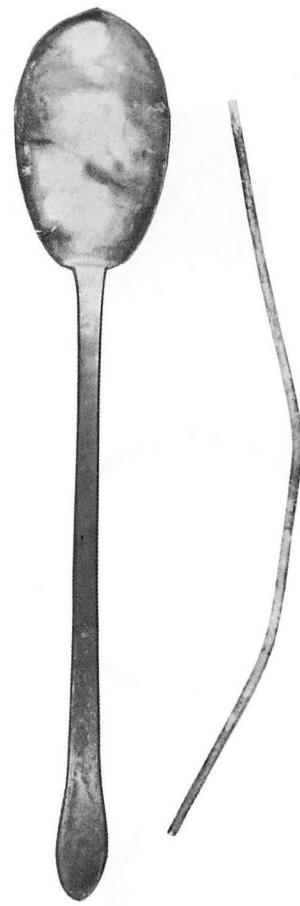




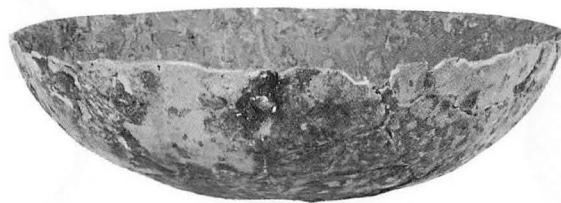
12. 銅匙



13. 銅匙



14. 15. 銅匙・箸



16. 銅碗

写真2 測定資料



1. 「漢委奴国王」金印



5. 五銖錢



9. 銅鏃



2. 金製耳環



6. 大泉五十



3. 中間飾付耳環



7. 大泉五十



10. 銅鏡



4. 耳環



8. 貨泉



11. 銅鏡

写真1 測定資料

4. 1989年10月、福岡市大牟田古墳群出土の耳環に鉛製らしいものを見出した。東京芸術大学保存科学研究室で非破壊のX線回折の測定を行い炭酸鉛が同定された。同研究室稻葉政満助手に感謝致する。
5. 宮内庁正倉院事務所成瀬正和氏の御教示による。

#### 文献

- 入田整三 1933 国宝漢委奴国王金印の寸法と量目 考古学雑誌23-4。
- 梅原末治 1960 上古初期<sup>4</sup>仿 製鏡、読史会創立五十年記念国史論集。
- 王 仲殊 1959 説演王之印興漢委奴国王金印、考古 1959-10。
- 大谷光男 1974 研究史金印、吉川弘文館。
- 岡崎 敬 1968 「漢委奴国王」金印の測定、史淵100。
- 岡部長章 1964 奴国王金印問題詳論、鈴木俊教授還暦記念東洋史論叢。
- 加古千恵子・平田博幸 1989 多利・前田遺跡発見の中世土墳墓、考古学雑誌74-4。
- 九州歴史資料館 1982 田中幸夫寄贈品目録。
- 九州歴史資料館 1988 大宰府史跡昭和62年度発掘調査概報。
- 吳 朴 1959 我對“演王之印”的看法、文物 1959-7。
- 佐野有司・富永 健 1982 中国古銭中の元素の偏析に関する研究、古文化財の科学27。
- 佐野有司・野津憲治・富永 健 1983 多変量解析法を用いる古銭の化学組成の研究、古文化財の科学28。
- 塙屋勝利 1987 漢代蛮夷印と出土例に関する覚書、福岡市立歴史資料館研究報告11。
- 塙屋勝利 1989 中国出土王莽銭に関する覚書、福岡市立歴史資料館研究報告13。
- 成瀬正和 1989a わが国上代の工芸材料としての錫、正倉院年報11。
- 成瀬正和 1989b 正倉院の銅製品—化学的調査から一、金属博物館紀要14。
- 平尾良光・泉谷明人・八木謙二・木村 幹・馬淵久夫 1984 前漢銭および模鋳銭の化学組成、古文化財の科学29。
- 福岡市教育委員会 1979 三宅廐寺、福岡市埋蔵文化財調査報告書第50集。
- 福岡市教育委員会 1980 德永アラタ古墳群、福岡市埋蔵文化財調査報告書第56集。
- 福岡市教育委員会 1981 下月隈天神森遺跡、福岡市埋蔵文化財調査報告書第76集。
- 福岡市教育委員会 1989b 都市計画道路博多駅築港線関係埋蔵文化財調査報告書(III) 博多、福岡市埋蔵文化財調査報告書第204集。
- 福岡市教育委員会 1989a 吉塚1、福岡市埋蔵文化財調査報告書第202集。
- 馬淵久夫・山口誠治・菅野 等・中井敏夫 1978 原子吸光法による東洋の古銭の化学分析、古文化財の科学22。
- 馬淵久夫 1986 青銅器の材料、弥生文化の研究6。雄山閣
- 山崎一雄 1987 古文化財の科学、思文閣出版。
- 横田義章 1989 銅鏡三例とその修復、九州歴史資料館研究論集14。
- 李 祥根・姜 大一 1989 新安沈没船引揚中国銅鏡の化学組成、保存科学研究10。

