

中性子放射化分析法によるカマン・カレホユック遺跡出土の銅製品の多元素定量

鈴木章悟¹⁾・平井昭司¹⁾・古谷圭一²⁾・平尾良光³⁾

1. はじめに

考古学遺物中に含まれる微量元素から、遺物の特性、製造技術、産地、流通経路等を解明する試みが、近年進められている。多くの微量元素に関する情報を得るための分析法の一つとして中性子放射化分析法がある。中性子放射化分析法では、数 mg から数百 mg の試料を研究用原子炉で照射し、含有元素を放射化させ、その放射能を測定して元素を定量する。中性子放射化分析法は20~50元素を ppm レベル以下の濃度で同時に定量することができる高感度分析法であり、考古学遺物には大変適した分析法である（平井ほか：1989，鈴木ほか：1991）。

本研究では、トルコ共和国のカマン・カレホユック遺跡から出土した銅および青銅製品の中性子放射化分析を行い、遺物に含まれる主成分元素および微量元素合わせて57元素を定量する方法、並びに元素の濃度分布について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

分析試料はトルコ共和国のカマン・カレホユック遺跡の第7次調査（1992年）から出土した銅および青銅遺物27種類である。この遺跡は3つの文化層からなっており、第Ⅰ層は16~17世紀のイスラム時代、第Ⅱ層はBC 8~BC 4世紀のフリギア時代、第Ⅲ層はBC 18~BC 12世紀のヒッタイト時代である。今回の試料は第Ⅲ層が17種、第Ⅱ層が10種である。遺物の表面は腐食して錆びているものが多く、中心部は金属性を残していた。このため、分析用試料を内部の銅金属部と周囲の錆部との2つに分類した。表1に遺物の分類を示す。遺物の切削にはダイヤモンドカッターを使用して、1つの遺物から1~2個の金属部と錆部の分析試料を削り取った。試料は切削後、アセトンと蒸留水でそれぞれ超音波洗浄し、自然乾燥後、洗浄したポリエチレン袋に二重封入した。試料重量は約10~25mgで、分析試料は合計47個となった。

定量は比較標準試料を用いた比較法で行った。比較標準試料には原子吸光用標準液（関東化学製）または和光純薬工業製（株）を用いた。これらの溶液から各々一定量（10~200 μ l）をマイクロピペット

1) 武蔵工業大学原子力研究所：〒215 川崎市麻生区王禅寺971

2) 東京理科大学理学部：〒162 東京都新宿区神楽坂1-3

3) 東京国立文化財研究所：〒110 東京都台東区上野公園13-27

文化層	時 代	遺物No.	金 属	錯
第Ⅱ層	BC8～BC4世紀 フリギア時代	9201		○
		9202		○
		9213		○
		9216	○	○
		9219	○	○
		9221		○
		9228	○	○
		9245	○	○
		9248	○	○
		9249	○	○
第Ⅲ層	BC18～BC12世紀 ヒッタイト時代	9203		○
		9204		○
		9205		○
		9206	○	○
		9207	○	○
		9210	○	○
		9211	○	○
		9214	○	○
		9215	○	○
		9220	○	○
		9224	○	○
		9225	○	○
		9230	○	○
		9231	○	○
		9234	○	○
		9243	○	○
		9244	○	○
		27遺物	47試料	

表1 カマン・カレホユック遺跡出土の遺物試料
Table 1 Remain samples excavated at the ruins of Kaman-Kalehoyuk.

で採取し、ろ紙に浸み込ませ、ポリエチレン袋に二重封入し、試料と同様に照射・測定した。

2.2 照射および測定

照射は、生成核種の半減期により短時間および長時間の2種類の条件で立教大学原子炉（TRIGA-II型、熱出力100kW）で行った。表2に照射・測定条件と分析元素を示す。

短時間照射は気送管（熱中性子束密度 $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ）で5秒間または10秒間行った。照射後、外側のポリエチレン袋を新しいものと交換し、約1分間冷却後、同軸型Ge検出器と4096チャンネル波高分析器を用いて、半減期が数分から数時間の核種に注目して約400秒間のγ線測定を行った。

長時間照射は中央実験管（熱中性子束密度 $3.7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ）で6時間行った。照射後、外側のポリエチレン袋を新しいものと交換し、5～6日間冷却後、同軸型Ge検出器と4096チャンネル波高分析器からなるγ線スペクトロメトリ（GAMA-IIIシステム）（鈴木ほか：1985）を用いて、半減期が数10時間から数日の核種に注目して3～6時間測定した。さらに、同一試料を8～12日間冷却後と17～22日間冷却後、再び半減期が数10日以上核種に注目して4～11時間測定した。

得られたγ線スペクトルの解析は、最小二乗法によるピークフィッティング、注目核種による半減期補正等を自動的に行えるγ線スペクトル解析プログラム（GAMA98）（鈴木ほか：1989）を用いて、パーソナルコンピュータにより行った。

表2 照射・測定条件および分析元素

Table 2 Irradiating and counting conditions and analyzed elements.

照射場所	照射時間	冷却時間	測定時間	分析元素
気送管	5s, 10s	1min	400s	Al, V, S, Cu, Ti, Si, Ca, Mg, I, Cl, In, Dy, Mn
中央実験管	6h	5-6d	3-6h	K, Ga, Na, Pr, W, As, Ho, Br, La
		8-12d	4-8h	Sm, Cd, U, Au, Mo, Pt, Yb, Lu, Te, Nd
		17-22d	6-11h	Ba, Rb, Th, Cr, Yb, Ce, Hf, Fe, Hg, Sb, Zr, Sr, Ni, Tb, Ir, Sc, Ta, Se, Tm, Zn, Gd, Ag, Cs, Co, Eu

求められた分析値は、高速中性子による妨害核反応および γ 線スペクトロメトリによる γ 線測定時の高計数率による γ 線ピーク面積の減少について次の方法で補正を行った。

2.3 高速中性子による妨害核反応の補正

中性子放射化分析は主に、熱中性子および熱外中性子との (n, γ) 反応で生成する放射性核種を用いて元素の定量を行う。同じ核種が別の元素から高速中性子との (n, p) 反応や (n, α) 反応で生成すると、定量値が高めとなり、補正を行わなければならない。今回はマトリックス元素であるCuからの影響でCoについて補正を行う必要があった。既報（鈴木ほか：1991）と同様の方法で妨害反応の寄与量（Cu 1 g に対してCo 換算13.6 μ g）を求め、差し引くことで補正した。

