

山口県長登銅山の古代銅製錬のカラミ中の球状銅合金： 特に飛鳥時代末期～平安時代前期の銅合金の産状と化学組成について

北風 嵐*・池田善文**・麻川明俊***・小松隆一***

Spherical copper alloys in ancient copper smelting slags from the Naganobori copper mine, Yamaguchi Prefecture, Japan: Especially mode of occurrence and chemical compositions of copper alloys from the Late Asuka to the Early Heian periods

By Arashi KITAKAZE*, Yoshifumi IKEDA**, Akitoshi ASAKAWA*** and Ryuichi KOMATSU***

Abstract: The mode of occurrences and chemical compositions of spherical copper alloys in the ancient copper smelting slags from the Naganobori copper mine, Yamaguchi Prefecture, Japan, at late Asuka, early Nara, middle Nara, late Nara to early Heian and early Heian periods have been investigated.

Copper alloys in slags of the late Asuka period did not include sulfide, and the chemical compositions of copper alloys were uniform compared with other samples. This may be considered that Cu oxides in supergene sulfide enrichment zone were used as Cu crude ore at the late Asuka period. In contrast, Cu sulfide was always observed in the rim of Cu alloys, and copper alloys were composed of Cu-As-Sn, As-Fe bearing Cu and Cu-As-Sb. This indicates clearly that copper sulfides were used as Cu crude ore after the Asuka period. Furthermore, the chemical composition of copper alloys at early Heian period was clearly different from samples at Nara period, indicating possibility of the use of Cu sulfides from different Cu ore deposits.

1. はじめに

長登銅山は美祢市美東町に位置するスカルン鉱床 (Kato, 1916; 小倉, 1921; 加藤, 1937) で、初成的銅鉱石鉱物として輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱、四面銅鉱などが、二次的鉱物として孔雀石、珪孔雀石、藍銅鉱、赤銅鉱、輝銅鉱などの産出が報告されている。

これらの鉱石を用いて行った古代銅鉱石の採掘、銅製錬に関連する遺物、カラミおよび関連する木簡などが数多く出土している (池田, 1974, 1982, 1990, 1993, 1996, 1998a,b, 葉賀, 1983; 池田・森田, 1998)。考古学的見地から銅製錬 (採掘) の開始は奈良時代初期から開始されたと推定されており (池田, 2004a)、また、東大寺大仏鑄造の銅原料と考えられている (久野, 1990a, 齋藤ほか, 2002)。これらの理由により長登銅山付近の遺跡群が国の史跡“長登銅山跡”に指定されている。

銅製錬カラミは、一つの炉口から半液体状の溶融物が流れ出て冷却固化したもので、塊状カラミ、流状カラミ、椀型カラミ、板状カラミの4種類に分別することができる (池田, 2007a,b, 2015)。古代銅製錬のカラミに関しては久野 (1990b, 1993) らの研究が、また齋藤 (2012) や植田 (1997) らの考察があるが、銅合金そのものの研究はほとんど行われていない。また、銅製錬カラミとカラミ中の球状銅合金に関して、吉川ほか (2005) や Izawa (2015) らにより研究されているが、分析数も少なく、銅精錬の時代による球状銅金属の組成変化は明らかにされていない。

本研究の目的はこれらのカラミ中に含まれている銅粒やそれらを構成している合金相の化学組成を製錬時代に応じてどのように変化してきたかを明らかにすることである。これらの組成は古代銅製錬時の物理・化学的環境の一端を反映していると考えられ、その変遷についても

2019年9月13日受付, 同年11月18日受理

* 山口大学工学部学術資料展示館 (Museum of Sugaki Ore Collection, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube, 755-8611, Japan)

** 長登銅山文化交流館 (Naganobori Copper Mine Cultural Exchange Center, 610, Naganobori, Mito-cho, Mine, 754-0213, Japan)

*** 山口大学大学院創生科学研究科 (Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube, 755-8611, Japan)

Keywords: Naganobori copper mine, slags of the ancient copper smelting, As-bearing Cu alloy, Cu-As alloy, Cu-Sb alloy, Cu-Sn alloy

Table 1 Samples No, locality, form, estimated time and calendar periods for ancient copper smelting slags from the Nagano-ori copper mine, Mine city, Yamaguchi Prefecture, Japan.

新試料番号	試料番号*	採取場所*	形態	推定時期*	推定暦年*
NG-A	NO.1	大切Ⅲ C区 2T ② 36層	塊状カラミ	8世紀前半	奈良時代前期
NG-B	NO.2	大切Ⅲ C区 2T ①地山面	流状カラミ	8世紀前～中頃	奈良時代前期～中期
NG-C	NO.3	大切Ⅲ C区 3T24層	流状カラミ	8世紀前～中頃	奈良時代前期～中期
NG-D	NO.5	大切Ⅲ C区 1T16層(地山)	流状カラミ	推定8世紀後半 ～9世紀	奈良時代末期～ 平安時代初頭
NG-E	NO.6	大切Ⅰ C区 2T 地山面	流状カラミ	9世紀	奈良時代前期

* 池田 (2004a, 2010) より

考察した。なお、カラミ中の珪酸塩鉱物に関する分析を行っているが、これらの結果に関しては別に報告する予定である。

2. 測定試料

本研究に用いた試料は Table 1 に示しているように、時代推定は発掘調査を担当した池田が、共伴する弥生式土器や須恵器の年代観から推定したものである。試料は古代長登銅山大切製錬所跡の大切Ⅲ C区出土の奈良時代前期と考えられている塊状カラミ (NG-A)、奈良時代初期 (NG-B)、奈良時代前期～中期 (730～750年) (NG-C)、奈良時代後期～平安時代初期 (NG-D) および平安時代初期 (NG-E) と推定されているカラミ 5 試料 (池田, 2004a, 第1表; 池田, 2015, 表2; No1, 2, 3, 5 および 6 に相当) を本研究に用いた。

