高松塚古墳壁画の黒色顔料の微細構造

北 田 正 弘^{1,*} 高 妻 洋 成¹ 肥 塚 隆 保¹ 建 石 徹²

¹奈良文化財研究所埋蔵文化財センター

²文化庁文化財部

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 2 (2015), pp. 71–75

© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Microstructure of Black Pigment Painted on the *Takamatsuzuka* Tumulus Wall

Masahiro Kitada^{1,*}, Yohsei Kohzuma¹, Takayasu Koezuka¹ and Toru Tateishi²

¹Center for Archaeological Operations, Nara National Research Institute for Cultural Properties, Nara 630–8577

²Cultural Properties Department, Agency for Cultural Affairs, Tokyo 110–8914

The mural of the *Takamatsuzuka* tumulus in Asuka, Nara prefecture, was painted in the 7–8th centuries. Red, green, blue, yellow, and black pigments are used in the mural. The microstructure of one of them, the red pigment, was described in the previous paper. In this study, the black pigment observed within the red pigment area has been investigated. An optical microscope, a scanning electron microscope, and a transmission electron microscope are utilized to examine the microstructure. Among the black particles, two different Fe compounds are observed. One is magnetite (Fe_3O_4) comprising small amounts of Ti, Al, and Mg, and the other is ilmenite (FeTiO_3) containing a small amount of Mg. In addition to the above compounds, an oxide particle containing Zr is also observed. [doi:10.2320/jinstmet.J2014051]

(Received October 17, 2014; Accepted November 28, 2014; Published February 1, 2015)

Keywords: *Takamatsuzuka tumulus, mural, black pigment, magnetite, ilmenite, zirconium*

1. 緒 言

高松塚古墳の壁画は赤色、緑色、青色、黄色および黒色等の顔料で彩色されており、他に金箔が使われている。これらの顔料については、その成分を蛍光 X 線等で分析¹⁾、その結果から使用している顔料を推定している。しかし、顔料化合物の直接的な分析と解析はなされていなかった。著者らは前報²⁾で述べたように、赤色の顔料について初めて分析と解析を行い、辰砂(cinnabar, HgS , 水銀朱)であることを明かにした。この試料を光学顕微鏡で観察すると、辰砂に混じって黒色の粒子が存在していた。自然界の HgS 鉱物には赤色の辰砂と黒色の黒辰砂が存在し、使われている顔料中の黒色粒子が黒辰砂であるのか、あるいは異なる物質であるのかを明らかにするため、黒色の粒子について詳細を調べた。

本報では、高松塚古墳壁画試料の表面に付着していた彩色顔料層に存在する黒色粒子の分析結果と付随して得られた物質粒子について述べる。

2. 実 験 方 法

用いた試料は前報²⁾と同じもので、主に赤色顔料が付着した漆喰片である。試料の観察には、光学顕微鏡、走査電子顕

微鏡および透過電子顕微鏡(Hitachi HD-2700)を用いた。試料は絶縁体なので、試料表面のチャージアップを低減できる低真空走査電子顕微鏡(Hitachi SU-3500)を用いた。組成はEDS(Electron Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX と略される)で分析した。透過電子顕微鏡観察用の薄膜試料はFIB(Focused Ion Beam)装置で加工した。FIB 加工にあたっては、付着粒子を安定にするため、市販の α -シアノアクリート系接着剤を浸透させて表面部を補強した。

3. 実 験 結 果

3.1 光学顕微鏡観察

漆喰基盤上の顔料粒子が付着している部分の光学顕微鏡像を Fig. 1 に示す。表面の凹凸が激しいので焦点は一部分しか合っていないが、白色の漆喰基板上に赤色顔料領域があり、その中に黒色の粒子が存在する。黒色粒子は赤色粒子と混合されたような状態で分布している。この顔料部の X 線回折を試みたが、前報²⁾で述べたように、基板(地)の漆喰成分である CaCO_3 以外の物質は検出できなかった。

