

松戸市立博物館蔵の板絵にみる 鉛白の変色と再白色化

朽津信明・下山 進*・野田裕子*

1. はじめに

絵画に用いられる鉛系顔料の変色については比較的古くから研究されており、例えば鉛丹が黒変したり¹⁾白変したり²⁾する現象や、鉛白が黒変する現象³⁾などは広く知られている。一方、変色した鉛系顔料を元に戻す研究も行われており、エーテルと過酸化水素を用いて、絵画などの黒変した部分を、白色に戻す方法⁴⁾はよく知られている。しかしながら、これらの現象は肉眼的、経験的には理解されているものの、絵画顔料のサンプリングは一般に困難なため、具体的に起きている化学・鉱物学的な反応についての議論は推測の域を出ない場合が多く、分析に基づいた実証的な議論はあまり行われてこなかった。

今回、松戸市立博物館蔵の板絵において、元来白色だったものが黒色化したと考えられる部分についてクリーニングが試みられた結果、白色が取り戻された部分があった。そこでその現象を化学・鉱物学的に解明すべく、分析を行った。本稿では、その分析結果に基づいて、黒色化と修復処置に伴う再白色化における化学反応を考察するとともに、修復処置によってもとの色を取り戻すことの問題点についても議論を行おうとするものである。

2. 変色状況と修復処置

今回観察を行ったのは、松戸市立博物館蔵の板絵群のうちのひとつである。この板絵群は、江戸末期から昭和にかけての絵馬からなり、松戸市内にある福昌寺観音堂の縁の下に安置されていたものが、昭和40年代以降に松戸市に移管され、平成5年の松戸市立博物館の開館に伴って博物館に移管されて今日に至っているものだという(山田, 私信)。このうち、今回観察を行ったのは、博物館で仮番号104番と呼ばれている試料である。

この板絵は、水色の特徴的な下地の上に、人や馬が描かれ、クリーニング前の段階では、人の顔や手の部分などは極端に黒ずんだ(暗灰色…カラーチャートのN4)見かけを呈していた(図1)。今回(株)京都科学によって行われたクリーニングでは、図柄からもとは白色だったと判断される、現在は黒色化している人の顔と手の部分などについて、再白色化処置が試みられた。再白色化処置は、Plenderleith⁴⁾に従い、ジエチルエーテルと45%過酸化水素とを1対1に混ぜた液を用いて行われた(樋口, 私信)。なお、再白色化処置を約1分間行った後には、処置前には暗灰色だった部分の一部では、鮮やかな白色(N9)を取り戻したが、その他の部分では白色を取り戻すことなく、場所によってはかえって黒みが増した(N3)感さえある状態となった(図2, 図3)。

3. 分析方法と結果

3-1. 試料

試料採取は、クリーニングの前後にそれぞれ行われた。具体的には、板絵より、処置前の黒色化していた部分と、処置後の白色になった部分、そして処置後にも黒ずんだままだった(黒みが増した)部分から、それぞれ微量の試料を採取した。採取地点は図1と図3上に示す。

