

X線分析法による文化財の材質研究

江 本 義 理

絵画 彫刻 工芸品 建造物 考古資料等、文化財は非常に広範囲に洩るが、これらの材質を究明することは文化財を指定、保存、修理する際に適切な処置をとる為に必要である。そのみならず、材質の究明によって製作の年代および技術を知ることが出来、美術史、考古学、技術史等の文化史上大いに役に立つ。

しかるに我が国では、貴重な文化財であるため、材質を調査、研究する場合に、分析のために試料をかきとる事を許されるのは、極く極く稀であり、あとは、剝落片、残欠等に頼らなければならない。従って限られたものしか分析出来ず、たとえ分析出来ても不純物の混入、質の不均一からくる実質との差異など不十分な点はまぬがれない。

ここに於て貴重な文化財に適した非破壊的な材質の調査方法が必要となり従来、紫外線・赤外線やX線・ γ 線透視等の光学的方法¹⁾や、放射化分析²⁾・ β 線後方散乱の測定による方法^{3,4)}などのように放射能を利用する方法が試みられて来ているが、X線を使って化学分析を行なうことが出来る。それらの方法はX線が物質に入射すると、X線と物質との間に吸収、散乱現象を起し、又二次的に蛍光X線、 β 線、熱などを発生する。これらの相互作用の多くが化学分析に利用されているが、とりわけ蛍光X線分析は直接元素分析が迅速に、しかも試料に何等損傷を与えることなく非破壊的に分析出来るし、又必要に応じてX線回折分析を行なうことにより結晶構造を明らかにして材質を究明することが出来る。X線分析は文化財に適した有効な分析方法と云うことが出来る。

蛍光X線分析法

蛍光X線分析の原理や装置、特徴などについては「古文化財材質調査における蛍光X線分析法の応用⁵⁾」に概要を記したので重複をさげ主として応用例について記すことにする。

蛍光X線分析法は試料の形状、性質によらず分析可能の上、元素およびその濃度も広範囲にわたって分析が可能である。従って、従来の間接的又は多少とも破壊的な方法によっていた時には、明らかにされていなかった材質や疑問視されていたものも確認することが出来るようになった。

さて文化財の材質は、金、銀、青銅、黄銅、鉛、鉄等の金属あり、陶磁器あり、ガラス、顔料あり、それらがいろいろな形として使われており、恰好も種々雑多なので、装置もそのまま測定出来る様な特殊試料台を使用している。測定技術も一つ一つに工夫をこらしている。

金 属

青銅—醍醐寺五重塔相輪の各部。解体修理の際、相輪部材を調査するため、各部分から試料を採ることが出来たので、化学分析を行なう前に、切りとったままの状態で行なわない、創建当初からのものと後世補修したものとの相違を金、銀、砒素、鉛などの量から大

体見当をつけることが出来た(図1)。このことから昔は金属の精錬法が稚拙なため不純物が除ききれず、当時の銅を使って製作したものを分析してみると、微量成分として上記の元素が含まれており、時代がくだるにつれて不純物の少ない原料を使って補修していることが判る。

この微量成分の究明はX線分析に限ったことではなく、感度のよい方法もあり、それらも併行して行なう必要があるが、X線分析によって従来扱えなかった広範囲の試料に対する多くのデータを収集することが出来れば、原鉱石の不純物の種類や存在量は、産地特有のものであるから、産地、製作年代、技術などを特徴づける成分を知ることが可能となるであろう。これは非常に興味のあることでX線分析法による材質研究の一つの大きな目的とも言える。

又金工品の青銅系の「白銅」は錫が30%近く入ると白い合金となるが、又「臙銀」とか「四分一」と云われる銅と銀の割合が3:1位の合金も白く、両者とも同じ様な色で古びて来ると銅錆が出たりして識別がつかなくなる。室町時代の太刀の装飾で「ひる巻」とよばれる白い金属の紐を巻いたものを定性分析した結果、銅と銀のX線スペクトルが認められ、両者のCuK β とAgK β のピークの高さから両者の比をとって見ても大体3:1となり臙銀であることが確認された。

この他古鏡、金銅仏、金張、小判、鉛、錫の装飾等の分析を行なった。

顔 料

軸装の紙本、絹本のもの、板絵などの絵画、古建築の彩色に用いられている無機顔料も画面を傷つけることなく、そのままの大きさで同定することが出来、かなり小面積の点や線も選別することが可能である。

