(日本化学会誌, 1980, (6), p. 821~827)

© 1980 The Chemical Society of Japan

中国および日本の古代ガラスの鉛同位体比

(1979年11月29日受理)

山崎 一雄*・室住 正世**・中村 精次**

湯浅 光秋**・渡会 素彦**

中国で出土したガラス試料5種, 日本で出土したガラス試料10種, 日本でつくられたと考えられるガラス玉など14種, 合計29種の中に含まれている鉛の同位体比を表面電離質量分析計(日立 RMU-6型)で測定した。これらガラスのうち28種は鉛を多く含む鉛ガラスであり, 残り一種は微量の鉛を含むアルカリ石灰ガラスである。試料はフッ化水素酸と硝酸との混酸で分解し, 鉛をジチゾン-クロホルムを用いる溶媒抽出法により他の成分から分離した。この精製した硝酸鉛水溶液(鉛として0.5 μ gに相当)をレニウムシングルフィラメント上にのせてイオン源とした。同位体比 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の測定における変動係数は0.1~0.3%であった。

日本出土の鉛ガラス試料で弥生時代のものの中には多量のバリウムを含み, 化学組成においても, 鉛同位体比においても中国の漢以前のガラス試料に近似するものが見いだされた。このことは漢以前の中国ガラスが日本に輸入され, 日本で溶かしなおしてガラス器物類に成形されたことを示すものと解釈される。ガラス試料の鉛同位体比を日本産17種, 中国産2種, 朝鮮産2種の方鉛鉱の値と比較したところ, 奈良時代8世紀に日本でつくられたと考えられている正倉院のガラス玉12種と, 江戸時代18~19世紀に佐賀でつくられたガラス管2種の値は日本の鉛鉱石が示す同位体比の範囲に入り, これらの鉱石を用いてつくられたと判断できる。

1 緒 言

岩石や鉛鉱石中の鉛同位体比は, 一般に岩石区や鉱床により異なることが知られている。既報¹⁾では, 青銅製考古遺物中の鉛の同位体比を測定して, 原料として用いられた鉛鉱物, さらに遺物そのものの産地が推定できる場合があることを報告した。

鉛は古代において鉛丹, 鉛白などとしてガラス, 釉の材料や顔料として使われている²⁾。古代ガラスは玉など種々の形で使用されているが, 成分上は鉛ガラスとアルカリ石灰ガラスに大別される。鉛ガラス中に鉛は, PbOとして30~80%, アルカリ石灰ガラス中には0.0n~0.n%が一般に含有されている。したがってこれらのガラスの鉛同位体比は, 青銅製考古遺物の場合と同様に, 産地推定のための重要な手がかりになると考えられる³⁾。なお中国および日本出土のガラスの同位体比については Brill, 山崎ら

の結果が最近報告された⁴⁾。これらは米国 National Bureau of Standards (N. B. S. と記載する) の質量分析計を用いて測定されたものである。

本報告では古代ガラス中の鉛を質量分析するための試料調製法と測定結果を報告する。使用した質量分析計については前報告¹⁾を参照。本報告と米国の報告⁴⁾との間には共通の試料があるので, その比較についても後でふれる。

2 実 験

2.1 試 料

考古学者からその考古学的意義が重要と考えられる試料の提供を受け, 鉛同位体比を測定した。試料の一部は未発表であるが, その種類, 出土地などは表1^{5)~8)}に, また参考のため分析値を表2に示した。これらは試料9, 10を除き山崎らの分析値である⁹⁾。

- 4) R. H. Brill, K. Yamasaki, I. L. Barnes, K. J. Rosman, M. Diaz, *Ars Orientalis*, 11, 87(1979); 米国での実験は, 日本での研究が具体化する以前に計画されたもので, 測定結果が得られるまでに数年を要した。
- 5) 小田幸子, “竜田御坊山古墳”, 奈良県史跡名勝天然記念物調査報告第32冊, p. 78 (1977)。
- 6) 小田幸子, “我孫子古墳群”, 千葉県我孫子町教育委員会, p. 354 (1969)。
- 7) 小田幸子, 月刊文化財, 53, 17(1968)。
- 8) 原田淑人, 岡田 譲, 山崎一雄, 各務敏三, “正倉院のガラス”, 日本経済新聞社, 東京 (1965)。
- 9) ガラス試料の考古学的記載と化学成分の詳細は別に発表する。

