

〔報告〕 ハギア・ソフィア大聖堂の屋内外環境が壁画劣化に及ぼす影響 —相図による塩析出環境条件の検討—

水谷 悦子・小椋 大輔*・石崎 武志**・佐々木 淑美***・
安福 勝***

1. はじめに

ハギア・ソフィア大聖堂（現アヤ・ソフィア博物館）では第2コーニス北西エクセドラを中心に堂内各所で塩の析出を原因とする内装材の剥落等の劣化の進行が確認されている。佐々木ら¹⁾の報告によると北西エクセドラの内壁では過去の修復材料に上塗りするよう新しい修復材料が使用されており、根本的な劣化要因に対する対処がないままこれまで劣化が継続的に生じてきたものと推測される。こうした内装材の剥落による劣化は歴史遺産の保存のみならず観光客の安全性の観点でも重大な問題であり、修復サイクルをできるだけ減らすうえでも、壁画の劣化メカニズムを解明したうえで適切な保存修復計画を立てることが重要である。

塩の種類によって析出する温湿度条件や結晶の種類、溶解度といった特性が異なるので、異なったメカニズムにより塩析出に伴う劣化を引き起こす。よって、塩類風化は析出塩の特性を考慮し、それに応じた適切な保存対策を行うことが重要である。大聖堂の析出塩に関する佐々木らの報告によると^{1,2)}、北西エクセドラでは複数種類の塩類が析出しており、一部の析出塩に関しては修復材料との関連性が示唆されている。また硝酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの析出箇所において劣化の進行がみられることや、硝酸ナトリウムの析出に季節的な変化が存在することが確認されている。しかしながら、塩の種類によって内装の剥離の様子に違いがみられる理由や季節的な塩析出性状の変化がみられる理由については現在まで明らかにされていない。塩の析出、溶解、潮解といった相変化は温湿度との関連性が強いが、壁画は建築と一体となっているため、壁体の温湿度は堂内環境だけでなく、屋外の温湿度、降雨、風、日射といった環境要素の影響も受けており、これらの環境要因が塩析出性状に与える影響を定量的に把握することが劣化のメカニズムの解明には不可欠である。

そこで本報では、塩の相変化が生じる温湿度条件を示した相図を用いて、堂内外環境が塩の析出性状に及ぼす影響について検討する。まず堂内温湿度の測定値と相図の比較から、塩析出の季節変化の説明を試みる。さらに屋外環境が壁体の温湿度および塩析出性状に及ぼす影響を解明するため、内装を考慮した壁体モデルの熱水分移動解析により壁体内温湿度分布を算出し、それと相図との比較から劣化メカニズムの検討を行う。

2. ハギア・ソフィア大聖堂における析出塩とその性質

2-1. ハギア・ソフィア大聖堂と北西エクセドラにおける塩類の析出状況

ハギア・ソフィア大聖堂は、地上階、ギャラリー階、第2コーニス、ドームコーニスの4層で構成されており、中でも特に劣化が著しいのは、第2コーニスの北西エクセドラである（図1）。本報では北西エクセドラを対象にその劣化メカニズムの検討を行う。大聖堂は、レン

*京都大学大学院工学研究科 **東北芸術工科大学 ***近畿大学建築学部

かと目地モルタルからなる組積造であり場所によって壁厚や使用されている材料は異なるが、第2コーニスのエクセドラは図2に示すような内外装の仕上げとなっている。なお西側外壁はビザンチン時代の建設当時の外壁面の再現を目的として2008年に外装漆喰と下地が剥がされたが、その後北西部で内装の剥落等の劣化の進行を受け2013年夏～2014年夏にかけて外装の再被覆が行われた。

筆者らは、2010年から継続的に劣化の目視調査および析出塩の同定を行っており、その結果は佐々木らが報じている^{1,2)}。これまでの検討により、析出塩の中でも特に硝酸ナトリウムと硫酸ナトリウム^{注1)}の析出箇所では目視調査により経年的に劣化が進行している様子が観察されている。このことから、本報では壁画保存の観点において特に注意すべき塩としてこの2種類の塩を対象として、その塩析出メカニズムの検討を行う。

図3に硝酸ナトリウムの析出箇所と硫酸ナトリウムの析出箇所の劣化状態の例を示す。硝酸ナトリウムは、主に北西エクセドラ最東端で析出しており、析出箇所では主にペイント層の剥離が生じている²⁾。また同一箇所の観察から2011年2月と2013年11月に析出、2014年8月に消失、2014年12月に再析出といったように季節的な変化が生じており、ペイントが徐々に薄くなっていることが確認されている²⁾。硫酸ナトリウムは、北西エクセドラの広範囲にわたって析出しており、表層ペイントの剥離のみならず、漆喰と中間モルタル層の間で析出し、それに伴うと思われる漆喰の剥離が多く確認されている。また一部では中間モルタルの剥落も生じている。

