服部哲則

# 目 次

1.	はじ	つに
2.	日本	よける青銅器の分析研究・・・・・・・・・・407
3.	分	析
	1)	大 料
		) 試料の選定409
		) 試料の紹介
		i)標準試料······411
	2)	↑ 析 法412
		) 螢光 X 線分析 ···································
		)原子吸光分析
	3)	果413
4.	分析	F果の解析と考察
	1)	次 X 線の強度比
	2)	・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・
		)定量化
		)分布状態
		i) 金属組織からの検討・・・・・・・・・・423
5.	総	括425
6	註新	び参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

### 1. はじめに

日本の歴史をふりかえってみるに、青銅器の果たした役割りは、実用性という意味では、鉄器ほどではなかったかも知れない。しかしながら、今日までの考古学の研究史をみると、青銅器に関する研究の方がはるかに多い。これは青銅器が鉄器よりも埋蔵遺物として残存率が高い、という理由の他に、青銅器そのものの工芸品としての芸術性の高さ、そしてその中に内在する政治的、宗教的意味合いなどが、多くの研究者を魅了したのではなかろうか。

しかし、その芸術性の高さ、また稀少価値によって、今日青銅器の材料、材質の研究はその 錆すら取り除くことを許されなくなってしまっている。

近年、螢光X線を利用した非破壊分析の研究が進められ、青銅鏡などの主要組成についての考察が発表されているが、これも錆の上からの測定であり、化学分析としては良い条件下とは言えない。

開発事業の促進に伴う考古学調査による発掘の増加で、年々青銅製遺物の量も増えており、 青銅器鋳造技法の考古学研究が進められているが、まだ未開拓の分野がかなり残されている。

近年青銅製遺物の古銭の発掘件数も増加しており、考古資料としての古銭の重要性が論ぜられ始めている。古銭はそれ自身に年代が記載されているため、遺構の年代決定に大きな役割を果す他、当時の経済、流通を研究するためにも、かかせない存在である。また、古代青銅器鋳造の技法解明にも重要な資料である。

古銭には多くのコレクターが存在し、中には稀少価値が高く、高額の値が付いているものもあるが、同種のものが他の青銅器に比べて数多く存在し、例えば破壊を伴う化学分析や、表面の研磨によって、小数の遺物を損っても、その文化的損失は小さいと言える。

本研究では、この青銅製古銭を取り上げ、螢光X線による非破壊分析を中心とした、化学分析を行ない、それら分析結果を総合的に考察して、当時の青銅鋳造技法の解明を試みた。

本研究においては、沢田氏が試みた方式により、螢光X線の2次X線強度比の比較を行なった他に、標準試料を用いて主要組成の定量比も試みた。

# 2. 日本における青銅器の分析研究

本章では古銭だけでなく、東洋青銅器全般に関し、日本において行なわれた自然料学的手法 による分析研究について、その研究史を簡単にふりかえってみたい。

いわゆる考古遺物としての青銅器を対象として、分析研究をしたものとして、明治33年に発表された佐藤伝蔵氏の研究が上げられる。氏はその目的として、それまで確証なしに「青銅器」

と呼ばれていたものを、材料の面から確認することを第一に上げ、また、青銅器の化学分析は、「今後日本製、中国製、朝鮮製の青銅器を比較して、その来歴を考えて行く上にも、欠くべからざる事である」とも述べている。

その後、旧帝室博物館長、高橋健自氏の協力によって行なわれた、近重真澄氏の中国製青銅器を中心とした、古代銅器の化学分析に関する研究がある。この研究では、各種古鏡を始めとし、武器類、像、貨幣、家具に至るまで、幅広く分析されており、その後の化学分析の研究に大きな影響を与え、現在においてもなお、その分析の結果は貴重なデータを提供してくれている。

近重氏は分析そのものにも配慮する一方、合金の組織が例え同じ配合比であっても、冷却状態等で異なることを指適し、青銅器製作技法を解明しようとする後学への注意を与えている。 また、亜鉛の多量の混入がされ始める時期、言い換えれば青銅から真鍮への技法的転換期についても、分析面から究明を試みている。

これと相前後して、浜田耕作氏の近重氏の化学分析に基づいた武器類を対象とした研究、また甲賀宣政氏の古銭の分析に関する研究がある。甲賀氏はすでに、鉛及びアンチモンの含有量の差に着目し、古代日本銭、中国銭相互、また個々の時代的特長について述べている。

前記の近重真澄氏の研究を、受け継いだ形で行なわれたのが、梅原末治氏を考古学側の主幹とし、小松茂氏、山内淑人氏らが化学分析を行なった一連の共同研究である。この研究では、主に古鏡がその対象とされ、中国や朝鮮で発掘された49面と、日本国内で発掘された8面がその内訳けである。

梅原末治氏はこの研究の考察の中で、舶載鏡と仿製鏡とが、成分の上で殆んど差異がないと述べており、このことは現在行なわれている非破壊分析法による古鏡の成分の研究の結果と矛盾するところであり、三角縁神獣鏡の生産地の問題も含めて、今後さらに検討してゆく必要がある。

戦後になって、発掘報告書等に、青銅製の出土遺物の化学組成分析データが載せられたりしたが一遺跡の範囲を越えるものではない。しかし、近年分析機器の発達、特に螢光X線分析装置による非破壊分析法の開発によって、再び青銅器の分析・研究が大きく取り上げられるようになった。

螢光 X線による非破壊分析法の研究では、まず、沢田正昭氏の一連の研究が上げられる。沢田氏は、青銅器の主成分である銅、鉛、錫の量を、X線強度の比、 $PbL_\gamma/CuK_\beta$ 、 $SnK_\alpha/CuK_\beta$ でとらえている。氏の実験によれば、青銅の錆も、地金と等しい強度比を示すとされ、これによって、青銅器の錆を落とすことなくその成分を測定できるとしている。

この方法で、氏は京都大学の保有する青銅鏡を多数分析し、形態的に舶載、仿製に分けられ

た鏡を、成分的な差違から裏付けている。

その他、螢光 X線での青銅器の分析研究としては、三辻利一氏の古銭の分析があるが、現在発表されている限りでは、まだ定性のみであり、沢田のような X線強度比への置き換えというような、数量化には至っていない。『メスリ山古墳』の銅鏃の化学分析では、ピーク比をとって数量化しているので、今後の研究成果の発表が待たれるところである。

螢光 X線以外の、自然科学的手法による青銅器分析の例として、原子吸光分析、ICP分光分析、また、成分分析ではないが、青銅器に含まれる鉛の産地同定をしようとする、鉛同体比(#12) 測定などがある。

