

高松塚古墳壁画のサンプリング調査実施の具体的な検討について

文化財研究所 材料調査班 肥塚 隆保

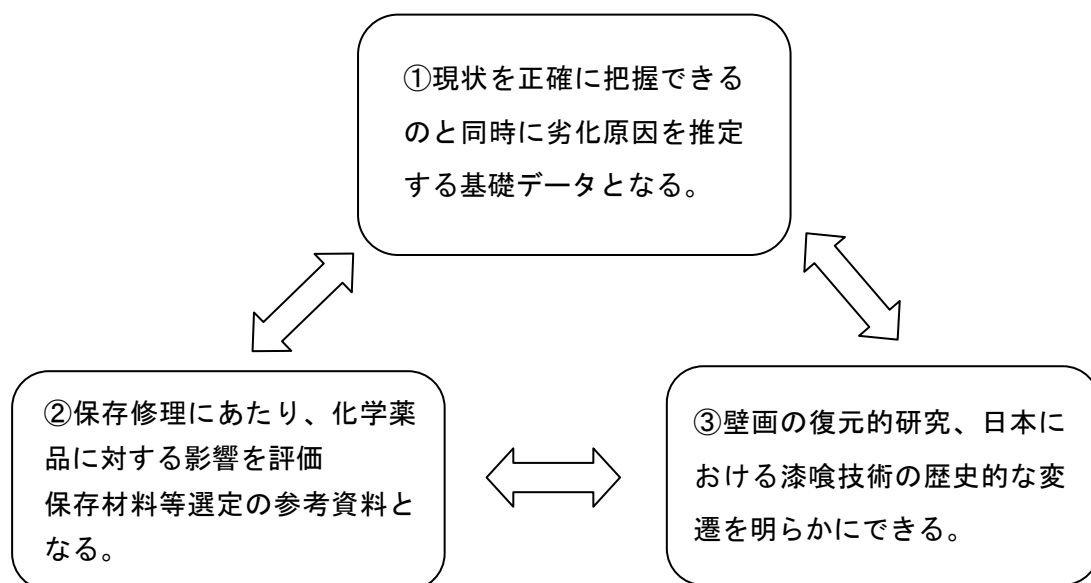
1. はじめに

高松塚古墳壁画の非破壊的手法による材料調査は、専用機材の製作を完了した2008年11月から西壁2(白虎)、現在は東壁2(青龍)の調査を進めている。その結果、従来から指摘されているように下地漆喰からは微量の鉛が検出された(特に描画部分ではより特徴的であることなどが確認された)。いっぽう、「白虎」などの描線や色材が薄れた原因については、描線が消失している部分も確認されるが、二次的に生じた物質が描線表面を薄く覆っている(皮殻状を呈したり、流理状を呈するなどさまざま)ことが原因して、見えにくくなっていることも明らかになってきた。現在進めている非破壊調査で多くの成果が得られようとしているが、現状を正確にかつ精密に知るには、非破壊測定法には限界がある。

今回は従来から実施してきた非破壊調査による限界と問題解決のためのサンプリングを伴う調査の具体的な手法について整理する。ただし、今回は、壁画を構成するこれまで保管されていた下地漆喰片を用いた調査を前提として述べるもので、壁画本体を対象としたサンプリング調査ではない。

2. 目的

下地漆喰の組成や構造をより正確に知ることによって、現状を正確に把握して、より効果的かつ安全な修理を実施すること可能となる。また、同時に壁画の復元的研究を推進できる効果が期待できる。



3. それぞれの分析手法についての目的と具体的方法

(1) 下地漆喰の中に含まれる鉛の分布を調べる。

下地漆喰の炭酸カルシウム含有量は高いことと、微量の鉛が伴う事は従来の調査で指摘されている。材料調査班が実施した非破壊調査においても、これらを示唆するデータが得られている。しかし、鉛の含有量に関しては、漆喰中にどのように分布しているのかは確定できていない。これまでの調査では、下地漆喰中に 0.3%前後の鉛が含有されており、さらに壁画画像部位では鉛含有量が高くなること

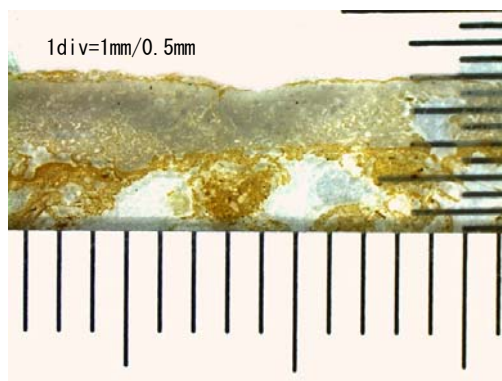


図 1. 下地漆喰 (キトラ古墳出土)

