

# 放射光と文化財科学

東京理科大学理学部

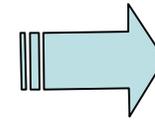
応用化学科

中井 泉

# 物質世界の連続性

遺跡から出土した物質は何を語る？

すべての物質は歴史的存在



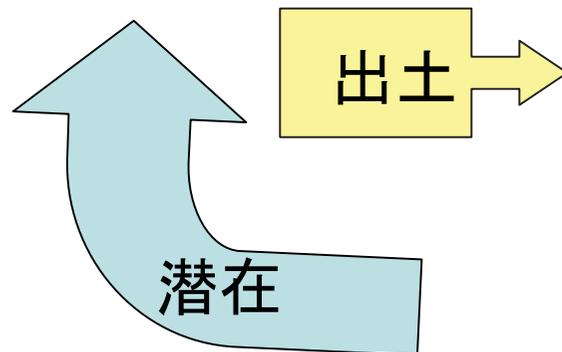
物質は真理



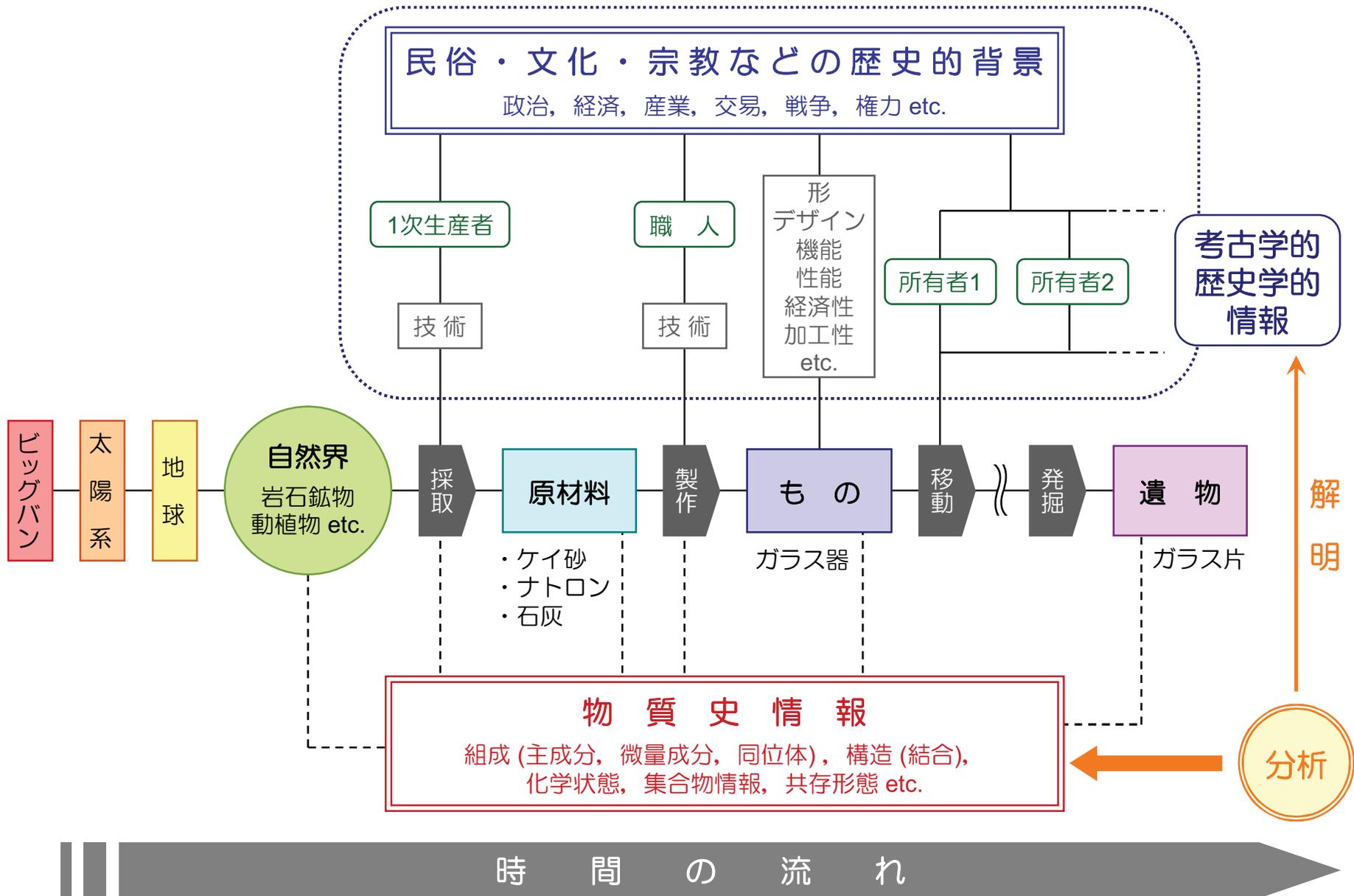
## 前提

過去のある時、ある場所で

- |                 |       |
|-----------------|-------|
| 1)原料を採取した人の存在   | 民族、産地 |
| 2)このガラスを作った人の存在 | 工房、技術 |
| 3)このガラスを売った人の存在 | 商業、交易 |
| 4)このガラスを使った人の存在 | 文化、民族 |
| 5)現在まで存続し、出土    | 過去の環境 |



