

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：32643

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18119

研究課題名(和文)南コーカサスおよび西アジア地域における銅合金設計技術の変遷および伝播に関する研究

研究課題名(英文) Study on transition and propagation of copper alloy design technology in South Caucasus and West Asia

研究代表者

藤澤 明 (Fujisawa, Akira)

帝京大学・付置研究所・講師

研究者番号：70720960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ジョージアにおいて初期青銅器時代から鉄器時代までの銅合金製資料の合金組成および鉛同位体比の調査を実施した。その結果、検出された銅合金の種類は、純度の高い銅、砒素銅、青銅、銅-錫-砒素合金、銅-アンチモン合金であり、器種によって異なった合金設計が行われている。また、鉛同位体比測定結果と合金種および鉛の含有量の違いより、初期青銅器時代の砒素銅製資料、中期青銅器時代以降の青銅製以外の資料、中期青銅器時代以降の青銅製資料の3つに分類できる。およびは現地生産であると考えられる。は使用した銅鉱石の産地が異なることから、青銅素材もしくは青銅製品を輸入したと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで銅合金の起源については考古学的研究により検証が行われてきた。本研究では、最初期の砒素銅合金がジョージア起源であること、青銅は外部よりもたらされたことが科学的データを元に客観的に示すことが出来た。当時の技術の発展と伝播を明らかにすることにより、金属加工技術史だけでなく、古代世界の成り立ちを考証する一助になり得る。現代社会に続く社会の成り立ちを明らかにすることは、今後のよりよい社会の創造に繋がると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Copper alloy objects from the early Bronze Age to the Iron Age in Georgia were investigated for alloy chemical composition and lead isotope ratio. As a result, the types of copper alloys detected are high-purity copper, arsenic copper, bronze, copper-tin-arsenic alloys, and copper-antimony alloys, and different alloy was designed depending on the type of objects. In addition, from the results of lead isotope ratio measurement, alloy type and amount of lead content, they can be classified into three, 1) arsenic copper materials from the early Bronze Age, 2) non-bronze materials from the Middle Bronze Age, and 3) bronze materials from the Middle Bronze Age. The first and second are locally produced. It is probable that bronze material or bronze products were imported because the provenance of the copper ore used in bronze is different from another groups.

研究分野：保存科学 文化財科学

キーワード：ヒ素銅 青銅 鉛同位体比 コーカサス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

人類の金属利用は、純度の高い自然銅を装飾品として利用したことに始まる。その後、銅を用途に合わせて合金化する技術を得ることで、工具や武器といった利器の特性を飛躍的に向上させることが可能となった。合金化技術は、古代から現代にいたるまで、社会を支える基盤技術として高度な発展を遂げてきている。しかし、その起源地や合金設計技術の歴史の変遷については十分に明らかとなっていない。

一方でコーカサス地方は、西アジアと南ヨーロッパの接点に位置し、古来より東西交易の重要な要衝として機能し、さまざまな文化が交錯すると同時に独特の文化が形成されてきた。図1に示すようにジョージアは西アジアの北端にあることから古い歴史があり、膨大な数の金属資料が発掘されている。その高度な冶金技術、生産量や製作年代の古さからみて、ユーラシア大陸における銅合金の発祥の地の1つと考えられている。

それらの多くを収蔵しているのがジョージア国立博物館(2004年設立)である。これらの資料の多くは、旧ソ連邦時代(1783年以降)に発掘された資料であり、1852年に設立されたコーカサス博物館から引き継がれたものである。また、コーカサス博物館であった1960年代から1970年代にかけて一部の資料については自然科学的な調査が行われているが、初期青銅器時代の資料に偏っており、銅合金利用の時代の変遷に関して十分には明らかとなっていない。そこで、2014年よりジョージア国立博物館と共同で、初期青銅器時代から鉄器時代までの銅合金製資料の調査を実施している。

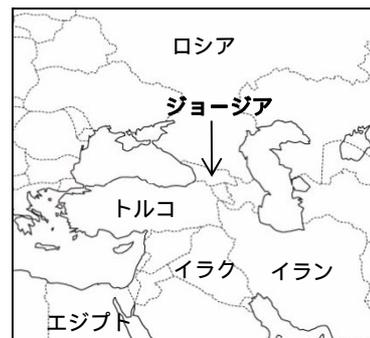


図1 ジョージアの位置

### 2. 研究の目的

本研究は銅合金の起源候補地として、古代ジョージアにおける銅合金の合金設計技術の変遷およびその技術の伝播について明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

