

江戸期小判などの色揚げに 関する自然科学的研究

Scientific Study on the Surface Treatment of Kobans,
Gold Coins Issued in Edo Period

齋藤 努

SAITO Tsutomu

はじめに

①小判に含まれる金濃度の変遷について

②小判の品位と色揚げ

③分析資料

④分析方法

⑤分析結果

まとめ

【論文要旨】

江戸時代を通じて 10 次 にわたって発行された金貨のうち、2 種類の慶長小判とその後の 7 次分の小判、および萬延二分判に対してアルゴンイオンによるラスタースパッタリングを実施しながらオージェ電子分光分析を行い、色揚げの実態を調べた。その結果、以下のことがわかった。

1. これまで、小判に色揚げが施されるようになるのは元禄小判以降であったと考えられていたが、本研究により、慶長小判の段階から行われていたことがわかった。
2. 分析結果を全体としてみると、早い段階で発行された小判は色揚げ層が薄く、遅い段階のものはその層が厚くなる傾向にあることがわかった。
3. 元文小判を除き、各資料の最表面部から $0.08 \sim 0.40 \mu\text{m}$ までの間にかけて、金濃度の減少が観測された。これはイオン衝撃に伴って表面組成が変化する選択スパッタリングの結果であり、金と銀との二元系合金では銀のスパッタリング収量の方が大きいために生じた現象である可能性が考えられる。
4. 色揚げ薬の一つとして使用されていた「薫陸」の実体はこれまでよくわかっていなかった。本来、薫陸あるいは薫陸香とは海外産の樹木から採れる乳香あるいは乳香類似品、もしくはその混合物のことを指している。しかし、小判の色揚げに対してそのような高価なものが大量に使用されていたとは考えにくい。江戸時代に小判の色揚げに使用されていたのは、実際には「琥珀」のことであると考えられる。

【キーワード】 小判、金貨、色揚げ、オージェ分光分析法、薫陸

はじめに

江戸時代には、慶長 5 年（1600）ないし慶長 6 年（1601）から明治 4 年（1871）までの間、いわゆる三貨制度として、金貨・銀貨・銅銭の三種類の貨幣が発行された。御定相場では、慶長 14 年（1609）に金貨 1 両が銀貨 50 匁、永楽通寶 1 貫文、鐳銭 4 貫文とそれぞれ等価と定められ、また寛永 13 年（1636）に寛永通寶が本格的に発行されたのち、小判の相場を維持するため元禄 13 年（1700）には金貨 1 両が銀貨 60 匁、銅銭 4 貫文とそれぞれ等価と改訂され、公的な場ではこれが適用された。しかし、金貨と銅銭が計数貨幣であったのに対して銀貨が秤量貨幣であったことや、「江戸の金遣い上方の銀遣い」といわれた通り、金貨が江戸を中心として使用されていたのに対して西日本や東北などの広い範囲では銀貨が流通していたことから、実際には日々の相場に応じて交換比率が変動し、両替商によって取引が行われていた。

金貨のうち、小判と一分判は、初めて発行された慶長 6 年（1601）から萬延元年（1860）まで、9 次（にわたる）吹替（改鑄）が行われ、10 種類が発行された。これらは品位と量目が同時に改訂され、金の濃度もほぼ同じであったが、一朱判・二朱判・二分判は、小判や一分判よりも金の濃度が低かった（元禄 10 年（1697）に発行された元禄二朱判は除く）。

これまでの分析によって、小判は金と銀の合金であることが知られている。それらの濃度は種類による差異が大きいが、同一種類の小判では相互のばらつきが少なく、また江戸時代の金座の文献史料や明治時代に行われた分析データとも概ね合致している。これらの結果をみると、最も品位の高い慶長小判①では金濃度 84～87% であるが、その次に発行された元禄小判②は金濃度 56～59%，文政小判⑦から萬延小判⑩もおおむね金濃度 56～59% となっている。後二者のような金銀合金は、わずかに黄味がかった白色に近い色調にとどまるはずだが、実際の小判をみると、これらも含め、いずれも金色になっている。これは、小判に対して「色揚げ」（あるいは「色上げ」「色付け」）という表面処理が施されており、表層の金の濃度を高くして、見栄えをよくし、金貨として流通させようとする意図が働いていたためである。それらの分析結果はすでに一部公表されている〔上田 1993, 田口ら 1993, 国立歴史民俗博物館 1997, Ito & Saito 1998, 伊藤 1999, 2003〕。なお、同様の処理は銀貨に対しても行われており、その品位と深さ方向の分析結果が早川ら〔2001a, 2001b〕によって報告されている。

ここでは、表面からわずかずつ層をはぎ取って連続的に金と銀の濃度を測っていくオージェ電子分光分析法によって、小判のデプスプロファイルを作成し、色揚げの実態を明らかにすることを目的として研究を実施した結果を報告する。

なお、小判の名称を書いた時に、それが何番目に発行されたものかがすぐにわからない場合があるので、本稿では前述のように、慶長小判①、元禄小判②・・・萬延小判⑩と、必要に応じて名称のうしろに番号を付して表記する。

①……………小判に含まれる金濃度の変遷について

江戸時代には9次の吹替が行われ、10種類の小判が発行されたが、具体的な品位については公表されていなかった。しかし、明暦3年（1657）におきた明暦の大火などの災害で焼失や散逸が起きており、後代のものしか見ることはできないものの、実際に小判の製造に携わった金座の史料からは、かなり詳細な金濃度の数値を読み取ることができる。主なものとしては、近世初期から金座の小判師であり中期以降は座人であった板倉家が18世紀前半に記録した『吾職秘鑑』、金座座人であった永野家などによる『座方算法』[寶暦9年（1759）]、金座から幕府に提出された『金位并金吹方手続書』[寛政2年（1790）]、文政・天保金について記された『金局秘記』[作成年不詳]などがある。

表1は小判の品位比較表[上田(1993)の第1表より作成]であるが、上記をまとめた数値が「金座史料」の欄に示してある。「金座史料」と、「その他」欄の中の『官府拾遺経済策秘二』では、もともと「位」「匁位」あるいは「位〇〇匁」として数値が記載されている。これらは、いずれも雑分追加法、差銀追加法などによられる、江戸時代の金座で使用されていた独特の表示方法で品位をあらわしたものである。この方法では、「44匁位」を純金とし、これに銀など他の成分を加えた時の総重量を「〇〇匁位」として表示する。例えば、『座方算法』の慶長小判の品位である「52匁2分位」は「52.2匁位」に相当し、44匁の金に8匁2分の銀を加えたものを意味する。これは、

$$\text{金の濃度 (\%)} = 44 / 52.2 \times 100$$

の計算式によって、百分率に換算することができる。こうして算出された慶長小判の金濃度は84.3%である。表1中で、これらの史料の各欄にある金の濃度（無名数で表記）は、括弧内に記した雑分追加法の数値を、この計算式によって百分率表示に換算したものである。

明治時代になると、明治政府は幣制改革のために旧貨幣の整理を行った際に、徳川幕府や金座史料を参考にして作成したと思われる貨幣品位の布告『内国金貨幣表』[明治元年（1868）]を出し、また旧座人佐藤忠三郎によって貨幣発行高を加えた『旧貨幣表』[明治6年（1873）]が作成された。

このほかに、金銀本位制のもとで旧貨幣を鋳つぶして新貨幣を発行するにあたり、旧貨幣の買い上げ金額を明らかにするため、明治元年（1868）と明治20～30年代にかけて、造幣寮において旧貨幣の化学分析を実施した。明治元年（1868）の分析結果は、明治7年（1874）の『太政官布告第93号』と造幣寮のお雇い外国人であるE.ディロンによる『日本大坂皇国造幣寮首長第三週年報告書』に報告されている。前者には全10種類、ディロンのものには5種類のみが示されている。明治20～30年代のものは造幣局試金部長であった甲賀宜政によるもの（以下、甲賀分析）で、個別資料の分析値を含む詳細な分析データが昭和5年（1930）発行の『古金銀調査明細録』に残されている。しかし、これも分析されたのは6種類のみであった。

小判は単に金銀でできているというだけではなく、それ自体の資料価値が高いため、溶解して化学分析を行うことは容易ではない。そのため、これら以降、このような大がかりな分析は行われていなかった。しかし、近年、ほとんど非破壊で資料の分析を行うことができる文化財科学的な手法の発達により、蛍光X線分析法（強い励起X線を資料にあて、発生した特性X線から成分分析する方法）、電子線励起X線分析法（小判側面をダイヤモンドペーストで研磨し、X線マイクロアナ

表1 江戸期小判の品位比較表（金濃度を％で表示）

文献・史料名		作成者	作成年	慶長小判 (慶長6年 1601頃)	元禄小判 (元禄8年 1695)	寶永小判 (寶永7年 1710)	正徳小判 (正徳4年 1714)	享保小判 (正徳4年 1714)	元文小判 (元文元年 1736)	文政小判 (文政2年 1819)	天保小判 (天保8年 1837)	安政小判 (安政6年 1859)	萬延小判 (萬延元年 1860)
金座史料	座方算法	永野恒徳ほか	寶暦9年(1759)	84.3 (位 522)	57.4 (位 767)	84.3 (位 522)	84.3 (位 522)	86.8 (位 507)	65.7143 (位 669565)	—	—	—	—
	金位并金吹方手続書	不詳	寛政2年(1790)	84.3 (52.2 匁位) 86.8 (50.7 匁位)	57.4 (76.7 匁位)	84.3 (52.2 匁位)	84.3 (52.2 匁位)	86.8 (50.7 匁位)	65.7143 (66.9565 匁位)	—	—	—	—
	吾職秘鑑	板倉家	18世紀前半	86.8 (50.7 匁位)	57.4 (76.7 匁位)	84.3 (52.2 匁位)	84.3 (52.2 匁位)	86.8 (50.7 匁位)	65.7143 (66.9565 匁位)	—	—	—	—
	金局秘記	不詳	不詳	—	—	—	—	—	—	56.41 (78 匁位)	56.77 (77.5 匁位)	—	—
明治時代の分析	太政官布告第93号	明治政府	明治7年(1874)	85.69	56.41	83.40	85.69	86.70	65.32	55.94	56.75	56.97	57.36
	日本大坂皇国造幣寮首長第三週年報告書	E.ディロン (大蔵省)	明治7年(1874)	86.20	56.40	—	—	—	65.49	—	—	55.50	57.47
	古金銀調査明細録	甲賀宣政	昭和5年(1930)	86.28	—	—	—	86.14	65.31	56.05	56.77	—	57.28
その他	官府拾遺経済策秘二	横田源七	天保15年(1844)	84.3	57.4	84.3	84.3	86.8	65.7143 (位 66.9565 匁)	56.41	56.77	—	—
	貨幣通考「金幣通覧表」	羽田正見	萬延元年(1860)	84.6153	59.4594	84.6153	84.6153		65.6716	56.412	56.7741	44	56.7741
	明治元年初告「内国金貨幣表」	明治政府	明治元年(1868)	84.2912	57.3663	84.2912	84.2912	86.785	65.7143	56.41	56.7742	56.7742	56.7742
	旧貨幣表	佐藤忠三郎	明治6年(1873)	84.2912	57.3663	84.2912	84.2912	86.785	65.7143	56.4102	56.7742	56.7742	56.7742
	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	上田道男	平成5年(1993)	85.4	56.6	83.0	83.4	86.3	65.6	56.1	57.5	58.2	58.5

「金局秘記」,「座方算法」は塚本編[1923a, 1923b]に,「金位并金吹方手続書」,「貨幣通考」は『吹塵録』(勝海舟編 1890)に所収

ライザー付走査型電子顕微鏡によって成分分析する方法)による調査が行われ、上田 [1993] によって報告された。表1にはその結果も併せて掲載している。

②……………小判の品位と色揚げ

2.1 色揚げについて

表1でも明らかなように、小判は江戸時代を通じて品位に大きな違いが生じており、このとおりの金銀合金を作成すると、わずかに黄色味がかった白色の合金にしかない。しかし、実際の小判は、表層の色がいずれも黄金色を呈している。

これは、小判製造工程の最終段階において、「色揚げ」という表面処理が行われていたからである [日本銀行調査局 1974]。色揚げとは、数種類の薬品の混合物を塗って加熱することによって、表面から銀のみを溶解して取り除き、金の濃度を高める方法である。これは、貨幣製造史からみると日本独特のものであり、外国には同様の例がないとされている。ただし、貨幣以外の資料に対しては、南米のアンデス地方で製作されていたツンバカ合金 (金・銀・銅の合金を表面処理して金色に見せるもの) などの事例が報告されている [Lechtman 1982]。

色揚げに使用される薬品として、鈴木 [1923] には、

「 緑礬 八拾九匁六分
丹礬 貳百九十壹匁貳分
焰硝 三百拾三匁六分
薰綠 百七拾九匁貳分
燒鹽 三百九拾貳匁

右五味調合細末たるべし」

と述べられているが、出典が明らかにされておらず、また「按ずるに、小判壹分判等の色揚げに用ゆる石薬と稱するものは即ち是れなり、而して此は大判座後藤四郎兵衛の最も秘密法なりと云ふ」とあることから、特定の金貨に対する調合ではない [西脇 2000] ようである。ここで、緑礬はローハともいい硫酸鉄 (Ⅱ)、丹礬は硫酸銅 (Ⅱ)、焰硝は鹽硝とも記述し硝酸カリウム、薰綠は樹脂の一種である薰陸、燒鹽は加熱した後の塩化ナトリウムとみられる。

また『金位并金吹方手続書』 [勝編 1890a] には、寛政2年 (1790) の元文金に対する色揚げ (色付) 薬とその作業内容が以下のように記述されている。

「右色付薬法左の通

ラウハ 壹貫目
蓬砂 五拾貳匁
鹽硝 參百貳拾目
薰陸 百六拾目
タンハン 七百目
鹽 壹貫目

右薬え出来小判入火ニ懸ケ焼附ニ而磨き洗い又薬え入右之通都合式編ツ、色付候事」

ここで、ラウハは硫酸鉄（Ⅱ）、蓬砂はホウ酸ナトリウム、鹽硝は硝酸カリウム、タンハンは硫酸銅（Ⅱ）、鹽は塩化ナトリウムをあらわしている。現代の金工においても、金合金に化学処理を施し、金の色を鮮明にする表面処理法として色揚げが行われており、緑礬（硫酸鉄（Ⅱ））、硝石（硝酸カリウム）、薰陸、丹礬（硫酸銅（Ⅱ））、食塩（塩化ナトリウム）、梅酢などを組み合わせて使用していることから、これらが、遅くとも当時から伝統的に使用されてきた薬品であることがわかる。表 2 は、金丸 [1985] に記されている色揚げ剤の例である。

これらのうち、小判の色揚げに使用されていた「薰陸」は、現在の物質の何に該当するのかがよくわかっておらず、上田 [1993] は「樹脂の一種」としている。これについては「5. 13」節で考察する。

表 2 現代の金工で金合金に使用されている色揚げ剤の例 [金丸 1985]

薬剂	配合 1	配合 2	配合 3	配合 4	配合 5	配合 6	配合 7
硝石	1.6 g	6 g	3 g	0.2 g	0.1 g	4 g	1 g
薰陸	2 g	0.8 g	3 g	0.8 g	0.1 g	1 g	1.2 g
緑礬	2 g	0.6 g	2 g	1 g	2 g	1.4 g	1 g
丹礬	1.4 g		2 g	0.6 g	0.2 g	2 g	1 g
食塩	4 g	0.6 g	1.6 g	0.6 g		4 g	1 g
梅酢			1 ml		0.5 ml		
水							少量

③……………分析資料

日本銀行金融研究所貨幣博物館が所蔵する江戸期の小判のうち上田 [1993] で分析を行った資料 7 点、故郡司勇夫氏所蔵の萬延二分判 1 点、それに国立歴史民俗博物館で分析用資料として購入した小判 2 点を分析に供した。資料を写真 1 に示す。資料リストと法量および側面を研磨して電子線励起 X 線分析法で測定して得られた分析値は表 3 のとおりである。電子線励起 X 線分析法による数値のうち、小判のものは上田 [1993] で報告されており、また萬延二分判のものは本稿が初出である。

④……………分析方法

これらの資料に対し、オージェ電子分光分析装置（AES: Auger Electron Spectroscopy, 日本電子 JAMP-7100E）を使用し、アルゴンのイオンビームを試料表面に照射してスパッタリングし、わずかずつ表層をはぎ取りながら電子線をあてて元素組成の濃度を測定することによって、最表面から内部に向かってのデプスプロファイル調べた。分析にあたっては、資料表面を乾布でぬぐうにとどめ、化学的あるいは物理的な前処理は行わなかった。

表3 分析に供した資料と電子線励起 X 線分析法による測定値

	整理番号	名称 ID	識別番号 (上田, 1993)	重量 (g)	縦 (mm)	横 (mm)	金濃度 (%)	銀濃度 (%)
慶長小判①A	II A エド a 2 (27)	127	A3	17.70	71.7	38.7	85.0	15.0
慶長小判①B	II A エド a 2 (59)	129	A9	17.75	69.8	38.9	83.6	16.4
元禄小判②	II A エド a 5 (13)	138	B3	17.75	72.1	39.2	57.2	42.8
寶永小判③	II A エド a 8 (7)	141	C1	9.30	60.6	32.9	82.1	17.9
正徳小判④	II A エド a 10 (3)	143	D2	17.75	69.3	38.2	83.7	16.3
享保小判⑤	II A エド a 14 (27)	147	E2	17.75	69.7	39.0	86.6	13.4
元文小判⑥	TS-K-G-1			13.10	65.7	35.0	64.7	35.3
天保小判⑧	TS-K-I-1			11.22	59.1	31.5	56.9	43.1
萬延小判⑩	II A エド a 34 (14)	176	K3	3.30	36.1	22.7	58.6	41.4
萬延二分判	GNJ-B-K-1			3.00	18.8	11.9	23.1	76.9

* 金と銀の濃度は、上田 [1993] に記述されている電子線励起 X 線分析法で求められたものである。

* 資料のうち、元文小判、天保小判は国立歴史民俗博物館が分析用に購入したもの、萬延二分判は故郡司勇夫氏所蔵のもの、他の7点は日本銀行金融研究所所蔵のものである。

分析条件は下記のとおりである。

スパッタリング (ラスター)

イオンビーム アルゴン

イオンビームエネルギー 3 kV,

イオンビーム電流 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

スパッタリング速度 約 10nm/min (Si 上の SiO_2 に対して)

スパッタリング面積 2mm 角

電子ビーム

加速電圧 10kV

照射電流 $1.4 \sim 1.6 \times 10^{-6} \text{ A}$

ビームサイズ $50 \mu\text{m}\phi$

スパッタリング面積のうち、均一の深さに掘れるのは $300 \mu\text{m}$ 角の範囲である。本資料のような金銀合金の場合、深さ 2 ~ 3nm 程度からの元素濃度が得られることになる。

AES では通常、異方性を軽減させ、できるだけ均一なスパッタリングを行うために試料を回転させながら分析を行う。しかし、本研究では小判を非破壊の状態に保つ必要があり、切断をしていないため試料室内で回転させることができず、試料を固定したままで分析した。ただし、萬延二分判のみは試料が小さいため回転して分析を行うことができた。スパッタリング用のイオン銃は試料に対して 30 度の角度に設置されているが、ここでは試料を 30 度傾け、45 度の角度からアルゴンビームがあたるようにした。

スパッタリングしながら金・銀濃度の定量分析を行う際には、あらかじめ ICP 発光分光分析法で濃度を確認してある金銀標準試料のデータに基づいて、数値を求めた。なお、これらの標準試料は金濃度が 95%, 90%, 85%, 80%, 70%, 60%, 50% の 7 点であるが、それぞれ 95.04%, 90.02%, 85.04%, 80.07%, 70.35%, 60.26%, 50.24% の分析値が得られている。

スパッタリング速度については、分析中にリアルタイムで求めることができないため、本来は分析後に深さを別の方法で測定し、速度を算出する必要がある。測定には触針式の段差計や光干渉顕微鏡が使用される〔志水・吉原編 1989〕。しかし、本資料の場合、小判の表面が粗い状態である上、後述するようにスパッタクレータ底部にスパッタコーンが生成していたため、これらの方法による深さ測定はできなかった。

ここでは、スパッタ速度の基準の一つである Si 上に作成された SiO₂ を対象として、10nm/min となるように条件設定をした。純物質で比較すると、金の場合はその3～4倍、銀の場合には4～5倍の速度となることが知られている。本研究では、実際の測定結果と、資料によって金濃度がおおよそ57%（萬延二分判は約23%）～87%と幅広く、また深さに応じて組成が変化していることから、スパッタリング速度は資料や深さによる相違があるものと考えられる。そこで、おおざっぱに約4倍と見積もって、40nm/min（0.04μm/min）として計算した。

⑤……………分析結果

以下、資料ごとに分析結果をみていく。

なお、深さ方向分析の際には、小判や二分判の主成分である金、銀の他に、炭素、鉄、銅、亜鉛、水銀についてもオージェ電子強度の測定を行った。ここでは、強度変化が顕著に観察された金、銀、炭素のみをプロットする。その他の元素については、資料によって亜鉛のオージェ電子強度にわずかな変動がみられたこと以外には、深さによる変化はほとんどみられなかったもので、ここでは省略する。

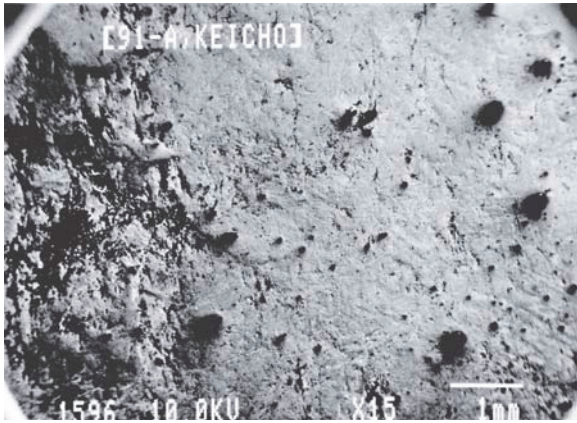
5.1 慶長小判①A

慶長古鑄小判は、徳川氏の領国貨幣であった武蔵墨書小判の墨書を極印にあらためて、慶長5年（1600）頃に発行されたものである。その後、江戸小判座で通常の慶長小判が作られ、慶長6年（1601）頃から京都小判座、慶長12年（1607）から元和2年（1616）頃までは駿河小判座、元和7年（1621）から佐渡（小判所とよばれたようである）で製作されるようになった。これらのうち、江戸座、京都座、駿河座のものは極印などの形式から分類が行われているが、その根拠は確実なものではない〔日本銀行調査局編 1973〕。小判師の極印として筋見役による「佐」、吹屋棟梁による「神」、「当」が打たれているものは佐渡で作られたものと考えられている〔西脇 1998〕。

