

〔報文〕 パーミヤーン仏教壁画の材質分析（２） —シンクロトロン放射光を用いたN(a)窟における錫箔を用いた技法の分析—

谷口 陽子, マリーン コット*, エミリー シェクーン**, 大竹 秀実

1. はじめに

本報は、文化財研究所とアフガニスタン文化青少年省が実施するパーミヤーン仏教壁画の保存修復事業のための予備的な調査¹⁾として行っている、壁画の構成材料や製作技法に関する研究の一部である。ここでの結果は、修復作業を行うための材料や方法を選択する上で必要不可欠な情報をもたらすと同時に、パーミヤーン壁画に見られる様々な絵画材料や技法を明らかにする上で重要である。パーミヤーンの壁画は、土壁の上に、目止めや緩衝層、その上に下地層を塗布し、さまざまな無機・有機材料を用いた絵具やグレーズなどを用いて鮮やかに描いたものであることが明らかになってきた^{2) 3)}。使用される材料や技法は、石窟によって多様な様相を見せている。

2006年に実施した第6, 7次ミッションにおいて、N(a)窟の保存修復作業を実施し、その際に動物と唐草をモチーフとする文様を明らかにすることができた⁴⁾。これらの部分について、2006年12月に欧州シンクロトロン放射光施設 (ESRF) において、シンクロトロン放射光を用いた μ -FTIRを用いて試料の分析を行った。

2. 明らかになった動物文様

N(a)窟の方形組み上げ天井を模した装飾天井の梁は、黒色のスス状物質で覆われていたため画像が不明瞭であった。しかし、洗浄を行うことによって、梁の側面部分に描かれた赤色を背景とする動物と唐草の文様が判読できるようになり、さらに、動物の部分には金色を呈する物質が僅かに残っているのが発見された (図1, 2, p196, 197参照 [写真10, 11, 12, 14])。

観察によれば、まずその文様帯全体に銀色の金属箔が貼られており、その上に細い黒色の線で唐草と動物が描かれている。そして、これらの背景部分を埋めるように赤色が施され、動物と唐草を表す輪郭線の内側は塗り残されている。また、梁の隅には、箔の貼り皺と見られる凹凸も観察された。

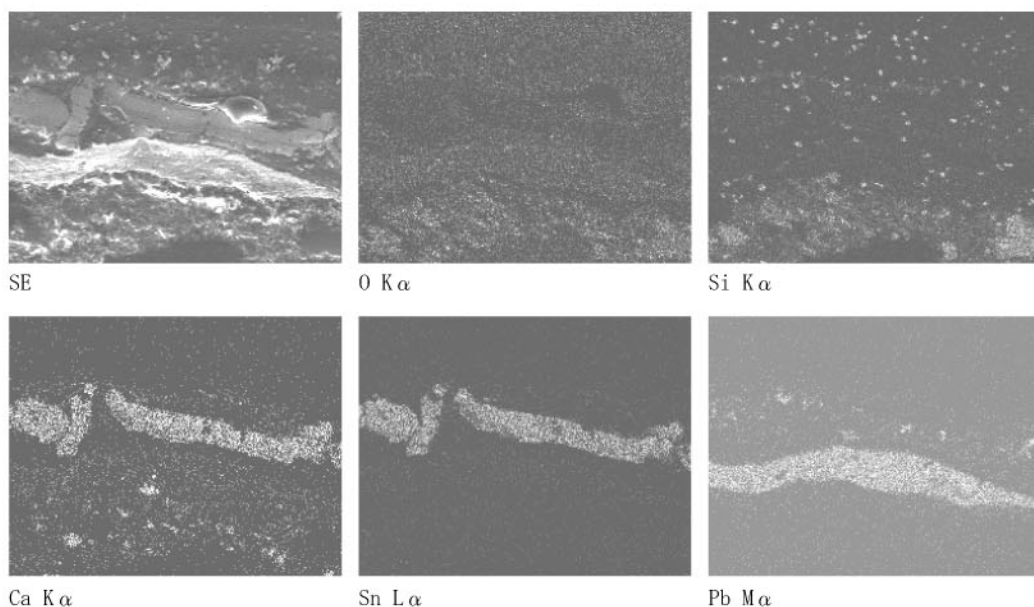
この装飾部分は、水を用いた洗浄作業においてとりわけ表面の黒色物質の除去が難しく、しかし彩色層自体は堅牢であったため、なんらかの特殊な材料が使用されていることが予想された。そこで、彩色部分から微小な試料を採取し、分析に供した。