調査は3段階で実施し、ジョージア国立博物館における非破壊による定性分析と微量試料採取、本国における定量分析と鉛同位体比分析である。含有元素の定性分析には可搬型蛍光X線分析装置(XRF: Innov-X Systems製 DELTA PREMIUM DP-4000 Ta管球)を使用した。分析モードは2 Beam Mining Plusを使用した。また、ファンダメンタルパラメーター法(FP法)により簡易的ではあるが、各元素の半定量値を算出することが可能である。分析時間は90 secとし、X線の照射範囲は約10mmである。含有元素の定量分析には誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES: Thermo Fisher Scientific製 iCAP7400)を使用した。試料はできる限り内部から採取し、硝酸と塩酸で加熱しながら酸分解し溶液化した。目的とする元素(Cu, Sn, Pb, Zn, As, Sb, Ni)の標準溶液により検量線を作成し、濃度を算出した。鉛同位体比測定には、表面電離型質量分析装置(Finnigan製 MAT262)を使用した。硝酸で溶解した溶液から電着法により鉛を分離し、300ngを分析に供した。イオン化にはリン酸シリカゲル法を用いた。また試料の測定結果は標準鉛SRM-981の同時測定結果を用いて規格化した。

分析対象とするのは主に初期青銅器時代から鉄器時代にかけての銅合金製資料である。剣や斧といった利器、指輪やプレスレットなどの装飾品を対象資料とした。これは合金設計と加工方法の関係を明らかにするためである。さらに、鉱石に含まれる不純物と、意図して混合した合金成分を明らかにするため、スラグを分析対象とした。定性分析を行った資料は193点であり、微量試料採取による定量分析を行った資料は30点、さらに鉛同位体比を測定した資料が13点である。

表1 時代区分と調査した資料の数

Age		Early Bronze Age 35-24th century B.C.	Middle Bronze Age 24-18th century B.C.	Late Bronze Age 17-10th century B.C.	Late Bronze-Early Iron Age 10-7th century B.C.
Type	Weapon&Tool	10	17	30	26
	Accessory	6	16	21	51
	Slag	0	0	3	4
	Others	0	0	1	8
Object number		16	33	55	89
	Total			193	

### 4. 研究成果

#### 4.1. 検出された合金種

当該地域の銅鉱石には、わずかに亜鉛(<1mass%)を含むことが知られている。しかし、過去に保存修復処置が施されている資料では、さらに多くの亜鉛が検出される。これは、保存修復処置において亜鉛電極を使用した電解処置が行われたためである。よって、保存修復処置が行われた資料に関しては亜鉛の有無については議論できない。また、亜鉛を使用しない保存修復処置

の併用も確認された。

XRFにより検出された銅合金の種類は、砒素銅、青銅、銅 - 錫 - 砒素合金、銅 - アンチモン合金である。合金種は、FP法の半定量結果を使用し、下記の定義にしたがい5種に分類した。

- 純度の高い銅：錫を含まず砒素の濃度が1mass%未満
- 砒素銅：錫を含まず砒素の濃度が1mass%以上
- 青銅：錫を含み砒素の濃度が1mass%未満
- 銅 - 錫 - 砒素合金：錫を含み砒素の濃度が1mass%以上、
- 銅 - アンチモン合金：アンチモンが5mass%以上

図2より初期青銅器時代から鉄器時代にかけて砒素銅合金が検出され、時代とともにその割合は減少するが長期に亘り使用され続けている。一方で中期青銅器時代に青銅が出現し、砒素銅の減少と相関して増加している。このことから砒素銅から青銅への移行は緩やかに行われたことが明らかとなった。また、中期青銅器時代以降、錫と砒素の両方を含む資料も多い。これは、砒素銅と青銅の両方を素材として再利用した可能性が挙げられる。一方で、銅 - アンチモン合金の利用は限定的である。

