史跡周防鋳銭司跡出土品の理化学的研究ーとくに鋳損銭についてー

北風 嵐(山口大学工学部学術資料展示館)，青島 啓(山口市教育委員会)

Physio-chemical study of the excavated material from the Suo-Juzenji remains, Yamaguchi Prefecture, Japan ーEspecially the broken fragments of ancient casting coinー

Arashi KITAKAZE (Museum of Sugaki Ore Collection)
Kei AOSHIMA (Yamaguchi city board of Education)

Abstract: The Suo-Juzenji remains at Heian-Age in Japan is located at Yamaguchi city, Yamaguchi Prefecture, Western Japan, and were found many pieces of pottery as that age and minor amount of ancient coins, cupper plate, fragment of ancient casting coin and some metals. We are carried out for study on the broken fragments of casting ancient coin from the remains examined by reflective microscope, SEM and EPMA. The fragments of ancient broken coin mainly consists with As bearing copper alloy and Cu_3As (domeykite), and secondarily generated compounds by reaction between Cu-rich alloy and ground water after being buried underground. Then, their surface (upper face) and back end (lower face) were cruelly different with each other. Surface side is consisting with many secondary compounds with Cu- or Pb-chloride and/or oxide, and back end is composed with some amount of copper oxide.

As-bearing copper alloy with composition from 2 to 8 atomic % in Cu:Fe:As ratio and As-Cu metal with 25 to 29 atomic % (near domeykite composition) were separated by slow cooling after casting of copper smelting. Original lead metal at copper smelting changes to secondary lead compounds of such as PbO_2、$PbCl(OH)$、$Pb_2O(OH)Cl$、$Pb_3CuCl_2(OH)_2O_2$ etc.

Key Words: Suo-Juzennji remain, As-bearing cupper alloy, domeykite, secondary lead compounds, secondary copper oxides

1. はじめに

我が国で古代銭について、わずかな研究報告[1,2]はあるが、いずれもバルク組成分析のみで、内部組織やそれを構成する合金相の化学組成に関する研究はほとんど行われていない。本研究は鋳損銭の内部組織や構成金属相と化合物の同定およびそれらの化学組成を明らかにすることを主眼とする研究で我が国ではほとんど例のない研究報告である。本研究の概略に関しては既に報告して（北風・青島）[3] いるが、本報告ではその詳細について記述する。

2. 分析試料について

1965年度と1971年度の史跡周防鋳銭司跡の発掘調査[4]において、銅銭は「長年大寳」銭が2点、方孔まで金属が流れ込んでしまった銭種名不明のいわゆる鋳損銭が1点しか出土していない。銅製品は、これらとは別に小さな孔のある薄い銅板片が「有孔銅板」としての出土が報告されている。それによるとFig. 1に示すような瓔珞（ようらく）などの用途が推測されている。しかしながら、孔は方形であり、外周が円形になるものもあることから、鋳損銭の可能性もあると考えられている。

今回の研究に供した試料は調査報告書で記載された薄い銅板片（鋳損銭試料①Fig. 1 の赤枠内のもの）と②であるが、残念ながら出土地点や共伴資料については不明である。また、出土地点や使途不明のごく小さな小片（試料③）についても検討した。

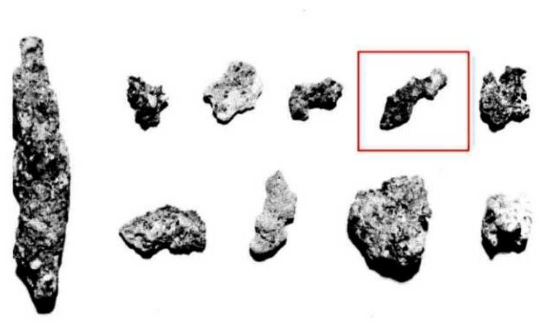

Figure 1. Perforated copper plate, slag of copper smelting, iron nail from illustration 32 in the Suo-Juzenji remains (Yamaguchi city board of Education[4]), a fragment in red frame was using with this study)

鋳損銭試料の表面は地中に埋没後、土壌・粘土・砂などの堆積物に覆われ真の姿は見られなかった。そこで表面に付着したこれらを取り除くため、純水中で約2時間、ほぼ水の濁りが見えなくなるまで超音

波洗浄を繰り返し、以下の実験に供した。

最初に実体顕微鏡を用いて表面を観察した。試料①および②では表面に緑色の化合物が多く見られる面（Fig. 2Aおよび Fig.3A）と、ほとんど緑色化合物の見られない面（Fig. 2BおよびFig.3B）が認められた。本報告では前者を表面、その反対側を裏面と仮称した。下述しているが表面と裏面では鋳損銭に含まれている二次的な化合物種が異なり埋没状態の違いを反映していると思われる。試料③は幅2mm程度で表裏の判別はほとんど出来なかった。

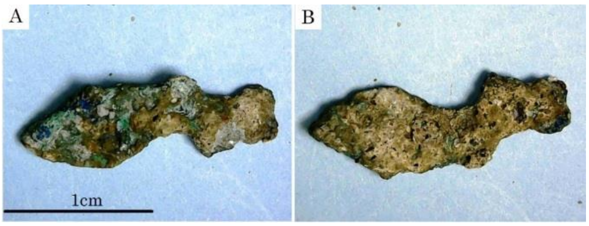

Figure 2. Photographs of surfaces for studied material (No.1) under binocular microscope.
A: Upper surface, B; Back side.

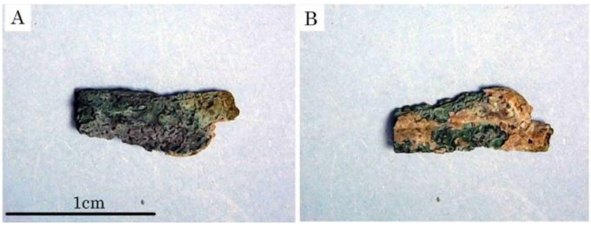

Figure 3. Photographs of surfaces for studied material (No.2) under binocular microscope.
A: Upper surface, B; Back side.

