

古代西アジアにおける初期の金属製錬法

佐々木 稔

Principles and Technologies of Early Metallurgy in Ancient West Asia

Minoru SASAKI

考古学系研究者に必要と思われる銅・錫・鉛・鉄の4種の金属を対象に、原料鉱石の産出・性状を説明し、貴石としての利用が先行したことが推定され、金属製錬の契機はその中で生まれた可能性があることを述べた。製錬炉の構造については、日本の調査例を引用して情報が不足する点を補った。出土遺物の化学組成に関しては、銅関連の3遺跡と日本調査隊の研究蓄積がある鉄の1遺跡を挙げて、解析・評価の要点を解説した。流通した地金には、精製された金属だけでなく、未精製のものもあったことを考慮する必要がある。

キーワード：銅、錫、鉛、鉄、金属の製錬法と流通

Copper, tin, lead and iron were principal metals utilized in antiquity. To promote a better archaeological understanding, the depositions and properties of these ores are described in details. It seems likely that these rich metal ores were exploited as precious stones in the initial stage. In the course of handling these ores, early metalsmiths might have learned empirically how to extract metals from them. The structures of copper smelting furnaces, which were attested at two Chalcolithic sites in Anatolia, are examined in reference to the examples in ancient Japan. The results of the trace element analysis on archaeological remains, derived from three copper and one iron producing sites, are discussed to identify original ores and reconstruct the smelting and refining process. The raw metals or ingots which were widely distributed in the trading networks were not always well purified. It is quite likely that these ingots of poor quality need to be refined before casting or forging.

Key-words: copper, tin, lead, iron, smelting process and circulation of metals

はじめに

西アジア考古学研究者が、古代の金属の生産構造と遺物を実際に調査し、関連文献を調べたりする場合、平易な参考書はもちろん解説論文さえないために、金属学的な要点を把握するのに大きな困難を感じるといわれる。国内の考古学系研究者と金属学系の共同研究の日が浅く、前者の希望に沿った金属学的な邦文の解説を書く条件が整っていなかったことが原因と考えられる。

筆者は一昨年の秋に依頼を受けて、当学会定例研究会において「古代西アジアの銅・錫・鉄」の題目で概説的な講演を行った（佐々木 2002b: 1）。しかし初めてのことでもあり、聴講者の問題認識を十分に深めたとはい難い。そのとき口頭で解説した内容を文章化して欲しいという要望があつて引き受けたが、許された紙数の範囲内で簡潔に分かりやすく記述するのは、筆者の能力を越えていることを実感させられた。読者は本稿を一つの試論として受け取っていただきたい。今後これを土台にして、追加・修正を加

えた解説論文が他の研究者によって書かれることを期待するものである。

銅・錫・鉛・鉄の鉱石鉱物

4種の金属の鉱石鉱物については、専門書だけでなく普及版の図鑑にも掲載・説明されているので、関心のある読者にはそれらを参照して貰いたい。ここでは、古代に利用の対象となった主要な鉱石を挙げ、製錬を始めた契機について筆者の考えを述べることにする。

1. 銅

可採鉱量が大きいのは、世界的にも硫化銅鉱床である（主要な鉱物は黄銅鉱で化学組成は CuFeS_2 と表される）。地表に近い場所では赤銅鉱（酸化銅 CuO ）が、また露頭では風化産物の孔雀石（ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ ）が生成する。鉱床には局的に自然銅が胚胎していることがある。採掘される黄銅鉱には、しばしば方鉛鉱（ PbS ）・閃亜鉛鉱（ ZnS ）・磁硫鐵鉱（ FeS ）・磁鐵鉱（ Fe_3O_4 ）を伴う（村上

1998: 21)。鉱床によっては少量のニッケル鉱物も含まれる。

金属銅（融点 1083 ℃）の使用は、自然銅に始まったとするのが一般的な見解である（三宅 2001: 10）。孔雀石は最初に装身具の貴石、緑色の顔料として利用された。その原石が木炭による還元で金属状態に変わることを発見したのは工房の技術者達であり、るつぼを使う製錬法に進めたと考えられている。黄銅鉱の製錬方法を開発したのも、おそらく彼らであったに違いない。孔雀石を処理した生産遺跡で、複雑組成の硫化鉱（それは選別・廃棄された？）を製錬した可能性に触れた論文も見られる（例えば Özbal et al. 1999: 61）。

2. 錫

母岩が風化・崩壊しても、錫石（酸化錫 SnO_2 ）の結晶は安定なため単体で残り、流水による比重淘汰を受けて河川の流域に濃集する。採集した砂状の錫石は、都市部に運ばれ（小口 2001: 41）、加工されたのではないかと思われる。後世には、鉱床内で脈状に生成した錫石も採掘されるようになった。

古代西アジアの生産遺跡で、錫石を検出したという考古学的報告は見当たらないといわれる。しかし、利用の初期に錫石は貴石として評価されたのではないだろうか。現代の宝石図鑑にも、「キャシテライト Cassiterite」の名で記載されている。

金属錫（融点 327 ℃）の製錬は、工房で扱う錫石が木炭で還元され、金属状態に変わる現象を見いだしたことに始まったと筆者は推察する。

3. 鉛

主要な鉱石は方鉛鉱である。酸化・微粉碎したものは顔料になるが、いつ頃から使われたかは不明である。

金属鉛（融点 232 ℃）の製錬法は、後述する銅製錬の中から生まれたと考えられている。原理的に同じだからである。

4. 鉄

赤鉄鉱 (Fe_2O_3) には(1)沈殿型鉱床内の層状鉱石、(2)接触交代型鉱床の雲母鉄鉱、(3)火山活動の中で結晶化した鏡鉄鉱の、3つのタイプがある。採掘の容易さと結晶の美しさから、古代には後二者が利用されたであろう。装身具や印章に加工された製品は多く出土している。粉碎して赤色顔料に利用することも可能であるが、開始時期については筆者には不明である。一方、磁鉄鉱は黄銅鉱に伴うので、銅製錬の工程でその還元方法を見いだしたという考え方がある。この説は実証の方法がない。

地表近くに生成した磁鉄鉱鉱床の露頭部分は、早い段階から利用の対象になったと思われる。出土した製品・半製品遺物の少量成分 (Cu, Mn, P, Ni, Co) 含有量レベルから、原料鉱石が磁鉄鉱であることを推定できる場合が多い。

鉄の使用開始は“隕鉄説”が支配的である。しかし、加

工性の点で疑問をもつ研究者もいる。原鉱石の処理と鉄地金の鍛造法という生産工程の面から、筆者は鉄鉱石を貴石として扱う工房で製錬方法の原理が発見されたのではないかと考えている。

