

## 〔報告〕 小型X線回折分析装置の開発と 高松塚古墳壁画の彩色材料分析への適用

犬塚 将英・降幡 順子\*・脇谷 草一郎\*\*・田村 朋美\*\*\*・  
中田 愛乃\*\*・大迫 美月\*\*・辻本 与志一\*\*・建石 徹・  
早川 泰弘・高妻 洋成\*\*・米村 祥央\*\*\*

### 1. はじめに

1972（昭和47）年3月に奈良県明日香村で発見された高松塚古墳壁画は、カビ等による生物被害の問題等の理由により現地保存が困難になり、2005（平成17）年に解体修理の方針が決定された。そして、2007（平成19）年に壁画は石室を構成する石材ごと墳丘から取り出され、国営飛鳥歴史公園の敷地内に建設された高松塚古墳壁画仮設修理施設に輸送された。壁画が置かれている修理作業室内は温度が約21℃、湿度が約55%に保たれており、2020（令和2）年まで壁画のクリーニング・修復作業が行われてきた。修復中より修復終了後の現在に至るまで、劣化原因の究明及び修復方法の検討等を目的として<sup>1)</sup>、壁画に用いられている彩色材料の分析や漆喰の状態のモニタリング等の科学調査も継続的に行われている。

彩色材料を調べるための代表的な分析手法として、蛍光X線分析が挙げられる。可搬型蛍光X線分析装置を用いた分析調査は、石室解体が行われる前に、2002（平成14）年から2003（平成15）年にかけて石室内にて実施された<sup>2)</sup>。そして、壁画が修理施設へ移動された後も、蛍光X線分析による詳細な分析調査は継続された<sup>3)</sup>。これらの分析調査により、例えば西壁女子群像（図6）に関しては、右端の人物の赤色を呈する唇や帯からは水銀（Hg）が検出されたことから、推定される赤色顔料として硫化水銀を主成分とする辰砂が指摘された<sup>2)</sup>。同じ人物の緑色の上衣とその隣の人物の青色の裳からは銅（Cu）が検出されたことから、それぞれの箇所推定される緑色顔料と青色顔料として、緑青と群青が指摘された<sup>2)</sup>。また、高松塚古墳石室内の全ての面において鉛（Pb）が検出されたことから、石室内面に塗られている漆喰には鉛が含有されていることが確認された<sup>3)</sup>。

以上のように蛍光X線分析による元素の特定だけでは、彩色材料として用いられている顔料の種類を特定するには至らず、可能性の指摘にとどまっていたが、化学物質の結晶構造を調べることができるX線回折分析を適用することにより、鉱物の種類の特定を行うことが可能となる<sup>4)</sup>。これまでに、高松塚古墳壁画の漆喰について、回折現象を利用した分析が行われた事例はある<sup>5,6)</sup>。しかしこれらは、1972（昭和47）年の発掘調査の際に既に壁画から外れ、石室内埋土中より採取された小片を対象とし、実験室内で行われた分析であった。そこで、著者らが所属する古墳壁画保存対策プロジェクトチームの材料調査班では、高松塚古墳壁画の彩色材料を安全かつ非破壊・非接触で分析することが可能な小型X線回折分析調査の開発を行った<sup>7,8)</sup>。2020（令和2）年に小型分析装置の開発が完了し、2021（令和3）年に高松塚古墳壁画の分析調査を実施するための安全性の評価<sup>9)</sup>、分析条件の設定<sup>10)</sup>を経て、2022（令和4）年度に高松塚古墳壁画の分析調査に適用することになった。本報では、小型X線回折分析装置の仕様、予備

\*京都国立博物館、\*\*奈良文化財研究所、\*\*\*文化庁

実験について示し、西壁女子群像に用いられている彩色材料のうち、蛍光X線分析ではHgが検出された赤色を呈する箇所、ならびにCuが検出された青色と緑色を呈する箇所のX線回折分析結果<sup>11)</sup>について報告する。

小型X線回折分析装置の開発を行った目的として、可視反射分光分析により鉄系の顔料が用いられている可能性が示唆された箇所<sup>12)</sup>や蛍光画像からラピスラズリとの類似性について報告された箇所<sup>2)</sup>の分析の実施も挙げられるが<sup>4)</sup>、これらについては今後の調査課題とする。

