

特集：放射光利用の広がり(2)

放射光の考古学への応用

中井 泉

東京理科大学理学部応用化学科*

Application of Synchrotron Radiation in Archaeology

Izumi NAKAI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo

Abstract

This paper reports current status of archaeological application of synchrotron radiation (SR). The advantages of SR in archaeological research and various application possibilities of X-ray powder diffraction (XPD), X-ray fluorescence (XRF) and X-ray absorption fine structure (XAFS) analyses of objects and materials of cultural heritage value are demonstrated through a number of case studies from literatures. They include XPD characterizations of Egyptian cosmetic powder, Attic Black Gloss, and pigments in Gothic altarpieces, provenance analysis of Old-Kutani china wares by high energy XRF, and XAFS analyses to reveal origin of red color in Satsuma copper-ruby glass and role of iron in Maya blue.

1. はじめに

新聞を見ると、毎日のように考古学に関する記事を目にする。国内旅行でも、海外旅行でも、旧跡を訪ねることは観光の大きな目的であり、多くの日本人が訪れるエジプト、トルコ、ギリシャ、ローマなどの魅力の中心は古代遺跡である。筆者もこの10年余り、毎年夏休みはトルコやエジプトを訪れ、数週間を遺跡の発掘に参加して過ごしている。遺跡を眺めながら、「夏草やつわものどもが夢のあと」の句のように数千年前の古代人の生活に思いを馳せる時、悠久の時の流れに異民族でありながら不思議と国の違いを越えた郷愁を感じる。考古学の魅力は、見ることでできない古代人の生活を明らかにするロマンである。本稿では、放射光という最先端の光が遺物にこめられた遠い過去の情報を引き出すことにどのように役立っているかを紹介したい。

考古学は、発掘により出土した遺構(建築物、住居の跡)と遺物から、過去を明らかにする学問である。遺構から、どのような都市(村)のどのような住まいに当時の人々が暮らしていたかが明らかになる。生活用具、装飾品、武具などの出土遺物から当時の人々の生活の様子を伺うことができる。放射光を使った分析の対象となるのは、後者の遺物である。遺物の中に、過去の情報が色々な形で刻まれている。たとえば、遺跡からある土器片が出土したとすると次のような前提となる事実が存在する。

1. 土器を作るための原料である、粘土、混和材の砂利、スサ、彩文がある場合はその原料などを、過去のある時点で、当時の人がある場所からある方法で採取したという事実。
2. ある場所に窯が作られ、土器の作り手が、原料をまぜて土器の形を作り、土器を焼いたという事実。轆轤

を使ったか、手づくねか、窯焼きか野焼きか、どのような燃料を使って、何度で焼いたか、酸化焼成か還元焼成か。これらを支える技術の背景の存在。

3. 土器は何かの目的をもって固有の形、デザインをもって作られ、使われ、何かの理由で使われなくなったという事実。日用品か、祭事品か、どのようなクラスの人がどんな目的で使ったか、なぜその土器が使われなくなって廃棄されたか、等々の民族的、文化的、そして歴史的背景。

遺跡から出土した1つの土器片にこれだけの多くの事実が隠されている。遺物にはそれぞれ特有の形があり、様式があるので考古学者はこの様式をもとに土器を分類し、多数の出土例をもとにそれを使っていた民族や時代の同一性を帰納的に明らかにし、交易を推定する。自然科学者は、土器の中に上記の情報の痕跡が潜在していることを利用して、土器を科学的に調べることによりそれらを解明する。たとえば、土器の粘土の胎土に含まれる微量元素から原料産地を推定し、胎土の微細組織や土器に含まれる鉄の酸化還元状態から焼成温度や焼成雰囲気を知る。筆者はこのように物質に含まれる、その物質の起源と現在までの履歴を物質史と名付けている¹⁾。物質史の情報は、その物質の主成分元素組成、微量元素組成、構成元素の化学状態、結晶構造、集合体としての組織、同位体組成などの形で物質の中に潜在する。物質史の情報は、多くの場合目で見えずぐわかるようなはっきりした形では存在せず、物質の中に潜在しているので、できる限り高感度な分析手法を使って痕跡量の情報を読み出すことが必要となる。ここに、考古試料の研究において放射光を励起光とする高感度な非破壊分析法を使う意義がある。

* 東京理科大学理学部応用化学科 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3
TEL: 03-3260-3662 FAX: 03-3235-2214 E-mail: inakai@ch.kagu.tus.ac.jp

2. 放射光と考古学

放射光の考古学への応用は、欧米では、フランス、イタリア、ドイツ、イギリスを中心として、1990年代中頃から盛んになりつつあり、英国の Daresbury の放射光施設を初め、APS, ESRF 等で放射光の利用研究がなされている。ヨーロッパではギリシャ、ローマに代表されるように、身近に豊富な歴史的資料があり、さらにルーブル博物館を初め博物館、美術館に多様な世界の美術考古学資料が多数収蔵されているため、人々の関心が高い。特に文化財として、保存修復の科学の立場から美術考古学資料が研究されることも多い。このような背景のもとでは、近年の多くの放射光施設の建設により放射光が普及し考古学への応用がヨーロッパで盛んになるのは当然のことであろう。一方、我が国では、理系で考古学の研究をしている人が限られていることから、放射光のユーザーはこれまでほとんどいなかった。筆者らは1987年春より、放射光蛍光 X 線分析による考古学試料の分析法の開発を始め、放射光の有用性を明らかにし分析法としての基礎を確立した²⁻⁵⁾。これが放射光の考古学への応用の始まりであったが当時はあまり注目されることもなかった。これまでの放射光が考古学へ応用された研究成果が、英国 Daresbury 研究所の放射光施設 SRS の Pantos 博士のホームページに掲載されている⁶⁾。

考古試料の物質史情報をひきだすのに放射光が有効であることをすでに述べた。素晴らしいことに、上述の物質史情報のうち同位体組成以外は、すべて放射光を使って得ることができるので、放射光は考古試料の研究に大変適した光であるといえる。また、遺物の形そのものに情報が含まれているので、放射光による非破壊分析法が大きく貢献する。以下に、放射光を使う利点と欠点をまとめてみた。利点は、

1. 蛍光 X 線分析により遺物の主成分および微量成分の元素組成を、XAFS により構成元素の化学状態を、X 線回折により結晶構造を、X 線 CT により内部組織を明らかにすることができる。これらは光源に放射光を使うといずれも感度が飛躍的に向上する。
2. X 線分析であるので、貴重な考古学試料を傷つけることなく非破壊で分析することができる。さらに、1のように考古遺物のもつ多様な物質史情報を放射光を使うと多角的にひきだすことができる。
3. 指向性の良い X 線であるので、試料の特定部位の分析が可能である。マイクロビームを利用すれば、試料の微小領域の分析が可能である。
4. 放射光施設は空間的自由度が大きく、大型試料をそのまま分析できる。

