

高松塚古墳石室目地漆喰表面の黄土層の微細構造調査

東京芸術大学名誉教授 北田正弘

まえがき

漆喰、漆喰表面に含まれる鉛化合物および一部の顔料の微細構造については、既に報告した。一方、壁画および目地漆喰の表面には黄土色(または茶色)の変色層が観察される。石室側面の壁画では、天井から地面向かって帯状の黄土色帯が存在し、壁画を一部蔽っている。キトラ古墳壁画でも同様である。壁画の保存環境の最適化および将来の修復技術の探索には、基礎知識として、層を構成する物質、その微細構造および性質を知り、その成因を明らかにする必要がある。本調査では、黄土色層の微細構造を X 線回折および透過電子顕微鏡により観察し、成分の分析、結晶解析を行った。以下に調査結果の概要を述べる。

1. 試料

用いた試料は、高松塚古墳石室の目地漆喰で、(1)東側石 3-2 間側面(試料記号 070502, 9-83)、(2)天井石 3-2 間上面(070419, 9-49)である。図 1 に表面が黄土色に着色した代表的な目地漆喰のマクロ像を示す。表面には黄土色層が形成され、割れ目の表面などにも黄土色層が付着している。試料の領域によって黄土色層の厚さは異なり、断面から観察すると大凡 0.1-5mm の厚さである。厚さの薄い部分は色も薄い。



図 1 目地漆喰試料のマクロ像

2. 観察・分析方法

まず、黄土色層の概要を知るために、X線回折装置(RIGAKU-RAPID CMF)で表面層に存在する鉱物の調査を行った。

X線照射領域は約 100 μm、X線源は Cu-Kα、管電圧・管電流は 40kV・30mA である。次に、電子顕微鏡で分析するために、試料から 2mm 角程度の試料を切り出した。試料表面は非常に軟らかく、損傷しやすいので、表面に炭素膜を形成し、FIB(Focused Ion Beam)法で観察用薄膜とした。薄膜の厚さは約 100nm である。この試料を透過電子顕微鏡で微細構造観察し、元素分布、結晶格子像と電子線回折の解析を行った。

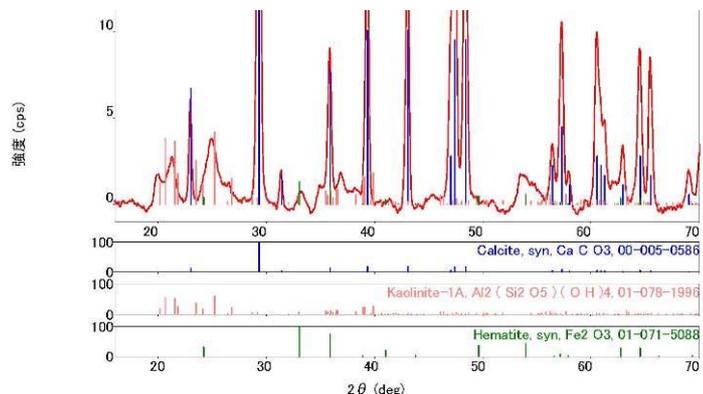


図 2 黄土色層の薄い領域からの X 線回折像

3. 調査結果

3.1 X線回折

X線回折によって得られる回折像は場所によって異なる。色の薄い領域から検出されるピークは弱く、濃い領域から得られるピークは強く数も多い。図2は黄土色層の薄い領域の表面から得られたX線回折像である。カルサイト(Calcite: CaCO_3)の他に粘度鉱物であるカオリナイト(Kaolinite: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)に近い化合物および鉄酸化物であるヘマタイト(Fe_2O_3 ; Hematite: Fe_2O_3)が検出された。 CaCO_3 は地の漆喰の成分であり、カオリナイトと酸化鉄は外来の鉱物である。図3は表面の黄土色層が厚い領域から得たX線回折像である。薄い領域に比較して多数の回折ピークがみられる。これらを鉱物データベースから検索すると、上述のカオリナイト系および地のカルサイトのほかに、粘土鉱物の仲間であるマスコバイト(Muscovite: $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 系、モンモリロナイト(Montmorillonite: $\text{NaMgAlSi}_2(\text{OH})\text{H}_2$)系、パイ

ロフィライト(Pyrophyllite: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 系)に近い回折ピークがみられた。粘度鉱物は含まれる元素と組成によって多数の結晶型を示し、その格子定数も異なるため、複雑な化合物系であり、標準データベース(JCPDS)からのずれがある。これらの化合物の中で、明かに黄土色の原因となるものは、酸化鉄である。また、鉄を含む粘土系化合物は

