

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

中田愛乃

I 目 的

有形文化財を後世へ残すためには、それぞれの材質に適した方法で保存し、必要に応じて保存処置の方法についても検討しなければならない。そのためにはまず対象となる文化財を詳細に調査し、用いられた材料を明らかにすることが重要である。このような文化財の材料調査には、しばしば光学的な手法が用いられる。その一つに可視分光分析がある。可視分光分析とは、対象に可視光を照射し、波長ごとの反射率を測定する分析手法である。調査で得られた分光反射スペクトルの波形を既知試料のものと比較することで、彩色に用いられた材料について考察することが可能となる^{1,2}。非破壊かつ非接触で分析を行うことが可能であり、文化財の中でもとりわけ彩色文化財の材料調査で広く活用されている。

しかし可視分光分析に関しては、分析箇所の状態によって反射率のピークの波長やバンド幅がシフトする可能性が指摘されてきた^{3,4}。要因についてはいくつか考えられており、その一つに色材の混色が挙げられる。彩色文化財によっては制作の段階で人為的に色材の混色や重ね塗りなどが行われている場合があり、これを再現した実験にてピークシフトが確認されたと言う報告もある⁴。また、表面の汚損が分光反射スペクトルに与える影響についても検討を行う必要がある。特に埋蔵文化財については泥が付着した状態で出土する事が多く、クリーニングの処置を行ってもこれらを完全に取り除くことが困難である。そのため表面に泥が付着した状態での調査を余儀なくされる場合も多い。したがって、可視分光分析で得られた測定結果を正しく活用するためには、これらの表面状態が可視分光分析の結果に与える影響について検討する必要がある。

そこで、本研究は混色や泥の付着が可視分光分析で得られる分光反射スペクトルに与える影響について検証することを目的とし、彩色の施された文化財を模して作成した試料にて可視分光分析を行い、ピーク波長のシフトが生じる要因について検討するものである。本稿ではその基礎実験の検証結果について報告を行うとともに、分光分析を行う上での留意点について検討する。

II 試料と方法

本研究では、古代の絵画などにも顔料としての使用の事例が多い、緑青を対象とした。緑青とはMalachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$)を主成分とする緑色の鉱物顔料である。日本でも古くから絵画や建造物の彩色に多用されてきた。正倉院宝物にもその使用が認められており⁵、高松塚古墳壁画およびキトラ古墳壁画においても使用の可能性が指摘されている⁶。

実験に使用した顔料は、緑青の名前で市販されている天然緑青（放光堂）、天然松葉緑青（絵具屋三吉）、さらに実験に用いる試料として、天然群青（放光堂）、天然群緑緑青勝（放光堂）、天然群緑群青勝（放光堂）、Iron (III) oxide monohydrate（酸化鉄（Ⅲ）一水和物）（Strem Chemical）の6種類である。それぞれ、天然緑青（放光堂）を緑－1、天然松葉緑青（絵具屋三吉）を緑－2、天然群青（放光堂）を青－1、天然群緑緑青勝（放光堂）を青緑－1、天然群緑群青勝（放光堂）を青緑－2、Iron (III) oxide monohydrate（Strem Chemical）を黄－1とする。

このうち群青は緑青と同じく古くから使用されている顔料である。正倉院の彩色文化財にてその存在が認められている⁵。このうち青緑－1と青緑－2は群緑の名前で市販されている顔料である。群緑とは群青と緑青を混ぜて作られた顔料で、その配合比を変えることで色味を変化させることができる。

本研究で使用した機材ならびにその測定条件を表1に、それぞれの実験に使用した試料を表2に示す。実験に先立ち、使用する顔料の原料を同定することを目的として、デジタル顕微鏡観察ならびにX線回折分析を行った。

