

高松塚古墳の壁画顔料の放射化分析

京都大学原子炉実験所 武内 孝之
神戸女子薬科大学 志野木正樹, 森 五彦
武庫川女子大学薬学部 安田 博幸

1. 序

放射化分析の考古学への応用は、1953年に始まり、現在に至るまで、数多くの考古学の研究に寄与してきている。分析された試料は、陶器、ガラス製品、石器、印刷物、絵の具中の顔料等、種類の考古学試料に広く及んでいる。それらの研究結果によると、試料中に含まれる微量元素や超微量元素の含有量について、各試料の相互間の相関を調べる事によって、それらの試料の産地、交易範囲、製造技術、製作年代等の考古学的に非常に興味深い問題に、解答を得る手助けになる事がわかってきている。

こういった目的をもって、古代壁画の顔料の放射化分析が、Iowa 大学で行なわれた¹⁾。古代メキシコ壁画の種々の顔料中に含まれている、次の様な元素の存在が確認された。それらは、Al, V, Cu, Ti, Mg, Br, Cl, Mn, Sr, Eu, K, Na, As, La, Sm, Au, Sb, Pt, Cr, Ce, Fe, Hg, Sc, Ag, Co である。そしてこれらの元素の含有量を定めるために、5種類のアメリカ合衆国標準岩石が、標準顔料として、試料と同時に照射され、測定が行なわれたにもかかわらず、数種類の元素を除いては、標準試料として役立たず、結局定量する事ができなかった。

今回、放射化分析に、単一標準法を用いる事によって、高松塚古墳の壁画顔料の定量分析を行ったので、報告する。単一標準法については、最近相対法にとってかわる事が可能になってきている事が、確認されてきている^{2~8)}。相対法では、定量しようとする全ての元素を含むような標準試料を作成する必要があるが、これにはかなりの困難さが伴うばかりでなく、あらかじめの試料中に含まれている元素を確定するための定性分析が必要となってくる。特に顔料試料のように、試料ごとに、元素の含有量が、極端に変化するような場合には、標準試料の作成は非常に困難であるものと思われる。これに反して単一標準法は、どんな元素を含むような試料でも、予備実験を必要とせず、全ての元素の定量を可能とするものである。

2. 実 験

今回の分析に使用した顔料試料の採取の方法、およびそれらのペーパークロマトグラフィーによる分析結果は、すでに報告されている²⁾。1 図および 1 表に示されるような顔料試料を、きれいに洗滌したポリエチレン・シートに封入し、京都大学原子炉の圧気輸送管 No. 1 に於て、1 分間照射を行い、3～5 分間冷却後に 1 回、さらに 20～50 分後にもう 1 回、ガンマ線の測定を行った。これらの測定によって、比較的寿命の短い核種を生成する元素の定量が行なわれた。さらに長寿命の核種を生成する元素の定量を行うために、同じ試料をもう一度、原子炉で 1 時間照射した。5 日間冷却した後に 1 回、さらに 1 ケ月冷却した後にもう 1 回測定を行った。測定に使用したのは、24 CC の Ge(Li) 検出器及び 1 K チャンネル波高分析器であった。このような合計 4 回の測定によって得られたガンマ線スペクトルの一例を、図 2～5 に示してある。これらの図には、ガンマ線のエネルギーの値及び各ガンマ線に割当てられた核種も示されている。

1 表 高松塚古墳壁画の顔料試料

試料番号	顔 料	重量 (mg)
1	朱付着の漆塗木棺片	5.7
2	緑 色 物 質	36.1
3	金 箔	0.85
4	茶 色 漆 喰 片	3.6
5	黄 色 漆 喰 片	279.5
6	青色および緑色物質の付着した金箔	27.2
7	汚緑色漆喰片	3.6
8	汚青緑色漆喰片	0.42

