

ガンマ線ラジオグラフィと蛍光 X 線分析による広島大学 考古学研究室所蔵の西アジア青銅柄鉄剣の非破壊分析

静間 清・遠藤 暁・梶本 剛
松木一弘・野島 永・有松 唯

1. はじめに

非破壊分析は、検査対象物を切断したり溶解したりせずに内部構造や含有元素について検査、分析する方法である。文化財や解体することのできない構造物等においては、非破壊分析を行うことが必要になる。非破壊分析には放射性同位元素 (^{192}Ir = イリジウム192など) や工業用 X 線分析装置が用いられることが多い。工業用 X 線装置では電子を電圧 $E = 50\text{--}300\text{ kV}$ 、 5 mA 程度で加速してモリブデンなどの金属にあて、発生する制動 X 線を使用して透過画像を撮影する。制動 X 線の強度分布は 0 から加速電圧 E (V) までの連続分布となるが分布の最大値は $E/3$ 付近となるので $E = 300\text{ kV}$ の場合、X 線エネルギーが 100 keV となる。

放射性同位元素を使う場合にはその核種に固有のガンマ線が放出されるのでエネルギーの低いガンマ線 (数十 keV) から高いガンマ線 ($\sim 1\text{ MeV}$) まで選択することができる。我々は放射性同位元素から放出されるガンマ線を用いて厚さ、材質の異なる検査物の透過画像の撮影を行ってきた (浦浜 平成17年、松木 2012)。薄いプラスチック製品などの透過画像撮影はアメリカウム241 (^{241}Am 、 59 keV ガンマ線を放出) で十分有効であるが、Ge 検出器の直径 5 cm 程度の結晶の内部検査などではガンマ線エネルギーの高い、セシウム137 (^{137}Cs 、 662 keV) やコバルト60 (^{60}Co 、 1173 keV 、 1332 keV の2本のガンマ線を放出) が必要となる。また、透過画像の撮影にはかつては X 線フィルムが使われていたが、近年はイメージングプレート (宮原 1998) が使われている。

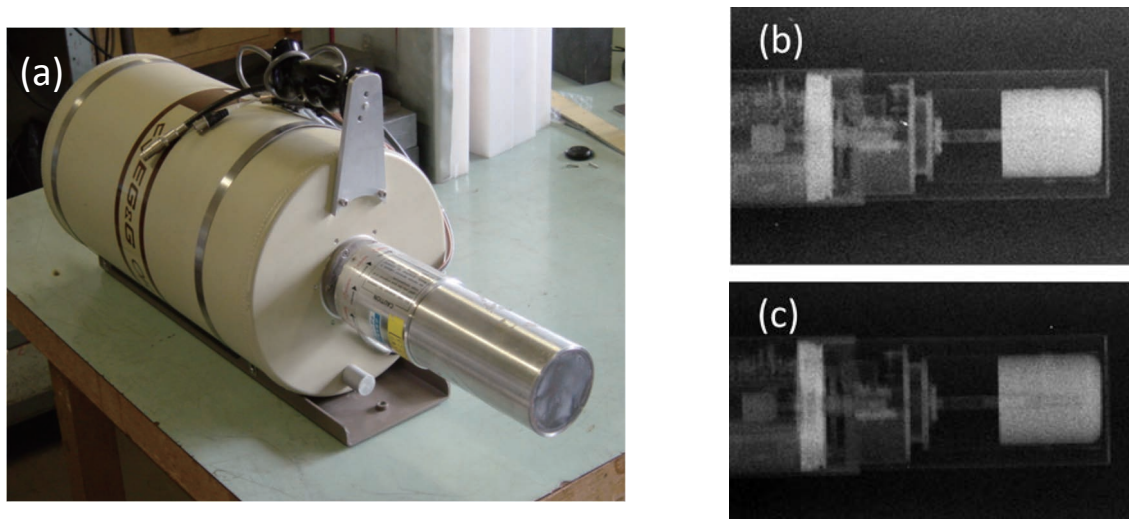
広島大学には大強度のガンマ線照射装置が2施設に導入されている。一つは原爆放射線医科学研究所 (以下、原医研と記す) の Cs-137 照射装置であり、他の一つは工学研究科放射線総合実験室の Co-60 照射装置である。例として平成16年に広島大学原爆放射線医科学研究所の Cs-137 照射装置および Co-60 照射装置を用いて撮影した Ge 検出器の透過画像 (遊佐 平成16年) を第1図に示す (平成16年当時、原医研には Co-60 照射装置も導入されていたがその後廃止された)。Ge 結晶は直径 48 cm 、長さ 55 cm で中心部に冷却のための直径 7.5 mm の銅の棒が通っている構造を知ることができる。

我々は平成16年度に原医研の Cs-137 照射装置を使用して各種の製品のラジオグラフィの開発を始めた。しかしながら工学部と原医研は約 50 km 離れており、移動に時間がかかることと移動中の事故などのおそれがあることから、平成19年度より工学部の Co-60 照射装置を使用してラジオグラフィの開発を行ってきた (浦浜 平成19年)。この装置は平成19年で 92 TBq であり、ラジオグラフィを行うには強度が高すぎるので、線源周辺、検査体周辺を鉛で遮蔽してガンマ線を細く加工する必要があった。そして、ガンマ線を 5 mm 幅の線束と

し、検査体を1軸ステージ上で一定速度で移動させることにより、透過画像を得ることができた。この方法をスキャニングラジオグラフィとよぶ。

スキャニングラジオグラフィの応用として平成22年より文学部考古学教室に所蔵されている古代青銅剣の透過画像撮影を開始した（影山 平成22、24年、宮内 平成23、25年）。これらの青銅剣については昭和63年（1988年）に古瀬名誉教授（当時、助手）により関西エックス線（株）に依頼されて X 線透過画像が撮影されたがその後、さらに分析は行われていない。類似の青銅剣は岡山市立オリエント美術館にも所蔵されており、2000年代に紺谷らによりこれらの青銅剣が鉄芯をもつことが発見された（紺谷 2001a, 2001b）。鉄芯を使用することは 1）重心を手元に近づけることにより機能性の向上を図った、2）鉄を使うことにより儀礼性・呪術性を持たせたとの解釈がなされてきた。一方で、最近、古代青銅剣の内部構造と製造過程について Simpson ら（Simpson *et al.* 2010）により鉄芯入り青銅剣についての懷疑が報告された。そして鉄芯入り青銅剣の解釈として剣身部と把部は別個体であり後世に接合したものと解釈された。

本研究においては原医研の Cs-137ガンマ線照射装置および工学研究科の大強度 Co-60線源を使用して得られた古代青銅柄鉄剣の透過画像を示す。また、同年度に蛍光 X 線分析装置の開発を行い、元素分析、元素組成比の分析を行った（小川 平成24年）。青銅柄鉄剣の内部構造と含有元素分布に関する知見は青銅剣の製造過程の解明に役立てることができる。



第1図 (a) 可搬型 Ge 半導体検出器 (b) 原医研の Cs-137ガンマ線照射装置を使用して得られた透過画像 (c) 同 Co-60ガンマ線照射装置を使用して得られた透過画像

2. 実験

(1) 青銅柄鉄剣

広島大学考古学教室では1971～1973年に3次にわたりイラン高原で考古学調査が行われた（野島ほか 2014）。その際、1971年にテヘランにおいて青銅剣が購入された。これらはアゼルバイジャン出土と記されているが詳細については説明がない。広島大学考古学教室所蔵の



第2図 広島大学考古学教室に所蔵されている古代青銅柄鉄剣

8本の古代青銅剣の外観を第2図に示す。青銅剣の詳細な観察と形状の記述については野島らの報告（野島ほか 2014）を参照されたい。

青銅柄鉄剣1 全剣長は57.0cmで唯一の鉄製の剣身部を持つ。剣身受部、把部、把頭飾は青銅製である。剣身部は錆びて朽ちているが原型をとどめている。剣身部は錆びてはいるが剣身受部から剣身先端にのびる条痕が目視で確認できる。把部には彫金による文様が彫られている。把頭飾の先端に鉄芯が貫通している。把頭飾は耳型をしているが青銅柄鉄剣2、3、4に比べると小さい。

青銅柄鉄剣2 全剣長は78.5mで剣身は緑青色をしており、扁平な菱形の断面を持つ。剣身には傷みがほとんど見られない。剣身受部の表面には片方の面に大きなヒビが入っているのが目視で確認できる。把部は剣身側が丸みのある四角、中央部は四角い断面をもつ。把部に彫金などの装飾は施されていない。把頭飾は耳型をしている。

青銅柄鉄剣 3 全剣長は94.4cm で8本の青銅剣のなかで一番長い剣である。剣身は一部に緑色の部分が見られるが全体的に黒っぽい色をしている。青銅柄鉄剣2の剣身に比べるとかなり傷みが見られる。把部には縦筋の文様が刻まれている。把頭飾は耳型をしている。

青銅柄鉄剣 4 全剣長は92.0cm で全体に付着物があり、茶色がかっており、青銅柄鉄剣3に次いで長い剣身をもつ。剣身はかなり傷みが見られ、一部に刃が欠けた跡が見られる。把部は四角い断面をもち、左右の面に4個の丸い隆起文様が施されている。この剣の特徴は巨大な耳型の把頭飾である。把頭飾は左右に貫通していて中心部に鉄芯が通っているのが目視できる。

青銅柄鉄剣 5 全剣長は83.7cm で剣身は青銅柄鉄剣3と同様に一部に緑色の部分が見られるが全体的に黒っぽい色をしている。剣身にはかなり傷みが見られる。剣身受部はヒビ割れが見られ、ハンダで補修した跡が見られる。把部は四角い断面をもち、装飾は施されていないが、剣身受部には細かい彫金が施されている。把頭飾は耳型であるが青銅柄鉄剣2、3などよりは少し形状が異なる。

青銅柄鉄剣 6 全剣長は60.4cm で緑青色をしている。剣身受部は青銅柄鉄剣7と同様にC字形をしているが、かなり非対称になっている。把部は丸い断面をしており、表面に細かい彫金が施されている。把頭部は耳型であるが青銅柄鉄剣2、3と比べるとやや変形している。また、左右の形状がやや異なっている。把頭飾中央には鉄芯が貫通している。

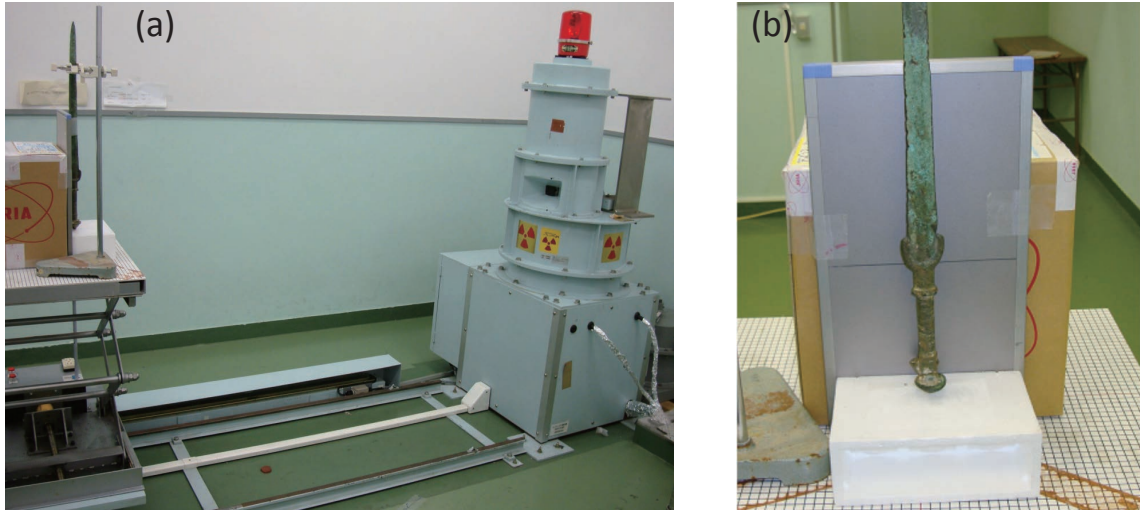
青銅柄鉄剣 7 全剣長63.1cm で全体に茶色の付着物がある。剣身には中央部に4条の筋の装飾が施されている。剣身受部はC字形をしている。把部は付着物が多いが、緑青色の把部に細かい文様が施されている。把頭飾は石灰岩製の円錐型をしており、その先端部は青銅製の留め具により固定されている。

青銅柄鉄剣 8 全剣長は57.2cm で剣身部は剣身受部を底面とする細長い三角形をしており、他の青銅柄鉄剣とは形状が異なる。剣身部には中央に縦方向に台形状の突起がある。剣身部は剣身受け部に固定されていたと思われるが現在では外れているので剣身受け部を目視により観察できる。剣身受部には剣身を受けるための溝があり、その中に鉄芯が見られる。この溝にはハンダが付着している。把部は中央付近が膨らんでいる。把頭飾は長六角形の板を湾曲させて固定されておりその中央部に鉄芯が貫通している。

(2) ガンマ線ラジオグラフィ

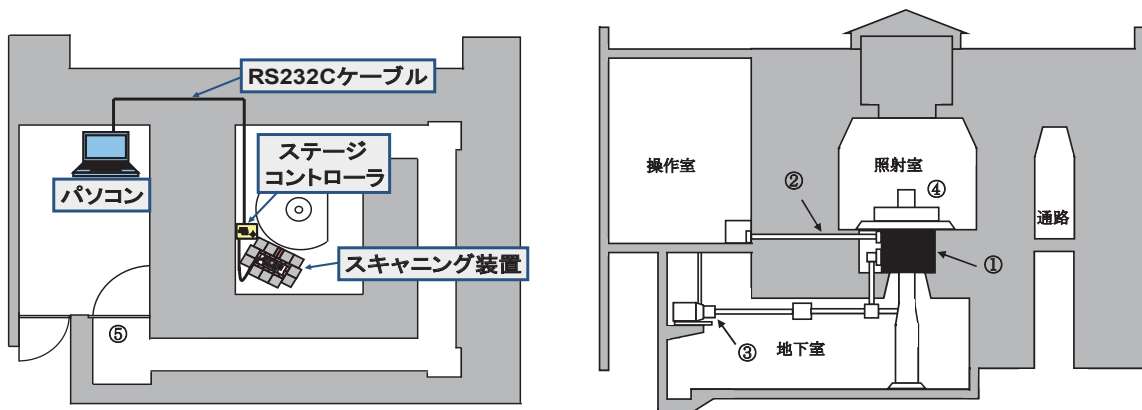
Cs-137ガンマ線照射装置 Cs-137大強度ガンマ線源による透過画像の撮影のために広島大学原医研の装置を使用した。この照射装置は1986年2月1日を基準日として1.11 TBq、111 GBq、11.1 GBqの3種類の強度の線源を内蔵しており、必要な照射線量にあわせて線源強度を選ぶことができる。照射装置を第3図に示す。本研究では1.11 TBqの線源を使用した。実験を行った2010年12月の線源強度は0.61 TBqであった。原医研において2回、青銅柄鉄剣のラジオグラフィを行った。1回目は平成22年(2010年)12月22日に青銅柄鉄剣No.1、No.6、No.7 および青銅短剣1の透過画像を撮影した。2回目は平成23年(2011年)12月6日に青銅柄鉄剣No.2、No.5および青銅短剣2について透過画像を撮影した。イメージアナ

レーザーは原医研のBAS1500を使用した。線源の高さは床から1mで、線源から照射架台までの距離は2mで行い、2回目は1.4mで行った。照射時間は5分と10分の照射テストを行い、画像の鮮明さを比較した結果、10分照射とした。照射方向は、刀剣の刃に垂直な方向と、90度回転して刃に平行な方向の2方向について撮影した。使用したイメージングプレートは20cm × 40cmである。第3図（右）に示すようにイメージングプレートをカセットに入れ、その上に青銅剣を固定して、ガンマ線照射を行った。



第3図 Cs-137 ガンマ線照射装置（左）と青銅柄鉄剣 No. 6の透過画像撮影の様子（右）

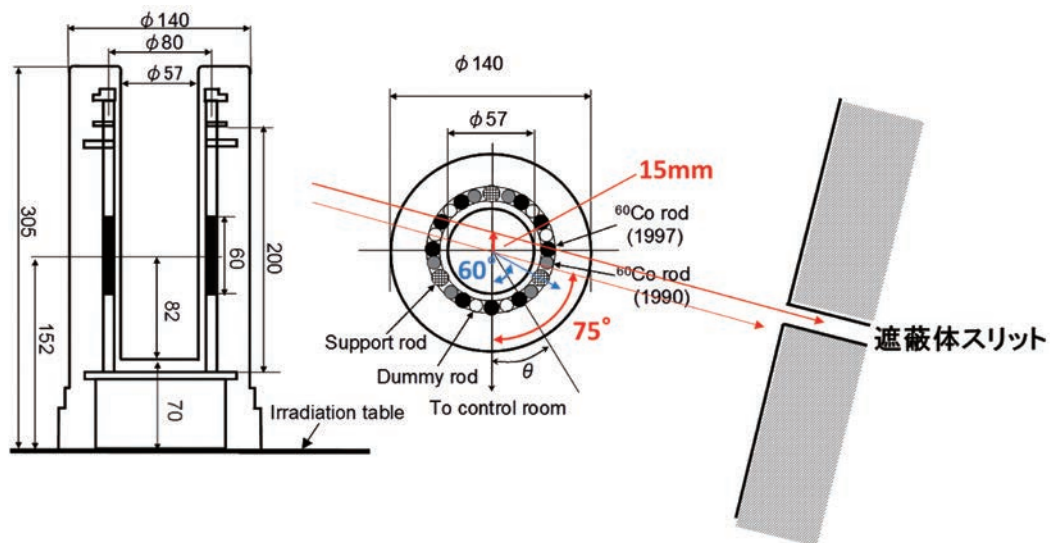
Co-60ガンマ線源と照射施設 広島大学工学研究科のCo-60ガンマ線照射施設の配置図を第4図に示す。装置を使用しない時には線源は鉛容器内（図中①）に格納されており、照射を開始すると鉛容器のシャッター（図中②）が開き、駆動装置（図中③）によって線源が照射台（図中④）に上昇する。照射中には遮蔽扉（図中⑤）は開かないようになっている。照射室には赤外線センサーが設置されており、照射室内に人がいる場合には照射できないシステムとなっている。また、照射終了後は照射室内の線量モニターによって室内が安全レベルに達するまで（約1分間）扉は開かない。



第4図 Co-60ガンマ線照射室と装置の配置図

- ①鉛容器 ②シャッター ③駆動装置 ④照射台 ⑤遮蔽扉

Co-60線源の構造を第5図に示す。外径14cm、内径57cmのステンレス円筒の内部に線源部が上昇してくる。線源部は直径0.8cm、長さ6cmのCo-60ガンマ線源ロッドが18個収納できる。中心照射ポートは直径5.7cm、長さ23.5cmの天井の開いた円筒型である。線源強度は、1985年3月14日設置時には10kCi (370 TBq)であった。線源強度は時間とともに減少するため、これまでに2回(1990年3月28日に6個、1997年3月14日に9個)ガンマ線源ロッドの補強が行われている。2012年10月1日の時点では50.6 TBqとなっている。第1表にCo-60線源の交換時及びその後の強度変化の表を示す。



第5図 工学研究科 Co-60ガンマ線照射装置

第1表 Co-60 ガンマ照射装置の線源強度

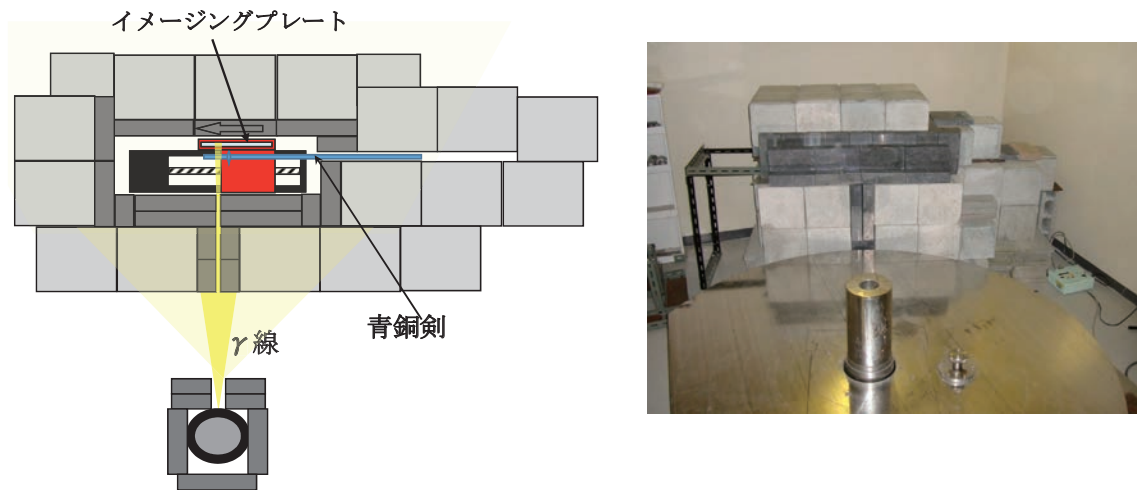
Year	Date	⁶⁰ Co rod number and activity (TBq)			Total activity (TBq)
		[H1-12]	[H13-18]	[H19-27]	
1985	April, 1	370			370
1990	April, 1	191	178		369
1997	April, 1	(77)*	71	299	370
2009	April, 1		19	62	81
2012	April, 1		12.7	41.5	54

*abolished

遮蔽体の製作と1軸スキャンニング装置 Co-60ガンマ線照射装置(定格370 TBq、平成25年10月で44.2 TBq)では線源強度が強すぎるため直接照射は不可能であった。このため、鉛とコンクリートブロックで遮蔽空間を作り、前面に5mmのスリットを開けた。その中で一軸スキャンニング装置を使用して青銅柄鉄剣とイメージングプレートを同時にスライドさせて透過画像撮影を行うスキャンニングガンマ線ラジオグラフィ装置を開発した。