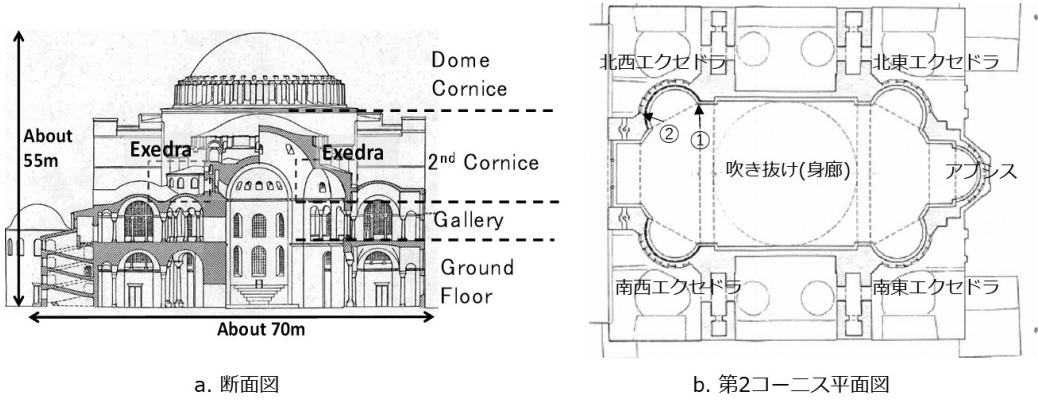


図1 ハギア・ソフィア大聖堂の(a)断面図と(b)第2コーニスの平面図³⁾

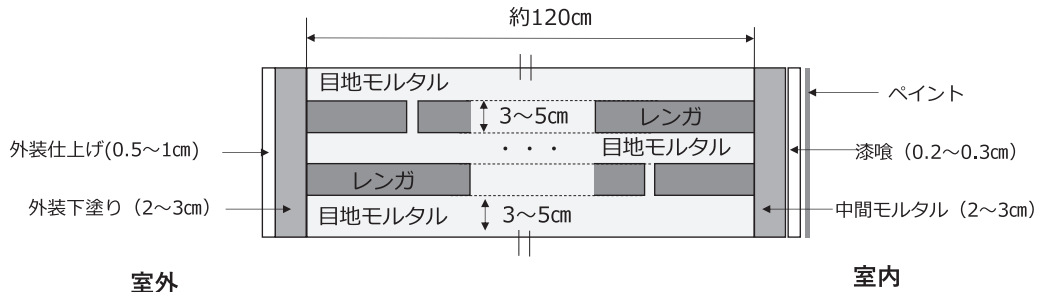
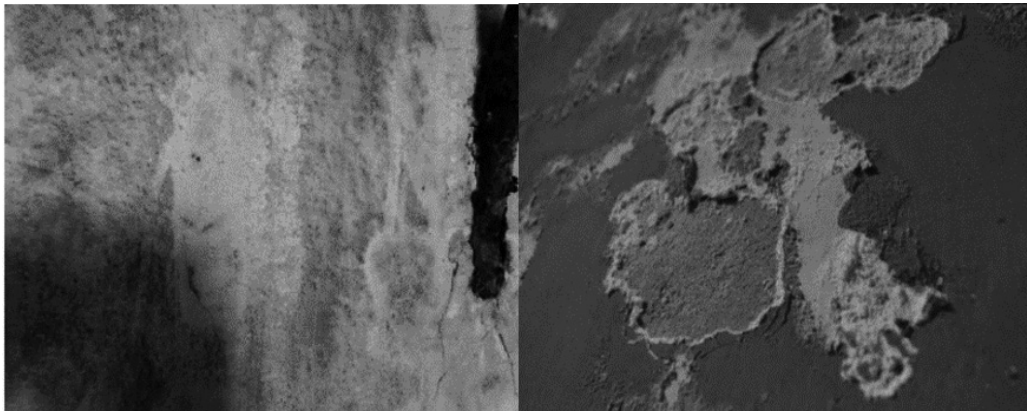


図2 第2コーニスのエクセドラの壁体構成



a. 硝酸ナトリウム塩析出箇所
(図1平面図中①)

b. 硫酸ナトリウム塩析出箇所
(図1平面図中②)

図3 (a)硝酸ナトリウムによる表層ペイントの剥離と(b)硫酸ナトリウムによるペイントと漆喰の剥離

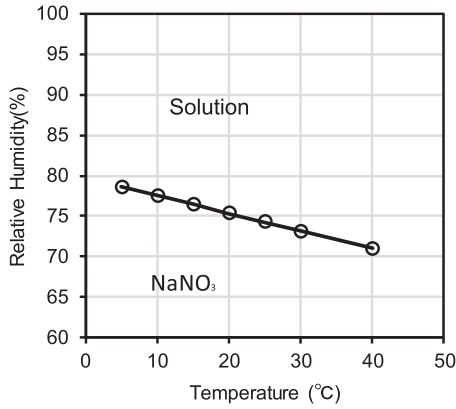
2-2. 析出塩の特性

2-2-1. 硝酸ナトリウム

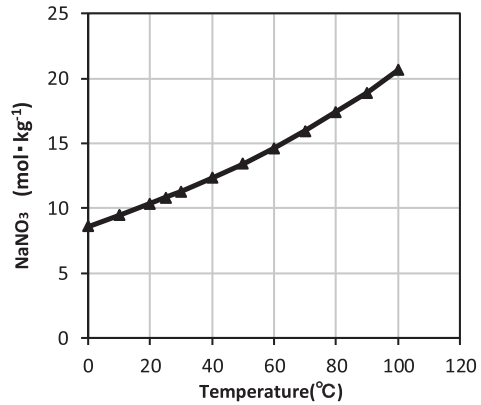
図4に硝酸ナトリウムの相図と溶解度を示す⁴⁾。温度5℃から40℃の範囲では、飽和塩溶液が平衡する相対湿度は70%~78%の値である。この値を周辺の相対湿度が超えると塩は潮解し、下回ると析出するが、硝酸ナトリウムは塩の中では比較的低湿度で潮解するため、潮解しやすい塩とされる。後述のテナルダイト(Na_2SO_4)と比較すると、硝酸ナトリウムの溶解度は2倍以上であり、高い温度依存性も有している。

2-2-2. 硫酸ナトリウム

図5に硫酸ナトリウムの相図と溶解度を示す⁵⁾。硫酸ナトリウムは準安定相を含む複数種の相をとるが、安定相としては無水塩であるテナルダイト(Na_2SO_4)と10水和物であるミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)が存在する。32.38℃以上ではテナルダイト(Na_2SO_4)としてのみ析出し、それ以下では温湿度条件によりミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)もしくはテナルダイト(Na_2SO_4)が析出する⁵⁾。またテナルダイト(Na_2SO_4)の溶解度はミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)と比較しかなり大きいという特徴がある。硫酸ナトリウムは塩類の中でも特に材料の破壊力の大きな塩として知られている。この理由は、水和塩であるミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)が生成される際の体積膨張圧が要因と言われていたが、近年の塩類風化の研究においては、テナルダイト(Na_2SO_4)とミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の溶解度の差が大きいことに起因して(図5. b), 32.38℃以下の温度条件下ではテナルダイト(Na_2SO_4)の溶解に伴いミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の過飽和状態が生まれるため非常に大きな結晶化応力が発現することが要因であるという説⁶⁾が支持されている。すなわち硫酸ナトリウムが析出する場合に最も危険であるのは、テナルダイト(Na_2SO_4)の析出、溶解とミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の析出が生じ得る状況である。