## 2. 小型X線回折分析装置の開発

高松塚古墳壁画に用いられている彩色材料の分析調査におけるX線回折分析の有用性は、壁画が仮設修理施設に輸送された当初から指摘されていた<sup>4)</sup>。しかし、当時は石室石材と一体で存在する高松塚古墳壁画の分析調査を安全に実施することが可能な小型で軽量の分析装置が普及していなかったため、X線回折分析によるその場分析は技術的に非常に困難であった。また、X線回折装置ではX線発生装置とX線検出器を同時に駆動させる機構が一般的であるが、高松塚古墳壁画の分析調査のための安全性を高めるためには、2次元検出器の導入により分析装置の構成部を機械的に駆動させない構造にすること<sup>13)</sup>も課題のひとつであった。以上のような安全面側の条件を満たした上で、十分な検出感度を有する分析装置は、当時の既製品の分析装置としては存在しなかった<sup>7)</sup>。そこで材料調査班では、高松塚古墳壁画の分析調査を実施することが可能な小型X線回折分析装置の開発を独自に行った<sup>8)</sup>。

開発の結果、完成した小型X線回折分析装置の図面を図1に示す。分析装置はクロスレイテックロジー株式会社製で、主にX線発生装置とX線2次元検出器から構成される。治具への取り付け部分を除く分析装置の総重量は約5.5 kgで、分析装置全体の大きさは約17 cm×18 cm×34 cmの範囲内に収まる。

X線発生装置は管球のターゲットとして銅(Cu)を用いているMoxtek社製MAGPROであり、最大電力が12 Wまでの範囲で管電圧を60 kVまで上げることが可能である。また、資料にX線を照射する照射口にはφ1.0 mmのコリメータが取り付けられ、サジタルサーフェイスによりX線照射径は0.5 mmに絞られている。X線2次元検出器はAdvacam社製MiniPIXであり、X線を検出する面積は14 mm×14 mm、画素数は256×256である。これらの装置は2本のUSBケーブルでコンピュータに接続され、制御が行われる。

X線発生装置はX線の入射角が15°になるように筐体に固定されている。装置の構成部材の中で資料に最も近い位置にあるのはコリメータの先端部分であり、資料・装置間の距離は約10 mmである。正確にX線回折分析を行うためには、資料・装置間の距離を一定に保つことが重要であるが、本装置では2つの照射器から照射されるレーザー光の交点を用いることにより、資料・装置間の距離を調整する。また、本装置ではX線2次元検出器を筐体に固定しつつも、検出器ホルダーの位置を可変としている。そのため、 $2\theta$ が28°から41°を主な測定範囲としているが、最大で $2\theta=86^\circ$ まで検出可能な範囲を拡張することができる。

測定を開始すると、各画素で検出されるX線の積算カウント数が記録され、これらのデータは専用ソフトウェアによって、( $2\theta$ , X線強度)の数値データに変換される。資料・装置間距離の調整のしかたにより、 $2\theta$ に系統的な誤差が生じる可能性があるが、分析対象の資料中に既知の材料が含まれている場合、そのピークの位置から $2\theta$ の補正を行うことが可能である。

