

古文化財の X 線分析法による材質測定資料〔I〕

金属—漆芸品—蒔絵材料，金具類 (1)

江 本 義 理

はじめに

文化財の材質研究は寺宝，コレクションなどの総合調査や発掘調査などのように，まとまった数の対象物を調査研究する場合と，指定または修理に際しての諸調査，また平常基礎研究として単発的に行なう場合などがある。それらの結果は，前二者にあつては調査報告書，修理報告書などの一部に発表されるが，後者に於ては，色々の種類のを一点ないし数点，分析を行なうので，すべてを纏めて発表するには，かなりの期間を要し，またデータの死蔵化ともなりかねない。そのため今回，このデータを対象別に分類して，数件ずつまとめて「X線分析法による文化財の材質測定資料」として発表することとした。分類としては，金属（考古資料，工芸品，建築金具など），顔料（絵画，彫刻，建築，工芸品などの彩色），珪酸塩（陶磁器，土器，ガラス，石造品など），その他を考えている。

なお系統的なもの，分析精度の検討などの分析法に関するものは従来の「X線分析法による文化財の材質研究」の続報とする。

測定方法

測定はすべて非破壊的方法によるため，蛍光 X 線分析装置の大型試料台を用いて行なった。従つて重金属領域のみの元素分析である。

測定個所の選定は文化財又は出土品の担当の専門技官と協議して決め，調査時間の関係で大体，一種類一個所とし，疑問が生じた場合は場所を替えて測定した。

測定条件

主として次の条件によつた。

X 線 管 球	白金対陰極
印 加 電 圧	40 kV
印 加 電 流	20 mA
分 光 結 晶	弗化リチウム
検 出 器	シンチレーション・カウンター

照射面積は必要に応じ，小部分に絞つて測定を行なった。

また X 線回折法が利用できる位の微量の試料が入手できた時のみ X 線回折法を併用している。

スペクトル線の強度の表現は，強，中，弱，微，？の五段階とし，そのうち，微は微量では

あるが、確実に含有されているもの、? は存在不確実のものとした。

白金対陰極の X 線管球を使用しているので白金 (Pt), および装置から僅かの銅 (Cu), 鉄 (Fe) のスペクトルが認められるが、これらは成分元素とは関係ないので表には示さない。

今回の資料は下記の漆芸品 6 点の蒔絵粉, 金具, 金具類について報告する。いずれもこれら工芸品の修理に際しての事前調査およびその参考資料として調査を行なったものである。

1. 宝相華蒔絵宝珠箱 (国宝) 平安時代 仁和寺蔵
2. 花蝶蒔絵挟帙 (国宝) 平安時代 藤田美術館蔵
3. 桐竹文蒔絵瓶子 (重文) 平安時代 手向山神社蔵
4. 沢千鳥蒔絵螺鈿小唐櫃 (国宝) 平安時代 高野山 金剛峯寺蔵
5. 俱利迦羅龍蒔絵経箱 (国宝) 当麻寺奥院蔵
6. 高台寺椀 (蒔絵調度類の内) (重文) 桃山時代 高台寺蔵

以上のうち, (1), (2) は保存科学第 3 号, 「平安時代漆芸技法資料 I」に, また (3), (4), (5) は本号「同資料 II」に法量, 形体, 成形法, 蒔絵などについて記載および写真, 図版があるのでそれらを参考にされ度い。

工芸品や板絵のような, 厚みのある試料の分析は, 測定個所の照射位置への設定には時間と表面を損なわぬよう神経を費やし, 照射面積を小さく絞って, 測定すべき金粉なり, 顔料だけに一次 X 線を照射しようとしても, 細かい模様などの場合困難となり, 周囲の他の部分が入ってしまう。そのような場合は照射位置と測定結果とよく対比して, スペクトルの解析を行なわなければならない。また蒔絵の場合, 粉を蒔いてから漆をかけるため, 粉が動いてしまい, 金粉の部分に銀粉が混っていることがあり, これも単独の材質, すなわち金粉自体の不純物の銀の含有量を知り度い場合などに障害となる。したがって測定個所の観察も細心の注意が必要である。

測定結果

(1) 宝相華蒔絵宝珠箱 (国宝) 平安時代 仁和寺蔵

使用されている蒔絵粉は金, 青金, 銀, 錫と四種類あり, 上面と側面の花の部分の銀粉は銅が微量, 不純物として含有されていると思われる。また上面の場合金粉が照射部分に入っていたためか極微量検出された。