また、Uが約2 ppm以上の比較的高濃度だった一部の鋳部試料については、Zr, Mo, Te, La, Ce, Ndの定量に用いる核種が ^{235}U の核分裂反応によっても生成されることによる妨害の補正を行う必要があった。補正はUの比較標準試料を試料と同一条件で照射・測定することにより、この妨害反応の寄与量を求め（鈴木ほか：1992）、分析値から差し引いた。

2.4 高計数率測定における数え落としの補正

γ 線測定において、波高分析器の不感時間率が高い高計数率時の測定では、パルス・パイルアップによりピーク面積が減少するので、その補正を行う必要がある。長時間照射試料の測定では、パルス・パイルアップを除去して、測定時間を自動的に延長させる機能を付加した高計数率用 γ 線スペクトロ

メトリを使っているので、数え落としの補正を行う必要はなかった。

気送管を使った短時間照射試料の測定では、このような機能を持たない増幅器を使っているため、実験的に計数率と数え落としによるピーク面積の減少割合の関係から実験式を求め、計数率の変化が定量値へ及ぼす影響を補正した（鈴木ほか：1995）。

3. 結果および考察

3.1 定量結果

57元素の定量を試みて42元素の濃度が一つ以上の試料で定量できた。表3に金属部20試料について42元素の定量値を示す。表4に鍍部27試料について42元素の定量値を示す。定量できなかった試料については定量下限値を示す。定量下限値は対象とする γ 線ピーク部のバックグラウンド計数値の平方根を3倍した値から算出した。Cu濃度は23～100%の範囲で分布していた。金属部では69～100%であった。Alは40試料で定量でき、その濃度範囲は46ppm～4.3%であり、7試料が定量できず、最小の定量下限値は39ppmであった。Au濃度は0.015ppm～96ppmまで広く分布した。Ir濃度は最小0.014ppmまで定量できた。逆に一番感度の悪い元素はKであった。

Hgについては、定量に用いる ^{203}Hg の279.2keVの γ 線ピークが ^{75}Se の279.5keVの γ 線ピークと重なり見かけ上一つのピークとなった。 ^{75}Se の寄与分が多かったため、差し引くことにより ^{203}Hg の成分を求めることができず、Hgは定量できなかった。その他Mg, Si, S, Ti, Ga, Zr, Cd, I, Pr, Gd, Dy, Ho, Tm, Ptについても全試料で定量できなかった。

金属部と鍍部の元素濃度を比較するため、図1に全ての遺物について金属部と鍍部に分けて各元素濃度の平均をとり、金属部と鍍部の濃度比を求めたものを22元素について示す。Uなどは金属部では定量できなかったが、定量下限値を用いて計算した。Al, V, Sm, U, Na, Sc, Br, Clの8元素は金属部より鍍部で濃度が2～20倍高くなっていた。逆に、Au, Se, Cr, Sb, Cu, As, Ni, Te, In, Zn, Coの11元素は金属部より鍍部で濃度が減少していた。そして、Fe, Sn, Agの3元素の濃度はどちらともいえなかった。Alなどが鍍部で元素濃度が増えたということは、遺物が埋蔵されている間に周辺の環境からこれらの元素が遺物に入り込んだことを示している。

図2に多くの遺物で定量できた12元素について、金属部の濃度分布を層別に示す。定量値のみを示しているが、一般的に第II層より第III層の方が元素濃度が低い傾向があった。しかし、層位による分布の違いが特別に認められる元素はなかった。金属部試料のうちSnが定量できた9試料のうち、Sn濃度が3%以上含まれている4遺物は、Snが加えられた青銅遺物と考えられる。逆にSn濃度が1%以下の5遺物は、不純物としてのSnであり、銅遺物と考えられる。

3.2 元素間における濃度相関

図3に金属部試料について、AsとSbの濃度相関の分布を示す。As, Sbとも金属部20試料すべてで定量値が求められていた。AsとSbは正の相関関係の傾向が見られた。Asの方がSbより10～50倍高

表3 金属部試料の元素濃度 (ppm)
Table 3 Concentration of elements in metallic part (ppm).

	第II層 (BC8~BC4世紀, フリギア時代)					第III層 (BC18~BC12世紀, ヒッタイト時代)				
	9216	9219	9228	9245	9248	9249	9206	9207	9210	9211
Na	<370	<290	<390	<980	<1000	<400	<140	<47	<110	<190
Al	<39	220	150	70	145	<37	50	70	86	<42
Cl	1510	<1700	10.4%	<830	<770	<610	9200	500	1000	<680
K	<10000	<8200	<12000			<15000	<5200	<4500	<2300	<7500
Ca	<7900	<12000	<14000	<7800	<8100	<4800	<14000	<6700	<4700	<4200
Sc	<0.091	<0.13	<0.079	<0.090	<0.088	<0.062	<0.051	<0.13	<0.050	<0.037
V	<7.5	<17	<9.4	<8.0	<8.3	<6.0	<8.7	<9.3	<6.6	<6.7
Cr	79	140	300	85	182	77	73	154	40	53
Mn	<100	<160	<130	<88	<97	<86	<110	<60	<190	<91
Fe	5000	<1000	<650	2800	2200	910	5000	6500	2300	4000
Co	34	490	125	191	23	280	121	43	137	<5.9
Ni	2600	660	830	730	2500	2600	3700	94	3100	370
Cu	96%	100%	69%	95%	95%	94%	79%	91%	100%	93%
Zn	<34	<49	<30	<34	<34	<23	81	6700	34	<14
As	11900	4400	4100	27000	13900	4300	13200	610	9300	15100
Se	10.4	28	43	25	32	46	92	32	26	20
Br	<2.5	4.6	132	<4.4	<3.8	<1.6	5.1	1.71	1.68	<1.85
Rb	<22	<28	<19	<21	<21	<13	<11	<13	<12	<9.4
Sr	<380	<370	<310	<330	<380	<220	<220	<280	<210	<150
Mo	<8.4	<10	<12	<12	<10	<6.6	<7.5	<5.3	<4.4	<4.6
Ag	190	210	900	420	380	114	280	310	270	270
In	<5.0	14.0	7.2	7.2	<4.9	5.0	8.0	<4.2	5.5	<4.1
Sn	<400	<350	66000	<350	11200	54000	33000	<190	<190	<150
Sb	1200	340	310	740	1000	300	183	8.7	510	280
Te	<31	<28	55	32	<30	48	23	14.8	28	<14
Cs	<0.84	<1.1	<0.73	<0.84	<0.84	<0.54	<0.45	<0.61	<0.46	<0.34
Ba	<200	<180	<180	<170	<190	<94	<89	<98	<93	<86
La	<0.67	<0.39	<0.51	<1.0	<0.97	<0.36	<6.5	<0.57	<0.32	<0.47