鉄イオンのために着色する。回折ピークが非常に複雑であるため、全ての回折ピークを厳密に解析することはできないが、鉄を含むフェリパイロフィライトは(Ferripyrophyllite: $\text{Fe}_{2-3}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ やサニディン(Sanidine: $\text{K}(\text{Si}_{1.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.3})(\text{Si}_{1.8}\text{Al}_{0.19})\text{O}_8$)などが存在する可能性もある。黄土色層が薄い場合、混在する少量の化合物のピークは不明瞭となるので、薄い層でも上述の粘土系鉱物が存在するものと推定される。

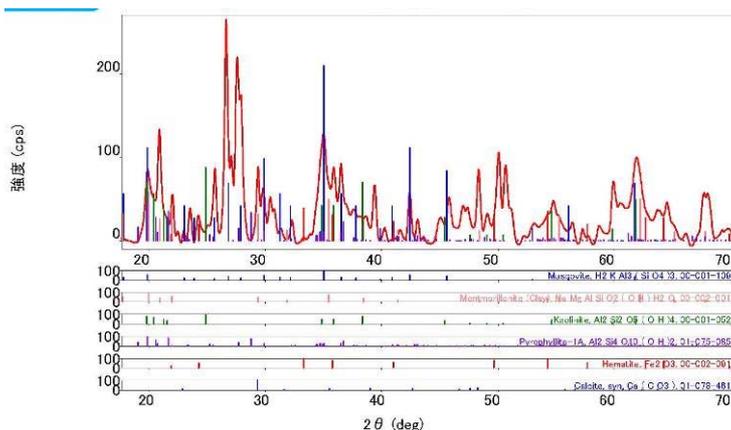


図3 黄土色層の厚い領域からのX線回折像

3.2 透過電子顕微鏡観察と解析

3.2.1 微細構造

黄土色層における代表的な透過電子顕微鏡像を図4に示す。黄土色層の試料表面とほぼ平行に針状粒子が多数存在する。針状粒子の寸法は小さいもので幅約15nm、長さが約200nmである。大きなものは幅約200nm、長さが約1μmである。明るい領域は空隙で、後述のように、粒子が凝集したときに生じたものと推定される。大きい粒子を高倍率で観察すると、図5で示すように、幅約10-20nmの針状粒子が束状になっている。これらの形状は粘土鉱物によくみられる層状化合物である。層状化合物はSiなどが共有結合して稠密面をつくり、稠密面間が分散力と呼ばれる力で非常に弱く結合している。このため、外部から力が加わると層間が剥離し、針状になりやすい。また、層間は結合力が弱く、格子面間隔が

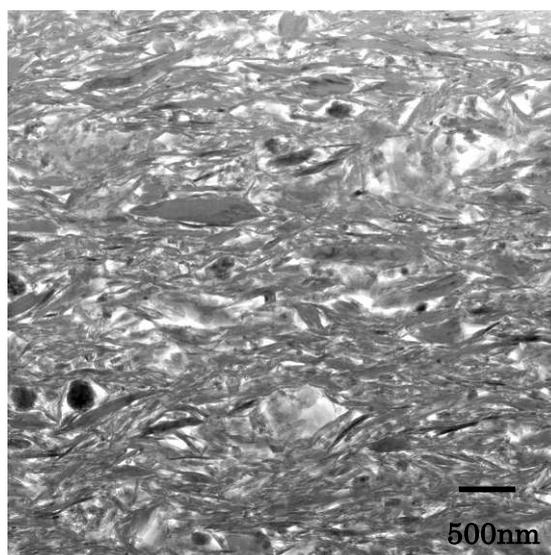


図4 黄土色層の透過電子顕微鏡像

大きいので、小さな原子が入り込み易く、多種の化合物をつくる。

図4では、針状の化合物の他に、暗くみえる円形に近い形の粒子が観察される。寸法は10-200nmである。透過電子顕微鏡像の明暗は結晶方位、構成元素などによって変わり、高原子番号の元素が存在すると暗くみえる。したがって、鉄の存在が考えられる。

