

龍門石窟の彩色および風化生成物に関する研究

秋山 純子・馬 朝龍*・早川 泰弘

1. はじめに

中国河南省龍門石窟は洛陽市の南12kmに位置し、伊河の東西両岸に長さ1kmにわたって造られた仏教石窟寺院である。その造営は西暦493年、北魏の孝文帝が平城（現在の山西省大同市）より遷都したころに始まり、東魏、西魏、北齊、隋、唐、宋と約400年を経て造成された。窟龕約2300個、彫像10万以上、造像銘2800あまり、仏塔約70という貴重な文化財が現存している¹⁾。甘肃省敦煌莫高窟、山西省大同雲岡石窟とならぶ中国三大石窟の一つで、2000年世界文化遺産に登録された。

龍門石窟に関する科学的手法を用いた調査はこれまでほとんど行われていない。現在、石窟は風雪、洞窟内への浸水、酸性雨などによって風化、破損の危機に晒され、環境整備の必要性が言われている。石窟には様々な彩色が施されており、剥落、変色など深刻な問題が生じている。どのような彩色材料を用いたのか、またどのような風化生成物が生じているのか知ることは石窟の保存を考える上で重要なことである。

本研究では、今後の保存対策への検討のため、科学的手法を用いて、龍門石窟に使用された彩色材料の組成を明らかにすること、および石窟に析出した生成物の構造を明らかにすることを目的とする。なお本研究は、平成12年11月から平成13年9月までの間、東京文化財研究所での研修を行った際、龍門石窟研究所の馬朝龍研究員が科学的な分析手法を実地に学ぶ研修の一環として行ったものである。

2. 分析試料

分析に供した試料は表1の通りである。試料の採取は馬朝龍研究員が行った。採取した場所は賓陽中洞、賓陽北洞、趙客師洞、万仏洞、奉先寺、古陽洞、蓮華洞、魏字洞、唐字洞である。

2-1 彩色試料（試料1～8）

龍門石窟には仏像や窟龕内を美しく装飾するために、彫像の表面および龕内に様々な彩色が施されている。岩石表面に塗布された彩色材料の組成と構造を分析し、過去に使用された材料の情況を明らかにする。試料は0.5mm程度の粉末状で、その中に顔料の粒子が点在している状態であった。

2-2 風化生成物試料（試料9～11）

蓮華洞では長い間の浸水によって、水に溶解した物質が彫像の表面に析出し再結晶している。その白色物質が彫像の表面を覆い、外観を損ねている。魏字洞内下層は湿度が高く、風化による岩石表面の剥落が見られる。唐字洞の彫像表面には、黒色の殼状物質が生じている。それは岩石に密着しており、岩石そのものに害を及ぼしている。以上、3洞窟の結晶物、剥落物、黒色物質の構造と組成を分析し、現在起きている現象を解明する。試料は長径2～3cm程度で、ドリルで粉末状に削った。

* 龍門石窟研究所保護研究室研究員

表1 分析試料

試料番号	石窟名	石窟の時代	採取箇所	分析対象	備考
1	賓陽中洞	北魏	南壁	塗料片	赤色、白色、茶色
2	賓陽中洞	北魏	北壁立仏	赤色顔料	
3	賓陽北洞	北魏	北壁下側右龕内	赤色顔料	
4	趙客師洞	唐	正壁中尊	顔料	金の存在
5	万仏洞	唐	前壁窟門南側天王像	顔料	
6	奉先寺	唐	迦葉像	塗料片	裏面削(粉末)、赤色、白色
7	奉先寺	唐	天王の間の立仏	塗料片	
8	古陽洞	北魏	北壁	顔料	黄色
9	蓮華洞	北魏	正壁中尊右弟子像	再結晶物	灰色部、白色部、茶色部に分離
10	魏字洞	北魏	南壁大龕下	風化剥落物	
11	唐字洞	北魏	南壁左上彫像	黒色殼状物	黒色部分離

