

鉛同位体比法による古代鉄器の原料産地推定の試み

平尾良光・榎本淳子

1. はじめに

古代社会における経済や交流活動を理解するうえで、考古学的な手法に加えて、自然科学的な情報は基本的なデータとして重要である。その一つとして、古代鉄器の化学組成(平井昭司, 前田一幸: 1989)から、製鉄技術とその進歩を理解することが行われ、近年では産地推定の可能性(平井昭司: 1995)も探られている。古代社会の解明のために鉄器の産地推定は必要とされているが、いままで、銅製品のように進められてはいない。鉄器に関して産地推定法を確立することは化学組成と共に正確な歴史像に迫る一つの情報として重要であると考ええる。そこで鉄に含まれる鉛の同位体比を測定することにより、産地推定法の確立を試みた。

2. 鉛同位体比法による原料産地推定の原理

産地推定のために鉛同位体比法を利用した(平尾良光: 1989; 1990)。一般的に、鉛の同位体比はその鉛を含む岩石の産地が違えばそれぞれの岩石区分毎に異なった値となることが知られており、鉛鉱石あるいは鉛を含む岩石の産地によって特徴ある値を示す。そこで、鉛の産地の違いが鉛同位体比に現れるならば、文化財資料に含まれる鉛の同位体比の違いは材料の産地を示すと推定される。この原理は銅製品の産地推定に用いられており、日本でもこの種の研究が1970年代から始まり、いくつかの報告が出ている(山崎一雄, 室住正世: 1970, 樋口隆康ら: 1983, 馬淵久夫ら: 1983)。

鉄の鉱石に含まれる微量の鉛が製鉄過程を経て、鉄製品の中に含まれているとすれば、この鉛は鉄の原料産地が持つ同位体比を示すと推定される。製鉄場所毎に異なった鉄原料を利用していれば、鉛同位体比はその製鉄場所特有の値を示すと推定されるので、鉛同位体比法は銅製品と同様に鉄器にも応用できると考えられる。

3. 鉛同位体比の測定

鉄材料の金属部分に含まれる鉛を精製分離し、鉛の同位体比を測定することを試みた。しかしながら、古代鉄に含まれる鉛量は一般的に10~100ng/gと推定されており(斎藤ら: 1993)、銅製品の場合と比較して1/10,000以下である。また表面電離型質量分析計で鉛の同位体比を測定するためには当研究所の機器の場合、最低5 ng以上の鉛が必要である。それ故、試料として0.3ないし1 g程度の鉄資

料を分解し、鉛を抽出分離する必要がある。

鉄器に関する鉛同位体比測定は未だ世界のどこの研究所でも行なわれておらず、これが出来るかどうかは今後の考古学や技術史にとって重要な糸口となる可能性を秘めている。以下にその方法についてまとめる。

3.1 分析法の検討

鉄資料に含まれる微量鉛を汚染無く抽出することができればよいのであるが、これは非常に難しい。汚染量を最小限にとどめるためには、簡単な方法で、しかも鉛濃度の低い試薬を利用できなければならない。このことを考慮して、鉄に含まれる超微量の鉛を精製分離する方法として、次の方法が考えられた。即ち、金属鉄を塩酸、硝酸で溶解し、塩酸系の溶媒抽出法で大部分の鉄を分離する。その後、微量の鉛を臭化水素酸系の陰イオン交換法で、精製する方法である。

塩酸-MIBK 系における鉄の挙動に関して、今までの文献で (E. Bankmann and H. Specker : 1958), 鉄の分配比は 7 M 塩酸と MIBK 系で約 10^4 とされている。この数値からすると 6 M 以上の塩酸と MIBK 系における分配を行えば大量の鉄の分離は可能であることが分った。実際の分離実験でも、きれいに分離された。

臭化水素酸系のイオン交換法は微量鉛を分離するために適しており、その分離法は既に応用済みである (松本ら : 1986, 松本ら : 1988)。

使用された試薬の中で、鉛濃度の低い高純度 MIBK は (株)多摩化学の赤羽勤子氏から提供された。この MIBK 中の鉛濃度は 0.01ng/ml 以下と測定された。この高純度 MIBK は市販されておらず、赤羽氏によって本実験のために特別に蒸留精製された。

そのほかの塩酸、硝酸などの試薬類は多摩化学社製の AA スーパーを利用した。

3.2 鉛分離法

予備実験の結果から、鉄資料中に含まれる超微量の鉛分離を次のように行った。

資料として古代鉄の $0.3\sim 1.0\text{g}$ をダイヤモンドカッターで切断し、表面を希塩酸を用いて溶解、洗浄した。アセトンで洗浄乾燥した後、質量を測定した。この試料を石英製ビーカーに入れ、約 5ml の 8M 塩酸で溶解した。溶解しにくいため、また溶解した鉄を 2 価から 3 価へ酸化するために硝酸を約 1ml 程度加え、約 40°C で加熱した。完全に溶解できない部分が残れば、溶液部分を分離し、残りの固体部分に再度少量の塩酸と硝酸を加えて溶解した。溶解した鉄溶液に等量の MIBK を加え、鉄の大部分を MIBK 層へ抽出した。有機層は捨てた。鉄の黄色が溶液に残る場合は、必要に応じて MIBK 量を半分としてこの操作を繰り返した。鉄を抽出した塩酸溶液を加熱し、蒸発させた。蒸発乾固の直前に 0.2M の臭化水素酸を 0.5ml 加え、残渣を溶解した。この溶液を臭化水素酸系とした強塩基性陰イオン交換樹脂 (BIO RAD AG 1X8 $100\sim 200$ メッシュ : 樹脂高さ 6cm , 容量 2ml)に吸着させた。 0.2M 臭化水素酸溶液 3ml で洗浄後、鉛を 6M 塩酸で流出させた。最初の 2.5ml を捨て、その後の 7ml を鉛溶液として回収した。この鉛溶液を蒸発乾固し、硝酸で溶解し、質量分析用の試料とした。

