(日本化学会誌, 1978, (8), p. 1112~1117)

日本産方鉛鉱および考古遺物中の鉛同位体比

(1977年12月12日受理)

山崎一雄*・室住正世**・中村精次**・日向誠**・湯浅光秋**

自然界の鉛同位体の存在比は鉛鉱床生成の地質年代や地質環境により明らかな差異がある。考古遺物中の鉛同位体比はその原料つまり鉛鉱石の産地と関連があり、鉛鉱物および考古遺物の鉛同位体比を測定し、その関連性を見いだすことにより遺物の産地を推定することができる。

本報では、レニウムシングルフィラメントをイオン源とし、イオン化安定剤としてリン酸とシリカゲルを併用する表面電離質量分析法により、鉛同位体比測定の基礎条件を検討し、日本産方鉛鉱と青銅製の考古遺物に応用した。また、CIT shelf standard を分析して、使用した質量分析計の系統誤差を検討し、同位体分別効果の影響も検討した。

本法の検出感度は $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{g}$ であり、同位体比のくり返し分析精度は 0.1~0.3% である。0.2~0.5 μg の鉛を用い、実験室環境ならびに試料調製過程でのブランク 2.2 ng の影響を受けず、同位体比を測定することができ、したがって本法により、考古遺物の産地による鉛同位体比の差異を識別することが可能である。

1 緒言

自然界における鉛は ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb および ^{208}Pb の4安定同位体の混合物であるが、これは原始地球生成時の鉛同位体¹⁾にその後 ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th の放射壊変生成物である ^{206}Pb , ^{207}Pb および ^{208}Pb がそれぞれ加わったものである。したがって異なる地質年代や地質環境中の鉛鉱物の鉛同位体の存在比には明らかな差異が認められている²⁾。

Brill ら^{3a)}, Brill および山崎³⁾, 山崎および室住⁴⁾によれば、

* 名古屋大学名誉教授, 464 名古屋市千種区不老町

** 室蘭工業大学工業化学科, 050 室蘭市水元町

- 1) a) C. Patterson, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7, 151 (1955).
- b) C. Patterson, G. Tilton, M. Inghram, *Science*, 121, 69 (1955).
- 2) K. Rankama, "Progress in Isotope Geology", Interscience Publ. (1963) p. 470.
- 3) R. H. Brill, J. M. Wampler, "Application of Science in Examination of Works of Art", Museum of Fine Arts, Boston (1965) p. 155.
- 4) a) R. H. Brill, W. R. Shield, J. M. Wampler, "Application of Science in Examination of Works of Art", Museum of Fine Arts, Boston (1973) p. 73.
- b) R. H. Brill, W. R. Shield, "Method of Chemical and Metallurgical Investigations of Ancient Coinage", Royal Numismatic Soc. (1972) p. 279.
- c) R. H. Brill, I. L. Barnes, B. Adams, "Recent Advances in Science and Technology of Materials", Vol. 3, Plenum Publ. Corp., New York (1973) p. 9.
- 5) R. H. Brill, K. Yamasaki, I. L. Barnes, K. J. R. Rosman, M. Diaz, *Ars Orientalis*, 印刷中 (1978).
- 6) 山崎一雄, 室住正世, 考古学と自然科学, 9, 53 (1976) (予報).

鉛を含む青銅, ガラスなどの考古遺物中の鉛同位体比はその遺物の産地を同定する資料となりうると考えられる。

Brill らの同位体比測定はアメリカ合衆国標準局 (NBS) におけるイオン軌道半径が 30 cm の質量分析計による表面電離質量分析法によっており、まず考古遺物を溶解しイオン交換法によって鉛を分離したのち、硫化鉛として、または硝酸鉛の水溶液として、ホウ酸とともに質量分析計イオン源にのせる方法であった⁵⁾。この方法では鉛として数十 μg ないし数 mg を必要としたが、その後イオン源としてトリプルフィラメントを用いる方法⁶⁾が採用され、誤差として 0.05~0.10% という高精度の測定が可能となり、必要試料量は鉛として 1 mg であった⁷⁾。最近では、陽極電解法⁸⁾により鉛を分離し、同位体比の測定が行なわれている⁹⁾。

一般に考古遺物は貴重なものであり、供試量が限定され、さらにまた鉛含量は必ずしも多くはない。この種の研究の基本として、なるべく少量の試料によって鉛同位体比の片寄りを指示できる感度と精度をもつ分析法が必要である。本報告では、まず岐阜県神岡鉱山産の方鉛鉱によって本法の感度と精度を求め、つぎに California Institute of Technology の Division of Geological and Planetary Sciences において調製された CIT shelf standard, No. 1¹⁰⁾を分析して本法の系統誤差を検討した。その

- 7) E. I. Catanzaro, *J. Geophys. Res.*, 72, 1325 (1967).
- 8) I. L. Barnes, T. J. Murphy, J. W. Gromlich, W. R. Shield, *Anal. Chem.*, 45, 1881 (1973).
- 9) R. H. Brill, I. L. Barnes, W. R. Shield, T. J. Murphy, "Archaeological Chemistry", Amer. Chem. Soc., Washington (1974) p. 1.
- 10) California 大陸棚堆積岩中に含有される鉛を抽出したもので、鉛同位体比および濃度の標準物質として研究者に配布されたもの。
T. J. Chow, C. R. McKinney, *Anal. Chem.*, 30, 1499 (1958).

