

〔資料〕 綿貫観音山古墳出土金属製品 of 材料調査

早川 泰弘

1. はじめに

わたぬきかんのんやま
綿貫観音山古墳は、群馬県高崎市綿貫町にある全長約100 m の前方後円墳である。昭和42 (1967) ~43 (1968) 年にかけて群馬県教育委員会および高崎市教育委員会により発掘調査が行われ、二段築成で二重の周堀を持ち、墳頂部からは円筒埴輪や家・盾・鶏・大刀などの形象埴輪が、墳丘中段からは円筒埴輪のほか三人童女や巫女・武人・農夫などの埴輪が発見された¹⁾²⁾。後円部中段からは全長約12.6 m (玄室部は長さ約8.2 m, 幅約3.9 m, 高さ約2.7 m) の横穴式石室が発見され、石室は崩落していたものの、鏡や装身具・大刀・小刀・刀子・冑・挂甲などの武器や武具、轡・鞍・鐙・雲珠などの馬具、須恵器の大甕・壺・坏、土師器の壺・高杯、銅製の水瓶など500点を越える副葬品が出土した。これらの中には韓国や中国で出土したものと類似する遺物 (鏡や水瓶) もあり、アジア地域との交流を示すものとして注目された。綿貫観音山古墳の築造は、古墳墳丘、埴輪類、副葬品等から総合的に判断して、6世紀後半 (古墳時代後期) と推定されている。古墳は昭和48 (1973) 年に国の史跡に指定され (指定名称は「観音山古墳」)、出土品は昭和57 (1982) 年に国の重要文化財に一括指定されている (平成15 (2003) 年に追加指定あり。指定名称は「群馬県綿貫観音山古墳出土品」)。現在、出土品は国の所有であり、群馬県立歴史博物館において保管・展示されている。

綿貫観音山古墳からの出土品のうち、金属製品については、昭和47 (1972) ~48 (1973) 年にかけて東京国立文化財研究所を中心に保存修復処置が施され³⁾、さらに平成2 (1990) ~5 (1993) 年にその一部について改めて修復処置が施された²⁾。修復処置の際には、一部の資料についてX線透過撮影により内部構造の確認が行われ⁴⁾、第2回目の修復処置の際には、蛍光X線分析による材料調査、鉛同位体比分析による原料産地の推定が一部の資料について実施された²⁾。綿貫観音山古墳出土品に対する材料調査はもちろんこのとき初めて行われたものであるが、蛍光X線分析については、検出された元素の蛍光X線強度比が確認されただけで、金属組成 (元素含有率) を求めるには至らなかった。これは、蛍光X線分析による定量計算にはマトリックス元素や共存元素の種類と含有率に応じた複雑な補正計算が必要で、当時の装置ではその複雑な計算を高精度に行える能力がなかったことが原因である。しかし、近年、蛍光X線分析装置およびコンピュータ技術の著しい進歩により、小型可搬型で低出力の装置でも高精度な定量計算を行うことができる機器が出現し、文化財の分析にも頻繁に使われるようになっていく。

そこで、この度、綿貫観音山古墳出土金属製品について改めて蛍光X線分析を行い、資料の金属組成を詳細に調査することとなった。今回の調査では、44資料について96箇所分析を行ったので、本稿ではその分析結果を報告する。

2. 蛍光X線分析による材料調査

今回の材料調査には、東京文化財研究所が所有するハンドヘルド型蛍光X線分析装置 (BRUKER 製, S1 TURBO) を使用した。調査はすべて、資料が保管・展示されている群馬県

立歴史博物館内で行われた。調査に際して設定した分析条件は以下の通りである。

X線管球： Pd (パラジウム) ターゲット

管電圧・管電流： 40 kV・17 μ A

X線照射径： 約 ϕ 7 mm

測定時間： 1 ポイント60秒

装置先端から資料までの距離： 約10 mm

蛍光X線分析は、資料中に含有されている元素の種類と存在量を非破壊・非接触で測定することができる分析手法である。ただし、大気中の測定では、窒素や酸素の影響で軽元素を検出することができず、原子番号19のK (カリウム) より重い元素でないと信頼に足る分析を行うことは困難である。これより軽い元素、例えば Al (アルミニウム) や Si (珪素) といった無機元素、あるいは有機化合物の主構成元素である H (水素)、C (炭素)、N (窒素)、O (酸素) などについてはほとんど情報を得ることができない。また、蛍光X線分析では、金属材料を測定する場合10~100 μ m 程度の深さの分析が行われるため、メッキや鍍金など層構造を有する試料についてはメッキ (鍍金) 層および地金層の情報が同時に得られることになるので、金属組成の定量計算を行う際には含有成分の判断を慎重に行う必要がある。

金属組成の定量計算には、ファンダメンタルパラメータ法を利用した^{5,6)}。蛍光X線分析法では、資料中の含有元素とその含有率がわかれば、分析条件とファンダメンタルパラメータ (入射X線強度、質量吸収係数、スペクトル比、蛍光収率などの物理定数) を用いて、理論的に蛍光X線強度を計算することができる。この理論的に計算されたX線強度と実測のX線強度を比較し、その差異がある値以下になるまで含有元素の含有率を逐次変化させながら比較計算 (逐次近似計算) を行い、元素含有率を求める方法である。含有元素数が多くなると、一つの元素から発生した蛍光X線によって他の元素が励起される二次蛍光X線、さらには三次蛍光X線を考慮すること等が必要になり、非常に複雑な計算が要求される。このため、コンピュータの処理能力が十分でない15年ほど前までは計算時間が長くなり、蛍光X線分析の定量計算方法としてあまり採用されていなかった。しかし、コンピュータ処理能力の向上により、近年はほとんどの蛍光X線分析装置に搭載されるようになってきている。理論計算方法であるため標準試料がなくても定量計算できる (純物質の分析データは必要) が、標準試料データを参照することにより、定量精度は格段に向上することが知られている。

また、蛍光X線分析によるファンダメンタルパラメータ法を応用すると、薄膜が層状に積層された試料について、各層の構成元素がわかれば、各層の元素含有率と厚みを同時に計算することができる (薄膜ファンダメンタルパラメータ法)。今回はこの機能を用い、鍍金が施された資料について、鍍金層の厚みを計算した。

今回の調査では、ファンダメンタルパラメータ法による定量計算・膜厚計算に際して、アマルガム鍍金試料 (銅地金に厚みの異なるアマルガム鍍金を施したもの) 3種、金箔標準試料 (金、銀、銅を含有、厚みが異なる) 4種、青銅 (銅、スズ、鉛、ヒ素、銀を含有) 標準試料5種、黄銅 (銅、亜鉛、鉛、スズ、鉄を含有) 標準試料5種を参照試料として用いた。定量計算に使用した蛍光X線ピークは、カルシウム、鉄、銅、亜鉛、ヒ素、銀、スズについては $K\alpha$ 線、金・水銀・鉛については $L\alpha$ 線を用いた。

今回は非破壊・非接触での材料調査を前提としたため、クリーニング、サンプリング等は一切行わず、腐食生成物が表面を覆っている状態のまま分析を行った。今回の分析対象資料はすべて、これまでに保存修復処置が施されており、資料表面には合成樹脂と思われる光沢を確認

できるものが多いが、それらの除去やクリーニング等を一切行うことなく分析を実施した。銅を主成分とする銅合金（青銅、真鍮など）では、地金金属の化学組成と腐食生成物の組成は一致しないのが普通である。表面に形成する腐食生成物の化学組成は、地金に含まれている金属元素の中でもっとも腐食が進行しやすい元素の組成が地金より大きくなるのが一般的である。さらに、今回の分析では約φ7 mmの領域しか分析が行われていないため、分析値が資料全体を代表しているのかどうか十分に注意する必要がある。

3. 調査結果

今回調査を行った綿貫観音山古墳出土金属製品の蛍光X線分析結果を表1に示す。以下には、資料ごとに分析結果の概要を説明する。資料名の後ろに付記した（ ）内の数字は、表1記載の分析No.に対応している。なお、資料の名称については、参考文献1）、2）の発掘調査報告書に記載された名称を主として用いた。このため、今回の調査結果で明らかになった材料組成とは異なる材料名が付されている資料もある。また、本節中では蛍光X線分析による検出元素や定量結果を示す際には、元素名ではなく元素記号で表示した。

3-1. 耳環（1, 2, 3, 4）

耳環は総数12点出土しているが、うち4点を分析した。断面はすべて円形で、No.1, 2（外形約3.5 cm）の資料は中空であるが、No.3（外形約1.9 cm）、4（外形約3.1 cm）の資料は中実である。No.1, 2, 3については、表面は鈍い金色あるいは銀黒色の光沢を示しており、Ag, Au, Hgと微量のCu, Feが検出された。Au, Hgは表面のアマルガム鍍金に由来するものと考えられ、Feは外部からの付着物質の影響が大きいと思われるため定量計算から除外すると、地金はAg98-99%、Cu1-2%の組成の金属であると計算される。Au-La/Hg-La = 3.4-5.4程度の値を示し、鍍金層は0.8-1.3 μm程度の厚みであると推定される。

一方、No.4については、表面が赤茶色の鉄錆で覆われており、端部の一部に白色物質が確認できる。赤茶色の鉄錆部分からはFe >99%の定量値が得られたが（Sn < 1%を同時に検出）、端部の白色物質が存在している部分からはSn24%という値が得られた。この値は検出元素すべてが同一層に存在していると仮定してファンダメンタルパラメータ法で計算した定量値であり、Sn24%を含んだ鉄合金というのは考えにくく、Snは鉄地金の表面に存在していた可能性が高い。端部に確認できる白色物質はSnの酸化物である可能性が高く、鉄地の耳環表面に薄い板状（箔状）のSnが存在していた可能性もある。

