

## 材料調査の現状（概要）とサンプリング調査の具体的手法

奈良文化財研究所 材料調査班 肥塚 隆保

## 1. 材料調査の現状（概要）について

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）の調査をほぼ終了し、今後は北壁（玄武）さらに天井部（星宿など）、東西壁（人物像）へと調査を進める計画である。

白虎、青龍の調査を進めた結果、従来から報告しているように、①描線などそのものが消失していたり（図1）、②二次的に生じた乳白色の物質が描線表面を薄く覆っていることなどが、描線や色材が薄れた原因として推定された。この二次物質の形状は全体的に見るとペースト状（皮殻状、流理状）を呈するが、粒状、ときに共生している部分もある（図2）。現在、この二次物質について同定法を検討している。

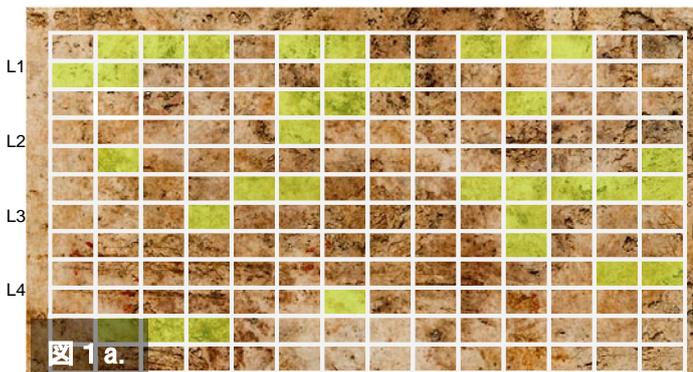


図 1 a.

白虎(図1a)、青龍(図1b)において、刷毛状の痕跡が観察された箇所を示す。

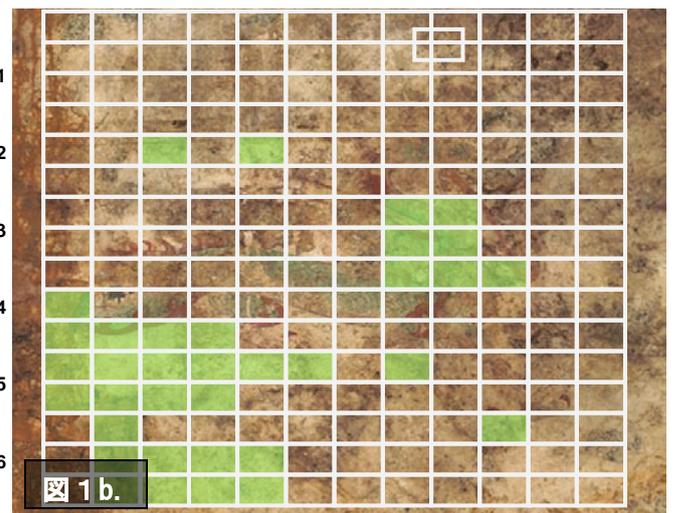


図 1 b.

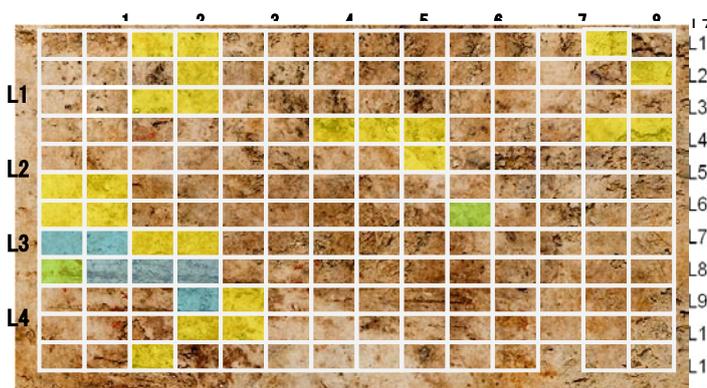


図 2 a.

