

第4節 成分分析：試料片調査結果

実際の修復作業からだけではなく、科学的調査として成分分析を行い、客観的な立場から修復方法を考察した。本章第1節中の「成分分析調査について」で調査の目的を述べたが、以下が試料片調査結果の報告である。

1. 試料片

1-1. 作業 試料片採取〔図1～5〕

試料片採取は専門部会の立ち会いのもとで行われた。

剥落、亀裂部分を観察し、ルーペ（3倍程度）で確認後、試料をメスで採取し、目的とした試料片であるかどうかを、さらにルーペ（10倍程度）で確認した。

当初は成分分析項目で述べた通り、12箇所より採取し、後に追加で3箇所、合計15箇所から採取した。

当初は1から11まで12試料（9及び9-1を含む）、さらに追加した3試料を合計すると15試料を測定対象とした。これらを以下に示すように分類した。

- オリジナルの意匠部分の絵具層を含むもの：1、3、4、

5、8、9、9-1

- オリジナルの大部分を占める背景の淡褐色部分と昭和の修復の双方を含むもの：6、7、11
- 昭和の修復のみを含むもの：1、2、10（試料片1は境界部分のため上記と重なる）

追加した試料片は、T1からT3として上記二番目の項目と同様である。

調査方法は、試料片のクロスセクションを作製して光学顕微鏡で観察した後、X線マイクロアナライザー（EPMA）にて観察し、元素を確認する一方、微小部X線回折装置（MDG）により、試料片を測定して化合物を確認する方法によった。

実験条件を以下に記す。

- EPMAは二機種を使用した。
日本電子(株)製 JSM-5400（二次電子像と組成像観察用）
及び JSM-6360 に Oxford 社製エネルギー分散型スペクトルメータ INCA x-sight を装着した装置
加速電圧：15kV



図1 試料片採取候補箇所を指摘する



図2 ルーペにて採取箇所を観察確認する



図3 メスにて試料片採取、薬包紙で受ける



図4 引き続き採取候補箇所を観察する

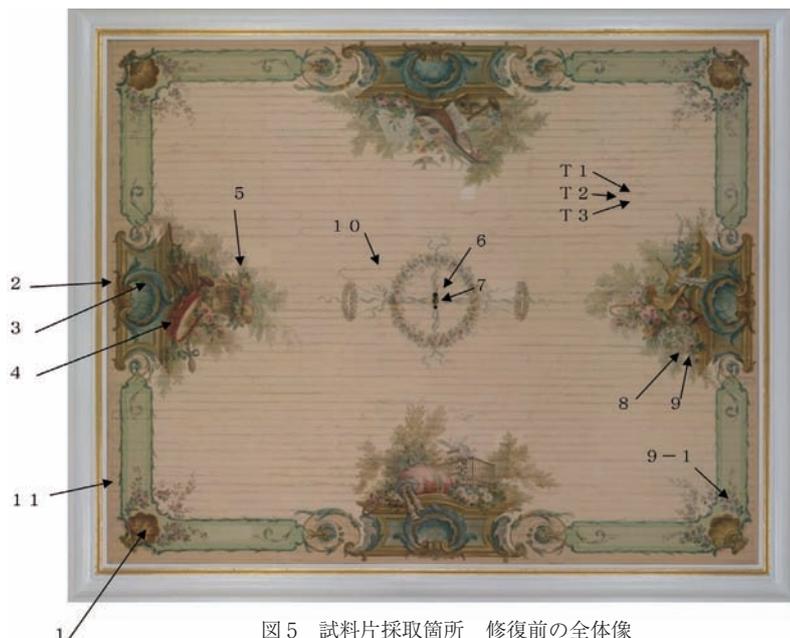


図5 試料片採取箇所 修復前の全体像

• MDG は二機種を使用した。

理学電気(株)製 RINT2100 に PSPC-MDG2000 を装着した装置、及び RINTrapid (湾曲 IP X 線回折装置)

線種：CuK α 管電圧：40kV 管電流：30mA

コリメータ：100 $\mu\text{m}\phi$ 計数時間：約 2000 秒

及び 3000 秒

MDG による測定は、試料片の表面に X 線を照射して行った。

染色法により膠層の存在の有無を確認した。使用した染色液は酸性フクシンの 1% 水溶液である。

2. 調査結果

結果をオリジナル部分と昭和の修復の旧充填剤と旧補彩に分けて表 1、2 にまとめた。

以下、構成別に結果を述べる。

2-1. 地塗層 (オリジナル)

鉛白を主成分とする一層塗り、支持体の布との間には、膠水を塗布した層 (いわゆる絶縁層) が確認できる。

2-2. 絵具層 (オリジナル)

大部分を占める背景の淡褐色部分。鉛白とバーミリオン、酸化鉄系赤褐色顔料、及びカーボンブラックを混ぜて塗布されている。肉眼で観察すると、縁周り近辺は中央部分に比較して、濃い色調を呈している。これは主に鉛白以外の顔料使用量が多い結果である。上記地塗層

試料片 (いずれも剥落部及び亀裂近辺に相当する)

1：オリジナル褐色部分と昭和の修復旧充填剤部分の境界付近

2：浮き上がり部分、褐色部分に相当する

3：淡い青緑色部分

4：赤色部分

5：淡い黄色部分

6：オリジナル地塗層を含む白色から灰色部分

7：同上

8：白色から淡い赤色部分

9：淡い赤色部分

9-1：褐色から紫色に観察される部分

10：昭和の修復が顕著に観察できる部分

11：オリジナル地塗層と旧補彩が観察できる部分

T1 ~ T3：上記試料片 10、11 と同様にオリジナル地塗層と昭和の修復が観察できる部分

を塗布した後、あらかじめ縁周りは濃い色調、その他は淡い色調とすることは、制作当初より決められていたと推定できる。その理由は意匠を構成する絵具層の下部に、この淡褐色部分を構成する絵具層が確認できることによる。さらに旧充填剤と旧補彩がなされた試料片 6、7、11 および T3 も、オリジナル部分の地塗層の上に、主にバーミリオンを含む層が確認できる。