3.2 走査電子顕微鏡観察

顔料の観察領域において、辰砂の成分である Hg と S 以外に検出された元素は C, O, Mg, Al, Si, Ca, および Fe であり²⁾、これらの元素を含む酸化物の中で黒色化合物として考えられるのは、黒辰砂および自然界で容易に見出される Fe を含む磁鉄鉱や砂鉄などである。この可能性を探るために、

* 東京藝術大学名誉教授 (Professor Emeritus, Tokyo University of the Arts)

光学顕微鏡で黒色粒子が観察された領域の元素の分布を調べた。この領域の SEM(反射電子)像と Fe および Ti の元素分布像(元素マップ)を Fig. 2 に示す。ここで、元素マップにおける像の明るさは元素の存在領域を明確にするためにそれぞれの元素について調整しており、元素間の濃度の高低を表しているものではない。Fig. 2 で示した観察領域の EDS 分析では、C, O, S, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Fe, Hg が検出された。C には大気から吸着した炭化水素の C も含まれていると思われる。SEM 像の明るい領域には Hg と S が分布し、前報²⁾で述べたように、ここは HgS 粒子が存在する領域である。暗い領域の大部分には Ca, C および O の多くが分布しているので、漆喰の成分の CaCO_3 が存在領域である。

元素マップで示したように、Fe が検出された部分では、多くの粒子で Fe とともに Ti が検出されたが、Ti が検出されない粒子もある。Fe と Ti の存在する領域には O も存在し、Fe などを含む酸化物である。Fe の天然化合物として赤鉄鉱(Fe_2O_3)あるいは磁鉄鉱(理想化学組成は Fe_3O_4)の可能性がある。 Fe_2O_3 は赤茶色なので光学顕微鏡で観察された黒い粒子とは色が異なり、黒い粒子は Fe_2O_3 ではない。 Fe_3O_4 は複酸化物^{3,4)}で $(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ あるいは $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と書かれ、2 価の Fe の寄与で黒色となる。一方、Fe と Ti が共存する部分では、イルメナイト(理想化学組成は FeTiO_3)系酸化物が考えられ⁵⁾、これも 2 価の Fe の寄与で黒色である。光学顕微鏡で観察された黒色粒子が Fe_3O_4 あるいはイ

ルメナイト系酸化物であれば、鉱物として砂鉄の可能性がある。

イルメナイト系酸化物が存在すると考えられる Fig. 2 で示した Fe と Ti が共存する部分(Fig. 2 の SEM 像および Fe マップの矢印部)の拡大した SEM 像を Fig. 3 に示す。矢印で示した粒子に Fe, Ti, および O が含まれ、長手方向の長さは約 $9\mu\text{m}$ で、表面には微粒子が付着している。図中に示すように、周囲には HgS および CaCO_3 粒子が存在する。矢印で示した粒子の EDS 像を Fig. 4 に示す。表面に付着している物質や周囲の物質の信号も含まれていると見られるが、金属元素として Fe と Ti のピークが明瞭に存在する。EDS で得られた Fe, Ti, および O の原子数比からは、大略 $\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}$ となり、Ti が若干少ないが上述のイルメナイトに近い組成である。

このほかに、Fig. 5 の矢印で示す小さな粒子からは Fig. 6 の EDS 像で示すように Zr が検出された。Ca は周囲あるいは表面に付着している CaCO_3 に由来するものと考えられる。Ti と Zr は鉱物中で共存することもあるが、EDS で得られた Ti の量は非常に少なく、Fe も非常に少ないので、砂鉄系の鉱物ではない。測定数が少なく、詳しい組成は得られなかったが、EDS で検出された Zr/Si 比は 0.83 であった。Zr の珪酸塩としてはジルコン(理想化学組成は ZrSiO_4)がある。Ca も検出されているので、Ca と Zr を含むケイ酸塩鉱物の可能性もある。Zr を含む鉱物粒子の観察例は少ないので他の鉱物に付随するものと考えられるが、将来、使用された顔料等の産地の同定に使える可能性がある。

Fig. 1 Optical micrograph of red and black pigments painted on the stucco base.