* 名古屋大学名誉教授, 464 名古屋千種区不老町

** 室蘭工業大学工業化学科, 050 室蘭市水元町

- 1) 山崎一雄, 室住正世, 中村精次, 日向 誠, 湯浅光秋, 日化, 1978, 1112。
- 2) 山崎一雄, “日本の考古学, 歴史時代(上)”, ガラス, 河出書房 (1967) p. 396。
- 3) R. H. Brill, J. M. Wampler, “Application of Science in Examination of Works of Art”, Museum of Fine Arts, Boston (1965) p. 155; R. H. Brill, W. R. Shields, J. M. Wampler, “ibid.”, (1973) p. 73; R. H. Brill, W. R. Shields, B. Adams, “Recent Advances in Science and Technology of Materials”, Plenum Publ. Corp., New York (1973) Vol. 3, p. 9。

Table 1 Archaeological glass objects
Description of glass objects^{a)}

	Remarks
Found in China-	
1* Cicada-shaped object. Pre-Han (Sample No. 22-2)	Donated by S. Umehara
2 Ritual disc. Pre-Han (No. 49)	"
3* Ritual disc. Pre-Han (No. 22-3)	"
4* Ritual disc. Pre-Han (No. 51)	"
5 Small bottle. Tang (No. 12 A)	"
Found in Japan	
6 Tubular bead. Uki-kunden. Saga Pref. Yayoi Period (No. 120)	T. Okazaki
7 Small pestle-shaped object. Tateiwa, Fukuoka Pref. Yayoi period (No. 107)	"
8 Round bead. Sumiyaki-daira tombs, Mikawa-ichinomiya, Aichi Pref. Tumulus period (No. 13 C)	S. Narasaki
9 Tubular object. Gobōyama 3rd tomb, Tatsuta, Nara Pref. Tumulus period	S. Oda, Ref. 5)
10 Round bead. Hakusan tomb, Abiko, Chiba Pref. Tumulus period	S. Oda, Ref. 6)
11* Cinerary urn. Miyajidake tomb. Fukuoka Pref. Tumulus period (No. 12 C)	S. Umehara, Ref. 7)
12 Round bead. Golden Hall, Horyūji temple, Nara Pref. 7th C.	Unpublished, Ref. 8)
13 Round bead. (yellow). Same locality as above.	"
14* Small bottle. A tomb near Kōryūji temple, Uzumasa, Kyoto (No. 44)	S. Umehara
15 Round bead. Nishinoda sutra mound, Hongō, Hiroshima Pref. (No. 36)	"
16 Round bead. (yellow). Shosoin Repository, Nara. 8th C. (Sample No. 1)	Ref. 8)
17 Round bead. (brown). Same locality (Sample No. 2)	"
18 Round bead. (reddish brown). Same locality (No. 3)	"
19 Round bead. Same locality (No. 4)	"
20 Round bead. (dark brown). Same locality (No. 5)	"
21 Round bead. Same locality (No. 6, green part)	"
22 Round bead. Same locality (No. 6, white opaque part)	"
23 Round bead. (white opaque). Same locality (No. 7)	"
24 Round bead. Same locality (No. 8)	"
25 Round bead. Same locality (No. 9)	"
26 Round bead. Same locality (No. 10)	"
27 Round bead. (blue soda-lime glass). Same locality (No. 11)	"
28 Fine tube (white). Saga Pref. 18-19th C. (No. 126)	Unpublished
29 Fine tube (purple). Saga Pref. 18-19th C. (No. 126)	"

a) Samples whose color are not mentioned are all green.

* Corrosion products were used for isotope ratio determination.

漢字地名など—1: 蟬形ガラス, 2~4: 壁, 6: 宇木汲田, 7: 立岩, 8: 三河一ノ宮炭焼平, 9: 竜田御坊山3号墳, 10: 我孫子白山古墳, 11: 宮地嶽神社古墳, 12: 法隆寺金堂, 14: 太秦広隆寺, 15: 本郷町西野田経塚, 16~27: 正倉院。

表1のうち*印をつけた試料は、ガラスの実質が入りできず風化物について同位体比を測定した。一般に同位体比は化合物の形態に依存しないから、ガラスの実質についても、風化物についても同じ鉛同位体比を与えるはずである。このことは最近 Barnes らも実験的に証明しており¹⁰⁾、著者らも試料2と29について実験した(表4参照)。鉛ガラスの場合、風化物は多くは炭酸塩であるが、棺中で遺体と接触していたときはリン酸鉛になっていることもある¹¹⁾。