<: 定量できず, 定量下限値

第Ⅱ層 (BC8～BC4世紀, フリギア時代)					第Ⅲ層 (BC18～BC12世紀, ヒッタイト時代)				
9216	9219	9228	9245	9248	9249	9206	9207	9210	9211
Ce	<4.5	<4.5	<4.0	<4.7	<3.4	<3.0	<2.6	<2.3	<1.8
Nd	<13	<14	<10	<12	<8.5	<7.4	<5.7	<6.0	<5.2
Sm	<0.13	<0.19	<0.17	<0.15	<0.12	<0.083	<0.060	<0.061	<0.075
Eu	<0.16	<0.27	<0.32	<0.36	<0.16	<0.14	<0.15	<0.18	<0.13
Tb	<0.36	<0.38	<0.41	<0.39	<0.27	<0.27	<0.35	<0.21	<0.20
Yb	<1.1	<1.1	<1.0	<1.1	<0.62	<0.54	<0.54	<0.56	<0.41
Lu	<0.16	<0.19	<0.14	<0.17	<0.082	<0.075	<0.062	<0.084	<0.080
Hf	<0.86	<0.75	<0.78	<0.86	<0.45	<0.42	<0.54	<0.43	<0.36
Ta	<0.69	<0.53	<0.64	<0.68	<0.35	<0.30	<0.31	<0.34	<0.28
W	<4.9	<5.6	<15	<14	<4.3	<2.5	3.6	<2.5	<4.1
Ir	<0.022	<0.021	<0.019	<0.020	<0.011	<0.0098	<0.012	0.0148	<0.0085
Au	7.4	96	9.8	12.6	13.4	8.7	0.36	18.9	5.9
Th	<0.60	<0.59	<0.53	<0.61	<0.32	<0.28	<0.35	<0.29	<0.24
U	<0.86	<0.91	<1.2	<1.0	<0.70	<0.67	<0.47	<0.43	<0.48

<: 定量できず, 定量下限値

表3 金属部試料の元素濃度 (続き) (ppm)

Table 3 Concentration of elements in metallic part (continued) (ppm).

第Ⅲ層 (BC18～BC12世紀, ヒッタイト時代)										
	9214	9215	9220	9224	9225	9230	9231	9234	9243	9244
Na	<130	<300	<730	<200	<230	<2.1	<25	<430	<70	<110
Al	62	<49	<41	119	132	46	<64	<430	54	145
Cl	<750	2500	<720	18000	47000	710	830	7200	<670	13800
K	<5700	<8900	<44000	<5700	<8700	<180	<3900	<43000	<18000	<10000
Ca	<5100	<8000	<6200	<5400	<18000	<4400	<11000	<18000	<5300	<5100
Sc	<0.079	<0.076	<0.070	<0.066	<0.077	<0.015	<0.13	<0.11	<0.090	<0.053
V	<7.5	<8.2	<7.1	<6.9	<13	<6.8	<11	<24	<5.9	<5.9
Cr	47	117	96	87	270	0.99	138	83	64	129
Mn	<100	<110	<91	<35	<200	<17	<130	<74	<80	<87
Fe	11900	7400	15300	870	<620	17500	9300	1300	14300	240
Co	510	23.4	191	8.0	19.7	15.3	33	1110	30	<5.8

Ni	550	720	340	160	810	52	37	180	58	75
Cu	95%	99%	93%	80%	95%	86%	97%	99%	93%	86%
Zn	<30	<29	490	<25	<29	10600	17900	<43	20000	580
As	19700	18900	13300	10200	1400	26	7.3	970	7.4	7300
Se	23	29	12.2	<2.7	11.4	12.4	42	29	21	24
Br	<2.6	<3.0	<2.2	13.7	42	1.60	<1.4	3.9	<1.6	11.3
Rb	<19	<18	<13	<17	<17	<1.9	<12	<27	<9.1	<8.2
Sr	<250	<300	<200	<250	<310	<37	<350	<280	<240	<140
Mo	<6.6	<8.3	<6.9	<6.7	<6.2	<0.79	<3.3	<3.8	<2.2	<5.5
Ag	800	270	220	420	290	200	260	600	193	270
In	<5.0	<5.6	<4.7	<1.2	<8.2	<1.1	<7.1	35	<4.0	<3.5
Sn	890	<330	9300	1520	<300	65	<170	<220	<120	66000
Sb	370	910	210	1460	240	0.53	0.50	81	0.46	89
Te	16.9	26	<13	<27	<22	9.3	8.9	240	14.1	11.0
Cs	<0.72	<0.71	<0.55	<0.60	<0.72	<0.059	<0.54	<1.0	<0.38	<0.31
Ba	<130	<160	<88	<160	<150	<16	<88	<130	<76	<77
La	<0.64	<0.76	<0.47	<0.32	<0.44	<0.028	<0.17	<1.2	<0.53	<0.39
Ce	<2.8	<3.8	<2.5	<3.2	<3.7	<0.30	<2.7	<2.8	<1.7	<3.1
Nd	<7.4	<10	<5.9	<9.9	<11	<0.90	<5.5	<7.0	<4.3	<7.8
Sm	<0.095	<0.12	<0.093	<0.076	<0.099	<0.016	<0.054	<0.051	<0.029	<0.096
Eu	<0.21	<0.30	<0.18	<0.25	<0.24	<0.017	<0.16	<0.21	<0.12	<0.11
Tb	<0.37	<0.32	<0.33	<0.36	<0.35	<0.043	<0.39	<0.55	<0.28	<0.16
Yb	<0.68	<0.94	<0.56	<0.80	<0.79	<0.074	<0.34	<0.52	<0.25	<0.48
Lu	<0.11	<0.15	<0.073	<0.16	<0.11	<0.0093	<0.052	<0.088	<0.048	<0.061
Hf	<0.60	<0.72	<0.44	<0.63	<0.72	<0.064	<0.56	<0.66	<0.37	<0.32
Ta	<0.46	<0.58	<0.36	<0.51	<0.55	<0.030	<0.26	<0.53	<0.16	<0.22
W	<4.7	<5.9	<5.7	<5.4	<4.4	<2.2	<7.2	<9.3	<5.9	<8.1
Ir	<0.013	<0.019	<0.012	0.0186	<0.020	<0.0012	<0.012	<0.014	<0.0079	<0.0087
Au	14.4	16.8	4.7	0.52	4.6	0.54	1.22	2.0	0.37	0.93
Th	<0.37	<0.51	<0.30	<0.44	<0.55	<0.036	<0.35	<0.36	<0.21	<0.25
U	<0.66	<0.83	<0.67	<0.61	<0.64	<0.089	<0.34	<0.36	<0.21	<0.58