前3者は、定量性にすぐれているが、いずれも破壊分析なので、青銅鏡などの貴重な文化財には適さない。仮りにその一部を取ることができたとしても、青銅器のように鉛の偏析などをするものでは、全体の成分比を正確に得ることはできないであろう。

鉛同位体比測定による、青銅器の産地同定は、現在研究中であるが、鉛それ自体の産地同定では、かなりの成果を得ているようである。しかしながら、青銅器製作時において、純粋な銅、鉛、錫ばかりを混ぜ合わせることは考えにくく、かなりの量の屑地金を混入するのが通例である。そのため、鉛同位体比で得られた数値も、何種類もの産地の異なる鉛が混ぜ合わされた青銅器の場合には、各産地の鉛の混合率や同位体の特長が明確にならない限り、青銅器の産地同定は不正確になるであろう。

また、金属組織という面からの青銅器の研究としては、小口八郎、新山栄両氏のX線マイクロアナライザーを用いた研究が上げられる。

両氏は、古鏡等の青鏡器を分析して得られた配合比からレプリカを作り、試料として青銅遺物と比較している。レプリカの鋳造に当たっては、真土型鋳造法を用いるなど、古代技法に近い形をとっている。

この研究によって、従来光学顕微鏡でしか観察されていなかった青銅器の金属組織、組織内の鉛の偏析状態などが明確にされた。

# 3. 分 析

# 1) 試 料

### i) 試料の選定

当初発掘された古銭を試料とするつもりであった。しかし、そのほとんどが、土に直接触れて埋められていたために、錆化が激しく、中には地金を残さないものもある。また、螢光X線にかけたり、金属組織を顕微鏡で観察したりするには、その一部を研磨し、金属面を出さねば

ならないが、埋蔵文化財の現状を著しく損う恐れがあったため、分析試料には不適当となったので、原子吸光などの破壊分析も行なえるようにと、古銭商から購入した中国古銭を試料にすることにした。

時代的には、最も多くの種類が日本で発掘されている宋銭を中心とし、比較のために、唐の 開通元宝と、明の洪武通宝、永楽通宝を取り上げた。

# ii) 試料の紹介

今回試料とした古銭は、全部で91枚で、そのうち分けは、唐銭 (開通元宝) 5 枚、宋銭71枚、明銭 (洪武通宝、永楽通宝) 15枚である。

以下の古銭の分類は『東亜銭志』による。

- ① 開通元宝 (初鋳年621年) No.1~No.5No.1、2、4は小頭元「九」のタイプ、No.3、5は左挑元「元」のタイプである。
- ② 太平通宝 (初鋳年976年) No.6~No.7No.6、7とも背は無文のタイプ。
- ③ 至道元宝 (初鋳年995年) No.8~9No.8は真書体タイプ、No.9は行書体タイプ。
- ④ 咸平元宝 (初鋳年998年) No.10~No.11No.10、11とも、縁が比較的細いタイプのもの。
- ⑤ 景徳元宝 (初鋳年1004年) No.12~No.15 この銭は、1タイプしか存在せず、4枚とも同タイプ。
- ⑥ 祥符元宝・通宝 (初鋳年1008年) No.16~No.19No.16~18は元宝、No.19は通宝、それぞれ1タイプしか存在しない。
- ⑦ 天禧通宝 (初鋳年1017年) No.20~No.21これも、1タイプしか存在しない。
- 8 天聖通宝 (初鋳年1023年) No.22~No.26No.22、23、24は真書体のタイプ。No.25は篆書体のタイプ。No.26は真書であるが、直径が他が25mmに対し、22mmと小さい。
- ⑨ 景祐元宝 (初鋳年1034年) No.27~No.282枚とも篆書体のタイプ。他に真書体のタイプもある。
- ⑩ 皇宋通宝 (初鋳年1039年) No.29~No.33No.29、30、31、32は真書体のタイプ。No.33は篆書体のタイプ。

- ① 治平元宝 (初鋳年1064年) No.34~No.352枚とも、真書体タイプ。他に篆書体タイプもある。
- ① 元豊通宝 (初鋳年1078年) No.41~No.45 No.41、42、44は行書体タイプ。No.43、45は篆書体タイプ。尚、No.44、45は直径が、他は約 24mmなのに対し、約22mmと小さい。またNo.41の方孔は、45°ずれて穿たれている。No.41は縁の 巾が広く、またNo.4 は背に星文があるため、折二銭を削って小平銭にした疑いもある。
- ① 元祐通宝 (初鋳年1086年) No.46~No.59No.42~No.50は行書体タイプ。No.51~No.55は篆書体タイプ。
- ⑤ 紹聖元宝 (初鋳年1094年) No.60~No.63 4枚とも行書体タイプ。No.62は縁が巾広で文字もやや小さい。No.62、63は方孔が45°ずれて穿たれている。
- 16 聖宋元宝 (初鋳年1101年) No.64~No.68No.64、65は行書体タイプ。No.66~68は篆書体タイプ。尚、No.65の字は、No.64に比べ、やや 稚拙である。
- ① 大観通宝 (初鋳年1107年)  $N_0.69 \sim N_0.71$  この古銭は、小平〜当十銭まで 5 種の額の異なる、それぞれ直径の違うものがあるが、字 体はすべて同一で、この 3 枚とも、小平銭で同一タイプ。
- ® 政和通宝 (初鋳年1111年) No.72~No.76 No.72は分楷書体タイプ。No.73は、東亜銭志の図には見られないが、楷書体タイプ。No.74、75、76は篆書体タイプ。
- (到 洪武通宝 (初鋳年1368年) No.77~No.86No.77~No.81は背が無文のタイプ。No.82~No.86は背に「淅」の字を持つ。
- ② 永楽通宝 (初鋳年1408年) No.87~No.91 この古銭は1タイプのみ。よって5枚とも同一タイプ。

#### iii) 標準試料

螢光 X線分析による定量のための、標準試料を原子吸光法によって定量した。全部で12コで、鉛が一定(約7%)で、錫の含有量が約2.5%ずつ変わるもの6コ。錫が一定(約7%)で、鉛の含有量が約2.5%ずつ変わるもの6コである。この試料は前出の小口・新山両氏の研究で、金