側面の鳥の部分は金に銀を混ぜた合金, 青金である。また沃懸地の部分の金粉は青金より銀の含有量の少ない, すなわち不純物程度の銀を含有する金粉であり, これら三者を使い分けていることがわかる。

覆輪は表面がはげた個所からは銀のみが検出され, はげていない所からは錫と銀が検出され, 銀地と錫地の二層が認められる。しかも, 他のもう一個所の測定では銀, 錫のほかに鉛が検出され, 錫と鉛の比率は大体半々, 又は錫が僅かに少ない (48% 位) のものと推定出来るもので, 後世の補修のものとも考えられる。

身の底の金具は 4 ケのうち 1 ケが銀に銅が少量入った銀合金である。他の 3 ケは銀に亜鉛を入れた合金で後補のものである。

第1表 宝相華蒔絵宝珠篋 蛍光X線分析結果

番号	測定箇所	元素判定に使用したスペクトル線 ()内は強度	検出元素
1.	蓋 上面 花	CuK α (弱)AuL α (微)AgK α (強)AgK β (中)	銀(Ag); 銅(Cu), 金(Au)
2.	" 側面 花	CuK α (弱)AgK α (強)AgK β (中)	銀(Ag); 銅(Cu)
3.	" " 鳥	CuK α (弱)AuL α (強)AgK α (中~弱) 他に AuL β L γ 高次線	金(Au); 銀(Ag)
4.	" 側面 金沃懸地	FeK α (微)AuL α (強)AgK α (微) 他に AuL β L β 高次線	金(Au); 銀(Ag)
5.	身 側面 覆輪 表面はげた部分	AgK α (強)AgK β (中)	銀(Ag)
6.	" 側面 覆輪 1.	AgK α (中)SnK α (強)SnK β (中)	錫(Sn), 銀(Ag)
7.	" " " 2.	PbL α (強)PbL β_1 L β_2 +SnK α -II(強)AgK α (中)SnK α (中)SnK β (弱)	錫(Sn), 鉛(Pb), 銀(Ag)
8.	" 底 金具 ①	FeK α (微)CuK α (弱)AuL α (微)AgK α -II (強)AgK α (強)	銀(Ag)銅(Cu); 鉄(Fe) 金(Au)
9.	" " " ②④	ZnK α (中)AuL α (微)AgK α -II(強)AgK α (強)他に ZnK β	銀(Ag)亜鉛(Zn), 金 (Au)
10.	" " " ③	ZnK α (弱)AuL α (微)AgK α -II(強) AgK α (強)	"

(2) 花蝶蒔絵挾軾(国宝) 平安時代 藤田美術館蔵

第2表 花蝶蒔絵挾軾 蛍光X線分析結果

番号	測定箇所	元素判定に使用したスペクトル線 ()内は強度	検出元素
1.	脚, 花(金粉)	AuL α (強)PbL α (弱)AuL β +AgK α -II(強) PbL β_1 L β_2 +SnK α -II(中)AgK α (中) SnK α +AgK β (強)SnK β (弱)	金(Au)銀(Ag); 錫(Sn) 鉛(Pb)
2.	" , 花(錫)	SnK α (強)SnK β (中)	錫(Sn)
3.	甲板, 蝶(金粉)	AuL α (強)PbL α (弱)AuL β +AgK α -II(強) PbL β_1 L β_2 +SnK β (弱)AgK α (強)SnK α +AgK β (中)SnK β (弱)他にAuL β , L γ	金(Au)銀(Ag); 錫(Sn) 鉛(Pb)
4.	" , 蝶(錫)	PbL α (弱)SnK α -II+PbL β_1 L β_2 (強) SnK α (強)SnK β (強) 他にSnK α -II, PbL γ	錫; 鉛(Pb)

「X線分析法による文化財の材質研究第3号(保存科学第2号)」に既報のものである。

甲板と脚部の金銀蒔絵宝相華の花, および蝶の部分測定したところ, 銀粉と思われていた蒔絵が錫粉であり, 新事実が判明した。すなわち脚部の花では錫だけ検出され, 足板側面の蝶の部分は錫のほかに不純物程度の鉛が検出された。これら錫粉の部分は腐食があり, 銀の腐食とは異なり薄黒くはじけた様な感じが認められた。甲板および脚部の花, 蝶の金蒔絵の部分は銀を含む金粉であり, 同時に錫, 鉛が検出されているのは, 蒔絵の研出しの時に移動し

