

## 四環壺の化学分析とその解釈

飯塚, 義之  
中央研究院地球科学研究所

<https://doi.org/10.15017/4377883>

---

出版情報 : 九州大学総合研究博物館研究報告. 18, pp.9-13, 2021-03-31. The Kyushu University Museum

バージョン :

権利関係 :

〈付録〉

## 四環壺の化学分析とその解釈

飯塚 義之

中央研究院地球科学研究所・台北市南港区研究院路2段128号

### 1. 分析試料の採取と分析の手順

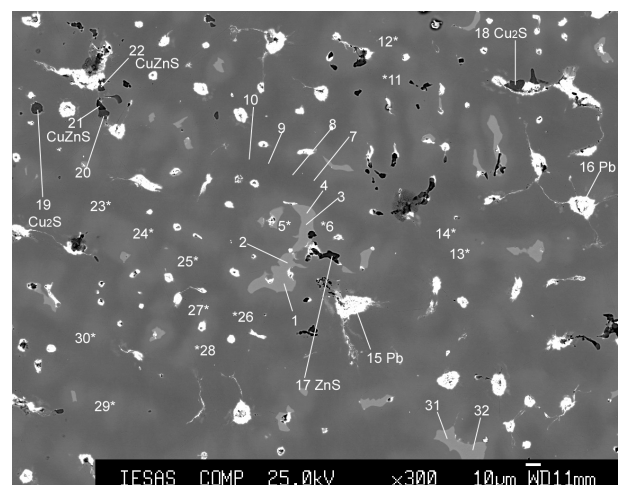
分析用の切片は、壺の高台の一部から、乾式の電動ダイヤモンドカッターを用いて5mm大の断片を切り出した。切片は、台湾・中央研究院地球科学研究所のEPMAラボにて、エポキシ樹脂に包埋し、ダイヤモンドペーストを用いて断面研磨を行い分析試料とした。研磨後の分析試料は、まずポータブルXRF（蛍光エックス線分析装置）を用いた定性分析を行い、含まれている元素を確認した。その後、炭素蒸着を行い、電子プローブマイクロアナライザー（EPMA JEOL JXA-8500F）を用いて反射電子像観察を行った。反射電子像は、走査電子線対象物の平均原子量を反映した組成像である。青銅金属相では、重元素である鉛が含まれる相はコントラストが強く（白く）、反対に比較的軽元素である銅が多く含まれる相はコントラストが弱く（暗く）表示される。また、表面の腐食相あるいは酸化した部位、鑄巣や空隙などもより暗く（黒く）見える。この反射電子像の観察から、本来の金属相でない部分を避け、研磨面の元素分布の状態を確認するための元素マッピング分析を行った。ポータブルXRFの定性分析に基づき、測定した元素を、原子番号（Z）順に酸素（O）、ケイ素（Si）、硫黄（S）、鉄（Fe）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ヒ素（As）、錫（Sn）、鉛（Pb）の10元素とした。マッピング時の電子プローブ条件は、加速電圧25kV、照射電流15nA、径<1μm、ステージ移動による各点の測定は縦横それぞれ0.5μmごと、各点の測定時間は0.03秒とした。マッピングの対象とした10元素は、マッピング分析から得た元素分布状態の観察後、各金属相についての化学組成を求めるための定量分析（点分析）を行った。さらに金属切片全体（bulk, バルク）の化学組成を求めるため、縦横50μm毎に計363ポイントの定量分析を行い、得られた分析値から平均値を求めた。これら

10元素のうち、酸素は金属中の酸化（腐食）状態の確認をするために、ケイ素は鑄型などに用いられたと考えられる粘土物質の混入の有無を確認するために行った。定量分析に用いた電子プローブ条件は、加速電圧25kV、照射電流15nAで、点分析では径1μm、平均組成分析では径5μmとした。分析値はMetal-ZAF補正法を用い重量パーセント（wt.%）を求めた。

ポータブルXRFの分析方法の詳細については、飯塚ほか（2020）、EPMAを使用した青銅金属の分析については、飯塚・内田（2013）、飯塚・内田（2014）に詳しい。