3. 試料表面のSEM観察

試料を上記の様に超音波洗浄後、試料表面に見られる二次的生成物とか金属部分の形状をSEMを用いて観察した。Fig. 1A（試料①）の表面を、図の上下方向でSEMで観察した。その結果はFig. 2の様で比較的二次生成物の多い部分(A)や比較的平滑な部分(B)が認められた。また、超音波洗浄では取り除かれなかった付着物（砂粒子）も認められた。図中AおよびBの領域を拡大して観察した結果をFig. 3に示している。いずれの試料においても表面や裏面には二次的な生成物に覆われ、直接金属相は観察されなかった。

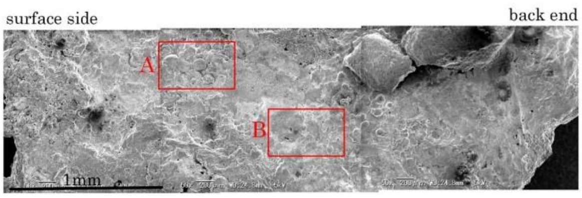

Figure 4. SEM image from surface to back end for sample No.1.

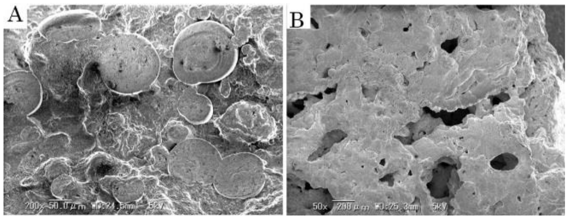

Figure 5. Expanding SEM images of surface for A and B as shown as red flame in Fig. 4
A: portion with many secondary products showing rounded forms seemed as malachite,
B: portion with many voids.

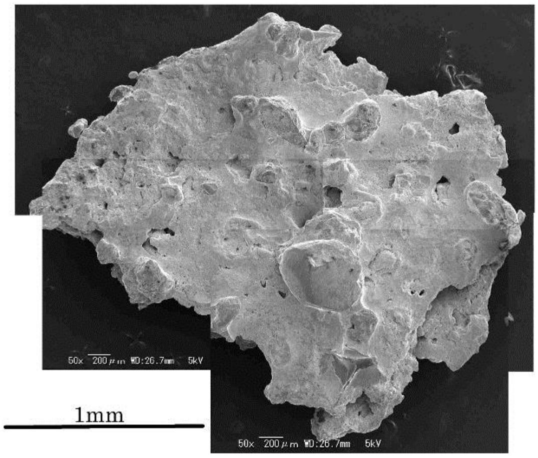

Figure 4. SEM image of surface for sample No.3.

4. 試料の反射顕微鏡観察

試料表面の観察後、試料①ではその一部を断面状に切り取り、ポリエステル系樹脂に埋め込み、表面を220#､800#､1200#で研磨し､約10分超音波洗浄後、ダイアモンド・ペースト(3 μ mおよび1 μ m)で鏡面仕上げした。研磨試料を反射顕微鏡下で平行ニコルおよび十字ニコル下で観察した。平行ニコルで金属合金は明るいが、その他の化合物は暗く濃淡が認められ、種々の化合物が含まれていることが判った。表面近くでは各種化合物が含まれている(Fig. 1 A)に対して、裏面では比較的少なく(Fig. 1 B)、両面での違いは明瞭であった。内部の組織は比較的裏面のそれに近い。

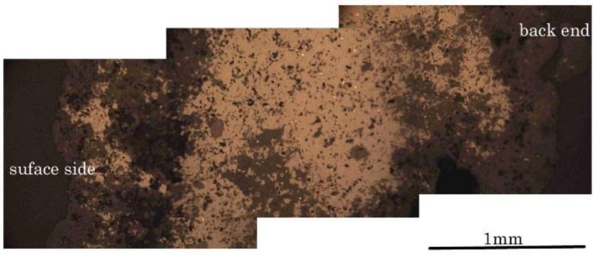

Figure 7. Photomicrograph of ore microscope under reflected light for cross section of sample No. 1.
(Light brown: copper rich metal phase, dark brawn: secondary product.

Figure 8. Photomicrograph of ore microscope under closed nicols as same as Fig. 5
(Light gray: copper rich metal phase; light bluish gray with internal reflection: secondary products).

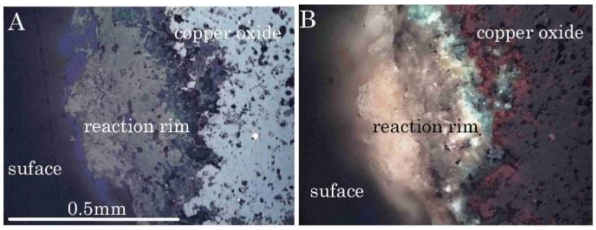

Figure 9. Photomicrographs of ore microscope in near surface under open nicol (A) and crossed nicols (B) for Sample No. 1.
Dark gray(A): reaction rim for secondary products with internal reflection colors (B) of white, brownish gray, and blue; light gray: copper oxide (A) with red internal reflection (B).

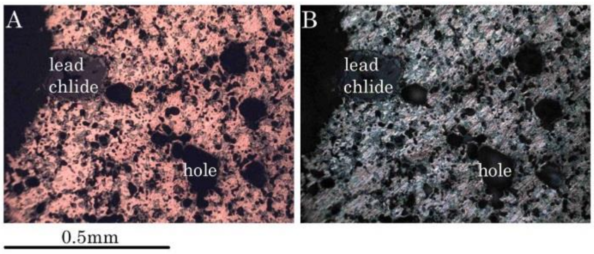

Figure 10. Photomicrographs of ore microscope at metal rich part under open nicol (A) and crossed nicols (B) for sample No. 1.
Reddish brown: copper alloy; gray: arsenic bearing copper alloy, dark gray: lead chloride.