一方、欠点は

1. 放射光施設まで考古遺物をもって行くことが難しい。
2. 考古試料は多数の試料を分析して分析結果を統計的に解析することが多いが、そのための長時間のビーム

タイムの確保が難しい。

3. 放射光実験施設の分析装置は、市販の分析装置のように自動化されておらず、特殊なノウハウや機器の取り扱いに経験を必要とすることも多い。文系の考古学者が利用する時の大きな障害となり、分析にあたっての施設側のフォローや測定と測定後のデータ処理をどうするかが問題となる。

次に、いくつかの手法について、具体的な放射光の応用例を通して、考古学試料の分析における放射光の有用性を紹介する。

3. 放射光粉末 X 線回折の応用

粉末回折法は、結晶性物質の同定や構造解析法として広く用いられている。考古試料の分析では、おもに土器、焼き物などのセラミックス製品や金属製品の素材の特性化に有用である。繊維などの高分子の分析には、小角散乱が用いられているが筆者の専門ではないので本稿ではふれていない。たとえば土器の粉末回折データから土器に含まれる鉱物組成がわかり、原料にどのような天然鉱物が用いられたかがわかる。さらに、その鉱物の特徴からどこで原料を採取したか産地についての情報が得られる。さらに、結晶構造は PTC 条件に敏感であることから、焼成条件などの製造技術についての情報が得られる。回折法は単結晶を用いると実験室系でも数十 μm の微小な単結晶から結晶構造を正確に解析することができるが、粉末試料を用いる場合、実験室系の光では微量成分の分析は困難で、数%程度以上の結晶成分しか検出できない。ところが、放射光を光源に用いると以下の利点があるので、得られる情報量が格段に増大する。

1. 放射光は 2 結晶モノクロメータで単色化した X 線を励起光に用いることができるので、X 線管球からの X 線のように $K\beta$ や $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ 成分がなく、半値幅のせまいシャープな回折線を与える。その結果ピークの分離がよくなり混合物試料でのお互いの妨害がへる。考古遺物はほとんど混合物であり、放射光を用いると指紋となる微量結晶成分についての情報も得られることから、より豊富な物質史情報を利用できる。
2. 非破壊分析という立場から見ると、実験室系の普及型の回折計はブラッグブレンターノの集中法光学系を用いているので、 $\theta=0$ の時、試料面が X 線の中心を通る必要があるため、試料面の平面性が要求される。ところが、放射光は平行光であり、平行光学系を利用すれば試料面の多少の凹凸に回折角は影響されない。器などの曲面をもつ試料についても、放射光を用いることにより試料表面などを非破壊で分析することが可能である。
3. 高分解能の回折データが得られるという特徴を生かしてリートベルト法を使って混合物の存在比を見積もることができる。また、試料の格子定数を精密に求め

ることができ、プロファイルの解析により結晶子サイズやひずみの計測も可能である。

4. 放射光 X 線の指向性がよいことから、マイクロビームを使って特定の微小領域から回折データを得ることができる。焼き物の文様や金属器の腐食生成物など、特定領域の非破壊分析に有用である。あるいは、斜入射により表面のみの情報を得ることもできる。
5. CCD カメラや IP の利用により、微小結晶から短時間に回折データを得ることができる。たとえば、筆者らが開発したガンドルフィーカメラに IP を組み合わせる手法により、数十 μm の試料 1 粒の回折パターンを数分で、5 μm の微粒子でも 3 時間程度で回折パターンを定量的に得ることができる。さらに IP により定量的強度データが得られるので、リートベルト法による構造解析も可能である⁷⁾。

以上のような特性をいかした放射光粉末回折の応用例を以下に紹介する。

3.1 古代エジプトの化粧品の研究⁸⁾

ルーブル博物館に所蔵されていた古代エジプトの化粧品について、放射光粉末回折、SEM-EDX、GC-MAS などを用いてなされた研究を紹介する。化粧品は、アラバスターを初め、赤鉄鉱、大理石、焼き物などの容器にいれられていたメイクアップのための粉末で、紀元前2000年から1200年に年代づけられる。論文ではアラバスター製もしくは葦製の容器に入っていた7つの化粧品についての研究結果が報告されている。ある容器にはヒエログリフで“高品質”という言葉が書かれているものもあった。またあるものは、考古学的にはっきりした記録が残っていて、

ファイユームの Touti の墓の発掘 (1900年) の時に、葦製の容器に入って見いだされたもので、エジプト18王朝期のツタンカーメン期の遺物と位置づけられる。この時、副葬品の家具の中には鏡、アイシャドウのさじ、ヘアピンなどの入ったバッグのそばに座っている女性の像も見いだされている。

化粧品は大変良い保存状態であった。実験室系の粉末回折で定性的に研究したのち ESRF の BM16 および Orsay の LURE の放射光粉末回折計を用いて、高分解能の粉末回折パターンが測定された。その結果、方鉛鉱 PbS 、白鉛鉱 PbCO_3 およびラウリオナイト $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ 、フォスゲナイト $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ が検出された。試料 4 の放射光粉末回折パターン (リートベルトパターン) と SEM 写真を Fig. 1 に示す。また、リートベルト解析によりもとめたこれら 4 種の鉱物の存在比を Table 1 に示す。ラウリオ

Table 1. Proportion of the four main mineral phases⁸⁾

Sample	Galena	Cerussite	Phosgenite	Laurionite
1	100			
2	50	13	37	
3	28	48	24	
4	43	27	29	1
5	12		72	16
6	62	28		10
7	24	25	16	35

Data were obtained by Rietveld refinement of the SR powder diffraction patterns. The samples were taken from containers made of alabaster (samples 1, 5, 6 and 7) and reed (samples 2, 3 and 4).

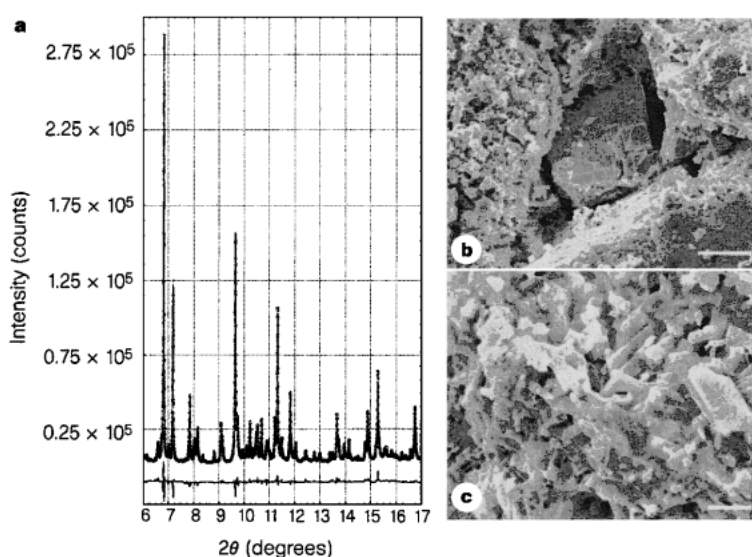


Figure 1. Analysis of cosmetic powders. a, SR X-ray diffraction patterns for powder sample 4. Circles, experimental data points; top trace, calculated by Rietveld refinement; bottom trace, difference. b, SEM micrograph of samples 5. Compounds of lead and chloride are aggregated with cubic crystals of galena that have well developed faces free of alteration. Scale bar, 20 μm . c, SEM of sample 5. Laurionite grains have a fine morphology, Scale bar, 2 μm ⁸⁾.

