

東大寺国宝金銅八角灯籠の表面に 生成する腐食生成物の解析

松田 史朗*・青木 繁夫・川野邊 渉

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ている。また、一般に緑青と呼ばれている表面に生成する腐食生成物（鏽）は、我々の審美感を満足させる美しさを有している。そのためこれらは、神社仏閣をはじめとする多くの建造物あるいは仏具や仏像、美術工芸品の材料として使用されてきた。

腐食生成物のうち、「緑青」と称されている鏽は、ほとんどの場合、屋外にある構造物を一面に覆い、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文化財の古色意匠のひとつとして利用されてきた。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くくなり、構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。このような腐食損傷に対する防止対策の研究が強く望まれている。

東京国立文化財研究所では、平成4年度から特別研究「文化財における環境汚染の影響と修復技術の開発研究」を開始し、環境汚染物質が屋外金属文化財におよぼす影響と修復対策について研究してきた。その研究対象として文化財の集中地区である鎌倉市（国宝阿弥陀如来座像（鎌倉大仏）が所在する）、奈良市東大寺国宝金銅八角灯籠、島根県大社町重要文化財日御崎神社を対象として銅製文化財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劣化試験、周辺の気象観測および環境汚染観測を実施し、屋外金属文化財の腐食挙動と環境条件との関係を調べ、その保存対策研究を行っている。本報告では、これらのうち「東大寺国宝金銅八角灯籠」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. 国宝金銅八角灯籠について

東大寺大仏殿前に立つ、国宝金銅八角灯籠（図-1）は、大仏殿創立当初のもので、治承四年（1180）と永祿十年（1567）の兵火によって大仏殿が罹災したにもかかわらず奇跡的に破壊を免れたもので、後世の修理が加えられているものの天平

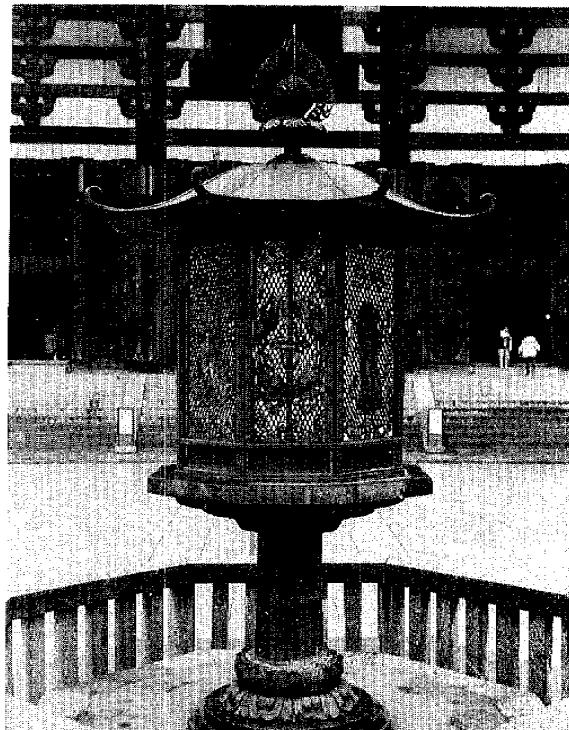


図-1

* 客員研究員（住友金属鉱山技術本部）

創建当時の面影を現在に伝えている。

鋳銅製。上方から火焰宝珠、八角形笠、八角形火袋、中台（八角形一重座、八陵形二重座、反花）、八角形棹、二重蓮華座、八陵形一重座からなっている。総高 4,645 m、軒高さ 3,280 m。

火焰宝珠は、八枚の宝相華の請花に囲まれた円形の盤上に固定され、宝珠部分には康和三年（1101）の修理銘がある。また火焰の一部は大正時代に修理されている。

笠は、一辺の長さが約 100 cm の八角形である。軒先部分は広範囲にわたって後世の修理の跡がある。

火袋は、一鋸八角形の枠組みで東西南北の面に宝相華と獅子の透彫りをいたれた扉を、他の四隅には音声菩薩の透彫りパネルをはめ込む。北、西面裏側には寛文八年（1668）の修理銘が彫られている。

棹には八面の上下の縁に宝相華唐草文が施され、それぞれの中央には上下七条に区画された中に経文がタガネ彫りされている。

蓮華座は、反花と請花の二重蓮華からなっている。

3. 解析方法

3-1. 腐食生成物の採取

金銅八角灯籠の東西南北の表面と特徴的な腐食生成物が見られるところ 71箇所から、小型メスなどを使用して腐食生成物の採取を行った。採取箇所を図 2（1～9）に示す。採取箇所の面積は 3 mm × 3 mm 程度に限定して採取量も数 10 mg にとどめた。採取した 71 試料すべてについて測定を行った。

表 1 蛍光 X 線分析の測定条件

装 置	理学電機株製 3270E
測 定 範 囲	F～U (Si を除く)
X 線 出 力	50 kV/50 mA
試 料 台	高純度シリコーンウェハー上に、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 2 X 線回折の測定条件

	通常出力 X 線回折測定	高出力 X 線回折測定
装 置	理学電機株製 Rotaflex RA	マックサイエンス株製 M 18 XHF 22
X 線 出 力	45 kV/150 mA	40 kV/350～400 mA
ス リ ッ ト	発散 1 度、散乱 1 度、受光 0.3 mm	発散 1 度、散乱 1 度、受光 0.3 mm
試 料 板	ガラス製試料板に、ワセリンを使用して固定	石英製無反射試料板に、2%コロジオン酢酸アミル溶液を用いて固定
そ の 他	積算回数は、試料量に合わせて変化させた	積算回数は、試料量に合わせて変化させた