* デンマテリアル(株) 色材科学研究所

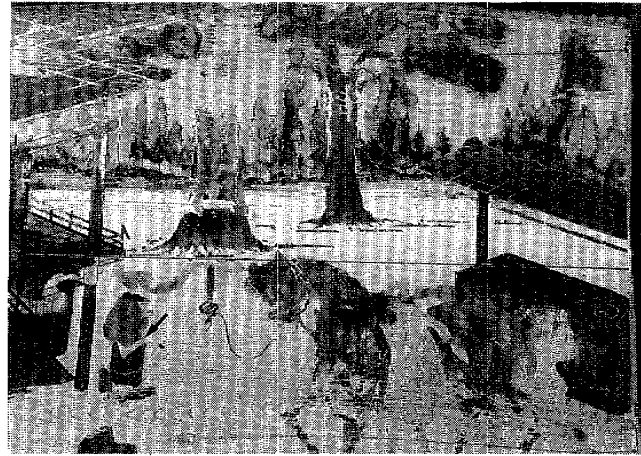


図1 松戸市立博物館蔵板絵No.104 (クリーニング前)
←は、処置前の試料 (A) 採取地点



図2 松戸市立博物館蔵板絵No.104 (クリーニング後)
←部分では、再白色化が成功している

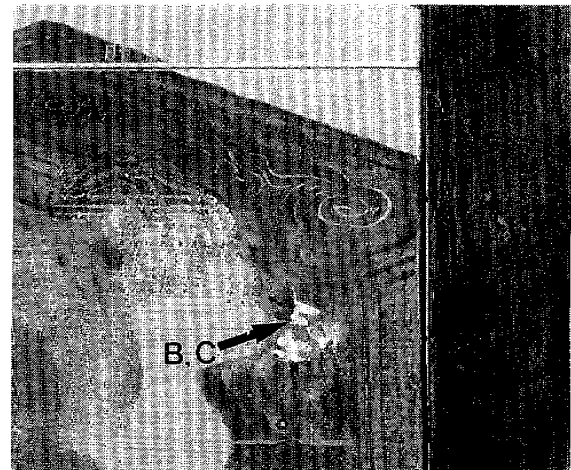


図3 再白色化の成功部分と不成功部分 (写真提供 畿京科学) 白色部分は再白色化成功部。しかし、絵柄は連続しているのに、依然黒色の部分も存在する。
B: 再白色化成功部分試料,
C: 再白色化不成功部分試料

3-2. 分析方法

試料は、実体顕微鏡観察の後、微小部X線回折によって鉱物分析が行われた。X線回折装置は、マックサイエンス社のM18XHF-SRAを用い、電圧40 kV、電流200 mA、試料揺動角 ω 軸： -5° ～ -15° 、 ϕ 軸： -180° ～ 180° 、コリメーター径100 μm の条件で、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて測定した。

また、有機物が変色に関係している可能性を検討するために、顕微分光光度計による蛍光スペクトル分析(顕微蛍光スペクトル分析)も行った。これは、超高圧水銀ランプを光源とするU-6500形日立分光光度計(高感度タイプ)を用い、励起波長436 nm、測定スポット径5 μm 、測定時間9.9 sec(1.65 sec \times 6)、ホトマル電圧850 Vの条件で行ったものである。なお、今回のデータと比較するためのスタンダード試料として、藍(インジゴ)を膠で固めた試料を用い、同一条件で測定を行った。この藍は、藍瓶の中でスクモを発酵させて生じた染液表面の泡(藍花)を取り出し、空気に曝して乾燥させた粉末状の藍である。

なお、いずれの分析においても、得られた試料はそのままステージにのせて測定し、それぞれ分析後には回収し、必要があれば板絵の元の部分に戻せる状態にある。

3-3. 結果

実体顕微鏡観察の結果、再白色化処置が成功した部分では、水色の下地の上に一旦白色の層があってからその上に黒色層があり、さらにその上に再白色化処置によるものと思われる白色の層が存在することが判明した。また、下地部分を観察すると、等粒状の青い透き通った粒と白い粒との二種類が均等に混ざりあっている様子が観察された(図4)。なお、この水色下地の状態は、処置前、処置成功部分、そして処置が成功しなかった部分ともに同様な見かけをしていた。

X線回折分析の結果は表1に示す。処置前の黒色化した部分からは方鉛鉱(PbS -Galena)と若干の水白鉛鉱($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -Hydrocerussite)が、そして修復後の再白色化した部分からは水白鉛鉱と白鉛鉱(PbCO_3 -Cerussite)が、そして、処置後も黒色だった部分からは、方鉛鉱と、若干の水白鉛鉱と白鉛鉱とがそれぞれ検出された。また、水色の下地部分からは、方解石(CaCO_3 -Calcite)が検出された。

顕微蛍光スペクトル分析の結果、有機物が検出されたのは、水色下地の部分だけであった。その部分の結果については、図5に示す。水色の下地部分から得られたスペクトルピークは、板絵から採取したいずれの試料でも、藍花を膠で固めたスタンダード試料から得られたスペクトルピークと一致した。

4. 考 察

4-1. 水色下地の正体

水色下地からは、藍と方解石とが検出されたため、藍と胡粉を混合してできたものだと考えられる。そしてこの場合には、藍の粒子は胡粉の粒子と同程度に粗粒な粒子として均質に混ざりあって存在しており、藍はあたかも顔料のように用いられている。つまり藍は、ここでは染料と言うよりはむしろ、膠のようなもので固めた顔料として、それを砕いて胡粉と混ぜて用いたものと考えられる。これは、いわゆる藍具と呼ばれる青色の表現法に相当すると思われ、それが分析によって科学的に確認されたことになる。なお、処置後の部分でも藍の部分には変化が見られないため、この下地は、鉛白の変色には関係していないと判断される。

