

金属を通して歴史を観る

30. 青銅器の中の微量成分

新井 宏

韓国国立慶尚大学招聘教授

青銅器中に存在する微量成分、特に、鉄、砒素、アンチモンは、主要組成である銅の原料産地問題を考察するために極めて重要な情報源である。しかしこれら微量成分は、かならずしも鉱石原料の組成がそのまま反映されているわけではなく、むしろ製錬技術との関係が極めて大きい。そのため、弥生時代や古墳時代の青銅器の貴重な分析例も、産地推定にはほとんど利用されていないのが現状である。

筆者は現在、日本ならびに中国や朝鮮半島出土の青銅器中の鉛同位体比を解析し、従来の学説である「朝鮮半島産の鉛」とか「華北の鉛」「華南の鉛」説について、その訂正を求めている¹⁾。このことについては、本連載第27回から第29回にかけて、詳しく紹介した。すなわち、弥生時代前期の青銅器（多紐細文鏡、細形銅剣、古式銅鐸など）の鉛は、従来朝鮮半島産とされてきたが、それはむしろ、三星堆や殷墟婦好墓あるいは江西省大洋洲商墓から出土した青銅器鉛の特徴、すなわち中国雲南省産の鉛の特徴を有しており、中国殷商期から漢代にかけての青銅器の鉛となんら区別すべきものではないことを論証した。また、弥生時代後期あるいは古墳時代の青銅器鉛についても、「華北の鉛」や「華南の鉛」と産地を明示することは、現段階では困難で、さらなる検討を要することを指摘している。

今回は、それらの検討に引き続いて、主として世界各地の青銅器の微量成分分布を調査し、その結果と、わが国の弥生時代、古墳時代および奈良時代の青銅器の微量成分分布を比較検討することにより、古代の製錬技術を考察し、原料産地推定への道筋を考えてみたい。

銅製錬技術と微量成分

青銅器の主要原料である銅としては、最初に自然銅が、ついで赤銅鉱 (Cu_2O) や孔雀石 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) などの酸化銅鉱石を製錬した銅、そして最後に黄銅鉱 (CuFeS_2) などの硫化銅鉱石を製錬した銅が用いられた

と考えられている。それは技術的な容易さの順であり、地球上の存在比の逆順である。

これら自然銅、酸化銅鉱製錬銅、硫化銅鉱製錬銅は、自ずから微量組成にも特徴がある。実際の微量成分の分析例を解析する前に、銅の製錬技術と微量成分の関係について、おおまかな見通しを示すと以下のようになる。

まず自然銅であるが、久野雄一郎²⁾ および Tylecote³⁾ がまとめた世界各地の自然銅の組成を概観すると、アンチモンが検出された例はなく、砒素もトルコのエルガニ・マデン産で0.15%のものが認められた以外に検出例がなく、鉄も米国のミシガン産、マンダン産で0.20%程度のものが認められるが、その他は0.1%以下である。実際には例外的な値を示す場合もあるが⁴⁾、自然銅には、鉄、砒素、アンチモンのいずれについても、微量しか含まれていないと考えてもよい。

また酸化銅鉱を還元製錬して得た銅の微量成分は、鉱石組成の影響の他に、製錬温度の影響が大きい。銅の融点は1083℃であるが、酸化銅鉱の還元は、必ずしも銅の融点以上の製錬温度を必要とせず、初期の青銅器時代には1000℃以下の温度で半熔融状態になった銅鉱石の中から、粒状の銅を採集し、それをハンマーで叩いて圧着させるような方式がおこなわれていた可能性もある⁵⁾。その場合には、熱力学的に還元されやすい銅のみが還元され、最も還元しにくい鉄は銅の中に入ってこないのが、鉄分の少ない銅になる。ただし、砒素やアンチモンについては、銅の融点降下に働くため、鉱石組成によって、一定量は銅中に入る。

ところが、より高温での還元製錬が可能になり、溶銅として銅を取り出せるようになると、付随して少量の鉄が還元されるようになり、溶銅に混入するようになる。その傾向は熱力学的な平衡から見て、高温ほど顕著になるはずである。一方、砒素、アンチモンについては、その酸化物の沸点が低いので、高温製錬になるほど揮発性酸化物として除去されてしまい、残留しにくくなる。

