

エジプト学研究第 19 号 2013 年

The Journal of Egyptian Studies Vol.19, 2013

目次

〈序文〉	吉村作治	3
〈調査報告〉		
2012 年 太陽の船プロジェクト 活動報告	黒河内宏昌・吉村作治	5
エジプト ダハシュール北遺跡発掘調査報告－第 18 次発掘調査－	吉村作治・矢澤 健・近藤二郎・西本真一	15
第 3 期アメンヘテプ 3 世王墓壁画保存修復プロジェクト概報	吉村作治・西坂朗子・高橋寿光	43
アメンヘテプ 3 世王墓壁画に使用された顔料の化学分析	高橋寿光・西坂朗子・阿部善也・中村彩奈・中井 泉・吉村作治	59
アメンヘテプ 3 世の石棺蓋の保存修復作業概報	吉村作治・苅谷浩子・西坂朗子・高橋寿光	97
第 5 次ルクソール西岸アル＝コーカ地区調査概報	近藤二郎・吉村作治・柏木裕之・河合 望・高橋寿光	107
エジプト国家形成期の集落址調査－ヒエラコンポリス遺跡 HK11C における近年の発掘調査－	馬場匡浩	121
〈論文・研究ノート〉		
ナイル川下流域における石製容器の出現と展開に関する一考察－模倣と技術からみたその系譜－	竹野内恵太	135
〈卒業論文概要〉		
ナイル川下流域における石製容器からみた初期国家形成の様相 －先王朝時代から第 1 王朝時代を対象として－	竹野内恵太	151
古代エジプト・建造物の天井に残されたネクベト画像の考察	大橋陽子	159
〈活動報告〉		
2012 年度 早稲田大学エジプト学会活動報告		167
2012 年 エジプト調査概要		171
〈編集後記〉	近藤二郎	177

The Journal of Egyptian Studies Vol.19, 2013

CONTENTS

Preface	3
Field Reports	
Report of the Activity in 2012, Project of the Solar BoatHiromasa KUROKOCHI and Sakuji YOSHIMURA	5
Preliminary Report on the Waseda University Excavations at Dahshur North: Eighteenth SeasonSakuji YOSHIMURA, Ken YAZAWA, Jiro KONDO and Shinichi NISHIMOTO	15
Report on the Conservation Work on the Wall Paintings in the Royal Tomb of Amenophis III (KV 22)Sakuji YOSHIMURA, Akiko NISHISAKA, and Kazumitsu TAKAHASHI	43
Chemical Analysis of the Pigments Used in the Wall Paintings of the Royal Tomb of Amenophis IIIKazumitsu TAKAHASHI, Akiko NISHISAKA, Yoshinari ABE, Ayana NAKAMURA, Izumi NAKAI and Sakuji YOSHIMURA	59
Report of the Conservation of Sarcophagus Lid of Amenophis IIISakuji YOSHIMURA, Hiroko KARIYA, Akiko NISHISAKA, and Kazumitsu TAKAHASHI	97
Preliminary Report on the Fifth Season of the Work at al-Khokha Area in the Theban Necropolis by the Waseda University Egyptian ExpeditionJiro KONDO, Sakuji YOSHIMURA, Hiroyuki KASHIWAGI, Nozomu KAWAI and Kazumitsu TAKAHASHI	107
Excavating Settlement site in the era of Ancient Egyptian State Formation: Recent Excavations at HK11C, Hierakonpolis	121
Articles	
Some Remarks on the early development of the Stone Vessels in the Nile ValleyKeita TAKENOUCHI	135
Summary of the Recent Undergraduate Theses	151
Activities of the Society, 2012-13	167
Brief Reports of Fieldworks in Egypt, 2012	171
Editor's Postscript	177

アメンヘテプ 3 世王墓壁画 に使用された顔料の化学分析

高橋 寿光*¹・西坂 朗子*²・阿部 善也*³
中村 彩奈*⁴・中井 泉*⁵・吉村 作治*⁶

Chemical Analysis of the Pigments Used in the Wall Paintings of the Royal Tomb of Amenophis III

Kazumitsu TAKAHASHI*¹, Akiko NISHISAKA*², Yoshinari ABE*³,
Ayana NAKAMURA*⁴, Izumi NAKAI*⁵ and Sakuji YOSHIMURA*⁶

Abstract

Non-destructive analyses, i.e. X-ray fluorescence spectrometry (XRF), micro Raman spectroscopy (MRS), and X-ray powder diffractometry (XRD), of the pigments used in the wall paintings of the royal tomb of Amenophis III and those remaining on pottery shards were conducted during the third long-term season of the conservation project of the wall paintings in the royal tomb of Amenophis III. Several pottery shards which were found outside the tomb contain the blue, red, black, yellow, white and green pigments and they were supposed to be used as a palette by the ancient artisan to decorate the tomb's walls. The comparative study was carried out for both pigments on the wall paintings and pottery shards.

Based on the combined use of several non-destructive analytical techniques, pigments used in the wall paintings were identified. The results of identification were as follows: white, Huntite ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$); blue, Egyptian blue ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$); red, Hematite (Fe_2O_3); yellow, Orpiment (As_2S_3); black, Manganese black and Carbon black.

Several pigments on the pottery shards were analyzed and identified in the same way as those on the wall paintings. The result showed that the pigments on the pottery shards correspond to those of the wall paintings, except that only Carbon black was found from the pottery shards, although two kinds of black pigments were used in the tomb. Thus the pottery shards could be related to the decoration of wall paintings in the tomb of Amenophis III.

Also the multiple analyses of XRF and MRS revealed ancient art technique to create different intermediary shades. Several colors are made from "mixing" of two (or more) pigments, and dark blue was identified as Egyptian blue mixed with manganese black and green as Egyptian blue mixed with orpiment. Furthermore, the light blue background of the wall paintings which is characteristic color in the tomb of Amenophis III, and some of the succeeding tombs of the kings such as Horemheb and Rameses I, was identified by multiple analyses of

* 1 早稲田大学エジプト学研究所客員次席研究員
* 2 早稲田大学エジプト学研究所招聘研究員
* 3 東京理科大学理学部応用化学科助教
* 4 東京理科大学大学院総合化学研究科修士課程
* 5 東京理科大学理学部応用化学科教授
* 6 早稲田大学名誉教授

* 1 *Visiting Junior Researcher, Institute of Egyptology, Waseda University*
* 2 *Invited Researcher, Institute of Egyptology, Waseda University*
* 3 *Assistant Professor, Department of Applied Chemistry, the Faculty of Science, Tokyo University of Science*
* 4 *Master course, Graduate School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science*
* 5 *Professor, Department of Applied Chemistry, the Faculty of Science Tokyo University of Science*
* 6 *Professor Emeritus, Waseda University*

XRF and MRS. The microscopic observation of the light blue background revealed large pale blue particles and minute black particles have been scattered on the surface. XRF analyses of the light blue background showed that they contain significant amount of copper, hence these blue particles would be Egyptian blue. By MRS analysis identified the black particles in the background as carbon black. Again, ancient art technique of mixing colors was recognized.

It is notable that the analysis showed the difference of impurities in the components of the pigments and kind of pigments between the rooms in the tomb. The results agree with previous Egyptological studies showing that there were stylistic differences of the wall paintings between the rooms.

1. はじめに

考古資料に対する化学的分析手法は、その客観的な特性化にきわめて有用であり、分析技術・装置の進展と相俟って、重要性が非常に高まっている。その一方で、エジプトを始めとする一部諸国では、発掘調査によって出土した資料を国外ないし遺跡外に持ち出すことが法律により禁止されており、考古資料に対して化学的分析手法を適用することが困難である。こうした問題を解決する最善の手法は、可搬型の分析装置を遺跡や倉庫へと持ち込んで現地で非破壊分析を行うことである。こうした背景から東京理科大学中井研究室では、考古化学的研究を目的とした可搬型分析装置の開発と応用を進めている。早稲田大学エジプト学研究所との共同研究としては、2001年より不定期にアブ・シール南丘陵遺跡での発掘調査に参加しており、可搬型分析装置を持ち込んで、ガラス、ファイアンス、土器など、さまざまな出土資料を対象とした非破壊化学分析と考古化学的特性化を行ってきた (Abe et al. 2012, 2009; 阿部他 2010, 2009; 中井他 2008, 2007; 真田他 2003; 前尾他 2003)。また、最近では同じく早稲田大学エジプト学研究所が発掘調査を行っているダハシュール北遺跡の出土資料も分析対象としており、出土資料の非破壊化学分析を通じて、メンフィス地域に位置するアブ・シール南丘陵遺跡とダハシュール北遺跡という2遺跡の共通性を化学的視点から検証している (Abe et al. 2012)。

こうした研究の流れの中で、今回の調査では、ルクソール・王家の谷のアメンヘテプ3世王墓内に描かれた壁画を研究対象とした。可搬型蛍光X線分析装置および顕微ラマン分光分析装置を王墓内へと持ち込み、壁画を非破壊で分析し、使用された顔料に関する化学的分析調査を行った。併せて王墓周辺より出土した顔料の付着した土器 (以下、パレット) についても同様の分析を行い、王墓壁画顔料との類似性を検証した。調査期間は2011年12月22日～28日まで、休日を除く6日間で分析調査を行った。うち王墓内での壁画の分析調査は4日間、パレットの分析調査は倉庫内にて2日間行われた¹⁾。

2. 分析装置

(1) 分析装置について

今回の分析調査では、2種類の可搬型蛍光X線分析装置と、1種類の可搬型顕微ラマン分光分析装置を使用した。蛍光X線分析装置は分析試料周辺を真空化することでナトリウム (Na) までの軽元素が分析可能な軽元素対応型と、大型試料の非破壊分析に対応した汎用型の2種類があり、王墓内の分析においては後者の汎用型を、倉庫内での分析においては前者の軽元素対応型を使用している。蛍光X線分析装置により得られる化学組成情報と、顕微ラマン分光分析装置による相同定結果を複合することで、王墓壁画に使用された顔料およびパレットに付着した顔料について考古化学的な特性化を行った。

①可搬型蛍光 X 線分析装置

使用した2種類の可搬型蛍光 X 線分析装置は、どちらも東京理科大学中井研究室と OURSTEX (株) との共同開発品である。全重量約 15 kg の装置パーツを分割することで、国内外のあらゆる場所に持ち込むことが可能である。このたびの調査では汎用型の OURSTEX 100FA-III (Abe et al. 2009; Nakai et al. 2005) と軽元素対応型の OURSTEX 100FA-IV (Abe et al. 2012; 菊川他 2009) の2種類を使用しているが、両者の主な違いは測定ヘッド部分に分析試料を設置するための真空チャンバが設置されているか開放系となっているかであり、主な装置構成に違いはない。X 線発生装置としてパラジウム (Pd) ターゲットの X 線管球を使用しており、管球から発生した X 線を Pd 製コリメータによって直径約 2 mm に集光している。検出器にはシリンドリフト検出器 (SDD) を備えており、検出器の動作温度は汎用型ではペルチェ冷却素子により -28℃、軽元素対応型ではペルチェ冷却素子と外付けの水冷ユニットの組み合わせにより -35℃ に設定してある。なお、軽元素対応型では、SDD 表面に取り付けられたベリリウム (Be) 製の窓材をプラスチック製のものに変更することで、軽元素の検出効率を高めてある。測定ヘッド部分には CMOS カメラと白色 LED 照明が内蔵されており、操作用コンピュータ上で分析箇所の観察が可能となっている。本装置の最大の特徴は、励起 X 線の単色化機構である。本装置は湾曲結晶グラファイト製のモノクロメータを内蔵しており、X 線管球より発生した Pd の $K\alpha$ 線のみを選択的に試料に照射・励起することが可能である。このモノクロメータを使用した分析モード (単色 X 線モード) で得られる蛍光 X 線スペクトルでは、本来 X 線管球より発生する白色 X 線に由来するバックグラウンドが抑えられ、鉄 (Fe) や鉛 (Pb) といった重元素を 10 ~ 1 ppm オーダーまで検出することが可能となる。こうした X 線の単色化機構は、同種の可搬型装置では他に類がない。一方、モノクロメータを使用しない場合の分析モード (白色 X 線モード) では、ケイ素 (Si) やカルシウム (Ca) といった軽元素や、単色 X 線モードでは励起が困難なスズ (Sn) やアンチモン (Sb) なども重元素の分析に用いられる。検出感度は元素にもより異なるものの、白色 X 線モードでは幅広い種類の元素について 100 ppm オーダーまでの検出が可能である。この単色 X 線モードと白色 X 線モードという2種類の分析モードの組み合わせによって、本研究で使用した蛍光 X 線分析装置は、同種の可搬型装置と比べて世界最高レベルの分析性能を有している。測定ヘッド先端部分については、汎用型装置では開放系となっているため試料の大きさに制限はなく、きわめて大型の試料も分析することができる。そのため、希少性ゆえに接触することが禁止されているような文化財資料であっても、非接触で分析することが可能である (阿部他 2011)。もう一方の軽元素対応型装置では、ヘッド先端が円柱型の真空チャンバに接続されており、チャンバ内を小型ポンプにより真空に引くことで、測定時には真空状態となる。真空チャンバは複数個を積み重ねることで高さ方向の制限はないが、チャンバ自体の直径が約 20 cm であることから、このチャンバ内に収まる大きさの試料でなければ分析できない。顔料の付着したパレットはいずれもこのチャンバ内に収まる大きさであったため、軽元素対応型装置を用いて分析を行った。一方で王墓壁画の分析では、開放系の汎用型装置を三脚上に固定し、CMOS カメラで測定部位を確認しながら、非接触での分析を行った。

測定条件は、汎用型を用いる王墓壁画の分析と、軽元素対応型を用いる倉庫内でのパレットの分析とで共通とした。電圧は 40 kV で固定し、管電流を白色 X 線モードでは 0.25 mA、単色 X 線モードでは 1.00 mA に設定した²⁾。測定時間は両モードでそれぞれ 200 秒 (live time) とし、全ての点について両モードの測定を行った。得られた蛍光 X 線スペクトルについては、まず検出された各蛍光 X 線ピークの帰属により定性的な解析を行った。更に、必要に応じて、スペクトル解析ソフト WinQXAS (IAEA 2000) を用いた各蛍光 X 線ピークの積分強度の算出を行い、定量的な議論も試みた。

②可搬型顕微ラマン分光分析装置

蛍光 X 線分析装置に加えて、可搬型顕微ラマン分光分析装置 MiniRam (米国 B&W TEK. 製) を顔料の相同定に用いた。本装置に接続可能な励起レーザー源として緑色(波長 532 nm)のイットリウム・アルミニウム・ガリウム (YAG) レーザーと赤色 (波長 785 nm) の半導体レーザーの 2 種類があるが、今回の調査では汎用性の高い赤色半導体レーザーを使用した。検出器として 2048 pixel の電荷結合素子 (CCD) を備え、レーザー照射によって試料から発生したラマン散乱のうち、ストークス線を検出する。レーザー源および CCD を搭載した本体からは光ファイバ製のケーブルが伸びており、測定プローブに接続されている。プローブ先端をそのまま試料に近づけるだけでラマンスペクトルの測定ができるため、対象の形状や場所を問わず、きわめて柔軟性の高い分析を行うことができる。更に、プローブ部分を専用の顕微システム (倍率×20) に接続することでレーザーを約 100 μm まで集光させ、顔料一粒レベルの微小部分分析を行うことができる。顕微システムはプローブを接続する顕微ヘッドと、試料を載せる 2 軸ステージから成り、取り外すことも可能である。また、顕微ヘッドには CCD カメラが内蔵されており、操作コンピュータ上で測定点を観察することが可能である。王墓壁画の分析においては、プローブ先端を顕微ヘッドに接続した状態で三脚に固定し、壁画に使用された顔料の 1 粒子単位の同定を非破壊非接触分析により試みた。倉庫内でのパレットの分析では、顕微ヘッドと 2 軸ステージの両方を用いる一般的な分析を行った。

ラマン分光分析は試料中にどのような分子の結合が存在するかという分子構造の解析に用いられるのが本来の用途であるが、ラマンスペクトル中の全てのピークに正しく分子結合を帰属することは容易ではない。一方で、近年ではさまざまな物質のラマンスペクトルが論文やオンライン上のデータベースで公開されており、未知試料について得られたラマンスペクトルをこうした文献中のスペクトルデータと比較するという“指紋法”を利用することで、簡単に物質同定を行うことが可能となった。更に、ラマン装置自体の小型化も相俟って、昨今では考古資料の相同定や近代絵画の顔料分析への利用例が増加しつつある。しかしながら、日本国内でラマン分光分析の考古学応用を行っている研究グループは非常に少ない。当研究グループは 2008 年のアブ・シール南丘陵遺跡調査 (阿部他 2009) で可搬型のラマン分光分析装置を導入して以降、今日に至るまでガラス (白瀧他 2012) やファイアンス (阿部他 2010) などさまざまな資料の研究に応用している。

測定条件は、励起レーザー波長は前述のとおり 785 nm であり、露光時間 1 秒に設定した。露光時間 1 秒の測定を任意の回数で積算した。積算回数は測定点により異なるが、最低でも 10 回、多い場合には 100 回である。積算回数が多いほど得られる統計精度が増し、スペクトルのノイズが減少する。そのため本来であれば全ての点について十分な積算を行うのが望ましいが、王墓内での分析においては長時間の積算を行うことが困難であったため、積算回数を短く抑えている³⁾。得られたラマンスペクトルについて、サビツキー・ゴレイ法またはボックスカー平均法によるスムージング⁴⁾を行ったのち、物質同定を行った。比較となる参照物質のデータには、黒色顔料のカーボンブラックは無定形炭素を分析したもの、それ以外の顔料に関してはオンラインで提供されている鉱物試料の分析データベース (Downs 2006) より引用した。

3. 調査資料および調査目的

(1) 調査資料

①アメンヘテプ 3 世王墓の壁画

古代エジプト、新王国時代第 18 王朝アメンヘテプ 3 世の治世は、古代エジプトが文化的、経済的に最も繁栄した時期であり、第 18 王朝の中でも最大規模を誇るアメンヘテプ 3 世王墓に描かれた壁画は、古代エジプト史の中でも最高水準にあり、緻密で色鮮やかなものである。壁画は、E 室、I 室、J 室、Je 室に描か

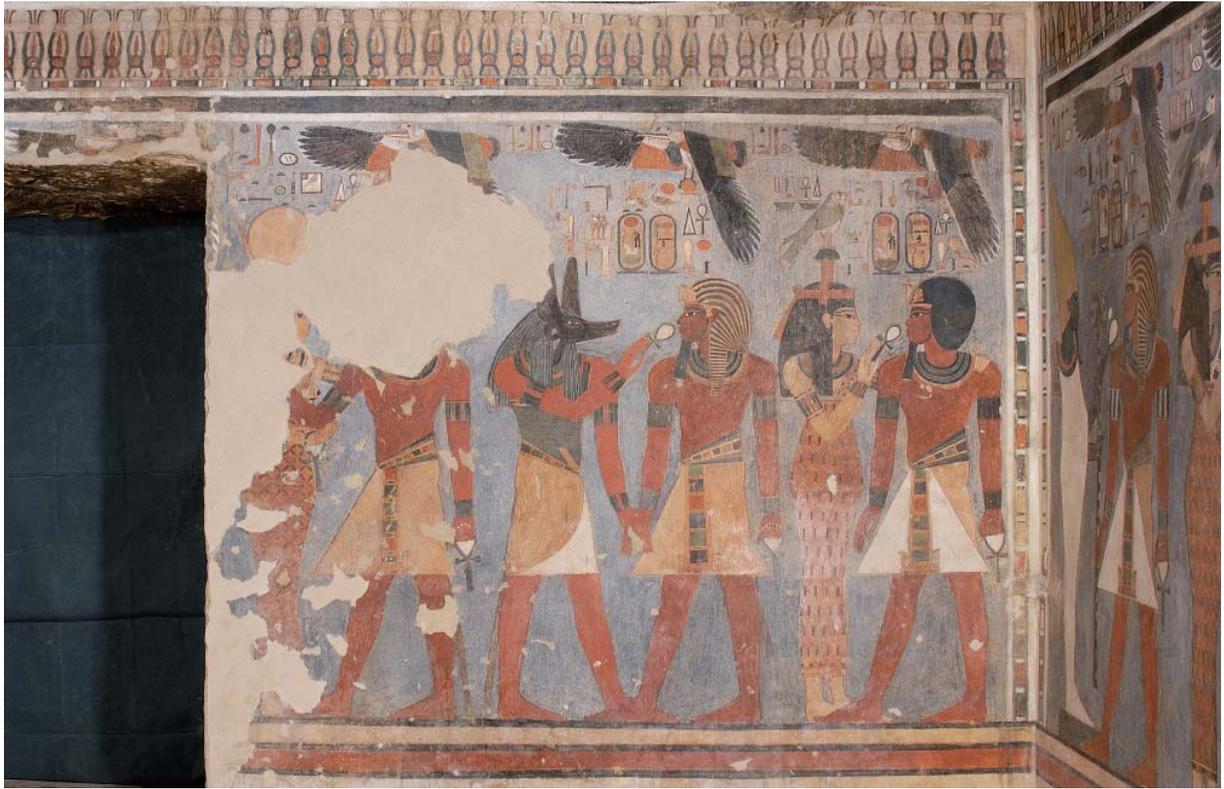


図1 アメンヘテプ3世王墓E室東壁
Fig.1 Room E east wall in the royal tomb of Amenophis III



図2 アメンヘテプ3世王墓E室南壁
Fig.2 Room E south wall in the royal tomb of Amenophis III



図3 アメンヘテプ3世王墓I室西壁

Fig.3 Room I west wall in the royal tomb of Amenophis III

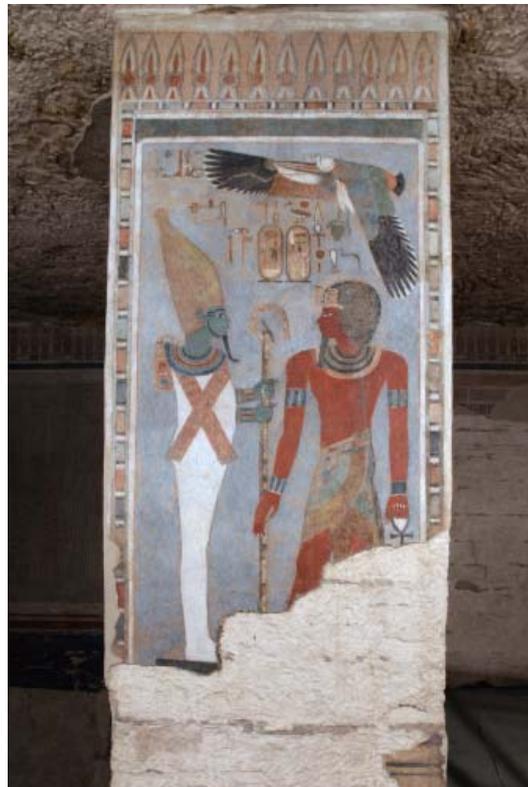


図4 アメンヘテプ3世王墓J室第6柱北面

Fig.4 Room J north face of pillar 6 in the royal tomb of Amenophis III

れており、E室、I室、J室第1柱から第6柱にはアメンヘテプ3世が神々と向き合う図像、J室には宗教文書である「アム・ドゥアト書」が描かれており、また、Je室には書きかけの図像が残されている⁵⁾。

