

# 銅鏡，銅鐸など青銅器の化学成分

山 崎 一 雄

## 1. はじめに

我国で出土する青銅器の化学成分については近重真澄，小松茂，山内淑人ら先学の多くの報告<sup>1)</sup>があり，戦後には田辺義一<sup>2)</sup>が微量成分をも含めた分析結果を発表した。筆者も梅原末治をはじめ考古学者との協力により青銅器の化学分析を行い，その一部は既に発表<sup>3)</sup>されているが，未発表<sup>4)</sup>のままになっているものもかなりあるので，ここに紙面をかりて報告する。

## 2. 分析試料

分析した試料は表1の通りであり，銅鐸などの形式分類は佐原真らによる。<sup>5)</sup>備考に記したのは試料の提供者の氏名である。分析試料は微小な破片で，多くは錆びており，それを除いた金属の実質を分析に供した。

## 3. 分析方法

分析を実施した期間が1950年代から最近まで長期にわたっているため，諸種の分析方法を使用し，表2には「湿式」，「電解」，「発光」，「原子」という略号で記した。「湿式」は青銅試料を王水に溶解し，蒸発乾固してスズを二酸化スズとして分離定量する。鉛は硫酸鉛として分離後，重量法またはキレート滴定により定量し，銅は電解法により定量する。<sup>6)</sup>「電解」は試料を王水に溶解し，処理した後，銅，鉛，スズの順に一定電位で電解，分離する定電位電解法<sup>7)</sup>である。

以上は主成分である銅，スズ，鉛の定量法であるが，主成分のほか少量および微量成分である鉄，ニッケル，アンチモンなどを定量するには発光分光分析法と原子吸光分析法を用いた。発光分析法では青銅試料を王水に溶解し，溶液を蒸発乾固し，電気炉で加熱分解し酸化物に変化させる。これを炭素棒の先端の穴につめて，対極の炭素棒との間に交流断続弧光を点じ，放射する光を分光器に入れて目的元素のスペクトル線を選び出し，その強度を写真フィルム上に記録してその元素を定量するのである。

原子吸光分析法は近年発展した方法で，試料を溶解し，その溶液をバーナーの炎中に噴霧する。その炎中を定量する元素のスペクトル線を通過させると炎中の元素濃度に応じて吸収が生ずるから，

そのスペクトル線の吸収の程度を測定して定量するのである。この研究では飯田忠三らによって開発されたいわゆる一滴法とよばれる数ミリグラムの微量の試料を使用する方法を用いた。<sup>8)</sup> 微量の試料で定量分析を行うことができれば研究上大いに好都合であるが、一方1ミリグラム程度の試料を採取した場合、それがその青銅器の全体の組成を代表しているかという問題も生ずる。ここで用いた発光分析法の相対偏差は約10%, 原子吸光法(一滴法)の偏差は3%以下である。

実際の分析では、試料の分量の多少により、全部の元素を発光または原子吸光分析法によって定量した場合と、主成分の銅、スズ、鉛は「湿式」または「電解」により定量し、少量および微量成分のみを「発光」、「原子」で定量した場合とがある。

表1. 分析結果

Table 1. List of specimens for chemical analysis

試料名	出土地	備考
1. 三角縁三神三獣鏡(船載)	名古屋市北区楠町味鏡堂ノ前白山 数古墳	故 中山英司 (南山大学)
2. 三角縁三神二獣一博山炉鏡(船載)	鳥取県東伯郡羽合町上橋津馬の山 4号墳	梅原末治
3. 三角縁獣文帯三神三獣鏡(仿製)	三重県松阪市清生町茶白山古墳	檜崎彰一
4. 長宜子孫内行花文鏡(船載)	同上	同上
5. 銅鐸(外縁付鈕1式, 流水文)	岸和田市神於町	樋口隆康
6. 銅鐸(外縁付鈕2式, 流水文)	兵庫県三原郡緑町倭文安住寺(淡路島)	梅原末治
7. 銅鐸(外縁付鈕2式, 袈裟)	岸和田市畑町流木	小林行雄
8. 銅鐸(突線鈕2式, 近畿I B式, 袈裟)	和歌山県日高郡南部川村晩稻常楽	梅原末治
9. 銅鐸(突線鈕3か4式, 近畿IIかIII式, 袈裟)	和歌山市杭瀬砂山	同上
10. 銅鐸(突線鈕4式, 近畿III B式, 袈裟)	愛知県渥美郡田原町神戸・堀山田	檜崎彰一
11. 銅矛(広形)	佐賀県神埼郡(4本の中)	梅原末治
12. 銅矛(中広形)	福岡県春日市小倉西方(10本の中)	同上
13. 銅矛(広形)	福岡県築紫郡那珂川町安德	樋口隆康
14. 銅鏃(柳葉形)	岐阜県不破郡赤坂町青墓新田 遊塚古墳	檜崎彰一

