

東大寺大仏の鍍金と金沢城石川門鉛瓦の 放射化分析による検討

金沢大学理学部 阪上正信

考古学等歴史的試料の研究において、原子炉中性子照射、高分解能 Ge(Li) 半導体検出器による放射性核種の非破壊測定が含有諸元素の相対量の簡単な評価に有効なことは論をまたない。¹⁾ とくに試料量が少い場合や対象元素が微量の場合は感度その他の点で、最近非破壊迅速分析に Si(Li) 検出器の導入により進展をみせてはいるケイ光 X 線法ではえられぬ長所をもっている。このさいそれぞれの研究対象試料について対象元素を何に選んで研究目的を達成するかというねらいも重要であり、それに応じて中性子照射時間および照射後 γ スペクトル測定までの冷却時間も適当に選ぶ必要がある。今回はこの方法を用い、奈良東大寺の大仏、盧舎那仏の金鍍金の問題に関連して、その御身拭いのあと大仏殿のゴミの中から採取された金小片と、奈良三月堂不空羂索観音に関する金箔片の比較研究を行った。さらに銀を含むといわれる石川県金沢城石川門鉛瓦と金沢市近郊鉱山から産出された方鉛鉱の比較研究を行ったのでここに報告しておく。

I. 金試料中の水銀の放射化分析

金 (100% ^{197}Au) は熱中性子照射をうけると、核反応断面積 98.8 バーンの (n, γ) 反応により ^{198}Au (半減期 2.7 日) を生ずる。この放射性核種は β 壊変とともに 411.8 KeV の γ 線を放出し、 γ スペクトルに顕著にピークをみとめる (別にこの 1.1% にあたる 675.9 KeV γ 線ピークと、1087.6 KeV にサムピークをふくむさらによい γ 線ピークを生ずる)。このため放射化された金試料を Ge(Li) 半導体検出器で測定して、その γ スペクトルにより他の放射性核種を検出同定しようとしても、その γ 線エネルギーが ^{198}Au の主ピーク 411.8 KeV より低い核種は、 ^{198}Au の放射能の強いうちはそのコンプトン連続帯に目的核種のピークがかくされて検出が困難である。一方、目的元素としては金試料中の水銀が考古学的歴史的に興味がある。それは、現在の電気化学的方法出現以前には、金鉱石精練のさいに水銀を用いるアマルガム法 (混汞法) が適用され、また金鍍金のさいには金アマルガムを塗付するなどのことがあり、種々の歴史的遺物の金試料中にどの程度水銀が含まれているかが、歴史的研究に一つの手がかりを与えるからである。

そこで水銀を熱中性子により放射化する場合を考えてみよう。水銀は 7 種の安定同位体 ^{196}Hg ,

$^{198}\sim^{202}\text{Hg}$, ^{204}Hg よりなり、生成放射性核種のうちまず注目すべきは、 ^{199}Hg (存在比 0.146%) からそれぞれ核反応断面積 107 バーンと 3092 バーンで生ずる $^{197\text{m}}\text{Hg}$ (半減期 24 時間) と ^{197}Hg (半減期 65 時間) である。しかし、その主な放出 γ 線のエネルギーは 133.9 KeV ($^{197\text{m}}\text{Hg}$), 77.5 KeV と 191.4 KeV (^{197}Hg) であり、またこれら EC 壊変核種に必然的に伴う娘核種の X 線すなわちこの場合は Au K α (68.8 KeV), K β (78.0 KeV) もあるが、いずれも放射化されて間もない金試料中では ^{198}Au のコンプトン連続帯にかくれて検出困難である。これに対し、熱中性子照射を受けるさい水銀中の ^{202}Hg (存在比 29.8%) から生ずる比較的長寿命の放射性核種 ^{203}Hg (半減期 46.9 日) は、 ^{198}Au に比し充分長寿命であるため、たとえその β 壊変に伴う γ 線のエネルギーが 279.1 KeV と ^{198}Au のピーク以下にあるとはいえ、 ^{198}Au が相当に減衰したのちでもなおあまり減衰せず、その時点で ^{203}Hg を検出同定することが可能である。この点に着目して金試料中の水銀量の簡単な非破壊比較研究を行った。