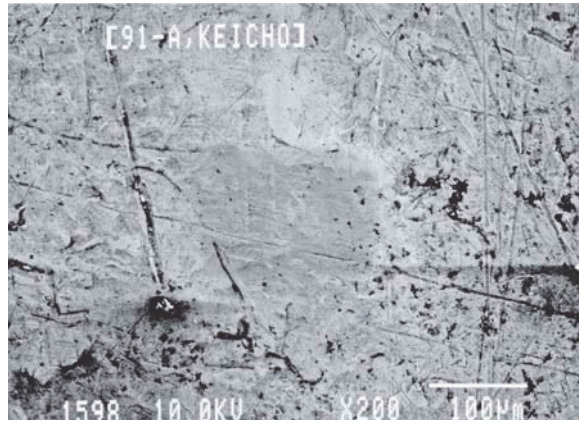
以上のことから、本資料（慶長小判①A）と次の資料（慶長小判①B）については、製作場所による分類は行わず、番号を付して識別することにする。なお慶長小判①A（写真1a）は、日本銀行の旧分類では「駿河座」とされていた資料であることを付記しておく。

5.1.1 分析前の表面状態

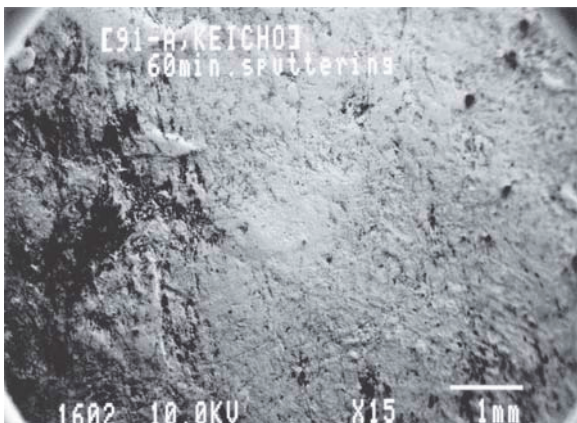
写真2a、bはスパッタリングを行う前の資料表面に電子線を照射して得られた二次電子像、図1aはオージェ電子分光分析結果である。ナトリウムやカルシウム、ケイ素などの他に、炭素と酸素が高濃度で検出されている。小判は金銀合金であるので、これらはいずれも、もともと小判に含



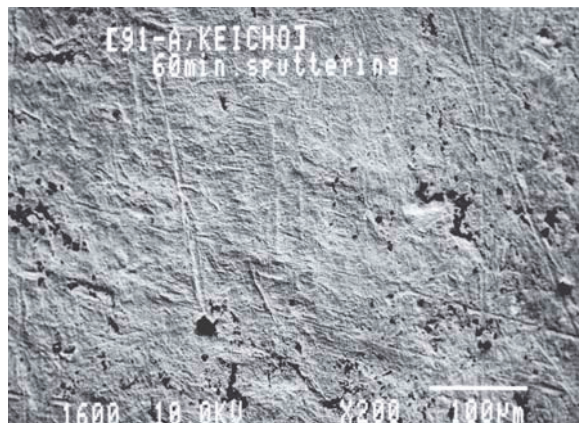
a スパッタリング前 (× 15)



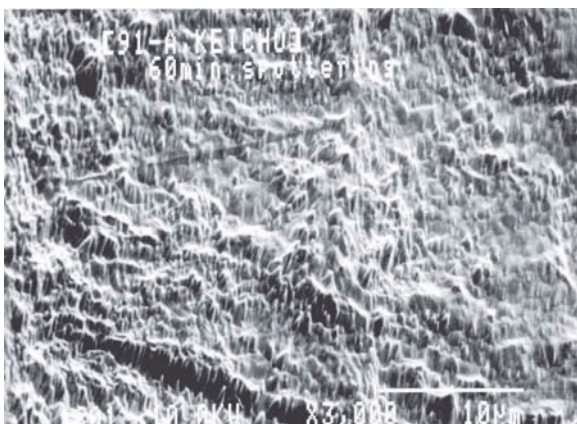
b スパッタリング前 (× 200)



c スパッタリング後 (× 15)



d スパッタリング後 (× 200)



e スパッタリング後 (× 3000)

写真2 慶長小判①Aの二次電子像

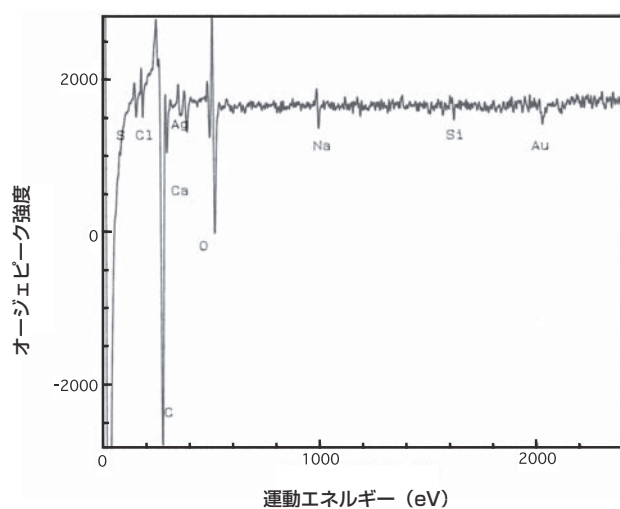


図1 a 慶長小判①Aの表面における
オージェ微分スペクトル

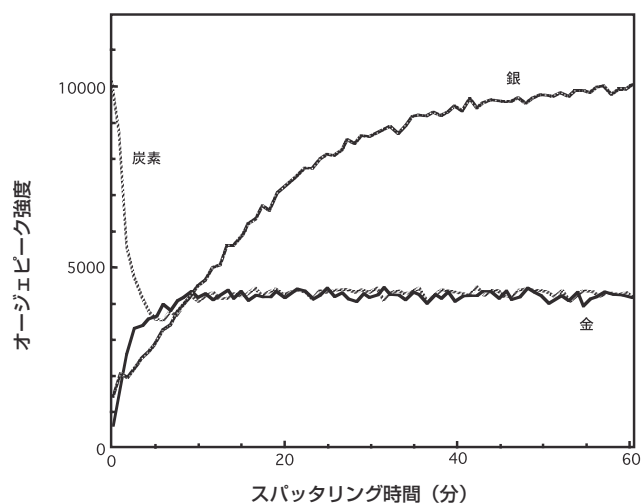


図1 b 慶長小判①Aにおけるスパッタリング
時間とオージェピーク強度の変化

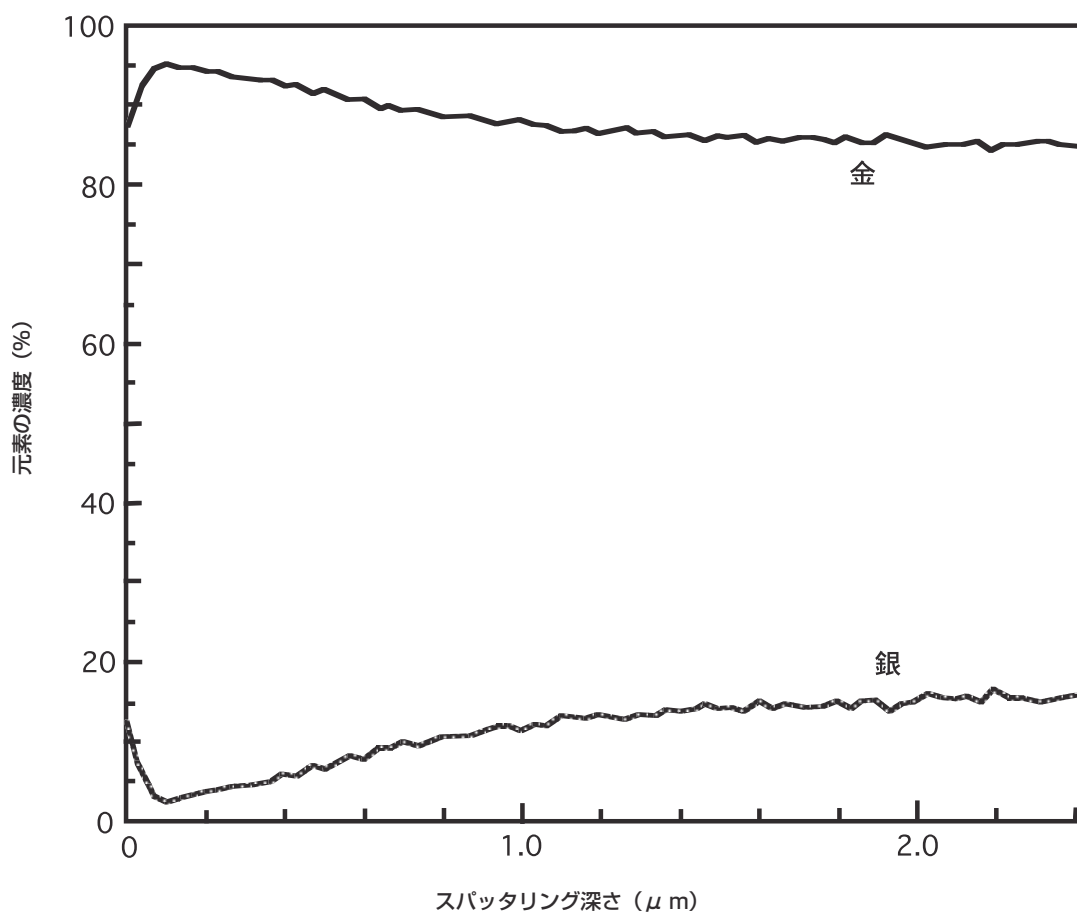


図1 c 慶長小判①Aのデプスプロファイル

まれていた成分ではなく、二酸化炭素などを含む大気が吸着したものや、人間の手からついた脂分やホコリなどに由来するものと考えられる。また塩素や硫黄は、表層部に残存する銀の一部が腐食して生成したものであろう。

5.1.2 深さ方向分析

前述したとおり、小判の主成分である金と銀のほかに、炭素についても深さ方向のデプスプロファイルを取った。図1bはオージェ電子の強度をそのままプロットしたものである。表層部付近では炭素から発生するオージェ電子が強いが、約 $0.20\mu\text{m}$ の深さまで急激に減衰している。

図1bから、金と銀のみを濃度に換算して描いたのが図1cである。全体としてみると、最表面は金濃度が約86%と低いが、そこから濃度が高くなっていき、約 $0.08\mu\text{m}$ の深さでおよそ95%となる。そこからおよそ $1.4\mu\text{m}$ まで徐々に金の濃度が下がり、最終的にはおよそ85～86%に収斂する。表3で示したように、電子線励起X線分析法による分析値は金濃度85.0%であるので、これとよく一致しているとみてよい。

このうち、 $0.08\sim 1.4\mu\text{m}$ の間が色揚げ層であると考えられる。本資料の外観はいわゆる黄金色を呈しており、もともと金濃度が高いこのような資料に対しても色揚げが施されていたことがわかる。

最表面から $0.08\mu\text{m}$ までの間では、金濃度が低く、銀濃度が高くなっている。これは本研究で対象としている他の資料の分析結果でもみられる現象であるので、「5.12」節でまとめて考察する。なお、同様の傾向は南米アンデス地方のツンバカ合金を分析したLechtman [1982]、江戸時代の銀貨を分析した早川ら [2001a, 2001b] でも報告されている。

写真2c、dはスパッタリングを行った後の資料表面における二次電子像である。写真2aと写真2cとの比較から、スパッタリングした中央部で状態が変化していることがわかる。またその部分を拡大した写真2bと写真2dとを比較すると、スパッタリング箇所では当初なかった微細な荒れが生じている。これは、さらに拡大した写真2eにみられるとおり、資料を回転しなかったことで生じたスパッタリングコーンによるものである。

5.2 慶長小判①B

前述したように、慶長小判①は、極印などの形式から江戸座、京都座、駿河座の分類が行われているが、その根拠は確実なものではない。本研究でも、製作場所による分類を行わず、番号を付して識別する。なお慶長小判①B（写真1b）は、日本銀行の旧分類で「江戸座」とされていた資料であることを付記しておく。

5.2.1 分析前の表面状態

図2aは、スパッタリングを行う前の資料表面に電子線を照射して得られたオージェ電子分光分析結果である。慶長小判①Aとは若干相違があり、ケイ素は検出限界以下であったが、ナトリウムやカルシウムなどの元素とともに、炭素と酸素が高濃度で検出されている。いずれも、二酸化炭素などを含む大気が吸着したものや、人間の手からついた脂分やホコリなどに由来するものと考えら

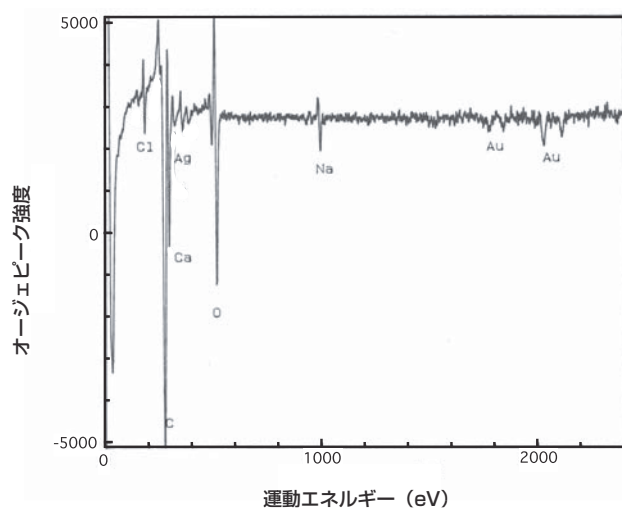


図2 a 慶長小判①Bの表面における
オージェ微分スペクトル

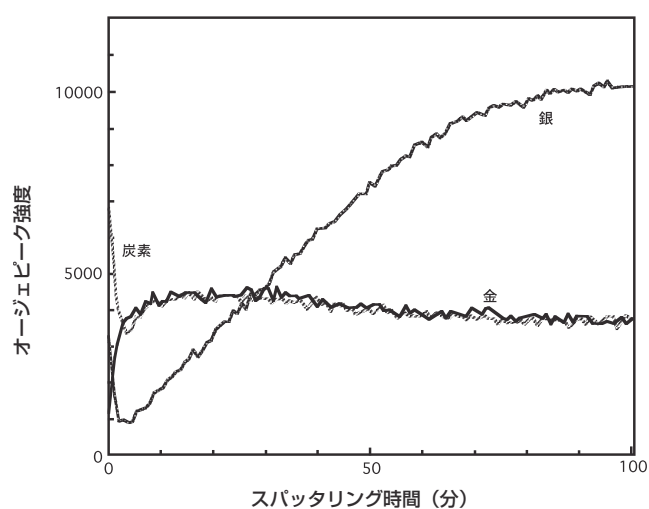


図2 b 慶長小判①Bのスパッタリング時間と
オージェピーク強度の変化

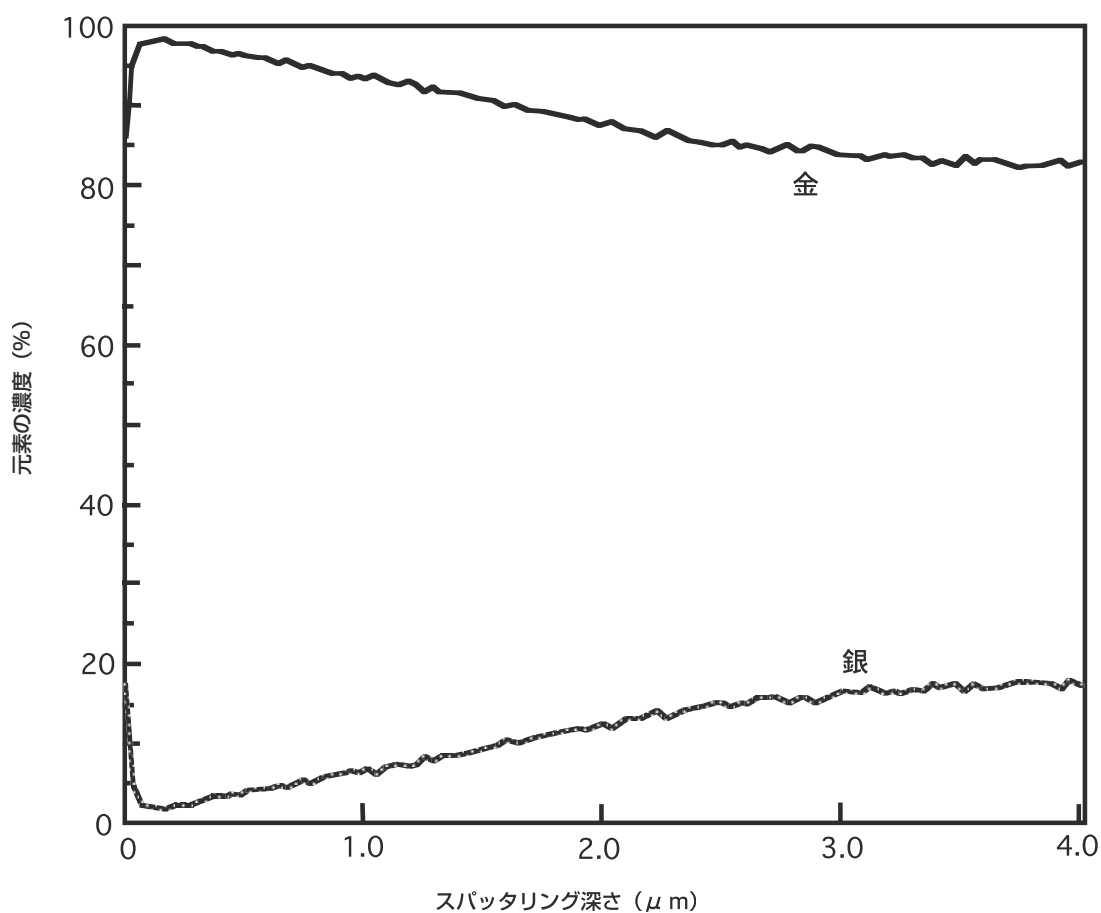


図2 c 慶長小判①Bのデプスプロファイル

れる。また塩素や硫黄は、表層部に残存する銀の一部が腐食して生成したものであろう。

5.2.2 深さ方向分析

図 2b は金、銀、炭素のオージェ電子強度をそのままプロットしたものである。表層部付近では炭素から発生するオージェ電子が強いが、約 $0.12\mu\text{m}$ の深さまでの間に減衰している。

図 2b から、金と銀のみを濃度に換算して描いたのが図 2c である。全体としてみると、最表面は金濃度が約 83% と低い、そこから濃度が急激に高くなり、約 $0.08\mu\text{m}$ の深さでおよそ 98% となる。そこからおよそ $3.4\mu\text{m}$ まで徐々に金の濃度が下がり、最終的にはおよそ 83～84% に収斂する。表 3 で示したように、電子線励起 X 線分析法による分析値は金濃度 83.6% であるので、これとよく一致しているとみてよい。

このうち、 $0.08\sim 3.4\mu\text{m}$ の間が色揚げ層であると考えられる。

最表面から $0.08\mu\text{m}$ までの間では、慶長小判①A と同様に、金濃度が低く、銀濃度が高いという現象がみられている。

本資料でも、分析後には、写真 3 にみられるとおり、資料を回転しなかったことによるスパッタリングコーンが生じている。

5.3 元禄小判②

慶長小判①の発行はその開始から 90 年以上も続き、幕府は原価と額面の差益によって財政を潤していた。しかし、財政規模が拡大する一方で、原料となる金・銀の産出には限りがあり、財政の逼迫が起きてきた。そこで、幕府は元禄 8 年（1695）に、慶長小判①と同じ大きさで品位の劣る元禄小判②（写真 1 c）を発行して財政危機を乗り切ろうとした。

5.3.1 分析前の表面状態

写真 4 a, b, c はスパッタリングを行う前の資料表面に電子線を照射して得られた二次電子像、図 3a はオージェ電子分光分析結果である。ナトリウムやカルシウム、わずかにみえるケイ素などの他に、炭素と酸素が高濃度で検出されている。いずれも、二酸化炭素などを含む大気吸着したものや、人間の手からついた脂分やホコリなどに由来するものと考えられる。表層部に残存する銀の一部の腐食に伴うものと思われる塩素や硫黄も、比較的高い濃度で検出されている。

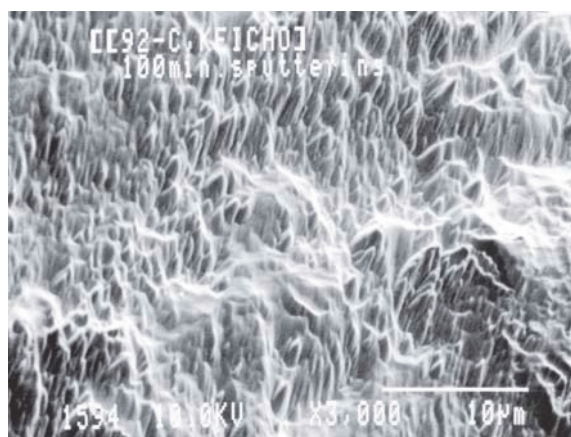
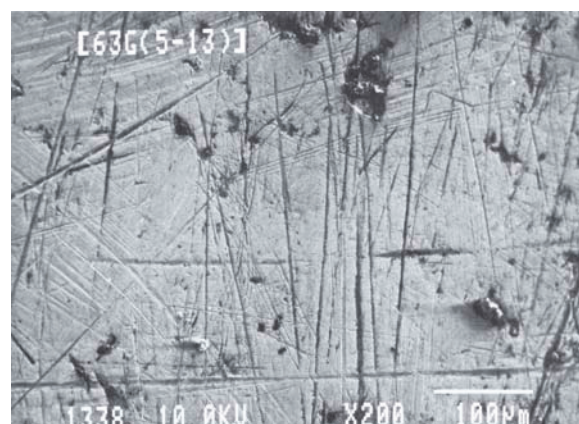