蛍光 X 線分析法による測定で確認されている。しかし、下地漆喰中にどのように鉛が分布しているのかは確認されていない。

下地漆喰中の鉛等の元素分布を測定する方法としては、一般的に分析型電子顕微鏡に取り付けられた EPMA による。資料は垂直断面が完全に残存する試料が必要で、土等に汚染されていると、その部分は検出できなかつたり、不正確な測定値しか得られないことがあるので、できるだけ大きい試料が望ましいが、長さ方向でほぼ 10mm は必要と考える。断面方向は表面から凝灰岩の境界がある資料が望ましい。

資料は鏡面研磨した後、(a) 顕微鏡撮影、(b) 微小点 X 線回折計による結晶相の同定、(c) SEM による撮影 (スサなどの痕跡を確認)、(d) EPMA による Pb-Cl, Ca, Mg, などの元素分布の調査を実施する。

この調査を実施することにより、下地漆喰中の鉛、カルシウムなど構成元素の分布状態が明らかになると同時に、大雑把な結晶相の同定が可能となる。鉛が部分的に凝集している部位があれば、鉛の化合物として同定できる可能性があるが、凝集している可能性は低く、同定できる確率はきわめて低いと考えられる (漆喰中の鉛含有量は 0.3% である。バルク試料として X 線回折法により同定できる限界含有量は、ほぼ 5%

前後である。従来から鉛化合物 (鉛白) として同定されているのであれば、それは下地漆喰の表層に塗布された顔料の可能性として考えるべきである。)。従来から下地漆喰中に存在する鉛 (下地漆喰の表層に塗布されている白色顔料ではない) がどのような化合物を形

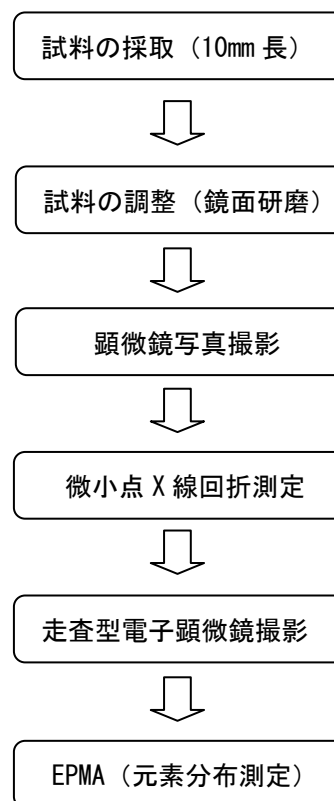


図 2. 下地漆喰の鉛に着目した調査

成しているかについては、鉛白（塩基性炭酸鉛、 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$: [Hydro-cerussite]）と推定されているが、塩化物（①Lead Chloride: Cotunnite, ②Lead Chloride Hydroxide: Laurionite, ③Lead Oxide Chloride: Blixite）の可能性も考慮すべきである。

下地漆喰に含有する鉛の化合物を同定するには、漆喰を粉末化して重液分離した後、X線回折法により同定する方法があるが、鉛の存在量を考慮すると精度よく測定するには、分離する前の試料が10g前後必要となるので、今後の検討課題としたい。

また、SEMによる観察画像からスサの痕跡や石灰原料（岩石原料説、生物起源説）についての情報なども得られる可能性があるが、断面方向試料のみでスサの存在や石灰原料の情報を収集するのは難しいかもしれない。表面に平行する面による観察も併せて実施することが望ましい。

(2) 下地漆喰の化学組成について微量元素も含めて調査する。

現在、目地漆喰などについて構成元素組成を明らかにするため、以下の19元素（Ca, Fe, Si, Mn, P, Ti, Al, Mg, Zn, Cu, V, Sr, Zr, Sn, Ba, Na, K, Pb, Cl と Ig. Loss.）について化学分析を実施している。他の古墳出土漆喰等と比較して、材料学的な特徴について検討する予定である。測定対象元素数を多くしても、試料を多くする必要はない。

