

# 考古学への XAFS の応用 Application of XAFS to archaeology

中井 泉<sup>1\*</sup>, 阿部 善也<sup>1</sup>, 三浦 早苗<sup>1</sup>, 菊川 匡<sup>2</sup>  
Izumi NAKAI<sup>1</sup>, Yoshinari ABE<sup>1</sup>, Sanae MIURA<sup>1</sup>, and Tadashi KIKUGAWA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan.

<sup>2</sup>The Ancient Egyptian Museum, Tokyo 801-1-12-18 Jinnan Shibuya-Ku, Tokyo 157-0041, Japan.

\*e-mail: inakai@rs.kagu.tus.ac.jp

著者らは放射光 X 線分析の考古学への応用を 20 数年前に始めて以来、様々な試料への XAFS の応用を試みている[1]。考古試料は、貴重な文化財であることから非破壊分析が要求されるので測定は蛍光 XAFS が基本となる。考古試料から得られる情報は以下の研究例で象徴的に示すことができるであろう。

- i) 金属器の埋没環境下での腐食機構の研究: トルコのカマンカレホユック遺跡で出土したヒットイト時代の最古の鉄に残存する金属部分における錆の進行プロセスを蛍光 XAFS と 2 次元化学状態別イメージングで明らかにした[2]。
- ii) 彩文土器やガラスなどの着色剤の発色メカニズムの研究: 色ガラスの着色メカニズムを蛍光 XAFS で明らかにした[3]。また、江戸時代の銅赤ガラス薩摩切り子の赤色の起源が金属銅のコロイド(ナノ)粒子であることを解明した[4]。
- iii) 土器の焼成環境の推定: 土器の製造において、灰色土器が還元焼成でクリーム土器が酸化焼成で作られることなどを蛍光 XAFS で解明した[5]。

これらの例のように、得られる情報としては文化財の製造技術と保存に関するものが中心である。分析技術としては、非破壊で複雑な文様などを 2 次元分解能をもって軽元素から重元素まで特性化できることが求められる。ただ時分解 XAFS や、*in situ* XAFS など高度な技術は不要で、この 20 年特に革新的変化はなく、ベーシックな応用が中心となる[6]。一番の障害は貴重な考

古試料をいかに放射光施設に持って来られるかで、たとえば、エジプトの出土遺物は一切国外持ち出しが禁止されている。実際、昨年の秋にカイロで開催された放射光利用の講習会に参加したが、近隣のヨルダンで建設中の放射光施設「SESAMI」に対する期待は考古試料の豊富な中東諸国にとって大きい。

以下に最近の著者らの研究を通して、XAFS の応用について紹介したい。測定は、PF BL12C, 軽元素は BL-9A で、重元素は PF AR NW-10A, 2 次元状態分析( $\mu$ -XANES)は PF BL-4A で行っている。検出器はライトル検出器, SSD(SDD)および多素子 SSD を使っている。

## 【ラスター彩陶器の発色メカニズム】

中世のイスラーム諸国では、独特の金属光沢と赤、オリーブグリーン、金色などの多彩な色を持ったラスター彩陶器が作られた。その発色の起源は釉中に拡散した Cu と Ag のナノ粒子とされている[7]が、我々は蛍光 XAFS と XRF 分析により、Cu と Ag の存在比と化学状態から発色機構に考察を加えた。

Cu K-XANES 測定の結果[8]、赤色部では Cu の金属粒子の存在が支配的であり、これに対して褐色部では、Cu の酸化が進み Cu(I)と変化し、さらにオリーブグリーン色部も、Cu は Cu(I)の状態にあるが Cu と Ag の組成比がことなることで微妙な色が出ていることがわかった。一方、Ag K-XANES より、Ag は顔料の発色に関わらずいずれも還元状態で金属粒子として存在していた。従って、Cu と Ag の組成比と酸化還元条件

を高度の技術でコントロールして、製造されていたことがわかった。

### 【コバルト・ブルーの化学状態分析】

古代エジプトで合成されていたコバルト・ブルーは、スピネル構造を有する  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  を主体とした化合物であると推定されている[9]。一方  $\text{Co}_3\text{O}_4$  もスピネル構造を持ち格子定数も近く区別が難しく、コバルト・ブルーの正確な相同定はこれまでなされていない。そこで Co K-XAFS 測定により、コバルト・ブルー中の Co の化学状態分析を行った。さらに同時代に同じ Co 原料から作られていた[9]とされる青色のコア・ガラスについてもその関連を探った。

