

氏名（本籍）	黄 仁 淑（大韓民国）
学位の種類	博士（美術）
学位記番号	博美第46号
学位授与年月日	平成7年3月24日
学位論文等題目	〈論文〉 絵画に用いる鉛顔料の変色
論文等審査委員	
（主査）	東京芸術大学 教授（美術学部） 杉下 龍一郎
（副査）	” ” （ ” ） 新山 栄
（ ” ）	” ” （ ” ） 坂本 一道
（ ” ）	” 助教授（ ” ） 長澤 市郎
（ ” ）	” ” （ ” ） 田淵 俊夫
（ ” ）	” 客員教授（ ” ） 馬淵 久夫

（論文内容の要旨）

絵画に広く用いられている鉛を含む顔料として、鉛丹（ Pb_3O_4 ）、鉛白（ $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ）、一酸化鉛（ PbO ）などが知られている。

鉛丹と鉛白は被覆力の大きな顔料として昔から知られ、既に紀元前にその製法が記録されるなど最も古くから人工的に合成されてきた顔料でもあり、西洋から東洋に至るまで油画、テンペラ画あるいは日本画において重要な顔料であった。黄色の一酸化鉛は鉛白や金属鉛から鉛丹を作る中間生成物として知られており、マシコット又はリサージとよばれている。

しかし、これらの顔料を用いて描かれた絵画や壁画の保存における最も深刻な問題の一つは変色であり、変色の原因及び変色の度合いも様々であることが報告されている。

そこで本研究の1章では、これら鉛顔料が絵画あるいは壁画に用いられた場合の変色について調べることにした。変色の原因としては、主に光と湿度との関係を試みた。その際、試料作製時に用いた下地及びメジウムの影響についても考えたうえ、温度、湿度、光を含む周辺環境を設定し、これら鉛顔料を塗布した試料を作製した。

具体的には、様々な絵画や壁画などを想定して、白土、胡粉、鉛白、消石灰、石膏などの下地を作製した後、メジウムとしては膠、卵黄、石灰水などを用いてこれら鉛顔料を塗布した数組の試料を備えた。一部の試料は、極端な周辺環境として試料表面に酸性試薬やアルカリ性試薬を吹き付けたり、あるいは食塩などを添加したりして作製した。このように作製した試料において温度と湿度を一定に保った装置の中で光照射による劣化促進処理を行うと共に、色の変化度を測定、変色部については顕微鏡による断面及び表面の観察、微小部X線回折による変色物質の同定を行った。

第1章では、以上の実験による結果から次のような知見が得られた。

(1-1) 鉛丹について

本実験による結果を見る限り、下地が白土、胡粉、鉛白及び消石灰のどっちであっても、膠あるいは石灰水をメジウムとして塗られた鉛丹は、温度60℃、湿度40%及び温度80℃、湿度20%の環境下では、非常に安定な顔料であり、光照射による500時間の劣化促進処理では PbO_2 などの変色物質は検出されなかった。すなわち、鉛丹(Pb_3O_4)は乾燥した環境下では光照射されたにも拘らず非常に安定であり、アルカリにも極めて安定であることが明らかとなった。しかし、温度50℃、湿度85%の条件で光照射すると、著しく黒変し、 PbO_2 が検出された。ゲッテンスらによっても明らかにされているように、 PbO_2 は鉛丹の暗色化によって生ずる生成物であり、変色には、光照射と高湿度条件が必要であることがこの実験からも確かめられた。

鉛丹と鉛白を混ぜた試料で、卵黄メジウムを用いた場合温度50℃、湿度85%で光照射させた試料では明色化が生じたが、他のメジウムあるいは鉛丹のみの試料では明色化は認められなかった。他に硝酸を吹き付けた鉛丹試料では、光照射により明るくなっており、鉛白及び PbO_2 を検出した。以上のように、鉛丹(Pb_3O_4)は、ある環境下では暗色化したり、ある環境下では明色化したりして、単純な過程ではなく、一連の複雑な光化学反応が関与していると考えられる。

(1-2) 鉛白について

白土及び胡粉下地の上に膠で塗られた鉛白試料は、温度60℃、湿度40%及び温度80℃、湿度20%の環境下で劣化促進した試料で黄色化した。観察された黄色化については、それが単に鉛白自体の変化によるものなのか、あるいはメジウムの変化によるものなのかは明らかにできなかった。

消石灰の下地にフレスコの技法で塗った鉛白試料では、灰色の変色が認められ、鉛白がアルカリに弱いことを裏付ける結果となった。しかし、灰色変色部では、光学顕微鏡による観察で黒色針結晶が認められた。X線回折による分析では、変色物質としては一酸化鉛(PbO)が検出され、 PbO_2 は検出されなかった。この灰色変色部は光照射による劣化促進処理によって赤茶色に変わり、X線回折による分析結果では一酸化鉛の水和物($3PbO \cdot H_2O$)を検出した。更に、水酸化ナトリウムなどの強アルカリ溶液中に鉛白を入れると、黄緑色の一酸化鉛(PbO)を生成した。

以上の結果から、鉛白はアルカリ条件下で容易に化学変化を起こすが、メジウムによる安定性が整えると、如何なる光や温湿度の条件下でも極めて優れた顔料である。又、これまでに鉛白の変色物質として報告されている PbO_2 は、本実験では検出されなかったが、灰色や黒色の変色物質が僅かに酸化状態の違う酸化鉛(酸化数 $+2 \pm 4$)であるとすると、これらの物質は PbO_2 に変化する中間物質である可能性も考えられる。