3. 動物画像部分の層構造

得られた試料 (N(a)窟由来の壁画片のうち、同様の金色光沢を呈する部分BMM184, 猪の文様部分BMM186) を実体顕微鏡下で観察したところ、金属箔は細かいうろこ状に亀裂を生じていたが、あたかも金箔であるかのような色と様相を呈していた (写真3)。しかし、クロスセクションの落射通常光および紫外線蛍光観察から (試料の処理, 観察方法は前稿³⁾に準じている), 実は、その金色は、実際には金箔ではなく、約20 μ m厚の銀色の箔の上に、透明な黄色のワニス状の有機物が塗布されているために、金色の輝きを呈していることが明らかになった (写真4)。また、銀色の箔は、白い下地層の上に白い蛍光を発する有機質の接着剤 (モルダント)

*European Synchrotron Radiation Facility/ Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)

**絵画保存修復専門家



300x:15.0 kV

図1 SEM-EDSによる各元素のマッピング (BMM186)

を用いて貼られていることも確認された。白い下地層と練り土からなる下塗り層の間にも、白い蛍光を発する有機物と青白い蛍光を発する薄い有機質の物質が見られた。下地層自体は、白色の蛍光を発している。

4. SEM-EDS による金属箔の分析

エネルギー分散型蛍光X線分析装置付走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS: Shimadzu SS550, EDAX Genesis2000) を用いて、クロスセクションの分析を行った。試料は炭素蒸着し、高真空下で、加速電圧は15kVにおいて観察、測定を行った。EDSについてはFP法を使用した。まず、下地の白色層からPbが検出された。銀色の金属箔部分からは、SnとPbが検出されたため、部分的に鉛を含む錫箔であると考えられる。マッピングには、箔部分にCaが見られるが、これはCaのK α とSnのL β の重なりに起因しているので除外することができる。黄色透明の有機物の層の最表面にCaの薄い層が検出された (図1)。

5. μ FTIR による有機質の分析

N(a)窟天井梁の猪と唐草の文様部分から得られた試料 (BMM178) の一部を、厚み5~50 μ mの数段階の厚みが得られるようにマイクロトームで薄片化するとともに、微量の試料粉末を層構造が残るようにダイヤモンドセル間で圧縮し、これら薄片化したものと圧縮したものの両方を透過法でポイント分析およびマッピングに供した。

分析はESRFのシンクロトロン放射光 (ID21) を用いたThermo Nicholot社製Continuum顕微鏡を付属したNexus赤外分光装置により行った。検出器はMCT/Bである。この光源では通常のIR光源と比較して、15 μ m以下の小さい領域の測定では特に、非常に高い輝度、極めて高いS/N値を

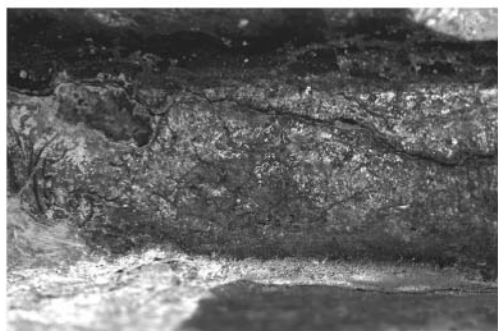


写真1 猪(左)と獅子(右)



写真2 金色を残している唐草部分

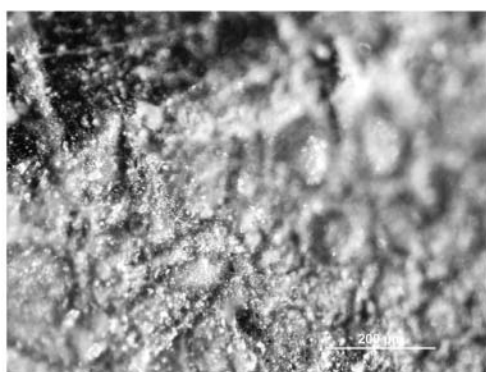


写真3 金色部分の拡大顕微鏡写真 (BMM184)

