

ICP-AES/MS による中国二里头遺跡出土青銅器の多元素分析

早川 泰弘・平尾 良光・金 正耀*・鄭 光*

1. はじめに

中国における青銅器時代のはじまりは紀元前 2000 年頃であると考えられている。黄河中流域に位置する河南省二里头遺跡はその時代の遺跡の一つであり、中国文明史における初期の王朝夏 (BC 2100~BC 1600) の都であったとも考えられている¹⁾。この遺跡からは回廊をめぐる宮殿址や多数の住居址が発掘されるとともに、大量の土器、玉器、青銅器など多くの遺物が出土している。特に、この時期の代表的な酒器である爵 (しゃく) は青銅容器としては中国最古のものとして注目されている。このような歴史的重要性にも関わらず、二里头遺跡から出土した遺物に関する自然科学的調査はこれまでほとんど行われていない。東京国立文化財研究所では、1997~98 年度にかけて中国社会科学院の協力により、二里头遺跡から出土した金属製遺物 10 数点を分析する機会を得、化学組成および鉛同位体比の測定を行った²⁾。

一方、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) は微量の試料で 20~30 元素を同時に定量することができることから、文化財の分野でも幅広く用いられている分析手法である。高周波誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は ICP-AES に比べ検出感度が 3 桁以上優れ、極微量分析法の中心として半導体材料や生体試料の分析などに用いられている。文化財の化学組成を ICP-MS によって測定した例はこれまで数えるほどしかないが^{3,4)}、ICP-AES と ICP-MS の両分析手法を併用すると、10 mg 以下という微量の試料で、主成分から極微量成分まで合わせて 30~40 元素、あるいはそれ以上を定量することが可能になる。試料採取を極力避けたい文化財の分野では、非常に有効な分析手法の一つであると云える。

東京国立文化財研究所では 1996 年度に ICP-AES および ICP-MS の両機能を有した分析装置を導入し⁵⁾、これまで ICP-AES を中心にさまざまな文化財試料の化学組成の測定を行ってきた。今回は、できる限り多くの含有成分を定量することを目的に、ICP-AES および ICP-MS の両手法を併用して分析を行った。本報告では、ICP-AES/MS によって得られた二里头遺跡出土青銅器の化学組成に関する測定結果を中心に報告するとともに、化学組成と鉛同位体比との関連についても考察する。

2. 二里头遺跡の概要

二里头遺跡は商時代 (BC 1600~BC 1050) をさらにさかのぼる夏時代の都市遺跡と考えられている。夏は BC 2100~BC 1600 年頃の時期に存在していた中国最初の王朝であり、二里头はその全時期にわたって中心的な存在であったと考えられている。現在、二里头はその出土遺物からの分類によって、第 I 期から第 V 期までに分けられて考えられており、その晩期は商時代早期まで続いていたと考える説が有力である。この時期の中国黄河流域に栄えた文明の編年表を図 1 に示した。

二里头遺跡は黄河の中流域、現在の河南省洛陽の近郊に位置している。1959 年に発見され、調査の結果、東西 2.5 km、南北 1.5 km の遺構が発掘された。回廊をめぐる宮殿址をはじめ、

