

# サン・ミケーレ・デッレ・グロッテ教会 壁画下地漆喰の分析

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

## Analysis of a lime mortar collected at St. Michele delle Grotte Church

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

Some fragments of lime mortar used as substrates for old fresco paintings were collected at Saint Michele delle Grotte Church. Their chemical compositions and characteristics of microstructure were investigated by analytical methods such as XRD, DSC and SEM-EDX analysis. A thin layer of red pigment was left on surfaces of the mortar. The SEM-EDX analysis showed that the pigment were rich in Si and Fe. It seems that red iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) was used as a pigment of red color. A surface region beneath the layer of pigment was dense compared to the middle of the sample. Highly porous regions were present in the middle of the sample. Calcite and gypsum were identified in the XRD patterns and the DSC analysis. Carbonation resulted in the dense microstructure at the surface. Deterioration of the rendering mortar along with the fresco paintings may be related to sulfate ions that are supplied externally.

**Key Words:** Lime mortar, pigment, porosity, carbonation, SEM-EDX, DSC, XRD, sulfate, gypsum

### 1. 序論

2011年9月4日から9月19日に実施された、イタリアグラヴィーナ州グラヴィーナインプーリア市におけるフレスコ画の研究調査旅行において、市街地南西部にあるサンミケーレデッレグロッテ教会を訪れる機会を得た。同教会は別名洞窟教会と呼ばれ、12世紀から13世紀にかけて、深い溪谷の断崖部の凝灰岩層を掘削して造られた教会である。当時は洞窟内の教会の壁面はすべてフレスコ画で装飾されていたようであるが、その後の盗掘や経年劣化などにより、現在では当時のフレスコ画はほとんど失われている。しかし、一部に残る壁画の足元にて、壁画から剥落したと思われるフレスコ画顔料の残る消石灰モルタル破片を採取することができた。本破片はその採取場所から判断して、14世紀初めに描かれたフレスコ画の下地モルタルの可能性があり、その場合は700年ほどを経ていることになる。また、後世にて塗り重ねにより描かれた比較的年代の若いものであったとしても、少なくとも300年~400年は経過している試料ということになる。近代のセメントコンクリートの歴史に比べればその材齢はかなり長く、往時の建設材料の技術を知る上での貴重な試料であることは疑いない。

消石灰モルタルは、大気中の二酸化炭素と反応して表面に炭

酸カルシウム層を形成することによって硬化していく。これに似た現象は現代のセメントコンクリートにも認められる。セメント系材料科学の分野では中性化（炭酸化）と称され、コンクリートの耐久性、特に鉄筋腐食に関わる重大な劣化現象とみなされている。そして、たとえ現時点で中性化の進行が確認されないコンクリート構造物であっても、将来にわたってゆっくりと進行していくことが避けられない現象でもある。

持続可能性や長寿命化がコンクリートに関するキーワードとされる今日、新設既設を問わずコンクリート構造物の現有性能を評価し、それを基に合理的にコンクリートの劣化進行予測を行う手法の確立が求められている。よって、同様の石灰石起源の材料であって互いに類似の現象を生じるということを考えるならば、現代のセメントコンクリートが経験していない数百年という材齢の消石灰モルタルの組織を観察し、その特徴を明らかにすることは、コンクリートの耐久性を考える上でも重要な情報を与えるものと期待される。

本研究においては、サンミケーレデッレグロッテ教会より採取した消石灰モルタル片に対して、その成分および内部組織の特徴を明らかにすることを目的とし、X線回折、示差走査熱量分析および電子顕微鏡観察を行った結果について報告する。さらに、現地のフレスコ画の劣化原因について言及する。

### 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、顔料の付着状況および

\*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

ひ下地モルタル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 (XRD)

採取試料から小破片を取り出し、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) 試料とした。

### 2.3 示差走査熱量測定 (DSC)

2.2と同様にして作成した粉末試料を用い、示差走査熱量分析を行った。

### 2.4 電子顕微鏡観察 (SEM-EDX)

試料から顔料の付着している部分の小破片を取り出し、同様に真空乾燥 (室温, 24時間) を行い、電子顕微鏡用試料 (2次電子像観察) とした。また、一部の試料については、トープタノールを使用した凍結真空乾燥を行い、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後、表面を耐水研磨紙を用いて注意深く研磨し、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 (EDX分析試料) とした。