試料のうち、正倉院ガラス玉は昭和34~36年のガラス特別調査⁹⁾のとき、化学分析に用いた試料がきわめてわずかに残っていたものをを用いた。表1の試料は27を除き、全部鉛を多量に含む鉛ガラスであるが、これらのうち2, 4, 6, 7は鉛のほかにも多量のバリウムを含む特殊な成分のガラスである(3.4.1参照)。

中国産および朝鮮産方鉛鉱各2個、計4個の鉛同位体比は既

報りの日本産方鉛鉱と同じ方法で測定した(表5参照)。

2.2 装置および試薬

2.2.1 装置: 鉛同位体比の測定は、日立 RMU-6 型表面電離質量分析計(イオン軌道半径: 20cm, 偏向角: 90°, 加速電圧: 3600V)を使用し、既報¹⁾と同様である。

2.2.2 試薬: ガラス試料分解用の46%フッ化水素酸, 14N硝酸, その他の試薬と、純水は既報同様サブボイルリング法により精製した。主要試薬の鉛含有量を表3に示した。

2.2.3 ブランク値: 試料調製はクラス100の清浄実験室環境で行なった¹²⁾。試料から鉛を抽出、分解するために用いた試薬の量と、それに起因する鉛汚染量および実験室環境に由来する汚染鉛量も表3に示した。全ブランク値は1分析あたり4.6ngである。

2.2.4 供試量: 本装置による質量分析に必要な十分な鉛量は0.05~0.1μgである。しかし全ブランク値4.6ng(1分析あたり)の影響をさけるためには、鉛量として0.2~0.5μgをイオン源に塗布する必要がある、この量に相当するのは鉛ガラスとし

10) I. L. Barnes, J. W. Gramlich, M. G. Diaz, R. H. Brill, "Archaeological Chemistry II", (Ed. G. F. Carter), American Chemical Society, Washington, D. C., U. S. A. (1978) p. 273.

11) K. Yamasaki, Y. Saito, *Proc. Jpn. Acad.*, 36, 503 (1960).

12) 室住正世, 中村精次, 湯浅光秋, 分析化学, 26, 626(1977); 米国連邦規格 209a による。271の空気中にあるエアロゾルの数が100個以下のとき、クラス100という。

Table 2 Chemical compositions of the glass samples (in weight %)

No. (Same as Table 1)	SiO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CuO	Others	Anal. method ^{a)}
2	36	48.5	0.13	0.07	0.01	0.08	1.96	0.17	0.84	BaO=13	S
5		77							0.3		
6	38.9	43.5	0.56	0.30	2.83	0.95	4.68	0.21	0.42	BaO=7.6	S
7	37	40.8	0.52	0.14	0.50	0.20	2.65	0.50	0.76	BaO=16	S
8		56							0.25		S
9 ^{b)}	23	73	1.2	1.0		0.2	1.1	1.0			E
10 ^{b)}	30.5	68.32	0.41	0.19	tr	tr	0.13	0.18	0.41		G
12		59							0.5		S
15	37	60	3.4	0.36		0.05			0.49		S
16	24.1	73.6	0.06	0.14	0.39	0.27	0.22	0.08	0.16		G
17	23.7	72.6	0.13	0.97	0.26	0.57	0.10	0.18	0.19		G
18	24.8	73.6	0.30	0.69	0.26	0.36	0.11	0.10	0.55(Cu ₂ O)		G
19	24.7	71.9	0.31	1.08	0.71	0.06	0.12	0.09	1.44		G
20	23.9	73.3	0.16	2.02	0.38	0.14	0.07	0.07	0.39		G
21	23.5	72.6	0.15	1.15	0.34	0.15	0.15	0.13	1.36		G
22	31.0	67.4	0.24	0.17	0.15	0.53	0.20	0.12	0.42		G
23	32.8	66.0	0.19	tr	tr	tr	0.19	0.19	0.35		G
24	23.0	72.4	0.47	0.73	tr	0.21	0.28	0.25	1.99		G
25	24.9	70.5	0.66	0.27	0.39	0.37	0.49	0.32	1.58		G
26	30.6	68.5	0.12	0.08	0.05	0.08	0.11	0.24	0.15		G
27	64.8	tr	0.46	0.45	8.70	1.10	17.3	4.74	1.09	{P ₂ O ₅ =0.03 SO ₃ =0.28	G
28	50.5	29.6	0.17	0.08	1.06	0.06	0.42	16.4		MnO=0.01	A
29	47.7	25.2	0.29	0.02	1.87	0.23	0.62	20.4	0.03	MnO=0.58	A

a) Abbreviations for the analytical methods used are A=atomic absorption spectrometry, E=electron probe microanalysis, G=gravimetry, and S=emission spectrography.

b) Analyzed by S. Oda, Ref. 5) and 6).

