

考古遺物のX線分析

東京国立文化財研究所 江本義理

1. 古文化財の材質研究の特殊性

古文化財を国宝や重要文化財に指定したり管理、保存、修復する際に、材質を究明することは不可欠である。考古遺物の金属器をとってみても、金、銀、銅、鉄、鉛、錫、があり、その他顔料、粘土、漆など非常に広範囲であり、大きさ、形状、性状も異なっている。それらが古来の技法により製作され、時代と共に変遷し多種多様である。

材質を調査研究する場合、我が国では分析のため、試料を文化財の本体からかき取ることができずのはごく限られた場合で、得られる試料は微量試料である。従って貴重な文化財に対しては、非破壊的分析方法が原則である。

非破壊分析でまず最初に試みたのは、放射化分析で、金沢城石川門、鉛瓦中の銀の検出、金銀製品などについて分析を行なった。¹⁾ 大きさ、形状に制約があり、特に非破壊的方法では文化財の何にでも応用できず、小さな試料とか、この分析法の特性を活かした微量成分に着目した分析に活用すべき分析法と考えている。

一方、従来文化財に対しては光学的方法として、紫外線による蛍光写真、赤外線写真、X線透過写真などが、材質究明の補助的方法として利用されている。

2. X線分析

X線分析は、蛍光X線分析とX線回折分析とに分かれる。前者は成分元素の元素分析であり、後者は結晶構造の解析から化合物の確認を行なうことができる。この両者を併用して、文化財の材質究明を行なっている。特に蛍光X線分析は、普通の装置を改造して、大きな試料が測定できるような試料室にすれば、大きさ、状態、形にとらわれず、広範囲の対象元素について適用でき、非破壊でも、また微量試料でも測定でき、文化財にうつてつけの分析法である。

空気中での測定なので重金属領域に限られているが、文化財の場合、軽金属は使われていないし、顔料、陶磁器の釉やガラスの呈色金属の検出や、低火度釉、灰釉などの区別や、アルカリガラスか鉛ガラスの区別などは重金属領域で事足りるし、軽元素の中には、随伴している元素に着目して、

その元素の検出で或程度の推定ができる。

X線分析を非破壊的に行なうとき、試料は測定後そのまま保存でき、またその試料を他の分析法に利用することもできる。特に貴重な試料の場合、量も全然減ることなく、そのままの状態で返却できる利点がある。また遠隔地にある大型の試料に対しては、可搬式装置も用意されている。

しかし、非破壊であるため表面の凹凸やさびが測定誤差の原因となるし、古代技法によるため不均一性や不純物の検討など、試料の取扱いには十分な注意が必要である。²⁾

3. 分析例

従来の分析法は破壊的であったため、文化財の実際の分析例は少く、材質の明らかにされているものはまだ少い。外見上から言い伝えによって材質を推定していたものも多く、実際に測定して見ると意外な結果となった例も少なくない。例えば後漢時代の漢式鏡で錫鏡として登録されていた小型の鏡は、全体に白いさび（塩基性炭酸鉛）で覆われており、測定の結果鉛鏡であることを確認した。

I 金属器

醍醐寺五重塔などの相輪

醍醐寺五重塔（平安時代：天曆6年）の解体修理の際、相輪の部材を調査するため各部材から試料を取ることができた。化学分析を行う前に切り取った状態で蛍光X線分析による定性分析を行なった。これらは青銅というより錫の量が少く、当時の銅を材料として鑄造されたもので、創建当初のものと後世補修部材との相違を金、銀、砒素、アンチモンの量から判別できた。このことから昔の精錬技術が幼稚であり、上記の不純物が除ききれず微量成分として含まれていたことが示され、時代が降るにつれて不純物の少いきれいな材料を使って補修していることが判る。³⁾ また、宮城県多賀城跡廃寺の塔の九輪、陸奥国分寺九重塔相輪、何れも奈良時代の塔の相輪の出土破片について蛍光X線分析を行なったが、検出元素のスペクトルから、両者とも主成分は銅で砒素を割合と多く含有し、不純物として鉄、鉛、錫、微量成分としては銀、アンチモン、ビスマスを含んでいた。

