

氏名	大迫 美月
ヨミガナ	オオサコ ミヅキ
学位の種類	博士（文化財）
学位記番号	博美第706号
学位授与年月日	令和4年3月25日
学位論文等題目	（論文）壁画におけるアズライトの緑色化に関する研究

論文等審査委員

（主査）	東京藝術大学	教授	（美術学部）	塚田 全彦
（副査）	東京藝術大学	教授	（美術学部）	桐野 文良
（副査）	東京藝術大学	連携教授	（美術学部）	朽津 信明
（副査）	東京藝術大学	准教授	（美術学部）	貴田 啓子
（副査）	東京藝術大学	連携准教授	（美術学部）	前川 佳文

（論文内容の要旨）

壁画において、青色顔料として用いられたアズライト〔 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 〕には、塩化物イオンが原因で緑色の塩基性塩化銅〔 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 〕やその類似化合物（以下、緑色化生成物と記す）に変化する劣化現象が報告されている。本現象は、青色から緑色への変化であることから、本来の芸術的価値はもちろん、図像学的な意図を損ない、歴史的・文化的価値の損失にもつながる問題である。1950年代に事例が確認されてから現在に至るまで、報告数は増加しているものの、劣化の機構の詳細は未だ明らかではない。本研究では、この劣化現象を「アズライトの緑色化」とし、緑色化の性質の理解とそれらを踏まえた解決策の検討を行った。

第1章では、序論としてアズライトの緑色化の報告事例、既往研究をまとめ、研究の課題点を整理した。第2章では、緑色化生成物である塩基性塩化銅の多形および類似化合物の判別とその性質の確認を試みた。塩基性塩化銅には組成は同じだが、結晶構造が異なる多形が存在する。これらは組成に違いがないため、多形を正確に判別することは保存上特に有益とはみなされていなかったが、熱力学的安定性から壁画の劣化の指標に用いられる可能性も示唆されている。一方、塩基性塩化銅には銅の一部が別の陽イオンに置換した類似化合物〔 $\text{Cu}_3(\text{Cu} \cdot \text{M})(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ 〕も存在し、中でもパラタカマイトはアズライトの緑色化生成物としても検出例が多い。しかし、パラタカマイトと塩基性塩化銅の多形の一つであるクリノアタカマイトには、赤外分光スペクトルが混在する例が見られ、正しい判別がなされない傾向がある。そこで既往研究を整理し緑色化生成物の判別法と性質を確認するとともに、銅と置換しやすい元素を含んだ塩化物の水溶液を用いてアズライトの顔料浸漬実験を行い、緑色化生成物の違いによって有用な情報が得られるか検討した。一般的に用いられるX線回折分析、フーリエ変換赤外分光法、および顕微ラマン分光法を利用して、S/N比の高いピークを得られる条件で測定を行えば、アズライトの劣化生成物としての微細な緑色化生成物の判別が可能であることを確認した。また、緑色化生成物を判別することで壁画の劣化の指標とすることはできないが、壁画の構成材料や、環境の手がかりを得られる可能性が示唆された。

第3章では、アズライトの緑色化について基礎情報を得るために、顔料粒子に着目した緑色化の傾向と緑色化生成物の生成過程の理解を試みた。アズライト顔料を塩化ナトリウム水溶液に浸漬し、顔料粒径、塩化ナトリウム水溶液濃度、浸漬期間の条件を変えて検討を行った結果、顔料粒径によって緑色化生成物の生成挙動が異なることが明らかになった。特に顔料粒径が小さい場合は、一定期間、または塩化物イオン濃度がある濃度を超えると、急激に生成量が増加した。緑色化生成物の生成度合いと色変化の傾向が類似することから、粒径が小さい場合はある時点で変色が認められないケースでも、条件がそろえば急激に変色が視認されるようになる可能性が示唆された。また、アズライト顔料粒子における緑色化生成物の生成

は、顔料粒子の断面観察・分析等の結果から、顔料と浸漬溶液の界面で起こる可能性が高いことが明らかになった。

第4章では、壁画を模した試料を作製し、壁体部分のみを塩化ナトリウム水溶液に浸漬する実験を行い、壁画表面における緑色化機構の検討を行った。その結果、条件によっては3か月程度の短い期間でも緑色化が生じることを確認した。また、第3章の顔料浸漬実験で得られた結果との比較により、緑色化には塩化物イオン濃度が通常の地下水よりも濃い必要があるが、壁体を地下水程度の低濃度の塩化ナトリウム水溶液に浸漬した場合には、描画層の外気に触れる最表面からも緑色化する可能性が示唆された。

第5章では、緑色化の促進要素として指摘されている湿度と光の影響についての検討を行った。緑色化が生じる最大の要因は塩化物イオンであるが、壁画の保存修復を考慮した場合、塩化物イオンの供給の遮断や除去は構造全体を対象にした大規模な取組みが必要となり、すべての壁画で実施できる対策とは言い難い。そのため緑色化が起こりにくい環境を構築する方がより実施しやすく、壁画の保存に有効であると考えられる。湿度の影響の検討では、固体の塩化ナトリウムが潮解しない湿度条件でアズライト顔料粒子と接しているだけでは緑色化が生じないことが確認された。一方で、潮解によって溶液が生じなくとも、塩の潮解点付近の湿度環境であれば、塩粒子と顔料粒子が接する領域で局所的に緑色化が起こる可能性が示唆された。光の影響の検討では、光が緑色化生成物の生成を増大させることが示唆された。

第6章では、本研究の結論として、各章で得られた結果から緑色化の特徴を整理し、緑色化を防止・緩和させる方法を検討した。以上の成果は、詳細が研究されていなかった緑色化の性質を明らかにし、壁画の保存修復対策に寄与するものである。