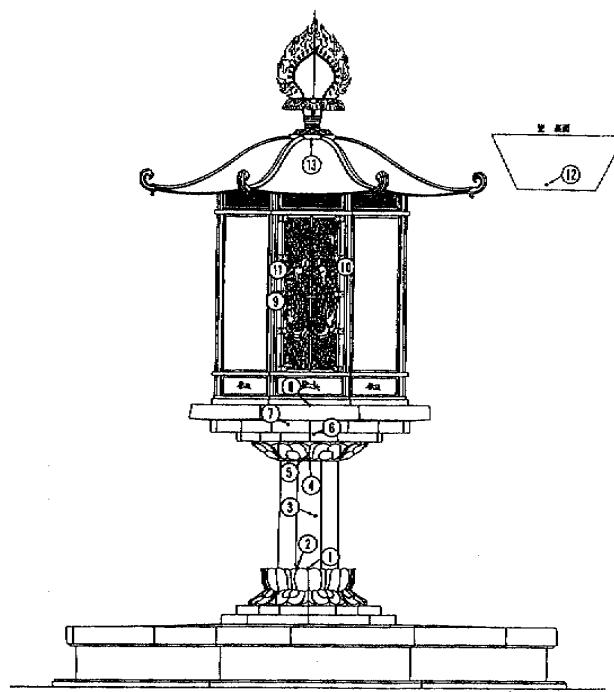


図 2-1 東面

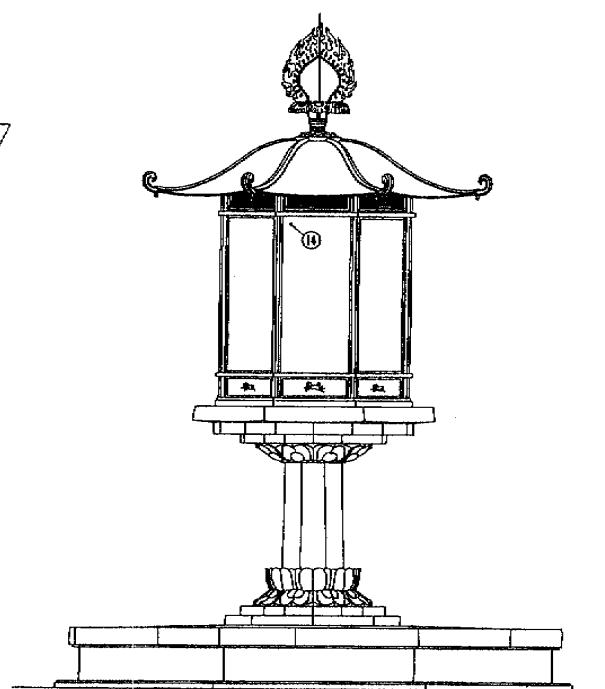


図 2-2 東南面

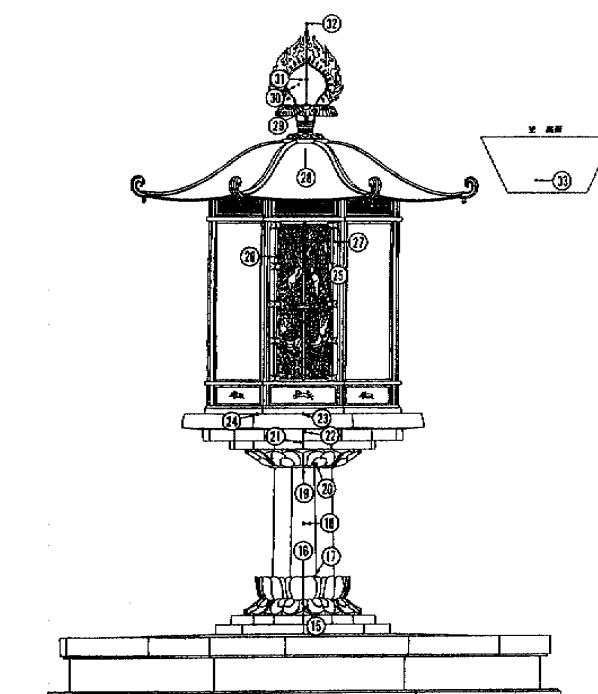


図 2-3 南面

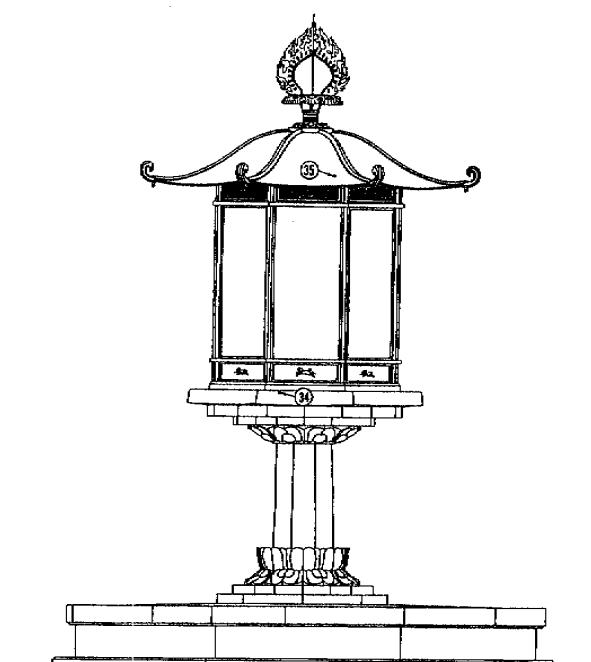


図 2-4 南西面

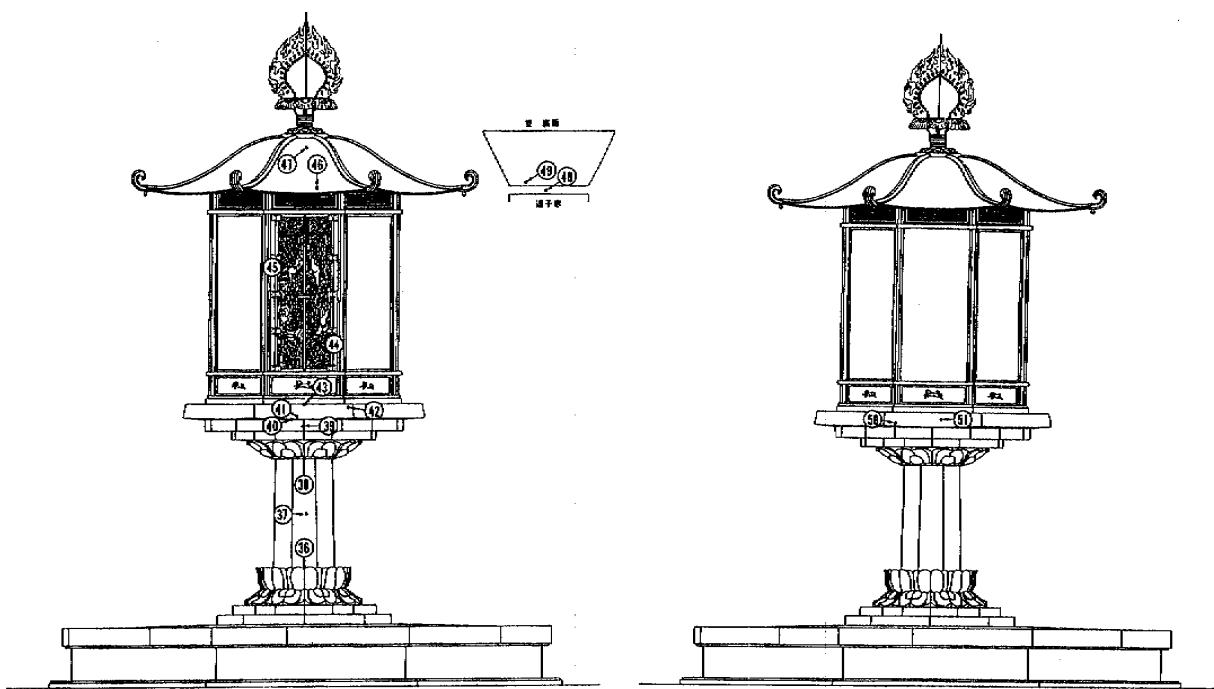


図 2-5 西面

図 2-6 西北面

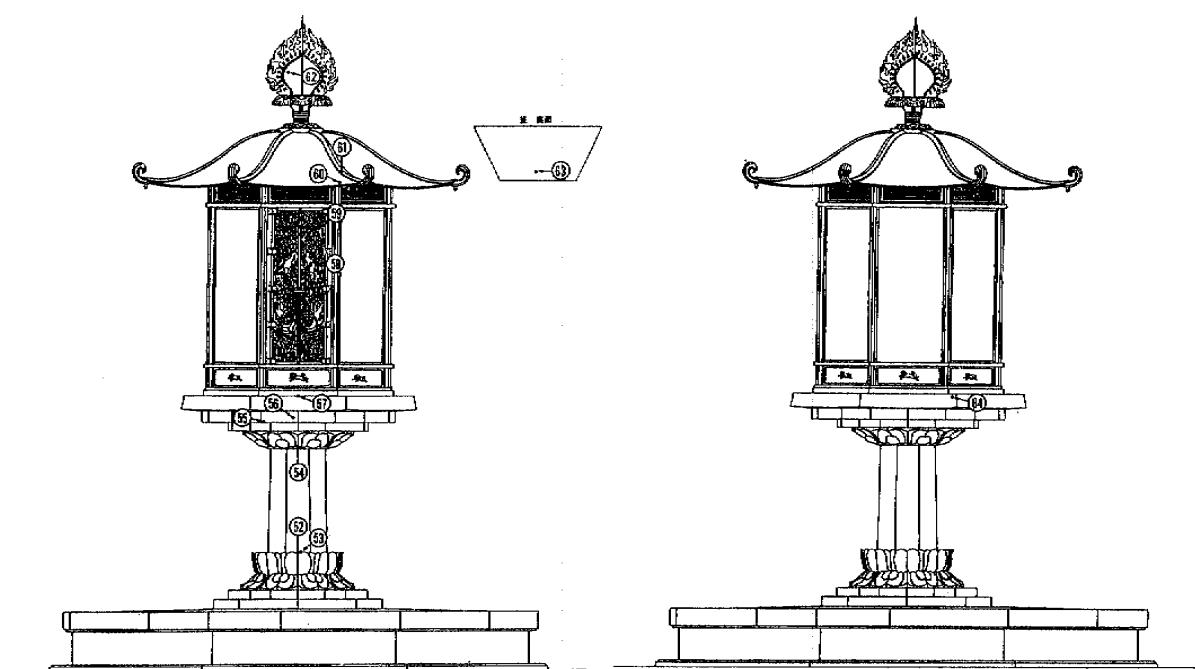


図 2-7 北面

図 2-8 北東面

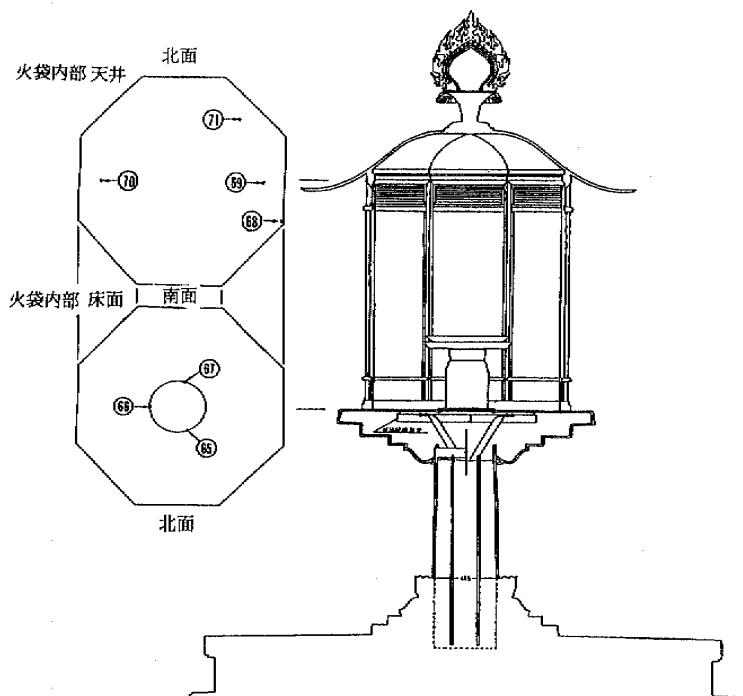


図2-9 火袋内部

3-2. 測定条件

基本的な測定条件は、鎌倉大仏の腐食生成物の測定と同じ方法で行った⁶⁾。鎌倉大仏と同様に試料を微量しか採取でき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は図3に示す。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線回折分析(XRD)を行った。XRFおよびXRDの測定条件を表1~2にそれぞれ示した。

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できなかった。

XRDの測定では、粒径の大きな試料はメノウ乳鉢で粉砕し、回折に寄与する粒子数を増加させて測定感度を高めた。試料量が通常の場合、ガラス製試料板を使用し、ワセリンを用いて固定した。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。

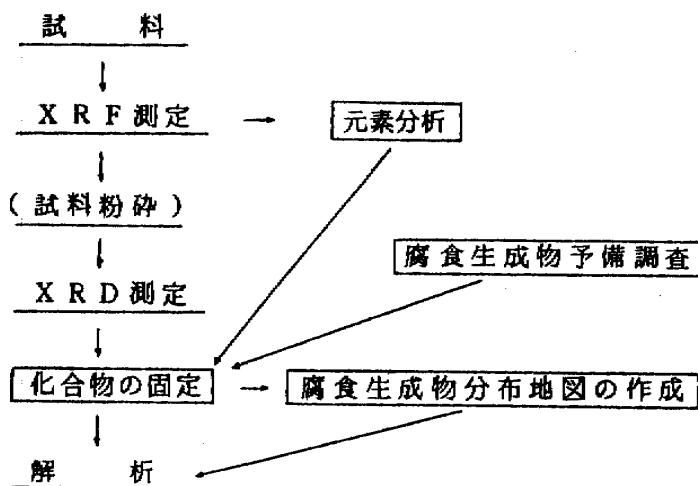


図-3

表3 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	12	13
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	3.4	2.4	1.1	0.9	1.3	0.9	1.5	4.6	0.9	1.1	2.2	0.4	1.0
Si	10	18	14	6.8	5.4	4.1	6.2	8.9	3.3	5.0	8.6	1.6	2.6
P	0.8	0.6	—	0.4	0.4	0.2	0.2	1.4	0.2	0.3	0.9	0.2	1.6
S	2.7	3.1	2.7	2.0	0.5	3.0	1.4	1.4	3.5	7.6	5.4	2.6	0.9
Cl	17	13	17	11	12	7.8	12	8.1	1.3	14	9.2	0.4	6.7
K	1.1	1.7	—	1.3	0.9	0.6	0.8	1.6	0.7	—	2.0	0.2	—
Ca	0.7	1.4	0.7	3.9	1.2	<0.1	0.1	0.7	0.2	0.3	1.7	<0.1	1.9
Mn	—	—	—	<0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	0.8	0.4	—	0.2	0.2	0.3	0.2	0.6	0.3	—	0.7	0.1	—
V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	3.0	1.9	1.5	1.8	1.6	1.4	1.9	5.9	18	1.3	5.4	1.5	4.9
Ni	0.2	0.1	1.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.2	<0.1	0.1
