

金属を通して歴史を観る

15. 奈良大仏の銅の製錬

新井 宏

日本金属工業(株)顧問

奈良東大寺の盧舎那仏像いわゆる大仏は、世界最大のブロンズ像であるばかりでなく、その主原料の使用量、産地あるいは入手経路、そして精錬や鑄造方法などについて、文献的にも考古学的にも、かなり詳細に判明している希有の例である。これに比肩し得る事例は、世界を見渡しても、近世に至るまで見出せないはずである。しかも、日本における確実な産銅の歴史は、この大仏に始まっている。金属の歴史を調べるに当たって、こんなに恵まれた事例はない。

したがって、東大寺大仏の原料銅に関する論考だけでも、『金属博物館紀要』の創刊号を飾った葉賀七三男氏の「熟銅・未熟銅—奈良時代の銅精錬技術について—」をはじめとして、久野雄一郎氏の「東大寺大仏の銅原料についての考察」『考古学論攷』14 や山口県美東町教育委員会編『長登銅山跡Ⅱ』の池田善文氏の論考があり、それらを踏まえて、佐々木稔氏が古代の銅精錬について「遺構・遺物から推定される銅製錬法」(『季刊考古学』62)として総括している。

それにもかかわらず筆者がこの問題を取り上げるのはひとつには、弥生時代や古墳時代の青銅器の組成を調べると必ず出会う微量成分(Sb, As, Bi, Fe, Sなど)の問題との関連で、東大寺大仏に含まれる砒素に注目しているからであり、もうひとつは、古代の銅製錬が、硫化銅鉱の酸化精錬段階に至っていたか否かに、重大な関心があるからである。

使われた長門長登の銅

東大寺大仏の料銅(739,560斤)として、長門の銅が使用されたことが確実なのは、『寧楽遺文』に所収された「造東大寺司牒」に、長門から送られてきた銅地金26,474斤に対するクレームが記載されているからであ

る。それによれば、銅地金には熟銅、未熟銅、生銅(上品、中品、下品)の区別があり、全体のうち、熟銅は7,638斤(28.9%)に過ぎなかった。運搬単位が16トンと、非常に大規模なものであった状況もよく判る。

また考古学の面からは、山口県美東町の長登銅山跡から、奈良時代前半にさかのぼる横坑が発見されており、その長登銅山跡から出た銅片と東大寺大仏殿西回廊そばから出た青銅塊の組成が一致している事実がある。「国銅を尽した」事業であるから、銅産地が長登銅山に限られたはずはないが、まず主要な役割を果たしたことは疑いないであろう。

長登銅山跡からは、20基ほどの炉跡が発見されている。いずれも焼土面や炉底部のみの遺存で、製錬炉としての復元案にも、火床炉と円筒型炉の両案あり、原料鉱が酸化銅鉱に限られたのか、すでに硫化銅鉱の酸化精錬がおこなわれていたのかをめぐって意見の対立がある。金属関係者の意見としては、葉賀七三男氏と佐々木稔氏が火床炉による硫化銅鉱の製錬説を採り、植田晃一氏と内田俊秀氏が縦型炉による酸化銅鉱主体の製錬説を採っている。概要が『季刊考古学』62の「古代・中世の銅生産」特集に紹介されているので参照してほしい。なお、日本の鉱産技術史書として燦く西尾銈次郎氏の『日本鉱業史要』では、日本の古代銅製錬法を酸化製錬法とし、原理においては「山下吹なる真吹法と異なる所なし」としている。総じて、硫化銅鉱の酸化精錬を肯定しているのが流れであろう。

さて、筆者の意見は、第3回にも述べたように、もし硫化銅鉱を使用したとしても、鉄分を多く含む黄銅鉱を使用できる段階には至らず、酸化製錬法はおこなわれていなかったとするものである。それは、必ずしも金属学的な考察によるものではなく、むしろ大仏鑄造

以降、日本における銅産が極度に停滞する状況をふまえた社会学的な考察からである。しかし筆者も金属屋であり、金属屋としての視点から、もう少しきちっとした議論をしておきたい。