型鋳造によって作成した小型標本を使用した。

### 2) 分析法

### i) 螢光X線分析

試料の古銭は、まったく手を加えない表面に錆の出ている状態を顕微鏡で写真を撮ったのち、簡便な方法(試料の空中及び水中の重量を鋭敏なスプリングを用いて測定し、試料の比重を求める。)で比重を測り、その上で比較的凹凸の少ない裏面の一部を研磨し、腐食させて、金属組織の顕微鏡写真を撮った。この後、この面にX線が当たるようにして螢光X線分析装置(フィリップス社製 TW-1410)にかけた。

測定した元素は、Cu、Pb、Sn、Znで、ピーク角度はそれぞれ、Cuk $\beta$ i(40.43°)、PbL $\beta$ i(28.22°)、SnK $\alpha$ <sub>1</sub> (14.00°)、ZnK $\alpha$ <sub>1</sub> (41.74°) である。その他測定条件は、X線管;タングステン、X線強度;45 KV-2mA、結晶;LiF、検出器;シンチレーションカウンター、である。また、測定時試料室は真空にし、X線が一定に当たるよう回転させた。X線は平均的データを得るため試料全体に当てている。

データは、それぞれの元素の10秒間のカウント数を5回くりかえして数え、その平均を取った。

### ii) 原子吸光分析

試料とする古銭の錆を 1N の  $HNO_3$  で、できる限り洗い落した後、水・アセトンで洗浄し、乾燥後、これを秤量して、ビーカーに入れ、 $100m\ell$ の王水で、一枚全部 (約  $3\sim4$  g) を溶かした。ホットプレート上で $10m\ell$ になるまで濃縮したのち、0.5Nの  $HNO_3$ で $500m\ell$ に希釈し、それをさらに1000倍に希釈して原子吸光の試料とした。

螢光X線で標準試料とした小型標本も、同様にして原子吸光で元素量を測定したが、採取量が少ないために、濃縮後、100mℓに希釈し、これをさらに50倍に希釈した。

測定は、第二精工舎のSAS-721型原子吸光分光光度計を用い、条件は表1のとおりである。

元素	波 長 (nm)	7/5 T-1-4000 / 1-1	ガス容量 (ℓ/min)				
九 未	Ø ₩ (IIII)	管球電流(mA)	アセチレン	空気			
Cu	3 2 4	1 0	3.0	1 6			
Рb	2 1 7	1 0	3.0	1 6			
S n	2 2 5	1 0	3.5	1 6			
Zn	2 1 3	8	3.0	1 6			

表 1

ガ ス 圧 アセチレン 0.8kg/cm<sup>2</sup> 空 気 2.0kg/cm<sup>2</sup>

# 3)結果

螢光 X線分析による、それぞれの成分の 2 次 X線のカウント数から、 $PbL\beta$  /  $CuK\beta$ ,  $SnK\alpha$  /  $CuK\beta$ ,  $ZnK\alpha$  /  $CuK\beta$  の強度比を取ったのが、表 2 である。カウント数は試料の表面積の違いから補正してある。また亜鉛での、カウント数の1000未満のものは、バックグラウンドとの差が明確でなかったため、強度比は 0 とみなした。

表3は、螢光X線分析による定量のための標準試料(小型標本)を原子吸光分析で定量分析 した値で、螢光X線のカウント数も付しておく。

No.	銭 名	Cu	Pb	Sn	Zn	Pb/Cu	Sn/Cu	Zn/Cu
1	開通元宝1	65184.3	12378.5	13678.5	803.3	0.19	0.21	0.01
2	2	78205.0	9009.8	13510.8	2141.4	0.12	0.17	0.03
3	3	72493.4	14893.8	13653.4	822.0	0.21	0.19	0.01
4	4	71249.6	16657.8	10288.0	853.6	0.23	0.14	0.01
5	5	94797.0	3982.2	10590.0	982.6	0.32	0.38	0.01
6	太平通宝1	64820.2	18538.6	12429.4	1777.8	0.29	0.19	0.03
7	2	67896.0	8662.6	16415.4	938.4	0.13	0.24	0.01
8	至通元宝1	80960.6	12843.0	12011.0	958.2	0.16	0.15	0.01
9	2	68535.0	22946.4	7021.2	833.0	0.33	0.10	0.01
10	咸平元宝1	59983.8	21404.6	10179.8	3600.2	0.36	0.17	0.06
11	2	49160.0	35130.6	2930.4	666.2	0.71	0.06	0.01
12	景徳元宝1	68435.8	14288.6	9860.0	12735.0	0.21	0.14	0.19
13	2	39870.4	13608.8	8075.4	664.8	0.32	0.20	0.02
14	3	51195.8	27842.6	9371.6	666.2	0.54	0.18	0.01
15	4	75554.0	11447.0	10326.4	22570.2	0.15	0.14	0.30
16	祥符元宝1	75458.8	19832.0	9743.2	4411.2	0.26	0.13	0.06
17	2	59901.4	21461.2	8750.2	1792.4	0.36	0.15	0.03
18	祥符通宝1	70688.0	17568.2	10097.4	906.0	0.25	0.14	0.01
19	2	62296.8	13884.8	10962.6	7753.0	0.22	0.18	0.12
20	天禧通宝1	72811.2	16074.8	8997.8	3092.4	0.22	0.12	0.04
21	2	66939.8	18212.2	10857.8	848.4	0.27	0.16	0.01
22	天聖通宝1	50975.6	27077.4	7706.4	643.6	0.53	0.15	0.01
23	2	68780.2	17415.6	9333.2	790.0	0.25	0.14	0.01
24	3	66775.4	16812.8	11431.4	1078.8	0.25	0.17	0.07
25	4	71426.8	18516.0	7892.8	4454.4	0.26	0.11	0.06
26	5	48486.2	23405.0	4167.0	3740.0	0.48	0.09	0.08

