

## 高松塚古墳壁画の材料調査

(奈良教育大学嶋倉研究室旧蔵資料の調査)

東京芸術大学名誉教授 北田正弘

### まえがき

高松塚古墳の材料についてはこれまでの基本的な調査によって多くの知見が得られている。しかし、詳細については不明な点も残されている。本調査は材料の微細構造調査とこれらを保存・修理に資すること、この分野での世界最先端の研究を目指して進めている。

### 1. 顔料付着試料の分析

#### (1) 試料

奈良教育大学に保存されていた漆喰断片試料(嶋倉巳三郎研究室旧蔵資料)の一つで大きさは約5mm(図1)。

#### (2) 光学顕微鏡観察

表面を検査した結果、図2のように赤色と黒色の粒子が観察された。付着量は極めて少量でX線回折等での同定は出来なかったため、電子顕微鏡観察を試みた。

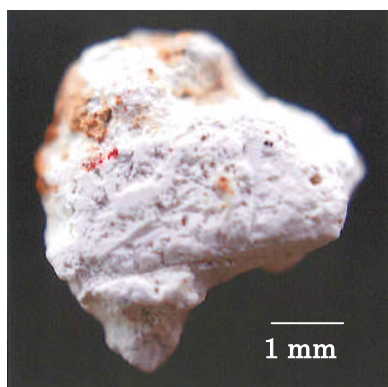


図1 顔料付着漆喰片

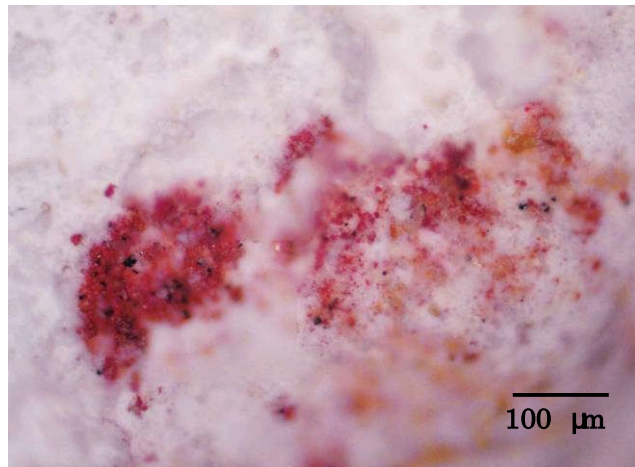
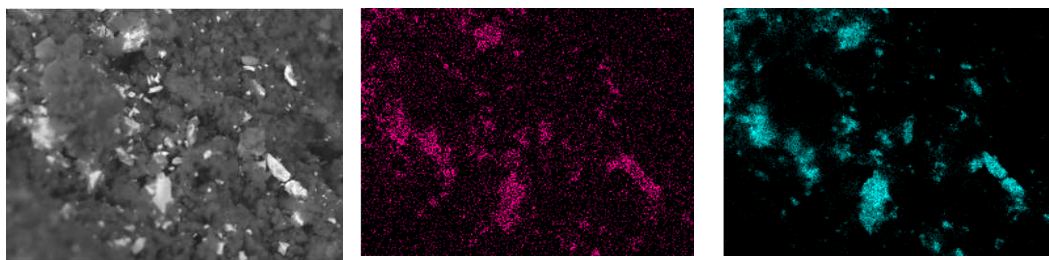


図2 顔料粒子付着部の光学顕微鏡像

#### (3) 走査型電子顕微鏡観察

図3に赤色および黒色粒子が見出された領域の走査型電子顕微鏡像(SEM)とそれに対応する元素分布像(元素マップ)を示す。SEM像は反射電子線像で、明るくみえる領域に相対的に高原子番号の元素が存在する。また、この明るい領域からは水銀、硫黄が検出され、これらとは対応関係のない領域でFeとTiが存在する。マトリックスは漆喰であり、全領域からCaと酸素が検出された。この結果から、赤色粒子は水銀化合物、黒色粒子は鉄化合物と推定される。



(左より SEM 像、水銀、硫黄、以下の図では左より鉄、チタン、酸素を示す)

