

非破壊オンサイト分析による国立西洋美術館所蔵2作品の自然科学的調査

——カルロ・ドルチ《悲しみの聖母》およびヤーコプ・ヨルダーンズ（に帰属）《ソドムを去るロトとその家族》

阿部善也、寺島海、古山月、村串まどか、谷口陽子、高嶋美穂

1. はじめに

近年ではさまざまな自然科学的手法が絵画作品の研究へと導入されており、その目的は作品の保存・修復に関連した調査に限らず、作品に使用された材料・技法の解明や、制作年代の決定、さらには帰属・真贋問題など、きわめて幅広い^[1]。国立西洋美術館（以下、当館）は、東京電機大学および筑波大学との間で当館所蔵作品に関する学際的な共同研究を進めており、本稿はその一環として、当館に所蔵された17世紀の油彩作品2点——カルロ・ドルチ《悲しみの聖母》およびヤーコプ・ヨルダーンズ（に帰属）《ソドムを去るロトとその家族》——に関する自然科学的な分析調査の結果を報告するものである。これら2作品のうち、前者についてはこれまで自然科学的な分析が実施されたことがなく、本研究はその材料や技法に関する初の報告となる。後者については小企画展に際して綿密な調査が1993年に行われており、その際に一部の色材を対象とした自然科学的な分析も行われているが^[2]、本研究では作品全体について改めて網羅的な調査を行った。各作品の調査に関する具体的な目的については、第2章で述べる。

絵画作品へと応用される自然科学的な調査法は多種多様であり、中には作品から微小試料を採取して行われるものもある。とくに油彩画においては、支持体、地塗り、彩色層、ワニスといった複雑な層構造を持つため、採取した微小試料を樹脂包埋して断面を表出させたクロスセクション試料を作製し、それぞれの層について別々に分析を実施することが望ましい^[3]。しかしながら、保存状態のよい作品については、可能なかぎり試料採取を伴う調査は避けるのが一般的であり、本研究でも希少かつ貴重な絵画を傷つけない範囲で最大限の科学的知見を引き出すことを目的として、非破壊かつ非接触で適用可能な分析手法に限定し、さらに作品を展示室または収蔵庫から移動させることなく、現地（オンサイト）で分析を実施する手法を選択した。本研究で利用した分析手法は、蛍光X線分析および顕微ラマン分光分析という2種類の分光分析法と、デジタル顕微鏡による高倍率の形態観察である。これら3種類の分析手法のうち、蛍光X線分析と顕微鏡観察については本研究で設定したすべての測定点について実施し、蛍光X線分析で得られた定性的な元素情報に基づいて顔料種などの色材を推定して、必要に応じて顕微鏡写真から混色の有無や塗り重ねを検証した。顕微ラマン分光分析については、蛍光X線分析および顕微鏡観察を実施した測定点のうちの一部を対象として、分子構造から具体的な物質の相同定を行った。調査は2020年6月末から7月上旬と、2021年8月下旬の2回に分けて実施され、2020年については展示室内、2021年については収蔵庫内で行われた。本稿では

2020年の測定をA期、2021年の測定をB期とし、測定点^[4]の番号には調査年に応じてAまたはBを付けた。

2. 調査内容

2-1. 調査対象作品

2-1-1. カルロ・ドルチ《悲しみの聖母》^[5]

(1655年頃、油彩、カンヴァス、作品寸法：高さ82.5cm×幅67cm、P.1998-0002)

この作品において聖母を包む深い青色のマントは、当時きわめて高価であった青色顔料「天然ウルトラマリン」で描かれたものと考えられており、当館の名作選でもそういった解説がなされた時期があるが、これまで自然科学的な調査により確認されたことはなかった。その理由として、本作品は当館の所蔵作品の中でもとくに人気が高い作品ゆえに常に常設展の壁に掛けられており、修復室などに移動して時間をかけて調査を行う機会が得られなかったという事情がある。そのため、今回のオンラインでの調査対象として選択した。本研究ではこの青色を中心に、作品に使用された色材を明らかにすることを目的として、fig.1に示した計20点について蛍光X線分析およびデジタル顕微鏡観察を実施した。また、蛍光X線分析に基づく材質の推定結果を補強する目的で、顕微ラマン分光分析による非破壊の物質相同定を適用した。

2-1-2. ヤーコプ・ヨルダーンス（に帰属）《ソドムを去るロトとその家族》^[6]

(1618～20年頃、油彩、カンヴァス、作品寸法：高さ169.5cm×幅198.5cm、P.1978-0006)

この作品には、1993年に当館で「ソドムを去るロトとその家族——ルーベンスと工房」と題する小企画展を開催した際に綿密な科学調査が実施され、本作品制作に関するルーベンスと彼の工房の関与について調べられた。使用されている材料や技法について、同一構図を持つリングリング美術館の作品およびパース美術館の作品と比較した結果、本作品はルーベンス自身あるいは彼の監督下において工房で描かれたものではなく、ある画家によって自由に描かれた模写、とされている^[7]。

上述した調査に際して、この作品上の4点より微小試料が採取されてクロスセクションが作製され、光学顕微鏡での観察やエネルギー分散型X線分光器を搭載した電子顕微鏡（SEM-EDS）を用いた分析などが行われた。その結果、絵具層の塗り重ねの様子が判明し、いくつかの顔料や膠着材が同定された。一方で、分析が行われたのは幅約2mに及ぶ巨大な作品のうちのわずか4点のみであるため、作品全体に用いられた色材や技法を把握するには不十分であった。そこで本研究では、作品全体について計50点（fig.2）の網羅的な蛍光X線分析および顕微鏡観察を実施した^[8]。すでに判明している材料や技法についての情報が、今回行う調査の結果を解釈する際に参考になること、試料採取を伴った前回の調査結果と非破壊・非接触で実施する今回の調査結果を比較できることも、この作品を調査対象として選択した理由である。

2-2. 分析手法

2-2-1. 蛍光X線分析

蛍光X線分析（X-ray fluorescence analysis：XRF）は、物質にX線を照射し、

物質から二次的に発生したX線（蛍光X線）を検出することで、含まれる元素の種類や存在量、すなわち化学組成を分析する手法である。非破壊的に利用できる化学組成分析法の一つであることから、美術作品に限らず、文化財の研究において広く普及している^[9]。

本研究ではアワーズテック株式会社製の可搬型蛍光X線分析装置 100FAを用いた。この装置は測定ヘッド、高圧電源ユニット、コントローラーユニット、操作用PCや小型真空ポンプなどの周辺機器から構成され、装置の総重量は15 kgを超えるが、パーツ単位に解体・梱包することで、任意の場所まで移動することが可能である。近年では片手で取り扱い可能な「ハンドヘルド型」と呼ばれるきわめて小型・軽量の蛍光X線分析装置が市販されており、本研究で使用した100FAはそうした装置に比べると可搬性や機動性は劣るが、一般的な卓上型装置にも匹敵する高い分析性能を有しているため、文化財のオンサイト分析研究において多くの応用例がある^[10]。本装置はX線源として金属パラジウム (Pd) ターゲット、検出器としてシリコンドリフト検出器 (SDD) を備える。Pdターゲットから発生した励起X線について、Pd製のコリメータ(直径約2 mm)により集光してから試料へと照射する「白色X線励起モード」と、コリメータの代わりに湾曲結晶モノクロメータによってPd-K α 線に単色化してから照射する「単色X線励起モード」を選択できる。前者はアルミニウム (Al) からウラン (U) までの幅広い元素の分析に利用でき、後者は8～20 keVに吸収端を持つ重元素 (K吸収端であればコバルトCoからモリブデンMoまで) を高感度で検出することが可能である。本研究では、蛍光X線分析を実施した全点において、白色X線励起モード(管電圧40 kV、管電流0.25 mA)と単色X線励起モード(管電圧40 kV、管電流1.00 mA)での測定をそれぞれLive timeで100秒ずつ実施した。本稿では、幅広い元素の組成情報を読み取ることができる白色X線励起モードで得られたスペクトルのみを報告する。測定ヘッドに内蔵されたCMOSカメラにより測定点周辺を直接観察することができ、本研究ではこの機能を利用してヘッド先端から測定点(絵画表面)までの距離がほぼ一定(約5 mm)となるよう調整した。スペクトルは40 keV付近まで測定しているが、本稿では20 keVまでの範囲を拡大して表示し、20 keV以上の高エネルギー領域に元素が検出された場合には本文中で補足する。

2-2-2. 顕微ラマン分光分析

ラマン分光分析 (Raman spectroscopy) は、物質に可視光またはその前後の波長領域の光を照射し、物質表面から発生した「ラマン散乱光」を分光・検出することで、分子レベルの構造を解析する手法である^[11]。ラマン散乱光を分光・検出することで得られるラマンスペクトルには、物質を構成する分子の化学結合に関する情報が反映されており、無機物・有機物を問わず、物質同定において有効な情報となる。また、この手法を顕微鏡と組み合わせることで、100 μ m以下の微小領域について非破壊・非接触での相同定が可能となり、これは顕微ラマン分光分析 (micro Raman spectroscopy: MRS) と呼ばれる。

本研究ではB&W Tek社製の可搬型ラマン分光分析装置 Miniramを用

い、専用の顕微ユニットBAC151と組み合わせた状態で、非破壊・非接触での分析を実施した。Miniramでは励起用レーザー光源として785 nmと532 nmの2種類を選択できるが、本研究で使用了ものは前者である。検出器として2048ピクセルの電荷結合素子 (CCD) を備え、レーザー照射によって試料から発生したラマン散乱のうち、ストークス線を検出する。BAC151には倍率5倍、20倍、40倍の3種類のレンズを取り付けることができ、本研究で使用了40倍のレンズではレーザー照射径は約50 μ mとなる。BAC151の顕微ヘッド部分をMiniramと接続した状態で横に90度傾け、前後方向の微調整が可能な1軸ステージ上に固定した。測定時間は1点あたり1000ミリ秒×100回とした。また、レーザー照射に伴う熱の影響を考慮して、測定時のレーザー出力は最大出力 (300 mW) の30%以下に設定した。本研究ではこの分析手法を《悲しみの聖母》の青色顔料および赤色顔料の相同定を行うために使用した。また、相同定のための参照データとして、東京電機大学の研究室において天然鉱物のラピスラズリおよび辰砂 (cinnabar: HgS) についても分析した。なお、本手法は測定に際して緻密な焦点の調整が必要となるため、大型の絵画作品である《ソドムを去るロトとその家族》については、今回の調査内では適用困難と判断した。