ナイトとフォスゲナイトの天然における産出は大変まれなため、少なくとも8世紀にわたって化粧品に天然鉱物が用いられるということは量的にあり得ないと考えられる。また、これらの鉱物は、鉛製品が海水によって腐食した生成物として見いだされることがあり、雨水による風化変質の可能性もある。ところが化粧品の入っていた葦製の容器には、黒いインキで内容物についてかかれたヒエログリフが残っていたくらい保存状態が良いものであったことから、その可能性は否定された。さらに、共存する方鉛鉱の結晶は **Fig. 1b** の SEM 写真が示すように、変質等のないきれいな劈開面を示していた。したがって、多量のフォス

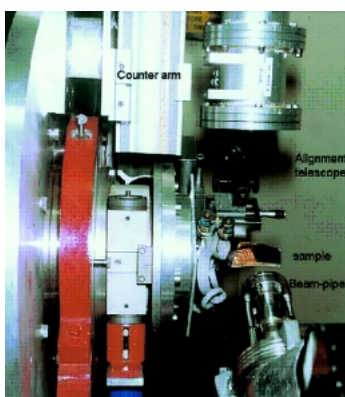


Figure 2. Photograph of the BL2.3 instrument with Hart-Parrish diffraction geometry. A large fragment of Attic pottery is attached to the θ -circle.

ゲナイトとラウリオナイトが化粧品にあったことは、風化や変質による生成物とは考えられないので、人工的につくられたものとみなすことが妥当である。昔の文献に書かれた処方箋にしたがって、著者らは粉末の PbO に NaCl を炭酸イオンを含まない水とまぜて放置したところ、**Fig. 1c** によく似た結晶形態のラウリオナイトが生成した。これらの結果から、古代エジプトにおいて湿式化学 (wet chemistry) を用いてフォスゲナイトとラウリオナイトが合成されていたことが推定された。ガスクロマトグラフィによる分析の結果、最大7%の脂質が同定されたことから、上記の無機成分と色々な比で調合されて化粧品がつけられていたことが推定される。火を用いてエジプシャンブルーを製造する技術は BC2500年にさかのぼるが、本研究により湿式化学が BC2000年頃から使われていたことがわかったことになる。古代エジプトにおける化学技術は従来考えられていたよりもずっと高度であったと筆者は述べている。

3.2 ギリシアの黒絵式陶器の非破壊分析⁹⁾

次に紹介するのは、非破壊という特徴をいかした考古試料の研究例である。ギリシアのアッティカ黒絵式陶器の黒絵の粉末回折法による研究が、Daresbury 研究所の放射光粉末回折計を使ってなされた。試料はマンチェスター博物館所蔵のギリシャ陶器では典型的な文様をもつ AT1, AT2, AT3 の3種で BC425-400年のものとされている。**Fig. 2** は、BL2.3で Hart-Parrish 型回折計をつかって黒絵陶器片を直接非破壊で分析している写真である。試料を採

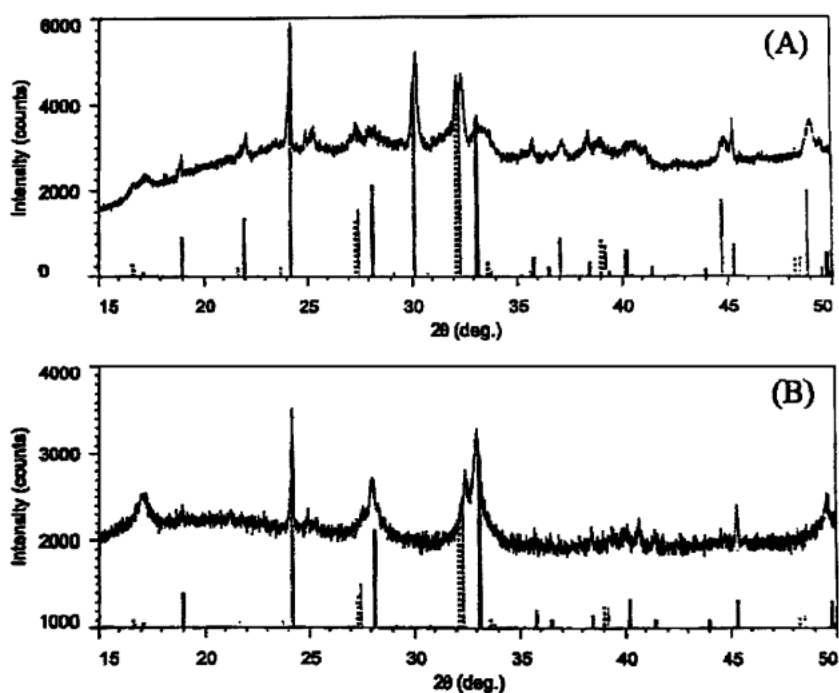


Figure 3. XRD pattern of the gloss surface (A) AT2 and (B) AT3 collected at BL2.3. The black trace is experimental data and the bars are ICDD-PDF reference data (quartz, hercynite, magnetite, hematite, maghemite, ferrian spinel)⁹⁾.

取できたものは10 mg 程度をガラスキャピラリーに入れて回折データを測定した。ゴニオメータによるスキャンでは4~12時間と長い時間がかかるので、一部の試料は湾曲イメージングプレートが用いられた。この方法では数分で測定可能である。

非破壊でAT2とAT3について測定した回折パターンを Fig. 3(A), (B)にそれぞれ示す。縦の線がICDD-

PDFデータの位置を示し、石英 SiO_2 、鉄スピネル $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$ 、磁鉄鉱 Fe_3O_4 、赤鉄鉱 Fe_2O_3 、マグヘマイト Fe_2O_3 、含鉄スピネル $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ が存在することが明らかになった。これまでの研究によれば、ギリシャの黒絵の製法は、まず乾燥した土器の上に鉄を多く含む粘土鉱物のイライトの懸濁液を塗る。土器はそのあと、800から950°Cで酸化—還元—酸化サイクルで焼成される。還元過程で

