

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23300322

研究課題名(和文) スズ同位体トレーサーによる青銅器のリサイクルの検証

研究課題名(英文) Examination of recycle use of bronze using Sn isotope tracer

研究代表者

中井 俊一 (Shun'ichi, Nakai)

東京大学・地震研究所・教授

研究者番号：50188869

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,700,000 円、(間接経費) 3,210,000 円

研究成果の概要(和文)：青銅器の産地推定やリサイクルの検証にスズ同位体を利用できるか検証した。スズ石と青銅器のスズの同位体比測定法を開発した。まず日本、中国などの18個のスズ石の $^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ は0.8‰程度の変動を示す結果を得た。次に青銅の鑄造実験を行い、鑄造の過程でスズが蒸発することにより $^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ が0.2‰程度大きくなることが観測できた。最後に中国の6個の考古学青銅器試料を分析し $^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ が0.4‰程度の変動を示す結果を得た。鉱石と青銅器の同位体組成の変動、鑄造時の分別の大きさの比較から、スズ同位体比はリサイクルの指標としてよりも産地推定により有望であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：This study examined isotope fractionation during bronze casting and assessed variation in Sn isotope composition of cassiterites and Chinese bronze products to ascertain whether a Sn isotope tracer is applicable to provenance studies of bronze products or to examination of recycle use. Results suggest that the Sn isotope ratio is applicable to provenance studies of bronze products rather than examination of recycle use.

研究分野：文化財科学

科研費の分科・細目：文化財科学

キーワード：スズ 同位体 青銅器 産地推定 スズ石 鑄造 リサイクル ICP質量分析計

1. 研究の開始当初の背景

考古遺物に含まれる元素の同位体比や微量元素濃度を指紋として使い、産地を推定する研究が青銅器や黒曜石などを対象として盛んに行われている。例えば、馬淵らのグループは三角縁神獣鏡の鉛同位体比から鉛の原材料が中国産と推定している。また、Collerson らは、黒曜石の微量元素、同位体比と周辺の火山岩の対比から、南太平洋地域での黒曜石の交易経路を推定している。これらの研究は、考古遺物が原材料物質の化学組成や同位体比組成を保存していることを仮定している。この仮定に対し疑問を呈する意見がいくつか現れた。青銅器など金属器では鋳なおしによる再利用（以下リサイクルと呼ぶ）が行われていたという考えがあるが、そのさいに同位体比が変化するかもしれない。例えば、Budd ら(1995)は、リサイクルのさいに鉛同位体比が蒸発により変化する可能性を指摘している。その後の実験的研究で、鉛に関しては、鋳造のさいの鉛の蒸発による同位体比変動は、鉱石産地間の同位体比の差に比べると小さいことが明らかになった。しかし、鉛以外の揮発性が大きな金属を用いれば、金属器のリサイクルが検証できる可能性は残っている。揮発性が大きな金属としてはスズが挙げられる。スズは青銅器の主成分であり、また同位体の数が多く、蒸発による同位体比変化を検証しやすい元素である。

この科研費研究を開始する前には、青銅器のスズの同位体比を実際に分析した先行研究が二つ報告されている。ひとつは Gale(1997)による地中海地域の青銅資料の研究で、青銅中のスズの同位体比は均質で、蒸発の影響が見られないことを報告している（この論文には分析法に問題がある可能性がある）。もうひとつ

は本申請の研究グループがおこなったもので (Nakai and Saito, 2002)、中国の商時代の青銅器に有意なスズの同位体比変動を検出した。Gale らの結果では同位体比変動が検出できなかったが、申請者のグループは有意な変動を検出した。

2. 研究の目的

上記の背景をふまえて、本研究では、スズ同位体比が青銅器のリサイクル使用のトレーサーとなるかを実験的に検証する。鋳造時の蒸発によるスズの同位体分別が、原材料の同位体組成の不均質を大きく上回る場合はリサイクルの指標となると考える。鋳造時の分別が小さな場合は、スズ同位体比がスズの原料の産地推定に使えるかを検証する。主な研究フィールドは商、西周時代中国とした。