結果本法の感度は 10^{-12} ~ 10^{-13} g であり, くり返し精度は $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ と $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の測定値の変動係数としてそれぞれ 0.2% と 0.1% であったから, 本法を方鉛鉱, 考古遺物に適用して産地による差を識別することができた。

2 実 験

2.1 質量分析計

本法で用いた質量分析計は日立 RMU 6 型 (イオン軌道半径 20 cm, 偏向角 90° , イオン加速電圧 3600 V) であって, 鉛のように重い質量数の同位体比分析に対しては最適な装置とはいえない。しかし, 以下に述べるような方法によって研究に必要な感度と精度を得ることができた。

まず第一にイオン源フィラメントをシングルフィラメントとし, 鉛供試量を最大 0.5 μg に限定し, それから 10^{-13} ~ 10^{-15} A の Pb^+ イオン電流を得た。イオン源スリットおよびコレクタースリットを 0.1~0.3 mm にしたが, 0.1 mm の場合に分解能は 300 程度であった。つぎにイオン源フィラメント温度を一定に維持するためフィラメント電流値を 1 mA ずつ増減できるようにし, 安定度を 10^{-2} mA 以内にたもてるようにした。化学的にはイオン源をレニウムフィラメントとし, イオン源化合物のイオン化時における安定剤として, シリカゲルとリン酸とを添加する方法をとった¹¹⁾。フィラメント電流値の上昇は数分につき 10 mA 以内とし, フィラメント上の現象がなるべく定期的に進行するように注意した。

その結果, フィラメント上の 0.5 μg の鉛から, ^{206}Pb , ^{207}Pb および ^{208}Pb より 10^{-13} A, ^{204}Pb より 10^{-15} A の Pb^+ イオン電流が数時間安定に得られ, 同位体比測定の変動係数を 0.1~0.5% 程度とすることができた。なお, 試料調製は空気中の微じん数が 300 (個/27 l) レベルのクリーン実験室および, 100 レベルのクリーンベンチ, クリーンドラフト内で行なったが実験室環境からの汚染量は 0.02 ng である¹²⁾。しかし使用する試薬などからの鉛汚染が 2.2 ng あり, これによる誤差を防ぐために供試量を大きく 0.2~0.5 μg とした。

銅, 亜鉛, スズ, 鉄などの含有量の多い考古遺物を試料とするときにはマスキング剤の使用はさけられないが, 一方, 主成分から分離した鉛を質量分析することによって, FC の低電流値で長時間にわたり強く安定な Pb^+ イオン電流を得ることができ, 測定精度をあげることができた。以下フィラメント電流値を FC と略記する。

2.2 試薬および器具

純水: 銅製蒸留器と石英製蒸留器で3回蒸留したものを, さらにテフロン製装置でサブボイリングによって精製した。鉛濃度は 1.1 ng Pb/kg である¹²⁾。

硝酸およびアンモニア水: 硝酸は特級試薬をサブボイリングし (2.1 ng Pb/kg), アンモニア水はサブボイリングによるガスを前記の純水に吸収させ, 20% 溶液とした (19 ng Pb/kg)¹³⁾。

ジチゾン-クロロホルム: ジチゾンは Sandell¹⁴⁾ の方法により精製し, これを再蒸留クロロホルムに溶解し, 0.013% ジチゾン-クロロホルム溶液とした。

クエン酸二アンモニウム溶液: 純水で 50% 溶液とする。これをジチゾン-クロロホルムで7回抽出して鉛を除き, さらにクロロホルムで3回洗浄した。

シアン化カリウム溶液: 純水で2% 溶液とし, ジチゾン抽出を12回, クロロホルム洗浄を3回行ない鉛を除いた。

リン酸およびシリカゲル: 特級五酸化リンを純水に溶解し, イオン交換樹脂 (Dowex 50 W, 100~200 メッシュ) により鉛を除き, 2% リン酸溶液とした。シリカゲルは精製四塩化ケイ素を加水分解して生成させ, その上澄液を使用した。濃度は 0.03 % SiO_2 である。

