

鳳凰堂壁畫顏料の化學的研究

山崎 一雄

宇治平等院鳳凰堂の壁畫及び屏繪に用ひられた顏料については從來化學的研究が行はれたことがない様である。筆者は昭和十五年秋山光和氏の依頼により鳳凰堂壁畫の顏料數種について化學分析を行つたが、充分な結果の得られぬ中に種々の事情により研究が中絶した。戰後秋山氏が研究を繼續されるに當り、筆者に再び顏料の化學的研究を希望されたので、二十二年七月同氏の鳳凰堂調査に筆者も一日同行し若干の試料を採取した。今般同氏の研究の發表せられるに當り、筆者の研究は未だ實驗が全部終了してゐないが、二、三興味ある事實も明かとなつたから現在までに得られた結果を次に述べることとする。

試料

鳳凰堂内本堂後壁を始め各壁面、各扉について畫面を損傷しない様に充分の注意を拂ひ、極めて少量の顏料を採取した。その明細は第一表の如くで總數二十一個である。尙昭和十五年の試料A、B、

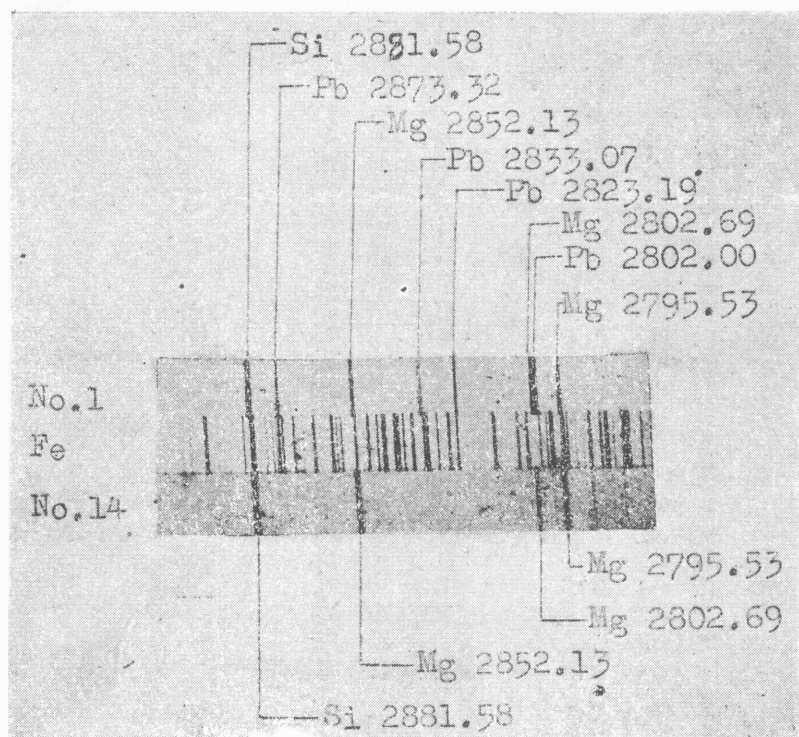
C、Dは秋山氏が採取して筆者に送附されたものである。試料Bの分析によつて白色顏料が鉛を含む特殊のものであることが豫め判明してゐたので今回は白色顏料を特に注意して調査した。

分析方法

試料が微量である爲、虫眼鏡の下で試料に對する化學試薬の反應を検して定性化學分析を行ふと共に、弧光スペクトルを用ひる定性分光分析法により試料中に存在する元素を検出した。簡単に右の分光分析法を説明すれば、純粹な炭素棒にうがつた小孔に少量の試料を入れ、同炭素棒を下極とし、これと相對して上方に置かれた同じ純粹な炭素棒との間に直流一〇〇ヴォルトを用ひて弧光を點じ、その光を分光器によりスペクトルとして寫眞に撮影するのである。この時試料中に存在する元素はそれぞれに特有な波長のスペクトル線を出すから、それらの線の波長の測定によつて試料中に存在する元素は微量のものでもすべてこれを検出することが出来る、即ち定性

