

走査型電子顕微鏡—画像解析法による 金銅資料の解析

齋 藤 努

-
- | | |
|---------|----------|
| 1. はじめに | 3. 結果と考察 |
| 2. 実 験 | 4. ま と め |
-

論 文 要 旨

米国フリーア美術館所有の古代中国の金銅仏像資料などを走査型電子顕微鏡—画像解析法によって分析した。青銅部分及び鍍金部分の元素マッピング分析を行って青銅中の銅、スズ、鉛の分布、金めっき層中の金、水銀の分布を調べた。得られた結果は次の通りである。

1. 北魏の資料は青銅中の鉛粒子が比較的小さく、大きさはほぼ同じである。また均一に分散している。金めっき層は1~2または3~5 μm で、均一である。
2. 北斉（~隋）の資料は、金めっき層が1~3 μm と薄く、また多孔質であるという特徴がみられる。
3. 唐の資料は、金めっき層が緻密であり、北魏、北斉の資料に比べて厚い。
4. 6~7世紀朝鮮のものといわれる資料は、金めっき層が中国の資料に比べて厚く、また多孔質で不規則な形をしている。
5. 青銅の鏽中では、銅の濃度が相対的に低く、スズや鉛の濃度が相対的に高くなっているのが観察された。また、
 - a. 鏽中でスズのみの濃度が高くなっているもの
 - b. 鏽中でスズと鉛の濃度が高くなっているものの2種類のものがあつた。
6. 金めっき層中には2~10 μm の大きさのブロックが存在している。水銀は各ブロックの中央部付近により高濃度で分布している。このことから、水銀は、ブロックの表面付近ではほとんど蒸発しているが、内部にいくほど蒸発しないで残っていることがわかつた。

1. はじめに

金銅とは、銅・銅合金に鍍金を施したものをいう。鍍金は金属製品(銅、青銅、真鍮、銀など)の表面に薄い金の膜をつける技法である。古代のアジアではこの技法は広く行われていた。自然科学的な立場からみると、鍍金に用いられた技術の特徴や、地域、時代ごとの相違などを明らかにするためには、金めっき層の厚み、均一性、緻密性、化学組成などを調べる必要がある。

古代において、鍍金はしばしば水銀を利用して行われた。例えば、代表的な方法である「アマルガム法」では、金-水銀合金を金属製品本体上に塗布し加熱して水銀を蒸発させ、金の薄膜をつくるという方法をとる。このような場合、金めっき層には水銀が残留していると考えられる。しかし、金めっき層中の水銀の分布状態はこれまで不明確であった。

青銅の表面に金めっきを施した資料の場合は、青銅の部分の金属組織を調べることも重要である。「青銅」とは、本来銅とスズの合金のことであるが、銅-スズ合金中ではその濃度比や鑄造技術に対応してさまざまな形態のマイクロ偏析などが観察される。また、古代においてはより安価な鉛を青銅に混入して体積を増やすことがしばしば行われたが、その場合、鉛の濃度がある程度以上高くなると、銅-スズ合金とは完全な固溶体をつくらなくなるため、青銅中で鉛が偏析する。これも濃度や技術に対応して、マクロ偏析として観察される。以上のことから、青銅中の銅、スズ、鉛の分布状態を調べることによって、冶金学的な情報が得られることになる。

本研究では、米国スミソニアン研究機構フリーア美術館所有の古代中国の資料と、比較として6～7世紀朝鮮のものとしてされている金銅資料をX線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡で分析し、マトリックス、鍍金層などの金属組織を観察した。また元素マッピング分析^[1, 2]を行い、マトリックス中の銅、スズ、鉛の分布、金めっき層中の金、水銀の分布を調べた。

2. 実 験

(1) 試 料

古代中国のものおよび朝鮮のものとしてされている青銅鍍金8資料から採取した9片の分析を行った。資料のリストと化学分析結果を表1に示した(資料中、19.81については、鉛が異常に多く、記載内容が正しいかどうかやや不審がある)。古代中国の資料はいずれも米国スミソニアン研究機構フリーア美術館所有資料であり、朝鮮のものとしてされる資料は仏国 Joseph P. Carroll 氏蔵のものである。資料の底部を少し切りとってエポキシ樹脂中に埋め、研磨後カーボン蒸着して測定試料とした。資料の年代については図1に示した{なお、資料11.133Aは北齊～隋(6世紀末)の資料であるが、本報告中では北齊に製作された資料19.81と一緒にして考察を行った}。また、中国の鍍金資料の写真を図2～8に示した。

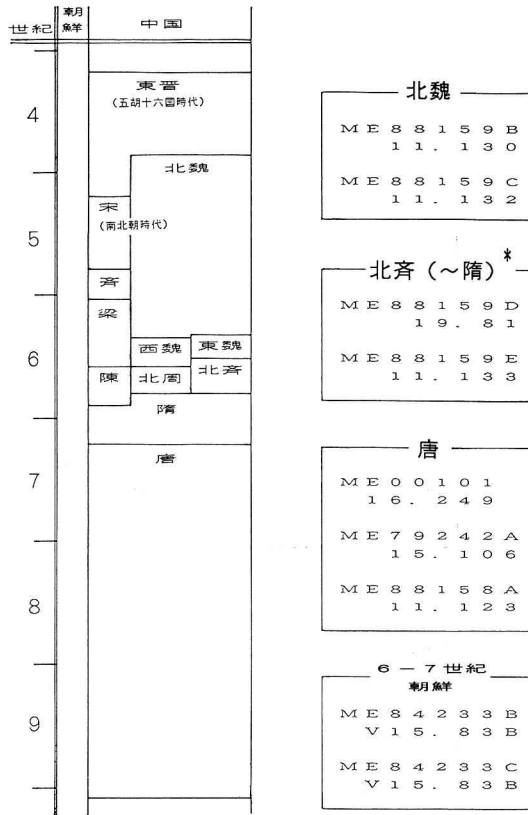


図1 分析を行った青銅鍍金資料の年代 (*については本文参照)

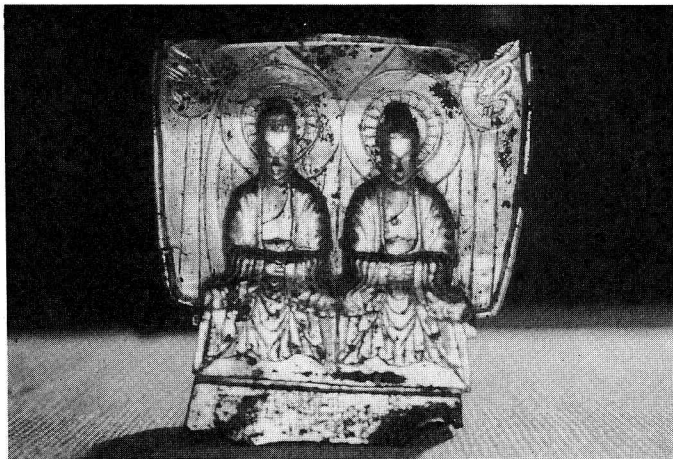


図2 資料11.130の写真

表 1 分析を行った青銅鍍金資料

試料番号	資料番号	資料名など	化学分析値(%)		
			Cu	Sn	Pb
ME88159 B	11. 130	北魏(6世紀前半) 二仏並坐像	90	6	3
ME88159 C	11. 132	北魏(熙平3(518)年) 観音菩薩立像	85	4	8
ME88159 D	19. 81	北齊(太寧元(561)年) 観音菩薩立像*	69	10	20
ME88159 E	11. 133 A	北齊~隋(6世紀末) 如来立像	—	—	—
ME00101	16. 249	唐(8世紀) 天王立像	75	11	12
ME79242 A	15. 106	唐(8世紀) 舍利容器	79	14	6
ME88158 A	11. 123	唐(8世紀) 観音菩薩立像	79	11	10
ME84233 B	V15. 83 B	6~7世紀朝鮮とされている仏像	98	1~2	1~2
ME84233 C	V15. 83 B	同上			

* 本文参照



図 3 資料11. 132の写真



図 4 資料19. 81の写真

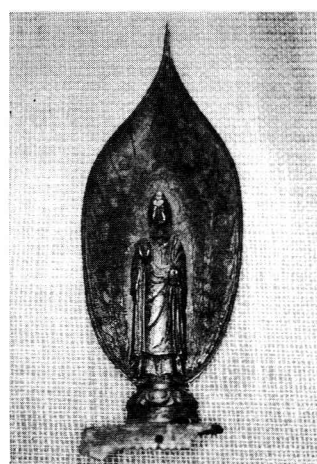


図 5 資料11. 133Aの写真



図 6 資料16. 249の写真



図 7 資料15. 106の写真

(2) 装置

30~1,000倍の反射電子像の撮影及び金、銅、スズ、鉛の元素マッピング分析には、日本電子製走査型電子顕微鏡JSM-820と、Si(Li)検出器ECON4付X線マイクロアナライザー—Philips PV9550を組み合わせた装置 (SEM-EDS) を測定に使用した。また、より高倍率の反射電子像の撮影および金、水銀の元素マッピングは、日本電子製波長分散型X線検出器 (WDS) 付EPMA を使用した。測定条件は表2, 3にまとめた。



図8 資料11.123の写真

表2 装置の測定条件 (SEM-EDS)

走査型電子顕微鏡		EDSによるマッピング	
加速電圧	: 20 kV	測定元素	: Au, Cu, Sn, Pb
ビーム径	: 1 μm	ピクセル	: 512×400点
全X線強度	: 3,000 cps	測定時間	: 40ミリ秒/点

表3 装置の測定条件 (EPMA)

EPMA		WDSによるマッピング	
加速電圧	: 15 kV	測定元素	: Au, Hg
ビーム径	: 0.04 μm または 0.07 μm	ピクセル	: 500×400点
プローブ電流	: 1×10^{-7} A	測定時間	: 20ミリ秒/点

(3) 測定方法

青銅部分の金属組織の観察は、30倍および150倍の反射電子像をポラロイドフィルム (タイプ552) で撮影して行った。また金めっき層の組織や厚さなどの観察は1,000倍 (金めっき層が厚いときは500倍) の反射電子像によって行った。

元素マッピング分析については、150倍の倍率で銅、スズ、鉛、金の分布を調べ、3,300倍または6,000倍の倍率で金めっき層中の金、水銀の分布を調べた。元素分布のデータは、それぞれカラーでCRT画面上に表示した。図9は、マッピング分析法の概略図である。分析スポット (ピクセルまたは最小分析単位) を順次分析する。各スポットで得られた特性X線の強度を、各元素ごとにあらかじめ決められた色の明るさの違いに変換し、カラーディスプレイ上に表示する。データ取り込み時間は512×400点の分析スポットを各スポット40ミリ秒で測定した時、およそ160分であった。