3.3 鉛同位体比の測定

鉄試料から分離した鉛を、1 M リン酸 5 μ l で溶解した。これをレニウムフィラメント上にシリカゲルと共に載せ、蒸発乾固した。このときのシリカゲル量は約30~50 μ g と推定された。シリカゲルの量は一定しなかった。これはシリカゲルが不均一な溶液状態で、その一定体積を採取しても、必ずしも一定重量のシリカゲルを用いたことにはならないからである。このため今までの実験から、以前に定めた量とフィラメント上での目視観察でほぼ似たシリカゲル量を今回も利用しているためである。シリカゲル量は一定でなくても或る量が存在すれば良いので、濃度に関しては特に注意を払わなかった。

シリカゲルはメルク社製薄層クロマト用の純シリカゲルを用い、きれいに洗浄したメノウの乳鉢で約2時間同一試料を擦りつぶした。このように細かくしたシリカゲルを約0.5g 採取し、10ml の蒸留水によく分散させた。24時間後、溶液部分のみを回収し、沈澱部分を捨てた。溶液部分から沈澱部分が再度出てくるが、これを攪拌して用いることで、シリカゲル溶液とした。

フィラメント上に試料鉛のリン酸溶液とシリカゲルを載せ、通電することで温度100~150°C に加熱し、蒸発乾固させた。さらに加熱して、試料が融解し、固化するのを待った。加熱を続け、燐酸の煙がでるのを待った。燐酸の煙が出た後に、フィラメント温度を約800°C まで上げ、赤熱状態で2~3秒保ち、不純物や水分を揮散させた。

こうして出来たフィラメントを標準試料と共に質量分析計の試料室に装着し、真空系とした。試料室の真空度が約 1×10^{-7} HP (ヘクトパスカル) 以下、分析管の真空度が 3×10^{-8} HP 以下であることを確認した後、測定操作を開始した。

測定は磁石強度、レンズ系を調整した後に、試料フィラメントを約1.6アンペアまでゆっくり加熱した。試料室の真空度が 2×10^{-7} HP 以上とならないように注意した。鉛のピークを検出したら、徐々にフィラメント温度をあげ、鉛のピークに細かなレンズ系の調節を加え、鉛強度を強くした。1200°C で質量数203と205に妨害ピークがなくなれば、直ちに質量数204, 206, 207, 208の各ピーク強度を測定した。本質量分析計は6個の検出器を備えているため、203から208までの各質量数のピーク位置に設定し、これらのバックグラウンドと鉛ピークの強度を同一時刻に測定できた。測定は機器の自動測定法に依存した。測定は1秒毎に5回を積算し、各ピーク強度の平均値を算出した。各ピーク強度からバックグラウンド値を差し引き、各ピークの強度比、即ち同位体比を算出させた。これを1回の測定とした。この測定を20回行ない一つの測定値とした。20個のデータの平均を計算するとき、一つの測定が2 σ 以上離れていたらその値は棄却した。

同一条件で鉛同位体比の標準試料 NBS-SRM-981を測定して質量分別計数値を求め、規格化した(平尾良光, 馬淵久夫: 1989)。

4. 資 料

鉛同位体比を測定した資料の記載を表1で示した。鉄資料中の鉛同位体比を測定し、産地推定法として確立するためには生産された場所がはっきりしている資料を数多く測定することが有用である。しかしながら、歴史的な資料で生産地がはっきりしており、自然科学的な測定に利用できる場合はそれほど多くない。そこで、今までに提供された資料について鉛同位体比を測定できるかどうか、そしてそれらの鉛同位体比がどの程度生産地の違いを反映するかについて、考察した。