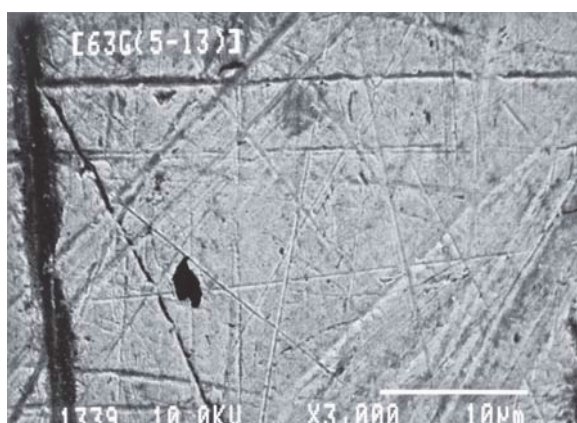
写真 3 慶長小判①B の二次電子像
(スパッタリング後、× 3000)



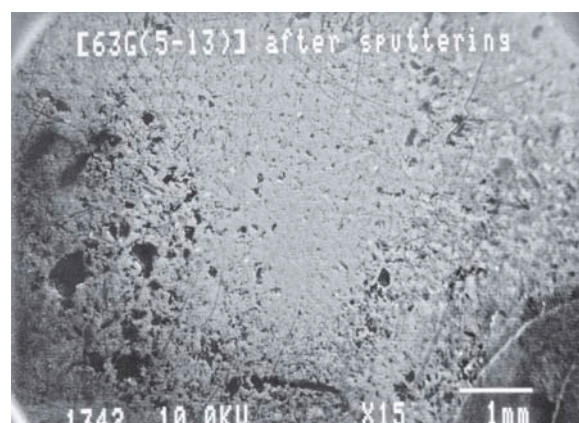
a スパッタリング前 (×15)



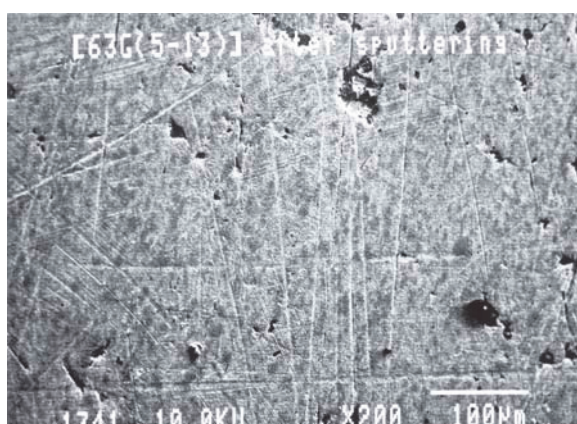
b スパッタリング前 (×200)



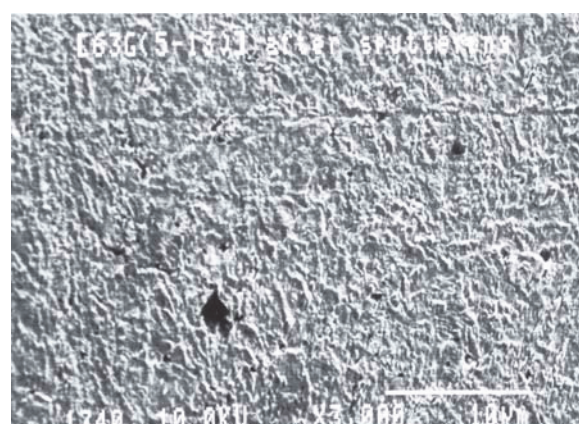
c スパッタリング前 (×3000)



d スパッタリング後 (×15)



e スパッタリング後 (×200)



f スパッタリング後 (×3000)

写真4 元禄小判②の二次電子像

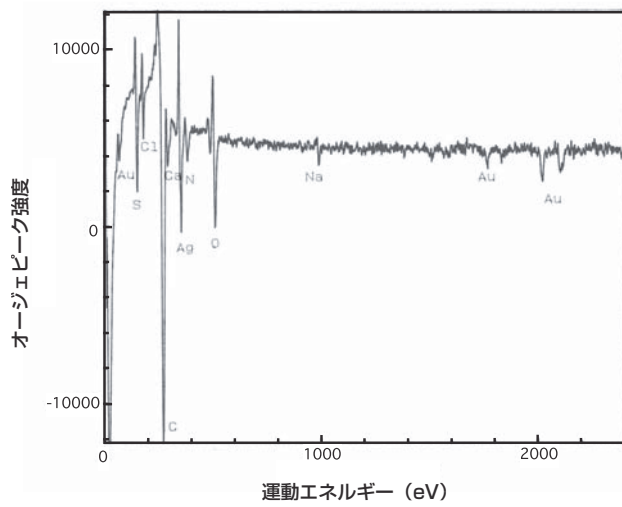


図3 a 元禄小判②の表面における
オージェ微分スペクトル

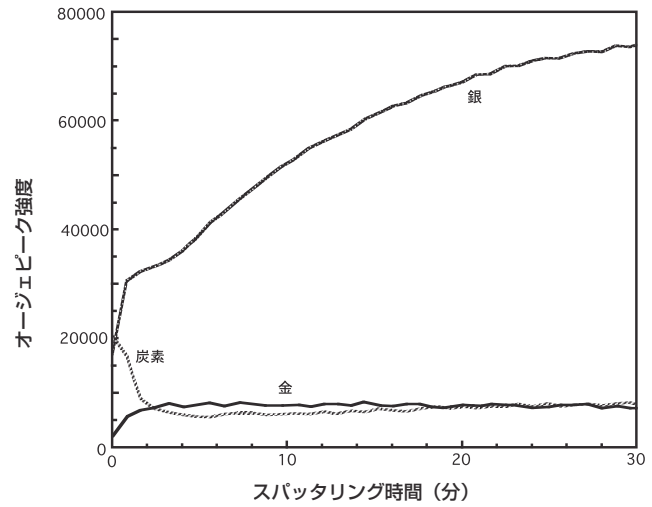


図3 b 元禄小判②のスパッタリング時間と
オージェピーク強度の変化

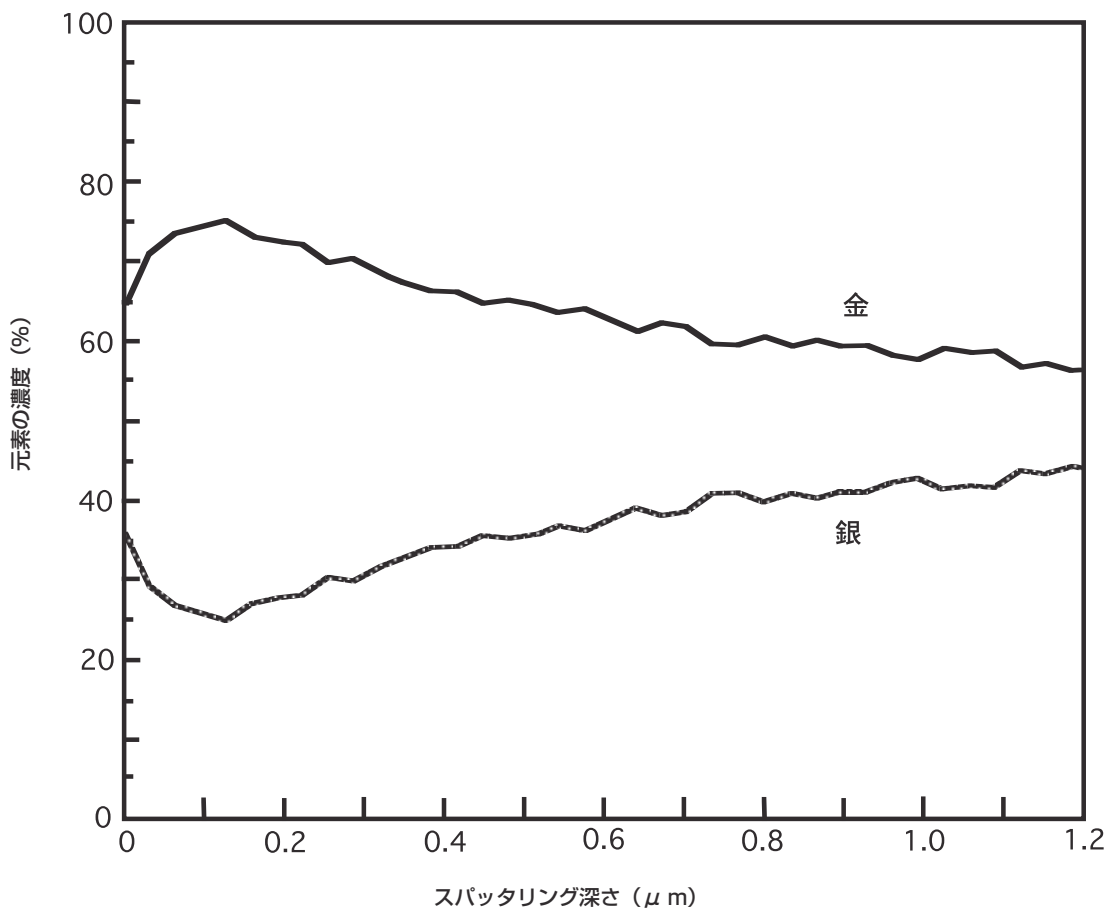


図3 c 元禄小判②のデプスプロファイル

5. 3. 2 深さ方向分析

図 3b は金、銀、炭素のオージェ電子強度をそのままプロットしたものである。表層部付近では炭素から発生するオージェ電子が強いが、約 $0.08\mu\text{m}$ の深さまでの間に減衰している。

図 3b から、金と銀のみを濃度に換算して描いたのが図 3c である。全体としてみると、最表面は金濃度が約 64% と低い、そこから濃度が急激に高くなり、約 $0.12\mu\text{m}$ の深さでおよそ 76% となる。そこからおよそ $1.1\mu\text{m}$ まで徐々に金の濃度が下がり、最終的にはおよそ 57 ~ 58% となっている。完全に収束するところまでは達していないようであるが、他の小判の分析結果と比較する限りでは、定常的な数値になるまでに、多く見積もっても、さらに $1\mu\text{m}$ の深さは要しない。表 3 で示したように、電子線励起 X 線分析法による分析値は金濃度 57.2% であるので、これとよく一致しているとみてよい。

このうち、 $0.12 \sim 1.1\mu\text{m}$ 、もしくはもう少し深いところまでの間が色揚げ層であると考えられる。

最表面から $0.12\mu\text{m}$ までの間では、慶長小判① A、慶長小判① B と同様に、金濃度が低く、銀濃度が高いという現象がみられている。

写真 4 d, e, f はスパッタリングを行った後の資料表面における二次電子像である。拡大画像である写真 4 f によって、スパッタリングコーンが生じていることがわかる。

5. 4 寶永小判③

慶長小判①から元禄小判②への吹替によって幕府の財政はいったん持ち直したが、地震などの災害に対する出費によって再び逼迫するようになる。そこで寶永 7 年 (1710) に、品位を慶長小判①なみに戻す代わりに小型化し、使用されている金の純量が慶長小判①の半分ほどまで減少した寶永小判③ (写真 1 d) が発行された。

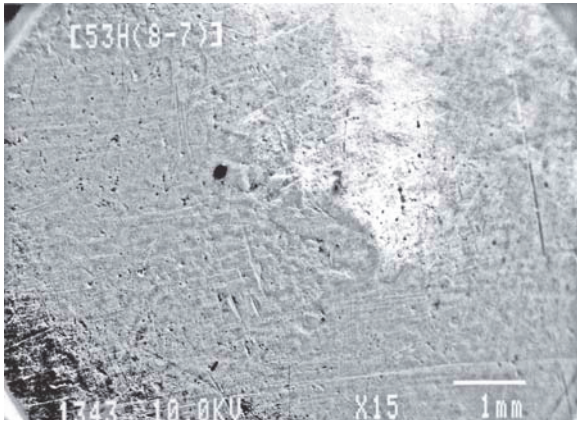
5. 4. 1 分析前の表面状態

写真 5 a, b, c はスパッタリングを行う前の資料表面に電子線を照射して得られた二次電子像、図 4a はオージェ電子分光分析結果である。ナトリウムやカルシウム、わずかにみえるケイ素などの他に、炭素と酸素が高濃度で検出されている。いずれも、二酸化炭素などを含む大気が吸着したものや、人間の手からついた脂分やホコリなどに由来するものと考えられる。塩素や硫黄は、表層部に残存する銀の一部が腐食して生成したものであろう。

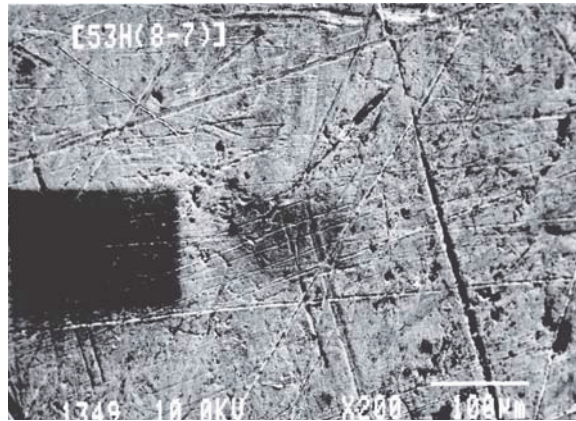
5. 4. 2 深さ方向分析

図 4b は金、銀、炭素のオージェ電子強度をそのままプロットしたものである。表層部付近では炭素から発生するオージェ電子が強いが、約 $0.16\mu\text{m}$ の深さまでの間に減衰している。

図 4b から、金と銀のみを濃度に換算して描いたのが図 4c である。全体としてみると、最表面は金濃度が約 82% と低い、そこから濃度が高くなり、約 $0.12\mu\text{m}$ の深さでおよそ 94% となる。そこからおよそ $1.7\mu\text{m}$ まで徐々に金の濃度が下がり、最終的にはおよそ 85 ~ 86% に収束する。表 3 で示したように、電子線励起 X 線分析法による分析値は金濃度 82.1% であるので、これと比較すると少し高い数値を示している。他の資料で両分析法の数値がよく一致していることと、上田[1993]



a スパッタリング前 (× 15)



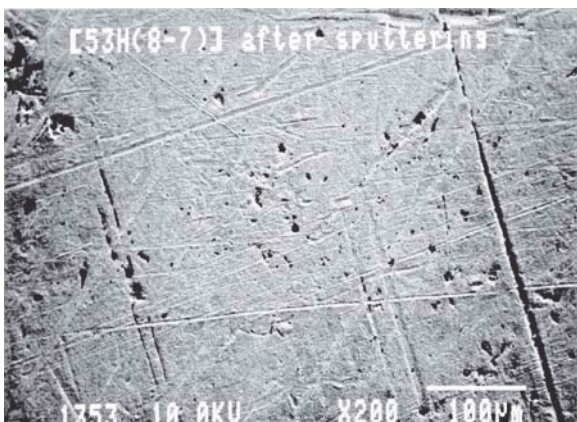
b スパッタリング前 (× 200)



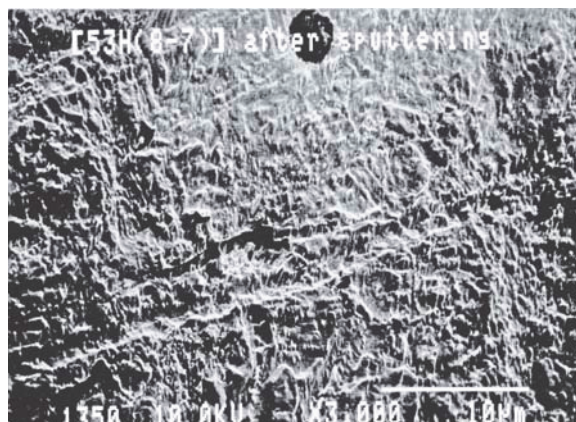
c スパッタリング前 (× 3000)



d スパッタリング後 (× 15)



e スパッタリング後 (× 200)



f スパッタリング後 (× 3000)

写真5 寶永小判③の二次電子像

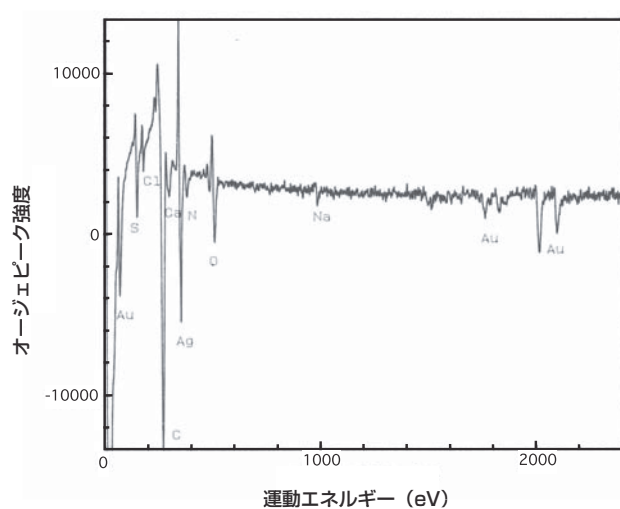


図4 a 寶永小判③の表面における
オーゼ微分スペクトル

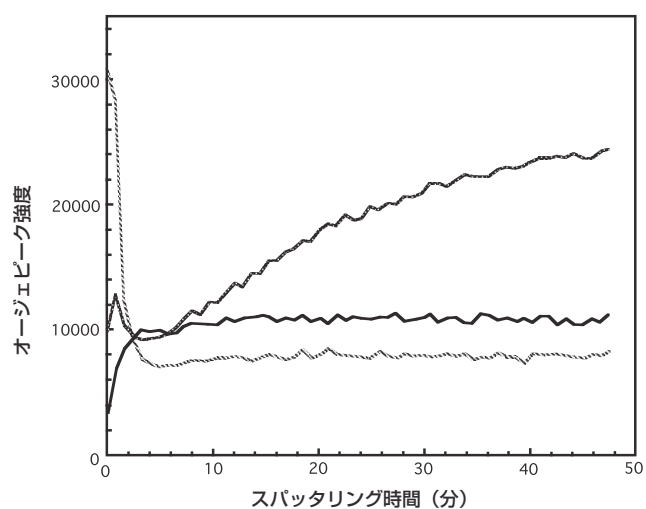


図4 b 寶永小判③におけるスパッタリング時間と
オーゼピーク強度の変化

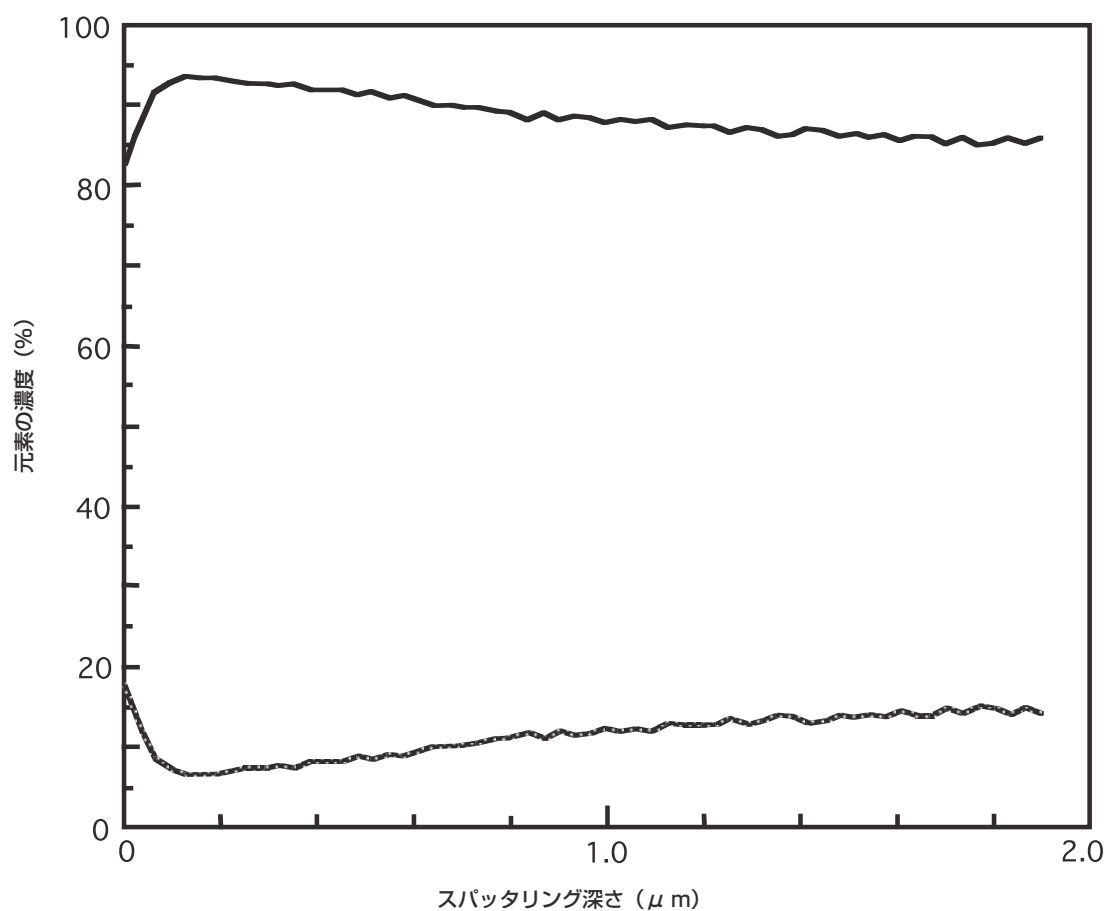


図4 c 寶永小判③のデプスプロファイル

において同一の種類で複数枚の小判を分析した結果では資料間でのばらつきが小さいことを考えると、分析位置による不均一とは考えられない。VAMAS-SCA (Versailles Project on Advanced Materials and Science for Surface Chemical Analysis) ワーキンググループが Au-Cu 合金系に対して行った定量精度に関する系統的な調査では、測定者間の誤差 [志水・吉原 1989] は平均で 5% 程度、定量値のばらつきは 3 ~ 10% [Tanuma ら 1991] としており、ここでの結果は、その範囲内にあるとみなしてよい。

