

# 津久井城出土金粒かわらけと 小田原城出土金箔かわらけ等の 主成分分析結果

A Major Elemental Analysis of Gold-dotted Biscuit Ware from the Tsukui Castle Site and Gold-leafed Biscuit Ware, etc. from the Odawara Castle Site

齋藤 努

SAITO Tsutomu

## ①対象資料とこれまでの調査の概要

## ②資料

## ③分析方法

## ④結果

## まとめ

## 【論文要旨】

神奈川県津久井郡（現在の相模原市）の津久井城御屋敷跡（16世紀後半）から出土した金粒付着かわらけに含まれている微細な金粒子を透過X線撮影によって検出し、そのうち表面に露出している5点を、マイクロフォーカス型蛍光X線分析装置で元素組成分析した。いずれから、金粒に由来すると考えられる金、銀が見出された。銅も検出されているが、金粒が微細であること、据置型蛍光X線分析装置によって周辺の付着熔融物にも銅が含まれていることがわかったので、金粒そのものに含まれているものか、付着熔融物に含まれているものか、あるいはその両者に由来するのか、判定できない。

本分析資料の熔融物には、特徴的な元素として亜鉛が含まれていた。甲斐周辺の遺跡では、中山金山遺跡や甲府城下町遺跡の資料からも検出されており、化学組成とこれらの遺跡の年代のみで判断すると、甲斐から金もたらされたともみることできる。

しかし、歴史的にみると、本分析資料は天正年間以降の、武田氏と後北条氏の関係が悪化していた時期のものと捉えられ、甲斐から金もたらされたとは考えにくい。金・銀・銅・鉛・亜鉛などが一連の熱水鉱床で形成されていくことを勘案すると、駿河や伊豆の金山の可能性を考えておいた方がよい。特に、亜鉛が検出された中山金山と同じ鉱脈に属する富士金山には、注意を払っておく必要がある。

神奈川県小田原市の小田原城跡御用米曲輪（16世紀後半）から出土した金箔かわらけ等を据置型蛍光X線分析装置で元素組成分析した。木の葉形金具と金箔片は、かわらけに付着している金箔とは異なる組成であり、異なる工程で作られたと考えられる。

また、かわらけごとの金箔の組成の違いや、同一のかわらけ内でも金箔の分析部位による組成の違いなどが見出された。これらからみて、金箔はいずれも金、銀、銅を混合した合金として作られているが、混合比率がわずかに異なる金箔が混在して使用されていることがわかった。

【キーワード】 金粒、金箔、付着熔融物、透過X線撮影、蛍光X線分析

## ①……………対象資料とこれまでの調査の概要

神奈川県津久井郡（現在は相模原市）にある津久井城は、信頼度の高い史料としては、大永5（1525）年の『妙法寺記』からあらわれる。16世紀前半には相模や伊豆半島をおさめる後北条氏と甲斐の武田氏双方の支配が入り乱れていたが、天文23（1554）年に甲斐武田氏・相模北条氏・駿河今川氏による甲相駿三国同盟が成立し、いったん津久井をめぐる抗争はなくなる。しかし、その後、永禄12（1569）年の武田信玄による小田原城攻略に伴う包囲と、天正18（1590）年の豊臣秀吉による小田原城攻めに伴う攻略を受けて、廃城となる〔津久井城遺跡調査団 2003、かながわ考古財団 2004・2009、相模原市教育委員会 2016〕。

発掘調査が行われた津久井城の「御屋敷跡」からは掘立柱建物や空堀、土塁、焰硝蔵などが検出されている。また、出土している埴塼の多くに金粒の付着が確認された。ここでは、それらのうち、津久井町史編纂事業の一環として分析を行った3点について、結果を報告する。

小田原城出土金箔かわらけ等は、神奈川県小田原市の小田原城跡御用米曲輪から検出されたものである。これは平成22年度の第2次調査から平成26年度の第6次調査まで、史跡整備（御用米曲輪の修景整備事業）として実施された。江戸時代の米蔵跡や瓦積塀を伴う建物跡などのほかに、戦国時代の建物群や庭園跡が確認されている。資料は16世紀後半（天正年間）の後北条期のもので、津久井城の資料と時期が重なっているとみてよい。ただし、資料2-3の木の葉形金具は近世初頭の可能性もある。ここで対象としたのは、第5次調査と第6次調査で出土した資料である。

## ②……………資料

### 2.1. 津久井城出土金粒かわらけ

津久井城の「御屋敷跡」で出土している埴塼の多くに金粒が付着していた。本報告では、津久井町史編纂事業の一環として依頼された5点のうち、透過X線撮影で金粒が確認されたもの3点と、金粒が確認されず熔融物のみが付着していたもの1点の分析を行った。図1に示したように、前3者を資料1-1、1-2、1-3、後1者を資料1-4とする。

### 2.2. 小田原城出土金箔かわらけ等

小田原城跡御用米曲輪から出土したもので、表面に金箔を貼ったかわらけ8点と、金箔1片、木の葉形金具1点の分析を行った。それぞれの資料を図2のように資料2-1～2-10とする。

## ③……………分析方法

津久井城出土金粒かわらけは、透過X線撮影装置（理学電機製歴史資料用大型X線撮影装置）を用いて、管球電圧60kV、80kV、100kVでそれぞれ撮影し、金粒位置を特定した。金粒は図1中