## 3. 結果

### 3.1 外観観察

Fig.1に採取したモルタル試料の外観を示す。表面の一部は白色の析出物に覆われ、その間に顔料が露出していた。残存していた顔料の色は主に赤褐色および黒色であり、黒色は斑点状に

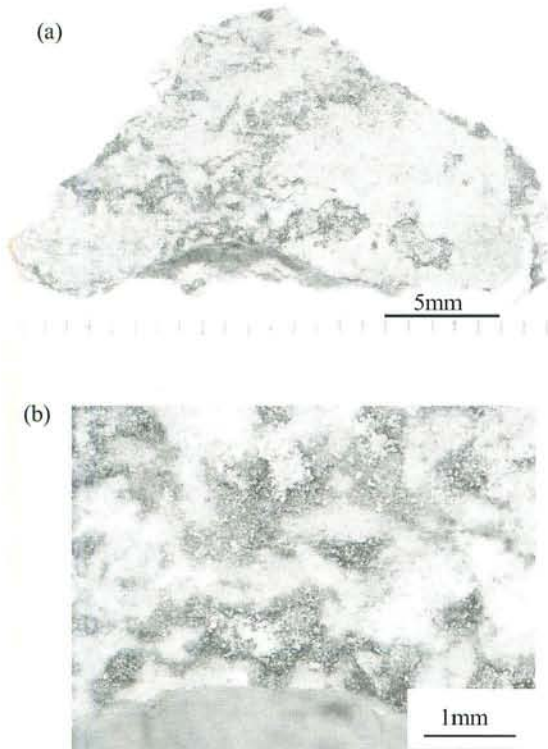


Fig.1 Surfaces of the sample : (a)Pigments and thin white layers that cover the surface (b) View of the pigments at a higher magnification.

分散しており、それを取り囲むようにして赤褐色の面状領域が広がっていた (Fig 1(b)).

Fig. 2に試料断面の様子を示す。全体として白色であり、半透明の砂粒子が分散していた (Fig. 2(a)). また、表面の顔料層の下には、一部黄色の部分認められ (Fig. 2(b)), 内部の白色部分とは異なる組織が形成されていたと考えられる。

### 3.2 X線回折およびDSC

Fig. 3に下地モルタルのX線回折図を示す。カルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) と石膏の明瞭な回折ピークが認められた。しかし、その他のケイ酸質の鉱物結晶のピークは全く認められない。これより、この下地モルタルには天然ポゾランや一般的な砂が骨材としては使用されていないと判断される。

Fig. 4は同様にモルタル部分のDSC曲線を示したものである。やはり、 $150^\circ\text{C}$ 付近には石膏の吸熱ピークが、 $600\sim 800^\circ\text{C}$ においてはカルサイトの吸熱ピークが存在し、X回折により同定された結果を確認することができる。すなわち、フレスコ画の下地モルタルは完全に炭酸化しており、その一方で、地下水もしくは大気中などから硫酸イオンの供給を受け、これが表層の炭酸カルシウムと反応することにより、石膏が生成されたと考えられる。

### 3.3 SEM-EDX 観察

#### (1) 表層の顔料層

Fig. 5は赤色であった表面付近の断面のSEM像とEDXの面分析結果を示したものである。表層には内部とは組織の異なる帯状の領域があり、面分析の結果ではSiとFeに富み、その一

