

[短報] X線分析による神護景雲二年御願経の 軸端に用いられた顔料の調査

成瀬正和・飯田剛彦

1 はじめに

神護景雲二年御願経は称徳天皇発願による一切経であり、現在聖語蔵には742巻が収蔵されている。その呼称は神護景雲2(768)年5月13日付けの願文を有することによるものであるが、正倉院文書の分析によって、実際の書写作業は天平宝字2(758)年頃より神護景雲3(769)年頃までの期間に、内裏系統の写経機関によって行われたものと考えられている(栄原 2000)。

神護景雲二年御願経に用いられた軸端は撥形を呈し、彩色が施され、またその上には油状の物質が掛けられている。このうち橙色や白色のものをそれぞれ「赤密陀」「白密陀」と呼ぶこともある。今回は神護景雲二年御願経のうち任意の15巻の経巻を選び、それぞれ上下の軸端に用いられた彩色顔料についてX線回折(XRD)、蛍光X線(EDS)分析による調査を行った。正倉院宝物についてはこれまで献物箱・献物几や伎楽面などを中心に系統的な顔料の調査を実施してきたが、対象によって用いられる顔料の種類に若干の違いが見られることもわかってきている。今回、西暦760年代の末に製作されたことが明らかなこれら経巻の軸端にどのような顔料が使われているかを明らかにした。

また聖語蔵経巻は明治43(1910)年から修理が始まり、神護景雲二年御願経については大正9(1920)年から昭和18(1943)年にかけて修理が行われ、軸端が新調された一部のものについては修理の年月が刻印されている。新補された軸端はオリジナルのものと使用顔料も異なることが明らかとなった。

2 実験

顔料の調査は文化財用X線回折装置で行った。同装置はフィリップス社製X線回折装置X Pert Pro MRD全自動粉末X線回折装置改造型にEDAX社のX線分析用Si(Ge)半導体検出器を組み合わせることでより蛍光X線(EDS)分析装置の機能も有している。X線回折の測定は、X線対陰極;クロム管球(ラインフォーカス)、フィルター;バナジウム、検出器;比例計数管、光学系;平行ビーム方式、管球-試料間距離;230mm、試料-検出器距離;230mm、印加電圧;40kV、印加電流;10mA、管球マスク通路幅;10mm、発散側ソーラスリット;0.04ラジアン、発散スリット;0.25°、受光側コリメータ;0.27°、走査範囲(2θ);30°~90°、ゴニオメータ-走査速度;0.04(2θ)/秒、の条件で行った。

またEDS分析はX線回折のクロム対陰極が $2\theta = 90^\circ$ において、試料-検出器先端距離;25mm、

有効計測時；200秒，で行った。

3 結果

分析を実施した経巻の一覧と、X線回折および蛍光X線(EDS)分析の結果、ならびにそれらから明らかになった使用顔料の種類などを表にまとめる。神護景雲二年御願経の軸端は赤、白、緑などの色のものがある。圧倒的に多数を占めるのは赤の軸端であるが、白の軸端も少数あり、緑の軸端は非常に珍しい。代表的な色彩の軸端を巻頭写真に掲げる。

1) 白色の軸端

「占察善悪業報経」(神護景雲二年御願経58号、以下号数のみ記す)巻下、「仏説無所希望経」(61号)ではいずれも上、下の軸端で水酸化塩化鉛[Laurionite; PbClOH]が検出された。「占察善悪業報経」巻下の下の軸端に用いられた白色顔料のX線回折図形および蛍光X線スペクトルを第1図に載せる。

「解脱戒本」(48号)の上の軸端では塩基性炭酸鉛[Hydrocerussite; $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$]が、また下の軸端ではオキシ硫酸鉛[Lanarkite; $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$]が検出された。上下の軸端に用いられた白色顔料のX線回折図形および蛍光X線スペクトルを第2図、第3図に載せる。

これまでの正倉院宝物の調査で白色顔料のひとつとして塩化物系鉛化合物を確認しているが、1点の伎楽面をのぞき他はいずれも献物几あるいは献物箱であった。今回の調査で、経巻の軸端にも塩化物系鉛化合物が用いられていることが明らかになった。また、硫酸鉛系の白色顔料はこれまで伎楽面において数多く確認されていたが、やはり軸端に用いられていることが確認できた。輸入品と考えられる鉛白(塩基性炭酸鉛)と国産品と考えられる塩化物系鉛化合物、硫酸鉛系化合物がいずれも神護景雲二年御願経の軸端に用いられていたことになる。

これら白色鉛化合物が塗られた軸端はオリジナルである。彩色が施されるのはいずれも軸の軸端部から約3cmのところまでである。軸端と軸木は別材からなり、軸端の長さは約3cmの規格に揃えているが、もちろんサイズには微妙なばらつきがあり、このため彩色がわずかに軸木に及ぶものもある。すなわち彩色は軸端と軸木を接着した後であることがわかる(口絵3)。

「大乘頂王経」(51号)および「占察善悪業報経」(58号)巻上の軸端からは上下ともカルサイト[Calcite; CaCO_3]が検出された。第4図に「大乘頂王経」の上の軸端に用いられた白色顔料のX線回折図形および蛍光X線スペクトルを示す。いずれの上下軸端にも刻印で新補された年と月が記されている。また実際の軸を観察すると彩色は端から6~7cmくらいのところまで施されており、オリジナルのものに比べ彩色幅がずいぶん広い(口絵7)。

事務所には修補用の白色の軸端として2種類のものが伝わるが、そのうちの1種にはカルサイト型の炭酸カルシウムが用いられている。軸端の形状も最大径が他のものに比べやや大きめで、また轆轤目が見えるものが多い。上述のカルサイトを用了たものと、全く同様な形状を示す。

2) 赤色の軸端

赤く塗った軸端は鉛丹 [Minium ; Pb_3O_4] のみが確認できるもの、鉄化合物のみが確認できるもの朱 [Cinnabar ; HgS] とカルサイトが確認できるもの、および朱と鉛丹およびカルサイトが確認できるもの、の4者がある。

鉛丹のみが確認できるものは、顔料粒子のかたまりや油状物質のムラなどによって顔料層の表面に小さな不規則の凸凹が見られるものも多く、また顔料が層状に剥離したものなどが多い。また、これら軸端については彩色幅も端部から約3cmのところまでである。これらはオリジナルのものであると考えることができる(口絵4)。第5図に鉛丹が用いられた軸端の一例として「大方広仏華嚴經」(10号)巻4の上の軸端のX線回折図形および蛍光X線スペクトルを示す。

「仏説徳光太子經」(7号)では鉄化合物のみが確認できた。蛍光X線分析で多量の鉄(Fe)が検出されているが、X線回折では顕著な回折線は認められない。鉄(Fe)が赤い発色の由来となっていることは間違いなく、一応ベンガラ系の顔料が用いられたものと考えておく。彩色が施される部分は端から約3cm余のところであるが、それより内側にさらに油状のものがはみ出した様な痕跡が残っている(口絵5)。彩色幅などからみてオリジナルの軸端と考えられる。なお、この軸端からは蛍光X線分析によって微量の鉛(Pb)が検出されている。第6図に上の軸端についてのX線回折図形および蛍光X線スペクトルを示す。

事務所には赤色の修補用の軸端として2種が伝わるが、そのうちの1種はカルサイトの上に朱が塗られている。形状等も先に述べたカルサイトが検出される白色の軸端とほぼ同様である。また朱とカルサイトが検出される軸端については、彩色の幅が端部から6~7cmと広く、白色の新補の軸端のそれと同様である(口絵8)。朱とカルサイトが検出される軸端は、修理年月を問わず刻印が認められないものの、これらのことから後補であると結論できる。第7図に朱とカルサイトが用いられた軸端の一例として「大方広仏華嚴經」(10号)巻52乙の上の軸端のX線回折図形および蛍光X線スペクトルを示す。

「阿毘達磨識身足論」(88号)巻13の上下軸端では朱と鉛丹とカルサイトが用いられている。他のオリジナルと思われるものと比較して、外観から塗りもいかにも新しい。実際、軸端の根元には修理年を問わず刻印が記されている(口絵9)。朱と炭酸カルシウムのみならず鉛丹も用いている理由は不明であるが、この軸端については軸端と軸木の接合のため紙を巻くなど修理方法が他のものとやや異なる。第8図に上の軸端についてのX線回折図形および蛍光X線スペクトルを示す。