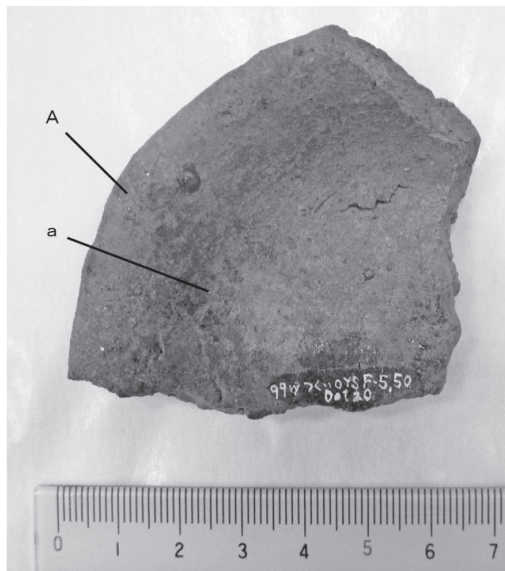


図 1 a 資料 1-1 と成分分析箇所



図 1 b 資料 1-2 と成分分析箇所

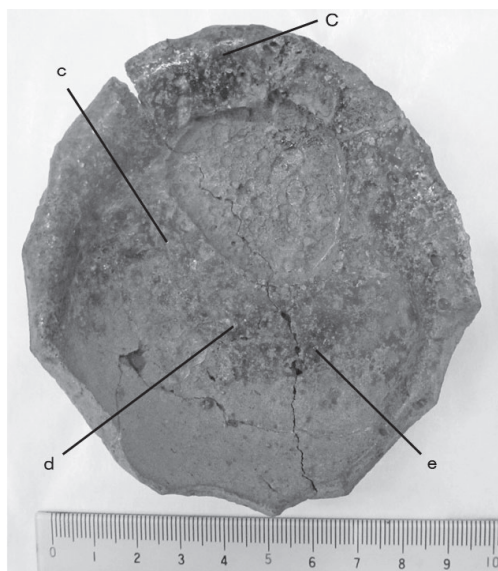


図 1 c 資料 1-3 と成分分析箇所



図 1 d 資料 1-4 と成分分析箇所

図 1 津久井城出土資料

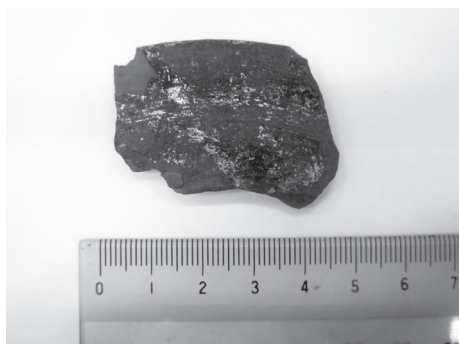


図2a 資料2-1(資料番号:85)



図2b 資料2-2(資料番号:7100)

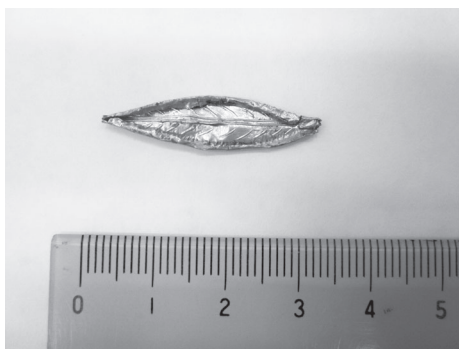


図2c 資料2-3(資料番号:9148)



図2d 資料2-4～資料2-6(資料番号9206-1(下), 9206-2(右), 9206-3(左))

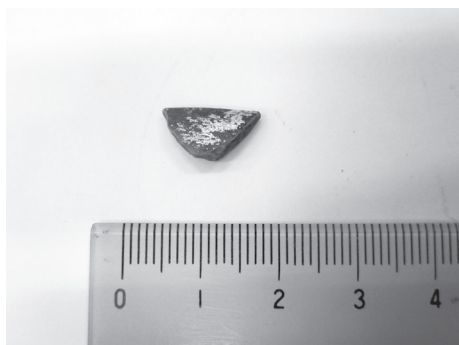


図2e 資料2-7(資料番号:9211)

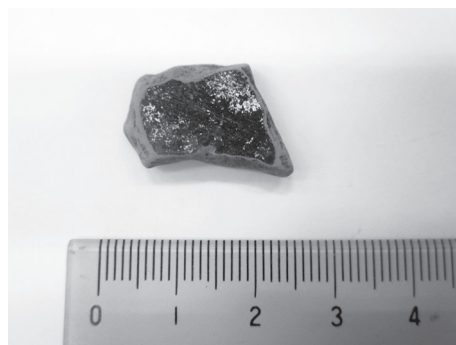


図2f 資料2-8(資料番号:9215)



図2g 資料2-9(左)・資料2-10  
(資料番号:9234-1(左), 9234-2)

図2 小田原城出土資料



に英文小文字で a, b, c …と示した箇所があり、マイクロフォーカス型蛍光X線分析装置 (HORIBA, XGT-5200WR: 管球電圧 50kV, コリメーター  $10\mu\text{m}\phi$ , 分析時間 1000 秒) を使用して元素分析を行った。分析箇所は、資料 1 と資料 2 で一箇所ずつ、資料 3 で三箇所である。金粒周辺の熔融物は、据置型の蛍光X線分析装置 (日本電子, JSX-3201M: 管球電圧 50kV, コリメーター  $2\text{mm}\phi$ , 分析時間 600 秒) を使用し、資料 1-1 で 4 箇所、資料 1-2 で 2 箇所、資料 1-3 で 4 箇所、資料 1-4 で 6 箇所の元素分析を行った。図 1 には、図 5 でスペクトルを示した分析箇所を、英文大文字で A, B, C…と表示してある。なお、資料はいずれも凹型の形状をしており、その内壁面に金粒と熔融物が付着しているのが、本来の照射位置よりも遠い場所で、励起X線が目的物にあたる配置となってしまった。そのため、特に、微細な金粒の場合には、コリメーターで励起X線を絞っても、目的物のみに照射することはできず、周辺の元素も同時に検出されている。

小田原城跡御用米曲輪出土資料の金箔と金具は、据置型蛍光X線分析装置 (日本電子, JSX-3201M: 管球電圧 50kV, コリメーター  $4\text{mm}\phi$ , 分析時間 100 秒) を使用して元素分析を行った。

## ④……………結果

### 4.1. 津久井城出土金粒付着かわらけ

透過X線撮影の結果を図3に示す。黒い点が金粒子である。比較的大粒の金粒のほか、肉眼で確認できないような小粒の金もかなり大量に見出された。ただし、その大部分は埋没しており、表面からは見えていない。また、肉眼では金色であっても、実際には金ではなく雲母の一種ではないかと推測される鉱物も含まれていた。

マイクロフォーカス型蛍光X線分析装置による金粒部分の元素分析結果を図4に示した。いずれから金粒に由来する金 (Au)、銀 (Ag) が見出されている。そのほかに、金粒の周辺にある熔融物やかわらけ本体の成分と考えられるケイ素 (Si)、カルシウム (Ca)、鉄 (Fe) などがみられた。ほかに検出されている銅 (Cu) は、杓名 [2011, 2012] の報告では、金粒そのものからも、周辺にある付着熔融物からも見出されているため、どちらの由来か判定できない。