3. 研究の方法

- (1) スズの重要な原料であるスズ石と青銅器のスズ同位体比測定法を開発する。
- (2) スズ石の同位体比変動の大きさを分析により調べる。
- (3) 青銅の鋳造実験を行い、鋳造過程でスズ同位体比が変化するかを調べる。
- (4) 考古資料の青銅を分析し、同位体比に変化がみられるかを調べる。
- (5) 以上(2)から(4)の測定結果をまとめ、鋳造時の同位体分別がスズ石の同位体比の不均質より大きいか、また青銅器試料の同位体比の不均質の大きさと比較し大小関係を明らかにする。これらの検証から、スズ同位体比がリサイクルの指標として使用可能か、あるいは産地推定の方が可能性があるかを確かめることを目的とした。

4. 研究の成果

(1) 分析法の開発

本研究が目指す青銅器のリサイクル使用を検証するためには、青銅器試料のみではなく、青銅器のスズの主な原料になるスズ石のスズ同位体組成の正確な分析が必要となる。スズ石の同位体分析にはスズ石を化学的に分解する方法を確立することが必要である。これまで、スズ石 SnO_2 を炭素とともに加熱し金属スズに還元する方法が取られてきた。本研究では Caley (1932) がヨウ化水素酸でスズ石が一部溶解するという報文を参考にして、テフロン圧力容器中でヨウ化水素酸を用いてスズ石を分解する方法を確立した。この方法は 100 度程度の比較的低温で分解作業を行うため、分解作業中のスズの揮発による損失の恐れが低いという特徴がある。青銅試料は塩酸に微量の硝酸を加えた混酸で分解が可能である。分解した試料は Eichrom 社の溶媒抽出クロマトグラフィー TRU resin を用いスズを精製した。精製のさいに小さな同位体分別が起きているがこの分別に再現性があることから補正が可能である。

ICP 質量分析計による精製したスズの同位体分析法も確立した。質量分析計内でおこる同位体分別効果の補正は、スズと質量数の近いアンチモンを同位体分別の大きさの指標として用いることにより行った。未知試料のスズ同位体比は、本研究では Spex 社のスズ標準溶液と比較して δ 表示で表す。

$$\delta_{i\text{SPEX}} = \frac{r_i^{\text{smp}} - r_i^{\text{SPEX}}}{r_i^{\text{SPEX}}} \times 10^3$$

ここで、 $r_i = ({}^i\text{Sn}/{}^{120}\text{Sn})$ 。Smp は未知試料、SPEX は Spex 社の標準試薬の意味。

これらの分析法の開発の結果、スズ同位体比

分析では 0.1‰以上の繰り返し再現性を得ることに成功した。試料の同位体比の変化については後述するが、この分析精度は本研究を進めるうえで十分なものである。

(2) スズ石の同位体比分析

本研究では日本、中国、タイ、マレーシアの合計 18 試料のスズ石を分析した。スズ石は質量に依存する同位体分別を示した。日本産、中国産の試料には有意な同位体変動が認められた。 $\delta^{124/120}\text{Sn}$ の変動は日本産のスズ石で 0.43‰、中国産のスズ石で 0.78‰だった。この変動は Haustein et al. (2010) がヨーロッパのスズ石について報告した変動よりは小さい。また一つの鉱床から複数個のスズ石を分析したものでは鉱床内での同位体分別は小さかった。これは Haustein et al. (2010) が一つの鉱床内で大きな同位体分別を報告しているのと対照的である。スズ同位体組成が変動するメカニズムについて考察したが現在のところ鉱床の母岩の年代や鉱床の形成年代などとの相関は認められず今後も研究が必要である。

分析法とスズ石の同位体比分析の結果は Yamazaki et al. (2013) で論文発表した。

(3) 青銅の鑄造実験

富山大学で鑄造実験を行った試料を分析した。原材料は銅 85% スズ 15% (重量パーセント) の高純度金属を使用した。原材料を黒鉛坩堝を用い 1100~1200℃で 20 分間程度加熱し、融解した金属を室温においた粘土製の鑄型に注ぎ込んだ。

