

鉛の同位体比による産地分析の試み 本邦出土の青銅鏡ならびに古銭について(予報)

山崎 一雄* 室住 正世**

1. ま え が き

この報告は1976年1月9日東京で行われた「考古学のための自然科学」研究会での講演をまとめたものであって、まだ予報的なものに過ぎない。鉛の同位体分析は室蘭工業大学の分析化学研究室内の質量分析計を用いて行い、実験の細かい点は技官中村精次、大学院学生日向誠の両氏が担当した。またここで用いた中国古銭は昭和43年函館市志海苔町の遺跡で出土したもので、¹⁾ 函館工専水上正勝氏が化学分析を行ったものを分与された。

2. 原 理

鉛には質量数204, 206, 207, 208の安定同位体が存在するが、この中204を除く他の3種は次の放射壊変の最終生成物である。

存在平均値			
^{238}U	$\rightarrow \dots\dots\dots \rightarrow$	^{206}Pb	25.1 %
^{235}U	$\rightarrow \dots\dots\dots \rightarrow$	^{207}Pb	21.7
^{232}Th	$\rightarrow \dots\dots\dots \rightarrow$	^{208}Pb	52.3
非放射性源の鉛		^{204}Pb	1.40

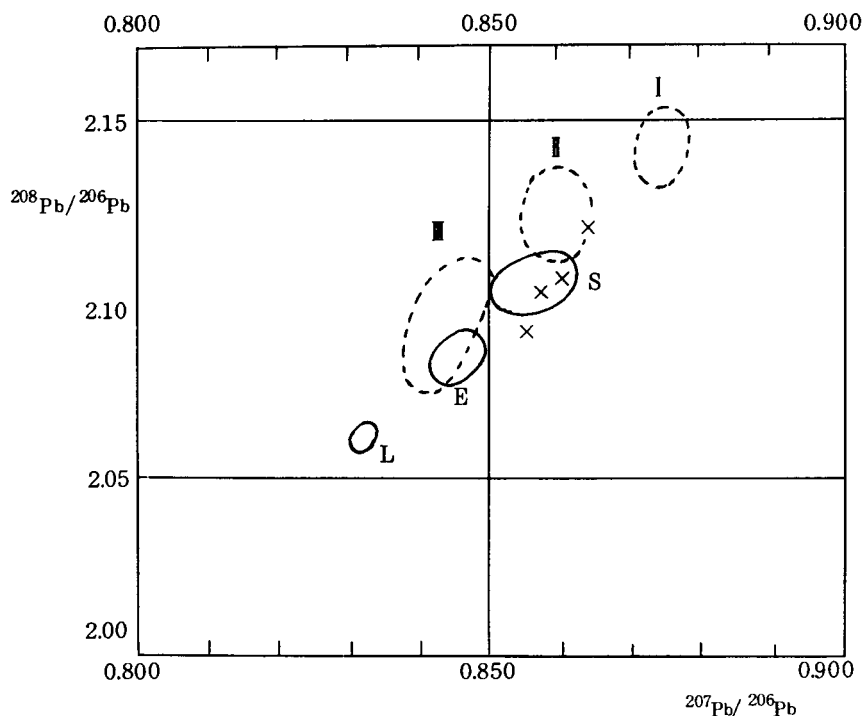
そしてこれらの存在比の平均は上に記した通りであるが、細かい数字はその鉛鉱物の生成時の地球化学的環境などによって変動する。たとえば異なる地質時代に生成した鉛鉱物中の同位体比は同一ではない。²⁾ したがって鉛を含んだ遺物中の鉛の同位体比を精密に測定して、その異同によって原料として用いられた鉱物を産出した鉛鉱山を区別し、さらにすすんでその鉛を含む遺物の産地を判別することができると予想される。これが1965年米国コーニングガラス博物館のBrillが考えた方法の原理である。彼はローマ時代に採掘されていた英国、スペイン、ギリシャなどの鉛鉱山の跡をしらべ、そこで採取した鉛鉱石の同位体比を分析すると共に、一方では欧州各地で出土した遺物