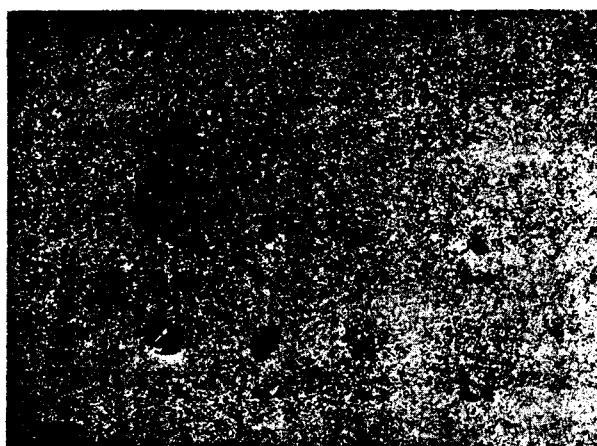


図 1 高松塚古墳の壁画顔料試料の写真

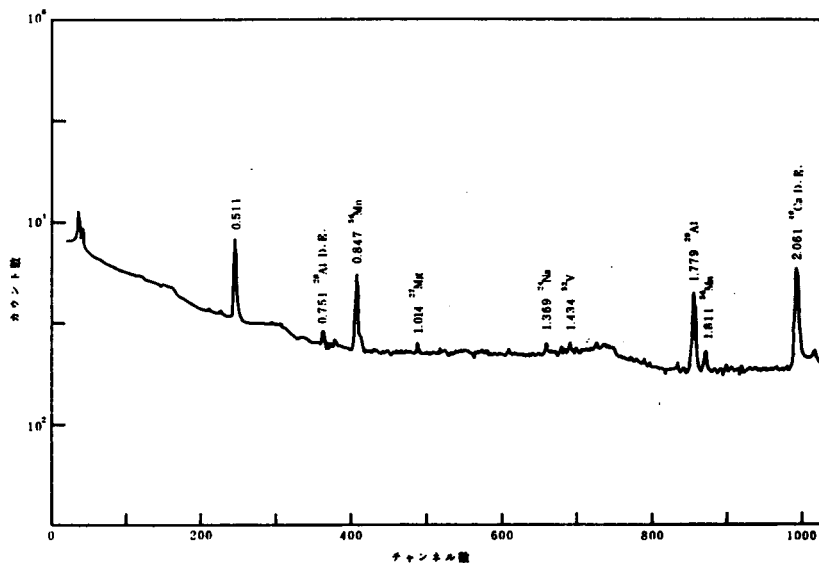


図2 1分間照射, 5分間冷却後5分間測定したときの
ガンマ線スペクトル。試料は黄色漆喰片(№5)

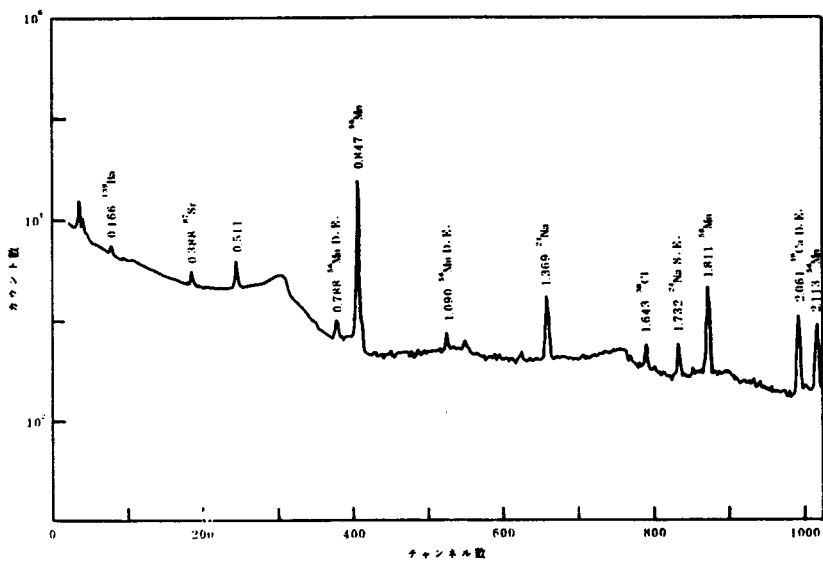


図3 1分間照射, 50分間冷却後10分間測定したときの
ガンマ線スペクトル。試料は黄色漆喰片(№5)

