

# サン・ニコラ教会（パラジャネッロ）壁画下地片の分析

五十嵐心一<sup>\*1</sup>，石田聡史<sup>\*2</sup>

## Analysis of Small Fragments of an Old Mural Painting

### Collected at Saint Nicolas Church in Palagianello

Shin-ichi Igarashi<sup>\*1</sup> and Satoshi Ishida<sup>\*2</sup>

There is a deteriorated painting at the entrance of Saint Nicolas church in Palagianello. Its surface has ruined so that a saint cannot be recognized. However, some parts of the painting still keep clear colors and shining textures in spite of being exposed to the natural weather for several hundred years. Small fragments of the painting were taken to examine their microstructure. The SEM-BSE image analysis has revealed that the fragment has little porosity like a hard stone. Characteristics of lime mortars were not observed at all. It appears that the painting was drawn directly on a wall of lime stone. Further study is needed to investigate possibility that there is a wall of lime stone in an area of volcanic tuff.

**Key Words:** lime paste, carbonation, SEM-BSE image analysis, DSC, XRD

**キーワード:** 消石灰ペースト，炭酸化，反射電子像，画像解析，示差走査熱量分析，X線回折

## 1. 序論

2012年9月8日，イタリア国，プーリア州ターラント県，パラジャネッロにあるサン・ニコラ教会を調査する機会を得た。調査地は教会というよりは小さな地下洞窟といった印象であるが，その洞内にはかすかな壁画が残され，詳細は今後の結果を待たねばならないが，800年ほど前に描かれたものと考えられている。

本報告においては，この調査地にて採取された硬化石灰ペーストの塊片および地下への入り口階段付近の野ざらし状態にあって，かなり朽ちた壁画の下地材について，物理化学的調査を行った結果について報告する。

## 2. 調査方法

### 2.1 外観観察

採取した試料の外観観察を詳細に行い，顔料等の付着状況および下地材の表面の風化状況を記録し，写真撮影を行った。

### 2.2 X線回折

採取試料から小片を取り出し，室温にて真空乾燥を行った。乾燥終了後，乳鉢を用いて指頭に感じなくなるまで破片をすりつぶし，粉末X線回折（XRD）試料(2 $\theta$ , CuK $\alpha$ )とした。

### 2.3 示差走査熱量測定

2.2と同様にして作成した粉末試料を用い，示差走査熱量分析（DSC）を行った。

### 2.4 電子顕微鏡観察（SEM-BSE 画像解析）

壁画下地小片に対してt-ブタノールを使用した凍結真空乾燥を行った。乾燥終了後の破片に真空樹脂含浸装置を用いて，低粘度エポキシ樹脂を含浸させた。常温にて樹脂を硬化させた



Fig.1 Lines of flowing lime paste beneath a mural painting

\*1 理工研究域環境デザイン学系

\*2 自然科学研究科社会基盤工学専攻

\*1 Institute of Science and Technology

\*2 Graduate School of Natural Science and Technology



Fig.2 A sample of the flowing lime paste

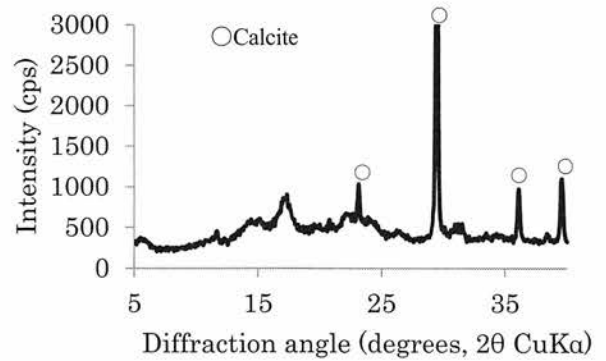


Fig.3 X-ray diffraction pattern of flowing lime paste in Fig.1

後、表面を耐水研磨紙を用いて注意深く研磨した。さらに、ダイヤモンドスラリーを用いて短時間の仕上げ研磨を行い、反射電子像観察およびエネルギー分散型X線分析試料とした。

### 3. 結果

#### 3.1 東側後陣石灰ペースト流下痕

Fig.1 に東側後陣の聖人像下部にて認められた石灰の流下状況を示す。粘性の低い石灰ペーストを壁画の下地として塗布したようであり、その流下状況からかなり軟らかい状態にて使用したものと推察される。

