高松塚古墳壁画の Pb を含む漆喰表面層の微細構造

北 田 正 弘^{1,*} 高 妻 洋 成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. 80, No. 5 (2016), pp. 326–333

© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Microstructure of Surface Layer Containing Pb on Stucco of *Takamatsuzuka* Tumulus

Masahiro Kitada^{1,*}, Yohsei Kohzuma¹ 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 microstructure of the stucco surface containing Pb of the *Takamatsuzuka* tumulus, constructed in the 7th–8th century, has been investigated. The purpose of this research is to clarify the existing condition of Pb near the stucco surface. A spectro-reflectometer, a scanning electron microscope, and a transmission electron microscope are used to analyze the microstructure. The surface of the specimen consists of three colored areas; white, dull ocher, and ocher. Although the absorption edges of the white stucco CaCO_3 and ocher area on the surface are approximately 2.8 and 2.0 eV respectively, the dull ocher area does not show the absorption edge. The latter absorption edge is caused by Fe ion contained in the surface layer. The dull ocher area is rich in Pb. The surface layer consists of fine lead carbonate grains with a size of 100–200 nm. On the layer under the surface layer, CaCO_3 grains containing lead oxide precipitates, that is, Pb_3O_4 and Pb_2O_3 , and CaCO_3 grains containing Pb atoms are observed. The size of the lead oxide in CaCO_3 is 10–500 nm. These grains are formed by the reaction between the lead carbonate and the CaCO_3 matrix. It is thought that the lead carbonate is coated on the stucco. [doi:10.2320/jinstmet.J2015074]

(Received December 24, 2015; Accepted February 15, 2016; Published April 25, 2016)

Keywords: *Takamatsuzuka* tumulus, mural, stucco, lead, lead carbonate, lead oxide, calcium carbonate, precipitate, solid solution, spectral reflectance, clay mineral

1. 緒 言

高松塚古墳で発見された壁画は終末期古墳に描かれたわが国最古の本格的な絵画である¹⁾。これに使われた顔料および絵画技法を含めた材料科学的研究は古代の技法を解き明かすことと、貴重な文化財の保存・修復にとって重要な課題である。著者らは、壁画に使われている主要な顔料である辰砂(HgS)^{2,3)}、酸化鉄(Fe_3O_4)⁴⁾、緑青(マラカイト： $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)⁵⁾および群青(アズライト： $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)⁶⁾などについて分析するとともに、壁画面の茶色の汚染層の物質と微細構造⁷⁾についても明かにした。壁画に使われている顔料などの調査では、蛍光 X 線分析装置などで元素分布を調べた結果、壁画面の広い範囲で Pb が検出された^{8–10)}。壁画の基盤として使われている漆喰(CaCO_3)に Pb は含まれていないので、Pb の化合物が何らかの目的を持って使われたことを示唆している¹¹⁾。このような背景から、Pb の存在状態を知ることは、絵画技法の解明および今後の保存修復にとって非常に重要と思われる。

本研究の目的は壁画で検出される Pb の存在状態と微細構造を明らかにすることで、本報では、漆喰表面の Pb の存在

状態と微細構造について調べた結果を述べる。

2. 実 験 方 法

用いた試料は高松塚の発掘時に採集された壁画から剥落した復元できない漆喰片で、発掘調査に協力した奈良教育大学に保管されていた国宝に指定されていない試料である²⁾。Fig. 1 が試料のマクロ像で、試料の表面の色は大別して A で示す淡い黄色味を帯びた白色(white)の漆喰基盤、B で示すくすんだ黄土色(dull ocher)、および C で示す黄土色(ocher)の 3 領域に分けられる。白色部は B および C 領域に比較して凹んでいる。前報で述べた茶色に汚染された試料は目地漆喰であり、この試料は壁画面の試料とみなされるが、前報⁷⁾で述べた目地漆喰と同様に表面は茶色に汚染されている。