これら資料の中で代表的と思われる東大寺の鏝、釘、後漢—三国時代の鉄、日本刀(H-1)について写真1～6で示した。

資料提供は文化庁美術工芸課の松島健氏、東北大学名誉教授の井垣謙三氏、北里大学教授の島村匡氏、当研究所修復技術部であった。

表1 本測定に供された資料の記載
Table 1 Description of samples used for this report

整理分析 番号番号	資料所在地 資料名	推定年代
1) FQ 1	化学分析用の試薬	現代
2)	奈良県 東大寺仁王像 鎌倉時代	13世紀
FQ 2	鏝 3 3 (髷正面 右)	
FQ 3	鏝 1 6 8 (背面第二層材裾附近)	
FQ 4	釘 1 9 9 RL (右足 釧)	
FQ 5	釘 1 8 8 L3 (右足踵右側面)	
FQ 6	釘 1 9 7 RL (右足 釧)	
FQ 7	鏝 3 1 (髷正面 左)	
	文化庁松島健氏提供	
3) FQ 8	福山市 明王院本堂垂木 釘*)	17世紀
4) FQ 9	京都市 教王護国寺 五重の塔 釘*)	17世紀
5) FQ10	群馬県 世良田東照宮 鉄燈籠*)	1618年
6) FQ11	奈良県 当麻寺 釘	15世紀
7) FQ12	埼玉県 東松山古墳出土 鏝 A*)	6世紀
8) FQ13	大阪府 和泉市の古墳出土 刀子破片 A*)	5世紀初
9) FQ14	中国 後漢—三国時代の鉄鏝 東北大学名誉教授井垣謙三氏提供	2～3世紀
10) FQ15	日本刀(H-1)丸鍛え 鎌倉時代 東北大学名誉教授井垣謙三氏提供	13世紀
11) FQ16	San Cristbal 隕鉄 北里大学教授島村匡氏提供	

*)東京国立文化財研究所 修復技術部提供

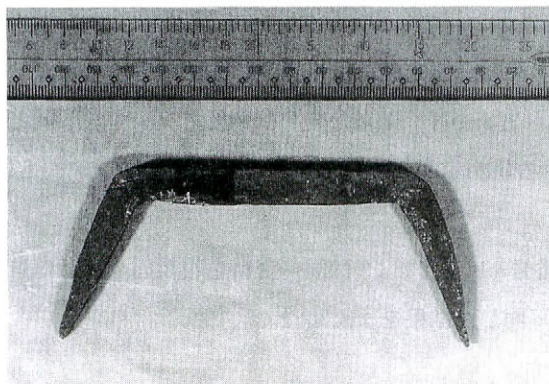


写真1 分析番号 FQ-3：東大寺南大門仁王像鏝 (168)

Photo 1 Sample Number FQ-3 : An iron cramp of No.168 used for the two Deva Kings of south gate, Todaiji temple.

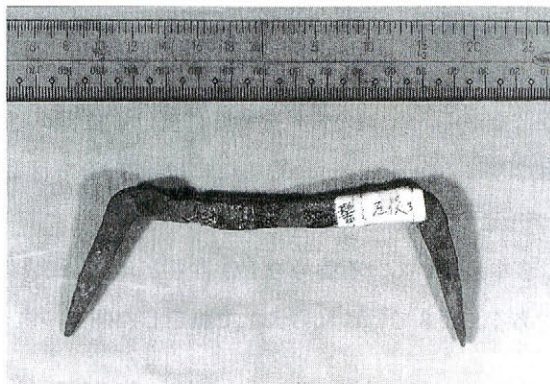


写真2 分析番号 FQ-7：東大寺南大門仁王像鏝 (31)

Photo 2 Sample Number FQ-7 : An iron cramp of No.31 used for the two Deva Kings of south gate, Todaiji temple.

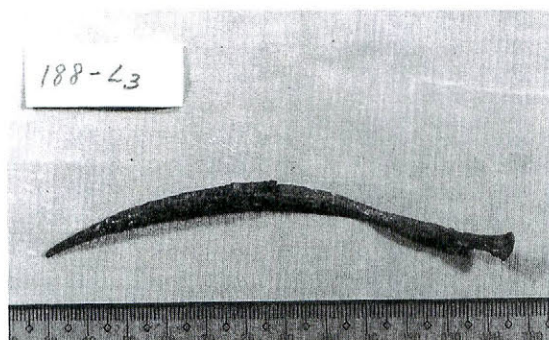


写真3 分析番号 FQ-5：東大寺南大門仁王像釘 (188-L3)

Photo 3 Sample Number FQ-5 : An iron nail of No.188-L3 used for the two Deva Kings of south gate, Todaiji temple.

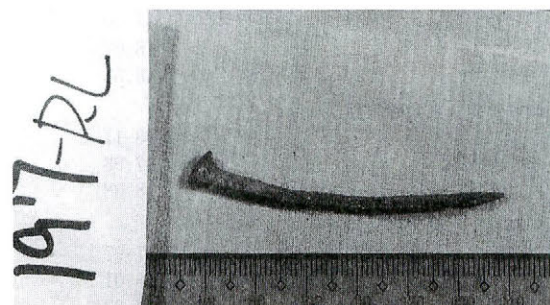


写真4 分析番号 FQ-6：東大寺南大門仁王像釘 (197-RL)

Photo 4 Sample Number FQ-6 : An iron nail of No. 197-RL used for the two Deva Kings of south gate, Todaiji temple.



写真5 分析番号 FQ-14：中国産鉄鏝 後漢～三国時代

Photo 5 Sample Number FQ-14 : A chisel of ancient China which was estimated to be produced during East Han or Three Kingdom period.

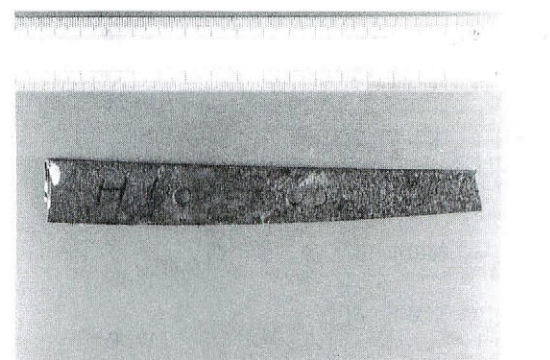


写真6 分析番号 FQ-15：日本刀 (H-1) 鎌倉時代

Photo 6 Sample Number FQ-15 : Japanese sword (H-1) which was estimated to be produced during Kamakura period.