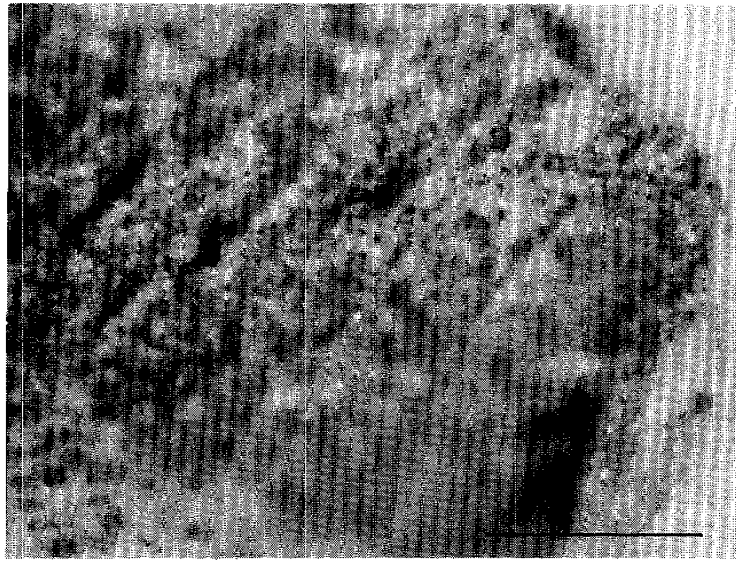


図4 下地部分の実体顕微鏡写真（-は0.1mm）
 白色の胡粉粒子と藍色の粒子とが、ほぼ均質にかつ等粒状に混ざりあっているのが観察される。

表1 各試料の微小部X線回折分析結果

試料	主要鉱物	副次鉱物
A. 処置前黒色部	方鉛鉱 (PbS-Galena)	水白鉛鉱 (Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ -Hydrocerussite)
B. 再白色化成功部	水白鉛鉱	白鉛鉱 (PbCO ₃ -Cerussite)
C. 再白色化不成功部	方鉛鉱	水白鉛鉱, 白鉛鉱
(上記試料下地部分)	方解石 (CaCO ₃ -Calcite)	

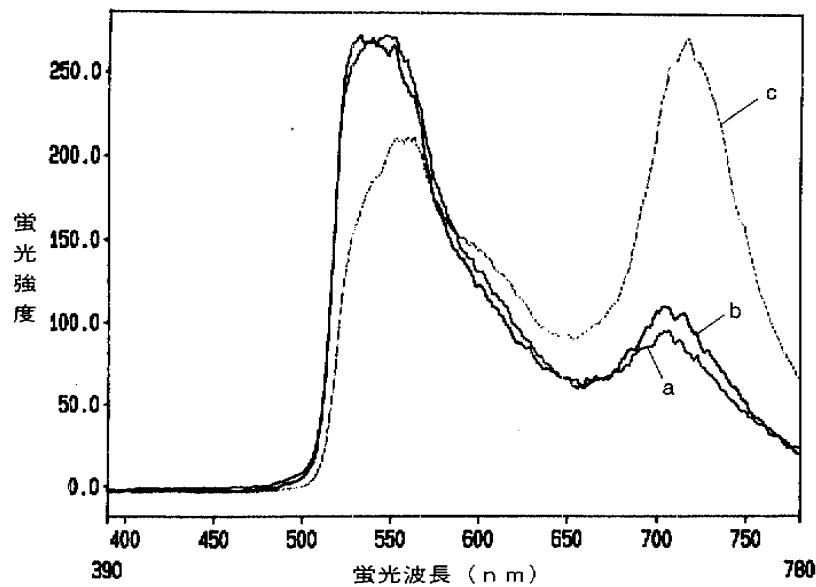


図5 顕微蛍光スペクトル分析結果
 a) 試料B下地, b) 試料C下地, c) 藍花を膠で固めたスタンダードスペクトルピークの位置が一致している。

4-2. 化学反応

分析によって、処置前の黒色化した部分は主として方鉛鉱から成っていることが判明した。また、同じ部分から水白鉛鉱も検出されること、そして図柄から、この部分はもともとは白色だったと推定されることから判断すると、この部分は、もとは塩基性炭酸鉛（水白鉛鉱）だったものが、大半が硫化鉛（方鉛鉱）へと変質することによって、黒色化してしまったものだと考えられる。これは、いわゆる鉛白の黒色化として、一般的に考えられていた反応である³⁾が、今回はそのことが科学的に実証されたことになる。なお、この板絵は縁の下に長く置かれていたことが知られており、もしも有機物から発生するような硫化水素(H_2S)等の影響を受けた機会があれば、容易に上記のような反応が起こったであろうことが想像される。