塗布の厚さは不均一ではあるが、地塗層上の全体に、縁周り近辺と中央及びその周辺部分を、色調を区別して、この層を制作当初に塗布したと判断している。この層を、地塗層の第二層目と解釈することも可能である。

2-3. 意匠部分の絵具層 (オリジナル)

赤色はバーミリオン、酸化鉄系顔料とレーキ顔料、褐色は酸化鉄系顔料、黄色はクロムイエローと酸化鉄系顔料、緑色はエメラルドグリーン、青色はプルシャンブルーとウルトラマリン、白色は鉛白、黒色はカーボンブラック、すべて一般的な顔料である。

試料片 9-1 は紫色の検査を目的にした試料である。これは上記赤色のバーミリオン、レーキ顔料と、ウルトラマリンの混色で構成されていた。

注目された点は、赤色レーキ顔料部分で、スズとヒ素が検出された点である。特に試料片 4 では顕著に確認され、そのほかの試料片 8、9、9-1 でも主にスズを含むレーキが確認された。

まず、ヒ素は試料片 4 では酸化鉄系顔料からも検出されており、鉄の酸化物にしばしば混入、検出例は多い。

表1 オリジナル部分、絵具層と地塗層の試料片調査結果

色 (試料片種類)	EPMA による検出元素	MDG による検出化合物*	推定成分と備考
赤 (1, 3 ~ 9-1, 11 T1 ~ T3)	Hg, S Al, Si, K, Fe, As Al, Sn	HgS [6-256]	バーミリオン 酸化鉄系顔料 レーキ顔料
黄 (4, 5)	Al, Si, K, Fe Pb, Cr	—	酸化鉄系顔料 クロムイエロー
褐 (1, 4, 5)	Mg, Al, Si, K, Fe	—	酸化鉄系顔料
緑 (3)	Cu, As	—	エメラルドグリーン
青 (3, 8, 9-1)	Na, Al, Si, S, K Fe	—	ウルトラマリン プルシャンブルー (試料片3のみで確認)
黒 (1, 3 ~ 9-1, 11)	F 以上の原子番号を 持つ元素は未検出	—	カーボンブラック
白 (1, 3 ~ 9-1, 11)	Pb Ca	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ [13-131] PbCO ₃ [47-1734]	鉛白 微量成分として炭酸カルシウムを含む
地塗層 (1, 3 ~ 9-1, 11 T1 ~ T3)	Pb, Al, Si, K, Ca, Fe	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ [13-131] PbCO ₃ [47-1734]	鉛白が主成分 微量成分としてケイ酸塩化合物と炭酸カルシウムを含む

表2 旧補彩と旧充填剤、試料片調査結果

試料片種類 (試料片番号)	EPMA による 検出元素	MDG による検出化合物*	推定顔料と備考
旧補彩、白 (6, 7, 10, 11, T3)	Pb, Zn	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ [13-131] PbCO ₃ [47-1734] ZnO [36-1451]	鉛白と亜鉛華が主成分
旧補彩、白 (5 ~ 8, 11, T3)	Ba, S, Zn	BaSO ₄ [24-1035] ZnS [36-1450]	リトボン白 特に試料片8で多く使用されている
旧補彩、白 (1, 2, 11)	Ti	TiO ₂ [21-1276]	チタン白 (ルチル型) 水性塗料が使用されている
旧補彩、赤褐 (2, 10, 11, T3) 旧補彩、緑 (2)	Si, Fe Cr	—	酸化鉄系顔料 ピリジャン 試料片2, 11では水性塗料が使用されている
旧充填剤 (1, 2, 6, 7, 10, 11, T2, T3)	Ti, Si, Al Ca, S	TiO ₂ [21-1276] SiO ₂ [46-1045] Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ [10-446] [14-164] CaSO ₄ ·0.67H ₂ O [47-964] CaSO ₄ ·0.5H ₂ O [41-224] CaSO ₄ ·2H ₂ O [33-311]	チタン白 (ルチル型) 白土 石膏 (半水石膏が多い) が主成分

表1・2の* [] 内のNo. は照合したJCPDS-ICDDカードのNo.

硫化物としてのヒ素はオーピメント、リアルガーが黄色や橙色の代表的顔料であるが、これらの存在は確認できない。酸化鉄系顔料がレーキ顔料と共に混合使用されたことで、赤色レーキ部分からヒ素の検出に至ったものと判断した(アルミニウム、ケイ素、鉄も同時に検出されている)。さらに試料片8では、レーキの部分で、ヒ素の他に銅を微量成分として検出する箇所があり、エメラルドグリーンの混入の可能性もある。

スズはレーキ顔料の媒染剤としての検出例がある一方で、鉛錫黄の主成分元素としても知られている。双方の可能性を考慮して、測定を行った。特に試料片8ではス

ズをレーキの主成分元素、アルミニウムよりも高く検出できる部分もあり、鉛錫黄の可能性も示した。しかし、EPMAの組成像では相対的に暗い部分として観察できる(通常は鉛白やバーミリオンについて中間の明度になる)点、試料片5などの黄色顔料として鉛錫黄が確認できない点、これらを考慮して、赤色レーキのスズ検出の原因は媒染剤としての使用と推定した。

なお試料片5の黄色顔料では、クロムイエローの検出強度は弱く、むしろ酸化鉄系顔料の主成分元素のほうが多く確認できる。この酸化鉄系黄色顔料ではヒ素は検出されなかった。

2-4. 黄化の進行した油脂分の多い層

オリジナル絵具層の上に、黄化の進行した油脂分の多い層が観察できる。特に試料片5と試料片8で顕著である。厚みは不均一で、絵具層表面に部分的に観察できる。後述する昭和の修復の旧充填剤下部にある、絵具層の上にも観察できる。主成分元素として鉛を含み、このほかに微量成分としてカルシウムや亜鉛を含む。グレーズ層の可能性はあるが、絵具層の色調の違いによる成分の変化は観察できない。制作当初に塗布されたワニスと推定している。鉛を成分として含むため、塗膜は比較的強い。昭和の修復時に洗浄が不均一となり、部分的に残った可能性がある。