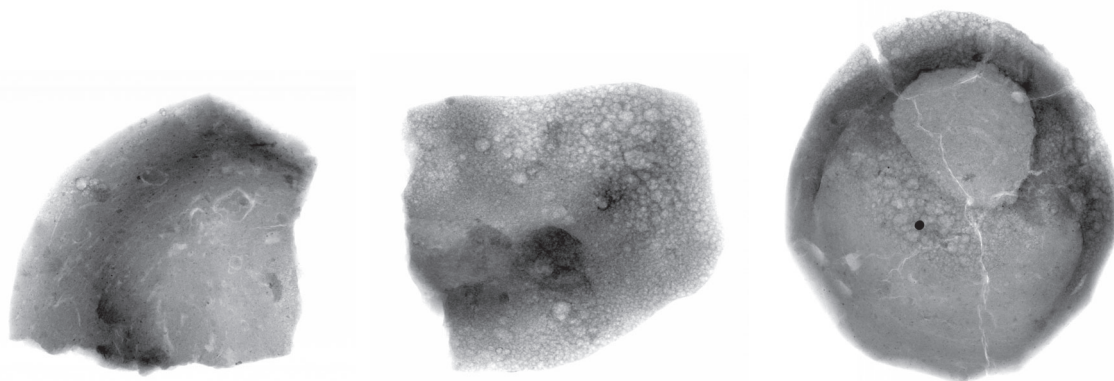


図3a 資料1-1

図3b 資料1-2

図3c 資料1-3

図3 津久井城出土資料の透過X線像

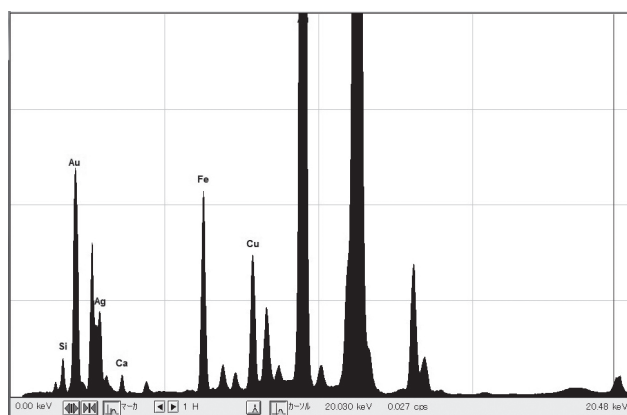


図4a 資料1-1中a

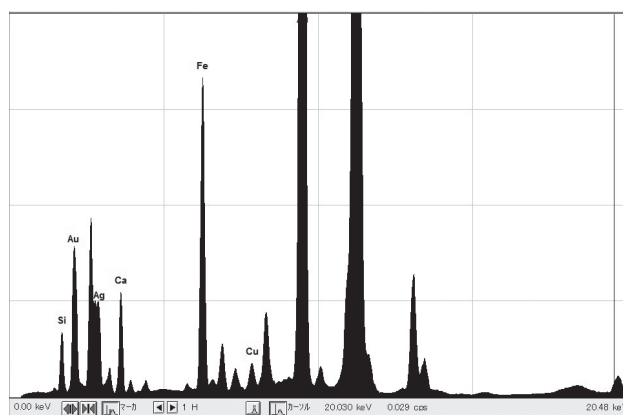


図4b 資料1-2中b

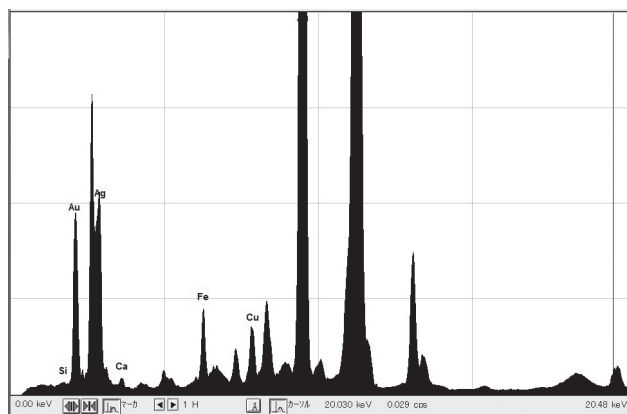


図4c 資料1-3中c

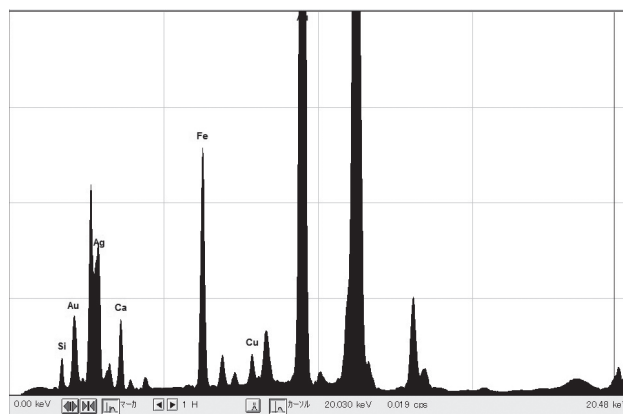


図4d 資料1-3中d

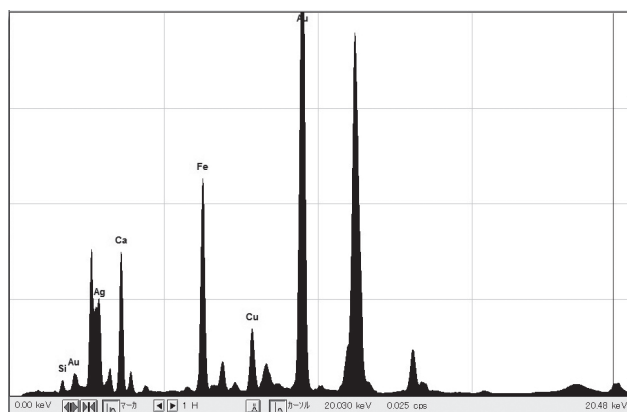


図4e 資料1-3中e

図4 津久井城出土資料中にある金粒子の蛍光X線分析結果

表1に、確実に金粒に含まれていると考えられる金と銀の比率をまとめた。銅は、前述の通り、金粒に含まれているものかどうか不明であるので、本表には入れていない。これをみると、資料間で金・銀の存在比には大きな違いがあることがわかる。資料1-3は、3点の粒子の金銀存在比率に大差がなく、いったん熔融して均一化したとみてよい。

考古資料から1530年頃に開坑したと推定される、山梨県の黒川金山で出土した金鉱石および土器に付着した金粒を、齋藤ほか[1997]が分析した結果が表2である。銅は含まれておらず、また分析部位によって金と銀の濃度に大きな違いがみられる。この事例や、麓[1956]の記述にみられるように、日本の産金銀は16世紀前半から後半にかけて盛んとなり、特に天正期～慶長初期は、従来行われていた砂金の採取から、間歩を開発して鉱石金を掘り進む技術へと移り変わった時期であると考えられる。

これらからみる限りでは、津久井城出土かわらけに付着している金粒が、砂金または鉱石金をそのまま溶かしたものを精錬し直した結果としてできた副産物で、金銀の存在比率はもとの組成を反映しているのか、それとも二次的に金・銀（・銅）合金を作る際、意図的に混合比率を変えたものなのか、判別をつけるのは難しい。