# もの（物質）のもつ潜在情報



# 物質史の解明

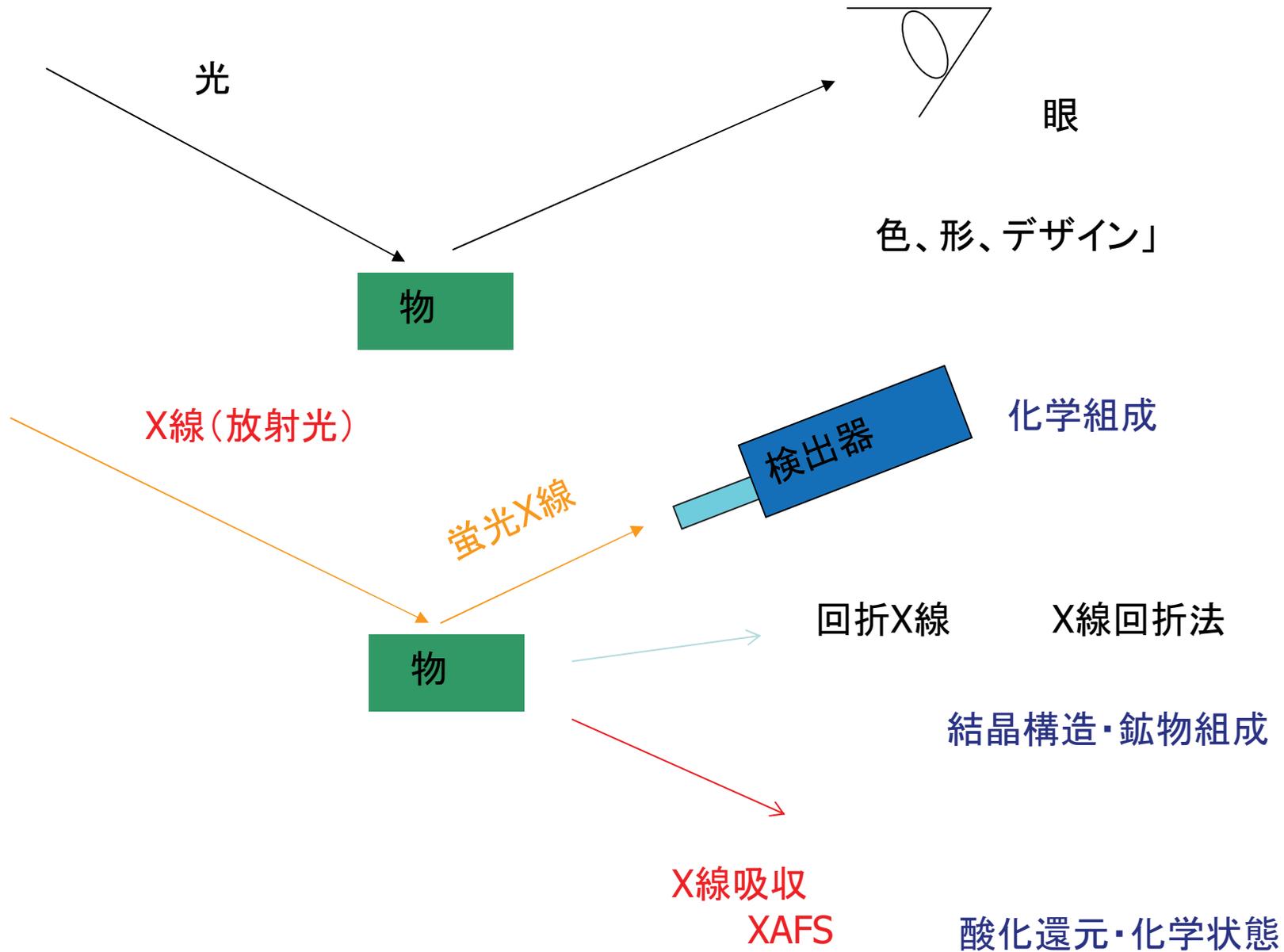
## 物質史の情報を調べてわかること

- 製品：原料、製造場所、製造方法・技術、製造時期、文化的背景、交易ルート

## 何を見るか

- ・ 化学組成、分布、組織、結晶構造、化学状態、同位体組成

# どうやって調べるか



# 考古資料の分析に有用なX線分析法と得られる情報

## 蛍光X線分析法

どのような元素が、どのくらい？



未知の宝石

主成分: Al

微量成分: Ti, Fe

Ti<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup>

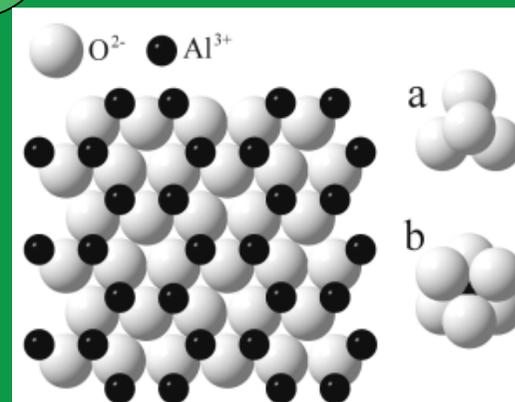
X線吸収分光法 XAFS

元素の酸化状態？

コランダム構造

X線回折法

その物質が、どのような鉱物  
(結晶)を含んでいるか？



# 用いる手法

## 非破壊分析による特性化

**X線回折**・・・結晶性物質の同定

絵画の絵の具の同定、乳濁ガラスの物質同定

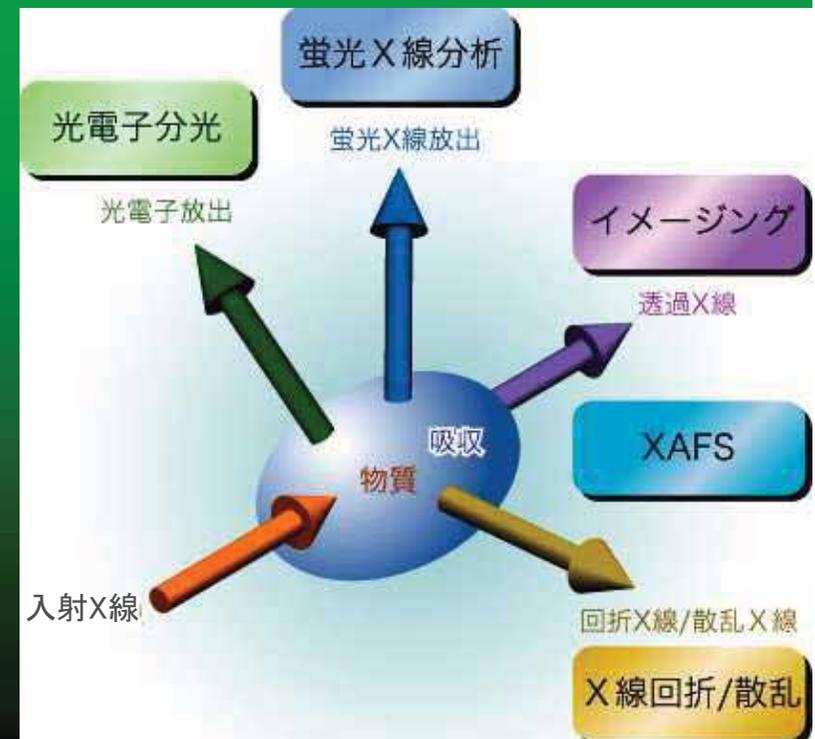
**蛍光X線分析**・・・含有元素の定性、定量、分布

焼き物の色絵の同定、産地推定、  
ラスターガラスの特性化、コアガラス  
素地の特性化