銅製錬法 “開発” の各段階と地金の流通

以下に、筆者の推測を交えて解説したい。

1. 銅の初期製錬法

自然銅の採取と利用の方法は、それを産出する地方に止まらず、都市部においてもすでに知られていた。まず貴石を加工する工房で孔雀石の木炭還元により金属銅が得られることが発見され、小型るつぼを使用して低品質孔雀石を木炭還元する方法に着手したと思われる。双方の知識と経験が結合して、都市部の工房で銅の小規模な製錬を開始したとすれば、初期には装身具などの小型の銅製品が鍛造されたことも合理的に説明できる。

2. 硫化銅鉱石製錬の契機と溶融製錬法への発展

孔雀石は黄銅鉱鉱床の上部の酸化帯で生成するので、採掘する鉱石には多少とも黄銅鉱を伴う。随伴する黄銅鉱が孔雀石の加熱・還元過程で生成する酸化銅と反応して、金属銅が析出するのを見いだしたのではあるまいか。おそらくこの処理工序で、溶融製錬法（現代では焙焼反応法と呼ばれる－日本金属学会『非鉄金属製錬』1964 や的場ら『金属製錬技術ハンドブック』1963などを参照）の原理が発見されたのであろう。参考までに、表1には遺構と遺物をもとに筆者が推定する古代日本の製錬工程を引用した（佐々木 1998: 37）。

硫化銅鉱石の採掘が露天から坑道掘りに進むと、採掘した鉱石の破碎と高品位部分を選別する工程が加わる。製錬の規模が大きくなり、るつぼ炉から地床炉に変わったと思われる。古代日本におけるこの型式の炉の遺構は、神崎勝氏が詳しく説明している（神崎 1998）。操業の状況は、葉賀七三男氏が図1のように復元した（葉賀 1998: 15）。山元では粗銅の精製処理（精錬）まで行われたが、製錬の工程については表1を参照していただきたい。

製錬の中間・最終産物である銅鍛^{どうかわ}・粗銅・精銅と溶鍊滓・“製錬”滓は、それぞれ複数の銅関連遺跡から出土している。化学組成例を引用すると、表2、3のようになる。組成変化を三角ダイヤグラム上にプロットしたのが、図2である。この図から、溶鍊・“製錬”・精錬の工程を経て、金属銅中のS（硫黄）分と不純成分のFe、As、Sb（それぞれ鉄、砒素、アンチモン）が順次減少していくことを理解できるであろう。しかし、日本の律令体制下では必ずしも精銅を出荷したとはいはず、粗銅のまま中央に送られたようである。後者は全体の三分の二近くに及んだことが、奈良東大寺の大仏铸造所の記録から推測されている。

表1 推定される古代の銅製錬の工程（日本の場合）

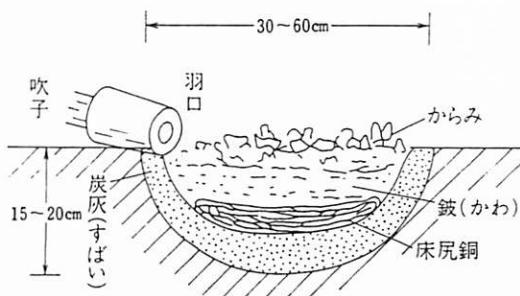


図1 吹き床による銅製錬法の模式図（葉賀・佐々木 1998）

- (i) 硫化銅鉱、酸化銅鉱、石灰石の破碎と選鉱
(ii) 選別した硫化銅鉱塊鉱の焙焼（硫黄分の一部を燃焼）
(iii) 石灰石の仮焼（仮焼石灰）
 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
(iv) 吹き床による塊鉱の処理と金属銅の分離
溶鍊 : $\text{FeO} + \text{脈石成分} + \text{石灰} \rightarrow \text{FeO-CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系（溶鍊滓）
 $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} \rightarrow \text{Cu-Fe-S 系融体（銅鉱）}$
“製鍊” : $\text{Cu-Fe-S 系融体} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{FeO} + \text{SO}_2 \uparrow$
 $\text{FeO} + \text{炉壁の粘土成分} \rightarrow \text{FeO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系（“製鍊滓”）
 $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{SO}_2 \uparrow$ （粗銅）
(v) 同じ吹き床を使っての粗銅の精製（精銅）
精鍊 : As、Sbなどの一部が還元揮発
(注) 下線付きは出土が確認されている遺物。

表2 銅鉱滓の化学組成と分類

No	遺跡	年代	化 学 成 分 (%)							鉱滓の分類 (筆者による)	
			T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Cu		
1	山口県長登銅山跡	8C代	36.4	42.0	5.37	27.9	4.42	10.03	0.006	0.087	溶鍊滓
2	北九州市尾崎	9C前半	44.9	49.7	9.02	31.6	8.12	0.52	0.010	0.20	“製鍊”滓
3	兵庫県多田上野	14C後半	36.6	27.6	21.6	31.4	11.4	—	2.21	1.42	“製鍊”滓

注) ni1は含有されず。

表3 生産遺跡から出土した銅鉱と金属銅の化学組成

No	遺跡	時代	分類	化 学 成 分 (%)							
				Cu	S	Fe	As	Sb	Sn	Pb	
1	山口県長登銅山跡	奈良	銅鉱	74.85	22.73	9.97	0.21	0.11	<0.01	<0.01	0.06
2	”	”	粗銅か	81.61	0.96	6.45	9.68	0.28	0.19	0.19	0.08
3	北九州市尾崎遺跡	奈良末	精銅か	97.2	0.007	0.005	2.29	0.008	—	0.12	0.000
4	奈良市東大寺	奈良	精銅	96.39	0.01	0.074	1.77	0.006	<0.05	0.12	0.009