原材料として使用したスズビードは均質な同位体組成を持っていた。鑄造された青銅ブロック中には鑄型に接した底部と開口部に近い上部や中間部に $\delta^{124/120}\text{Sn}$ で 0.15‰程度の同位

体組成の不均質が見られ底部に比べ上部や中間部は重い同位体に富んでいた。化学組成は、底部が銅 87%スズ 13%にたいし、中心部と表面部は銅 85%スズ 15%である。青銅の相図から考えると銅に富む底部は最も先に固化した部分と考えられる。底部以外の部分は固化までに時間がかかったためスズの蒸発が起こり重い同位体が濃縮したと考えられる。鋳造した青銅の上部の $\delta^{124/120}\text{Sn}$ は原料のスズビードに比べ 0.2‰程度重くなっていた。

電子線マイクロアナライザーによる局所分析の結果、表面部は酸化されていること、ブロックの内部の空隙でも酸化された部分がみられること、酸化された部分ではスズがほとんどない場所があることが明らかになった。この結果からスズは酸化物として蒸発していると考えられる。

(4) 青銅器の分析

考古学分野においてスズ同位体のトレーサーとしての可能性を検証するため、考古遺物として出土した青銅器の同位体分析を行った。試料は中国で出土した青銅製品 6 試料とスラグ 1 試料である。青銅器試料は商代の試料が 4 個、西周代の試料が 2 個である。スラグの年代は分かっていない。測定の結果、スラグは他の青銅製品に対して軽い同位体に富むことが示された。青銅器間の同位体組成の変動は $\delta^{124/120}\text{Sn}$ は 0.4‰程度で鋳造実験のさいの同位体比変動より大きい。

(5) 総合考察

鋳造実験の際の蒸発による同位体分別は $\delta^{124/120}\text{Sn}$ で 0.2‰程度であり、スズ石の同位体比変動よりも小さい。今回の鋳造実験の環境が古代のそれを反映しているかについての考

察が必要であるが、蒸発による同位体分別の大きさは限られている。中国出土の青銅器と中国産のスズ石の同位体比を比較すると、多くの青銅器はスズ石と似た同位体組成を持つことが示された。北京周辺で出土した西周代の青銅器が雲南省のスズ石の同位体組成に似るなど興味深い結果が得られた。今後、中国のスズ石の同位体組成のデータベースを構築することにより、スズ石は産地推定の道具として利用できる可能性が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

① Yamazaki, E., Nakai, S., Yokoyama, T., Ishihara, S., Tang, H., Tin isotope analysis of cassiterites from Southeastern and Eastern Asia, *Geochim. J.*, 査読有, 47, 2013, 21-35.

② 廣川 守, 三船温尚, X 線 CT スキャンと范線調査から検討する貞釣手鋳造技法の変遷ー泉屋博物館所蔵青銅器についてー, アジア鋳造技術史学会誌 FUSUS6 号, 査読有, 2013, 35-60.

③ 三船温尚, 菅谷文則, 宮原晋一, 速報ー黒塚古墳出土三角縁神獣鏡にみられる模糊肌、ヌメリ肌、銀白色肌の鋳造実験, アジア鋳造技術史学会誌 FUSUS6 号, 査読有, 2013, 85-86.

④ 荒友里子, 畠山禎, 高濱秀, 三船温尚, 南シベリアの青銅鍍の鋳造技術に関する調査と実験, アジア鋳造技術史学会誌 FUSUS4 号, 査読有, 2012, 1-26.

⑤ 三船温尚, 畠山禎, 鍍の鋳造技法ー横浜ユーラシア文化館所蔵中国の青銅鍍についてー, アジア鋳造技術史学会誌 FUSUS5 号, 査読有, 2012, 27-44.

⑥高塚秀治, 永嶋正春, 坂本稔, 齋藤努, 高濃度のヒ素を含む古代の鉄関連資料の事例, 国立歴史民俗博物館研究報告, 査読有, 第 177 集, 2012, 107-125.

⑦齋藤努, 坂本稔, 高塚秀治, 刀匠の継承する伝統技術の自然科学的研究, 国立歴史民俗博物館研究報告, 査読有, 第 177 集, 2012, 127-178.