Table 3 Lead contamination from reagents and laboratory environments

Contamination source	Lead concentration (ng/kg)	Used amount of the reagent for one analysis (ml)	Lead contamination from the reagent (ng)
14 N HNO ₃ ^{a)}	3.84	5.25	0.02
46% HF ^{a)}	4.08	3.0	0.01
20% NH ₄ OH ^{a)}	17.4	0.50	0.01
60% HClO ₄ ^{a)}	20.1	0.13	0.00
H ₂ O	1.61	80	0.13
CHCl ₃	7.52	5.0	0.04
2% KCN soln. ^{b)}		0.50	4.2
50% Ammonium citrate soln. ^{b)}		0.25	
0.0013% Dithizon-CHCl ₃ soln.		20	
Laboratory environments			0.02
Total contamination			4.6

a) Reagents used were purified by double sub-boiling of the ultra-pure grade reagents.

b) Both reagents were purified by the dithizone-CHCl₃ extraction process.

て1~10μg, アルカリ石灰ガラスとしては1~10mgであるが, 微細なガラス試料は洗浄, 試薬添加のときなどに空気の流れにより飛散するおそれがあるので, やや過剰の5~10mgを供試した。表3には10mgのガラス試料を溶解するのに必要で十分な試薬量を表示した。

2.3 試料調製

ガラスを試料とする場合, 共存するアルカリ, アルカリ土類金属が鉛のイオン化を妨げ, 鉛同位体比を測定することが不可能である。したがって本測定では, ジチゾン-クロロホルム抽出法により鉛を他の主成分から分離したのち, 質量分析に供した。

ガラス試料5~10mgをテフロンビーカーにとり, 表面上の汚

れを除くため特級アセトン2.0ml, 純水5.0ml, 14N硝酸5.0mlに順次浸して洗浄する。試料をテフロン製耐圧分解容器へ移し, 46%フッ化水素酸3.0ml, 14N硝酸1.0mlを加えて密栓し, クラス100のクリーンドラフト中の熱板上で温度約60°Cに3時間保持して試料を分解する。つぎにテフロン容器を開き, 窒素下テフロンタンク中で沸騰をさげつつ約4時間で蒸発乾固する。さらに14N硝酸1.0mlを加えて蒸発乾固する。乾固物を1.0mlの14N硝酸に溶解し, 50mlの純水で希釈したのち, ポリエチレンびんに保存した。

アルカリ石灰ガラスの場合には25mlを, 鉛ガラスの場合には10~20μl, すなわち約0.5μgの鉛を含む試料を100ml容量の

Fig. 1 Cross-check analyses between Muroran Institute of Technology and Tokyo National Research Institute of Cultural Properties

- : Japanese galena ores
- : Chinese and Korean galena ores

Fig. 2 Cross-check analyses between Muroran Institute of Technology and National Bureau of Standards, U.S.A.

- : Shelf standard sample prepared by California Institute of Technology
- : N.B.S. Standard reference material No. 981
- : Japanese galena ores from Kamioka and Budo mines
- : Red lead of the 8th century
- : Archaeological glass objects

テフロン製分液漏斗にとる。これに 50% クエン酸二アンモニウム溶液 0.25 ml を加えたのち、アンモニア水で pH を 8.5~9.5 に調節し、さらに 2% シアン化カリウムを 0.50 ml 加える。つぎに 0.0013% ジチゾン-クロロホルム 10 ml 中へ鉛を抽出する。水溶液相を捨てたのち、クロロホルム相から鉛を 1% 硝酸 5.0 ml に逆抽出する。逆抽出した硝酸溶液をテフロン製分液漏斗に移し、20% アンモニア水で中和し pH 9 として、ジチゾン-クロロホルム 10 ml 中に鉛を再抽出する。1% アンモニア水 5.0 ml でクロロホルム相を 2 回洗浄したのち、クロロホルム相から 1% 硝酸 5.0 ml 中に鉛を逆抽出する。

