

高松塚古墳壁画漆喰の微細構造観察

東京芸術大学名誉教授

北田正弘

【目的】 壁画の劣化原因および保存修理をいっそう効果的に行うために、サンプリング調査が必要とされ(高松塚古墳壁画劣化原因調査検討会・第 6 回・試料 4-1)、これに基づき壁面から既に分離している漆喰試料を用いて、その微細構造を明らかにすることとなった。本報告では、鉛(Pb)が検出されている試料における Pb の存在状態の微細構造を中心に、透過電子顕微鏡観察結果の概略を述べる。

【実験方法】 用いた試料は余白漆喰の破片で、奈良教育大学に所在していたもの(高松塚古墳壁画劣化原因調査検討会・第 6 回・試料 4-2)の一部(TKZ-PL-1-1:高松塚古墳壁画劣化原因調査検討会・第 12 回・参考試料(肥塚隆保)2-3、p.6)である。図 1 に TKZ-PL-1-1 を 2 個に分離したのちの写真(肥塚による)を示す。A は奈良文化財研究所、B が本研究に用いた漆喰片である。

観察には、予備検討に低真空走査型電子顕微鏡(SEM: S-3400N、EMAX X-act)、X 線回折(RINT/RAPID)を用いた。ナノ構造の観察と分析には透過電子顕微鏡(TEM: H-9500)を用い、結晶格子像の解析はフーリエ変換法で行った。TEM 用薄膜試料はフォーカスドイオンビーム法で採取した。試料の厚さは約 100nm である。

【結果と考察】 主な目的である Pb の状態を知るために、SEM による予備観察を行い、観察場所を特定し TEM 試料を採取した。

(1)予備観察結果

試料 B を用い、漆喰に含まれている元素の分布を知るために、試料の両面の反射電子線像を観察した。その結果、図 1 に示した a 面側から反射電子線の分布が観察された。図 2 は上述した試料の面全体から得られた反射電子線像である。反射電子線が多い領域ほど明るく(高輝度)見えている。反射電子線量の多少は含まれている元素の質量(原子番号)にほぼ依存し、明るく見えている領域ほど質量の高い元素が存在することを示している。図 1 で白く見える領域は暗く(低輝度)、低質量元素が存在する。一方、茶色系の領域の一部は明るく見え、ここに高質量元素

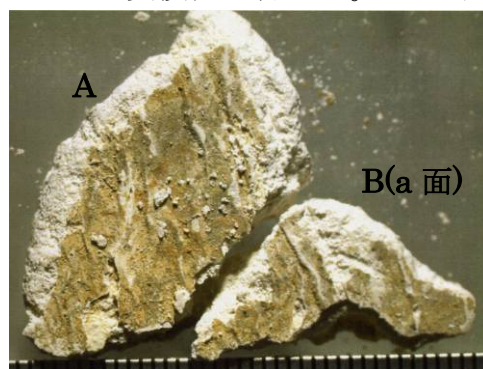


図 1 用いた試料(肥塚による)