次に、器種による銅合金利用の違いを図3に示す。初期青銅器時代については、すべての資料は純度の高い銅もしくは砒素銅製であるが、武器・道具類には砒素量が多い資料がある。中期青銅器時代には、青銅は装飾品類に利用され、武器・道具類にはほとんど使われていない。しかし後期青銅器時代になると一変し、青銅は武器・道具類に多く使われるようになり、その錫含有量も多い。資料製作地の地域性も考慮する必要があるが、青銅利用が装飾品に始まり利器に移行した可能性が高い。これは機械的特性の向上を目指し、より合金濃度を制御しやすい錫の利用に移行したためであると考えられる。また時代とともに利器に比べ装飾品では、錫と砒素の両方を含む銅 - 錫 - 砒素合金が多く、再利用材料が使われたと考えられる。装飾品では機械的特性よりも色調整が優先され、合金種そのものは重要でなかったと考えられる。

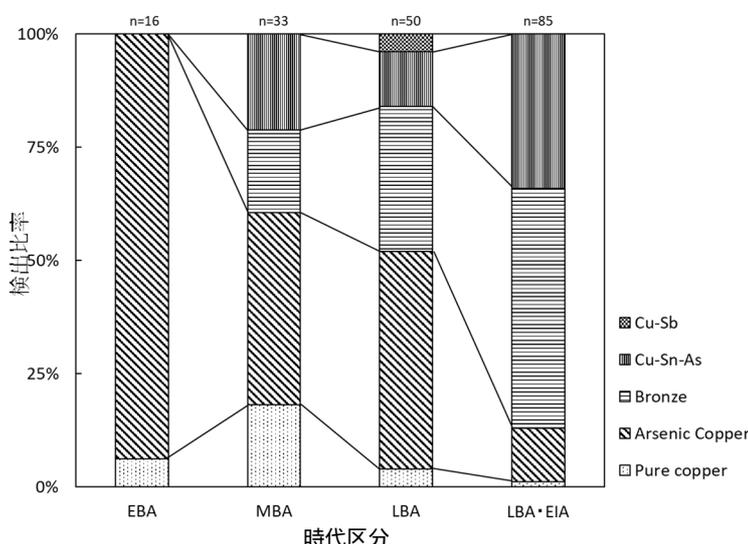


図2 各時代に使用された銅合金種

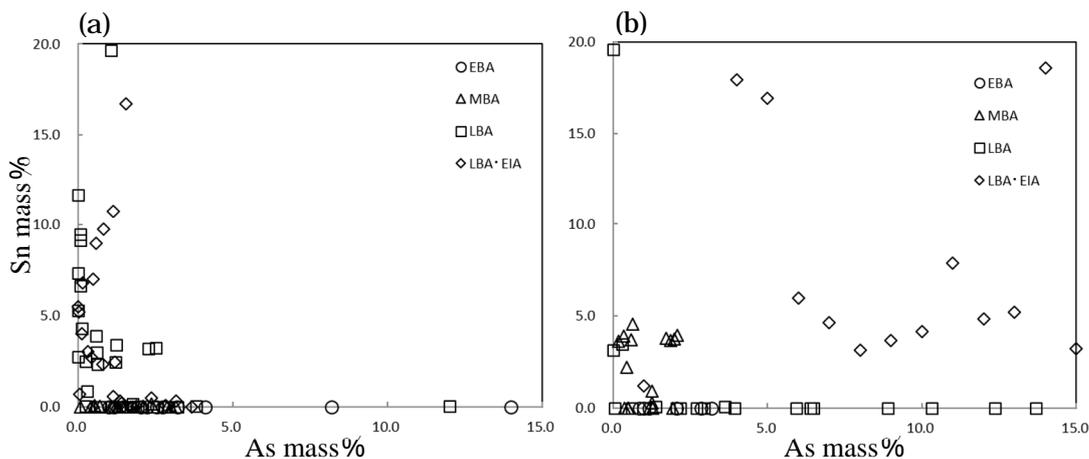


図3 器種による合金利用の差異武器・道具類, (a) 武器・道具類, (b) 装飾品類

#### 4.2. 定量分析

XRFによって得られた半定量値とICP-OESによって得られた定量値を比較した結果を表2に示す。過去に修復された資料については上述の理由で亜鉛を削除している。修復が行われた資料の錫量に着目すると、表面から得られた半定量値よりも内部から得られた定量値が低い。これは酸処理によって表面層に錫が偏在しているためと考えられる。その他についてはバラツキがあるものの定性的にはよい一致を示す。また、多くの資料において鉛の含有量は1%以下であり意図した添加はされていない。