3-2. 銀地鍍金空玉（5, 6, 7）

空玉は上下が丸く膨らんだ扁平な球形で、総数30点出土しており、ほぼすべて同じ形状、大きさ（外形約1.5 cm）である。今回は2点を分析したが、うち1点はほぼ半球部分が欠落し、残存している半球部分では内面を確認することができる。2点とも外面は鈍い銀黒色を呈しており、内面が確認できる資料では、内面は外面ほど光沢感がない。2点とも外面からはAg, Au, Hgと微量のCu, Feが検出された。Au, Hgは表面のアマルガム鍍金に由来するもの、Feは外部からの付着の影響が大きいと思われるため定量計算から除外すると、地金はAg > 99%、Cu < 0.5%のほぼ純銀に近い金属であると計算される。Au-La/Hg-La = 3.7-4.4程度の値を示し、鍍金層は9.4 μm程度と非常に厚い鍍金が施されている。内面からはAu, Hg検出量が大きく低下し、内面には鍍金は施されていないと考えられる（微量検出されているAu, Hgは断面端部が分析領域に含まれているためと考えられる）。

3-3. 金銅半球形飾り金具 (8)

直径2.5 cm, 高さ1 cm 程度の半球形の金属製品であり, ほぼ同じ形状, 大きさのものが115点出土している。繊維物質が付着していたものが多く, 縁部の上下左右に小穴があいていることなどから, 被葬者の服飾品に縫い付けられていたものと推定されている。緑青色の腐食生成物が表面に形成されている資料が多いが, 一部の資料は全体に金色光沢を残している。金色光沢を残している資料の頂部付近1箇所を分析した。

地金にはCu >99%, Ag0.2%と純銅に近い材料が用いられており, 表面に厚いアマルガム鍍金が存在する, いわゆる金銅製である。Au-La/Hg-La = 10.1, 鍍金厚約5.4 μm の値であった。今回調査を行ったアマルガム鍍金が施された資料の中で Au-La/Hg-La >10の値を示した資料は, この資料以外に1資料(後述の金銅製心葉形杏葉で Au-La/Hg-La = 14.5)があるだけである。

3-4. 金銅装鈴付太帯 (9, 10)

全長約105 cm, 幅約9.5 cm, 厚さ約0.1 cm の長大な短冊状金属板に, 兵庫鎖で約3 cm の大きさの鈴14個が吊下している。本来, 鈴は20個が吊下していたと推定されている。外面は金色光沢を呈しているが, 内面は緑青色の腐食生成物で覆われている。金色光沢を呈している外面1箇所と鈴1箇所を分析した。

金属板外面からは, Cu とともに少量の Au, Hg, さらに微量の Ag, Fe が検出された。Au, Hg は表面のアマルガム鍍金に由来するものと考えられ, 地金はCu >99%, Ag0.5%のほぼ純銅に近い金属であると判断される。いわゆる金銅製である。Au-La/Hg-La = 7.8であり, 鍍金厚は約1.7 μm と計算される。

鈴の金属組成も太帯金属板とほぼ同じCu99%, Cu0.7%で, Au-La/Hg-La = 7.4であり, 金属板と同じ金銅製材料が使われている。しかし, 鈴からの Au 検出量は金属板外面から得られた Au 強度の1.7倍程度で, 金属板よりはるかに厚い鍍金が存在していることがわかった。鈴の鍍金厚は約2.9 μm と推定される。

3-5. 頭椎大刀 (11-23)

柄頭から鞘尻まで全長117.5 cm (刀身109.6 cm) の大刀で, 現在は柄頭, 柄から刀身切先, 鞘尻金具の3点に分離している。柄頭部分で6箇所, 柄から鐔部分で3箇所, 鞘口から鞘尻までで4箇所の計13箇所の分析を行った。

柄頭の中央には半円形の金属板が張られ(現在は柄から脱落している), 現在も金色を呈している。ここから検出されたのは Au と微量の Ag だけである。Au >99%, Ag0.9%と純金に近い材料であり, Au の検出強度からは10 μm 以上の厚みの薄板状であることがわかる。Hg はまったく検出されないため, アマルガム鍍金でないことは明らかである。

この金色板の外縁を押さえるように幅1.6 mm の銀色板と王冠状の銀色板が配される。両材料はともに Ag >99%, Cu <0.2%の純銀に近い材料であるが, 前者からは少量の Ca が同時に検出された。人骨あるいは石室石材の影響などいくつかの可能性を推測することはできるが, その由来を断定することはできない。王冠状の銀色板には懸通し穴が存在する。リング状の薄い銀色板に輪花状の刻みが施されている。用いられているのは王冠状の銀色板と同じ Ag >99%, Cu <0.1%の材料で, ここからも少量の Ca が検出された。柄頭の中央端部と柄寄り端部には金色板状部材が配される。これらの箇所からは Au とともに少量の Ag が検出されたが, Ag は隣接部の銀地金に由来したものであり, 用いられているのは純金に近い材料である

と推定される。

柄間には刻み目を施した太さ 2 mm 程度の銀色線が巻かれている。材料は Ag >99%, Cu <0.4% の純銀に近い材料である。少量の Ca および微量の Pb が同時に検出された。今回の調査で、銀地金から Pb が検出された資料は少ない。銀地金に不純物として含まれていた可能性は排除できないが、何らかの物質の付着の影響も検討する必要がある。鍔縁金具および鍔の分析では、周囲の材料の影響を受けている可能性があるが、用いられている材料としては、鍔縁金具はほぼ純金、鍔はほぼ純銀の材料であると推定される。鍔からは少量の Ca が検出されたが、Ca は銀地金部分で検出されていることが特徴である。その由来について十分検証する必要がある。

鞘口金具、鞘間金具、鞘尻金具はいずれも銀黒色を呈しており、Ag >99%, Cu <0.2% とほぼ同じ分析結果を示した。同一材料が用いられていると判断できる。鞘口金具の端部には金色の責金具が付く。ここからは Au とともに Cu が大きく検出された、銅地金に薄い板状の金が張られていると考えられる。Hg はまったく検出されていないので、鍍金が施されているわけではない。

3-6. 振り環頭大刀 (24-31, 67, 68)

刀身113.2 cm の大刀で、振り環頭を有する柄頭、柄から刀身切先、鞘尻金具の3点に分離している。環頭は残存しているのが一部のため、全長は不明である。柄頭部分で2箇所、柄元から鞘部分の金具部分で7箇所、鞘尻金具で1箇所、さらに本資料からの脱落片と思われる金属部材1点の計11箇所の分析を行った。

柄頭は長円形の平面金属板（約半分は欠失）に半円形の振り環頭が取り付けられている。振りの方向は右巻きであり、環の大きさは縦7.5 cm、横3.6 cm、環径は長径0.8 cm、短径0.6 cm 程度である。銀黒色を呈しており、Ag >99%, Cu0.1% の純銀に近い材料が使われている。少量の Fe が同時に検出されており、鉄地に純銀の薄い板状の材料を張り込んでいると思われる。長円形の平面金属板に使われているのも Ag >99%, Cu0.1% の純銀材料であるが、ここから Fe はほとんど検出されない。

柄元金具も銀黒色あるいは銀白色を呈しており、Ag >99%, Cu0.1% の純銀材料が使われていることが確認された。この柄元金具に接続して、象嵌で龍文が描き出された鞘口金具が配される。ここからは鉄と銀が大きく検出され、鉄地に銀象嵌が施されていることが確認された。銀の純度は Ag >99% である。一方、柄元金具とほぼ同様の銀黒色を呈している鞘口金具にはまったく異なる材料が使われていることが明らかになった。鞘口金具は長径6.0 cm、短径4.8 cm、長さ5.3 cm、厚さ2 mm 程度の筒状の金属である。1個は大刀の鞘に現存しているが、同寸・同形の金属脱落片1点が存在している。両部材の分析結果はほぼ一致し、Cu、Ag が大きく検出されるとともに、少量の Au、Hg が検出された。特徴的なのは Au-La/Hg-La = 1.0-1.2 を示したことである。得られた蛍光 X 線スペクトルを図1 (1) に示す。表1からわかるように、アマルガム鍍金が施された資料の多くは Au-La/Hg-La = 5-10 程度を示すのが普通である。それに対し、本資料の鞘口金具では Au と Hg がほぼ同量検出されている。さらに、ファンダメンタルパラメータ法によって Au と Ag の含有率を計算してみると、Au と Ag の含有率比は Au/Ag = 1.8-2.1 という値が得られた。この組成比の Au-Ag 合金をアマルガム化して塗布したと考えられなくもないが、Hg が Au とほぼ同量残存していたのでは金色の発色を呈することは難しい。今回得られた結果については、Au-Hg 合金によるアマルガム鍍金と Ag-Hg 合金によるアマルガム鍍銀の2回の表面処理が行われていると考え、これ

