

三角縁神獸鏡の微量成分問題（再論）

泉屋博古館の「釈明」も重大な誤り

韓国国立慶尚大学

招聘教授

あら
ひろし
新井 宏

一、はじめに

平成十六年五月、マスコミが一斉に泉屋博古館の発表をもとにして「卑弥呼の鏡、中国鏡と成分一致、製作地論争に新展開」と報じた。

興味ある内容であり、さっそく関連する詳細な報告書「Spring8を利用した古代青銅鏡の放射光蛍光分析」¹⁾を入手し一読して驚いた。すくなくとも、金属考古学を多少でも知る者にとっては、とても容認しがたい議論が展開されていた。すなわち、微量成分のアンチモンが錫原料からもたらされたと言う前提そのものが完全に間違っており、当然のことながら、その前提から導かれた「三角縁神獸鏡

は魏鏡」との結論も無意味のものであった。

三角縁神獸鏡の製作地問題は、邪馬台国の所在地論争と絡んで、いわば国民的な関心事なのでそのまま放置しておくこともできず、筆者は本誌『邪馬台国』に、「泉屋博古館の解析方法には重大な誤り・金属考古学の立場から」と題して、豊富な実例をあげて、その誤りを指摘した²⁾。その概要は読売新聞にも紹介されたので、ご記憶の方も多いただろう。

その後、筆者の指摘について、特に異論も聞かれなかったので、この件は一段落したものと考えていた。

ところが、最近になって、泉屋博古館がSpring8の続報「Spring8を利用した古代青銅鏡の放射光蛍光分析(Ⅱ)」³⁾を出して、筆者の指摘に対して反論しているこ

とを知った。もつとも、その内容の大半は、前報の分析法に関する補足説明であるが、やはり主眼は、筆者の批判に対する、反論ないしは釈明にあるようである。

泉屋博物館の反論や釈明は、主として金属熱力学的な方法によっている。筆者が金属学的な立場から問題を指摘したのであるから、当然のことではあるが、その反論がまた、金属学的にも熱力学的にも、初歩的な誤りに満ちている。初歩的な誤りなので、わざわざ指摘するまでもないことであるが、放置しておく、その「釈明」が、そのまま認知されてしまい「三角縁神獸鏡が魏鏡」との結論が一人歩きしてしまう恐れがある。

そのため、前回に引き続いて、本誌『邪馬台国』において泉屋博物館の誤りについて、解説させて頂くことにした。ここに「解説」という言葉を用いたのは、金属学的、熱力学的な見地から言えば、議論に属するものではなく、明らかな誤謬の訂正レベルだからである。

二、アンチモンは銅鉱石に由来しないか

まず、アンチモンが銅に由来するものではないとする泉屋博物館の統報論文の考察部分を次に示す。

……アンチモンはその化学的挙動から、錫鉱石の中に共

存するので錫に含まれる不純物であるときみなすのが理解しやすい。ただ、青銅鏡製作時代の錫不純物については全く情報が得られていない。当然のことであるが、銅鉱石中にアンチモンが不純物として含まれている場合も十分に考慮すべきである。しかし、銅の精錬過程でアンチモンが銅中に混入することがあり得るのであろうか。精錬プロセスを単純化して、 Sb_2O_3 と共存する Cu_2O ある、 CuO を還元して銅を製造するとしよう。還元反応が生起する数百℃～千℃の温度範囲では、 Sb_2O_3 の生成エネルギー ($-20 \sim -80\text{kcal/molSb}$) \neq Cu_2O ($-10 \sim -15\text{kcal/molCu}$) あるいは CuO ($-15 \sim -20\text{kcal/molCu}$) のそれと比してはるかに大きいので、銅酸化物の還元プロセスにおいてアンチモン酸化物が同時並行して還元されることは熱力学的に有りえない反応である。すなわち、銅鉱石中にアンチモンが含まれていたとしても、精錬された古代の金属銅中に不純物としてアンチモンが混入してくることは考えにくい。

このような主張について、金属熱力学の専門家として検討してみよう。以下の記述は一般の方には理解が困難であっても、金属学を多少でも知っている者なら容易に理解できる内容である。記述方法が専門的なのは、むしろ金属関係者にとつて最も平易な記述だからであり、他意はない。

まず、日本金属学会『非鉄金属精錬』の付表(4)に示された、関連する各反応の標準自由エネルギーの変化を次に示す。(エネルギー単位は Jule/mole)