微細構造の観察には低真空走査電子顕微鏡(SEM：S-3400N)および透過電子顕微鏡(TEM：H-9500, HF-2000)を用い、結晶格子像の解析はフーリエ変換法で行った。透過電子顕微鏡用薄膜試料は平坦な場所を選んでフォーカスドイオンビーム(FIB)法で採取した。試料の厚さは約 100 nm である。透過電子顕微鏡用試料では、フォーカスドイオンビーム加工前に表面の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。

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

Fig. 1 Macrograph of stucco piece of *Takamatsuzuka* tumulus mural. A, B, and C indicate white, dull ochre and ochre areas, respectively.

3. 実験結果と考察

3.1 表面の分光反射率

上述のように、肉眼で観察した試料表面の色は大きく3つに分けられ、これらの領域の分光反射率を測定した。測定結果を Fig. 2 に示す。基盤の漆喰とみなされる明るい領域は Fig. 2 の A で示すように可視光領域全体で高い反射率を示すが、短波長に向かって反射率がなだらかに減少する若干黄色を帯びた白色であり、約 2.8 eV に相当する波長に吸収端がみられる。漆喰の主成分はカルサイト (CaCO_3) で、高純度の CaCO_3 試薬で測定した吸収端は 4.9 eV であるから、漆喰の吸収端はこれよりかなり低く、漆喰中の不純物などによるエネルギー準位の影響があると考えられる。

くすんだ黄土色の領域 (Fig. 1 の B) は Fig. 2 の B で示すように、可視光領域の長波長から短波長に向かって、単調に反射率が減少し、明瞭な吸収端はみられない。黄土色の領域 (Fig. 1 の C) では、Fig. 2 の C で示すように、長波長から短波長に向かって反射率は減少するが、約 2 eV に相当する波長に吸収端がある。3 価の Fe は黄土色の発色に寄与し、その代表的化合物である Fe_2O_3 の試薬で測定した吸収端は 2.04 eV である。したがって、発色は表面汚染物質に含まれる Fe イオンによるものである。これらの反射率は表面の凹凸の影響を受けているので、測定場所によって多少異なる。

3.2 走査電子顕微鏡観察

漆喰表面に含まれている元素のおおよその分布を知るために、走査電子顕微鏡の反射電子像で表面を観察した。Fig. 3 は試料面全体から得られた反射電子像である。反射電子線量は含まれている元素の原子量 (原子番号) にほぼ依存し、明るく見えている領域ほど相対的に原子量の大きい元素が存在する。Fig. 1 と Fig. 3 の撮影角度は若干異なるが、色の分布と反射電子像はほぼ一致する。Fig. 1 の A で示した光学顕微鏡で白く見える領域の反射電子像は暗く、相対的に低原子量の元素が存在する。Fig. 1 の B で示した領域は反射電子線像で最も明るく見えており、原子量の大きい元素が存在する。一方、Fig. 1 の C で示した領域は、A より明るく B より暗い。

Fig. 2 Spectral reflectance of colored surfaces on the stucco. Arrows indicate the absorption edges.

Fig. 3 Scanning electron reflection image of the specimen. A, B and C indicate different brightness areas.

Fig. 4 Electron dispersive X-ray spectroscopy pattern of bright area B shown in Fig. 3.

り暗い。

反射電子像で最も明るい試料面の電子分散 X 線分光 (EDS) 像を Fig. 4 に示す。漆喰の主成分である Ca、C (表面に吸着した C も含む) および O のほかに漆喰中の成分とみられる Si、Al および Mg が検出され、このほかに Pb の高いピークが存在する。したがって、Fig. 3 の明るい領域には Pb が多く存在している。上記の元素のほか、Fe が微量検出