5. 測定結果

これまでに測定された鉛同位体比の値を表2にまとめた。測定値は従来通りの方法で表現した。しかしながら、鉛204の質量分析時に於ける強度がいずれも小さく、従来と同じ信頼度で討論できる値とはなりにくかった。そこで、ここには鉛204を分母とする値が示されているが、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比の方が信頼性は高い。

表中に於いて分析番号を FQ 番号とした。細分化番号-1, -2, -3 は同一資料を複数回分析した値である。表3ではこれら表2で測定した個々の値を平均した結果をまとめた。

表2 測定された鉄資料の鉛同位体比
Table 2 Observed in iron artifacts lead isotope ratios

分 析 番 号	資料名	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$
FQ 1	現代鉛 (試薬)					
1-1		18.08	15.59	37.99	0.8624	2.101
1-2		18.00	15.54	37.88	0.8632	2.104
1-3		18.07	15.59	38.00	0.8629	2.103
平均		18.05	15.57	37.96	0.8628	2.103
FQ 2	東大寺 鋸33					
2-1		18.17	15.53	38.23	0.8551	2.104
2-2		17.98	15.37	37.85	0.8546	2.105
平均		18.08	15.45	38.04	0.8549	2.105
FQ 3	東大寺 鋸168					
3-1		17.97	15.51	37.92	0.8636	2.111
3-2		18.01	15.54	38.01	0.8631	2.111
平均		17.99	15.53	37.97	0.8544	2.111
FQ 4	東大寺 釘199RL					
4-1		18.48	15.93	39.24	0.8622	2.123
4-2		18.56	15.89	39.01	0.8561	2.101
4-3		18.49	15.99	38.68	0.8648	2.092
平均		18.52	15.94	38.98	0.8610	2.105
FQ 5	東大寺 釘188-L3					
5-1		17.47	15.07	36.91	0.8624	2.113
5-2		18.10	15.61	38.28	0.8626	2.115
平均		17.79	15.34	37.60	0.8625	2.114
FQ 6	東大寺 釘197-RL 6	18.36	15.88	38.78	0.8649	2.112
FQ 7	東大寺 鋸31					
7-1		18.30	15.63	38.58	0.8541	2.108
7-2		18.18	15.59	38.33	0.8577	2.109
平均		18.24	15.61	38.41	0.8559	2.109
FQ 8	福山市 釘 8	18.69	15.73	39.02	0.8417	2.088
FQ 9	京都市 釘					
9-1		17.95	15.29	37.52	0.8519	2.090
9-2		18.94	16.07	39.51	0.8486	2.087
平均		18.45	15.68	38.52	0.8503	2.089
FQ10	群馬県 鉄灯籠 10	17.99	15.55	37.91	0.8641	2.107
誤差		±0.03	±0.03	±0.10	±0.0010	±0.002

表 2 (続き) 測定された鉄資料の鉛同位体比

Table 2 Observed in iron artifacts lead isotope ratios

分析 番号	資料名	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$
FQ11	当麻寺 釘					
11		18.2 (± 0.1)	15.7 (± 0.1)	38.4 (± 0.3)	0.862 (± 0.003)	2.110 (± 0.006)*1)
FQ12	東松山古墳 鏃 A					
12-1		17.93	15.54	37.95	0.8668	2.116
12-2		17.66	15.28	37.31	0.8655	2.113
平均		17.80	15.41	37.63	0.8662	2.115
FQ13	和泉市の古墳 刀子 A					
13-1		17.81	15.35	37.45	0.8621	2.103
13-2		18.00	15.56	37.85	0.8644	2.102
平均		17.91	15.46	37.65	0.8633	2.103
FQ14	中国 鉄鏃					
14		15.03	14.78	35.00	0.9834	2.328
FQ15	日本刀 鎌倉時代					
15-1		18.00	15.55	38.06	0.8638	2.115
15-2		18.02	15.52	38.94	0.8615	2.106
平均		18.01	15.54	38.50	0.8627	2.111
FQ16	隕鉄 (~50ppbPb) 質量分析した鉛量21ng					
16		9.6 (± 0.1)	10.5 (± 0.1)	29.7 (± 0.3)	1.090 (± 0.003)	3.089 (± 0.006)*1)
誤差		± 0.03	± 0.03	± 0.1	± 0.0010	± 0.002
[(*1)誤差		± 0.1	± 0.1	± 0.3	± 0.003	± 0.006]

