

# 考古学へのXAFSの応用

中井 泉, 阿部 善也, 三浦 早苗, 菊川 匡\*

東理大・理 \* 古代エジプト美術館



▲ ラスター彩ガラス碗 (8-9AD)  
コーニングガラス美術館

# 美術考古試料の分析

## ◆分析の特徴

- 1) 貴重な文化財は非破壊で分析しなければならない。
- 2) 形、大きさは様々である。
- 3) 複雑な文様、不均一物質である

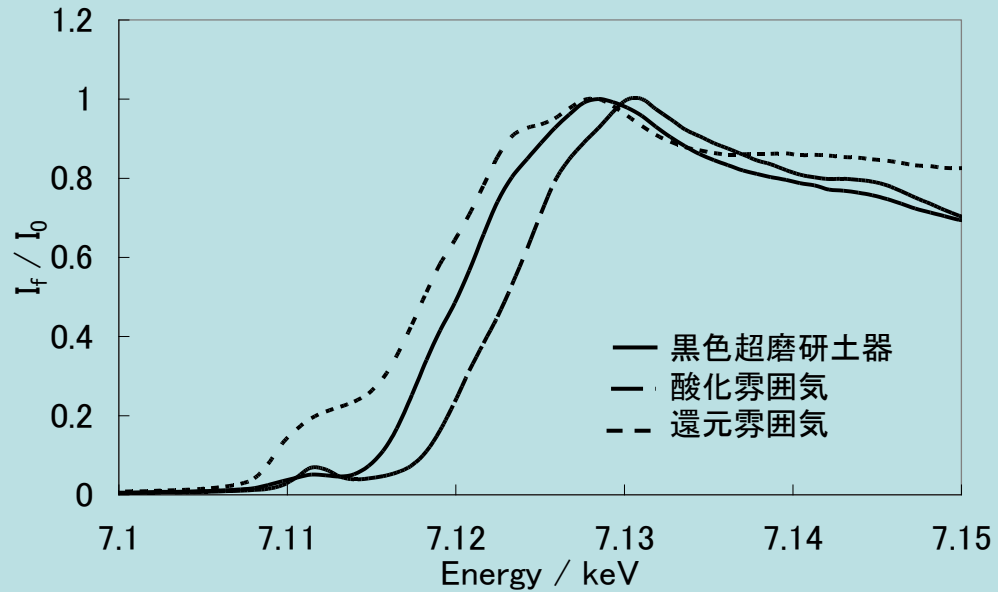
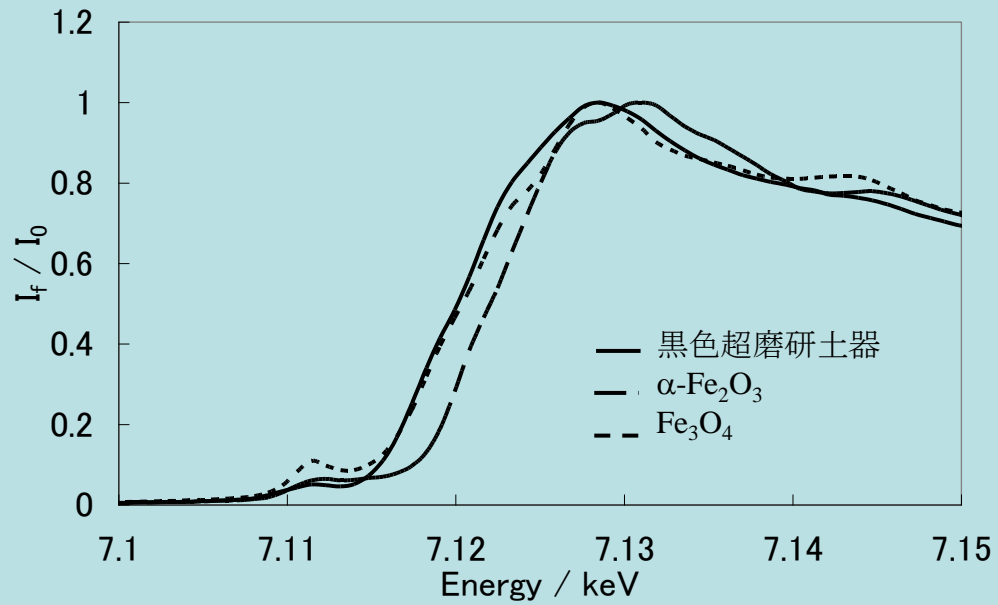
## ◆研究の目的

- i) 技術 焼成技術、着色技術、製造技術
- ii) 保存科学 状態分析
- iii) 産地の推定 微量元素による特性化

## ◆最大の障害

- 分析試料を放射光施設に運ぶこと

# 土器の焼成技法の推定



オリジナルと酸化および還元雰囲気中で再焼成した黒色超磨研土器

左:還元焼成、中:オリジナル、右:酸化焼成

Fe K-XANESスペクトル

# 弥生時代の鉄器(BC3c-AD3c)の 錆びの進行状態



Fig. 5. Polished sample of Ancient corroded iron implement showing zoning of rusts.

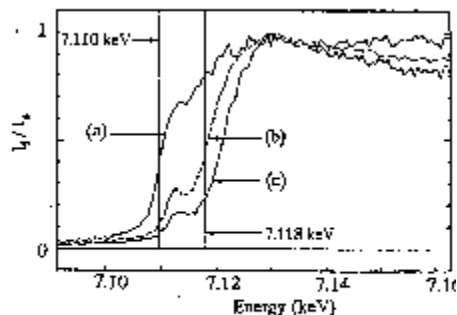


Fig. 6. Fe K-XANES spectra of (a) metallic, (b) black, and (c) reddish brown parts of the sample in Fig. 5.

## 選択励起蛍光X線分析による 2次元状態別イメージング

I. Nakai & A. Iida: *Advances in X-ray Analysis, Plenum Press*, **35**, 1307 (1992).

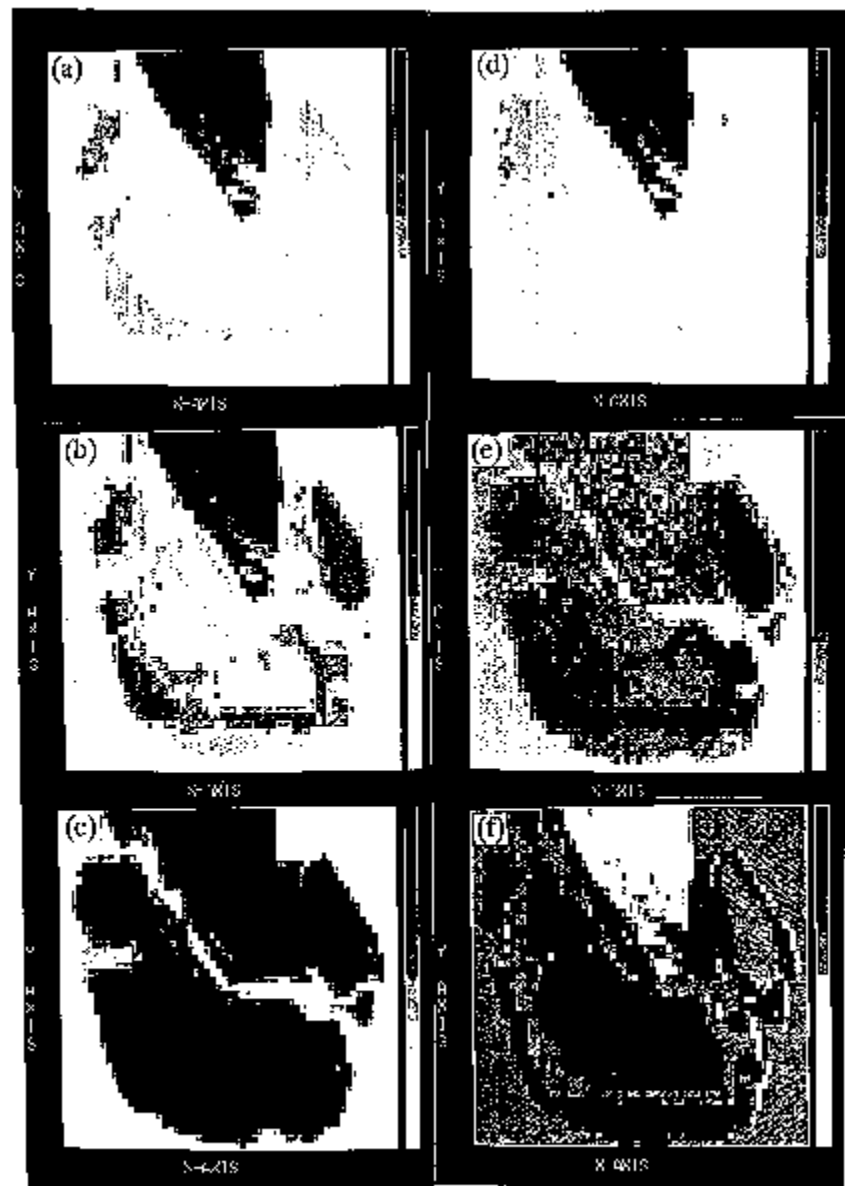
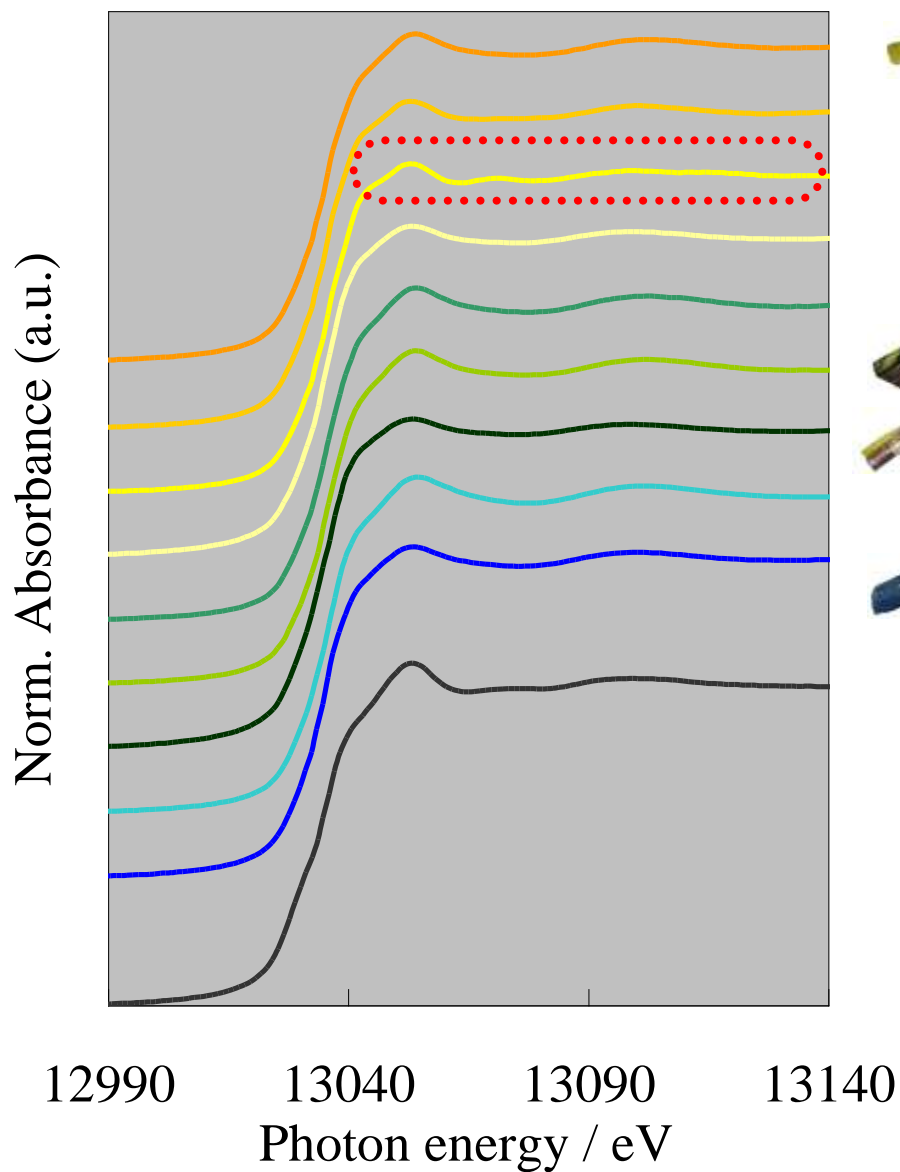


