

可搬型X線回折分析装置を用いた  
銅造釈迦如来坐像（飛鳥大仏）の材質調査

犬塚 将英・早川 泰弘・皿井 舞・藤岡 穰

独立行政法人国立文化財機構  
東京文化財研究所

保存科学 第56号 別刷

平成28年度

# 〔報告〕 可搬型X線回折分析装置を用いた 銅造釈迦如来坐像（飛鳥大仏）の材質調査

犬塚 将英・早川 泰弘・皿井 舞・藤岡 穰\*

## 1. はじめに

奈良県明日香村にある飛鳥寺には、像高約3メートルの銅造釈迦如来坐像、いわゆる飛鳥大仏が本尊として安置されている。7世紀初頭に止利仏師によって造られた、日本で最初の丈六像として重要な作品である<sup>1,2)</sup>。本像は、少なくとも鎌倉時代初期に一度火災に遭っていることが知られ、当初の部分がどこに相当するかについては諸説提示されているのが現状である<sup>3)</sup>。

2016年6月16日と17日の2日間にわたり、科学研究補助金基盤研究(A)「5～9世紀東アジアの金銅仏に関する日韓共同研究」(研究代表者：藤岡穰)の一環として、飛鳥大仏の保存状態や製作技法に関する大規模な調査が実施された<sup>4)</sup>。この時に著者らに課せられた役割は、東京文化財研究所が2015年度に導入した可搬型X線回折分析装置を用いて、飛鳥大仏表面の材質を調査することであった。

本稿では、まず、この装置を用いて得られた分析結果の報告を行う。次いで、先行研究における分析結果と比較してその分析結果の当否を検証するとともに、あわせて当初と考えられている箇所と後補と考えられる箇所の分析結果を比較し、考察する。

## 2. 銅造釈迦如来坐像（飛鳥大仏）の材質調査

今回の調査では、飛鳥大仏の周りに堅牢な足場が設置されたことにより、脚部や腹部だけではなく、面部や頭部（地髪部正面の螺髪）などの高所に至るまでの10ヵ所におよぶ測定が可能になった。これらの測定箇所を図1と表1に示す。なお表1には、各測定箇所が、美術史学における現時点の見解として、当初と見なされているか、後補とみなされているかといった点についてもあわせて記載した<sup>3)</sup>。

また像本体だけではなく、飛鳥大仏に付随していたとされる金属製断片についても、表1に示す通り、3ヵ所において測定を実施した。

## 3. 先行研究と問題点

飛鳥大仏のX線回折分析による材質調査は、すでに2013年に早稲田大学のグループによって実施されている。同グループの桜庭裕介によるX線回折の分析結果<sup>5,6)</sup>によると、テノライト(CuO)がキュープライト(Cu<sub>2</sub>O)よりも多く主成分として検出されていることから、飛鳥大仏が強い酸化環境にあったこと、すなわち飛鳥大仏が火災等に遭ったことを示す可能性のあることが指摘されている。桜庭らによる測定箇所は、表1の測定箇所⑥と⑦であったが、これまでの美術史研究においては後補だと判断されていた箇所であった。

そこでこの指摘の妥当性を検証するために、本研究では美術史学の研究から当初の部分と考えられる箇所(測定箇所②, ③, ④, ⑧)を含む10箇所についてX線回折分析及びデータ解析

