

IMES DISCUSSION PAPER SERIES

江戸期銀貨の品位と色揚げに関する科学的調査

はやかわやすひろ みうらさだとし おおぬき まり
早川泰弘・三浦定俊・大貫摩里

Discussion Paper No. 2001-J-14

IMES

INSTITUTE FOR MONETARY AND ECONOMIC STUDIES

BANK OF JAPAN

日本銀行金融研究所

〒103-8660 日本橋郵便局私書箱 30 号

備考：日本銀行金融研究所ディスカッション・ペーパー・シリーズは、金融研究所スタッフおよび外部研究者による研究成果をとりまとめたもので、学界、研究機関等、関連する方々から幅広くコメントを頂戴することを意図している。ただし、論文の内容や意見は、執筆者個人に属し、日本銀行あるいは金融研究所の公式見解を示すものではない。

江戸期銀貨の品位と色揚げに関する科学的調査

はやかわやすひろ ^{みうらさだとし} ^{おおぬき まり}
早川泰弘*・三浦定俊**・大貫摩里***

要 旨

江戸期の銀貨は Ag (銀) -Cu (銅) 合金によって作られていたが、銀品位は改鑄のたびに低下し、初期の慶長期 (1596 年 ~ 1615 年) には銀 800 (80wt%、重量百分率) であったものが、幕末安政期 (1854 年 ~ 1860 年) には銀 135 (13.5wt%) にまで低下したといわれている。しかし、銀 135 の品位の Ag-Cu 合金の色は赤銅色であり、これを銀貨として流通させるためには、何らかの色付け処理 (色揚げ) ^{いろあ} が施されていたと考えられている。

そこで、江戸期銀貨の品位を正確に知るとともに、色揚げの有無を立証することを目的に、科学的な調査を実施した。蛍光 X 線分析法を用いて江戸期の ^{ちょうぎん} 丁銀 5 資料、^{まめいたぎん} 豆板銀 10 資料について化学組成を求めるとともに、丁銀切断片資料については、断面内の元素濃度分布を測定した。その結果、銀貨の最表面と内部では銀濃度が異なり、多くの資料において最表面の銀濃度が 2 ~ 5% 高いことが明らかになった。これまでいわれていた江戸期銀貨の品位は最表面の銀濃度と内部での銀濃度の中間の値を示すものであった。また、丁銀切断片断面の濃度分布測定により、資料の最表面に銀の濃化層が存在していることを見出した。

江戸期銀貨の最表面に存在する銀濃化層について、さらに詳細な検討を行うために、オージェ電子分光分析法を用いて元素濃度の深さ方向分析を行った。銀品位の異なる 3 種の豆板銀について、最表面から 10 μ m (マイクromメートル、1 μ = 10⁻⁶m) 程度の深さまでの銀と銅の濃度分布を測定した。その結果、銀濃度は最表面で最も高く、内部にいくに従って減少する濃度分布を得ることができた。銀濃化層の厚みは 10 μ m あるいはそれ以下であり、最表面では内部に比べて 2 ~ 3 割以上銀濃度が高くな

っていることが明らかになった。

以上の結果は、江戸期銀貨に施されていた色揚げを立証するものであると考えられる。

キーワード：銀貨、丁銀、豆板銀、色揚げ、蛍光 X 線分析、オージェ電子分光分析

JEL classification:N25

* 東京国立文化財研究所保存科学部、(E-mail:hayakawa@tobunken.go.jp)

**東京国立文化財研究所保存科学部、(E-mail:miura@tobunken.go.jp)

***日本銀行金融研究所研究第 3 課、(E-mail:mari.oonuki@boj.or.jp)

本稿は、日本銀行金融研究所より東京国立文化財研究所に研究委託された「江戸期銀貨の品位と保存に関する研究」（平成 10 年 4 月 1 日～平成 10 年 9 月 30 日）および「江戸期銀貨の品位と保存に関する研究（2） 銀貨表面の濃化層の分析を中心として」（平成 11 年 4 月 1 日～平成 12 年 3 月 15 日）に基づいて作成されたものである。

目 次

1 . はじめに	1
2 . 化学組成の測定	2
2 . 1 資料と分析方法	2
2 . 2 測定値の信頼性	3
(1) 繰り返し再現性の評価	3
(2) 金属面露出部内でのばらつき	4
(3) 資料最表面のばらつき	5
2 . 3 品位の測定	6
3 . 色揚げ層の測定	7
3 . 1 資料と分析方法	7
3 . 2 丁銀切断面のX線マッピング分析	9
3 . 3 豆板銀のAES分析	10
(1) 表面状態の観察	10
(2) AES分析	11
i) 表面の定性分析	11
ii) 深さ方向分析	12
(3) 合金組織の観察	14
4 . まとめ	15
参考文献	17

1. はじめに

江戸時代の貨幣制度は、慶長6（1601）年徳川家康によって行われた全国に流通する統一貨幣の発行、すなわち「慶長金銀の制定」に端を発する。これによって貨幣の種類、品位、重量が厳密に定められ、「三貨制度」と呼ばれる金貨、銀貨、銭貨の貨幣3種の発行・流通の基礎が築かれた。実際には江戸を中心とする金貨経済圏と大坂を中心とする銀貨経済圏とが並立する形となったが、江戸は大消費市場の性格が強い一方、大坂は物資の集積市場として古くから発達し、大坂を含む銀貨経済圏は経済的先進地帯として発展してきた¹。

江戸時代に流通した銀貨としては、秤量貨幣である^{ちょうぎん}丁銀・^{まめいたぎん}豆板銀が慶長期（1596年～1615年）より幕末の安政期（1854年～1860年）まで発行され、また江戸時代半ばの明和期（1764年～1772年）以降には二朱銀や一分銀などの計数銀貨も発行された。丁銀の形は長楕円のナマコ形、豆板銀は玉状あるいは円盤状で形は一定せず重さも大きさもまちまちである。丁銀は大きいものは250g以上、小さいものでも約100gの重さがあり、豆板銀は30gを超えるものから、2gを切るものまで大小さまざまである。丁銀は初め必要なだけ切って、^{きりぎん}切銀として使用する方法が用いられていたが、元和期（1615年～1624年）になって禁止された。このため、豆板銀は端数計算の少額補助貨幣としての役目も果たしていた。