試料②に関しては樹脂に埋め込み固結後、片面を平滑にし、スライドグラスに貼り付け0.1mm程度に薄くし、上記試料①と同様表面を鏡面仕上げを行い、観察した。結果は試料①とほぼ同様な結果が得られた。

試料③は試料が小さいため直接樹脂に埋め込み、上記と同様な処理を行った。

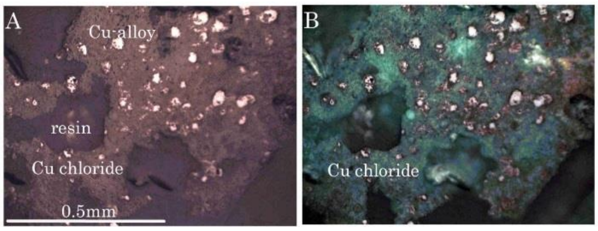

Figure 11. Photomicrographs of ore microscope at metal rich part under open nicol (A) and crossed nicols (B) for sample No. 3.
Reddish brown: copper alloy; gray: copper chloride.

試料③はFig. 11に見られるように、試料が小さいためか、金属部分は極少量で、大部分は二次的生成物（銅塩化物や銅酸化物）に変化していた。

5. 試料のEPMA観察

顕微鏡やSEM観察の後、表面に炭素蒸着し、走査型電子顕微鏡で反射電子線(BSE)像を観察した。試料①でFig. 7およびFig. 8の反射顕微鏡写真とほぼ同じ場所でのBSE像はFig. 12の様である。表側には二次的反応物(暗い部分)が多く認められた。また、それと銅合金との境界部分付近には銅酸化銅や鉛塩化物などの銅・鉛化合物(明るい部分)が濃集して認められた。内部や裏側は銅合金を主体とし、反応物はほとんど認められないが、内部には粒状鉛塩化物などが散在して見られた。しかしながら、内部の組織でも明るさが一様でなく、いくつかの合金が含まれている可能性が高いと推定された。

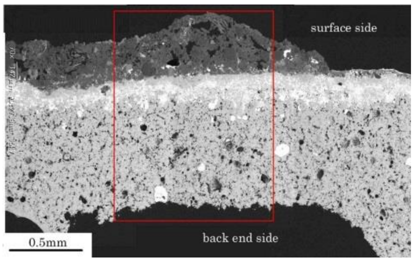

Figure 12. BSE image of cross section of sample No. 1 as same part as Fig. 7.
White: lead chloride; light gray: copper oxide, gray: copper alloys, dark gray: secondary products as reaction rim, black: holes and resin.

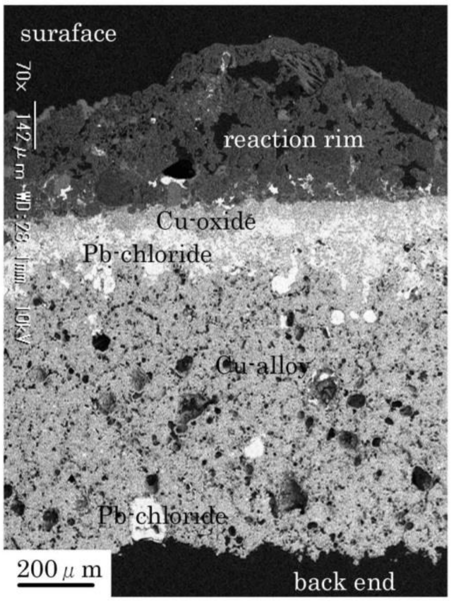

Figure 13. BSE image of red flame area in Fig. 12 White: lead chloride; light gray: copper oxide; gray: copper alloys, dark gray: secondary products as reaction rim, black: holes and resin.

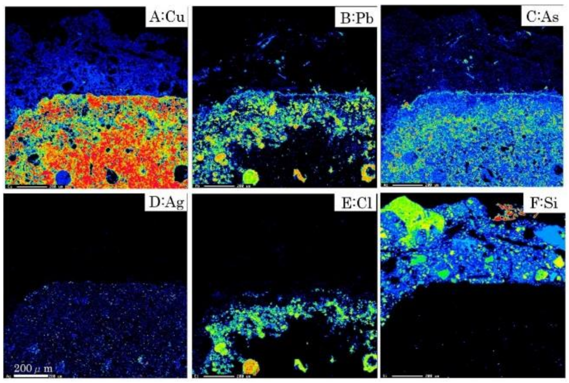

Figure 14. Elementary mapping in secondary and original parts for copper (Cu), lead (Pb), arsenic (Ag), silver (Ag), chlorine (Cl) and silicon (Si) in upper part of Fig. 13 for sample No. 1.

