

高德院国宝銅造阿弥陀如来坐像の表面に 生成する腐食生成物の解析

松田 史朗*・青木 繁夫

1. はじめに

銅および銅合金は、自然環境（大気環境）中において、ある程度良好な耐食性を有し、また、表面に生成する腐食生成物（錆）は人間の審美感を満足させる美しさも有している。そのため、これらの材料は、古来、仏像や神社仏閣をはじめとする多くの建造物に使用され続けてきた。

腐食生成物のうち、とくに一般に「緑青」と称されている錆は、ほとんどの場合、屋外にある建造物を一面に覆い、腐食に対する自然保護皮膜として働くばかりでなく、その色合いが美しいため、建造物の意匠のひとつとしても利用されてきた。しかし、硫黄酸化物(SO_x)や窒素酸化物(NO_x)などを含む最近の汚染された環境中では銅の表面皮膜は保護皮膜として働かなくなり、建造物の表面は変色し、甚だしい場合には欠落するなどの腐食損傷が頻発している。したがって、このような損傷に対する抜本的防止対策が強く望まれている¹⁻⁶⁾。

東京国立文化財研究所では、平成4年度から、環境汚染物質が屋外金属文化財におよぼす影響について検討してきた。その研究対象のひとつとして、数百年以上の長期間にわたって屋外に暴露されている銅合金製の建造物である「高德院国宝阿弥陀如来坐像（鎌倉大仏）」を選定した。そして、像の表面に生成する腐食生成物の組成と構造の解析、大仏模擬素材による暴露試験、周辺の気象観測および大気汚染観測を実施し、屋外金属文化財の腐食挙動と環境条件との関係を調べている。本報告では、これらのうち、像の表面に生成する腐食生成物の組成と構造に関する解析結果について報告する。

2. 銅の腐食生成物（錆）の特徴

銅は熱力学的には鉄より安定で、水素発生反応を伴う激しい腐食反応は起こり得ない。したがって、水分のみでは腐食は進行せず、溶存酸素などの酸化剤がないと腐食は全く起こらない。水溶液中に空気を吹き込んで環境を酸化性にしてやると、酸化反応（腐食）が進行してCu₂OやCuOなどの比較的厚い自然化成皮膜が生成される。この皮膜は、ステンレス鋼などの不働態皮膜ほどの耐食性はないが、中性から弱アルカリ性の環境中では安定であり、材料の耐食性を担っている。したがって、銅は大気中や天然水あるいは海水中などの環境ではある程度良好な耐食性を示す。しかし、硫黄化合物、強力な酸化剤、錯体を生成する溶液、強アルカリ、曝気した酸および湿潤ハロゲンガスや炭酸ガスなどには弱い。

また、銅を大気環境中に長期間暴露すると、水分、酸素、炭酸ガス、塩分、硫黄などと反応して緑青を生成する。表1に銅の酸化物および各種の緑青の種類とその組成、特徴を示す。これらのうち、現在の大気環境中で生成する緑青は、塩基性硫酸銅（プロカタイト：Brochantite）であり、塩基性炭酸銅（マラカイト：Malachite など）はほとんど生成しないといわれている。また、海洋環境では塩基性塩化銅（アタカマイト：Atacamite）が生成し、田園地帯では塩基性硝酸銅が混在する場合もあるといわれている。従来、自然環境で生成した銅合金の表面皮膜は比較的安定であり、銅合金は良い耐食性を示していた。しかし、最近の硫黄化合物を含む酸性雨のpH領域で

* 客員研究員、住友金属鉱山(株)・技術本部

表1 銅の主な腐食生成物

	化学組成 (呼称)	色	生成に作用する主な物質	特 徴
酸化物	酸化銅 Cu_2O (亜酸化銅)	黄～赤	酸素, 水	・腐食の初期に生成する ・金属銅と緑青成分の間に存在する
	CuO (酸化銅)	黒	酸素, 水	
緑青成分	塩基性炭酸銅 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (マラカイト)	緑	・空気中の水分および二酸化炭素 ・炭酸塩濃度の高い地下水(硬水)	・汚染の全くない清浄な環境で生成する ・pHの低い酸性環境でプロコンタイトに変質する
	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (アズライト)	青	マラカイトが生成するために必要な硬水よりさらに濃度の高い硬水	
	塩基性硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (プロコンタイト)	青緑	空気中の二酸化硫黄, 硫化水素など	・現在の大气中で生成する緑青の主成分
	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ (アントレライト)	青緑	酸性雨などの影響によるpHの低い環境で安定	・酸性雨の影響を確認する指標のひとつとなる
	塩基性塩化銅 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (アタカマイト)	緑	空気中の塩化物イオン	・海岸地帯で存在

は銅の酸化物は安定に存在せず、また、一旦生成した緑青皮膜も比較的耐食性を有するプロコンタイトから耐食性に乏しいアントレライト (Antlerite) に変質するといわれている。

