

## 目地漆喰と下地漆喰のサンプリングによる調査

奈良文化財研究所 肥塚隆保

## 1. はじめに

高松塚古墳壁画の劣化原因を解明するため、石室石材の目地止めに用いられた目地漆喰と、壁画材料としての下地漆喰について調査を実施した。この調査は、測定試料を採取して実施するため、目地漆喰については石室解体に伴う発掘時にとり外した試料の一部を使用し、下地漆喰については「嶋倉資料」<sup>(1)</sup>を使用した。これらの試料について、実体顕微鏡下での観察に加えて、薄片試料を作成して偏光顕微鏡下で漆喰の組織、鉱物の集合状態とその同定等をおこなった。化学組成については、外部から染み込んだ鉄分、樹木の根など二次的な汚染物を除去した後に、高周波誘導プラズマ発光分光分析（ICP 法）、原始吸光分光分析（AA 法）などにより 19 元素と強熱灰化減量（lg. Loss）について測定した。また、X 線回折粉末法による漆喰の主要構成鉱物種の同定、EPMA 法による元素分布について調査した。以下、これらの調査結果について報告する。

## 2. 実体顕微鏡観察

目地漆喰の劣化状態等の現状を調査するため、それぞれの試料について肉眼および実体顕微鏡下で観察し（LICA-S8AP0 LICA EC3）、その特徴を把握してデジタル画像により記録した。ここでは、個々の結果について記載するのではなく、全体的かつ特徴的な内容についてまとめて記した。なお、調査に用いた目地漆喰試料は表 1 にまとめて記した。

目地漆喰については、目視観察では保存状態は良好であるが、針貫入試験によると硬い部分と軟らかい部分が複雑に混在していた。これは漆喰自身に、空隙が多いことに原因しているのかもしれない。また、脆いことも大きな特徴であり、その表面は粒状～粉状となって崩落する。いわゆる典型的な“チョーキング”で、殆どの試料に見られた。漆喰は長期間にわたって水分による化学的風化を受けていたので、表面は柔らかい状態にあったものと推定できるが、石室解体時には乾燥が進んで硬くて脆くなったと考えられる。

漆喰表面は淡黄色ないし淡茶色を呈し、ゼリー状もしくは皮殻状を成す薄い層が形成し

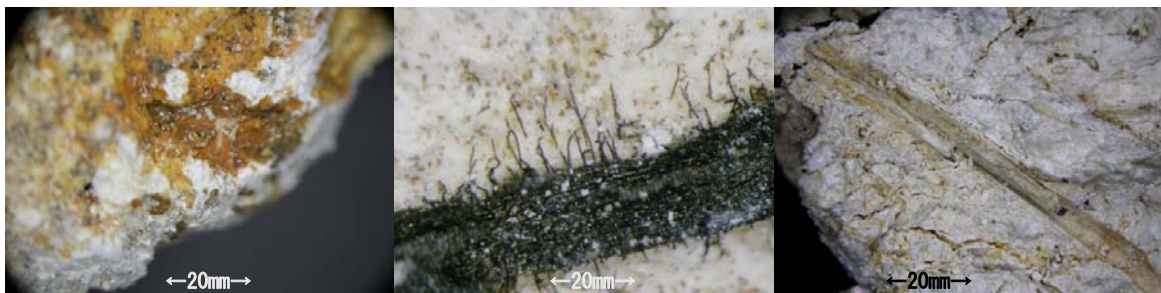


図 1. 漆喰表面は淡黄褐色のゼリー状物質で覆われている。現状では、乾燥して固着している。

図 2. 樹木の根が侵入して、細かく粒状化して淡茶色～黒色粒（短質化）となって散在してい

図 3. 目地漆喰中のストロー状で淡黄色から白色を呈するスサの一部と考えられる。

ていた。(図1: J0T-01)。これは鉄分などの染み込みではなく生物によって形成したカビやバイオフィルムなどの有機物が原因したと考えられ、腐食したような痕跡も認められるが明確ではない。また、漆喰表面には樹木の根が侵入した痕跡が残されている。大きな根が侵入してさらに小さな根が内部深くまで侵入している状態が観察できる。これらの根は炭質化して黒褐色に変じているものが多く認められ、細い根は分断されて、黒色粒状物や斑点状となり、漆喰表面から内部にまで散在している状態が観察できた(図2: J0T-02 など)。つまり、目地漆喰の内部にまで根毛等が侵入していた事実が観察された。いっぽう、漆喰表面付近には、ストロー状に見える植物の莖らしき物質が漆喰中に存在しており、淡黄色を呈するものから白色化して一部は化石化している状態が観察された(図3: J0T-02、J0T-03 など)。これらは漆喰中に混ぜ込まれたスサなのか、植物が侵入したかについては明らかではないが、植物の莖が、石室の目地漆喰内部まで侵入してくることは考えにくい。スサ状物質の直径は、ほぼ1mm前後に達する。

漆喰の内部には、球顆状(渦巻き状)を呈するブロックが随所に見られる(図4: J0T-03 など)。これらは、その径が数mmから10数mmに及び、細かい繊維の集合状にも見られ、スサなどが練りこまれて生じた小さな塊であると考えられるが、明らかではない。

漆喰表面の多くの部分で、薄く皮殻状にして脂肪光沢ないしガラス光沢を呈する物質が観察できる(図5)。同様の特徴を有する物質は、晶洞状を成す孔の内部に見られ(葡萄状を呈する部分)、それらは微細な結晶を形成している(図6: J0T-4, 5, 6 ほか)。これらの結晶が析出する成因としては、漆喰が長期間にわたって高湿度下にあり、結露していたことが原因とも考えられる。水分によって漆喰の表層が溶解して、石灰の主成分であるカルシウムと二酸化炭素によって再結晶化したと考えられる。今回の調査では、ほとんどの目地漆喰試料で再結晶した痕跡が観察されており、壁画面を構成する下地漆喰の表面においても再結晶化している可能性が考えられた。再結晶化は漆喰表層に限らず、後述する偏光顕微鏡下の観察では、漆喰内部の微細な空隙でも起こっていたことも明らかになった。このように、漆喰表層で石灰の再結晶化が起こっていた事実は、劣化と壁面が残った原因を考える上でも極めて重要である。

目地漆喰内部の空隙中から昆虫の脱皮した殻が見つかっており(J0T-15)、漆喰の亀裂内部まで昆虫が潜り込んでいたことが明らかになった(図7)。

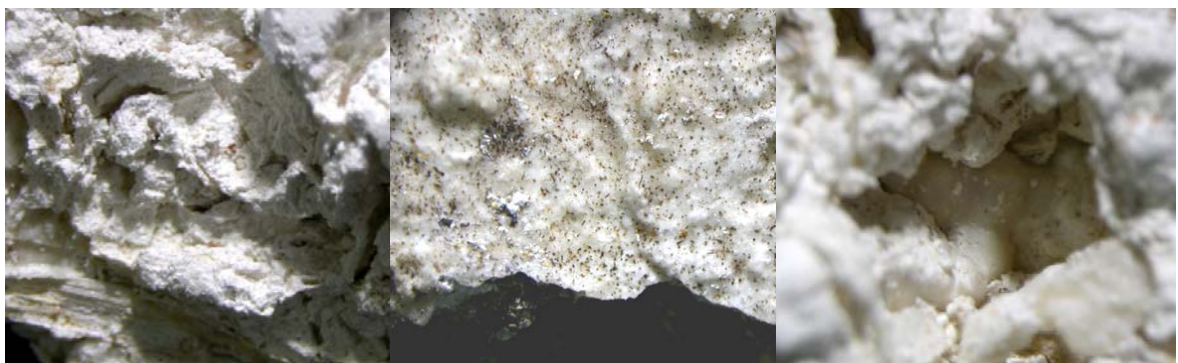


図4. 目地漆喰中に見られる球顆状を呈するブロック。

図5. J0T-06の表層に形成した二次的なカルサイトの層

図6. J0T-03に見られる晶洞状の孔の中に生じた結晶

表 1. 高松塚古墳石室の目地漆喰および参考試料の一覧

記号	採取地など
J0T-01	天井石 1-2 間、東側面 漆喰① 070515 9-32
J0T-02	天井石 3 西側面、漆喰① 070419 9-46
J0T-03	天井石 3 - 4 間、東側面 漆喰① 070401 9-52
J0T-04	南壁石-西壁石 1 間、目地留漆喰③ 070608 9-72
J0T-05	西壁石 2-3 間、側面漆喰① 070502 9-88
J0T-06	東側石 3-2 間、内部目地漆喰 070507
J0T-07	○晶質石灰岩
J0T-08	床石 3 北面の小片
J0T-09	床石 3 南面の小片
J0T-10	○キトラ古墳
J0T-11	○キトラ古墳
J0T-12	○カヅマヤマ古墳
J0T-13	北壁石-西側石 3 間 目地漆喰① 070413、 14-8-1
J0T-14	南壁石-西側石 1 間 目地漆喰② 070608、 9-69-1
J0T-15	西側石 3-西側石 2 間 側面目地漆喰② 9-89、 070502
J0T-16	天井石 1-天井石 2 上面目地漆喰 東半分 070515、9-22
J0T-17	天井石 3-天井石 4 上面 目地漆喰② 9-62、070401
J0T-18	床石 1-床石 2 間転落 床石北小口漆喰片 (東側) 070821、14-17

○は高松塚古墳以外の目地漆喰などの参考試料



図 7. 目地漆喰の内部から発見された昆虫。脱皮した殻が残されていた。この他に数個の卵もより内部から検出した (J0T-15)。

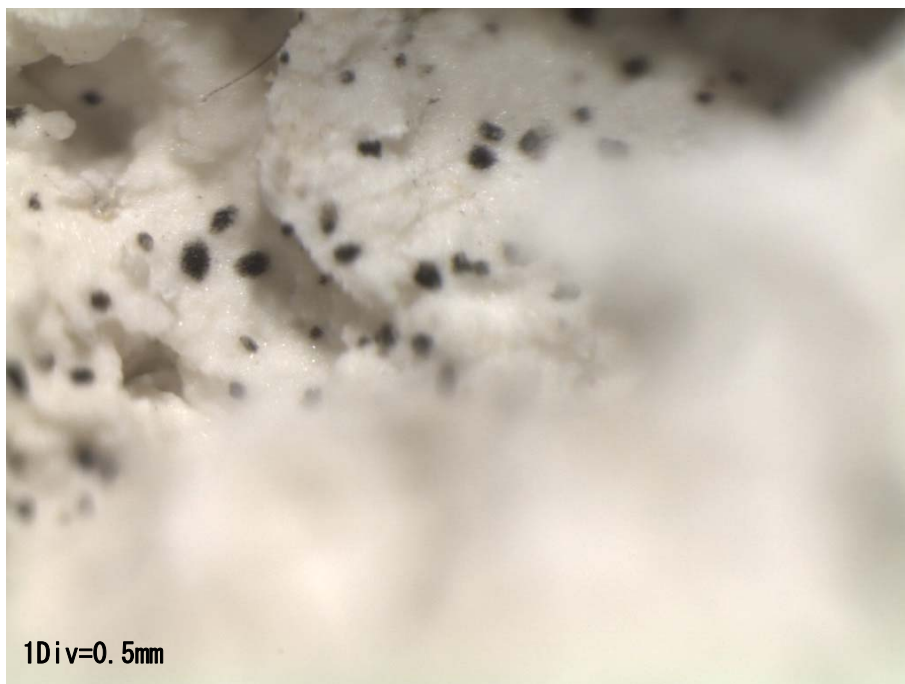


図8. 漆喰の汚染：目地漆喰の内部にまで、根毛が入り込んだり、バイオフィルム状物質などの有機物が散在していた。また、鉄分の染み込みも内部まで存在していることが明らかとなった。分析(化学分析や有機物質の同定)には、これらの汚染物質を除去する必要があった。(JOT-15 ほか)。