Cu	53	51	51	64	67	73	70	55	47	59	58	63	47
Zn	—	—	—	—	—	—	—	<0.1	<0.1	—	—	—	—
As	2.6	3.1	—	2.3	9.3	8.0	4.8	8.0	7.0	3.1	2.4	26	14
Ba	—	—	—	<0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	—	1.0	4.6	—	—	0.5	0.2	0.5	—	8.0	—	0.6	2.9
Sn	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.7	—	—	—	4.6
Pb	5.3	1.9	6.1	6.0	0.2	0.5	0.4	3.0	16	—	3.5	2.9	9.0
Bi	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	2.3

構成 元素	採 取 場 所												
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	1.7	2.8	2.5	1.6	0.9	0.8	1.5	1.5	2.3	6.5	4.0	2.8	1.4
Si	10	11	11	7.8	7.2	11	10	5.4	8.9	14	8.2	12	6.3
P	0.2	0.6	1.0	0.5	0.2	0.4	0.4	0.3	0.5	1.2	3.7	4.3	0.2
S	13	1.5	2.5	4.3	3.8	1.0	0.8	1.9	0.6	2.0	1.6	10	4.6
Cl	—	11	21	4.1	15	8.3	13	8.0	12	7.1	8.6	5.0	11
K	2.0	1.8	1.2	1.6	1.2	1.0	1.1	0.6	1.2	2.5	1.5	1.6	1.1
Ca	0.4	0.7	0.8	1.8	0.8	1.3	1.0	0.6	0.4	1.2	0.9	0.1	0.3
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	<0.1	—	—	—	—
Ti	1.5	0.6	0.8	—	—	0.2	0.2	0.2	0.5	0.8	0.6	0.5	0.3
V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	1.5	3.2	2.0	1.6	1.4	1.0	1.6	1.8	3.3	4.7	5.4	1.9	1.8
Ni	0.1	0.2	0.2	<0.1	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	0.1	0.2	<0.1
Cu	66	62	53	63	67	71	62	66	63	55	49	60	68
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	0.2	<0.1	—
As	3.0	4.1	3.6	7.1	2.0	2.1	7.2	13	5.7	3.6	7.2	1.7	4.1
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	0.7	—	—	3.8	—	—	—	—	0.1	0.6	0.7	2.1	—
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.7	—	—
Pb	—	1.0	1.0	2.7	0.8	1.1	0.2	0.5	0.7	1.6	5.8	—	—
Bi	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—

