顔料が塗られた漆片の微細構造

－高松塚古墳－

北　田　正　弘

奥　山　誠　義

目　次

Ⅰ．はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 21
Ⅱ．実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 21
Ⅲ．実験結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 21

論　文　要　旨

本研究所に保管されている高松塚古墳の残土資料の中から見出された顔料の付着した漆板片を用い、その微細構造観察と成分を分析した。試片を樹脂に埋め込み、断面研磨して観察に供した。観察・分析には光学顕微鏡、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、走査透過電子顕微鏡、エネルギー分散Ｘ線分光法、電子回折を使用した。断面は表面から順に辰砂（HgS）層、白色の鉛系化合物層、漆層、アルミノケイ酸塩（砥の粉）の下地層からなる多層構造である。辰砂粒子の大きさは 10μm 以下で、石英、酸化鉄粒子などが混在している。鉛化合物は辰砂の下地として塗られている。鉛化合物には燐､銅などが含まれており、燐酸鉛系の複雑な化合物である。漆層は２層で、顔料に近い層には夾雑物がない。漆には 10-300nm の気泡、鉛、銅、燐などを含む 10-250nm の鉛系微粒子が存在する。気泡は空気の混入、鉛系微粒子は下地からの混入である。気泡の周囲には銅酸化物の微粒子があり、過飽和になった銅が析出している。鉛系化合物の電子回折と結晶格子像によれば、0.85nm の面間隔をもつ化合物である。漆はアモルファスである。以上の観察結果から、木製の棺表面の平坦化のため砥の粉を塗り、次に２層の漆、鉛化合物、辰砂を順に塗布したことが判明した。この塗布構造は技術的に高い水準にある。

北田　正弘（きただ　まさひろ）
　　東京芸術大学名誉教授
奥山　誠義（おくやま　まさよし）
　　奈良県立橿原考古学研究所　指導研究員

Ⅰ．はじめに

高松塚古墳の出土品は昭和48（1973）年に国（文化庁）に移管されたが、移管されなかった残土の中の資料が奈良県立橿原考古学研究所に所蔵されている。これらの資料を用いて、材料科学的研究を進め、顔料が群青[1)]、緑青[2)]、辰砂[3)4)]などであることを明らかにした。また、金箔および石材の組成[5)]と微細構造を分析し、それぞれ報告した。これらの出土品のほかに、棺に使われたとみられる黒褐色のうるしの薄片が所蔵されいる。棺に塗られた漆が腐食せずに残ったものと考えられ、その上には辰砂が塗られ、辰砂の下地には鉛化合物が塗られているが[5)]、それらの詳細には不明な点が多い。本研究では、赤い顔料が塗られている漆片の断面構造とそれぞれの組成および技法などを明らかにするのが目的であり、その分析結果について述べる。

Ⅱ．実験方法

研究に用いた試料は上述のように奈良県立橿原考古学研究所に所蔵されている漆薄片である。試料の使用にあたっては諸処の技術的・倫理的な検討を経てサンプリングした。図１は同所に保管されている漆の薄片類で、土で汚れているがAで示すように片面に赤の顔料が塗られ、その裏側は下地とみられる鉱物層がある。Aでは白色の顔料も観察される。用いた試料はこの中の一片である。断面観察には、先ず、漆片上の顔料などの剥離を防止するため表面からシアノアクリレート系樹脂を含侵させた。次に、試料を金属板に接着して断面観察ができるように樹脂に埋め込み研磨した。試料の分析には、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡（日立:SU3500）、透過電子顕微鏡（日立:HF2100）、走査透過電子顕微鏡（日立:HD2700）を用いた。元素分析にはエネルギー分散Ｘ線分光法（AMETEK EDAX）を使用した。走査電子顕微鏡では、試料が絶縁物であるため電荷が蓄積して像が乱れるので、30-50Paの低真空化下で観察および分析した。低真空のため、真空下に比較して分析精度は若干低くなる。

Ⅲ．実験結果

（１）　断面の光学顕微鏡観察

断面の光学顕微鏡像の一例を図２に示す。上部は埋込樹脂であり、山なりになった赤色の強い層があり、後述のように辰砂である。図中に下地と示したのが、 辰砂の下地の鉛化合物である。下部の層が漆片である。 辰砂の粒子断面が平滑に研磨されているところは明るく見える。辰砂粒子の大きさは見掛け上１-10μmであるが、 詳しくは後述の走査電子顕微鏡の観察所見で示す。

この断面の光学顕微鏡像から明らかなように、漆層の上に辰砂の下地として鉛の顔料が使われている。壁画の蛍光X線測定で、壁画の広い範囲から鉛が検出されているが[6)7)]、この試料のように、ひとつには下地として鉛化合物を使用している。ミクロな観察では、辰砂層にかなり凹凸があり、粒子の結着剤として使用した媒材を含めた顔料の流動性が低いことを示している。鉛化合物下地も均一性が低い。

（２）断面の走査電子顕微鏡観察と組成分析

試料の構造と材料の組織・組成などの詳細を知るために、走査電子顕微鏡で断面を観察し、分析した。図３は試料断面の走査電子顕微鏡像で、最上部は埋込樹脂である。漆は棺の木材の上に塗られたものとみられるので、 木材に近い部分から述べる。ここで、木材は腐食して失われているとみなした。断面の最下層は砥の粉と同様な鉱物の層で、ここでは砥の粉と呼ぶ。その上に漆の層があるが、漆の層は図３のaおよびbのように２層になっている。下の層には、暗い像と明るい粒子の像が見られ、 その上のaの層はbより明るく暗い像は少ない。したがって、a層はb層に比較して相対的に原子番号の大きい元素が多く含まれていると推定される。漆層aの上に上述の鉛化合物、さらにその上に辰砂が塗られている。

