

青色顔料の判別における赤外線顕微鏡による表面観察の有効性についての研究

1 目 的

本研究は彩色文化財に使用された青色顔料を非破壊かつ非接触の手法で検討するための手段の一つとして、高倍率の赤外線顕微鏡を用いた表面観察の有効性について検討をおこなうものである。文化財に使用される材料には地域や時代ごとに特徴がある。したがってこれらを明らかにすることはその時代の文化の交流や技法の発展などを検討するうえでの大きな手掛かりとなることから、考古学的、美術史的に貴重な情報を有しているといえる。

東アジアの彩色文化財にて古くから用いられてきた青色顔料に群青と瑠璃があげられる。それぞれ、群青はAzurite ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) を、瑠璃はLapis Lazuliを原

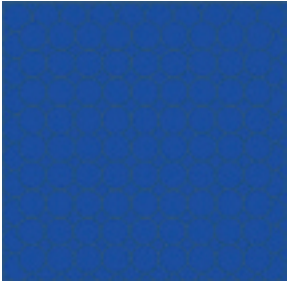
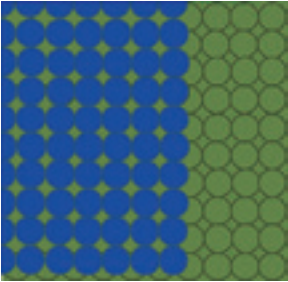
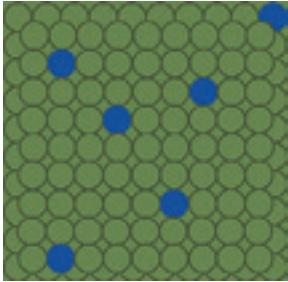
料とする青色顔料である。このうち瑠璃の原料となるLapis lazuliは複数の鉱物からなる混合物であるが、中でも青色の発色に関係する鉱物はLazurite ($\text{Na}_8\text{--}10\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$) である。

このように群青と瑠璃とは別の鉱物を原料とするものの、顔料として使用された場合は目視観察のみをもってして両者の判別をおこなうことは難しく、これらの同定には蛍光X線分析や可視分光分析といった光学的な手法が用いられてきた(表2)。文化財の分析は非破壊かつ非接触でおこなうことが原則で、装置も可搬型であることが好ましい。しかし対象の表面状態によっては既存の手法では材料の同定が困難である場合も多かった(表3)。例えば文化財分野で頻繁に用いられる非破壊測定法である蛍光X線分析の場合、重ね塗りや混色などがおこなわれているケースでは、併用された顔料に含まれる元素も検出されるため、その結果のみをもって群青か瑠璃かを

表2 群青ならびに瑠璃の光学的特徴

顔料名	蛍光X線分析	可視分光分析 ^{1)・2)}	赤外線照射写真	X線回折分析
群青	主にCuを検出	特徴的な反射：450nm付近 主要吸収帯：500nm以上	反射率が低い (黒く記録される)	Azurite($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$)
瑠璃	軽元素を主成分とするため可搬型蛍光X線分析装置では検出が難しい場合が多い	特徴的な反射：450nm付近、750nm以上 主要吸収帯：500~700nm付近	反射率が高い (白く記録される)	Lazurite($\text{Na}_8\text{--}10\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$)ほか

表3 分析方法の有効性に関する検討(青色顔料ならびに緑色顔料の分析を例に)

		青色顔料のみを塗布	緑色顔料の上に青色顔料を塗布	緑色顔料の中に青色顔料が微量に存在
模式図	上から			
	断面			
各分析方法の有効性	蛍光X線分析	○	下の層に起因する元素も検出する	主に緑色の顔料に起因する元素を検出
	可視分光分析	○	○	測定範囲の中に複数の物質が存在する場合ピークシフトなどが起こることがある ⁶⁾
	赤外線照射写真	○	○	一眼レフカメラでは粒子の観察が困難
	X線回折分析	○	○	含有量が少ない場合は検出が困難

