

〔報文〕 三十三間堂の外観塗装材料である 赤色顔料に関する調査

北野 信彦・窪寺 茂*

1. はじめに

京都東山七条に所在する蓮華王院本堂（以下、通称名の三十三間堂と称す）は、内陣三十三間に外陣両脇それぞれ一間の桁行三十五間、梁間五間を有する長大な建造物である（写真1）。この内陣には千躰仏が安置されるとともに、柱材などの部材には極彩色装飾の痕跡が僅かながら残存しており、平安後期から鎌倉期の姿を良く留める我国を代表する仏堂建築の一つである。16世紀末から17世紀前期頃の桃山文化期以降、豊臣秀吉の方広寺大仏殿造営に関連して三十三間堂は妙法院門跡の管轄となる¹⁾。この頃の三十三間堂の様子は、狩野永徳の『上杉家本洛中洛外図屏風』をはじめ、各種の『洛中洛外図屏風』はいずれも鮮やかな赤い外観塗装が施された建造物として描いている（図1：口絵参照）。ところが、現況の外観塗装はかなり剥落しており、外観は一見素木であるように剥落が激しく黒ずんでいる。それでも注意深く観察すると、軒先や卷斗部分に赤色顔料の痕跡が確認される（写真2：口絵参照）。この外観塗装は、後述するように豊臣秀吉による天正期修理に施されたものとされている。



写真1 三十三間堂の現況



写真2 建造物外観塗装における赤色顔料の残存状態



図1 上杉家本洛中洛外図屏風に描かれた桃山文化期における三十三間堂の様子

* 奈良文化財研究所

今回、この外観塗装材料である赤色顔料に関する調査を行なった。目的は、大規模寺社建造物の造営や修理が盛んであった桃山文化期に外観塗装として使用された赤色顔料である「物的証拠」を調査することで、当時の建造物修理の実態の一端を理解しようというものである。

2. 三十三間堂の修理履歴と外観塗装

後白河法皇御陵が所在する法住寺とともに法皇ゆかりの寺院建造物である蓮華王院本堂（三十三間堂）は、長寛2年（1164）に創建されたものの、建長元年（1249）に焼亡した。その後、比較的早い段階の建長3年（1251）に再建が始まり、建長6年（1254）には建造物の全体像がほぼ再建された中世の寺院建造物である。その後、永享、天正、慶安年間などの数回にわたる主な修理履歴を有しつつ、最終的には明治30年（1897）の「古社寺保存法」制定後の昭和5年～10年（1930～1935）の昭和期修理を経て現在に至っている¹⁾。

鎌倉期に再建されて以来、今日までに750年近くを経た三十三間堂の塗装の変遷については、昭和期解体修理の際に詳細に調査されており、概要は村田・杉山・後藤らによる論考に詳しい²⁾。

それによると、まず再建当初の建物は、平安時代創建の蓮華王院本堂の姿を描いたとされる「法然上人絵伝」の絵画と同様に極彩色、外部は赤色顔料による塗装が踏襲されたものとしてゐる。この根拠は、昭和期修理作業中に虹梁の鏡座をはずしたところ、胡粉地に赤紅、朱、白緑、緑青、群青などの五色の顔料で雲や散華文様などが描かれていることが発見されたことに拠る³⁾。

建長再建以降、約200年を経た永享5年～9年頃（1426～1430）の永享期修理は、解体修理ではなく、内々陣の中央須弥壇周辺と屋根瓦などの葺き替え作業を中心としたものであったようである。昭和の解体修理時に屋根裏から発見された永享期修理の取り外し部材には「木口黄土、下端は丹塗」と表現するような塗装痕跡がみられ、これは現在する塗装材料とは赤い色相が異なっていたようである。

その後170年ほどを経た天正期修理は、豊臣秀吉による方広寺大仏殿造営の附帯工事の一環であり、扉板材や八双金具や長押の六葉金具などの飾金具の取り替え、本調査が対象とする外観塗装の塗り替え作業など、建造物の外形的効果を狙った修理が中心であったとしている。杉山はこの状況を「いわば慶安の時には、外部の朱塗は塗替を必要としない程よく残っていて、それは天正になされ、余り剥落していなかったからだと考えたい。要するに天正の修理は、外部だけの見せかけのものであった」と記述している。そして、現存扉の八双金具の一部には、天正20年（1592）の墨書銘が昭和期修理の際に発見されており、現状の建造物外観塗装とほぼ同じ色相の赤色顔料が部材の墨書直下でも観察されたため、現在わずかに残存する赤い外観塗装の多くはこのときの塗装痕跡であると結論づけている²⁾。

その一方で、三代将軍徳川家光の命により慶安2年～4年（1649～1651）にかけて行なわれた慶安期修理は、根本的な構造上の解体修理であり、その際、内陣に描かれた再建当初の極彩色の痕跡は単なる汚れ程度と認識されたのか、洗い流し、さらに補足材も黒くめだたないような古色塗が施されたとしている。この極彩色文様の洗い流しの根拠は、昭和期修理の際に発見された虹梁の鏡座の下に隠れていた新鮮な胡粉地の上に描かれた絵画部分の端部に水洗いによるにじみ痕跡が確認されたことによる。このような大々的な洗い流し作業や新補材の「古色塗」作業は、昭和期修理以前の大規模修理、すなわち江戸時代の慶安期修理に伴うものと結論づけられている。なお、この慶安期修理では、二重虹梁かえる股上の方斗に載せてあった矧板に「十月一日にぬりや月丘光重大居士」、虹梁上に載せてあった栗石には「閏十月一日三十三間堂塗さい敷仕候」などの墨書銘文が記されていたことも昭和期修理の際に発見された。これは、