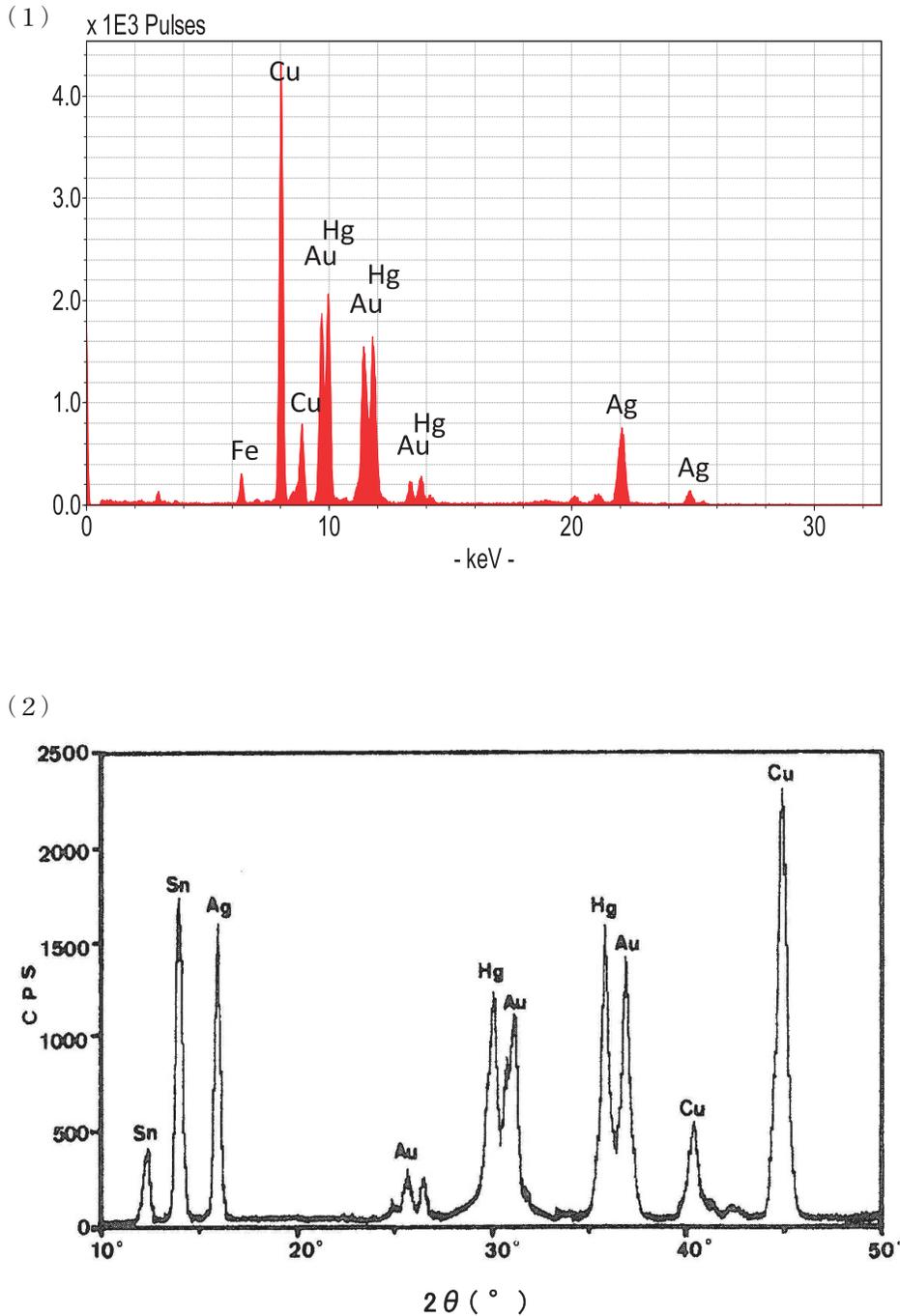


図1 (1) 綿貫観音山古墳出土 振り環頭大刀の分析結果 (エネルギー分散型蛍光X線分析装置)
 (2) 法隆寺献納宝物 竜首水瓶の分析結果 (波長分散型蛍光X線分析装置)

らの疑問を無理なく説明することができる。これまでアマルガム鍍金-アマルガム鍍銀が見出された金属資料は多くないが、その代表例として知られているのが東京国立博物館所蔵 法隆寺献納宝物の中の竜首水瓶（国宝）である⁷⁾。竜首水瓶の胴部銀色部分から得られている蛍光 X線分析結果を図 1（2）に示す。Au と Hg の蛍光 X線ピークがほぼ同量検出されていることがわかる（今回の調査で用いたエネルギー分散型装置ではなく、波長分散型装置での分析のため、横軸は X線エネルギーではなく、波長になっている。）。今回得られた分析結果とよく似た結果が得られている。

鞘尻金具には鞘口金具と同様、銀象嵌龍文が施されている。この部材は一枚の金属板を円筒形に丸め、鋌を打ち込んで固定したものである。鋌の頭からは Fe とともに Ag が検出され、鉄地金に銀張りがなされていることがわかる。脱落している鞘間金具に使われている鋌も同様の材料が使われている。鋌の裏側（脚部）からは Ag はほとんど検出されず、銀張りは鋌の頭部にだけなされていることも確認された。

3-7. 三累環頭大刀 (32-36)

刀身74.0 cm の大刀で、三累環頭の柄頭、茎以下の刀身、鞘尻金具の3点に分離している。柄頭で2箇所、鞘口金具で2箇所、鞘尻金具で1箇所の計5箇所の分析を行った。

環頭の三累環は高さ3.1 cm、幅4.5 cm の大きさである。ここからは Cu、Sn と少量の Pb、微量の Ag と Fe が検出されたが、Au、Hg は全く検出されなかった。Cu-Sn-Pb の三元系青銅と考えられ、その組成は Cu63%-Sn33%-Pb3% と定量された。表面は強固な腐食生成物で覆われており、地金組成はこの定量値とは少し異なる可能性もある。表面に鍍金は存在しない。三累環頭に接続する柄筒金具（高さ1.2 cm、幅3.0 cm）については Cu70%-Sn27%-Pb2% の定量値が得られ、三累環頭と同じ青銅材料が用いられていると推定される。柄筒金具からも Au、Hg はまったく検出されない。

鞘口金具と ^{はばき} 釦も Cu-Sn-Pb の三元系青銅であり、鍍金が存在しないことも確認されたが、得られた定量値は鞘口金具で Cu84%-Sn15%-Pb < 1%、釦で Cu79%-Sn20%-Pb1% であった。三累環頭と Sn 含有率が大きく異なっており、三累環頭と異なる材料なのか、あるいは同じ材料なのに腐食生成物の影響で定量値が異なっているのか判断が難しい。

鞘尻金具はさらに定量値が異なり、Cu93%-Sn6%-Pb < 1% という値が得られた。三累環頭の Sn33% の青銅と、鞘尻金具の Sn 6% の青銅では、色も硬さもまったく異なる。Sn 6% の青銅は Cu 含有率が高いため色調は金色に近く、やわらかく加工しやすいが、Sn33% の青銅の色は銀白色であり、非常に硬いが脆い金属となる。三累環頭と鞘尻金具では表面に形成されている腐食生成物の状況も大きく異なり、その原因が金属組成の違いに由来している可能性もある。部材によって色や硬さを調整するために、金属組成を故意に変えていた可能性も十分考慮する必要がある。

3-8. 金銅製花卉形鈴付雲珠 (37)

中央に八稜形の大振り の鈴が置かれ、その周りに八葉の花弁が配された雲珠1点である。これより一回り小さい六稜形の鈴と六葉の花弁から成る辻金具3点と一緒に出土したものである。鈴部、八葉の花弁ともにほぼ全体に金色光沢を呈しており、八葉の花弁の一部に緑青色の腐食生成物が見られる程度である。金色光沢を呈している鈴の頂部1箇所を分析した。

Cu、Au と少量の Hg、さらに微量の Ag、Fe が検出された。Au、Hg は表面のアマルガム鍍金に由来するものと考えられ、地金は Cu > 99%、Ag0.7% の純銅に近い金属で、

$Au-La/Hg-La = 7.8$ で、鍍金厚は約 $3.0 \mu\text{m}$ と推定される。いわゆる金銅製であり、地金の材料組成、 Au/Hg 比、および鍍金厚みは上述の金銅装鈴付太帯の鈴とほとんど同じである。

3-9. 金銅製歩揺付飾金具 (辻金具, 飾金具) (38, 39, 48, 49)

金銅製歩揺付飾金具は座の有無によって雲珠, 辻金具, 飾金具の三種に分類され, 雲珠1点, 辻金具4点, 飾金具72点が出土している。辻金具1点の台座と歩揺を各1箇所, 飾金具1点の台座と歩揺を各1箇所分析した。両資料ともに, 台座, 歩揺は金色光沢を広範囲に残しており, 一部に緑青色の腐食生成物が見られる程度である。

辻金具については台座分析の際に分析装置を所定距離に近づけることができず, 信頼性の低い定量値しか得られなかったが, 歩揺部分については $Cu > 99\%$, $Ag 0.4\%$ の金属で, 表面にアマルガム鍍金が存在し, $Au-La/Hg-La = 9.3$, 鍍金厚約 $2.4 \mu\text{m}$ の値が得られた。 $Sn 0.4\%$ が同時に検出されたが, 青銅資料等との接触による影響と思われる。

飾り金具について得られた分析結果は辻金具とほぼ同様に, $Cu > 99\%$, $Ag < 1\%$ の金属表面にアマルガム鍍金が存在し, $Au-La/Hg-La = 7.2-9.0$, 鍍金厚は $0.9-1.5 \mu\text{m}$ であった。地金組成, $Au-La/Hg-La$ 比ともに上述の金銅製花卉形鈴付雲珠に近い値を示している。

3-10. 金銅製環状鏡板付轡 (42), 鉄地金銅張心葉形鏡板付轡 (43)

轡は4点が出土しており, うち2点は表面に金色光沢が広範囲に残存している。金銅製環状鏡板付轡については環状鏡板の金色部分を1箇所, 鉄地金銅張心葉形鏡板付轡では鏡板外面の金色部分1箇所を分析した。