**XAFS**・・・着目元素の存在状態及び

局所構造、  
ラスター彩ガラス、古代黄色ガ  
ラスのCu,Ag等の存在状態

**すべて放射光の利用が有効**



# 放射光の文化財分析への応用の利点と問題点

## 利点

### 1. 蛍光X線分析、XAFS、X線回折、X線CT

光源に放射光を使うといずれも感度が飛躍的に向上  
貴重な文化財を傷つけることなく分析できる

文化財のもつ多様な物質史情報を多角的にひきだす

### 2. 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

マイクロビームにより、試料の微小領域の分析が可能

### 3. 放射光施設は空間的自由度が大きく、大型試料の分析に適

## 欠点

### 1. 放射光施設まで貴重な文化財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結果を統計処理

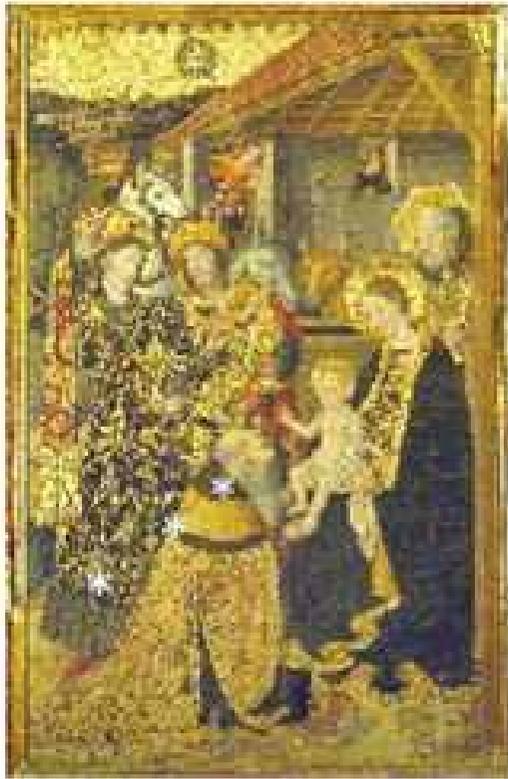
長時間のビームタイムの確保が難しい

### 3. 装置が複雑、特殊なノウハウや経験を必要

文化系の研究者が利用する時の施設側のフォローが必要。

# ゴシック絵画の緑色絵の具の放射光X線回折による研究

N. Salvado et al. J. Synchro. Rad. (2002)



(a)



(b)