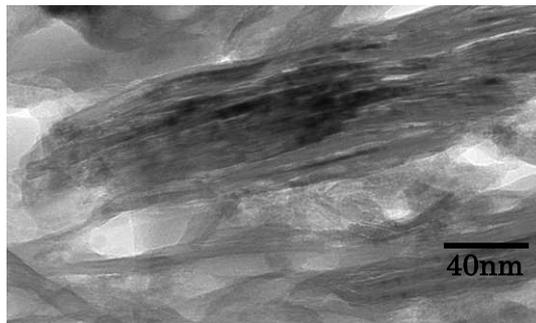


図5 針状粒子の高倍率像

3.3.2 元素分布

図6は暗視野透過電子顕微鏡像と酸素(O)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、珪素(Si)、カリウム(K)、チタン(Ti)、鉄(Fe)、燐(P)の分布像である。暗視野透過電子顕微鏡像は電子線回折ビームから得た像で、透過像とは明暗が逆転し、原子番号の高い元素が存在すると明るくみえる。酸素、マグネシウム、アルミニウム、珪素、カリウムは明らかに針状の層状化合物に沿って存在しており、層状化合物の成分であることがわかる。このほか、カルシウム(Ca)も微量であるが層状化合物に含まれている。これに対して、チタンと鉄は層状化合物とは別の領域に点在する。鉄の分布は暗視野透過電子顕微鏡像で点在する明るく見える粒子の場所と一致しており、 Fe_2O_3 粒子とみられる。鉄は針状粒子(層状化合物)の領域でも微量存在するが、これは上述の鉄を含むフェリパイロフィライトなどに相当する場所と考えられる。チタン系粒子は透過電子顕微鏡像だけでは判別できないが、小さな粒子として点在しており、濃度の高いところは酸化チタン系化合物の可能性がある。また、更に詳細な元素分布像では、鉄粒子の領域にも少量存在する。