酸化銅製錬か硫化銅製錬か

もちろん、長登銅山で鉱石の一部に硫化銅鉱を用いていたことには異論がない。大仏の組成に多量の砒素を含んでいるばかりでなく、長登銅山の遺物にも砒素を多く含んでおり、このような砒素は長登銅山の場合、硫砒銅鉱 (Cu_3AsS_4) などの硫化銅によるからである。しかし、硫砒銅鉱のように鉄分を多く含まない場合は、山下吹きのように酸化精錬を経て大量の鉄分を除去する必要がなく、技術的には酸化銅鉱の製錬と大差がない。したがって鉱石中や粗銅に、多量の硫黄を認めたからと言って、硫化銅鉱の酸化精錬がおこなわれていたと短絡することは避けなければならない。むしろ還元性雰囲気における酸化銅製錬では、不可避免に入る硫黄を酸化除去し得ないので、硫黄がしばしば残留することがあるからである。

ところで、人類が初めて合金として用いたのは、錫青銅ではなく砒素青銅である。砒素青銅は鑄造材の強度の点でも冷間加工硬化性の点でも全く錫青銅に遜色がない。しかも錫の場合とは異なり、銅鉱石と砒素鉱石は共存する 경우가多く、銅と砒素を共に含む硫砒銅鉱 (Cu_3AsS_4) さえ存在しているのであるから、人類が初めて利用する合金となったのは当然であったと言える。おそらく、酸化物系の銅鉱石の孔雀石 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) と砒素カンラン石 ($\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$) を混合製錬したのが始まりだろうと言われている。もちろん酸化物系の孔雀石と硫化物系の硫砒銅鉱 (Cu_3AsS_4) の混合製錬でも可能であろう。

しかし、砒素青銅器の時代に、鉱石精錬から直接、砒素青銅を作ったかといえ、否定的な意見が多い。Craddock 博士 (『金属博物館紀要』10) によれば、鑄造用と鍛造用の砒素青銅では、明らかに砒素量の差があり、スペインでは、銅原料中には砒素を認めないのに、モールド付着物に砒素を認めた例もあると言う。

砒素の沸点は 615°C 、砒素酸化物 (As_2O_3) の沸点は 457°C である。酸化焙焼すれば、その多くが SO_2 のような揮発性の酸化物として除去されてしまうであろう。奈良の大仏には、砒素が 3% 入っているのであるから、この素材がどのようにして準備されたか、日本の銅生産の歴史にとっては、極めて興味深い問題なのである。

異常に高かった鉄と砒素

さて、それではここで、飛鳥・奈良時代の青銅器の組成を概観しておこう。表 11 に示す。

飛鳥・奈良時代の銅のいちじるしい特徴は、砒素と鉄が異常に高く、いずれも 2% 以上の場合が多いことである。弥生時代や古墳時代の青銅器 (銅剣、銅矛、銅鐸、銅鏡) の分析結果を収録した内田俊秀氏のデータベースを見ても、約 170 件中、砒素が 1% を超える例は皆無であり、鉄が 1% を超える例も、高錫合金の非青銅器に 3 件認められるに過ぎない。まったく雲泥の差である。

一般的に言って、銅合金中で鉄は最も酸化されやすい金属であり、製錬中に簡単に酸化除去される。また砒素も鉄ほどではないが銅より酸化されやすく、しかもその酸化物の沸点が極めて低いので、焙焼や製錬で除去されやすい。そのことが頭にあれば、このように高濃度の砒素や鉄が残っている銅が、酸化精錬で作られたなどは、とても考えにくいというのが直感的な認識である。しかしこの問題は、直感的な認識などに頼るのではなく、国外での研究成果も参照し、さらには熱力学的な検討を経て考察してゆくべきであろう。そのためにまず国外における状況を見てみよう。

朱寿康氏 (『金属博物館紀要』7, 11) によれば、中国最大の古代銅山であり、西周から前漢までの 500 年間に 10 万トンの銅産をおこなった湖北省の銅緑山では、炉床面積 0.2m^2 で高さが 1.5m 程度 (推定) の縦型炉跡が 10 基ほど見ついている。原料としては赤銅鉱 (Cu_2O) や自然銅を伴った孔雀石 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) が用いられ、残存銅片からは、鉄を 5.42% と 5.44% 検出しているという。すなわち酸化銅鉱を用いた還元製錬がおこなわれていたわけである。