すなわち、酸化銅鉱の還元製錬の場合、低温製錬ほど鉄分が少なく、高温製錬ほど鉄分が高く、砒素やアンチモン分が低くなると予測される。

それに対して、硫化銅鉱を酸化製錬する場合は、脱硫のためおこなう酸化製錬時に、硫化物として存在していた鉄や砒素、アンチモンが酸化物となってしまう、溶融銅中には入り難い。すなわち、鉄、砒素、アンチモンのいずれについても、少な目になるはずである。ただし、一般的にいて、硫化銅鉱の酸化製錬がおこなえるようになったのは、比較的新しいことで、その場合は高温製錬となるので、鉄分については一定量、溶銅に入ることになる。

以上のように、銅中の微量成分は、鉱石組成の他に、製錬方式が還元製錬か酸化精錬か、あるいは製錬温度が高温か低温かなどと密接に関連しており、それらの関係を考慮しながら解析してゆく必要がある。

青銅器の微量成分分布

青銅器中の微量成分は、同一地域、同一時期のものであっても、かなりバラツキがあり、1, 2点の分析例で見ると、判断を誤るおそれがある。そのため統計的な分布として捉えることが必要であるが、世界各地の

報告例から、鉄、砒素、アンチモンの分析値を分布として利用できる例を集めて図1～図6^{6)~11)}に示す。

また、日本の場合については、弥生時代・古墳時代および奈良時代の青銅器中の微量成分の分布を図7と図8に示す。データは、弥生時代・古墳時代の青銅器分析値については、内田俊秀「弥生時代・古墳時代青銅製品の化学組成(分析値データベース)」¹²⁾に記載された値により、奈良時代の青銅器分析値については、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」¹³⁾に収集された資料に一部筆者が資料をつけ加えて作成したものによる。後者については、すでに第15回「奈良大仏の銅の精錬」(2000年3月号)の表11に示してあるので参照してほしい。

さて、これらの分布図について、全体的な傾向を知るため、各微量成分の相乗平均値を求め、総括して示すと表1のようになる。

表1に基づいて、その相互関係を調べると、日本の奈良時代の青銅器を除くと、世界各地で①砒素量とアンチモン量は完全な比例関係にあること、②鉄量が多いほど砒素やアンチモンが少なくなっていることなどが指摘できる。すなわち、おおまかには、前述の予測