Fig. 7 Two dimensional chemical state analysis. The analyzed area corresponds to the picture in Fig. 5. These pictures show Fe K images excited at (a) 7.110keV, (b) 7.118keV, (c) 7.410keV (60x47 spots, 0.2mmx0.2mm step, 2sec/step) and their subtracted images: (d), (e), and (f), which give distributions of iron at the electronic states defined by the XANES spectra of (a), (b), and (c) in Fig. 6, respectively.

# 色ガラスの起源 Pb L<sub>III</sub>-XANES spectra

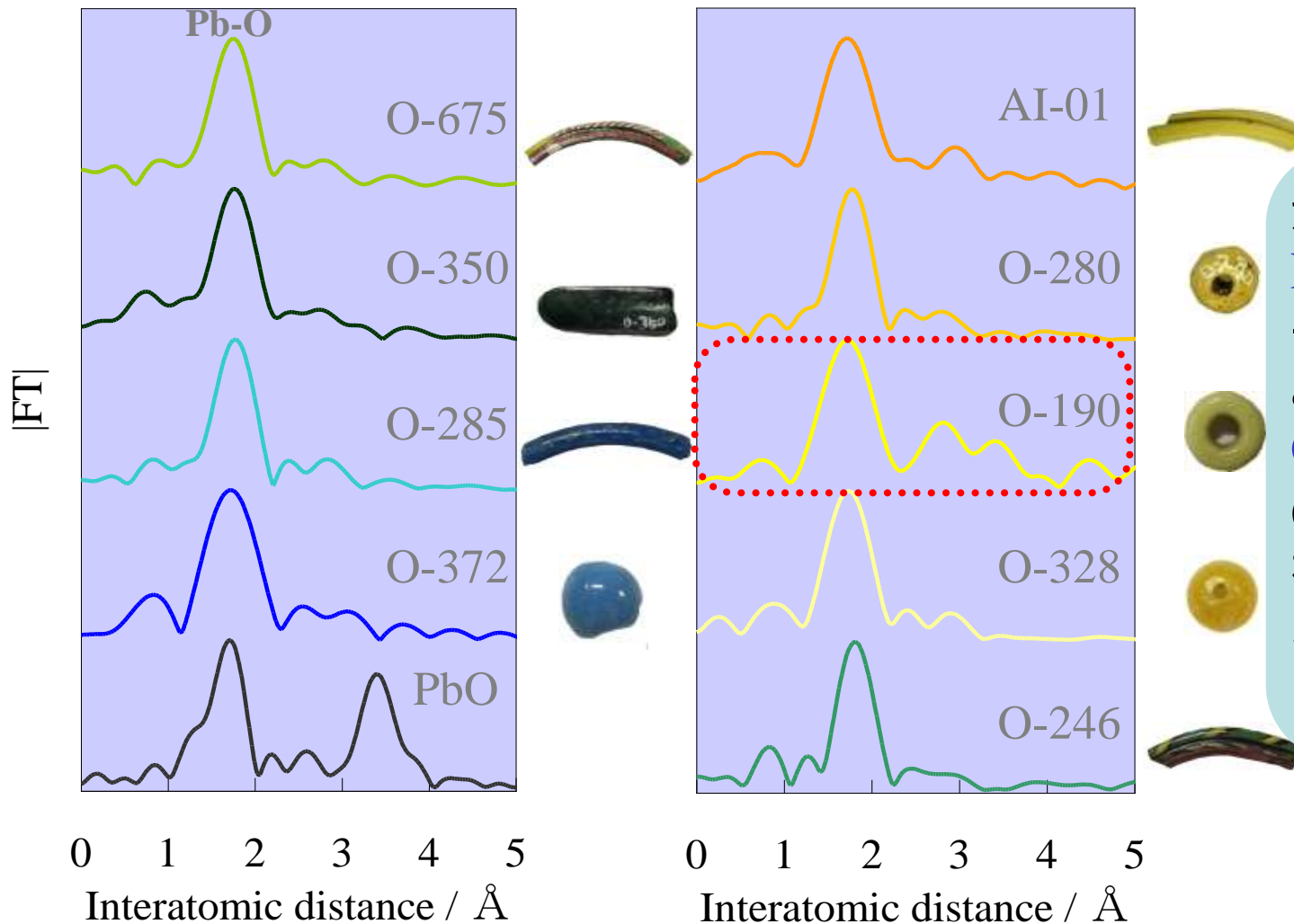


他と形状が異なる

\*中近東文化センター所蔵  
エジプト出土イスラームガラス

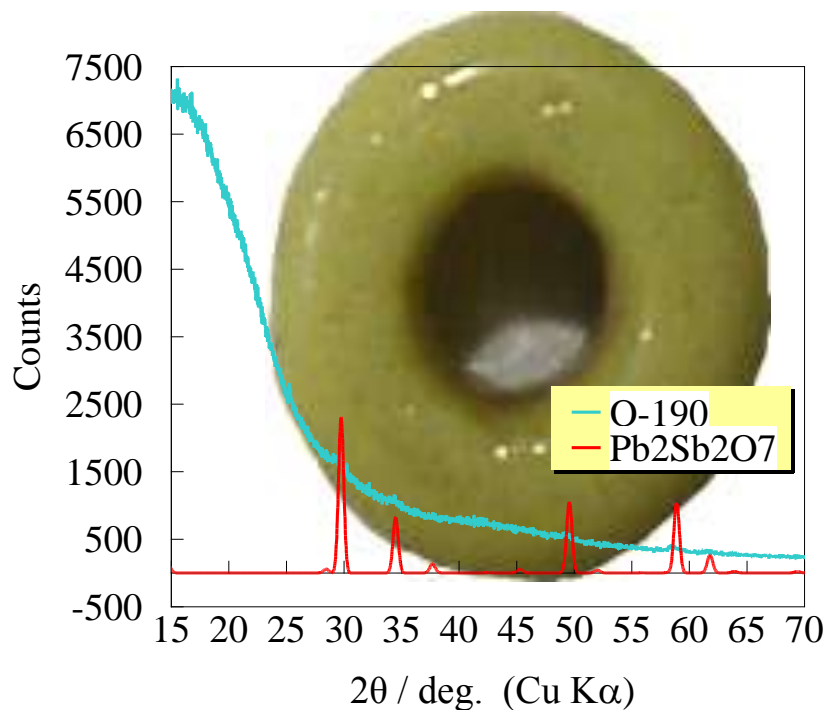
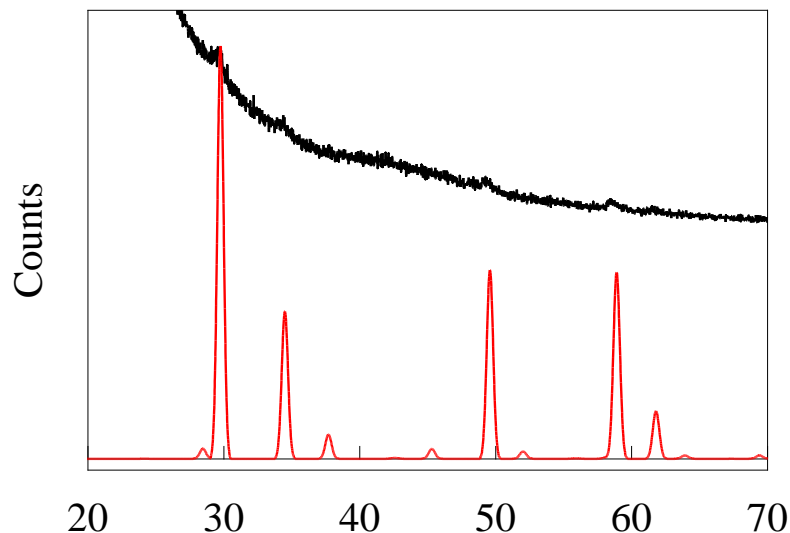
Pb XANES スペクトルにおいて  
O-190は他の資料(酸化物)と異なる形状  
を示す。→ EXAFS, XRDにて検討。

# Pb L<sub>III</sub>-EXAFS 解析結果



ガラス中の鉛は、**Pb-O**(~2.27Å)の第一配位圏のピークのみ見られるが、**O-190**は、中心原子(Pb)から遠い距離に相互作用を示すピークが見られる。  
→ 結晶物質の存在

# O-190の黄色部の同定



これまでの報告では  
乳濁黄色着色剤 $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ は、2世紀  
(ローマ帝国期)まで使用が認められて  
いたが、今回イスラーム時代のガラスに  
についても使用が認められた。

# 蛍光X線分析を用いた イラク製ラスタ彩陶器の化学的特性化



ルーブル美術館所蔵

三浦早苗、中井泉、真道洋子  
X線分析の進歩(2009)印刷中



# ラスタースター彩陶器の変遷

## ラスタースター彩陶器の出現

アッバース朝ラスタースター彩陶器  
9 .A.D.～



ラスタースター彩パルメット樹文鉢 イラク(9-10C. A.D)  
The Metropolitan Museum of Art, New York

### 多彩ラスタースター彩陶器

## エジプトへの伝播

ファーティマ朝ラスタースター彩陶器  
10 .A.D.頃～



ラスタースター彩人物文鉢  
エジプト(12C. A.D)  
Benaki Museum, Athens



ラスタースター彩人物文鉢  
エジプト(12C. A.D)  
Victoria and Albert Museum, London

## 煌きのあるラスタースター彩陶器へ

ペルシアン・ラスタースター彩陶器

12 .A.D.～13 .A.D.

