

〔報文〕 武雄鍋島家所蔵皆春齋絵具の材質分析

加藤 将彦*・丹沢 穰*・平井 昭司*・早川 泰弘・三浦 定俊

1. はじめに

江戸時代・武雄の28代領主 鍋島茂義（1800～1862）は天保年間の初め（1830年頃）、長崎警備を担当した際にオランダ船を見学し、西洋の進んだ科学力に深い感銘を受け、蘭学の積極的な導入を開始した¹⁾。佐賀県武雄市にはその一部である絵筆、筆置、「御画方」の銘のある絵具皿、絵絹尺等の画材と共に、豊富な種類の岩絵具が残っている。中国製の顔料、金銀箔のほか、小袋に入った絵具もあり、その量は膨大で未開封のものすら残っている。絵画にも優れた才能と技量を示した茂義が取り寄せたものと思われる品々であり、その中に茂義が所有していた皆春齋御絵具（顔料）がある。「皆春齋」は茂義の雅号である²⁾。これまで、皆春齋御絵具について系統的な調査や整理はほとんど行われていない。江戸時代の顔料資料で購入場所や購入時期などの詳細な情報が明確に分かっている例は極めてまれである。

本報では、江戸時代の顔料に関する化学的基礎データの集積を目的に、これらの絵具資料に対してX線分析法やデジタル顕微鏡観察、分光光度計による測定を実施し、化合物の特定や顔料の特性化を行ったので報告する。

2. 試料

武雄市教育委員会の協力により、保管されていた皆春齋御絵具より総数189にのぼる絵具を分析用サンプルとして得ることができた。これらを目視の色によって表1に示す7分類に大別し、その分類ごとに分析結果を整理し、考察を行った。

これらの全試料に対してX線分析法による成分分析、デジタル顕微鏡による粒子観察及び分光光度計による色の数値化を行った。

表1 供試料

試料分類	色域	数	形状		
			粉末	塊	繊維
白色系	（白，灰，白紫）	32	29	3	
赤色系	（赤，朱，茶，橙）	27	22	4	1
黄色系	（黄土，淡黄）	9	4	4	1
緑色系	（緑）	40	39	1	
青色系	（青，紺）	55	48	7	
黒色系	（黒）	14	9	5	
金属色系	（金，銀）	12	12		

総数 189

3. 分析方法

3-1. 蛍光X線分析

試料中の主成分元素、微量元素、微量元素に関する情報を得るために蛍光X線分析を用いて定性分析を行った。使用した装置はセイコーインスツルメンツ（株）製のエネルギー分散型微小部蛍光X線分析装置：SEA5230Eである。分析試料は、粉末状のものは葉さじで数10mgを採取し、マイラー膜で挟んでサンプルホルダーに固定し、塊状あるいは繊維状のものは葉包紙の上に置いてそのまま測定した。装置の分析条件を表2に示す。

表2 蛍光X線分析の設定条件

X線管球	Mo	
測定時間	100sec	
コリメータ	φ 1.8mm	（φ 0.1mm）
試料室雰囲気	大気	（真空）
励起電圧	45 kV	（15 kV）

*武蔵工業大学

基本的な測定条件としてコリメータ： ϕ 1.8mm, 励起電圧：45kV, 雰囲気：大気 conditions で測定を行ったが、少量試料や軽元素を主成分とする試料に関しては、カッポ内の条件 (ϕ 0.1mm, 15kV, 真空) に設定し測定を行った。

3-2. X線回折分析

(株)リガク製 X線回折装置：Miniflex及び(株)マックサイエンス製 X線回折装置：M18XHFの2台のX線回折分析装置を使用した。各装置の分析条件を表3に示す。始めに設定可能な管電圧・管電流の小さいMiniflexを使用して測定を行った後、マッチングできなかったピークが存在する試料や、蛍光X線分析結果で第二成分が存在する可能性のある試料については、

より管電圧及び管電流を高く設定することのできるM18XHFを使用して再測定を行った。

試料は粉末状のものはそのまま使用し、塊状のものはめう乳鉢で粉碎して粉末状にした。分析に使用する試料量は約50mg程度とした。データ解析時には、蛍光X線分析結果を参考に化合物の絞り込みを行った。

3-3. デジタル顕微鏡撮影

試料の粒子の大きさや形状を観察することを目的に顕微鏡観察を行った。使用した顕微鏡はKEYENCE社製のデジタルマイクロスコープ：VHX-100である。観察試料は、粉末状のものはガラス板上に適当な量を盛ったもの、塊状あるいは繊維状のものは供試料をそのままの状態で使用した。各試料の粒子観察を行う際に、蛍光X線分析及びX線回折分析の結果を参考にしながら主成分粒子または不純物粒子と見られる粒子の存在する特徴的な箇所の撮影を行った。倍率は50~1000倍で試料に応じて粒子の形状が確認できるような倍率に変化させながら観察を行った。

3-4. 分光光度測定

各試料における色の色相、明度、彩度の数値化を行い、含有元素や化合物の違いによる色の違いを見ることを目的に、分光光度測定を行った。使用した装置は日本分光(株)製のポータブル分光光度計：MV-2020である。装置の分析条件を表4に示す。分析結果はL*a*b*表色系で表示され、本報ではその値を3回測定の平均値で示した。

表3 X線回折分析の設定条件

	Miniflex	M18XHF
X線源	Fe	Cu
管電圧	30kV	40kV
管電流	15mA	100mA
スキャンスピード	2° / min	3° / min
サンプリング幅	0.010°	0.020°
走査範囲	3 ~ 90°	5 ~ 90°

表4 分光光度計の設定条件

露光時間	500msec
積算回数	5
測定範囲	960 - 360nm
データ取込間隔	1.17417nm
シャッター	開
表色系	L*a*b*表色系
視野	2度
光源	D65
データ間隔	5nm