今回の分析では、研究目的に合わせ、E室東壁(図1)、南壁(図2)、I室西壁(図3)、J室第6柱北面(図4)のアメンヘテプ3世が神々と向き合う図像を対象とし、計53個所の蛍光X線分析および計27箇所の顕微ラマン分光分析を行った。

②顔料が付着したパレット

アメンヘテプ3世王墓の約60m南に位置するKV Aおよび王墓とKV A間の石積遺構の発掘調査において、顔料の付着した土器片が出土している(図5)。黄、青、赤、黒、白などの顔料が付着しており、これらはその出土状況などから、古代の職人によって王墓壁画の装飾に用いられたパレットであると考えられ、使用後にKV Aに納められたと考えられる(アメンヘテプ III 世王墓報告書刊行委員会編 2011: 27)⁶⁾。

今回の分析では、KV A から出土した黄、青、赤、黒、白の顔料が付着したパレット7点の分析を行った。

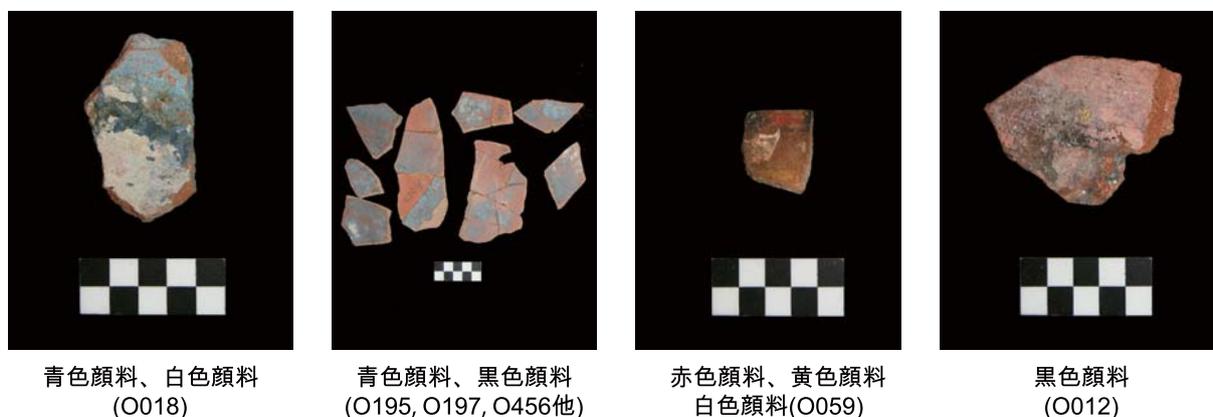


図5 顔料の付着した土器片

Fig.5 Pottery shards which contain several pigments

(2) 調査目的

今回の王墓壁画およびパレットに関する分析調査の目的を以下にまとめた。

①顔料の非破壊相同定および化学的特性化

今回の研究の目的は、王墓壁画に使用された顔料を非破壊で同定し、考古化学的な考察を行うことである。更に、パレットに付着した顔料についても同一の化学的手法によって分析することで、両者の関係性、特にパレットに付着した顔料が実際に王墓壁画の描画に使用されたかを検証する。そのために壁画およびパレットに見られる各種顔料について蛍光X線分析と顕微ラマン分光分析に基づいた非破壊の相同定および化学的特性化を行う。また、顔料を単一のままではなく、2種類以上の顔料を混合し色調を変化させていた可能性についても検証する。

②先行研究との比較

今回研究対象とするアメンヘテプ3世王墓の壁画は、すでに早稲田大学の宇田らによって可搬型の複合X線分析装置を用いた顔料分析が行われており、この先行研究によって王墓壁画に使用されている顔料の大部分が明らかとなっている(Uda et al. 2004; Uda 2005; 宇田 2011)。しかしながら、先行研究で使用された複

合 X 線分析装置は分析対象より発生する蛍光 X 線と回折 X 線を同時に検出するものであり、蛍光 X 線による元素組成情報と回折 X 線による結晶構造情報という多くの情報を一分析で得られる反面、結果の解釈が困難、あるいはピークの重複が避けられないといった問題が生じる。そこで本研究では蛍光 X 線分析のほかに新たにラマン分光分析を導入することによって、組成情報と分子構造情報の双方に基づいた顔料相同定を行い、先行研究で示されている顔料の同定結果の追試を試みた。

③部屋による顔料の違いについて

これまでの研究により、王墓の I 室と E 室および J 室第 3 柱、第 6 柱の壁画は、その様式的特徴が異なる点が指摘されている (Johnson 1998: 81-85; Kawai 2004)⁷⁾。この点について、利用された顔料にも違いが見られるかどうかを検証した。

④壁画背景について

王墓壁画の水色の背景部分については、宇田氏による先行研究中では着色に関係する元素を検出することができず、その発色の由来が不明となっていた (Uda et al. 2004)。可能性として考えられるのは、先行研究の装置では検出できない程度の微量な成分が発色に関与しているか、あるいは X 線分析では検出できない炭素などの軽元素を含む着色剤 (カーボンブラックや有機染料など) が利用されているかのどちらかである。本研究で用いる蛍光 X 線分析装置であればモノクロメータの使用により微量成分が検出でき、また、ラマン分光分析を併用することでカーボンブラックや有機染料の同定も可能となる。そこでこの背景に着目した重点的な分析を行うことで、特徴的な水色の背景色が何によって着色されているのかの解明を図った。また、背景部分に関しても、I 室と E 室では色調の違いが指摘されており (Kawai 2004: 143)、背景部分についても部屋ごとの違いを検証した。

4. アメンヘテプ 3 世王墓壁画の分析結果と考察

(1) 王墓壁画の各種顔料の同定結果

王墓壁画の彩色に用いられた顔料について、非破壊の相同定を行った。まずは保存状態がよい I 室西壁の壁画について集中的に分析を行い、各種顔料の同定を行った。以下では色別に顔料の同定結果をまとめた。更に、E 室の壁画についても同様に分析を行い、結果を比較した。

①下地部分

非破壊で壁画顔料の蛍光 X 線分析を行う場合、X 線は透過力が高いため、得られる蛍光 X 線スペクトルには彩色顔料部分だけでなく下地部分からの情報も含まれる。そこで各彩色部分の分析に先立ち、I 室において壁画端の彩色の行われていない部分について分析を行い、下地の組成情報を得た (F03)。得られた蛍光 X 線スペクトルを図 6 に示した⁸⁾。主成分としてカルシウムが検出されており、下地は石灰を主成分とするものであることがわかる。更に、不純物成分としてケイ素、リン (P)、硫黄 (S)、カリウム (K)、チタン (Ti)、鉄、ストロンチウム (Sr) が検出された。この下地部分の蛍光 X 線スペクトルと比較する形で各彩色部分の分析結果を読み解くことで、どういった顔料が使用されているのかを推定することが可能となる。こうして蛍光 X 線分析により得られた組成情報に、ラマン分光分析による相同定結果を合わせることで、より詳細かつ正確な顔料同定が実現される。

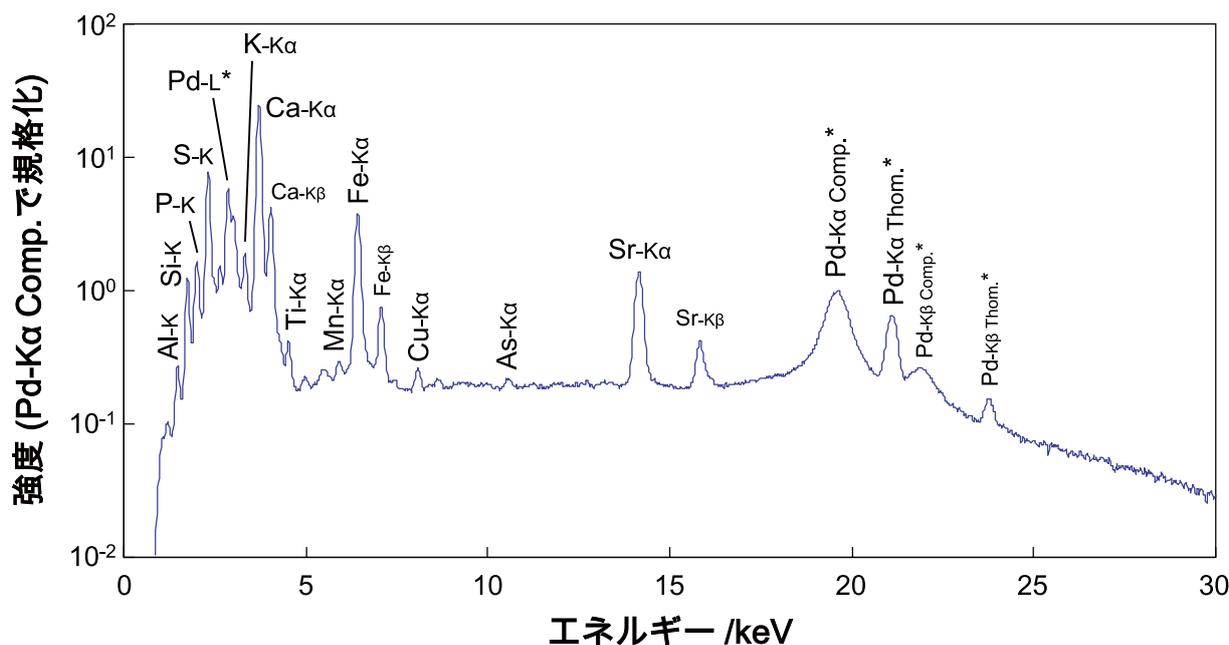


図6 I室西壁、無彩色下地部分 (F03) の蛍光 X 線スペクトル (白色 X 線励起)

Fig.6 The X-ray fluorescence spectrum of plaster in Room I west wall (F03) (white X-ray excitation mode)

②青色彩色部分

青色彩色部分の分析結果の一例として、I室壁画の左から3番目のアメンヘテプ3世の前掛け青色部分の蛍光 X 線スペクトル (F07) を図7に示した。なお、比較のため、図7には先述の下地部分の蛍光 X 線スペクトル (図6) を赤線で示してある。青色彩色部分の蛍光 X 線スペクトルでは銅 (Cu) のピークが強く検出されており、また、下地部分に比べて有意な強度のケイ素も検出されている。この結果より、青色彩色部分に使われている顔料はカルシウム銅ケイ酸塩であるキュプロリバ鉱 (cuprorivaite: $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) を主成分とする青色顔料、エジプシャン・ブルーであると考えられる (Jaksch et al. 1983)。更に、青色彩色部分について顕微ラマン分光分析を行った結果、非常に強い蛍光が観測されて検出器の計数限界を超えてしまい、ラマンスペクトルを得ることができなかった (図8)。その蛍光の強さは、照射するレーザー出力を最小にしても計数限界を上回るほどである。エジプシャン・ブルーは古代顔料の中でも特に強い蛍光現象を示す物質であると報告されており (Accorsi et al. 2009)、今回用いたラマン分光分析装置の励起レーザー波長 785 nm はエジプシャン・ブルーの吸収帯近傍に相当するため、微弱なラマン信号は蛍光由来の強大なバックグラウンドに埋もれてしまう。このためエジプシャン・ブルーのラマン分光分析は非常に困難とされるが、エジプシャン・ブルーの他にこうした強い蛍光を示す青色顔料は古代顔料において発見されていないことから、ラマン分光分析によってスペクトルは得られないものの、強大な蛍光が観測された場合には、測定範囲内にエジプシャン・ブルーが存在していることを示唆する情報となる。

エジプシャン・ブルーの最古の利用例は第1王朝最後の王であるカア王治世のものとされ、広く普及するようになったのは第4王朝以降である (Hatton et al. 2008)。ほぼ同時期のメソポタミア地域でも利用の痕跡が確認されている (Moorey 1994)。その後も紀元前後までの非常に長い間、エジプトに限らずメソポタミア地域、地中海沿岸地域においても利用されていた。その主成分であるキュプロリバ鉱は自然界にも鉱物として存在するが、その量はきわめて微量であることから、石灰源、シリカ源 (ケイ石やケイ砂などシリカ SiO_2 を主成分とするもの)、銅原料を混ぜて高温焼成することで人工的に合成していたものと考えられ

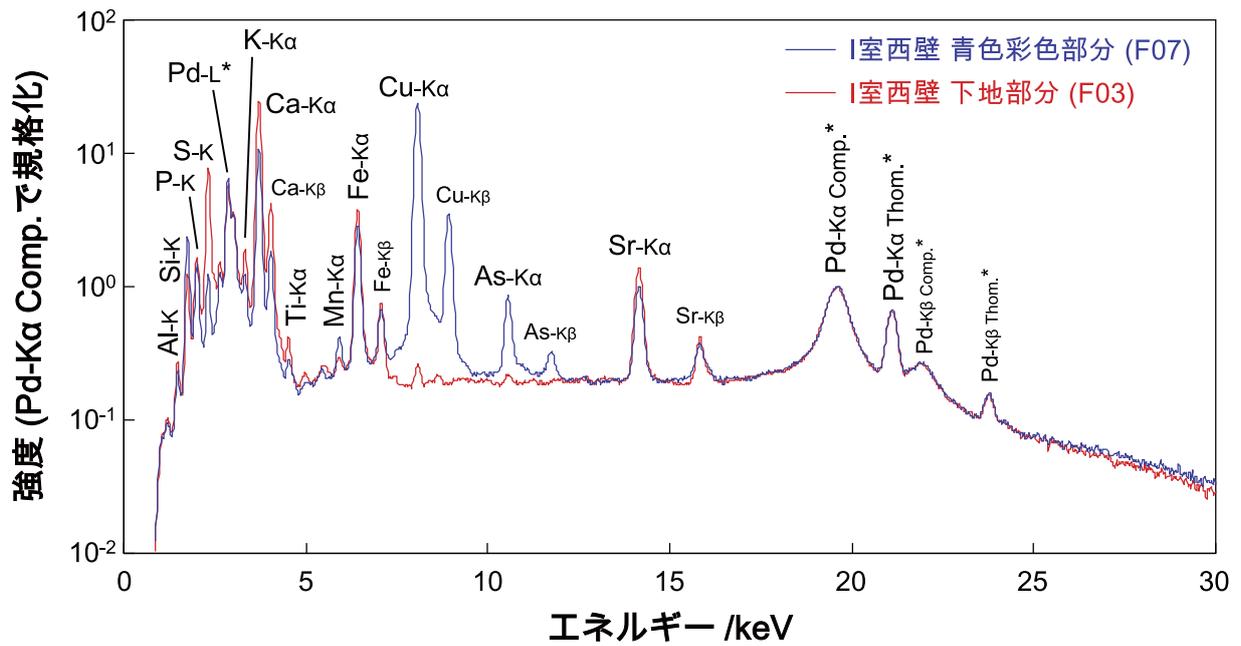


図7 I室西壁、青色彩色部分 (F07) と下地部分 (F03) の蛍光 X 線スペクトル比較 (白色 X 線励起)
 Fig.7 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of blue pigments (F07)
 and plaster (F03) in Room I west wall (white X-ray excitation mode)

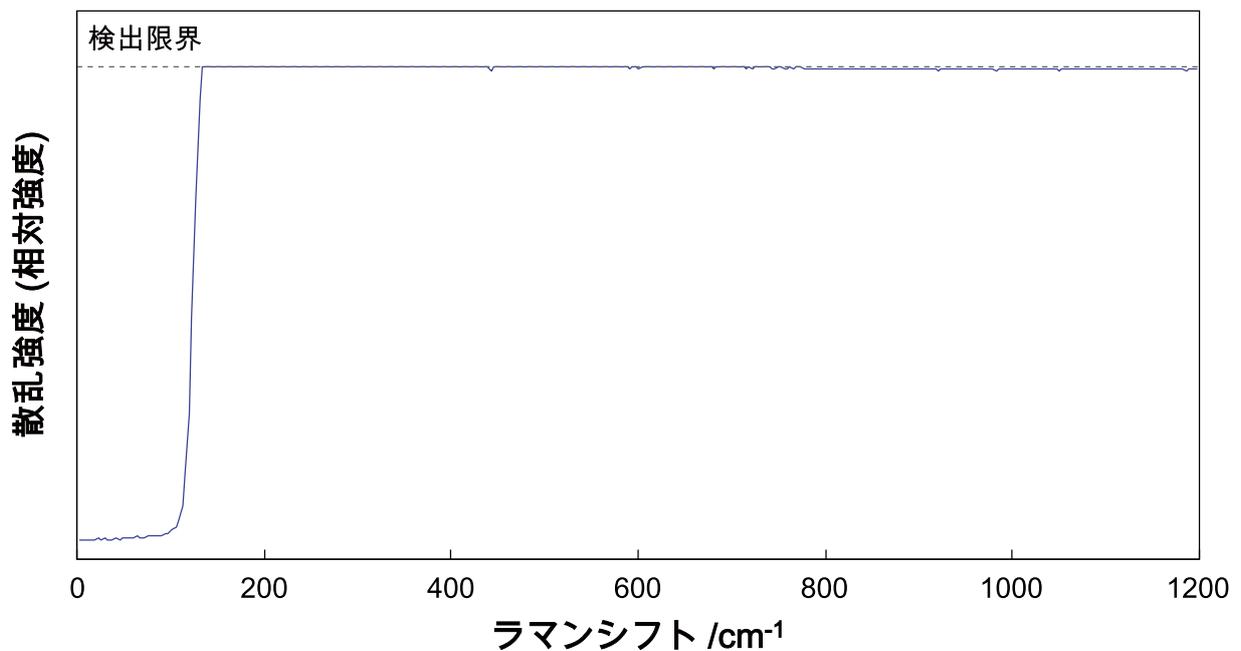


図8 I室西壁、青色彩色部分における青色粒子のラマンスペクトル (破線は装置の検出限界)
 Fig.8 The Raman spectrum of blue pigments in Room I west wall (the detection limit is indicated by broken line)

る (Ullrich 1979; Tite et al. 1984)。なお、新王国時代のエジプトで利用された青色顔料として、エジプシャン・ブルーの他にアルミン酸コバルト (CoAl_2O_4) を主成分とする合成顔料のコバルト・ブルーが存在するが、コバルト・ブルーは専ら土器の装飾に用いられ、壁画顔料としての利用は見られない (Shortland et al. 2006a)。今回の分析調査では、I室壁画において4点の青色彩色部分を分析したが、全てエジプシャン・ブルーであるという結果が示された。

メソポタミアからエジプトへとガラス生産技術が伝えられたのは第18王朝中期のトトメス3世時代のことであり (Beck 1934; Oppenheim 1973; Nicholson 1993, 2006; Shortland 2001)、これ以降のエジプトにおいて銅は青銅を始めとする金属製品の他に、以前より生産が行われていたファイアンス、エジプシャン・ブルー、そして、新たに生産が開始されたガラスの青色着色剤としても利用されることとなった。アメンヘテプ3世時代のマルカタ王宮で大規模なガラス生産が行われるようになると、ガラス着色剤としての銅の需要が高まり、用途の多い銅資源の有効な活用法が求められた。そこで考案されたのが青銅の生産・精錬工程で生じたスクラップやスラグ、錆などを青色着色剤として再利用するという手法であり、これは同時代のメソポタミアや地中海沿岸地域には見られないエジプト独自の手法であった。そのため、新王国時代第18王朝中期以降の銅着色ガラスおよびファイアンスは、銅に付随する形で青銅の主成分であるスズが含まれることが多い (Kaczmarczyk and Hedges 1983; Shortland and Eremin 2006; Tite et al. 2007)。青銅の再利用はエジプシャン・ブルーにおいても見られ、アマルナ出土のエジプシャン・ブルー製品の化学分析において、スズの存在が指摘されている (Hatton et al. 2008)⁹⁾。しかしながら、王墓壁画の青色彩色部分の分析結果 (図7) を見ると、スズ (Sn-K α : 25.2 keV) は全く検出されておらず、青銅が再利用された痕跡は見られない。更に、図7には微量のヒ素 (As) が検出されており、エジプシャン・ブルーの銅原料として、青銅ではなく微量のヒ素を含む銅資源が利用された可能性を示唆している。銅にヒ素を添加して硬度を高めた合金である“ヒ素銅”もこの時代のエジプトで利用されていたが、図7で検出されている銅とヒ素のピーク強度に100倍近い差があることから、このヒ素は合金化のために意図的に添加したのではなく、採掘した銅原料中に不純物として存在していたものと考えるのが適切であろう。ただし、後述するように、王墓壁画の黄色彩色部分にはヒ素を含む顔料が使用されているため、黄色顔料の成分が青色彩色部分に混ざり込んでいる可能性も否定はできない。スズを含まない一方で微量のヒ素を含むという組成的特徴は、今回の調査で分析した王墓I室壁画の青色彩色部分4点全てに共通するものである。特にスズを含まないという点について、考えられる可能性は2つある。すなわち、青銅以外の銅資源を原料としてエジプト国内で作られた可能性と、そもそも青銅の再利用を行っていないエジプト国外 (メソポタミア地域) で作られたエジプシャン・ブルーを輸入していた可能性である。先行研究において、新王国時代エジプト製のエジプシャン・ブルーに比べ、同時代のメソポタミア製のエジプシャン・ブルーの方がケイ素を多く含むことが指摘されている (Hatton et al. 2008)。しかし、非破壊分析である今回の調査では、青色顔料中のケイ素を定量することが困難なので¹⁰⁾、この先行研究と照らし合わせてエジプシャン・ブルーの製造地までを推定することはできない。よって本稿では、今回分析したI室壁画の青色彩色部分4点の顔料はすべてエジプシャン・ブルーであり、青銅由来のスズを含まないという組成的特徴を持つという事実を述べるに留める。