その結果と関係があろうが、前漢代に 280 億枚 (10 万トン) も作られた五銖銭の組成を調べてみると、一般的に鉄分や砒素分が高い。たとえば、平尾ら「前漢銭および摸鑄銭の化学組成」『古文化財の科学』29) によれば、鉄 0.65~3.0%、砒素 0.3~1.0% となっており、中国での報告 (『満城漢墓発掘報告』文物出版社、1980) でも、鉄は 0.36~1.91% とある。その後の中国の銅銭の鉄分が、0.5% を超える例がほとんど認められないのと比べると、意識的な配合ではなく、粗銅をそのまま溶解鑄造したものであると思われる。

鉄分低い古代西欧青銅器

銅合金中の鉄については大英博物館の Craddock 博士

表11 古代の日本青銅器の組成

出土地	試料の種類	年代	As	Pb	Sn	Sb	Fe	Bi	Zn	C	O	S	出典
山口県秋芳町中村遺跡	銅塊	7世紀	2.18	0.11	0.71	0.20	2.32	0.25	0.21		0.32	0.54	①
山口県秋芳町国秀遺跡	銅塊	7世紀	2.89	0.13	0.24	0.13	4.99		0.45				②
兵庫県伊丹廃寺	相輪部品	7世紀後半	6.42	27.34	0.56	0.38	3.47	0.20	0.02	0.18	4.46	0.64	③
大阪府海会寺	相輪部品	7世紀後半	2.47	0.38	0.40	0.10	3.47	0.15	0.08	0.07	0.65	0.26	③
羽曳野市野中寺	粒状片	7世紀	3.23	0.52	2.20	0.06	0.05		0.02				③
京都府山城町	銅塊	7~8世紀	2.61	0.75	9.80	0.00	1.27	0.60	0.00				③
加古川市西守廃寺	相輪部品	8世紀	1.85	0.51	0.58	0.21	2.80	0.23	0.05				③
埼玉県日高町	風鐸	8世紀	13.81	11.99	0.16	0.13	0.76	0.06	0.03	0.30	3.40	0.63	③
城陽市精道廃寺	相輪部品?	8~9世紀	14.27	0.76	1.18	0.68	18.05	0.03	0.02				③
坂戸市勝呂廃寺	相輪部品	8~10世紀	16.69	4.96	0.81		21.49		0.02				③
奈良県法隆寺	擦	奈良時代	1.76	0.56	0.63		0.82		0.10				③
兵庫県多可寺遺跡	銅滴	奈良時代	1.91	0.60	0.82	0.10	1.23	0.35	0.02	0.54	14.40	0.35	③
和銅開珎	n=12の平均	8世紀初	0.06	6.41	6.45		3.33						④
皇朝十二銭	万年通宝	760年	13.68	2.04	2.88	1.68	1.48						④
皇朝十二銭	神功開宝	765年	4.98	4.65	4.78	0.98	0.98		0.40				④
奈良県東大寺	大仏	8世紀	2.91	0.57	1.43	0.06	0.16	0.16					③
東大寺大仏殿西回廊	青銅片赤銅色	8世紀	1.77	0.06	0.05	0.01	0.07	0.12	0.01		0.62	0.01	③
東大寺大仏殿西回廊	青銅片銀白色	8世紀	2.92	0.51	17.70	0.26							
東大寺大仏殿西回廊	青銅片黄色	8世紀	3.18	0.54	4.32	0.20	0.03	0.17	0.05				③
北九州市尾崎遺跡	板状塊	9世紀	2.29	0.12		0.01	0.01					0.01	③
京都市内	板状塊	9世紀	0.12	0.36	0.05	0.05	0.10	0.03	0.02			0.05	③