このうち、0.12 ~ 1.7 μm の間が色揚げ層であると考えられる。

最表面から 0.12 μm までの間では、金濃度が低く、銀濃度が高いという現象がみられている。

写真 5 d, e, f はスパッタリングを行った後の資料表面における二次電子像である。拡大画像である写真 5 f によって、スパッタリングコーンが生じていることがわかる。

5.5 正徳小判④

元禄と寶永の吹替によって物価高騰などの混乱が生じたため、幕府は、慶長の幣制に戻す金貨・銀貨の吹替を行うことにした。そして正徳 4 年 (1714) に、大きさ・品位とも慶長小判①と同等のものとして正徳小判④ (写真 1 e) を発行した。

5.5.1 分析前の表面状態

写真 6 a, b, c はスパッタリングを行う前の資料表面に電子線を照射して得られた二次電子像、図 5a はオージェ電子分光分析結果である。ケイ素は検出限界以下であるが、ナトリウムやカルシウムなどとともに、炭素と酸素が高濃度で検出されている。いずれも、二酸化炭素などを含む大気が吸着したものや、人間の手からついた脂分やホコリなどに由来するものと考えられる。表層部に残存する銀の一部の腐食に伴うものと思われる塩素や硫黄も、比較的高い濃度で検出されている。

5.5.2 深さ方向分析

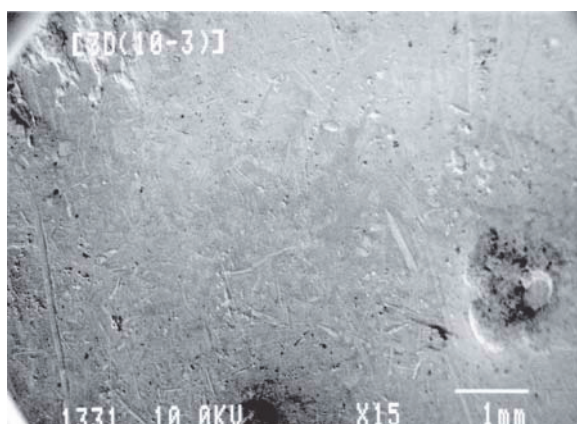
図 5b は金、銀、炭素のオージェ電子強度をそのままプロットしたものである。表層部付近では炭素から発生するオージェ電子が強いが、約 0.10 μm の深さまでの間に減衰している。

図 5b から、金と銀のみを濃度に換算して描いたのが図 5c である。全体としてみると、最表面は金濃度が約 71% と低い、そこから濃度が高くなり、約 0.08 μm の深さでおよそ 88% となる。そこからおよそ 1.5 μm まで徐々に金の濃度が下がり、最終的にはおよそ 82 ~ 83% に収束する。表 3 で示したように、電子線励起 X 線分析法による分析値は金濃度 83.7% であるので、数値はかなりよく一致しているとみてよい。

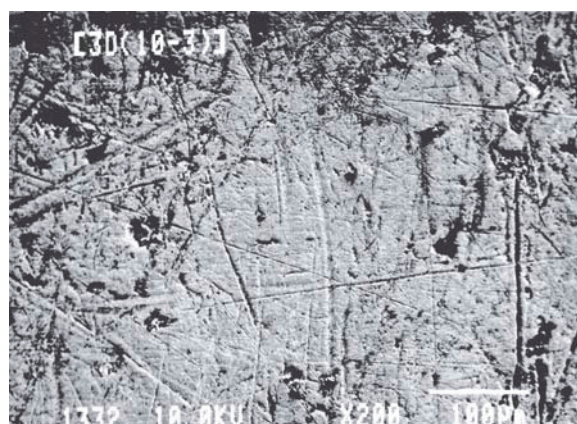
このうち、0.08 ~ 1.5 μm の間が色揚げ層であると考えられる。

最表面から 0.08 μm までの間では、金濃度が低く、銀濃度が高いという現象がみられている。

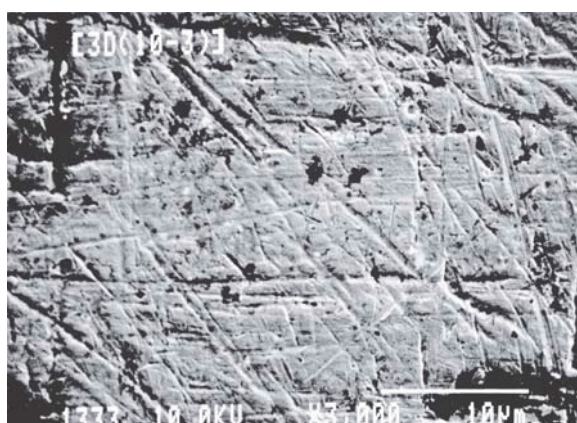
写真 6 d, e, f はスパッタリングを行った後の資料表面における二次電子像である。拡大画像である写真 6 f によって、スパッタリングコーンが生じていることがわかる。



a スパッタリング前 (×15)



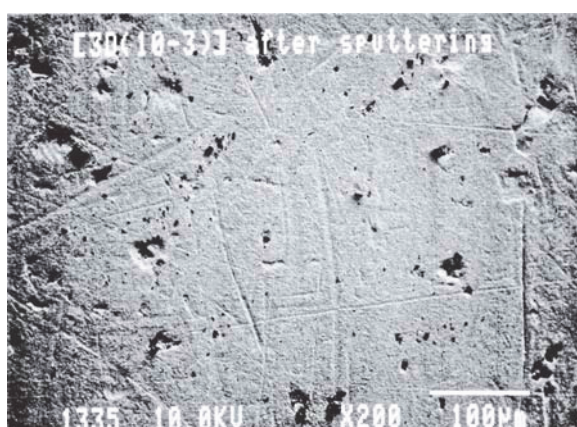
b スパッタリング前 (×200)



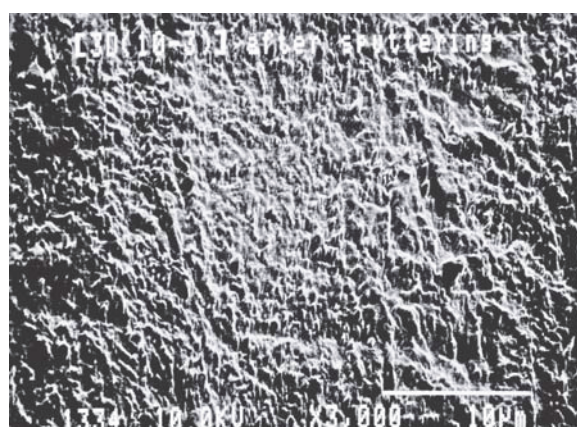
c スパッタリング前 (×3000)



d スパッタリング後 (×15)



e スパッタリング後 (×200)



f スパッタリング後 (×3000)

写真6 正徳小判④の二次電子像

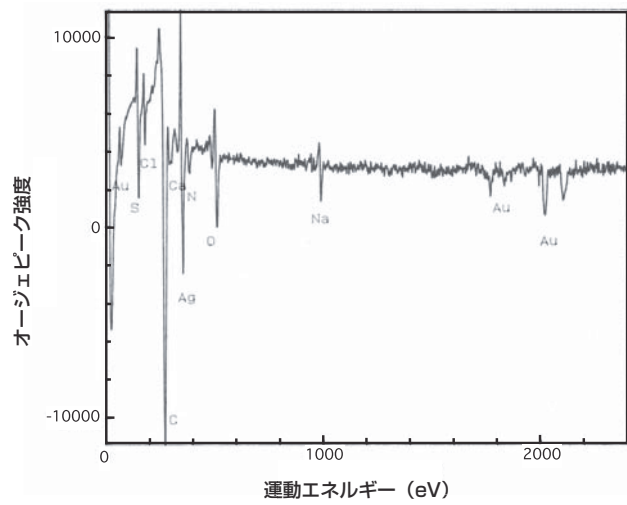


図5 a 正徳小判④の表面における
オージェ微分スペクトル

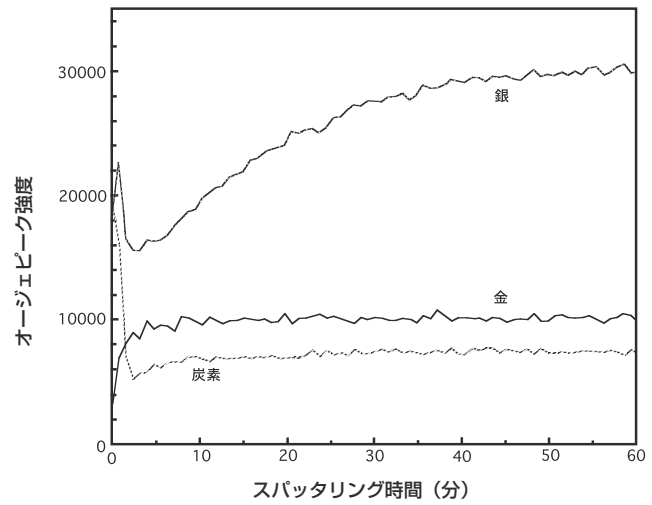


図5 b 正徳小判④のスパッタリング時間と
オージェピーク強度の変化

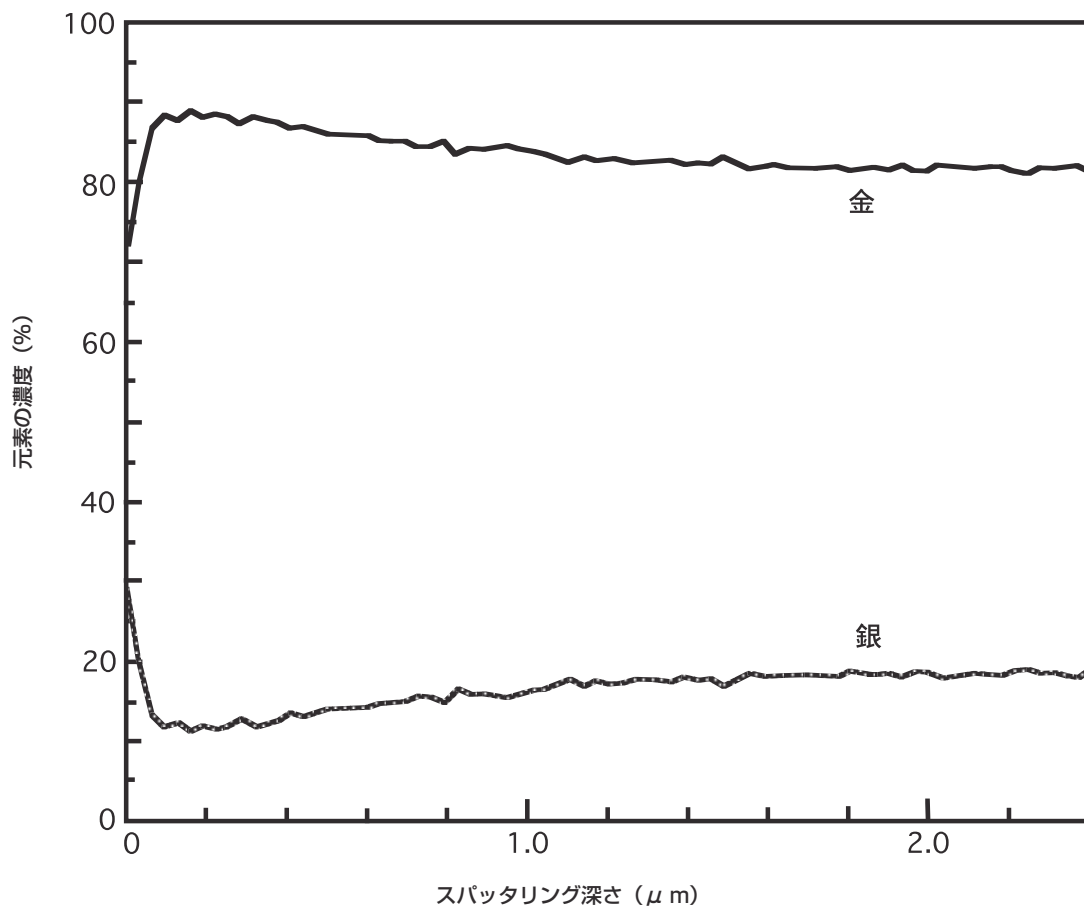


図5 c 正徳小判④のデプスプロファイル

5.6 享保小判⑤

正徳 4 年（1714）の正徳小判④への吹替以降、享保年間にかけて新たな吹替の布告は行われていない。しかし『金位并金吹方手続書』によれば、正徳金は慶長金よりも若干品位が劣るとの世間の疑惑が生じたため、正徳 5 年（1715）に品位を 52.2 匁位から 50.7 匁位に引き上げた享保小判⑤（写真 1 f）を発行した。

5.6.1 分析前の表面状態

写真 7 a, b はスパッタリングを行う前の資料表面に電子線を照射して得られた二次電子像、図 6a はオージェ電子分光分析結果である。ナトリウムやカルシウム、ケイ素がわずかにみえるほかに、酸素と、高濃度の炭素が検出されている。いずれも、二酸化炭素などを含む大気が吸着したものや、人間の手からついた脂分やホコリなどに由来するものと考えられる。塩素や硫黄もわずかに検出されており、表層部に残存する銀の一部の腐食によるものと判断される。

5.6.2 深さ方向分析

図 6b は金、銀、炭素のオージェ電子強度をそのままプロットしたものである。表層部付近では炭素から発生するオージェ電子が強いが、約 $0.08\mu\text{m}$ の深さまでの間に減衰している。

図 6b から、金と銀のみを濃度に換算して描いたのが図 6c である。全体としてみると、最表面は金濃度が約 93% であるが、そこから濃度が高くなり、約 $0.20\mu\text{m}$ の深さでおおよそ 97% となる。そこからおおよそ $4.0\mu\text{m}$ まで徐々に金の濃度が下がり、最終的にはおおよそ 85～86% に収斂する。表 3 で示したように、電子線励起 X 線分析法による分析値は金濃度 86.6% であるので、数値はかなりよく一致しているとみてよい。

このうち、 $0.20\sim 4.0\mu\text{m}$ の間が色揚げ層であると考えられる。

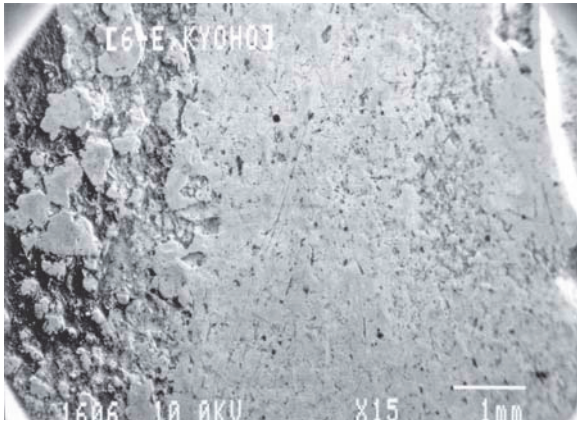
最表面から $0.20\mu\text{m}$ までの間では、金濃度が低く、銀濃度が高いという現象がみられている。

写真 7 c, d, e はスパッタリングを行った後の資料表面における二次電子像である。拡大画像である写真 7 e によって、スパッタリングコーンが生じていることがわかる。

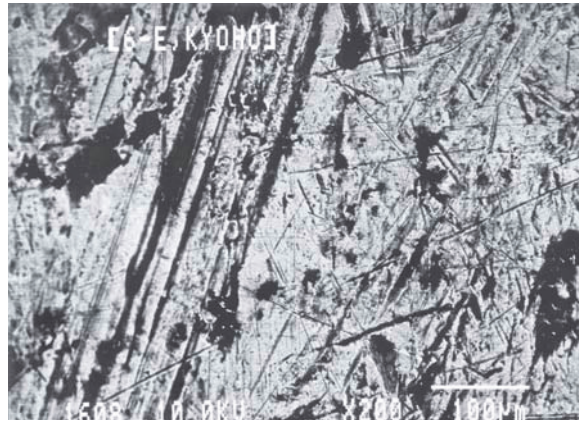
また図 6 d に、スパッタリング後のオージェ電子分光分析結果を示した。表面でみられたナトリウム、カルシウム、ケイ素、硫黄、塩素はみられず、金と銀のみが検出されている。図 6a でみられたこれらの元素が、小判の中にもともと含まれていたものではなく、あとから吸着もしくは腐食によって生じたものであることは、これによっても明らかである。

5.7 元文小判⑥

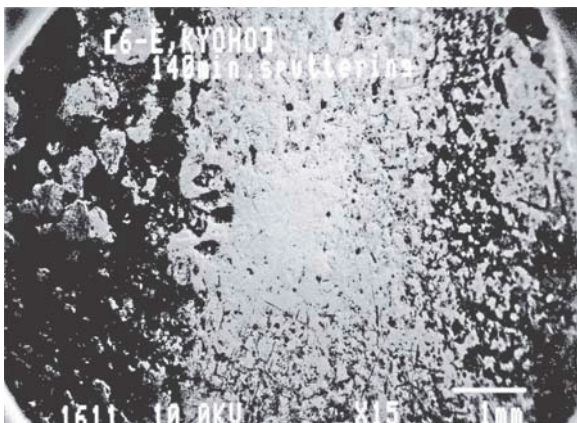
享保金のあとには 5 回の吹替が行われ、金の純量は次第に減少していく。元文元年（1736）には、享保小判⑤よりも小型化され、品位が引き下げられた元文小判⑥（写真 1 g）が発行され、その後おおよそ 80 年間安定的に流通した。



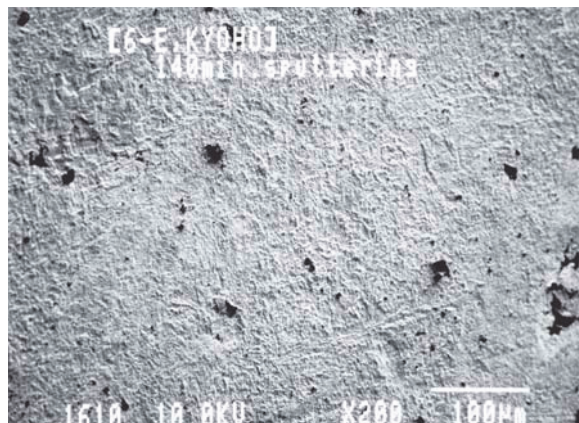
a スパッタリング前 (× 15)



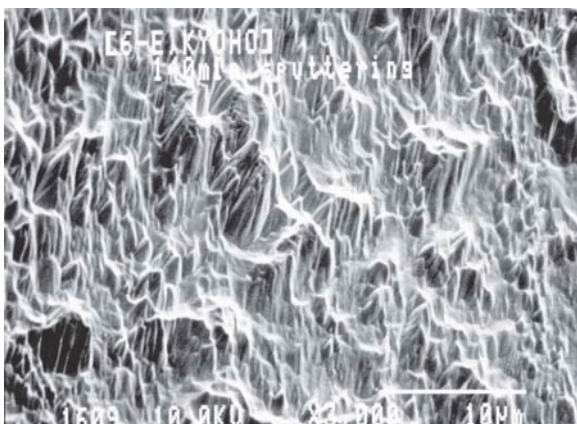
b スパッタリング前 (× 200)



c スパッタリング後 (× 15)



d スパッタリング後 (× 200)



e スパッタリング後 (× 3000)