自動ステージは2軸XYステージ(シグマ光機、SGSP26-200)のX軸のみを使用し、最大ストローク20cmの1軸ステージとして使用した。そして、可動台に検査体とイメージングプレート(25cm×20cm)を一緒に動かすためのホルダーを取り付けた。検査体とイメー

ジングプレートの交換は遮蔽空間上部から行う。以上のことから、遮蔽体の制作条件として① Co-60線源の中心高さ45cm を照射中心とする、②鉛ブロックとコンクリートブロックを組み合わせる、③ 1 軸ステージのストローク20cm をカバーする、④遮蔽体の第4層はサンプル交換のため可動とすることとした。制作した遮蔽体の平面図と正面外観写真を第6図に示す。



第6図 遮蔽体の構造と外観写真

線源からのガンマ線が5mmのスリットを通過するようにトランシットを用いて調整し、また、線源側にも散乱γ線を低減するためにスリット幅を20mm×75mmとする遮蔽を行った。

次に、1軸ステージを制御するためにステージコントローラ（シグマ光機、Mark-102）を使用した。照射室に配置したステージコントローラを、操作室のパソコンからコントロールした。実際のスキャニング装置の配置図を第4図に示す。パソコンではステージコントローラ用ツール（Easy Step MARK-I）を使用して遠隔操作を行った。Easy Step MARK-Iはパソコン上で、自動ステージの駆動軸、駆動範囲、駆動ピッチ、駆動速度、1ピッチ移動量を設定することができる。1軸ステージの基本性能を第2表に、駆動速度とスキャニング時間を第3表に示す。

第2表 1軸ステージの基本性能

最大ストローク	20cm
ピッチ	1ピッチ = 2mm
駆動範囲	100000ピッチ
最大駆動速度 F	10000ピッチ / s
移動時間 T(s)	100000/F

第3表 駆動速度とスキャニング時間

駆動速度 F (ピッチ / s)	10000	5000	2500	1200	800	500
20cm の移動時間 (s)	10	20	40	83.3	125	200

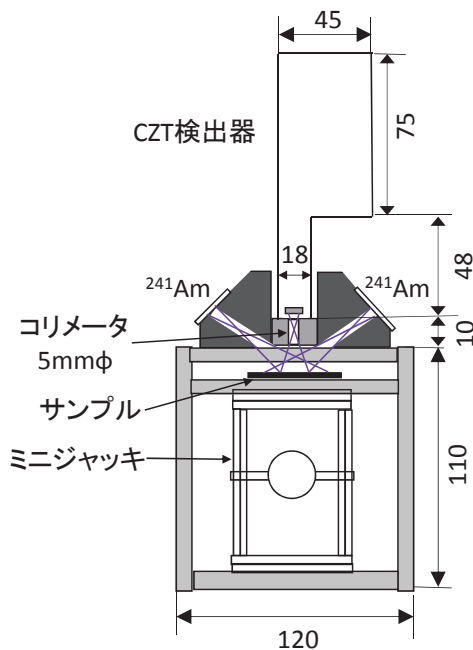
Co-60線源周りの遮蔽とスリット幅 Co-60ガンマ線照射装置は、線源強度が高いため、検査体周囲の遮蔽体だけでは透過画像撮影を行うことが難しいため、線源周囲にも鉛ブロック（2 cm × 10 cm × 5 cm、密度11.34 g/cm³）を用いて散乱線の遮蔽を施した。Ge 半導体検出器（第 1 図 a）を検査体として90秒照射し、線源前のスリット無し、5 mm、2 cm、5 cm の 4 パターンの透過画像を撮影し、比較した。その結果、スリット幅 2 cm、高さ7.5cm とした。

（3）蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析装置の製作 青銅柄鉄剣の表面の局所（5mmφ～10mmφ）について非破壊で分析を行い、青銅の主成分である Cu と Sn の成分比および不純物元素を調べるために蛍光 X 線分析を行った。製作した装置を第 7 図に示す。

元素励起用に金パラジウム合金に電着された²⁴¹Am（アメリシウム）ガンマ線源を 2 個使用した。²⁴¹Am は半減期432年をもつ超ウラン元素であり、アルファ線源、低エネルギー X、ガンマ線源としてよく利用される。²⁴¹Am はアルファ崩壊により²³⁷Np（ネプツニウム）に変わる。放出される主なアルファ線は5.48 MeV（放出強度85.2%）、5.44 MeV（放出強度13.12 %）、X 線は Np の LX 線（11.9、13.9、17.8、20.8 keV）およびガンマ線（26.3、59.5 keV）である。本研究ではアルファ線は使用しないので線源の表面に薄いアクリル板を張り、アルファ線を止めて使用した。線源の仕様を第 4 表に示す。

励起線源からのガンマ線が直接 X 線検出器に入射しないよう X 線検出器は鉛で遮蔽されている。²⁴¹Am の X 線、ガンマ線は鉛ブロックの直径 6 mm のコリメータを通して試料表面の36mmφの表面に入射する。試料表面で発生した特性 X 線は厚さ 1 cm の鉛の中心に 5 mmφ（または 3 mmφ）のコリメータを通して検出器に入射するので、5 mmφのコリメータの場合、試料表面の20mmφの範囲で発生する特性 X 線が検出器に入射する。特性 X 線は



第 7 図 蛍光 X 線分析装置と写真

Amptek 社製 CZT 検出器 (XR - 100T-CZT) (Cd, Zn, Te 化合物半導体) により測定した。X 線検出器の仕様を第 5 表に示す。CZT 検出器からの信号はアンプ内蔵型電源を通してマルチチャンネルバッファ (ORTEC-ADCAM MCB 926) で 1024 チャンネルのスペクトルとして保存した。測定系の制御、データ収集はノートパソコンで行なった。得られた X 線スペクトルは波高分析プログラム (セイコー EG & G 社製スペクトルナビゲータ) を使用して解析を行った。試料はミニジャッキに厚さ 5 mm のアクリル板を取り付け、その上に置いた。

第 4 表 励起用アメリシウム線源の仕様

項目	線源 (左)	線源 (右)
名称	アメリシウム α 線源	アメリシウム α 線源
核種	^{241}Am	^{241}Am
コード番号	Am-161	Am-161
線源番号	S902	20
放射能	2.0mBq	2.5mBq
基準日	1996年10月	2000年3月
Active area (mm)	7 × 7	7 × 7
Dimension (mm)	25 ϕ × 1.0 t	25 ϕ × 1.0 t

第 5 表 X 線検出器の仕様

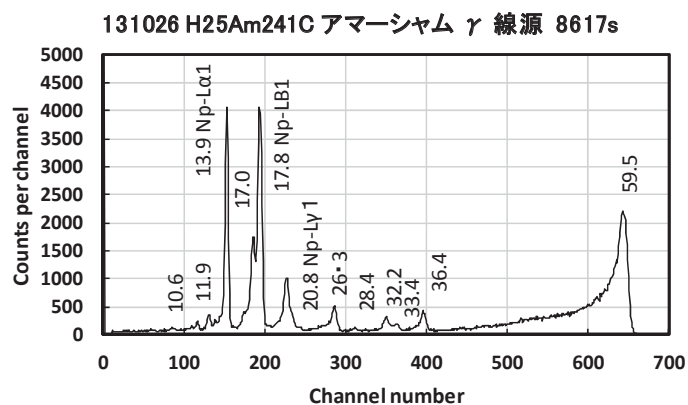
項目	仕様
型式	XR-100T-CZT
検出器タイプ	CdZnTe
結晶サイズ	3 × 3 × 2 mm ³
印加電圧	400 V
エネルギー分解能	180 keV at 5.9 MeV
検出器窓	Be 10 mil (250mm)
冷却システム	ペルチェ冷却 (-30 °C)
電源+アンプ	PX2T-CZT
shaping time	3 ms FWHM
パルス幅	7.7 ms FWHM

CZT 検出器の X 線検出効率 X 線検出器の検出効率は校正用の微弱線源 (AEA Technology 社製 9 核種セット QCR311、37 kBq、誤差 3 %、校正日 2000 年 3 月 1 日) の中の ^{241}Am 線源を仕様した。第 8 図に線源を示す。CZT 検出器でこれらのガンマ線スペクトルを測定した例を第 9 図に示す。

^{241}Am ガンマ線源からは 59.5 keV、26.3 keV のガンマ線の他に Np (ネプツニウム) の X 線が放出される。電着線源の場合はさらに金パラジウム合金の励起 X 線として Au の LX 線 (9.6、11.4 keV)、Pd (パラジウム) の KX 線 (21.2、24.6 keV) が観測される。元素励起には 59.5 keV ガンマ線、13.9、17.8 keV X 線が主となる。



第 8 図 電着型²⁴¹Am アルファ線源（左）と²⁴¹Am ガンマ線源（右）



第 9 図 ²⁴¹Am ガンマ線源と CZT 検出器で測定した X 線スペクトル

校正用線源を測定して CZT 検出器の検出効率を測定した。

γ 線検出効率 ε は次式で表される。

$$\varepsilon = N / (A \cdot I_{\gamma} \cdot t) \quad (1)$$

ただし、

N : 特定の γ 線のピーク計数

A : 放射能強度 (Bq)

I_{γ} : γ 線の放出強度

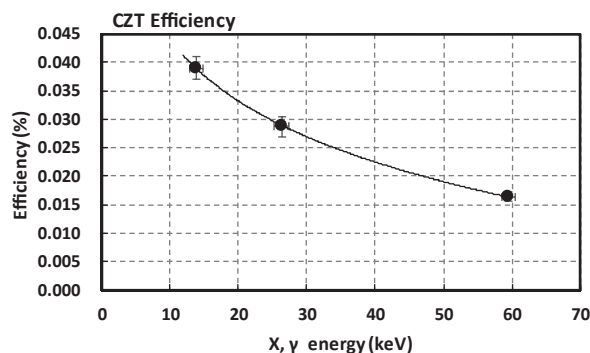
t : 測定時間 (s)

である。

検出効率を第 6 表に与える、また、第 10 図にグラフを示す。

第 6 表 CZT 検出器の γ 線検出効率

X・ γ rays	E (keV)	I_{γ} (%)	測定時間 (s)	ピーク計数	検出効率 (%)
Np-La	13.9	13.3	8617	18118 ± 161	0.039 ± 0.002
γ	26.3	2.4	8617	2415 ± 83	0.029 ± 0.002
γ	59.5	35.9	8617	20682 ± 228	0.016 ± 0.001

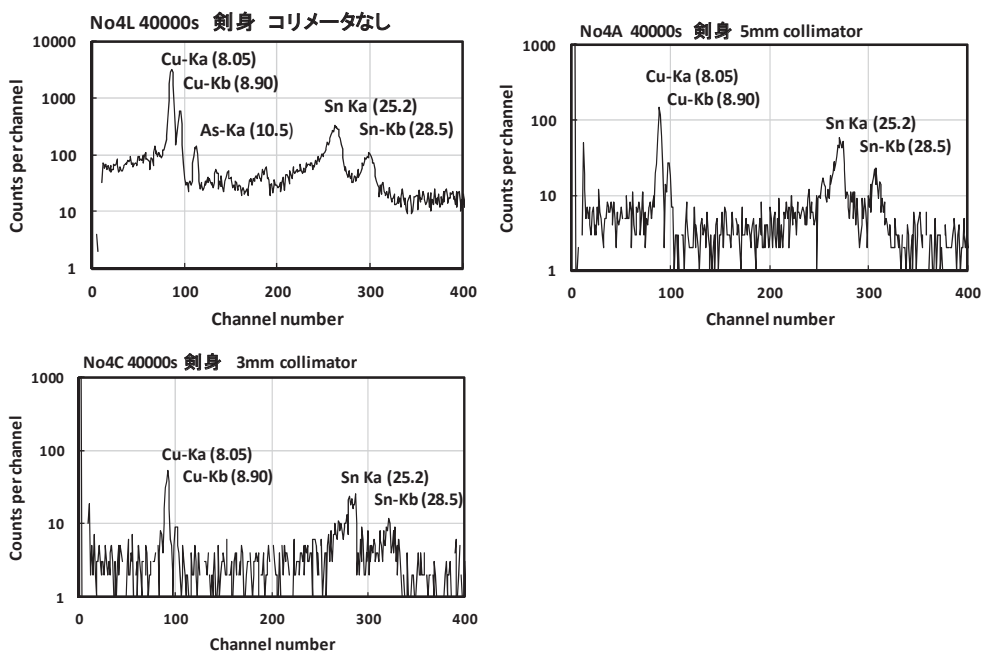


第10図 CZT 検出器の検出効率

コリメータによる計数率の比較 第7図に示したように厚さ10mm の鉛に直径5 mm および3 mm の穴をあけてコリメータを製作した。これを検出器の前面に配置して特性 X 線が試料表面の局所部位のみから入射するようにした。青銅柄鉄剣4を用いてコリメータが無い場合、5 mm のコリメータ、3 mm のコリメータを使用したときに特性 X 線の計数率がどのように変化するかについて調べた。計数率の変化を第7表に与え、特性 X 線スペクトルを第11図に示す。

第7表 コリメータなしの場合とコリメータ（5 mm 径・3 mm 径）を使用した場合の計数率

測定条件	測定時間 (s)	Cu $K_{\alpha 1}$	Sn $K_{\alpha 1}$	計数率比 (コリメータ有 / 無)	
				Cu $K_{\alpha 1}$	Sn $K_{\alpha 1}$
コリメータ無し	40000	12159 ± 132	1480 ± 76	1	1
5mm のコリメータ	40000	476 ± 26	248 ± 27	1/25	1/6
3mm のコリメータ	40000	163 ± 16	126 ± 18	1/74	1/12



第11図 コリメータなしの場合と5 mm 径および3 mm 径のコリメータを使う場合の X 線スペクトルの比較

この結果より Cu の特性 X 線の計数率は 5 mm のコリメータで 1/25 に減少し、3 mm のコリメータで 1/75 に減少する。このため 3 mm のコリメータでは測定時間が非常に長くなり、微量の元素は検出が困難になる。従って 5 mm のコリメータを使うことが実用的である。

金属試料の特性 X 線測定と K、L 特性 X 線の収量の計算 蛍光 X 線分析装置を用いて金属試料の特性 X 線を測定し、また、K、L 特性 X 線の収量の計算と比較した。金属試料は Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Ta、W、Au、Pb の 20 種類である。KX 線は Sn までの金属で測定された。Ta～Pb については KX 線は観測されず、LX 線が観測された。コリメータを使わない場合と 5 mm のコリメータを使って特性 X 線の測定を行った。第 12-1～12-3 図に 5 mm のコリメータを使用した場合の得られた X 線スペクトルの例を示す。

Fe および Cu の特性 X 線スペクトルには鉛の LX 線は現れていない。このことは蛍光 X 線分析装置において X 線検出器の周りには遮蔽のために鉛が使用されているが、励起用 X、 γ 線が鉛にあたって発生しているバックグラウンドとしての鉛の LX 線は検出器には入っていないといえる。Sn のスペクトルにおいて 5.3 keV 付近にピークが存在している。この元素については 5.4 keV の KX をもつ Cr が考えられるので使用した Sn の金属板に Cr が不純物として含まれていると考えられる。また、59 keV ガンマ線が金属試料で約 $\theta = 135^\circ$ 方向にコンプトン散乱するとき、エネルギー 50 keV の散乱線が検出器に入る。従って、50 keV 付近（およそ 550 channel 付近）にコンプトンピークと呼ばれる幅の広い分布が常に現れる。

金属試料に ^{241}Am の X、 γ 線を当てて特性 X 線を発生させるとき、エネルギー 13.9 keV、17.8 keV の X 線および 59.5 keV のガンマ線が主要な励起線となる。これらの 3 本の X、 γ 線について特性 X 線の収量を計算した。さらに、数 mm の厚みのある金属試料を使用して特性 X 線を測定する場合には発生する X 線の試料内での減衰を考慮する必要がある。

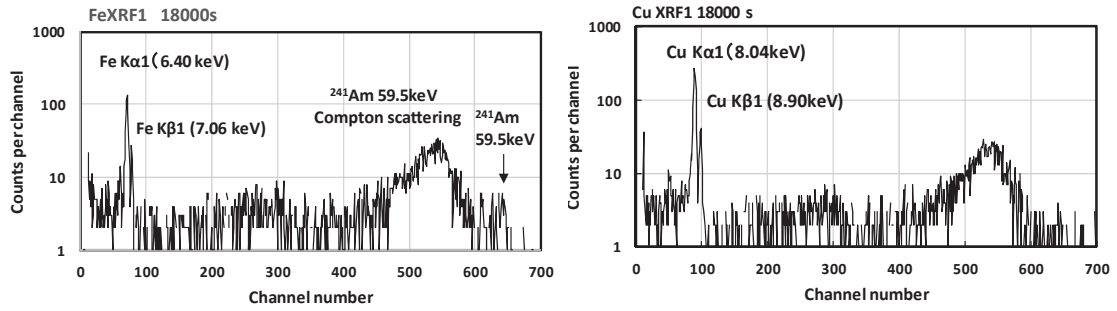
X 線収量は次式で表される（山崎 1981）。

$$Y = \sigma_{ph} \cdot N \cdot \Phi \cdot \omega \cdot \varepsilon \cdot t \cdot f_1 \cdot f_2 \quad (2)$$

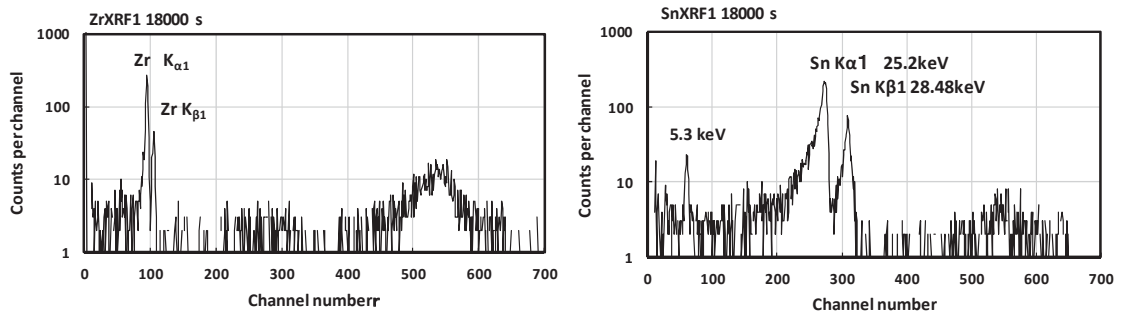
ただし、

- Y : 測定される特性 X 線光子数
- σ_{ph} : 光電効果の断面積 (cm^2/atom)
- N : 標的原子数 (atom)
- Φ : 入射光子数 (光子 / $\text{s} \cdot \text{cm}^2$)
- ω : 蛍光収量 (Z に依存)
- ε : 検出効率 (X 線エネルギーに依存)
- t : 照射時間 (s)
- f_1 : 入射光子の試料中での減衰
- f_2 : 発生する X 線の試料中での減衰

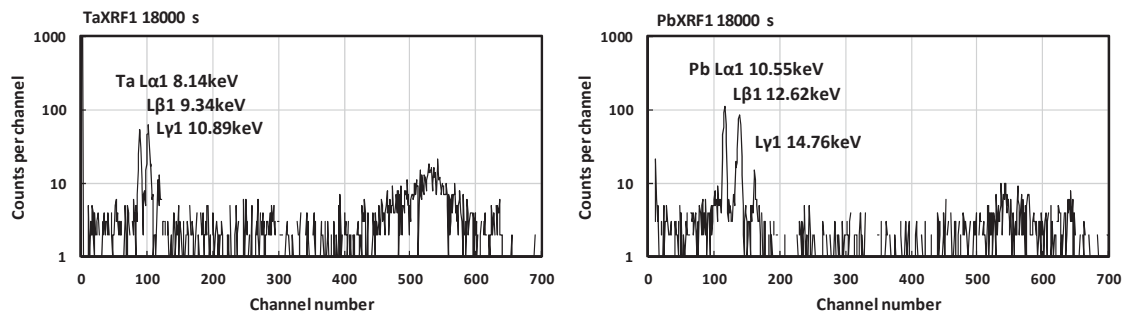
である。



第12-1図 Fe 板 (Z=26) および Cu 板 (Z=29) の特性 X 線スペクトル

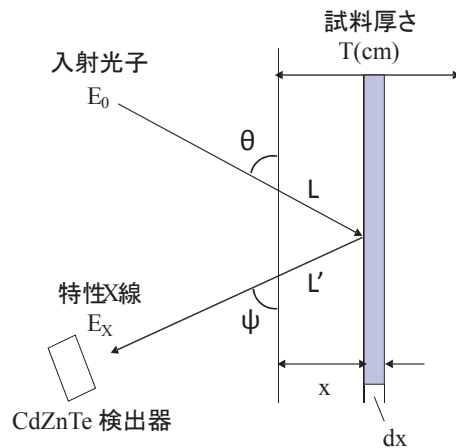


第12-2図 Zr 板 (Z=40) および Sn 板 (Z=50) の特性 X 線スペクトル



第12-3図 Ta 板 (Z=73) および Pb 板 (Z=82) の蛍光 X 線スペクトル

エネルギー E_0 の入射光子が試料に角度 θ で入射し、深さ x の微小幅 dx で光電効果を起こし、発生する特性 X 線が厚さ x の試料を通過して大気中に出たのち検出器に入射する。この様子を第13図に示す。