### 2. 電子顕微鏡観察からみた断面の微細組織

図A1（上段）に断面組織の反射電子像と金属相について定量分析を行ったポイントを示す。平均化学組成、それぞれの最大値、最小値、さらに図A1に示した金属相からの点分析結果は表A1（下段）に示す。また同領域の元



図A1 観察試料断面の反射電子（組成）像

鉛（Pb）の析出相が強いコントラストで（白く）観察される。基質部は青銅金属相。各数字は点分析（表A1）の位置を示す。スケールは10μm。

表 A1 四環壺金属切片の化学組成

wt.%	O	Si	S	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb	Total	100Sn/(Cu+Sn)	Zn/(Cu+Zn)	Zn/(Cu+Sn+Zn)
Average	0	0	0.16	0.12	86.20	0.98	0.83	6.97	1.17	2.60	99.05	7.49	1.13	1.06
Minimum	0	0	0	0.01	0.39	0	0	0	0.00	0.05	96.39	0	0	0
Maximum	0	0	24.28	2.22	93.92	25.55	2.37	20.83	7.66	101.04	102.79	22.97	39.53	39.06

FE-EPMA (JEOL JXA-8500F: 25kV, 15nA, 5 $\mu$ m dia. Beam; 50 $\mu$ m interval analysis); N (total numbers of spots) = 359.

wt.%	O	Si	S	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb	Total	100Sn/(Cu+Sn)	Zn/(Cu+Zn)	Zn/(Cu+Sn+Zn)
Spot-1	0	0	0.01	0.10	70.63	0.14	1.92	19.61	7.24	0.33	99.98	21.73	0.20	0.16
Spot-2	0	0	0.00	0.10	69.92	0.16	1.78	20.71	7.14	0.28	100.10	22.85	0.23	0.18
Spot-3	0	0	0.01	0.18	70.08	0.19	1.90	20.45	7.05	0.27	100.14	22.59	0.28	0.21
Spot-4	0	0	0.01	0.14	69.64	0.14	1.98	20.44	7.68	0.33	100.36	22.69	0.20	0.16
Spot-5	0	0	0.01	0.08	85.15	0.45	1.54	10.61	1.95	0.09	99.88	11.08	0.53	0.47
Spot-6	0	0	0.01	0.11	87.19	0.70	0.92	8.53	1.11	0.17	98.74	8.91	0.80	0.73
Spot-7	0	0	0.00	0.12	91.32	1.23	0.65	4.51	0.50	0.13	98.47	4.71	1.33	1.27
Spot-8	0	0	0.01	0.12	92.14	1.33	0.44	3.78	0.44	0.14	98.41	3.94	1.42	1.37
Spot-9	0	0	0.01	0.13	92.45	1.31	0.38	3.59	0.41	0.19	98.47	3.74	1.40	1.35
Spot-10	0	0	0.00	0.11	89.02	0.83	0.76	6.83	0.95	0.18	98.68	7.13	0.92	0.86
Spot-11	0	0	0.02	0.13	91.64	1.21	0.50	4.47	0.53	0.22	98.72	4.65	1.30	1.24
Spot-12	0	0	0.01	0.08	85.46	0.37	1.24	10.16	1.97	0.20	99.48	10.63	0.43	0.38
Spot-13	0	0	0.02	0.09	87.12	0.59	0.93	9.80	1.41	0.20	100.16	10.11	0.67	0.60
Spot-14	0	0	0.01	0.12	87.43	0.72	0.93	8.78	1.27	0.07	99.33	9.13	0.81	0.74
Spot-15	8.12	0	0.24	0.00	3.97	0.00	0.04	0.19	0.34	100.63	113.52	4.60	0.00	0.00
Spot-16	0	0	0.09	0.00	2.53	0.00	0.00	0.08	0.21	98.49	101.40	3.00	0.00	0.00
Spot-17	2.74	0	29.51	1.96	5.01	46.38	0.00	0.39	0.26	0.63	86.88	7.16	90.25	89.58
Spot-18	0	0	20.81	2.85	73.34	0.35	0.00	0.02	0.01	0.49	97.87	0.03	0.47	0.47
Spot-19	0	0	20.90	2.99	72.91	0.79	0.04	0.02	0.00	0.54	98.19	0.02	1.08	1.08
Spot-20	0	0	20.17	2.06	74.78	0.23	0.00	0.04	0.02	1.71	99.01	0.05	0.31	0.31
Spot-21	3.36	0	25.85	1.48	21.04	37.51	0.00	0.74	0.19	3.01	93.18	3.39	64.06	63.27
Spot-22	2.14	0	19.94	1.14	24.29	35.86	0.18	1.37	0.45	0.51	85.88	5.34	59.62	58.29
Spot-23	0	0	0.01	0.15	92.21	1.26	0.50	3.89	0.46	0.06	98.54	4.05	1.35	1.29
Spot-24	0	0	0.01	0.13	89.92	1.20	0.66	5.58	0.74	0.15	98.39	5.84	1.32	1.24
Spot-25	0	0	0.01	0.11	90.26	0.98	0.61	6.02	0.70	0.10	98.80	6.25	1.08	1.01
Spot-26	0	0	0.01	0.14	92.36	1.29	0.46	3.98	0.45	0.18	98.87	4.13	1.38	1.32
Spot-27	0	0	0.02	0.12	85.75	0.60	1.10	9.37	1.79	0.15	98.90	9.85	0.70	0.63
Spot-28	0	0	0.00	0.09	86.69	0.64	1.04	9.09	1.37	0.18	99.10	9.49	0.74	0.67
Spot-29	0	0	0.01	0.09	87.95	0.85	0.89	7.89	1.02	0.10	98.80	8.23	0.96	0.88
Spot-30	0	0	0.01	0.10	86.39	0.68	1.11	9.16	1.65	0.13	99.23	9.59	0.78	0.71
Spot-31	0	0	0.01	0.13	70.78	0.17	1.93	19.97	6.94	0.21	100.14	22.01	0.23	0.18
Spot-32	0	0	0.00	0.08	70.78	0.20	1.80	20.49	6.85	0.20	100.40	22.45	0.28	0.21
Average	0.51	0	4.30	0.48	71.88	4.32	0.82	7.83	1.97	6.57	98.69	9.04	7.35	7.21
Minimum	0	0	0	0	2.53	0	0	0.0155	0	0.06	85.88	0.02	0.0	0.0
Maximum	8.12	0	29.51	2.99	92.45	46.38	1.98	20.71	7.68	100.63	113.52	22.85	90.25	89.58

