

## 中性子誘起即発ガンマ線分析を用いたメソポタミア土器の微量重元素定量評価

Quantitative trace heavy-elemental evaluation of Mesopotamia pottery by neutron induced prompt gamma-ray activation analysis

小島均<sup>1)</sup>, 吉田博和<sup>1)</sup>, 松川健<sup>2)</sup>, 石垣徹<sup>2)</sup>, 小泉龍人<sup>3)</sup>, Ingolf Thuesen<sup>4)</sup>, 大澤崇人<sup>5)</sup>, 松江秀明<sup>5)</sup>

Hitoshi OJIMA, Kazuhiro YOSHIDA, Takeshi MATSUKAWA, Toru ISHIGAKI, Tatsundo KOIZUMI, Ingolf THUESEN, Takahito OSAWA, and Hideaki MATSUE

<sup>1)</sup> 茨城県産業技術イノベーションセンター <sup>2)</sup> 茨城大学 <sup>3)</sup> 早稲田大学 <sup>4)</sup> University of Copenhagen <sup>5)</sup> 原子力機構

### (概要)

中性子誘起即発ガンマ線分析(PGAA)を用いて、サラット・テペ遺跡及びテル・マシュナカ遺跡のメソポタミア彩文土器の非破壊重元素分析を行った。ガンマ線ピークの帰属を行った結果、土器内の主要な元素であるSi, Na, B, Ca, Cl, Fe, Hに加えて、微量重元素であるGd, Sm, Mn, Co, Tiをはっきりと検出できた。各ピークの面積を導出後、GdとSmにおいてSiで規格化したGd/Si-Sm/Si比とGd/Si-Ti/Si比で評価した結果、サラット・テペ遺跡及びテル・マシュナカ遺跡の土器を2つの集合に分類でき、微量重元素Gd, Sm, Tiの含有量が産地識別に有用であることが分かった。

**キーワード**：メソポタミア，土器産地特定，微量重元素，考古学，中性子誘起即発ガンマ線分析

### (1行あける)

#### 1. 目的

5千年以上前に世界最古の都市が誕生したメソポタミアは、現代の都市文明のルーツとなる多様な発明がなされていた。特に、人々が日常的に使用した”土器”の製作技術の発展は、その都市誕生に至るプロセス(都市形成過程)に密接に関連している[1]。都市形成過程で特筆すべき物流の1つである彩文土器(主成分は長石などの粘土鉱物で表面に彩文顔料が使用されている)は、水系を単位とする暮らしで多様な物資の流通を担っており、メソポタミア広域での当時の交易活動を復元できる有力な遺物である。メソポタミア周辺で発掘された彩文土器は、それぞれ河川流域ごとに広く分布しているためその土器成分の化学分析が土器産地特定上重要である。

近年、図1に示す小泉らが発掘したサラット・テペ遺跡(現トルコ)[2]とThuesenらが所蔵しているテル・マシュナカ遺跡(現シリア)[3]の彩文土器は、メソポタミア産地を同定する上で有望視されている。これまで、土器焼成条件における土器主成分や化学元素分析・土器表面に使用されている顔料の組成に着目した産地同定を試みてきた[4,5]。しかしながら、サラット・テペ遺跡及びテル・マシュナカ遺跡の土器の主成分及び彩文顔料成分の差異は極めて少なく判別が難しい結果であり、未だ確証を得るには至っていない。一方で、河野らは蛍光X線分析(XRF)を用いて、粉碎したカマン・カレホユック遺跡など(現トルコ)の土器内に存在する主成分以外の含有微量重元素種(Sr, Zr, Cs, Ce, Yb, etc.)から様々な遺跡産地同定を試みており、同時に重元素分析が土器産地同定に有用であることを示した[6]。微量重元素は、主成分元素と異なり河川などの固有の地理的要因で土器中に含有することがあるため、その検出が産地同定に有効である。

本研究で用いる土器試料は、貴重な考古文化財のため破壊が不可であり、また表面には彩文顔料が使用されているため、”非破壊”



