

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 12 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21500990

研究課題名（和文） 微量元素を指標とした文化財鉄器の原料起源の解明

研究課題名（英文） The estimation of origin of feed materials for archeological and cultural property iron with an indicator of trace elements

研究代表者

平井 昭司（HIRAI SHOJI）

東京都市大学・名誉教授

研究者番号：30112981

研究成果の概要（和文）：新しく開発されたエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置により鉄鋼中のヒ素及びアンチモンを数 ppm レベルで精度よく定量できることが明らかとなった。江戸時代の鉄釘を本法と複数の化学分析法とで比較した結果、鉄釘の材質の不均質性があることが判明した。また、東寺（京都）の鎌倉～鎌倉江戸期に使われていた鉄釘を本法で分析した結果、As/Sb 濃度比より 5 つのグループの鉄原料の産地があることが推察できた。

研究成果の概要（英文）： It was found that arsenic and antimony in iron and steel were determined with a good precision at a few ppm of concentration level by using of a new developed energy dispersive X-ray analyzer. Iron nails of the Edo era were analyzed by an X-ray fluorescence analysis with this analyzer and other chemical analysis, an atomic absorption spectrometry, a laser ICP mass spectrometry and a neutron activation analysis. It was estimated by a comparison of these analytical results that the property of the iron nails was heterogeneous. The iron nails used for Toji temple at the Kamakura to Edo era were analyzed. As a results, the origin of feed materials for these nails were divided into five groups by the indicator of As/Sb concentration ratio.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
2011年度	200,000	60,000	260,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：分析化学

科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学

キーワード：文化財鉄器、鉄原料の産地推定、蛍光 X 線分析法、ヒ素、アンチモン、鉄釘

1. 研究開始当初の背景

(1) わが国独自に展開してきた「たたら」の製鉄技法は、西洋から近代製鉄法が導入されてくると、生産性及び経費の観点からその技術は伝承されず、衰退の一途をたどり、製鉄

技術の詳細は不明なところが多い。

(2) 鉄生産技術と政治、経済あるいは文化等との関わりを考察しようとするときには、鉄原料の起源、すなわちその産地推定が非常に

重要であるが、その研究例は非常に少ない。

(3) 鉄原料の産地推定を行うには、鉄関連遺物中に含有する特定の微量元素が有力な指標元素になることが、これまでのわれわれの研究で明らかとなっている。

① 砂鉄を原料とする製鉄からの鉄滓の分析では、チタン及びバナジウムがその産地推定の一助になる。

② 鉄材あるいは鋳化した鉄材の分析では、ヒ素とアンチモンが鉄原料の産地推定の一助になる。

③ 砂鉄あるいは鉄滓中存在している放射性核種をターゲットとして分析し、砂鉄中におけるウラン系列の ^{234}U と ^{230}Th との間に唯一放射非平衡であることから、砂鉄還元過程における炉壁粘土との化学反応の影響の程度を知る新たな情報を得ることができ、ウランとトリウムの濃度比により産地推定の可能性があることを新たに見出している。

(4) 微量元素の定量には原子炉を利用した中性子放射化分析法を利用してきたが、多くの制限があり、数多くの分析に供せられないので、汎用的な蛍光X線分析法の利用の可能性を探る必要がでてきた。