され、これは黄土色を呈する化合物の成分であり、前報⁷⁾で報告した表面の汚染物質によるものである。

上述の Fig. 3 の B で示した領域の代表的な高倍率走査電子顕微鏡像を Fig. 5 に示す。反射電子像の明るさは場所によってかなり異なり、明るい場所ほど Pb の存在量が多い。図の上部の明るい領域をさらに高倍率にすると、図右上の挿入図のように、明るい粒子が集まっている。粒子の見かけの大きさは $0.3\ \mu\text{m}$ – $5\ \mu\text{m}$ 程度で、明るい粒子の EDS では Pb, O および C が強く検出される。Fig. 5 の矩形の領域は次図で示す元素マップの範囲である。

反射電子像で明るくみえる領域の元素分布を調べた。Fig. 6 は Fig. 5 の矩形で示した領域の反射電子像と、これに対応する Ca, C, O, Pb, および Fe の元素マップである。それぞれのマップにおいて、明るい領域が相対的に元素濃度の高い部分であるが、見やすくするために輝度を調整しているため、元素間の濃度比較を示すものではない。C および O は広く分布しており、Ca の相対濃度の高いところは反射電子像の暗い領域で、基盤の漆喰領域である。Pb の濃度は Ca の濃度が低い場所で高く、漆喰の上に存在する。Fe の濃度は全体的に低いが、Ca の濃度が高い領域で相対的に低くなっている。

Fig. 5 Magnified scanning electron reflection image of bright area B shown in Fig. 3. The square indicates the area of the elemental map area shown in Fig. 6.

3.3 透過電子顕微鏡観察

走査電子顕微鏡で観察した明るい領域から試料を採取し、透過電子顕微鏡で観察した。フォーカスドイオンビーム法により作成した代表的な薄膜試料を Fig. 7 に示す。断面の薄膜試料において、A で示す最表面は隙間が多く、粒子が浮いたような状態になっており、粒子像は相対的に暗く、電子線の透過量の低い結晶が存在する。これらの粒子の見かけの大きさは $0.5\ \mu\text{m}$ – $1\ \mu\text{m}$ である。その下の B で示す中間層には粒径が $7\ \mu\text{m}$ – $8\ \mu\text{m}$ の結晶粒が存在し、粒内に微細な析出物が存在する像が観察される。この層の電子線透過量も低く、暗い像となっている。C で示す最下層は A および B 層に比較して明るく、A および B 層より軽い元素からなっており、後述のように基盤の漆喰である。

3.3.1 表面層

上述の Fig. 7 の A で示した最表面層中に存在する粒子の

Fig. 7 Transmission electron micrograph of specimen thinned by the focused ion beam method. A, B, and C indicate floating grain area, dark grain area containing fine precipitates and bright grain matrix, respectively. The magnified TEM image of the dotted square area is shown in Fig. 12.

Fig. 6 Scanning electron reflection image (SEM) and elemental maps of the stucco surface containing Pb.

Fig. 8 Transmission electron micrograph (TEM) of area A shown in Fig. 7 and elemental maps of Pb, C, O, Fe and Al. Dotted and solid arrows indicate Fe and Al rich grains, respectively.

拡大した透過電子顕微鏡像と元素マップを Fig. 8 に示す。凝集した粒子が連なっているが、上述のように隙間が多い。元素分布では、粒子の分布に添って Pb が存在し、これらの粒子は Pb を含む化合物である。C は一部を除き全体的に分布している。フォーカスドイオンビーム法で試料作製するときに C を含む接着剤を浸透させたので、粒子との関係は不明瞭であるが、中間の明るさ領域が粒子の位置とほぼ一致する。O の元素マップでは、Pb と同様に粒子の存在する領域に O が存在する。したがって、Pb は C と O を含む化合物と推定される。Fe は Fe マップ中の点線矢印で示す若干明るい粒子に存在し、Pb を含む粒子とは異なる。Al も Al のマップ中の矢印で示すように、透過電子顕微鏡像の Pb を含む粒子より明るい粒子に存在し、これらの粒子では、O が他の粒子より多い。Si のマップは示していないが、Al と同じ場所に存在する。