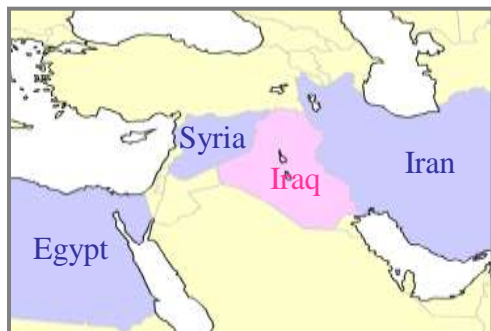


ラスタースター彩陶器(皿) イラン(12-13C. A.D)  
中近東文化センター

### 単彩ラスタースター彩陶器

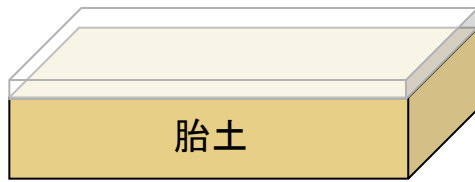
- ◎ 当時の中東諸国では最高級品
- ◎ 製作された地域や時代によって特徴がある

時代や、製造地が限定されているため、特定できる。

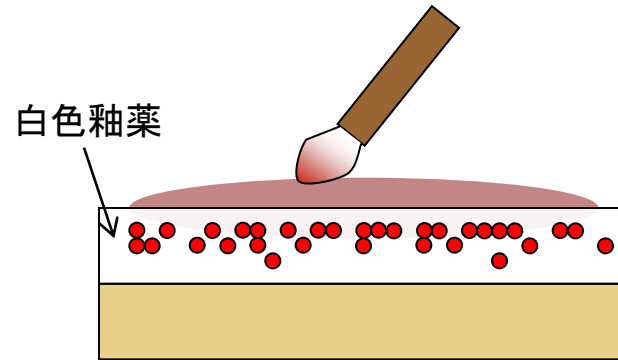


# ラスタースタイル彩陶器の製作

## ラスタースタイル彩陶器の製造方法



1) 施釉陶器の製作



2) ラスタースタイル顔料による絵付け

## 釉薬

ケイ素



珪砂

安定剤



石灰

融剤



植物灰

鉛

乳濁剤

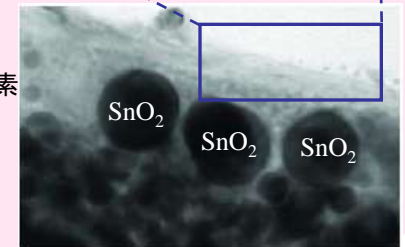
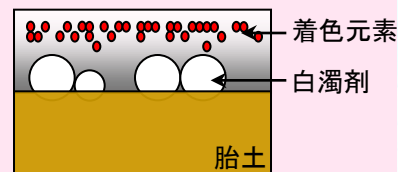
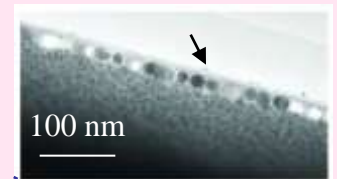


長石

錫石


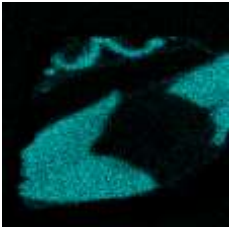
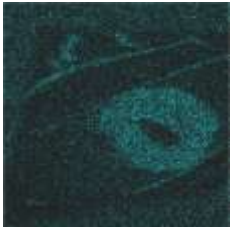




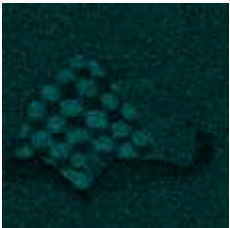
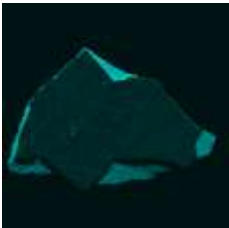
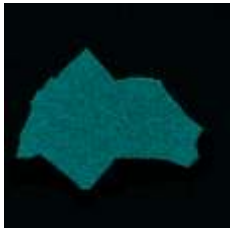

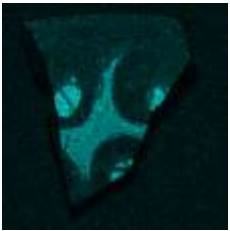


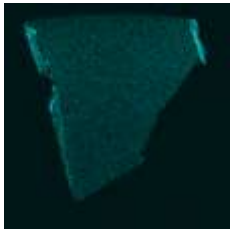



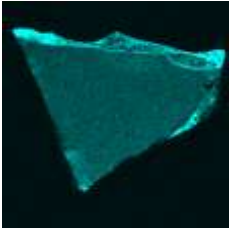
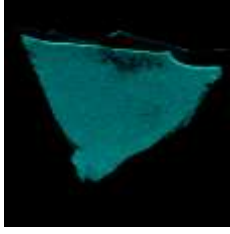
## 顔料\*

CuやAgの微粒子



# 文様の色と元素との対応

◎ CuとAgの分布と文様部でのよい一致が確認された

	Cu	Ag	Ca	Pb
 IRED14				
 IPOLY23				
 IPOLY21				
 IGOLD03				

# Cu の化学状態分析



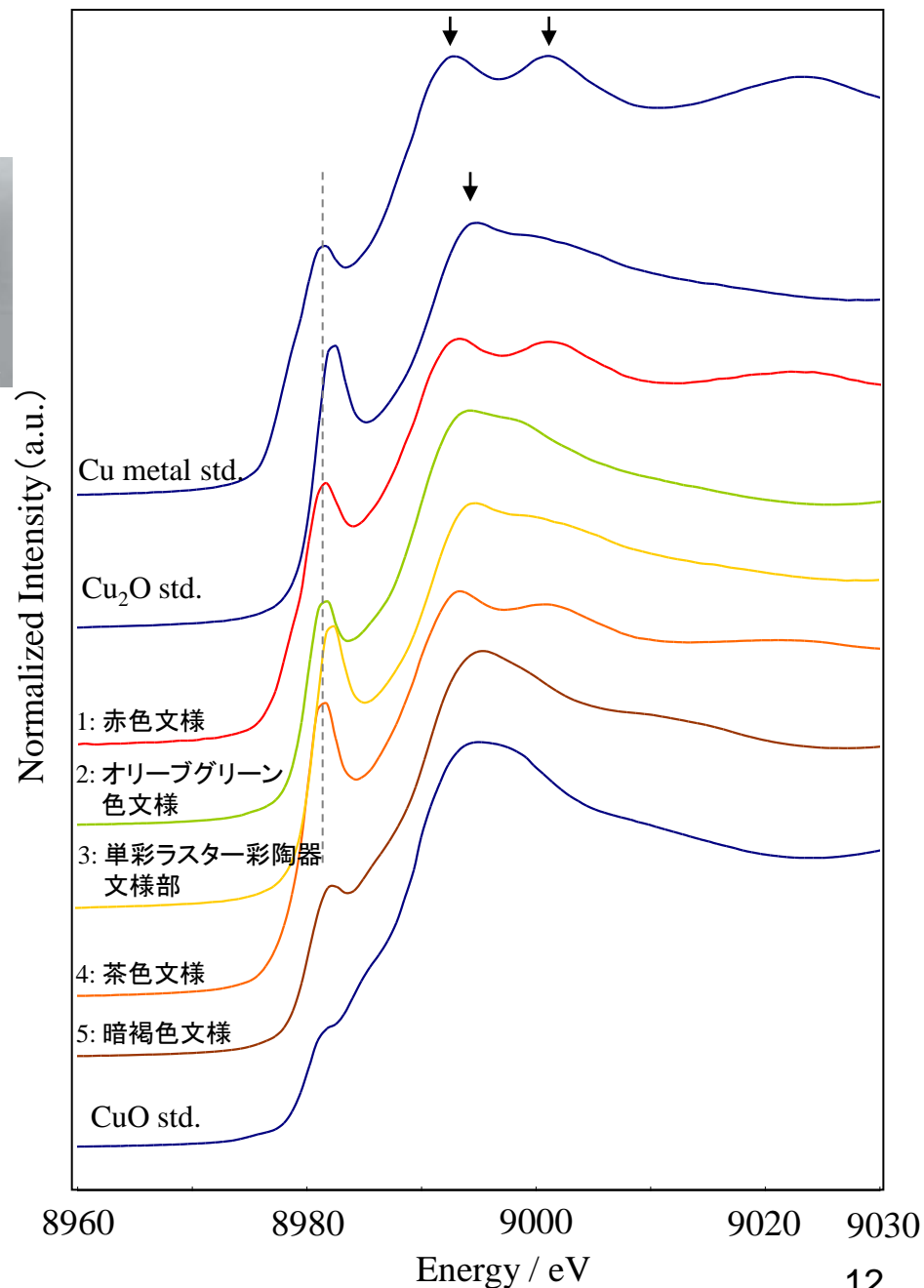
Energy : 8981 eV

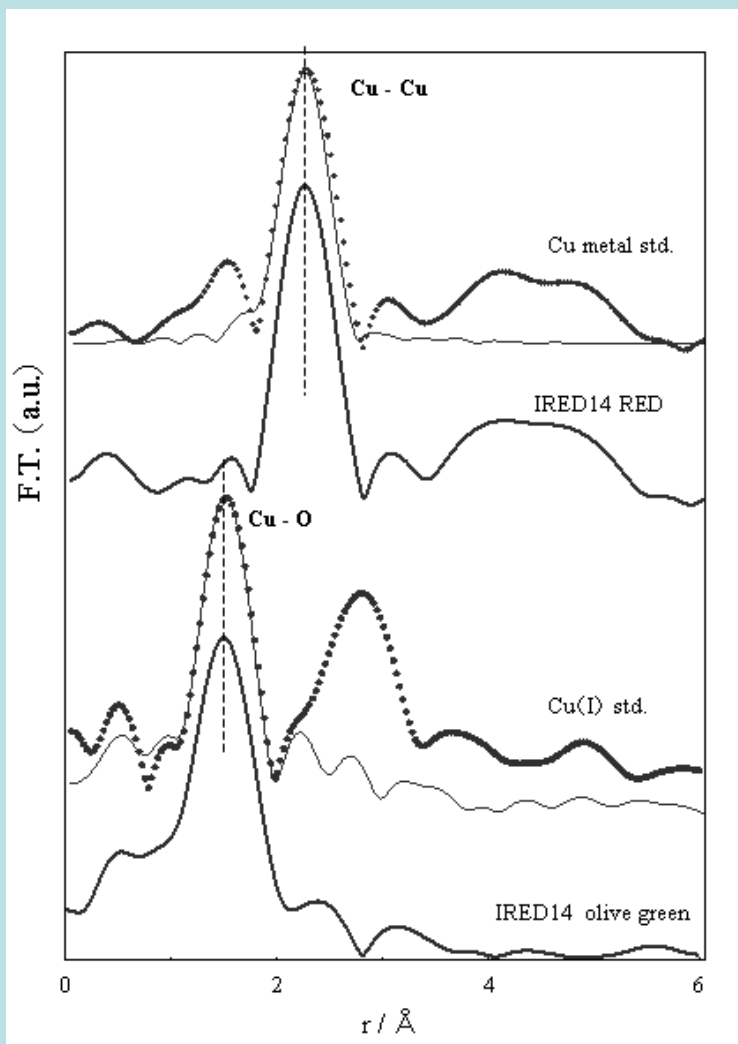
Standard : Cu metal, Cu<sub>2</sub>O, CuO