注) 分析値は発掘調査報告書から引用。No 4は大仏殿西回廊隣接地出土合金塊の薄紅色部で、長登銅山産の精銅として扱うこととする。

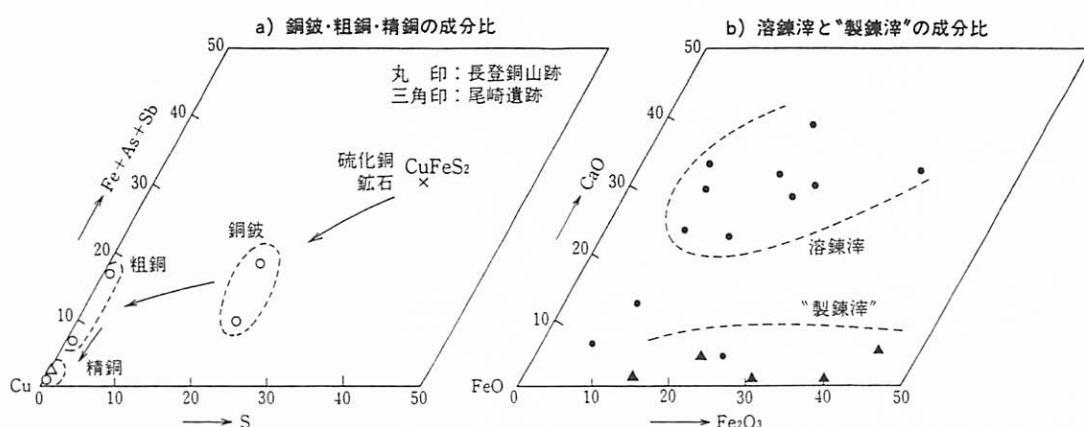


図2 銅製錬の各工程における中間産物と鉱滓の化学成分比変化（佐々木 1998）

古代の西アジアでは、製錬産物は運びやすい重量・形状に鋳造された。流通した地金の品質とその評価法がどのようにであったかは、粘土版文書の次の記述からも窺うことができる。「実際、良質の延べ棒といつても、その品質は実際にさまざまだった。自分で延べ棒を選り分けますよと、イルスエッラッスという人も書いています」(クレンゲル 1983: 71)。この商取引では、提示された10数本から10本を選び出すことが前提になっている。

3. 都市工房での青銅製品の製作

錫との合金化が始まってからは、銅地金にはより高い品質が求められるようになる。工房が受け入れたものは、品質に応じて再処理したと思われる。同時に銅の鍛造(板金加工)・溶解・鋳造の工程には、新たに合金溶製の工程が加わる。図3には、日本の弥生時代中期の青銅合金溶解炉の復元図を引用した(神崎 2002: 146)。

錫青銅合金が発明される以前に、砒素含有量の高い銅が材料として硬い性質を有することを認識して、銅と砒素の合金を意識的に製造したという見解がある。これに対して、筆者は納得し難い理由を註に述べた¹⁾。

4. 銅関連遺構と出土遺物の解析

3例を引用して、炉跡の構造と関連出土遺物の分析値とともに、炉の技術的性格を検討してみたい。

(1) デイルメンテペ (Degirmentepe) 遺跡

東アナトリアの前5千年紀の遺跡で、遺構の考古学的状況は三宅裕の論文に要約されている(三宅 2001: 13)。その論文から炉遺構の計測図を部分的に引用したのが、図4である。炉には2つの型式があり、(a)は「一端に開口部を有する楕円形」で「径が1mもある大型の炉」である。(b)は「径が60cmのやや楕円形に近い形を呈し」「炉内面は強い火を受けた様子が窺われる」という。「強い火」は、酸化炎を指すものと思われる。

同一地点から出土した遺物3点の化学分析値を抜粋して、表4に示した(Esin 1986: 155)。「Filiz」を鉱石と解すれば、No.19の資料は選別した高品位の孔雀石と推定さ

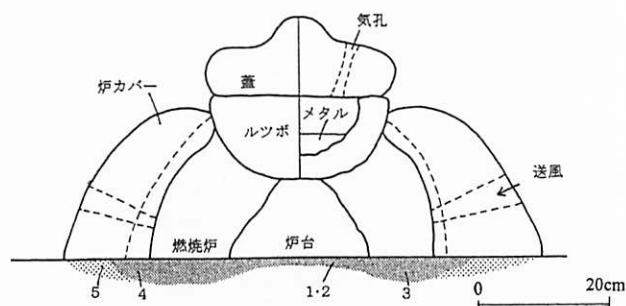


図3 弥生前期の銅溶解施設の復元図

(和歌山県堅田遺跡、神崎 2002)

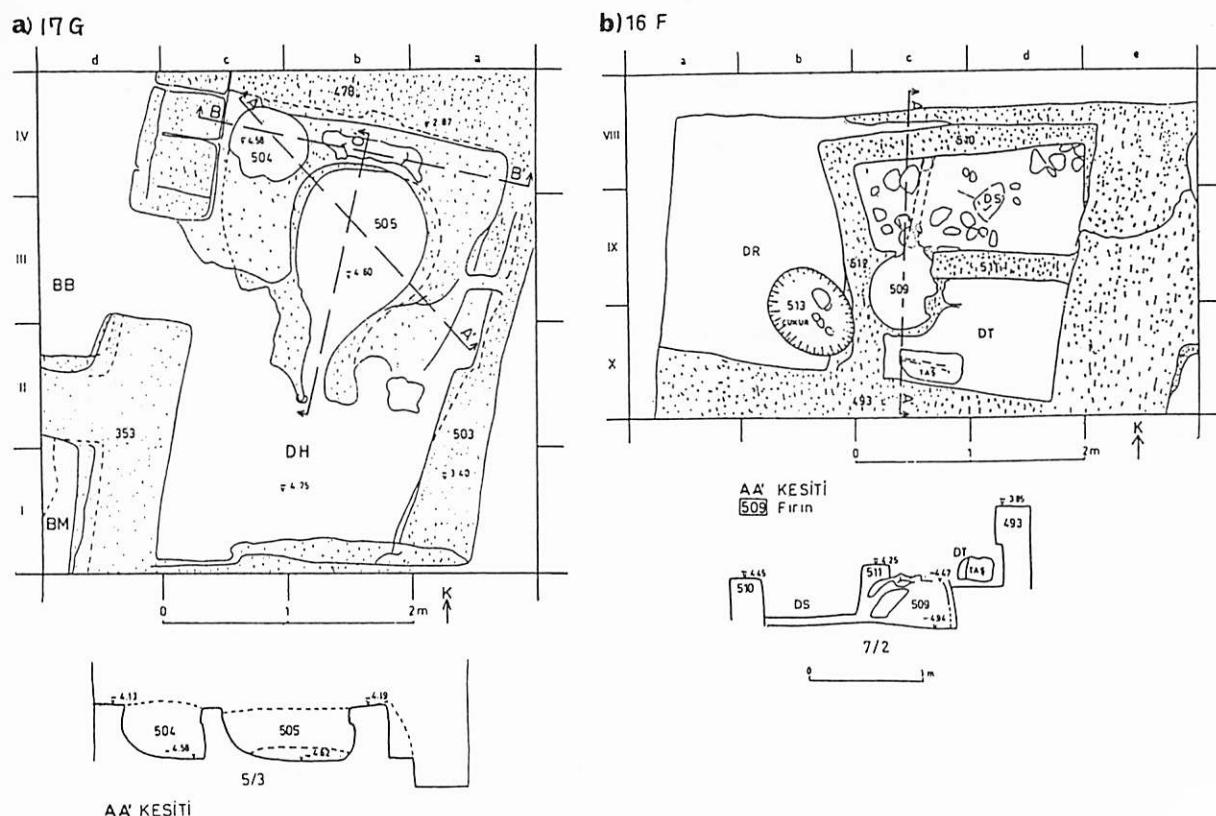


図4 デイルメンテペ遺跡銅関連遺構 (前5千年紀, Esin 1986)