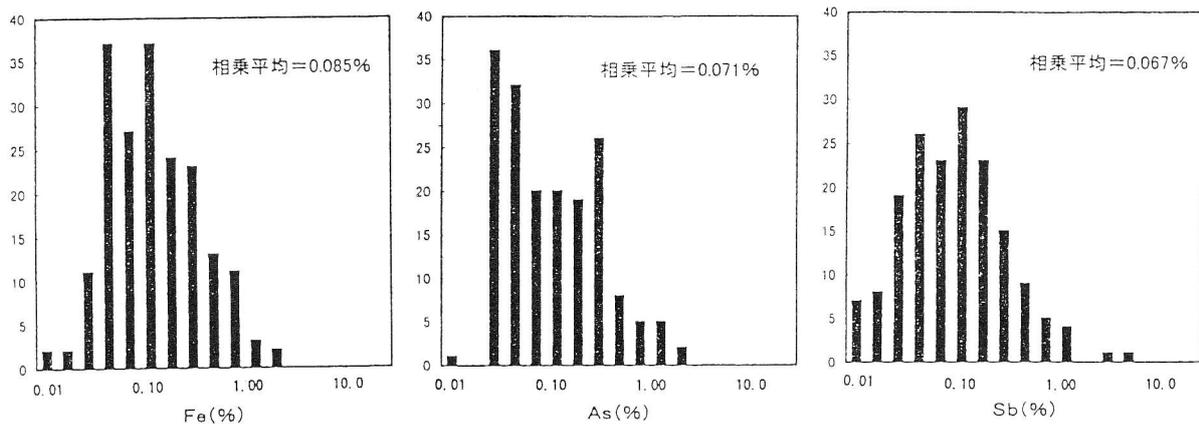


図1 Bosphorus 王国青銅器の成分分布 (BC6世紀～ローマ時代) Michail Ju.Treister 『金属博物館紀要』12,1987

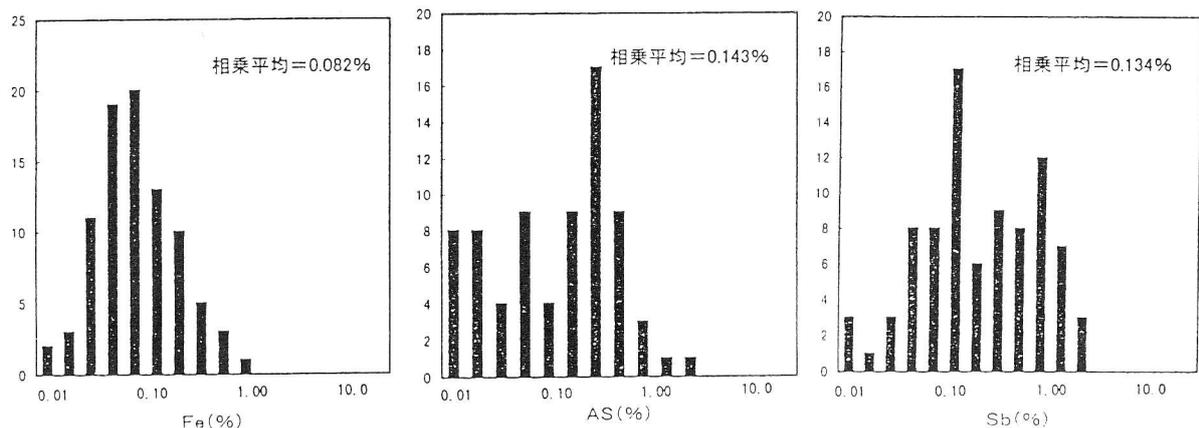


図2 Bosphorus 王国コインの成分分布 (BC4世紀～AD4世紀) Michail Ju.Treister 『金属博物館紀要』13,1988