器具: ピーカー, 分液漏斗はテフロン製のものを用い, 熱硝酸に一昼夜以上浸漬し, 純水でよく洗浄して使用した。その他の器具も同様に洗浄後使用した。

2.3 試料調製

供試した青銅製考古遺物は主成分の銅, スズ, 鉛のほか鉄, ヒ素なども含んでいる。試料数 mg をアセトンで洗浄後, 7 N 硝酸 1 ml で表面を溶解して取り除き, さらに純水で洗浄したのち, 7 N 硝酸に加熱溶解する。このさい, スズは不溶物として残るが同位体比測定には影響がないので戸過せずそのまま純水で希釈し, 試料としてポリエチレンびんに保存する。この上澄液から 0.2~0.5 μg の鉛 (同位体の合計量として) を含む量をテフロンピーカーにとり, クエン酸二アンモニウム溶液 0.50 ml とシアン化カリウム溶液 1.0 ml を加え, アンモニア水で pH を 8.0~9.5 に調節し, テフロン製分液漏斗に移す。ジチゾン-クロロホルム溶液 10 ml を加えてふりまぜ鉛を抽出する。静置後, 水層を除去し, 希アンモニア水 10 ml でジチゾン-クロロホルム層を洗浄し水層を除く。1% 硝酸 5.0 ml を加えて鉛を抽出し, 静置後テフロンピーカーに移し窒素を通じたテフロンタンク中で蒸発乾固する。

硝酸塩になっている試料をリン酸 5 μl とシリカ溶液 60 μl に溶解し, レニウムフィラメント上に塗布し質量分析に供した。なお, イオン源として使用するレニウムフィラメント (厚さ 0.025 mm, 幅 0.75 mm, 長さ 10 mm) はあらかじめ高真空 (10^{-6} mmHg) 中で 3 A の電流を3時間通じ, 脱ガスするとともに不純物として混入のおそれのある鉛を揮発除去した。

2.4 質量分析

FC が 0.9 A 程度になると Pb^+ イオンが発生し始める。徐々に FC を増加させていくと 1.5~1.7 A で $^{206}\text{Pb}^+$, $^{207}\text{Pb}^+$ および $^{208}\text{Pb}^+$ 各イオン電流は 10^{-13} A, $^{204}\text{Pb}^+$ のイオン電流は 10^{-15} A レベルの極大に達し, さらに増加させるとそれぞれの Pb^+ イオン電流は急に減少するのが一般的傾向である。したがって, FC を 1.5 A 付近から徐々に増加させ, Pb^+ イオン電流の安定化と m/e (質量数/電荷) が 203, 205, 209 の同位体ピーク ($^{203}\text{Tl}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$, $^{209}\text{Bi}^+$ によると考えられる。有機物に起因するピークは FC 1.2 A ですでに消失している) の消去が行なわれた時点で長時間にわたり安定な鉛同位体ピークを得ることができる。 $^{206}\text{Pb}^+$, $^{207}\text{Pb}^+$, $^{208}\text{Pb}^+$ のピークをくり返し記録するのに4分間を

11) a) A. E. Cameron, R. H. Smith, R. L. Walker, *Anal. Chem.*, 41, 525 (1969).

b) V. P. Bedrinov, I. V. Chernyshev, L. L. Shanin, R. N. Scherbakova, *Russ. J. Phys. Chem.*, 42, 1671 (1968).

12) 室住正世, 中村精次, 湯浅光秋, 分析化学, 26, 626 (1977).

13) E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience Publ., New York (1959) p. 160.

Table 1 Replicate analyses for lead isotope ratios of a galena ore from Kamioka mine, Japan

	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
	18.10(0.4) ^{b)}	15.59(0.8)	38.29(0.3)	0.8610(0.5)	2.112(0.2)
	18.12(0.2)	15.53(0.6)	38.22(0.7)	0.8557(0.3)	2.109(0.5)
	18.17(0.6)	15.55(0.6)	38.32(0.5)	0.8557(0.2)	2.108(0.2)
	18.08(0.6)	15.47(0.7)	38.23(0.9)	0.8565(0.1)	2.114(0.1)
	18.11(0.2)	15.51(0.3)	38.23(0.1)	0.8572(0.1)	2.112(0.2)
Av.	18.12	15.53	38.26	0.8572	2.111
$\sigma^a)$	0.03	0.04	0.04	0.0020	0.002
C. V. ^{b)}	0.2	0.3	0.1	0.26	0.1

a) Standard deviation; $\sqrt{\sum d^2/(n-1)}$. b) Coefficient of variation (%).