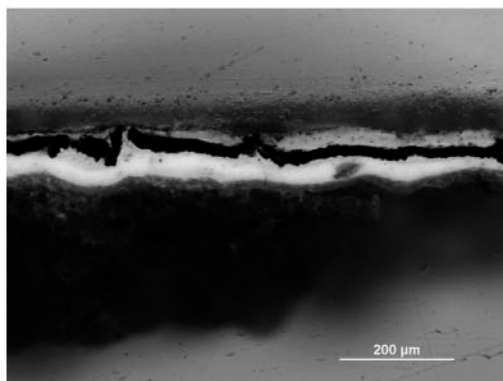
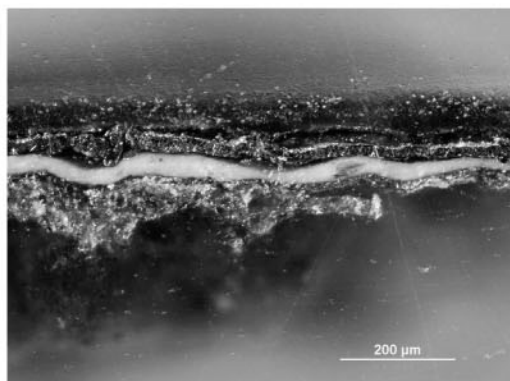


写真4 a, b 金色部分のクロスセクション。通常光源による顕微鏡写真(左), 同視野の紫外線蛍光写真(右)。四角で示した箇所は, SEM-EDSによりマッピングを行った箇所。(BMM186)

得ることが可能であり, 絵画などの試料分析には非常に有効である⁶⁾。4000 ~ 800 cm^{-1} の範囲で, 10 μm 径のビームを用い, 計16のスペクトルを10 μm のステップサイズとしてマッピングを行った。スキャンは計32回行った。可動ミラーの移動速度は1.8988 cm^{-1} /秒であり, 解像度は8 cm^{-1} ,

Happ-Genzelアポダイゼーションを用いた。データ取得と解析は、Nichol社製のOmniceソフトウェアを使用した。

測定結果を図2～3に示す。

マッピングで測定した箇所は、箔を貼るモルダント、白色下地層とその下の有機物の層である。モルダント (A) から得られたスペクトルは、強く鋭い吸収 ν (C-H) [a] および ν (C=O) [b], δ (C-H), ν (C-O) [c] を示しているため、油を主成分とする材料であると考えられる。しかし、

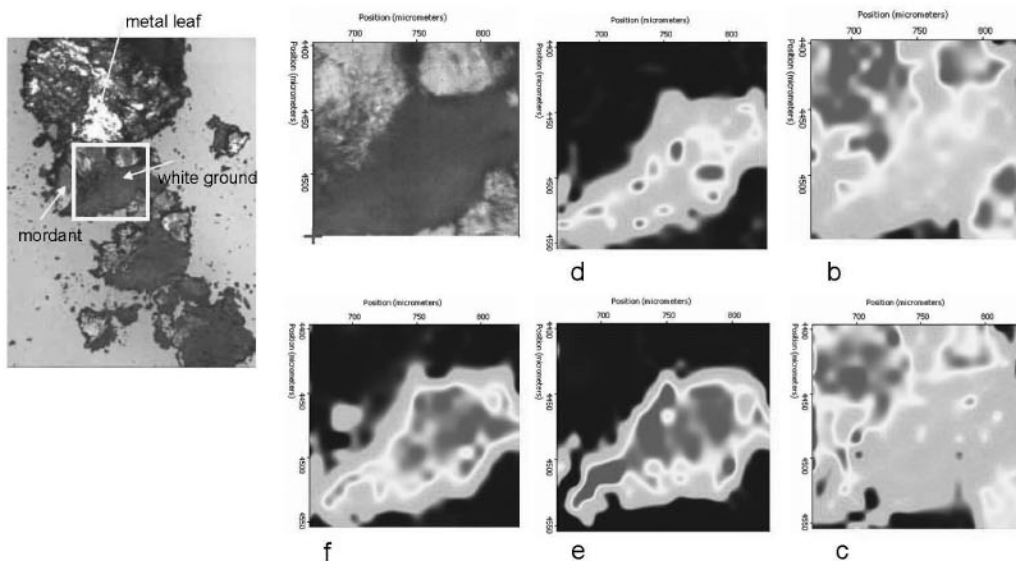


図2 μ FTIRによるモルダントと白色下地層部分のマッピング (BMM178)