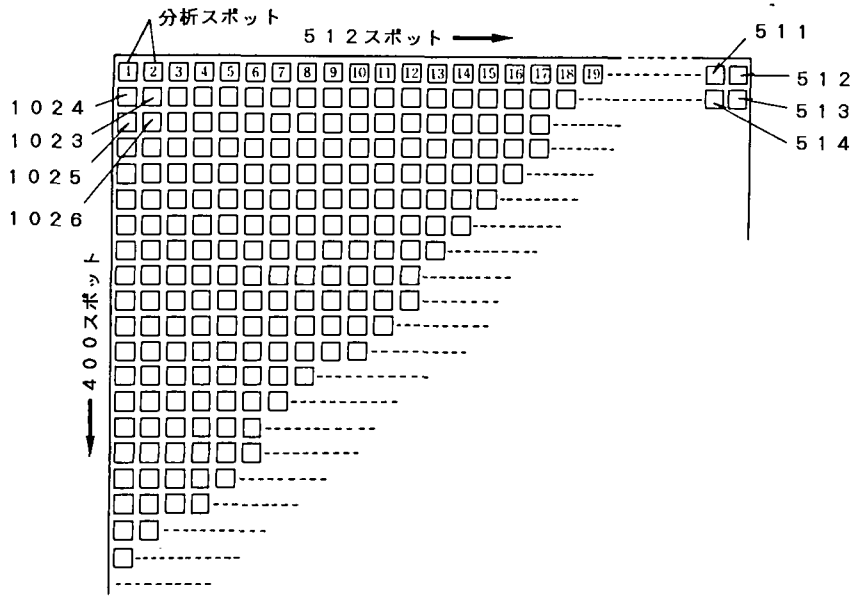


図9 マッピング分析法の概略図

金めっき層中の金と水銀の分布は2試料についてのみ行った。この測定は500×400点の分析スポットを、各スポット20ミリ秒でデータ取り込みを行った。

3. 結果と考察

(1) 青銅および金めっき層の金属組織

図10～27は、走査型電子顕微鏡および元素マッピング分析による各試料の観察結果である。白黒の写真は走査型電子顕微鏡による反射電子像で、a, b, cはそれぞれ30倍、150倍、1,000倍（または500倍）で撮影したものである。またカラー写真は150倍における元素分布のマッピング分析結果で、黄、青、緑、マゼンタはそれぞれ金、銅、スズ、鉛を表している。

a. 北 魏

— ME88159B, 11.130 (図10 a・b・c, 図11)

鉛が比較的小さな粒状になって均一に分散している。各粒子はほぼ同じ大きさ(5～30 μm)である。青銅中には所々に亀裂や穴が存在している。

金めっき層は均一で、1～2 μm の厚さである。

— ME88159C, 11.132 (図12 a・b・c, 図13)

鉛が比較的小さな粒状になって均一に分散している。各粒子はほぼ同じ大きさ(5～20 μm)である。青銅中には亀裂や穴があるが、前記試料よりその数は少ない。

金めっき層は均一で3～5 μm の厚さである。層の表面は粒状な状態である。

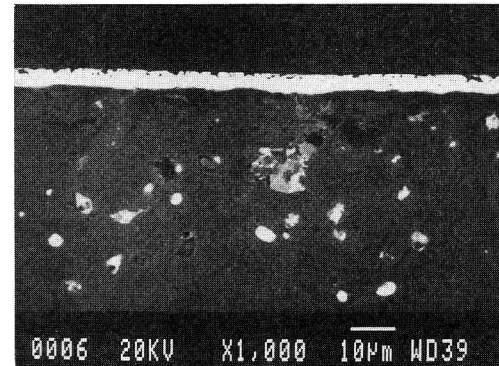
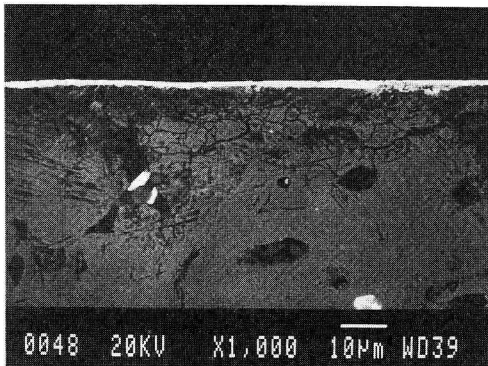
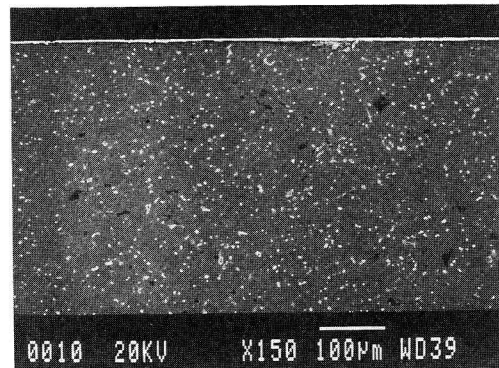
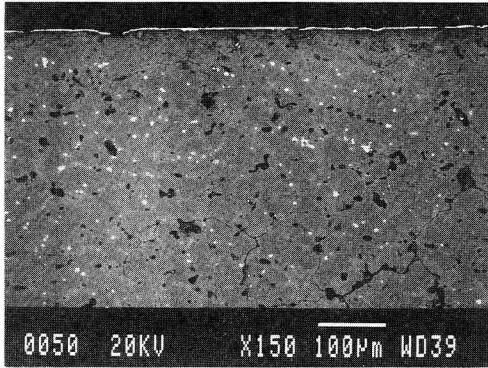
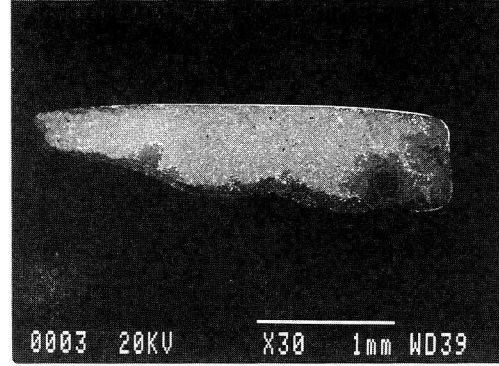
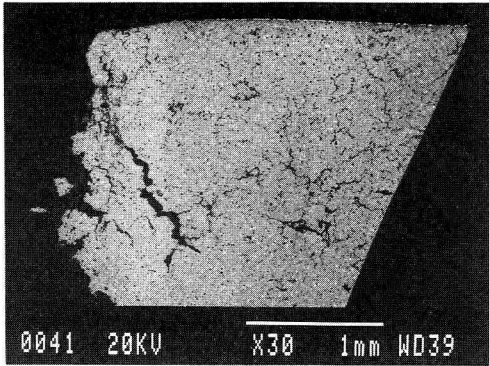


図10 ME88159B, 11.130の反射電子像
a : ×30 b : ×150 c : ×1,000

図12 ME88159C, 11.132の反射電子像
a : ×30 b : ×150 c : ×1,000

b. 北齊（～隋）

— ME88159D, 19.81 (図14 a・b・c, 図15)

鉛は不均一に分散している。鉛粒子の大きさはさまざまで、 $5 \sim 70 \mu\text{m}$ である。金めっき層の下には錆がある。また鉛の一部は酸化して金めっき層の上をおおっている。

金めっき層は多孔質で $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の厚さである。

— ME88159E, 11.133A (図16 a・b・c, 図17)

この試料については化学組成は測定されていないが、青銅の金属組織から推定すると鉛の濃度は $5 \sim 10\%$ 程度である。鉛の粒子はME88159D, 19.81と比べて小さく($5 \sim 30 \mu\text{m}$), 均一に分散

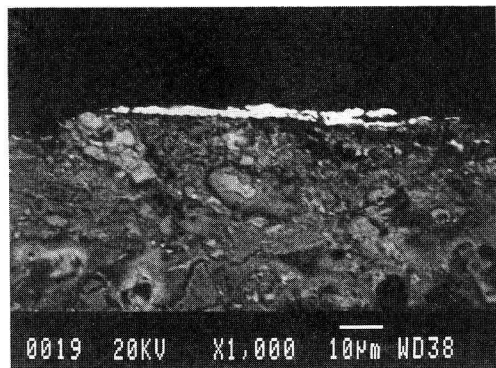
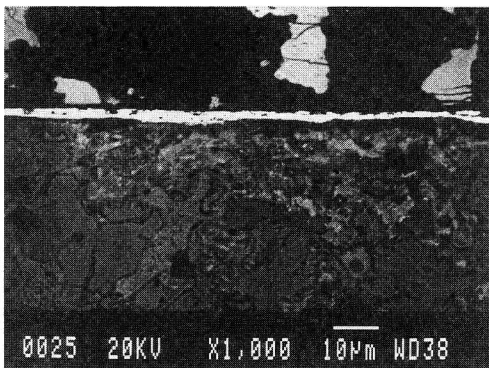
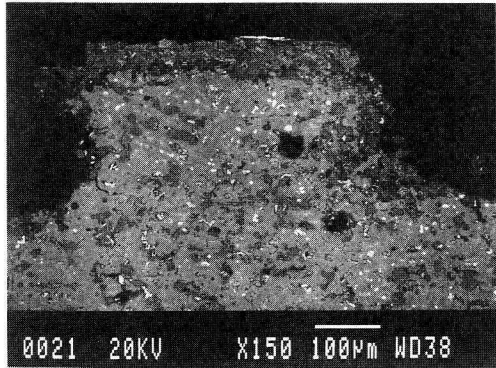
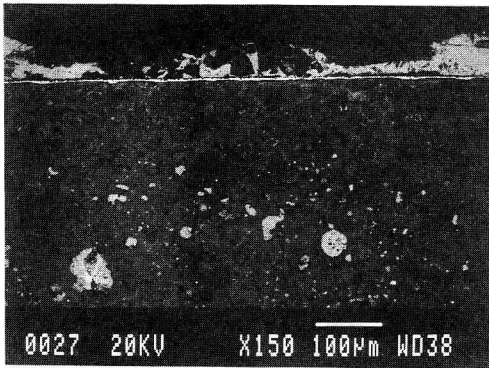
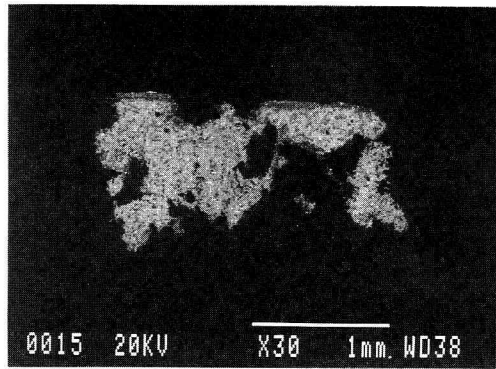
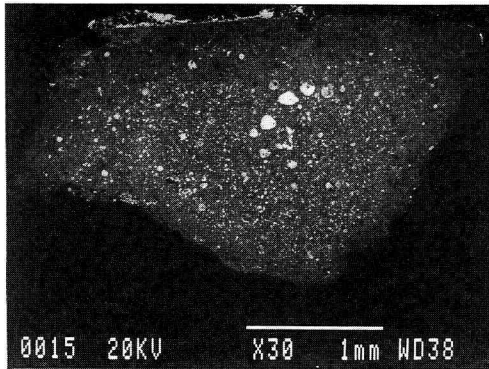


図14 ME88159D, 19.81の反射電子像
a : ×30 b : ×150 c : ×1,000

図16 ME88159E, 11.133Aの反射電子像
a : ×30 b : ×150 c : ×1,000

している。金めっき層のすぐ下だけではなく、青銅の内部にも錆が存在している。

金めっき層は多孔質で1～3 μm の厚さである。

c. 唐

— ME00101, 16.249 (図18 a・b・c, 図19)

鉛は不均一に分散している。鉛粒子の大きさはさまざまで、5～60 μm である。10～30 μm 程度の比較的大きな穴が多数存在する。金めっき層の下には錆が存在している。

金めっき層は緻密で均一である。厚さは8～10 μm である。

— ME76252A, 15.106 (図20 a・b・c, 図21)