又彩色が剝落してしまっていて、かすかに木地にしみ込んだ顔料の色が判別出来る程度の試料でも、顔料の種類を推定することが出来る。

栃木県木幡神社楼門の連子窓の彩色が洗い落されていて、僅かにしみ込んだ緑が判別出来る試料であつたが、明らかに銅のスペクトルが認められ緑青と推定する裏付けが出来た。広島県向上寺三重塔の肘木(100×20×20 cm)(写真1)は彩色の大部分は剝落し見事に風化した木肌が見られるようなもので残っている色調も黒ずんで判別がつかないものであった。彫刻であるので、深く彫り込んでX線を照射しても影になる部分は出来なかったが、その他の部分を色々工夫して測定し顔料を推定し、復元彩色の資料を作ることが出来たが、現地で調査して製作した復元彩色の下絵の一つと一致し、科学的に立証出来たのは嬉しいことであつた。

これらの測定技術の経験から顔料が剝落したり、古びて不明瞭な画面から図柄を読みとり、さらに使用してあつた顔料の種類も推定することが出来、画面を復元することも可能となるであろう。

陶器—古瀬戸の調査⁵⁾の際、蛍光X線分析の有効なことを認められて以来、現在迄主に釉の種類や呈色剤の金属等について基礎的な測定を行なっているが、釉や素地の主成分である珪酸塩の軽元素についての研究に進めば、種々興味ある知見を得ることが予想出来るからX線回折法による知見と共に大いに期待している。

X線回折による分析法

一定波長のX線が物体に照射され、波長を変えずに散乱される時は干渉して回折現象が起こる。すなわち λ の波長のX線は結晶の原子網面(面間隔 d)に、次式(Braggの反射条

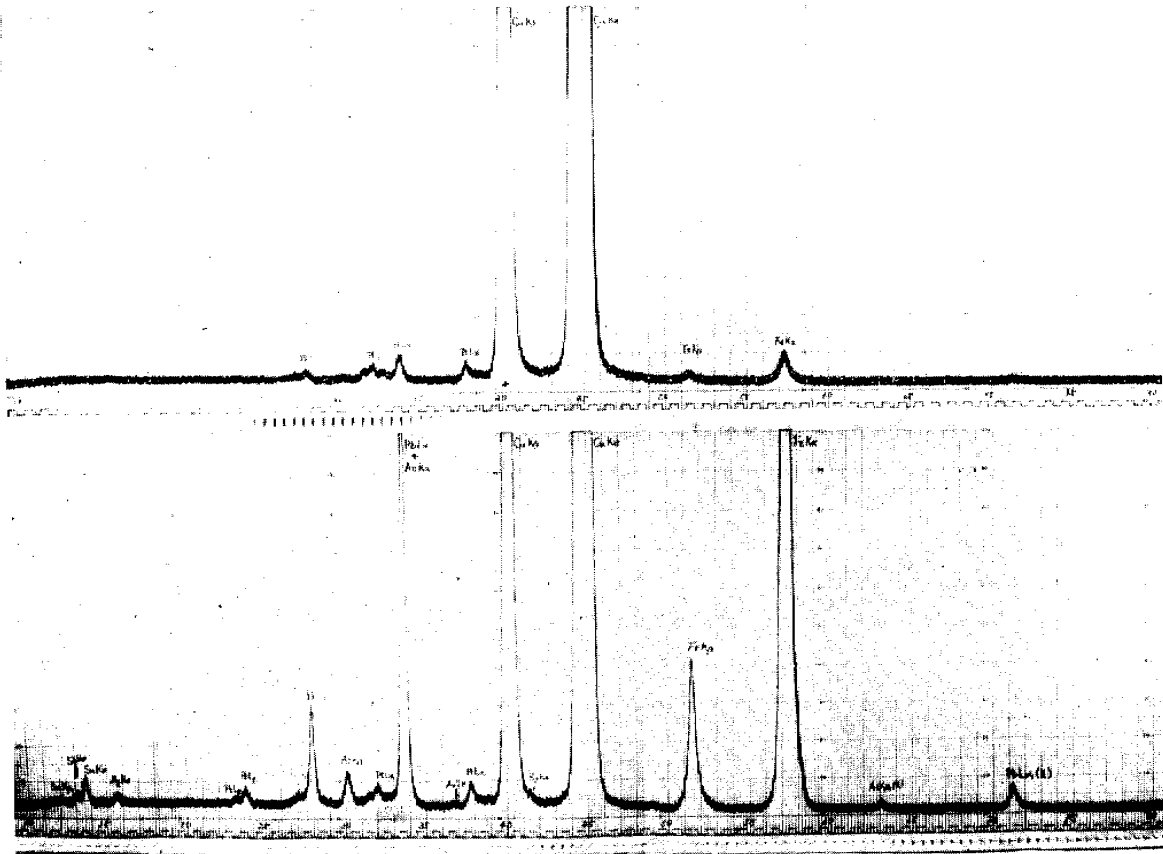


図1 蛍光X線分析による測定記録チャート
 上：京都醍醐寺五重塔水煙つなぎ鋳（後補）下：同九輪第七（創建当初）
 両者測定条件は Pt-Target, 40 kV, 10 mA, full scale: 16000 counts