図４は図３の走査電子顕微鏡像の領域における元素分布像である。辰砂（HgS）の成分であるHgは最表面にあり、その下に鉛化合物の成分であるPbが連なっている。炭素（C）は辰砂と鉛化合物、下地の砥の粉層の鉱物領域を除いて、全体的に分布している。漆は基本組成が$C_{12}H_{34}O_2$で表される炭素を主成分とする化合物（ウルシオール）であるから、漆の層からCが検出されるのは当然であるが、砥の粉層でも鉱物粒子の間にCが存在する。これは、砥の粉の上に塗った漆が砥の粉層に沁み込んだものであろう。Alは砥の粉層、主に漆のb層の粒子領域および辰砂の領域に存在する。辰砂の層にあるのは、辰砂に混じった不純物あるいは辰砂の色彩を調整する白色添加物と推定されるが、

図１　石室内南隅棺下床面直上から回収した棺材とみられる板のマクロ像　円の部分などに赤顔料が付着

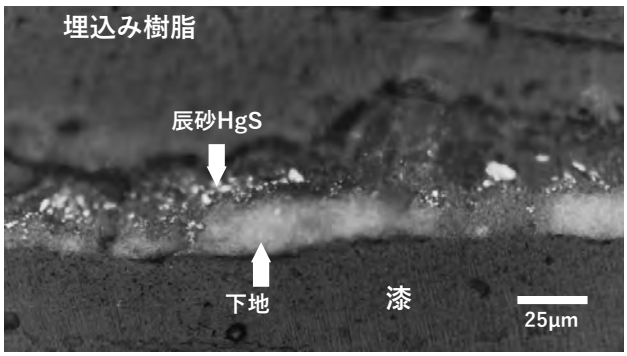

図２　赤顔料が塗られた漆板の断面の光学顕微鏡像

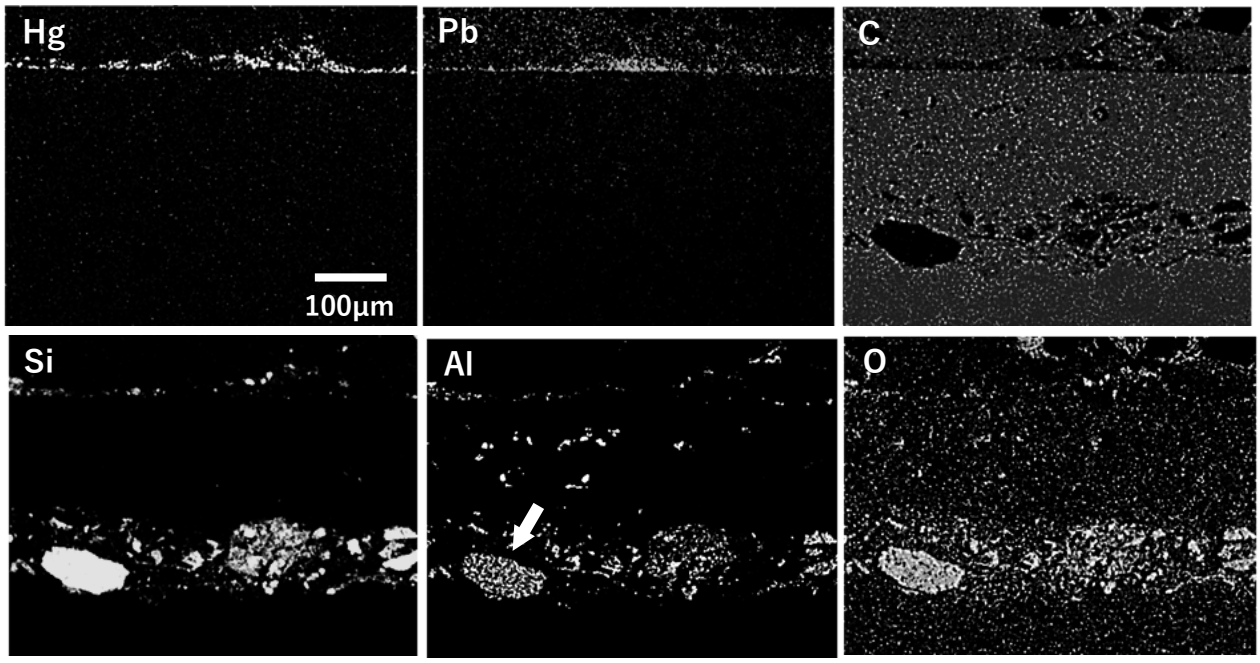

図４　図３の領域における元素分布像　矢印はカリ長石

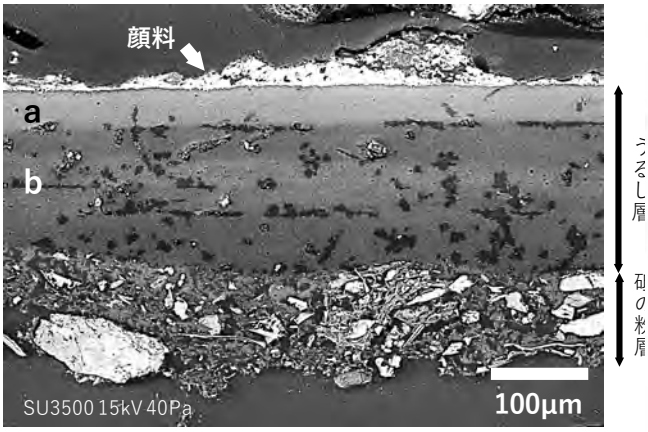

図３　赤顔料が塗られた漆層の断面走査電子顕微鏡像
記号ａおよびｂは漆層

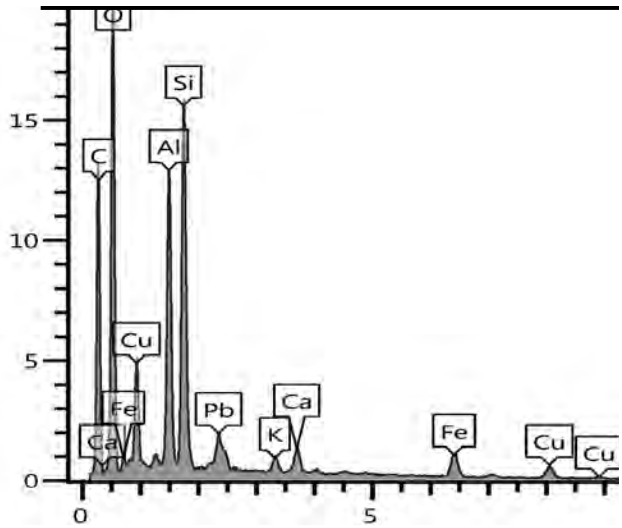

図５　砥の粉領域のエネルギー分散Ｘ線分光像の例

頻度高く検出されるので添加物の可能性が高い。Alは辰砂層のSiと同じ場所とSiの無い場所で検出され、前者はアルミノケイ酸塩、後者はアルミナ（Al_2O_3）である。Si濃度の高い粒子は石英である。辰砂の下にケイ酸塩粒子などが使われていることはすでに報告した[4)]。

漆の層は図３のaおよびbのように２層になっているが、これは、bの一層目が砥の粉からの粒子の混入などによって塗布層が粗くなるために２度塗りして表面を緻密にしたものと考えられる。わが国の中世から発達した根来様式の漆器では、砥の粉の上に黒漆、その上に辰砂を含む朱漆を上塗りしており[8)]、このような層を重ねる技術は古代から使われていたものと推定される。また、 砥の粉層に漆を沁みこませることによって砥の粉層が強化される。したがって、時代を考慮すれば、用いられた漆の技法は技術的に高度である。

図４の元素分布像において、酸素（O）はSi、Alの分布および砥の粉層の粒子分布とほぼ一致する。砥の粉層に存在する粒はAlを含むアルミノケイ酸塩である。図５は砥の粉層に存在する粒子の代表的なエルネギー分散Ｘ線分光像である。SiとAlが主成分のケイ酸塩で、K、 Ca、Feなどが含まれている。組成は（$K_{0.3}$,$Ca_{0.56}$,$Fe_{1.43}$）$_{2.2}Al_{4.20}Si_{5.35}O_{31.31}$である。