BSE像（Fig. 13）の試料表面近傍で、二次的生成物、反応縁および金属部分を含む領域での銅(Cu)、鉛(Pb)、砒素(As)、銀(Ag)、塩素(Cl)および珪素(Si)の元素のマッピング像を示せばFig. 14の様で、表面近くの金属部分では鉛の多い部分に塩素も検出され、鉛塩化物が濃集してい認められた(Fig.14 B, E)。内部は銅に富むが、砒素を含む粒子も認められ、銅に富む部分では砒素は少なく、逆に砒素に富む部分では銅が少なく、2種類の銅･砒素化合物の存在が伺える。また、微小ながら銀の多い粒子が認められた(Fig. 14 D)。また、表面には珪素を多く部分(Fig.14 F)があり、砂粒や粘土が付着していると思われるが、それらの粒間には微量ながら銅や砒素が検出され、銅や砒素化合物が二次的に生成して、それらの粒間を充填していることが判った。また、微量ながら二次生成物として銅・鉛化合物も認められた。

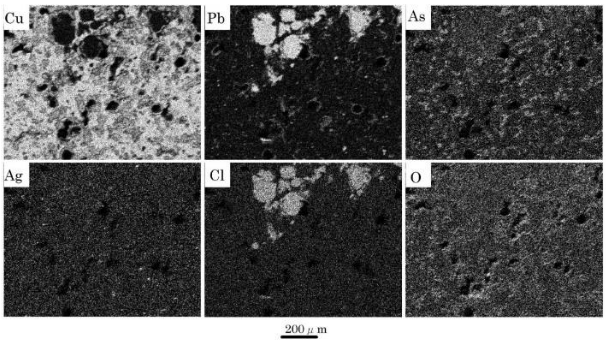

Figure 15. Elementary mapping in original part for copper (Cu), lead (Pb), arsenic (Ag), silver (Ag), chlorine (Cl) and oxygen (O)　central part of sample No. 2.

試料①のほとんど未変質で金属に富む部分の銅(Cu)、鉛(Pb)、砒素(As)、銀(Ag)、塩素(Cl)および酸素(O)元素のマッピング像はFig. 12のようで、大部分の粒子は銅が濃集し、他の元素がほとんど検出されない事から純銅に近いものであり。砒素は不規則形を呈する粒子として含まれており、その部分では銅が僅かに少ないことから砒素を含む銅合金であると考えられる。また。酸素が多く銅が少ない粒子も認められ､銅酸化物であることを示している｡さらに、銅が検出されず鉛と塩素が濃集した比較的円形に近い粒子も認められ、鉛塩化物を生成していると推定される。

6. 銅合金の組成について

銅および砒素を含む合金相の定量分析はキーエンス製VE-9800走査型電子顕微鏡にEDAX製GENESIS spectrumシステムを取り付けたEDXを用い、測定は20kV、測定時間100秒で行った。定量分析は試料①でほぼ200点、試料②でほぼ80点、試料③で40点行った。すべての化学分析値で銅と砒素以外の元素は2重量%以下であった。

試料①の代表的な分析値をTable 1に砒素の少ない順に掲げている。表から明らかなように砒素含有量は10～25重量%間にギャップが認められ、含砒素銅合金相は2相に分かれている。この事実はBSE像や元素マッピング像の結果とよく一致している。表示はしていないが他の試料②および③にも同様な現象が認められた。

Table 1. Selected analytical data of No. 1 sample obtained by EPMA

Ag	0.01	0.51	0.52	0.00	0.47	0.00	0.00	0.47	0.62	0.36	0.30	0.82	0.00	0.47	0.52
Cu	96.22	94.46	93.96	93.55	94.85	93.45	92.43	93.78	92.36	94.09	92.85	91.76	90.58	92.30	90.75
Fe	0.06	0.00	0.05	1.14	0.00	0.21	0.76	0.00	0.21	0.17	0.00	0.30	1.15	0.00	0.39
Co	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.11	0.00	0.00	0.10	0.00	0.01	0.17
Ni	0.36	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.75	0.20	0.00	0.00	0.88	0.00	0.84	0.22
Pb	0.41	0.53	0.91	1.51	0.61	1.63	2.20	0.25	0.79	0.58	1.00	0.65	1.54	0.70	1.60
As	2.30	2.85	3.00	3.30	3.50	3.66	3.77	3.91	4.15	4.20	4.50	4.70	4.92	5.00	5.18
Sn	0.21	0.70	0.62	0.48	0.51	1.05	0.39	0.06	0.60	0.39	0.93	0.30	1.81	0.46	0.63
Sb	0.10	0.71	0.58	0.00	0.13	0.00	0.00	0.47	0.96	0.54	0.54	0.51	0.00	0.22	0.55
Total	99.80	99.76	99.99	99.98	100.07	100.00	99.55	99.75	100.00	100.33	100.12	100.02	100.00	100.00	100.01
Atmic %															
Ag	0.01	0.31	0.31	0.00	0.28	0.00	0.00	0.28	0.37	0.21	0.18	0.49	0.00	0.28	0.31
Cu	97.13	96.30	95.72	95.10	96.17	95.50	94.92	95.11	94.36	95.30	94.81	93.39	92.90	93.88	93.14
Fe	0.07	0.00	0.06	1.32	0.00	0.24	0.89	0.00	0.24	0.20	0.00	0.35	1.34	0.00	0.46
Co	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.12	0.00	0.00	0.11	0.00	0.01	0.19
Ni	0.39	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82	0.22	0.00	0.00	0.97	0.00	0.92	0.24
Pb	0.13	0.17	0.28	0.47	0.19	0.51	0.69	0.08	0.25	0.18	0.31	0.20	0.48	0.22	0.50
As	1.97	2.46	2.59	2.85	3.01	3.17	3.28	3.36	3.60	3.61	3.90	4.06	4.28	4.31	4.51
Sn	0.11	0.38	0.34	0.26	0.28	0.57	0.21	0.03	0.33	0.21	0.51	0.16	0.99	0.25	0.35
Sb	0.05	0.38	0.31	0.00	0.07	0.00	0.00	0.25	0.51	0.29	0.29	0.27	0.00	0.12	0.29