<: 定量できず, 定量下限値

表4 錆部試料の元素濃度 (ppm)

Table 4 Concentration of elements in rust part (ppm).

	第II層 (BC8~BC4世紀, フリギア時代)										第III層 (BC18~BC12世紀)				
	9201	9202	9213	9216	9219	9221	9228	9245	9248	9249	9203	9204	9205	9206	
Na	<660	1070	<400	<310	<280	3200	<390	<950	<1100	<480	<80	970	120	<200	
Al	510	6100	310	115	<69	13100	900	78	113	81	110	9200	86	66	
C1	35000	13100	9800	79000	49000	49000	60000	<1000	61000	10000	4600	4100	44000	57000	
K	<29000	4900	<45000	<9100	<9200	8300	<13000	<19%	<100%	<18000	<1600	<26000	<2900	<5800	
Ca	<7900	9500	<5300	<9100	<6900	<7300	<8900	<7100	<7500	<5000	<4600	<9500	<12000	<5800	
Sc	<0.085	0.96	<0.065	<0.074	<0.072	1.26	0.113	<0.075	<0.071	<0.062	<0.065	1.15	0.029	<0.044	
V	31	250	27	31	<7.6	70	210	<7.6	<6.7	<5.7	112	210	27	24	
Cr	83	137	78	68	89	83	110	146	55	79	62	140	92	74	
Mn	<100	70	<77	<110	<110	<87	<100	<100	<110	<84	310	190	<110	<66	
Fe	370	8400	<660	5000	<560	7100	1500	1910	1670	760	3600	14200	3700	4300	
Co	42	6.3	138	20	420	11.5	84	105	18.4	270	7.5	7.7	8.3	68	
Ni	450	590	830	1790	500	210	570	400	2000	2400	156	74	23	1980	
Cu	59%	54%	71%	86%	90%	39%	61%	91%	82%	89%	61%	41%	56%	63%	
Zn	149	39	27	<27	<27	37	29	<28	<27	<23	<25	820	67	64	
As	810	7600	5000	8200	3600	700	4000	16000	10500	4400	5500	3500	9500	10600	
Se	9.6	33	35	12.8	29	4.2	44	35	47	48	50	10.3	10.7	113	
Br	112	20	14.6	66	79	14.4	69	17.0	69	11.4	40	41	155	56	
Rb	<11	10.1	<15	<17	<15	26	<14	<18	<17	<14	<14	18.9	<5.4	<9.7	
Sr	<210	<150	<250	<310	<210	<160	<220	<290	<290	<220	<270	<210	<85	<180	
Mo	3.6	5.6	<7.2	<6.7	<6.2	22	10.9	<8.9	<8.2	<6.9	14.8	30	<5.4	<5.7	
Ag	139	108	1180	390	196	144	300	780	520	138	2700	600	65	520	
In	7.4	<3.2	2.8	<4.6	15.8	<2.5	4.6	9.2	3.3	4.8	<3.5	<3.5	4.2	9.3	
Sn	13.7%	680	59000	490	210	15400	76000	<290	15800	55000	13.4%	860	44000	42000	
Sb	320	270	340	1130	330	290	340	480	1300	310	420	35	80	230	
Te	<16	19.9	45	<32	<16	<15	59	44	42	50	<20	17.1	<8.1	25	
Cs	<0.52	0.72	<0.58	<0.70	<0.62	1.68	<0.54	<0.70	<0.67	<0.54	<0.63	1.54	<0.20	<0.39	
Ba	<97	240	<120	<170	<100	195	<130	<150	<150	<96	<140	270	<49	<81	
La	<0.89	4.4	<0.33	<0.51	<0.33	10.6	<0.46	<1.9	<1.1	<0.38	<0.27	7.0	<0.25	<0.28	
Ce	<5.3	8.1	<3.8	<3.8	<2.6	21	<4.6	<3.4	<3.9	<3.4	<4.4	13.2	<2.3	<2.9	

Nd	<11	<6.7	<11	<12	<8.1	6.2	<12	<8.9	<10	<8.7	<10	<8.0	<5.2	<6.9
Sm	<0.64	0.39	<0.040	<0.049	<0.11	1.44	<0.19	<0.13	<0.12	<0.13	<0.038	0.86	<0.062	<0.065
Eu	<0.24	<0.16	<0.19	<0.27	<0.17	0.29	<0.21	<0.26	<0.29	<0.17	<0.24	<0.17	<0.16	<0.13
Tb	<0.24	<0.21	<0.34	<0.34	<0.34	<0.23	<0.30	<0.39	<0.32	<0.29	<0.32	<0.24	<0.12	<0.25
Yb	<0.82	<0.55	<0.94	<0.90	<0.62	0.48	<0.85	<0.84	<0.91	<0.59	<0.72	0.57	<0.34	<0.90
Lu	<0.10	<0.077	<0.13	<0.13	<0.10	0.078	<0.16	<0.12	<0.14	<0.083	<0.12	<0.073	<0.046	<0.069
Hf	<0.50	2.7	<0.61	<0.73	<0.49	1.55	<0.53	<0.69	<0.69	<0.46	<0.67	1.44	<0.20	<0.40
Ta	<0.39	<0.27	<0.44	<0.58	<0.39	0.39	<0.40	<0.54	<0.55	<0.36	<0.48	<0.33	<0.15	<0.29
W	<3.5	<1.8	<3.4	<8.9	<6.5	<2.1	<4.6	<12	<12	<5.3	<4.4	<4.6	<1.7	<2.3
Ir	<0.015	<0.0095	<0.013	<0.018	<0.012	<0.010	<0.014	<0.017	<0.018	<0.011	0.022	<0.013	<0.0061	<0.0090
Au	5.4	11.5	69	10.0	40	4.5	91	14.4	17.7	14.1	80	1.73	2.6	10.9
Th	<0.40	1.77	<0.39	<0.51	<0.32	3.5	<0.41	<0.45	<0.47	<0.33	<0.40	2.8	<0.17	<0.26
U	1.29	13.1	0.48	0.74	<0.65	3.5	3.2	<0.89	<0.83	<0.74	1.02	3.5	<0.51	<0.52

