

黒川古文化研究所蔵銅盃の化学分析報告

岡村秀典・渡邊緩子・隅英彦

1. 分析の目的と資料の概要

(1) 分析の目的

中国西南地方に位置する四川盆地は鉛産資源の豊富なところで、早くから独特の青銅器文化が栄えていた。紀元前2千年紀後半に継起した三星堆文化と金沙文化では、同時代に併行する黄河中流域の殷・西周王朝とは異なる造形の青銅器が生みだされた。青銅器原料の産地を推定する鉛同位体比分析法によると、三星堆と殷墟の青銅器は領域SのMVT (Mississippi Valley Type) 異常鉛(高放射性起源鉛)を共通して用いていたが、西周以降の中原青銅器は領域A・Bの普通鉛、金沙文化の青銅器は領域S・領域S-B間(異常鉛)・領域A・B、前1千年紀の巴蜀文化では領域A・Bの原料を主に用いていたことが判明している。つまり、中国青銅器の原料は前2千年紀から前1千年紀にかけて地域的な偏差をとめないながら、おおむね異常鉛から普通鉛へと段階的に変化したのである。鉱山で採集された方鉛鉱の分析をもとに、領域Sや領域S-B間の異常鉛は中国西南地方に産出する原料と推定されているが、巴蜀文化以降の青銅器にはほとんど利用されていないと考えられていた。

後漢時代の四川盆地における神獸鏡の工人グループに広漢派と九子派があり、広漢派は中央の朝廷から発注を受けて神獸鏡を制作していたのに対して、九子派は地元の民間市場に神獸鏡を流通させていた。それらの鉛同位体比をみると、広漢派の鏡はすべて後漢鏡タイプの領域Bだが、九子派の神獸鏡3面は領域S-B間に位置していること、中国西南地方の後漢墓出土とみられる東京国立博物館蔵の銅製揺銭樹も領域S-B間に属していることから、在地的な青銅器の原料には金沙文化以来の異常鉛が用いられていたことが推測された〔岡村2022〕。

黒川古文化研究所には紀年や制作地を銘文に記した後漢時代の銅盃4点が収蔵され、世界的にもめずらしいコレクションになっている。それが①章和二年(西暦88)「堂狼造作」盃、②永元三年(西暦91)「堂狼造」盃、③永初元年(西暦107)「堂狼朱提造」盃、④建安二年(西暦197)「八月造作/周氏」盃である(図1)。「堂狼」と「朱提」はどちらも雲南省東北部の地名であり、四川省との境界を北流する長江上流の金沙江東岸に位置している。『統漢書』郡国志五には「朱提、山に銀・銅を出す」とあり、漢代に「朱提」は銀や銅の産地として有名であった。

しかし、殷周時代の青銅容器は造形的にすぐれているが、漢代の青銅容器はシンプルな形の日用品が多く、鏡をのぞけば紋様も少ないため、研究者やコレクターの関心を惹くことはほとんどなかった。当然ながら、化学分析がおこなわれることもなかった。そこで岡村は「漢晋変革の考古学的研究」を課題とするJSPS科研費により、中国西南地方における古代青銅器生産のサプライチェーンを解明するため、2023年6月、日鉄テクノロジー(株)研究試験事業所文化財調査・研究室に依頼して黒川古文化研究所に所蔵する銅盃3件の化学分析を実施した。

(2) 分析対象

黒川古文化研究所蔵の後漢紀年銘銅盃は4点ある(図1、表1)。4器はいずれも盆(洗)形で、口径32.5～46.0 cm、高さ14.7～21.6 cm、重さ3282～8501 g、胴部最大径のところに対の鋪首を配し、そこに幅の広い凸帯をめぐらせている。内底には7～10字の縦書き銘文があり、①・②の「堂狼」と③の「堂狼・朱提」は地名、④には「周氏」という制作者の名が銘文に記されている。後漢銅盃について呉小平ら(2021)はそうした銘文と紋様をもとに蜀郡器と朱提堂狼器の2グループに大別した。①・②・③は朱提堂狼器、④は蜀郡器にあたる。