ペースト状 粒状 両方

白虎(図2a)、青龍(図2b)において観察調査を進めたところ、乳白色の二次物質は両者の壁から確認され、その形状と分布を示した。なお、これらの二次物質は、目地漆喰の表面でも観察されていることは、すでに報告している。

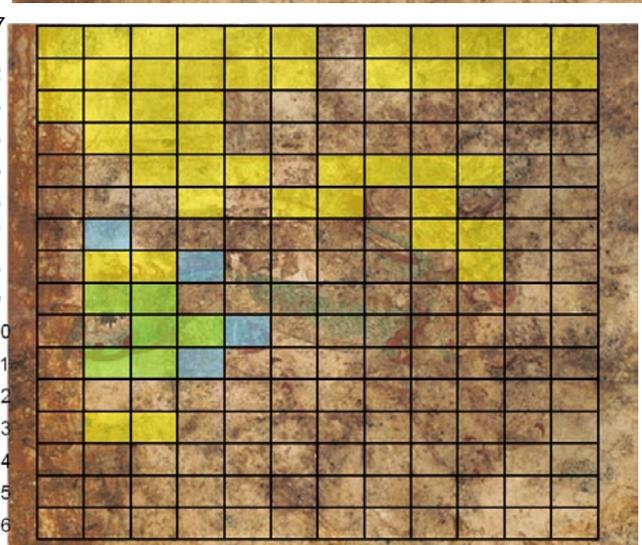


図 2 b.

ペースト状 粒状 両方

また、蛍光 X 線分析法による調査を進めた結果、西壁 2（白虎）で報告しているように青龍についても同様な結果が得られた（下地漆喰からは微量の鉛が検出され、特に描画部分ではより顕著に確認された）（図 3）。（注：現在、データを整理中であり、図の表示については、変わることがある。ここでは参考として示した）

現在進めている非破壊調査で多くの成果が得られつつあるが、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、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. サンプリング調査の目的

サンプリング調査の目的やその効果等については、これまで議論されてきた。下地漆喰の組成や構造をより正確に知る目的は、主として以下の三点である。

- ① 劣化原因究明のための下地漆喰の基本的なデータを得る。
- ② 下地漆喰を科学的に、正確に把握することにより、効果的かつ安全な保存修理を実施すること可能となる（クリーニングにおける薬品の選択をはじめ、保存材料の検討、保管環境の条件設定に関する基礎的データ）。
- ③ 日本における漆喰技術の歴史的かつ復元的研究を推進できる効果が期待できる。