3. 解析方法

3-1. 腐食生成物の採取

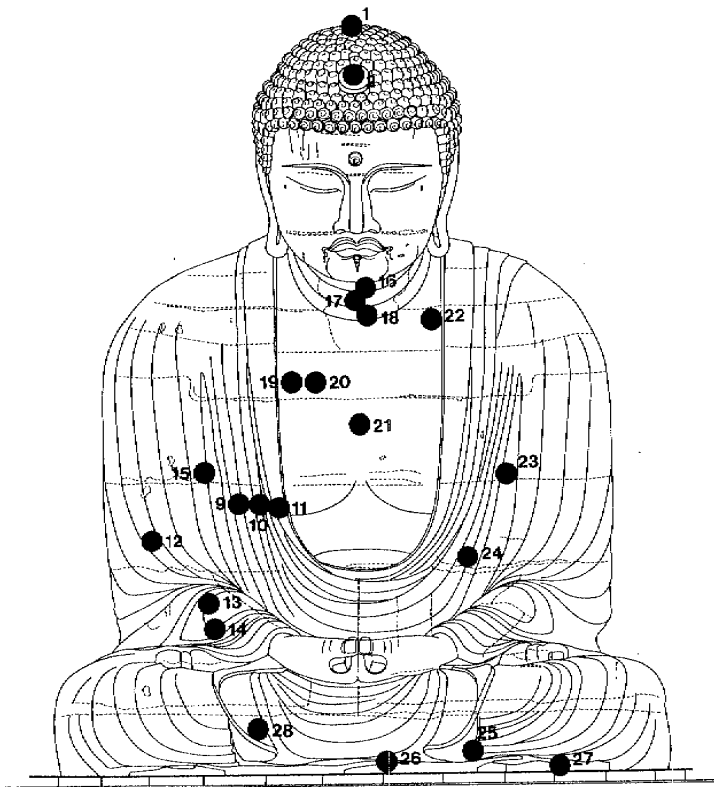
阿弥陀如来坐像の表面 59 箇所から、小型メス、ピンセット、竹ペラ等を使用して腐食生成物の採取を行った。採取箇所を図 1(a), (b), (c), (d) に示す。採取箇所は像の表面の色合いを目安に選定し、採取箇所の面積 3 mm × 3 mm 程度に限定して採取量も数十 mg にとどめた。測定用試料としては、全採取試料のうち 56 試料について行った。

3-2. 測定条件

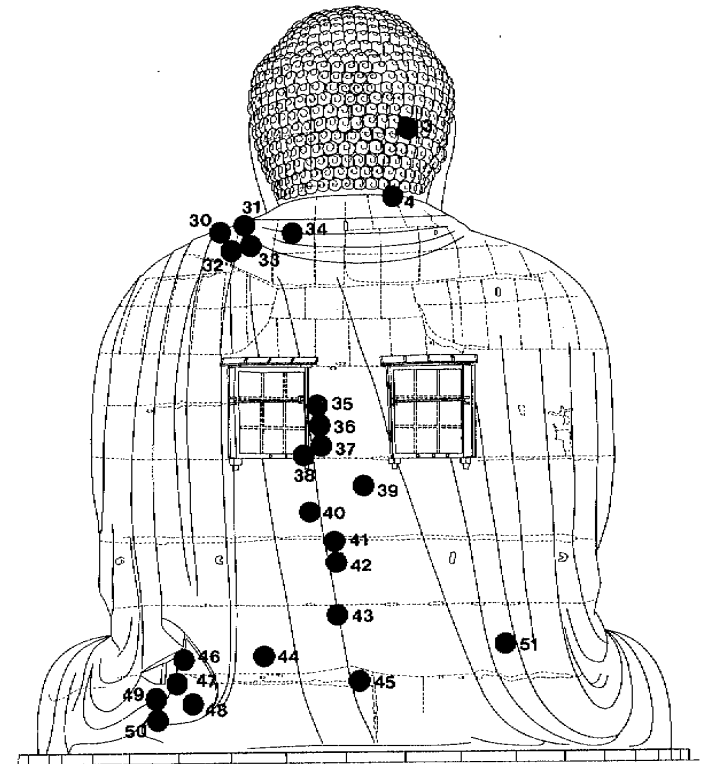
今回の測定においては、試料を微量しか採取出来ないという制限があったので、測定にあたって試料の装着方法や測定データの S/N 比向上のため種々の工夫を行った。採取試料の分析手順を図 2 に示す。まず、はじめに蛍光 X 線分析 (XRF) を行って腐食生成物の構成元素を同定し、化学組成についても半定量を行った。その後、XRF 用の試料台から測定試料を回収して X 線回折 (XRD) による測定を行った。XRF および XRD の測定条件を表 2 および表 3 にそれぞれ示す。

XRF では試料の固定に用いたマイラー膜により蛍光 X 線が吸収されるため、酸素以下の軽元素の測定が出来なかった。また、ケイ素も試料台の成分と重なるので測定出来なかった。

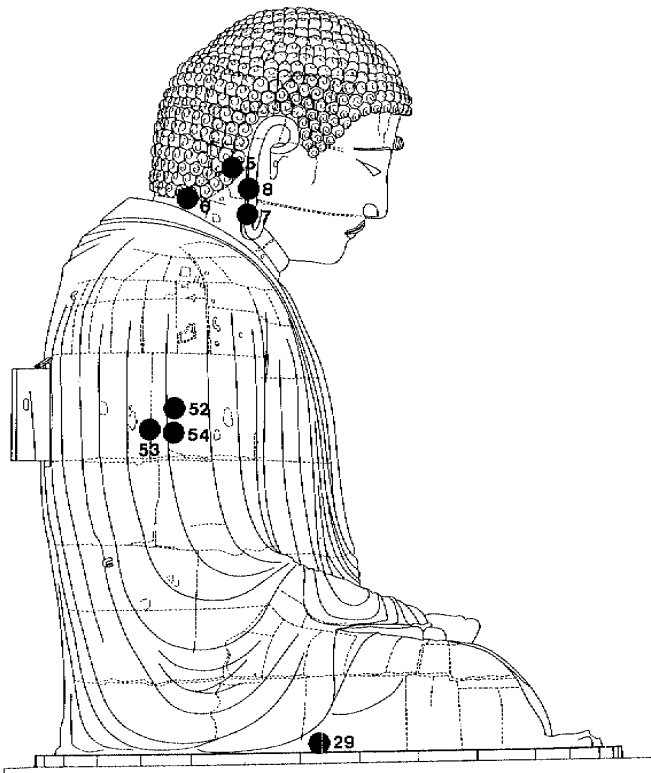
XRD の測定において、粒径の大きな試料はメノウ乳鉢で粉碎し、回折に寄与する粒子数を増加させて測定感度を高めた。試料の量が微量の場合には、2% コロジオン酢酸アミル溶液を用いて固定し、さらに試料ホルダーによるバックグラウンドの上昇を抑制するために、石英製の無反射板を使用した。また、極微量の試料については測定の積算回数を 10 回程度行うことにより S/N 比を向上させた。