朱提堂狼器の①・②・③の内底には鋪首を結んだ線に直交する方向に直列式の銘文を配し、外底には同じ方向に範線が走っている。内底の銘文が正しく読める向きが正面であり、鋪首は両側にあることになる。これに対して蜀郡器の④は、内底に大きな羊紋と銘文を配している。その向きは鋪首を結ぶ線と同一方向であり、外底の範線はそれと直交する方向に走っている。つまり、正面に鋪首の一方が位置することになる。これは制作技法における朱提堂狼器と蜀郡器の大きなちがいである。

表1 黒川古文化研究所蔵の後漢紀年銘銅盃

	紀年	西暦	銘文	高さ (cm)	口径 (cm)	重さ (g)
①	章和二年	88	章和二年堂狼造作	21.6	46.0	8501
②	永元三年	91	永元三年堂狼造	14.7	32.5	3294
③	永初元年	107	永初元年堂狼朱提造	17.3	38.5	4236
④	建安二年	197	建安二年八月造作/周作	15.8	33.6	3282

以上4器のうち①と②は3年ちがいで「堂狼造」銘が共通するため、今回の分析では年代の新しい②永元三年盃を割愛し、①章和二年(88)「堂狼造」盃、③永初元年(107)「堂狼朱提造」盃、④建安二年(197)「周氏」盃の3器を分析することにした。これにより朱提堂狼器の①「堂狼造」と③「堂狼朱提造」の2器と蜀郡器の④1器を分析することになった。また、①章和二年盃は比較的大型で、器壁も厚いため、約150 mgの試料を採取してICP分析と鉛同位体比分析をおこない、器壁が比較的薄くて一部破損している③永初元年盃と④建安二年盃は、約20 mgの試料採取にとどめ、鉛同位体比分析のみおこなうことにした。サンプリングは比較的厚みがあって表面的に錆の少ない箇所として、①・③は底部外面、④は口唇部に近い下面を選定し、約6 mm四方の範囲をダイヤモンドバーで削り、試料の粉末は葉包紙に包んで日鉄テクノロジー文化財調査研究室に送付した。サンプリング後の修復は、防錆剤であるベンゾトリアゾールのアルコール溶液を筆で塗布した後、アクリルウレタン樹脂(B-72)を用いて修復をおこなった。その補填剤はエポキシ樹脂(クイック5)・ガラス粉末・シリカを用い、アクリル絵具で補彩した。サンプリングと修復は杉本圭祐・和江(古美術修理すぎもと)に依頼して実施した。

なお、本稿の第1・第3節は岡村(黒川古文化研究所)、第2節は渡邊・隅(日鉄テクノロジー研究試験事業所文化財調査・研究室)が執筆し、全体を岡村が統一した。



图1 黑川古文化研究所藏铜盂

2. 試験の方法と結果

銅盃の鉛同位体比測定を表面電離型質量分析（Thermal Ionization Mass Spectrometry、略称TI-MS）法、元素の組成分析を蛍光X線分析（XRF）と化学分析法（ICP-AES、-MS）により実施した。

（1）鉛同位体比分析

試料に硝酸を加えて溶解した後、直流2Vで電気分解をおこなった。鉛は陽極の白金電極板上に二酸化鉛として析出するので、硝酸と過酸化水素水で溶解させ、鉛同位体比測定用の溶液とした。約140 ngの鉛を含む溶液を分取し、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塗布し、質量分析装置内に導入する。使用した装置は、Finnigan製MAT262、加熱温度は1200°C、昇温時間は20分である。標準鉛であるNBS-SRM-981を用いて規格化をおこなった。

鉛同位体比測定結果を表2にまとめた。標準鉛であるNBS-SRM-981の結果を併記した。また、得られた結果をA式図、B式図にプロットした（図2）。①章和二年「堂狼造作」盃と④建安二年「周氏」盃は後漢鏡タイプの領域Bに、③永初元年（西暦107）「堂狼朱提造」盃はそこから大きく外れ、朝鮮半島系遺物のラインDからも外れたところに位置している。