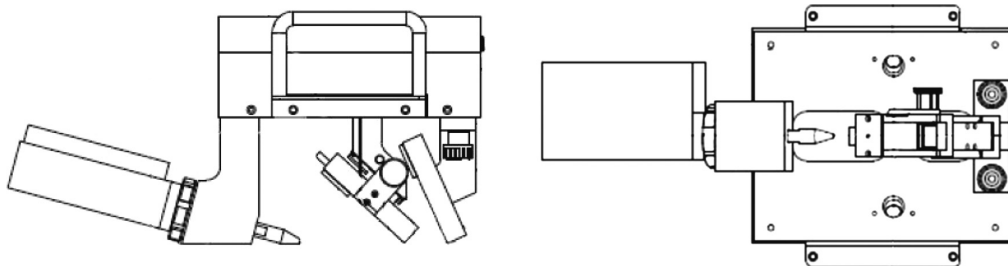


図1 小型X線回折分析装置の図面

### 3. 予備実験

#### 3-1. 分析調査のための安全対策

小型X線回折分析装置を用いて分析を行う際には、高松塚古墳壁画から約10 mm離れたところに装置を設置して、万が一にも装置及び装置を構成する部品等が壁画へ落下するような事故が起こらないように細心の注意を払って装置を固定する必要がある<sup>9)</sup>。図2(a)には、分析装置を専用フレームに固定した様子を示す。この専用フレームを用いることにより、分析調査を行いたい箇所に分析装置を移動することが可能である。装置から配線されているケーブル類は、落下等のリスクを軽減するために、1本に束ねられてフレームに沿って収納されている。また、装置全体の落下や傾きの防止のために、装置とフレームとの間には補強用のワイヤーも用いられている。図2(b)では、分析装置とフレームとの接続部分を拡大した。分析装置とフレームは振動が少なく軽量な上下動機構部を介して接続されている。

#### 3-2. 既知の手板試料の分析

高松塚古墳壁画の分析調査を実施する前に、漆喰の地下層に既知の顔料が塗布された手板試料を用いて、想定される様々な顔料から得られるX線回折パターンの確認を行った<sup>10)</sup>。

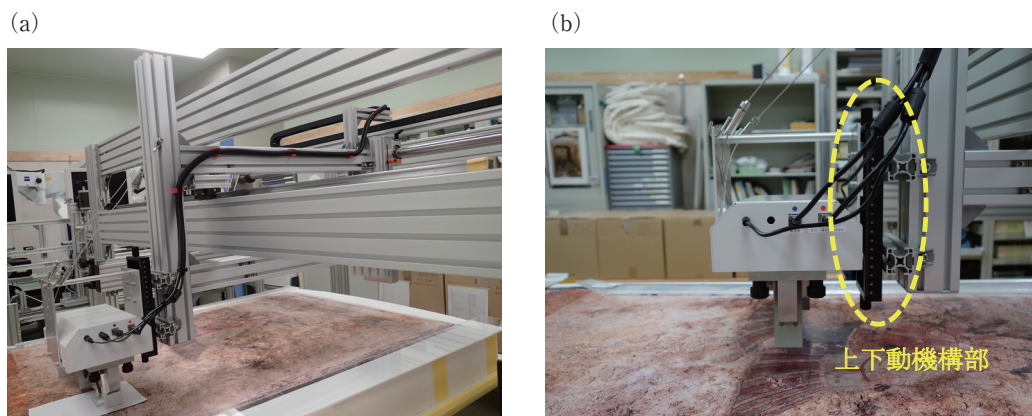


図2 実験室でX線回折分析のための安全対策を講じている様子。(a)専用フレームと分析装置, (b)フレームと分析装置, 及びそれらを接続する上下動機構部。(図中の資料は高松塚古墳壁画ではなく、壁画を写した画像資料である)