* 中国社会科学院

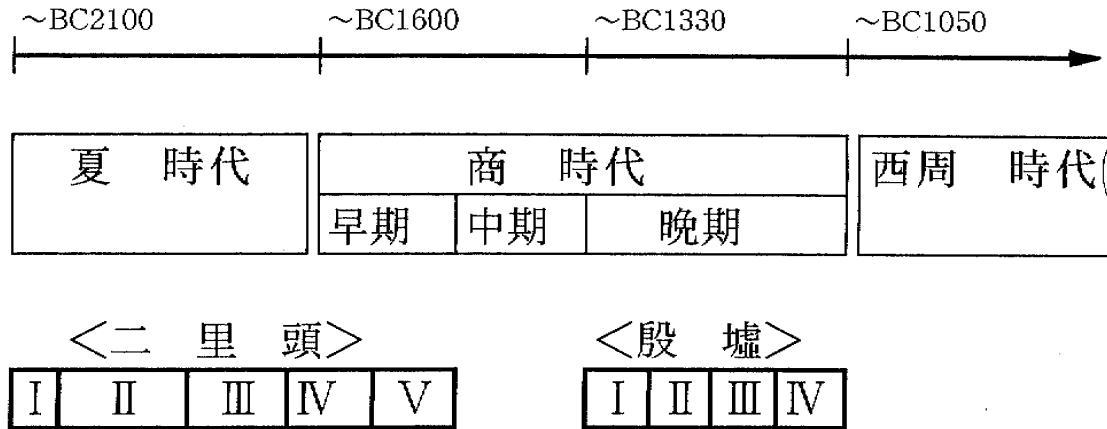


図1 中国古代編年表

多くの住居址や墓、水井などが発掘されるとともに、大量の土器、陶器、玉器、青銅器などが出土した。青銅製品は第Ⅰ期の遺構からは発見されず、第Ⅱ期以降の遺構から夥しい数が出土した。特に、第Ⅱ期の遺構から出土した青銅製の酒器・爵（しゃく）は中国最古の青銅製品として大いに注目されている。

3. 実 験

3-1. 分析試料および試料調製

分析した試料は中国社会科学院により二里头遺跡から発掘された金属製遺物 13 点である。分析試料の一覧および各試料の出土遺構の時期を表 1 に示した。酒器、武器、装飾具、および溶解時

表1 分析試料一覧

No.	Object		Period
1	broken	(残片)	Ⅱ
2	casting remains	(熔渣)	Ⅱ
3	ji	(簪、飾金具)	Ⅱ
4	awl?	(突錐、武器)	Ⅱ
5	casting remains	(熔渣)	Ⅲ
6	knife	(刀、武器)	Ⅲ
7	broken	(残片)	Ⅳ
8	awl	(突錐、武器)	Ⅳ
9	broken	(残片)	Ⅳ
10	ring	(圈、飾金具)	Ⅳ
11	jia	(斝、酒器)	Ⅳ
12	he	(盃、温酒器)	Ⅳ
13	jia	(斝、酒器)	Ⅳ

の残片などであり、二里頭第II期試料が4点、第III期試料が2点および第IV期試料が7点である。東京国立文化財研究所へ提供されたのは、各試料から採取した大きさ5 mm以下の切断片であり、重量は100~300 mg程度であった。

分析試料の調製は図2に示した手順に従って行った。すなわち、まず各試料の表面に付着している錆や泥土を精密ドリルや微小研磨器を用いて慎重に除去した後、試料中に残存している健全な金属部分約20~30 mgをダイヤモンドカッターを用いて採取した。採取した試料はアセトンで十分に超音波洗浄した後、超純水で洗浄し、60°Cで1~2時間乾燥させた。この試料を正確に秤量した後、 HNO_3 0.5 ml + HCl 1.0 mlにて溶解し、超純水を加えて20 g溶液（試料濃度1000 ppm相当）に調製してICP-AES測定に供した。さらに、この溶液の一部を100倍に希釈し（試料濃度10 ppm）、ICP-MS測定に供した。

