

蛍光X線分析による彩色材料の調査結果について

東京文化財研究所 早川 泰弘

蛍光X線分析は、87頁で示された矢印の先端を中心とした直径2mmの領域について分析が行われている(50kV×0.1mA、1ポイント100秒間測定)。この分析方法は、分析箇所に含まれている元素の種類と量を測定するものであり、その測定結果だけから化合物の物質同定(顔料の特定)を行うことはできない。また、顔料を対象とした場合、分析深さとして数百μmあるいはそれ以上の深さの分析が行われるため、重ね塗りや裏彩色が存在している場合、それらすべての情報が複合された形で得られることになる。彩色材料に関する考察を行う際にはこの点に十分注意する必要がある。

本報告では、蛍光X線分析によって調査した121ポイントすべてのデータを提示した。その目的は、科学的方法によって得られた客観的データを公開することであり、多くの研究者にその情報を共有してもらうことに意義がある。文化財の科学的調査は、作品の価値やその技術的・材料的な良し悪しを判断するために行うものではなく、誰もが共有できる情報を基準として、その作品が持つ特徴を最大限引き出すために行うものである。ただし、ある作品を調査しただけで、その作品が持つ特徴を抽出することは大変難しく、対照作品との比較によって、それが引き出されるものであることを書き添える。

以下に、蛍光X線分析による本作品の顔料調査の概要を色別に説明する。

<白色について>

肉身や装身具など、白色の多くの箇所ではPbが主成分として検出されている。Pbを主成分とする白色顔料として $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 以外に PbCl_2 、 PbClOH などが正倉院宝物などに見出されているが、それらが使われていた時代や地域などの詳細については、現時点では明らかになっておらず、今後の研究を俟たなければならない。

本図では、白色のいくつかの箇所から少量のHg

が同時に検出された。Pb系白色顔料だけではなく、Hgを含む材料が同時に用いられている可能性がある。Hgを主成分とする彩色材料として最もよく使われているのは、赤色の辰砂(HgS)である。これらが材料として混ぜ合わされ混色として塗られているか、重ね塗りがなされているかは、蛍光X線分析の結果だけでは判断できない。

Pb系以外の白色顔料としては、Caを主成分とする胡粉(CaCO_3)や粘土質の白土(主成分 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)などが古くから使われている。本図でも、Caが多く検出されている箇所がいくつかあり、それらの箇所では胡粉の存在を考える必要がある。

<赤色について>

赤色の箇所からはHgが多く検出されている場合がほとんどである。Hgを主成分とする赤色材料としては、辰砂(HgS)が最もよく知られており、絵画への適用例も多数報告されている。本図では、濃赤色の部分ほどHg検出量が大きい傾向にあり、薄赤色の部分ではPbが同時に検出されている箇所が多い。Hg系赤色顔料とPb系白色顔料の併用の可能性を考える必要がある。

他の赤色顔料としては、Feを主成分とするベンガラ(Fe_2O_3)や、Pbを主成分とする鉛丹(Pb_3O_4)が知られているが、色調や質感に違いが見られ、目視でもその使い分けをある程度判断することは可能である。本図で、赤色部からFeが大量に検出された箇所はなく、ベンガラは使われていないと判断できる。

<緑色について>

裾(裳)、あるいは天冠台に見られる緑色部分からは、Cuが大量に検出されている箇所が多い。Cuを主成分とする緑色顔料としては、孔雀石を原料とする緑青($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)が最もよく知られている。緑青はその粒度を変えることで薄緑色から濃い緑色までを描き出すことができ、さらに熱を加えて

焼緑青とすることで黒色に近い緑色までをも作り出すことができる。

蛍光 X 線による分析では軽元素の検出が困難なため緑青が存在している場合に検出される元素は Cu だけである。しかし、近年行われた蛍光 X 線による調査では、緑色部分から Cu とともに As あるいは Zn のいずれか、ないしは両方が同時に検出される材料が存在することが見出されている。これらについては孔雀石が産出される近くに産する緑色鉱物に由来していることが明らかになりつつあり、緑色材料=緑青というこれまでの判断基準を考え直す必要がある。

本図でも、緑色のいくつかの箇所では Cu とともに Zn が検出されている。Zn が検出されていない緑色部分も多数存在しており、二種類の緑色顔料が使い分けられている可能性がある。