据置型蛍光X線分析装置による付着熔融物の元素分析の結果をみていくと、含まれている元素は資料ごとにまちまちであり、また同一資料内でも分析箇所による不均一がみられた。ここでは、その状況がわかる分析結果として、資料1-1のうち一箇所（分析箇所A）、資料1-2のうち一箇所（分析箇所B）、資料1-3のうち一箇所（分析箇所C）、資料1-4のうち二箇所（分析箇所D、E）を図5に示す。

表1 津久井城出土金粒かわらけの金粒子に含まれる金と銀の比率

資料・分析部位	金	銀
資料1-1・a	88.3	11.7
資料1-2・b	99.4	0.6
資料1-3・c	95.1	4.9
資料1-3・d	96.5	3.5
資料1-4・e	94.4	5.6

表2 黒川金山出土鉱石金と土器付着金粒の主成分分析結果(%) (齋藤ほか, 1997)

資料種別	資料番号	金	銀	銅
鉱石金	00	86.0	14.0	0.0
	G1	99.6	0.4	0.0
土器付着金粒	A66	99.8	0.2	0.0
	C64	93.0	7.0	0.0
	D6	87.0	13.0	0.0
	D 地点 Pit6	93.0	7.0	0.0

図5 a（資料1-1の分析箇所A）では金のほかに銅、鉛（Pb）、亜鉛（Zn）が検出されている。熔融物中に、金の微粒子と、精錬等を行った際の不純物が酸化したものが混合していると考えられる。また、鉄の大きなピークの他にケイ素、カルシウムなど、ケイ酸塩としての熔融物の主成分とみられる元素が含まれていた。

図5 b（資料1-2の分析箇所B）では、銅、亜鉛は検出されているが、金、鉛は見出されていない。鉄、ケイ素、カルシウムなども存在しており、これは図5 aと同じ理由と判断される。

図5 c（資料1-3の分析箇所C）からは、図5 aと同様に金、銅、鉛、亜鉛およびケイ素やカルシウムが検出されている。金の微粒子が存在していたものと考えられる。

図5 d（資料1-4の分析箇所D）からは、銅、鉛、ヒ素（As）とスズ（Sn）が検出され、亜鉛はわずかであった。しかし、図5 e（資料1-4の分析箇所E）からは銅、鉛の他に顕著な量の亜鉛が検出され、ヒ素、スズはほとんどみられなかった。

齋藤ほか〔1997〕は黒川金山遺跡出土の土器に付着した熔融物からビスマス（Bi）が、また沓名〔2011, 2012〕は山梨県内にある黒川金山、勝沼氏館跡、中山金山遺跡、武田・甲府城下町遺跡出土金粒子付着遺物の熔融物からビスマスやテルル（Te）、タングステン（W）などが検出されたことを報告している。本分析では、これらのいずれの元素もみられなかったが、特徴的な元素として亜鉛（Zn）が検出された。これまでに報告されている資料では、伊澤英二が、山梨県南巨摩郡・中山金山遺跡（湯之奥金山の一つ）の露頭石英脈（X-18露天掘り跡）から15ppm、A 22テラスの汰り滓に163ppmの亜鉛が含まれていることを報告している〔谷口 2007〕。A 22テラスからは15世紀後半～19世紀代の陶磁器が相伴しており〔谷口 2007〕、これがいつの時期の汰り滓であるかは不明だが、この金山の鉱石中に亜鉛が含まれていることは確認されたといっていよい。このほか、山梨県甲府市・甲府城下町遺跡出土の金粒付着資料からも亜鉛が検出されている〔沓名 2011〕。

ここで、産金地を推定するにあたり、津久井城に関連する歴史的推移をみておくことにする。津久井城遺跡調査団〔2003〕、かながわ考古財団〔2004, 2009〕、相模原市教育委員会〔2016〕に基づいて、表3-1にまとめた。これをみると、津久井地域は、後北条氏が相模を支配してからも甲斐の武田氏と小競り合いが続いている地域であり、永禄2（1559）年には、後北条氏に属する内藤左近将監綱秀が津久井衆の筆頭となっているにも関わらず、武田の勢力が入り込んでいるために年貢徴収権が半分となっていることが記されている。沓名〔2011〕で亜鉛が検出された甲府城下町遺跡出土資料は、佐々木〔2011〕によれば、16世紀中葉から後半と考えられている。したがって、熔融物中の亜鉛の存在と時期のみから考えれば、湯之奥金山産あるいは甲府城下町遺跡から出土した資料と同じ産地の金、本遺跡にもちこまれ、精錬された可能性はある。しかし、本分析資料は、相伴する遺物の様相からみて天正年間以降と考えられており（注）、表1-1と照らし合わせると、永禄11（1568）年における甲相・甲駿同盟破綻以降の武田氏の行動の様相や、天正年間になって武田氏と後北条氏の関係が悪化していたことからみると、武田氏から津久井領域に金が供給されたとは考えにくい。したがって、自然科学というよりは、むしろ歴史的な視点からの検討が必要であろう。

ここで、津久井城の存続時期である大永5（1525）年から天正18（1590）年と重なる時期に、甲相駿のうち、今川氏が支配していた駿河と、後北条氏が治めていた伊豆の金山の年表を表3-2に示した〔土肥町教育委員会 1974, 永岡 1979, 静岡市 1981, 静岡県 1997〕。



