

敦煌莫高窟 53 窟仏龕周辺における 土壁中の可溶性塩類について

谷口 陽子・森井 順之・陳 港泉*・蘇 伯民*

1. はじめに

莫高窟53窟における日中共同保存修復事業は、1986年より継続的に実施されており、石窟内の環境や壁画の劣化要因のひとつである塩類風化の問題について、日中両方においてさまざまな報告がなされてきた。現在、事業の開始から既に十余年が経過し、環境の変化による影響や修復処置による壁画への影響について再検討する時期にある。2004年8月に53窟の仏龕下部の壁が修復された際、親水系樹脂による処理¹⁾を行う過程で、土壁表面に大量の塩類が晶出するという現象が生じたという。急遽、仏龕下部の壁ならびに、仏龕内全体における塩類の分布、53窟内に既に晶出している白色結晶について敦煌研究院保存研究所研究者らの立会いのもと試料が採取された。ここでは、それらの試料に対する分析結果について報告する。

2. 53窟および周辺における塩類に関する先行研究

莫高窟のなかでも、崖の上・中・下位のうち下位に位置している53窟における塩類風化の問題は、主だった原因として石膏の存在がすでに朽津・段により指摘されている²⁾。他にも、壁上の析出物2点が同様に石膏であると同定され、また、莫高窟周辺の天然水の化学組成についても調査が行われている³⁾。しかしながら、実際に壁画を構成する下地や下塗り層に含まれる塩類の同定、濃度、およびその供給源については現在まで検討されていない。

現地において壁画修復に用いられる土・粘土は、近隣の大泉河周辺から採取されており、岩塩・石膏を形成するおそれのある多量の塩類が含まれていることが既に確認されている⁴⁾。

一方、莫高窟の中で53窟より高位に位置する85窟における塩類風化については、主に塩化ナトリウムに起因しており、中でも西壁の被害が最も大きいことが報告されている⁵⁾。

3. 試料

3-1. X線回折による析出物の同定

図1に示される箇所において、白色析出物を西壁より3点、東壁より1点採取した。採取された析出物は実体顕微鏡下にて観察ののち、理学社製MiniFlex(X線管球:鉄,15mA/30kV)にて、走査速度2°/min,走査間隔0.01°の測定条件で測定を行った。

3-2. イオンクロマトグラフィーによる壁体内の可溶性塩類の定量

53窟の仏龕下部の壁(西壁)、仏龕内の三方の壁(西,北,南)を、図1のように網羅的に試料採取した。壁をそれぞれa)0-2mm, b)2-5mm, c)5-7mm, d)7-22mm(22mmより浅い地点で岩に至る場合は、そこまでの深さとした)の深さで慎重に削り、試料とした。採取は、敦煌研究院、唐偉氏によって行われた。

試料は、乾燥後100mgずつ秤量し、100mlの蒸留水にて5分ずつ超音波洗浄機にて攪拌後、24時間静置し、0.45μmのフィルターにてろ過して分析に供した。試料量が不足しているものに