③黄色彩色部分

黄色彩色部分の分析結果として、I室壁画の左から6番目の西方砂漠の女神の頬部分の蛍光X線スペクトル (F20) を図9に示した。下地部分には見られなかったヒ素が強く検出され、ヒ素を含む顔料であることが予想される。そこで黄色顔料の相同定を行うため、壁画の黄色彩色部分で顕微ラマン分光分析を行った結

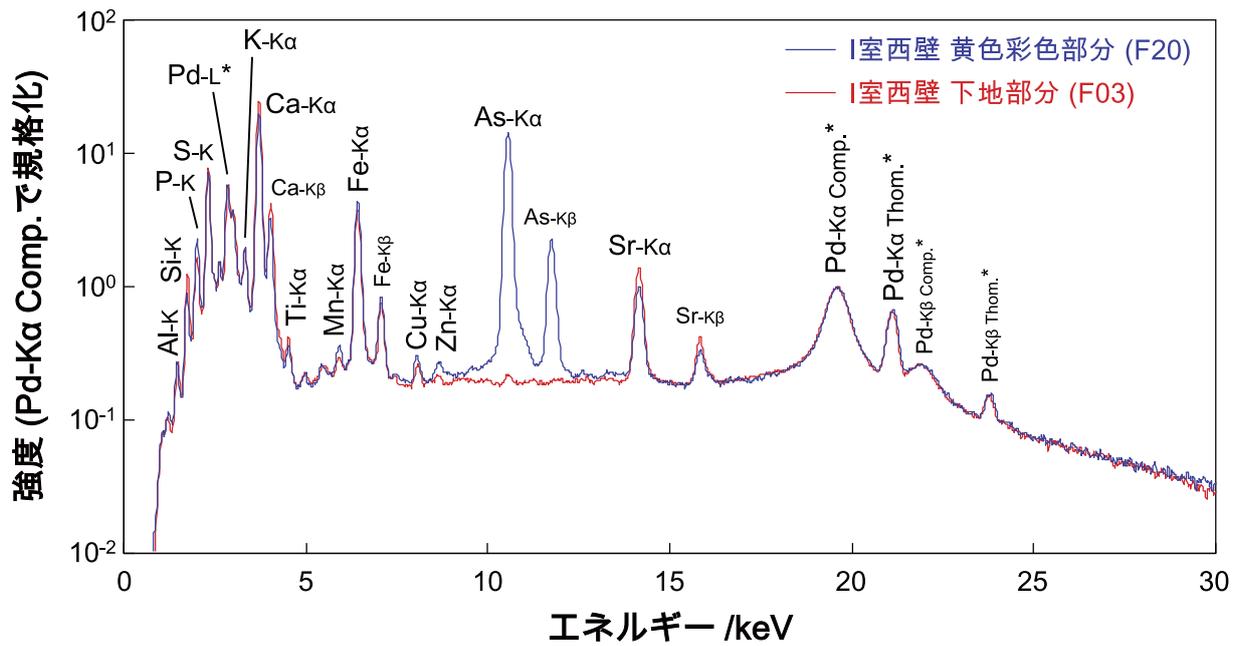


図9 I室西壁、黄色彩色部分 (F20) と下地部分 (F03) の蛍光 X 線スペクトル比較 (白色 X 線励起)
 Fig.9 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of yellow pigments (F20)
 and plaster (F03) in Room I west wall (white X-ray excitation mode)

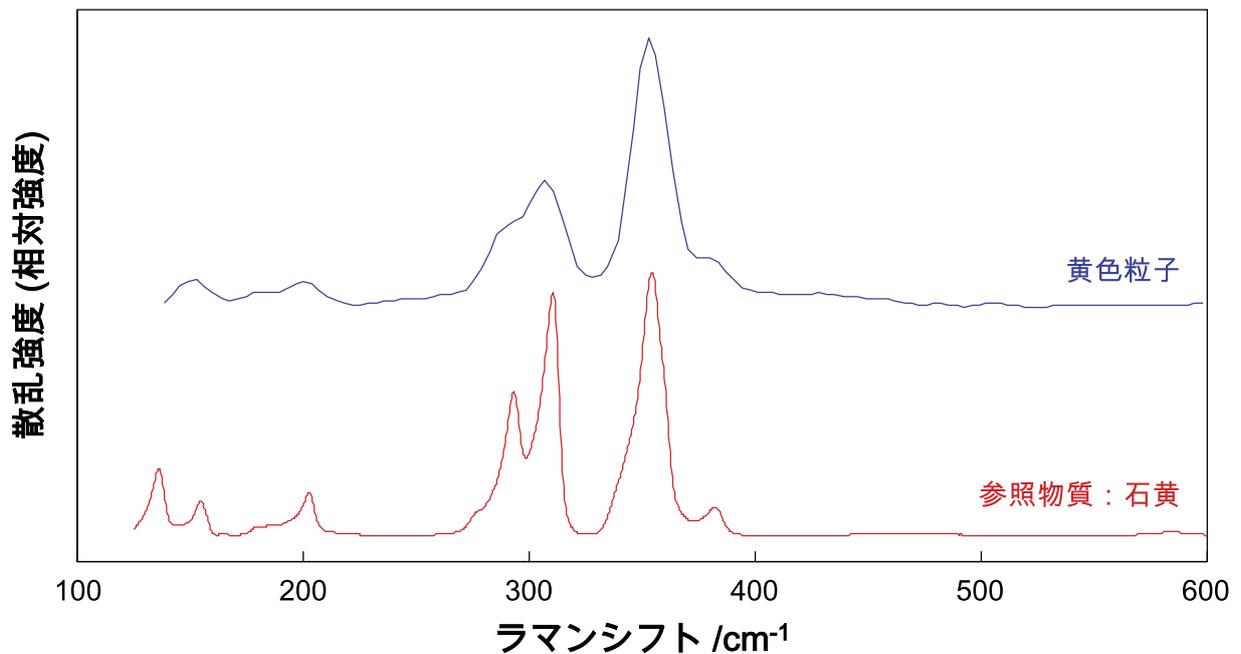


図10 I室西壁、黄色彩色部分における黄色粒子と石黄 (As_2S_3) のラマンスペクトル比較
 Fig.10 The comparison between Raman spectrum of yellow pigments in Room I west wall and Orpiment (As_2S_3)

果、黄色顔料粒子に対してヒ素の硫化物である石黄 (orpiment: As_2S_3) が同定された (図 10)。エジプトに限らず、古代の黄色顔料として最も一般的なものは黄土 (yellow ochre) であり、こちらは針鉄鉱 (goethite: $\alpha\text{-FeOOH}$) や鱗鉄鉱 (lepidocrocite: $\gamma\text{-FeOOH}$) といった鉄酸化物が主成分である。古代エジプトの顔料の化学分析に関する先行研究によれば、黄色顔料として黄土は第 5 王朝からローマ期まで長期に渡って利用されているのに対し、石黄の最古の利用例は、初期王朝時代の石製ステラであるが (Pagès-Camagna and Guichard 2010)、壁画顔料としては第 18 ~ 19 王朝にしか見られなかったという指摘がなされている (Lee and Quirke 2000)。新王国時代における石黄の利用に関連して特筆すべき事項として、地中海沿岸のウルブルン沖 (トルコ) で発見された青銅器時代の沈没船の積荷として、石黄の詰まった土器が見つかる (Bass 1986)。この沈没船内から見つかったガラスインゴットについては化学分析が行われており、第 18 王朝のエジプトで作られたものであることが明らかとなっている。しかしながら、石黄も同じ起源 (すなわちエジプト) とは判断できず、第 18 王朝のエジプトに石黄が流通していたことを支持する情報ではあるが、この石黄がエジプトで採掘されたものかは判然としない。エジプトで石黄が産出する可能性がある場所として、西部砂漠のカルガ・オアシスと、紅海のセントジョンズ島の 2 箇所が指摘されている (Lee and Quirke 2000)。エジプト国外では、クルディスタン、アナトリア、メソポタミア地域 (シリア、イラン) に石黄の採掘地候補があるとされる。これらの候補地のうち、着目すべきはエジプト西方砂漠のカルガ・オアシスである。エジプト最大のオアシスであるカルガ・オアシスは、新王国時代エジプトにおいて重要な資源採掘地の 1 つであり、特に重要な資源の一つとしてコバルト・ミョウバンが挙げられる。コバルト・ミョウバンはコバルト (Co) を始めとする遷移元素を多く含む苦土毛礬 (pickeringite: $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) であり、新王国時代第 18 王朝にガラスの青色着色剤の原料として発見された。コバルト・ミョウバンの採掘地として、カルガ・オアシスとダクラ・オアシスの 2 箇所が指摘されている (Shortland et al. 2006b)。コバルト・ミョウバンはガラスに限らずファイアンス製品の青色着色剤の原料にも使われたほか、前述の合成青色顔料コバルト・ブルーの原料でもある (Shortland et al. 2006a)。コバルト・ミョウバンを用いた青色ガラス、ファイアンスおよびコバルト・ブルーの生産は第 18 王朝後期が最盛期であり、第 19 王朝には衰退していき、新王国時代の終焉と共にエジプトからコバルト・ブルーは姿を消した。この新王国時代に集中するというコバルト・ミョウバンの利用推移は、壁画顔料としての石黄の利用推移とも類似しており、両者の利用がカルガ・オアシスにおける資源採掘活動の影響を受けている可能性を予見させる¹¹⁾。実際に王墓壁画に利用されていた石黄が実際にどこで採掘されたものかを推定するには、高感度分析装置による破壊分析によって、超微量元素組成や同位体比に基づいた起源推定が必要となるだろう。今回の非破壊蛍光 X 線分析では、産地推定に役立つような元素の存在は見受けられなかった。

④赤色彩色部分

赤色彩色部分の分析結果として、I 室壁画の左から 3 番目のアメンヘテプ 3 世の右足部分の蛍光 X 線スペクトルを (F04) を図 11 に示した。赤色彩色部分では、下地部分に比べて著量の鉄が検出されており、鉄を主成分とする顔料が使われていると予想される。そこで赤色彩色部分に存在する赤色微小粒子について行った顕微ラマン分光分析の結果 (図 12) を見ると、赤色粒子として赤鉄鉱 (hematite: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) が同定された。よって王墓壁画の赤色顔料として、赤鉄鉱を主成分とする赤色顔料であるベンガラ (酸化鉄赤) が使用されているものと考えられる。ベンガラは旧石器時代より使われている人類最古の赤色顔料であり、主成分である赤鉄鉱も地球上では非常にありふれた鉱物であることから、時代・地域を問わず一般的に利用されてきた。なお、宇田らが行った王墓壁画の先行研究 (Uda et al. 2004; Uda 2005; 宇田 2011) では、赤～橙色顔料とし

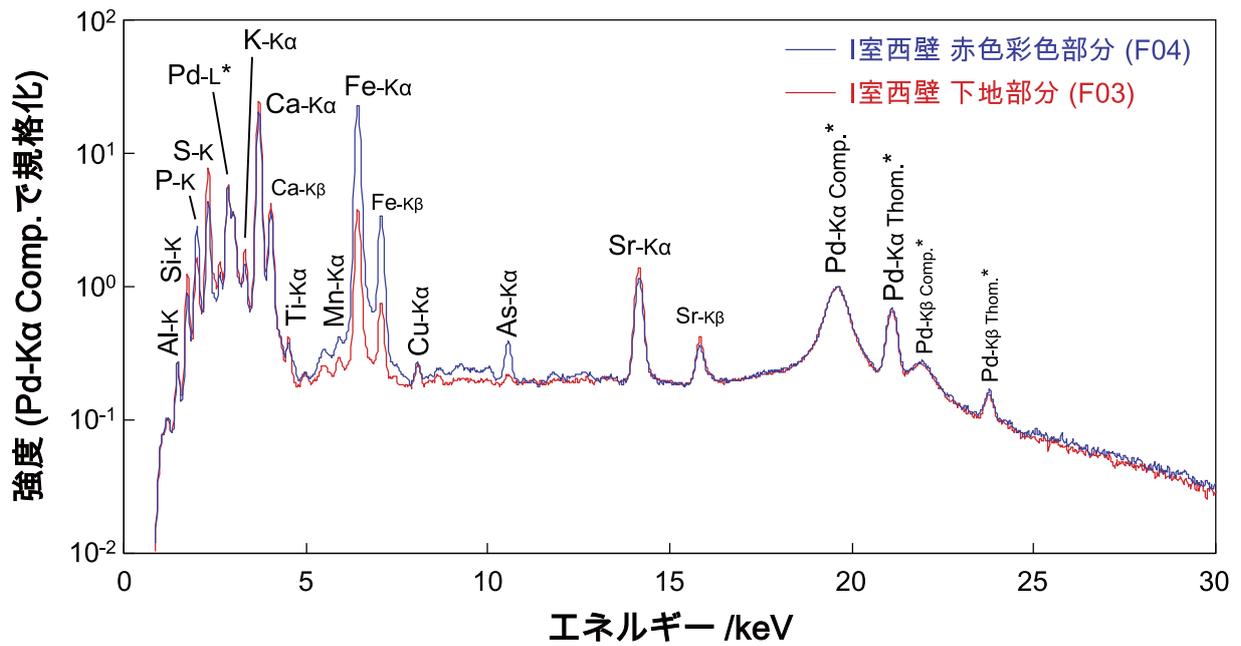


図11 I室西壁、赤色彩色部分 (F04) と下地部分 (F03) の蛍光 X 線スペクトル比較 (白色 X 線励起)
 Fig.11 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of red pigments (F04)
 and plaster (F03) in Room I west wall (white X-ray excitation mode)

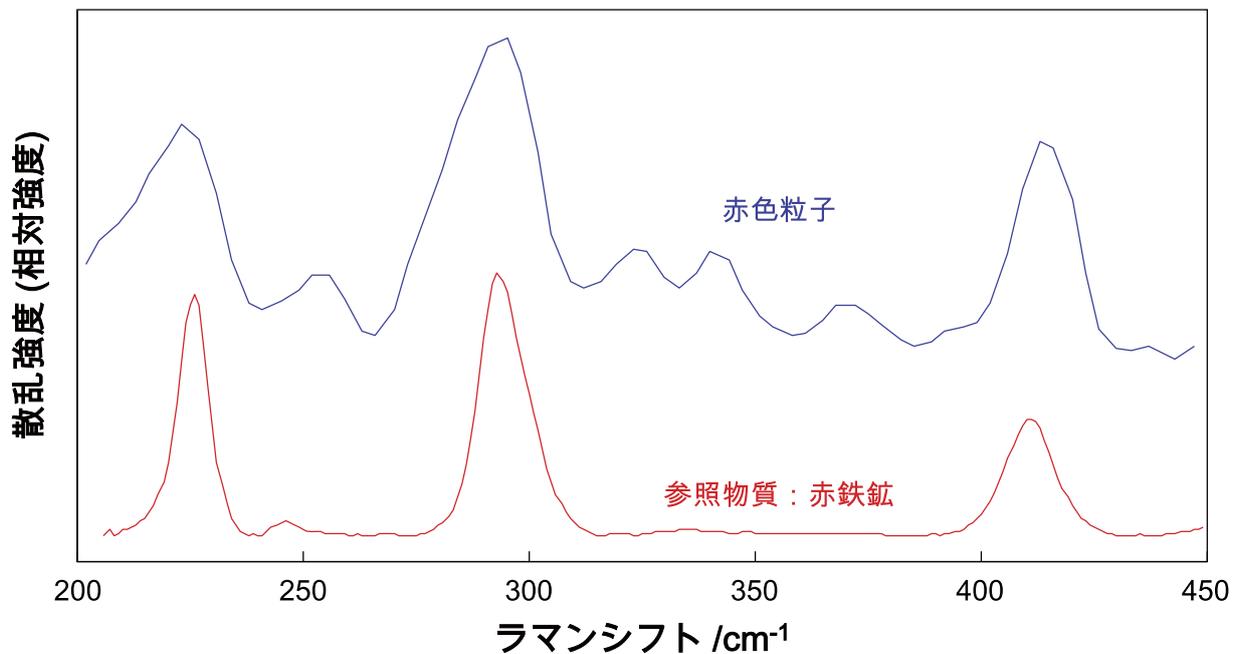


図12 I室西壁、赤色彩色部分における赤色粒子と赤鉄鉱 (Fe_2O_3) のラマンスペクトル比較
 Fig.12 The comparison between Raman spectrum of red pigments in Room I west wall and Hematite (Fe_2O_3)

て鶏冠石 (realgar: As_4S_4) を同定しているが、今回の分析した箇所では、鶏冠石の利用は確認されなかった。鶏冠石は、上述の黄色彩色部分で同定された石黄と同じヒ素の硫化物であり、鶏冠石と石黄は随伴して産出するだけでなく、鶏冠石が石黄に変質する場合もある。黄色顔料として石黄が利用されていた以上、鶏冠石の入手もまた可能だったと考えるのは至極当然である。今回行った王墓壁画の分析調査では、赤色彩色部分はI室壁画のうち2点しか分析を行っていない。そのため、壁画の他の箇所において、赤～橙色顔料として鶏冠石が利用されていた可能性は十分に考えられる。

⑤白色彩色部分

壁画白色彩色部分の蛍光X線分析では、特徴的な元素が検出されなかった。分析結果の例として、I室壁画の左から6番目の西方砂漠の女神の冠、ハヤブサの脚部について得られた蛍光X線スペクトル (F18) を図13に示す。赤線で表示した下地部分のスペクトルと比べて、白色彩色部分では特徴的な元素のピークの増加は見られず、むしろケイ素や硫黄、カルシウム、鉄などのピーク強度が減少している。この結果より、白色彩色部分には蛍光X線分析で検出が困難な軽元素を主成分とする顔料が使用されている可能性が示唆される。今回の調査では非破壊かつ非接触で、大気中での測定を行っているため、エネルギーの低い軽元素の蛍光X線は空気により大幅に減衰する。壁画分析用の装置では、アルミニウム (Al) よりも重い元素しか検出できないため、ナトリウム (Na) やマグネシウム (Mg)、あるいはこれより軽い元素 (炭素や酸素など) は検出されない。そこで白色彩色部分で顕微ラマン分光分析を行ったところ、白色微小粒子としてハント石 (huntite: $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$) が同定された (図14)。ハント石はマグネシウムとカルシウムの炭酸塩であり、カルシウム以外の元素は今回の蛍光X線分析では検出することができない。よって特徴的な元素が検出されなかった蛍光X線分析の結果 (図13) とも矛盾しない。

白色顔料として一般的に利用されていた石灰 (calcite: CaCO_3) や二水石膏 (gypsum: $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、無水石膏 (anhydrite: CaSO_4) と比べ、粒子が細かいハント石は高い反射率を持ち、輝度が高く滑らかな白色を呈する (Blom-Böer 1994)。そのため、黄色などの壁画顔料の発色を高める際の下地や混合剤として用いられる場合もある。古代顔料としてのハント石の利用は比較的多くの報告があるが (Eastaugh et al. 2005)、果たしていつ頃登場し、どの程度普及していたのかについては不明な点が多い。これは偏光顕微鏡観察時における反射率が石灰と類似しているため、石灰と判断されている白色顔料がハント石である可能性が否定できないためである (Dodd et al. 2009)。今回の調査のように石灰とハント石を区別できる化学分析を行っている例では、古王国時代末期にはその利用が開始されていたことを指摘しているものもある (Heywood 2001)。その後も中王国時代からローマ期に至るまで分析例の報告があるため (Dodd et al. 2009)、古代エジプトにおいてハント石は継続した利用がなされていたことが伺える。ハント石の産出地として、北アフリカではチュニジア西部が報告されている (Perthuisot et al. 1990)。しかし、ハント石自体はマグネシウムに富む塩湖や地層中に一般的に見られる鉱物であるため、エジプト国内に採掘地があった可能性も否定できない。

⑥黒色彩色部分

古代に見られる黒色顔料は大きく3種類に分けることができる。何らかの炭化物ないし無機性炭素を主成分とするカーボン系黒色顔料、マンガン (Mn) 酸化物を主成分とするマンガン系黒色顔料、および鉄酸化物を主成分とする鉄系黒色顔料である。マンガンと鉄の双方を含む黒色顔料も存在し、鉄-マンガン系黒色顔料として区別する場合もあるが、一般的にはマンガン系黒色顔料の一種として扱われる。これはマンガン

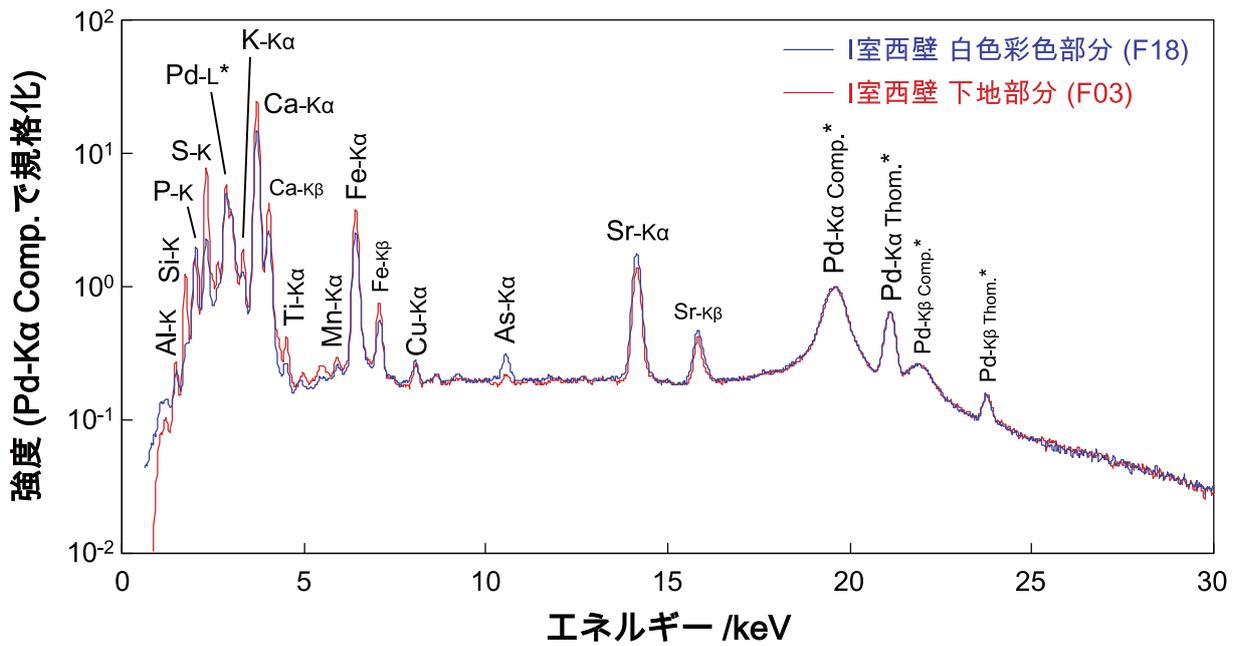


図13 I室西壁、白色彩色部分 (F18) と下地部分 (F03) の蛍光 X 線スペクトル比較 (白色 X 線励起)
 Fig.13 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of white pigments (F18)
 and plaster (F03) in Room I west wall (white X-ray excitation mode)