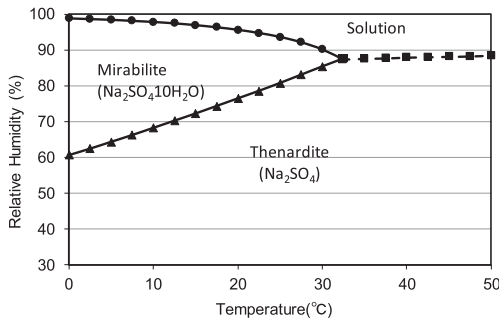


a.相図

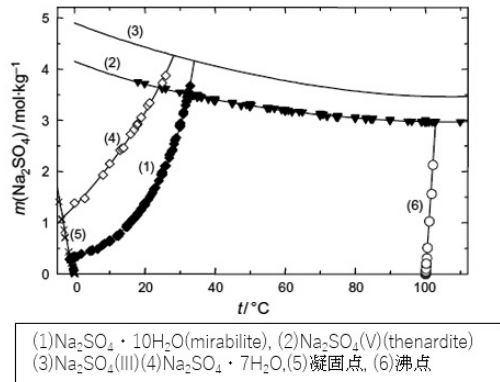


b.溶解度

図4 硝酸ナトリウムの(a)相図・(b)溶解度⁴⁾



a.相図



(1)Na₂SO₄·10H₂O(mirabilite), (2)Na₂SO₄(V)(thenardite)
 (3)Na₂SO₄(III)(4)Na₂SO₄·7H₂O,(5)凝固点,(6)沸点

b.溶解度

図5 硫酸ナトリウムの(a)相図・(b)溶解度⁵⁾

3. 室内温湿度環境と塩析出の関係の検討

3-1. 北西エクセドラの温湿度分布

空間の温湿度分布が硝酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの析出位置に影響する可能性があるか検討するため、北西エクセドラの3か所に温湿度ロガー (HOBO Pro v2) を設置し、30分間隔で測定した。図6に設置状況を示す。ロガーは第2コーニスの手すりに設置した。図7に2012年9月26日から2013年9月13日の期間に測定された温度と相対湿度の24時間移動平均を示す。図よりエクセドラ中央部に相当する H22は10月から2月にかけてほかの2か所と比べ平均的に0.5℃低い値で推移していることがわかる。温度差が生じるのは外気と室内の温度差が大きく、外気の温度が低くなる時期に相当し、H22の近くにある窓で冷やされた冷気が影響している可能性が高い。また H22が冷えやすいという特性から H22の相対湿度が平均的に2.8%高くなっている。ただしこの差は温湿度センサーの精度 (温度±0.2℃, 相対湿度±2.5%) を考慮すると、誤差範囲であり、北西エクセドラにおける温湿度分布はごくわずかである。

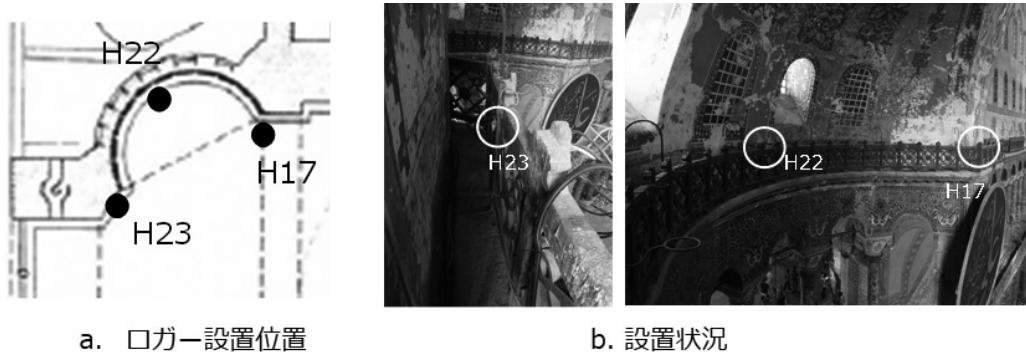


図6 北西エクセドラにおける温湿度ロガーの(a)設置位置と(b)設置状況

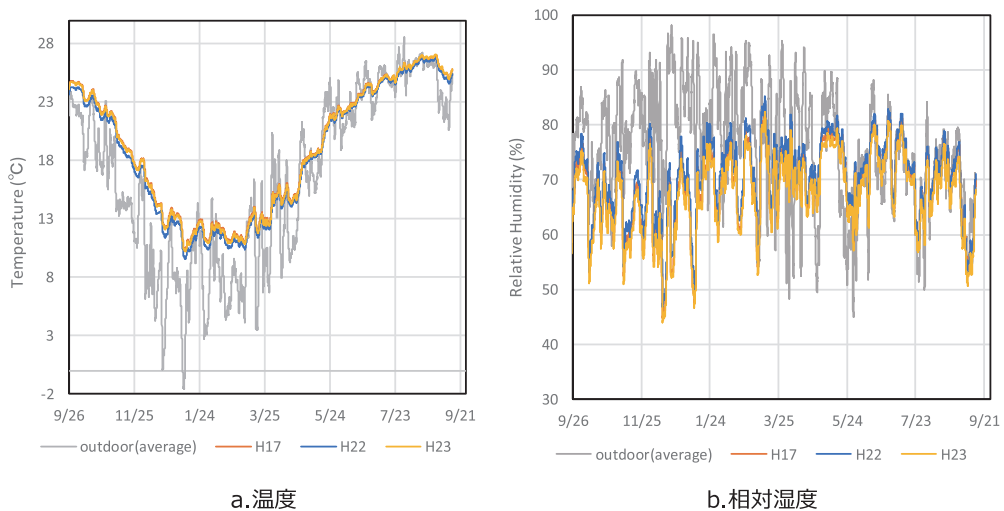


図7 北西エクセドラの(a)温度と(b)相対湿度の年間変動 (24時間移動平均)

3-2. 室内温湿度と相図の比較による塩析出メカニズムの検討

塩の析出が生じる条件として、厳密には溶存しているイオンの組成と飽和度（濃度）に依存するが、以下で相図を用いて示す温湿度条件を満たさなければ、塩の析出は起こらない。そこで以下では第2コーニス堂内の温湿度と相図の比較から塩析出の可能性を検討する。図8に硝酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの相図に第2コーニス堂内の温度と相対湿度の月平均値をプロットしたものを示す。塩が析出するためには少なくとも周辺の相対湿度が飽和塩溶液の平衡相対湿度を下回る必要がある。

硝酸ナトリウムは、秋から冬にかけては平衡する相対湿度を下回っていることから比較的析出しやすく、春から夏季は逆に潮解が生じやすいものと考えられる。これは目視観察により2014年8月に硝酸ナトリウムが消失し、2014年12月に析出したことと対応しており、室内の温湿度環境の変化が硝酸ナトリウムの夏季の潮解による消失と析出に影響している可能性が高い。

