Sep 2011 Spring-8 ワークショップ 放射光と文化財科学

1000

放射光利用によるバーミヤーン壁画研究

筑波大学大学院人文社会科学(歴史・人類学) 筑波大学プレ戦略「西アジア文明研究センター」

A second

谷口 陽子

彩色文化財(絵画など)の構造

- 支持体(紙、キャンバス、パネル、壁など)
- · 下地層
- · 彩色層(無機·有機色料)
- ・ 膠着材(植物性ガム、卵、動物膠、油、樹脂など)
- 装飾(金属箔など)
- (ワニス、グレーズなど)





- 白: 粘土系白色顔料(カオリナイトなど) 石灰、石膏 鉛白…
- 黄: イエローオーカー オーピメント…
- 赤:レッドオーカー ヴァーミリオン リアルガー 鉛丹

有機染料(レーキ系)…

- 緑: 緑土(テラ・ヴェルデ)
 マラカイト
 アタカマイト(敦煌、キジルなど)
 酢酸銅、樹脂酸銅…
- 青: アズライト ラピスラズリ

スマルト インディゴ…

黒: カーボンブラック/ランプブラック
 ボーンブラック/アイボリーブラック
 茶: バーントアンバー…



多岐に亘る顔料があるが、地 域・時代・相性等によって組み 合わせがある

さまざまな膠着材

•	植物由来渗出物:	(水)	彩画)
	a ガム(多糖類):アラビアゴム、トラガカントガムな	だ	:水溶性
	b ガムー樹脂:アカシアガム、スモモ膠、桃膠など	•	:弱水溶性
	c 樹脂:		:有機溶剤に可溶
•	たんぱく質:		
	•動物性膠	(日本	を画など)
	• 卵	(卵う	テンペラ)
	・ミルク		
	・カゼイン		
•	乾性油:		
	・亜麻仁油、ポピー油、胡桃油、桐油など	(油菜	彩画)
•	植物由来粘性物質:		

・でんぷん

分析の難しさ(1):色材の変色、褪色、変性



敦煌莫高窟初期窟における変色の様子

c. 272



敦煌莫高窟初期窟における変色のシミュレーション

分析の難しさ(2):多様な有機物質の利用

ガンボージ、ラック、麒麟血など(動物、植物由来の物質)



キジル千仏洞にみられる有 機物質を用いた赤色彩色 (劣化せずに保存されてい た個所)



多くのケースでは、上記の物質が「混合」されて利用される



鉛白

分析の難しさ(4):複雑な層構造

 --- 光学的な効果(重層構造)
 --- 無機・有機物質の混合利用
 --- 層が極めて薄い(5-20 µm) Lapis Lazuri



Bamiyan Cave N(a): BMOO1

Cave ED01: BM155

重層構造による光学的な効果

白色入射光



緑色透明層 透過緑色光 白色層 赤色層

Cave B(d) (BM068)

GC/MS分析による典型的な問題点



どの部分を測定したデータかわかりにくい

分析に求められること 層毎の分析 同時測定(有機、無機物質) 同時測定(鉱物等の相分析、元素分析) ・アレクサンドロス大王東征の道
・ヘレニズム
・サーサーン朝ペルシア
・インド/ガンダーラ、グプタ朝
・中国(西域)
・ソグディアナ

技術・材料・人の動き 絵画技術?



