

壁面におけるアズライトの緑色化に関する研究

美術研究科 文化財保存学専攻 保存科学研究領域
1319938 大迫美月

壁面において、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面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〔 $\text{Cu}_3(\text{Cu} \cdot M)(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ 〕も存在し、中でもバ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、バ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った。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結晶の塩基性塩化銅および類似化合物の判別が可能であることを確認した。また、銅と置換しやすい元素を含む塩化物の水溶液では、類似化合物がアズライト粒子に生成することを確認した。

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、壁面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、壁面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か月程度の極めて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、壁面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、すべての壁面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、壁面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る状況でなくとも、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、放射熱を含む光が緑色化生成物の生成を増大させる傾向が示唆された。

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、壁面の保存修復対策に寄与するものである。