2. 研究の目的

(1) 鉄あるいは鉄滓中に含まれる特定の微量元素（ヒ素、アンチモン、チタン、バナジウム）を簡便に、高感度にかつ正確に定量する蛍光X線分析法を開発する。

① 蛍光X線分析装置によりチタン、バナジウム、ヒ素及びアンチモンの4元素を信頼性高く、ppmレベルで定量するシステムを構築する。

② 構築したシステムにおける分析方法のバリデーションを行う。

(2) 鉄生産技術を解明するために、チタン及びバナジウムあるいはヒ素及びアンチモンを定量し、製鉄に使われた鉄原料（砂鉄あるいは鉄鉱石）の産地推定を行う。

(3) 「たたら」や鍛冶に関連する遺跡に残された遺物により、どのような操業技術（鉄生産や鉄加工など）が行われていたかを解明する。

3. 研究の方法

(1) 開発依頼した蛍光X線分析装置の性能を評価した。

①ヒ素及びアンチモンが数ppmから数100 ppm含有している鉄鋼標準物質を利用して、検量線を作成すると共に、分析能パラメータ（精

度・直線性・検出限界等）の評価を行った。

② 種々の試料形状に対応して分析値を補正できるシステムの性能評価のために、鉄鋼標準物質をさまざまな大きさに切断・分析し、その性能評価を行った。

③ 検出限界値が数ppm以下及び繰返し精度が約10%以下になるように、試料の下に敷くプラスチック膜の選択や解析プログラムの最適な使用方法を検討した。

④ チタンおよびバナジウムについても検討を行う計画であったが、性能を評価するための認証標準物質がなかったことと、鉄滓中のチタン濃度とバナジウム濃度との濃度割合があまりにも大きく、スペクトル上での分離ができなかったことで、計画を中止した。

(2) 江戸時代初期の本願寺からのさまざまな太さの角鉄釘を本装置により分析し、その分析値の真度を評価するため、同一試料を化学分析法（原子吸光分析法あるいはICP質量分析法）、レーザー・ICP質量分析法及び中性子放射化分析法で分析・比較し、本法の妥当性を評価した。

(3) ある条件のもとで本装置による分析が可能であることが判明したことにより、鎌倉・江戸期の東寺に使われていた鉄釘を本法により分析を行い、材質の特徴を調査した。

4. 研究成果

(1) 本研究のために開発依頼し、購入した装置は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置（特注ED-10：X線技術研究所製、2009年10月倒産）で、その主なる仕様は以下の通りである。冷却方式；ペルチェ電子冷却、測定雰囲気；大気、X線管；Wターゲット、管電圧；5~50 kV、管電流；0~2 mA、最大出力；50 W、X線検出器；SSD、照射径；12 mmφ。

① ヒ素の分析条件は、管電圧；25 kV、管電流；2.0 mA、一次フィルター；Al 1 mm、二次フィルター；Al 0.1 mm、測定時間；600 sで行い、収集したX線スペクトルからは、As-k α ；10.544 keVの正味の光電ピーク面積と散乱線14.007~16.993 keV範囲のバックグラウンド面積を算出して、これらの面積比よりヒ素強度比を求めた。

② アンチモンの分析条件は、管電圧；50 kV、管電流；1.0 mA、一次フィルター；Ni 0.5 mm、二次フィルター；Al 0.1 mm、測定時間；3000 sで行い、収集したX線スペクトルからは、Sb-k α ；26.359 keVの正味の光電ピーク面積と散乱線31.088~37.429 keV範囲のバックグラウンド面積を算出して、これらの面積比よりアンチモン強度比を求めた。

(2) 試料に敷くマイラー膜 (厚さ ; 10 μ m) あるいはポリプロピレン膜 (厚さ ; 12 μ m) を選択するかは、ブランク値の結果により決定した。

表 1 マイラー膜のブランク値

マイラー膜	As		Sb	
	As Kα	散乱線	Sb Kα	散乱線
測定回数 : 3 回				
強度 (cps/mA)	0.248 ±0.076	422.0 ±1.7	1.382 ±0.039	46.9 ±0.3

表 2 ポリプロピレン膜のブランク値

ポリプロピレン膜	As		Sb	
	As Kα	散乱線	Sb Kα	散乱線
測定回数 : 10 回				
強度 (cps/mA)	0.252 ±0.032	387.0 ±3.3	0.315 ±0.015	37.4 ±0.5

表 1 にはマイラー膜でのブランク値、表 2 にはポリプロピレンのブランク値を示した。表から明らかなように、ヒ素についてはどちらの膜を使用してもさほど違いはみられないが、アンチモンについてはポリプロピレン膜の方がブランク値が低いことが判明し、この膜を使用して測定することとした。また、実試料の測定においても、測定試料ごとに光電ピーク面積及び散乱線バックグラウンド面積からブランク値を差し引いて、強度比を算出した。