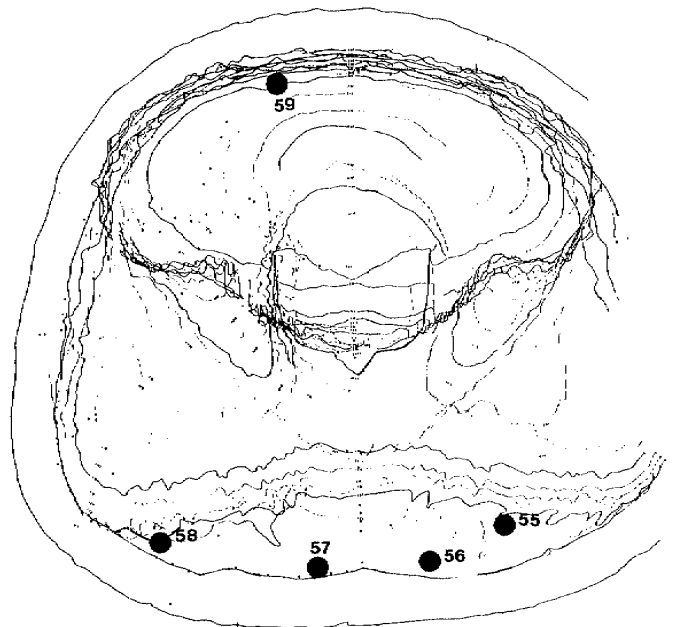
(a) 正面(南)



(b) 背面(北)



(c) 右側面(西)



(d) 俯瞰

図1 腐食生成物の採取場所

表2 蛍光X線分析の測定条件

装 置	理学電機(株)製 3270E
測定元素範囲	F ~ U (Si 除く)
X 線 出 力	50 kV/50 mA
試 料 台	高純度シリコンウエハー上に、マイラー膜 (ポリエチレンフタレート製フィルム) を使用し固定した。

表3 X線回折の測定条件

装 置	理学電機(株)製 Rotaflex RAD-rVB
X 線 出 力	45 kV/150 mA
ス リ ッ ト	発散 1°, 散乱 1°, 受光 0.3 mm
試 料 板	石英製無反射試料板に、2%コロジオン酢酸アミル溶液を使用して固定した。
そ の 他	積算回数は試料量に合わせて変化させた。

3-3. 腐食生成物の解析方法

蛍光X線分析 (XRF) による腐食生成物の構成元素の定量にあたっては、各元素の検出強度から FP (Fundamental Parameter) 法により濃度換算した。したがって、得られた濃度値は厳密なものではなく半定量値である。しかし、各元素の濃度分布の大略を評価するには十分であると考えられる。

X線回折 (XRD) による化合物の同定には、試料を測定して得られたX線回折パターンと一致するパターンをもつ物質を標準データの中から検索することによって行った。使用した標準データは、JCPD (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) のデータベースである。検索はコンピュータによるフィッティングで行った。なお、コンピュータ・フィッティングを容易にするために、XRFによって解析された試料の化学組成を参考にして、今回の解析で考えられる化合物のデータを JCPD データベースからあらかじめ抽出しておいた。

3-4. 像の素地の組成および金属組織の解析

像を構成している合金の化学組成を、昭和 35 年の大修理の際に採取された像本体の破片を電子線マイクロアナライザー (EPMA) で定量分析することによって求めた。また、金属組織は光学顕微鏡によって調べた。これらの結果は、腐食生成物の生成過程や性状を検討するために必要な情報である。

4. 解析結果および考察

4-1. 像の素地の合金組成および金属組織

像の素地の合金組成を表 4 に示す。通常の青銅よりも Pb 含有量の多い合金組成を有するのがこの像の特徴である。また、組成は採取箇所によってかなり異なっている。金属組織は、このような合金組成に対応して、比較的 Cu の多い固溶体である α 相、金属間化合物 δ 相と α 相との共析相および Pb 相の 3 種類の相から構成されており、Pb 相が α 相および共析相間に微細に分散している事が分かった。

表4 像素地の合金組成 (wt%)

No.	Sn	Pb	Fe	Al	Zn	As	Si	Ag
1	8.64	17.5	0.10	<0.01	0.01	0.28	<0.05	0.09
2	12.9	16.4	0.01	<0.01	<0.01	0.52	<0.05	0.16
3	9.03	11.4	0.10	<0.01	<0.01	0.31	<0.05	0.09
4	7.36	11.6	0.12	<0.01	0.29 ~3.50	0.04 ~0.26	<0.05	0.05

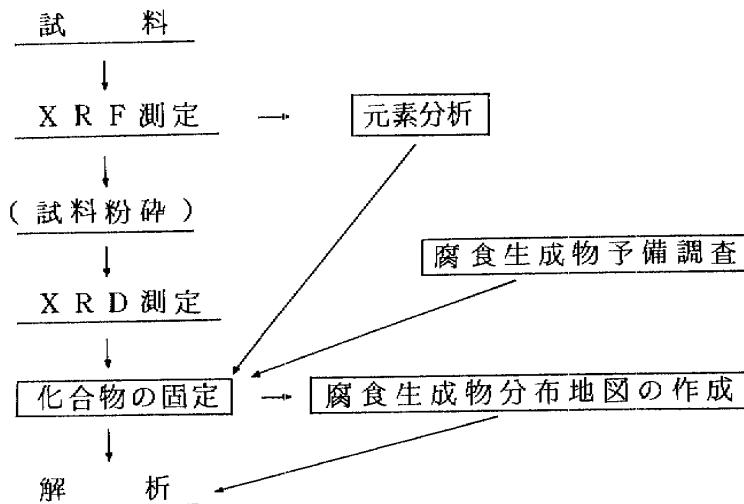


図2 腐食生成物の分析手順

4-2. 腐食生成物の化学組成

腐食生成物の化学組成を蛍光X線分析 (XRF) によって分析した結果を表5に示す。全試料採取箇所80%以上からCu, Pb, Sn, Fe, Ca, Al, S, Cl, Pが検出され、一部の場所では, Au, Ag, Asなども検出された。金属成分ではCuが多いのは当然であるが、その他にPbが極めて多いのが特徴である。また, Ca, Alは飛来する土壌成分に、SおよびClは大気環境に由来すると考えられる。

