

金属製考古遺物の高精度材質分析のためのサンプル採取方法の研究

研究代表者：東北大学 藤澤 敦

研究分担者：島根大学 岩本 崇、大阪公立大学 岸本 直文

Study on sampling methods for advanced material analysis of metallic archaeological artefacts
Atsushi Fujisawa¹, Takashi Iwamoto², Naofumi Kishimoto³

¹The Center for Academic Resources and Archives, Tohoku University, Sendai 980-8578

²Faculty of Law and Literature, Shimane University, Matsue 690-8504

³Graduate School of Literature and Human Science, Osaka Metropolitan University, Osaka 536-8525

Keywords: metallic archaeological artefacts, Earrings, micro-sampling, X-ray CT scan, SEM-EDX

Because the surfaces of metal artifacts excavated from archaeological sites are oxidized, it is difficult to obtain accurate analytical results by analyzing the surface alone. Therefore, it is necessary to collect samples from the unoxidized interior for analysis. To minimize damage to the artifacts, it is essential to establish a method for collecting minute samples from the interior. Earrings dating from the 6th to 7th centuries were selected as the subject materials. These earrings are made by wrapping a copper core with a coating that appears gold or silver in color. We investigated methods for effectively collecting micro-samples from the core material. X-ray CT imaging was used to distinguish between the oxidized surface areas and the internal areas where the original condition remains intact. Based on the X-ray CT images, we determined the sampling locations and collected samples using a small-diameter drill. After sampling, we performed another X-ray CT scan to confirm that the samples had been collected as planned. The collected samples were examined using SEM-EDX, and qualitative material analysis was performed. This method demonstrated that samples can be collected from the unoxidized interior, thereby showing the potential for material analysis using micro-samples.

1. 緒言 (Introduction)

文化財の材質分析は、非破壊の方法での実施が望ましいことから、表面で分析を行うことが一般的である。しかし遺跡から出土した金属製品は、表面に酸化層が形成されていることが通常で、表面での分析では、本来の状態をとどめていない可能性が高い。このような制約から、材質分析では主要成分の分析にとどまる事例が多くを占めてきた。一方、微量であればサンプル採取が可能な資料も多くなると見込まれることから、微量のサンプルを分析に供することは可能である。微量サンプルによる高精度な材質分析方法が確立できれば、材質分析による金属製考古資料の原産地推定を進める研究のレベルを、飛躍的に進展させることが期待される。本研究は、そのためのサンプル採取方法の確立を目的としたものである。

2. 研究方法 (Research procedure)

本研究は、資料の形状への影響を最小限に抑え、内部の健全な部分のサンプルを採取する方法の開発研究が目的となるが、その目的に合致したものとして、古墳時代後期から終末期（6～7世紀）の耳環を対象資料とした。東北大学考古学研究室が所蔵している、出土場所の情報が欠落した資料2点を使用し、次のような手順で検討を行った。

1) X線CT撮影による内部観察

対象資料を、東北大学学術資源研究公開センター総合学術博物館の高出力X線CT撮影装置を用いて撮影し、資料の内部状況を観察する。被覆材が失われ芯材が露出しているところで、表面の酸化層の厚さや、内部に健全な金属部分が残存しているところを確認し、サンプル採取に適した箇所を選定する。

2) 小径ドリルを用いたサンプル採取

模型工作などで用いる直径1mm以下の小径ドリルを使用し、選定した場所を穿孔し、芯材からサンプルを採取する。CT画像を参照し、表層の酸化部分と、内部の健全な部分を区分して採取する。

3) X線CT撮影によるサンプル採取状況の確認

サンプル採取後に再度、X線CT撮影を行い、計画通りサンプルが採取されていることを確認するとともに、サンプル採取場所の記録とする。

4) SEM-EDXでの観察と定性分析

得られたサンプルが材質分析に適しているか、学際ハブ推進室員と共同で検討するとともに、サンプル採取による毀損が、考古学的な検討にとって影響を及ぼしていないかなど、サンプル採取方法の可否について総合的に評価する。

上記の内、3)の SEM-EDX を用いた検討は、金属材料研究所新素材共同研究開発センターに備え付けの、日立ハイテク製、S-3400N を用いた。この SEM-EDX を用いた検討は、GIMRT の新素材センターの装置を利用して行う共同利用研究として採択された、「金属製考古遺物の高精度材質分析方法の研究」(202412-CRKEQ-0410、申請者藤澤敦)を利用して実施した。

なお、資料の検討、サンプル採取、分析などの作業は藤澤が担当し、それらの評価については岩本・岸本が担当したが、東北大学に來学して検討する時間が確保できなかったことから、オンライン会議などを活用した。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

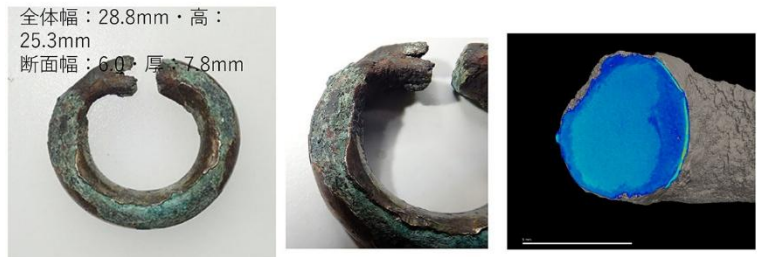
X線CT画像の検討をもとに、表面の密度が低い部分を酸化した部分、内部の密度が高い部分を本来の状態を保った部分と推定して、サンプルを採取した。外側は、粉状に変質していた一方で、内部は銅色の金属の状態を保っており、CT画像をもとにした想定が正確であったことが明らかとなった。