Fig.2 はその流下痕表面から採取した試料片の外観を示したものである。一部に顆粒状の粒子が認められる。この試料の表層部を剥ぎ取り、全量粉碎して求めたX線回折パターンをFig.3に示す。Fig.3より明らかなように、カルサイトのピークのみが同定された。また、同試料のDSC曲線をFig.4に示す。やはり、カルサイトの吸熱ピークが確認された。フレスコ画の下地モルタルに対して、多くの場合、硫黄分が外部から供給されることにより、石膏のピークが観察されることが多いが[1]、本試料にてその存在は確認されない。このことは、漆喰（消石灰ペース

ト）を劣化させる地下水や雨水などの影響がなかったことを示唆し、これが壁画を長期間にわたって存続させたことの一因であると考えられる。

#### 3.2 南側右壁面にて採取した試料

Fig.5 は半地下式になっている地下空間へ降りるための取り付け階段横の壁面全体の様子を示したものである。この壁面は屋根がない部分にあり、時間帯によっては直射日光を受けるだけでなく、降雨時には直接雨がかりを受ける。それにもかかわらず、比較的明瞭に壁画の顔料が残っており、光沢も保持していた。この非常に長期にわたる顔料残存の原因を探るべく、この壁面の上中下の3か所から下地モルタルと思われる試料を採取した。

##### (1) 試料の外観

Fig.6 に採取した試料の外観を示す。それぞれ壁画の顔料が付着しており、上部は赤色、中部は黄色、そして下部は黒色の顔料が付着していた。

Fig.7 はそれぞれの試料を樹脂に包埋した後、切断して現れた断面を示したものである。表層部にはそれぞれの顔料の層が

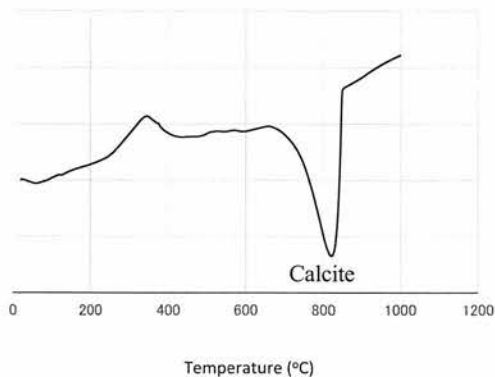


Fig.4 DSC curve of flowing lime paste in Fig.1



Fig.5 A mural painting deteriorated at the entrance of Saint Nicolas church

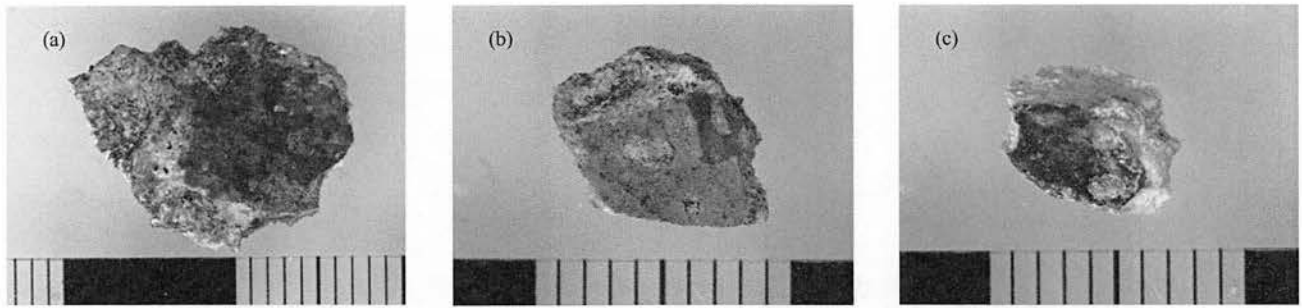


Fig.6 Samples taken from different heights in the old deteriorated painting: (a) Upper fragment with a red pigment (b) Middle fragment with a yellowish pigment (c) Bottom fragment with a black pigment (one scale=1mm)