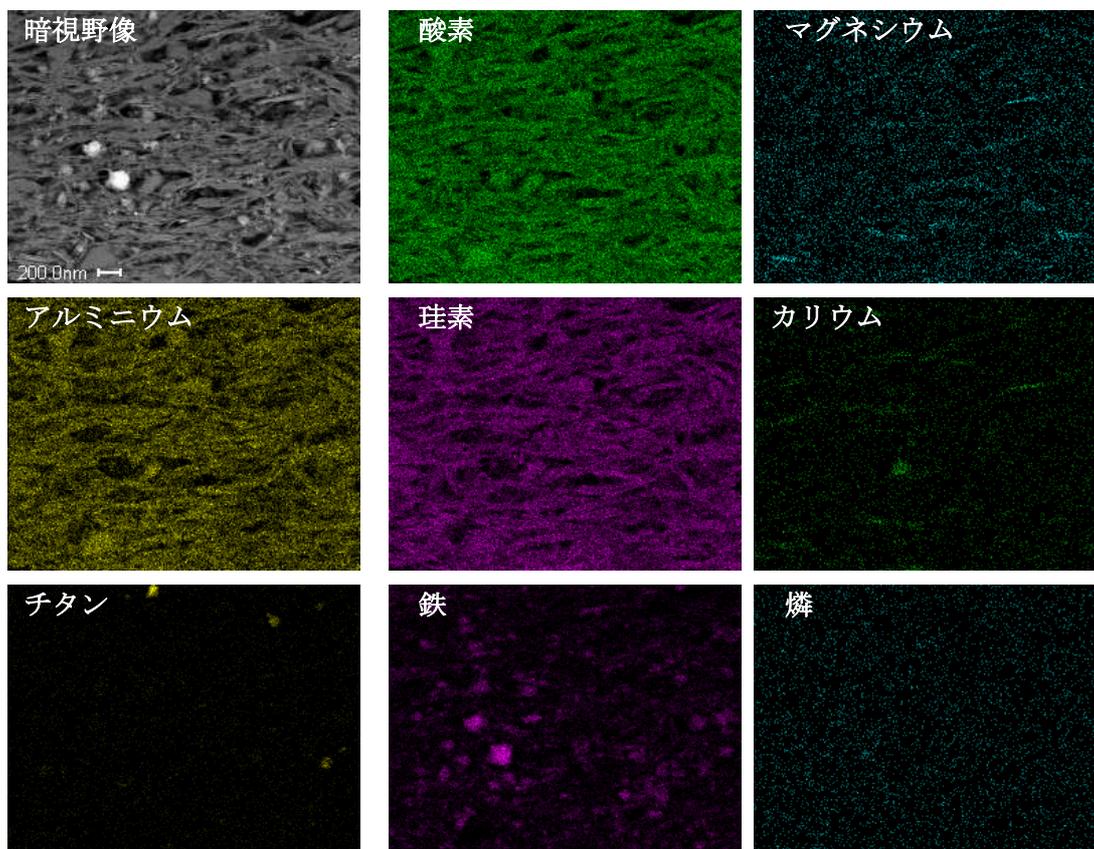


図6 暗視野透過電子顕微鏡像と元素の分布を示すマップ像

次に、代表的な粒子の点分析の結果を述べる。図7は点分析した領域の透過電子顕微鏡像で、暗い粒子が図6で示した暗視野透過電子顕微鏡像の明るい粒子である。暗い比較的大きな粒子が2個見えるが、下の粒子Aから得られた元素スペクトルを図8(a)に示す。鉄と酸素のピークが非常に高く、これらのほかに、アルミニウムと珪素、極微量のカルシウムとチタンが検出される。チタンの他は粘度成分で、チタンは砂鉄に多く含まれている。上の暗い粒子からも同様の元素が検出された。

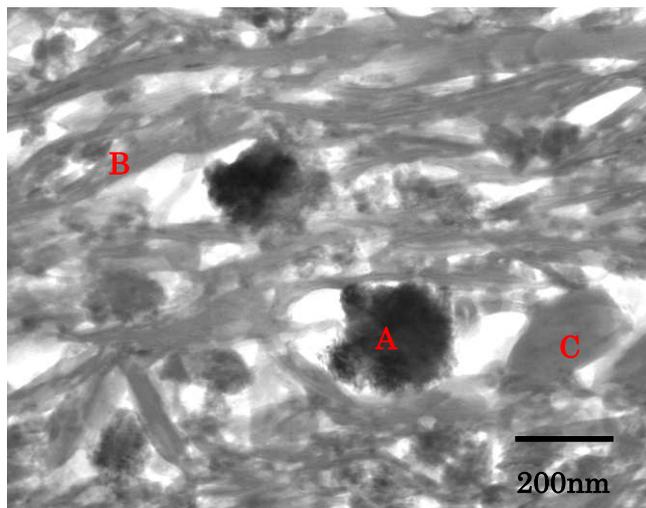


図7 代表的な粒子と元素分析領域A-C

針状の層状化合物像の明暗は結晶方位による回折効果もあるので、元素の分布を特定できず、点分析が必要である。図7の層状化合物Bから得られた点分析スペクトルを図8(b)に示す。鉄はごく僅かしか検出されず、粘度成分の元素が多く検出された。また、Cの点分析では、図8(c)で示すように、粘度成分元素とともに鉄が検出された。これは、鉄を含む粘土鉱物で、フェリパイロフィライトなどの存在を示唆している。層状化合物領域では、鉄の濃度の異なるものが多数存在する。これらは鉄を少量含む層状化合物とみなされる。

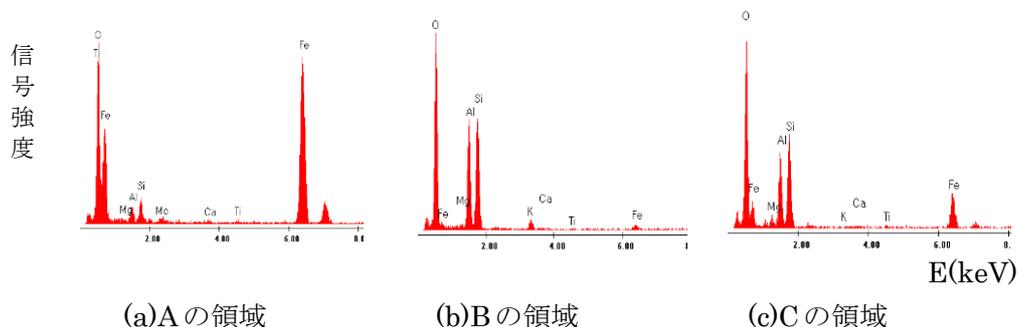


図8 図7のA、BおよびCで示した領域の点分析(EDS)スペクトル

3.3.3 結晶構造解析

(a) 酸化鉄粒子

観察される粒子の同定には、上述の粒子形状と元素成分などのほかに、電位線回折された斑点を解析しなければならない。図9に図7のAで示した鉄を含む粒子の高倍率透過電子顕微鏡像(a:結晶格子像)とこれをフーリエ変換した再生回折像(b)および再生格子像(c)