表2 鉛同位体比測定結果

試料名	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
NBS-SRM-981	16.890	15.427	36.496	0.9134	2.1609
①章和二年銅盃	18.501	15.741	38.986	0.8508	2.1073
②永初元年銅盃	20.993	15.896	41.430	0.7572	1.9735
③建安二年銅盃	18.457	15.687	38.913	0.8499	2.1083
NBS-SRM-981	16.894	15.434	36.517	0.9136	2.1615
測定精度	±0.010	±0.010	±0.030	±0.0003	±0.0006

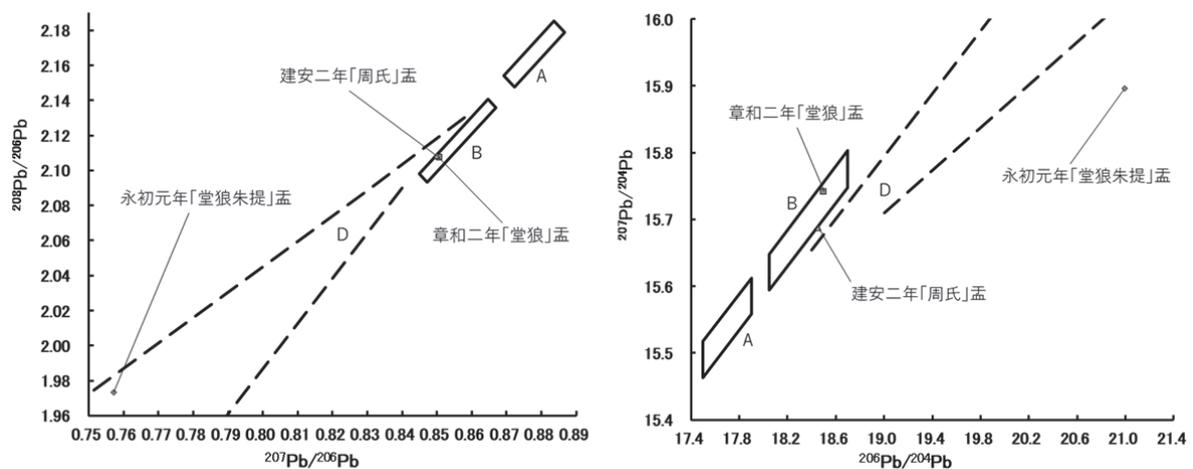


図2 鉛同位体比散布図 左：A式図、右：B式図

(2) 組成分析

a. 蛍光 X 線分析法

試料の構成元素を調べるための定性分析と FPM (Fundamental Parameter Method) 法による組成分析を堀場製作所製 XGT-9000 にて実施した。FPM 定量分析とは基礎パラメータ法のことであり、X 線管と試料の距離、試料に照射される X 線の角度などの装置定数と、蛍光 X 線の発生する確率や吸収係数などの物理定数から試料の組成を求める方法である。試料測定雰囲気は部分真空、X 線管は Rh ターゲット、電圧は 50 kV、電流は 100 μ A、測定面積径は ϕ 100 μ m、測定時間は 100 秒とした。本装置の検出元素は Na ~ U であるが、Na ~ Ca 程度まではあまり感度は良くない。

測定はダイヤモンドバーを用いて表面の腐食生成物を除去して地金をサンプリングし、その粉末で実施した。検出された元素について、FPM 法による定量分析をおこない、表 3 にまとめた。FPM 定量分析は、検出されたすべての元素濃度の和を 100 % と仮定する定量法であり、目的元素の既知濃度の標準試料を用いて濃度と測定強度との関係線を作成する検量線法ではないため、化学分析値とは合致しない参考値である。また、今回のように採取した金属部の粉末を供試試料とした場合、表面の腐食生成物を除去した平面測定とはちがって散乱光の影響を受けるため、組成分析結果は化学分析値と開きがでてしまう可能性がある。今回は①章和二年盃の ICP 分析をおこなっており、③永初元年盃と④建安二年盃の主元素の組成比は、蛍光 X 線分析結果との比較からおおよそ推察できよう。

表 3 蛍光 X 線分析結果 (単位: mass %)