#### [追記]

東京国立文化財研究所の平尾良光氏の御教示によると、氏が分析した朝鮮半島産古代金製品には銅がほとんど含まれなかつたという。今回測定した金製品には銅が含まれていた。金製品の銅含有の有無は金工史上重要な問題であり、金印の製作方法にも関わる。今後の分析・検討を重ねたい。(本田)

ための情報の一つである、鉛同位体比の測定が望まれる。

#### 銅鏡・銅釧

銅鏡、銅釧は3点とも見るからに残りが良い。銅鏡は金属質が完全に残っており、測定部分もこれに近いと思われる所以測定値はほぼ目安となるであろう。ただし、本実験の装置は、錫が実際より少なくなる傾向があるので（註5）、錫に関してはもう少し高めの含有量となるであろう。弥生時代のこの時期の国産青銅器については銅鐸以外には分析例が少ない。小型仿製鏡1例が銅90.17、錫2.25、鉛5.32%と報告されている（梅原1960）。今回の結果はこれに近いものであり、おそらく一般的なものであろう。銅釧はその外観からは想像もできぬほど内部まで錆化が進んでいると言えよう。銅釧の分析例は1例であり（山崎1987）、今後の問題である。

#### 銅匙・銅箸・銅鏡

これらが、正倉院宝物と同様にいわゆる佐波理製であるかどうかを知るために測定した。佐波理の化学組成は銅約80%、錫約20%（螢光X線分析による半定量値）で、他に鉛、砒素、鉄、ニッケル、銀、ビスマスなどが検出される（成瀬1989b）。No.12～14銅匙3点は、鉛、砒素が少ないと、錆化の影響を考慮しても錫の濃度が高いことから、佐波理製と考えても良かろう。No.15銅箸については今回の結果からだけではわからない。No.16銅鏡は錫が少なく鉛、砒素が多いのでいわゆる佐波理製であるとは考えにくい。

あとがき

北部九州地方は我が国最初に金属器がもたらされた所であり、出土金属器の量、種類とともに非常に多い。今回のような試みがこの膨大な資料を有効に生かすための契機となれば幸いである。

本稿は、セイコー電子工業㈱製SEA 2001卓上型螢光X線分析装置のデモンストレーションの一部をまとめたものである。計画の立案、実施については、福岡市埋蔵文化財センター後藤直氏、福岡市美術館尾崎直人氏、セイコー電子㈱長嶺浩樹氏にお世話になった。また、下記の方々には資料の提供、実験の立会等御協力頂いた。記して御礼申し上げる。九州歴史資料館横田義章、石丸洋、赤司善彦。北九州市立考古博物館武末純一。太宰府市教育委員会中島恒次郎。福岡市博物館米倉秀紀、渡辺雄二。福岡市立歴史資料館塩屋勝利。福岡市教育委員会埋蔵文化財課折尾学、山崎純男、大庭康時、小畠弘己、田中克子、前田直子。同文化課二宮忠司。福岡市埋蔵文化財センター力武卓治、田中寿男、杉山富雄、田崎博之。

註

1. 1983年調査。福岡市教育委員会力武卓治氏の御教示による。
2. 従来鉄製耳環と考えられていたものが実は鉄地錫巻、錫製であることが、国立歴史民俗博物館長嶋正春氏により明らかにされている（栃木県教委1986、その他）。筆者は、宮内庁正倉院事務所成瀬正和氏よりこの事実の御教示を受け、耳環の材質について注意していた。
3. 1989年調査。福岡市教育委員会小畠弘己氏の御教示による。

示した（沢田1980）。また鏡面の鋸を研磨した部分の測定を行い含有量既知試料の検量線より定量値を求めた例もある（加古1989）。今回は、金印は半定量値、それ以外は目安として考えていく。