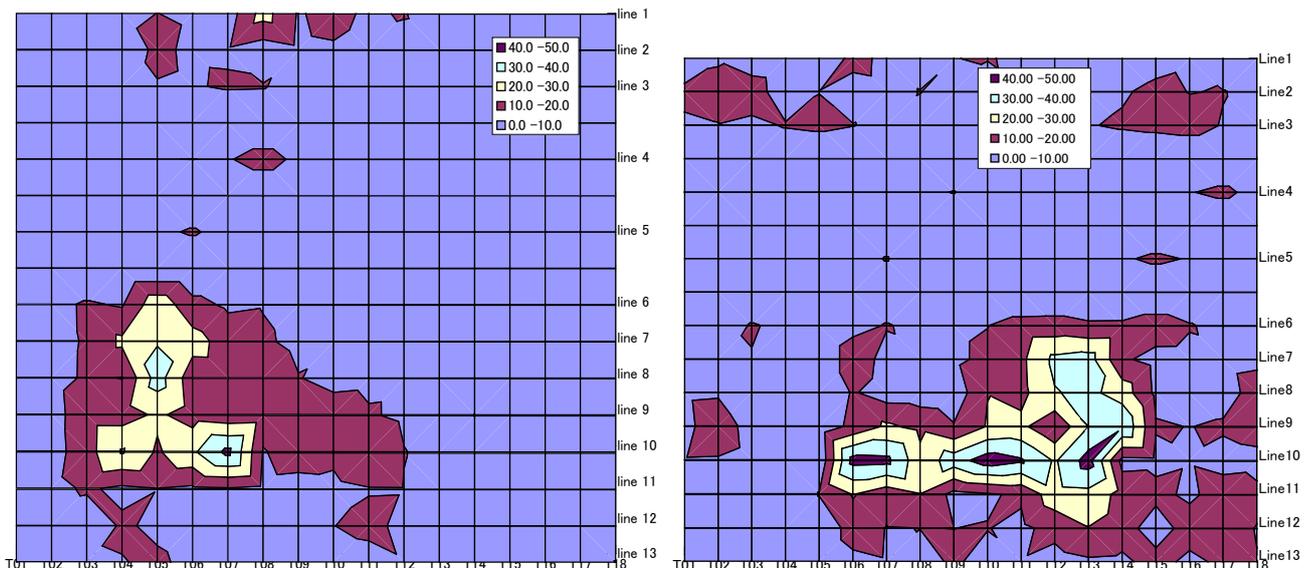


図 3. 白虎（左）、青龍（右）の鉛の蛍光 X 線強度分布を示している。下地漆喰には微量の鉛を含み、図像部分ではより鉛の X 線強度が大きくなっている。

### 3. 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。

下地漆喰の化学組成上の特徴として、炭酸カルシウム含有量が高いことと、微量の鉛が伴う事は従来の調査で指摘されている（材料調査班をはじめ、従来に行われた調査では、下地漆喰中に0.3%前後の鉛が含有されていることが明らかになっている。さらに壁画画像部位では鉛含有量が高くなることが蛍光X線分析法による測定で確認されている。）。しかし、下地漆喰中に鉛がどのような状態で分布しているのかは明らかではない（均一に粒状もしくは粉状に分布しているのか、不均一に分布しているのか、小塊状に分布しているのか、層状に分布しているのか、レンズ状に分布しているのかなどである）。これらを明らかにするには、一般的に元素のマッピング分析（面分析）が実施されている。

下地漆喰中の鉛などの元素分布を調べるには、分析型電子顕微鏡に取り付けられたEPMA（Electron Probe Micro-Analysis）による。測定試料はオリジナルの表面から、凝灰岩に至る垂直断面が完全に残存する試料が望ましい。土や鉄分等に汚染されていると、その部分は検出できなかったり、不正確な測定しかできないことがあるので、できるだけ大きい試料から理想とする部分を切断することになる。試料の大きさは、長さ方向でほぼ10mmは必要である。ある材料中の特定元素の分布を調査するには、試料の大きさにより正確さが決まるので、数mm大の試料では精度が大きく落ちる。断面方向は前述のように表面から凝灰岩の境界が明確な試料が望ましい（図1）。なお、EPMA用の試料は、同時に以下に紹介する様々な調査にも適用できる（図2）。

試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, Si, Fe, Mn, Sなどの元素分布の調査（図3、図5）。

