

## 〔報告〕 銅系緑色顔料の多様性とその使用例

早川 泰弘

### 1. はじめに

わが国の絵画や彫刻の彩色に使われている緑色顔料には、いくつかの材料が知られているが、最も広く使われてきたのは銅を主構成元素とする緑青である。緑色材料として緑青が使われているとする報告は夥しい数にのぼり、古くは高松塚古墳壁画<sup>1,2)</sup>や正倉院宝物<sup>3)</sup>にも見出されている。正倉院宝物からは、銅を主構成元素とするものの、緑青とは異なる化学的構造を有する緑色顔料の使用例も報告されており<sup>3)</sup>、わが国の彩色材料として複数種の銅系緑色顔料が存在していたことが最近明らかになってきた。

一方、著者らは1999年にポータブル蛍光X線分析装置(XRF)をメーカーと共同で開発して<sup>4)</sup>以来、数多くの彩色文化財の材質調査を実施してきた。その中で、緑青あるいはこれまでに報告されている銅系緑色顔料とは異なり、銅を主構成元素とするものの亜鉛やヒ素を少量含む緑色顔料をいくつかの作品から見出ししてきた。これまでに、そのいくつかについては、調査報告の中で単発的に紹介してきたが、それらの作品の中には国宝や重要文化財といったある時代を代表するものも含まれている。そこで、本報ではそれらの作品およびその調査結果をまとめて紹介するとともに、この銅系緑色顔料について化合物同定を行うことができたので、その結果を併せて報告する。

### 2. これまでに報告されている銅系緑色顔料

日本の絵画や彫刻の彩色に使われる緑色材料として、これまで主として使われてきたのは緑青である。緑青は天然に産する孔雀石(Malachite)という鉱石を原料とし、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ という化学的構造を有する銅の炭酸塩鉱物である。顔料として使用する際には、鉱石を粉砕し、細かな粒子として膠等に溶いて使うのが普通であるが、その粒度によって緑色の色調が大きく変化することが特徴である。粒径が大きければ濃い緑色を呈するが、粒径を小さくすればするほど緑色の発色を薄くすることができ、さらに火にかけて焼緑青とすることで黒色に近い緑色までも作り出すことができる。

銅を主構成元素とする緑色顔料としては、緑青以外にもいくつかの材料が知られている。硫酸塩鉱物としての $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Brochantite)が正倉院宝物<sup>3)</sup>や元興寺の彩色<sup>5)</sup>から見出されており、さらにハロゲン化鉱物としての $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Atacamite)あるいは $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Paratacamite)が平等院鳳凰堂の建築彩色<sup>6)</sup>や正倉院宝物<sup>3)</sup>に使われていたことも報告されている。

しかし、これらの緑色顔料はいずれも、大気中でXRF測定した場合、検出されるのは主構成元素としての銅(Cu)だけである。これに対し、ポータブルXRFを用いてさまざまな文化財を調査していく中で、本報で述べるように、Cuとともに亜鉛(Zn)やヒ素(As)が同時に検出される緑色材料が次々と見つかった。

日本で使われてきた緑色顔料として、CuとZnを構成元素として含む単一化合物はこれまでほとんど議論されたことがないと思われる。しかし、CuとAsを含む化合物については、花緑青という顔料が知られている。花緑青は $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ という構造式を有す

る酢酸亜ヒ酸銅の化合物で、Emerald Green あるいは Paris Green と呼ばれることもある。この化合物は1800年に開発され、1814年にドイツで工業化された人工顔料である<sup>7)</sup>。すなわち、1800年以前に製作された作品に当初の彩色として使われていることはなく、また XRF で花緑青を測定すると、ほとんどの場合 Cu-K $\alpha$ ピークと As-K $\alpha$ ピークの強度がほぼ同程度に得られる特徴がある。本稿で報告する Cu と As を含む緑色顔料は花緑青が示す As-K $\alpha$ /Cu-K $\alpha$ ピーク比とは大きく異なるものであり、蛍光X線分析による結果だけからも、両材料の違いを判断することは可能である。