丁銀・豆板銀の品位は度重なる改鑄のたびに変動し、一般にそのたびごとに品位は低下した。慶長6（1601）年～元禄8（1695）年に鑄造された慶長丁銀・豆板銀の品位は銀800（80wt%²）であるといわれているが、安政6（1859）年～慶応元（1865）年に鑄造された安政丁銀・豆板銀に至っては銀135（13.5wt%）であるといわれている。当時、銀貨に限らず、あらゆる貨幣について、その品位が公表されることは一切なく、実際の品位を知る術はなかったといつてよい。一般に、銀貨は銀と銅の合金であるといわれているが、仮に銀含有率13.5wt%、残り（86.5wt%）が銅である合金を鑄造した場合、できあがった金属の色は決して銀色にはならず、銅色（金色・赤茶色）に近いものになるはずである。これを銀貨と称して流通させるためには、何らかの色付け処理が施されていたと考えるのが普通である。江戸時代の金貨についても同様の問題が古くから提起されており、「色揚げ」（^{いろあ}「色上げ」あるいは「色付け」と呼ばれることもあ

¹ 日本銀行調査局[1973]。

² 重量百分率。物質の含有成分の重量とその物質の重量との比の100倍。

る)と称される処理が製造の最終段階で行われていたと考えられている。近年、江戸時代に鑄造された10種の小判について、その表面に金の濃化層を検出した研究がある³。また、金貨の鑄造再現実験を行い、実際に色揚げ処理を行った例もある⁴。

金貨に対して施されていた色揚げと同様の処理が、銀貨に対しても行われていたかどうか、あるいは行われていたならばどのような方法が用いられていたか等については現時点ではよくわかっていない。いくつかの文献⁵に、銀貨の製造を再現した記述がみられ、古来の四分一合金を作る要領で、湯床に溶解地銀を流して作った銀貨を「梅酢熱湯中に一時間漬け、表面の銅分を溶かし去り、銀の呼出しを行ひ、水洗すれば銀色燦然たるものになる」⁶という記述をみつけることができる。しかし、江戸時代に流通した銀貨を対象に、色揚げに関する科学的な調査が行われたことはこれまでほとんどない。

そこで、江戸期銀貨の品位を正確に知るとともに、色揚げ層の存在の有無を立証することを目的に本調査を実施した。すなわち、蛍光X線分析法を用いて銀貨の化学組成を詳細に求めるとともに、オージェ電子分光分析法を用いて銀貨の表面近傍における元素の濃度分布や組織観察を行った。

2. 化学組成の測定

2.1 資料と分析方法

日本銀行金融研究所貨幣博物館に所蔵される江戸期銀貨の中から、丁銀資料5点、豆板銀資料10点の計15資料を選び出し、化学組成の測定を実施した。選定した銀貨の品位は最も低い資料で13%、高いものでは80%であり、表面に銀色光沢を残しているものから、黒色化が著しいものまでさまざまである。調査を行った資料の一覧を表1に示した。表中には従来いわれていた品位も併記した。また、各資料の表面および裏面の様子を写真1に示した。

全資料とも表面を直接測定するとともに、資料内部の化学組成を正確に知るために、日本銀行金融研究所貨幣博物館の許可のもと、表面の一部(約1mm)をダイヤモンド製精密ドリルで研削し、金属面を露出させた部分の測定も行っ

³ 田口勇・齋藤努・上田道男[1993]、上田道男[1993]。

⁴ 国立歴史民俗博物館[1997]。

⁵ 大蔵省造幣局編纂[1940]、朝日新聞社[1954]。

⁶ 大蔵省造幣局編纂[1940]。

た。金属面露出部分を写真に記入した。

化学組成の測定には蛍光 X 線分析法を用いた。使用した装置および測定条件を以下に示す。この装置では 0.2mm までの領域を測定することができ、周囲の影響を受けずに微小部分の化学組成を求めることができる。この条件における銀貨の分析深さ (Ag < 銀 > の臨界厚さ) は $5 \mu\text{m}^7$ 程度であると見積ることができる⁸。

分析装置 : セイコーインスツルメンツ (株)
エネルギー分散型微小部蛍光 X 線分析装置 SEA5230E
X 線管球 : Mo (モリブデン)
管電圧、管電流 : 50kV、1mA
測定時間 : 300 秒
測定雰囲気 : 減圧空間中 (0.1 ~ 0.2 Torr⁹)
X 線ビーム径 : 0.2mm

2.2 測定値の信頼性

(1) 繰り返し再現性の評価

銀貨の品位の測定に先だち、蛍光 X 線分析において測定値に影響を及ぼすさまざまな要因について、その影響の程度を評価した。まず、装置の安定性や蛍光 X 線の統計的ゆらぎが測定値にどの程度の影響を与えるかを調べた。測定資料として、品位の低い宝永三つ宝丁銀 (品位 32%) と品位の高い正徳丁銀 (品位 80%) を選び、それぞれの資料の同一箇所を上記の測定条件で繰り返し測定した。資料に由来する影響をできる限り除去するため、測定箇所は資料裏面で金属面を露出させた部分とし、各資料 5 回の繰り返し測定を行った。

検出された蛍光 X 線ピークの中から、銀、銅、鉛 3 元素の定量ピーク (Ag-K 線、Cu-K 線、Pb-L 線) の X 線強度と、ファンダメンタル・パラメータ法 (標準試料などを用いずに、得られた蛍光 X 線強度から理論的に化学組成を算出する方法) により、銀-銅-鉛の 3 成分比率を算出した結果を表 2 に示した。Ag-K 線の X 線強度値について繰り返し再現性をみると、宝永三つ宝丁銀、正徳丁銀ともに RSD (相対標準偏差、以下 RSD) は 1% 以下であることがわかる。

⁷ マイクロメートル。 $1 \mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$ 。

⁸ 大野勝美・川瀬晃・中村利廣[1987]。

⁹ トル。トリチェリ。真空の分野で用いられ、標準大気圧を 760 トルと定義する。1 トルは水銀柱 1 ミリメートルの圧力に等しい。 $1 \text{Torr}=1\text{mmHg}=1000 \mu\text{mHg}$