表4 トルコ国デイルメンテベ遺跡出土銅関連遺物の化学組成（抜粋）

No	分析試料	化 学 成 分 (%)								
		Cu	Fe	Zn	Ni	Co	As	Pb	Sb	
19	Filiz	31.7	0.46	0.009	0.007	0	0.002	0.011	0.050	0
19B	Külçe	98.2	0.41	0.015	0.005	0	0.013	0.44	1.43	0
20	Cüruf	0.02	1.37	0.006	0.011	0	0.004	0.001	0.005	0

注) 出土位置はいずれも同じで、「81 18F2 BT/323, Ka1k」と記述されている。

試料名の意訳は本文参照。No.19とNo.19BではCuとSbの量比に注目。

れる。重要なのは、No.19Bの「Külçe」(地金)が1.43%のSb(アンチモン)を含むことである。Sbを含む硫化物は硫化銅鉱石に随伴するのが一般的で、風化産物の孔雀石にはごく少量しか残留しない。No.19でSbは0.050%、Cu対比に直すと0.016だから、地金には百倍近く増えたことになる。一方、Cuは31.7%→98.2%と約3倍の増加にすぎず、孔雀石を出発原料としたのでは両者の物質収支が合わない。この成分元素の由来については再検討の必要があるのではなかろうか。硫黄(S)分析値が示されていないのは残念である。

炉a)は孔雀石を原料にした還元炉とされるが、地床式でないかも知れない。炉体上部がかなりよく残っているので、三宅は豊型炉の可能性もあると述べている。

No.20の「Cüruf」はスラグを意味し、No.19の孔雀石を還元したときの鉱滓として組成的に説明がつく。炉b)での「Cüruf」の出土について原報には記載がない。遺構の構造からは、金属銅をるつぼに装入して加熱・溶解する装置(図3参照)に似ているように見える。

(2) ハジュネビ(Hacinebi) 遺跡

南東アナトリアにある前4千年紀の遺跡で、これも三宅の論文に紹介されている(三宅2001:13)。図5は炉跡が残る遺構全体図で、4基の炉は「吹き床状で」、「大きさは径が60cm前後、深さ45cm程度である」、「建物に隣接するような形で、屋外に並んでいる」。出土した小口径(4

~5mm)の羽口は、吹き竿(blow pipe)の先端に取り付けたものと推定している。

銅関連遺物36点の化学分析値から、7例を表5に引用した。No.2の刀子は標識元素のAsとSbが少なく、原料鉱石を硫化銅と判定することはできない。No.6のピンはAsが1%を越しており、硫化銅とみてよいであろう。No.28とNo.31のスラグから摘出した金属銅はAs、Sbを多く含んでいて、明らかに硫化銅鉱石が原料である。

No.19のるつぼは、スラグが多く付着した資料ではないかと思われる。CuとFeの含有量(それぞれ8.29, 4.71%)

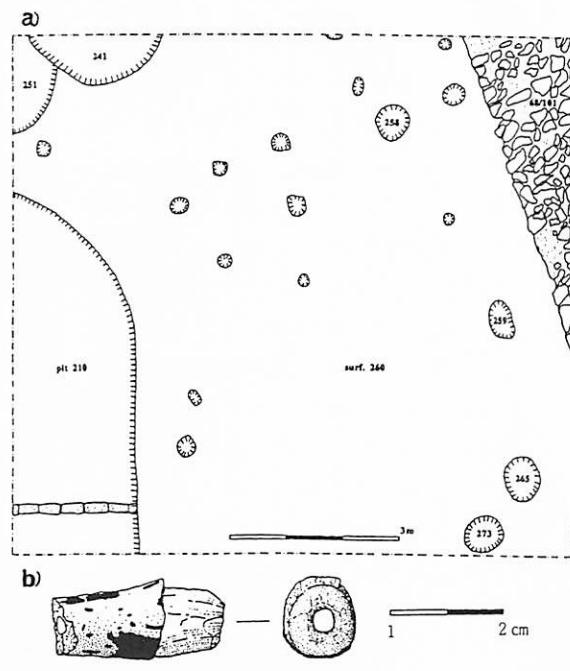


図5 ハジュネビ遺跡の銅関連遺構

(前4千年紀、Özbal 1999)

表5 トルコ国ハジュネビ遺跡出土銅関連遺物の化学組成(抜粋)

No	遺 物 資 料 記 号	種 類	化 学 成 分 (%)										
			Cu	Fe	Zn	Ni	Co	As	Sb	Pb	Sn	Ag	
2	HN- 6561.2	Copper Chisel	90.5	0.56	0.09	1.24	nd	0.14	0.28	0.05	nd	0.03	0.18
6	HN-15882.1	Pin fragment	94.5	0.04	nd	1.32	nd	1.37	0.26	nd	nd	0.36	nd
10	HN-12939	Polymetallic ore	30.2	2.3	4.27	0.02	—	nd	nd	43.1	—	nd	nd
11	HN-12285	Malachite in BRB	22.1	2.98	0.01	2.98	—	0.29	nd	0.04	—	nd	nd
19	HN- 8061	Crucible fragment	8.29	4.71	0.01	0.2	—	0.33	nd	0.06	—	nd	nd
27	HN-15534	Slag	12.3	5.47	0.02	0.5	nd	0.59	0.14	0.06	nd	0.01	nd
28	HN-16010.1	Prill from slag	88.4	0.99	nd	0.59	nd	0.75	2.89	nd	nd	0.03	nd
31	HN-15533	Prill from slag	91.5	0.37	0.09	0.69	nd	1.88	0.12	nd	nd	0.12	nd

注) ndは検出されず。—は分析せず。prillはスラグから摘出した金属銅粒。他は本文参照。銅製品と銅粒のFe, Ni, As, Sbの含有量に注目。

表6 ハジュネビ遺跡出土No.19 るつぼ表面層のSEMによるミクロ組織分析結果(%)

a)スラグ中金属質粒子		b)スラグ地	
元素	白色部	成分	分析値
S	—	SO ₃	0.45
Fe	0.08	FeO	5.69
Cu	98.8	CuO	0.48
As	0.76	MgO	17.6
Ca	0.38	CaO	15.7
		TiO ₂	0.62
		K ₂ O	1.11
		SiO ₂	51.1
		Al ₂ O ₃	7.08

注) SEMはScanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)の略称。付属のエネルギー分散型X線分析装置による定量分析値は信頼性が低いため、日本の研究者の間では半定量値として扱われている。

から、るつぼは銅地金の溶解・加熱に使われたものと筆者は推定する。No.27のスラグも同様である。スラグ成分(SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgOなど)と硫黄(S)の分析値が記載されてないので、No.19るつぼに付着したスラグの走査型電子顕微鏡付属のX線分析装置による分析結果を参考にして考察する(ただし分析値は半定量値として扱わなければならない)。表6 b)に引用したようにCaO, MgO分が多いので、これら2成分を含む何らかの材料がスラグの流动性を増すために加えられたみてよい。るつぼは鉱石還元用でなく、粗銅の再製錬に使われた可能性が大きい。一方、スラグ中の微小で球状の金属質粒子が分析されており、表6 a)に示す結果から粒子は金属銅と硫化銅が複合していることが分かる。原著者は硫化銅鉱石をるつぼで製錬した証拠と考えているが(Ozbal et al. 1999: 63)、硫化鉱に含CaO, MgO材料を添加して製錬するのに、粘土から作ったるつぼを使うことはできない。溶融スラグと容易に反応して、るつぼは壊れてしまうからである。

No.10は銅・鉛・亜鉛などの硫化物、複数種から構成された鉱石である。原報ではこの組成の鉱石を焙焼してから製錬を行ったと推測している。しかし、鉛が多いため使われずに廃棄されたのかも知れない。また、No.11の孔雀石は“Malachite in BRB”と説明されており、このBRBとはBeveled Rim Bowlのことである。秤量容器であったとする見解もみられるという(三宅裕氏のご教示による)。日本の硫化銅鉱石の製錬遺跡でも粒状の孔雀石が出土していて、これを(1)銅製錬用原料鉱石、(2)顔料への加工用とする、二つの見方がある。ハジュネビ遺跡が鉱石産地から200kmも離れた地点にあることに留意するならば、産地に近い場所で硫化鉱は粗銅に製錬し、同時に採取される孔

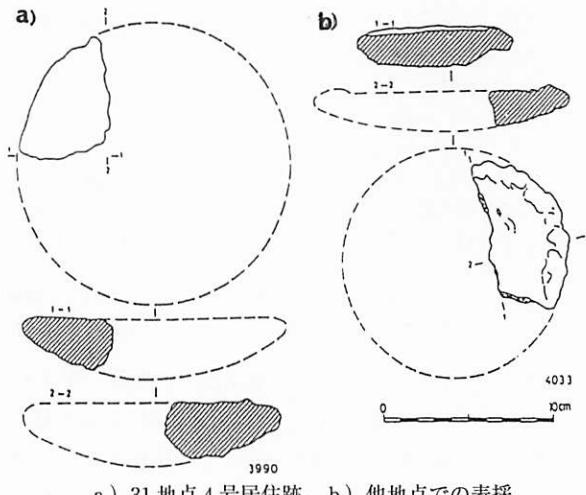


図6 オマーン国マイサル1遺跡出土銅塊の計測図例
(前3千年紀、後藤1997)

表7 オマーン国マイサル1遺跡の青銅器時代の銅製出土遺物の化学組成(前3千年紀)

No	銅塊破片 記号	化 学 成 分 (%) (括弧内)						
		Cu	Sn	Pb	Fe	As	Sb	Ni
1	DA-4840B	96.99	—	—	0.51	0.142 (13)	0.286	1.07
2	DA-4840F	93.80	—	—	(417)	0.391 (33)	0.231	4.14
3	DA-4008	96.56	—	—	0.144	0.341 (3)	0.241	5.33
4	DA-4033	100.00	—	(21)	(280)	0.108 (9)	0.194	0.68

注1) No.1, 2は31地点4号住居跡出土、No.3, 4は他地点での地表面で採取。

注2) 括弧内はppm、—は分析せず。

雀石は適当な大きさに破碎して、双方と一緒にこの遺跡まで運ばれてきた可能性がある。金属学的な面から詳細に検討する必要があると思われる。

(3) オマーン国マイサル(Maysar) I 遺跡

オマーン半島の銅生産に関する発掘調査結果では、マガン期(前3千年紀)の工房の炉跡の傍から、銅塊の破片約6kgがひと塊まりになって出土した。他地点で表面採取されたものを合わせて、破片2点の計測図を図6に引用した。もとの形は平凸レンズ状で、復元径は6~22cmと報告されている(後藤1997: 70)。

化学分析値は、4点の資料を選んで表7に示した。No.4資料は銅(Cu)が100%で、純度は非常に良い。銅製品の腐食要因になる砒素(As)と硫黄(S)も、それぞれ0.108, 0.68(%)にすぎない(後世の地金に比べるならば相当に高い数値である)。No.1資料では、これらの2成分が若干増えている。ところがNo.2, 3資料では、Asが0.391, 0.341, Sは4.14, 5.33(%)と大幅に増加し、銅製品の製作にはもちろん、青銅合金の原料として使えるよう

な純度ではない。これらは本来次の精錬（精製）工程に回すべきであるが、そのまま定まった形状に鋳造し、販売したのかも知れない。前述の商取引の記述はそれを示唆する。

銅塊のニッケル（Ni）分析値の高いことには注目する必要がある。メソポタミアの古代都市出土の銅・青銅製品に、ニッケル含有量レベルの高いものが多く見いだされる事実をもとに、原料の銅はマガン国から供給された可能性のあることが指摘されている。少量の含有化学成分から原材料の生産地を推定できる、一つの例といえる。

錫製錬法

1. 錫鉱石製錬法の開発と銅合金化の契機

砂鉱を貴石として利用する段階が先行したかどうか、考古学的にはまだ実証されていない。先行したとすれば、最初は銅製錬と同じように工房で木炭還元により金属錫に変わることに気づき、小型るつぼを使用して砂状錫鉱を木炭で還元したであろう。しかし先行しなかった場合は、薪や木炭を燃焼する火床の構築材料の中にたまたま混入していた錫の砂鉱が、還元されて金属化するのを発見したことが契機になったというような、実証不可能な通俗的説明を行うしかない。

銅との合金化は銅製品の表面被覆（酸化防止・白色光沢の付与など）から始まった、という一部の研究者の考えに筆者も同意したい。被覆した錫と銅地との合金化境界層では、錫含有量が段階的に変化する。その観察から錫青銅合金の性質を認識し、やがて組成比をいろいろ変えた合金の溶融調製に進んだのではないだろうか。