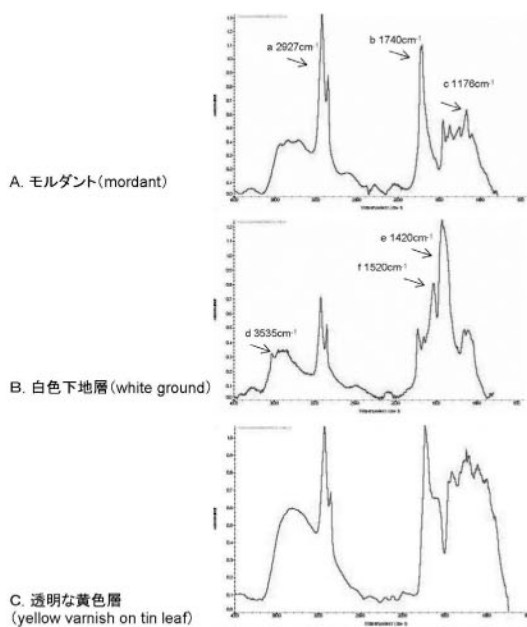


図3 各層から得られたFTIRスペクトルとそれぞれのマッピングに用いた吸収領域

ここに天然樹脂が混和している可能性も否定できない。このモルダントは厚みのある層を形成していることから、この油が、酸化重合により固化する乾性油を主成分とするものと想定するのが妥当であろう。白色下地の下にみえる透明な黄色の層もまた、(A)と極めて類似したスペクトルを示しており、こちらも乾性油であると考えられる。

白色下地層(B)には 3535cm^{-1} の鋭い $\nu(\text{O-H})$ にとまなう吸収[d]が見られる。これは、鉛の水酸化物塩に特有である。 1400cm^{-1} 付近の炭酸塩の吸収[e]も見られる。また、同様の箇所、 1520cm^{-1} の強い吸収[f]が分布している。これは、 $\nu_{\text{AS}}(\text{C=O})$ に代表されるカルボキシル基、鉛石鹸に特徴的な吸収である。したがって、この白色下地層は、鉛白 [$\nu(\text{O-H})$ にとまなう吸収の存在から、水酸化物塩であるハイドロセルサイト(PbCO_3)₂・ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ を含んだ塩基性炭酸鉛]と鉛石鹸であることを示しているといえる。鉛石鹸は、鉛白に油を加えて加熱すると生成しやすい物質であり、そこに水を加えることで白く懸濁したペーストを得ることができる⁷⁾。しかしながら、鉛白と油と水を用いて意図的に鉛石鹸を作ったものなのか、あるいは、鉛白と油を混ぜて使用したものが、結果的に自然に鹸化したのかは不明である。

錫箔表面に塗布された透明な黄色の有機物については、試料BMM184から得られたスペクトル(C)から、天然樹脂になんらかの黄色染料を添加したものではないかと想定されるが、明確な同定までにはいたっていない。透明な黄色を呈するワニス状の層の表面部分からは 1320cm^{-1} にシュウ酸カルシウムに特徴的な吸収が見えており、SEM-EDSによるCaの検出結果とも整合性が見られる。

7. 考察・結論

今回の分析により、中央アジアの壁画に乾性油や鉛石鹸、天然樹脂と考えられる材料が使用されたことが初めて明らかになった。パーミヤーンN(a)窟天井梁の文様部分に限っていえば、おそらく練り土の壁に目止め層を施した後、乾性油を主成分とするもので層を作り、その上に、鉛石鹸を含む下地層を塗布している。これは、鉛白と油を混ぜてペースト状にしたものが結果的に鉛石鹸となっただけなのか、意図的に鉛白、油、水を熱して白い鉛石鹸を作ったものかは不明である。この上に、乾性油を主成分とする物質をモルダントとして全体に錫箔を貼り付け、黒線で文様を描いた後に赤色顔料で背景を塗りつぶしている。錫箔の部分には、黄色を呈する天然樹脂を塗布し、あたかも金箔による装飾であるかのような効果を与えたと考えられる(図4)。この鉛石鹸や乾性油を用いた技法が、N(a)窟の壁画の全体に見られるものかどうか、今後も調査を進める予定である。