鉛を含む 1% 硝酸溶液をクロロホルム 5.0 ml で洗浄したのち、

テフロンビーカーに移し 60% 過塩素酸 0.13 ml, 14 N 硝酸 0.25 ml を加えて、パイレックスオープンボットの窒素気流中で沸騰を避けつつ約 2 時間をかけて蒸発乾固する。乾固物を 0.015% シリカゲル水溶液 60 μ l と 2% リン酸 10 μ l の混合溶液に溶解する。その一部を質量分析計のイオン源レニウムフィラメントの中央部にスポット状に塗布、乾固し、質量分析に供する。この場合、シリカゲルとリン酸は、質量分析におけるイオン化安定剤としての機能を果たすものである。以上の試料調製には 7~8 時間を要した。

3 結果と考察

3.1 統計処理法

鉛同位体の各 $I \cdot \text{Pb}^+$ (鉛イオン電流の強度を $I \cdot \text{Pb}^+$ とする) を増幅後、記録紙上にペン記録したが、そのピーク高から求められる $I \cdot {}^{208}\text{Pb}^+ / I \cdot {}^{204}\text{Pb}^+$, $I \cdot {}^{207}\text{Pb}^+ / I \cdot {}^{204}\text{Pb}^+$, $I \cdot {}^{208}\text{Pb}^+ / I \cdot {}^{204}\text{Pb}^+$ と $I \cdot {}^{207}\text{Pb}^+ / I \cdot {}^{206}\text{Pb}^+$, $I \cdot {}^{209}\text{Pb}^+ / I \cdot {}^{206}\text{Pb}^+$ の 15 セットに対し 2σ カットを行なって平均値を得た。 2σ カット後、セット数は普通 13~15 程度となった。平均値に対し、二次電子増倍管を使用した場合には、質量差別効果を補正するため、 $(M_1/M_2)^{1/2}$ を乗じて同位体比 M_1/M_2 とした。

3.2 研究室間の比較検定

同一試料(日本、中国、朝鮮産方鉛鉱)を室蘭工業大学、東京国立文化財研究所馬淵研究室、神戸大学理学部地球科学科増田研究室で測定、比較し、精度と正確度を検討した¹³⁾(図 1 参照)。また N.B.S. で測定した⁴⁾ 日本産方鉛鉱 2 個(神岡鉛山と葡萄鉛山)、奈良時代の鉛丹⁹⁾¹⁴⁾、古代ガラス 7 個(表 1 中の 2, 6, 7, 17, 18, 19, 23)¹⁵⁾、California Institute of Technology の Shelf Standard, N.B.S. SRM 981 を室蘭工業大学でも測定して、鉛同位体比測定の正確さを検討した(図 2 参照)。日本の 3 研究室の結果は、分析誤差内で一致したが、N.B.S. との対比は図 2 で示されるように ${}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ に関して分析誤差以上の統計上有意味な差で室蘭工業大学測定値の方が小さい。 ${}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ の測定値に現われるこの傾向は、既報¹⁾の C.I.T. Shelf Standard の場合にも見られた。この理由は未解決であるが、本報では normalization による補正をせず、得られた結果のまゝを表示した。

3.3 測定結果

3.3.1 ガラスの実体とその風化物の鉛同位体比: 表 1 の試料 2, 29 について、ガラスの実体と白色粉末状風化物の鉛同位体比を測定したところ、質量分析誤差内で一致した(表 4 参照)。したがってガラスの風化物で同位体比の測定ができる。このことは青銅器とそのサビの場合¹³⁾にも確かめられている。

表 6 の試料 1, 3, 4, 11, 14 の鉛同位体比は、風化物を分析したものである。

3.3.2 中国および朝鮮産方鉛鉱の鉛同位体比: 中国および朝鮮産方鉛鉱各 2 個の鉛同位体比を表 5 に示した。今後この種の鉛鉱物の分析数を増大することが必要であるが、表 5 から見るかぎり、中国および朝鮮産方鉛鉱と日本産方鉛鉱の鉛同位体比の間には明らかな差が認められる¹⁶⁾。このことから、鉛同位体比によ

13) 山崎一雄, 室住正世, 増田彰正, 馬淵久夫, 他, 自然科学の手法による遺跡・古文化財等の研究, 特定研究昭和 53 年度報告書, p. 251(1979)。

14) K. Yamasaki, *Studies Conserv.*, 4, 1(1959)。

15) これらの試料は文献 4) 中ではそれぞれ試料番号 1521, 1524, 1526, 1536, 1537, 1538, 1539 となっている。

Table 4 Lead isotope ratios of ancient glass objects and their corrosion products

No. (same as Table 1)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
2 Ancient glass object	17.48(0.3) ^{a)}	15.44(0.3)	38.03(0.3)	0.8832(0.2)	2.175(0.1)
corrosion product	17.49(0.3)	15.45(0.2)	38.16(0.2)	0.8831(0.1)	2.182(0.2)
29 Ancient glass object	18.34(0.3)	15.54(0.3)	38.24(0.4)	0.8478(0.3)	2.087(0.3)
corrosion product	18.31(0.3)	15.55(0.4)	38.14(0.4)	0.8494(0.2)	2.083(0.3)

a) Coefficient of variation (%).