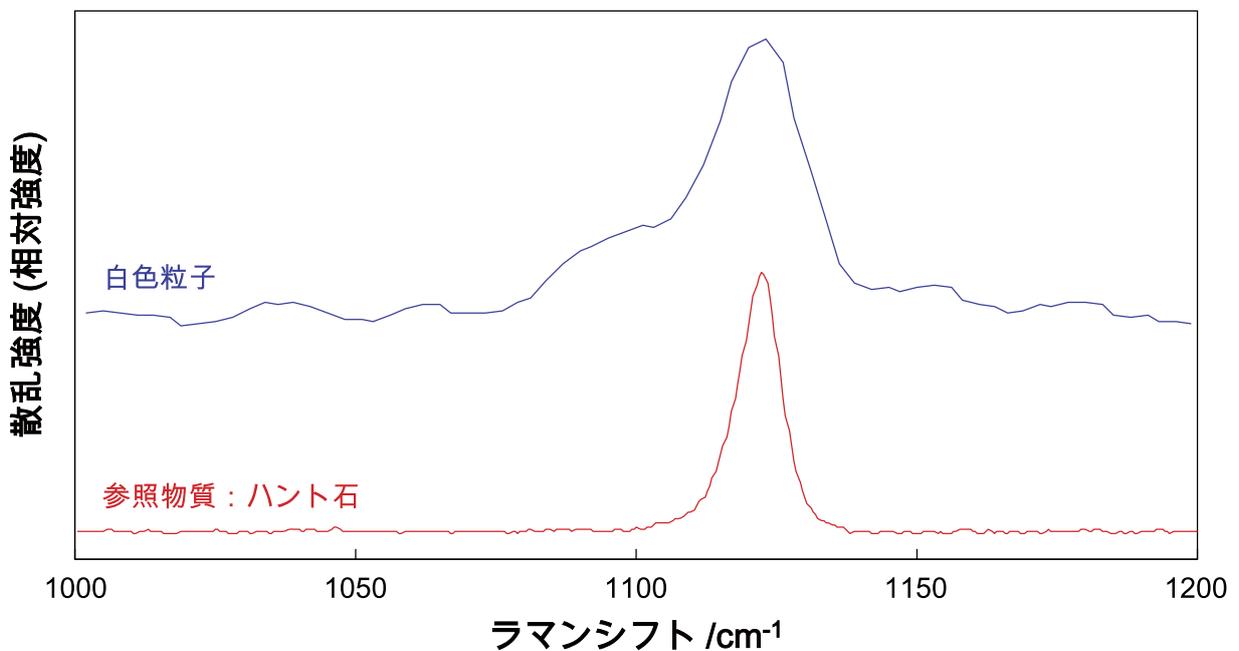


図14 I室西壁、白色彩色部分における白色粒子とハント石 ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$) のラマンスペクトル比較
 Fig.14 The comparison between Raman spectrum of white pigments in Room I west wall and Huntite ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$)

系黒色顔料と鉄系黒色顔料の違いに、合成時の焼成雰囲気の違いが影響しているためである。マンガンを含む鉱石から黒色顔料を合成する場合、酸化雰囲気下であっても還元雰囲気下であっても、あるいは不純物として鉄が含まれている場合でも、高温焼成することで黒～茶色の酸化物が得られる。これに対して鉄を含む鉱石から黒色顔料を合成する場合、酸化雰囲気下での焼成を行うと前述の赤色顔料であるベンガラになってしまうため、焼成時には還元雰囲気を保つ必要がある。ただし、鉄系黒色顔料の利用が見られるのは専ら土器装飾であり、壁画顔料としての利用を見るとカーボン系黒色顔料とマンガン系黒色顔料の2種類しか見られない。古代エジプトにおいては、カーボン系黒色顔料の利用が一般的であったとされ、新王国時代にのみマンガン系黒色顔料の利用が見られるとの報告がある (Lee and Quirke 2000)。当研究グループがアブ・シール南丘陵遺跡において行った先行研究 (阿部他 2009; 真田他 2003) では、蛍光 X 線分析と粉末 X 線回折測定に基づいた相同定により、プラスター装飾に用いられた黒色顔料として軟マンガン鉱 (pyrolusite: MnO_2) と水マンガン鉱 (manganite: $MnOOH$) の2種類のマンガン酸化物を同定している。

王墓壁画の分析においては、カーボン系黒色顔料とマンガン系黒色顔料の双方の利用が見受けられた。I室壁画の左から6番目の西方砂漠の女神の髪部分の蛍光 X 線スペクトル (F23) と、その右上に描かれたハゲワシ (ネクベト) の翼部分の蛍光 X 線スペクトル (F28) をそれぞれ図 15、16 に示した。髪部分の分析結果 (図 15) においては、下地部分に比べて明らかに強くマンガンのピークが検出されており、マンガン系黒色顔料が利用されていることがわかる。同じ西方砂漠の女神の目 (F22)、および左から2番目のハトホル女神の髪部分 (F12) においても、蛍光 X 線分析によって有意な量のマンガンを検出した。これに対して、ハゲワシの翼部分を分析結果 (図 16) では、マンガンは検出されておらず、他に黒色顔料として機能する元素が見受けられないことから、蛍光 X 線分析では検出できないカーボンを主成分とする黒色顔料が使用されている可能性が高いものと考えられる。なお、同じ翼部分の中で別の黒色部位 (F27) を分析しても、マンガンは検出されなかった。そこで顕微ラマン分光分析装置により、I室壁画下部の黒色線部分において黒色粒子の分析を行った結果、無定形炭素の微粒子から成る黒色顔料であるカーボンブラックを同定した (図 17)。このことからI室壁画においては、人物画にはマンガン系黒色顔料を、それ以外の部分にはカーボン系黒色顔料 (カーボンブラック) を使用するという使い分けが行われていた可能性がある。

(2) 部屋による顔料の違い

上述のように、I室とE室、J室第6柱では、様式的特徴の相違が指摘されている。この点について、顔料の面からも検証するために、E室壁画に使われた各種顔料の分析結果をI室壁画における分析結果と比較した。ここでは興味深い違いが見られた青色顔料と黒色顔料の分析結果について報告する。なお、E室においてもI室と同様に黄色顔料 (石黄) と赤色顔料 (ベンガラ) の利用が見られたが、ここでは割愛する。

E室で利用されている青色顔料の分析結果として、南壁の左から5番目のアヌビス神の胴青色部分 (F33) の蛍光 X 線分析を行った結果 (図 18) を示す。著量の銅が検出されていることから、I室壁画と同様に青色顔料としてエジプシャン・ブルーが用いられているものと考えられる。また、I室壁画と同じく、銅原料由来の不純物と思われる微量のヒ素が検出された。ここで興味深いことに、E室壁画の青色彩色部分では、ごく微量ではあるがスズが検出された。これは上述のとおり、エジプシャン・ブルーの銅原料として青銅を利用していた可能性を示すものである。顔料の種類としてはI室もE室も同じエジプシャン・ブルーだが、異なる銅原料が使われていたということになる。確認のために付近の青色部分でもう1点蛍光 X 線分析を行っているが (F32)、やはり微量ながらスズが検出された。I室壁画では見られなかったエジプシャン・ブルーにおける青銅の利用がE室壁画で確認されたという事実は、これら2つの部屋の壁画で利用された顔料が

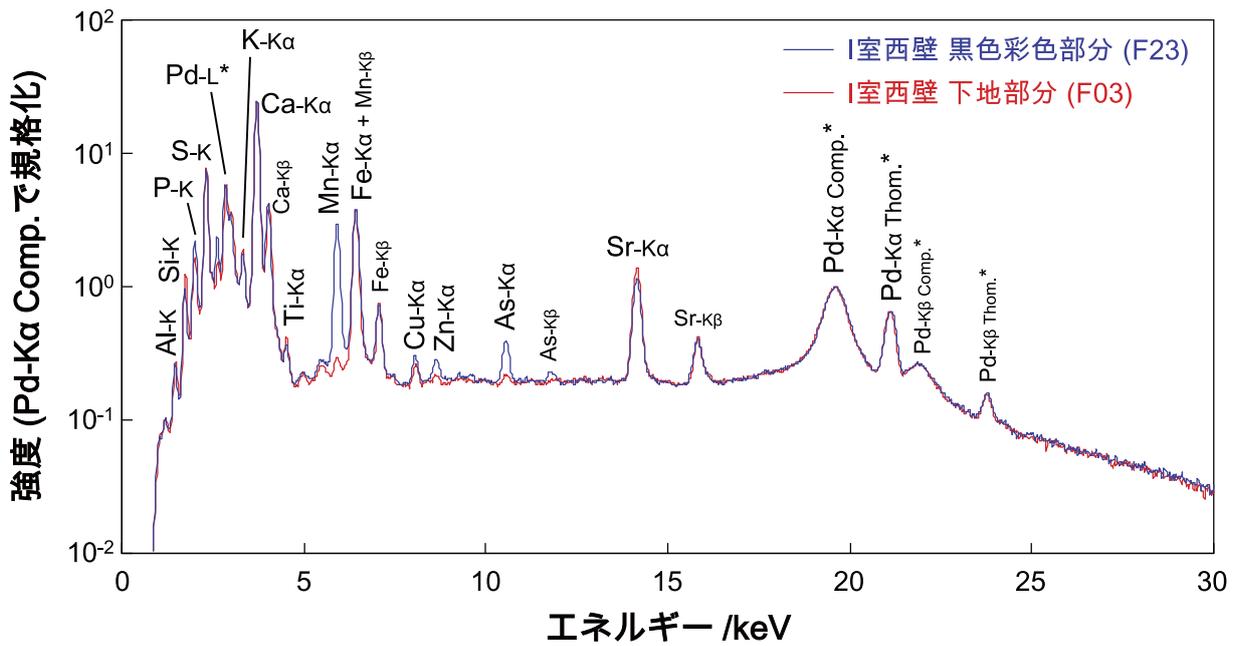


図 15 I 室西壁、黒色彩色部分 (F23) と下地部分 (F03) の蛍光 X 線スペクトル比較 (白色 X 線励起)
 Fig.15 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of black pigments (F23)
 and plaster (F03) in Room I west wall (white X-ray excitation mode)

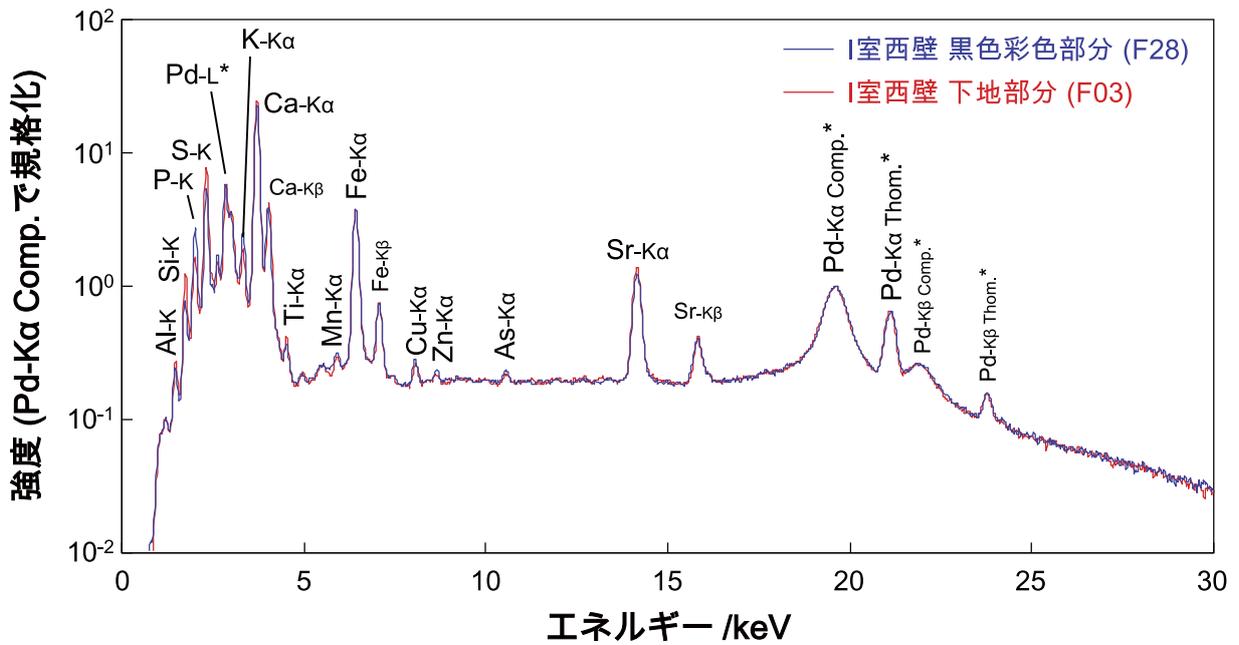


図 16 I 室西壁、黒色彩色部分 (F28) と下地部分 (F03) の蛍光 X 線スペクトル比較 (白色 X 線励起)
 Fig.16 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of black pigments (F28)
 and plaster (F03) in Room I west wall (white X-ray excitation mode)

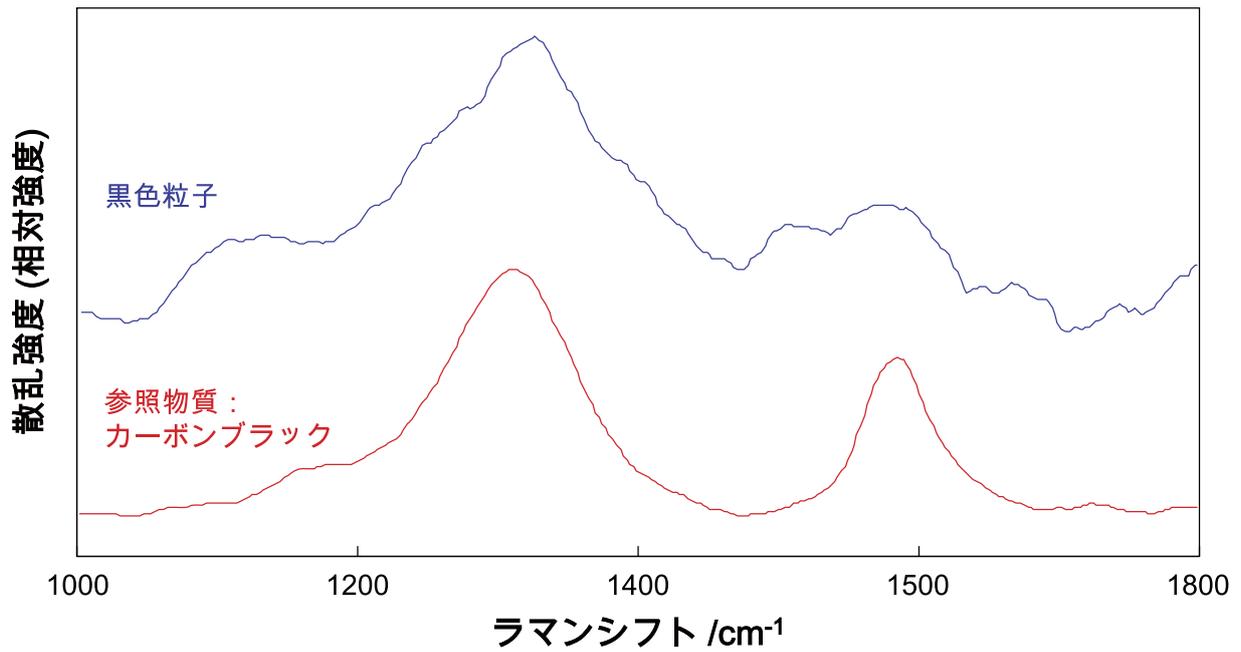


図 17 I 室西壁、下部の黒色線部分における黒色粒子とカーボンブラックのラマンスペクトル比較
 Fig.17 The comparison between Raman spectrum of black pigments at the lower black horizontal line in Room I west wall and Carbon black

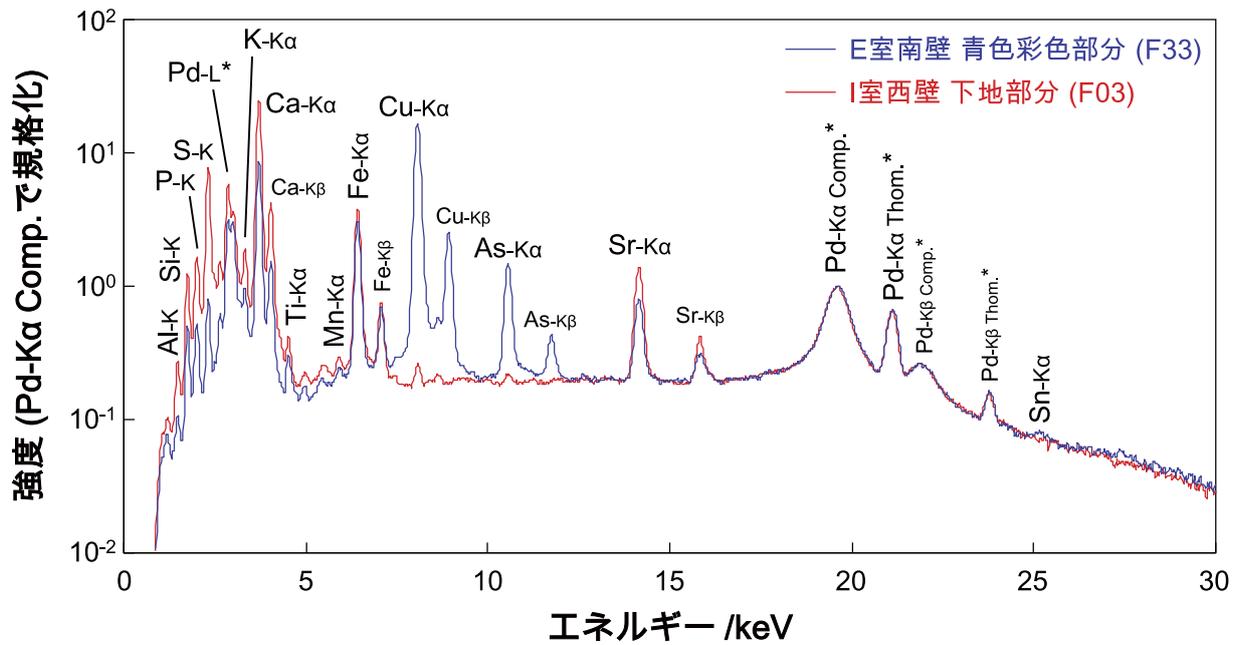


図 18 E 室南壁、青色彩色部分 (F33) と I 室西壁、下地部分 (F03) の蛍光 X 線スペクトル比較 (白色 X 線励起)
 Fig.18 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of blue pigments in Room E south wall (F33) and plaster in Room I west wall (F03) (white X-ray excitation mode)

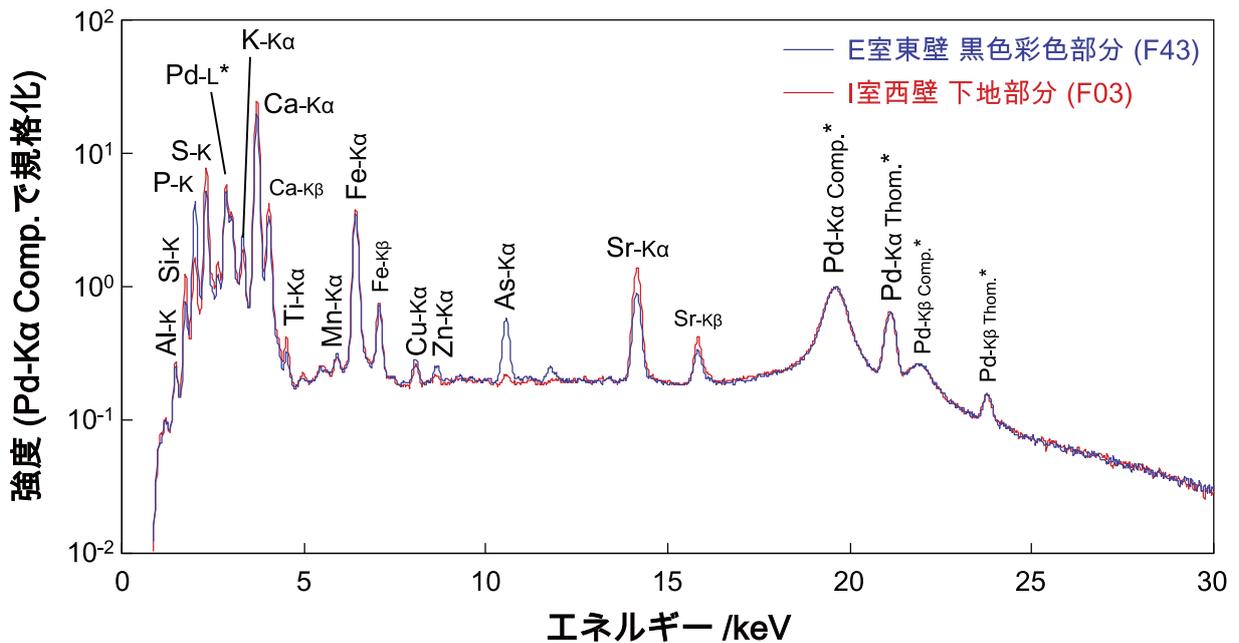


図19 E室東壁、黒色彩色部分 (F43) とI室西壁、下地部分 (F03) の蛍光X線スペクトル比較 (白色X線励起)
 Fig.19 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of black pigments in Room E east wall (F43) and plaster in Room I west wall (F03) (white X-ray excitation mode)