### 3. 亜鉛、ヒ素を含む銅系緑色顔料の検出例

#### 3-1. 国宝源氏物語絵巻<sup>8)</sup>

平安時代（12世紀中頃）を代表する紙絵の一つで、徳川美術館に絵15面、詞28面、五島美術館に絵4面、詞9面が所蔵され、そのすべてが国宝に指定されている。1枚の絵の大きさは、縦21~22cm × 横40~50cm 程度であり、当初は絵と詞が交互に配された絵巻物として製作されたが、昭和初期に絵と詞を切り離し、現在は額装として保管されている。現存する19面の絵には装束や畳、御簾など様々な箇所緑色顔料が使われており、ポータブル XRF による調査ではそのほとんどの箇所から大量の Cu を検出した。ただし、徳川美術館所蔵の宿木（三）からは Cu だけが検出される緑色と、Cu と Zn が検出される緑色の2種類の材料が見出された。御簾や畳など薄緑色で描かれている部分からは Cu と Zn が検出されたが、濃緑色の帽額などからは Cu だけが検出され、Zn は全く検出されなかった。両部分から得られた XRF スペクトルを図1に示す。帽額の部分では Cu が非常に大きく検出されているのに対し、御簾の部分では Cu 検出強度は小さいが、Zn-K $\alpha$ のピークがはっきりと検出されていることがわかる。両部分から検出された元素は、これ以外には微量の Fe および Pb だけである。

源氏物語絵巻の中には、柏木（二）、横笛、竹河（二）、東屋（一）などで、薄緑色の御簾と濃緑色の帽額の組み合わせの表現が見られる。しかし、これらの場面からは Zn は検出されなかった。

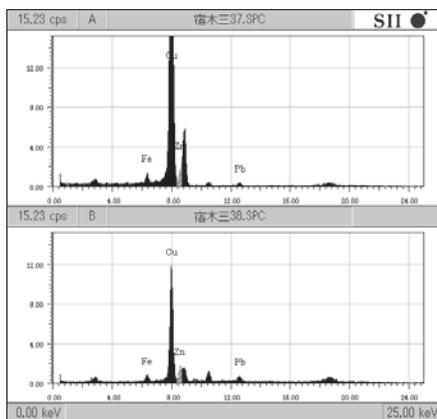


図1 国宝源氏物語絵巻 宿木（三）にみられる2種類の緑色顔料の蛍光X線スペクトル  
上段：Cu だけが検出される緑色部分、  
下段：Cu と Zn が検出される緑色部分

#### 3-2. 国宝普賢菩薩騎象像<sup>9)</sup>

大倉集古館に所蔵されるヒノキ材の像高56.2cm、象高58.2cmの木彫像で、国宝に指定されている。伝来は不詳であるが、その造風や作風、彩色・切金の趣等から平安時代後期（12世紀）の製作と考えられている。普賢菩薩像および象座にはほぼ全面に彩色や切金が施されており、ポータブル XRF を用いて、その材料調査を行った。普賢菩薩像およびその蓮華座には緑色顔料が使われている部分も多く、普賢菩薩像背面の天衣や蓮華座の蓮弁に見られる明緑色部分から Cu とともに Zn を同時に検出した。一方、普賢菩薩像本体の裙垂下部などに見られるやや暗い緑色部分からは Cu は検出されるが、Zn はまったく検出されな

かった。緑色顔料として明らかに2種類の材料が使い分けられており、ほぼ同量のCu強度を示しているが、片方の材料だけからZnが検出されるという結果が得られた。表1にZn-Ka/Cu-Kaピーク比を調べた結果を示す。ここに示した値は各蛍光X線ピークの計数率をそのまま用いて計算したものであり、感度補正等は一切行っていない。そのため、あくまでも各元素のピーク強度比を示しているだけであり、各元素の濃度比を示すものではない。表1を見ると、普賢菩薩像から得られたZn-Ka/Cu-Kaピーク比の値が、ほぼ同時代の国宝源氏物語絵巻の宿木(三)から見出されたものに近い値を示していることがわかる。