FE-EPMA (JEOL JXA-8500F: 25kV, 15nA, 1 $\mu$ m dia. beam)

素マッピング分析結果は図 A2 に示す。

金属相のバルク組成は、酸化している部位を除き、すなわち酸素が測定された分析値を除外した計359データから平均値を求めた。その結果、バルクの錫比 (Sn/[Cu+Sn] 値) は7.5%で、鉛2.6wt.%, アンチモン1.2wt.%, 亜鉛1.0wt.%, ヒ素0.8wt.%, 硫黄0.2wt.%, 鉄0.1wt.%を含有する青銅ということが明らかとなった。一方、ケイ素の含有が認められないことから、土壌物質混入の影響がないことが認められる。ただし、反射電子像 (図 A1)、マッピング結果 (図 A2) からわかるように、断面の一部には酸素の分布がみられた。金属相は不均質で、樹状組織が観察される。鉛は析出した金属相として白く観察される。点分析結果によって、鉛は、金属鉛 (spot-16)、酸化鉛 (spot-15: 酸化鉛の分析値総計が100wt.%を大きく上廻っているのは、金属相での補正を行ったことによる) の状態で析出している。主要な金属相 (spot7-12) は、青銅 (銅・錫二成分系) のいわゆる $\alpha$ 相で、錫比 (Sn/[Cu+Sn] 値) は、4%から7%を示す。