#### 4. 分析結果

得られた分析結果を表2, 3, 4にまとめて示した。参考のため用いた分析方法と試料の重量を記し、また同じ青銅器がすでに分析されている場合には、その結果を併記した。

表2 鏡の分析結果

Table 2. Results of chemical analysis of bronze mirrors excavated in Japan

成分	(1) 白山薮鏡	(2) 馬の山鏡	(3) 茶白山鏡(仿)	(4) 茶白山鏡(舶)
銅 (Cu)	73	62.5	76.4	58.9 %
スズ (Sn)	22	20.2	13.4	21.3
鉛 (Pb)	4.6	6.36	1.80	4.19
鉄 (Fe)	0.18	0.09	0.31	0.01
ニッケル (Ni)	0.12	0.06	0.06	0
アンチモン (Sb)	0.09	0.50	0.40	0.23
亜鉛 (Zn)	—	0.01	0	0.01
ヒ素 (As)	0.38	—	—	—
合計	100.4	89.7	92.4	84.6 %
方法(試料量)	発光(約20mg)	湿式(主成分0.41g) 原子(1.0mg)	原子(1.5mg)	原子(1.8mg)

0は定量限界以下、—は分析していないことを示す。

#### 5. 考察

##### 5.1 鏡

表2から明かなように(1)白山薮鏡を除く他の3鏡は分析値の合計が100%よりかなり少ない。これは未定量成分および酸化による酸素のためであって、肉眼ではそれほど錆びていないが、実際にはかなり酸化されていると思われる。これらの鏡のスズ：銅比は(1)0.30 (2)0.32 (4)0.36で梅原<sup>9)</sup>が漢から三国六朝に至る間の鏡に対して与えた0.35という比に近い。(3)の仿製鏡はスズが少なく、従来認められていた傾向と一致する。ヒ素については筆者が用いた原子吸光分析法では水素など特別な燃料ガスを必要とするので分析していない。

##### 5.2 銅鐸

銅鐸のスズ含有量は梅原<sup>10)</sup>によれば古式から新式に移るにつれて減少する。表3の分析結果はその傾向を示し、佐原の分類<sup>5)</sup>において古い(5)から新式の(10)に移るにつれてスズの含有量が減少し

表 3 鐸 の 分 析 結 果

Table 3. Results of chemical analysis of Dotaku (bell-like objects)

成 否	(5) 神 於 鐸 同 (近墨) 真澄	(6) 倭文鐸 同 (龜井) 清	(7) 流木鐸	(8) 晚稻鐸	(9) 砂山鐸 同 (安田) 博幸	(10) 堀山田 鐸
Cu	76.3	75.5	86.4	89.5	93.7	86.1 %
Sn	12.4	12.6	3.58	2.30	0.52	2.36
Pb	5.84	6.00	7.42	7.39	1.27	3.44
Fe	0.01	0.01	—	0.05	0.15	0.04
Ni	0	0	—	0	0.03	0.06
Sb	0.06	0.06	—	0.34	0.47	0.59
Zn	0	0	—	—	0.01	0.01
As	—	—	—	0.28	—	—
合 計	94.6	94.2	97.4	99.8	96.2	92.6 %
方 法 (試料量)	原子 (1.0mg)	原子 (1.0mg)	電解 (主0.12g)	湿式 (主0.32g) 發光 (20mg)	電解 (主0.14g) 原子 (1.4mg)	電解 (主0.17g) 原子 (3.9mg)