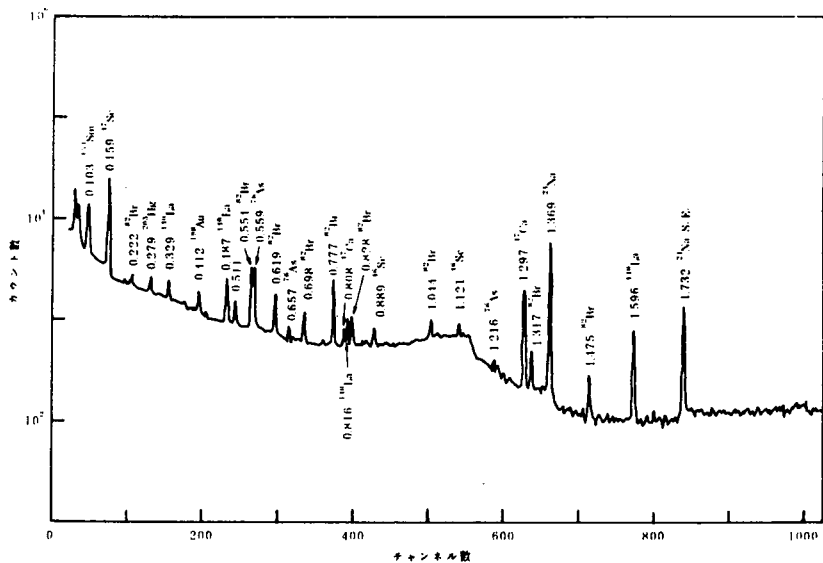


図4 1時間照射, 5日間冷却後30分間測定したときの
ガンマ線スペクトル。試料は黄色漆喰片(№5)

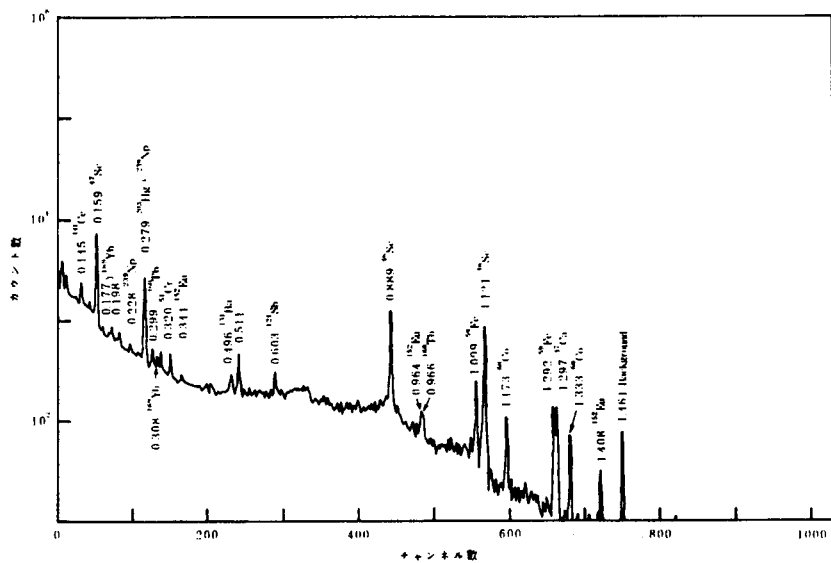


図5 1時間照射, 33日間冷却後3時間測定したときの
ガンマ線スペクトル。試料は黄色漆喰片(№5)