Ag	0.00	0.00	0.00	0.68	0.34	0.37	0.54	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	0.62	0.00	0.93
Cu	92.16	91.66	91.18	91.70	91.12	92.11	90.52	89.66	91.08	90.65	89.09	86.07	87.61	88.04	86.69
Fe	1.00	0.97	0.66	0.00	0.02	0.00	0.01	1.11	0.88	0.08	0.84	1.25	0.07	0.74	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.10	0.62	0.00	0.20	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.09	0.00	0.07
Pb	0.82	1.34	1.39	0.68	0.81	0.25	0.55	1.33	0.65	0.43	1.11	2.49	0.85	1.00	1.63
As	5.36	5.52	5.74	5.84	5.90	6.01	6.28	6.79	7.39	7.85	7.94	8.13	8.74	8.81	8.87
Sn	0.66	0.50	1.04	0.51	0.44	0.73	0.77	1.12	0.10	0.22	1.02	1.46	0.79	1.42	0.69
Sb	0.00	0.00	0.00	0.48	0.74	0.56	0.61	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	1.15	0.00	1.13
Total	100.00	99.99	100.01	99.99	99.99	100.03	99.64	100.01	100.10	100.00	100.00	99.40	100.00	100.01	100.01
Atmic %															
Ag	0.00	0.00	0.00	0.41	0.20	0.22	0.33	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.38	0.00	0.57
Cu	93.61	93.41	93.25	93.67	93.09	93.81	92.88	91.78	92.37	92.28	91.22	89.72	90.38	90.37	90.02
Fe	1.16	1.12	0.77	0.00	0.02	0.00	0.01	1.29	1.02	0.09	0.98	1.48	0.08	0.86	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.11	0.69	0.00	0.22	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.10	0.00	0.08
Pb	0.26	0.42	0.44	0.21	0.25	0.08	0.17	0.42	0.20	0.13	0.35	0.80	0.27	0.31	0.52
As	4.62	4.77	4.98	5.06	5.11	5.19	5.47	5.90	6.36	6.78	6.90	7.19	7.65	7.67	7.81
Sn	0.36	0.27	0.57	0.28	0.24	0.40	0.42	0.61	0.05	0.12	0.56	0.81	0.44	0.78	0.38
Sb	0.00	0.00	0.00	0.26	0.39	0.30	0.33	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.62	0.00	0.61

Ag	0.09	0.60	0.36	0.59	0.29	0.25	0.57	0.00	0.44	0.18	0.34	0.56	0.39	0.10	0.00
Cu	86.48	70.79	68.89	68.99	68.12	68.69	66.29	66.95	66.15	66.87	66.20	66.18	65.94	65.61	66.57
Fe	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.08	0.00	0.11	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.00
Co	0.03	0.00	0.08	0.34	0.00	0.00	0.20	0.08	0.14	0.10	0.00	0.18	0.07	0.19	0.04
Ni	0.11	0.00	0.27	0.52	0.12	0.00	0.43	0.64	0.03	0.34	0.72	0.29	0.61	0.25	0.38
Pb	2.23	1.55	1.40	0.56	1.57	0.71	0.66	1.18	1.11	0.95	1.74	1.11	0.49	0.71	0.12
As	9.99	25.88	27.05	27.75	28.25	29.00	29.75	29.77	30.02	30.15	30.39	30.65	31.49	31.75	32.22
Sn	0.60	0.73	0.39	0.00	1.40	0.19	1.39	0.90	1.26	1.04	0.61	0.59	0.58	0.83	0.66
Sb	0.46	0.82	1.46	1.25	0.25	0.74	0.71	0.35	0.72	0.37	0.00	0.44	0.43	0.23	0.00
Total	99.99	100.37	99.96	100.00	100.00	99.66	100.00	99.98	99.98	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	99.99
Atmic %															
Ag	0.05	0.37	0.23	0.37	0.18	0.16	0.36	0.00	0.28	0.11	0.21	0.35	0.24	0.06	0.00
Cu	89.71	75.00	73.37	72.91	72.67	72.90	70.63	71.12	70.70	71.09	70.56	70.48	69.93	69.62	70.26
Fe	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.10	0.00	0.13	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.00
Co	0.03	0.00	0.09	0.39	0.00	0.00	0.23	0.09	0.16	0.11	0.00	0.21	0.08	0.22	0.05
Ni	0.12	0.00	0.31	0.59	0.14	0.00	0.50	0.74	0.03	0.39	0.83	0.33	0.70	0.29	0.43
Pb	0.71	0.50	0.46	0.18	0.51	0.23	0.22	0.38	0.36	0.31	0.57	0.36	0.16	0.23	0.04
As	8.79	23.26	24.44	24.87	25.56	26.10	26.88	26.82	27.21	27.19	27.47	27.68	28.32	28.57	28.84
Sn	0.33	0.41	0.22	0.00	0.80	0.11	0.79	0.51	0.72	0.59	0.35	0.34	0.33	0.47	0.37
Sb	0.25	0.45	0.81	0.69	0.14	0.41	0.39	0.19	0.40	0.21	0.00	0.24	0.24	0.13	0.00

分析値から求めたCu:Fe:As(原子比%)を示せばFig. 13のようで、上記のように試料①では砒素の少ない組成のものと砒素の多いものとに明瞭に分かれている。前者は砒素を2～ 8原子%を含む含砒素銅合金であり、後者はドメイカイト組成（25原子%)から若干砒素に富む29原子％の範囲に集中した砒素・銅合金相であった。両者とも鉄はほとんど含まれていない。

試料②でも含砒素銅合金の砒素含有量は試料①とほぼ同じ範囲にあるが、砒素の多いものはほぼドメイカイト組成に近い値であった。また、試料③は試料②とほぼ同じ傾向であった。

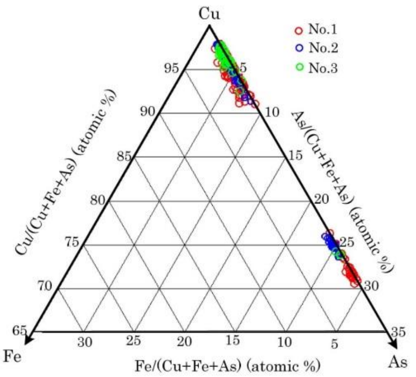

Figure 16. Compositions of As-bearing copper alloy and domeykite-like phase shown as Cu:Fe:As (atomic ratio as %) for No.1, No.2 and No.3 samples.