表 2-1

No.	銭 名	Cu	Pb	Sn	Zn	Pb/Cu	Sn/Cu	Zn/Cu
27	景祐元宝1	72399.0	16458.2	10571.0	851.8	0.23	0.15	0.01
28	2	55277.8	24210.0	12252.4	794.2	0.44	0.22	0.01
29	皇宋通宝1	73027.8	14395.8	8831.8	967.8	0.20	0.12	0.01
30	2	78894.4	13705.8	10718.0	972.0	0.17	0.14	0.01
31	3	74257.4	14480.8	8878.6	9898.6	0.20	0.12	0.01
32	4	68464.4	17659.6	10368.6	809.0	0.26	0.15	0.01
33	5	74064.2	16216.0	6824.4	885.8	0.22	0.09	0.01
34	治平元宝1	92971.2	14071.6	11500.2	19513.8	0.15	0.12	0.21
35	2	65039.8	21505.4	8385.0	1054.8	0.33	0.13	0.02
36	熙寧元宝1	58998.8	20200.4	10429.4	1099.4	0.34	0.18	0.02
37	2	51244.4	16360.6	9415.0	915.4	0.32	0.18	0.02
38	3	70583.0	11295.0	12209.4	1033.4	0.16	0.17	0.01
39	4	62020.6	18669.6	10838.2	751.6	0.30	0.17	0.01
40	5	73436.4	11961.2	10323.6	861.2	0.16	0.14	0.01
41	元豊通宝1	71121.0	17413.8	9907.2	842.2	0.24	0.14	0.01
42	2	81402.0	3306.6	12282.4	10117.6	0.04	0.15	0.12
43	3	61259.8	26204.6	7946.6	760.2	0.43	0.13	0.01
44	4	60389.8	18668.4	7033.2	832.0	0.31	0.12	0.01
45	5	68042.0	7415.0	12658.8	2492.0	0.11	0.19	0.04
46	元祐通宝1	62833.3	9296.3	15827.3	761.3	0.15	0.25	0.01
47	2	63705.8	18687.6	9784.4	1164.8	0.29	0.15	0.02
48	3	61503.8	20295.0	6116.0	34639.8	0.33	0.10	0.56
49	4	61540.2	17545.8	11303.4	949.4	0.28	0.18	0.02
50	5	68695.0	10640.8	12877.3	869.3	0.15	0.19	0.01
51	6	70118.5	13906.3	9276.3	7188.8	0.20	0.13	0.10
52	7	70964.2	12911.6	9963.8	943.8	0.18	0.14	0.01
53	8	66044.6	24690.2	7075.0	829.0	0.37	0.11	0.01
54	9	76405.2	22040.2	7980.8	1153.2	0.29	0.10	0.02
55	10	64892.6	19023.2	9793.6	825.4	0.29	0.15	0.01
56	11	54136.4	21977.8	10197.6	812.0	0.41	0.19	0.01
57	12	69513.2	12885.2	14555.4	797.8	0.19	0.21	0.01
58	13	54284.4	15496.8	12406.0	1212.2	0.29	0.23	0.02
59	14	54088.0	9396.6	29199.2	923.2	0.17	0.54	0.02

表 2-2

No.	銭 名	Cu	Pb	Sn	Zn	Pb/Cu	Sn/Cu	Zn/Cu
60	紹聖元宝1	59590.2	135646.8	11227.4	1448.0	0.23	0.19	0.02
61	2	50163.8	29626.4	8668.0	3573.6	0.59	0.17	0.07
62	3	49638.8	26760.4	9957.0	45636.4	0.54	0.20	0.09
63	4	47861.8	20222.8	12675.4	5536.2	0.42	0.26	0.12
64	聖宋元宝1	52107.6	20968.8	12528.2	653.0	0.40	0.24	0.01
65	2	67947.6	17133.4	6936.4	1310.0	0.25	0.18	0.02
66	3	59621.6	21176.0	10220.2	774.4	0.36	0.17	0.01
67	4	66955.2	21536.2	8299.2	1106.4	0.32	0.12	0.02
68	5	68923.4	14875.8	7439.0	29757.4	0.22	0.11	0.43
69	大観通宝1	57521.0	25751.2	7055.2	933.4	0.45	0.12	0.02
70	2	48669.8	30163.6	5399.0	841.2	0.62	0.11	0.02
71	2	53611.2	22286.2	9716.2	686.6	0.42	0.18	0.01
72	政和通宝1	64457.0	26839.6	2999.0	929.4	0.42	0.05	0.01
73	2	60123.4	21022.8	6860.2	1255.0	0.35	0.11	0.02
74	3	75341.4	18903.4	5893.8	858.4	0.25	0.08	0.01
75	4	65354.4	26455.6	3679.6	825.6	0.40	0.06	0.01
76	5	60768.4	22396.2	8244.2	8387.8	0.37	0.14	0.14
77	洪武通宝1	61824.4	16485.8	10281.6	15583.4	0.27	0.17	0.25
78	2	69924.6	11590.6	988.8	9347.6	0.17	0.14	0.13
79	3	84412.2	5844.8	4476.2	50197.4	0.07	0.05	0.59
80	4	86842.0	8512.2	7924.0	2339.0	0.10	0.09	0.03
81	5	90556.8	2141.4	1627.0	157098.8	0.02	0.02	1.73
82	6	60471.8	26942.8	8329.0	5470.6	0.45	0.14	0.13
83	7	67827.8	13349.2	10830.6	7968.4	0.25	0.16	0.12
84	8	73208.8	16818.4	11742.6	3040.4	0.23	0.16	0.04
85	9	55544.4	20404.6	9073.6	5657.6	0.36	0.16	0.10
86	10	71321.6	20452.6	8458.0	10339.2	0.28	0.12	0.14
87	永楽通宝1	83683.4	16097.4	8049.6	17922.2	0.19	0.10	0.21
88	2	83520.4	14298.2	9335.2	2355.4	0.17	0.11	0.03
89	3	77670.0	15763.2	7202.0	4183.6	0.20	0.09	0.05
90	4	75006.8	19200.6	10350.0	21455.8	0.25	0.14	0.29
91	5	82519.8	19084.4	5382.8	2869.0	0.23	0.07	0.03

表 2-3

No.	sample	Cu	Pu	(count) Sn	Cu	Pb	(%) Sn
1	1 - 4	120690.2	6652.6	1520.2	83.0	7.1	3.0
2	2 - 4	118668.8	5335.6	1472.6	95.3	7.6	2.8
3	3 - 4	115522.8	5812.6	2345.6	86.5	7.1	3.2
4	6 - 4	103527.4	5780.8	9548.8	91.0	7.5	5.4
5	7-4	92072.0	6769.4	15655.4	77.6	6.9	10.5
6	8 - 4	84545.0	6465.0	19513.4	77.9	7.2	15.4
7	5 - 0	114236.6	556.8	11491.2	90.7	0.0	5.8
8	5 - 1	117886.6	1172.4	5003.6	96.7	1.5	2.3
9	5 - 2	112381.8	2240.8	9391.4	97.6	2.9	5.8
10	5 - 3	100253.4	3365.2	7739.6	91.2	5.1	5.3
11	5 - 4	104462.6	5686.8	7797.2	92.8	7.2	2.6
12	5 - 5	94093.6	9686.4	7408.2	82.7	10.4	3.0