(1-3) 一酸化鉛について

一酸化鉛試料は、本実験では50℃、85%の環境下でのみ劣化促進処理を行ったが、鉛白及び鉛丹と比べて最も光に不安定な顔料であった。つまり、白土、胡粉、鉛白及び消石灰の下地で膠、石灰水あるいは卵黄をメジウムとして塗った全ての一酸化鉛試料において、光照射により黒く変色し、その変色物質として PbO_2 を検出した。

一方、暗所におけるいくつかの試料は、明色化し白っぽくなった。この白色の変色部のX線回

折では、鉛白 ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)を確認した。この暗所での劣化促進処理で一酸化鉛が鉛白を生じて明色化する現象は、鉛丹ではまったく認められなかった。又、硝酸を吹き付けた酸性条件あるいは食塩添加試料では、劣化後に赤茶色に変色し、その変色部のX線回折結果からは、 PbO_2 のほかに鉛丹 (Pb_3O_4)を検出した。それに、アルカリ条件下でも直ちに黒く変色したが、劣化前には PbO_2 などの変色物質は検出できず、劣化促進処理後に PbO_2 を検出した。

以上、一酸化鉛は今回実験した顔料のうちで光に最も不安定であり、酸及びアルカリの影響も容易に受けて化学変化を起こすため、顔料としては不相当であるといえる。

次に、第2章では、第1章の実験結果を踏まえた上、これら鉛顔料が膠(日本画)、卵黄(テンペラ)、亜麻仁油(油画)、石灰水(フレスコ)などのメジウムを用いて描かれた場合、高湿度下での鉛顔料の変色に及ぼす光の影響について更に詳しく調べることにした。

変色の主要因子と思われる光は可視光線を含め紫外線の影響及び暗所でも起こる変色などについても考えた上、これらの鉛顔料を塗布した試料を作製し、温度 50°C 、湿度85%に設定した恒温恒湿槽の中で劣化促進処理した。

結果は、色差計を用いて色の変化度を測定、変色部については顕微鏡による断面と表面の観察、X線回折により全試料の回折パターンを得て変化物質及び変色物質の同定を行った。

第2章では高湿度下での劣化促進処理を行い以下の知見がえられた。

まず、実験結果から全体の傾向をみると、光照射した場合の方が未照射よりも変色は大きかった。ただし、亜麻仁油を用いて描かれた鉛丹及び鉛白は逆の傾向を示した。紫外線の有無による変色程度には、差がほとんどみとめられなかった。しかし、紫外線量を増やしたうえ更に検討する必要があると思われる。

(2-1) 鉛丹について

光照射と高湿度を伴う劣化促進処理により、鉛丹は酸化して PbO_2 を生成し暗色化した。但し、膠メジウム及びフレスコ技法を用いた場合のみ PbO_2 を検出した。

一方、卵黄及び亜麻仁油メジウムを用いて光照射した場合には、明色化は認められなかったが、X線回折結果では鉛白を検出した。更に、胡粉あるいは、鉛白と混合した試料では、卵黄及び油メジウムを用いて光照射すると明色化し、変色物質として鉛白を検出した。

暗所では油メジウムを用いた場合にわずかに変色が認められたが、変色物質の同定はできなかった。卵黄メジウムを用いた場合には大きな変色は認められなかったが、一酸化鉛水和物を検出した。

以上の結果をみると、膠メジウムを用いた水彩画では、油彩画のように乾燥の際、酸化重合反応によって固化するのではなく、蒸発乾燥によって水分や有機溶剤分が蒸発し、固形分の絵具が表面に露出した状態になる。従って、鉛丹は光や水分の影響を多く受けるため、酸化して PbO_2 を生成し黒変したと考えられる。

(2-2) 鉛白について

鉛白はアルカリ性メジウムを用いて塗布した場合、すぐに変色することがあった。これは第1章の実験結果と同様で、変色の際の黒色の針状結晶は一酸化鉛であった。更にその変色部を光照

射により劣化促進すると一酸化鉛水和物が検出された。しかし、変色部は試料のわずか一部であり、乾燥の際に最もアルカリ性の強い部分で起こる変色と認められた。

また、鉛白は亜麻仁油を用いた場合に暗所に置くと黄変したが、その変色部からは鉛白しか検出されなかったため、鉛白の変色よりも亜麻仁油自体の変化による変色と考えられる。

(2-3) 一酸化鉛について

一酸化鉛はメジウムの種類によって、多少の差はあるが、光照射により酸化して PbO_2 を生成し暗色化した。

暗色に置いた一酸化鉛は全ての試料が明色化した。しかし、膠メジウム及びフレスコ技法を用いた試料では一酸化鉛しか検出されなかった。但し、卵黄メジウムを用いた場合には一酸化鉛の他に塩基性炭酸鉛水和物が検出された。又、亜麻仁油を用いた場合には一酸化鉛は検出されず、塩基性炭酸酸化鉛のみが検出された。

以上述べた結果を観る限り、これらの鉛顔料の変色の原因として考えられるのは、単なる光及び高湿度の環境だけではなく、絵画に用いた場合のメジウムの種類による影響も大きいことが判った。

従って、今後これら鉛顔料が用いるメジウムによってどのように劣化し、如何なる化学反応を起こして変色するかについてさらに研究を進めていく必要がある。