シルクロード沿いに位置する壁画を擁する主要な遺跡



西側地域(地中海沿岸、黒海周辺):石灰岩地質 東側地域(中央アジア、東・南アジア)

		Afrasiab Shafristan Kumutla Karashar Mogao
フレスコ技法		Ajina fepa Bamiyan Tepe Sardar Taxila Ajina fepa Bamiyan Tepe Sardar Taxila
	Ku Hajiabad	rh-e-Xwaja Kushinagara Bagh
	and a	Ajanta 1000 km

消石灰の炭酸塩化によって 顔料を固着する方法 植物性ガム、膠、カゼイン、卵、乾性油 などなんらかの有機物を接着剤として 顔料を固着する方法



バーミヤーン仏教壁画 →ア・セッコ壁画

・壁画の90%以上:セッコ(a secco) 技法によって作られている(フレスコ画は少ない)

・ 仏教絵画、アジアの壁画と
 いえば→「膠絵」という認識



Bamiyan K



バーミヤーンの石窟に描かれていた壁画(破壊前)1970年代撮影





Bamiyan, Cave H

およそ50の石窟に壁画が描かれていた

Photographs: Kosaku Maeda



バーミヤーン仏教壁画の種類

白色下地層(ground)に基づく分類:

石膏 (gypsum)
 鉛白 (hydrocerussite/cerussite)

壁画の材質に関する分析

- ・ 彩色構造: 各種顕微鏡観察、クロスセクション
- 無機材料: XRD, SR-µXRD, SEM-EDS, SR-µXRF
 有機材料: GC/MS, SR-µFTIR, ELISA(Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay:酵素結合免疫吸着検定 法)

フランス・欧州シンクロトロン放射光施設(ESRF)との共同研究



"Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings",_____

M. Cotte, Y. Taniguchi, E. Checroun, J. Susini, V. A. Sole, et al.

J.Anal. At. Spectrom., <u>23</u>, 820-828 (2008).

ESRFによる助成および、文部科学省科 学研究費補助金(2006-2008)による

ESRFにおける文化財科学研究支援

ECのコミッティー(環境科学と文化遺産を対象とするグループ): 前半期(100件申請許可)後半期(100件申請許可):200件/年

1/3 文化遺産分野(古生物学に強く、とくに化石の断層観察の依頼も多い) 2/3 環境科学分野

絵画、彩色のある彫刻、顔料の変色機構解明・・・対象はさまざま

欧州の研究者の旅費、滞在費、食費:無料 欧州のアシスタント1名の謝金、旅費、滞在費、食費:支給 分析試料: 合計51点

SR-µFTIR

ビームライン:ID21 機器:FTIR(Thermo Nicholat 社製Continu µ m 顕微鏡を付属したNexus 赤外分光装置) 透過法 ビーム径:10µm スキャン回数:32 可動ミラーの移動速度:1.8988cm⁻¹ /秒 解像度:8cm-1、Happ-Genzel アポダイゼーション マッピング:計16 のスペクトルを10µm のステップサイズとしてマッピングを行った。データ解析: Nicholat 社製のOmnicソフトウェア

シンクロトロン放射光のメリット:

通常のIR 光源と比較して、15µm以下の小さい領域の測定ではとくに、非常に高い輝度、極めて高いS/N値を得ることが可能



SR-µFTIRのための試料調製



<u>クロスセクション</u>

表面研磨が必要(イオンミリング、マイクロサーフェスなど)

③ 比較的簡単な手法

◎ 反射測定モードでは測定が困難な場合が多い。包埋樹脂の影響あり

<u>薄片</u>

ミクロトームを用いた薄片作成が必要(2-5µm) ☺ 透過測定により、よいスペクトルが得られる ☺ 作成がやや困難。包埋樹脂の影響あり



ダイヤモンドセル間での圧縮



圧縮前に、正確なポジショニングが必要(ハン ドリング)

③ 透過測定により、よいスペクトルが得られる

ご試料の構造が変化する場合がある。測定
後の試料回収が困難な場合がある



SR-µXRD, SR-µXRF

ビームライン: ID18F

ビーム径:2x18µm 測定:28KeV 反射モード 検出器:Ge フィッティング、データ解析、:PyMca ポイント測定(300/1試料)

ミクロトームで試料を薄片化して測定



Beam size: 18x2µm



Synchrotron-based micro FTIR

薄片化した試料



Synchrotron-based micro XRD







フォーラーディー4窟

Foladi 4 (sample FDM55)