\*大阪大学

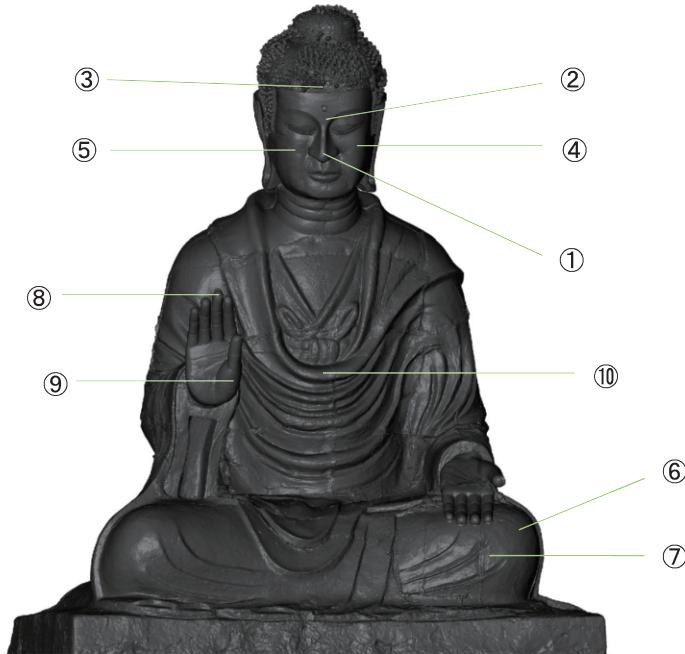


図1 可搬型X線回折分析装置を用いた測定箇所（3D画像の計測：株式会社アコード）

を行った。造立当初のオリジナルを残している箇所は少ないと考えられてきた飛鳥大仏について、当初部分とみなされている箇所の分析結果をより理解しやすくするために、本研究のデータ解析（5-2）ではキュープライトとテノライトに起因するピークの強度比を算出して比較を行った。

また、飛鳥大仏に付属していたとされる金属製断片の表面の金色箇所（測定箇所⑪）については、桜庭が行ったX線回折分析<sup>5,6)</sup>によってテノライトが主成分として検出されたことが明らかにされた。この分析結果から桜庭は、金属製断片が強い酸化環境にあったこと、すなわち火災等に遭った可能性を示唆している。本研究では、この指摘の妥当性の検証も行うために、金属製断片の他の箇所についてもX線回折分析及びデータ解析を行った。

#### 4. 可搬型X線回折分析装置

先述のように、東京文化財研究所では、2015年度に可搬型X線回折分析装置（理研計器社製、「ポータブル複合X線分析装置 XRDF」）を導入した。当研究所では、これまでも蛍光X線分析（XRF）による元素分析によって文化財の材質研究で成果を上げてきたが、今回の装置導入によって文化財を構成している材料の結晶構造を分析し、材質調査をさらに発展させることを目指している。

表1 可搬型X線回折分析装置を用いた測定箇所

	測定箇所	当初・後補
飛鳥大仏	①鼻先	後補
	②眉間	当初
	③螺髪	当初
	④左頬	当初
	⑤右頬	後補
	⑥左膝頭	後補
	⑦脚部	後補
	⑧右手中指	当初
	⑨右掌下方部	後補
	⑩腹部衣文線	後補
金属製断片	⑪表面金色部分	—
	⑫裏面茶色部分	—
	⑬表面黒褐色部分	—

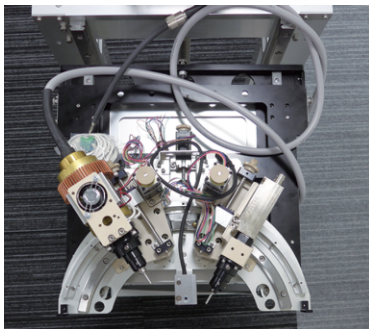


図2 可搬型X線回折分析装置の測定部

この分析装置は測定部、制御部、制御用 PC から構成される。図2は測定部の写真である。測定部はX線管球、X線検出器、それらの角度を制御するためのゴニオメータから構成されている。X線回折分析では、調査の対象から装置までの距離が1 mm 程度の精度で一定でないと正しい分析結果が得られない。測定部にはレーザー距離計が取り付けられており、分析中に多少の振動等があっても、調査対象と装置との間の距離を一定に保つ機構が組み込まれているのが本分析装置の特徴である。

上記の点にくわえ、文化財の分析を安全に行うために、主に以下の二つの改良を加えた。一つは測定部の軽量化をはかったことである。本装置を用いた測定に際しては、調査対象の文化財から約2 cm の距離に装置を設置しなければならない。安全性を確保するためにも、装置の重量を極力減らすことは必須であった。分析装置を構成している部品の肉抜きや材質の選定の結果、約12kgであった当初の重量を約9 kg まで軽量化することができた。もう一点は測定部と制御部をつなぐケーブルの数を極力少なくしたことである。文化財の調査時にはケーブル類の取り回しに細心の注意を払う必要があるからである。

X線管球にはCrのターゲットが用いられており、分析中の管電圧と管電流はそれぞれ35kVと0.8mAである。今回の調査では分析条件として、 $\theta$ のステップ角度 $\Delta\theta$ を $0.2^\circ$ 、各ステップの計測時間を2s、 $2\theta$ の測定範囲を $30^\circ \sim 120^\circ$ と設定して分析を行った。