<: 定量できず, 定量下限値

表 4 錆部試料の元素濃度 (続き) (ppm).
Table 4 Concentration of elements in rust part (continued) (ppm).

第Ⅲ層 (BC18~BC12世紀, ヒッタイト時代)														
	9207	9210	9211	9214	9215	9220	9224	9225	9230	9231	9234	9243	9244	
Na	<160	<130	<260	<160	820	11000	540	660	3.3	67	<910	<490	<130	
Al	460	75	300	460	3500	43000	250	1870	78	290	670	1370	81	
Cl	36000	41000	7500	15400	138000	4300	5400	62000	4700	24000	149000	10000	15600	
K	<5500	<2900	<8900	<6800	<6600	<40000	36000	<6500	<160	<3300	<60000	<18000	<11000	
Ca	<9300	<7200	<5700	<6900	<12000	<19000	<4400	<8200	<3000	<7700	<30000	<7400	<4800	
Sc	0.077	<0.056	0.056	<0.087	0.33	2.2	<0.056	0.22	<0.019	0.053	0.090	0.164	<0.050	
V	66	<7.2	81	<7.7	54	330	45	66	<8.8	12.5	93	92	<5.5	
Cr	142	78	87	71	73	350	149	54	1.54	100	240	44	79	
Mn	<110	<180	<91	<100	<99	120	<64	<100	<11	<120	<110	<89	<91	
Fe	14000	1860	3600	11800	5800	19800	1050	580	16600	9000	1300	21000	320	
Co	8.0	117	<5.0	480	<2.9	22	<3.2	41	14.7	19.8	210	<4.1	<6.0	
Ni	47	2600	310	510	68	40	<27	400	49	<34	48	<22	66	
Cu	64%	90%	90%	90%	59%	23%	69%	77%	81%	88%	72%	69%	86%	

<: 定量できず, 定量下限値

第Ⅲ層 (BC18~BC12世紀, ヒッタイト時代)													
	9207	9210	9211	9214	9215	9220	9224	9225	9230	9231	9234	9243	9244
Zn	3000	38	15.6	<33	<21	106	<21	18.8	9200	11900	<26	6200	580
As	1200	8200	13900	18800	9000	1730	8300	2400	24	74	1080	460	7400
Se	14.6	28	21	27	6.3	<2.5	<3.9	15.0	11.0	48	5.3	5.7	24
Br	34	42	6.8	6.3	260	10.9	<4.3	81	8.4	10.9	230	10.0	6.2
Rb	<7.6	<13	<10	<21	<13	42	<14	<11	<1.9	<8.3	<17	<6.0	<7.5
Sr	<160	<230	<160	<280	<210	330	<210	<170	<46	<230	<180	<150	<130
Mo	5.1	<4.9	<4.8	<6.7	5.2	<9.6	<6.1	<4.2	<0.52	<2.7	2.5	9.3	<5.2
Ag	105	260	280	860	136	12.4	440	270	190	260	65	13.1	290
In	<4.8	6.1	<4.1	<4.8	<4.4	<5.8	<2.9	6.6	<0.58	<5.5	16	<3.8	<3.6
Sn	<98	<220	<160	940	<240	<110	2000	113	57	<120	<160	<74	68000
Sb	8.4	470	250	380	700	7.0	1480	270	0.50	0.52	51	1.10	90
Te	6.1	28	<15	27	<18	<10	<24	<14	7.1	10.3	38	4.2	14.0
Cs	<0.38	<0.52	<0.37	<0.79	<0.51	2.7	<0.50	<0.42	<0.078	<0.37	<0.63	<0.25	<0.29
Ba	<59	<110	<94	<110	<120	350	<140	<97	<15	<62	<89	107	<71
La	<0.52	<0.35	<0.49	<0.70	<2.0	21	<0.33	7.9	<0.039	<0.15	<0.48	<1.2	<0.37
Ce	0.91	<2.7	<1.9	<3.2	5.7	44	<2.8	18.2	<0.35	<2.0	<2.8	3.5	<2.9
Nd	<4.7	<7.1	<5.9	<8.5	<8.3	20	<10	<7.1	<0.94	<4.4	<8.2	<5.5	<6.7
Sm	<0.17	<0.068	<0.24	<0.098	0.25	3.0	<0.11	0.98	<0.083	<0.027	<0.38	<0.31	<0.094
Eu	<0.090	<0.20	<0.14	<0.23	<0.22	0.66	<0.21	<0.15	<0.024	<0.11	<0.16	<0.077	<0.11
Tb	<0.20	<0.24	<0.21	<0.42	<0.22	0.36	<0.81	<0.20	<0.054	<0.26	<0.32	<0.17	<0.16
Yb	<0.34	<0.65	<0.48	<0.76	<0.69	0.85	<0.69	<0.51	<0.056	<0.26	<0.56	<0.22	<0.45
Lu	<0.042	<0.097	<0.082	<0.12	<0.11	0.11	<0.14	<0.070	<0.089	<0.038	<0.077	<0.046	<0.056
Hf	<0.31	<0.49	<0.39	<0.66	<0.52	2.1	<0.53	<0.41	<0.079	<0.39	<0.43	<0.23	<0.30
Ta	<0.17	<0.38	<0.30	<0.51	<0.42	0.62	<0.43	<0.32	<0.040	<0.19	<0.34	<0.074	<0.22
W	2.6	<2.7	<5.5	<5.1	<3.9	<4.6	<5.9	<2.9	<2.3	<8.5	<6.4	<3.2	<7.9
Ir	<0.0083	0.0141	<0.0094	<0.015	<0.014	<0.019	0.022	<0.011	<0.0015	<0.0084	<0.014	<0.0061	<0.0078
Au	0.175	21	5.9	15.3	6.2	0.0150	0.57	4.2	0.53	1.22	0.39	0.054	0.93
Th	<0.24	<0.33	<0.27	<0.51	1.00	6.0	<0.38	1.50	<0.040	<0.24	<0.36	0.34	<0.22
U	1.88	<0.48	4.4	<0.67	3.8	21	2.4	1.78	<0.053	0.31	3.9	2.3	<0.56

