

# 愛知県岡崎市の車塚遺跡から出土した耳環の鉛同位体比

別府大学文化財研究所

西田京平

平尾良光

## 1. はじめに

愛知県埋蔵文化財センターの鬼頭剛氏から、愛知県岡崎市の車塚遺跡から出土した耳環 6点に関して、自然科学的な測定の依頼を受ける。そこで、化学組成と鉛同位体比の測定から資料の材質および産地に関する情報を得たので報告する。

## 2. 資料

資料が出土した車塚遺跡は愛知県岡崎市岩津町車塚地内 (N 35° 0' 46"、E 137° 10' 23") にあり、古代から中世の遺構が検出されている。本遺構の中で 09A 区の 888SZ 円墳から銅芯銀貼り、銅芯金貼りの耳環が出土している(\*1)。これら資料の写真を写真 1 から 5 として示す。資料は写真で示される 5 点と破片となっていた 1 点であり、資料の出土遺構などは表 1 で示す。

## 3. 測定

### 3.1 化学組成

資料の化学組成の測定には蛍光 X 線分析法を用いる。蛍光 X 線分析法は資料に X 線を照射すると、資料を構成する元素の種類とその濃度によってそれぞれ異なるエネルギー（強度）と数の蛍光 X 線が発生する。この蛍光 X 線のエネルギーと数を測定することで、資料に含まれる元素の種類（化学組成）や濃度を知ることができる。資料表面の化学組成に強く影響を受ける特徴があり、劣化が進んだ資料を分析する場合には錆や偏析などで元素が移動するため、本来の化学組成を求めることができない場合もある。今回の測定には別府大学に設置されている SII ナノテクノロジー社製の蛍光 X 線分析装置 SEA5230A を用いる。測定条件は測定時間：300 秒、雰囲気：大気、X 線管電圧：50kV、管電流：最適測定条件へ自動制御（ $\sim 200 \mu\text{A}$ ）、測定面積：約 1mm $\phi$  である(\*2)。

得られた化学組成を表 2 で示す。

### 3.2 鉛同位体比法

材料産地の推定には鉛同位体比法を用いる。鉛同位体比の測定には別府大学に設置されているサーモエレクトロン社製表面電離型質量分析計 MAT262 を用いる(\*3)。

#### 3-2-1) 鉛同位体比法の原理

鉛 (Pb) は地球が誕生した時にできた岩石の中にウラン (U) やトリウム (Th) などの他元素と共に含まれていたと推定される。鉛には  $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$  の同位体がある。時間が経つと岩石中に含まれていた  $^{238}\text{U}$  は  $^{206}\text{Pb}$  へ、 $^{235}\text{U}$  は  $^{207}\text{Pb}$  へ、 $^{232}\text{Th}$  は  $^{208}\text{Pb}$  へ自然に

変化（壊変）する。この時の変化は地質学的な時間をかけてゆっくりと、放射能を出しながら、またウランとトリウムが減少する速度が異なるため、各鉛同位体の増加量は異なる。それ故、岩石中の鉛とウラン・トリウム濃度、および岩石中で鉛とウラン・トリウムが共存していた時間の長さによってそれぞれの鉛の同位体の量比が異なる。この岩石が地殻変動などを受け、これら鉛が抽出されて鉛鉱山を形成すると考えられる。この鉱山に含まれる  $^{204}\text{Pb}$  量と  $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$  の量比はそれぞれの鉛鉱山ごとに独自の経歴があるため、異なった鉛同位体比値となる。それ故産地によって特徴ある同位体比を示すため、鉛同位体比の違いは鉛の産地を示すことになる。今までの研究によって、東アジア地域の鉛と文化財資料の産地の関係は徐々に解明されつつある（\*5,6）。

### 3-2-2) 測定方法

採取された微量試料を石英製ビーカーに入れ、硝酸を加えて溶解する。この溶液に白金電極を入れて、直流 2V で電気分解し、鉛を二酸化鉛として陽極に集める。析出した二酸化鉛を硝酸と過酸化水素水で溶解し、鉛濃度を測定する。この溶液から 0.2  $\mu\text{g}$  の鉛を分取し、リン酸とシリカゲルを加えてレニウムフィラメント上に載せ、質量分析計内にセットする。分析計の諸条件を整え、測定温度を 1200°C に設定し、鉛同位体比を測定する。同一条件で測定した標準鉛 NBS-SRM-981 で規格化し、測定値とする。