泉屋博物館では、銅の還元について、 Cu_2O の場合と Cu_2O の場合を挙げているが、還元を問題にするのなら、低級酸化物の Cu_2O のみを考慮すれば十分である。しかも、泉屋博物館は、還元の容易さを示すのに、銅やアンチモンの金属モル当りを採用しているが、これも意味がない。酸化・還元を議論する場合には、酸素ガスのモル当りで議論すべきなのである。

ちなみに銅の融点(1357K)における銅とアンチモンの標準自由エネルギーの変化は次の通りである。



さて、右記の数値を見れば、酸素ガスを基にしても Sb_2O_3 が Cu_2O に比べ還元し難いのは疑いない。

しかし、それは程度を示すだけであり、アンチモンが全く還元されないことを示すのではない。熱力学では、活量という概念があり、自由エネルギーの比較によって、製錬

時に、どの程度まで微量元素(たとえばアンチモン)が入るか計算する方法が確立しているのである。そのため、(1)(2)式から得られる次の反応式を考えてみよう。



この反応式によって、 Cu_2O と Cu が共存するなかで、 Sb_2O_3 と平衡するアンチモンの活量を計算すると次の通りである。

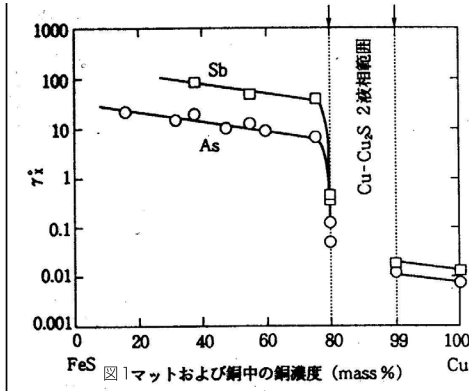
$$\begin{aligned} \text{アンチモン活量} &= \exp(-91.373 + 11.03T) / RT \\ &= 0.00114 \quad (1357\text{K}) \end{aligned}$$

すなわち、活量係数が1.0ならば、アンチモンは〇・一四％まで銅の中に入ることを示している。しかも、アンチモンは溶銅中には非常に溶け易い性質、すなわち溶銅中の活量係数は非常に小さく、日野光久氏の解説5)によれば、図1のように、〇・〇一程度である。これを基にしてアンチモンがどの程度平衡されるか計算すると、一・四％となる。もちろん、銅鉱石に含まれるアンチモンが微量ならば、一・四％まで入ることはないが、それにして〇・五％程度なら何の問題もなく、銅鉱石の還元によってアンチモンが入ってくるのである。

ちなみに、図1は、銅精錬時のマット($\text{FeS} + \text{CuS}$)中のアンチモン活量係数が著しく高く、アンチモンはマットには溶け難く、逆に溶銅には非常に溶け易い性質を持っていることを解説しているものなのである。

以上で、金属熱力学的な解説は終えるが、実は、このような熱力学的な検討を経なくとも、銅鉱石からアンチモンがもたらされることは、前回、古代中国の例、日本の弥生時代と古墳時代の青銅器の例、漢代の五銖銭の例など豊富に示しておいたはずである。示した例は、いずれも錫含有量の少ないものであり、泉屋博古館が主張するように、錫原料の不純物として入ってきたものではないのが明らかである。

更にいえば、出雲荒神谷銅剣の例では錫が多いほど、アンチモンが少なくなる傾向が明瞭であり、そのデータも明示しておいた。それなのになぜ、こ



のような「事実」に注目せず、未熟な熱力学的な検討を行ったのであろうか。疑るならば、とりあえず表面的に「釈明」を行って繕えればそれで良いとするのであろうか。

また、泉屋博古

館は、アンチモンが銅原料に由来しないとすもうひとつの論拠として、青銅鏡に見られる純銅粒子にアンチモンが認められないことを挙げている。泉屋博古館の主張を次に紹介しよう。

……久野雄一郎は、奈良県室宮山出土の三角縁神獸鏡が、銅と錫をほぼ等量含む錫過剰組成の中で α 相と $\alpha + \beta$ 相に加えて純銅の球状粒子からなる 3 相組織を有することを観察している。この特異な組織のミクロ EPM 分析を行った結果、アンチモンは純銅粒子中にはわずかしかならず、大部分は錫の中に存在すると結論付けている (6)。

泉屋博古館は、ここで述べられている純銅の球状粒子が、銅原料の残留であると誤解して、アンチモンが銅鉱石に由来しないと述べているのであるが、これもおおきな間違いである。ここに示された純銅粒子は、実は、銅原料からもたらされたものではなく、鏡の表面が腐食して溶け出し、その溶けた銅が鏡表面に電気化学的に再析出したものであって、銅原料とは無関係なものなのである。そのことは横田勝氏らの論文に細述されているので参考にしていただきたい (7)。