2表 分析に用いられた放射性核種の特 性

測定 番号	照射 時間	冷 却 時 間	核 種	半 減 期	ガンマ線エネ ルギー (MeV)	単一標準法の信頼性	
						照 射 量 (mg)	定 量 値 (mg)
1	1 m	3 ~ 5 m	²⁷ Mg	9.45m	1.014	0.100	0.095 ± 0.011 ⁵⁾
			²⁸ Al	2.31m	1.779	0.196	0.200 ± 0.024 ⁵⁾
			⁵¹ Ti	5.8 m	0.320	13.5	12.3 ± 1.3 ⁵⁾
			⁵² V	3.75m	1.434	0.024	0.022 ± 0.003 ⁵⁾
			⁶⁶ Cu	5.15m	1.039	0.22	0.19 ± 0.02 ⁵⁾
2	1 m	20 ~ 50m	²⁴ Na	15.0 h	1.369	0.103	0.107 ± 0.012 ⁵⁾
			³⁸ Cl	37.3m	1.643	6.0	5.8 ± 0.4 ⁶⁾
			⁴² K	12.4 h	1.525	1.00	1.14 ± 0.16 ⁵⁾
			⁵⁶ Mn	2.58 h	0.847, 1.811	0.0106	0.0105 ± 0.0013 ⁵⁾
			⁶⁴ Cu	12.8 h	1.346	10.1	10.2 ± 1.2
			⁷⁶ As	26.4 h	0.559, 0.657	6.7	8.4 ± 0.5 ⁵⁾
			^{87m} Sr	2.83 h	0.388	5.0	7.2 ± 2.9
			¹³⁹ Ba	82.9m	0.166	7.6	6.9 ± 1.7 ⁶⁾
			⁷⁶ As	26.4 h	0.559, 0.657	6.7	8.4 ± 0.5 ⁵⁾
			⁸² Br	35.9 h	0.777, 1.317	0.050	0.074 ± 0.006
3	1 h	5 ~ 6 d	¹⁴⁰ La	40.2 h	1.596	10.0	10.1 ± 0.8 ⁵⁾
			²³⁹ Np	24m → 2.4 d	0.278	0.010	0.0113 ± 0.0011 ⁷⁾
			¹⁹⁸ Au	2.7 d	0.412	0.010	0.0099 ± 0.0004 ⁷⁾
			⁴⁶ Sc	83.9 d	0.889, 1.121	6.0	5.1 ± 0.3 ⁵⁾
			⁵¹ Cr	27.8 d	0.320	13.1	14.5 ± 1.8 ⁵⁾
4	1 h	31 ~ 33 d	⁴⁷ Ca	4.5 d	1.297	10.8	11.5 ± 2.6
			⁵⁹ Fe	45 d	1.099	100	118 ± 12 ⁵⁾
			⁶⁰ Co	5.3 y	1.173, 1.333	0.010	0.0101 ± 0.005 ⁷⁾
			⁶⁵ Zn	245 d	1.115	11.9	10.3 ± 1.4
			^{110m} Ag	253 d	0.658	0.010	0.0094 ± 0.0011 ⁷⁾
			¹²⁴ Sb	60 d	0.603	0.010	0.0094 ± 0.0007 ⁷⁾
			¹⁴¹ Ce	33 d	0.145	8.9	6.8 ± 1.0 ⁶⁾
			¹⁵² Eu	12.4 y	0.122, 0.344	0.0101	0.0105 ± 0.0006 ⁷⁾
			¹⁶⁰ Tb	72.4 d	0.299, 0.880	0.0100	0.0096 ± 0.0023 ⁷⁾
			¹⁶⁹ Yb	31 d	0.177, 0.198	7.7	7.0 ± 1.1 ⁷⁾
			²⁰³ Hg	46.9 d	0.279	2.9	2.8 ± 0.1 ⁷⁾