*敦煌研究院保護研究所

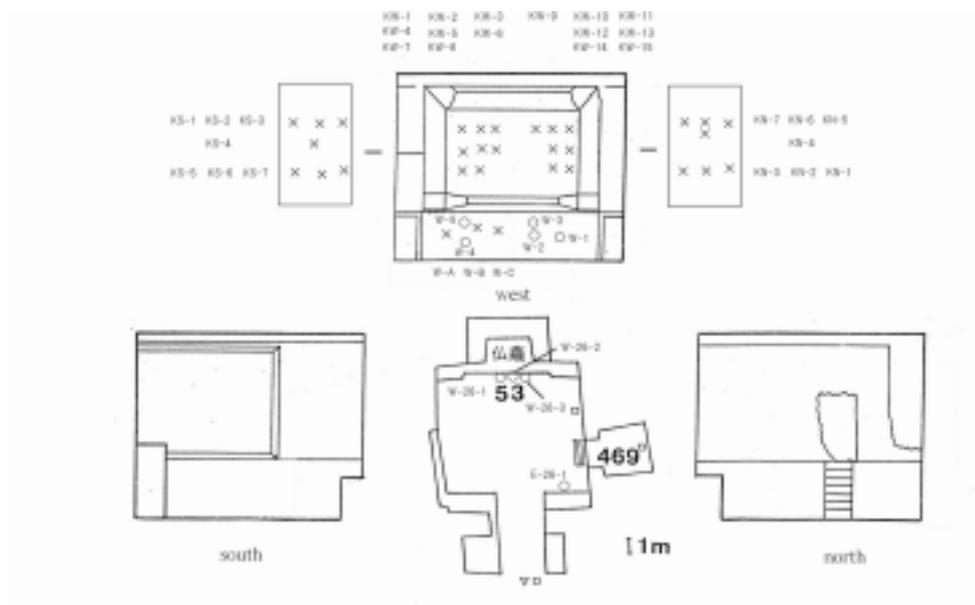


図1 53窟における試料採取位置

関しては、半分量にて調整を行った。分析には、島津製作所製イオンクロマトグラフPIA-1000を使用し、以下の条件を用いた：

陰イオンカラム Shim-pack IC-A3(S) 2.0mm X 150mm

移動相 p-ヒドロキシ安息香酸(8.0m M), Bis-Tris(3.2m M) カラム温度35 流量0.2ml/min

陽イオンカラム Shim-pack IC-CS(S) 2.0mm X 100mm

移動相 IC-MC3-1 カラム温度40 流量0.2ml/min

4. 結 果

現在までの報告では、53窟の南東壁から析出された塩類は主に石膏 (gypsum) であったが、今回は、表1にあるように、西壁において3点採取した全てが岩塩 (halite) であることが同定された。東壁からは今回も石膏が確認された。

表1 XRDによる白色析出物の同定結果

試料番号	位置	高さ (床面より)	形状	同定された鉱物
E26-1	東壁	120cm	白色粉状結晶	Gypsum, Quartz
W26-1	西壁	100cm	白透明色柱状結晶	Halite, Quartz
W26-2		100cm	白透明色柱状結晶	Halite
W26-3		100cm	白透明色柱状結晶	Halite, Quartz

イオンクロマトグラフによる結果を図2～7に示す。仏龕内部の三方の壁 (KN, KW, KS) では、特に西壁中央南よりおよび北壁下方にいくらか塩類の濃度が高い箇所がみられるが、基本的には塩化物イオンおよび硝酸イオンそれほど高濃度ではなく、硫酸イオンが比較的多く検

出された。深度の点からみると、表面に近い試料ほど濃度が高い、すなわち $a>b>c>d$ という関係性があり、極めて自然な濃度分布を示しているといえる。一方、仏龕下西壁からは、塩素イオン濃度で約5倍、硝酸イオン、ナトリウムイオン濃度は約8倍を示し、マグネシウムイオン、カリウムイオンについても高い濃度であった。一方、硫酸イオンとカルシウムイオンについては、仏龕内壁よりも比較的低い濃度を示した。

5. 考 察

今回、53窟仏龕下西壁において極めて高濃度の硝酸イオンが検出されたが、これは、少なくとも現在のところ85窟など他の窟からは報告されておらず、この箇所が特異な状況を示しているといえるだろう。

硝酸イオンの起源については、いくつかの可能性が考えられる。元来、仏龕下部の保存状態は悪く、既に土壁が露出し壁画下地も殆ど残っていない現状であった。つまり、過去のある時期に、例えば肥料を多く含むような土を補修材料として崩落してしまった部分に用いた可能性、あるいは、岩自体に含まれている塩類が起源である可能性、あるいは、現在53窟近隣で行われている緑化作業に伴う灌漑用水からの影響⁶⁾についても考慮する必要があるだろう。以前に行われた敦煌周辺の天然水の化学組成分析⁴⁾の際には硝酸イオンについて分析対象に含まれていないので、今後、再度検討する予定である。