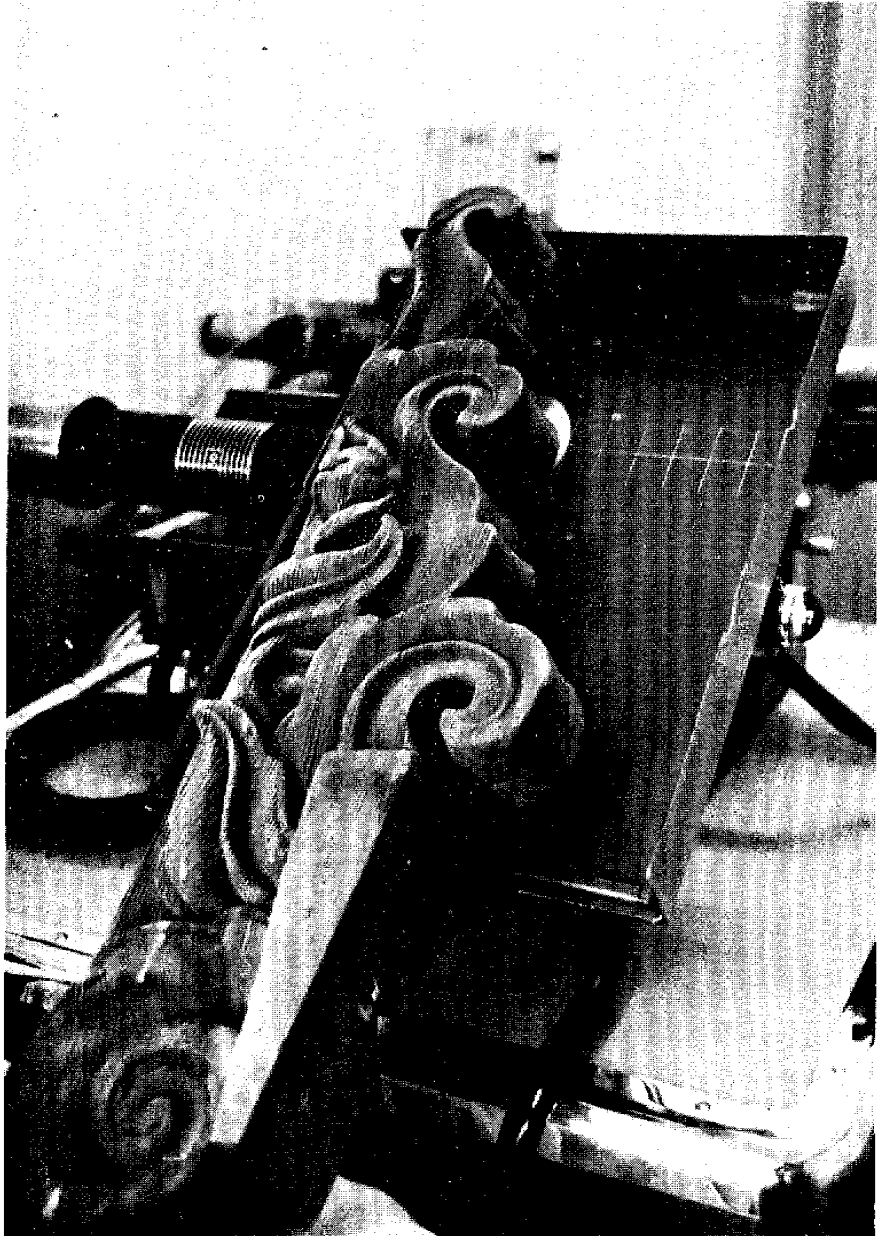


写真1 蛍光X線分析装置の大型試料台に肘木をセットしたところ

件式)を満足する角度 θ で入射した場合に回折する。

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

n には 1, 2, …… などの正整数であるので、一定波長 λ 、一定面間隔 d に対して回折角は数ヶ存在する。

この条件式で入射 X 線は使用 X 線管球対陰極の特性 X 線で λ は既知であり、回折角 θ はゴニオメーターを走査して X 線検出器 (計数管) で測定されるから試料中の結晶質の一連の結晶面の面間隔を知り、既知結晶との比較、或はデーターに表われた面間隔の値から材質を同定し、回折線の強度から定量を行なう。又写真法があり、適当なカメラを撰択して回折線を撮影し、その回折図形を解析して同定を行なう。