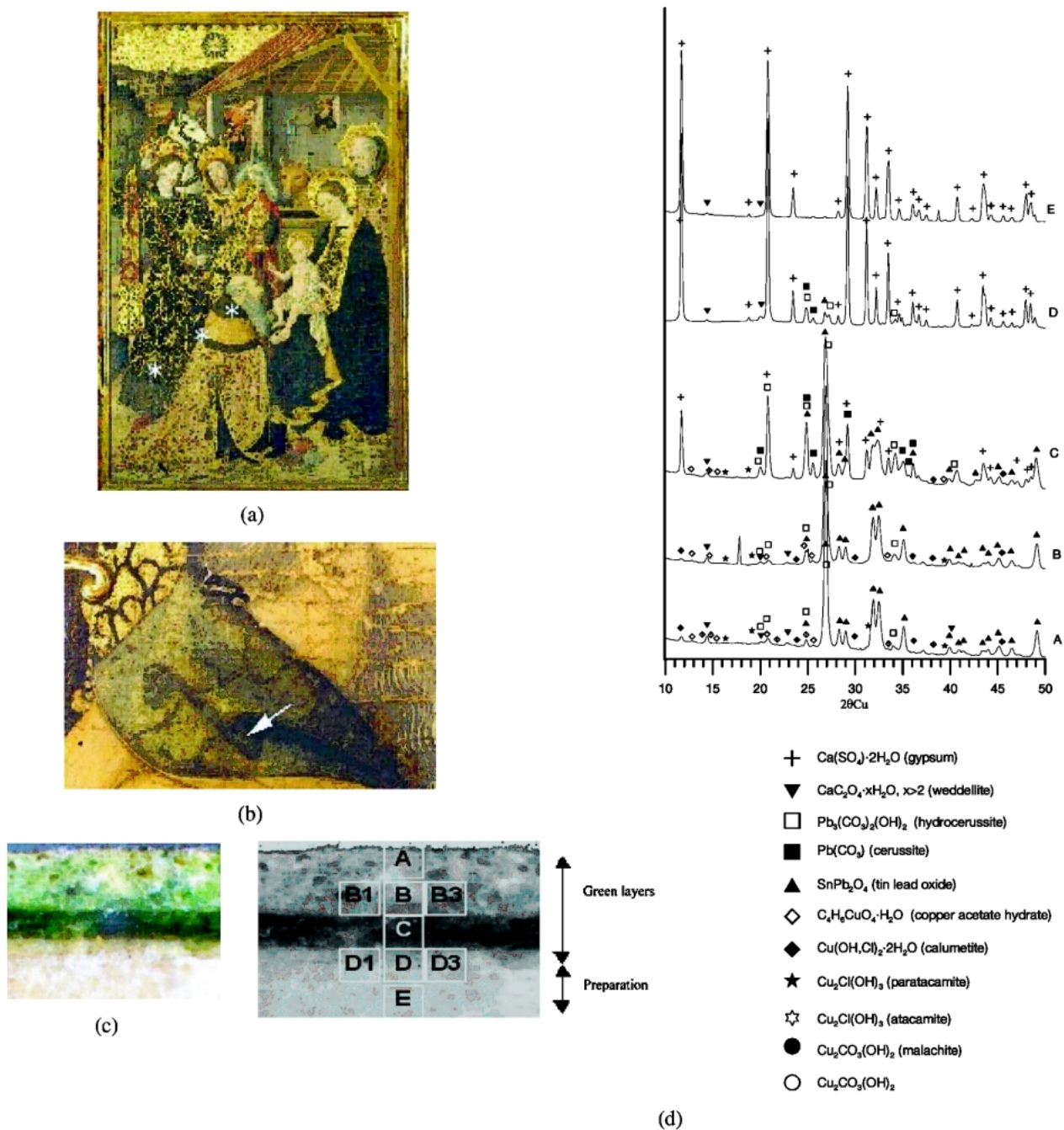


Figure 4. (a) Central plafond (Epiphany) from the altarpiece of the *Conestable*. Asterisks indicate some of the points from which samples were extracted (photography from ‘Serveis de Restauració i Bens Mobles de la Generalitat de Catalunya’). (b) Detail of one of the points from which a sample was extracted. (c) Optical microscopy image of the sample. (d) SR-XRD patterns corresponding to the cross section of a sample of the altarpiece of *Conestable* (beam foot print $100 \mu\text{m}$)¹⁰.

は赤鉄鉱が黒色鉱物である磁鉄鉱や鉄スピネルに変化する。マグヘマイトは磁鉄鉱の赤鉄鉱への再酸化過程における中間生成物として生成する。スリップに含まれるアルミノケイ酸塩の粘土は高温下で光沢のあるガラス層を土器の表層に形成し、酸素の内部への拡散が止められ、最終酸化段階での2価鉄を含むスピネル鉱物の再酸化を阻止する。一方、黒絵に覆われていない土器の胎土は再酸化過程で赤色となり、赤と黒のコントラストが美しい特有の黒絵陶器ができあがる。詳細は省略するが、放射光粉末回折により得られた鉱物相の詳細な情報は、このような焼成法を支持する有用な知見を与えた。さらに、赤鉄鉱の4つの反射をつかって半値幅から粒径を計算すると、 $0.027 \pm 0.007 \mu\text{m}$ と非常に微粒子であることもわかった。粒子サイズは一般的にAT3の方がAT2より小さかった。AT2の表面には赤鉄鉱が存在したが、AT3には赤鉄鉱は見られなかった。AT2には10%Alを含む赤鉄鉱を含み、その格子定数は $a = 5.0252 \pm 0.0008$, $c = 13.68 \pm 0.01\text{\AA}$ であった。一方AT3には2価の鉄を含むハースナイト固溶体が検出され、SEMによる観察では、AT2に比べてAT3の方が表面のガラス化が進行しており、酸化されにくくなっていることがわかった。これに対して、AT2はporosityが高いため、最後の酸化過程でマグヘマイトが赤鉄鉱に酸化されてしまうと考えられ、黒絵の生成技術についての従来の仮説を検証することができた。このように、焼き物の焼成技術の研究には、放射光を使った高分解能粉末回折データから求められる詳細な鉱物組成、粒径、格子定数に関する情報の利用がたいへん有用である。

3.3 ゴシック絵画の2次元微小部粉末回折¹⁰⁾

微小ビームによる走査型粉末回折の好例として、スペインのカタルニアの画家Jaume Huguet (1415-1492)が描いたゴシック絵画の緑色絵の具についての最新の研究成果を紹介する。調査は17枚の絵画についてなされた。絵画から絵の具を 1 mm^2 以下の極少片として採取し、DaresburyのBL9.6で14.25 keVの $100 \mu\text{m}$ ビームを試料片の任意の位置に照射し、透過法で試料を走査しながら回折データの測定をおこなった。Fig. 4に測定点と、得られた各部の回折パターンを示す。検出器にはピクセルサイズが 2300×2300 のQUANTUM-4 CCDが使われ、低角側は 1.3 \AA まで記録された。本研究は顕微FTIRも併用して進められた。

断面の顕微鏡観察により絵の具は複数の層をつくっていて、最初に白い層がぬられ、次に白と緑、3番目に緑と黄色の混合物が塗られていることがわかった。粉末回折により、各層の回折パターンを測定した例がFig. 4である。ベースEには石膏が用いられ、最外層Aに含まれる緑色化合物はアタカマ石 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 、パラアタカマ石 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 、カルメタイト $\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と銅の含水酢酸塩で、黄色の化合物は鉛と錫の酸化物 SnPb_2O_4 であった。下層のB, Cでは、黄色の顔料は減少し、白色の白

