# 建仁寺塔頭両足院所蔵 絹本着色「明庵栄西像」の 蛍光 X 線分析法による科学調査

大下 浩司·高木 秀明·下山 進\*

吉備国際大学文化財総合研究センターでは、平成22年9月21日ならびに平成23年1月18日の両日、大学院GP特別教育プロジェクトで保存修復に取り組む建仁寺塔頭両足院所蔵絹本着色「明庵栄西像」の蛍光X線分析法による科学調査を実施した。肉眼観察のみでは識別困難な色材の種類を知るため、蛍光X線分析法により色材に含まれる元素を非破壊計測した。本科学調査では、作品表面に着色された色材の目視観察と蛍光X線分析法による測定結果に基づき、色材の同定を試みた。その科学調査について報告する。

#### 1. はじめに

文化財を科学調査する際に大切なことは、先人達の遺した貴重な文化財を、触れず、傷めず、汚さずに、非破壊で分析することである。例えば、軟 X 線照射観察法、紫外線照射観察法、赤外線照射観察法等は文化財の実体観察に便利である。また、蛍光 X 線分析法、三次元蛍光スペクトル分析法、可視 - 近赤外反射スペクトル分析法、赤外線吸収スペクトル分析法等は、文化財に使用される材料、特に色材の分析に適している。本学文化財総合研究センターは、それらの科学分析装置を備え、文化財の科学調査に関わる教育、研究に取り組んでいる。

本稿では、平成22年9月21日(一次調査)ならびに平成23年1月18日(二次調査)の両日に実施した、大学院GP特別教育プロジェクトの中で保存修復に取り組む建仁寺塔頭両足院所蔵 絹本着色「明庵栄西像」に使用された色材の蛍光 X 線分析法による科学調査について報告する。本大学院GPは、文化財保存科学の知識を有する国際的文化財修復技能者の養成を目指して、文部科学省平成20年度事業組織的な大学院教育改革推進プログラム(大学院GP)「グローバルな文化財修復技能者の実践的養成」として採択された。本科学調査は、大学院の文化財分析実習の授業で実施した。実際の調査現場を通じて、科学調査の実施方法、測定データの解析方法、調査結果の考察方法に関して実践的な指導を行った。

本科学調査に活用した蛍光 X 線分析法は、色材に X 線を照射し、色材に含まれる元素から生じる固有の二次 X 線(蛍光 X 線)を測定することによって、色材を同定する分析法である。調査に使用した蛍光 X 線分析装置は、既報の低レベル放射性同位体を線源に用いた簡易携行型蛍光 X 線分析装置(RI-XRF 装置)である¹)。作品や人体に対する安全を確保しながら科学分析できるのが、本装置の特徴である。更に、本科学調査は、建仁寺塔頭両足院所蔵 絹本着色「明庵栄西像」に使用される肉眼観察のみでは識別困難な色材について、蛍光 X 線分析法による測定結果と修復家の意見をふまえ行った。本報告は、作品表面から観察できる状態に基づき、測定データを解析、考察し得る範囲に留め、その科学調査の結果をまとめた。

# 2. 建仁寺塔頭両足院所蔵 絹本着色「明庵栄西像」の蛍光 X 線分析法による科学 調査内容

# 2.1 建仁寺塔頭両足院所蔵 絹本着色「明庵栄西像」

大学院 GP 特別教育プロジェクトの中で保存修復に取り組む建仁寺塔頭両足院所蔵 絹本着色「明庵栄西像」は、建仁寺の開山・明庵栄西禅師の法脈・黄龍派を受け継ぐ龍山徳見禅師を開山とする臨済宗建仁寺派の塔頭寺院である両足院に所蔵される。今回、その保存修復に先立って、有害・無害な色材の使用状況の把握、今後の修復方針や修復計画の検討、保存管理のために、非破壊かつ非接触で測定できる蛍光 X 線分析法を駆使して、色材の同定を試みた。

# 2.2 蛍光 X 線分析装置<sup>1)</sup>

本科学調査は、既報の低レベル放射性同位体を線源として用いた簡易携行型蛍光 X 線分析装置(RI-XRF 装置)を用いた。本装置は、AET Technology 製のアメリシウム(<sup>241</sup>Am)密封環状線源、放射線遮へい材、Amptek 製 XR-100CR 型ペルチェ効果冷却式小型シリコン半導体(Si-PIN)検出器、同社製 PX2CR 型プリアンプ、PMCA-8000A・小型マルチチャンネル波高分析器(MCA)、ノートブック型パーソナルコンピュータから成る。