表3 (続き)

構成 元素	採 取 場 所												
	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	0.6	1.1	0.4	0.2	1.0	0.3	0.9	<0.1	4.3	1.8	0.8	0.9	1.8
Si	4.5	2.8	1.1	0.2	3.9	0.7	3.4	0.5	13	8.4	3.3	4.4	5.9
P	0.1	3.1	0.6	1.3	0.7	0.8	0.2	<0.1	1.2	0.4	0.2	0.2	0.4
S	5.8	1.1	1.9	0.7	2.4	1.4	3.3	2.3	1.5	3.5	5.0	4.0	0.4
Cl	1.0	4.5	3.2	6.6	4.8	16	0.5	15	4.0	7.8	18	12	10
K	0.7	1.2	—	—	0.8	—	0.5	0.4	2.1	2.0	0.8	1.1	0.8
Ca	0.1	0.3	2.0	0.4	0.2	0.3	<0.1	4.6	0.7	1.6	0.2	8.1	0.1
Mn	<0.1	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—
Ti	<0.1	—	—	—	0.4	—	0.2	—	0.7	0.4	0.3	0.2	0.4
V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	0.8	6.8	1.0	2.1	1.7	0.8	1.8	0.2	6.8	2.0	1.4	1.1	3.0
Ni	<0.1	0.4	0.1	—	—	—	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cu	85	47	60	60	68	58	62	70	47	67	68	61	69
Zn	—	—	—	—	—	—	<0.1	—	2.0	<0.1	—	—	—
As	1.3	11	17	11	9.7	11	23	4.6	11	3.6	1.1	0.8	5.9
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sr	—	—	—	—	—	—	—	<0.1	—	—	—	—	—
Au	—	7.0	1.3	—	—	—	2.1	1.0	—	0.3	—	<0.1	1.0
Sn	—	—	4.7	1.3	0.7	1.5	—	—	—	—	—	—	—
Pb	—	12	4.4	13	5.0	8.7	2.5	0.4	4.8	1.4	—	5.2	0.6
Bi	—	1.5	2.2	2.9	0.6	1.5	—	—	—	—	—	—	—

構成 元素	採 取 場 所												
	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	2.1	2.4	<0.1	6.2	1.7	1.8	0.7	1.0	0.4	1.0	0.2	0.1	3.0
Si	11	7.8	0.4	14	5.4	7.1	1.8	2.7	2.2	3.7	2.2	0.8	11
P	0.2	0.4	<0.1	1.7	3.1	0.7	1.0	2.3	0.1	0.2	<0.1	<0.1	1.1
S	4.3	1.7	0.2	1.7	1.1	2.1	1.2	1.8	6.7	2.1	2.7	4.6	2.5
Cl	15	7.9	18	6.9	8.8	20	8.4	4.4	1.6	0.5	6.4	11	22
K	2.1	1.7	0.5	2.4	0.8	1.0	0.3	—	0.2	0.5	0.6	0.4	1.6
Ca	0.4	0.3	0.4	1.1	0.5	0.6	<0.1	0.2	0.3	<0.1	2.1	20	0.9
Mn	—	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—	—	—	<0.1	<0.1	—	—
Ti	0.4	0.5	—	0.8	0.4	—	0.2	—	—	0.2	—	—	1.0
V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	2.1	3.8	0.3	6.6	2.1	2.6	3.4	6.6	0.4	2.9	0.7	0.4	2.4
Ni	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.2	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—
Cu	57	63	73	52	68	61	57	33	87	57	2.0	54	53
Zn	—	<0.1	—	0.1	—	<0.1	—	—	—	<0.1	0.4	—	—
As	4.5	8.9	4.9	5.1	6.3	1.6	12	8.4	1.1	28	0.3	2.5	2.1
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	0.5	0.4	1.4	0.6	1.4	1.8	—	4.8	—	1.9	—	—	—
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.6	—	—
Pb	0.7	1.6	0.7	1.6	0.2	—	12	34	—	2.7	83	4.6	—
Bi	—	—	—	—	—	—	2.4	0.8	—	—	—	—	—

表3 (続き)

構成 元素	採 取 場 所												
	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.7
Al	2.5	0.6	1.3	1.1	5.9	2.0	1.0	1.4	0.1	<0.1	0.4	0.5	0.2
Si	12	3.4	4.2	7.1	41	8.9	5.4	3.8	0.3	—	1.2	1.8	2.3
P	0.6	0.1	0.3	0.1	0.6	0.4	0.1	1.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.1
S	3.8	6.9	1.4	3.5	1.2	5.9	8.3	1.7	0.8	0.9	1.6	2.7	0.4
Cl	2.8	6.9	13	12	2.3	24	4.0	2.6	2.9	2.3	0.3	16	0.3
K	1.9	0.9	0.5	1.2	9.9	1.4	0.9	0.6	—	—	0.2	0.6	4.3
Ca	0.6	26	0.1	0.4	4.8	0.3	0.6	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	3.7	6.5
Mn	—	0.1	—	<0.1	0.2	—	—	<0.1	—	—	—	—	<0.1
Ti	0.7	0.2	0.3	0.3	2.9	—	1.7	0.3	—	—	0.1	0.3	0.1
V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2
Fe	4.2	1.8	2.5	1.9	10	2.7	1.1	5.5	1.8	1.4	2.1	0.9	1.0
Ni	—	—	<0.1	—	0.2	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	<0.1	0.2	<0.1
Cu	61	45	66	71	19	51	74	60	73	73	55	65	79
Zn	—	<0.1	—	—	0.1	—	<0.1	2.9	—	—	<0.1	—	0.1
As	6.5	0.5	9.4	1.6	0.9	2.2	2.7	14	8.8	9.3	34	5.1	2.5
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	0.8	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	1.1	1.2
Sn	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	1.2	0.4	—	0.3
Pb	2.5	7.2	1.0	—	0.5	1.4	0.5	5.2	10	9.2	3.7	1.9	1.5
Bi	—	—	—	—	—	—	—	—	1.9	2.0	—	—	<0.1

構成 元素	採 取 場 所					
	66	67	68	69	70	71
Na	—	—	—	—	—	—
Al	0.3	0.4	0.4	0.4	<0.1	0.3
Si	2.8	3.9	1.7	2.3	0.4	1.3
P	0.1	0.1	0.4	<0.1	<0.1	0.1
S	<0.1	0.2	4.7	18	7.1	3.3
Cl	0.4	0.6	1.1	1.5	0.3	0.3
K	2.3	2.4	—	0.5	—	0.2
Ca	10	9.7	0.6	0.8	<0.1	<0.1
Mn	0.1	<0.1	—	<0.1	—	—
Ti	—	0.2	—	—	—	0.2
V	—	—	—	—	—	—
Fe	1.0	1.2	1.4	0.4	0.1	1.0
Ni	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cu	77	79	53	76	83	54
Zn	0.2	<0.1	—	0.1	—	—
As	3.5	1.4	13	—	1.0	8.4
Ba	—	—	—	—	—	—
Sr	—	—	—	—	—	—
Au	—	—	—	—	—	—
Sn	—	—	—	—	—	—
Pb	1.4	0.5	22	0.5	8.4	31
Bi	—	—	1.3	—	—	—

