

顔料などのペーパークロマトグラフィー分析

— 高松塚古墳壁画顔料の分析を例として —

武庫川女子大学薬学部 安 田 博 幸

1. はじめに

本誌第4号において、著者は、ペーパークロマトグラフィーによる微量化学分析で、埋蔵文化財に付着している朱とベンガラを簡易に判別する方法¹⁾を提率し、適用例をいくつか紹介した。

この方法は、装飾古墳の壁画顔料やその他の古代顔料の分析にも適用できると考えていたが、その機会を得なかった。ところが、たまたま、1972年3月に奈良県高市郡明日香村上平田所在の高松塚古墳の石槨内切石面に漆喰を下地とする極彩色壁画が発見され、本邦最初の壁画古墳例として一躍脚光を浴び、歴史考古学的研究とともに、その使用顔料の分析が望まれることになった。

筆者は、縁あってその分析を担当することとなった。そして石室内土壤中に剝離散在していた微量の顔料片から、ペーパークロマトグラフィーを用いる顔料の分析を行なうという貴重な経験をもつことができ、かつ、一応の結果を求め得たので、その経緯を概説する。

2. 高松塚古墳壁画顔料の分析

I 分析用試料顔料の採取

高松塚古墳の壁画そのものは貴重な文化遺産として、発掘調査の当初から壁画への触手は禁じられており、直接壁画からの試料顔料の採取が行なえない実情にあることは周知のとおりである。したがって、今回の分析にあたって供与されたのは、壁画より剝離した漆喰片をふくんでいる石室からの排出土の一部363gがすべてであった。その中に散在する剝落漆喰片を丹念に拾い出して101gを得、ついで、この漆喰片中で壁画面であったと識別される部分を選別し、色ごとに集めてみた。しかし、その結果ははなはだ悲観的であった。それは、漆喰片はほとんどが小粒の破片で、大部分が彩色面を残存しておらず、結局、彩色をとどめているのは、黄土色と茶褐色の各数㎢と、緑色顔料の浸みこんだ0.2gの漆喰粒のみで、他に3～4mm²の小薄片としてろうじて採取し得たのが、

赤、淡緑、淡青の各2～3片だけであった。しかも、これらの小片は土壤に汚れ、その汚染の除去にはかなり神経を使わねばならなかった。

壁画のカラー写真を見ると、各彩色部分にかなりの剝落が認められるので、土壤中に混在した顔料片もかなりの数にのぼるのではないかと想像もされよう。しかし上記の茶褐色顔料付着の漆喰片について観察したところでは、その顔料層は乾燥空气中に曝すと、自然かつ容易に薄片となってめくれ上って剝離し、一たんそうなると、もはや、微かな圧力でも文字通り粉微塵に崩壊してしまうことがわかった。以上のことからわかるように、高松塚古墳では、分析用の試料顔料の入手が極めて困難なのであった。

しかし、ともあれ、そのような顔料付きの漆喰片から、鋼針を用いて1mgにも満たない微量の顔料を注意深く剝離してガラス製マイクロ尖形管に採取し、酸に対する溶解性を検しながら最後には王水に溶解させたあと、試料検液を作製した。この試料検液を用いて、ペーパークロマトグラフィーと検出試薬による微量定性分析を行ない、顔料を構成する主要金属イオンを知り、検液作製の過程で観察した性状所見と併せて顔料を推定した。ペーパークロマトグラフィーの方法については、本誌第4号に記載したので省略するが、今回の高松塚古墳壁画顔料のペーパークロマトグラフィーによる分析を行うにあたり、各色の顔料の成分を第1表内の各欄のものと予想するとき、それぞれを検出するのに適した展開溶媒ならびに検出試薬として筆者が利用したものを第1表に一括表示する。使用の結果、いずれもよく分離、検出、確認の目的を達することができた。

Ⅲ 分析結果

前項に記した方法に従い、分析を行なってつぎの結果を得た。

(1) 赤色顔料片からは、鉄イオン、水銀イオン、鉛イオンのすべてが検出され、濃塩酸や王水に対する反応から、酸化鉄（ベンガラ）、硫化水銀（朱）、四酸化三鉛（鉛丹）が存在することが判明した。しかも、微量試料からこのように赤色3顔料成分がともに検出されたことは、赤色については混色が行なわれたことを物語るものである。

(2) 茶褐色顔料は、今回の分析ではもっとも試料量の豊富な顔料であったが、漆喰面より剝離しやすい物質であることは既述のとおりであって、この点、彩色顔料として不審さがのこる、あるいは石室壁画面を汚染している鉄分の凝結したものかもしれない。その性状から金属酸化物が予想され、分析では鉄イオンと鉛イオンが検出された。酸に対する反応から、鉄は酸化鉄と推定されるが、鉛酸化物としては鉛丹のほかに一酸化鉛（密陀僧）も予想され、この何れかという問題が生じる。