なお、NG-A 塊状カラミは奈良時代前期と推定されていたが、その中に含まれている木炭 (2個) やほぼ同時期の出土品 (木炭, 木材) 2 個の ^{14}C 年代測定結果 (北風ほか, 未公表資料) を総合した値から飛鳥時代末期 (690 ± 30 年) のデータが得られているので本稿では飛鳥時代末期として扱った。また、NG-B は奈良時代前期～中期とされるカラミに伴って出土した木炭は奈良時代初期の年代値 (720 ± 30 年) も得られており、古代の出土品は発掘調査の結果考えられた時代より、若干遡ることが我々の研究から判明して来た。

本研究に用いた 5 試料の外観および切断面を Fig. 1 に示している。NG-A (飛鳥時代末期) は塊状を呈するが、空隙が非常に多く、また多数の木炭片を含んでおり (この木炭片を ^{14}C 年代測定に用いた)、0.1～0.5 mm 大の粗粒で粒状～楕円形を呈する銅合金が少量認められた (Fig. 1A)、しばしば銅合金がほぼ層状に濃集して含まれることもある。

NG-B の銅製錬カラミ (奈良時代初期) は Fig. 1B に見られる様に表面の凹凸が著しいが、全体的に流状を呈し緻密質な流状カラミであるが、銅粒は微細で肉眼的サイ

ズのものはほとんど観察出来ないが、鏡下で微細粒としてカラミ中に分散して認められる。カラミ中には小片ながら木炭も含まれている。

NG-C (奈良時代前期～中期) のカラミは大量に出土し、大型のものも多数見られ、緻密質で表面には流状構造が顕著であり (Fig. 1C)、最も銅製錬が盛んであったことを反映している。カラミ中の銅粒は微細で散在して認められる。また、多くの木簡も共伴して出土しており、考古学的には奈良時代前期 (720～750年) と推定されている。この年代はほぼ東大寺大仏の製造年代 (745～752年) と一致しており、大仏製造のために大量の銅製錬を行っていたことが伺える。

NG-D (奈良時代末期～平安時代初期) のカラミは普通塊状緻密質で流状を呈するが (Fig. 1D)、奈良時代中期のものに比較して出土品は少なく、銅合金を含む粒子は比較的小さいで、微細な球状粒子としてカラミ中に散在して認められた。

NG-E (平安時代初期) のカラミは流状を呈し (Fig. 1E)、比較的大型のものが出土している。その切断面は比較的空隙の多い下層と緻密質で柱状結晶の集合を成す上層に区分される。上層の一部はガラス質で急冷したことを反映している。銅合金は下層に多く、時には 2～3 mm 大の球状～楕円状を呈して認められる。

3. カラミ中の銅合金の分析法

上記 5 試料をダイヤモンド・カッターで切断して、金属銅粒を含む部分を切り出した。その後切断試料をポリエステル系樹脂に埋め込み研磨片や研磨薄片を作製した。それらの薄片や研磨片を透過および反射顕微鏡で観察した。

銅合金は空気中約 1 週間程度で変色するため、反射顕微鏡観察は最終琢磨 (1 μm のダイヤモンドで研磨) 後 3 日以内で行った。カラミ部分の中には含まれている微細な不透明鉱物のためか 5 試料の研磨薄片とも半透明～不透明であった。

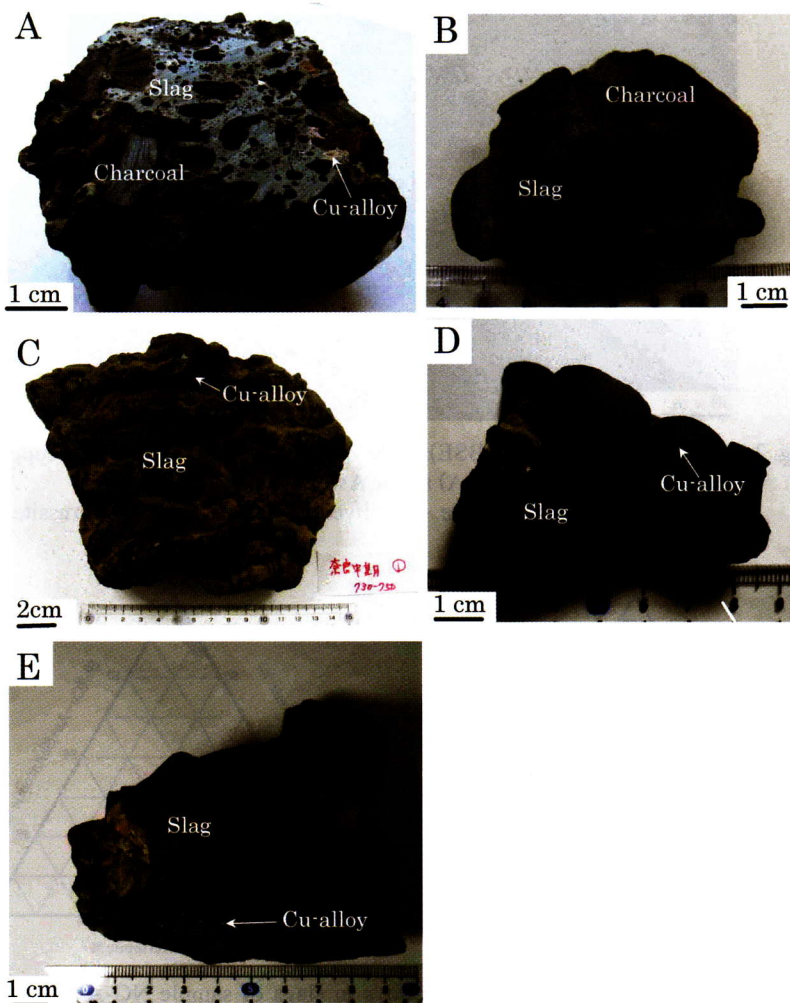


Fig. 1 Photo-images of the slags of ancient copper smelting from the remains of the Naganobori copper mine. Yamaguchi Prefecture, Japan.

A: sample NG-A; pours slag at early Asuka period. B: sample NG-B; massive slag at early Nara period. C: sample NG-C; massive slag showing flow structure at Middle Nara period. D: sample NG-D; massive slag having flow structure at late Nara to early Heian periods. E: sample NG-E; massive slag at early Heian period.

