

# 鉛丹の変色に関する鉱物学的考察

朽津 信明

## 1. はじめに

顔料の鉛丹は、神社仏閣の柱や壁画などによく用いられているが、一般に変色しやすいことが経験的に知られている。このため、鉛丹の変色に関する研究は決して少なくなく、例えば醍醐寺や法隆寺などで、鉛丹が白色化したり紫褐色化したりしている状況が、これまでに報告されている<sup>1)</sup>。また、中国の敦煌莫高窟でも鉛丹の変色に関する研究はさかんに行われており、鉛丹 (Minium-Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) がプラトネライトという鉱物 (Plattnerite-PbO<sub>2</sub>) へと変質することによって黒色化が起きると言う現象は広く知られている<sup>2,3,4)</sup>。このため、鉛丹の黒色化に関しては、それ以外の地域でも、プラトネライトへの変質によるためではないかと考えられがちであるが、日本のような湿潤な気候のもとで、砂漠の、しかも洞窟の中という特殊な環境と同じメカニズムで変色が起きているかどうかははなはだ疑問であり、また鉛丹が黒色化する場合と白色化する場合の条件の違いについても解明していく必要がある。今回筆者は、鉛丹の白色化、黒色化それぞれの変色例として典型的と思われる試料について、鉱物学的立場から分析を行い、考察を行ったのでここに報告する。

## 2. 鉛丹の変色状況

鉛丹の変色について、今回試料を採取して観察を行ったのは、広島県宮島町の国宝・厳島神社と、岩手県水沢市の重要文化財・正法寺においてである。以下に、それぞれの状況を記載する。

### 2.1. 厳島神社における観察

厳島神社では、海中にそびえる有名な大鳥居をはじめ、各建造物における柱の部分は、その殆どが丹で塗られている。同神社の築造は、オリジナルには平安時代とされているが、丹の塗り直しは比較的頻繁に行われており、最近では、平成5、6年にも行われたという。大鳥居において鉛丹の変色が顕著に観察される部分は、柱の根元付近で満潮時に海面付近となる部分である (図1)。その他の建物で鉛丹の変色が見られるのは、一般に海に近い部分の柱の床面付近においてであり、その建物の外側を向いている面では大鳥居と類似した白色化が (図2)、そして建物の内側を向いている面では黒色化が観察された (図3)。この、外側が白で内側が黒という傾向はかなり普遍的で、一本の柱でも、境目をかなり明瞭にしながら、内側と外側とでは変色の状況が異なっているのが観察された。試料は、大鳥居において白色化している部分から、そして建物の柱部分においては、白色化している部分と黒色化している部分のそれぞれ典型的と思われる部分数カ所から採取した。

### 2.2. 正法寺における観察

正法寺は、室町期に創建されたと言われる寺であるが、このうち彩色が現在確認できるのは、1665年に建てられたという惣門の壁画部分においてである。この惣門壁画は、建物の妻飾り笈形部分各面で観察され、左右各面に2枚ずつで、裏表あわせて計8面の仏教系の絵画が観察される。ここで用いられている顔料の分析については、別の機会にまとめて報告する予定があるのでここ

では省略し、今回はこのうちの鉛丹の変色に関する部分のみを記載する。8面ある彩色壁画のうちの鳳凰の絵が描かれている面(西面南より内側面)では、その鳳凰の襟元の部分が、黒色になっている(図4)。絵柄から考えると、この部分は元々黒色だったとは考えられず、もとは赤系の色であったと推定されることから、鉛丹が変色したものである可能性が考えられる。そこで、黒色化した部分の試料を採取した。

### 3. 分析方法と結果

#### 3.1. 方法

試料は、実体顕微鏡による観察を行った後、元素分析と鉱物分析とを行った。厳島神社試料の場合には、試料量がある程度得られ、また、変質前の物質が鉛丹であることが確実であるため、元素分析はX線分析顕微鏡により行い、鉱物分析は、X線粉末回折によって行った。正法寺の試料では、試料量が少なく、またもとの物質が鉛丹であるかどうかを見極める必要があったため、元素分析は低真空型の走査型電子顕微鏡とそれに付随するエネルギー分散型のX線マイクロアナライザーにより行い、鉱物分析は、微小部X線回折を用いて、粒子一つ一つについて行った。X線分析顕微鏡は、(株)堀場製作所のXGT-2000を用い、50 kV, 1 mAの条件で、走査型電子顕微鏡は、(株)日本電子のJSM-5800 LVを用い、加速電圧25 kVの条件でEDAX社のDX4によって元素分析を行った。X線回折装置は、マックスサイエンス社のM18 XHF-SRAを用い、200 kV, 40 mAの条件で、粉末回折においては $CrK\alpha$ 線を用い、微小部においては、100  $\mu\text{m}$ と30  $\mu\text{m}$ のコーリメーターで $CuK\alpha$ 線を用いてそれぞれ鉱物分析を行った。

