

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

鈴木章悟¹⁾・平井昭司¹⁾・平尾良光²⁾

1. はじめに

考古学において、青銅器は石器、鉄器と並んで非常に重要な遺物である。青銅器を分析することは生産技術および流通経路と金属文化の発展を考える上で重要なことである。従来、青銅器遺物中のCu, Sn, Pb, As, Niなどの主要元素の挙動については多くの研究がなされているが(山崎:1982),微量元素についてはその例が少ない。本研究では、機器中性子放射化分析(INAA: Instrumental Neutron Activation Analysis)を用いて考古学的な銅及び青銅器試料中の主要元素と微量元素合わせて37元素を定量する方法を検討した。

INAAは非破壊で高感度の多元素・同時分析が可能であり、考古学的試料には大変適した分析法であると考えられ、鉄遺物の分析などに用いられている(平井, 前田:1989)。このINAAを銅及び青銅器遺物に適用する場合の分析上の問題点について検討した。さらに、遺物中での微量元素の分布についても検討を行った。

2. 実 験

2. 1. 試料

分析試料はトルコ共和国のカマン・カレホユック遺跡から出土した銅及び青銅器遺物16種類である。この遺跡は3つの文化層からなっており、第Ⅲ層はBC18~BC12世紀のヒッタイト時代(遺物A, B, C, D, E, F, G), 第Ⅱ層はBC 8~BC 4世紀のフリギア時代(遺物H, I, J, K, L), 第Ⅰ層は16~17世紀のイスラム時代(遺物M, N, O, P)である。

遺物表面は腐食して錆化しているものが多かったが、中心は金属部を残していた。このため、分析試料を銅金属部、鍍部の2つに分類した。鍍部はさらに色により茶鍍部と緑鍍部に分けた。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1~4個の金属部と鍍部の分析試料を削り取った。金属部試料は遺物から50mg程度を採取した後、希硝酸溶液でエッチングした。その後、純水で超音波洗浄し、乾燥させた。鍍部試料は遺物から50mg程度を削り取り、そのまま分析した。試料は秤量後、ポリエチレン袋に二重封入した。分析試料は合計33個となった。

分析元素の定量は、分析試料と比較標準試料とによる比較法で行った。比較標準試料には単体又は

1) 武蔵工業大学原子力研究所: 215 神奈川県川崎市麻生区王禅寺971

2) 東京国立文化財研究所: 110 東京都台東区上野公園13-27

化合物を硝酸等に溶解し調製した保存溶液と原子吸光用標準液（関東化学製又は和光純薬工業製）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. 照射及び測定

照射は生成核種の半減期により短時間及び長時間の2種類の条件で武蔵工大炉で行った。表1に照射・測定条件および分析核種を示す。短時間照射では、試料中に多量に含まれているCuから生成される ^{66}Cu の放射能のため γ 線測定時に不感時間率が高くなるので、照射時間を5秒間として生成放射能を少なくした。照射には新たに改造した気送管システム（熱中性子束密度 $1.5 \times 10^{12} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）を用いた。このシステムでは5秒間のような短時間でも正確な時間と時刻で照射が行える（鈴木，平井：1991）。長時間照射は、照射溝（熱中性子束密度 $8.0 \times 10^{11} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）で5時間行った。照射後、それぞれ冷却時間を変えて2～3回の γ 線測定をGAMA-IIIシステム（鈴木，平井：1985）及びGAMA-IVシステム（Suzuki, Hirai：1987）で行った。また、長時間照射試料については通常と同軸型Ge検出器を用いた γ 線スペクトロメトリのほか、コンプトンバックグラウンドを低減させるために同軸型Ge検出器と井戸型NaI（Tl）検出器を組み合わせた反同時測定法（鈴木，本多，平井：1978）でも測定を行った。

γ 線スペクトルの解析はパソコンを用い、ピークサーチから最小二乗法によるピークフィッティング

表1 照射・測定条件
Table 1 Irradiating and Counting Conditions.