<: 定量できず, 定量下限値

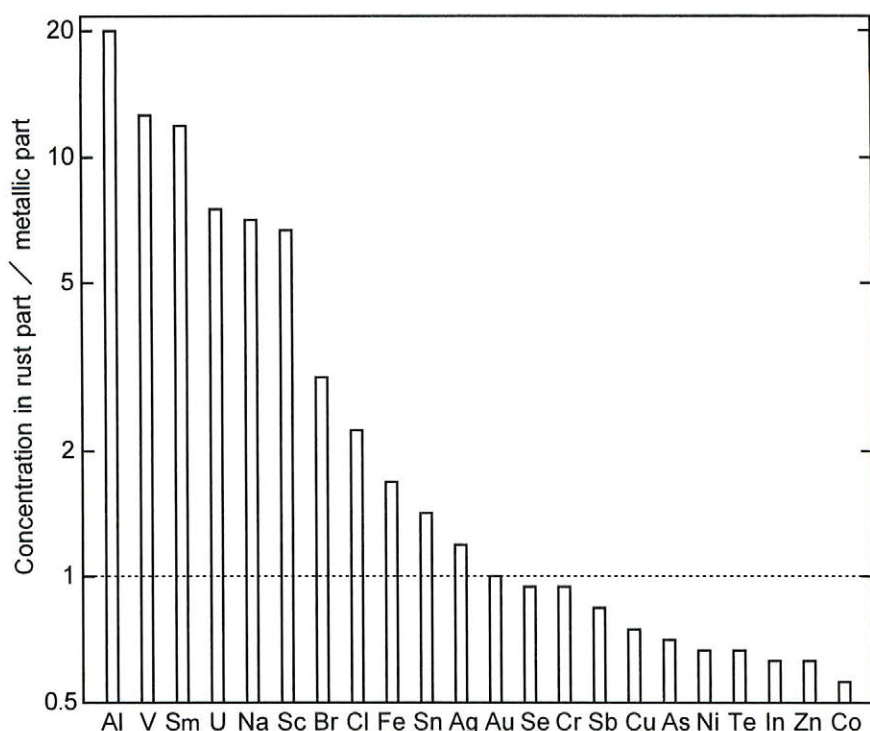


図1 錆部と金属部の濃度比

Fig.1 Concentration ratio in rust part to metallic part.

濃度となっていた。また、層位による分布の違いは認められなかったが、第Ⅲ層のうち3遺物（遺物 No.9230, 9231, 9243）は As, Sb と他の試料と比べて大変低い濃度になっていた。

これら3遺物は鉛の同位体比の測定（平尾ほか：1994）では $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が他の遺物より大きな値になっていたものである。このように他の第Ⅲ層と全く異なった鉛同位体比になったことは、これら3遺物が異なった時代の遺物であること、もしくは同一時代であるが、異なった地方から流入したことが考えられる。遺物 No.9243の発掘時の層位の推定が「Ⅲ～Ⅳ？」層となっていることから、第Ⅲ層より古い時代の遺物とも考えられる（平尾ほか：1994）。

図4に鉛同位体比（ $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ）と Sb 濃度の分布を3次元で示す。これら3遺物では、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が0.87～0.88、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が2.12～2.14と他の17遺物より大きな値であり、Sb 濃度は0.5ppm 程度と低かった。これら3遺物では Sb 以外にも As をはじめ Ni, Ag, Te でも他の遺物より低濃度であった。

図5に鉛同位体比（ $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ）と Zn 濃度の分布を3次元で示す。Zn は第Ⅲ層の8遺物でのみ定量されていた。鉛同位体比が大きく、Sb が低濃度であった3遺物は、Zn 濃度が1～2%と他の定量できた5遺物に比べてかなり高濃度であった。Zn と同様の傾向を示す元素には Fe があったが、Zn ほど顕著ではなかった。Zn がこのように高濃度であることは、この3遺物については原料が他の遺物とは異なっていることを示すものである。