顕微鏡観察後、EPMA を用い反射電子線 (BSE) 像を撮影すると同時に銅合金や銅硫化鉱物の元素マッピングや化学組成の定量分析を行った。

化学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。標準試料として 99.99 wt % の銅 (Cu-K α)、鉄 (Fe-K α)、アンチモン (Sb-L α) および錫 (Sn-L α) と合成 AsS (As-L α)、PbCO₃ (Pb-M α)、SiO₂ (Si-K α) および黄銅鉱 (S-K α) を用い、ZAF 補正を行い最終的な分析値を得た。各々のカラミ中に見られる銅合金試料に付き任意の 150 ~ 250 点で定量分析を行った。

4. 銅製錬カラミ中の銅合金分析結果

4.1 NG-A 塊状カラミ中の銅合金 (飛鳥時代末期)

カラミ中に見られる銅合金は粗粒で全体像は得られないが、その一部の反射電子線像 (以下 BSE 像と略す) は Fig. 2 に掲げているようで、銅合金相は比較的均質であった。しかしながら、円形~楕円形を呈する斑銅鉱固溶体やオリーブ銅鉱様鉱物が多数散在して認められた。また、粗粒銅粒の周縁部と中心部とでは若干異なる鉱物組み合わせが見られ、完全に熔融し、円形を呈する合金相でなく、半熔融状態であったと思われる。

銅粒について EPMA で約 400 点の定量分析を行い、化学組成を求めた。分析値の銅、鉄、アンチモン、砒素、錫、鉛および硫黄含有量はそれぞれ Cu:80.5 ~ 94.0 wt%、

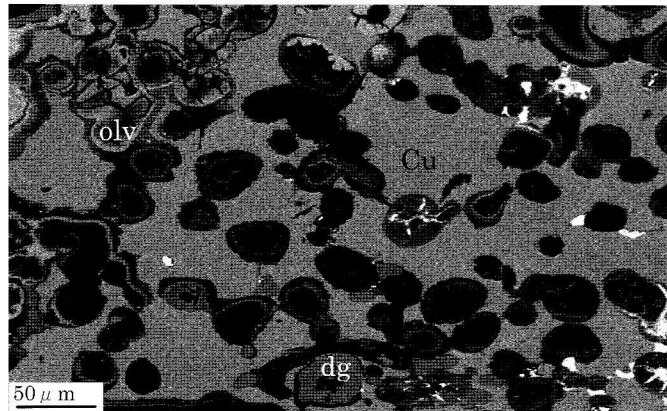


Fig. 2 Back scattered electron(BSE)image of granular copper alloy of copper smelting slag (Sample NG-A) at late Asuka period.
Cu: copper alloy. dg: digenite. olv: olivenite-like phase. white: cerussite.

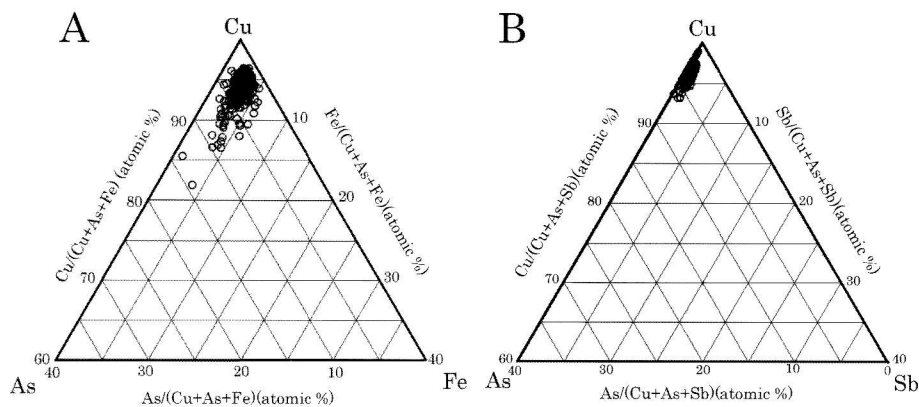


Fig. 3 Analytical data for As-bearing Cu alloys in slags of sample NG-A at late Asuka period plotted in the Cu-As-Fe(A) and Cu-As-Sb triangle diagram.

Fe:0.8 ~ 12.3 wt%, Sb:0.0 ~ 2.2 wt%, As:2.1 ~ 6.5 wt%, Sn:0.8 ~ 4.1 wt%, Pb:0.0 ~ 2.6 wt%, および S:0.0 ~ 0.7 wt% の範囲内にあり, 組成的には比較的均質であった.

分析値から求めた Cu:As:Fe 比および Cu:As:Sb 比 (at. %) をそれぞれの三角ダイアグラムに示す (Fig. 3). 砒素 (As) 含有量はほとんど 10 at. % 以下の領域にプロットされ, また鉄 (Fe) 量のほとんどは 5 at. % 以下であった (Fig. 3A). また, アンチモン (Sb) 量は As 量の変化とは関係無くほぼ 2 at. % 以下であった (Fig. 3B). 全体的に見ると飛鳥時代末期の銅合金の組成は少量の砒素と鉄を含む純銅に近い組成であった.

4.2 NG-B 流状カラミ中の銅合金 (奈良時代初期)

NG-B (奈良時代初期) の銅製錬カラミの研磨薄片を透過顕微鏡で観察すると, ほとんど不透明に近いが, 反射顕微鏡下では少量ながら微細でほぼ球状を呈する銅合金とその周囲を縁取る銅硫化鉍物がカラミ中に散在して認

められた. 球状の銅硫化物とその内部にほぼ球状を呈して含まれている銅合金の BSE 像の一例を Fig. 4 に示す. 球状の銅硫化物 (斑銅鉍固溶体) 中に含まれて 2 種の銅合金相が認められた. その中で明るい部分 (Cu-As-Sn 合金) と少し暗い部分 (含砒素銅合金) とに明瞭に分かれている.