図3(a)と(b)に右掌下方部と金属製断片を分析している様子を示す。



図3 可搬型X線回折分析装置を用いた(a)飛鳥大仏右掌下方部と(b)金属製断片の測定の様子

## 5. 分析結果

### 5-1. X線回折スペクトルと検出された化合物

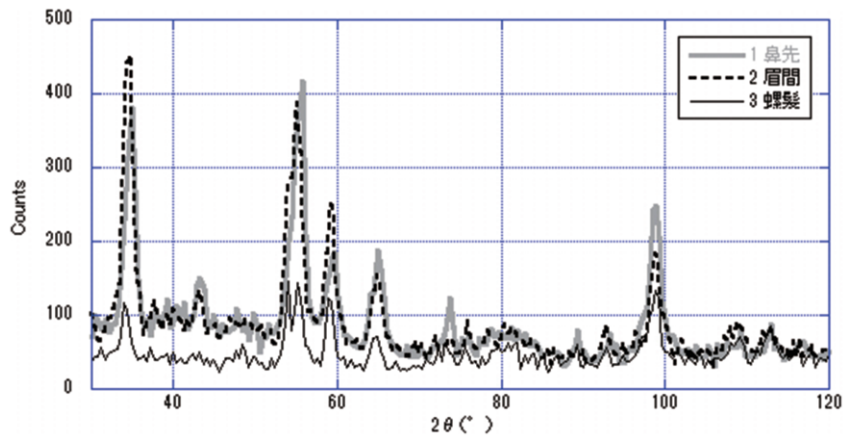
図4では各測定箇所について、 $2\theta$ を横軸としたX線の強度を示す。

測定箇所⑨と⑩では、X線の強度が十分ではなく、スペクトル上で鮮明なピークを得ることができなかった。このことは、分析装置に対して測定箇所の面が平行でなかったことにより十分なX線強度が得られなかったからだと考えられる。したがって本研究では、測定箇所⑨と⑩を除いた①～⑧および⑪～⑬の計11ポイントについてデータ解析を行うこととした。

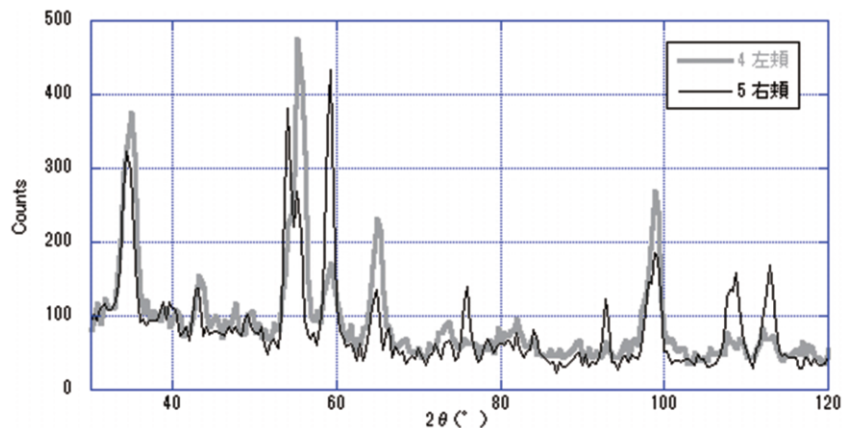
まず各測定箇所から得られたスペクトルから、測定箇所に存在する化合物を同定するために、X線回折分析用のデータベース「PDF2」に含まれているレファレンスデータとの照合を行った。図5では解析の一例として、測定箇所①から得られたスペクトルとレファレンスデータとの照合の結果を示す。

飛鳥大仏における測定箇所①～⑧では、いずれもキュープライトとテノライトが主成分として検出された。なお、測定箇所によっては微量成分ではあるが、ナントカイト (CuCl) と良い一致が見られる回折パターンも含まれていた。また、低角側に見られる大きなピークはブロカ

(a)



(b)