鉛鉱 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ の比率が増えた。また、C層には白色の白鉛鉱 PbCO_3 も検出された。D層には白鉛鉱はほとんど含まれず、石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピークが卓越して存在した。絵の具には、その他にウエッデル石 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x > 2$)も含まれていることがわかった。有機成分としてはリンを含むことから卵が使われていたことがわかり、動物のにかわも一部利用されていたことも別の研究で確認されている。

他の試料の分析結果もあわせて考察すると、Jaume Huguetは緑色の顔料と卵と乾性油とを混ぜ、石膏プラスターの上に何層も塗り重ねたことがわかった。通常第1層は鉛白系の顔料を使い、時には緑をまぜることもあった。第2層は緑の顔料と黄色の SnPbO_4 を含んでいた。調べたすべての絵画において、ウエッデル石は最表層と基部のプラスターで検出され、この物質は有機物のバインダー(発色層では卵、乾性油、プラスターでは動物のにかわ)の変質による風化生成物であると推定された。これらの特徴は研究した絵画すべてに共通していた。興味深い点は、乾性油が緑の顔料の中のみ検出されたことで、カタルニアのゴシック画家による乾性油の利用の文献に記述された最初の報告例として重要である。このように高分解能放射光粉末回折は、複雑な顔料の構成成分の確実な同定が可能になることから、絵画の製作技術の解明にも重要な役割を担うことができる。

4. 放射光蛍光 X 線分析の応用^{11,12)}

放射光蛍光 X 線分析は、放射光 X 線を試料に照射して発生する蛍光 X 線のエネルギーからその試料に含まれる元素を、強度からその存在量を見積もる手法である。実験室系の X 線による蛍光 X 線分析と比較して以下の特徴を持っている。

1. 励起 X 線に、高輝度の単色化した偏光 X 線を利用できるため、S/N 比の良いスペクトルが得られ、高感度な微量分析が可能となる。
2. 励起光の波長を選択することにより、妨害元素を励起せず特定の元素のみを選択励起することが可能である。
3. マイクロビームの利用により、特定の微小領域の分析ができ、励起エネルギーを変化させながら、蛍光 X 線を検出すれば、 μ -XAFS を測定できる。
4. 実験ハッチの空間的自由度が大きいことと、放射光 X 線の発散が小さく指向性の良いことを利用して、大型試料の特定の場所を非破壊で分析できる点も優れた特徴である。Fig. 5は貴重な九谷焼きの伝世品や発掘品を非破壊で分析している写真であるが、このように大皿や仏像など、考古学試料は不定形で大型のものも多いことから、この利点は大きい。

次に、考古試料の分析における、微量元素の意味について説明し、そのあと具体的応用例を紹介する。

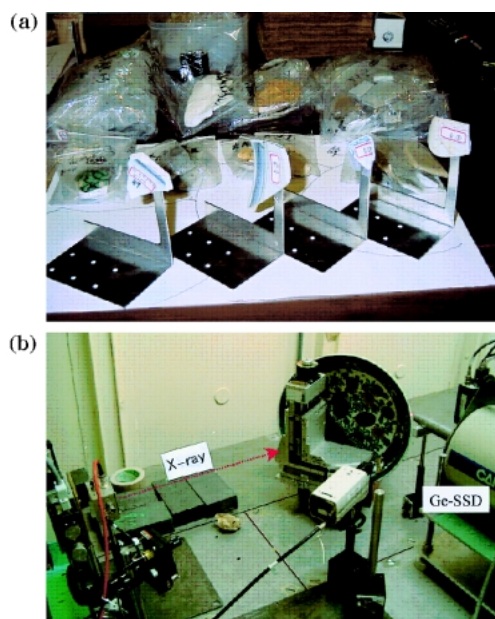


Figure 5. (a) Samples for XRF analysis of fragments of excavated porcelain from old kilns. (b) A view of high-energy XRF analysis of "Old Kutani" China ware.

4.1 微量元素組成と考古遺物

蛍光 X 線分析は、材質分析と微量元素分析に使われる。材質分析は基本的に、そのものが何か、たとえば赤色が朱 (HgS) かベンガラ (Fe_2O_3) かという場合で、特に試料が小さく複雑な組織がある場合や、大型試料の特定の場所を分析したい、などの目的以外ではわざわざ放射光を使わなくても、実験室系の蛍光 X 線分析装置で十分である。放射光の特徴がいかにされるのは微量分析である。この世の中に不純物を含まない物質は存在しない。たとえば 10 ナインという最も高純度なシリコンでも不純物濃度は 10 ppb あり、1 モルあたり 60 兆個もの不純物原子を含んでいる。地球における微量元素の存在度は、150 億年前のビッグバン以来の宇宙における物質の進化の産物で、その分布はこの地球が 46 億年前にできて以来、地球化学的プロセスによって元素が分配された結果である。従って、微量元素の分布は地域によって大きな特徴があり、微量元素組成まで完全に一致する 2 つの鉱物はこの世の中に存在しない。したがって、原料に含まれる微量元素は、その原料を、どこで、いつ、どのようにして採取したかで決まることになる。また、原料から製品をつくる時に、製造技術や精製工程によっても最終製品の微量元素組成は変化する。

4.2 産地推定における重元素の重要性

以上のような背景から微量元素を分析すると考古試料の産地を推定することが可能となる。この時、どのような微量元素に着目するかが重要で、Na や Si, Fe など地球上に豊富にあって、汚染されやすい元素は不適切である。宇宙の進化の過程で元素が核融合によって合成されるのは鉄までの元素で、それ以後の重い元素は中性子捕獲と β 崩

壊にもとづく別なプロセスによると考えられている。そのため、鉄より重い元素の宇宙存在度は低いことから、重元素に着目することが有用である。特に、Zr, Mo, W, U, 希土類元素などはイオンの価数が大きくイオン半径が大きいため、鉱物の結晶構造の中で同型置換により微量元素が価数の低い主成分元素のサイトを置換すると、周りに大きな影響をあたえる。また周囲の酸化還元環境によっても影響を受け易いことから、地球上の分布に特徴がある。従って、土器やガラス、焼き物、などの微量重元素を調べると、用いた原料の地域性を反映することから産地の推定が可能となる。

4.3 重元素分析の問題点

さて、蛍光 X 線分析装置で、希土類元素などの重元素の K 線を励起するには、高いエネルギーの X 線を必要とする。そこで、たとえば市販のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置では、通常 20 keV 程度までのエネルギー領域の蛍光 X 線スペクトルを分析に用いているので、Rh より原子番号の大きな元素は、L 線で分析することになる。ところが、L 線は $\alpha, \beta_1, \beta_2, \gamma$ と 1 元素につき 4 つの蛍光 X 線がありスペクトルが複雑である。さらに、考古試料に主成分として含まれるケイ素や鉄などの軽元素や第一遷移金属の K 線が重元素の L 線のスペクトル領域と複雑に重なっている。従って、従来の低エネルギー X 線を用いては、微量の重元素を分析することは難しかった。一方、ウランまでのすべての元素の L 線はすべて 20 keV 以下に出現するので、20 keV 以上のスペクトル領域では L 線との重なりのない K 線を使って重元素を感度よく分析できる。ウランの $K\alpha$ 線を励起するには、116 keV の X 線が必要であるが、市販の分析装置では波長分散型でも使えるエネルギー範囲は 50 keV 程度までで、従来は 116 keV という高エネルギーの X 線を使った放射光蛍光 X 線分析はなされていなかった。和歌山毒カレー事件の鑑定で筆者らが、SPring-8 の高エネルギー X 線を用いたのが初めてであり、その結果、高エネルギー蛍光 X 線分析が従来の放射光分析に匹敵する高感度な新しい分析法となることがわかった。