2-2-3. デジタル顕微鏡観察

顕微鏡観察では、株式会社ハイロックス製のデジタルファインスコープVCR800を用いた。本研究では中倍率ズームレンズ (倍率: 50～400倍) を使用し、レンズが真横を向く形でスタンドに固定して、これを絵画作品に近づけることで顕微鏡観察および撮影を実施した。レンズの先端に取り付けられたリング状の白色LED照明は90度ごとに4分割されており、その点灯パターンを切り替えることで、撮影時の反射光や陰影の様子を切り替えて撮影することができる。ただし、照明の点灯パターンを切り替えても、あくまで撮影方向に近い角度から照射することには変わらず、側光 (サイド光) による撮影のように凹凸をはっきりと浮き立たせることはできないため、本装置で得られた写真のみから絵画層の上下関係などを考察することは難しい。照明の点灯パターンや撮影時の露光時間は撮影点に応じて変更し、各点について50倍と400倍の2枚を撮影した。撮影時におけるレンズ先端と作品表面の間の距離は約3 cmである。

3. 結果と考察

3.1. 《悲しみの聖母》の分析結果

3.1.1. 本研究で同定・推定された色材

蛍光X線分析および顕微ラマン分光分析の結果の概要と、同定・推定された色材をtable 1にまとめた。また、代表的な点で得られた蛍光X線スペクトルをfig.3に、対応する顕微鏡写真をfig.4にまとめて示した。

(1) 黒・褐色 (背景)

背景の黒色～褐色部分は計4点について蛍光X線分析を実施しているが、ここではその一例としてA01の蛍光X線スペクトルをfig.3 (a) に示した。明瞭なカルシウム (Ca) のK線と共に、微弱ではあるがリン (P) のK線も検出さ

れた。一見するとPの存在量はCaのそれより大幅に少ないように見て取れるが、P-K線 ($K\alpha$: 2.0 keV) のような低エネルギー領域のX線は空気中で容易に減衰し感度が大幅に低下することを考慮すると、主成分と判断して差し支えない程度のPが黒色の色材に含まれていると考えてよいだろう。ただし、本研究の蛍光X線分析は定量を目的として行われたものではなく、ワニスの厚さによってP-K線は容易に変化するため、その存在量を定量的に議論することはできない。CaとPを多く含む黒色の色材として、ボーンブラック (bone black) が推定された^[12]。ボーンブラックは10 wt %あるいはそれ以上の炭素 (C) を含むが、今回のように非接触で実施した蛍光X線分析ではC由来の蛍光X線を検出することはできない。fig.3 (a) には明瞭な鉄 (Fe) のK線も検出されていることから、Feを含む何らかの色材、おそらくはオーカー (ochre) などの酸化鉄を主成分とする土性顔料 (earth pigment) も利用されているものと考えられるが、Feが1つの化合物に由来するものとは限らない。少量ながら検出されたマンガン (Mn) も土性顔料由来の可能性がある。また、検出された鉛 (Pb) のL線は塩基性炭酸鉛 ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) より成る白色顔料、鉛白 (lead white) に由来するものであると考えられる。なお、2.3 keV付近に検出されているピークは硫黄 (S) のK線 ($K\alpha$: 2.3 keV) とPbのM線 ($M\alpha$: 2.3 keV) が重複したものであり、本研究で分析したすべての測定点でPbが検出されていることから、今回の蛍光X線分析ではSの存在について言及できない。

ボーンブラック、土性顔料、鉛白という3種類の顔料は、別々の層として塗り重ねられている可能性と、混合して塗られている可能性の双方が考えられる。これは、透過力の高いX線を用いた本手法では、表層の彩色層だけでなく、その下の彩色層や地塗りや支持体からの信号も少なからず検出されるためである。ここでfig.4 (a1) および (a2) に示したA01の顕微鏡写真を見ると、黄色～褐色に見えるごく小さな斑点のようなものが見られるが、全体的に不透明な黒色で塗りつぶされていることから、おそらくワニス層の直下にはボーンブラックや土性顔料を主とした彩色層があり、その下に鉛白が含まれる層があることが推測される。この作品が描かれた17世紀のイタリアでは、茶色の有色地塗りが使用されることが多く、カラヴァッジョやグエルチーノやゲイド・レーニの作品には土性顔料と炭酸カルシウムと少量の鉛白が混合されていたという調査結果^[13]があるので、この鉛白が含まれる層は地塗りかもしれないが彩色層かもしれず、詳細は不明である。絵具層塗り重ねや地塗りに関する詳細な情報を得るためには、クロスのセクション試料を用いて層の重なりを調べることが不可欠であり、今回の非破壊分光分析の結果のみでは、本作品の地塗りに関してこれ以上の考察を行うことは困難である。

(2) 青色 (青衣)

聖母の青衣について、明暗の異なる計8点で蛍光X線分析を行ったが、代表例としてB07で得られたスペクトルを図.3 (b) に示した。青衣部分で分析した全点において、共通してケイ素 (Si) のK線が検出された。fig.3 (b) に見られるSi-K線 (1.7 keV) のピークはきわめて微弱であるが、これは先述したPと同様に、低エネルギー領域では感度が低下するためであり、主成分と

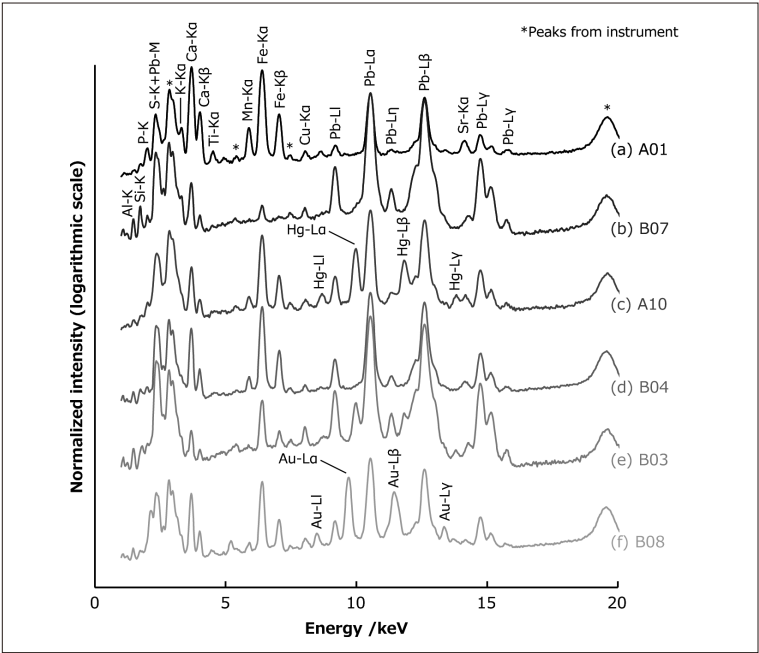
fig.1
カルロ・ドルチ《悲しみの聖母》の測定点。蛍光X線分析およびデジタル顕微鏡撮影はここに示した全点で実施したが、顕微ラマン分光分析は青色衣部分（B07）と下唇部分（A10）のみで行った。

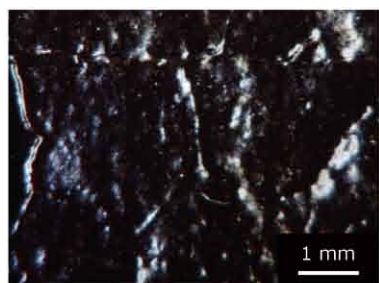


table 1 カルロ・ドルチ《悲しみの聖母》に関する色材分析結果のまとめ

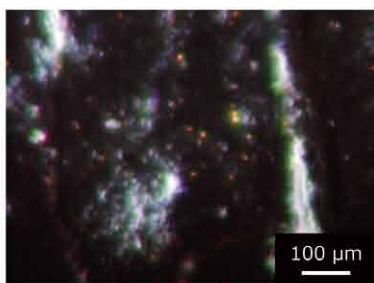
色調	測定番号(測定箇所)	蛍光X線分析で検出された特徴的な元素(下線は色材の主成分と考えられる元素)	顕微ラマン分光分析による相同定の結果	同定・推定された色材
白色	すべての測定点から共通して検出	<u>Pb</u>	—	鉛白
黒・褐色	A01・B02・B09・B10(背景・暗色部)、A09(袖の影)、B05(目の下の影)	<u>P</u> , <u>Ca</u> , Mn, <u>Fe</u>	—	ボーンブラック、オーカーなどの土性顔料
青色	A02～07・B01・B07(青衣)	<u>Al</u> , <u>Si</u>	青金石(lazurite)	天然ウルトラマリン
赤色	A10(下唇)	Fe, <u>Hg</u>	硫化水銀(cinnabar)	水銀朱
黄色	B04(衣服)	<u>Fe</u>	—	おそらくイエローオーカーなどの土性顔料
肌色	A08・B03(左手)、B06(頬)	Fe, Hg, <u>Pb</u>	—	鉛白、水銀朱、おそらくイエローオーカーなどの土性顔料
金色	B08(背景・光輪部)	<u>Au</u>	—	金粉

fig.3
《悲しみの聖母》について得られた代表的な蛍光X線スペクトル。いずれも白色X線励起モード(管電圧40 kV)で得られたものであり、19 keV付近に検出されているPd-Kα線のコンプトン散乱によって強度を規格化した上で、縦軸方向にずらし、対数スケールで表示してある。測定点は以下のとおり：(a) 背景＝黒色 (A01)、(b) 聖母の青衣＝青色 (B07)、(c) 聖母の下唇＝赤色 (A10)、(d) 聖母の衣服＝黄色 (B04)、(e) 聖母の左手＝肌色 (B03)、(f) 聖母の光輪＝金色 (B08)。(＊は装置に由来するピーク)

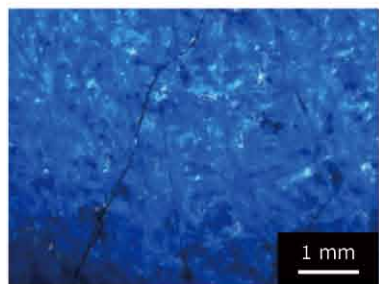




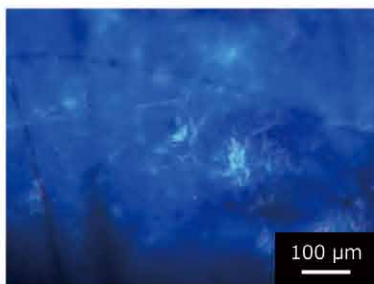
(a1) A01 (×50)