3. 分析方法

光学顕微鏡で試料の状態を把握し、蛍光X線分析法(XRF)により彩色材料および風化生成物の構成元素を特定した。そしてX線回折分析法(XRD)で結晶構造の同定を試みた。XRFは採取した試料片を直接試料台に置き、大気中で行った。その中で軽元素の測定が必要な試料は真空に引き測定した。XRDでは、試料を試料板に両面テープで固定し、広角粉末X線回折法により測定した。さらに微量な試料は微小部X線回折法を用いた。装置および条件の詳細は以下の通りである。

XRF セイコーインスツルメンツ(株)

微小部エネルギー分散型蛍光X線分析装置 SEA5230E

X線管球：モリブデン(Mo)

管電圧・管電流：50kV・1000 μ A

測定領域：0.1mm ϕ ， 1.8mm ϕ

測定時間：300秒

測定雰囲気：大気， 真空

XRD (株)マックサイエンス X線回折装置 M18XHF

広角粉末X線回折装置

X線管球：銅(Cu)

管電圧・管電流：40kV・200mA

走査速度：2.0 deg/分

走査範囲：回折角(2θ) 0～120 deg

微小部X線回折装置

X線管球：銅(Cu)

管電圧・管電流：40kV・200mA

回折角： (2θ) 0～180 deg

微小部X線ビーム直径： ϕ 100 μ m

4. 結果と考察

3-1 彩色材料の分析結果

XRFおよびXRDの分析結果を表2に示す。

試料1には鮮やかな赤色片（試料1-1）と茶色がかった赤色片（試料1-2）が存在した。鮮やかな赤色片には赤色部（試料1-1-1）と白色部（試料1-1-2）が混在していた。XRFでHgとPbを確認した。赤色部はHgの割合が高く（図1），白色部はPbの割合が高かった（図2）。試料1は少量だったので微小部X線回折分析法で測定した。その結果，赤色部はHgSと同定され，水銀朱の使用を確認した。白色部はPb₂(SO₄)Oを検出した。これはPb系顔料が変化してPb₂(SO₄)Oが生じたものと推察されるが，今後さらに検討が必要である。茶色に見えた赤色片ではHgが検出されず，Pb系の赤色顔料である可能性を示唆している（図3）。

試料2の赤色顔料は暗赤色に変色している箇所より採取された。この試料ではHgは検出されず，Pbの割合が高かった。その構造はPbSO₄であることがわかった。おそらくPb系の顔料が変化したものと考えられるが，赤色顔料の特定はできなかった。

試料3からは主にCa, Fe, Pbを検出し，真空中で軽元素を測定したところSi, K, Mg, Alを検出した。XRDの結果はCaMg(CO₃)₂, SiO₂, Al₂O₃で，土の成分と考えられる。試料3は赤色顔料以外の土の成分が多量にあったため，彩色材料の解明はできなかった。

試料4は金が検出されるかどうかがひとつの目的であったが，採取した試料には金は含まれておらず，その他の顔料も検出できなかった。試料7も彩色箇所から採取した試料とはいえないかった。顕微鏡観察でも採取した試料中に顔料粒子は見当たらなかった。