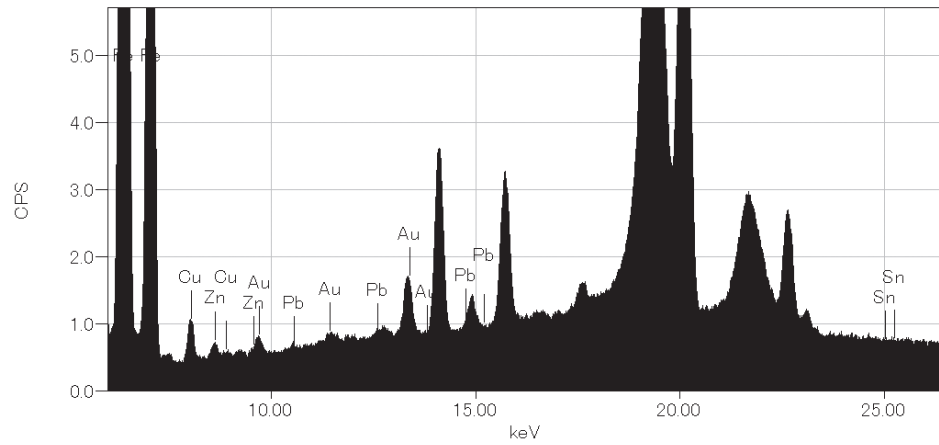


図 5 a 資料 1-1 中 A

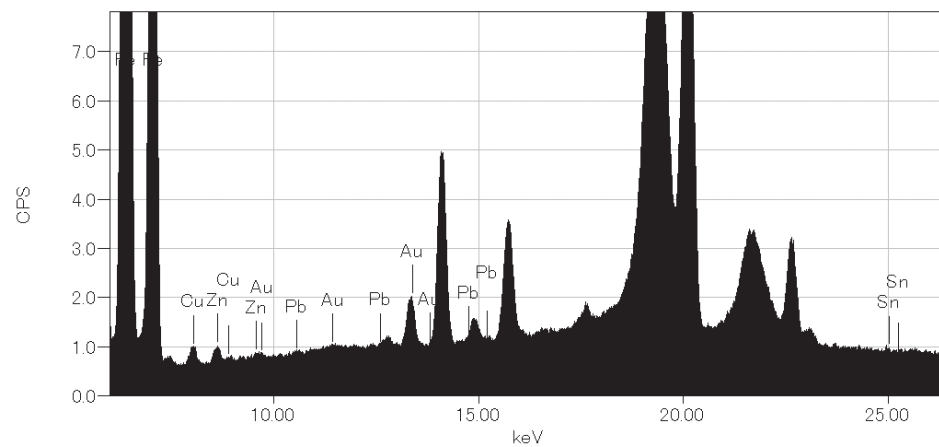


図 5 b 資料 1-2 中 B

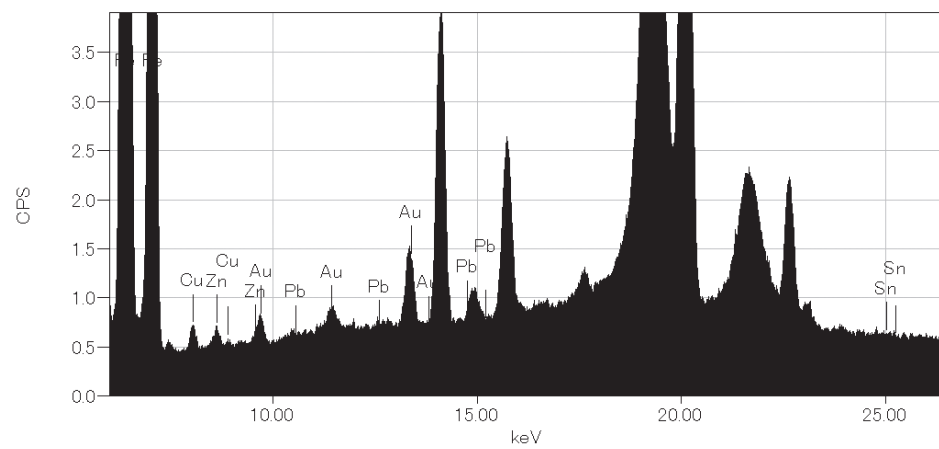


図 5 c 資料 1-3 中 C

図 5 津久井城出土資料に付着した熔融物の蛍光 X 線分析結果

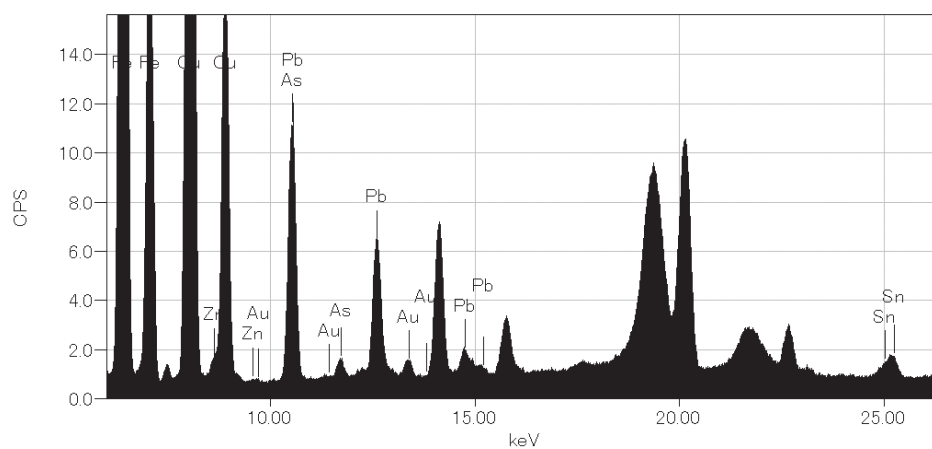


図5d 資料1-4中D

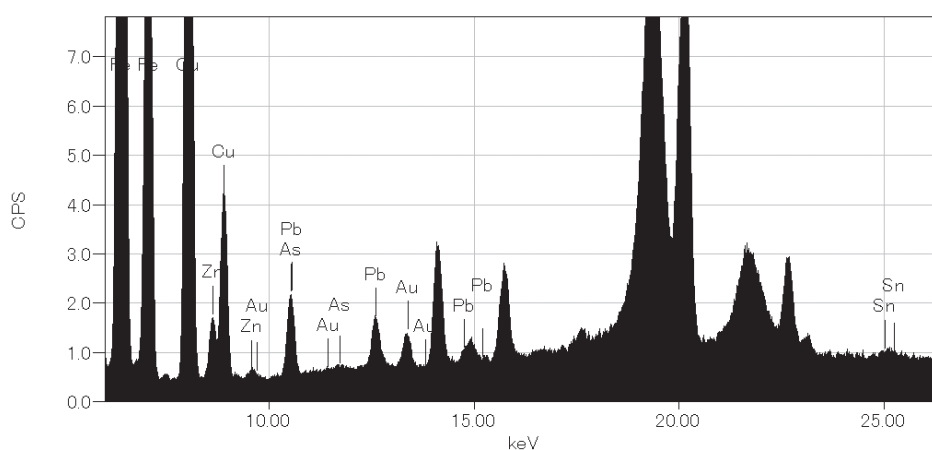


図5e 資料1-4中E

図5 津久井城出土資料に付着した熔融物の蛍光X線分析結果

表 3-1 津久井城に関連する年表

年 号	西 暦	歴 史 事 象	史 料
大永 4	1524	武田が上杉に呼応し、後北条の背後を牽制するために津久井領へ侵入	妙法寺記
大永 5	1525	武田と後北条との駿河をめぐる抗争のなか、武田勢によって津久井城が攻撃を受ける	妙法寺記
天文 5	1536	武田が津久井領に侵入	勝山記
天文 23	1554	甲相駿三国同盟の成立	
永禄 2	1559	北条氏康が各衆別の所領石高を掌握 津久井衆筆頭は内藤左近将監綱秀（後北条氏に属す）	小田原衆所領役帳
		北条・武田双方の支配を受ける村々が存在（「敵知行半所務」）	北条氏所領役帳
永禄 3	1560	桶狭間の戦いで今川義元が敗死	
永禄 11	1568	武田信玄が徳川家康と同盟して今川領国へ侵攻（第一次駿河侵攻） 北条は今川に加勢し、甲相・甲駿の同盟は破綻	
永禄 12	1569	武田信玄が駿河侵攻の日を諏訪社に占いさせ、津久井方面にも出兵	武田信玄書状
		武田軍別働隊が津久井口に侵攻するという内藤氏からの通報あり	北条氏政書状写
		武田信玄の小田原城攻めに伴う津久井城の包囲（三増合戦）	
		三増合戦後、北条氏政による津久井城の普請	足利義氏書状写
		武田の第三次駿河侵攻により、今川は滅亡。駿河は武田の領地になる	
元亀 2	1571	北条氏政が武田信玄と甲相同盟を回復	
元亀 4	1573	武田信玄の死去。武田勝頼による相続	
天正 5	1577	「於金山黄金無出来」黒川金山からの金の採掘量が減少し始めたと解されている	武田家印判状
天正 6	1578	武田と上杉の甲越同盟の成立により、甲相同盟は再び破綻	
天正 10	1582	武田勝頼の死去。甲斐武田の滅亡	
天正 12	1584	北条氏政が山角定勝に津久井城の在番衆を命じる	北条家定書
天正 18	1590	豊臣秀吉が小田原城入りし津久井城は落城	

表3-2 駿河・伊豆の金山に関連する年表

年 号	西 暦	歴 史 事 象	史 料
永正 5	1508	今川氏親から内裏に黄金 30 両献上	実隆公記
永正 6～ 大永 6	1509～1526	今川氏親から三条西実隆・幕府・中御門家に黄金計 81 両献上	実隆公記・永正御内書御案文・武家手鑑・宜胤卿記・室町家御内書案
永正 13	1516	今川氏親が大河内貞綱を攻めた際、「安倍ヨリ金掘ヲ召シ、城中ノ筒井ノ水皆掘抜」	今川家譜
		同、「安部山の金掘をして、城中の筒井、悉掘りくづし、水一滴もなかりしなり」	宗長手記
永正 18	1521	今川氏親が金の「追掘」の特権を浅間社の村岡大夫に与える	浅間神社文書
享禄年間	1528～1531	「金山が繁盛（元栄）」 （安倍金山のうち、梅ヶ島および入島両金山の由来）	梅ヶ島入島御金山申伝之覚 （享保 9（1724）年）
享保 4 以前	1531 以前	笹川金山（井川金山の一つ）から今川氏に金を上納	古文書があったと井川村誌 （1912）に記載あり。ただし 現存しない。
