

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：82620

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21657

研究課題名(和文)放射光を用いた中央アナトリア出土鉄器に対する生産地同定法の開発

研究課題名(英文) Investigation of New Methodology for Provenance Study of Central Anatolian Iron/Steel Objects Using Synchrotron Radiation Methods

研究代表者

増淵 麻里耶 (Masubuchi, Mariya)

独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所・文化遺産国際協力センター・アソシエイトフェロー

研究者番号：50569209

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は鉄製埋蔵文化財の製作地推定のための新しい手法の開発を目指し、ヒッタイト文明の本拠地中央アナトリア出土鉄器を用いた放射光高エネルギー蛍光X線分析を実施した。その結果、多くの資料からバリウムやランタンなどの重元素が検出された。さらにマッピング測定を行ったところ、これらの元素の製品内部での分布挙動が必ずしも一致しないことがわかった。これは、製作段階あるいは埋蔵環境での製品への混入過程が異なる可能性を示唆している。また、放射光X線マイクロCT測定もあわせて行い、非破壊での製品内部状態の観察の可能性を検討したところ、鍛冶技術の推定に役立つ非金属介在物分布についても十分な情報を得ることが出来た。

研究成果の概要(英文)：This research has demonstrated technical applicability of synchrotron high-energy X-ray fluorescence (SR-HE-XRF) analysis for possible provenance study of ancient iron/steels and also synchrotron X-ray micro computed tomography (CT) for their non-destructive technical examination using iron/steel objects unearthed at an archaeological site in Central Anatolia, the Hittites' heartland. The SR-HE-XRF analyses undertaken at BL08W, SPring-8, revealed that the vast majority of iron/steel objects contain heavy metals such as barium and lanthanum. Furthermore, SR-HE-XRF mapping illustrated that the distribution patterns of these heavy metals are not necessarily identical, which indicates they were contained in the objects in a different way. Also, the synchrotron X-ray micro-CT imaging conducted at BL20B2 successfully provided reconstructed images sufficient for the identification of distribution patterns of slag inclusions being important for technical examination especially about forging.

研究分野：文化財科学、科学技術史

キーワード：製鉄技術 鍛冶技術 非破壊分析 放射光分析 高エネルギー蛍光X線分析 放射光X線μCT

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 中央アナトリアを含む古代西アジアでは、青銅器時代後期から鉄器時代初頭にかけて（紀元前1千年紀初頭）はまだ、鉄鉱石を半溶融状態で還元し、生成した海綿状塊鉄から鉄滓・不純物等を排出して錬鉄を得る製鉄法が行われていたと考えられている。しかし、実際にこの仮説を証明するような炉址などの遺構・遺物の出土例は数えるほどしかなく、当時の西アジア各地での製鉄技術の詳細や時代ごとの技術変遷が判然としない状況が続いている。また、鍛冶技術についても、その解明には鉄器資料断片のサンプリングが必要であることから、体系的な研究がほとんど行われていない。

(2) 研究代表者による中央アナトリア出土鉄器の鍛冶技術に関する理化学的手法を用いた研究の結果、アナトリアの青銅器時代から鉄器時代への移行期にあたる時代に、技術的断絶が存在する可能性が高いことが分かった(Masubuchi 2016)。この断絶期は「鉄を初めて利用した文明」として知られるヒッタイト帝国の崩壊時期と重なり、ヒッタイト以降のアナトリアにみられる新しい製鉄（鍛冶）技術はどこから来たのかという技術史上の新たな問題が浮上した。

(3) 従来、金属製考古遺物の産地を明らかにするための理化学的手法として、遺物に含まれる鉛の同位体比を用いた産地推定が行われている。しかし、銅・青銅器などと比べると鉄器に含まれる鉛は微量であり、遺物から採取するサンプル量が多く必要であることや、鉛の単離の難しさ、コンタミネーションの問題など（平尾 1994）を抱えている。

### 2. 研究の目的

(1) ヒッタイト崩壊後の新たな鉄器文化の起源を考える際、別地域からの製品搬入によるものか、技術者集団の移動によるものかで考古学的解釈に大きな違いが生じる。一般に、出土遺物が当該地域で製作されたかどうかは、考古学的には遺物の形態分類によって判断されるが、錆化しやすい鉄器の場合には本アプローチの適用が難しい。このような背景から本研究では、鉄器が製作された場所の判別につながる化学種或いは組成比の特定を目標とする。