#### 金印

「漢委奴国王」金印について金：銀：銅95.1：4.5：0.5±0.5%という半定量値を得た。金製の印は数多くあるが、その元素組成がわかっているものはない。印に限らず、金製品の分析はほとんど行われていない。楚の貨幣である郢銘金について大谷光男氏が日本銀行郡司勇夫氏に依頼して日本鉱業株式会社が化学分析をした1例がある。金93.81%、銀4.88%その他1.31%（銅・珪素）、砂金を溶融整形したもの（大谷1974）、との結果を得ている。「滇王之印」に関しては、金95%、その他（銅・銀）5%といわれている。これは、純金では刻字が無理なので5%の銅と銀を加えて合金にした、という呉朴氏の鑑定によるものであり、滇国で作ったとしている（呉1959）。これに対して、王仲殊氏は金95%、その他5%という数値は自然金であることを示すものであり、滇国で合金を作ったのではないとする（王1959）。何れにしても現時点では金印の材質を論ずることはできない。鋸にほとんど影響されない表面状態の良い金（合金）製遺物については非破壊的方法でもある程度有効な数値を求め得るので、分析例を増やす事が考古学的情報を豊かなものにするものである。近い将来の分析に期待する。

#### 耳環

肉眼観察から材質の異なるもの3点を測定した。結果はその判断にはほぼ見合うものであった。No.2は金、銀、銅を主成分とする金合金の耳環である。No.3は銅、金、水銀が検出されていることから、銅芯に銀鍍金さらに金鍍金されたものであろう。No.4は主成分として錫、鉄が他に銅、鉛が検出されている。錫製耳環あるいは鉄芯錫巻耳環である。

古墳時代の耳環は、金、銀、金鍍金、銀鍍金、鉄、錫その他に鉛製（成瀬1989a、註4）もある。6c.後半から7c.にかけて、これらの金属がどの様な状況で確保、加工、波及していたのか。これもまた、分析例を増やす事が考古学的情報を豊かにするであろう。

#### 銅錢

三種4枚の錢であるが、いずれも銅、錫、鉛を主成分とする青銅貨である。ただしNo.6の鴻臚館出土大泉五十は他と比べて鉄の含有量が多い。鉄が主成分的に混じっていると思われる。又、鉛も幾分かは多いかもしれない。私鑄錢である可能性は高いと言えよう。他の3点は特に主成分以外に目立った元素は認められない。銅錢の化学組成に関しては、良い分析例がある（馬淵他1978、佐野他1982・1983、李他1989）。大泉五十の分析例はないのでわからないが、それ以外の2点は考古学的知見とも併せて、既知の分析値の範囲におさまるものであろう。何れにしても前漢、王莽錢については、その「鑄造」の時期が前漢、王莽代であるか否かを推定する

びCuの各ピークが、横軸の異なった位置に現れているのが明らかである。この横軸の位置で定性分析を、ピーク面積から定量分析を、それぞれ行う。

各試料の分析結果を表2に示す。

銅合金試料のはあい、腐食を受けて試料表面のCuが流れ、Sn、Sb等腐食を受けにくい金属の表面濃度が高くなっている場合がある。X線分析は表面数十～数百μmの分析であるため、こうした深さ方向に濃度が偏っている恐れのある試料の分析は、注意が必要である。

No.1～3は使用した標準がAu-Ag-Cuの18Kであるため、Fe、SbおよびHgについてはノンスタンダード分析となる。No.4～16はすべての元素についてノンスタンダード分析である。

No.	試料	Au	Ag	Cu	Sn	Pb	As	Fe	Mn	Zn	Sb	Hg
1	金印	95.1	4.5	0.5	...	...	...	...	...	...	...	...
2	耳環	76.9	21.5	1.6	...	...	...	...	...	...	...	...
3	耳環	41.4	3.8	43.5	...	...	0.9	...	...	0.5	9.9	
4	耳環	...	...	1.0	90.2	0.3	8.4	...	...	...	...	...
5	五銖錢	...	0.05	76.1	6.3	15.3	...	1.8	...	...	0.5	...
6	大泉五十	...	0.9	37.5	24.0	23.8	...	12.2	...	...	1.7	...
7	大泉五十	...	0.07	86.4	4.8	6.6	...	1.8	...	...	0.3	...
8	貨泉	...	0.2	73.4	11.3	10.6	2.2	1.3	...	...	1.1	...
9	銅鑄	...	0.2	94.3	3.1	1.1	0.6	0.3	...	...	0.4	...
10	銅釧(イ)	...	0.2	5.2	49.1	37.3	2.7	5.4	0.05	...	0.4	...
11	銅釧(ロ)	...	0.2	25.4	32.4	34.5	2.3	5.0	0.08	...	0.2	...
12	銅匙	...	0.3	56.6	41.4	1.1	0.3	0.4	...	...	...	...
13	銅匙	...	0.07	55.7	36.5	0.2	0.09	7.4	...	...	...	...
14	銅匙	...	0.4	62.2	31.5	0.05	0.2	5.5	0.1	...	...	...
15	銅箸	...	0.4	89.2	9.3	0.6	0.2	0.3	...	...	...	...
16	銅鏡	...	1.5	48.3	8.6	22.5	14.1	4.5	0.08	...	0.4	...