天文 20	1551	今川義元が富士金山で働く者の荷物の運搬を保証	今川義元朱印状
天正 2	1574	武田家臣の穴山信君が富士金山を支配	穴山信君判物
天正 5	1577	土肥金山の開発	伊豆志
天正 10	1582	後北条が富士金山を支配	北条家朱印状

駿河の金山の開発が今川氏親によっていつから始められたのかを示す具体的な資料はほとんどない。しかし、その状況証拠となる資料は残されている。まず、表3-2にあるように、永正5（1508）年から大永6（1526）年にかけて、12の献上先に計111両の黄金を献上した記録があり、その量からみて、領内の金山から産出したものと考えるのが妥当である。また永正13（1516）年の、大河内貞綱を攻めあぐねた今川氏親が安倍（安部山）から金堀を召したとの記録から、この年にはすでに安倍金山が稼働していたことがわかる。永正18（1521）年の「追掘」とは、河川の河岸段丘に堆積した砂金を採る手法であるが、ここでは、灌木や雑草の根に付着している砂金<sup>おっぼり</sup>を採取することを指すと解釈されている。つまり、この頃が、「川金」としての砂金から「柴金」「土金」としての砂金へと、移り変わっていった時期と考えられる〔萩原編 2013〕。このほか、後世の記録ではあるが、享保9（1724）年の文書には、享禄年間（1528～1531年）における梅ヶ島および入島両金山の由来が書かれている。

なお、安倍金山とは、梅ヶ島金山（日影沢金山、関之沢金山、湯ノ森金山などの総称）、入島金山、



笹川金山を中心とする井川金山、大河内金山、玉川金山を含めた、複数の鉱山の総称であり、いずれも静岡県静岡市に所在する。このほか、駿河には静岡県富士宮市に富士金山があり、天文20(1551)年には文書にあらわれ、天正2(1574)年にいったん武田氏が支配するものの、その滅亡に伴って、後北条氏が支配するようになる。

考古学的な調査はまだ十分に行われていないが、表3-2からわかるように、この時期には、今川氏の領国内である駿河の安倍金山や富士金山（のちに後北条氏の支配）などで金の採掘が行われていたとみてよい。今川氏は永禄12(1569)年に武田氏の侵攻を受けて滅亡し、駿河は武田氏の領地になってしまう。これに対し、後北条氏は、甲相駿三国同盟や、武田氏による第一次駿河侵攻の際に今川氏に加勢するなど、今川氏と比較的良好な関係を保ち続けている。このほか、黒川金山からの金の採掘が減少し始めたのではないかと一般に解されている天正5(1577)年には、伊豆の土肥金山が開発された。伊豆は、津久井地域を治めていた後北条氏の領地である。

以上からみると、金粒付着土器の発見や金鉱石の成分分析の報告はまだないものの、本分析資料の金粒は、駿河の各金山や、土肥金山など伊豆の金山が原料の産地である可能性を考えておいた方がよい。甲斐周辺における戦国期の金粒付着資料は、まだ長野県南佐久郡・梓久保金山遺跡、山梨県甲州市・黒川金山遺跡、山梨県南巨摩郡・中山金山遺跡（湯之奥金山遺跡の一つ）、山梨県甲州市・勝沼氏館跡、山梨県甲府市・武田氏館跡、同・武田城下町遺跡、同・甲府城下町遺跡、山梨県南都留郡・宮ノ上遺跡、でしか見つかっていない。しかし、いわゆる親銅元素である金・銀・銅・鉛・亜鉛などは、鉱物種の量比に差異はあるものの、一連の熱水鉱床として形成されていくことが知られており〔飯山 1998 など〕、未調査の遺跡や鉱山跡の資料から亜鉛が検出されることは十分に考えられる。特に、富士金山は山梨県の湯之奥金山と同じ鉱脈に属している〔小葉田 1968〕ことから、これと類似した化学組成をもち、亜鉛を含んでいることが予想され、注意を払っておく必要がある。

