

## 近代日本画に使われていた群青系絵具の化学分析による解析

産業・文化連携 田口 肇, 島村 哲朗  
京都市立芸術大学 紀 芝蓮, 高林 弘実

## 要 旨

京都市産業技術研究所では、文化財の分析・解析技術の高度化とそれを活かした文化財修復等への技術提供を目的に、各機関との連携による取組を実施している。

その中の一つに京都市立芸術大学との共同研究があり、これまで明治から昭和にかけて京都画壇で活躍した木島櫻谷遺品の絵具について、化学分析による解析を行い、近代日本画に使用されていた絵具の変遷や体系化について検討を行ってきた。

今回は群青系の絵具について検討を行った結果、非結晶体の物質は含まれず、結晶鉱物によるものであることが示唆された。またそれらの絵具は、単一の結晶鉱物ではなく、銅を含む結晶鉱物と鉛を含む結晶鉱物の混合物であることも示唆された。

## 1. 緒言

地方独立行政法人京都市産業技術研究所（以下、京都市産技研）では、平成30年度の法人化2期目より「文化財修復連携プロジェクト」を「産業・文化連携推進プロジェクト」に変更し、文化財の分析・解析技術の高度化とそれを活かした文化財修復等への技術提供を目的に、各機関との連携を図った事業に取り組んでいる。

その中で京都市立芸術大学（以下、京都市立芸大）との共同研究において、明治から昭和にかけて京都画壇で活躍した木島櫻谷遺品の絵具について、これまで黄緑系に関する化学分析を活用した解析を行い、近代日本画における彩色材料の変遷や体系化について検討を行った<sup>1)</sup>。

今回は、近代に流通していた鉛を含有する群青系絵具について、木島櫻谷の作品に対する非破壊による蛍光X線分析の報告はあるものの<sup>2)</sup>、その物質等に関する詳細な解析がないことから、X線回折等による解析を行い、近代日本画に使われた群青の化学組成について検討を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 木島櫻谷遺品の絵具に関する分析について

京都市立芸大が入手した木島櫻谷遺品の絵具は約400点あり、その中から、群青系について光学顕微鏡観察を基に粒子の異なる3種類の絵具（No.7101, No.7137, No.7215）を選定し、蛍光X線及びX線回折による解析を行い、絵具成分の解析を行った。

## 2.2 光学顕微鏡観察

光学顕微鏡観察は、SELMIC製のデジタル顕微鏡〔カメラ：SE-3000（300万画素）、レンズ：SE-40Z（40～240倍ズームレンズ）〕を使用し、240倍における絵具の色や粒子状態について観察した。

## 2.3 蛍光X線分析

蛍光X線による元素分析は、Thermo Fisher Scientific製NitonXL3tにより測定を行った。

測定条件は、X線管球Ag、モードはMining Modeで、Cu/Znの4段階光学フィルター交換機構を用い、1測定につき計100秒、照射X線のコリメーターは8mmφにより測定を行った。

## 2.4 X線回折分析

絵具に含まれる結晶鉱物等の定性分析は、リガク製UltimaIVにより、表1に示す測定条件のもと、 $\theta/2\theta$  スキャン、 $2\theta=5-70^\circ$ による測定を行った。

表1 X線回折測定条件

管球	Cu
kV	40
mA	40
スキャンスピード	10°/min
サンプリング幅	0.02°
検出器	D/teX Ultra
発散スリット	1/4°
散乱スリット	8mm

### 3. 結果と考察

#### 3.1 光学顕微鏡観察について

今回選定した3種類の絵具についての240倍による光学顕微鏡による観察写真を写真1に示す。

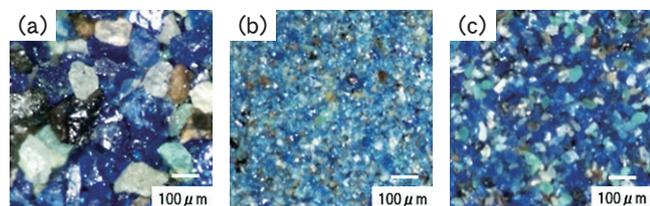


写真1 群青系絵具の光学顕微鏡写真  
(a) No.7101 (b) No.7137 (c) No.7215

観察結果からNo.7101は、青色の粒子を主体とした、緑、茶、黄、無色の粒子が観察されたことから、単一の鉱物でないことが分かった。また、No.7137については、粒子サイズは細かいが、色の構成はNo.7101と類似していた。No.7215については、No.7101と同様の観察結果となった。