表 3

# 4. 分析結果の解析と考察

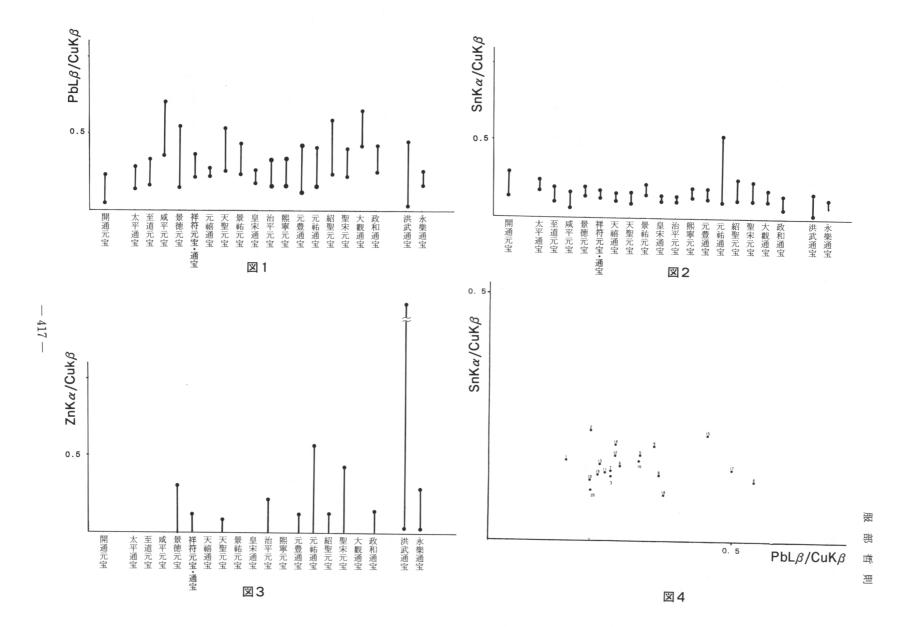
#### 1) 2次X線の強度比

表 2 のデータから、各種類の古銭を年代順にならべ、鉛、錫、亜鉛それぞれの量の変化を見たのが、図  $1\sim3$  である。縦の直線で示しているのは、各種類ごとの、強度比のばらつき範囲である。このばらつきの幅の平均は、鉛で約0.22、錫で0.09、亜鉛で約0.24である。

図1を見ると、咸平元宝、天聖通宝、紹聖元宝、大観通宝で、鉛の量が増加し、ばらつきも大きくなっているのがわかる。また、景徳元宝、元豊通宝、元祐通宝、洪武通宝では、前3者に比べ、鉛の量は少ないものの、他よりばらつきが大きくなっている。

これを宋銭に限って、文献で述べられている貨幣鋳造数や、日本における輸入古鋳の発掘量などと考え合わせてみると、図4で示すとおり、ばらつきの大きい古銭の鋳造された年号と、前の時代よりも急激にその鋳造量を増やした年号とがほぼ一致する。貨幣の鋳造量の増加は、その時代がインフレーションで、銅に対する鉛の含有量の多い悪銭の増加を推測させる一方、鋳造工房の増加や、原料入手元の拡大などで、成分の不均一を生じたのではないかという推論も成り立つ。

図2を見ると、多少の上下はあるものの、錫の量がほとんど一定している。また、元祐通宝で比較的大きくなっているものの、ばらつきも、鉛に比べ小さく、唐~明代にかけて、青銅製



貨幣の錫の配合比が一定していたことを示している。これに関しては、後でもう一度取り上げる。

図3を見ると、すでに景徳元宝のころから、亜鉛が混入されている形跡がある。また、宋銭では元祐通宝、聖宋元宝などが多く亜鉛を含んでいるようである。だが、これが人為的なのか、不純物なのかは不明である。亜鉛の強度比が鉛、錫と同じくらいの値を示しているのは螢光X線分析装置が、亜鉛の2次X線を獲えやすいためで、数値的に高めにでてしまっているのである。人為的に亜鉛を混入したと、はっきり認められるのは、明代に入って、洪武通宝からであろう。

また、図 4 では、 $PbL\beta/CuK\beta$  と  $SnK\alpha/CuK\beta$  をそれぞれ、x軸、y軸にとって、銭銘ごとの平均を表わしている。

これによっても、銭銘によって他とはっきり異なった配合比を示すものは、見いだせなかった。(図 4 の各プロットに付けられた番号は、3-1)-ii)で銭銘に付けられている番号、① 開通元宝~@永楽通宝である。)

### 2) 螢光X線定量

### i)定量化

前に述べたように、螢光X線分析は分析される元素によって、特性X線が測定しやすいものと、しにくいものがある。特に青銅器の主成分でもある鉛は、X線を吸収してしまう性質があり、実際に含有されている割合よりも相対的に少なめのカウント数になる。また、結晶やフィラメントを変えると測定時の元素に対する特性も変わってくる。

これでは、複数の青銅器の、成分別の量的な関係は、X線強度比から相対的に得られるが、 個々の青銅器の量的な関係はわからない。

そこで今回は、前記の銅、鉛、錫を少しずつ変えて鋳造した青銅製小型標本を標準試料として、古銭の定量を試みた。

小型標本の鋳造時の配合比はわかっていたが、正確を期すために、その一部を取って、原子 吸光分析で、定量した。

図3より、銅、鉛、錫それぞれの螢光 X線のカウント数と、実際の配合比との相関々係を求めた。銅に関しては、規則的に配合比を変えた試料が得られなかったために、配合比に偏りが生じてしまい、あまり高い相関々係は得られなかった。

これらの図から求められる検量線の式は、下記のとおりである。ただし、y接片aはバックグラウンドを考慮し、ほぼ無視できるカウント数として、0とした。

Cu (%)=
$$7.3 \times 10^{-4}$$
y·····(1)

Pb (%)=
$$1.2 \times 10^{-3}$$
y·····(2)

Sn (%)=
$$6.9 \times 10^{-4}$$
y·····(3)

(1)、(2)、(3)式のそれぞれの Y に、螢光 X 線分析で得られたカウント数を代入し、古銭の定量値を出したのが、表 4 である。

これによれば、試料No.1 (開通元宝1) のように、X線強度比では Pb/Cu が0.19、Sn/Cu が0.21と、錫の含有量が多いように見えるものでも(表 1 参照)14.8%、10.5%と鉛の方が多いことがわかる。