表2 分析結果 (単位: %)

## 5. 考察

金製品2点と錫製品1点の他は青銅製品であった。青銅は、銅と他の金属との合金を指すが、多くの場合は銅、錫、鉛が主成分であり、砒素、アンチモン、亜鉛、鉄等が微量成分として含まれる。銅合金はその錆化の特徴として銅が流れ少くなり、その分錫の濃度が高くなる。また、鉛の偏析、錫の逆偏析も考慮せねばならない。錆化した出土青銅製品の鋳造時の元素組成を知る事は難しく、遺物の内部に残る金属質部分を分析しなければならない。金属質部分の分析結果については山崎一雄氏(1987)、馬淵久夫氏(1986)に詳しい。分析機器の進歩により試料の量は数mgでよいのだが、それが果して遺物の全体の組成を代表しているかという問題(山崎1987)も当然生ずる。これに対して、試料採取が不可能な場合は青銅鏡で錆のまま非破壊の螢光X線分析を行い、鉛に対する錫の含有量の比から舶載鏡と仿製鏡を区別し得る事を

触、非破壊分析が可能な点である。特にエネルギー分散型とよばれる装置は、照射する一次X線のパワーが極めて低い（数百mW～数W）ため、照射X線による試料損傷の心配もなく、出土品等文化財の分析には最適といえる。

今回の分析にはセイコー電子工業㈱製SEA 2001卓上型螢光X線分析計を用いた。試料はそのまま、あるいは小さい物についてはサポート用のマイラー（X線分析用の極薄ポリマーフィルム）を張ったカップに入れ、分析した。その他の分析条件は表1に示す通りである。

定量には、ファンダメンタル・パラメータ法（理論演算法）を用いた。分析元素の吸収係数や共存元素の影響を、物理定数から理論的に補正する方法であり、検量線法のように数多くの標準試料を必要としないという利点がある。分析誤差は、ノンスタンダード法で±2～3%程度、標準を一個使用した1スタンダード法であれば±0.5%未満である。今回は、金合金関係は18K (Au : A

照 射 径	3 mm
管 電 壓	50 KV
管 電 流	7～18 $\mu$ A
ターゲット	R h
霧 囲 気	大気・真空
マイラー	あり（一部なし）
測 定 時 間	100～300秒
有効時間	80～240秒