2. “山元製錬”への発展と地金の流通

次の段階では、るつぼ法に較べてより多量の砂状錫鉱石が処理できる、堅型炉を使った還元製錬法（日本金属学会 1964; 渡辺 1979）が行われたことが考えられる。その工程を要約したのが表 8 である。やがて他の金属の場合と同じように、生産地は原石の採掘と木炭の製造・調達が容易な地点での製錬（鉱業史の研究領域でいう“山元製錬”）に変わり、その規模を拡大して行ったのではなかろうか。生

産物は輸送しやすい重量・形状に鋳造し、出荷したと思われる。

問題はそれが精製された金属であったかどうかである。銅では流通品の品質に大きなバラツキがあり、錫でもおそらく同じであったに違いない。しかし、粗錫の精製処理（精錬）は銅に較べて小規模であるため、都市工房跡で関連遺構・遺物は見つからないかも知れない。品質評価の実施を推測させるような記録の発見が望まれるところである。

鉛製錬法

1. 鉛製錬の契機

硫化鉛もまた、硫化銅と同様の焙焼反応によって金属鉛に還元される。したがって、銅の原料鉱石に随伴していた方鉛鉱は製錬工程で還元され、溶銅中に溶け込む。もしも還元雰囲気が保たれたまま銅浴が冷却されると、銅中の鉛溶解度はしだいに減ってゼロに近くなるので、この間金属鉛が銅から分離・析出することになり、製品銅の品質を損ねてしまう。しかし、製錬工程で強く送風して溶銅中の鉛分を酸化すれば、銅浴の表面に浮き滓となって浮上し、分離することができる。古代の技術者は、鉛分を鉱滓の側に移行させる条件を会得したのかも知れない。

ここまで認識が進めば、方鉛鉱を判別して鉛鉱石を製錬するのは容易である。しかし、金属鉛にどのような有用性を見いだして単体の金属を得ようとしたのか、青銅製品の表面処理に始まった可能性も考えられる。興味をもつ方々はご検討いただきたい。

2. 方鉛鉱の製錬法

製錬法の原理は銅のそれによく似ている。表 9 にその要点を示す（日本金属学会 1964; 渡辺 1960）。金属鉛を利用する上で必要とした品質の基準は不明である。錫青銅の錫使用量を節約する目的で鉛を加える場合は砒素・アンチモンが問題になるかも知れないが、その精製・除去は難しいものではない。

表 9 推定される近世以前の鉛製錬の工程

還元精錬法； 木炭を燃料・還元材として使用
反応過程； $\text{SnO} + \text{CO} \rightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2$
操業（現代）； 堅型炉を使用。炉口より鉱石と木炭を挿入して、羽口から送風。
Sn はスラグに入りやすく、またFeとの合金化して収率を低下させる。温度を高くしすぎると、 SnO になって揮発する。

「焙焼反応法」； 硫化物と酸化物の相互反応を利用
反応過程； $\text{PbS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{SO}_2$
$\text{PbS} + \text{PbO} \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_2$
操業（現代）； 高品位鉱石が対象($\text{Pb}>70\%$)。吹き床を使用する。 硫化鉛の酸化は強い発熱反応なので、燃料の追加は不要。
操業温度は約 800°C 原鉱中の Ag が少ない場合は精錬を省略。

表10 トルコ国カマン・カレホユック遺跡出土鉄滓の化学組成(抜粋)

No	試料記号	文化層	化 学 成 分 (%)								$\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	鉱物組成	
			T.Fe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	P_2O_5	K ₂ O			
1	XXXVII-55(F)	III	37.52	—	12.09	1.77	5.90	1.06	0.10	1.87	—	3.33	0.60	W.O.K.S
2	XLI-54(AA)	II d	58.20	63.53	12.82	1.93	6.76	0.65	0.03	0.60	0.002	3.50	0.34	W.O.S
3	XXXVII-55(T)	II d	46.01	48.52	21.59	10.02	8.25	0.81	0.20	0.96	0.015	0.82	0.08	"

注1) Noは試料番号で筆者による。No 1試料の文化層はアッシリア時代の建築層に対応(本文参照)

注2) 略記号Kはカリウム化合物、Sは非晶質珪酸塩、Wはウスタイト、Oはカルシウム・鉄オリビンを示す。

このような理由から、流通した鉛地金の品質に厳しい基準があったとは考え難い。

鉄鉱石の製錬法

最古の鉄製品は、トルコのアナトリア地方アラジャホユク(Alaca-Höyük)遺跡の紀元前23世紀頃の王墓から出土した鉄剣(共金造りで柄は金で被覆)とされている。

同じ地方のカマン・カレホユック(Kaman-Kalehöyük)遺跡(以下カマン遺跡と略称)の発掘調査では、III c層(前20~18世紀頃)²⁾出土の鉄滓や鉄製品の組成・組織が金属学的に解析されている。それによれば、遺跡内では鋼の精錬(炭素量が高い原料鉄の脱炭処理)が行われ、製造した鋼を鍛造加工し、製品化したことが確かめられている(赤沼1997, 1999; 赤沼・佐々木1996; 佐々木2002a: 16)。原料鉄は都市の工房で生産することはできないので、遺跡外からの搬入品と推察される。原料鉄の生産地は不明であるが、鉄鉱石を産出し、かつ木炭資源地に近い地域で製錬(製鉄)が行われたことは間違いない。

三宅裕氏によれば、トルコ東部の山岳地帯において、地表面に鉄滓や羽口が散布している遺跡が多数確認されるという。鉄滓の出土は生産遺構が存在する目安になるが、日本の例からいっても山間地での小規模な遺構の検出は非常に難しい。アナトリア地方にとどまらず、各地で製錬の実態が解明されるのは、かなり先になるのではなかろうか。この時代の鉄に係わる考古学的研究は、都市遺跡で出土する鉄器・鉄滓と、いずれは発見されるであろう鋼精錬炉遺構を対象にするしかない。

なお、考古学系研究者による出土鉄鋼製品の形態学的研究は、これからも金属学系研究者と十分に意見交換し、後者との共同もしくはその協力を得て進める必要があると考えている。