「江州高島住人月岡重光」が何らかの建造物塗装を担当したことを伝える墨書である。そしてそれ以降の江戸時代の修理は、いずれも小規模工事であるため、全体を新たに塗り直すような大規模な塗装工事は行われなかったとしている。

さて、近年発見された明治15年（1882）に古社寺保存法制定のための基礎調書として纏められた『四百年前社寺建造物取調書 社寺掛（京都府立総合資料館蔵）』には、「天台宗 蓮華王院」の項目に「一、蓮華王院又ハ三十三間堂ト称ス 但シ桁行六十四間五尺 梁行九間三尺 一、建坪六百四十九坪六歩 丹塗但堂内垂木等彩色アリトイエドモ年古ク明瞭ナラス」という記述がある。ここからは少なくとも明治前期段階においても、今日と同様に三十三間堂の外観には赤色顔料の塗装が、内部には彩色痕跡が僅かに残存していたことがわかる。その後の昭和期修理では、今日の建造物の塗装で一般的に行なわれる「旧塗装の掻き落としもしくは洗い流し、新規の塗り直し」は行なわれず、あくまでも外観でも内部でも補足材を他の古材からめだたないようにするための「古色塗」が採用された²⁾。事実、今回の調査では後述するように内部外陣廊下の腰長押部材表面に昭和期修理以前である大正15年の落書き痕跡を確認した。そのため、今日の基本的な塗装の状況は、江戸時代から明治前期段階の様子を基本的には良く残しているものと理解した。

ところで、方広寺大仏殿造営や三十三間堂の天正期修理が行なわれた時期とほぼ同年代の桃山文化期は、豊臣家により北野天満宮本殿、東寺金堂、醍醐寺金堂など多数の大規模寺社伽藍建造物の造営や移築、修理工事などが行なわれたことが知られる。このなかで滋賀県に所在する石山寺本堂は、創建期は平安時代ではあるが、『石山要記』が「當伽藍者、江州北郡浅井備前守息女巫相秀頼母公、為二世安楽建立也、本堂ハ大仏殿建立の残材を以て建者也」と記すように、慶長7年（1602）に、豊臣秀頼および淀君によって一連の修理が為されたことが知られており、方広寺大仏殿造営との関連性が極めて深い寺院建造物である（写真3）⁴⁾。昭和36年に行なわれた石山寺本堂の解体修理報告書は、この建造物の外観塗装材料である赤色顔料について、「本堂木部は丹塗りで慶長期補材も丹塗りで。礼堂の木部には塗装を施された様子がないが、正面千鳥破風の妻飾には丹が残っており、懸魚の六葉にも菊座の重なっている箇所にはあきらかに黒漆塗が認められた」と記述する⁵⁾。すなわち、石山寺本堂は、慶長期修理に際して比較的大きな改修が行なわれ、今日確認される外観塗装材料である赤色顔料は、基本的にはこの時期のものが多く残存していると考えられている。

いずれにしても、三十三間堂、石山寺本堂ともに方広寺大仏殿造営をキーワードとして、各部材や塗装材料の調達については、両者極めて深い関係にあると想定される。



写真3 石山寺本堂の現況

3. 外観塗装材料である赤色顔料の観察と分析

前記したように、三十三間堂の外部には、赤色顔料の痕跡が処々に観察される。一方、今回の調査では内部の背面外陣廊下においても、全体的に部材表面は黒ずんでいるものの赤色顔料の痕跡がわずかながらも確認された。本調査では、これらの塗装状態や赤い色相、顔料粒子の

集合状態や形態、主要な構成無機成分に関する非破壊を中心とした基礎的な観察と調査を行った。また、現地において微小な剥落片が見いだされたため、採取が可能であった試料 No. 6, 8 についてのみ、電子顕微鏡観察や X 線回折分析、示差熱分析、粒度分布などの分析調査も併せて行った。なお、今回、慶長修理に伴うと考えられる石山寺本堂柱部材の外観塗装材料である赤色顔料についても、参考試料として同様の分析調査を行った。以下、調査対象試料と調査方法、調査結果を述べる。

3-1. 調査対象試料

- (試料 No. 1) 西面外陣扉板内側の赤色顔料 (写真 4-1 : 口絵参照)
- (試料 No. 2) 西面内部背面外陣の仏壇段板ささら桁上端木口面の赤色顔料
- (試料 No. 3) 西面内部背面外陣の腰長押見付面 (北より 4 間目柱北位置) の六葉金具下の赤色顔料 (写真 4-2 : 口絵参照)
- (試料 No. 4) 西面内部背面入側内法貫側面 (北より 5 間目柱筋) の赤色顔料 (写真 4-3 : 口絵参照)
- (試料 No. 5) 西面内部背面腰長押木口面 (北より 5 間目南柱位置) の赤色顔料
- (試料 No. 6) 西面内部背面入側柱 (北より 6 間目) の赤色顔料
- (試料 No. 7) 正面外部内法長押の赤色顔料 (写真 4-4 : 口絵参照)
- (試料 No. 8) 正面外部向拝横扉板枠部分の赤色顔料
- (試料 No. 9) 正面外部向拝扉板材内側の赤色顔料
- (試料 No. 10 : 参考試料) 石山寺本堂の慶長期修理に伴い外観塗装されたと想定される赤色顔料