2-5. 旧充填剤と旧補彩の層

この項目は結果を表2にまとめた。

昭和の修復時の旧充填剤は、チタン白（ルチル型）、白土、石膏の3種混合による白色が使用されている。メディウムは水性（膠）である。白土は鉱物名 Kaolinite が代表的化合物として知られているが、鉱物として同じ族を形成する Dickite、Nacrite も含有し、検出例も多い。この充填剤では主に Dickite の回折線が観測された。主成分元素は Kaolinite と同様である。石膏は一般的には、二水石膏が多用されるが、半水（0.5）石膏と 0.67 水和物石膏の回折線が、多く観測された。半水（0.5）石膏と 0.67 水和物石膏の回折パターンは類似していて、白土の回折線とも重なる部分が多く、今回の測定で双方のどちらが主たる石膏かを区別することは困難でもある。一応、半水（0.5）石膏を主成分化合物とする。

前述したように一般的に多用される二水石膏は、試料片2で化合物として確認できたが、半水（0.5）石膏が石膏の主成分となっている。充填剤としての使用例としては、珍しい検出例である。

旧補彩は、大部分を占める背景の淡褐色（クリーム色）部分で、鉛白と亜鉛華（ジンクホワイト）の混合された油絵具が多用されている。酸化鉄系赤褐色顔料を含むが、含有量は少ない。厚みの薄い旧充填剤の上に塗布された部分が多い。試料片2では、旧充填剤の上に水彩絵具で旧補彩がなされている。試料片11では、水彩絵具と油絵具の旧補彩の層が、混然一体をなした部分が観察できる。

旧補彩の中で注目された点はリトポン白の検出である。

試料片8の絵具層の上に油絵具で塗布されている。このため、当初は一通りの制作終了後、さらに加筆したオリジナルの白色絵具層と推定した。しかし、このリトポン白は前述した、黄化の進行した油脂分の多い層の上にも分布する。試料片5でも同様の例が確認できる。さらに厚みの薄い旧充填剤の中にも点在するように少量成分と存在する（資料片6、7、11、T3）。

偶然に旧充填剤が混入したものか、あるいは当初リトポン白が塗布され、十分に乾燥しないまま旧充填剤が塗布されて混然一体の層を成したのか判断は難しいが、リトポン白は昭和の修復時の旧補彩と考えている。

2-6. 昭和の修復のワニス層

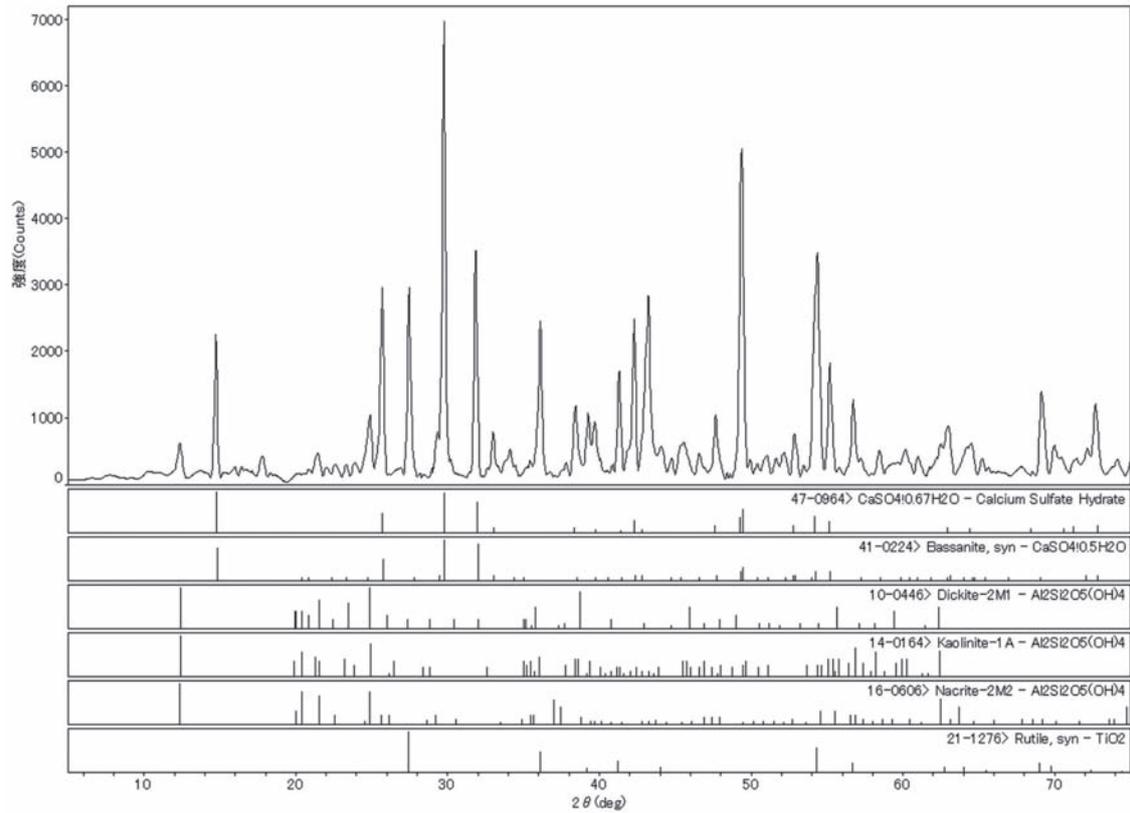
ワックスの混入は試料片の観察でもわかるが、さらにアルミニウムやケイ素などの成分が不均一に確認できる。特にワックス成分は、試料片の EPMA による観察前処理（カーボン蒸着）で、輻射熱によって溶け出した例も観察できる。