(i) 試 料 :

奈良東大寺盧舎那仏の鍍金は金アマルガム法で行われ、そのさい使用された鍊金および水銀の量はそれぞれ、10436 両と 58620 両、すなわち約 0.4 トンの金とその 5.6 倍量の水銀が用いられたことが『東大寺要録』に記載されているとのことである。²⁾もしこの事実があるとすれば東大寺大仏に関連した金試料は通常金箔に比較して水銀含有量において特長をもつ可能性がある。幸い、奈良元興寺仏教民俗資料研究所の増沢文武氏の御好意により、毎年 1 回行われる御身拭いのさい集められる大仏殿内のゴミのなかから採取された金小片を研究に提供された(図1)。そこでこれと比較研究するため、同時に提供された奈良三月堂不空羂索観音の肩の部分のゴミから拾われたという金箔小片とともに放射化分析により検



図1 奈良東大寺大仏と照射試料とした金小片
(左のカプセルの高さは 3.6 cm)

討した。

(II) 照射と測定：

原子炉中性子照射ははじめ京都大学原子炉実験所圧気輸送管 (Pn-3) で 20 分間行なったが、照射時間が短いため ^{198}Au がかなり減衰した 2 ヶ月後ではやっと ^{203}Hg のピークが 1 時間余の測定でバックグラウンドスペクトル上に少し同定できる程度であった。そこでさらに確実な水銀量の比較を行うため、立教大学原子力研究所 Triga II 型原子炉回転試料棚において、 ^{198}Au の放射能に比し ^{203}Hg の生成放射能が相対的に多くなるよう、 ^{198}Au の半減期の数倍以上の長期照射 (^{198}Au の放射能は飽和に近くなる) を行った。すなわち、100 KW 運転で毎日約 6 時間の断続照射、照射時間通算 147 時間となる約 1 ヶ月余の照射を 1974 年 1 月から 2 月にかけて行った。

なお γ スペクトルの測定は金沢大学 RI 総合研究室設置の有効容積約 20 cm^3 の Ge(Li) 半導体検出器 (低バックグラウンドとするため鉛および戦艦陸奥の鉄材で遮蔽) を主として用いたが、照射後間もない試料等については京都大学原子炉実験所および立教大学原子力研究所設置の Ge(Li) 検出器も用いた。

(III) 結果と考察：

いずれの金試料も、20 分間照射直後の γ スペクトルでは 411.8 KeV の ^{198}Au のピークが著しく、それ以下の γ 線エネルギーのピークは ^{203}Hg をふくめてみとめ難い。 ^{198}Au のピーク以上の γ 線エネルギーをもつ比較的短寿命核種としては、大仏殿金試料には 1345 KeV、511 KeV にピークを生ずる半減期 12.8 時間の ^{64}Cu (β^- 38%, β^+ 19%, EC 43%) および 847 KeV の ^{56}Mn (半減期 2.58 時間 β^- 壊変) をみとめた。これは熟銅約 490 トン、白鉛 (鉛) 約 7.5 トンを使用して鑄造されたという大仏本体からの寄与が考えられる。これに対し、本体は乾漆製で光背が木彫である三月堂観音の金試料には ^{56}Mn がわずかにみとめられたとはいえ、 ^{64}Cu のピークはほとんどみとめられなかった。