表1 亜鉛、ヒ素を含む銅系緑色顔料が検出された作品とその蛍光X線強度比

	分析条件	検出元素	Zn-Ka/Cu-Ka	As-Ka/Cu-Ka
源氏物語絵巻 宿木(三)	1	Cu, Zn	0.15-0.20	
普賢菩薩騎象像	1	Cu, Zn	0.15-0.16	
十一面観音像(緑色)	1	Cu, Zn	0.15-0.17	
〃(青色)	1	Cu, Zn	0.20-0.25	
平等院 仏後壁	1	Cu, Zn	0.17-0.22	
〃 中品中生図	1	Cu, Zn	0.10-0.15	
弥勒菩薩立像	1	Cu, Zn, As	0.14-0.15	0.030-0.048
燕子花図屏風	1	Cu, Zn, As	0.093-0.11	0.036-0.063
〃	1	Cu, As		0.024-0.032
紅白梅図屏風	1	Cu, Zn, As	0.092-0.14	0.030-0.061
動植綵絵	1	Cu, As		0.013-0.020
〃	1	Cu, Zn, As	0.057-0.10	0.022-0.053
地下上申絵図 資料1	2	Cu, As		0.13-0.20
〃 資料2	2	Cu, As		0.039-0.049
皆春齋御絵具	3	Cu, Zn	0.069-0.074	
〃	3	Cu, As		0.0024-0.0029
〃	3	Cu, Zn, As	0.055-0.13	0.020-0.074

<分析条件> 1: セイコーインスツルメンツ(株)SEA200, 管電圧50kV  
 2: EDAX(株)XT-35, 管電圧35kV  
 3: セイコーインスツルメンツ(株)SEA5230, 管電圧45kV

### 3-3. 国宝十一面観音像<sup>10)</sup>

奈良国立博物館に所蔵される縦168.7cm×横89.7cmの絹本着色画で、平安時代後期(12世紀)を代表する仏画の代表作として知られ、国宝に指定されている。きわめて繊細な彩色や切金が施され、現在もそれを良好な状態で確認することができる。ポータブルXRFによる測定を行ったところ、本像では緑色部分に限らず、ほとんどの色調の部分からPbが検出されており、図像全体にPb系白色顔料(鉛白)が下地として塗られていることがわかった。複数の緑色部分を測定したところ、Cuが検出される部分と、Cuとともに少量のZnが検出される部分があることが明らかになった。本像では重ね塗りや混色が行われている箇所も少なくなく、Cuだけが検出される緑色部分と、CuとZnが検出される緑色部分で色調の違いを明確に判断することは出来なかった。しかし、測定結果からは2種類の緑色材料が存在していると考え

ことができる結果であった。

また、本作品では目視で青色と認識できる箇所においても、Cuだけが検出される部分と、Cuとともに少量のZnが検出される部分があることが見出された。青色部分からZnが検出された例はこれまで数少ないが、その少ない作例のひとつである。表1を見ると、Zn-Ka/Cu-Kaピーク比は青色のほうが緑色よりも大きな値を示していることがわかる。