はじめにデジタル顕微鏡観察で得られた所見について述べる。緑－1および緑－2は、緑色を呈する粒子が、青－1は青色を呈する粒子が、黄－1は黄色を呈する粒子が大部分を占めている様子が確認された。青緑－1と青緑－2は緑色を呈する粒子と青色を呈する粒子とが混在しているものの、両者を比較すると青緑－1は緑色を呈する粒子が、青緑－2は青色を呈する粒子の割合が多かった。また、緑－1、緑－2、青－1、青緑－1、青緑－2では、黒色を呈する粒子や無色透明の粒子もごくわずかに認められた。これらは、原料となる鉱物の母岩などに含まれる鉱物の粒子がわずかに混入したものと考えられる。

X線回折分析では、緑－1と緑－2からはMalachiteが、青－1からはAzurite ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$)が、青緑－1からはMalachiteと次いでAzuriteが、青緑－2からはAzuriteと次いでMalachiteが、黄－1からはGoethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)が強く検出された。このことから、緑－1と緑－2はMalachiteを、青－1はAzuriteを、黄－1はGoethiteを主成分とすると考えられる。青緑－1と青緑－2はMalachiteとAzuriteの2種類の鉱物を主成分とするが、配合比がそれぞれで異なると考えられる。青緑－1ではMalachiteが、青緑－2

表1 使用機材および測定条件

分析	デジタル顕微鏡観察	X線回折分析	可視分光分析
使用機材	キーエンス製 VHX-7000	リガク製 SmartLab	日本分光製 MV-3250
測定条件	倍率：100倍	管 球：Cu 管電圧：45kV 管電流：200mA	照 射 径：2 mm 測 定 範 囲：350-950nm 露 光 時 間：0.5sec 積 算 回 数：32回 標準白色版：硫酸バリウム

表2 実験に使用した顔料とそれぞれの分析結果

実験	番号	色	顔料名	製造	番手	デジタル顕微鏡観察	X線回折分析
実験1	緑-1	緑	天然緑青	放光堂	8	緑色を呈する粒子が大部分を占める。わずかに青色を呈する粒子が存在する。	Malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$)
	青-1	青	天然群青	放光堂	8	青色を呈する粒子が大部分を占める。わずかに緑色、黒色、無色透明の粒子が存在する。	Azurite ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$)
	青緑-1	緑・青	天然群緑緑青勝	放光堂	8	緑色を呈する粒子と青色を呈する粒子が多く存在する。このうち、緑色を呈する粒子の割合が大きい。無色透明、黒色の粒子がわずかに存在する。	Malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$) Azurite ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$)
	青緑-2	青・緑	天然群緑群青勝	放光堂	8	緑色を呈する粒子と青色を呈する粒子が多く存在する。このうち、青色を呈する粒子の割合が大きい。無色透明、黒色の粒子がわずかに存在する。	Azurite ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) Malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$)
実験2	緑-2	緑	天然松葉緑青	絵具屋三吉	8	緑色を呈する粒子が大部分を占る。わずかに青色を呈する粒子が存在する。	Malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$)
	黄-1	黄	Iron (III) oxide monohydrate	Strem Chemicals	—	黄色を呈する小さな粒子で構成されている。	Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)

ではAzuriteが相対的に多く含まれているものとみられる。

顕微鏡観察にて確認された粒子のうち、緑-1、緑-2、青緑-1、青緑-2で観察された緑色の粒子はMalachite、青-1、青緑-1、青緑-2にて観察された青色の粒子はAzurite、黄-1で観察された黄色の粒子はGoethiteであるとみられる。

続いて、緑青を用いた彩色が施されている文化財を想定した2種類の模擬資料を用意し、それぞれの表面状態の違いが可視分光分析の結果に与える影響について検討した。可視分

光分析に影響を与える可能性のある要因についてはいくつか指摘されているが^{3,4}、本研究ではこのうち次の二つの条件を想定した実験を行った。

まず、制作の段階で人為的に顔料の混色が行われていた場合に、これが分光反射スペクトルに与える影響について検討した。これを実験1とする。実験に用いた顔料は緑-1、青-1、青緑-1、青緑-2の4種類である。本研究では緑青勝と表記されている緑味の強い群緑（青緑-1）と、群青勝と表記されている青味の強い群緑（青緑-2）の2種類用意した。本研究では4種類の顔料を漆喰下地の上に膠を用いて塗布した試料にて可視分光分析を行い、得られた分光反射スペクトルの比較を行った。