① 葉賀七三男「中村遺跡出土小銅塊・鉱石の分析調査結果」『中村遺跡』山口県埋蔵文化財調査報告100集、1987

② 葉賀七三男「国秀遺跡出土遺物の金属学的調査結果について」『国秀遺跡』山口県埋蔵文化財調査報告152集、1992

③ 内田俊秀「日本における7世紀から10世紀の銅合金の特徴について」『金属博物館紀要』21, 1994の収録資料。原典は省略。

④ 甲賀宣政『考古学雑誌』9, 1919

が面白いことを主張している (Iron in ancient copper, Archaeometry, 29). 幸い『金属博物館紀要』にも概要が紹介されているので日本においても知られているであろう。

Craddock 博士によれば、ヨーロッパ各地の青銅器の鉄分析値を 5000 件近く集めて解析した結果、青銅器時代の初期ほど、不純分は多いのに鉄の値が低く (0.1% 以下がほとんど)、後期になると不純分はむしろ減少するのに鉄の値は高く (0.3% 程度) になってゆくという。その理由について Craddock 博士は、かなり長文の説明をしている。

簡単に要約してしまうと、その趣旨を誤る恐れもあるが、要は、青銅器時代初期には、鉄分の少ない高品位の鉱石のみを使用したため、スラグ低融点化に必要な鉄分が供給されず、スラグ形成が不十分であったのに対し、後期になると鉄分を含む鉱石を使用するようになり、併せて造滓剤も使用され、そのため銅中の鉄分が高くなっていったとの趣旨のようだ。すなわち、彼の描くシャフト型炉とその解説文によると、流動性スラグが形成されると、上部でできた銅滴が、スラグ層を通過する際に、そこで鉄を吸収してしまうのだと言う。そういう説明もあるだろうが、熱力学的な平衡からみて低温製錬では鉄分が下がるのが当然で、そのうえ流動性スラグが形成されないと、固い酸化鉄などを除

去しながら操業することになり、炉高を低くする必要を生じ、ますます鉄が除去されやすくなると説明しても良いだろう。どうも、金属屋にとっては、もう少し熱力学的な説明であってほしいと思うのであるが、それでは一般の方には解らないのかも知れない。

それにしても、古代ヨーロッパ地域では、中国や日本のように数%にも達する鉄を含む銅がほとんど見られないことには注目する必要があるだろう。前6世紀から鉄鉄 (鑄鉄) を持っていた中国と、14世紀頃まで鉄鉄を利用しなかったヨーロッパでは、同じ還元炉でも中国の方がはるかに徹底して高炉的であり、それが青銅器時代以来の伝統であったと考えれば、技術史的な理解が面白くなる。

もっとも誤解のないように言っておくと、Craddock 博士の言うヨーロッパはエジプト、ギリシャまでのことで、中東イスラエルのティムナ鉱山では、中国やインドそして日本と同様にいちじるしく鉄分の高い銅が見つまっている。このティムナ鉱山は「ソロモン王の銅鉱山」と言われていたもので、1964年から発掘調査がおこなわれ、その成果は金属考古学界にとって極めて重要なものとなっている。なおそこの銅製錬方式は、酸化銅鉱の還元製錬であったと結論づけられている。

鉄砒素組成が示す製錬方式

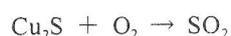
さて、ここでごく簡単な熱力学的な検討をおこなってみたい。簡単なことなので、すでに便利な図表があると思って探してみたが、見当たらないので自分で作成した。表計算の流れは、①銅中に含まれる各金属の[金属/金属酸化物]の平衡酸素圧を求め、どの成分が酸化しやすいかの目安を得ること、②同じく各金属の[金属/金属硫化物]の平衡硫黄

圧を求め、どの成分が硫化しやすいかの目安を得ること、③銅硫化物(白鉛: Cu_2S)の存在下で、Sを燃焼除去するために必要な平衡酸素圧を SO_2 が 0.01 気圧の条件で計算し、その酸素圧に平衡するCu中のFeの活量を求めること、④Cu中のFe活量から、固溶するFeの組成を計算すること、となっている。