試料名 \ 元素	Cu	Sn	Pb	Fe	As	total
① 章和二年銅盃	73.5	17.8	8.6	0.1	-	100.0
③ 永初元年銅盃	76.7	15.3	5.3	<0.1	2.7	100.0
④ 建安二年銅盃	76.2	15.0	7.0	0.1	1.7	100.0

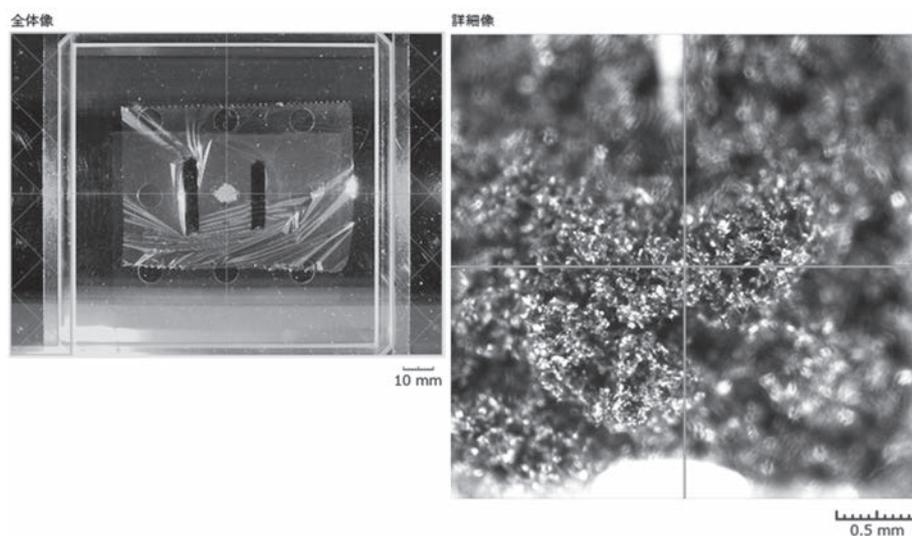


図3 ①章和二年「堂狼造作」銅盃の蛍光 X 線分析試料

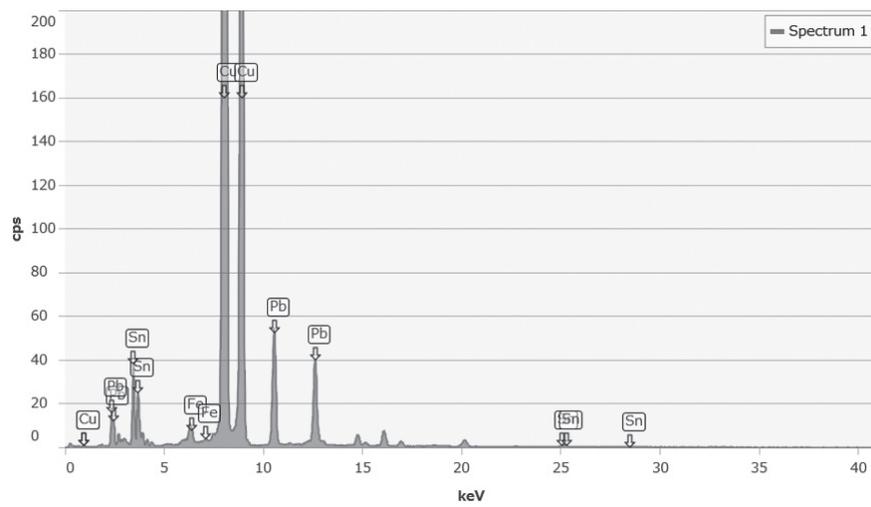


図4 ①章和二年「堂狼造作」銅盃の蛍光 X 線スペクトル

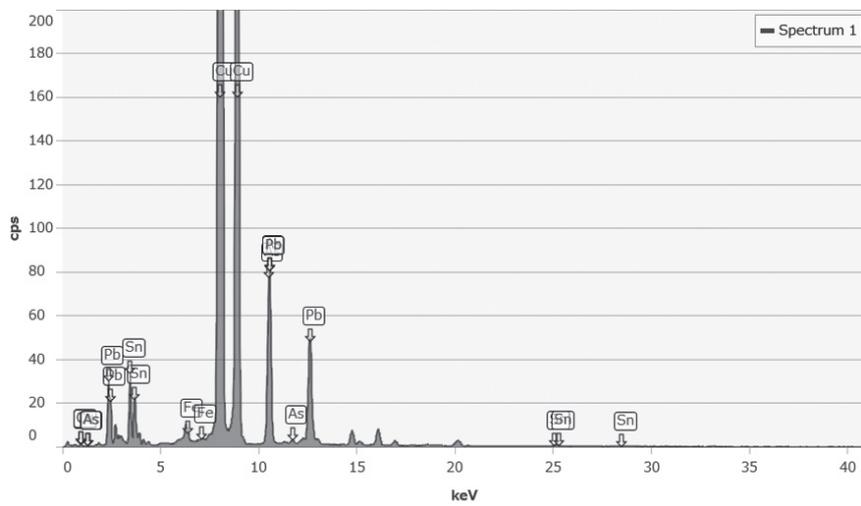


図5 ③永初元年「堂狼朱提造」銅盃の蛍光 X 線スペクトル

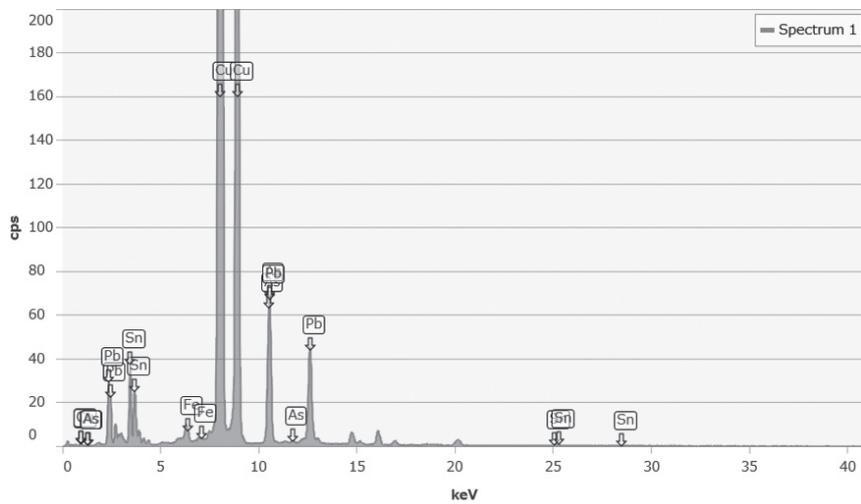


図6 ④建安二年「周氏」銅盃の蛍光 X 線スペクトル

b. 化学分析法 (ICP-AES、ICP-MS 法)

試料約 50 mg を硝酸・塩酸で分解後、濾過し、100 mL に希釈定容したものを酸可溶分 (sol 液) の測定試料とした。酸で分解不可能であったものは、濾紙上に濾別される。この濾別された酸不溶分は、濾紙とともに灰化・融剤 (ホウ酸ナトリウム) で溶融した後、硝酸溶液にて溶解させ、50 mL に定容し、この溶液を酸不溶分 (insol 液) として測定試料とした。定量方法は、SPEX 製標準溶液を用いて、検量線を作成することにより定量値を算出した。測定は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma—Atomic Emission Spectrometry、略称 ICP-AES) および誘導結合プラズマ質量分析 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry、略称 ICP-MS) 法によりおこなった。使用装置は、ICP-AES は iCAP6300 (サーモフィッシャーサイエンティフィック製)、ICP-MS は 7700x (アジレント・テクノロジー製) である。

含有される元素について定性分析をおこない、存在の有無について確認した元素を表 4 にまとめた。検出された元素について定量分析を実施した。酸可溶分を表 5 に、酸不溶分を表 6 にまとめた。蛍光 X 線分析による定量値と異なる結果が得られた。蛍光 X 線分析は表面分析であり、局所的な情報であるのに対して、化学分析である ICP 分析に供する試料は、なるべく広い面積から試料を採取していることから、母材の平均的な情報が得られているためと推測される。よって、銅盃の元素組成は、化学分析値の方がより正しい値であると考えられる。

