

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21700848

研究課題名（和文） 生産遺跡における製錬スラグの科学的分析と体系化に関する研究

研究課題名（英文） A research on the analysis and organization of smelting slag from production remains.

研究代表者

中西 哲也（NAKANISHI TETSUYA）

九州大学・総合研究博物館・准教授

研究者番号：50315115

研究成果の概要（和文）：国内の主要鉱山に関連する生産遺跡について、鉱石、製錬スラグ、炉材等の蛍光 X 線分析、X線回折分析、EPMA 分析等を行うことで、調査対象の生産遺跡の生産対象の金属の推定、製錬プロセスの解明を行った。特に長登銅山での銅製錬実験の生成物から砒素銅の生成過程を明らかにした。また、石見銀山、鶴子銀山、院内銀山、延沢銀山、谷口銀山のスラグの分析値から、高品位銀鉱石の一次製錬の際に鉛を添加していたことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：For the estimation of produced metals and smelting process, X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction analysis and electron microprobe analysis were applied on ores, slag and furnace material from major production remains in Japan. One of the results elucidated the process of production of arsenic copper at the Naganobori copper mine. Also, the results emphasize the importance of addition of lead for the smelting of high-grade silver ores at 16th and 17th centuries in Japan.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学

キーワード：材質分析、遺跡探査、文化財・文化遺産

1. 研究開始当初の背景

(1) 古来より日本は、「黄金の国ジパング」と称されるほど鉱山開発が盛んな国であった。また、中世～近世における金・銀・銅の輸出は、我が国の資本の蓄積と近代化の原動力となった。平成19年7月には島根県石見銀山が国内の鉱山遺跡（＝生産遺跡）として

初めて世界遺産登録され、国内各地の鉱山遺跡も含め、日本の歴史における鉱山の重要性を再認識する機運が生まれつつあった。

(2) 鉱山史に関する研究は、国内の主要鉱山を網羅した文献史学的研究として、小葉田（1968）がある。また、製鉄技術や鉄滓につ

いては「たたら研究会」や「日本鉄鉱協会」を中心とした歴史・考古・冶金分野等の研究者による研究交流が盛んに行われていたが、非鉄金属鉱山に関する研究は、歴史的あるいは考古学的研究が中心であった。最近では、石見銀山や長登銅山の製錬スラグの科学分析により選鉱過程や製錬過程を検証する研究が、村上ほか(2003)、Ueda(2003)等により報告されていたが、非鉄金属鉱山の製錬スラグに関する科学的な研究は非常に少なく、国内非鉄金属鉱山における近代前の製錬技術を網羅的に体系化する研究は未だ行われていなかった。平成18年9月に北京で第6回世界古代金属歴史会議(BUMA-VI)が行われたが、研究の主体は金銀器、青銅器や鉄器などの金属器そのものや鑄造技術あるいは発掘調査に関するものであり、原料となった金属の製錬技術に焦点を当てたもの、製錬スラグに関する研究は皆無であった。

2. 研究の目的

(1) 国内各地の鉱山、生産遺跡で発掘あるいは表採された製錬スラグについて、化学組成分析、光学顕微鏡による組織観察、電子顕微鏡による金属粒子の微細構造観察および局所成分分析等の科学分析を行い、製錬スラグの形態と併せて体系的な分類を行う。

(2) 現地調査や、既存の鉱床学的データから原料鉱石を特定することや、鉱山の歴史に関する記録史料の中から製錬プロセスや生産された金属に関する記述を調べることにより、各鉱山における一連の製錬プロセスの中に、各鉱山で得られた製錬スラグを当てはめてゆく。これらの結果を基に、製錬スラグから製錬法や生産された金属を推定する手法を確立する。

3. 研究の方法

(1) 日本各地の鉱山・生産遺跡で現地調査を行い、採取した製錬スラグや鉱石の分析を中心に研究を進めた。分析手法としては、蛍光X線分析(XRF)による全岩組成分析と、X線回折分析(XRD)による構成鉱物の同定を行った。また主要な製錬スラグ試料に関しては、研磨片を作成し、光学顕微鏡による観察を行った。微小金属粒子についてX線マイクロアナライザー(EPMA)による定性分析あるいは組成分析を行った。