Fig. 3 SEM image of the grain containing Fe, Ti, and O indicated by the arrow shown in Fig. 2.

Fig. 2 Scanning electron micrograph (SEM) and elemental maps of Fe and Ti. Arrows indicate Fe-Ti-O compound.

Fig. 4 EDS pattern of the grains indicated by the arrow shown in Fig. 3.

Fig. 5 SEM image of the grains containing Zr indicated by the arrow.

3.3 透過電子顕微鏡観察

走査電子顕微鏡による観察と分析で顔料等の大略は明らかになったが、SEM 観察では試料表面の汚れも多いため、さらなる確認のために、透過電子顕微鏡で観察した。Fig. 7 は FIB で薄膜化した黒い粒子の TEM 像と、主な元素マップである。元素マップ像の明るさは元素の存在領域を明確にするためそれぞれで明るさを調整しており、元素間の濃度の高低を示すものではない。TEM 像では、挿入記号 A と B で示すように、ふたつの粒子が観察される。これらのコントラストの差は内部欠陥および結晶方位の影響とみられる。元素マップから、粒子 A は Fe と Ti が多く存在する酸化物であるが、粒子 B では Ti の濃度が相対的に少ない。また、どちらの粒子からも Al と Mg が検出された。Fig. 8 は粒子 A と B の EDS 像で、Fig. 4 で示した EDS 像に比較して、Ca などの信号は殆どない。これは、SEM 観察でみられ

た粒子表面の付着物などの影響が FIB による薄膜化で除かれたため、粒子の本来の成分に近いものとみなされる。粒子 A では、明かに Fe と多量の Ti が存在し、B では Ti が少なく、両者の組成は異なる。Al と Mg の含有量にも差がみられる。

チタンを含む酸化鉄系化合物には代表的な ilmenites (FeTiO_3), ulvospinel (Fe_2TiO_4), および Fe_2TiO_5 などがあり、Mg を含むものは $\text{FeMg}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_5$ などがある^{3,6)}。また、ilmenite 構造の金属元素が Al になると $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ のコランダム構造と同じになるので、Al も Fe あるいは Ti に置換して固溶する。Fig. 7 で示した粒子 A の電子線回折図形を Fig. 9 (a) に示す。これを解析した結果、ilmenite である FeTiO_3 ⁷⁾ に一致した。また、Fig. 9 (b) で示す粒子 B の電子線回折図形は magnetite である Fe_3O_4 ⁸⁾ に一致した。粒子 B では少量の Ti が含まれている。フェライト磁石でよく知られているように、前述のマグネタイト (Fe^{2+}) ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$) O_4 は Fe^{2+} および Fe^{3+} に種々の元素が置換する。EDS で検出された Mg および Mn などは Fe^{2+} に置換型で固溶し、 Fe^{3+} には Al, Cr および Ti などが置換型で固溶する^{3,4)}。検出された Mg および Al はこのような形で固溶しているとみられる。以上の観察と解析結果から、光学顕微鏡で観察された黒い粒子は砂鉄と考えられる。砂鉄粒子の組成は多様であるが⁹⁾、この観察結果では 2 種の化合物が検出された。

これらの結晶中には格子欠陥が観察され、Fig. 7 で示した A の ilmenite 中の一例を Fig. 10 に示す。上部が結晶の表面で、複数の転位は表面から結晶内部に $[1\bar{2}0]$ 方向と平行な方向に移動した状態のすべり転位で、結晶成長のときに導入される転位とは形態が異なる。また、この種の化合物のモース硬度は 5~6 で、容易に塑性変形する軟らかさではない。したがって、これらは高い応力によって表面から導入された転

Fig. 6 EDS pattern of the grain indicated by the arrow shown in Fig. 5.