異なる起源を持つ可能性を示唆している。

続いてE室壁画の黒色彩色部分の分析結果として、東壁の左から5番目の西方砂漠の女神の黒色髪部分の蛍光X線分析結果 (F43) を図19に示した。I室壁画においては人物画の黒色部分よりマンガンが検出されたが、図19にはマンガンはほとんど検出されておらず、マンガン系黒色顔料ではなくカーボン系黒色顔料が利用されているものと考えられる。同様にE室において、南壁の左から5番目のアヌビス神の顔 (F34)、および南壁上部の左から3番目のハゲワシの黒色の羽 (F36) についても蛍光X線分析を行ったが、やはり有意量のマンガンは検出されなかった。このことから、E室壁画においては人物画かそれ以外かを問わず、黒色顔料としてマンガン系黒色顔料ではなくカーボン系黒色顔料が利用されている可能性が高いと考えられる。

以上、青色顔料に見られた原料の違いと、黒色顔料に見られた種類の違いから、I室とE室壁画に見られる様式的な違いを、化学的な面からも裏付けることのできる結果を得ることができた。このように本調査によって、王墓壁画の顔料をただ同定するだけでなく、壁画の装飾技術の考察へと繋がる知見が得られた。

(3) 複数の顔料の混合

王墓壁画の中には、複数の顔料を混合することで異なる色を発現させているケースが見られた。ここでは本調査によって明らかになった2種類の顔料混合について報告する。

① 紺色

I室壁画の左から2番目のハトホル女神の右肩付近、衣服の紺色部分について蛍光X線分析を行った結果 (F15)、著量の銅と共に有意量のマンガンが検出された (図20参照)。銅は青色顔料であるエジプシャン・ブルーに、マンガンは前述の黒色顔料に由来するものだと考えられ、この紺色部分においては青色顔料 (エジプシャン・ブルー) と黒色顔料 (マンガン酸化物) を混合し、色合いを調整していたことが伺える。

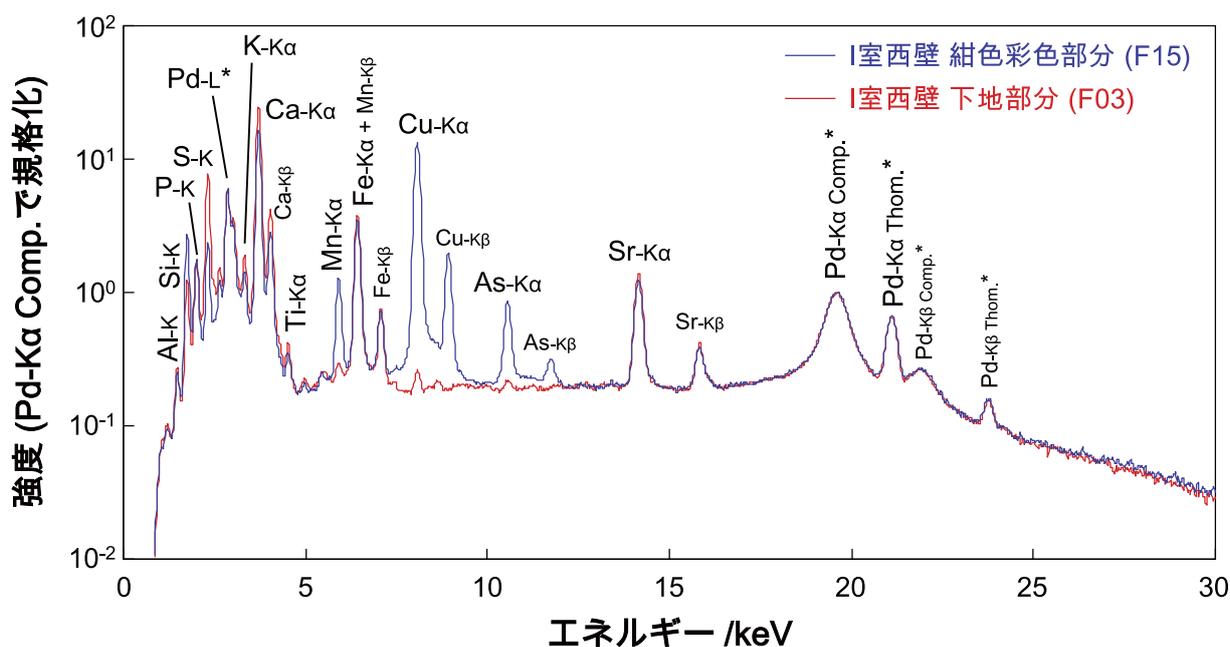


図 20 I 室西壁、紺色彩色部分 (F15) と下地部分 (F03) の蛍光 X 線スペクトル比較 (白色 X 線励起)

Fig.20 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of dark blue pigments (F15) and plaster (F03) in Room I west wall (white X-ray excitation mode)

これに対し、E 室天井の濃紺色部分について蛍光 X 線分析を行った結果 (F46)¹²⁾、エジプシャン・ブルーに由来する銅は検出されたものの、黒色顔料の成分といえる量のマンガンは検出されなかった (図 21 参照)。上述のように E 室壁画ではマンガン系黒色顔料の利用は見られず、黒色顔料は全てカーボン系黒色顔料であった。よってこの天井濃色紺部分においても、エジプシャン・ブルーにマンガン系黒色顔料ではなくカーボン系黒色顔料を混合していたものと考えられる。

②緑色

I 室壁画の左から 6 番目の西方砂漠の女神の衣服の緑色部分 (F16) では、エジプシャン・ブルーに由来すると思われる銅の他に、青色部分 (図 7) に比べてヒ素を多く含むことが示された (図 22 参照)。このヒ素は、黄色顔料として同定された石黄に由来するものと考えられる。すなわち青色顔料であるエジプシャン・ブルーに、黄色顔料として用いられている石黄を混ぜることで緑色を表現していたものと思われる¹³⁾。

このように、王墓壁画内には 2 種類 (あるいはそれ以上) の顔料を混合することで別の色調を表している例が見られた。

(4) 壁画背景部分について

前述のように、王墓壁画の背景は下地そのままではなく、水色またはやや灰色がかった水色 (以下、水色と呼称) を呈している。何らかの顔料または染料が塗布されているものと予想されるが、先行研究でも特定には至っていない。そこで本調査では、この背景部分の着色要因の特定を試みた。蛍光 X 線分析装置での組成分析に先立ち、背景部分の顕微ラマン分光分析を行ったところ、I 室と E 室の各壁画の壁画部分において、きわめて強い蛍光由来のバックグラウンドが観測された (図 23)。先述したとおりエジプシャン・ブルーは

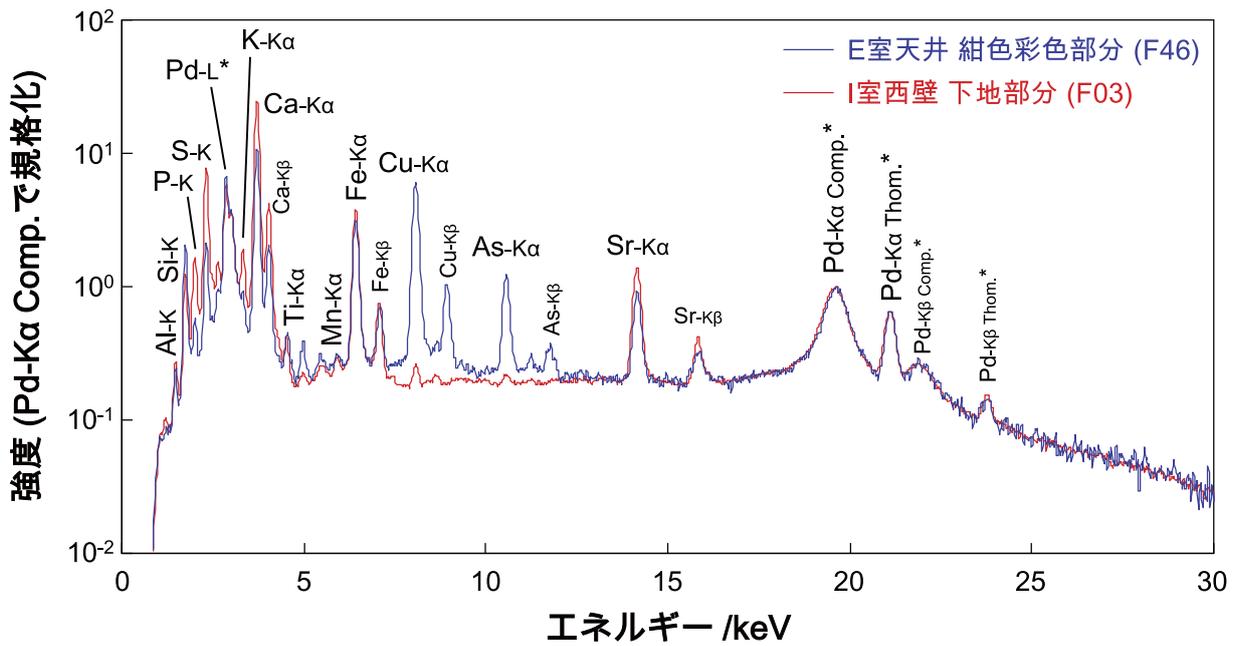


図 21 E 室天井、紺色彩色部分 (F46) と I 室西壁、下地部分 (F03) の蛍光 X 線スペクトル比較 (白色 X 線励起)
 Fig.21 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of dark blue pigments in Room E ceiling (F46)
 and plaster in Room I west wall (F03) (white X-ray excitation mode)

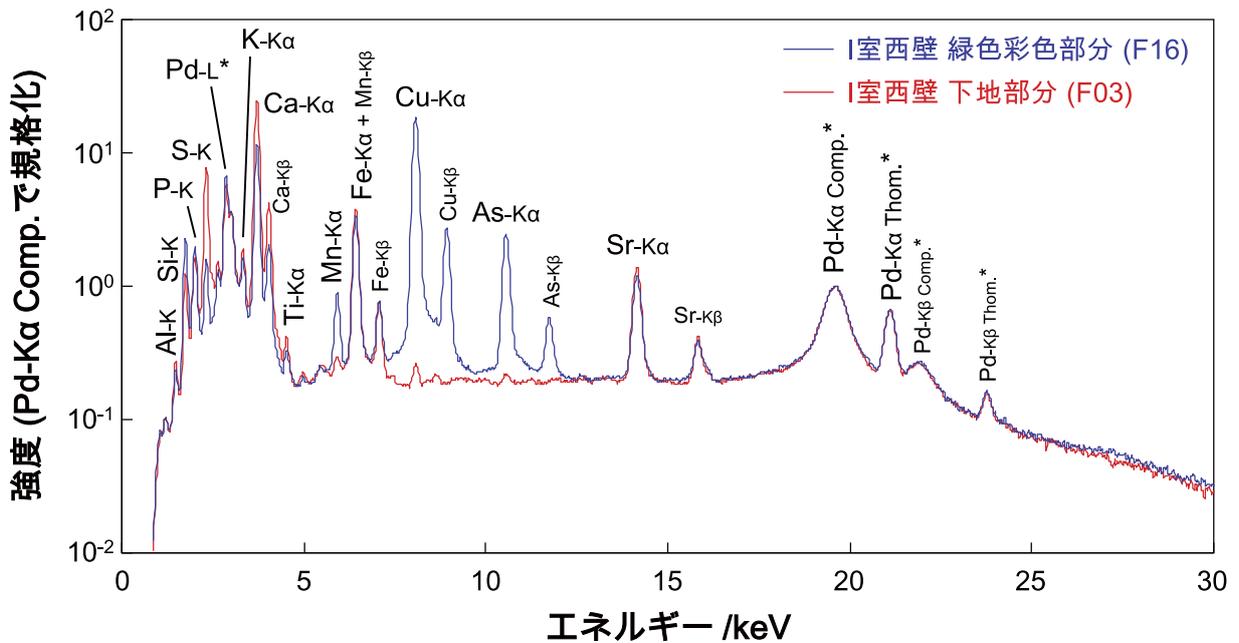


図 22 I 室西壁、緑色彩色部分 (F16) と下地部分 (F03) の蛍光 X 線スペクトル比較 (白色 X 線励起)
 Fig.22 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of green pigments (F16)
 and plaster (F03) in Room I west wall (white X-ray excitation mode)

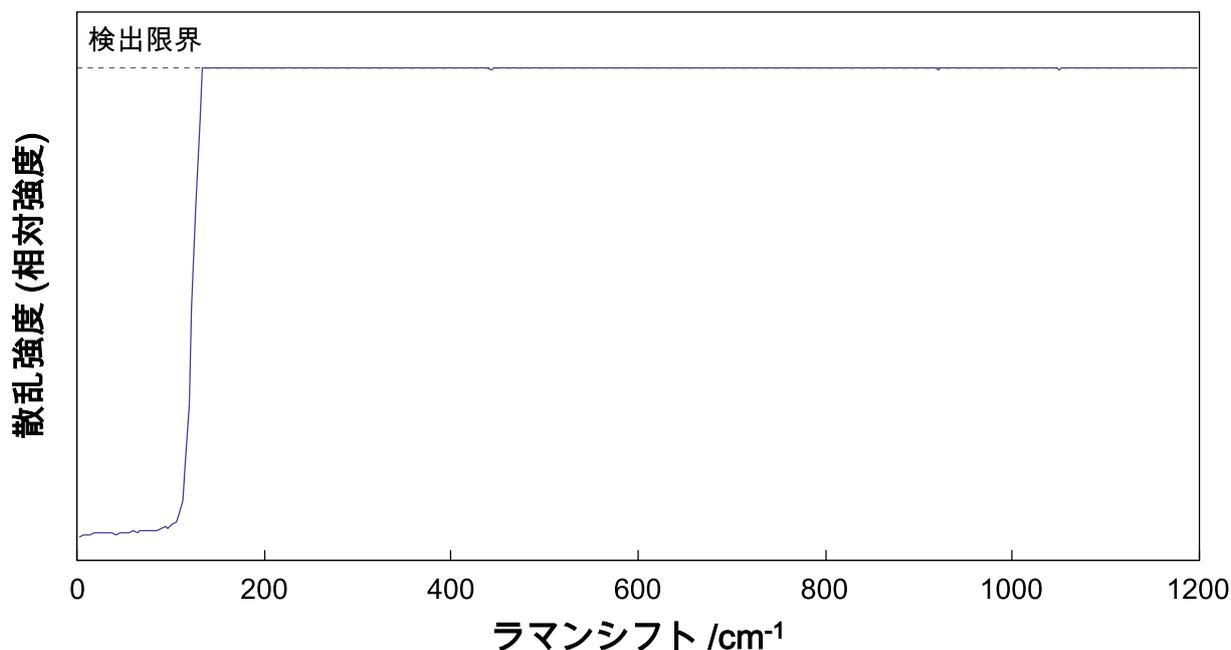


図 23 I 室西壁、水色背景部分のラマンスペクトル（破線は装置の検出限界）

Fig.23 The Raman spectrum of light blue background in Room I west wall (the detection limit is indicated by broken line)

ラマン分光分析においてきわめて高い蛍光を発生し、ごく微量であっても検出されることから、各壁画の背景部分にはエジプシャン・ブルーの粒子が存在していることが示唆される。そこで顕微ラマン分光分析装置の顕微ユニットおよび内蔵された CCD カメラを利用して、20 倍の顕微倍率で I 室壁画の青色彩色部分と背景部分、E 室（南壁）の背景部分の顕微鏡写真を撮影した（図 24）。撮影された 3 枚の顕微鏡写真を比較した結果、青色彩色部分（図 24(a)）にはエジプシャン・ブルーと思われる結晶質の青色粒子が散在しており、更に、I 室壁画の背景部分（図 24(b)）にもこれとよく似た粒子が点在していることが明らかとなった。更に、I 室壁画背景部分の写真には、黒色の細かい点が多数存在していることも見て取れる。これに対して E 室壁画の背景部分（図 24(c)）では、青色の粒子は存在しているものの青色彩色部分および I 室壁画背景に比べてきわめて細かく、黒色の粒子も I 室壁画背景のように判然としたものではなく、全体を覆うような形で存在していた。ラマン分光分析で観測された蛍光現象と顕微鏡観察の結果を複合して考えると、I 室と E 室のどちらにおいても壁画背景部分に青色顔料であるエジプシャン・ブルーが存在している可能性が高い。更に、

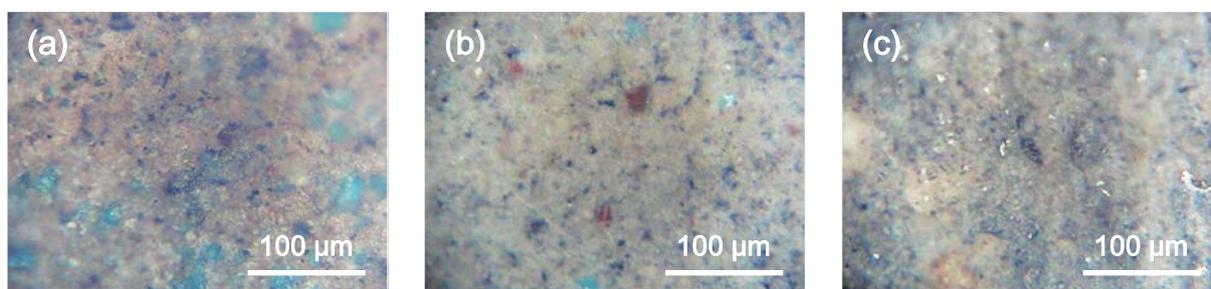


図 24 青色彩色部分および水色背景部分の顕微鏡写真（倍率×20）

(a) I 室西壁、青色彩色部分 (F16) ; (b) I 室西壁、水色背景部分 ; (c) E 室南壁、水色背景部分

Fig.24 Blue pigments and light blue background photographed through the microscope, ×20 magnification: (a) blue pigments in Room I west wall (F16); (b) light blue background in Room I west wall; (c) light blue background in Room E south wall

エジプシャン・ブルーと共に、何らかの黒色成分（顔料だとすればマンガン系またはカーボン系黒色顔料）もまた背景部分に含まれており、I室とE室ではその様子に差が見られる。

そこで各壁画の背景部分にエジプシャン・ブルーおよび何らかの黒色成分が使われている可能性を検証するために、蛍光X線分析により検出される元素の種類および強度を無着色の下地部分と比較した。背景部分の分析例として、I室壁画の左から1番目のアメンヘテプ3世と2番目のハトホル女神の間の水色背景部分（F01）の蛍光X線分析結果を図25に示した¹⁴⁾。ごく微量ではあるが、背景部分では銅の強度が増加していることがわかる。また、I室の黒色顔料に含まれていたマンガン、黄色顔料に含まれていたヒ素についても壁画部分で強度が増加していた。そこでI室西壁において5点、E室南壁において5点、J室第6柱の北面および東面についてそれぞれ3点、背景部分の蛍光X線分析を行い、検出された銅、マンガンおよびヒ素の各K α 線強度を下地部分（F03）と比較したものが図26である。1点しか分析を行っていない下地部分を除き、平均値に $\pm 1\sigma$ でエラーバーを付けて強度を示してある。まず検出された銅の強度を見てみると、いずれの部屋の壁画においても $\pm 1\sigma$ の確度で下地より銅が多いことがわかる¹⁵⁾。これはラマン分光分析や顕微鏡観察において示された壁画背景部分におけるエジプシャン・ブルーの存在の可能性をより確実に示すものである¹⁶⁾。同様にヒ素に関して、 $\pm 1\sigma$ の確度で下地よりも背景部分の方が高い強度で検出されている。青色彩色部分の顔料同定結果でも述べたように、王墓壁画に使用されているエジプシャン・ブルーには銅原料由来の不純物として微量のヒ素が含まれる可能性が考えられる。しかし、検出された銅とヒ素のピーク強度を比べてみると、青色彩色部分の蛍光X線スペクトル（図7）ではピーク強度が大きく異なるのに対し、背景部分（図25）では同程度となっている。これはすなわち、背景部分で検出されたヒ素はエジプシャン・ブルー中の不純物に由来するものではなく、ヒ素を含む成分がエジプシャン・ブルーとは別に存在している可能性が高いことを示している。おそらくこのヒ素は王墓壁画内で使われている黄色顔料の石黄か、赤色顔料の鶏冠石に由来するのであると考えられ、背景部分に青色顔料だけでなく微量の黄色ないし赤色顔料が存在していることを示唆している。最後にマンガンについて見てみると、I室壁画の背景部分からは有意量のマンガンが検出された。よって同部分の顕微鏡写真（図24(b))に見られる黒点は、マンガン系黒色顔料の微粒子であると推察できる。しかしながら、背景部分でマンガンの増加が見られたのはI室のみで、残るE室壁画およびJ室第6柱北面・東面では、検出されたマンガンの強度は無着色の下地部分とほとんど変わっていない。しかしながら、E室壁画の背景部分における顕微鏡観察（図24(c))では何らかの黒色成分が存在していたため、マンガン系黒色顔料ではない別の黒色成分（カーボン系黒色顔料か有機染料）が存在しているものと予想される。そこでE室（南壁）壁画の背景部分に見られる黒色成分について顕微ラマン分光分析を行ったところ、エジプシャン・ブルー由来と思われる強大な蛍光バックグラウンドの他に、微弱かつブロードなピークが検出された（図27）。検出されたピークは無機性炭素を主成分とする黒色顔料、いわゆるカーボンブラックのピークと一致した。J室第6柱北面・東面の背景部分に関しては顕微鏡観察および顕微ラマン分光分析は行っていないが、E室壁画の背景部分と色味がよく似ているため、同様にカーボンブラックが存在している可能性が高いと考えられる。背景部分に混ざっていた黒色顔料の種類の違い、すなわちI室でのみマンガン系黒色顔料が使われ、E室（およびJ室第6柱北面・東面）ではカーボン系黒色顔料が使われているという点は、先述の黒色彩色部分の顔料同定結果とよく一致している。I室とE室（およびJ室第6柱北面・東面）の壁画の違いが、その背景部分の分析結果からも示されたこととなる。