この(1)の調査が実現できれば、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。少なくともカルシウム

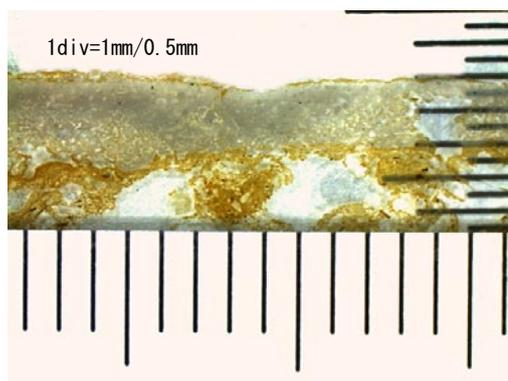


図1. 下地漆喰（キトラ古墳出土）

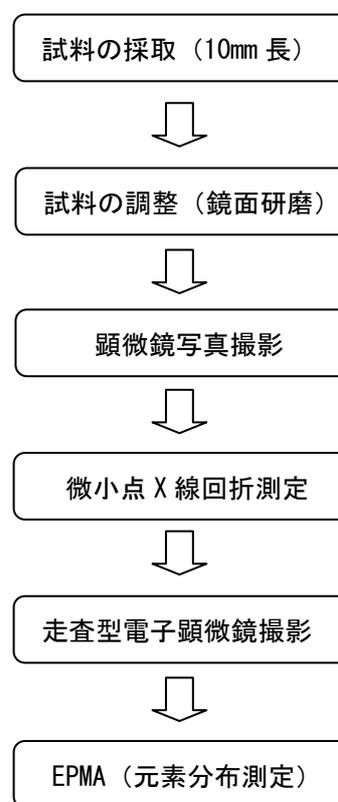


図2. 下地漆喰の鉛に着目した調査

系化合物の同定は可能となる。いっぽう、鉛化合物の同定については、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、鉛化合物が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(図4)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。

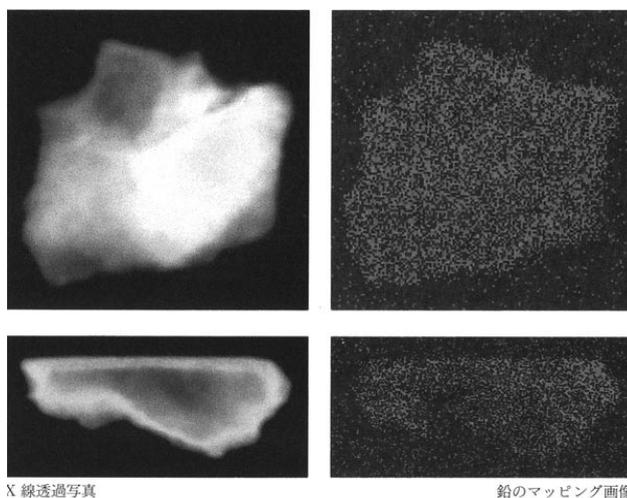


図3. 盗掘孔の南壁付近くに崩落していた漆喰試料をEPMA法などによって調査された例。この部分は、本来の壁画が描かれる部分ではないと記載されている(日本の美術9(1999)p.73)