従来から実施している漆喰の分析に要する試料重量は0.2gである。漆喰層が3mm程度では、図4に示す分量は必要となる。採取した試料は、実体顕微鏡下で観察して、二次的な外来物質や汚染（鉍染部）、腐食生成物を取り除く必要がある。肉眼では確認できない土や鉍物粒子などが漆喰のクラック部に入り込んでいる例をよく見かける。測定試料が少ない場合は、分析値に大きな影響を与えるので注意が必要である。以上の理由で、採集試料が大きくても、分析できる量は半分以下になることが多い（出土試料では常識になっている）。

漆喰試料の調整段階では、特に表層に殻を形成している試料については注意を要する。外形は堅牢であっても、汚染物を取り除くと、内部が空洞になっていることも多くあるので、試料を採取しても分析試料にはならないものもある。分析用試料は、汚染物質などを

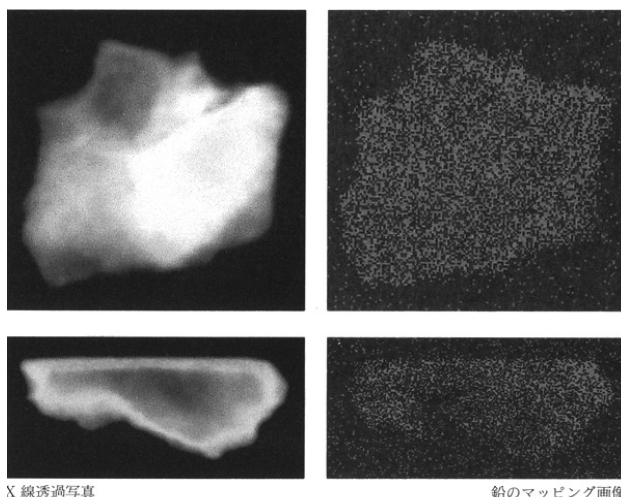


図3. 盗掘孔の南壁付近に崩落していた漆喰試料をEPMA法などによって調査された例。この部分は、本来の壁画が描かれる部分ではないと記載されている（日本の美術9（1999）p.73）



図4. 漆喰片試料

取り除いた正味で 0.2 g を要する。

分析試料溶液の調整については、図 5 に示した一般的な方法である。ろ液は、Y 内標準溶液 (Y10mg) 添加し、純水で 100ml に希釈。不溶残渣はホウ酸リチウムで融解後、希塩酸溶液に溶解してろ液と同様に 100ml に希釈する。測定は、Ca, Fe, Si, Mn, P, Ti, Al, Mg, Zn, Cu, V, Sr, Zr, Sn, Ba については、高周波誘導プラズマ発光分光分析 (ICP) 法。Na, K, Pb については原子吸光法。Cl については、水抽出-イオンクロマトグラフィ法による。なお、強熱灰化減量 (Ig. loss) については、1000°C, 1 時間灰化時の重量減量を測定する。



図 6. X 線回折粉末法による測定には、汚染物を取り除いた不溶残渣を分離要となる。

図 5. 分析試料溶液の調整

表 1. 漆喰の分析例 (plas-02 は高松塚古墳の発見当初頃の剥落片で採取場所は確定できない)

Sample	CaO	Fe2O3	SiO2	MnO	P2O5	TiO2	Al2O3	MgO	ZnO	CuO
Plas-01	46.1	0.70	7.64	0.015	0.046	0.098	1.79	1.33	<0.001	0.001
Plas-02	53.4	0.13	0.85	0.013	0.190	0.010	0.20	0.73	0.00	0.025
Plas-03	44.6	0.38	4.52	0.012	0.077	0.051	0.57	1.18	0.009	<0.001
Plas-04	45.3	0.34	4.30	0.010	0.059	0.045	0.54	0.64	0.006	<0.001
Plas-05	46.0	0.09	0.26	0.003	0.030	0.006	0.10	0.47	0.005	0.002
Plas-06	47.8	0.05	0.37	0.003	0.007	0.003	0.06	0.27	0.021	0.018
max	53.4	0.70	7.6	0.0	0.2	0.1	1.8	1.3	0.0	0.0
min	44.6	0.05	0.3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3	0.0	0.0
Mean	47.1	0.33	3.5	0.0	0.1	0.0	0.6	0.9	0.0	0.0
St Dev	3.2	0.25	3.0	0.0	0.1	0.0	0.6	0.4	0.0	0.0