また、成分比率を算出した結果においても RSD は 1 % 以下であった。これらの結果からは、今回の測定条件ならば装置や X 線発生 of 統計的ゆらぎが測定結果に与える影響は小さく、そのばらつきはほとんど無視できる程度であると判断できる。

(2) 金属面露出部内でのばらつき

次に金属面露出部内での測定値のばらつきを調べるため、図 1 に示したように、1mm 程度の金属面露出部の中心部および上下左右各 1 点の計 5 箇所を上記の条件で測定した。

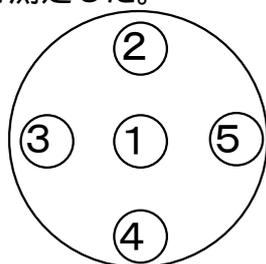


図 1 金属面露出部内の測定箇所

金属面露出部は微小球形ドリルによって削り出された凹状（半球状に近い）の形状であるため、同一位置から X 線が入射されたとしても、X 線の照射面積あるいは二次 X 線の散乱方向は場所によって異なる。また、ドリルによる切削面の凹凸も存在しているため、金属面露出部内での測定値のばらつきやその傾向を評価しておく必要がある。今回用いた蛍光 X 線分析装置では、X 線は図 2 に示したように、 θ の上方から入射角 45 度で約 0.2mm の領域に照射され、発生した蛍光 X 線は 2θ の上方の反射角 45 度の位置に設置された検出器により検出される構造になっている。

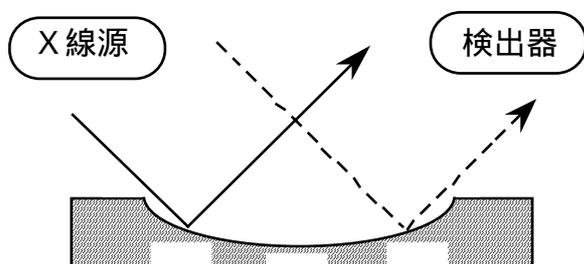


図 2 X 線の入射・検出方向

宝永三つ宝丁銀（品位 32%）と正徳丁銀（品位 80%）の 2 資料について得られた結果を表 3 に示す。15 資料すべてについて測定を行った結果、15 資料中

14 資料について測定箇所 での X 線強度が最大であり、13 資料について の位置で最小になることがわかった。これは照射 X 線の入射方向に依存するところが大きく、 の位置は X 線の入射に対してほぼ正対しているのに対し、 の位置は X 線の入射と同方向の傾きであることによるためと考えられる。Ag-K 線の X 線強度値のばらつきは多くの資料で RSD 5 ~ 15% 程度であった。すなわち、今回の凹状に削った金属部分の測定では、部位によって最大 15% 程度の X 線強度の変動が生じる可能性があることがわかった。

測定位置によって X 線強度が変化しても、銀、銅、鉛 3 元素の相対的な X 線強度比が変化していなければ、ファンダメンタル・パラメータ法によって求められる 3 元素の成分比率は一定であるはずである。しかし、実際には一定にならず、ある程度の変動が生じていることがわかった。すなわち、銀の定量値として RSD で最大 5% 程度のばらつきが生じている資料があった。X 線強度のばらつきに比べれば、そのばらつきははるかに小さいが、測定部位による定量値の相違を無視することはできない結果である。

一般には、資料から発生している蛍光 X 線が最も効率よく検出されている場合が最も信頼に足る測定結果を与えていると考えられるので、今回の測定においては の位置での測定値を採用することが望ましいといえる。しかし、測定面に微小な凹凸があり副次的な散乱 X 線が発生している場合を考慮し、本調査においては最も水平かつ平滑面に近い形状と考えられる の位置での測定値も同時に採用することとし、最終的な分析値は および の位置での定量値の平均値を用いることとした。

(3) 資料最表面のばらつき

次に資料最表面をそのまま測定したときの測定値のばらつきを調べた。資料最表面にはサビやその他の付着物が存在していると考えられ、測定値のばらつきの程度を評価しておく必要がある。

銀品位の異なる宝永三つ宝丁銀 (品位 32%) と正徳丁銀 (品位 80%) の 2 資料について、図 3 に示した裏面 4 箇所および表面 1 箇所の計 5 箇所を同一条件 (上記) で測定した。表 4 には銀、銅、鉛 3 元素の X 線強度と成分比率を算出した結果を示した。Ag-K 線の X 線強度値のばらつきは、宝永三つ宝丁銀で RSD 約 10%、正徳丁銀では 5% 程度であった。銀の定量値のばらつきも X 線強度比のばらつきとほぼ同程度であり、宝永三つ宝丁銀で RSD 約 10%、正徳丁銀では 5% 程度であった。

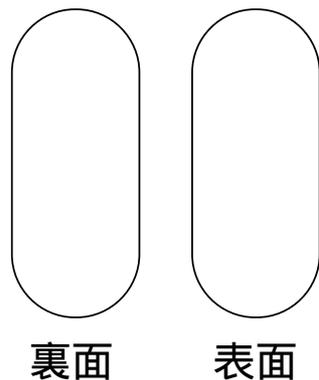


図3 丁銀資料最表面の測定箇所

前節で示した金属面露出部内における銀定量値のばらつきが最大 5%程度であったことから考えると、資料最表面を何ら処理することなく測定すると、RSDで約 2 倍の変動を生じる可能性があることが明らかになった。サビの発生度合いや付着物の様子によっては、ばらつきがさらに大きくなることも考えられ、資料最表面の測定においては、測定部位の選択に十分な注意を払う必要がある。

2.3 品位の測定

上述した測定値の変動を考慮しつつ、銀貨 15 資料の化学組成を測定した。全資料について、金属面露出部を測定して求めた化学組成および最表面を測定して求めた化学組成の両者を表 5 および図 4 に示した。金属面露出部の測定値は図 1 の および の位置での定量値の平均値を採用した。また、資料最表面の定量値は写真 1 に記した部位の測定結果から得られたものである。