硫酸ナトリウムに関しては1月から5月はミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)として存在しやすく、6月から12月はテナルダイト(Na_2SO_4)として存在しやすいものと考えられる。また年

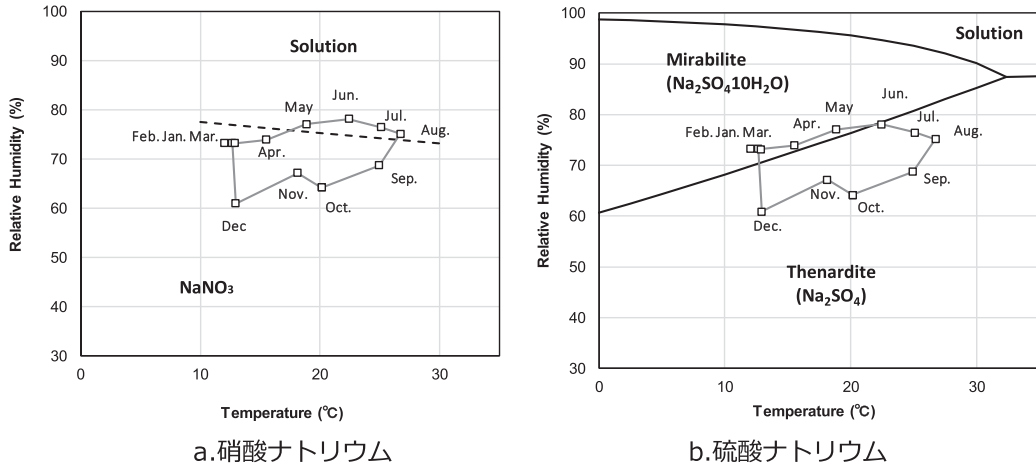


図8 (a)硝酸ナトリウムと(b)硫酸ナトリウムの相図と第2コーニスの温度と相対湿度の月平均

間通じて飽和塩溶液の平衡相対湿度を跨がないことから潮解は生じず、この図からは既に析出している塩の水和と風解の時期のみ検討可能であり、塩析出が生じるメカニズムは不明である。よって硫酸ナトリウムの析出性状を明らかにするには、堂内温湿度環境以外の要因も考慮する必要があると考えられる。

4. 北西エクセドラを想定した熱水分移動解析による壁体の温湿度分布と塩析出性状に関する検討

4-1. 一次元多層壁体における熱水分移動解析の概要

壁体での塩析出は、壁の温度と相対湿度の影響を受ける。特に北西エクセドラは外壁であり、壁体の温度と湿度は屋外の周辺温湿度、降雨、日射量、放射冷却などの影響を受けるが、非破壊が原則である文化財においては壁体内の温湿度分布を実測によって得ることが難しい。また小椋らにより、外壁において雨水の流下が集中する箇所と内壁の劣化がおおむね対応することが報告されており⁷⁾、雨水浸透が劣化に影響を及ぼしている可能性が高い。そこで北西エクセドラの外壁の雨水流下が集中する箇所を想定した熱水分移動解析を行い、壁体内温湿度分布を計算し塩析出との関係を検討する。図9に解析モデルの概要を示す。図2に示す通り、大聖堂

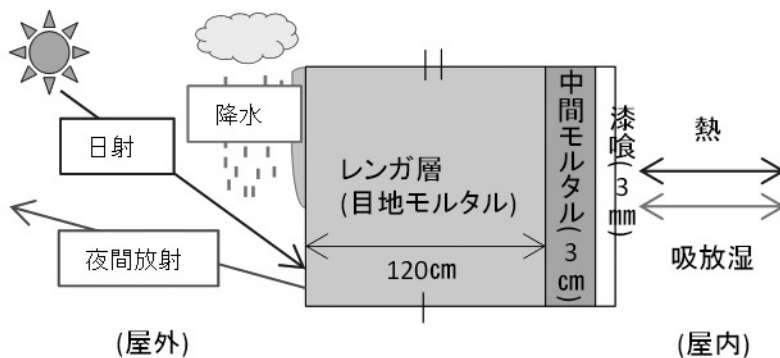


図9 解析モデルの概要

の壁体構成は現在の組積造と異なり目地モルタルの割合が非常に多いから、目地モルタル、中間モルタル、漆喰の3層からなる多層壁体のモデルを用い、堂内外温湿度、日射、降水、夜間放射を境界条件として考慮した。目地モルタルの透水性はレンガより高いため¹¹⁾、本報の解析モデルにより外壁部位からの水の浸透が最も生じやすい状況下における検討が可能になる。

4-2. 基礎方程式

壁体中の熱水分移動の解析には温度、水分化学ポテンシャルを用いた熱水分同時移動方程式を用いる⁸⁾。以下に熱水分収支式を示す。

$$\text{熱収支式: } (c\rho)_{ap} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial x} - r \frac{\partial J_{1w}}{\partial x}$$

$$\text{水分収支式: } \rho_w \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right) \frac{\partial \mu}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (J_{1w} + J_{2w})$$

ここで、 $(c\rho)_{ap}$: 材料のみかけの容積比熱[J/(m³K)], T : 絶対温度[K], q : 熱流[W/m²], r : 水分の気相から液相への相変化熱[J/kg], J_{1w} : 気相水分流[kg/m²s], ρ_w : 水密度[kg/m³], ψ : 容積基準含水率[m³/m³], μ : 水分化学ポテンシャル[J/kg], J_{2w} : 液相水分流[kg/m²s] 熱流 q [W/m²], 気相水分流 J_{1w} [kg/m²s] および液相水分流 J_{2w} [kg/m²s] は以下の式で示される。

$$\text{熱流: } q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$\text{蒸気流: } J_{1w} = -\lambda'_{\mu g} \frac{\partial \mu}{\partial x} - \lambda'_{Tg} \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$\text{液水流: } J_{2w} = -\lambda'_{\mu l} \frac{\partial \mu}{\partial x} - \lambda'_{Tl} \frac{\partial T}{\partial x}$$