さて目的とする ^{203}Hg ピークは、長期照射後 1 ヶ月余の冷却を行い ^{198}Au の放射能がかなり少なくなった時点での γ スペクトル (図 2) にはっきりみとめられた。この図で明らかなように γ スペクトルの ^{198}Au に対する ^{203}Hg ピークの大小には、大仏殿試料と三月堂試料では大きな違いがある。すなわち、この時点での 279.1 KeV の ^{203}Hg ピークと 411.8 KeV の ^{198}Au ピークの面積比を、それぞれの個所でバックグラウンドを差引いて求めると、大仏殿試料では 7.3/100 なのに三月堂試料では 0.43/100 にすぎず、同一金量に対して大仏殿試料には三月堂試料に比し約 17 倍の水銀が含まれていることになる。なお図 2 にみられる大仏殿試料の他のピークには ^{51}Cr (27.8 日, 320 KeV) や ^{76}Se (120 日, 136 KeV, 264 KeV) が概当すると考えられ、 ^{203}Hg の 279.1 KeV のピークには ^{76}Se の 279.6 KeV が重なっている可能性もあるが、各ピークの相対比からみてその寄与が大きい

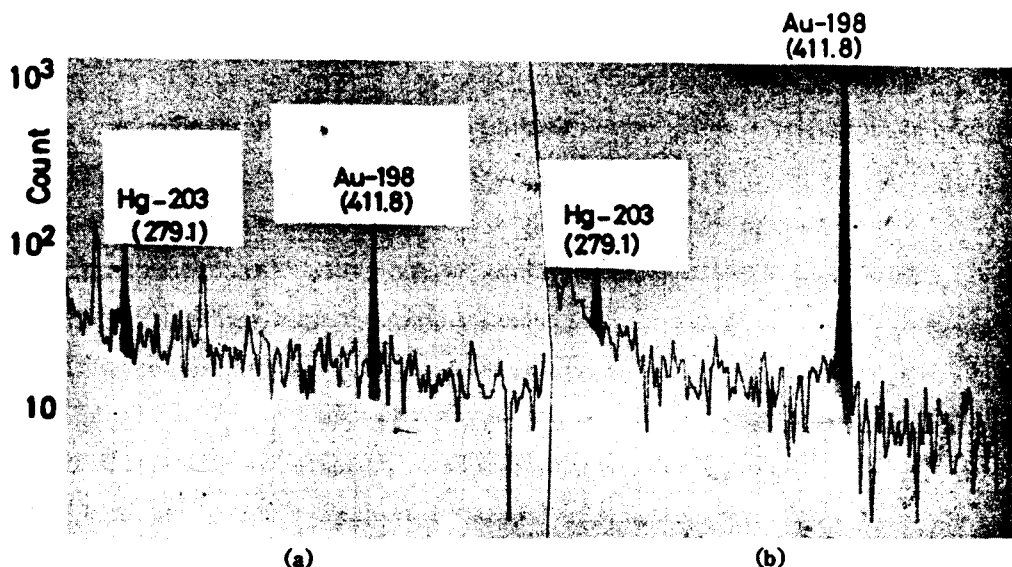


図2 金小片試料の長期照射，32日冷却後のアスペクトル
(a) 大仏殿試料 (b) 三月堂試料

とは考えられない。

このような大仏殿金試料における水銀残留の問題と関連して，われわれの研究室では，人工的に金と水銀を重量比で1：5および1：100に混合して金アマルガムをつくり，それを加熱して水銀を蒸発させる実験を行った。このさい，加熱温度，加熱時間を変えて残留する水銀の金に対する割合を試料の放射化アスペクトロメトリーで求めた。このほか，金アマルガムをそのまま放射化してのち管状のガラス管に入れ，電気炉で加熱して蒸発してくる ^{203}Hg (46.9日)の放射能を測定する実験を行った。この結果，例えば215℃2時間半加熱の後にも8%の水銀が残ること，320℃1日毎断続3日間加熱でもアマルガム粒の大きさも関連してかなりの水銀ののこることなどを，原試料の一部および残留試料を放射化して ^{203}Hg と ^{198}Au のピーク比を測定することによりみとめた。また，予め放射化された金アマルガムを中心温度300℃の電気炉で窒素ガスを送りつつ，長さ35cmのガラス管中で加熱する実験では，留出してくる ^{203}Hg の放射能をウエル型NaI(Tl)検出器に挿入した硝酸水溶液トラップに集めて測定しつづけ，そのさい6時間半加熱でもまだ増加がつづき，6826 cpmになった。しかもその後，1cm×1cmのスリットをもった鉛板を用い，NaI(Tl)検出器でガラス管内の放射能分布を測定すると図3の如くであった。この図に同時に示した加熱実験中のガラス管内の温度分布と対照して考察すると，このような窒素ガス通気実験においても，水銀はなおガラス管の炉の出口から外の部分で温度が50℃以下の部分に主に沈着していることがわか

