

日本文化財科学会第 32 回大会 に参加して

高橋 瑞紀

Mizuki TAKAHASHI

物質化学専攻修士課程 2年



Fig. 1 赤色顔料採取

1. はじめに

私は 2015 年 7 月 11 日 (土)・12 日 (日) に東京学芸大学武蔵小金井キャンパスで行われた日本文化財科学会第 32 回大会に参加し、「江戸時代初期の奈良絵本に使用された赤色顔料の新しい科学分析」というテーマで口頭発表を行いました。

2. 目的

龍谷大学が設置している龍谷ミュージアム (京都市下京区) には、考古学的にも貴重な仏教関連資料が数多く収蔵されている。近年は整理や展示以外にもデジタルアーカイブ研究センターや大宮図書館などと連携し、貴重資料のデジタルデータ化・復元およびその公開など特色ある研究が積極的に行われている。考古分析では非破壊分析や可搬型装置での分析が求められ、状態分析や正確な定量分析が用いられる例はほとんどない。そのためデータの信頼性、再現性に問題がある場合が多い。江戸初期に製作されたことが判明している伊勢物語第 106 段「竜田川」の奈良絵本 (思文閣出版より購入) の赤色彩色箇所は蛍光 X 線と X 線回折分析の結果から、辰砂 HgS と鉛丹 Pb_3O_4 の併用が確認された。そこで、これらの混色による影響を確認する方法として、考古資料の科学分析においてこれまで導入された例のない X 線光電子分光法 (以後 XPS と表記) を用いて、顔料の発色をその電子状態から考察することを試みた。まず、代表的な赤色顔料である鉛丹 (Pb_3O_4) と辰砂 (HgS) として高純度の実験室用試薬を用い、それぞれに膠を加えた時や混合させた時、さらに加熱させた時に色および化学状態に変化が起きることを観測した。また、実際に奈良絵本断片の赤

色顔料を少量採取し (Fig. 1)、同様の分析を行った。それぞれの結果と比較し、当時の顔料に用いられた製法や技法について検討した。

3. 実験

和光純薬から購入した試薬 HgS 、 Pb_3O_4 とナカガワ胡粉絵具株式会社から購入した岩辰砂 8 番と特製鉛丹を用い、試薬同士、顔料同士の赤色顔料混合物を作成した。試薬同士、顔料同士の赤色顔料混合物と、混合していない試薬 HgS 、 Pb_3O_4 、岩辰砂 8 番、特製鉛丹それぞれに対して、無処理、膠 (株式会社吉祥から購入した膠液) を混合させたもの、加熱操作 (試薬混合物のみ、30~400°C) を行った試料を作成した。また、「伊勢物語」奈良絵本断片の赤色彩色箇所については導電性カーボンテープを用いて 6 箇所について表面の極少量の顔料を採取した。これらの試料に対し XPS、X 線回折 (以後 XRD と表記) 測定と、走査型電子顕微鏡 (以後 SEM と表記) による表面観察を行った。測定は XPS には ULVAC-PHI 製 X 線光電子分光装置 ESCA-1600 R (X 線源: $\text{Mg-K}\alpha$) を、XRD には Rigaku 製 X 線回折装置 Rinto 2000 (X 線源: $\text{Cu-K}\alpha$ 線) を、SEM には日本電子製 JSM-6510 LV (100, 200 Å Au 蒸着) を使用した。XPS、XRD 測定において、基準となるスペクトルからの変化を確認するため、基準物質として岩辰砂 8 番と試薬 Pb_3O_4 を選択した。