3. 調査結果のまとめ

試料片調査の結果をまとめてみると、まずオリジナル部分は地塗層や絵具層に鉛白が多く使用され、総じて強い塗布層が形成されていたと推定できる。鉛を含む乾性油の層は、比較的強い塗膜を形成するためである。黄化の進行した油脂分の多い層がオリジナル部分の上層に不均一に残留し、これも前述したように鉛を少量成分として含むため、比較的強い塗膜を形成していたものと判断できる。不均一に残留した理由としては、昭和の修復の洗浄作業で除去できなかった可能性、ワニスとして塗布されたときに、既に不均一な厚みを形成していた可能性、この二つが指摘できる。地塗層の下部には膠水を塗布したいわゆる絶縁層も確認され、厚く塗付された地塗層から比較的薄く塗布された絵具層をみれば、一般的な油絵の特徴を示すとも判断できる。

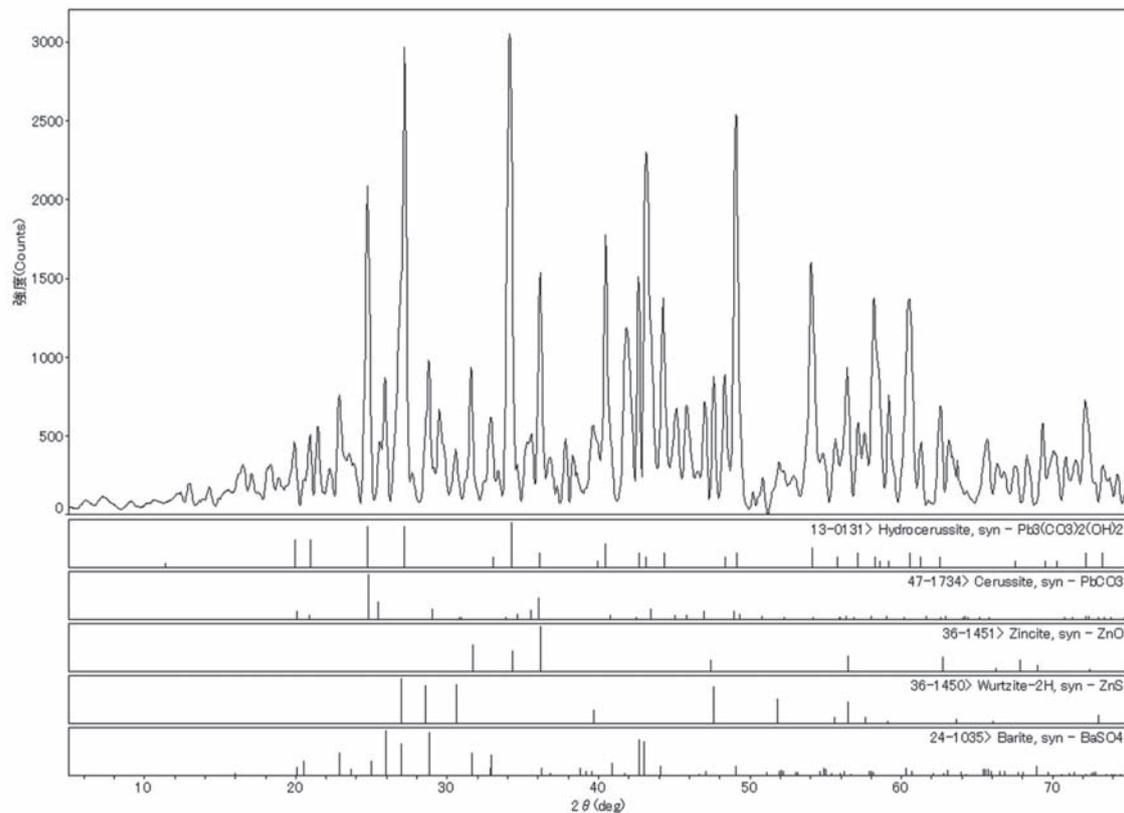
昭和の修復材料を含む試料片では、旧充填剤には三種類の材料が混合使用され、旧補彩も水彩絵具と油絵具の双方が使用され、様々な試行の痕跡を示している。

MDG による旧充填剤の測定例 試料片1の旧充填剤測定結果 生データ処理後の回折線



半水 (0.5) 石膏と0.67水和物石膏、白土、チタン白 (ルチル型) の回折線が観測できる

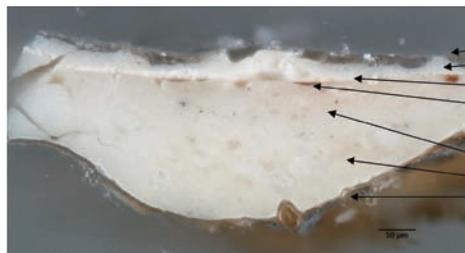
MDG による試料の測定例 試料片8の表面測定結果 生データ処理後の回折線



絵具層や地塗層の主成分である鉛白の回折線が最も顕著である。バライトと硫化亜鉛の回折線を観測してリトポン白の検出例である。亜鉛華は一応主たる回折線は観測できるが、他の化合物と重なる部分も多く成分としては少量成分と判断している。

試料片断面の光学顕微鏡による観察

オリジナル背景の淡褐色部分（クリーム色）と昭和の修復の双方



試料片 6
旧ワニス層
旧補彩の層
旧充填剤の層
黄化の進行した
油脂部分が残る。
絵具層と
地塗層
膠水を塗布した
絶縁層



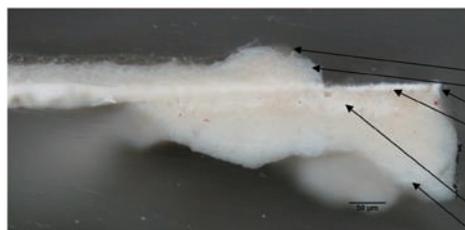
試料片 7
染色試験後
試料片 6 と同様な結
果を示す。
最下層に膠水を塗布
した絶縁層の呈色が
顕著に観察できる。



同上 染色試験
旧充填剤の層は呈色
は薄い。
小さな赤い粒はパー
ミリオン
カーボンブラックも
僅かに観察できる。
最下層に膠水を塗布
した絶縁層が観察で
きる。