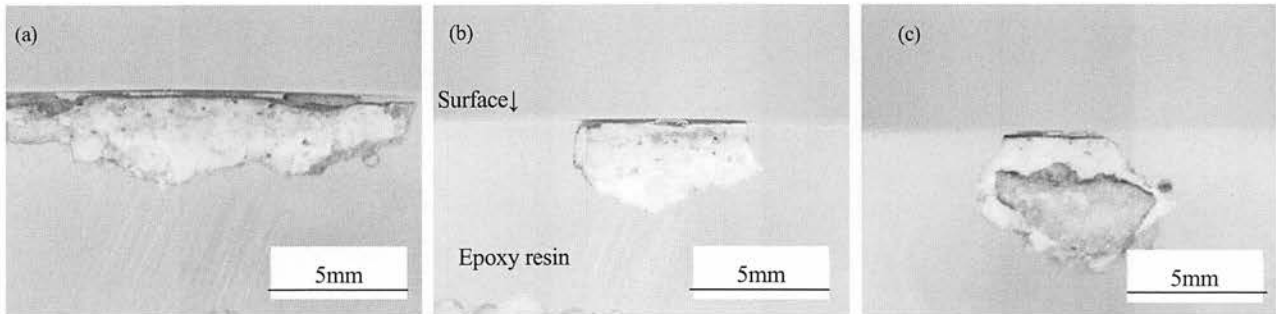


Fig.7 Cross sections of the samples embedded in an epoxy resin : (a)Upper (b)Middle (c)Bottom

確認される。その塗膜状の顔料層の直下は、いずれの試料にも黄色がかった半透明のような層があり、そのさらに下は乳白色となっている。一部粒子状のものが認められるが、全体として組織は非常に緻密であり、数百年前の漆喰にみられるような空隙の存在[1]も確認できなかった。

## (2) 内部組織の観察

Fig.8～10 は表層部研磨面の 2 次電子像 (SEI) および反射電子像 (BEI) を示したものである。全体として、亀裂もしくは大きな欠陥状の穴は認められるが、その他の固体相部分は緻密で、かつ均質な組織となっている。

上部から採取した試料では (Fig.8(a),(b)), 表面に帯状に 200  $\mu\text{m}$  程度の緻密な層が存在し、この層内には水との練混ぜ過程を経ている漆喰もしくはセメントモルタルなどに認められるような毛細管空隙は一切認められない。その下層部には欠陥状の空隙が存在するが、その周囲の領域も一様な組織であり、微細な空隙は存在しない。中部から採取した試料においても、表面の帯状領域は緻密である (Fig.9(a))。しかし、さらに表面に近いところの顔料層は内部に比べると多孔質であり、空隙も多く存在している (Fig.9(a),(b))。顔料層が他の部位に比べて多孔質である様子は下部の試料においても観察された (Fig.10(a), (b))。Fig.10(a)にて鉛直方向に貫通するひび割れの左部分は一様であるが、明らかに表層部 (右側部分, Fig.10(b)) は多孔質である。下部から採取

した試料内の部位によっては、Fig.11 に示すように、非常に空隙率の大きい顔料層も存在しており、表面の劣化が進行しているようである。

Fig.12 は下部から採取した試料のエネルギー分散型 X 線解析のスペクトルであるが、Ca のピークのみが卓越して観測され、その他鉱物に由来するようなピークは認められなかった。

以上の結果より、顔料層下部の組織の特徴は石灰石に類似したものと考えられる。そうであるならば、直接雨かかりを受けるような位置にありながらも、比較的その色および光沢を保持できた理由として、その壁面が直接石灰岩の壁面に描かれたことが考えられる。下地材が緻密な組織を有しているため、壁面を劣化させるような成分を含む可能性のある地中水の浸透の影響を受けにくかったものと思われる。また、表面では漆喰の炭酸化による顔料保護機能が働き、結果として、露出環境にありな

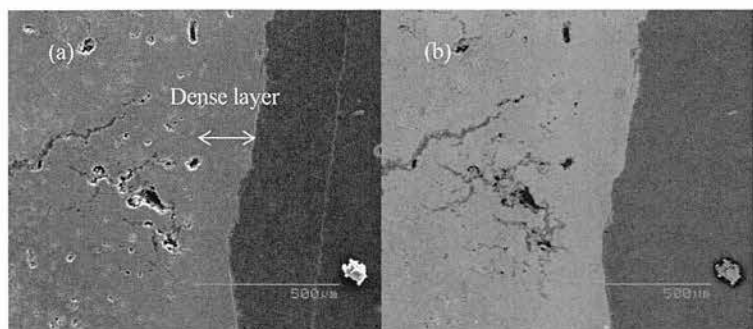


Fig.8 SEM micrographs of the upper sample: (a)SEI (b)BEI

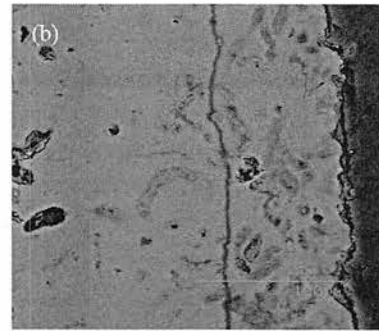
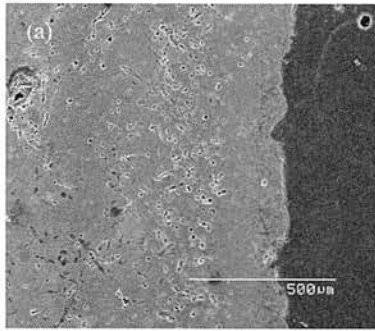