V2O5	SrO	ZrO2	SnO2	BaO	Na2O	K2O	PbO	Cl	Ig. Loss	CaCO3	Total
0.002	0.006	<0.001	0.001	0.010	0.043	0.054	<0.001	0.009	38.9	82.2	
<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.010	0.059	0.014	0.3	0.020		95.4	
0.025	0.056	<0.001	<0.001	0.014	0.560	0.074	0.004	0.002	43.2	79.6	51.4
0.015	0.023	<0.001	<0.001	0.004	0.640	0.073	0.004	0.009	43.4	80.9	51.2
0.002	0.022	<0.001	<0.001	0.001	0.540	0.012	0.001	0.012	45.4	82.1	47.0
<0.001	0.016	<0.001	<0.001	0.001	0.540	0.014	0.006	0.087	46.6	85.3	48.6
Max	0.1	0.0	0.0	0.01	0.64	0.07	0.3	0.1	46.6	95.4	51.4
Min				0.001	0.04	0.01		0.0	38.9	79.6	47.0
Mean					0.4					84.0	
St. Dev					0.3					5.8	

なお、化学分析にあたっては、あらかじめ X 線回折粉末法により構成鉱物種の同定を実施しておく。X 線回折粉末法は試料を消耗することはないので、測定終了後に化学分析が実施できる。試料を採取して汚染物等を取り除いた後、200mesh 以下に粉砕し調整する。必要な粉末試料は、0.02gr 前後でシリコン製無反射試料板にマウントして測定する。粉末

法による場合は、当研究所に設置されている回転対陰極型 X 線回折装置 18H(18KW) を用いて測定する。同定にあたっては、実体顕微鏡や偏光顕微鏡観察による観察とあわせて検討する必要がある。なお、漆喰中の鉛の化合状態を知るには、前述のように多量の試料から重液分離などによる抽出が必要となる。

(3) 偏光顕微鏡試料を用いた岩石・鉱物学的調査

偏光顕微鏡を用いた岩石・鉱物学的調査として、漆喰の構造・組織、構成鉱物種の同定、漆喰の基質と混合礫そしてその礫種、二次生成物の状態と鉱物種の同定、スサが混合された痕跡の検出など、ひび割れ状態など、組織や状態にかんする重要かつ多くの情報を得ることができる方法として期待されるが、試料の量はもっとも多く必要とする。また、石材が残存する漆喰があれば漆喰の技術を解明するには理想的である。調査には最低限平面部分の観察に 10mm 角程度、断面観察にも少なくとも 10mm 長の観察が可能な試料が必要である（写真 6 参照、上図は平面試料、下図は断面方向の試料）。

試料の調整にあたっては、高松塚古墳の下地漆喰片は、極めて脆いので、あらかじめ様々な方法により強化・固化する必要がある。一般的にはエポキシ樹脂に包埋して（脱泡）強化するが、 α -シアノアクリレート系合成高分子材料による方法、イソシアネート系合成高分子材料による方法などがある。漆喰が固化した後、必要に応じてダイヤモンドカッターなどで切断、カーボランダム、アラランダムを用いて片面を研磨する。次に、研磨面をスライドガラスにマウントして、片面を同様に研磨した後、カバーガラスを貼り付けて薄片の製作が完成する。プレパラートの厚さはほぼ $30\mu\text{m}$ である。薄片作りには、熟練と時間を要する。



図 6. 参考資料（キトラ古墳出土漆喰の薄片（平面と垂直断面））

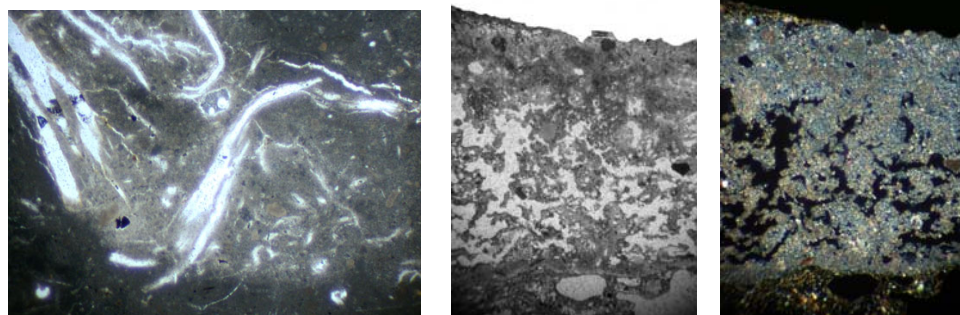


図 7. キトラ古墳出土漆喰の偏光顕微鏡写真（左：-ニコル、平面）（右：-、+ニコル、断面写真）。（左）スサの痕跡。（中、右）表面部分は比較的緻密であるが、内部は漆喰が溶けて虫食い状となり、脆い状態の原因と考えられる。