塩類の存在によって、修復材料が効果的に機能しないことや、あるいは修復作業がかえってより劣悪な状況を引き起こす可能性があることが知られている。石造文化財や壁画における可溶性塩類による風化のメカニズムについても、数多くの詳細な研究およびシミュレーションがなされており^{7,8)}、例えば、塩の結晶化が生じる平衡湿度より乾燥した状態によって生じる塩類風化の危険性についてなど、既に指摘されている。塩類の挙動は、石窟内の環境、特に相対湿度や、あるいは降雨や河川の水位の変動といったマクロな環境に大きく依存するものであるために、恒常的なモニタリングをする必要がある。さらに、壁体における塩類の分布およびその移動について総合的に考察する上で、既に晶出している結晶の同定に加え、それぞれの壁体内部に分布している塩類の同定・定量が非常に重要である。既に存在する塩類濃度の高い箇所が、周辺の壁に対する塩類風化の原因となることも考えられるため、これらは、今後の課題として実施および検証する予定である。

参考文献

- 1) 田畔徳一・犬竹和：敦煌莫高窟53窟壁画の保存修復に関する現地調査報告，1-6，敦煌莫高窟壁画保存修復事業に関する日中共同研究報告（2002~2003年度），東京文化財研究所（2003）
- 2) 朽津信明・段修業：敦煌莫高窟における塩類の晶出と壁画の劣化，保存科学，32，28-34，(1993)
- 3) 北野康・馬淵久夫・三浦定俊・西浦忠輝・佐野千絵・朽津信明・門倉武夫・日下部実・段修業：敦煌周辺の天然水と中国の砂漠の析出塩の化学組成，保存科学，33，1-26，(1994)
- 4) 敦煌修復用土壌溶出水および大泉河水の分析結果，敦煌莫高窟壁画保存修復に関する日中共同研究報告，東京文化財研究所，55-64，(2002)
- 5) N. AGNEW, F. PIQUÉ, M. SCHILLING, and WEI S.: Causes and Mechanisms of Deterioration and Damage in Cave 85, Conservation of Ancient Sites on the Silk Road, Abstracts of the Second International Conference on the Conservation of Grotto Sites June 28-July 3, (2004).
- 6) The Conservation of Dunhuang Mogao Grottoes and the Related Studies, Proceedings of the 19th

International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property, 1-3 February 1996, TNRICP, (1997)

7) D.CAMUFFO: Microclimate for cultural heritage, Amsterdam and New York: Elsevier (1998)

8) A. E. CHAROLA: Salts in the deterioration of porous materials: an overview, JAIC, 327-343, 39, (2000)

キーワード : soluble salt (可溶性塩類) ; ion chromatography (イオンクロマトグラフィー) ; nitrate (硝酸塩) ; mural painting (壁画) ; Mogao grottos (莫高窟)