った。なおこの後、炉の温度を6時間
で550°Cまであげて再加熱すると、
トラップの最終放射能は約 3×10^4 cpm
に増加した。実験終了後さらにトラッ
プ入口周辺等をトラップ内の硝酸溶液
で洗い、それをトラップに合せて測定
すると約 4.9×10^4 cpmとなる。これ
で最初の ^{203}Hg 放射能の大部分が回収
されたとみられ、これを炉の中心温度
を300°Cとしたはじめの加熱実験で
回収された放射能6826cpmと比較す
ると、金アマルガムからの水銀の加熱

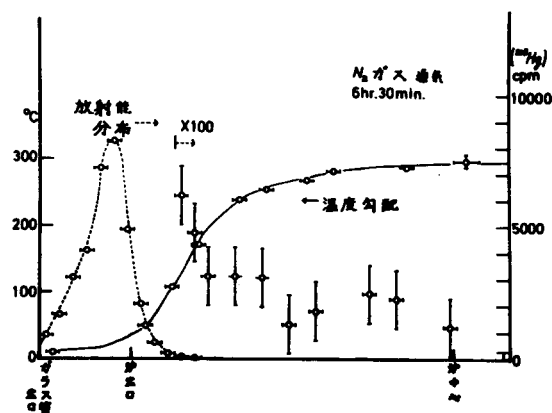


図3 放射性金アマルガム加熱実験後の ^{203}Hg 水銀の放射能分布

蒸発分離にはかなりの温度と時間を要することがわかる。このことから、屋外作業で行われた大仏の金鍍金のさい、金アマルガムからの水銀の加熱分離が充分行われたとは思われず、大仏殿のゴミの中から採取された金小片試料中に水銀量の多いこと、つまり大仏の鍍金がアマルガム法によったことが裏付けられたと考える。

今後、本研究で行われたような歴史的な金試料中の水銀量の放射化分析による検討がさらに系統的に行われ、それぞれの試料とその背景についての考古学的知見が深められることが期待される。

Ⅱ. 鉛試料中の諸微量元素の放射化分析

主成分金属が放射化されることが少ない場合は、Ge(Li)半導体検出器アスペクトロメトリーによる非破壊放射化分析は各種微量成分の迅速評価にとくに有効である。この点で鉛製試料はその安定同位体 ^{204}Pb (1.48%)、 ^{206}Pb (23.6%)、 ^{207}Pb (22.6%)、 ^{208}Pb (52.3%)のうち、熱中性子照射によって放射化されるのは ^{204}Pb 、 ^{208}Pb でしかもその核反応断面積はそれぞれ0.655バーンおよび0.0006バーンと少く、しかも生成核種 ^{205}Pb はEC壊変で、半減期が 3×10^7 年と極端に長く、一方生成断面積の小さい ^{209}Pb の半減期は3.3時間で β^- 壊変するが γ 線は放出しないので、主成分の鉛からの放射性核種が微量成分のアスペクトロメトリーに妨害せず好都合である。

(i) 試料：

現在は金沢大学の正門となっている旧金沢城³⁾の3の丸の搦手門にあたる石川門の屋根瓦は、厚さ4.5～7.6ミリメートルの鉛瓦葺⁴⁾であり、これを試料とした。この鉛瓦は木材を瓦の形につくり、その上に鉛板をうちつけたものである。これは鉄砲があたっても被害が少いこと、そのほか寒