ここで λ : 熱伝導率[W/mK], λ'_{μ} : 水分化学ポテンシャル勾配水分伝導率[kg/ms(J/kg)], λ'_{T} : 温度勾配水分伝導率[kg/msK], λ'_{Tg} : 温度勾配気相水分伝導率[kg/msK], $\lambda'_{\mu g}$: 水分化学ポテンシャル勾配気相水分伝導率[kg/ms(J/kg)], λ'_{Tl} : 温度勾配液相水分伝導率[kg/msK], $\lambda'_{\mu l}$: 水分化学ポテンシャル勾配液相水分伝導率[kg/ms(J/kg)]

4-3. 初期条件と境界条件

表1に解析に使用した初期条件と熱・湿気伝達率⁹⁾を示す。熱・湿気伝達率は壁と空気との熱と湿気の伝わりやすさをそれぞれ示す値であり対流の影響を受けるが、大聖堂には空調がなく自然対流のみ発生することから、本報では屋内外の標準的な値を用いる。

室内外は第3種境界条件とし、2012年9月26日から2013年9月25日の1年間に30分間隔で測定した第2コーニス堂内の温湿度^{注2)}と大聖堂の南東屋外に筆者らが設置したオンセット社製の気象観測装置で測定した外気の温湿度を使用する(図10)。

北西エクセドラの鉛直壁面の全天日射量は気象観測装置により上記期間に30分間隔で測定された水平面全天日射量から直達日射量と天空(散乱)日射量の分離(直散分離)の計算を行い、それらを元に北西(NW)、南西(SW)、南東(SE)、北東(NE)の4つのエクセドラの外壁の中央に当たる量を算出した(図11)。直散分離計算は、Bouguerの式とBerlageの式を用い¹⁰⁾、水平面全天日射量の測定値に一致するように大気透過率を補正することにより行った。なお本解析では北西(NW)の計算結果について議論を行う。

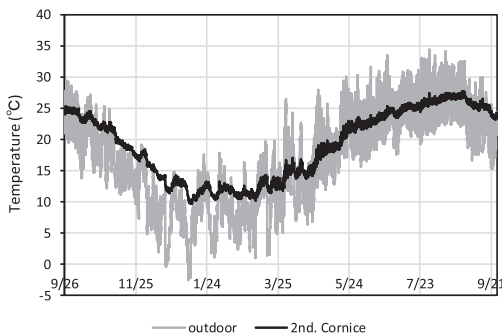
夜間放射量はBruntの式に雲量補正を行った値を用いた。雲量は5(快晴の場合は0、全天雲の場合は10)、雲高によって決まる修正定数は0.15(下層雲)とした¹⁰⁾。

外壁面に当たる降水は、風によって運ばれるものや、屋根面に降った後に壁面を流れるものが考えられる。筆者らのこれまでの検討^{7,11)}により、第2コーニスのエクセドラでは上部構造より壁面を伝って流下する降水の影響が大きいものと考えられるため、後者を考慮し図12に示す屋根の幾何学形状をもとに壁面を流れる降雨量を概算し、上述の気象観測装置により測定した水平面降水量の3倍の値を与えた。図13に月別積算降水量と30分間の水平面降水量を示す。図13. aより月積算の降水量としては冬季に多いことが分かる。これは図13. bより時間当たりの降水量が、夏季は多いものの降水時間が短く、冬季は少ないが降水時間が非常に長いからである。

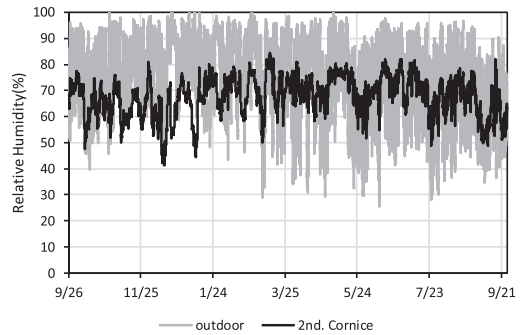
計算は上記の年間の境界条件が繰り返されるものとして行い、周期的定常状態に達するまで

表1 初期条件と熱湿気伝達率

初期条件	温度	20 [°C]
	相対湿度	95 [%]
熱湿気伝達率	外気側熱伝達率	23.3 [w/m ² K]
	外気側湿気伝達率	1.14×10 ⁻⁷ [kg/m ² s(kg/kg')]
	室内側熱伝達率	9.3 [W/m ² K]
	室内側湿気伝達率	2.85×10 ⁻⁸ [kg/m ² s(kg/kg')]



a.温度



b.相対湿度

図10 第2コーニスと外気の温度(a)と相対湿度(b)の30分間隔の測定値

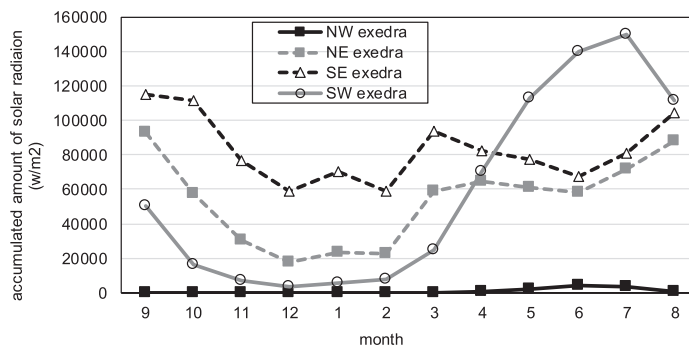


図11 月別積算鉛直壁面全日射量（解析には図中 NW exedra の値を用いる）

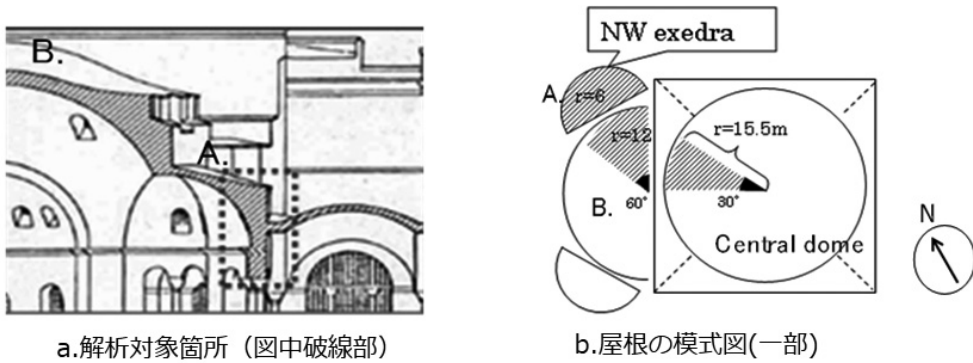


図12 解析対象箇所(a)と上空から見た屋根の簡略図(b)