4. 結果と考察

まず、赤色顔料を乳鉢上で混合させて作成した赤色顔料混合物の XPS スペクトルは、それぞれ基準

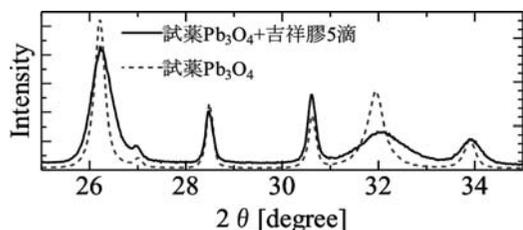


Fig. 2 試薬 Pb_3O_4 +吉祥膠 5 滴の XRD パターン

となる岩辰砂 8 番と試薬 Pb_3O_4 よりもすべてピークが高エネルギー側にシフトを起こしていた。これは光電子が試料中を通過して放出され、試料内を電子が移動する際に周囲の原子に運動エネルギーが奪われ、それによるピークシフトが起きたと考えられる。また、不純物をより多く含む顔料同士の混合物よりも、試薬同士の混合物の方が価電子領域の化学状態が多様であった。これより、顔料に含まれる不純物の存在は、反応を阻害する要因として働いている可能性が示唆された。次に、試薬 Pb_3O_4 、特製鉛丹に膠を加えた際に、XRD パターンの一部のピークが非常にブロードになり、結晶子が小さくなっていることが確認された (Fig. 2)。このことから、膠は鉛丹に対し、結晶構造を変化させる働きがあることが明らかになった。さらに、試薬赤色顔料混合物の加熱実験では $100^\circ C$ 付近から顔料の黒色化が始まり、加熱後の試験官のふちに水銀単体もしくは鉛アマルガムとみられる金属光沢のある物質が析出していた。XPS スペクトルからは水銀によるピーク強度が大きく低下し、鉛の化学状態が複数存在している。XRD パターンは HgS 、 Pb_3O_4 の回折に加え、 PbS の回折ピークが新たに現われた。これらのことから、加熱操作は化学状態に大きな影響をおよぼしていることが明らかとなった。 $100^\circ C$ 付近の低温で水銀が還元され遊離し始めたことから、いずれかの物質が加熱操作における反応触媒となった可能性がある。上記の結果より、奈良絵本から採取した赤色顔料の XPS スペクトルを考察した。鉛によるピークが 3 つに分裂している XPS スペクトルが確認された (Fig. 3)。同じ測定箇所酸素の XPS スペク

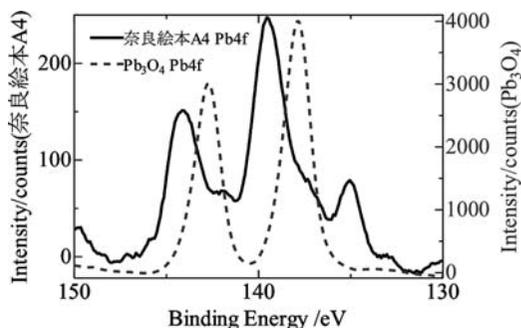


Fig. 3 奈良絵本 A 4 から採取した赤色顔料の Pb 4fXPS スペクトル

トルも状態が多様化しており、これは色調を整える際に施された加熱操作によって一部の鉛の価数が変化したためと考えられる。またそのポイントでの水銀と硫黄の XPS スペクトルは、通常の辰砂 HgS とは逆方向へのシフトが認められた。すなわち一般的な HgS と逆方向の電子供与の存在が推測でき、これは水銀、鉛、酸素、硫黄が共存しているためであろう。価電子領域についてもスペクトルピークは非常に多様化しており、辰砂と鉛丹の間には比較的強い相互作用があることが認められた。実際の考古資料を対象とした分析に初めて XPS 測定を導入することによって、顔料の発色を電子状態から検討できることが判明した。今後は、混合における電子状態の変化をさらに追求することに加え、膠の種類による変化についても検討していきたいと考えている。

5. おわりに

3 年連続で参加させて頂いた本学会も今年度で最後となった。初の口頭発表であり、分野の異なる研究内容ではあったが発表後多くの方から御意見を頂くことができ、非常に実りある経験となった。また、年々他の方々の発表内容への理解度が高まって行くのを感じ、自分の成長を強く実感することが出来た。終始ご指導いただいた藤原学先生には心から厚くお礼申し上げます。