たかとも思われる。

(3) 桐竹文蒔絵瓶子 (重文) 平安時代 手向山神社蔵

桐の幹, 竹の葉の錫粉蒔絵の部分では錫のほか, 鉛が検出され, 両者の強度比から大体の配合比を推算すれば桐の幹の場合, 錫が56%, 竹の葉の部分は錫, 鉛50% づつ程度となった。

鳳凰の図柄の部分は緑色の顔料で彩色され密陀絵と推定されているものである。測定結果は大量の銅と中位の亜鉛と鉛が微量検出された。銅は緑色の顔料として使われている緑青であ

第3表 桐竹文蒔絵瓶子 蛍光X線分析結果

番号	測定箇所	元素判定に使用したスペクトル線 () 内は強度	検出元素
1.	桐の幹	PbL α (強)PbL β_1 L β_2 +SnK α -II(強) SnK α (強)他にPbL γ , SnK β , CuK α	鉛(Pb)錫(Sn)
2.	竹の葉	PbL α (強)PbL β_1 L β_2 +SnK α -II(強) SnK α (中)他にPbL γ , SnK β	鉛(Pb)錫(Sn)
3.	鳳凰	ZnK α (中)CuK α (強)CuK β (中) PbL α (微)他にZnK β , PbL β , L γ	銅(Cu)亜鉛(Zn)鉛(Pb)
4.	無地	FeK α (中)他にSrK α , ZrK α ,	鉄(Fe)

第4表 沢千鳥蒔絵螺鈿小唐櫃 蛍光X線分析結果

番号	測定結果	元素判定に使用したスペクトル線 () 内は強度	検出元素
1~3	懸子 透金具 ①. ②. ③.	CuK α (強)AuL α (強)HgLa(弱) AsK α (微)AgK α (微)他にAuL β , L γ , HgL β , L γ , AgK β	銅(Cu)金(Au); 水銀 (Hg)砒素(As)銀(Ag)
4.	" 透金具縁金具	CuK α (強)AuL α (中)HgLa(弱) AsK α (微)AgK α (微)他にAuL β , L γ , HgL β , L γ , AgK β	同上
5.	" 覆輪	SnK α -II(強)AgK α (弱)SnK α (強) 他にSnK β	錫(Sn); 銀(Ag)
6.	" 裏 無地	FeK α (強)他にSrK α , YK α , ZrK α	鉄(Fe)ストロンチウム など
7.	蓋 覆輪	CuK α , K β (強)AsK α (微)AgK α (微) 他にAsK β	銅(Cu); 砒素(As)
8.	" " 蠟付部	CuK α : K β (強)ZnK α : K β (強) PbL α +AsK α (弱)AsK β (微) PbL β_1 L β_2 +SnK α -II(弱)SnK α (中)	銅(Cu), 亜鉛(Zn) 鉛 (Pb)錫(Sn)砒素(As)
9.	" 青金	AuL α : L β (強)AgK α (中) 他にAuL γ , FeK α , CuK α (極微)	金(Au), 銀(Ag)
10.	" 金粉	AuL α : L β (強)AgK α (微)他にAuL γ	金(Au), 銀(Ag)
11.	" 平塵 金粉	AuL α : L β (強)CuK α (微)他にFeK α	金(Au), 銅(Cu)
12.	身 壺金の座金具	CuK α (強)AuL α (中)HgLa(微) AgK α (微)AsK α (微)	銅(Cu)金(Au); 水銀 (Hg)銀(Ag)砒素(As)
13.14.	" 脚の上, 下の金具	同上 (鍍金の厚さによりAu, Ag, Hg の強度が変化)	同上

り、鉛は密陀絵の油に混合した密陀僧と見てよいと思われる。しかし亜鉛は緑青などの不純物として入っても極微量なら考えられないこともないが、不純物程度ではなく、一つの材料として使われている程の量と考えられる。そうなる顔料として考えられるのは亜鉛華の白となるが、この顔料はごく近世使われ出したものであり、瓶子製作当初に使われたとは考えられず、補修の時、色合せ又は盛上げに使われたものではないであろうか。

無地の所は下地の地の粉の成分である鉄、ストロンチウムやジルコニウムが認められるだけである。

(4) 沢千鳥蒔絵螺鈿小唐櫃 (国宝) 高野山 金剛峯寺蔵 (前頁第4表参照)