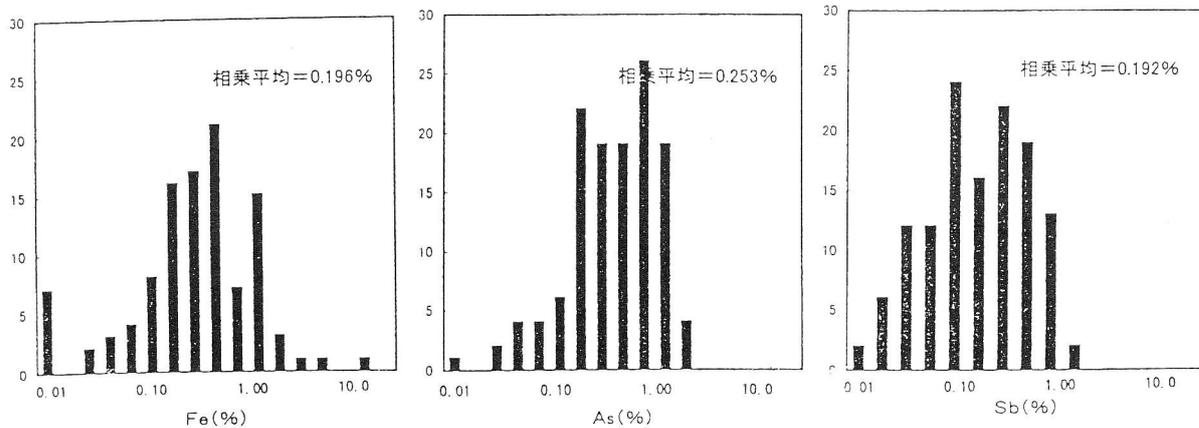


図3 スペイン・アンダルシヤ地方青銅器の成分分布 (青銅器時代) A.R.Giumlia-Mair, *Archaeometry*, 34,1,1992

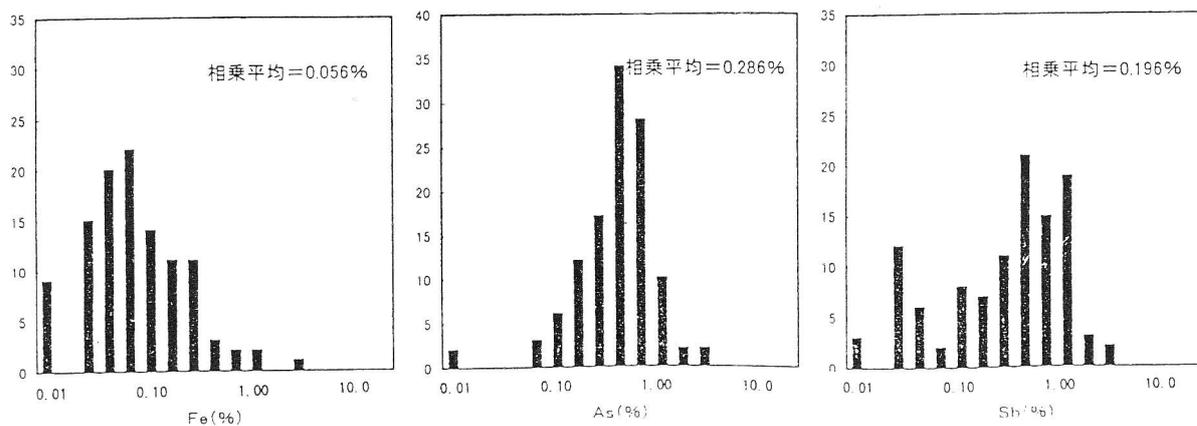


図4 Santa Lucia (Slovenia) の青銅器成分分布 (鉄器時代初期) A.Giumlia-Mair, 『金属博物館紀要』23,1995