3-3. 腐食生成物の解析方法

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。

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ーによるフィッティングを行った。なお、コンピューター・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。

4. 解析結果および考察

4-1. 腐食生成物の化学組成

腐食生成物の化学組成をXRFによって分析した結果を表3に示す。全試料採取箇所からCu, Pb, Fe, Ca, As, Al, S, Cl, Pが検出され、一部の場所からは、Auが検出された。金属成分のうちCuは当然ながら多い。Snは全試料の18%から検出されたが、後世の修理箇所と思われる場所から採取した試料に多く検出されている。同様に、かなりのPbが含まれている試料は、火焔宝珠や笠など修理箇所が多いと思われる場所からのものである。Caは棹のなかに入れられたセメントの影響、Al, Siは飛来する土壤成分に、SおよびClは大気環境に由来すると考えられるが、海浜地域でもない立地条件のもとでなぜClがこのように多いかは、観測の結果や雨水の分布結果などを踏まえて総合的に検討する予定である。なお、SおよびClの分布状態には方位による差がなかった。

4-2. 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XRDの測定結果から腐食生成物の構造の同定を行った。判定基準(表4)により、信頼性に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5に示す。表6は表5に示した解析結果を理解しやすくするために腐食生成物を灯籠の主成分であるCu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4 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

◎硫酸塩系緑青：プロカンタイト (Brochantite) ; $\text{CuSO}_4 \cdot 3(\text{OH})_2$

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 75% 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灯籠の全面に分布している。

◎硫酸塩系緑青：アントレライト (Antlerite) ; $\text{CuSO}_4 \cdot 2(\text{OH})_2$

アントレライトは、今まで調査を行った鎌倉大仏⁶⁾などの他の文化財に比較して極めて多く分布しており、全試料採取箇所の 42% から検出された。とくに火袋や中台など、直接雨に当たりにくい部位に多いことがわかった。その原因としては、このような部位ではいったん環境から取り込まれた硫酸イオンが、雨などによって流れ去ることなく溜まり、さらに、結露などによる表面の薄い水膜の形成により局部的な環境の酸性化が促進されるためと推察される。また、火焰宝珠、笠、蓮華座からは検出されなかった。これは前者の場合と反対に酸性の雨水に比較的溶出しやすいアントレライトが雨水がよく当たる部分では洗い流されてしまったのではないかと推測される。

◎塩化物系緑青：アタカマイト (Atachamite) ; $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$

アタカマイトは、全試料の 58% から検出された。方位に関係なく検出されているが、笠などの上部に比べて火袋、中台、蓮華座と下部に行くにしたがい多くなる分布傾向を示している。

アタカマイト以外の塩化物系緑青も 54% の試料から検出され、その分布は、アタカマイトと同じような傾向を示している。前節でも述べたが、海浜地域ではない立地条件のもとで、このような鉄成分が多量に存在する原因については現在検討中である。

なお、このようにアタカマイトと銅塩化物が多量に共存していることは、銅塩化物からアタカマイトへの変態（ブロンズ病）が現在進行中であることを示している。

◎銅酸化物

銅の酸化物は、亜酸化銅として全試料の 80% 以上の場所から検出された。一般に銅の錆層の断面構造は、内層から外層方向に $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ /緑青成分で示されるような構造を有すると云われている。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今回の調査結果は、この灯籠の錆層のほとんどが、酸化物（内層）／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やすい。

(2) 鉛化合物

鉛の化合物は、硫酸鉛が多く検出された。

(3) 錫化合物

錫の化合物は、過去に修理されたと思われるところに多く、そのほとんどが酸化物として検出された。しかし、錫の腐食生成物の量は少なかった。

(4) その他の化合物

土壤成分であるケイ酸アルミニウムや石英などとともにセメント成分も検出された。また、全試料の 17% でアンモニウム塩が検出されているが、アンモニウムイオンの由来は大気環境中からとは考えられず、灯籠周辺部の芝生用肥料からの可能性が強いと思われる。

5. まとめ

東大寺国宝金銅八角灯籠の表面に生成する腐食生成物の組成と構造を蛍光 X 線分析および X 線回折によって解析した。結果は以下のようにまとめられる。

(1) 灯籠全体からプロカンタイトを主体とする硫酸塩系の緑青が検出された。

- (2) 環境汚染物質である硫黄酸化物などの影響によって生成される腐食生成物であるアントレライトが、全試料の約半数から検出された。このことは、八角灯籠が鎌倉大仏などの分析結果に比べてもかなり劣化が進行していると考えられる。
- (3) 半数以上の試料からいわゆるブロンズ病と関連するアタカマイトや他の塩化物が検出された。アントレライトの検出とともに、この灯籠がかなりの量の悪性な錆におおわれていることが判明した。
- (4) 化学組成分析で、錫は、過去に修理が行われたと思われるところから検出されている。また鉛についても全試料の 86% から検出されているが、過去の修理部分と思われる場所の数値が高い傾向にある。

謝　　辞

この調査については、東大寺および奈良県教育委員会文化財保存課鈴木喜博、神田雅章両氏に大変お世話になりました。記してお礼申し上げます。

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 34-47, 1991
- 3) 青木繁夫, 松田史朗；酸性雨による銅屋根腐食の一例、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；錆とその防食性、住友金属鉱山中央研究所報 6, 住友金属鉱山株式会社, pp. 25-31, 1991
- 5) R. Baboian ; 自由の女神の復元 (その 1), 銅, No. 5, 社団法人日本銅センター pp. 31-35, 1987
- 5) R. Baboian ; 自由の女神の復元(その 2), 銅, No. 6, 社団法人日本銅センター pp. 30-35, 1988
- 6) 松田史朗・青木繁夫；高徳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, 保存科学 35 号, 東京国立文化財研究所, pp. 1-20, 1996

表5 X線回折の結果（その1）

採取場所	信頼性大	信頼性中	信頼性小
1	SiO_2 Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	As_2O_3 PbSO_4 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Lammerite) CaSO_4	$\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{O}_7$ $\text{CaCuFe}_2\text{O}_5$ KAsO_3 CaSiO_3 PbFe_2O_4
2	SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_{46}\text{Cl}_{24}(\text{OH})_{68}(\text{H}_2\text{O})_4$ CuCl $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	Cu_2O (Cuprite) As_2O_3 PbSO_4 $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ K_3AlO_3 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$ (Clinoclase) $\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$ (Cornubite)
3	Cu_2O (Cuprite)	$\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{Cu}_{46}\text{Cl}_{24}(\text{OH})_{68} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) CuO (Tenorite)	$\text{Fe}_{1.6}\text{SiO}_4$ $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Ca_3SiO_5 $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ CuFe_2O_4 PbFe_2O_4
4	SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Paratacamite) CuCl (Nantokite)	Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_5\text{As}_4\text{O}_{15} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Lindackerite)	As_2O_3 KCaAsO_4 KAsO_3 $\text{FeO}(\text{OH})$ CaCu_2O_3
5	SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) CuCl (Nantokite)	Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) As_2O_3 $\text{Cu}_5\text{As}_4\text{O}_{15} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Lindackerite)	CuCO_3 $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)$ $(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ PbSO_3 PbSO_4 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3$
6	SiO_2 $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (Dolerophanite) $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Posnjakite) Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Paratacamite) As_2O_3	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Eriochalcite) CuCl (Nantokite) PbSO_4 PbSO_3 Cu_3AsS_4 $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)$ $(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$ KAsO_3 Au