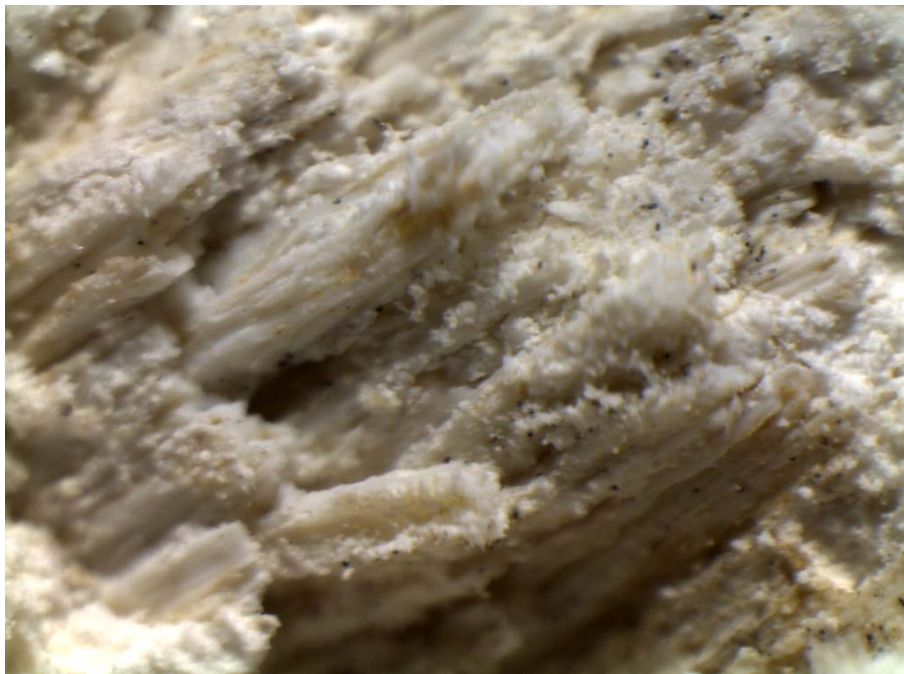


図9. 目地漆喰表面から内部にかけて様々な部分で、スサの痕跡が認められた。白色化して化石化していることもあれば、有機物としての成分が残存していると考えられるものもある。写真は2mm 径におよぶ繊維の束で、これがほぐれた状態のこともある。(1Div=0.5mm)

下地漆喰については、嶋倉試料9点（TKZ-PL1-1 から TKZ-PL1-9）（表2）を選んで調査試料（図10）とし、残りの試料は予備的な試料とした。本調査に使用した9点の試料の保存状態は良好であるが、目地漆喰と同様に脆くて軟弱な状態であった。また、これらの試料には、いずれも表面に土が付着していた。

試料とした下地漆喰を観察したところ、漆喰の片面に石材表面の凹凸を表す痕跡が明瞭に残存していたので、壁画面側と石材面側を識別することが可能であった。壁画面側の漆喰表層には、1mm程度の土の層が付着していたが、石材（凝灰岩）に接着する面には、ほとんど土は付着していなかった。漆喰表面（壁画面側）を覆う土は、粘土ないしシルトで構成されており、その中には漆喰微小片が混じっていた。漆喰の表層を覆っている土の状態は個々であるが、壁画面側の漆喰表層には2層程度の土が観察された。表層に接する第一層はややシルト質のようにも見られるのに対して、その上の第二層は粘土層が形成しているようにも見られる。この層間は剥離しやすくなっていた。壁画面側を実体顕微鏡で観察したところ、土が剥がれた下から乳白色で脂肪光沢を呈し、薄層で皮殻状の緻密な物質が観察された（図11）。これら乳白色の物質は、比較的滑らかな様相を呈しており、石灰岩洞窟

表2. 高松塚古墳壁画の下地漆喰試料の一覧（参考資料も含む）

記号	出土場所など
TKZ-PL1-1	嶋倉試料
TKZ-PL1-2	嶋倉試料
TKZ-PL1-3	嶋倉試料
TKZ-PL1-4	嶋倉試料
TKZ-PL1-5	嶋倉試料
TKZ-PL1-6	嶋倉試料
TKZ-PL1-7	嶋倉試料
TKZ-PL1-8	嶋倉試料
TKZ-PL1-9	嶋倉試料
Plas-01	参考資料（海外漆喰） 中国唐代“惠陵”
Plas-02	参考資料：高松塚古墳剥落小片下地漆喰（江本試料）
Plas-03	参考資料（海外漆喰） 中国唐代壁画（1）、表面全面にベンガラ塗布
Plas-04	参考資料（海外漆喰） 節窓（びん）太子壁画 S-6、表面のベンガラ塗布
Plas-05	参考資料：寺院の漆喰（明治初期） 壁宝山寺壁画（明治時代）
Plas-06	参考資料：寺院の漆喰（明治初期の補修） 唐招提寺 壁画（明治時代）
Plas-07	参考資料：寺院の白土壁 法隆寺金堂壁画 x号壁画

に特有な鍾乳石の表面に似ており、漆喰を起源とする再結晶物としてのカルサイトと推定され、下地漆喰の基質とは明らかに異なっていた。

いっぽう、石材側の漆喰表面は、いずれも淡黄土色の極めて薄い粘土物質ないし鉄分が覆っているのみで、壁画面に存在するのと同様な乳白色の皮殻状物質は、極めて薄い層を成して存在しているようではあるが、明らかではなかった。

なお、実体顕微鏡観察と併せて、予備調査としてエネルギー分散型蛍光 X 線分析を実施したところ、TKZ-PL1 から TKZ-PL1-9 については、すべての試料から微量 (0.3%前後) の鉛が検出され、多量の鉛が検出されたものではなかった。また、同時に平行ビーム法による非破壊 X 線回折測定によってもカルサイト以外のものは検出されなかった。CR 法による調査においても、X 線吸収の大きな物質の存在は確認されなかった。

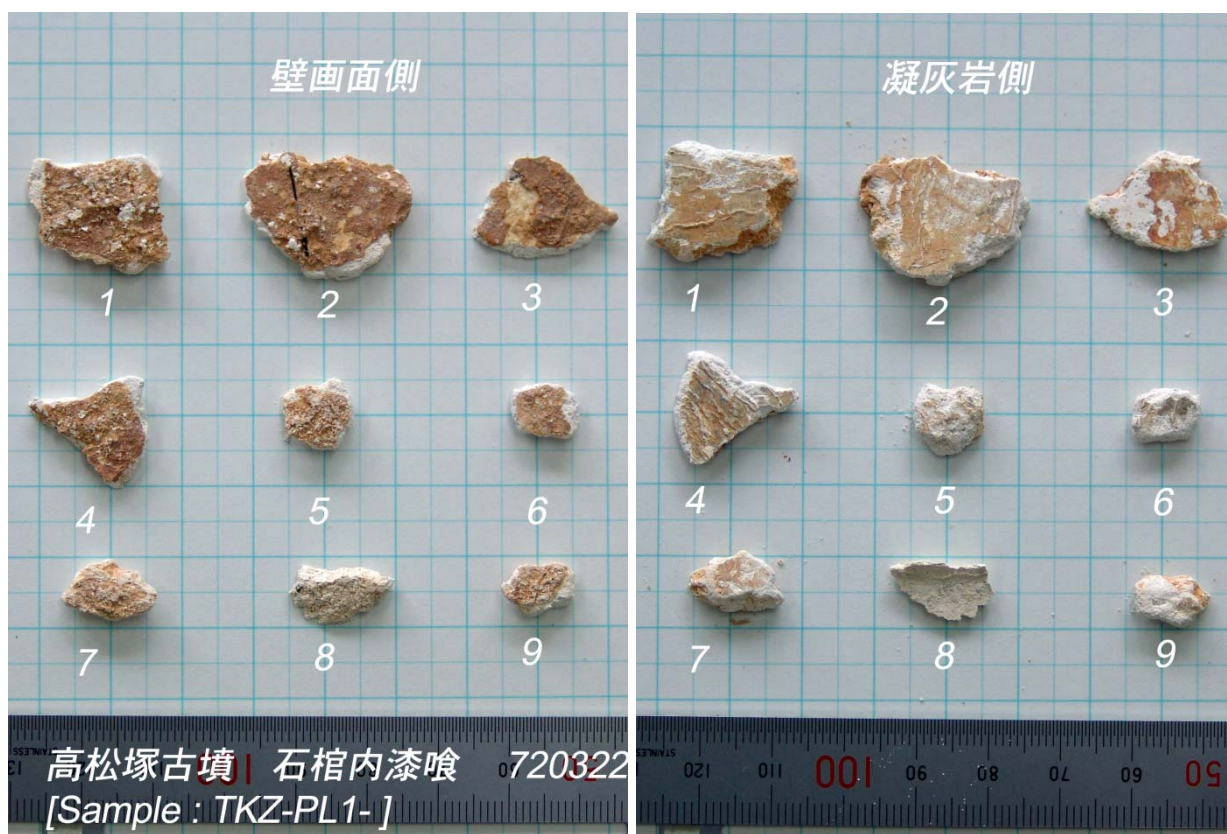


図 10. 調査対象とした下地漆喰は、嶋倉試料から 9 点を選択した。最大の試料は写真のなかの 2 で、土を入れた全重量が 1.09g で、最小は、9 の 0.1g である。土の重量は全体の 30%前後で、化学分析には、土を取り除去し、さらに内部にしみ込んでいる鉄分や、樹木の細い根などの汚染物を除去すると、実際に使用できるのはさらに少なくなる。

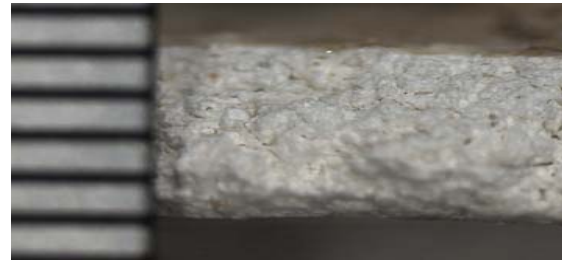


図 11a. 下地漆喰の厚さは 3.5-2.0mm で、その上に乳白色の物質、さらにその上に土が 0.5mm 前後の厚さで付着していた。

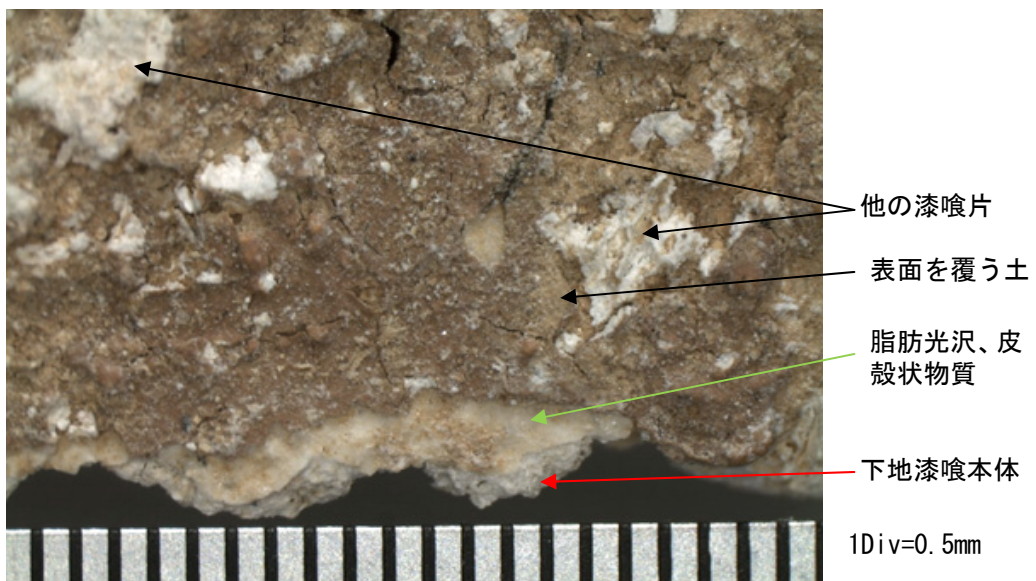


図 11b. 下地漆喰の実体顕微鏡写真 (TKZ-PL1-1)

### 3. 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡観察に供した下地漆喰片は、薄くて脆いのですべての試料について、超低粘性エポキシ樹脂 (E2025) を含浸して、樹脂が硬化した後、ダイヤモンドカッターで切断した。まず、スライドガラスに張り付けるため、片面をカーボランダム、アランダムを用いて研磨仕上げした後に、スライドガラスにマウントした。残りの片面を同様に研磨仕上げして、カバーガラスを貼り付けて薄片の製作を終了した。プレパラートの厚さはほぼ  $30\mu\text{m}$  である。観察倍率 25 倍、100 倍、250 倍で偏光顕微鏡下 (ZEISS-JENALAB) で観察した。観察記録には、特製の鏡筒に COOLPIX を接続して撮影した。