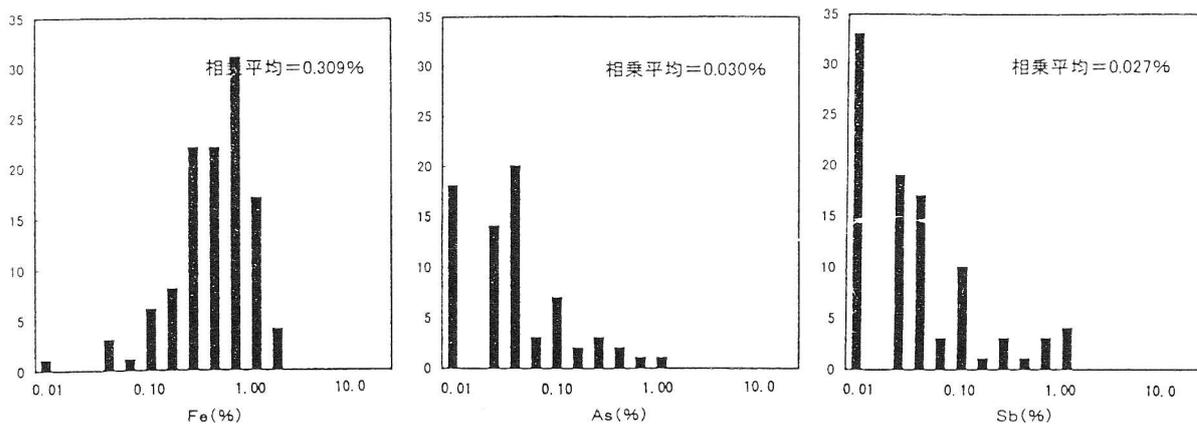


図5 Emona (Slovenia) 出土の青銅器成分分布 (鉄器時代～ローマ時代) A.Giumlia-Mair, 『金属博物館紀要』25,1996

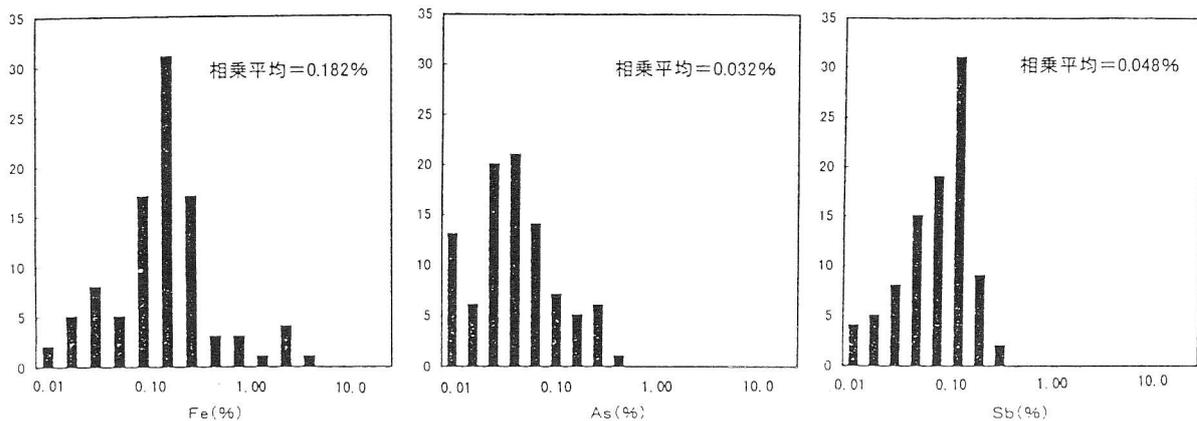


図6 Masada (Israel) 出土青銅器の微量成分分布 (ローマ時代) M.Ponting and I.Segal : *Archaeometry*, 40,1,1998