4. 分析結果

蛍光X線分析及びX線回折分析の結果を色別に整理したものを表5.1~5.7に示す。表中の蛍光X線分析の結果については、◎が検出された元素の検出強度が全体の60%以上のもの、○が30~60%のもの、△が10~30%のもの、×が10%未満のものを表している。また、X線回折分析の結果に化合物名が記載していないものは、X線回折ピークが得られなかったもの、ピークは得られたが化合物の同定が不可能であったもの、試料の形状が粉末でなかったため分析が実施できなかったもの、あるいはサンプルが少量過ぎて分析が実施できなかったものである。

表5.1 白色系試料のX線分析結果

No.	色	形状	蛍光X線分析 定性結果																		X線回折分析 同定結果			
			Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Cd	Sn	Pb	Bi	第一成分
	71	白	粉末																				Calcite : CaCO ₃	
	159	白	粉末			×																	Calcite : CaCO ₃	
	184	白	粉末																			×	Calcite : CaCO ₃	
*1	185	白	粉末																				×	Calcite : CaCO ₃
	162	白	粉末																				◎	Gismondine : CaAl ₂ Si ₂ O ₈ · 4H ₂ O
	183	白	粉末																					Willemseite : (Ni, Mg) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
*2	179	白	粉末	×	△	○																		Muscovite : KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH, F) ₂
	102	灰	粉末																					Cerussite : PbCO ₃
	116	白	粉末																					Cerussite : PbCO ₃
	123	灰	粉末																					Cerussite : PbCO ₃
*1	168	灰	粉末																					Cerussite : PbCO ₃
	171	灰	粉末																					Cerussite : PbCO ₃
	172	灰	粉末																					Cerussite : PbCO ₃
	189	灰	塊																					Quartz : SiO ₂
	149	灰	粉末																					Magnetite : Fe ₃ O ₄
	169	灰	粉末																					Wuestite : Fe _{0.999} O
	111	白	粉末																					
	135	灰	粉末																					
	137	白紫	粉末																					
	138	灰	粉末																					
	139	白	塊																					
	141	白紫	粉末																					
	146	灰	粉末																					
	151	白紫	粉末																					
	154	灰	粉末																					
	157	灰	粉末																					
	163	白	粉末																					
	175	灰	粉末																					
	176	灰	粉末																					
*1	178	灰	粉末																					
	182	白	塊																					
*3	188	白	粉末																					

*1) 蛍光X線分析の測定条件：コリメータ：0.1mm，励起電圧：50kV

*2) 蛍光X線分析の測定条件：励起電圧：15kV，雰囲気：真空

*3) 蛍光X線分析の測定条件：コリメータ：0.1mm，励起電圧：50kV，雰囲気：真空

4-1. 白色系試料

全189試料のうち白色系試料として分類したものは、表5.1に示す32試料である。蛍光X線分析でCaが主元素として検出され、X線回折分析で第一主成分としてCaCO₃ (Calcite) が同定された試料が4試料であり、これらは胡粉であると判断できる。粒子の形状は倍率1000倍の観察でもはっきりと確認することができなかった。蛍光X線分析でPbが主元素として検出され、X線回折分析でPbCO₃ (Cerussite) が第一主成分として同定されたものは6試料あり、これらは白鉛鉍を顔料としたものであると判断できる。この試料も倍率1000倍で粒子の形状をほとんど確認することはできなかった。蛍光X線分析でPbが主元素として検出されても、X線回折分析で化合物を同定できない試料が12試料あった。また、No. 179は白色系試料の中で唯一、真珠のような鈍い光沢を持ち、写真1に示すような薄片状のものであった。X線回折分析ではKAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH, F)₂といった化学組成を持つMuscovite(白雲母)が同定され、白雲母を材料とした白色材料であることがわかった。No. 163及び178は蛍光X線分析でSnが主元素として検出されたが、X線回折分析で化合物を同定することはできなかった。この試料についても倍率

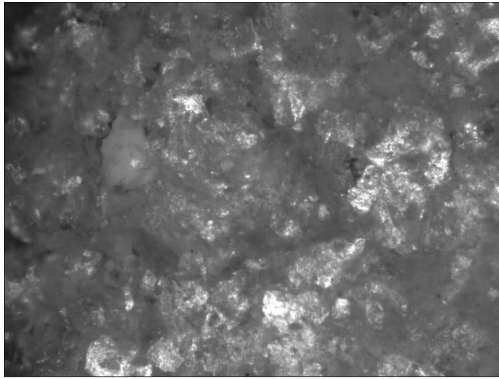


写真1 No. 179 (×175)
Muscovite

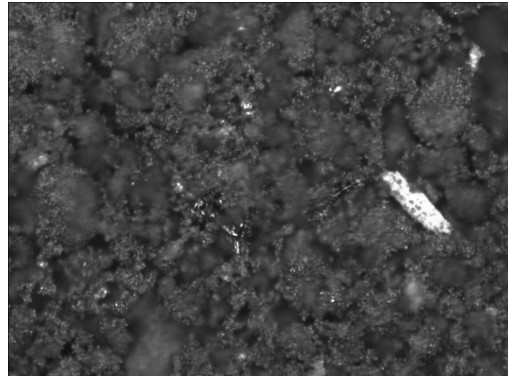


写真2 No. 156 (×1000)
Hematite

1000倍で粒子の形状をほとんど確認することはできなかった。

分光測定で得られた $L^*a^*b^*$ の値は、Calciteを主成分とした材料が ($L^*=93.6\sim 101.6$, $a^*=-0.7\sim -1.1$, $b^*=0.2\sim 2.9$), Cerussiteを主成分とした材料が ($L^*=78.0\sim 95.2$, $a^*=-3.5\sim 0.6$, $b^*=0.57\sim 3.7$) であった。Calciteを主成分とした材料の方が比較的明るい白色であるが、共に倍率1000倍での顕微鏡観察では粒子の形状が確認できないほど小さいものであったため、ここでは粒度による数値の違いは考察できなかった。また、Muscoviteは ($L^*=105.6$, $a^*=-0.8$, $b^*=7.5$) であり、 L^* の値が胡粉と近い値を示したが、光沢の具合まで情報として得ることはできなかった。Snを主元素とした材料は ($L^*=90.3\sim 94.3$, $a^*=-0.1\sim 1.2$, $b^*=5.4\sim 8.8$) であり、 L^* 及び a^* の値はCalciteを主成分とした材料と同じくらいであったが、 b^* の値のみ0から離れた値であった。