Table 2 Lead isotope ratios of the CIT shelf standard and comparison with published data

Author (Laboratory) ^{a)}	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
This work	16.58(0.4) ^{a)}	15.47(0.3)	36.18(0.4)	0.9328(0.4)	2.182(0.4)
	16.60(0.4)	15.45(0.6)	35.92(0.5)	0.9300(0.1)	2.167(0.3)
	16.49(0.2)	15.32(0.2)	35.80(0.2)	0.9311(0.2)	2.172(0.3)
	16.56(0.4)	15.41(0.4)	36.07(0.4)	0.9296(0.1)	2.178(0.2)
	16.47(0.4)	15.34(0.5)	35.81(0.4)	0.9316(0.2)	2.173(0.2)
	16.54 $\pm$ 0.06 ^{b)}	15.40 $\pm$ 0.07	35.96 $\pm$ 0.17	0.9310 $\pm$ 0.0013	2.174 $\pm$ 0.005
Compston, Oversby ¹⁴⁾ (A. N. U.)	16.600 $\pm$ 0.015	15.443 $\pm$ 0.007	36.181 $\pm$ 0.033	0.93030 $\pm$ 0.00044	2.1796 $\pm$ 0.0020
Catanzaro ¹⁷⁾ (N. B. S.)	16.625 $\pm$ 0.017	15.475 $\pm$ 0.005	36.300 $\pm$ 0.016	0.93081 $\pm$ 0.00035	2.1835 $\pm$ 0.0010
Chow, Patterson ¹⁵⁾ (C. I. T.)	16.641 $\pm$ 0.030	15.512 $\pm$ 0.008	36.445 $\pm$ 0.039	0.93214 $\pm$ 0.00052	2.1901 $\pm$ 0.0024
Tatsumoto ¹⁶⁾ (U. S. G. S.)	16.744 $\pm$ 0.041	15.638 $\pm$ 0.014	36.824 $\pm$ 0.089	0.93397 $\pm$ 0.00087	2.1993 $\pm$ 0.0053
Doe, et al. ¹⁸⁾ (U. S. G. S.)	16.752 $\pm$ 0.049	15.656 $\pm$ 0.024	36.891 $\pm$ 0.105	0.93449 $\pm$ 0.00148	2.2022 $\pm$ 0.0063
Cooper, Richards ¹⁹⁾ (A. N. U.)	16.784 $\pm$ 0.021	15.706 $\pm$ 0.043	36.988 $\pm$ 0.121	0.93572 $\pm$ 0.00140	2.2036 $\pm$ 0.0043

a) Coefficient of variation (%). b) Standard deviation.

c) A. N. U.: Australian National University, N. B. S.: National Bureau of Standards, C. I. T.: California Institute of Technology, U. S. G. S.: U. S. Geological Survey.

要する。これをくり返して 15 組以上を記録し、記録紙上のピークの高さから $^{208}\text{Pb}^+ / ^{204}\text{Pb}^+$, $^{207}\text{Pb}^+ / ^{204}\text{Pb}^+$, $^{206}\text{Pb}^+ / ^{204}\text{Pb}^+$, $^{207}\text{Pb}^+ / ^{206}\text{Pb}^+$ および $^{208}\text{Pb}^+ / ^{206}\text{Pb}^+$ を求め、15 組の平均値に二次電子増倍管の使用による質量差別効果の補正（質量数の比の平方根を乗ずる）¹⁴⁾¹⁵⁾を加えて同位体比を計算した。各組の同位体比のばらつきの度合い、すなわち標準偏差値を平均値で割った値を変動係数(%)として表わした。

3 結果と考察

3.1 感度と精度

本質量分析計の Pb^+ イオン電流の検出感度は 10^{-10} A である。 $0.5 \mu\text{g}$ の ^{208}Pb および ^{207}Pb スパイクを用いた実験によれば、それぞれから 10^{-10} A 程度の $^{208}\text{Pb}^+$ および $^{207}\text{Pb}^+$ イオン電流が数時間、場合によっては一昼夜以上も安定に得られる。イオン源フィラメント上の 10^{-12} ないし 10^{-11} g の両スパイクから質量分析計の検出感度に相当する 10^{-10} A の両イオン電流が発せられていることとなる。市販鉛や、本報で分析対象とする方鉛鉱や考古遺物中の ^{208}Pb の同位体比は約 1.4% である。したがってイオン源フィラメント上の 10^{-10} ないし 10^{-11} g の鉛より検出感度に相当する $^{208}\text{Pb}^+$ のイオン電流が発せられることとなる。実際の分析では、検出感度に相当する鉛量の 10^4 ないし 10^5 倍量を試した。

方鉛鉱（神岡鉱山）の鉛 $0.2 \mu\text{g}$ を質量分析して本法の精度を

検討した（表 1）。一測定における測定精度は、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ に対し、変動係数として 0.2~0.6, 0.3~0.8, 0.1~0.9, 0.1~0.5, 0.1~0.5% であった。また、5 回のくり返し分析の測定精度はそれぞれ、0.2, 0.3, 0.1, 0.2, 0.1% であった。