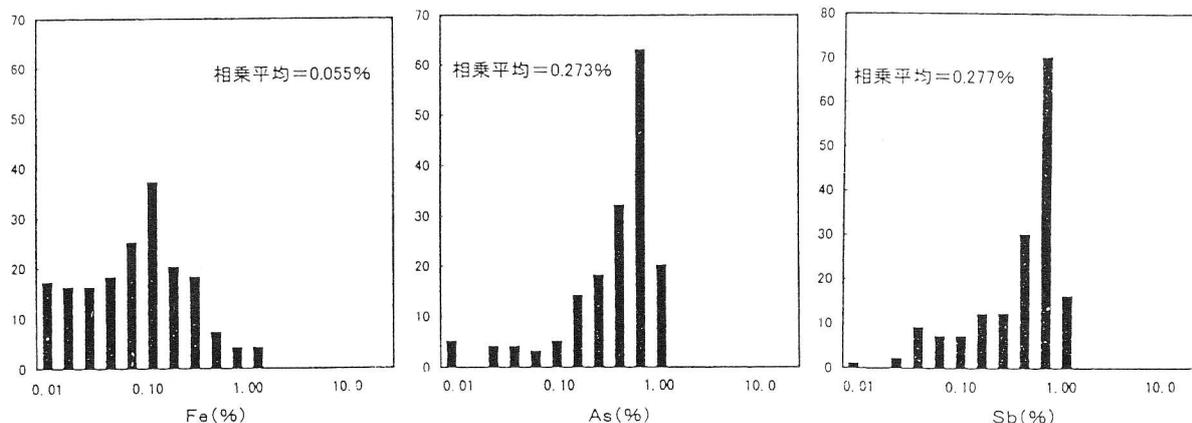


図7 弥生時代・古墳時代出土青銅器の成分分布. 内田俊秀「弥生時代・古墳時代青銅製品の化学組成(分析値データベース)」

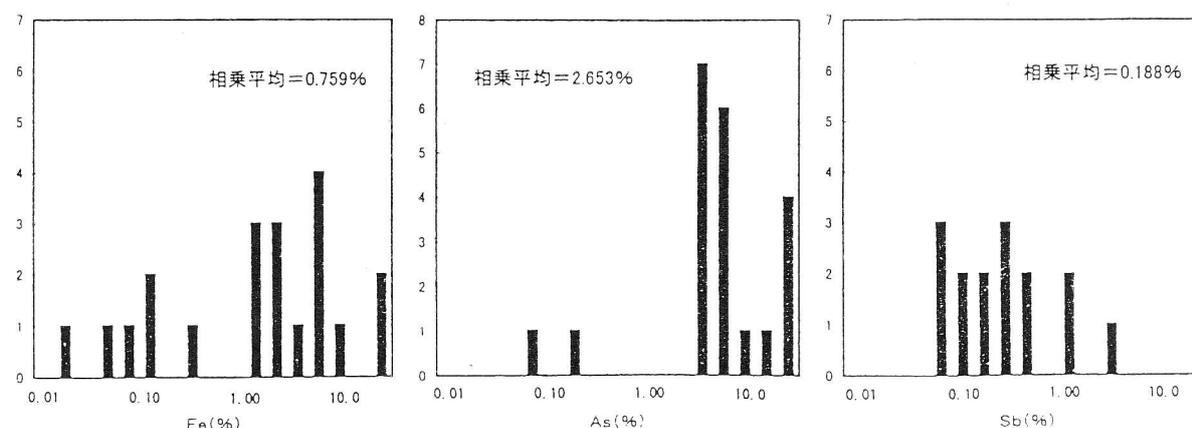


図8 奈良時代青銅器の微量成分分布

に合致している。

ところで、Craddock¹⁴⁾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、他の不純分は多いのに鉄の値が低く、後期になると不純物はむしろ減少するのに、鉄の値は高くなってゆくという。その原因について、青銅器時代の初期には、比較的鉄分の少ない高品位の鉱石を使用したため、流動スラグの形成が不十分で、銅中に鉄が入る機会がなかったことを挙げているが、要は低温製錬のためと考えてもよいであろう。いずれにしても、Craddockの解析結果と今回の解析結果は、ほぼ同傾向を示しているといえよう。

ここで注目すべき点は、弥生時代と古墳時代の青銅器中の微量成分が、世界各地の青銅器とほぼ同一な傾向を示しているのに対して、奈良時代の青銅器中の微量成分、特に、鉄と砒素が、異常に高いことである。このことは、弥生時代、古墳時代の青銅器が、世界的な青銅器原料製錬技術の中に位置づけできるのに対して、奈良時代の製錬技術には質的な変化があったことを示唆している。

表1 世界各地の青銅器中の微量成分の相互関係

| 出土青銅器の場所と時代 | Fe (%) | As (%) | Sb (%) |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|
| 弥生時代・古墳時代青銅器 | 0.055 | 0.273 | 0.277 |
| Santa Lucia (Slovenia) 青銅器 (鉄器時代初期) | 0.056 | 0.286 | 0.196 |
| Bosporus 王国コイン (BC4 世紀~AD4 世紀) | 0.082 | 0.143 | 0.134 |
| Bosporus 王国青銅器 (BC6 世紀~ローマ時代) | 0.085 | 0.071 | 0.067 |
| Emona (Slovenia) 青銅器 (鉄器時代~ローマ時代) | 0.309 | 0.030 | 0.027 |
| Masada (Israel) 青銅器 (ローマ時代) | 0.382 | 0.032 | 0.048 |
| Spain (Andalusia) 青銅器 (青銅器時代) | 0.196 | 0.253 | 0.192 |
| 飛鳥・奈良時代の青銅器 | 0.759 | 2.650 | 0.188 |

これは、結果からの後追いに過ぎないが、奈良時代の青銅器に極めて高い鉄分が含まれていることから見ると、この頃になると、銅鉱石の製錬時に、極めて高い還元性を確保できたのではなかろうか。たとえて言えば、鉄鉱石の還元が部分的にできるほどの技術水準に到達していたと考えれば、鉄分が高く、しかも砒素、アンチモンも高い状況を説明し得る。

この頃すでに日本においても製鉄が開始されていたのであるから、十分にあり得る推論である。このあたりの議論については、第15回の「奈良大仏の銅の製錬」である程度おこなっているので参考にしてほしい。なお奈良時代の製錬方式については、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、硫化銅鉱の製錬段階には至らず、酸化銅鉱の還元製錬にとどまっていたとその際は考察している。今もその考えに変わりはない。

さて、このような状況変化から見ると、弥生時代・古墳時代と奈良時代の間には、大きな断絶がある。このことから大胆な推論をすれば、銅は古墳時代までその大部分を輸入に頼っていたのではなかろうか。それは、第7回「発掘された遺跡の金属量」で述べたように、日本における青銅器発掘量が、弥生時代と古墳時代をあわせても6.5トンしかなく、しかもそのうちの古墳時代分は1トン程度に過ぎないことも関連する。それに鉛同位体比の検討結果も、原料面では中国の影響を強く示唆している。