4. 研究成果

(1) 3年間の研究期間で以下の鉱山(秋田県院内銀山、畑銀山、荒川銅山、山形県延沢銀山、谷口銀山、新潟県佐渡金山、鶴子銀山、兵庫県多田銀銅山、生野銀山、島根県石見銀山、久喜・大林鉱山、山口県長登銅山、福岡県香春町等)の現地調査を行い、採掘跡の残

存状況や製錬滓の分布の把握および試料の採取を行った。これらの調査のうち、試料の分析等を実施し、成果の得られたものを以下に示す。

① 山口県長登銅山で実施した、奈良時代の銅製錬を再現した堅型炉による製錬実験について、2006年の実験で生成した製錬滓、原料鉱石、炉材の分析を行い、生成金属の反応過程を推定した。

原料鉱石は、チリ産の酸化銅鉱(銅14.2%)の他、炭酸カルシウムおよび製錬時の溶融剤で添加する鉄分として長登周辺の榎ヶ葉山で採取した褐鉄鉱(銅1.7%、ヒ素1.9%)を調合した鉱石団子(鉄24%、銅6.9%、砒素0.76%)を使用した。

実験後の炉内には、木炭、スラグ、鉄の多い金属塊、銅鉄共存の金属塊および銅の多い金属塊からなる炉底塊が生じた。金属塊は下層ほど銅分が多く、たとえば最下層の銅を主体とする金属塊では、金属銅(銅98%、砒素2.3%、鉄0.6%)中に金属鉄(鉄89%、銅1.6%、砒素8.7%)、マット(斑銅鉱固溶体)およびスパイス(砒化鉄)が含まれる。スラグ中の砒素は0.004%と微量であった。

1250°Cの製錬温度で共存した、銅・鉄合金液相とマット液相およびスパイス液相の3相は、温度の低下により、鉄(固相)、液相の銅(数十%の鉄を含む)、少量のマットとスパイスの1固相-3液相となり、1077°C以下で斑銅鉱固溶体が凝固し、2固相-2液相となる。砒素を含み銅に富む金属液相は、鉄塊から熔離して炉底に移動し砒素銅(砒素2.7%)となり、一部はスラグと共に湯口から炉外に流出する。残留層は固化して銅鉄共存金属塊となったと推定できる。

このようなプロセスで生成したと考えられる砒素銅は、奈良の大仏創建時に使用された砒素銅塊と類似しており、長登産の銅が砒素に富んでいた事を裏付ける。また奈良時代中期の銅の鑄造遺跡である滋賀県甲賀市鍛冶屋遺跡で出土する多数の鉄塊が、長登の実験で得られた様な銅鉄共存金属塊を溶解精製する際に廃棄された可能性を示している。

② 福岡県香春町三ノ岳周辺にはスカルン鉱床が発達し、古代から銅生産が行われたとされている。長光遺跡は三ノ岳北東の麓に位置する清祀殿周辺で確認された銅製錬遺構であり、10~11世紀の時代が推定されている。本研究では、平成19年のトレンチ調査で出土した鉱石、スラグ、炉壁について分析を行った。鉱石はザクロ石スカルンの様相を呈し、赤鉄鉱、磁鉄鉱、針鉄鉱、灰鉄ザクロ石、石英、孔雀石を含む。いずれもチタン、バナジウムに乏しく、スカルン鉱石が露頭酸化帯において褐鉄鉱化したものであり、銅品

位 0.05–3.5%であった。スラグはファヤライト、灰鉄輝石からなり、銅 0.7%前後を含む。硫黄は 0.2%以下と銅に比べて低く、酸化銅鉱製錬の特徴を示し、長登銅山同様、堅型炉による還元製錬を行ったと推定できる。

また長光遺跡東方の宮原地区で発掘された 10 世紀後半～12 世紀とされる宮原金山遺跡では、スラグの分析からスカルン鉱床起源の磁鉄鉱を原料とした製鉄遺跡であると推定した。

③ 佐渡金山の相川代官所跡で発掘された焼金（塩を用いた金銀分離のための精錬）の炉跡から出土した素焼きの土製品（板状、棒状）の化学組成分析と表面分析（マッピング）を行い、銀の付着した反応縁を確認し、実際に焼金で使用されたことを明らかにした。今後の継続した調査により、焼金反応のプロセスを解明できると考える。