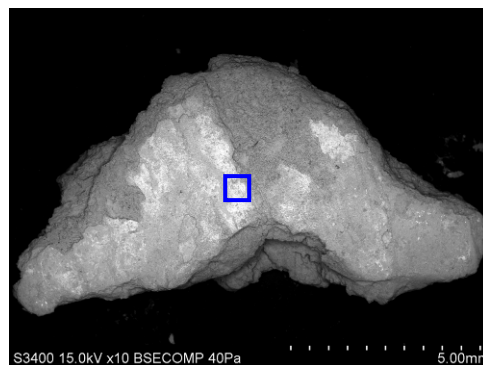


図 2 試料 B の a 表面の反射電子像

が存在し、右端は中間輝度を示している。

図 3(a)は図 2 の矩形領域の高倍率像で、局部的に高輝度の領域があり、図 3(b)で示すように、その中でさらに高輝度の粒子が存在する。

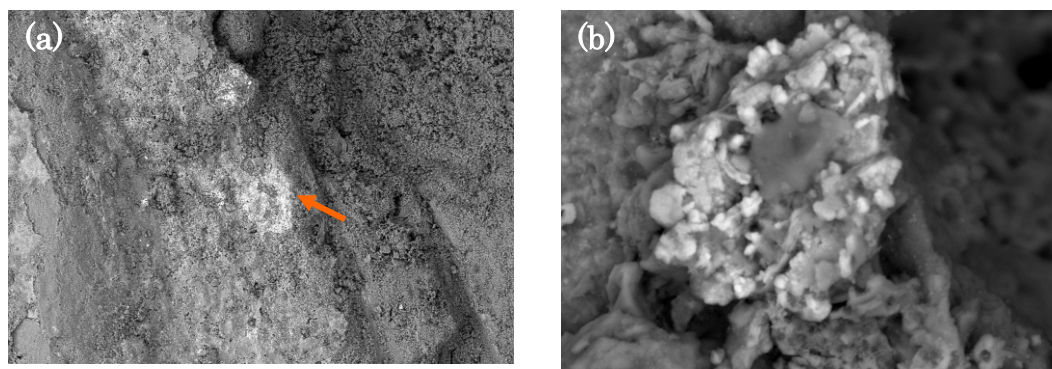


図 3 図 2 で示した矩形領域の高倍率走査型電子顕微鏡像

この元素分布を特定するため、元素のマッピング像を求めた。図 2 全体のマッピング像は装置仕様の関係で得られないので、図 2(a)の矢印で示す領域につ

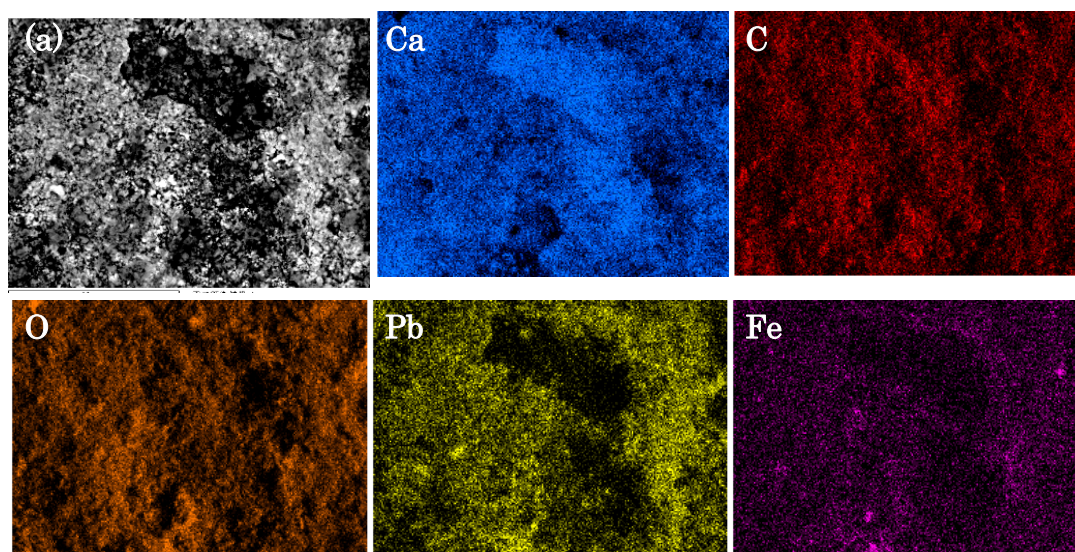


図 4 反射電子線像の高輝度領域における主な元素のマッピング像

いて分析した。図 4 は得られた主要な元素の分布像である。それぞれの元素像において、明るい領域が当該元素の濃度が高い部分である。ただし、これらの像の明るさは相対濃度である。反射電子線像(a)の低輝度領域は Ca 濃度が高く、C および O は輝度分布との相関が弱く、広く分布している。高輝度領域には、高質量元素として Pb および Fe が存在する。すなわち、この高輝度領域で反射電子を多く放射しているのは Pb および Fe である。図 4 で示した元素のほか、Al と Si は高輝度領域に多く存在する。この結果から、高輝度領域を主に透過電

子顕微鏡で観察し、Pb の存在状態を調査した。

(2)透過電子顕微鏡観察

(a) 高輝度領域

予備観察した高輝度領域から TEM 試料を採取したが、図 3 で示したように、Pb が明確に存在する粒子は極めて少なく、複数の試料を作製した。その中から、元素分析において、Pb が多く存在するものを選んで TEM 観察用とした。

図 5(a)に Pb が存在する領域の代表的な STEM 像(暗視野)と主な元素のマッピング像を示す。図では、マトリックスが CaCO_3 で、明るい領域が線あるいは点状に分布しており、ここに高質量元素が存在する。寸法は 500nm 以下である。(a)の領域に対応する Ca、O および Pb の分布は、STEM 像の明るい領域に一致し、Pb が線あるいは点状部分に存在することを示している。