### 3-4. 国宝平等院鳳凰堂板壁絵（仏後壁<sup>11)</sup>、中品中生図<sup>12)</sup>）

平等院鳳凰堂にはその中央に坐する本尊阿弥陀如来坐像を取り囲むように、東西南北の板壁内面に九品来迎図が描かれている。本尊背後に位置する仏後壁に描かれている壁絵および北面に描かれている中品中生図についてポータブルXRFによる測定を行った。仏後壁は高さ327cm×横360cm、中品中生図は高さ383cm×横328cmの大きさであり、その製作年代について仏後壁は平安時代後期、中品中生図は鎌倉時代前期と考えられている。仏後壁および中品中生図はともに白土あるいは黄土による下地が板面に塗られた後、鉛白の彩色下地層が薄く塗られ、その上に種々の彩色が施されている。このため、壁面のほぼ全面からFeおよびPbが検出される。緑色顔料は山や樹木の表現あるいは如来・菩薩の衣の一部などに見ることができる。Cuだけしか検出されない部分と、Cuとともに少量のZnが検出される部分があることが見出された。両壁面ともに剥落が大きく、変褪色や塵埃などの付着の影響もあり、両材料の色調の違いを肉眼で判断することはほとんど不可能である。表1にZn-Ka/Cu-Kaピーク比を調べた結果を示すが、仏後壁のほうが中品中生図よりも値が大きく、両壁面で使われている材料が異なっていることを示している。これは製作年代の違いを考えれば、材料が違って当然であるので妥当な結果といえるが、逆に、両壁面からほぼ同様の組成を有する2種類の緑色材料が検出されたことに注目すべきである。

### 3-5. 重要文化財称名寺弥勒菩薩立像<sup>13)</sup>

金沢文庫の創設者である北条実時（1224-1276）が発願し、1276年につくられた記録が残る称名寺の本尊である。像高192.1cmの木彫像で、重要文化財に指定されている。弥勒菩薩像本体では緑色は頭部や天冠台の一部にみられるだけであるが、台座については蓮弁の彩色などに緑色顔料が大量に使われている。ポータブルXRFによる測定を行ったところ、弥勒菩薩像本体の緑色部分からはCuだけしか検出されなかったが、台座の蓮弁部分からは大量のCuとともに、ZnおよびAsが少量検出された。複数の蓮弁について測定を行ったが、いずれの箇所からもCu、Zn、Asが検出された。弥勒菩薩像本体の緑色部分からはZnおよびAsは検出されなかったが、Cu検出強度が小さく、少量成分として含まれているZn、Asが検出されなかった可能性もある。弥勒菩薩像本体と台座に使われている緑色顔料が異なる材料なのかどうかは、現時点では判断できていない。

### 3-6. 国宝燕子花図屏風<sup>14)</sup> および国宝紅白梅図屏風<sup>15)</sup>

江戸時代の画家、尾形光琳（1658-1716）の代表作として知られる二作品であり、ともに国宝に指定されている。燕子花図屏風は根津美術館に、紅白梅図屏風はMOA美術館に所蔵されている。製作は燕子花図屏風のほうが紅白梅図屏風より10年ほど早いと考えられており、燕子花図屏風は1701-1704年頃、紅白梅図屏風は光琳晩年の1710-1715年頃の作といわれている。燕子花図屏風は縦150.9cm×横338.8cmの六曲一双、紅白梅図屏風は156.0cm×横172.2cmの二曲一双のつくりで、ともに金色地を背景としている。ポータブルXRFによる測定を行った

ところ、両作品から Cu だけしか検出されない緑色材料と、Cu とともに少量の Zn および As が検出される緑色材料があることが見出された。燕子花図屏風では肉眼で緑色として微粒部分と粗粒部分を確認することができるが、その微粒部分からは Cu だけしか検出されないが、粗粒部分からは Cu, Zn, As を同時に検出した。また、紅白梅図屏風では梅の幹や枝の部分からは Cu だけしか検出されないが、たらし込みの表現として描かれている苔の緑色部分からは Cu とともに Zn, As が同時に検出された。紅白梅図屏風から見いだされたこれら 2 種類の緑色材料のスペクトルを図 2 に示す。表 1 に示すように、Zn-Ka/Cu-Ka ピーク比および As-Ka/Cu-Ka ピーク比を