一方、再白色化処置によって再び白色が取り戻されるのは、従来は、硫化鉛が過酸化水素の関与によって硫酸鉛へと変化することによると推測されていた⁴⁾が、今回の分析では、処置後の部分から硫酸鉛は検出されず、かわりに水白鉛鉱と白鉛鉱（炭酸鉛）とが検出された。つまり、従来想定されていたような反応は、実際には起こらなかったことがわかる。では、実際にはどのような反応が起こったかであるが、これは今のところはよくわからない。ただ、最終生成物が水白鉛鉱と白鉛鉱だけしかないので、何らかの反応によって方鉛鉱が、水白鉛鉱と白鉛鉱のいずれかまたは両方へと変化したと考えるのが妥当であろう。その具体的な反応経路の解明が、今後の課題として残されている。

一方、再白色化処置を施しても成功しなかった部分については、硫化鉛が残存していることがわかった。つまり、上記の反応が十分には進まなかったために、黒色のままなのであろう。なお、処置以前に比べてより黒ずんで観察される部分では、硫化鉛の表面が多少溶解などの化学反応を起こしてイレギュラーになり、光を反射しにくくなったためにより黒っぽく見えるのだらうと推定される。但し、なぜ一部分だけは再白色化の反応が起こり、その他の部分では進まなかったのかについては、今のところ原因がはっきりしない。これも今後の課題として残されている。

4-3. 顔料鉱物の変質とクリーニング

エーテルと過酸化水素を用いて、黒色化した鉛顔料を再白色化するクリーニングについては、従来から行われているが、今回の処置では、必ずしも全ての部分について再白色化が成功したわけではなく、場所によってはより黒ずんだような場所が出たことは、注意を要する。特に、今回の分析では、どのような場合に成功し、どのような場合には黒ずんでしまうのかが科学的に解明できていない以上、安易にこの方法を用いることには問題が感じられる。やはり、まず再白色化の反応をきちんと解明することが先決であらう。

また、このクリーニング法⁴⁾については、処置後に硫酸鉛を生成すると考えられていたため、変質した顔料を、もとの物質ではなく他の物質に変えてしまうので、修復の理念上の問題があると言う議論があった。今回の分析では、処置後の部分から硫酸鉛は検出されなかったが、通常の絵画に用いられている鉛白からは検出されない白鉛鉱も検出されているため、この処置によってオリジナルではない物質が作り出された可能性は確かに考えられる。しかしながらその一方で、絵画顔料で、現在もとの色を残していると信じられている部分でも、分析してみると実際には他の物質に変質してしまっている例は少なくない。例えば白色顔料として使用されていた方解石（胡粉など）が、白色ではあるものの現在は石膏に変わってしまっている例⁵⁾は随所で観察される。また、宇治平等院鳳凰堂では、白色顔料の部分から硫酸鉛が検出されている⁶⁾が、白色顔料として硫酸鉛が使われることは、近年でこそ珍しくない⁶⁾ものの、この時代に使われた例は他には知られておらず⁷⁾、これは鉛白が自然に変質してできたものだと考えられている⁷⁾。と言うことは、たとえ

変色した部分を鉛白に戻すという修復処置を行うことが可能になったとしても、少なくとも鳳凰堂においてそれを行えば、変色がなく、従って処置も行われぬ(しかし現在は別の物質に変わっている)「オリジナルの」白色部分とは、違う物質を作り出すことになってしまう。この問題は、絵画の顔料がオリジナルであるかどうかは、本来は物質として例えば鉱物学的に変化がないかどうかで議論されるべきであるのに、現実には、色を見て、肉眼的に変色がなければ変質していないと判断してしまいがちであることに起因していると思われる。こうした事態を防ぐには、今も白色に見えている部分に対しても、もしも鉱物学的に変質が起きている部分があるのであれば、何らかの処置を講じてもとの物質に戻すことを考えなくてはならないことになるが、果たしてそこまですることに意味があるのか、あるいはそこまで手を加えることが許されるのかには疑問がある。やはり、肉眼的に変色がないように見えるのであれば、たとえオリジナルの物質でなくてもそのままするのが普通であろう。このように考えてみると、上述の再白色化処置によって、肉眼的にもとの鉛白と区別がつかない白色が得られるのであれば、また、それが保存上問題のない物質であるならば、その物質がオリジナルの物質と鉱物学的に異なっているというだけの理由で、その修復処置を否定することは当たらないと思われる。そうではなく、もともとは白色で現在は黒色化してしまったものを、人為的に白色に戻す処置が妥当なのかどうかを、その部分が白色であることの意義やその顔料が置かれている現状を正確に認識した上で、総合的に判断する姿勢が必要である。