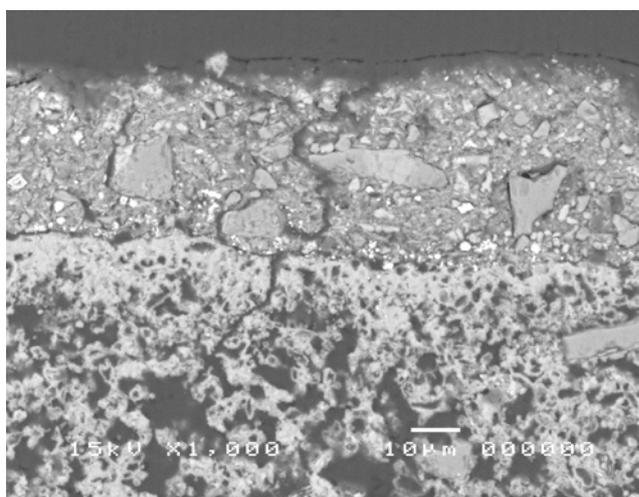


図4. 参考写真 Plas-3. 走査型電子顕微鏡観察(BSE、 $\times 1000$ )漆喰表層部に付着する赤色顔料(上の層) 4

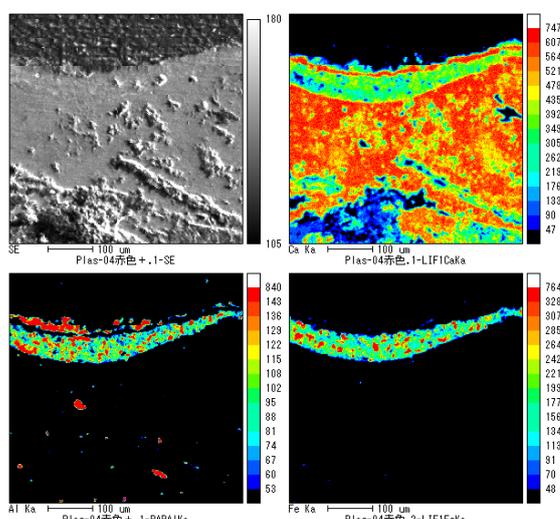


図5. 参考写真 Plas-04. EPMA分析(マッピング画像。Caなどの元素分布(右上))

(2) 下地漆喰の化学分析（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（表1参照）。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6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（鉛染部）、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鉛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、汚染物質などを取り除いた正味で0.2gを要する。分析試料溶液の調整については、図7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℃、1時間灰化時の重量減量を測定する。

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鉛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（図8）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)



図6. 漆喰片試料

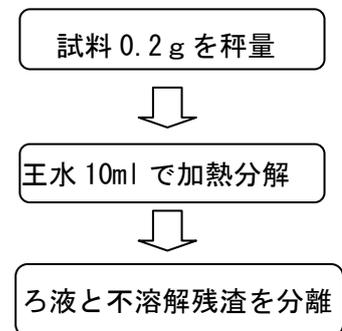


図7. 分析試料溶液の調整



図8. X線回折粉末法による測定には、汚染物を取り除いた試料0.02gr必要となる。

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。

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	

### (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9参照、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、 $\alpha$ -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9. 参考資料（キトラ古墳出土漆喰の薄片（平面と垂直断面））