いつもの主張の繰返しになるが、銅や鉄を輸入していたからといって、必ずしもその社会が未開状態であったと考える必要はない。輸入したほうが安上がりであれば、それはなんの不思議でもないことなのである。ただし、輸入するためには見返りが必要で、それが可能であったか否かだけは問題にされよう。

荒神谷出土の青銅器

青銅器中に含まれる鉄分については、製錬方式、製錬温度の影響の他に、精錬あるいは青銅器の溶解作業時の影響も受ける。一般に精錬あるいは溶解作業は、もう還元作業の必要がないため、甌炉のような炉で酸化性状態のもとでおこなわれる。このことは、その作業中に、青銅器中の鉄や砒素、アンチモンが除去されてゆくことを意味する。

特に、溶解作業の際に、一部原料を酸化物の形で添加する場合は、含まれている酸素が鉄や砒素の酸化に使われて、それらの成分を減少させる。

そのような例としては、錫が錫石すなわち酸化錫として添加された例のあることが知られている¹⁵⁾。もし錫が酸化錫の形で、溶銅に添加されたとすれば、そこに持ち込まれる酸素は、溶銅中に存在する鉄と結びついて、鉄を酸化除去する方向に働くはずである。

この点を確かめるため、荒神谷出土の青銅器組成¹²⁾と、Eslovenia後期青銅器組成¹⁶⁾の場合について調べてみた。その結果を図9と図10に示す。いずれの場合も、錫と鉄の間に関係が見られ、錫組成が高い場合には、例外なく鉄分は低い値をとっている。

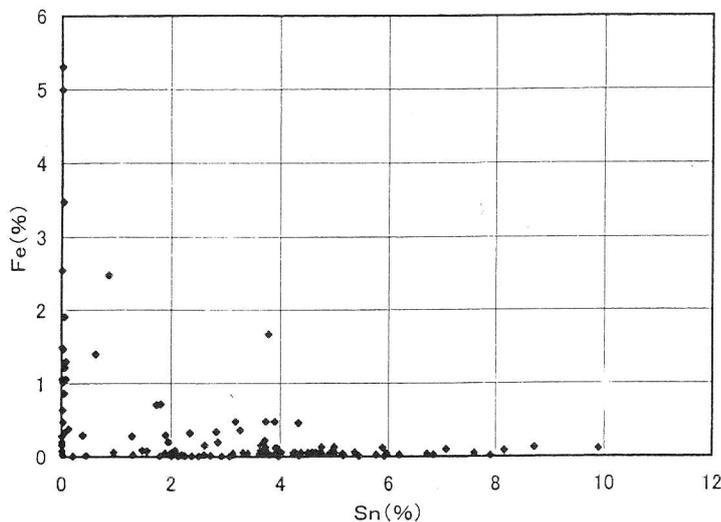


図9 Sloveniaにおける後期青銅器のSnとFeの関係
N. Trampuz-Orel, Z. Milic, *Archaeometry*, 33-3, 1991

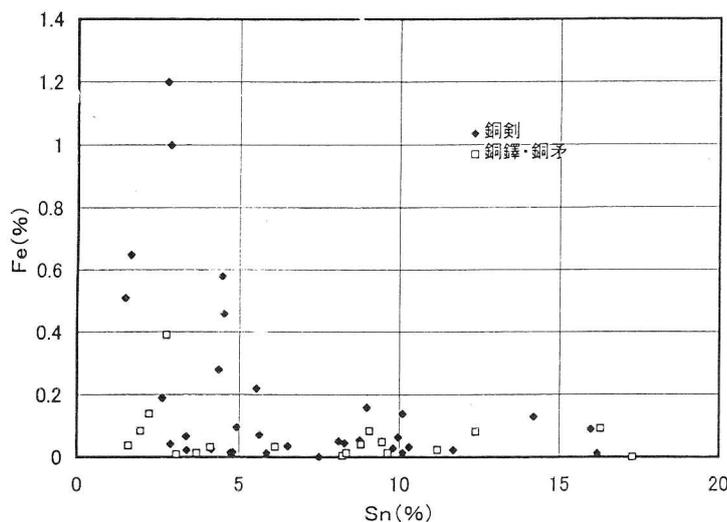


図10 荒神谷出土青銅器のSnとFeの関係

それは、荒神谷出土の青銅器には、溶解作業の際に、錫が錫石として添加されていた可能性が高いことを意味している。

荒神谷出土の青銅器については、そのすべてについて鉛同位体比の分析がおこなわれており、その解析結果から、筆者は中国古代の青銅器類のスクラップが一部使用された可能性を指摘している¹⁾。このことに、今回の錫石の使用という知見を加えると、弥生時代の青銅器溶解の実情がおぼろげながら浮かび上がってくるであろう。やはり、この時期は、原料を主として輸入に頼っていたと考えていたほうが納まりがよい。