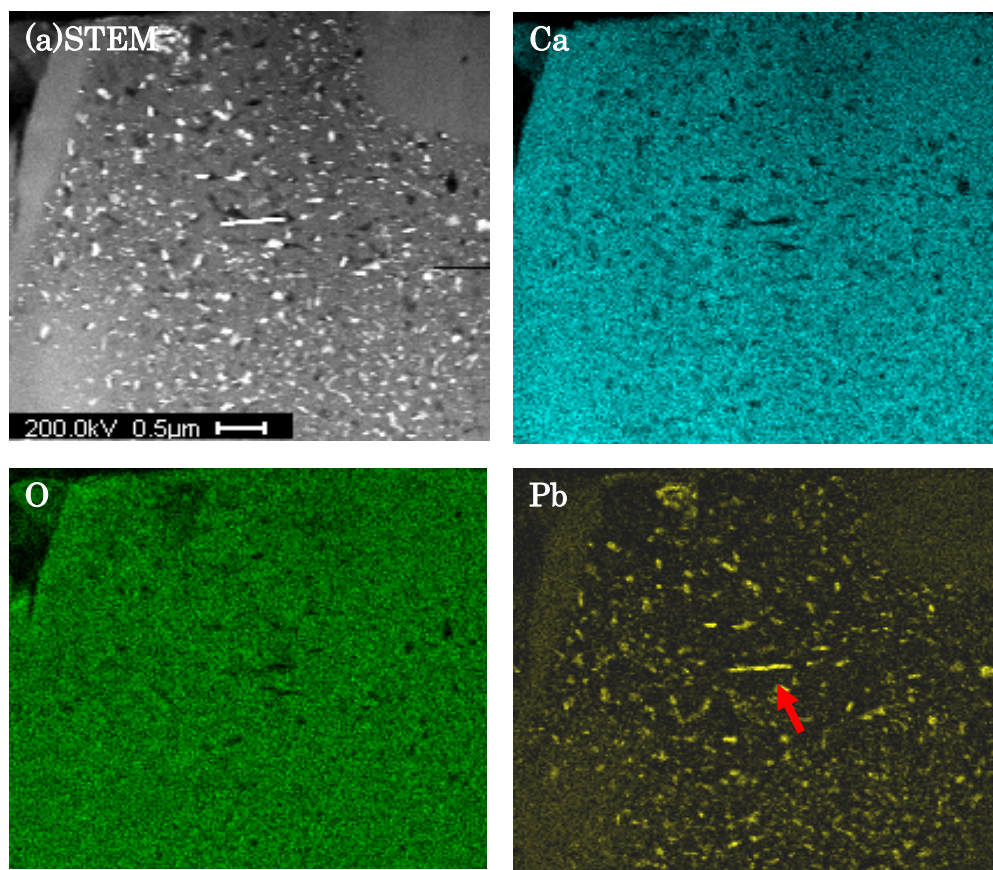


図 5 走査透過電子顕微鏡(STEM)像と元素マッピング像(矢印は図 7)

これらの Pb 含有粒子の電子回折図形による解析の例を以下に示す。図 6 は Pb が検出されたナノ粒子の透過電子顕微鏡像である。周囲の明るい領域は CaCO_3 の領域であり、暗い粒子が Pb を含む粒子である。寸法は 5nm 程度から

200nm 程度である。Pb 化合物領域の主要元素の組成は Pb:16.6、Ca:19.8、O:63.6mol%で、CaCO₃ が重なって存在しているとみられる。CaCO₃ マトリックスの中に析出したような状態で Pb を含む粒子が分散している。