金銅製環状鏡板付轡の環状鏡板については, $Cu > 99\%$, $Ag 0.5\%$ の金属で, 表面にアマルガム鍍金が存在し, $Au-La/Hg-La = 8.4$, 鍍金厚約 $3.4 \mu\text{m}$ の値が得られた。鉄地金銅張心葉形鏡板付轡の鏡板についてもほぼ同様の結果が得られ, $Cu > 99\%$, $Ag 0.3\%$ の金属で, 表面にアマルガム鍍金が存在し, $Au-La/Hg-La = 9.0$, 鍍金厚約 $1.9 \mu\text{m}$ の値であった。地金組成, Au/Hg 比ともに上述の金銅製花卉形鈴付雲珠, 金銅製歩揺付飾金具とほぼ同様の値である。鉄地金銅張心葉形鏡板付轡の鏡板の内面は鉄地で赤茶色の腐食生成物で覆われている。資料名からもわかるように, 鉄地金の上に, 銅の表面にアマルガム鍍金を施した薄い板状の部材が銜留めされている。銅の厚みのために鉄地金に由来するFeの蛍光X線はほとんど検出されていない。2節で記述したように, 今回の分析条件では厚さ $100 \mu\text{m}$ (0.1 mm)程度以上は分析することができない。

3-11. 金銅製心葉形杏葉 (44)

心葉形杏葉は3点が出土しており, うち1点を分析した。幅 15 cm 程度の大きさで, 台板, 蔓の透かし文が入った地板, さらに縁板の3部材で構成されており, 縁板には32個の銜留めがなされている。いずれも広範囲に金色光沢が認められ, 腐食生成物の存在はわずかである。杏葉中央部の台板部分1箇所を分析した。 $Cu > 99\%$, $Ag 0.1\%$ とほぼ純銅材料の表面にアマルガム鍍金が存在し, $Au-La/Hg-La = 14.5$, 鍍金厚約 $1.2 \mu\text{m}$ の値であった。上述の金銅製花卉形鈴付雲珠, 金銅製歩揺付飾金具, 金銅製環状鏡板付轡, 鉄地金銅張心葉形鏡板付轡等と比べると $Au-La/Hg-La$ 比は明らかに大きい。今回の調査において, $Au-La/Hg-La > 10$ の値を示したアマルガム鍍金資料はこれ以外に1資料(3-3節の金銅半球型飾り金具(8)で $Au-La/Hg-La = 10.1$)があるだけである

3-12. 金銅製鞍橋表飾板（前輪、後輪）(45, 46, 47)

同一鞍の前輪と後輪と考えられる部材が1点ずつ出土している。ともに外形は蒲鉾断面形であり、前輪は最大幅41 cm、高さ31 cm、後輪は最大幅52 cm、高さ34 cm程度の大きさである。前輪、後輪ともにほぼ全面に緑青色あるいは黒褐色の腐食生成物が広がっているが、部分的に金色光沢を呈している部分がある。前輪よりも後輪のほうが残存状態は良い。前輪の海部中央付近で金色を呈している部分を1箇所、後輪では磯部で金色を呈している部分1箇所と海部内縁の鉸頭1箇所を分析した。

前輪の海部飾板には錐形鑿で打出したと思われる列点で唐草文様が描出されており、その文様の中に金色を呈している部分や赤色を呈している部分が確認できる。金色部分から検出されたのは、Cu、Auと少量のHg、さらに微量のAg、Feである。Au、Hgは表面のアマルガム鍍金に由来するものと考えられ、地金はCu > 99%、Ag 0.3%の純銅に近い材料で、 $Au-La/Hg-La = 6.4$ で、鍍金厚は約3.0 μm と推定される。

後輪の磯部は、鉄地金の上に、アマルガム鍍金を施した薄い銅板が鉸留めされている。蛍光X線分析によって検出されるのは上面に張られている銅板とアマルガム鍍金の組成だけであり、下層の鉄地の情報は得られない。銅板はCu > 99%、Ag 0.1%の純銅に近い材料で、 $Au-La/Hg-La = 7.5$ 、鍍金厚は約2.5 μm と、前輪海部とほぼ同じAu/Hg比、鍍金厚が得られる。後輪海部内縁の鉸頭に橙色を呈している部分が確認されたので、そこを分析した。Feが大きく検出され、鉄製鉸であることが確認された。微量のPbが同時に検出されたが、橙色を呈している物質に由来するものなのかどうか判断できなかった。

3-13. 銅製水瓶 (50, 51, 51-2, 52)

本資料は身本体とピンセット状の脱落防止具（舌）の付いた蓋から構成される。本体銅部を1箇所、蓋の上面と下面を各1箇所、舌を1箇所の計4箇所の分析を行った。

本体は28.3 cmの高さで、細く長い頸部と玉子型の胴部、高台状の台脚部から成る。表面は広範囲に緑青色の腐食生成物で覆われているが、頸部・胴部・台脚部の一部には光沢感のある地金を見ることができる。これらの部分には轆轤挽きによる条線状の整形痕も見られる。本体胴部上方で光沢感のある地金が露出している部分を分析したところ、Cu、Snと少量のPb、微量のAg、Feが検出され、本体の材料はCu-Sn-Pbの三元系青銅で、その組成はCu75%-Sn17%-Pb 8% (Ag 0.1%を含む)であることが明らかになった。Au、Hgは全く検出されず、表面に鍍金は存在しないと判断できる。青銅地金が露出しているにも関わらず、現在も金属光沢を呈している部分が少なからず存在していることは驚きである。資料表面の磨き上げや何らかの表面加工（油分の塗布など）が行われていた可能性はあるが、今回の調査ではそれらを確認することはできなかった。Cu-Sn合金の青銅は、Sn含有率が15-16%のときに最も硬度が高くなることが知られている。また、青銅による鑄造を行うときにはPbを数%添加すると湯流れが良くなることもよく知られている。本資料に用いられている合金組成はまさに最も硬くなる青銅材料を鑄造するのに適したものであると言える。

蓋の上面と下面についてもCu-Sn-Pbの三元系青銅であることが確認された。蓋下面からはCu74%-Sn19%-Pb7% (Ag 0.1%を含む)と、胴部とはほぼ同じ定量値が得られ、同一材料が使われていると判断できる。蓋上面からはCu61%-Sn26%-Pb12% (Ag 0.1%を含む)とわずかに異なる結果が得られたが、これは蓋上面に存在している腐食生成物の影響によるものと考えられる。

舌については、胴部や蓋とはやや異なる結果が得られた。Cu-Sn-Pbの三元系青銅ではある

が、その組成は Cu80%-Sn 5%-Pb 9% で、胴部や蓋より Sn 含有率が明らかに低い組成であった。さらに、舌からは Zn 2% と少量の Fe、微量の Au が検出された。Fe や Au は他の資料との接触によって付着した可能性も排除できないが、Zn 2% が定量されていることは特徴的な分析結果である。後述するように綿貫観音山古墳出土の鉄製品からは微量の Zn が検出されるが、本資料からの Zn 検出強度は鉄製品の接触によって付着したと考えられる量をはるかに上回る量であり、もともと金属材料中に Zn が含有されていると考えるべき分析結果である。今回調査を行った銅、青銅、金銅製品の中で Zn が検出されたのは本資料の舌部分だけである。胴部や蓋とは明らかに異なる材料が使われていると判断できる。

3-14. 銀装刀子 (53, 54, 54-2, 69)

銀装刀子は5点が一まとまりとなって出土して、うち1点を分析した。全長37.5 cm 程度で、柄頭を1箇所、柄を2箇所、鞘間金具を1箇所、計4箇所の分析を行った。柄頭からは Ag だけが特徴的に大きく検出され、Ag >99%、Cu0.1% のほぼ純銀の薄い板状の材料が使われていることがわかる。微量の Au と Hg が同時に検出されたが、本資料は出土時に金銅装鈴付太帯と重なっていたことが記録されており²⁾、上述したように金銅装鈴付太帯の太帯外面および鈴には厚いアマルガム鍍金が存在しているため、その一部が付着したものと推定される。柄には細かな格子目状の文様が施された金属板が用いられており、ここにも柄頭と同様、Ag >99% の材料が用いられている。微量の Au と Hg の付着がここにも認められた。柄の部分には、隣接する鞘口金具の緑青色の腐食生成物が付着している箇所があり、そこからは Cu が大きく検出されるとともに、微量 Ca が検出された。鞘間金具に使われているのも柄頭、柄と同様、Ag >99% の薄い板状の材料である。微量 Au と Hg の付着が認められるとともに、Ca も検出された。Ca の由来を特定することは難しい。

3-15. 挂甲小札 (55, 56)

挂甲とは、小札形の金属を縦横に繋ぎ合わせた甲のことで、2領分と思われる挂甲が出土している。さまざまな形状と大きさの小札が存在し、26種類ほどに分類されている。ほとんどは全面に赤茶色の腐食生成物が厚く形成されているが、部分的に銀白色の金属光沢が認められるものがある。それらの中から2点を選択し、金属光沢部分を分析した。検出された元素は Fe と微量の Cu, Zn だけであった。定量値としては、Fe >99%、Cu と Zn は0.1% 以下という値が得られる。Ag や Au はまったく検出せず、銀白色の光沢は鉄地金そのものであると考えられる。他の部分は激しく腐食しているにも関わらず、部分的に腐食しなかった理由は明らかにできないが、他の部材と接触していたことで、奇跡的に酸素あるいは水分の供給がほぼ完全に断たれていたことが推定される。