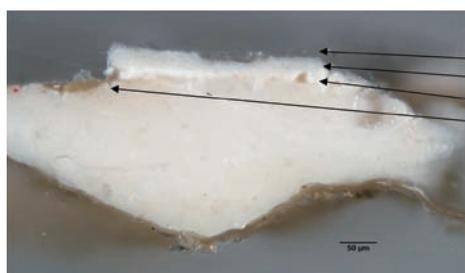
試料片 11
旧充填剤、水彩絵具に
よる旧補彩、油絵具
の旧補彩が混然一体と
なって層を成している。
絵具層
黒はカーボンブラック
地塗層



試料片 T3
基本構成は試料片 6
と同様。
旧ワニス層
旧補彩の層
旧充填剤の層
黄化の進行した油脂分
が多い部分が僅かに観
察できる。リトボン白
も散在。
絵具層と
地塗層



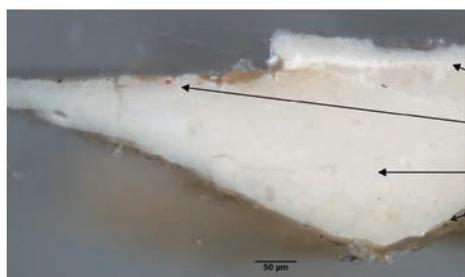
同上右部分
水彩絵具による旧補彩
は盛り上がっている。
油絵具の旧補彩は厚み
は薄い。
絵具層内にパーミリオン
が多く観察できる。
鉛白の大きな塊も観察
できる。



試料片 7
旧ワニス層
旧補彩の層
旧充填剤の層
黄化の進行した油脂
分の多い部分が残る。
透明な大きい粒はケ
イ酸塩化合物



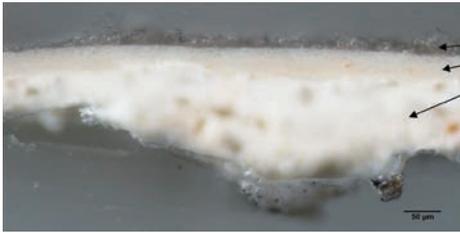
同上染色試験後
全体に呈色は顕著では
ないが、膠水を塗布し
た層が厚みが薄く観察
できる。
研磨面を通して地塗層
裏面にも付着した塵か
汚れが観察できる。



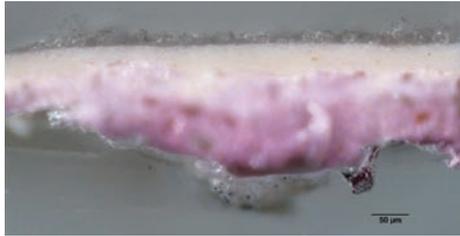
試料片 7 同上左部分
旧充填剤の層でリトボン
も僅かに確認できる。
絵具層が含むパーミリ
オン
地塗層
膠水を塗布した絶縁層

試料片断面の光学顕微鏡による観察

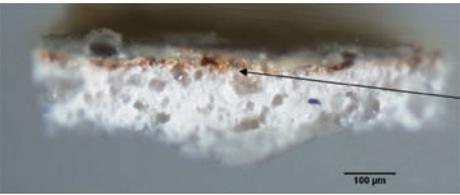
昭和の修復のみを含む例



試料片 10
旧ワニス層
旧充填剤は水性のため、水性研磨で削られている。剥落部分に直接充填された例



同上染色試験後
旧充填剤の層に吸収あるいは呈色が観察できる。

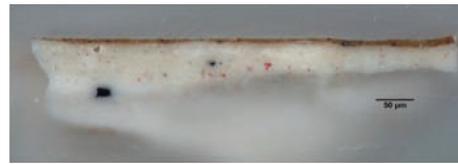


試料片 2
旧充填剤の上に水彩絵具で旧補彩がなされた例
緑はビリジャン
最上層には旧ワニス層がある。



試料片 1
旧充填剤のみからなる試料片

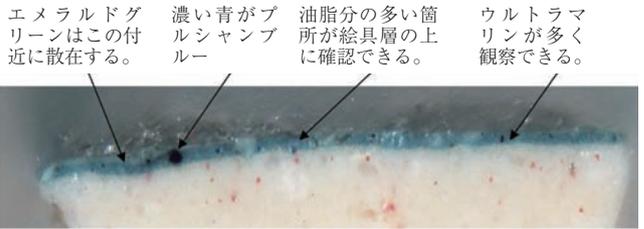
オリジナルの意匠部分の絵画層を含む例



試料片 1
最上層は酸化鉄系顔料を含む褐色層
その下に背景を構成する絵画層と地塗層が観察できる。

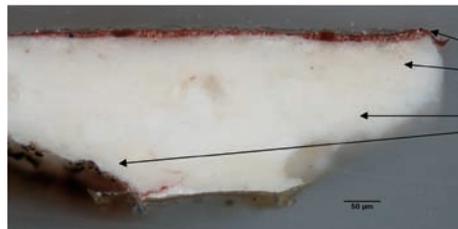


試料片 3
彩色は比較的厚みが薄い。同様に背景を構成する。絵画層と地塗層が観察できる。

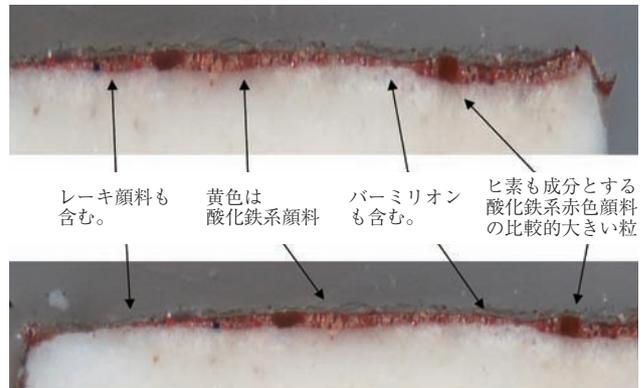


エメラルドグリーンはこの付近に散在する。
濃い青がブルシャンブルー
油脂分の多い箇所が絵具層の上に確認できる。
ウルトラマリンが多く観察できる。

試料片 3 の絵具層 近辺を拡大した観察



試料片 4
厚みの薄い絵具層
パーミリオンは顕著に観察できないが背景を構成する絵具層
地塗層
左方に黒い部分が多く観察できる。亀裂などから入り込んで付着した塵や埃と推定している。