表 3 鉄資料の鉛同位体比のまとめ

Table 3 Summarized values of lead isotope ratios in iron artifacts

分析 番号	資料名	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$
FQ 1	現代鉛 (試薬)	18.05	15.57	37.96	0.8628	2.103
FQ 2	東大寺 鏃 33	18.08	15.45	38.04	0.8549	2.105
FQ 3	東大寺 鏃 168	17.99	15.53	37.97	0.8544	2.111
FQ 4	東大寺 釘 199RL	18.52	15.94	38.98	0.8610	2.105
FQ 5	東大寺 釘 188-L3	17.79	15.34	37.60	0.8625	2.114
FQ 6	東大寺 釘 197-RL	18.36	15.88	38.78	0.8649	2.112
FQ 7	東大寺 鏃 31	18.24	15.61	38.41	0.8559	2.109
FQ 8	福山市 釘	18.69	15.73	39.02	0.8417	2.088
FQ 9	京都市 釘	18.45	15.68	38.52	0.8503	2.089
FQ10	群馬県 鉄灯籠	17.99	15.55	37.91	0.8641	2.107
FQ11	当麻寺 釘	18.2	15.7	38.4	0.862	2.110(*)
FQ12	東松山古墳 鏃 A	17.80	15.41	37.63	0.8662	2.115
FQ13	和泉市 刀子 A	17.91	15.46	37.65	0.8633	2.103
FQ14	中国 鉄鏃	15.03	14.78	35.00	0.9834	2.328
FQ15	日本刀 鎌倉時代	18.01	15.54	38.50	0.8627	2.111
FQ16	隕鉄	9.6	10.5	29.7	1.090	3.089(*)
誤差		± 0.03	± 0.03	± 0.1	± 0.001	± 0.002
[(*)誤差		± 0.1	± 0.1	± 0.3	± 0.003	± 0.006]

6. 考 察

6.1 誤差の取り扱い

これらの測定において、問題とされるのは数値の信頼性である。信頼性は2つの問題点に集約される。1つは鉛を分離する化学処理中に外部から混入してくる汚染鉛量である。2つめは質量分析計自身のイオン強度のばらつきとその安定性である。

今回の測定において、これら2つの要素の影響を調べるために同一資料を2回以上測定することを原則とした。また隕鉄の鉛同位体比を測定することから、鉄の化学処理過程における汚染量についての情報を得た。

化学処理する間に汚染鉛が混入してくれば、隕鉄のようにその同位体比の値が非常に大きく異なる資料へは敏感に反映するはずである。隕鉄が始源鉛の同位体比を示すと仮定すると、表4で示される値となる(M. Tatsumoto et al.: 1973)。即ち、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比で9.307である。これに現代鉛の値、18~19という値の鉛が加われば9.307という値はすぐ10~12という値へ影響を受けるはずである。今回の測定では9.6となった。これは隕鉄の鉛濃度が50ppb程度であり、利用した資料重量は0.5g、鉛精製分離後の量が21ngである。それゆえ、質量分析した実質的な鉛量は20ng程度である。これより、汚染鉛量は約0.5ngと推定できる。鉄器の分析においてこの汚染量は無視出来ない量ではあるが、とりあえずは考察できると判断した。

表4 始源鉛の鉛同位体比*)
Table 4 Isotope ratios of primeval lead

資料名	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$
Canyon Diablo 隕鉄	9.307	10.294	29.476	1.1060	3.1671
トロイライト相					
測定誤差	±0.003	±0.003	±0.009		

*)Tatsumoto et al. (1973)

資料は原則として2回以上測定しているので、そのばらつきを図1と2で調べた。図には測定値と平均値が示されており、複数回の測定がかなり一致していると示された。このことは汚染の影響、測定の不安定さをかなり排除出来たためと推定できる。ただし、今回の測定では鉛量を定量するために ^{205}Pb を加えるなどの操作をしていないため、正確な鉛濃度は測定できなかった。

測定誤差で示されるように、測定値の安定性は非常に悪かった。これは質量分析において鉛強度を十分に得られなかったことが最大の原因と思われる。そして、ピーク強度が変化し、またピークを探すのに時間がかかり、同位体比を正確に測定できないことが多かった。今後の分析では、質量分析における鉛強度をいかに得るかが重要な問題点である。

なお、質量分析の質量分別計数は次のように求めた。即ち、試料鉛と同程度量の NBS 標準鉛(約30~50 ng) の同位体比を測定して、その測定値と標準鉛に与えられている絶対値を比較することにより質量分別計数を求めた。この値はほぼ $(1.0015 \pm 0.0005) / 1$ 質量単位であった。この値を実試料の測定値に乗ずることにより、規格化した。実試料を 8 個測定する際に標準鉛の 2 個を必ず加え、分別計数を毎回の質量分析時に測定した。これは各測定がどの程度変化するかを知るのに大切な測定であった。

6.2 産地推定の可能性

同一資料で 2 回以上鉛同位体比を測定した試料について図 1 と 2 で示した。この場合、鉛204を基本とした図は測定値に信頼性が薄いので、今回は $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ と $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比を利用した図だけで考察する。●は測定点で◇は平均値である。FQ 2, 3, 5 は誤差範囲内でそれぞれの数値が一致した。それ故平均値を利用すれば測定値として信頼性は高いと判断できる。それに反して、FQ 4 は 3 点が大きくばらついた。これは同一試料を 3 回独立して分析した値なのでどの値が正しいとも判断できない。このばらつきは試料自身の不均一性に依存する可能性がある。

図 2 ではその他の資料に関してほぼ誤差範囲程度のばらつきが見られた。もしもこの程度のばらつきで測定出来るならば測定値の信頼性は高い。

図 3 で、すべての資料の分布を示した。用いた値は平均値であり、●の大きさはほぼ誤差範囲を示す。A, B, C, D (馬淵久夫, 平尾良光: 1982a, 1982b, 1985, 1987, 1990; 平尾良光, 馬淵久夫: 1990) で示された領域は今までに示された弥生時代・古墳時代の銅鏡に主成分として含まれている鉛の同位体比分布領域である。A が華北, B が華南, C が日本, D が朝鮮半島産の鉛である。日本には当時鉛生産がなかったので、現代の鉛鉱石で代用した。