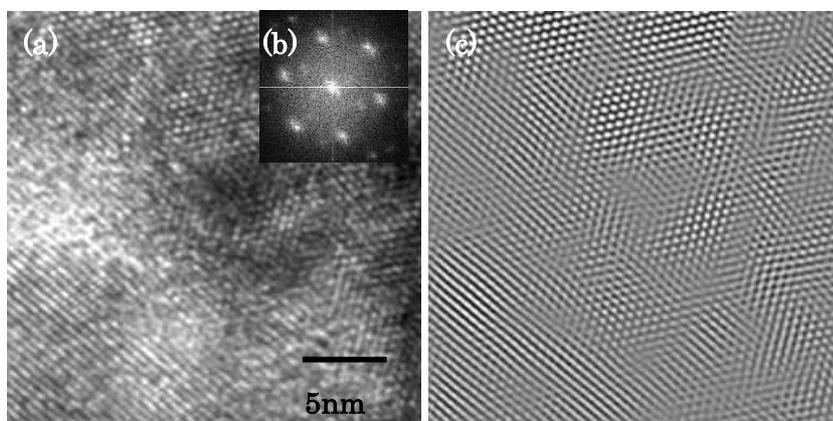


図9 鉄系粒子の結晶格子像(a)、再生回折像(b)、再生格子像(c)

再生回折像を逆フーリエ変換した格子像(c)示す。再生結晶格子像では、電子線の散乱の影響が取り除かれて、明瞭な結晶格子が得られている。(c)の結晶格子像に見られる明暗は、結晶中に存在する転位などの結晶欠陥による歪のためである。

図 10(a)は図 7 中の A および図 9 で示した鉄系粒子の電子線回折像である。この斑点を解析し、結晶指数を付したのが(b)である。結晶面間隔と角度に対応する指数から、この鉄系粒子はヘマタイト(Hematite: Fe_2O_3 ; JCPDS-00-003-0664)である。ヘマタイトはベン柄の成分と同じで、茶から赤の色を示す。したがって、漆喰表面の黄土色は主に混入しているヘマタイトによるものである。

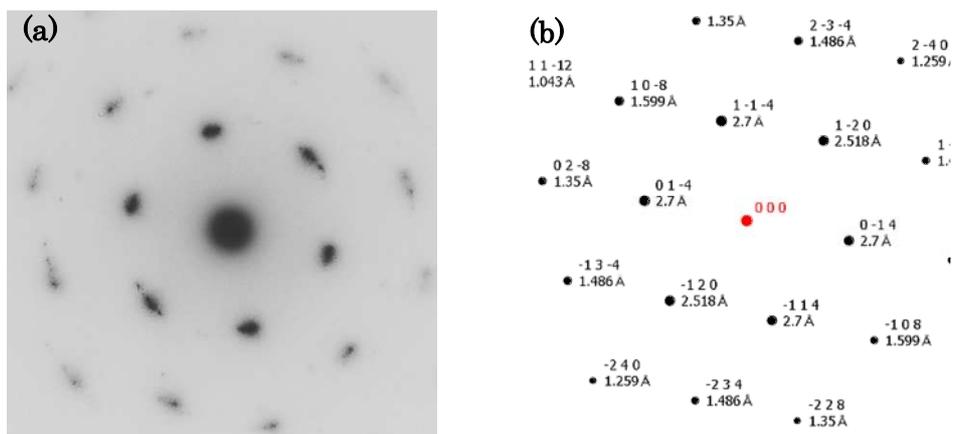


図 10 図 7 中の暗い粒子 A の電子線回折像(a)とその結晶面指数(b)

酸化鉄(Fe_2O_3)の粒子は円形(立体的には球形に近い形をしているが、図 11(a)で示すように、表面には多くの微細な凹凸があり、複雑な形状をしている。赤線の矩形で示す表面凹凸部は(b)で示す結晶格子像のように、先端まで結晶となっており、粒子全体も結晶格子像が連続している。酸化鉄の親水性は弱いですが、表面の凹凸によって表面積が大きくなり、水の分子が吸着すると、親水性は増す。したがって、土中の酸化鉄微粒子は水の中にコロイド粒子として良く溶け込むと考えられる。雨などからの水が土中にしみこむと、水の中に土中の酸化鉄微粒子が溶け込み、コロイド状になって流れ、土中から外部に排出されるときも、酸化鉄を含んだ水となる。この水が壁面を伝わる時、含まれる酸化鉄の一部が壁面(漆喰・顔料)に沈着して黄土色層形成に寄与するものと考えられる。