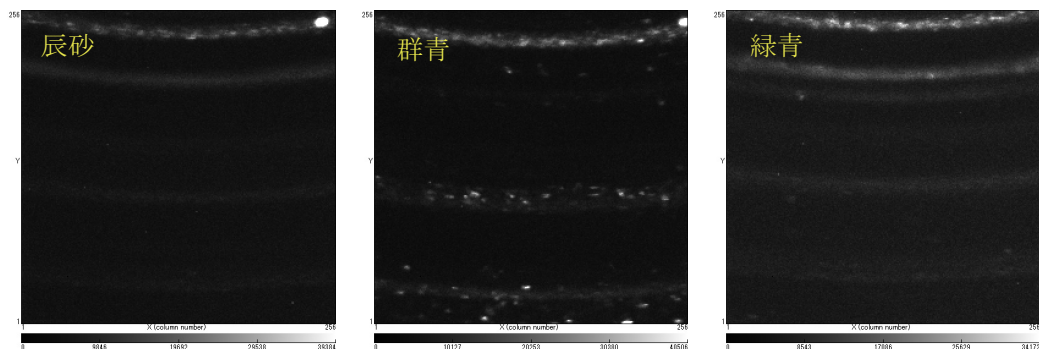


図3 手板試料に塗布された各種顔料から得られた2次元X線回折パターンの例

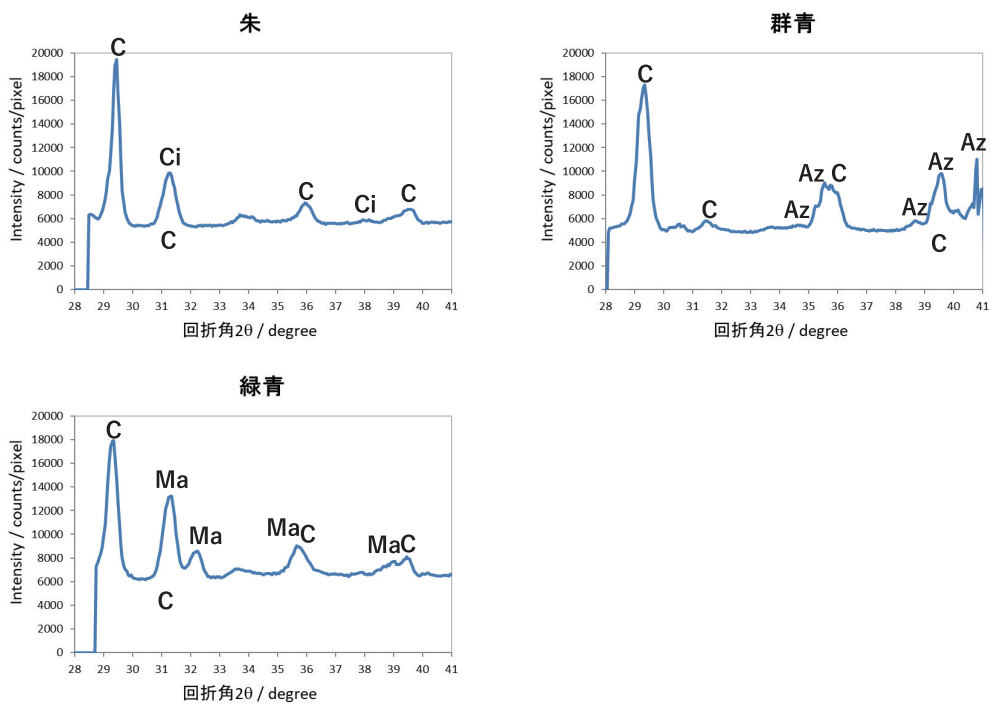


図4 各種顔料における2次元X線回折パターン(図3)から得られた $2\theta$ の1次元回折パターン。各ピークの上部に挿入したラベルC, Ci, Az, Maはそれぞれカルサイト (calcite), 辰砂 (cinnabar, HgS), アズライト (azurite,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), マラカイト (malachite,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) のピークであることを示す。

図3に辰砂，群青，緑青が塗布された部分から得られた2次元のX線回折パターンの例を示す。いずれも明瞭な回折パターンが得られた。そして，これらの2次元データから数値変換を行って得られた $2\theta$ の1次元回折パターンを図4に示す。 $2\theta$ の1次元回折パターンへ変換を行う際には，漆喰に起因するカルサイトのピークが必ず含まれるため，それらのピークを用いて $2\theta$ の補正を行った。この補正方法は高松塚古墳壁画の分析調査時にも適用した。このように事前に得られた各種顔料のX線回折パターンとの比較を行いながら，高松塚古墳壁画の分析調査を行うことにした。

また，これらの顔料試料を用いて分析条件を評価した結果，X線発生装置の管電圧は30～40 kVの範囲，管電流は250～350  $\mu\text{A}$ の範囲が適当であることが確認でき，実際の高松塚古墳壁画の測定では，この範囲の中で漆喰の状態に応じて適宜調整した。

#### 4. 分析調査の結果

以上のように，壁画の分析調査のための安全対策を施し，分析条件の検討を行った上で，高松塚古墳壁画仮設修理施設にて，西壁女子群像が描かれている壁画の調査を実施した（図5）。今回の調査における分析条件を表1に示す。

本報では，図6に示す3点（(a)緑衣の女性の裳襷の赤色部分，(b)赤衣の女性の裳襷の青色部分，(c)緑衣の女性の緑衣の部分）についての分析結果を紹介する。図7(a)～(c)には，それぞれの分析箇所における $2\theta$ の1次元回折パターンを示す。図7と図4を比較することにより，(a)赤色を呈する測定箇所では辰砂，(b)青色を呈する測定箇所では群青の主成分であるアズライト，(c)緑色を呈する測定箇所では緑青の主成分であるマラカイトが検出されたことがわかった。従ってX線回折分析を実施することにより，(a)，(b)，(c)ではそれぞれ辰砂，群青，緑青が用いられた可能性を示唆する証拠を得ることができた。