表5 (続き、その2)

採取場所	信頼性大	信頼性中	信頼性小
7	SiO_2 $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_{46}\text{Cl}_{24}(\text{OH})_{68}(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (Dolerophanite) Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Eriochalcite) CuCl (Nantokite) As_2O_3	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Lammerite) $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$ (Cornubite) PbFe_2O_4 $\text{Ti}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ CaCu_2O_3
8	Cu_2O (Cuprite) SiO_2	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Paratacamite) $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ As_2O_3 KAsO_3 SnO_2 SiO_2	ZnCl_2 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ SnS_2
9	SiO_2 $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) Cu_2O (Cuprite)	$\text{CuSn}(\text{OH})_6$ (Mushistonite) $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ PbSO_4 $\text{PbCl}(\text{OH})$	Sn_3O_4 FeFe_2O_4 $\text{Ca}_5\text{As}_4\text{O}_{15}$ $\text{FeSn}(\text{OH})_6$
10	Au Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite)	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) CuClO_4 CuCO_3 As_2O_3 SiO_2	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ CuAlO_2 Fe_2O_3 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
11	SiO_2 Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite)	CuCl (Nantokite) $\text{Cu}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_2$	PbSO_4 PbCO_3 As_2O_3 FeOOH CaSiO_3
12	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)$ $(\text{OH})_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Parnauite) $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4$ Au SiO_2 As_2O_3	Ca_2SiO_4 $(\text{CaFe})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ CuCO_3 PbSO_4

表5 (続き、その3)

採取場所	信頼性大	信頼性中	信頼性小
13	Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochartite) $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	As_2O_3 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ Cu または Cu 合金 SiO_2	Bi_2O_3 $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{40}(\text{PO}_4)_2$ FeCO_3 $\text{Pb}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ FeFe_2O_4
14	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) SiO_2		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Fe_2O_3 KAsO_3 $\text{CuAl}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
15	Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) SiO_2	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (Dolerophanite) PbSO_4 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ As_2O_3	Cu_2OCl_2 (Melanothallite) $\text{Pb}_3\text{CuCl}_2(\text{OH})_2\text{O}_2$ (Chloroxiphite) CaSiO_3 KAsO_3
16	Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ CuCl SiO_2	Cu_2OCl_2 (Melanothallite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (Dolerophanite) PbSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$ (Cornwallite) CaSiO_3 As_2O_3 KAsO_3
17	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) Cu_2O (Cuprite) SiO_2	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (Azurite) $\text{Cu}_{15}(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{22} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ramsbeckite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ As_2O_3 Au	$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Cu_2OCl_2 (Melanothallite) $\text{Ca}_2(\text{CO}_3)\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Ca_2SiO_4 FeAsO_4
18	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) SiO_2	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) Cu_2SO_4 Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) CuCl (Nantokite) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Eriochalcite)	$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (Olivenite) PbSO_4 CaCO_3 CaCu_2O_3 KCaAsO_4 As_2O_3

表5 (続き, その4)

採取場所	信頼性大	信頼性中	信頼性小
19	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_{46}\text{Cl}_{24}(\text{OH})_{68} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ SiO_2	Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) As_2O_3	PbSO_4 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$ (Clinoclase) $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)$ (Si_2O_7) (OH) CaCu_2O_3 FeSiO_3
20	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Eriochalcite) CuCl (Nantokite) SiO_2	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ As_2O_3	$\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_5$ 48 H_2O (Nakauriite) $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)$ (Si_2O_7) (OH) CaSiO_3 $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_5\text{As}_4\text{O}_{15} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Lindackerite)
21	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Eriochalcite) SiO_2	Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) As_2O_3 $\text{Cu}_5\text{As}_4\text{O}_{15} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Lindackerite)	CaCu_2O_3 $\text{KCaAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)$ $\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})$
22	SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_{46}\text{Cl}_{24}(\text{OH})_{68} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) Au As_2O_3 CuCl (Nantokite)	$\text{Pb}_2\text{Cl}_3(\text{OH})$ $\text{Cu}(\text{OHCl})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ KAsO_3 $\text{Cu}_5\text{As}_4\text{O}_{15} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Lindackerite)
23	Cu_2O (Cuprite) SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite)	$\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_2(\text{Co}_3)(\text{OH})_2$ $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ As_2O_3	2 $\text{FeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ PbSO_4 $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ KAsO_3
24	SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite)	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ $(\text{CuZn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Paratacamite) Au As_2O_3	$\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ KAsO_3 Bi_2O_3

表5 (続き、その5)

採取場所	信頼性大	信頼性中	信頼性小
25	SiO_2 $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_4$ (Antlerite)	Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) CuCl (Nantokite) As_2O_3	$\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ CaSiO_3 CaFe_2O_4 KCaAsO_4 FeOOH
26	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) SiO_2	Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) CuCl (Nantokite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (Dolerophanite) As_2O_3	FeOOH FeS $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ KAsO_3
27	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_4$ (Antlerite) Cu_2O (Cuprite) SiO_2	Cu_2S $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite)	As_2O_3 KAsO_3
28		$\text{Pb}_4\text{Bi}_6\text{S}_{13}$ SiO_2 Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) Au As_2O_3	Bi $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
29	Cu または Cu 合金 Cu_2O (Cuprite) SiO_2 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_{46}\text{Cl}_{24}(\text{OH})_{68} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$	Au As_2O_3	Bi_2O_3 $\text{FeSn}(\text{OH})_6$ $\text{Pb}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}$ CaSiO_{36} CaSiO_3
30	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ SiO_2	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ CaCO_3 As_2O_3 PbSO_4 Pb_3CO_5 Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite)	PbFe_2O_4 Bi_2O_3 Sn_2S_3 SnO

表5 (続き、その6)

採取場所	信頼性大	信頼性中	信頼性小
31	Cu ₂ O (Cuprite) CuO (Tenorite) Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite) SiO ₂	Cu ₂ (OH) ₃ Cl (Paratacamite) CuCl ₂ ·3 Cu(OH) ₂ (NH ₄) ₂ CuCl ₄ ·2 H ₂ O Au As ₂ O ₃	FeSn(OH) ₆ CaSiO ₃ Ca ₂ SiO ₄ Bi ₂ O ₃ Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl
32	SiO ₂ CuSn(OH) ₆ (Mushistonite) As ₂ O ₃ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite)	SnO ₂ Cu ₂ O (Cuprite) CuCl Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite) (NH ₄) ₂ CuCl ₄ ·2 H ₂ O	CaSO ₄ ·2 H ₂ O Ca ₂ Al(OH) ₆ Cl·2 H ₂ O Pb ₈ Ca(Si ₂ O ₇) ₃
33	Cu ₃ (AsO ₄) ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₁₀ ·7 H ₂ O (Parnauite) Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₆ (Antlerite) Cu ₄ SO ₄ (OH) ₄ (Brochantite) SiO ₂	Cu ₂ O (Cuprite) CuO (Tenorite) Au As ₂ O ₃ KAsO ₃	Al ₂ TiO ₅ Fe ₂ O ₃ ZnFeTiO ₄ Ca ₂ SiO ₄ ·3 H ₂ O Ca(OH) ₂
34	Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite) CuCl ₂ ·3 Cu(OH) ₂ CaSO ₄ ·2 H ₂ O CaSO ₄ ·0.15 H ₂ O CaSO ₄ ·0.5 H ₂ O	Cu ₂ O (Cuprite) SiO ₂ Au As ₂ O ₃	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ CO ₃ Pb ₃ CO ₅ CaCuAsO ₄ (OH)
35	SiO ₂ Cu ₂ O (Cuprite)	AlAs Bi ₂ O ₃ 2 Fe(OH)SO ₄ Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite)	MnS CuSO ₄ ·3 H ₂ O (NH ₄ O)ClO ₄ ·NH ₂ OH Pb ₄ O ₃ Cl ₂
36	SiO ₂ Cu ₂ O (Cuprite) Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite) Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite) CuCl ₂ ·3 Cu(OH) ₂ Cu ₄₆ Cl ₂₄ (OH) ₆₈ ·(H ₂ O) ₄	As ₂ O ₃ PbSO ₄	CuCl (Nantokite) Cu ₂ OCl (NH ₄) ₂ CuCl ₄ ·2 H ₂ O (CuZn) ₂ (OH)Cl (Paratacamite)
37	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄ (Antlerite) Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite) Cu ₂ (OH) ₃ Cl (Paratacamite) SiO ₂	Cu ₂ S CuCl (Nantokite) As ₂ O ₃	CaSiO ₃ Fe ₂ (SO ₄) ₃ Fe ₂ O ₃ FeOOH Fe(OH) ₃ KAsO ₃