高エネルギー蛍光 X 線分析は、科学捜査に有用であるとともに、考古試料にも山花らによっていち早く応用され¹³⁾、現在はずでに応用ステージにある。筆者らも、九谷古陶磁の産地推定に応用し、その有用性を実証できたので、以下に紹介する。

4.4 高エネルギー蛍光 X 線分析による九谷古陶磁の産地推定¹⁴⁾

17 世紀に我が国では、有田で優れた色絵の磁器がつけられた。特に柿右衛門による赤絵磁器は有名であり、さらに色鍋島へと発展し、以後、江戸時代を通じて有田磁器は国内市場の大半を独占し、海外にも大量に輸出され我が国における窯業の中心的な位置を占めるにいたった。色絵磁器は有田以外では 17 世紀後半、わずかに石川県の九谷

よび広島県の姫谷において一時的な焼造がみられた。前者はいわゆる古九谷と呼ばれていて、豪華華麗な加賀百万石文化のもとで、独特な力強い重厚な深い味わいや色彩をもつ様式美に優れた作品がつくられたとされている。残念ながら、17世紀末から約半世紀で廃窯となったため、限られた作品しか現存していないため、伝世品は極めて貴重なものとなっている。一方、当時の窯跡が九谷一号窯、二号窯として発掘されているが窯跡からは伝世品にみられるような色絵の磁器がほとんど出土していないため、色絵の磁器は有田から伝えられたものという説が提唱され、近年では古九谷様式とよばれるようになってきている。ただ、伝世品のいわゆる“古九谷”に関しては、これまで分析例はほとんどなく、まだ不明な点も多く諸説があり日本の近代陶芸史における大きな謎として、科学的検証が待たれていた。

筆者らは、九谷および有田の古窯から出土した磁器片と、比較のために広島県福山の姫谷の古窯から出土した磁器片 (Fig. 5a) の SPring-8 の高エネルギー放射光蛍光 X 線による胎土分析をおこない、産地の特性化を試みた。いずれも素性のはっきりした出土遺物である。九谷一号窯出土試料の蛍光 X 線スペクトルの例を Fig. 6 に示す。分析結果から各重元素の蛍光 X 線強度をパラメータとして、統計的解析により、その相関を見たところ、測定スペクトルの中の Ba, Ce, Nd の $K\alpha$ 線強度の特徴が、有田と九谷の土 (正確には陶石) の違いを良く表すことが分かった。Fig. 7 に Ba/Ce と Nd/Ce をプロットして得られた散布図を示す。有田の出土品は右下の領域に、九谷は真ん中、姫谷は右上の領域にクラスターが形成されることがわかる。もちろん、領域は重なることから曖昧さを含んでいるが、このプロットを使えば九谷の土を使って焼かれたか、有田の土かが推定できることになる。伝世品で古九谷とされるものについて非破壊分析を行った所 (Fig. 5b), 有田に分類されるものが多かったが、中に九谷と考へても矛盾しない分析結果を与えるものが見つかり、これまでの古九谷有田説に疑問を与える結果も得られている。詳細については、現在論文としてまとめているので、また別の機会に紹介したい。

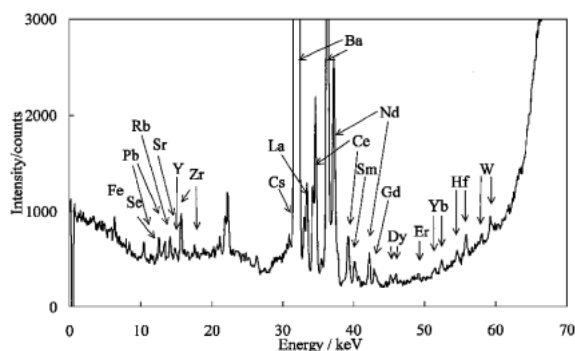


Figure 6. High-energy XRF spectra of a flagmen of porcelain excavated from the Old-Kutani kiln.

従来は、重元素の分析には、中性子放射化分析が使われることが多かったが、試料を粉碎する必要があることから、伝世品を用いることはできなかった。貴重な伝世品が分析されたのは、本研究が初めてのことであり、本法により博物館や美術館などに保存されている貴重な文化財に科学の光を当てることが可能になった。今後本法は広く文化財の分析に応用されることが期待される。

5. XAFS の応用

XAFS の考古学への応用例は X 線回折や蛍光 X 線に比べると数は少ない。XAFS は放射光の利用が一般的であることから、実験室系の装置との比較はここでは行わない。考古試料は量的に沢山採取できないことが多いことから、蛍光 XAFS の利用が中心となる。化学組成情報なしに XAFS データのみから物質を同定することは難しいので、ガラスの発色メカニズムの研究や土器の焼成条件の推定などメカニズムの研究に XAFS は有用である¹⁵⁾。特に、非晶質物質や多結晶体に含まれる着目微量元素の化学状態を知ることができるので、広範な試料が対象となる。さらに、マイクロビームを用いることにより、2次元状態分析ができることから、文様の特定の場所の状態分析なども可能である。

ただ、考古遺物はしばしば混合物であることが多く、解析が難しい場合も少なくない。以下に、2つの応用例を紹介する。

5.1 薩摩切り子の赤色の起源^{16,17)}

薩摩切り子は、無色透明のガラスに赤色ガラスをかぶせ、色ガラスに大胆なカットが施された、近代日本のガラス工芸の最高傑作といわれている。鹿児島島の島津藩で19世紀中葉のわずか18年間しか製造されなかったため、現存する試料は少なく大変貴重である。著者らは、薩摩切り子の赤色がどのようなメカニズムで発色するかに興味を持ち、伝世品と復元品の両方を使って XAFS と光スペクト

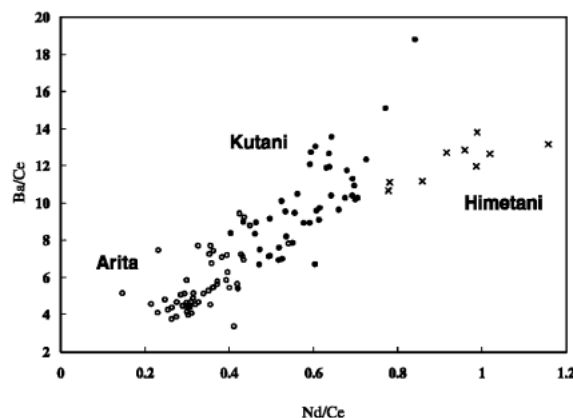


Figure 7. Classification of porcelain shreds excavated from the old kilns at Kutani, Arita and Himetani based on the XRF intensities ratio of Ba/Ce-Nd/Ce.

