

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：32643

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870898

研究課題名(和文) 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に関する研究

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

研究代表者

藤澤 明 (FUJISAWA, Akira)

帝京大学・文化財研究所・講師

研究者番号：70720960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ジョージアを含む南コーカサス地方での銅合金利用の歴史は古く、初期青銅器時代からの多くの資料が発掘されている。それらを収蔵しているのがジョージア国立博物館である。そこで、2014年より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行った。

その結果、検出された銅合金の種類は、砒素銅、青銅、銅-錫-砒素合金、真鍮であり、初期青銅器時代から初期鉄器時代にかけて砒素銅合金が検出されている。これまで当該地域においては、中期から後期青銅器時代の間に使用される銅合金が砒素銅から青銅に切り替わるとされてきた。しかし、砒素銅は初期鉄器時代に至るまで使用され続けたことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The usage of copper alloys in the southern Caucasus region including Georgia has a long history, and a huge number of objects from the early Bronze Age has been excavated. The Georgia National Museum collects them. Therefore, copper alloy objects from the early Bronze Age to the Iron Age have been researched as a cooperative project with the National Museum from 2014.

As a result, arsenic copper alloy, bronze, copper-tin-arsenic alloy and brass were used in ancient Georgia, and arsenic copper alloy was detected from the early Bronze Age to the early Iron Age. In general, copper alloy said to switch from arsenic copper alloy to bronze during the middle to late Bronze Age. However, this research shows that arsenic copper had continued to be used until the early Iron Age.

研究分野：文化財科学、保存科学

キーワード：ヒ素銅 青銅 ジョージア

1. 研究開始当初の背景

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、銅合金利用の時代的変遷に関して十分には明らかとなっていない。

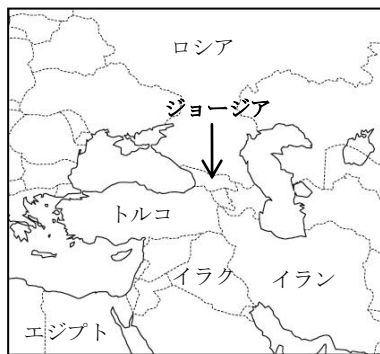


図1 ジョージアの位置



図2 ジョージア国立博物館

2. 研究の目的

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科学的調査を実施し、古代ジョージアにおける銅合金利用の変遷を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

調査は日本から必要な機材を持ち込みジョージア国立博物館内で実施した。これは貴重な文化財を国外に持ち出すことが困難なためである。調査は非破壊的な手法で実施し、観察にはデジタル顕微鏡(マイクロアドバンス DS-100)を使用し、含有元素の定性分析には可搬型蛍光X線分析装置(Innov-X Systems DELTA PREMIUM DP-4000)を使用し

た。分析モードは2 Beam Mining Plusを使用し、タンタル管球の電圧を自動で40kVと15kVに切り替えて測定することにより塩素、硫黄、カルシウムなどの軽元素の分析も可能である。また、ファンダメンタルパラメータ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φ10mmである。

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、指輪やブ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。これまでに調査した資料は147点であり、その内容を表1に、代表的な資料の外観を図3に示す。



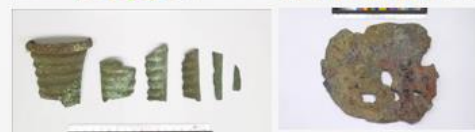
(a) 初期青銅器時代の資料



(b) 中期青銅器時代の資料



(c) 後期青銅器時代の資料



(d) 後期青銅・初期鉄器時代の資料

図3 代表的な資料の外観

表1 ジョージアにおける時代区分とこれまでに調査した資料数

	時代区分			
	初期 青銅器 (EB)	中期 青銅器 (MB)	後期 青銅器 (LB)	後期 青銅器 ・初期 鉄器 (LB-EI)
	35-24 B.C.	23-18 B.C.	17-11 B.C.	10-7 B.C.
武器と 道具	10	17	29	23
装飾品	6	16	1	31
スラグ	0	0	3	4
その他	0	0	1	4
小計	16	33	34	62

4. 研究成果

4. 1. 過去の保存修復処置の金属組成への影響

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、図4に示すように亜鉛が多く検出される。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も併用されていたと推測される。