図からすると、右上に 1 点離れて位置する資料があった。この点は FQ14 で中国産と確実に分かっている鉄鏝と称する「のみ」あるいは「かな」の種類で、X 線透過写真から判断すると鑄造品である。その他の日本産と思われるほとんどの資料はかなり集約された領域に分布した。この図から判断すると、大部分の資料が日本産と推定されるので、これらのばらつきが日本という領域を意味している可能性は高い。鉄鏝がこれら日本産の資料から離れた位置を示したのは中国産であるためと理解できる。今後中国産であると確実に分かった資料の測定から中国領域が明らかになるであろう。

この図から判断すると、日本産の鉄に含まれる鉛が分布する領域と日本産の主要鉛鉱山が分布する領域とは少々異なっている。日本産の資料を考察するためには図 3 では各値の違いが小さいので図 4 で拡大した。この図で、個々の資料からすると、東大寺仁王像から得られた鉄釘および鏝は割合に似た値を示した。

京都と福山の資料が比較的に他の資料から外れているようにも見える。これらが日本国内における鉄の生産地の違いとどのように関連づいてくるのかは今後の問題であろう。これから資料数を増やすことで、国内における鉄の生産地の違いが示されるかも知れない。

ここで、測定された鉛の同位体比を考察する際に重要なことは鉛がどのような形で鉄のどこの部分

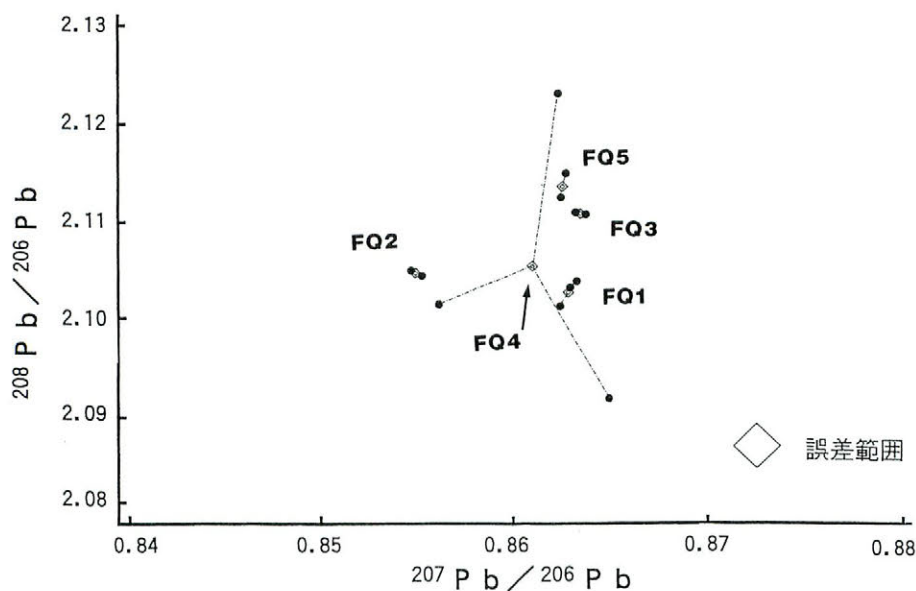


図1 鉛同位体比のばらつき(1)

東大寺の資料に関して：FQ4以外の試料はそれぞれの値は誤差範囲内で一致している

Fig. 1 Scattering range of lead isotope ratio (1) :

Several values of samples from Todaiji temple were agreed approximately in their error range even the values were scattered except for the sample number FQ4.

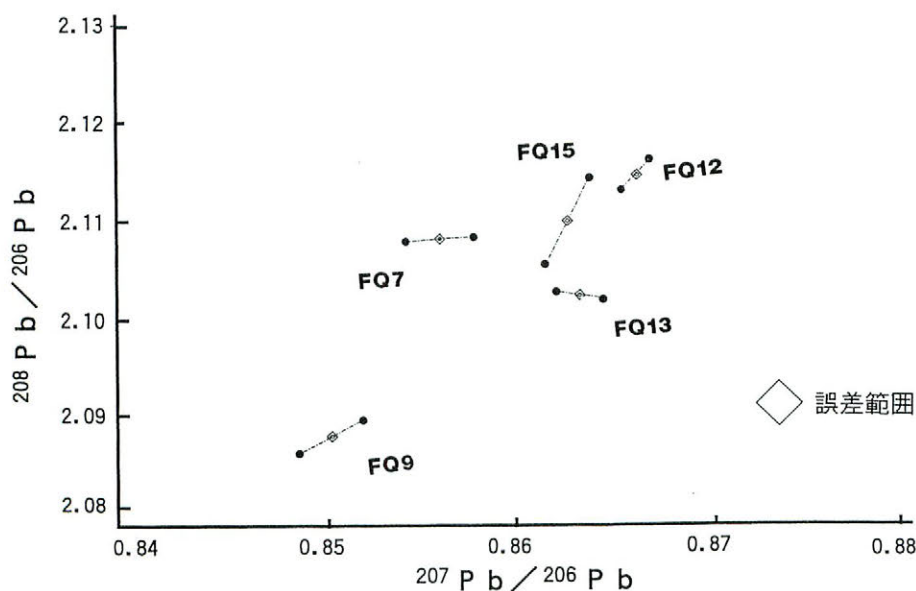


図2 鉛同位体比のばらつき(2)

東大寺以外の資料のばらつき：複数回の測定はほぼ誤差範囲内で一致していると判断できる。

Fig. 2 Scattering range of lead isotope ratio (2) :

Several values of samples of other than Todaiji temple samples showed also good agreement within the error range.