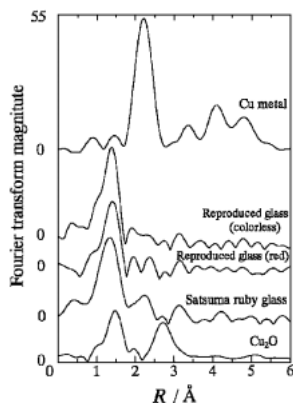


Figure 8. Fourier transforms of k^2 weighted $\chi(k)$ for the copper ruby glasses and the reference materials¹⁶⁾.

ルによる研究を進めた。その赤色は、含有する銅による発色で、いわゆる銅赤ガラスに分類される。銅赤ガラスの発色メカニズムについては、従来金属銅のナノ粒子による発色という説と、ルビー色の赤銅鉱が持つバンドギャップ構造による発色という2つの説があった。どちらが正しいかは両者の存在を示す実験結果が得られるため長い間論争があった。著者らは、薩摩切り子のCuK-edgeのXAFSスペクトルを測定して解析を行った。EXAFSの振動構造のフーリエ変換をFig. 8に示す。銅赤ガラスの第一ピーク的位置は、金属銅にみられる金属-金属距離に対応するピークとは明らかに異なっていて、Cu-Oの相互作用によるピークであることがCu₂Oとの比較からわかる。銅赤ガラスの方が距離がやや短く、ピーク強度が大きいことと第2配位圏にピークが無い点がCu₂Oと異なっている。解析の結果、銅はガラス構造中で酸素に4配位された1価のイオンとして存在することがわかった。一価の銅イオンはd¹⁰の閉殻電子構造をもっているため、着色には寄与しないことから、XAFSで検出した化学種は赤色の着色には寄与していないという意外な結果が得られた。そこで、光スペクトルの温度変化を調べたところ、赤色はXAFSやEPMAでは検出できないほど低濃度にガラス中に存在する金属銅のコロイド(ナノ粒子)による発色であることがわかった。したがって、銅赤ガラスには1価の銅イオンと金属銅のナノ粒子の両方が共存しているが、赤色には金属のナノ粒子が寄与していることがわかった。従来の両者の存在を示す報告とも矛盾せず、長年の問題を解決することができた。色は、このように極めて微量でも着色する場合があることから、XAFSの適用にあたっては注意が必要である。

5.2 マヤブルーの着色メカニズムについての考察¹⁸⁾

中央アメリカ、ユカタン半島を中心に栄えたメソアメリカのマヤ文化では、鮮やかな青色の着色剤マヤブルーが用いられていた。土器などに鮮やかな青色をあたえ、大変安定な物質で、1000年たっても退色せず、ユカタン半島の

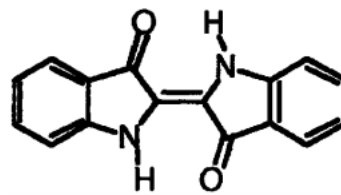


Figure 9. Structural formula of indigo.

熱帯雨林の気候にも、生物的浸食にもたえ、野外にむき出しのままでも数百年たっても変わらない美しさをもつ不思議な着色剤である。Poletteらはこのなぞを探るために、XAFSを応用した¹⁸⁾。

アジアや中東、エジプトでは青色は、銅やコバルトがつかわれるが、マヤブルーはパラゴルスカイトという粘土とインディゴを150°Cで2日間加熱すると生成する。重金属を含まないため、環境にやさしい着色剤であり、その秘密を明らかにすれば、マヤ文明における技術の検証とともに、現代における工業的応用にも貢献することが期待されると著者は述べている。インディゴの化学式をFig. 9に示す。インディゴ自身も青色であるが、これはC=C共役2重結合を介したドナーアクセプター間の電荷移動による発色である。パラゴルスカイトと加熱することにより、トルコ石のような色調に変わる。マヤブルーについての過去の研究から、インディゴが粘土表面に吸着し超格子をつくること、インディゴとパラゴルスカイトを加熱すると、鉄のナノ粒子が生成し、粘土の層状構造の層間をナノ粒子が占有することにより、外部からの化学的攻撃をふせぐ作用などが推定されている。Poletteらの研究は、この鉄のナノ粒子の構造をXAFSと高分解能TEMにより明らかにすることを目的として進められた。

マヤブルーの高分解能TEMによる研究から、パラゴルスカイトのz軸方向に約3倍の14Åの長周期があり、粘土がインディゴと相互作用していることがわかった。また1から10nmの鉄のナノ粒子の存在を確認した。メキシコのChitzen Itza(略号CHI18)およびTulum(TUL2)の壁絵の真正のマヤブルー2種について、XAFSスペクトルをStanford Synchrotron LaboratoryのBL SB073で測定した。測定中試料は約10Kに冷却し、13素子のGe-SSDを検出器とする蛍光法で測定した。マヤブルーのXANESスペクトルを標準試料とともにFig. 10にそれぞれ示す。マヤブルーのXANESはゲータイトFeOOHとよく似ていて、鉄は3価であった。標準試料のXANESスペクトルの線形結合によって実測値をフィットさせると、TUL2では75%がゲータイトで残りが赤鉄鉱Fe₂O₃ライクな鉄であった。一方、CHI18の試料は90%以上がゲータイトの鉄と類似していることがわかった。EXAFS振動のフーリエ変換では、天然のゲータイトと類似したFe-Oの第一ピークを与え、第二配位圏にはピークがないことか

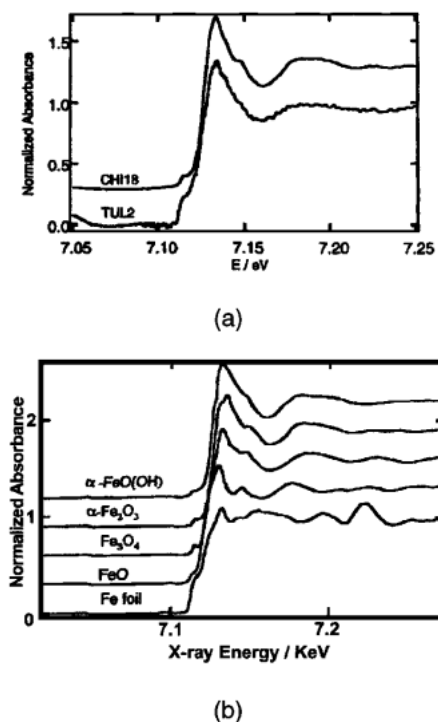


Figure 10. Fe K-edge XANES spectra of (a) Maya blue (CHI18 and TUL2) and (b) standard reference compounds¹⁸⁾.