(2) 特に本研究では、高輝度・高エネルギーの放射光を用いた重元素の非破壊微量分析法の応用を目指す。116 keV 以上のエネルギーを持つ励起光を用いることで、従来法ではL線で見ることのできなかったルテニウムからウランまでの重元素のK線を励起することができる（寺田、中井 2004）。これを利用し、遺物内部に散在する非金属介在物、腐食層、メタルの不純物として存在する重金属について、非破壊で組成分析と元素分布の把握が可能かどうか、また、組成から製作地の違いを判断することが可能かどうか検討し、今後の研究の発展性を検討する。

### 3. 研究の方法

(1) メタル内部の非金属介在物は、鉄器を製作する過程で添加されたフラックスや、工房内の土砂などの表面付着物であると考えられる。つまり、鉄鉱石とは異なる地質学的起源を有し、鍛冶工房ごとに特徴が異なる可能性が高い。また、非金属介在物は製品の鍛造方法により特定のパターンをもって分布するため、これを観察すれば、折り返し鍛錬等の鍛造技術が適用されたか否かがわかる。本研究では、公益財団法人高輝度光科学研究センター / SPring-8 が近年開発を進める X 線マイクロ CT 測定を用い、メタル内の非金属介在物の分布パターンを把握するとともに、放射光高エネルギー蛍光 X 線 3D マッピング法を新たに開発し、実資料の非破壊測定を行い、重元素組成と元素分布の把握を試みる。そして可能であれば、重元素と非金属介在物の分布の相関の有無を明らかにする。

(2) 放射光を用いた組成分析の結果に対して考古学的および技術史的考察を行うため、本鉄器資料が出土したトルコ共和国カマン・カレホック遺跡の発掘記録の調査を行い、過去の発掘調査ですでに検出されている工房址をデータベース化し、組成比較の対象となりうる資料（工房址から検出された炉壁片、鉄滓等）の特定および分析を行う。

### 4. 研究成果

(1) 放射光高エネルギー蛍光 X 線分析  
鉄器資料内部の微量重元素組成に関する放射光高エネルギー蛍光 X 線分析を、SPring-8 の BL08W にて実施した。予備測定では小口方向の断面が見える形で鉄器資料をサンプリングし、断面上でメタルの残存が目視確認できる部位を分析範囲の目安として測定を行った。この予備測定では、測定面に対し 45° の角度で放射光を照射し、半導体検出器を入射角に対し 90° の位置に設置した。この設定では資料表面のみならず、放射光が透過した表面近傍数 mm 深さの組成情報も検出器が拾うことになる。その結果、分析に供した 35 点の鉄器資料のうち 32 点からバリウム (Ba)、およびランタン (La) などの重元素が検出された（図 1）。

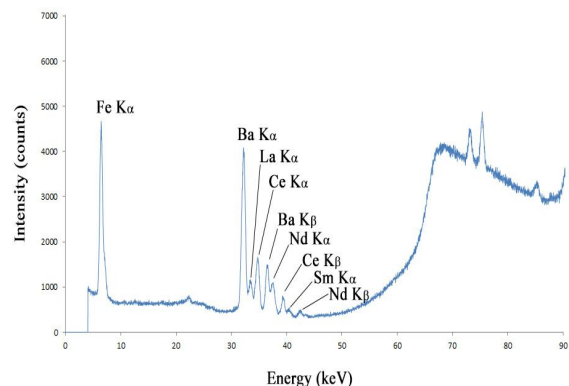


図 1 鉄器資料より得られた高エネルギー放射光蛍光 X 線スペクトルの例

## (2) 放射光蛍光 X 線マッピング測定

次に同ビームラインにて実施した放射光実験では、資料の微量元素分布の把握を目的としたマッピングシステムの開発を行い、実資料の測定を試みた。装置条件を工夫し、最終的にはスリットで縦横それぞれ約 500  $\mu\text{m}$  に絞った放射光を測定面に垂直に照射した。YZ ステージで資料を縦横に走査するとともに、入射光に対し 90°の角度、つまり X 軸方向に 500  $\mu\text{m}$  幅のコリメーターを配置し、奥行き方向の組成情報の空間的範囲を限定して測定を行った (図 2)。