④ 江戸期～明治初期の通貨であった一分銀および切銀や豆銀について、蛍光 X 線分析による非破壊分析を試みた。Na、K、Ca、Mg 等のアルカリ元素については、表面の汚れであり、分析結果を補正する必要があるが、主成分である Ag や不純物である Cu、Pb、Zn については十分な定量値を得ることができた。特に地方銀である切銀、豆銀では Cu や Pb の含有率が高く、地元の鉱石や精錬所での精製過程を反映している可能性が示唆された。また、これまで極印等の様式で分類されてきた古銭について、非破壊の化学組成分析により新しい情報を得ることが可能となる。

⑤ 秋田県院内銀山、山形県延沢銀山、谷口銀山、新潟県佐渡鶴子銀山、の現地調査を行い、製錬スラグの分析を行った。

各地の製錬スラグは 340–1180g/t の銀と 0.5–2%の鉛を含み、含銀鉛がスラグ中に存在することを示している。

従来、対馬やギリシャのラウリオンのような含銀方鉛鉱を主要鉱石とする銀鉱山では、鉱石中の $Ag/(Ag + Pb)$ は 0.2%前後の値をとるのに対し、院内、延沢、谷口、鶴子の各銀山の銀鉱石は、輝銀鉱、エレクトラム、濃紅銀鉱、ポリバス鉱等の銀鉱物を主体とし、鉛に乏しい。既報の分析値から算出すると鉱石中の $Ag/(Ag + Pb)$ は石見 (29.3%)、佐渡 (74.5%)、院内 (48.3%) となる。

これに対し、スラグ中の $Ag/(Ag + Pb)$ は既報値よりラウリオン (0.56%)、石見 (1.8%)、本研究から鶴子 (2.49%)、院内 (11.03%)、延沢 (8.64%)、谷口 (4.83%) の値となり、石見、鶴子、院内、延沢、谷口等の銀鉱物を主要鉱石とする銀山では、高品位銀鉱石の一次製錬過程で鉛を加えている事を示す。

従来は、1533 年に石見銀山に導入された灰吹法が含銀方鉛鉱から銀を取り出す、あるいは南蛮吹（含銀銅に鉛を加えて銅と銀の分離を行う精錬法）の次の工程として理解されており、その後の日本の鉱山の銀生産量の増加に寄与したと考えられている。

しかし、この鉛を加えた一次製錬こそが日本の銀生産量の増加に貢献した技術であったと考えられる。このことについては、小葉田 (1968) が「日本鉱山史の研究」の中で革新的な技術として言及しており、本研究の結果はこれを科学的に実証するものである。

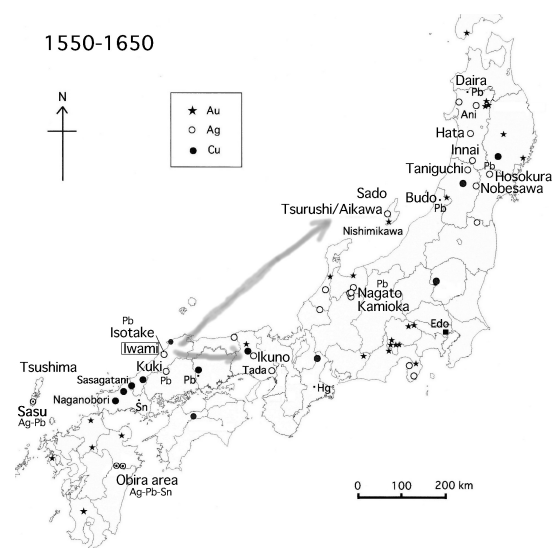


図 1 戦国末・江戸初期の主要な鉱山

⑥ 島根県久喜・大林鉱山のスラグの分析から、この地域が鉛を生産していた事が明らかとなり、石見銀山で灰吹法による銀の精製で使用された鉛の主要な供給地であると推定できる。今後鉛同位体比の測定により、鉛の供給地である事を確認することが必要となる。

⑦ 島根県石見銀山の三石谷に分布する坑道堀跡についての現地調査を行い、採掘対象のマンガン系溶剤「三石鍊」の原鉱石である含マンガン砂岩の化学組成と鉱物学的特徴から次の結論を得た。

製錬の溶剤に利用されたマンガン鉱石は、石見銀山開発初期には三石谷で採取され「三石鍊」とよばれた。この含マンガン砂岩はそのままでは、 MnO/SiO_2 比が小さく、よいスラグを造ることはできないため、鉱石から、黒色の濃い部分を選別し、粉碎とふるい分けによって MnO/SiO_2 比が大きな「三石鍊」を得た。また、福石地区と永久地区の坑道採掘の進展による、黒條鉱脈や黒鉱など酸化マンガン鉱脈の採取量の増加に伴い、三石谷の含マンガン砂岩の重要性は薄れ、江戸中期に