3) 緑色の軸端

今回分析した試料では「仏説象頭精舎經」(8号)の上下軸端がこれにあたる。一応緑色と表現したが、実際には下層が緑色で、その上層を油状の物質が覆って現在表面は赤色を呈す。ベンガラ系顔料が用いられたものと同様、彩色が施される部分は端から約3cm余のところであるが、それより内側にさらに油状のものがはみ出した痕が残っている(口絵6)。

上の軸端のX線回折図形および蛍光X線分析スペクトルを第9図に載せる。この「仏説象頭精

舎経」の上下軸端についてはX線回折により孔雀石 [Malachite ; $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] が検出され、岩緑青を用いていることが明らかとなった。蛍光X線分析では銅 (Cu) のほか、わずかであるが鉛 (Pb) が検出されている。先に述べたベンガラ系顔料が塗られた赤い軸端においても、同様な事象を確認している。

4 おわりに

いわゆる「白密陀」「赤密陀」などと称される軸端はオリジナルのものについて言えば前者が塩基性炭酸鉛、水酸化塩化鉛などの鉛系白色顔料、後者が鉛丹 (四酸化三鉛) を用いている。これらの化合物は顔料としてのみではなく、上に掛けられている油状物質が確かに乾性油であった場合には、その乾燥剤 (シッカチーフ) としても働く。

このほか赤系の軸端の中にベンガラ系顔料を用いている軸端一対と、神護景雲二年御願経の中では非常に珍しい岩緑青を用いている軸端一対を確認した。これらについては蛍光X線 (EDS) 分析において微量の鉛 (Pb) を確認しており、乾燥剤としての鉛化合物の存在を推測させる。ちなみに山崎一雄は正倉院密陀絵調査の際、神護景雲二年御願経の緑色の軸端の油部分から剥落した微量試料について発光分光分析を行い、微量の鉛 (Pb) を確認し、この鉛 (Pb)こそ油の乾燥剤として鉛化合物が用いられた証拠と考えた (上村他 1954)。

わが国8世紀の経巻の軸端に塗彩された顔料については、ジョン・ウインターらによって藤田美術館および紙の博物館が所蔵する薬師寺経の大般若経軸端に塗彩された白色顔料の調査が行われ、水酸化塩化鉛であることが明らかにされている (ジョン・ウインター他 1988)。薬師寺経の軸端は神護景雲二年御願経の軸端と共通する形状や彩色的特徴を示す。

オリジナルの神護景雲二年御願経の軸端表面には肉眼では油状物質が観察され、またベンガラ系顔料や岩緑青が用いられている軸端については、顔料の上にかかる油状物質がさらに顔料の塗られていない場所にはみ出している状況が見取れる。これらは一般には乾性油と考えられているが、密陀軸の復元的な研究などによれば、いわゆる「赤密陀」をつくる際には、鉛丹の上に蘇芳やラックなどの赤色塗料を塗り、その上に油を掛けるとより発色の近いものが得られるという報告もあり (坂田 2004)、その塗膜も材質的に一様でない可能性も考えておかななくてはならない。

引用・参考文献

上村六郎・亀田孜・木村康一・北村大通・山崎一雄 (1954) 正倉院密陀絵調査報告 書陵部紀要4 pp 68 - 85

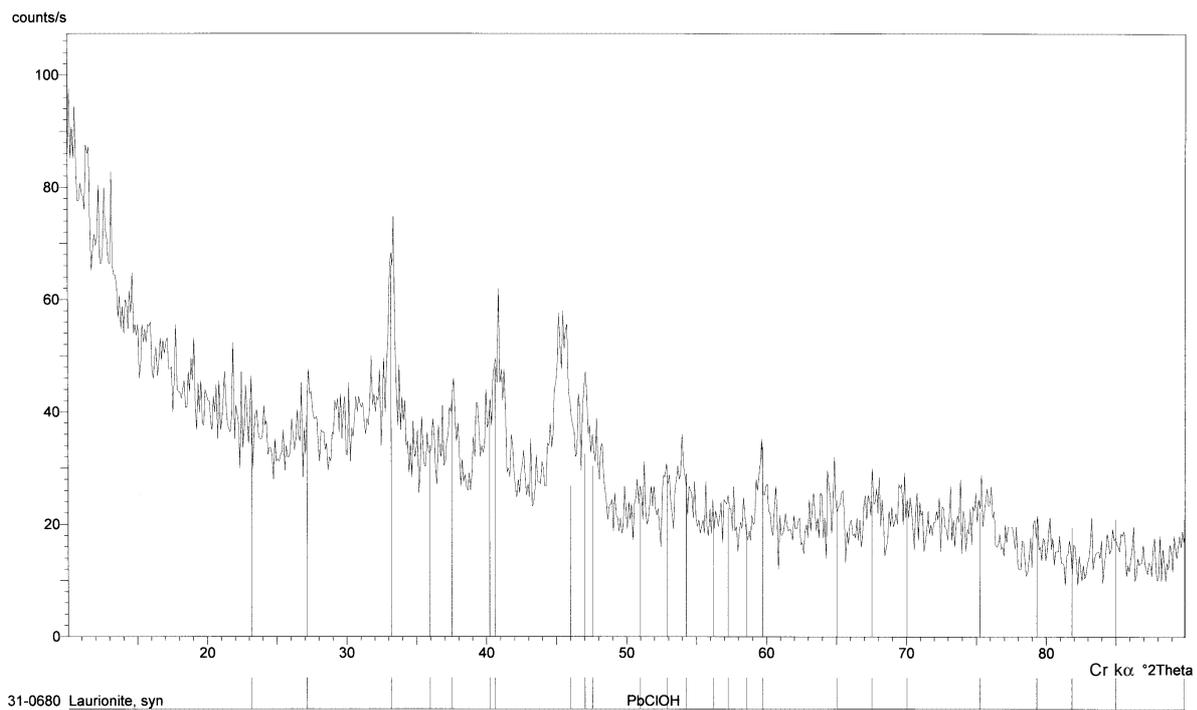
ジョン・ウインター、エミール・ジョエル (1988) 日本の絵画におけるいわゆる鉛白 () 古文化財の科学33 pp33 - 44

栄原永遠男 (2000) 「内裏における勸経事業 景雲経と奉写御執経所・奉写一切経司」『奈良時代の写経と内裏』塙書房、pp83 - 127、初出は1995

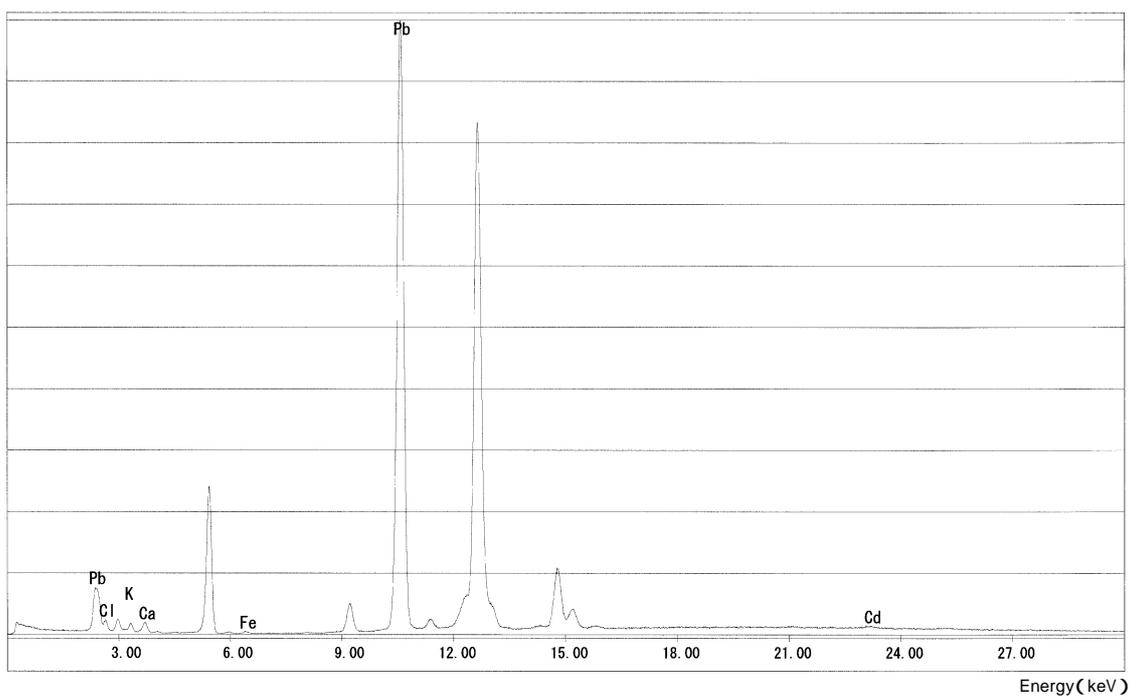
坂田さとこ (2004) 密陀絵 作製技法の復元的研究 文化財保存修復学会誌48 pp75 - 86