#### 3.2. 結果

分析結果は、表1にまとめて示す。

表1 分析結果一覧

場 所	試 料	主要元素	主 要 鉱 物
厳島神社	大鳥居白色部	Pb	水白鉛鉱, 鉛丹
	建物柱白色部	Pb	水白鉛鉱, 鉛丹
	建物黒色部	Pb, (Cl)	ラウリオナイト, 鉛丹, (水白鉛鉱?)
正法寺惣門壁画	灰色粒子	Pb, S, Cl	硫酸鉛鉱, ラウリオナイト
	オレンジ色粒子	Pb	鉛丹
	下地部分	Ca	方解石

表中の( )内のものは、存在する可能性があるもの  
 水白鉛鉱 (Hydrocerussite- $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), 鉛丹 (Minium- $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ),  
 ラウリオナイト (Laurionite- $\text{PbClOH}$ ), 硫酸鉛鉱 (Anglesite- $\text{PbSO}_4$ ),  
 方解石 (Calcite- $\text{CaCO}_3$ )

厳島神社の試料では、白色化した部分からはいずれも水白鉛鉱 (Hydrocerussite- $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) と鉛丹が、黒色化した部分からはラウリオナイト (Laurionite- $\text{PbClOH}$ ) と鉛丹がそれぞれ主要鉱物として検出され、元素分析でもこれと整合的な結果が得られた。

正法寺の試料では、実体顕微鏡下で、埃状のものが付着したように見える灰色から褐色がかった粒子が多量に観察され、その他に視野の中で僅かに数粒程度、オレンジ色の粒子が観察された(図5)。鉱物としては、灰色部分からは硫酸鉛鉱(Anglesite-PbSO<sub>4</sub>)とラウリオナイトが、オレンジ色の粒子からは鉛丹が、そして下地部分からは方解石(Calcite-CaCO<sub>3</sub>)がそれぞれ主要鉱物として検出され、元素分析でもこれと整合的な結果が得られた。

#### 4. 鉛丹の変色に関する考察

##### 4.1. 厳島神社における考察

厳島神社においては、塗られたのは鉛丹であって、水白鉛鉱やラウリオナイトはもともとは使われていないことが確実であるから、これらの鉱物は鉛丹の変質物として考えられる。つまり、この変質は、僅か2、3年の間に起きたことになる。水白鉛鉱は通常は鉛白として知られている白色鉱物であり、大鳥居や建物の柱の外表面などにおける鉛丹の白色化は、海水や雨水などの関与の下で鉛丹が水白鉛鉱へと変質したことによって起きたと考えられる。特に大鳥居では、柱の根元近くで満潮時の海水面付近において変色が著しい状況を考えると、海水の関与の方がより大きいのではないかと推定される。これに対して、建物の柱の内面などでは鉛丹は黒色化していたが、これには鉛丹のラウリオナイトへの変質が主たる要因として関係していると考えられる。この場合には、波しぶきや結露水、あるいは霧などとの反応によると思われる。ただし、ラウリオナイトは通常は白色鉱物であって、鉛丹がラウリオナイトに変質するだけなら白色化するはずであるので、黒色化しているのは、ラウリオナイトの形成に伴って、埃などを吸着していることに起因しているであろう。この埃の吸着の問題については、後に議論する。なお、床面付近で特に黒色化が顕著なのは、波しぶきなどがかかりやすいことに加え、埃などが付着しやすいことも関係しているかもしれない。

##### 4.2. 正法寺における考察

正法寺惣門壁画の鳳凰の試料については、鉱物の安定性を考えると、もとはラウリオナイトや硫酸鉛鉱だったものが、自然に鉛丹に変質するとは考えにくいので、僅かとは言え存在が確認される鉛丹の粒子は、オリジナルの顔料だと考えられる。また、下地には方解石が確認されていることから胡粉が用いられていたとみられ、もともとラウリオナイトや硫酸鉛鉱が顔料として用いられていた可能性は極めて乏しいことから、ラウリオナイトや硫酸鉛鉱は、鉛丹が、結露水や霧などの関与の下で変質してできた変質物として存在していると考えられる。つまり、もとは襟元の羽全体が鉛丹で塗られ、オレンジ色をしていたものが、後の鉱物の変質に伴って黒色化したのであろう。なお、ラウリオナイトも硫酸鉛鉱も白色鉱物であるが、厳島神社の場合同様、埃などの付着によって黒色化しているのだろう。