錆の構成元素の分布状態についてみると、SおよびClが特徴的な分布

状態を示している。すなわち、Sはとくに像の背面（北側）で、またClは正面（南面）で濃度が高い傾向にある。これは、像の正面が海岸方向に面し、また背面が京浜工場地帯であるという像の立地条件に関連すると考えられるが、原因の詳細については、現在進めている降雨や風向などの気象観測結果や雨水の分析結果などを踏まえて、総合的に検討する予定である。

また、像全面にわたってPが検出されているが、これは像付近の土壌環境にも大気環境にも由来するとは考えられない。発生源の可能性としては、かつて高德院付近に多数飛来していたといわれる鳩などの鳥類の糞が考えられる。

表5 蛍光X線分析の結果 (wt%)

構成 元素	採 取 場 所												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	14
Al	0.3	0.2		1.0	0.7		0.3	0.3	0.6		0.6	0.7	4.1
P	1.4	0.9		3.3	0.6	1.5	1.1	0.9	0.7	0.6	0.8	1.3	2.5
S	0.2	0.7	1.3	0.6	2.9	1.3	2.2	2.9	5.8	6.7	2.8	0.6	
Cl	1.8	5.1		6.2	10.6		3.1	9.9	2.0		6.3	4.0	2.0
K											1.9		
Ca		0.2	1.6	1.6	0.5	10.9	1.7	0.9	1.4	2.5	0.6	3.3	12.0
Mn											0.5		
Fe	2.9	0.8	3.0	2.4	1.9	3.9	1.1	0.6	1.3	1.6	1.7	6.5	17.5
Ni		3.3											
Cu	18.6	76.8	42.7	18.3	59.9	21.9	41.6	51.4	69.3	65.6	60.6	23.4	7.3
Zn	0.1	8.8											0.2
As	1.1												
Sn	24.9	0.5			1.1	16.3	10.3	1.8	1.7			12.0	3.4
Au								7.8					
Ag											1.0		
Pb	48.7	2.7	29.8	66.5	22.0	44.1	38.8	23.5	17.6	23.0	25.6	48.2	48.5

構成 元素	採 取 場 所												
	15	16	17	18	19	20	22	23	24	25	26	27	28
Al	0.3	0.3	0.4	1.5	1.1	1.7	0.8		1.0	0		1.2	
P	0.2	0.5	0.2		2.1	2.0	2.2	0.4	0.7			0.1	
S	1.6	1.6	0.3	1.0		1.4	1.0	1.9	2.6	1.3	1.2	0.4	0.5
Cl	12.1	12.1	16.3	26.6		12.9	6.2	7.5	6.9			1.5	
K												0.5	
Ca		0.4	0.5	1.1	3.7	3.4	1.0	1.1	1.4	2.9	2.1	10.0	1.9
Mn													
Fe	0.7	1.3	1.0	2.1	1.8	2.2	2.5	0.6	1.5			3.5	0.7
Ni													
Cu	61.4	51.2	77.4	57.7	54.0	55.7	27.4	83.1	63.4		1.4	64.3	12.6
Zn													
As													
Sn	1.9	3.1	3.9				1.0					0.9	
Au													
Ag													
Pb	14.5	29.5		9.9	37.3	20.5	58.0	5.5	22.5	95.8	95.2	17.5	84.3

表5 (続き)

構成 元素	採 取 場 所												
	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Al	1.1	1.1		0.5	0.5	0.3	0.2	5.8	2.2	0.1	2.6	1.0	4.6
P	0.2	2.5	4.9	2.2	1.5	1.0	0.7	0.5	2.1	0.2	1.7	0.7	0.5
S	2.5	0.7		0.4	0.2	0.2	3.1	0.7	0.2	2.6	0.7	2.5	0.7
Cl		4.3		2.4	1.4	4.0	0.9	0.9	3.2		3.0	2.6	0.7
K	0.2							3.2	1.4			0.6	2.3
Ca	6.1	4.5		5.7		0.8	3.3		3.8	6.1	3.1	1.3	6.1
Mn								0.4					0.3
Fe	2.6	4.8		1.9	2.2	1.1	0.7	20.7	9.9	0.6	8.9	5.2	17.8
Ni													
Cu	72.9	13.5	30.9	10.2	8.3	18.9	50.0	32.2	23.1	43.3	26.0	56.1	40.1
Zn								0.2			0.2		
As					1.6		1.1			1.9			
Sn	0.5			18.3	34.7		11.6	3.9	1.7	22.5	2.9	1.9	5.5
Au													
Ag										0.4			
Pb	13.8	68.6	64.2	58.5	49.6	73.8	28.4	31.5	52.4	22.1	51.1	28.1	21.4