上述の元素マップで検出された主な元素を含む領域の高倍率の透過電子顕微鏡像を Fig. 9 に示す。観察領域は Al と Fe が検出された Fig. 8 の左上で、上述の暗い粒子と Al などを含む明るい粒子 A と Fe を含む B が存在する場所である。Fig. 9 の右上の暗い粒子の電子線回折像を Fig. 9 の右上に示す。これを解析した結果、斜方晶の炭酸鉛 (PbCO_3 ; JCPDS No. 00-047-1734) に一致した。この粒子を含む炭酸塩粒子の大きさは 100 nm–200 nm と非常に小さく、凝集した状態である。

天然の PbCO_3 は白鉛鉱 (Cerussite) と呼ばれ、方鉛鉱などからなる鉛鉱床の上部に存在し、方鉛鉱などが風化して生じた鉱物である。塊状の結晶は透明であるが、粉末では表面反射のために白色を呈し、モース硬度は 3–3.5 で、容易に細粒化できる。漆喰の表面に存在することから、漆喰の上に顔料として塗布されたものと推定される。一般に化粧料として使われた鉛白 (white lead) は水白鉛鉱と呼ばれる塩基性炭酸鉛 ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$; hydrocerussite) であり、これも天然に産出するが、化粧料として古くから合成されている。

暗い粒子のほかに Fig. 9 の A で示した長方形に近い結晶は電子線の透過率が高く、軽い元素からなる。この結晶の電

Fig. 9 Magnified transmission electron micrograph of grains in area A shown in Fig. 7. The dark grains are PbCO_3 . Letters A and B indicate the Al-Si oxide and the clay mineral containing Fe, respectively.

子分散 X 線分光像を Fig. 10 に示すが、Al, Si および O が主成分である。詳しい解析はしていないが、原子比からカオリナイト (kaolinite; $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 系鉱物と推定される⁷⁾。また、Fig. 9 の B で示した Fe を含む領域の透過電子顕微鏡像を Fig. 11 に示す。針状結晶と矢印で示す粒子状のものからなり、針状結晶は矩形部の拡大像で示すように層状化合物であり、Fe を含む粘土系のケイ酸塩である。また、矢印の領域からは Fe と O が主成分として検出され、これは Fe_2O_3 で、黄土色の原因となる物質である。これらについては、前報⁷⁾で詳しく述べたので詳細は省くが、表面の汚れ成分である。

3.3.2 Pb 含有 CaCO_3 層

前述の Fig. 7 の点線矩形で示した領域の拡大 TEM 像を Fig. 12 に示す。図の左側の P で示す領域では、結晶中に微細な析出物が観察され、S で示す析出物のみられない領域が隣接して存在する。D で示す領域は析出物とは異なる明暗像を示す。このように、内部構造が異なる 3 種の結晶粒子

Fig. 10 Electron dispersive X-ray spectroscopy pattern of grain A shown in Fig. 9.

Fig. 11 Transmission electron micrograph of area B shown in Fig. 9. Crystal lattice image of the grain enclosed by the rectangle is superimposed. Arrows indicate hematite grains.

が存在する。Fig. 13 は Fig. 12 の円で示した領域の電子線回折像で、強度の高い斑点のほかに、強度の低い斑点が複数存在する。強度の高い斑点について解析した結果、Fig. 13 の面指数で示すように、三方晶のカルサイト (CaCO_3 ; JCPDS No. 01-083-0577) であった。Fig. 12 の他の結晶粒からも CaCO_3 の回折像が得られ、これらの結晶のマトリックスも CaCO_3 である。

炭酸カルシウム結晶内の析出物を同定するため、Fig. 7 で示した析出物の多い B 領域について詳しく観察した。Fig. 14 に代表的な析出物の分散状態を示す暗視野走査透過電子顕微鏡 (DF-STEM) 像と Ca, C, O, および Pb のマップを示す。暗視野走査透過電子顕微鏡像には明るくみえる微細な析出物が存在し、寸法は 500 nm 以下である。Ca および O のマップでは、析出物の存在する場所で濃度が低くなっている。

Fig. 12 Magnified transmission electron micrograph of the area enclosed by rectangle shown in Fig. 7. Circle is the position of electron diffraction shown in Fig. 13. Letters P, D and S indicate precipitation, bright and dark and flat areas, respectively. Arrow indicates precipitate.