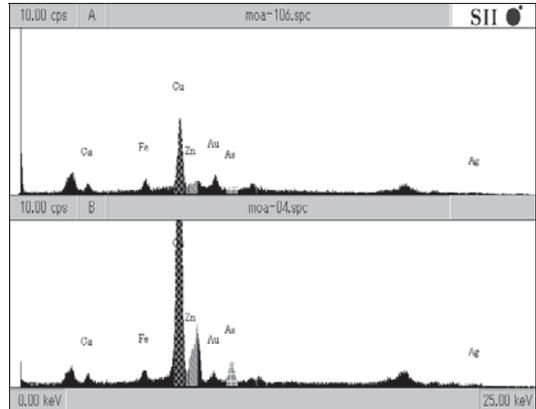


図 2 国宝紅白梅図屏風にみられる 2 種類の緑色顔料の蛍光 X 線スペクトル

上段：Cu だけが検出される緑色部分、

下段：Cu と Zn, As が検出される緑色部分

調べてみると、燕子花図屏風と紅白梅図屏風から得られた両ピーク比の値はほとんど同じであることがわかる。燕子花図屏風と紅白梅図屏風に使われている緑色材料は同一のものであることを示唆する結果である。また、この材料の Zn-Ka/Cu-Ka ピーク比の値は、他作品で見出された Cu と Zn が検出される緑色材料とは明らかに異なっていることがわかる。

さらに、燕子花図屏風では Cu とともに As だけが検出される緑色材料も見いだされている。この部分から Zn は全く検出されない。As-Ka/Cu-Ka ピーク比を調べてみると、Zn が検出される緑色材料とは異なる値を示した。この材料は紅白梅図屏風からは見出されていない。

### 3-7. 伊藤若冲 動植綵絵<sup>16)</sup>

伊藤若冲 (1716-1800) は、尾形光琳のすぐ後の時代に活躍する画家である。彼の畢生の作といわれる動植綵絵は全 30 幅に及ぶ絹本着色画の大作で、各幅は縦 142cm × 横 80cm 程度の大きさである。現在、宮内庁三の丸尚蔵館に所蔵されている。全 30 幅に対して、ポータブル XRF により詳細な彩色材料調査を行ったところ、緑色顔料として 3 種類の材料を見出すことができた。Cu だけしか検出されない材料、Cu とともに As が検出される材料、Cu とともに Zn と As が同時に検出される材料の 3 種である。しかも、大変興味深いことに、これら 3 種類の材料が製作年代によって使い分けられていることが明らかになった。動植綵絵は全 30 幅を製作するのに約 10 年を要したと考えられており、その製作順については落款や款記に関する研究ではほぼ明らかになっている。Cu だけしか検出されない緑色材料は全 30 幅中 5 幅で見出されたにすぎないが、動植綵絵製作の全期間に渡って使われていた。Cu と As が検出された材料は、製作第 1 幅目から第 23 幅目までは使われているが、それ以降はまったく使われていない。一方、Cu とともに Zn と As が検出される材料は、製作第 25 幅目から第 30 幅目で見出されるが、それ以前の作品にはまったく使われていなかった。As-Ka/Cu-Ka ピーク比を調べてみると、Cu と As が検出される材料と、Cu と Zn, As が同時に検出される材料とではその値が大きく異なっていることがわかる。また、Zn-Ka/Cu-Ka および As-Ka/Cu-Ka ピーク比の値は燕子花図屏風や紅白梅図屏風とは異なっている。

### 3-8. 国絵図<sup>17)</sup>

江戸時代に全国で作成された地図は製作年代および場所を正確に特定することができる資料群であり、時代間、地域間での彩色材料の違いを比較検討することが可能である。著者らは数年前よりこれら国絵図に使われている彩色材料の調査に着手し、現在その資料数を蓄積しつつある。ポータブル XRF による測定が終わった資料数はまだそれほど多くないが、これまでに調査を終えた国絵図資料の中で、山口県文書館が所蔵する地下上申絵図と呼ばれる2資料から緑色顔料として Cu と As が含まれる材料が検出された。山や林を表現するために緑色材料が使われている。As-K $\alpha$ /Cu-K $\alpha$ ピーク比を調べてみると、この2資料が示す値は10倍程度の差があり、異なる材料が使われていると考えられた。