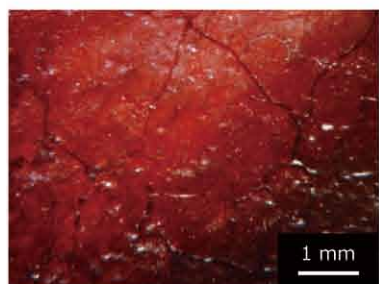
(a2) A01 (×400)



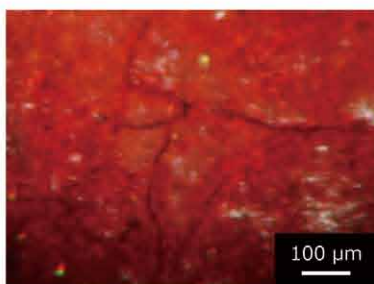
(b1) B07 (×50)



(b2) B07 (×400)



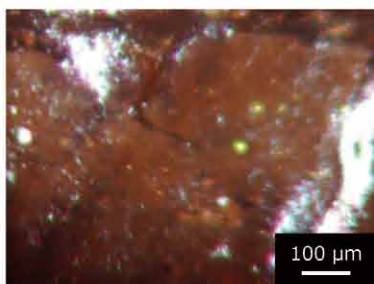
(c1) A10 (×50)



(c2) A10 (×400)



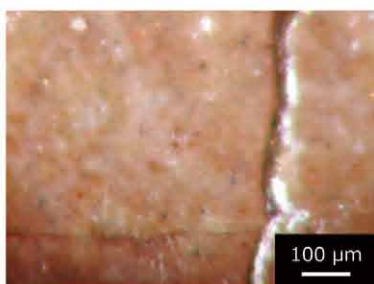
(d1) B04 (×50)



(d2) B04 (×400)



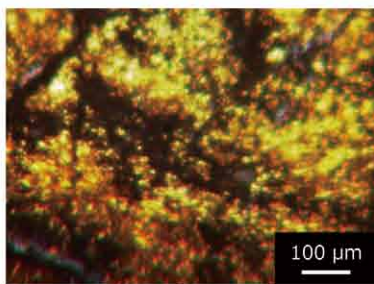
(e1) B03 (×50)



(e2) B03 (×400)



(f1) B08 (×50)



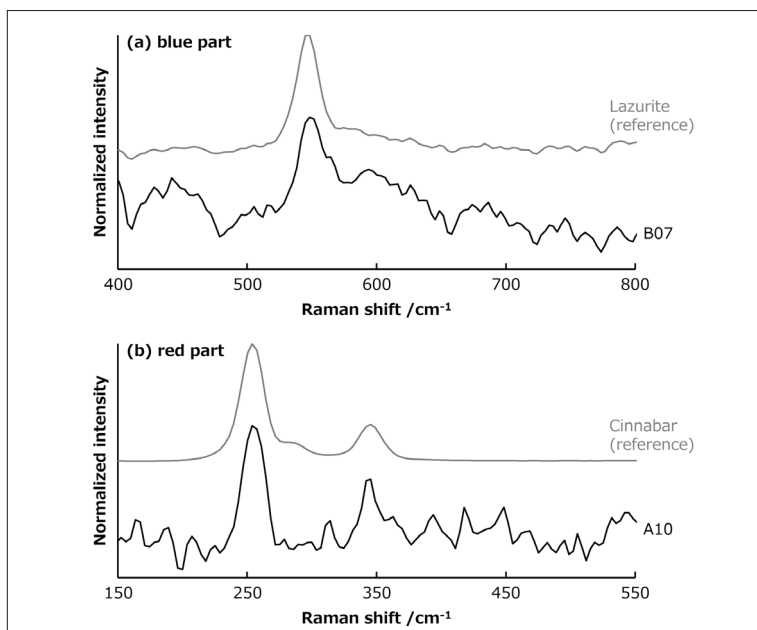
(f2) B08 (×400)

fig.4

《悲しみの聖母》について得られた代表的な顕微鏡写真。各写真の枝番号について、アルファベット部分はfig.3に示した蛍光X線スペクトルと対応しており、蛍光X線分析を行った場所と同一点について撮影している。枝番号の数字部分については、1は50倍、2は400倍で撮影したものである。

fig.5

《悲しみの聖母》について得られたラマンスペクトル。(a)《悲しみの聖母》の青衣部分(B07)とラピスラズリの青色部分(青金石lazurite)の比較。(b)《悲しみの聖母》の赤色下唇部分(A10)と辰砂(cinnabar)の比較。



判断して差し支えない程度のSiが含まれるものと考えられる。この作品が描かれた17世紀当時に使用された青色の色材として、銅(Cu)を主成分とする天然の青色鉱物である藍銅鉱(アズライト, azurite: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)を粉石した顔料であるアズライト、コバルト(Co)を含むケイ酸塩ガラスを粉末化した合成顔料であるスマルト(smalt, 詳細は後述)、そして青金石(lazurite: $(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$ ^[14])などの方ソーダ石グループの鉱物を主成分とするラピスラズリを粉末化して得られる天然ウルトラマリン(natural ultramarine)が想定される^[15]。その他、藍色の染料として知られるインディゴ(indigo: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$)も、青色の色材として利用されていた。しかしこれらのうち、主成分としてSiを含むものはスマルトか天然ウルトラマリンのいずれかである。ここで、青色顔料がスマルトだった場合には、その着色要因であるCoが蛍光X線スペクトル上に検出されるはずであるが、分析した8点において、有意な量のCoは1点からも検出されなかった。また、Si-K線の近くにAlのK線も検出されていることから^[16]、青色顔料は天然ウルトラマリンである可能性が高いと考えられた。ただしウルトラマリンの主成分は上述したように青金石などの方ソーダ石グループの鉱物であり、これらは特徴的な金属元素をあまり含まず、今回検出されたAlやSiはウルトラマリン以外の色材にも広く含まれる元素であるため、ウルトラマリンの存在を結論づけるには説得力に欠けた。そこで、B07においては顕微ラマン分光分析も実施し、ラマンスペクトルを得た(fig.5(a))。ラマンシフト550 cm^{-1} 付近に散乱ピークが検出され、参照データとして測定したラピスラズリの青色部分(主成分は青金石)で検出されたピークと一致した。よって、この青色顔料がウルトラマリンであることが科学的に確かめられた。今回実施した青色部分の分析のうち、影部分(A06)以外の分析では明瞭なPbのL線も検出されているが、その強度は先述した黒色背景部分(fig.3(a))よりも明らかに大きいことから、青色部分には鉛白が多く含まれていると言える。fig.4(b1)および(b2)に示したB07の顕微鏡写真では、青色と白色がやや斑を持った形で分布しており、ウルトラマリンと鉛白を混合して塗布したのではなく、鉛白を塗って白くした上

にウルトラマリンを塗布したものと推察される。このように白色の上にウルトラマリンの青色を塗布する技法は中世以降広く見られる方法であり、鮮やかな青色を生み出す工夫のひとつと言える。ハイライトのA04などの点ではPb-L線に対するSi-K線の強度比が減少したことから、鉛白の上に重ねるウルトラマリンの量を少なくすることでハイライトを表現したのだろう。ウルトラマリンの原料となるラピスラズリは、中央アジアのSar-i Sang 鉱山周辺（アフガニスタン・バダフシャーン州）で採掘されたものがはるばるヨーロッパまでもたらされていることと、その精製の困難さから、他の青色顔料に比べてきわめて高価であった。そしてその貴重さゆえに、とくに聖母を包む青衣に好んで用いられた。この作品についても青衣の色味から、かねてより天然ウルトラマリンが使用された可能性が指摘されてきたが、他の顔料が混合されている可能性なども考えられた。ウルトラマリンを薄く上の層のみに塗布し、下の層にはアズライトなどを用いた例が知られている^[17]。しかし本作品では今回の研究によって初めて、天然ウルトラマリンが青色の主体として使用されていることが科学的に裏付けられた。

(3) 赤色（下唇）

A10で得られた蛍光X線スペクトルをfig.3 (c) に、顕微鏡写真をfig.4 (c1) および (c2) に示した。強く検出されたPbのL線は、他の測定点と同様に鉛白に由来するものである。後述するように、本作の肌色は鉛白を主体としたものであるため、おそらくはそのPbを検出しているのであろう。その他に特徴的に検出されたのは水銀 (Hg) のL線であり、硫化水銀 (HgS) を主成分とする顔料、水銀朱であると考えられる^[18]。Hgを含む赤色顔料はこの顔料以外に想定しづらいため、蛍光X線分析によりHgが検出された時点で、この作品に使用された赤色顔料が水銀朱であることはほぼ確定的である。しかし本研究では、蛍光X線スペクトル上に検出されたHgが硫化物の状態で存在することを裏付けるため、同位置において顕微ラマン分光分析を実施した。この結果を参照データである辰砂（天然鉱物）のスペクトルと共にfig.5 (b) に示した。両者のスペクトル上に検出されたピークはよく一致しており、A10に塗布された赤色顔料が水銀朱であったことが正しく同定された。なお、蛍光X線スペクトルfig.3 (c) ではFe-K線も強く検出されており、土性顔料が下に塗られているか混色されている可能性が考えられる。

ここで、水銀朱および土性顔料以外の色材が併用された可能性として、赤色のレーキ顔料 (lake pigment) についても触れておく。レーキ顔料などの有機顔料は蛍光X線分析による同定が難しいが、一般的にはAlやCaを指標として検証される（詳細は後述）。A10の蛍光X線スペクトル (fig.3 (c)) においてもAl-K線およびCa-K線は検出されているものの、その由来をレーキ顔料にのみ結びつけることは難しいため、すでに赤色顔料として水銀朱の存在が特定されている以上、今回の分析結果から赤色レーキ顔料の有無を議論することはできない。

(4) 黄色（聖母の衣服）

B04で測定した蛍光X線スペクトルをfig.3 (d) に、顕微鏡写真をfig.4 (d1) および (d2) に示した。Fe-K線が特徴的に検出され、Feを主成分とする