以上、本調査で得られた壁画背景部分に関する知見をまとめると、水色に見える壁画背景部分では、青色顔料（エジプシャン・ブルー）に黄色顔料（石黄）ないし赤色顔料（鶏冠石）、黒色顔料（マンガン酸化物またはカーボンブラック）という少なくとも3種類の顔料が混ざり合った複雑な発色が生じていることが

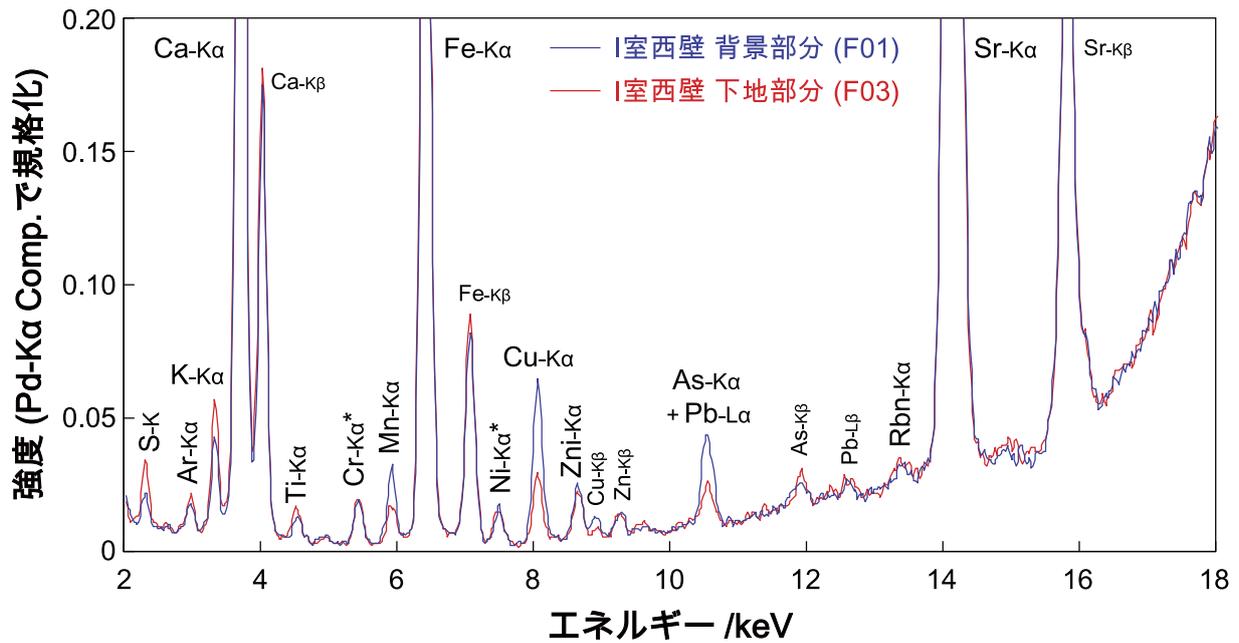


図 25 I 室西壁、水色背景部分 (F01) と下地部分 (F03) の蛍光 X 線スペクトル比較 (単色 X 線励起)
 Fig.25 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of light blue background (F01) and plaster (F03) in Room I west wall (monochromatic X-ray excitation mode)

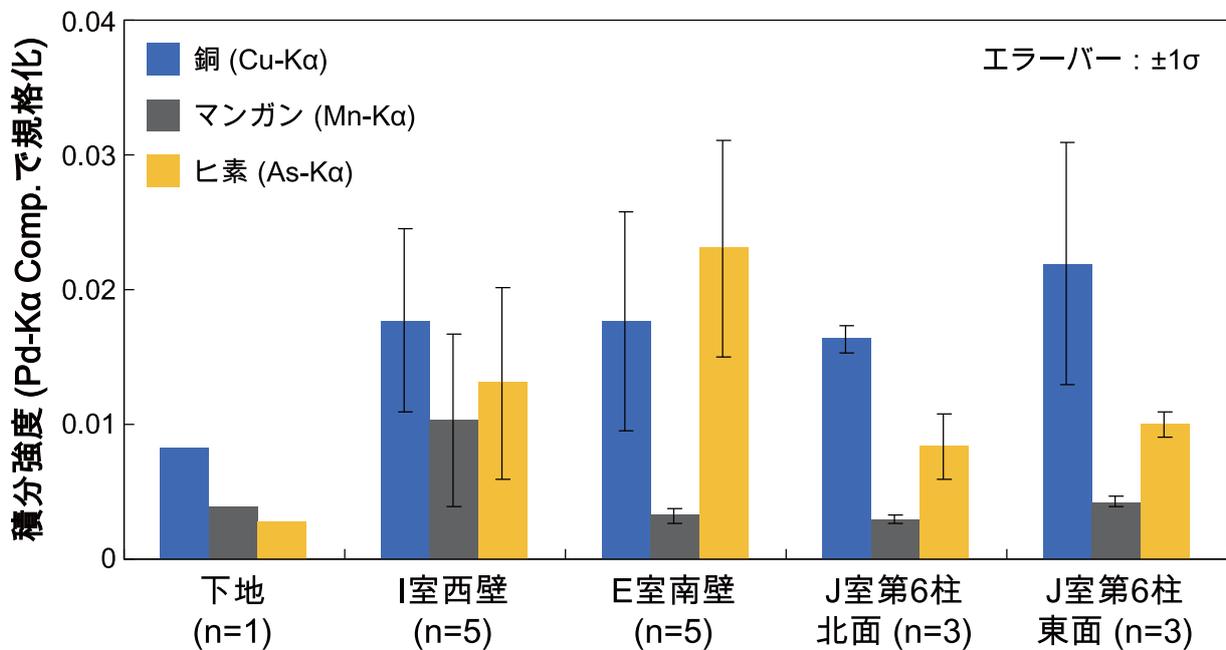


図 26 I 室西壁、E 室南壁、J 室第 6 柱北面および東面における、水色背景部分の銅、マンガン、砒素の
 蛍光 X 線強度の下地部分との比較 (下地以外は平均値、エラーバーは $\pm 1\sigma$)
 Fig.26 The comparison of normalized X-ray fluorescence intensities of Cu-Kα, Mn-Kα and As-Kα of light blue background in Room I west wall, in Room E south wall, in Room J north and east faces of pillar 6 (average intensities except for plaster, Error bar $\pm 1\sigma$)

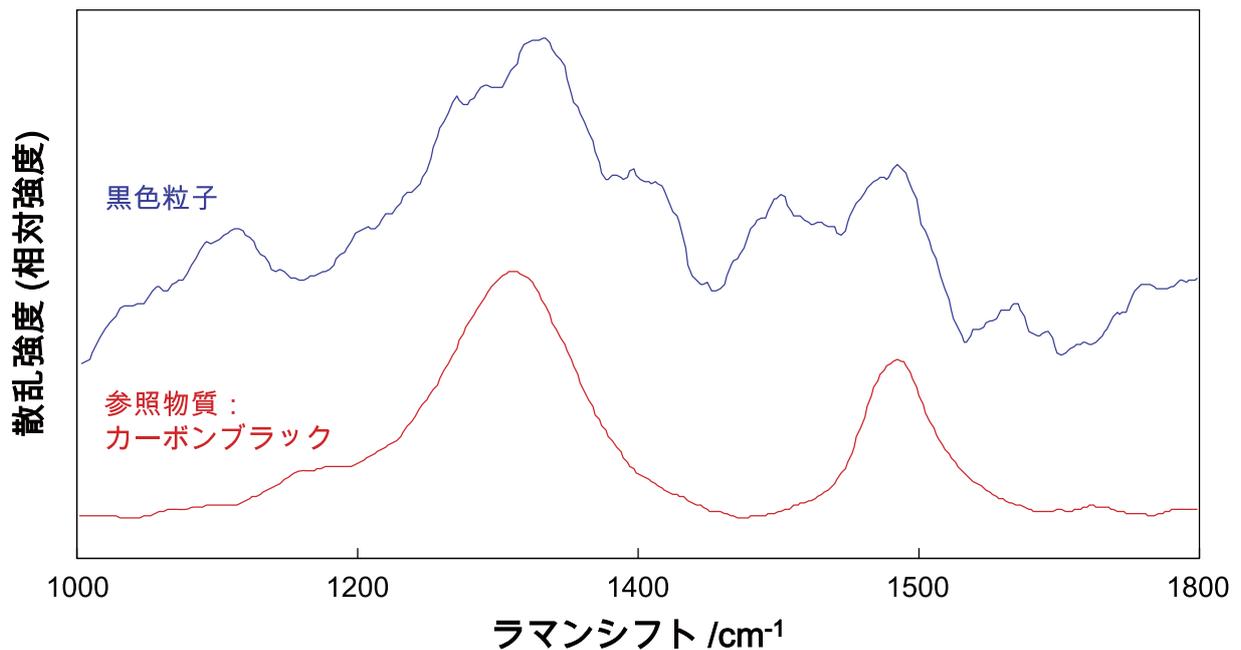


図27 E室南壁、水色背景部分における黒色粒子とカーボンブラックのラマンスペクトル比較

Fig.27 The comparison between Raman spectrum of black pigments of the light blue background in Room I west wall and Carbon black

明かとなった。背景の色味は部屋によって異なり、特にI室の方がE室やJ室第6柱北面・東面に比べて青色味が強く見えるが、検出された銅の強度を見る限りはI室のみがエジプシャン・ブルーを多く含むというわけではない(図26参照)。よって部屋によって背景の色味が異なって見える要因は、顕微鏡観察(図24)で見られた顔料粒子の大きさの違いに加え、黒色顔料の種類が影響しているものと考えられる。このように王墓壁画の背景部分について、その発色要因を詳細に特定することに成功した。なお、本調査で背景部分より検出されたマンガン、銅、ヒ素の各強度は、いずれも存在量にしてわずか100 ppmレベルのごく微量なものである。重金属元素を高感度で検出できるX線の単色化機構を備えた蛍光X線分析装置を用いたからこそ明かとなった新事実であるといえよう。

(5) 王墓壁画顔料の分析結果まとめ

今回の分析調査によって同定された王墓壁画の顔料の同定結果を表1にまとめた。表1には宇田らによる先行研究(Uda et al. 2004; Uda 2005; 宇田 2011)で示されている顔料の同定結果も示してある。本研究の結果は全て先行研究を支持するものであった。また同時に、本研究により、エジプシャン・ブルー中のスズの有無や部屋による顔料の違い、壁画の背景部分の特定など、王墓壁画に使われている顔料の原料や起源の解明に繋がりうる興味深い情報を数多く得ることができた。

表1 王墓壁画顔料の分析結果のまとめと先行研究 (Uda et al. 2004; Uda 2005; 宇田 2011) との比較

Table 1 Results of non-destructive identification of pigments used in wall Paintings and the comparison with previous studies

色	蛍光 X 線分析	顕微ラマン分光分析	同定結果	先行研究
青色	主成分は銅 E室ではスズを検出	強い蛍光が発生	エジプシャン・ブルー $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	エジプシャン・ブルー
黄色	主成分はヒ素	石黄	石黄 As_2S_3	石黄
赤色	主成分は鉄	赤鉄鉱	ベンガラ Fe_2O_3	ベンガラおよび鶏冠石
白色	特徴的な元素は 検出されず	ハント石	ハント石 $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$	ハント石
黒色 (I室人物画)	主成分はマンガン	なし	マンガン系黒色顔料	マンガン系黒色顔料
黒色 (その他)	特徴的な元素は 検出されず	カーボンブラック	カーボンブラック	

5. パレットの付着顔料との比較

(1) パレットの各種顔料の同定結果

王墓壁画の彩色に利用されていた顔料との比較を目的として、王墓周辺出土のパレット（土器）に付着していた顔料について同様の分析を行った。ここでも色別に分析結果および王墓壁画顔料との比較結果をまとめた。なお、壁画の分析と同じく、X線の分析においては下地からの影響を回避できない。そこで顔料の付着していない土器の胎土ないしスリップ部分についても分析を行うことで、下地からの影響を考慮した。以下で提示する蛍光 X 線スペクトルでは、必要に応じてパレットの下地である土器の結果を合わせて点線で示してある。

①青色顔料

今回分析対象としたパレットにおいて、青色顔料の付着が見られたものは4点（O018, O195, O197, O456）であるが、O018を除く3点は何らかの黒色顔料との混合が見られた。4点の分析ではいずれも有意な強度の銅が検出され、王墓壁画と同じく青色顔料としてエジプシャン・ブルーが付着しているものと考えられる。例として黒色顔料との混合が見られなかった土器片（O018）の青色顔料部分の蛍光 X 線スペクトルを図28に示した。この土器片には青色顔料が分厚く付着していたことから、下地からの影響を抑えた青色顔料そのものに近い組成情報が得られていると期待できる。なお、黒色顔料との混合が見られた資料の詳細な分析結果については後述する。図28ではエジプシャン・ブルーの主成分であるケイ素、カルシウム、銅の3元素が明瞭に検出されている。更に、銅原料由来と思われるヒ素が検出されており、王墓壁画の彩色に利用されていたエジプシャン・ブルーとの組成的関連性が見て取れる。更に、このエジプシャン・ブルーは、微量のスズを含んでいた。これはエジプシャン・ブルーの銅原料として青銅を用いていたことを示しているが、王墓壁画においてはI室ではなくE室の壁画において確認された特徴である。よってこの土器片（O018）に付着していた青色顔料は、不純物として微量のヒ素を含むという組成的特徴から、王墓壁画の青色彩色に用いられたものであると推定できる。更に、銅原料として青銅を再利用していたことから、I室ではなくE室の壁画（またはJ室第6柱北面・東面）の彩色に用いられたものである可能性が高い。

②黄色顔料

王墓壁画では黄色顔料としてヒ素を主成分とする石黄が同定されていることから、パレットが王墓壁画に

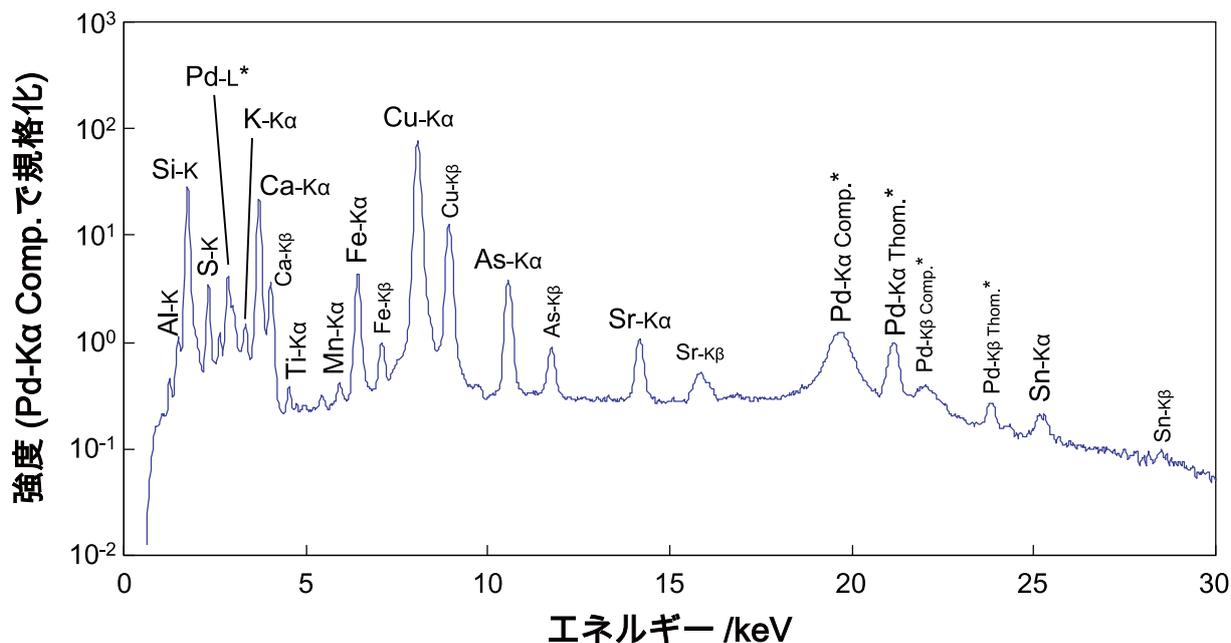


図28 パレット (O018) の青色顔料部分の蛍光 X 線スペクトル (白色 X 線励起)

Fig.28 The X-ray fluorescence spectrum of blue pigments on pottery shard (O018) (white X-ray excitation mode)

関連する資料であれば、これらに付着した黄色顔料からも著量のヒ素が検出されることが期待される。黄色顔料の付着した土器片 (O059) の黄色顔料部分について蛍光 X 線分析を行った結果、顕著な量のヒ素が検出された (図 29)。更に、同じ黄色顔料について顕微ラマン分光分析を行った結果、壁画顔料の場合と同じく黄色顔料粒子について石黄を同定することができた (図 30)。なお、ヒ素以外に鉄もまた強く検出されている。鉄を主成分とする黄色顔料として黄土が存在するため、黄色顔料部分に石黄の他に黄土が存在している可能性も否定できない。そこで同じ土器片 (O059) の顔料が付着していない土器下地について同様に蛍光 X 線分析を行い、黄色顔料部分とスペクトルを比較した。図 29 に赤線で示された下地のスペクトルを見ると、黄色顔料部分と比べて鉄のピーク強度はほとんど変化しておらず、この鉄は土器の胎土または表面スリップに由来する成分であると考えられる。下地部分と比べて黄色顔料部分でピーク強度の増加が見られたのはヒ素以外では硫黄があり、黄色顔料が硫化ヒ素を主成分とする石黄であるとするラマン分光分析の結果が化学組成の面からも支持される形となった。

③赤色顔料

王墓壁画において赤色顔料として同定されたのは、酸化鉄を主成分とする赤色顔料のベンガラである。しかし、前述の黄色顔料 (図 29) の蛍光 X 線スペクトルを見てわかるとおり、今回分析対象となるパレットは胎土ないし表面スリップに多量の鉄を含んでおり、単純に赤色顔料部分から鉄が検出されたか否かでは、土器に付着した赤色顔料がベンガラであるか否かを判断できない。そこで黄色顔料部分の分析と同様に、同一の土器片 (O059) について赤色顔料部分と下地部分の蛍光 X 線分析を行い、検出される鉄のピーク強度を比較した (図 31)。青線が赤色顔料部分、赤線が下地部分のスペクトルである。赤色顔料部分では下地部分より鉄のピーク強度が有意に増加しているものの、鉄を主成分とする顔料か否かを判断するには不十分な変化量である。そこで赤色粒子に対して顕微ラマン分光分析を行ったところ、王墓壁画の調査で同定されたものと同じ、赤色顔料のベンガラを同定することができた (図 32 参照)。なお、赤色顔料部分においてヒ素

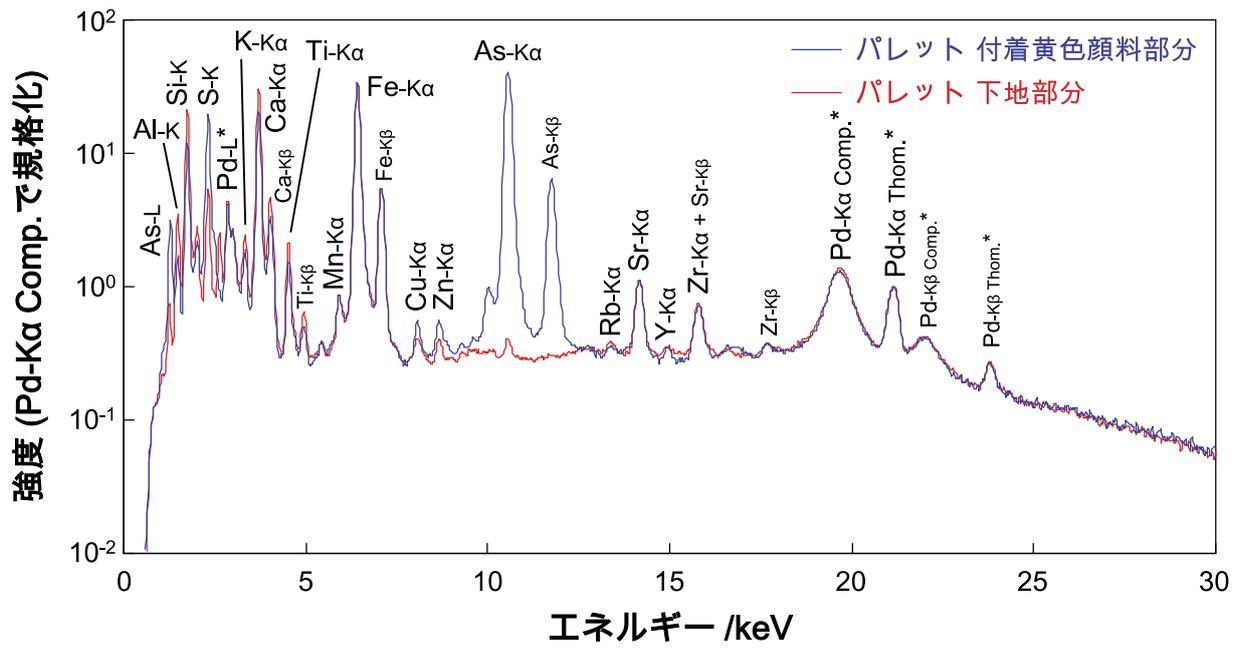


図 29 パレット (O059) の黄色顔料部分および下地部分の蛍光 X 線スペクトル比較 (白色 X 線励起)
 Fig.29 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of yellow pigments on pottery shard and pottery shard itself (O059) (white X-ray excitation mode)