Irradiation facility	Irradiation time	Cooling time	Counting time	Nuclide
Pneumatic transfer	5 s	1 min	5 min	^{28}Al , ^{52}V , ^{66}Cu ,
		9-25 min	20 min	^{38}Cl , ^{56}Mn , $^{116\text{m}}\text{In}$,
Irradiation pit	5 h	5 d	1.5 h	^{24}Na , ^{42}K , ^{72}Ga , ^{76}As , ^{82}Br , ^{140}La , ^{187}W
		8-10 d	2-8 h	^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{115}Cd , $^{115\text{m}}\text{In}$, ^{122}Sb , ^{153}Sm , ^{198}Au , ^{239}Np
		16-21 d	8-24 h	^{46}Sc , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{58}Co , ^{65}Zn , ^{75}Se , ^{95}Zr , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{113}Sn , ^{124}Sb , ^{144}Ce , ^{147}Nd , ^{152}Eu , ^{169}Yb , ^{177}Lu , ^{181}Hf , ^{203}Hg , ^{233}Pa

グ、注目核種による半減期補正，含有量・濃度の計算を自動的に行えるスペクトル解析プログラム（GAMA98）（鈴木，平井：1989）により行った。

2. 3. 妨害核反応および妨害ピークの補正

Coの定量では、Coの分析に用いる $^{59}\text{Co}(\text{n}, \gamma)^{60}\text{Co}$ の反応に対して、Cuの高速中性子による $^{63}\text{Cu}(\text{n}, \alpha)^{60}\text{Co}$ の反応が同じ ^{60}Co を生成するため、妨害核反応となる。このためCu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 (Cu 1g に対して Co 換算 2.7 μ g) を求めた。定量ではこの寄与量により妨害を補正した。

Hg を定量する ^{203}Hg 279.2 keV の γ 線ピークは、 ^{75}Se 279.5 keV の γ 線ピークと重なり見かけ上 1 つのピークとなる。そのため、通常は Se の比較標準試料を用い、 ^{75}Se の 279.5 keV と 264.7 keV のピーク計数率の比を求める。その比を分析試料の ^{75}Se 264.7 keV のピーク計数率に乘じ、 ^{75}Se の寄与分を求めて 279.2 keV のピーク計数率から差し引いて、 ^{203}Hg の 279.2 keV のピーク計数率を求めた (鈴木, 桂木, 平井: 1991)。しかし、今回の分析試料では、Se の含有量が多いため、通常の γ 線スペクトロメトリでは、Se の成分を差し引くことによって Hg を精度よく求めることができなかった。一方、反同時測定法では ^{75}Se がカスケード状に γ 線を放出するためにほとんど検出されず、Hg の定量ができた。

3. 結果及び考察

3. 1. 濃度分布

図 1 に分析した金属部 21 試料と鋳部 12 試料、合わせて 33 試料の元素濃度の範囲を示す。分析は 37 元素について行い、33 元素が定量できた。黒い部分が定量値の範囲を示す。また、斜線部分は定量できず、定量下限値の範囲を示す。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。この 33 試料の Cu の定量値は 35% から 100% の範囲で分布した。Cl は 97 ppm から 13% まで 4 桁にわたって広く分布した。Al は 17 試料で定量され、その範囲は 150 ppm から 10% までであり、16 試料が定量できず、最小の定量下限値は 19 ppm であった。Ga, Cd, W, Yb は全試料で定量できず、Lu は 1 試料のみ定量できた。Sc は最小 0.06 ppm まで定量できた。逆に一番感度の悪いのは K であった。

長時間照射試料の γ 線測定は通常の γ 線スペクトロメトリと反同時測定法で行ったが、この 2 つの測定法による γ 線スペクトルの例を示す。図 2 に遺物 J-2 試料 (鋳部試料) を 5 時間照射を行い、20 日間冷却後、8 時間測定した γ 線スペクトルを示す。図 2 (a) が通常と同軸型 Ge 検出器による γ 線スペクトロメトリによるスペクトルであり、図 2 (b) は同軸型 Ge 検出器と井戸型 NaI (Tl) 検出器を組み合わせた反同時測定法によるスペクトルである。反同時測定法により、コンプトンバックグラウンドが通常の γ 線スペクトロメトリに比べて最大 1/9 に減少し、 ^{59}Fe や Ni の分析に用いる ^{58}Co などの核種の微小ピークが検出しやすくなった。