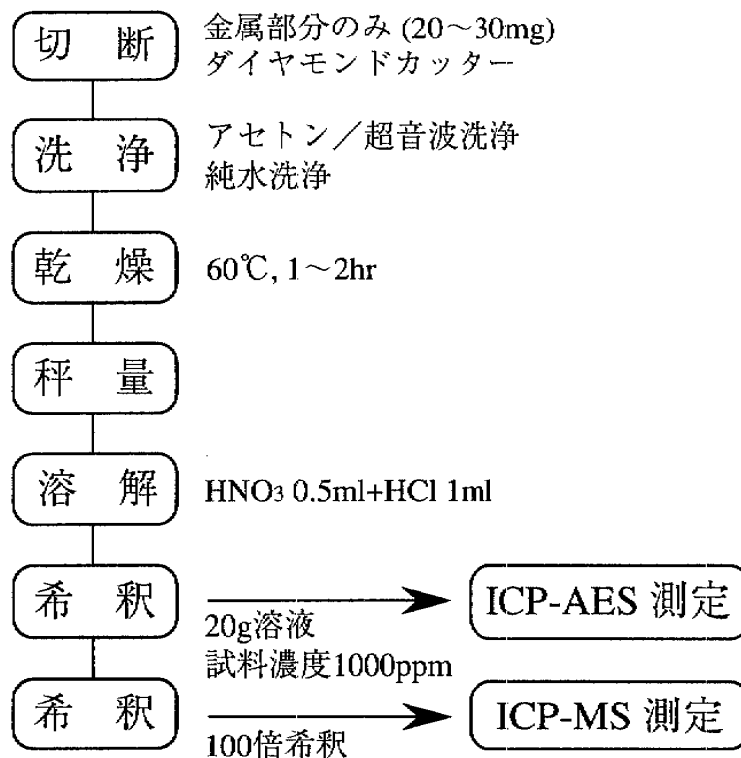


図2 分析試料の調製手順

3-2. 分析装置および測定

分析に使用した装置は東京国立文化財研究所に設置されている Thermo Jarrel Ash 製の高周波誘導結合プラズマ発光分光/質量分析装置 (ICP-AES/MS) POEMS である。この装置では ICP-AES および ICP-MS の両分析を同時に実行することもできるが、今回は分析条件をそれぞれ最適に設定して別々に測定を行った。それぞれの分析条件を以下に示す。

ICP-AES (CID 検出器)

高周波出力	1350 W
補助ガス流量	0.50 l/min
ネブライザーガス流量	0.65 l/min
観測高さ	8 mm (コイル上端から)

ICP-MS (四重極型質量分析計)

高周波出力	1150 W
-------	--------

補助ガス流量	1.00 l/min
ネブライザーガス流量	0.72 l/min
プラズマトーチ位置	6 mm (コイル上端から)

検出元素の定量には多元素混合標準溶液を用いて作成した検量線を用いた。多元素混合標準溶液は原子吸光分析用の単元素標準溶液を2～13元素混合させて5種類作成した。ICP-AES測定用の多元素混合標準溶液には測定直前にCu標準溶液を一定量添加し、分析試料溶液とのマトリックスマッチングを行った。

4. 分析結果および考察

4-1. 化学組成測定結果

ICP-AES/MSにより得られた13試料の化学組成測定結果を表2に示す。主成分のCu, Sn, Pbおよび少量・微量成分としてAg, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Sb, Si, Ti, Znの計18元素を定量した。表中で下線を引いた値はICP-MSによる測定結果を、下線なしの値はICP-AESによる測定結果を用いて定量したものである。

13試料すべてについてCuが第一主成分であったが、主成分元素の構成によって

- ① Cuが94%以上の純銅試料
- ② Cuが80～90%でSnを4～15%含むCu-Sn合金試料
- ③ Cuが60～90%でSn, Pbを5%以上含むCu-Sn-Pb合金試料

の3グループに大別できることがわかった。主成分のCu, Sn, Pb3元素の濃度を3元相関図としてプロットしたものを図3に示す。この図では時代による材料組成の移り変わりを考察するために、出土遺構の年代によってラベルを変えてプロットした。その結果、第II期の4試料はすべてCu濃度は90%以上であり、3試料が上記の分類①に、他の1試料が②のCu-Sn合金に分類された。第III期の2試料については1試料がCu濃度94%で分類①に、もう1試料はCu82%-Sn15%で②に分類された。また、第IV期の7試料については、①の純銅に分類されるのが2試料、②のCu-Sn合金に分類されるのが1試料、③のCu-Sn-Pb合金に分類されるのが4試料であった。この結果からは、青銅器が出現した第II期には純銅試料が中心であったが、その後Cu-Sn合金が現れ、さらにCu-Sn-Pbの3元系合金が用いられ、二里头第IV期にはこのCu-Sn-Pb3元系合金が主流になったと判断することができる。今回測定したのは13試料と非常に少ないが、それにも関わらず、材料組成が時代によって移り変わっている様子を伺い知ることができ、二里头文化の流れを研究する上で重要なデータを得ることができた。