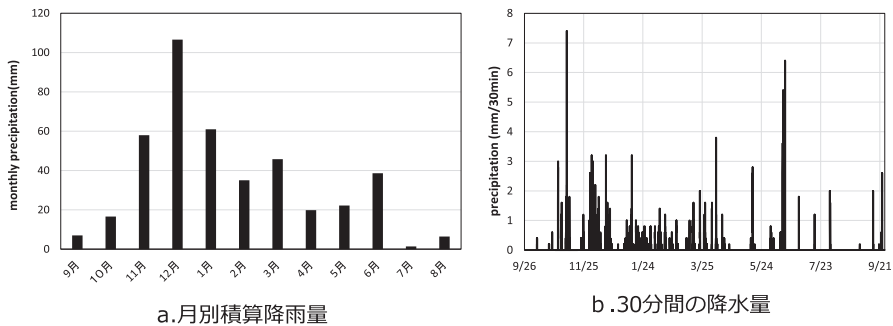


図13 月別積算降水量(a) 30分間の水平面降水量(b)

20年間計算を繰り返した結果について検討を行う。

4-4. 解析に用いる材料の熱水物性値

数値解析には材料の熱水物性値として見掛けの容積比熱、平衡含水率、熱伝導率、水分伝導率が必要になる。ここで、見掛けの容積比熱は水分を含むことの影響を考慮したもので、乾燥材料の容積比熱と含水量に応じた水の容積比熱からなる。また熱伝導率は水分を含むことによる伝導率の上昇を考慮したもので乾燥状態の材料の熱伝導率と平衡含水率から算定される^{11,12)}。また水分伝導率は平衡含水率、含水率勾配水分拡散係数、湿気伝導率の3種類の物性値を用いて算定される^{11,12)}。このうち、平衡含水率は相対湿度と材料に吸着する水分量の関係を表し熱伝導率と水分伝導率の双方に影響を及ぼす値であり、含水率勾配水分拡散係数は特に液水移動のしやすい場合に水分伝導率に大きな影響する値であり特に重要な物性といえる。

解析に用いる水分移動に関わる物性値は材料固有の値であり、歴史的な建築材料においては現代の一般的なそれと比較して異なる性質をもつ可能性が高いことから、可能な限り現地で使用されている材料、もしくは産地や技法からそれに類似すると思われる材料の物性値を測定し、解析に用いることを原則とすべきであると考えらる。

筆者らは大聖堂の壁から剥落した材料や修復材料の一部をアヤ・ソフィア博物館の許可を得て持ち帰り、物性値の測定を進めている。本報の解析で考慮する材料のうち、目地モルタルに

については大聖堂の屋根に剥落した試料を使用して、密度、空隙率、平衡含水率の測定および含水率勾配水分拡散係数の同定を筆者らが行った¹¹⁾。平衡含水率はデシケータ法¹³⁾により測定した各相対湿度に平衡する含水率と大気圧条件下における飽和の含水量に相当する毛管飽和含水率を基に連続する関数を決定した。含水率勾配水分拡散係数は、インフィルトロメータを用いた透水試験から同定した。目地モルタルのその他の物性値は文献値¹⁴⁾を用いた。また漆喰と中間モルタルに関しても目地モルタルと同様の方法で含水率勾配水分拡散係数の同定を試みたが、吸水速度が非常に遅く有効な精度の値を得ることができなかつたため、本報では一般的なモルタルと漆喰の物性値の文献値¹⁴⁾を元に、上記測定の下限值より小さい値で各種物性値を作成した。ここでは物性値の同定方法は簡単に述べるに留めるが、測定方法の詳細や算定式は参考文献^{7,11,12,13)}を参照されたい。

図14に解析に用いた水分化学ポテンシャル勾配の水分伝導率、温度勾配の水分伝導率を示す。なお図の横軸の水分化学ポテンシャルは0に近づくほど含水率が高いことを意味しており、水分伝導率は吸着量(含水率)に対して単調に増加する。水分化学ポテンシャル勾配の水分伝導率は主に液相水分の移動に影響し、4-2で示した基礎式から分かるように水分移動の計算に直接的に関与する。図より、目地モルタルの水分化学ポテンシャル勾配の水分伝導率は他の材料と比べ非常に大きいことが分かるが、これは目地モルタルでは液相水が移動しやすく、漆喰と中間モルタルでは移動がしづらいことを意味する。またここでは中間モルタルの物性値として一般的なモルタルの物性値に相当することから、大聖堂で使用されている目地モルタルは一般的なモルタルと比較し非常に水分を通しやすいといえる。

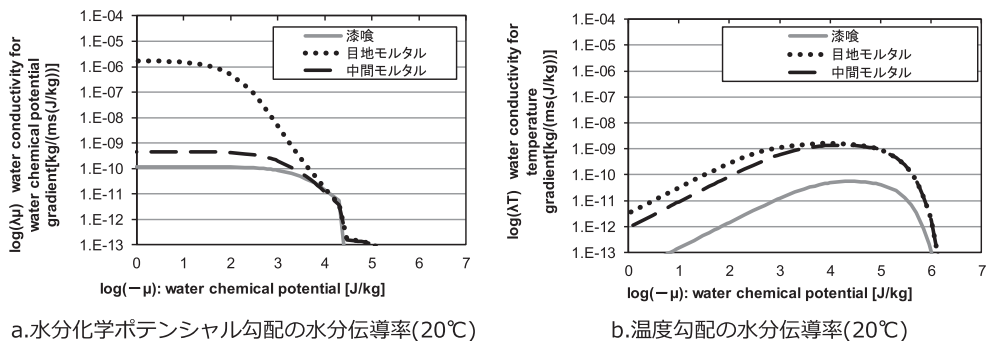


図14 水分化学ポテンシャル勾配の水分伝導率、温度勾配の水分伝導率

4-5. 数値解析結果と考察

4-5-1. 屋外環境が壁体の温湿度に与える影響

図15に堂内の空気温度、相対湿度の測定値と数値解析で得られた壁体表面の温度と相対湿度を示す。本解析で想定している壁面での雨水の流下が集中する箇所では、解析から求めた室内側の壁表面温度は年平均値で約2.5℃室内の空気温度より低くなるという結果になった。これは放射冷却と浸透した雨水の蒸発潜熱が影響しているもの考えられる。

