由来の陽イオン

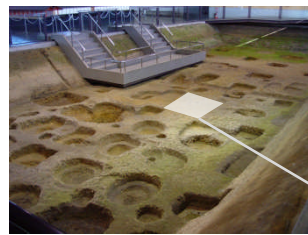
ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、カルシウムイオン (Ca^{2+})、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) など

これらが電気的な力で結合（イオン結合）したものの。

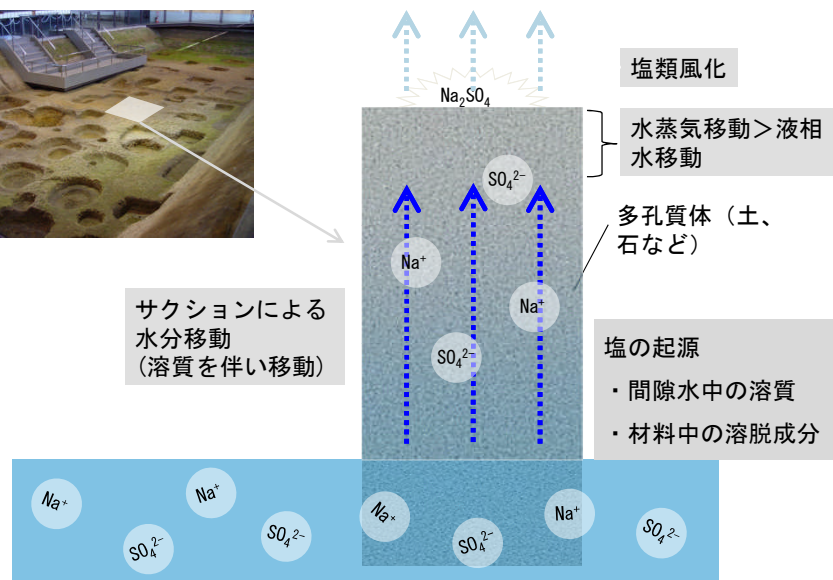
代表的な塩（結晶水除く）

硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、
硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、
硫酸マグネシウムなど

塩類風化のメカニズム —塩の移動・析出—



サクシオンによる
水分移動
(溶質を伴い移動)

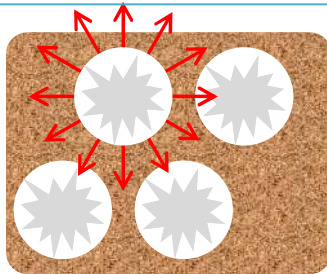


塩類風化のメカニズム

材料の空隙内部で析出した（する）塩が空隙壁に対しておよぼす応力 > 材料の引っ張り強度



破壊



応力を発生させる要因

- ・ 塩が析出する際の圧力
- ・ 水和による体積変化
- ・ 熱膨張率の差異による圧力

塩類風化のメカニズム ー析出にともなう圧力ー

Salt	Chemical formula	Density (g/cm ³)	Molecular weight (g/mol)	Molar volume (cm ³ /mol)	Crystallisation pressure (atm)			
					C/C _s = 2		C/C _s = 10	
					0°C	50°C	0°C	50°C
Anhydrite	CaSO ₄	2.96	136.14	46.00	335	398	1120	1325
Bischofite	MgCl ₂ ·6H ₂ O	1.57	203.31	129.50	1900	2262		
Dodekhydrat	MgSO ₄ ·12H ₂ O	1.45	336.00	231.90	119	142	397	470
					675	803		
					67	80	222	264
					378	450		
Epsomite	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1.68	246.48	147.00	105	125	350	415
					595	708		
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	2.32	127.00	54.80	282	334	938	1110
					1595	1900		
Halite	NaCl	2.17	58.54	27.85	554	654	1845	2190
					3135	3737		
Heptahydrate	Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O	1.51	232.10	153.80	100	119	334	365
					568	677		
Hexahydrate	MgSO ₄ ·6H ₂ O	1.75	228.00	130.10	118	141	395	469
					671	300		
Kieserite	MgSO ₄ ·H ₂ O	2.45	138.39	56.55	272	324	910	1079
					1543	1840		
Mirabilite	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	1.46	322.19	220.00	72	83	234	277
					397	473		
Natron	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	1.44	286.14	198.70	78	92	259	308
					440	524		
Tachyhydrat	2MgCl ₂ ·CaCl ₂ ·12H ₂ O	1.66	514.40	309.50	30	59	166	198
					282	336		
Thenardite	Na ₂ SO ₄	2.68	142.04	53.0	292	345	970	1150
					1650	1965		
Thermonatrite	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	2.25	124.00	55.0	280	333	935	1109
					1590	1891		

1 atm = 0.1013 MPa.