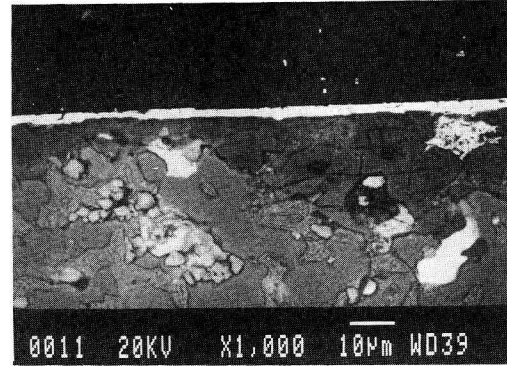
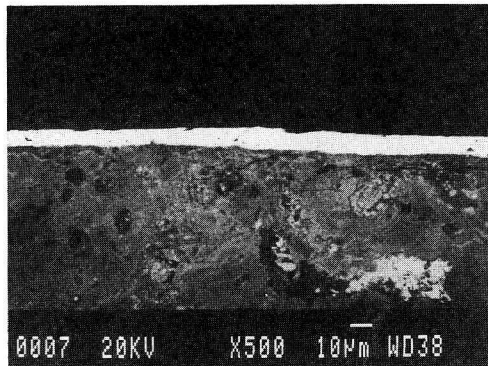
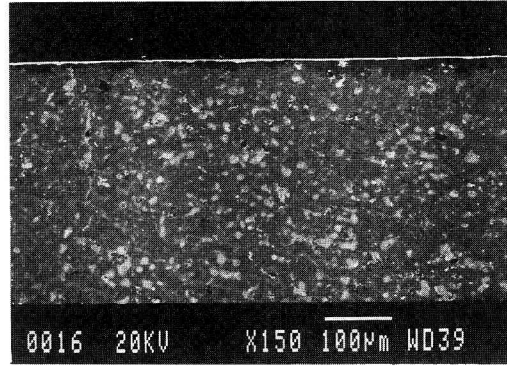
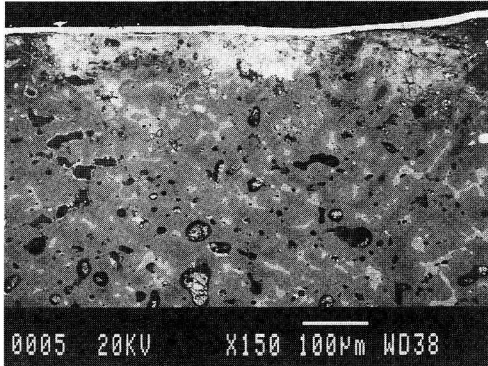
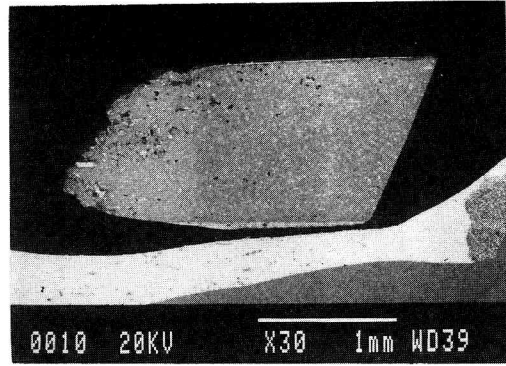
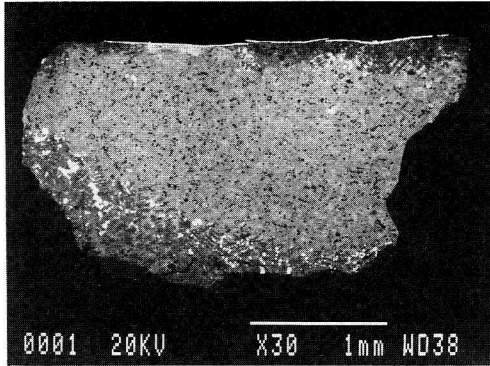


図18 ME00101, 16.249の反射電子像
a : ×30 b : ×150 c : ×1,000

図20 ME76252A, 15.106の反射電子像
a : ×30 b : ×150 c : ×1,000

10~70 μm の鉛粒子が均一に分散している。金めっき層の下には鍍がある。

金めっき層は緻密で均一である。厚さは1~4 μm である。

— ME88158A, 11.123 (図22 a・b・c, 図23)

5~30 μm の鉛粒子が均一に分散している。金めっき層の下には鍍がある。

金めっき層は緻密で、青銅との境界は不規則な形状をしている。厚さは2~8 μm である。

d. 6世紀~7世紀の朝鮮

— ME84233B, V15.83B (図24 a・b・c, 図25)

鉛粒子の大きさは5~80 μm とさまざまである。青銅中には所々に穴がある。

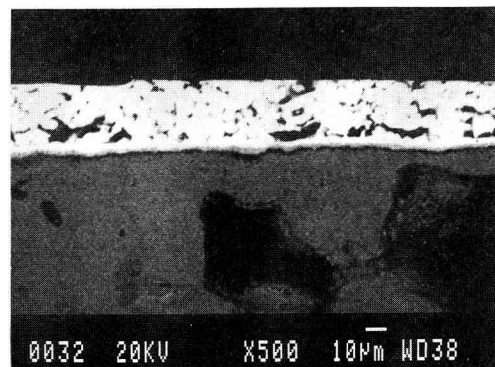
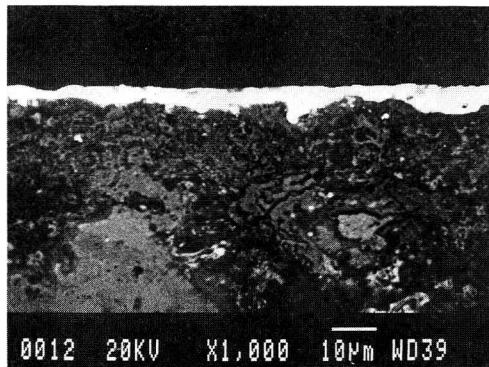
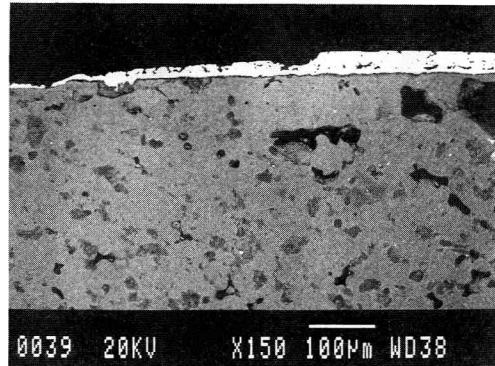
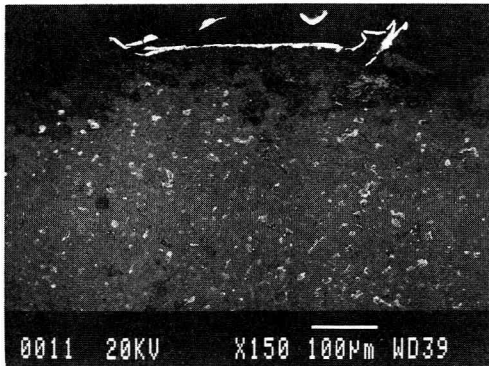
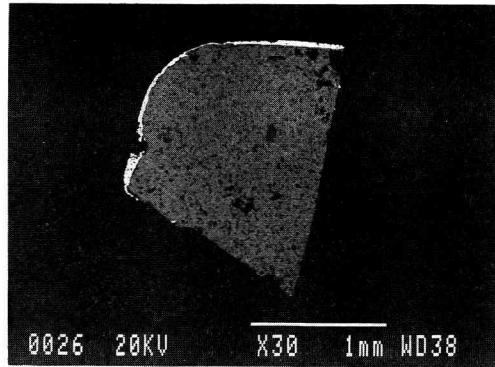
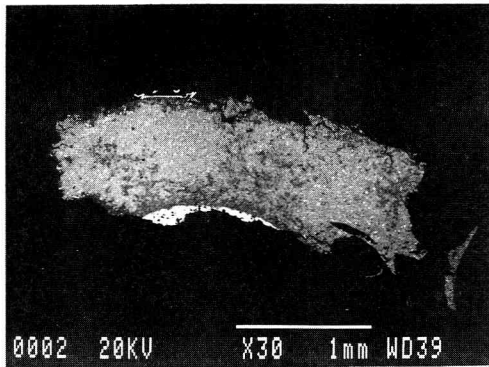


図22 ME88158A, 11.123の反射電子像
a : ×30 b : ×150 c : ×1,000

図24 ME84233B, V15.83Bの反射電子像
a : ×30 b : ×150 c : ×500

金めっき層の厚さは中国の資料よりも厚く、 $10\sim 32\ \mu\text{m}$ である。また、多孔質であり、不規則な形状をしている。

— ME84233C, V15.83B (図26 a・b・c, 図27)

この試料は、上記と同一の資料から採取したものである。しかし、金属組織からみて、この部分では、上記の試料の部分よりも鉛の濃度が低いと推定される。

金めっき層の厚さは $10\sim 30\ \mu\text{m}$ である。組織は多孔質で非常に不規則な形状をしている。

(2) 各グループにおける鍍金資料の特徴

北魏 (図10~13)

青銅中の鉛粒子は比較的小さく、大きさはほぼ同じである。また均一に分散している。金めっき層は1~2または3~5 μm で、均一である。こうした金属組織の観察結果から考えて、これらの鍍金資料はかなり高い技術で作製されたと考えられる。

北齊 (~隋) (図14~17)

青銅の金属組織については、2つの資料であまり共通の特徴はない。この時代に作製された他の資料を調査し検討する必要がある。しかし、金めっき層については、ともに1~3 μm と薄く、また多孔質であるという特徴がみられる。これらの鍍金資料は北魏とは異なった技術で作製されたと考えられる。

唐 (図18~23)

金めっき層はいずれも緻密であり、北魏や北齊の資料に較べて厚い。この鍍金資料は北魏とも北齊とも異なった技術で作製されたと考えられる。

6世紀~7世紀の朝鮮 (図24~27)

金めっき層は中国の資料に較べてはるかに厚く、また多孔質で不規則な形状をしている。

この資料を作製した技術は中国ほど高くなかったと考えられる。同一資料からサンプリングしたにもかかわらず、2試料中の鉛の濃度の推定値は異なっている。これは、濃度がある程度高いとき鉛は銅-スズ合金と完全な固溶体をつくらず、また鉛は比重が高いため、その分散がマクロ的に不均質になりやすいためであると考えられる。

(3) 青銅中に観察された2種類の鏽について

図28~33は金、銅、スズ、鉛の元素マッピング分析結果をそれぞれ元素別に表示したものである。色分けは(1)の図と同じである。

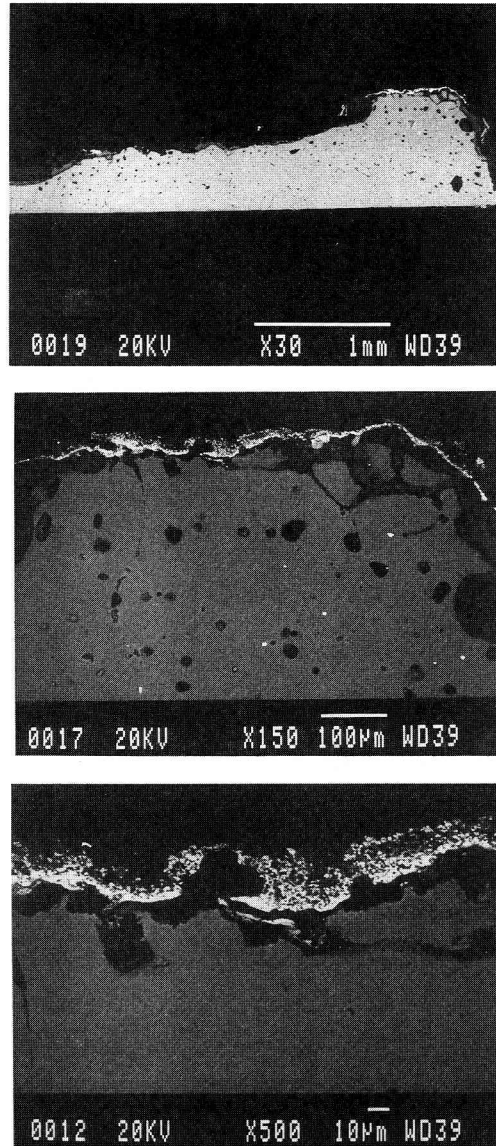


図26 ME84233C, V15.83Bの反射電子像
a : $\times 30$ b : $\times 150$ c : $\times 500$

元素マッピング分析の結果、鍍が形成されている部分では、銅の濃度が相対的に高くなり、鉛やスズの濃度が相対的に低くなっていることがわかった。これは、スズや鉛に較べて銅のほうがイオン化して水に溶出しやすいためであろうと思われる。本研究の資料では、鍍の部分でスズのみの濃度が高くなっている場合と、スズと鉛の両元素の濃度が高くなっている場合の2種類があった。