表 分析した軸端の一覧表並びにその結果

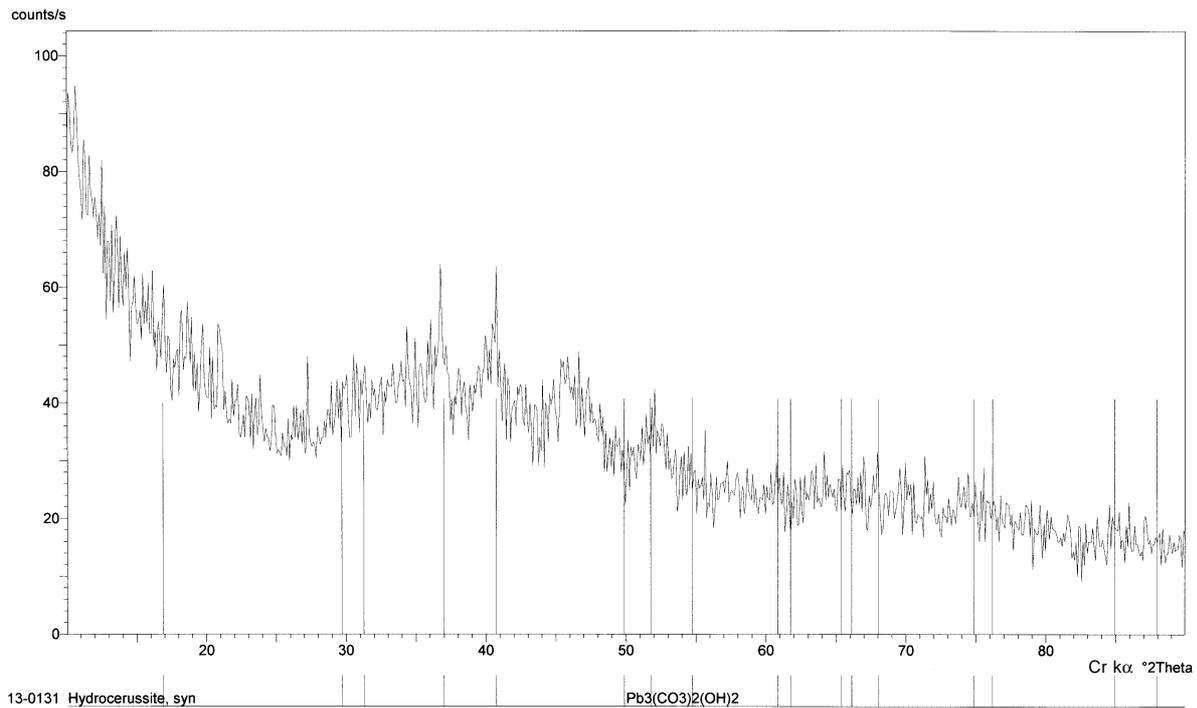
号数	現名称	現巻次	軸端の上下	色	X線回折による検出化合物	蛍光X線分析による検出元素	顔料の種類	備考
神護景雲経第7号	仏説徳光太子経		上	濃赤褐色	顕著な回折線認められず	Fe/Cu/Ti/Ca/K/Pb	ベンガラ系	
			下	濃赤褐色	顕著な回折線認められず	Fe/Cu/Ti/Ca/K/Pb	ベンガラ系	
神護景雲経第8号	仏説象頭精舎経		上	濃緑色	Malachite	Cu/Fe/Ti/Ca/K/Pb	岩緑青	
			下	濃緑色	Malachite/ α - Quartz	Cu/Fe/Ti/Ca/K/Cl/Pb	岩緑青	
神護景雲経第10号	大方広仏華嚴経	巻4	上	橙色	Minium	Pb/Cu/Fe/Ti/Ca/K	鉛丹	
			下	橙色	Minium	Pb/Fe/Ti/Ca/K	鉛丹	
神護景雲経第10号	大方広仏華嚴経	巻48乙	上	橙色	Minium	Pb/Cd/Cu/Fe/Ti/Ca/K	鉛丹	
			下	橙色	Minium	Pb/Cd/Cu/Fe/Ti/Ca/K	鉛丹	
神護景雲経第10号	大方広仏華嚴経	巻50甲	上	橙色	Minium	Pb/Sn/Cd/Cu/Fe/Ca/K	鉛丹	
			下	橙色	Minium	Pb/Sn/Cd/Cu/Fe/Ca/K	鉛丹	
神護景雲経第10号	大方広仏華嚴経	巻52乙	上	赤色	Cinnabar/Calcite	Hg/Ca/Cu/Fe/Ti/K	朱 + 炭酸カルシウム	
			下	赤色	Cinnabar/Calcite	Hg/Ca/Cu/Fe/Ti/K	朱 + 炭酸カルシウム	
神護景雲経第10号	大方広仏華嚴経	巻53乙	上	橙色	Minium	Pb/Cd/Cu/Fe/Ti/Ca/K	鉛丹	
			下	橙色	Minium	Pb/Cu/Fe/Ti/Ca/K	鉛丹	
神護景雲経第10号	大方広仏華嚴経	巻60	上	橙色	Minium	Pb/Cu/Fe/Ti/Ca/K	鉛丹	
			下	橙色	Minium	Pb/Sn/Cd/Cu/Fe/Ca/K	鉛丹	
神護景雲経第10号	大方広仏華嚴経	巻79	上	赤色	Cinnabar/Calcite	Hg/Ca/Fe/K	朱 + 炭酸カルシウム	
			下	赤色	Cinnabar/Calcite	Hg/Ca/Cu/Fe/Ti/K	朱 + 炭酸カルシウム	
神護景雲経第48号	解脱戒本		上	白色	Hydrocerussite	Pb/Fe/Ti/Ca/K/Cl	鉛白	
			下	白色	Lanarkite	Pb/Fe/Ca/K	硫酸鉛系白色顔料	
神護景雲経第51号	大乘頂王経		上	白色	Calcite	Ca/Ni	炭酸カルシウム	
			下	白色	Calcite	Ca/Fe	炭酸カルシウム	
神護景雲経第58号	占察善悪業報経	巻上	上	白色	Calcite	Ca//Fe/K	炭酸カルシウム	軸に「昭和12年10月」 の修理年月の刻銘あり
			下	白色	Calcite	Ca/K	炭酸カルシウム	
神護景雲経第58号	占察善悪業報経	巻下	上	白色	Laurionite	Pb/Fe/Ca/K	水酸化塩化鉛	
			下	白色	Laurionite	Pb/Cd/Fe/Ca/K/Cl	水酸化塩化鉛	
神護景雲経第61号	仏説無所希望経		上	白色	Laurionite	Pb/Fe/Ca/K	水酸化塩化鉛	
			下	白色	Laurionite	Pb/Cd/Fe/Ca/K	水酸化塩化鉛	
神護景雲経第88号	阿毘達磨識身足論	巻13	上	橙色	Cinnabar/Minium/Calcite	Pb/Hg/Cd/Cu/Fe/Ti/Ca/K	朱 + 鉛丹 + 炭酸カルシウム	軸に「昭和14年10月」 の修理年月の刻銘あり
			下	橙色	Cinnabar/Minium/Calcite	Pb/Hg/Cd/Cu/Fe/Ti/Ca/K	朱 + 鉛丹 + 炭酸カルシウム	