この結果、通常の γ 線スペクトロメトリの方が感度の良い元素は Na, Sc, Co, Ga, Se, Br, Ag, Sb, La, Eu, Lu, Hf, U の 13 元素であった。これらの元素はカスケード状に γ 線を放出して壊変する核種に注目して γ 線測定している。逆に、反同時測定法の方が感度の良い元素は K, Cr, Fe, Ni, Zn, As, Zr, Mo, Cd, Sn, Ce, Nd, Sm, Yb, W, Au, Hg, Th の 18 元素であった。これらは単独に γ 線を放出して壊変する核種に注目して γ 線測定している。特に K, Ni, Zr, Sn, Ce, Nd

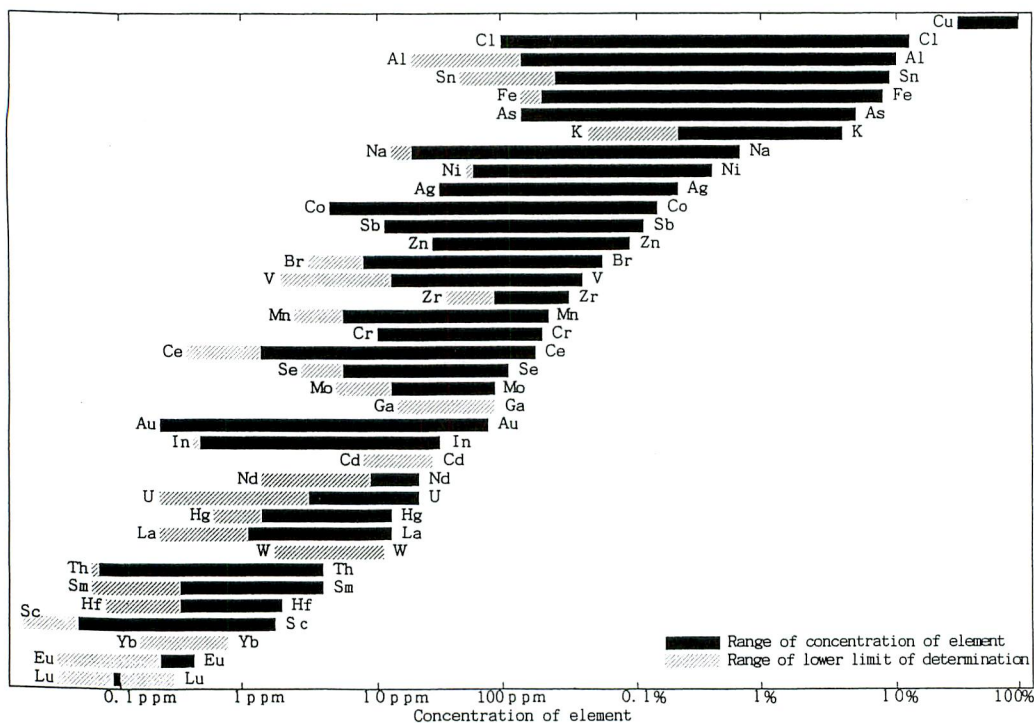


図1 銅及び青銅遺物中の元素濃度と定量下限値の範囲

Fig. 1 Distribution of concentration of elements and lower limits of determination in copper and bronze wares.