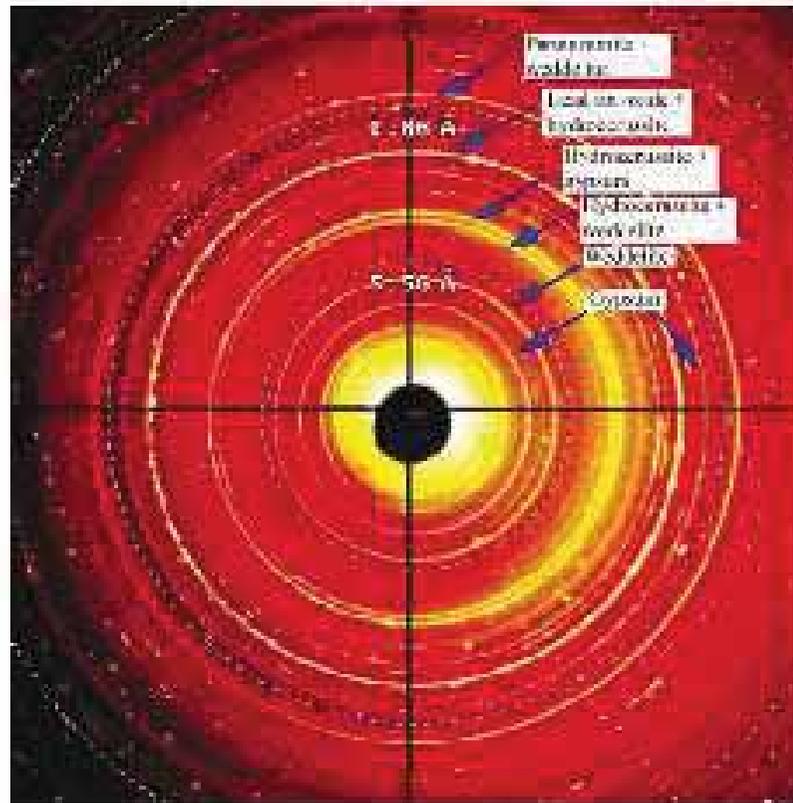


(c)

**Figure 1**

(a) Central panel (Epiphany) from the altarpiece of the Cimborio de Astoria's indicate some of the points from which samples were extracted (photography from "Serveis de Restauració i Bons 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, detail of fragment and section. (1: alteration layer; 2, 3 and 4: green chromatic layers; 5: preparation layer). (Should there be corresponding numbering in the figure?)

スペイン カタルニアの画家 J. Huguet(1415-1492)

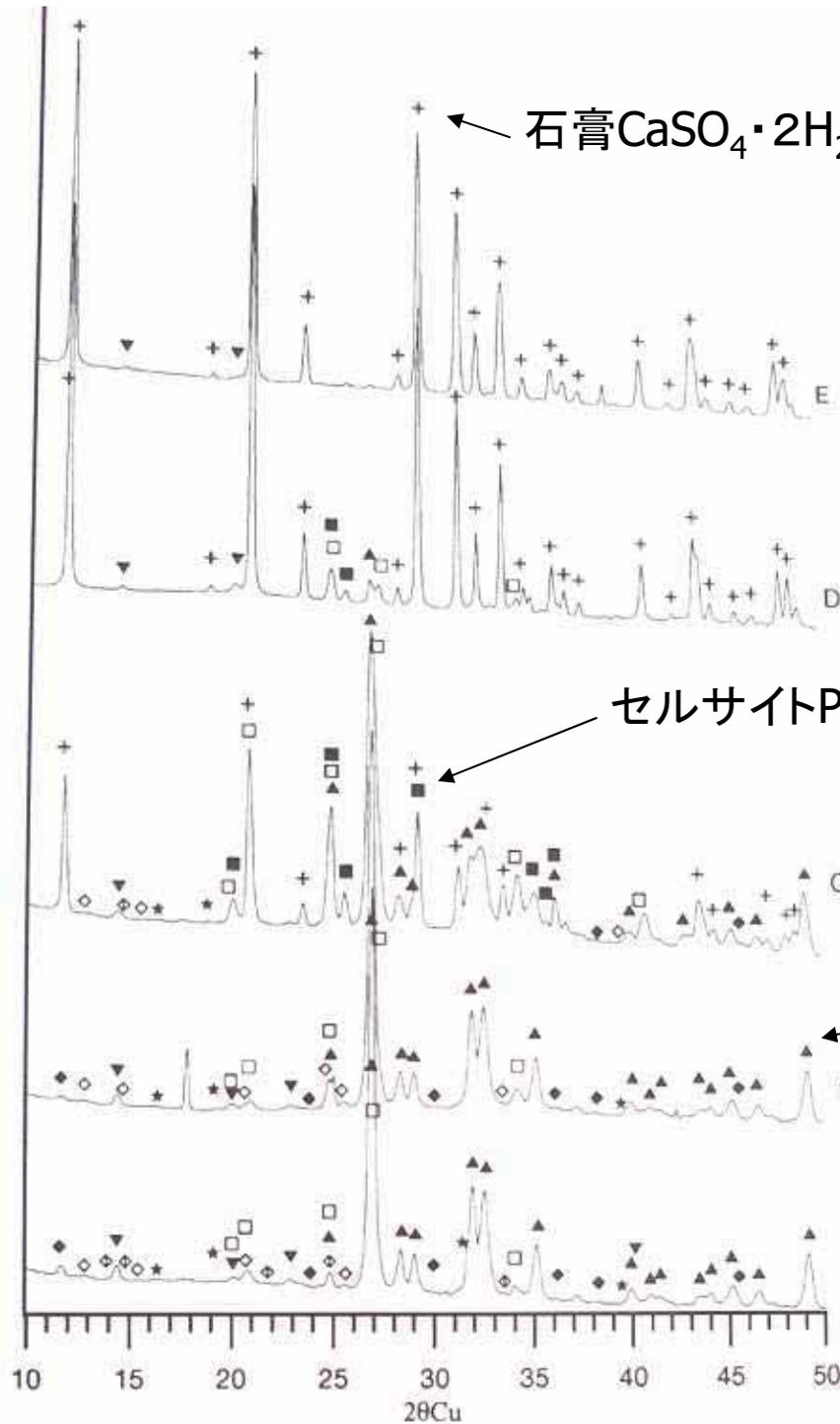


**Figure 3**

An example of a diffraction pattern as collected by the CCD detector. Image size 2300 x 2300 pixels. Two resolution rings at 5.56 and 2.88 Å are shown together with the identification of some of the phases. Data were collected, typically to 1.3 Å by setting the CCD detector to the appropriate distance from the sample. All the reflections were used to identify the phases. Generally speaking, the spotty reflections are related mainly to gypsum while the rings corresponding to weddite, white lead and yellow pigments are very homogeneous indicating fine particle size for these phases. The rings corresponding to some of the compounds forming the green pigment contain some spotty reflections indicating the presence of some large crystallites as well as fine-grain ones.