## 4. 亜鉛，ヒ素を含む銅系緑色顔料の化合物同定

ポータブル XRF による調査で Cu とともに Zn や As が検出される緑色顔料が存在する事例が続出したが、それがどんな化合物であるのかが大きな課題であった。江戸時代の武雄・鍋島藩の28代領主鍋島茂義（1800-1862）が所有した絵具材料を調査する機会に恵まれ、その調査によってこれらの材料の物質同定をほぼ行うことができた<sup>18)</sup>ので、その結果を以下に紹介する。

鍋島茂義は皆春齋という雅号で多くの絵画を遺しており、茂義が所有した絵具は皆春齋御絵具として佐賀県武雄市に現在まで保管されてきた。小袋の表書きには顔料名とともに、その購入先や購入時期などが明記されているものも多く、江戸時代に存在していたことが確かな絵具資料である。未開封の絵具もいくつか含まれていたが、これらの所蔵資料から総数189にのぼる絵具を分析することができた。XRF とともに、X線回折分析（XRD）や分光分析なども行い、その物質同定や特性評価を行った。緑色材料としては40資料を分析し、XRF で第一主成分が Cu であるものが37資料、Mn であるものが3資料という結果であった。Cu を第一主成分とする37資料のうち、主構成元素として Cu だけが検出されたものが18資料、少量の Zn が同時に検出された資料が3資料、少量の As が同時に検出された資料が5資料、Zn と As の両元素が検出された資料が11資料であった。これらの資料について XRD 分析を試みたところ3資料を除くすべての資料の主構成成分が CuCO<sub>3</sub>・Cu(OH)<sub>2</sub>（Malachite）であることがわかったが、Zn や As が検出された資料については、Malachite ではフィッティングできない回折ピークが明らかに存在し、資料中には Malachite 以外の構成成分が存在していることが明らかになった。これらについて、さらに同定を試みたところ、Zn が同時に検出された資料については (Cu, Zn)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>（Rosasite）または (Zn, Cu)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>（Zincrosasite）という化合物を同定することができた。Cu とともに As が検出された資料については Malachite 以外の化合物を同定することはできなかったが、Zn と As が両方検出されている資料については、(Zn, Cu)<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)(OH)（Adamite）または (Cu, Zn)<sub>6</sub>(AsO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>・H<sub>2</sub>O（Philipsburgite）という化合物が同定された。Philipsburgite が同定された資料から得られた XRD スペクトルを図3に示す。ここで同定された Rosasite, Zincrosasite, Adamite, Philipsburgite は銅・亜鉛鉱床の酸化帯に形成することが知られており、Malachite や Azurite に伴って産出することもある鉱物である。原石の発色は、Malachite とはわずかに異なり、やや青みが強かったり、やや黒ずんだ緑色を示す。Malachite を採掘する際に一緒に採掘されることも十分考えられる鉱物である。

皆春齋御絵具には、その小袋の表書きに顔料名などの記載が見られるが、Zn や As が検出された緑色顔料を Malachite と区別していた様子は見られない。Rosasite が同定された資料の

紙包みには「白一番／一両」の記載が、Adamite が同定された資料の紙包みには「古渡り／唐白貳番／貳両」の記載があるだけであり、その色調・粒度と購入金額が記録されているだけであった。また、Philipsburgite が同定された資料の紙包みには「岩白緑青」という記述が見られ、緑青のなかで粒子が細かく薄緑色を呈する「白緑」として分類されていたことがわかる。