表1 分析条件

$g : Cu = 75 : 12.5 : 12.5$ ）を標準とした1スタンダードで、その他の試料はノンスタンダードで、それぞれ定量した。

#### 4. 結 果

X線スペクトラムの例を図1に示す。図1は金印試料のスペクトラムであるが、Au、Ag及

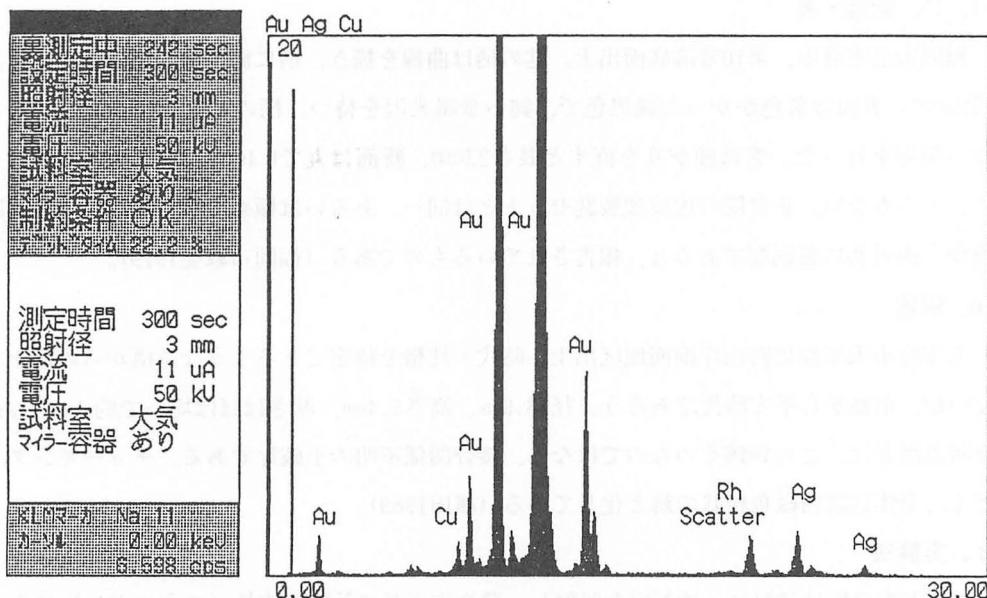


図1 金印の螢光X線スペクトル図

5～8は背面の比較的平らな部分を測定した。5、6、8は銹取り、超音波洗浄。

#### 9. 銅鏡

福岡市比恵遺跡第26次調査、水溜状遺構最下層より弥生時代中期から後期前半の遺物と共に出土（註3）。有茎柳葉形銅鏡。長42.3mm、身幅11mm。表面の黄茶褐色の薄い銹層の内部には金属質が完全に残っている。銹層の傷ついた部分（赤銅色の金属光沢が見える）を測定した。

#### 10. 11. 銅釧

福岡市吉武高木遺跡K110（金海式甕棺墓）出土。円環形銅釧。断面は蒲鉾形。外径は平均して7.4cm、身の幅は、平均して左右面4.5mm、上下面7.8mm。表面は黄色がかった緑黒色で一部漆黒色の緻密な銹で覆われている。鈍い金属光沢をもつ。残存状態から見れば、いわゆる良質の製品である。

#### 12. 銅匙

九州歴史資料館、田中幸夫コレクション。同寄贈品目録No230-2。長27.3cm。朝鮮半島での採集品の一つ。高麗時代（九州歴史資料館1982）。表面は黄色がかった緑黒色で、鈍い金属光沢を持つ。柄の平らな面で光沢のある部分の測定を行った。

#### 13. 銅匙

太宰府市大宰府史跡金光寺跡出土。表面は黄色がかった緑黒色で、鈍い金属光沢を持つ。柄の先端と匙面は欠失している。佐波理製ではないかと報告されている（九州歴史資料館1988）。柄の平らな面で光沢のある部分の測定を行った。

#### 14. 15. 銅匙・箸

福岡市三宅廃寺、第10号溝底面出土。匙の柄は曲線を描き、柄に面取りが施されている。全長25cm。表面は黄色がかった緑黒色で、鈍い金属光沢を持つ。柄の平らな面で光沢のある部分の測定を行った。箸は曲がりを直すと長さ22cm、断面は丸で0.4cm。匙に比べると黒っぽく、光沢もない。正倉院の佐波理製匙セットとは同一、あるいは極めて類似しており、肉眼観察から両者共に黄銅製であると、報告されているものである（福岡市教委1979）。

#### 16. 銅鏡

太宰府市大宰府史跡政庁前面地区出土。時代・性格を特定できるような遺構からの出土ではないが、奈良から平安時代であろう。径13.9cm、高さ5.4cm、厚さはほぼ均一で約1mmである。今回の測定は、この銅鏡そのものではなく、接合関係不明の小破片である。チョーキングがひどく、全体に淡白緑色粉状の銹と化している（横田1989）。

### 3. 実験法

螢光X線分析は試料に一次X線を照射し、発生する螢光X線の波長（エネルギー）により定性分析を、強度によって定量分析を行う。最大の特徴は試料に全く損傷を与えずに完全な非接

台高平均0.887cm、質量108.729g、体積6.062cm<sup>3</sup>、比重17.94（岡崎1967）。今回は印台側面を試料台に置き、2側面を測定した。

## 2. 金製耳環

福岡市桑原古墳出土。埋葬部は既に破壊。鉄刀、須恵器が出土（註1）。6c.後半から7c.。肉眼観察から、金鍍金ではなく金合金であると判断した。直径約2mm、長さ約12cmの金線を曲げて環状にする。長径36mm、短径34mm。断面円形の線なので、測定面は平らではない。