# 2.3 蛍光 X 線分析法<sup>1)</sup>

本蛍光 X 線分析装置 (RI-XRF 装置) は、試料面から約3~5mm の距離に線源を固定し、 線源から試料に放射線を照射し、試料から発生する二次 X 線 (蛍光 X 線) を検出することによっ て、色材に含まれる元素を知ることができる。線源と試料面の距離を約 5mm に固定した場合、 試料の測定範囲は約 12mm の円形となる。試料を非破壊かつ非接触で測定し、色材の肉眼観察 に基づく色と測定結果を対比させ、その色材を同定できる。線源の放射性同位体<sup>241</sup>Amは、エ ネルギー値 13.95keV と 17.74keV の X 線、59.54keV の γ 線を放出する。これらの放射線が色 材に照射され、色材に含まれる元素から蛍光 X 線が発生し、それを測定する。本科学調査にお ける各測定点の測定時間(LT = Live Time)は600秒である。測定データには、エネルギー 値 13.95keV と 17.74keV 付近にシグナルが観測される。これは、線源に使用した <sup>241</sup>Am に由来 する散乱線(コンプトン散乱)であり、測定結果には関係ないが、元素の励起効率の低い場合 には、この散乱線が強く現れる。本科学調査に使用した蛍光 X 線分析装置(RI-XRF 装置)は、 第4周期のカルシウムからそれよりも重い元素を検出でき、顔料の種類を同定するには十分で ある。また、顔料の主成分元素と色材の色相に基づき、顔料を同定することが可能である。例 えば、同じ白色顔料であっても、鉛(Pb)が検出されれば鉛白、カルシウム(Ca)が検出され れば胡粉と識別できる。あるいは、銅(Cu)が検出された場合であっても、色材の色が青であ れば群青、緑であれば緑青と識別できる。このような手段で、「明庵栄西像」に使用される色 材の同定を試みた。

#### 2.4 蛍光 X 線分析法による科学調査結果

蛍光 X 線分析法により、建仁寺塔頭両足院所蔵 絹本着色「明庵栄西像」に使用される色材を分析した。図1に測定点、図2、図3に測定データ、表に分析結果を示す。測定点1、11、

15、18、20、23 の赤色系(赤色、赤茶色、淡赤白色)の部分からは水銀(Hg)が検出された。 赤色顔料として「鉛丹{四酸化三鉛、Pb₃O₄}」、「ベンガラ{酸化鉄(Ⅲ)、Fe₂O₃}」、「朱{硫 化水銀(Ⅱ)、HgS{」等があるが、Hg が検出されたことを踏まえると、朱が使用されている 可能性が高い。測定点3、12の青色系の部分は、何れの測定点からも銅(Cu)が検出された。 青色顔料として「群青 {塩基性炭酸銅(Ⅱ)、2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>} 」、ウルトラマリンブルー「{Na、 Ca、Al、Si、O、S 等からなる化合物} 」、「コバルトブルー {アルミン酸コバルト (Ⅱ)、CoAl  $_2O_4$ 、 $CoO\cdot Al_2O_3$  」、「プルシアンブルー  $\{ \land$  キサシアノ鉄 ( II ) 酸鉄 ( III )、 $Fe_4[Fe(CN)_6]$ ₃}」等があるが、Cuが検出されたことから群青と推察される。測定点5、6、9の緑色系(緑色、 緑白色)の部分は、Cu が検出された。緑色顔料として「緑土{K、Al、Fe、Mg、Si 等からな る化合物} 」、「緑青 {塩基性炭酸銅 (Ⅱ)、CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>} 」、「ビリジアン {酸化クロム (Ⅲ) 二水和物、 $\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_3 \cdot \operatorname{2H}_2\operatorname{O}_1$  ) 等があるが、 $\operatorname{Cu}$  が検出されたことから緑青の可能性が高い。測定 点4、7、8、14、16の白色系(白色、茶白色)の部分は、鉛(Pb)が検出された。白色顔 料として「鉛白 |塩基性炭酸鉛(II)、 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 |$ 」、「亜鉛華 |酸化亜鉛、ZnO |」、「チ Pb が検出されたため鉛白が着色された可能性がある。また、本科学調査で使用した蛍光 X 線 分析装置(RI-XRF 装置)は、直径約 12mm の円形範囲を計測するため、測定点に近接する箇 所(約φ12mm円形内)に着色された色材も無視できない。測定点6、12、15、17、19、23は、 近接点に白色系の色彩が施されているため、白色顔料の鉛白も同時に検出されたと考えられる。 測定点8は、近接点の色が緑色であるため、緑色顔料の緑青に由来するものと考えられる。更に、 測定点 21 は、茶白の地に光沢のある模様が描かれている。この部分からは金(Au)が検出さ れたため、金を用いた描写と推測される。ほか、測定点2(黄色)はPb等、測定点10(茶色) は Pb 等、測定点 13(茶色)は Pb と Cu、測定点 17(黒色)は Pb と Cu、測定点 19(剥離部) は Pb 等、測定点 21 は Pb 等、測定点 22(茶白色)はカルシウム(Ca)、測定点 24(茶色)は Pb 等が検出されてたが、染料である可能性も否定できず、今回の科学調査では色材の同定は 困難であった。本作品は制作後、劣化が進み、複数回の修復が施された様子も伺え、更に、本 作品の裏面に裏彩色が施されている可能性もある。今後、修復の過程で裏面が明らかになれば、 その状態観察とともに、本分析結果を再考する必要がある。