ここではカマンの調査結果にもとづき、原料鉄の流通と鋼製造法を検討した結果の要点を簡潔に述べる。

1. 原料鉄

おそらく炭素量は2%以上あって、そのままでは脆くて鍛打・造形(鍛造)ができないため、炭素を低減する処理を行い、加工性のよい鋼(炭素量0.86%以下)に変えた

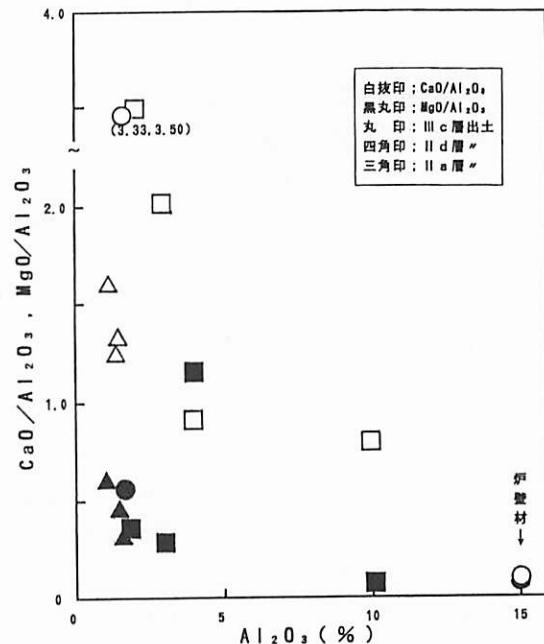


図7 鉄滓中のスラグ成分の関係

(カマン・カレホユック遺跡, 佐々木2002a)

と思われる。未処理の原料鉄は、時代が下ったII a層(前7~4世紀頃)で出土した多量の鉄関連遺物の中から、金属学系の研究者によりただ1個が塊状で見つけられたにすぎない。今後の考古学的調査により、原料鉄の流通を窺わせるような粘土板文書が発見されることに期待したい。

2. 鋼の精錬

これまでに前20世紀頃の都市遺跡から確実な精錬炉跡は検出されていないため、炉の構築法や操業法は不明である。カマン遺跡出土鉄滓の化学組成例を表10に、鉄滓中の主要なスラグ成分(CaO, MgO, Al₂O₃)間の関係を図7に示す(SiO₂分は炉材から多量かつ不均等に供給されるので鉄鉱石と生成スラグの組成評価に使えない)。解析結果からは、半溶融状態で鋼の精錬が行われ、かつ鉄滓の流动性を良くする目的で石灰質の材料を使用したことが推定される。この鋼精錬法の基本原理は、ヨーロッパでは近世末ころまで継続する。

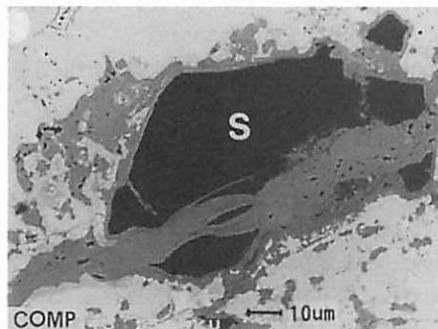
3. 鋼製利器の製作

出土した鋼製遺物を解析した結果にもとづけば、鋭利な

表11 カマン・カレホユック遺跡出土鉄製品の化学組成（抜粋）

鐵器 No.	形状	試料記号	文化層	化 学 成 分 (%)							推定炭素量 (%)
				T	Fe	Cu	P	Mn	Ni	Co	
1	板状	XLI-55(PP)	IIIc	63.30	0.049	0.146	0.008	0.007	0.006	0.021	0.2~0.3
2	〃	XIV-56(53)	IIIb	62.40	0.070	0.015	0.004	0.014	0.007	0.004	0.5以上
3	棒状	XIV-56(43)	IIa/ IIb	68.70	0.091	0.174	0.001	0.007	0.003	0.004	〃
4	板状	XXXI-54(S)	IIb	64.90	0.007	0.053	<0.001	0.002	0.001	0.005	0.1~0.2

注) 推定炭素量は鉄試料のミクロ組織から元の健全な鋼の結晶組織を想定して評価。



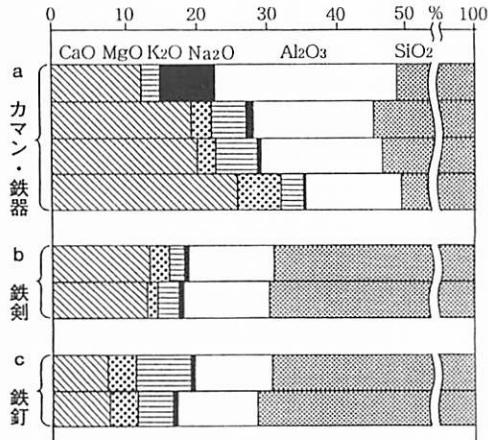
S は非晶質珪酸塩系介在物、周囲の鉄は黒鉛化

図8 No.1 鉄片鉄層中非金属介在物のEPMA組成像
(赤沼 1997)

刃部を形成するために必要な硬鋼（炭素量 0.4 ~ 0.86 % の焼きが入る鋼で和名は鉄・和鋼など）と、折れにくい性質を付与するための軟鋼（0.3 % 以下で和鉄あるいは単に鉄）の2種をつくり分けていた可能性が考えられる。表11 No. 2、3 の板状と棒状の鉄片のミクロ組織観察では、推定炭素量 0.5 % 以上の個所が存在する。このような組織は他のかなりの数の鉄片資料でも見いただされている。しかし、造形した利器に焼き入れ操作を施していたかどうかは未確認である。調査した遺物資料はいずれも鉄が進んでおり、刃部に鉄が金属状態で残ったものを見つけることに成功していない。

4. 推定される鉄鋼製造の工程

いま一つ鉄製鉄器から得られる重要な情報に、鋼中非金属介在物の組成がある。その観察例を図8に示した。写真では黒く見える小さな異物で、長さが 0.1mm にも達しない微小な非金属物質である（周囲の地鉄は鉄化）。古代の鋼精錬法では、処理の最終段階の鉄滓が鋼の中に残留したものと考えられている。この異物を EPMA (Electron Probe Micro Analyser) という微小領域のX線分析装置を使って定量分析し、含有スラグ成分（ここでは CaO, MgO, K₂O, Na₂O, Al₂O₃, SiO₂ の6成分）の分析値を 100 % に基準化して算出した数値を棒グラフにしたのが、図9 (a) である。表示した4個の介在物の組成について、専門的立場からは、大きく違っていない、と評価する。



a) カマン III 層出土 No.1 鉄片、b) 伝イラン国ルリストン地方出土 鉄剣（前 8 世紀頃）、c) イギリス国インチタットヒル出土 鉄釘（紀元 83 年頃）

図9 鉄器鉄層中非金属介在物のスラグ成分の比較
(佐々木 2002a)

工 程 ; 採鉱 → 製錬 → 精錬 → 鍛造
産 物 ; 赤鉄鉱* 鉄鉱石半製品 鋼素材 鋼製品
赤鉄鉱 (流通品) (自家消費品) (流通品)
副生成物 ; 製鉄滓 鋼精錬滓
(地表面に露出例) (遺跡内で検出)
* 製品・半製品の化学組成から磁鐵鉱の使用が判定可能な場合もある。

図10 古代西アジアにおける初期の鉄鋼製造工程と産物
(筆者による推定)