簡単にすると、（K、Ca、Fe）$_{1.04}Al_2Si_{2.54}O_{14.9}$となる。主成分のAl:Si原子比は２:2.54で、１:１型ケイ酸塩に近い組成である。 カオリン{理想組成$Al_2Si_2O_5$（OH）$_4$}、ハロサイト{Al_2Si_2（OH）$_4$2H_2O}に不純物としてKなどが含まれたものか、あるいは灰長石{$CaAl_2Si_2O_8$}系のケイ酸塩とみられる。ただし、図３から明らかなように、砥の粉全体は形状の異なるケイ酸塩の集合体であり、各種ケイ酸塩が混合したものである。

辰砂と鉛化合物下地の領域の高倍率走査電子顕微鏡像を図６に示す。明るく見える粒子が辰砂であり、辰砂粒子の大きさは１μm以下から約10μmである。天然の辰砂を砕いたものであれば、最も微細な範囲の大きさである。辰砂の中の暗い粒子は辰砂に混ぜられた砂鉄（磁鉄鉱）[9)]およびSi系鉱物粒子である。辰砂粒子の下は鉛化合物層の下地である。図７に図６の領域の元素分布像を示す。HgおよびSは辰砂の成分であり、Siは辰砂層の表面および内部にも存在する。Si系化合物粒子にはAlが若干含まれているが、Si濃度が高い粒子は組成から判断して石英粒子である。前述のように、これらの粒子は何らかの彩色技術として使われた可能性が高い。

辰砂層の下では、PbとPが同じ分布を示している。これまで鉛化合物として炭酸鉛（$PbCO_3$）が検出されているが[5)10)]、Pを成分とする鉛化合物は検出されていなかった。図８は鉛化合物層のエネルギー分散X線分光像で、 PbおよびPが検出されており、Pb:P原子比は約３:２である。この原子比の鉛化合物としてはリン酸鉛{Pb_3（PO_4）$_2$}がある。エネルギー分散X線分光像では、Cuも検出されており成分の一つである。リン酸鉛粉（工業用）は白色の物質である。また、この鉛化合物には少量だがClも含まれている。天然の鉛鉱物でPb、PおよびClを含むものには緑鉛鉱{Pb_5（PO_4）$_3$Cl}があり、薄緑から緑茶色を呈するが、Pb:P原子比は５:３で分析値に近い。鉛化合物としてリン酸鉛が一つの候補であるが、分析組成が多成分であることと、リン酸鉛の詳しい結晶情報がないので確定できない。天然鉱物であれば、緑鉛鉱の可能性が高い。

図９は鉛化合物層の高倍率走査電子顕微鏡像で、結晶としての自形は観察されない。塊の周囲には１μm以下の微粒子があり、非常に微細な粒子が凝集した状態である。既報の透過電子顕微鏡観察によれば[10)]、$PbCO_3$の大きさは数100nmと非常に小さい。一般に、鉛の化合物は凝集力が強く、薄く伸び、被覆力が強い。このため、塗料や化粧品に使われていた。辰砂の下地として使用した一因はこのような性質を利用した可能性と下地の白色反射を利用した可能性がある。