図5 小型X線回折分析装置を用いた西壁女子群像の分析調査

表1 X線回折分析の分析条件

X線管球	Cu（銅）
管電圧	40 kV
管電流	250 $\mu\text{A}$
測定時間	1200秒（一部のデータは600秒）



図6 X線回折分析による測定箇所

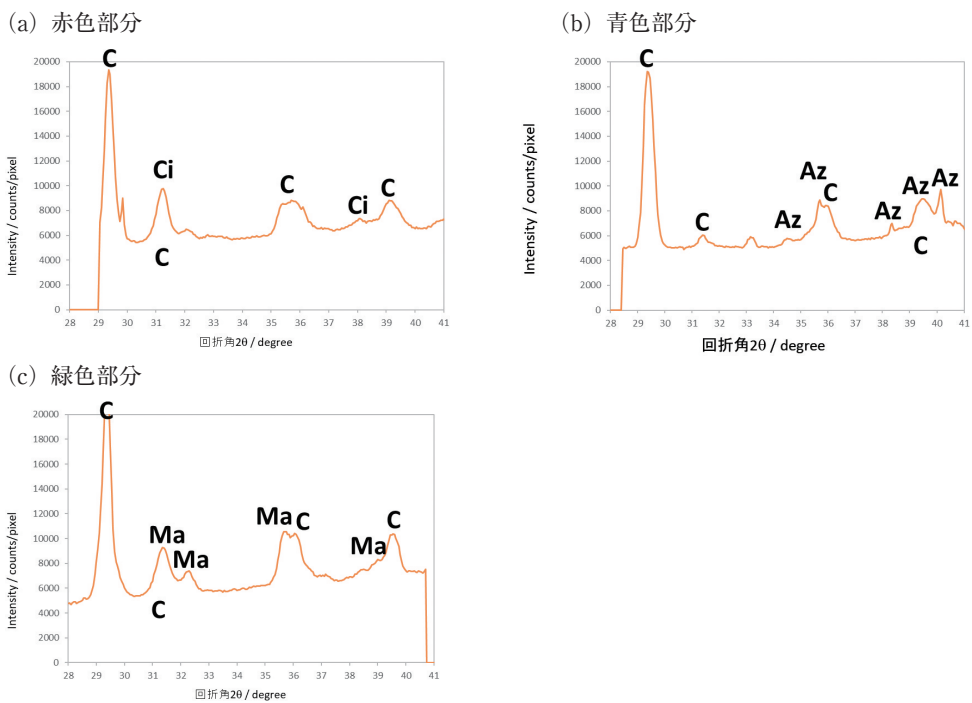


図7 X線回折分析で得られた $2\theta$ の1次元回折パターン。測定箇所(a), (b), (c)から得られた結果をそれぞれ(a), (b), (c)に示す。各ピークの上に挿入したラベルC, Ci, Az, Maはそれぞれカルサイト (calcite), 辰砂 (cinnabar, HgS), アズライト (azurite,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), マラカイト (malachite,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) のピークであることを示す。

## 5. まとめ

高松塚古墳壁画仮設修理施設では、壁画のクリーニング・修復作業と併行して、彩色材料の分析等の科学調査も継続的に行われている。これまでに、蛍光X線分析や可視反射分光分析を実施することにより、彩色材料に関する多くの情報が得られてきた。一方で、従来の分析調査で得られた結果だけでは、彩色材料の特定には至らなかった箇所も残されていた。

そのような彩色材料の種類を別の手法を用いて特定することを目的として、古墳壁画保存対策プロジェクトチームの材料調査班では、高松塚古墳壁画の彩色材料を分析することが可能な小型X線回折分析調査の開発を行った。

開発をした装置を用いての分析調査を実施するにあたり、十分な安全対策を施し、分析条件の検討を行った。そして高松塚古墳壁画仮設修理施設にて、西壁女子群像が描かれている壁画の調査を実施した。その結果、緑衣の女性の裳襜の赤色部分、赤衣の女性の裳襜の青色部分、緑衣の女性の緑衣の部分では、それぞれ辰砂、群青、緑青が用いられた可能性を示唆する証拠を得ることができた。