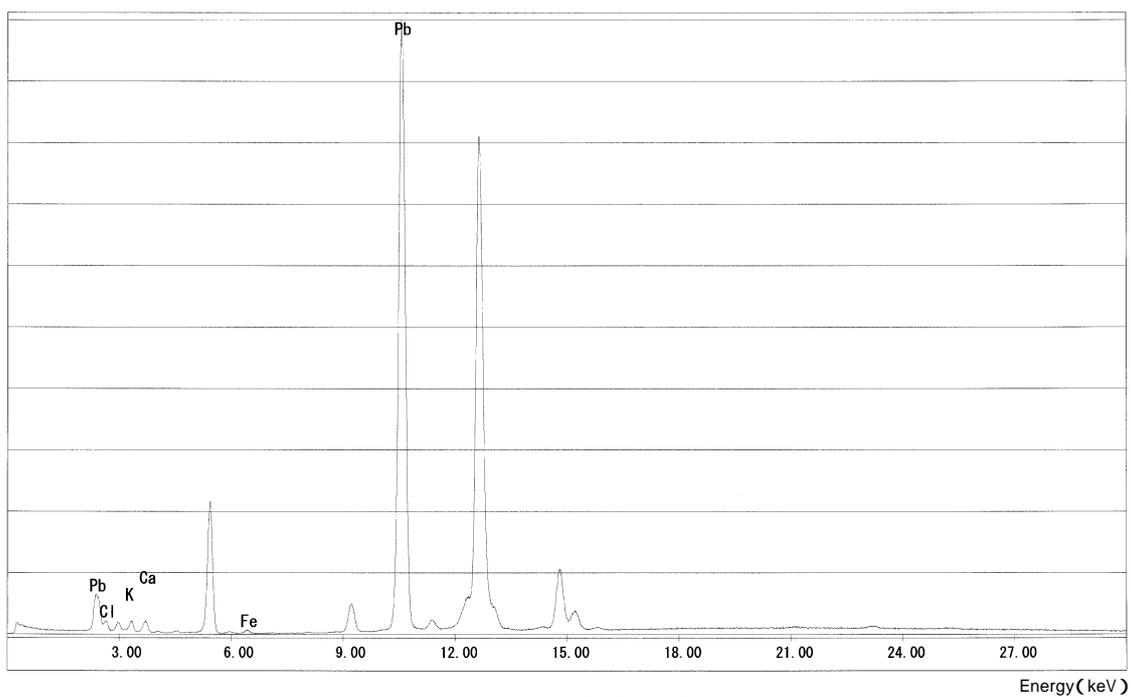
第1図a 「占察善悪業報経」巻下 下の軸端 X線回折図形



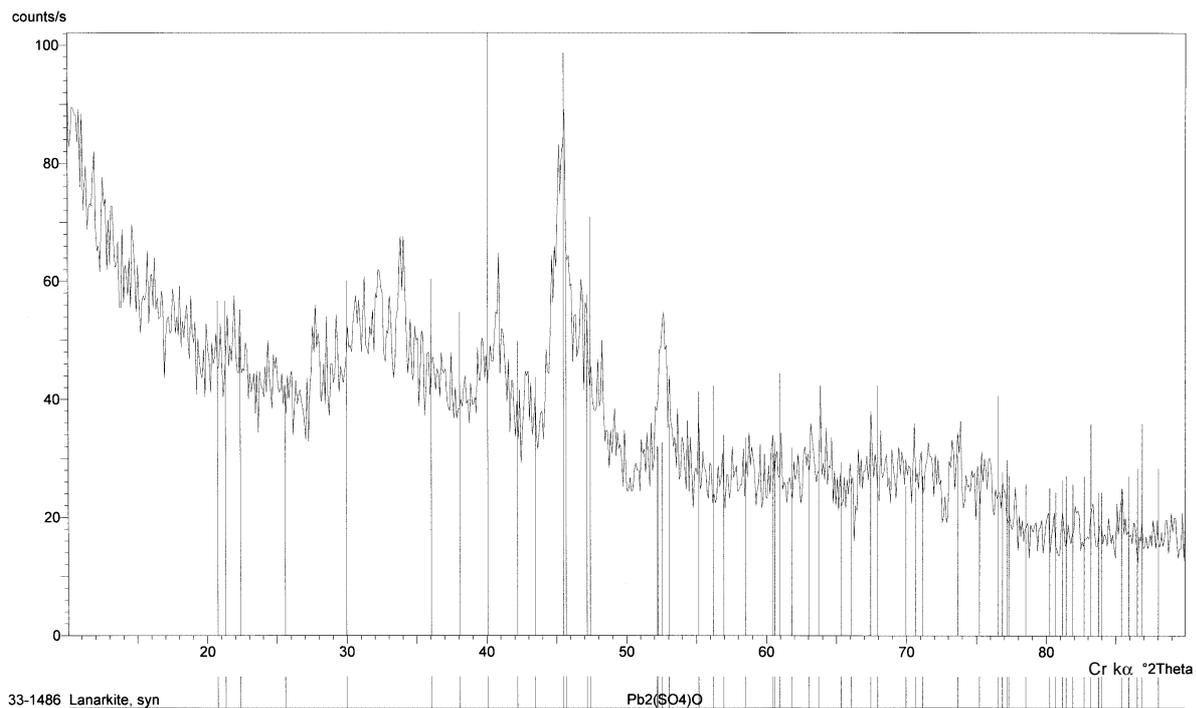
第1図b 「占察善悪業報経」巻下 下の軸端 蛍光X線スペクトル



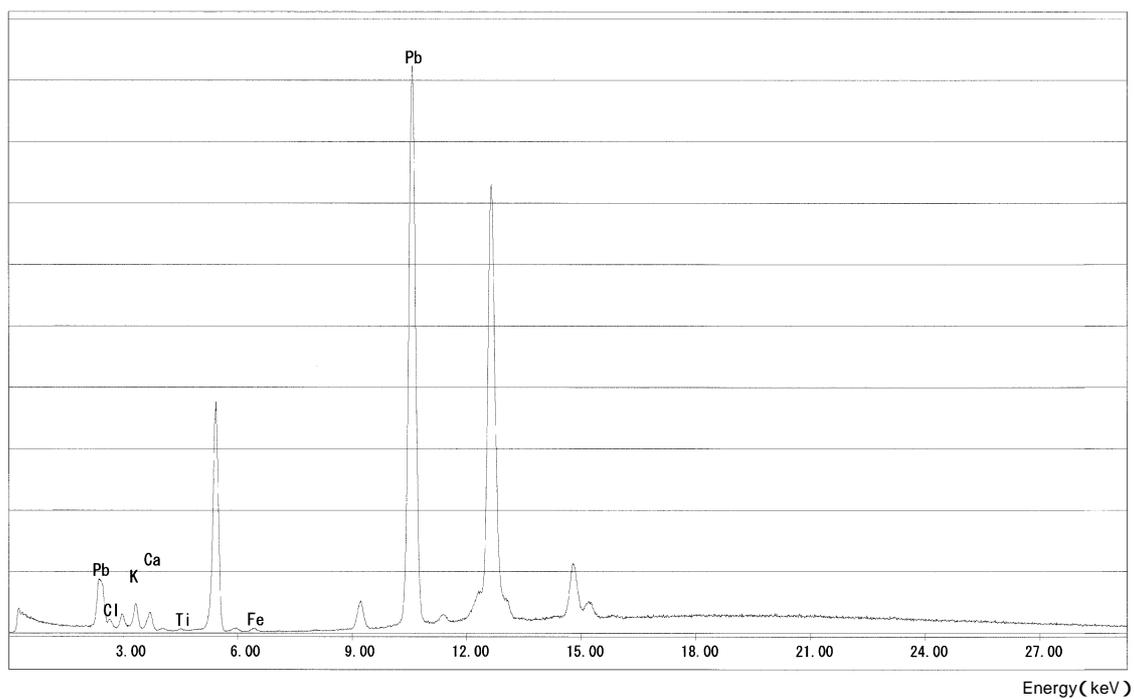
第2図a 「解脱戒本」 上の軸端 X線回折図形



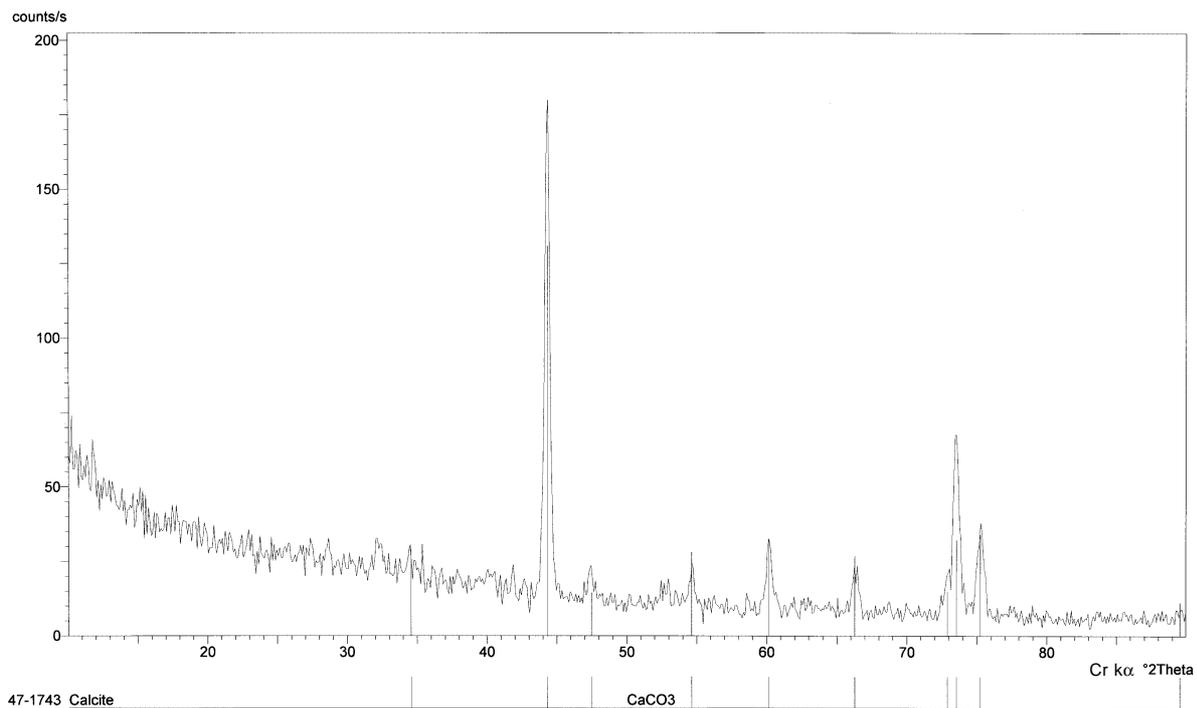