Fig. 13 Electron diffraction pattern of CaCO_3 from the position circled shown in Fig. 12.

C の分布の差は顕著ではないが、Pb は DF-STEM 像の明るくみえる析出物の場所に存在する。したがって、これらの析出物は Pb を含む物質である。Pb のマップ像で矢印を付した析出物の電子分散 X 線分光像を Fig. 15 に示す。Pb のピークが高く、O, C および Ca のピークも明瞭である。この中で、C と Ca は析出物周囲のマトリックスの影響もあるとみられ、マップから析出物は Pb の炭酸化合物あるいは酸化物と推定される。

観察された析出物の中、Fig. 14 の矢印で示し、電子分散 X 線分光像を Fig. 15 に示した析出物の高倍率の透過電子顕微鏡像とその一部の格子像を Fig. 16 に示す。また、電子線回折像を Fig. 17 に示す。これらを解析した結果、析出物は Pb の酸化物のひとつで、正方晶の四酸化三鉛 (Pb_3O_4 ; JCPDS No. 00-041-1493) に一致した。

析出物の形には Fig. 16 で示した針状のものと、Fig. 18 で示す丸みを帯びた不定形のものとがあり、後者の大きさは 10 nm 以下から数 100 nm の範囲にある。析出物の形状から

Fig. 14 Dark-field scanning transmission electron micrograph (DF-STEM), and elemental maps of Ca, C, O and Pb of area B shown in Fig. 7.

Fig. 15 Electron dispersive X-ray spectroscopy pattern of the precipitate indicated by the arrow shown in Fig. 14.

Fig. 16 Transmission electron micrograph of the acicular precipitate in CaCO_3 . Crystal lattice image is superimposed.

Fig. 17 Electron diffraction pattern of the acicular precipitate in CaCO_3 shown in Fig. 16.

分類すると、丸みを帯びたものが多く、分布は不均一である。これらの析出物の電子分散 X 線分光像でも Pb が検出された。その電子線回折像を解析した結果、Fig. 18 に挿入した電子線回折像のように、単斜晶の三酸化二鉛 (Pb_2O_3 ; JCPDS No. 00-023-0331) であった。

炭酸カルシウム結晶の中に存在する Pb は、漆喰の表面に塗られた PbCO_3 からマトリックスの CaCO_3 に Pb が拡散して $(\text{Ca}, \text{P})\text{CO}_3$ 固溶体となったものであろう。一般に、地中にある古墳内の壁画は気温以上には高くないので、 PbCO_3 から CaCO_3 への Pb の拡散は室温近傍あるいはそれ以下で生じたものである。築造から約 1300 年経過しており、Pb を含む層は $7\mu\text{m}$ – $8\mu\text{m}$ であるから、Pb の拡散速度は極めて低い。

一方、Pb 化合物の析出は温度の低下で Pb の固溶度が減少して過飽和になり、生じたものと考えられる。このような温度変化としては、壁画が存在していた地中の夏と冬における温度変化が考えられるが、その変化は大きく見積もっても 10°C 程度であり、析出にも長時間要したものと推定される。

透過電子顕微鏡で観察された析出物の周囲の多くには、Fig. 12, Fig. 16 および Fig. 18 でみられるように、明るく

Fig. 18 Transmission electron micrograph of Pb_2O_3 precipitates in CaCO_3 and the electron diffraction pattern from the position circled.

Fig. 19 Electron dispersive X-ray spectroscopy patterns of areas D (a) and S (b) shown in Fig. 12.