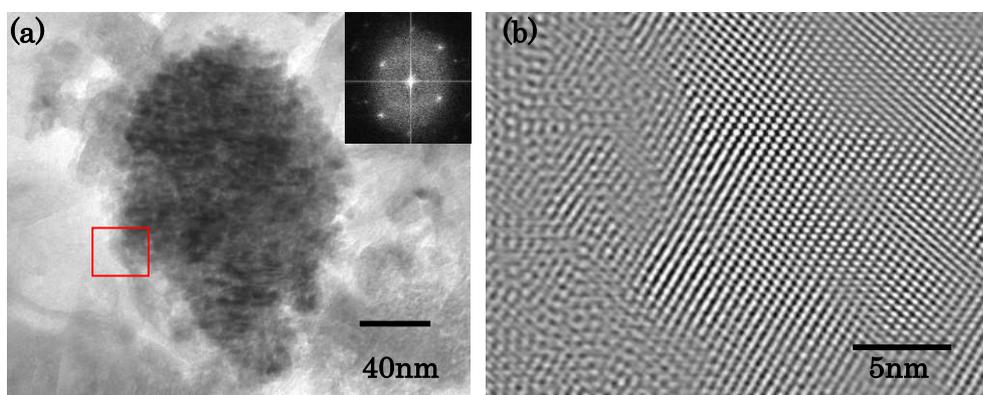


図 11 酸化鉄微粒子の形状と回折像(a)および表面近傍の結晶格子像(b)

(b) 鉄が含まれていない針状化合物

針状粒子は前述のように粘度鉱物であり層状化合物である。図 12 に鉄が含まれていない針状粒子の代表的な結晶格子像とその回折像を示す。結晶格子像の赤線と青矢印で示すように周期構造をもっている。成分と回折像からカオリナイトに近い化合物である。鉄が少ないので、黄土色への着色効果は小さい。図 12 以外に格子間隔の異なる粒子が多く存在し、 KAlSi_3O_8 にほぼ一致する粒子もあった。粘度系層状化合物は極めて多く、全ての粒子についての厳密な同定は難しいが、組成の異なる層状化合物が多く存在するものと推定される。

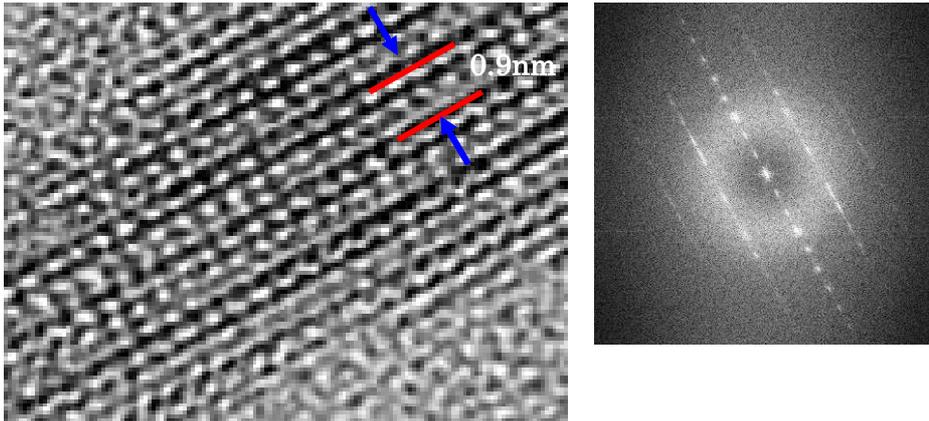


図 12 鉄が含まれていない針状化合物の結晶格子像と電子線回折像

(c) 鉄が少量含まれている粒子

図 8 で示したように、量は異なるが鉄の含まれる針状粒子が存在する。図 13(a) は鉄が含まれている粒子の結晶格子像で、挿入した低倍率像の赤枠で示す領域から得た。ここから得た回折像は $\text{K}(\text{Si}_{1.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.3})(\text{Si}_{1.81}\text{Al}_{0.19})\text{O}_8$ (JCPDS 01-072-3540, Sanidine,) にほぼ一致し、これは、 $a=0.866$, $b=1.310$, $c=0.725\text{nm}$ の斜方晶である。鉄の含有量は少ないが、黄から茶色系に着色しているとみられる。