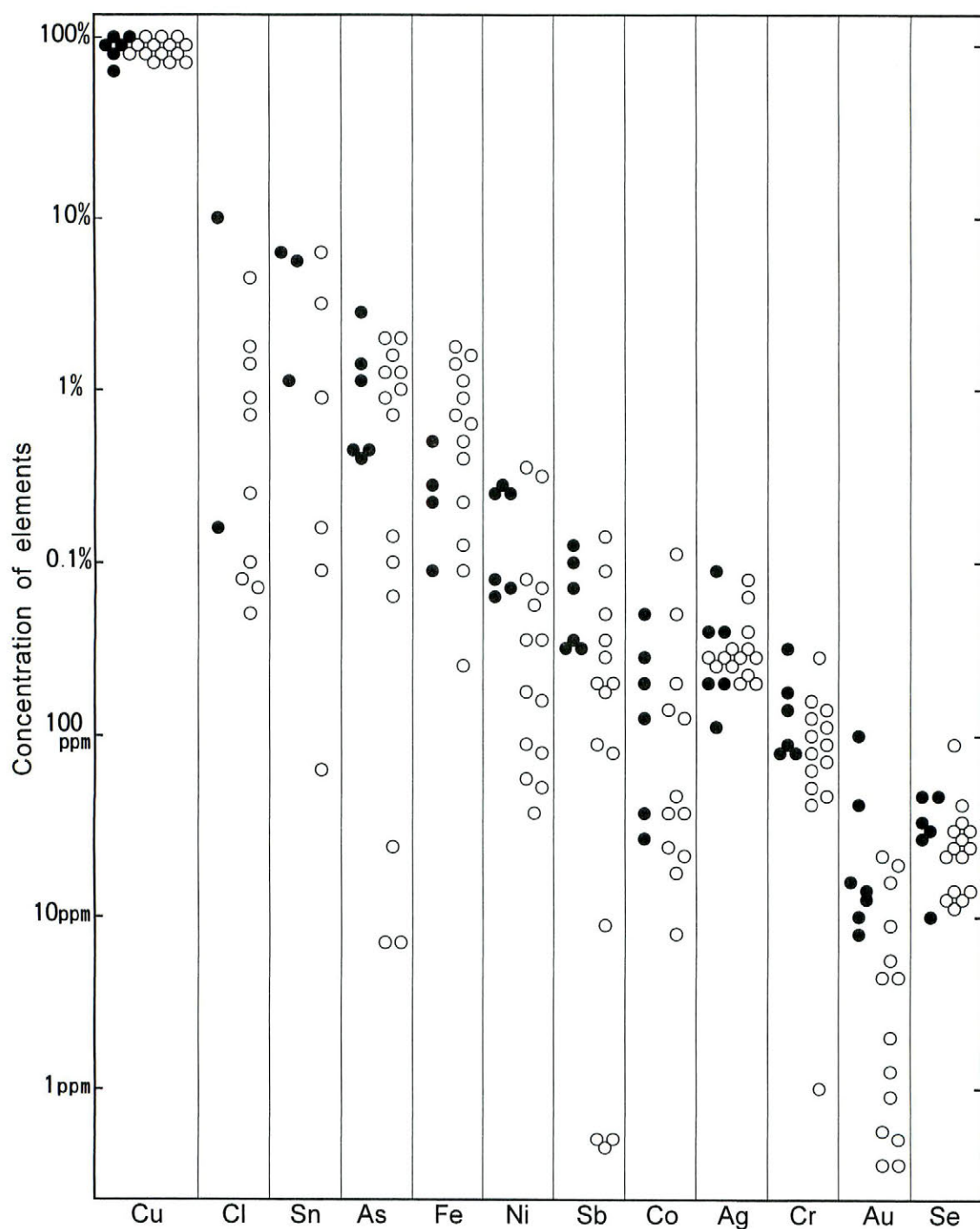


図2 金属部の元素濃度分布 (●第II層 BC 8-BC 4, ○第III層 BC18-BC12)

Fig.2 Distribution of concentration of elements in metallic part.

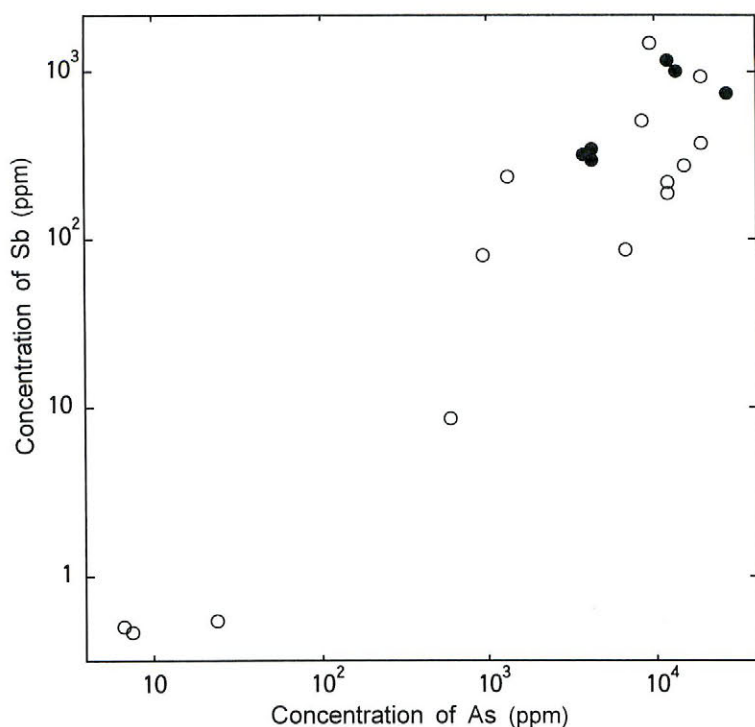


図3 As と Sb の濃度分布 (●第Ⅱ層, ○第Ⅲ層)

Fig.3 Distribution of As concentration and Sb concentration.

4. まとめ

トルコ共和国のカマン・カレホユック遺跡から出土した銅および青銅製品の中性子放射化分析を行い、遺物に含まれる多量元素を定量する方法、並びに元素の濃度分布について検討を行った。

27遺物の47試料について、2種類の照射時間による原子炉照射と、4回のγ線スペクトロメトリによる測定で、57元素の定量を試みて42元素が定量できた。Coの定量ではCuの高速中性子による妨害核反応の補正を行った。

元素濃度の分布はCuの最大100%からIrの最小0.014ppmまで広く分布していた。遺物の外側の鍍部試料と内部の金属部試料を比較すると、Alなど8元素では金属部より鍍部で濃度が2~20倍増加していた。逆にCoなど11元素では金属部より鍍部で濃度が減少していたことがわかった。また、遺物の年代により元素濃度分布の違いが、いくつか見いだされた。更に検討して、産地同定の可能性を探りたい。