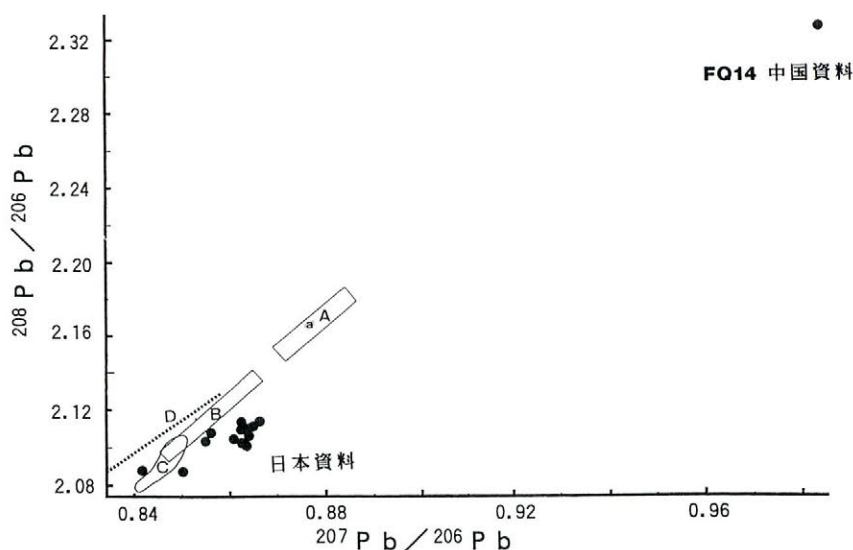


図3 全資料が示す鉛同位体比の分布

FQ14 の中国産と推定される資料はその他の日本産と推定される資料とははっきり異なった場所に位置した。

Fig. 3 Distribution of lead isotope ratios of samples analyzed

The sample FQ14 which was estimated to be Chinese source was situated clearly different position in the figure with the other samples which were thought to be produced in Japan.

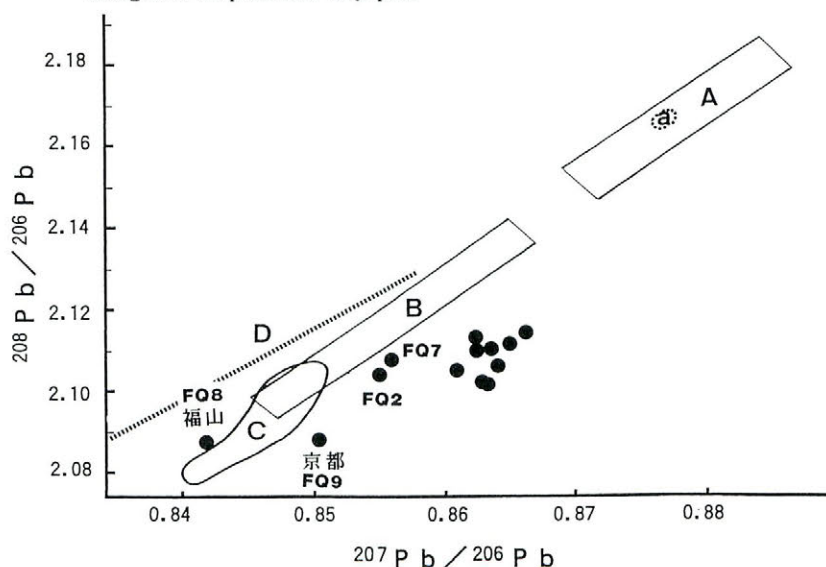


図4 日本産の資料が示す鉛同位体比の分布

FQ8〔福山市〕と FQ9〔京都市〕の資料は日本の中でも他の資料とはかなり異なった場所に位置した。

Fig. 4 Distribution of lead isotope ratios of Japanese source samples

Among the Japanese source samples, several samples, for instance FQ8 (Fukuyama City) and FQ9 (Kyoto City), showed slightly different values with the others.