前節で紹介した、Cu とともに Zn や As が少量検出される材料がどんな化合物であるかは、それらの資料に対して XRD 分析を試みる以外は同定する手段がない。現時点では皆春齋御絵具の中から見出された Rosasite, Zincrosasite あるいは Adamite などの化合物が含まれている可能性を考えることが出来るだけである。また、皆春齋御絵具の中の緑色顔料はすべて Malachite が主成分であって、Zn や As を含む Rosasite, Zincrosasite あるいは Adamite, Philipsburgite などはその副成分として共存しているものである。主成分と副成分の存在比率は鉱石によって変化するであろうし、その結果として XRF 分析による Zn-K $\alpha$ /Cu-K $\alpha$ ピーク比や As-K $\alpha$ /Cu-K $\alpha$ ピーク比の値も変化すると考えられる。

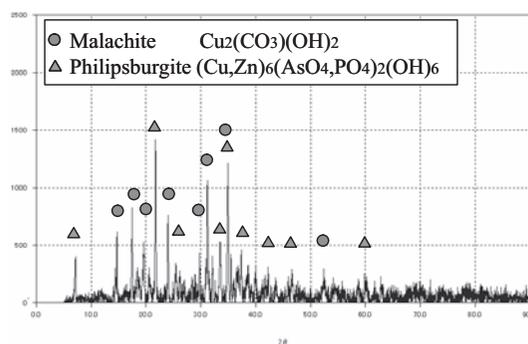


図3 Philipsburgite が見出された緑色顔料の XRD スペクトル

## 5. まとめ

わが国の彩色材料の中から緑色顔料に着目し、これまで著者が行ってきたポータブル XRF 分析において Cu とともに Zn や As が同時に検出された例を報告した。本報では国宝や重要文化財に指定されている作品を中心に、既発表の調査データに関して報告を行ったが、未発表の調査作品の中にも Zn や As を検出した例がある。さらに、正倉院宝物の伎楽面木彫などから Cu とともに As が検出されたことも報告されている<sup>3)</sup>。これまで、日本で使われてきた緑色顔料はもっぱら Malachite であると考えられてきたが、Malachite に随伴して産出する他の化合物 (Rosasite, Zincrosasite あるいは Adamite, Philipsburgite など) が含まれている材料も少なからず存在していることを認識する必要がある。しかも、それらが国宝や重要文化財から検出されていることにも注目すべきである。

XRF 分析は非破壊・非接触の元素分析法であり、この方法だけでは化合物の構造を知ることが不可能である。このため現時点では、多くの資料について Zn や As が検出されたという報告だけにとどまっているが、今後はその化合物同定が大きな課題になるであろう。ただし、XRD 分析は XRF に比べてはるかに強い X 線を照射する必要がある、作品の保存・管理を十分に考慮したうえで実施する必要がある。現時点において、著者は今回報告した作品については XRD 分析を実施していない。それは、作品へのダメージを懸念するためである。今後調査技術が進歩し、より低エネルギーの X 線により XRD 分析が行えるようになったときに、詳細