ている。(9)の砂山鐸のスズの分析値は小さすぎるが、安田の分析値<sup>11)</sup> 2.3%もやや小さく、この鐸の特性かもしれない。スズ：銅の比は(5)では0.16と大きいが、(6)0.04, (7)0.04, (8)0.03, (9)0.006(安田0.02), (10)0.03と小さくなり、梅原、田辺<sup>2)</sup>の結果と傾向は一致している。また、(6)倭文鐸の分析値は全く別に行われた亀井清の数値<sup>12)</sup>と主成分においてはよく一致している。(7)流木鐸については少量および微量成分の定量分析が不満足な結果を与えたため、ここでは主成分の結果しか示すことが出来ない。表3について注目すべき点は(5)神於鐸の組成である。1918年近重が発表した分析値<sup>13)</sup>は多量のアンチモンを含み、異常な組成を示していた。小林行雄は本誌第9号(1976)においてその異常な数値を指摘したが、<sup>14)</sup>筆者が1979年この鐸の近重が試料を採取したのと同じ場所から微量の金属試料を得て分析した結果が表3に示したものである。アンチモンはきわめて僅かしか含まれておらず、ニッケル、アンチモンともに近重の値は過大であるが、分析方法の説明がないため、この異常値の原因を推察することができない。なお浜田耕作の報告<sup>15)</sup>中に引用されているこの鐸の分析値(近重)にはアンチモンに対しさらに大きな11.90%という値が与えられているが、鉄、ニッケルには同じ値が記されており、一部の元素のみの分析が繰り返されたようにも思われる。

### 5.3 矛 と 鏃

矛の化学分析の例は少数で、田辺の1例(細形、対馬出土)<sup>2)</sup>と近重の1例〔広形、表4の(13)〕<sup>13)</sup>

表4 矛と鏃の分析結果

Table 4. Results of chemical analysis of spearheads(11,12 and 13) and arrowhead(14)

成分	(11) 神崎矛	(12) 春日矛	(13) 安徳矛 同(近重真澄)	(14) 遊塚鏃	
Cu	71.2	72.7	85.9	76.60	95.1 %
Sn	18.2	15.6	4.00	14.13	0.45
Pb	8.80	8.43	2.25	1.32	1.15
Fe	0.03	0.04	0.02	0.09	0.01
Ni	0.16	0.15	0	3.93	0
Sb	0.48	0.48	0.56	4.93	0.45
Zn	0	0	0	—	0.01
As	—	—	—	—	—
合計	98.9	97.4	92.3	101.0	97.2 %
方法 (試料量)	電解(主0.22g) 原子(2.1mg)	原子(0.8mg)	原子(1.2mg)		原子(5.6mg)

があるのみで、したがって(1)と(4)は我国出土の広形矛としては最初の分析例かもしれない。両者を田辺の分析値(細形矛、銅74.27, スズ19.90, 鉛5.66%)と比較すると、銅がやや少く、鉛がやや多く、スズ：銅比は0.26(神崎), 0.21(春日)で、田辺の0.27より低いが、分析例が少数なので、これが矛の細形、広形の差とは断定できない。問題なのは(4)福岡県那珂川町安徳出土の矛で、近重が1918年に分析した結果<sup>13)</sup>は神於鐸と同じくアンチモンおよびニッケルを多量に含んでいたが、今回の分析ではそれらの含有量は僅かであった。<sup>16)</sup> 小林が指摘しているように近重の35個の分析値(鏡16, 鏃, 剣など7, 鐸1, 古銭7, 食器3など)<sup>13)</sup>の中にアンチモンを1%以上含むものが13個を占め、再検討を必要とすると考えられ、この結果を引用する時には慎重を要する。なおその後報告されている銅鐸などの分析値<sup>17)</sup>にはこのような異常は認められない。最後に(4)安徳矛のスズ：銅比は0.05と小さく、実用には適しない強度しか持たないものと考えられる。

古墳時代の鏃の分析値としては梅原が報告した4例<sup>18)</sup>と田辺が報告した8例<sup>2)</sup>とがあり、この中の岡山県月の輪古墳出土のものは筆者も分析している。<sup>17)</sup> 月の輪古墳のものはスズが4.65%(田辺), 0.98%(山崎)と少量であるが、遊塚のものも0.45%と少く、硬度が劣り実用品ではないと考えられる。なお遊塚の年代は4世紀末～5世紀初頭とみられ、月の輪古墳(5世紀中葉)より古いとされている。