懸子の透金具とその縁金具は砒素を含んだ銅に水銀によるアマルガム鍍金を施したもので、その金に微量の銀が含まれている。

懸子の覆輪は錫で銀が少し検出されている。

蓋の覆輪は砒素を微量含んだ銅で、その蠟付部分からは錫、鉛のほかに多量の亜鉛が検出されており、後世の補修と考えられる。

蓋の蒔絵の青金はかなりの銀を含有している。蒔絵の金粉は微量の銀を含んでいるが、平塵の金粉は銀を含まず、銅も極微量検出されるだけで、良質の金粉を用いている。(壺金の座金具および脚の上下の金具・身の金具類に中子の透金具と同様のものと考えられる。)

(5) 俱利迦羅龍蒔絵経箱 (国宝) 当麻寺奥院蔵

第5表 俱利迦羅龍蒔絵経箱 蛍光X線分析結果

番号	測定箇所	元素判定に使用したスペクトル線 ()内は強度	検出元素
1.	蓋, 剣の先	CuK α (弱) AuL α (弱) AgK α (強) 他にFeK α (微) AgK β , AuL β	銀(Ag): 金(Au)銅(Cu)
2.	" 龍の頭部	AuL α (強) AgK α (微) 他にAuL β , L γ , CuK α (極微)	金(Au): 銀(Ag)
3.	身, 底 無地	FeK α (強)	鉄(Fe)
4.	" 金具	CuK α (強) AuL α (中) AsK α (弱) HgL α (微) AgK α (微)	銅(Cu): 金(Au)砒素 (As)水銀(Hg)銀(Ag)

蓋の銀蒔絵部分(剣の先)は銀に金、銅が検出されており、銀自体にこれが含まれているほか、金粉が混入しているものと思われる。金蒔絵部分(龍の頭)は微量の銀を含んだ金である。

身の金具は前出の金具と同様、砒素を含んだ銅に水銀によるアマルガム鍍金を施したものである。

(6) 高台寺蒔絵椀 (蒔絵調度類の内) (重文) 桃山時代 高台寺蔵

蓋: 高 4.1 cm 径 11.9 cm 高台高 0.5 cm 径 6.4 cm

身: 高 9.1 cm 径 14.1 cm 高台高 2.3 cm 径 7.8 cm

内面朱塗りの平たい椀で、外面は梨子地に葦、流水文、波頭および桐の葉の紋を配した図柄で金、銀、錫の金具と金蒔絵を施してある。

身の蒔絵、桐の葉部分(金蒔絵)、主成分の金のほか、少量の銀とかなりの銅と砒素が検出された。いづれも不純物よりもずっと多く、何か意味があると思われる。砒素は蒔絵の際の絵漆

第6表 高台寺椀（蒔絵調度類の内） 蛍光X線分析結果

番号	測定箇所	元素判定に使用したスペクトル線 ()内は強度	検出元素
1.	身 桐の葉(金泥)	CuK α (中)AuL α (強)HgL α (微)AsK α (中) AgK α (弱)	金(Au): 銅(Cu)砒素 (As)銀(Ag)水銀(Hg)
2.	" " (はがれた部分)	FeK α (中)CuK α (微)AuL α (弱)HgL α (微) AgK α (微)	鉄(Fe): 金(Au)銅(Cu) 水銀(Hg)銀(Ag)
3.	" 波頭	SnK α -III(微)PbL α (弱)PbL β_1 L β_2 +SnK α -II(弱)SnK α (強)AgK α (弱)	錫(Sn)銀(Ag)鉛(Pb)
4.	" 波しぶき	CuK α (微)AuL α (微)AgK α -II(中) AgK α (強)AgK β (中)	銀(Ag): 銅(Cu)銀(Ag)
5.	" 梨子地	FeK α (弱)AuL α (強)HgL α (弱) AgK α (微)	金(Au): 銀(Ag)鉄(Fe) 水銀(Hg)
6.	蓋, 梨子地	FeK α (弱)AuL α (強)HgL α (弱)AgK α (微)	同 上
7.	" 葦(金泥)	FeK α (微)AuL α (強)HgL α (微)AgK α (微)	同 上
8.	" 金具のはがれた部分	FeK α (強)AuL α (微)HgL α (微)AgK α (微)	鉄(Fe): 金(Au)水銀 (Hg)銀(Ag)
9.	" 金金具	CuK α (微)AuL α (強)AgK α (中)	金(Au)銀(Ag)銅(Cu)
10.	" 同上(他の部分)	同 上	同 上