この定量法での値と、原子吸光分析による定量値との誤差は、銅で-16.9%~7.8%、鉛で-18.1%~8.8%で、測定誤差は、ほぼ±20%以内になる。非破壊による螢光 X線分析法によって、青銅製遺物の主要組成を、この程度の誤差で測定できることは、考古学の研究分野によってはある程度利用できるものと考えられる。しかし、上記の定量化は標準試料も少ないので、標準試料の含有量の範囲を広げ、また試料数を増やし、さらに青銅合金の特性 X線強度に及ぼす、マトリックス効果による誤差等の補正を検討して、より精密な定量化を研究する必要がある。

No.	銭	名	Cu	Pb	Sn (%)	No.	銭	名	Cu	Pb	Sn (%)
1	開通デ	元宝 1	61.2	14.8	10.5	16	祥符元	宝 1	68.7	23.2	7.8
2		2	70.7	10.8	10.4	17		2	57.3	25.6	7.1
3		3	66.6	17.8	10.5	18	祥符通	宝1	65.2	21.0	8.0
4		4	65.6	19.9	10.5	19		2	59.1	16.6	8.6
5		5	82.9	4.8	8.4	20	天禧通	宝1	66.8	19.2	7.3
6	太平远	通宝1	60.9	13.6	9.6	21		2	62.5	21.8	8.6
7		2	63.2	10.4	12.2	22	天聖通	宝1	50.8	32.3	6.4
8	至道元	元宝 1	72.7	15.4	9.4	23		2	63.8	20.8	7.5
9		2	63.7	27.4	5.9	24		3	62.4	20.1	9.0
10	咸平元	元宝 1	57.4	25.6	8.1	25		4	65.8	22.1	6.5
11		2	49.5	41.9	3.1	26		5	49.0	28.0	3.9
12	景徳元	元宝 1	63.6	17.1	7.7	27	景祐元	宝1	66.5	19.7	8.4
13		2	42.7	15.6	6.6	28		2	54.0	28.9	9.5
14		3	51.0	33.2	7.5						
15		4	68.8	13.7	8.2						

表 4-1

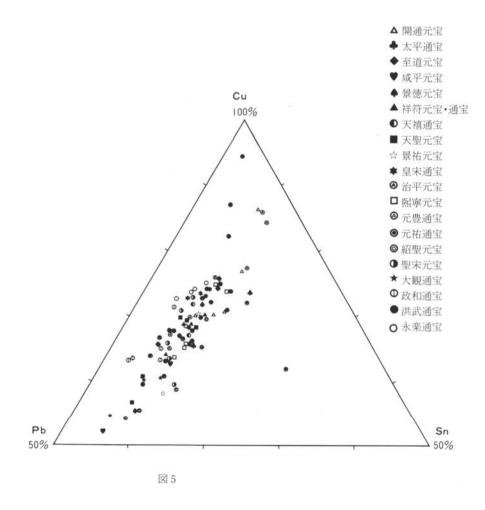
No.	銭	名	Cu	Pb	Sn (%)	No.	銭 名	Cu	Pb	Sn (%)
29	皇宋道	通宝 1	66.9	17.2	7.2	60	紹聖元豊1	57.1	16.3	8.8
30		2	71.2	16.4	8.5	61	2	50.2	35.4	7.0
31		3	67.8	17.3	7.2	62	3	49.8	32.0	7.9
32		4	63.6	21.1	8.2	63	4	48.5	24.2	9.8
33		5	67.7	19.4	5.8	64	聖宋元宝1	51.6	25.1	9.7
34	治平元	元宝 1	81.5	16.8	9.0	65	2	63.2	20.5	5.8
35		2	61.1	25.7	6.9	66	3	57.1	25.3	8.1
36	熙寧テ	元宝1	56.7	24.6	8.3	67	4	62.4	25.7	6.8
37		2	51.0	24.1	8.3	68	5	63.9	17.8	6.2
38		3	65.2	13.5	9.5	69	大観通宝1	55.6	30.8	5.9
39		4	58.9	22.3	8.6	70	2	49.1	36.0	4.8
40		5	67.2	14.3	8.2	71	3	52.7	26.6	7.8
41	元豊連	通宝 1	65.5	20.8	7.9	72	政和通宝1	60.7	32.1	3.1
42		2	73.1	4.0	9.5	73	2	57.5	25.1	5.8
43		3	58.3	3.2	6.6	74	3	68.6	22.6	5.1
44		4	57.7	22.3	5.9	75	4	61.3	31.6	3.6
45		5	63.3	8.9	9.8	76	5	58.0	26.8	6.8
46	元祐建	通宝1	59.5	11.2	12.0	77	洪武通宝1	58.7	19.7	8.2
47		2	60.1	22.3	7.8	78	2	64.7	13.9	7.9
48		3	58.5	24.3	5.3	79	3	75.3	7.1	4.2
49		4	58.5	21.0	8.9	80	4	77.0	10.2	6.5
50		5	63.8	12.8	9.9	81	5	79.8	2.6	2.2
51		6	64.8	16.7	7.5	82	6	57.8	32.2	6.8
52		7	65.4	15.5	7.4	83	7	63.1	16.0	8.6
53		8	61.8	29.5	5.9	84	8	67.1	20.1	9.2
54		9	69.4	26.3	6.6	85	9	54.2	24.4	7.3
55		10	61.0	22.7	7.8	86	10	65.7	24.4	6.9
56		11	53.1	26.3	8.1	87	永楽通宝1	74.4	19.3	6.6
57		12	64.4	15.4	11.1	88	2	74.7	17.1	7.5
58		13	53.2	18.5	9.6	89	3	70.3	18.9	6.0
59		14	53.1	11.3	21.2	90	4	68.4	23.0	8.2
						91	5	73.9	22.8	4.8

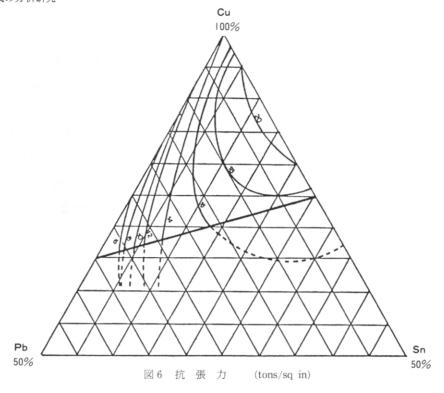
表 4-2

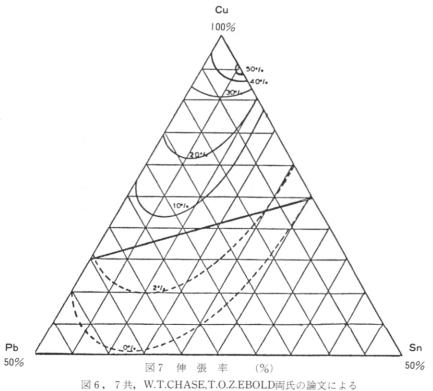
### ii) 分布状態

表 4 で示されている、銅、鉛、錫の 3 主成分の配合比の分布を、図 5 の 3 成分の含有比を示すのに適した三角相関図に示した。この図は、図の中に示されるプロットが、各頂点に近いほどその頂点に記されている金属の割合いが多いことを意味するものである。