判別することが難しい。加えて東アジアの彩色文化財では青色顔料と緑色顔料とを併用する事例も多く、例えば正倉院に伝わる迦楼羅の伎楽面(南倉1 伎楽面 木彫第72号)では緑色顔料の一種である緑青と群青との重ね塗りが指摘されているほか³⁾、中国の敦煌莫高窟第285窟壁画(6世紀前半)では緑色の銅系顔料の上に瑠璃が重ね塗りがされていることが指摘されている⁴⁾。また、時代は下るものの、我が国最初の絵画技法書とも呼ばれる『本朝画法大伝』(1690年)には、山岩の表現に群青と緑青とを併用していたことを示す記述がある⁵⁾。さらに現代においても群青と緑青とを混色した顔料が群緑の名前で販売されている。緑青は群青の原料となるAzuriteと同様に銅の二次鉱物であるMalachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$) を原料とする顔料である。したがって青色顔料と緑色顔料とが併用されているケースでは、蛍光X線分析にてCu(銅)が検出されたとしてもそれが青色粒子に起因するものなのか緑色粒子に起因するものなのかの判断が難しかった。また蛍光X線分析と同じく文化財の調査に多く用いられる可視分光分析では、測定範囲の中に複数の物質が存在する場合にピークシフトなどが起こることが報告されており⁶⁾、したがって混色などがおこなわれているケースでは得られた分光反射スペクトルのみをもって顔料を同定することは困難であるといえる。さらに表3の第3列に示すような微量に存在する粒子については特にその検出が難しく、これらを詳細に検討するためには非破壊かつ非接触にて文化財を調査することのできる新たな手法の導入が必要であるといえるだろう。

そこで本研究では、これまで文化財調査の分野で積極的に活用されてこなかった赤外線顕微鏡の技術に着目し、その有効性について検討した。高倍率の赤外線顕微鏡を用いて彩色文化財の表面を詳細に観察することにより、従来の調査方法では検出が難しかった微量に存在する粒子についてもその同定に有効となる情報を取得することができるかと期待される。

2 実験資料

本研究では表3の第3列に示したような、緑色顔料の中に青色顔料がわずかに存在する資料における赤外線顕微鏡観察の有効性について検討する。対象とするのは青色顔料の群青と瑠璃である。なお、顔料は粒度の違いに

よって反射率に違いがみられることが報告されていることから⁷⁾、それぞれの顔料にて粒度の異なる2種類ずつを準備した。このうち、粒度の粗いものを群青[粗]ならびに瑠璃[粗]、粒度の細かいものを群青[細]ならびに瑠璃[細]とする。粒径を測定したところ、群青[粗]の粒径の平均は約 $34\mu\text{m}$ 、瑠璃[粗]は約 $34\mu\text{m}$ 、群青[細]は $4\mu\text{m}$ 以下、瑠璃[細]は $9\mu\text{m}$ 以下であった。さらに下地として、代表的な緑色顔料である緑青を準備した。粒径は約 $33\mu\text{m}$ であった。なお、群青[粗]と瑠璃[粗]ならびに緑青の粒径はデジタル顕微鏡(キーエンス社製 VHX-7000)の自動面積測定機能を用いて、群青[細]ならびに瑠璃[細]の粒径は走査電子顕微鏡(HITACHI TM3000)を用いて撮影した高倍率走査型電子顕微鏡画像をもとに画像処理ソフト(ImageJ)を用いて解析した。

模擬資料の作成に先立ち、蛍光X線分析装置(EDAX製EAGLEⅢ、測定時間:100秒、ターゲット:Rh、管電圧:30kV、管電流:40 μA 、雰囲気:真空、スポットサイズ:50 μm)を用いた元素分析と、微小部X線回折分析装置(リガク製SmartLab、ターゲット:Cu、管電圧:45kV、管電流:200mA、コリメーター径:200 μm 、測定範囲:5-90°)を用いたX線回折分析にて、実験に使用する顔料の同定をおこなった。その結果、群青[粗]、群青[細]、緑青からはいずれも蛍光X線分析にてCuを、瑠璃[粗]と瑠璃[細]からはそれぞれCa、Si、Fe、S、K、Alを検出した。さらにX線回折分析にて群青[粗]と群青[細]からAzurite ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) を、緑青からはMalachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$) を検出している。また、瑠璃[粗]と瑠璃[細]