銅鐸

神戸市桜ヶ丘出土8号銅鐸ほか4点の銅鐸を非破壊分析（蛍光X線分析）を行なった。

試料はいずれも青銅であり、表に示した数字は含有量が既知の標準試料の各成分の蛍光X線強度と比較検討して推定した各成分の大略の含有量である。

試料1～3、錫は普通の含有量であるが、鉛がかなり多く、不純物は青銅器の不純物として、普

分 析 結 果

試 料	主 お よ び 副 成 分	不 純 物
1. 神戸市灘区桜丘出土 8号銅鐸 底部破片	銅 錫 鉛 (72%) (8%) (20%)	砒素(1%)鉄, アンチ モン, ニッケル, 銀
2. 兵庫県淡路三原郡緑町出土 身の一部破片	銅 錫 鉛 (72%) (7%) (18%)	砒素(1.5%)鉄, アン チモン, ニッケル, 銀
3. 神戸市東灘区本山町森坂下町出土 破片	銅 錫 鉛 (75%) (10%) (15%)	砒素(1.5%)鉄, アンチモ ン, ニッケル, 銀, 亜鉛
4. 神戸市東灘区本山町中野生駒 神戸女子薬科大, 薬草園出土 裾素文部両面	銅 錫 鉛 (65%) (25%) (8%)	砒素(0.5%)鉄, ニッ ケル, 銀, アンチモン? 水銀?
5. 鳥取県東伯郡泊村出土 裾素文部破片	銅 錫 鉛 (60%) (25%) (15%)	砒素(1%)鉄, ニッケ ル, 銀, アンチモン?水銀?

通のものである。砒素は多く約1%程度含まれており、鉄、ニッケルは一桁少い量であろう。アンチモン、銀は更に少くなり、前二者と共に微量成分と見なされる。試料4は錫が多い青銅で、白銅鏡の成分配合比と同じであり、外見もよく似ている。試料5、桜丘出土1号銅鐸と同範関係にあるものとして測定した。試料4同様錫が多い青銅で鉛は試料4より多く、倍近く含まれている。

銅鐸の化学分析値は古くは梅原末治氏の論文⁴⁾、近くは田辺義一氏⁵⁾によるものがあり、古いものの方が錫の含有量が多いように論じられており、青銅器一般の傾向と同じであるが鏡などの分析例の数と比してまだ少く、一つ一つの試料の数値を検討して見ると、必ずしも新しいもの、古い時代のものとはっきり言えるだけのデータは未だ不足しているように思われ、今回の分析結果から時代的な判定はできないと考えるのが妥当と考える。

イラン・デラマン発掘青銅器

東京大学イラク・イラン遺蹟調査団によりデラマンで発掘された、銅鏃、銅剣、銅環、腕輪などの青銅器30点の材質調査の機会を与えられ、蛍光X線分析法によって、非破壊的に元素分析を行なった。⁶⁾ 測定結果によればこれらの試料は、錫の少い青銅であり、少量成分も少く、さらに銅製ともいえる試料がある。このことは銅鉱は酸化鉱系のものを使ったこと、また錫鉱の供給が少

いことを物語るものであろう。さらに遺物の種類により、質が一定していないことは、冶金、鑄造技術が確定されておらず、銅鋳と錫鋳と一緒に熔融された結果青銅ができ、錫を合金成分として意識して混合したものではないと考える。同一種類の遺物にしても、含有量がまちまちであり、利器の類が、装飾品より錫が多い傾向もなく、鏡も白銅鏡には程遠い錫の含有量であることは技術的に幼稚であるのか、原料の錫鋳が乏しく、錫の供給が十分でないことを示す例か、いずれかであると考え。また銅剣の一つに、柄の部分で全長の四分の一位の所を境にして、材質が異っており、そこでつないでいることが判明し、X線透過写真でも裏付けられた。

Ⅱ 陶磁器

古瀬戸調査⁷⁾

まづ鎌倉時代の真の古瀬戸と昭和の模古作の破片について測定を行ない、Zr, Sr, Rb, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Ti, Ca, K, P, S, Al, Mg が検出されたが、完成品の測定は重金属領域の短波長で行なうので、重金属領域の元素について検討し、試料面の凹凸などの関係から、いくつかの元素の相対強度比で測定結果をまとめた。その結果、 $SrK\alpha/RbK\alpha$ の大小で真の古瀬戸と模古作と対応させることができた。他の強度比では両者の選別に対する組織的な結果は得られなかった。

SrとRbは、それぞれCaとKとに随伴し、微量成分として含有されている元素である。灰釉の成分は、原料として長石、木灰などが用いられるが、どちらにもアルカリ、アルカリ土類元素が存在するので、 $SrK\alpha/RbK\alpha$ は長石と木灰との混合比を決めているのではなく、成分のRbとSrの含有比を求めているわけであり、使われた原料の相違を示している。

完形品の瓶子や壺などの古瀬戸の試料の測定は、釉が厚く一様にかかったところについて注意して行ない、結果は表に見られるように、出土地の判明しているもの、伝世品のように、素性のはっきりとしたものに比べ、永仁銘瓶子とそれに類する数点は $SrK\alpha/RbK\alpha$ の値が大きく離れて、古い鎌倉時代の真の古瀬戸とは認め難いと断定した。