Table 5 Lead isotope ratios of Chinese and Korean galena ores

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 Chinsi, Liaoning Prov. China	16.51(0.5) ^{a)}	15.25(0.6)	36.43(0.7)	0.9241(0.3)	2.209(0.4)
2 Antung, Liaoning Prov. China	17.83(0.3)	15.59(0.2)	37.79(0.3)	0.8743(0.2)	2.131(0.2)
3 Dae Chang, Pyoung An Nam Do, North Korea	17.18(0.5)	15.62(0.6)	39.07(0.4)	0.9088(0.2)	2.275(0.2)
4 Ong Jin, Hang Hae Do, North Korea	16.75(0.3)	15.55(0.3)	37.27(0.3)	0.9282(0.1)	2.224(0.1)

a) Coefficient of variation (%).

漢字地名——1：中国遼寧省錦西，2：遼寧省安東青城子鉱山，3：北朝鮮平安南道太倉，4：北朝鮮黄海道瓮津鉱山。

Table 6 Lead isotope ratios of archaeological glass objects

No. (Same as Table 1)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
1 ^{a)}	19.60(0.7) ^{b)}	15.70(0.6)	39.96(0.7)	0.8018(0.3)	2.042(0.3)
2	17.48(0.3)	15.44(0.3)	38.03(0.3)	0.8832(0.2)	2.175(0.1)
3 ^{a)}	18.56(0.5)	15.66(0.5)	38.58(0.5)	0.8444(0.3)	2.080(0.3)
4 ^{a)}	18.27(0.5)	15.56(0.6)	38.41(0.5)	0.8514(0.2)	2.100(0.2)
5	17.85(0.3)	15.38(0.5)	37.54(0.5)	0.8614(0.3)	2.100(0.2)
6	17.32(0.3)	15.37(0.3)	37.58(0.4)	0.8887(0.2)	2.177(0.3)
7	21.31(0.8)	15.84(0.9)	41.40(1.0)	0.7429(0.3)	1.942(0.3)
8	18.41(0.5)	15.56(0.6)	38.30(0.4)	0.8473(0.3)	2.083(0.1)
9	19.59(0.2)	15.60(0.3)	40.18(0.2)	0.7970(0.1)	2.055(0.2)
10	17.21(0.5)	15.50(0.4)	38.31(0.5)	0.9002(0.1)	2.227(0.2)
11 ^{a)}	17.91(0.1)	15.66(0.3)	39.02(0.1)	0.8744(0.1)	2.181(0.2)
12	18.24(0.4)	15.41(0.5)	37.80(0.5)	0.8444(0.3)	2.071(0.2)
13	17.98(0.3)	15.55(0.4)	37.74(0.3)	0.8646(0.2)	2.099(0.2)
14 ^{a)}	18.16(0.4)	15.55(0.4)	38.30(0.4)	0.8558(0.3)	2.105(0.2)
15	18.47(0.3)	15.68(0.3)	38.57(0.4)	0.8478(0.1)	2.084(0.3)
16	18.35(0.4)	15.50(0.7)	37.93(0.6)	0.8447(0.3)	2.067(0.3)
17	18.49(0.4)	15.63(0.5)	38.40(0.4)	0.8474(0.2)	2.080(0.2)
18	18.31(0.5)	15.50(0.4)	38.07(0.2)	0.8464(0.2)	2.076(0.2)
19	18.37(0.4)	15.56(0.4)	38.17(0.5)	0.8476(0.2)	2.079(0.3)
20	18.45(0.6)	15.56(0.4)	38.09(0.7)	0.8442(0.3)	2.064(0.2)
21	18.30(0.5)	15.45(0.7)	37.80(0.8)	0.8450(0.2)	2.067(0.2)
22	18.35(0.3)	15.55(0.4)	38.12(0.3)	0.8482(0.2)	2.078(0.2)
23	18.43(0.4)	15.59(0.3)	38.32(0.4)	0.8462(0.2)	2.081(0.1)
24	18.48(0.4)	15.64(0.5)	38.43(0.4)	0.8466(0.2)	2.081(0.2)
25	18.35(0.5)	15.56(0.5)	38.05(0.5)	0.8476(0.3)	2.074(0.3)
26	18.35(0.3)	15.50(0.4)	38.01(0.3)	0.8449(0.2)	2.072(0.3)
27	18.38(0.3)	15.61(0.4)	38.22(0.4)	0.8487(0.1)	2.080(0.1)
28	18.29(0.3)	15.49(0.3)	38.28(0.3)	0.8480(0.1)	2.095(0.1)
29	18.34(0.3)	15.54(0.3)	38.24(0.4)	0.8478(0.3)	2.087(0.3)