写真7 享保小判⑤の二次電子像

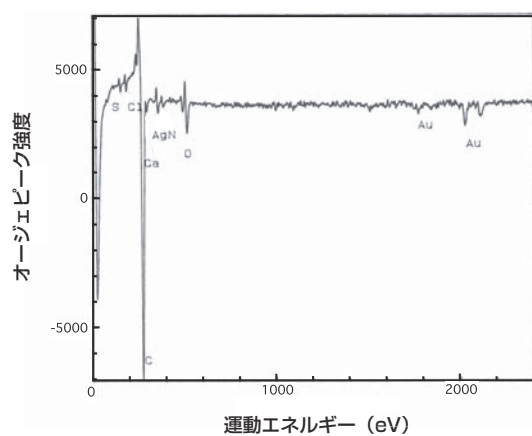


図6 a 享保小判⑤の表面における
オーゼ微分スペクトル

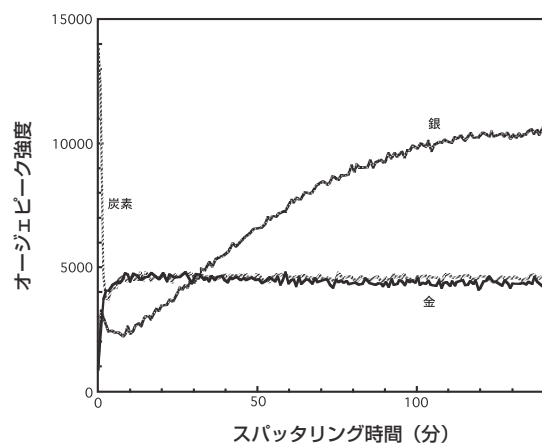


図6 b 享保小判⑤のスパッタリング時間
とオーゼピーク強度の変化

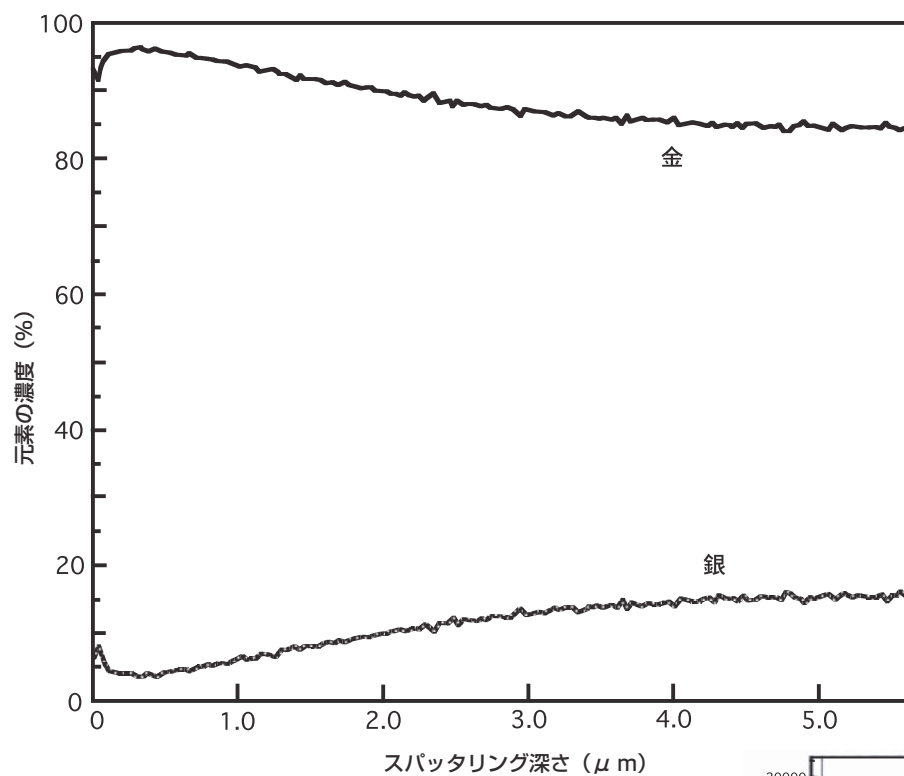


図6 c 享保小判⑤のデブスプロファイル

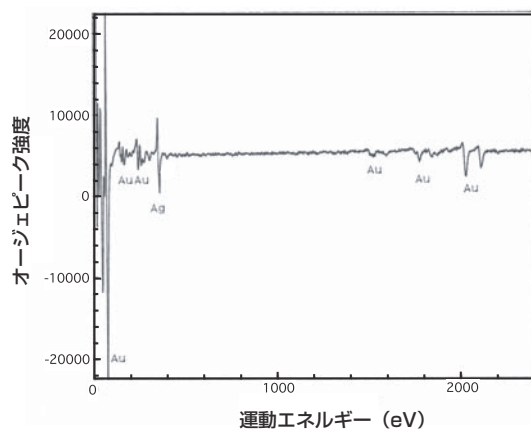


図6 d スパッタリング後の享保小判⑤に
おけるオーゼ微分スペクトル

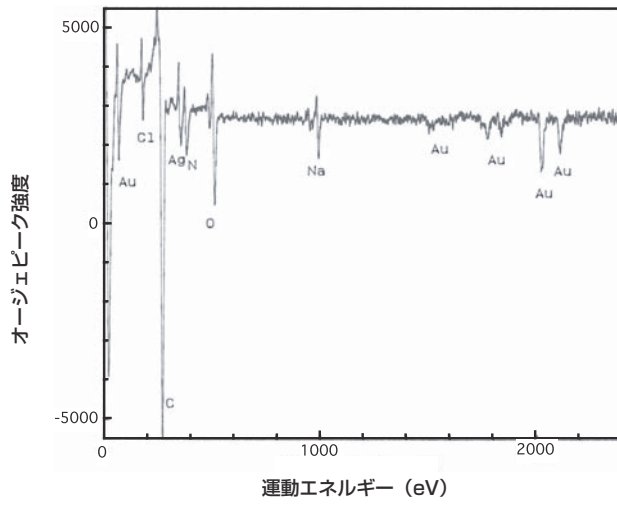


図7 a 元文小判⑥の表面における
オージェ微分スペクトル

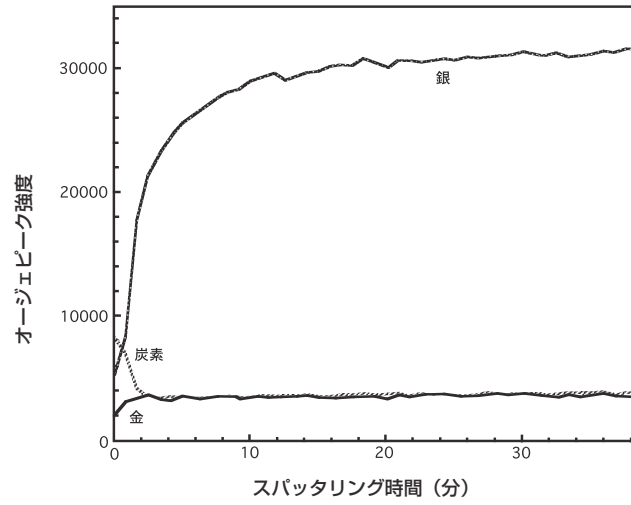


図7 b 元文小判⑥のスパッタリング時間と
オージェピーク強度の変化

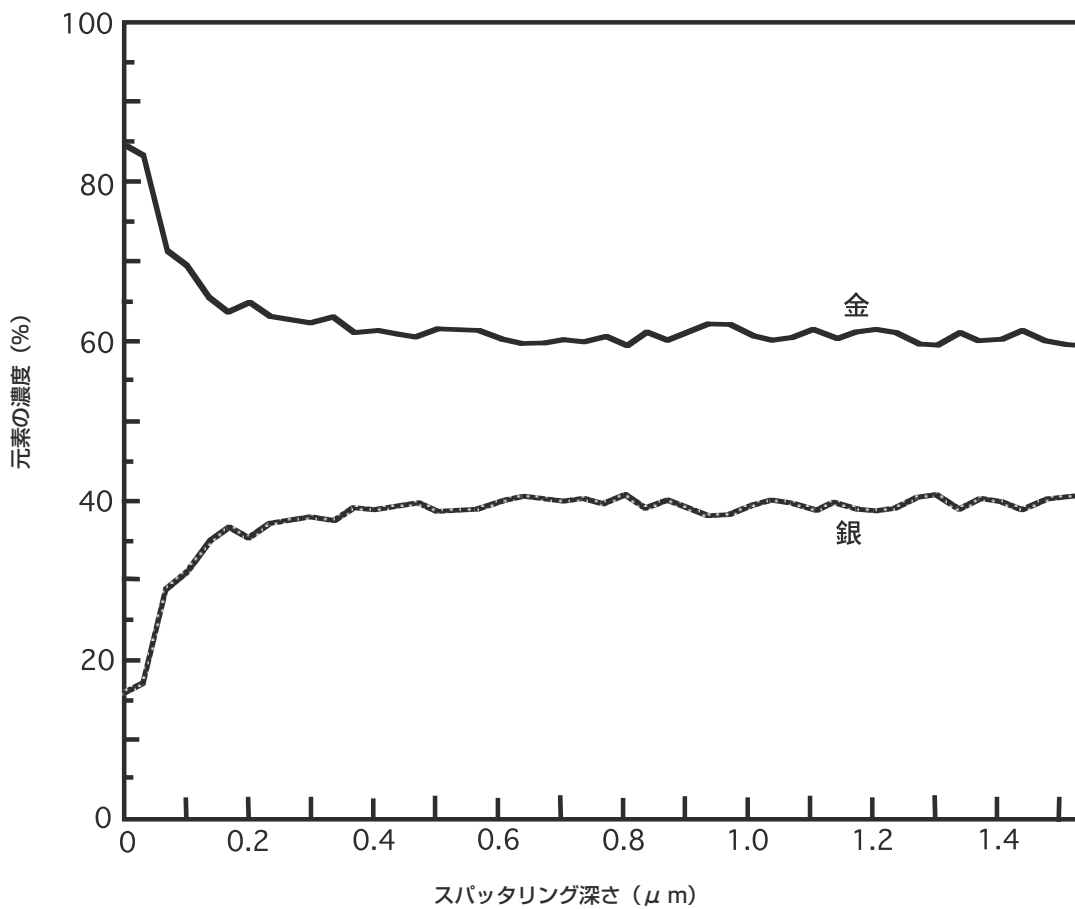


図7 c 元文小判⑥のデプスプロファイル

5.7.1 分析前の表面状態

図7aは、スパッタリングを行う前の資料表面に電子線を照射して得られたオージェ電子分光分析結果である。ケイ素、カルシウム、硫黄は検出限界以下であったが、ナトリウムや塩素がみられ、また高濃度の炭素と酸素も検出されている。他の資料と若干異なった様相は呈しているものの、いずれも、二酸化炭素などを含む大気が吸着したものや、人間の手からついた脂分やホコリなどに由来するものと考えてよい。塩素はナトリウムと共存していることから塩化ナトリウムの付着によるものとみなされる。硫黄が検出されていないことから、表面層における銀の腐食はほとんどないものとみてよい。

5.7.2 深さ方向分析

図7bは金、銀、炭素のオージェ電子強度をそのままプロットしたものである。表層部付近では炭素から発生するオージェ電子が強いが、約 $0.08\mu\text{m}$ の深さまでの間に減衰している。

図7bから、金と銀のみを濃度に換算して描いたのが図7cである。全体としてみると、最表面は金濃度が約84%で最も高く、そこからおよそ $0.38\mu\text{m}$ まで徐々に金の濃度が下がり、最終的にはおよそ61～62%に収斂する。表3で示したように、電子線励起X線分析法による分析値は金濃度64.7%であるので、これと比較すると少し低い数値を示している。ただし、これも「5.4」の寶永小判③と同様に、誤差5%程度あるいはばらつき3～10%の中に納まっている。

このうち、最表面～ $0.38\mu\text{m}$ の間が色揚げ層であると考えられる。

この資料では、他資料で見られたような、最表面から直下層にかけて金濃度が低く、銀濃度が高くなるという現象はみられない。しかし、最表面から $0.03\mu\text{m}$ までの間では、金・銀濃度の変化が、より深部と比べて鈍くなっていることがわかる。

5.8 天保小判⑧

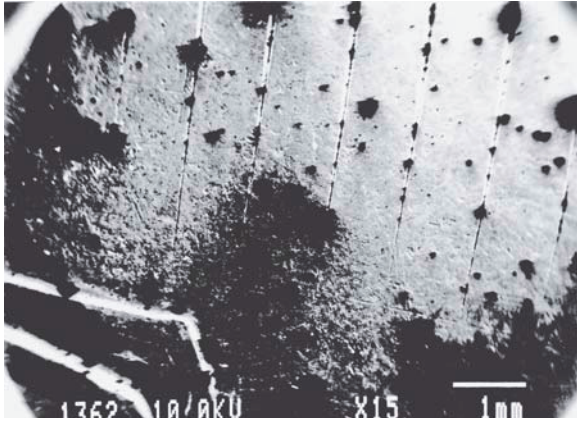
元文小判⑥ののち、天災などによって幕府財政が逼迫し、文政2年（1819）にはさらに品位が引き下げられた文政小判⑦が発行された。さらに天保8年（1837）には、飢饉などの発生による財政危機に対応するため、小判を小型化し、天保小判⑧（写真1h）が発行された。

5.8.1 分析前の表面状態

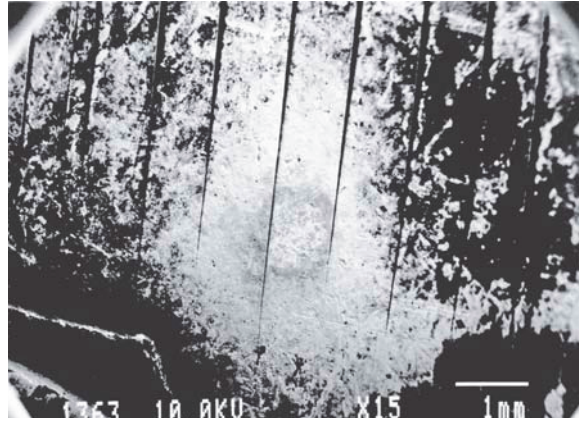
写真8aはスパッタリングを行う前の資料表面に電子線を照射して得られた二次電子像、図8aはオージェ電子分光分析結果である。ナトリウム、カルシウム、ケイ素は検出限界以下であるが、酸素と、高濃度の炭素、わずかながら塩素や硫黄が検出されている。これらからみて、いずれも、二酸化炭素などを含む大気が吸着したものや、人間の手からついた脂分やホコリなどに由来するものが多くを占めていると考えられる。塩素や硫黄は表層部に残存する銀の一部の腐食によるものだが、ピーク強度が小さいことから、その程度はわずかであると判断される。

5.8.2 深さ方向分析

図8bは金、銀、炭素のオージェ電子強度をそのままプロットしたものである。表層部付近では



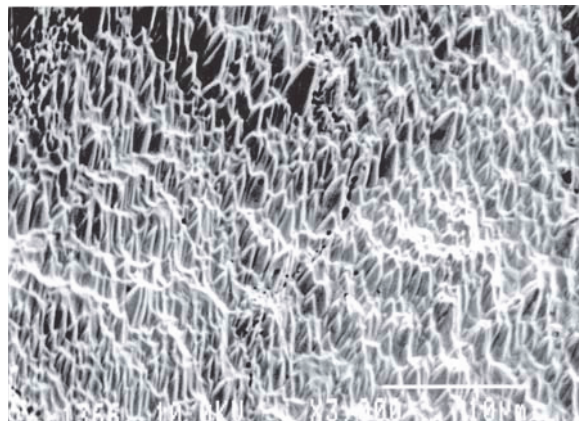
a スパッタリング前 (× 15)



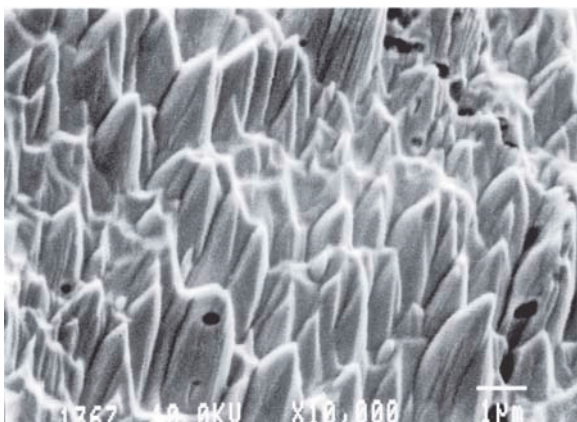
b スパッタリング後 (× 15)



c スパッタリング後 (× 200)



d スパッタリング後 (× 3000)



e スパッタリング後 (× 10000)

写真8 天保小判⑧の二次電子像

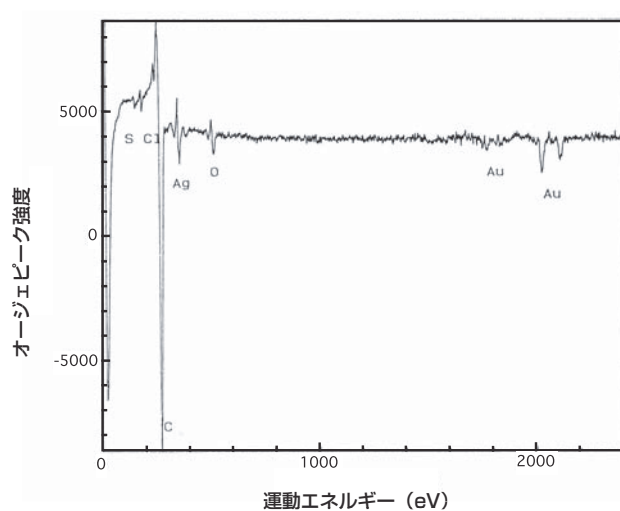


図8 a 天保小判⑧の表面における
オーゼ微分スペクトル

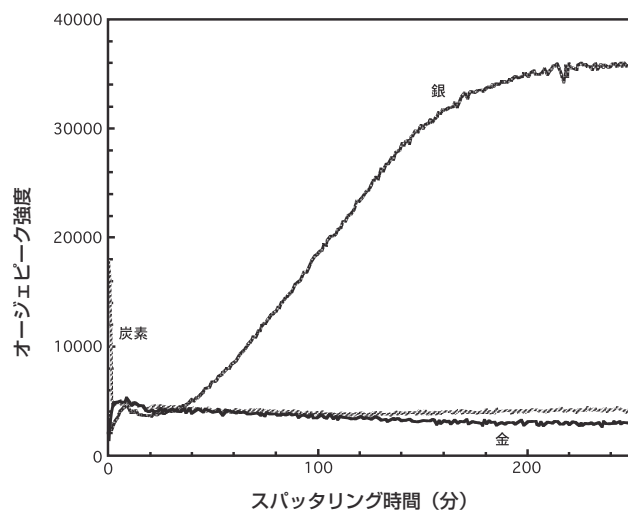


図8 b 天保小判⑧のスパッタリング時間と
オーゼピーク強度の変化

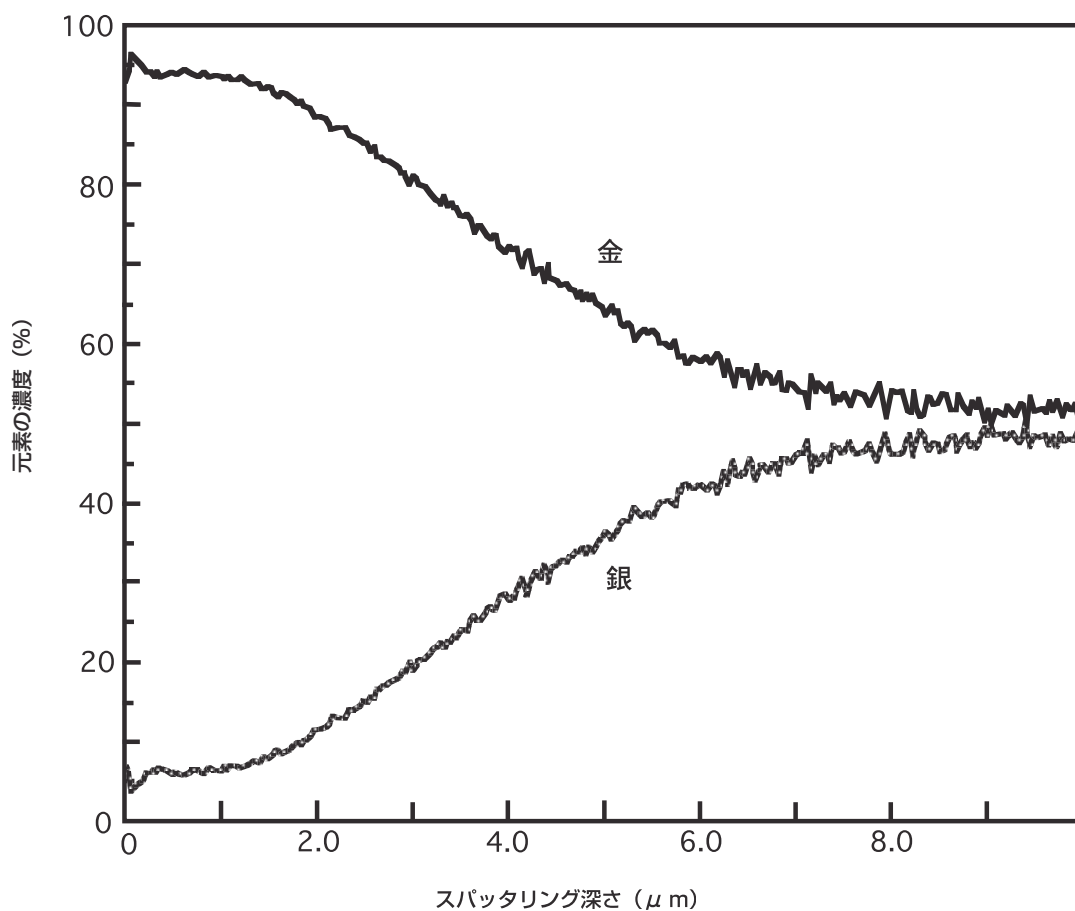


図8 c 天保小判⑧のデプスプロファイル

炭素から発生するオージェ電子が強いが、約 $0.16\mu\text{m}$ の深さまでの間に減衰している。

図 8b から、金と銀のみを濃度に換算して描いたのが図 8c である。全体としてみると、最表面では金濃度が約 93% とわずかに低くなっているが、それより深いところでは濃度が高くなり、約 $0.08\mu\text{m}$ の深さでおよそ 97% となる。そこからおよそ $8.0\mu\text{m}$ まで徐々に金の濃度が下がり、最終的にはおよそ 53～54% に収斂する。表 3 で示したように、電子線励起 X 線分析法による分析値は金濃度 56.9% であるので、これと比較すると少し低い数値を示している。ただし、これも「5.4」の寶永小判③と同様に、誤差 5% 程度あるいはばらつき 3～10% の中に納まっている。

このうち、 $0.08\sim 8.0\mu\text{m}$ の間が色揚げ層であると考えられる。

最表面から $0.08\mu\text{m}$ までの間では、金濃度が低く、銀濃度が高いという現象がみられている。

写真 8 b, c, d, e はスパッタリングを行った後の資料表面における二次電子像である。拡大画像である写真 8 d, e によって、スパッタリングコーンが生じていることがわかる。

5.9 萬延小判⑩

幕末になると、外国との通商が始まり、金と銀の交換比率が日本と海外で大きく異なっていたことから、海外からの銀貨流入と日本からの大量の金貨流出が起きた。これに対応するため、安政 6 年（1859）に、天保小判⑧よりも小さくした安政小判⑨が発行されたが、金貨の流出がとまらなかったため、萬延元年（1860）に純金量をその三分の一に減らした萬延小判⑩を発行し、ようやく金の流出は止まった。萬延小判⑩（写真 1 i）の純金量は、慶長小判①のおよそ八分の一にあたる。

5.9.1 分析前の表面状態

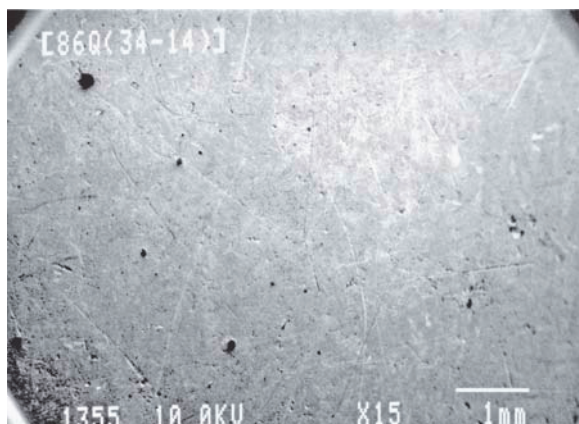
写真 9 a, b, c はスパッタリングを行う前の資料表面に電子線を照射して得られた二次電子像、図 9a はオージェ電子分光分析結果である。ケイ素は検出限界以下であるが、ナトリウムやカルシウムなどとともに、炭素と酸素が高濃度で検出されている。いずれも、二酸化炭素などを含む大気が吸着したものや、人間の手からついた脂分やホコリなどに由来するものと考えられる。表層部に残存する銀の一部の腐食に伴うものと思われる塩素や硫黄も、比較的高い濃度で検出されている。