次に、文化財表面への泥の付着が分光分析の結果に与える影響について検討するため、緑青（緑-2）の上に泥の発色に関係する物質の1つである酸化鉄（Ⅲ）一水和物（黄-1）を薄く乗せた試料を作成し、可視分光分析を行った。これを実験2とする。試料の作成に当たっては、水に浸した緑青の上に酸化鉄（Ⅲ）一水和物を滴下し、乾燥させた。固着剤は使用していない。さらに緑味が強い部分と黄味が強い部分の2か所を抽出して分析し、得られた結果を緑青、酸化鉄（Ⅲ）一水和物のものと比較することで、表面に付着した酸化鉄（Ⅲ）一水和物の量が分析結果に与える影響についても検討した。以下、緑味が強い部分は測定箇所-G、黄味が強い部分は測定箇所-Yとする。

Ⅲ 結果および考察

実験1：顔料の混色が分光反射スペクトルに与える影響

緑-1、青-1、青緑-1、青緑-2にて行った可視分光分析の結果を図1に示す。はじめに緑青と群青にて得られた分光反射スペクトルに着目する。まず、緑青として市販されている緑-1の試料では、520nm付近に反射のピークがあり、これより長波長側は反射率の低いスペクトルを示している。さらに420nm付近に上に凸の小さなピークが出現しており、450nm付近にわずかな吸収が確認できる。続いて群青の名前で市販されている顔料に着目する。青-1の試料では450nm付近に反射のピークが確認され、これより長波長側の反射率は低かった。

次に緑青と群青を配合して作られた群緑の顔料に着目する。二つの試料に共通して420nm付近に小さなピークと、450nm付近で小さな吸収が観察された。しかし反射のピークが現れた波長はそれぞれの試料で異なり、緑色の粒子の配合比の大きい青緑-1では500nm付近に、青色の粒子の配合比が大きい青緑-2では480nm付近に確認された。これらの波長は緑-1と青-1のどちらのものとも一致しない。緑青に由来するとみられる520nm付近ピークと群青に由来する450nm付近のピークとが重なり、両者の間の波長で反射

のピークが出現したと考えられる。また、緑味の強い群緑－１では長波長寄りに、青味の強い群緑－２では短波長寄りに反射のピークが観察されたことから、ピークの波長は緑青と群青の配合比によってもシフトすることが確認された。これまでに、顔料と染料とを併用した試料にて、ピークの位置が既知試料と比較してシフトするという実験結果が報告されており⁴、今回の実験結果についてもそれと同様の結果が得られたといえよう。

このように測定範囲の中に複数の種類の彩色材料が存在する場合は、既知資料の値からシフトした位置に反射のピークが出現する可能性がある。得られた結果の解析を行う際は、顔料の混色によってピーク波長の位置がシフトする可能性について留意する必要がある。

一方で特筆すべきは、緑－１にみられた420nm付近の小さなピークと450nm付近の吸収が、青緑－１と青緑－２でも共通して確認されたことである。顔料の配合比を変えてもピーク波長が大きくシフトしなかったことから、緑青と群青が混在する試料にて緑青の存在を検討するうえで有効な指標になると考えられる。

実験２：泥の付着が分光反射スペクトルに与える影響

緑－２、黄－１、測定箇所－G、測定箇所－Yで得られた分光反射スペクトルを図２に示す。まず、緑青の名前で市販されている顔料で得られた分光反射スペクトルに着目する。緑－２の試料は530nm付近に大きな反射のピークが出現し、それより長波長側では反射率の低いスペクトルを示した。さらに420nm付近に小さなピークが、450nm付近にわずかな吸収が確認された。次に酸化鉄（Ⅲ）一水和物として市販されている黄－１の試料にて得られた分光反射スペクトルについて述べる。黄－１では、450nm付近に反射率の小さなピークが現れた。その後、500nm付近でわずかに吸収が生じた後に大きく立ちあがり、590nm付近と760nm付近に大きな反射のピークが現れている。波形が緩やかなため判然としないが、660nm付近と赤外領域に吸収のピーク波長があると考えられる。