に雄黄(石黄) As_2S_3 (黄色)あるいは鶏冠石 As_2S_3 (橙赤色)を入れることが行われるが、この部分は補修であり、そのようなことが行なわれたため砒素が検出されたと考えられる。身の金蒔絵および蓋の金具のはがれた部分からは、かなりの鉄が検出されており、これは下地の砥の粉の鉄分であり照射部分に梨地部分が入ったためか金その他が検出された。

波頭の金具は錫と銀とあり、錫金具の波頭の部分は錫に鉛が入っており、強度比は鉛が錫の十分の一以下で、錫に少量鉛が入った程度である。端の部分に腐食が所々認められる。銀金具の波頭、しぶきの玉は銀に金、銅が不純物程度検出されている。

身および蓋の梨子地部分は銀が不純物程度含有されている金粉である。また検出された水銀は梨地に朱の地塗りが施されているためと思われる。

蓋の金高蒔絵、葦の葉部分 これも不純物程度の銀を含む金である。

蓋の金金具、桐の紋様の部分 金銀の合金で強度比を標準試料と比較すると金に銀が10~15%程度含有されている。

以上今回は測定結果の説明にとどめ、いづれ回を重ねて比較検討を加えることとする。

調査にあたり、事務局美術工芸課、井上正技官(現京都国立博物館)、鈴木友也技官、東京国立博物館、荒川浩和技官、当部修理技術研究室中里寿克技官の御協力を得たことを深く感謝する。

Résumé

Yoshimichi EMOTO: X-ray Analysis Data on Materials of Ancient Cultural Properties.

This is one of the serial data of non-destructive investigation by X-ray analysis on materials of cultural properties such as metal, pigment, glaze etc.

This report gives data of X-ray fluorescent analysis on metal powders (*Makie*-powder), and metal fittings (metal thin plate) used for six particular lacquer-ware examples.

Operating condition of X-ray fluorescent analysis.

X-ray tube: Pt-anode: 40 kV, 20 mA.

Crystal : LiF.

Detector : Scintillation counter.

As to figures, designs and technique of analyzed materials, please refer to Mr. Nakasato's thesis "Technical Data of Lacquer Work in the Heian Period I." (Science for Conservation, No. 3, p. 55.) II (ibid No. 4, p.)

1. Box for "sacred pearl" decorated in *Makie* with design of bird and *Hosoge* scrolls. National Treasure, Owned by Ninna-ji, Kyoto, Heian Period.

<i>Makie</i> -Powders	Measured Portions	Results
Gold	A portion of <i>Ikakeji</i> ground.	Gold contained silver as an impurity.
Faintly bluish gold.	A portion of bird design.	Gold contained a small amount of silver.
Silver	A portion of flower design.	Silver contained copper as an impurity.
Tin	Rim band of the cover.	Double layers of silver and tin. The tin is an alloy with lead. Sn: Pb=48: 52
Metal Fittings	Metal fittings attached to bottom of the container	One of the four pieces is silver alloy containing a small amount of copper. Other three pieces are silver alloy containing zinc, these are substitution of original metal fittings.

2. Arm rest decorated in *Makie* with design of flowers and butterflies. National Treasure, Owned by Fujita Art Museum, Heian Period.

<i>Makie</i> -Powders	Measured Portions	Results
Gold	Portion of flowers and butterflies design.	Gold contained silver as an impurity.
Tin	"	1. Tin. 2. Tin contained lead as an impurity.

This had formerly been believed to be a silver *Makie* but was discovered to be a tin *Makie*.

3. Heishi Vase decorated in *Makie* with design of paulownias and bamboos. Important Cultural Property, Tamukeyama shrine, Heian Period.

<i>Makie</i> -Powders	Measured Portions	Results
Tin	A portion of the trunk of a paulownia.	An alloy of 50% tin and 50% lead.
	A portion of a leaf of a bamboo.	"

It has been thought that the phoenixes are drawn with malachite. As a result of analysis a fairly large amount of zinc and a small amount of lead were detected besides copper as the major component. It was proved that copper represented litharge, and zinc is considered to be zinc white which was probably used at the time of repair.

4. Chest with lege decorated in *Makie* and mother of pearl inlay with design of plovers by a marsh. National Treasure, Owned by Kongobu-ji, Heian Period.