第一表

試料番號	A	B	C	D	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
壁面位置	本尊後壁	"	中品上生	下品中生	左下隅	右端	畫中の東大門前	右端	左下	左端	外側右端	内側下方八	内側左下釘	中央	中央	中央	右端	左端	中央	左側	左端	中央
色、形狀	綠色と褐色の混合	下ぬり白色	綠色	黒色と褐色の混合	下ぬり白色	下ぬり白色	赤色	綠色	黒色及び褐色	上ぬり白色	表面黒、下地は褐色	白色	黄色	畫面全體に後でぬつた黄色	白色(黄褐色混在)	白色(同右)	白色(同右)	上ぬり及び下ぬりの白色	上ぬり黄色と下ぬり白色の混合	黄褐色(下ぬりなし)	褐色及びその下地	褐色
成分	綠青、黄土(一)	合鉛白土	綠青	漆、黄土(一)	合鉛白土	合鉛白土	朱	綠青	漆、黄土(一)	合鉛白土	朱を含む	合鉛白土	黄土(三)	黄土(二)	合鉛白土	合鉛白土	合鉛白土	兩者同一、白土と糊粉混合	合鉛白土	合鉛白土	漆、黄土(一)	漆、黄土(一)



第 1 圖 弧光スペクトル寫眞の一部

試料 1 中に鉛の存在し、14 中には存在せざることを示す。中央は波長測定のための鐵のスペクトル。Mg はマグネシウム、Si は珪素、Pb は鉛を、數字はオングストローム單位の波長を示す

21	20	19	18
須彌壇北柱	"	"	中品中生
下より五尺	白色部分	19の左横の	中央の上方落書中の大字
下ぬり白色	白色	黄色	壁面全體に後でぬつた黄色
合鉛白土	合鉛白土	黄土(二)	黄土(一)

分析を行ふことが出来るのである(第一圖参照)。この場合スペクトル線が寫眞乾板に感光する黒さの強弱によりその元素の存在量の多少を推定することが出来る。筆者が鳳凰堂壁畫の白色顔料中に含まれる鉛の定量に用ひた方法は正確度は劣るが最も簡単な方法であつて、珪石粉末と一酸化鉛とを混合して鉛の含有量一〇%、一%、〇・一%、〇・〇五%、〇・〇一%の標本をつくり、これを顔料の試料と同一條件でスペクトル寫眞を撮影して、それらを比較したのである。この場合出現する鉛のスペクトル線の數及びその強度は鉛濃度の小となるにつれて減少する。一例をあげれば鉛の波長二八二・一九オングストロームの線の強度は次の如く變化する。

鉛濃度 一〇% 一% 〇・一% 〇・〇五%

線の強度 甚だ強 強 弱 出現せず

又濃度一〇%の時現はれてゐた一三本のスペクトル線は〇・〇五%に於て七本に、〇・〇一%に於ては四本に減少する。それ故試料に現はれた鉛の各スペクトル線の強度を鉛の既知濃度の標本の示すものと比較すれば、試料中の鉛の含有量を推定することが出来る。その結果は後述の第二表の如くである。この方法は簡單であるが誤差を伴ひ、化學分析の様に正確ではなく鉛の含有量が大約どの程度であるかを推定することが出来るのみである。

次に昭和十五年の試料については當時粉末法によるX線廻折寫眞を撮影した。その方法は少量の試料を細いガラス管に詰め、これにX線を當てた時生ずる廻折縞をフィルム上に記録するもので、各種