すなわち、もし硫化砒石の酸化精錬がおこなわれていたとするなら、Feが必然的にどこまで下がってしまうかを計算してみようというのである。結果を表12に示す。

表を読むのがわずらわしいであろうから若干コメントすると、純金属で比較すれば、Cuに比べ、Asは3~4桁、Feは8桁も酸化しやすくなっている。逆にCuに比べ、Asは4~5桁、Feも1桁硫化しにくい。Feの方がCuよりも硫化しにくいと言うと、意外に感じるであろうが、これらの計算結果は、純金属の場合であって、FeO共存下ではFeSの活量が小さいし、酸化製錬下においては、FeSがFeOまで酸化されることが優先するので、 Cu_2S が先に脱硫されることはない。

硫化銅の酸化製錬をおこなうということは、 Cu_2S の十分な存在状態下で



の反応が進むことであり、その際の SO_2 の分圧は、生産性を考えると必然的に 0.01 気圧以上でなければならない。 SO_2 の分圧を 0.01 気圧とすれば、[Cu/ Cu_2S]の平衡 S_2 圧との関係から、その系の O_2 の平衡圧は求まり、さらに [Fe/FeO] の O_2 との平衡関係から、Feの活量が定まる。Cu中のFeの活量係数は調べてないが、状態図から推定してみると、1100°Cで25程度、1300°Cで10程度である。これをもとに計算したCu中のFe濃度は0.01~0.43%であり、とても1%を超える状況にない。

表12 各金属の酸化・硫化圧と $\text{SO}_2=0.01$ 気圧の時のCu中の平衡Fe量(%)

平衡物質と平衡ガス圧	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
As/ As_2O_3 平衡 O_2 圧*	9.35×10^{-10}	1.06×10^{-8}	8.84×10^{-8}	5.72×10^{-7}
Cu/ Cu_2O 平衡 O_2 圧	6.85×10^{-6}	4.73×10^{-5}	1.87×10^{-4}	5.49×10^{-4}
Fe/FeO 平衡 O_2 圧	4.32×10^{-14}	1.00×10^{-12}	1.57×10^{-11}	1.43×10^{-10}
S_2/SO_2 平衡 O_2 圧	1.13×10^{-10}	9.78×10^{-10}	6.41×10^{-9}	3.36×10^{-8}
As/ As_2S_3 平衡 S_2 圧*	1.01×10^{-2}	3.56×10^{-2}	1.07×10^{-1}	2.82×10^{-1}
Fe/FeS 平衡 S_2 圧	2.35×10^{-6}	1.48×10^{-5}	5.03×10^{-5}	1.47×10^{-4}
Cu/ Cu_2S 平衡 S_2 圧	1.56×10^{-7}	7.75×10^{-7}	3.35×10^{-6}	1.22×10^{-5}
Cu/ Cu_2S 平衡 S_2 圧	1.56×10^{-7}	7.75×10^{-7}	3.35×10^{-6}	1.22×10^{-5}
同平衡 O_2 圧($\text{SO}_2=0.01$)	2.87×10^{-9}	1.11×10^{-8}	3.50×10^{-8}	9.63×10^{-8}
Cu中の平衡Fe活量	0.00155	0.00379	0.00847	0.01711
Cu中の平衡Fe量(%)	0.006	0.022	0.092	0.43

* 該当温度の純物質なく、外挿推定値

すなわち、硫化銅砒の酸化製錬では、Feが1%以上もCu中に残留することなど起こり得ないのである。よく銅製錬の教科書に出てくる鉛($\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$)と平衡するCu中のFeの値が高いのは、水素飽和の還元性雰囲気下の話なので注意を要する。

それならば、もし硫化銅砒を事前に焙焼して、酸化物化してから製錬したらどうかという問いかけがある。もちろんFeを多量に含まない輝銅砒(Cu_2S)や硫砒銅砒(Cu_3AsS_4)の場合は可能である。しかし硫砒銅砒を焙焼すれば、砒素の多くは揮発性酸化物として除去されてしまうので、はたして多量のAsの残留が有り得たであろうか。800°Cで比較すると、 SO_2 と As_2O_3 の平衡酸素圧はほぼ等しく、Sを除去することは同時にAsを除去することを意味するからである。