(3) 検量線作成のために表 3 に示す NIST 及び JSS の鉄鋼標準物質を用いた。

表 3 検量線作成のための鉄鋼標準物質

標準物質	認証値(ppm)	
	As	Sb
NIST CRM 1765	10±5	10±5
NIST CRM 1766	35±5	5±2
JSS 169-6	50	
JSS 170-6	310	
JSS 171-6	460	
JSS 172-6		21
JSS 173-6		51
JSS 174-6		101
JSS 175-6		190

① ヒ素の検量線は図 1 のようによい直線性が得られ、本法による分析の可能性が得られた。

As 5点検量線

$$y = 0.00015x + 0.00011$$

$$R^2 = 0.99950$$

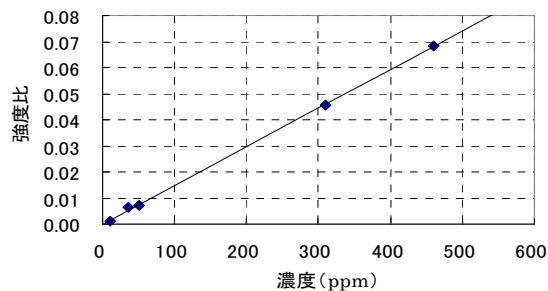


図 1 ヒ素の検量線

② アンチモンの検量線は図 2 のようによい直線性が得られ、本法による分析の可能性が得られた。

Sb 6点検量線

$$y = 0.000230x + 0.000534$$

$$R^2 = 0.999775$$

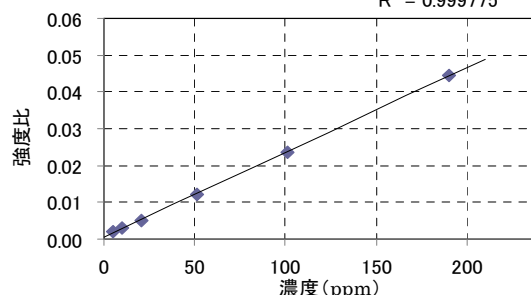


図 2 アンチモンの検量線

③ 本法でのヒ素及びアンチモンの検出限界 ($3/a \times \sigma$) と定量下限 ($10/a \times \sigma$) は、図 1 及び図 2 で示された検量線の傾き (a) と濃度が 0 に近い試料 (本研究ではブランク試料) の 10 回の繰り返し測定の標準偏差 (σ) から算出した。

その結果、ヒ素の検出限界 ; 1.2 ppm, 定量下限 ; 4.0 ppm 及びアンチモンの検出限界 ; 0.7 ppm, 定量下限 ; 2.5 ppm の値を得た。これらの値は目標とする値としては概ね満足する値であるが、さらに低減させるには、機器由来のブランク値を下げることで、ポリプロピレン膜のブランクを下げることで及び測定時間をより長くすることが考えられる。

(4) 検量線の作成に用いた標準物質を 5 回繰り返し測定の時のヒ素及びアンチモンの強度比の相対標準偏差 (RSD) は、次の通りであった。

ヒ素 : 10 ppm-RSD ; 約 7%, 35 ppm-RSD ; 約 2%, それ以上の濃度-RSD ; 1% 以下
アンチモン : 5 ppm-RSD ; 約 14%, 10 ppm-RSD ; 約 6%, それ以上の濃度-RSD ; 1% 以下

これらの結果より、両元素とも 10 ppm 以上であれば満足な結果が得られることが明らかとなった。

(5) 試料サイズと X 線強度比の関係を調べるため、最大濃度を示す鉄鋼標準物質と最小濃度を示す鉄鋼標準物質を 3 mm 角(9 mm²), 4 mm 角(16 mm²), 5 mm 角(25 mm²), 6 mm 角(36 mm²), 7 mm 角(49 mm²), 8 mm 角(64 mm²), 10 mm 角(100 mm²) に切断して測定を行った。得られた強度比を試料サイズが照射径より十分大きい検量線作成時の強度比(基準)と比較して試料サイズの強度(規格)に対する影響を調べた。