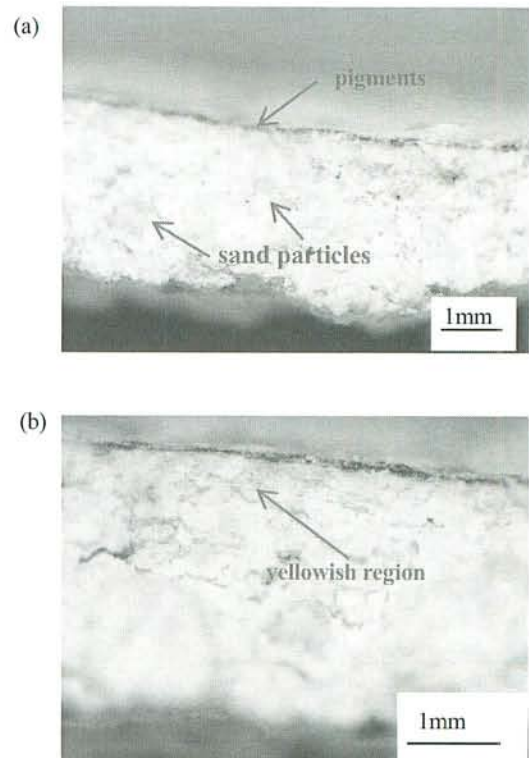


Fig. 2 Cross section of mortar: (a) Layer of pigments and sand particles (b) Yellowish region beneath the pigment

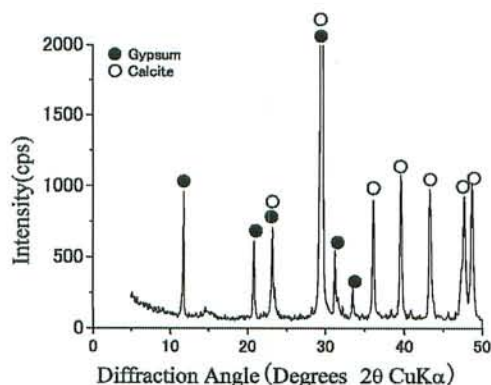


Fig. 3 XRD pattern of the rendering mortar

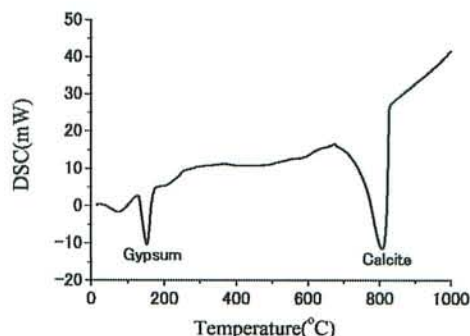


Fig. 4 DSC curve of the rendering mortar

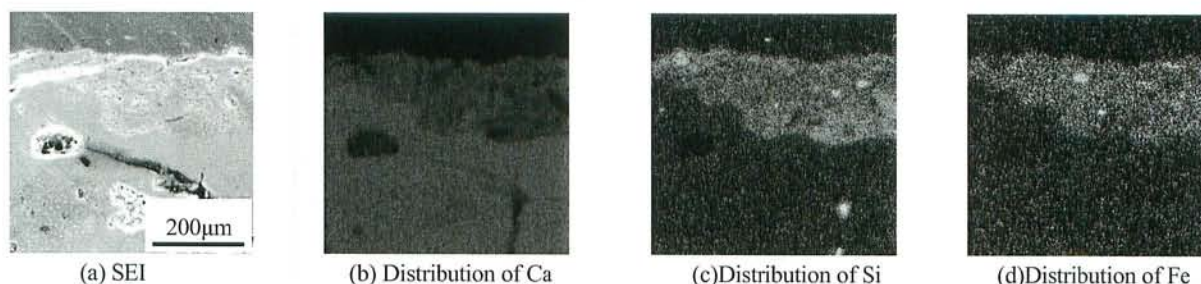


Fig. 5 EDX analysis at the surface layer of pigments

方にてCaは少ない。この部分の厚さは最大でも100 $\mu$ m程度であり、赤色顔料として、ベンガラ ( $Fe_2O_3$ ) が使用されていたと考えられる。

(2) 骨材粒子

Fig. 6はFig. 2にてわずかに認められた半透明の砂粒子付近のモルタル研磨面のSEM像と面分析の結果を示している。砂粒子は周囲のモルタルマトリックスよりもCaに富んでいるが、Siを全く含んでいなかった。これより、下地モルタルには骨材として石灰石が用いられたか、もしくは石灰の消化過程にて、石灰石が混入したものと考えられる。