4-2. 赤色系試料

赤色系試料として分類したものは、表5.2に示す27試料である。蛍光X線分析でHgが主元素として検出され、X線回折分析で第一主成分としてHgS (Cinnabar) が同定された試料が7試料あり、これらは辰砂であることが分かる。粒子の形状が倍率1000倍での観察でも確認できないほど粒子が細かいものであった。蛍光X線分析でFeが主元素として検出され、X線回折分析で Fe_2O_3 (Hematite) が第一主成分として同定された10試料であり、これらはベンガラであると判断できる。蛍光X線分析ではFeの他にもK, Ca, Ti, Cu, Zn, As, Rbといった微量元素も検出されたが、X線回折分析でこれらを含むような化合物を同定することはできなかった。これらの微量元素は Fe_2O_3 の不純物成分として存在していると考えられる。写真2はFe以外の不純物元素がほとんど検出されなかったNo. 156試料の倍率1000倍での観察像である。粒子の形状は確認できないほど小さいが、赤色の粒子の中に茶を帯びたものの存在が確認でき、 Fe_2O_3 以外の化合物が共存している可能性がある。蛍光X線分析でPbが主元素として検出され、X線回折分析で Pb_3O_4 (Minium) が第一主成分として同定されたものは4試料で、これらは鉛丹であると判断できる。ただし、No. 83のみFeとCuが微量元素として検出され、他の3試料とはやや色調が異なるものである。しかし、X線回折分析では Pb_3O_4 以外の化合物を同定することはできなかった。これらの試料についても粒子観察では1000倍の倍率でも明瞭に粒子を確認することはできなかった。また、主成分元素が検出されない塊状の2試料 (No. 69, 76) は、見た目は琥珀状のものであり、X線回折分析ではピークが得られず化合物を同定することが不可能で

表5.2 赤色系試料のX線分析結果

No.	色	形状	蛍光X線分析 定性結果													X線回折分析 同定結果	
			Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Hg	Pb	第一成分
*1	85	朱	粉末				×									◎	Cinnabar : HgS
	88	朱	粉末				×			×						◎	Cinnabar : HgS
	89	朱	粉末				×									◎	Cinnabar : HgS
	90	朱	粉末				×			×	×	×				◎ △	Cinnabar : HgS
	92	朱	粉末				×			×						◎	Cinnabar : HgS
	98	朱	粉末				×									◎	Cinnabar : HgS
	101	朱	粉末													◎	Cinnabar : HgS
	72	橙	粉末					×	×		◎	×	×	×			Hematite : Fe ₂ O ₃
	81	橙	粉末					×			◎	×	×				Hematite : Fe ₂ O ₃
	110	赤茶	塊					×	×	×	◎	×	×	×			Hematite : Fe ₂ O ₃
	113	赤茶	粉末								◎						Hematite : Fe ₂ O ₃
	121	赤茶	粉末					×	×	×	◎	×	×	△			Hematite : Fe ₂ O ₃
	128	赤茶	粉末								◎						Hematite : Fe ₂ O ₃
*2	132	赤	粉末								◎	×	×	×			Hematite : Fe ₂ O ₃
	155	赤茶	粉末								◎			×	×		Hematite : Fe ₂ O ₃
	156	赤茶	粉末								◎						Hematite : Fe ₂ O ₃
	177	赤茶	粉末						×		◎	×	×	×			Hematite : Fe ₂ O ₃
	82	丹	粉末													◎	Minium : Pb ₃ O ₄
	83	橙	粉末							×	×					◎	Minium : Pb ₃ O ₄
	84	丹	粉末													◎	Minium : Pb ₃ O ₄
	118	丹	粉末													◎	Minium : Pb ₃ O ₄
	69	朱	塊				△	△	△				○				
	76	赤茶	塊		△		○	△	△								
	74	赤	繊維			△	○	○									
	75	赤	粉末						×							◎	
	158	朱	粉末							×	◎						×
	120	橙	塊	△	△			×		×	◎						

*1) 蛍光X線分析の測定条件：雰囲気：真空

*2) 蛍光X線分析の測定条件：コリメータ：0.1mm, 励起電圧：50kV

あった。琥珀（Amber）であるとする则有機化合物であり、蛍光X線分析では主成分元素が検出されず、X線回折分析では非晶質であるためピークが得られない結果となる。

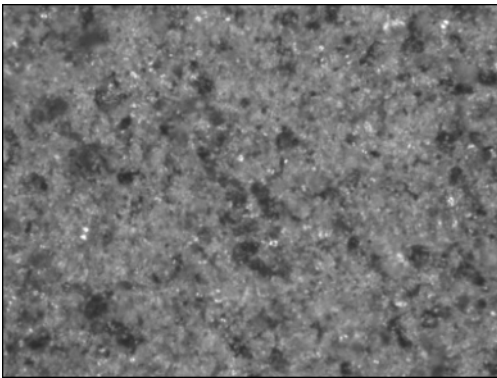
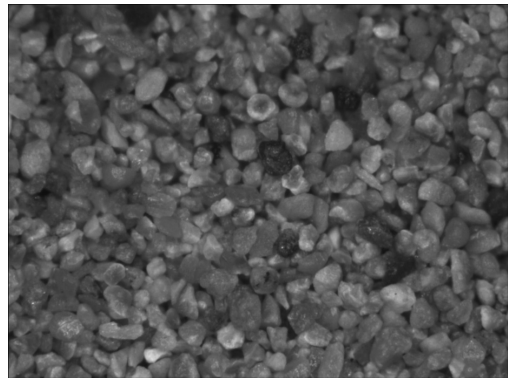
分光測定より $L^*a^*b^*$ の値は、辰砂では ($L^*=61.3\sim66.3$, $a^*=16.3\sim36.2$, $b^*=8.8\sim13.9$)、ベンガラでは ($L^*=57.5\sim67.2$, $a^*=9.4\sim20.2$, $b^*=8.3\sim13.4$)、鉛丹では ($L^*=65.0\sim70.9$, $a^*=21.8\sim33.6$, $b^*=17.3\sim24.4$) であった。 a^* , b^* は、色相と彩度を示す色度を示しており、数値が0から離れるほど色鮮やかになり、0に近くなるほどくすんだ色になる。これらの結果から、ベンガラの a^* の値は辰砂や鉛丹よりも小さく鮮やかさが低くなっており、鉛丹の b^* の値は最も高く、最も鮮やかな色調を示す結果となっていることが窺える。また、同じ辰砂、ベンガラ、鉛丹でも、主構成元素以外の微量元素が検出された試料では a^* 及び b^* の値が小さくなり、鮮やかさの低い色調を示す結果となった。