中世の西洋では、auripetrumと呼ばれる黄色あるいは赤色ワニスを表面に塗布した錫箔が、広く金箔の代用として利用されたという⁸⁾。それらの処方に関する歴史的文献として、ヘラクリウスの『ローマ人の顔料と技術について』(10-13世紀)は、「亜麻仁油、樹皮、ミルラ、アロエ、サンダラックあるいは琥珀⁹⁾」を、ペテルス・ド・サン・アウデマル(Petrus de S. Audemaro)の『画家・写本装飾家のための顔料の製法』(13-14世紀)は、「サフランと膠あるいはワニス」をその材料として挙げているが¹⁰⁾、これらは今回の分析結果と通じる点があり大変興味深い。箔を施し効果的にその金あるいは銀色の効果を得るためには、下地準備から仕上げまでその技法にはさまざまな工夫がなされる^{11,12)}。パーミヤーンN(a)窟の壁画においても、仏陀の法具部分など、本物の金箔を使用している箇所もあり、同じ石窟の中で、金属箔の使用に関して部分によって異なる材料と異なる技法が使い分けられていたことが分かっている。これらの技術およびその文化的背景は、類例調査を進めることによって、その全体像を少しずつ明らかにすることができるであろう。

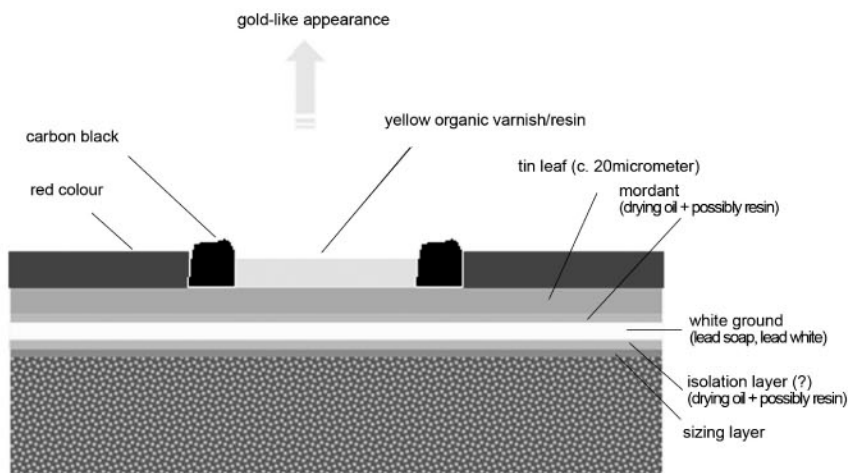


図4 N(a)窟天井梁部分における錫箔を用いた壁画装飾技法の模式図

今回のシンクロトン放射光を利用した μ FTIRや、現在進行中の μ XRD分析は、様々な鉱物や有機物をそれぞれの層に含むような非常に繊細で複雑な彩色構造をもつ絵画試料の分析にとって、極めて有効な手法であるといえる。この手法を用いてパーミヤーン、フォーラーディー、カクラクなど各遺跡の壁画試料の分析も継続しており、中央アジアや東アジアの壁画技法史を新たな視点で大きく切り拓く結果が得られることが期待される。

謝辞

蛍光X線装置付走査型電子顕微鏡による分析については、九州大学中央分析センターの渡辺美登里さんにご協力いただいた。

〔付記〕本稿は、平成18年度文部科学省科学研究費補助金（若手研究（B））〔課題番号18700680ジェルクリーニング剤を用いたセッコ壁画表面の保存処理法に関する研究（研究代表者：谷口陽子）〕による成果の一部である。本稿に報告したESRFにおける分析は、研究課題Combination of Micro-X-ray Diffraction and Micro-Infrared Spectroscopy for the Study of Multi-Layered Buddhist Mural Paintings from Bamiyan（課題番号EC101 Y. Taniguchi, M. Cotte, E. Checroun）として採択された研究の一部として実施されたものである。