2 表には、各測定で定量に用いられた核種の半減期、ガンマ線のエネルギー、及び単一標準法の信頼性を調べた実験結果も示されている。

単一標準法によって定量を行うための標準試料としては、Au 10 μ g を含むミリポア・フィルター或いは、1.50 mg及び4.79 mgのAu金属粉末を使用した。標準試料は、顔料試料と同時に照射され、試料と同じ位置に於て、ガンマ線測定が行なわれた。この際に、試料の放射能が強い時には、量の多い標準試料、弱い時には、量の少ない標準試料を用いる事によって、試料と標準試料の放射能強度の差による誤差が生じるのを防いだ。さらにAu金属粉末の標準試料では、中性子の自己しゃへい効果による誤差が生じる事が考えられるので、Auを0.1%含み、中性子自己しゃへいが生じないように調整されたAl合金を標準として、Au金属粉末の1~5 mgのそれぞれ重量が異なった4試料の定量を行った所、自己しゃへい係数はほとんど一定で、0.65である事が確かめられた。自己しゃへい係数がほとんど一定である事から、熱中性子の自己しゃへいは、無視できる程小さい事が解ると同時に、0.65という値から、熱外中性子の自己しゃへいが、ほとんど完全に行なわれている事が解った。従ってこのAu金属粉末を標準試料として定量された値は、中性子自己しゃへい係数0.65で補正をほどこした。

測定によって得られた、ガンマ線スペクトルのデータは、紙テープ上にせん孔され、データ解析のために、電子計算機の磁気テープに蓄えられた。データ解析のプログラムは、先ずスペクトル上のピークを見つけ出した後に、それらのピークの位置、高さ、半値巾を計算する。こうして決定されたピークの位置及び面積から、ガンマ線のエネルギー及び強度を計算する。そのガンマ線のエネルギーの値を、あらかじめ記憶させてある各核種に代表的なガンマ線のエネルギーの一覧表に照らし合わせる事によって、スペクトル中に存在する可能性のある核種を決定する。この時実際にスペクトルに存在するかどうかを後に人間が確定するために、その核種が放出する全てのガンマ線のエネルギーの値及び強度を印刷するようになっている。このようにして決定された核種から、試料中に含まれている可能性のある元素の重量を計算するために、照射時間、冷却時間、測定時間、測定時の波高分析器の不感時間の割合等の実験条件の補正及びガンマ線の絶対強度、同位元素の存在度、実効断面積、原子量といった物理量を代入して計算が行なわれる。そのようにして求められた値と標準試料のその値とを比較する事によって、試料中に存在する可能性のある元素の重量、および濃度が計算される。

3. 結果及び考察

このようにして求められた顔料試料中に存在する元素及び、その濃度の値は、3表に示されている。

3 表 顔料に含まれる元素の濃度。

分析値は(%)で示されたもの以外は、ppmで表わされている。

元 素	(1) 朱の付着 漆喰片	(2) 緑色 物質	(3) 金箔	(4) 茶色 漆喰片	(5) 黄色 漆喰片	(6) 青及び 緑の金箔	(7) 汚緑色 漆喰片	(8) 汚青色 漆喰片
Ag	—	—	450	—	—	160	—	—
Al (%)	4.9	0.18	0.15	6.2	0.042	0.21	0.56	0.67
As	300	—	—	120	—	5000	230	—
Au	330	2.0	62000	11	0.03	9100	9.0	4.8
Ba	—	—	—	—	60	—	—	—
Br	—	—	—	39	7.5	—	—	—
Ca (%)	—	—	2.0	4.1	24	—	12	2.0
Ce	—	—	—	—	1.1	—	—	—
Cl (%)	—	—	—	0.26	0.020	0.44	0.024	—
Co	—	1900	—	20	0.25	78	—	—
Cr	—	—	—	—	1.6	—	—	—
Cu (%)	0.32	34	—	—	—	41	6.8	11
Eu	—	—	—	—	0.072	—	—	—
Fe (%)	2.6	—	—	5.6	0.049	1.7	0.91	—
Hg (%)	12	0.0039	0.72	0.046	0.0005	0.0026	0.27	0.046
K (%)	—	—	—	2.2	0.10	—	—	—
La	—	—	—	37	2.5	—	150	—
Mg (%)	—	—	—	2.2	0.25	—	—	—
Mn	220	53	41	690	56	14	95	500
Na (%)	0.12	0.019	0.12	0.32	0.045	0.006	0.11	0.45
Sb	—	—	—	—	—	150	25	1200
Sc	9.8	1.0	—	14	0.16	—	1.6	1.4
Sr	—	—	—	—	200	—	—	—
Ti (%)	0.43	—	—	0.60	—	—	—	—
Tb	—	—	—	—	0.021	—	—	—
U	—	—	—	—	1.5	—	—	—
V	59	9.1	8.5	98	1.4	8.5	23	23
Yb	—	—	—	—	0.031	—	—	—
Zn (%)	—	0.98	—	—	—	0.057	0.11	—