(3) 断面の反射電子像

Fig. 7はモルタル断面の研磨面の反射電子像を示したもので

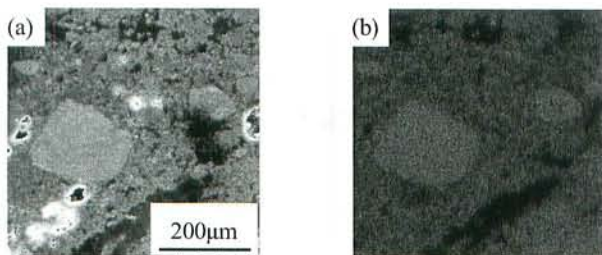


Fig. 6 EDX analysis of sand grains: (a) BEI of a polished section (b) Distribution of Ca

ある。厚さ2-3mm程度の剥落片の断面であるため、一部には砂粒子が崩落したことによる空隙が存在する。断面全体に大きな空隙が分散しており、非常に多孔質な組織となっている。しかし、表層部は内部に比べて明度が高く、また黒色で示される空隙やひび割れも少ないようである。また、断面下部も内部の暗灰色部分よりも明度が高い。反射電子像における明るさは組織の空隙率を反映することから、表層および下層部の固体相は内部に比べて空隙率が低いことになる。このような固体相部分に見られる明度の相違からも、炭酸化によってモルタル表面部数100 $\mu$ mの深さにわたって緻密な組織が形成されていたことは明らかである。また、断面中に分散している骨材粒子の明度は、炭酸化の進行した領域(カルサイト)の明度と同程度であり、上述の面分析結果とも矛盾しない。

Fig. 8はモルタル断面の各位置における代表的な領域の空隙に関する2値画像の例を示したものである。2値画像と原画像を比較し、骨材粒子崩落もしくはひび割れと判断される部分を目視にて除去し、残された空隙部分を毛細管空隙と考えて空隙率を求めるとTable 1の結果を得る。取得画像数に限りがあることを考慮したとしても、消石灰モルタル内部の空隙率は、表面に比べて著しく高いと判断してよいものと思われる。この点は、水和反応やポゾラン反応により内部ほど緻密な組織が形成されるセメントコンクリートとは大きく異なる。また、Fig. 8の断面の特徴より、フレスコ画下地の消石灰モルタルは、ひとたび

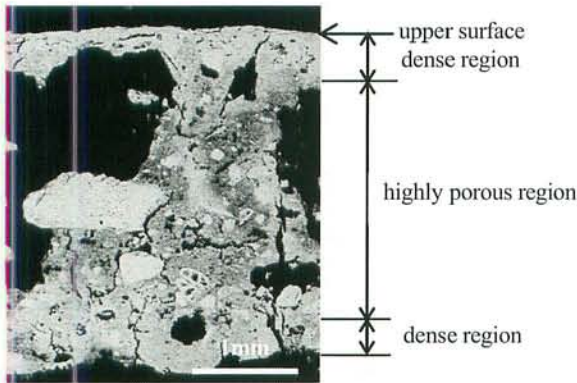


Fig. 7 Backscattered electron image of a polished section of the rendering mortar

Table 1 Comparison of porosity

	Upper	Middle	Lower
Porosity(%)	9.9	27.4	4.2

表層にて劣化を生じた場合に、内部は有害因子の侵入しやすい連続経路が存在することになり、容易に劣化が進行しやすい構造であるといえる。このことは、さらに、フレスコ画背面の壁体部からの侵食も受けやすい構造であることも示している。古代ローマ遺跡等に見られるモルタルやフレスコ画の劣化を石膏の形成に関連付けて論じる場合、酸性雨や大気汚染の影響を考慮することが多いようである [1]。しかし、現地が凝灰岩という軟質で多孔質な岩体領域であることを考えると、フレスコ画表面からの劣化以外に、地下水や地表水として背面からの硫酸イ