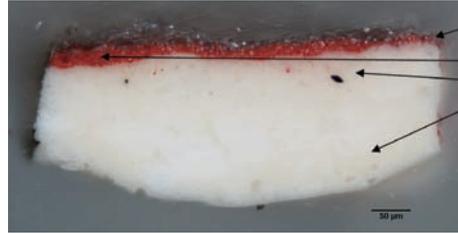
レーキ顔料も含む。
黄色は酸化鉄系顔料
パーミリオンも含む。
ヒ素も成分とする酸化鉄系赤色顔料の比較的大きい粒

試料片 4 の絵具層 近辺を拡大した観察（上層は右部分・下が左部分）

試料片断面の光学顕微鏡による観察
オリジナルの意匠部分の絵画層を含む例

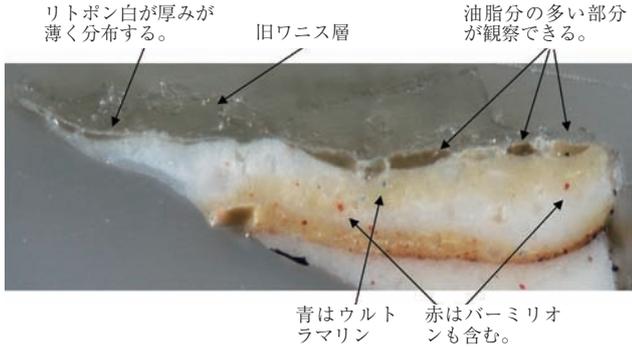


試料片 5
比較的厚く塗布された絵具層
酸化鉄系黄色顔料が多い。
クロムイエローはこの付近に点在する。
背景を構成する絵具層とその下に地塗層がある。



試料片 9
主にパーミリオンからなる絵具層。レーキも含む。
油脂分の多い部分
背景を構成する絵具層と地塗層

資料片 5 の絵具層 近辺を拡大した観察



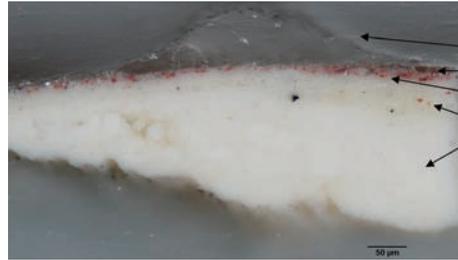
リトボン白が厚みが薄く分布する。

旧ワニス層

油脂分の多い部分が観察できる。

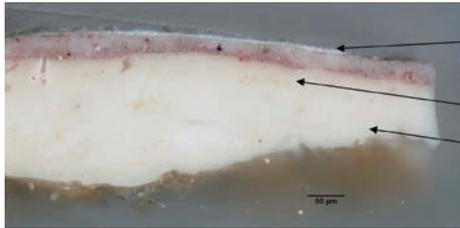
青はウルトラマリン

赤はパーミリオンも含む。

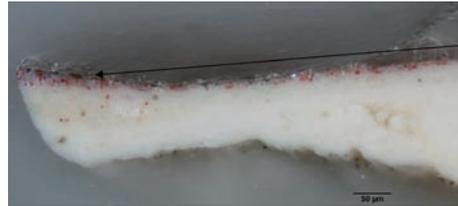


試料片 9-1

昭和の修復の旧ワニス層が浮き上がった部分
油脂分の多い部分
絵具層でパーミリオンとウルトラマリンの混合
背景を構成する絵具層と地塗層



試料片 8