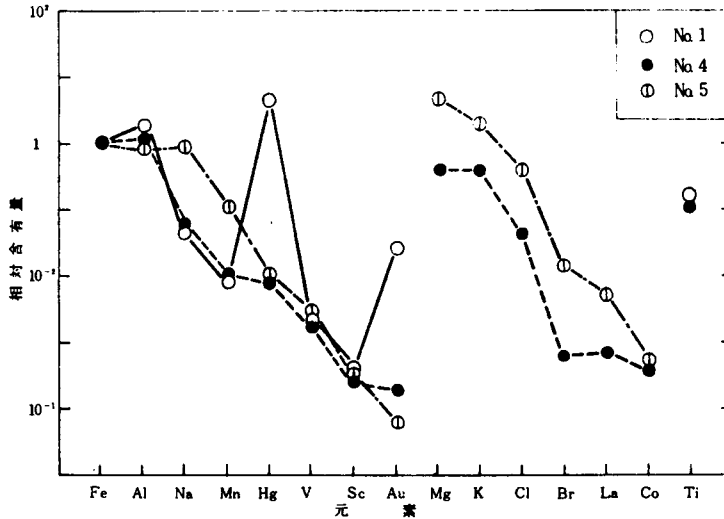


図6 鉄に対する各元素の相対的含有量の比較。試料は朱付着の漆塗木棺片(Na 1), 茶色漆喰片(Na 4), 黄色漆喰片(Na 5)。

6図は、鉄を主成分とするNa 1, Na 4, Na 5の試料の、鉄に対する各元素の濃度比を比較したものである。この図より解るように、3試料に共通して、Al, V, Scの割合がほとんど等しい。その理由としては、Na 1の試料には、細かい泥土の付着があり、Na 4の茶色は、鉄分を含んだ地下水が漆喰面を流下した際に残した汚染である事が、試料片をよく見る事によってわかったのと、Na 5の試料が水酸化鉄を多く含んだ粘土(黄土)である事からよく説明がつかます。

またNa 5の試料は、Na 4と比較して、Na, Mn, Mg, K, Cl, Br, La, の各元素の濃度比が高いのが見られる。Na 5の試料は、3表よりCa, が24%も含まれており、大部分が漆喰よりできている事がわかる。一方Na 4の試料には、Caが4.1%しか含まれていないので、上に挙げた元素は、漆喰中に含まれているものと思われる。

またNa 5の試料は、0.25%のMgを含有する事が3表よりわかるが、この値は、漆喰中にMgが0.32%含まれているという化学分析の結果⁹⁾とよく一致している。これに反してNa 4の試料には、2.2%ものMgが含まれている事が同表よりわかるが、漆喰中に含まれている値よりかなり大きいので、このMgは大部分茶色着色物の方に含まれているものと推察される。

Na 1の試料にはHgが12%も含まれている事が、3表に見られるが、この事実から、朱の原料がHg Sである事がわかる。また同表よりAuが330 ppm も含まれているのがわかるが、これは試料に少し金箔が混入しているためである。

7図は、Na 6の金箔の裏に付着している青色と緑色の物質を検討するために、Na 3の金箔と各元素の濃度比を比較したものである。Na 3の試料にはCu, Fe, As, Cl, Zn, Sb, Co等の元素が検