黄色顔料、おそらくは針鉄鉱 (goethite: α -FeOOH) などのFeの酸化・水酸化物鉱物と粘土鉱物が混合した天然の黄色顔料であるイエローオーカー (yellow ochre) だと推定される。なお、中世以降の油彩画で一般的に使用された黄色顔料として、イエローオーカー以外にも、Pbとスズ (Sn) を主成分とする合成顔料であるスズ酸鉛 (lead-tin yellow: Pb_2SnO_4 または PbSnO_3)、あるいはPbとアンチモン (Sb) の合成顔料であるアンチモン酸鉛 (lead-antimony yellowまたはNaples yellow: $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) が知られるが^[19]、今回の分析において黄色部分からSnのK線 ($K\alpha$: 25.2 keV) およびSbのK線 ($K\alpha$: 26.3 keV) は検出されなかった。同様に、ヒ素 (As) の硫化物鉱物であるオーピメント (石黄, orpiment: As_2S_3) や、AsとSから合成された非晶質の硫化ヒ素も黄色顔料として使用されていたが、As-K α 線 (10.5 keV) がPb-L α 線 (10.5 keV) と重複する点を考慮しても、黄色部分から有意な量のAsは検出されていない。

(5) 肌色 (聖母の左手)

B03で得られた蛍光X線スペクトルをfig.3 (e)に示した。特徴的に検出された元素はFe、Hg、Pbであり、これらはそれぞれ土性顔料、水銀朱、鉛白に由来する元素であると考えられる。この点で撮影した顕微鏡写真 (fig.4 (e1) および (e2)) を見ると、とくに400倍で撮影したfig.4 (e2) で顕著だが、異なる色の粒子が何種類か混在している様子を確認できる。

(6) 黄色～金色 (聖母の光輪)

B08で得られた蛍光X線スペクトルをfig.3 (f)に示した。スペクトルからわかるように、明瞭な金 (Au) のL線が検出された。B08について顕微鏡撮影を行った結果、直径10 μm あるいはそれ以下の金色の粒子が凝集している様子が見て取れたので (fig.4 (f1) および (f2))、光輪の一部が金粉により表現されていることが明らかとなった。金粉は、英国ヴィクトリア & アルバート博物館所蔵のドルチ作 *Salome with the head of John the Baptist* (1670年頃、油彩、カンヴァス) においても、洗礼者ヨハネの光輪とハイライトに使用されていることが確認されており、ロンドンナショナル・ギャラリー所蔵の *Adoration of the Kings* (ドルチのサインと年代が記された自筆の作品) のほか、ドルチの他の数多くの作品にも使用されていると言われている^[20]。この金粉の添加はルネサンス初期にはよく見られる技法であるが、17世紀の作品では比較的珍しい。本作品は図像の半分近くを占める聖母の青衣に高価な天然ウルトラマリンを用いていたが、それに加えて聖母の光輪を金で描いていたことが示され、きわめて高価な画材を用いて描かれた作品であったことが科学的に実証されたと言えよう。

3.1.2. 分析結果のまとめ

本研究で《悲しみの聖母》に対して科学的に同定・推定された色材は、金粉を含めると少なくとも7種類 (table 1) であり、青衣では天然ウルトラマリンが同定された。これらはいずれも17世紀当時において一般的に利用されたものである。しかしながら、元より現存数の少ないドルチの作品は、自然科学的な視点からの研究調査が十分に行われているとは言えない状況にあり、本研究の結果は彼の用いた材料や技法を知るための一助となるであろう。

3.2. 《ソドムを去るロトとその家族》の分析結果

3.2.1. 本研究で同定・推定された色材

蛍光X線分析の結果の概要と、同定・推定された色材をtable 2にまとめた。また、代表的な点で得られた蛍光X線スペクトルをfig.6およびfig.7に、対応する顕微鏡写真をfig.8およびfig.9にまとめて示した。なお、この作品には複数の人物（および天使）が描かれているが、本稿では測定点の説明に際してしばしば人物名を表記する。まず中央に描かれた黒衣の老人がロト、その背後の老婆がロトの妻である。ロト夫妻の後ろを歩く二人の女性はどちらもロトの娘であるが、本稿では絵画左側に描かれた青衣を着た金髪的女性をロトの娘①、右側の赤い衣服をまとった女性をロトの娘②と表記する。同様に、ロトにソドムを去るように促している2人の天使についても、絵画左側に立つ朱色の服を着た方を天使①、右側に立つ橙色の服を着た方を天使②とする。なお、この作品は1993年のクロスセクションを用いた調査から、下層は赤い土性顔料と白亜（chalk:CaCO₃）、上層は鉛白とチャコールブラック（charcoal black）から構成される2層重ねの地塗りを持つことが判明している^[21]。本稿で示すすべての蛍光X線スペクトルにCa、Fe、Pbが検出されているが、これらは少なからず地塗りからの影響を受けていることに留意いただきたい。また、鉛白裏打ちがされているため、比較的エネルギーの高いPb-L線については、オリジナルのカンヴァス布の裏側に塗布されている鉛白からも検出される可能性がある。

(1) 白色

ロトの娘①が抱えている荷物から垂れている白い布（A15）について、得られた蛍光X線スペクトルをfig.6 (a) に示した。検出されたピークはごく微弱的なものを除いてすべてPbに帰属でき、先述した《悲しみの聖母》と同様に、白色顔料として鉛白を用いたことが確かめられた。fig.8 (a1) および (a2) に示した顕微鏡写真では、均一で隠ぺい力の強い白色顔料であることがわかる。白色部分以外にも、分析を実施したすべての測定点においてPbが検出されたが、以降の記述でPbの由来についてとくに断りがない場合は、地塗りの上層に含まれる鉛白もしくは彩色層に含まれる鉛白に由来するものと考えて差し支えない。

(2) 黒色

ロトの衣服（A09）部分から得られた蛍光X線スペクトル（fig.6 (b)）を見ると、Pbの他にPおよびCaが検出されており、《悲しみの聖母》と同じくボーンブラックの利用が推定された。微量のCuが検出されているが、これは後述する青色部分の分析結果から推定されるアズライトなど、Cuを含む何らかの色材の存在を示している。この点の顕微鏡写真（fig.8 (b1) および (b2)）を見ると、亀裂から白色の層が見えており、下に白色の層があるか地塗り層があると考えられる。

(3) 青色

青色の色材について、2種類の顔料が同定された。まず、ロトの娘①の青衣（B18）ではCu-K線が検出され（fig.6 (c)）、Cuを含む青色顔料であるアズライトを使用したと考えられる。他に青色部分でCuが特徴的に検出され

fig.2
ヤーコブ・ヨルダーンス (に帰属)《ソドムを去るロトとその家族》の測定点。
すべての測定点において蛍光X線
分析およびデジタル顕微鏡撮影を実施した。

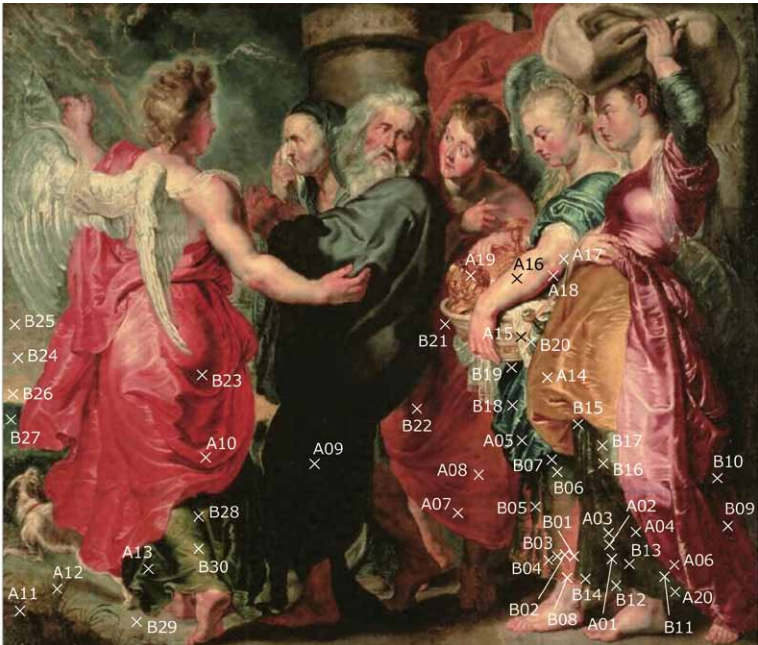
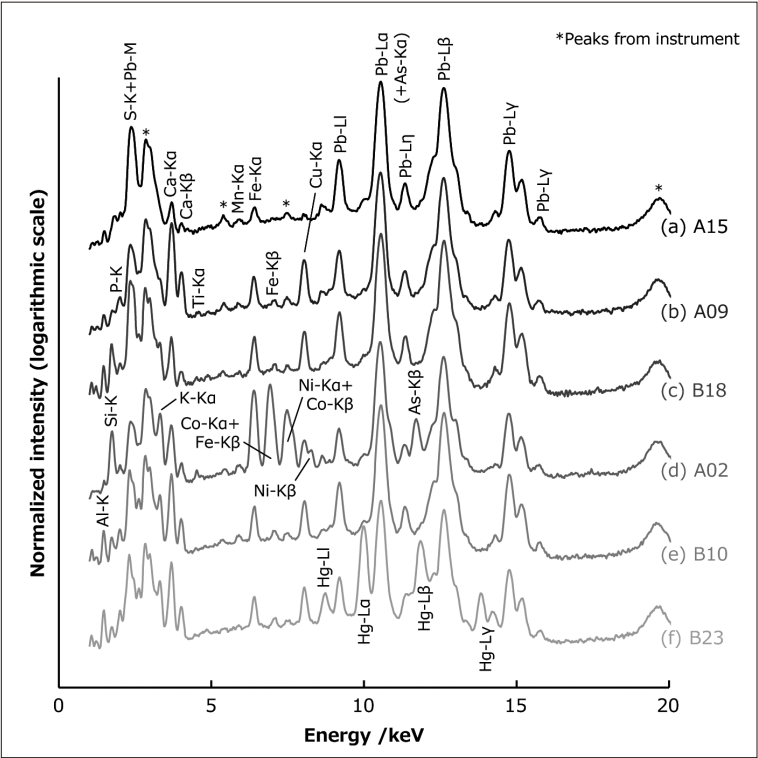