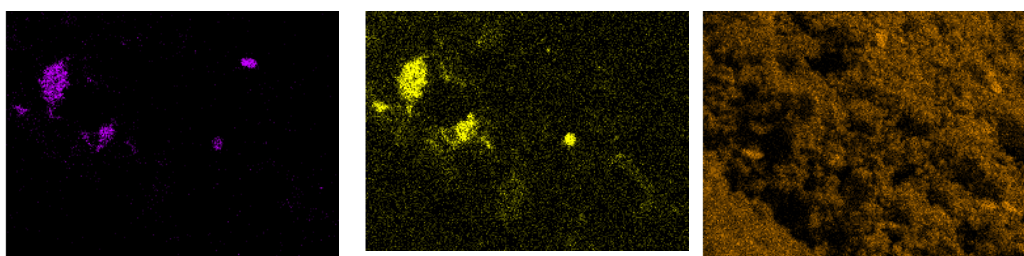


図 3 付着粒子の反射電子像と元素像

#### (4)赤色粒子の透過電子顕微鏡観察

赤色粒子の低倍率透過電子顕微鏡像を図 4 に示す。暗く見える粒子が水銀と硫黄を含む赤色粒子、比較的明るく見える粒子はマトリックスの漆喰 ( $\text{CaCO}_3$ ) である。赤色粒子の高倍率透過電子顕微鏡像を図 5 に示す。図 5 では結晶格子像が観察され、帯状にみえる特徴的な双晶が観察される。これらを解析した結果、水銀朱  $\text{HgS}$  で大きさは  $0.01\text{-}10\ \mu\text{m}$  である。

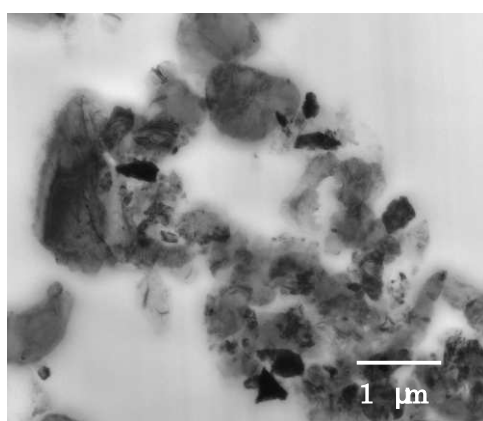


図 4 低倍率透過電子顕微鏡像

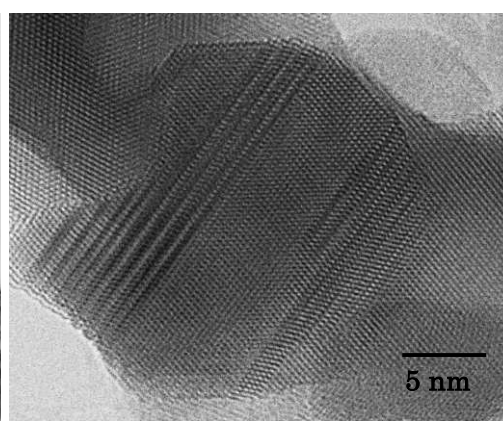


図 5 高倍率の  $\text{HgS}$  結晶格子像

### (5) 黒色粒子

前述のように（図 2、3）、赤い粒子の存在する領域に黒色の粒子も散在し、また、別の場所にも黒い領域が存在する。これらは異なる成分の粒子で、以下に観察結果を述べる。

**(a) 鉄とチタンが検出された粒子** 透過電子顕微鏡像と対応する領域の鉄、チタン、酸素およびマグネシウムの元素像を図 6 に示す。上部の結晶は砂鉄に含まれるイルメナイトに相当する組成で、下部の粒子は四三酸化鉄（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）で、チタンを少量含む。このほか、粒子中には微量のマグネシウム、シリコン、アルミニウム等を含んでいる。これらの結果から、黒色粒子の一つは砂