第2図b 「解脱戒本」 上の軸端 蛍光X線スペクトル



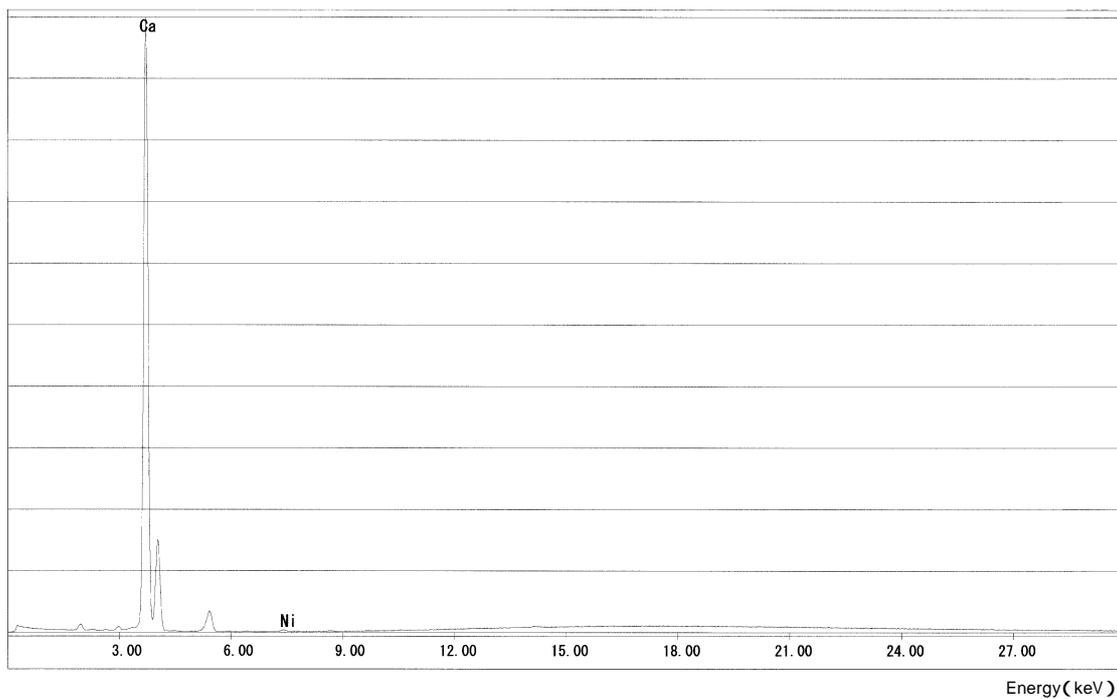
第3図a 「解脱戒本」 下の軸端 X線回折図形



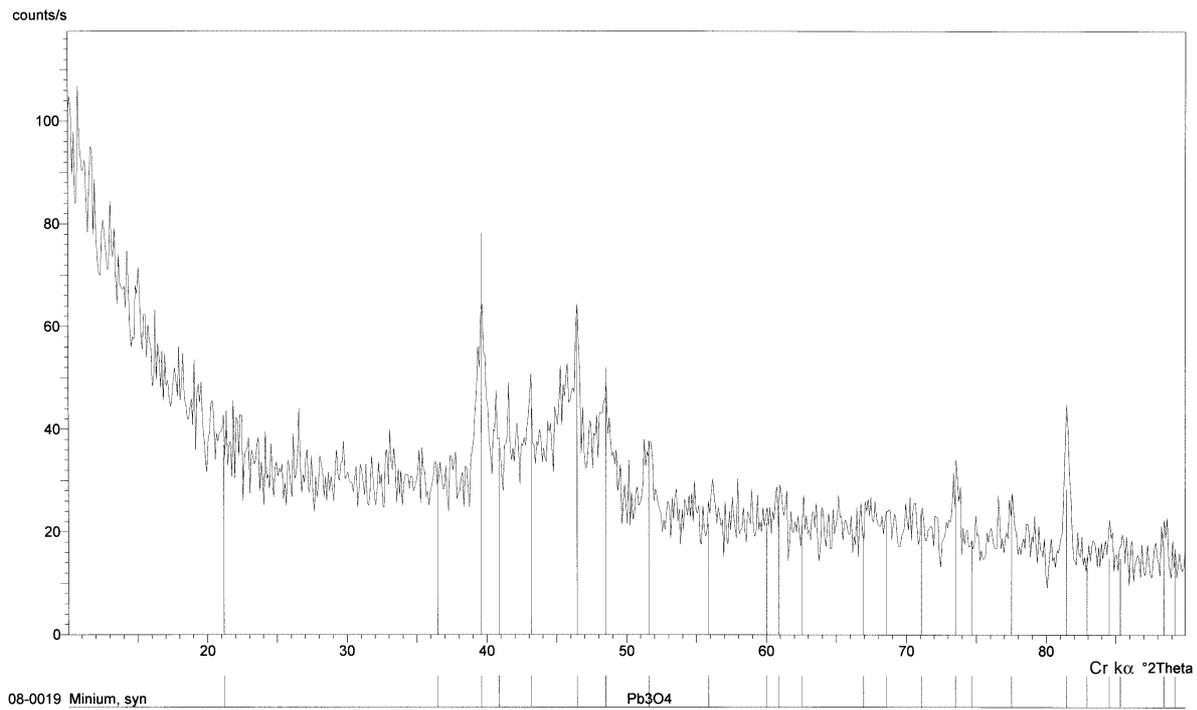
第3図b 「解脱戒本」 下の軸端 蛍光X線スペクトル



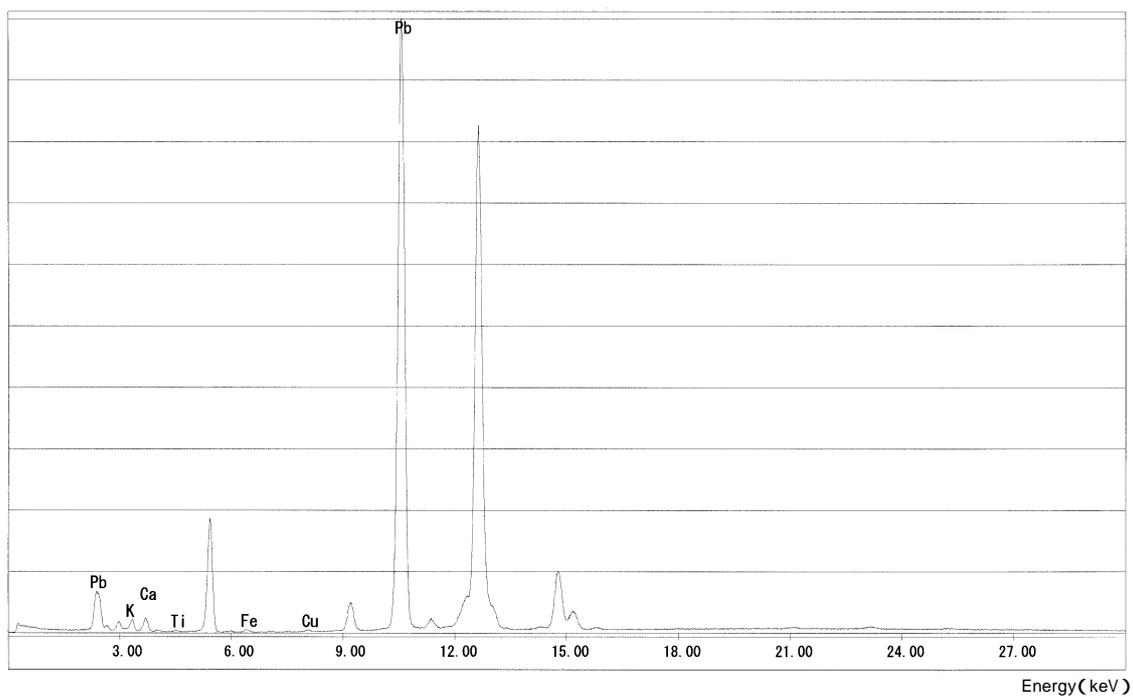