の化合物が夫々特有の廻折縞を與へるから、既知化合物との比較により縞が一致すればそれによつて試料中に存在する化合物を知ることが出来る。例へば分光分析法により試料中にカルシウムが主成分として存在することを知つた場合、同試料の粉末X線廻折寫眞を撮影し、これを既知の各種カルシウム化合物の廻折寫眞と比較して一致するものを求め、その隣酸カルシウムであることを知るといふ場合に、右の兩方法を併用すれば試料を構成する化合物を知ることが出来る。^(註)しかしこの方法は試料が少量な爲にとられた特別の手段であつて、これだけでは試料の何であるかを完全に決定出来ないことがある。従つて試料をやゝ多量にとり、その定量化學分析を行ふことが出来るならば望ましいのである。

(註) 古美術研究に於けるX線廻折法の應用の例としては柴田雄次、篠田榮「畫像鏡類料の化學的鑑定」、國華第五八二號、昭和十四年五月。及び同著者「再び鈔畫鏡並に古鏡二種の類料、金屬及銻の化學的鑑定」、國華第五八九號、昭和十四年十二月。がある。

實驗結果

昭和十五年の結果及び二十二年の試料について現在までに得られた結果を總括すれば次の如くである(第一、第二表参照)。

一、赤色顔料 試料3は硝酸に溶解し水銀の反應を呈するから硫化水銀即ち朱である。試料7は同様に硝酸で處理し、不溶解部分を除き、濾液について定性分析を行へば水銀の存在を示し、これにより同試料の採取個所西面扉には硫化水銀即ち朱が用ひられてゐたこ

とが明かとなつた。

二、綠色顔料 試料4は鹽酸に發泡(炭酸ガス)して溶解し、その溶液は銅の反應を呈するから、綠青即ち鹽基性炭酸銅である。試料A、Cも亦4と同様に綠青である。

三、黑色顔料 試料D、5、17等の黑色物は熱すれば燃えてその色を失ひ、又酸により變化を受けないから、その外觀等より見て漆と考へられる。

四、褐色顔料 試料Aの褐色物は酸に一部溶解して鐵の反應を呈し、そのX線廻折寫眞は黃土のそれと一致する。黃土は珪酸、酸化アルミニウムその他に酸化鐵又は水酸化鐵を含み、天然に鐵鑛石の風化して出來たもので、その組成も色も種々のものがある。試料D、5及び17も右Aと同じ外觀を呈し、分光分析によれば珪素、鐵、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム等を含み黃土と成分が同じである。尙これらには何れも鉛が含まれてゐない。

五、黄色顔料 試料9、10、18、19は何れも鐵、珪素、マグネシウム、アルミニウム等を含むこと及びその化學的性状より見て黃土の一種であるが、前項四のものとはやゝ組成を異にするものと考へられる。尙これらの試料は何れも鉛を含み、その含有量は第二表の如くである。その中で試料9、10、18の含鉛量は〇・〇五%以下で甚だ少いが、これは顔料自身の成分ではなく、試料採取の時表面の黄色部分のみを純粹に採ることが困難な爲、下地の含鉛白色部分が微量混入したことによるものではないかと考へられる。試料19につ

いてはその含鉛量は1%と〇・1%の中間である。この値は同じ壁面(中品中生)について採取した白色下地の試料20の値(鉛〇・〇五%以下)よりも大きい爲、白色下地の混入とは考へ難い。しかし後述の如く、本尊後壁では場所によりその白色下塗りの含鉛量に差があることから見て、廣大な中品中生の壁面について僅か一個の試料20を採つただけで同壁の含鉛量を云々することはいさゝか早計であり、この點の解明は今後の調査に俟つべきこと、思はれる。

第二表

鉛の含有量推定値	試料番号
10%以上	11(下品上生西扉)
10%と1%の間	12(上品下生南扉)
1%と〇・1%の間	16(中品上生西扉)
〇・〇五%以下	1(本尊後壁)
	2(本尊後壁)
	3(北西扉)
	4(北西扉)
	5(北西扉)
	6(下品下生)
	7(北西扉)
	8(北西扉)
	9(北西扉)
	10(中品下生)
	13(上品下生北扉)
	14(上品中生北扉)
	15(上品中生北扉)
	18(中品中生)
	19(中品中生)
	20(中品中生)
	21(須彌壇北)