三、アンチモンは錫原料から入るか

泉屋博古館は、アンチモンが銅鉱石から入らないことを主張した後で、同じような趣旨で、アンチモンが錫から入ることを熱力学的に次のように説明している。

他方、 SnO_2 の生成自由エネルギー（ $-90 \sim -100\text{kcal/mol.Sn}$ ）は Sb_2O_3 のそれよりも若干大きいので、 SnO_2 の精錬過程で金属錫の中にアンチモンが不純物として混入してくることは熱力学的に可能である。

「もし錫鉱石中にアンチモンがあれば錫を還元する過程でアンチモンが入ってくる」と言う趣旨のこの記述自体には誤りはない。しかし、錫鉱石にアンチモンが入っているというのは、単なる仮説に過ぎない。

この点については、泉屋博古館も「錫不純物については全く情報が得られていない」と述べているのであるから、自認しているということであろう。

事実、現代の錫鉱石の大部分は錫石（酸化錫）であり、その不純物としては、タンゲステン、鉄などの他に、1%以下の銅、鉛、亜鉛、砒素を報告する例があるが、アンチモンを載せている例を見かけないことから見て、錫鉱石中

に多量のアンチモンを想定することは、非常に可能性が低いのである。

しかも、同一原料群を使用した出雲荒神谷銅剣においては、錫が多いほどアンチモンが少ない傾向を示しており、正反対の結果が出ているのである。アンチモンが錫原料に由来するとするならば、この現象をどのように説明するのであるうか。

四、椿井大塚山の三角縁神獸鏡

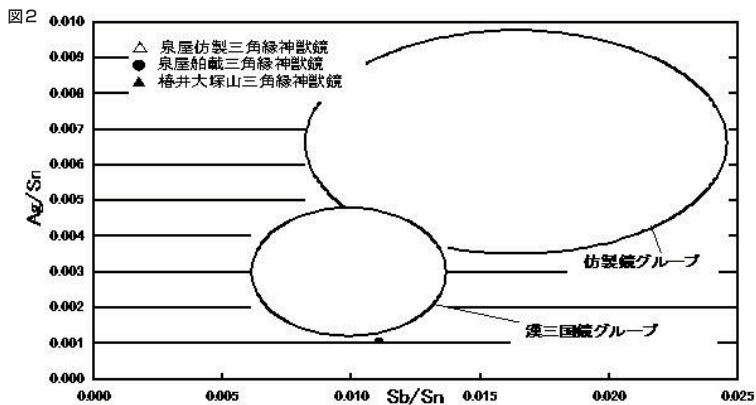
筆者の前報は、泉屋博古館が、誤った前提条件、すなわち「アンチモンが錫から来る」と言う前提そのものに誤りであること、したがって、そこからたたらされた結論も無意味であることを主張したものであった。

誤りの指摘としては、それで十分であったが、前回の泉屋博古館論文には「……不純物として存在している微量成分に着目した研究はほとんどなされておらず……」とあり、あまりにも先達たちの研究について不勉強なのに驚いた。

これは六十年以上も前に、梅原末治先生が小松茂先生、山内淑人先生に依頼して行った五十五件にも及ぶ古鏡の分析事例について知らなかったこと、あるいは椿井大塚山の三角縁神獸鏡についての分析についても知らなかったこと

を意味している。

そのため、筆者は前報において樺井大塚山の三角縁神獸鏡について一項目を設けて、樺井大塚山の分析結果と



泉屋博古館の

Spring8の蛍光

X線分析の比較をおこなった。

その結果、船載鏡とされている樺井大塚山の三角縁

神獸鏡の多くが、泉屋博古館のデータが示す「仿製鏡」

の領域に入っており、大きな矛盾がある

と指摘した。

この点について、今回、泉屋博古館が釈

明したのは、泉屋博古館のデータ、すなわちSb/Sn比は、化学分析値による比ではなく、蛍光X線分析強度の比であり、樺井大塚山のデータと直接比較することはできないとする点である。

確かにこの点については、筆者の確認ミスもあり、お詫びしなければならぬが、新聞発表やインターネットに開示されたグラフでは、Sb/Sn比やAg/Sn比について何等の注記もされていないことも事実である。すなわち、注記がなければ、一般常識として、化学分析値の比率と誤解するのがむしろ当然である。例え、新聞発表であっても、注記を省略してしまったのには問題があったと考える。

さて、今回の泉屋論文では、化学分析の比と蛍光X線分析の比について、比較を行い、化学分析値比と蛍光X線分析比の間に次の関係が導かれている。その結果によれば、次のようになっている。