## 謝辞

これまでに「古墳壁画の保存活用に関する検討会」の成瀬正和委員からは、X線回折分析を実施する意義、分析装置の開発、安全性の評価等について、多くの有益なご助言を賜りました。ここに記して感謝致します。

## 参考文献

- 1) 高松塚古墳壁画劣化原因調査検討会（第2回）資料1, 文化庁（2008）
- 2) 『国宝 高松塚古墳壁画』, 文化庁監修（2004）
- 3) 『国宝 高松塚古墳壁画 蛍光X線分析調査 データ集』, 文化庁, 奈良文化財研究所, 東京文化財研究所（2019）
- 4) 高松塚古墳壁画劣化原因調査検討会（第2回）資料6, 文化庁（2008）
- 5) 沢田正昭：顔料の調査研究法, 『日本の美術』No.400美術を科学する, 69-73, 至文堂（1999）
- 6) Masahiro Kitada, Yohsei Kohzuma and Toru Tateishi : Microstructure of Surface Layer Containing Pb on Stucco of *Takamatsuzuka* Tumulus, *Materials Transactions*, Vol.58, No.7, 973-980 (2017)
- 7) 古墳壁画の保存活用に関する検討会（第16回）資料8-2, 文化庁（2015）
- 8) 古墳壁画の保存活用に関する検討会（第23回）資料3-1-5, 文化庁（2018）
- 9) 古墳壁画の保存活用に関する検討会（第29回）資料3-3, 文化庁（2021）
- 10) 古墳壁画の保存に関する検討会（第30回）資料3-3, 文化庁（2022）
- 11) 古墳壁画の保存活用に関する検討会（第31回）資料3-3, 文化庁（2022）
- 12) 降幡順子, 他12名：高松塚古墳壁画の赤色・黄色色料に関する調査, 日本文化財科学会第31回大会研究発表要旨集, 204-205（2014）
- 13) 犬塚将英：ガス電子増幅フォイルを用いた文化財調査用X線検出器の開発, *保存科学*, 45, 121-132（2006）

キーワード：高松塚古墳壁画 (wall paintings of Takamatsuzuka Tumulus)；西壁女子群像 (Group of Female Figures on the West Wall)；蛍光X線分析 (X-ray fluorescence analysis)；可視反射分光分析 (visible reflection spectroscopy)；小型X線回折分析装置 (portable X-ray diffraction analyzer)



## Development of a Portable X-ray Diffraction Analyzer and Its Application to Investigation of Coloring Materials of the Takamatsuzuka Wall Paintings

INUZUKA Masahide, FURIHATA Junko<sup>\*</sup>, WAKIYA Soichiro<sup>\*\*</sup>,  
TAMURA Tomomi<sup>\*\*</sup>, NAKADA Akino<sup>\*\*</sup>, OSAKO Mizuki<sup>\*\*</sup>,  
TSUJIMOTO Yoshikazu<sup>\*\*</sup>, TATEISHI Toru, HAYAKAWA Yasuhiro,  
KOHDZUMA Yousei<sup>\*\*</sup> and YONEMURA Sachio<sup>\*\*\*</sup>

At the conservation and restoration facility of the Takamatsuzuka wall paintings, scientific research on coloring materials has been conducted continuously, concurrently with restoration works. The analytical investigation by X-ray fluorescence analysis and visible reflectance spectroscopy has been providing a variety of information about the coloring materials used in the Takamatsuzuka wall paintings. On the other hand, some materials, for example, those used to represent clothes of female figures, are left unidentified yet. In order to analyze those materials using a method independent of X-ray fluorescence analysis and visible reflectance spectroscopy, we have developed a portable X-ray diffraction analyzer by ourselves.

After careful safety inspections and the evaluation of the detector, the investigation of the coloring materials used on the paintings referred to as “the Group of Female Figures on the West Wall of Takamatsuzuka Tumulus” was conducted in 2022. As a result, cinnabar, azurite and malachite were directly identified from red, blue and green coloring materials, respectively, for the first time.

---

<sup>\*</sup>Kyoto National Museum

<sup>\*\*</sup>Nara National Research Institute for Cultural Properties

<sup>\*\*\*</sup>Agency for Cultural Affairs, Government of Japan