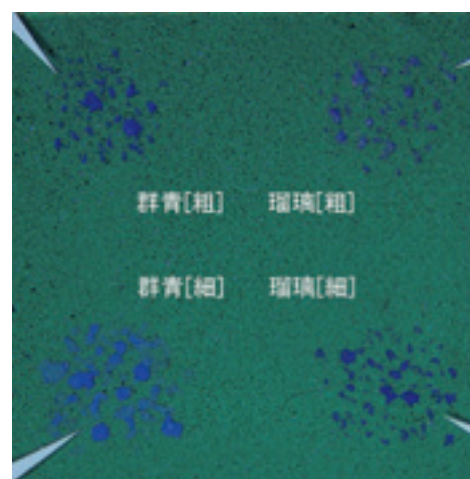


図27 実験に使用した模擬資料

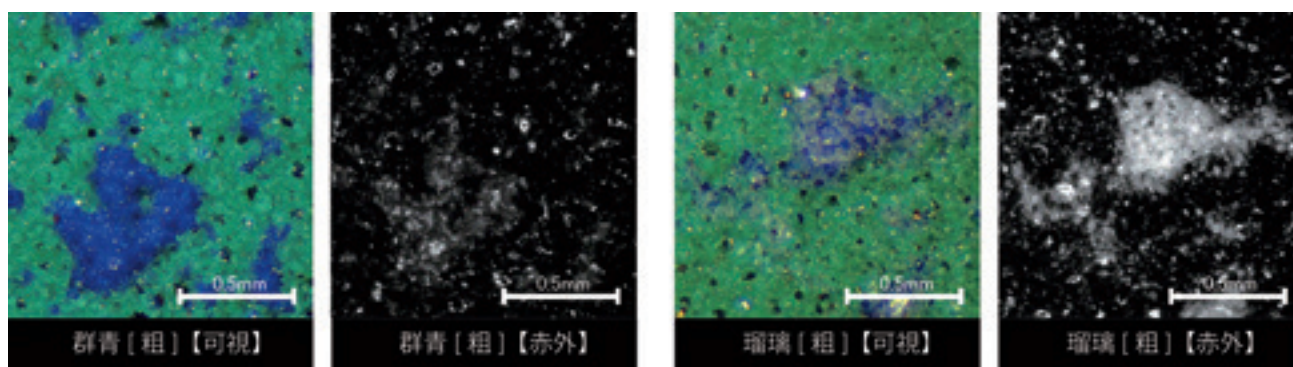


図28 群青〔粗〕ならびに瑠璃〔粗〕における顕微鏡拡大写真（92倍）

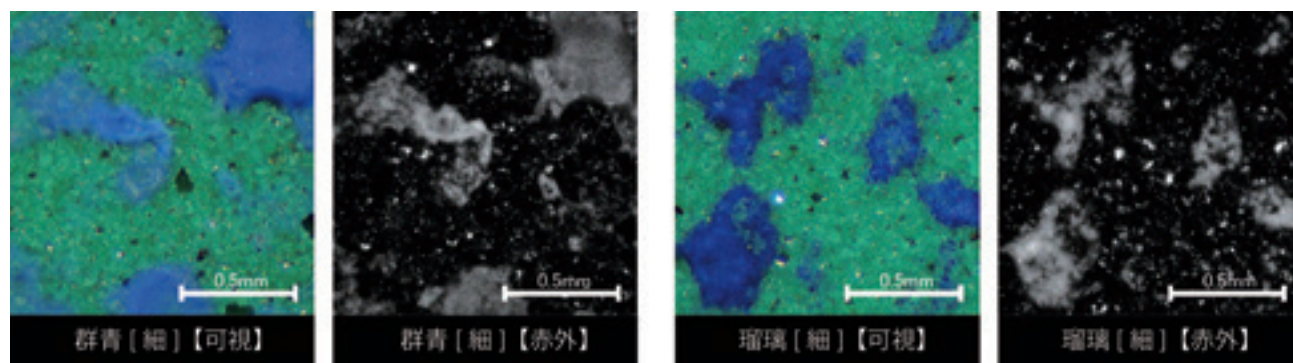


図29 群青〔細〕ならびに瑠璃〔細〕における顕微鏡拡大写真（92倍）

からはLazurite ($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$) のほかにも、Diopside ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$) をはじめとする複数の鉱物を検出した。精製の過程において、Lapis lazuliに含まれるその他の鉱物も混入したものと推察される。

続いて緑色顔料の中に青色顔料がわずかに存在する状態を再現するため、緑青の下地の上に、群青〔粗〕、瑠璃〔粗〕、群青〔細〕、瑠璃〔細〕を微量に塗布した模擬資料を作成した（図27）。なお、固着剤には5%の濃度の膠を使用した。