4-2. 微量成分の相関

今回のICP-AES/MS測定のために行った試料調製は溶解・希釈だけであり、微量成分を測定する際にも主成分の分離は一切行わなかった。このため、定量できた元素はもともと試料中にppmレベル以上の濃度で含まれていた18元素に限られた。しかし、これでも6桁にわたる濃度範囲を測定していることになり、ICP-AESだけの測定に比べてはるかに低濃度の元素も定量されている。

以下に、今回の測定で定量された少量・微量成分に着目し、元素同士の相関を考察してみる。

(1) Cu-Agの相関

主成分のCuとAgとの相関について調べた結果を図4に示す。横軸にCu濃度、縦軸にAg濃度を記し、試料の出土遺構の年代によってラベルを変えてプロットした。Ag濃度は第II期試料で

表2 二里頭遺跡出土青銅器の化学組成測定結果

No. Period	Cu	Sn	Pb	Ag	As	Au	Bi	Cd	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Sb	Si	Ti	Zn
1 II	90.7	7.4	1.3	0.161	0.061		0.312	0.000	0.006		0.027	0.001	0.000				0.003	0.004
2 II	96.3	2.0	0.2	0.062	0.762	0.006	0.061	0.000	0.002		0.020	0.000	0.000	0.035	0.028		0.010	0.003
3 II	97.5	0.2	0.6	0.112	0.049	0.009	0.022		0.005		0.028	0.001		0.095	0.003		0.002	0.006
4 II	94.0	0.3	0.0	0.080	4.47	0.010	0.003			0.000	0.003	0.000		0.111	0.518		0.001	0.003
5 III	94.3	1.5	1.2	0.168	0.619	0.002	0.189	0.000	0.001	0.001	0.007	0.001			0.534	0.002	0.003	0.005
6 III	82.3	15.4	1.3	0.186	0.128		0.239	0.000	0.003	0.001	0.077	0.002			0.053	0.001	0.002	0.007
7 IV	96.0	0.0	1.5	0.155	0.277	0.012	0.115	0.000		0.001	0.002	0.001		0.026	0.123		0.002	0.001
8 IV	96.6	1.6	1.4	0.138	0.067	0.004	0.432	0.000	0.002	0.000	0.004	0.000		0.007	0.010		0.001	0.001
9 IV	86.3	4.1	1.6	0.096	0.222	0.007	0.076	0.000	0.000	0.003	0.006	0.002	0.000	0.024	0.024		0.002	0.001
10 IV	67.2	9.4	20.7	0.144	1.82	0.004	0.183	0.000	0.006	0.000	0.005	0.001	0.000	0.005	0.263		0.001	0.008
11 IV	64.0	6.6	26.7	0.241	0.049		0.795	0.000	0.001		0.005	0.001			0.003		0.001	0.008
12 IV	62.8	13.9	22.3	0.157	0.074		0.008	0.001	0.007		0.006			0.021	0.002			
13 IV	90.4	5.0	4.6	0.397	0.203	0.010	0.161	0.000	0.001	0.000	0.022	0.001	0.000	0.008	0.151	0.001	0.000	0.004