5.9.2 深さ方向分析

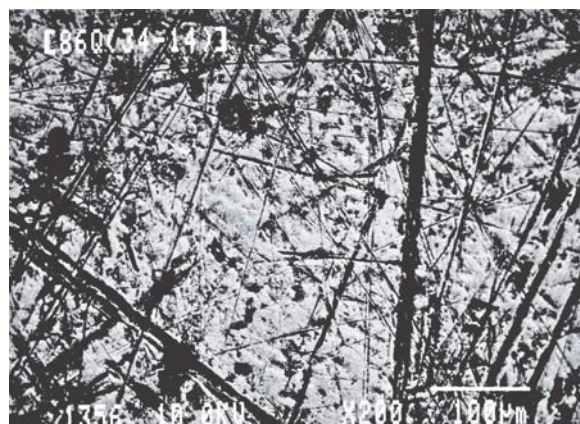
図 9b は金、銀、炭素のオージェ電子強度をそのままプロットしたものである。表層部付近では炭素から発生するオージェ電子が強いが、約 $0.32\mu\text{m}$ の深さまでの間に減衰している。

図 9b から、金と銀のみを濃度に換算して描いたのが図 9c である。全体としてみると、最表面は金濃度が約 70% と低いですが、そこから濃度が高くなり、約 $0.40\mu\text{m}$ の深さでおよそ 94% となる。そこから徐々に金の濃度は下がっていくが、濃度が収斂するところまで分析を行うことができなかった。グラフ上、深さ $3.2\mu\text{m}$ の時点でまだ金濃度は 80% 程度と高く、減少していく傾向にある。また表 3 によれば、電子線励起 X 線分析法で金濃度 58.6% という数値が出ている。これらの状況や、天保小判と後述の萬延二分判の色揚げ層の厚さがいずれもおよそ $8.0\mu\text{m}$ であることからみると、色揚げ層はかなり厚いものと推測される。

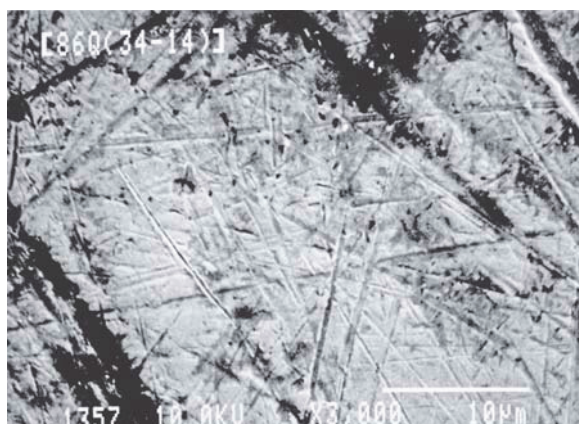
最表面から $0.08\mu\text{m}$ までの間では、金濃度が低く、銀濃度が高いという現象がみられている。



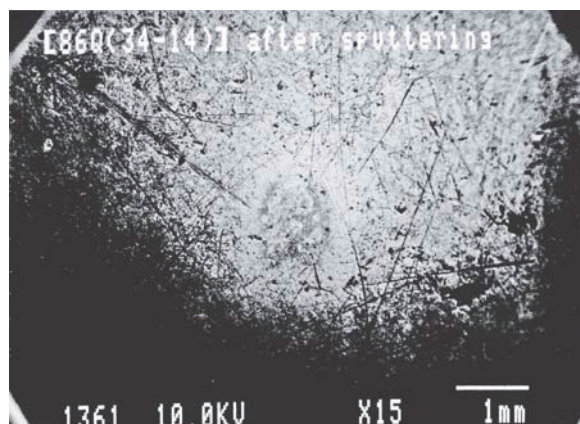
a スパッタリング前 (×15)



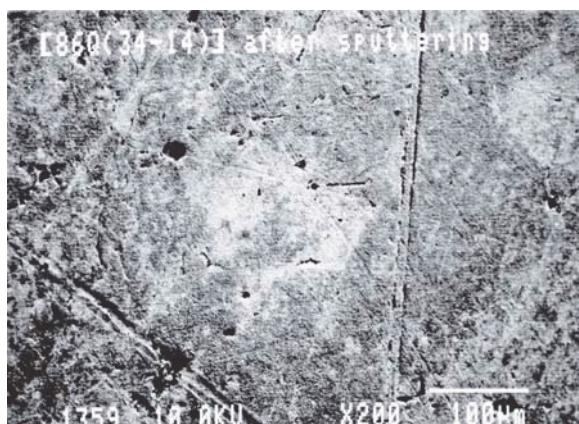
b スパッタリング前 (×200)



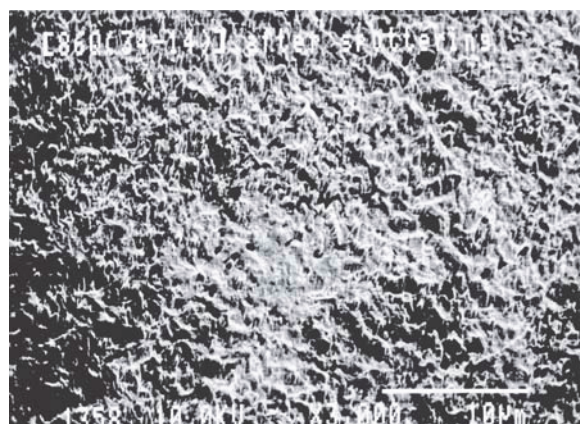
c スパッタリング前 (×3000)



d スパッタリング後 (×15)



e スパッタリング後 (×200)



f スパッタリング後 (×3000)

写真9 萬延小判⑩の二次電子像

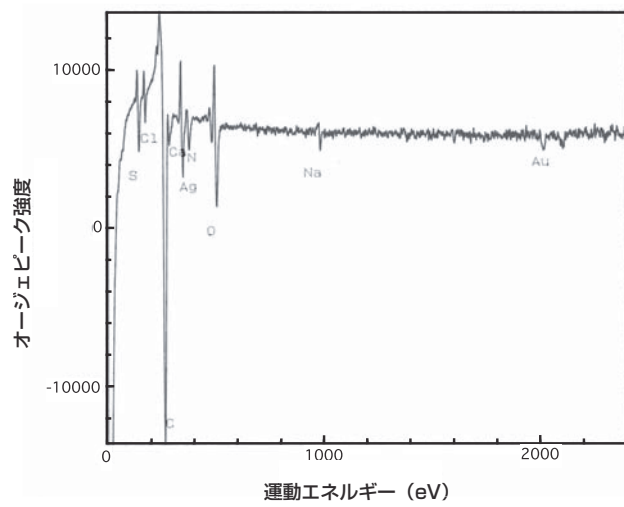


図9 a 萬延小判⑩の表面における
オーゼ微分スペクトル

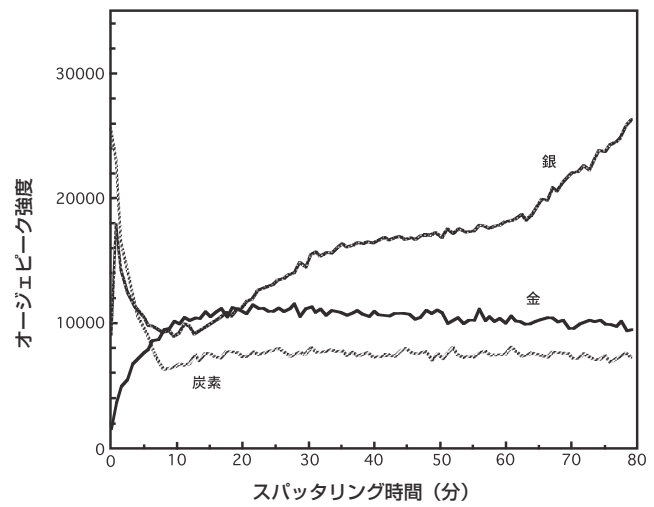


図9 b 萬延小判⑩におけるスパッタリング時間と
オーゼピーク強度の変化

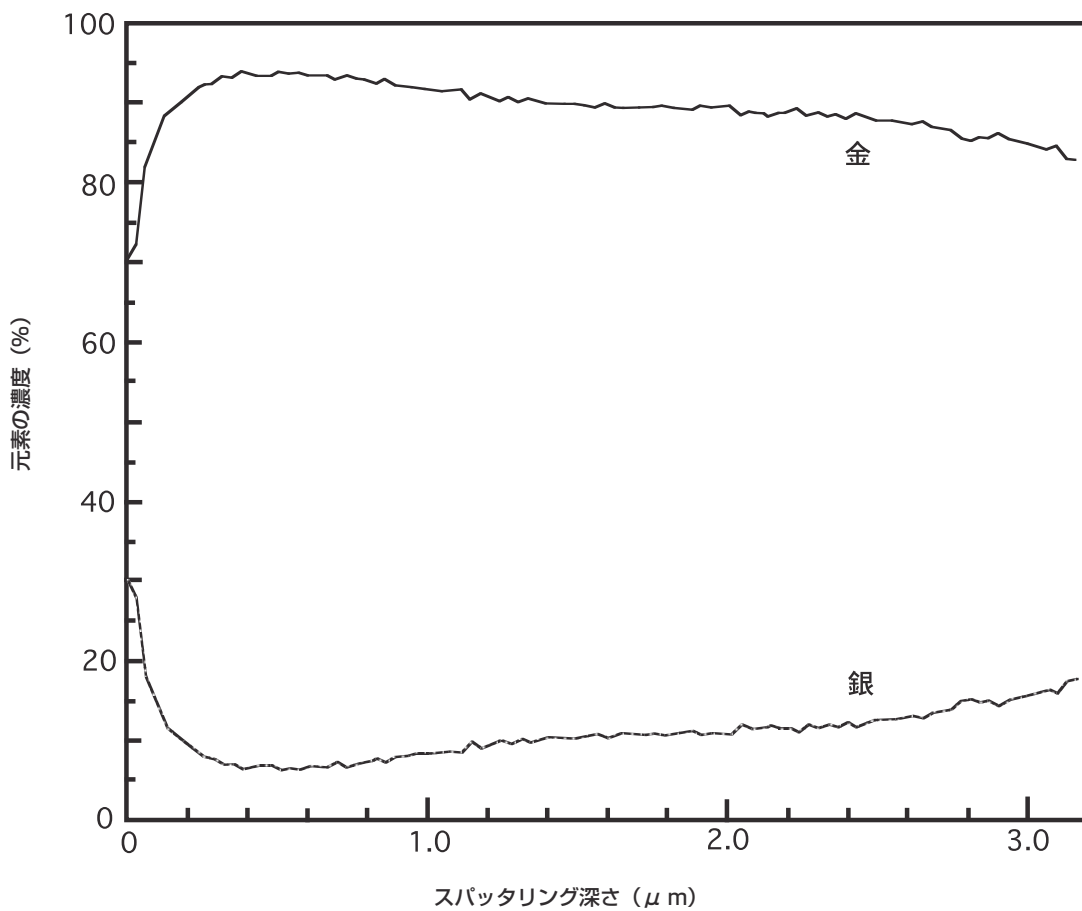


図9 c 萬延小判⑩のデプスプロファイル

写真9 d, e, fはスパッタリングを行った後の資料表面における二次電子像である。拡大画像である写真9 fによって、スパッタリングコーンが生じていることがわかる。

5.10 萬延二分判

本研究ではまた、分析手法の妥当性を検討する目的で、故郡司勇夫氏所蔵の萬延二分判に対して同様の分析を行った。

「はじめに」で述べたように、金貨のうち、小判と一分判は江戸時代を通じて9次の吹替が行われ10種類が発行されたが、これらは品位と量目が同時に改訂され、金の濃度もほぼ同じであった。一朱判・二朱判・二分判は、(元禄二朱判を除き)小判や一分判よりも金の濃度が低かった。萬延二分判は萬延元年(1860)に発行された。

5.10.1 分析前の表面状態

写真10 aはスパッタリングを行う前の資料表面に電子線を照射して得られた二次電子像、図10aはオージェ電子分光分析結果である。ケイ素は検出限界以下であるが、ナトリウムやカルシウムなどとともに、炭素と酸素が高濃度で検出されている。いずれも、二酸化炭素などを含む大気が吸着したものや、人間の手からついた脂分やホコリなどに由来するものと考えられる。表層部に残存する銀の一部の腐食に伴うものと思われる塩素や硫黄も、比較的高い濃度で検出されている。

5.10.2 深さ方向分析

図10bは金、銀、炭素のオージェ電子強度をそのままプロットしたものである。表層部付近では炭素から発生するオージェ電子が強いが、約 $0.08\mu\text{m}$ の深さまでの間に減衰している。

図10bから、金と銀のみを濃度に換算して描いたのが図10cである。全体としてみると、最表面は金濃度が約80%であるが、そこから濃度が高くなり、約 $0.08\mu\text{m}$ の深さでおよそ86%となる。そこからおよそ $8.0\mu\text{m}$ まで徐々に金の濃度が下がり、最終的にはおよそ20～23%に収束する。表3で示したように、電子線励起X線分析法による分析値は金濃度23.1%であったので、数値はかなりよく一致しているとみてよい。また、甲賀[1930]の分析結果では、金22.82%、銀76.80%であるので、これともよく一致している。

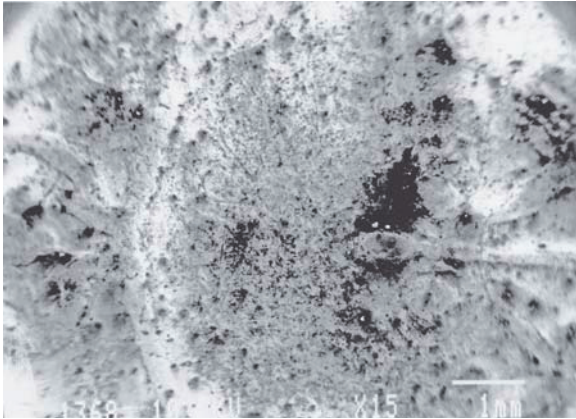
このうち、 $0.08\sim 8.0\mu\text{m}$ の間が色揚げ層であると考えられる。

最表面から $0.08\mu\text{m}$ までの間では、金濃度が低く、銀濃度が高いという現象がみられている。

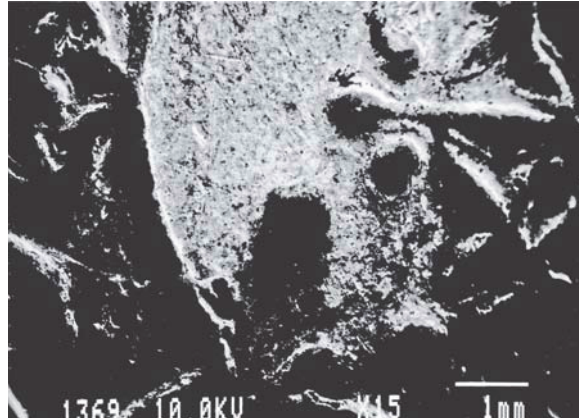
写真10 b, c, d, eはスパッタリングを行った後の資料表面における二次電子像である。拡大画像である写真10 d, eによって、スパッタリングコーンが生じていることがわかる。

5.11 色揚げに伴う金銀濃度の変化

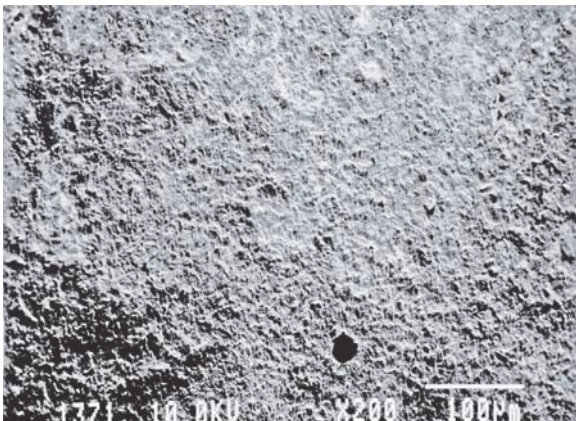
5.1～5.10で記述した、資料表層部付近におけるデプスプロファイル(深さによるオージェ電子強度と元素濃度の変化状況)を、表4にまとめた。各資料における「深さ方向分析」の項で述べたように、元文小判⑥を除き、金の濃度が最表面から $0.08\sim 0.40\mu\text{m}$ の深さの間で低くなる現象がみられる。また、炭素のオージェ電子が、最表面からおよそ $0.08\sim 0.32\mu\text{m}$ の深さの間で観察



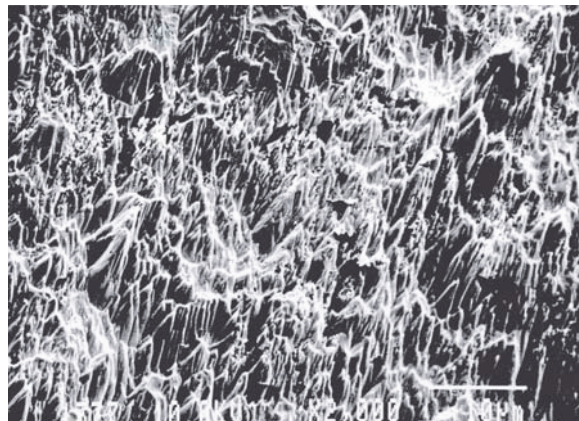
a スパッタリング前 (× 15)



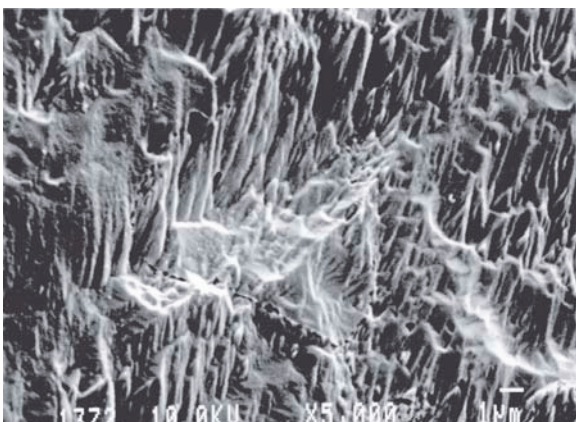
b スパッタリング後 (× 15)



c スパッタリング後 (× 200)



d スパッタリング後 (× 2000)



e スパッタリング後 (× 5000)

写真 10 萬延二分判の二次電子像

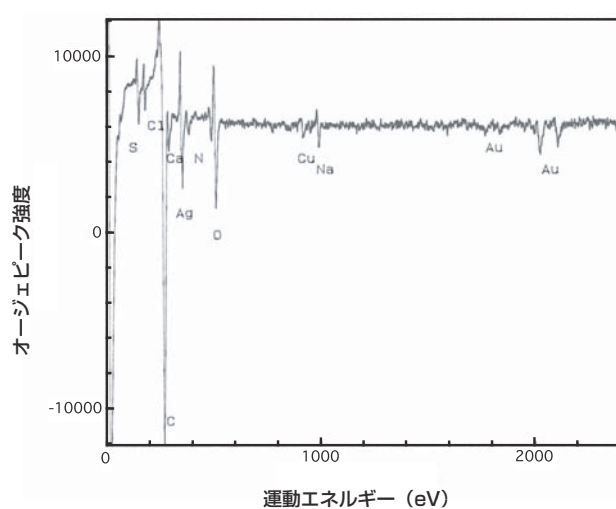


図 10 a 萬延二分判の表面における
オージェ微分スペクトル

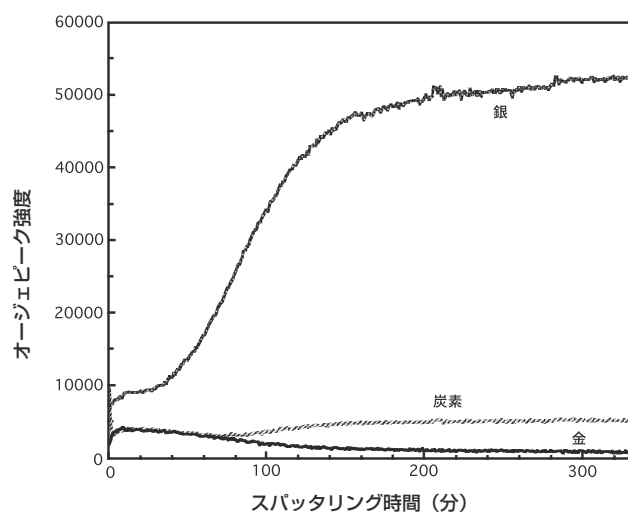


図 10 b 萬延二分判のスパッタリング時間と
オージェピーク強度の変化

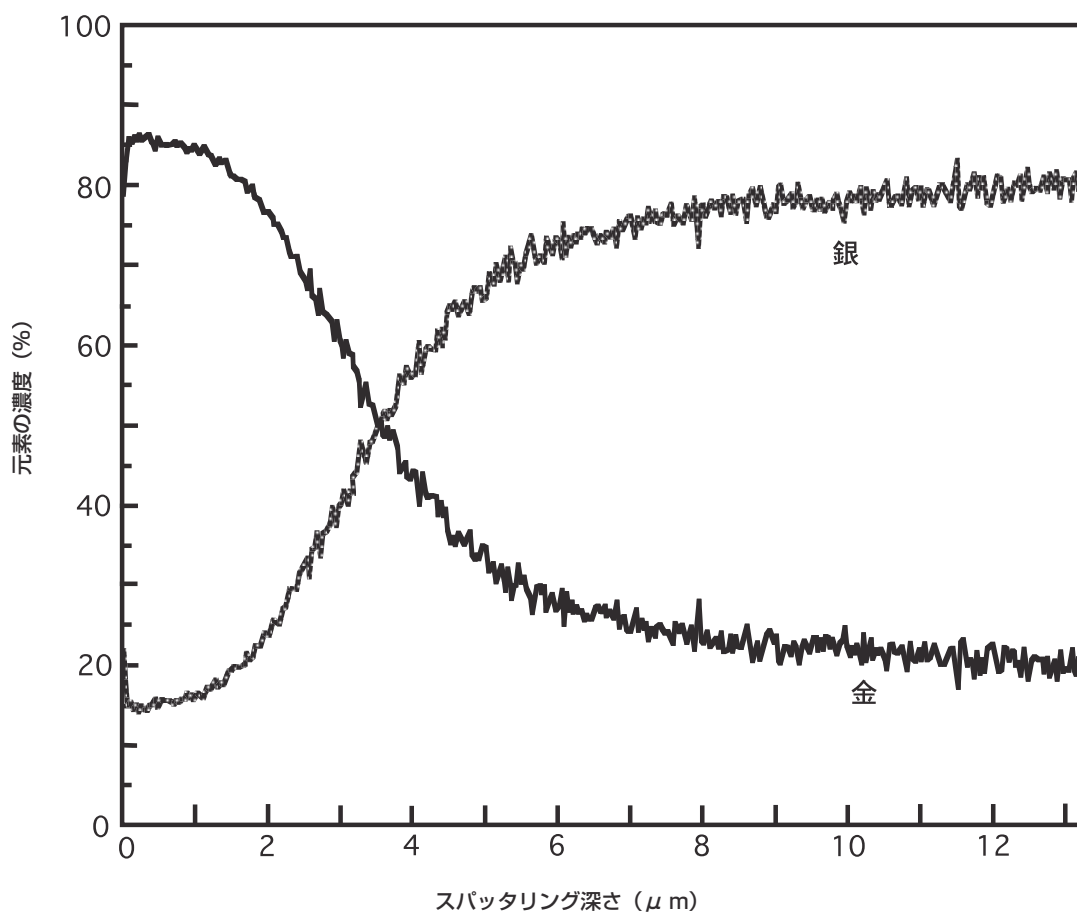


図 10 c 萬延二分判のデプスプロファイル

表 4 オージェ電子分光分析法による各資料の深さ方向分析結果

	炭素のオージェ電子が 検出されなくなる深さ (μm)	最表面の金濃度 (%)	金濃度が最も 高くなる深さ (μm)	最も高い 金濃度 (%)	色揚げ層 (μm)	収斂する 金濃度 (%)	電子線励起 X 線分 析法による金濃度 (%)
慶長小判①A	0.20	86	0.08	95	0.08 ~ 1.4	85 ~ 86	85.0
慶長小判①B	0.12	83	0.08	98	0.08 ~ 3.4	83 ~ 84	83.6
元禄小判②	0.08	64	0.12	76	0.12 ~ 1.1	57 ~ 58	57.2
寶永小判③	0.16	82	0.12	94	0.12 ~ 1.7	85 ~ 86	82.1
正徳小判④	0.10	71	0.08	88	0.08 ~ 1.5	82 ~ 83	83.7
享保小判⑤	0.08	93	0.20	97	0.20 ~ 4.0	85 ~ 86	86.6
元文小判⑥	0.08	84	0	84	0 ~ 0.38	61 ~ 62	64.7
天保小判⑧	0.16	93	0.08	97	0.08 ~ 8.0	53 ~ 54	56.9
萬延小判⑩	0.32	70	0.40	94	0.40 ~ (3.2 <)	—	58.6
萬延二分判	0.08	80	0.08	86	0.08 ~ 8.0	20 ~ 23	23.1