表2 合金組成の定量値

Sample No.	Museum No.	Type	Site	Conservation	Age	XRF						ICP-OES							
						Cu	Sn	As	Pb	Sb	Zn	Ni	Cu	Sn	As	Pb	Sb	Zn	Ni
1	94-10-30	Bracelet	Sachkhere	done	EB	99.1	0.0	0.9	0.1	0.0	-	0.0	98.03	0.00	1.83	0.04	0.09	-	0.02
2	94-10-47	Axe	Sachkhere	done	EB	85.9	0.0	14.0	0.0	0.1	-	0.0	93.81	0.00	6.08	0.00	0.11	-	0.00
3	8-58:7	Axe	Ureki	done	MB	99.7	0.0	0.1	0.1	0.0	-	0.1	99.78	0.00	0.09	0.00	0.05	-	0.08
4	8-58:8	Axe	Ureki	done	MB	97.2	0.1	2.4	0.2	0.0	-	0.1	96.50	0.03	3.19	0.00	0.14	-	0.15
5	9-59:10	Pin	Qvasatali	done	MB	96.9	2.2	0.4	0.4	0.0	-	0.1	99.18	0.33	0.11	0.28	0.04	-	0.07
6	9-59:12	Pin	Qvasatali	done	MB	94.4	4.6	0.6	0.4	0.0	-	0.0	99.61	0.23	0.02	0.12	0.02	-	0.01
7	9-59:20	Pendant ring	Qvasatali	done	MB	94.8	3.7	0.6	0.9	0.0	-	0.1	98.89	0.30	0.12	0.63	0.03	-	0.02
8	9-59:159	Pin	Qvasatali	done	MB	93.3	4.0	2.1	0.6	0.0	-	0.0	98.13	0.83	0.59	0.43	0.01	-	0.01
9	9-59:167	Pendant ring	Qvasatali	done	MB	94.0	3.8	2.0	0.1	0.1	-	0.1	97.92	0.43	1.46	0.06	0.02	-	0.12
10	9-59:168	Pendant ring	Qvasatali	done	MB	94.2	3.7	1.9	0.0	0.1	-	0.1	98.47	0.13	1.21	0.00	0.06	-	0.13
11	9-59:169	Pendant ring	Qvasatali	done	MB	94.2	3.8	1.7	0.1	0.1	-	0.1	95.81	2.86	0.96	0.07	0.18	-	0.11
12	9-59:170	Pendant ring	Qvasatali	done	MB	95.8	3.6	0.2	0.4	0.0	-	0.0	92.05	5.33	2.25	0.00	0.26	-	0.11
13	9-59:209	Pin	Qvasatali	-	MB	99.2	0.0	0.4	0.0	0.3	0.1	0.1	95.98	0.00	3.77	0.00	0.17	0.04	0.03
32	17-30-15	Dagger	Sasireti's hoard	done	LB	99.6	0.0	0.2	0.1	0.0	-	0.0	99.44	0.08	0.29	0.05	0.13	-	0.00
31	17-30-9	Flat axe	village Sasireti	-	LB	94.5	3.4	1.2	0.5	0.0	0.3	0.1	96.53	2.05	0.96	0.36	0.08	0.03	0.00
15	53-68:1	Slag	Marneuli's region	done	LB	99.9	0.0	0.1	0.1	0.0	-	0.0	99.89	0.00	0.03	0.00	0.07	-	0.01
16	9-48:3	Slag	village Gogoleisubani	-	LB	99.4	0.0	0.3	0.0	0.0	0.4	0.0	99.86	0.00	0.02	0.00	0.06	0.04	0.01
17	34-59:2	Slag	village Darkveti	done	LB	99.7	0.0	0.2	0.1	0.0	-	0.1	99.63	0.00	0.14	0.12	0.04	-	0.06
18	94-10-51	Dagger	Sachkhere1910	done	LB	87.4	0.0	12.0	0.3	0.1	-	0.1	93.93	0.00	5.78	0.00	0.21	-	0.08
19	11-32:49	Axe	Central-Caucasus	-	LB	78.4	19.6	1.1	0.0	0.0	0.7	0.2	93.66	6.00	0.18	0.01	0.00	0.05	0.09
20	1-36:45	Sword	from Museum of Metekhi	-	LB	86.7	11.7	0.0	1.1	0.0	0.5	0.0	87.95	11.27	0.06	0.64	0.00	0.05	0.03
21	1-38:14	Slag	village Kalvati	-	LB-EI	99.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	99.65	0.01	0.02	0.00	0.06	0.21	0.05
22	8-53:1	Slag	village Lesitchine	-	LB-EI	99.2	0.0	0.6	0.0	0.0	0.2	0.0	99.92	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.01
23	13-46:26	Slag	village Qvishari	done	LB-EI	99.9	0.0	0.0	0.0	0.0	-	0.0	99.93	0.00	0.00	0.00	0.05	-	0.02
24	11-32:29	Colchian Axe	Svaneti	-	LB-EI	79.9	16.7	1.5	1.5	0.0	0.3	0.0	90.97	8.52	0.25	0.18	0.00	0.07	0.01
25	6-02-75-988	dagger	Racha Ghari	done	LB-EI	93.1	0.3	3.2	3.3	0.1	-	0.1	92.66	0.15	5.06	1.92	0.18	-	0.03
26	26-29:8	Slag	village Nosiri	-	LB-EI	99.6	0.0	0.1	0.0	0.0	0.3	0.0	99.79	0.00	0.04	0.00	0.04	0.11	0.01
27	1-29:5	Bracelet	Uriatubani	-	LB-EI	94.6	2.2	0.1	2.3	0.1	0.6	0.0	95.43	1.41	0.17	0.79	0.12	0.04	0.03
28	1-29:6	Bracelet	Uriatubani	-	LB-EI	88.4	10.3	0.3	0.6	0.0	0.3	0.0	91.53	7.89	0.21	2.26	0.00	0.10	0.01
29	18-32:143	Bracelet	Atskuri	-	LB-EI	96.6	0.0	2.7	0.0	0.0	0.5	0.1	95.67	0.00	4.08	0.00	0.11	0.04	0.10
30	18-32:145	Bracelet	Atskuri	-	LB-EI	95.9	0.0	3.4	0.0	0.0	0.3	0.3	95.40	0.00	4.29	0.00	0.08	0.03	0.20