① ヒ素 (460 ppm) における試料サイズと X 線強度の関係を示したのが図 3 である。図中○は As の光電ピーク強度の割合, △は散乱線バックグラウンド強度の割合, □は光電ピーク強度と散乱線バックグラウンド強度との強度比の割合である。図から明らかなように 3 mm 角(9 mm²)以上の大きさでは, 2 %以内で測定できることが判明した。

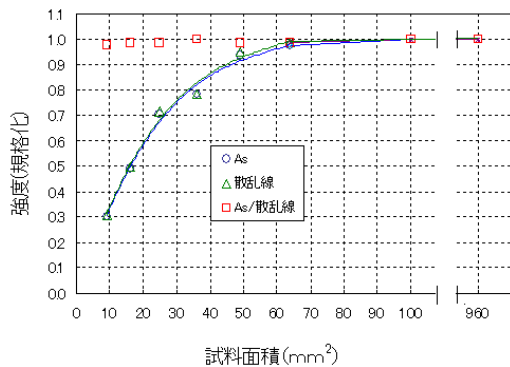


図 3 ヒ素 (460 ppm) における試料サイズと強度の関係

② アンチモン (190 ppm) における試料サイズと X 線強度の関係を示したのが図 4 である。図中○は Sb の光電ピーク強度の割合, △は散乱線バックグラウンド強度の割合, □は光電ピーク強度と散乱線バックグラウンド強度との強度比の割合である。図から明らかなように 3 mm 角(9 mm²)以上の大きさでは, 2 %以内で測定できることが判明した。

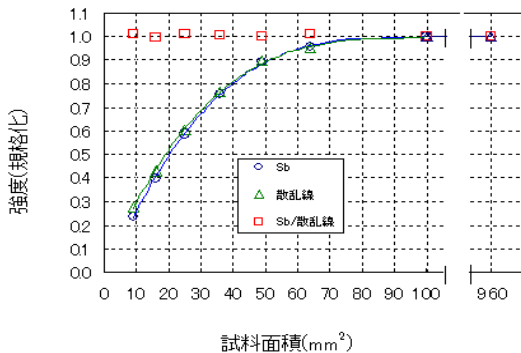


図 4 アンチモン (190 ppm) における試料サイズと強度の関係

③ ヒ素 (10 ppm) における試料サイズと X 線強度の関係を示したのが図 5 である。図から明らかなように 3 mm 角(9 mm²)以上の大きさでは, 基準値よりは約 10 %低めで測定されることが判明した。

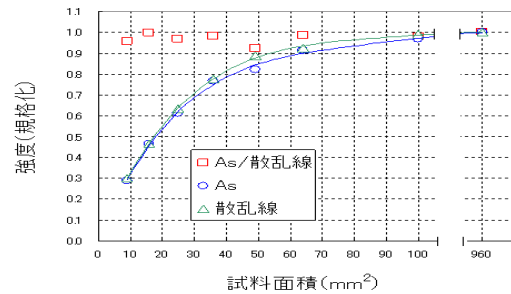


図 5 ヒ素 (10 ppm) における試料サイズと強度の関係

④ アンチモン (5 ppm) における試料サイズと X 線強度の関係を示したのが図 6 である。図から明らかなように 3 mm 角(9 mm²)以上の大きさでは, 基準値よりは約 10 %高めで測定されることが判明した。

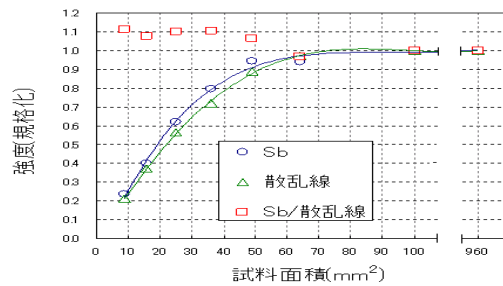


図 6 アンチモン (6 ppm) における試料サイズと強度の関係

⑤ 粒状試料の分析値への影響についても調査を行った。以前中性子放射化分析法 (INAA) で定量した試料と比較した。その結果を表 4 に示す。誤差範囲を含めていずれもよい一致が見られた。