下線付き数値はICP-MSによる測定値

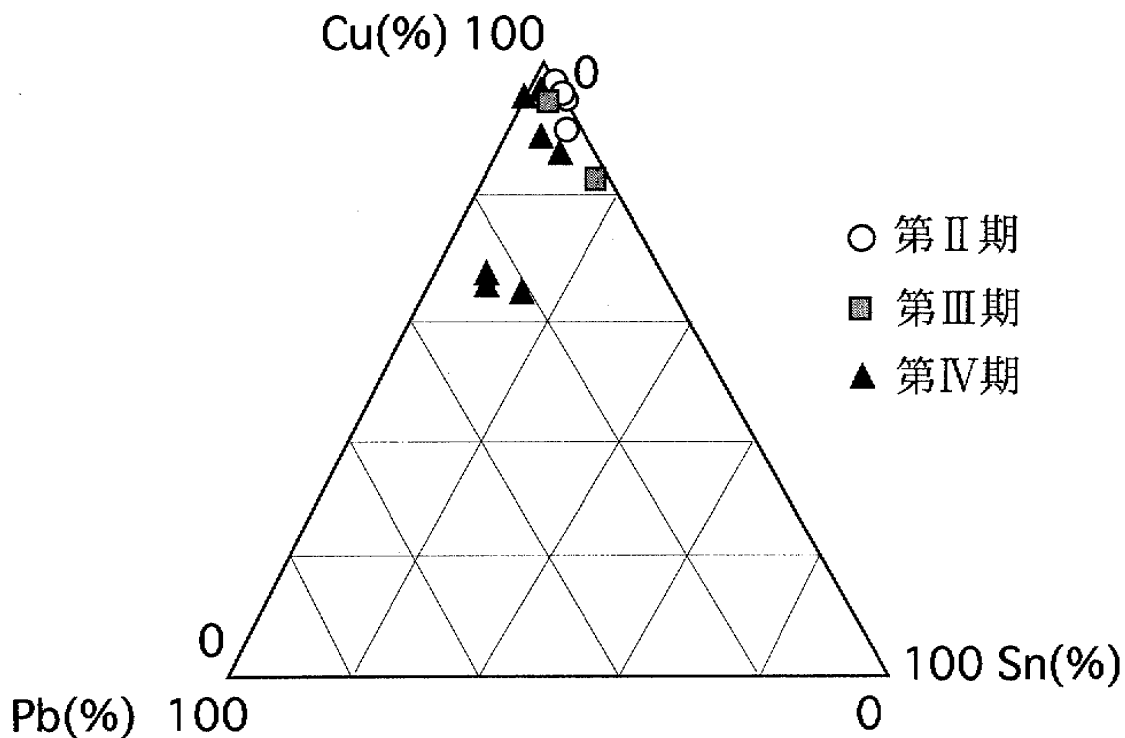


図3 主成分 (Cu-Sn-Pb) の三元分布図

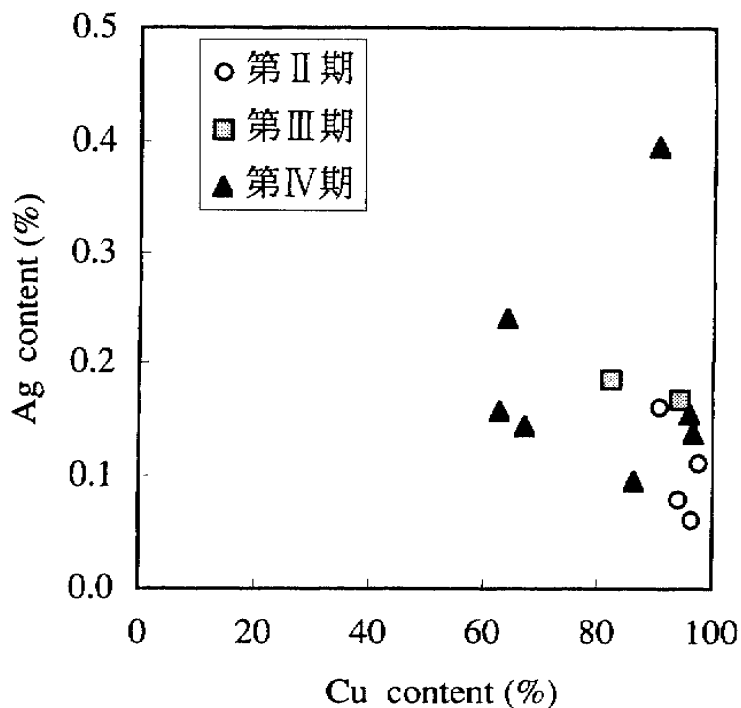


図4 Cu-Ag濃度の相関図

は0.06~0.16%, 第III期試料では0.17~0.19%とそれぞれの時期の中でのばらつきは比較的小さかったが, 第IV期試料では0.10~0.40%と4倍の濃度差が生じていることがわかる。この定量値の推移からは, 時代が新しくなるほどAg濃度が高くなっている傾向を読みとることができる。また, 図4におけるプロットは右下がりの傾向にあり, Cu濃度が高いほどAg濃度が低くなる傾向にあることがわかった。一般に, 青銅製品に微量含まれているAgは主成分のCu中に不純物と