構成 元素	採 取 場 所												
	42	43	44	45	46	50	51	52	53	54	56	58	59
Al	2.0	1.1		4.3	0.9	3.0	0.5	3.2	0.5	2.4	0.2	0.4	0.1
P	0.2	0.4	0.3		0.6	1.3	0.4	0.4		0.7	0.2	0.1	0.2
S	1.4	1.1	3.8	0.4	7.6	1.4	2.6	1.3	3.6	1.5	0.6	1.8	0.6
Cl	0.6	1.5	3.2	1.0		2.8	3.3	2.5	2.0	3.1	11.5	15.9	2.1
K	0.5				8	1.8		1.9		1.3			
Ca	3.8	2.8				3.9		3.8	4.6	4.4		0.8	5.5
Mn					3.8								
Fe	3.7	7.5	0.6	7.2		55.9	1.6	10.6	1.6	8.1	0.3	0.7	1.0
Ni				31.6									
Cu	50.6	52.3	32.6	33.5	10.0	15.2	60.2	45.1	55.8	46.5	61.5	59.0	31.5
Zn				0.5				0.5	0.2				
As	0.8								1.8				0.7
Sn	20.6	10.4	13.3	9.1			8.8	2.8	7.8	5.6	14.5	1.6	17.2
Au													
Ag													0.5
Pb	15.6	22.8	46.3	12.4	77.1	15.2	22.5	27.8	22.0	26.4	11.2	19.8	40.7

4-3. 腐食生成物の分布

前節で解析した腐食生成物の化学組成に関する結果を踏まえて、X線回折 (XRD) の測定結果から腐食生成物の構造の同定を行った。解析結果は表6に示す判定基準により、信頼性の高いものから低いものへと3段階に分けて示した。解析結果を表7に示す。また、表8は表7に示した解析結果を更に理解し易くするために、腐食生成物を像の合金成分であるCu, PbおよびSnによって構成されている化合物に従って分類した結果である。表7および表8より、以下のことが分かった。

表6 XRDによる解析結果の判定基準

判 定	評 価 項 目	
	回折パターンとの一致度	組成との比較(XRFによる)
信頼性大	高 い	適合する
信頼性中	高 い	若干異なる
	中程度	適合する
信頼性小	高 い	異なる
	中程度	若干異なる
	低 い	適合する

(1) 銅化合物

ブロカントイト (Brochantite)

今回の調査で最も多く検出された緑青成分である。全試料採取箇所の63%の場所で検出された。分布状態については、とくに特徴は認められず像の全面に一様に分布している。しかし、その存在量については前節の結果を考慮すると、像の正面(南面)よりも背面(北面)に多く存在していると考えられる。

マラカイト (Malachite)

この緑青成分は全試料採取箇所の21%から検出されたが、存在している場所には、必ずブロカントイトが共存していた。このことは、古くには安定に存在していたマラカイトが近年になってブロカントイトに変質した履歴を示していると考えられる。

アントレライト (Antlerite)

アントレライトは像の背面(北面)で2箇所および西面で1箇所で検出され、南面(正面)および東面では全く検出されなかった。これらのことは、像の背面(北面)および西面が劣悪な強酸性環境に曝されていることを示していると考えられる。

アタカマイト (Atacamite)

アタカマイトは全試料採取箇所のうち45%の場所から検出され、とくに像の正面(南面)に多く分布している傾向がある。これは、像の正面が海岸方向に向いていることと関連すると考えられる。

銅酸化物

銅の酸化物は、亜酸化銅として全採取箇所の80%以上の場所で検出された。一般に銅の鍍層の断面構造は、内層から外層方向にCu₂O/CuO/緑青成分で示されるような構造を有する

といわれている。採取したほとんどの場所で亜酸化銅と緑青成分が同時に検出されているという今回の調査結果は、この像の錆層のほとんどが、(内層) 酸化物/緑青 (外層) で示される2層構造を有していると考えると理解し易い。

(2) 鉛化合物

鉛の化合物は全採取箇所80%以上の場所で検出された。化合物の形態は、主として硫酸鉛、塩基性リン酸鉛、クロロリン酸鉛および炭酸鉛である。これらのうち、硫酸鉛とクロロリン酸鉛の存在量が多い。それぞれの分布状態については、硫酸鉛は像の背面(北面)に多く、クロロリン酸鉛は正面(南面)に多い傾向がある。これらの理由は、銅の化合物の場合と同様に像の立地条件に由来するものと考えられる。また、像の素地から剝離した金属鉛が台座など比較的下の位置から検出された。

(3) 錫化合物

錫の化合物は、全試料採取箇所30%の場所で主に酸化物として検出された。この他に錫は緑青成分の中に複合形の緑青成分として存在している可能性があると考えられる。しかし、いずれにしても錫の腐食生成物の量は比較的少なかった。

(4) その他の化合物

全試料採取箇所80%の場所で、土壌成分であるケイ酸アルミニウムや石英などが検出された。これらは、像の表面に飛来した砂などが腐食生成物とともに表面に固着したものと考えられる。また、鉄錆の成分も一部で検出されている。

5. まとめ

高徳院国宝阿弥陀如来坐像(鎌倉大仏)の表面に生成する腐食生成物の組成と構造を、蛍光X線分析(XRF)およびX線回折(XRD)によって解析した。結果は以下のようにまとめられる。

- (1) 像の表面全体にわたってプロクタイトを主体とする硫酸塩系の緑青が検出されたが、その量は像の背面(北面)に多い。
- (2) 像の背面(北面)と左側面(西面)の一部から、劣悪な環境と関連する腐食生成物であるアントレライトが検出された。
- (3) 像の正面(南面)から、塩化物系緑青であるアタカマイトが多く検出された。
- (4) 炭酸塩系の緑青成分であるマラカイトは、必ずプロクタイトと共存して検出されることから、環境劣化により、古くに生成したマラカイトがプロクタイトへ変質した事が考えられる。
- (5) 像の表面全体から亜酸化銅を主体とする銅酸化物が緑青と共に検出された。この事は、今回解析した錆層のほとんどが、酸化物を内層、緑青成分を外層にもつ2層構造である事を示していると考えられる。
- (6) 像の合金成分である鉛の腐食生成物が像の表面全体にわたって多量に検出されたが、像の正面(南面)ではクロロリン酸塩が、また背面(北面)では硫酸塩が多い。また、錫の腐食生成物の量は比較的少ないと思われる。