3-16. 銅三環鈴 (57)

三個の鈴が環に喰い込んで取り付けられている資料で、3点出土している。うち1点を分析した。鈴と環は同時に鑄造されたと考えられており、鈴の中には小石が鈴子として入っている。中央の環の内径は約4 cm、三個の鈴の大きさは約5 cm である。環も鈴も全面が緑青色の腐食生成物で覆われているが、鈴の表面のごく一部に金属光沢が確認できる箇所がある。その部分を分析したところ、検出された元素は Cu, Sn, Pb と微量の Fe, Ag であり、Cu85%-Sn12%-Pb 2% の典型的な三元系青銅であることが確認された。Au, Hg はまったく検出されず、表面に鍍金は存在していないと判断できる。青銅製品の表面に形成する緑青錆（通常は塩基性炭

酸銅)は銅地金の保護膜として機能することが知られており、現在確認できる金属光沢はその緑青錆が脱落し、地金が露出したものと考えられる。

3-17. 鉄地金銅張帯金具 (58, 70), 鉄地金銅張留金具 (60, 83, 84), 鉄地銀張留金具 (63, 85), 金銅留金具 (61, 62), 金銅絞具 (59)

帯金具は革帯を留めるためのもので、11点が出土しており、うち1点を分析した。表面は大半が赤茶色の腐食生成物で覆われているが、部分的に鍍金と思われる金色が残存している。金色部分からはCu, Auが大きく検出されるとともに、少量のFe, Hgと微量のAgが検出された。鉄地金の上に、金銅製の薄い板状の部材が銕留めされている。銅の厚みのために鉄地金からのFe検出量が小さくなっている。Cu99%程度の材料が使われており、アマルガム鍍金はAu-La/Hg-La=8.3, 鍍金厚約4.1 μm と厚い鍍金が残存している。銕頭からはFeが大きく検出されたが、Au, Agは全く検出されなかった。銕頭に鍍金や銀張りは確認できなかった。

留金具には鉄地金のもので銅地金のものである。鉄地金の上に金銅張を施したものの2点と銀張を施したものの2点、さらに銅地金の金銅製のものを2点を分析した。鉄地金銅張留金具の鍍金残存部分からは鉄地金銅張帯金具の金色部分分析結果とほぼ同様の結果が得られた。鉄地金の上に、Cu99%の薄板材にアマルガム鍍金を施した部材が銕留めされている。Au-La/Hg-La=7.4, 鍍金厚約3.6 μm であり、Au-La/Hg-La比、鍍金厚ともに鉄地金銅張留金具とほぼ同じ値が得られた。銕頭からはFeとともにAgが検出され、鉄地に銀張りがなされていると考えられる。鉄地銀張留金具のうち1点については、銕が脱落している銕穴付近を分析し、大量のAgを検出した。鉄地の上に板状の銀が存在していたことが確認された。Cuや他の元素の検出量は微量であり、Agは99%以上の純度であったと推定される。金銅留金具2点は両方ともほぼ全面が緑青色の腐食生成物で覆われているが、Cuとともに微量のAu, Hgが検出された。Au-La/Hg-La=5.5-5.9と他の金銅製品に比べるとややAu比率が小さい値が得られたが、Au, Hg検出量が小さく統計誤差が大きいためと考えられる。

絞具にも鉄地金のもので銅地金のものである。銅地金の金銅製のものを1点を分析した。これも表面は緑青色の腐食生成物で覆われているが、約 ϕ 1 mm程度の範囲で金属光沢を呈している部分がある。その部分を分析したところ、Cuとともに微量のAu, Hg, Pbが検出された。Au-La/Hg-La=7.6で他の金銅製品と同等の値を示した。鍍金厚は0.7 μm 程度である。Pbは青銅製品との接触による付着が原因と考えられる。

3-18. 銅製筒型金具 (64, 86)

棒状の木製部材の端部を覆っている筒状金具である。2点出土しており、各々1箇所を分析した。両資料とも表面は赤茶色あるいは緑青色の腐食生成物で覆われており、表面から検出されたのはCuと微量のAs, Feだけである。Cu98-99%とほぼ純銅に近い材料であるが、As 1%程度を含んでいることが特徴である。Au, Hgはまったく検出されておらず、表面に鍍金は存在していない。今回の調査でAsが検出された資料はこの筒型金具だけであり、他の材料とは一線を画するものである。

3-19. 金製品 (65, 66)

金色の細長い薄板状(幅3-5 mm, 長さ10-15 cm程度)の金属が2点出土している。用途は不明である。表面には連続する丸い文様の凹凸が確認できる。2点とも発色は鈍いものの、全面に金色の光沢を呈している。検出された元素はAuと微量のAg, Cu, Feだけであっ

た。Fe は外部からの付着物の影響が大きいと考えられたため定量計算から除外すると、Au99.2%、Ag0.6-0.8%、Cu <0.1%という定量値が得られた。2点の資料で定量値に違いはほとんどない。

3-20. 鉄冑 (71, 89, 90)

頂部に突起の付く頭物冑が1点出土している。出土時に頂部突起は脱落していたが、修復によって復位されたものである。鉢部の高さは15.5 cm、頂部突起の高さは12.5 cmである。鉢部は12枚の堅矧板を鋳留めして成形され、頂部突起は2枚の凸板が接合されている。鉢部も頂部突起も全面が赤茶色の腐食生成物で厚く覆われている。鉢部の金属板部分を1箇所、鋳頭を1箇所、頂部突起を1箇所の計3箇所を分析した。いずれの箇所からも、大きく検出されたのはFeだけであり、微量のCu、Znが同時に検出された。Fe >99%の材料であり、Cu、Zn含有率はそれぞれ0.1%程度と計算される。鋳頭からAgなどはまったく検出されなかった。

一般に、鉄の物理的・化学的性質を大きく左右するのは炭素含有率と熱処理による結晶構造の違いである。銅は他の金属と合金化することで、硬さや加工性、さらには色調を変化させることができ、日本では弥生時代には既にその技術が存在しているが、鉄を合金化して使うようになるのは近代製鉄が行われるようになる明治時代以降のことである。それ以前には、焼入れ・焼鈍し、さらには鍛造などを行うことで、炭素あるいは他の不純物元素の含有率を調整していたと言える。近代製鉄以前の鉄製品の材料評価を行うには炭素含有率の分析が必須であるが、現時点では非破壊的手法によって鉄中の炭素を正確に分析できる技術はなく（燃焼赤外線吸収法という試料を燃焼させてしまう分析方法しかない）、その定量分析が高精度に行われた例は極めて少ない。今回用いた蛍光X線分析法でも、炭素を検出することはできず、そのため、定量結果としてはFe >99%としか表示することができない。

純度の高い鉄の色調は銀と見間違ふほどの銀白色であり、この鉄冑も地金は銀白色であった可能性がある。ただし、鉄地金は容易に腐食してしまい、色調や強度が低下するため、何らかの色揚げ処理あるいは表面処理によって防錆処置が行われていた可能性もある。今回の調査ではこれらについてはまったく情報を得ることができていない。今後に残された大きな課題である。

3-21. 胸当 (72)

三日月型の胸当1点が出土している。厚さ1.5-4 mmの金属板1枚を成形したものであり、縦22 cm、横26 cm程度の大きさである。人体への懸垂あるいは装着のための帯紐を通す孔などは認められない。この資料も全面が赤茶色の腐食生成物で厚く覆われている。

中央付近1箇所を分析した。上述の鉄冑と同様、Fe >99%と、0.1%程度のCu、Znが定量されただけで、他の元素はまったく検出されなかった。

3-22. 鉄製壺鐙 (73, 91)

鉄製壺鐙一対が出土している。壺部開口部は最大約20 cm、壺部の最大長も約20 cmであり、頂部には帯板状の長さ約11 cmの吊手が接続されている。壺部の内面・外面、吊手ともに、全面が赤茶色の腐食生成物で厚く覆われており、金属光沢はまったく確認できない。片方の鐙の壺部外面と吊手部の2箇所を分析した。検出された元素はFeと微量のCu、Znだけで、Fe >99%、CuとZnは0.1%以下という定量値が得られる。

3-23. 木心鉄板張壺鏡 (74, 92)

木心に鉄帯板が張られていたと考えられる壺鏡一対が出土している。鉄帯板裏面にわずかに木質の残存が認められたことから、木心であったと推定されている。残存した鉄帯板は壺部と吊手部からなり、吊手部本体1箇所と吊手部の鉸頭1箇所を分析した。ともに赤茶色の腐食生成物で厚く覆われており、検出された元素はFeと微量のCa, Cu, Znだけで、Fe >99%という定量値が得られる。この木心鉄板張壺鏡は、轡や杏葉あるいは他の金属製品さらには漆被膜残欠などと混在する形で出土しており、Caについては、これらの製品から付着した可能性がある。

3-24. 鉄製雲珠 (75), 鉄製辻金具 (76, 87)

8個の脚を持つ鉄製の雲珠が1点出土している。他の雲珠に比べて大きく、最大幅は18.5 cm, 最大高さは8 cm程度である。全面が赤茶色の腐食生成物で厚く覆われている。台座の頂部付近1箇所を分析したが、検出されたのはFeと微量のCa, Cu, Znだけであり、Fe >99%という定量値が得られる。

また、この鉄製雲珠と似たような形状の、4個の脚を持つ鉄製の辻金具が2点出土している。最大幅は13 cm, 最大高さは5 cm程度と、鉄製雲珠より一回り小さい。これも全面が赤茶色の腐食生成物で厚く覆われている。台座の頂部付近1箇所と脚部1箇所を分析した。分析結果は鉄製雲珠とほとんど同じであり、検出された元素はFeと微量のCa, Cu, Znだけで、Fe >99%という定量値が得られた。