観察の結果、**目地漆喰**の基質はカルサイトの微晶の集合で、0.5mm 前後の同質起源と考えられる漆喰の垂円状の微小礫が混入しているようである。基質には多量の空隙が存在することが大きな特徴であるが、下地漆喰とは空隙の大きさが全く異なっていた。

下地漆喰の空隙は虫食い状を呈し、細かくて多数存在しているのに対して、目地漆喰の空隙は大きくて、その幅（径）は 2mm 前後からそれ以上におよぶものまで存在する。平均的には 0.5mm から 0.7mm 幅程度のもが多いようであるが、かなり不均質とも言える。形状は細長いものから、短くて太いもの、繊維状を呈するものなどさまざまである（図 12）。空隙部分にカルサイトやアラゴナイトが生成して充填しているものや、管状の内壁にのみにこれらの結晶が生成しているものなどがある。

基質に漆喰の円あるいは垂円状の礫が混入（図 14 参考）しているのは、モルタル状にして強度を得ようとしたのかもしれないが、強度を目的とする場合は細粒の砂を混入する方が良い。単に増量的な目的かもしれない。いっぽう、目地漆喰のひび割れ防止のためのスサについては、ほとんどが劣化して空隙となっているので、物質を特定することは困難であるが、一部にスサそのものが残存している可能性も見られた。また、残存するスサには石灰（化石）化しているものも多くあるので、その形状からスサを特定することも可能であるかもしれない。スサの形状は、虫食い状に散在していたり、渦を巻いたような状態であったり、直線的であるなど様々である。スサの量は、空隙の面積から推定すると容積にして 50%前後である。

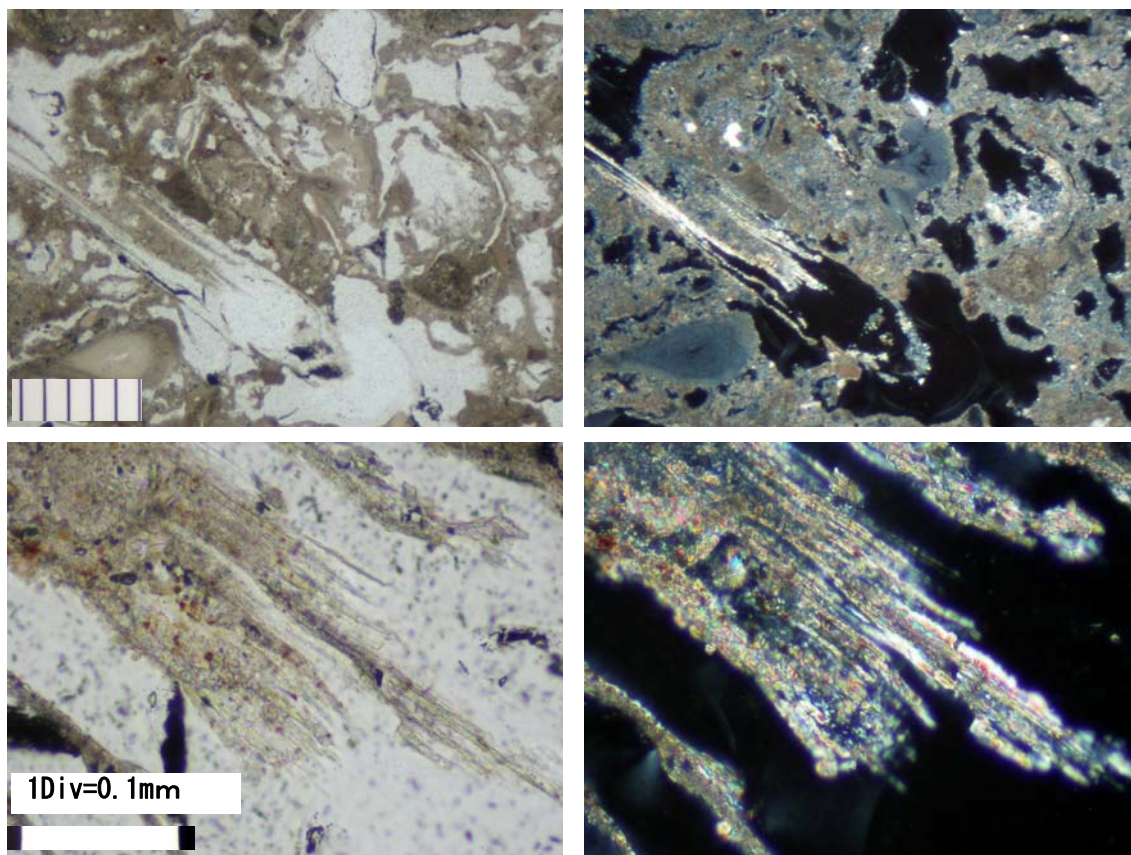


図 12. 目地漆喰（JOT-16）の中のスサ状の痕跡。部分的に有機物の化合物が残存しているかもしれない（細長い部分はカルサイトではない）。左：-ニコル、右：+ニコル



下地漆喰について、その断面（TKZ-PL1-2：断面ほぼ3mm厚さ）を観察したところ、層構造は確認されなかった。観察の結果では1層仕上げの可能性がきわめて大きいことが判明した。3-2.5mm厚さの漆喰では、何回も重ねて漆喰を塗ることはなく、固化する前に一気に塗布されたのかもしれない。少なくとも固化後に改めて漆喰が塗布された痕跡は観察されなかった。また、壁画面の蛍光X線分析調査で検出された微量の鉛に着目して観察をおこなったが、下地漆喰の断面観察では、表層最上部には、高い屈折率を示す物質は観察できなかった。つまり、鉛の炭酸塩化合物（Cerussite, Hydrocerussit など）はこの試料の表層には存在していないことを示した。化学分析、蛍光X線分析、X線回折による測定結果などと併せて考えると、鉛化合物は内部に分散している可能性を示した。いっぽう、壁画面の観察調査で発見された乳白色を呈する皮殻状物質（墨線を覆ったり、彩色顔料の上の存在していたり、画像部分の以外の下地漆喰の上などで発見されている）は、実体顕微鏡下でも確認されていたものでもあるが、断面観察の結果、方解石の結晶の集合体であり、結晶単体は大きく成長していた。基質の漆喰石灰部分のカルサイトとは全く集合状態が異なっていた。分かりやすく例えると漆喰が石灰岩であるのに対して、乳白色物質は大理石であった。（図13）。なお、これらのカルサイト層が形成された時期については明らかではないが、人工的に塗布されて形成されたものではないことは、表層の風化による凹凸に沿って、カルサイトの結晶が形成していることからでも明らかである（カルサイトの層は平滑ではない）。また、これらの殻が形成されている層に平行して空隙が層状に形成している部分が多く見られた。つまり、部分的にせよ、漆喰が剥落したり陥没する大きな原因は、これらの空隙が連続したり、集中していることによるものであることは明らかである。

断面観察の結果、下地漆喰には多数の空隙が存在していることが特徴的である（目地漆喰も同様）。その形状は多様で一定せず、多くは虫食い状を呈する。また、一部では連続的にやや、直線的に伸びる空隙も認められた。空隙部分は、カルサイト（アラゴナイトも存在する？）が二次的に形成して結晶が大きく成長していたり、孔の周辺に微小なものが形

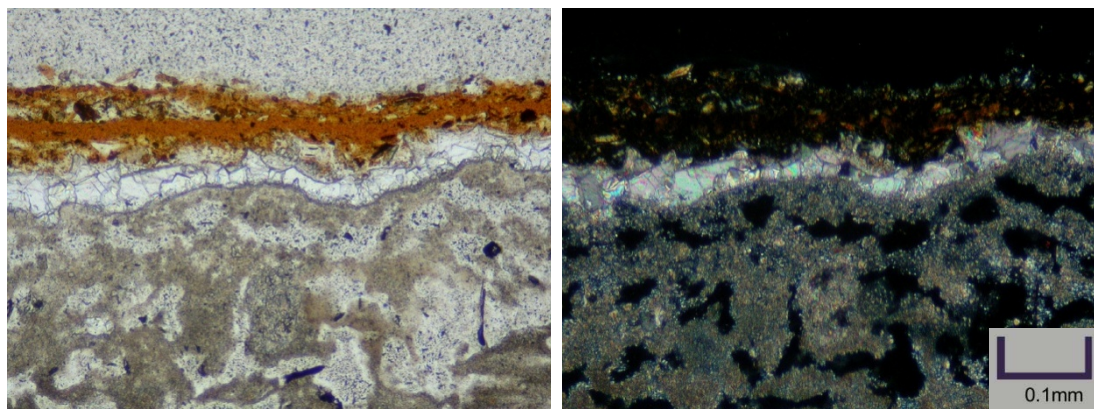


図13. 下地漆喰（試料:TKZ-PL1-2）の偏光顕微鏡写真。（左：-ニコル、右：+ニコル）。漆喰表面上には土が付着しており、その下にはカルサイトの結晶が明瞭に見える。二次的に結晶が成長したと考えられる。スサが存在したと考えられる部分は空隙となり虫食い状を呈する。空隙部分には、二次的にカルサイト（アラゴナイトも含む）が成長している様子が観察される。

成中であるものも確認された。空隙部分に結晶が充填しているのは、ほぼ漆喰の中央付近で、表層付近では空隙として残っていることが多い。これら虫食い状など多様な形状を示す空隙は、漆喰が塗布された当初から存在したものではなく、漆喰のひび割れ防止のために、スサ（紙・布の繊維）などが混合されていたが、長期間にわたって湿潤な環境下に存在したため殆どが腐朽して消失したと考えられた。空隙部分の漆喰は再結晶化しているので細かい組織までの痕跡は残存しておらず、材料の同定はできない。スサはどのようなプロセスで消失したか明らかではないが、漆喰がアルカリ環境を保っている間に変質して消失したとも考えられるが、その多くは湿潤な環境下で長期間にわたる腐朽によって消失した可能性が大きい（参考とした明治期の漆喰中には、健全なスサが残存している）。

断面以外にも、壁画面の表層からほぼ 1.5mm 深さで並行に切断した平面について観察した。断面と同様に多孔質な点の特徴であり、空隙の形状は、直線状であったり、屈曲していたりさまざまであるが、細かい虫食い状を呈していることが多い。面積にしてその空隙はほぼ 40%前後におよぶが、均一ではなく、部分的には 50%前後の空隙を示すと推定される。下地漆喰の基質は、ほぼ均一で微小なカルサイト結晶の集合体で石灰岩に似ている。空隙や亀裂部分には、基質部より大きなカルサイトの結晶が二次的に生成しているのが確認された。また、基質にはまれに 0.3mm 前後の径を有する垂円状の石英、長石が観察された。量的には、ごく僅かである（X 線回折や蛍光 X 線で検出は困難である）。石英は波動消光を示し、長石は典型的なアルバイト双晶を示し、Ab 成分の多い曹長石に同定される。また、風化が進んでソーシュライト化していることが観察された。

基質部には同質起源と考えられる垂円状ないし円状を呈する礫状物質が観察される。漆喰原料の中に再利用として漆喰片が混合されたのか、漆喰が固化するときに偶然に生じたかかである（図 14）。これらの特徴は、目地漆喰にも見られる。