(総合審査結果の要旨)

本論文は青色顔料のアズライト $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ が壁画に用いられた場合に、塩化物イオンの影響で緑色の塩基性塩化銅 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ やその類似化合物 $[\text{Cu}_3(\text{Cu} \cdot \text{M})(\text{OH})_6\text{Cl}_2]$ (以下、両者を併せて緑色化生成物と記す) に変化する劣化現象についての研究である。この現象(以下、アズライトの緑色化と記す)は特に西洋のフレスコ画に1950年代から確認されており、緑色化生成物の化学分析は行われているものの、塩化物イオンが原因と考察する以上の劣化機構に関する研究は十分に行われていない。本現象は空や聖母マリアの外套など、図像学的に青色で描かれるべき箇所が生じるため、壁画の芸術的・歴史的・文化的価値の損失につながる。大迫はこのアズライトの緑色化の機序を理解するための基礎実験を詳細に行い、その結果に基づいた解決策を検討することで、壁画の保存修復対策に寄与できる具体的な緑色化の防止・緩和策を示した。

第1章では序論としてアズライトの緑色化の報告事例と既往の研究をまとめ、課題点を整理した。その内で、アッシャーノ・サンティッポリート教会(イタリア)の主祭壇壁画の事例について詳細を示しているが、大迫がこの事例の緑色化生成物の組成分析に参加したことが、本研究の直接的な動機につながっている。

第2章は緑色化生成物である塩基性塩化銅の3種の結晶多形、および類似化合物の同定方法の確認と、その判別を壁画の劣化の指標として用いる可能性を検討している。緑色化生成物の同定については、塩化物イオンを含んだ水溶液に顔料のアズライトを浸漬して生成する緑色化生成物をX線回折法、ラマン分光法、赤外分光法で分析し、S/N比が十分に大きいスペクトルが得られれば微細な結晶の緑色化生成物を、塩基性塩化銅の多形および類似化合物として判別・同定が可能であることを確認した。また、銅と置換しやすい陽イオンを含む塩化物の水溶液では、類似化合物が生成することを確認し、熱力学的安定性から単純に劣化状態の指標にはできないことを示したことは、重要な成果の一つである。

第3章では、アズライトの緑色化の機序について理解を深めるために、塩化ナトリウム水溶液に顔料のアズライトを浸漬する実験を顔料の粒子径、塩化ナトリウムの濃度、浸漬期間を変えて行い、緑色化の傾向と生成物の生成の様子を検討している。その結果、顔料の粒子径により、緑色化生成物の生成傾向に違いがあることを示し、顔料の粒子が小さい場合は、浸漬期間がある期間を超えると、また塩化物イオン濃度

がある濃度より高いと、緑色化生成物の生成量が急激に増加することを見出した。測色値や見た目の変化（緑色度合）は緑色化生成物量の増加傾向と一致することから、粒子径が小さい顔料ではある時点で緑色化が認められていなくても、条件がそろると突然変色が視認される可能性があると考えられ、壁画を保存する上ではその状態をモニターすることが重要であることを示唆している。また緑色化生成物はアズライト粒子の外縁に付着するように生成し、その際にもアズライト粒子の内部には変化がないことから、緑色化は顔料と塩化物イオンを含む水溶液との界面反応で生じることを明らかにした。

第4章では、第3章で顔料粒子について検討した事項を、壁画に用いられた状態で同様に検討している。すなわち壁画を模した試料を作製し、支持体のレンガのみを塩化ナトリウム水溶液に浸漬する実験を行い、壁画表面でのアズライトの緑色化の傾向を検討した。壁体を通して供給される塩化物イオンの濃度は、壁画表面では水の蒸発により変化すると考えられ、条件によっては3か月程度の期間でも緑色化が生じ、外気と接する壁画の顔料最表層から緑色化が生じる可能性を見出した。

第5章では壁画周辺の相対湿度と、壁画への光照射が緑色化に及ぼす影響を検討している。緑色化の主要因は塩化物イオンの供給であるが、これを遮断するには大規模な工事が必要であるため、多くの壁画により有効な対策として周辺環境の制御を考慮し、これらを検討した。相対湿度の影響については、塩化物を含む固体と顔料が接しても緑色化は生じないが、塩が部分的にでも潮解するとその水溶液に接したアズライトが緑色化する可能性があることを見出し、塩が潮解しない相対湿度に保つことが有益であることを示した。また光照射の影響については、光の照射により緑色化が促進されることが明らかとなった。

第6章では上記の結果から緑色化の特徴を整理し、緑色化の防止・緩和策として壁画の状態の定期的なモニタリングと、相対湿度、光照射の制御が有効であるとの結論を得た。

以上、本論文は壁画で生じるアズライトの緑色化について、現状での理解と問題点を整理し、緑色化の機序を理解する上での基礎情報となる顔料粒子自体、および壁画に用いられている場合の緑色化の傾向を多くの実験から検討し、さらに実行可能性の高い防止・緩和策につながる結果も示した、優れた研究である。特に壁画の保存に具体的に貢献できる結論を導いた点は非常に高く評価できる。実際の壁画では塩化物イオン以外の要素も考慮する必要があるが、本論文の結論を凡ての壁画に単純に適用できるとは限らないが、壁画の状態を詳細に把握することが保存計画を立案する上では非常に重要であることを改めて示す内容であり、今後のさらなる発展に期待ができる研究であるといえよう。

公開報告会では、大迫は参加者から示された複数の質疑に明快かつ適切な回答を与えた。

以上の点から、本論文は博士（文化財）の学位を授与するに十分な内容である。