第13図 試料への入射光子と発生する特性 X 線

本実験では入射角 $\theta = 30^\circ$ 、放射角 $\psi = 90^\circ$ であるので、 $\sin 30^\circ = 1/2$ 、 $\sin 90^\circ = 1$ より

$$f = \frac{1 - e^{-(2\mu_0 + \mu_x)T}}{2\mu_0 + \mu_x} \quad (3)$$

となる。

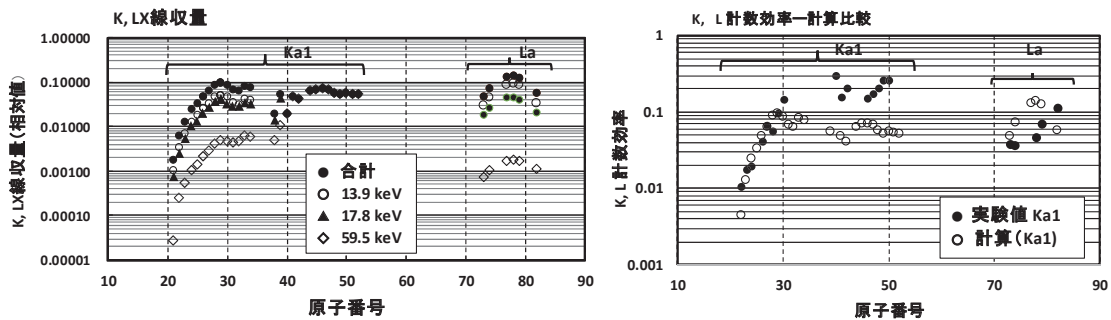
13.9 keV (Np L α X 線) 照射による KX 線収量 金属試料に²⁴¹Am の 13.9 keV の光子が K 殻を電離できるのは K 電子結合エネルギー 13.9 keV 以下の元素に限られるので Z=35 の Br ($E_B=13.474$ keV) までである。従って、青銅剣に含まれる Fe (Z=26)、Cu (Z=29)、Zn (Z=30)、As (33) などは 13.9 keV X 線により励起できる。Z=20~35 までの原子について光電効果の断面積を求め、実測したサンプル厚を 1 mm として X 線収量を計算した。光子減弱係数は放射線データブック (村上 982) から引用した。一方、L 軌道電子の励起は結合エネルギーが 13.9 keV 以上の元素であるから Po (Z=84、 $E_B=13.813$ keV) まで励起可能である。鉛の L 軌道の結合エネルギーは $L_1=15.86$ keV、 $L_2=15.20$ keV、 $L_3=13.03$ keV であるので L_3 軌道電子だけが励起できる。

17.8 keV (Np L β X 線) 照射による KX 線収量 17.8 keV の光子が K 殻を励起できるのは K 電子結合エネルギーが 17.8 keV 以下の元素に限られるので Z = 39 の Y ($E_B=17.039$ keV) までである。従って、13.9 keV X 線で励起できる元素 Fe、Cu、Zn、As に加えて、Kr (Z=36)、Rb (Z=37)、Sr (Z=38)、Y (Z=39) が励起可能になるが青銅剣には含まれていない。Z = 20~39 までの原子について上述した 13.9 keV の場合と同様に計算を行った。一方、L 軌道電子の励起についてみると U (Z=92) の L_3 軌道電子の $E_B = 17.16$ keV であるので天然安定同位元素のすべてが励起可能である。鉛については L_1 、 L_2 、 L_3 軌道のすべてを励起可能である。

59.5 keV (²⁴¹Am γ 線) 照射による KX 線収量 59.5 keV の光子が K 殻を励起できるのは K 電子結合エネルギーが 59.5 keV 以下の元素に限られるので Z = 69 の Tm ($E_B=59.389$ keV) までである。本研究で実験を行ったのは Z=51 の Sn までである。Z = 20~52 までの原子について上述した 13.9 keV の場合と同様に計算を行った。一方、L 軌道電子の励起についてみると

U (Z=92) の L_3 軌道電子の $E_B = 17.16$ keV であるので天然安定同位元素のすべてが励起可能である。鉛については L_1 、 L_2 、 L_3 軌道のすべてを励起可能である。

上記計算の (1)、(2)、(3) の計算結果とそれらの合計を第14図 (左) に示す。この結果より、59.5 keV の γ 線より 13.9 keV および 17.8 keV の Np の LX 線の寄与が大きいことがわかる。また、K、LX 線収量の計算値と実験値の結果を Cu (Z=29) で規格化して比較した結果を第14図 (右) に示す。Z = 30-50 の範囲で計算値の方がやや低い結果となった。計算はすべての ^{241}Am の X 線、 γ 線を考慮していないので、他の X 線の寄与も考慮することが必要なことを示唆している。



第14図 ^{241}Am の 13.9、17.8、59.5 keV の X、 γ 線照射による K、LX 線収量の実験値 (左) と計算値の比較 (右)

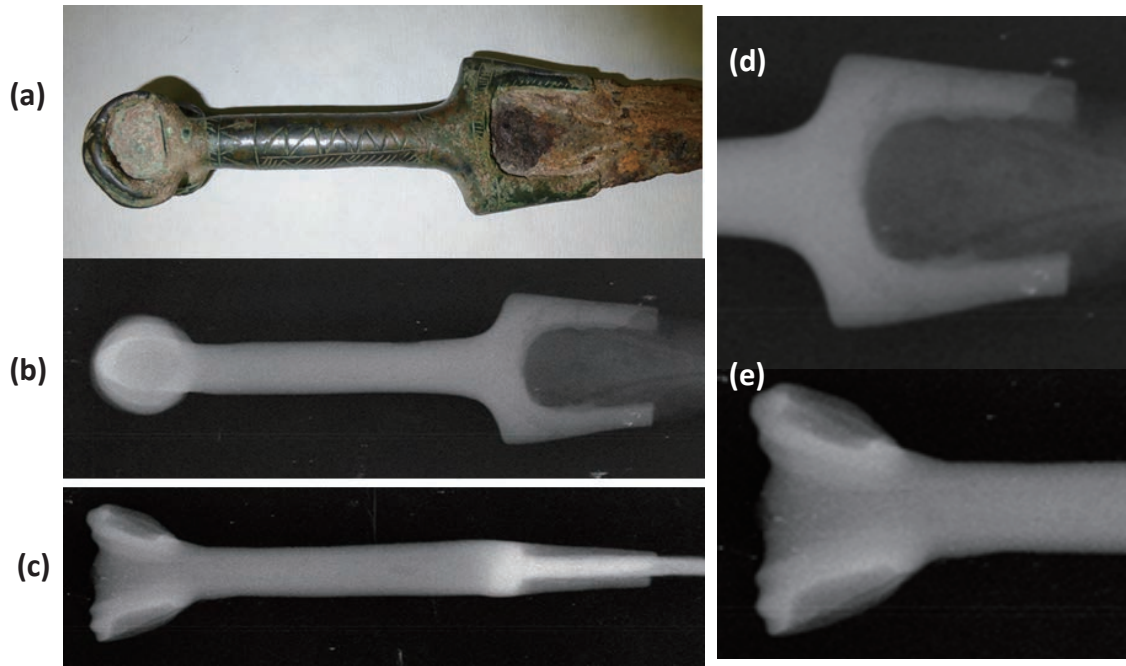
3. 結果

(1) Cs-137ガンマ線およびスキャニングガンマ線ラジオグラフィによる透過画像

原医研の Cs-137ガンマ線照射装置を用いて平成22年 (2010年) 12月22日 (青銅柄鉄剣 No.1、No.6、No.7 および青銅短剣 1) および平成23年 (2011年) 12月6日 (青銅柄鉄剣 No.2、No.5 および青銅短剣 2) に透過画像を撮影した。

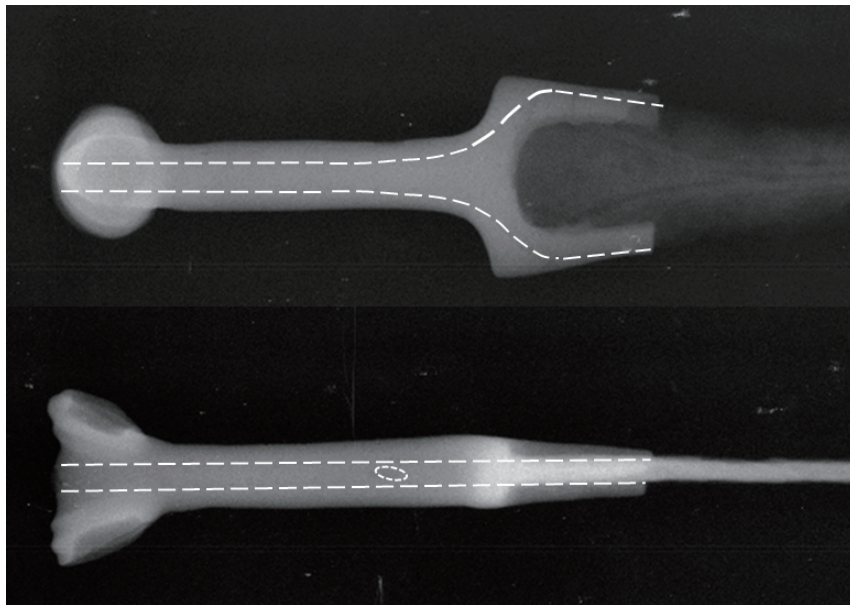
その後、平成24~26年にかけて工学研究科の Co-60ガンマ線照射装置を用いてスキャニングラジオグラフィにより 8本の青銅柄鉄剣について透過画像を撮影した。得られた透過画像を前述の Cs-137ガンマ線照射装置による透過画像と比較した。ガンマ線エネルギーは Co-60 (1173、1332 keV) の方が Cs-137 (662 keV) より約 2倍高いが、画像の鮮明さはエネルギーにのみ依存するわけではないので、以下では画像を比較しながら青銅柄鉄剣の内部構造について検討する。

青銅柄鉄剣 1 原医研の Cs-137ガンマ線照射装置により線源から 2m の距離で10分露光させた。透過画像を第15図に示す。剣身に直角な方向の透過画像 (b) を見ると剣身受部から把部にかけて鉄芯が見える。剣身に平行な方向の透過画像 (c) からは把頭飾から剣身受部にかけて鉄芯が確認できる。これらの鉄芯は下図の (d)、(e) に示すように拡大図でみると比較的是っきり見ることができる。また、剣身受部に近い把部の中心に腐食痕とみられる個所が見られる。透過画像と磁着反応をもとに推定した鉄芯の分布を第16図に示す。



第15図 青銅柄鉄剣 1

(a) 剣身受け部から把頭飾の写真 (b) 剣身に直角方向の透過画像
(c) 剣身に平行方向の透過画像 (d)、(e) は拡大図



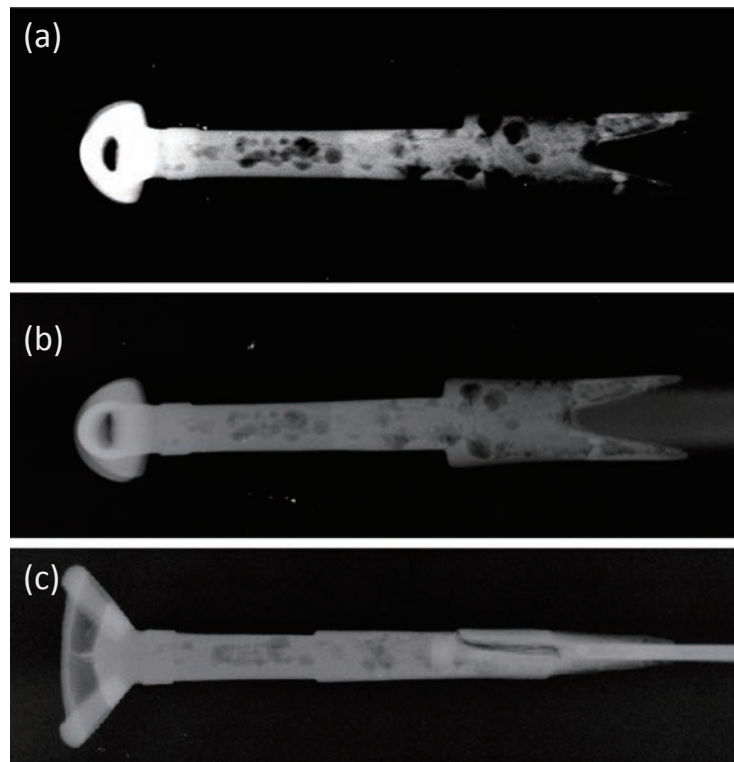
第16図 青銅柄鉄剣 1 の鉄芯分布の推定

青銅柄鉄剣 2 青銅柄鉄剣 2 の把部付近の写真を第17図に示す。剣身受部の片面には紙テープのようなものが張り付いている。その反対側には第17図 (c) のように補修痕（亀裂）が見られる。原医研の Cs-137 ガンマ線照射装置により線源から 2 m の距離で 10 分間露光させた透過画像と距離 1.4 m で 5 分間露光させた透過画像を第18図に示す。把部については (a) が鮮明であるが、剣身受部については (a) の場合は露光が過剰となるので (b) の方が全体の様子がわかりやすい。剣身に平行な方向の透過画像 (c) から補修痕の下には大きな亀裂が存在している。Co-60 スキャンニングによる 90 秒露光の透過画像を第19図に示す。Cs-137 による 5 分間露光と同等の画像が得られているが、Co-60 スキャンニングの方が鮮明である。



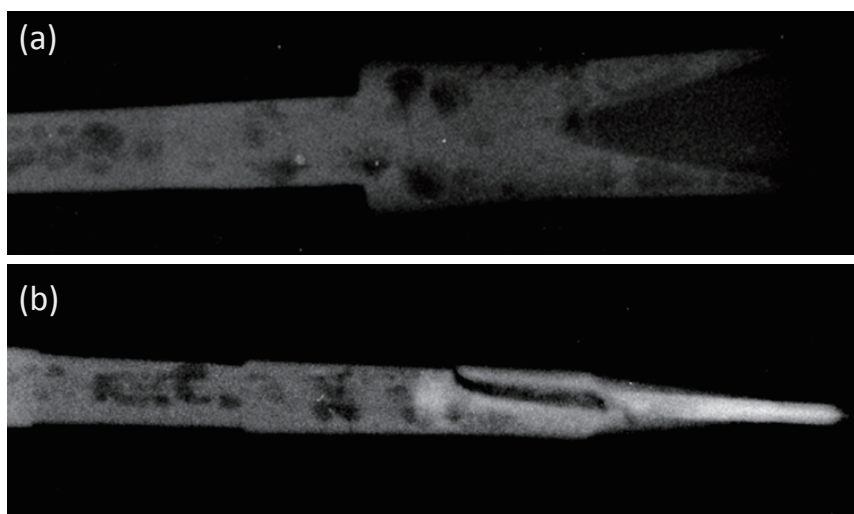
第17図 青銅柄鉄剣 2

(c) は (a) の反対面で、剣身受部の補修痕



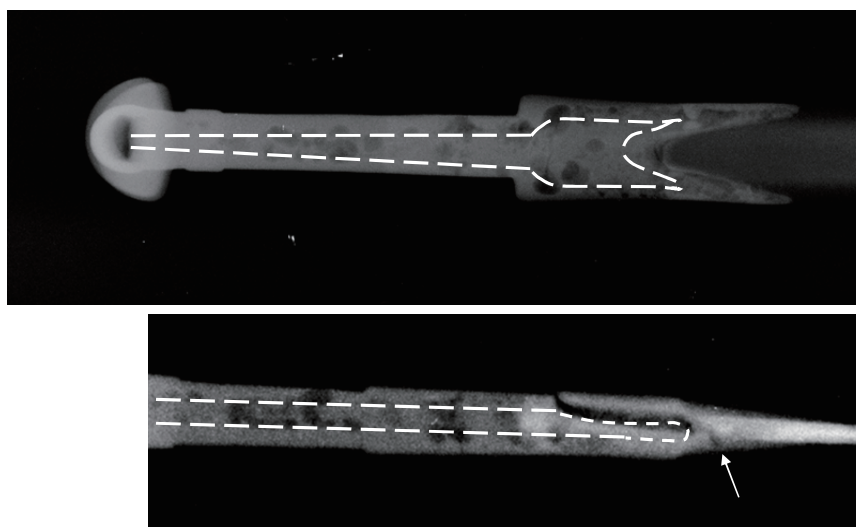
第18 図 青銅柄鉄剣 2

(a) Cs-137 2 m 離れて10分露光 (b)、(c) Cs-137 1.4 m 離れて 5 分露光



第19図 青銅柄鉄剣2 Co-60ガンマ線スキャンニング透過画像
(a)、(b) とも90秒スキャン

青銅柄鉄剣2について透過画像と磁着反応をもとに鉄芯の分布を推定した結果を第20図に示す。青銅の剣身は剣身受部のごく浅い位置で固定されている。また第20図の矢印で示した位置に剣身と剣身受部の間の隙間が見られる。



第20図 青銅鉄剣2の鉄芯分布の推定
矢印部分にも隙間が見られる

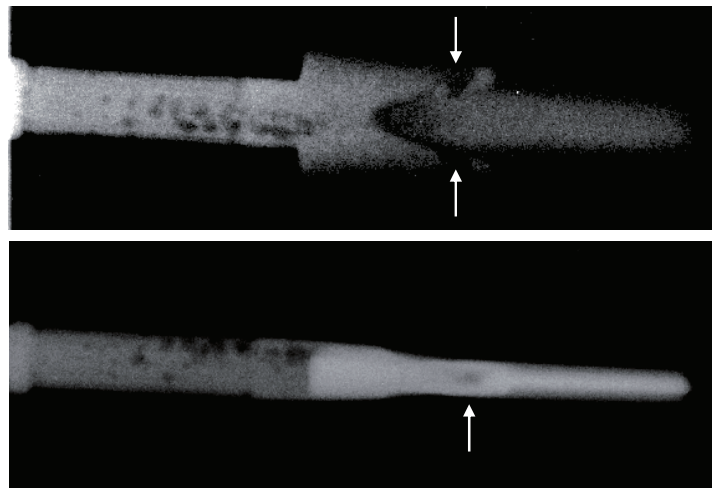
青銅柄鉄剣3 青銅柄鉄剣3は全剣長が94.4cmであり、8本の剣の中で一番長い。この青銅柄鉄剣の剣身受部から把頭飾までの写真を第21図に示す。剣身受部について考古学教室のスタッフによりアセトン洗浄が行われ、ハンダによる接着あとがよく見えている。

青銅柄鉄剣3のCo-60スキャンニング透過画像を第22図に示す。スキャンニングの時間は120秒で行った。把部の内部に腐食痕と見られる欠陥が多数存在している。剣身に平行な方向から見た透過画像からこれらの腐食痕は表面近くに分布していることがわかる。また、剣身に直角方向の透過画像からわかるように剣身受部は一体ではなく先端部分（第22図の矢印）に



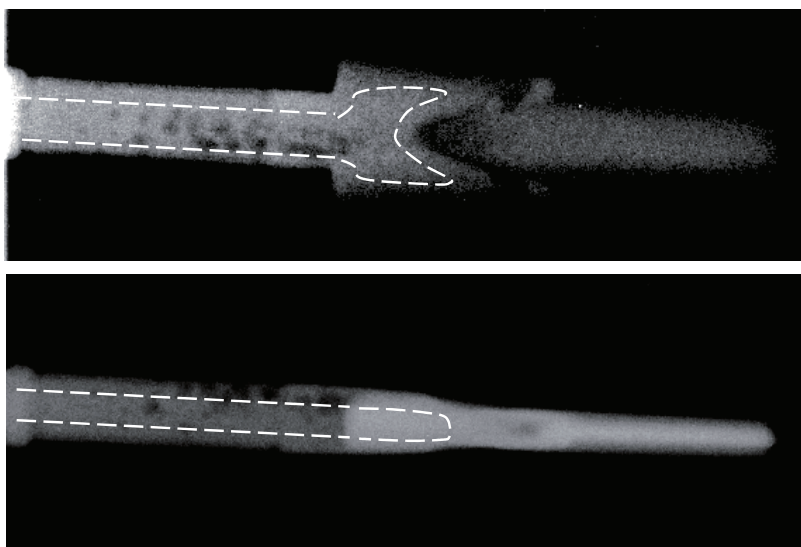
第21図 青銅柄鉄剣3

青銅が追加されている。剣身に平行な方向の透過画像からも剣身受部の先端付近に黒い部分が見える。これはガンマ線が透過しやすい場所を示している。これは剣身内部の腐食痕ではなく隙間ができているためであろう。



第22図 青銅柄鉄剣3のCo-60スキニングラジオグラフィによる透過画像
矢印部分に隙間が見られる

鉄芯の分布の様子は明確ではないが、第22図を拡大すると把部について中心部に棒状の分布が見られる。この部分は磁着反応がある。剣身受部についても透過画像からは明確でないが剣身受部のほぼ全体に磁着反応が見られる。これらのデータをもとに鉄芯の分布の推定結果を第23図に示す。



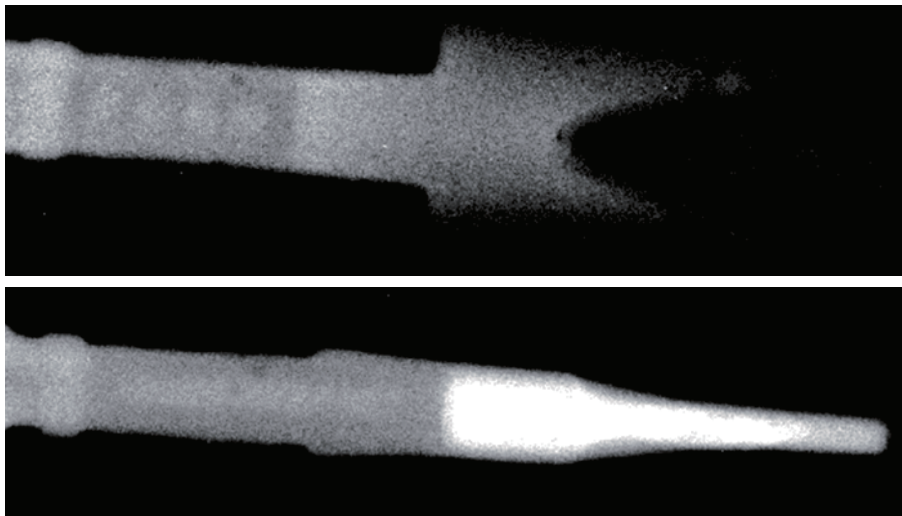
第23図 青銅柄鉄剣3の鉄芯分布の推定

青銅柄鉄剣4 青銅柄鉄剣4は巨大な耳型の把頭飾をもつことが特色である。剣身受部から把頭飾までの写真を第24図に示す。青銅柄鉄剣4のCo-60スキャンニング透過画像を第25図に示す。スキャンニングの時間は120秒で行った。把部の内部に腐食痕はほとんど見られない。把頭飾についてのCo-60スキャンニング透過画像を第26図に示す。