鉄由来の物質で、砕かれた形状を示す。砂鉄は近世まで黒顔料として塗料などに使われていたことから、古代においても砂鉄粒子を顔料として使用した可能性がある。

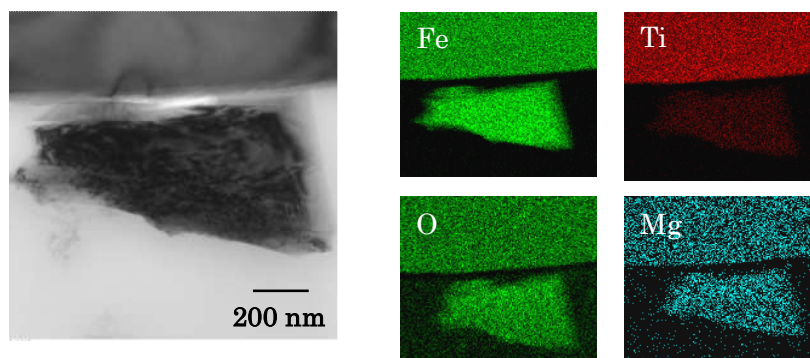


図 6 黒色粒子の透過電子顕微鏡像と元素像

### (b) 不純物を含まない黒色粒子

黒色として観察される領域で元素像でも地の炭酸カルシウム以外の結晶等が検出されない領域が存在する。図 7 に該当する領域の透過電子顕微鏡像と電子線回折像を示す。黒色に見えるが、電子線回折、元素像等から検出された結晶は地の炭酸カルシウムだけである。したがって、墨などの有機物が付着あるいは塗布された部分と推定される。これまでの材料調査では、墨線あるいは念紙などで下書きしたと考えられる線が認められており、その一部ではないかと推定される。

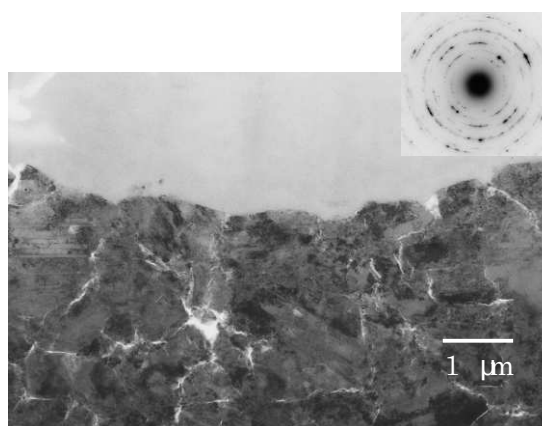


図 7 黒色の炭酸カルシウム領域

## 2. 漆喰部の微細トンネル状孔の生成

漆喰は全体がボロボロになっており、その劣化過程を明らかにすることが目的である。  
図 8 は大きさ約 5mm の漆喰の X 線 CT 像である。線状の筋が数多く観察される。

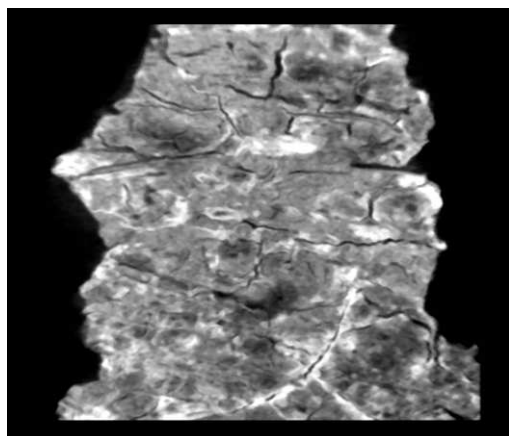


図 8 漆喰の X 線 CT 像

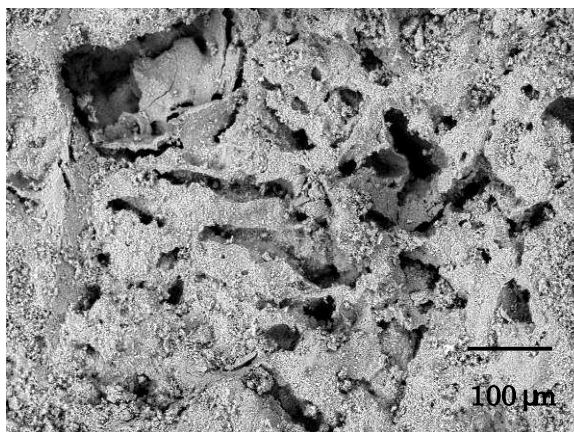


図 9 漆喰破面の走査型電子顕微鏡像

図 8 で示した比較的大きなすき間は、応力による割れ、化学反応による孔、混合物質の欠損による孔などで見られる。これに対して、以下のような非常に微細な孔が観察され、上記のものとは異なる成因の可能性がある。図 9 は漆喰の破面を走査型電子顕微鏡で観察したもので、直径数-100 μm の微細なトンネルが多数存在する。この微細なトンネルの断面の高倍率走査型電子顕微鏡像を図 10 に示す。トンネルの周囲には多数の結晶が析出している。多くは針状あるいは短冊状で、新たに漆喰のトンネル内面からトンネルの中心に向かって成長している。成長結晶の太さはサブマイクロメートルから 20-30 μm である。