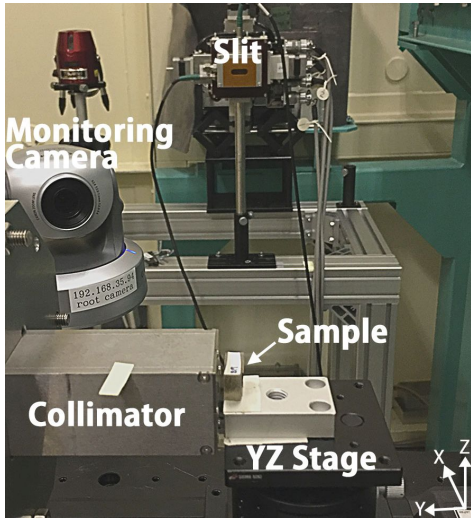


図 2 放射光高エネルギー蛍光 X 線 3D マッピング装置写真

(3) 本システムを用いて計 3 点の鉄器資料に対するマッピング測定を実施した。予備測定で検出された重元素のうち、バリウムとランタンのピーク強度 (cps) をもとに作成した資料小口面のマッピング像の例を図 3 と図 4 に示す。この資料においてバリウムは金属外縁部の腐食層に多く分布し、ランタンは金属中心部に多くみられることがわかる。他の資料では、バリウムが金属内部に点在する例もあった。いずれにせよ、本研究期間内にマッピング測定を行った資料全てに共通して認められた特徴は、バリウムとランタンの分布挙動が必ずしも一致しないことであった。即ちこれらの重元素は、鉄器資料への混入過程が異なる可能性が高い。

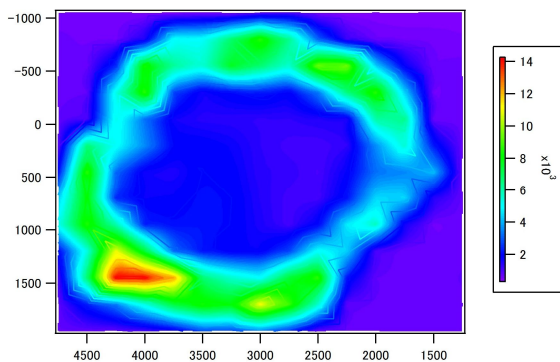


図 3 バリウムの 2 次元マッピング結果

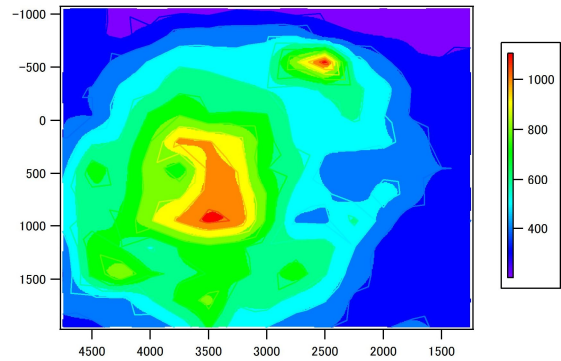


図 4 ランタンの 2 次元マッピング結果

## (4) 放射光 X 線マイクロ CT 測定

SPring-8 のビームライン BL28B2 および BL20B2 にて、X 線マイクロ CT 測定を実施した。初めに利用した BL28B2 では、測定に供した鉄器内部の再構成画像は得られたものの、測定条件を調整しても非金属介在物の分布が判別できなかった (図 5)。本結果を踏まえ、より高分解能の画像が得られる BL20B2 にビームラインを変更し測定を行ったところ、図 6 のように、製品外表面を覆う腐食層のみならず、金属 (白色部) とその内部の非金属介在物 (黒色の点) の分布も観察可能な明瞭な再構成画像を得ることができた。