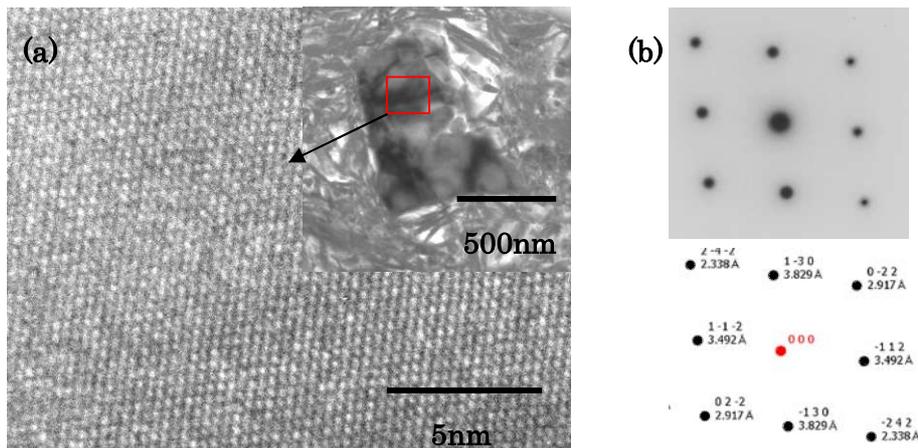


図 13 鉄含有量の少ない化合物の電子顕微鏡像(a)と電子線回折像(b)

(d) 鉄が比較的多く含まれている針状粒子

透過電子顕微鏡像で結晶方位に依存しないで比較的暗く見える針状粒子は鉄を比較的多く含んでいる。これは、鉄が含まれることによって、電子線の透過能が低くなるためである。図 14(a) で示す針状粒子は比較的暗く見える鉄を多く含む粒子で、(b) に赤丸領域からの

電子線回折像と回折像の解析結果を示す。回折像は $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_4(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_2\text{O}$ (JCPDS 00-053-0844)にほぼ一致する。この粒子も鉄によって着色しているものと考えられる。

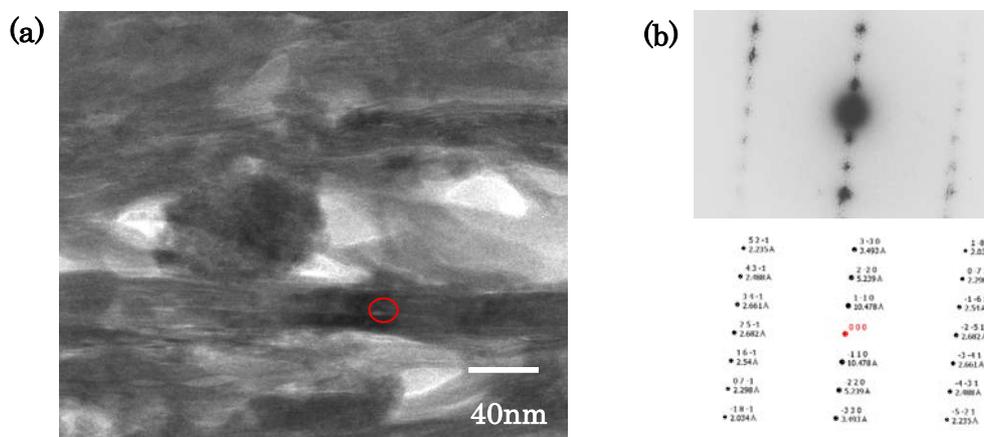


図 14 鉄を比較的多く含む針状粒子の電子顕微鏡像と電子線回折像

(e) チタンを含む粒子

黄土色層の内部は針状粒子が大半をしめているが、前述のように酸化鉄粒子がある。また、極めて少ないが、図 6 で示したようにチタンが存在する。図 15 はチタンを含む比較的大きな粒子の電子顕微鏡像とその元素分布像である。