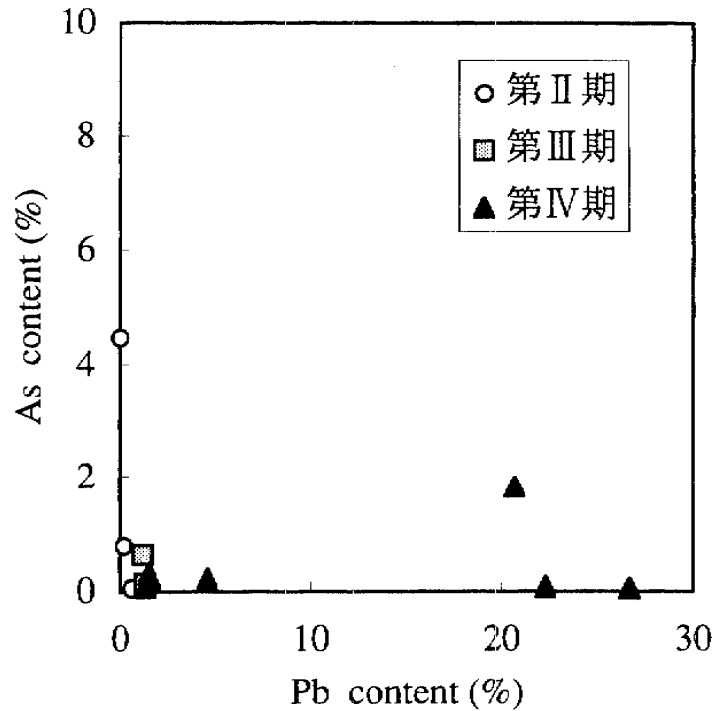


図5 Pb-As濃度の相関図

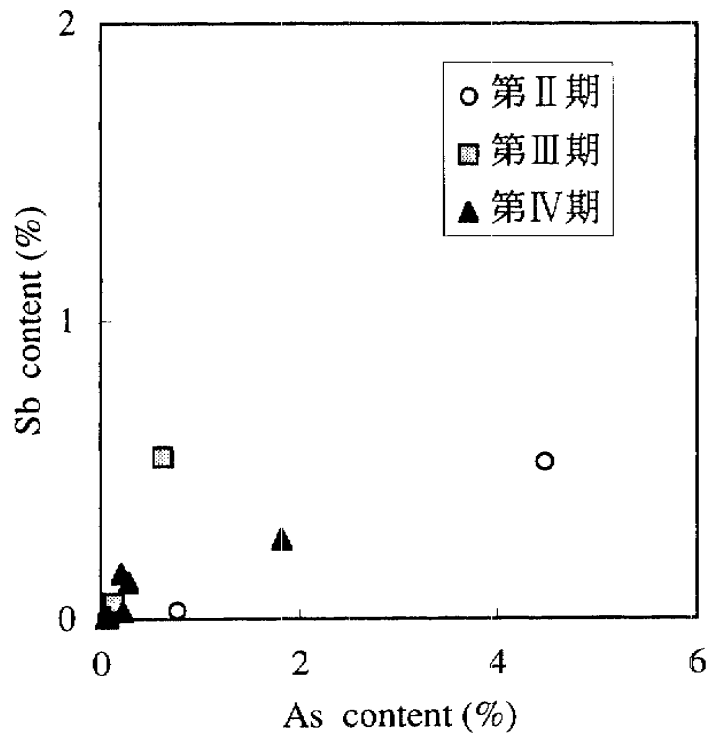


図6 As-Sb濃度の相関図

して含まれていたものが、精錬過程においても除去しきれず残存したものであると言われており、この場合にはAg濃度はCu濃度が高くなるほど増加するのが普通である。図4の結果はまったく逆であり、今回の試料中に含まれていたAgはCuに由来して存在していたものではなく、他の元素に付随して混入したものであると考えられる。第一主成分のCu濃度が低い試料では、第2、第3主成分のSn、Pb濃度が高くなっているため、これらの元素に付随して混入した可能性が高