みえる領域がある。元素マップで元素が検出されないところもあり、空洞のように見受けられる。これは、 CaCO_3 中に固溶していた Pb が酸化物として析出することによって生じた Pb の少ない denuded zone あるいは Pb が一方向への拡散(カーケンダル効果)したことにより生じた空洞の可能性はある。

析出物が存在する領域以外では、Fig. 12 の S で示す析出物の観察されない CaCO_3 粒子と、析出物はないが D で示すようなコントラストの見られる粒子が混在している。Fig. 19 で示すように、EDS で調べた S の領域(a)および D の領域(b)の Pb 濃度はコントラストのある D の粒子で若干高いが、大きな差ではない。ただし、微小領域の分析なので、分解能は低い。

コントラストのある粒子領域を高倍率の透過電子顕微鏡像で観察すると、Fig. 20 のように明暗はあるが、格子像は連続している。この明暗は試料を傾斜してもほとんど変わらない。析出物が存在する Fig. 16 および 18 で示した透過電子顕微鏡像のマトリックスも同様なコントラストを示す。したがって、析出物の無い CaCO_3 領域では、 $(\text{Ca}, \text{Pb})\text{CO}_3$ で示される固溶体として Pb が存在する。

CaCO_3 中の Pb の固溶量は不明だが、固溶した Pb が

Fig. 20 Magnified transmission electron micrograph of area D shown in Fig. 12.

Ca^{2+} の格子位置を占めるとすれば、同じ電荷数の Pb^{2+} となっている可能性が高い。 Ca^{2+} のイオン半径は 6 配位で 0.10 nm, Pb^{2+} では 0.119 nm (Pb^{4+} では 0.084 nm)¹²⁾で、イオン半径に約 20% の差がある。一般に原子半径あるいはイオン半径が 10–15% 以上になると濃度の高い固溶体の形成が難しくなるので、 Pb^{2+} の固溶量は少ないものと推定される。Fig. 12 の矢印で示した場所は明暗のある CaCO_3 の一部であるが、数個の析出物が観察される。したがって、Fig. 20 の明暗領域は Pb が偏析した状態で、Pb 酸化物が析出する前の状態とみられる。

鉛の酸化物として Pb_3O_4 と Pb_2O_3 が検出されたが、 Pb_3O_4 は $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$, Pb_2O_3 は $\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ で示される複酸化物で、不定比化合物になりやすいといわれる¹³⁾。Pb の電価数は 2 と 4 で 2 のほうが安定である。これらの安定な酸化物は Pb^{2+} では PbO , Pb^{4+} では PbO_2 であり、析出した複酸化物は Pb^{2+} と Pb^{4+} の混合状態である。固溶している Pb^{2+} がそのまま酸化物となれば PbO になるので、析出過程からみた上記の析出物は中間相的な位置づけである。ただし、上記の複酸化物は両者とも室温で安定に存在する。このほか、 CaCO_3 – PbCO_3 系であれば PbCO_3 の析出も可能性として考えられるが、 PbCO_3 は観察されなかった。

3.3.3 漆喰基盤

透過電子顕微鏡試料の全体像(Fig. 7)では、Pb を含む層の下に Fig. 7 の C で示したように、明るい基盤がある。これについては漆喰と述べたが、明るい領域の電子線回折像を Fig. 21 に示す。面指数を付したように、三方晶の CaCO_3 (JCPDS No. 01-083-0577)に一致した。この明るい領域の電子分散 X 線分光による分析では Fig. 22 で示すように Ca, C および O が検出され、その他の元素は痕跡程度である。

試料表面の断面観察結果によれば、漆喰の CaCO_3 上には Pb 酸化物の析出物を含む CaCO_3 結晶および Pb を固溶している CaCO_3 結晶の層があり、これは、表面の PbCO_3 と漆喰の CaCO_3 が反応して生じた中間層である。濃度は異なるが、蛍光 X 線分析で壁画の広い範囲から Pb が検出されている⁹⁾。 PbCO_3 粒子は白色なので彩色顔料として使われたもの

Fig. 21 Electron diffraction pattern of area C shown in Fig. 7. The pattern indicates CaCO_3 .