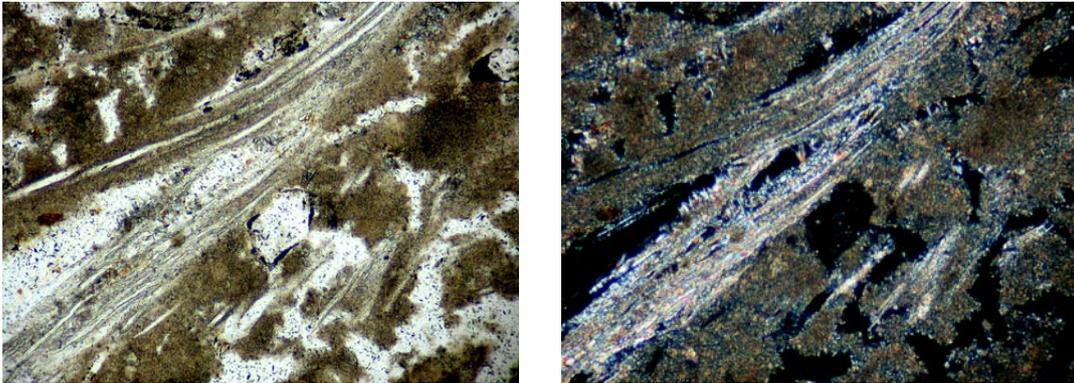


図10. JOT-04. 高松塚古墳目地漆喰の偏光顕微鏡写真（ $\times 25\text{mm}$ ）左：-nicol，右：+nicol



図11a. JOT-06 の表層に形成した二次的なカルサイト？の層

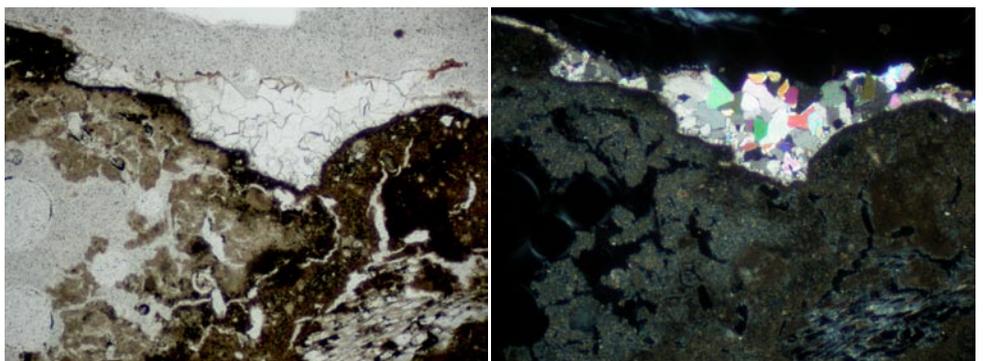
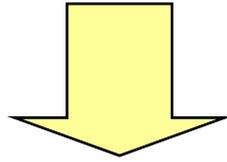


図11b. JOT-06 表層に生じた乳白色二次的な物質、脂肪光沢を有し、皮殻状、ペースト状を呈する。偏光顕微鏡下の観察では、漆喰中（マトリックス）の Calcite に比べて、かなり大きな Calcite の結晶が成長している。マトリックスとはまったく形状が異なっている。明らかに二次的に生じたものである。クラックの間隙にも同様のものが成長している。（注：JOT は高松塚古墳石室石材の隙間の目地漆喰を表す番号）

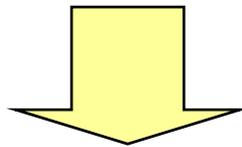
材料調査班 肥塚 隆保、高妻 洋成、降幡 順子（奈良文化財研究所）、  
佐野 千絵、早川 泰弘、吉田 直人、三浦 定俊（東京文化財研究所）

余白漆喰の断面構造や鉛の垂直分布等を明らかにすることで、壁画の劣化状態やそれを引き起こした原因等を明らかにするための基礎データが得られる。このデータは今後の修理にも役立つ重要な情報となる。



そのためには、断面方向にきちんと資料(試料)が残存している余白漆喰片のうち比較的大きな資料3~5点程度について、サンプリング調査を実施する必要がある。

(現在、計画している分析法は、発光分光分析法、偏光顕微鏡観察、電子顕微鏡観察等。)



奈良教育大学金原研究室蔵の余白漆喰片のうち最適な資料をサンプリング調査に供したい。



余白漆喰(奈良教育大学金原研究室蔵) ほぼ原寸大

壁面・石材から既に分離している漆喰の所在場所

漆喰の部位	分離した時期	現在の所在場所	備考
目地漆喰 (石材間の接着用)	石室解体時期 (平成19年4月 ～8月)	奈良文化財研究所 都城発掘調査部	発掘調査の際取り 上げられた資料 (コンテナ約90箱)
		(株)テクノスルガ・ラ ボ	生物調査 (※東京文化財研究 所との共同調査)
余白漆喰 (解体時に取り外し たもの)	石室解体準備 時期 (平成18年10 月) 石室解体時期 (平成19年4月 ～8月)	国宝高松塚古墳壁 画仮設修理施設	保存 (シャーレ約90個)
		奈良文化財研究所 埋蔵文化財センター	非接触調査 (4片)
余白漆喰 (破片及び粉末)	(平成14年1 月)	東京文化財研究所 保存修復科学センタ ー	科学分析
余白漆喰 (粉状)	発見直後?	奈良文化財研究所 埋蔵文化財センター	来歴は不詳
余白漆喰 (破片及び粉末)	発見直後	奈良教育大学 金原正明研究室	嶋倉巳三郎研究室 旧蔵資料 (小型プラケース2 個)
余白漆喰 (破片及び粉末)	発見直後	奈良県立橿原考古 学研究所	多数あり。他に、ガ ラス製丸玉・粟玉、 琥珀製丸玉、刀装 具、銀製金具、銅製 角釘、木棺の破片、 漆膜、金箔片、骨 片、土器片。

※ 平成21年5月13日時点

※ 上記以外の漆喰の有無については、現在、関係大学等に問い合わせ中である。