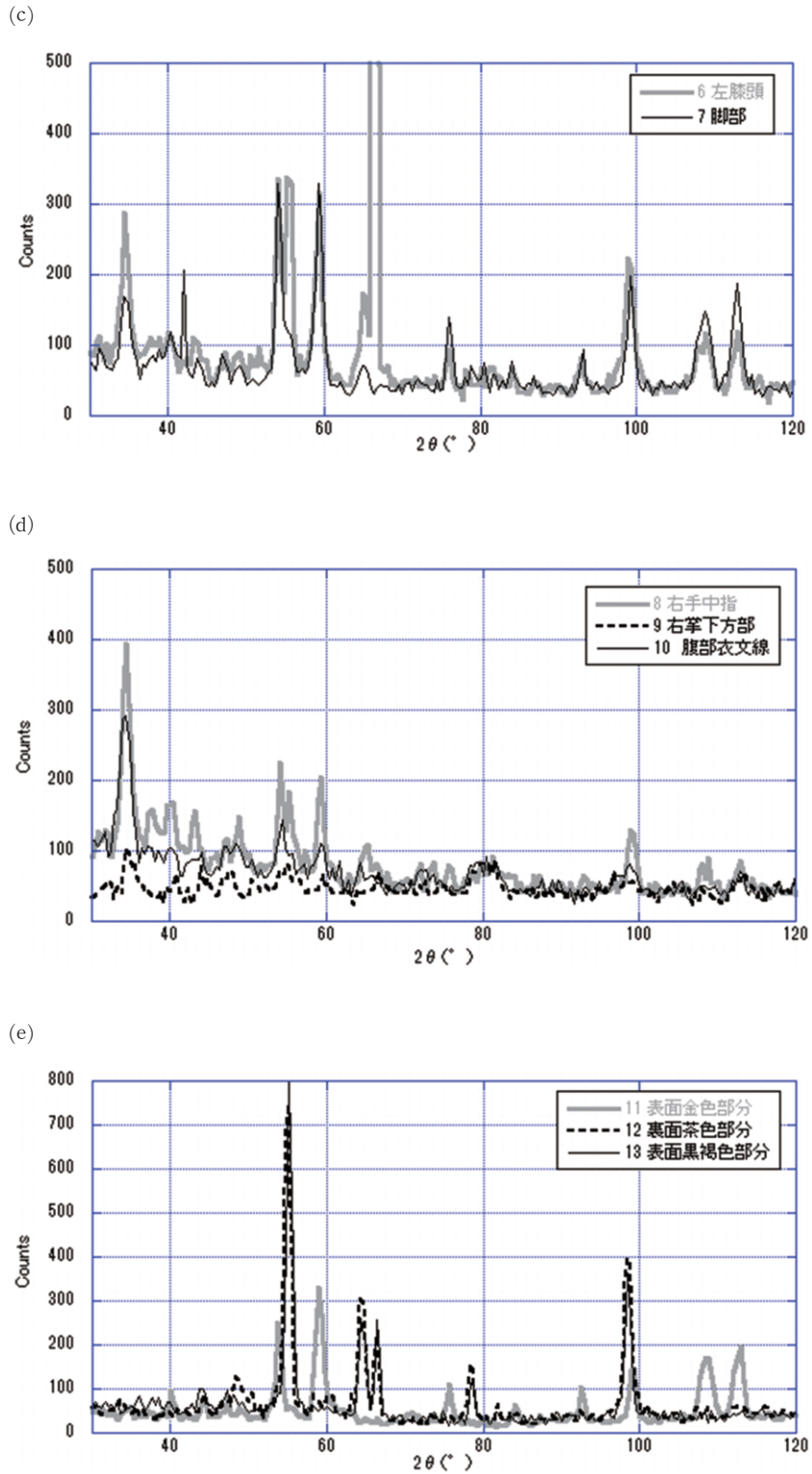


図4 測定箇所(a)①～③, (b)④～⑤, (c)⑥～⑦, (d)⑧～⑩, (d)⑪～⑬のX線回折スペクトル

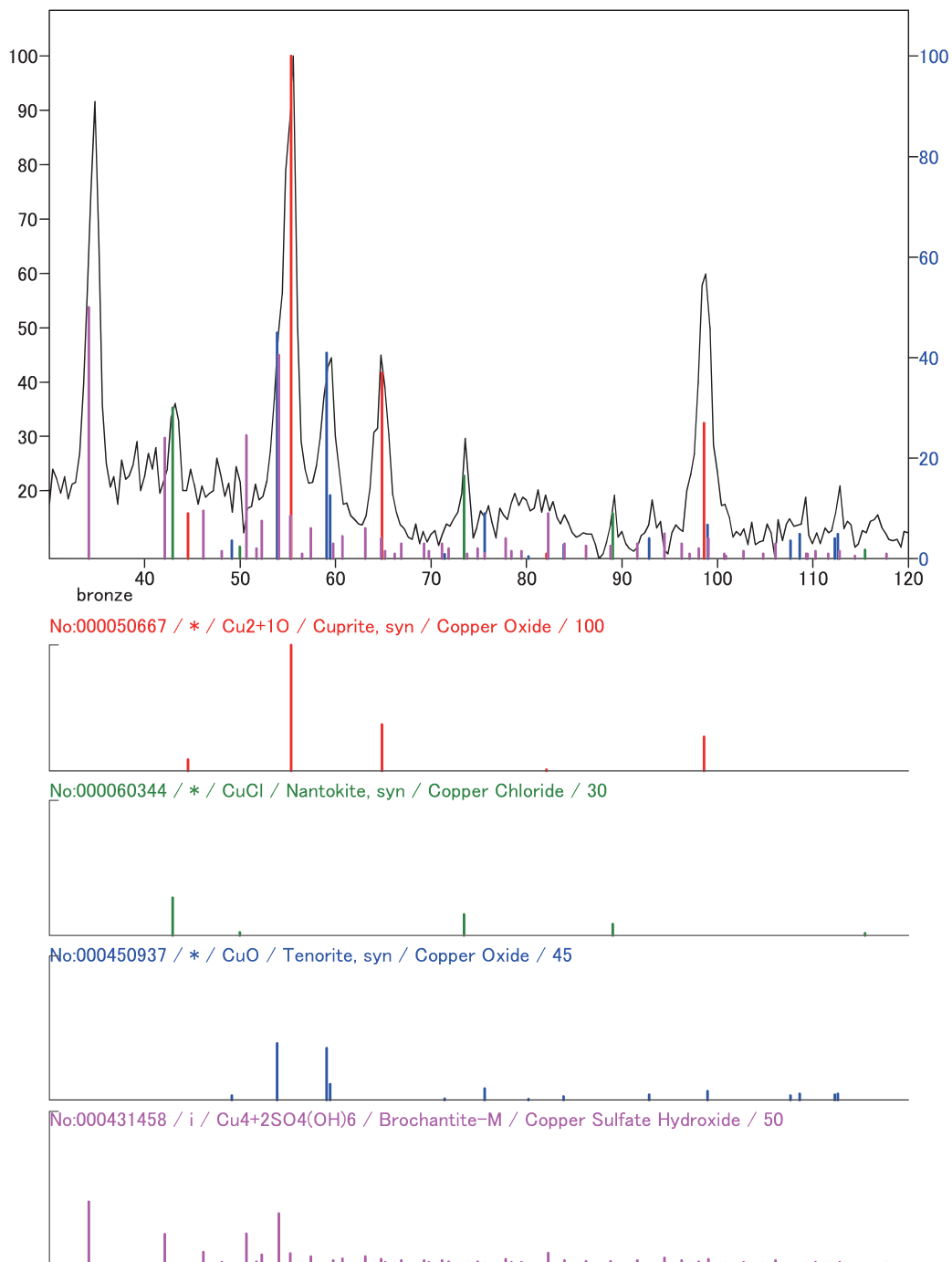


図5 測定箇所①における相対強度とレファレンスとの比較

ンタイト ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) の回折ピークと類似するところがあり、この化合物が存在する可能性はあるが、高角側では必ずしも良い一致が見られなかった点については留意しておきたい。

次に金属製断片の測定箇所①～⑬の測定結果を見てみよう。測定箇所①は金が認められるため金属製断片の表面に相当すると考えられるが、ここではテノライトが主成分であり、キュープライトも微量に検出された。一方、裏面における測定箇所⑫では、キュープライトが主成分であり、テノライトも微量に検出された。しかし、表面における測定箇所⑬では、測定箇所①よりも測定箇所⑫と類似したX線回折スペクトルを示した。

以上の分析結果にもとづいて、各測定箇所から検出された化合物の種類の一覧を表2に示す。

表2 各測定箇所から検出された化合物の種類

測定箇所	XRDで検出された化合物
飛鳥大仏	
①鼻先	キュープライト, テノライト, (プロカンタイト,) ナントカイト
②眉間	キュープライト, テノライト, (プロカンタイト)
③螺旋	キュープライト, テノライト, (プロカンタイト)
④左頬	キュープライト, テノライト, (プロカンタイト,) ナントカイト
⑤右頬	テノライト, キュープライト, (プロカンタイト,) ナントカイト
⑥左膝頭	銅, キュープライト, テノライト, (プロカンタイト)
⑦脚部	テノライト, キュープライト, (プロカンタイト)
⑧右手中指	テノライト, キュープライト, (プロカンタイト,) ナントカイト, セルサイト
金属製断片	
①表面金色部分	テノライト, キュープライト
⑫裏面茶色部分	キュープライト, 銅, アタカマイト, テノライト
⑬表面黒褐色部分	キュープライト, 銅