QUANTUM-4 CCD ピクセルサイズ 2300x2300

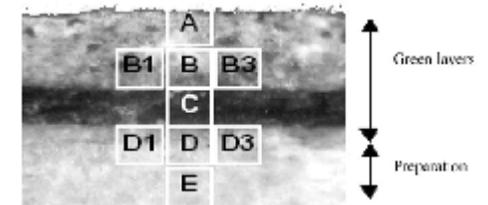
Daresbury BL9.6 14.25keV 100 $\mu$ mビーム



石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (白)

セルサイト  $\text{PbCO}_3$  (白)

- +  $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gypsum)
- ▼  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x > 2$  (weddellite)
- $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  (hydrocerussite)
- $\text{Pb}(\text{CO}_3)$  (cerussite)
- ▲  $\text{SnPb}_2\text{O}_4$  (tin lead oxide)
- ◇  $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (copper acetate hydrate)
- ◆  $\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (calumetite)
- ★  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (paratacamite)
- ☆  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (atacamite)
- $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (malachite)
- $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$



$\text{SnPb}_2\text{O}_4$  (黄色)

アタカマイト  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (緑)

パラアタカマイト  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$

マラカイト  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

# 化学組成

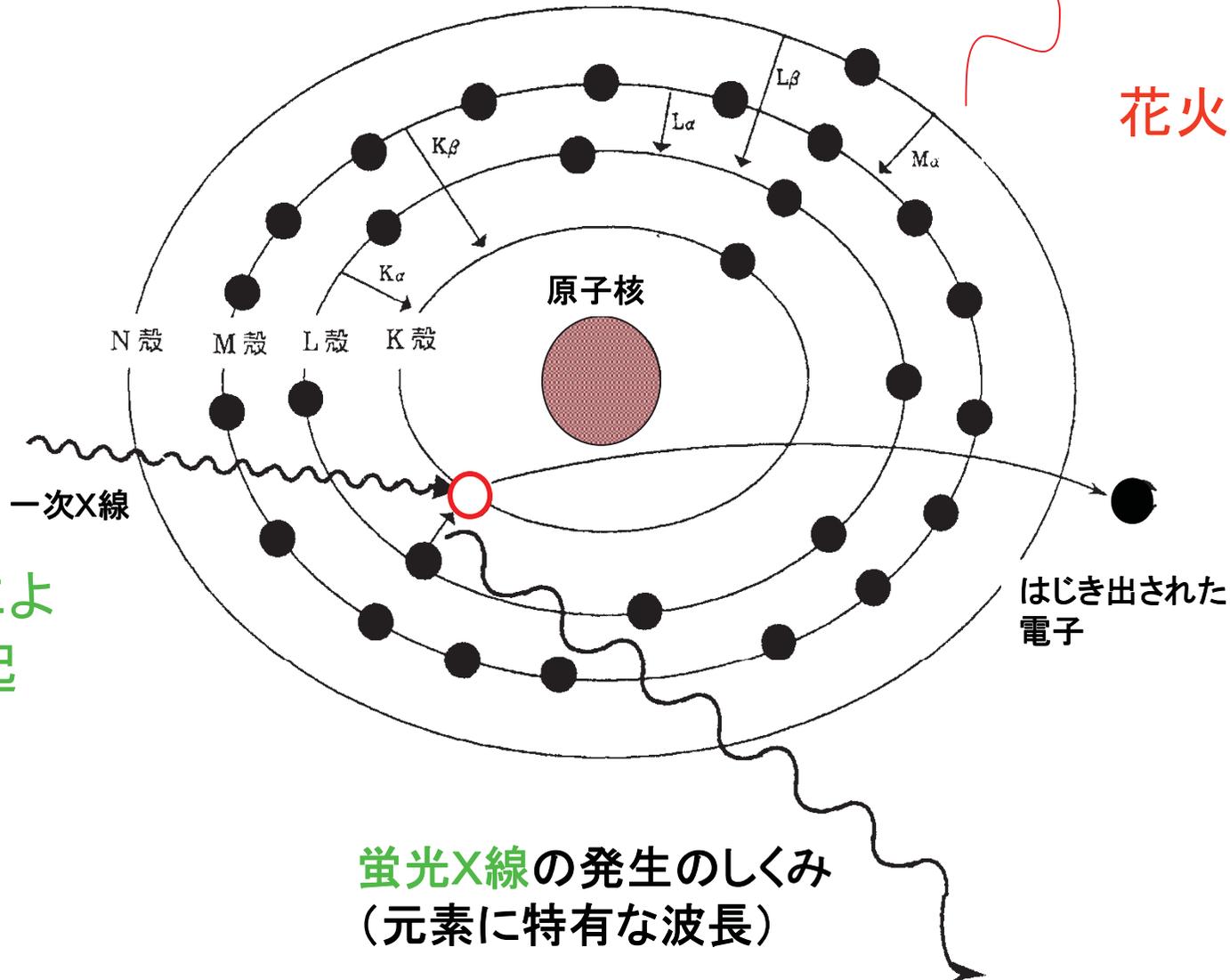
- 主成分: 物質を定義し、その主要属性を決定するもの  
ガラス ケイ素、ナトリウム、カリウム、カルシウム  
物性: 軟化点、硬度、屈折率
- 微量成分: 履歴を反映: 多くの物質史情報を含む  
ガラス ニッケル、錫、アンチモン、ヒ素
- 物性: 色