写真 4-1 試料 No. 1 の塗装痕跡



写真 4-2 天正期修理の釘隠し金具下にみられる試料 No. 3 の塗装痕跡と横の大正15年の落書き



写真 4-3 試料 No. 4 の塗装痕跡



写真 4-4 試料 No. 7 の塗装痕跡

3-2. 分析方法

3-2-1. 赤い色相の測色

各試料の赤い色相の測色は、まず新版標準土色帳のマンセル標準色見本（農林水産省農林水産技術会議事務局 監修・日本色彩研究所 色表監修；1991年版）と各試料の色相を自然採光条件下で比較して行なった。引き続き、一部の採取可能であった赤色顔料については、(財)元興寺文化財研究所・保存科学センター設置の㈱ミノルタ製測色計（スペクトロフォトメータ CM-2600d）を用いた測色の測定を行なった。測色条件は、マスクグロス；M/SCI, UV 設定；100%, 光源；D-65, 観察視野；10°, 色補正；0と白, 自動側色；3回平均, である。なお表色系は $L^*a^*b^*$ で表示し, a^*/b^* で算出したが, 測色測定値の正確さを期すために, 測色箇所を替えながら5回計測して中3つの平均値を求めた。

3-2-2. 構成無機元素の定性分析

まず顔料成分の構成無機物に関する分析は、非接触・非破壊の調査を基本方針とした。そのため、元興寺文化財研究所所有機器である㈱アワーズテック100FA 可搬型の蛍光 X 線分析装置を赤色顔料の外観塗装が確認される部分にそれぞれ注意深く近接させて固定台や三脚などで固定設置し、大気中で分析した。設定条件は、管球はパラジウム (Pd) ターゲット, 管電圧は40kV, 大気圧で分析設定時間は100秒である。次に、試料採取が可能であった各試料の無機元素の定性分析については、㈱堀場製作所 MESA-500型の蛍光 X 線分析装置を使用した。設定条件は、分析設定時間は600秒, 試料室内は真空状態, X線管電圧は15kV および50kV, 電流は240 μ A および20 μ A, 検出強度は200,000~250,000cps, 定量補正法はスタンダードレス FP である。

3-2-3. 鉱物結晶相（化合物）の同定

各試料の結晶鉱物相（化合物）材料の同定は、㈱コベルコ科研において理学電気製 RINT1500型 X 線回折装置を用いた分析を行なった。測定条件は以下のとおりである。ターゲットは Cu, X線管電圧は40kV, X線管電流は200mA, 検出器はシンチレーションカウンタ, 走査速度は2度/分, 走査範囲は5-70度, 散乱スリットは1deg. で受光スリットは0.15mm, モノクロメーターを使用した。

3-2-4. 赤色顔料粒子の形態観察

赤色顔料の塗装状態や顔料粒子の集合状態は、㈱キーエンス社製の VH-7000S 型デジタルマイクロスコープと、㈱スカラ製の DG-3 型デジタル現場顕微鏡を観察箇所における作業性や安全性を重視してそれぞれ使い分けた観察を行なった。観察は外観塗装の残存状態が比較的良好な部分を中心に100倍から500倍の倍率で行なった。

次に、試料採取が可能であった各試料は、必要最小量をカーボンテープに固定した上で分析試料台に取り付け、㈱日立ハイテクノロジーズ分析センターにおいて、日立製作所製 S-3200N 型走査電子顕微鏡による高倍率（50,000倍）の SEM 画像観察を行なった。試料は、先の分析用カーボンテープに固定した試料のうち、実体顕微鏡および金属顕微鏡観察で赤い色相の物質の集積が良好であり、かつ電子顕微鏡観察で鉄 (Fe) がマッピング検出された部分を中心に観察した。

3-2-5. 粒度分布

各試料の粒度分布の測定は、(株)堀場製作所分析センターにおいて、堀場製作所製レーザー回折／散乱型粒度分析装置 LA-910型を使用して行なった。分析媒溶液にはイオン交換水を用い、透過率 (L) は83.8%, (H) は79.0%である。

3-2-6. 示差熱分析

各試料の鉱物としての基本的な性状を理解するために、示差熱分析 (DTA) を (財) 元興寺文化財研究所保存科学センターにおいて、リガク電機製示差熱天秤装置 TG-8101P 型を使用して行なった。昇温速度は10℃/分で分析設定室温は1000℃までであり、比較標準試料はアルミナ (Al_2O_3) を用いた。

3-3. 調査結果

各種の分析調査を行った結果、次のような基礎的データの蓄積を得た。まず、同じ三十三間堂に塗装されていた赤色顔料でも、各試料の塗装状況と赤い色相を調査した結果、大枠で3種類の赤い色相がやや異なるグループに分類された。

すなわち、(1) 比較的赤い色相が強い色相 (マンセル表示で10R5/8: 赤 red~10R4/8: 赤 red) を呈する建造物内部で観察された試料 No. 1, 3, 4, 6, (2) やや橙もしくは肌色系が強い赤い色相 (マンセル表示で10R6/8: 赤橙 reddish orange) を呈する建造物内部に塗装された試料 No. 2, 5, (3) やや赤褐色系が強い赤い色相 (マンセル表示で2.5YR6/8: 明赤褐 bright reddish brown, ~2.5YR4/8: 赤褐 reddish brown) を呈する建造物正面の向拝周辺に塗装された試料 No. 7, 8, 9, などである。なお参考試料である試料 No.10は、(1) のグループとほぼ類似した赤い色相 (マンセル表示で10R5/8: 赤 red) を呈していた。

次に、各試料の個々の粒子の赤い色相と集合状態を顕微鏡観察した結果、(1) のグループでは比較的鮮やかな紅色や橙色もしくはオレンジ色を呈する赤い色相の粒子の集合体が全体的に均一な状態で観察された (写真5-1: 口絵参照)。これと比較して (2) や (3) のグループでは、橙色もしくはオレンジ色系を呈する部分と淡褐色もしくは透明感がある茶褐色を呈する部分が混在した状態で観察された (写真5-2, 5-3: 口絵参照)。すなわち、目視観察で認識される各試料の赤い色相の差は、鮮やかな赤色を呈する部分とそれより赤い色相が乏しい部分、さらには淡褐を呈する部分の占める割合の比率差が影響していると理解した。