3-25. 鉄製環状鏡板付轡 (77), 鉄製鑣轡 (78)

轡は4点出土しており、うち表面に金色光沢が残る2点の分析結果については上述した。他の2点は鉄製の轡である。1点が鉄製環状鏡板付轡、もう1点が鉄製鑣轡である。両方とも全部材が赤茶色の腐食生成物で厚く覆われており、金色や銀色の光沢はまったく確認できない。鉄製環状鏡板付轡の環状鏡板部を1箇所、鉄製鑣轡の鑣部を1箇所分析した。ともに大きく検出されたのはFeだけであり、微量のCa, Cu, Znが同時に検出された。Fe >99%という定量値が得られる。鉄製環状鏡板付轡の環状鏡板部からは微量のPbも同時に検出されたが、青銅あるいは金銅製品などに含まれるPbに由来する可能性がある。

3-26. 鉄帯金具 (79, 88)

鉄地金に小さな穴が開けられており、そこに革を通して固定する帯金具であり、31点が出土している。表面と裏板表面の2箇所を分析したが、得られた結果はほとんど同じで、Feと微量のCu, Znが検出されただけである。Fe >99%という定量値が得られる。

4. まとめ

以上、綿貫観音山古墳出土金属製品について蛍光X線分析による材料調査を行った結果を報告した。今回の調査では、44資料について地金組成および表面のアマルガム鍍金のAu-La/Hg-La比および鍍金厚みを定量的に評価した。以前に、一部の資料については蛍光X線分析による材料調査が行われていたが、金属組成(元素含有率)については求められておらず、今回の調査で初めて明らかにされたものである。

今回の調査結果を地金、表面処理・加工の分類で整理した結果を表2に示す。地金として使われているのは銅、青銅、鉄、銀、金の5種類である。ここで注目すべきは、合金の青銅を除

いた単体金属としての銅、鉄、銀、金はすべて99%以上の純度の材料が用いられていることである。6世紀において既に、純度の高い金属材料が存在していたことを裏付ける結果である。また、合金の青銅については、製品によって錫、鉛含有率が大きく異なることから、錫と鉛についても、単一金属として流通していたことが推測される。

また、表面処理・加工については、青銅と金については何らかの処理・加工が施されているものは見出されなかった。金についてはもっとも安定な金属として知られており、表面加工が必要ないことはわかるが、青銅についても表面処理・加工を施した製品が存在しないことは注目すべき事実である。後世(奈良時代や平安時代)の金銅製品には、地金に青銅を用いている例も少なくないからである。単体金属としての銅、鉄、銀については、地金のままで利用されている製品・部材も存在するが、表面処理・加工を施しているものも少なくない。

銅地金の製品・部材に最も多く適用されている表面処理・加工はアマルガム鍍金である。Au-La/Hg-La > 6を示している製品が多く、金銅半球形飾り金具と金銅製心葉形杏葉ではAu-La/Hg-La > 10という高い値を示した。振り環頭大刀の鞘口金具にはアマルガム鍍金とアマルガム鍍銀の両方が施されていることが推測され、大変貴重な作例である。さらに銅地金にアマルガム鍍金ではなく、薄い板状の金を張付けている部材も見出される。

鉄地金の製品については、銅地金に比べて硬く、高い強度を有するため、馬具等に用いられていることが多い。表面処理・加工が確認されなかった製品・部材が多数あるが、蛍光X線分析では検出できない表面処理がなされている可能性も十分あり、それらの調査が今後に残された大きな課題である。鉄地金の表面にアマルガム鍍金が施されている製品・部材は見出されなかった。その代わりに、表面に金銅製の薄板を張り付けたものがある。その金銅製薄板に施されたアマルガム鍍金のAu-La/Hg-La比は上述の銅地金の製品に施されたAu-La/Hg-La比とほぼ同じAu-La/Hg-La > 7である。表面に金銅製薄板でなく銀製薄板を貼り付けたものもある。鉄製の鋌頭に銀張りがなされているものも少なくない。鉄製の耳環からは錫を主成分とする白色物質が見出され、錫張りの可能性も考えられるが、薄い錫板(または錫箔)が確認されたわけではない。振り環頭大刀の鞘口金具や鞘尻金具は鉄地金に銀象嵌が施されている。銀象嵌に用いられているのはAg > 99%の材料である。

銀地金の製品・部材も見出される。頭椎大刀や振り環頭大刀の一部に銀製部材が何の表面処理・加工も施されないまま用いられている。さらに、銀装刀子についても表面処理・加工は何も検出されなかった。銀地金の表面に施される表面処理・加工で見出されたのはアマルガム鍍金だけである。耳環や空玉から見出されたが、Au/Hg比は銅地金に施されるアマルガム鍍金よりAu比率が小さくAu-La/Hg-La = 3~5程度である。空玉のアマルガム鍍金は9 μm以上と非常に厚い鍍金であることも明らかになった。

綿貫観音山古墳からは数百点を超える金属製品が出土しており、今回はその一部を分析できたに過ぎない。綿貫観音山古墳で用いられた金属製品の全貌を解明するには程遠いが、その一端を知ることができた。今後さらに詳細な材料調査が実施され、その全貌が明らかになることが期待される。