一方、Feを多量に含む黄銅砒(CuFeS_2)の場合は、焙焼でできた多量の鉄酸化物の処理が容易ではない。江戸期になっても、非常に大がかりな焙焼処理をおこないつつ、脱硫処理としては予備段階に留まり、その後、素吹きや真吹きにかけて酸化製錬しなければならなかったのであるから、理論的には可能でも実現は難しかったと思われる。

からみの硫黄分が示す製錬方式

銅中の鉄あるいは砒素の残留量と製錬方式の関係を検討したついでに、もう1つのポイントである、からみの組成と製錬方式の関係についても触れておきたい。

からみ(鍔)とは、銅砒石製錬の際にできるスラグで一般的にはFeOを20~50%、 SiO_2 を20~40%含む他に Fe_2O_3 、CaO、MnO、 Al_2O_3 などで構成されている。製錬プロセスで発生するものなので、硫化砒の酸化製錬に

表 13 からみ中のCu/Sと製錬銅鉱石種の関係

鉱山		Cu	S	Cu/S	鉱種	注	鉱山		Cu	S	Cu/S	鉱種	注
ティムナ	BC10~8世紀	0.50	0.30	1.70	酸化銅鉱	①	銅緑山	X I (n=52)	0.61	0.38	1.61	硫化銅鉱	②
	AD1~3世紀	1.60	0.50	1.60	酸化銅鉱			V II (n=5)	0.49	0.07	6.90	酸化銅鉱	
フェイナン	BC4000~3000	28.50	0.06	475.0	酸化銅鉱			Donglike (n=12)	0.78	0.02	45.80	酸化銅鉱	
	BC2900~2300	2.47	0.13	24.70	酸化銅鉱			Nonghang (n=5)	0.84	0.03	31.10	酸化銅鉱	
オマーン	BC3000~2500	7.30	0.70	10.40	酸化銅鉱		長登大切	(n=9)	1.01	0.11	8.90		③
	BC2500~1900	2.21	0.27	8.20	酸化銅鉱			試1~3	1.02	0.18	5.60		
オマーン	AD9~10世紀	0.90	2.70	0.33	硫化銅鉱		長登大切	試4~10	0.85	0.1	8.40		④
	AD12~19世紀	0.40	2.60	0.15	硫化銅鉱			試11	13.23	3.27	4.00		
	BC3000~2100	3.72	0.19	19.60	酸化銅鉱			試15~19	3.11	0.73	4.30		
銅緑山	BC6世紀	0.79	0.54	1.50	酸化銅鉱		多田上野	14~15世紀	2.21	1.42	1.56	硫化銅鉱	⑤
長登銅山	奈良時代	0.68	0.14	4.85	酸化銅鉱			石垣山	16世紀	1.30	2.34	0.56	
石見下河原	AD17世紀	0.24	0.82	0.29	硫化銅鉱		石垣山	18~19世紀	0.47	0.90	0.52	硫化銅鉱	
一ノ坂銀山	AD17世紀	0.62	3.23	0.19	硫化銅鉱			久根鉱山	江戸時代	0.27	0.25	1.06	

① 植田晃一「鉱業の源流を訪ねて」『日本鉱業史研究』34, 1997

② Yanxiang Li "Two kinds of slag from Touglushan", 国際金属歴史学会誌, 1998

③ 久野雄一郎「東大寺大仏の銅原料についての考察」『考古学論叢』4, 1990

④ 久野雄一郎「長登銅山跡出土からみの金属学的調査報告(その2)」『長登銅山跡Ⅱ』1993

⑤ 神崎勝ほか「播磨産銅史の研究」1987

⑥ 葉賀七三男「冶金考古学のすすめ」『金属』1989年12月号

よるが、酸化銅の還元製錬によるかによって、からみ中の硫黄分に差を生じる。理論的には、製錬時の反応系の S_2 分圧に平衡して、からみ中の硫黄量が変わるといことであるが、実際には、からみ中に懸濁している銅粒やかわ(鉋)による硫黄分を無視できない。そのため、からみ中の銅と硫黄の比 [Cu/S] をモニターしている場合が多い。