冷地では陶瓦は普及せず（一般には板葺に石をおく、陶瓦葺は大寺院等のみ）、また年を経ると鉛瓦は白色で美しく他の城でもこれを用いるところがあったことなどによると思われる。この金沢城鉛瓦には金銀が鑄込であるとの言伝えがあり、本研究では、これがはたして真実かの確認と量的評価の問題、さらにその由来に関する疑門、すなわち、もともと鉛の原鉱石に微量成分として本来含まれていたものが、それとも一部俗説にあるように蓄財等のためわざわざ鑄込んだものか、ということを解くことを目的とした。原子炉熱中性子照射試料としては、金沢大学で管理している石川門「菱櫓」2階の部屋に陳列保存されている昭和28年からの解体修理（現在実際に用いられている鉛瓦はこのとき全部高岡市に送って鑄直された）のさい残された歴史的な鉛瓦の一部（図4(a)）からの隅の部分を約1cm角で切りとり（図4の上の写真）、さらにそれから58.9mgの小片を採取した。

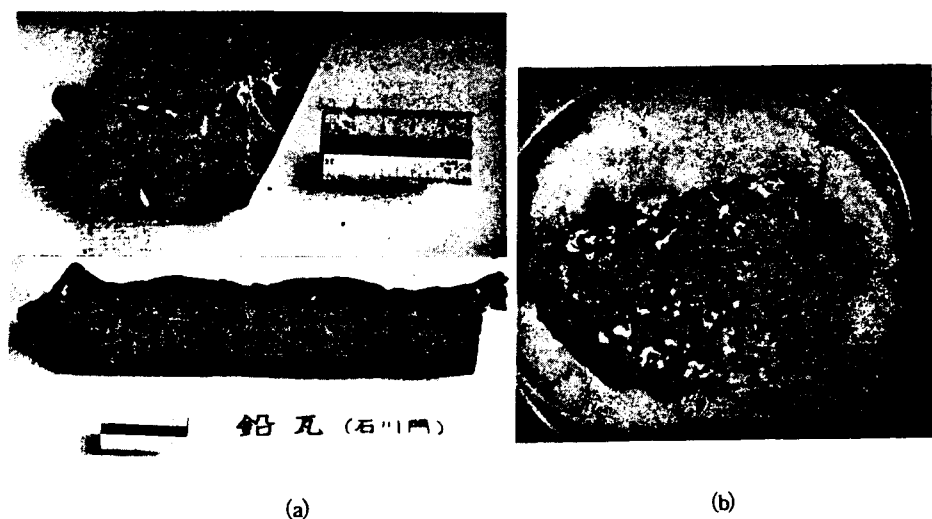


図4 (a) 金沢城鉛瓦の一部と照射試料採取の部分（上の写真下部）
(b) 方鉛鉱試料を採取した倉谷鉱山産鉱石

さらに、この鉛瓦鑄造の原料となったと見られる北陸地方の鉛鉱石の代表として金沢市近郊の旧鉱山倉谷鉱山の鉱石標本（旧四高、現在金沢大学地学教室蔵、図4(b)）から採取した方鉛鉱も同時に熱中性照射の試料とした。倉谷鉱山⁵⁾は慶長年間に開鉱されて、江戸時代さかんに採掘され一時長期休止後、明治時代再採鉱された鉱山で、旧四高標本は、Jamesonite 硫安鉛鉱（毛鉱）と標記されていたものだが、照射試料としたのはその鉱石の毛鉱の部分ではなく、それ以上多量に共生する純粋な方鉛鉱結晶の部分をかきとり、そのうち31.82mgを照射したのである。

このほかに銀および金の定量の標準として、それぞれの標準溶液より一定量を沱紙にしみこませ乾燥し、銀 27.5 μg 、金 23.3 μg を含むようにした沱紙を照射試料とした。

(ii) 照射と測定：

まず鉛瓦小片と方鉛鉱を同一照射管に入れ京都大学原子炉実験所 KUR 原子炉の圧気輸送管 (Pn-3) で 20 分間照射した。照射直後、各試料の Ge(Li) 検出器による 40 秒間のくりかえし迅速 γ スペクトル測定を行なったが記録には同所ホットラボ測定室の磁気テープ記録を利用した。また本照射諸試料の 15 日、27 日および 55 (54) 日冷却後の γ スペクトルは金沢大学 RI 総合研究室の Ge (Li) 検出器でそれぞれ 8.5 分間、17 分間、136 分間測定を行った。