次に、これら各試料の構成無機元素を分析した結

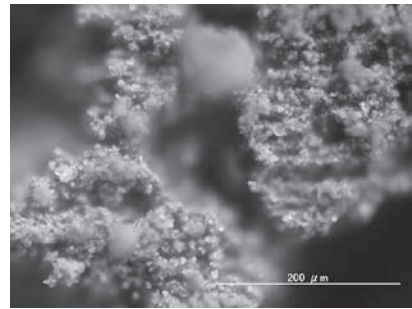


写真5-1 試料 No.6の金属顕微鏡観察

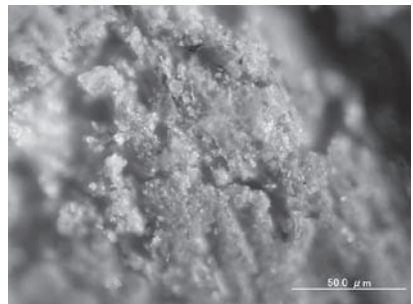


写真5-2 試料 No.8の金属顕微鏡観察

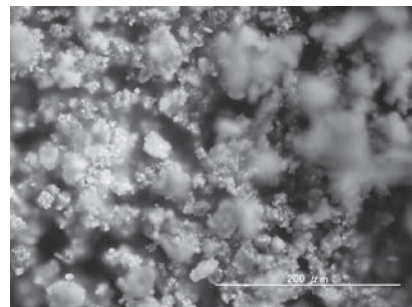


写真5-3 試料 No.10の金属顕微鏡観察

果、いずれの試料においてもケイ素 (Si)、アルミニウム (Al)、カリウム (K)、チタン (Ti) などとともに鉄 (Fe) のピークが強く検出された。その一方で、水銀 (Hg) や鉛 (Pb) は検出されなかった ((図2-1, 2-2, 2-3)。

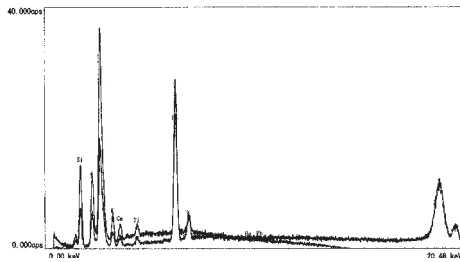


図2-1 試料 No.6の蛍光X線分析スペクトル

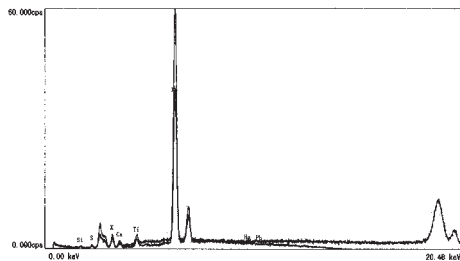


図2-2 試料 No.8の蛍光X線分析スペクトル

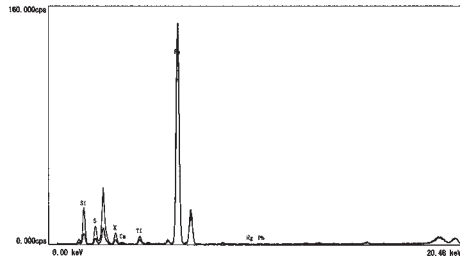


図2-3 試料 No.10の蛍光X線分析スペクトル

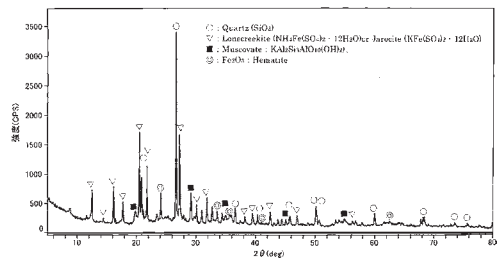


図3-1 試料 No.6のX線回折分析パターン

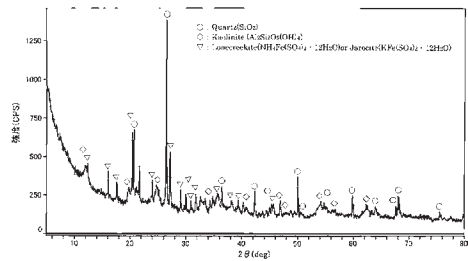


図3-2 試料 No.8のX線回折分析パターン

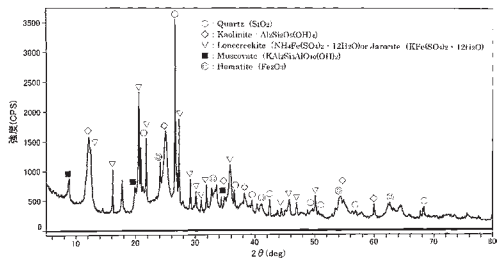


図3-3 試料 No.10のX線回折分析パターン

次に、このうちの試料 No. 6, 8 および参考試料である試料 No.10について、鉱物結晶相の分析を行なった。その結果、試料 No. 6 の主成分は石英 (Quartz : SiO_2)、カオリナイト (Kaolinite : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、ローンクリーカイト (Loncreekite : $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) もしくは鉄明礬 (Jarosite : $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) であり、これにごく微量の酸化第二鉄 (Hematite : Fe_2O_3) のピークが検出された (図3-1)。試料 No. 8 の主成分は石英、ローンクリーカイトもしくは鉄明礬であり、これに微量の白雲母 (Muscovate : $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$)、灰長石 (Anorthite : $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$) などのピークを検出したが、酸化第二鉄はごく微量であるためか、存在を確認できなかった (図3-2)。一方、試料 No.10の主成分は石英、カオリナイト、ローンクリーカイトもしくは鉄明礬であり、これに微量の酸化第二鉄や白雲母のピークが検出された (図3-3)。