併記した (b) 鉄剣資料は、イラン国ルリストン地方の前 8 世紀頃の遺跡から出土したと伝えられている。(c) 鉄釘は、ローマ帝国支配時代のブリタニア要塞跡（紀元 83 年頃）で発掘されたもので、ほとんど錆びていなかった。これら 2 点の資料の介在物の成分比を比較して、「カマンの鉄器とほとんど同じである」と判定する。この解析結果は、ヒッタイトから拡散したといわれる鋼精錬法が、後世のヨーロッパ西北部に共通していることを示すものである。

カマン遺跡出土遺物の金属学的解析結果をもとに、筆者が推定する古代の鉄鋼製造の工程模式図を示すと、図10

のようになる。原料鉱石は赤鉄鉱と磁鉄鉱の2種と考えられるが、後者の使用は製品・半製品中少量成分(Cu, Mn, P, Ni, Co)の含有量レベルから評価することができる(赤鉄鉱の場合は標識成分が残らない)。前20世紀頃の製錬産物は、すでに銑鉄にかなり近い組成ではなかったかと筆者は推測する。

都市の工房では鋼の精錬が行われたが、上述のようにカマン遺跡ではまだ炉跡を検出するには到っていない。製造した鋼は半製品として流通することなく、都市工房で消費されたであろう。それに対して、鋼製品(鍛造鉄器)は都市外にも搬出した可能性がある。こうした一連の生産と流通の工程は、今後の調査によって次第に明らかにされるものと思われる。

おわりに

古代西アジアの金属製錬・生産遺跡の遺構と出土遺物の調査には、考古学研究者への自然科学系研究者の支援・協力が拡大しつつある。とくに金属関連遺物の分析が行われ、得られた分析値を正しく評価することが、遺構の性格を考える上でますます重要になってきた。

そうした状況を踏まえて銅・錫・鉛・鉄の製錬法を解説したが、目的を十分に達したとはい難い。読者の批判・要望に耳を傾け、今後新たな論文を作成するであろう次世代の金属学系研究者に伝えて行くことにしたい。

終わりに、定例研究会の席上でいろいろと討論をしていたいた、国士館大学教授松本健先生、東京家政学院大学助教授三宅裕氏、ならびに会員の方々に厚く御礼を申し上げる。

註

- 1) 国内の考古学系研究者の中には、金属銅と砒素鉱物をるつぼ容器に入れて密閉し、加熱・溶解する方法を開発して砒素青銅合金を得たとする見解が有力であるが、筆者は同意できない。材料ではなく、製法の発明が先行したという説明には無理がある。しかも、天然の砒素鉱物は加熱・還元条件下では揮発し易い。後述の黄銅鉱の精錬過程で副成する砒素化合物(Cu-Fe-As-S系合金)のように、安定した材料を入手することが先決である。
- 2) 本遺跡における文化層は、発掘された建築層にもとづいて、アッシリア植民地時代(前20～前18世紀)からヒッタイト帝国期(前14～前12世紀)にいたる間はⅢc～Ⅲaの3層に、また新ヒッタイト王国からアレクサンダー大王の遠征の時代(前12世紀～前333年)まではⅡd～Ⅱaの4層に分けられている。

参考文献

- Esin, U. 1986 Doğu Anadolu'ya ait bazı prehistorikくるふ ve filiz analizleri. *Anadolu Arastirmaları* 10: 143-167.
- Özbal, H., A. Adriaens and B. Earl 1999 Hacinebi Metal Production and Exchange. *Paléorient* 25/1: 57-65.
- 赤沼英男・佐々木稔 1996 「遺物の金属工学的解析結果からみたヒッタイト時代における鋼の製造」『アナトリア考古学研究』V 195-209頁。
- 赤沼英男 1997 「カマン・カレホユック出土遺物の金属学的解析結果から推定されるヒッタイトおよびフリュギア時代における鉄器の製作」『アナトリア考古学研究』VI 241-257頁。
- 赤沼英男 1999 「カマン・カレホユックにおける鉄器製作活動」『アナトリア考古学研究』VIII 337-354頁。
- 小口裕通 2001 「古アッシリア錫交易と土器の分布」『西アジア考古学』2号 39-56頁。
- 神崎 勝 1998 「古代・中世の産銅遺跡の調査」『季刊考古学－古代・中世の銅生産』第62号 23-27頁 雄山閣。
- 神崎 勝 2002 「古代における銅生産の発達」『鉄と銅の生産の歴史』130-149頁 雄山閣。
- 後藤 健 1997 「アラビア湾岸における古代文明の成立」『東京国立博物館紀要』32号 11-144頁。
- 佐々木 稔 1998 「遺構・遺物から推定される銅製錬法」『季刊考古学－古代・中世の銅生産』第62号 36-39頁 雄山閣。
- 佐々木 稔 2002a 「西アジアで興った鉄生産と東方への拡大」『鉄と銅の生産の歴史』16-24頁 雄山閣。
- 佐々木 稔 2002b 「古代西アジアの銅・錫・鉄」日本西アジア考古学会編『金属－素材と形－』1-13頁 日本西アジア考古学会定例研究会発表資料集4 日本西アジア考古学会。
- 日本金属学会編 1964 『新制金属講座新版製錬篇 非鉄金属製錬』日本金属学会。
- 葉賀七三男・佐々木稔 1998 「古代・中世の銅生産の特徴」『季刊考古学－古代・中世の銅生産』第62号 14-17頁 雄山閣。
- ホルスト・クレンゲル 1983 『古代オリエント商人の世界』(江上波夫・五味亮訳) 山川出版社。
- 的場幸雄・渡辺元雄・小野健二 1963 『金属製錬技術ハンドブック』415-470頁 朝倉書店。
- 三宅 裕 2001 「銅をめぐる開発と交流－新石器時代から銅石器時代まで」『西アジア考古学』2号 7-20頁。
- 村上安正 1998 「銅鉱業の鉱床と採鉱技術」『季刊考古学－古代・中世の銅生産』第62号 18-22頁 雄山閣。
- 渡辺元雄 1960 『鉛製錬』朝倉書店。
- 渡辺元雄 1979 『錫製錬』(社)日本鉱業会。
- 鉱物と宝石の図鑑は、利用者のレベルに応じた多くの出版物がある。考古学系の研究者にとって見やすく、説明が平易と思われるものの各1例を挙げておく。
- 堀 秀道 1992 『楽しい鉱物図鑑』草思社。
- キャリー・ホール著・日本語監修砂川一郎 1996 『宝石の写真図鑑』日本ヴォーク社。

佐々木 稔
神奈川大学大学院
Minoru SASAKI
Kanagawa University