漆層は２層になっているが、図３の漆層aにおけるエネルギー分散Ｘ線分光像を図10に示す。漆は上述のように有機化合物であるが、植物と同様に金属元素も灰分として微量含まれており、Mg、Al、Si、Caなどが１mol%以下存在する。検出された金属元素の中で、FeはFe^{++}として漆を黒くする元素として知られている。Feの含有量は微量で[8)]、エネルギー分散Ｘ線分光では検出限界に近く、 検出されなくても漆を黒色にするほどの着色力の高い元素である。図８でも0.05mol%（0.19mass%）と微量である。Pbは鉛化合物の影響であり、役割が不明な元素はCuで、これについては後述する。漆層bでは不純物が相対的にaより少なく、金属不純物の差が図３の明暗の差になっている。

（３）　漆の透過電子顕微鏡観察

色漆は漆に顔料を混ぜたものと黒漆のようにFeを溶かし

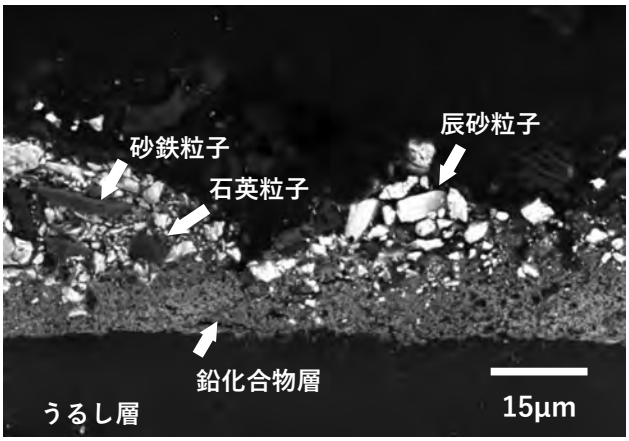

図６　漆上の鉛化合物下地と辰砂層

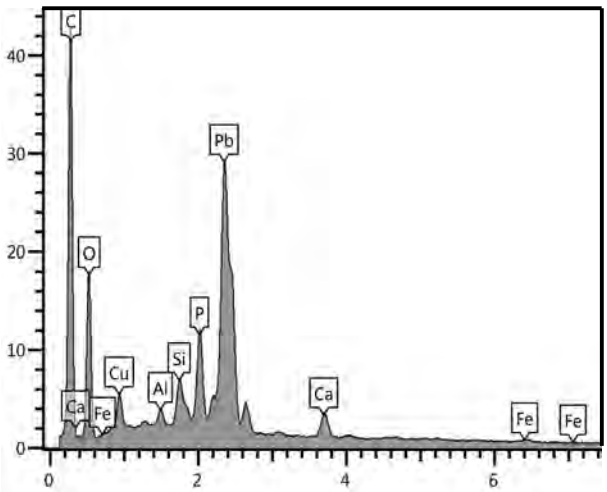

図８　鉛化合物層のエネルギー分散Ｘ線分光像

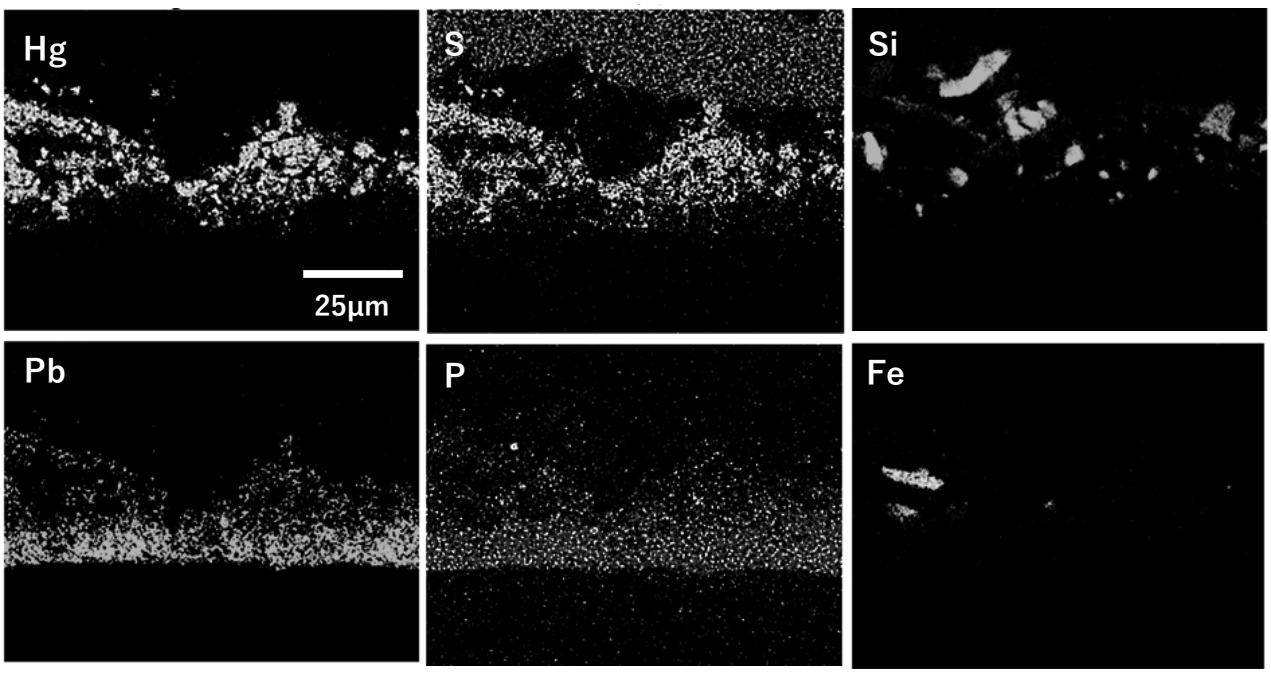

図７　図６の元素分布像

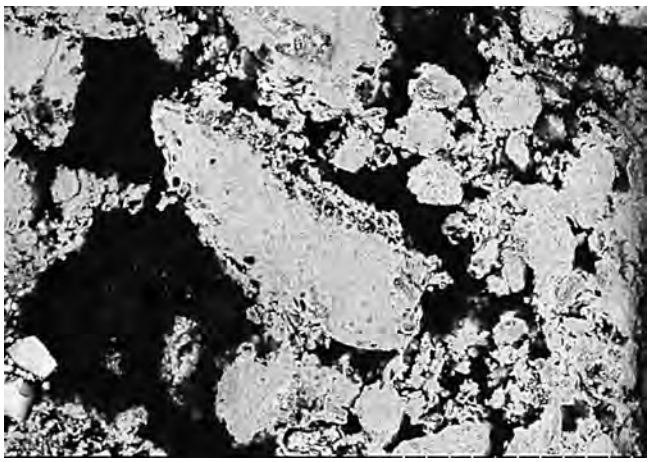

図９　鉛化合物の高倍率走査電子顕微鏡像

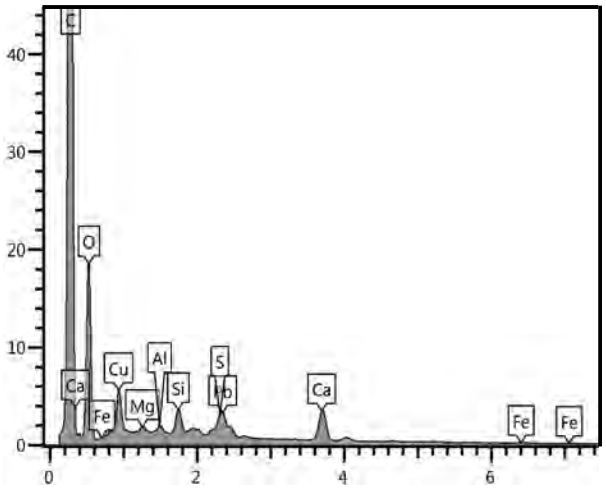

図 10　図 3 の漆層 a のエネルギー分散Ｘ線分光像

てそのイオンの色で着色するものとがある。前者は漆の中に顔料粒子が分散しているが、後者は結晶構造的に漆と同様にアモルファスである[8)]。前述のように、黒色の着色剤であるFeは微量含まれている。図10のように、漆の中には微量であるが金属元素が含まれており、これらがどのように存在するかを透過電子顕微鏡で調べた。

漆片の代表的な明視野走査透過電子顕微鏡像を図11に示す。漆マトリックスの中に円形の明るい像と暗い粒子像が観察される。明るい領域は漆が無いところで、 漆の中に混入した空気の泡である。気泡の大きさは小さいもので数10nm、大きいものは300nm程度である。 通常、塗料の中には多少の気泡が含まれており、気泡の小さいほうが表面の平坦性が優れる。観察された気泡は肉眼の分解能（各人と条件によって異なるが0.01-0.1mm）より十分に小さい。図中のBで示す暗い像は漆より原子番号の大きい元素を含む領域で、金属元素などを含む。比較的大きい粒子は円形であるが、小さいものは片状である。これは粒子の表面エネルギーあるいは粒子の凝集状態に依存するものと考えられる。観察された暗い粒子の大きさは10-250nmである。