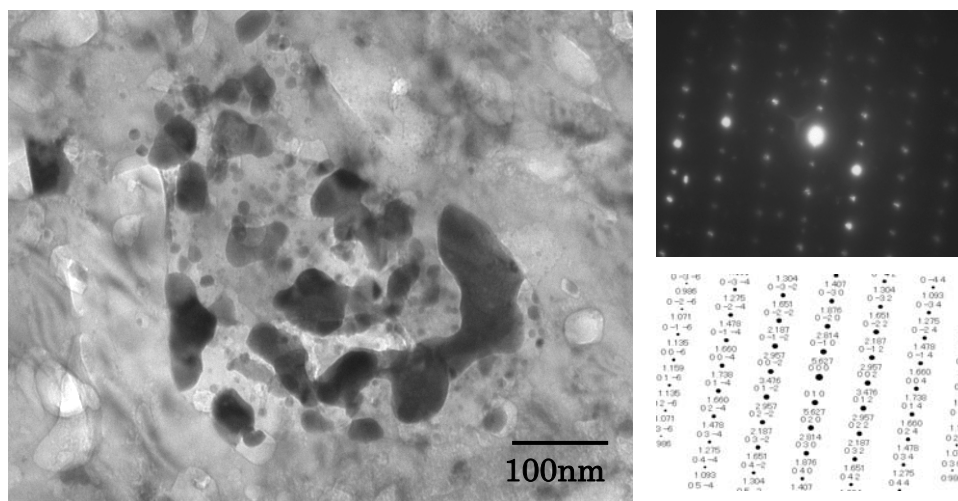


図 6 Pb を含む粒子の透過電子顕微鏡像と電子回折図形の例

図 6 の右側に添えた電子回折図形とこれを解析した斑点の面指数を示す。解析結果によれば、Pb 粒子の回折図形は Pb₂O₃ に一致する。Pb₂O₃ は赤黄色の Pb 酸化物であり、PbO と PbO₂ が副格子になっている PbO・PbO₂ とも書かれる構造であり、PbO と PbO₂ が発色に寄与する。

図 7 は図 5 の中央部に存在する線状の Pb 系化合物粒子の結晶格子像である。

格子像は単原子面と倍原子面、すなわち、長周期的になっている。得られた回折図形を解析した結果、Pb の化合物である

Pb₃O₄ と一致した。

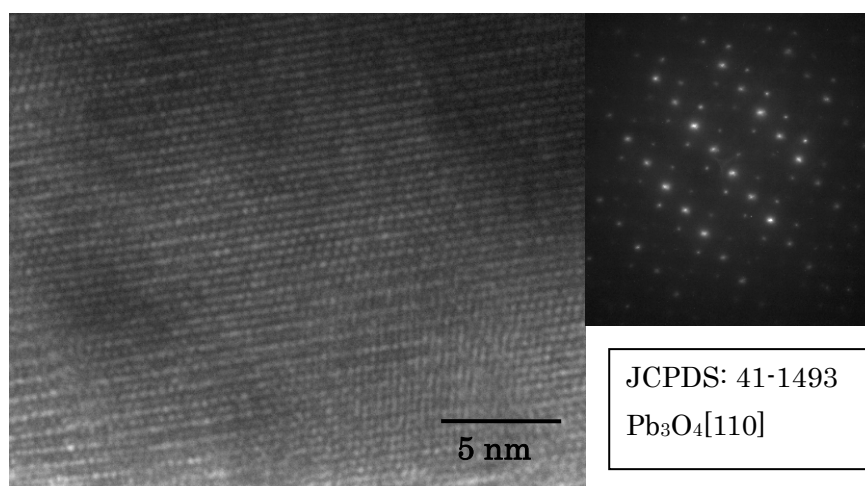


図 7 Pb 系化合物の結晶格子像(TEM)と電子回折図形

Pb₃O₄ は顔料としても使われた鉛丹であり、赤色系の化合物である。上記以外の Pb 酸化物等の格子像および電子回折図形も得られているが、Pb 化合物の種

類は多く、同定は非常に難しく、さらなる実験と解析が必要である。

図 1 で示した茶系の高輝度領域の色の原因のひとつは、これらの化合物である可能性もある。ただし、肉眼の分解能範囲には Fe 化合物も存在し、量的問題も考慮する必要がある、今のデーターでの厳密な結論は困難である。

(b) 中輝度領域

図 1 の Ba 面右端領域の透過電子顕微鏡観察を行った。ここも茶系色を呈するが、反射電子線像の輝度は高くない。図 8 に代表的な透過電子顕微鏡像を示す。この観察領域には、針状あるいは線状の像が全体にみられ、針の幅は 5~30nm である。これらの針状粒子の中に混入するような状態で(矢印で示す)塊状の暗く見える粒子が存在する。ただし、単一の粒子ではなく、極めて微細な粒子が集合している状態である。これらの粒子の間には多くの空間が存在する。また、針状の粒子部分にも暗く見える微小領域があり、電子線透過能の低い元素、すなわち、高質量元素が存在することを示している。