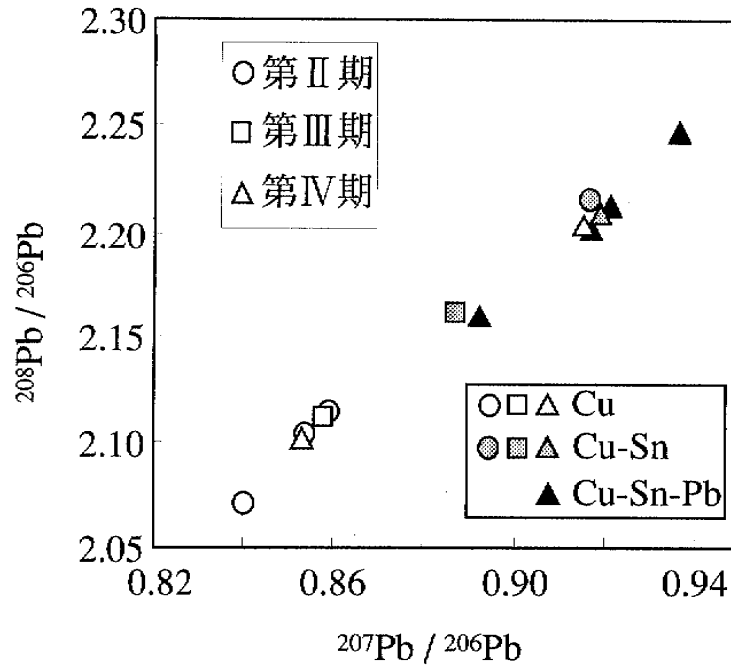


図7 化学組成と鉛同位体比との関係

い。

(2) Pb-As の相関

図5にはPbとAsとの相関を調べた結果を示した。横軸をPb濃度、縦軸をAs濃度として全13試料をプロットした。第II期、第III期試料は純銅あるいはCu-Sn合金試料だけであり、Pbをほとんど含んでいないため、多くは縦軸上にプロットされている。これらの試料の多くはAs濃度が1%以下であったが、第II期の1試料だけはAsを4.5%含んでいた。一方、第IV期試料ではCu-Sn-Pb合金が出現し、Pbを20%以上含んでいる試料がある。多くの試料はAsをほとんど含んでいない材料であり、プロットは横軸上に分布した。第IV期の1試料だけがAsを1.8%含んでいたが、Pb-As相関の傾向としてはどちらか一方を含むことはあっても、両者を%オーダーで含んでいる試料はほとんどないことが明らかになった。

(3) As-Sb の相関

図6には横軸にAs濃度、縦軸にSb濃度としたAs-Sbの相関を示した。As、Sbともに第II期～第IV期で時期による特徴は明確にはならないが、全13試料のプロットは右上がりの傾向にあり、As濃度とSb濃度が正の相関にあることがわかる。すなわち、13試料中As濃度が最も高い値を示した試料(第II期)のSb濃度は0.52%であり、今回の測定値の中では高い値であったが、As濃度が1%以下の試料ではその多くはSb濃度が0.1%以下であった。AsとSbは化学的性質が比較的似ていると考えられるため、精錬過程でも同様の挙動を示し、このような傾向を示したものと考えられる。

4-3. 化学組成と鉛同位体比の関係

今回の調査では、ICP-AES/MSによる化学組成の測定とともに、鉛同位体比の測定も行った。鉛同位体比の測定結果については別報²⁾に記したので、本報告ではその詳細を述べないが、化学組成と鉛同位体比の関係についてのみ以下に考察する。

図7には横軸に $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、縦軸に $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ をとった同位体比の測定結果を示した。この図

では、第Ⅱ期～第Ⅳ期の年代、および純銅、Cu-Sn合金、Cu-Sn-Pb合金といった材料組成の別をそれぞれ異なるラベルで示した。図7からは鉛同位体比の値が材料組成の推移とともに変化していることがわかる。すなわち、第Ⅱ期および第Ⅲ期に多く見られる純銅試料のほとんどは $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の値が0.84～0.86であるのに対し、第Ⅱ期、第Ⅲ期にそれぞれ1試料ずつ見られたCu-Sn合金試料の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の値は0.89以上であった。さらに、第Ⅳ期に多く見られるCu-Sn-Pb合金試料になるとそのほとんどは0.90以上の値を示した。このように、純銅試料からCu-Sn合金、さらにCu-Sn-Pb合金というように材料組成が変化するに従って、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の値が大きくなる方向に推移していく様子が明らかになった。この測定結果は二里頭文化における青銅材料の移り変わりを研究する中で初めて明らかになった結果であり、今後さらに多くの試料に関する測定が行われるとともに、周辺地域の青銅製品についても測定がなされることが期待される。