Ⅲ 顔料

装飾古墳の彩色顔料については、山崎一雄氏の、福岡、熊本両県下の50に近い装飾古墳の顔料についての調査結果をまとめられたものを発表されている。筆者も福岡県：王塚古墳、熊本県：横山古墳の彩色顔料を調査した。測定結果は山崎氏の結果と同様で色のついた粘土を用いている。個々の成分のX線回析分析結果を次に記す。

破 片

I. 測定条件 W-Target, 40 KVP-30 mA, LiF, S. C.,
 螢光 D-4 型 Air-Path, Full Counts = 4,000, 5,300, 3,200

試 料 (釉)	$\frac{FeK\beta}{MnK\alpha}$	$\frac{SrK\alpha}{RbK\alpha}$	$\frac{CaK\beta}{KK\alpha}$	$\frac{KK\alpha}{FeK\beta I}$	$\frac{CaK\beta}{FeK\beta II}$
1. A-褐 ₁	2.56	4.82	0.53	1.84	0.97
2. A-褐 ₂	3.51	4.87	0.64	1.74	1.12
3. A-緑	1.39	3.49	0.51	5.80	2.98
4. B-褐	5.98	2.21	0.60	1.94	1.16
5. B-緑 ₁	1.52	2.63	0.50	5.92	2.93
6. B-緑 ₂	3.88	1.98	0.54	2.96	1.64
	色による 相違	AとBの 相違		色による 相違	色による 相違

II. 測定条件 Pt-Target 40 KVP-30 mA. LiF, S. C.,
 特殊試料台 Air-Path, Full Counts = 1,600

試 料	$SrK\alpha/RbK\alpha$		
1. A-褐 ₁	5.37	5.70	max. ~ min.
2. A-褐 ₂	4.51	4.84	4.45 6.43 ~ 4.45
3. A-緑	6.43	6.40	
4. B-褐	3.12	3.48	
5. B-緑 ₁	2.84	2.88	3.07 3.48 ~ 2.77
6. B-緑 ₂	3.39	2.77	

完形品

測定条件 特殊試料台, Pt-Target, 40 KVP-30 mA, LiF, S. C.,
 Air-Path Full Counts = 1,000

試 料	$SrK\alpha/RbK\alpha$	底 (素地) $SrK\alpha/RbK\alpha$	備 考
イ 四 耳 壺	6.20	5.58	不 詳
ロ 永 仁 銘 瓶	5.80	7.22	" "
ハ 狛 犬	6.06	5.15	" "
ニ 狛 犬	2.59	1.65	伝 品
ホ 瓶	2.70	0.55	山 北 世 出 土
ヘ 破 片	1.55	0.22	瀬 戸 出 土
ト 瓶	1.09		鎌 倉 出 土
チ 水 注	8.80	8.22	不 詳
リ 瓶	2.04		
ヌ 瓶	5.08		

測定結果

王塚古墳

灯明石、奥壁三角文より、微量の試料を採取して、分析を行なった。

蛍光X線分析による検出元素 主成分, 副成分		X線回析分析による検出鉱物
白	Fe, Sr, Rb	粘土 (セリサイト?)
赤	Fe	α -Fe ₂ O ₃ 赤鉄鉱
黄	Fe	α -石英, 正長石, セリサイト
緑	Fe	海緑石
黒	Mn, Fe	非晶質 (非晶質マンガン鉱)

横山古墳

X線回析分析による検出鉱物	
白	セリサイト, α 石英
赤	赤鉄鉱, 粘土
青 (暗青色)	緑泥石

山崎氏の緑、青色顔料の判定は、緑泥片岩のような緑色岩石の粉末とされたが、筆者はX線回析分析により緑：海緑石（王塚）暗青色：緑泥石（横山）をはじめて確認することができた。

また、東京芸術大学トルコ調査団の中世修道院壁画試料を分析した際、アガチ・アルト、エーリー・タッシュの漆喰壁破片（この場合石膏であった）の緑色も海緑石であることを確認している。

4. 変質生成物

文化財の材質そのものの研究以外に、その変質に関する研究も欠くことのできない重要な研究課題である。

遺物は埋蔵環境すなわち、まわりの土壌が酸性かアルカリ性か、酸化状態か還元状態か、微生物の活動などにより、それぞれ異った変質を起している。さらに出土直後から、今迄の閉ざされた環境から急に酸素の多い、空気中と云う環境の激変による材質の劣化現象が始まる。発掘時に、遺物の周囲の泥とか、水の地球化学的知見を求め、一方遺物の状態、腐朽、腐食生成物などの変質生成物をX線回析分析で究明して遺物が埋もれてから、長年月の間にどのような変質を受けたかを究明するのは、考古化学の一部門として大いに興味ある問題である。

その一例として、昭和45年、栃木県大平町、七回り鐘塚の調査がある。⁸⁾ この古墳の墳頂から約4~5mの深さの粘土層の中に、舟形木棺、組合わせ木棺の二組の棺が発見され、人骨の他多