Similarities and differences:

Similarities 1-4:

CH stretching (~2930 cm⁻¹) = long fatty chain CO stretching (~1740 cm-1) = ester

油性膠着材



dark green (2)とlight green (1)との差スペクトル



彩色層の表面→変色生成物が同定された





Wave-numbers (cm-1)

ハイドロセルーサイト

セルーサイト









Chemical mappings 6,5 Absorbance 2 3 4 3500 3000 2500 2000 1500 1000 Wave-numbers (cm⁻¹) Pb and Cu Cu Cu hydropolygoethite cerussite proteins esters saccharides oxalates hydroxides carboxylates cerussite max min 50 µm

acids

SR-µXRD, SR-µXRFの測定結果を統合して検討



Cu Pb Fe K



PyMCAによりフィッティング

Fit of fluorescence spectra with PyMCA



SR-µXRD, SR-µXRFの測定結果を統合して検討





XRDとXRFのデータを同時解析

SR-µXRD, SR-µXRFの測定結果を統合して検討







moolooite atacamite hydrocerussite minium goethite quartz

壁画彩色の構造の一例(Foladi 4) (FDM55)



シュウ酸銅(moolooite)

アタカマイト(atacamite) カルボン酸銅/鉛 鉛白 (hydrocerussite/cerussite) ー +油 鉛丹 (minium)/オーカー (goethite) 鉛白 (hydrocerussite/cerussite) タンパク質+多糖類 天然樹脂

naturenews

Published online 22 April 2008 | Nature | doi:10.1038/news.2008.770

Ancient Buddhas painted in oils

Were painters on the Silk Road way ahead of the Europeans?

Philip Ball

Artists in Afghanista practice in Europe,

Yoko Taniguchi of t of Buddhist painting say that the paint la seeds.

But Jaap Boon, a sp

Amsterdam, the Ne

been done.

Tec

Ent

Als

Los Angeles Times | Business You are here: LAT Home > Business > Technology



Oil painting appeared centuries earlier -- in Asia



SCIENCE VOL 320 2 MAY 2008 www.sciencemag.org Published by AAAS



CN.com/asia HOME ASIA EUROPE U.S. WORLD WORLD BUSINESS TECHNOLOGY ENTERTAINMENT WORLD SP

XX ABCNews

updated 2 hours, 54 minutes ago

First-ever oil paintings found in Afghanistan

Earliest oil paintings discovered in Afghanistan





The Taliban destroyed two 6th century g Buddhas in 2001 (file photo). (Reuters: (Tomasevic)

KABUL, Afghanistan (CNN) -- Scientists have found what they described this week as the earliest oil paintings ever discovered.



Afghan murals show oil painting was going on for centuries earlier in Asia than Europe.

Murals found on cave walls in Afghanistan prove that painting with oil had been going on in Asia for centuries before artists used the technique in Europe, scientists said this week.

Until now, art historians believed that oil painting started in Europe in the 15th century.

Scientists found the murals in a network of caves where monks lived and prayed in the Afghan region of Bamiyan, according to a statement on the Web site of the European Synchrotron Radiation Facility, where the ancient paintings were analyzed.

Until 2001, two colossal 6th-century statues of Buddhas stood at the mouth of the caves. Then the Taliban, which then ruled Afghanistan, blew up the statues on the arounds that they were un-

シンクロトロン放射光の文化遺産分野への利用

\bigcirc

- · 薄い層を重層的に持つような彩色文化財の層毎の測定に非常に効果的
- 有機物質、無機物質を両方測定することにより、総合的解釈が可能
- ・ 顔料粒子、膠着材料:不均一、変色、変性あり

部分ごとに理解する必要がある個所を個別に測定可能

 \bigcirc

エンドユーザーとして、機器利用、ソフトウェアの利用に困難がある
試料調製の工夫がかなり必要(担当者の経験、アドバイスが重要)