4-3. 黄色系試料

黄色系試料として分類したものは、表5.3に示す9試料である。このうちX線回折分析で第一主成分として SiO_2 が同定された試料が4試料あった。これらの試料では蛍光X線分析でFeが第一主成分として検出されているが、これは大気中での測定を行っているため、Siの検出強度が低くなっているためであると考えられる。これらの試料を倍率1000倍の顕微鏡観察すると、細かい黄土色の粒子の中に褐色の粒子が確認できたものがあった。また、No. 166は皆春齋御絵具小包に「コバルトガラス」の記載があり、蛍光X線分析ではCoが検出されている。写真3に

表5.3 黄色系試料のX線分析結果

No.	色	形状	蛍光X線分析 定性結果													X線回折分析 同定結果	
			Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Rb	Cd	Sn	Pb
70	黄土	塊	×	×		×	×	×		◎							Quartz : SiO ₂
130	黄土	塊				×	×		◎								Quartz : SiO ₂
148	黄土	粉末				×	×	×	◎								Quartz : SiO ₂
180	黄土	塊				×	×	×	◎		×	×	×				Quartz : SiO ₂
166	黄土	粉末				×			○	△	△	△					Cobalt glass : —
136	褐色	塊			×				×		×			×	×	◎	glass
140	黄土	粉末													×	◎	
152	黄土	粉末				×	×		×		×					◎	
187	薄黄	繊維				△	△		△		○	○					

写真3 No. 166 (×1000)
Cobalt glass写真4 No. 29 (×175)
Malachite+Rosasite

示す顕微鏡写真より、細かい粒子の中にガラスの粒が混在している様子がみられる。さらに、蛍光X線分析でPbが主元素として検出された試料が3試料あったが、X線回折分析で化合物を同定することはできなかった。

分光測定より $L^*a^*b^*$ の値は、SiO₂が主成分のものでは ($L^*=78.0\sim 80.7$, $a^*=2.7\sim 6.3$, $b^*=18.8\sim 26.3$)、No. 166のコバルトガラスでは ($L^*=67.3$, $a^*=0.8$, $b^*=3.9$) を示した。この結果より、 L^* , a^* , b^* 全ての値においてコバルトガラスの方が低い値を示し、暗く灰色に近い黄色を示していることがわかる。

4-4. 緑色系試料

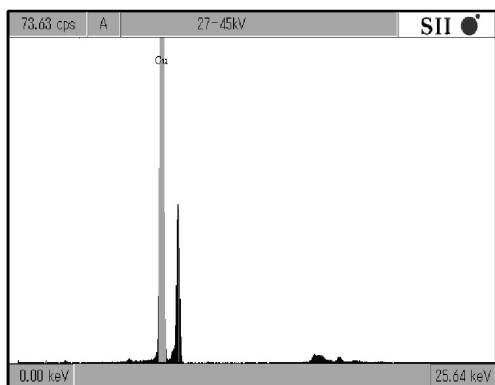
緑色系試料として分類したものは、表5.4に示す40試料である。そのうち34試料は蛍光X線分析でCuが第一主元素として検出され、X線回折分析でCu₂(CO₃)(OH)₂ (Malachite) が第一主成分として同定された試料である。これらは孔雀石を砕いて顔料としたもので、緑色の天然岩絵具としてよく知られるものである。ただし、Cuを主成分とするものの中に、Zn及びAsが少量検出される試料が約半数確認できた。図1にその蛍光X線スペクトルの例を示す。(a)はNo. 27のMalachiteのみを含むもの、(b)はNo. 29のZnとAsを含むものである。ZnとAsを含む緑色顔料の存在は、尾形光琳の代表作である紅白梅図屏風³⁾や燕子花図屏風⁴⁾の蛍光X線分析結果で得られていることが報告されている。

これらの試料で主成分Malachiteの他にZn, Asを含んだ第二成分の同定を試みたところ、No. 17からは(Cu, Zn)₆(AsO₄, PO₄)₂(OH)₆·H₂O (Philipsburgite)、No. 21からは(Zn, Cu)₂(AsO₄)(OH)