また、 $\alpha + \delta$ 相にあたる部分 (spot 1-4, 31, 32) の錫比は約22%である。 $\alpha$ 相については、ヒ素を0.4から0.8wt.%, 亜鉛を1.3wt.%程度含む。また、 $\alpha + \delta$ 相ではヒ素を約2wt.%, 亜鉛を0.15wt.%前後含む。また、硫黄を含む銅・鉄の相も分布している。酸化した部位ではあるが、銅・亜鉛・硫黄 (spot 21, 22) や銅・鉄・硫黄 (spot 17-20) の相も分布している。

図 A3には平均組成を求めた全359ポイントの結果から、横軸に錫比を、縦軸に鉛、ヒ素、アンチモン、亜鉛の含有量 (wt.%) 示した。図 A3a) は縦軸を最大100wt.%に、図 A3b) は縦軸を最大30wt.%に、図 A3c) は縦軸を最大8wt.%にとり、同じデータを示している。この図から以下のことが読み取れる。鉛は一部、鉛の多くは析出相として存在し、またヒ素、アンチモンは、錫比に正比例して増加、亜鉛は錫比の増加と共に減少する。また一部、亜鉛が10wt.%ないし35wt.%を有する金属相がある。

分析の結果、研磨切片の主要化学成分は、銅と錫であり、青銅中には副次元素として、アンチモン、ヒ素、亜

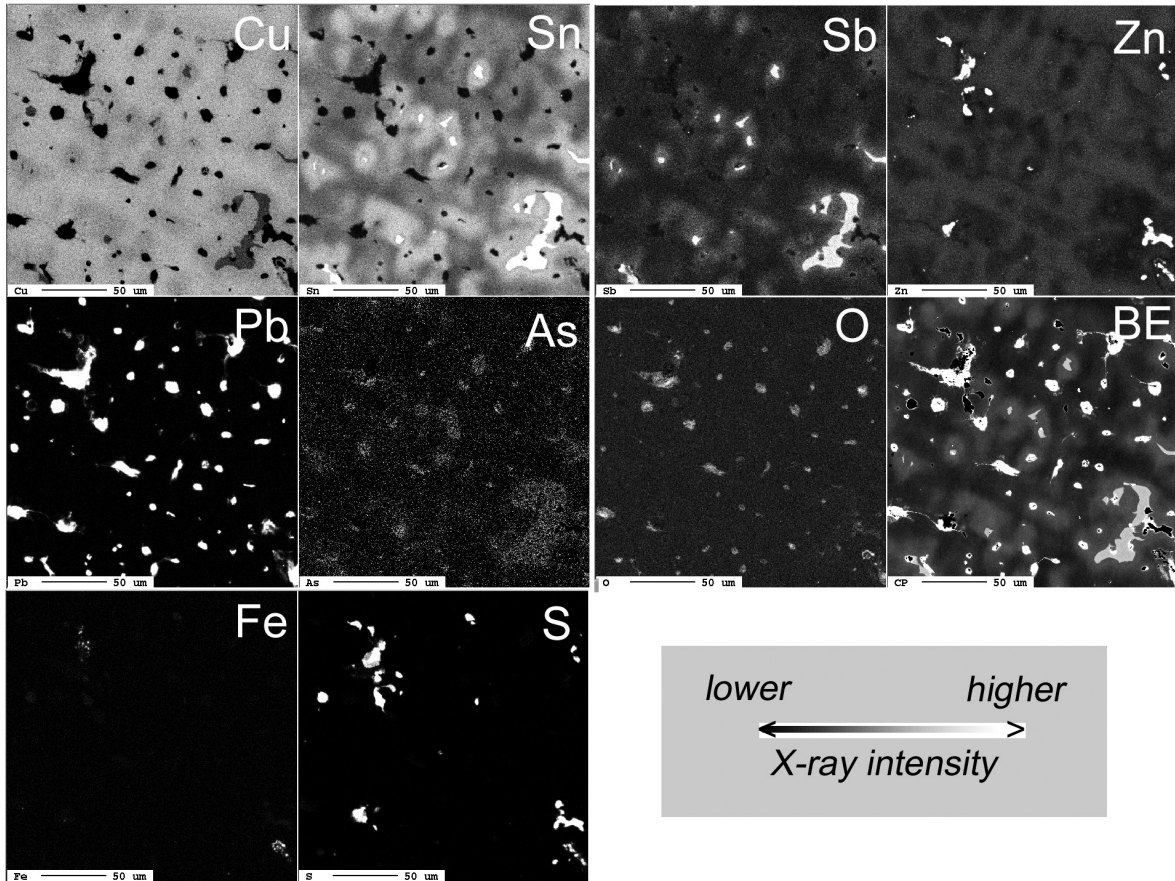