の6元素は、試料によっては通常の γ 線スペクトロメトリでは定量できず、反同時測定法でのみ定量できた。

3. 2. 金属部の定量結果

1つの遺物から1～4個の分析試料を採取しており、そのうち金属部試料を2箇所から採取した遺物がA, D, G, H, Lの5種類あった。これらにより遺物内での元素濃度のばらつきを調べた。これら5つの遺物について、それぞれ金属部2試料中の各元素濃度比を求めた。Clは5つの遺物で濃度比が(0.1, 0.3, 1.1, 8.7, 9.0)と大きく変化し、遺物内の場所による差が大きいと考えられる。そのほかの元素は遺物HでCo, Zn, Brの濃度比がそれぞれ5.3, 2.3, 0.1と大きく変化しているのを除いて良く一致しており、濃度比の平均は 1.04 ± 0.23 ($n=67$)となり、遺物内での元素濃度の均一性は良いと考えられる。

表2に16遺物の金属部分の元素濃度を示す。1つの遺物で2試料の金属部がある場合は平均した。1つ以上の遺物で定量できた24元素について濃度を示す。年代の古い順に、第III層のヒッタイト時代、第II層のフリギア時代、第I層のイスラム時代と区別して示す。Snが10%弱含まれている青銅製とみられる遺物はC, H, J, Kであり、II層に多くみられた。一番古いIII層ではSnのかわりにAsやSbの濃度が高い遺物があった。一番新しいI層の遺物では、Cuが高濃度であり、純度の高い銅製品とい

