

氏名	田口 智子
ヨミガナ	タグチ チコ
学位の種類	博士（文化財）
学位記番号	博美第454号
学位授与年月日	平成26年3月25日
学位論文等題目	〈論文〉 江戸時代銀貨の表面層の解析および色揚げ処理技法の復元

論文等審査委員

(主査)	東京藝術大学	教授	(美術学部)	桐野 文良
(副査)	東京藝術大学	教授	(美術学部)	稲葉 政満
(副査)	東京藝術大学	教授	(美術学部)	永田 和宏
(副査)	東京藝術大学	教授	(美術学部)	木島 隆康

(論文内容の要旨)

## 1. 序論

江戸時代を通じて製造された豆板銀および丁銀はAg-Cu合金貨幣であり、これらの貨幣は時代とともにAg濃度が低下した。銀貨としての価値を保つため「色揚げ」という表面色を銀色に変化させる表面処理が施されたと伝えられるが、処理の詳細は明らかではない。また、色揚げされた貨幣の経年劣化による色彩の変化に関する研究は十分なされていない。金属文化財の制作および保存を考える上で、固有の色彩に影響を与える表面処理や経年劣化による色彩変化は重要な課題である。そこで本研究では、江戸時代に製造された豆板銀および丁銀の表面層の解析を行うことで、Ag-Cu合金上に色揚げや経年劣化によって生じる色彩変化を調べた。また、これらの解析結果を基に、色揚げの再現を行い、処理の安定性や、色揚げを行った試料の保存性を明らかにする。以上の結果から、金属文化財の制作・保存にとって有用な基礎データを収集することが本研究の最終的な目的である。

## 2. 試料と実験方法

文化財試料として江戸時代の慶長～安政期に製造された豆板銀14点、丁銀2点（桐野所蔵）を試料として用いた。これとあわせて、Ag濃度が75、45、15 wt%の3種類のAg-Cu合金を試料として用い、色揚げ処理を行った。試料の評価は、表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。分光光度計により分光反射率を測定した。また、丁銀試料については、垂直方向から15度、45度、75度の3方向から光源を照明する変角分光イメージング装置を用いて分光反射率を測定した。試料の組成はエネルギー分散型X線分析計(EDS)により求めた。X線回折装置(XRD)により、結晶構造を測定した。安政豆板銀の表面層の断面微細構造は、透過型電子顕微鏡(TEM)により観察し、電子線回折により微小領域の結晶構造を解析した。

## 3. 江戸時代銀貨『豆板銀』および『丁銀』の表面層の構造

安政年間に制作された豆板銀の地金の江戸幕府による規定Ag濃度は13%であり、江戸時代を通して最も低いが、試料として用いた安政豆板銀は銀色を呈している。これは、試料に表面層が存在していることを示唆している。透過型電子顕微鏡を用いて、安政豆板銀の断面構造を調べると、地金上には約0.6 $\mu$ mのAg富化層と、約0.8 $\mu$ mのCu<sub>2</sub>Oを主成分とする酸化物層が生成されている。エネルギー分散型X線分析計による組成分析から、表面層と地金の界面近傍から鉛の特徴であるPbは検出されない。このことは、Ag富化層が色揚げ処理によって形成されたことを示す。

## 4. 光学的手法を用いた江戸時代銀貨の表面層の色彩の解析

豆板銀について、分光光度計を用いて分光反射率を測定すると、反射スペクトルは(1)反射率が低く光の波長に依存せず一定である形状、(2)波長が短くなるとともに反射率が減少する形状の二種類に大別できる。Cu100%の板の分光反射率を計測すると、600nm付近に吸収端が確認できるが、豆板銀試料ではこの吸収端は観測されない。また、丁銀試料は豆板銀と異なり、表裏で形状が違い、比較的平滑な面と極印が打刻される面からなる。この構造の違いが色彩に与える影響を明らかにするため、試料に対して15度、45度、75度の3方向から光源を照明する変角分光イメージング装置を用いて丁銀の分光反射率測定を行った。色揚げ処理が確認された安政豆板銀と同様のスペクトルが得られることから、丁銀においても色揚げ処理が施された可能性が高い。また、角度の増加につれ、430~500nm付近に吸収が見られ、これは亜酸化銅に由来すると考えられる。安政丁銀の茶色の錆が確認される部分では、光の入射角に依存した変化は見られず、豆板銀とは異なるスペクトル形状が確認されることから、色揚げ層を覆う腐食層の存在が示唆される。このような丁銀の表裏の形状や色彩の差は、鑄造時に使用したと推定される「湯床」とよばれる鑄型との接触や、打刻時の残留応力が要因となった可能性が考えられる。

## 5. 形状の異なる江戸時代銀貨の色彩、金属組織および腐食生成物の比較

丁銀は、豆板銀と同じ時代に、同じAg濃度で製造され、同様に色揚げが施されたと考えられるが、その形状や重量は大きく異なる。これらの差が色揚げや腐食におよぼす影響を、これまでの表面層の解析をもとに調べた。重量の異なる安政丁銀(156.2g)と安政露銀(1.5g)のCu相の平均粒径を比較すると、丁銀および豆板銀の粒径と、露銀の粒径は大きく異なる。これは、重量の差により、鑄造時の冷却速度が異なるためと考えられる。