青銅の鍍の部分における元素の挙動は次のとおりである。

1. スズのみの濃度が高くなっている資料

ME88159 B, 11. 130 (北魏：図28)

ME76252 A, 15. 106 (唐：図29)

ME88158 A, 11. 123 (唐：図30)

2. スズ、鉛とも濃度が高くなっている資料

ME88159 D, 19. 81 (北齊：図31)

ME88159 E, 11. 133 A (北齊～隋：図32)

ME00101, 16. 249 (唐：図33)

(4) 金めっき層中の金と水銀の分布

ME00101, 16. 249 (図34 a・b・c) 及びME84233 B, V15. 83 B (図35 a・b・c) の2つの資料について、金めっき層中の金、水銀の分布を調べた。図34 a, 35 aは走査型電子顕微鏡で撮影した金めっき層部分の反射電子像である。いずれにおいても、2～10 μm の大きさのブロックが存在していることがわかる。図34 b, 35 bは各試料中の水銀の分布を表している。これを見ると、水銀は金めっき中に存在する各ブロックの中央部付近により高濃度で分布していることが

わかる。このことから、水銀は、ブロックの表面付近ではほとんど蒸発してしまっているが、ブロックの内部にいくほど蒸発しないで残留していることがわかる。

図34 c, 35 cは各試料中の金の分布を表している。これを見ると、金めっき層は、青銅との境界付近の部分では、金の濃度が低くなっていることがわかる。これは、この境界付近で、金—水銀アマルガムが青銅を一部溶かし込んだためであろうと考えられる。

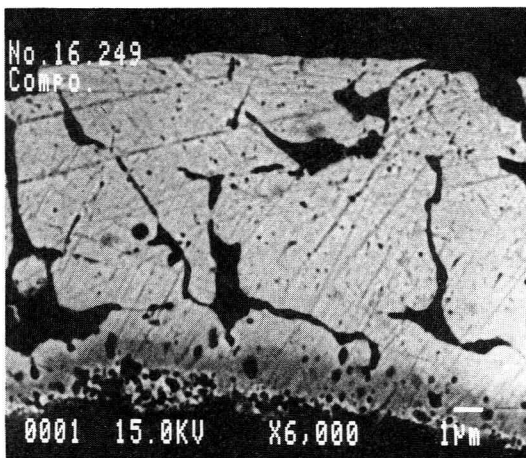


図34 金めっき層の分析結果 (ME00101, 16.249: $\times 6,000$)

a : 反射電子像 b : 金の分布 c : 水銀の分布 (b, cは巻末カラーページ参照)

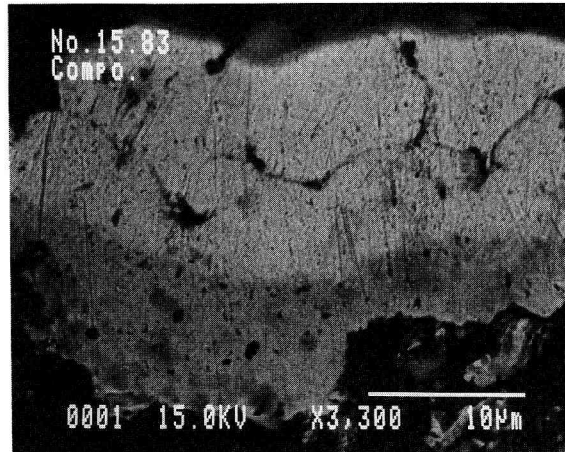


図35 金めっき層の分析結果 (ME84233B, V15.83B : ×3,300)

a : 反射電子像 b : 金の分布 c : 水銀の分布
(b, cは巻末カラーページ参照)

4. まとめ

米国フリーア美術館所有の古代中国の金銅仏像資料などを走査型電子顕微鏡一画像解析法によって分析した。青銅部分および鍍金部分の元素マッピング分析を行って青銅中の銅，スズ，鉛の分布，金めっき層中の金，水銀の分布を調べた。得られた結果は次のとおりである。

- ① 北魏の資料は青銅中の鉛粒子が比較的小さく，大きさはほぼ同じである。また均一に分散している。金めっき層は1～2または3～5 μm で，均一である。
- ② 北斉（～隋）の資料は，金めっき層が1～3 μm と薄く，また多孔質であるという特徴がみられる。
- ③ 唐の資料は，金めっき層が緻密であり，北魏，北斉の資料に較べて厚い。
- ④ 6～7世紀朝鮮のものといわれる資料は，金めっき層が中国の資料に較べて厚く，また多孔質で不規則な形をしている。
- ⑤ 青銅の鏽中では，銅の濃度が相対的に低く，スズや鉛の濃度が相対的に高くなっているのが観察された。また，
 - ㊸ 鏽中でスズのみ濃度が高くなっているもの
 - ㊹ 鏽中でスズと鉛の濃度が高くなっているもの
 の2種類のものがあつた。
- ⑥ 金めっき層中には2～10 μm の大きさのブロックが存在している。水銀は各ブロックの中央部付近により高濃度で分布している。このことから，水銀は，ブロックの表面付近ではほとんど蒸発しているが，内部にいくほど蒸発しないで残っていることがわかつた。

これらの結果から、ここで用いた分析法が鍍金製作技術を明らかにする上で極めて有用であることがわかった。

本研究は国際学術研究「東アジア地域の古文化財（青銅器および土器・陶磁器）の保存科学的研究」の一つとしても実施した。

謝辞

本論文の資料はスミソニアン研究機構の Paul Jett 氏から提供されました。また中国資料の名称などについては、東京国立博物館浅井和春氏にご教示をうけました。感謝いたします。

参考文献

- [1] Taguchi, I and Hamada, H: 「Development of New Computer-Aided Microanalyzer and Its Application to Iron and Steel Analysis」 Anal. Sci., 1, 119 (1985)
- [2] 田口 勇: 「歴史試料の非破壊化学分析」応用物理, 57, 1163 (1988)

(国立歴史民俗博物館情報資料研究部)

A Chemical Study on Gilt Buddhist Images by Scanning
Electron Microscope-Element Mapping Analysis

SAITOH Tsutomu

Gilt bronze specimens from ancient Chinese Buddhist images, in the Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution, U. S. A., were analyzed by a scanning electron microscope with an energy dispersive X-ray spectrometer. This microscope was also used for element mapping analysis. Distribution of copper, tin, and lead in bronze and that of gold and mercury in gold layer were observed. The followings are the results obtained.

1. With the objects from Northern Wei Dynasty, lead particles in bronze are relatively small. They are dispersed uniformly in bronze matrix. Gold layers are thin, 1-2 or 3-5 μm thick, and uniform.
2. With the objects from Northern Ch'i Dynasty (to Sui Dynasty), gold layers are thin with thickness of 1-3 μm for each sample and porous.
3. With the objects from T'ang Dynasty, gold layers are dense and thicker than those in Northern Wei and Northern Ch'i Dynasties.
4. With the objects said to be from Korea, A. D. 6 to 7 C., gold layers are much thick, porous and of irregular shape comparing with the objects from China.
5. In the rust of bronze, concentration of copper decreases and that of tin or lead increase relatively. Elemental behaviors in bronze rust were observed in Objects in which only tin is concentrated in rust, and objects in which tin and lead are concentrated in rust.
6. In gold layer, there are blocks sized 2-10 μm wide. Mercury is concentrated near the center part in each block. These results show that mercury near the surface of block had vaporized, and that at the deep area in block mercury had not vaporized completely.

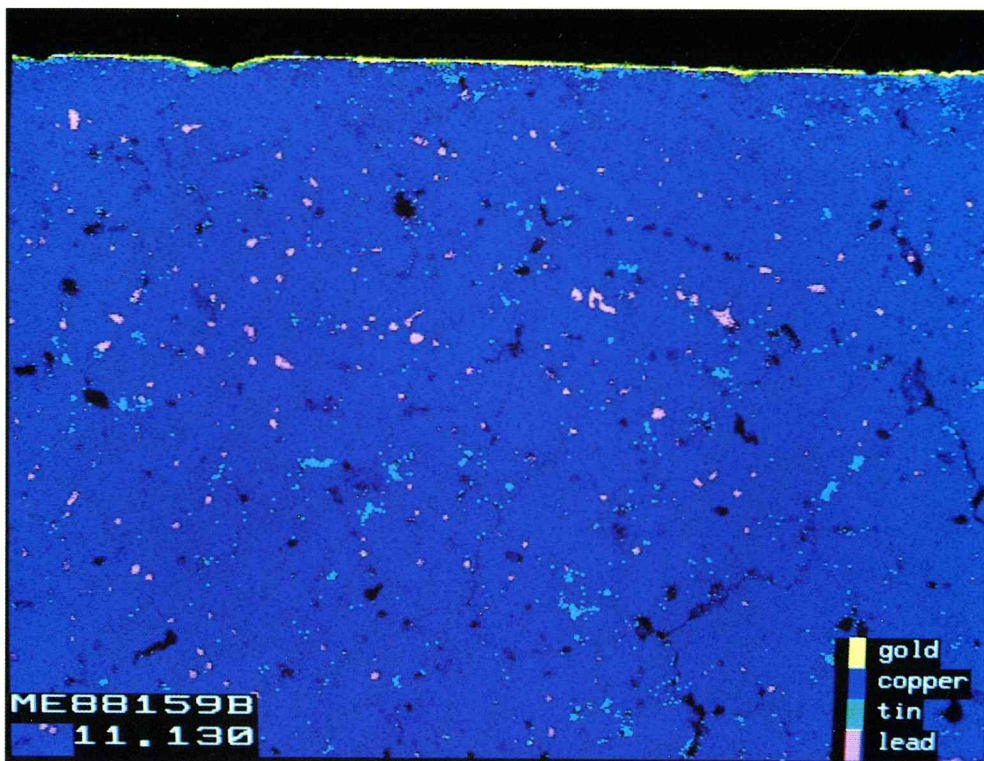


図11 ME88159B, 11.130の元素分布 (1)
(黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図3bと同じ)