謝 辞

この調査については、高徳院に大変お世話になりました。記して御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 松田史朗：大気環境利用材料，エコマテリアル，未踏科学技術協会，pp.34-47，1991
- 2) 松田史朗：大気環境利用材料，エコマテリアル（II），未踏科学技術協会，pp.23-30，1992
- 3) 青木繁夫，松田史朗：酸性雨による銅屋根腐食の一事例，協会通信，（財）文化財建造物保存技術協会，pp.4-7，1993
- 4) 松田史朗：鋳とその防食性，住友金属鉱山中研所報，**6**，25-31（1991）
- 5) R. Baboian：自由の女神の復元（その1），銅，No.5，31-35（1987）
- 6) R. Baboian：自由の女神の復元（その2），銅，No.6，30-35（1988）

表7 X線回折の結果

採取場所	色	信頼性大	信頼性中	信頼性小
1	Pale Green	Cu ₂ O	CaCO ₃ , SnO ₂	CuBr, AlPO ₄ , SnO PbO ₂ , PbAs ₂ O ₅ Al ₂ SiSiO ₅
2	Dark Brown	Cu ₂ O	Cu ₇ Cl ₄ (OH) ₁₀ ·H ₂ O (Atacamite) CuO	Zn ₂ SnO ₄ , Cu _{6.5} Sn CuZn, Cu ₂ ZnSiS ₄ CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂
3	Pale Green	Cu ₂ O, Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl, SnO ₂	PbSO ₄ , SnO, CuCl CuCO ₃
4	Black	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Cu ₂ SO ₄	Cu ₂ O, Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite) CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂ Cu ₂ (OH) ₃ Cl (Paratacamite) Al ₂ SiSiO ₅
5	Dark Green	Cu ₂ O, Cu ₂ (OH) ₃ Cl Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ (Brochantite)	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ (Malachite) Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	CuSO ₄ ·H ₂ O FeCO ₃ SnCl ₄ , Cu _{1.96} S, Cu _{7.2} S ₄
6	Pale Green	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite) PbSO ₄ , CaSO ₄	Cu ₂ O, Fe ₂ O ₃ , Sn, SnO Sn ₃ O ₄
7	Pale Green	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ (Brochantite)	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl Cu ₂ Cl(OH) ₂	CuCl, PbFe ₂ O ₄ CaCO ₃
8	Yellow (Surface) Blue (Inside)	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ Cu ₇ Cl ₄ (OH) ₁₀ ·H ₂ O Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl, Au	Cu ₂ O CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ (Malachite)	CuCl, PbFe ₂ O ₄ CaCO ₃
9	Pale Green	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ (Brochantite) Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Cu ₂ Cl FeSO ₄	Cu ₂ O, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ Pb ₃ CuCl ₂
10	White	Cu ₂ O, Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ (Brochantite)	PbSO ₄ Cu ₇ Cl ₄ (OH) ₁₀ ·H ₂ O (Atacamite)	CaSO ₄ , FeSiO ₃ CaSiO ₃
11 12	Dark Green	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ (Brochantite) Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Cu ₂ O	Cu ₇ Cl ₄ (OH) ₁₀ H ₂ O (Atacamite) Cu ₂ CO ₃ ·Cu(OH) ₂ (Malachite) Pb(PO ₃) ₂ ·H ₂ O, CaCO ₃
13	Yellowish Green	Su ₄ SO ₄ (OH) ₆ Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ (Brochantite) Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Cu ₂ O Cu ₇ Cl ₄ (OH) ₁₀ ·H ₂ O (Atacamite) SnO	Cu ₂ CO ₃ ·Cu(OH) ₂ (Malachite) Cu ₂ Cl, FeSO ₄ , CaCO ₃
14	White		Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH, Fe(OH) ₃ , CaAl ₂ O ₄	SiO ₂ , AlPO ₄ , Cu ₂ O FeOOH, CuCl ₂ , Fe ₂ SiO ₄ Cu ₂ Pb ₅ (SO ₄) ₃ CO ₃ (OH) ₈ Al ₂ SiO ₅

表7 (続き, その1)

採取場所	色	信頼性大	信頼性中	信頼性小
15	Green	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) Cu_2O , PbSO_4	$\text{CuPb}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})$ $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Atacamite)	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, Fe_2O_3 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Posnjakite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)
16	Pale Green	Cu_2O , PbSO_4	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Atacamite)	CuCl , Cu_2S , FeOOH Sn_3O_4 , SiO_2 $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
17	Dark Green	Cu_2O $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Atacamite)	$\text{CuSO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Malachite) $(\text{CuZn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	CuCl_2 , $\text{CaCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ Sn_5O_6
18	Yellowish Green	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Atacamite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Paratecamite)	Cu_2O , PbCO_3	$\text{CuSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 CaSiO_3
19	Pale Green	Cu_2O	$\text{CuSO}_4(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite) $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ PbFe_2O_4	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, CaCO_3 Al_2SiO_5
20	Yellowish Green	Cu_2O , $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite)	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ $\text{Pb}(\text{FeCuAl})_3(\text{SO}_4)_2$ $(\text{OH})_6$	PbSO_4 , Pb , CaCO_3 $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Atacamite) $\text{Cu}_2\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3\text{CO}_3(\text{OH})_6$
21	Dark Brown	Cu_2O $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Paratecamite) $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Atacamite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)	PbFe_2O_4 , CaSiO_4 , Sn
22	Dark Brown	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	Cu_2O , $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{CO}_3$ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	PbO_2 , FeO , SnO $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
23	Green (Surface) Redish Brown (Inside)	Cu_2O $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	PbSO_4 $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$	FeS , FeOOH , CaSO_3 PbO , $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
24	Black	Cu_2O $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	CuO , CuCl , PbO FeOOH , SnCl_4 , CaCO_3 FeSO_4
25	White	Pb_2 , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ $\text{Pb}_4(\text{SO}_4)$ $(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	PbSO_4	$\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6\text{O}$ CaCO_3
26	White	Pb , PbCO_3	PbSO_4 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	PbO , PbClOH , CaCO_3 CuO