## 4.2. 小田原城出土金箔かわらけ等

据置型蛍光X線分析装置による金箔および木の葉形金具の元素分析の結果を表4に示した。これらの資料は分析できる範囲が広く、また津久井城出土資料と異なって熔融物も付着していないので、金、銀、銅の濃度を得ることができる。それぞれの資料について、複数箇所の分析を行い、平均値と標準偏差をまとめたものを表5に示した。標準偏差は、数値のばらつき度合いの指標となるものである。

これらをみると、資料2-3、2-4、2-5、2-6、2-7は標準偏差が小さく、金・銀・銅の合金を鑄造して均一化する段階を経て作られたとみてよい。資料2-3、2-4はかわらけ付着金箔とは組成比が異なっており、それぞれ別個の工程で製作されたと考えられる。資料2-5と2-6は同じカテゴリーの番号が割り振られていたが、金箔の組成が異なっており、別個体の可能性がある。資料2-5、2-6、2-7はいずれもかわらけに付着した金箔ではあるが、化学組成がわずかつ異なるため、同一工程の中で作られたものではないと思われる。

資料2-1、2-2、2-8、2-9、2-10は、金箔を構成する成分の全般にわたって平均値に対する標準偏差が大きいため、貼り付けられた金箔ごとに、その製作工程が異なっていた可能性が高い。

表 4 小田原城出土金箔かわらけ等の金箔・金具の主成分分析結果 (%)

資料	調査地・次	資料番号	分析箇所	金	銀	銅	備考
2-1	御用米 5 次	85	1	93.6	4.7	1.7	
		85	2	92.3	3.3	4.4	
		85	3	91.3	5.1	3.6	
		85	4	92.3	4.3	3.4	
		85	5	88.0	7.1	4.9	
2-2	御用米 6 次	7100	1	88.3	7.0	4.7	
		7100	2	91.0	4.4	4.7	
		7100	3	91.9	1.7	6.4	
		7100	4	93.4	4.3	2.3	
		7100	5	91.1	4.7	4.2	
2-3	御用米 6 次	9148	1	79.7	19.0	1.3	木の葉形金具
		9148	2	80.2	18.6	1.2	木の葉形金具
		9148	3	79.9	18.7	1.4	木の葉形金具
		9148	4	78.2	19.7	2.1	木の葉形金具
		9148	5	78.0	19.2	2.8	木の葉形金具
		9148	6	77.9	19.2	2.9	木の葉形金具
2-4	御用米 6 次	9206-1	1	85.4	13.2	1.4	金箔片
		9206-1	2	85.5	13.1	1.4	金箔片
		9206-1	3	84.4	14.1	1.5	金箔片
		9206-1	4	84.1	14.2	1.7	金箔片
2-5		9206-2	1	96.0	1.8	2.2	かわらけ (小) 付着金箔
		9206-2	2	96.4	1.5	2.1	かわらけ (小) 付着金箔
2-6		9206-3	1	93.2	3.4	3.4	かわらけ (大) 付着金箔
		9206-3	2	92.1	4.2	3.7	かわらけ (大) 付着金箔
2-7	御用米 6 次	9211	1	92.1	6.0	1.9	
		9211	2	90.9	6.7	2.4	
2-8	御用米 6 次	9215	1	91.3	3.0	5.7	
		9215	2	85.9	4.9	9.2	
		9215	3	89.4	4.5	6.1	
		9215	4	82.1	7.8	10.1	
2-9	御用米 6 次	9234-1	1	91.9	5.7	2.4	かわらけ (小) 付着金箔
		9234-1	2	89.7	5.8	4.5	かわらけ (小) 付着金箔
		9234-1	3	89.6	7.0	3.4	かわらけ (小) 付着金箔
2-10	御用米 6 次	9234-2	1	88.9	5.5	5.6	かわらけ (大) 付着金箔
		9234-2	2	90.6	6.1	3.3	かわらけ (大) 付着金箔
		9234-2	3	91.4	5.6	3.0	かわらけ (大) 付着金箔
		9234-2	4	88.9	6.9	4.2	かわらけ (大) 付着金箔

表5 小田原城出土金箔かわらけ等の金箔・金具の主成分分析結果から求めた濃度平均値と標準偏差

資料	資料番号	金		銀		銅		備考
		平均値 (%)	標準偏差	平均値 (%)	標準偏差	平均値 (%)	標準偏差	
2-1	85	91.5	2.3	4.9	2.3	3.6	2.7	
2-2	7100	91.1	3.6	4.4	4.0	4.5	4.3	
2-3	9148	79.0	1.1	19.1	0.40	2.0	0.77	木の葉形金具
2-4	9204-1	84.8	0.70	13.6	0.58	1.4	0.18	金箔片
2-5	9204-2	96.2	0.28	1.7	0.21	2.2	0.07	かわらけ(小) 付着金箔
2-6	9204-3	92.7	0.78	3.8	0.57	3.6	0.21	かわらけ(大) 付着金箔
2-7	9211	91.5	0.85	6.4	0.49	2.2	0.35	
2-8	9215	87.2	4.1	5.1	2.0	7.8	2.2	
2-9	9234-1	90.4	1.3	6.2	0.70	3.4	1.1	かわらけ(小) 付着金箔
2-10	9234-1	90.0	1.3	6.0	0.64	4.0	1.2	かわらけ(大) 付着金箔

なお、資料2-9と資料2-10は金箔の組成が類似しており、同一個体が割れたものとみなしても矛盾はない。

以上からみると、金箔はいずれも金、銀、銅を混合した合金として作られているが、同一かわらけ内であっても、混合比率がわずかず異なる金箔が混在して使用されていたことになる。

## まとめ

津久井城跡出土金粒付着かわらけに含まれている微細な金粒子を透過X線撮影によって検出し、そのうち表面に露出している5点を、マイクロフォーカス型蛍光X線分析装置で元素組成分析した。いずれからも、金粒に由来すると考えられる金、銀が見出された。銅も検出されているが、金粒が微細であるうえに凹型資料の底部に位置していることと、据置型蛍光X線分析装置によって周辺の付着熔融物にも銅が含まれていることがわかったので、金粒そのものに含まれているものか、付着熔融物に含まれているものか、あるいはその両者に由来するのか、判定できない。