表 4 粒状試料の本法と INAA との比較

As	XRF	INAA	Sb	XRF	INAA
JSS168-7	115±2.2	115±3.0	川鉄テクノIA	94.8±0.7	96.6±3.7
高純度鉄001-5	4.24±1.2	2.89±0.25			

(6) 本願寺で使用されていた種々の径の鉄釘を原子吸光分析法(原子吸光法), レーザー・ICP 質量分析法(LA-ICP-MS), 中性子放射化分析法(INAA)及び本法(XRF)で分析した結果を比較する。分析した鉄釘の径では 3 mm 角より小さいものがあったが, 結果の比較からは削除した。また, それぞれの分析では類似した箇所からのサンプリングであるが, 全く同一ではなく, さらに, 分析視野

も異なる。

① 4つの分析法でヒ素を定量した結果、原子吸光法と INAA に比較して、本法では多少低めに、LA-ICP-MS ではほとんど等しい値を得ることができた。その結果を図7、図8及び図9に示す。図中の斜線は両分析法の値が等しいところを示す。

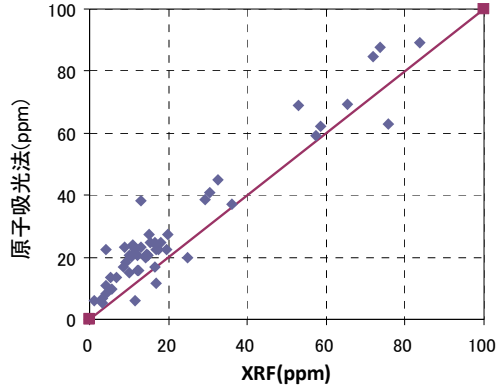


図7 ヒ素の原子吸光法と本法との比較

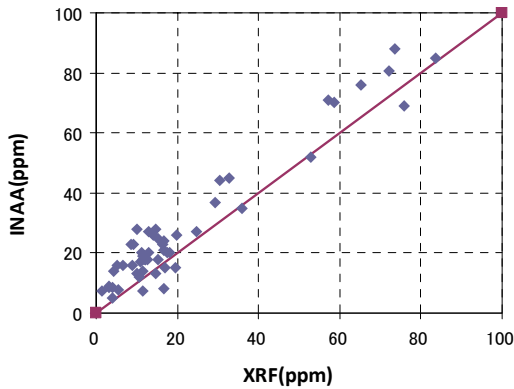


図8 ヒ素の INAA と本法との比較

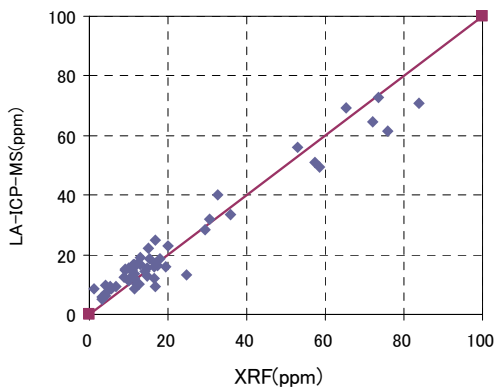


図9 ヒ素の LA-ICP-MS と本法との比較

② 4つの分析法でアンチモンを定量した結果、各分析法での相関はヒ素に比較してあまりよくなく、特に数 ppm レベルではばらつきが大きい。その理由としては、3 mm 角 (9 mm²) 以下の試料が多く、定量下限以下の試料が多かったことに由来すると思われる。ヒ素についても 3 mm 角 (9 mm²) 以下の試料が多く存在