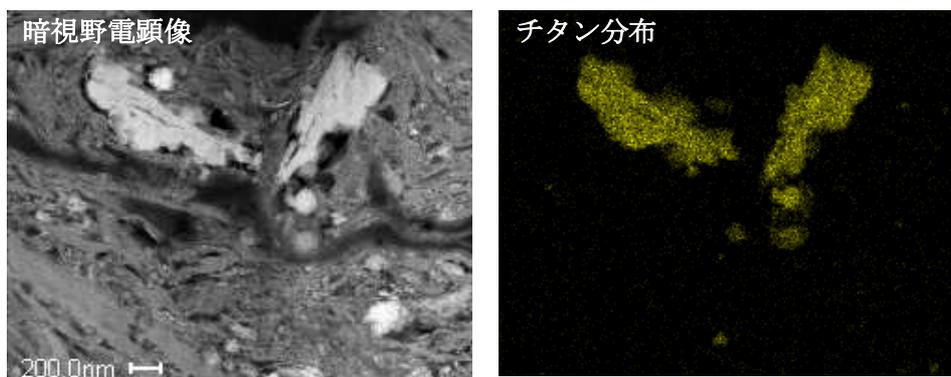


図 15 チタンを含む領域の暗視野透過電子顕微鏡像とチタンの元素マップ

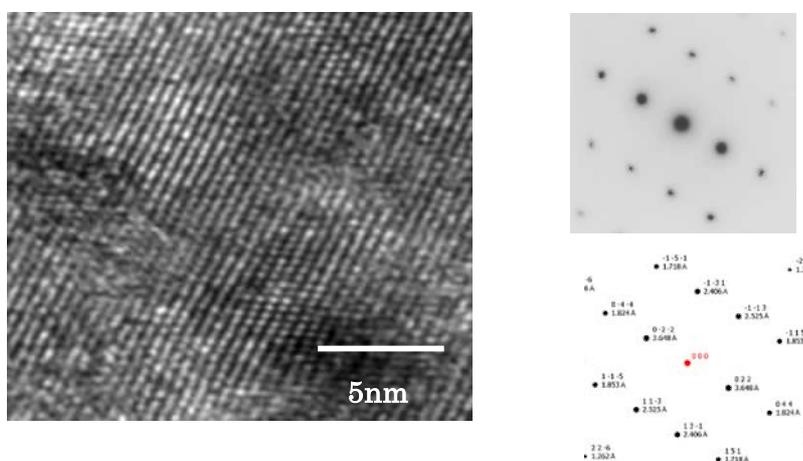


図 16 図 15 のチタンを含む粒子の結晶格子像と電子線回折像

図 16 は図 15 で示したチタンを含む粒子の結晶格子像と電子線回折像および斑点の指数である。これらの解析の結果、チタンの化合物である FeTiO_5 (JCPDS 01-076-2372)と一致した。赤土などには砂鉄が含まれており、代表的化合物は複酸化物イルメナイト(チタン鉄鉱: FeTiO_3)である。イルメナイトは $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ で示される複酸化物の理想組成であるが、検出されたのはこれから組成がずれた砂鉄の一種である。色は黒系と推定されるので、黄土色の着色には寄与していない。

4. 黄土色層の着色成分と漆喰上への沈着機構

X 線回折と電子顕微鏡観察および解析から明らかのように、黄土色層を着色する化合物として、茶・赤色系の酸化鉄と鉄を含む粘度鉱物の層状化合物が見出された。これらの着色は 3 価の鉄の色であり、土中の成分が水によって運ばれたものである。

微細粒子の漆喰上への沈着過程は、

- (1)赤土系の土に雨(水)が降って土中に浸透する、
 - (2)浸透した水の中に土中の成分である粘度成分やその他の鉱物のナノスケールの微粒子がコロイド状に混合する、
 - (3)水の中のコロイド状粒子の一部が漆喰の表面上で沈着する、
- と考えられる。水の中にコロイド状に混合している鉱物微粒子が壁面を伝って流れる過程で、粒子と漆喰表面の間に静電結合あるいは水素結合的な弱い結合力がはたらき、沈着したものである。粘土粒子は通常 $2\mu\text{m}$ 以下のものをいうが、粒子が大きいと弱い結合力では定着しないので、微粒子だけが沈着する。時間の経過とともに厚くなり、層となる。漆喰の破面が黄土色に着色しているのは、破面に沿って泥水が流れたためである。

この過程は、河川などで運ばれた微細鉱物粒子が堆積するのと良く似ている。

入手した試料の黄土層の最大厚さは $5\text{-}6\text{mm}$ である。大雑把に、これが約 1000 年で形成されたと仮定すると、沈着速度は最大で $5\text{-}6\mu\text{m}/\text{年}$ となる。破面などの薄い層はそれより時代が下ってから割れが入り、泥水が流れ込んで、表面にナノ粒子が沈着したものであろう。

まとめ

漆喰表面の黄土色層を X 線回折および透過電子顕微鏡を用いて解析した。何れも多種の粘土鉱物と酸化鉄などが検出された。これらの鉱物は、全てナノスケールの微細な粒子で、土中の成分とみなされる。黄土色層の形成過程としては、雨などから墳丘に浸透した水に土中の微粒子がコロイド状に溶け込み、これが壁などを伝わったときに微粒子の一部が壁面に沈着したものと考えられる。黄土色は鉄イオンによるものである。