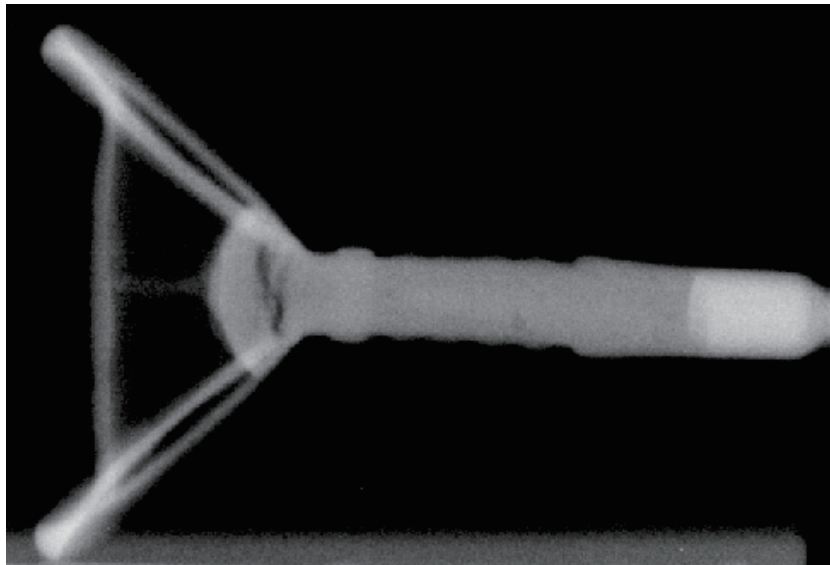
把頭飾を貫通している鉄芯は第24図の写真からも観察できるが第26図の透過画像からも見られる。また、把頭が把部に接合されている位置には大きな空洞が存在している。拡大した透過画像と磁着反応をもとに鉄芯の分布を推定した結果を第27図に示す。



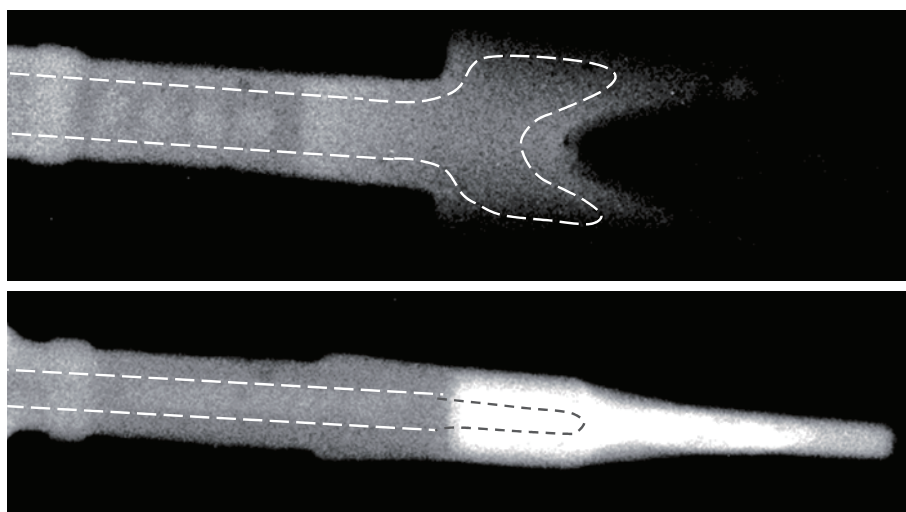
第24図 青銅柄鉄剣4



第25図 青銅柄鉄剣4のCo-60スキヤニングによる透過画像



第26図 剣身に平行な方向から見た把頭飾の透過画像

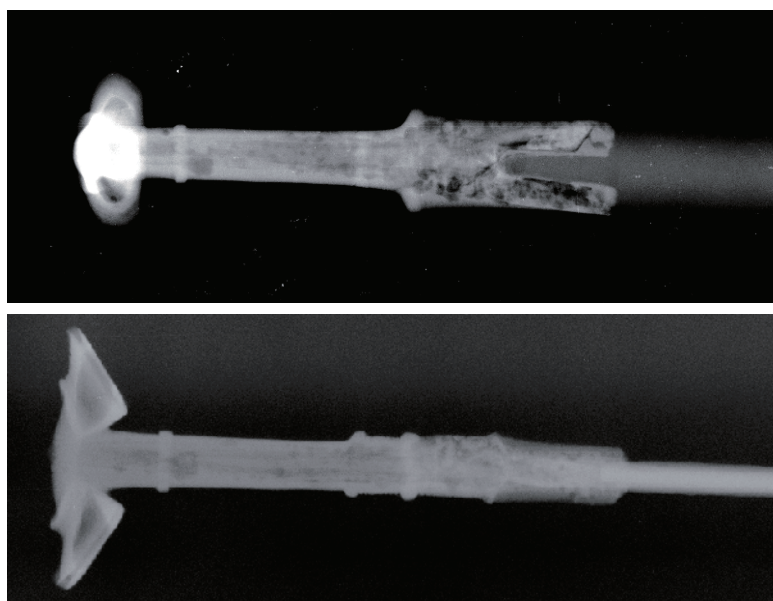


第27図 青銅柄鉄剣4の鉄芯分布の推定

青銅柄鉄剣 5 青銅柄鉄剣 5 の剣身受部から把頭飾までの写真を第28図に示す。剣身受部は傷みが激しくハンダで修理したあとが確認できる。原医研の Cs-137ガンマ線照射装置により線源から1.4m の距離で剣身に直角方向から10分間露光させた透過画像と剣身に平行な方向から 5 分間露光させた透過画像を第29図に示す。



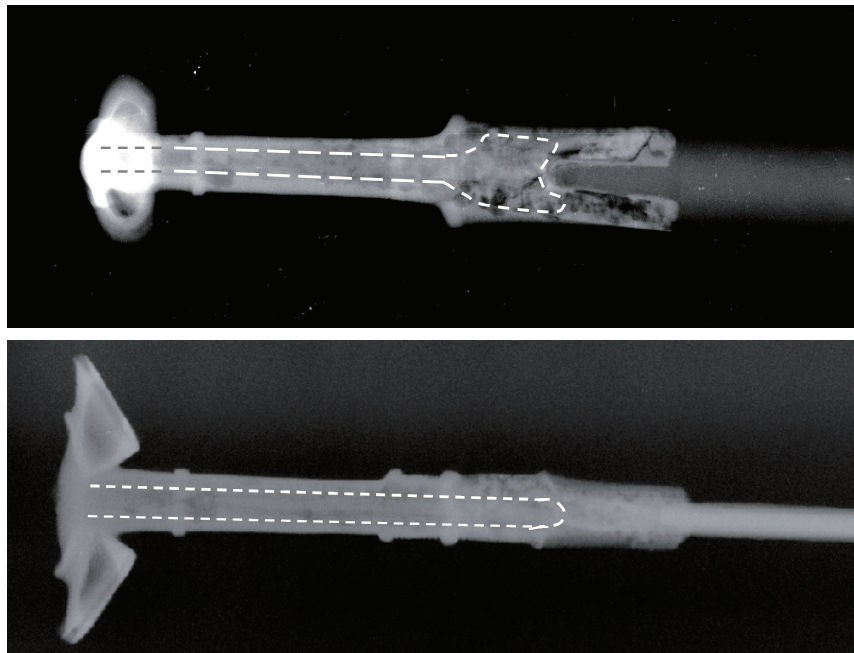
第28図 青銅柄鉄剣 5



第29図 青銅柄鉄剣 5 の透過画像

Cs-137ガンマ線照射装置で10分露光（上）と5分露光（下）した透過画像

剣身に直角な方向および平行な方向からみた透過画像から把部の内部に鉄芯が通っていることがはっきりとわかる。また、把部の把頭飾側に直径約 1 cm の空洞のあることがわかる。剣身受部は透過画像からも傷みが激しいことがわかる。透過画像と磁着反応をもとに鉄芯の分布を推定した結果を第30図に示す。

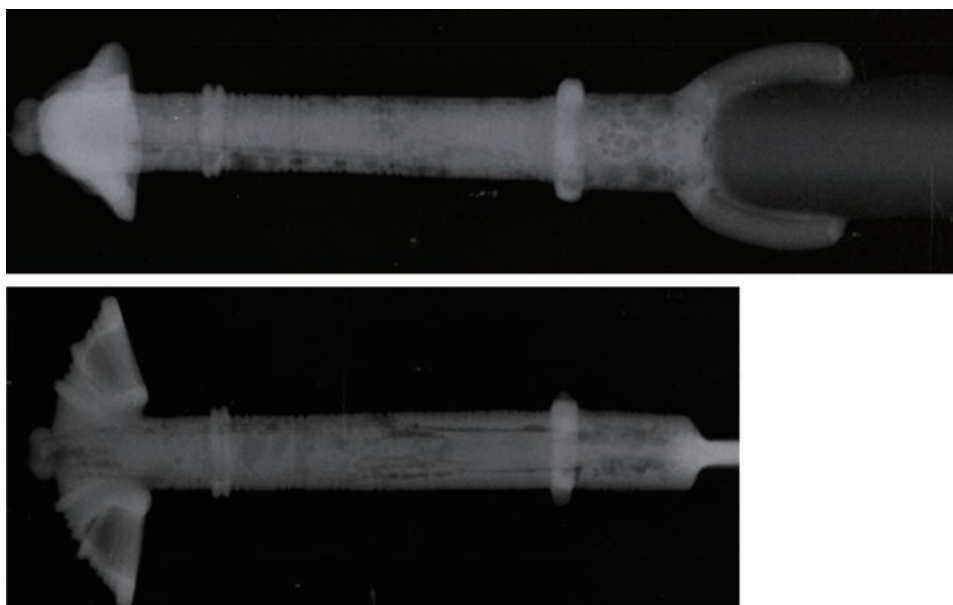


第30図 青銅柄鉄剣5の鉄芯分布の推定

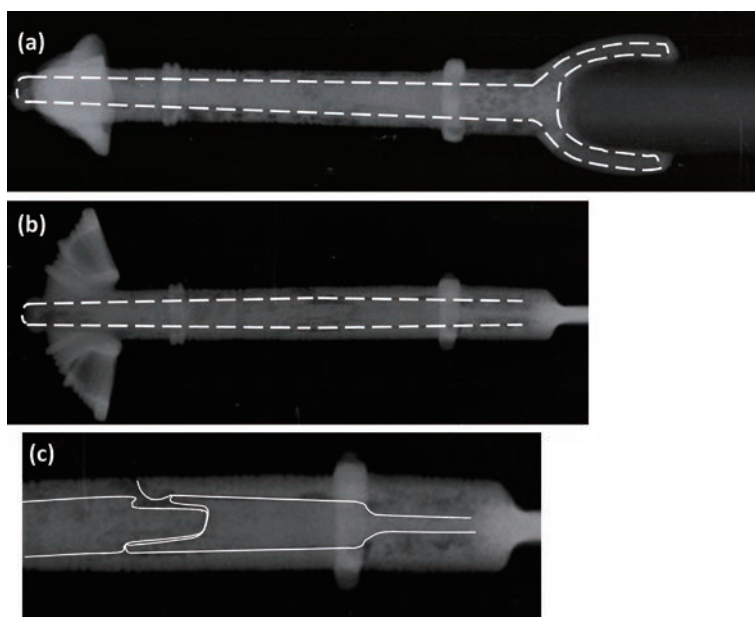
青銅柄鉄剣6 青銅柄鉄剣6の剣身受部から把頭飾までの写真を第31図に示す。Cs-137ガンマ線による2m離れて10分間露光した透過画像を第32図に示す。剣身に平行な方向からの透過画像を見ると鉄芯と青銅の把部の間に隙間が見られる。また、把部内部の中央付近に左右を接合したと見られる部分がある。隙間はこの中央部から剣身側に向かって見られる。透過画像と磁着反応をもとにした鉄芯の分布を第33図に示す。第33図(c)は把部の中央部分の内部で鉄芯を接合した様子を示す。



第31図 青銅柄鉄剣6



第32図 青銅柄鉄剣6のCs-137ガンマ線による透過画像



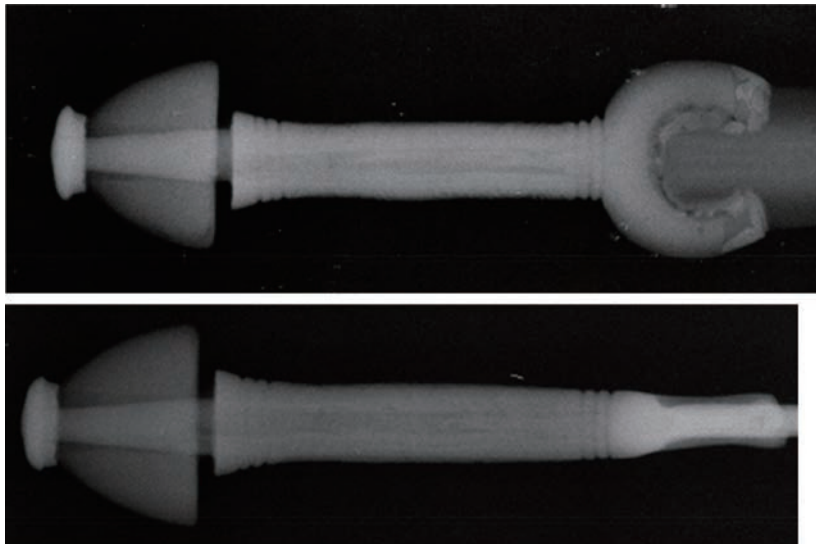
第33図 青銅鉄剣6の鉄芯分布の推定

(c) は把部の中央部分の内部で鉄芯が接合されている様子

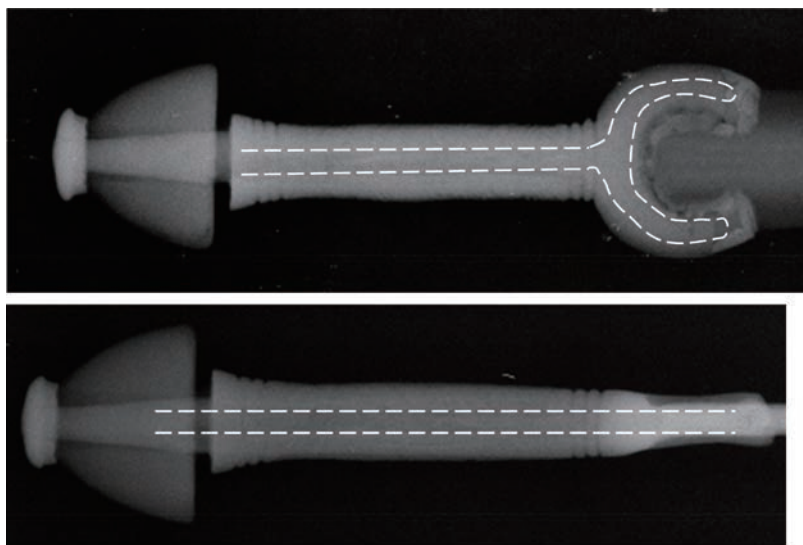
青銅柄鉄剣7 青銅柄鉄剣7の剣身受部から把頭飾までの写真を第34図に示す。Cs-137ガンマ線による2m離れて10分間露光した透過画像を第35図に示す。透過画像を見ると把部の中心軸部分に鉄芯が見られる。把頭飾の先端には青銅のカバーが取り付けられている。このカバーから伸びた青銅芯は把頭飾を貫通して把部に達している。鉄芯は剣身に直角方向の透過画像透からみると中心軸をはずれている。一方、剣身に平行な透過画像からみると鉄芯は把部を貫通して把頭飾の中心に伸びている。透過画像と磁着反応をもとに鉄芯の分布を第36図に示す。



第34図 青銅柄鉄剣7



第35図 青銅柄鉄剣7のCs-137ガンマ線による透過画像

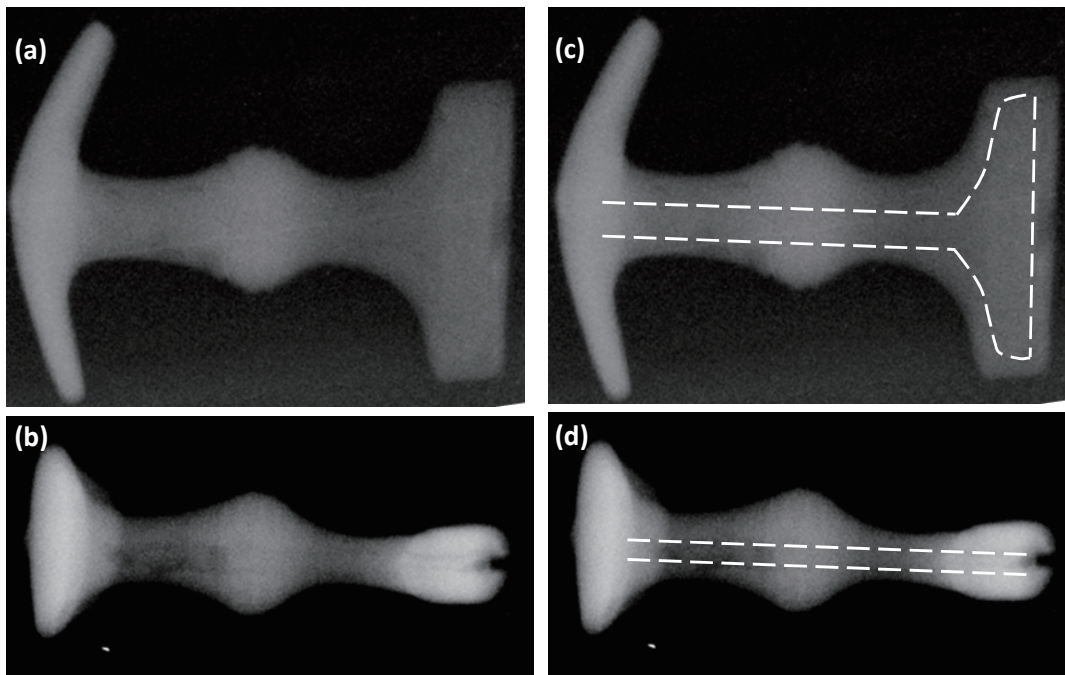


第36図 青銅鉄剣7の鉄芯分布の推定

青銅柄鉄剣 8 青銅柄鉄剣 8 の剣身受部から把頭飾までの写真を第37図に示す。この剣は剣身が剣身受部からはずれている。剣身受部には剣身をはめ込むための溝があり、その中に鉄芯が見えている。Co-60ガンマ線スキャンニングによる透過画像を第38図 (a)、(b) に示す。把部の中心軸からややずれて鉄芯が通っている。鉄芯は剣身受部で剣身の幅 6 cm まで板状に広がっている。透過画像と磁着反応をもとに推定した鉄芯の分布を第38図(c)、(d)に示す。



第37図 青銅柄鉄剣 8

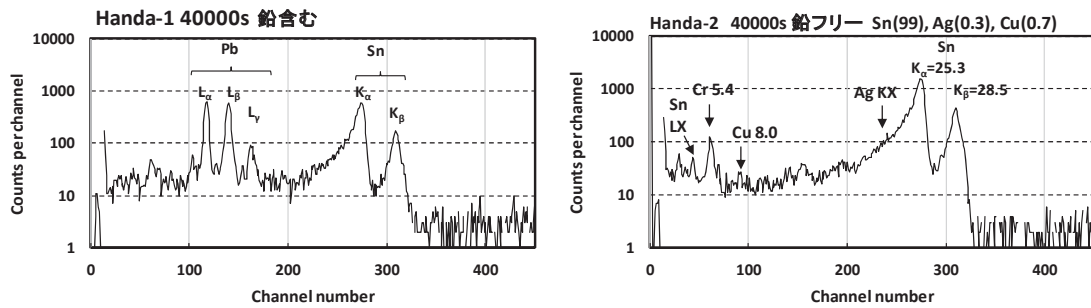


第38図 青銅柄鉄剣 8 の Co-60ガンマ線スキャンニング透過画像 (a)、(b) と鉄芯分布の推定 (c)、(d)

(2) 青銅柄鉄剣の蛍光 X 線分析

8本の青銅柄鉄剣の剣身、剣身受部、把部、把頭飾について蛍光 X 線分析を行い、青銅の主要構成元素である Cu (銅) と Sn (錫) の元素組成と微量元素について分析を行った。また、剣身と剣身受部がハンダにより接合されているのでハンダの成分である Pb (鉛) の有無についても検討した。第39図 (左) に市販のハンダ (株式会社トップマンスピードハンダ、鉛を含む) の X 線スペクトルを示す。Pb と Sn が含まれていることがわかる。なお最近のプリント基板用ハンダでは鉛の含まれていない錫を主成分とするハンダ (太洋電機産業株式会社鉛フリーハンダ、カタログより Sn: 99%、Ag: 0.3%、Cu: 0.7%) も市販されている。