表7 (続き, その2)

採取場所	色	信頼性大	信頼性中	信頼性小
27	White	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (Malachite) CaCO_3	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, FeS $\text{SnCu}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Cu_2O , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, SiO_2 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)
28	White	Pb , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	PbO , PbO_2	Cu_2O , Cu_4O_3 , Cu_6S_5 FeOOH $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
29	White	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) Cu_2O , Al_2SiO_5	SiO_2 , CaSO_4 $\text{Cu}_2\text{Al}(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{OH})_{12}$ $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
30	Red Black	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	PbSO_4	FeOOH , Cu_2O , PbCO_3 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite) CaCO_3 , Pb_3O_4 , PbO_2 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
31	Red Black	CuO , Cu_2O	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, CuPO_3 $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$	PbO_2 , SiO_2 , CuCl
32	Yellowish Green	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	SnO , CuO	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Atacamite) CaCO_3 , Al_2SiO_5
33	Green	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$		CuO , CuCO_3 , Fe_2CO_3 PbSO_4
34	Red Black	PbO , $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ PbCO_3 , SiO_2	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Atacamite) CuCl , Pb , PbO_2
35	Pale Green	CuO , $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)	SnO	Cu_2Cl , CaCO_3 , CuCl
36	Red White	PbSO_4	Al_2SiO_5 , PbO $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite) $\text{Pb}_4\text{Cu}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)$	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ SiO_2 PbSO_3 , Sn_5O_6 , FeAl_2O_4
37	Brown (Porous)	Al_2SiO_5	PbSO_4 , $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ SiO_2 , CuPO_3	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$, CaCO_3
38	Pale Green	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)	Cu_2O , $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ Sn_3O_4 $\text{Ca}_7\text{Pb}_2(\text{OH})_2$ $(\text{SO}_4)_2\text{Sn}_6\text{O}_{14}$	CuO , PbSO_4 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, SnO SnO_2 (Amorphous?)
39	Brown (Porous)	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ SnO_2	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ SiO_2 , Al_2SiO_5 $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Antlerite)	CuCO_3 , GaFe_2O_4 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
40	Dark Green	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, Cu_2O $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{PbAl}_2\text{SiO}_6$ $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$

表7 (続き, その3)

採取場所	色	信頼性大	信頼性中	信頼性小
41	Brown	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Malachite) $\text{Al}_2\text{SiO}_5, \text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ FeSiO_3	$\text{K}_2\text{CuCl}_4, \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$
42	Green	Cu_2O	$\text{SiO}_2, \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Atacamite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)	$\text{CuCl}_3 \cdot 3[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (Malachite) $\text{Cu}_{5.6}\text{Sn}$ $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
42	Green	Cu_2O	$\text{CuCl}_3 \cdot 3[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4, \text{SiO}_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnO}, \text{Cu}_{5.6}\text{Sn}$
43	Gray	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (Malachite) $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$\text{Cu}_2\text{O}, \text{PbSO}_4$ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ Al_2SiO_5
44	White	$\text{Cu}_2\text{O}, \text{PbSO}_4$ Pb_2O_3	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	$\text{SiO}_2, \text{SnO}, \text{CuCl}, \text{Fe}_2\text{O}_3$
45	Red	$\text{SiO}_2, \text{PbSO}_4, \text{Cu}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	Al_2SiO_5 $(\text{CuZn})_7(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_7\text{S}_4, \text{C}$
46	White	PbSO_4	$\text{PbO}_2, \text{Cu}_2\text{O}, \text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_2\text{CuO}_3, \text{Pb}_3\text{CO}_5$
47	Green	PbSO_4 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)	$\text{Cu}_2\text{O}, \text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Paratacamite) $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Atacamite) $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbCl}(\text{OH}), \text{SnO}, \text{SnO}_2$ CaSiO_3
48	Yellow	$\text{Cu}_2\text{O}, \text{PbSO}_4$ $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Atacamite)	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (Malachite)	$\text{FeS}, \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ $\text{Pb}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}, \text{Pb}$
49	Green oral Brown (layer)	$\text{Cu}_2\text{O}, \text{PbSO}_4$	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Atacamite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) Pb_3SiO_5	$\text{SiO}_2, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{CaSO}_4$
50	Red	$\text{Pb}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{PbSO}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{C}$ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (Malachite)	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$ $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Atacamite) $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)
51	Black	$\text{PbSO}_4, \text{Cu}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite)	$\text{SnCl}_4, \text{Sn}_2\text{S}_3, \text{C}$ $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}$
52	Black	SiO_2 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)		$\text{Cu}_2\text{O}, \text{FeSiO}_3, \text{CaAl}_2\text{O}_4$ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

表7 (続き, その4)

採取場所	色	信頼性大	信頼性中	信頼性小
53	Pale Green	Cu_2O , $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)	FeS , $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ C, PbS	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Atacamite) SnZnAs, Pb
54	Black (Surface) Pale Green (Inside)	Cu_2O	SnO_2 , SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	CuCl_2 , Si, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ K_4SnO_4
56	Green	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Atacamite) $\text{CuCl}_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]$	CuCl , PbSO_4 , SnO	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$, Pb_3CO_5 Sn_3O_4 , CaCuO_5 $\text{Ca}_2\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$
58	Green	PbSO_4 $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Atacamite)	Cu_2O , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	CaSiO_3 , Fe_2O_3 , Al_2O Al_2SiO_5
59	Green	PbSO_4	Cu_2O , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (Malachite) $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite) CaCO_3 , FeCO_3 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