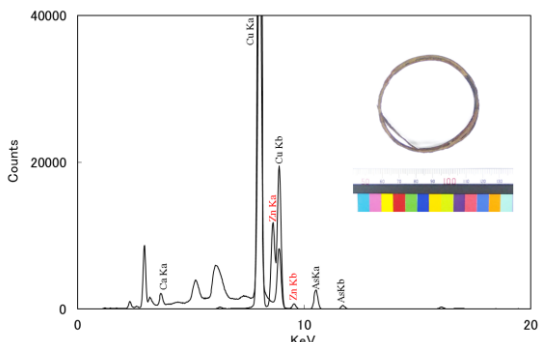


図4 保存修復処置が施された資料のXRFスペクトル

4. 2. 検出された合金種とその定義

得られた代表的なXRFスペクトルを図5に示す。図5(a)では、わずかに砒素と鉛を検出するが、純度の高い銅である。亜鉛は前述のとおり、後世に付加された元素である。(b)では、銅のほかに砒素の検出強度が高い。(c)では、銅のほかに錫と鉛を検出する。(d)では、銅のほかに錫、砒素、鉛を検出する。全ての資料は以上の4種に分類される。

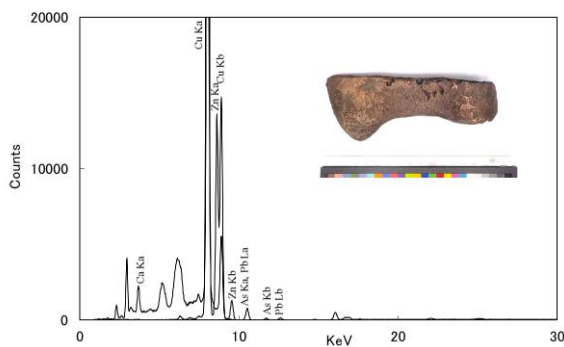
当該地域の銅鉱石には、亜鉛のほかに砒素も微量含むことが知られている。そこで、FP法の半定量結果を使用し、各合金の定義を以下とする。

純度の高い銅：錫を含まず砒素の濃度が 1mass%未満(a)

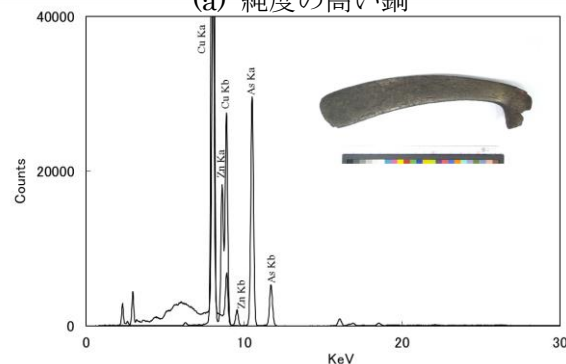
砒素銅：錫を含まず砒素の濃度が 1mass%以上(b)

青銅：錫を含み砒素の濃度が 1mass%未満(c)

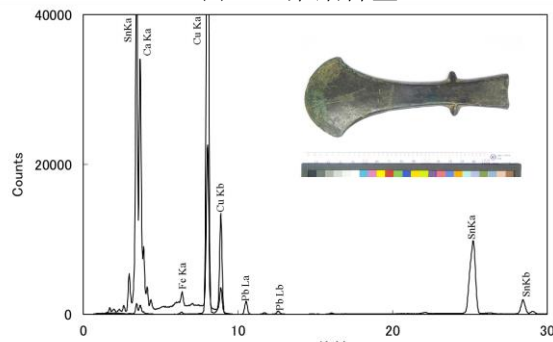
銅一錫一砒素合金：錫を含み砒素の濃度が 1mass%以上(d)



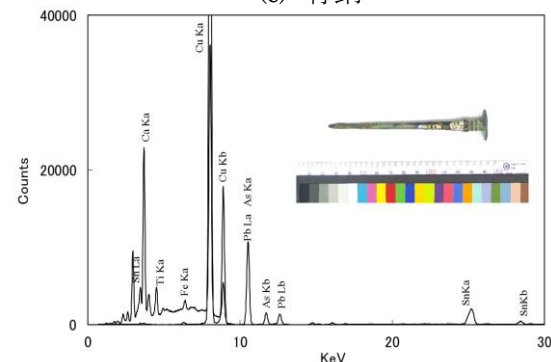
(a) 純度の高い銅



(b) 砒素銅合金



(c) 青銅



(d) 銅一錫一砒素合金

図5 代表的なXRFスペクトル

算出された半定量結果より、錫と砒素の量を図6に示す。初期青銅器時代の資料は錫を含まないため、横軸上に位置する。多くの資料の砒素濃度は 5mass%以下であるが、2点のみ高い濃度を示している。中期青銅器時代の資料は、錫を含むものがあり、その濃度は 5mass%以下である。一方で、鉄器時代にか