検出された元素がどの領域にあるかを知るために、 図11の領域における元素分布像を求めた。図12が元素分布像で、CおよびOの分布像では、気泡の位置でこれらの元素が少なく、暗い粒子の位置でO濃度が高い。一方、Pb、PおよびCuは暗い粒子の領域に存在する。したがって、暗い粒子はPb、P、CuおよびOなどからなる酸化物である。Feは微量なので分布が不明瞭であるが、 図11のB粒子で濃度が若干高い。

図11の漆領域Aにおけるエネルギー分散Ｘ線分光像を図13に示す。検出された元素のうち、CとOは漆の主成分であるが、通常漆には含まれないPb、Cu、F、Fe、 Caと痕跡量のTiが検出された。表１に痕跡量の元素を除く不純物の分析値を示すが、この中でイオンが有色であるのはCuとFeである。Cu^{+}は赤茶色、Cu^{++}は黒色である。また、Fe^{++}は黒色、Fe^{+++}は赤茶色あるいは黄土色であり、これらの固溶元素は着色に寄与している。透過電子顕微鏡像でA領域に粒子は観察されないので、この像の分解能から判断すると、これらの元素は漆に固溶しているとみなされる。Pbは漆の上に塗布された鉛化合物に由来するものとみられるが、CuとFの由来は不明である。図11の粒子Bのエネルギー分散Ｘ線分光像が図14で、組成を表１のBで示す。Pb、Cu、Ca、P、TiおよびFが検出された。かなり多成分の物質で、下地に使われた鉛化合物とは異なる組成である。リン酸鉛系物質を考慮して主な元素で化合物を記述すると、$Cu_{2.5}PbP_{0.43}O_{3.9}$になる。これについては後述する。

多量に含まれているCuは暗い粒子以外にも存在する。図15は気泡が存在する領域の高倍率の明視野走査透過電子顕微鏡像である。Aは暗い粒子像、Bが気泡縁部の暗い化合物である。Aは20nm程度の微粒子が凝集した状態であり、Bは20nm以下の微粒子が気泡の縁に連なっている。この領域の元素分布像が図16である。Aの暗い粒子部分では、Pb、Cu、P、FeおよびOが含まれており、前述の暗い粒子と同様な組成である。一方、気泡の縁の暗い粒子に含まれる元素はCuとOだけであり、 酸化銅である。酸化銅にはCuOとCu_2Oがあり、前者は黒、後者は赤茶色である。今回の分析ではどちらの酸化物か同定できなかったが、何れにしても漆の着色に多少は寄与している。