このような組織を呈する銅合金を EPMA で約 150 点定量分析した. これらの分析値の Cu:As:Fe 比, Cu:As:Sb 比および Cu:As:Sn 比 (at. %) を三角ダイアグラムにプロットすれば Fig. 5 の様で, 銅合金は砒素含有量が 10 at. % 以下のものと, 20 ~ 30 at. % と多いものに区別される. 両者とも鉄量の大部分は 5 at. % 以下であるが, 10 at. % まで含むものも認められた (Fig. 5A). アンチモン量は 5 at. % 以下とその含有量は小さい (Fig. 5B). 錫量は変化に富み, 砒素含有量が 10 at. % 以下のものは錫含有量が 5 at. % 以下と少ないものが多いが, 砒素に富むものは錫を比較的多く含む傾向にあり, Fig. 5A や Fig. 5B と同様に分析値は分散している (Fig. 5C). また, 含

砒素 Cu_3Sn 合金相も認められた。これらの合金相には少量の銀やコバルトも検出された。

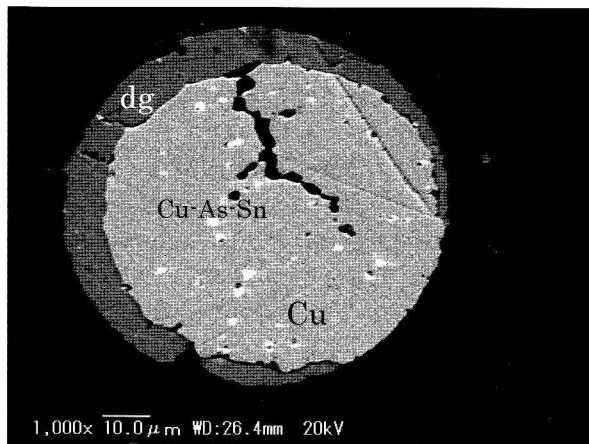


Fig. 4 BSE image of small grained Cu-As-Sn alloys in rounded copper sulfide at copper smelting slag of sample NG-B at early Nara period. dg: digenite (dark gray). Cu: As-bearing copper alloy (gray). white (Cu-As-Sn alloy).

4.3 NG-C カラミ中の銅合金（奈良時代前期～中期）

このカラミ中には銅合金や銅硫化物量は非常に少なく、カラミと熔融金属銅と分離が十分に行われていたと推定される。カラミ中の銅合金や銅硫化物物は径 20 ~ 50 μm 以下の球形を呈し、カラミ中に散在して認められた。これらの球状物質の代表的粒子の BSE 像は Fig. 6 に示すように、金属相を取り囲む銅硫化物中には微細な鉛化合物見られ、金属相は明るい合金相 (Cu-As 合金) と少し暗い合金相 (含砒素銅合金) が密雑に組み合せて認められる。しかし、カラミ中の金属相は粒子毎にそれらの組み合わせや組成も異なっていた。銅硫化物の内部には円形、楕円形、不規則形を呈して含砒素銅合金、ドメイカイト (Cu_3As) 様銅・砒素合金など種々の銅合金相が密雑に組み合せて認められた。従って、熔融銅金属塊の組成をどこまで反映しているかは不明である。

カラミ中の銅合金相は微細で、比較的量も少ないため分析数は少ないが約 150 点の定量分析を行った。分析値の Cu:As:Fe 比および Cu:As:Sb 比 (at. %) をそれぞれ三角ダイアグラムにプロットすれば Fig. 7 のようで、各種銅合金の Fe 鉄含有量は 5 at % 以下と少ないが、As 量が

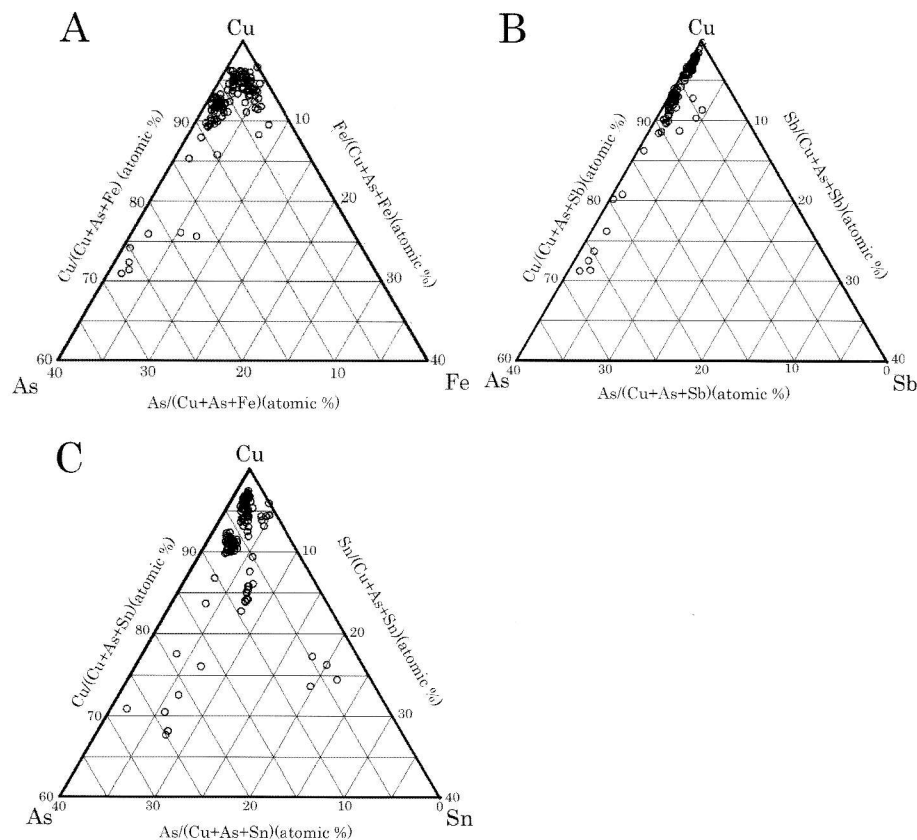


Fig. 5 Analytical data of As-bearing Cu alloy, Sb bearing Cu-As alloy, and As and Sn rich Cu alloy in slags of NG-C at early Nara period plotted on the Cu-As-Fe (A), Cu-As-Sb (B) and Cu-As-Sn (C) triangle diagram as atomic ratio.