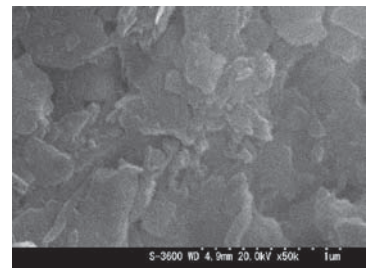


写真6-1 試料 No. 6の電子顕微鏡観察 (×50,000)

次に、試料 No. 6, 8, 10の個々の顔料粒子の形態と集合状態を50,000倍の高倍率観察した結果、いずれも極めて不定形を呈するものの、基本的には0.1~0.3 μm 前後の薄片雲母状を含む微粒子の集合体であった(写真6-1, 6-2, 6-3)。

このうち、三十三間堂の内部塗装材料と外部塗装材料のそれぞれの赤色顔料の違いを比較するため、試料 No. 6とNo. 8の粒度分布の計測を行なった。その結果、試料 No. 6はメジアン径4.6 μm 、試料 No. 8はメジアン径5.2 μm を中心軸として両者やや細かい領域になだらかな分布曲線を示す粒度のグラフ値が得られた(図4)。この2つでは、内部塗装の赤色顔料である試料 No. 6の方が平均的にやや粒度が細かいようである。

さらにこれら各試料の加熱に対する物性変化の面から検討するために、試料 No. 8, 10の示差熱分析を行った。その結果、いずれの試料においても80 $^{\circ}\text{C}$ 前後、480 $^{\circ}\text{C}$ 前後、650 $^{\circ}\text{C}$ 前後にわずかながら熱遷移のピークが確認された(図5-1, 5-2)。

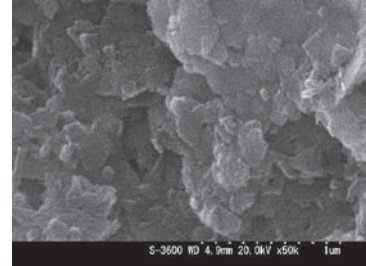


写真6-2 試料 No. 8の電子顕微鏡観察 ($\times 50,000$)

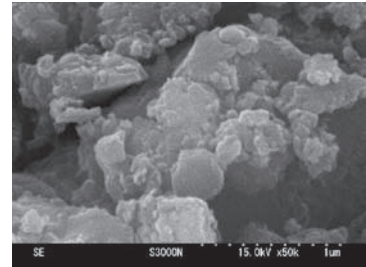


写真6-3 試料 No. 10の電子顕微鏡観察 ($\times 50,000$)

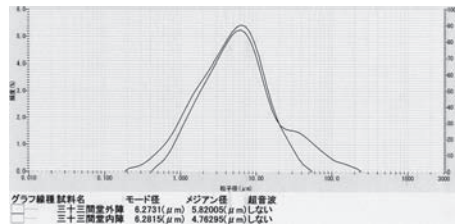


図4 試料 No. 6と試料 No. 8の粒度分布

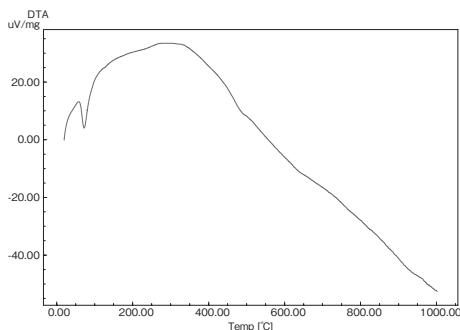


図5-1 試料 No. 8の示差熱分析曲線

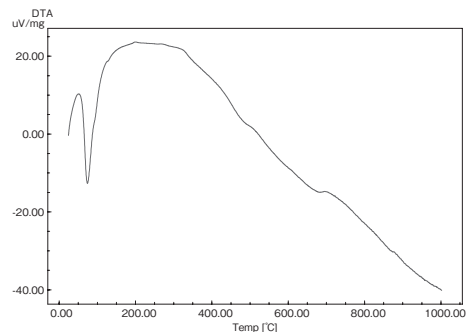


図5-2 試料 No. 10の示差熱分析曲線

4. 考察

以上、三十三間堂に外観塗装された赤色顔料について、観察および各種の分析調査を行なった。現在の三十三間堂の部材は全体的に黒ずんでいるものの、そこからは少なくとも3種類の赤い色相がやや異なる塗装材料が確認された。すなわち、(1) 建造物内部背面外陣の扉や長押や柱などの部材凹部や釘隠し下面などのやや不自然な箇所で見られる比較的赤い色相が強い試料 No. 1, 3, 4, 6, (2) 建造物内部の背面外陣の桁行端や腰長押の木口面に塗装されたやや橙もしくは肌色系が強い試料 No. 2, 5, (3) 建造物正面の向拝周辺内外に外観塗装された赤褐色系が強い試料 No. 7, 8, 9, などである。

さらに背面外陣廊下の虹梁部材の現状を改めて目視観察したところ、長年の経年変化により部材全体が黒ずんでいる部材以外にも、新鮮な角面を有する比較的新規に取り替えたと思定される部材の表面には、墨などの黒色塗料による粗雑とも見える明瞭な「古色塗」の痕跡が観察された。