a) Corrosion products were used for isotope ratio determination.

b) Coefficient of variation (%).

て、これら地域産の考古遺物の産地を判別できる可能性があると考えられる。

3.3.3 ガラス試料の鉛同位体比：ガラス試料の鉛同位体比の測定結果を表6に示した。分析値のうち $^{204}\text{Pb}^+$ イオン電流は他の鉛同位体イオン電流値に比較して小さいため ^{204}Pb 測定の誤差は大きい。したがって、たとえば表6の $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ の測定値の精度は $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ より劣る。本報告では既報¹⁾と同様鉛同位体比を $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ を両軸として図3に示した。なお

16) 神岡鉱山産の方鉛鉱(2種)は他の日本の15鉱山のものとはやや異なる鉛同位体比を示す。これは同鉱山の地質年代と関係があると考えられるが、現在なお研究中である。

Fig. 3 Lead isotope ratios of archaeological glass objects, and Japanese, Chinese and Korean galena ores

○, ● : Archaeological glass objects found in Japan (○) and China (●)
 ● : Japanese galena ores
 + : Chinese and Korean galena ores

この図には既報¹⁾で報告した日本産方鉛鉱 17 個のほか、中国および朝鮮産方鉛鉱各 2 個の値をも合わせて示した。

日本産方鉛鉱の鉛同位体比は既報¹⁾で数値を示したので、ここでは図示するのみとするが、尾去沢鉱山産方鉛鉱の値は再測定した新しい値、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.32(0.4)$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=0.8416(0.3)$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.065(0.3)$ を用いた。カッコ内の数字は変動係数である。

3.4 考察

3.4.1 バリウムを含むガラス：中国の漢以前の鉛ガラスの一部に多量のバリウムを含むものがあることは、1934 年英国の考古学者 Seligman が化学者 Beck らと協力して見だし、数十個の玉について定性分光分析によりバリウムを検出し、二三の試料については定量分析をも行なった。それ以後 30 年以上この種のガラス玉の報告がなかったが、山崎は福岡県の弥生時代の遺跡である飯塚市立岩および春日市須玖岡本出土（両遺跡とも年代は紀元前約 1 世紀、弥生時代）の管玉、まが玉などに鉛とバリウムを多量に含むものがあること、またそれらの化学組成が漢以前の壁（へぎ）に近いことを見出した²⁾。それらのガラスについて米国で鉛同位体比を測定⁴⁾したところ、中国壁 2 個と日本出土ガラス玉 2 個とは化学組成の類似に加えて、その鉛同位体比もほとんど一致し、中国から輸入されたガラスを日本で再融解して玉としたとの推定²⁾を確かめることができた。

本報告で測定した試料 2（漢以前）と 6, 7（日本）の鉛同位体

比は米国でも測定した⁴⁾（3.2 参照）が、表 2 と図 3 から明らかのように試料 2 と 6 とは化学組成が近似するのみならず、鉛同位体比もほぼ一致し、日本で出土した試料 6 の材料は中国産といえることができる。同じく日本出土の試料 7 の化学組成は中国出土の試料 2 に近似している²¹⁾が、鉛同位体比はいちじるしく小さくて、両者は一致しない。また試料 3（バリウムを不含）と 4（バリウムを含有）とは試料 2 と同じく壁であるが、鉛同位体比はそれぞれ異なっている。同様に試料 1 も中国出土であるがバリウムを含まず、鉛同位体比もまた別の値である。