試料5, 8はともにPb, Ca, Feであった。XRDでは試料5がCaCO₃，試料8がCaSO₄·2H₂Oと同定された。

試料6は裏面（仏像に接着している面）に所々赤色部（試料6-2-1）があり，全体は白

表2 龍門石窟の彩色および風化生成物の分析結果

試料番号	分析対象	XRFによる検出元素	XRDによる検出主成分
1-1-1	塗料片1（赤色部）	Hg, Pb, Ca, Fe	HgS
1-1-2	塗料片1（白色部）	Pb, Hg, Ca, Fe	Pb ₂ (SO ₄)O
1-2	塗料片2（茶色）	Pb, As, Ca, Fe	※1
2	赤色顔料	Pb, Ca, Fe, Si, K, Al	PbSO ₄
3	赤色顔料	Ca, Fe, Pb, Si, K, Mg, Al	CaMg(CO ₃) ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂
4	顔料	Ca, Fe	※2
5	顔料	Pb, Ca, Fe	CaCO ₃
6-1	裏面削（粉末）	Ca, Fe, Pb	CaCO ₃
6-2-1	塗料片（裏面赤色部）	Ca, Fe, Pb	※1
6-2-2	塗料片（裏面白色部）	Ca, Pb, Fe	※1
7	塗料片	Ca, Fe	※2
8	黄色顔料	Ca, Fe, Pb	CaSO ₄ ·2H ₂ O
9-1	再結晶物（灰色部）	Ca, Fe, Sr	CaCO ₃
9-2	再結晶物（白色部）	Ca, Fe	CaCO ₃
9-3	再結晶物（茶色部）	Ca, Fe	CaCO ₃
10	風化剥落物	Ca, Fe, Sr	CaCO ₃
11	黒色殻状物	Ca, Fe, Sr	CaSO ₄ ·2H ₂ O