表 5 には銀、銅、鉛 3 元素の成分比率 (wt%) を示したが、金属面露出部を測定して得られた銀の定量値は、15 資料すべてにおいて従来いわれていた品位よりも低い値を示した。その差は多くの資料で 1~4%程度であったが、元文豆板銀 (品位 46%) については 9%以上の差が認められた。一方、資料最表面の測定から得られた銀の定量値は、15 資料中 12 資料で金属面露出部から得られた定量値よりも高い値を示した。両定量値の差は多くの資料で 2~5%程度であり、最も差が大きかったのは正徳豆板銀 (品位 80%) の 7.8%であった。また、従来いわれていた品位は金属面露出部から得られた値と資料最表面から得られた値の中間に位置している資料が多かった。

資料最表面の銀定量値が金属面露出部から得られた値よりも高いということは、もともとの資料において既に最表面に銀の濃化層が存在していたか、あるいはサビ化によって最表面に銀の濃化層が形成されたかの 2 通りの解釈をする

ことができる。いずれにしても、従来の品位の測定が、資料中の銀濃度が均一であるという前提のもとに行われているとすると、最表面層あるいは内部層という区別をすることなく評価が行われていることになり、結果として銀品位は最表面層の銀濃度と内部の銀濃度の中間の値を示すことになるとと思われる。

さらに、すべての資料から銀、銅とともに鉛が検出されており、その定量値はすべての資料で最表面から得られた値よりも金属面露出部から得られた値の方が高い値を示した。この鉛は「灰吹法」¹⁰による銀精錬で使用した鉛が残存したものと考えられ、内部の金属中に1～3%程度、最表面層に1%以下の量で存在していることが明らかになった。

表5には銀、銅、鉛3元素の成分比率を示したが、今回の測定では多くの資料、特に最表面の測定において、硫黄が検出された。銀貨中にもともと硫黄が含まれていたとは考えにくいいため、表5では銀、銅、鉛3元素のみの成分比率を示した。ここで、銀、銅、鉛にさらに硫黄を加えた4元素の成分比率(wt%)を求めた結果を表6に示す。金属面露出部の測定において硫黄が検出されたのは正徳豆板銀(品位80%)だけであった。しかし、資料最表面の測定においては15資料中13資料で硫黄が検出され、しかもその濃度は高いものでは6%に達していた(慶長豆板銀、宝永二つ宝豆板銀)。資料内部では検出されず、最表面からのみ検出されるということは、硫黄は銀貨の材料中に含まれていたのではなく、資料作製後に外部から付着した可能性が高いと考えられる。一般に、銀は硫黄と反応し、黒色の化合物を形成しやすいため、今回の銀貨資料の表面を褐色から黒色に変化させている最大の原因はここで検出された硫黄であると考えられる。

3. 色揚げ層の測定

3.1 資料と分析方法

本節では、銀貨表面に存在していると考えられる色揚げ層の検出を行った調査結果について述べる。まず、日本銀行金融研究所貨幣博物館に所蔵される丁銀切断片資料の切断面について、X線を用いた非破壊的な方法により色揚げ層の存在を確認することとした。そして、この分析によって色揚げ層の存在が確認できたので、さらに詳細なデータを得るために、新たに購入した豆板銀資料について、オージェ電子分光分析法を用いて調査を行った。

¹⁰ 金銀を含む鉛鉱を溶かし、反射炉に入れて空気を吹き付け、鉛を酸化させて炉の内側に塗った骨灰に吸収させ、銀を取り出す方法(滝澤武雄、西脇康[1999])。

分析に供した丁銀切断片資料の写真を写真 2 に示す。表面は全体が光沢のある黒褐色に覆われており、裏面は銀色光沢を残している。

(資料(A)) ^{にんじんだいおうこぎん}人參代往古銀 No.13-(2) 切断片

(銀品位 80%、縦横最大長 35 × 31mm、最大厚 6.8mm)

切断面の元素分布を測定するために用いた装置および測定条件は次のとおりである。

分析装置： 堀場製作所製 X線分析顕微鏡 XGT2000

X線管球： Rh (ロジウム)

管電圧、管電流：50kV、1mA

測定雰囲気： 大気

X線ビーム径： 100 μm

この装置は微細な 1 次 X 線ビームを入射することができ、測定資料を移動ステージ上に設置し、設定された範囲内でステージを縦横に移動させることにより、資料内の元素分布を測定することができる。

上記の測定条件で 1 次 X 線を銀 100% の試料に照射した場合、多くの元素において表面から 5 ~ 10 μm 程度の深さ (臨界厚さ) まで分析することが可能である¹¹⁾。

また、豆板銀については銀品位の異なる次の 3 資料を選定して調査を行った。3 資料とも銀色光沢が部分的に残っているものの、広範囲にわたって褐色から黒色に変色している。

(資料(B)) 享保豆板銀

(銀品位 64%、片面大黒 3.6g、縦横径 11・12mm、最大厚 4.6mm)

(資料(C)) 元文豆板銀

(銀品位 46%、普通品 12.25g、縦横径 20・16mm、最大厚 7.2mm)

(資料(D)) 天保豆板銀

(銀品位 26%、保字寶 3.8g、縦横径 11・12mm、最大厚 5.6mm)

これらの資料については、最表面から深さ方向への元素の濃度分布を測定することができる AES (オージェ電子分光分析装置、以下 AES) を用いて分析を

¹¹⁾ 大野勝美・川瀬晃・中村利廣[1987]。

行った。写真中で 1~2mm の明るい茶色が出現している部分は、今回の調査において AES で分析する際にイオンスパッターした部分である。固体資料の表面分析手法としては、GDS (グロー放電発光分光分析法) や GDMS (グロー放電質量分析法) あるいは SIMS (2 次イオン質量分析法) などにも広く用いられているが、銀貨の最表面に存在している銀の濃化層の分析には、その厚みや濃度分布を考慮すると AES が最適であると考えた¹²。使用した装置および条件は次のとおりである。

分析装置 : PHI 社製 FE 型オージェ電子分光分析装置 SAM-670
分析条件 : 電子ビーム 5kV、20nA、ビームサイズ 60nm¹³ (0.06 μm)
分析面積 約 100 μm 角
イオンビーム Ar (アルゴン)、3kV、
スパッター速度約 15nm/min (SiO₂ に対して)