オンの供給があれば、容易に下地モルタル内部へと侵入、拡散し、表面のフレスコ画の劣化原因になりうると考えられる。

#### 4. まとめ

サンミケレデッレグロッテ教会にて採取したフレスコ画下地モルタルの成分および内部構造に関して調査を行った。限られた試料数であるため、その統計学的な意味については注意を要するが、得られた主な結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 表面の一部に残されていた赤色の顔料は、その成分からベンガラと考えられる。
- (2) モルタルは完全に炭酸化し、X線回折および示差走査熱量分析からはカルサイトおよび石膏が同定された。
- (3) フレスコ画の劣化原因については明確ではないが、少なくとも外部からの硫酸イオンの供給が関係するようである。
- (4) 炭酸化の進行によりモルタル表面近傍には緻密な固体相領域が形成されるが、その厚さは数100 $\mu\text{m}$ 程度である。
- (5) 消石灰モルタル内部は非常に多孔質であり、ひとたび表面に劣化を生じた場合には、劣化因子となる有害物質は容易に内部に侵入しうると考えられる。

#### 参考文献

- [1] M. Lanzón and P.A. García-Ruiz: "Deterioration and damage evaluation of rendering mortars exposed to sulphuric acid," *Materials and Structures*, Vol.43, No.3, pp.417-427, 2010.

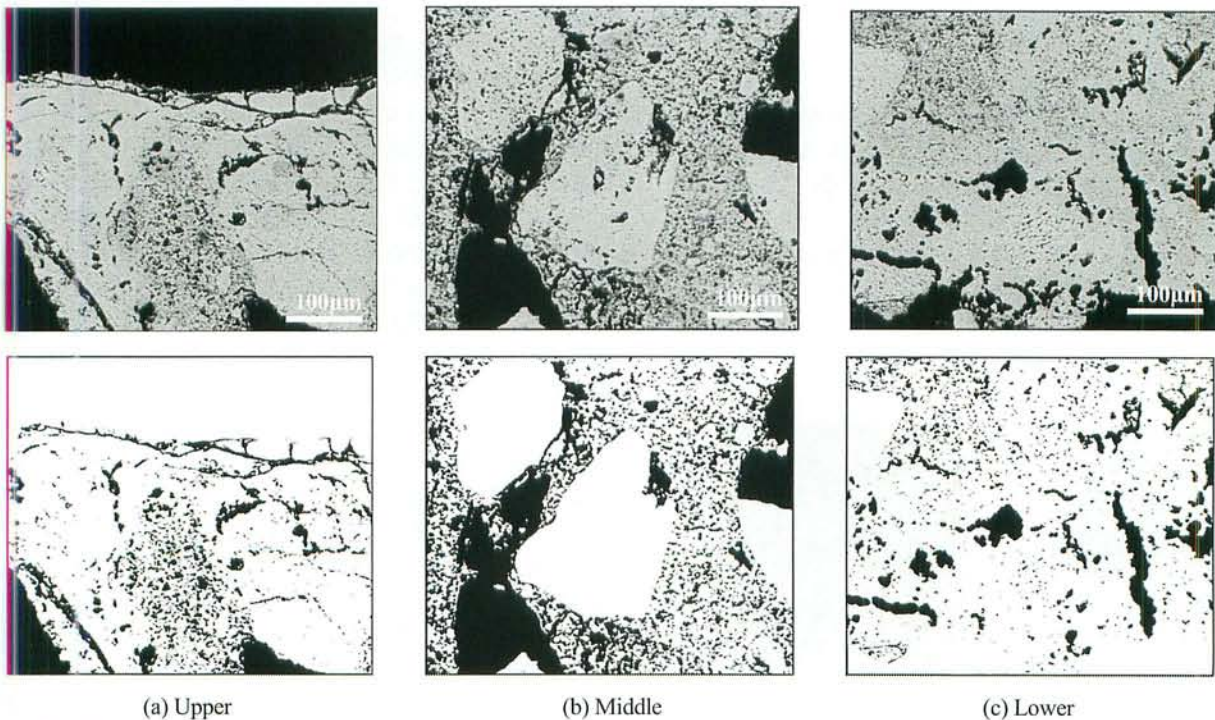


Fig.8 Backscattered electron images at different depths in the mortar (upper row) and their binary segmentation for pores (bottom row)