※1 本研究では測定を行わなかった。

※2 XRFの結果，顔料ではないと判断し，XRDは行わなかった。

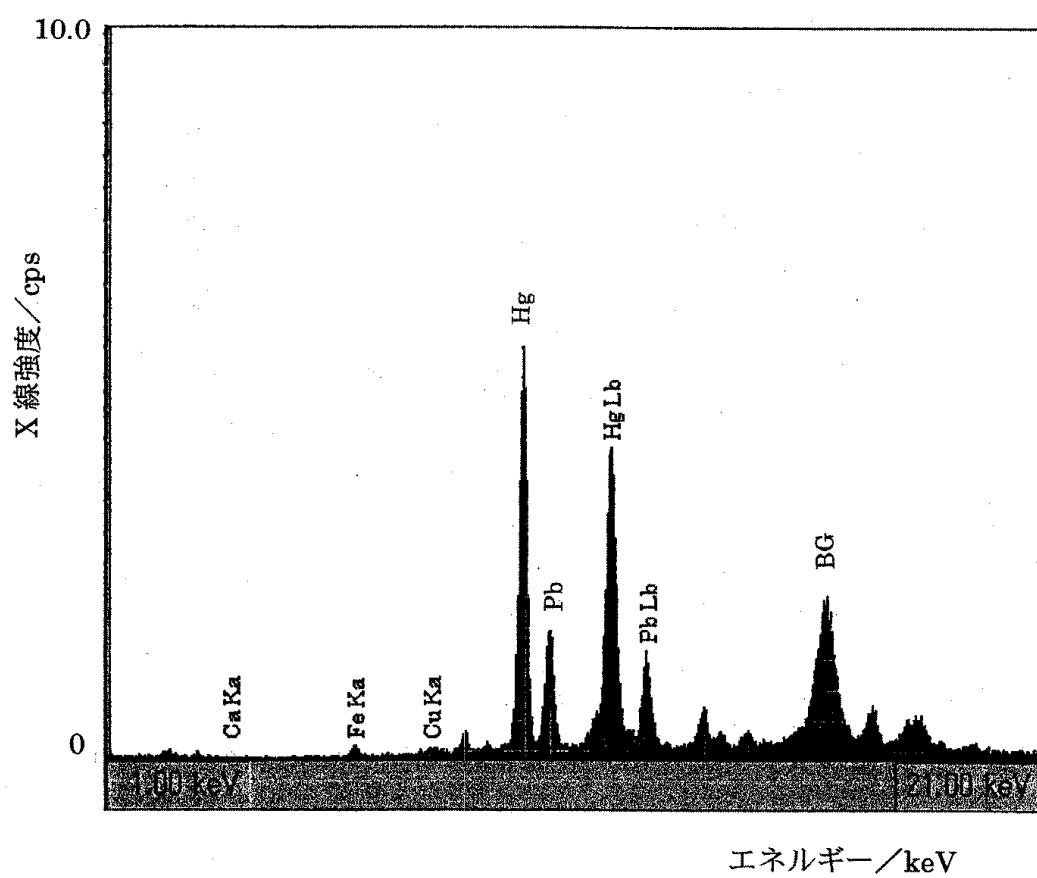


図1 試料1-1-1(賓陽中洞 南壁 塗料片中赤色部分)の蛍光X線スペクトル

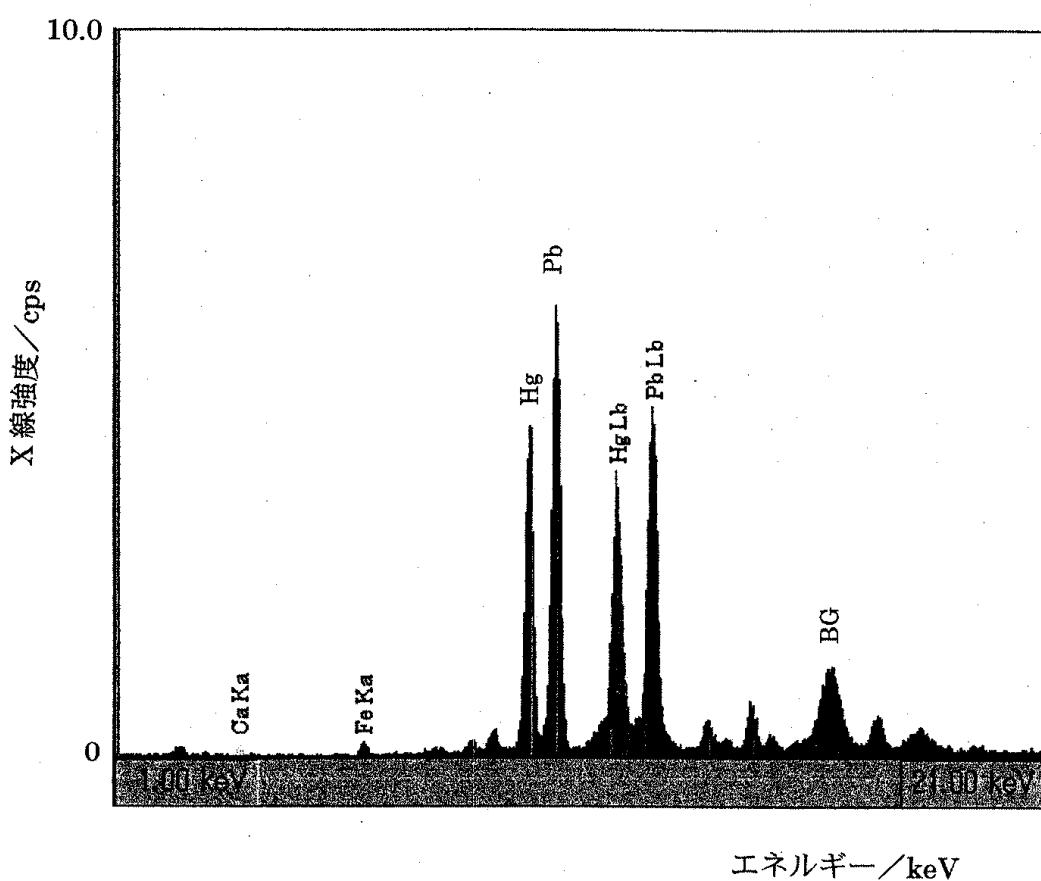


図2 試料1-1-2(賓陽中洞 南壁 塗料片中白色部分)の蛍光X線スペクトル

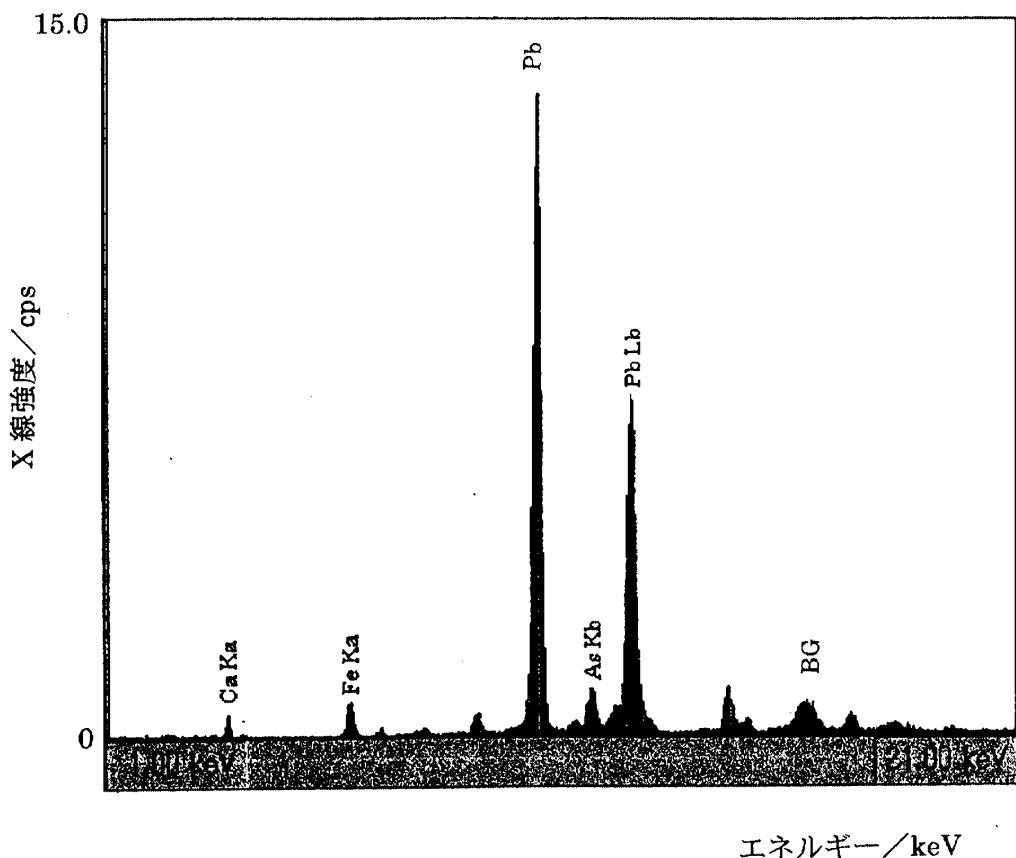


図3 試料1-2(賓陽中洞 南壁 茶色がかった赤色塗料片)の蛍光X線スペクトル

色（試料6-2-2）を示していた。XRFの結果、赤色、白色部とともにCa, Fe, Pbであった。赤色部はFeが多く、ベンガラが付着している可能性があるが、微小部X線回折分析法による構造解析を待つ必要がある。ドリルで裏面白色部を削り落として分析したところ、CaCO₃を検出した（試料6-1）。

3-2 風化生成物の分析結果

試料9はドリルで灰色部、白色部、茶色部に分離した。表層の灰色部分（試料9-1）、内側の白色部分（試料9-2）、表層の一部分の茶色箇所（試料9-3）はいずれもXRFの結果Ca, Fe, Srであり、XRDではCaCO₃とCaOと同定された（図4）。龍門石窟の岩石は石灰岩である。石窟は長い間の水の浸食によって炭酸カルシウムが溶けて彫像表面で析出、堆積を繰り返してきたと考えられる。