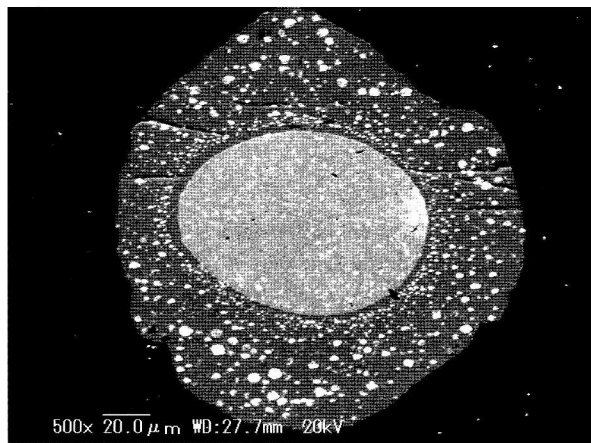


Fig. 6 BSE image of As-bearing Cu alloys and Cu₃As (domeykite) in rounded copper sulfide with fined grained cerussite in ancient copper smelting slags of NG-C at middle Nara period.

dark gray: copper sulfide with digenite composition. gray: As-bearing Cu alloys. light gray: Cu-As alloys; white: lead carbonate (cerussite).

20 at. % 以下のグループと 28 ~ 37 at. % のグループに大別される (Fig. 7A). As の多いグループ (ドメイカイト) のものは比較的アンチモン量が多い傾向が認められた (Fig. 7B). 分析値で Sb に富むものは Sb 量がほぼ 33 at. % の組成を有し、微量な砒素を含む Cu₂Sb 合金相 (キュープロステイバイト) に近い組成の合金相であった。図示はしていないが錫量は 2wt % 以下と微量に含まれていた。また、上記合金相には Ag および Co も少量ながら、それぞれ 0.0 ~ 2.0wt % (平均 0.65wt %) および 0.0 ~ 1.5wt % (平均 0.52wt %) 含まれていた。

4.4 NG-D カラミ中の銅合金

(奈良時代末期~平安時代初期)

試料 NG-D (奈良時代末期~平安時代初期) のカラミ中に見られる銅合金相を含む粒子の BSE 像を Fig. 8 に示す。銅合金相は普通球状を呈する銅硫化物中に不規則形を呈する Cu-As 合金、2 種類の Cu-As-Sb 合金などが組み合せて認められた。

上記金属相でビスマスを含む合金相を除く銅合金相の任意の 120 点で定量分析を行った。分析値の Cu:As:Fe 比および Cu:As:Sb 比 (at. %) をそれぞれ三角ダイアグラムに示す (Fig. 9)。砒素量は 10 at. % 以下のグループと 20 ~ 30 at. % のグループに大別される。両者共その鉄含有量は数 at. % 以下であるが (Fig. 9A)、砒素の多いグループはアンチモン量が比較的多く、さらにアンチモンの量が 5 at. % 程度のもものと 10 at. % 程度のものに 2 分されている (Fig. 9B)。図示していないが、上記合金相には錫量は数 2wt % 以下含み、銀およびコバルトも少量ながら、それぞれ 0.0 ~ 2.2wt % (平均 0.79wt %) および 0.0 ~ 2.5wt % (平均 0.5wt %) 含まれていた。

4.5 NG-E カラミ中の銅合金 (平安時代初期)

このカラミ中の銅合金相は比較的粒子サイズが大きく (Fig. 1D)、その銅合金の一部の BSE 像は Fig. 10 の様で奈良時代初期~奈良時代末期のものに比し、合金相は単純で主に銅合金、含砒素銅合金などから構成され、少量の銅硫化物、酸化銅、炭酸鉛が認められた。含砒素銅合金は純銅中に網状に認められ一見銅粒子の粒間を充填するように見られるが、両者の境界は漸移的で明瞭ではない。銅硫化物は粒状を成して銅合金中に散在して見られた。また、巨視的に樹枝状組織を呈して酸化銅が銅合金中に認められた。

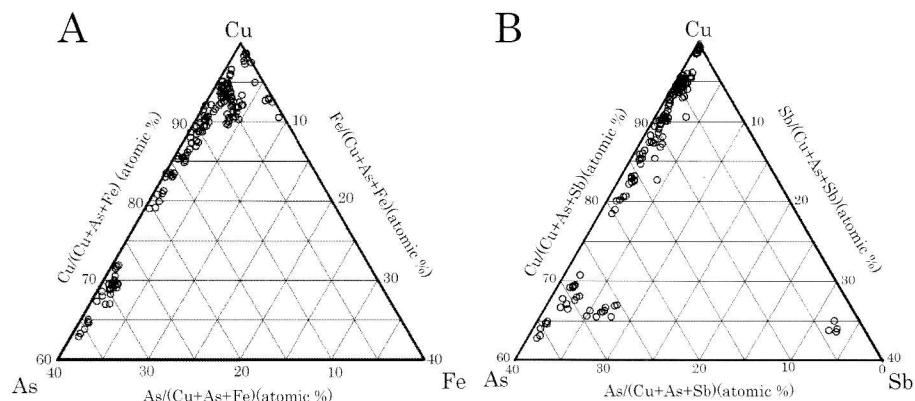


Fig. 7 Analytical data of As-bearing Cu alloy, Cu-As alloy, Sb bearing Cu-As alloy and Cu-Sb alloy corresponding to cuprostibite (Cu₂Sb) in slags of NG-C at middle Nara period plotted as atomic ratio in Cu-As-Fe (A) and Cu-As-Sb (B) triangle diagram.