7. 鋳損銭のバルク組成

研究に供した鋳損銭と周防鋳銭司遺跡から出土する長年大寶の組成と比較検討するために、鋳損銭のバルク組成を本研究で用いた装置で求めた。EPMAで 265 x 190 μ m の範囲を電子線を走査しながら 500 秒間測定し、その領域の平均化学組成を炭素、塩素および酸素を除いた値を 100%にノーマライズして分析値を求めた。中心部の領域での分析値を Table 2 に、表面近くで鉛化合物の多い部分の分析値を Table 3 に掲げた。

Table 2. Analytical data of bulk compositions for central side areas of the specimen No. 1.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Weight %															
Cu.	87.27	89.31	86.77	86.71	87.13	87.46	86.65	86.18	85.49	86.96	85.61	85.56	85.78	84.78	83.60
Fe	0.16	0.12	0.37	0.34	0.27	0.25	0.22	0.34	0.30	0.15	0.23	0.25	0.15	0.28	0.24
Ni	0.45	0.36	0.82	0.68	0.16	0.35	0.26	0.89	0.54	0.31	0.74	0.80	0.12	0.74	0.18
Co	0.14	0.17	0.30	0.23	0.13	0.15	0.13	0.37	0.23	0.08	0.21	0.30	0.08	0.23	0.10
Ag	0.80	0.79	0.66	0.76	0.67	0.67	0.74	0.69	0.71	0.63	0.90	0.78	0.90	0.87	0.87
Sb	0.27	0.21	0.54	0.41	0.31	0.38	0.56	0.26	0.38	0.30	0.62	0.45	0.54	0.43	0.64
Sn	0.55	0.40	0.48	0.41	0.34	0.30	0.51	0.37	0.35	0.23	0.62	0.36	0.49	0.30	0.58
Pb	3.48	1.42	2.00	2.21	2.86	2.18	2.41	2.17	3.25	2.72	2.07	2.42	2.44	2.67	3.38
S	0.75	0.65	1.17	1.28	0.92	1.10	1.11	1.29	1.23	1.13	1.46	1.13	1.44	1.24	1.37
As	5.95	6.42	6.70	6.80	6.95	7.02	7.21	7.26	7.30	7.36	7.42	7.68	7.88	8.24	8.86
Si	0.17	0.17	0.21	0.14	0.27	0.15	0.18	0.18	0.23	0.13	0.11	0.28	0.17	0.22	0.19
Total	99.99	100.02	100.02	99.97	100.01	100.01	99.98	100.00	100.01	100.00	99.99	100.01	99.99	100.00	100.01
Atomic %															
Cu	90.35	91.15	88.59	88.53	89.75	89.39	88.98	87.90	88.05	89.17	87.44	87.83	87.96	87.13	86.54
Fe	0.19	0.14	0.43	0.40	0.32	0.29	0.26	0.39	0.35	0.18	0.27	0.29	0.18	0.33	0.28
Ni	0.50	0.40	0.90	0.75	0.18	0.39	0.29	0.98	0.60	0.34	0.82	0.89	0.13	0.82	0.20
Co	0.16	0.19	0.33	0.25	0.14	0.17	0.14	0.41	0.26	0.09	0.23	0.33	0.09	0.25	0.11
Ag	0.49	0.48	0.40	0.46	0.41	0.40	0.45	0.41	0.43	0.38	0.54	0.47	0.54	0.53	0.53
Sb	0.15	0.11	0.29	0.22	0.17	0.20	0.30	0.14	0.20	0.16	0.33	0.24	0.29	0.23	0.35
Sn	0.30	0.22	0.26	0.22	0.19	0.16	0.28	0.20	0.19	0.13	0.34	0.20	0.27	0.17	0.32
Pb	1.10	0.44	0.63	0.69	0.90	0.68	0.76	0.68	1.03	0.86	0.65	0.76	0.77	0.84	1.07
S	1.54	1.31	2.37	2.59	1.88	2.23	2.26	2.61	2.51	2.30	2.96	2.30	2.93	2.53	2.81
As	5.22	5.56	5.80	5.89	6.07	6.09	6.28	6.28	6.38	6.40	6.43	6.69	6.85	7.18	7.78
Si	0.40	0.39	0.49	0.32	0.63	0.35	0.42	0.42	0.54	0.30	0.25	0.65	0.39	0.51	0.45