絵具層の上にリトボン白が層を成す塗布の厚みは薄い。
背景を構成する絵具層と地塗層

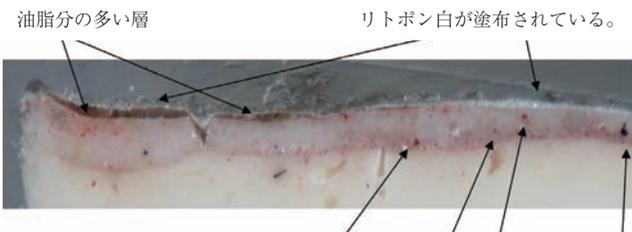


同上左部分
観察は同様である。
左端近辺の絵具層上油脂分の多い部分がある。



同上左部分
絵具層内にはレーキ、パーミリオン、ウルトラマリンを含む。
左上層には油脂分の多い部分がある。
その上にもリトボン白が存在する。

試料片 8 の絵具層 拡大した観察



油脂分の多い層

リトボン白が塗布されている。

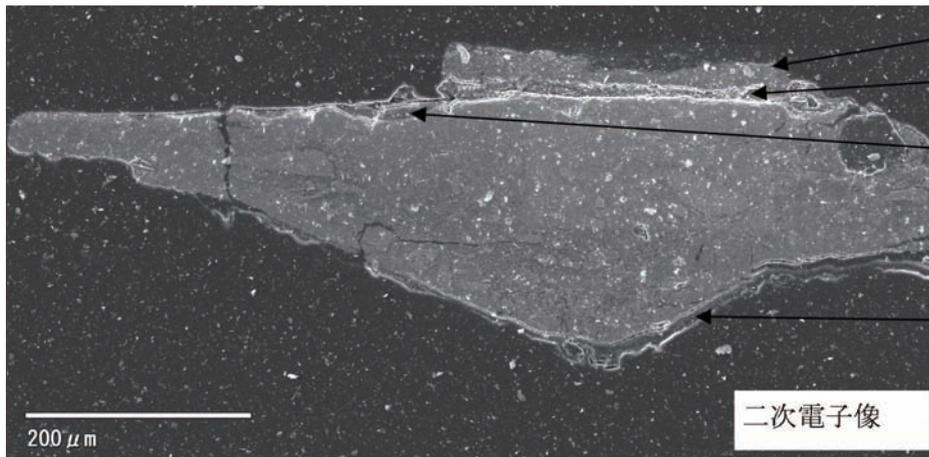
レーキ顔料で特にスズの検出強度が大きい粒

ウルトラマリン

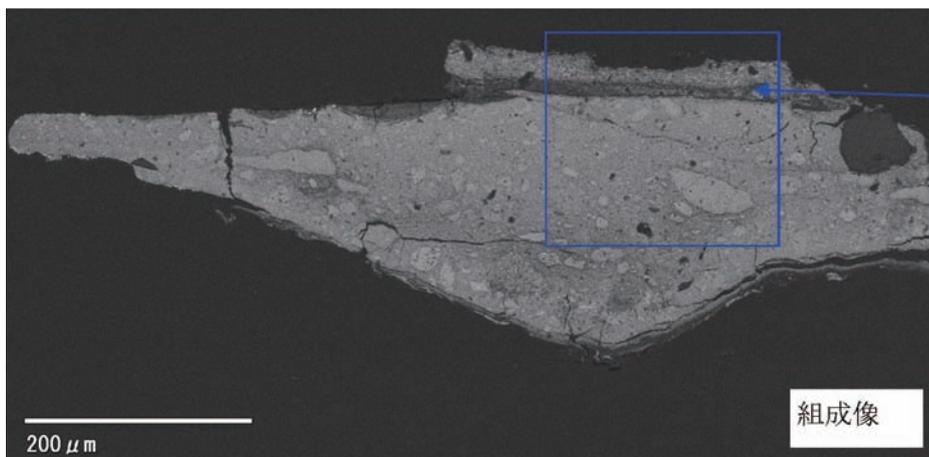
パーミリオン

黒はカーボンブラック

参考写真 EPMA による観察 試料片7

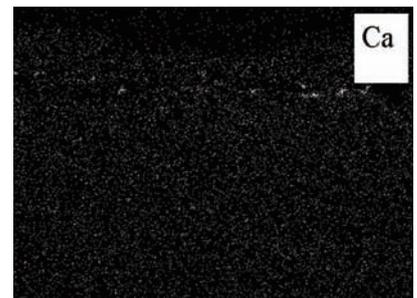
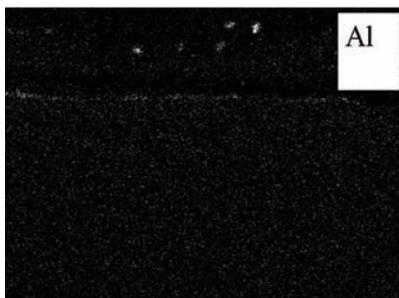
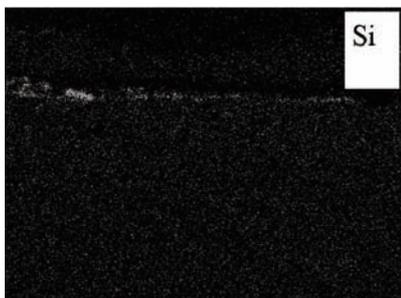
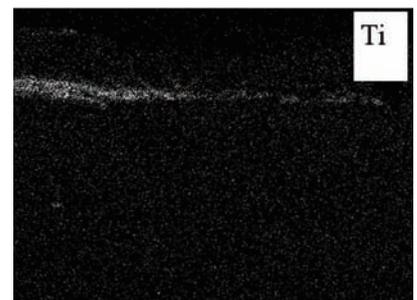
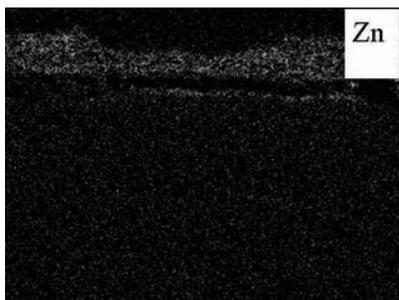
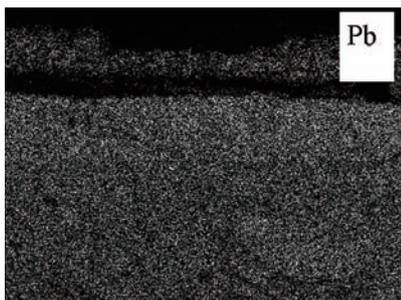