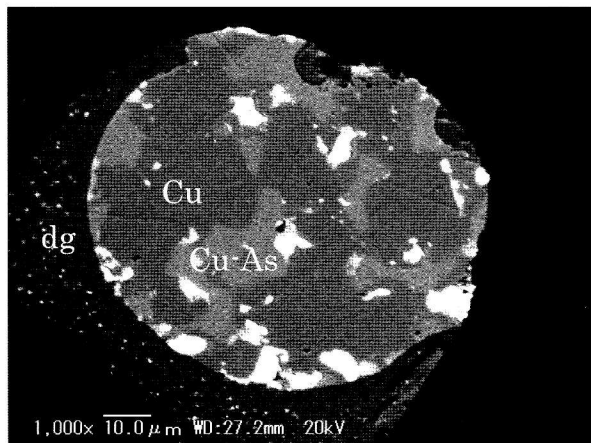


Fig. 8 BSE image of As-bearing Cu (Cu) alloys. Sb-bearing Cu-As alloys. and cerussite (white) in digenite (dg) including small grained cerussite in slag of NG-D at late Nara to early Heian periods.

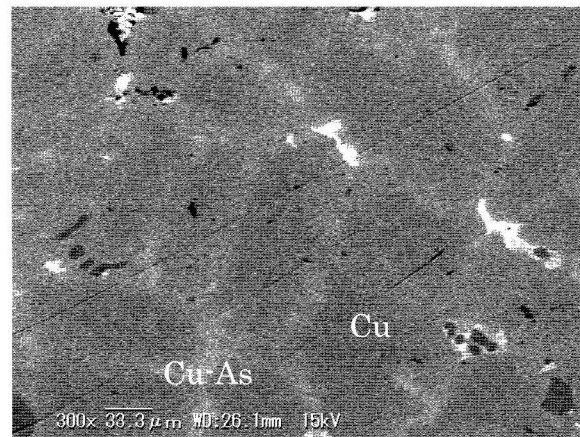


Fig. 10 BSE image of cell structure of Cu-As alloys in slags of NG-E at early Heian period. gray: As-bearing Cu alloy, light gray: Cu-As alloy, dark gray: copper oxide (cuprite), white: cerussite.

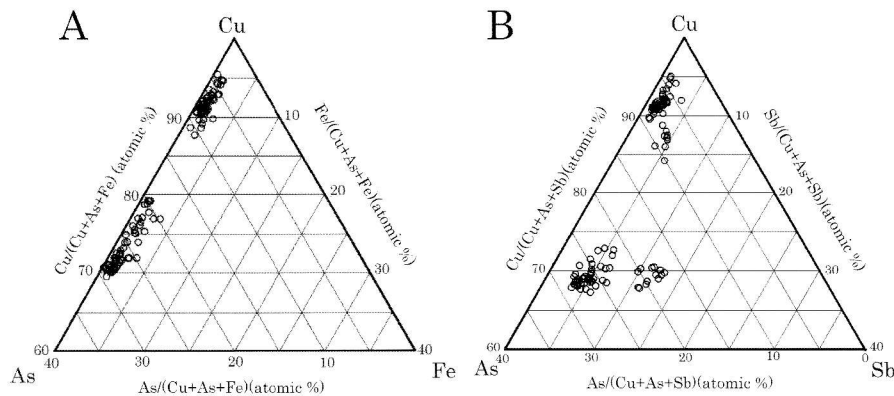


Fig. 9 Analytical data of As-bearing Cu alloy, two Sb bearing Cu-As alloys in slags of NG-E at late Nara to early Heian periods plotted in the triangle diagram of Cu-As-Fe (A) and Cu-As-Sb (B) as atomic ratio.

銅合金の任意の約 250 点の定量分析を行った。分析値の Cu:As:Fe 比および Cu:As:Sb 比 (at. %) をそれぞれ三角ダイアグラムにプロットすれば Fig. 11 のように、鉄量はほとんど 5 at. % 以下であるが、砒素量は 10 at. % 以下のグループと 25 ~ 30 at. % のグループに大別される。砒素量の多いグループが Fig. 10 の明るい部分に相当し、若干アンチモンに富む傾向であった。

5. 考察およびまとめ

5.1 古代長登銅山銅製錬カラミ中の銅合金について

各時代でのカラミ中の銅合金の検討より以下の事が解った。

飛鳥時代末期のもの (NG-A) では鉄や砒素を少量含むがほぼ純銅に近い組成であり、銅硫化物量は非常に少な

かった。

奈良時代初期のものは (NG-B) 含砒素・鉄銅合金のほか砒素、アンチモンおよび錫に富む合金相が認められ、飛鳥時代末期の銅製錬に用いた銅鉱石とは異なっていると推定される。また、ほとんどの銅合金相は球状銅硫化物 (斑銅鉱固溶体) に含有されており、原料に含銅硫化物 (方輝銅鉱, 斑銅鉱, 黄銅鉱, 四面銅鉱, 褐錫鉱など) が用いられている可能性が高い。

奈良時代前期~中期のもの (NG-C) は奈良の大仏製造に関係する銅製錬の時代であり、大量に銅製錬を行ったものと推定され、キュプロスティバイト (Cu_2Sb) なども認められ、奈良時代初期のものと比較して、砒素やアンチモンに富む傾向が認められたが、錫に富む合金相は認められなかった。これらの変化は銅製錬が比較的小規模であり、各々の製錬炉で製錬に用いた原料が異なってい

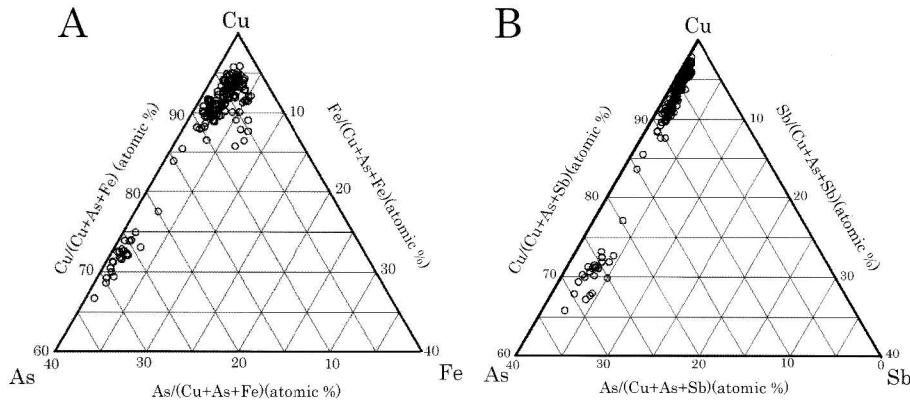


Fig. 11 Analytical data for As-bearing Cu alloy, Sb bearing Cu-As alloy in slags at early Heian period plotted in the triangle diagram of Cu-As-Fe (A) and Cu-As-Sb (B) as atomic ratio.