くの副葬品（大刀、鉄鏃、銅金具など）が埋葬されていた。

二つの木棺の中にはそれぞれ大刀があり、舟形木棺内の王纏大刀の刀身は、表層が白色の炭酸鉄（ FeCO_3 菱鉄鉱），刀身に密着した層は暗青色の磷酸第一鉄（ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 藍鉄鉱）のさびの層に覆われ、その中間層は両者が検出され、磷酸鉄が炭酸鉄に移行していることを示していた。刀身自体は非常にしつかりしていて、研けばピカピカに光るのではないと思われるほどの状態である。現在の鉄の防錆処理法として、磷酸化成処理法と云う方法があり、この原理とまったく同じことが棺内で自然に行なわれていたわけで、その磷酸は埋葬された人体から由来するものと考えられる。

舟形木棺の外側は粘土でぬり固められていたので埋葬中に還元性雰囲気生成され、磷酸鉄、炭酸鉄が生成されたのであろう。

一方組合わせ木棺は、木棺自体も保存が悪く大刀も外見から、磷酸第一鉄の外側は炭酸鉄と酸化鉄とが部分的に混在し、刀身にも磷酸鉄の外、酸化鉄による腐食部分かなり認められた。

このように隣接した棺内で、構造の違いから、舟形木棺は長期間閉ざされた水漬の状態にあり、一方は地下水の移動にふれる状況にあり、環境の違いによる変質（腐食）の差がはっきり表われていた。

以上の埋蔵環境の変質のほか、収蔵中などの保存環境の中でも変質は起っている。

保管中の出土鉄器の中には、ところどころかさぶた状にふくれ、その中に白い粉末、淡黄色の粉末がつまっている場合がある。この白い粉末は硫酸第一鉄（ $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）でやがて空気中で酸化され淡黄色に変って行く。これは鉄器が土中している時に、還元状態の所で硫化水素によって硫化され、硫化鉄になっていた時期があり、発掘後保管中に水分と酸化を受けて、硫酸塩に変質したという一つの劣化の過程が推定できる。

また、乾いた鉄器類の中に、小さな褐色の水滴やそれが乾いた状態のものが点々と見受けられることがある。これは β オキシ水酸化鉄（ $\beta\text{-FeOOH}$ ）であることが多く、腐食を進行させる。 β オキシ水酸化鉄は塩化鉄に由来するものであるからこれも土中していた時期に塩化物や塩類の作用を受けていた結果を物語るものであろう。

金属器ばかりでなく、土器、磚、テラコッタ、ガラスなどや、屋外の石造品についても、多湿と乾燥が繰返されると可溶性塩と反応、変質し、風化生成物として、石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）芒硝（ Na_2SO_4 ）塩化ナトリウム（ NaCl ）などを析出し、表面を損傷し、がさがさにしてしまう。

栃木県宇都宮市大谷寺の磨崖仏からは「いわしお」と名付けられている白色析出物が乾燥時に、晶出することが知られていたが、調査の結果、チリ硝石（ NaNO_3 ）クリノプロクロライト（ $\text{Na, K, Ca, Mg}_5[\text{AlSiO}_5\text{O}_{12}]_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ）などを検出した⁹⁾。また、大分県白杵市の石仏群においても、白色風化生成物が、仏体、台座などから析出しており、硫酸ナトリウム（無水

硝 Na_2SO_4) であることを確認した。これらの析出物は仏体至る所に析出しており、亀裂に沿って空隙に晶出するため 2~3 cm^2 位の部分を表面層と共に持ち上げ、彩色や彫刻の線を損傷させ、お顔もあばたにしてしまう。凝灰岩質の溶出し、空気中の成分などと作用する結果である。この様な場合、表面的な保存処置では損傷を止めることは不可能で、塩類、風化生成物、土中からの水分の制御など根本的な対策が必要である。

以上変質生成物の例を述べたが、この方面の研究は、今後 走査電子顕微鏡による観察と、X線アナライザーによる分析との併用で発展させて行き度いと考えている。

参 考 文 献

- 1) 江 本 義 理 : 古文化財の科学, No.13, 37 (1956)
- 2) 江 本 義 理 : 保存科学, No.2, 27 (1966)
- 3) 江 本 義 理 : 金属学会会報 Vol 10, No.1 50 (1971)
- 4) 梅 原 末 治 : 白鳥博士還暦記念 東洋史論叢 (1925)
- 5) 田 辺 義 一 : J. Faculty Sci, Univ, Tokyo Vol 11 Part 3 (1962)
- 6) 江 本 義 理 : デーラマン IV, 89 (1921)
- 7) 江 本 義 理 : 理学電機ジャーナル, Vol 24, No.1,
- 8) 江 本 義 理 : ミュージアム, No.255, 24 (1965)
- 9) 江 本 義 理 : 保存科学, No.2, 39 (1966)