第4図a 「大乗頂王経」 上の軸端 X線回折図形



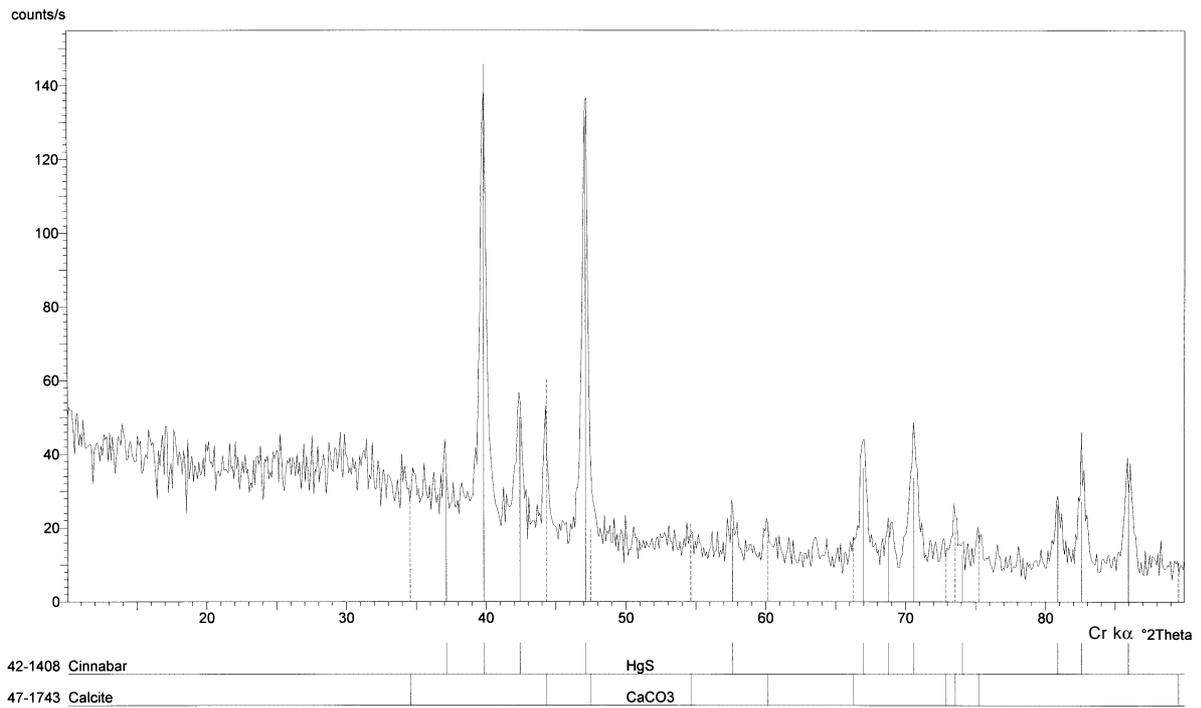
第4図b 「大乗頂王経」 上の軸端 蛍光X線スペクトル



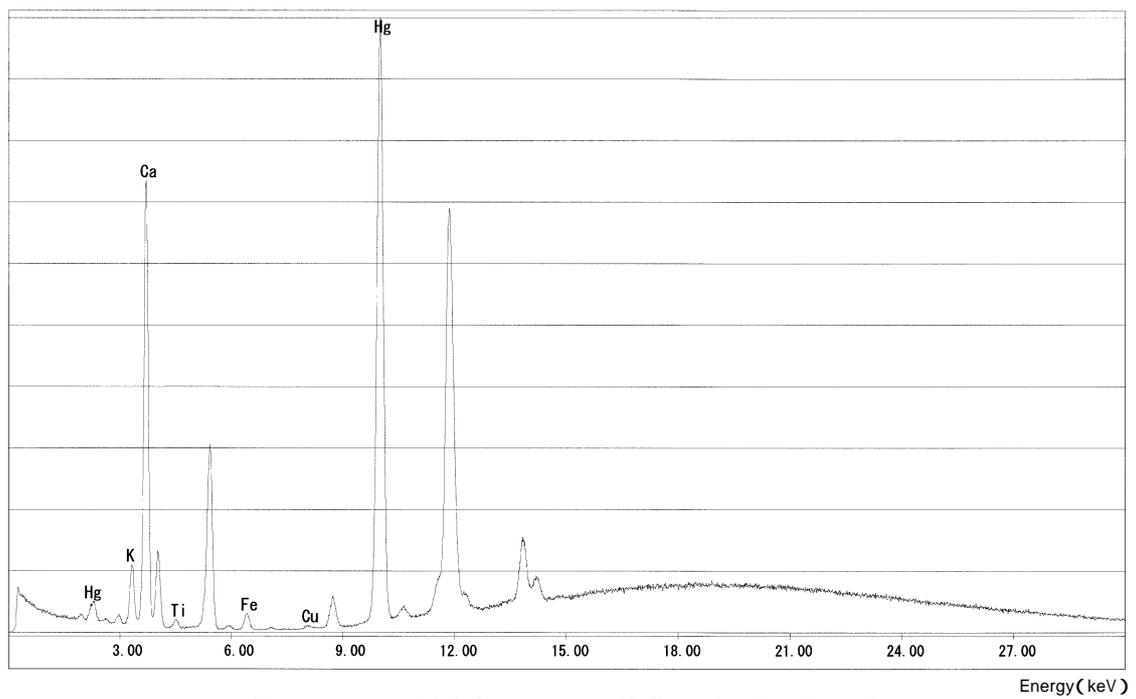
第5図a 「大方広仏華嚴經」巻4 上の軸端 X線回折図形



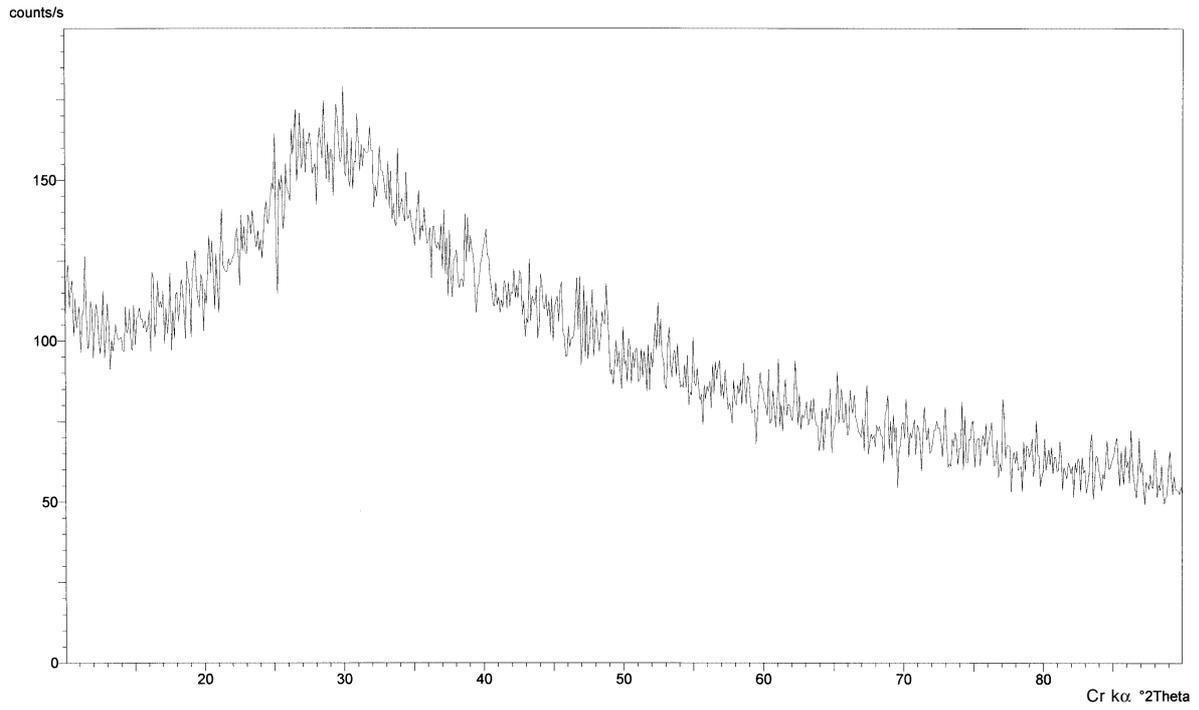
第5図b 「大方広仏華嚴經」巻4 上の軸端 蛍光X線スペクトル