この装置は、細く絞った電子線を励起源として用い、微小領域の分析や資料表面を 2 次元走査して情報を得ることのできる走査オージェ顕微鏡 SAM

(Scanning Auger Electron Microscopy) であり、超高真空 SEM (Scanning Electron Microscopy) としての形態観察と微小領域のオージェ電子 2 次元マッピング (オージェ電子像) を行うことができる。

そこで、今回の測定では、資料表面の SEM 像を観察するとともに、Ar イオンでスパッターしながら定性分析を行い、Ag (銀) および Cu (銅) について深さ方向での濃度分布を調べた。スパッター速度については、Ag-Cu 合金の場合、SiO₂ の約 3 倍の速さでスパッターされると考え、45nm/min としてデータ処理を行った。

3.2 丁銀切断面の X 線マッピング分析

資料(A)の丁銀切断片について切断面部分の元素分布を測定した。100 μm の X 線ビームを用い、約 10mm 四方の領域を測定した結果を図 5 に示す。本資料の切断面はそれほど黒色変化が進行していないが、測定に際して何ら化学的・物理的な処理を施していないため、測定面の凹凸によって X 線の散乱が生

¹² 田口勇・齋藤努・上田道男[1993]、上田道男[1993]による金貨表面の色揚げ層の調査にも AES が用いられている。

¹³ ナノメートル。nm=10⁻⁹m。10 億分の 1m。

じている可能性がある。

図5には主要な5元素についての濃度分布測定結果を示したが、硫黄については全体にほぼ均一に分布しており、場所による濃度差はほとんど観察されていないことがわかる。一方、銀および銅の分布については興味深い結果を得ることができた。図5を拡大するとより明瞭になるが、資料周辺部に銀の濃化層（明るく見える部分）が存在し、その部分で銅の濃度が低くなっていることがわかる。銀濃化層の厚みは100 μ m以下であるように見えるが、今回の測定には100 μ mのX線ビームが用いられており、このビーム径以下の微細な領域を詳細に測定することは困難である。資料切断面内での両元素の濃度分布をさらに明確にするために、測定面内において線分析を行った。その結果を図6に示す。図中の赤色が銀の分布、黄色が銅の分布を示している。銀は資料の周辺部で濃化しており、資料内部に進むに従って濃度が減少している。銅については、これとは全く逆の傾向であり、資料内部で濃度が高く、周辺部で低下している様子が見られた。銀、銅の濃度分布を定量的に評価するために、この直線上を10等分して、各位置での点分析（100 μ mの範囲）を行った。その結果を図7に示す。資料の周辺部では銀濃度は90～95%程度であるのに対し、内部では70%以下にまで低下している部分があることがわかった。銅については周辺部では2～3%と低濃度であるが、資料内部では10%を越える部分が存在している。

ここに示した結果は、銀貨表面の色揚げ層の存在を示唆するものであり、江戸時代の銀貨において、その表面の銀色光沢を高める目的で色揚げが行われていたことを示すものである。

3.3 豆板銀のAES分析

(1) 表面状態の観察

X線マッピング分析により、銀貨最表面に色揚げ層が存在する可能性が高い結果を得ることができた。蛍光X線による分析は非破壊で行うことができるが、その反面、資料表面近傍の平均情報が得られるに過ぎない。資料表面の深さ方向での元素の濃度分布を詳細に調べるためには、イオンや粒子を用いた表面分析手法を用いる必要がある。そこで、江戸時代に製造された豆板銀を新たに購入し、AESを用いて資料表面から深さ方向への濃度分布分析を行った。今回の調査では、測定に先立ち資料への化学的・物理的な前処理は一切行わなかった。これは、何らかの表面洗浄等を施すことで表面の銀濃化層への影響を心配したためである。今回分析した資料が江戸時代に製造された後、今日までどのよう

な扱われ方をしてきたかは当然のことながら不明であり、表面が傷んだり、異物（油分なども含む）が付着している可能性も十分考えられた。しかし、薄い表面汚染層ならば、イオンスパッターによって除去可能であるとの前提に立ち、表面を乾布で軽くぬぐっただけで、分析を行うこととした。

AES 測定に先立ち、光学顕微鏡を用いて分析部位近傍の表面状態を観察した。30 倍の倍率で観察した各資料の写真を写真 3 (a)、4 (a)、5 (a) に示す。異物などはみられないが、この倍率では 3 資料ともはっきりと凹凸を観察することができる。

資料を AES 装置の試料室に入れ、真空状態にして表面状態を SEM で観察した。300 倍の倍率で観察した画像を写真 3 (b)、4 (b)、5 (b) に、そのほぼ中央部分を 1000 倍の倍率で観察した画像を写真 3 (c)、4 (c)、5 (c) に示す。1000 倍の倍率の写真に示された約 100 μm 角の領域が今回の分析領域に相当する部分である。SEM 観察を行うことで、光学顕微鏡観察ではまったく見られなかった組織を観察することができた。すなわち、資料(B)に対する SEM 像の写真 3 (b) および (c) では共晶組織を見出すことができた。また資料(B)ほど明瞭ではないが、資料(C)についても倍率 1000 倍の SEM 像（写真 4 (c)）では共晶組織を見出すことができた。資料(D)については、300 倍、1000 倍の SEM 像ともに共晶組織を明瞭に見出すことはできなかった。

Ag-Cu の 2 元系合金状態図から判断すると、Ag 含有率が 14.1 ~ 95.1wt% の範囲にある融体を 779 K 以下に冷却すると共晶組織が得られることがわかる¹⁴。今回分析に供した 3 資料の合金組成はすべてこの含有率範囲内であり、SEM 像に共晶組織が見出されることも頷ける。

(2) AES 分析

i) 表面の定性分析

SEM 写真（写真 3 (c)、4 (c)、5 (c)）で示した領域について、表面近傍の定性分析を行った。最表面は、特に C（炭素）などの元素の汚染が激しいと予想されたので、2nm 程度の深さをスパッターした後、そこから約 5nm の深さのところ、および約 50nm の深さのところ（資料(C)については 80nm）の 2 箇所定性分析を行った。資料(B)、(C)、(D)に対して得られたスペクトルをそれぞれ図 8 ~ 10 に示す。