謝 辞

本研究を行うに当たり、実験に協力して頂いた東京理科大学卒研生の善波直樹君に感謝致します。

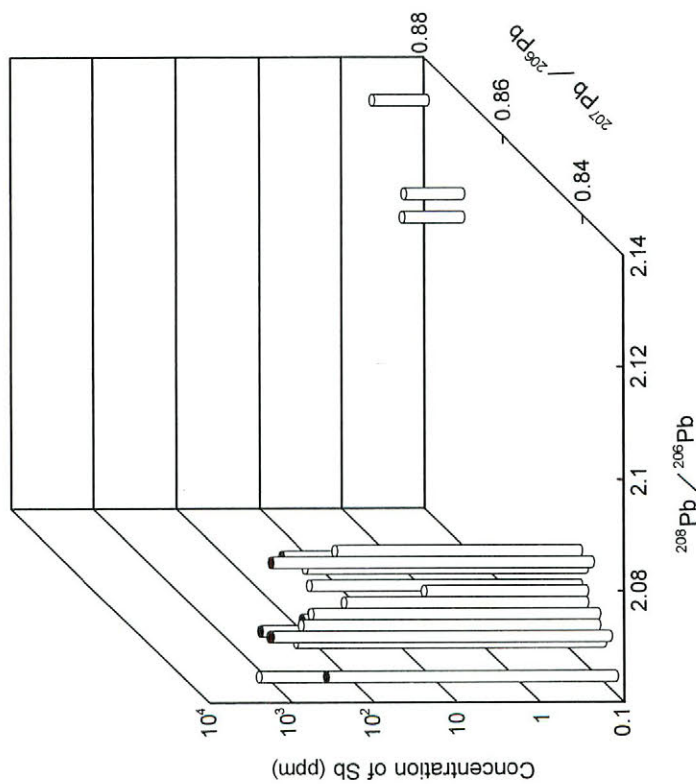


図4 鉛同位体比とSb濃度の分布 (●第II層, ○第III層)

Fig.4 Distribution of Pb isotope ratio and Sb concentration.

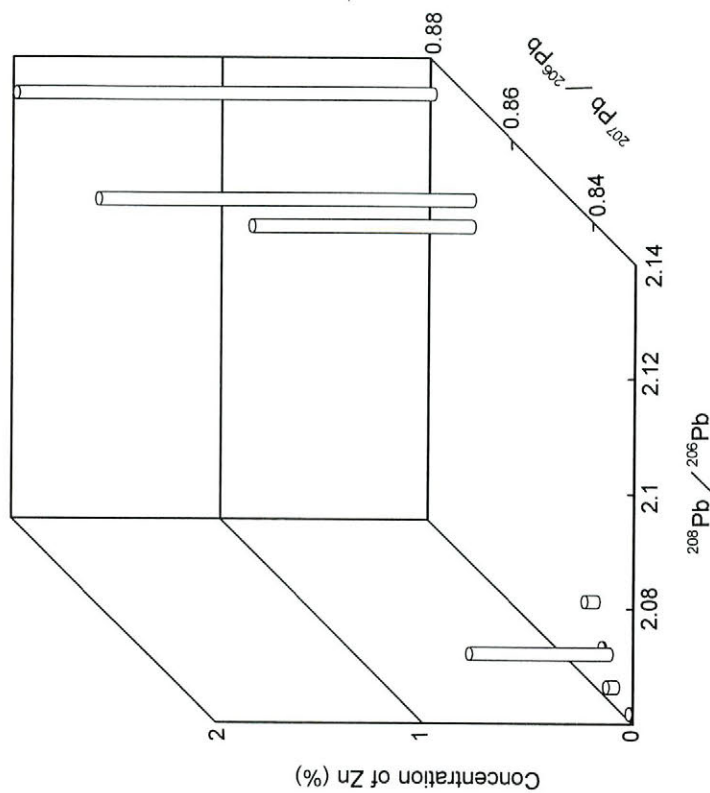


図5 鉛同位体比とZn濃度の分布

Fig.5 Distribution of Pb isotope ratio and Zn concentration.

参 考 文 献

- 鈴木章悟・平井昭司（1985） 放射化分析用 γ 線スペクトロメトリシステム（GAMA-III）の開発.
Radioisotopes 34, p.563-566.
- 鈴木章悟・平井昭司（1989） γ 線スペクトル解析プログラム（GAMA98）の開発. Radioisotopes
38, p.315-318.
- 鈴木章悟・平井昭司・平尾良光（1991） 機器中性子放射化分析による銅及び青銅器遺物中の多元素定
量. 考古学と自然科学 24, p.37-45.
- 鈴木章悟・平井昭司（1992） 機器中性子放射化分析による海底質標準試料中の多元素定量. 分析化学
41, p.163-166.
- 鈴木章悟・平井昭司（1995） 機器中性子放射化分析法による高純度鉄及び鉄鉱石標準物質中の微量元
素の定量. 分析化学 44, p.209-215.
- 平井昭司・前田一幸（1989） 考古学的鉄遺物の機器中性子放射化分析. 分析化学 38, p.667-673.
- 平尾良光・榎木淳子（1994） カマン・カレホユック第6次（1991年）および第7次調査（1992年）で
出土した銅製品の鉛同位体比. アナトリア考古学研究 Vol.III, p.91-106.

Determination of multielements in copper wares excavated at the ruins of Kaman-Kalehoyuk by instrumental neutron activation analysis

Shogo SUZUKI¹⁾, Shoji HIRAI¹⁾, Keiichi FURUYA²⁾ and Yoshimitsu HIRAO³⁾

- 1) Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology, 971 Ohzenji, Asao-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 215 Japan
- 2) Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162 Japan
- 3) Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 13-27, Ueno Park, Taito-ku, Tokyo 110 Japan

Concentrations of 57 elements in archaeological copper and bronze wares were analyzed by neutron activation analysis (NAA). Analyzed 27 remains of copper and bronze wares were excavated at the ruins of Kaman-Kalehoyuk in Turkey. Metallic part samples and rust part samples were clipped from the each remains. These samples (ca. 10-25 mg) were irradiated for either a short time (5 or 10s) or a long time (6h) at Rikkyo University Research Reactor.

The activated samples were measured by gamma-ray spectrometry using a coaxial Ge detector coupled with a 4096 channel multichannel analyzer. As a result, a total of 42 elements (Cu, Cl, Sn, Al, As, Zn, Fe, Na, K, Ni, Ag, Sb, Co, Ba, Cr, Sr, V, Mn, Te, Br, Se, Au, Ce, Rb, In, Mo, La, U, Nd, W, Th, Sm, Hf, Cs, Sc, Yb, Eu, Ta, Lu, Ir, Ca, Tb) were determined over the range of concentration from 0.01 ppm to 100%. The concentrations of Al, V, Sm, U, Na, Sc, Br and Cl increased 2~20 times from the metallic parts to the rust parts. Whereas the concentrations of Au, Se, Cr, Sb, Cu, As, Ni, Te, In, Zn, and Co decreased from the metallic parts to the rust parts.