### 3-2-3) 測定値の表し方

鉛同位体比の測定値を表わす方法として、**図 1** のように縦軸が  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  の値、横軸が  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  の値である図を A 式図として用いる。また **図 2** のように縦軸が  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  の値、横軸が  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  の値である図を B 式図として利用する。これらの図において、中国前漢鏡が主として分布する領域を後の資料との比較から中国華北産鉛の領域、中国後漢鏡および三国時代の銅鏡が分布する領域を後の資料との比較から中国華南産鉛の領域と仮定する。現代日本産の主要鉛鉱石が集中する領域を日本産鉛の領域とする。そして多鈕細文鏡が分布する領域を朝鮮半島産鉛の領域と仮定する。

これらの図は主として日本の弥生時代の青銅製品を測定して得られており、古墳時代の資料にどれだけ応用できるかは定かでないが、ひとつの比較材料として利用する。

得られた鉛同位体比値を **表 3** で示す。資料は純銅製品なので、本質的には鉛が含まれていない。資料に含まれる鉛量は極めて少なかったが、とにかく同位体比を測定できた。資料 6 からは測定できるほどの鉛を集められなかったため、鉛同位体比を測定できなかった。

## 4 結果

### 4-1) 化学組成

**表 2** に各資料の銅部分と金銀塗膜面の化学組成を載せる。地金部分の化学組成はどの資料も銅濃度が 100% と高いので純銅である。純銅であるため、鉛や鉄の濃度が低くなっていると判断される。資料 2 のヒ素 (As) 濃度が 14% と高い値を示している。銅 86%、ヒ素 14% という化学組成を持つ銅-ヒ素合金は一般的にはあり得ない。鍍やヒ素の偏析でたまたまヒ素が多い部分を測定したのかもしれない。他に鉛やスズなどが含まれていないこ

とから、この資料も純銅製あるいはヒ素を含んだ銅である可能性がある。

鍍金銀部分に関しては、資料番号1と5で金濃度が高く、また目視観察で金色に光っていることから、鍍金されていたと判断される。資料番号2, 3, 4, 6には金と共に銀が検出されている。そこでこの部分には銅の芯があり、これに鍍金し、さらにその上に水銀で鍍銀していると推定される。鍍金・鍍銀した場合は加熱して水銀を蒸発させるが、金の上に銀を載せた場合には水銀が残りやすい結果が示されている(\*7,8)。それ故、金と銀が検出される資料には水銀が残っているケースが多いと判断できる。金と銀を層状ではなく、混合して鍍金銀したとも考えられる。しかし、金と銀が50%ずつの合金はほとんど銀色を呈するので、本資料のように銀が約60%、金が約30-40%であることは見た目には完全に銀色である。このことから金を加える意味がないと思われる。それ故、これらの耳環は銀色を呈するように意図的に作られたと推測される。鍍銀は銅の上には直接載りにくいとも言われるので、まず銅の表面に鍍金してから鍍銀したと推測される。

#### 4-2) 鉛同位体比

得られた表3の値をA式図・B式図に図1と図2として作図する。まず、資料番号1, 2, 4は両図でほとんど同一の場所に位置することから、材料産地は同一である可能性がある。図1と図2の両図で耳環1～5はA式図で中国華南産材料の領域下辺付近に位置しており、B式図では日本産材料領域に位置している。古墳時代には日本で銅の生産はまだ始まっていなかったと推測されるので、日本産材料とは判断しにくい。少なくとも華南産材料ではなさそうである。そこで比較のために今までに測定された耳環の鉛同位体比を図3と図4として示す(\*9)。今までの耳環資料の鉛同位体比は中国産材料であるA領域、B領域よりもかなり広く分布しており、中国産材料であったとしてもいわゆる銅鏡を製作した材料とは分布系統が異なっている。耳環資料のかなりの部分がA式図で中国華南産材料領域の下辺部分に集まっており、またB式図でも華南産材料領域の下辺部に集まっていることから、材料は華南産であるとは認めにくい。これらの値を示す朝鮮半島産材料もまだ判らない故、産地を積極的に推定しにくいのが現状である。考古学的に耳環は朝鮮半島で製作されたと推測される例が多いことから朝鮮半島産である可能性を否定できない。A式図右上に拵がった試料は鉛鉱石の分布(\*10)から朝鮮半島北部の材料である可能性が示唆される。またA式図で左下方向の3資料は弥生時代のカルメル修道院の銅釧に類似した値が見られ、朝鮮半島産材料であろう(\*11)。

