

氏名（本籍）	タカ 高	バヤシ 林	ヒロ 弘	ミ 実	（東京都）
学位の種類	博士（文化財）				
学位記番号	博美第148号				
学位授与年月日	平成17年3月25日				
学位論文等題目	論文 文化財に用いられた鉛丹の変色にともなう劣化生成物とその反応機構				
論文等審査委員					
（主査）	東京芸術大学	教授	（美術学部）	北田正弘	
（論文第1副査）	”	”	（ ” ）	田淵俊夫	
（副査）	”	助教授	（ ” ）	木島隆康	
（ ” ）	”	”	（ ” ）	稲葉政満	
（ ” ）	”	”	（ ” ）	桐野文良	

（論文内容の要旨）

はじめに

古くより人類が使用してきた赤色顔料である鉛丹は数多くの彩色古文化財は用いられている。鉛丹は変色しやすく、黒色化することが広く知られているため、鉛丹が用いられた文化財の適切な修復・保存をおこなうための基礎的な知見として黒色化機構の解明が必要不可欠である。従来文化財の科学的調査研究では、黒色化した鉛丹から $-PbO_2$ の検出例、また黒色化は光および湿度で促進されることが報告されている。しかしながら、鉛丹の黒色化に伴う劣化生成物質には不明な点が多いため、黒色化の機構は解明されていない。

本論文は、(1)鉛丹が黒色化した木版画試料の分析、(2)鉛丹の劣化シミュレーション実験、をおこなった結果から、鉛丹の黒色化にともなう劣化生成物およびその反応機構について考察したものである。

実 験

(1) 鉛丹が黒色化した木版画試料の分析

鉛丹により彩色が施され、その一部に黒色化がみられる木版画を実験試料に供した。この試料の彩色顔料について、従来から文化財の分析手法として一般的である 光学顕微鏡と電子顕微鏡による彩色顔料粒子の観察、EPMAによる元素分析、微小部X線回折法による顔料の同定、にくわえ、微小角入射X線回折法による彩色の深さ方向の非破壊分析、X線光電子分光法(XPS)による彩色の表面分析をおこなった。

(2) 鉛丹の劣化シミュレーション実験

鉛丹の発色成分である赤色の鉛酸化物 Pb_3O_4 、および不純物として混入が知られる黄色の鉛酸化物 $-PbO$ の試薬について、以下の条件、A . 室内、露光、B . 25 °C、60% Rhの空気、暗

所、C . 25、60% Rhの空気、Xeランプ照射 ($2.0 \times 10^3 \text{ lx}$)、D . 25、乾燥CO₂、暗所、E . 25、50% Rhに加湿したCO₂、暗所、で曝露実験をおこなった。曝露時間はBおよびCは630時間、DおよびEは2週間である。曝露前後の試料を分光反射率、X線回折、TG-DTA、DSC、XPSで分析した。

結果および考察

(1) 鉛丹が黒色化した木版画試料の分析

分析に供した木版画試料に用いられた鉛丹の主成分はPb₃O₄および -PbOであった。微小角入射X線回折法による深さ方向の分析では、彩色顔料層表面近傍のPb₃O₄と -PbOが黒色化に伴い減少しており、その減少率は -PbOの方が大きいことが明らかとなった。X線回折法では鉛丹の主成分化合物のほかに微量のPb₃(CO₃)₂(OH)₂が検出された。彩色顔料のPb 4fのX線光電子スペクトルには、炭酸塩とほぼ一致する束縛エネルギーのピークがみられた。したがって、顔料粒子のごく表面では炭酸塩が主要な化合物の1つであり、X線回折で検出されたPb₃(CO₃)₂(OH)₂は鉛丹の主成分である鉛酸化物がCO₂とH₂Oと反応して生成した劣化生成物のひとつである。鉛丹彩色層における主成分化合物の黒色化に伴う分布の変化、および劣化生成物の所在をより詳細に解析するために、微細領域を対象とした分析手法の適用が有効であることが確かめられた。

(2) 鉛丹の劣化シミュレーション実験

室内で曝露したPb₃O₄は黒色化し、X線回折による分析では文化財に用いられた黒色化した鉛丹からも検出例がある黒色の化合物である -PbO₂のほかにPb₃(CO₃)₂(OH)₂が検出され、炭酸塩化が進行した。Pb₃O₄の炭酸塩化と黒色化の関係を調べるために、CO₂への曝露実験をおこなったところ、加湿したCO₂に曝露したPb₃O₄は分光反射率が低下し黒色化し、従来の研究で報告のあるPbCO₃が検出され炭酸塩化の進行がみとめられたほかに、熱分析ではPbCO₃以外の物質の生成を示す吸熱ピークがみられた。Pb₃O₄から生成した炭酸塩はいずれも無色のPb(II)の化合物であるが、Pb(II)とPb(IV)の混合原子価化合物であるPb₃O₄の表面ではPb(II)が炭酸塩化することに伴い、同時にPb₃O₄よりPb(IV)の組成比が大きき酸化数の高い化合物が生成する不均化反応が進行し、Pb₃O₄の黒色化の原因の1つとなっている可能性が考えられる。

-PbOは光照射の有無に関わらず大気に曝露することによってCO₂およびH₂Oと反応し、Pb₃(CO₃)₂(OH)₂およびPb₅O(CO₃)₃(OH)₂を生成した。60% Rh空気に暗所で曝露した -PbO試料では分光反射率に大きな変化はなかったが、Xeランプを照射した試料では反射率が大きく低下し、黒色化は光によって促進された。Xeランプ照射により黒色化した試料のX線回折パターンには、 $d=2.86 \text{ \AA}$ に暗所で曝露した試料ではみられない回折ピークがみられ、Xeランプ照射を伴う曝露によって -PbOの構造に変化が生じ、 -PbO₂以外の物質が生成した。

鉛丹の黒色化に関する従来の研究では、黒色化はPb(II)の酸化反応による -PbO₂生成によると考察しているが、実験的には確かめられていない。本研究の結果は、鉛丹のPb(II)の酸化反応による -PbO₂生成以外の黒色化反応の可能性を示しており、鉛丹の変色にともなう反応機構解明の指針を与えるものである。