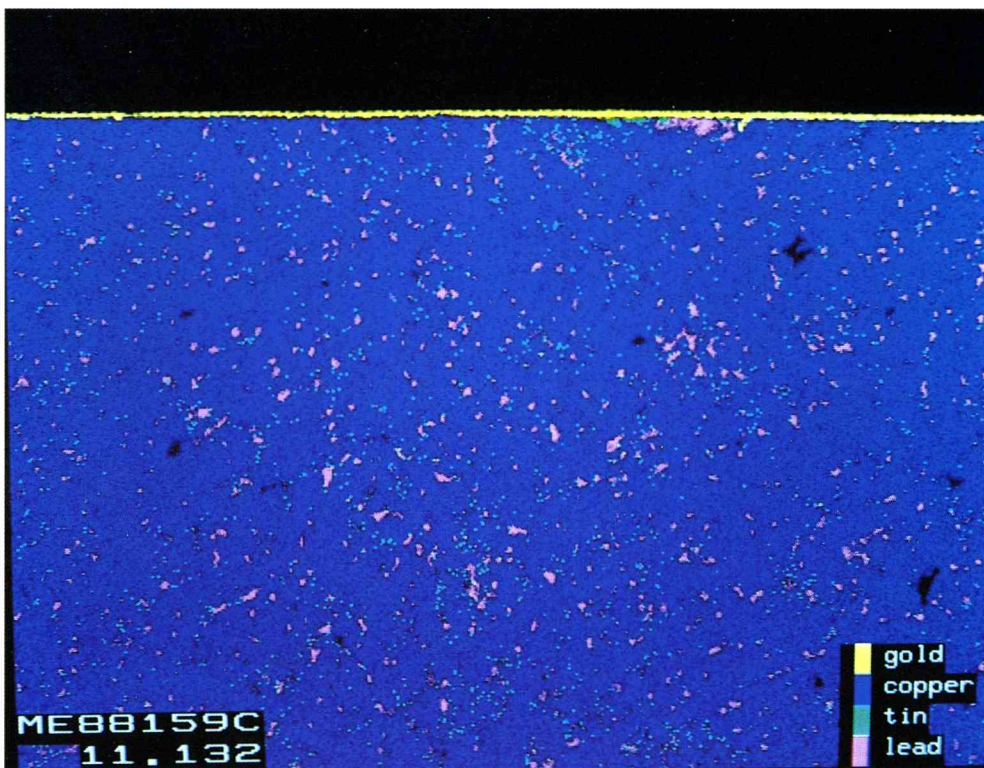


図13 ME88159C, 11.132の元素分布
(黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図5bと同じ)

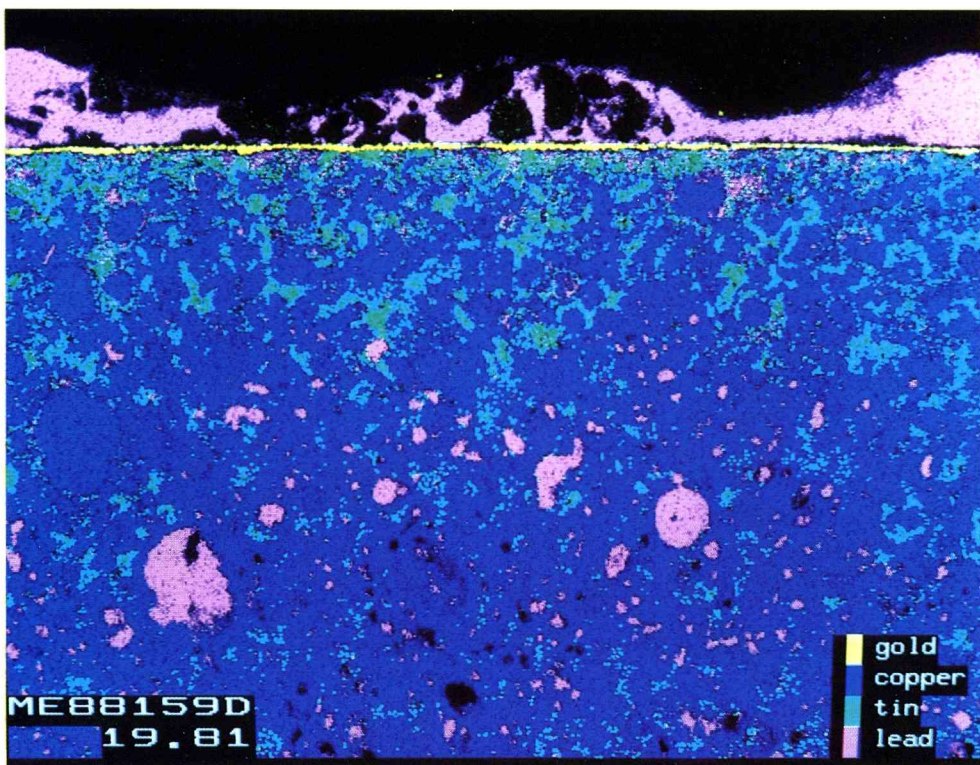


図15 ME88159D, 19.81の元素分布 (1)
 (黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図7bと同じ)

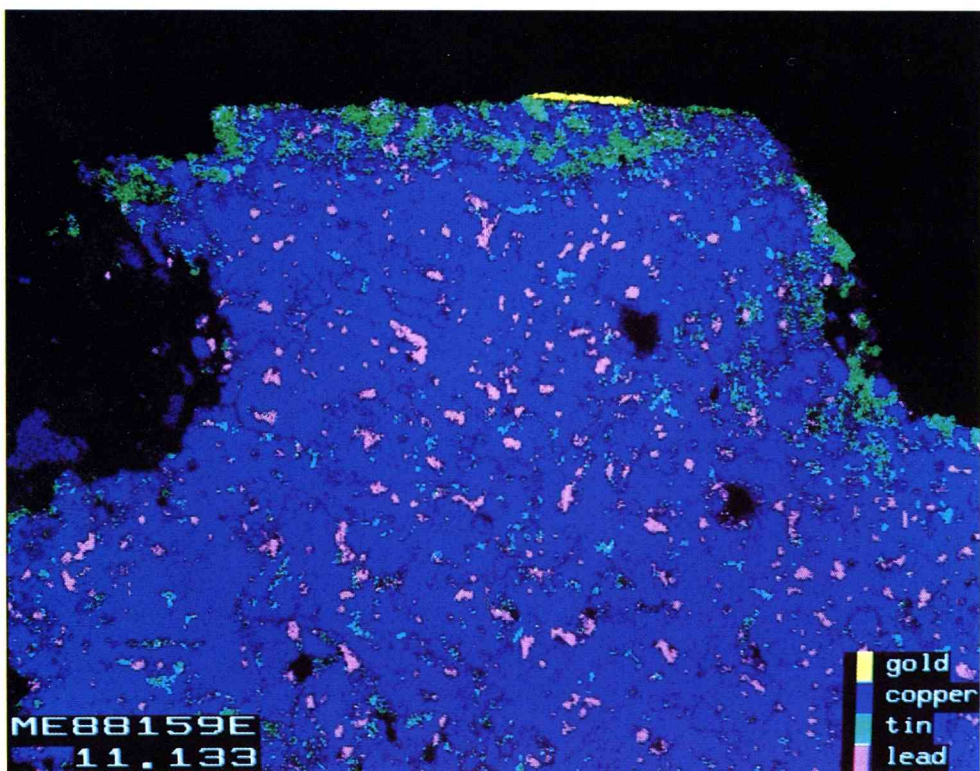


図17 ME88159E, 11.133Aの元素分布 (1)
 (黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図9bと同じ)

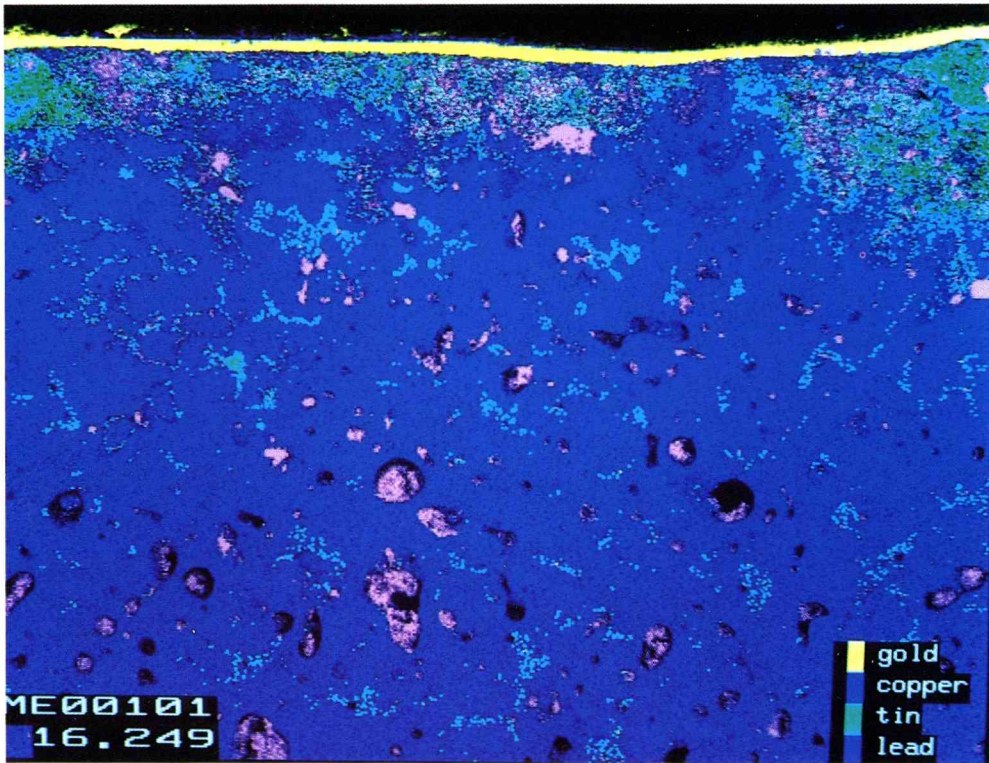


図19 ME00101, 16.249の元素分布 (1)
 (黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図11bと同じ)

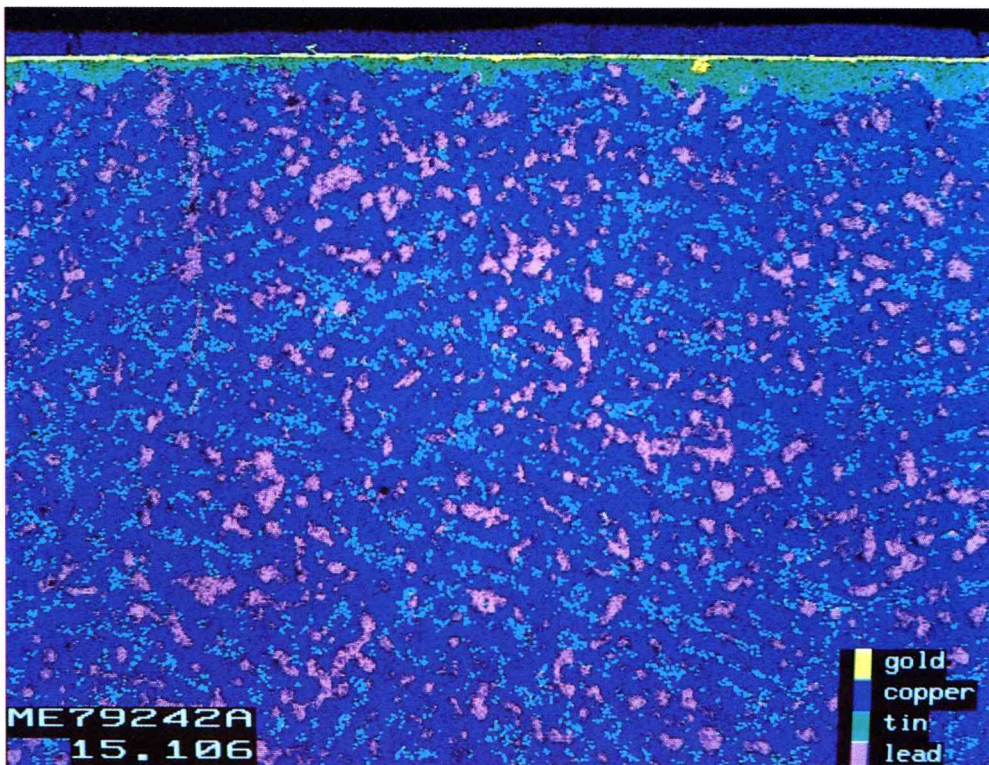


図21 ME76252A, 15.106の元素分布 (1)
 (黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図13bと同じ)