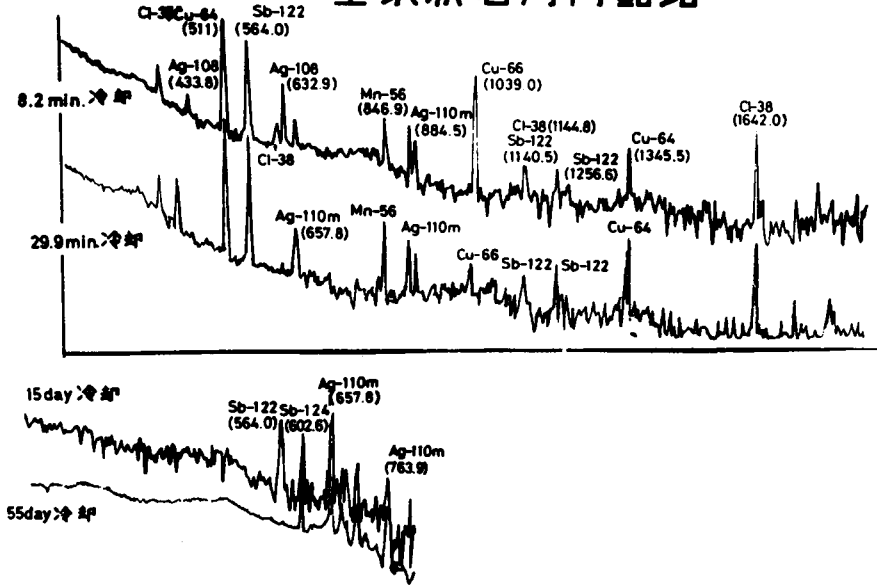
さらに銀および金の定量のためには、それらの標準試料との同時照射を立教大学原子炉廻転試料棚において、100KW 運転 1 日 6 時間断続約 1 ヶ月間行った。照射試料の γ スペクトル測定は、照射終了後まもなく、12 日後、30 日後に行い、標準試料の γ スペクトルの ^{198}Au および $^{110\text{m}}\text{Ag}$ のピークと比較して定量をこころみた。

(iii) 結果と考察：

原子炉熱中性子で 20 分間照射して後に数次にわたり測定された石川門鉛瓦および倉谷鉱山方鉛鉱の γ スペクトルの主なものを図 5 に示す。これらのスペクトルから照射された両試料中にいずれも ^{108}Ag (2.3 分)、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ (235 日) が存在することは明瞭であり、このほか ^{122}Sb (2.74 日)、 ^{124}Sb (66 日) が両試料ともに認められる。なお ^{56}Mn (2.58 時間) も両試料ともにみとめられるが相対的に方鉛鉱試料に多く、一方 ^{66}Cu (5.1 分) ^{64}Cu (12.8 時間) は鉛瓦に相対的に多く、 ^{38}Cl (37.3 分) は鉛瓦の γ スペクトルのみにしかみとめられない。ともかく、これら γ スペクトルで検出される元素のうち、銀 (Ag) とアンチモン (Sb) の割合では両試料でそれほど大きな異が見られないことから、石川門鉛瓦の中の銀はもともと鉱石中に存在したもので、鉛瓦鑄造のさい添加されたものでなく、ほぼ一様に鉛瓦中に含まれているものと判断される。なお銅の鉛瓦中の存在は、鉛鉱に共生した銅鉱の分離不充分か、鑄造工程中の混入かであろう。また鉛瓦にみとめた塩素は後刻の汚染と考えられる。