table 2 ヤーコブ・ヨルダーンス (に帰属)《ソドムを去るロトとその家族》に関する色材分析結果のまとめ

色調	測定番号 (測定箇所)	蛍光X線分析で検出された特徴的な元素 (下線は色材の主成分と考えられる元素)	同定・推定された色材 (括弧内は共存する可能性のある色材)
白色	A15 (ロトの娘①の荷物)	<u>Pb</u>	鉛白
黒色	A09 (ロトの衣服)	<u>P</u> , <u>Ca</u> , <u>Cu</u>	ボーンブラック、アズライト
青色①	A05・B18・B19 (ロトの娘①の衣服)、B20 (ロトの娘②の荷物)、B27 (背景)	<u>Cu</u>	アズライト
青色②	A01～04・A20・B11～17 (ロトの娘②のスカート)、B24・B25 (空)	<u>Si</u> , <u>K</u> , <u>Ca</u> , <u>Fe</u> , <u>Co</u> , <u>Ni</u> , <u>As</u>	スマルト (白亜またはレーキ顔料)
赤色①	A06・B09・B10 (ロトの娘②の衣服)	<u>Al</u> , <u>Ca</u> , <u>Fe</u>	赤色レーキ顔料 (土性顔料)
赤色②	A10・B23 (天使①の衣服)、	<u>Al</u> , <u>Ca</u> , <u>Fe</u> , <u>Hg</u>	水銀朱、赤色レーキ顔料 (土性顔料)
黄色	A14 (ロトの娘②の衣服)、B26 (空)、A19 (ロトの娘①の荷物)	<u>Ca</u> , <u>Fe</u> , <u>Sn</u> , <u>Pb</u>	スズ酸鉛、土性顔料 (白亜またはレーキ顔料)
橙色①	B01～08 (ロトの娘①のスカート)	<u>Al</u> , <u>Sn</u> , <u>Hg</u> , <u>Pb</u>	水銀朱、レーキ顔料、スズ酸鉛
橙色②	A07・A08・B21・B22 (天使②の衣服)	<u>Ca</u> , <u>Fe</u> , <u>Hg</u>	水銀朱、レーキ顔料、土性顔料 (白亜)
緑色	A13・B28・B30 (天使①のスカート)、A11・A12 (草)	<u>Cu</u> (草部分ではFeを検出)	樹脂酸銅またはベルディグリ (土性顔料、スズ酸鉛)
肌色	A16～18 (ロトの娘①の左腕)	<u>Sn</u> , <u>Hg</u> , <u>Pb</u>	鉛白、水銀朱、スズ酸鉛
灰色	B29 (地面)	<u>Ca</u> , <u>Fe</u> , <u>Cu</u> , <u>Pb</u>	鉛白、土性顔料、アズライト (白亜またはレーキ顔料)

fig.6
《ソドムを去るロトとその家族》について得られた代表的な蛍光X線スペクトル。いずれも白色X線励起モード (管電圧 40 kV) で得られたものであり、19 keV 付近に検出されているPd-Kα線のコンプトン散乱によって強度を規格化した上で、縦軸方向にずらし、対数スケールで表示してある。測定点は以下のとおり: (a) ロトの娘①の荷物－白色 (A15)、(b) ロトの衣服－黒色 (A09)、(c) ロトの娘①の衣服－青色 (B18)、(d) ロトの娘②のスカート－青色 (A02)、(e) ロトの娘②の衣服－赤色 (B10)、(f) 天使①の衣服－赤色 (B23)。(g) 以降は別図。(*は装置に由来するピーク)





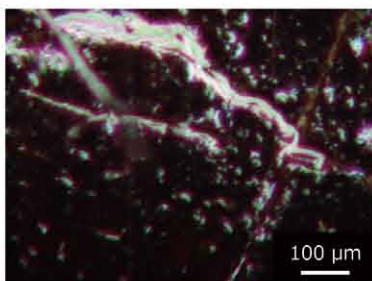
(a1) A15 (×50)



(a2) A15 (×400)



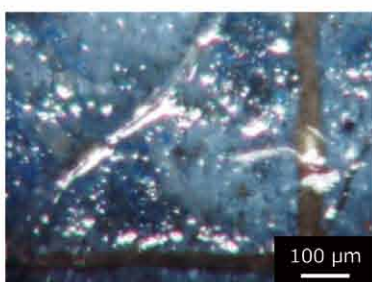
(b1) A09 (×50)



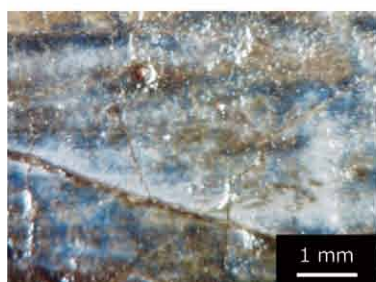
(b2) A09 (×400)



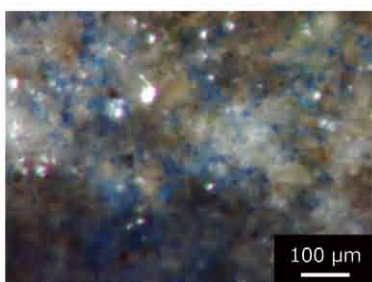
(c1) B18 (×50)



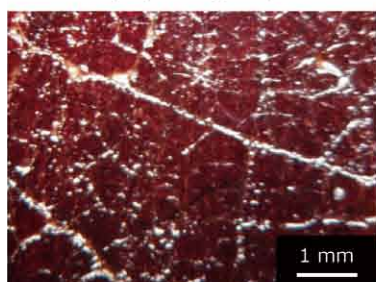
(c2) B18 (×400)



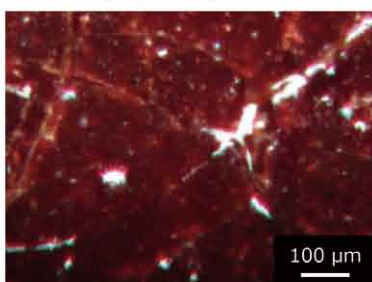
(d1) A02 (×50)



(d2) A02 (×400)



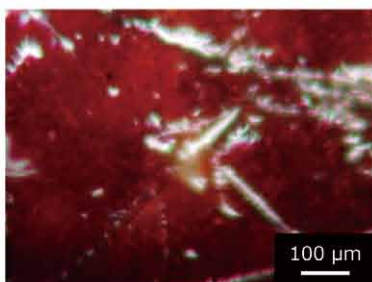
(e1) B10 (×50)



(e2) B10 (×400)



(f1) B23 (×50)



(f2) B23 (×400)

fig.8

《ソドムを去るロトとその家族》について得られた代表的な顕微鏡写真。各写真の枝番号について、アルファベット部分はfig.6およびfig.7に示した蛍光X線スペクトルと対応しており、蛍光X線分析を行った場所と同一点について撮影している。枝番号の数字部分については、1は50倍、2は400倍で撮影したものである。

た箇所としては、ロトの娘②が右手にぶら下げている青味がかった銀器 (B20) と、作品左端の背景に描かれた山 (B27) も挙げられる。B18で撮影した顕微鏡写真 (fig.8 (c1) および (c2)) から、白色の彩色層か地塗りの上に鮮やかな青色の顔料が塗布されていることがわかる。なお、fig.6 (c) には微弱ながらCaとFeのK線が検出されているが、先述のように本作品は地塗りの下層に土性顔料と白亜が使用されており、非破壊の蛍光X線分析ではこのCaとFeが地塗りからの信号である可能性を排除できない。また、1993年に行われたクロスセクションの分析では、ロトの娘①の青い服の肩部分について調査しており、ここではアズライトではなくインディゴが同定されたと報告されている^[22]。

一方、ロトの娘②の青と茶色が混ざったような色味のスカートでは、今回分析した12箇所で共通して有意な量のCoが検出された。一例として、A02で得られた蛍光X線スペクトルをfig.6 (d) に示した。低エネルギー側にはSi-K線も検出されており、Coを着色剤とするケイ酸塩ガラスを粉末化した青色顔料、すなわちスマルトが塗布されたと考えられる。当時作られたケイ酸塩ガラスは、主原料であるシリカ (SiO_2) の他に、融剤や安定剤として機能するさまざまな元素が添加されていた。本作品のスマルトではカリウム (K) のK線が検出されており、Kを融剤とするガラス (カリガラス) であったと考えられる。さらに、fig.6 (d) にはニッケル (Ni) やAsのK線が検出されているが、青色カリガラスの製造過程において、Co着色剤の原料としてCoの他にNiやAsを含む鉱物が利用されたためであろう。これらの元素は、測定点 (A02) 以外でも、ロトの娘②のスカート部分で実施したすべての測定において共通して検出されていることから、スカート全面にスマルトが使用されていると考えられる。1993年の調査でも、ロトの娘②の衣服の左肘部分で採取したクロスセクションの分析からスマルトの使用と変色が報告されている^[23]。ガラスや陶器の青色着色剤としてのCoの利用は古く、遅くとも紀元前15世紀までさかのぼるが^[24]、ヨーロッパにおいて油彩画にスマルトが利用されるようになったのは15世紀中期以降だとされる^[25]。中世～近世にかけてヨーロッパで利用されていたガラス製品のほとんどはナトリウム (Na) を主な融剤とするソーダ石灰ガラスであり、また他の地域も含めてガラスや陶器の青色着色に使用されたCoの原材料の種類はさまざまであったが、スマルトは専らカリガラスを主体とし、今回分析したもののようにAsを含むCo鉱物が用いられた^[26]。顔料としてのスマルトの特徴の一つとして、乾性油との反応性が高く、経年とともにスマルト自体がくすんだ灰色や灰緑色に変色してしまうことと、膠着材として使用された乾性油も黄化しやすくなってしまうという欠点がある^[27]。本作品においても、ロトの娘②のスカートは黒っぽい青あるいは茶色に見えるが、スマルトや乾性油の変色・褪色の結果であると考えられる。A02で撮影した顕微鏡写真 (fig.8 (d1) および (d2)) では、全体的に茶色に変色しているものの、スマルトの青色の粒子の存在を確認できた^[28]。なお、ロトの娘②のスカート計12点のうち、一部の点からCu-K線が検出された。よって、スマルトに加えてCuを含む何らかの色材を混色または塗り重ねることで色調を調整していた可能性もあるが、この部分の変色・褪色が著しいため、後補の可能