先行研究によると、山梨県内にある黒川金山、勝沼氏館跡、中山金山遺跡、武田・甲府城下町遺跡出土の金粒子付着遺物で、熔融物からビスマスやテルル、タングステンなどの元素が検出されたことが報告されているが、本分析では、いずれの資料においてもそれらは検出されなかった。ただし、特徴的な元素として亜鉛が含まれていた。甲斐周辺の遺跡では、中山金山遺跡や甲府城下町遺跡の資料からも検出されており、化学組成とこれらの遺跡の時期のみで判断すると、甲斐から金もたらされたかとみることできる。

しかし、歴史的な視点からみると、本分析の資料は天正年間以降のものと捉えられる。これは武田氏と後北条氏の関係が悪化していた時期にあたり、甲斐から金もたらされたとは考えにくい。いわゆる親銅元素である金・銀・銅・鉛・亜鉛などが一連の熱水鉱床で形成されていくことを勘案

すると、調査や分析はまだ不十分ながら、駿河や伊豆の金山の可能性を考慮しておいた方がよい。特に、亜鉛が検出された中山金山と同じ鉱脈に属する富士金山には、注意を払っておく必要があるだろう。

小田原城出土金箔かわらけ等を据置型蛍光X線分析装置で元素組成分析した。木の葉形金具と金箔片は、かわらけに付着している金箔とは異なる組成であり、異なる工程で作られたと考えられる。また、かわらけごとの金箔の組成の違いや、同一のかわらけ内でも金箔の分析部位による組成の違いなどが見出された。これらからみて、金箔はいずれも金、銀、銅を混合した合金として作られてはいるが、混合比率がわずかず異なる金箔が混在して使用されていることがわかった。

#### 謝辞

小田原城出土資料は、小田原市文化財課（現：小田原城総合管理事務所）の佐々木健策氏より、また津久井城出土資料は相模原市教育委員会より同氏を通じてご提供いただいたものです。また佐々木氏には、本報告全般にわたってご助言をいただきました。遺跡発掘報告書への掲載前にも関わらず、分析結果の公表にご快諾いただいた佐々木氏と相模原市教育委員会のご担当者に御礼申し上げます。なお、津久井城出土資料の透過X線撮影は、国立歴史民俗博物館の永嶋正春教授（現：名誉教授）に行っていただきました。心より感謝いたします。

注）小田原市・佐々木健策氏からのご教示による。

#### 引用文献

- 飯山敏道 1998 『地球鉱物資源入門』東大出版会  
かながわ考古財団 2004 『津久井城根小屋地区遺跡群』かながわ考古財団  
かながわ考古財団 2009 『津久井城跡（本城曲輪群地区）』かながわ考古財団  
杵名貴彦 2011 「科学調査データCD」『甲斐金山における金生産に関する自然科学的研究』（山梨県立博物館調査・研究報告5），山梨県立博物館  
杵名貴彦 2012 「金粒子付着遺物からみた金生産技術」『黄金の国々ー甲斐の金山と越後・佐渡の金銀山』展覧会図録，山梨県立博物館・新潟県立歴史博物館，pp.142-145  
小葉田淳 1968 『日本鉱山史の研究』岩波書店  
相模原市教育委員会 2016 『津久井城跡 不動平地点 一範囲確認調査報告書一』相模原市教育委員会（刊行予定）  
佐々木満 2011 「金付着土器の考古学的所見」『甲斐金山における金生産に関する自然科学的研究』（山梨県立博物館調査・研究報告5），pp.18-24，山梨県立博物館  
静岡県 1997 『静岡県史 通史編2 中世』静岡県  
静岡市 1981 『静岡市史 原始古代中世』静岡市役所  
谷口一夫 2007 『武田軍団を支えた甲州金・湯之奥金山』新泉社  
玉川文化財研究所編 2002 『小田原城三の丸 弁財天跡第V地点 発掘調査報告書』玉川文化財研究所  
津久井城遺跡調査団編 2003 『津久井城の調査 1996-2001』津久井城遺跡調査会・津久井町教育委員会  
土肥町教育委員会 1974 『土肥の金山』土肥町教育委員会  
永岡 治 1979 『伊豆土肥史考』長倉書店  
萩原三雄編 2013 『日本の金銀山遺跡』高志書院

（国立歴史民俗博物館研究部）

（2015年12月7日受付，2017年11月24日審査終了）



---

## **A Major Elemental Analysis of Gold-dotted Biscuit Ware from the Tsukui Castle Site and Gold-leafed Biscuit Ware, etc. from the Odawara Castle Site**

SAITO Tsutomu

This study takes transmission X-ray images of gold-dotted biscuit ware excavated from the Tsukui Castle ruins (dating to the late 16th century) in Tsukui District (now incorporated into Sagamihara City), Kanagawa Prefecture, to detect small gold grains and then performs an elemental analysis of five gold grains exposed on the surface of the biscuit ware by using a micro-focus X-ray fluorescence analyzer. The results show that each of them contains gold and silver, which are assumed to be derived from the gold grains. Although copper is also detected, because the gold grains are very small and because the X-ray fluorescence analysis indicates that copper is included in other molten residues attached near the gold grains, it is not determined whether the copper is derived from gold grains or other molten residues or both.

The molten residues analyzed in this study are characterized by their composition of zinc. Excavations in and around Kai Province indicate that it is also included in items unearthed from the Nakayama Gold Mine site and the Kōfu Castle Town site. The analysis of their chemical composition and the dating of these sites imply that the gold came from Kai Province.

However, an examination from a historical perspective suggests otherwise as the samples of this study seem to date to the Tenshō period (in the late 16 century) or thereafter, when tension mounted between the Takeda and the Gohōjō clans. Since gold, silver, copper, lead and zinc are associated with the same hydrothermal mineral deposit, it is reasonable to assume that the gold was mined in Suruga and Izu. In particular, it can be associated with Fuji Gold Mine, which belonged to the same mineral vein as Nakayama Gold Mine, where zinc residues were excavated.

This study also performs an elemental analysis of gold-leafed biscuit ware, etc. unearthed from the ruins of rice warehouses in the Odawara Castle site (dating to the late 16th century) in Odawara City, Kanagawa Prefecture, by using a stationary X-ray fluorescence analyzer. The results show that the leaf-shaped gold parts and gold leaf pieces have a different composition from that of the gold leaf on the biscuit ware. It is therefore assumed that they were manufactured in different processes.

There are also variations in the composition of gold leaf between biscuit ware pieces or between different parts of a biscuit ware piece. These differences imply that the gold leaf pieces made of an alloy of gold mixed with silver and copper in different ratios were used in combination.

Key words: gold grain, gold leaf, molten residue, transmission X-ray imaging, X-ray fluorescence analysis

---