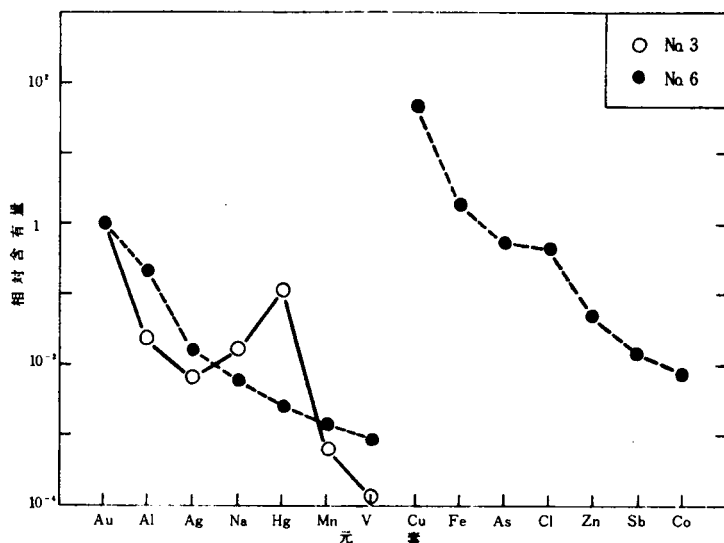


図7 金に対する各元素の相対的含有量の比較。試料は金箔(Na 3)および青色および緑色物質の付着した金箔(Na 6)。

出されていないので、青色と緑色の物質によるものだと考えられる。古代の青銅にはFe, As, Sbが0.1%オーダー含まれている事から、Na 6に付着している物質は、青銅製品の錆であると考えられる。従ってNa 3の金箔は、金箔そのものであるに対し、Na 6の金箔は、もと青銅製品にはられていたものが、錆とともに剝離したものと考えられる。

3表より、Agは金箔の試料のみに検出されているのがわかるが、当時の金にはAgがおおよそ1%含まれているという化学分析の結果¹⁰⁾と、7図のAgの濃度の値とは、非常によく一致しているのが見られる。

また金には、Hgが不純物として含まれる事も知られているが、Na 3はNa 6に比較してHgの相対濃度が非常に大きいのでNa 3には、何らかの理由でHgが加えられたか、或いは付着したかと考えられる。

8図は青緑色の着色物を含む試料、Na 2, Na 6, Na 7, Na 8の銅に対する各元素の濃度比を比較したものである。これらの試料はいずれも銅を主成分としているが、3表に見られるように、Na 2, Na 6にはCaが検出されず、Na 7には12%, Na 8には2%のCaが、それぞれ含まれている。この事実からNa 2, Na 6は漆喰上に描かれた顔料ではなく、銅製品に由来するものと考えられる。一方8図に見られるようにAl, Na, Mn, Hg, V等の元素については、Na 2とNa 6とはよく似た濃度パターンを示し、Na 7とNa 8もまたよく似た濃度パターンを示すが、これら2つのグループの間には、明らかな差が認められる。さらにNa 2とNa 6にはCoが検出されているが、Na 7とNa 8には検出されていない。このように見てくると、Na 2とNa 6およびNa 7とNa 8の間には、原材料的に見て関連