性も十分に検討しなくてはならない。また、他の測定点に比べてFe-K線が強く検出されているが、これはCoの原材料に含まれていた不純物に由来するものであろう。Ca-K線も検出されており、これが彩色層に含まれているとすれば白亜など炭酸カルシウムを主成分とする白色顔料を含む層があるのか、あるいは先述したクロスセクションの分析では赤色レーキ顔料（レーキ顔料に関する詳細は後述）が含まれることが指摘されているため、これに含まれるCaを検出した可能性がある。本作品においてスマルトの利用が推定された箇所がもう1点ある。それは作品左端の空部分（B24・B25）である。なお、先述した《悲しみの聖母》で同定された天然ウルトラマリンについては、本作品の分析ではその利用を示すデータが得られなかった。

(4) 赤色

赤色についても2種類の色材が同定された。まずロトの娘②が着ているやや紫がかった赤色の衣服（B10）については、蛍光X線分析で検出されたピークの大部分は鉛白由来と思われるが、微弱ではあるがAl-K線が検出され、また他の測定点に比べてCa-K線もはっきりと検出された（fig.6 (e)）。よって、赤色の染料をアルミニウム塩ないしカルシウム塩として不溶化（レーキ化）させたレーキ顔料が利用されていると考えられる。赤色レーキとしてはセイヨウアカネ（西洋茜）の根に由来するアカネ色素（rose madder）^[29]をレーキ化したマダーレーキ（madder lake）や、コチニールカイガラムシから抽出される赤色色素であるカルミン酸（carminic acid: $C_{22}H_{20}O_{13}$ ）をレーキ化したカーマインレーキ（carmine lake）が代表的である。レーキ顔料の識別には蛍光分光分析や吸収スペクトル測定などが有効であるが、蛍光X線分析と顕微鏡観察のみを実施した今回の調査ではあくまで「赤色レーキ顔料」として報告し、その具体的な種別までは言及しないこととする。

一方、天使①の衣服の鮮やかな赤（朱）色（B23）においては、明瞭なHg-L線が検出され、水銀朱が用いられたことがわかった（fig.6 (f)）。また、比較的明瞭なAl-K線およびCa-K線が検出されたが、この部分についての1993年のクロスセクションの分析において、地塗りの上に薄くて透明な白亜の層があり、その上に水銀朱の層、さらにその上に赤色レーキがグレーズされているという絵具層の構造が判明しているため^[30]、AlとCaは白亜の層やレーキ由来であろう。B10およびB23で撮影した顕微鏡写真をそれぞれfig.8 (e1) (e2) およびfig.8 (f1) (f2) に示した。どちらの点においても、赤色レーキ顔料によるグレーズと思われる透明な層の存在を確認できる。なお、どちらの測定点においても微弱なFeが検出されており、地塗りからの信号でなかった場合には、何らかの土性顔料が共存している可能性がある。

(5) 黄色

ロトの娘②の衣服（A14）について得られた蛍光X線スペクトルをfig.7 (g)に、顕微鏡写真をfig.9 (g1) および (g2) に示した。スペクトル上には明瞭なPbのピークが検出されているが、ここで示したエネルギーの範囲外にSnのK線が検出された。このSnの存在は、この点で検出されたPbが鉛白のみに由来するものではなく、合成黄色顔料であるスズ酸鉛にも由来する可能性があることを意味している。油彩画に利用されたスズ酸鉛には、一般にType I

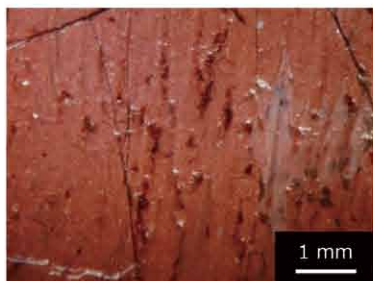
fig.9
《ソドムを去るロトとその家族》について得られた代表的な顕微鏡写真の
続き。



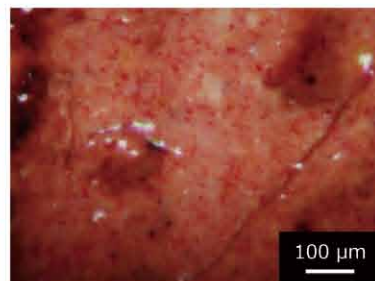
(g1) A14 (×50)



(g2) A14 (×400)



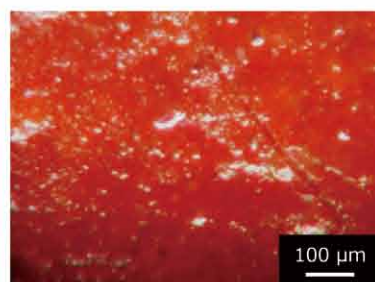
(h1) B01 (×50)



(h2) B01 (×400)



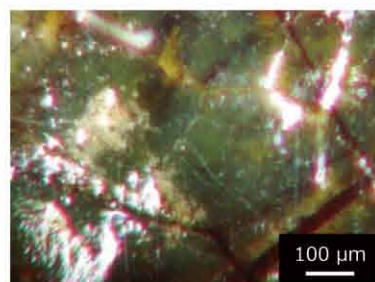
(i1) A08 (×50)



(i2) A08 (×400)



(j1) A13 (×50)



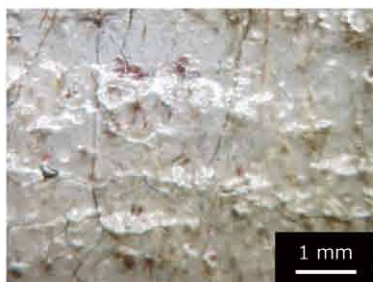
(j2) A13 (×400)



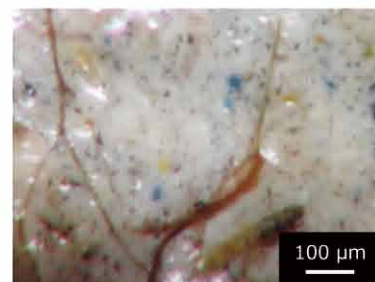
(k1) A16 (×50)



(k2) A16 (×400)



(l1) B29 (×50)



(l2) B29 (×400)

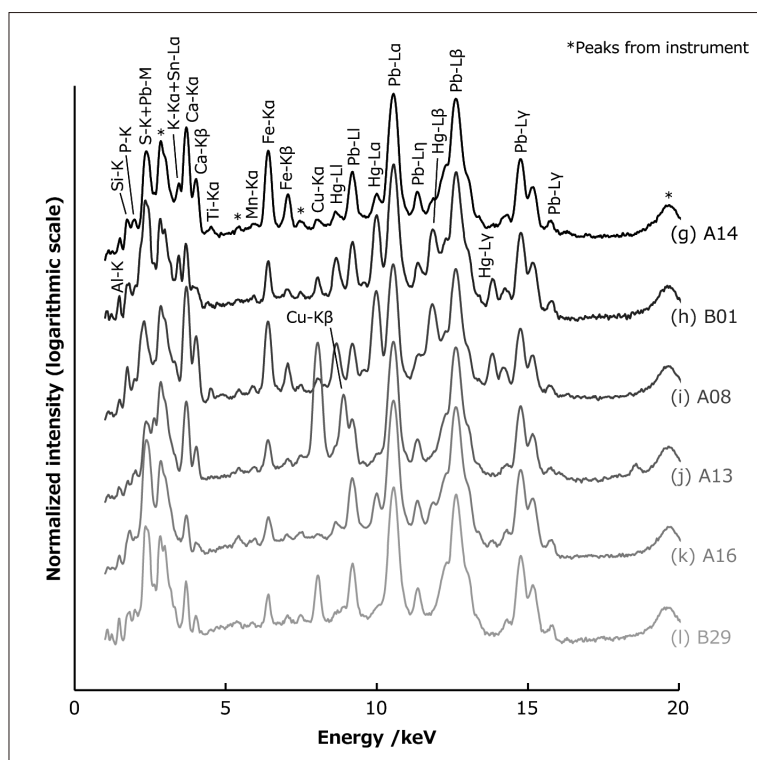


fig.7
《ソドムを去るロトとその家族》について得られた代表的な蛍光X線スペクトルの続き。測定点は以下のとおり：(g) ロトの娘②の衣服－黄色 (A14)、(h) ロトの娘①のスカート－橙色 (B01)、(i) 天使②の衣服－橙色 (A08)、(j) 天使①のスカート－緑色 (A13)、(k) ロトの娘①の左腕－肌色 (A16)、(l) 地面－灰色 (B29)。

(Pb_2SnO_4) と呼ばれるものと、Type II (PbSnO_3) と呼ばれるものの2種類が存在するが^[31]、今回の蛍光X線分析の結果のみからこれらを識別することは難しい。これら2種類のスズ酸鉛は本来の色調が明らかに異なるだけでなく、利用された時期にも差が見られるのだが、その識別には粉末X線回折分析または顕微ラマン分光分析が有効であり、今後の課題としたい。空の白みがかった点 (B26) の他、ロトの娘①が手にしている荷物の金製宝物 (A19) でもスズ酸鉛による着色の可能性が考えられた。なお、黄色部分では他の色の測定点に比べてCa-K線とFe-K線の強度が大きく、Feはおそらくイエローオーカーなどの土性顔料由来であると考えられる。Caについてはレーキ顔料や白亜など複数の由来を想定できるものの、非破壊蛍光X線分析で示されたCaの存在のみではこれ以上の議論は難しい。

(6) 橙色

ロトの娘①のスカート (B01) の蛍光X線スペクトルを図.7 (h) に示した。赤色部分と同様に、スペクトル上に検出されたHg-L線は水銀朱、Al-K線はレーキ顔料の存在を表していると考えられる。これに加えて、図.7 (h) に示した範囲より高エネルギー側にSn-K線も検出されたことから、黄色顔料としてスズ酸鉛が使用されたことがわかった。

一方、天使②の衣服もやや赤味がかった橙色で描かれているが、こちら (A08) で得られた蛍光X線スペクトルでは、水銀朱由来と考えられるHgの他に、他の測定点に比べてFe-K線とCa-K線が強く検出された (図.7 (i))。Feは土性顔料由来、Caはレーキ顔料または白亜など白色顔料に由来するものであろう。2種類の橙色の測定点で得られた顕微鏡写真をそれぞれ図.9 (h1) および (h2)、図.9 (i1) および (i2) に示した。2種類の橙色について、色調や形態の違いを確認できる。