⑧齋藤努, 坂本稔, 高塚秀治, 大鍛冶の炉内反応に関する検証と実験的再現, 国立歴史民俗博物館研究報告, 査読有り, 第 177 集, 2012, 179-229.

⑨齋藤努, 第 5 章 第 7 節. 中村 1 号墳出土資料の鉛同位体比分析結果, 『出雲市の文化財報告書 15 中村 1 号墳』本文編, 査読無し, 2012, 167-170.

⑩齋藤努, 附編 4 出土経軸端の青銅部分の鉛同位体比分析と金属の化学分析, 須賀川市文化財調査報告書, 査読無し, 第 59 集 上人壇廃寺跡, 2011, 327-335. 福島県須賀川市教育委員会.

[学会発表] (計 10 件)

①山崎絵里香, 中井俊一, Sahoo YuVin, 横山哲也, スズ同位体比による青銅器のリサイクル使用の検証, 日本地球化学会, 九州大学, 2012/9/13.

②廣川守, 三船温尚, 貞の釣り手の鑄造技法, アジア鑄造技術史学会研究発表会, 愛媛大学, 2012/8/27.

③齋藤努, 東叡山寛永寺徳川将軍家御裏方霊廟の石材に使用されていた鉛部材の鉛同位体比, 日本文化財科学会第 29 回大会, 京都大学, 2012/6/24.

④Yamazaki, E., Nakai, S., Development of Tin Isotope Analysis for Geochemistry and

Archaeology, Todai Forum 2011, ENS Lyon, France, 2011/10/21.

⑤Yamazaki, E., Nakai, S., Saito, T., Tin isotope analysis for an archaeological application, Goldschmidt Conference 2011, Prague, Czech Republic, 2011/8/18.

⑥山崎絵里香, 中井俊一, スズ同位体の青銅器考古学への応用, 日本文化財科学会第 28 回大会研究, 筑波大学, 2011/6/11.

⑦山崎絵里香, 中井俊一, カシテライトのスズ同位体分析法開発とその考古学的応用, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 幕張メッセ, 2011/5/26.

⑧田賀井篤平, 三船温尚, 清水康二, 白雲翔, 青銅鏡鑄造実験で製作した鏡と鑄型の化学分析, アジア鑄造技術史学会, 奈良県橿原考古学研究所, 2011/8/27.

⑨三船温尚, アジアの高錫青銅器一鑄造・鍛造・熱処理技術について, 内陸アジア史学会 (招待講演), 富山大学, 2011/11/12.

⑩齋藤努, 亀田修一, 藤尾慎一郎, 土生田純之, 坂本豊治, 出雲市中村 1 号墳出土資料の鉛同位体比分析結果について, 日本文化財科学会第 28 回大会, 筑波大学, 2011/6/12.

[図書] (計 4 件)

①齋藤努, 吉川弘文館, 金属が語る日本史一 銭貨・日本刀・鉄炮一, 歴史文化ライブラリー 355, 2012, 205.

②齋藤努, 同成社, 「東アジア青銅器と鉛同位体比」『古墳時代の考古学 8 隣接科学と古墳時代研究』一瀬和夫・福永伸哉・北條芳隆編, 2012, 101-108.

③齋藤努, 吉川弘文館, 「使用されていた鉛部材の鉛同位体比測定結果」, 『東叡山寛永寺徳川将軍家御裏方霊廟』第 3 巻, 2012, 180-184.

④三船温尚，八木書店，国宝 蟹満寺釈迦如来坐像 ―古代大型金銅仏を読み解く―，蟹満寺釈迦如来坐像調査委員会編，2011，244.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中井 俊一 (NAKAI SHUN'ICHI)

東京大学・地震研究所・教授

研究者番号 50188869

(2) 研究分担者

三船 温尚 (MIFUNE HARUHISA)

富山大学・芸術文化学部・教授

研究者番号 20181969

齋藤 努 (SAITO TSUTOMU)

国立歴史民俗博物館・研究部・教授

研究者番号 50205663