旧補彩の層
 旧充填剤の層は削られた様子がわかる。
 油脂分の多い部分は研磨面に残る。
 絵具層と地塗層の境界は明白ではない。
 膠の層がわかる。



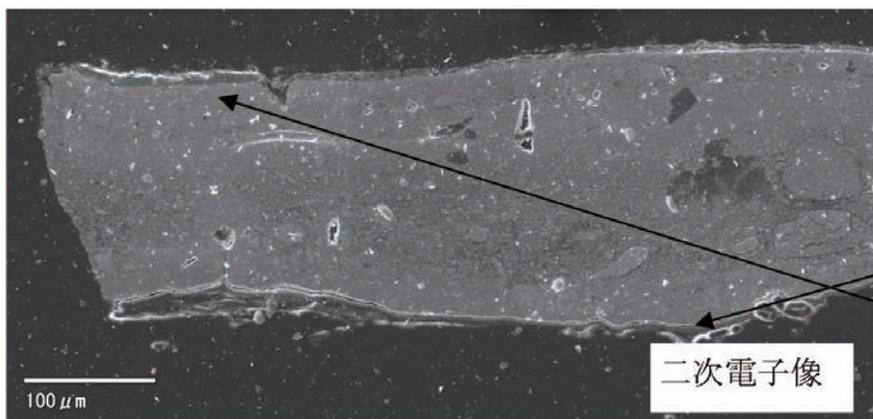
旧充填剤の層内の明るい部分がリトポンを含む部分

主成分元素の特性X線像 上図青枠内画面に相当する。

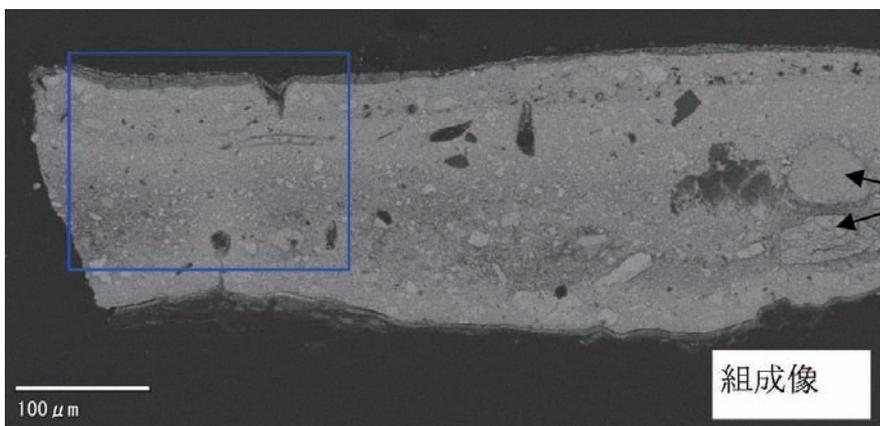


旧補彩は鉛と亜鉛が主成分 旧充填剤はチタン、ケイ素、アルミニウム、カルシウムが分布、Alは旧ワニス層にも点在する。オリジナル絵具層、地塗層はPbが主成分

参考写真 EPMA による観察 試料片 8

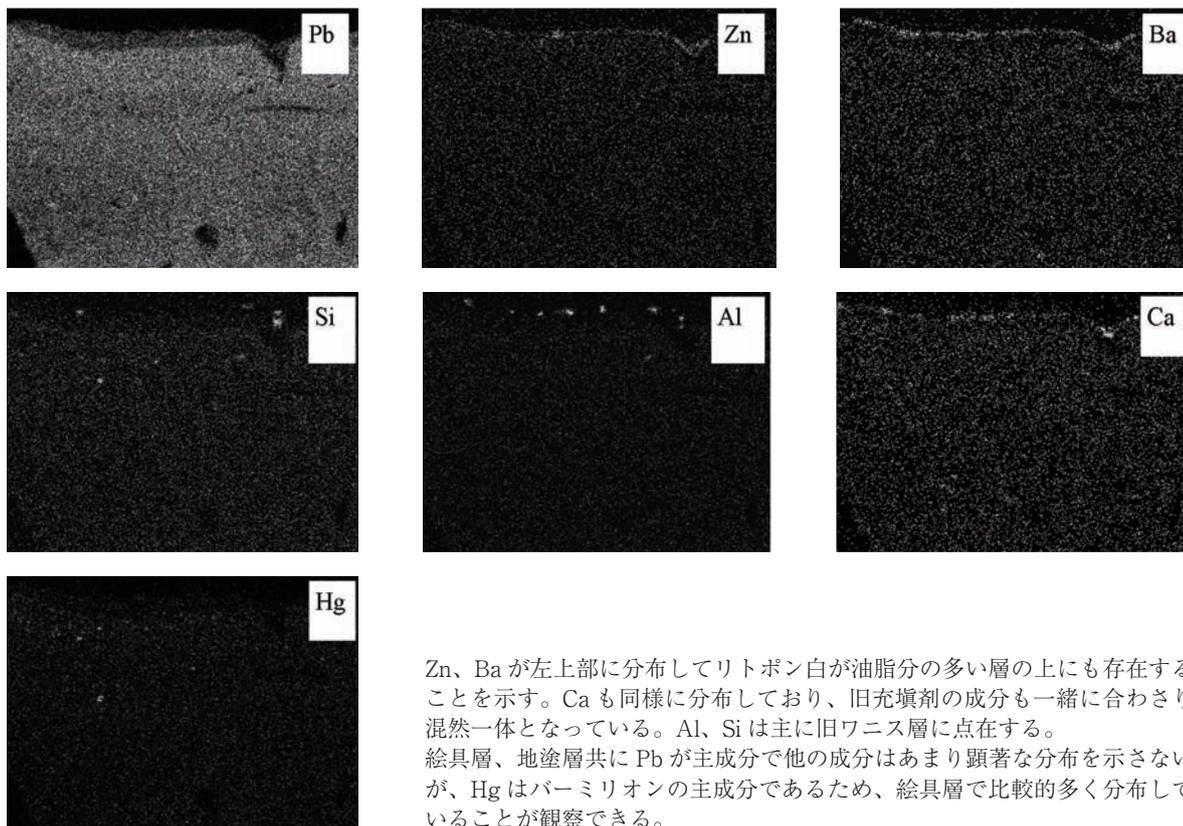


試料片 8 の左部分を観察したもの。
 二次電子像ではリトポン白に相当する厚みの薄い層が、オリジナル部分と比較して試料研磨時に少し削られた様子が観察できる。
 試料片 7 と同様に膠の層が観察できる。
 左部上方が油脂分の多い層が残った部分で、研磨面に残留した様子が観察できる。



組成像では絵具層内で比較的暗く現れた部分が主にレーキ顔料に相当する。粒が小さいため顕著に観察できず、むしろ二次電子像で小さい穴として研磨面に現れた部分が暗い部分として観察できる。
 鉛白の密度の違いも顕著に観察できる。
 鉛白を主成分とする地塗層でしばしば観察できる特徴のひとつである。

主成分元素の特性 X 線像 上図青枠内画面に相当する。



Zn、Ba が左上部に分布してリトポン白が油脂分の多い層の上にも存在することを示す。Ca も同様に分布しており、旧充填剤の成分も一緒に合わさり、混然一体となっている。Al、Si は主に旧ワニス層に点在する。
 絵具層、地塗層共に Pb が主成分で他の成分はあまり顕著な分布を示さないが、Hg はパーミリオンの主成分であるため、絵具層で比較的多く分布していることが観察できる。