(7) 緑色

天使①のスカート (A13) について蛍光X線分析を行った結果、きわめて明瞭なCu-K線が検出された (fig.7 (j))。fig.9 (j1) および (j2) に示したこの点の顕微鏡写真を見てみると、鉱物のような粒子は見られず、全体的に透明感のある釉のように見えることから、樹脂酸銅 (copper resinate: $\text{Cu}(\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COO})_2$) か、酢酸銅 (II) 水和物 ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) などから成るベルディグリ (verdigris) と考えられる。同様の緑色の色材は、作品左下に描かれた草 (A11・A12) でも使用されていた。また、天使①のスカートにおいて、黄色味がかった1点 (B30) では有意量のSnが検出されており、緑色にスズ酸鉛が混合または塗り重ねられているものと考えられる。A13のスペクトル上にはCa-K線も比較的強く検出されているが、これまで述べてきたように、これはレーキ顔料または白亜に由来するものであろう。微弱なFe-K線も検出されているが、地塗りの信号を検出している可能性を否定できないものの、何らかの土性顔料が少量ながら存在する可能性もある。

(8) 肌色

肌色部分の分析結果として、ロトの娘①の左腕 (A16) で得られた蛍光X線スペクトルをfig.7 (k) に、顕微鏡写真をfig.9 (k1) および (k2) に示した。蛍光X線スペクトルにはHg-L線が検出されており、またこの範囲より高エネルギー側にはSn-K線も検出された。よってこの肌色は、鉛白による白を基調として、水銀朱による赤と、スズ酸鉛による黄を混ぜ合わせたものであると考えられる。なお、ロトの顔部分についてのクロスセクションの分析では、ヴァーミリオン、鉛白の他に、白亜と黄色の土性顔料の利用が示されている^[32]。A16の蛍光X線スペクトルでもCaとFeのK線が検出されているが、その強度は他の測定点に比べて有意に大きいとは言えず、地塗りに含まれる土性顔料と白亜由来である可能性もあるため、今回の蛍光X線分析の結果から肌色部分にCaとFeが含まれているかは議論できない。

(9) 灰色部分

天使①の足元付近の地面 (B29) で得られた蛍光X線スペクトルをfig.7 (l) に、顕微鏡写真をfig.9 (l1) および (l2) に示した。蛍光X線スペクトルから、FeとCuをそれぞれ含む何らかの色材を鉛白と混ぜることで灰青色を表現したことが示唆される。顕微鏡写真では青色の微粒子を確認できるため、おそらくCuはアズライト、Feはおそらく土性顔料由来である。なお、スペクトル上にはCa-K線も検出されており、これが地塗りからの信号である可能性を排除できないが、彩色層から検出されたものであれば、Caを含むレーキ顔料または白亜も含まれていると考えられる。

3.2.2. 先行研究との比較

ここで、1993年の調査結果^[33]と、今回の分析で得られた結果とを比較してみよう。1993年の調査で報告された色材は、白亜、鉛白、インディゴ、スマルト、ヴァーミリオン、赤色レーキ、黄褐色の土性顔料、チャコールブラックの8種類であった。本研究では分析点を多く設定したこともあり、インディゴとチャコールブラックを除く6種類の色材についてその利用を追認したと共に、先行研究では検出されなかったアズライト、スズ酸鉛、Cu含有緑色顔料 (樹脂酸銅

またはベルディグリ)、ボーンブラックを加えた計10種類の顔料の利用を明らかにした (table 2)。このうちスズ酸鉛はヨーロッパ絵画においてType IIは14世紀から17世紀、Type Iは15世紀から18世紀中期に使用された顔料であり^[34]、スマルトは15世紀中期以降に使用された顔料であるので、作品の制作年代について、おおよそ15世紀中期から18世紀中期の範囲だという確認ができたと言える。一方、インディゴが検出されなかった点についてだが、1993年の調査でインディゴの使用が報告されたのはロトの娘①が着ている衣服の肩部分であり、本研究では同じ衣服の下側 (B18) を分析しているが、Cuの存在を根拠にアズライトの利用を指摘した。本研究で用いた蛍光X線分析ではインディゴを構成する軽元素を検出することはできないため、あるいはB18にもインディゴが存在する可能性は十分にある。また、先行研究で行われた組成分析 (SEM-EDS) の測定条件が判然としないものの、加速電圧によってはCu-K線の励起効率は著しく低くなるため検出できなかったことが考えられる。今回B18で得られた蛍光X線スペクトルにおいて、Cu-K線の強度はそこまで大きくなく、アズライトが大量に存在しているとは考えづらい。重元素に対して優れた感度を持つ蛍光X線分析であれば微量のCuを検出できるが、あるいはSEM-EDSではこれを検出できなかった可能性は否定できない。以上より、本来ロトの娘①の青い衣服にはインディゴとアズライトの双方が利用されていたが、SEM-EDSと蛍光X線分析の感度の違いから、これら2種類の色材が別々に検出された可能性がある。もちろん、この衣服の肩部分とスカート部分で異なる青色が使用されている可能性や一部のみに後補が行われていた可能性もあるため、先行研究で調査された点の周辺について、本研究と同じ蛍光X線分析による再調査を行い、上述の可能性を検証することが望ましい。さらに今回の調査ではスマルトについて、1993年に報告されたロトの娘②が着ている青い服の肘部分での使用だけではなく、青い服全体に使用されており、服全体において著しい変色を生じていることを明らかにした。ところで、1993年の調査の際に本作品と同じ構図であるリングリング美術館収蔵作品およびバース美術館収蔵作品と本作品とを比較した際、リングリング美術館収蔵作品でのみ天然ウルトラマリンが複数箇所検出されたことが報告されている。本研究においても、本作品全体について網羅的に分析を実施したにも関わらず天然ウルトラマリンを利用した痕跡は見られず、先行研究の報告内容を追認したものと言える。一方、作品から微量試料を採取してクロスセクションを作製したことで、層の重なりの様子が把握でき、層ごとに含まれている成分を分析することが可能であった先行研究に比べて、非破壊・非接触で分析した本研究では、必然的に分解能と精度に劣る。とくにCaやFeといった元素については、本研究で蛍光X線分析を実施したすべての測定点で検出されているが、地塗りに含まれる顔料由来なのか彩色層由来なのか判断が困難な点と、これらの元素を含む色材の選択肢がきわめて幅広い点から、不確かな部分が多く残されている。まずは非破壊・非接触で応用できる範囲で、こうした点を明確化していくことを今後の課題としたい。また、たとえば天使①の赤い衣服部分に認められたような重層構造 (地塗りと水銀朱の層の間に薄くて透明な白亜の層が存在する)

は、作品の技法を理解する上で非常に重要な情報だが、非破壊・非接触の調査だけでは得ることが難しいことから、ごくわずかな試料採取も検討しながら非破壊・非接触の調査を中心に実施することが望ましいと言える。

4. 結言

当館所蔵の2枚の油彩画、カルロ・ドルチ《悲しみの聖母》と、ヤーコプ・ヨルダーンス（に帰属）《ソドムを去るロトとその家族》について、蛍光X線分析を中心とした非破壊オンラインでの分析調査を実施し、それぞれの作品に使用された色材について同定・推定を行った。《悲しみの聖母》においては、少なくとも7種類の色材（鉛白、ボーンブラック、黒または茶色の土性顔料、天然ウルトラマリン、水銀朱、イエローオーカー、金粉）の利用が明らかとなった。とくに、聖母の青衣が天然ウルトラマリンを主体とした青であることが明らかになったことは重要である。《ソドムを去るロトとその家族》については、少なくとも10種類の色材（白亜、鉛白、ボーンブラック、アズライト、スマルト、赤色レーキ、水銀朱、スズ酸鉛、土性顔料、樹脂酸銅またはベルディグリ）の利用が明らかとなった。このうちスズ酸鉛とスマルトはヨーロッパ絵画において使用された時期が限られているので、作品の制作年代について、15世紀中期から18世紀中期の範囲だという確認ができた。また、画面右端に描かれた娘の青いドレス全体においてスマルトが使用されており、経年劣化に伴う変色が生じていることが科学的に実証された。

本研究は作品に一切の損傷を与えない範囲で、かつ作品を展示室ないし収蔵庫から移動させずに実施できる範囲内で行われたものである。こうした制約を考慮すれば、対象とした2作品について網羅的に色材を同定・推定でき、十分な成果を挙げることができたと言える。オンラインでの調査なので、作品を移動させることに伴う危険を避け、手間、時間を省くことができ、休館日に数時間のみを使って調査するということが可能な点で、とくに今回の《悲しみの聖母》のように調査する時間を設けることが困難な作品の調査にとっては大きなメリットがある。その一方で、以下のような問題点もある。まず、本研究で同定・推定された色材の大部分は、蛍光X線分析による組成情報に基づき導かれたものであるが、特徴的な金属元素を含まないレーキ顔料などについては同定ができないため、他の分析手法を併用して具体的な物質同定を行うことが望ましい。実際に、今回の調査では一部の測定点に対して顕微ラマン分光分析を適用し、具体的な顔料種の同定に成功している。今後は、粉末X線回折分析やファイバーオプティクス反射分光分析など、非破壊かつ非接触で利用可能な物質同定法の導入も検討しながら、今回対象とした作品以外にも調査の幅を広げていきたい。次に、本研究のような非破壊の分光分析のみでは、層ごとの組成情報や層の重なり順番についての情報を得ることが難しいという点が挙げられる。複雑な重層構造を持つ油彩画の自然科学的な調査において、層の重なり様子を把握し、それぞれの層について用いられている材質を正しく理解することは、制作当初の作品の姿や画家が用いた技法や、作品の時代性・地域性を考察する上で重要である。しかし、透過力の高いX線を用いた手法（蛍光X線分析や粉末X線回折分

析)では複数の層からの情報が同時に検出される形となり、逆に可視領域やその前後の波長の光を用いた手法(ラマン分光分析やファイバーオプティックス反射分光分析)では表層のワニスや彩色層に関する情報しか得られない。したがって、ごくわずかな試料採取も検討しながら非破壊・非接触の方法を中心に調査することで、層ごとの情報が得られ、作品の理解にとって意味がある結果が得られるように思われる。今回調査された2作品についても、本稿で報告した非破壊・非接触での分析調査の結果を踏まえつつ、今後、クロスセクションを含めた多角的な調査研究が行われていくことを期待したい。

本研究は、国立西洋美術館、東京電機大学、筑波大学の間で進めている共同研究「国立西洋美術館所蔵作品の材料・技法についての科学的調査」の一環として行われたものである。本研究は科学研究費補助金(基盤B:20H01372)の支援により実施された。

[1] 高嶋美穂, 阿部善也, 寺島海, 高橋香里, 村串まどか, 谷口陽子. 美術作品に対する自然科学的調査——非接触調査法を中心に. 国立西洋美術館研究紀要. 2021; 25: 23-40.