- 1: 赤色文様 IRED14
- 2: オリーブグリーン文様 IRED14
- 3: 単彩ラスタースタイル彩陶器・文様 IGOLD06
- 4: 茶色文様 IPOLY06
- 5: 暗褐色文様 IPOLY02

◎ ショルダーピークのケミカルシフトとスペクトルの形状から、発色によってCuの化学状態が異なることが分かった。

赤色を発色させるには還元焼成が必要



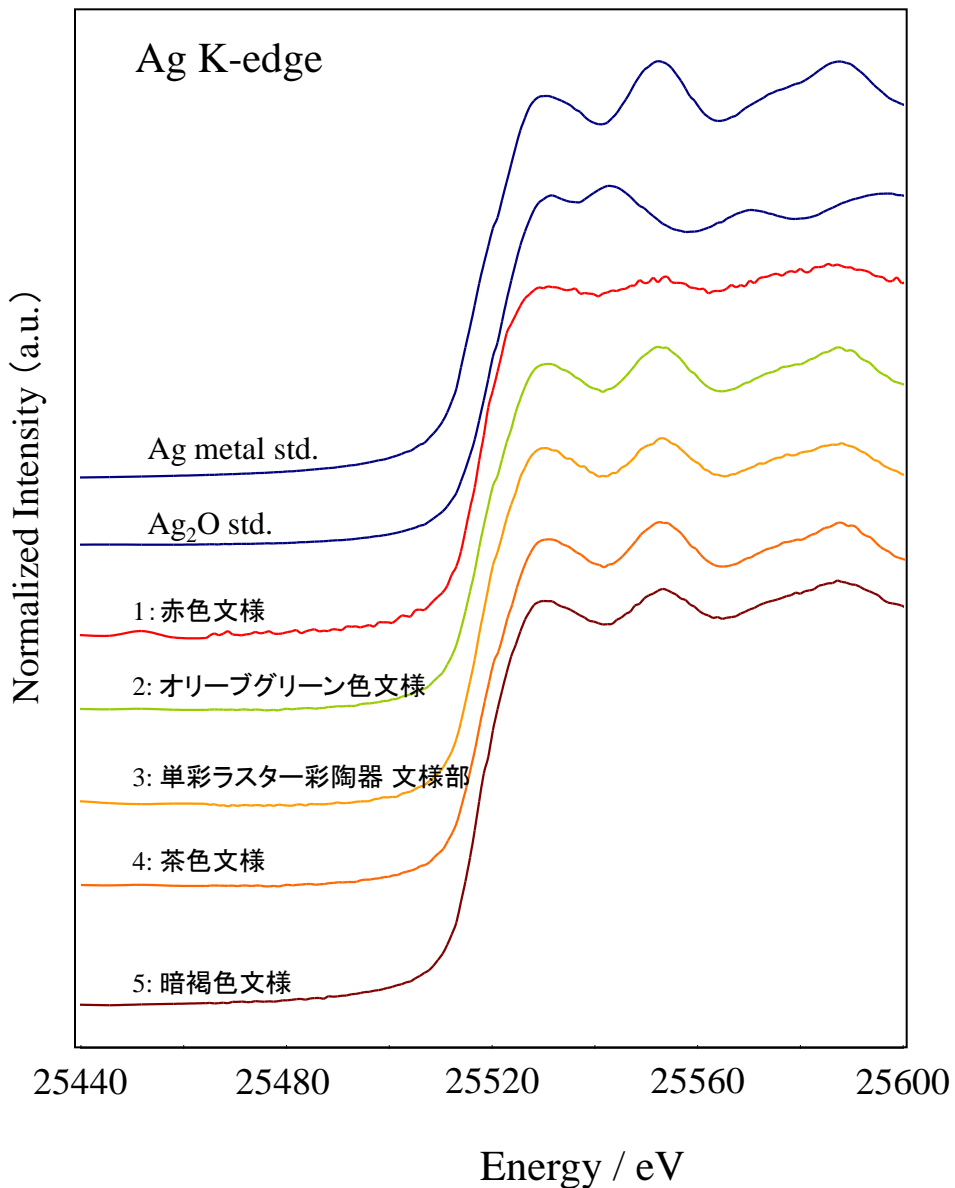


動径構造関数

## フィッティング解析結果

試料	Coordination	$r(\text{\AA})$	$CN$	$R(\%)$
Cu metal std.	Cu-Cu	2.54	12	-
Cu <sub>2</sub> O std.	Cu-O	1.85	2	-
CuO std.	Cu-O	1.97	4	-
IRED14-Red	Cu-Cu	2.57	11.9	1.1
IRED14-Gr	Cu-O	1.76	1.97	2.6

# Agの化学状態分析



Energy : 25517 eV

Standard : Ag metal , Ag<sub>2</sub>O

- 1: 赤色文様 IRED14
- 2: オリーブグリーン文様 IRED14
- 3: 単彩ラスタース彩陶器・文様 IGOLD06
- 4: 茶色文様 IPOLY06
- 5: 暗褐色文様 IPOLY02

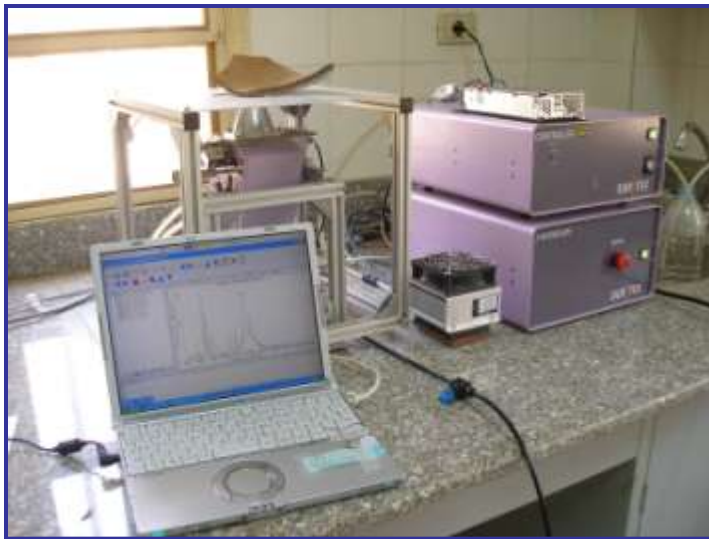
◎ 発色に関わらず、Agは**金属状態**で存在していることが明らかになった。

**Cuは酸化されるがAgは金属状態で存在できるような焼成雰囲気**

# オンサイト分析装置

蛍光X線分析装置 OURSTEX 100FA-II\* (共同開発: OURSTEX(株))

- ・ XRF (X-ray fluorescence analysis: 蛍光X線分析) により化学組成を探る
- ・ ペルチエ素子と水冷を合わせた冷却機構 (SDD動作温度:  $-10^{\circ}\text{C}$ )
- ・ モノクロメータによるX線単色化
- ・ ポータブル型としては世界最高レベルの性能



ポータブル蛍光X線分析装置  
全体写真

## ポータブルXRF 測定条件

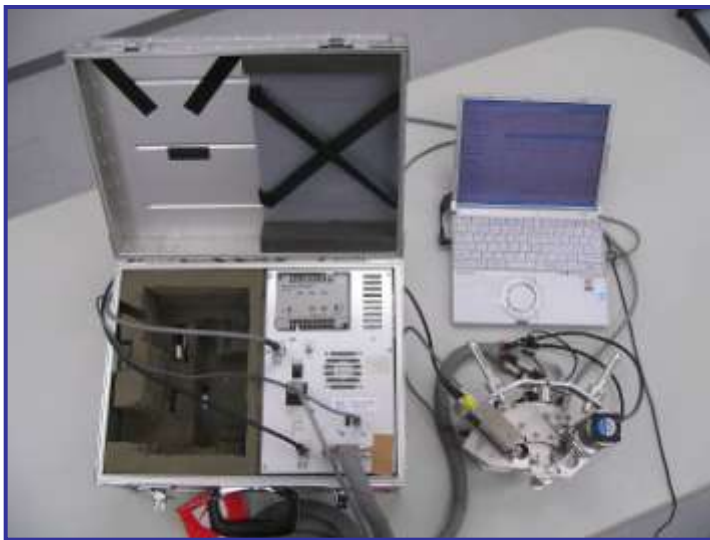
X線源	Pd管球
検出器	SDD
冷却	ペルチエ素子 + 水冷 ( $-10^{\circ}\text{C}$ )
モノクロメータ	湾曲結晶グラフアイト
管電圧	40 kV
管電流	白色X線 0.25 mA 単色X線 1.00 mA
測定時間	300 sec. (Real time)

\* 真田貴志 他: 「X線分析の進歩」, 34, 289-306 (2003).

# オンサイト分析装置

粉末X線回折計 X-tec PT-APXRD\* (共同開発: (株)X線技術研究所)

- ・ XRD (X-ray diffractometry: X線回折) により対象の結晶構造を解明
- ・ ポータブル型の回折計は世界的にもきわめて希少
- ・ Si-PIN検出器の搭載によりS/N比の良い測定を実現
- ・ 蛍光X線分析の機能も有し、単独でも高精度な相同定が可能



ポータブル粉末X線回折計  
全体写真 (全重量 15 kg)

## ポータブルXRD 測定条件

X線源	Cu管球
検出器	Si-PIN
冷却	空冷
管電圧	30 kV
管電流	0.3 mA
測定範囲	5 - 70°
ステップ幅	0.1°
計数時間	3 - 6 sec./step

\* 阿部善也 他: 「X線分析の進歩」, 39, 209-222 (2008).



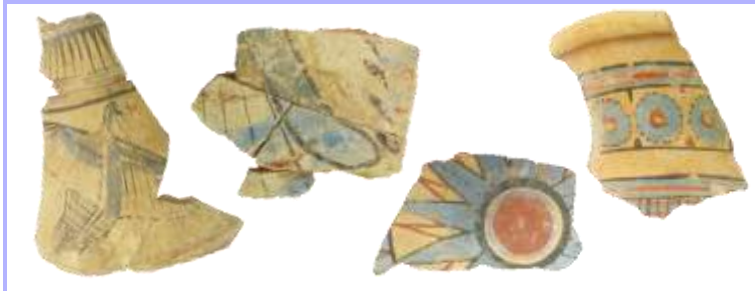
# 青色彩文土器

青色彩文土器 に塗られていた青色顔料を分析

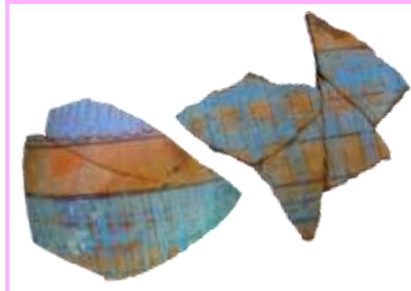
- ・新王国時代 (B.C. 15~12 C) に特徴的な遺物
- ・長いエジプト史においても、土器を青色に装飾したのはこの時代のみ
- ・エジプトにおけるガラス生産と同時期に作られ始めた
- ・下地の種類や描かれる模様など、様式に年代的な変遷も

年代

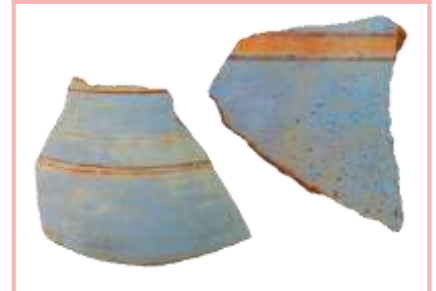
18王朝中期  
(1427-1390 B.C.)