第39図（右）にその蛍光X線スペクトルを示す。

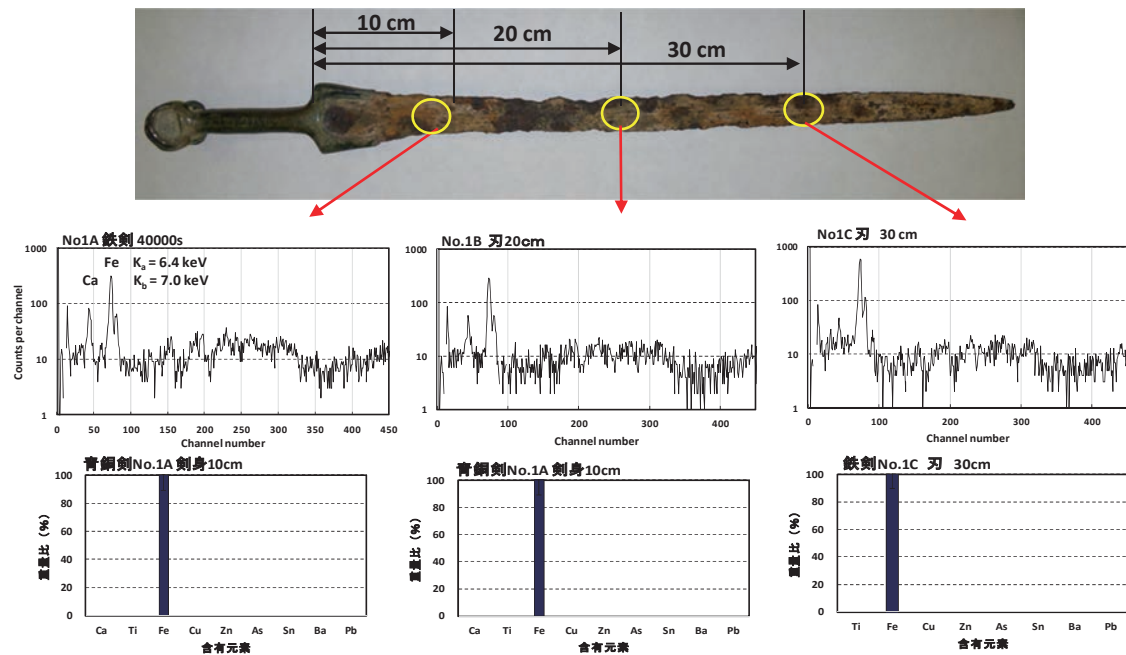


第39図 鉛入りハンダと鉛を含まないハンダの蛍光X線スペクトル

青銅柄鉄剣 1 青銅柄鉄剣 1 は剣身が鉄剣であり、把部は鉄芯を中心軸とする青銅柄でできている。剣身は錆びているが原型をとどめている。蛍光X線測定は約46cmの剣身について10cmごとに3ヶ所、剣身と把部をつなぐ剣身受部、把部、把頭飾について行った。測定は5mmφのコリメータを使い、測定時間は1ヶ所あたり40000s（11.1時間）で行った。

剣身の3ヶ所の蛍光X線分析結果を第40図に示す。X線スペクトルからはほぼFe（鉄）のみであるがわずかにCa（カルシウム）（KX=3.7 keV）が見られる。Caは剣身の構成元素ではなく付着物と思われる。Fe以外の金属元素は検出されなかった。

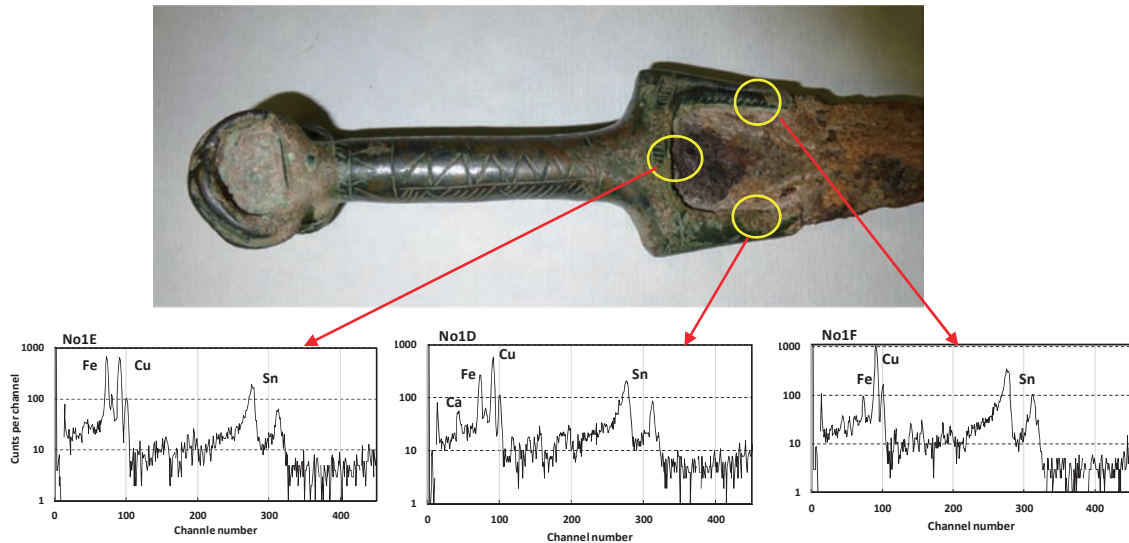
次に、剣身受部の3ヶ所についての測定結果を第41図に示す。他の青銅柄鉄剣では剣身と剣身受部との境界部位にハンダが使われているが青銅柄鉄剣 1 では検出された元素はFe、Cu、SnでありPb（鉛）は検出されなかったのでハンダは使われていない。



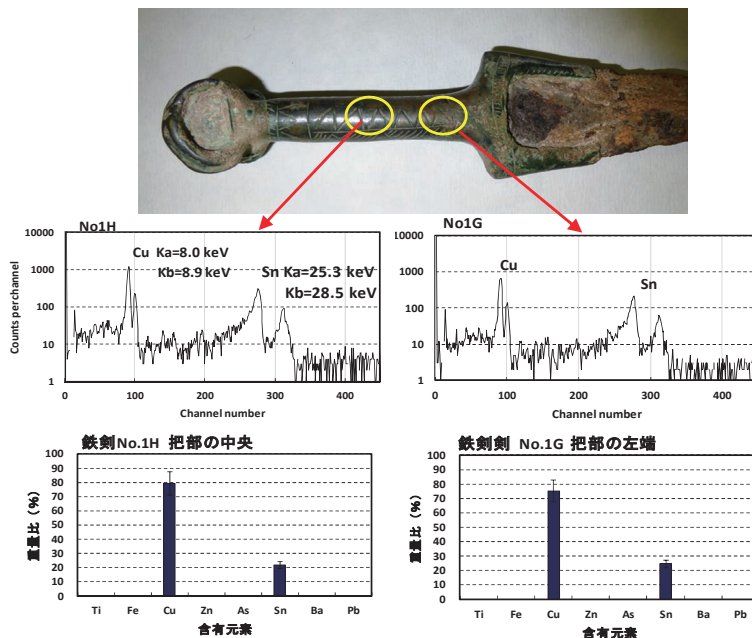
第40図 青銅柄鉄剣 1 の剣身部の蛍光X線分析

把部について2ヶ所の分析結果を第42図に示す。含有成分はSn、Cuのみで成分比Sn/Cu = 20% / 80% (以下、=20/80と記す) であり、2ヶ所でほぼ均一であった。

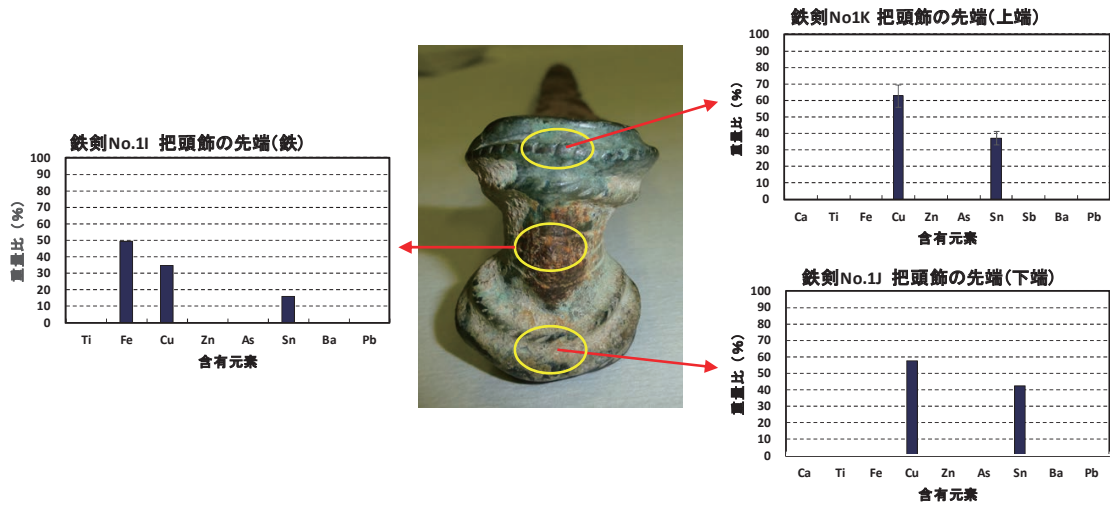
把頭飾について3ヶ所の分析結果を第43図に示す。把頭飾の中央部分に鉄芯が貫通しており、サビが生じている。この位置の蛍光X線分析からもFeが検出された。把頭飾の端は左右で色が異なっている。片方は緑青色をしているが反対側は茶色である。含有成分のCuとSnにほとんど違いは見られず、Sn/Cu = 40/60であった。



第41図 青銅柄鉄剣1の剣身受部の蛍光X線分析

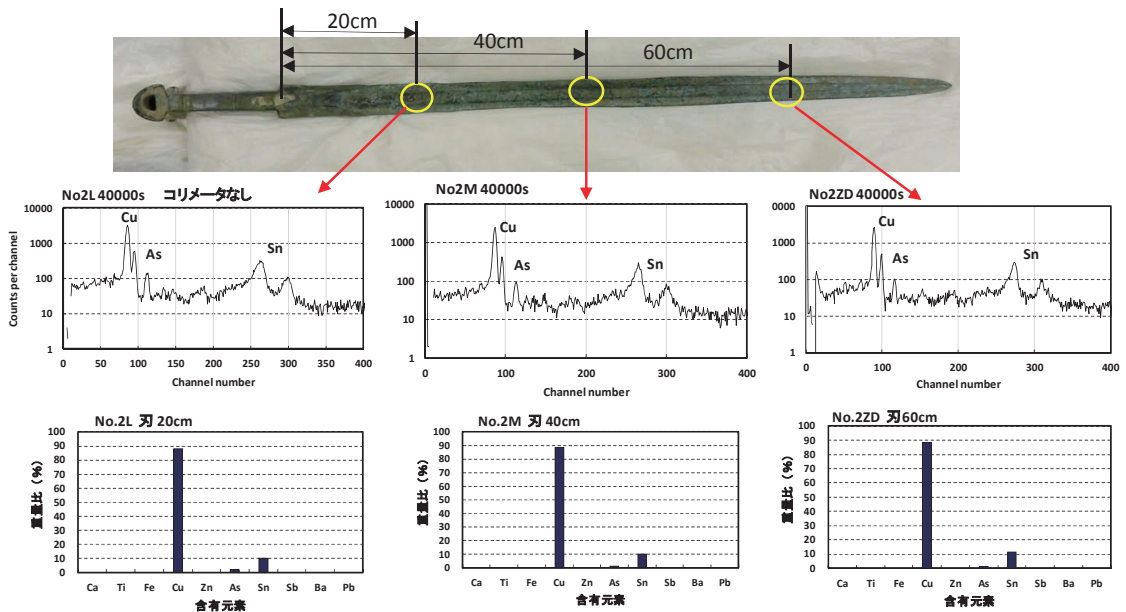


第42図 青銅柄鉄剣1の把部の蛍光X線分析



第43図 青銅柄鉄剣1の把頭飾の蛍光X線分析

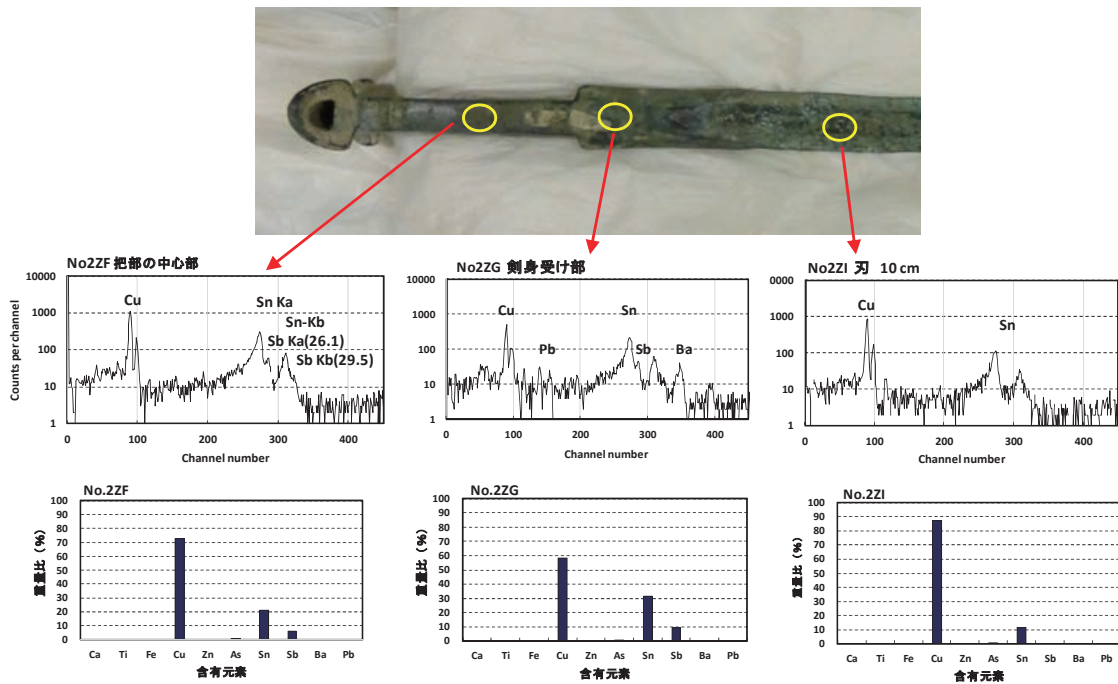
青銅柄鉄剣2 青銅柄鉄剣2の66cmの剣身について20cmごとに3ヶ所で蛍光X線分析を行った。この分析では5mmのコリメータは使用していない。測定時間は1ヶ所あたり40000sで行った。結果を第44図に示す。含有成分はCuとSnの他にわずかにAs(ヒ素)が検出された。含有成分比はSn/Cu = 10/90であり、3ヶ所についてほぼ均一であった。



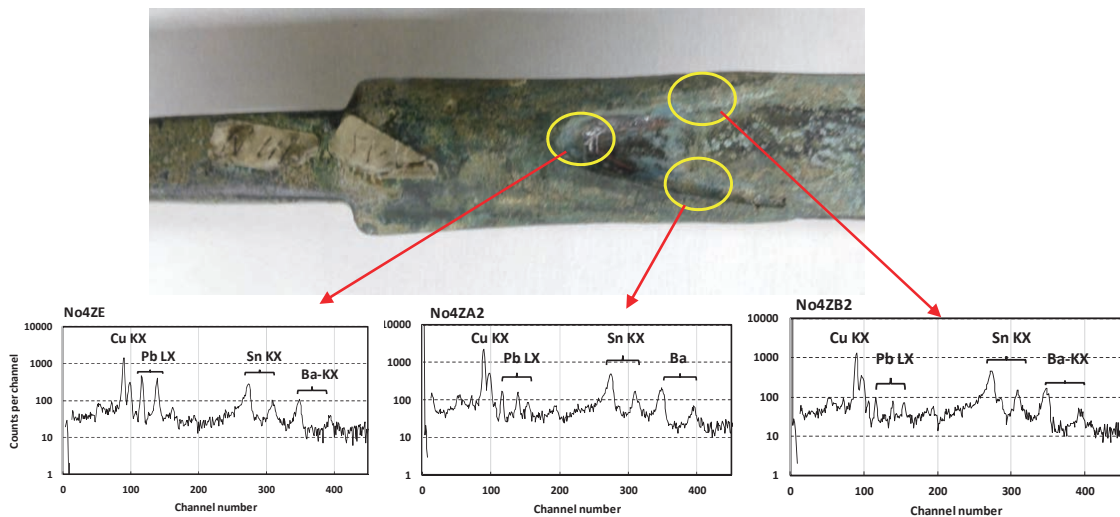
第44図 青銅鉄剣2の剣身部の蛍光X線分析

次に剣身、剣身受部、把部の3ヶ所について5mmのコリメータを使って測定した結果を第45図に示す。剣身受部ではSn/Cu = 30/60、把部ではSn/Cu = 20/70であり、剣身に比べてCuの含有量が低く、Snが高い。また、剣身受部では微量のBaとPbが検出された。

剣身と剣身受部の接合面の 3ヶ所について蛍光 X 線分析の結果を第46図に示す。いずれの個所からも Cu、Sn のほかにハンダの成分である Pb が検出された。ハンダは V 字型の接合面に沿って一様に付着している。また、微量の Ba (バリウム) が検出された。Ba は塗料の成分と思われる。

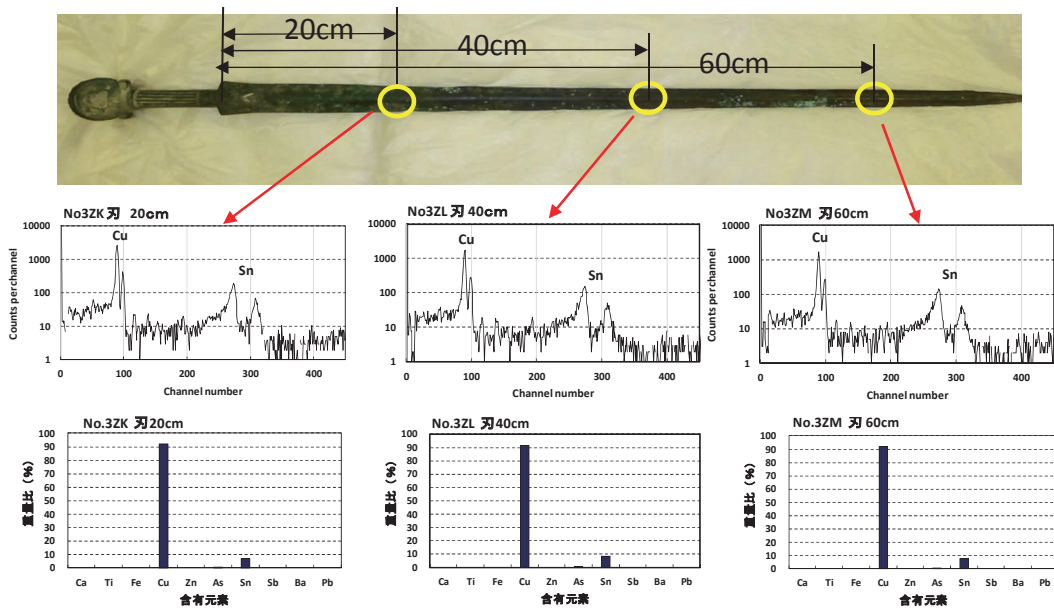


第45図 青銅柄鉄剣 2 の剣身、剣身受部、把部の蛍光 X 線分析



第46図 青銅柄鉄剣 2 の剣身と剣身受部の接合面の蛍光 X 線分析

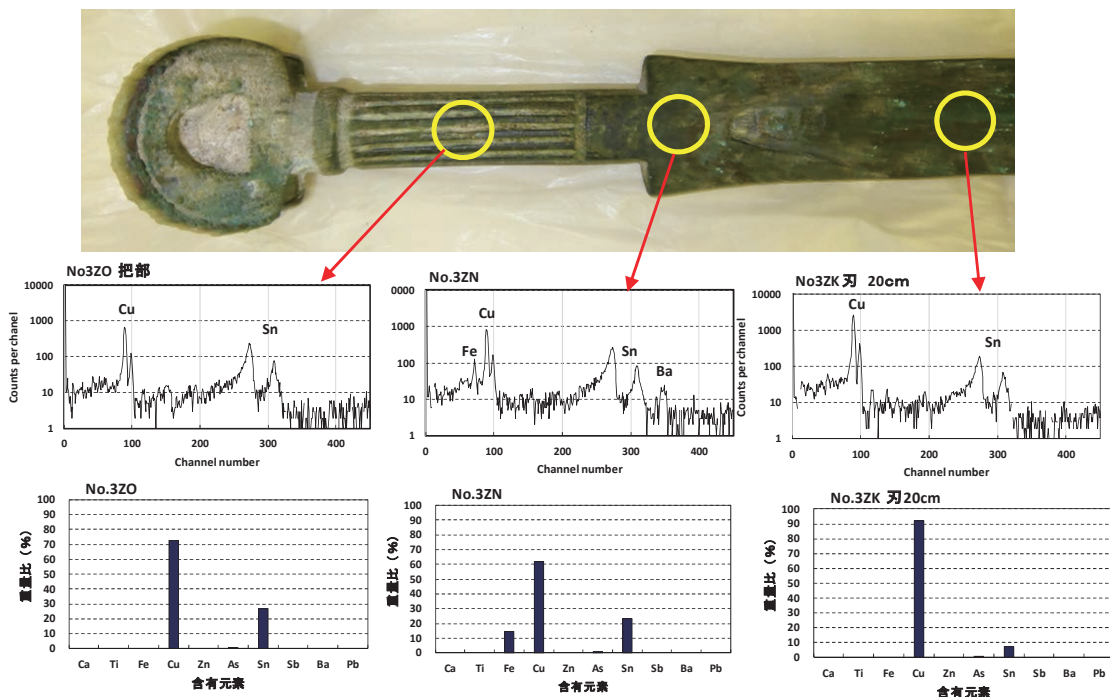
青銅柄鉄剣 3 青銅柄鉄剣 3 の 82cm の剣身について 20cm ごとに 3ヶ所で 5mm のコリメータを使って蛍光 X 線分析を行った。結果を第47図に示す。含有成分比は Sn/Cu = 10/90 であり、3ヶ所ではほぼ均一であった。