表4 ICP 法による定性元素

Li、Be、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi

表5 酸可溶分の定量分析結果 (単位: mass%)

試料名	n 数	Cu	Sn	Pb	As	Ni	Fe	Ag	Sb	Ca	Mo	P	S	Cr	Si	Zn
章和二年銅盃	n=1	80.13	11.65	7.36	0.084	0.049	0.082	0.010	0.022	0.062	<0.001	0.006	0.039	0.004	0.019	0.025
	n=2	80.97	11.82	7.50	0.085	0.160	0.082	0.010	0.022	0.048	0.024	0.004	0.025	0.027	0.037	0.019
	平均	80.55	11.74	7.43	0.085	0.100	0.082	0.010	0.022	0.055	0.012	0.005	0.032	0.016	0.028	0.022

表6 酸不溶分の定量分析結果 (単位: mass%)

試料名	n 数	Cu	Sn	Pb	Ni	Fe	Cr	Si	Zn	Co	Mg	Mn	W
章和二年銅盃	n=1	0.006	0.003	0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.012
	n=2	0.005	0.004	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
	平均	0.006	0.004	0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.007

3. 考察

黒川古文化研究所に所蔵する①章和二年(88)「堂狼造」盃、③永初元年(107)「堂狼朱提造」盃、④建安二年(197)「周氏」盃の3器について化学分析を実施した。「堂狼」と「朱提」は漢代の犍為郡に所属する県名であり、制作地を記したものと考えられる。「朱提」はいまの雲南省昭通市、「堂狼(堂琅)」は同会沢県のあたりに治所が比定され、近くには鉱山が多く分布している。

①章和二年「堂狼造」盃についてICP分析をおこなった結果、銅80.55%、錫11.74%、鉛7.43%であり、それ以外の元素はすべて0.10%以下であった。同時代の銅鏡の場合、微量元素として砒素(As)・銀(Ag)・アンチモン(Sb)を不純物として含むことが多く、広漢派の千石コレクション153環状乳三神三獣鏡・162獣首鏡・169龍紋鈕八鳳鏡では、砒素0.34~0.51%、銀0.11~0.13%、アンチモン0.34~0.77%、九子派の同155対置式神獣鏡・156同向式神獣鏡では砒素0.17~0.31%、銀0.05~0.06%、アンチモン0.16~0.30%を含むから、これは純度の高い銅錫鉛三元系青銅器である。ただし、今回同時に実施した蛍光X線分析では、3器に銀とアンチモンは検出されなかったが、③永初元年「堂狼朱提造」盃と④建安二年「周氏」盃においてそれぞれ砒素2.7%と1.7%が測定されている。これが産地のちがいをあらわしているのか、今後の検討が必要であろう。なお、①章和二年「堂狼造」盃の蛍光X線分析では、銅73.5%、錫17.8%、鉛8.6%であり、銅は7ポイントあまり、錫は6ポイントあまりの誤差がある。今回は採取した金属部の粉末を供試試料としたため、平面測定とはちがって散乱光の影響を受けて化学分析値と開きがでてしまった可能性がある。貴重な文化財には非破壊で組成分析が可能な蛍光X線分析は有用であるが、その分析値を定量として比較する場合は注意が必要である。

鉛同位体比分析の結果は、①章和二年「堂狼造」盃と④建安二年「周氏」盃が後漢鏡タイプの領域B、③永初元年「堂狼朱提造」盃が領域S-B間に位置している(図7左)。①章和二年「堂狼造」盃は、③永初元年「堂狼朱提造」盃と同じ朱提堂狼器であるが、鉛同位体比は蜀郡器の④建安二年「周氏」盃と同じ領域Bに属しているのはなぜだろうか。