測定の結果、コバルト・ブルーの Co K-XANES スペクトル形状は  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  と一致し、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  とは異なることが明らかになった(図1)。一方、青色コア・ガラスは  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  とは異なる化学状態にあることもわかった。

### 【Pb-Sb-Sn 系顔料の化学的特性化】

古代エジプトにおける代表的な黄色顔料として、 $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  が挙げられる。黄色ガラスやファイアンスの着色剤として用いられていたが、これらの遺物に関する組成分析では、Pb と Sb の化学量論比が  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  から大きく外れ、Pb が過剰であることが指摘されている[10]。そこで Sb K-XAFS による古代エジプトの黄色顔料の特性化を行った。

図2に示す XANES スペクトルより、2種類の遺物ではいずれも Sb が  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  と同状態にあることが確認でき、従来説を支持した。今後は、化学状態を指紋のように用いて、考古遺物の産地特定の研究を展開したい。

### References

[1] 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』, **38**, 145 (1992).  
 [2] I. Nakai & A. Iida: *Advances in X-ray Analysis*, Plenum Press, **35**, 1307 (1992).

[3] I. Nakai, M. Matsunaga, M. Adachi & aK. Hidakda: *J. de Physique IV*, **C2**, 1033 (1997).  
 [4] I. Nakai, C. Numako, H. Hosono & K. Yamasaki: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 689 (1999).  
 [5] M. Matsunaga & I. Nakai: *Archaeometry*, **46**, 103-114 (2004).  
 [6] 中井 泉:『放射光学会誌』, **15**, 234 (2002).  
 [7] T. Paradell, J. Morera, A.D. Smith, M.S. Tite: *J. Arc. Sci.*, **35**, 1201 (2005).  
 [8] 三浦早苗, 加藤慎啓, 中井 泉, 真道洋子:『X線分析の進歩』, **40** (2009) 印刷中.  
 [9] A.J. Shortland, C.A. Hope & M.S. Tite: *Geological Society, London, Special Publications*, **257**, 91-99 (2006).  
 [10] A. Kaczmarczyk & R.E.M. Hedges: 'Ancient Egyptian Faience', Warminster (1983).

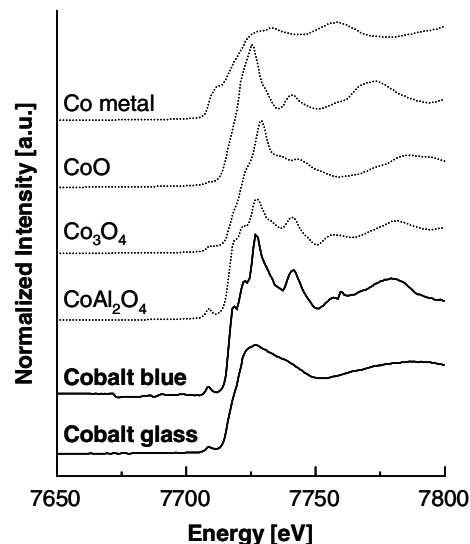


図1 Co K-XANES スペクトルの比較.

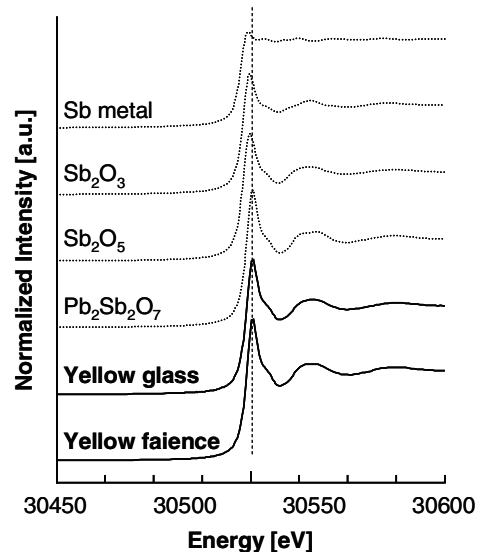


図2 Sb K-XANES スペクトルの比較.