## 6. 江戸時代貨幣『豆板銀』に用いられた色揚げ処理技法の復元的研究

色揚げ処理の機構を解明するため、『貨幣の生ひ立ち』（造幣局編纂、朝日新聞社、1940年）における記述を参考に、Ag-Cu合金を用いて色揚げを行うと、表面Ag濃度が上昇し、試料表面の色彩が変化し、豆板銀と類似のスペクトルが得られる。また、変角分光イメージング装置による分光反射率測定から、色揚げ試料では亜酸化銅の存在が確認される。Ag-Cu合金について、処理時間、処理液の温度等を変化させて色揚げを行ない、処理条件が色揚げ試料に与える影響を明らかにした。また梅酢の主成分である、クエン酸やリンゴ酸を用いた色揚げを行った結果、梅酢中のクエン酸およびリンゴ酸によりCuが優先的に溶出されることが明らかになった。

## 7. 色揚げ処理層の保存性

色揚げ処理を行った試料の耐食性を明らかにするため、恒温環境、恒温恒湿度環境での加速劣化試験を実施した。劣化試験前後の色彩変化や生成物を解析することで、色揚げ層が腐食に及ぼす影響や、今後の保存に必要な環境条件を明らかにした。

## 8. 総括

江戸時代に製造された豆板銀および丁銀の解析を行い、以下の結果を得た。

- 1) 安政豆板銀表面には色揚げ層とCu<sub>2</sub>Oの腐食層が形成されている。
- 2) 豆板銀の解析結果から、丁銀においても色揚げ処理が行われた可能性を示唆する結果を得た。
- 3) Ag-Cu合金について色揚げ処理では、梅酢中のクエン酸およびリンゴ酸によりCuが優先的に溶出されることで、試料表面が銅色から銀色に変色し、試料表面に非常に薄い亜酸化銅層が生成される。

(総合審査結果の要旨)

本申請論文では、江戸時代に製作された秤量銀貨である丁銀および豆板銀を試料として取り上げ、その表面に生成あるいは形成された表面層を高分解能透過型電子顕微鏡による解析結果と分光学的な手法による研

究結果とを比較し関連付けた。分光学的手法として広く用いられている分光光度計に加えて、文化財を見る角度の違いによる色彩変化が評価できる文化財分野として新たに研究手法である変角分光イメージング法を導入し研究を推進し、成果を上げている。見る角度の違いによる色彩変化が表面層の構造に起因していることを見出した。このように、表面の構造と変角分光イメージングを用いた色彩測定結果との関係を先に調べた文化財試料と比較することで着色技法の妥当性について研究を進めている。本論文では、十ミクロンオーダーと極微小ではあるがサンプリングが必要な走査透過電子顕微鏡観察と非破壊で見る人の目線で測定できる変角分光イメージング法との対比を取ることで新たな測定手法を確立している。本論文では文化財の研究に新たな測定手法を導入することにより、これまで見えなかった新たな事実をつかむとともに、多方面への適用の可能性がある、今後の文化財研究へ広く適用できることを示唆している。この点が保存科学的な意義が大きく高く評価できる第一の点である。

つづいて、前述の文化財試料の保存科学的な研究結果をベースとして、着色技法と制作技法の復元に関する研究結果について述べている。江戸時代の工芸技法に関する文献資料がほとんどない中で、実験的に追及していくことが重要で、その場合、評価手法が重要である。そこで、先の研究から得られた成果の適用最初が制作当時の着色技法の研究である。この技法を実験的に復元することを試みている。江戸時代試料の着色には梅酢と言う天然化合物が用いられ、この処理液の成分の分析の結果を受けて試薬で処理を行いそれぞれの成分の役割を明らかにしている。また、制作技法についての研究を実験的な視点から行っている。その評価を走査型電子顕微鏡による形態観察を中心に、内部応力の測定など多角的な視点から検討を行っている。このような模擬試料の作製を通して、制作技法のポイントとなる点を明らかにしている。先に確立した評価手法が有効であることを示すと同時に、試料から様々な技法を推定しており、評価手法および得られた結果は保存科学的意義が大きく、高く評価できる第二の点である。

最後に、文化財試料の保存について模擬試料を作製して研究を行った。保存性の評価を均一腐食である酸素による乾食と水と酸素の相互作用による湿気腐食の両面から研究を行っている。これは文化財試料の分析から得た結果がベースにある。その結果、共晶合金であるAg-Cu系については乾食より湿気腐食が保存に影響することを明らかにした。また、文化財試料の刻印部に生じた局部腐食に着目し、その原因が打刻により生じた内部応力が原因であることを明らかにした。このような文化財試料の詳細な観察と模擬試料による検討から保存性を明らかにできた。この点は金属文化財保存にとって意義が大きく保存科学的に評価できる第三の点である。

本申請論文は上述の内容を7章にまとめ、学会投稿論文は和文：1報、国際会議論文：1報が公開され、審査中が2報、投稿準備中が1報であり、当研究室の課程博士修了内規の学会投稿論文3報分以上である点も十分に満たしている。

以上のことから、本申請論文は博士(文化財)の学位を授与するのに十分な内容および水準であると判断できる。

以上