3 実験方法

まず、デジタル顕微鏡（ホーザン社製顕微鏡（ズームレンズL-815、USBカメラL-837、LEDライトL-703））を用いて、可視域における顕微鏡拡大写真を撮影した。続いて可視域で青色を呈していた粒子を赤外線顕微鏡（ホーザン社製赤外線顕微鏡（ズームレンズL-815、赤外線仕様USBカメラL-834（検出波長域：940-960nm）、赤外線使用LEDライトL-709（有効波長域：940-960nm）））を用いて観察した。

顔料はその種類によって異なる分光反射スペクトルを示す。目視観察にて色の近い物質であっても赤外領域では全く異なる特徴を示すものもあり、赤外線顕微鏡を用いてこのような光学的特性の違いを観察することで、顔料について考察することができると期待される。なお、赤外線顕微鏡拡大写真においては、反射率の高いものは白く低いものは黒く記録される。

4 結果および考察

可視域ならびに赤外域における顕微鏡拡大写真を示す（図28・29）。まず粒径の大きい群青〔粗〕と瑠璃〔粗〕に着目する（図28）。群青〔粗〕では、可視域の顕微鏡下で青色を呈していた粒子が赤外線顕微鏡拡大写真で黒く記録される。背景に塗布した緑青の粒子と比較するとわずかに白色を呈しているものの明瞭な差はみられない。一方で瑠璃〔粗〕は、可視域の顕微鏡下で青色を呈していた粒子が、赤外域では緑青の粒子と比較して白く記録されることを観察した（図28）。本研究で用いた赤外線顕微鏡は940-960nmの波長域に対応している。この波長域では群青ならびに緑青は吸収が大きく、瑠璃は反射率が高いことが指摘されており⁸⁾、そのため前者は黒く、後者は白く記録されたものと考えられる。このように赤外線顕微鏡を用いて得られた拡大写真では、群青〔粗〕と瑠璃〔粗〕とで明瞭な差を観察できることを確認した。既存の調査手法では検出が困難であったわずかに存在する粒子についても、顔料を同定する上で有効な情報を得ることができるといえる。

続いて粒度の細かい群青〔細〕ならびに瑠璃〔細〕とを比較する（図29）。得られた赤外線顕微鏡拡大写真には、群青〔細〕と瑠璃〔細〕のどちらも白く記録されており、両者に明瞭な差を観察できなかった。一般的に顔料は粒度が細くなると反射率が高くなることが指摘され