次に、緑－２の上に黄－１を薄く乗せた試料にて得られた結果について述べる。測定箇所－Gと測定箇所－Yに共通して、450nm付近に上に凸の小さなピークが、500nm付近にわずかな吸収が確認された。続いて、これより長波長側の分光反射スペクトルに着目する。まず緑味の強かった測定箇所－Gで得られた結果について述べる。測定箇所－Gでは、560nm付近に反射のピークが出現した。それ以降の反射率は低いが、730nmから760nm付近にわずかにショルダーのようなものを観察することができる。それ以降は反射率の低い波形を示している。吸収のピーク波長は判然としなかった。次に測定箇所－Yで得られた結果に着目する。測定箇所－Yでは580nm付近に大きな反射のピークを確認することが確認できる。さらに760nm付近に上に凸の緩やかなピークが観察できる。この部分については、測定箇所－Gの同様の位置にて確認されたピークと比較すると高い反射率を示しているこ

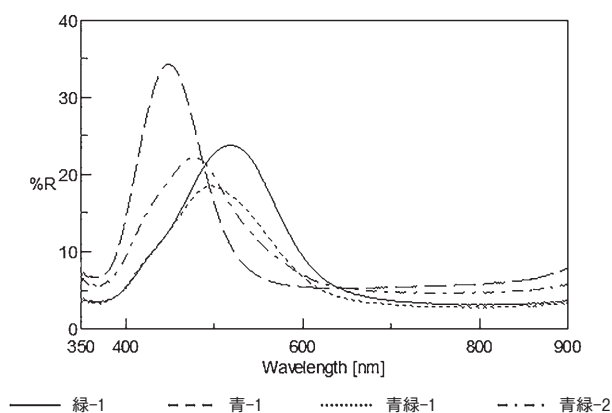


図 1 実験 1 で得られた分光反射スペクトル

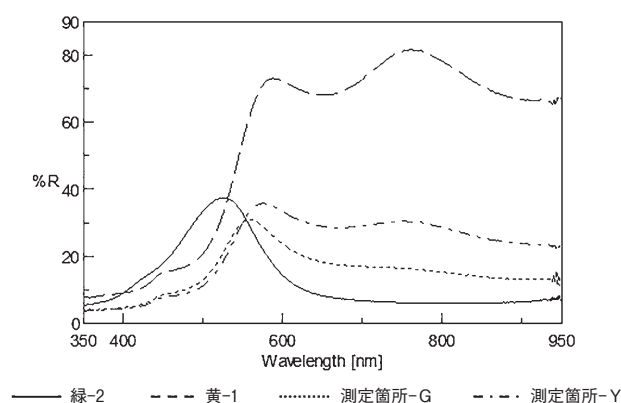


図 2 実験 2 で得られた分光反射スペクトル

とが観察された。吸収のピークは670nm付近と赤外領域に存在するとみられる。

続いて、緑-2、黄-2、測定箇所-G、測定箇所-Yで得られた分光反射スペクトルの比較を試みた。まず着目したのは測定箇所-G、測定箇所-Yに共通して観察された450nm付近の上に凸の小さなピークと、500nm付近のわずかな吸収である。これらは、黄-1の試料においても同様の位置に確認されていることから、酸化鉄(Ⅲ)一水和物に起因するものとみられる。配合比が異なってもピークシフトが確認されなかったことから、文化財調査においても、酸化鉄(Ⅲ)一水和物が存在を検討するうえで、有効な指針になると言えよう。

一方で、測定箇所-Gと測定箇所-Yでは、緑-2にて観察された緑青に特長的な420nm付近の小さなピークと、450nm付近の吸収を観察することができなかった。450nm付近には酸化鉄(Ⅲ)一水和物に起因するとみられる反射のピークが出現することから、こ

れと重なり、緑青の吸収を観察することが難しかった可能性が考えられる。実験1で示した緑青と群青とを混色した試料の場合は、450nm付近の吸収が緑青の存在を検討する上で有効的な指針となりうると述べたが、測定範囲の中に酸化鉄(Ⅲ)一水和物が存在する場合は、その判別が難しいことが示された。このように、それぞれの色材に特徴的な反射や吸収がある場合でも、混在する物質によっては確認が困難となる場合もあることが確認された。