されている。

金濃度が最も高くなっているのは、元文小判⑥以外は最表面から $0.08 \sim 0.40 \mu\text{m}$ の深さの箇所である。いずれの資料からも、本来の金濃度より高くなっているという現象がみられ、また 10 資料中 6 資料では 94% を超えており、内部に比べて明らかに表層部で金の富化が起きていることがわかる。

各資料ともここから徐々に金濃度が減少していくが、金濃度が収斂する深さは資料によって相違がある。色揚げ層の厚さがほぼ揃っているのは、慶長小判①A の $1.4 \mu\text{m}$ 、元禄小判②の $1.1 \mu\text{m}$ 、寶永小判③の $1.7 \mu\text{m}$ 、正徳小判④の $1.5 \mu\text{m}$ の 4 種である。一方、享保小判⑤は $4.0 \mu\text{m}$ 、天保小判⑧は $8.0 \mu\text{m}$ であり、萬延小判⑩も $3.2 \mu\text{m}$ 以上の厚さがあると考えられ、また小判ではないが、萬延二分判も $8.0 \mu\text{m}$ であった。この、最表面もしくは金濃度の最も高くなっている深さの箇所から、数値が収斂する深さの箇所までが、色揚げ層であるとみてよい。

図 11 に、表 4 と図 1 ~ 10 から、小判における金の濃度のデプスプロファイルを取り出してまとめた。これらをみると、本来の金濃度が高いもの（表 4 で「電子線励起 X 線分析法による金濃度」が 80% 以上である慶長小判①A、慶長小判①B、寶永小判③、正徳小判④、享保小判⑤）は、色揚げ層の厚さや、最も高い金濃度の数値に多少の違いはあるものの、デプスプロファイルの形状が比較的類似していることがわかる（図 11a）。

一方、本来の金濃度が低めのもの（表 4 で「電子線励起 X 線分析法による金濃度」が 64.7% の元文小判⑥と、50% 台の元禄小判②、天保小判⑧、萬延小判⑩）では、江戸時代の比較的早い段階に発行されたものと遅い段階のものとで、色揚げの様相に明らかな違いがみられる（図 11b）。すなわち、元禄小判②（グラフ上では外挿部分を追加してあり、色揚げ層の厚さは $1.5 \mu\text{m}$ 程度までとなっている）と元文小判⑥は色揚げ層が薄く、また最も高い金濃度の数値もそれぞれ 76%、84% に留まっているのに対し、天保小判⑧は色揚げ層が $8.0 \mu\text{m}$ という深さまで及んでおり、萬延小判⑩は金濃度が収斂する深さまでスパッタリングされてはいないものの、図 11b でみるように、外挿してみると $7 \mu\text{m}$ 以上の深さまで色揚げされていると判断され、また最も高い金濃度の数値も

それぞれ97%, 94%に達している。肉眼的にも、文政小判⑦以降に発行された小判では明らかに色揚げが美しくなっていることが認められ、それ以前のものとは技術的に違いがあるのではないかという議論も行われてきた〔上田 1993〕。資料数が少なく、また文政小判⑦と安政小判⑨の分析が行われていない点で問題は残るものの、本研究の結果はその推測に一定の裏付けを与えるものといっ

てよいだろう。

このほかに本研究では、慶長小判①の段階から色揚げが施されていたことが明らかとなった。

上田〔1993〕が述べているとおり、『吾職秘鑑』の「仕立減」に関する記述の中に、元禄小判②、寶永小判③、享保小判⑤、元文小判⑥に色付が行われたこととその際の重量減少の記録がある。この史料は寶暦11年(1761)以降から明和年間(1764-72)ころに成立したものとみられる〔西脇 2001〕ので、文献史料の上では遅くともこの時期には色揚げが行われていたことがわかる。また、西脇〔2000〕が指摘しているように『金位并金吹方手続書〕〔勝 1890a〕の「歩一金并色付代之事」において、元文元年(1736)、色付代として出来金千両について750文があてられ、「慶長金乾字金武蔵判享保新金之四品は位宜ニ付色付不申元禄金并文字金は位不宜ニ付小判小粒出来上り之上色焼付候」と記述されている。なお、ここで、乾字金は寶永金③、武蔵判は正徳金④、文字金は元文金⑥のことをあらわしている。この史料は寛政2年(1790)の成立であり、前記『吾職秘鑑』とは内容が異なっているものの、元禄金②、元文金⑥で色揚げが施されていたとしている点は共通している。

以上のことから、これまでは特に検証なく、色揚げは元禄金②から施されたものと考えられていた。つまり、慶長金①についてはこれらに記述がなかったことと、またそもそも色揚げは品位が低下して悪化した金貨の色を良く見せかけようとするために行ったものであるので、品位の高い慶長金①ではその必要がなかったはずだというのがこれまでの一般的な見方だったのである。本研究では、慶長小判①からすでに色揚げの施されていたことが実証されたため、その見解とは異なる結論が得られたことになる。

5.12 資料の最表面部にみられる金濃度の減少箇所について

前述したように、元文小判⑥を除き、最表面から0.08～0.40 μm の間で、金の濃度が低くなっている(表4)。また元文小判⑥についても、前述したように、最表面から0.03 μm までの間では、金濃度が低くなる場所まではいっていないものの、金と銀の濃度の変化が、資料のより深部に比べて鈍くなっている。本節ではこうした現象が何に起因するものであるのかを考察する。

まず検討しなければならないのは、小判の表層部で硫黄や塩素が検出されている点から、それらと銀との化合物が表面に析出している可能性についてである。

遺跡から出土した青銅(銅・スズ・鉛の合金とする)資料では、表面に形成された錆層の化学組成が、内部に残存する金属部分のそれとは異なっていることがよくある。多くの場合は、錆びて水に溶け出しやすくなった銅が選択的に脱離して、残されたスズや鉛の濃度が高くなっているのだが、これとは逆に、錆びた層から抜け出した銅が化合物となって表層部に析出し、表面で銅の濃度が高くなっていることもある。ただし、その場合には、その下にある錆層で、抜け出した分だけ銅の濃度が低くなっており、いずれにしても、金属部分とは銅・スズ・鉛の濃度に大きなギャップがみら

れる。

これを小判に置き換えてみると、表層部ではより化合物を作りやすい銀の方が脱離することになるので、むしろ濃度は低くなっているはずであるが、分析結果では、そうはなっていない。一方で、青銅資料で銅が表層部に析出するのと同様に、銀が内部から抜け出して硫黄や塩素と化合し、それが表層部に析出していたということも可能性としては考えられる。だが、もしそのようなことが起きているとすれば、最表層部で銀の濃度が高くなった分、そのすぐ下層では、銀が抜け出したことによって特異的に濃度が低くなっていなければならないはずだが、デプスプロファイルを見る限り、特にそのような濃度上のギャップはみられない。表4で示したように、確かに、最表面からおよそ $0.08 \sim 0.32 \mu\text{m}$ までは炭素のオージェ電子が検出されていることから、これらの深さまではキズなどがあり、二酸化炭素などを含む大気や、人間の手からついた脂分やホコリなどが吸着しているとみなしてよい。また銀と硫黄や塩素との化合物も形成されているとみられる。しかし、最表面部にみられる銀濃度の増加（金濃度の減少）がそれによって生じたものとは考えにくい。

もう一つの可能性として考えられるのは、選択スパッタリングが起きていたのではないかということである [Betz and Wehner 1983]。志水ら [1981] は、合金試料の表面に対するイオン衝撃に伴って表面組成が変化する選択スパッタリングの研究結果をまとめた。それによると、銀／金の二元系合金では、オージェ電子分光分析法におけるスパッタリング収量比が $1.7 \sim 1.8$ であるため、スパッタリングを行うと銀の方が先に抜けていって高い強度を示すが、次第に低くなりやがて平衡状態に達する。検出された元素の組成からこれをみると、はじめは濃度が低く検出されていた金が、スパッタリングの進行に伴って増加していき、最終的には定常状態に達して一定値を示すようになる。

これを本研究の小判の分析結果にあてはめると、最表面では銀濃度がやや高く、スパッタリングの進行とともにそれが減少していくようになり、定常状態となって検出されることになる。金濃度でみると、最表面ではやや低かったものが、その下層部にかけて増加していき、定常状態となる。

小判には色揚げが施されているため、実際には、深さ方向における金濃度は一定ではなく、次第に減少している。本研究では、両者の効果があわさることによって、これらのような曲線が得られたと考えられる。

5.13 薫陸について

本節では、「2.1」で述べた色揚げ薬のうち、これまで実体がよくわかっていなかった薫陸について考察する。

山田 [1979] によれば、『太平御覧』（10世紀）が引用している『広志』（晋）の中に「薫六」の名が出てくることから、中国ではおそらく4世紀以来、「薫陸香」という名の、西域あるいは南海経由の遠西の芳香樹脂が知られていたものと考えられる。『太平御覧』に引用されている『南方草木状』（晋）や『南方異物志』（唐）の内容をみると、その実体が必ずしも正確に認識されていたわけではない可能性もあるが、7世紀の中葉には、薫陸香はインドに出す樹脂であるとみられていた。そして8世紀になると『本草拾遺』（739年）に「乳香は薫陸香の一種である」との記述があらわれ、薫陸香は乳香と混同されるようになってしまう。

乳香と没薬はともにアラビア南部のドファール地方と東アフリカのソマリアに生える芳香ゴムレ

ジンである [山田 1978, 1979]。

植物学的にみて何にあたるかは資料によって記述に多少の相違がある。乳香について、松榮堂 [2005] はカンラン科ボスウェリア属の常緑高木から採れる芳香性ゴム樹脂とし、木島ら [1963]、山田 [1978, 1979] によれば、ボスウェリア属のニューコウジュ（フランキンセンス、オリバナムとも。 *Boswellia carterii*）から採れる樹脂とある。日本香料協会 [1989, 1998]、小林・齋藤 [1999]、谷田貝 [2005] では、ボスウェリア属 *Boswellia carterii* のほかに、同じくボスウェリア属の *Boswellia fereana*, *Boswellia sacra* など複数の樹種があげられている。谷田貝 [2005] ではさらに、「熱帯アフリカに 14 種、紅海沿岸に 9 種、熱帯アジアに 2 種がある」としている。

また没薬について、山田 [1978, 1979] はカンラン科バルサモデンドロン属 (*Balsamodendron* spp.) から採れる樹脂、松榮堂 [2005] はカンラン科コンミフォラ属 (*Commiphora* spp.) の木の樹脂、木島ら [1963]、日本香料協会 [1989, 1998]、小林・齋藤 [1999]、谷田貝 [2005] はコンミフォラ属の数種の樹木から採れる樹脂、難波 [1980] はバルサモデンドロン属とコンミフォラ属の数種の樹木から採れる樹脂としている。

山田 [1979] によれば、中国では以下のように薫陸香をとらえていた。すなわち、インドでは、西北インドからアラビア、東アフリカにかけて生育するググル（偽没薬、*Commiphora* (*Balsamodendron*) *mukul*）と、インドの乾燥地帯で生育するクンズル（偽乳香、*Boswellia serrata*（インドニューコウ））の適当量を、アラビアから輸入した真正の乳香に混ぜ、偽和加工した芳香樹脂として使用した。このようにして、アラビアの乳香と没薬、インドのググルとクンズルは相互に交流し、インドで種々の加工樹脂となっていた。インドへ輸入されたアラビアの真正乳香には、インド産の偽乳香や偽没薬が混入されて「まぎらわしいまでに混雑している芳香樹脂となって」おり、これら全体の樹脂を中国人は薫陸香と通称していたと考えた。7 世紀に中国人が「薫陸香はインドに出るもの」としたのは、インド産の偽乳香が薫陸香の中心にあったためではないかとしている。ただし、8 世紀になると、『本草拾遺』（739 年）に「乳香は薫陸香の一種である」との記述があらわれ、その後は薫陸香と乳香が同一視されるようになる。これについて山田 [1979] は、このころから純品のアラビア乳香が伝来し、薫陸香がそちらに代わってしまったことのあらわれではないかと考察している。ただし、乳香の採れる樹木の種類が複数あると考えている谷田貝 [2005] は、現在の最も重要な南アラビアの乳香産地はオマーンのドファールの山岳地帯であるが、商取引される乳香樹脂と各種 *Boswellia* 種との間で、正確で系統的な分類はまだ確立されていないと述べている。

これに対し生薬学者である難波 [1980] は、「薫陸香」の項で、『名医別録』（3～4 世紀）『梅師方』（隋）『南方草木状』（晋）『南方異物志』（後漢）『新修本草』（659 年）の記述内容からみて、「薫陸香はインド、ペルシャ方面に分布するウルシ科 (*Anacardiaceae*) の *Pistacia khinjuk* Stocks の樹脂である Indian Mastic (Bombay Mastic) であろうと思われる（中略）Indian Mastic や Chios Mastic は地上に落ちたものも集めており（中略）樹脂化石とは考えられない」と論じている。その基源については、「ウルシ科 (*Anacardiaceae*) の クンロクコウ *Pistacia khinjuk* Stocks のガム樹脂。現在の市場品がこのものであるか不明である」「地中海沿岸地方に分布する同属の *Pistacia lentiscus* L. の樹脂は MASTIC（洋乳香）と称され、トルコ、ギリシャに多く産する。これもまた薫陸香の 1 種であろう」としている。また難波 [1980] は「乳香」の項でも、『図経本草』（1061 年）『本草綱目』

(1596 年)『香譜』(宋)『夢溪筆談』(1088 年以降)などで乳香が薫陸香と同一視されていることから、「古来の乳香は、本草書に記された如く薫陸香と同一物で、地中海沿岸地方に分布するウルシ科 (Anacardiaceae) の *Pistacia lentiscus* L. その他 *Pistacia* 属植物の樹脂、即ち MASTICHE RESINA であろうと思われる。このものは今日中国で「洋乳香」と称している」としている。なお、洋乳香については、「ウルシ科 (Anacardiaceae) の *Pistacia lentiscus* L. から得られる樹脂で、マスチック (Mastic; Chios Mastic; MASTICHE RESINA) である」との説明がある。

これに対し山田 [1979] は、『広志』(晋)『南方異物志』(唐)に「住民は薫陸香を食べる」という記述があることを取り上げ、「乳香を中心とする樹脂系香料は焚香料 (incense) と化粧品 (cometics) そして薬用に供され、香辛料 (spice すなわち食用) ではない」「古来から乳香とよく混同され易いものに、マスチック (gum mastic) という」「口中剤」がある、としている。その上で、マスチック (*Pistacia lentiscus*) と乳香との混同は、ヨーロッパでは近世まで、日本では『和漢三才図絵』(1713 年) から文部省の『化学語彙』(1955 年) まで続くが、これらは「正しくは誤りである」と述べている。

以上を総合すると、本来の意味での薫陸あるいは薫陸香とは、山田 [1979] などが唱える、カンラン科ボスウェリア属の *Boswellia carterii* (ニューコウジュ。フランキンセンス、オリバナムとも) から採れる真正の乳香に、それと同属の *Boswellia serrata* (偽乳香、インドニューコウ) や、コンミフォラ属またはバルサモデンドロン属の *Commiphora* (*Balsamodendron*) *mukul* (偽没薬) を混合したものであるという説と、難波 [1980] などが唱える、ウルシ科ピスタキア属の *Pistacia lentiscus* (ヨウニューコウ) と、それと同属の *Pistacia khinjuk* の木などから採取された樹脂やその混合物であるという説があるようだ。

次に日本の状況をみてみると、正倉院の北倉 125 に「薫陸」という名のついた黒褐色の樹脂塊が所蔵されている。正倉院が保管している薬物は、天平勝宝 8 年 (756)、聖武天皇の七七忌にあたって、光明皇后が薬物 60 種を東大寺盧舎那仏に献じたものから、正倉院による保管が行われるようになった。当時それらをまとめた献物帳の卷子は『種々薬帳』とよばれて現存している。その内容と正倉院薬物の実物調査を行った結果は、朝比奈編 [1955] によって『正倉院薬物』としてまとめられた。その中で、渡邊 [1955] は薫陸について、「南方草木状に「沙中に生ず」と記す通り、樹脂が土中に長く埋没して生じた比較的新しい樹脂化石である」としている。そして、正倉院の薫陸は『種々薬帳』に載せられていない帳外の薬物ではあるが、薬袋類に「天應元年 (781) 十月廿七日、見定五斤十五両」とあり [松島 1953, 1955]、また正倉院古文書によれば天長 9 年 (832) に出蔵された記録があることから、これらの時期に収蔵されていたことは確かだと論じている。そして、渡邊 [1955] が調査をした時に対象となった北倉 125 の「薫陸」は、天應・天長の時期に指していた薫陸とは別物であり、外見上類似している北倉 102 の「胡同律」と同質のものを、誤って「薫陸」として納めたのであろうと結論づけている (「胡同律」の名は『種々薬帳』に収載されている)。中村・成瀬 [2009] による FT-IR 分析と蛍光分光分析でも「胡同律」から現代の乳香や薫陸に近いスペクトルが得られたが、現代のどの樹脂に当たるかは未だ不明としており、これが実際に何という物質に該当するのかは特定されていないようである。

山田 [1978] は、8 世紀半ばころの法隆寺の財産目録、大安寺の資材帳、正倉院文書にある天平

勝寶4年(752)の買物申請帳に「薰陸香」の名があがっていることを述べ、他のものも含めた香料の分類と説明の中で、「薰陸香すなわち乳香」としている。前述の山田[1979]の記述とあわせて考えると、この時期にはすでに日本でも薰陸香は乳香と同一視されていたとみなしているのであろう。

だが、いずれにしても、これらはみな高価な香料として使用されていたものを指しているのであり、江戸時代に、小判の色揚げのために大量消費されていたとは考えにくい。以下に、他の可能性をさぐってみることにする。

これまでの資料によれば、まず、久慈市史編纂委員会[1984]には、南部藩(のち八戸藩)の久慈地方(現在の岩手県久慈市)が古くから琥珀の産地として知られ、日本最大の琥珀塊を産したことや、「久慈地方の琥珀は縄文前期末の頃から人々に用いられており、この地方の最初の交易品であった」ことが記述されている。そして、この琥珀について鈴木[1910]は、「我國に於て古来より名あるは、陸中久慈町近傍産にして、薰陸(一名「クリノゴ」と稱す、(中略)琥珀酸を含み、其正にレチニット Retinite に非ずして琥珀に屬するものたるを知れり」と述べており、また森[1970, 1983]には、「琥珀の軟質のものを別に「くんろくこう」(薰陸香)ともいい、九戸郡東海岸久慈・宇部・野田・岩泉地方から採掘され、藩の重要産業として正保二年には早くも藩外輸出を禁止されている」などの記述がみられる。このほか、田村[1988]は、南部藩の古文書に「和の琥珀の中、黒色を帯びるものを、薬舗にて薰陸と名づけ売る」「照任いわく。奥州南部久慈村より琥珀を出す。その色黒し。所の者は是を薰陸という。或は黄白色の物もあり。山を穿て掘り出すなり」[小野蘭山述、小野職考編 1802 『重修本草綱目啓蒙二六木』]とあること、また『聞老遺事』『八戸藩日誌』『勘定日誌』に、南部藩(八戸藩)領内の「薰陸」あるいは「薰陸香」の藩外輸出が記されていることを指摘している。それらの文書の中では、輸出先が江戸・大坂・京となっており、年によっては1400貫以上が積み出されている。また、「薰陸香ざく」「琥珀ざく」の名称が混用されており、「ざく」すなわち「粗雑なもの」「軟質なもの」を特別視していない様子がみてとれるとしている。前述した山田[1979]や難波[1980]が述べている「薰陸」はいずれも海外産植物から採取された乳香や乳香類似品であるので、これが南部藩内で大量に採れたとは考えられない。これらの点や、琥珀が「和の薰陸」とも称されていたことから、田村[1988]は、遅くとも江戸時代には、南部藩ではこの地で産出する琥珀を「くんのこ」「くんろく」「くんりく」「薰陸」「薰陸香」とよんでいたと推定している。昭和前期の史料であるが、岩手県教育会九戸郡部会[1936]の「方言」の項にも、「琥珀」を指す一般語として「くんのご」が掲載されている。