図17は図15の漆のマトリックスと粒子Aの電子線回折像である。（a）の粒子では多結晶の回折像であり、上述にように微粒子が凝集した状態である。漆マトリックスの電子線回折像はハローであり、漆はアモルファスである。したがって、上述のマトリックスから検出された元素はアモルファスの中に固溶している。

図15で示した暗い粒子の一部における結晶格子像を図18に示す。現れている格子の間隔は0.82nmでかなり広い。この粒子の電子線回折像は図19のごとくで、解析した結果、六方晶の回折像である。上記の格子像は底面の（001）である。リン酸鉛の一種で$Pb_{4.5}(PO_4)_3$は空間群が$P6_3/m$の六方晶で、Pb:P原子比は３:２である[11)]。ただし、これとは格子間隔が一致しない。Fを含む化合物として$Pb(PO_3F)$は六方晶であるが[12)]、組成が一致しない。また、Cu-Pb-O系のデーターはない。 Cuを含むリン酸鉛系化合物として$CuPb(P_2O_7)$が報告されており[13)]、組成的には分析結果に最も近いが単斜晶で上記の解析結果と一致しない。文献にある化合物情報の多くは合成されたもので組成も明かであるが、本試料のような人工的ではない化合物の生成反応とは異なる。したがって、従来の化合物情報では説明できない化合物であり、上記のように、 主組成が$Cu_{2.5}PbP_{0.43}O_{3.9}$でFeなどが含まれる六方晶化合物である。