試料10も風化による化学的な変化は見られなかった。XRFではCa, Fe, Sr, XRDでは石窟の主成分であるCaCO₃と同定された。

試料11はXRFでCa, Fe, Sr, XRDではCaSO₄·2H₂Oが検出された（図5）。この黒色殻状物質は洞窟中での人為的原因により発生した黒煙が彫刻表面に付着したことにより生成したと言われている²⁾。硫酸カルシウムは彫像表面に付着した黒色物質が空気中の二酸化硫黄と化学反応を起こし、炭酸カルシウムが変化して生じたと推察される。

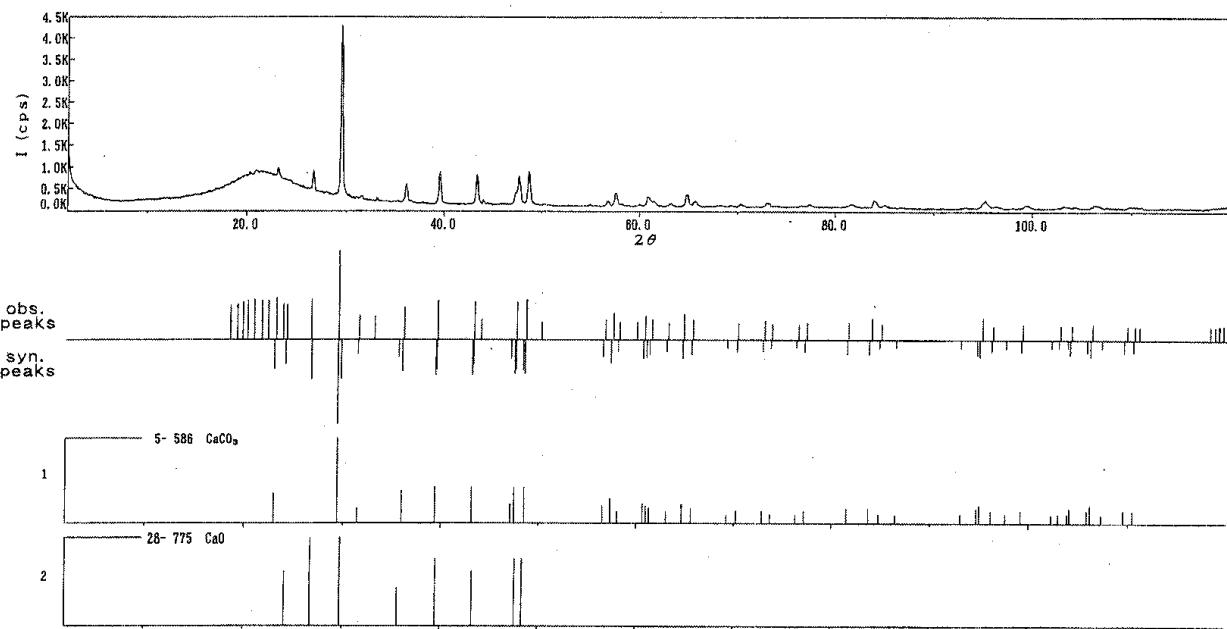


図4 試料9-1(蓮華洞 正壁中尊右弟子像 再結晶物)のX線回折スペクトル

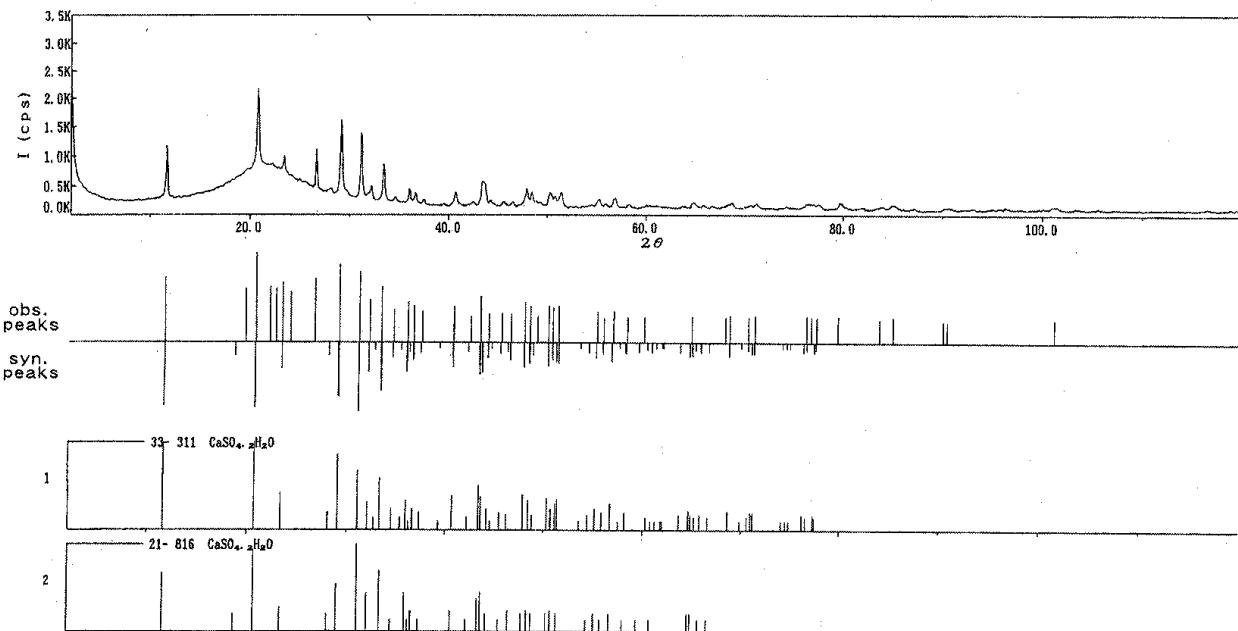


図5 試料11(唐字洞 南壁左上彫像 黒色穀状物)のX線回折スペクトル

5. おわりに

本研究は馬朝龍研究員の研修として行った分析をまとめたものである。龍門石窟より採取した彩色と風化生成物を蛍光X線分析法およびX線回折分析法を用いて分析した。賓陽中洞の南壁より採取した試料の赤色部分には水銀朱と鉛系顔料が使用されていることがわかった。白色部分は主に硫酸鉛であり、鉛系顔料が変化して生成したのではないかと推察される。風化生成物は炭酸カルシウムと硫酸カルシウムを検出し、洞窟によって風化生成物に違いが見られた。

謝辞

本研究を進めるにあたり、龍門石窟に関して助言を頂きました東京文化財研究所国際文化財保存修復協力センター国際情報研究室長の岡田健氏、研修に際しご協力頂きました青山学院大学大学院の萩原哉氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 劉景龍編：龍門石窟，香港永泰出版社（1996）
- 2) 龍門石窟研究所、西北大学文博学院：龍門石窟洞窟彫刻品表面黒色油煙漬清洗実験報告，中原文物 2000 年第 2 期，42-55（2000）

キーワード：龍門石窟（Longmen Caves）；彩色（polychrome）；風化生成物（weathering products）
蛍光 X 線分析法（X-ray fluorescence spectroscopy）；X 線回析分析法（X-ray diffraction analysis）

Investigations of the Polychrome and of Weathering Products in Longmen Caves

Junko AKIYAMA, Chaolong MA* and Yasuhiro HAYAKAWA

Longmen Caves are located 12km south of Luoyang City, Henan Province, China. The first cave was carved in A.D.493, and then the caves were carved continuously during 400 years. Since they have suffered damage by weather, floods and acid rain for a long time, environmental improvement of the caves is necessary. To make a conservation plan for the caves, it is very important that the polychrome materials and weathering products be made clear scientifically. In this study, they were identified by X-ray fluorescence spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Samples from the south wall of Binyangzhongdong (Middle Binyang Cave) were identified and it was found that the red part is hydrogen sulfide (Cinnabar) while the white part is lead sulfate. Weathering products were identified as calcium carbonate and calcium sulfate depending on caves.