植田晃一氏が「鉱業の源流を訪ねて」『日本鉱業史研究』34 の中で、古代の世界各地の製錬遺跡について、からみ中の硫黄量と製錬方式の関係をまとめておられるので、その結果を借用し、さらに一部資料を筆者が追加整理し、表13として示す。

植田氏は、これらの整理結果から、[Cu/S] が 1.5 以上の場合を酸化銅鉱の製錬、1.0 以下の場合を硫化銅鉱の製錬としており、長登銅山の場合は 4.9 なので、酸化銅鉱製錬と判定している。筆者がその後の分析事例などを加えても、状況に変化はなく、酸化銅か硫化銅かの判定基準値は別として、おおまかには植田氏の結論は有効だと考える。表中のティムナ鉱山については、前にも触れたが、後期青銅器時代については、鉄分の高い銅がかなり多く見つかっており、この点も酸化銅の還元製錬を示している。

なお、長登銅山遺跡から、からみの他に、かわ(鉋)の組成に近い小片がふたつ見ついている。ひとつは Cu が 64.85%, Fe が 9.97%, S が 22.73% であり、もうひとつは Cu が 56.85%, Fe が 16.64%, S が 18.37% である。そのため、これが硫化銅の製錬の 1 つの証拠とされている。しかし、還元性の雰囲気下で硫酸銅 (Cu_3AsS_4)

などが添加されるとすると、その硫黄分は酸化除去される機会がないので、最も結合しやすい Cu や Fe と結合するしかなく、かわ(鉋)の組成に近い硫化物を形成するようになる。銅の中に Fe が 1% 以上も溶け込むような条件下では、かわ組成ができて、何ら不思議ではないのである。

からみの平衡 O_2 が示す製錬方式

からみの組成中の [Cu/S] をモニターすることで、酸化銅製錬か硫化銅製錬かを判別する方式について述べたが、からみの組成から酸化製錬か還元製錬かを判別するのに、もう 1 つの方法がある。からみの組成から、系に平衡する O_2 分圧を計算する方法である。

からみ組成が (FeO)-(Fe₂O₃)-(SiO₂) 系であれば、大抵の製錬の教科書に、計算結果が図示されているので、これを利用することにする。

からみ組成の具体例として、佐々木稔氏が「遺構・遺物から推定される銅製錬法」『季刊考古学』62 に載せている、表 14 の 3 件を取り上げ、 O_2 分圧を求めてみる。

結果は、長登銅山跡の場合 O_2 分圧が 10^{-11} 、尾崎が 10^{-10} 、多田上野が 10^{-6} 、といったところである。一方、表 12 に示したように、製錬時 ($SO_2=0.01$ 気圧), Cu_2S の酸化製錬がおこなえるために必要な O_2 分圧は 1.11×10^{-8} である。すなわち、多田上野の場合は、硫化銅の酸化製錬がおこなえるが、長登と尾崎の場合はおこなえないということになる。

以上くどくどと述べたが、要は、奈良時代の銅製錬は、①粗銅の組成から見ても、②からみ中の硫黄の水

準から見ても、③またからみに平衡する酸素分圧から見ても、硫化銅鉱の酸化製錬とは言えないということである。それに加え、長登鉱山跡からは、酸化銅鉱の

遺物は見つかったが、未だ黄銅鉱などの硫化銅鉱は見つかっていないことも以上の考察を裏づける。

ただし、このことが日本においても、銅製錬がシャフト炉でおこなわれたことを直接意味するわけではない。日本の火床炉では、銅酸化物の還元をするレベルの還元性なら十分に作り得たからである。

日本では鉄先銅後か

ところで、日本における製鉄の歴史は、5～6世紀には確実に始まっている。しかし、銅製錬の確実な証拠は、表11に掲げた中村遺跡と国秀遺跡の7世紀後半以前(7世紀中頃?)である。前回ふれたように筆者は飛鳥大仏の銅を国産と考えており、文献的にも『古事記』や『日本書紀』に「石凝姥が天香久山の銅を取って日像の鏡を鑄た」との伝承もあるので、6世紀には銅の製錬を開始していたであろうが、それにしても製鉄開始に遅れた可能性がある。もしそうであるなら、ベックが『鉄の歴史』で盛んに主張した「鉄先銅後」が日本においては成立していたかも知れないのである。