##### 4.3. 鉛丹の変色のメカニズムに関する考察

敦煌莫高窟における鉛丹の変色は、砂漠地域の、しかも洞窟の中という特殊な環境のもとで起きたと考えられるので、ここでは除外することにして、厳島神社と正法寺において起きた鉛丹の変色について、そのメカニズムを考察する。

一般に鉛丹の変色では、今回観察されたように白色化と黒色化との大きく分けて二通りの状況が観察されるが、今回は、それぞれの場合で形成される変質鉱物が異なっていることが明らかにされた。すなわち、白色化が見られるところでは水白鉛鉱が卓越し、黒色化が見られるところでは、ラウリオナイトや硫酸鉛鉱が卓越していた。この違いは、それぞれの鉱物の水に対する溶解

度の違いに起因していると考えられる。つまり、水白鉛鉱は水に対して不溶性であるのに対して、硫酸鉛鉱は難溶性、ラウリオナイトは易溶性と、いずれも水に溶解し得るという点が異なっている。このため、厳島神社の大鳥居や柱の外側などの常に雨や海水に当たる部分では、ラウリオナイトや硫酸鉛鉱は洗い流されやすく、相対的に水白鉛鉱の方が目立つことになるであろう。これに対し、柱の内側や、正法寺の惣門壁画などでは、水溶性の成分も洗い流されることなく残るため、相対的にラウリオナイトや硫酸鉛鉱が目立つのだろう。むろん、これらの鉱物の細かい形態や、量比などは、雨に流されるか流されないかだけではなく、海水や雨の成分の違いや大気成分などによるところもあるとは考えられるが、いずれにしろ水溶性の成分が存在しうるかどうかには、水がどの程度供給されるかが大きく関係していると考えられる。

そして、白色化と黒色化の色の違いであるが、これは、埃などが付着するかしないかの違いによると考えられる。鉱物分析や元素分析では、今回は埃の存在を積極的に示すデータは得られていないが、正法寺試料の実体顕微鏡観察などから、有機物または極微量のその他の成分の付着が、色味に大きな影響を与えている可能性は容易に推定され、実際その様な現象は、ヨーロッパの石造建造物などでも観察されている。例えばヨーロッパの大理石製建造物では、雨に当たるところは白色を保っているが、雨に当たらないところでは殆ど例外なく黒色化しているのが観察される<sup>9)</sup>。こうした黒色化は、表面における石膏 ( $\text{Gypsum-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の形成に伴って、埃などが付着したことによると考えられている<sup>9)</sup>。石膏は白色鉱物であるが、大理石の主成分である方解石とは違って不溶性ではなく難溶性鉱物であって、従って、雨の当たるところでは洗い流されるために観察されないが、雨の当たらない部分では、結露水や霧などとの反応で容易に溶解・沈殿を繰り返すと考えられ、その再沈殿に伴って、埃などを吸着すると考えられている。逆に方解石の部分には、容易には溶解・沈殿の繰り返しは起こらず、埃を吸着しにくいために白色を保っている。

これを今回の鉛丹の変色の例で置き換えて考えてみると、石膏に相当するのがラウリオナイトや硫酸鉛鉱と言うことになり、方解石に相当するのが水白鉛鉱と言うことになる。鉛丹の黒色化は、雨に当たらず、洗い流されない状況の下で、ラウリオナイトや硫酸鉛鉱が結露水や霧などと反応し、溶解・再沈殿することに伴って埃などを吸着したために、起きていると考えられる。逆に、雨に当たり、ラウリオナイトや硫酸鉛鉱が洗い流されやすい部分では、不溶性の水白鉛鉱が卓越するため、容易には溶解・沈殿の繰り返しは起こらず、埃を吸着しにくいために白色のままなのであろう。むろん、今回観察を行ったのは、鉛丹の変色が起きている例の中でも極めて限られた例であって、実際敦煌莫高窟などでは全く違ったメカニズムで鉛丹の変色が進行していると考えられるが、一応このモデルによって、鉛丹の変色の一つの形態は説明し得ると考えるものである。今後も、他の変色例の観察を行っていくことが必要であろう。