下地漆喰が虫食い状を呈する多孔質であることは、強度の低下を伴う劣化が進行したことを示しており、ひび割れ防止のスサが消失した時期から、漆喰は急激に劣化をはじめ、

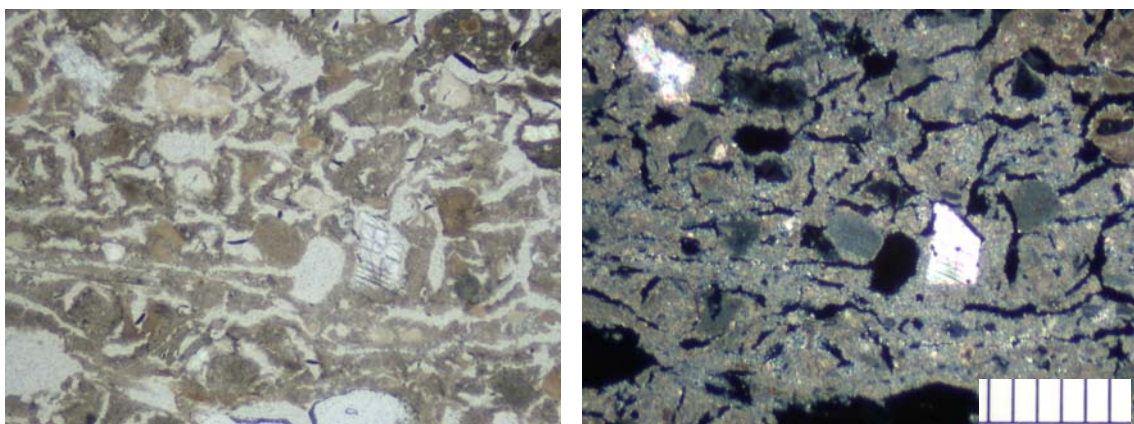


図 14. 下地漆喰の基質はほぼ均質で微小なカルサイト結晶である。また、図に示すように礫状の同質起源と考えられる円礫状物質も観察される。左：-ニコル、右：+ニコル。写真は TKZ-PL1-5 を使用。

多くのひび割れを発生して、さらに剥落が進行したと考えられる。

観察した結果、スサの幅は、0.1mm以下のものから0.3mm前後のものが多いようであるが、さらにこの幅の中には細かい繊維状を呈する物質が存在しているようである。長さは、最大で2mm前後に達するが、大半は1mm以下程度である（図15）。

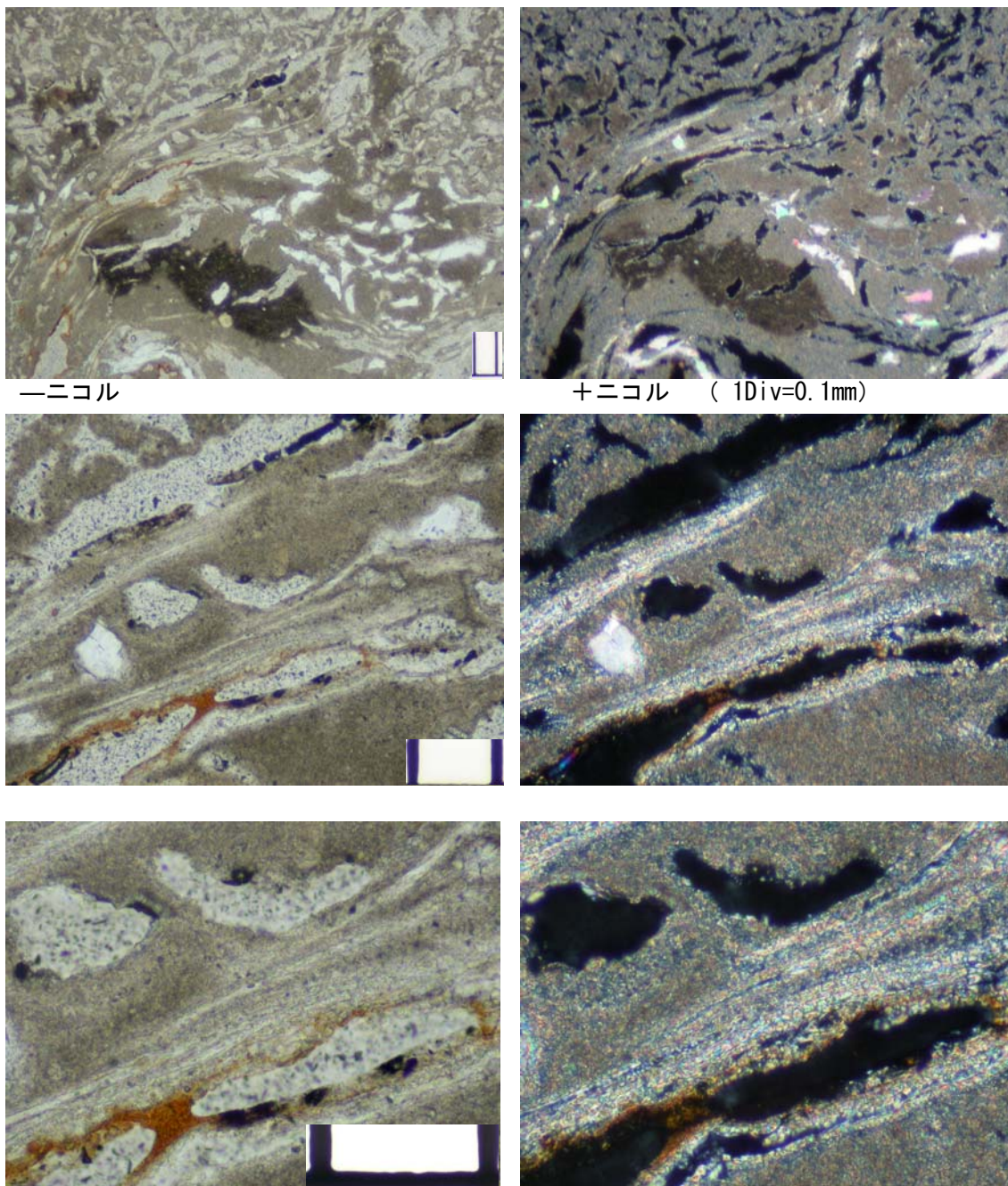


図15. 下地漆喰（TKZ-PL1-2）に見られる細長いスサ状物質の痕跡。細長い繊維状の束の状態を呈する。全体の長さは2mm前後におよび0.1mm前後の幅で、たくさんの繊維状物質の集合となっている。ほとんどは石灰に置き換わりカルサイトの微小な結晶として成長している。

#### 4. 化学分析、元素分布（鉛など）、構成鉱物種の同定

##### （1）化学分析

本項では、漆喰の化学分析および元素分布、X線回折の結果について記す。

目地漆喰や下地漆喰には、粘土やシルトが付着していたり、鉄分の染み込み、樹木の根の進入とそれらの腐朽・炭化、カビやバイオフィルムの汚染などが表面だけではなく内部にもおよんでいる。分析試料の準備は、これらの汚染物質を取り除くことから始めた。まず、超音波研磨器などを用いて物理的にこれらの汚染物を取り除き、次に細かく粉碎した後、顕微鏡下で汚染粒子をハンドプッキング法により取り除いた。しかし、一部の試料については、汚染物を完全に取り除くことは困難であった（JOT-06, JOT-08, JOT-09 など）。また、下地漆喰については、汚染物をできる限り取り除いたが、分析できる試料の量を確保する必要もあるので、ごく微量には残ったかもしれない。

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おこなった。測定終了後、これらの試料を回収して化学分析試料とした。

化学分析には、各試料0.2gを秤量し、王水10mlで加熱分解した後、ろ紙(5C)を用いてろ液と不溶解残渣を分離した。ろ液はY内標準液(Y10mg)を添加し、純粋で100mlに希釈した。不溶解残渣はホウ酸リチウムで融解後、希塩酸溶液に溶解後、ろ液と同様に100mlに希釈した。各測定元素については、以下の方法によって定量した。

カルシウム(Ca)、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、鉄(Fe)、チタン(Ti)およびマンガン(Mn)はICP発光分光分析法により、ナトリウム(Na)、カリウム(K)および鉛(Pb)は原子吸光分析法により、塩素(Cl)は漆喰片を水抽出して得られた溶液から、イオンクロマトグラフィにより分析した。また、1000℃で1時間灰化し、強熱灰化減量(Ig. Loss)を求めた。用いた装置は、島津製作所製ICP発光分光分析装置ICP1014、島津製作所製原子吸光分析装置AA640-13、ダイオネックス製イオンクロマトグラフ2010iである。測定した結果は、酸化物重量百分率で表示した(表3)。

分析の結果、高松塚古墳石室の目地漆喰は、酸化カルシウム(CaO)の含有量が多い事が特徴で、14試料の平均値と標準偏差は $51.5 \pm 3.0\%$ に達する。強熱灰化減量(灼熱減量、Ig. Loss)は、 $44.0 \pm 0.6\%$ で、大きな値を示しており漆喰(炭酸カルシウム)としての特徴を示している。これら以外の成分は数%かそれ以下で、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ナトリウムなどである。これらの成分は偏光顕微鏡観察で明らかのように、石英、長石(Ab系)など漆喰の中にごくまれに認められる鉱物にもとづくものと考えられるが、JOT-06, JOT-08のように二酸化ケイ素の含有量が3-4%に達するのは、シルトなどの二次的な付着物が十分に取り除けなかったことが原因と考えられる。偏光顕微鏡観察の結果を参考に考えても、二酸化ケイ素や酸化アルミニウム含有量が数%に達するとは考えにくい。また、酸化ナトリウムの含有量については、長石(Ab系)以外の化合物の存在が考えられるが、どのような化合物が存在するのかについては、わからない。

表 3. 高松塚古墳目地漆喰の化学分析結果(重量百分率)

Sample	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZnO	CuO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
JOT-01	54.0	0.25	0.92	0.021	0.082	0.011	0.35	0.21	0.004	0.004	0.002
JOT-02	53.7	0.32	1.07	0.014	0.082	0.015	0.38	0.22	0.010	0.004	<0.001
JOT-03	53.9	0.12	0.75	0.012	0.170	0.017	0.21	0.51	0.001	<0.001	<0.001
JOT-04	53.3	0.17	0.97	0.010	0.150	0.020	0.36	0.72	0.001	0.001	<0.001
JOT-05	54.5	0.16	0.75	0.014	0.069	0.011	0.25	0.20	0.001	<0.001	<0.001
JOT-06	51.8	0.35	3.34	0.018	0.120	0.036	0.78	0.34	0.002	<0.001	<0.001
JOT-08	44.9	0.63	4.33	0.021	0.130	0.052	0.77	0.49	0.006	0.001	0.007
JOT-09	45.0	0.30	1.60	0.024	0.095	0.018	0.45	0.32	0.004	0.002	0.005
JOT-13	51.7	0.16	0.53	0.003	0.030	0.006	0.10	0.47	0.005	0.002	0.002
JOT-14	52.1	0.08	0.38	0.003	0.070	0.003	0.06	0.27	0.021	0.018	<0.001
JOT-15	52.5	0.13	0.33	0.021	0.130	0.052	0.77	0.49	0.006	0.001	0.007
JOT-16	51.7	0.18	0.61	0.024	0.095	0.018	0.45	0.32	0.004	0.002	0.005
JOT-17	51.8	0.12	0.64	0.024	0.073	0.020	0.25	0.14	0.001	<0.001	0.006
JOT-18	50.7	0.33	0.96	0.020	0.074	0.018	0.19	0.11	<0.001	0.004	0.003
<b>Mean</b>	<b>51.5</b>	<b>0.24</b>	<b>1.23</b>	<b>0.016</b>	<b>0.098</b>	<b>0.021</b>	<b>0.38</b>	<b>0.34</b>	<b>0.005</b>	<b>0.004</b>	<b>0.005</b>
St Dev	3.00	0.14	1.17	0.007	0.038	0.015	0.24	0.17	0.005	0.005	0.002