図1 メソポタミア土器が発掘されたサラット・テペ遺跡とテル・マシュナカ遺跡の地図

かつ”バルク”の元素分析が必須である。ICP-MS や XRF は、極めて高い精度 (ppm オーダー) で多種重元素分析できるが、試料の破壊 (粉碎もしくは液体内に分散) や非破壊であったとしても表面に特化した分析となることが懸念され土器全体の総合評価には不向きである。一方で、中性子ビームを利用した中性子誘起即発ガンマ線分析 (PGAA) [7] は、その高い透過性から試料全体の元素より (n,  $\gamma$ ) 反応によって放出される即発ガンマ線を利用できるため、非破壊で試料全体の重元素分析に最適である。PGAA は 6 周期までの重元素をほとんどカバーしており、ppm オーダーの微量成分を定量評価できる [8, 9]。また、世界中で多くの考古学バルク試料の非破壊分析が報告されており [10-12]、PGAA を用いた元素分析手法は我々の研究に適していると考えられる。本研究課題の目的は、PGAA を用いたサラット・テペ遺跡及びテル・マシュナカ遺跡のメソポタミア彩文土器の非破壊重元素分析を行い、両遺跡間における重元素を指標とした分類である。

## 2. 方法

全土器片は、サイズ 20×30×8 mm<sup>3</sup> 程度のバルク体である (図 2)。サラット・テペ遺跡 20 試料 (ウバイド期: 9 個, その他: 11 個) とテル・マシュナカ遺跡 10 個 (全てウバイド期) を準備した。PGAA の測定は、JRR-3 ビームホール内 T1-4-1:PGA で実施した [13]。測定装置には多関節ロボットが備えられており、分析作業は全て自動化されている [14]。各土器片試料をテフロンシートで梱包後、装置付属の自動搬送ロボットにセットした。中性子ビームの強度は 20 MW である。測定条件は、室温・大気圧 (He 雰囲気)、2 時間の計測である。ガンマ線ピークの帰属はデータベースを引用して、Spectrum Navigator を用いてピーク積分値 (Net 面積) の導出を行った。



図 2 土器片写真

## 3. 結果及び考察

図 3(a) に、一例としてテル・マシュナカ遺跡土器試料 10 個分の PGAA エネルギースペクトル (0-4000 keV) を示す。多くのガンマ線スペクトルを観測したが、細かいピーク・主要ピークでないピーク・重複しているピークは、帰属作業から除外した。高エネルギー側領域の 3540 keV と 2223 keV にそれぞれ、特徴的な Si と H のガンマ線スペクトルを確認できた。Si のピーク強度はそれぞれ決して高くはないが、我々があらかじめ XRF による調査した主成分分析により Si が土器内に大部分占有していることが分かっている。そのため、Si のガンマ線ピーク情報を後の重元素の定性分析時の規格化因子として用いる。図 3 (b-d) にそれぞれ、40-500, 500-1000, 1000-1500 keV 領域の PGAA エネルギースペクトルを示す。はっきりと帰属できた元素に関しては赤字で記載しており、帰属の追調査が必要な元素は黒字で示している。予備検討の XRF 測定で未検出 (もしくは、現出限界値付近) の元素をピックアップすると、Gd, Sm, Co, Mn, Ti が該当する。他の元素 (Cl, Na, Ca など) は、主成分分析で既知であったり、土器の産地同定上使用が難しいという理由から本実験では取り扱わない。特に、PGAA で感度の優れている希土類重元素 Gd, Sm と補足として第 4 周期遷移元素 Co, Mn, Ti に着目した。

Si を用いた Gd, Sm, Co, Mn, Ti 元素の定性評価は、各元素のピーク積分値 (Net 面積) を用いた。本解析では、Si (3540 keV), Gd (182 keV), Sm (334 keV), Co (230 keV), Mn (212 keV), Ti (1382 keV) を用いた。