表5 (続き、その7)

採取場所	信頼性大	信頼性中	信頼性小
38	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) SiO_2	Cu_2O (Cuprite) CuCl $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Eriochalcite) Cu_2OCl_2 (Melanotallite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Au PbSO_4 PbSO_3 Pb_3CO_5
39	SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_{46}\text{Cl}_{24}(\text{OH})_{68} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_2$ Au	PbFe_2O_4 FeAl_2O_4 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_5\text{As}_4\text{O}_{15} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Lindackerite)
40	SiO_2 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite)	Cu_2O (Cuprite) As_2O_3 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$ $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ti}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ PbFe_2O_4 $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$
41	SiO_2 Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Paratacamite)	CuO (Tenorite) As_2O_3 $\text{Cu}_5\text{As}_4\text{O}_{15} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Lindackerite)	$\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ CaSO_4 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ Ca_2SiO_4
42	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_{46}\text{Cl}_{24}(\text{OH})_{68} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ Cu_2O (Cuprite)	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Eriochalcite) Cu_2OCl_2 (Melanotallite) SiO_2 Au	As_2O_3 Pb_3CO_5 $\text{FeO}(\text{OH})$ $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ As
43	SiO_2 Cu_2O (Cuprite) As_2O_3	CuO (Tenorite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_{15}(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{22}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_5\text{As}_4\text{O}_{15} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Lindackerite) SiO_2	PbFe_2O_4 $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Cu_2OCl_2 (Melanotallite) $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ $2\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Mn_2O_3

表5 (続き、その8)

採取場所	信頼性大	信頼性中	信頼性小
44	SiO ₂ Cu ₂ O (Cuprite) Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite) Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite) CuCl ₂ ·3 Cu(OH) ₂	CuO·3 H ₂ O CuSO ₄ ·H ₂ O Au	CaCO ₃ ·5 H ₂ O PbSO ₄ As ₂ O ₃ KAsO ₃ CaCu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₅ ·3 H ₂ O
45	SiO ₂ Cu ₂ O (Cuprite) Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄ (Antlerite) Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite) Cu ₂ (OH) ₃ Cl (Paratacamite) CuCl ₂ ·3 Cu(OH) ₂ Cu ₄₆ Cl ₂₄ (OH) ₆₈ ·(H ₂ O) ₄	Cu ₂ O(SO ₄) (Dolerophanite) Cu ₂ (AsO ₄)(OH) (Olivenite) CuCl (Nantokite) (NH ₄) ₂ CuCl ₄ ·H ₂ O As ₂ O ₃	CuClO ₄ FeOOH Fe ₂ TiO ₄ Ca ₂ SiO ₄ Fe ₁₂ O ₃ (SO ₄) ₁₅
46	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite) Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl CuO (Tenorite) Cu ₂ O (Cuprite)	Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite) (NH ₄) ₂ CuCl ₄ ·2 H ₂ O (CuZn) ₂ (OH) ₃ Cl (Paratacamite) As ₂ O ₃	K ₃ AsO ₄ AsClSO ₄ FeCO ₃ CaSi ₂ O ₄ FeSO ₄ ·6 H ₂ O Bi ₂ O ₃
47	SiO ₂ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite)	Cu ₂ O (Cuprite) As ₂ O ₃ Pb ₁₀ (SiO ₄) ₃ (SO ₄) ₃ Cl ₂ Pb ₃ O ₂ CO ₃	Pb ₁₃ O ₈ (OH) ₁₀ ·H ₂ O Pb ₂ Cl(OOH) _{2-x} Pb ₄ O ₃ Cl ₂ ·H ₂ O Ca ₇ (Si ₆ O ₁₈)(CO ₃)·2 H ₂ O CuFeO ₂
48	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄ (Antlerite) SiO ₂	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ CaSiO ₃
49	SiO ₂ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite) Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄ (Antlerite) Cu ₂ O (Cuprite) Cu ₈ (AsO ₄) ₂ (SO ₄) (OH) ₁₀ ·7 H ₂ O (Parnauite)	Au Cu ₂ O(SO ₄) (Dolerophanite) Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite) As ₂ O ₃	Cu ₂ (AsO ₄)(OH) (Olivenite) CuHAsO ₄ ·H ₂ O CaSiO ₃ FeCl ₂ ·2 H ₂ O
50	PbClOH PbSO ₄ SiO ₂	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ Pb ₁₀ (CO ₃) ₅ (OH) ₆₀ Cu ₂ O (Cuprite) CuO (Tenorite)	CuPb(SO ₄)(OH) ₂ (Linarite) ZnSO ₃ ·2.5 H ₂ O CaSO ₃ ·5 H ₂ O CaCO ₃ PbHAsO ₄ K ₂ PbO ₃

表5 (続き、その9)

採取場所	信頼性大	信頼性中	信頼性小
51	SiO_2 $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3$ Ca_3SiO_5 Cu_2O (Cuprite) CuCl $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Eriochalcite)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ KAsO_3 NiAs_2O_6 SnO_2
52	SiO_2 Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Paratacamite) $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ CuCl (Nantokite)	$(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ As_2O_3	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ $\text{FeO}(\text{OH})$
53	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$	Cu_2O (Cuprite) CuClO_4 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Au	SiO_2 CaSiO_3 $\text{Fe}_8(\text{OOH})_{15}\text{Cl} \cdot 1.6$ As_2O_3 PbFe_2O_4 FeAsO_4
54	SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	Cu_2O (Cuprite) CuCl (Nantokite) $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (Malachite) $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ As_2O_3	$(\text{ZnCu})_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (Adamite) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ PbFe_2O_4 $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
55	SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Paratacamite) CuCl (Nantokite)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Eriochalcite) $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	PbSO_4 As_2O_3 Au $\text{CaSO}_4 \cdot 0.15 \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \cdot 0.50 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$
56	SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite)	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Eriochalcite) Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) $\text{Pb}_3\text{CuCl}_2(\text{OH})_2\text{O}_2$ (Chloroxiphite) As_2O_3	$\text{Pb}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_3\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ KFe_2As_2 Fe_2O_3 $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ PbSO_4

表5 (続き、その10)