このように漢以前のガラスにも、バリウムを含むものと含まないものとがあり、鉛同位体比も広い範囲に分布するなど事情は複雑である。この解明は今後の研究にまたねばならないが、弥生時代（紀元前約 3 世紀～紀元後約 3 世紀）の日本と漢（紀元前 206～紀元後 220）またはそれ以前の中国との間にガラスの交易があったことは明らかになったといえる。

3.4.2 その他の試料：試料 5 は唐時代のガラスで現在のところ一例だけである。試料 1～7 以外の日本のガラスのうち、試料 16～17 は正倉院伝世のガラス玉で、奈良時代に日本でつくられたと推定されているものである⁹⁾。それらの鉛同位体比は日本産方鉛鉱の値の範囲と一致し、日本製との推定を確かめることができた。また江戸時代末期に佐賀藩でつくられた細いガラス管（28 と 29）は 2 種とも日本産方鉛鉱が原料として使用されたものと推定される。その他の試料については、日本国内で出土したものについても国外の材料で製作されたと思われるもの（9, 10, 11, 13, 14）と、日本産方鉛鉱に近い鉛同位体比を示すもの（8, 12, 15）とがある。

青銅器の場合にはその形態、銘文などに基づいて考古学的な判断が下されるが、ガラス玉の場合にはそのような知見が得にくいのみならず、小型で交易品として運搬されやすいことも原因となって、産地推定を複雑にしているようである。

21) 山崎一雄, “岡崎 敬編, 立岩遺跡”, 附載, 河出書房新社 (1977) p.403.

17) 山崎一雄, 室住正世, 化学教育, 26, 279(1978).

18) 既報¹⁾の表 5 のうち、尾去沢鉱山産方鉛鉱の鉛同位体化に誤植があった。 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の値の変動係数は 0.2% ではなく、0.6% が正しい。

19) H. C. Beck, C. G. Seligman, *Nature*, 133, 982(1934); C. G. Seligman, P. D. Ritchie, H. C. Beck, *ibid.*, 138, 721(1936); C. D. Seligman, H. C. Beck, *Bull. Museum of Far Eastern Antiquities*, Stockholm, No. 10(1938).

20) K. Yamasaki, “Application of Science in Examination of Works of Art”, Museum of Fine Arts, Boston (1973) p.232.

本報文ではガラスの鉛同位体比を測定するための基礎的実験を述べるとともに、日本および中国出土のガラスの測定例を報告した。考古学的な考察はさらに多くのデータをまわって別に行なう予定である。

本研究の費用の一部は特定研究「古文化財」の援助によってお

り、またガラス試料を恵与された京都大学梅原末治名誉教授、九州大学岡崎 敬教授、名古屋大学檜崎彰一教授、科学博物館小田幸子氏、ならびに方鉛鉱試料を恵与された通産省工業技術院地質調査所松原秀樹氏、筑波大学長島弘三教授に対して厚く謝意を表する。

Lead Isotope Ratios of Ancient Chinese and Japanese Glasses

Kazuo YAMASAKI*, Masayo MUROZUMI**, Seiji NAKAMURA**,
Mitsuaki YUASA** and Motohiko WATARAI**

* *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 of 29 archaeological glass samples (5 samples excavated in China, 10 samples excavated in Japan, and 14 samples made in Japan) were determined by surface ionization mass spectrometry with a HITACHI RMU-6 spectrometer. Of these glass samples, 28 were made of high lead glass, and one, of alkali-lime glass. Glass samples were decomposed in a mixture of hydrofluoric and nitric acids, and lead was separated from other elements by extraction with dithizone-chloroform. The lead nitrate solution thus prepared (corresponding to 0.5 $\mu\text{g Pb}$) was loaded on the rhenium single filament. The coefficients of variation of the determined ratios, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, were 0.1~0.3%.

Among the glasses excavated in Japan, some samples of the Yayoi period (ca. 3rd C. B.C. ~ca. 3rd C. A.D.) contained a large amount of barium in addition to lead, and resembled closely Chinese pre-Han glasses not only in chemical compositions, but also in lead isotope ratios. This means that pre-Han glasses were brought to Japan and then re-cast into glass beads characteristic of Japan. The lead isotope ratios of the glasses were compared with those of Chinese (2 samples), Korean (2) and Japanese (17) galena ores, and it was found that 12 glass beads made in the 8th century at Nara and 2 fine glass tubes made at Saga in the 18th~19th centuries showed similar lead isotope ratios with those of the Japanese galena ores. Consequently it is considered that the Japanese galena ores were already used as one of raw materials at manufacturing of these glass beads in ancient centuries.

~~~~~