たと推定される(熟銅, 未熟銅, 生銅などの銅品位の違いを反映している可能性がある)。カラミ中のほとんどの銅合金相は銅硫化物(斑銅鉱固溶体)中に含まれており, 原料に四面安銅鉱-四面砒銅鉱系鉱物などが用いられ, 砒素やアンチモンに富む合金相が出現したものと推定される。

奈良時代末期~平安時代初頭(NG-D)のものも球状を呈する銅硫化物中に含砒素銅合金相や砒素・アンチモンを含む銅合金相の存在が明らかになった。また, 奈良時代中期までには見出せなかったピスマス・砒素合金も認められ, より多成分の融体であったと考えられる。

平安時代初期のもの(NG-E)の銅合金相は比較的粗粒で, 合金相は砒素の少ない銅合金相と砒素含有量の多いドメイカイト組成に近いグループに分かれていた。砒素の多いものには少量のアンチモンを含有しているが, 奈良時代初期~平安時代初頭のものに比較してアンチモンや錫およびその他の元素の含有量は少なく, それまでの組成の変化とは若干傾向が異なっていた。

以上の現象は古代銅製錬に用いた銅鉱石原料の違いを反映していると考えられる。飛鳥時代末期の銅製錬では主として孔雀石, 珪孔雀石, 藍銅鉱などの酸化物などを含む鉱石を原料としていたと考えられるが, 奈良時代初期以降平安時代初頭と時代が下がるに従い酸化銅鉱石から各種金属元素を含む硫化鉱物(輝銅鉱, 斑銅鉱, 黄銅鉱, 四面銅鉱など)鉱石を主体とする銅製錬に変遷したものと推察される。銅製錬において砒素やアンチモンの除去には高度な技術が必要であり(日野, 1985, 1995), 古代の銅製錬技術ではこれらの元素の除去はほとんど不可能で, 鉱石中のこれらの金属がそのまま銅熔融物中に残存していたものと考えられる。この現象はこれらの各種金属を含む硫化鉱物が原料に使用されていたと考えられる。

しかしながら, 平安時代初期(NG-E)のものは奈良時

代のものと異なり, 少量のアンチモンを含む銅・砒素合金が主体となり, 銅・鉄・砒素に富む鉱石原料に変化したものと推定される。

5.2 銅製錬に用いた鉱石について

植田(1997), 新井(2000), 池田(2004a, 2010), 吉川ほか(2005), Izawa(2015)らはカラミのバルク分析値からCu/S(重量)比で製錬に用いた鉱石を酸化銅鉱と硫化銅鉱に区分し, 1.5以上の場合酸化銅鉱, 1.0以下の場合硫化銅鉱と推定している。しかし, 上記したように奈良時代以降のカラミ中に普遍的に銅硫化物(融体)が含まれており, 多くの場合Cu₂S組成に近い斑銅鉱固溶体である。Cu₂S組成の場合, Cu/S(重量)比は4.0であり, 銅合金相が存在すれば, この値はもっと高くなる可能性がある。また, 酸化銅鉱物にはほとんど含まれていない砒素, アンチモンや錫などの金属元素を含む銅合金相が出現しており, 奈良時代以降の銅製錬に用いた鉱石の主体は硫化鉱物であったと推察される。

5.3 銅製錬の物理・化学的条件の考察

久野(1990a, 1993)は銅合金を含むカラミを粉碎し, 高温で溶融し, その冷却曲線の屈曲点から, カラミの溶融点を求めている。その結果カラミの溶融温度は974~1,000°Cであったと推定している。しかしながら, 上記各時代のカラミ中には普遍的に銅硫化物とその中に銅合金相が認められる。その組織から製錬時には両者とも熔融体であったと考えられる。純粋なCu-S系相図(Chakrabarti & Laughlin, 1983)によればCu₂S組成の硫化物と銅の偏晶温度は1106°Cであり, 久野(1990, 1993)の推定した温度より100°Cも高い。また, カラミのマトリックスを構成する珪酸塩鉱物類の分解温度や熔融温度を考慮してもカラミの溶融温度として1,000°C以下とは考え難いが, この点に関してはカラミの主な構成

鉱物である珪酸塩鉱物などを明らかにして考察して行く必要がある。吉川ほか(2005)およびIzawa(2015)は製錬温度を1,200～1,300°Cと推察しているが、本研究で得られた銅合金の組成、硫化物融体、カラミ中の珪酸塩鉱物の組み合わせから、飛鳥時代末期の温度は1,150°C程度の温度であり、奈良時代初期から平安時代中期の製錬温度は1,200～1,250°Cであったと推定している(北風ほか、未公表資料)。

5.4 長登銅山の開発と銅製錬に関する考察

銅製錬カラミは見出していないが、木炭の¹⁴C年代測定結果、古墳時代末期あるいは飛鳥時代中期の年代値が得られおり(北風ほか、未公表資料)、さらに最下層から弥生式土器も出土しており(池田, 2004a)、今後の発掘調査でこれらの時代の銅製錬に関係した出土品が発見される可能性がある。

また、これらの年代に近い出土品は、長登銅山跡周辺の秋吉町国秀遺跡(岩崎, 1992)中村遺跡(葉賀, 1987)及び美東町近光遺跡(池田, 2004)からも、発見されており、長登銅山の採掘や製錬の開始は飛鳥時代末期以前の古墳時代あるいは弥生時代まで遡る可能性が高い。今後の課題である。