したが、定量値が比較的 20ppm 以上であったことから両法でのばらつきが少なかったことかと思われる。図10には本法と原子吸光法との比較、図11には3 mm 角 (9 mm²) 未満のデータ及び定量下限未満 (2.5 ppm) のデータを削除した図を示した。データ数は減ったが、本法と原子吸光法との間で非常に良い相関 ($R^2=0.969$) があることが分かった。

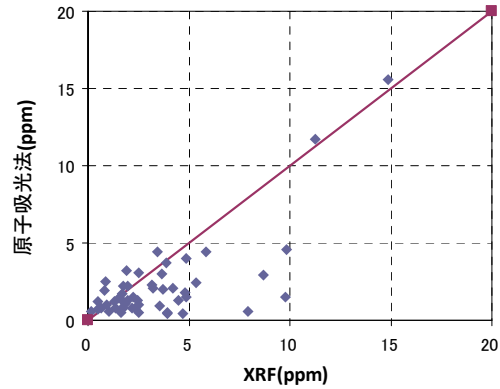


図10 アンチモンの原子吸光法と本法との比較

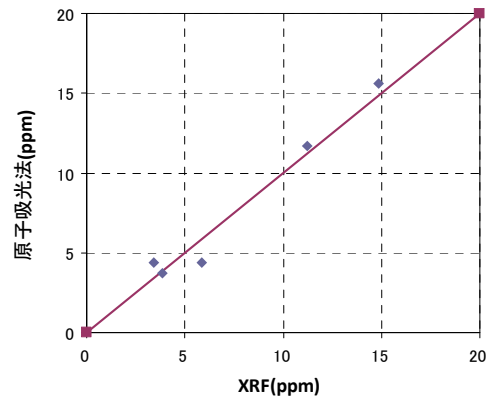


図11 条件に適合したアンチモンの原子吸光法と本法との比較

(7) 江戸初期の本願寺御影堂に使用されていた裏甲鉄釘 (3 本) と瓦鉄釘 (2 本) でいずれも 10 mm 角から 15 mm 角の太い鉄釘試料を本法 (XRF, 5 回分析), LA-ICP-MS (裏・表 1 回分析) 及び ICP-MS (2 回分析) で定量した。①ヒ素についての比較を表5に示す。本法と LA-ICP-MS との間では分析値がよくあっていたが、ICP-MS になると異なっていたものもあった。恐らく鉄釘の不均一性に由来するものと思われる。

表5 ヒ素の3法における比較

As	XRF (ppm)	LA-ICPMS (ppm)	ICPMS (ppm)	ICPMS(再) (ppm)
① 裏甲鉄釘A	21.3 ± 0.7	24.2 ± 2.6	42.7 ± 2.6	39.0
② 裏甲鉄釘B	187 ± 1.2	170 ± 8	202 ± 3	
③ 瓦鉄釘A	23.0 ± 0.8	18.7 ± 5.9	30.2 ± 2.2	
④ 瓦鉄釘B	7.2 ± 0.7	11.6 ± 1.3	14.2 ± 1.6	4.7
⑤ 瓦鉄釘C	21.8 ± 1.3	22.7 ± 2.1	26.2 ± 1.4	

② アンチモンについて比較を表6に示す。ヒ素とは異なり、本法と ICP-MS との間でよく一致していた。また、定量下限以下の値で多くが定量されていたので、分析値のばらつきも大きくなったものと思われる。

表6 アンチモンの3法における比較

Sb	XRF (ppm)	LA-ICPMS (ppm)	ICPMS (ppm)	ICPMS(再) (ppm)
① 裏甲鉄釘A	1.6 ± 0.5	0.6 ± 0.4	2.9 ± 0.2	2.8
② 裏甲鉄釘B	10.9 ± 0.6	10.8 ± 0.6	11.2 ± 0.4	
③ 瓦鉄釘A	2.0 ± 0.4	0.4 ± 0.4	2.1 ± 0.2	
④ 瓦鉄釘B	1.1 ± 0.5	0.1 ± 0.1	1.4 ± 0.1	
⑤ 瓦鉄釘C	1.9 ± 0.3	1.4 ± 0.3	2.2 ± 0.2	