### 5-2. キュープライトとテノライトの強度比

本節では、各測定点におけるキュープライトとテノライトに起因するピークの強度比を算出した手順と結果を示す。

レファレンスデータによると、キュープライトとテノライトの一番大きなピークは $2\theta=55^\circ$ 近辺に現れる。しかし、図5を見るとわかる通り、これら2つのピークが近接し重なっていること及び隣接する位置にプロカンタイトのピークが存在する可能性もあることから、これらのピーク強度からキュープライトとテノライトの強度比を算出するのは困難であると考えられる。

以上のような理由から、本研究の解析ではキュープライトとテノライトの強度はそれぞれ $2\theta=64.8^\circ$ と $59.2^\circ$ におけるピーク値を用いて調べることにした。そして、各測定箇所のデータ毎に、 $61.2^\circ \leq 2\theta \leq 63.2^\circ$ ,  $67.2^\circ \leq 2\theta \leq 71.2^\circ$ におけるカウント数の平均値をバックグラウンドの量として算出した。このように求めたバックグラウンドの量を、 $2\theta=64.8^\circ$ と $59.2^\circ$ のカウント数から差し引き、それぞれの角度におけるピーク値とした。そしてこれらのピーク値の比、及びそれらの統計誤差を算出して、測定箇所との比較を行った結果を図6に示す。

### 5-3. 蛍光X線分析との比較

本調査においては、大阪大学と科研のメンバーである韓国国立中央博物館の閔丙贊氏、朴鶴洙氏ほかにより、XRDの測定箇所(表1)を含む合計109カ所に及び蛍光X線分析が行われた<sup>4)</sup>。銅の酸化物の比率によって当初かどうか判断しようという5-2節での試みは、材料組成が同一であるということが前提になっており、ここでの蛍光X線分析の結果は本研究でも十分に参照させていただいた。これらの蛍光X線分析の結果は、測定箇所にもよるが、全体の傾向として



はCuが約90~95%, Snが約3.5~5.5%, その他PbとAsが微量成分として検出された。飛鳥大仏表面における構成元素の比率とX線回折分析から得られる結果を比較するために、図7ではキュープライトとテノライトの強度比と、蛍光X線分析から得られたSn, Pbの含有率との相関を示す。

## 6. 考察

### 6-1. 飛鳥大仏

先にも述べたとおり、飛鳥大仏のX線回折分析調査はすでに桜庭によって実施されており、飛鳥大仏の左膝頭と脚部の分析結果が公表されている<sup>5,6)</sup>。測定箇所⑥と⑦は、この桜庭の測定箇所と同箇所を測定したもので、いずれもテノライトが主成分として検出されており、図4(c)に示したX線回折スペクトルは桜庭による分析結果をよく再現していると言える。

5-2では、X線回折スペクトルからキュープライトとテノライトに起因するピークを選択し、それらの強度比を算出して、測定箇所との比較を行った(図6)。従来、後補と考えられてきた測定箇所①と当初と考えられている測定箇所④ではキュープライトの強度が高かったのに対し、その他の測定箇所は全てテノライトの強度が高いという結果が得られた。しかし、図6と表1の右列を見比べてみても、キュープライトとテノライトの強度比と当初・後補の区別との間に明瞭な関係性を見出すことはできなかった。

また、当初・後補の区別との関係性に加えて、測定箇所の材料組成と表面酸化物との関連を検討するために、蛍光X線分析から得られたSnとPbの含有率と、キュープライトとテノライトの強度比との相関を調べた(図7)。Pbの含有率が高くなるとテノライトの比率が相対的に低くなる傾向が若干見られるものの、両者の間に明らかな相関を見出すことはできなかった。