Fig. 22 Electron dispersive X-ray spectroscopy pattern of area C shown in Fig. 7.

ではない。したがって、何らかの目的をもつ絵画技法のひとつとして漆喰 (CaCO_3) の上に塗布されたものと推定されるが、絵画技法に関する詳細な解明は今後の課題である。

4. ま と め

高松塚古墳の壁画面の一部を構成していたとみなされる Pb を含む漆喰試料の表面近傍の微細構造を調べた。用いた試料の最表面層は微細な PbCO_3 粒子からなっている。 PbCO_3 層と漆喰基盤の CaCO_3 の間には Pb を固溶する

CaCO_3 粒子と鉛の酸化物が析出している CaCO_3 粒子からなる中間層が見出された。中間層は長時間かけて炭酸鉛から Pb が基盤の CaCO_3 に拡散して固溶体となり、過飽和になった Pb 原子が酸化鉛として析出したものと考えられる。この研究は限られた試料の分析結果であり、Pb を含む漆喰の全体像を知るには、さらに詳しい観察と解析が必要である。また、検出された PbCO_3 と壁画の絵画技法との関係解明も今後の検討課題である。高松塚古墳壁画は国宝指定を受けており、原則として非破壊分析で研究が進められているが、本研究に用いた試料は諸処の倫理的および技術的検討を経て実験に供されたものである。

本研究にあたって、試料を提供して下さった奈良教育大学金原正明教授、ご助言を戴いた奈良文化財研究所の肥塚隆保博士、走査電子顕微鏡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ならびに渡邊俊哉氏、透過電子顕微鏡観察に協力して戴いた多持隆一郎氏ならびに下津輝穂氏に感謝する。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) Nara National Research Institute for Cultural Properties (Ed.): *Photomaps Images of the Takamatsuzuka Tomb Mural*, Publications on Historical Materials No. 81, (2009) pp. 9–38.
- 2) M. Kiatada, Y. Kohzuma, T. Koezuka and T. Tateishi: J. Japan Inst. Met. Mater. **79** (2015) 64–70.
- 3) A. Yanagida, M. Kitada and M. Okuyama: Bulletin of Kashihara Archaeological Inst. No. 38 (2015) 7–12.
- 4) M. Kiatada, Y. Kohzuma, T. Koezuka and T. Tateishi: J. Japan Inst. Met. Mater. **79** (2015) 71–75.
- 5) M. Kitada, M. Okuyama and A. Yanagida: Bulletin of Kashihara Archaeological Inst. No. 38 (2015) 13–18.
- 6) M. Okuyama, M. Kitada and A. Yanagida: Bulletin of Kashihara Archaeological Inst. No. 38 (2015) 1–6.
- 7) M. Kiatada, Y. Kohzuma and T. Tateishi: J. Japan Inst. Met. Mater. **79** (2015) 404–412.
- 8) Y. Hayakawa: J. Japan. Soc. Non-Destr. Insp. **55** (2006) 336–339.
- 9) Y. Hayakawa, C. Sano and S. Miura: Conservation Sci. **43** (2003) 63–77.
- 10) T. Koezuka: Committee report of restoration and utilizing for tomb mural, No. 12–reference data 2–3, Agency of Cultural Affairs, (2013) pp. 6–8.
- 11) M. Kitada: Committee report of restoration and utilizing for tomb mural, No. 15–6–1, Agency for Cultural Affairs, (2010) pp. 1–9.
- 12) Y. Q. Jia: J. Solid State Chem. **95** (1991) 184.
- 13) S. Nagakura, H. Iguchi, H. Ezawa, H. Iwamura, F. Sato and R. Kubo (Eds.): *Rikagakujiten*, 5th edition, (Iwanami, Tokyo, 1998) 536.