◆方法 組成分析: 放射光蛍光X線分析

# 元素に特有な色の光

熱による励起

花火の光

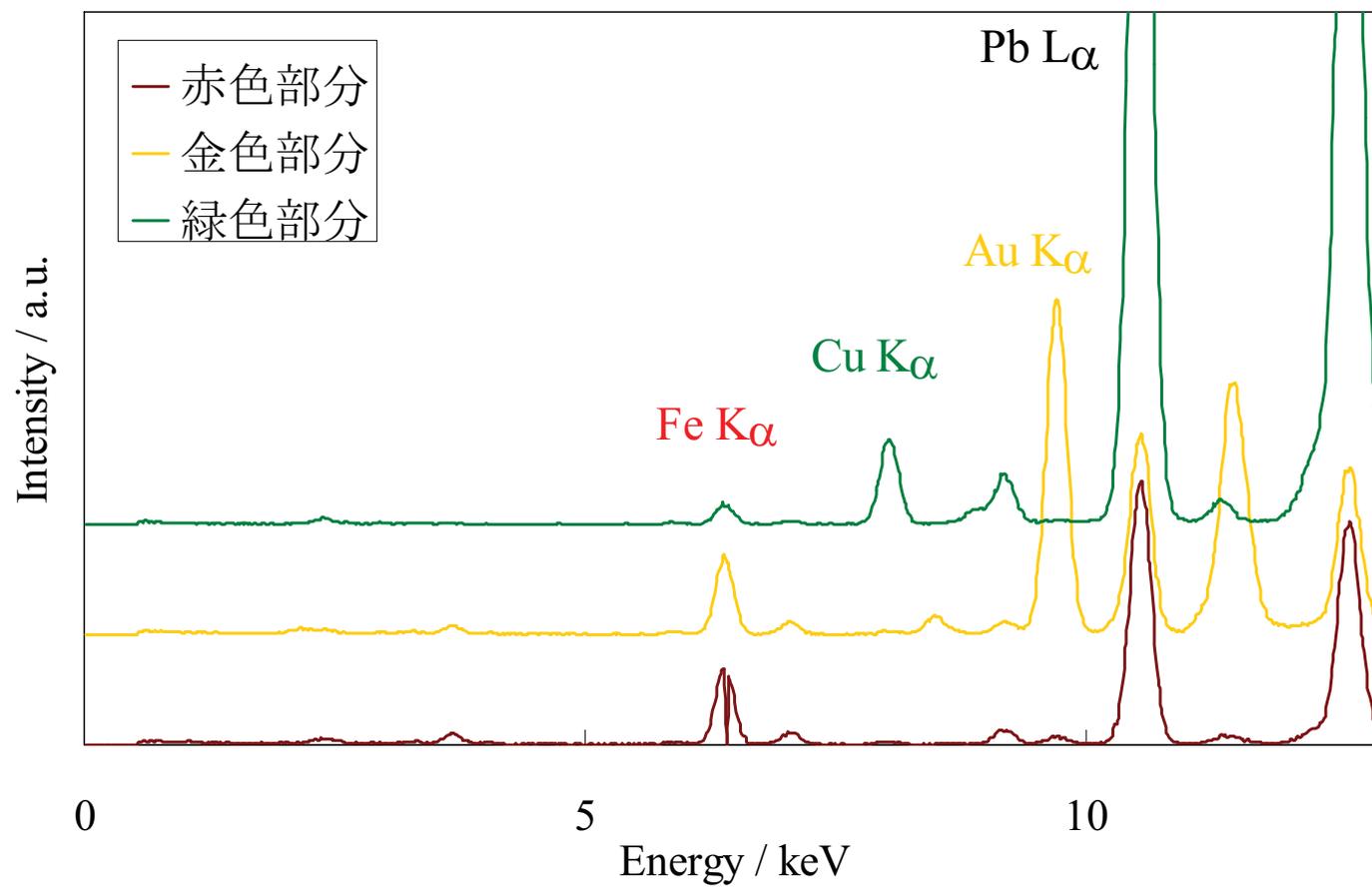


X線による励起

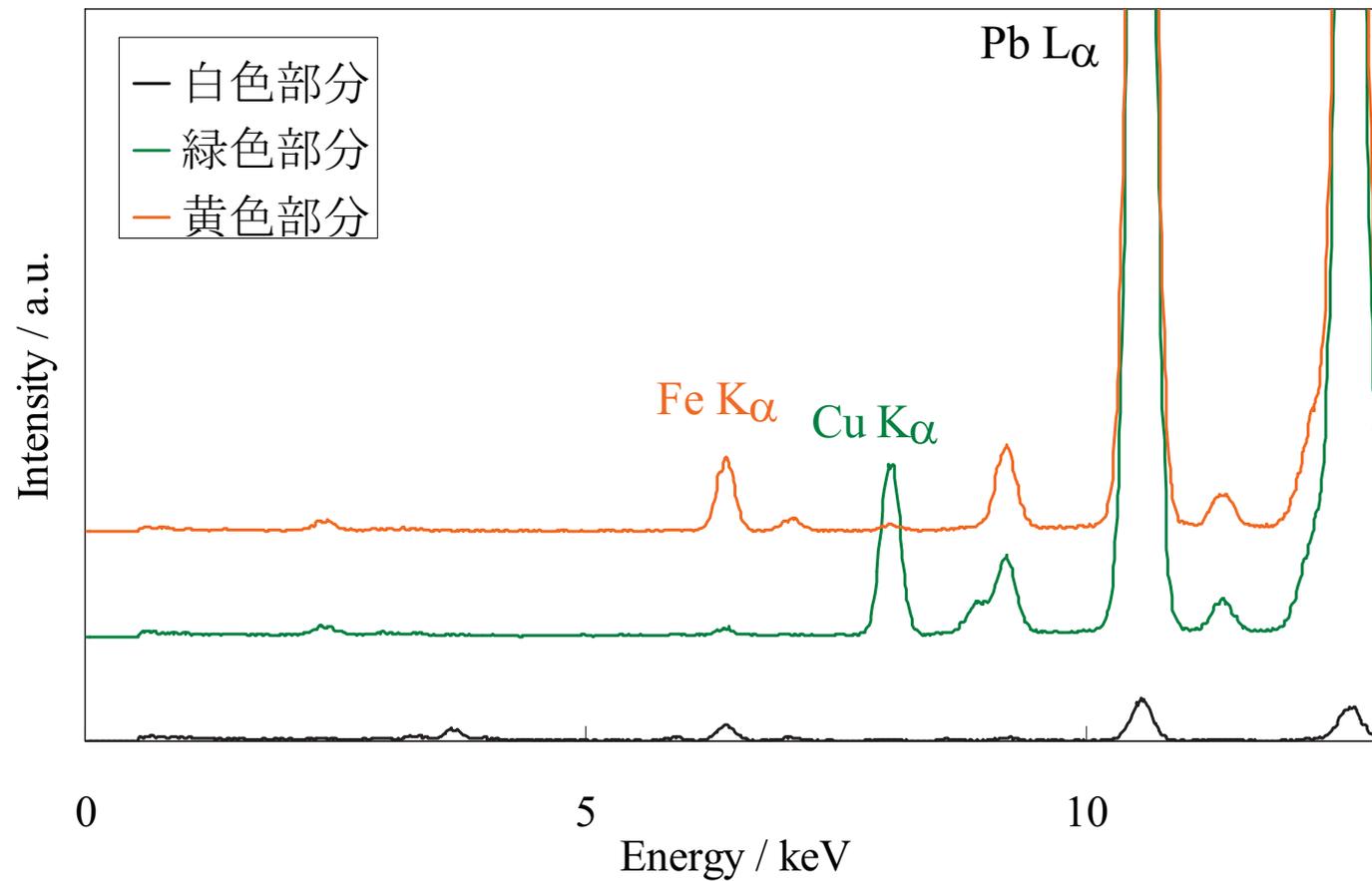
蛍光X線の発生のおくみ  
(元素に特有な波長)

# 放射光蛍光X線分析

- 1) 励起X線に、高輝度の単色化した偏光X線  
→ S/N比の良いスペクトル、高感度な微量分析が可能
- 2) 励起光の波長を選択可能  
→ 妨害元素を励起せず特定の元素のみを選択励起
- 3) マイクロビームの利用  
→ 特定の微小領域の分析、蛍光X線検出による $\mu$ -XAFS
- 4) 実験ハッチの空間的自由度が大きい、  
→ 大型試料の非破壊分析