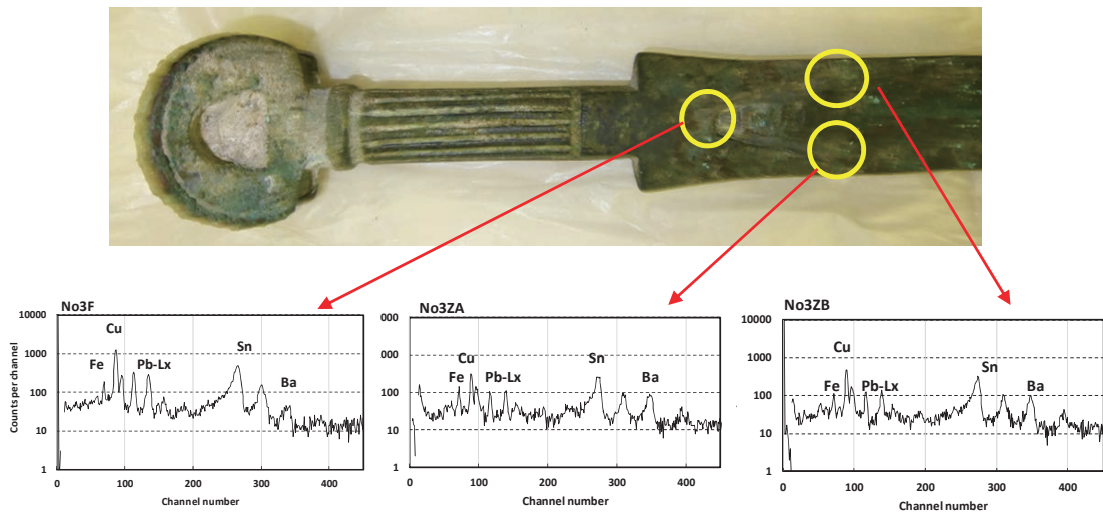
第47図 青銅柄鉄剣3の剣身の蛍光X線分析

剣身と剣身受部、把部の3ヶ所について5mmφのコリメータを使って測定した結果を第48図に示す。剣身受部では成分比はSn/Cu = 20/60で把部ではSn/Cu = 25/70であった。剣身に比べてCuの含有量が低く、Snが高い。また、剣身受部では微量のBaとFeが検出された。

剣身と剣身受部の接合面の3ヶ所について蛍光X線分析の結果を第49図に示す。いずれの個所からもCu、Snのほかハンドの成分であるPbが検出された。また、微量のFeとBaが検出された。

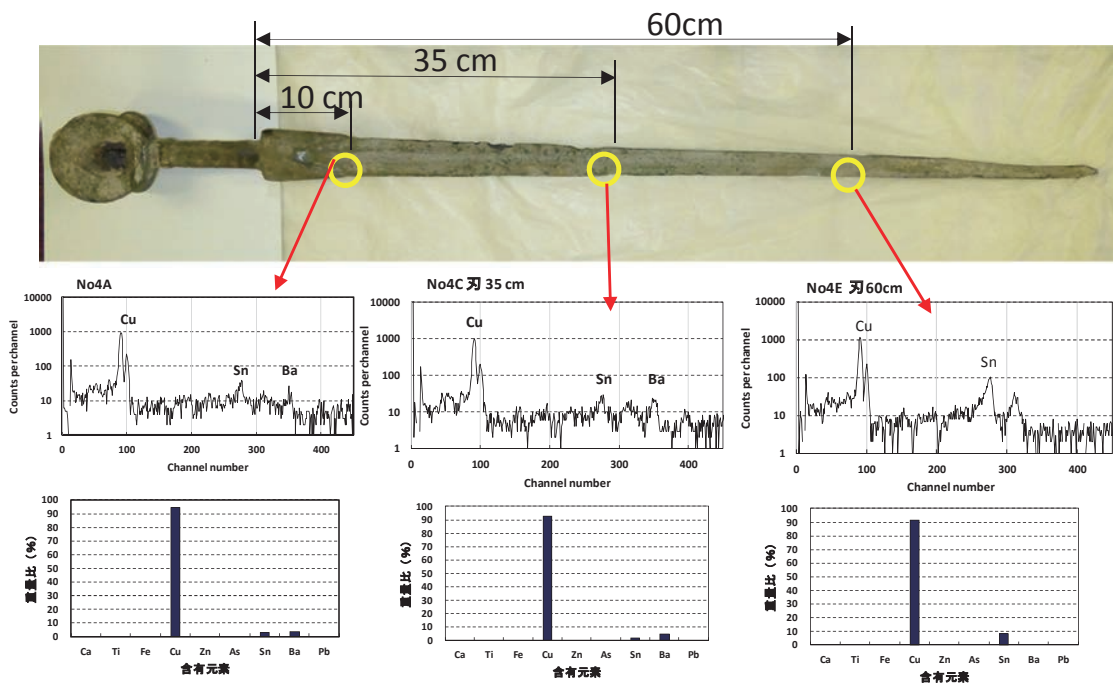


第48図 青銅柄鉄剣3の剣身、剣身受部、把部の蛍光X線分析



第49図 青銅鉄剣3の剣身と剣身受部の接合面の蛍光 X 線分析

青銅柄鉄剣4 青銅柄鉄剣4の77cmの剣身について3ヶ所で蛍光 X 線分析を行った。結果を第50図に示す。剣身の X 線スペクトルからわかるように Sn の含有量が非常に低いことがわかる。Sn と Cu の成分比は剣身受部付近で Sn/Cu = 3/95であり、剣身の中央付近で Sn/Cu = 2/93、先端付近で Sn/Cu = 8/92であり、剣先でやや Sn が増えている。

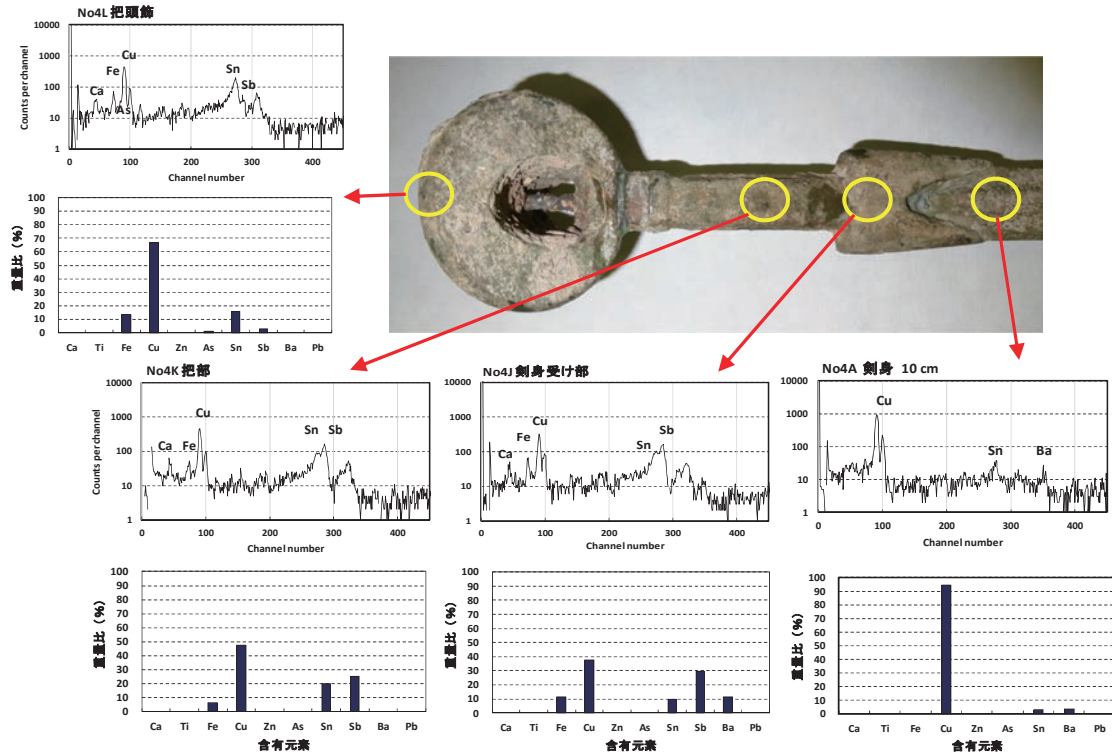


第50図 青銅柄鉄剣4の剣身の蛍光 X 線分析

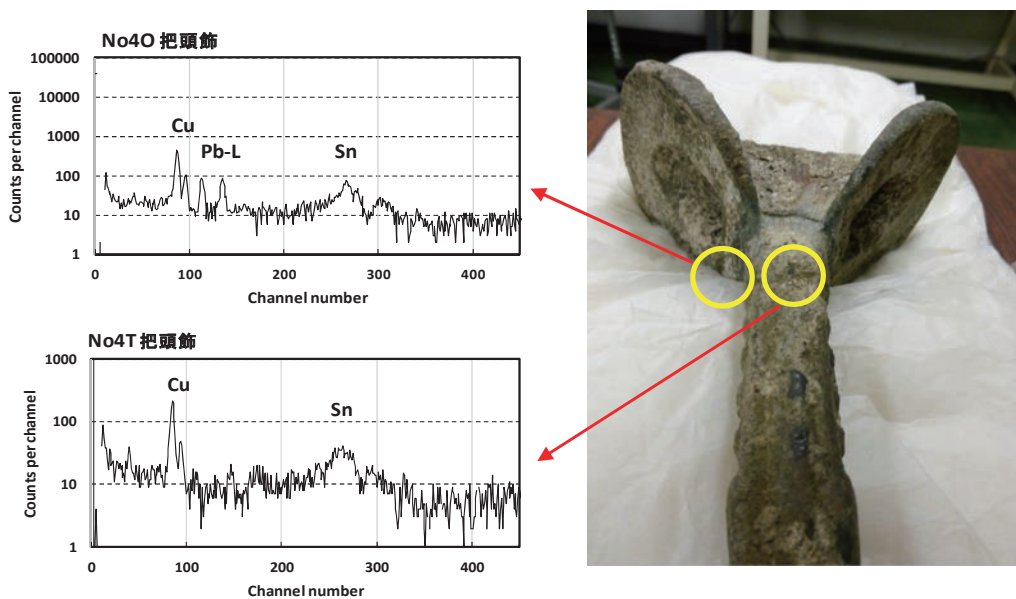
次に剣身、剣身受部、把部、把頭飾についての蛍光 X 線分析の結果を第51図に示す。他の剣と同様に剣身に比べて、剣身受部、把部では Sn の含有量が高い。成分比は剣身受部で Sn/Cu = 30/40、把部で Sn/Cu = 20/50であった。また、Sb が20-30%および Fe が5-10%含まれている。把頭飾については Sn/Cu = 15/65で、Sb は3%であった。剣身受部、把部より

も Sb の含有量が低い。

青銅柄鉄剣 4 では把頭飾と把部の接合面はハンダ付けされていることが考古学教室のアセトン洗浄でわかっている。接合部の 2 面について蛍光 X 線分析を行った結果を第 52 図に示す。接合部の片面からは Pb が検出されず、ハンダは使われていないことがわかった。

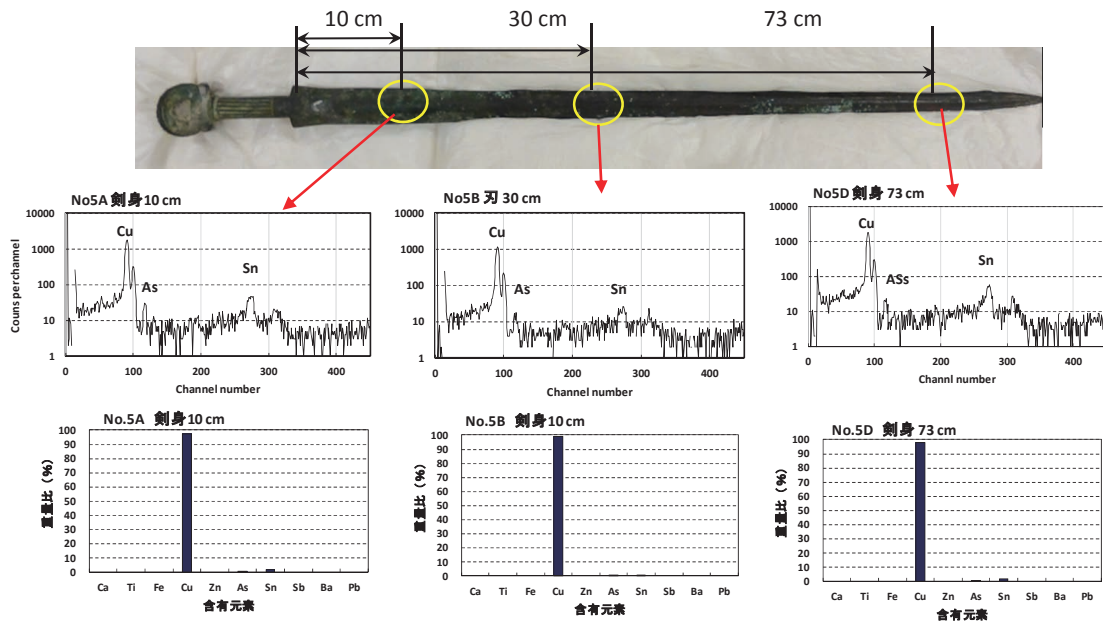


第 51 図 青銅柄鉄剣 4 の剣身、剣身受け部、把部、把頭飾の蛍光 X 線分析



第 52 図 青銅鉄剣 4 の把部と把頭飾の接合面の蛍光 X 線分析

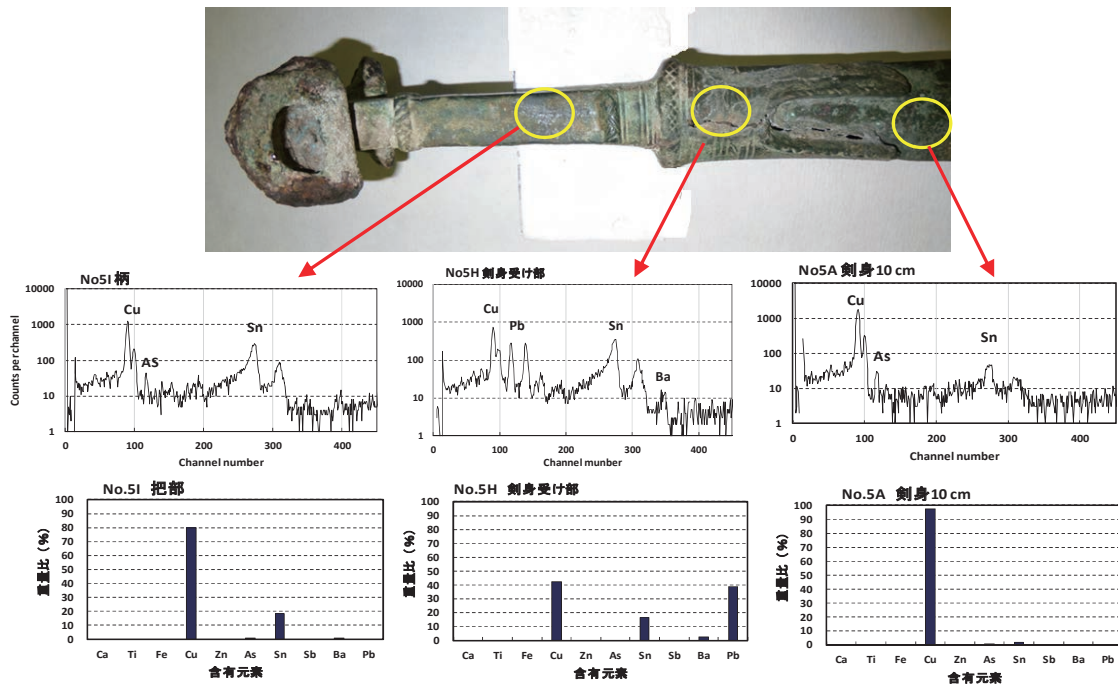
青銅柄鉄剣 5 青銅柄鉄剣 5 の長さ70cm の剣身について 3ヶ所の蛍光 X 線分析を行った結果をを第53図に示す。X 線スペクトルから青銅柄鉄剣 4 と同様に Sn の含有量が低いことがわかる。Sn の含有量は 3ヶ所とも 1～2% であり非常に低い。また、3ヶ所とも As が 0.6% 程度わずかに検出された。



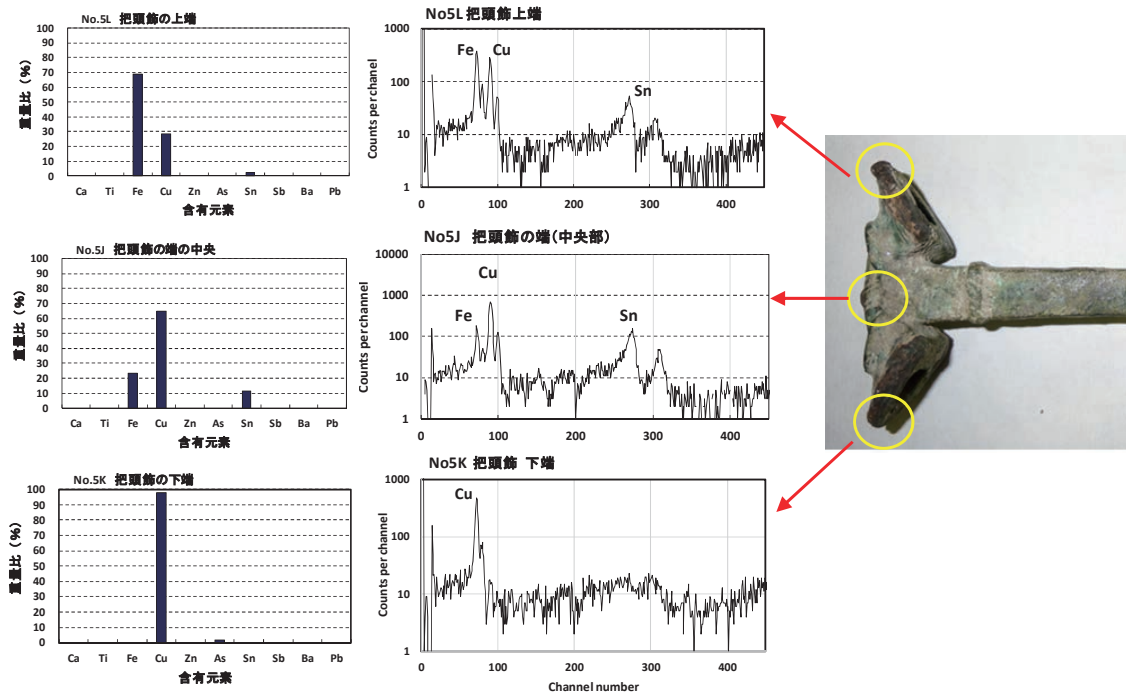
第53図 青銅柄鉄剣 5 の剣身の蛍光 X 線分析

次に剣身、剣身受部、把部についての結果を第54図に示す。他の青銅柄鉄剣と同様に剣身に比べて、剣身受部、把部では Sn の含有量が高い。剣身受部で Sn/Cu = 15/40、把部で Sn/Cu = 20/80であった。剣身受部では Pb が検出された。剣身受部には多くの亀裂があり、その補修にハンダが使われている。

把頭飾の 3ヶ所についての蛍光 X 線分析の結果を第55図に示す。中央部は鉄芯が貫通しており、サビが生じている。把頭飾の両端を比べると写真の上端は Fe が 70%、Cu が 30% 含まれているが、写真の下端は Fe は検出されずほとんど Cu であった。鉄の含有量に大きな違いが見られる。