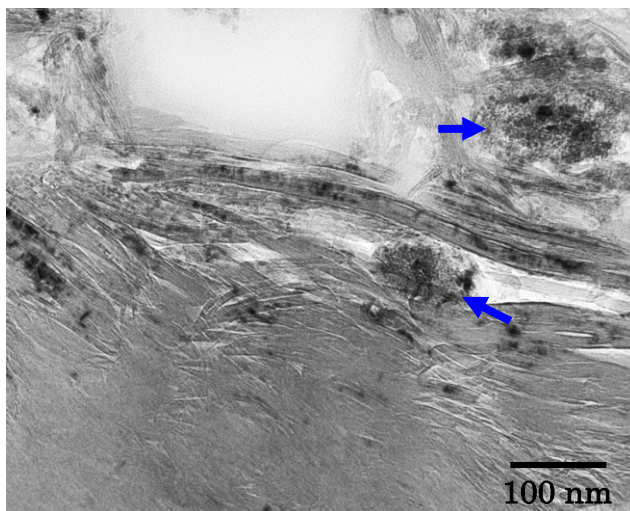


図 8 中輝度領域(茶色)の透過電子顕微鏡像

針状粒子の EDX による分析によれば、主成分は Al、Si および O で、暗い領域からは Fe が検出された。この領域から X 線回折で検出されるのはカオリナイト {理想的な化学組成は $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$ }で、Fe を含む、あるいは Fe 化合物が混合している鉱物と考えられる。カオリナイトは粘度鉱物の一種で、 H_2O が混合することにより水和して粘性を帯びる。また、鉄分を含むと茶色の粘度となる。

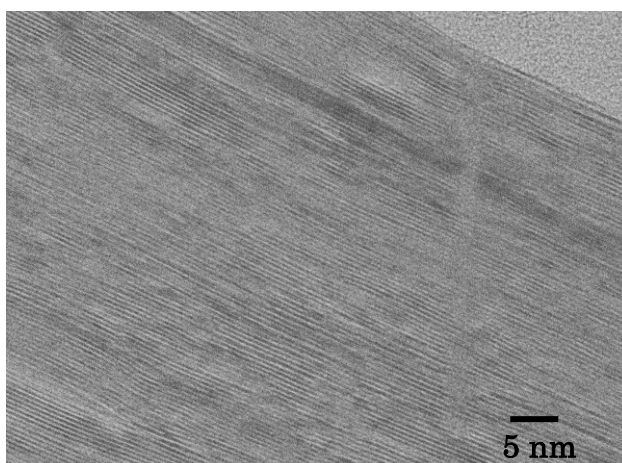


図 9 針状粒子の高倍率透過像

図 9 は針状粒子の高倍率像である。層状の長周期と考えられる格子が観察され、周期は約 0.64nm である。カオリナイトは層間の結合力が弱く薄片状となりやすい。図 8 に示した電子顕微鏡像に隙間が存在するのは、(001)面の層間

剥離によるものと考えられる。この化合物は電子線照射で容易に壊れる。

図 8 の矢印で示した塊状の粒子の領域からは、Al、Si、Fe のほかに少量の Pb および Ti が検出された。したがって、針状のカオリナイト系化合物とは異なる鉱物と考えられる。

図 10 に図 8 の下の矢印で示した塊状粒子の領域における高倍率像を示す。方位の異なる多くの結晶格子像が観察される。それぞれの格子の領域が結晶粒であり、粒子の大きさは 5~10nm と極めて小さい。Pb はこれらの粒子中に微量含まれていると考えられる。Pb 化合物と明瞭に分解できる粒子は今のところ見出せないが、このような微小領域に Pb が存在することは確かである。これらの格子面間隔は 0.2~0.3nm である。

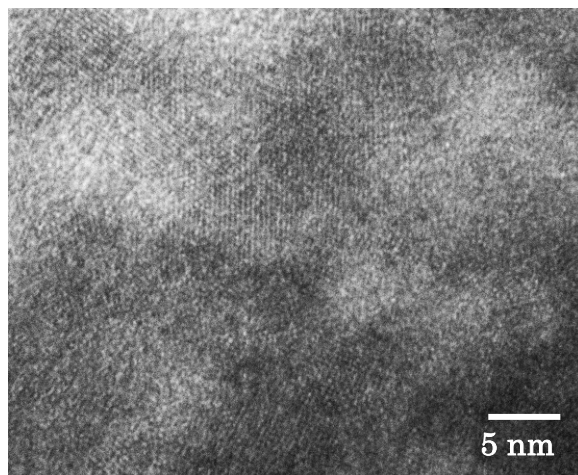


図 10 図 8 の矢印(下)領域の格子像

(c) 低輝度領域

図 1 の輝度の低い上部などは肉眼で白くみえる。この X 線回折では、カルサイト・ CaCO_3 が検出される。代表的なカルサイト領域の透過電子顕微鏡像を図 11 に示す。図に挿入した電子回折図形も CaCO_3 である。これらの部分はマクロな観察でも明らかだが、空隙 (すき間) が多い。ここで示すカルサイトの結晶の寸法は 2~5 μm 程度であるが、微小なものでは 5~30nm の結晶も観察される。カルサイト結晶の広い領域における EDX 分析では、主成分である Ca のほかに、Si、Al、Fe、Mg が検出された。カルサイト粒子内部には矢印で示すように、ナノ寸法の微粒子が存在している。これらのナノ粒子は数種存在するものと見られるが、詳細については後述する。