さて、鉛瓦の銀の含有量については、長期照射 30 日冷却後の γ スペクトルの $^{110\text{m}}\text{Ag}$ の 657.8 KeV のピーク積算値を、標準試料のそれと比較して、鉛瓦 58.9mg 中に 43.8 μg 、すなわち 0.074 %であることを知った。この値を、本邦に原子炉がいまだに建設されない以前に行われた先駆的研究⁶⁾、すなわち科学研究所のサイクロトロンでの Be(d, n) 反応による中性子による放射化を石川門鉛瓦について行い、短寿命 ^{108}Ag (2.3 分) の GM 計数管計測減衰曲線からえられた推定値とその報告記載の化学分析値 0.05 %と比較すると、オーダーにおいて一致しあまり異ならないが、今回の原子炉中性子を利用し長寿命の $^{110\text{m}}\text{Ag}$ の γ スペクトルピークから求められた値はより信頼しうる値と考える。

金沢城石川門鉛瓦



倉谷鉾山 方鉛鉱

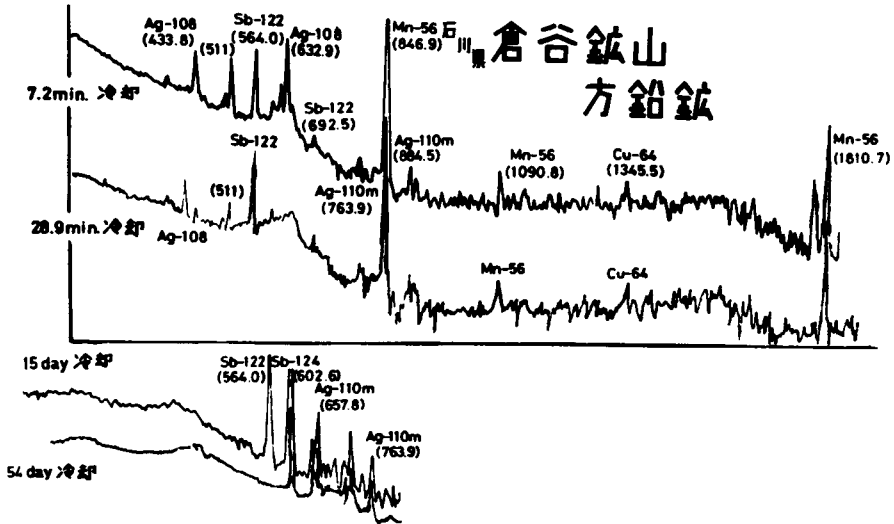


図5 KUR 20分照射後のアスペクトルの変化,

なお金の存在については、鉛瓦、鉛鉱石のいずれについても、長期照射後のいずれの点でも ^{198}Au のピークがみとめられず、一方はつきりと ^{198}Au のピークがいずれの時点でもみとめられた標準試料中の金の量 $23.3\mu\text{g}$ およびピークの検出限界より判断して、たとえ金が存在しても少なくとも $1\mu\text{g}$

以下、すなわち0.002%以下と考えられる。

最後に本研究に貴重な試料を提供された元興寺仏教民俗資料研究所の増沢文武氏、金沢大地学教室、また原子炉照射の便をはかられた京都大原子炉、立教大原子炉の各位、さらに実験測定を熱心に共に実施された当研究室の中西孝助手および金沢大学理学部昭和48年度卒研究生の笹倉昭君等に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) “考古学と自然科学”第5号(1972)報文〔9〕,〔10〕など。
- 2) 小林行雄,「古代の技術」(塙選書24)p.209,(1973)塙書房。
- 3) 金沢大学金沢城学術調査委員会「金沢城——その自然と歴史——」(1968)金沢大学生協出版部;森 栄松「金沢城」(1970)北国出版社。
- 4) 日置 謙「楽晩荘随筆」(鉛瓦);八田健一「百万石太平記」(金沢城の鉛瓦)。(いずれも金沢市立図書館蔵)。
- 5) 「石川県地質鉱産誌」p.34 石川県地方開発事務局昭和28年3月(1953)。
- 6) 江本義理“古文化財の科学”13,37(1956)。