(8) 鎌倉期から江戸中期に教王護国寺(東寺)で使用されていた鉄釘の切断面を本法により1回あるいは3回分析した。表7にはヒ素及びアンチモン濃度の分析結果を示す。ヒ素濃度の範囲は、約10 ppmから約600 ppmと幅広い濃度分布がみられた。アンチモンに濃度の範囲は、約1 ppmから約6 ppmと低濃度であり、変化も少なかった。これらの結果を基に、鉄原料の産地推定が可能なAs/Sb濃度比も表7に示されている。表から明らかなように、As/Sb濃度比が約5から約210と幅広い値が得られている。13試料と検体数は少ないが、類似の値で分類すると5つのグループに分類できると思われる。すなわち、Iグループ(As/Sb濃度比; 5.3~8.0)、IIグループ(As/Sb濃度比; 8.0~13)、IIIグループ(As/Sb濃度比; 39~41)、IVグループ(As/Sb濃度比; 96~113)、Vグループ(As/Sb濃度比; 164~210)のようになる。鉄釘が作成された時代を考えると、同一時代であっても2~3箇所の産地の鉄釘の材料となるものが使用されていたことが推察できると共に、後の修理において別の産地の鉄釘が使われていたことを示唆するものと思われる。

表7 東寺の鉄釘におけるAs濃度、Sb濃度及びAs/Sb濃度比

	種類	As (ppm)	Sb (ppm)	As/Sb	時代	グループ
T-1	瓦釘	645.4±3.2	3.9±0.5	164±21	江戸中期(18C頃)	V
T-2	瓦釘	639.4±2.6	3.0±0.8	210±58	江戸中期(18C頃)	V
T-3	瓦釘	614.1±2.0	5.6±0.9	109±18	江戸中期(18C頃)	IV
T-4	瓦釘	625.2±4.3	5.6±1.2	113±18	江戸中期(18C頃)	IV
T-5	留釘	31.9±1.8	2.4±0.8	13±5	慶長10年頃(1605年)	II
T-6	留釘	167.9	1.8	96	慶長10年頃(1605年)	IV
T-7	留釘	9.3	1.2	8	慶長10年頃(1605年)	I, II
T-8	鏝	24.5	1.9	13	慶長10年頃(1605年)	II
T-9	留釘	169.4	0.9	185	中世?	V
T-10	留釘	23.4	3.8	6.1	中世?	I
T-11	留釘	73	1.9	39	鎌倉?	III
T-12	留釘	8.5	1.6	5.3	鎌倉?	I
T-13	留釘	116.5	2.9	41	鎌倉?	III

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 6件)

- ① 平井昭司, カマン・カレホユックから出土した紀元前20世紀頃の鉄塊の自然科学的分析, 中近東文化センター第21回トルコ調査研究会, 2011年12月18日, 武蔵野スイングホール(東京)
- ② 植松宏紀, 鉄鋼中のヒ素及びアンチモンの蛍光X線分析法によるppmレベルの定量, X線研究懇談会, 2011年10月28日, 九州大学
- ③ 植松宏紀, 蛍光X線分析法による鉄鋼中のppmレベルのヒ素及びアンチモンの定量, 日本分析化学会, 2011年9月14日, 名古屋大学
- ④ 平井昭司, 古鉄中の微量元素からなにがわかるか, 日本放射化学会, 2010年9月28日, 大阪大学
- ⑤ 平井昭司, 蛍光X線法による古鉄中のAsとSbを定量するための問題点, 日本文化財科学会, 2010年6月26・27日, 関西大学
- ⑥ 平井昭司, 蛍光X線分析法によるppmレベルのAsとSbの定量, 日本分析化学会, 2010年5月15日, 島根大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井 昭司 (HIRAI SHOJI)
 東京都市大学・名誉教授
 研究者番号: 30112981

(2) 研究協力者

植松 宏紀 (UEMASTU HIROKI)
 東京都市大学・大学院工学研究科・院生(修士)