[2] Kawaguchi K. A Comparison of Three Versions of *The Flight of Lot and his Family from Sodom*. および Kamba N. A Comparison of the Ground, Pigment and Painting Techniques Used in Three Versions of *The Flight of Lot and his Family from Sodom*. In: Nakamura T, editor. Rubens and his Workshop: *The Flight of Lot and his Family from Sodom*. The National Museum of Western Art, Tokyo; 1994. pp.47-67, pp.69-94.

[3] 註1)に同じ。

[4] 本研究で実施した分光分析は写真撮影のように「面」の形で情報を得るものではなく、励起光(蛍光X線分析であればX線、顕微ラマン分光分析であればレーザー光)を照射した範囲について「点」ごとの情報を得るもの(点分析)である。本研究で分光分析を実施した点について、本研究では「測定点」として作品ごとに連続した番号を付与し、分光分析を実施したのと同じ点で撮影された顕微鏡写真についても同じ番号を付けている。なお、各分析で測定される範囲(励起光の照射範囲)は、分析手法によって厳密には異なる。

[5] カルロ・ドルチ《悲しみの聖母》. 国立西洋美術館(編).『国立西洋美術館名作選』; 2018年7月20日改訂版, pp.70-71.

[6] ヤーコブ・ヨルダネス(に帰属)《ソドムを去るロトとその家族》. 註5)に同じ, pp.76-77.

[7] 註2)に同じ。

[8] 測定点が作品の下半分集中しているが、これは脚立などを使用しなくても測定できる範囲や、作品を移動・回転させず、十分に安全だと判断できる範囲内でのみ分析を実施したためである。

[9] 註1)に同じ。

[10] たとえば: Abe Y, Nakai I, Takahashi K, Kawai N, Yoshimura S. On-site analysis of archaeological artifacts excavated from the site on the outcrop at Northwest Saqqara, Egypt, by using a newly developed portable fluorescence spectrometer and diffractometer. Anal. Bioanal. Chem. 2009; 395: 1987-1996. および Abe Y, Shikaku R, Murakushi M, Fukushima M, Nakai I. Did ancient glassware travel the Silk Road? X-ray fluorescence analysis of a Sasanian glass vessel from Okinoshima Island, Japan. J. Archaeol. Sci. Rep. 2021; 40: #103195.

[11] 註1)に同じ。

[12] ボーンブラックの存在を検証するには、顕微ラマン分光分析の利用が適している。しかし、一般的に黒色の物質はラマン測定時のレーザー照射によって熱的ダメージが生じる危険性が高いとされ、この度の調査では黒色～褐色部分の顕微ラマン分光分析は実施しないこととした。

[13] Black P, Hermens E, Howard H. After Raphael: The Hunterian *Entombment* copy examined in the context of copying practices in early 17th-century Rome. In: Hermens E, editor. European Paintings 15th-18th century, copying, replicating and emulating. Archetype publications Ltd in association with CATS, Copenhagen; 2014. pp.95-104. この中の Technical research, Ground, p.100.

[14] 天然鉱物である青金石の化学式は一定ではなく、文献によってしばしば表記が異なる。ここで示した化学式は以下の文献を参考にしたものである: Plesters J. Ultramarine Blue, Natural and Artificial. In: Roy A, editor. Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics, Volume 2. National Gallery of Art, Washington; 1986. pp.37-65.

[15] 紺青(Prussian Blue: $C_{18}Fe_7N_{18}$)が開発されたのは、この作品の制作年より後の1704年である。また、ウルトラマリンには天然のラピスラズリを粉末化して作られたものの他に、粘土などを原料として合成されたものも存在するが、合成ウルトラマリンが発明されたのは19世紀である。

[16] 本装置は測定ヘッドの構成材として金属アルミニウムを使用しているため、装置由来の不純線として少なからずAl-K線が検出されるが、ここで検出されたAlは不純線に比べて有意に強度が高いと判断される。以後、これと同様に装置由来の不純線と有意に識別できる程度のAlが検出された際には本文中で議論する。また、fig.3 (b)ではごく微弱ながらP-K線が検出されているが、これはラピスラズリに含まれる燐灰石(apatite: $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$)などのリン酸塩鉱物に由来するものと考えられる。

- [17] 註14)の文献を参照。またはThe Artist's Palette. Blues. In: Bomford D, Roy A, editors. A CloserLook, colour. National Gallery London; 2009. pp.28-37.
- [18] 天然鉱物である辰砂を原料としたもの(シナバー cinnabar: 真朱)と、硫黄と水銀から人工的に作られたもの(ヴァーミリオン vermillion: 銀朱)は区別される場合が多いが、今回の蛍光X線分析や顕微ラマン分光分析からこれらを識別することはできない。
- [19] Agresti G, Baraldi P, Pelosi C, Santamaria U. Yellow pigments based on lead, tin, and antimony: ancient recipes, synthesis, characterization, and hue choice in artworks. Color Res. Appl. 2016; 41: 226-231.
- [20] 以下のオンライン記事を参照: "Salome with the head of John the Baptist by Carlo Dolci". Victoria and Albert Museum. <https://www.vam.ac.uk/blog/caring-for-our-collections/salome-with-the-head-of-john-the-baptist-by-carlo-dolci> (accessed Nov. 26th, 2021). なお、*Salome with the head of John the Baptist*には同様のモチーフの作品が複数知られるが、ドルチの手が入っている作品であることを確実に追跡できるのはイギリス王室コレクションに収められた1点のみである。しかし、1995年に出版されたフランチェスカ・バルダッサーリのカatalog・レゾネでは、ジェムアルドギャラリーと、このヴィクトリア & アルバート博物館所蔵のバージョンも自筆の作品として認められている。
- [21] 註2)に同じ。
- [22] 註2)に同じ。
- [23] 註2)に同じ。ただし、赤色レーキ顔料も存在することが指摘されている。
- [24] たとえば: Abe Y, Harimoto R, Kikugawa T, Yazawa K, Nishisaka A, Kawai N, Yoshimura S, Nakai I. Transition in the use of cobalt-blue colorant in the New Kingdom of Egypt. J. Archaeol. Sci. 2012; 39: 1793-1808. ただし、Coが元素として発見されたのは18世紀のことである。
- [25] Mühlethaler B, Thissen J. Smalt. 註14)に同じ, pp.113-130. なお、同文献によればスマルトの可能性のある青色顔料が11～13世紀の壁画に利用されたとする報告もある。
- [26] 註25)に同じ。なお、ガラスの融剤の違いはガラス中でのCo (Co²⁺またはCo³⁺イオンとして存在)の発色に少なからず影響する可能性があるが、Asの有無については本来青色ガラス(およびスマルト)の発色と無関係である。Asを含むCo鉱物としてコバルト華(erythrite: (Co,Ni)₃(AsO₄)₂・8H₂O)、スマルト鉱(smaltite: (Co,Ni)As₃₋₄)、輝コバルト鉱(cobaltite: CoAsS)などが知られる。
- [27] たとえば: Spring M, Higgitt C, Saunders D. Investigation of pigment-medium interaction processes in oil paint containing degraded smalt. Natl. Gallery Tech. Bull. 2005; 26: 56-70.
- [28] この度の調査に際して、スマルトの経年劣化に着目してロトの娘②のスカート部分で詳細な分析を行っているが、使用された各種色材の報告を目的とする本稿においては、この経年劣化に関連した結果については割愛させていただく。
- [29] 主成分はアリザリン(arizarin: C₁₄H₈O₆)とプルプリン(purpurin: C₁₄H₈O₅)。
- [30] 註2)に同じ。
- [31] 註19)に同じ。
- [32] 註2)に同じ。
- [33] 註2)に同じ。
- [34] 註19)に同じ。および、Mühlethaler B, Thissen J. Lead – Tin Yellow. 註14)に同じ, pp.83-112.

ABE Yoshinari, TERASHIMA Kai, FURUYAMA Luna,
MURAKUSHI Madoka, TANIGUCHI Yoko, TAKASHIMA Miho

This article is a preliminary report on our scientific investigation of two 17th century oil paintings in the National Museum of Western Art (NMWA) collection, namely, *Mater Dolorosa* by Carlo Dolci [c. 1655, Italy] and *The Flight of Lot and His Family from Sodom* attributed to Jacob Jordaens [c. 1618-20, Flanders]. We brought three types of portable analytical instruments – an X-ray fluorescence spectrometer, a digital optical microscope, and a micro Raman spectrometer – into the NMWA gallery and storage areas. We used only non-invasive techniques to investigate the materials and techniques used on the paintings. For *Mater Dolorosa*, our analyses identified lead white, bone black, earth pigments (yellow ochre, brown and black ochres), natural ultramarine, mercury sulphide and shell gold (gold powder). It is particularly important to note that our study determined that the Virgin's blue robe was primarily painted with natural ultramarine. Given the limited number of scientific investigations previously conducted on works by Carlo Dolci, our analytical results might help us better understand the materials and techniques he employed. In *The Flight of Lot and His Family from Sodom*, we found chalk, lead white, bone black, azurite, smalt, red lake, mercury sulphide, lead-tin yellow, earth pigment and copper-containing green pigments (possibly copper resinate or verdigris). The limited use of lead-tin yellow and smalt in European paintings confirms the work's production date, which ranges from the mid-15th century to the mid-18th century. Smalt, one of the pigments identified on this work, is a man-made blue pigment consisting of cobalt-colored potash glass. We found smalt in two areas on the painting, namely the dusty blue-colored clothes of the woman on the far right and the greyish sky. Since it contains cobalt, this pigment is known to easily change in reaction to drying oil, which means that some areas of this painting have lost their original blue color and turned to a greyish color. By carrying out our survey on-site we were able to avoid the risk of damage caused by moving the works. On the other hand, these non-invasive methods carry with them two major problems. Given that X-ray fluorescence analysis can only detect inorganic elements, it is theoretically impossible to identify organic colorants such as lake pigments. These methods also analyze all of the information from the painting's layers at once, thus limiting our ability to individually investigate ground layers or the individual layers of sub-surface multi-layer structures. Thus to assure a complete scientific investigation of these paintings, it is desirable to employ other analytical techniques in tandem with these non-invasive methods.