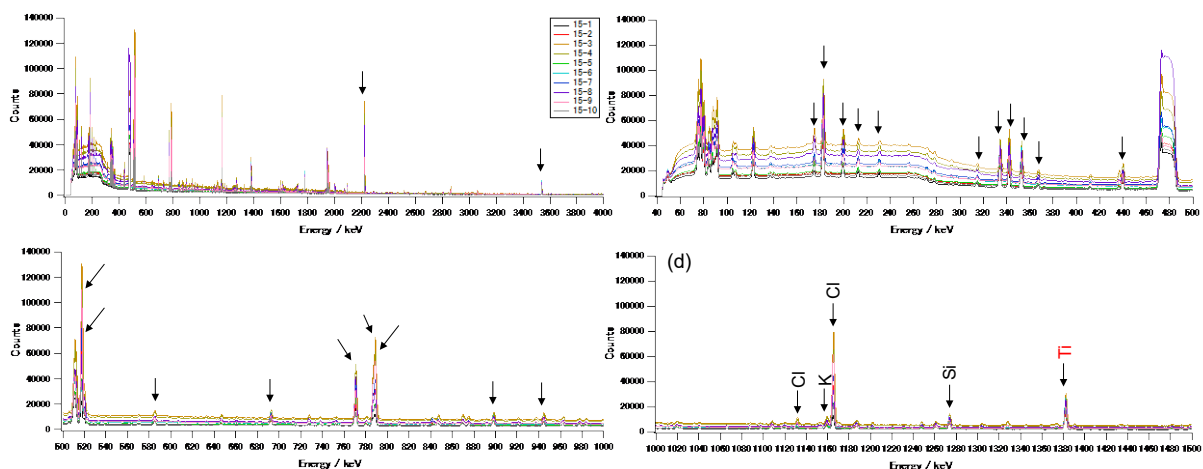


図 3 テル・マシュナカ遺跡土器試料 10 個分の PGAA エネルギースペクトル: (a) 0-4000 keV エネルギーレンジ, (b) 40-500 keV エネルギーレンジ, (c) 500-1000 keV エネルギーレンジ, (d) 1000-1500 keV エネルギーレンジ

また、同時期の土器における元素組成の比較を行うため、両遺跡のウバイド期の試料データを用いた。テル・マシュナカ遺跡土器の1つ(試料 No. 15-1)を例に Net 面積を取り上げると、Si:35452.23±244 cnt, Gd:97305±745 cnt, Sm:50150±468 cnt, Co:10468.67±624 cnt, Mn:14798±628 cnt, Ti:47773±624 cnt であった。図4(a-d)にSiのNet面積で規格化したGd/Si-Sm/Si, Gd/Si-Ti/Si, Gd/Si-Mn/Si, Gd/Si-Co/Siのクラスタリング結果を示す。希土類同士で比較したGd/Si-Sm/Si比は、はっきりと両遺跡で2つの集合に分類できた(図4(a))。テル・マシュナカ遺跡土器はサラット・テペ遺跡よりも希土類元素Gd及びSmが多く含まれていることが分かる。Gd/Si-Sm/Siプロットは、原点を通る1次直線上に乗っており、このことから本測定では上記元素由来のガンマ線の自己吸収の影響が少ないことが分かる(図4(a)の挿入図)。ゆえに、本実験で得られたデータの確度は良好と判断できる。Gd/Si-Ti/Si比も同様に、Ti量がテル・マシュナカ遺跡土器の方が多く含んでいることが分かる(図4(b))。よって、Gd, Sm, Tiの3元素は両遺跡における何かしらの地理的要因を反映していると考えられる。一方、Mn及びCoは両遺跡の値に有意な差が無かった(図4(c, d))。これは、真値として両土器同様なのか、それともガンマ線強度不足が原因で比較が難しいのか不明であり、現状判断保留中である。

以上より、サラット・テペ遺跡及びテル・マシュナカ遺跡のメソポタミア彩文土器のPGAAを行い、Gd, Sm, Ti量が両遺跡土器で差があることが分かった。メソポタミアの都市形成過程の説得力のある再構築には、複数地域における彩文土器の本化学分析が極めて有意な切り口となる。よって、考察を深めることで、考古学的観点からはっきりとした土器産地特定につながる期待できる。今後、サラット・テペ遺跡で残された11試料(ウバイド期以外)の解析を行う予定である。加えて、ビームライン研究者と相談して定量評価(k0法)手法の取得も検討する。