は採掘は終了したと考えられる。

⑧ 中国四川省西北部ロカク地域で発見された呷拉宗製錬遺跡の現地調査とスラグの分析を行った。炉壁中に含まれる石英粒子がクリストバル石に変化していることから、炉内温度が石英－クリストバル石の転移温度である 1470℃に達している事、炉内で採取したスラグが、ウスタイト、ファヤライト、針鉄鉱および金属鉄から構成される事から、遺跡が製鉄遺跡であり、一次製錬が行われた事を明らかにした。また、炉内で採取した製鉄原料の磁性粒子の Ti 含有量が 0.3%であり、近傍の鮮水河の砂鉄の Ti 含有量 2.7%と大きく異なることから、原料が鮮水河の砂鉄ではなく、付近の石灰岩に花崗岩が貫入して生じた熱水性の磁鉄鉱である事を推定した。

(2) これらの成果をまとめると以下となる。

①生産遺跡から得られるスラグの分析値は、銅製錬、銀鉱石の一次製錬、鉛製錬あるいは製鉄などのプロセスを反映しており、スラグの分析値から目的金属を推定することが可能である。また、スラグに含まれる金属粒子の局所分析により、製錬反応を解明する手がかりを得ることができる。

②原料鉱石や炉材、あるいは精錬関連土製品等の分析を行うことで、製錬あるいは精錬プロセスをより正確に評価することができる。

③本研究の成果は、石見銀山の世界遺産登録以来各地で盛んに行われている国内の生産遺跡の新規の調査、あるいは再評価の際に有意義な指針となると期待できる。また各生産遺跡の技術史的な検証を科学的行う手法の一つとなる。

④但し、本研究ではそれぞれの調査地域に合わせた試料の分析、評価を行ってきたため、国内鉱山、生産遺跡全体を網羅するには至っていない。また時代的にも古代の銅生産、戦国末－江戸初期の銀生産に偏っているため、今後も研究を継続し、研究成果を蓄積してゆく必要がある。

また、世界的は特にアジアの鉱山について同様の研究を行うグループを形成し時代性、地域性を含めた研究を進めることも将来的には必要であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① T.Nakanishi, E.Izawa、Evolution of silver-smelting technology of Japan in the

middle of the 16th century、材料とプロセス (CAMP-ISIJ)、査読無、24、2011、1083-1086

②井澤英二、中西哲也、本村慶信「酸化銅鉱製錬で生成する砒素銅と鉄塊－古代銅製錬復元実験の産物－」日本鉱業史研究、査読無、58、2009、57—76

[学会発表] (計 8 件)

①中西哲也、江戸期の銀製錬スラグに関する予察的研究、資源・素材学会、2011 年 9 月 27 日、大阪府立大学

② T.Nakanishi、E.Izawa、Evolution of silver-smelting technology of Japan in the middle of the 16th century、日本鉄鋼協会、2011 年 9 月 22 日、大阪大学

③中西哲也、呷拉宗冶鉄遺址的の化学分析、中日共同开展西南地区北方系青器及石棺葬研究合作国際学術検討会、2011 年 9 月 2 日、中国 (成都)

④中西哲也、福岡県香春岳周辺の前近代金属生産、資源・素材学会、2010 年 9 月 13 日、九州大学

⑤中西哲也、愛媛県佐田岬半島の製錬滓について、資源・素材学会、2010 年 4 月 1 日、東京大学

⑥中西哲也、呷拉宗遺跡製鉄遺構の理化学的分析、国際ワークショップ『東アジア青銅器・初期鉄器時代の諸問題』、2009 年 12 月 20 日、九州大学

⑦ Nakanishi Tetsuya、Variations of the chemical composition of Japanese early modern silver coin “Ichibu-gin”、第 7 回国際古代金属会議 (BUNA-VII)、2009 年 9 月 15 日、インド (バンガロール) 国立高等研究所(NIAS)

⑧中西哲也、蛍光 X 線分析による古銭の非破壊分析—現状と課題—、資源・素材学会、2009 年 9 月 8 日、北海道大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

中西 哲也 (NAKANISHI TETSUYA)

九州大学・総合研究博物館・准教授

研究者番号：50315115