考察の最後に亜鉛の含有量について触れる。田辺は銅鐸13個中の8個, 鏃4個中の1個に亜鉛がそれぞれ0.003～0.46%, 0.004%含まれているのに対し, 中国青銅器中では小松・山内が時代の下るものみに亜鉛の存在を認めたことを述べている。<sup>2)</sup> 筆者の結果では銅鐸6例中に3例, 鏃4例中2例, 鏃1例に亜鉛0.01%を認めたが, 微量成分は分析方法が進歩し鋭敏になるとともに検出, 定量されるようになるから, 中国出土品と日本のものとの間に差があるか否かは充分慎重に検討しなければならない。田辺の結果では中国鏡には亜鉛は1例も含まれていないが, 表2の(2)と(4)には舶載鏡でありながら亜鉛が微量含まれている。今後の研究課題の一つである。なお今回分析した試料の中一部は金属組織を研究中である。

## 6. 鉛同位体比

1975年筆者は室蘭工大室住正世研究室と協力して日本出土の青銅器に含まれる鉛の同位体比の測定を開始した。その結果, 前漢鏡と後漢以後の鏡とは鉛同位体比に差があること, 三角縁神獸鏡は後漢式鏡の範囲に入る同位体比を示し, 日本産鉛の同位体比とは異なること, 銅鐸の同位体比は前漢鏡と同じ範囲に入ることなどを明らかにすることができた。<sup>20)</sup>

表2の(1)白山鏡は測定できなかったが他の(2), (3), (4)の3鏡は何れも上に述べた後漢式鏡の範囲に入る。表3の銅鐸は(5)神於鐸を除いて5個とも前漢鏡と同じ範囲に入る。神於鐸のみは著るし

く異常な同位体比を示し、これが近重が報告した異常な化学組成と何等かの関係があるのかと最初  
は考えたが、再分析によってアンチモンの異常値は否定された。その後馬淵久夫らは東京国立博物  
館所蔵の 53 個の銅鐸の鉛同位体比を測定し、鳥取県東伯郡泊出土の鐸が異常な同位体比を示すこ  
を見出し、これが朝鮮半島系の鉛によることを明らかにした。<sup>21)</sup> 神於鐸の同位体比は泊鐸に近く、  
同じ朝鮮半島系の鉛を含むと考えられる。<sup>22)</sup> また化学組成も筆者の分析値(5)は亀井が分析した泊鐸  
の値に近い(鉛 74.46, スズ 14.25, 鉛 7.65 % )。<sup>12)</sup>

矛については細形のもは朝鮮半島製、広形のもは我国で製作されたものと考古学的にはされ  
ているが、(1), (2), (3)の 3 個の広形矛の鉛同位体比は何れも前漢鏡と同じ範囲に入り、国外の材料  
により製作されたことを示している。(4)遊塚鍬の同位体比も同様に前漢鏡の範囲で、月の輪古墳の  
鍬と同じである。矛、鍬については測定数が少なく、まだ系統的な整理をするに至っていない。

本研究の青銅器試料は故中山英司教授(南山大学)、梅原末治名誉教授(京都大学)、小林行雄  
名誉教授(京都大学)、樋口隆康教授(京都大学)、榎崎彰一教授(名古屋大学)から提供された  
もので、その御好意に対し厚く感謝する。名古屋大学において筆者の分析に協力された三輪房子、  
村瀬多津子、渡辺竹春、伊藤寿美江、岸俊彦、田中保の諸氏ならびに 1974 年以後名古屋工業大学に  
おいて原子吸光分析の便宜を与え援助された飯田忠三教授、小島功助教授、内田哲男博士に深く謝  
意を表する。

## 文 献 お よ び 注

- 1) 近重真澄(1918) 史林 3:177, 小松茂・山内淑人(1940) 東方学報京都 8:11, 11:161, 梅原末治(1940), 「日本考古学論攷」と同(1944), 「東亜考古学論攷」中に引用されている近重らの銅鐸などの分析値。
- 2) 田辺義一(1962) J. Fac. Sci, Univ. Tokyo, Sec. V, vol. II, Part 3: 263 - 319 (英文); その内容は和文で考古学と自然科学, 13号(1980)101-120に山崎が紹介した。
- 3) 京都府文化財調査報告, 第 21 冊(1955), 78 に引用(乙訓郡西南部発見の古墳遺物)。
- 4) 発掘報告書出版後に分析試料を入手し、または発掘報告書未刊などの事情があるため。
- 5) 樋口隆康編(1974) 「古代史発掘 5, 大陸文化と青銅器」附載, 弥生時代青銅器出土地名表および銅鐸出土地名表。
- 6) 平野四蔵(1961) 「工業分析化学実験」下巻, 共立出版などを参照。
- 7) 菅原健・道野鶴松(1962) 「基礎応用定量分析」, 朝倉書店などを参照。
- 8) 内田哲男・小島功・飯田忠三(1978) 分析化学 27:T45; 内田哲男・飯田忠三・小島功