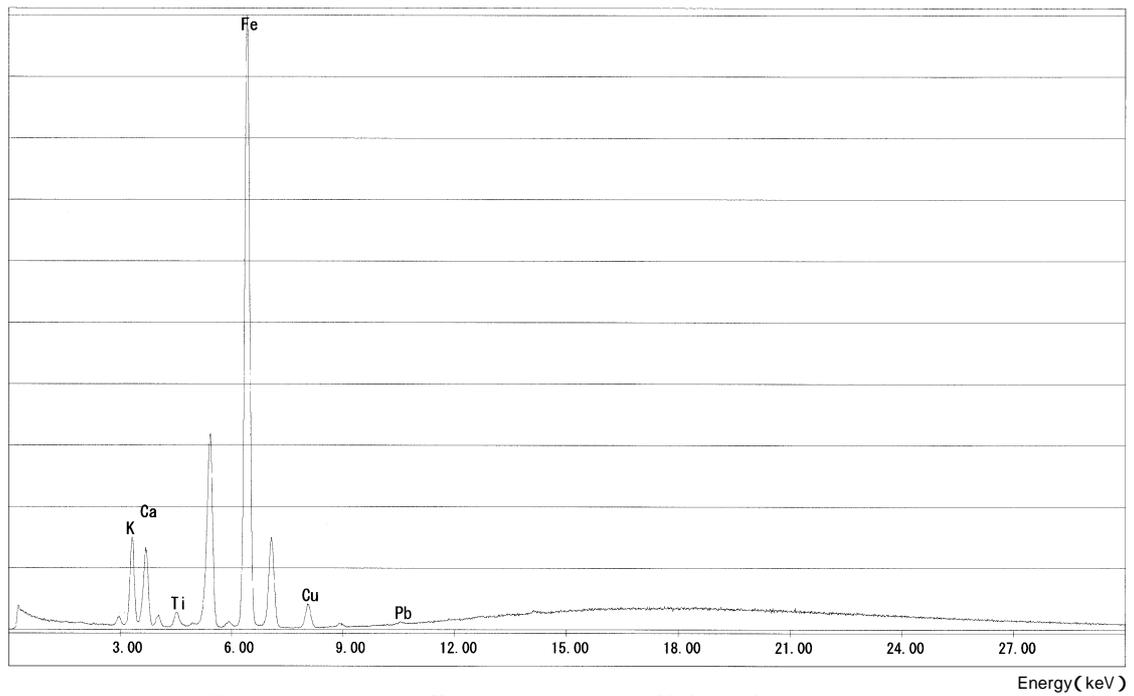
第 6 図a 「伝説徳光太子経」 上の軸端 X線回折図形



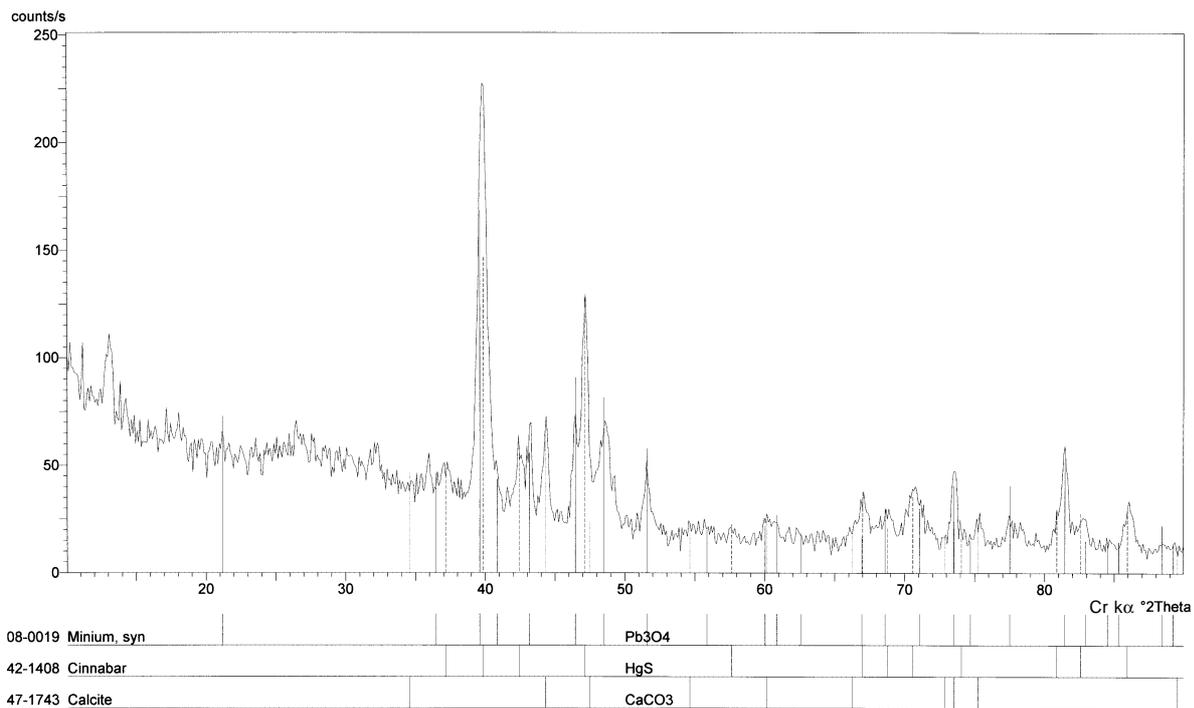
第 6 図b 「伝説徳光太子経」 上の軸端 蛍光X線スペクトル



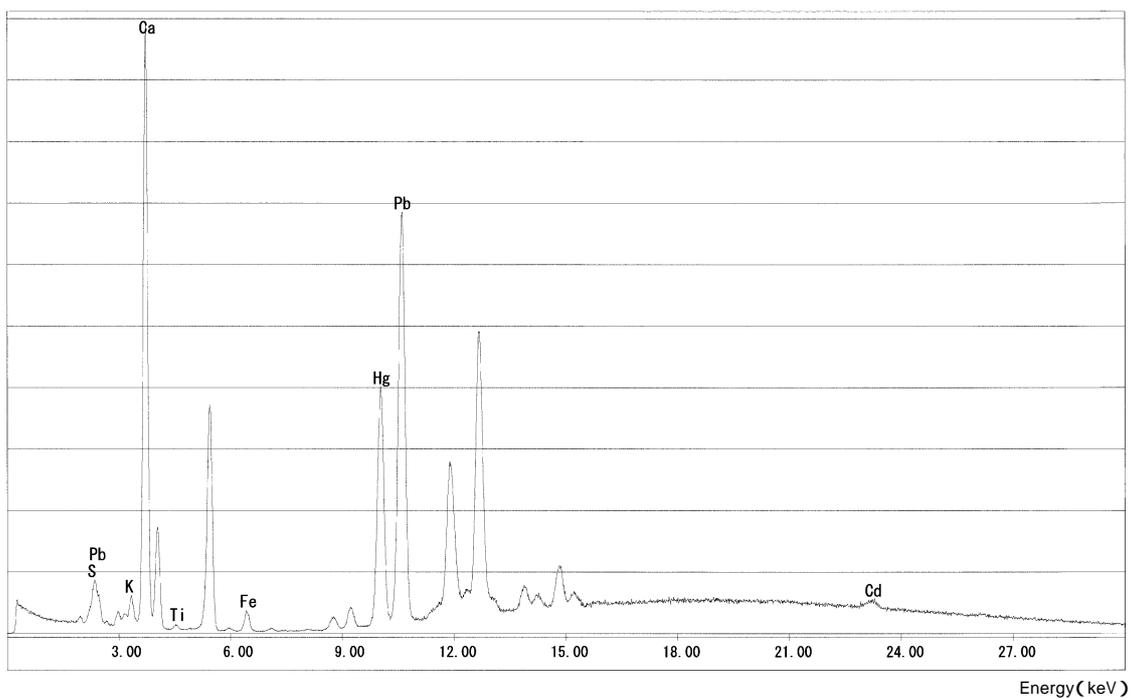
第7図a 「大方広仏華嚴經」巻52乙 上の軸端 X線回折図形