表1 綿貫観音山古墳出土金属製品の蛍光X線分析結果

| No. | 資料名 | 対象部位等 | 化学組成 (wt.%) | | | | | | | | | | Au-La/Hg-La | 鍍金厚 (μm) | | |
|------|------------|-----------------|-------------|------|------|----|----|----|------|----|------|------|-------------|--------------------------|-----|-----|
| | | | Ca | Fe | Cu | Zn | As | Ag | Sn | Au | Hg | Pb | | | | |
| 1 | 金・銀耳環 | 銀環 | | 0.2 | 1.0 | | | | 98.7 | | ○ | ○ | 4.2 | 1.3 | | |
| 2 | 金・銀耳環 | 銀環 | | 0.2 | 1.8 | | | | 98.0 | | ○ | ○ | 3.4 | 1.3 | | |
| 3 | 金・銀耳環 | 銀環 | | 0.1 | 0.5 | | | | 99.4 | | ○ | △ | 5.4 | 0.8 | | |
| 4 | 鉄環 | 端部 白色部 | | 76.1 | 0.2 | | | | | | | 23.7 | | | | |
| 4-2 | 鉄環 | 本体部 黒茶色錆 | | 99.0 | 0.0 | | | | | | | 0.9 | | | | |
| 5 | 銀地鍍金空玉 | 表面 | | 0.1 | 0.5 | | | | 99.4 | | ◎ | ◎ | 3.7 | 9.4 | | |
| 6 | 銀地鍍金空玉 | 表面 | | 0.1 | 0.4 | | | | 99.6 | | ◎ | ○ | 4.4 | 9.4 | | |
| 7 | 銀地鍍金空玉 | 内面 | | 0.2 | 0.7 | | | | 99.1 | | ○ | ○ | | | | |
| 8 | 金銅半球形飾り金具 | 表面 | | 0.1 | 99.7 | | | | 0.2 | | ◎ | ○ | 10.1 | 5.4 | | |
| 9 | 金銅製大帯 | 本体外面 | | 0.1 | 99.5 | | | | 0.5 | | ○ | △ | 7.8 | 1.7 | | |
| 10 | 金銅製大帯 | 鈴外面 | | 0.4 | 98.9 | | | | 0.7 | | ◎ | ○ | 7.4 | 2.9 | | |
| 11 | 金銅頭椎大刀 | 柄頭の部品1 (金色脱落片) | ▽ | | 0.0 | | | | 0.9 | | 99.1 | | | | | |
| 12 | 金銅頭椎大刀 | 柄頭の部品2 (銀色板状文様) | △ | ○ | 0.2 | | | | 99.6 | | 0.1 | ▽ | | | | |
| 13 | 金銅頭椎大刀 | 柄頭の部品3 (銀色板状) | ▽ | | 0.2 | | | | 99.7 | | 0.2 | | | | | |
| 14 | 金銅頭椎大刀 | 柄頭の部品4 (金色板状) | ▽ | | 0.0 | | | | 13.7 | | 86.3 | | | | | |
| 15 | 金銅頭椎大刀 | 柄頭の部品5 (銀色円状文様) | △ | ▽ | 0.1 | | | | 99.7 | | 0.2 | | | | | |
| 16 | 金銅頭椎大刀 | 柄頭の部品6 (金色板状) | △ | | 0.1 | | | | 5.5 | | 94.4 | | | | | |
| 17 | 金銅頭椎大刀 | 柄間纏卷 (銀色螺旋) | △ | △ | 0.4 | | | | 99.4 | | 0.3 | △ | | | | |
| 18 | 金銅頭椎大刀 | 鍔緑金具 (金色板状) | △ | | 0.1 | | | | 18.6 | | 81.3 | | | | | |
| 19 | 金銅頭椎大刀 | 鍔 (銀色板状) | △ | △ | 0.1 | | | | 99.6 | | 0.2 | ▽ | | | | |
| 20 | 金銅頭椎大刀 | 鞘口金具・貴金具 (銀色板状) | ▽ | | 0.2 | | | | 99.6 | | 0.2 | | | | | |
| 21 | 金銅頭椎大刀 | 鞘間金具 (銀色板状) | ▽ | | 0.2 | | | | 99.7 | | 0.2 | | | | | |
| 22 | 金銅頭椎大刀 | 鞘尻金具 (銀色板状) | ▽ | | 0.2 | | | | 99.7 | | 0.2 | | | | | |
| 23 | 金銅頭椎大刀 | 貴金具 (金色板状) | △ | | 3.8 | | | | 2.4 | | 93.7 | | | | | |
| 24 | 銀鍍龍文振り環頭大刀 | 振り環 | | ○ | 0.1 | | | | 99.6 | | 0.3 | | | | | |
| 25 | 銀鍍龍文振り環頭大刀 | 柄頭の金具 | ▽ | | 0.1 | | | | 99.7 | | 0.3 | | | | | |
| 26 | 銀鍍龍文振り環頭大刀 | 柄元の金具1 | △ | | 0.1 | | | | 99.6 | | 0.3 | | | | | |
| 27 | 銀鍍龍文振り環頭大刀 | 柄元の金具2 | ▽ | | 0.1 | | | | 99.7 | | 0.3 | | | | | |
| 28 | 銀鍍龍文振り環頭大刀 | 鞘口金具 (鍔?) | △ | | 15.1 | | | | 30.5 | | 54.4 | ○ | 1.0 | 0.8 | | |
| 29 | 銀鍍龍文振り環頭大刀 | 鞘間金具脱落片本体 | | ○ | 35.3 | | | | 20.6 | | 44.1 | ○ | 1.2 | 2.4 | | |
| 30 | 銀鍍龍文振り環頭大刀 | 鞘間金具脱落片 鍔 | | ◎ | 12.4 | | | | 38.7 | | 48.9 | ◎ | | | | |
| 30-2 | 銀鍍龍文振り環頭大刀 | 鞘間金具脱落片 鍔の裏側 | | ◎ | 44.6 | | | | 40.2 | | 15.2 | △ | | | | |
| 31 | 銀鍍龍文振り環頭大刀 | 鞘尻金具鍔 | | ◎ | 0.9 | | | | 99.1 | | | | | | | |
| 67 | 銀鍍龍文振り環頭大刀 | 脱落片 表面 | △ | | 0.1 | | | | 99.6 | | 0.4 | △ | 0.2 | 0.0 | | |
| 68 | 銀鍍龍文振り環頭大刀 | 鞘口金具 (鉄地銀象嵌) | ◎ | | 0.1 | | | | 99.6 | | 0.3 | | | | | |
| 32 | 銅三累環頭大刀 | 柄頭 | | 1.4 | 62.6 | | | | 0.3 | | 32.6 | | 3.1 | | | |
| 33 | 銅三累環頭大刀 | 柄筒金具 | | 1.2 | 70.1 | | | | 0.2 | | 26.5 | | 1.9 | | | |
| 34 | 銅三累環頭大刀 | 鞘口金具 | | 0.3 | 83.6 | | | | 0.2 | | 15.4 | | 0.5 | | | |
| 35 | 銅三累環頭大刀 | 鍔 | | 0.2 | 78.8 | | | | 0.2 | | 19.7 | | 1.2 | | | |
| 36 | 銅三累環頭大刀 | 鞘尻金具 | | 0.6 | 93.4 | | | | 0.1 | | 5.7 | | 0.2 | | | |
| 37 | 金銅製花卉形鈴付雲珠 | 鈴表面 | | 0.3 | 99.0 | | | | 0.7 | | ◎ | ○ | 7.8 | 3.0 | | |
| 38 | 金銅製歩揺付飾り金具 | 歩揺表面 | | 0.4 | 98.7 | | | | 0.9 | | ○ | △ | 7.2 | 0.9 | | |
| 39 | 金銅製歩揺付飾り金具 | 台座表面 | | 0.1 | 99.5 | | | | 0.2 | | 0.2 | ○ | △ | 9.0 | 1.5 | |
| 40 | - | | | | | | | | | | | | | | | |
| 41 | - | | | | | | | | | | | | | | | |
| 48 | 金銅製歩揺付辻金具 | 歩揺背面表面 | | 0.2 | 98.9 | | | | 0.4 | | 0.4 | ◎ | ○ | 9.3 | 2.4 | |
| 49 | 金銅製歩揺付辻金具 | 台座表面 | | 1.2 | 93.5 | | | | 1.3 | | 1.1 | △ | ▽ | 2.9 | 8.9 | 0.1 |
| 42 | 金銅轆 | 環状鍔板外面 | | 0.1 | 99.4 | | | | 0.5 | | ◎ | ○ | 8.4 | 3.4 | | |

表1 つづき

| No. | 資料名 | 対象部位等 | 化学組成 (wt.%) | | | | | | | | | | Au-La/Hg-La | 鍍金厚 (μm) | |
|------|--------------|---------------|-------------|-------|------|-----|-----|-----|------|------|------|-----|-------------|--------------------------|-----|
| | | | Ca | Fe | Cu | Zn | As | Ag | Sn | Au | Hg | Pb | | | |
| 43 | 鉄地金銅張心葉形鏡板付轆 | 鏡板外面 | | 0.3 | 99.4 | | | | 0.3 | | ○ | △ | | 9.0 | 1.9 |
| 44 | 金銅製心葉形杏葉 | 背面 | | 0.1 | 99.8 | | | | 0.1 | | ○ | △ | | 14.5 | 1.2 |
| 45 | 金銅張鞍金具 | 前輪金銅板外面 | | 0.2 | 99.6 | | | | 0.3 | | ◎ | ○ | | 6.4 | 3.0 |
| 46 | 金銅張鞍金具 | 後輪金銅板外面 | | 0.3 | 99.5 | | | | 0.1 | | ◎ | ○ | | 7.5 | 2.5 |
| 47 | 金銅張鞍金具 | 後輪鉄頭 | | 87.8 | 12.1 | | | | | | | | 0.1 | | |
| 50 | 銅製水瓶 | 本体 | | 0.2 | 74.7 | | | | 0.1 | 16.5 | | | 8.4 | | |
| 51 | 銅製水瓶 | 蓋 | | 0.4 | 61.1 | | | | 0.1 | 26.3 | | | 12.0 | | |
| 51-2 | 銅製水瓶 | 蓋の裏側 | | 0.4 | 74.0 | | | | 0.1 | 18.8 | | | 6.7 | | |
| 52 | 銅製水瓶 | 舌 | | 4.3 | 80.5 | 1.5 | | | 0.2 | 4.8 | ▽ | | 8.8 | | |
| 53 | 銀装刀子 | 柄頭 | | ▽ | 0.1 | | | | 99.6 | | 0.3 | ▽ | | | |
| 54 | 銀装刀子 | 柄 緑青錆 | △ | △ | 8.6 | | | | 91.2 | | △ | ▽ | | | |
| 54-2 | 銀装刀子 | 柄 緑青錆なし | | △ | 0.4 | | | | 99.1 | | 0.5 | △ | | | |
| 69 | 銀装刀子 | 鞘間金具 | ○ | △ | 0.4 | | | | 99.2 | | 0.5 | ○ | | | |
| 55 | 挂甲小札 | 小札表面 (金属光沢あり) | | 99.9 | | 0.1 | | | | | | | | | |
| 56 | 挂甲小札 | 小札表面 (金属光沢あり) | | 99.9 | 0.1 | 0.0 | | | | | | | | | |
| 57 | 銅三環鈴 | 鈴表面 (金属光沢あり) | | 1.3 | 84.7 | | | | 0.1 | 12.3 | | | 1.7 | | |
| 58 | 鉄地金銅張帯金具 | 表面 | | ○ | 98.9 | | | | 1.1 | | ◎ | ○ | | 8.3 | 4.1 |
| 70 | 鉄地金銅張帯金具 | 鉄頭 | | 91.5 | 8.4 | | | | 0.1 | | | | | | |
| 59 | 金銅鉸具 | 表面 | | 0.4 | 98.7 | | | | 0.1 | | ○ | △ | 0.8 | 7.6 | 0.7 |
| 60 | 鉄地金銅張留金具 | 表面 緑青錆 | | ○ | 99.0 | | | | 0.9 | | ◎ | ○ | 0.1 | 7.4 | 3.6 |
| 83 | 鉄地金銅張留金具 | 鉄頭 | | 75.4 | 24.4 | | | | 0.2 | | △ | ▽ | | | |
| 61 | 金銅留金具 | 表面 | | 0.7 | 99.1 | | | | 0.1 | | ▽ | ▽ | 0.1 | 5.5 | 0.0 |
| 62 | 金銅留金具 | 表面 | | 0.2 | 99.5 | | | | 0.1 | | ▽ | ▽ | 0.2 | 5.9 | 0.0 |
| 63 | 鉄地銀張留金具 | 鉄頭際 | | ◎ | 0.6 | | | | 99.1 | | △ | 0.3 | | | |
| 64 | 銅筒形金具 | 筒部分表面 | | 0.4 | 98.7 | | 0.9 | 0.0 | | | | | | | |
| 65 | 金製品 | 表面 | | △ | 0.1 | | | | 0.6 | | 99.2 | | | | |
| 66 | 金製品 | 表面 | | △ | 0.0 | | | | 0.8 | | 99.2 | | | | |
| 71 | 鉄冑 | 本体 | △ | 99.9 | 0.1 | ▽ | | | | | | | | | |
| 89 | 鉄冑 | 鉄頭 | | 99.8 | 0.2 | ▽ | | | | | | | | | |
| 90 | 鉄冑 | 突起部表面 | | 100.0 | 0.0 | ▽ | | | | | | | | | |
| 72 | 鉄胸当 | 表面 | | 99.9 | 0.1 | ▽ | | | | | | | | | |
| 73 | 鉄壺鐘 | 壺部表面 | | 99.9 | 0.1 | ▽ | | | | | | | | | |
| 91 | 鉄壺鐘 | 吊手部 | | 99.9 | 0.1 | ▽ | | | | | | | | | |
| 74 | 木芯鉄板張壺鐘 | 吊手部 | △ | 99.9 | 0.1 | ▽ | | | | | | | | | |
| 92 | 木芯鉄板張壺鐘 | 吊手部鉄頭 | ▽ | 99.7 | 0.3 | ▽ | | | | | | | | | |
| 75 | 鉄雲珠 | 台座部表面 | △ | 99.8 | 0.2 | ▽ | | | | | | | | | |
| 76 | 鉄辻金具 | 脚部 | ▽ | 97.9 | 2.1 | ▽ | | | | | | | | | |
| 87 | 鉄辻金具 | 台座部 | △ | 97.5 | 2.5 | ▽ | | | | | | | | | |
| 77 | 鉄轡 環状鏡板付 | 鏡板部表面 | △ | 99.9 | 0.1 | ▽ | | | | | | | 0.1 | | |
| 78 | 鉄轡 (轡轡) | 轡部外面 | △ | 99.7 | 0.3 | ▽ | | | | | | | | | |
| 79 | 鉄帯金具 | 表面 | | 99.7 | 0.3 | ▽ | | | | | | | | | |
| 88 | 鉄帯金具 | 裏板表面 | | 99.5 | 0.5 | ▽ | | | | | | | | | |
| 80 | - | - | | | | | | | | | | | | | |
| 81 | - | - | | | | | | | | | | | | | |
| 82 | - | - | | | | | | | | | | | | | |
| 84 | 鉄地金銅張留金具 | 表面 | | ◎ | 92.9 | | | | 5.4 | | 1.7 | ▽ | | | |
| 85 | 鉄地銀張留金具 | 鉄頭 | | ◎ | 0.1 | | | | 99.0 | | ▽ | | 0.5 | | |
| 86 | 銅筒型金具 | 筒部分表面 | | 0.8 | 98.0 | | 1.1 | 0.0 | | | | | | | |