前記したように昭和期修理の際には、虹梁の鏡座下に隠れていた新鮮な胡粉地の上に描かれた極彩色絵画の端部に水洗いによるにじみ痕跡が確認され、彩色文様の洗い落とし作業が行なわれたことが指摘されている。この点を考慮にいと、今回の調査で確認された(1)のグループに属する部材におけるわずかな凹部や釘隠し飾金具のわずかな下面や隙間に観察される赤色顔料も、本来塗装されていた赤色顔料を意図的に掻き落とす、もしくは磨き消す作業が行なわれた結果、落とし残された旧塗装の痕跡であろうと理解した。もちろん古社寺保存法に基づく保存修復事業として行なわれた昭和期修理においても、修理報告書にも記録されているように建造物の補足材を他の古材からめだたないようにするための「古色塗」は行われた。しかし、改めて今回調査対象試料とした赤色顔料の塗装痕跡が発見された周囲の状況を詳細に観察すると、釘隠し金具のすぐ脇の腰長押部材には大正年間の鉛筆による落書き痕跡が発見された。これと同種の釘隠し飾金具は、試料 No. 1 が塗装された天正期に新調された扉当初部材に取り付けられた「天正二十年」の墨書銘文を有する飾り金具である。そのため、このような洗い落とし作業は昭和解体修理報告書が指摘するように、少なくとも天正期修理以降の昭和期修理以前、すなわち慶安期大修理を含む江戸時代に行なわれたことがわかる。すなわち調査対象試料の No. 1, 3, 4, 6 の赤色顔料は、従来指摘されるように天正期修理における塗装材料の痕跡である可能性が高いものと考えられる。一方、(2)のグループの部材木口面の赤色塗装は江戸時代の慶安期修理以降の新規塗装であるのか、報告書が永享修理期の部材に観察されたとする「丹塗」や再建期のオリジナル塗装など古い年代の塗装であるのか、現段階では明確な結論は見出し得ない。ただし、これらの塗装状態は他の2つのグループに比較して古いと判断され、塗装箇所が他のグループに比較して極めて限定されることなどから、後者の赤色塗装である可能性を想定している。また、試料 No. 7, 8, 9 はいずれも慶安期修理に伴い新たに取り付けられた向拝周辺の塗装であること、塗装痕跡が比較的良好である点などから、慶安期修理で取り付けられた新材の「古色塗」の附帯工事に伴う赤色塗装、もしくはそれ以降の何等かの塗装材料であると指摘したい。

このような各試料は、各グループともに鉄 (Fe) の無機元素のピークは強く検出されたが、水銀 (Hg) や鉛 (Pb) のピークは検出されなかった。そのため、いずれも水銀 (Hg) を主成分とした朱 (辰砂もしくは水銀朱: HgS) や鉛 (Pb) を主成分とした鉛丹 (四酸化三鉛: Pb_3O_4) ではなく、三価の鉄イオン (Fe^{3+}) の赤い色相を赤色顔料の主成分とした酸化鉄系のベンガラと同等であると判断した。通常、このような赤い色相を呈する酸化鉄系物質とは、安

定的な鉱物結晶相（化合物）を有する酸化第二鉄である。ところが今回分析を行なった試料 No.6, 8 および試料 No.10は、いずれも酸化第二鉄の検出は微量もしくはほとんど検出されなかった。その一方で各試料に共通して検出された鉄成分を含む鉱物結晶相は、ローンクリーカイトもしくは鉄明礬である。ローンクリーカイトは同じ結晶相を持つ物質に Techermigite : $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ があるが、両者の識別は出来ない。一方、同じくこれらとほぼ同じ結晶相を有するものの、回折線強度比のみが若干異なる物質としては鉄明礬とカリ明礬 (Potassiumalum : $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) がある。すなわち厳密にはこれらの物質の分類同定は困難であるものの、環境条件によっては、カリ明礬などに含まれる Al^{3+} イオンは Fe^{3+} イオンに速やかに置換されると鉄明礬に遷移すると考えられる。いずれにしても各試料の主要構成物質は三価の鉄イオン (Fe^{3+}) の赤い色相を赤色顔料の主成分とした酸化鉄系のベンガラであると考えられる。そのためこの酸化鉄の原材料物質は、基本的にはローンクリーカイトもしくは鉄明礬のいずれかが相当すると判断した。

また本試料群の化学組成の特徴の一つとして、鉄 (Fe) とともにケイ素 (Si)、アルミニウム (Al)、カリウム (K)、チタン (Ti) などのいわゆる土壌成分由来の夾雑物質と考えられる構成無機元素が相伴して検出される点がある。このような土壌由来の鉱物結晶相は、共通する物質としては石英があるが、試料 No.6, 10からは粘土鉱物である風化二次生成物のカオリナイトが、試料 No.8, 10からは白雲母が検出された。そのため各試料を構成する鉱物結晶相は若干異なる点もあるが、基本的にはいずれも類似した原材料である点が指摘される。

いずれにしても、今回調査を行なった三十三間堂および石山寺本堂の外観塗装材料である赤色顔料の特徴は、(a) 石英や白雲母、風化二次生成物の粘土鉱物であるカオリナイトなどの夾雑物質である土壌成分を多く含む、(b) 金属顕微鏡観察などでは、比較的鮮やかな紅赤色と橙色もしくはオレンジ色を呈する赤い色相を呈する部分と淡褐色もしくは透明感がある茶褐色を呈する部分が混在した状態で観察される、(c) 電子顕微鏡による高倍率観察では、いずれも基本的には極めて不定形を呈するものの、基本的には薄片雲母状を呈する超微粒子の集合体である、(d) ただしこれらの粒度分布は、人造ベンガラ系のローハベンガラ、鉄丹ベンガラ、現代のベンガラなどのベンガラのそれと比較すると極めて粗いラインに%粒子径の分布曲線が描かれる、(e) 示差熱分析結果では480℃前後に速やかで明瞭な変化のピークが確認される、などである。そのため、これらは鉄分が多い黄土を原材料とするために土壌不純物も多く含み、結果として不均一な粒子構造の集合体である「丹土ベンガラ」と同定した⁶⁻¹⁰⁾。