大仏の銅に話を戻そう。大仏の銅と長登の銅との間では、鉄の組成が大きく異なる。砒素は共に3%近くあるのに、鉄は0.16%まで下がっているのである(もともと、香取秀真氏の『日本金工史』では、鉄の値が0.37%とか1.55%の場合も報告されており、大仏の銅のすべてにおいて鉄分が低かったわけではないが)。このことと「造東大寺司牒」に記載された熟銅、未熟銅、生銅の区分とはもちろん関係がある。おそらく鉄や砒素の高い銅を生銅とか未熟銅と呼び、それを精錬したものを熟銅と言ったと考えていいだろう。

それでは、生銅を精錬して熟銅にするには、どのような方法を使ったであろうか。鑄造時の溶解で、簡単に精錬もおこなえるのであれば、未熟銅などとクレームを申し立てることもなかったであろうから、ある程度独立した工程があったに違いない。しかし熟銅は、鑄造用というよりは加工用の銅であって、棹状などの形状とする必要があり、必ずしも大仏鑄造の素材の作り方と同じであったとも言えないであろう。イメージとしては、溶解炉として甑炉を使い、鉄はある程度除去できるが、砒素はあまり除去されない弱還元性の雰

表14 銅からみの組成例(%)

No	遺跡名称	年代	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Cu	S
1	山口県長登鉱山跡	8C代	42.0	5.37	27.9	4.42	10.03	0.006	0.087
2	北九州市尾崎	9C代	49.7	9.02	31.6	8.12	0.52	0.010	0.20
3	兵庫県多田上野	14C代	27.6	21.6	31.4	11.4	nil	2.21	1.42

囲気で精錬したのではないかと考えたい。

スパイスと白目

ここでもうひとつ、ぜひ触れておきたいことがある。鉄と砒素を多量に含む銅が、製錬時にどんな状態にあったかについてである。

鉄と砒素で思いつくことは、スパイスである。スパイスとは砒鉍(ひかわ)とも呼ばれる砒素の金属間化合物で、その代表的な存在が、砒素と鉄のスパイスである。Fe-Asの状態図を見ると判るが、FeとAsの間には、融点が930～1030°Cの金属間化合物があり、その一方で、FeはCuに極めて固溶し難いので、スパイスを作る可能性が高い。Cuに各種金属が合金化されると、その融点はスパイス形成温度よりも下がり、スパイスを晶出する。これを分離して收拾すれば、南蛮吹きの際にできる白目のような滓の合金ができる。

したがって、このようなスパイスを再配合して溶かした場合もあったに違いない。表11の中にあるFe、Asがいずれも10%を超えるような事例は、その意味で銅製錬の副産物の利用と言われても仕方がないであろう。ただし、白目は砒素にアンチモンが加わった銅系のスパイスであり、鉄系よりも利用価値が高く、鑄造用には意識的に添加された歴史を持ち、多少位置づけが異なる。

なお、ゴーランド(甲賀宣政訳)の「白目論付日本銅ノ純良ト白目ノ関係並日本唐銅中ノ砒素ノ存在」『日本鉱業会誌』128, 129(1895)によれば、南蛮紋り前の足尾銅の砒素を0.26%と報告している。明治時代の粗銅酸化製錬における砒素のレベルを示す一資料と言えよう。

さて、それでは日本における硫化銅の酸化精錬はいつごろ始まったのであろうか。この興味ある問題については、またぜひ後日論じたい。

今回は、金属屋として多少むきになり、理屈っぽい議論を続けてしまった。しかし、本文をお読みいただければ、考古学分野における金属学的な研究のレベルを、おおよそ想像していただけるであろう。筆者の試論にも誤りがあるかもしれないが、この程度の議論でも、考古学の分野では、まだまだ有用なもの事実である。一緒に考えてみませんか。