今回は、直径1.0mmと1.4mmのドリルを用いたが、遺物の強度を保つ必要から、1.0mmを超えるドリルを使用することは難しいと考えられる。採取後の再度X線CT撮影を行うことは、サンプル採取の確認と記録の点で有効であった。

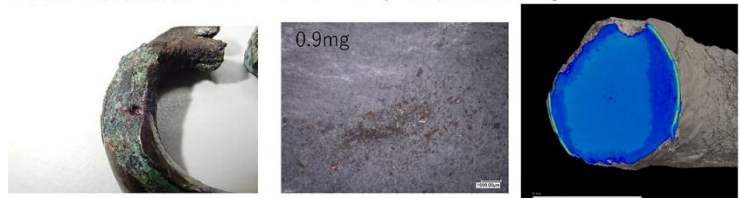
内部の金属部分から採取したサンプルは、「細かく分断された切りくず」となっており、カールして外側は伸ばされ、内側は縮んだような形状を示した。変形している可能性が高いと考えられることから、金属組織の観察には適していないと考えられる。SEM-EDXでの定性分析では、2点とも銅のみが検出された。銅無垢材を使用していたと判断されるが、微量な不純物は、今回使用した機器では検出できていないと考えられる。微量成分まで材質分析を行うためには、サンプルを樹脂包埋して研磨して分析することが有効と考えられる。エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いたテストを試行している。

今回は、耳環の被覆材が破損しており、芯材の表面も酸化して表面情報が残されていない部分を選定してサンプル採取を行った。そのため、サンプル採取による人文的情報の毀損は避けられていると考えられる。採取した場所を、樹脂などで埋めて目立たないように修復することも可能であり、資料保管者の理解を得られれば、サンプル採取は可能と考えられる。今後、文化財関係者の理解を得る働きかけが必要である。

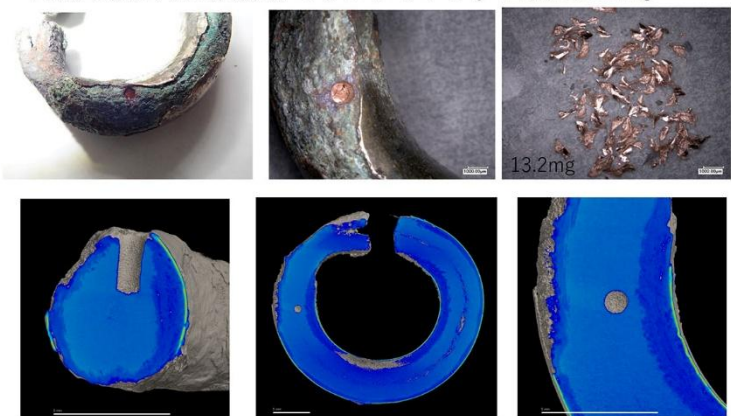
出土地不明耳環03 (ERuk03)



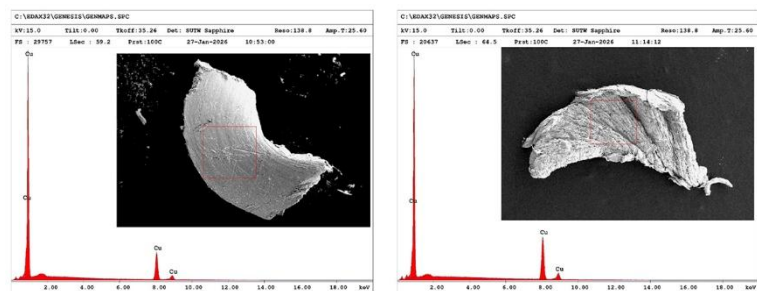
外側の酸化部分のサンプリング。直径1.0mm。



内側の健全な金属部分のサンプリング。直径1.0mm。



耳環のX線CT画像とサンプル採取状況



サンプルのSEM-EDXでの観察と定性分析

4. まとめ (Conclusion)

金属製考古美遺物の内部からサンプルを採取し、酸化の影響を排除した、より精細な材質分析を目指す上で、X線 CT 撮影による、内部の状況把握は極めて有効であることが明らかとなった。今回試みた小径ドリルによるサンプル採取以外にも、微小な範囲で酸化層を除去して研磨する方法など、資料の実情に応じたサンプル採取方法や分析方法を検討していくことで、適用範囲を拡大していく見通しも得られたと考えられる。

謝辞 (Acknowledgement)

金属材料研究所学際ハブ推進室の杉山和正先生には、分析方法などで、多くのご教示をいただいた。同新素材センターの成田一成氏には、SEM-EDX の使用では格段のご支援をいただいた。東北大学大学院文学研究科考古学研究室の鹿又喜隆先生には、資料の使用にあたって、特段のご配慮をいただいた。東北大学学術資源研究公開センター（総合学術博物館）の鹿納晴尚氏には、X線 CT 撮影で、ご協力をいただいた。これらの方々に感謝する次第である。