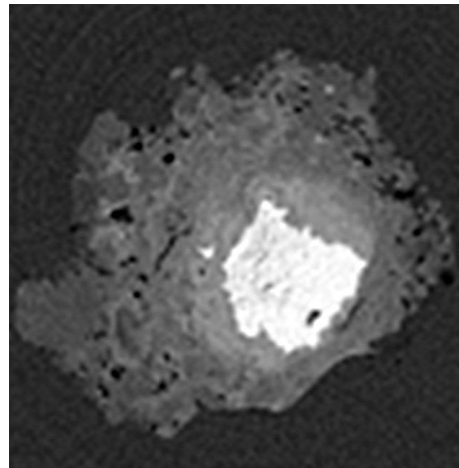


図 5 BL28B2 で得られた資料断面 CT 像

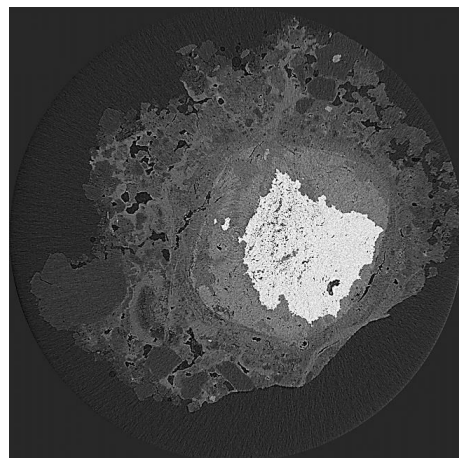


図 6 BL20B2 で得られた資料断面 CT 像

(5) 本研究期間内に行った元素マッピングは空間分解能がまだ低く、試料内部に多く検出されたランタンが非金属介在物由来かどうかについて、放射光 X 線マイクロ CT 測定による分布像との比較から判断するには至らなかった。また時間的制約のため、検出された微量重金属元素の定量性についての評価を行うこともできなかった。今後、重元素を用いた実資料の特性化を行う際に必要不可欠なプロセスであるため、研究の継続がのぞまれる。

(6) 鉄器資料の特性化の基礎研究として、資料が出土したカマン・カレホユック遺跡の炉址・工房址に関する発掘記録の調査を行った。将来的には、今回特定した工房址から採取保管されている炉壁片、鉄滓等に対しても放射光高エネルギー蛍光 X 線分析を行い、ランタノイド元素を中心とした重金属組成について鉄器資料との比較を行うことで、当該鉄器が遺跡内で製造された可能性があるのかどうかなどの判別を行い、考古学的議論につなげたい。

#### <引用文献>

Masubuchi Mariya, Diachronic changes in iron and steel production and cultural transitions in Central Anatolia, 1650-550 BC, in light of a new archaeometallurgical investigation of iron and steel at Kaman-Kalehöyük”, PhD Dissertation at University College London, 2016

平尾良光、出土鉄器の鉛同位体比法による原産地の推定研究成果報告書、1994、16-18

寺田靖子、中井泉、高エネルギー蛍光 X 線分析、放射光、Vol.17 No.6、2004、323

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Mariya MASUBUCHI, The Chemical Characterization of Iron and Steel Objects from Kaman-Kalehöyük, Anatolian Archaeological Studies, 査読有, 20, 2017 pp.51-62.

〔学会発表〕(計5件)

増淵麻里耶, 中央アナトリアにおける製鉄文化解明の試み(9)-カマン・カレホユックでこれまでに発見された炉址・金属工房址について-, 第28回トルコ調査研究会, 学習院大学, 2018.3.26.

Mariya MASUBUCHI, An Archaeometallurgical Study of Iron/Steel Objects from Kaman-Kalehöyük in Central Anatolia, The 9th International Conference on the Beginning of the Use of Metals and Alloys (BUMA-IX), Dong-A University, 2017.10.16-19.

増淵麻里耶, 中央アナトリアにおける製鉄文化解明の試み(8) - 放射光を用いた鉄製品の組成分析と非破壊観察方法の開発, 第27回トルコ調査研究会, 学習院大学, 2017.3.5.

増淵麻里耶, LA-ICP-MS を用いた鉄製文化財の組成分析 - トルコ共和国出土古代鉄製品の特性化への応用, 日本分析化学会第65年会, 北海道大学, 2016.9.16.

増淵麻里耶, 中央アナトリアにおける製鉄文化解明の試み(7) - 鉄製品の化学組成からの考察 -, 第26回トルコ調査研究会, 学習院大学, 2016.2.29.

〔図書〕(計0件)  
なし。

〔産業財産権〕  
なし。

○ 出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○ 取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
なし。

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

増淵 麻里耶 (MASUBUCHI, Mariya)  
独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所・文化遺産国際協力センター・アソシエイトフェロー  
研究者番号：50569209

(2) 研究分担者  
なし。

(3) 連携研究者  
なし。

##### (4) 研究協力者

四角 隆二 (SHIKAKU, Ryuji)  
辻 成希 (TSUJI, Naruki)  
伊藤 真義 (ITO, Masayoshi)  
上杉 健太郎 (UESUGI, Kentaro)  
星野 真人 (HOSHINO, Masato)

八木 直人 (YAGI, Naoto)