* 名古屋大学理学部、名古屋市千種区不老町(名誉教授)

** 室蘭工業大学、室蘭市水元町

中の鉛の同位体比を求め、予想通りこの両者の比較によってある程度いわゆる産地分析ができることを確めた。³⁾ 彼はワシントンの標準局(NBS)と協同して、その質量分析計を使用している。

同位体比の測定はふつう 206/204, 207/204, 208/204 として結果が表示されるが、これを図示するために Brill 等は 208/206, 207/206 を両座標軸にとっている。この表示法の可否については議論があると思われるが、Brill 等の結果の一部を第1図に示す。図から明かなように L, E および S で示されるギリシア(Laurion 鉱山)、英国、スペインの3国の鉛鉱山の鉛の同位体比はそれぞれほぼ一群にまとまっている。そしてこれらの鉱山の鉛を用いたと判定される遺物も相当数発見され、それらの同位体比が図中の L, E, S のグループとなっているのである。



第1図 古鏡および古銭の鉛同位体比

L, E, S は Brill 等の値(本文参照)。I は漢鏡, II は北宋銭, III は日本の方鉛鉱の値。
×は大塚山出土の鏡(第1, 第2表より換算して図示)。

Isotope ratios in ancient mirrors and coins.

The groups L, E and S denote the Laurion (Greece), English and Spanish groups [Brill et al. (1967)]. The groups, I, II and III indicate the isotope ratios of Han mirrors, Northern Sung coins and Japanese galena ores. The values of Wei mirrors excavated in the Otsukayama tomb are marked with x.

3. 日本出土の遺物への応用

1965年ボストンにおける「美術品の研究に対する自然科学の応用」という会議で Brill がはじめてこの研究を発表した時、講演をきいた山崎はこの方法を日本における青銅器に応用すれば種々の問題を解決できる可能性があると感じた。帰国後質量分析計によって鉛同位体比の測定を行うことができる研究室をさがしたが、名古屋大学内の質量分析計による予備実験は精度不足のため失敗に終わった。一方山崎は年来の友人である Brill から鉛製の遺物の破片の提供を求められ、梅原末治教授からの依頼で山崎が分析した福岡県唐津出土の鉛鉛の試料の残りである微小片を送った。その測定結果は2年後やっと Brill から送附されて来たが次の通りであった。

$$207/206 = 0.8500$$

$$208/206 = 2.1076$$

$$204/206 = 0.05437$$

ワシントンの標準局 (NBS) の質量分析計はその後改良されて青銅、ガラスなど鉛を含む遺物を、鉛を分離せずそのまま直接測定にかけることが可能になり、若干の遺物を1974年米国に送ったが、その結果はまだ到着しない。一方国内での研究は室蘭工大の室住研究室の質量分析計によって1975年後半青銅鏡および古銭についての結果が得られるようになったので、その一部を予報として講演した次第である。

室蘭工大の質量分析計は日立 RMU-6 型で、イオンの軌道半径 20 cm、加速電圧 3600 V、光電子増倍管により増幅するペン記録方式であるが、試料の準備、空気および試薬からの汚染防止、測定法の詳細などはすべて本報告にゆずりこみでは述べない。

(1) 古 銭

函館で発掘された中国古銭の中水上が化学分析を行ったのは6種であって、その中同位体比を測定したのは5種である。元祐通宝は文字の書体によって2種に分れる。

寛永通宝は別に入手したもので出所不明である。これら古銭は何れも銅、錫、鉛を含み青銅に属する。結果を第1表と第1図に示すが、中国古銭の中唐の開通元宝を除く北宋の4種は一群となり、おそらくは類似した地質、地球化学的環境で生成した鉛を用いて鑄造されたものと見られる。寛永通宝の同位体比は日本産の方鉛鉱（文献値⁴⁾）の値に近い。開通元宝の値は北宋の古銭の値とは異なり、むしろ日本の方鉛鉱の値に近いが、これは唐銭の数値が他にないため比較することができない。この値の解釈は今後の課題である。

一般的に言えば古銭はそれ以前の貨幣を原料としてつくられることが多く、はたしてその時代に採掘された鉛石のみを使用しているかどうか疑問である。またこゝで測定した北宋古銭の試料についても、その銭貨学的な考証が十分には行われていない。

なおこれら古銭は中国産の鉛を含む試料としてたまたま入手したので測定したものであり、青銅鏡と比較する目的ではないことを記しておく。

第1表 古銭中の鉛の同位体比と C. V.*

Isotope ratios in ancient Chinese and Japanese coins.