表 8 腐食生成物のまとめ

試料	銅 鋳 種 の 類														
	採取場所	銅		成 分				鉛 成 分				錫成分		その他	
		硫酸塩系緑青	塩化物系緑青	炭酸塩系緑青	酸化物	リン酸鉛	クロロリン酸鉛	硫酸塩	炭酸塩	酸化物	酸化物	炭酸塩	酸化物		
1	頭頂部				◎								○	CaCO ₃	
2			○		◎										
3	後頭部	◎	◎		◎			○		○			○		
4			○					◎						Cu ₂ SO ₄	
5		◎			◎		○			○					
6		○								○				CaSO ₄	
7		◎					○			○					
8		◎					◎			○				Au	
9		◎								○				Cu ₂ Cl FeSO ₄	
10		◎					○					○			
11・12	正面	◎													
13	西側	◎					○			◎			○		
14										○				Fe(OH) ₃ , CaAl ₂ O ₄	
15							◎			○			○		

表 8 (続き, その1)

試料	採取場所	位置	銅 成 分 の 種 類										その他				
			硫酸塩系緑青			塩化物系緑青		炭酸塩系緑青 マラカイト	酸化物	鉛 成 分				錫成分			
			プロコン タイト	アントレ ライト	その他	アタカ マイト	塩化物系緑青 その他			リン酸 鉛	クロロ リン酸鉛	硫酸塩			炭酸塩		
16						○						◎					
17						◎											(CuZn) ₂ (CO ₃)(OH) ₂
18						◎		◎							○		
19											○						PbFe ₂ O ₄
20						◎					○						
21						○					◎						
22						○					◎						
23						◎					○						
24						◎					○						
25																	
26																	
27																	FeSO ₄ , CaCO ₃ SnCu(PO ₄) ₃
28																	PbO, PbO ₂
29						◎											Al ₂ SiO ₅

表 8 (続き, その3)

試料	銅 成 分 の 種 類										錫成分	そ の 他
	銅 成 分			鉛 成 分			銅 成 分					
採取場所	位置	硫酸塩系緑青 プロカント アトライト	塩化物系緑青 アタカ マイト	硫酸塩系緑青 その他	炭酸塩系 緑青 マラカイト	酸化物	リン酸 鉛	クロロ リン酸鉛	硫酸塩	炭酸塩	錫成分	そ の 他
44	背面部			○		◎			◎			Pb ₂ O ₃
45	背面部			○		◎			◎			SiO ₂ Al ₂ SiO ₅
46	背面部					◎			◎			Al(OH) ₃
47	背面部	◎		◎		○			◎			FeCl · 2H ₂ O
48	背面部		◎		○	◎						
49	背面部		○			◎			◎			Pb ₃ SiO ₅
50	背面部					◎			◎			Al ₂ O ₃
51	背面部	◎		○		◎			◎			
52	右腕(西側)	○										SiO ₂
53	右腕(西側)	○		○		◎						PbS, FeS FeCl ₂
54	右腕(西側)					◎	○				○	
56	台座正面端部								○		○	CuCl
58	台座正面端部					◎			◎			Fe(PO ₄) ₂
59	台座正面端部								◎		○	

Analysis of Corrosion Products Formed on the Great Buddha Image of Kotokuin Temple in Kamakura

Shiro MATSUDA* and Shigeo AOKI

In natural atmosphere, copper and copper alloy have been used to make buddha statues and ornaments of historic buildings since the above mentioned metals have corrosion resistance in some extent, and the patina formed on the surface of the metals has provided the people aesthetic satisfaction with its beauty.

But in atmosphere polluted by SO_x and NO_x , the patina layer does not work as a protective film, and it allows damages of the metal.

Since 1992, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties (TNRICP) has conducted studies on the influence of atmospheric pollution on metal cultural property held under open air. The Great Buddha Image which is located in Kamakura about 50km west from Tokyo, has been selected as one of the objects to study because it is made by copper alloy and it has stood exposed in the air for about a few hundreds years. Furthermore it is also the reason to study on it that there are many cultural properties in the surroundings of it.

We have analysed the components and the structure of the corrosion products formed on the surface of the Buddha, have carried out exposure tests using the alloy samples which have simulated the components of the Great Image, and have observed climate and polluted air in order to discuss the relation between corrosion of metals in open air and conditions of the atmosphere.

In this paper, the authors have described the components and the structure of the corrosion products formed on the surface of the Great Image by means of X-ray fluorescence spectroscopy and X-ray diffraction.

The conclusions are as follows. (1) Sulfate patina composed mainly with brochantite were detected on the all sides of the Image and the amount of the patina is found more on the back of the Image facing to north. (2) Antlerite were detected on the back and a part of the left side facing to west, and formation of it was considered to have close relation with malignant atmosphere. (3) A big amount of chloride patina which mainly composed of atacamite were observed on the front facing to south. (4) Carbonate patina mainly composed of malachite were detected on the area where brochantite was often detected as well. It suggested that malachite had been transformed into brochantite by deteriorated atmosphere. (5) On the all sides of the Image, patina were observed together with copper oxides mainly composed of cuprous oxide. It showed that the surface layer of the Image consists of two layers : inner layer of oxide and outer layer of patina. (6) Corrosion products of lead which was a component of copper alloy were detected on the all sides ; the main lead product found on the front was chlorophosphate whereas the one on the back was sulfate.

* Visiting Researcher, Planning & Administration Div., Technology Dep., Sumitomo Metal Mining Co., L.T.D.