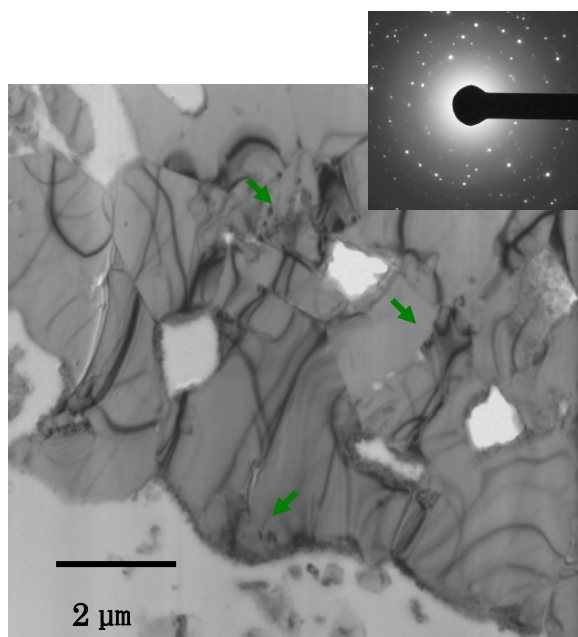


図 11 CaCO_3 の透過電子顕微鏡像と電子回折図形。矢印は結晶内に見られる微粒子

代表的な CaCO_3 領域の結晶格子像を図 12 に示す。結晶格子像をフーリエ変

換して得た再生電子回折図形を併せて示す。

図 13 は図 11 の矢印(下部)で示した CaCO_3 結晶内に見られた微粒子の結晶格子像である。格子像のフーリエ解析では CaCO_3 である。ただし、これらの粒子からは Al、Si、Mg、Mn、Fe などが検出された。

これらの元素が固溶しているのか、あるいはさらに微小な結晶となっているのかは不明で、今後の詳細な解析に待たなければならない。

以上のように、 CaCO_3 の純度はそれほど高いものではなく、上述のような元素が不純物として混入している。これらの不純物が原料由来であるか、

あるいは土砂などの成分などが長時間を経て浸入したものかは不明で、他のデータと併せて詳しく検討する必要がある。

(c) B(b 面)の観察

図 1 で示した B 試料の裏にあたる面を B(b 面)と名づけ、観察を行った。この面は赤茶色を呈しており、着色機能をもつ元素が存在する。表面の反射電子線像に特徴はみられなかった。