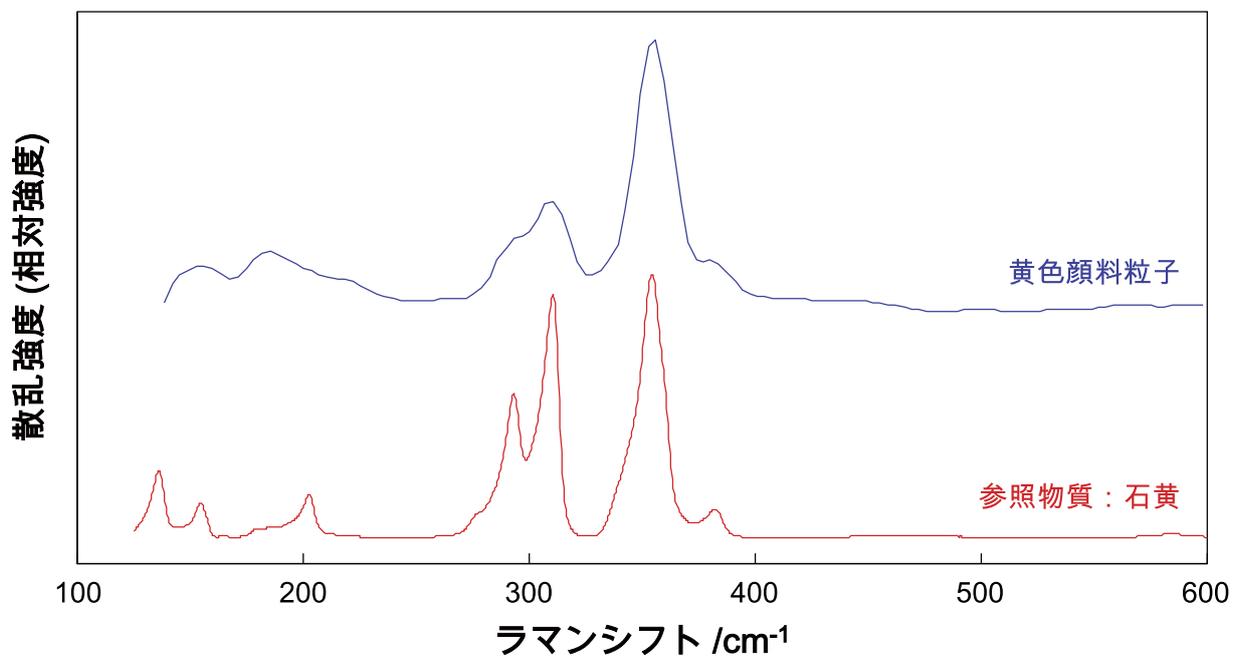


図 30 パレット付着の黄色顔料粒子と石黄 (As_2S_3) のラマンスペクトル比較
 Fig.30 The comparison between Raman spectrum of yellow pigments on pottery shard and Orpiment (As_2S_3)

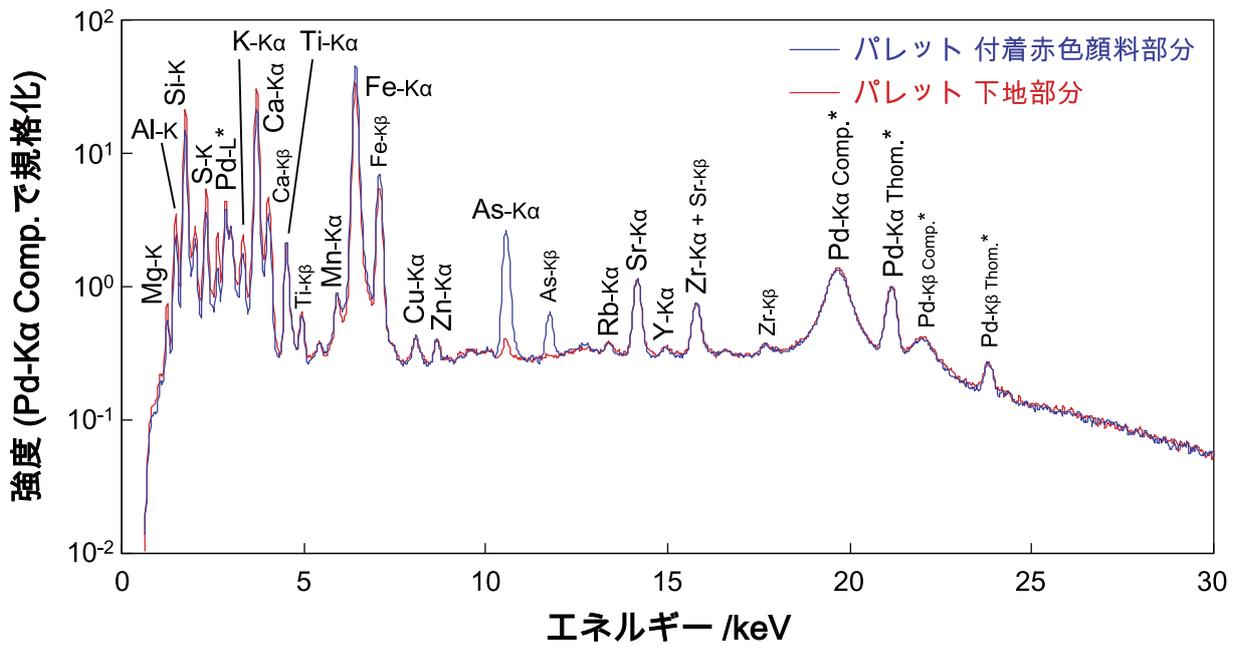


図31 パレット (O059) の赤色顔料部分および下地部分の蛍光 X 線スペクトル比較 (白色 X 線励起)
 Fig.31 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of red pigments on pottery shard and pottery shard itself (O059) (white X-ray excitation mode)

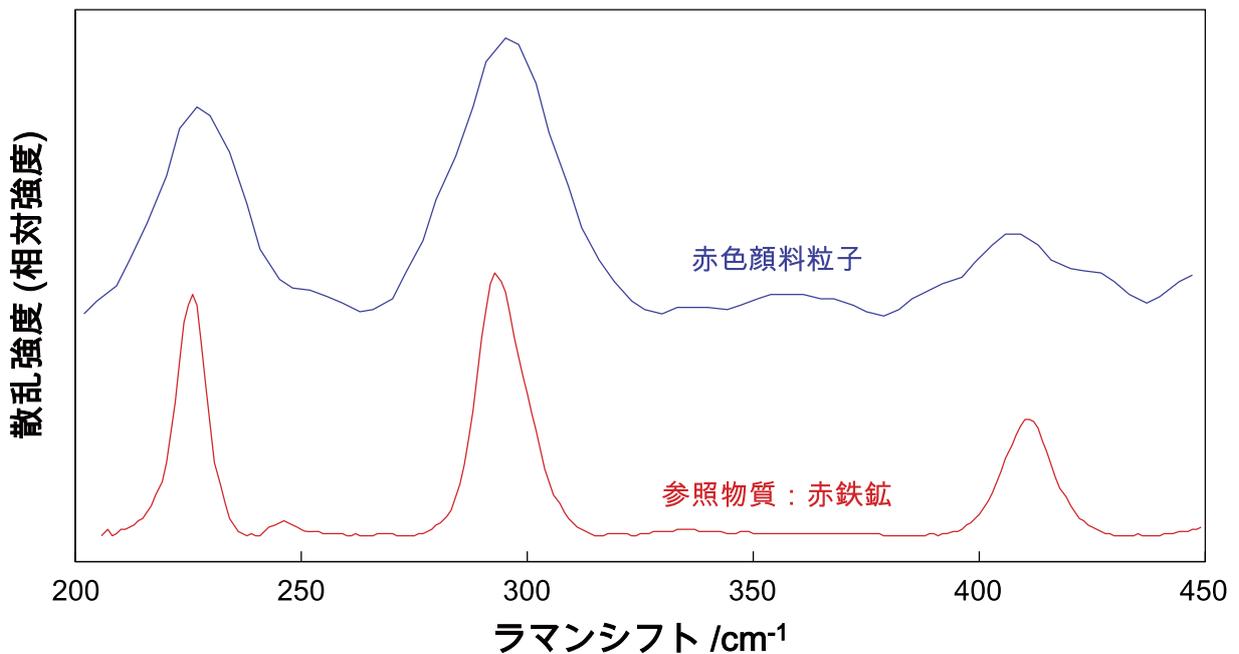


図32 パレット付着の赤色顔料粒子と赤鉄鉱 (Fe_2O_3) のラマンスペクトル比較
 Fig.32 The comparison between Raman spectrum of red pigments on pottery shard and Hematite (Fe_2O_3)

が検出されているが、この土器片は前述の黄色顔料の分析で用いたものと同じ破片（O059）であることから、上述の石黄が多少なりとも混ざり込んでいるものと考えられる。

④白色顔料

パレット付着の白色顔料の分析結果として、上述の黄色顔料および赤色顔料の同定に用いたものと同じ土器片（O059）の白色顔料部分の蛍光X線スペクトルを図33に示した。白色顔料部分に由来する元素がわかりやすいよう、赤色顔料部分の分析結果と同様に下地部分のスペクトルを赤線で示してある。先述のように、パレットの分析では王墓壁画の分析と異なり、真空チャンバに接続した軽元素対応型の蛍光X線分析装置による測定を行っている。そのため低エネルギーの軽元素の蛍光X線を検出することができる。白色顔料部分では下地部分に比べて全体的にピーク強度が現状している一方で、マグネシウムのピークには明瞭な強度の増加が見られた。そのため白色顔料は蛍光X線分析で検出できない炭素や酸素などの軽元素とマグネシウムを主成分とする物質であると考えられ、これは王墓壁画の分析において白色顔料として同定されたハント石の組成と一致する。なお、白色顔料部分でヒ素が検出されているのは、赤色顔料部分と同じく石黄が混在しているためであると考えられる。より確実にハント石であることを同定するには、王墓壁画の場合と同じくラマン分光分析による相同定を行うことが望ましいが、この土器片の白色部分について顕微ラマン分光分析を試みたものの、非常に強い蛍光が観測され、ラマンスペクトルを得ることができなかった。これは蛍光X線スペクトル（図33）中にほとんど銅は検出されていないものの、痕跡量のエジプシャン・ブルーが白色顔料部分に混在しているか付着しており、蛍光現象を生じているものと考えられる。

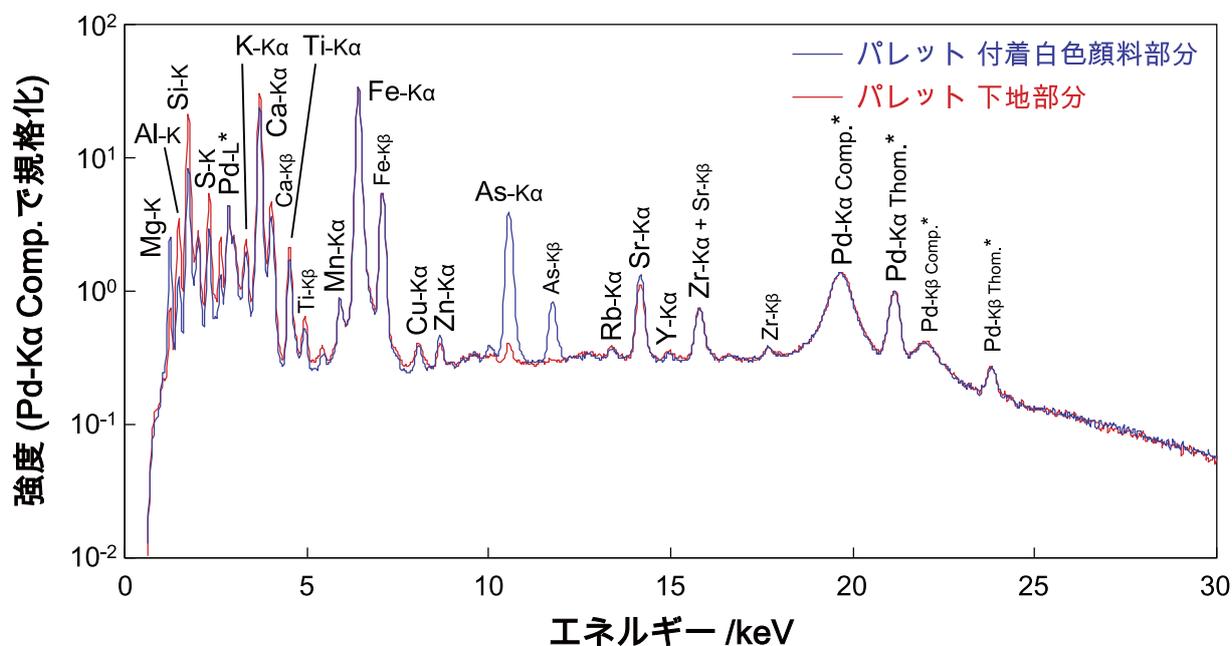


図33 パレット（O059）の白色顔料部分および下地部分の蛍光X線スペクトル比較（白色X線励起）

Fig.33 The comparison between X-ray fluorescence spectrum of white pigments on pottery shard and pottery shard itself (O059) (white X-ray excitation mode)

⑤ 黒色顔料

黒色顔料については、他の色の顔料との混ざっているものも含めて3点の土器片（O195, O197, O456）の蛍光X線分析を行った。ここでは例としてO456の黒色顔料部分の蛍光X線スペクトルを図34に示すが、いずれの資料においても青色顔料との混合が見られるため銅が検出されたものの、有意な強度のマンガンは検出されなかった。そこで青色顔料との混合が見られない土器片（O012）の黒色顔料部分について顕微ラマン分光分析を行ったところ、カーボンブラックが同定された（図35）。よって蛍光X線分析でマンガンが検出されなかった3点の土器片においても、黒色顔料はカーボンブラックであったと予想できる¹⁷⁾。カーボン系黒色顔料自体は王墓壁画のI室とE室の双方で同定されているが、興味深い点はパレットの多くに青色顔料（エジプシャン・ブルー）と混合した形でと付されていたことである。黒色顔料と青色顔料の混合は王墓壁画にも見られたが、これはI室壁画の紺色部分においてエジプシャン・ブルーとマンガン系黒色顔料の混合という形で同定されたのに対し、E室天井部分の濃紺色部分ではエジプシャン・ブルーとカーボン系黒色顔料の混合であった。また、E室壁画およびJ室第6柱北面・東面の水色背景部分においても、エジプシャン・ブルーとカーボン系黒色顔料（カーボンブラック）の混合が行われていた。更に、この土器片（O456）の黒色顔料部分の蛍光X線スペクトル（図34）をよく見ると、青色顔料の場合と同様に、きわめて微小ではあるがスズが検出されており、エジプシャン・ブルーの銅原料として青銅が用いられていることがわかる¹⁸⁾。よって、エジプシャン・ブルーとカーボン系黒色顔料の混合、更に、エジプシャン・ブルーにおける青銅の再利用という組成的特徴から鑑みて、これらパレットに付着していた青色顔料と黒色顔料の混合物は、青色顔料と同様にE室壁画（またはJ室第6柱北面・東面）の装飾に用いられたものである可能性が高いと考えられる。

(2) パレット付着顔料の分析結果まとめ

王墓壁画で同定された顔料と合わせて、パレットの付着顔料の同定結果を表2にまとめた。王墓壁画で見られた6種類の顔料のうち、パレットに見られなかった顔料はマンガン系黒色顔料のみであり、それ以外の5種類の顔料に関しては付着物中に同定された。パレットの付着顔料中に見られなかったマンガン系黒色顔料は王墓のI室でのみ限定的に利用が見られたものであること、更に、パレットに付着していたエジプシャン・ブルーでは青銅の再利用が行われていたという組成的特徴から、これらのパレットはI室ではなく、E室またはJ室第6柱北面・東面の壁画彩色に用いられた可能性が高いと考えられる。

表2 パレット付着顔料の分析結果のまとめと王墓壁画顔料との比較

Table 2 Results of non-destructive identification of pigments on pottery shards and those used in the wall paintings

色	パレット付着顔料	王墓壁画顔料	特徴
青色	エジプシャン・ブルー	エジプシャン・ブルー	パレット顔料はスズを含み、E室壁画のものと類似
黄色	石黄	石黄	特になし
赤色	ベンガラ	ベンガラ	特になし
白色	ハント石	ハント石	特になし
黒色	カーボンブラック	マンガン系黒色顔料 およびカーボンブラック	I室壁画に見られたマンガン系黒色顔料はパレット付着の顔料には見られず

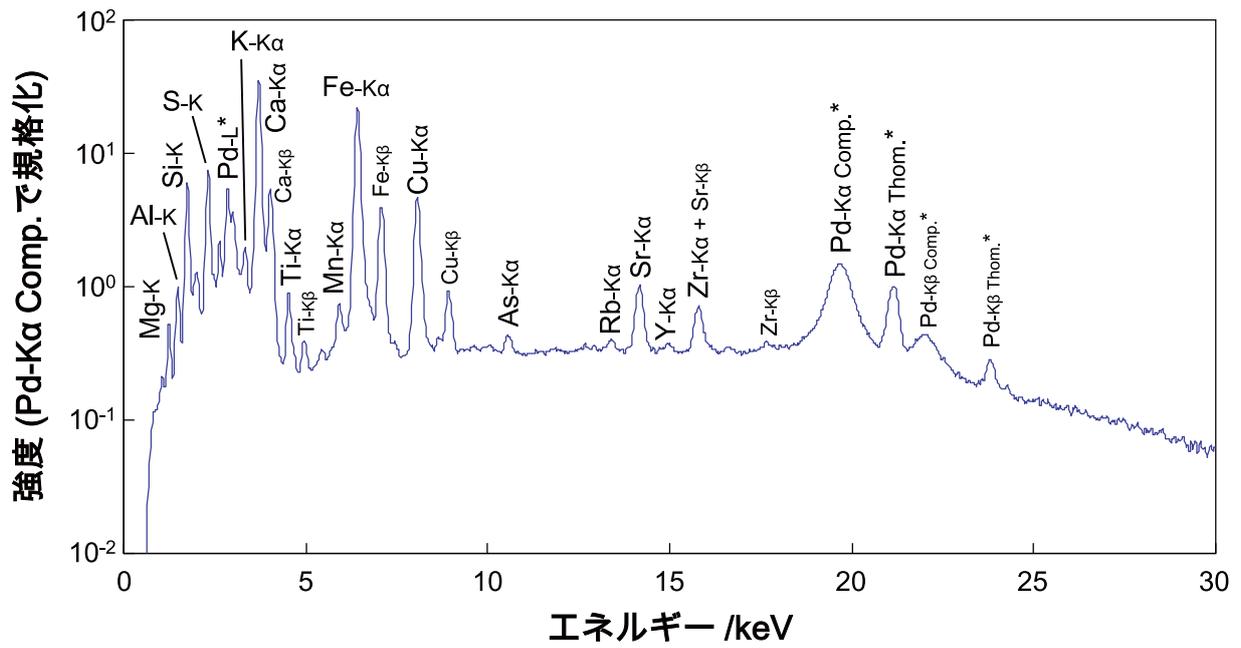


図 34 パレット (O456) の黒色顔料部分の蛍光 X 線スペクトル (白色 X 線励起)
 Fig.34 The X-ray fluorescence spectrum of black pigments on pottery shard (O456) (white X-ray excitation mode)

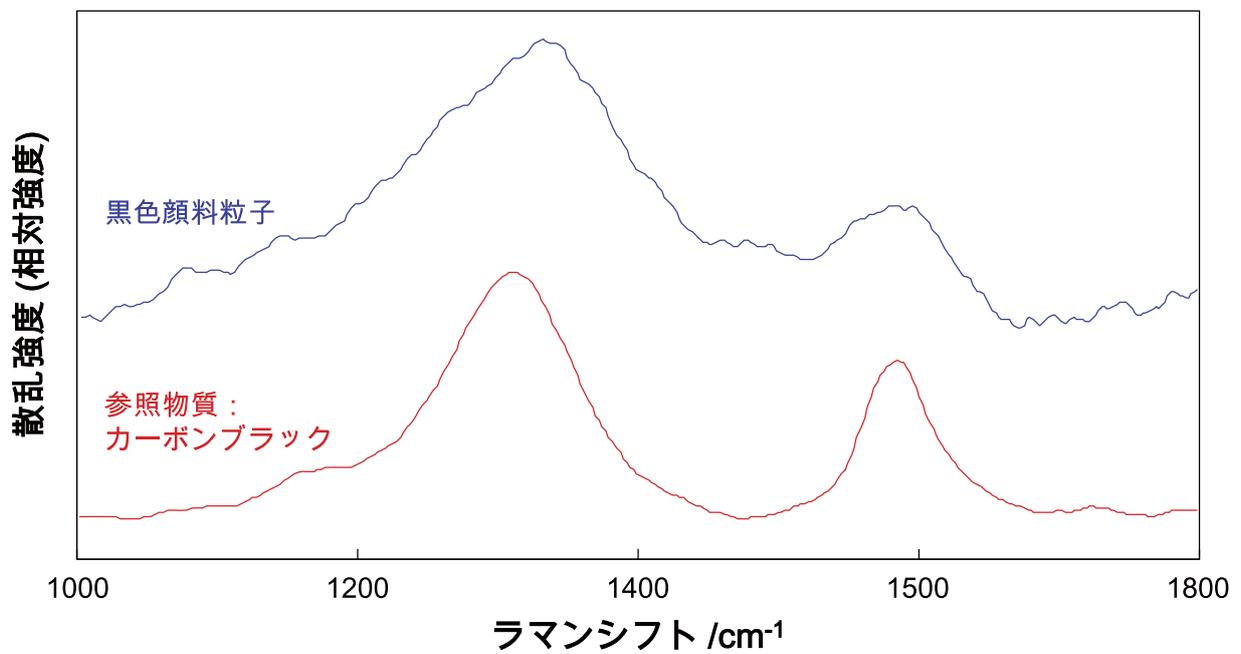


図 35 パレット付着の黒色顔料粒子とカーボンブラックのラマンスペクトル比較
 Fig.35 The comparison between Raman spectrum of black pigments on pottery shard and Carbon black

6. むすび

アメンヘテブ3世王墓の壁画および王墓出土のパレットの顔料について、蛍光X線分析装置と顕微ラマン分光分析装置という2種類の可搬型分析装置を用いた非破壊オンサイト分析研究を行った。王墓壁画に使われていた各種顔料の相同定結果は、同壁画顔料について行われた先行研究および新王国時代第18王朝エジプトの顔料に関する知見とよく一致した。パレットに付着した顔料は王墓壁画の顔料との高い化学類似性が見られ、王墓壁画の彩色に用いられた可能性が高いことが示された。