4.3 鉛同位体比

測定結果を図4に示す。資料に含まれる鉛は微量であり、銅鉱石由来であると考えられる。測定結果はA式図において直線上に分布し、アナトリアの鉛や銅鉱石の同位体比範囲内に位置することから、範囲は不明であるが同質地域起源であると推定できる。また、A式図およびB式図より3つのグループに分類できる。

表3に示すように合金種に着目すると、グループAは砒素銅と銅、グループBは銅、砒素銅、銅-錫-砒素合金、グループCは青銅である。また、鉛の含有量に着目するとグループAとBはほとんど含まない。このことからグループCの青銅に使用された銅鉱石は他の合金に使用された銅鉱石とは産地が異なると考えられる。一方で、資料10は砒素銅に青銅を混ぜ再利用したと考えられる。混ぜた青銅の量が少ないためグループBに位置する。

スラグの測定結果は、グループAに3点、グループBに1点が位置する。これらのスラグが発掘された遺跡は、金属製品の生産場所であると考えられており、合金化されていないスラグは金属素材である。よってグループAおよびBに含まれる製品は、在地生産品であると考えられる。一方で、錫が当該地域では産出されないことを考慮するとグループCが輸入品であるか輸入材料で製作された可能性が高い。また、アナトリアの鉱石情報とよく一致することから、アナトリアにおいて銅と錫を合金化し、青銅素材もしくは製品としてジョージアに輸入した可能性が高いと考えている。