#### 3. おわりに

本科学調査は、肉眼観察のみでは識別困難な色材の種類について、蛍光 X 線分析法により色材に含まれる元素を非破壊計測し、目視確認した色材の色(色相)と蛍光 X 線分析法による測定結果に基づき、ある程度、色材を識別することができた。今後、作品表面からは観測されない作品裏面に使用された色材(裏彩色)の調査結果も加え、今回の科学調査結果を再考し、分析結果に対する信頼性を確保したい。

本科学調査は、文部科学省 平成 20 年度事業 組織的な大学院教育改革推進プログラム (大学院 GP)「グローバルな文化財修復技能者の実践的養成」の一環として、保存科学の知識を有する文化財修復技術者ならびに文化財に秘められた情報を発信できる専門技術者を養成するた

め、文化財分析実習の中で、文化財の科学分析法に関する実践的な指導を行った。

# 謝辞

本科学調査の一部は、文部科学省 平成 20 年度事業 組織的な大学院教育改革推進プログラム (大学院 GP)「グローバルな文化財修復技能者の実践的養成」により実施した。厚く御礼申し上げます。また、貴重な科学調査の機会を頂いた、建仁寺塔頭両足院の皆様に、深く感謝申し上げます。本科学調査を進めるにあたり、美術史的な視点からの知見を頂いた岡山県立美術館副館長 守安收先生、東洋美術修復の立場から意見を頂いた本学部東洋美術保存修復領域 馬場秀雄先生、棚橋映水先生に心より御礼申し上げます。

# 文献

1) 下山進,野田裕子:分析化学 (Bunseki Kagaku), 49, 1015 (2000).

#### 所属:

吉備国際大学 文化財学部 文化財修復国際協力学科(〒716-8508 岡山県高梁市伊賀町8) 吉備国際大学 大学院 文化財保存修復学研究科(同上) 吉備国際大学 文化財総合研究センター(同上)