に含まれているかによっては問題がないわけではない。例えば鉄器への鉛の混入は鉄材料の製錬時なのか、鍛造時にも含まれる可能性があるのか、また微小な鉄滓が鉄金属中に含まれているとも考えられ、この鉄滓中に含まれているのかなどである。今後、同位体比の測定が進み、測定値のまとめの時には心すべき問題である。

本来ならば、ここで個々の資料に関して、製作時期の問題、資料産地の問題を考察すべきなのだろうが、それをするにはまだ資料数が少なく、十分な考察ができないのが現状である。それ故、個々の資料に関しての考察は省く事とする。

鉛同位体比の値の精度がもう一つ上がらない点まだ十分とはいえないが、鉄中に含まれる鉛の同位体比を測定し、産地推定の可能性を示したことは今後考古学や金属製造技術の解明、あるいは日本と朝鮮半島あるいは中国との交流を考える上で重要な手がかりを与えると確信する。

本研究費の一部は文部省科学研究費補助金・一般研究 B、課題番号03451058および東京国立文化財研究所の特別研究「鉄器材料の歴史の変遷に関する研究」に依存して進められた。資料は文化庁美術工芸課の松島健氏、東北大学名誉教授の井垣謙三氏、北里大学教授の島村匡氏、当研究所修復技術部から提供を受けた。これらの諸氏に記して感謝します。最後に報告書をまとめるに当たり、小林直子嬢にお世話になったことを感謝します。

参 考 文 献

- 斎藤務・田口勇・岩崎廉 (1993) グロー放電質量分析装置による鉄資料の分析. 第10回日本文化財科学研究発表要旨集, p.104.
- 樋口隆康・山崎一雄・室住正世 (1983) 日本および中国出土の青銅器の鉛同位体比による研究, 室蘭工大における測定. 古文化財に関する保存科学と人文・自然科学. 文部省科学研究費特定研究 (1993)「古文化財」総括報告書, p.380-387.
- 平井昭司・前田一幸 (1989) 考古学的遺物の機器中性子放射化分析. 分析化学 38, p.667-673.
- 平井昭司 (1995) 国立歴史民俗博物館報告 第59集.
- 平尾良光・馬淵久夫 (1989) 表面電離型固体質量分析計 VG-Sector の規格化について. 保存科学 28, p.17-24.
- 平尾良光 (1989) 古代日本の青銅器の原料産地を訪ねて. 計測と制御 28, p.681-688.
- 平尾良光 (1990) 古代日本の青銅器. M.A.C.サイエンス 4, p.22-33.
- 平尾良光・馬淵久夫 (1990) 東海地方で出土した弥生時代および古墳時代青銅器の科学的調査. 都田地区発掘調査報告書 下巻ーテクノポリス用地内遺跡群の緊急発掘調査ー. 浜松市・浜松市教育委員会・(財)浜松市文化協会編, p.590-620.
- 松本哲一・平尾良光・岩崎公俊・福田悦子・花見英俊・木村幹 (1986) 炭素炉原子吸光法による環境試料中の鉛の定量. 分析化学 35, p.590-597.

- 松本哲一・斉藤裕子・平尾良光・木村幹 (1988) 炭素炉原子吸光法による標準岩石中の鉛の定量, 分析化学 37, p.112-115.
- 馬淵久夫・平尾良光 (1982a) 鉛同位体比法による漢式鏡の研究, MUSEUM 370, p.4-10.
- 馬淵久夫・平尾良光 (1982b) 鉛同位体比から見た銅鐸の原料, 考古学雑誌 68, p.42-62.
- 馬淵久夫・平尾良光・西田守夫 (1983) 鉛同位体比法による本邦出土青銅器の研究, 古文化財に関する保存科学と人文・自然科学/文部省科学研究費特定研究, p.388-408.
- 馬淵久夫・平尾良光 (1987) 東アジア鉛鉱石の同位体比—青銅器との関連を中心に—, 考古学雑誌 73, p.199-210.
- 馬淵久夫・平尾良光 (1990) 福岡県出土青銅器の鉛同位体比, 考古学雑誌 75, p.385-404.
- 山崎一雄・室住正世 (1970) 鉛の同位体比による産地分析の試み, 本邦出土の青銅器ならびに古銭について [予報], 考古学と自然科学 9, p.53-58.
- Bankmann, E. and Specker, H. (1958) Z.Anal. Chem. 162, p.18.
- Tatsumoto, M., Knight, R. J. and Allegre, C. J. (1973) Time differences in the formation of meteorites as indicated by $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, Science 180, p.1279-1283.
- Mabuchi, H., Hirao, Y. and Nishida, M. (1985) Lead isotope approach to the understanding of early Japanese bronze culture Archaeometry 27, p.131-159.

Possibility of provenance study of iron artifacts using lead isotope technique

Yoshimitsu HIRAO and Junko ENOMOTO

Tokyo National Research Institute of Cultural Properties

13-27 Uenokoen Taitoku Tokyo 〒 110, Japan

The provenance study of iron artifacts were performed using the lead isotope techniques. For the case of copper objects, many reports for the provenance studies were published and gave new information for the archaeological and historical considerations. However, iron objects contains about 1/10,000 of lead in compare with the copper objects, it was thought to be extremely difficult to measure the lead isotope ratios of iron artifacts for the provenance study. Even the lead concentration is so low as shown above, the lead isotope ratio measurement in iron artifacts were tried in this report. Lead in iron artifacts was extracted with usual wet chemical method with special care for contamination. In the analytical technique, after dissolving the iron artifacts, most of the iron was separated with solvent extraction method using MIBK and lead was purified by anion exchange method using hydrobromic acid media successively.

Lead in iron artifacts could be purified and be measured the isotope ratios with the contamination level of 0.5ngPb with this method.

The method was applied for 15 iron artifacts and the results of lead isotope ratio measurements suggested that the samples which was thought to be Chinese origin and Japanese origin were clearly separated each other by lead isotope ratios. More samples should be worked out for further precise provenance study of iron artifacts.