Table 3. Analytical data of bulk compositions for surface area of the specimen No. 1.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Cu.	62.26	62.56	61.19	52.72	62.55	57.45	63.85	57.96	53.56	48.04	57.87	60.79	50.68	46.35
Fe	0.19	0.19	0.14	0.23	0.24	0.16	0.23	0.19	0.28	0.18	0.22	0.11	0.14	0.20
Ni	0.06	0.20	0.16	0.25	0.25	0.09	0.12	0.14	0.23	0.15	0.30	0.17	0.11	0.28
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.17	0.19	0.05	0.06	0.17
Ag	0.21	0.23	0.22	0.11	0.36	0.14	0.25	0.09	0.25	0.09	0.36	0.26	0.11	0.49
Sb	0.08	0.22	0.27	0.09	0.22	0.11	0.12	0.06	0.18	0.00	0.12	0.35	0.00	0.34
Sn	0.13	0.17	0.00	0.00	0.15	0.00	0.12	0.00	0.11	0.00	0.09	0.20	0.00	0.19
Pb	28.80	27.94	29.11	38.58	27.79	32.86	26.91	32.11	36.77	42.65	32.71	30.17	40.34	42.51
S	2.22	2.18	2.31	2.82	1.90	2.68	1.98	2.48	2.48	2.93	2.40	2.19	2.63	3.18
As	5.79	6.04	6.25	4.93	6.28	6.26	6.03	6.60	5.80	5.51	5.46	5.49	5.63	5.95
Si	0.26	0.26	0.22	0.28	0.27	0.25	0.23	0.28	0.26	0.27	0.27	0.24	0.30	0.34
Total	100.00	99.99	99.87	100.01	100.01	100.00	99.84	99.91	100.00	100.00	99.99	100.02	100.00	100.00
Atomic ratio														
Cu.	76.39	76.35	75.45	69.74	76.54	72.60	77.56	72.99	70.28	65.98	73.25	75.62	68.37	63.68
Fe	0.27	0.26	0.20	0.35	0.33	0.23	0.32	0.27	0.42	0.28	0.32	0.16	0.21	0.31
Ni	0.08	0.26	0.21	0.36	0.33	0.12	0.16	0.19	0.33	0.22	0.41	0.23	0.16	0.42
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.25	0.26	0.07	0.09	0.25
Ag	0.15	0.17	0.16	0.09	0.26	0.10	0.18	0.07	0.19	0.07	0.27	0.19	0.09	0.40
Sb	0.05	0.14	0.17	0.06	0.14	0.07	0.08	0.04	0.12	0.00	0.08	0.23	0.00	0.24
Sn	0.09	0.11	0.00	0.00	0.10	0.00	0.08	0.00	0.08	0.00	0.06	0.13	0.00	0.14
Pb	10.84	10.46	11.01	15.65	10.43	12.74	10.02	12.40	14.80	17.96	12.70	11.51	16.69	17.91
S	5.40	5.27	5.64	7.39	4.61	6.71	4.77	6.19	6.45	7.97	6.02	5.40	7.03	8.66
As	6.03	6.25	6.54	5.53	6.52	6.71	6.21	7.05	6.45	6.42	5.86	5.79	6.44	6.93
Si	0.72	0.72	0.61	0.84	0.75	0.71	0.63	0.80	0.77	0.84	0.77	0.68	0.92	1.06

それらの分析値と鋳銭司跡の遺跡からも出土する長年大寶の化学分析値（斎藤ほか[2] ）で鉛含有量の高いものを除く値の(Cu+Fe):Pb:As原子比（%）と比較して図示すればFig. 17の様である。鋳銭司の鋳損銭の内部と表面側では明らかに鉛の含有量に差が認められ、表面側に鉛が濃集している事が解る。鋳損銭は長年大寶に比較して砒素に富んだ値である。また、両者とも砒素量はほぼ一定であるが、鉛含有量は大きく変化している。その量は本研究で得られた中央部と表面の値との中間的な値も得られている。

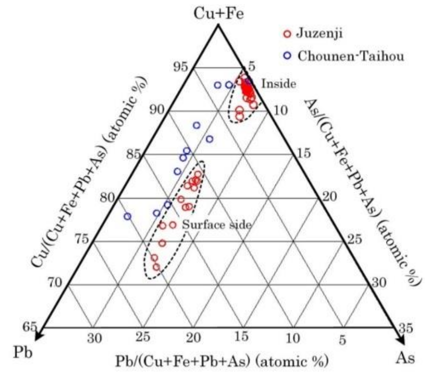

Figure 17. Bulk compositions for inside and surface side for cross section of sample No.1 and ancient coin.
Red circle: Suo-Juzennji, blue circle: analytical value of ancient coin (Chuonen-Taihou).
installation of Suo-Juzennji (Saito et al. [2]).

また、鋳銭司設置（825年）後に発行された鋳造銭と本研究で分析した値と比較して(Fig. 18)も、ほぼ同じ傾向が認められる。この違いは古代銭の分析はX線蛍光分析であり、表面処理法は不明であるが、ほとんど表面だけの分析で内部の情報をあまり反映していない可能性や原料の産地の違いなどを反映している可能性が高い。

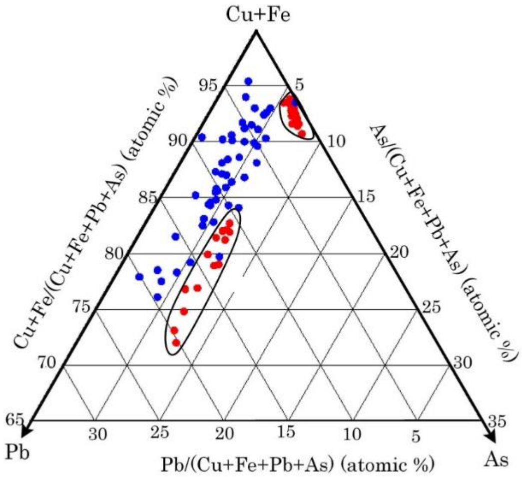

Figure 18. Bulk compositions for inside and surface side for cross section of sample No.1 and ancient coins.
Red mark: this study; blue mark: analytical value of ancient coins (Saito et al. [2]).