(出典: Winkler and Singer, 1972)

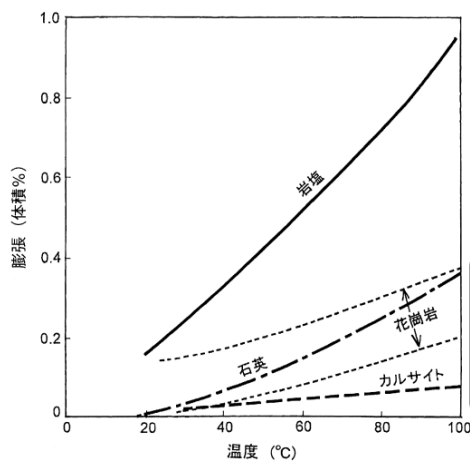
塩類風化のメカニズム —水和による体積変化—

無水塩	密度[g ³ /cm ³]	水和化合物	密度[g ³ /cm ³]	体積変化 [%]
Na ₂ CO ₃	2.53	Na ₂ CO ₃ 10H ₂ O	1.44	374.7
Na ₂ SO ₄	2.68	Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O	1.46	315.0
CaCl ₂	2.15	CaCl ₂ 2H ₂ O	0.84	241.1
MgSO ₄	2.66	MgSO ₄ 7H ₂ O	1.68	223.2
CaSO ₄	2.61	CaSO ₄ 2H ₂ O	2.32	42.3

Goudie (1977: table 7)をもとに作成

多くの塩は周辺の環境に応じて、無水塩と水和化合物の状態をとる。配位数は塩の種類によって大きく異なり、特に配位数が大きい炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムでは体積膨張率が極めて大きい。

塩類風化のメカニズム —熱膨張率の差異—



材料内の空隙中に析出した塩の熱膨張率が材料よりも大きい場合、空隙壁に対して応力が発生する。他には硫酸カルシウム、塩化カリウム、硝酸ナトリウムなど

塩類の種類による危険性の差異



塩類風化の危険性が大きい塩（経験的順位）

Pedro (1957 a)	Kwaad (1970)	Goudie <i>et al.</i> (1970)	Goudie (1974)	Goudie (1974)	Goudie (1986)	Goudie (1993) (Wadi Digla Cycle)	Goudie (1993) (Negev Cycle)
NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄
Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	MgSO ₄	MgSO ₄	Na ₂ CO ₃	MgSO ₄	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃
Mg(NO ₃) ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	CaCl ₂	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄		NaNO ₃
K ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂	NaCl		MgSO ₄
KNO ₃	CaSO ₄	NaCl	NaNO ₃	MgSO ₄	NaNO ₃		NaCl
Na ₂ CO ₃				NaCl	CaSO ₄		
K ₂ CO ₃							
MgSO ₄							
CaSO ₄							
Ca(NO ₃) ₂							

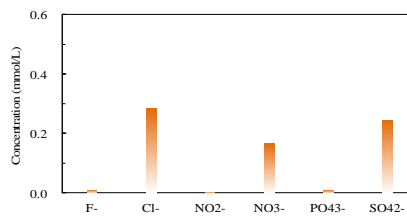
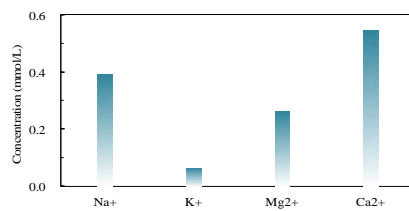
(出典: Goudie and Viles, 1997, Table 4.9 から)

塩の種類により材料の破壊におよぼす影響は大きく異なる。したがって、塩の種類を同定することは極めて重要である。

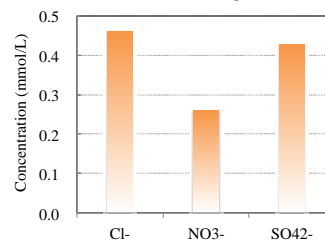
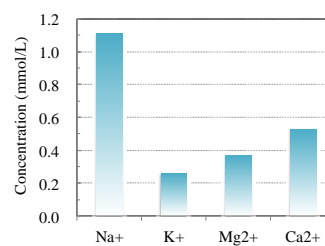
塩類の種類を決める因子 -水質-



塩の析出量が少ない遺跡



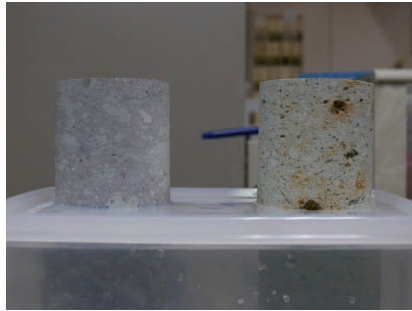
塩の析出量が多い遺跡



塩類の種類を決める因子 -材料の物性-



材料の透水性に由来する塩析出挙動の差異



透水性の異なる凝灰岩では塩析出の速度、析出場所が大きく異なる。

材料のサクシオン、透水性によって材料内部における塩水の分布、表面付近での蒸発量は異なる。したがって、塩の析出量、析出場所も異なるため、劣化速度、劣化箇所が大きく異なる。