本資料を含むかなりの数の資料が同位体比的にまとまっていることから、耳環を製作する集団があったのかもしれない。この場合、銅材料は混合されていることも考えられ、産地の判定は難しくなる。

耳環に関しては比較資料が少なく、全体の傾向を把握できていないので、本資料についても産地を推定しにくい状況である。

図3と図4で示される全資料33点の中でA式図とB式図で華南産材料領域に含まれる資料は2～3点である。

#### 引用文献

- 1) 平成20年度 愛知県埋蔵文化財センター年報 p28-p29(2008);平成21年度 愛知県埋蔵文化財センター年報 p35-p38(2009);平成22年度 愛知県埋蔵文化財センター年報 p29-p30(2010);平成23年度 愛知県埋蔵文化財センター年報 p23-p26(2011)
- 2) 平尾良光, 山岸良二 1998「石器・土器・装飾品を探る」『文化財を探る科学の目②』国土社;早川泰弘, 平尾良光: 各種の蛍光X線分析装置による文化財資料の分析, 保存科学,137-146(1998);大野克美, 川瀬晃, 中村利廣:『X線分析法』共立出版(東京)(1987);中井泉:『蛍光X線分析の実際』,日本分析化学会X線分析研究懇談会監修,朝倉書店(2005)
- 3) 平尾良光, 馬淵久夫:「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、p17-24、1989年;平尾良光・山岸良二編:「青銅鏡・銅鐸・鉄剣を探る」『文化財を探る科学の眼-3』,国土社(東京), pp56(1998);
- 4) 平尾良光, 榎本淳子: 弥生時代青銅器の鉛同位体比, 『古代青銅の流通と鑄造』, 平尾良光編, 鶴山堂(東京), p29-161(1999)
- 5) 平尾良光, 早川泰弘, 金正耀, トム・チェイス: 古代中国青銅器の自然科学的研究, 「古代東アジア青銅の流通」, 平尾良光編, 鶴山堂(東京), p93-140(2001)
- 6) 平尾良光, 榎本淳子: 弥生時代青銅器の鉛同位体比, 『古代青銅の流通と鑄造』, 平尾良光編, 鶴山堂(東京), p29-161(1999)
- 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, 27-34 (1989)
- 8) Yoshimitsu HIRAO, Yasuhiro HAYAKAWA and Junko ENOMOTO: Chemical Composition of Cultural Objects and their Technique 「Nondestructive Examination of Cultural Objects -Recent Advances in X-ray Analysis-」, 『The 28th International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property』, Tokyo Nat. Res. Inst. Cult. Prop., p37-44(2006)
- 9) 平尾良光: 鉛から見える世界, 『文化財学へのいざない(平尾良光先生古稀記念論集)』 p 25-108(2013)
- 10) 馬淵久夫, 平尾良光: 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, 199-210 (1987)
- 11) 馬淵久夫, 平尾良光: 福岡県出土青銅器の鉛同位体比, 考古学雑誌 75, 385-404(1990)

表1 資料のまとめ

資料番号	出土地	出土場所	出土位置	日時
耳環資料1	車塚遺跡		3VKZ09B 7F888SZ Dot186	20100106
耳環資料2	車塚遺跡		3VKZ09B 7F3n 888SZ 2区	20091221
耳環資料3	車塚遺跡		3VKZ10A 29	
耳環資料4	車塚遺跡		3VKZ10A 32	
耳環資料5	車塚遺跡		3VKZ10A 10A 7F11q 013SK-1	20110126
耳環資料6	車塚遺跡			

表2 愛知県岡崎市の車塚遺跡から出土した耳環の化学組成(質量%)

資料番号	資料名_測定箇所	Cr	Fe	Cu	As	Ag	Au	Hg	Pb
1	地金部分		0.1	100		0.1			0.01
1	鍍金表面		0.2	1.3	0.2	4	94		0.04
2	地金部分		0.1	86	14				0.01
2	鍍金表面			10		67	18	6	
3	地金部分			100					0.1
3	鍍金表面		0.1	3		65	32	0	
4	地金部分		0.2	100		0.9			0.3
4	鍍金表面		0.1	3		59	32		
5	地金部分		0.2	100			0.5		0.04
5	鍍金表面			10		0.5	89		
6	鍍金板(耳環から剥落か)		0.2	9		46	39	6	