Sample	SrO	ZrO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PbO	Cl	Ig. Loss	CaCO <sub>3</sub>	Total
JOT-01	0.002	0.001	0.001	0.012	0.038	0.006	0.002	0.008	44.6	96.2	100.5
JOT-02	0.002	<0.001	<0.001	0.011	0.038	0.010	<0.001	0.005	44.1	95.8	100.0
JOT-03	0.001	<0.001	<0.001	0.009	0.027	0.007	<0.001	0.006	43.5	96.2	99.3
JOT-04	<0.001	<0.001	<0.001	0.009	0.034	0.012	<0.001	0.008	43.8	95.2	99.6
JOT-05	0.001	<0.001	<0.001	0.004	0.027	0.004	<0.001	0.006	43.7	97.4	99.7
JOT-06	0.002	<0.001	<0.001	0.017	0.078	0.022	<0.001	0.026	43.8	92.4	100.7
JOT-08	0.036	<0.001	<0.001	0.008	0.340	0.018	0.006	<0.01	42.8	80.1	94.5
JOT-09	0.027	<0.001	<0.001	0.010	0.660	0.007	0.008	0.094	45.2	80.3	93.8
JOT-13	0.022	<0.001	<0.001	0.001	0.540	0.012	<0.001	0.008	43.9	92.2	97.5
JOT-14	0.016	<0.001	<0.001	0.001	0.540	0.014	<0.001	0.007	44.2	92.9	97.8
JOT-15	0.036	<0.001	<0.001	0.008	0.340	0.018	<0.001	0.005	44.1	93.7	98.9
JOT-16	0.027	<0.001	<0.001	0.010	0.660	0.007	<0.001	0.018	44.4	92.2	98.5
JOT-17	0.031	<0.001	<0.001	0.006	0.220	0.001	<0.001	0.004	43.6	92.4	96.9
JOT-18	0.034	<0.001	<0.001	0.005	0.080	0.010	<0.001	0.010	44.3	90.3	96.8
<b>Mean</b>	<b>0.018</b>	<b>0.001</b>	<b>0.001</b>	<b>0.008</b>	<b>0.259</b>	<b>0.011</b>	<b>0.005</b>	<b>0.016</b>	<b>44.0</b>	<b>92.0</b>	<b>98.2</b>
St Dev	0.015			0.004	0.250	0.006	0.003	0.024	0.6	5.4	2.1

参加カルシウム含有量は、参考として炭酸カルシウムにも換算した。

酸化鉛については、現在実施している壁画面の非破壊蛍光 X 線分析(鉛元素として検出)による調査で下地漆喰から検出しているが、目地漆喰から検出されていない。今回の化学分析によっても、目地漆喰からは 0.01%以下の微量しか検出されず、石灰原料にもとづく不純物、あるいは下地漆喰からの混入と考えられる。意識的に漆喰のなかに鉛白などの鉛系顔料が混ぜられたのではない。燐酸の濃度は、0.1%前後と大きな含有量を示した。なかには J0T-13 試料のように 0.03%しか含有しないものもあるが、高松塚古墳石室の目地漆喰 14 試料の平均値と標準偏差は、 $0.098 \pm 0.038\%$ であり、全体に大きな値を示している。今回、参考としたキトラ古墳の目地漆喰 2 試料についても、0.07%と高松塚古墳の目地漆喰とほぼ同程度の量であった。また、飛鳥のカツマヤマ古墳の目地漆喰 1 試料についても 0.06%とほぼ近似した値を示している。燐酸が石灰の原料に関与するのか、スサなど生物的なものが関与するのか明らかではないが、参考とした晶質石灰岩にはこれほど多くの燐酸が含まれてはいない。

下地漆喰については、分析できる量が限られているので 2 試料のみ測定した。今回は参考資料も同時に測定して、従来から発表されているデータなどと併せて比較検討した。

調査した結果、高松塚古墳壁画面の下地漆喰は、酸化カルシウム含有量は 50%と大きく、強熱灰化減量は、44.0%である。炭酸カルシウム量に置き換えるとほぼ 90%に達する(表 4)。目地漆喰と同様に酸化カルシウム含有量は大きな値を示した。これまで公表されている古墳漆喰の分析データの多くは、炭酸カルシウム含有量は大きな値を示している。漆喰原料にシルトなどが混合されていない場合は、酸化カルシウム含有量が大きな値を示すと言えそうである。今回測定した高松塚古墳の下地漆喰の二酸化ケイ素、酸化アルミニウム含有量は比較的少ない値を示し、それに比べて酸化マグネシウム、酸化ナトリウムはやや高い値を示している。二酸化ケイ素は、偏光顕微鏡下でごくわずかに観察される石英、二酸化ケイ素-酸化アルミニウム-酸化ナトリウムについては、ごくわずかに含まれる長石 (Ab

表 4. 高松塚古墳壁画面下地漆喰の分析結果 (重量百分率)

Sample	CaO	Fe2O3	SiO2	MnO	P2O5	TiO2	Al2O3	MgO	ZnO	CuO	V2O5
Plas-02	53.4	0.13	0.85	0.013	0.190	0.010	0.20	0.73	0.004	0.025	<0.001
TKZ-PL1-1	50.1	0.15	0.49	0.012	0.077	0.051	0.57	1.18	0.009	<0.001	0.025
TKZ-PL1-3	50.3	0.13	0.44	0.010	0.059	0.045	0.54	0.64	0.006	<0.001	0.015
<b>Mean</b>	<b>51.3</b>	<b>0.14</b>	<b>0.59</b>	<b>0.012</b>	<b>0.109</b>	<b>0.035</b>	<b>0.44</b>	<b>0.85</b>	<b>0.006</b>		<b>0.02*</b>

Sample	SrO	ZrO2	SnO2	BaO	Na2O	K2O	PbO	Cl	lg. Loss	CaCO3	Total
Plas-02	<0.001	<0.001	<0.001	0.010	0.059	0.014	0.30	0.020		95.4	
TKZ-PL1-1	0.056	<0.001	<0.001	0.014	0.560	0.074	0.28	0.018	43.9	89.3	97.57
TKZ-PL1-3	0.023	<0.001	<0.001	0.004	0.640	0.073	0.39	0.017	43.8	89.7	97.13
<b>Mean</b>	<b>0.040*</b>	<b>&lt;0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>	<b>0.009</b>	<b>0.420</b>	<b>0.054</b>	<b>0.32</b>	<b>0.018</b>	<b>43.9*</b>	<b>91.5</b>	<b>97.4*</b>

\* : 今回測定した 2 試料の平均値 (その他は、予備調査試料を含めた 3 試料の平均値)

系列)にもとづく推定されるが、残りの酸化ナトリウムについてはどのような化合物であるのかわからない。

中国唐代の古墳の漆喰壁などの例では、厚い層を有する漆喰については、部分的に石灰にシルトを混合してモルタルとして使用されることがあると言われているが、二酸化珪素はほぼ 4-5%かそれ以上(7%前後)に達し、酸化アルミニウム含有量は少なく、粘土成分は混合していないようである。高松塚古墳壁画の下地漆喰(および目地漆喰)については、偏光顕微鏡下で観察しているため、このような技法は使われていないことを確認している。

酸化マグネシウムについては、石灰原料の不純物に伴うドロマイト[CaMg(OH)<sub>2</sub>]成分がごくわずかに含まれていると推定できる。Mg-カルサイトの関与については不明である。これまで調査された畿内の古墳に使われている漆喰の酸化マグネシウム含有量は、大阪府高槻市の阿武山古墳(0.97%)を除くと0.1-0.4%であるのに対して、高松塚古墳の下地漆喰はやや大きな値を示した。また、燐酸については、目地漆喰と近似する0.06-0.08%を示した。原料の一つとして知られる晶質石灰岩にはこのような大きな含有量は示さないため、スサなどの添加材料が関与している可能性も考えられた。しかし、肉眼でも確認できる量の麻スサが混入している近世の漆喰を分析しても、燐酸は0.01-0.03%しか示さなかった。スサの種類によっては、燐酸の含有量が異なるのかもしれないが、変質して化石化しているものが多く、含まれる有機成分についても複雑な点が多い(GC-MS, TG-MSなどを用いた調査を継続中である)。その他、酸化鉄、酸化マンガンについては、少量しか含有していない。目地漆喰についてもほぼ同様な傾向を示した。鉛については、元素分布の項目にまとめて記した。

## (2) 元素分布

鉛およびカルシウム、リンなどの構成元素が漆喰中にどのように分布しているのか調べるため、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) により目地漆喰と下地漆喰について調査した。ここでは、代表的な試料について、観察面 (BSE 画像で表示) において、各元素の濃度について色相及び濃淡で図示した (マッピング画像)。

目地漆喰については、鉛は検出限界以下であるため、鉛のマッピング調査は実施しなかった。ここでは、下地漆喰についての結果を記した。それぞれの観察および分析条件は以下のとおりである。

SEM, BSE 観察 装置 : JEOL / JSM-5310, 加速電圧 : 15kV、  
観察倍率 : ×35、×100、×500 など

マッピング測定 装置 : JEOL / JXA-8100 波長分散型電子線マイクロアナライザ  
加速電圧 : 15kV、領域 : 6.00mm/3.25mm/500μm など  
測定元素 : C, O, Cl, P, Ca, Pb の6元素

下地漆喰(TKZ-PL1-1:図 20)の断面を調べたところ、カルシウムの濃度は壁画側(図の上)に高く、石材側(図の下)に低い傾向を示した。特に表層は、緻密なカルサイトが形成されているので、層を形成している。BSE 像からでも明らかである。断面全体像からカルシウ

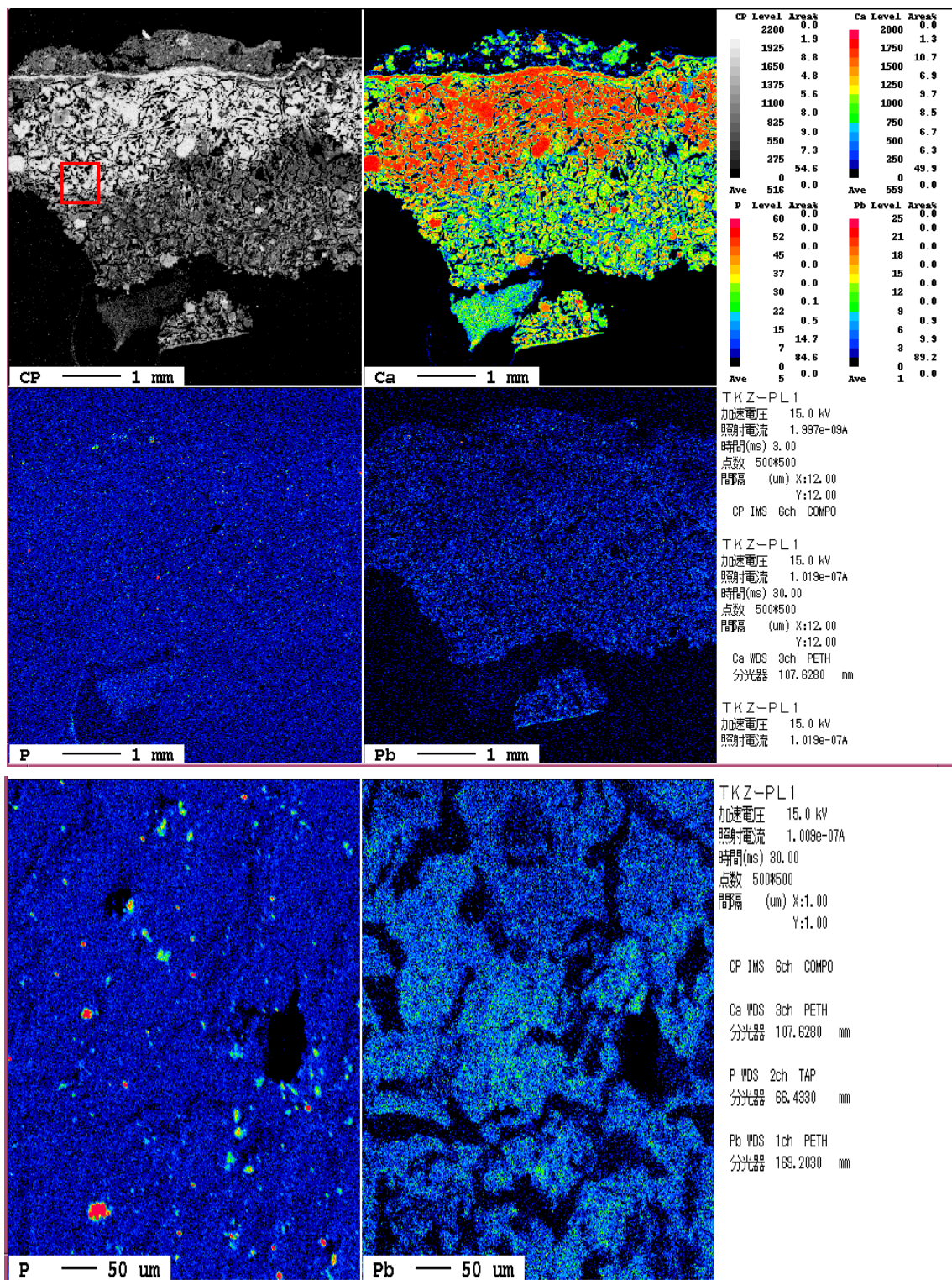


図 20. 下地漆喰 (TKZ-PL1-1) の断面 BSE 画像と元素マッピング (Ca, P, Pb)