\*研究代表者

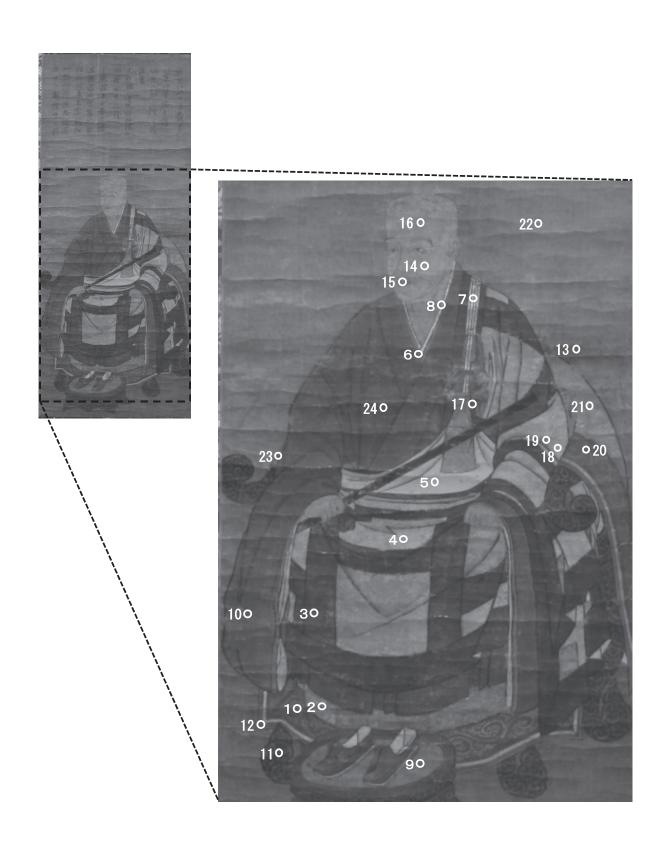


図1「明庵栄西像」に着色された色材の蛍光 X 線分析法による測定点

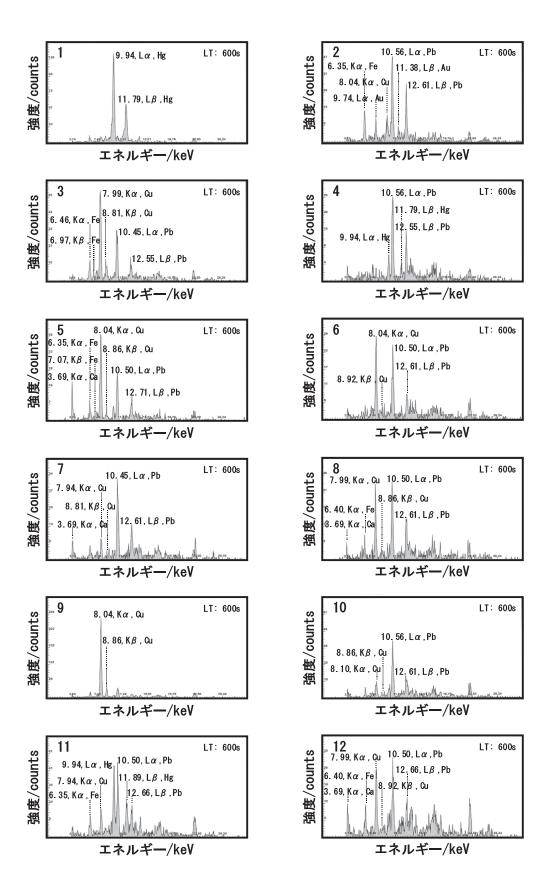


図2「明庵栄西像」に着色された色材の蛍光 X 線分析法による測定データ

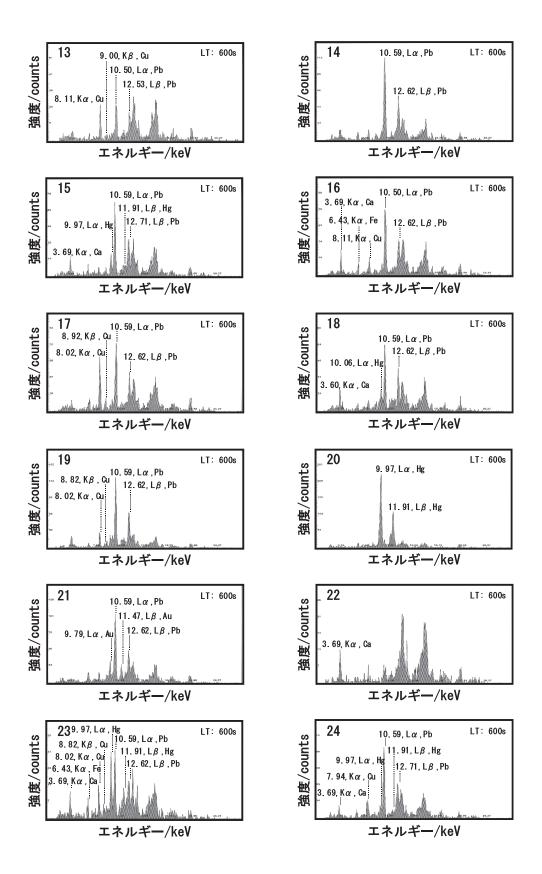


図3「明庵栄西像」に着色された色材の蛍光X線分析法による測定データ(図2の続き)

表 「明庵栄西像」に着色された色材の蛍光 X 線分析法による分析結果

測定点	測定点の色1	近接点の色 <sup>2</sup>	検出元素 <sup>3</sup>
1	赤	黄	Hg
2	黄	_	Pb > Fe = Cu = Au
3	青	_	Cu > Pb > Fe
4	白	_	${ t Pb}>{ t Hg}$
5	緑白	_	Cu > Pb = Ca > Fe
6	緑	白、茶	Cu ≒ Pb
7	白	黒	Pb > Cu ≒ Ca
8	白	緑、茶白	Pb = Cu > Fe = Ca
9	緑	_	Cu
10	茶	_	Pb > Cu
11	茶赤	黒	Pb = Hg > Cu = Fe
12	青	白、黒、茶	Cu ≒ Pb > Ca ≒ Fe
13	茶	_	Pb ≒ Cu
14	茶白	_	Pb
15	赤	茶白	Pb > Hg ≒ Ca
16	茶白	_	Pb > Ca > Cu = Fe
17	黒	茶白、緑	Pb ≒ Cu
18	淡赤白	_	Pb > Hg ≒ Ca
19	剥落部	淡赤白	Pb > Cu
20	赤	黄	Hg
21	茶白 (輝度)	_	Pb > Au
22	茶白	_	Ca
23	赤	茶、茶白	Pb ≒ Hg > Cu ≒ Fe ≒ Ca
24	茶	_	Pb > Cu ≒ Hg ≒ Ca

 $<sup>^{1}</sup>$  肉眼観察に基づき色を識別。 $^{2}$  測定点に近接する箇所(近接点)の色。

³ 検出された元素を強度の大きい順に記載。ただし、強度の大きさと含有率は一致するとは限らない。