5. まとめ

中国社会科学院の協力により、夏王朝の都市遺跡と考えられている二里頭遺跡から出土した青銅製品の自然科学的な調査を行った。ICP-AES/MSを用いて13試料の化学組成を測定し、主成分から微量成分まで計18元素を定量した。主成分元素の構成によって、①Cu>94%の純銅試料、②Cu-Sn合金試料および③Cu-Sn-Pb合金試料の3グループに分類できることが明らかになった。さらに、主成分元素の構成と鉛同位体比との間に関連性が見出され、純銅試料からCu-Sn合金、さらにCu-Sn-Pb合金という材料組成の変化に従い、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の値が大きくなる方向に推移していくことが明らかになった。

引用文献

- 1) 鄭光：二里頭遺跡とその重要な発見について，科学研究費補助金（国際学術研究）研究成果報告書「古代東アジアにおける青銅器の変遷に関する考古学的・自然科学的研究」（代表者：平尾良光，平成8～10年度），pp.39
- 2) Jin Zhengyao, Zheng Guang, Yoshimitsu Hirao, Yasuhiro Hayakawa and W.T.Chase : Lead Isotope Study of Early Chinese Bronze Objects, Abstracts of the 4th International Conference on the Beginning of the Use of Metal and Alloys in Shimane, pp.127 (1998)
- 3) 田口勇：『みちのくの鉄—仙台藩焔屋製鉄の歴史と科学』，田口勇，尾崎保博編，pp.311，アグネ技術センター，(1994)
- 4) S.M.M. Young, P.Budd, R. Haggerty and A.M. Pollard : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry for the Analysis of Ancient Metals, *Archaeometry*, **39** (2), 379 (1997)
- 5) 早川泰弘：ICP 発光分光/質量分析装置の基本特性の評価，保存科学，**36**，85 (1997)

Multi-element Analysis of Bronze Objects Excavated from Erlitou Site in China by ICP-AES/MS

Yasuhiro HAYAKAWA, Yoshimitsu HIRAO,
JIN Zhengyao* and ZHENG Guang*

The Erlitou site in Henan province has been recognized as the site of one of the earliest bronze cultures in China. Erlitou culture existed from 2100BC to 1600BC, and it is divided into 5 periods. In order to obtain information on the early bronze material, chemical compositions of bronze objects excavated from Erlitou were analyzed by ICP-AES and ICP-MS. 13 samples consisted of 4 samples in period-II, 2 samples in period-III and 7 samples in period-IV were analyzed.

Approximately 30mg of metal part of each sample was cut out, and washed with acetone. The sample was dissolved in high purity $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$. The solution was diluted with ultra pure water in order to adjust the sample concentration for ICP-AES. A part of the sample solution was diluted again 100 times for ICP-MS measurement. The operating conditions of ICP-AES/MS instrument were optimized before the measurement of AES and MS, respectively. The concentration of the elements was determined with calibration curves obtained from multi-element standard solutions containing 2 to 13 elements.

18 elements from major to trace were determined. The compositions of major elements were divided into 3 kinds of metals as follows; (1) pure copper, (2) Cu-Sn alloy and (3) Cu-Sn-Pb alloy. 3 of 4 samples of the period-II were pure copper. In period-III, one was pure copper and another was Cu-Sn alloy. 4 of 7 samples of period-IV were Cu-Sn-Pb alloy. From these results, only pure copper seems to be used in the earliest Erlitou culture; leaded bronze is only found in period-IV. Relationship between chemical composition and lead isotope ratio is also investigated. The values of $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ for Cu-Sn-Pb alloy samples are apparently higher than those for pure copper samples. Furthermore, Ag content had a tendency to decrease with the increase of Cu content. A positive correlation was found between As content and Sb content.

* Chinese Academy of Social Sciences