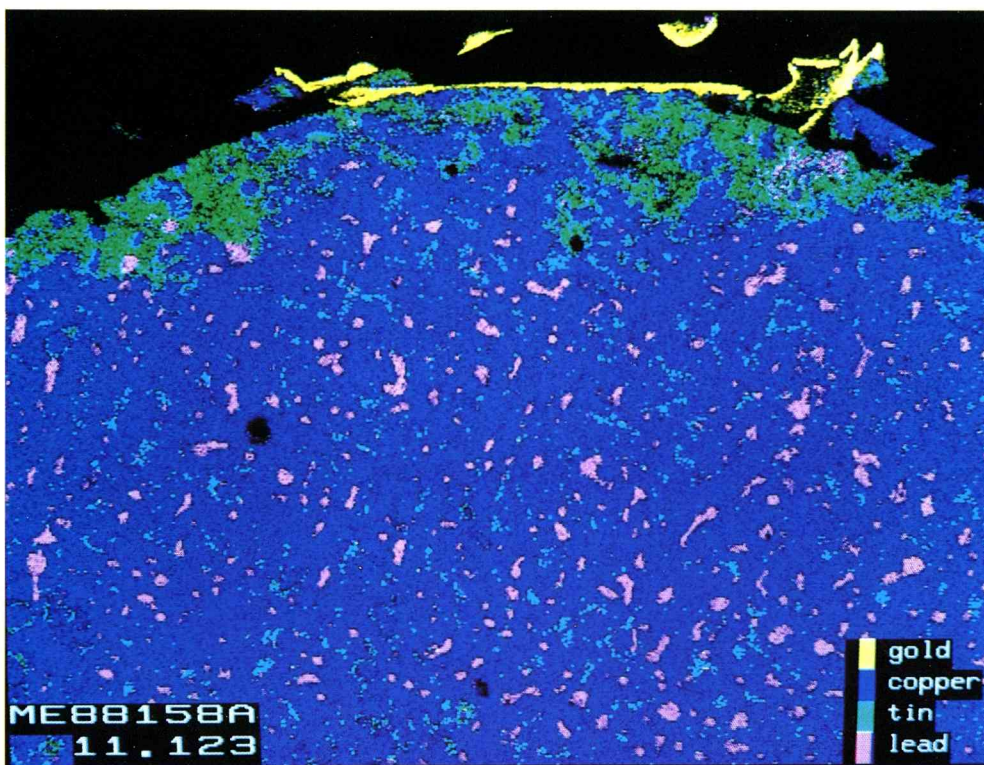


図23 ME88158A, 11.123の元素分布 (1)
 (黄-金、青-銅、緑-スズ、マゼンター鉛：測定場所と倍率は図15bと同じ)

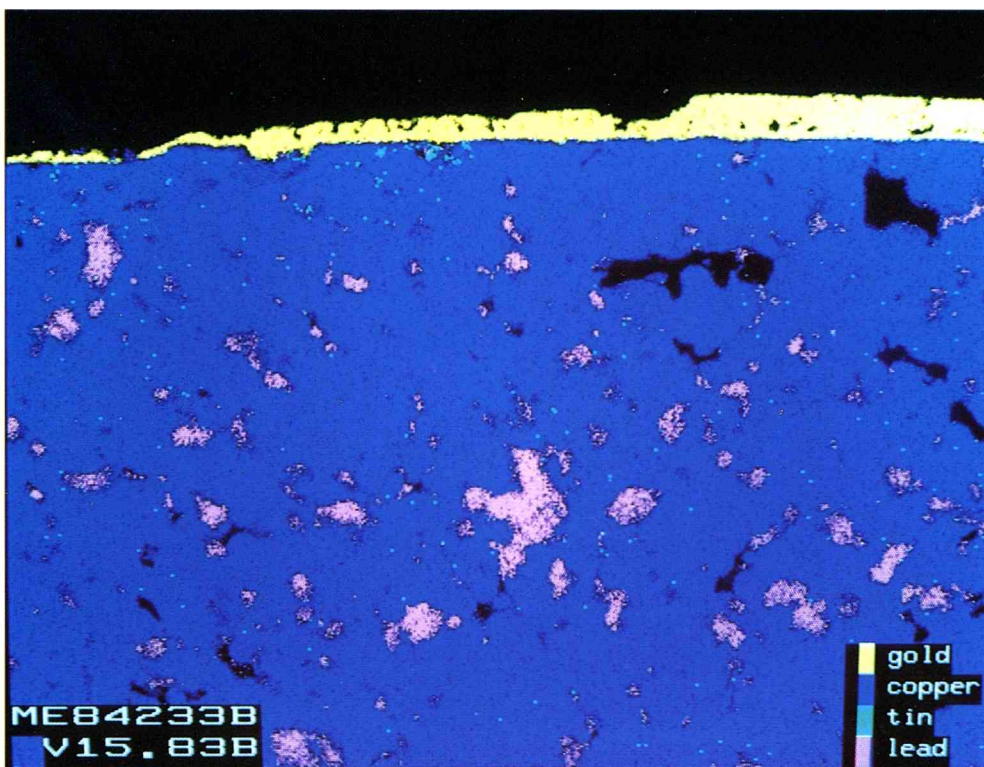


図25 ME84233B, V15.83Bの元素分布
 (黄-金、青-銅、緑-スズ、マゼンター鉛：測定場所と倍率は図17bと同じ)

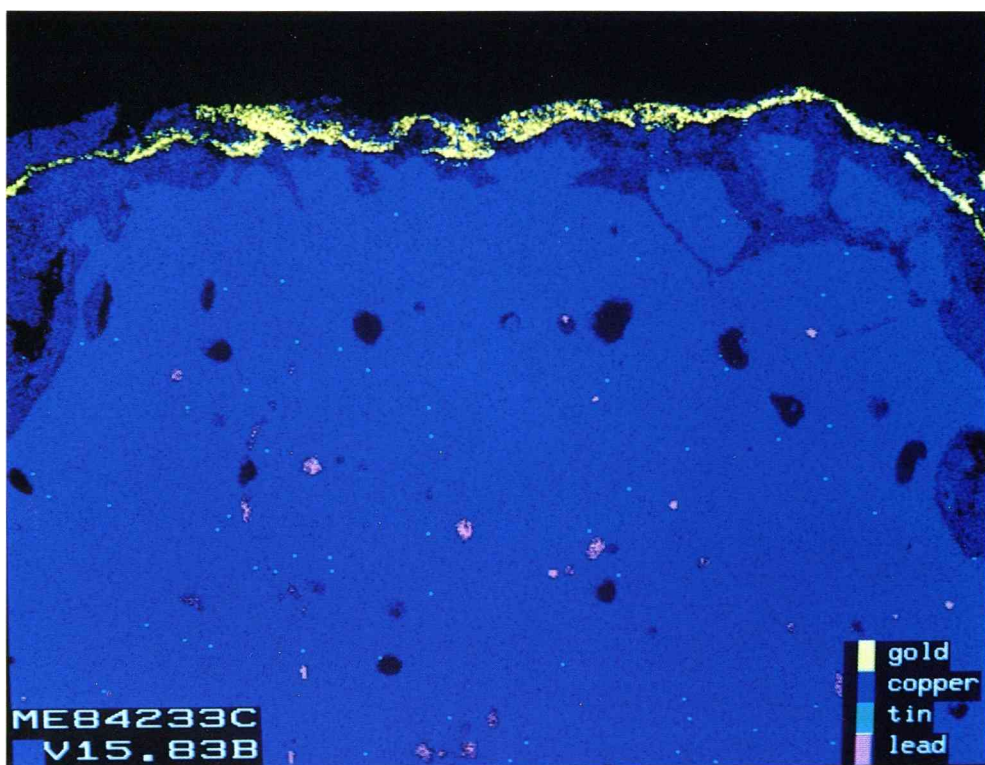


図27 ME84233C, V15.83Bの元素分布
 (黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図19bと同じ)

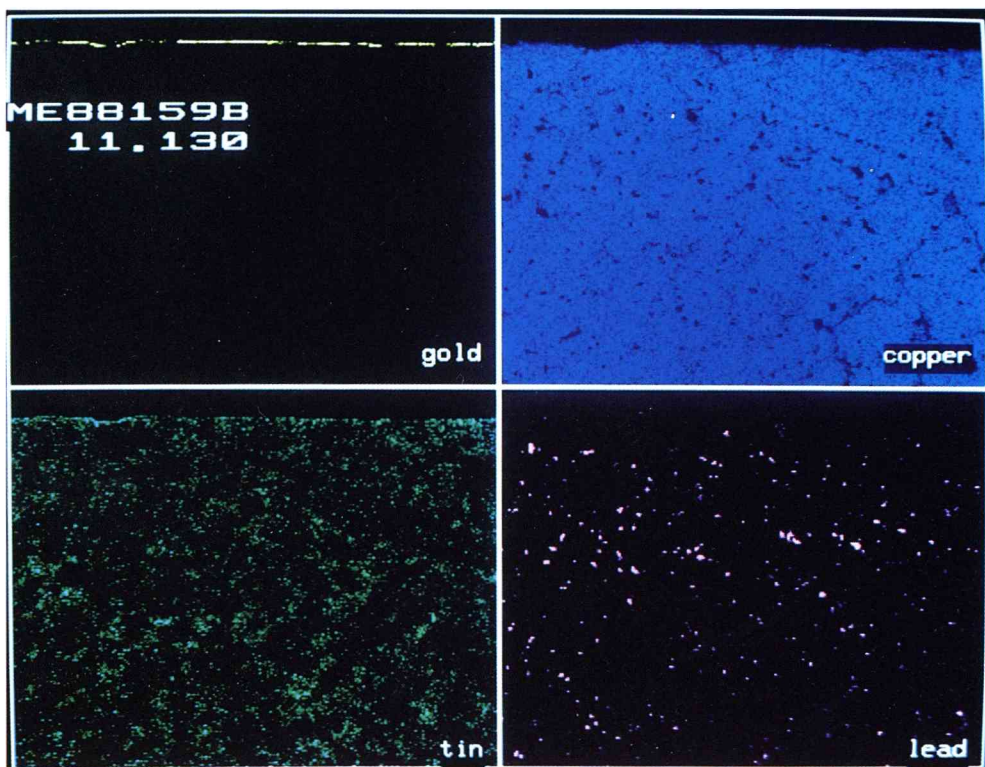


図28 ME88159B, 11.130の元素分布 (2)
 (黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図3b, 4と同じ)