18王朝後期  
(1390-1352 B.C.)



19王朝以降  
(1279 B.C. ~ )



下地

黄土色

赤茶色

模様

写実的

花卉のモチーフ画

広面積

青色彩文土器の様式の変遷

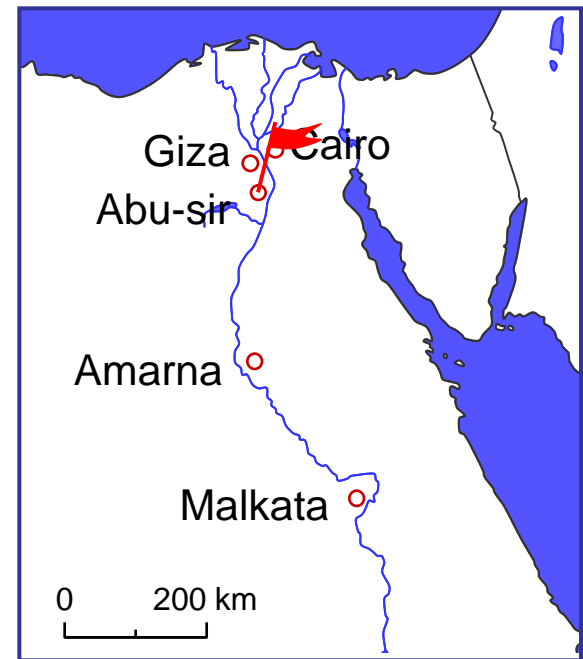
# 考古遺跡

## 🚩 アブ・シール南丘陵遺跡 (エジプト)

- 1991年より早稲田隊が調査 (隊長: 吉村作治 教授)
- 古王国時代 と 新王国時代 の遺跡が混在



- 青色彩文土器 が特徴的に出土
- 発掘調査に隊員として参加し, 出土遺物を分析

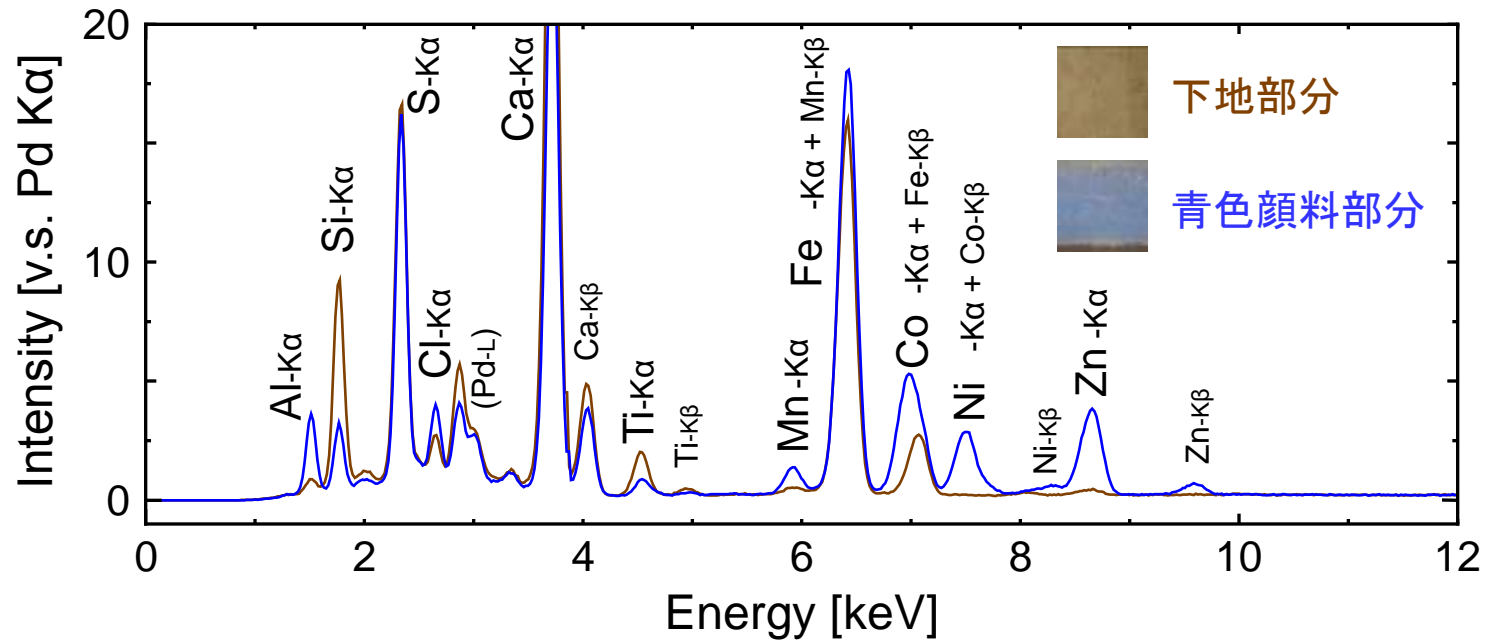


エジプトの主要遺跡

# オンサイトXRF



P-XRFを用いて青色顔料部分と下地部分の組成を比較した



青色顔料と胎土の蛍光X線スペクトル ( 白色X線励起 )

- 青色顔料からはAlのほか、Mn, Co, Fe, Ni, Znといった遷移元素が検出
- 顔料の青色はCo由来

# オンサイトXRD



P-XRDにより青色顔料の結晶構造の同定を図った



## 青色顔料の粉末X線回折パターン

- $\text{MAl}_2\text{O}_4$  (M = Mn, Co, Fe, Ni, Zn) で表されるスピネル型化合物
- 古代エジプトで合成されていた **コバルト・ブルー** を同定\*

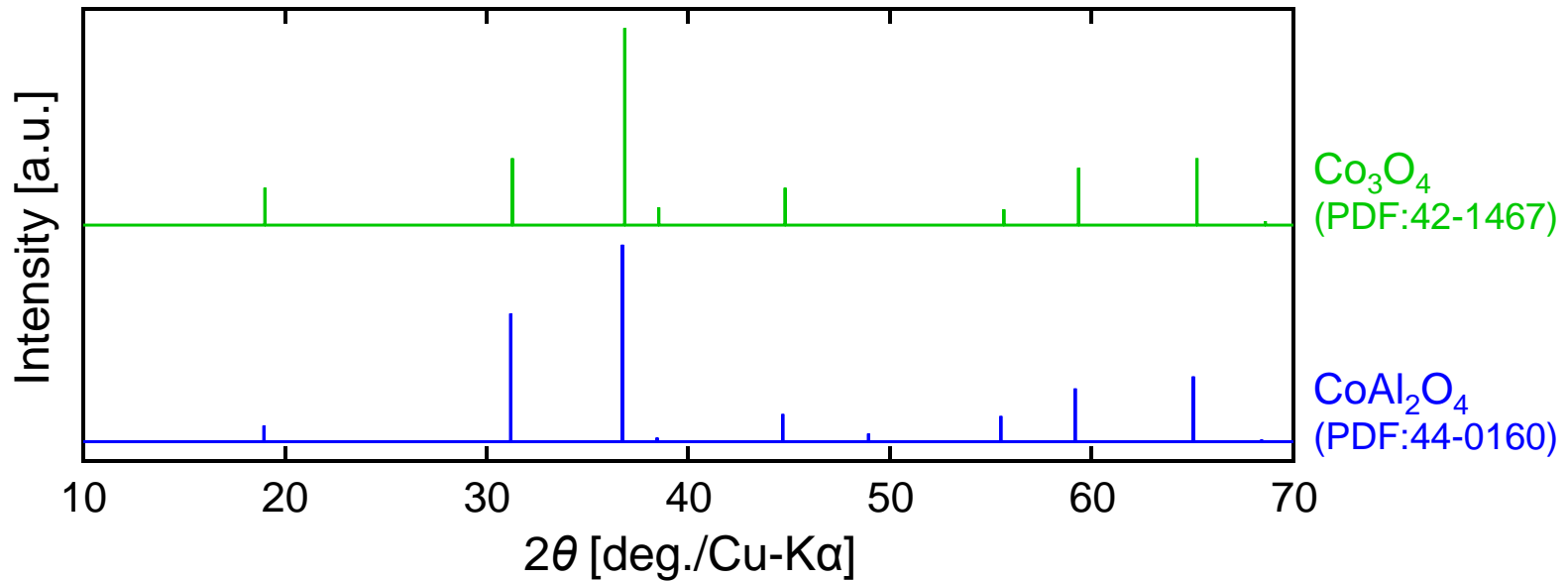
\* A. J. Shortland, C.A. Hope and M. S. Tite: *Geological Society, London, Special Publications*, **257**, 91-99 (2006).

# コバルト・ブルーの化学状態

コバルト・ブルーが $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ であることを表す、確たる結果は得られていない

## スピネル構造のCo化合物

アルミン酸コバルト  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  :  $a = 8.104 \text{ \AA}$   
四酸化三コバルト  $\text{Co}_3\text{O}_4$  :  $a = 8.084 \text{ \AA}$  } X線回折による区別が困難



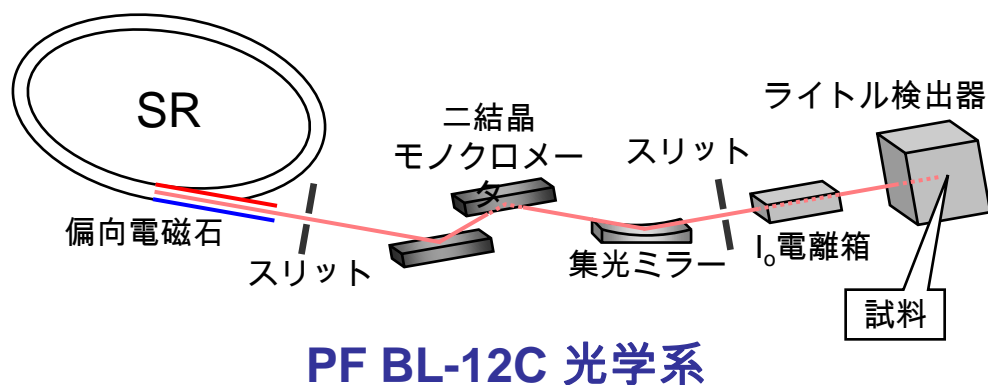
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ の粉末X線回折パターン (文献値)

# コバルト・ブルーの化学状態

コバルト・ブルーが $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ であることを表す，確たる結果は得られていない