この図から、Cu で61.3~77.5%、Pb で15.0~28.8%、Sn で 5~12.5%で囲まれる範囲に プロットが集中しているのが認められる。この範囲の 3 成分の平均を求めると、Cu  $\leftrightarrows$  69.4、Pb  $\leftrightarrows$  21.9、Sn  $\leftrightarrows$  8.8 で、時代的に同時代の古銭を対象としている、水上正勝氏の研究で得られた、Cu  $\between$  67.5、Pb  $\between$  25、Sn  $\between$  7.5 に近い数字である。唐~明代において、青銅銭鋳造時、銅、鉛、錫の比を、このあたりに意識していたと推測される。



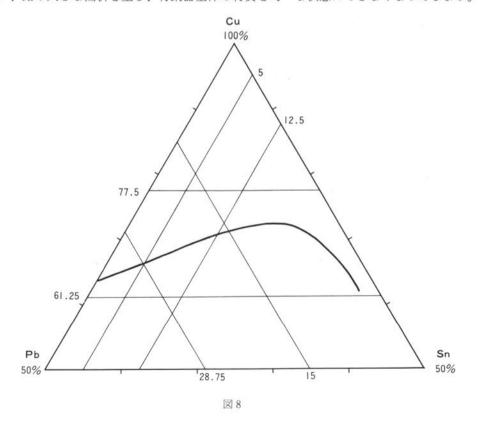




### iii) 金属組織からの検討

まず、錫の配合比がほとんど  $5\sim12.5\%$ 、銅、錫だけの百分率で見ると、 $5.4\sim16.8\%$ のところに集中していることに注目したい。銅、錫だけの合金を考えた場合、錫の配合比が、 $4\sim5\%$ で伸張率が最大となり、 $17\sim20\%$ で抗張力が最大となると言われている。これを図 6 (抗張力)、図 7 (伸張率)のように、3 元素の場合で表わしても、本研究の古銭試料の錫の配合比が、両者のバランスを取りながら得られた比率であることがわかる。また、この配合比は、図 5 からもわかるように青銅器を堅くしようとするものではない。これらのことから、貨幣鋳造のための青銅が、堅くもろいものよりも、軟くても強いものとして要求されていたことがわかる。

また、本研究の古銭試料の3主成分の配合比の平均である Cu: Pb: Sn=69.4: 21.9: 8.8 と、水上正勝の研究による Cu: Pb: Sn=67.5: 2.5: 7.5 の両者が、W. T. CHASE の示す、分離限界線(図8太く黒い曲線)の上にのっている。この分離限界線というのは、図9の Cu-Pbの平衡状態図で示している、銅と鉛とが液体状態においてすでに分離してしまう鉛の濃度の限界点Aの、錫の各濃度ごとによる変化を曲線に表わしたものであり、この限界線より下 (Pb 50% Sn 50% O) の頂点を結ぶ線に近い方)の配合比の青銅は銅が晶出する前に、銅と鉛が分離してしまい、鉛の大きな偏析を生じ、青銅器全体の材質を均一な状態にできなくなってしまう。



このようなことを防ぐためには、限界線より上にあたる配合比にするか、鉛の量が多く液状分離を起こす恐れがある場合には、その区間を早く通りすぎ、分離があまり進まないようにするため、急速に900°C以下に冷やし、銅を晶出させてしまうかのどちらかである。

本研究や水上正勝氏の研究で示されるように、中国製青銅古銭の成分の配合比が、この限界線上にのるとするならば、当時の古銭が大きな鉛の偏析を防ぎながら、できる限り銅を減らし、鉛を多く入れることを意図されながら作られていたとも推測できる。しかし、このことについては、鉛の配合比にかなりのばらつきが認められる本研究の結果からも見て、冷却法等金属組織からの鋳造技法のより一層の研究が必要であり、現状では明確に判断はできない。

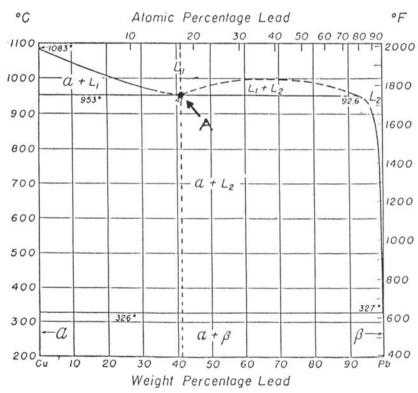


図 9 Cu-Pb Copper-Lead By Paul A. Beck\*
(Metals Handbook 1948 Edition による)

尚、古銭の金属組織の実際の状態を示すため、比較的配合比の分布簡囲の広い、洪武通宝を例として、その中からNo.3、4、7を取り上げて、それぞれのX線マイクロアナライザーによる表面状態像、各元素 (Cu、Pb、Sn) の組成像を、図版に載せた。

洪武通宝 $N_0.3$  は、Pb=7.9、Sn=4.9と、ともに配合比が少なく、銅が非常に多い。写真の組成像を見ると、各元素が均等に溶け合っており、鉛もあまり偏析を見せていない。

洪武通宝 $N_0.4$  は、Pb=10.2と、 $N_0.3$  より若干鉛が多く、写真の組成像でも比較的小さくはあるが鉛の偏析が認められる。

洪武通宝Na.7 は、前記の試料古銭の配合比を示すプロットが集中を示す範囲内(図 8 参照)に入る配合比(Cu=63.1、Pb=16.0、Sn=8.6)である。写真の組成像からも、比較的大きな鉛の偏析が認められる。

# 5. 総 括

本分析研究から、わが国の和同開宝の範もなった、唐代の開通元宝の鋳造時には、すでに青銅製貨幣の配合比は、ほぼ確立していたと考えられる。

しかし、宋代に入って、錫は変わらないものの、鉛の配合比は若干増え、また鋳造量の変化 に影響を受けている。が、その一方で、どういう配合比であれば、もっとも経済的で合金とし ても安定した貨幣が作れるか、という技法、知識の積み重ねがななされていたと想像される。