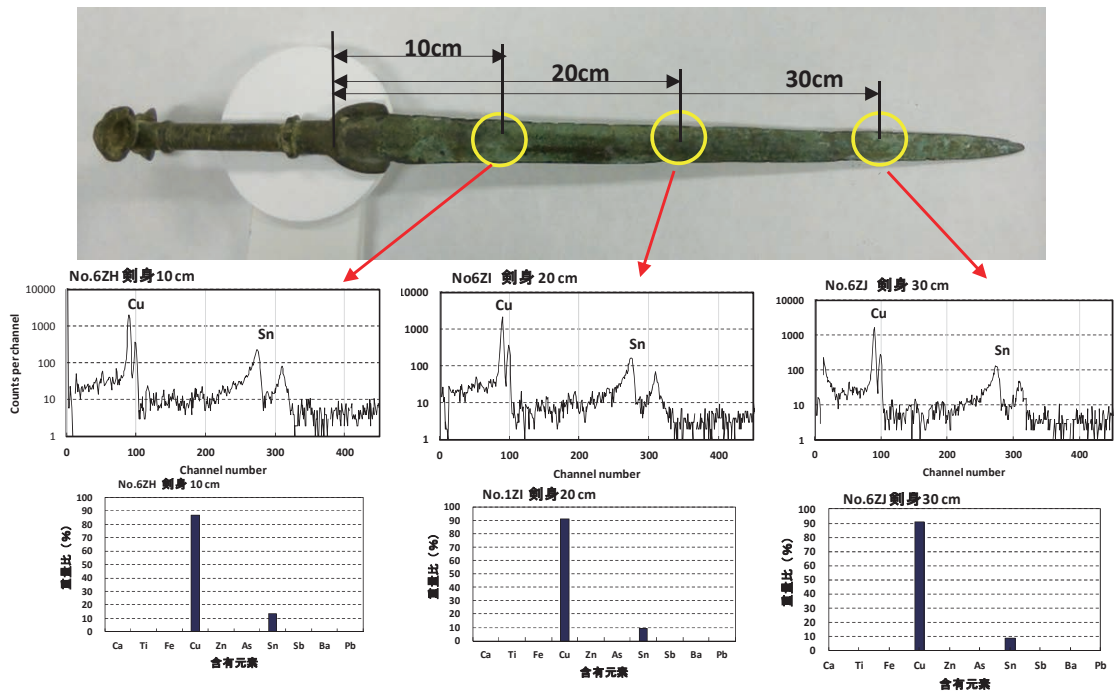


第54図 青銅柄鉄剣5の剣身、剣身受部、把部の蛍光X線分析



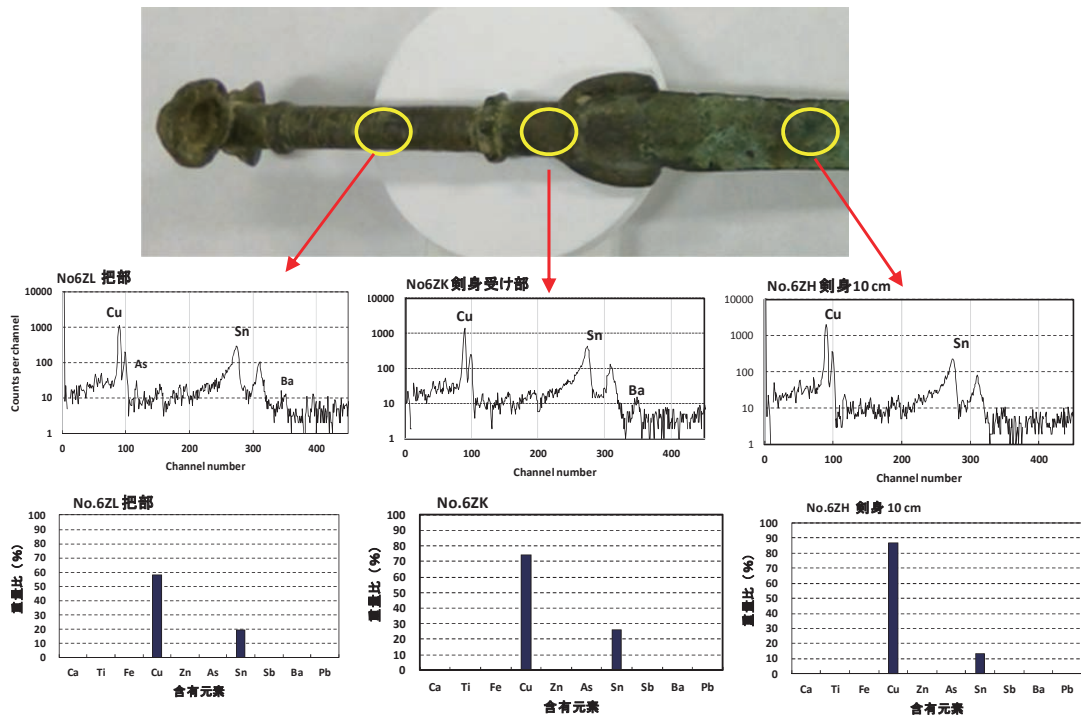
第55図 青銅柄鉄剣5の把頭部の蛍光X線分析

青銅柄鉄剣6 青銅柄鉄剣6の長さ46cmの剣身の3ヶ所について蛍光X線分析を行った。結果を第56図に示す。X線スペクトルから構成成分比はSn/Cu = 10/90であり、3ヶ所ではほぼ均一であった。



第56図 青銅柄鉄剣6の剣身部の蛍光X線分析

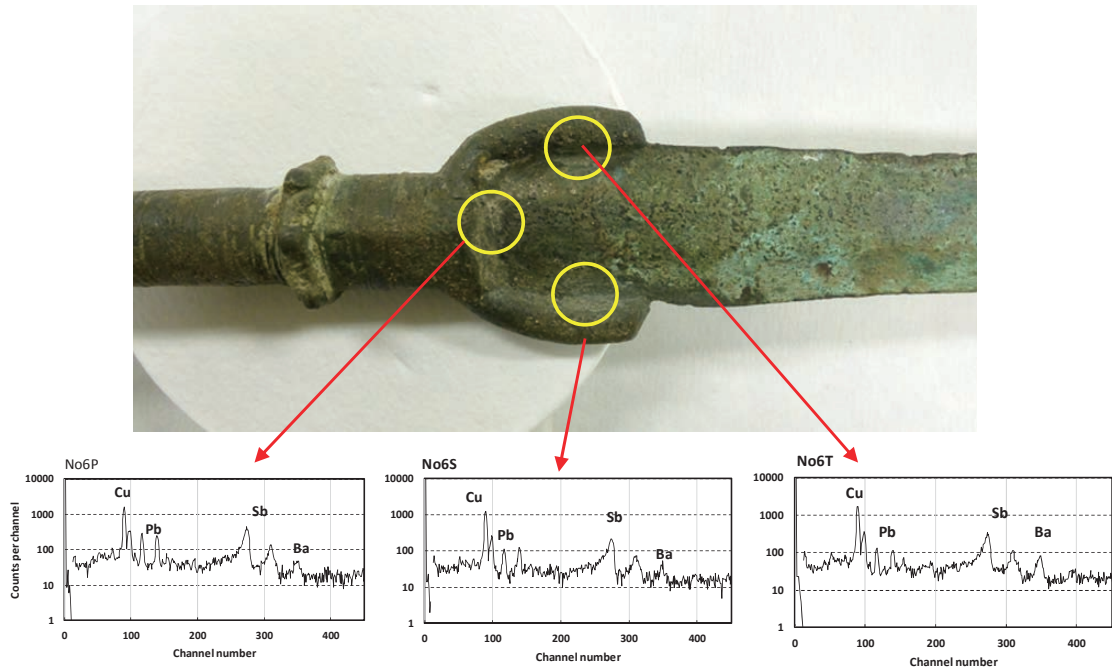
次に剣身、剣身受部、把部についての結果を第57図に示す。他の青銅鉄剣と同様に剣身に比べて、剣身受部、把部ではSnの含有量が高い。剣身受部の成分比はSn/Cu = 25/75、把部でSn/Cu = 20/60であった。また、剣身受部、把部ではわずかにBaが含まれている。



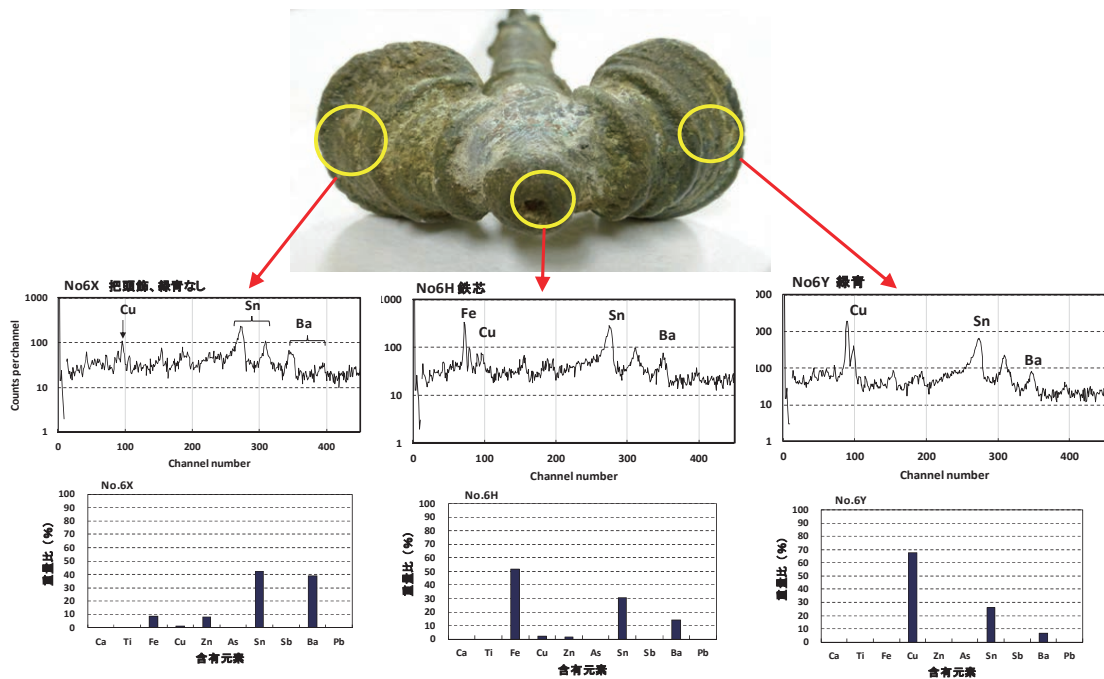
第57図 青銅鉄剣6剣身、剣身受部、把部、把头飾の蛍光X線分析

剣身と剣身受部の接合面の3ヶ所についての分析結果を第58図に示す。3ヶ所ともPbが検出されておりハンダで接着されていることがわかった。また、Baがわずかに検出された。

把頭飾の3ヶ所についての蛍光X線分析の結果を第59図に示す。中央部は鉄芯が貫通しており、サビが生じている。把頭飾の両端を比べると写真の右側は緑青色をしており蛍光X線分析からもSn/Cu = 13/87であり、Cuが多く含まれている。左側は色も青銅色ではなくCuはほとんど含まれていないことがわかった。



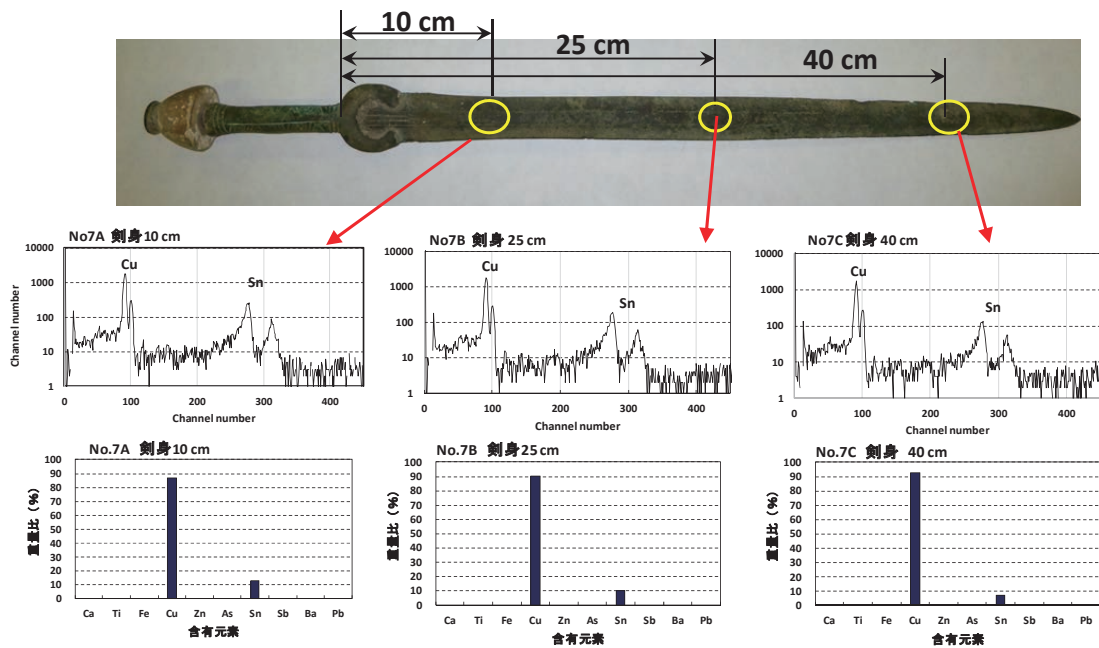
第58図 青銅鉄剣6の剣身受部



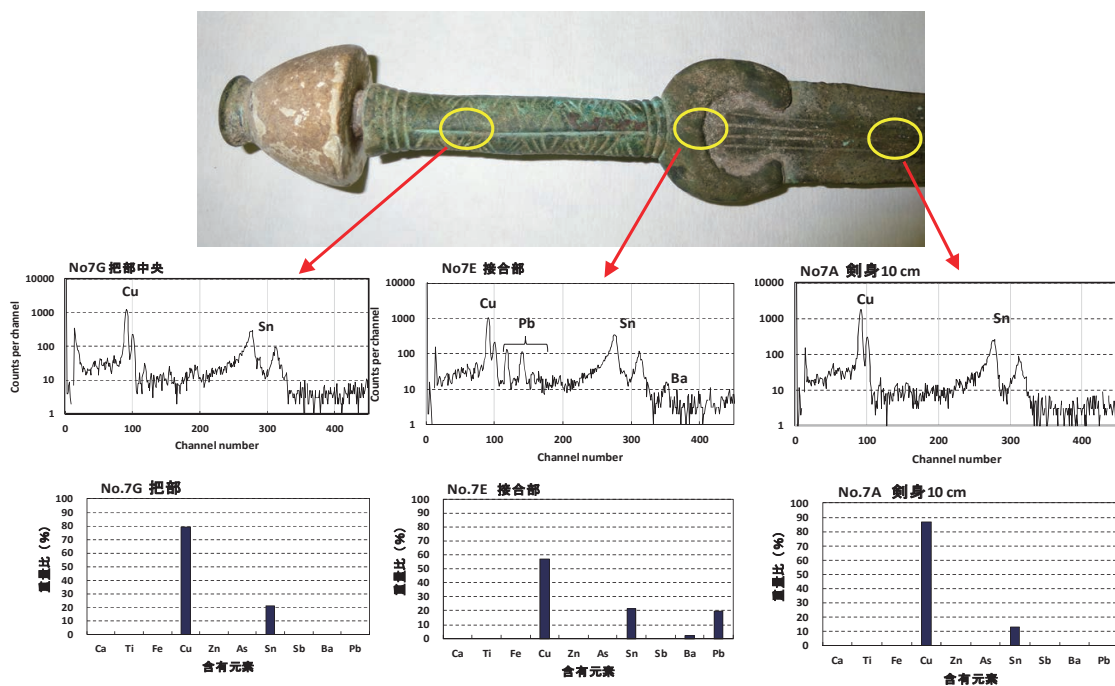
第59図 青銅柄鉄剣6の把頭飾の蛍光X線分析

青銅柄鉄剣 7 青銅柄鉄剣 7 の 55cm の剣身の 3ヶ所の蛍光 X 線分析を行った。結果を第60図に示す。X 線スペクトルから構成元素の成分比は Sn/Cu = 10/90であり、剣身の 3ヶ所ではほぼ均一であった。

次に剣身、剣身受部、把部についての結果を第61図に示す。剣身受部、把部では Sn/Cu = 20/60であった。Sn の含有量は剣身より高い。また、剣身受部からは Ba が検出された。

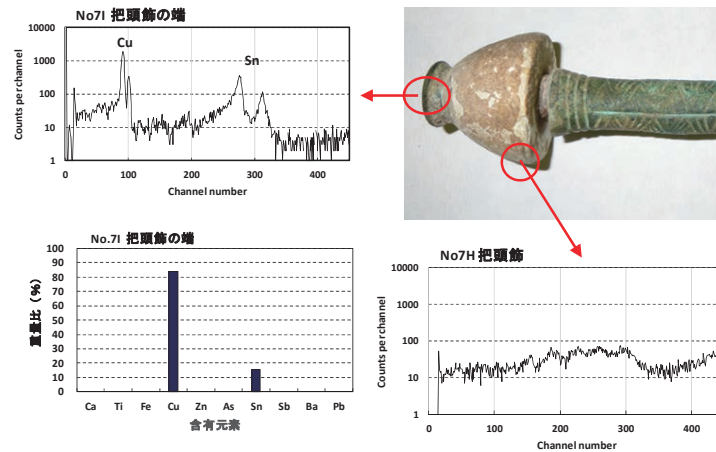


第60図 青銅柄鉄剣 7 の剣身部の蛍光 X 線分析



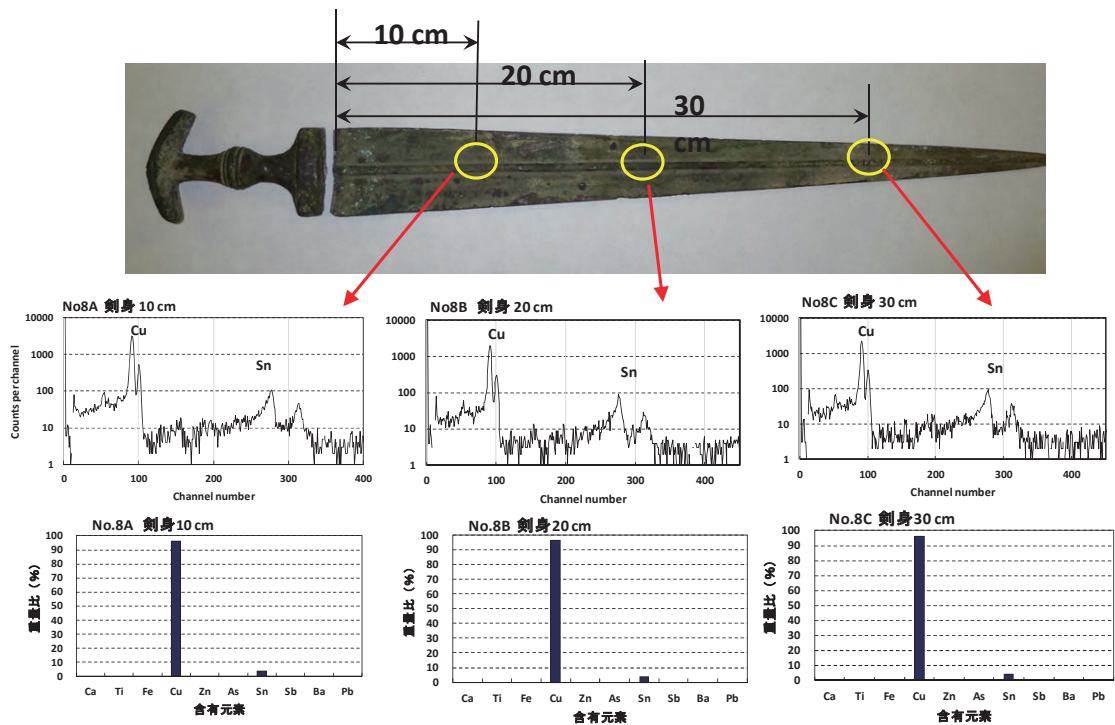
第61図 青銅柄鉄剣 7 の剣身、剣身受部、把部の蛍光 X 線分析

青銅柄鉄剣 7 の把頭飾と先端部の蛍光 X 線分析の結果を第62図に示す。把頭飾は石灰石と思われるが本研究で使用した X 線検出器では金属元素は検出されていない。把頭飾の先端部は青銅のカバーがついており、Sn/Cu = 15/85であった。この成分比は把部に近い。また、鉄芯は把頭飾を貫通していないことがわかる。



第62図 青銅柄鉄剣 7 の把頭飾と先端部の蛍光 X 線分析

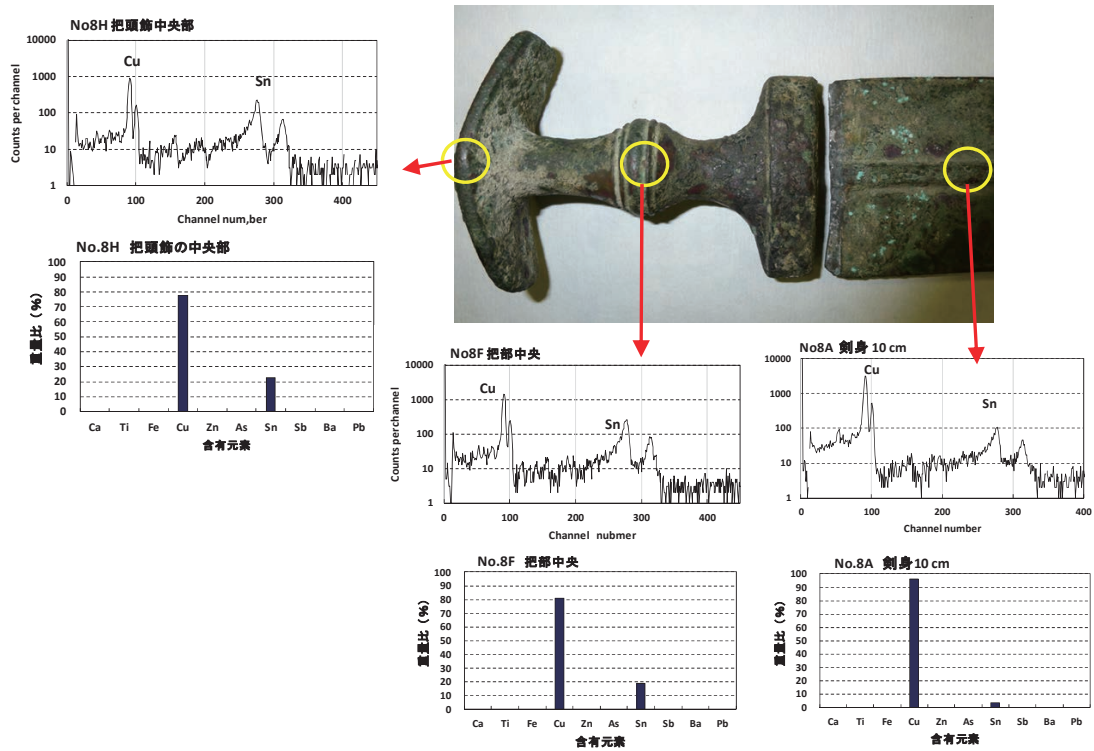
青銅柄鉄剣 8 青銅柄鉄剣 8 の47cm の剣身の 3ヶ所についての蛍光 X 線分析を行った結果を第63図に示す。剣身の Sn の含有量は低く、Sn/Cu = 4/94であった。剣身の 3ヶ所で成分比はほぼ均一であった。