ここでは筆者らは、一般論として再白色化処置の是非を議論することは避け、実際の修復処置を行う際に考慮されるべき情報として、「再白色化処置は成功しない場合もあり、そのメカニズムは未だ解明されていない点」、「再白色化処置で仮に色が復元されても、必ずしもオリジナルの物質に戻っているとは限らない点」、そして「通常の顔料で、肉眼的にもとの色を残しているように見える部分でも、今は変質して別の鉱物に変わっている場合が少なくない点」をそれぞれ指摘するととどめ、後は個々の状況に応じたそれぞれの当事者の判断に委ねることとしたい。

5. 結 論

- ① 松戸市立博物館蔵の板絵 (No.104) で、下地に使われていた水色の物質は、藍を顔料状に胡粉と混ぜて使ったもの (藍具) だと考えられる。
- ② この板絵で、人間の肌の部分などが黒色になっていたのは、もともとは鉛白 (塩基性炭酸鉛) だったものが、硫化鉛に変質することによって起きたものと考えられる。
- ③ その黒色化した部分の一部は、エーテルと過酸化水素を用いて再白色化がなされたが、これは硫化鉛だった部分が鉛白または炭酸鉛に変化して起こったことだと推測される。
- ④ しかし、再白色化処置が成功しなかった部分もあり、従って再白色化の具体的な化学反応については明らかにできていない。
- ⑤ 再白色化処置を行う際には、上記のことを認識し、また処置を行うことの意義を慎重に吟味した上での対応が望まれる。

謝 辞

今回の調査における試料採取をご許可いただき、調査にご協力いただいた松戸市立博物館の山田尚彦氏、(株)京都科学の樋口清治氏・小林泰弘氏、再白色化処置について有益な情報をご提供いただいた東京国立文化財研究所の増田勝彦氏・青木繁夫氏、藍に関するスタンダード試料をご提供いただいた徳島・紺屋九代目・古庄岩吉氏、顕微蛍光スペクトルの測定にご協力いただいた日立計測エンジニアリング(株)の山本和子氏に感謝します。また、本稿をまとめるにあたって、有益

な議論に応じて下さった名古屋大学名誉教授の山崎一雄氏と、東京国立文化財研究所の平尾良光氏に謝意を表します。

引用文献

- 1) 例えば、段修業・宮田順一・熊谷紀子・杉下龍一郎：中国仏教絵画に用いられた顔料について、古文化財の科学, **32**, 13-20 (1987)
- 2) 例えば、山崎一雄：『古文化財の科学』(1987), 同朋社, 京都
- 3) 例えば、段修業：敦煌莫高窟壁画の顔料, 仏教芸術, **175**, pp.90-100 (1987)
- 4) Plenderleith, H.J. : The Conservation of Antiquities and Works of Art, (1956), Oxford University Press, London
- 5) 例えば、門倉武夫：毘紗門堂彩色顔料の分析, 重要文化財園城寺唐院太子堂・唐門及び毘紗門堂修理工事報告書, pp.128-131 (1990)
- 6) 大阪繪具染料同業組合：繪具染料商工史 (1938)
- 7) 山崎一雄：鳳凰堂絵画の色料, 『平等院大観』第三卷「絵画」, pp.171-175, 岩波書店 (1992)

Discoloration of White Lead and Rewhitening ;
Case Study on a Votive Tablet of the Matsudo Museum

Nobuaki KUCHITSU, Susumu SHIMOYAMA* and Yasuko NODA*

On old paintings, white lead often looks blackish because of discoloration. For example, on a dark gray part of a votive tablet of the Matsudo Museum, galena (PbS) has been detected with minor amount of hydrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). It is considered that the dark gray part had originally been white (white lead) and later changed into black (galena) probably due to the action of H_2S . Then, rewhitening treatment has been carried out using ether and hydrogen peroxide. After that, some parts have become white again (composed of hydrocerussite and cerussite (PbCO_3)), whereas other parts stayed blackish (still composed of galena). This fact suggests that the chemical reaction of this rewhitening is more complicated than the usual idea ; lead sulfate was simply supposed to be the secondary product of this treatment. Then, it is required to notice the fact that the chemical reaction of this rewhitening is not yet cleared, when the cleaning of darkened lead white is going to be carried out. On the other hand, indigo and calcite have been detected from the pale blue part of the votive tablet.

* Den Material Company, Color Material Research Laboratory