このようにして鋳造された貨幣は、日本にも多量に輸入され、当時粗製化していた日本の官 銭に変わって、国内に流通してゆき、中世日本における貨幣経済の発達に貢献した。

そして、中国においては、明代から清代に変わると、貨幣は青銅銭から真鍮銭へ移行して行くのである。

今回は、試料入手上の制約から、時代的にも地理的にも限られた古銭を、対象としたが、古 銭には私鋳銭、模鋳銭が多い。これらと官銭との配合比や金属組成の比較は、今後行なってい かなければならない課題である。

分析法に関しては、錆による試料面の凸凹による。2次X線強度の補正をいかにしてゆくかが、螢光X線による非破壊分析の今後の問題である。

また、今回は3元素の配合比を重量比で見るために、あえて螢光X線による定量化を試みたが、検量線は銅に関しては試料の制約からの問題はあるものの、鉛、錫に関しては高い相関係数が得られた。定量値については、原子吸光法との比較によって、4割ほどが20%弱の誤差を出している恐れがあるが、これも、前に述べた補正の問題が解決されるに従って、改善されてゆくものと考える。

# 6. 註釈及び参考文献

- 1. 沢田正昭 1980年 「青銅鏡の非破壊分析」 『考古学・美術史の自然科学的研究』
- 坂詰秀一 1981年 「出土渡来銭の諸問題」 (月刊考古学ジャーナル No.187)
- 3. 佐藤伝蔵 1900年 「本邦発見青銅器の化学成分に就て」 (人類学雑誌16)
- 5. 浜田耕作 1918年 「一二の銅鐸及銅鉾の成分に就て」 (考古学雑誌 8-6)
- 6. 甲賀宣政 1919年 「古銭分析表」 (考古学雑誌 9-7)
- 7. 梅原末治 1933年 「支那古銅器の化学的研究に就て」 (東方学報 京都第3冊)1938年 「古鏡の化学成分に関する考古学的考察」 (東方学報 京都第8冊)

1940年 「支那銅利器の成分に関する考古学的考察」 (東方学報 京都第11冊)

1934年 「河合大県発見多鈕細文鏡の化学成分」 (考古学 5)

1937年 「朝鮮発見二三銅剣の化学成分」

(人類学学雑誌 52)

1924年 「銅鐸の化学成分に就て」 白鳥博士還暦記念『東洋史論叢』

小松 茂 1933年 「東洋古銅器の化学的研究」

山内淑人 (東方学報 京都第3冊)

1938年 「古鏡の化学的研究」 (東方学報 京都第8冊)

1934年 「古代利器の化学的研究」

(東方学報 京都第11冊)

- 8. 沢田正昭 前出
- 9. 三辻利一 1977年 「古代銅コインのケイ光 X 線分析(1)」 (古文化財教育研究報告 6)

1977年 「メスリ山古墳出土弓の青銅製剤のケイ光X線分析」 (奈良県史跡名勝天然記念物報告35)

10. 馬渕久夫他 1978年 「原子吸光法による東洋古銭の化学分析」

(古文化財の科学 22)

水上正勝 1973年 「志海苔出土古銭の金属組成」

『兩館志海苔古銭』市立兩館博物館

11. 馬渕久夫 1979年 「古代貨幣の化学組成」

野津憲治 (日本化学学会誌 1979-5)

1979年 "Simultaneous multielement analynis of coins by inductively coupled plasmaoptical emission spoctroshopy International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property

12. 馬渕久夫 1978年 「古銭の研究における鉛同体化の応用」

江本義理 (古文化財の科学 22)

山崎一雄 1976年 「鉛の同位体比による産地分析の試み —本邦出土の青銅鏡ならびに古銭について(予報) -

室住正世他 (考古学と自然科学 9)

1978年 「日本産方鉛鉱および考古遺物中の鉛同位体比」

(日本化学会誌 1978-(8))

1979年 「日本および中国出土青銅器中の鉛の同位体比」

(考古学と自然科学 12)

1980年 「鉛同位体比測定による日本及び中国出土の考古遺物の産地の研究」

『考古学・美術史の自然科学的研究』

1981年 「同位体比による考古遺物の研究」

(科研55年度次報告書)

13. 小口八郎 1980年 「古代青銅鋳物の組織と材質」

新山 栄 『考古学・美術史の自然科学的研究』

- 14. 奥平昌洪 1938年 『東亜銭志』
- 15. 小口八郎 1979年 「X線マイクロアナライザーによる古代青銅器の組織と材質の研究(№1) ─日本の古 新山 栄 代青銅器について—」

(東京芸術大学美術学部紀要 第14号)

16. 日野開三郎 1929年 「北宋時代に於ける銅鉄銭の鋳造額に就いて」 (史学雑誌40-1)

宮崎市定 1933年 『五代宋初の通貨問題』

17. 日比野丈夫 1940年 「宋代銅銭問題に関する新見解」

(東方学報 京都第11冊)

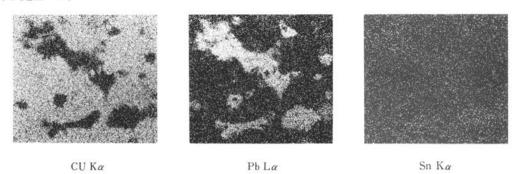
入田整三 1930年 「発掘銭に就ての考察」

(考古学雑誌 20-12)

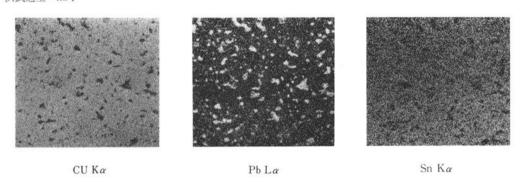
- 18. 道野鶴松 1967年 『古代金属文化史』
- 19. W. T. CHASE 1978年 "Ternary Representation of Ancient Chinese Bronge Compositions" T. O. Z. EBOLP
- 20. 特に北宋銭以降にその傾向が強い。

(千葉県文化財センター研究部)

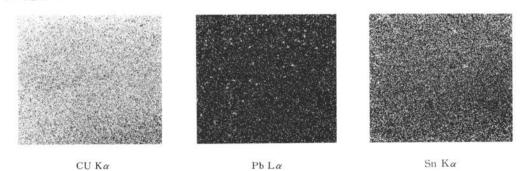
# 洪武通宝 No.3



# 洪武通宝 No. 4



# 洪武通宝 No.7



注) 白く見える部分が、各原素の分布箇所