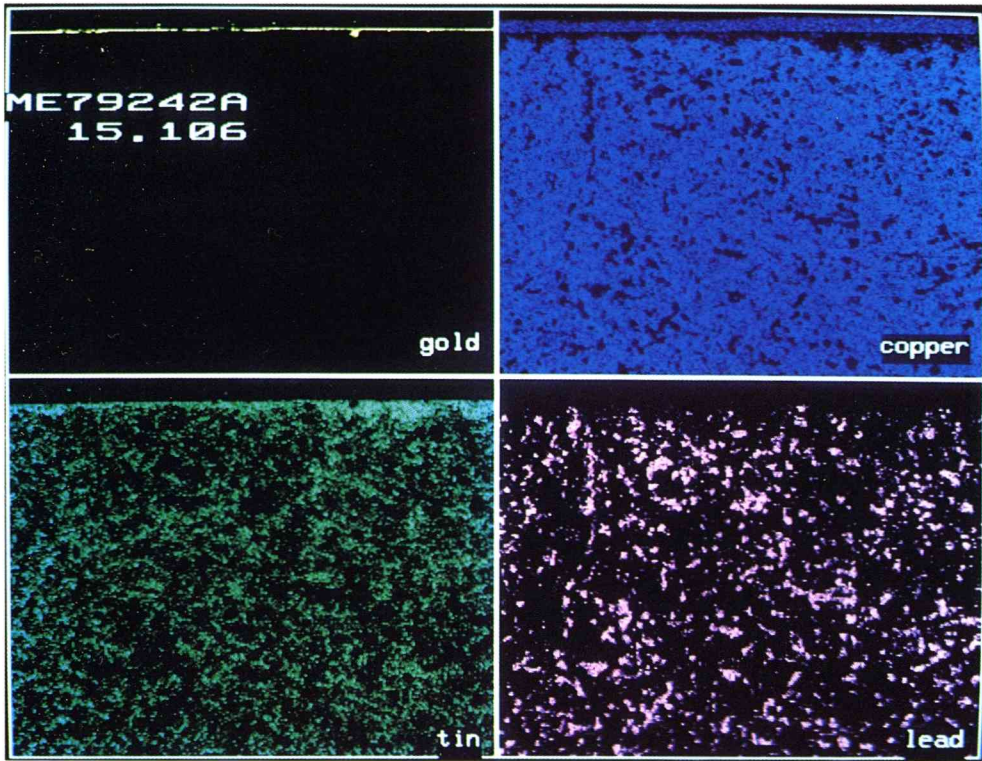


図29 ME76252A, 15.106の元素分布 (2)
 (黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図13b, 14と同じ)

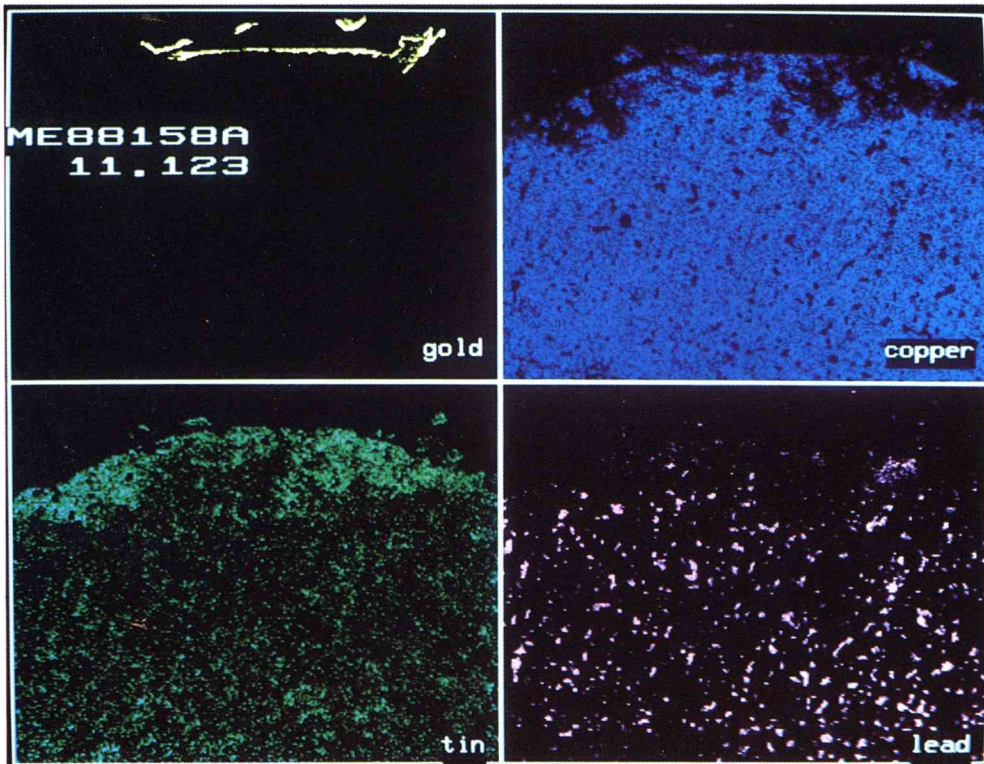


図30 ME88158A, 11.123の元素分布 (2)
 (黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図15b, 16と同じ)

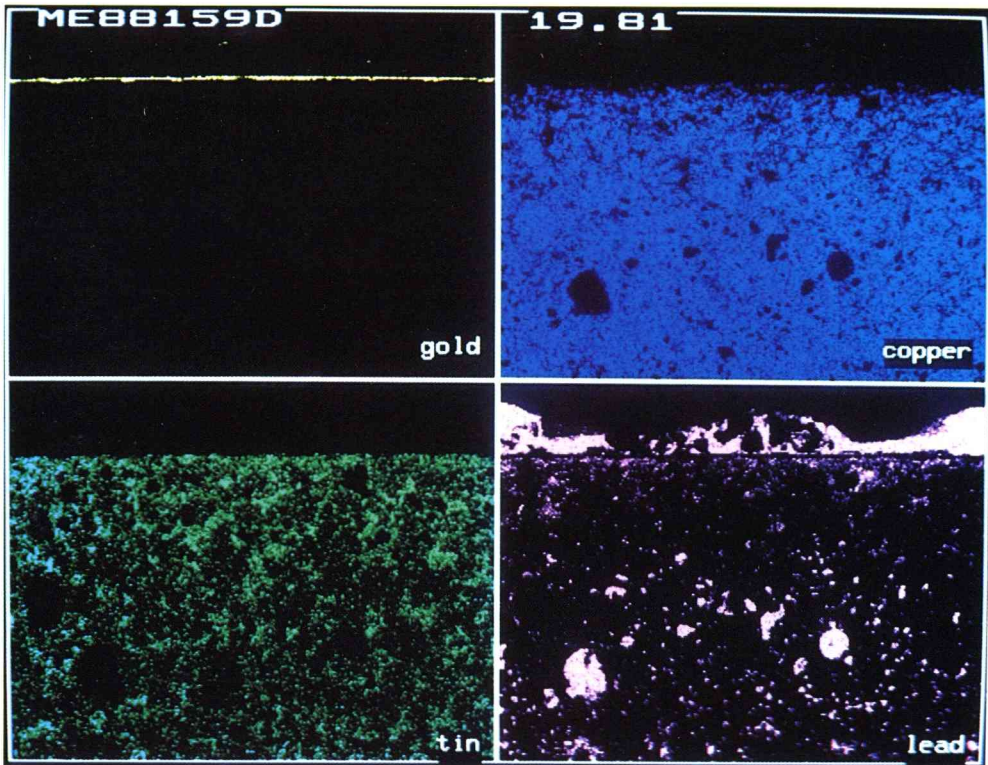


図31 ME88159D, 19.81の元素分布 (2)
 (黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図7b, 8と同じ)

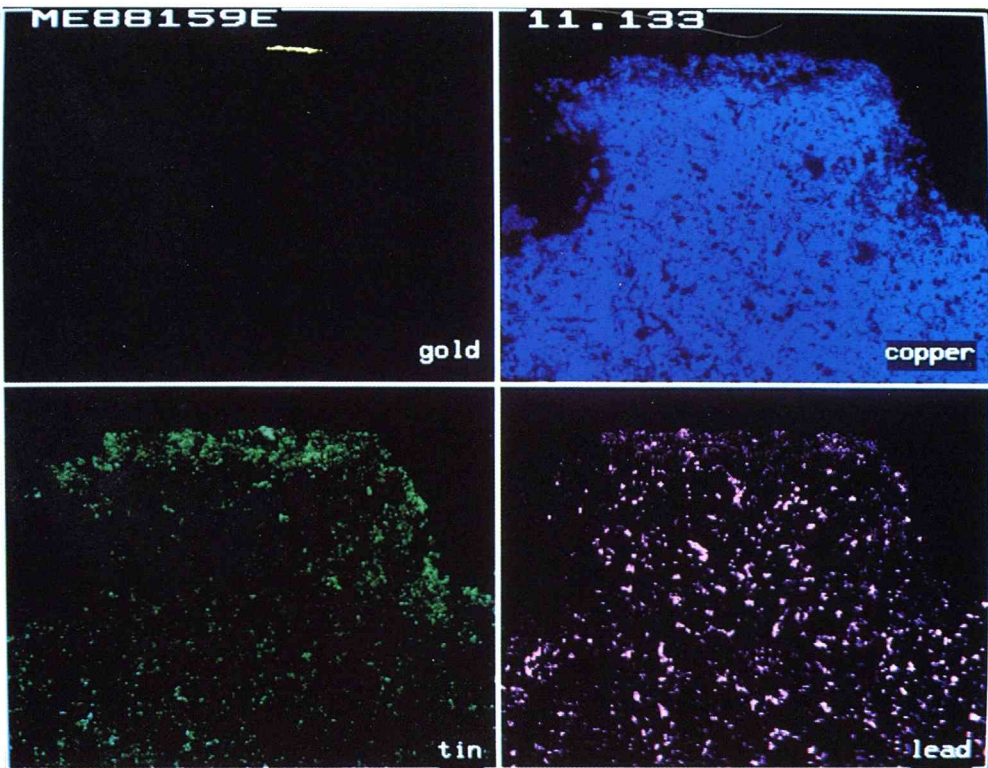


図32 ME88159E, 11.133Aの元素分布 (2)
 (黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図9b, 10と同じ)

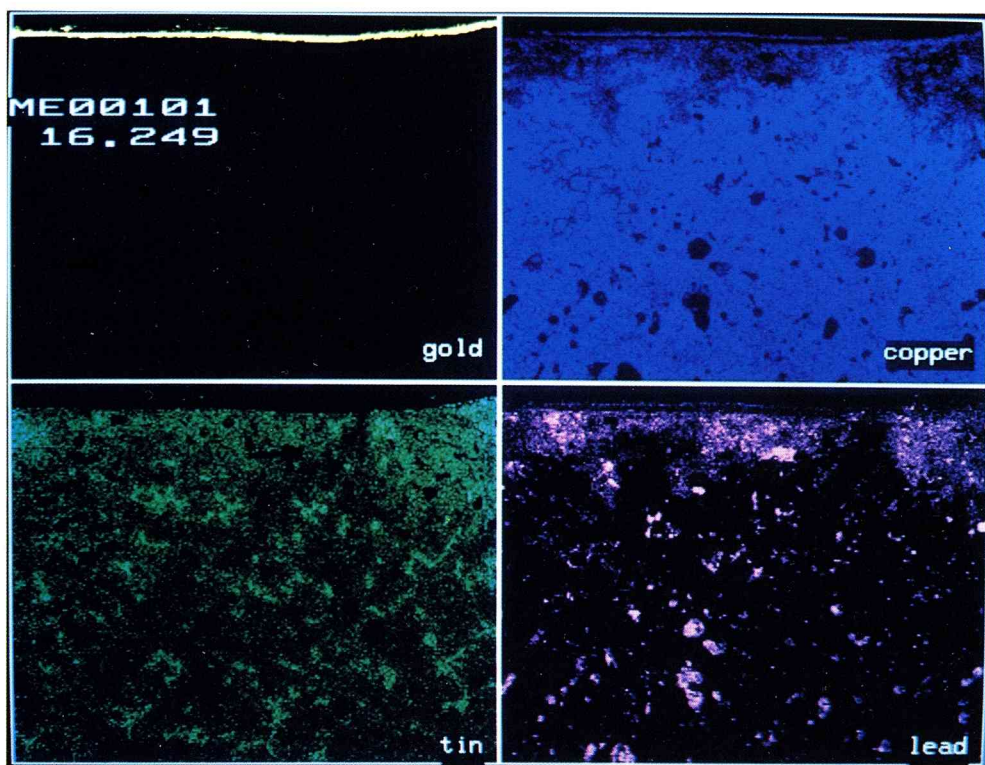


図33 ME00101, 16.249の元素分布 (2)
(黄-金, 青-銅, 緑-スズ, マゼンター鉛: 測定場所と倍率は図116, 12と同じ)