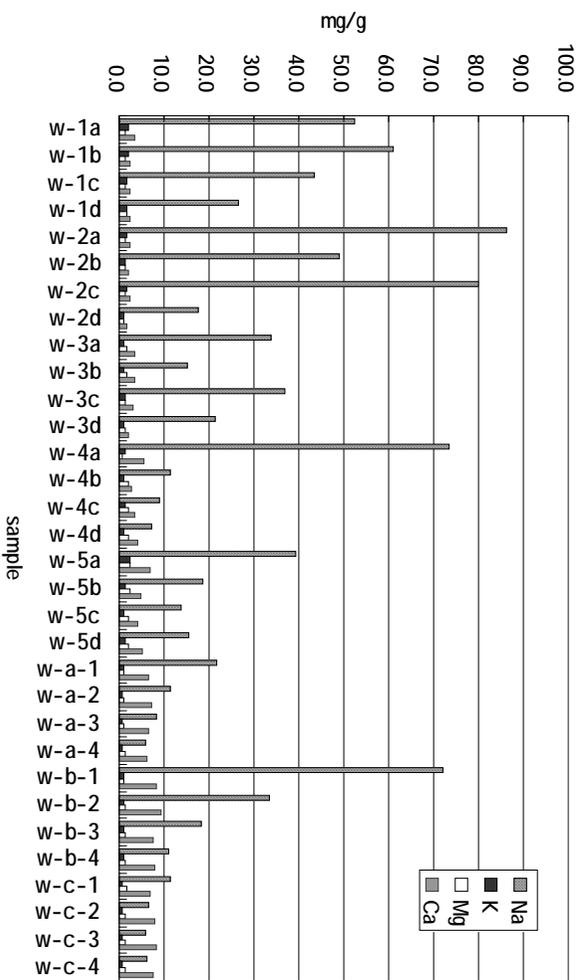


図2 仏龕下西壁試料における陽イオン濃度

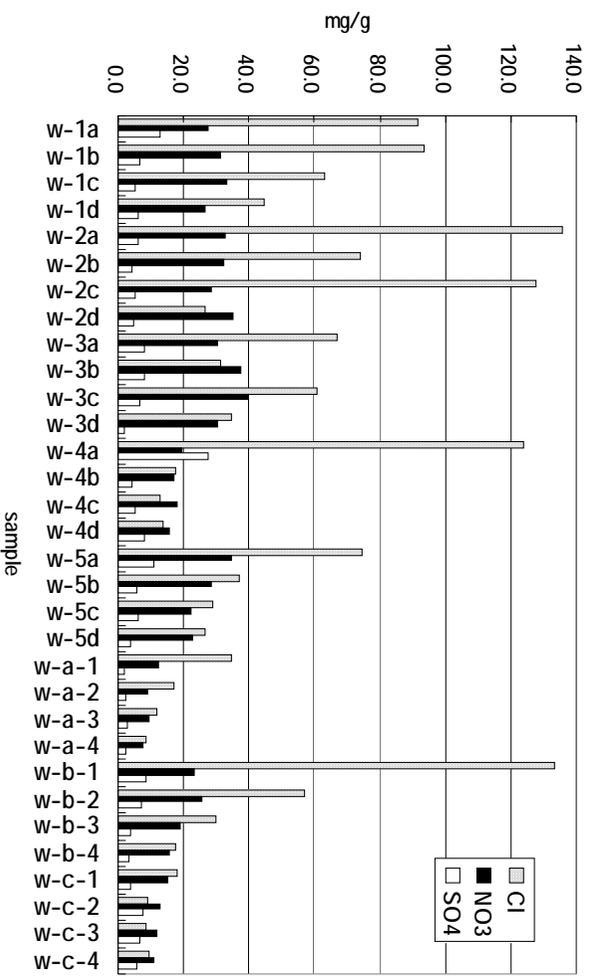


図3 仏龕下西壁試料における陰イオン濃度

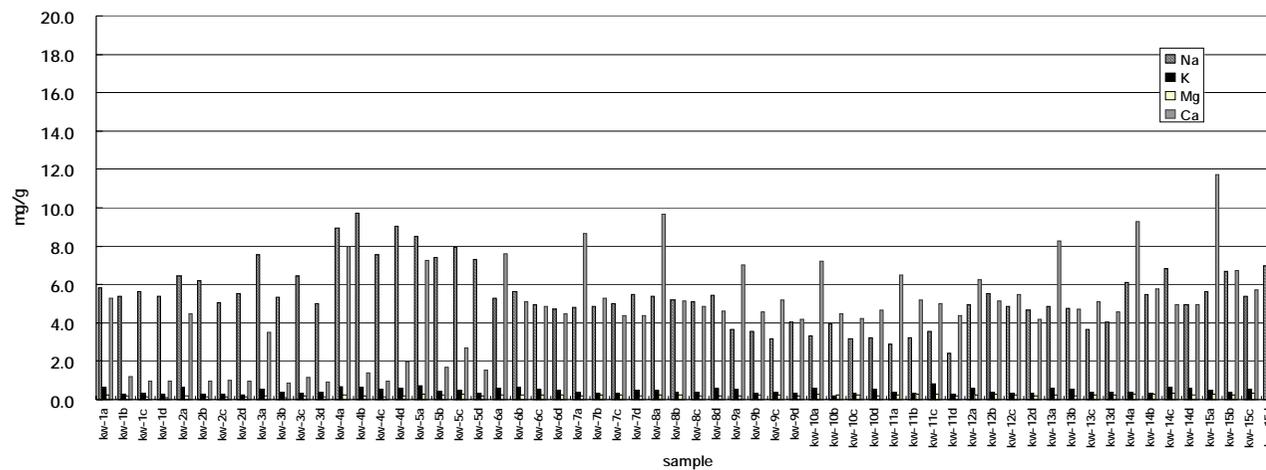


図4 仏龕内西壁試料における陽イオン濃度

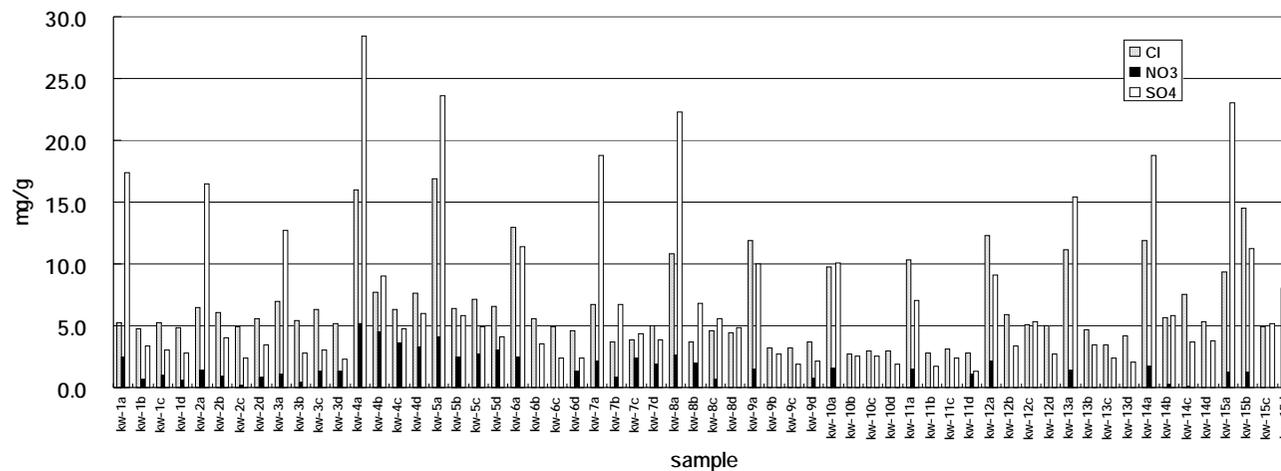


図5 仏龕内西壁試料における陰イオン濃度

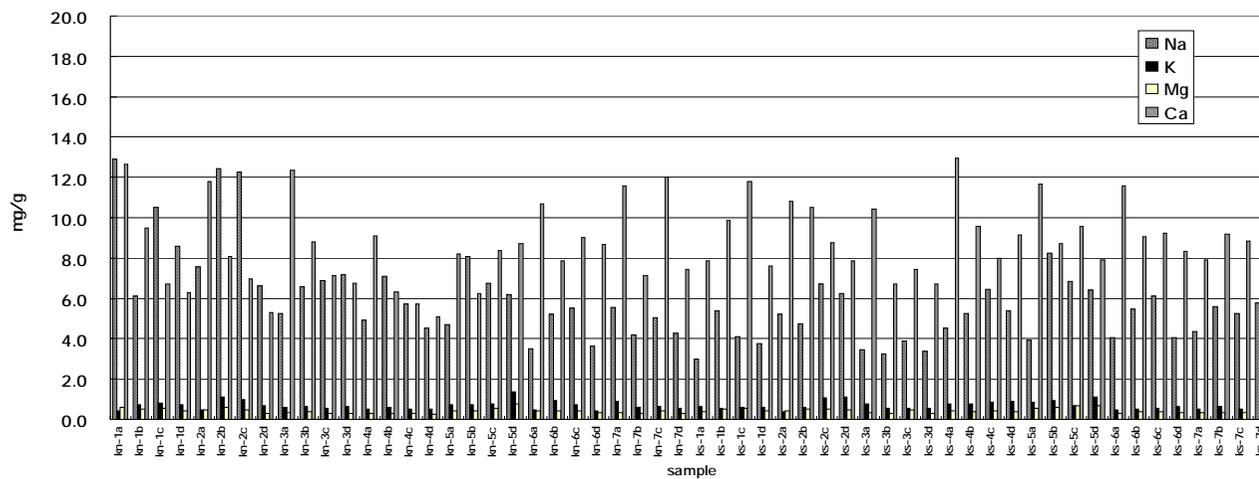


図6 仏龕内北・南壁試料における陽イオン濃度

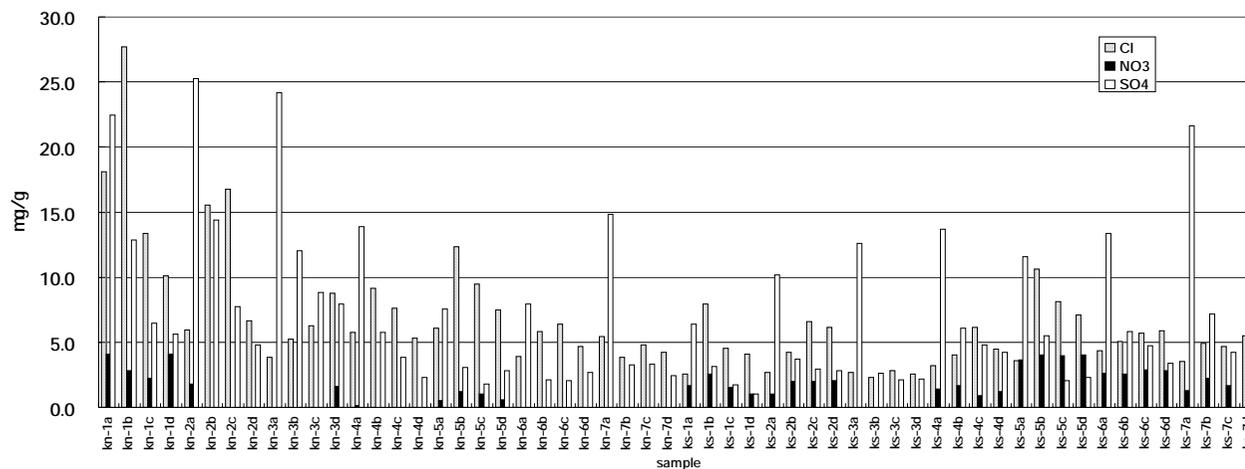


図7 仏龕内北・南壁試料における陰イオン濃度

Quantitative Analysis of Soluble Salts in Rendering Layers around a Buddhist Niche of Cave 53, Mogao Grottos

Yoko TANIGUCHI, Masayuki MORII, CHEN Gangquan* and SU Bomin*

Extracted soluble salts from earthen rendering layers around the Buddhist niche in Cave 53 were determined by using an ion chromatography technique after a report of mass efflorescence occurrence on the west wall under the Buddhist niche during conservation intervention of August 2004. A comprehensive sampling was executed in order to determine the distribution of soluble salts in the walls. Four efflorescence samples from the west and east walls were also identified by XRD as being halite (NaCl) and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The lower west wall, under the niche, showed remarkably high contents of nitrate and chloride, unlike other interior walls of the niche. The results indicated the possible sources of nitrate as follows: use of some salt-containing soil/clay as restoration materials brought from fertilised area in a past intervention, incoming from nitrate-containing rock fabric as the cave structure, and effects of irrigation water from a tree-planting area near Cave 53. Further detailed environmental investigation and comprehensive salt analysis from the surrounding area will be executed as a following step.

* Dunhuang Academy, Gansu Province, China