六、白色顔料 昭和十五年の試料Bはその採取場所から見て今回の試料1と同一のものと見られる。B、1、2、6、14、20、21について行はれた分析の結果により次の如く14(上品上生扉)のみが別種で、他のB乃至21とは異なることが明かになつた。即ち14は珪素、鐵、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム等を含み且つ鹽酸に發泡して溶解する部分が認められるから白土と胡粉(炭酸カルシウム)との混合物と考へられる。^(註)上品上生扉の上塗りとは塗りの

白色顔料は同じもので兩者共に右の混合物であるが、その下塗りの部分の試料について分析を行ひ、鹽酸に溶解した溶液中のカルシウムを定量した處次の値が得られた。

酸化カルシウム 二三・九%

この酸化カルシウムが全部炭酸カルシウム(胡粉)として試料中に含まれてゐたものとして換算すれば、試料中の炭酸カルシウムは四一・六%となる、即ち試料の約四割が胡粉といふことになる。この數字は上品上生扉の白色顔料の組成の一例を示すものであるが、最初から胡粉を白土と混合して用ひたか、或は石灰 水酸化カルシウム)と白土の混合物を用ひたのが塗布後徐々に空氣中の炭酸ガスによつて炭酸カルシウム(胡粉)に變化したのかは分析の結果からだけでは判断出来ない。

試料B乃至21は珪素、鐵、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム等を含み鹽酸により變化を受けないから白土を主とするものと考えられる。これらは何れも第二表より明かな様に鉛を含み、その中1、2、6、21の鉛は相當多量であるが、この鉛が如何なる形の化合物であるかは未だ不明である。又20の様に鉛の少ないものと、1の様に相當多いものとの差が何によるか、即ち同一の白土に對する鉛化合物の混入の割合がちがふ爲か、或は全然別種の白土であるかについては現在では不明である。この點については壁畫に對する後の補修に際して別種の顔料が用ひられたのではないかといふ可能性も考へなければならぬ。更に又試料1と2の様に同じ本尊後壁

でも場所により相當組成に差のあることは、今後は同一壁面についても多數の試料を採つて調査する必要があることを示すものである。

七、其他白色顔料に類するもの 試料8、11、12、13、15、16は何れも白色又はそれに近い顔料であるが、その表面に黄色の他の顔料が塗られてゐること(13、15)、或は顔料破片の裏面の板に接する部分が褐色を呈し二層ではないかと思はれること(11、12)等の爲に前項六の白色顔料とは別に取扱つたのである。16は黃褐色であるが、板の上に直接塗られたもので、5、17等の下塗りの顔料とは明かに異なり、上塗りの顔料と考へられる爲にこゝに加へた。これらは何れも酸に不溶で、分光分析の結果によれば珪素、鐵、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム等を含み白土を主とする顔料であることが明かになつた。これらも亦第二表より明かな様に鉛を含み、成分の上からは前項六の白色顔料と同じ種類に屬するが、11、12、13、15等の混合物と見られるものについては鉛がどの部分に由来するかはわからない。

鳳凰堂壁畫の顔料については今回の調査によつて始めてその概略が明かになつたもので、詳細は將來の調査研究に俟たなければならぬ。

(註) 白土は長石類の風化分解によつて生じた粘土類の純粹なもので、主成分は珪酸アルミニウムであり、その他に酸化鐵、カルシウム、マグネシウム等を常に含んでゐる。酸に不溶、之に反し胡粉は容易に酸に溶ける。

考 察

現在までに得られた実験結果はまだ不明の點も多く、結論を得るには不充分であるが敢て若干の考察を加へることにする。

鳳凰堂壁畫に使用された顔料の中赤色は朱、緑色は綠青である。

このことは從來法隆寺の壁畫等について得られた結果及び文献上の記載とも一致する。^(註一)^(註二)