◎ 1000 cps 以上, ○ 100~1000 cps, △ 10~100 cps, ▽ 10 cps 以下

表2 綿貫観音山古墳出土金属製品に用いられている材料

| 地金 | 表面処理・加工 | 資料 | 地金組成 | Au-La/Hg-La 鍍金厚(μm) | |
|------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------------|---------------------|----------|
| (1)銅 | ①なし | 銅製筒型金具(64, 86) | Cu 98-99%, As 1% | | |
| | ②アマルガム鍍金 | 金銅半球形飾り金具(8) | Cu >99% | 10.1 | 5.4 |
| | | 金銅装鈴付太帯(9, 10) | Cu >99% | 7.4-7.8 | 2.9 |
| | | 金銅製花弁形鈴付雲珠(37) | Cu >99% | 7.8 | 3.0 |
| | | 金銅製歩挿付飾金具(38, 39) | Cu >99% | 7.2-9.0 | 0.91-1.5 |
| | | 金銅製歩挿付辻金具(48) | Cu >99% | 9.3 | 2.4 |
| | | 金銅製環状鏡板付轡(42) | Cu >99% | 8.4 | 3.4 |
| | | 金銅製心葉形杏葉(44) | Cu >99% | 14.5 | 1.2 |
| | | 金銅製鞍橋表飾板の前輪海部(45) | Cu >99% | 6.4 | 3.0 |
| | | 金銅鉸具(59) | Cu >99% | 7.6 | 0.7 |
| 金銅留金具(61, 62) | Cu >99% | 5.5-5.9 | | | |
| ③アマルガム鍍金+アマルガム鍍銀 | 振り環頭大刀の鞘口金具(28, 29) | Cu >99% | 1.0-1.2 | <0.1 | |
| ④金張り | 頭椎大刀(23) | Cu >99% | | | |
| (2)青銅 | ①なし | 三累環頭大刀(32-36) | Cu63-93%, Sn33-6%, Pb3-1% | | |
| | | 銅製水瓶(50, 51, 51-2) | Cu75%-Sn17%-Pb8% | | |
| | | 銅製水瓶の舌(52) | Cu80%-Sn5%-Pb9%-Zn2% | | |
| | | 銅三環鈴(57) | Cu85%-Sn12%-Pb2% | | |
| (3)鉄 | ①なし | 鉄冑(71, 89, 90) | Fe >99% | | |
| | | 胸当(72) | Fe >99% | | |
| | | 挂甲小札(55, 56) | Fe >99% | | |
| | | 鉄製壺鏡(73, 91) | Fe >99% | | |
| | | 鉄製環状鏡板付轡(77) | Fe >99% | | |
| | | 鉄製鐔轡(78) | Fe >99% | | |
| | | 木心鉄板張壺鏡(74, 92) | Fe >99% | | |
| | | 鉄製雲珠(75) | Fe >99% | | |
| | | 鉄製辻金具(76, 87) | Fe >99% | | |
| | | 鉄製帯金具(79, 88) | Fe >99% | | |
| | ②金銅張り | 鉄地金銅張心葉形鏡板付轡(43) | Fe >99%の上にCu >99% | 9.0 | 1.9 |
| | | 金銅製鞍橋表飾板の後輪磯部(46) | Fe >99%の上にCu >99% | 7.5 | 2.5 |
| | | 鉄地金銅張帯金具(58) | Fe >99%の上にCu >99% | 8.3 | 4.1 |
| | | 鉄地金銅張留金具(60) | Fe >99%の上にCu >99% | 7.4 | 3.6 |
| | | 鉄地金銅張留金具(84) | Fe >99%の上にCu >99% | ? | ? |
| | ③錫張り? | 耳環(4) | Fe >99% | | |
| | ④銀張り | 振り環頭大刀の銚頭(30, 31) | Fe >99% | | |
| | | 鉄地金銅張留金具の銚頭(83) | Fe >99% | | |
| | | 鉄地銀張留金具(63) | Fe >99%の上にAg >99% | | |
| 鉄地銀張留金具(85) | | Fe >99%の上にAg >99% | | | |
| ⑤銀象嵌 | 振り環頭大刀の鞘口金具(68) | Fe >99% | | | |
| (4)銀 | ①なし | 頭椎大刀(12, 13, 15, 17, 19, 20, 21, 22) | Ag >99% | | |
| | | 振り環頭大刀(24, 25, 26, 27) | Ag >99% | | |
| | | 銀装刀子(53, 54, 54-2, 69) | Ag >99% | | |
| | ②アマルガム鍍金 | 耳環(1, 2, 3) | Ag 98-99% | 3.4-5.4 | 0.8-1.3 |
| | | 銀地鍍金空玉(5, 6, 7) | Ag >99% | 3.7-4.4 | 9.4 |
| (5)金 | ①なし | 頭椎大刀(11, 14, 16, 18) | Au >99% | | |
| | | 金製品(65, 66) | Au >99% | | |

参考文献

- 1) 群馬県教育委員会、群馬県埋蔵文化財調査事業団『綿貫観音山古墳Ⅰ 一墳丘・埴輪編一』(1997)、
- 2) 群馬県教育委員会、群馬県埋蔵文化財調査事業団『綿貫観音山古墳Ⅱ 一石室・遺物編一』(1999)
- 3) 樋口清治、青木繁夫：観音山古墳出土金属製品の保存処置について、保存科学13、27-40 (1974)
- 4) 東京国立文化財研究所『東京国立文化財研究所所蔵 X線フィルム目録Ⅰ 一考古資料編一』(1998)
- 5) 大野勝美、川瀬晃、中村利廣『X線分析法』共立出版 (1987)
- 6) 日本分析化学会X線分析研究懇談会監修『蛍光X線分析の実際』朝倉書店 (2005)
- 7) 平尾良光、三浦定俊：法隆寺献納宝物竜首水瓶の科学的調査、MUSEUM 457、p27-34 (1989)

キーワード：綿貫観音山古墳 (Watanuki-Kannonyama Tomb)；材料調査 (material analysis)；蛍光X線分析 (X-ray fluorescence spectrometry)；アマルガム鍍金 (amalgam gold gilt)

Material Analysis of Metal Objects Excavated from Watanuki-Kannyonama Tomb

HAYAKAWA Yasuhiro

The Watanuki-Kannyonama Tomb with a keyhole shape in Takasaki City, Gunma Prefecture, was built at the end of the 6th century. A large number of different kinds of metal objects were excavated from the tomb during 1967-1968. After excavation, conservation treatment was performed and X-ray fluorescence analysis was applied for some objects, but the chemical composition could not be obtained. In 2019, a material analysis using the latest X-ray fluorescence spectrometer was conducted for 44 metal objects, and the chemical composition could be estimated accurately.

It has become clear that five types of base materials are used: copper, bronze, iron, silver, and gold. Copper, iron, silver, and gold had a purity of 99% or more. As for bronze and gold, no surface treatment was found. On the other hand, surface treatments have been found on some copper, iron and silver objects.

The most common surface treatment for copper objects is amalgam gold gilt. One piece of a copper object with both amalgam gold and silver gilt was found, and is noted as a valuable example.

No iron object was found with amalgam gilt. Instead, there are some objects which have a gilt bronze or silver sheet on top of the surface of iron.

Some silver products are used without any surface treatment. Amalgam gilt has been found on the surface of silver objects. A thick amalgam gilt over 9 μm was found from a silver object.

More than hundreds of metal objects have been excavated from the Watanuki-Kannyonama Tomb. Further material analysis will continue and it is expected that the details of metal composition will become clear.