図 14 にこの部分で観察された代表的な透過電子顕微鏡像を示す。他の部分と同様に空隙が多い。図には、大きく分けてふたつの領域があり、

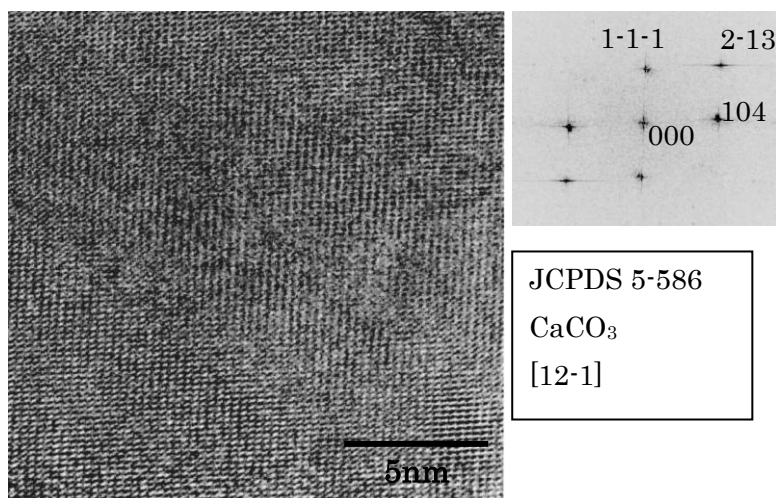


図 12 CaCO_3 の格子像と電子回折像

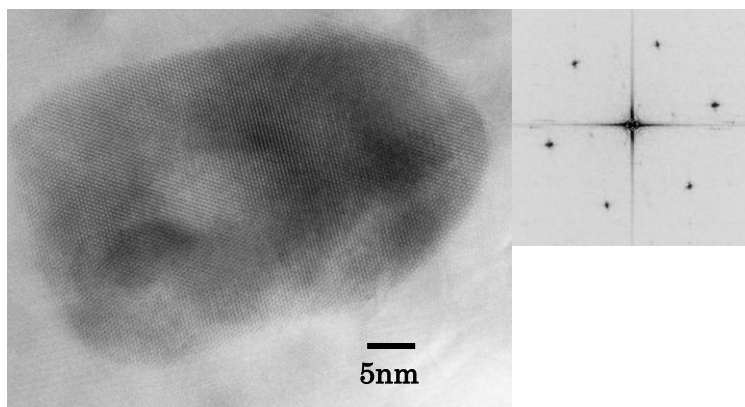


図 13 微小な CaCO_3 結晶と再生電子回折像

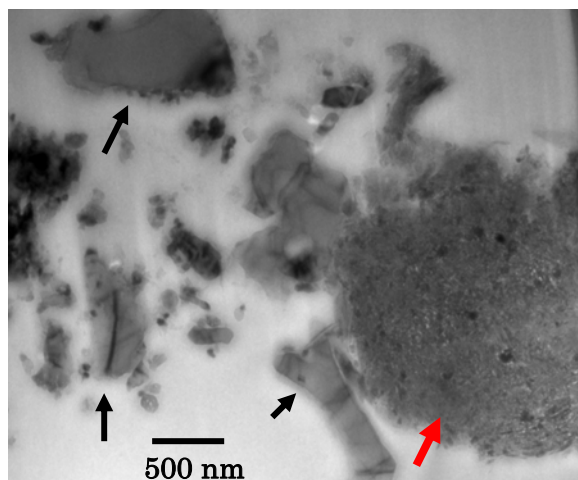


図 14 B(b 面)の透過電子顕微鏡像

図の中央から左側に存在する黒矢印で示す比較的明瞭な結晶は CaCO_3 である。また、図の右側の赤矢印で示した領域には塊状の物質が観察される。その中には複雑な組織があり、電子線透過率の異なる粒子状物質も観察される。この領域全体からは図 15 で示すように、Al、Si、Fe、Ca、C、O が主な元素として検出され、Mg、Cl、K、Ti および Mn が痕跡程度に存在する。O を除く主要元素の中で、Fe の濃度は 15~20 mol% 程度である。

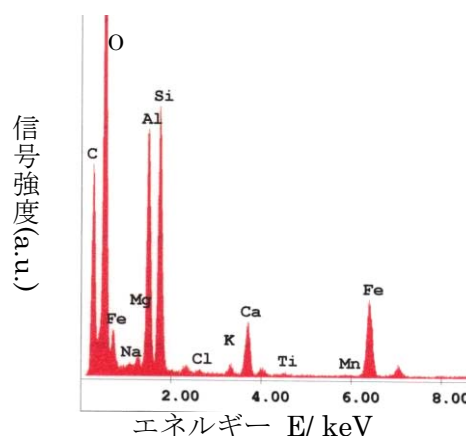


図 15 図 14 赤矢印部 EDX

図 16 は図 14 で示した塊状物質の一部で、図 8 で示した針状の物質と同じような針状粒子があり、これらは複雑に絡み合っている。針状の領域からは、図 15 と同様な元素が検出され、Fe を含む粘土鉱物のカオリナイト系物質と考えられる。これは X 線回折の結果と良く一致する。また、図中の白矢印で示すように、電子線吸収能の高い元素が存在すると考えられる塊状の領域があり、これらよりさらに微小な暗く見える粒子も存在する。

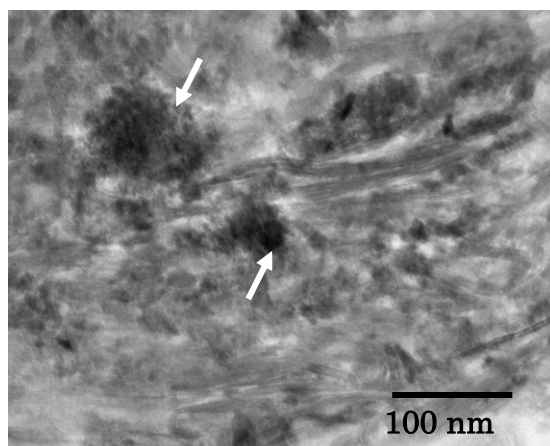


図 16 針状組織領域の電子顕微鏡像

図 16 の白矢印の領域における EDX 分析例を図 17 に示す。この領域に含まれている元素の種類は図 15 で示したものとほぼ同じであるが、Fe の信号強度が高くなっており、相対的に Al および Si の強度が低くなっている。したがって、この塊状領域は Fe 主体の酸化物などからなっている化合物とみなされる。この領域の X 線回折でも、数は少ないが Fe_2O_3 のピークが観察されたので、Fe 酸化物と考えて良いであろう。上述の CaCO_3 領域および針状の組織領域からは Pb が検出されなかつ