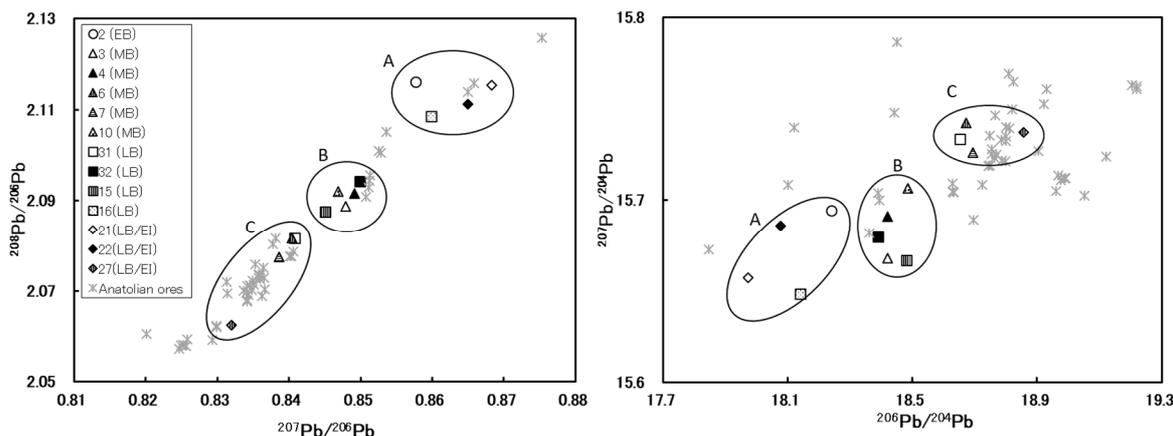


図4 アナトリア産の鉛・銅鉱石の鉛同位体比との比較 (鉱石データは文献1, 2より引用)

表3 合金組成と鉛同位体比グループ

No.	Shape	Site	Age	ICP-OES						Alloy type	LIR	
				Cu	Sn	As	Pb	Sb	Zn			Ni
2	Axe	Sachkhere	EB	93.81	0.00	6.08	0.00	0.11	-	0.00	Cu-As	A
3	Axe	Ureki	MB	99.78	0.00	0.09	0.00	0.05	-	0.08	Cu	B

4	Axe	Ureki	MB	96.50	0.03	3.19	0.00	0.14	-	0.15	Cu-As	B
6	Pin	Qvasatali	MB	99.61	0.23	0.02	0.12	0.02	-	0.01	Cu-Sn	C
7	Pendant ring	Qvasatali	MB	98.89	0.30	0.12	0.63	0.03	-	0.02	Cu-Sn	C
10	Pendant ring	Qvasatali	MB	98.47	0.13	1.21	0.00	0.06	-	0.13	Cu-Sn-As	B
32	Dagger	Sasireti's hoard	LB	99.44	0.08	0.29	0.05	0.13	-	0.00	Cu	B
31	Flat axe	Sasireti Kaspi's Region	LB	96.53	2.05	0.96	0.36	0.08	0.03	0.00	Cu-Sn	C
15	Slag	Marneuli's region	LB	99.89	0.00	0.03	0.00	0.07	-	0.01	Cu	B
16	Slag	Gogoleisubani	LB	99.86	0.00	0.02	0.00	0.06	0.04	0.01	Cu	A
27	Bracelet	Uriatubani	LB · EI	95.43	1.41	0.17	2.79	0.12	0.04	0.03	Cu-Sn	C
21	Slag	Kalvati	LB · EI	99.65	0.01	0.02	0.00	0.06	0.21	0.05	Cu	A
22	Slag	Lesitchine	LB · EI	99.92	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.01	Cu	A

以上をまとめると下記となる。

- ・初期青銅器時代から初期鉄器時代に使用された銅合金の種類は、砒素銅、青銅、銅 - 錫 - 砒素合金、銅 - アンチモン合金であり、全時代を通して砒素銅が検出され、青銅への移行は緩やかである。
- ・中期青銅器時代より青銅の利用が始まるが、器種によりその利用には偏りがある。
- ・銅鉱石はアナトリアと同質地域起源であると推定でき、青銅とそれ以外では使用された銅鉱石の産地が異なる。
- ・スラグを含むグループが在地生産、青銅であるグループが輸入品か輸入材料で製作された可能性が高い。
- ・初期青銅器時代の資料と生産遺跡から発掘されたスラグの鉛同位体比が同グループであることから、砒素銅利用の起源地としてジョージア国内の可能性が高まった。一方で青銅は他地域から持ち込まれた可能性が高い。

#### データ引用文献

- 1) Ş. Kuç, A. Cukur, A. T. Ince , Kurşun İzotop Analiz Yöntemleri ve Arkeolojide Uygulamaları, X. ARKEOMETRİ SONUÇLARI TOPLANTISI, Ankara, 89-101, 1994
- 2) Y. Lengeranli, Metallic Mineral Deposits and Occurrences of the Izmir District, Turkey In : H. Erkanal, H. Hauptmann, V. Sahoglu, R. Tuncel (eds.), The Aegean in the Neolithic, Chalcolithic and the Early Bronze Age, 355 - 368 Ankara University, Ankara 2008

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤澤 明・Nino Kebuladze・Nino Kalandaze
2. 発表標題 古代ジョージアにおける銅合金利用と流通
3. 学会等名 日本文化財科学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----