装置のうち X 線発生装置、計数装置、記録装置は蛍光 X 線分析装置のものを使用出来る。この方法も標準装置では大きな試料は測定出来ないで、大型試料でも測定出来る特殊カメラや支持台も、標準装置と共に昭和 39 年度に於て設置出来る計画である。非破壊的に分析出来るが X 線回折法は蛍光 X 線分析法に比し、大きさや形に限定される場合がある。しかし写真法を用いれば試料の量は極く微量ですむから利用面も広範囲にわたるであろう。

顔料の中で緑青 (緑色) と群青 (青色) のように同じ金属 (銅) の化合物 (塩基性炭酸銅) でも色が異っている場合がある。然し古くなると黒ずんでどちらとも判別出来ない、この両者は元素分析しても金属元素としては銅しか検出されないが、之を X 線回折法で分析すれば、元素と元素の結合状態が判るので、どんな形の化合物であるかを明らかにすることが出来る。即ち $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ なら緑青、 $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ は群青とはっきり識別し、緑青の緑が塗ってあったか群青の青が塗ってあったかを判別出来る。

一般には蛍光 X 線分析で元素分析をして、構成元素を検出し、その材質を判断することが出来るが、不審の時は X 線回折法を併用してその結晶構造を知り正確を期すことが必要で、顔料ばかりでなく発掘品や全然見当のつかないもの、また新しい時代になってから作り出された同じ色調の材料を使っている後補部分を見つけたり、鑑定したりする時に有効である。

現在迄に陶器の素地、釉薬の研究 (イラン出土陶片、古瀬戸など) 陶器の焼成温度の推定 (古瀬戸など) を行なったが、大気汚染による文化財の腐食、汚損などの影響の調査に関しても、腐食生成物の検出 [鎌倉大仏 (塩化物)、京都教王護国寺五重塔露板 (硫化物)] や、汚染地域の空气中にさらした銅板の酸化とさびの生成過程を追う予備実験を行なっており、汚染度の判定にも利用出来そうな結果が出ている。

其の他長年月の材料の変質⁷⁾、劣化や、金属材料の鍛造、圧延などの加工の問題などの物性に関する研究も行なうことが出来る。

以上 X 線分析の非破壊的な取扱を中心に述べてきたが、幸にして粉末又は溶液にすることが出来る試料ならばこれら精度のよい分析法の特色を生かし、又他の分析法も併用して多方面から検討した充分な材質研究を行なうことが望ましいのである。

上述の如く研究も緒についたばかりで、定性的なものが主体となっているが、更に定量的なことを論ずる場合は、試料の表面の状態に対する補正⁸⁾、試料に対する化学的な標準試料、年代に関する歴史的な標準試料の選定、それらの充分な基礎データー、また小型試料ならば、精度を上げるために試料を回転させるなどの測定方法⁹⁾ や技術的な問題など色々考慮すべき点がある。文化財の材質研究は、非破壊的方法が原則的な条件なので、ある程度の精度は犠牲にしても致し方なく、半定量の域で論じなければならぬ歯がゆさも起り得るが、現段階でも大きな意義があり、これらの分析結果は、文化財の指定の際の材質調査、修理の際の材

料の選定，復元彩色の顔料の選定などの基礎資料となっている。更に前記の問題を解決して行けば考古学，美術史，技術史等に資するところがあると信ずる。

- 1) 東京国立文化財研究所光学研究班. 「光学的方法による古美術品の研究」.
- 2) 江本義理. 古文化財の科学, 13号 (1956), p. 36.
- 3) 朝比奈貞一, 山崎文雄, 大塚巖, 浜田達二, 齊藤精宏, 小田幸子. 古文化財の科学, 6号 (1953), p. 14.
- 4) 山崎一雄, 齊藤精宏, 山崎文男, 古文化財の科学, 13号 (1956) p. 34.
- 5) 江本義理. 美術研究, 第 220 号 (1962), p. 23. 江本義理. 理学電機ジャーナル, Vol. 4, No. 1, p. 26.
- 6) 江本義理. 日本分析化学会, 第11年会講演.
- 7) 古代ガラスの腐食生成物の研究に関しては山崎一雄, 齊藤喜彦. 日本学士院紀要, 36 (1960), p. 503.

Summary

The writer has been conducting, during the last few years the quality examination of cultural properties by the X-ray fluorescent analysis, utilizing its advantage of non-destructiveness, and when necessary using X-ray diffraction method in addition.

It has been proved that these methods are non-destructively effective for all of the various materials.

Efforts are being made to accumulate basic data concerning samples of which provenances or ages are clearly known, and which therefore serve as standard specimens.

化学研究室