これら数値は別府大でクリーニング処理した後に測定された値である。

表3 愛知県岡崎市の車塚遺跡から出土した耳環の鉛同位体比

資料番号	資料名	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	分析番号
1	耳環-1	18.324	15.592	38.472	0.8509	2.0996	BP5919
2	耳環-2	18.304	15.571	38.412	0.8507	2.0985	BP5919
3	耳環-3	18.495	15.660	38.739	0.8467	2.0946	BP5920
4	耳環-4	18.320	15.577	38.445	0.8503	2.0986	BP5924
5	耳環-5	18.194	15.556	38.359	0.8550	2.1083	BP5925
誤差範囲(1σ)		±0.010	±0.010	±0.030	±0.0003	±0.0006	

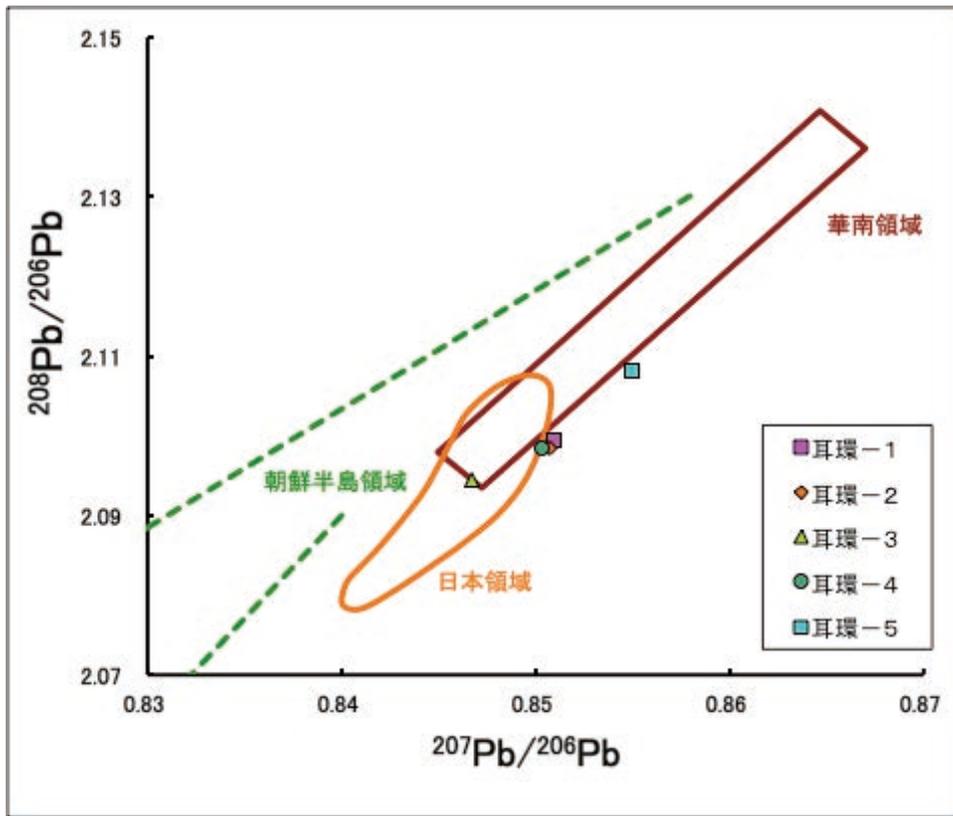


図1 愛知県岡崎市の車塚遺跡から出土した耳環の鉛同位体比（A式図）

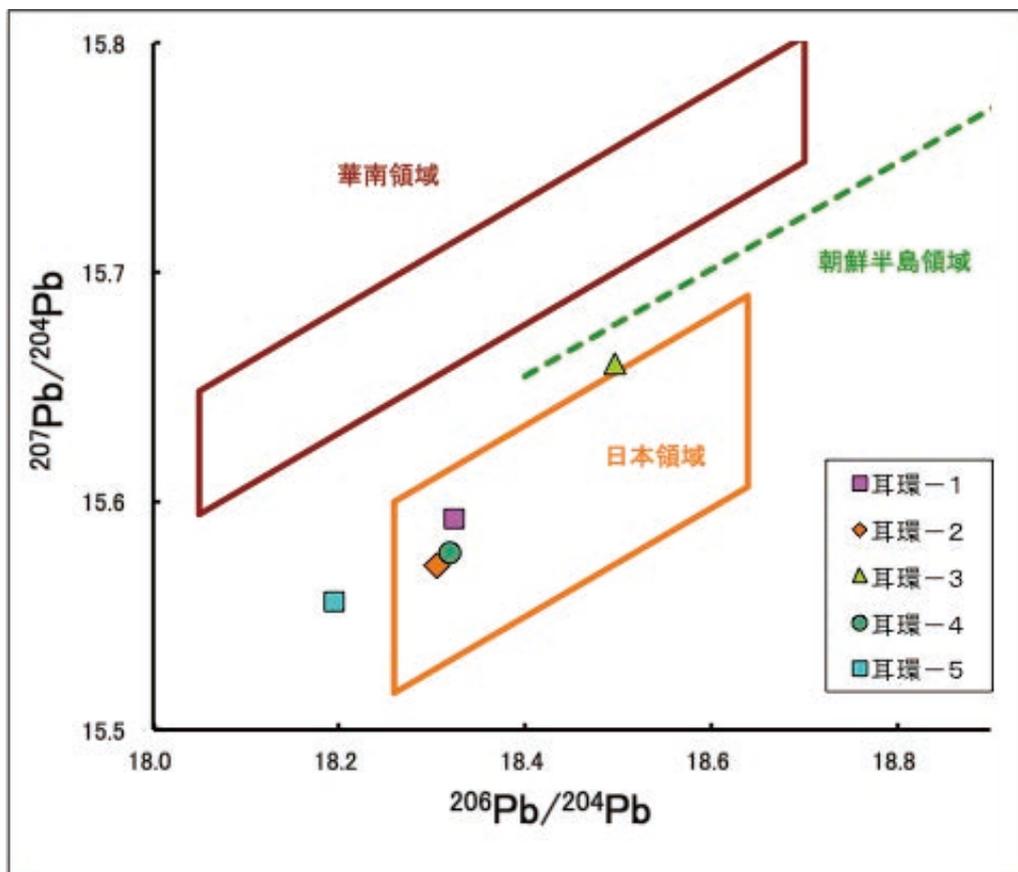


図2 愛知県岡崎市の車塚遺跡から出土した耳環の鉛同位体比（B式図）