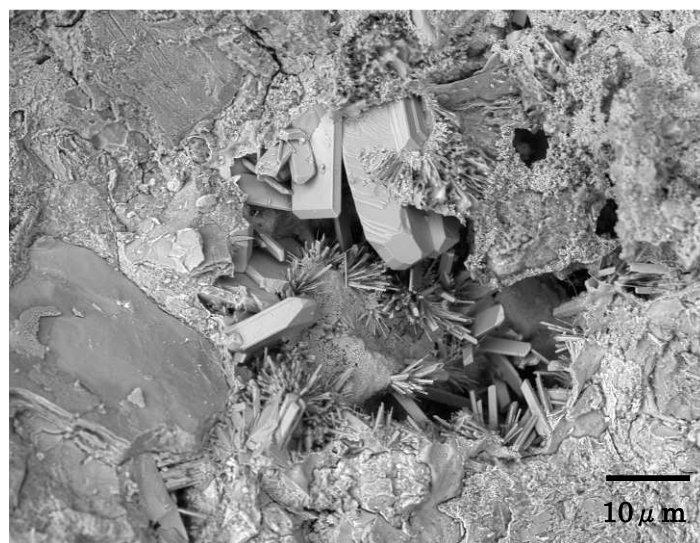


図 10 トンネルの内壁から析出した微細結晶

これらの結晶領域における主な元素の元素像を図 11 に示す。トンネルに析出している結晶の主成分はカルシウム、炭素、酸素であり、このほかにナトリウム、マグネシウムなどの微量元素が検出された。したがって、析出結晶は炭酸カルシウムである。

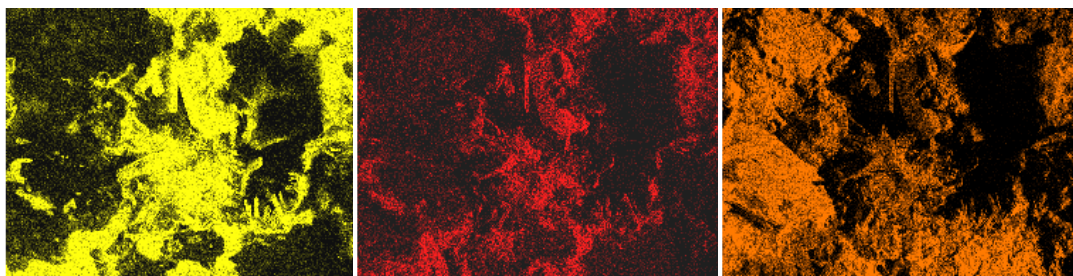


図 11 図 10 に対応する主な元素像。左よりカルシウム、炭素、酸素

これらの実験結果から、微細なトンネル状の孔の成因を最も単純な化学反応として考えると、先ず漆喰の主成分である炭酸カルシウムを溶かす酸性水が漆喰中に浸入し、これによって漆喰が溶けて、水の通り道としてトンネル状の孔が生じた。次に溶解した炭酸カルシウムが溶媒あるいは溶質量の変化、温度変化による溶解度変化によって過飽和になると、結晶として析出する。図 9 で示したように、トンネルは縦横に走り、その密度は極めて高い。このために、漆喰はガサガサあるいはボロボロの状態に劣化している。微細なトンネルの生成と結晶の溶解・析出現象は長年の間、繰り返し生じたものと推定される。孔の成因としては他の機構も考えられ、全容解明のため引き続き協力して進めている。

#### まとめ

- (1) 漆喰片に付着していた赤色の物質は水銀朱、黒色の物質は砂鉄の一種である。
- (2) 黒色部では、墨などの有機物が付着していると推定される領域がある。
- (3) 漆喰には微細なトンネル状の孔が多数生じており、これが漆喰の劣化の要因のひとつである。ただし、その生成については他の機構も含め、今後更なる検討が必要である。