### 6-2. 金属製断片

先述のように、本研究では飛鳥大仏に付属していたとされる金属製断片についても3カ所の

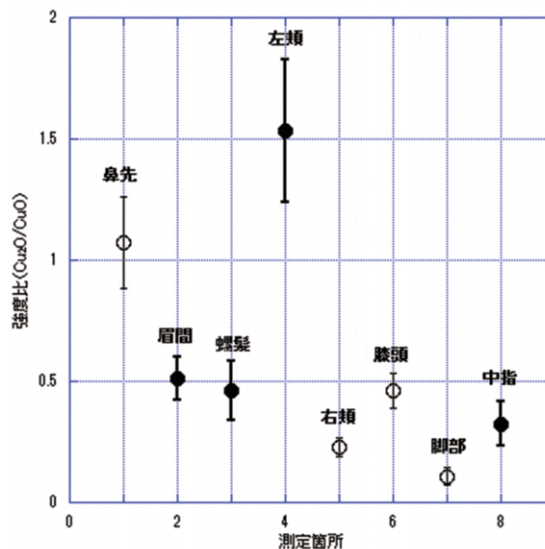


図6 飛鳥大仏の測定箇所とキュープライトとテノライトの強度比との関係。図中の●と○はそれぞれ当初、後補と考えられている測定箇所を示す。

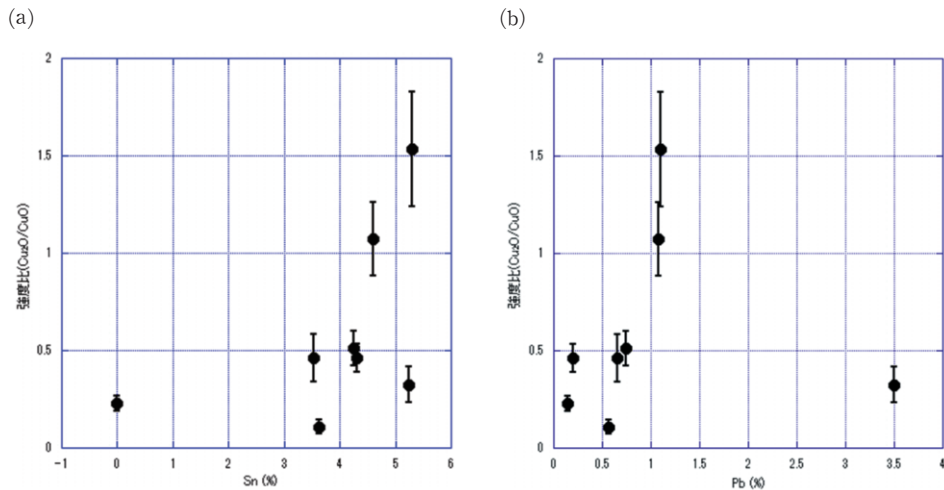


図7 キュープライトとテノライトの強度比と蛍光X線分析から得られた(a) Sn と(b) Pb の含有率との関係。Sn と Pb の含有率は参考文献<sup>4)</sup>のデータを用いた。

X線回折分析を実施した。そのうち表面の金色箇所（測定箇所①）については、桜庭が行ったX線回折分析<sup>5,6)</sup>によってテノライトが主成分として検出されたことが明らかにされていたが、本研究でも同様の結果は確認された。

一方、裏面の測定箇所②では、①とは逆に、キュープライトが主成分であり、微量にテノライトが検出された。この2点の測定結果からは、少なくとも金属片の表裏で検出される主成分に違いのあることがわかった。ところが測定箇所③は、①と同じ表面の別の箇所を測定したもののだが、裏面の測定箇所②と類似したX線回折スペクトルを示した。つまり、測定箇所①と③の結果から、同じ面であってもキュープライトとテノライトの比率が一樣ではないということが明らかとなった。

この結果から、テノライトを指標としてただちに酸化環境の有無、あるいは当初か後補かを判断することができないことがわかった。

## 7. まとめ

飛鳥大仏は日本で最初の丈六像として重要な作品であるが、鎌倉時代初期に火災に遭ったため、当初の部分がどこに相当するかについては諸説提示されている。2016年6月16日と17日に実施された大規模な調査時に著者らは、可搬型X線回折分析装置を用いて、飛鳥大仏表面の材質調査を実施した。

飛鳥大仏が鎌倉時代初期に火災に遭ったことと当初・後補と考えられる箇所との関係性を調べるために、当初の部分と考えられる箇所も含めてX線回折分析を行った。キュープライトとテノライトの強度比を算出した。この分析の結果、当初、後補とされてきたいずれの箇所においてもテノライトとキュープライトの比率には明瞭な差がないことがわかった。また、蛍光X線分析から得られたSn, Pbの含有率との比較も行ったが、測定箇所の材料組成と表面酸化物との間にも強い相関を認めることはできなかった。