ら、第2配位圏の無秩序化が示唆された。ゲータイトの構造ではFeは3つのOと3つのOHに配位されているが、CHI18試料のカーブフィッティングの結果では、マヤブルーに含まれる鉄は4.5個のOと1.5個のOHに配位されていることがわかった。もともとはFe₂O₃であったものが、ユカタン半島地域の気温と湿度でFeOOHに変化した可能性も示唆される。このようなナノ粒子によるミエー散乱が発色に寄与している可能性を著者らは指摘している。薩摩切り子も金属銅のナノ粒子による発色であり、古代から人類はナノテクノロジーを知らずに知らずに利用していたことを示しており興味深い。

6. マイクロビームの利用と複合化¹⁹⁾

第3世代の放射光の考古試料への応用では、マイクロビームの利用と分析法の複合化にその特徴が認められることから、最後にその研究例を紹介する。ESRFのID22は元素分析、XAFS、イメージング、トモグラフィ、ホログラフィ、およびミクロン空間分解能をもつ蛍光X線分析とX線回折ができる複合ビームラインである。Martinettoらはこのビームラインを使って§3.1で紹介した化粧品について、 μ -XRF、 μ -XRD、 μ -XANESによる研究をさらに進めた¹⁹⁾。

分析した試料は5つの化粧品 (AF167, E11048b, E20514, E23106, MG14400b) である。化粧品の粉は鉛を主成分に含むので、微量元素分析には鉛が励起できないエネルギーで分析すると有効である。そこで、フレネルゾー

ンプレートによって集光した $2 \times 5 \mu\text{m}^2$ (フォトン数 1.5×10^{10} photon/s.) の11 keVのX線を試料に照射した。また、重元素の分析にはミラーで32 keV以下にカットし、CRL (Compound Refractive Lens) とピンホールとで $2 \times 5 \mu\text{m}^2$ (1.5×10^9 photon/s.) のビームを作って照射した。両者とも蛍光X線スペクトルはSi(Li)検出器を用いて測定している。一方、微小部X線回折の検出器には、高分解能CCDカメラ (1152 \times 1242ピクセル) を試料から10 cmの距離において測定した。またXANESはZn K-edgeについて測定した。

粉末回折パターンのリートベルト解析から、MG14400bのみフォスゲナイトを88%も含む方鉛鉱は3.8%しか含まれていないことがわかった。他の4種は、47~82%の方鉛鉱を含んでいた。AF167, E11048b, E20514の3種は高濃度にZnを含んでいたが、紅海沿岸に鉛亜鉛鉱床があることから矛盾しない。ところが、E23106は方鉛鉱の粒子に高濃度のSbが検出され、アンチモンを含む鉛の鉱山はエジプトにはないことから、輸入鉱石をつかったか、化粧品が外国から搬入された可能性が示唆された。この推定は鉛同位体のデータからも支持された。一方、フォスゲナイトの製造過程で鉛鉱石以外のナトリウムや岩塩などからも不純物元素が混入することがわかり、この不純物のデータから原料の産地について情報が得られる可能性も示唆された。方鉛鉱中に見いだされたZn成分が、ZnSのナノ結晶が分散しているのかPbのサイトを置換して存在しているのかを解明するために、Zn-K XANESを測定した。その結果、ZnSのパターンと異なることから、PbSのPbを置換していることが推定された。

7. むすび

本稿では紹介できなかったが、X線CTも考古試料の内部をみるので、種々の応用が考えられる。光源の発達とともに新しいX線分析法が色々と誕生している。実際の新しい手法の考古試料への応用例としては、村上、桜井らが開発した、コンプトン散乱を使った金属器の内部の非破壊検出が興味深い^{20,21)}。今後は、このような新しい技術の応用と§6のような複合化が進むことであろう。放射光蛍光X線分析に筆者が15年ほど前にめぐり逢ったとき、美術考古学試料はその最適な応用対象の一つであると感じたが、近年のさらなる計測技術の発達により、その思いはますます強くなっている。今後の課題は文系の美術考古学の研究者にいかん放射光研究に参加していただくかにあると思われる。自然科学を良く理解する若手の考古学者の参入を期待するとともに、理系側の人間の一人として、放射光のさらなる普及に貢献できれば幸いである。

文献

- 1) 中井 泉：化学と工業 54, 1267 (2001)
- 2) I. Nakai, A. Mochizuki, T. Kawashima, S. Hayakawa, Y.

- Goshi and A. Iida: Photon Factory Activity Report, #5, 135 (1987).
- 3) I. Nakai, I. Taguchi and K. Yamasaki: *Anal. Sci.* **7**, Suppl. 365 (1991).
 - 4) I. Nakai and A. Iida: *Advances in X-ray Analysis*, Plenum Press, **35**, 1307 (1992).
 - 5) 中井 泉, 望月明彦, 飯田厚夫, 田口 勇, 山崎一雄: 「国立歴史民俗博物館研究報告」第38集, 145 (1992).
 - 6) Emmanuel (Manolis) Pantos, URL: <http://srs.dl.ac.uk/arch/index.htm>
 - 7) R. Miyawaki, S. Matsubara, K. Yokoyama, K. Takeuchi, Y. Terada and I. Nakai: *Am. Mineral.* **85**, 1076 (2000).
 - 8) P. Walter, P. Martinetto, G. Tsoucaris, R. Breniaux, M. A. Lefebvre, G. Richard, J. Talabot and E. Dooryhee: *Nature* **397**, 483 (1999).
 - 9) C. C. Tang, E. Mclean, M. Roberts, D. T. Clarke, J. Prag and E. Pantos: *J. Arch. Sci.* **28**, 10, 1015 (2001).
 - 10) N. Salvado, T. Pradell, E. Pantos, M. Z. Papiz, J. Molera, M. Seco and M. Vendrell-Saz: *Journal of Synchrotron Radiation*, 2002 (in press).
 - 11) 中井 泉: 鉱物学雑誌 **28**, 123 (1999).
 - 12) 中井 泉: 特殊鋼 **48**, 23 (1999).
 - 13) 山花京子: 平成12年度応用加速器および関連技術定例研究会(社)電気化学会.
 - 14) 中井泉: 季刊「考古学」**77**, 83 (2001).
 - 15) I. Nakai, M. Matsunaga, M. Adachi and K. Hidakda: *J. de Physique* **IV C2**, 1033 (1997).
 - 16) I. Nakai, C. Numako, H. Hosono and K. Yamasaki: *J. Am. Ceram. Soc.* **82**(3), 689 (1999).
 - 17) 中井 泉, 沼子千弥, 細野秀雄, 山崎一雄: 日本ガラス工芸学会誌 GLASS **43**, 31 (2000).
 - 18) L. A. Polette, G. Meitzner, M. J. Yacaman and R. R. Chianelli: *Microchemical J.* **71**, 167 (2001).
 - 19) P. Martinetto, M. Anne, E. Dooryhee, et al.: *Nucl. Instrum. Meth. B* **181**, 744 (2001).
 - 20) 村上 隆, 伊藤真義, 櫻井吉晴: 日本文化財科学会第18回大会研究発表要旨集, p. 124 (2001).
 - 21) 村上 隆: 奈良文化財研究所紀要2001, 33 (2001).