塩類の種類を決める因子 -温度・湿度-



析出する塩の種類と環境



塩溶液は飽和水蒸気圧を下げる効果がある（蒸気圧降下）。

温度一定のとき飽和塩溶液と平衡状態の水蒸気圧は一定で、塩の種類によって異なる。

- 1) 容器内空気の水蒸気圧 > 塩溶液の飽和水蒸気圧 (平衡に至るまで) 空気中の水蒸気は塩 (固体) へと移動し、塩は潮解する。
- 2) 容器内空気の水蒸気圧 < 塩溶液の飽和水蒸気圧 (平衡に至るまで) 飽和塩溶液から水分が蒸発し、塩溶液から塩が析出する。

塩は環境中の相対湿度が、その塩の飽和塩溶液が与える相対湿度以下となった時に初めて析出する。

一般に、水に良く溶ける塩は、相対湿度が低下しなければ析出しない。

塩類の種類を決める因子 -温度・湿度-



各塩が析出する相対湿度

塩	0℃	5℃	10℃	15℃	20℃	25℃	30℃
CaCl ₂ ·6H ₂ O	41	37.7	33.7	-	30.8	28.6	22.4
NaCl	75.5	75.7	75.7	75.6	75.5	75.3	75.1
Na ₂ SO ₄	-	-	-	-	82	82.8	84.3
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	-	-	-	95.2	93.6	91.4	87.9
CaSO ₄	-	-	-	-	99.96	-	-

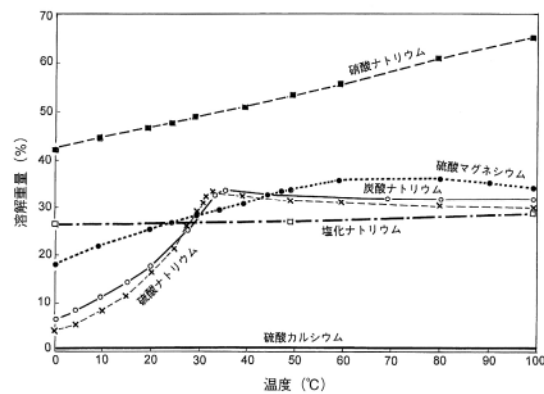
(出典: Arnold and Zehnder, 1990 をもとに作成)

材料と接する空気の相対湿度変化に応じて、析出し得る塩類が変化する。一般に密閉状態にある古墳の石室内は相対湿度が飽和に近い状態であり、析出し得る塩が極めて限定的であると言える。

塩類の種類を決める因子 -温度・湿度-



各塩の溶解度の温度依存性



(出典: Goudie, 1977 figure6から)

塩化ナトリウムの溶解度は温度依存性が殆ど認められない。一方で、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムは温度低下に伴い溶解度が急激に低下する。一般に、塩の析出には水分蒸発による濃縮よりも、温度低下による溶解度変化の方が影響大である。

塩類の析出への対策 -液相水の供給がある場合-



塩の種類、析出量を決める因子として1) 水質、2) 材料の物性、3) 周辺環境を挙げたが、このうち、1)、2)については遺跡の保存のために改善することは極めて困難である。

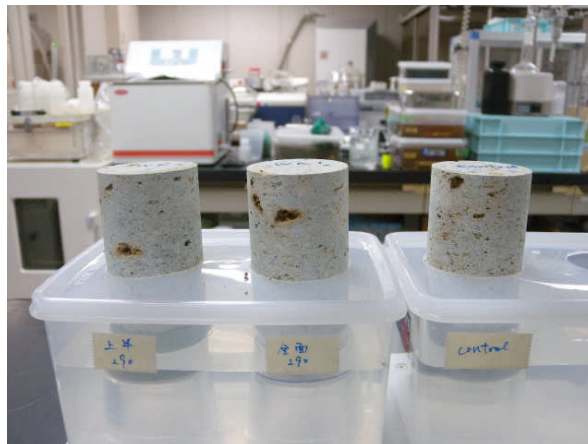
→適切な環境へと改善することが重要

- 1 塩の析出量を抑制する
 - 材料周辺の空気温度の低下を抑制する
 - 材料周辺の空気の蒸気圧を高い値で維持する
- 2 塩析出の場を材料の外部とする
 - フェイスング（擬土、パルプなど）

塩類の析出への対策 -液相水の供給がある場合-



周辺空気の蒸気圧：成り行き（低下あり）
フェイスング材料：なし



塩類の析出への対策 -液相水の供給がある場合-



周辺空気の蒸気圧：半日開放、半日密閉の繰り返し
フェイスング材料：あり