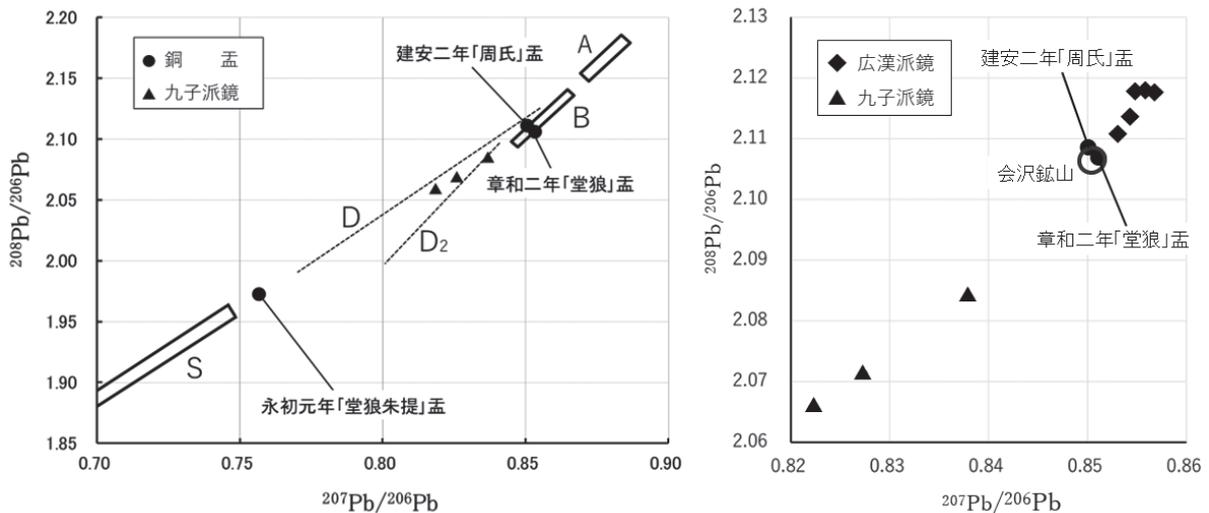


図7 鉛同位体比 A 式図 (右図は左図の右上拡大図)

日本から出土する朝鮮半島系遺物タイプのラインDは、中国西南地方に産出する領域Sや領域S-B間のような異常鉛（高放射性起源鉛）と部分的に重なるため（図7左）、新井宏〔2000〕は朝鮮半島ではなく雲南省会沢鉍山などに産出する原料を用いたのではないかと批判し、論争になっていた。これに対して齋藤努〔2003〕は中国西南地方の四川省会東県大梁子・寧南県銀廠溝・布拖県烏依・漢源県団宝山鉍山、雲南省永善県金沙廠・昭通市樂馬廠・会沢県会沢鉍山の7鉍山における高精度の鉛同位体比データを集成し、反批判をおこなっている⁽¹⁾。このうち成都平原の南西部に位置する団宝山鉍山をのぞく6鉍山はすべて金沙江の東西両岸に位置し、問題の会沢鉍山は13試料すべてが領域B内の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.8499 \sim 0.8515$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.1020 \sim 2.1085$ というごく狭い範囲に⁽²⁾（図4右）、金沙廠の6試料は領域S-B間の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.7441 \sim 0.7588$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 1.9395 \sim 1.9692$ に分布している。今回分析した①章和二年「堂狼造」盃と④建安二年「周氏」盃はちょうどその会沢鉍山の領域内、③永初元年「堂狼朱提造」盃は金沙廠鉍山の領域内に位置している。会沢鉍山はまさに堂琅（堂狼）県治の推定地であり、金沙廠鉍山は朱提県治の北に位置していることから、それぞれ地元で産出する原料を用いて銅盃を鑄造した可能性が高い。ただし、蜀郡器の④建安二年「周氏」盃の鉛同位体比は、会沢鉍山の値に合致するとはいえ、団宝山鉍山など成都平原に産する原料を用いた可能性もあろう。また、③永初元年「堂狼朱提造」盃は朱提県内の金沙廠鉍山の原料を用いたとしても、なぜ銘文に「堂狼」を併記したのか、説明がむずかしい。孫太初〔1981〕は『続漢書』郡国志五の「朱提」の注に引く『南中志』に「西南二里に堂狼山有り」とあることから、その「堂狼」を朱提県内の山名としているが、鑄造工房の所在地ではなく鉍山の名を銘文に記したとは考えがたい。今回分析しなかった②永元三年（西暦91）「堂狼造」盃など関連資料の検討が必要であろう。