図 A2 元素マッピング結果

それぞれ銅 (Cu), 錫 (Sn), アンチモン (Sb), 亜鉛 (Zn), 鉛 (Pb), ヒ素 (As), 酸素 (O), 反射電子 (組成) 像 (BE), 鉄 (Fe), 硫黄 (S) の結果. 白黒の階調は各濃度を示す. 各図中下に示すスケールは50μm

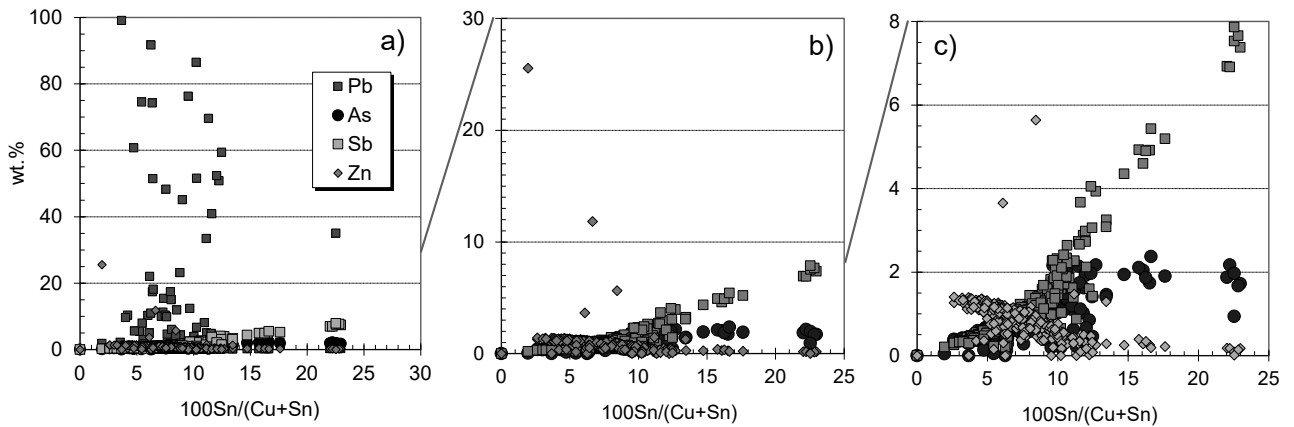


図 A3 定量化学分析結果

平均組成を求めた全359ポイントの結果から, 横軸に錫比 ( $\text{Sn}/[\text{Cu}+\text{Sn}]$ ), 縦軸に鉛 (Pb), ヒ素 (As), アンチモン (Sb), 亜鉛 (Zn) の含有量 (wt.%) 示す. 縦軸を最大値を a) は100wt.%, b) は30wt.%, c) は8wt.%とした.

鉛が含まれている. これらの元素は青銅 (銅と錫) に固溶して存在している. バルクとしての含有量は少量で, 人為的に添加されたには少量で, 材料物質に不純物として含まれていたものである可能性が高い. 析出相には,

鉛が観察され, またごく微量であるが鉄と硫黄が粒状, 数十  $\mu\text{m}$  大で認められた. ただし硫黄を含む相とその周辺に著しい腐食は認められない.