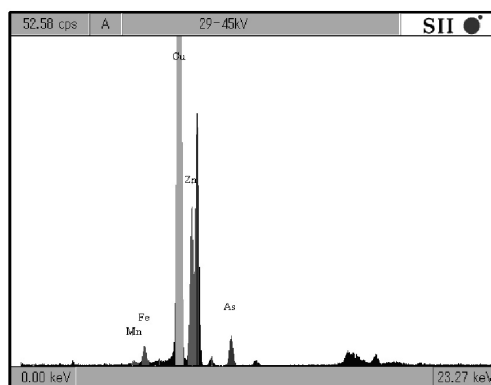
表5.4 緑色系試料のX線分析結果

No.	色	形状	蛍光X線分析 定性結果													X線回折分析 同定結果		
			Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Rb	Pb	第一成分
12	緑	粉末								×	◎	×	×				Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
13	緑	粉末							×	×	◎	△	×				Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
14	緑	粉末									×	◎	×				Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
16	緑	粉末									×	◎					Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
*1 17	薄緑	粉末	×	×	×					×	◎	×	×				Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	Philipsburgite : $(\text{Cu}, \text{Zn})_6(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
18	緑	粉末							×	×	◎						Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
19	緑	粉末									×	◎					Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
20	緑	粉末				×			×		○	○	×				Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
21	緑	粉末							×		◎	×	×				Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	Adamite : $(\text{Zn}, \text{Cu})_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$
22	緑	粉末							×		◎	△	×				Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
24	薄緑	粉末							×		◎	×	×				Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
25	薄緑	粉末							×		◎						Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
26	緑	粉末							×		◎	×					Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
27	薄緑	粉末									◎						Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
28	緑	粉末		×					×		◎	×			△		Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	Cerussite : PbCO_3
29	緑	粉末							×	×	◎	△	×				Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	Rosasite : $\text{Cu Zn}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
30	緑	粉末							×		◎	×					Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
31	緑	粉末							×	×	◎	×	×				Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
32	緑	粉末							×		◎						Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
33	緑	粉末							×	×	◎						Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
38	緑	粉末							×		◎						Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
40	緑	粉末							×		◎						Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
48	薄緑	粉末							×		◎	×					Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
67	薄緑	粉末							×		◎				×		Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
68	薄緑	粉末							×		◎						Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
73	薄緑	粉末							×		◎	×	×				Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
94	薄緑	粉末		×					×		◎	×			△		Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
95	薄緑	粉末							×		◎						Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
96	緑	粉末							×		◎						Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
97	緑	粉末							×		◎						Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
100	薄緑	粉末							×		◎						Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
115	緑	粉末									◎	×					Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
129	薄緑	粉末							×	×	◎	×	×	×	×		Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
173	薄緑	粉末				×			×	×	◎	△	×				Malachite : $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	
144	深緑	塊		×	×	×			○	△	△	×	×				Galaxite : MnAl_2O_4	
164	深緑	粉末							◎	△	×	×	×	×	×		Cobalt Manganese : MnCo_2O_4	
165	深緑	粉末				×	×	×	◎	△	△	×	×				Cobalt Manganese : MnCo_2O_4	ZnMnO ₃
117	緑	粉末									◎							×
126	深緑	粉末			×						◎				×	×		
134	白, 緑	粉末		×	×				×	×	◎		×	×	×			

*1) 蛍光X線分析の測定条件: 励起電圧: 15kV, 雰囲気: 真空



(a) No. 27 Malachiteのみを含むもの



(b) No. 29 Zn, Asを含むもの

図1 緑色顔料から得られた蛍光X線スペクトル

(Adamite), No. 29からは $\text{CuZn}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (Rosasite) がそれぞれ同定された。これらの試料では、主成分のMalachiteと共にCu, Zn, Asが同時に含まれる緑色鉱石が共存していることがわかった。デジタル顕微鏡で粒子観察を行ったところ、主成分がMalachiteのみのNo. 27では、ほとんどが緑色の粒子のみで構成されているが、写真4のZn, Asを含むNo. 29 (Malachite+Rosasite) からは緑色の粒子と共に黄土色、茶及び黒色の粒子が混在している様子が確認された。これらの緑色以外の粒子がMalachite及びRosasiteには含まれないAsに由来する鉱石の可能性はある。

分光測定より得られた $L^*a^*b^*$ の値では、Malachiteのみの試料では ($L^*=64.7\sim 88.8$, $a^*=-24.3\sim -14.3$, $b^*=2.5\sim 5.9$), Zn, Asを含む試料では ($L^*=63.8\sim 86.3$, $a^*=-23.2\sim -11.3$, $b^*=2.1\sim 11.5$) であった。両者では a^* 及び b^* の値にはあまり違いは見られなかったが、粒度が小さいものほど L^* の値が大きい、すなわち白色がかった明るい色を呈する傾向があった。

また、X線回折結果より第一主成分として MnAl_2O_4 (Galaxite) が同定されたものが1試料 (No. 144), MnCo_2O_4 (Cobalt Manganese) が同定された試料 (No. 164, No. 165) が2試料ある。両試料ともMnを主成分元素として含んでおり、深緑色であることなど共通点が多く見られた。顕微鏡観察では MnCo_2O_4 が同定された試料No. 164では暗緑色の細かい粒子の中に濃緑色の塊状の粒子の存在が確認された。分光測定の $L^*a^*b^*$ の値は ($L^*=55.0\sim 59.6$, $a^*=-1.1\sim -0.5$, $b^*=2.2\sim 5.6$) であり、 L^* の値が低く a^* の値が0に近い傾向が見られ、Malachiteを主成分とする試料よりも暗く、鮮やかさも低い結果であった。

4-5. 青色系試料

青色系試料として分類したものは、表5.5に示す55試料である。蛍光X線分析でCuが主成分として検出され、X線回折分析で第一主成分が $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (Azurite) と同定された試料が26試料ある。Azuriteを主成分とした試料は群青と呼ばれ、これらは上記の孔雀石と同様に、藍銅鉱を砕いて青色の天然岩絵具として使われるものである。蛍光X線分析でNa, Al, Siなど軽元素主体が検出された5試料では、 $\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}$ (Lazurite) が同定された。これらはウルトラマリンブルーといわれる青色である。さらに、濃紺色を示し、Feを主成分元素とする7試料は $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (Iron Cyanide) が第一主成分として同定された。これらは全てプルシャブルーと呼ばれる顔料であることが確認できた。これらの青色系試料はいずれもX線回折では第二成分の同定はできなかった。また、No. 174は淡い青色を帯びており、蛍光X線分析ではPbが多く検出され、X線回折で PbCO_3 が同定されている。青色はCuを含む化合物に起因していると考えられるが、 PbCO_3 以外にCuを含むような化合物は同定できなかった。また、蛍光X線分析でCo, Asなどが検出された9試料はX線回折分析では回折ピークが得られず、構成元素から判別してスマルト⁵⁾と呼ばれるガラス質の人工顔料であると考えられる。

次にデジタル顕微鏡で粒子観察を行ったところ、群青では写真5の様に、大部分で青色の粒子と共に少量の緑色の粒子が混在していた。緑色の鉱石であるMalachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) と青色の鉱石のAzurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) は化学組成も酷似しており、同じ鉱床から産出することから、両者が共存しているということはこれらの顔料が天然の鉱石を原料としていることが窺える。一方、スマルトは透明の青色の粒子であり、粒子の角が尖っている様子からもガラス質である様子が見られた。Lazuriteを主成分とする試料からは、細かい青色の粒子以外の粒子は見られなかった。ウルトラマリンについては19世紀の始めに人工ウルトラマリンの製法が開発されており、不純物粒子が見られなかった点や、粒子の形状や大きさもほぼ揃っていることから、天然の鉱石(ラピスラズリ)を砕いて顔料としたものではなく、人造のものを得ていた可能性がある。