3.2 質量分析計の系統誤差の検討

CIT shelf standard, No.1 の同位体比を測定し、他研究者の結果と比較し本質量分析計の系統誤差を検討した。

本装置による 5 回のくり返し分析の平均値は表 2 に示したとおりで、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=16.54$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.40$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=35.96$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=0.9310$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.174$ で、その分析精度は変動係数で 0.3, 0.4, 0.4, 0.1, 0.2% であった。本研究と国外の研究者の値とを比較すると、本研究の $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ はいずれも他研究者の値にくらべ例外なく小さく系統的な差が存在する。このことは本研究の $^{204}\text{Pb}^+$ イオン電流値が過大に測定されるかまたは $^{208}\text{Pb}^+$, $^{207}\text{Pb}^+$ および $^{206}\text{Pb}^+$ イオン電流値が過小に測定されるという傾向のあることを示しているが、原因は不明である。

一方、表 2 の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ についても問題点が見いだされる。この値は $^{204}\text{Pb}^+$ イオン電流値とは無関係であるが、他の研究者の値にくらべ系統的な差が存在する。すなわち、表 2 において Compston ら¹⁴⁾の数値は質量分別効果を少なくするためにダブルスパイクを用いたものであり、Catanzaro¹⁷⁾の値は同じ目的でイ

14) M. G. Inghram, R. J. Hayden, Natl. Res. Coun. Natl. Acad. Sci., Nuclear Sci. Ser. Rept., No. 14(1954).

15) T. J. Chow, C. C. Patterson, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 17, 21(1959); 26, 973(1962).

16) W. Compston, V. M. Oversby, *J. Geophys. Res.* 74, 4338 (1969).

17) E. J. Catanzaro, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 3, 343(1968).

Table 3 Lead isotope ratios and their bearing on the intensity of filament current

Filament current (A)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
1.4	16.49(0.9) ^{a)}	15.28(0.7)	35.62(0.8)	0.9270(0.3)	2.161(0.1)
1.5	16.47(0.7)	15.35(0.6)	35.81(0.6)	0.9321(0.3)	2.174(0.2)
1.6	16.47(0.4)	15.34(0.5)	35.81(0.4)	0.9316(0.2)	2.173(0.2)
1.7	16.47(0.3)	15.34(0.2)	35.88(0.3)	0.9336(0.3)	2.189(0.2)
1.8	16.46(1.0)	15.25(0.9)	35.60(0.8)	0.9266(0.4)	2.163(0.3)
1.9	16.54(0.2)	15.36(0.2)	35.83(0.2)	0.9287(0.3)	2.166(0.2)
2.0	16.43(0.3)	15.28(0.7)	35.65(0.9)	0.9300(0.5)	2.169(0.9)

a) Coefficient of variation (%).

Table 4 Constancy of lead isotope ratios at a constant filament current 1.500 A

Time (hr)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
0	18.01(0.2) ^{a)}	15.50(0.3)	38.19(0.4)	0.8611(0.1)	2.121(0.5)
3	18.01(0.3)	15.50(0.4)	38.20(0.3)	0.8614(0.2)	2.122(0.2)
6	18.00(0.3)	15.52(0.2)	38.25(0.4)	0.8623(0.1)	2.125(0.3)

a) Coefficient of variation (%).

Table 5 Lead isotope ratios of Japanese galena ores

Locality	Sample No.	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Yoichi mine, Hokkaido	3899	18.28(0.4) ^{a)}	15.43(0.3)	37.87(0.3)	0.8442(0.3)	2.072(0.3)
Funauchi mine, Aomori Prefecture	M5910	18.47(0.3)	15.58(0.3)	38.40(0.3)	0.8432(0.1)	2.079(0.2)
Ōwani mine, Aomori Prefecture		18.16(0.6)	15.36(0.9)	38.10(0.6)	0.8466(0.5)	2.095(0.5)
Osaruzawa mine, Akita Prefecture	M165	18.39(0.9)	15.47(0.8)	38.00(0.9)	0.8402(0.5)	2.065(0.2)
Hosokura mine, Miyagi Prefecture		18.55(0.4)	15.57(0.3)	38.27(0.3)	0.8400(0.2)	2.065(0.2)
Kitazawa mine, Miyagi Prefecture	M9236	18.36(0.3)	15.52(0.3)	38.08(0.3)	0.8456(0.3)	2.074(0.1)
Naganuma mine, Fukushima Prefecture	1998	18.39(0.3)	15.55(0.3)	38.41(0.4)	0.8453(0.2)	2.087(0.1)
Budō mine, Niigata Prefecture		18.49(0.8)	15.59(0.8)	38.36(0.8)	0.8446(0.3)	2.078(0.3)
Ōyu mine, Niigata Prefecture	1975	18.15(0.4)	15.34(0.5)	37.74(0.5)	0.8466(0.3)	2.081(0.3)
Chichibu mine, Saitama Prefecture	1988	18.10(0.2)	15.33(0.7)	37.67(0.6)	0.8469(0.4)	2.081(0.2)
Kamioka mine, Gifu Prefecture	1202W	18.12(0.2)	15.53(0.7)	38.26(0.1)	0.8572(0.2)	2.111(0.1)
"	YP 100-1	18.04(0.3)	15.48(0.5)	38.13(0.6)	0.8584(0.3)	2.114(0.5)
Tsugu mine, Aichi Prefecture		18.46(0.5)	15.57(0.5)	38.45(0.5)	0.8438(0.2)	2.082(0.1)
Ikuno mine, Hyōgo Prefecture	149	18.31(0.6)	15.53(0.6)	38.40(0.4)	0.8482(0.2)	2.097(0.3)
Saijō mine, Hiroshima Prefecture	M10820	18.44(0.3)	15.58(0.3)	38.37(0.3)	0.8445(0.1)	2.081(0.1)
Sakuragō mine, Yamaguchi Prefecture	5611	18.33(0.6)	15.42(0.5)	38.09(0.6)	0.8440(0.4)	2.077(0.3)
Taishū mine, Nagasaki Prefecture	M9837	18.32(0.8)	15.49(0.8)	38.43(0.6)	0.8458(0.4)	2.098(0.4)