<i>Makie</i> -Powders	Measured Portions	Results
Faintly bluish gold (Ao-Kin)	A portion of marsh.	Gold contained a small amount of silver.
Gold	Heijin ground of the cover.	Good quality gold which does not contain silver but contains a small amount of copper.
Gold	A portion of marsh on the cover.	Gold contained a small amount of silver as an impurity.
Tin	Rim band of the cover.	Tin powder contained a small amount of silver.

A gilt metal open-work fitting of *Kakego* (inner tray), metal ornaments attached to the corners and ornamental metal fitting of the container are gilt with amalgamated gold on copper which contains a small amount of arsenic.

5. Sutra box decorated in *Makie* with design of the two boy attendants of *Fudo Myo-o* and the dragon *Krikara* coiled round a sword. National Treasure, Owned by

Taema-ji Okuno-in, Heian Period.

<i>Makie</i> Powders	Measured Portions	Results
Silver	A portion of the edge of sword on the cover.	Silver contained a small amount of gold and copper.
Gold	A portion of dragon's head on the cover.	Gold contained a small amount of silver.

Metal fittings attached to the body are gilt with amalgamated gold on copper which contains a small amount of arsenic.

6. Kodai-ji type wooden bowl. Important Cultural Property, Owned by Kodai-ji, Momoyama Period.

This wooden bowl is laquered in cinnabar on the inside and finished up on the outside in *Nashiji* ground, on which a design of reed, water stream, waves and paulownia crests are executed in *Makie*.

<i>Makie</i> Powders	Measured Portions	Results
Fine gold powder mixed in lacquer	A portion of paulownia leaf on the outside of the bowl.	This is presumed to be repaired part. Gold, copper and arsenic were detected besides gold. The arsenic is believed to have been mixed with orpiment or realgar in order to finish up golden <i>Makie</i> in yellow.
Gold	Nashiji ground of cover. A portion of wave design on the cover.	Gold contains silver as an impurity.

Metal Fittings (Metal thin plate)	Measured Portions	Results
Tin	A portion of waves on the bowl.	Tin alloy contained a small amount of lead. Corrosions are found in several spots at the edge.
Silver	A portion of wave splash	Gold and copper are contained as impurity.
Gold	Poulownia crest	Gold and silver alloy contained 10-15% Ag.



写真1 高台寺 瓶身

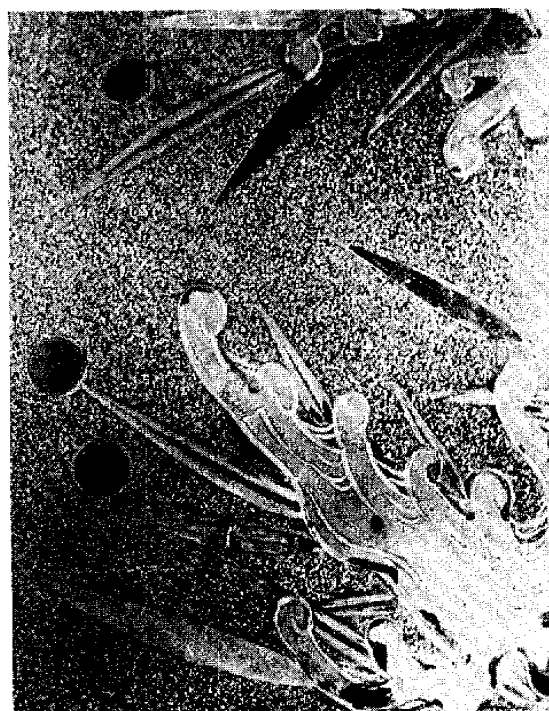


写真3 身部分 波頭 (金金貝) 葦の葉 (錫金貝) 葦の葉 (錫金貝) 地は梨子地 (銀金貝) 地は梨子地

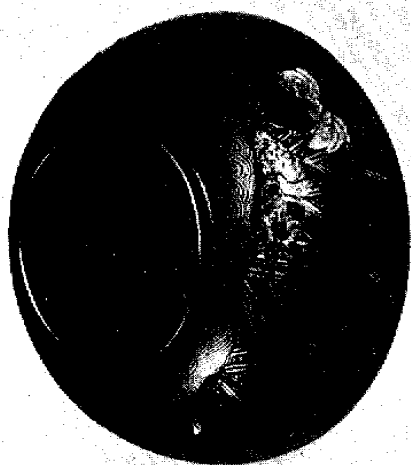


写真2 高台寺 碗蓋



写真4 蓋部分 桐の葉 (金金貝) 波頭 (銀金貝) 桐の花, 葦の葉 (金高蒔絵) 地は梨子