国内の美術館所蔵品\* を用いた  
放射光XAFS測定 (Co K-edge)



## Co K-edge XAFS測定条件

Beam line:	PF BL-12C
Energy:	7709 eV
Step:	0.8 eV/step
Time:	2-3 sec./step
Mode:	Fluorescence (Lytle)

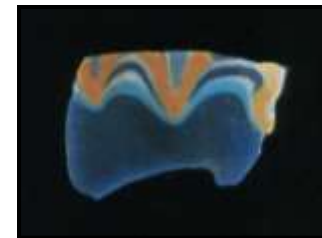
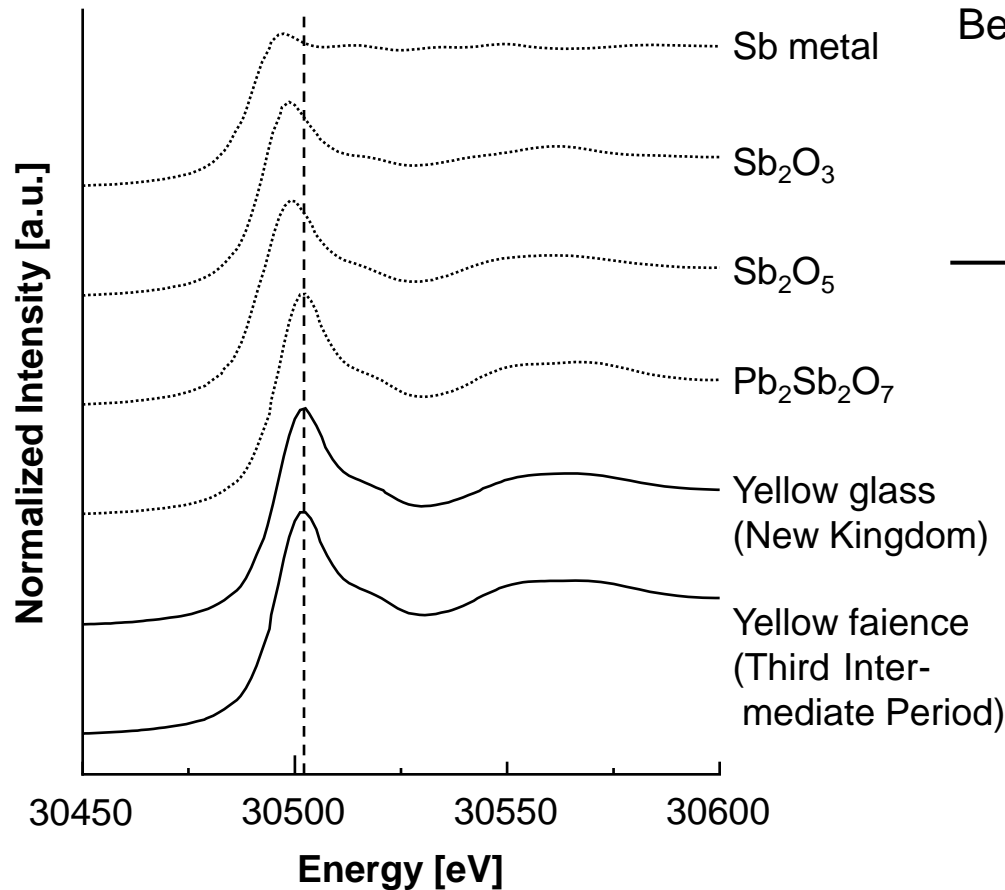
\* 古代エジプト美術館 (渋谷) 所蔵

# Pb-Sn-Sb系黄色顔料

古代エジプトの黄色ガラス、ファイアンスが共に $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ であることを確認

## Sb K-edge XAFS測定条件

Beam line: PF-AR NW-10A  
Energy: 30491 eV  
Step: 1.2 eV/step  
Time: 2-3 sec./step  
Mode: Fluorescence (Lytle)



## Sb-K XANESスペクトルの比較

# 美術工芸品

## への応用

### XRFイメージング

#### BL-4A

File name : L8IA01

Sample name : mg03

Start : 2008/12/13 13:00

Stop : 2008/12/13 20:30

Energy = 20.0 kV (410 ~ 336 mA)

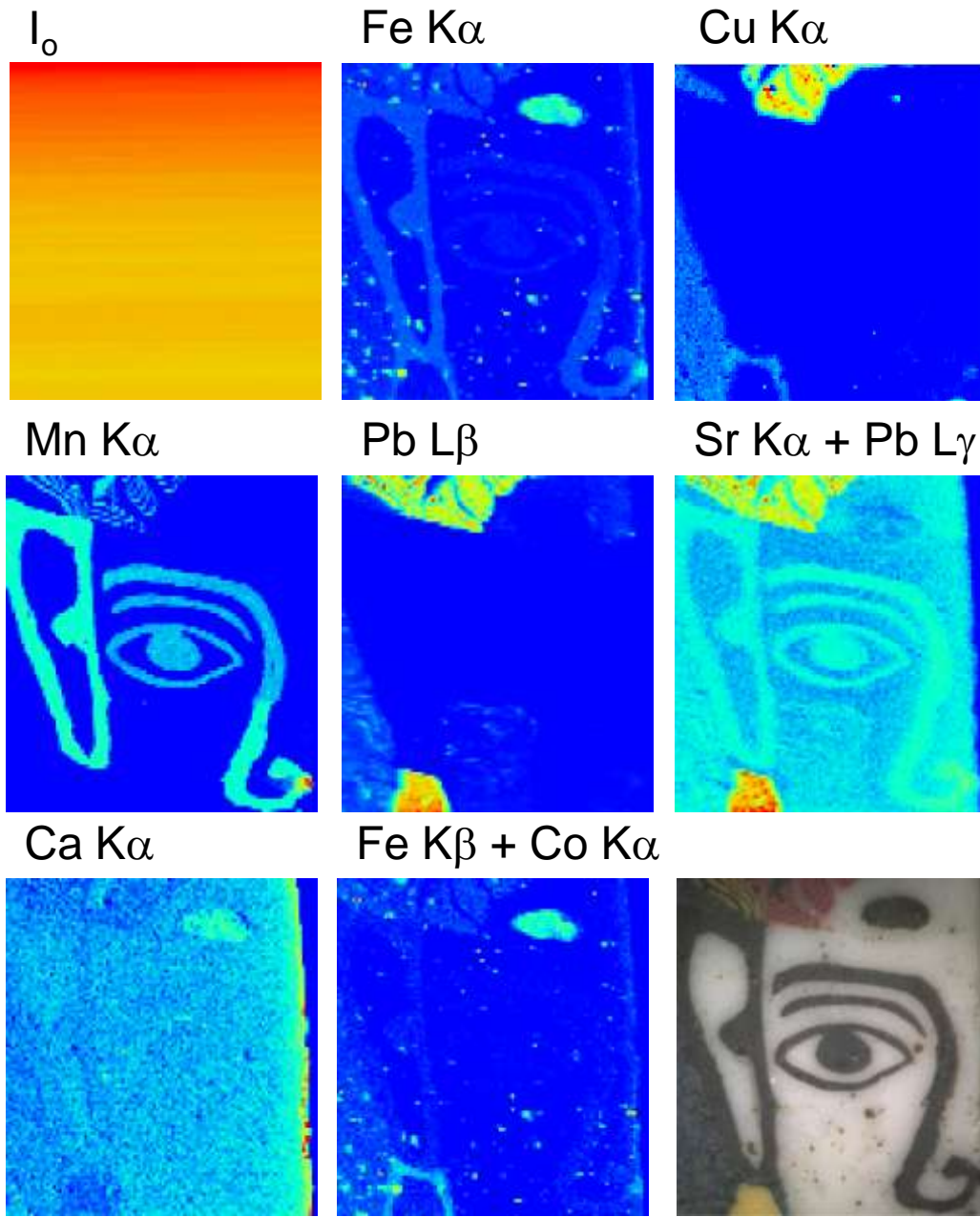
80 x 80 pulses/step

1 step = 2 sec

Run time 5:36 hr (1.3x = 7:13 hr)

100 x 100 pixel

1 pixel = 80 x 80  $\mu\text{m}$



8 mm

24



# • Visualization of a “Lost Painting” by Van Gogh\*

Vincent van Gogh is one of the founding fathers of modern painting.

**He would often reuse the older canvas and paint a new or modified composition on top. These hidden paintings offer a unique and intimate insight into the genesis of his works.**



The Starry Night (1889)



Sunflowers (1888)



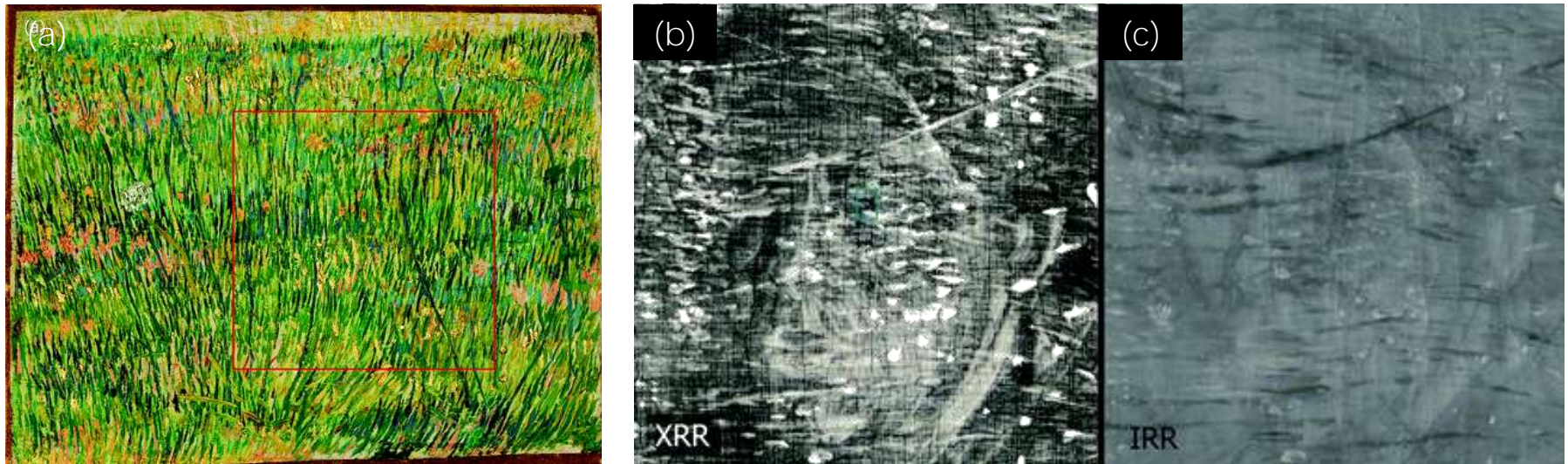
Vincent van Gogh (1853–1890)

Self-portrait (1887)

- J. Dik, K. Janssens, G. V. Snickt, L. Loeff, K. Rickers, and M. Cotte, *Anal. Chem.*, 80, 6436–6442 (2008).