漆の中にPbとPが混入するのは辰砂の下地に使った鉛化

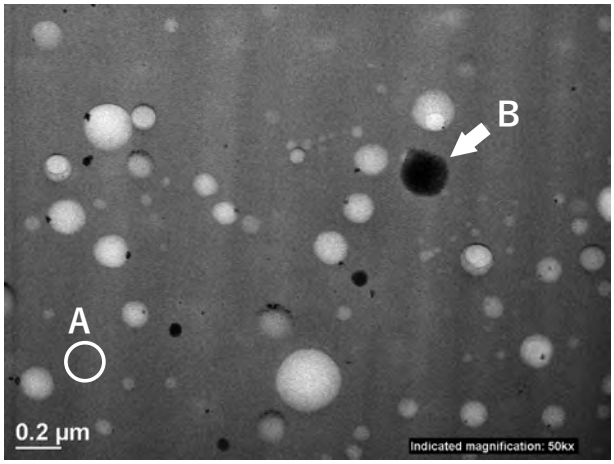

図 11　漆の明視野走査透過電子顕微鏡像

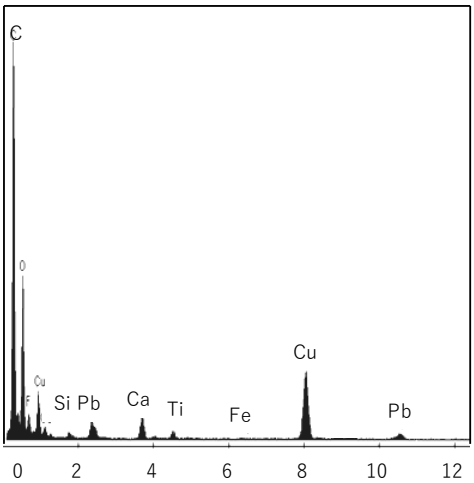

図 13 漆領域 A のエネルギー分散 X 線分光像

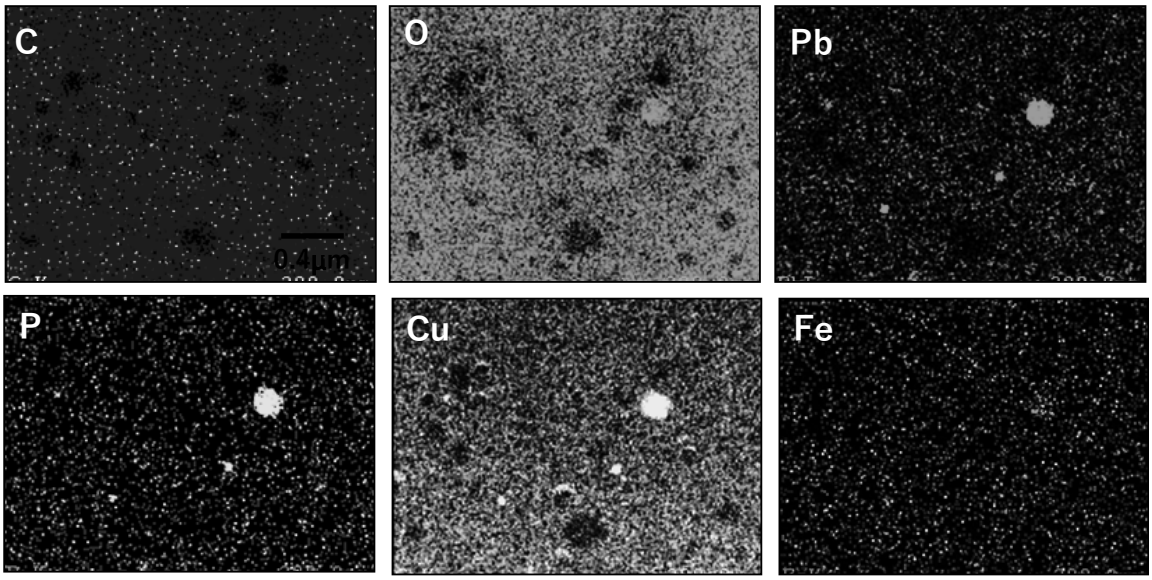

図 12　図 11 の観察領域の元素分布像

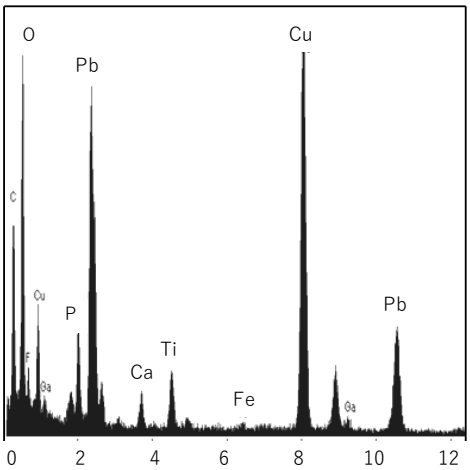

図 14　図 11 の B で示した粒子のエネルギー分散 X 線分光像

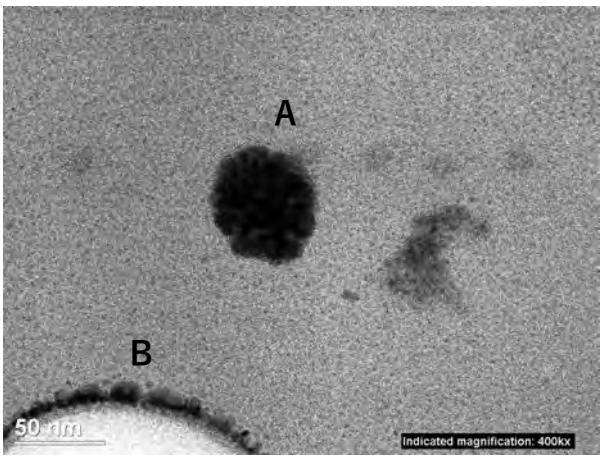

図 15 漆膜中にみられる粒子 A および B の透過電子顕微鏡像

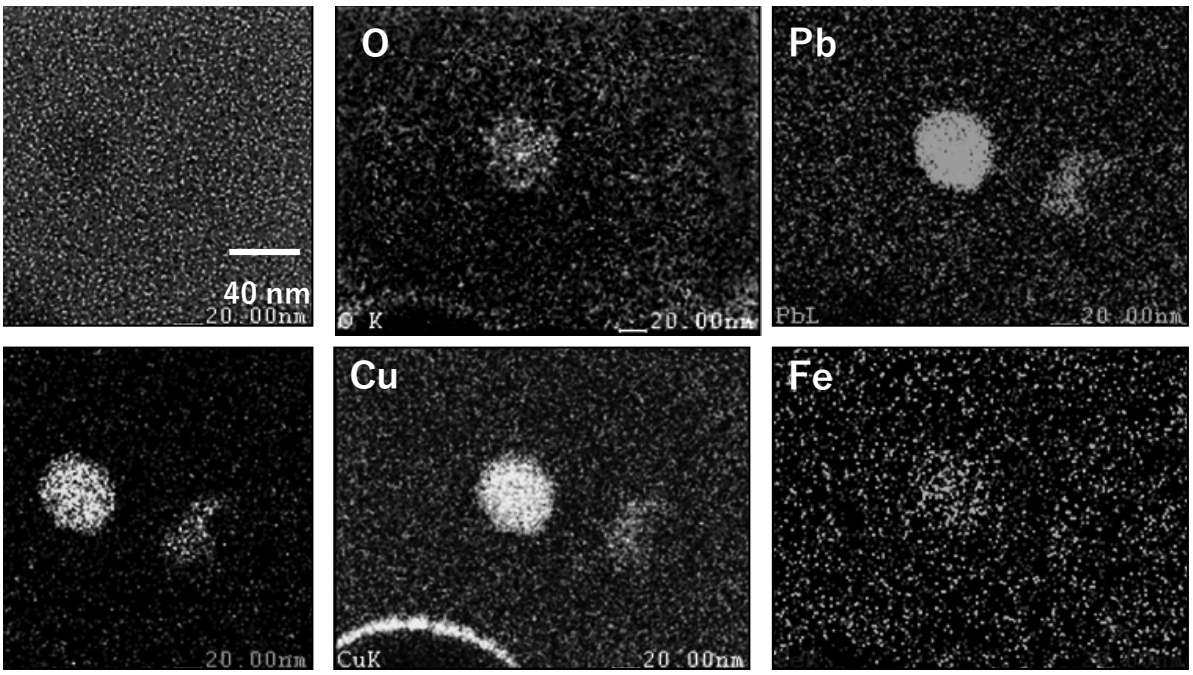

図 16　図 15 領域の元素分布像

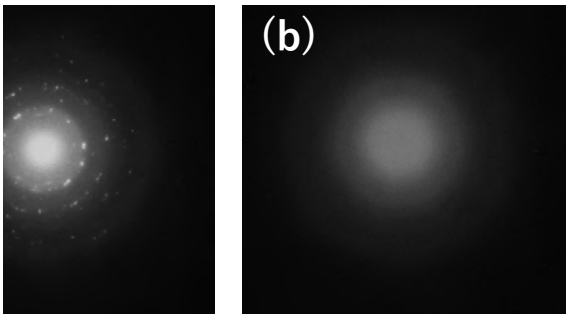

図 17　図 16 の (a) 粒子領域、(b) 漆マトリックス領域の電子線回折像

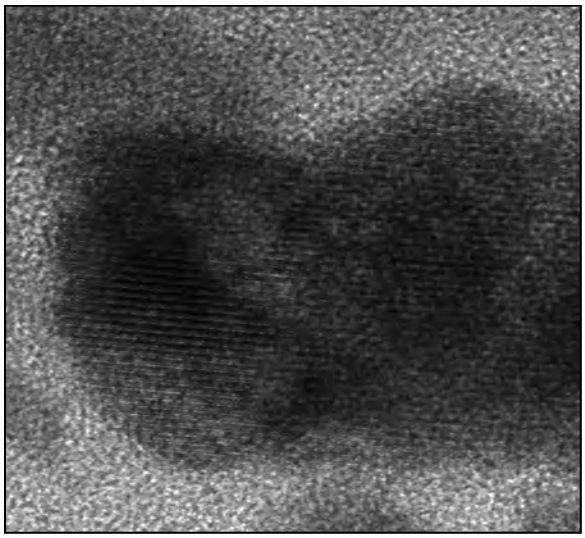

図 18　粒子の結晶格子像、格子間隔は約 0.85nm

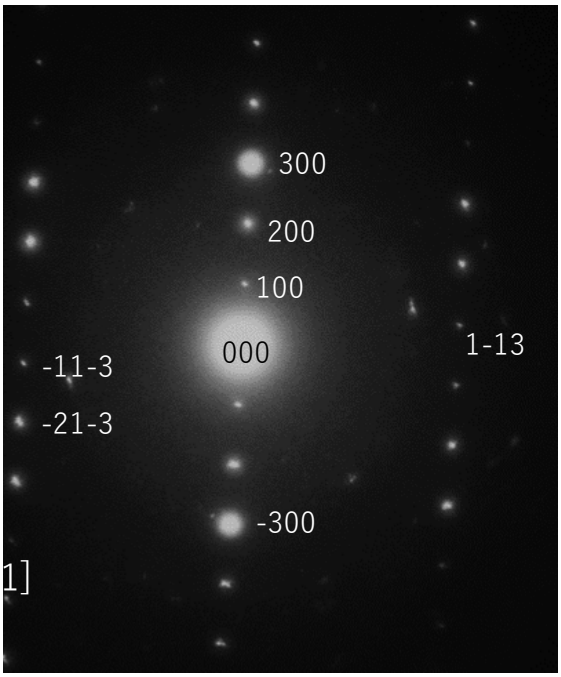

図 19　漆中の粒子の電子線回折像と解析した面指数

表 1　図 11 で示した漆地領域 A および粒子 B の分析値 (mol%)

	C	O	F	P	Ca	Fe	Cu	Pb
A	79.2	15.0	1.2	---	0.9	0.1	3.3	0.5
B	36.1	29.2	3.8	3.2	1.3	0.2	18.7	7.5

合物が漆の中に混入したと考えれば理解できる。しかし、Cuが含まれている理由は不明である。上述のように、銅イオンによる着色効果あるいはその他の効果を考えて意図的にCuを添加したものか、漆の製造工程で銅器具を用いたため不純物として入ったのか、などが考えられる。実験的な確認はしていないが、銅を添加すると触媒反応で漆の固化が促進されるという工芸技術情報がある[14)]。

以上の研究結果をまとめると、棺の木材と推定され表面に砥の粉を塗って平坦化し、その上に下塗りと上塗りの2層の漆を塗り、さらに、その上に鉛化合物を顔料の下地として塗り、最後に赤顔料の辰砂を塗ったものである。このような多層構造をつくる技術は現代の伝統的な漆の技術と同様であり、工芸技術的に非常に高い水準にある。また、Cuの由来としてもう一つ考えられるのは、棺に多く使われている銅製の釘である。銅の腐食に伴ってイオンになったCuが漆などに拡散した可能性もある。銅釘については、成分の分析、腐食状態などを研究していないので、今後の研究課題である。