さらに、長登銅山の製錬銅は長門鑄銭司で行われた和同開珎鑄造の原料として用いられた可能性もあり(池田, 2007b)、その関連性についても検討する必要がある。また、平安時代初期長登銅山での製錬銅と周防鑄銭司遺跡から出土した鑄損銭の組成を比較すると、長登の銅合金は周防鑄銭司出土のものに比較して若干鉄に富むが、砒素含有量はほぼ類似した値であった。周防鑄銭司では原材料の製錬銅を再溶融して鑄造が行われており、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、銅原材料の多くは長登銅山から供給されたものと推定されている(北風・青島, 2018, 2019)。したがって、今後皇朝一二銭と長登銅山での製錬銅との関連性についても検討して行く必要がある。

謝辞: 本研究に用いた試料は山口県美祢市文化財保護課より提供して頂いた。試料の研磨薄片の作製には東北大学大山次男氏および伊藤嘉紀氏の協力を頂いた。匿名の査読者および井澤英二博士には貴重なご意見をいただいた。また、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および山口大学秋吉台アカデミックセンターの補助金に寄った。記して関係者の皆様に感謝致します。

文 献

- 新井宏(2000): 金属を通して歴史を観る 15. 奈良時代の銅の製錬. *BOUNDARY*, 64–69.
- Chakrabarti, D.J. and Laughlin, D.E. (1983): The Cu-S (Copper-Sulfur) system. *Bull Alloy Phase Diagram*, **42**, 54–271.
- Kato, T. (1916): The ore deposits in evolutions of Hananoyama, near the town of Ohda, Province of Nagato. *Japan. Journal of Meiji College Technology*, **1**, 1–95.
- 加藤武夫(1937): 新編鉱床地質学. 富山房, 757p.
- 葉賀七三男(1983): 古代長門の銅生産について. *山口県地方史研究*, **50**, 21–27.
- 葉賀七三男(1987): 中村遺跡出土小銅塊・鉱石の分析調査結果. *山口県教育委員会編 中村遺跡*, 35–37.
- 池田善文(1974): 古代長登(奈良登)銅山遺跡について. *温故知新*, **1**, 1–4.
- 池田善文(1982): 古代長門国採銅所の予察. *山口県地方史研究*, **48**, 1–8.
- 池田善文編(1990): 長登銅山跡Ⅰ. 美東町教育委員会, 114p.
- 池田善文編(1993): 長登銅山跡Ⅱ. 美東町教育委員会, 251p.
- 池田善文(1996): 古代産銅地考. *考古学の諸相*, 469–492. 坂詰秀一先生還暦記念会.
- 池田善文(1997): 古代銅生産の様相と問題. *日本鉱業史研究*, **33**, 94–104.
- 池田善文(1998a): 長門国長登銅山跡にみる生産遺構. *季刊考古学*, **62**, 28–31.
- 池田善文(1998b): 長門長登銅山跡にみる古代の採鉱と製錬. *月刊文化財*, **421**, 25–32.
- 池田善文(2004a): 特論・長登銅山跡. *山口県史資料編・考古学* 2, 561–587. 山口県.
- 池田善文(2004b): 近光遺跡. *美東町史資料編*, 52–54. 美東町.
- 池田善文(2007a): 長登銅山跡. *考古学ジャーナル*, **562**, 13–18.
- 池田善文(2007b): 長門の産銅と採掘・製錬技術. *平成17年度研究集会報告書—和同開珎をめぐる諸問題—*, 477–493.
- 池田善文(2010): 古代銅生産技術の予察. *山口考古*, **30**, 43–50.
- 池田善文(2015): 長登銅山跡. *日本の遺跡* 49 卷, 同成社, 194p.
- 池田善文・森田幸一(1998): 長登銅山跡Ⅲ. 美東町教育委員会, 59p.
- 岩崎仁志(1992): 国秀遺跡. *山口県埋蔵文化財調査報告* 第152集, 42p.
- Izawa, E. (2015): Iron lumps formed from the ancient

- copper smelting : an example from Naganobori, Japan. National Institute of Advanced Studies, Bangalore, 55 - 61, Proceeding of the Seventh International Conference on the Beginning of the use of Metals and alloys (BUMA VII) in edited by Srinivasam S., Ranganathan, S & Giumlia-Mair
- 北風嵐・青島啓(2018): 鑄銭司発掘物の理化学的研究 - とくに鑄損銭について -. 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.
- 北風嵐・青島啓(2019): 史跡周防鑄銭司跡出土品の理化学的研究 - とくに鑄損銭について -. 山口大学工学部研究報告, **69**, 1 - 7.
- 久野雄一郎(1990a): 東大寺大仏の銅原料についての考察. 考古学論攷, **14**, 110 - 131.
- 久野雄一郎(1990b): 山口県長登銅山遺跡出土からみの金属学的調査. 長登銅山跡 I - 古代製錬遺跡跡発掘調査報告 -. 62 - 90, 山口県美東町教育委員会.
- 久野雄一郎(1993): 山口県長登銅山遺跡出土からみの金属学的調査(その2). 長登銅山跡 II. 149 - 178, 山口県美東町教育委員会.
- 日野光久(1985): 溶融 Cu-As, Cu-S-As, Fe-S-As 系合金の活量 - 溶融砒素系合金の熱力学的研究(第3報), 日本鉱業会誌, **101**, 543 - 548.
- 日野光久(1995): 銅, ニッケル熔錬のメタルおよびマト相中の砒素, アンチモンの活量. 東北大学素材工学研究所彙報, **51**, 84 - 98.
- 小倉勉(1921): 長登銅山及大田銅山調査報文. 地質調査所報告, **82**, 49 - 71.
- 齋藤努(2012): 歴史文化ライブラリー 金属が語る日本史 - 銭貨・日本刀・鉄炮. 吉川弘文館, 213p.
- 齋藤努, 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 -. IMES Discussion Paper No.2002-J-30, 日本銀行金融研究所.
- 植田晃一(1997): 鉱業の源流を訪ねて. 日本鉱業史研究, 日本鉱業史研究, **34**, 71 - 76.
- 植田晃一(2003): 酸化銅鉱を原料とする銅の鉄品位はなぜ高い? 日本鉱業史研究, **46**, 71 - 76.
- 吉川竜太, 本村慶信, 中西哲也, 井澤英二(2005): 古代長登銅山の鉱石と精錬滓について. 日本鉱業史研究, **50**, 27 - 40.