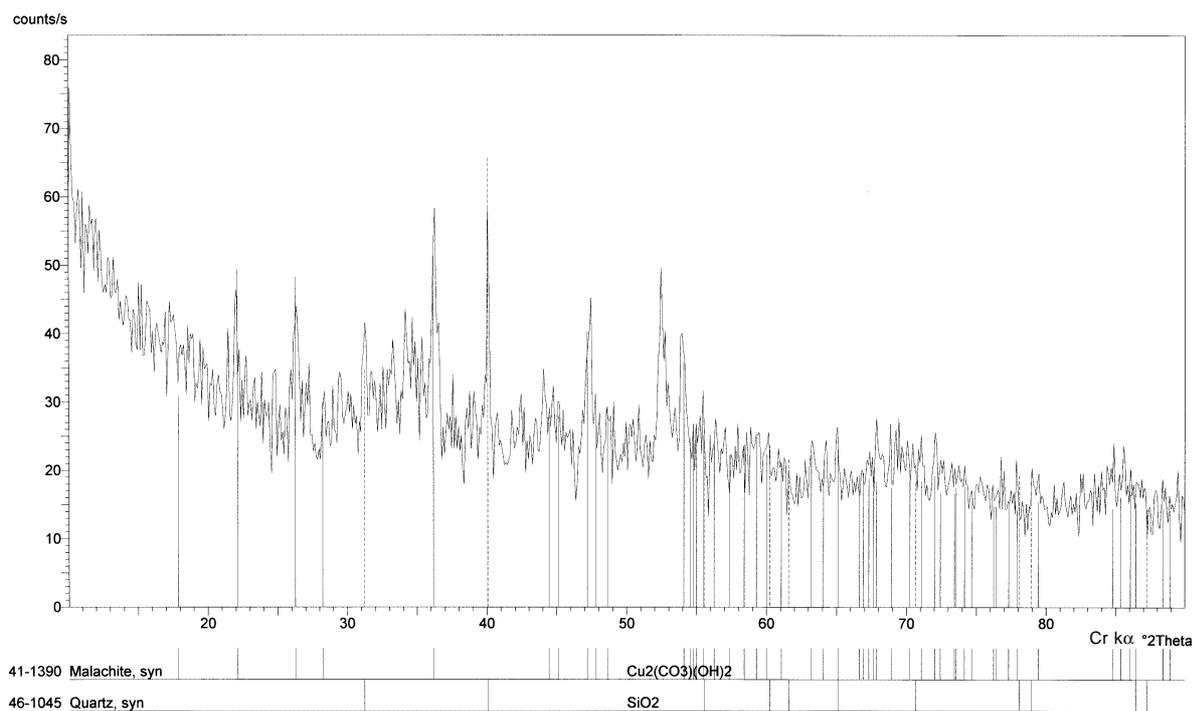
第7図b 「大方広仏華嚴經」巻52乙 上の軸端 蛍光X線スペクトル



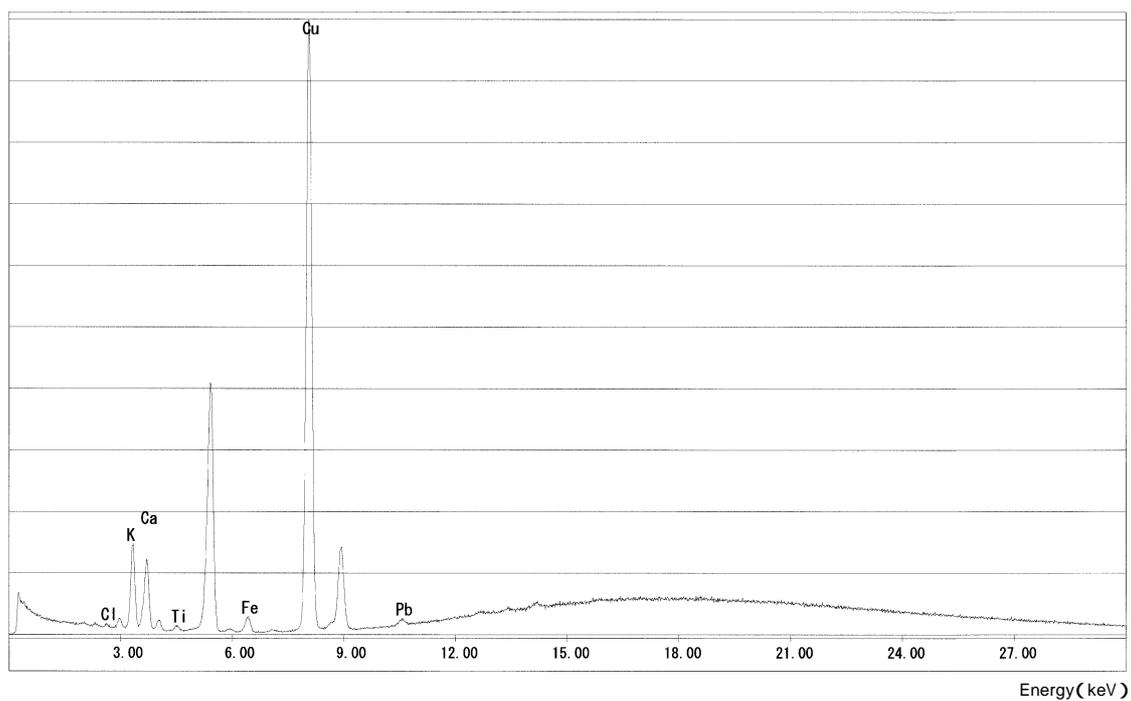
第 8 図a 「阿毘達磨識身足論」巻13 上の軸端 X線回折図形



第 8 図b 「阿毘達磨識身足論」巻13 上の軸端 蛍光X線スペクトル



第9図a 「伝説象頭精舎経」 下の軸端 X線回折図形



第9図b 「伝説象頭精舎経」 下の軸端 蛍光X線スペクトル