

コバルト着色考古遺物の化学状態分析

阿部 善也¹, 菊川 匡^{1,2}, 中井 泉¹ (1 東理大・理, 2 古代エジプト美術館)

【はじめに】我々は放射光X線分析の考古学への応用として、古代のガラスや陶器を中心に、焼成環境や発色技法といった製造技術の解明を目的とした研究を行っている[1]。古代エジプトで合成されていた青色顔料「コバルト・ブルー」は、 $M^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) の一般式で表されるスピネル型アルミン酸塩であることが確認されている[2,3]。しかし遷移元素の酸化物にはスピネル型構造を持つものが存在し、その格子定数はアルミン酸塩と近い。さらに種々の2価の金属 M^{II} が固溶する場合には、格子定数が複雑に変化してしまうため、結晶構造に基づいた相同定が難しくなる。そのため、コバルト・ブルー中の遷移元素について、個々の詳細な化学状態はいまだ明らかではない。そこでMn, Co, Ni, Znの各K吸収端の蛍光XAFS測定により、コバルト・ブルー中の遷移元素の化学状態分析を行った。さらに同時代に作られたコバルト・ガラスについても測定を行い、関連を探った。

【実験内容】測定に用いた考古遺物は古代エジプト美術館所蔵の、エジプト新王国時代(前15~14世紀)の遺物である。コバルト・ブルーによる彩色が施された青色彩文土器と、Coによる青色着色がなされた2種類のガラス(コアガラス容器片, ガラス製象嵌)を分析した。これらの青色考古遺物は同じCo原料(含Co性ミョウバン)を用いているとされる[2]。XAFS測定は高エネルギー加速器研究機構PF-BL-12Cにて行われた。入射X線はSi(111)二結晶モノクロメータにより単色化し、スリットによりビームをおよそ $1 \times 2 \text{ mm}^2$ に成形した。測定はLytle型検出器を用いた蛍光法により行った。測定時間は試料の濃度に応じて、1点あたり2~3秒で行った。エネルギー較正にはCu foilを用いた。

【結果】XANESスペクトルの比較より、青色彩文土器に用いられている青色顔料のコバルト・ブルー中の遷移元素がスピネル型アルミン酸塩の状態にあることが本研究によって初めて実証された。一方、青色ガラス中の遷移元素については、ガラスマトリクス中に溶存する金属イオンだけでなく、何らかの不溶成分を含む可能性が示唆された。さらに存在する不溶成分の割合は2種類のガラスで異なり、コアガラス片よりもガラス製象嵌において不溶成分の存在が顕著であった。このように、遺物の種類によって遷移元素の化学状態が異なることがわかり、製法の違いを考察する上で有用な情報が得られた。

[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集, 145 (1992).

[2] A.J. Shortland, C.A. Hope & M.S. Tite: *Geological Society, London, Special Publications*, **257**, 91 (2006).

[3] Y. Abe, I. Nakai, K. Takahashi, N. Kawai and S. Yoshimura: *Anal. Bioanal. Chem.*, **295**, 1987 (2009).