参考文献

- 1) TANIGUCHI, Y., AOKI, S.: Conservation Proposal (Chapter 6-2), *Protecting the World Heritage Site of Bamiyan: Key Issues for the Establishment of a Comprehensive Management Plan 2004*, 76-90, JCIICC, NRICP, Japan, (2005)
- 2) 谷口陽子：パーミヤーン仏教壁画の技法材料概観—その彩色構造を中心に，*佛教藝術*，289，64-77（2006）
- 3) 谷口陽子，大竹秀実，前田耕作：パーミヤーン仏教壁画の材質分析（1）—クロスセクションによる彩色技法の調査—，*保存科学*，45，1-8（2006）

- 4) 大竹秀実, 谷口陽子, 青木繁夫: パーミヤーン仏教壁画の保存修復(2) — I窟およびN(a)窟における保存修復—, 保存科学, 46, 189-200 (2007)
- 5) 山内和也編:『アフガニスタン文化遺産調査資料集3 アフガニスタン流出文化財の調査—パーミヤーン仏教壁画の材料と技法—』, (独)文化財研究所国際保存修復協力センター (2005)
- 6) Cotte, M., Checroun, E., Susini, J., Walter, Ph.: Micro-analytical study in interactions between oil and lead salts in paintings, *Applied Physics A* (submitted)
- 7) Cotte, M. Checroun, E., Susini, J., Dumas, P., Tchoreloff, P., Besnard, M., Walter, Ph.: Kinetics of oil saponification by lead salts in ancient preparations of pharmaceutical lead plasters and painting lead mediums, *Talanta*, 70, 1136-1142 (2006)
- 8) Laurie, A. P.: *Materials of the Painter's Craft*, Edinburgh (1910)
- 9) Garzya Romano, C.: *Eraclio, I colori e le arti dei romani*, 56-57, 119 (1996)
- 10) Merrifield, M. P.: *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting*, 158 (1849, 1999)
- 11) 大竹秀実: イタリア中世板絵の金地技法—中世初期におけるポーロを使用しない技法(1)—, 五浦論叢(茨城大学五浦美術文化研究所紀要), 10, 103-119 (2003)
- 12) 大竹秀実: イタリア中世板絵の金地技法—中世初期におけるポーロを使用しない技法(2)—, 五浦論叢(茨城大学五浦美術文化研究所紀要), 11, 3-21 (2004)

キーワード: パーミヤーン (Bamiyan), セッコ壁画 (*a secco* paintings), シンクロトロン放射光 (synchrotron radiation), 乾性油 (drying oils), 鉛石鹼 (lead soaps), 錫箔 (tin leaf)

Constituent Material Analysis of the Bamiyan Buddhist Mural Paintings (II): A Study of Pseudo-gold Leaf Technique Discovered at Cave N(a) using Synchrotron-based μ FTIR

Yoko TANIGUCHI, Marine COTTE*, Emilie CHECROUN** and Hidemi OTAKE

Two seasons of conservation works in Cave N(a) of Bamiyan site, 7th century AD, allowed the discovery of unique patterns of palmette and mythological animals under black soot-like deposit, showing a golden metallic material on a red colour background. A series of scientific analysis confirmed the stratigraphical structure of the paintings and its constituent materials.

Observation of the polished sections of the samples under PLM microscope with normal/UV light sources showed that some organic layers were first applied on the earthen rendering wall, followed by a white ground layer and an organic mordant under a silver-coloured metal leaf (appx 20 μ m in thickness). In order to achieve the optical effect of the tin leaf similar to gold, some yellowish organic resinous material was applied on the metal leaf. SEM-EDS results indicated that the metal leaf was constituted of tin with some lead and that the white ground was made of lead. A thin deposition of calcium on the surface of the topmost organic material was detected.

Synchrotron-based μ FTIR at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), which has been applied for analysis of works of art with great advantages, provided most surprising results: that the white ground was consisted of cerussite/hydrocerussite and lead soaps and that major component of the organic layer and the mordant was drying oils. The yellow organic material on the tin leaf seemed to contain mostly natural resins with possible organic colourants. The surface of this organic material has partially transferred into calcium oxalate which may have partly resulted in the darkening of the painting surface.

This study is the first identified example of the use of drying oil and possible natural resins in mural paintings in Central Asia. Further studies of surrounding sites and other caves of Bamiyan are expected to provide deeper and broader understandings of the painting techniques along the Silk Road.

*European Synchrotron Radiation Facility/ Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)

**Private Painting Conservator