な化合物調査が行えれば十分であると考えている。

#### 引用文献

- 1) 江本義理：『文化財をまもる』, p81, アグネ技術センター (1993)
- 2) 早川泰弘, 佐野千絵, 三浦定俊：ハンディ蛍光X線分析装置による高松塚古墳壁画の顔料調査, 保存科学, 43, 63-77 (2004)
- 3) 成瀬正和：正倉院宝物に用いられた無機顔料, 正倉院紀要, 26, 13-60 (2004)
- 4) 早川泰弘, 平尾良光, 三浦定俊, 四辻秀紀, 徳川義崇：ポータブル蛍光X線分析装置による国宝源氏物語絵巻の顔料分析, 保存科学, 39, 1-14 (2000)
- 5) 茂木曙, 中里壽克, 江本義理：国宝唐招提寺金銅内部天井彩色保存処置, 保存科学, 14, 55-69 (1975)
- 6) 山崎一雄：鳳凰堂絵画の色料, 『平等院大観3』, 岩波書店
- 7) 桑原利秀, 安藤徳夫：『顔料及び絵具』, 共立全書 (1956)
- 8) 早川泰弘, 三浦定俊, 四辻秀紀, 徳川義崇, 名兎耶明：国宝源氏物語絵巻にみられる彩色材料について, 保存科学, 41, 1-14 (2002)
- 9) 早川泰弘：大倉文化財団普賢菩薩騎象像の表面彩色の蛍光X線分析, MUSEUM 東京国立博物館研究誌, 574, 32-36 (2001)
- 10) 早川泰弘：蛍光X線分析による彩色材料の調査結果について, 『絹本著色十一面観音像』, 64-66, 中央公論美術出版 (2006)
- 11) 早川泰弘：千年を経た色の本質に迫る—鳳凰堂仏後壁の彩色材料調査—, 別冊太陽『平等院王朝の美—鳳凰堂の仏後壁—』, 平凡社 (2009)
- 12) 早川泰弘, 津田徹英：蛍光X線分析を用いた平等院鳳凰堂中品中生図の彩色材料調査, 鳳翔学叢, 2, 15-24 (2005)
- 13) 早川泰弘, 三浦定俊, 津田徹英：ポータブル蛍光X線分析法による木彫像の彩色材料調査, 保存科学, 40, 75-83 (2001)
- 14) 早川泰弘, 松島朝秀, 三浦定俊：根津美術館所蔵燕子花図屏風のX線分析, 保存科学, 45, 157-166 (2006)
- 15) 早川泰弘, 佐野千絵, 三浦定俊, 内田篤呉：尾形光琳筆 紅白梅図屏風の蛍光X線分析, 保存科学, 44, 1-16 (2005)
- 16) 早川泰弘, 佐野千絵, 三浦定俊, 太田彩：伊藤若冲『動植綵絵』の彩色材料について, 保存科学, 46, 51-60 (2007)
- 17) 早川泰弘：蛍光X線分析による地図資料の彩色材料調査, 歴史学研究, 841, 29-34 (2008)
- 18) 加藤将彦, 丹沢稜, 平井昭司, 早川泰弘, 三浦定俊：武雄鍋島家所蔵皆春齋御絵具の材質分析, 保存科学, 46, 61-74 (2007)

キーワード：緑色顔料 (green-colored pigment)；絵画 (painting)；彫刻 (sculpture)；蛍光X線分析 (X-ray fluorescence spectrometry)

## Newly-Identified Copper-based Green-colored Pigments and the Works They were Used for

Yasuhiro HAYAKAWA

The best known material of green-colored pigment used in Japanese paintings and sculptures is malachite ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ). X-ray fluorescence analysis (XRF) detects only copper element as the main component of malachite in air atmosphere measurement. However, newly-identified copper-based green colored materials that contain Zn and As have been recently found in several art works by measuring with a portable XRF. They were found from the painting of the scroll of the Tale of Genji of the 12<sup>th</sup> century, Ogata Korin's screen paintings and Ito Jakuchu's paintings of the 17<sup>th</sup>-18<sup>th</sup> centuries. They were also found from the sculpture of Fugen Bodhisttva of the 12<sup>th</sup> century and the board-wall painting of Byodoin of the 13<sup>th</sup>-14<sup>th</sup> century.

We had a chance to analyze the pigment samples owned by Nabeshima Shigeyoshi in the early 19<sup>th</sup> century and found the green-colored materials containing Zn and As alongside with Cu by XRF measurement. They were identified by X-ray diffraction analysis as Rosasite  $(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  or Zincrosasite  $(\text{Zn}, \text{Cu})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  for the materials containing Cu and Zn, as Adamite  $(\text{Zn}, \text{Cu})_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$  or Philipsburgite  $(\text{Cu}, \text{Zn})_6(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  for the materials containing Cu, Zn and As. These materials have a chemical structure similar to that of malachite and are also produced near places where malachite is mined.