<青色について>

青色部分からも緑色部分と同様、Cu が大量に検出されている箇所が多い。Cu を主成分とする青色材料としては藍銅鉱を原料とする群青 ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) がよく知られている。

蛍光 X 線分析では Cu だけしか検出することができず、この結果だけから青色の群青か、緑色の緑青かを判断することは困難である。群青も緑青と同様、粒度を変えたり、熱を加えたりすることで青色の色調を変化させることができ、これまでの目視による判断では、青色材料=群青とされていることが大変多かった。しかし、近年の調査では、緑色材料同様、Cu とともに少量の Zn が同時に検出される作品がいくつか見出されており、青色材料の判断も慎重に行う必要がある。

本図でも、Zn が含まれている青色と含まれていない青色の二種類の材料が見出されている。また、宝珠や竜胆など暗青色として認識できる部分からは Cu がほとんど検出されない結果が得られている。これらの箇所では、顔料以外の彩色材料（有機染料など）の使用を考える必要がある。

<金色・銀色について>

金色・銀色の彩色材料としては、金・銀色の箔あるいは泥を考えることができる。箔の利用としては截金が大変よく知られた技術の一つであり、本図でも光背や裾の文様装飾に多用されていることを確認

することができる。金・銀箔の品位（金・銀の純度）を変化させたり、箔の重ね合わせなどによって、質感や微妙な色合いの違いを出すことも可能である。金箔の最小厚みは $0.1 \mu\text{m}$ 程度、銀箔については $0.3 \mu\text{m}$ 程度であると言われている。

金泥・銀泥についても彩色材料として広く用いられている。泥の中に含まれる金・銀粒子の大きさや、その存在量の違いによって色調が変化する。

蛍光 X 線分析では、微量の Au、Ag を検出することができるが、箔か泥かを判断することは困難である。箔については最小厚みの金箔・銀箔でも分析することは可能である。また、品位（純度）の判断についても、1%程度以上の不純物が存在していれば、その検出は可能である。

<黒色について>

黒色材料として最もよく使われているのは墨であろう。墨の主成分は C（炭素）であり、蛍光 X 線分析では検出が困難である。黒色の彩色材料として酸化鉄 (Fe_3O_4) を主成分とするものなども知られているが、報告されている使用例は少ない。

本図では、黒色や灰色箇所から少量の Ca と Fe が検出されている。これは、彩色のさらに下の材質あるいは絹地自体に由来するものと考えられ、黒色材料としては墨だけが使われていると考えられる。

<紫色・茶色について>

縹綯彩色の色の一つである紫色の材料の特定は、多くの絵画研究において最も厄介な問題の一つである。紫色を着色できる無機顔料はほとんど知られておらず、有機染料ないしは有機染料の褪色・変色によって現在の色に至っていると説も数多く提出されている。

本図においても、璽珞に紫色を確認することができる。蛍光 X 線分析によって検出された元素は Pb と微量の Cu および Fe だけであった。この部分は Pb 系白色顔料（鉛白など）による彩色が施されている箇所であり、Pb はそれに由来するものである。Cu および Fe を含む材料が発色に寄与していると考え、Cu 主成分の青色材料（群青など）などが存在している可能性もある。有機染料の存在も十分考えねばならないが、その実証や染料の特定は蛍光 X 線分析では困難である。

茶色から褐色に見える箇所についても、その彩色

材料の特定はなかなか難しい。一般的には、代赭や黄土など土壌成分に起因し、酸化鉄 (Fe_2O_3) を発色起源とする材料が用いられていることが多い。これら土壌由来の顔料は一般に粒度が小さく、緑青・群青・辰砂などに比べて、その彩色面に粒子感を感じることは少ない。

本図においても、地髪、頭光、天蓋などに茶色から濃茶色を確認することができる。蛍光 X 線分析によって検出された元素は、地髪では Cu、Zn、

Ca、Fe、頭光・天蓋について Cu、Ca、Fe である。地髪については、Zn を含んでいることから、青色あるいは緑色材料の存在が考えられる。頭光・天蓋については、Cu の検出量が微量であり、その由来が Cu 系顔料（青色あるいは緑色）なのか、土壌由来のものなのか判断することができない。Cu 系顔料に由来している場合には、当初は現在見られるような茶色ではなく、青色ないし緑色を感じることができる色調であったと思われる。