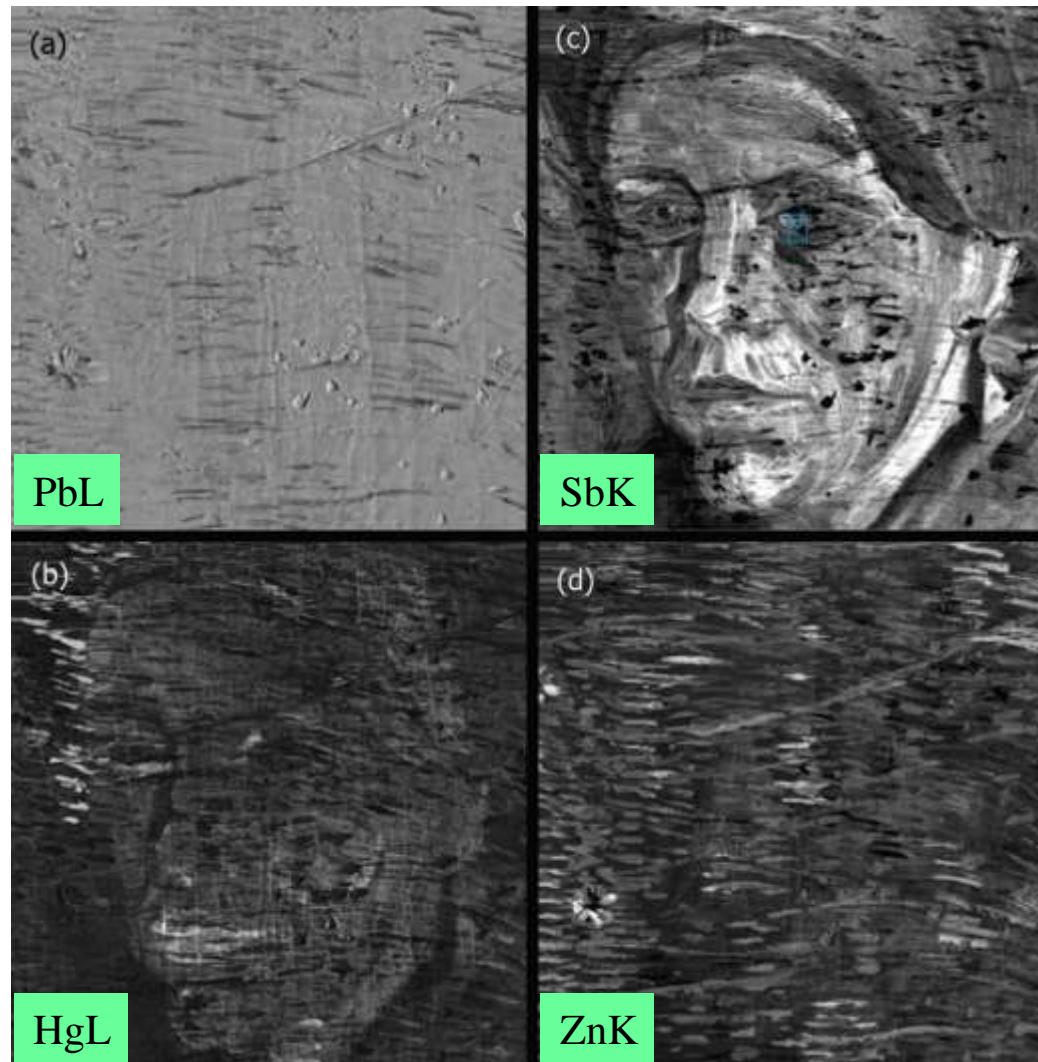
- Visualization of a “Lost Painting” by Van Gogh\*

This time, synchrotron radiation based X-ray fluorescence mapping was used to visualize a **woman’s** head hidden under his work “*Patch of Grass*”.

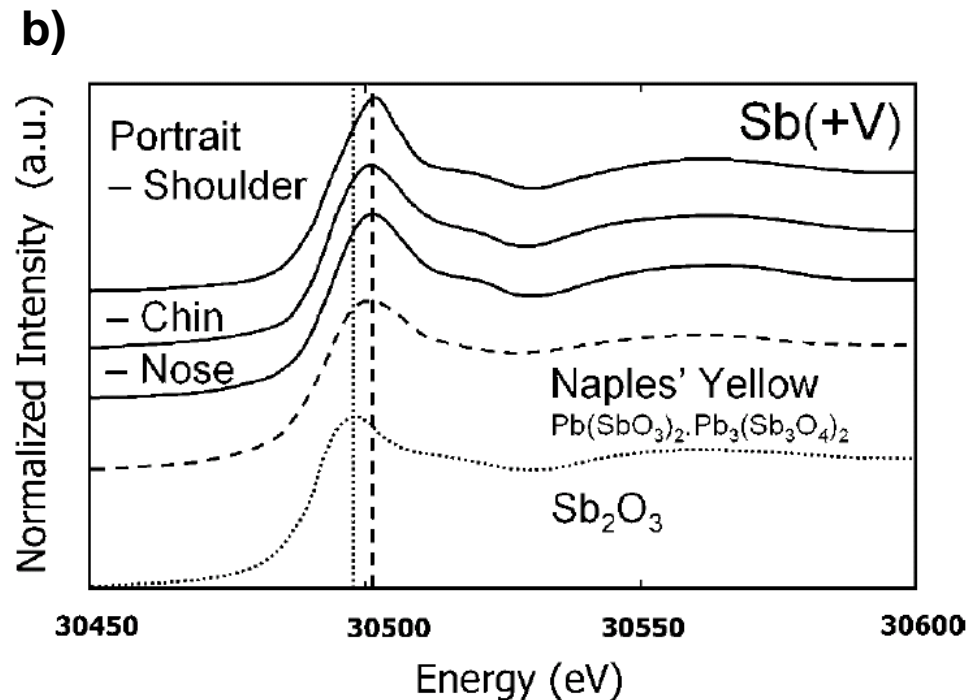
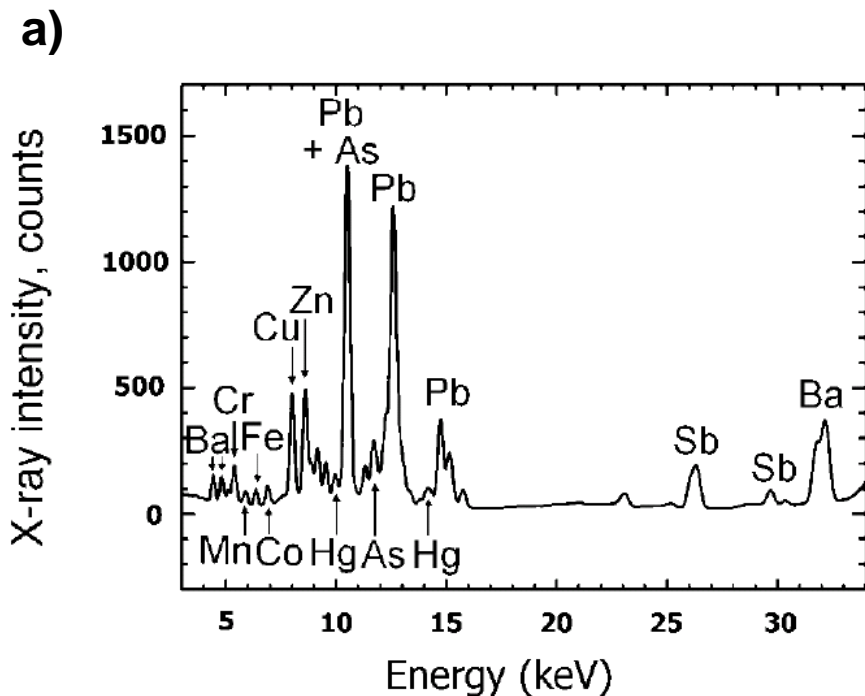


**Fig.** (a) Vincent van Gogh, *Patch of Grass*. The red frame indicates the field of view in images b and c (rotated 90° counter-clockwise). (b) X-ray radiation transmission radiograph and (c) Infrared reflectograph.