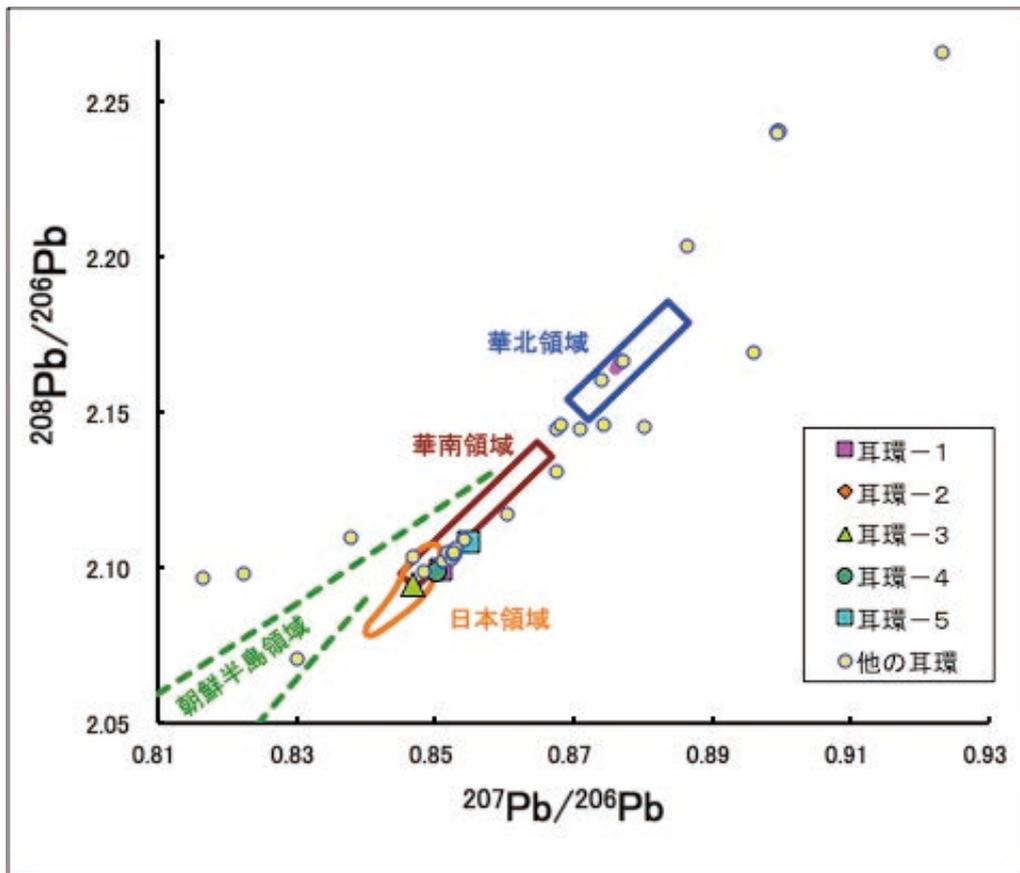


図3 今までに測定された耳環と本資料の鉛同位体比 (A式図)

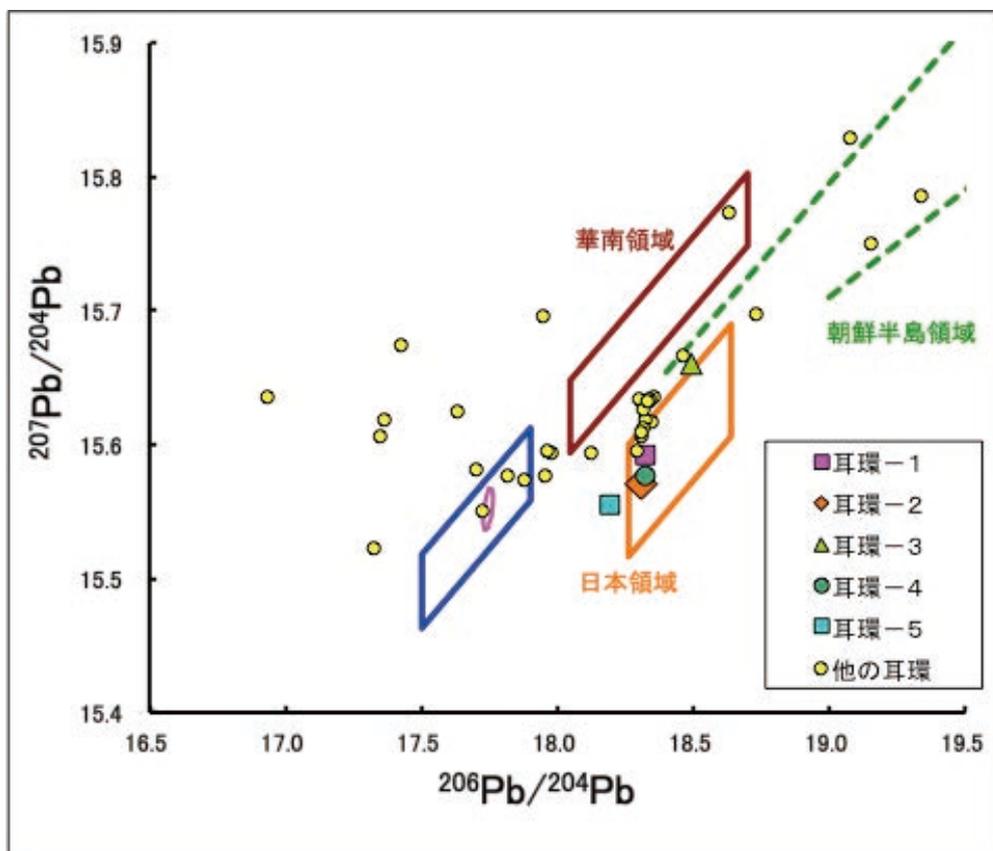


図4 今までに測定された耳環と本資料の鉛同位体比 (B式図)



写真1 耳環1 (写真は愛知県埋蔵文化財センター 鬼頭氏提供)



写真2 耳環2 (写真は愛知県埋蔵文化財センター 鬼頭氏提供)



写真3 耳環3 (写真は愛知県埋蔵文化財センター 鬼頭氏提供)



写真4 耳環4 (写真は愛知県埋蔵文化財センター 鬼頭氏提供)



写真5 耳環5 (写真は愛知県埋蔵文化財センター 鬼頭氏提供)