近世以降の丹土ベンガラの生産は、まず、鉄分を多く含む黄土などの原材料を回収し、これがある一定温度で加熱、さらには水簸作業を経る。このような人的作業を経て、はじめてある一定水準以上の物質的な安定性と赤色顔料としての赤い色相を有するベンガラがつくりだされる^{11, 12)}。本試料群の場合にあてはめてこの作業工程を化学式で表すと以下になる。すなわち、まず各試料共通して検出された鉄明礬は、加熱作業により、 $2\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ となる。さらに本来は夾雑物質を除去し、粒度を揃えるための水簸作業の工程を経て、 $2\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$ (水中では $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ の状態) となり、最終的には酸化第二鉄のみとなる。同様にローンクリーカイトの場合においても、 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{加熱工程}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow (\text{水簸工程}) \rightarrow 2\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$ (水中では $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$) の状態となり、やはり最終的には酸化第二鉄のみが回収される。この点を考慮に入れると、まさに本試料の原材料はいずれも丹念に加熱～水簸工程を行なうことで、良質な酸化第二鉄を主成分としたベンガラを獲得することが可能な原材料であるということが化学的にも結論される。ところが、実際には、

本試料群はいずれも、最終物質である酸化第二鉄の含有量は極めて微量しか検出されなかった。このことは言葉を替えて端的に表現すれば、三十三間堂および石山寺本堂に塗装されていた丹土ベンガラは、いずれも赤色顔料としてのベンガラの生産作業自体が不十分な状態にある物質であるともいえる。しかしながら、このような丹土ベンガラであっても、それなりの赤色顔料としての赤い色相は獲得されるため、大量使用が常の大規模な木造建造物、この場合は三十三間堂の外観塗装材料に使用されたものとする。そのなかでは、微量ながらも酸化第二鉄が含まれている(1)のグループに属する試料No.6と同じ色相を有する試料No.10は、酸化第二鉄の検出は認められなかった(3)のグループに属する試料No.8と比較して赤い色相が比較的強いとともに粒度分布は平均的にやや粒度が細かい特徴を持っていた。この点は、両者のベンガラ生成の作業進行状況の差、すなわち前者のほうの作業がやや丁寧に行われた結果であるともいえよう^{13, 14)}。

5. 結論

三十三間堂の解体修理を行なった杉山らは、現在僅かに残存する三十三間堂の外観塗装材料の多くは天正期修理に伴う材料であるとしている。筆者らは、その後の修理履歴を考慮に入れると、これに慶安期修理の塗装痕跡が一部加わるものと理解している。このことは、いずれにしても現在わずかに残存する外観塗装材料の多くは、桃山文化期の『洛中洛外図屏風』が図中に必ず描く赤い外観塗装が全面的に施された往年の三十三間堂の姿を今日に留める赤色顔料の「物的証拠」の一つであると考えられる。

今回の分析調査の結果、これら三十三間堂に外観塗装された赤色顔料は、いずれも近世以降の文献史料が「丹土」と称する鉄分を多く含む黄土などの土壌を焼いて赤い色相を獲得する酸化鉄系の「丹土ベンガラ」とであると同定した。このような丹土ベンガラは、朽津信明や山崎一雄らが「不純なベンガラ」と評するベンガラに対応するように、赤い色相や物質安定性は他のベンガラより劣る。その一方で、廉価で大量生産が可能であるため、古代寺院伽藍群をはじめとする大規模な木造建造物の外観塗装材料としては、安定的に生産と供給(調達)が容易であることが知られている^{15, 16)}。その意味では、今回、分析調査を行なった三十三間堂および石山寺本堂の外観塗装材料であるベンガラは、基本的には天正期から慶長期といった桃山文化期の建造物修理に伴って調達された塗装材料である。この時期の社会的もしくは文化的な時代背景を考えると、織田信長による安土城築城に端を発するとされる桃山文化期の特徴の一つは、聚楽第、伏見城、大坂城、さらには二条城に繋がる絢爛豪華な金碧障壁画や金箔瓦で荘厳された大規模な城郭建造物や御殿舎建造物の造営がある。それと同時に、方広寺大仏殿や仁和寺伽藍の造営などに代表される豊臣政権や徳川将軍家主導による大規模寺社建造物の造営や修理などが最も活発に行なわれた時代でもある。このことは、古代における宮殿建造物や寺院伽藍建造物の造営以来、最も外観塗装材料である赤色顔料の需要が高まった時代ともいえよう。このような時代に生産され塗装材料として調達、そして使用された本試料群の原材料自体は、基本的には加熱工程とその後の水籤工程を丹念に行なえば、良質な酸化第二鉄を主成分としたベンガラとなりうるものが化学的には想定される。ところが実際に使用された塗装材料は、前段階の中間生成物を多く含みながらも赤い色相は獲得されたベンガラの赤色顔料であった。いずれにしても、急遽の大量の需要に応えるには、このような顔料であっても大量に調達して塗装材料として使用したのであろう。

ただし今回の調査結果からは、おなじ三十三間堂に塗装された丹土ベンガラでも、外観より

も内部の塗装材料のほうが僅かな差ではあるが酸化第二鉄の生成度合いは良好であった。この両者の違いは、塗装工事の時期差によるものなのか、塗装箇所による意識的な赤色顔料の使い分けが行われた結果であるのか、現段階では判断しえない。