鳳凰堂の彩色について武田五一博士は「今これらの繪具と今日使

用の繪具とを比較すれば白―胡粉、綠―綠青、白綠、黒―墨、橙―

丹、朱―朱、黃―雌黃、黃土、金―金に相當す」と記されてゐる^(註三)

が、これは單に色の比較であつて實際それらの顔料の存在を確かめ

られたのではない様である。今回の調査により實際にその存在が明か

になつたのは綠青、朱、黃土であつて雌黃(硫化砒素)及び丹(酸

化鉛)は認められなかつた。金は畫面にその存在を認められたが試

料としては採取せず、又青色顔料は武田博士により特殊なものと記

載されてゐるがこれも今回は調査しなかつた。^(註三)

從來壁面及び扉の素地については、板の上に胡粉を塗つたもの

(本尊後壁、上品上生扉以下の各扉)及び板の上に黒漆を引きその

上に胡粉を塗つて素地としたもの(中品中生、下品中生)と記載さ

れてゐるが、これは實際には胡粉ではなく白土と胡粉の混合物(上

品上生扉)及び鉛を含有する白土(含鉛白土と假稱)(他の壁面及

び扉)である。上品上生扉は他の扉と異なり寛文年間の新製とのこ

とであるが、その白色顔料(14)が鉛を含まず、成分の上からも他の扉の顔料と差を示すことは興味深い。

上代壁畫の顔料については文献上の研究は相當行はれてゐて、白^(註二)

色顔料としては白土、胡粉、石灰、鉛化合物等各種のものが記載さ

れてゐるが、實際の遺品についての化學的研究は極めて少く、發表

されてゐるのは僅かに法隆寺の壁畫のみであつて、同壁畫に用ひら

れてゐるのは白土及び胡粉である。鉛の檢出されたのは鳳凰堂が最

初であつて、しかもこの鉛化合物は文献に現はれてゐるものとは異

なるらしく注目すべきものであるが、その詳細については今少し實

驗的事實の集積を待つて論ずることとする。

從來や、もすれば白色顔料はすべて胡粉(碳酸カルシウム)と考

へられる傾向があつたが、實際筆者の調査した法隆寺金堂壁畫、同

金堂天井板模様、同五重塔、石山寺多寶塔、靈山寺三重塔、及び鳳

凰堂について見ると、胡粉の使用されてゐるのは法隆寺金堂壁畫の

一部のみで他はすべて白土及びこれに類するものであつて、胡粉の

用ひられてゐるのは意外に例が少いのである。

時代を異にする繪畫的遺品についてそれに用ひられた顔料が時代

により如何に變化するかを知ることが極めて興味ある問題であつ

て、各時代の代表的遺品についてのデータが充分に集積されたなら

ば、遺品の製作年代を顔料の化學的研究から推定することも或は可

能になるのではないかと想像されるが現在までの結果では調査の對

象も少く、その目的に到達するには甚だ遠い。こゝには鳳凰堂壁畫

の顔料について得られた若干の結果を發表し諸賢の御教示を請ふ次第である。

鳳凰堂壁畫研究の機會を與へられ、且つ本研究の發表について御配慮下さつた秋山光和氏の御好意に謝意を表する。

(註一) 法隆寺壁畫保存方法調査報告書中の近重博士の記載及び筆者の調査(未發表)。

(註二) 上村六郎著「東方染色文化の研究」。この中の白色顔料、特に鉛に關する記載は正確でない。

野間清六、「奈良朝に於ける顔料の種類」國華第六一九號、第六二〇號、昭和十七年六月及び七月。

(註三) 武田五一著「建築小論集」中の「平等院の裝飾模様について」

(註四) 福山敏男、森暢著「平等院圖鑑」

(昭和二十二年九月、名古屋大學理學部化學教室)

校正に際し追記 本報告脱稿後、數回にわたり鳳凰堂壁畫の調査を行ひ鉛化合物の本體についても若干の結果を得たので近く報告すか豫定である。