錫の量は, バルクの錫比でみると7.5%で, 組成は錫比

6～9%の部位が大多数を占める。例えば、殷墟青銅器のバルクの錫比は10～22%の範囲をあり(飯塚・内田 2013), それらと比べると、錫の量は少ない。

ヒ素やアンチモンは、中国中原で製作されていた青銅器中には含まれることはなく、中国では「北方系」とされる青銅器を特徴づける元素として認識されている。また日本の青銅にも含まれる特徴的な元素である。アンチモンは代表的な例として、日本では富本銭(ふほんせん: 銅-アンチモン合金)に含まれている。

亜鉛は金属青銅の酸化を抑制する効果と熔融青銅の粘性を下げる効果があるため現代の工芸作品では約5%程度添加されている。しかし、分析対象の壺の亜鉛(同様に錫)の量は、そこまで多くはない。亜鉛については、一部に濃度30wt.%以上の箇所が認められたことから、必ずしも青銅中に平均的に固溶しているわけではなく、むしろ異物が紛れた可能性も考えられる。亜鉛-銅の合金は、真鍮と称する。古代の真鍮でも亜鉛が10%程度含まれるが、分析した切片のバルク組成はそれを示していない。日本において真鍮はさかのぼっても12世紀に登場した合金で、日本ではそれより古い時代には使われていない元素と考えられている。中国では明代以降に公鑄銭として真鍮が一般的に使われている。

鉛は、金属青銅の融点を下げる効果があり、量の多少によらず古代より用いられている元素である。分析した切片では、鉛金属、鉛酸化物の析出相が観察された。バルクの鉛濃度は2.6wt.%であった。

硫黄、鉄を含む相は、 $\text{FeS}_2$ (黄鉄鉱),  $\text{ZnS}$ (閃亜鉛鉱),  $\text{Cu}_2\text{S}$ (輝銅鉱),  $\text{CuFeS}_2$ (黄銅鉱)などの硫化物が散在する形で含有されていた。これらは脱硫工程を行って、銅の精練する原料鉱石でもある。完全なる脱硫技術が確立されたのは近代であり、かつては脱硫の過程で除去しきれなかった硫化物が、銅あるいは青銅原料中に混じっ

ていたことは十分に考えられる(新井 2001)。

以上、化学組成という視点から見れば、この四環壺は「中国製なら初唐、日本製なら飛鳥～奈良時代の品」という解釈は成り立たないと考えられる。現代(あるいは第二次世界大戦後)の作品ではないが、古代のものともいえない。一つの可能性として、日本のヒ素やアンチモンを含む青銅銭と、銅-亜鉛合金、おそらくは真鍮銭などの古銭を鑄潰して(再利用して)、少なくとも12世紀、更に可能性を考えれば真鍮銭が広く出回ってきた15世紀以降に作ったのではないかと推察される。しかし、鑄巢なども目立たず、贗作と呼べぬような素晴らしい造形の作品であることには変わらない。

## 参考文献

- 新井宏 2001 青銅器中の微量成分と製錬法, 情報考古学, 6: 1-10.
- Budd, P., R.Haggerty, A.M. Pollard, B. Scaife, R.G. Thomas 1996 Rethinking the quest for provenance. *Antiquity*, 70: 168-74.
- Hsu Y.-K., P.J. Bray, P. Hommel, A.M. Pollard, J. Rawson 2016 Tracing the flows of copper and copper alloys in the Early Iron Age societies of the eastern Eurasian steppe. *Antiquity*, 90: 357-375.
- 飯塚義之・内田純子 2013 殷墟青銅器の化学組成からみた古代中国の鑄造技術, 中国考古学 13: 23-47.
- 飯塚義之・内田純子 2014 EPMA 法による殷墟青銅器の分析と古代中国青銅器鑄造法の解明, 日本電子ニュース 46: 25-34.
- 飯塚義之・平勢隆郎・王宇祥・鈴木舞 2020 東方文化学院(東京研究所)旧蔵戦国貨幣の金相学的再検討. 東洋文化研究所紀要, 177: 92 (277)-176 (193) 東京大学.

*Received January 13, 2021; accepted January 30, 2021*

## **Chemical analysis of a bronze jar with four handles and its interpretation**

Yoshiyuki IIZUKA

Institute of Earth Sciences, Academia Sinica: No. 128, Sec. 2, Academia Road, Nangang, Taipei 11529, Taiwan

Metallographic structure and chemical composition on a cut-out fragment from bronze jar with four handles have been investigated by electron microprobe. The result indicated that it was made of lead bronze with small amounts of arsenic, antimony and zinc. The presence of these elements and heterogeneous distribution of zinc indicate that this jar might be made of recycled metals.