では、今後のこのような鉛丹の変色を防ぐ方法についてであるが、これについては、まずは水の関与を断つことがあげられる。正法寺のように屋根のかかった状況であっても、さらになるべく外気の影響を断ち、結露水や霧などと顔料とが反応することを避けることが変色を防ぐことにつながると考えられる。しかし、厳島神社の大鳥居のように、そもそも屋外におかれているものについてはそれは実際上不可能であると思われ、撥水剤などの使用も考えられなくはないものの、基本的には水との反応を完全に断つことは困難であろう。こうした場合には、ある意味で変色は避けられないものという面がある。このような状況では、ヨーロッパにおける石造建築の例も参照しながら、定期的な洗浄や塗り直しを検討するしかないかもしれない。

## 5. 色の復元の試み

巖島神社の例では、鉛丹は近年の塗り直しであるため、もとの色は容易に復元しうるが、正法寺惣門壁画の場合には、鳳凰の襟元の羽が黒色になっているという極めて異質な状況のため、純粹に科学的な立場からもとの色の復元を行うことに意義が見いだされるため、それをコンピューター上で試みた。

今回の分析から、鳳凰の襟元の部分は、もとは鉛丹で描かれていたのが、後の変色によって黒色化したと考えられる。鉛丹で描かれたという情報だけは、様々な色味があり得るため、正確な色味の復元は困難であるが、今回の場合には、幸いにも黒色化している試料中に僅かながら変質していない鉛丹の粒子が確認されている。これらの粒子は結晶構造を残しているので、仮にこの鉛丹の粒子が、描かれた当初の色を反映していると仮定すれば、鳳凰の襟元の部分のもとの色を復元することが可能である。図4において示されている現状をデジタル化し、ラウリオナイトや硫酸鉛鉍などの分布していると考えられる黒色部分をコンピューター上で抽出し、しかる後にその部分の色を、図5の顕微鏡下で観察される変質してない鉛丹の粒子の色に置き換えたものを図6に示す。この図は、想像復元図ではなく、科学的根拠に基づいて、変質した部分を変質していない状況に置き換えただけのものである。従って、既に顔料が剥落している部分や色の薄くなったような部分を補ったりすることは一切行っていない。描かれた当初の様子を再現したものではなく、あくまでも、科学的に根拠のある情報のみを復元した図であるが、もとの絵柄のイメージは、これに近いものだったと推定される。

このように、顔料の変色について科学的に考察し、そのメカニズムを解明することは、変色してしまった顔料のもとの色を推定することや、今後の変質を防ぐ方法を考察すること、さらには、場合によっては変色してしまった顔料を実際にもとの色にもどす方法を考察することにも貢献し得るであろう。

## 6. まとめ

巖島神社と正法寺惣門壁画を例に取り、鉛丹の変色について、鉍物学的に考察を行った。その結果、以下の点が明らかにされた。

- ① 鉛丹の白色化は、雨にさらされている部分で特に観察され、これは鉛丹が水白鉛鉍へと変質したことに起因していると考えられる。
- ② 鉛丹の黒色化は、雨に当たりにくい外気の影響のある部分で観察され、これは鉛丹が、ラウリオナイトや硫酸鉛鉍へと変質することに伴い、埃などが吸着されたことによって引き起こされたと考えられる。
- ③ このように、顔料の変色を鉍物学的に考察することは、変色してしまった絵画のもとの状況を推定することにも貢献し得るであろう。

## 謝 辞

巖島神社における調査にご協力いただき、試料採取をご許可いただいた巖島神社工務所の調子晴久氏、正法寺惣門壁画の調査にご協力いただき、試料採取をご許可いただいた(財)文化財建造物保存技術協会の窪寺茂氏、そして両者の調査に便宜を図って下さった東京国立文化財研究所の青木繁夫氏と川野邊渉氏に感謝します。また、正法寺試料の分析にご協力いただいた東京理科大学の足立峰子氏と、コンピューター上の画像復元に関してご協力いただいた東京国立文化財研

究所の二神葉子氏に謝意を表します。

#### 引用文献

- 1) 山崎一雄：『古文化財の科学』（1987），同朋社，京都
- 2) 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）
- 3) 段修業：敦煌莫高窟壁画の顔料，仏教芸術，175，90-100（1987）
- 4) 李最雄：敦煌莫高窟壁画中の紅色顔料及其変色机理探討，敦煌研究，32，41-54（1992）
- 5) Keppens, E., Roekens, E., Van Grieken, R.: Effect of pollution on sandy limestone of a historical chathedral in Belgium, "Vth International congress on deterioration and conservation of stone", 499-507（1985），Press polytechniques Romandes
- 6) 例えば 朽津信明：ブルージュ救世主大聖堂における煉瓦の劣化とその保存対策，古文化財の科学，39，1-7（1994）