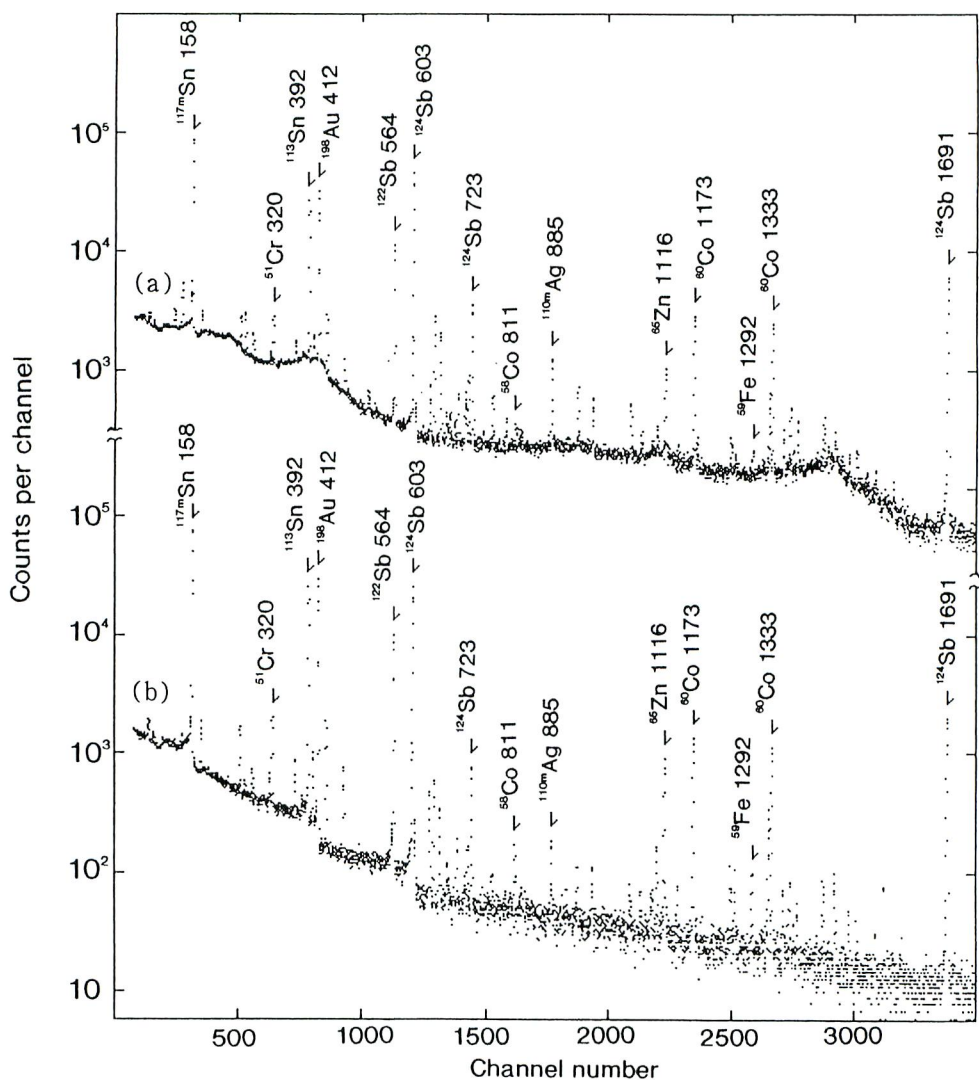


図2 遺物J-2(錆部)試料のγ線スペクトル
熱中性子束密度： $8.0 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ，照射時間：5時間，冷却時間：20日間，
測定時間：8時間

(a) γ線スペクトロメトリ，(b) 反同時測定法

Fig. 2 γ-Ray spectra of remain J-2 (rust part) sample.

Thermal neutron flux： $8.0 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ，Irradiation time：5 h，Cooling time：20 d，Counting time：8 h.

(a) γ-ray spectrometry，(b) anticoincidence counting method.

える。さらにCl, Fe, As, Snなど他の層ではCuについて濃度の高いものが低くなっていたが，Auは逆に高くなっていた。

3. 3. 金属部と錆部の元素濃度比

金属部と錆部での元素濃度の関係について検討する。図3にNa, Fe, Co, Auの4元素について金属部と茶錆部，緑錆部の各部分における元素濃度の分布を示す。1つの遺物で金属部と錆部が採取で

表2 金属部試料の元素濃度 (ppm)
Table 2 Concentrations of element in metallic part (ppm).

元素		ヒッタイト時代 (BC18～BC12世紀) の遺物							フリギア時代 (BC8～BC4世紀)							イスラム時代 (16～17世紀)			
A	B	C	D	E	F	G		H	I	J	K	L	M	N	O	P			
Na	<29	530	73	<37	<15	98	<58	66	40	<42	93	<32	220	<15	22	<23			
Al	<20	2100	<46	<25	<63	150	<28	<39	300	<25	150	<41	520	<40	<32	<22			
Cl(%)	0.25	5.8	5.8	0.05	11	11	0.92	6.8	9.7	1.0	4.1	0.29	2.6	0.61	2.4	3.8			
Sc	<0.02	0.26	<0.04	<0.03	<0.03	<0.05	<0.07	<0.03	0.15	<0.03	<0.02	<0.04	0.06	<0.03	<0.03	<0.06			
V	<2.5	110	<4.6	<2.1	<5.7	<5.6	<3.0	<3.8	<5.3	<2.6	15	<3.1	<4.1	<3.3	<3.5	<2.3			
Cr	49	35	32	18	70	62	21	19	52	21	33	24	33	13	16	19			
Mn	<5.9	20	<6.6	<3.5	<5.5	<6.8	<5.3	<5.0	5.9	<3.2	6.3	<3.7	<6.9	<3.4	<3.4	<5.7			
Fe	1600	7560	<150	3300	1980	5900	920	2600	2900	520	3000	9200	210	<140	<140	<240			
Co	36	29	25	72	340	870	1400	14	460	110	23	140	320	120	440	420			
Ni	740	120	2000	2400	4400	4000	1000	190	3000	910	63	1900	990	670	1100	1500			
Cu(%)	98	60	79	69	81	77	97	50	78	83	58	91	90	100	96	100			
Zn	35	260	220	180	180	260	130	400	190	210	99	110	77	43	74	59			
As(%)	1.9	0.77	1.4	1.9	2.7	0.64	1.8	0.26	0.014	0.87	0.030	1.5	0.39	0.64	0.74	1.0			
Se	29	23	30	24	110	98	45	13	97	64	22	18	50	40	66	58			
Br	<5.7	15	120	<5.4	260	100	18	290	330	29	66	12	79	<3.2	<17	<5.9			
Ag	150	37	2300	230	90	270	630	860	1300	320	460	400	350	240	170	310			
In	3.0	2.1	1.1	2.6	31	22	19	2.9	<0.41	3.1	0.80	5.9	14	2.7	7.5	9.3			
Sn(%)	<0.007	0.044	4.9	0.031	<0.008	0.16	0.057	5.4	<0.013	7.6	8.9	0.089	0.049	<0.010	0.059	<0.015			
Sb	310	190	330	380	13	390	1100	870	12	420	200	750	500	510	470	580			
La	<0.75	1.1	<0.22	<0.77	<0.34	<0.53	<0.80	<0.32	<0.34	<0.51	<0.19	<0.94	<0.67	<0.44	<0.69	<0.79			
Sm	<0.19	0.34	<0.16	<0.17	<0.07	<0.15	<0.19	<0.12	<0.08	<0.21	<0.07	<0.15	<0.15	<0.11	<0.15	<0.16			
Au	19	17	7.9	8.3	0.73	4.5	9.8	26	0.22	38	14	16	68	49	62	62			
Hg	2.8	2.2	2.9	2.9	12	10	4.4	1.5	10	7.6	2.3	2.2	5.5	3.5	7.7	6.3			
Th	<0.10	0.63	<0.35	<0.13	<0.09	<0.28	<0.24	<0.16	<0.25	<0.21	<0.14	<0.17	0.08	<0.15	<0.13	<0.23			