Sb/Sn 比 蛍光X線分析比 ≡ 〇・六七 × 化学分析比

Ag/Sn 比 蛍光X線分析比 ≡ 〇・六四 × 化学分析比

そこで、樺井大塚山の化学分析比を蛍光X線分析比に直してから、泉屋博古館の指定する仿製鏡グループ領域および漢三国グループ領域と比較してみた。図2に示す。

図中、●は樺井大塚山の舶載三角縁神獸鏡、▲は泉屋博古館の舶載三角縁神獸鏡、△は同じく泉屋博古館の仿製三角縁神獸鏡を示す。

この結果、椿井大塚山の舶載三角縁神獸鏡の分布には、仿製鏡のグループに入るものがかなりあり、必ずしも、 Sb/Sn と Ag/Sn の分布が、両者を明確に分けているわけではないことが判る。化学分析比を蛍光X線分析比に置換えて見ても、泉屋博古館の主張には問題があることを示しているのである。

五、錫アンチモン比に差が生じる原因

前報において、筆者は錫とアンチモンの比は原料由来のものではなく、主として、錫の配合量の差に起因するとした。仿製鏡では錫が少ない分析事例をふたつ挙げて示した。すなわち、仿製鏡で Sb/Sn の比が高いのは、仿製鏡における錫の含有量が、舶載鏡よりも少なく、単に錫の配合量の差に起因していると述べた。

それに対して、泉屋博古館は、Spring 8の蛍光X線分析による Sn/Cu 比を示して、仿製鏡であっても、必ずしも Sn/Cu が低いとも言えないと反論している。

実は、一見、もつともらしい主張なのであるが、この主張は成立立たない。すなわち、基になる Sn/Cu 比の分析再現性がまったく得られていなく、無意味な数値の比較なのである。

例えば、中国鏡の場合を見てみよう。泉屋博古館の続報論文の図18によれば、 Cu/Sn の出現状況は次のようになっている。

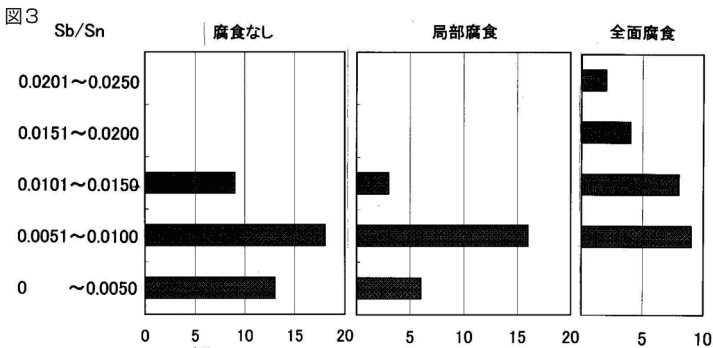
〇・〇〇〜〇・〇一	四件
〇・〇一〜〇・〇二	一三件
〇・〇二〜〇・〇三	一三件
〇・〇三〜〇・〇五	一二件
〇・〇五〜〇・〇七	一五件
〇・〇七〜〇・〇九	六件
〇・〇九〜〇・一一	四件
〇・一一〜〇・一四	一件

一方、泉屋博古館は、続報論文中で中国鏡の錫の実組成について「十八〜二十四パーセントくらいでかなり一定している」との認識を示している。すなわち、実際の分析値では最大でも一・二三倍の差に過ぎないのに対して、Spring 8の蛍光X線分析比は〇・〇一から〇・一〇まで、十倍もばらついているのである。当然のことであるが、分析としては全く信頼性のない値であるから、それを基にして比較することが、そもそも意味がない。しかも、その無意味な比較をもってしても、データを良く見れば、仿製鏡に Cu/Sn が高いものが多いのである。

ここまで、述べたのであるから、ついでに、仿製鏡に錫が少ないことについて新たな考察を行って置きたい。

それは、青銅鏡の腐食状況と Sb/Sn の対比である。青銅鏡の腐食については、もちろん環境因子の影響も無視できないが、最も大きな影響を持つものは錫含有量である。

そこで、泉屋博古館が提示した青銅鏡の表面腐食状況を



①腐食なし（腐食のほとんど認められない場合）、②局部腐食（局部的に腐食の進展しているもの）、③全面腐食（全面腐食状を示すか、局所的な腐食範囲が広いもの）に分けてグラフ化したのが、図3である。

この結果をみれば、青銅鏡の耐食性の劣る場合、すなわち錫含有量の少ない場合に、 Sb/Sn の大きな値を示す場合が多いことが十分に読み取れるであろう。仿製鏡に Sb/Sn の値が大きい場合が多