更に、単なる顔料種の同定に留まらず、高感度な蛍光X線分析装置を用いたことにより、きわめて微量に存在する顔料の検出や、微量に含まれる不純物元素に基づいた組成的特性化を可能とした。これまで着色原因が不明だった壁画の水色背景は、壁画中に使われている複数の顔料が混合したものであった。また、部屋によって壁画顔料の不純物組成や種類に違いが見られ、部屋による壁画の様式の相違というこれまでのエジプト学的研究を支持する結果を得ることができた。今後、これらの結果を基に、製作集団の違いや製作年代の違いなどについても研究を進めていきたいと考えている。

註

- 1) アメンヘテブ3世王墓のこれまでの調査の概要に関しては以下を参照 (Kondo 1992, 1995; 吉村 1993; Yoshimura and Kondo 1995; 吉村、近藤 1994, 2000; アメンヘテブ III 世王墓 (KV22) 報告書刊行委員会編 2008, 2011)。また、これまでの保存修復作業に関しては以下を参照 (河合他 2001; Yoshimura and Kondo (eds.) 2004; Yoshimura and Nishisaka 2008; Yoshimura et al. 2005; 吉村他 2005)。本調査は、2011年10月から2012年5月まで実施されたアメンヘテブ3世王墓の第3期保存修復プロジェクト期間中に行われた。第3期保存修復プロジェクトの概要については、以下を参照 (吉村他 2013)。
- 2) ただし、本装置には、検出器の不感時間 (dead time) の割合が30%を超える場合に管電流を低下させる自動調整機能が備わっている。
- 3) これは100 μm に集光させたレーザーを用いた顔料1粒子レベルの分析を行うにあたって、三脚を用いた非接触分析では、発掘調査現場内でのわずかな揺れが大きく影響し、長時間の分析では同一点からの情報が得られなくなるためである。積算時間を長くすることでスペクトルのノイズは減少するが、同一点を分析できなくなり、広い測定範囲を平均化したスペクトルとなる。本研究では微小な顔料1粒子での分析を目的とするため、測定範囲が限定された分析を行うことが望ましい。
- 4) 今回の測定ではラマンスペクトルの積分時間を短く設定しているため、スペクトルのシグナルとノイズの比率 (SN比) が低く、スムージング処理が不可欠である。サビツキー・ゴレイ法は細かいピークを潰すことなくノイズを低減させることができる反面、細かいゴーストピーク (ノイズがピークのように見える現象) が生じやすい。これに対してボックスカー平均法ではゴーストピークが生じづらい一方で、そのため今回は基本的にはサビツキー・ゴレイ法を使用し、ブロードなピークを議論するカーボンブラックの測定においてのみボックスカー平均法を使用した。
- 5) アメンヘテブ3世王墓の壁画については、以下を参照 (アメンヘテブ III 世王墓報告書刊行委員会編 2008: 58-138, Figs.58-132, Pls.4-8, 10-30.1)。
- 6) 顔料の付着した土器片の出土状況などについては、以下を参照 (アメンヘテブ III 世王墓報告書刊行委員会編 2011: 19-56, Figs.10-40, Pls.10, 15-26, 28)。
- 7) 様式的特徴から、I室壁画が王の治世初期、そして、E室およびJ室第3柱、第6柱の壁画が王の治世後期 (治世30年以降) に描かれた可能性が指摘されている (Johnson 1998: 81-85; Kawai 2004)。
- 8) 本調査で用いた蛍光X線分析装置は、白色X線と単色X線という2種類の励起光を選択できるため、1つの分析点あたり2種類の蛍光X線スペクトルが得られる。ここでは軽元素から重元素までの幅広い組成的特徴を示すため、基本的には白色X線励起の蛍光X線スペクトルを示すこととする。また、主成分元素から微量元素までのピークを一つの図で示すため、白色X線励起の蛍光X線スペクトルでは縦軸の強度を対数で表記してあるので注意されたい。
- 9) エジプシャン・ブルーに、青銅の再利用によるスズが見られるようになるのは、トトメス3世以降とされている

が (Jaksch et al. 1983: 525)、I室の分析結果と同じく、ルクソールの第18王朝後期のネブアメン墓の壁画の化学分析でも、スズの存在は確認されていない (Ambers 2008: 38)。一方、後述するようにE室では、スズの存在が確認されており、今後、分析例を増やすことで、これが年代差を示すものであるのか、などの両者の違いの原因を明らかにすることが望まれる。

- 10) 今回のような非破壊非接触のオンサイト分析であっても、蛍光X線強度から元素の存在量を求めることは可能である。しかし、今回分析しているのは壁画に塗られた顔料であり、塗布量によって検出される蛍光X線強度が変化する。また、ケイ素の場合には下地層にも少なからず含まれている。よって今回の分析においては、ケイ素の蛍光X線強度が顔料の組成と塗布量、更に、下地からの検出量という複数の要因で変動してしまうため、正しくその量を求めることができない。
- 11) ただし、当研究グループの先行研究 (Abe et al. 2012) では、ガラスやファイアンスに利用されたコバルト着色剤の原料となるミョウバンはダクラ・オアシス内の1拠点 (アイン・アシル) で採掘されていた可能性が高く、カルガ・オアシス産のミョウバンを用いていた可能性は化学的には示されていない。
- 12) E室天井部分の測定では、安全のために白色X線励起モードのみで測定時間を30秒 (real time) とした。測定時間が短いため微量元素の議論は困難だが、顔料の主成分元素となる銅やマンガンの有無を議論するには十分な精度である。
- 13) エジプシャン・ブルーと石黄を混ぜて緑色にする例は (Scott 2010)、その他、第19王朝のパピルスの分析 (Evans et al. 1980)、プトレマイオス朝あるいはローマ時代のパピルスの分析などで報告されているが、報告例は多くなく、稀なケースとされる (Lee and Quirke 2000: 112-113)。
- 14) 他の蛍光X線スペクトルとは異なり、わずかに存在する着色元素のピークに着目するため、ここでは単色X線励起の場合の蛍光X線スペクトルを示した。ここで議論するマンガン、銅、ヒ素などの重金属元素の場合、X線の単色化を行うことで白色X線励起の場合に比べて10倍以上の高感度で検出が可能となる。
- 15) ここで下地部分に検出されている銅について、本調査で用いた蛍光X線分析装置では銅を含まない試料を分析してもごく微量な銅のピークが検出されることから、壁画下地の石灰岩にごく微量の銅が含まれていると考えるより、装置の構成パーツより生じたいわば装置由来の不純線であると考えられる。
- 16) 上述の青色顔料部分 (エジプシャン・ブルー) の分析においては青銅の利用の有無を示すスズに着目したが、銅の検出強度からして背景部分に存在するエジプシャン・ブルーはきわめて微量であると考えられるため、銅に比べて含有量ははるかに少ないエジプシャン・ブルー中のスズに関しては、今回の蛍光X線分析装置を以ってしても検出は不可能である。
- 17) エジプシャン・ブルーとの混合が見られる資料では、蛍光の妨害により黒色顔料粒子の顕微ラマン分光分析を行うことができない。
- 18) なお、他の土器片2点 (O195, O197) の黒色部分については、この土器片 (O456) に比べて銅の強度が弱く、スズの有無は判断できなかった。

参考文献

- Abe, Y., Harimoto, R., Kikugawa, T., Yazawa, K., Nishisaka, A., Kawai, N., Yoshimura, S. and Nakai, I.
2012 "Transition in the use of cobalt-blue colorant in the New Kingdom of Egypt", *Journal of Archaeological Science* 39, pp.1793-1808.
- Abe, Y., Nakai, I., Takahashi, K., Kawai, N. and Yoshimura, S.
2009 "On-site analysis of archaeological artifacts excavated from the site on the outcrop at Northwest Saqqara, Egypt, by using a newly developed portable fluorescence spectrometer and diffractometer", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395, pp.1987-1996.
- Accorsi, G., Verri, G., Bolognesi, M., Armaroli, N., Clementi, C., Milianid, C. and Romanic, A.
2009 "The exceptional near-infrared luminescence properties of cuprorivaite (Egyptian blue)", *Chemical Communications* 2009, Issue 23, pp.3392-3394.
- Ambers, J.
2008 "Pigments", in Middleton, A. and Uprichard, K. (eds.), *The Nebamun Wall Paintings: Conservation, Scientific Analysis and Display at the British Museum*, London, pp.31-40.
- Bass, G.F.
1986 "A Bronze Age Shipwreck at Ulu Burun (Kaş): 1984 Campaign", *American Journal of Archaeology* 90, pp.269-296.

- Beck, H.C.
1934 "Glass before 1500 BC", *Ancient Egypt* 19, pp.7-21.
- Blom-Böer, I.
1994 "Zusammensetzung altägyptischer Farbpigmente und ihre Herkunftslagerstätten in Zeit und Raum", *Oudheidkundige Mededelingen uit het Rijksmuseum van Oudheden te Leiden* 74, pp.55-107.
- Dodd, L.S., Scott, D.A., Nikias, G.A., Au, J. and Ramos, A.
2009 "The ritual significance of colour: Specialised pigments in a wooden Egyptian funerary statuette from New Kingdom", *The Journal of Egyptian Archaeology* 95, pp.83- 104.
- Downs, R.T.
2006 "The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals", *Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan*, O03-13.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T. and Siddall, R.
2005 *Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*, Oxford.
- Evans, D., Hamburg, D. and Mickelson, M.
1980 "A papyrus treatment: bringing the book of the dead to life", *Papers presented at the Art Conservation Training Programs Conference, April 28 & 29, 1980*, Newark, pp. 109-126.
- Hatton, G.D, Shortland, A.J. and Tite, M.S.
2008 "The production technology of Egyptian blue and green frits from second millennium BC Egypt and Mesopotamia", *Journal of Archaeological Science* 35, pp.1591-1604.
- Heywood, A.
2001 "The Use of Huntite in Ancient Egypt", *Met Objectives* 3, pp.1-3.
- IAEA
2000 *WinQXAS, Quantitative X-ray Analysis System for Windows*, A Software from International Atomic Energy Agency.
- Jaksch, H., Seipel, W., Weiner, K.L. and El Goresy, A.
1983 "Egyptian blue - Cuprorivaite a window to ancient Egyptian technology", *Naturwissenschaften* 70, pp.525-535.
- Johnson, W.R.
1998 "Monuments and Monumental Art under Amenhotep III: Evolution and Meaning", in O'Connor, D.B. and Cline, E.H. (eds.), *Amenhotep III: Perspectives on His Reign*, Ann Arbor, pp.63-94.
- Kaczmarczyk, A. and Hedges, R.E.M.
1983 *Ancient Egyptian faience: an analytical survey of Egyptian faience from predynastic to Roman times*, London.
- Kawai, N.
2004 "Egyptological remarks for the conservation of the wall paintings in the royal tomb of Amenophis III", in Yoshimura, S. and Kondo, J. (eds.), *Conservation of the Wall Paintings in the Royal Tomb of Amenophis III -First and Second Phases Report-*, Tokyo, pp.142-151.
- Kondo, J.
1992 "A Preliminary Report on the Re-clearance of the Tomb of Amenophis III", in Reeves, C.N. (ed.), *After Tutankhamun: Research and Excavation in the Royal Necropolis at Thebes*, London and New York, pp.41-54.
1995 "The Re-clearance of Tombs WV 22 and WV A in the Western Valley of the Kings", in Wilkinson, R.H. (ed.), *Valley of the Sun Kings: New Explorations in the tombs of Pharaohs*, Tucson, pp.25-33.
- Lau, D., Kappen, P., Strohschnieder, M., Brack, N. and Pigram, P.J.
2008 "Characterization of green copper phase pigments in Egyptian artifacts with X-ray absorption spectroscopy and principal components analysis", *Spectrochimica Acta Part B* 63, pp.1283-1289.
- Lee, L. and Quirke, S.
2000 "Painting materials", in Nicholson, P.T. and Shaw, I. (eds.), *Ancient Egyptian Materials and Technology*, Cambridge, pp.104-120.
- Moorey, P.R.S.
1994 *Ancient Mesopotamian Materials and Industries*, Oxford.
- Nakai, I., Yamada, S., Terada, Y., Shindo, Y. and Utaka, T.
2005 "Development of a portable X-ray fluorescence spectrometer equipped with two monochromatic X-ray sources and silicon drift detector and field analysis of Islamic glasses at an excavation site in Egypt", *X-ray Spectrometry* 34, pp.46-51.
- Nicholson, P.T.
1993 *Ancient Egyptian faience and glass*, Shire Egyptology, London.

- 2006 “Glass vessels from the reign of Tuthmosis III and a hitherto unknown glass chalice”, *Journal of Glass Studies* 48, pp.11-21.
- Oppenheim, L.
- 1973 “Towards a history of glass in the ancient Near East”, *Journal of the American Oriental Society* 93, pp.259-266.
- Perthuisot, J.-P., Castanier, S. and Maurin, A.
- 1990 “La Huntite (CaMg₃CO₄) de la Sebkhah el -Melah (Zarzis, Tunisie): un exemple de microbiodiagenèse carbonatogène”, *Bulletin de la Société Géologique de France* 8, pp.657-666.
- Pagès-Camagna, S. and Colinart, S.
- 2003 “The Egyptian green pigment: its manufacturing process and links to Egyptian blue”, *Archaeometry* 45, pp.637-658.
- Pagès-Camagna, S., Reiche, I., Brouder, C., Cabaret, D., Rossano, S., Kanngießer, B. and Erko, A.
- 2008 “New insights into the colour origin of archaeological Egyptian blue and green by XAFS at the Cu K-edge”, *X-ray Spectrometry* 35, pp.141-145.
- Pagès-Camagna, S. and Guichard, H.
- 2010 “Egyptian colours and pigments in French collections: 30 years of physicochemical analyses on 300 objects”, in Dawson, J., Rozeik, C. and Wright, M.M. (eds.), *Decorated Surfaces on Ancient Egyptian Objects: Technology, Deterioration and Conservation*, London, pp.25-31.
- Scott, D.A.
- 2010 “Greener shades of pale: a review of advances in the characterization of ancient Egyptian green pigments”, in Dawson, J., Rozeik, C. and Wright, M.M. (eds.), *Decorated Surfaces on Ancient Egyptian Objects: Technology, Deterioration and Conservation*, London, pp.32-45.
- Shortland, A.J.
- 2001 “Social influences on the development and spread of glass and glazing technologies”, in Shortland, A.J. (ed.), *The social context of technological change: Egypt and the Near East 1650 - 1150 BC*, Oxford, pp.211-222.
- Shortland, A.J. and Eremin, K.
- 2006 “The analysis of second millennium glass from Egypt and Mesopotamia, Part 1: new WDS analyses”, *Archaeometry* 48, pp.581-605.
- Shortland, A.J., Hope, C.A. and Tite, M.S.
- 2006a “Cobalt blue painted pottery from 18th Dynasty Egypt”, in Maggetti, M. and Messiga, B. (eds.), *Geomaterials in cultural heritage*, London, pp.91-99.
- Shortland, A.J., Tite, M.S. and Ewart, I.
- 2006b “Ancient exploitation and use of cobalt alums from the Western Oases of Egypt”, *Archaeometry* 48, pp.153-168.
- Tite, M.S., Bimson, M. and Cowell, M.R.
- 1984 “Technological examination of Egyptian blue”, in Lambert, J.B. (ed.), *Archaeological Chemistry III*, American Chemical Society Advances in Chemistry Series No.205, Washington, DC, pp.215-242.
- Tite, M.S., Manti, P. and Shortland, A.J.
- 2007 “A technological study of ancient faience from Egypt”, *Journal of Archaeological Science* 34, pp.1568-1583.
- Uda, M.
- 2005 “Chapter 1-1 Characterization of Pigment Used in Ancient Egypt”, in Uda, M., Demortier, G. and Nakai, I. (eds.), *X-rays for Archaeology*, Dordrecht, pp.3-26.
- Uda, M., Tamada, M., Nakajima, Y., Ishizaki, A., Satoh, R., Okada, K., Yoshimura, S., Kondo, J., and Kawai, N.
- 2004 “In situ Characterization of Pigments and Plaster in the Royal Tomb of Amenophis III using X-ray Diffractometer, Fluorescence, Spectrometer and Optical Microscope, The Report on the Conservation Project for the Wall Paintings in the Royal Tomb of Amenophis III”, in Yoshimura, S. and Kondo, J. (eds.), *Conservation of the Wall Paintings in the Royal Tomb of Amenophis III -First and Second Phases Report-*, Tokyo, pp.39-82.
- Ullrich, D.
- 1979 *Ägyptisch Blau: Bildungsbedingungen und Rekonstruktionsversuch der antiken Herstellungstechnik*, Unpublished MSc Thesis, Freie Universität Berlin.
- Yoshimura, S. and Kondo, J.
- 1995 “Excavation at the tomb of Amenophis III”, *Egyptian Archaeology* 7, pp.17-18.
- Yoshimura, S. and Kondo, J. (eds.)
- 2004 *Conservation of the Wall Paintings in the Royal Tomb of Amenophis III -First and Second Phases Report-*, Tokyo.
- Yoshimura, S. and Nishisaka, A.
- 2008 “Conservation of the Wall Paintings in the Tomb of Amenophis III”, *Orient* vol.XLIII, pp.45-59.

Yoshimura, S., Capriotti, G., Kawai, N. and Nishisaka, A.

- 2005 “A Preliminary Report on the Conservation Project of the Wall Paintings in the Royal Tomb of Amenophis III (KV 22) in the Western Valley of the Kings: 2001 ~ 2004 Seasons”, *MEMNONIA* XV, pp.203-212.

阿部善也、権代紘志、竹内翔吾、白瀧絢子、内田篤呉、中井 泉

- 2011 「可搬型 X 線分析装置を用いる「国宝紅白梅図屏風」の金地製法解明」、『分析化学』第 60 巻第 6 号、日本分析化学会、pp.477-487.

阿部善也、張本路丹、中井 泉

- 2009 「X 線化学分析」、『エジプト学研究』別冊第 13 号、早稲田大学エジプト学会、pp.37-76.

- 2010 「化学分析」、『エジプト学研究』別冊第 14 号、早稲田大学エジプト学会、pp.94-116.

アメンヘテプ III 世王墓 (KV22) 報告書刊行委員会編

- 2008 『エジプト王家の谷・西谷学術調査報告書 [I] -アメンヘテプ III 世王墓 (KV22) を中心として-』、中央公論美術出版.

- 2011 『エジプト王家の谷・西谷学術調査報告書 [II] -KVA とアメンヘテプ III 世王墓 (KV22) に隣接する地域-』、中央公論美術出版.

宇田応之

- 2011 『いにしへの美しい色 -X 線でその謎に迫る』、アグネ技術センター.

河合 望、吉村作治、近藤二郎、ジョルジョ・カプリオッティ

- 2001 「アメンヘテプ III 世王墓保存修復プロジェクト予備調査概報」、『エジプト学研究』第 9 号、早稲田大学エジプト学会、pp.39-45.

菊川 匡、阿部善也、真田貴志、中井 泉

- 2009 「ポータブル蛍光 X 線分析装置への試料観察機構の導入と古代エジプト美術館所蔵ガラスの考古化学的研究」、『X 線分析の進歩』40、日本分析化学会 X 線分析研究懇談会、pp.325-337.

真田貴志、保倉明子、中井 泉、前尾修司、野村恵章、谷口一雄、宇高 忠、吉村作治

- 2003 「新開発のポータブル蛍光 X 線分析装置によるエジプト、アブ・シール南丘陵遺跡出土遺物のその場分析」、『X 線分析の進歩』34、日本分析化学会 X 線分析研究懇談会、pp.289-306.

白瀧絢子、阿部善也、K. タンタラカーン、中井 泉、池田朋生、坂口圭太郎、後藤克博、荒木隆宏

- 2012 「熊本県出土の古代ガラスの考古化学的研究」、『考古学と自然科学』第 62 号、日本文化財科学会、pp.29-52.

中井 泉、K. タンタラカーン、阿部善也

- 2008 「X 線化学分析」、『エジプト学研究』別冊第 12 号、早稲田大学エジプト学会、pp.68-87.

中井 泉、前尾修司、田代哲也、K. タンタラカーン、宇高 忠、谷口一雄

- 2007 「ポータブル粉末 X 線回折装置の開発と考古遺物のその場分析への応用」、『X 線分析の進歩』38、日本分析化学会 X 線分析研究懇談会、pp.371-386.

前尾修司、中井 泉、野村恵章、山尾博行、谷口一雄

- 2003 「可搬型 X 線回折装置の試作」、『X 線分析の進歩』34、日本分析化学会 X 線分析研究懇談会、pp.125-132.

吉村作治

- 1993 「早稲田大学古代エジプト調査隊調査報告 (III)」、『オリエント』第 36 巻第 1 号、pp.159-177.

吉村作治、近藤二郎

- 1994 「アメンヘテプ 3 世王墓の調査について エジプト・ルクソール西岸、王家の谷西谷調査報告」、『人間科学研究』第 7 巻第 1 号、pp.187-199.

- 2000 「王家の谷・西谷調査報告 -1992 年 8 月～2000 年 1 月-」、『エジプト学研究』第 8 号、pp.57-64.

吉村作治、近藤二郎、河合 望、西坂朗子、瀬戸邦弘、高橋寿光、中右恵理子

- 2005 「アメンヘテプ 3 世王墓保存修復作業概報：2001 年 3 月～2004 年 3 月」、『エジプト学研究』第 13 号、pp.5-21.

吉村作治、西坂朗子、高橋寿光

- 2013 「エジプト、第 3 期アメンヘテプ 3 世王墓壁画保存修復プロジェクト概報」、『エジプト学研究』第 19 号、pp.43-58.

エジプト学研究 第19号

2013年3月31日発行

発行所 / 早稲田大学エジプト学会

〒169-8050 東京都新宿区戸塚町 1-104

早稲田大学エジプト学研究所内

発行人 / 吉村作治

The Journal of Egyptian Studies No.19

Published date: 31 March 2013

Published by The Egyptological Society, Waseda University

1-104, Totsuka-cho, Shinjyuku-ku, Tokyo, 169-8050, Japan

© The Institute of Egyptology, Waseda University