## 3. 中間飾付耳環

福岡市下月隈天神森1号墳出土。5c.後半。垂飾付耳飾りの垂飾部が欠失したもの。耳環は銅錫と化し所々に金が残る。中間飾は全長1cmで経約0.4cmの小円環が鳥籠形に付けられている。肉眼観察から、表面には金の層、金の剥げた所には黒い層が見える。銀芯に金箔を置いたものであろう、と報告されている（福岡市教委1981）。平滑な測定面は望めない。

## 4. 耳環

福岡市徳永古墳群H群出土。6c.後半から7c.初頭の7基の古墳から8個の耳環が出土している。何れも肉眼観察から銅芯に金張りである、と報告されている（福岡市教委1980）。保存処理作業中にそのうちの3点が錫製ではないかとの疑問を持った（註2）。表面は白っぽい茶褐色で菓子の「おこし」のようであった。少しでも平らな測定面が得られるものを試料として1点選んだ。長径27mm、短径25mm、断面直径約6mm。

## 5. 五銖錢

福岡市博多駅築港線第3次調査IV面下C-01区出土。14c.代と考えられる。外径25.7mm、重量2.3g。岡内分類のIIIa式に該当する、と報告されている（福岡市教委1989b）。灰黒色の緻密な錫で覆われている。

## 6. 大泉五十

福岡市鴻臚館跡の10c.後半から11c.の廃棄物処理遺構出土。外径27.6mm、重量3.9g。鋳上りが悪く周郭や銭文もシャープさに欠け、玉葬代の官鋳品とするには疑問が大きいものであった（塩屋1989）。淡緑灰色のポーラスな錫で覆われているが、欠損部を見ると芯には灰黒色の緻密な部分が少し残っているのがわかる。

## 7. 大泉五十

福岡市立歴史資料館寄贈資料No.14。外径27.1mm、重量4.3g（塩屋1989）。灰緑色の緻密な錫で覆われている。

## 8. 貨泉

福岡市吉塚遺跡、包含層出土。外径22mm。一部を欠失。灰緑色の緻密な錫で覆われている（福岡市教委1989a）。

# 金印その他の螢光X線分析

本田 光子・井上 充・坂田 浩

## 1. はじめに

1989年9月18日福岡市美術館の御厚意により同館に於て、「漢委奴国王」金印の螢光X線分析を行った。当初は、アジア太平洋博覧会のテーマ館に中華人民共和国より出展中の同国南京博物院蔵「廣陵王璽」金印も同時に測定を行うことを計画した。二つの金印は鈕の彫刻、印面の刻法、字形等の比較検討から、後漢初めに同一工房で作られたものではないかと推定されており、その成分（元素組成）にも当然のことながら強い興味が持たれているからである。しかし、今回は残念ながら実現し得なかった。

「漢委奴国王」金印の寸法、質量、体積、比重については正確な計測がなされている（入田1933、岡部1964、岡崎1967）。測定値から合金の割合を、金と銀ならば22.06K、金と銀と銅ならば22.4K、金と銅ならば22.5K（岡部1964）、金と銅であるならば金5.265cm<sup>3</sup>、銅0.797cm<sup>3</sup>（岡崎1967）と算定している。

金印は、肉眼的外観や物理的計測値から「金」であることは疑うべくもない。これに対して、肉眼観察からだけではその材質を決めかねる遺物も少なくない。また、その成分の相違を知る必要がある場合もある。今回、このような金属製遺物についても分析を行った。

金印は平滑な面の測定が可能であり、錆や汚れもないのに、今回のような非破壊の螢光X線分析で比較的信頼性の高い半定量値が得られるものと判断した。しかし、その他の遺物についてはその表面状態から考えて、あくまでも主成分の定性分析を目的とした。得られた数値は個々の測定点については有効であるが、遺物の材質を代表するものではなく、目安に過ぎないことをお断りしたい。

螢光X線分析の測定は井上が行い、3、4を坂田が、それ以外を本田が執筆した。

## 2. 資 料

### 1. 「漢委奴国王」金印

1784年福岡市志賀島で発見された。『後漢書』倭伝の「建武中元二年倭奴國奉貢朝賀（中略）光武賜以印綬」に該当する。鋳造。蛇鈕。総高2.236cm、鈕高1.312cm、辺長平均2.347cm、