¹⁴ 実用二元系合金状態図集[1992]。

5nmの深さのところではどの資料についても、Cが非常に大きく検出されている。これは大気中に存在しているCO(一酸化炭素)、CO₂(二酸化炭素)あるいは炭化水素化合物などが資料表面に吸着していたためであると考えられる。Cは固体の表面分析では常に検出される厄介な元素である。資料(D)では、資料(B)、(C)に比べてCの検出量がやや少ないが、これは表面に吸着していた油分などの違いによるものと考えられる。資料を構成している主元素のうち、Cuについてはどの資料においても比較的大きく検出されている。しかし、Agについては資料(C)、(D)ではわずかに検出することができたものの、資料(B)では検出することができなかった。大きなCのピークの裾に隠れてしまっていることも考えられるが、いずれにしろ3資料とも表面から5nmの深さの所ではAg含有率はかなり低いことがわかる。これらの元素以外には、3資料すべてにおいてO(酸素)、Cl(塩素)が、さらに資料(D)ではS(硫黄)も検出された。OはCと同様の原因で資料表面に吸着していたものであると考えられる。また、ClおよびSについてはその特定が難しいが、腐食生成物として存在していた可能性が高いと考えている。

一方、50nm(資料(C)については80nm)の深さのところでは、大きく異なった結果が得られた。5nmのところでは大量に存在していたCは少なくなり、表面に吸着していた汚染物質の多くが除去されたことを示している。そして、資料構成成分であるAgおよびCuの検出量が著しく増大した。Ag、Cuの検出量は資料の品位を反映しており、最も銀品位の高い資料(B)ではAg検出量がCu検出量よりも明らかに多い結果である。それに対し、資料(C)では両検出量がほぼ同量、資料(D)ではCu検出量のほうが多い結果であった。これら以外の元素としてはO、Clが検出された。両元素とも検出量が5nmの深さのところの測定結果とほぼ同量であり、しかも3資料とも検出量がほぼ同じである。このことは、表面汚染あるいは腐食生成物以外の原因を考える必要があることを示唆しているのかもしれない。Oについては資料中に存在していた酸素、あるいは分析装置の試料室壁面に付着していた大気成分や試料室中にごく微量残存していたものが検出されたことが原因であると考えられることもできるが、Clについてはその起源を特定するのはなかなか難しい。

ii) 深さ方向分析

写真3(c)、4(c)、5(c)で示した領域内において、資料の主成分であるAgとCuの深さ方向分析を行った。資料(B)、(C)、(D)について得られたデプスプ

ロファイル(深さ方向分析結果)をそれぞれ図 11~13 に示す。横軸はイオンスパッタリング時間から算出した分析深さであり、SiO₂のスプッター速度を3倍した値として表示している。

図 11 に示した資料(B)については、最表面では Ag 15wt%、Cu 85wt%という分析値を示した。この化学組成では色味はほとんど銅色、すなわち金色から赤茶色に近いと考えられ、製作当時に表面がこの化学組成を有していたとは到底考えにくい。製作後、時間の経過に伴って、銅の腐食生成物が選択的に最表面に形成されたために、このような結果になったものと考えられる。深さ方向に進むと、Ag 含有率は急激に増加し、それに対応する形で Cu 含有率は急激に減少した。約 500nm (0.5 μm) という非常に薄い深さで、Ag 含有率は最大、Cu 含有率は最小となり、そのときの値は Ag 72wt%、Cu 28wt%であった。この 500nm という層が銅の腐食生成物が選択的に形成された部分であると考えられ、内部に進むに従い合金層が現れるため、Ag 含有率が増加し、Cu 含有率が減少したと考えられる。すなわち、最表面から約 500nm の深さのところ当初の銀貨の表面であったと考えられる。約 500nm の深さで、Ag 含有率が最大、Cu 含有率が最小となった後は、深さ方向に進むにつれて、Ag 含有率は一様に減少し、Cu 含有率は一様に増加した。深さ 6000nm (6 μm) では Ag 57wt%、Cu 43%という組成が得られたが、この深さに至っても Ag 含有率は減少 (Cu 含有率は増加)し続ける結果が得られた。今、仮に Ag 57wt%という値を内部の平均組成と考えると、最表面では平均組成に対して2~3割程度 Ag 含有率が高くなっていることが明らかになった。ただし、資料(B)の銀品位は64%といわれており、この値に比べると銀貨内部の Ag 含有率は明らかに低く、表面の Ag 濃化層を考慮して平均的な Ag 含有率を求めたとしても、この品位には達しない結果であった。この点を除けば、ここに示した結果は銀貨表面に存在する色揚げ層を立証する重要なデータであるといえる。

図 12 に示した資料(C)においても、Ag および Cu の含有率変化の様子は図 11 の資料(B)の場合とほぼ同様であった。最表面では Ag 28wt%、Cu 72wt%という分析値であり、銅の腐食生成物の存在を示唆した。Ag 含有率が最大 (Cu 含有率が最小)となったのは資料(B)に比べるとわずかに浅い 300nm 付近であり、そのときの含有率は Ag 58wt%、Cu 42wt%であった。その後、深さ約 3000nm (3 μm) 程度まで、Ag 含有率は減少し、Cu 含有率は増加した。3000nm より深いところでは、含有率の変化はほとんどなく、Ag 41wt%、Cu 59%という値でほぼ一定値を示した。ここに示した結果も図 11 と同様、銀貨表面の色揚げ層

の存在を立証するものである。また、この資料については銀の平均組成がこれまでいわれてきた銀品位 46%に近い組成を得ることができた。

図 13 に示した資料(D)については、資料(B)、(C)とは異なった結果が得られた。すなわち、最表面から約 100nm(0.1 μm)の深さまで Ag 含有率が低下(Cu 含有率が増加)し、100nmの深さで最小(Cu は最大)となった後は増加(Cu は減少)に転じるという変化であった。この 100nm の領域は資料(B)、(C)に対する測定結果から考えると腐食生成物に起因する層であり、色揚げ層として考えるには薄すぎる。すなわち、当初の銀貨の最表面は約 100nm の深さのところであり、Ag 含有率が最も低いところが最表面であるということになり、色揚げとはまったく逆の効果を与えることを示す結果である。約 100nm の深さのところの含有率は Ag 10wt%、Cu 90wt%であり、500nm より深いところでは Ag 23wt%、Cu 77wt%という値でほぼ一定した。最表面で得られた測定値は Ag 20wt%、Cu 80wt%であり、最表面層が腐食生成物に起因する層ではなく、色揚げ層であると考えても、まったく色揚げの効果が達成されていないことになる。資料(D)の銀品位は 26%といわれており、測定結果はこの値に近いものであった。この組成では色味は銀色からはほど遠く、銀貨として流通させることは難しい。このため、当初は色揚げがなされていたと考えるほうが理解しやすいが、図 13 の結果では色揚げ層を示唆するデータを得ることはできなかった。この理由としては、当初は存在していた色揚げ層が、銀貨の使用に伴う磨耗や他の物理的な要因によって脱落し、深さ方向に含有率がほぼ一定となった内部の合金層が表面に露出してしまったことが考えられる。