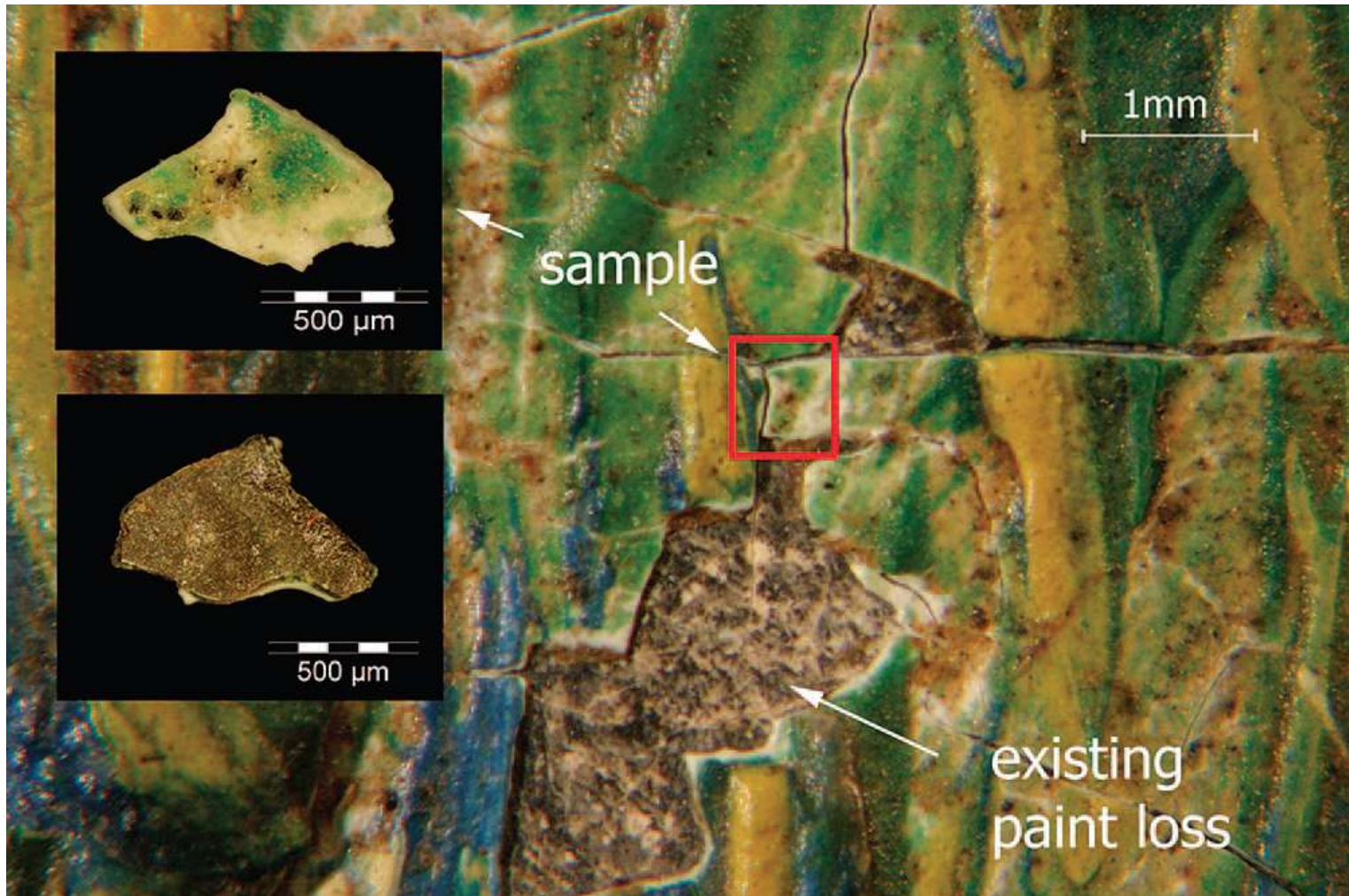
## XRF imaging



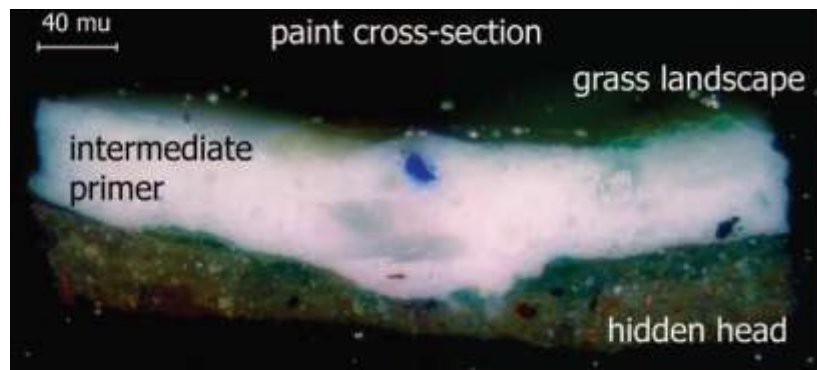
**Fig. 2** (a) Distribution of Pb L measured with SR-based XRF (black, low intensity; white, high intensity). (b) Hg L showing distribution of **vermillion**. (c) Sb K showing distribution of **Naples yellow**, paint sample location indicated in the blue frame (Fig. 4). (d) Zn K showing distribution of **zinc white**, mostly corresponding with surface painting but some overlap with concentrations of SbK (nose, ear, neck). HASYLAB, 0.5x0.5mm<sup>2</sup>, 38.5keV, 17.5x17.5cm<sup>2</sup>, 2sec/pixel. 2 days, Ge-SSD <sub>27</sub>



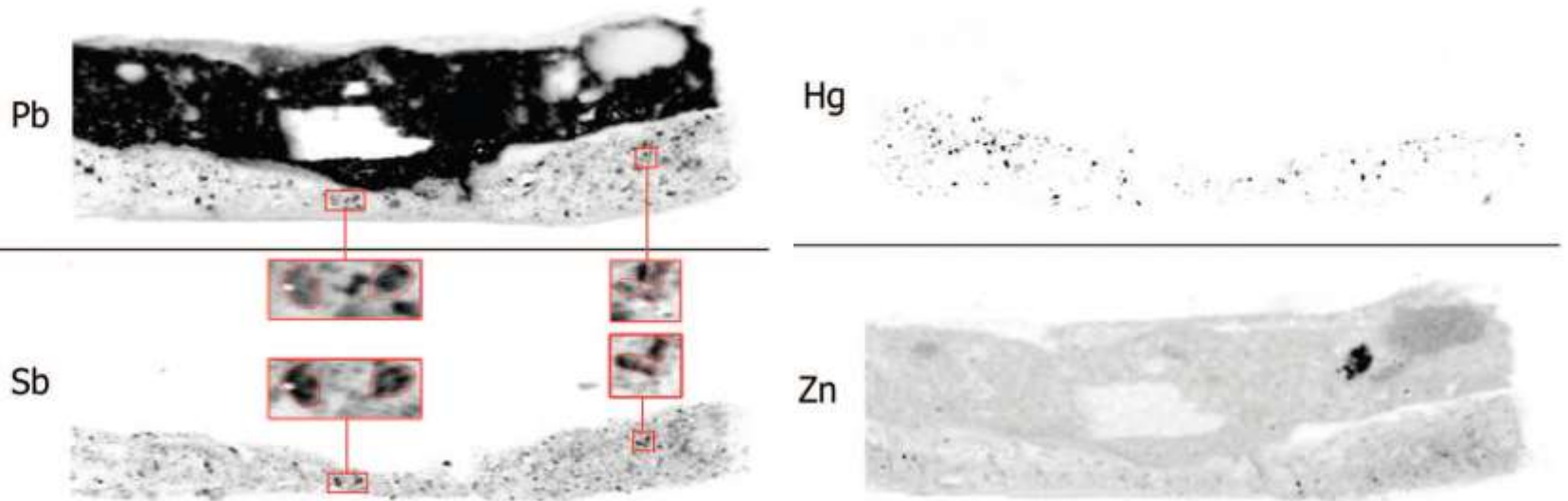
**Fig. 3** (a) Example of a X-ray fluorescence spectrum, derived from one location on the painting, showing the presence of Sb; (b) Comparison of Sb K- edge XANES spectra from three positions on the painting to reference XANES spectra of Naples yellow [ $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2 \cdot \text{Pb}_3(\text{Sb}_3\text{O}_4)_2$ ] and antimony white ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). All spectra were recorded in the fluorescent mode.



**Fig. 4** View on sample location indicated in Figures 1b and 2c (rotated 90° counter clockwise). The red frame indicates the location of the sample before removal. The insets show photographs of both sides of the unembedded sample before cross-sectioning.



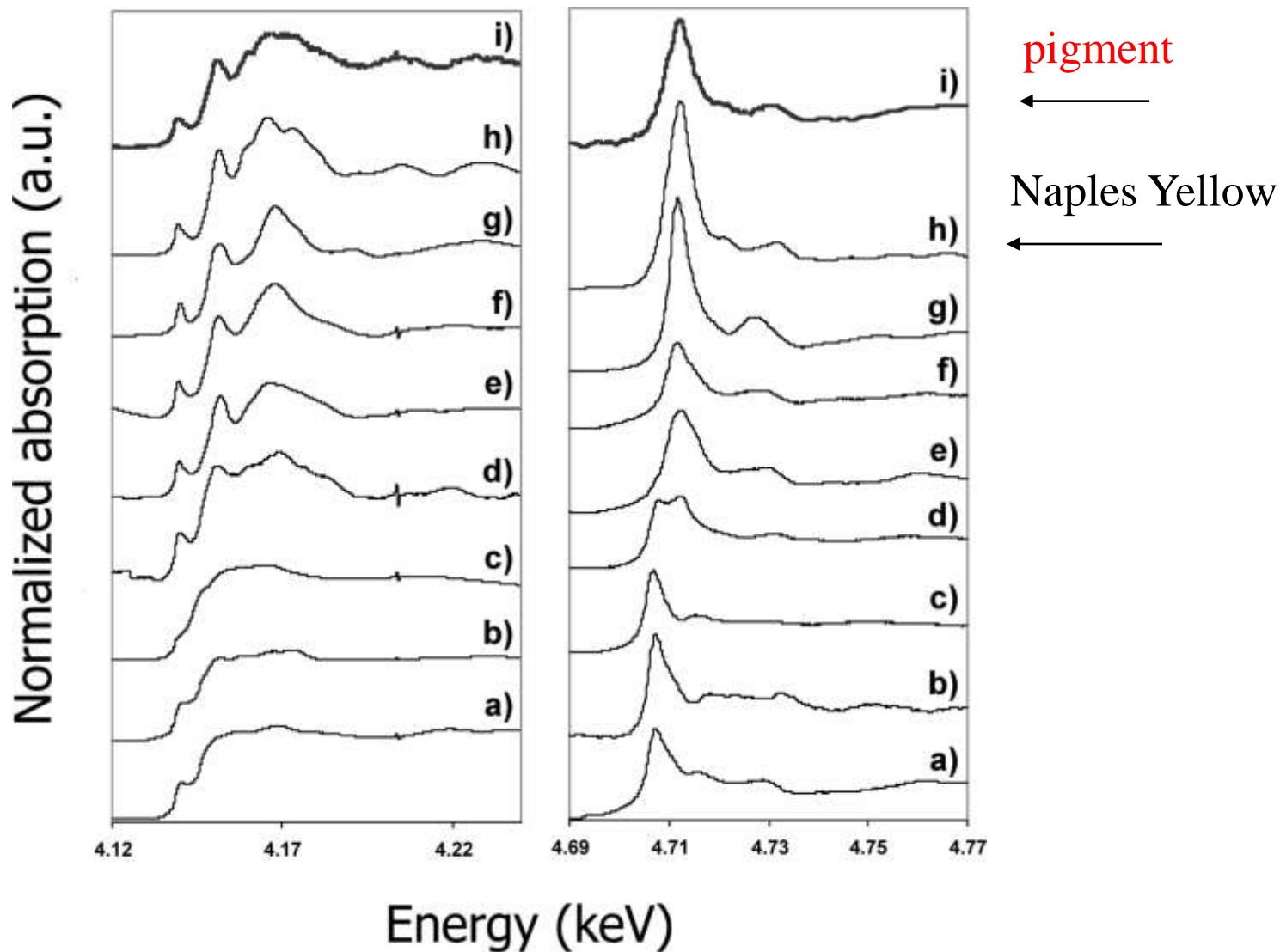
**Optical microscopy**



**SR-based  $\mu$ -XRF**

**Fig. 5** Cross section of paint sample measured with SR-based  $\mu$ -XRF showing elemental distributions of Pb, Sb, Hg, and Zn (black, high intensity; white, low intensity). Insets show the correlation of Sb and Pb on the pigment grain level.

ESRF, ID21, m-XAFS, m-XANES  $1.1 \times 0.3 \mu\text{m}^2$



**Fig. 6** XANES spectra at the Sb-LIII edge (upper spectrum) and at the Sb-LI edge (lower spectrum). Reference antimony compounds: Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as (a) valentinite and as (b) senarmontite; (c) Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O, kermesite; (d) Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (e) Sb<sub>3</sub>O<sub>6</sub>OH, stibiconite; (f) KSbO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O; (g) NaSbO<sub>3</sub>OH · 3H<sub>2</sub>O; (h) Naples yellow; and (i) Sb pigment in the cross section of the Van Gogh painting (Fig. 5).

## Reconstruction of Sb (yellowish white) and Hg (red)



Kröller-Müller  
Museum

Van Gogh  
Museum

**Fig. 7** (a) Tritonal color reconstruction of Sb (yellowish white) and Hg (red) representing the flesh color of the hidden face. (b) Detail from Vincent van Gogh, *Head of a Woman*, Nuenen, winter 1884-85, oil on canvas, 42 cm × 33 cm, Kröller-Müller Museum, Otterlo (KM 105.591; F154/JH608). (c) Detail from Vincent van Gogh, *Head of a Woman*, Nuenen, winter 1884-85, oil on canvas, 42 cm × 34 cm, Van Gogh Museum, Amsterdam (F156/JH569).