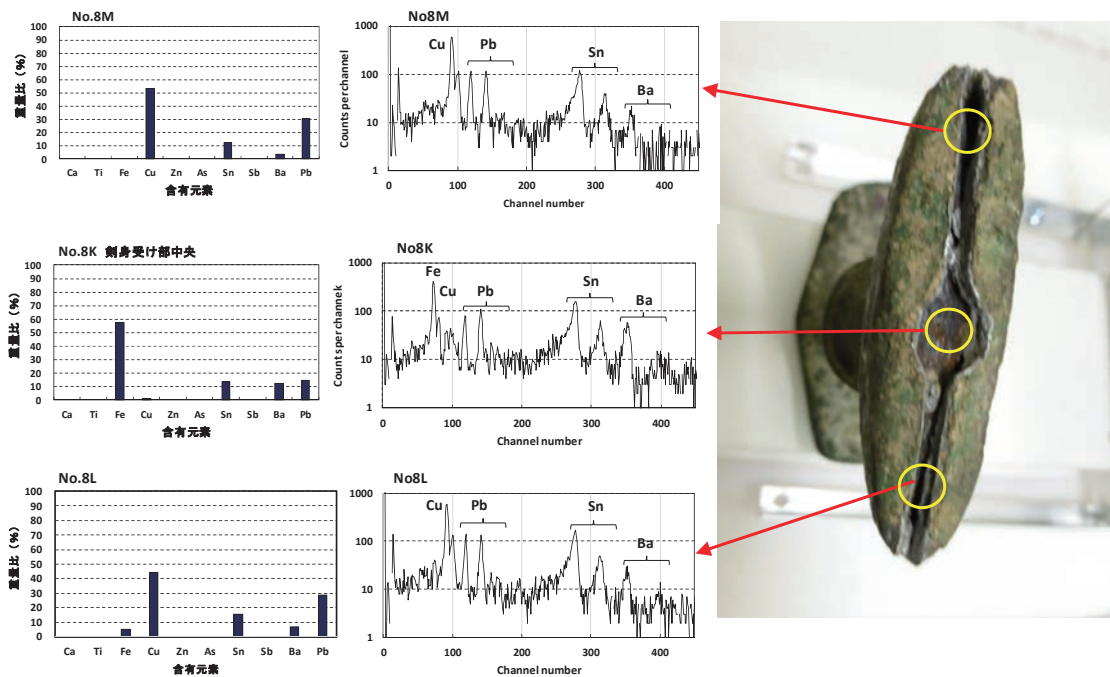
第63図 青銅柄鉄剣 8 の剣身部の蛍光 X 線分析

次に剣身、把部、把頭飾についての結果を第64図に示す。把部、把頭飾では Sn/Cu = 20/80であり、Sn の含有量が高い。また、Ba や Sb は検出されなかった。

青銅柄鉄剣 8 は剣身がはずれているので剣身受部の縦の溝に沿って 3ヶ所についての蛍光



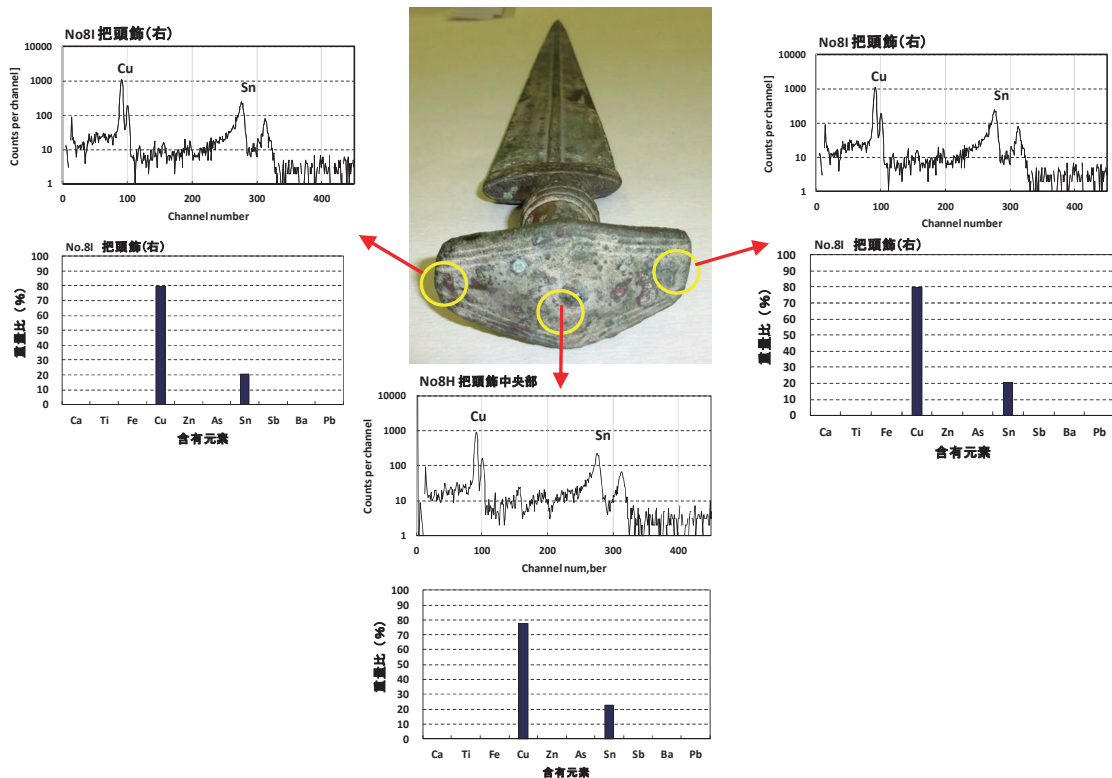
第64図 青銅柄鉄剣 8 の剣身、把部、把頭飾の蛍光 X 線分析



第65図 青銅柄鉄剣 8 の剣身受部の蛍光 X 線分析

X線分析を行った。結果を第65図に示す。中央部はCu、Snのほか鉄芯のFe成分が検出されている。3カ所とも剣身を接合するためのハンダ成分のPbが検出された。また、3ヶ所ともBaが検出された。

把頭飾の3ヶ所についての結果を第66図に示す。把頭飾は左右で開きの角度が少し違っているので補修が行われた可能性が考えられたが、元素成分比はSn/Cu = 20/80で把頭飾の3ヶ所所でほぼ均一であった。また、鉄芯は把頭飾を貫通していない。



第66図 青銅柄鉄剣8の把頭飾の蛍光X線分析

4. 考察

8本の青銅柄鉄剣の透過画像と蛍光X線分析をもとに各青銅剣の構造についてまとめ、これらに共通する特徴について考察する。

(1) 青銅柄鉄剣1

透過画像 剣身に直角方向から見た透過画像では剣身に曲線文様がみえる。この文様は錆びた剣身上に目視でも観察できる。剣身に平行な方向の透過画像から把部の中心軸方向に鉄芯が確認できる。鉄芯と青銅把部の間には隙間は見られないので識別は容易ではないが、画像を拡大することにより剣身受部の鉄芯部分と把部の内部の鉄芯を確認できる。鉄芯には他の青銅柄鉄剣で見られるような腐食痕はほとんどみられない。剣身に平行な透過画像において把部の中央より剣身受部側にわずかに黒い部分が見える。これはガンマ線が透過したもので、腐食痕が存在していることを示す。

蛍光 X 線分析 剣身は鉄の単一成分から構成されている。X 線スペクトル中に Ca 成分が見られるがこれは剣身の構成元素ではなく付着成分と思われる。剣身受部と把部は青銅製であり、Cu と Sn の成分比は Sn/Cu ~ 20/80 であった。

剣身受部では他の青銅剣で見られるようなハンダによる接着は行われていない。把頭飾の中央部分には鉄芯が貫通している。これは目視でもサビが生じているのが観察できるし、蛍光 X 線分析からも鉄の特性 X 線成分が検出された。また、磁着反応でも検知できた。

把頭飾の両端は青銅であり、Sn/Cu = 40/60 であった。一方の端はやや青みを帯びているが、蛍光 X 線分析からは、特に含有元素の違いは見られなかった。

(2) 青銅柄鉄剣 2

透過画像 剣身に直角方向から見た透過画像では剣身受部から把部にかけて内部に多くの腐食痕が存在していることがわかった。剣身に平行な方向から見た透過画像からも把部の内部に多くの腐食痕が観測されるとともに、剣身受部の内部に大きな隙間がみられる。これは青銅剣の外観の目視においても亀裂が観測される。その表面に続く内部が大きな空洞になっている。

蛍光 X 線分析 剣身部の Sn/Cu 比は 10/90 で剣身全体ではほぼ均一であった。また、剣身全体から微量の As が検出された。剣身受部と把部については Sn/Cu = 30/60 ~ 20/70 であり、剣身より Sn の含有量が高い。Cu、Sn のほかに Sb が検出された。Sb は硬度を増す材料として用いられる。Sb は剣身からは検出されず、受部と把部の両方から検出されるので後者は同一の材質と考えられる。Ba は剣身受部のみであり、青色塗料の成分に関係すると思われる。Ba は炎色反応で緑色を示し、過酸化バリウム (BaO_2) は緑色の漂白剤などとして使用される。剣身と剣身受部の境界は V 字状にハンダ付けされている。ハンダ付けされた箇所からは Pb と Sn の他に Ba が検出される。Ba はハンダの成分ではないので、塗料の成分だと思われる。肉眼観察 (野島ほか 2014 文献 第 2 図) ではハンダの箇所が V 字の底部のみであるが実際には V 字の全体にわたりハンダ付けされている。

(3) 青銅柄鉄剣 3

透過画像 剣身に直角方向からの透過画像では把部に多くの腐食痕が見られる。剣身受部についてあまり腐食痕はみられない。剣身に平行な方向からの透過画像からは腐食痕は把部の内部に一様に存在するのではなく、片側の表面付近に多く分布している。

蛍光 X 線分析 剣身の構成元素は Cu と Sn のみであり、Sn/Cu = 10/90 で剣身全体ではほぼ均一であった。剣身受部から把部について Sn/Cu 比はほぼ 25/72 であり、剣身の 10/90 と異なる。剣身受部では鉄と Ba が検出された。これらは構成元素ではなく塗料の可能性もある。剣身と剣身受部の V 字型の接合面は 3 カ所とも Pb が検出されており、ハンダ付けされている。また、3 ヶ所とも Ba と微量の Fe が検出されており、これらはハンダ付けの跡に緑色塗料を塗ったためと思われる。

(4) 青銅柄鉄剣4

透過画像 ひときわ大きい把頭飾を有する青銅剣である。全体的に青銅色ではなく茶色がかった色をしている。剣身に垂直方向の透過画像からは剣身受部、把部ともにほとんど腐食痕は見られない。剣身に平行な方向の透過画像においても把部内部の中央に部腐食痕はみられない。剣身から伸びた鉄芯が把部を貫通している様子がみられる。把頭飾の内部には鉄芯が貫通していることがわかる。これは把頭飾にあいている穴の部分の観察においても確認できる。把頭飾の把部への接合には4面のうち2面がハンダ付けされている。内部には大きな隙間があることが透過画像からわかる。

蛍光X線分析 剣身3ヶ所の分析からSnの含有量が非常に低いことがわかる。また、Sn/Cu比は不均一で、剣身受部に近い部分でSn/Cu = 5/95であるが、剣先にいくほどSnの含有量が高くなり、Sn/Cu = 10/90となる。剣身受部、把部、把頭飾についての含有元素は剣身と異なり、Cuの含有量が低くなりSnの含有量が高くなる。そしてSbとFeが検出される。剣身受部、把部ではSnよりSbの含有量が高い。把頭飾ではSbが含まれているが含有量は低い。ひときわ大きい把頭飾は把部と一体で製作されたものではなくて別に製作されてハンダで接合されている。ハンダが使われていることから後世において補修された可能性がある。

(5) 青銅柄鉄剣5

透過画像 剣身に垂直な方向の透過画像から把部の中央部を鉄芯が通っていることがよくわかる。また、把部の把頭飾側の端に腐食痕ある。剣身受部については外見上も片面にひび割れがあり、ハンダで修理されたあとがある。透過画像からも傷みが激しいことがわかる。剣身に平行な方向の透過画像においても把部の中心部に鉄芯が通っていることを確認できる。

蛍光X線分析 剣身の蛍光X線分析からSnの含有量が非常に少ないことがわかる。Sn/Cu = 3/98であり、剣身全体に均一である。また、微量のAsが剣身全面から検出された。

ひび割れのある側の剣身受部においてPbが検出されておりひびの補修にハンダが使われている。Pbが検出された位置からはBaも検出されるのでハンダのあとに塗られた塗料の成分と思われる。把部ではSn/Cu = 20/80であり、剣身に比べてSnの含有量が高い。

把頭飾の中央部には鉄芯が貫通している。この部分は外見からも確認できる。把頭飾の両端について片方からはFeとCuが検出された。外見からも鉄サビがでていることが確認できるし、蛍光X線分析からもFeがCuと同程度含まれていることがわかる。把頭飾の他端はほとんどCuのみで、Snの含有量も低く、Feは含まれていないことから把頭飾の両端で成分に大きな違いがみられる。

(6) 青銅柄鉄剣6

透過画像 剣身に垂直な方向の透過画像から、鉄芯が把部を通過して把頭飾を貫通していることがわかる。剣身受部はC字形に磁着反応があるので鉄芯もC字形に残っていると考えられる。剣身に平行な方向の透過画像から把部の中心に鉄芯が通っている様子がわかる。特に鉄芯と青銅の把部の間に隙間が見える。また、把部の中央部付近では鉄芯が左右で繋ぎあわされている様子がわかる。

蛍光 X 線分析 剣身についての蛍光 X 線分析の結果から Sn/Cu = 10/90ではほぼ均一であった。剣身受部、把部については Sn/Cu = 20/80であり Sn の含有量が高い。また、Ba、As がわずかに検出された。把頭飾の中央部には鉄芯が貫通している。これは外観からも目視で確認できるし、磁着反応でも確認できる。また、鉄の特性 X 線が検出された。把頭飾の両端は左右で Cu の含有量に大きな違いがみられる。これらの結果から後世に修復された可能性がある。Sn/Cu 比が通常青銅と異なるのは左側であるので、左側が修理された可能性がある。

(7) 青銅柄鉄剣 7

透過画像 剣身に直角な方向と平行な方向の透過画像から鉄芯が把部の中心を通っていることがわかる。剣身と剣身受部はハンダで接着されているが、透過画像からハンダの接合具合がわかる。剣身受部の内部の鉄芯の分布は透過画像からはわかりにくい。青銅柄鉄剣 6 と同様に C 字形の剣身受部に沿って磁着反応があるので鉄芯も C 字形に分布していると考えられる。把部を貫く鉄芯の直径と把頭部を貫く部分の径が異なるので把頭飾は青銅の軸が貫いており、その中を鉄芯が通っていると考えられる。

蛍光 X 線分析 剣身の蛍光 X 線分析から Sn/Cu = 20/80ではほぼ均一であるが先端に行くほど、やや Sn の含有量が下がっている。剣身受部、把部については Sn/Cu = 20/80であり、Sn の含有量が高くなる。剣身受部の接合部では Cu、Sn の他にハンダの成分である Pb と Ba が検出された。これはハンダで接着したあと、塗料が塗られているためと思われる。把頭飾は Cu、Sn のみであり Fe は検出されない。このことから鉄芯の端は青銅のカバーで覆われていて貫通していない。

(8) 青銅柄鉄剣 8

透過画像 剣身がはずれているので剣身受部の溝から内部の鉄芯が見えている。剣身に直角な方向の透過画像から把部の内部の鉄芯と外部の青銅を区別することは容易ではないが、剣身に平行な方向の透過画像からは剣身を受けるための溝が見えるのと、そこから把頭部に向けて伸びる鉄芯が見える。鉄芯の位置は把部の中心軸より少しずれていることがわかる。

蛍光 X 線分析 剣身の蛍光 X 線分析の結果から、Sn/Cu = 4/94ではほぼ均一であった。剣身、把部、把頭飾の Sn/Cu = 20/80であるので剣身より Sn の含有量が高い。剣身受部の溝からは Cu、Sn のほかにハンダ成分の Pb と塗料と思われる Ba が検出された。把頭飾の中央部は Cu、Sn のみであり Fe は検出されないことから鉄芯の端は把頭飾を貫通していない。把頭飾の左右の両端についても含有元素の非対称性は見られなかった。

以上の 8 本の青銅柄鉄剣について透過画像と蛍光 X 線分析データを総括する。

- 1) 青銅柄鉄剣 1 は製作時の原型を留めている剣であり、後世に修繕された痕跡はない。剣身と剣身受部の境界部はハンダによる接合は行われていない。把頭飾について左右で成分比や形状が異なることはない。また、剣全体について Ba や As などの元素が微量に含まれていることもない。
- 2) 他の 7 本の青銅柄鉄剣について、剣身と剣身受部の境界面は Pb を含むハンダで接合さ

れており、その表面は Ba を含む緑青色の塗料が塗られている。No.2、No.5、No.6の青銅柄鉄剣では剣身から As が検出され、No.2、No.4からは Sb が検出された。As や Sb は Simpson ら (Simpson *et al.* 2010) も青銅剣から検出されたことを報告している。

- 3) 剣身とそれ以外の剣身受部、把部、把頭飾を比較すると剣身は Sn の含有量が低く (Sn/Cu = 5/95~10/90)、それ以外の部位では Sn の含有量が高い (Sn/Cu~20/80)。このことは剣身が後世に付け替えられたことを裏付けている。
- 4) すべての青銅柄鉄剣の把部について透過画像と磁着反応から中心軸方向に鉄芯構造をもつことが確認された。鉄芯の多くは腐食しており、腐食痕が見られる。鉄芯とその外部の青銅把部の間には隙間は存在していない。このことは鉄芯の周りに青銅柄が鑄包まれて製作されたものと考えられる。No.6では鉄芯とその周りの青銅把部の間に筋状の隙間が確認された。このことから No.6は把部の内部の鉄芯まで補修された可能性がある。
- 5) 把頭飾について左右とも Sn/Cu 成分比は均一であるが、青銅柄鉄剣 5 と 6 の把頭飾について左右の端で Sn/Cu 比が異なり、Cu の含有量が低いことがわかった。これらの剣については後世に把頭飾が修繕された可能性がある。

5. 結 論

広島大学考古学教室に所蔵されている 8 本の青銅柄鉄剣について Cs-137および Co-60を使うガンマ線ラジオグラフィにより透過画像を撮影した。また、²⁴¹Am を励起線源として使用し、青銅柄鉄剣の局所部位について蛍光 X 線分析を行った。さらに、磁着反応により鉄の分布状態について調べた。その結果、青銅柄鉄剣の把部の内部には鉄芯が存在していることを確認できた。また、青銅の剣身はハンダにより剣身受部に接合されていることがわかった。これまで鉄芯の存在については機能性や儀礼性などか考えられてきたが、製造時に鉄剣であったものがのちに青銅の剣身に交換された可能性の高いことがわかった。今後もさらに多くの青銅柄鉄剣について検証してゆく予定である。

引用・参考文献

- 浦浜敬史 平成17年度卒業論文「多重ガンマ線 Ra-226を用いた γ 線ラジオグラフィ」広島大学工学部。
- 浦浜敬史 平成19年度修士論文「照射用コバルト60 γ 線源によるラジオグラフィ」広島大学大学院工学研究科。
- 小川 晃 平成24年度修士論文「Am-241ガンマ線源と CZT 検出器を用いた蛍光 X 線分析」広島大学大学院工学研究科。
- 影山佳祐 平成22年度卒業論文「 γ 線ラジオグラフィによる古代刀剣の透過画像」広島大学工学部。
- 影山佳祐 平成24年度修士論文「Co-60線源を用いたスキャニング γ 線ラジオグラフィの開発」広島大学大学院工学研究科。
- 紺谷亮一 2001a 「古代イランの青銅剣再考—岡山市オリエン特美術館所蔵・バイメタル剣—」岡山市立オリエン特美術館紀要 18巻、21~48頁。
- 紺谷亮一 2001b 「銅の文明・鉄の文明への芯提言—岡山市オリエン特美術館所蔵・ルリスタン青銅器から—」日本西アジア考古学会 第3回公開セミナー、日本西アジア考古学会、13~16頁。

- 野島 永ほか 2014 「広島大学考古学研究室所蔵の西アジア青銅柄鉄剣をめぐって」『広島大学文学研究科 考古学教室紀要』第 6 号、139～165頁。
- 松木一弘、静間 清、崔 龍範、佐々木元 2012 「合金組成と製造プロセスの両最適化によるチタン基金の材質制御」『軽金属』Vol.62、No.12、486～492頁。
- 宮内健太郎 平成23年度卒業論文「ガンマ線ラジオグラフィによる古代青銅剣の非破壊分析」広島大学工学部。
- 宮内健太郎 平成25年度修士論文「Co-60線源を用いたスキャニング γ 線ラジオグラフィの開発」広島大学大学院工学研究科。
- 宮原諒二 1998 「イメージングプレートとその応用」『RADIOISOTOPES』Vol.47、143～154頁。
- 村上悠紀雄、團野皓文、小林昌敏 1982 『放射線データブック』地人書店、333～342頁。
- 山崎文男 1981 『放射線』共立出版社、77～94頁。
- 遊佐佳介 平成16年度修士論文「イメージングプレートの γ 線感度測定と Cs-137および Co-60 γ 線源による透過画像」広島大学大学院工学研究科。
- Simpson St J. and La Niece, S. 2010 New light on old swords from Iran. *The British Museum Technical Research Bulletin* Vol.4, pp.95-101.

Non-destructive Analysis of Ancient Bronze Swords Possessed at Archaeological Research Laboratory of Hiroshima University.

**Kiyoshi SHIZUMA, Satoru ENDO, Tsuyoshi KAJIMOTO, Kazuhiro MATSUGI,
Hisashi NOJIMA and Yui ARIMATSU**

Eight ancient bronze swords possessed at archaeological research laboratory of Hiroshima University were investigated non-destructively. Gamma-ray radiography using ^{137}Cs and ^{60}Co were developed to obtain transmission images of swords. X-ray fluorescence analysis were applied for the characteristic and qualitative elemental analysis of the swords. Magnetic response were also utilized to know the distribution of iron cores. It has been identified that all bronze swords has iron cores inside of the grip part of the sword. Up to now, existence of iron cores were assumed as a ritual symbol or functional meaning, but, it has revealed that these swords had originally iron blade, which were replaced to present bronze blade just to raise the commercial value. The connecting part was soldered and painted in bronze color. These findings are deeply related to the process of the production of bimetal swords in ancient Iran. Further researches on the ancient bimetal swords are needed.