Fig. 7 Transmission electron micrograph (TEM) and elemental maps of black grains.

Fig. 8 EDS patterns of grains A and B indicated in Fig. 7.

Fig. 9 Electron diffraction patterns of grains A and B shown in Fig. 7.

Fig. 10 Transmission electron micrograph of dislocation lines in ilmenite crystal.

位と考えられる。一般に、表面からの転位の導入には大きな力が必要とされ、結晶を研磨したときの砥粒との摩擦などで表面に高い応力が加わったときに同様な転位が導入される¹⁰⁾。観察された砂鉄由来とみられるこれらの粒子の大きさは、一般に採取される砂鉄に比較してかなり小さく、観察された転位は顔料として利用するときに砕いて使用した痕跡のひとつと考えられる。

黒色粒子は辰砂粒子の中に混合されたように分布しており、壁画の内外からの汚染物質とは考えにくく、赤色の色調を変えるために添加した可能性が高い。一般に、黒い顔料を加えることによって色調を深くすることができる。しかし、本試料の場合、この議論を可能にする光学測定ができるほど試料の状態は良くなく、絵画技法等は今後の研究に残された課題である。

4. ま と め

高松塚古墳出土の漆喰片に付着していた顔料層の黒色物質などの観察と分析を行った。赤色顔料中に混じっている黒色

物質は砂鉄成分と推定されるマグネタイトおよびイルメナイトである。また、付随して Zr を含む鉱物粒子も観察された。前報で述べた辰砂以外の検出粒子が顔料として用いられたものか、また混入粒子であるか、あるいは下塗りなどとして使われたのかは、この研究の範囲では不明である。高松塚古墳壁画は大部分が国宝に指定を受けていることもあり、原則として非破壊・非接触法による分析が進められている。本研究で実験に供した試料は文化庁の古墳壁画の保存活用に関する検討会等の倫理的な検討を経てサンプリングされたものである。高松塚壁画には青、緑などの顔料が使われており、引き続き研究を進めている。

試料を提供してくださった奈良教育大学金原正明教授、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡の観察に協力して戴いた株式会社日立ハイテクノロジーズの坂上万理氏、渡邊俊也氏ならびに下津輝穂氏、電子線回折図形の解析にご協力戴いた永田文男博士に深謝する。本研究の研究費の一部は、文化庁および文部科学省科学研究費(課題 No.22360295 および No.25289255: 代表研究者 北田正弘)によるもので、ご支援に感謝する。

文 献

- 1) T. Sano, Y. Hayakawa and S. Miura: *Conservation Science* **48** (2009) 119–131.
- 2) M. Kitada, Y. Kohzuma, T. Koezuka and T. Toru: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **79** (2015) 64–70.
- 3) S. Nagakura *et al.* (Eds.): *Rikagaku-jiten*, 5th edition, (Iwanami, Tokyo, 1998) pp. 598–599.
- 4) S. Nagakura *et al.* (Eds.): *Rikagaku-jiten*, 5th edition, (Iwanami, Tokyo, 1998) p. 1168.
- 5) S. Nagakura *et al.* (Eds.): *Rikagaku-jiten*, 5th edition, (Iwanami, Tokyo, 1998) pp. 91–92.
- 6) A. Rusakov and G. S. Zhdanov: *Nauk U.S.S.R.* **77** (1950) 411–414.
- 7) JCPDS No.01-075-1230.
- 8) JCPDS No.01-071-6336.
- 9) M. Kitada: *Muromachi-ki-Nihontou-no-bisaikouzou*, (in Japanese), (Uchidarokakuho, Tokyo, 2008) p. 36.
- 10) M. Kitada: *J. Mater. Sci.* **15** (1980) 1684–1690.