き、定量値が求められた遺物について示す。Na と Fe の濃度は金属部、茶錆部、緑錆部と順に増加する傾向があった。一方 Co と Au の濃度は逆に金属部の方が錆部より高濃度になっていた。

図 4 に全ての遺物について金属部と錆部に分けて各元素濃度の平均をとり、金属部と錆部の濃度比を求めたものを25元素について示す。U 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。Na, V, Sm, Th, Mn, La, Sc, Al, U, Fe の10元素は金属部より錆部で濃度が5～20倍増加していた。逆に, Au, Ag, Cu, In, Hg, Se, Sb, Ni, Co の9元素は金属部より錆部で濃度が減少していた。そして, Cr, Zn, Sn, Cl, Br, As の6元素の濃度はどちらともいえなかった。

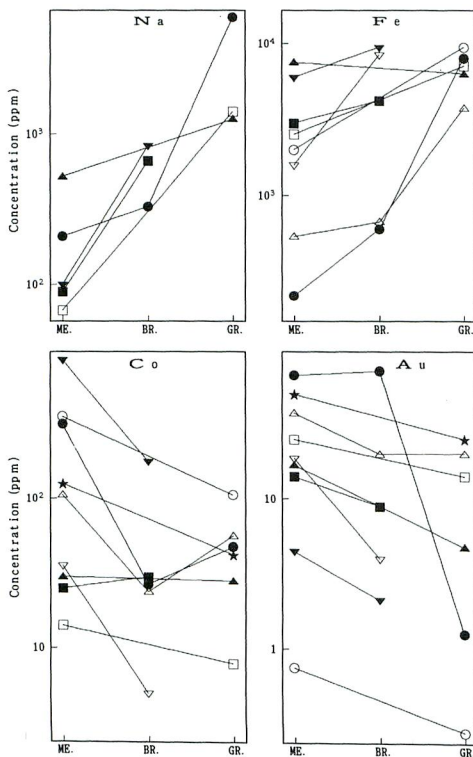


図 3 金属部と錆部の元素濃度分布

ME.: 金属部, BR.: 茶錆部, GR.: 緑錆部
▽: 遺物 A, ▲: B, ○: E, ▼: F, □: H, △: J, ■: K, ●: M, ★: N

Fig. 3 Distribution of concentration of elements in metallic and rust parts.

ME. is metallic part. BR. is brown rust part.
GR. is green rust part.