連載一時中断

今年の初めから、韓国の国立慶尚大学にきている。主な目的は、筆者がいままで進めてきた東アジアの古代計量史や金属考古学について、韓国の実情を学び、

新しい資料を発掘して、研究に幅をもたせようということである。そのために、7年ほど前から独学ながら韓国語の勉強を続けてきた。

慶尚大学では、工科大学材料工学科の招聘教授という資格を与えてもらっているが、そのため、大学院生などに対する授業も受け持っている。最初は気ままにやるつもりであったが、相手からの期待もあり、思ったよりも準備に時間を掛ける結果となっている。もっとも、筆者の場合、大学勤務は初めての経験であり、授業内容の準備から始めなければならないうえに、言葉の問題があって、数倍以上の努力を必要としている。韓国語を使っただけの授業など、はるか遠くに行ってしまった感じである。

そんなわけで、当面はこちらの工科大学の生活になじむことを優先せざるを得ない。それに、国会図書館を使用する機会が少なくなったこともあって、執筆が遅れている。もともとの構想では、古代と中世に関してぼつぼつひと段落させて、これから近代に入ろうと思っていた。しかし近代に関しては、質的に高い文献が豊富であり、おおらかに自己主張をしているわけにはゆかない。それだけに、調査もしっかりやる必要があり、執筆も慎重にならざるを得ない。

欧米に対して、半周遅れで走れた日本と、1周遅れになってしまった中国、韓国。そんな違いを、金属の歴史から観てみたい。それがそもそも執筆の大きな動機であった。しかし思ったよりも、古代に深入りしてし

まった。それはそれで楽しく、成果も上げ得たと思っているが、いずれ初心にもどって、再度執筆に取りかかるまで、一時中断したい。なお、間欠的に従来の書き残し等について、本連載を継続させていただく心つもりである。

参考文献

- 1) 新井宏「鉛同位体比による青銅器の鉛産地推定をめぐって」『考古学雑誌』85-2, 2000
- 2) 久野雄一郎「自然銅考」『末永先生米寿記念献呈論文集』奈良橿原考古学研究所, 1985
- 3) R.F.Tylecote, The Early History of Metallurgy in Europe
- 4) R.F.Tylecote, A History of Metallurgy, 1979
- 5) T.S.Wheeler, R.Maddin, J. Metals, Sept. 1979
- 6) Michail Ju. Treister『金属博物館紀要』12, 1987
- 7) Michail Ju. Treister『金属博物館紀要』13, 1988
- 8) A.R. Giumlia-Mair, Archaeometry, 34-1, 1992
- 9) A.R. Giumlia-Mair『金属博物館紀要』23, 1995
- 10) A.R. Giumlia-Mair『金属博物館紀要』25, 1997
- 11) M.Ponting and I.Segel, Archaeometry, 40-1, 1998
- 12) 平尾良光編『古代東アジアの青銅製品製造に関する基礎的研究』平成五～七年度文部省科学研究補助金, 総合研究A, 1996
- 13) 内田俊秀『金属博物館紀要』21, 1994
- 14) P.T.Craddock, Iron in Ancient Copper, Archaeometry, 29-2, 1987
- 15) M.Jianjun, C.Schell, L.Xian and W.Bo『金属博物館紀要』30, 1998
- 16) N.Tranpez, Z.Mlic, Archaeometry, 33-2, 1991

くろあげはの幼虫

くろあげはが山椒の木の枝にいるところ。次頁、佐伯邦男氏より編集部へ画像送信されてきたものです(編集部)。

下のはわが家の外の葵の木(?)の葉に止まっていたもの。くろあげはなのかどうかは不明。