8. 長登銅山跡出土の銅との比較

周防鋳銭司（平安時代中期）で各種の古代銭が鋳造されてきているが、その材料（製錬銅）の原産地は明確には特定されてきてはいない。しかし、同時期に銅の採掘および製錬した遺跡（長登銅山遺跡）が近くにあり、そこから材料の一部が供給されていたと推定される。このことから長登銅山遺跡出土の銅製錬カラミ中の銅合金組成（北風ほか、未公表資料）と本研究で得られた鋳銭司跡出土の鋳損銭の銅合金の組成について比較検討した。長登銅山跡出土の銅合金は主として鉄および砒素を含むことから、Cu:Fe:As原子比(%)のダイアグラムで比較した。Fig. 19にその結果を示している。

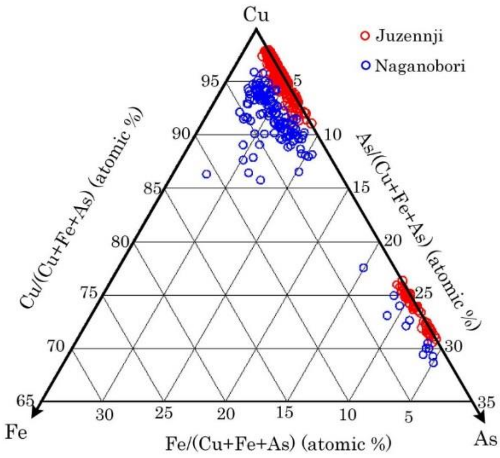

Figure 19. Comparison of compositions for Cu-alloy from Naganobori and Juzenji remains at Heian Age.

図から明らかなように長登出土の銅合金は鋳銭司出土のものに比較して一般的に鉄に富むが、砒素含有量の高いものも認められた。鋳銭司では原材料の製錬銅を再溶融して鋳造が行われており、その過程で鉄が除かれた可能性が高く、また、砒素の除去は古代精錬では困難であることを考慮すれば、銅原材料の一部は長登銅山から供給されたものと推定される。しかしながら、鋳銭司出土品は鉛を含んでいるに対して、長登出土品は鉛をほとんど含んでいないことから鉛の原材料は別の供給源が考えられる。このことに関しては鉛同位体測定などから明らかにしていく必要がある。

9. 二次化合物

鋳銭司では含砒素銅に鉛を添加した材料を溶融して鋳造を行ったと推定されるが、Cu-Pb系相関係を考慮すると溶融物の鉛成分は冷却中ほぼ960℃で含銅鉛溶融物として銅合金相から分離し、温度低下に従い純鉛として鋳造物に含まれると考えられる。しかしながら、鋳銭司の遺物では全く金属鉛は認められない。この現象は鋳造物が地下に埋没後、地下水と反応して別の鉛化合物に変化したと推定される。鋳銭司遺跡は当時の海岸近くに位置することから、地下水に塩素を含み、埋没後金属鉛は種々の鉛化合物(PbO_2、PbCl(OH)、$Pb_2O(OH)Cl$、$Pb_3CuCl_2(OH)_2O_2$など)に変化したものと考えられる。微量ながら未知化合物:$CuPb(CO_3)_2$も見出している。

また、遺物の表面では合金中の銅は酸化してCuOやCu_2Oなどの銅酸化物に変化する一方、銅や砒素成分の溶脱現象が認められ、表面近くに鉛化合物が濃集する現象が認められた。

10. まとめ

周防鋳銭司から出土した鋳損銭の理化学的研究とくにEPMAを用いて銅合金の化学組成を求めた。その結果以下の事が判明した。

鋳損銭中の銅・砒素合金は砒素含有量の小さいものと、 ドメイカイト(Cu_3As)に近いものとに分けら

れる。Cu-As系状態図を参考にすれば砒素は1,080℃以上で連続的に銅融体に融けるが、約670℃ 以下では含砒素銅とドメイカイトの2相に分離する。しかし、砒素を含む融体が急冷した場合には2相に分離することなく、含砒素銅合金相として残存すると考えられている。上記した現象より、鋳損銭は比較的緩やかに冷却し2相に分離したものと推定される。

鋳損銭の断面の顕微鏡観察や銅・砒素・鉛などの元素分布から、表側と裏側では性質が異なる事が判明した。両面の性質から裏面は接地し、表面は表層水(地下水)と接し各種化学反応したものと推察される。精錬時には金属鉛として含まれていたものが、塩素を含む地下水と反応し、種々の鉛化合物(PbO_2、$PbCl(OH)$、$Pb_2O(OH)Cl$、$Pb_3CuCl_2(OH)_2O_2$、$Pb_5(AsO_4)_3Cl$ など)を生成している。また表面の銅・砒素合金は地下水により溶脱され、不溶性の上記鉛化合物が表面近くに濃集したものと考えられる。

さらに、バルク組成の変化から銅・砒素成分はほぼ同じ比率で溶脱しており、鉛成分が変化しても銅と砒素との比は変化していない。周防鋳銭司出土の鋳損銭表面の鉛含有量は平安時代の古銭とほぼ同じ範囲にあるが、若干砒素に富む傾向が認められた。しかしながら、分析の前処理や分析法が異なるため両者の関連性に関する検討は行えない。従ってこの点に関しては他の方法(例えば鉛や銅の同位体分析など)を用いる必要がある。

二次的生成物や埋没環境などに関しては別に報告する予定である。

謝辞

測定試料の研磨薄片の作製には東北大学大山次男氏の協力を頂いた。EPMA による元素マッピングは東北大学大伊藤善紀氏に測定して頂いた。また、山口大学田中晋作教授、斎藤大輔氏には鋳銭司跡の遺跡に関して貴重なご意見を伺った。なお本研究に要した費用の一部は山口大学山口学研究センターのプロジェクトに寄った。関係者の皆様に深く感謝致します。

参考文献

[1]内田俊秀（1994）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**、47-55。

[2]斉藤　努、高橋照彦、西川祐一（2002）古代銭貨に関する理化学的研究—「皇朝十二銭」の鉛同位体比分析および金属組成分析—。日本銀行金融研究所報告、No.2002-J-30。

[3]北風　嵐、青島　啓（2018）鋳銭司発掘物の理化学的研究—とくに鋳損銭についてー。山口大学人文学部考古学研究室編山口大学山口学研究センター、山口. pp. 13-16.

[4]山口市教育委員会（1978）周防鋳銭司跡。高田印刷、山口。

(平成31年1月9日受理)