いのは、やはり仿製鏡では錫の含有量が低いためであり、アンチモンが多いためではないのである。

なお、Springerの蛍光X線分析の Sb/Cu の分析再現性が著しく劣ることは既に述べたが、 Ag/Sn に関しても同様に問題が有る。それは、今回の統報論文に示された分析再現性に関する図によると、 Ag/Sn については、平均値 0.004 程度に対して、 ± 0.002 以上の誤差を持っている。

銅の場合ほど極端ではないが、それでも、図2などの解釈において、縦軸の Ag/Sn については、重要視すべきではないことが明らかであり、泉屋博古館が結論したような「三角縁神獸鏡は魏鏡」というような精密な議論はできないのである。

六、おわりに

泉屋博古館の統報論文は、前述のように、アンチモンが錫に由来するとする前論文の立場を補強しようとする内容である。しかし、その論拠として用いた金属熱力学的な考察は、とても学術的な批判に耐えられるものではなく、誤解と誤りに満ちたものであった。

たまたま、泉屋博古館の統報論文について、金属製錬史分野の第一人者である植田晃一氏とお話する機会があった

が、植田氏も泉屋博物館の主張について「実際を知らない愚論で、……こんな幼稚な論文が罷り通ったのでは、日本考古学の将来は真つ暗」とまで述べておられた。

もっとも、泉屋博物館は、その結論部分で、「アンチモンが錫に由来することについては、現状で確定できる材料を提出することができなかった」と「釈明」がうまく行かなかったことも部分的には認めている。

それにもかかわらず、わざわざ統報論文の「誤り」について、筆者が解説したのは、統報論文によって再び、「三角縁神獸鏡は魏鏡」との印象を考古学界に与えることを懸念したからである。

なお、再度繰り返しておくが、筆者の前論文も今回の再論も、「三角縁神獸鏡が魏鏡であるか国産鏡であるか」について論じたものではなく、泉屋博物館の論文や資料が、「三角縁神獸鏡が魏鏡であるか国産鏡であるか」の判定には無関係であることを指摘したものである。

三角縁神獸鏡が「魏鏡であるか国産鏡であるか」については、鉛同位体比を解析して、魏鏡である可能性が非常に低いことを論じた筆者の考察がある⁸⁾9)。参考にして頂けたら有難い。

- 1) 泉屋博物館古代青銅鏡放射光蛍光分析研究会「Spring 8を利
用した古代青銅鏡の放射光蛍光分析」『泉屋博物館紀要』20、

2004

- 2) 新井宏「泉屋博物館の解析方法には重大な誤り・金属考古学の立場から」『邪馬台国』87、2006

- 3) 泉屋博物館古代青銅鏡放射光蛍光分析研究会「Spring 8を利
用した古代青銅鏡の放射光蛍光分析（Ⅱ）」『泉屋博物館紀
要』24、2008

- 4) 日本金属学会「非鉄金属精錬」付表、1980

- 5) 日野光久「銅溶錬におけるマトの役割」『金属』70-8、
2000

- 6) 久野雄一郎「白銅鏡試料の金属学的調査報告」『檀原考古学
研究所紀要・考古学論攷』5、1981

- 7) 横田勝、菅谷文則、三船温尚ほか「古代青銅鏡の内部または
表面で観察される純銅塊の出現形態を中心とした科学的調
査」『日本金属学会誌』66-7、2002

- 8) 新井宏「鉛同位体比から見て三角縁神獸鏡は非魏鏡」『東ア
ジアの古代文化』129、2006

- 9) 新井宏「理系の視点から見た考古学の論争点」大和書房、
2007

新井 宏

韓国国立慶尚大学招聘教授（元日本金属工業常務）

一九三七年東京都生まれ

東京工業大学物理コース卒業 工学博士

著書『まぼろしの古代尺』（吉川弘文館）『金属を通して歴史を観る』（バウンダリー・コンパス社）『理系の視点からみた考古学の論争点』（大和書房）

論文「鉛同位体比による青銅器の鉛産地をめぐって」『考古学雑誌』852、「古墳築造企画と代制・結負制の基準尺度」『考古学雑誌』8832、「鉛同位体比から見た弥生期の実年代に関する一試論」『考古学雑誌』913、「炭素十四による弥生時代遡上論の問題点」『東アジアの古代文化』127、「古代日本に間接製鉄法があったか」『ふえらむ』510、「古代結負制の復元と代制の紀元」『韓国古代史研究』80（韓国語）ほか多数

住所 〒 229-1122 相模原市横山二の十四の六

電話 042-754-9360

（筆者の所属肩書は執筆時）