(3) 合金組織の観察

資料(B)と(C)については、表面の色揚げ層を検出することができたが、それと同時にイオンパターンの過程で合金組織も明瞭に観察することができた。資料(B)および(C)について得られた組織像を写真 6、7 に示す。

写真 6 は資料(B)を 6000nm の深さまでイオンパターンしたときに現れた合金組織である。この写真の箇所は写真 3 (c)と同じ領域である(観察倍率も同じ 1000 倍)。2 相が存在していることを明らかに確認することができ、共晶組織を形成していることがわかる。ここに示された 2 相のそれぞれを定性分析した結果を図 14(a)、(b)に示す。地のように見えている部分(明るく見えている部分)で明瞭に検出された元素は Ag だけであり、わずかに Cu も検出された。定量値としては Ag 95wt%、Cu 5wt%という値が得られた。一方、島状に見えて

いる部分（暗く見えている部分）では Cu が主元素として検出されたが、Ag も比較的多く検出された。定量値としては、Ag 20wt%、Cu 80wt%であった。このことから、銀貨の合金組織は Ag リッチな相と Cu リッチな相が独立して存在する共晶組織であることがわかる。この写真からは、Cu リッチな相の大きさが 10 μm 前後であることがわかる。

写真 7 は資料(C)を 3000nm の深さまでイオン Sputter したときに現れた合金組織である。この写真の箇所は写真 4 (b)と同じ領域である（観察倍率も同じ 300 倍）。この写真においても、資料 B と同様、2 相が存在していることを見出すことができ、共晶組織を形成していることがわかる。この資料においても、Cu リッチな相の大きさは 10 μm 前後であった。

前述した深さ方向分析結果とこの組織観察結果をあわせて考えると、銀貨の材料は共晶組織を成す銀 - 銅合金であり、その最表面には 10 μm あるいはそれ以下の厚みで Ag 濃化層が存在していることが明らかにされた。

4 . まとめ

以上、江戸期銀貨について、化学組成を正確に求めるとともに、最表面にある色揚げ層の存在を立証し、その厚みや濃度分布を測定した結果を報告した。

江戸期の丁銀 5 資料、豆板銀 10 資料について、蛍光 X 線分析法を用いて化学組成を測定した結果、銀貨の最表面と内部では銀濃度が異なり、多くの資料において最表面の銀濃度が 2 ~ 5% 高いことが明らかになった。これまでいわれていた江戸期銀貨の品位は最表面の銀濃度と内部の銀濃度の中間の値を示すものであった。

丁銀切断片について、X 線を用いて資料断面の元素濃度分布を測定し、最表面に Ag の濃化層を検出した。銀品位 80% といわれている資料の最表面で、Ag 含有率が 90 ~ 95% にまで高められていることを見出すとともに、その濃化層の厚みが 100 μm 以下であることが予想された。また、表面の黒色変化が硫黄に起因している可能性が高いこともわかった。

豆板銀について AES による深さ方向分析を実施した結果、資料の品位によって異なるが、Ag の濃化層の厚みは 10 μm あるいはそれ以下であることを見出すことができた。また、その濃化層における Ag および Cu の濃度分布を明らかにすることができた。さらに、AES 分析過程での測定部位の SEM 観察によって、銀貨の合金組織が共晶組織であることを確認した。

銀貨については、共晶組織を実際に確認された例はほとんどなく、今回の成果

のひとつといえよう。また、共晶組織は冷却速度によって形成される組織の大きさが異なるため、銀貨の共晶組織が10ミクロン程度の大きさであることが確認できたことから、銀貨を鑄造する際の冷却速度がある程度予測でき、鑄造技法等の研究にも貢献すると考えられる。

以 上

参考文献

- 日本銀行調査局、『図録日本の貨幣2』、東洋経済新報社、1973年
- 田口勇・齋藤努・上田道男、「江戸期小判の分析化学的研究」、『日本文化財科学会第10回大会発表要旨集』、1993年
- 上田道男、「江戸期小判の品位をめぐる問題と非破壊分析結果について」、『金融研究』、日本銀行金融研究所、第12巻第2号、1993年
- 国立歴史民俗博物館、『お金の玉手箱 - 銭貨の列島 2000年史』、1997年
- 大蔵省造幣局編纂、『貨幣の生ひ立ち』、朝日新聞社、1940年
- 「貨幣の歴史」、『アサヒ写真ブック』、朝日新聞社、1954年、
- 大野勝美・川瀬晃・中村利廣、『X線分析法』、日本分析化学会編、共立出版、1987年
- 「実用二元系合金状態図集」、『金属』臨時増刊号、アグネ、1992年
- 滝澤武雄・西脇康編、『日本史小百科 貨幣』、東京堂出版、1999年

表 1 蛍光 X 線分析で調査した銀貨資料一覧

写真 1 蛍光 X 線分析で調査した銀貨資料

- (1) 宝永三つ宝丁銀 (2) 正徳丁銀 (3) 元文丁銀
(4) 天保丁銀 (5) 安政丁銀 (6) 慶長豆板銀
(7) 元禄豆板銀 (8) 宝永二つ宝豆板銀 (9) 宝永三つ宝豆板銀
(10) 宝永四つ宝豆板銀 (11) 正徳豆板銀 (12) 元文豆板銀
(13) 文政豆板銀 (14) 天保豆板銀 (15) 安政豆板銀