Fig.9 SEM micrographs of the middle sample: (a)SEI (b)BEI

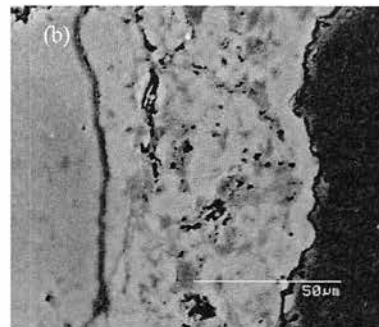
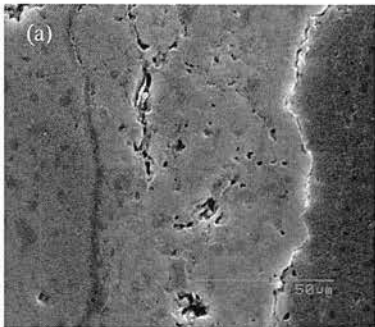


Fig.10 SEM micrographs of the bottom sample: (a)SEI (b)BEI

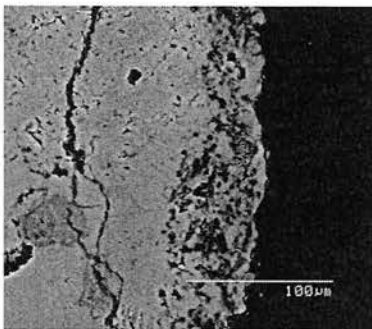


Fig.11 Deterioration of the layer of pigment

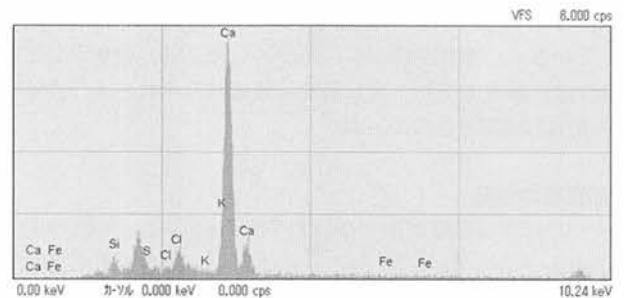


Fig.12 EDXA spectrum of the entire region shown in Fig.10

がらも壁画の彩色を長期にわたって存続させることができたものと判断される。

一方, Fig.7(c)にて乳白層の内部に骨材粒子のようなものとその表面に付着した顔料状の着色層がみられる。これより, 緻密な乳白層は石灰岩ではなく漆喰モルタルが緻密化した層とも考えられるかもしれない。パラジャネッロー帯は凝灰岩の岩体の分布領域であり, 地下洞窟は比較的軟質な凝灰岩層を掘削して築造され, 壁画はその凝灰岩の岩壁に描かれているのが普通である。これがこの壁画にも当てはまるとすれば, 岩石のように見えた下地材は漆喰層であり, これが緻密化したことになる。常温で数百年を経ることで, 往事の石灰モルタルの毛細管空隙を完全に充填するほどの変性が起きることは考えにくい, 岩体調査を含め, 鉱物学的な調査が必要と思われる。

#### 4. まとめ

サン・ニコラ教会にて採取した試料の物理化学的調査を行った。壁画下部に流下したものは下地に使用した石灰ペーストであることが確認された。また, 朽ちてはいるものの顔料が残存していた部分の X 線回折, DSC および電子顕微鏡観察などの結果から, 壁画は石灰岩の上に直接描かれている可能性が高いことが明らかとなった。ただし, 凝灰岩の上に塗られた漆喰であるような特徴も一部に観察されたので, 岩体分布を含め, 詳細についてはさらに検討が必要である。

#### 参考文献

- [1] 五十嵐心一, 石田聡史:サンミケーレデッレグロッテ教会壁画下地漆喰の分析,2011 年度研究調査報告書, 金沢大学フレスコ壁画研究センター, pp.71-74,2012.