三星堆文化以来の青銅器生産におけるサプライチェーンを明らかにするため、年号と制作地を銘文に記した後漢時代の銅盃に着目し、その化学分析を実施した。その結果、雲南省東北部で制作された朱提堂狼器の鉛同位体比にほぼ一致する方鉛鉍データが現地の鉍山で採取されていることが判明し、朱提堂狼器は現地に産する原料を用いて制作されたと結論づけた。「鉛同位体比の産地推定では、考古遺物と鉛鉍石を直接結びつけるのは危険で、“前漢鏡タイプの鉛”というように遺物同士を比較して論じるのが主流であり、鉛鉍石はあくまでも地域の傾向を眺める程度の参考に留めるべきである」と馬淵久夫〔1997〕は注意するが、今後、このように銘文などから制作地のわかる青銅器を重点的に分析するとともに、鉍山に近いところで発見された精錬遺跡や青銅器鑄造遺跡について考古学と化学との共同研究を進めることにより、いっそう精度の高い議論に高めてゆく必要があろう。

注

- (1) 大賀克彦さんの教示によれば、近年では、金沙廠鉍山に関する Jia-Xi Zhou, Jun-Hao Bai, Zhi-Long Huang, Dan Zhu, Zai-Fei Yan, Zhi-Cheng Lv. Geology, isotope geochemistry and geochronology of the Jinshachang carbonate-hosted Pb-Zn deposit, southwest China, *Journal of Asian Earth Sciences*,98(2015),272-284、会沢鉍山に関する Zhiwei Bao, Qun Li, Christina Yan Wang. Metal source of giant Huize Zn-Pb deposit in SW China: New constraints from in situ Pb isotopic compositions of galena, *Ore Geology Reviews*, 91(2017),824-836 などの報告がある。
- (2) 黒川古文化研究所 2023 年秋季展観図録『魏晋南北朝の金属器』20 頁では、馬淵・平尾〔1987〕をもとに雲南省会沢鉍山の鉛同位体比を領域S-B間としたが、A式図のプロットに誤りがあった。齋藤努〔2003〕が指摘するように、馬淵らのデータはどの鉍床から採取した試料かが不明であり、会沢鉍山ではなく金沙廠鉍山の誤りかとも推測するが、本報告ではそのデータを捨象している。

参考文献

- 新井 宏 2000 「鉛同位体比による青銅器の鉛産地推定をめぐって」『考古学雑誌』第 85 卷第 2 号
- 岡村秀典 2022 「画紋帯神獸鏡の東伝一型式と鉛同位体比からみた九子派の動態」『東方学報』京都第 97 冊
- 呉小平・魏然 2021 「朱提堂狼器考」『考古学報』第 3 期
- 齋藤 努 2003 「鉛同位体比産地推定法とデータの解釈について」『国立歴史民俗博物館研究報告』第 108 集
- 孫 太初 1981 「朱提堂狼銅洗考」『雲南青銅器論叢』文物出版社
- 馬淵久夫 1997 「島根県荒神谷遺跡出土銅剣の鉛同位体化の解釈について—久野雄一郎氏に答える」『保存科学』第 36 号
- 馬淵久夫・平尾良光 1987 「東アジア鉛鉱石の鉛同位体比—青銅器との関連を中心に」『考古学雑誌』第 73 卷第 2 号

謝辞

本報告は JSPS 科研費「漢晋変革の考古学的研究」（課題番号 16H05683）の成果の一部である。銅盃の化学分析にあたっては黒川古文化研究所の木村陽一・服部孝子代表理事をはじめ役員・研究員・より多大な支持と協力をえた。また、中国西南地方の鉱山のデータについては大賀克彦さんより懇切丁寧な教示をいただいた。厚くお礼申し上げます。