ムの濃度差によって二層、つまり、中央あたりで層が分かれているようにも見えるが、偏光顕微鏡観察では層は形成していない。また、他の試料では、カルシウム濃度には明確な差がなく、層間が滑らかではない(図 21)。漆喰の緻密さに関与しているようである。また、反射電子像 (BSE) の観察から、漆喰の断面全体に空隙が多量に存在していることも明らかである。試料とした漆喰表面の土の中にカルシウムが塊状に分布しているのは、剥落した微細な漆喰片が多量に土に混じって散在していることを示している (図 20)。

リンや鉛については、低倍率ではその分布は明確ではないが、高倍率で観察すると、リンは部分的もしくは集中的に塊状ないし粒状となって存在していることがわかる。連続しているのかは不明である (スサが関与するかはわからない)。鉛については、全体に散在しているが、やや集中的に濃度の高い部分が存在しているようである。リンのように小さな塊状を示しているのではない。仮に鉛白などが石灰に混ぜられても、均一に混ざるわけではないので、このような状態になっていたことが理解できる。リンと鉛の関連はなさそうで、緑鉛鉱などが二次的に形成しているのではない(塩素の分布とも関連はない)。

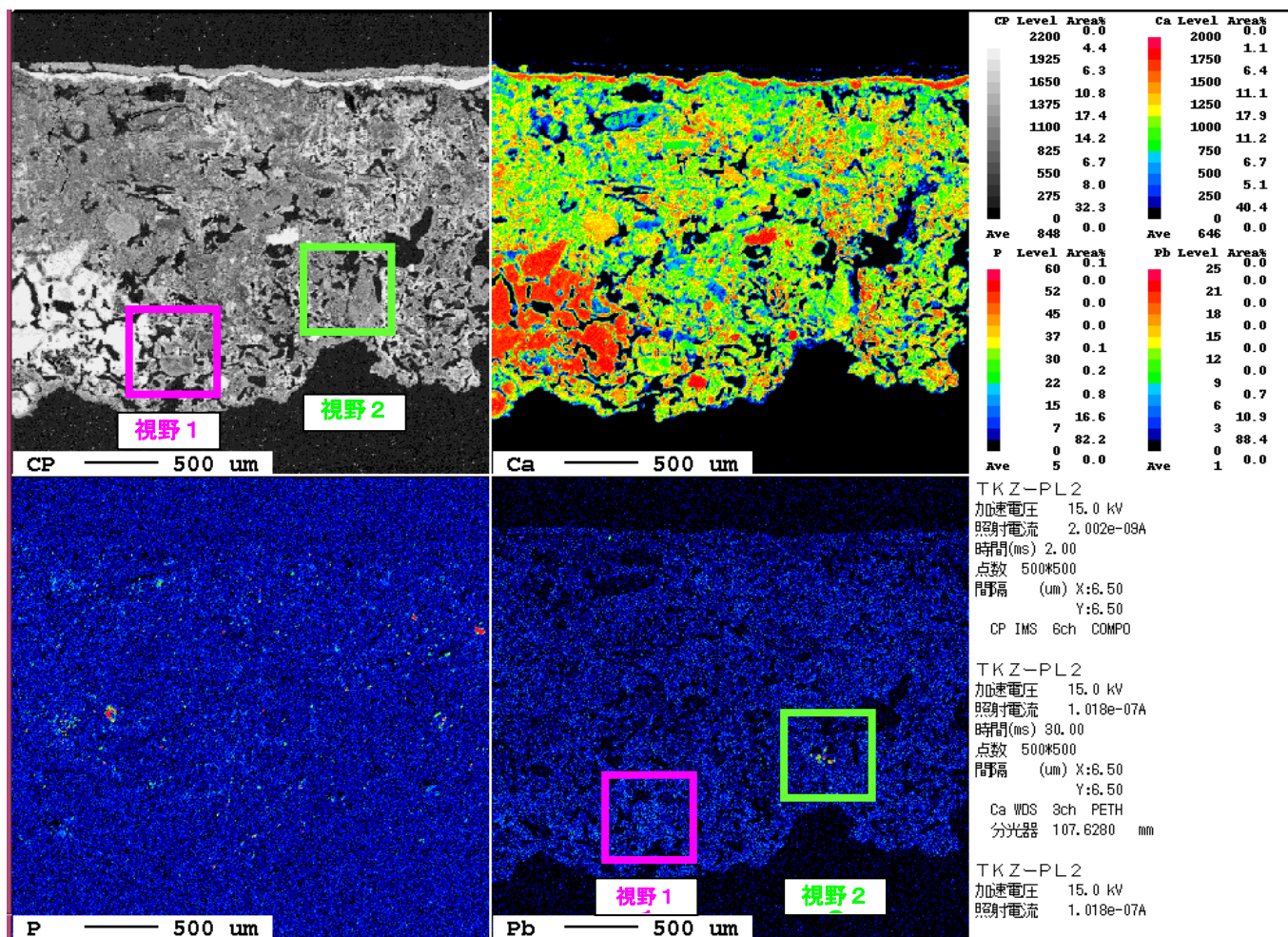


図 21. 下地漆喰(TKZ-PL1-2)の断面 BSE 画像と元素マッピング (Ca, P, Pb)

図 21 は TKZ-PL1-2 試料の断面 BSE およびマッピング画像である。カルシウムの分布は、TKZ-PL1-1 試料とは異なり、全体にほぼ均一で、石材側（図の下）の左側部位に高い部分がある。

漆喰の緻密な部分であろう。また、BSE 像およびカルシウムのマッピング画像の上部に連続する層状に濃度の高い部位がある。漆喰の表層に生成した二次的なカルサイト結晶の集合である。リンの分布は不均一にして、濃度の高い部位が散在している。

また、鉛の分布については、視野 1 部分では一部で鉛が集中しているようであるが、全体としては分散している。しかし、視野 2 の部分は低倍率の画像観察においても集中して存在している状態がとらえられている。また、鉛と塩素は関係していないようで、塩化鉛系の化合物を形成しているものではなさそうである（図 22）。また、図 23 においても、鉛が 10-50 $\mu$ m 前後の粒径で分布しており、鉛、塩素、燐の分布には相関は認められない。