a) Coefficient of variation (%).

オン源にトリプルフィラメントを用いて測定した結果であって、とくに精度が高いと考えられるものである。

Compston らや Catanzaro の値にくらべ本法の $^{206}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は小さいが (他の 4 研究者らの値にくらべても例外なく小さい), $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の方は大きいことである。

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が大きいという原因には、質量分析計の分解能が不十分で、 $^{207}\text{Pb}^+$ のイオン電流値に $^{206}\text{Pb}^+$ および $^{208}\text{Pb}^+$ イオン電流のテールが加算されている可能性がある。

本研究の測定結果には質量分析上の系統的な誤差が存在しているが、本報では他の研究者の値にとくに normalize することなく表示または図示することとした。

3.3 同位体分別効果

CIT shelf standard の鉛 0.2 μg を質量分析してイオン源フィラメント温度差、すなわち装置的にはフィラメント電流値の差による同位体分別効果を検討した (表 3)。FC を 1.4 A から最

高 2.0 A まで増加させ 0.1 A ごとに同位体比を測定した結果、各 FC における同位体比はそれぞれ誤差範囲内で一致した。すなわち、FC の増加に対して、同位体比に系統的な変化は認められなかった。

また、考古遺物 (古鏡) の鉛 0.5 μg を供試して、FC を 1.500 A に一定にし、時間に対する同位体分別効果を検討した (表 4)。同位体比測定開始直後、3 時間後、6 時間後に記録したが、各同位体比は変動係数約 0.3% (0.1~0.5%) の範囲で一致し、時間に対して系統的な変化は明確には認められなかった。しかし測定の後期に、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ がやや大きくなる傾向があるから、実際の試料分析では、FC を一定値にしたのち、1 時間から 4 時間後にわたって計測することとした。

3.4 メモリー効果およびバックグラウンド

熱処理を行なって鉛を揮発除去した未使用のフィラメントをイオン源に装着して通電すると、FC 2.3 A になって初めて 10^{-18} A 以下の $^{206}\text{Pb}^+$, $^{207}\text{Pb}^+$ および $^{208}\text{Pb}^+$ イオン電流が発生する。通常測定を行なう FC 1.5~1.7 A ではメモリー効果の影響を受けることはない。また、安定剤のシリカ溶液 60 μl およびリン

18) M. Tatsumoto, *J. Geophys. Res.*, 71, 1721(1966).19) B. R. Doe, G. R. Tilton, C. A. Hopson, *ibid.*, 70, 1947 (1965).

融溶液 5 μ l のみをフィラメントに塗布して質量分析し、安定剤からくるバックグラウンドを検討した。

FC 1.8~2.1 A になって初めて 10^{-10} A 以下の $^{206}\text{Pb}^+$, $^{207}\text{Pb}^+$ および $^{208}\text{Pb}^+$ イオン電流が発生する。実際に FC 1.5~1.7 A で測定を行なう場合に、試料鉛から得られる Pb^+ イオン電流は $^{206}\text{Pb}^+$ などで 10^{-12} A, $^{208}\text{Pb}^+$ でも 10^{-13} A 以上であるから、本法による同位体比測定には影響がない。

3.5 日本産方鉛鉱の分析

本邦産方鉛鉱中の鉛の同位体比については古く酒井ら、佐藤らの報告²¹⁾があるが別の研究目的で行なわれたものであるから、それらとの精度の対比をかねて地質調査所などから方鉛鉱の試料を入手して新たに測定を行なった。結果は表5に示した²²⁾。

神岡鉱山の方鉛鉱には鉱床学的に異なる空地(試料番号 YP 100-1)と白地(同 1202 W)とがあり、空地は生成温度が高くてさきに晶出し、白地は低く後にできた鉱床と考えられている。

Fig. 1 Isotope ratios of lead in Japanese galena ore and archaeological objects

The symbols (●) and (○) denote galena ores (Table 5) and archaeological objects (Table 7), respectively.