謝辞

本研究を許可して戴いた奈良県立橿原考古学研究所の故菅谷文則所長、ならびに研究の推進にご助力戴いた奈良県立橿原考古学研究所附属博物の西藤清秀元館長に深謝する。本研究は著者らの共同研究として行われたものである.。本研究の推進にあたって電子顕微鏡観察にご協力戴いた（株）日立ハイテクノロジーズの坂上万里氏、 谷友樹氏、吉原真衣氏、塩野正道氏ほかの方々、（株）日立パワーソリューションズ下津輝穂氏に深謝する。本研究の一部は文部科学省科学研究費（25289255）によるもので、記して感謝する.

参考文献

1）奥山誠義・北田正弘・柳田明進 2015「高松塚古墳出土青色顔料の成分分析」『奈良県立橿原考古学研究所紀要　考古学論攷』第 38 冊 1 - 6 頁

2） 1）所収　13-18 頁

3） 1）所収　7 -12 頁

4） 北田正弘・高妻洋成・肥塚隆保・建石徹 2015「高松塚古墳壁画の赤色顔料層の微細構造」『日本金属学会誌 』79　64-70 頁

5） 北田正弘・奥山誠義・柳田明進 2016「高松塚古墳壁画の白色顔料、金箔 」『青陵』第 146 号　4 - 8 頁

6） 早川泰弘・佐野千絵・三浦定俊 2004「ハンディ蛍光Ｘ線分析装置による高松塚古墳壁画の顔料調査」『保存科学』 No43 63-77 頁

7） 佐野千絵・早川泰弘・三浦定俊 2008「国宝高松塚古墳壁画の材料調査の変遷」『保存科学』 No48 119-121 頁

8） 辻本勝浩・北田正弘 2004「FIB/TEM 法を用いた江戸後期漆器の着色顔料の微細構造解析」『日本金属学会誌』68　311-314 頁

9） 7）所収　71-75 頁

10）M. Kitada　Y. Kohzuma and T. Tateishi: Material Trans. 58（2017）ppt.973-980.

11）M. Hata　F. Marumo　S. Iwai: Acta Crystallogr. B 36（1980）ppt.2128-2310.

12）I　Mayer　S. Swissa: J. Less-Common Met. 110（1985）ppt.411-414.

13）E. V. Murashova　Y. A. Velikodnyi　V. K. Trunov: Russ. J. Inorg. Chem. 36（1991）ppt.481-483.

14） 増村紀一郎 : 私信（2019.6）.