#### 3.2 蛍光X線分析結果について

各絵具についての半定量法 (FP法) による蛍光X線分析の結果を表2に示す。

表2 絵具の元素分析結果

No.	(単位:wt%)													
	Fe	Cu	As	Pb	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Mn	Zn	Sn	Bal
7101	4.0	44.6	1.3	6.7	0.9	0.7	3.2	0.2	1.7	0.1	0.2	0.5	0.1	35.4
7137	4.1	38.6	1.0	6.9		1.1	3.9	0.2	1.8	0.1	0.2	0.5	0.1	41.0
7215	3.4	37.2	2.1	13.8	1.1	0.5	1.3	0.3	3.0	0.2	0.2	0.5	0.1	36.2

表2よりNo.7101においては、銅を主成分に、鉛、鉄、ケイ素、硫黄、ヒ素、アルミ、亜鉛等が検出された。No.7137、No.7215においても同様の元素が検出されていることから、光学顕微鏡観察による色粒子の構成と類似した結果となった。

#### 3.3 X線回折結果について

各絵具についてのX線回折分析の結果を図1に示す。

図1より、3つの絵具について得られた回折パターンは類似していた。この結果から、これらの絵具について、同じ結晶鉱物で構成されていることが確認された。また、黄緑系絵具で検出された釉薬等に見られる非結晶のものではなく<sup>1)</sup>、どれも結晶性鉱物原料であることも確認された。

表2の蛍光X線分析の結果より、各絵具に含まれる主

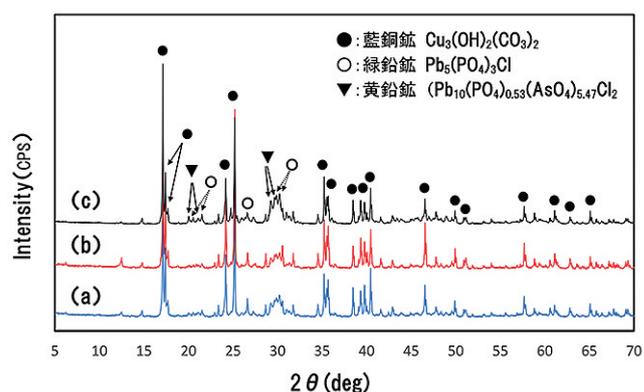


図1 絵具のX線回折パターン  
(a) No.7101 (b) No.7137 (c) No.7215

元素は銅であり、その元素情報を基に得られた回折ピークの定性分析を行った結果、それらの結晶鉱物は、藍銅鉱 ( $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ) の回折パターンと一致した。また、それ以外の回折ピークについても、表2の元素結果を基に定性分析を行った結果、緑鉛鉱 ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ )、黄鉛鉱 ( $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_{0.53}(\text{AsO}_4)_{5.47}\text{Cl}_2$ ) の回折パターンと一致した。

これらの天然鉱物の色は、藍銅鉱は群青色、緑鉛鉱は緑色、黄緑色又は褐色、黄鉛鉱は黄色もしくは黄褐色であり、写真1の色粒子の結果と一致している。

### 3. まとめ

木島櫻谷遺品について、粒子の異なる3種類の群青系絵具について、光学顕微鏡観察、蛍光X線及びX線回折による分析を行った結果、構成される色粒子のサイズは異なるが、検出された元素及び結晶鉱物は類似したものであることが分かった。

また、群青については近代に入り人造岩絵具の流通があったとされるが、今回測定した3種類の絵具については、釉薬等の破砕物による非結晶の原料は認められず、結晶鉱物で構成されることが確認できた。また、それらは、単一の結晶鉱物ではなく、複数の結晶鉱物を混合したものであることも確認できた。

今後は、黄緑色系や群青系以外の絵具についても分析を行い、時代背景による日本画絵具の変遷と各色別による体系化について検討を行っていく。

#### 参考文献

- 1) 田口 肇, 島村哲朗 他, 京都市産業技術研究所研究報告, No.9, 86 (2019).
- 2) 紀 芝蓮, 高林弘実, 京都市立芸術大学美術学部研究紀要, 63, 71 (2019).