表5.5 青色系試料のX線分析結果

No.	色	形状	蛍光X線分析 定性結果																	X線回折分析 同定結果	
			Na	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Pb	Bi
15	薄青	粉末											×	◎	×				×		Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
23	薄青	粉末											×	◎	×				×		Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
34	青	粉末											×	◎	×						Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
35	薄青	粉末						×					×	◎	×		×				Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
36	青	粉末											×	◎						×	Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
37	薄青	粉末										×	×	◎						×	Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
44	青	粉末												◎							Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
45	青	粉末											×	◎							Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
46	青	粉末											×	◎	×					×	Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
47	青	粉末							×				×	◎	×					×	Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
49	青	粉末											×	◎					×		Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
50	青	粉末											×	◎							Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
51	青	粉末							×				×	◎						×	Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
52	青	粉末											×	◎						×	Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
53	薄青	粉末										×	×	◎							Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
54	青	粉末											×	◎							Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
55	青	粉末											×	◎							Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
56	薄青	粉末							×				×	◎			×				Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
57	青	粉末											×	◎						×	Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
58	青	粉末											×	◎						×	Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
59	青	粉末											×	◎	×						Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
60	青	粉末										×	×	◎	×					×	Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
61	青	粉末										×	×	◎							Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
65	薄青	粉末											×	◎							Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
93	薄青	粉末											×	◎							Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
99	薄青	粉末											×	◎					×		Azurite : Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
*1	62	青	粉末	×	△	○		△	×	×	×	×	×								Lazurite : Na ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S
*1	87	青	粉末	×	△	○		△	×	×	×	×	×								Lazurite : Na ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S
*2	125	青	粉末		△	○		△	×		×	△		△							Lazurite : Na ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S
	131	青	粉末						×	△		×	×	○						△	Lazurite : Na ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S
*1	181	青	粉末	×	△	○		△	×	×	×	×	×								Lazurite : Na ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S
	64	紺	粉末						×			◎		×							Iron Cyanide : Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃
	103	紺	塊						×			◎									Iron Cyanide : Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃
*3	105	紺	粉末	×			×	×	×			◎							×		Iron Cyanide : Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃
*2	106	紺	塊	×				×	×			◎							×		Iron Cyanide : Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃
	109	紺	塊					×	×			◎							×		Iron Cyanide : Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃
	112	紺	粉末					×	×			◎		×							Iron Cyanide : Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃
	124	紺	粉末					×	×			○		×						○	Iron Cyanide : Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃
	161	薄青	塊					×	×		×	×	×	◎				×	×		Calcite : CaCO ₃
	174	薄青	粉末					×	×		△	△	×	×						○	Cerussite : PbCO ₃
	39	薄青	粉末					×			△	×	×	×					◎		
	41	青	粉末					×		×	△	△	×	×	×				○		×
	42	青	粉末					×		×	△	△	×	×	×				○		×
	43	青	粉末					×		×	△	△	×	×	×				○		×
	79	青	粉末					×		×	△	△	×	×					○		
	108	青	粉末					×		×	△	×	×						○		
	114	青	粉末					×		×	×	×	×	×	×	×			○		○
	119	青	粉末					×		×	×	×	×	×					○		○
	122	薄青	粉末					×		×	×	×	×	×					○		△
	86	青	粉末					×		×	×	×	×	◎						×	
	91	紺	塊					×				◎							×		
	104	紺	塊					×	×			◎									
	107	薄青	塊			○	△	×	×	×		△									
	133	青	粉末					×	×		×	×	×	×					○		○
	142	紺	粉末					×	×			◎								△	

*1) 蛍光X線分析の測定条件：励起電圧：15kV，雰囲気：真空

*2) 蛍光X線分析の測定条件：雰囲気：真空

*3) 蛍光X線分析の測定条件：コリメータ：0.1mm，励起電圧50kV，雰囲気：真空

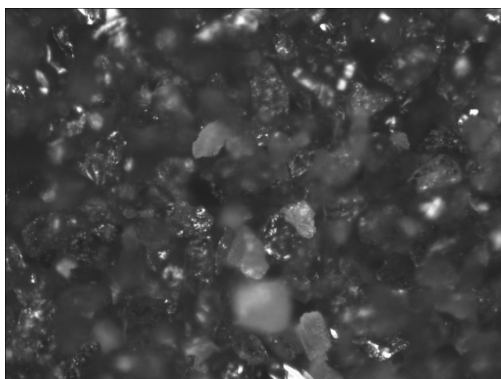


写真5 No. 50 (×700)
Azurite

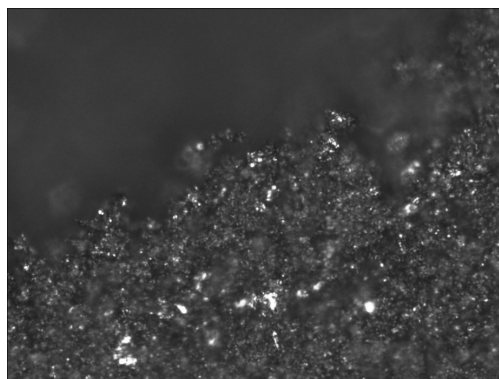


写真6 No. 170 (×1000)
Magnetite

分光測定より得られた $L^*a^*b^*$ の値にも各材料で明らかな違いが見られた。群青では ($L^*=54.6 \sim 72.1$, $a^*=-6.8 \sim 10.6$, $b^*=-34.4 \sim -10.5$), スマルトでは ($L^*=54.2 \sim 83.5$, $a^*=-19.7 \sim 26.1$, $b^*=-35.8 \sim 10.1$), ウルトラマリンブルーでは ($L^*=54.7 \sim 62.3$, $a^*=10.2 \sim 16.9$, $b^*=-41.5 \sim -32.9$), プルシャンプルーでは ($L^*=49.3 \sim 50.2$, $a^*=0.1 \sim 1.2$, $b^*=-4.9 \sim -3.0$) であった。これらの結果より、群青及びスマルトは $L^*a^*b^*$ の値が同じような数値の範囲であったが、スマルトの方が a^* 及び b^* の値の幅が広く、群青よりも色調が多彩である様子が見られた。また、ウルトラマリンブルーは赤みがかかった青色と表現されることもあり、他の試料と比べて b^* の値が最も低く、最も鮮やかな青色を示していることが窺える。プルシャンプルーは目視からも明らかであったが、 a^* 及び b^* の値が最も0に近く、 L^* の値も最も低かったことから、他の青色と比べて最も鮮やかさが低く黒色に近い青色であることがわかった。