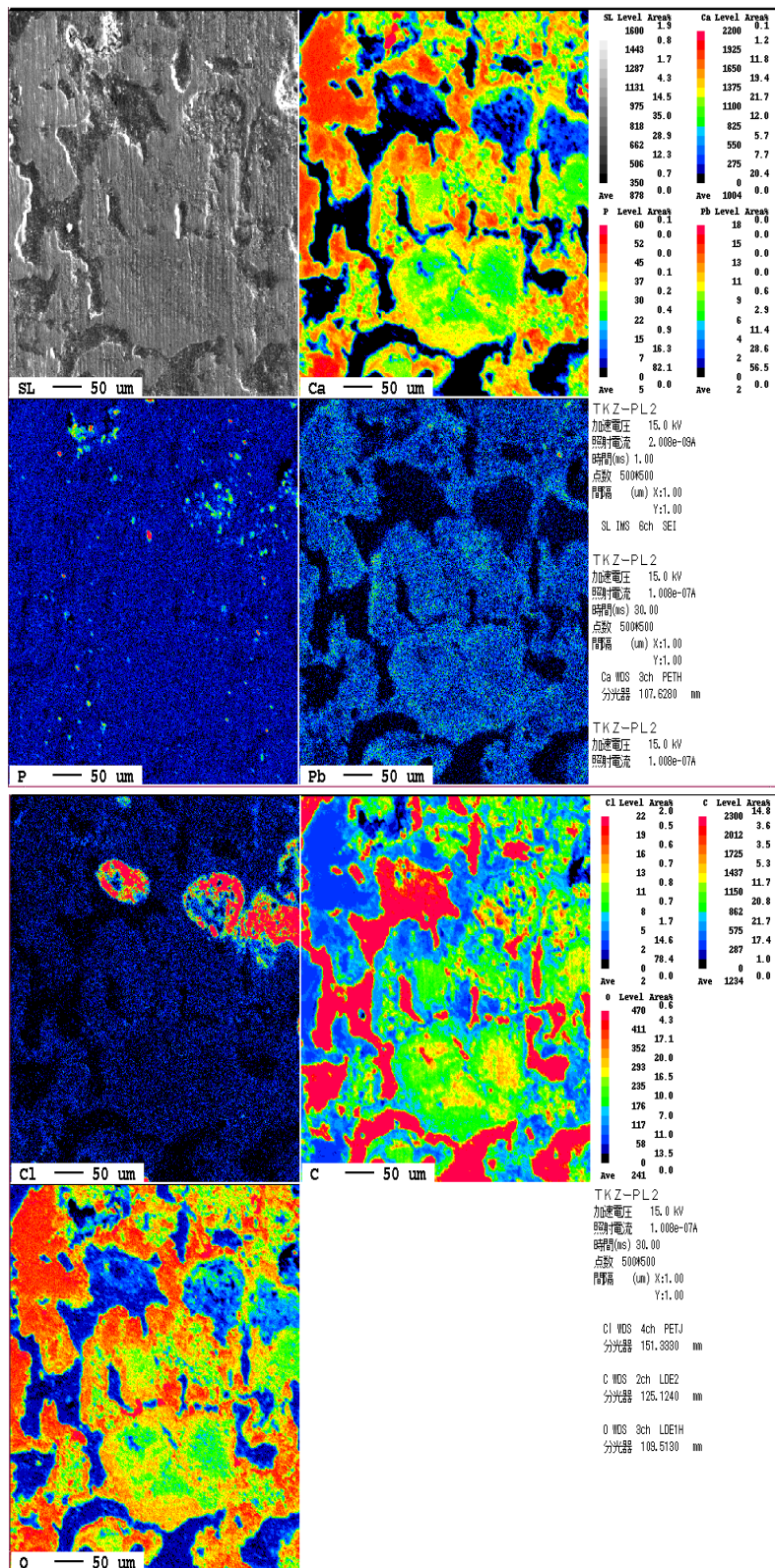


図 22. 下地漆喰(TKZ-PL1-2)の視野 1 部分の拡大

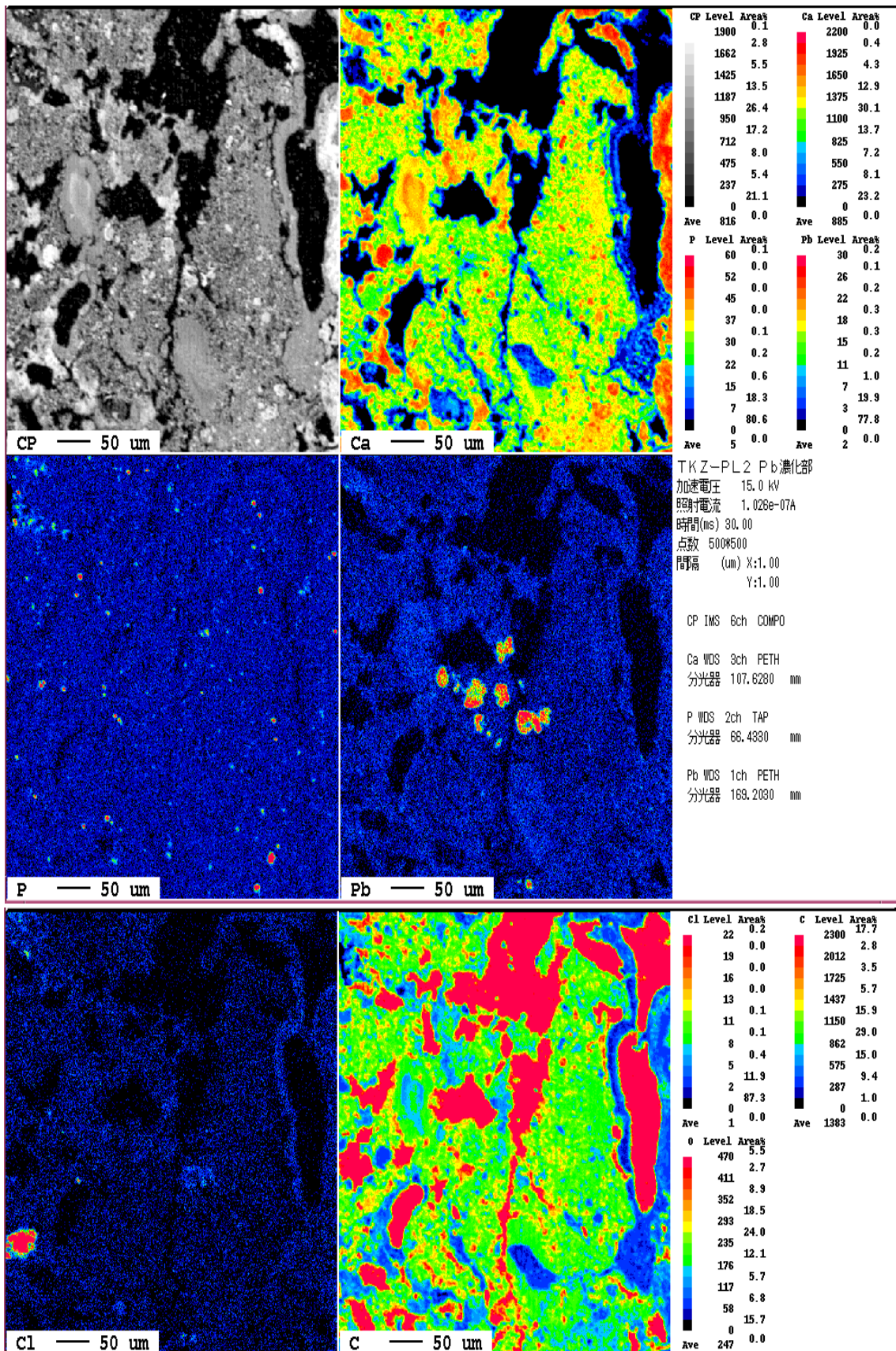


図 23. 下地漆喰(TKZ-PL1-2)の視野 2 部分の拡大

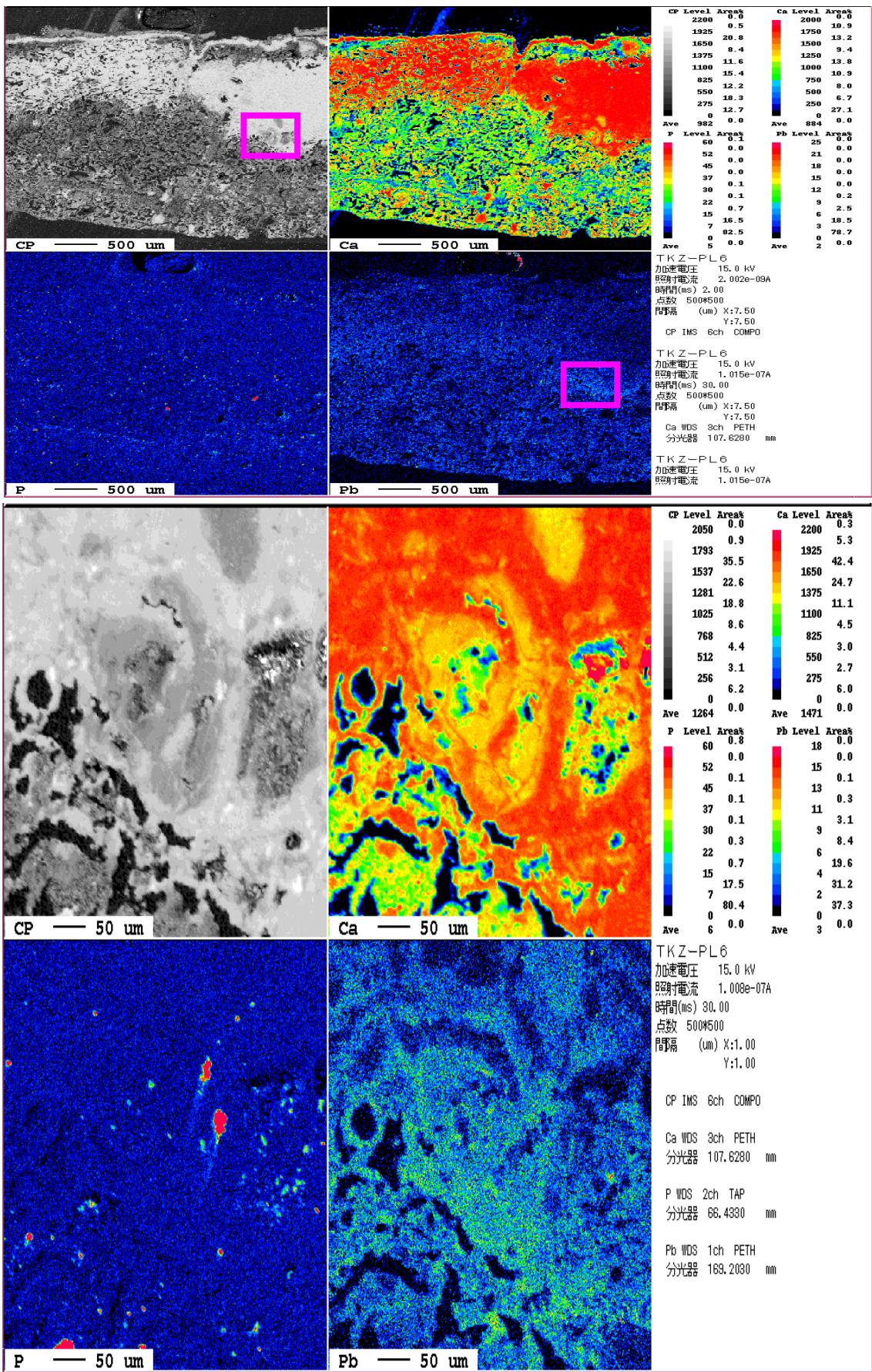


図 24. 下地漆喰 (TKZ-PL1-6) の断面 BSE 画像と元素マッピングと拡大

### (3) X線回折

漆喰試料の主要構成鉱物種を同定するため、X線回折粉末法による測定を実施した。なお、測定には、回転対陰極型 X線回折計（マックサイエンス社 SRA-M18XHF）を用いて、以下の条件により測定した。

対陰極: 1.54056 Å (Cu),      モノクロメータ使用、  
X線管電圧: 40KV,              電流: 100mA、走査速度: 1/1 deg/min  
スリット: 1-1-0.15 (Div-Scat-Rec)

測定の結果、目地漆喰と下地漆喰のすべてからカルサイトを検出しており、さらに石英をわずかに検出する試料（図 25）、カルサイトに加えてアラゴナイトを検出する試料などがある（図 26）。アラゴナイトの成因については良くわからないが、漆喰の原料（石灰岩や貝殻など）がそのままの結晶を維持した状態で残存したとは考えにくい（石灰原料を加熱して酸化カルシウムが生成するのは、ほぼ 750°C から 950°C 付近で、酸化カルシウムが生成する以前に、アラゴナイトは変化する）。しかし、石灰原料としての消石灰〔水酸化カルシウム：

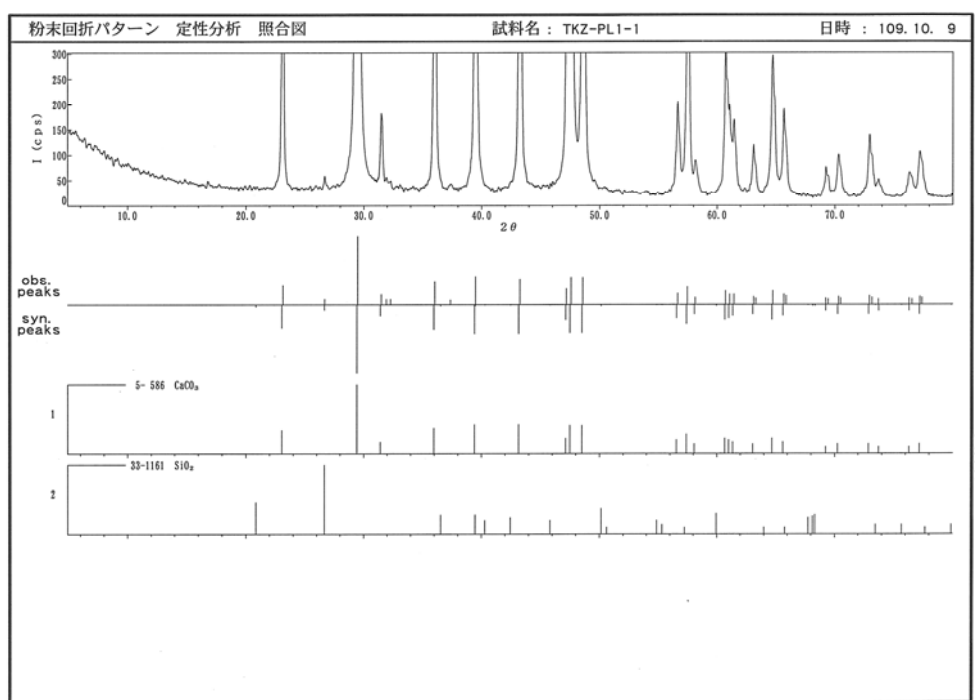


図 25. 下地漆喰（TKZ-PL1-1）の X線回折スペクトルと同定結果、漆喰の主成分のカルサイトが検出され、3.34 Å 付近にわずかな石英の 101 のピークが判別できる。偏光顕微鏡下観察結果と併せて同定しないと、確認できないことが多い。下地漆喰に限らず目地漆喰もあわせて、一般的な漆喰の回折スペクトルである。

Ca(OH)<sub>2</sub> にアラゴナイトを含む貝殻胡粉が少量混合されたとしたら、アラゴナイト (図 27) はそのまま残存する (アワビ、アコヤガイの内側の真珠層、珊瑚の骨格、ある種の鍾乳石などがアラゴナイトである、大気中で 450-490°C で加熱されるとカルサイトに転移する)。いっぽう、下地漆喰に含まれる鉛については、X 線回折では検出限界以下であるので同定できなかった。