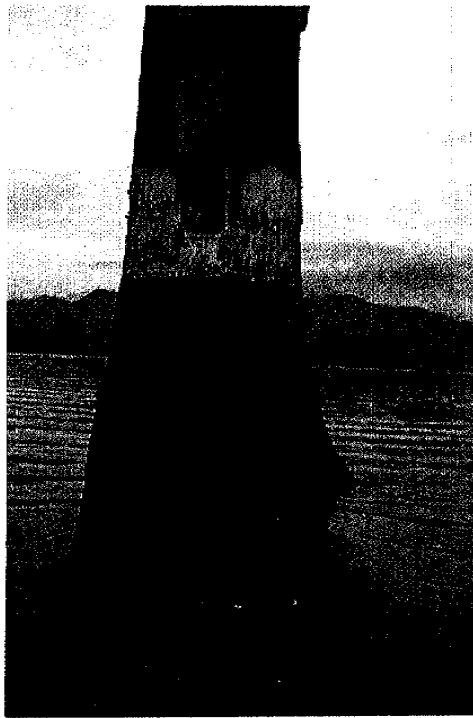


図1 厳島神社大鳥居における鉛丹の白色化  
写真は干潮時に撮影 満潮時の海面付近で白色化が観察される



図2 厳島神社社殿における鉛丹の白色化  
建物の外側を向いている面の床面付近では、白色化が顕著である



図3 厳島神社における鉛丹の黒色化  
図2の内側。内側を向いている面の  
床面付近では、黒色化が顕著である



図4 正法寺惣門壁画の鳳凰  
妻飾り笈形西面南より内側面  
襟元の羽の部分が黒色化している

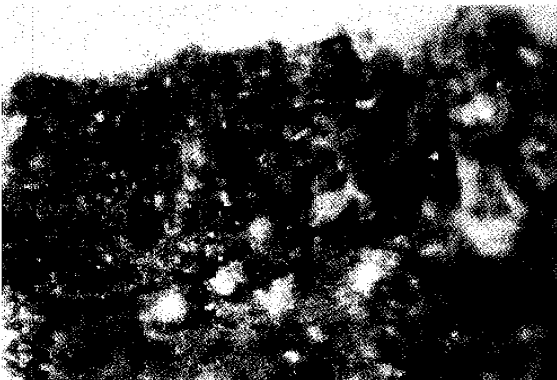


図5 正法寺試料の実体顕微鏡写真  
図中の一は0.1mmに対応  
灰色の粒子に混じって、オレンジ色  
の粒子が観察される

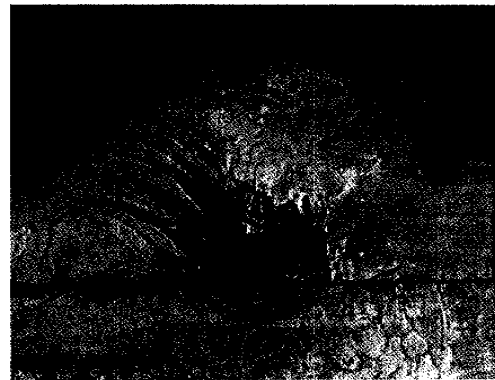


図6 正法寺惣門壁画鳳凰部分復元図  
図4の画像をデジタル化して、鉛丹  
の変色したと考えられる黒色部分の  
みを抽出し、図5のオレンジ色粒子  
の色に変換させて出力した図



## Mineralogical Consideration on Discoloration of Red Lead.

Nobuaki Kuchitsu

Discoloration of red lead is discussed based on the analyses of samples from the Itsukushima Shrine and the Shoboji Temple. Whitening of red lead was observed on the areas without roofs, whereas blackening of red lead on the areas with roofs. Mineralogically, hydrocerussite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) was detected from whitened samples, whereas laurionite ( $\text{PbClOH}$ ) and/or anglesite ( $\text{PbSO}_4$ ) from blackened samples. Though both laurionite and anglesite are white minerals, sticking of dust following dissolution and reprecipitation of those soluble minerals can cause blackening. In either case, discoloration of red lead was due to the action of water, and the difference between whitening and blackening is caused by the environmental difference; whether or not the soluble minerals (laurionite and anglesite) are dissolved into water, i.e. with or without roofs. Based on these analyses, the original color of red lead was recovered on the discolored part of the mural paintings of the Shoboji Temple within the computer image. In this way, mineralogical consideration on discoloration of pigments can contribute to the investigation of the original condition of paintings.