けて、錫を含む資料数が増加し、その濃度も高いものが多くなる。これは錫の輸入が安定し、安価になったことを示すと考えられる。一方で、鉄器時代においても砒素銅製資料が存在している。

そこで、時代ごとの合金種の検出比率を算出した結果を図7に示す。初期青銅器時代から初期鉄器時代にかけて砒素銅合金が検出されている。これまで当該地域においては、中期から後期青銅器時代に、使用される銅合金が砒素銅から青銅に切り替わるとされてきた。しかし、砒素銅は初期鉄器時代にいたるまで使用され続けたことが明らかとなった。また、中期青銅器時代以降、青銅も出現するが、錫と砒素の両方を含む資料も多い。これは、金属を再利用した可能性が挙げられる。つまり砒素銅製品を再溶解し、錫を加えて新たな製品を作製した場合に砒素と錫が含まれる。

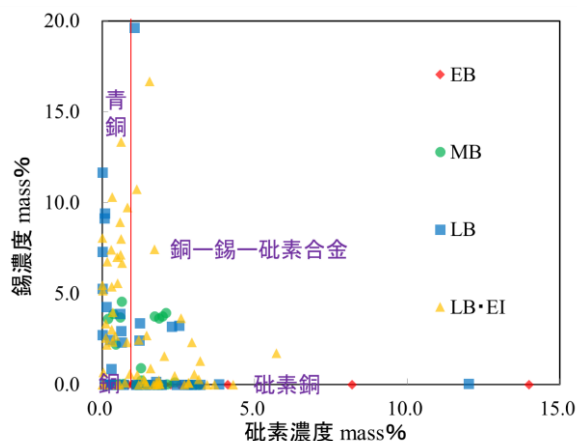


図6 全資料の砒素と錫の半定量結果

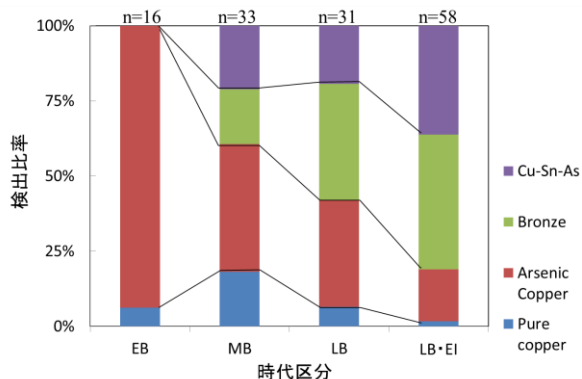


図7 各時代に使用された銅合金種

まとめ

本研究により過去の保存修復処置の問題点や、ジョージアにおける銅合金利用の変遷が明らかとなった。詳細は以下である。

- ・過去の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、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。
- ・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-砒素合金であり、初

期青銅器時代から初期鉄器時代にかけて砒素銅合金が検出されている。このことから青銅の出現後にも砒素銅合金の利用が続いていたことが明らかとなった。

- ・中期青銅器時代以降、青銅も出現するが、合金成分として錫だけでなく砒素を含む資料も多い。これは、金属を再利用した可能性が挙げられる。

<引用文献>

- ① B. W. Roberts, C. Thornton, *Archaeometallurgy in Global Perspective: Methods and Syntheses*, Springer, 2014
- ② Ts. Abesadze, Brinjaos Metalugiis *Istoriisatvis Sakartveloshi*, Georgian National Museum, 2011

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計2件)

- ① 藤澤明・Nino Kebuladze・Nino Kalandaze、古代ジョージアにおける銅合金利用の変遷、日本文化財科学会第33回大会要旨集、2016.6.4、奈良大学(奈良市)
- ② 藤澤明・Nino Kebuladze・Nino Kalandaze The Scientific Research on Usage of Copper Alloys in Ancient Georgia、Georgian National Museum conference、2015.11.3、Tbilisi

[その他]

- ① 山梨日日新聞 2015.3.5
- ② 山梨日日新聞 2014.11.3

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤澤 明 (FUJISAWA, Akira)
 帝京大学・文化財研究所・講師
 研究者番号：70720960