室内側の壁表面の相対湿度の解析値は堂内で測定された空気の相対湿度と挙動が大きく異なり、降雨量が増える11月から1月にかけては壁体が湿って相対湿度が高くなり、降水時間が長く、屋外側表面が乾きづらい2月～3月(図13)は高湿状態が維持され、降水量が減る4月から徐々に乾燥が生じている。このように壁表面の相対湿度の年変動は降雨の特徴と相関がある

ことから、屋外側での雨水の浸透が壁体の高湿化と年間の挙動に大きく影響を及ぼしていると考えられる。以上の解析結果からは、屋外環境、特に屋根面から流下する雨水の浸透が壁体の温湿度に与える影響は大きく、壁体における塩析性状を検討するうえでは屋外環境の影響を考慮する必要があると考えられる。

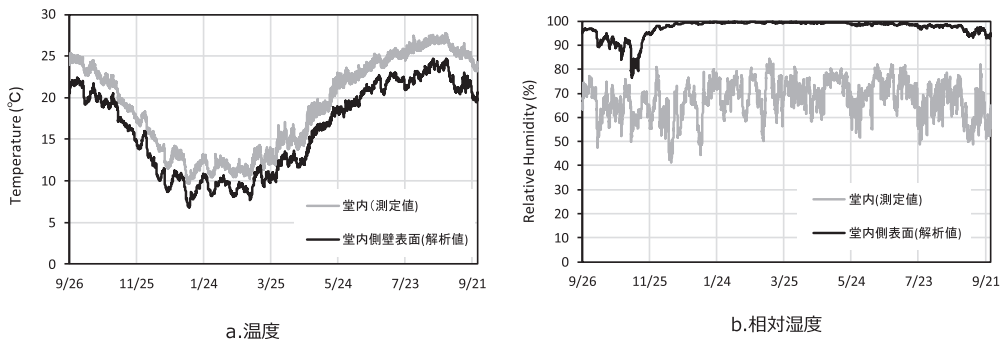


図15 室内の空気の温湿度の測定値と壁表面の温湿度の解析値

4-5-2. 屋外環境が塩の析出の性状に与える影響

図16に壁体の室内側表面から0 cm~3.5 cmの深さの壁体内の温度と相対湿度の1時間ごとの解析値を相図上にプロットしたものを示す。硝酸ナトリウムについては、解析値は飽和塩溶液が平衡する相対湿度を下回らないことから、今回の解析で想定しているような多量の雨水が浸透するような箇所では析出が生じにくいものと考えられる。実際に硝酸ナトリウムによる劣化が進行している箇所は図1. b中の①で示すエクセドラの最東部であり壁面の雨水の流下が集中する箇所より室内側に出っ張っていることから、この場所では水分が浸透しづらいものと推測される。

硫酸ナトリウムについては、表層から2.55 cm (中間モルタル)の深さまでの解析値は飽和塩溶液の平衡相対湿度を下回っており、これらの深さでは塩が析出し得る。この解析結果は目視観察により硫酸ナトリウムの析出箇所においては表層のペイントのみならず漆喰層や中間モルタル層の剥離が生じていることと対応しており、硫酸ナトリウムはより高湿度で析出しやすく、そのため内部析出が生じやすいため内装材の剥離を生じさせている可能性が考えられる。また解析結果から考えられる塩の析出時期は下記の通りであり、9月から11月に壁体の乾燥が進みミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)が析出し、11月の後半から12月初旬にかけて壁体が高湿化するのに伴い一度溶解もしくは潮解が生じ、12月後半に温度低下する際にミラビライト($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)が再び析出する。よって今回の解析で考慮している雨水の浸透が集中する箇所においては、壁体の乾燥と温度低下の2つの理由により壁体内部での塩析出が生じる可能性が示唆された。

今回の解析条件では室内側表面(0 cm:漆喰)は秋に硝酸ナトリウムとテナルダイト(Na_2SO_4)の析出が生じる相対湿度に近接しており、壁体に当たる水分量など解析条件の変化により析出する可能性があるため、この点は今後詳細な検討が必要である。

5. まとめ

ハギア・ソフィア大聖堂の塩析出による壁画の劣化メカニズムの解明を目的に、析出塩のう

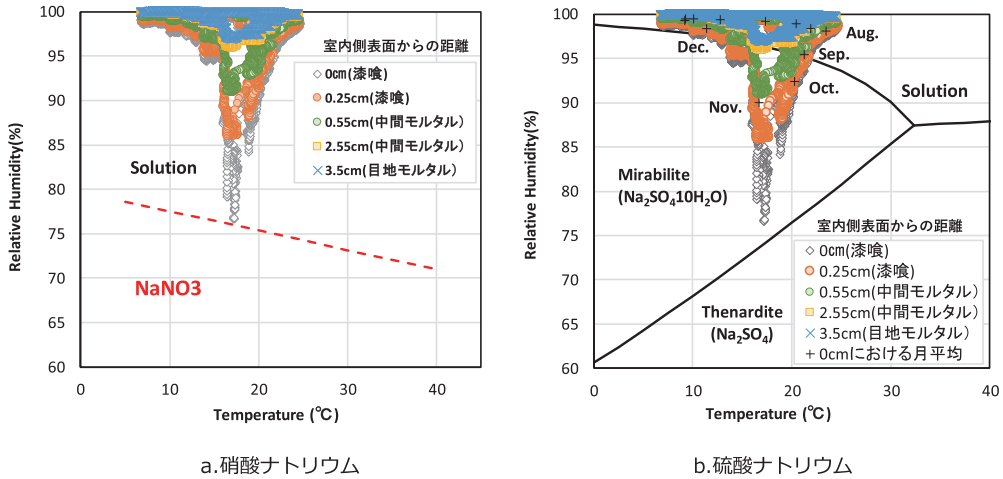


図16 北西エクセドラ雨水流下箇所における壁体内温湿度と相図の比較

ち析出箇所での劣化の進行が確認されている硝酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを対象に、堂内外環境と塩析出性状の関係について相図を用いて検討した。

硝酸ナトリウムは目視調査において8月に消失、12月に析出していることが確認された。堂内の温湿度の測定値と相図の比較からも、5月から8月に潮解しやすく、それ以外の時期には析出しやすい傾向が確認され、目視調査の結果と相関がみられた。このことから堂内温湿度環境が硝酸ナトリウムの析出と消失による劣化に影響を及ぼしている可能性が高いものと考えられる。