さらに、飛鳥大仏に付属していたとされる金属製断片についても同様にX線回折分析を実施した。分析結果から、少なくとも金属片の表裏で検出される主成分に違いのあること、同じ面

であってもキュープライトとテノライトの比率が一樣ではないということが明らかになった。つまり、酸化環境の有無をテノライトを指標として判断することについては、慎重な判断が求められることがわかった。

#### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP25244006 の助成を受けたものです。調査の準備段階で、可搬型 X 線回折分析装置に関する技術的な内容について、理研計器株式会社の藤原秀二氏と石崎温史氏から多くのご助言をいただきました。ここに記して感謝致します。

#### 参考文献

- 1) 久野健：『仏像の歴史—飛鳥時代から江戸時代まで—』、山川出版社（1987）
- 2) 毛利久：「飛鳥大仏の周辺」、『仏教芸術』67（1968）
- 3) 『上宮太子拾遺記』所引「泉高父私記」に「建長（ママ）丙辰六月十七日亥時。為雷火令炎上了。寺塔無残。但仏頭與手残。云々」とあり、暦仁元年（1238）頃成立の『聖徳太子伝私記』に「建久七年丙辰六月戌時雷火烧了」とある。これにより、建久7年（1196）6月17日に飛鳥寺は火災に遭い、大仏は顔と手を残して焼失したことが知られる。これらの史料および現存する飛鳥大仏の観察から、従来、目から額のあたりと右手の第2～4指に当初部分が残るとされてきた。ただし、当初部分の見立ては研究者によって若干異なり、左耳も当初する意見（町田甲一「元興寺本尊 飛鳥大仏」『国華』942、1974年、『上代彫刻史の研究』所収、吉川弘文館、1977年）や左足先が当初である可能性を指摘する意見（久野健「飛鳥大仏論（下）」『美術研究』301、1975年）もある。また、今回の調査に先立ち、山崎隆之氏より螺髪（頭髪部）の一部に当初部分があるとのことご教示を得た。
- 4) 調査の詳細については、『鹿園雑集』19号、奈良国立博物館、(2017) を参照のこと。
- 5) 桜庭裕介：飛鳥寺本尊丈六釈迦如来坐像について、『奈良美術研究』14号、59-69（2013）
- 6) 桜庭裕介：飛鳥大仏の X 線分析と制作技法について、『奈良美術研究』15号、99-104（2014）

キーワード：可搬型 X 線回折分析装置 (portable X-ray diffraction analyzer)、飛鳥大仏 (*Asuka-daibutsu*)、キュープライト (copper oxide (I))、テノライト (copper oxide (II))

## Research on “Asuka-daibutsu” Using a Portable X-ray Diffraction Analyzer

Masahide INUZUKA, Yasuhiro HAYAKAWA, Mai SARAI  
and Yutaka FIJIOKA\*

The statue of Shakanyorai (so-called “Asuka-daibutsu”), which is about three meters in height, is enshrined as the principal image of Asuka-dera temple located in Asuka village, Nara prefecture. According to historical sources, the statue is considered to have been made by Tori Busshi at the beginning of the 7<sup>th</sup> century. It is an important statue because it is considered to be the first Joroku Buddha in Japan. However, there are various opinions as to which part of the statue is original because it was damaged by fire in the early Kamakura period.

On June 16<sup>th</sup> and 17<sup>th</sup>, 2016, research of the preserved state and production techniques of Asuka-daibutsu was conducted (research representative, Prof. Fujioka of Osaka University). In this project, the authors conducted investigation of materials on the surface of the statue by using a portable X-ray diffraction analyzer (Riken Keiki Co., Ltd., XRDF), which was introduced to the Tokyo National Research Institute for Cultural Properties in 2015.

Scaffolding was constructed around the statue and measurements were taken at 10 points on the surface of the head and body. Together with the 3 measured points on a fragment considered to have been a part of Asuka-daibutsu, the number of measured points was 13 in total.

In the present study, the ratio of the intensities of signals due to copper (I) oxide and copper (II) oxide was calculated from the data obtained by the portable X-ray diffraction analyzer from each measurement point. The results are compared with the viewpoint of art history to discuss which part of the statue is original.

---

\*Osaka University