顔料分析用展開落媒と検出試薬

第1表

色	彩	顔	料	主 成 分	成分金属イオン	展 開 溶 媒	検 出 試 薬	呈 色
赤 色		ベニガラ 朱 鉛 丹		酸化鉄	鉄イオン	ブタノール硝塩酸	ジフェニルカルバジド	紫褐色
				硫酸水銀	水銀イオン	同 上	同上+アモンニア	紫 色
				四酸化三鉛	鉛イオン	アセトン塩酸	ロジゾン酸ナトリウム	紫 色
茶褐色		ベニガラ 鉛 丹		酸化鉄	鉄イオン	ブタノール硝塩酸	ジフェニルカルバジド	紫褐色
				四酸化三鉛	鉛イオン	アセトン塩酸	ロジゾン酸ナトリウム	紫 色
黄 色		黄 土 密 陀 僧		含水酸化鉄	鉄イオン	ブタノール硝塩酸	ジフェニルカルバジド	紫褐色
				一酸化鉛	鉛イオン	アセトン塩酸	ロジゾン酸ナトリウム	紫 色
白 色		白 土 漆 喰 鉛 白		ケイ酸カルシウム	カルシウムイオン	メタノール塩酸	アリザリン+アモンニア	青 色
				炭酸カルシウム	同 上	同 上	同 上	同 上
				塩基性炭酸鉛	鉛イオン	アセトン塩酸	ロジゾン酸ナトリウム	紫 色
緑 色		岩 緑 青		塩基性炭酸銅	銅イオン	アセトン塩酸	ルベアン酸+アモンニア	青黒色
青 色		岩 群 青		塩基性炭酸銅	銅イオン	アセトン塩酸	ルベアン酸+アモンニア	青黒色

しかし、つぎの(3)にみられるように、高松塚からは黄色顔料として密陀僧が検出されないで、鉛イオンは鉛丹に由来するものと考えてよからう。山崎一雄博士の研究²⁾によれば、古代の鉛丹は密陀僧を多量に含んでおり、このような鉛丹で描かれた彩色は現在ではチョコレート色に変色しているということである。したがってベンガラと鉛丹との混合が、最初から茶褐色であったか、変色してこの色になったかの考慮の余地はのこる。

(3) 黄色顔料は明るいオレンジ色ともいえるもので、漆喰によく固着し、乾燥空気に触れてもまったく剥離を生じない。分析の結果は、鉄イオンのみが検出されて鉛イオンは全く検出されなかった。したがって黄色顔料は含水酸化鉄(黄土)であって、密陀僧は使用されなかったと判断される。

(4) 白色は壁画の下塗りが漆喰であるから、当然それを利用した可能性が多く、酸に対する性状もそれを物語る。しかし表面が極めて滑らかなところは、当時ひろく白色顔料として利用された白土の若干量の使用も考えられる。分析においては僅微な鉄イオンの検出をみたが、これをその可能性を示すものとみるべきか、いまのところ、この二者の択一的決定は困難である。なお、念のために行なった鉛イオンの検出反応は全く陰性であったので、塩基性炭酸鉛(鉛白)は使用されていない。

(5) 緑色顔料は、試料顔料が漆喰中によく浸みこんでなじんでいる性状や、酸に対する反応ならびにペーパークロマトグラフィーで銅イオンが検出されたことから、塩基性炭酸銅すなわち岩緑青である。

(6) 青色顔料は、酸に対する反応は(5)と同じく、またペーパークロマトグラフィーで銅イオンが検出されたことから、塩基性炭酸銅の岩群青であると判断する。

(7) 黒色顔料については、今回の調査では顔料の付着が確認できる試料は残念ながら入手できなかったので何ともいえないが、石室内で壁画を実見された山崎一雄博士によれば、墨と認められるそうである。

Ⅳ 考 察

山崎一雄博士の研究^{2) 3)}によれば、九州装飾古墳壁画顔料と法隆寺壁画顔料との間には、顔料の種類や原料物質について、第2表のような差がみられるという。今回の高松塚古墳の顔料の分析結果を表に併記して比較するとき、装飾古墳の壁画顔料の域を完全に脱して、法隆寺をはじめとする上代寺院壁画顔料と、その時代をともにしていることが十分看取されるのである。

第2表

壁 画 顔 料 物 質 の 比 較

色 彩	九 州 装 飾 古 墳	法 隆 寺 壁 画	高 松 塚 壁 画
赤 色	赤色の粘土	ベンガラ, 朱, 鉛丹	ベンガラ, 朱, 鉛丹
茶 褐 色			ベンガラ, 鉛丹
黄 色	黄色の粘土	黄 土	黄 土
白 色	白色の粘土	白 土	漆喰 + 白土(?)
緑 色	緑色岩石の粉末	岩 緑 青	岩 緑 青
青 色	青色岩石の粉末	岩 群 青	岩 群 青
黒 色	炭素, 黒色の鉄, マンガンの鉱物	墨	(墨)

3. おわりに

以上、高松塚壁画の顔料調査にあたった筆者の分析経過について概説した。最初に記したように、本調査では、試料顔料の採取が直接に壁画の各彩色面から行なえないという重大な制約があり、色調のちがいに対応する顔料物質の混合量の差などを追求することはできなかった。他日、この欠を補なう機会が与えられればと願っている。

参 考 文 献

- 1) 安 田 博 幸 : 考古学と自然科学 第3号 33(1971).
- 2) 山 崎 一 雄 : 化学15, 366(1960).
- 3) 山 崎 一 雄 : 古文化財の科学1, 27(1951). 古文化財の化学2, 8(1951).