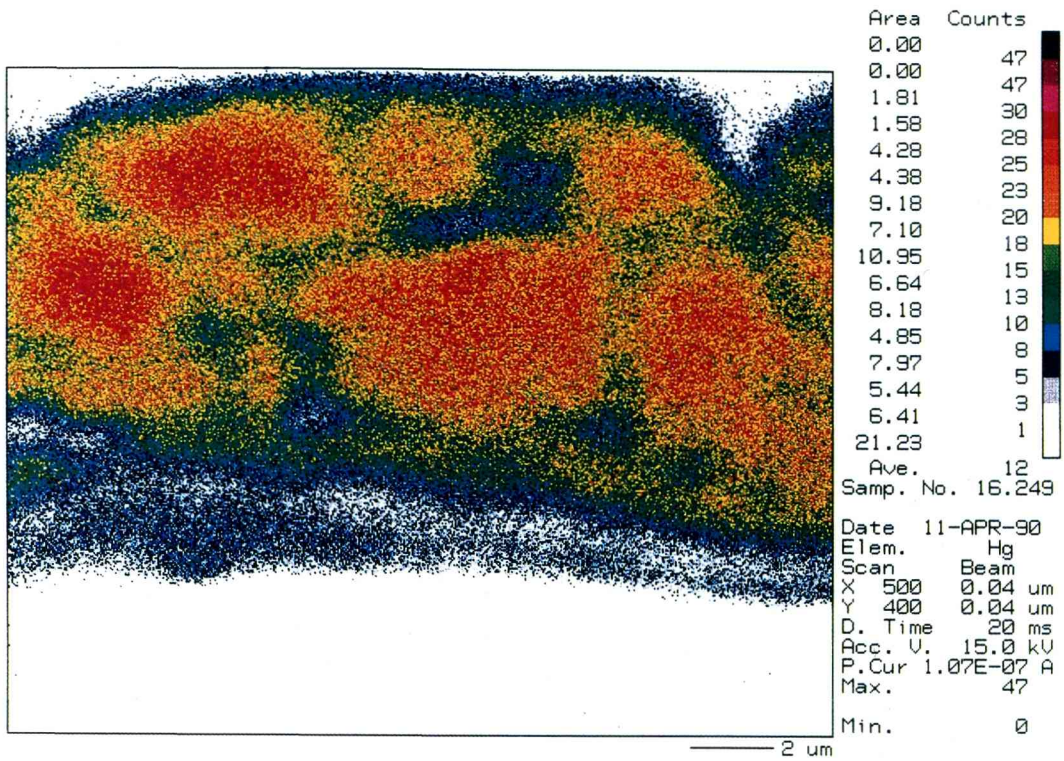
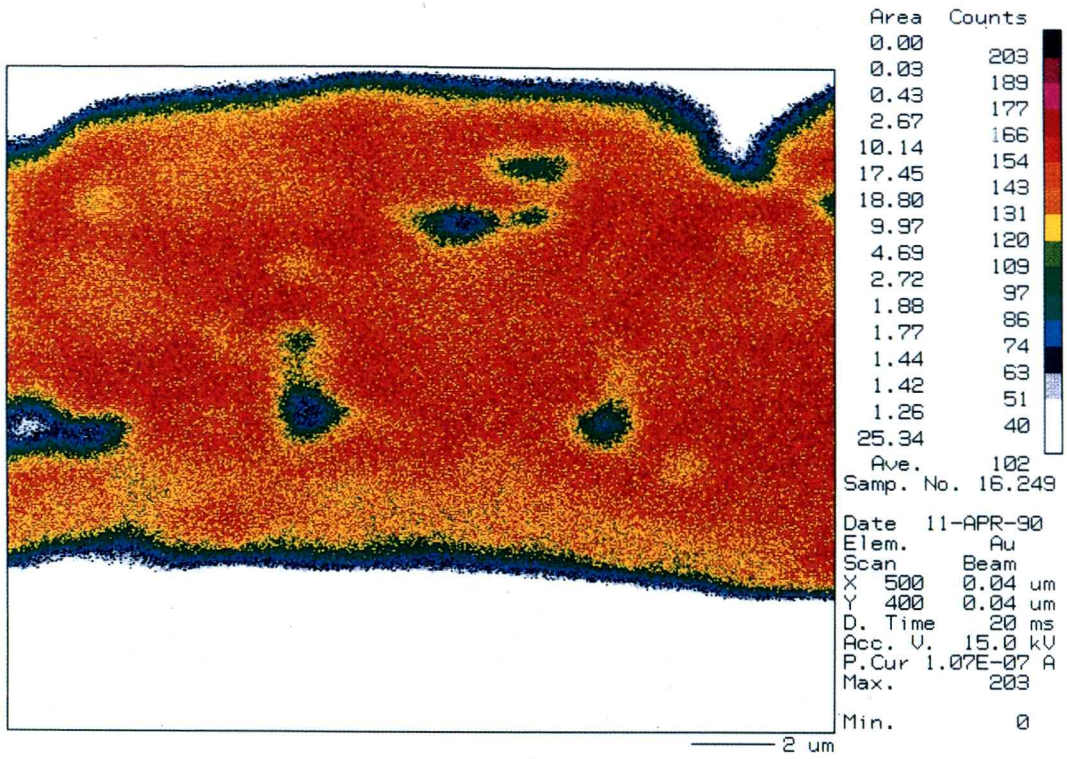


図34 金めっき層の分析結果 (ME00101, 16.249: ×6000)
 上: 金の分布, 下: 水銀の分布

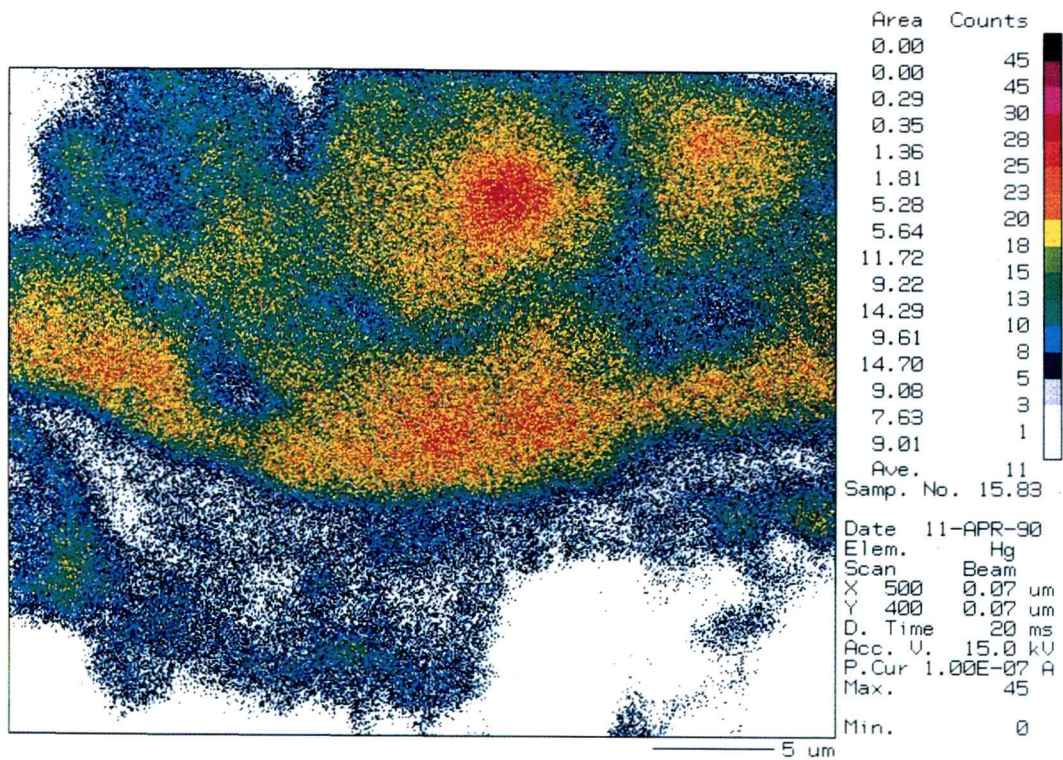
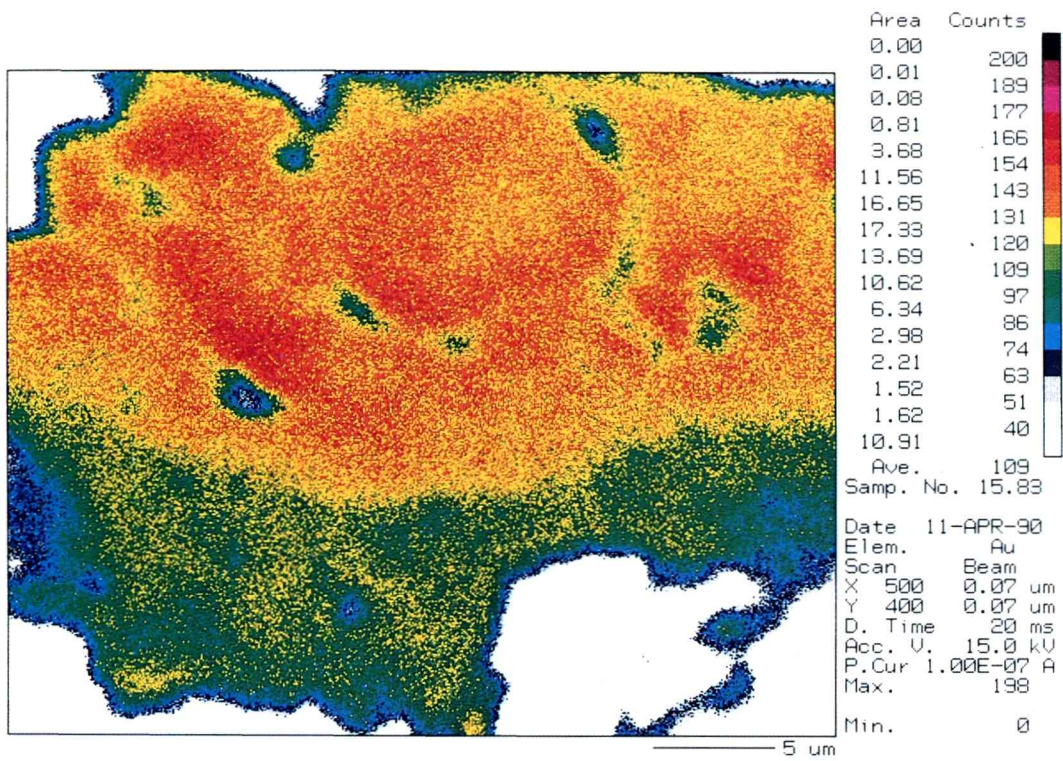


図35 金めっき層の分析結果 (ME84233 B, V15.83B: ×3300)
 上: 金の分布, 下: 水銀の分布