採取場所	信頼性大	信頼性中	信頼性小
57	SiO ₂ MnS	CuO (Tenorite) Cu ₂ O (Cuprite) NiSO ₄ ·4 H ₂ O SiO ₂	As ₂ O ₃ KAsO ₃ Mn ₂ AsO ₄ (OH) FeCl ₂ ·2 H ₂ O Fe ₂ O ₃ FePO ₄ ·2 H ₂ O
58	SiO ₂ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite) Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄ (Antlerite) Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite)	Cu ₂ OCl Cu ₃ (PO ₄) ₂ As ₂ O ₃ KAsO ₃	KCaAsO ₄ Fe ₂ (SO ₄) ₃ Fe ₂ O ₃ PbSO ₄
59	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄ (Antlerite) Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite) SiO ₂	Cu ₂ O(SO ₄) (Dolerophanite) (NH ₄) ₂ CuCl ₄ ·2 H ₂ O Cu ₂ (OH) ₃ Cl (Paratacamite) As ₂ O ₃	CuPb ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (Chenite) Cu ₂ O (Cuprite) CuO (Tenorite) Fe ₂ (SO ₄) ₃ Fe ₂ O ₃ KAsO ₃ KCaAsO ₄
60	Cu ₂ O (Cuprite) CuO (Tenorite) SiO ₂	Cu Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite) Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite) (NH ₄) ₂ CuCl ₄ ·2 H ₂ O As ₂ O ₃	ZnSiAs ₂ FeSn(OH) ₆ FeCl ₂ ·2 H ₂ O KAsO ₃
61	CuO (Tenorite) Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite)	Cu ₂ O (Cuprite) CuCl ₂ ·3 Cu(OH) ₂ Cu ₂ Cl(OH) ₃ Pb ₆ (AsO ₄) ₃ Cl As ₂ O ₃	Pb ₂ (SO ₄)O Bi ₄ (SiO ₄) ₃ Bi ₂ O ₃ FeFe ₂ O ₄
62	CuO (Tenorite) Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ (Brochantite)	Cu ₂ O (Cuprite) (NH ₄) ₂ CuCl ₄ ·2 H ₂ O Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite) As ₂ O ₃ Bi ₂ O ₃ Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	PbSO ₄ CaCO ₃ K ₄ SnO ₄ SnO

表5 (続き, その11)

63	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_8(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{10} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Parnauite)	Cu_2O (Cuprite) CuCO_3 CuAlO_2 Au SiO_2 As_2O_3	$\text{CuFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ CaCO_3 $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$ $\text{FeSn}(\text{OH})_6$ CuCl
64	SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	CuO (Tenorite) $\text{CuCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ As_2O_3 Au	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ PbFe_2O_4 NiFe_2O_4 Fe_2O_3 $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}_5(\text{AsO}_3)_3\text{Cl}$
65	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Chalconatronite) $\text{Na}_3(\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ SiO_2	$\text{Bi}_8(\text{As}_3\text{O}_4)\text{O}_5(\text{OH})_5$ As_2O_3 CaCO_3 $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	$\text{CaCuAsO}_4(\text{OH})$ $\text{Cu}_5\text{As}_4\text{O}_{15} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Lindackerite) $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ (Mushistonite) FeSiO_3 CaTiO_3
66	SiO_2 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ CaCO_3 Cu_2O (Cuprite)		$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_4\text{As}_2\text{O}_{11}$ KAsO_3 As_2O_3 Pb_2SiO_4 K_4PbO_3 $(\text{ZnMn})_3(\text{PO}_4)_2$ FeAsO_4
67	CaCO_3 SiO_2	Cu Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) Cu_2S $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite)	CuClO_4 CuCO_3 As_2O_3 KAsO_3 $\text{FeFe}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Fe_2O_3 $\text{FeO}(\text{OH})$
68	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	Cu_2S PbSO_4 CuCl $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) SiO_2 As_2O_3	FeOOH $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ CaSiO_3 Fe_2O_3
69	$\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Bonattite) $\text{PbCl}(\text{OH})$ $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (Antlerite) SiO_2	Cu_2O (Cuprite) $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite)	$\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ ZnCl_2 CaSO_4 $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)\text{Cl}_2$ $\text{Ca}_2(\text{CO}_3)\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

表5 (続き、その12)

採取場所	信頼性大	信頼性中	信頼性小
70	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_4$ (Antlerite) SiO_2	PbSO_4 CuCl $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (Dolerophanite)	
71	PbSO_4 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (Brochantite) SiO_2	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ Cu_2O (Cuprite) CuO (Tenorite) $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_4$ (Antlerite) As_2O_3	CaSiO_3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Cu_3AsS_4 PbFe_2O_4 Fe_2O_3

表 6 腐食生成物のまとめ（その1）

試 料	錆 の 種 類		
	硫酸塩系緑青	塩化物系緑青	炭酸塩系緑青
採取場所 1	プロカンタイト ◎	アントレライト ◎	アタカマイト ◎
2	◎	○	○
3	○	○	○
4	○	○	○
5	○	○	○
6	○	○	○
7	○	○	○
8	○	○	○
9	○	○	○
10	○	○	○
11	○	○	○
12	○	○	○
13	○	○	○
14	○	○	○
15	○	○	○
16	○	○	○
17	○	○	○
18	○	○	○
19	○	○	○
20	○	○	○
21	○	○	○
22	○	○	○
23	○	○	○

表6(続き、その2)

試 料	銅 の 種 類				
	硫酸塩系緑青		塩化物系緑青		炭酸塩系緑青
採取場所	プロカンタイト	アントレライト	その他	アタカマイト	その他
24	○	○		○	
25	○	○		○	○
26	○	○		○	○
27	○	○	○	○	○
28	○				○
29	○			○	○
30				○	○
31	○			○	○
32	○			○	○
33	○	○		○	○
34		○		○	○
35		○		○	○
36	○			○	○
37	○	○	○	○	○
38	○	○		○	○
39	○	○		○	○
40	○	○		○	○
41		○		○	○
42				○	○
43	○			○	○
44	○			○	○
45	○		○		○
46	○			○	○
47	○				○

表6(続き、その3)

試 料	錆 の 種 類				炭酸塩系綠青 酸化物
	硫酸塩系綠青	アントレライト	その他	アタカマイト	
48	○	○			○
49	○	○		○	○
50					○
51		○	○	○	○
52	○	○		○	○
53	○	○	○	○	○
54	○	○	○	○	○
55	○	○	○	○	○
56	○	○	○	○	○
57					○
58	○	○	○	○	○
59	○	○		○	○
60	○			○	○
61	○			○	○
62	○			○	○
63	○	○		○	○
64	○			○	○
65	○				○
66					○
67				○	○
68	○	○		○	○
69	○	○		○	○
70	○	○			○
71	○				

Analysis of Corrosion Products Formed on the Bronze Garden Lantern of Todaiji Temple in Nara

Shiro MATSUDA, Shigeo AOKI and Wataru KAWANOBE

Copper and copper alloy have been used to make buddha statues and ornaments of historic buildings since the above mentioned metals have corrosion resistance environment to 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 has conducted studies on the influence of atmospheric pollution on metal cultural property held under open air. The Bronze Garden Lantern which is located in Nara, 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 12 hundreds years. Furthermore it is also the reason to study on it that there are many cultural properties in the area of it.

We have analysed the components and the structure of the corrosion products formed on the surface of the Lantern, have carried out exposure tests using the alloy samples which have simulated the components of the Great Buddha Image (Kamakura Daibutsu), and have observed climate and polluted air in order to discuss the relations 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 Lantern by means of X-ray fluorescence spectroscopy and X-ray diffraction.

The conclusions are as follows. (1) Sulfate patinas composed mainly of brochantite were detected on the all sides of the Lantern. (2) Antlerite was detected in about 50% of the samples, and formation of it was considered to have close relation with malignant atmosphere. (3) A big amount of chloride patina which composed mainly of atacamite were observed on the all sides. (4) On the all sides of the Lantern, patinas were observed together with copper oxides composed mainly of cuprous oxide. It showed that the surface layer of the Lantern consists of two layers: inner layer of oxide and outer layer of patina.