Sample No. 1 is Japanese and samples Nos. 2-6 are Chinese coins. Among them No. 2 is a Tang coin, and others are Northern Sung coins.

試 料		206/204	207/204	208/204	n(測定回数)
1 寛永通宝	(1636 年)	18.5 ₀ (0.3)	15.6 ₃ (0.5)	38.4 ₇ (0.8)	17
		18.5 ₀ (0.7)	15.5 ₇ (0.6)	38.8 ₆ (0.9)	13
2 開通元宝	(唐, 初鑄 621 年)	18.3 ₃ (1.0)	15.5 ₆ (0.8)	38.0 ₅ (0.9)	13
		18.2 ₇ (0.4)	15.5 ₀ (0.5)	38.0 ₆ (0.6)	13
3 元祐通宝 (テン書)	北宋 (11世紀)	17.9 ₂ (0.7)	15.3 ₃ (0.7)	38.2 ₅ (0.7)	29
		18.1 ₁ (0.4)	15.5 ₃ (0.4)	38.2 ₅ (0.5)	39
4 熈寧元宝		18.2 ₀ (0.7)	15.6 ₁ (0.6)	38.5 ₆ (1.0)	13
		18.0 ₅ (0.7)	15.5 ₁ (0.7)	38.0 ₈ (0.7)	29
5 元豐通宝		17.9 ₅ (1.1)	15.4 ₄ (0.7)	37.9 ₁ (0.7)	17
		17.9 ₅ (0.5)	15.4 ₇ (0.4)	38.1 ₇ (0.6)	19
		17.9 ₇ (0.3)	15.4 ₇ (0.3)	38.0 ₀ (0.4)	13
6 元祐通宝 (真書)		17.9 ₄ (0.5)	15.4 ₇ (0.7)	37.9 ₅ (0.8)	13
		17.9 ₁ (0.3)	15.4 ₅ (0.4)	37.8 ₂ (0.5)	25
		17.9 ₇ (0.4)	15.4 ₃ (0.7)	38.3 ₂ (1.2)	11

* coefficient of variation (%)

(2) 青銅鏡

同位体比測定に用いた古鏡は九州大学文学部考古学研究室岡崎敬教授の依頼により山崎が化学分析を行った福岡県立岩および須玖出土の前漢鏡4面と、京都大学考古学研究室からの依頼により分析した京都府大塚山出土の鏡の一部5面(内行花文鏡1, 三角縁神獣鏡4)である。

それらの結果を第2表にかゝげ、第1図に図示した。大塚山の鏡については番号のつけ方が研究者により異なり混乱があるが、こゝでは樋口隆康教授の報告⁵⁾の番号にしたがっている。

第2図から明かなように漢鏡は立岩、須玖、大塚山(No.1)を含めて一群をなし、魏の鏡といわれる三角縁神獣鏡はそれらとは別の群を形成するが如くであるが、まだ測定数が少ないから議論は控えることにする。鏡の原料に用いられた鉛鉱石の同位体比の異同については、測定精度の問題を

十分考慮しなければならないから、慎重を要する。また結果の解釈については、試料の選択と共に考古学者との密接な協力が必要なことは言うまでもない。

第2表 古鏡中の鉛の同位体比と C. V.*

Isotope ratios in ancient bronze mirrors.

Samples Nos. 7-11 are Han mirrors, while samples 12-15 Wei mirrors.