4-6. 黒色系試料

黒色系試料として分類したものは、表5.6に示す14試料である。蛍光X線分析でFeが主成分として検出され、X線回折分析より第一主成分が Fe_3O_4 (Magnetite) と同定された試料は2試料であり、No. 160は第二成分でFeOが同定された。また、第一主成分にFeO, CuO, (Al, Li) $MnO_2(OH)_2$ が同定された試料が各1試料ずつ存在した。No. 167は蛍光X線分析結果よりPbが主成分であり、Coも含まれていることがわかった。X線回折分析からは回折ピークが得られなかったことと、「コバルトガラス」という記載が包みにあったことからコバルトガラスであると思われる。

デジタル顕微鏡写真で粒子観察を行ったところ、Magnetiteが同定されたNo. 170では写真6の様に見える黒色の粒子の中に光沢のある粒子が混在している様子が見られた。分光測定の $L^*a^*b^*$ 値は主成分がMagnetiteである試料では ($L^*=54.6 \sim 57.3$, $a^*=0.4 \sim 0.5$, $b^*=1.3 \sim 1.9$) であり、 a^* 及び b^* の値はいずれの試料でもほとんど0に近い値であった。また蛍光X線分析結果よりFeが主成分元素として得られ、X線回折により $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (Iron Cyanide) と同定された4試料については ($L^*=47.9 \sim 52.2$, $a^*=0.6 \sim 1.7$, $b^*=-6.5 \sim -1.1$) と青色のプルシャンプルーと同様な傾向が見られた。これらの結果より、目視では黒色として分類していた4試料は濃紺色のプルシャンプルーであることがわかった。

表5.6 黒色系試料のX線分析結果

No.	色	形状	蛍光X線分析 定性結果														X線回折分析 同定結果			
			Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb	第一成分
160	黒	粉末						×		◎									Magnetite : Fe ₃ O ₄	Wuestite : Fe _{0.9536} O
170	黒	粉末						×		◎								×	Magnetite : Fe ₃ O ₄	
145	黒	粉末							×				◎						Tenorite : CuO	
153	黒	粉末						×	◎	△	×	×	×	×					Lithiophorite : (Al, Li)MnO ₂ (OH) ₂	
167	黒	粉末						×	×	×	×	×						◎	glass	
63	黒	粉末								◎									Iron Cyanide : Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	
109	黒	塊						×		◎								×	Iron Cyanide : Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	
127	黒	粉末						×		○		×							Iron Cyanide : Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	○
143	黒	塊						×		◎								×	Iron Cyanide : Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	
66	黒	塊						×	△		×	△						○		
*1	77-H	黒								◎		×							△	△
*2	77-L							×	×	×		×	◎		×	×				
*1	78	黒								○		△			△					
	147	黒									×		◎					×	×	
	186	黒						×	×	×					◎	△	△			

*1) 蛍光X線分析の測定条件：コリメータ：0.1mm，励起電圧：50kV

*2) 蛍光X線分析の測定条件：励起電圧：15kV，雰囲気：真空

表5.7 金属系試料のX線分析結果

No.	色	形状	蛍光X線分析 定性結果								X線回折分析 同定結果			
			Cr	Fe	Cu	Zn	Ag	Sn	Au	Pb	第一成分	第二成分		
1	銀	粉末		×	×			○	○	×			Gold : Au	Silver : Ag Tin : Sn
3	金	粉末				△		×		◎			Gold : Au	Bogdanovite : Au ₃ Cu Silver : Ag
4	金	粉末		×	×			△		◎			Gold : Au	Silver : Ag Bogdanovite : Au ₃ Cu
6	金	粉末			×			△		◎			Gold : Au	Silver : Ag Bogdanovite : Au ₃ Cu
10	金	粉末		×	△			×		◎			Gold : Au	Silver : Ag Bogdanovite : Au ₃ Cu
11	金	粉末		×		×		◎		△			Gold : Au	Silver : Ag Bogdanovite : Au ₃ Cu
2	銀	粉末			×			◎	○	×			Silver : Ag	Tin : Sn Gold : Au Bogdanovite : Au ₃ Cu
7	銀	粉末			×			◎	△	×			Silver : Ag	Tin : Sn
9	銀	粉末		×	×	×		◎		×			Silver : Ag	Gold : Au Bogdanovite : Au ₃ Cu
8	金	粉末		×	◎	○							Copper Zinc : CuZn	
80	金	粉末		×	◎	△							Copper Zinc : CuZn	
5	金	粉末												◎

4-7. 金属系試料

金属系試料として分類したものは、表5.7に示す12試料である。蛍光X線分析でAuが主成分として検出され、X線回折分析より第一主成分がAuと同定された試料は6試料であり、それらの中でNo.1を除く全ての試料から第二・第三成分としてAgとAu₃Cuが同定された。No.1は目視による色調は銀色で、第二・第三成分としてAgとSnが同定された試料である。また、蛍光X線分析で主成分としてAgが検出され、第一主成分がAgと同定された試料が3試料であり、No.2, 7からは第二成分としてSnが検出され、No.2, 9からはAu, Au₃Cuが同定された。さらに、目視による色調は金色であったが、蛍光X線分析でCuが検出され、X線回折分析より第一主成分が