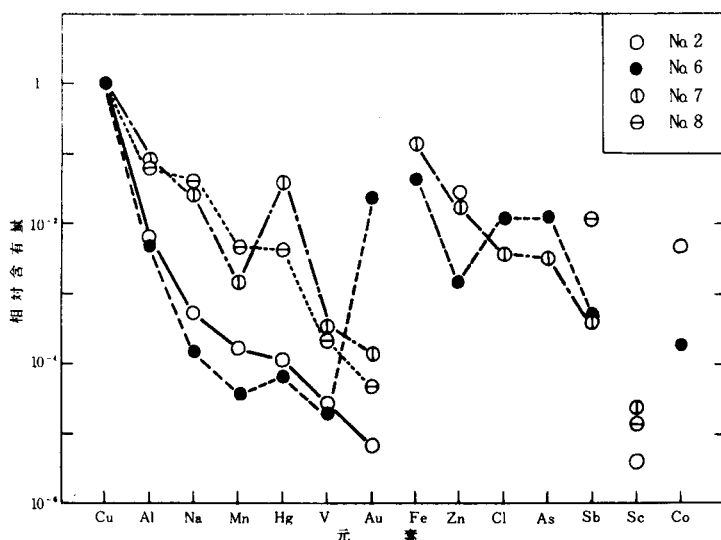


図8 銅に対する各元素の相対的含有量の比較。試料は緑色物質(Na 2), 青色および緑色物質の付着した金箔(Na 6), 汚緑色漆喰片(Na 7), 汚青緑色漆喰片(Na 8)。

性があるように思われる。

Na 2とNa 6の試料を比較するとAl, Hg, V等の元素の相対濃度はほとんど等しいが, Zn, Coの相対濃度はNa 2の試料の方がかなり大きい事がわかる。さらにNa 2には, 青銅に含まれていると思われるFe, As, Sbが検出されていない事もわかる。3表からZnとCoの濃度の比の値を計算すると, Na 2では5.2, Na 6では7.3となってほとんど等しい事がわかる。8図よりZnのCuに対する相対濃度は, Na 2では2.9%, Na 6では0.14%となって, Na 6ではNa 2の1/20程度に少くなっている事がわかる。以上を総合すると次のような推察が可能となる。即ちNa 2はZnを3%程度含む黄銅であり, Na 6は大部分が青銅であるが, Na 2と同じ組成の黄銅を5%程度含んでいて, その結果, Na 6は青銅の部分が青色を呈し, 黄銅の部分がNa 2と同じ緑色を呈していると考え事も可能である。

Na 7とNa 8の試料を比較するとAl, V, Sc等の元素の相対濃度がほとんど等しいが, SbについてはNa 8の方が, Hg, AuについてはNa 7の方が相対濃度が大きくなっている。これらの事実は, 顔料原石(孔雀石?)の成分差を示すか, 或いは, 成分の異なった顔料が混ぜ合わされているものと考えられる。さらにNa 7は, 青銅を含むと考えられるNa 6とFe, As, Sb等の元素について, よく似た濃度パターンを示す事から, Na 7が或いは青銅と何らかの関係があるのかも知れない。Na 8についてもFe, Asが検出されていないが, SbがNa 7の30倍も検出されている事から, 青銅とより強い関係が存在する可能性も考えられる。

最後に参考のために付記すると、銅と金が我が国で初めて製造された年は、それぞれ AD 708 年と AD 749 年で、いずれも高松塚古墳が造られたと推定される AD 700 年前後より後年になると考えられる。従ってここに分析した高松塚古墳の銅製品、金製品の材料は、いずれも外国（中国？）で精練されたと考えられる。

参 考 文 献

- 1) Ortega, R. F. and B. K. Lee, *Archaeometry* 12(1970) 127.
- 2) 安田博幸, *化学教育* 20(1972) 390.
- 3) Takeuchi, T. and T. Hayashi, *Annu. Rep. Res. Reactor Inst., Kyoto Univ.* 3 (1970) 9.
- 4) Kim, J. I. and H. Stark, K-70-0185 *Proc. Conf. Nato Advan. Study Inst. Kjeller* (1971) 397.
- 5) Takeuchi, T., T. Hayashi and Y. Kusaka, *Annu. Rep. Res. Reactor Inst., Kyoto Univ.* 4 (1971) 63.
- 6) Takeuchi, T. and T. Hayashi, *ibid* 5 (1972) 49.
- 7) Takeuchi, T. and M. Shinogi, *ibid* 6 (1973) 68.
- 8) Kim, J. I. and H. J. Born, *J. Radioanal. Chem.* 13 (1973) 427.
- 9) 安田博幸, 向井恵子, *武庫川女子大学紀要* 20, 21 (1972, 1973) 11.
- 10) 山崎一雄 *自然* 28 (1973) 63.