いずれにしても本試料群の存在は、単に一つの大規模な木造建造物における修理作業に伴い調達された塗装材料であるベンガラの一資料という位置づけに留まらず、日本の建築史上、ある面最も多忙であった桃山文化期における建造物造営もしくは修理作業の状況、すなわち調達する物資の物量的膨大さや、突貫工事作業の状況をも物語る重要な「物的証拠」の一つであると位置づけられよう。

謝辞

本調査を進めるにあたり、妙法院門跡管理部をはじめとする蓮華王院三十三間堂や石山寺の諸氏には本試料の分析調査を行なうことについて快諾を頂くなど、大変お世話になった。また、文献調査は、京都府立総合資料館と京都市埋蔵文化財研究所にて行なった。なお、顔料の測色分析および示差熱分析は(財)元興寺文化財研究所、粒度分布分析は(株)堀場製作所分析センターのお世話になった。そして電子顕微鏡写真撮影は(株)日立ハイテクノロジーズ分析センター、X線回折分析は(株)コベルコ科研にて行なった。多くの方々には併せて心から謝意を表する。

本調査は、日本学術振興会の科学研究費補助金 基盤研究 (C) (細目:文化財科学:課題番号19500872)『建築文化財における外観塗装材料の変遷と新塗料開発に関する研究』(研究代表者:北野信彦)の平成19年度および平成20年度成果の一部を含む。なおこの調査では窪寺が主に現地調査における部材の建築学的な塗装状態の検討を行ない、それ以外の赤色顔料の基礎調査と分析および考察は北野が行なった。

引用文献

- 1) 妙法院門跡:『国宝 三十三間堂』, 妙法院門跡, (2006)
- 2) 村田治郎・杉山信三・後藤楽三郎:『三十三間堂の建築』, 三十三間堂, 三十三間堂奉賛会, (1961)
- 3) 杉山信三:『院家建築の研究』, 吉川弘文館, (1981)
- 4) 石山寺総合調査団:『石山寺資料叢書 寺社篇』, 法蔵館, (2006)
- 5) 滋賀教育委員会事務局:『石山寺本堂修理工事報告書』, (1961)
- 6) 北野信彦・肥塚隆保:近世におけるベンガラの製法に関する復元的実験, 文化財保存修復学会誌, 40, 35-47 (1996)
- 7) 北野信彦・肥塚隆保:江戸時代における鉄丹ベンガラの製法に関する復元的実験, 文化財保存修復学会誌, 42, 26-34 (1998)
- 8) 北野信彦:古代木造建造物におけるベンガラ塗装の研究 (I) - 豊後国風土記に記された「赤湯泉 (あかゆ) の温泉沈殿物に関する基礎的調査 -, 考古学と自然科学, 54, 35-52 (2006)
- 9) 北野信彦:古代木造建造物のベンガラ塗装に関する研究 (II) - パイプ状ベンガラの生産と使用に関する基礎的調査 -, 考古学と自然科学, 56, 41-63 (2007)
- 10) 北野信彦:伝統的民家建造物の保存修復材料として使用するベンガラ顔料の製法と性状, 愛知大学総合郷土研究所紀要, 49, 5-24 (2008)
- 11) 北野信彦:丹土ベンガラの製法に関する基礎的調査, ぐらしき作陽大学研究紀要, 38-1, 53-69 (2004)

- 12) 北野信彦：平安宮内建造物のベンガラ塗装に関する一知見，京都市埋蔵文化財研究所研究紀要，10，1-20（2007）
- 13) 西山巖：べんがら，『改訂増補 最新顔料便覧』，pp.448-451，日本顔料技術協会編，誠文堂新光社（1977）
- 14) 吉木文平，3酸化鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}$ ），『鉱物工学』，pp.196-216，技報堂（1959）
- 15) 朽津信明：古代地方寺院の外観塗装の色について，保存科学，45，177-186（2006）
- 16) 山崎一雄：『古文化財の科学』，思文閣出版（1987）

キーワード：三十三間堂（Sanjusangen-do Buddhist temple）；塗装の赤色顔料（red coating pigments）；丹土ベンガラ（Nituchi bengala）；鉄明礬（jarosite： $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）；加熱工程・水簸工程（roasting process・refining process in water）

Study of the Red Coating Pigments Used at Sanjusangen-do Buddhist Temple

Nobuhiko KITANO and Shigeru KUBODERA *

The big and rectangular hall at Sanjusangen-do Buddhist temple is a very important cultural property as an example of a Middle Age wooden building. This building was reconstructed during the first half of the 13th century (Kamakura period). After that, Sanjusangen-do Buddhist temple building was repaired many times: in the Muromachi period (1426-1430), Tensho era (1592), early Edo period (1649-1651) and Showa period (1930-1935). In this report, some analytical results of the red coating pigments covering the outside and inside wooden parts of the building repaired in the Momoyama period and the early Edo period are reported. An X-ray fluorescence spectrometer (XRF), X-ray diffraction method (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used for the investigation.

As a result, it was found by XRF that the red pigments were rich in Fe (iron), and that hematite (iron oxide: α -Fe₂O₃, *bengala*) was not detected but loncreekite (NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O) or jarosite (KFe(SO₄)₂·12H₂O) were detected. Since in the *bengala* production process, the chemical reaction proceeds as follows :

1) Jarosite: $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{heating} \rightarrow 2\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{refining in water} \rightarrow 2\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$

2) Loncreekite: $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{heating} \rightarrow \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{refining in water} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$, thus we supposed that the red pigments found in the building was material which was not sufficiently refined and that such material was used for repairing, because there was much demand for red pigments for building constructions around the 17th century.

* National Research Institute for Cultural Properties, Nara