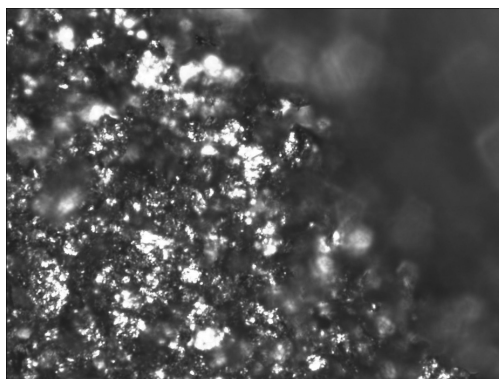


写真7 No. 3 (×1000)
Gold

CuZnであったものが2試料あり、この2試料は金粉ではなく真鍮粉であることがわかった。

これらの試料についてデジタル顕微鏡で観察した結果が写真7である。Au (Gold) が同定されたNo. 3を観察したところ、金箔を粉末状にしたような箔状の粒子が観察された。第二成分に由来するAgとAu₃Cuと見られる粒子は見当たらなかった。Ag (Silver) を主成分としたNo. 7ではNo. 3のGoldよりも細かい粒子が観察された。ここでもSn (Tin) に由来すると思われる粒子は観察できなかった。CuZn (Copper Zinc) と同定された No. 8は目視の色はNo. 3と似ているが、粒子観察をすると箔状ではなく粒状の粒子であった。

分光測定によるL*a*b*値の違いは、Goldでは (L*=74.8~84.8, a*=-3.4~4.0, b*=9.3~20.6), Copper Zincでは (L*=63.3~72.3, a*=1.1~6.6, b*=16.6~21.4) であり、Copper Zincの方が比較的明度が低い様子が窺える。また、Silverは (L*=76.2~94.6, a*=-0.6~0.5, b*=0.8~7.0) であり数値だけを見ると灰色がかった白色のように思われ、光沢の具合まで情報として得ることはできなかった。

5. まとめ

武雄市教育委員会の協力により、江戸時代の絵具資料である皆春齋御絵具189試料に関する材質調査を実施した。本報では、蛍光X線分析による成分分析およびX線回折分析による化合物の同定結果に加え、デジタル顕微鏡による粒子観察及び分光光度計による色の数値化結果の一部を報告した。

本調査において見出された材料は以下の通りである。

- (1) 白色系試料・・・胡粉, 白雲母, Cerussiteを主成分とするものなど
- (2) 赤色系試料・・・辰砂, ベンガラ, 鉛丹, 琥珀と思われるものなど
- (3) 黄色系試料・・・コバルトガラス, SiO₂を主成分とするものなど
- (4) 緑色系試料・・・緑青, Mnを主成分とするものなど
- (5) 青色系試料・・・群青, スマルト, ウルトラマリンブルー, プルシャンブルーなど
- (6) 黒色系試料・・・Fe₃O₄, CuOを主成分とするものなど
- (7) 金属色系試料・・・金, 銀, 真鍮粉など

これらの試料の中でも、特に緑色系試料については新たな知見が得られた。主成分元素がCuであるMalachiteの他にCu, Zn, Asを同時に含んだ化合物としてPhilipsburgite, Adamite,

Rosasiteといった化合物が同定された。顕微鏡観察からもMalachiteのみの試料では、ほとんどが緑色の粒子のみで構成されているのに対し、Zn, Asを含む試料では黄土色、茶及び黒色の粒子が緑色の粒子と混在している様子が確認された。

今回、琥珀系のものを始めとした有機物試料については、化合物を特定することができなかったが、本調査によって得られた膨大なデータが、江戸時代の絵画及び顔料調査の際の基礎データとして活用されることを期待する。

文献

- 1) 武雄蘭学の立役者 鍋島茂義, 『蘭学館図録』, 武雄市図書館・歴史資料館, 10-11 (2000)
- 2) 皆春齋の諸道具, 『鍋島茂義生誕二〇〇年記念 皆春齋』, 武雄市図書館・歴史資料館, 36-37 (2001)
- 3) 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, 1-15 (2005)
- 4) 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蛍光X線分析, 保存科学, 45, 157-166 (2006)
- 5) 下山 進, 野田裕子: 低レベル放射性同位体を線源として用いる簡易携帯型蛍光X線分析装置及び日本古来の絵馬に使用された無機着色料の非破壊分析への応用, 分析化学, 49, 12, 1015-1021 (2000)

キーワード: 皆春齋御絵具 (*Kaishunsai paints*); 蛍光X線分析 (X-ray fluorescence spectrometry); X線回折分析 (X-ray diffraction analysis); デジタル顕微鏡 (digital microscope); 分光光度測定 (spectrophotometric measurement)

Material Analysis of “Kaishunsai Paints” Belonging to the Nabeshima Family

Masahiko KATO*, Yutaka TANZAWA*, Shoji HIRAI*,
Yasuhiro HAYAKAWA and Sadatoshi MIURA

“Kaishunsai Paints” are painting materials collected and stored by the Nabeshima family in Takeo city, Saga prefecture during the Edo period. Approximately 200 samples were obtained and analyzed non-destructively. In this report, the results of elemental analysis by X-ray fluorescence spectrometry, identification of chemical compounds by X-ray diffraction analysis, observation of particles by digital microscope and quantification of color by spectral photometer are presented.

The identified materials in these analyses are as follows:

- (1) White-colored samples
Chalk (CaCO_3), white mica ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) and cerussite (PbCO_3)
- (2) Red-colored samples
Cinnabar (HgS), red iron oxide (Fe_2O_3), red lead (Pb_3O_4) and others
- (3) Yellow-colored samples
Cobalt glass, SiO_2 and others
- (4) Green-colored samples
Malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) and a material containing Mn as a major component
- (5) Blue-colored samples
Azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), smalt, ultramarine blue ($\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}$) and prussian blue ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)
- (6) Black-colored samples
Magnetite (Fe_3O_4) and CuO
- (7) Metal samples
Gold (Au), silver (Ag) and brass powder (Cu-Zn)

New findings were obtained especially for the green-colored samples. Philipsburgite ($(\text{Cu},\text{Zn})_6(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), adamite ($(\text{Zn},\text{Cu})_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$), and rosasite ($\text{CuZn}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) were identified as compounds that contain Cu, Zn and As coexisting with malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$).

These data are expected to be used as basic data for pigments analysis.