- (1980) Anal. Chim. Acta 113 : 361 ; 116 : 205 ; 小島功・飯田忠三・山崎一雄  
(1982) 分析化学 31 : E167. バーナーに用いた燃焼ガスは空気-アセチレンである。
- 9) 梅原末治(1937) 東方学報 京都 8 : 32.
  - 10) 梅原末治(1927) 「銅鐸の研究」.
  - 11) 安田博幸ほか(1974) 古代学研究 71号 : 33
  - 12) 亀井清(1972) 「神戸市桜ヶ丘銅鐸, 銅戈」. 兵庫県文化財調査報告 第1冊 : 173.
  - 13) 近重真澄(1918) 史林3 : 177.
  - 14) 小林行雄(1976) 考古学と自然科学9号 : 1.
  - 15) 浜田耕作(1918) 考古学雑誌8 : 307.
  - 16) 表4の(1), (2)と(3)とではスズの含有量に差があるが, 形式上は三者は類似しており, 差の原因は明らかではない.
  - 17) 梅原の銅鐸に関する論文中に示されている。「日本考古学論攷」(1940)参照.
  - 18) 梅原末治(1940) 「日本考古学論攷」, 弘文堂, P.241 参照. この4例の中群馬県三本木古墳発見の鏃は田辺が分析したA7に相当すると考えられるが, スズの量は著しく異なる.
  - 19) 山崎一雄(1960) 「月の輪古墳」, 分析値は銅94.77, スズ0.98, 鉛2.30, アンチモン0.17, ヒ素0.39, 鉄0.03, ニッケル0.10%である.
  - 20) 山崎一雄, 室住正世ほか(1976) 考古学と自然科学9 : 53 ; 同(1979) 同誌 12 : 55 ; 同(1980) 「考古学・美術史と自然科学」日本学術振興会, 383 ; 同(1981) 文部省科研費特定研究「古文化財」昭55年度報告書 : 267 ; 同(1982) 同昭56年度報告書 : 181.
  - 21) 馬淵久夫・平尾良光(1982) 考古学雑誌 68 : 42.
  - 22) 1981年に報告(注20参照)した神於鐸の同位体比はやや測定誤差が大きいため規格化されていない値である。米国標準局の鉛を用いて規格化してみると泊鐸に近い値になる。

Chemical Compositions of Protohistoric Mirrors, Dotaku (bell-like objects)  
and Other Bronze Objects excavated in Japan

Kazuo YAMASAKI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University

Four mirrors, six dotaku (bell-like objects), three spearheads, and an arrowhead were analyzed by wet-chemical, emission spectrographic and/or atomic absorption methods. The results are given in Tables 2, 3 and 4. Three Chinese mirrors (Nos. 1, 2 and 4) contain about 20% tin, whereas the mirror (No. 3) copied in Japan after a Chinese one contains less tin, about 13%. The bell-like object of the oldest style, No. 5 contains much tin, about 12%, and the tin content decreases with the transition from the older style to the new one, No. 10. Spearhead No. 13 and arrowhead No. 14 contain only a few percent of tin and are not hard enough to be used as weapons. High nickel and antimony contents of dotaku No. 5 and spearhead No. 13 reported in 1918 were found to be incorrect by the present study.

General and Specialized  
and Other Branches of the Law

General and Specialized

General and Specialized

From the above it is evident that the law is a science which is constantly developing and changing. It is not a static body of knowledge, but a dynamic one which adapts itself to the changing needs of society. The law is a social science, and as such, it is subject to the same principles of development and change as any other social science. The law is a science which is constantly developing and changing. It is not a static body of knowledge, but a dynamic one which adapts itself to the changing needs of society. The law is a social science, and as such, it is subject to the same principles of development and change as any other social science.