試料	206/204	207/204	208/204	n(測定回数)
7 内行花文鏡(立岩)	{ 17.88 (0.8) 17.69 (0.8)	{ 15.65 (1.1) 15.56 (1.4)	{ 38.23 (1.4) 37.84 (2.4)	{ 25 7
8 星雲文鏡(須玖)	{ 17.68 (1.3) 17.63 (0.5)	{ 15.45 (1.9) 15.43 (0.4)	{ 37.86 (0.7) 37.67 (0.5)	{ 7 31
9 草葉文鏡(須玖)	{ 17.64 (0.9) 17.68 (0.6)	{ 15.46 (0.9) 15.47 (0.7)	{ 37.98 (1.2) 38.07 (0.8)	{ 11 21
10 重圈文鏡(須玖)	17.80 (0.7)	15.49 (0.5)	38.05 (0.5)	11
11 内行花文鏡(大塚山)	{ 17.76 (1.1) 17.85 (1.0)	{ 15.48 (0.7) 15.56 (1.4)	{ 37.85 (1.0) 38.25 (2.3)	{ 21 11
12 三角縁神獣鏡 (大塚山) Na 3	18.07 (0.5)	15.50 (0.6)	38.00 (0.5)	7
13 " Na 4	18.22 (1.0)	15.72 (1.5)	38.76 (1.1)	15
14 " Na 6	{ 18.55 (3.5) 18.23 (0.8)	{ 15.57 (0.9) 15.57 (0.6)	{ 37.63 (5.2) 38.12 (1.4)	{ 7 19
15 " Na 13	18.27 (0.7)	15.71 (1.0)	38.47 (1.2)	13

* coefficient of variation(%)

4. 今後の課題

鉛の同位体比は、鉛鉱石から金属鉛を製し、さらにそれから各種の鉛化合物を調製する過程においては変動しない。したがって他の質量数の小さい硫黄などの測定におけるような化学変化の途中における同位体比の変動を考慮せずに行える利点があり、また試料の分量もきわめて微量で足りる。一方類似した同位体比をもつ鉛鉱床は1箇所とは限らないこと、また異なる出所の鉛を混合し、あるいは回収した鉛を再使用した場合には同位体比は混乱した値を与えるという欠点がある。

今までの Brill の結果ではまだ混合物の場合を発見していないようである。

何れにしてもこの方法は従来の化学分析のみでは明かにしにくい原料の出所を解明する手がかりを与える新しい方法である。しかし今後測定精度の向上など技術面の改善を行うほか、何を測定の対象に選ぶべきかということがもっと重要な問題である。

参 考 文 献

- 1) “函館志海苔古銭”, 市立函館博物館 (1973).
- 2) K. Rankama : *Progress in isotope geology*, p. 470 (1963).
- 3) R. H. Brill, J. M. Wampler : “Application of Science in Examination of Works of Art”, Museum of Fine Arts, Boston (1967), p. 155; R. H. Brill, I. L. Barnes, B. Adams : *Recent Advances in Science and Technology of Materials*, 3, 9 (1973)
- 4) 酒井, 佐藤 : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 15, 1 (1938); 佐藤, 佐々木 : *Econ. Geology*, 68, 547 (1973); 佐藤, Slawson, Kanasewich : *Geochem. J.*, 7, 115 (1973).
- 5) 樋口隆康, 史林, 36, 91 (1953). 大塚山古墳についての報告書は梅原末治 : 椿井大塚山古墳 (京都府文化財調査報告, 第 23 冊) (1964) があるが, この中の鏡の番号は別である。

Lead Isotopes in Ancient Bronze Mirrors and Coins excavated in Japan (Preliminary Note)

*Kazuo YAMASAKI and **Masayo MUROZUMI

* Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya Univ., Furoh-cho, Nagoya

** Muroran Inst. Technology, Mizumoto-cho, Muroran

Lead isotope ratios in five Han mirrors, four Wei mirrors (triangular-rimmed mirror with god and animal designs), one Han coin, four Northern Sung coins, and one Japanese coin (14th Century) were determined by mass spectrometry. The results are listed in Tables 1 and 2, and shown in Fig. 1. The isotope ratios are different for the Han and Wei mirrors, suggesting different origins of lead. The isotope ratios of the Northern Sung coins belong to another different group. The Japanese coin shows the same isotope ratios with the galena ores occurring in Japan.