図1に示されるように神岡の鉛の値は他の日本産方鉛鉱の同位体比とかなり異なっている。その理由は不明である。

鉛同位体比の測定結果を表示する場合、一般に非放射性源である ^{208}Pb を基準として、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ をかけ算する¹³⁾。本法によれば、表5, 7に示すように各同位体比を変動係数 0.2~0.9, 0.2~0.8, 0.1~0.9% で測定できた。 ^{204}Pb の存在率が他の3同位体に比べて小さいから、 $^{204}\text{Pb}^+$ イオン電流値の測定にはノイズに由来する誤差が影響しやすく、したがってこれを基準とした同位体比は変動係数が大きくなる。

考古学的な考察をするためには、分析誤差が小さい方が都合がよく、Brill らは $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ と $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ を両軸上にとって図示する方法をとった²¹⁻²³⁾。この方法による $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ の変動係数は表5, 7に示したように、それぞれ 0.1~0.5, 0.1~0.6% であった。

3.6 考古遺物の分析

本法を古銭、青銅器などの考古遺物中の鉛同位体比の測定に応用し、すでに約 60 個を分析したが、結果の一部として本邦出土の古銭、銅鐸、銅鐸などの主成分を表6に、測定結果を表7に示す。表6および図1から明らかなように、7世紀と推定される法隆寺五重塔の西側水煙(試料番号1)、同九輪露盤上端(同2)および薬師寺本尊台座(同3)の鉛同位体比は日本産方鉛鉱(神岡を除く)の値の範囲(A)内に入り、おそらく日本産の鉛鉱石が用いられたことを示している。これに対し11世紀の北宋銭4種(試料番号4元祐通宝真書, 5元祐通宝テン書, 6元豊通宝, 7熙寧元宝)は別の一群(B)をなす。また日本各地出土の弥生時代の銅鐸、銅鐸、銅鐸(試料番号8, 9, 10, 11, 12)はさらに別の一群(C)をつくり、これらには日本産以外の鉛が原料として用いられた可能性を示唆している。ここには本法の適用を示すために考古遺物の測定結果の二三をあげたのみであって、他のデータを含め結果の詳細ならびにその考古学的考察については別に報告する。

以上のように考古遺物の鉛同位体比には鉛の産地による特性

Table 6 Major chemical constituents of archaeological objects

Sample	Cu (%)	Sn (%)	Pb (%)	Analyst
1 A part of the spire of the Hōryūji Pagoda (west side decoration), Nara, 7 th C.	93.05	0.23	0.47	G. Nakagawa
2 Base of the spire of the Hōryūji Pagoda, Nara, 7 th C.	82.10	0.52	10.72	"
3 Pedestal of the main image of the Yakushiji temple, Nara, 7 th C.	93.15	1.01	0.37	K. Yamasaki
4 Northern Sung coin, "Genyū Tsūhō" with ordinary character, 11 th C.	66.1	7.6	25.6	M. Mizukami
5 Northern Sung coin, "Genyū Tsūhō" with seal character, 11 th C.	68.0	8.3	23.9	"
6 Northern Sung coin, "Genpō Tsūhō", 11 th C.	67.2	8.6	22.4	"
7 Northern Sung coin, "Kinei Genpō", 11 th C.	68.0	8.3	23.9	"
8 Bronze bell excavated at Kuinose, Wakayama city, Yayoi Period	93.70	0.52	3.44	K. Yamasaki
9 Bronze bell excavated at Nagareki, Kishiwada, Ōsaka Prefecture, Yayoi P.	86.36	3.58	7.42	"
10 Bronze arrowhead excavated at Akasaka, Gifu Prefecture, Yayoi P.	96.30	0	2.40	"
11 Bronze halberd excavated at Kanzaki, Saga Prefecture, Yayoi P.	71.24	18.23	8.76	"
12 Bronze halberd excavated at Sugu, Kasuga city, Fukuoka Prefecture, Yayoi P.	70.32	9.29	9.73	"

20) J. A. Cooper, J. R. Richards, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 1, 58(1966).

21) a) H. Sakai, M. Honda, E. Minami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 28, 533(1955).

b) H. Sakai, K. Sato, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 15, 1(1958).

c) K. Sato, W. F. Slawson, E. R. Kanasevich, *Geochem. J.*, 7, 115(1973).