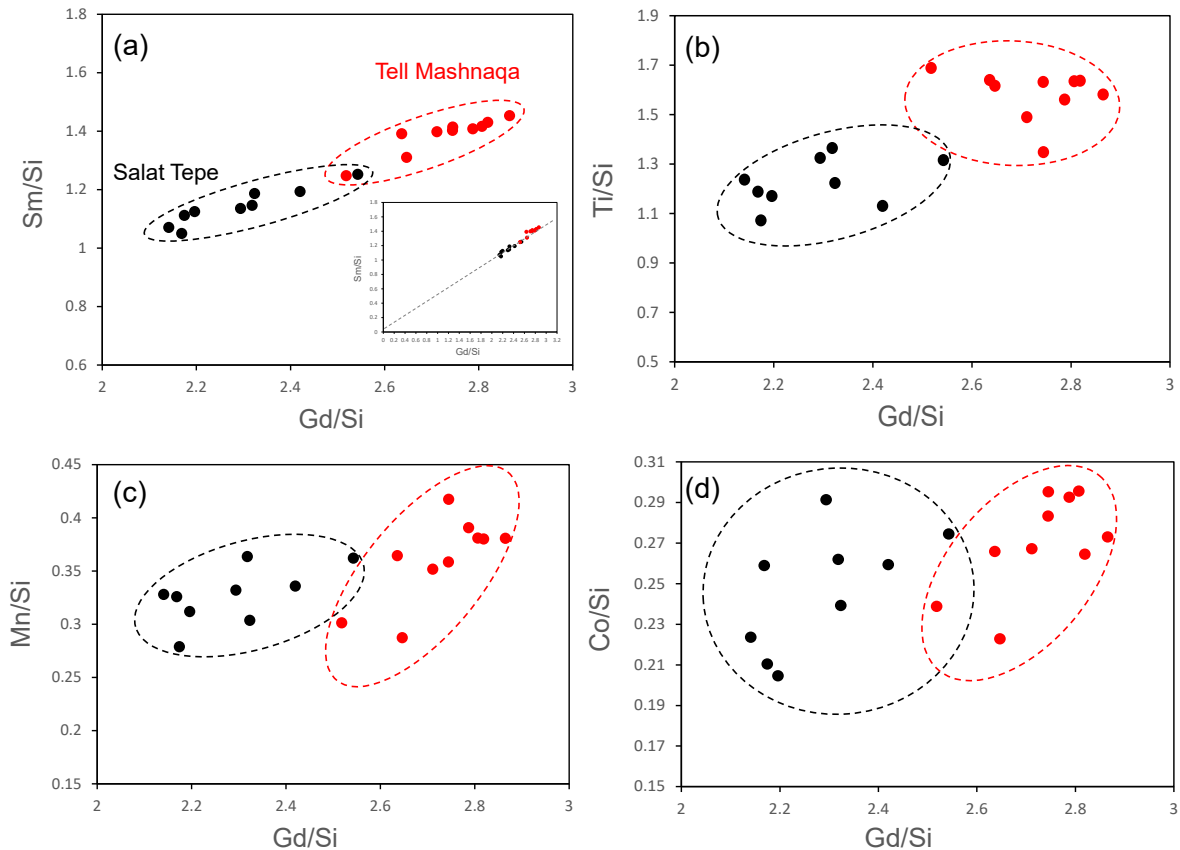


図4 SiのNet面積で規格化した各元素のクラスタリング散布図：(a) Gd/Si-Sm/Si;挿入図は原点0を通る1次直線を追記している, (b) Gd/Si-Ti/Si, (c) Gd/Si-Mn/Si, (d) Gd/Si-Co/Si

#### 4. 引用(参照)文献等

- [1] 小泉龍人 「都市の起源-古代の先進地域=西アジアを掘る」講談社, 2016.
- [2] T. Koizumi, *et al.*, The Archaeology of the Kurdistan Region of Iraq and Adjacent Regions,

2016, 147.

- [3] (a)I. Thuesen, Am. J. Arch., 1991, 95, 691. (b)I. Thuesen, Am. J. Arch., 1994, 98, 111.
- [4] 小泉龍人 科研費基盤 C, 16K03164, 2016-2018 年.
- [5] 小泉龍人、他、日本西アジア考古学会第 26 回大会, 2021 年.
- [6] 河野、他, X線分析の進歩, 2013, 44, 197.
- [7] C. Yonezawa, Anal. Sci., 1993, 9, 185.
- [8] K. Sueki, *et al.*, Anal. Chem., 1996, 68, 2203.
- [9] L. Szentmiklosi, *et al.*, J. Anal. At. Spectrom., 2021, 36, 103.
- [10] V. Szilagy, *et al.*, J. South Am. Earth Sci., 2012, 36, 1.
- [11] R. Livingston, *et al.*, J. Arch. Sci. Rep., 2018, 21, 99.
- [12] Z. Kasztovszky, *et al.*, Quat. Int., 2019, 510, 76.
- [13] 大澤崇人, 波紋, 2014, 24, 273.
- [14] T. Osawa, "Automation and Control Trends", InTech, Croatia, 2016, 149.