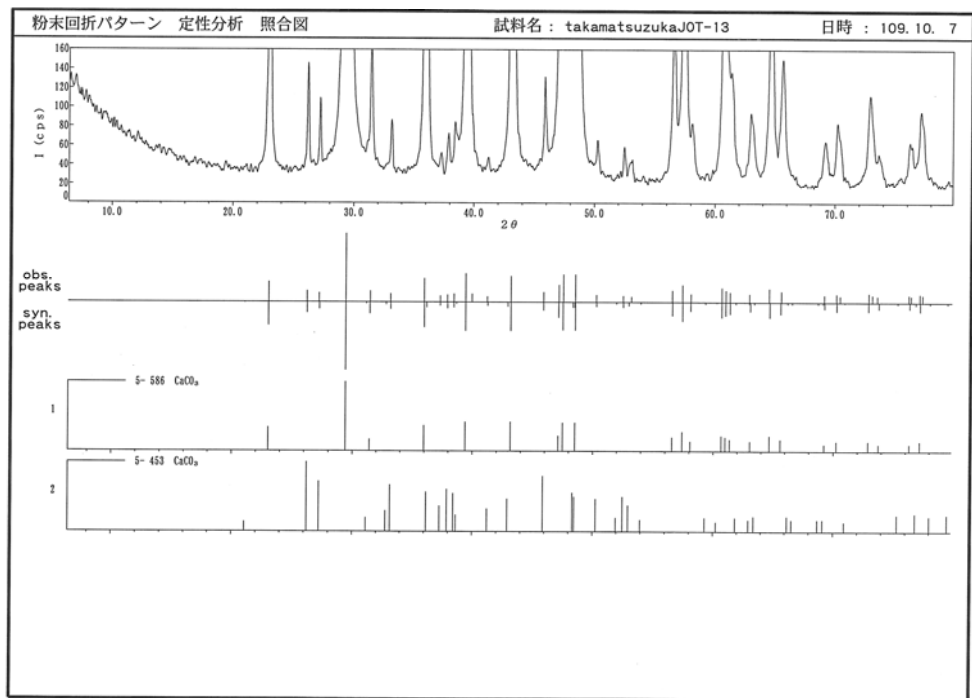


図 26. 目地漆喰 (JOT-13) の X 線回折スペクトルと同定結果。カルサイトとともにアラゴナイトのピークが顕著に検出されている。

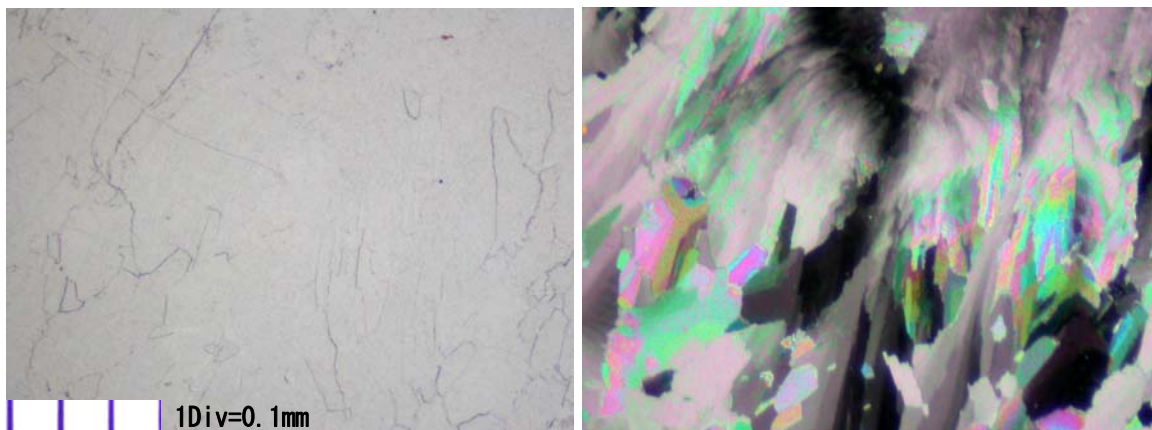


図 27. 参考資料 (アラゴナイトの偏光顕微鏡写真)。(左) : -ニコル、 (右) : +ニコル、高い複屈折率が特徴、(010) に平行な弱い劈開、カルサイトに比べて菱形の顕著な劈開がない。

#### (4) まとめ

高松塚古墳壁画の劣化原因を解明をすることを目的として、壁画構成部材の材料調査を実施してきた。主として壁画本体については、デジタルカメラやファインスコープを用いた観察調査、非破壊蛍光 X 線分析法による分析調査を実施してきた。さらに詳しい情報を得るために石室解体時に取り上げた目地漆喰と、壁画が発見された当初に収集された“嶋倉試料”を用いたサンプリングによる調査を実施した。

その結果、壁画表面の観察調査において、下地漆喰の表面や絵画の彩色部分、墨線部分、金箔部分などにおいて、皮殻状を呈する乳白色で脂肪光沢を有する物質が発見された。この乳白色物質は、下地漆喰の表層や彩色部分などを部分的に被さっていたり、広範囲に覆っていることが発見された。いっぽう、サンプリング調査においても実体鏡下や偏光顕微鏡下の漆喰断面の観察結果から、表層に其質とは異なる組織と集合状態を示すカルサイトの層が不均一ではあるが、薄く形成していることが明らかとなった。このカルサイトの層が形成したのは、湿潤で漆喰をわずかにでも溶かすことのできる水分の供給がある環境下に長期間存在していたことによる。鍾乳洞における鍾乳石の形成と同じ成因と考えられる。これらの多くは自然環境下で起こったと考えられるが、白虎で見られるように一部は水滴が流れたような状態を呈する部分については、カビの除去などのクリーニングによる可能性については否定できない。

表層にカルサイトの層が形成したことによる壁画への影響については重要である。まず、石室を解体後、カビ等の対策のため乾燥状態で壁画が保存されている。発見当初に比べて「鮮やかさがなくなった」、「色が薄くなった」など顔料が劣化したと言われているが、これは、表層に形成したカルサイト層が乾燥することによって白っぽくなっているだけで（散乱によるもの）、高松塚古墳壁画に使われている鉱物顔料の色調が変化したものではない。表層のカルサイトは、透明な鉱物であるが、結晶成長の方向がそれぞれの粒子によって異なっているので、散乱によって表面が白っぽく見えるだけである。石室内にある状態では、水分によってより透明性が得られていたので鮮明に見えていたに過ぎないと考えられる。つまり、顔料が急激に劣化したものではない。むしろ高松塚古墳壁画（絵画）がなぜ残ったのか議論されることはなかった。千数百年間、一定の環境であったので残存したと言われている。しかし、高湿度下の環境では、顔料を固定する接着剤が変質して、より劣化が進んで顔料が剥落すると考えられる。顔料が脱落しないで良好な状態で絵画が保存されたのは、表層に形成したカルサイト層が原因とも考えられる。しかし、一方では絵画を見にくくしているのも事実である。これら、カルサイト層については、すでに壁画が発見された当初にも指摘されていたが、今回はそれらの事実を検証できた意義は大きい。また、このようなカルサイト層の形成（天然のフレスコ）については、高松塚古墳に限らず高句麗雙楹塚壁画にも生じており、画像はやや白っぽい感じを受けた。

壁画の観察調査では、下地漆喰が剥落したり陥没していたり、モザイク状ないし小塊ブロック状になっている部分が多数あることが確認されている。つまり、漆喰の強度が著し

く低下していることが示された。これは、もともと漆喰の強度を増加させるために混入されていたスサが腐朽して無数の空隙となっていることに原因があると考えられた。下地漆喰の空隙（スサの痕跡）は、目地漆喰の空隙（スサの痕跡）に比べて細くて短い。面積モード比で推定すると、容積にしてほぼ 40-50%にもおよぶと推定できる。表層付近のスサが消失して連続の空隙が形成されると、表層は簡単に剥落し、時に漆喰面が陥没するなど、硬くて脆い状態になり、面構造を維持することが困難な状態になることもある。漆喰中のスサが劣化するのには、長期間におよぶ高湿度下で活性化する腐朽菌が大きく関与していることは言うまでもない。スサの一部は化石化（石灰質の化石）していたり、消失して空隙となった後に、孔部分にカルサイトやアラゴナイトが成長することもある。漆喰に残された痕跡の多くは、結晶化しているので元の形状や組織からスサの種類を特定することは困難である。しかし、スサの成分がすべて消失しているわけではない。予備的におこなった DTA-TG 曲線(図 28)から 350°C 付近で熱分解する有機物は 2-4% 前後におよぶことから、漆喰の中に残存する有機物の分析を進めている。有機物が残存することは、カビなどの栄養源となり、生物劣化とも大きくかかわってくる。

今回の調査で実施した非破壊蛍光 X 線分析の結果、壁画面から鉛が検出されている。特に、画像付近では高い強度を示す傾向が見られ、従来の測定結果と矛盾するものではなかった。化学分析によると下地漆喰の画像のない部分で、0.3% 前後の酸化鉛が含まれていたが、目地漆喰には不純物として微量が検出されるのみであった。この鉛の含有に関しては、下地漆喰と目地漆喰では全く異なると言える(主成分はほぼ同じ)。画像部分にはあらかじめ、鉛系の白色顔料（鉛白など）が塗布されていたと仮定すれば、白虎画像の蛍光 X 線分析の結果から、墨線の薄れている部分の鉛強度は小さくなっている傾向が認められそうである。いっぽう、青龍や玄武では、画像とは関係のない下地漆喰部分でも鉛強度が高くなっている部分があるので、下地には全体的に薄く鉛白が塗布されていたのかもしれないが、多くは、比較的短期間に剥がれ落ちたのかもしれない。いずれにしても、鉄分などの汚染が大きく妨害することもあるので、全体に薄く塗布されていたかについては推定の域をでない。

鉛系顔料の使われ方の良く似た平壤南浦地域の高句麗雙楹塚壁画については、漆喰基質部から鉛が検出しているわけではなく、絵画部の表面のみから鉛が検出されている点が高松塚古墳壁画下地漆喰と異なっている(雙楹塚壁画の漆喰層の厚さはほぼ 7mm かそれ以上におよぶ)。

下地漆喰中の鉛は X 線回折分析の検出限界以下であったので鉛化合物を同定するには至らなかったが、元素分布から考慮すると塩素やリンの関与はない。



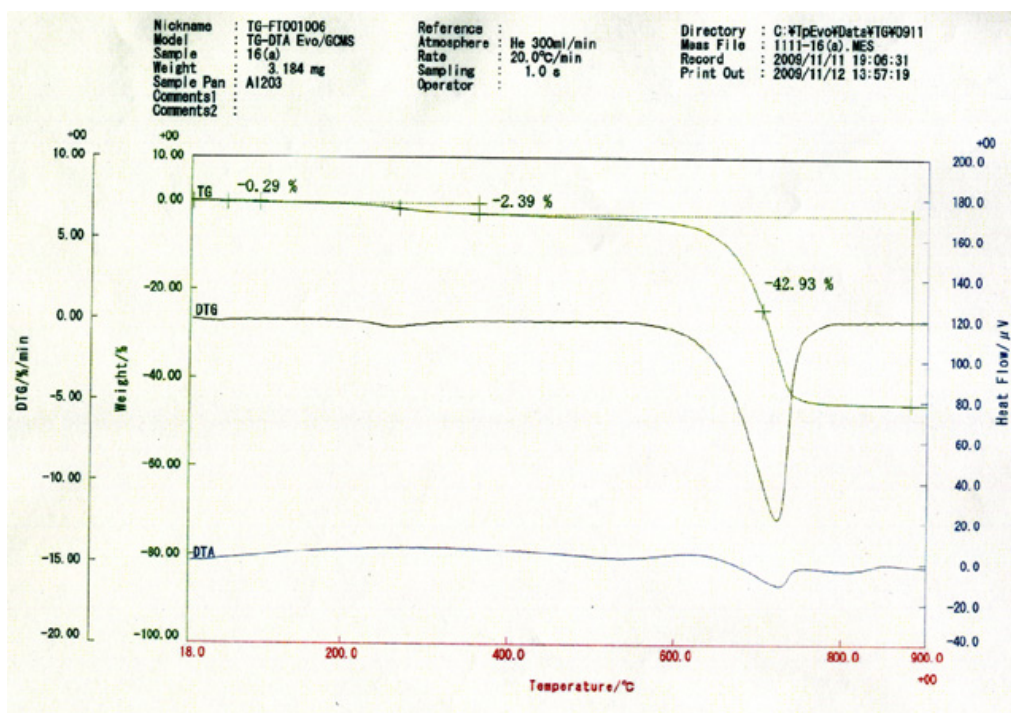


図 28. 参考図 : 高松塚古墳の目地漆喰 DTA-TG 曲線、350 度で熱分解する有機物がほぼ 2.4%におよぶ。

注)

(1) 嶋倉試料の由来については、高松塚古墳の壁画が発見された当初、奈良教育大学教授地学教室の嶋倉巳三郎教授が奈良県立橿原考古学研究所の依頼により、下地漆喰の調査を実施され、その残りの試料を保管されていた。保管場所については、退官後においては、嶋倉研究所に保管されていたが、嶋倉教授がお亡くなりになり研究所が閉鎖される時に、重要な資料の一部が、現在の奈良教育大学金原准教授により引き継がれた。この資料の中に、2個のプラスチックシャーレに漆喰小片が残存していることが発見された。材料調査班では、この資料を嶋倉試料と呼んでいる。なお、このシャーレの中には、採取場所と試料内容を示す高松塚石棺内漆喰と採取日時とし 720322 が記されたラベルが同封されていた)。しかし、残念ながら採取位置を特定できるものは残されていない。また、この漆喰片は小片すぎて、壁画に戻すには位置特定が不可能で、調査試料として活用できないか検討された。文化庁と金原准教授の間で協議したところ、詳細な分析調査に不可欠との判断から、化学分析、偏光顕微鏡観察試料などとして、共同調査する事となり、材料調査班が担当することとなった(200908)。

プラスチックシャーレの一つ(便宜的に TKZ-PL1 とする)には、小片が微細なものも含めると十数点が残っていたが、試料として利用可能なものは9点で、他の容器(TKZ-PL2)の内容物は数 mm 大の漆喰小片と凝灰岩が付着していたり混在しているので、参考試料もしくは予備的試料として扱った。