22) 表5の鉱山名を便利のため漢字でも示す。余市、大飼、舟打、尾去沢、細倉、北沢、長沼、葡萄、大湯、秩父、神岡、津具、生野、西城、板郷、対州。

Table 7 Lead isotope ratios in some archaeological objects

Sample	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
1 A part of the spire of the Hōryūji Pagoda (west side decoration), Nara, 7 th C.	18.40(0.2) ^{a)}	15.62(0.2)	38.50(0.4)	0.8486(0.2)	2.089(0.3)
2 Base of the spire of the Hōryūji Pagoda, Nara, 7 th C.	18.29(0.7)	15.44(0.7)	38.23(0.7)	0.8448(0.3)	2.090(0.3)
3 Pedestal of the main image of the Yakushiji temple, Nara, 7 th C.	18.40(0.3)	15.56(0.4)	38.27(0.5)	0.8459(0.1)	2.080(0.2)
4 Northern Sung coin, "Genyū Tsūhō" with ordinary character, 11 th C.	18.03(0.5)	15.58(0.7)	38.32(0.8)	0.8641(0.4)	2.128(0.7)
5 Northern Sung coin, "Genyū Tsūhō" with seal character, 11 th C.	18.20(0.4)	15.64(0.4)	38.62(0.5)	0.8595(0.2)	2.122(0.3)
6 Northern Sung coin, "Genpō Tsūhō", 11 th C.	18.04(0.5)	15.58(0.4)	38.54(0.6)	0.8631(0.2)	2.134(0.3)
7 Northern Sung coin, "Kinei Genpō", 11 th C.	18.13(0.7)	15.62(0.7)	38.45(0.7)	0.8601(0.2)	2.121(0.5)
8 Bronze bell excavated at Kuinose, Wakayama city, Yayoi Period	17.45(0.8)	15.28(0.7)	37.54(0.7)	0.8745(0.2)	2.148(0.2)
9 Bronze bell excavated at Nagareki, Kishiwada, Osaka Prefecture, Yayoi P.	17.34(0.8)	15.23(0.7)	37.53(1.1)	0.8773(0.4)	2.157(0.3)
10 Bronze arrowhead excavated at Akasaka, Gifu Prefecture, Yayoi P.	17.71(0.5)	15.47(0.7)	38.04(0.6)	0.8730(0.3)	2.146(0.4)
11 Bronze halberd excavated at Kanazaki, Saga Prefecture, Yayoi P.	17.65(0.7)	15.48(0.4)	38.07(0.6)	0.8758(0.3)	2.149(0.4)
12 Bronze halberd excavated at Sugu, Kasuga city, Fukuoka Prefecture, Yayoi P.	17.57(0.5)	15.44(0.6)	37.85(0.7)	0.8788(0.4)	2.155(0.6)

a) Coefficient of variation (%).

があると考えられるから、本法によればその差異を識別することができる。なお他産地の鉱石との混合や考古遺物の再生産過程における混合があった場合には、遺物の同位体比と産地との関連は失われる。しかし、鉛同位体比などの測定が「同位体考古学」ともいべき新しい分野を開拓しつつあることは否定できないであろう。

本研究は文部省科学研究費特定研究「自然科学の手法による遺跡、古文化財の研究の」一環をなすものでなお継続中である。

測定に用いた考古学的試料を恵与された京都大学梅原末治、同小林行雄、名古屋工業大学中川元吉、名古屋大学梅崎彰一、函館工専水上正勝の各氏、ならびに方鉛鉱試料を分与された地質調査所松原秀樹、三井金属鉱業株式会社神岡鉱業所安達正敏、筑波大学長島弘三の各氏に深謝する。

(1978年2月、文部省科学研究費特定研究「古文化財」研究会(東京)発表)

Lead Isotope Ratios in Japanese Galena Ores and Archaeological Objects

Kazuo YAMASAKI*, Masayo MUROZUMI**, Seiji NAKAMURA**,
Makoto HINATA** and Mitsuaki YUASA**

* Professor Emeritus, Nagoya University; Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya-shi 464 Japan

** Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology;
Mizumoto-cho, Muroran-shi 050 Japan

Lead isotope ratios $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in Japanese galena ores and archaeological bronze objects were determined by a Hitachi RMU-6 mass spectrometer using a rhenium single filament as a surface ionization device. Basic experimental conditions including detection limit, fractionation effect, memory effect, etc. were examined, and the accuracy of determination was checked using the CIT shelf standard No. 1 (Table 2). Archaeological bronze objects were dissolved in nitric acid and lead was extracted by the dithizone method using specially purified reagents in a so-called clean laboratory. When 0.5 μg lead was loaded on the rhenium filament with phosphoric acid and silica gel as stabilizers, an ion current of 10^{-18} ~ 10^{-15} A due to Pb^+ was obtained and maintained stable for several hours. Coefficients of variation found for the isotope ratios $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ were 0.1~0.5%. Lead isotope ratios are given for 17 Japanese galena ores (Table 5) and for archaeological bronze objects such as bronze bells, halberds (Yayoi period), Hōryūji pagoda spire (7th century), and Northern Sung coins (11th century) (Table 7). A close resemblance of the isotope ratios was found between Japanese galena ores and some Japanese bronze objects of the 7th century, suggesting the use of the former as raw materials of the latter.