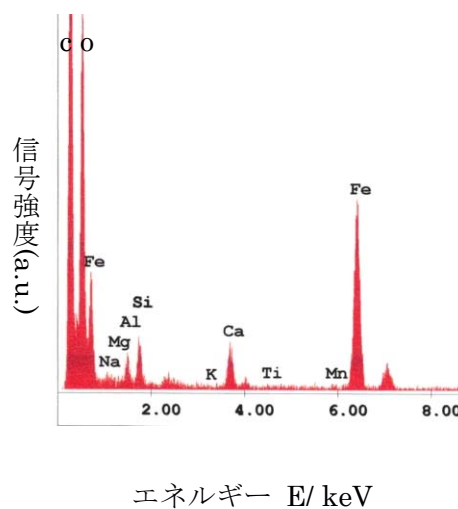


図 17 図 16 矢印部の EDX

った。

この領域における Pb の存在を見出すために他の部分について広く探索した結果、上述の組織あるいは結晶と異なる、図 18 で示す極めて細い針状の組織があった。図のマトリックス領域は樹脂である。針状粒子とみえるもののほかに薄いコントラストの領域もあり、薄板状の化合物であることも考えられる。

この粒子領域の EDX 分析では、図 19 で示すように、多数の元素が検出されるが、少量であるが Pb が検出され Pb を含む化合物である。図 5~7 で示した Pb 系化合物の形状などとは違うので、由来が異なることも考えられる。

図 20 は図 1 で示した高、中および低輝度領域の代表的な分光スペクトルである。低輝度部 CaCO_3 のスペクトルは約 2.8eV に吸収端があり、絶縁物に近い。中輝度部では約 2.1eV に吸収端があり、Fe 化合物によるものとみられる。高輝度部の Pb が存在する部分では吸収端がなく、直線的なスペクトルになっている。これはそれぞれの領域を構成する物質の電子構造(バンドギャップ等)に依存している。

まとめ

壁画面を構成していたとみられる漆喰試料について、主に透過電子顕微鏡で観察および解析した結果を述べた。用いた試料の位置が不明で、電子顕微鏡の情報も極めて微小な領域からの限られたものであり、本報告の内容は全体像として確定した

ものではない。Pb 化合物については上述以外の存在状態と考えられるものもあり、全体像を知るには、さらに詳しい観察と解析が必要である。また、検出された物質と壁画の関係についても今後の検討課題である。(*不許複製)

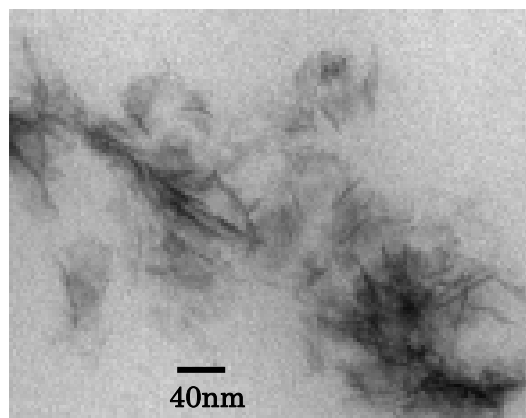


図 18 Pb を含む粒子の電顕像

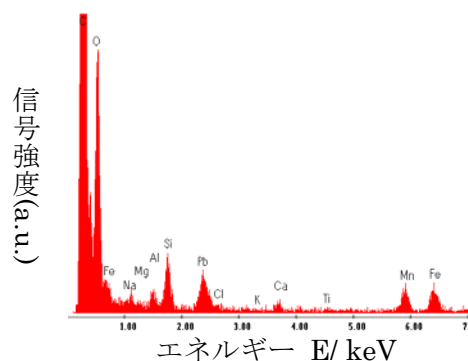


図 19 図 18 部の EDX

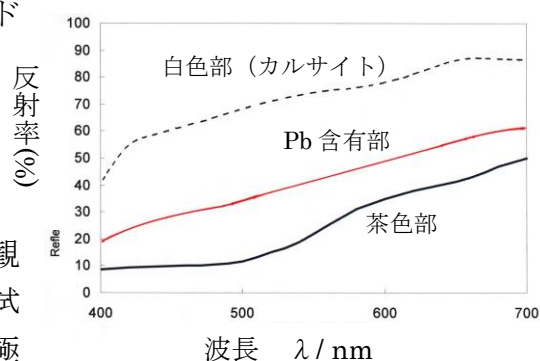


図 20 試料 a 面の分光スペクトル