木下・湊[1983]は、「薰陸(Retinite)は琥珀の一種。琥珀酸を含みぬものを薰陸または樹脂石という。松柏科植物の樹脂の化石したもので、その性質は琥珀に同じ」としている。この記述と、現在主要な香木店では乳香と薰陸香が別の商品として取り扱われているということから、パフュームデザイナーの吉武[2012]は、乳香・薰陸香・琥珀が同一のものであるのかどうかを調べるために、市販されている「乳香」(オマーン産の *Boswellia carterii*)、「薰陸香」(インドネシア産。樹種は不明)と「琥珀」(久慈産)を焚いて香りを聞き比べた。その結果、前二者は、薰陸香の方が上品さの点でやや劣るものの、ともに柔らかく、控えめな甘さもある類似した香りであるのに対し、琥珀は硫黄臭があり明らかに香りが違っていたため、香の原料という立場からみた場合には、前二者と琥珀

とは別の種類のものであると結論した。また、それにも関わらず、なぜ久慈で琥珀が比喩的に「くんのこ」「薰陸」「薰陸香」と呼ばれるようになったかという点については、田村 [1988] に書かれている記述内容の検討、久慈の琥珀博物館などへの聞き取りを行った結果、江戸時代には、久慈の琥珀のうち細工に適さない粗雑なものや軟質なもの（これらが「薰陸香ざく」に相当する）が、比較的安価な香の原材料として使用されていたためだろうと推定している。

薰陸について、香料や生薬の分野で「インド・イラン原産のクンロクコウ類より分泌する植物樹脂が、土中に埋没して生じた半化石状樹脂」と説明されることがあるが、実際には「クンロクコウ類」という植物は実在しない。なお、前述した渡邊 [1955] が、薰陸を「比較的新しい樹脂化石」としているのは、このような説明に従ったものと考えられる。

以上の諸点からみると、小判の色揚げに使用されていた薬剤の「薰陸」は、海外産の植物樹脂から得られた乳香や乳香類似品ではなく、琥珀を指していたと考える方が自然である。日本国内の琥珀の産地としては、これまで述べてきた岩手県久慈市のほかに、福島県いわき市、千葉県銚子市などが知られている。ただし、この判断の妥当性については、江戸時代の小判の色揚げに使用されていた「薰陸」の実物に対する自然科学的な分析のほか、江戸時代における乳香・偽乳香・洋乳香と琥珀の流通状況やその量、どのくらいの金額で取引されていたかなど、文献史学的な調査にも基づいて考察していく必要がある。

まとめ

江戸時代を通じて10次にわたって発行された金貨のうち、2種類の慶長小判とその後の7次分の小判、および萬延二分判に対してアルゴンイオンによるラスタースパッタリングを実施しながらオージェ電子分光分析を行い、色揚げの実態について検証した。その結果、以下のことがわかった。

1. これまで、小判に色揚げが施されるようになるのは元禄小判②以降であったと考えられていたが、本研究により、慶長小判①の段階から行われていたことがわかった。
2. 分析結果を全体としてみると、早い段階で発行された小判は色揚げ層が薄く、遅い段階のものはその層が厚くなる傾向にあることがわかった。これまでも、肉眼的にみて、文政小判⑦以降に発行された小判では明らかに色揚げが美しくなっていることから、それ以前のものとは技術的に違いがあったのではないかという議論が行われていた。本研究の結果はその推測に一定の裏付けを与えるものといえる。
3. 元文小判⑥を除き、各資料の最表面部から0.08～0.40 μm までの間にかけて、金濃度の減少が観測された。これはイオン衝撃に伴って表面組成が変化する選択スパッタリングの結果であり、金と銀との二元系合金では銀のスパッタリング収量の方が大きいため生じた現象であると考えられる。
4. 色揚げ薬の一つとして使用されていた「薰陸」の実体はこれまでよくわかっていなかった。本来の薰陸あるいは薰陸香とは海外産の樹木から採れる乳香あるいは乳香類似品、もしくはその混合物のことを指している。しかし、小判の色揚げに対してそのような高価なものが大量に使用されていたとは考えにくい。江戸時代に小判の色揚げに使用されていたのは、実際

には「琥珀」のことであると考えられる。

現在残されている小判の色揚げ薬の処方のうち、実際に適用されたとと思われるのは『金位并金吹方手続書』に記されたもののみであるが、史料の成立年代（寛政2年、1790）などからみて、これは元禄小判②や元文小判⑥といった、比較的早い段階で発行された小判に施されたものとみてよい。本研究で示唆したように、文政小判⑦以降では色揚げ層が厚くなっているとみられ、これとは異なる処方が適用されていた可能性がある。この点については、小判の製造ということに限定せず、白銀師や金物師などが用いた同時期のさまざまな金工技術も含めて、幅広く調査を行う必要があるだろう。また小判については対象をさらに広げ、文政小判⑦、安政小判⑨の分析や、ここで十分な結果を出すことができなかった萬延小判⑩の再分析も行うことによって、全10種類の小判の色揚げの状況をより確実に把握できるよう取り組んでいくことが今後の課題といえよう。

本稿は、日本銀行金融研究所と国立歴史民俗博物館との共同研究による調査結果を齋藤がまとめたものです。調査にあたって、所蔵資料を分析に供して下さった日本銀行貨幣博物館と故郡司勇夫氏、資料についてご教示いただいた同館の岡本正豊氏、上田道男氏、共同で分析を実施していただいた国立歴史民俗博物館の田口勇氏に感謝いたします。また日本銀行貨幣博物館の関口かをり氏には所蔵資料写真のご提供にあたってお世話になりました。御礼申し上げます。

参考文献

- 朝比奈泰彦編 1955『正倉院薬物』植物文献刊行会
岩手県教育会九戸郡部会 1936「方言」『九戸郡史』p.510
伊藤博之 1999「江戸時代の表面処理技法—鍍金・小判・丁銀—」『文化財保存修復学会第21回大会講演要旨集』pp.64-65
伊藤博之 2003「小判の製法と復元」『鉱山金属文化』2, pp.90-102
上田道男 1993「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』12(2), pp.103-125
大蔵省 1874『日本大坂皇国造幣寮首長第三週年報告書』
勝海舟編 1890a「金位并金吹方手続書（作成者不詳）」『吹塵録』
勝海舟編 1890b「貨幣通考・金幣通覧表（羽田正見）」『吹塵録』
金丸峯雄 1985「金属の色揚げ」『金工』pp.104-108, 金丸峯雄編, 朝倉書店
木島正夫・柴田承二・下村孟・東丈夫 1963「ニューコウジュ」「モツヤクジュ」『廣川薬用植物大事典』p.261, p.358, 廣川書店
木下亀城・湊 秀雄 1983『続原色鉱石図鑑』保育社
久慈市史編纂委員会 1984「久慈地方の地下資源」『久慈市史 第一巻通史 自然・原始・古代・中世』pp.23-27, 久慈市史刊行会
甲賀宜政 1930『古金銀調査明細録』錢幣館
国立歴史民俗博物館 1997 企画展示『お金の玉手箱—錢貨の列島2000年史—』展示図録
小林彰夫・齋藤 洋監訳 1999「乳香」「ミルラ」『天然食品・薬品・香粧品の事典』pp.315-317, pp.417-419, Albert Y. Leung & Steven Foster 著, 朝倉書店
柴田承二 1998「正倉院薬物第二次調査報告」『正倉院紀要』20, pp.41-58
志水隆一・山村泰道・松波紀明・森田健治・西堂雅博・伊藤憲昭 1981「スパッタリング—粒子線衝撃による固体表面の損耗—」『応用物理』50(5), pp.470-488
志水隆一・吉原一紘編 1989「定量分析」『ユーザーのための実用オーグジュ電子分光法』共立出版
松榮堂監修 2005『日本の香り』pp.50-51, 平凡社
鈴木 敏 1910「琥珀に就て」『地学雑誌』22(9), pp.670-674

- 鈴木俊三郎 1923『金座考』財政経済学会（塚本豊次郎 1925『日本貨幣史』財政経済学会 に別編として所収）
- 瀧澤武雄・西脇 康 1999『日本史小百科「貨幣」』東京堂出版
- 田口 勇・齋藤 努・上田道男 1993「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』 pp.56-57
- 田村栄一郎 1988『琥珀誌』資料出版くんのこ会
- 塚本豊三郎編 1923a「金局秘記」『日本貨幣史』財政経済学会
- 塚本豊三郎編 1923b「座方算法」『日本貨幣史』財政経済学会
- 中村力也・成瀬正和 2009「年次報告」『正倉院紀要』31, pp.111-182
- 難波恒雄 1980「没薬」「薰陸香」「乳香」『和漢薬百科図鑑〔Ⅱ〕』 pp.201-204, pp.208-209, p.210, 保育社
- 西脇 康 1998「大判座・金座の組織とその金貨」『出土銭貨』 pp.15-67
- 西脇 康 2000「享保小判の製造工程から見た入札請負制と色付（色揚げ）技術—佐渡の史料から—」『金属鉱山研究』 78, pp.24-32
- 西脇康校訂・補編 2001『対読 吾職秘鑑—小判師板倉九郎次の秘録—』書信館出版
- 日本銀行調査局編 1973『図録 日本の貨幣』第1巻, 東洋経済新報社
- 日本銀行調査局編 1974『図録 日本の貨幣』第3巻, 東洋経済新報社
- 日本香料協会編 1989「オリバナム（乳香）」「ミル（没薬）」「香りの百科」 pp.65-67, pp.402-403, 朝倉書店
- 日本香料協会編 1998「乳香（オリバナム）」「ミル（没薬）」「香りの総合事典」 pp.199-200, pp.280-281, 朝倉書店
- 早川泰弘・三浦定俊・大貫摩里 2001a「江戸期銀貨の品位と色揚げに関する科学的調査」『Discussion Paper No.2001-J-14』日本銀行金融研究所
- 早川泰弘・三浦定俊・大貫摩里 2001b「江戸時代銀貨の色揚げに関する調査」『文化財保存修復学会誌』 45, pp.44-60
- 松島順正 1953「正倉院古裂銘集成（結）」『書陵部紀要』 3, 附録 p.23
- 松島順正 1955「薬物の容器」『正倉院薬物』 p.466, 朝比奈泰彦編, 植物文献刊行会
- 森嘉兵衛 1970「琥珀産業」『九戸地方史〔下巻〕』 pp.193-196, 九戸地方史刊行会
- 森嘉兵衛 1983「琥珀産業」『日本僻地の史的研究—九戸地方史 下』 pp.193-196, 法政大学出版局
- 谷田貝光克編 2005「乳香」「没薬」『香りの百科事典』 pp.642-645, pp.840-842, 丸善
- 山田憲太郎 1978「香料の伝来」「焼香供養から挙体異香へ」『香料—日本のにおい』 pp.2-19, pp.20-40, 法政大学出版局
- 山田憲太郎 1979「薰陸香」『香料博物事典』 pp.113-131, 同朋社
- 吉武利文 2012「コハク（琥珀）」『香料植物』 pp.149-164, 法政大学出版局
- 渡邊 武 1955「薰陸」『正倉院薬物』 pp.368-370, 朝比奈泰彦編, 植物文献刊行会
- Betz G. and Wehner G.K. 1983「Sputtering of Multicomponent Materials」『Sputtering by Particle Bombardment II : Applied Physics』 52, pp.11-90
- Ito H. and Saito T. 1998「An Experimental Study on the Chemical Surface Treatment Called “Color Dressing” of Koban, the Oval-Shaped Gold Coin in the Tokugawa Shogunate Ruled of Japan」『BUMA- IV : The Fourth International Conference on the Beginning of the Use of Metals and Alloys in Shimanu』 pp.46-47
- Lechtman H. 1982「Pre-Columbian Surface Metallurgy」『Scientific American』 250, pp.56-63
- Tanuma S.・Sekine T.・Yoshihara K.・Shimizu R.・Homma T.・Tokutaka H.・Goto K.・Uemura M.・Fujita D.・Kurokawa A.・Ichimura S.・Oshima C.・Kurahashi M.・Kudo M.・Hashiguchi Y.・Suzuki T.・Ohmura T.・Soeda F.・Tanaka K.・Tanaka A.・Shiokawa Y. and Hayashi T. 1991「Evaluation of correction accuracy of several schemes for AES matrix effect corrections」『Surface and Interface Analysis』 15, pp.466-472

（国立歴史民俗博物館研究部）

（2012年11月16日受付，2013年5月24日審査終了）

Scientific Study on the Surface Treatment of Kobans, Gold Coins Issued in Edo Period

SAITO Tsutomu

I researched the actual status of “iroage”, the surface treatments conducted to kobans which were minted in Edo period ten times, by Auger Electron Spectroscopic (AES) Analysis. The following conclusions were obtained from the studies for two kinds of keicho-koban, other koban correspond to minting seven times and man'en-nibuban: (1) Iroage had been conducted from the stage of keicho-koban whereas it was formerly thought to start from genbun-koban, (2) The thickness of iroage layers of the earlier minted koban was thinner and that of later ones was thicker, (3) The depletion of gold from the surface to 0.08-0.40 micrometer was observed except genbun-koban. They were possibly the results of selective sputtering and the sputtering yield for silver was larger in the alloy of gold and silver, (4) The substance of “kunroku” used as one of the chemical for iroage had not been known formerly. The proper kunroku were resin of frankincense, olibanum, mastiche or mixture of them. However the kunroku used for koban in Edo period was thought to be amber.

Key words: Edo period, gold coin, surface treatment, Auger electron spectroscopic analysis, resin

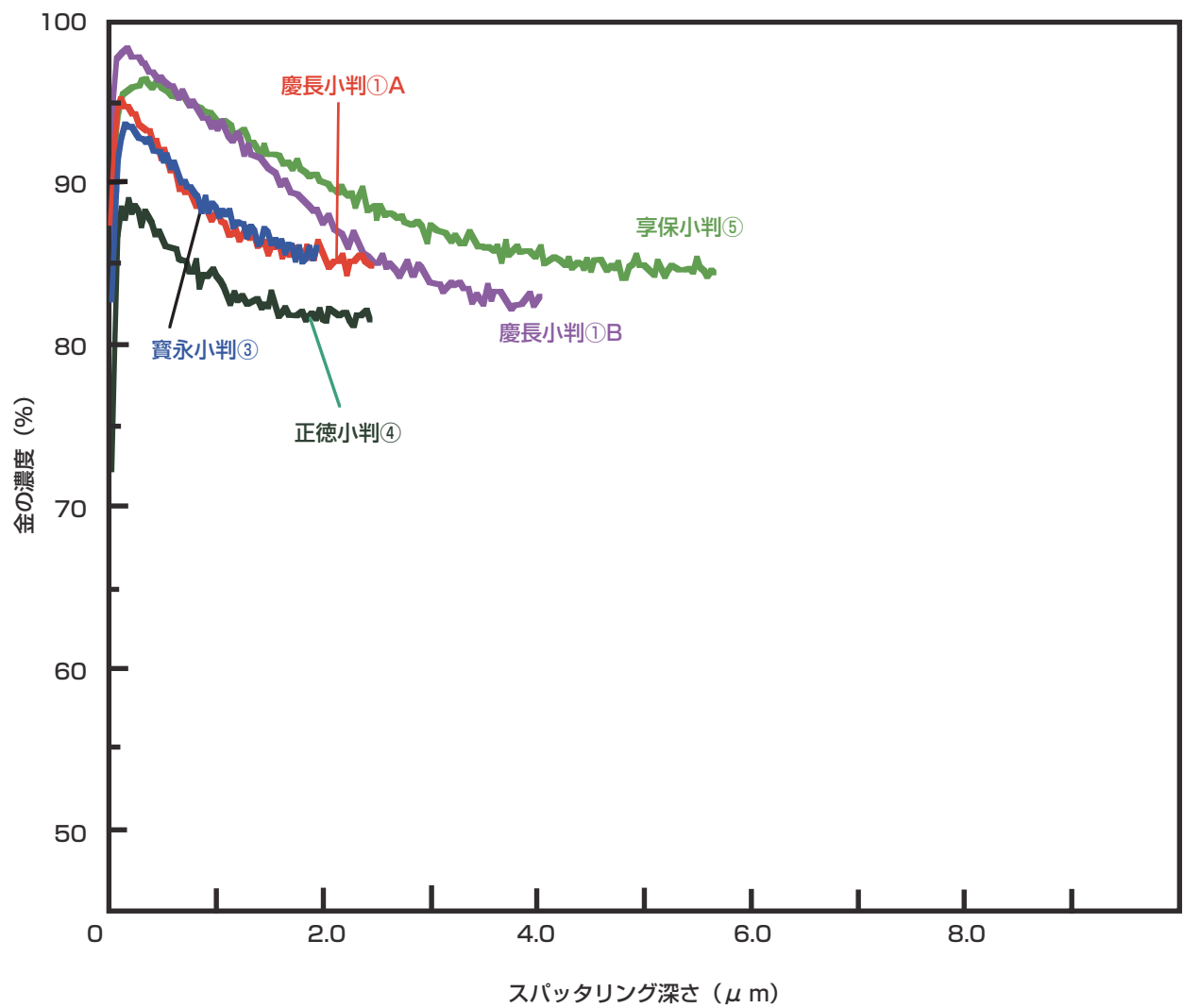


図 11 a 金濃度が高い (80%以上) 小判のデプスプロファイル

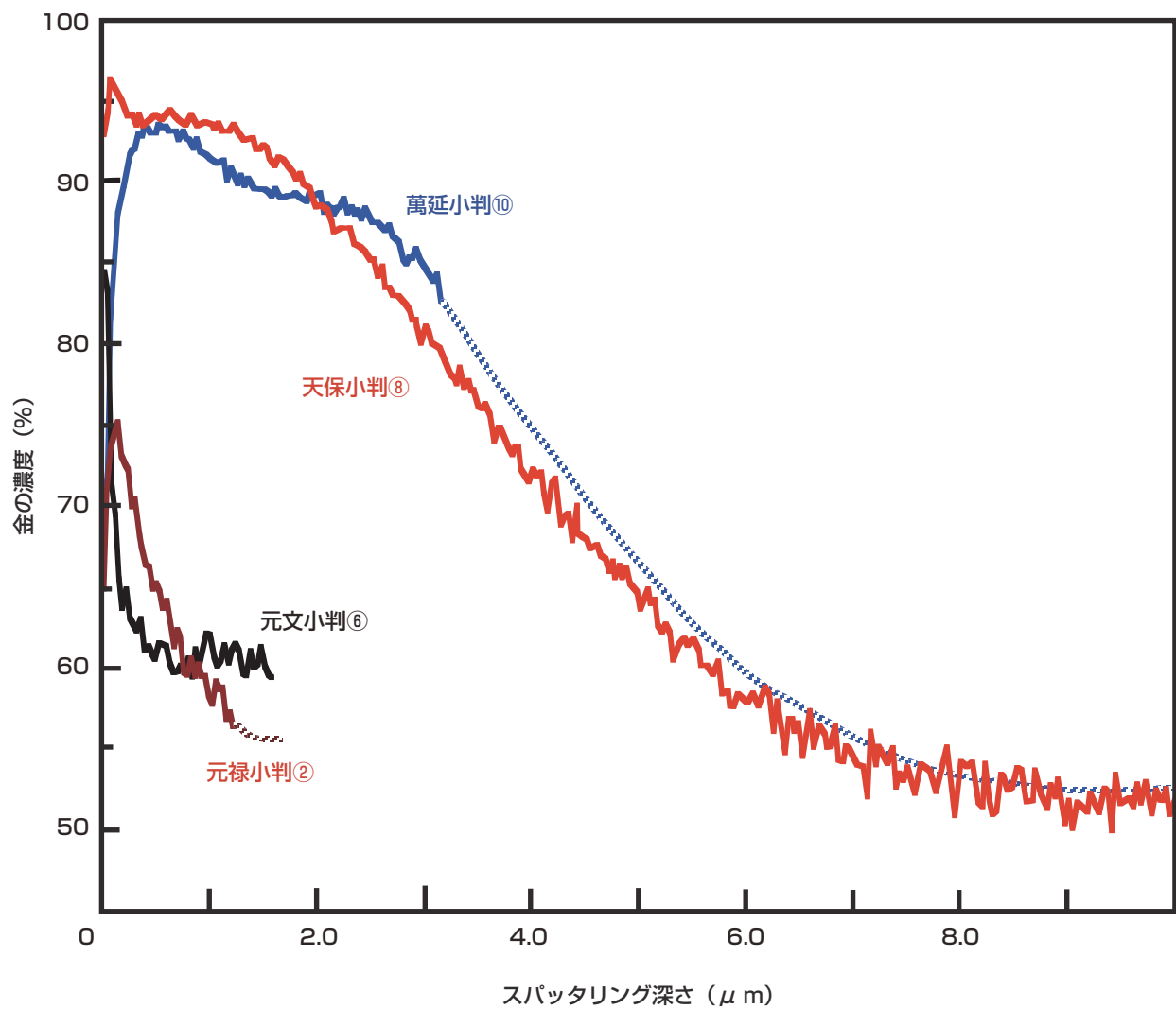


図 11 b 金濃度が低い (70%以下) 小判のデプスプロファイル (点線は外挿部)