次に測定箇所-G、測定箇所-Yにて760nm付近に観察された反射のピークに着目する。これは黄-1にて760nm付近に確認されたピークであると考えられる。しかし、黄-1で得られた結果と比較するとブロードな波形として現れている。これは、緑-2の長波長側にある吸収の影響を受けたためと考えられる。一方で、測定箇所-Yにてみられた吸収のピーク波長が黄-1と比較して長波長側にシフトした原因については説明ができておらず、今後検討を進めていく必要がある。

測定箇所-Gと測定箇所-Yにて得られた分光反射スペクトルからは、緑青に起因するとみられる530nm付近の反射のピークと、酸化鉄(Ⅲ)一水和物に起因するとみられる590nm付近の反射のピークが確認されなかった。一方で、測定箇所-Gでは550nm付近に、測定箇所-Yにて580nm付近に反射のピークが観察されている。緑青に起因するピークと、酸化鉄(Ⅲ)一水和物に起因するピークが重なり、両者の中間の波長で反射のピークが現れたものと考えられる。このうち、緑味が強い測定箇所-Gでは緑青のピークに近い短波長側に、黄味の強い測定箇所-Yでは酸化鉄(Ⅲ)一水和物のピークに近い長波長側に反射のピークが出現している。測定範囲の中に存在する粒子の配合比によって、ピーク波長の位置が変化したものと考えられる。

IV ま と め

本研究では、緑青による彩色が施されている彩色の施された文化財にて、顔料の混色が行われていた場合と表面に泥が付着していた場合の二つのケースを想定し、これらが可視分光分析の結果に与える影響について検証を行った。それぞれの実験で得られた可視分光分析の結果を比較したところ、混色や泥の付着などを理由に、測定範囲の中に数種類の粒子が混在する場合、反射率や吸収の極大波長がシフトし、さらに各物質の配合比によってもピーク位置はシフトすることが確認された。これまでの報告を追従する結果を得ることができたといえよう。文化財の調査で未知試料を分析する場合は、混色や表面の汚損によってピークシフトが起こる可能性について留意する必要がある。

一方で、緑青に起因する420nm付近の小さなピークと450nm付近の吸収と、酸化鉄(Ⅲ)

一水和物に起因する450nm付近の反射のピークは、その他の物質が混在する場合も同じ位置に出現する場合があることが確認された。両者の存在を検討する上で有効な指標になると考えられる。しかし、緑青にみられた420nm付近のピークは酸化鉄（Ⅲ）一水和物を重ねた場合には観察ができなかった。混在する物質の組み合わせによってはこれらの特徴的なピークを観察することが難しくなることも確認された。

測定範囲の中に数種類の物質が混在する資料にて分光分析を行う場合は、存在する可能性のある物質を想定したうえで、ピーク位置がずれる可能性や、場合によってはピークの存在を観察することが困難となる可能性を念頭にいれて解析を行う必要があるといえる。

註

- 1 朽津信明・黒木紀子・井口智子・三石正一 1999「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 pp.108-123
- 2 紀芝蓮・犬塚将英 2022「文化財の2次元的な分光分析を行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 pp.93-107
- 3 吉田直人 2011「可視反射スペクトルと二次微分スペクトルによる青色色材の判別に関する検討」『保存科学』50 pp.207-215
- 4 秋山純子・上野進・鹿間里奈 2019「赤外線画像を使った彩色材料の検討—顔料と染料を混合した場合」『日本文化財科学会第36回大会研究発表要旨集』pp.264-265
- 5 成瀬正和 2004「正倉院宝物に用いられた無機顔料」『正倉院紀要』第26号 pp.13-60、別表1枚
- 6 早川泰弘・佐野千絵・三浦定俊 2004「ハンディ蛍光X線分析装置による高松塚古墳壁画の顔料調査」『保存科学』43 pp.63-77

挿図出典

いずれも筆者作成