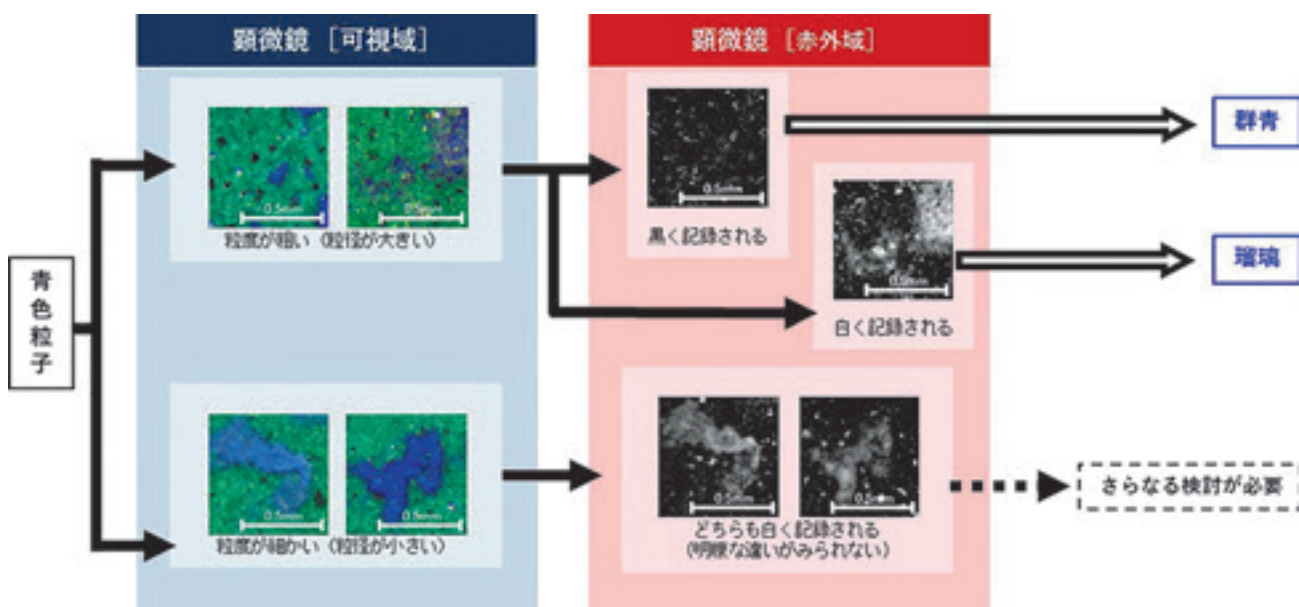


図30 赤外線顕微鏡拡大観察におけるフローチャート

ている^{9)・10)}。したがって本実験においても、粒度の粗い試料では黒く記録されていた群青も、粒度を細かくすることで反射率が高くなり、そのため赤外線顕微鏡拡大写真では群青〔細〕は白く記録されたと推察される。そのため群青〔細〕と瑠璃〔細〕とを比較しても明瞭な差がみられなかった。したがって粒度の細かい顔料については赤外線顕微鏡観察の結果のみをもって原料の検討をおこなうことが困難であるといえる。これらの観察方法については今後もさらなる検討の余地があるといえるだろう。

次に顔料の粒径と得られる赤外線顕微鏡拡大写真との関係についてさらに詳細に検討することを目的として、粒径の異なる群青を用いた赤外線顕微鏡拡大観察を試みた。なお、いずれの試料からも蛍光X線分析ではCuを、X線回折分析ではAzuriteを検出している。実験の結果、粒径の平均が約24 μ m以上の群青が赤外線顕微鏡拡大写真に黒く記録されることを観察した。すなわち粒径がこれよりも大きな顔料の粒子であれば青色顔料の判別において赤外線顕微鏡観察が有効であるといえる。なお、赤外線顕微鏡観察が有効な粒径の最小値については今後さらなる検討をおこなう必要がある。

5 まとめ

以上の結果をもとに、赤外線顕微鏡を用いた顔料観察のフローチャートを作成した(図30)。本研究では、赤外線顕微鏡拡大写真にて、粒度の粗い群青は黒く、瑠璃は白く記録されることを確認した。両者に明瞭な差がみられることから、既存の手法にて検出が困難であった彩色文化財の表面にわずかに存在する青色粒子の調査に赤外

線顕微鏡観察が有効であるといえる。一方で粒径の小さい顔料では、群青と瑠璃のどちらも白く記録され、明瞭な差を観察することができなかった。したがって顔料の粒径が小さくなると赤外線顕微鏡拡大写真のみをもって顔料の判別をおこなうことが困難であることから、これらについては新たな手法の検討が必要であるといえる。

(中田愛乃・田村朋美)

謝辞

本研究を進めるにあたり、東京文化財研究所の犬塚将英氏からご助言を、奈良文化財研究所の柳成煜からは顔料の粒径の測定へのご協力を賜った。

参考文献

- 1) 朽津信明・黒木紀子・井口智子・三石正一「顔料鉱物の可視光反射スペクトルに関する基礎的研究」『保存科学』38、108-123頁、1999。
- 2) 紀芝蓮・犬塚将英「文化財の2次元的分光分析をおこなうためのハイパースペクトルカメラの性能評価」『保存科学』61、93-107頁、2022。
- 3) 三宅久雄・西川明彦・成瀬正和「年次報告 2. 伎楽面」『正倉院紀要』21、47-51頁、2017。
- 4) 犬塚将英・高林弘実・渡邊真樹子・皿井舞「敦煌莫高窟第285窟の東壁における青色の材料と技法について」『保存科学』52、71-79頁、2013。
- 5) 日野沙耶「土佐派・狩野派における岩絵具の使用法－『本朝画法大伝』および『画筌』を手掛かりに－」『美術教育学研究』55-1、249-256頁、2023。
- 6) 中田愛乃「可視分光分析による緑青の分析と顔料の混色や泥の付着が測定結果に与える影響についての検討」『文化財論叢 V』877-884頁、奈文研、2023。
- 7) 前掲註1文献。
- 8) 前掲註2文献。
- 9) 前掲註1文献。
- 10) 前掲註2文献。