表 2 金属面露出部の繰り返し再現性測定結果

図 1 金属面露出部内の測定箇所

図 2 X 線の入射・検出方向

表 3 金属面露出部内 5 点の測定結果

図 3 丁銀資料最表面の測定箇所

表 4 丁銀資料最表面 5 箇所の測定結果

表 5 銀貨の化学組成

図 4 銀貨の化学組成

表 6 銀貨の Ag-Cu-Pb-S 比率

写真 2 調査された丁銀・豆板銀資料

- (A) 人參代往古銀
(B) 享保豆板銀
(C) 元文豆板銀

(D)天保豆板銀

図 5 資料(A) (人參代往古銀) 切断面の元素濃度分布(9.7 × 9.7mm)

図 6 資料(A) (人參代往古銀) 切断面における元素濃度の線分析結果
(9.7 × 9.7mm) 赤色: 銀, 黄色: 銅

図 7 資料(A) (人參代往古銀) 切断面における銀と銅の濃度分布

写真 3 資料(B) (享保豆板銀) の表面観察像

- (a)顕微鏡像 microphotograph(× 30)
- (b)SEM 観察像(× 300),
- (c)SEM 観察像(× 1000)

写真 4 資料(C) (元文豆板銀) の表面観察像

- (a)顕微鏡像 microphotograph(× 30)
- (b)SEM 観察像(× 300),
- (c)SEM 観察像(× 1000)

写真 5 資料(D) (天保豆板銀) の表面観察像

- (a)顕微鏡像 microphotograph(× 30)
- (b)SEM 観察像(× 300),
- (c)SEM 観察像(× 1000)

図 8 資料(B) (享保豆板銀) の定性分析結果

- (a)分析深さ 5nm, (b)分析深さ 50nm

図 9 資料(C) (元文豆板銀) の定性分析結果

- (a)分析深さ 5nm, (b)分析深さ 80nm

図 10 資料(D) (天保豆板銀) の定性分析結果

- (a)分析深さ 5nm, (b)分析深さ 50nm

図 11 資料(B) (享保豆板銀) の深さ方向分析結果

図 12 資料(C) (元文豆板銀) の深さ方向分析結果

図 13 資料(D) (天保豆板銀) の深さ方向分析結果

写真 6 資料(B) (享保豆板銀) の SEM 観察像 (分析深さ 6000nm, (×1000))
明部 : Ag リッチ相, 暗部 : Cu リッチ相

写真 7 資料(C) (元文豆板銀) の SEM 観察像 (分析深さ 3000nm, (×300))
明部 : Ag リッチ相, 暗部 : Cu リッチ相

図 14 資料(B) (享保豆板銀) の定性分析結果 (分析深さ 6000nm)
(a) 明部, (b) 暗部

DPS 2001-J-14図表

表1	蛍光X線分析で調査した銀貨資料一覧	81KB(PDF)
写真1	蛍光X線分析で調査した銀貨資料	—
	(1)宝永三つ宝丁銀 (2)正徳丁銀 (3)元文丁銀 (4)天保丁銀	128KB(JPEG)
	(5)安政丁銀 (6)慶長豆板銀 (7)元禄豆板銀 (8)宝永二つ宝豆板銀 (9)宝永三つ宝豆板銀 (10)宝永四つ宝豆板銀 (11)正徳豆板銀	244KB(JPEG)
	(12)元文豆板銀 (13)文政豆板銀 (14)天保豆板銀 (15)安政豆板銀	106KB(JPEG)
表2	金属面露出部の繰り返し再現性測定結果	74KB(PDF)
表3	金属面露出部内5点の測定結果	72KB(PDF)
表4	丁銀資料最表面5箇所 of 測定結果	61KB(PDF)
表5	銀貨の化学組成	68KB(PDF)
図4	銀貨の化学組成	64KB(PDF)
表6	銀貨のAg-Cu-Pb-S比率	62KB(PDF)
写真2	調査された丁銀・豆板銀資料 (A)人參代往古銀 (B)享保豆板銀 (C)元文豆板銀 (D)天保豆板銀	134KB(JPEG)
図5	資料(A)(人參代往古銀)切断面の元素濃度分布 (9.7×9.7mm)	266KB(JPEG)
図6	資料(A)(人參代往古銀)切断面における元素濃度の 線分析結果(9.7×9.7mm) 赤色: 銀, 黄色: 銅	166KB(JPEG)
図7	資料(A)(人參代往古銀)切断面における銀と銅の濃 度分布	158KB(JPEG)
写真3	資料(B)(享保豆板銀)の表面観察像 (a)顕微鏡像microphotograph(×30) (b)SEM 観察像(×300), (c)SEM 観察像(×1000)	117KB(JPEG)
写真4	資料(C)(元文豆板銀)の表面観察像 (a)顕微鏡像microphotograph(×30) (b)SEM 観察像(×300), (c)SEM 観察像(×1000)	131KB(JPEG)
写真5	資料(D)(天保豆板銀)の表面観察像 (a)顕微鏡像microphotograph(×30) (b)SEM 観察像(×300), (c)SEM 観察像(×1000)	106KB(JPEG)
図8	資料(B)(享保豆板銀)の定性分析結果 (a)分析深さ 5nm, (b)分析深さ 50nm	182KB(JPEG)
図9	資料(C)(元文豆板銀)の定性分析結果 (a)分析深さ 5nm, (b)分析深さ 80nm	187KB(JPEG)
	資料(D)(天保豆板銀)の定性分析結果	

図10	(a)分析深さ 5nm, (b)分析深さ 50nm	187KB(JPEG)
図11	資料(B)(享保豆板銀)の深さ方向分析結果	169KB(JPEG)
図12	資料(C)(元文豆板銀)の深さ方向分析結果	117KB(JPEG)
図13	資料(D)(天保豆板銀)の深さ方向分析結果	116KB(JPEG)
写真6	資料(B)(享保豆板銀)のSEM 観察像(分析深さ 6000nm, (×1000)) 明部: Agリッチ相, 暗部: Cuリッチ相	204KB(JPEG)
写真7	資料(C)(元文豆板銀)のSEM観察像(分析深さ 3000nm, (×300)) 明部: Agリッチ相, 暗部: Cuリッチ相	248KB(JPEG)
図14	資料(B)(享保豆板銀)の定性分析結果(分析深さ 6000nm) (a) 明部, (b) 暗部	216KB(JPEG)