Remain symbol ▽: A, ▲: B, ○: E,
▼: F, □: H, △: J, ■: K, ●: M,
★: N

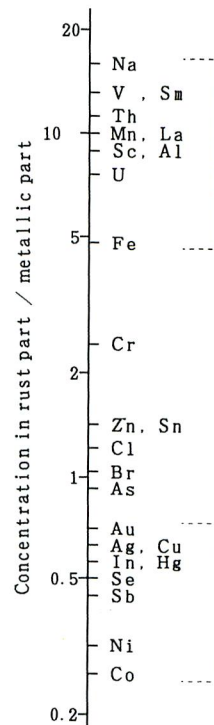


図 4 錆部と金属部の濃度比

Fig. 4 Concentration ratio in rust part to metallic part.

4. まとめ

機器中性子放射化分析 (INAA) を考古学的な銅及び青銅器試料に適用して多元素・同時定量する場合の分析上の問題点と遺物中での微量元素の分布について検討を行った。

5 秒間照射及び 5 時間照射の 2 種類の照射条件と、通常の γ 線スペクトロメトリ及びコンプトンバックグラウンドを低減させる反同時測定法の 2 種類の測定法を組み合わせることにより、37 元素の分析を試みて 33 元素が定量できた。Cu が主成分のため、Co を定量する際に高速中性子による妨害核反応の補正を行った。

遺物内での元素の均一性は Cl を除いてほぼ良好であった。遺物の年代による元素濃度の違いが、いくつか見い出された。これについては更に検討し、産地同定の可能性を探りたい。

金属部と錆部の元素濃度を比較すると、Na など 10 元素は金属部より錆部で濃度が 5 ～ 20 倍増加していた。逆に Co など 9 元素は金属部より錆部で濃度が減少していたことがわかった。

謝 辞

本研究を行うに当たり、実験に協力して頂いた武蔵工業大学卒研究生の小島正敏君に感謝致します。

参 考 文 献

- 鈴木章悟・本多庸郎・平井昭司(1978) アンチコンプトン型 γ 線スペクトロメータにおける同時・反同時計数スペクトルの同時測定法. *Radioisotopes* 27: 268-270.
- 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: 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: 315-318.
- 鈴木章悟・平井昭司(1991) 放射化分析のための気送管制御システム. *Radioisotopes* 40: 150-152.
- 鈴木章悟・桂木夏子・平井昭司(1991) 機器中性子放射化分析による魚肉粉末標準試料の分析. *分析化学* 40: 421-424.
- 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: 667-673.
- 山崎一雄(1982) 銅鏡、銅鐸など青銅器の化学成分. *考古学と自然科学* 15: 13-21.
- Suzuki, S., Hirai, S. (1987) "New γ -Ray Spectrometry System (GAMA-IV) for Neutron Activation Analysis" *Anal. Sci.*, Vol. 3: 91-92.

Determination of multielement in archaeological copper and bronze wares by instrumental neutron activation analysis

Shogo SUZUKI¹⁾, Shoji HIRAI¹⁾ and Yoshimitsu HIRAO²⁾

- 1) Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology, Ohzenji 971, Asao-ku, Kawasaki-shi, kanagawa 215, Japan
- 2) Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, Ueno Park 13-27, Taito-ku, Tokyo 110, Japan

Multielements in archaeological copper and bronze wares were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA). Analyzed 16 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 remain. These samples (ca. 50 mg) were irradiated for both a short time (5 s) and a long time (5 h) at Musashi Institute of Technology Research Reactor (MITRR). The activated samples were measured by conventional gamma-ray spectrometry using a coaxial Ge detector and anticoincidence counting spectrometry using a coaxial Ge detector and a well type NaI(Tl) detector. Concentrations of 33 elements (Cu, Cl, Al, Sn, Fe, As, K, Na, Ni, Ag, Co, Sb, Zn, Br, V, Zr, Mn, Cr, Ce, Se, Mo, Au, In, Nd, U, Hg, La, Th, Sm, Hf, Sc, Eu, Lu) were determined by these methods. The concentrations of Na, V, Sm, Th, Mn, La, Sc, Al, U and Fe increased 5~20 times from the metallic parts to the rust parts. While the concentrations of Co, Ni, Sb, Se, Hg, In, Cu, Ag and Au decreased from the metallic parts to the rust parts.