北西エクセドラの雨水の流下が集中する箇所を対象として熱水分同時移動解析を行い、屋外環境の特に雨水の浸透が壁体の温度低下および高湿化に与える影響が非常に大きいことが明らかになった。また壁体内の温湿度分布の解析値と相図の比較により、雨水の流下が集中する箇所において硝酸ナトリウムは析出しづらく、硫酸ナトリウムは降水量が少なく壁体の乾燥が進む秋と壁体温度の低下する冬季に壁体内部で塩性出が生じる可能性があるという結果を得た。

この結果は水分の浸透が壁体の温湿度および水分状態に大きな影響を与えており、それが大聖堂における硝酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの析出位置に影響を及ぼす可能性を示唆しており、塩析出性状には水分浸透と温湿度環境の双方が影響しているものと考えられる。しかしながら、部位によっては壁体に当たる降水量や雨水の浸透のしやすさが本報の解析条件とは異なるため今後より詳細な検討が必要である。また将来的にそれぞれの塩の析出メカニズムが明らかになれば、各塩に対する対策方法の提案やその際の温湿度や満たすべき水分浸透抑制効果の基準の設定に役立つことが期待される。

注

注1) 文献1ではX線回折によりテナルダイト(Na_2SO_4)が検出されたが、硫酸ナトリウムは試料の採取から分析に呈するまでの環境変化や前処理で行う細粉化作業により相変化を起こす可能性があることから、壁面から採取した時点での結晶の種類は断言できない。そのためここでは相図を用いた検討の際のみ鉱物名を用い、それ以外では単に硫酸ナトリウムと表記する。

注2) ここでは第2コーニスの各方位のエクセドラの中央で測定された温湿度の平均値を用いる

が、空間の熱容量が大きいため方位による温湿度の差は小さい。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金 基盤研究 (S) (課題番号: 16H06363 研究代表者: 青木孝義), 基盤研究 (B) (課題番号: 18H01596 研究代表者: 小椋大輔), 研究活動スタート支援 (課題番号: 19K23565 研究代表者: 水谷悦子) の助成を受けたものである。本研究の現地調査はアヤ・ソフィア博物館の館長ならびに学芸員の理解と協力のもと実施することができた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 佐々木淑美、吉田直人、小椋大輔、石崎武志、日高健一郎: ハギア・ソフィア大聖堂外壁の劣化とその要因に関する調査、保存科学、52、pp.303-312、2013
- 2) 佐々木淑美、吉田直人、小椋大輔、安福勝、水谷悦子、石崎武志: ハギア・ソフィア大聖堂をはじめとした歴史的建築物の内壁の劣化と材料に関する調査、保存科学、54、pp.303-312、2015
- 3) Rowland J. Mainstone: HAGIA SOPHIA Architecture, Structure and Liturgy of Justinian's Great Church, Thames & Hudson, 1988 (reprinted 2006)
- 4) Lewis Greenspan: Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions, Journal of research of the national bureau of standards-A. Physics and Chemistry, Vol.81A, No.1, 1977
- 5) Michael Steiger, Sönke Asmussen: Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and the generation of stress, Geochimica et Cosmochimica Acta 72 (2008) 4291-4306
- 6) Robert J. Flatt: Salt damage in porous materials: how high super saturations are generated, Journal of Crystal Growth 242 (2002) 435-454
- 7) 小椋大輔、石崎武志、安福勝、小泉圭吾、佐々木淑美、日高健一郎、早瀬礼子: [報文] ハギア・ソフィア大聖堂の屋内外環境と劣化状態 (2) — 熱画像・含水率分布調査およびレンガ造壁体の熱水分移動解析 — 2013、27-42
- 8) 松本衛: 『新建築学大系10 建築物理』第3章湿気 (1984) 彰国社
- 9) 鈴井修一、池田哲朗、新田勝通: エース環境工学II—熱・湿気・換気—、朝倉書店、2000
- 10) 松浦邦男・高橋大次: エース環境工学I—日照・光・音—、朝倉書店、2001
- 11) 水谷悦子、小椋大輔、石崎武志、安福勝、佐々木淑美: ハギア・ソフィア大聖堂の壁体の雨水の浸透が壁画の劣化に与える影響、日本建築学会環境系論文集 80巻 2015 716号、p. 1001-1011
- 12) 小椋大輔: 地下構造物の熱・湿気性状に関する研究、博士論文、2000
- 13) 日本建築学会: 湿気物性に関する測定基準・同解説、2001
- 14) M.K. Kumaran: A Thermal and Moisture Transport Property Databases for Common Building and Insulating Materials, Final Report from ASHRAE Research Project 1018-RP, 2002

キーワード: 塩類風化 (salt weathering); 相図 (phase diagram); 温湿度環境 (hydrothermal environment); 熱水分同時移動 (numerical analysis of simultaneous transfer of heat and moisture); 組積造 (brick masonry)

Study on the Deterioration of the Wall Paintings in Hagia Sophia, Istanbul: Investigation with Phase Diagrams of the Influence of Indoor and Outdoor Environmental Conditions on Salt Precipitation

MIZUTANI Etsuko, OGURA Daisuke^{*}, ISHIZAKI Takeshi^{**},
SASAKI Juni^{**} and ABUKU Masaru^{***}

Hagia Sophia in Istanbul has been suffering from severe degradation of the wall paintings such as exfoliation of wall paintings and inner finishing materials due to salt crystallization within the wall. In the present study, the influence of the inside and outside environmental conditions on the precipitation and disappearance of sodium sulfate and sodium nitrate was examined using phase diagrams. The result of comparison between the inside temperature and humidity and phase diagrams shows that sodium nitrate is prone to repeat precipitation and deliquescence and tends to precipitate from fall to winter. Numerical analysis of heat and moisture transfer was also conducted to investigate the influence of the outside environmental condition on the spatial distribution of temperature and humidity in the wall and the resulting salt precipitation behavior. It was found that sodium sulfate is likely to cause sub-efflorescence which may lead to the exfoliation of the inner finishing materials and that sodium nitrate is difficult to precipitate at locations where relative humidity becomes higher due to concentration of infiltration of rainwater.

^{*}Graduate School of Engineering, Kyoto University

^{**}Tohoku University of Art and Design

^{***}Faculty of Architecture, Kindai University