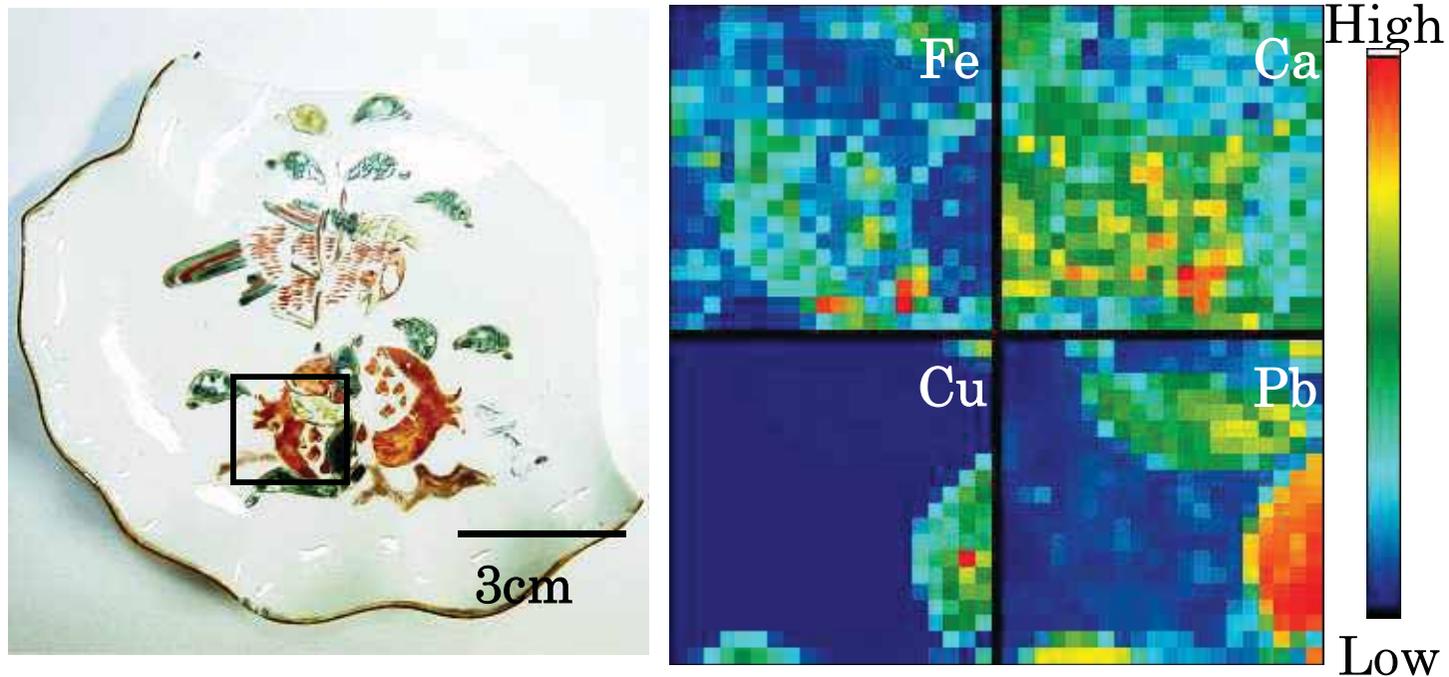
古伊万里赤絵各色の点分析の結果



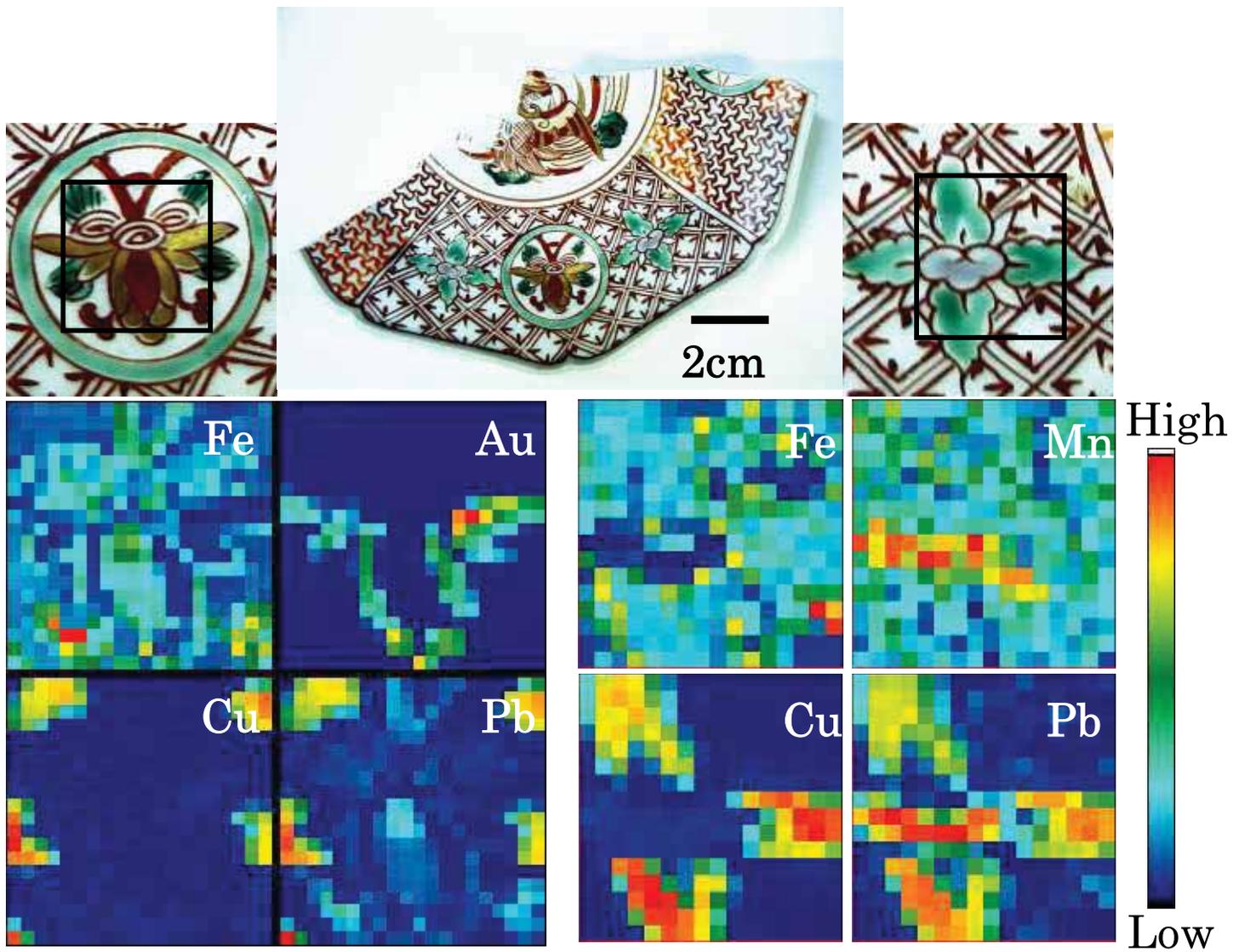
## 古九谷伝世品各色の点分析の結果

## 測定条件

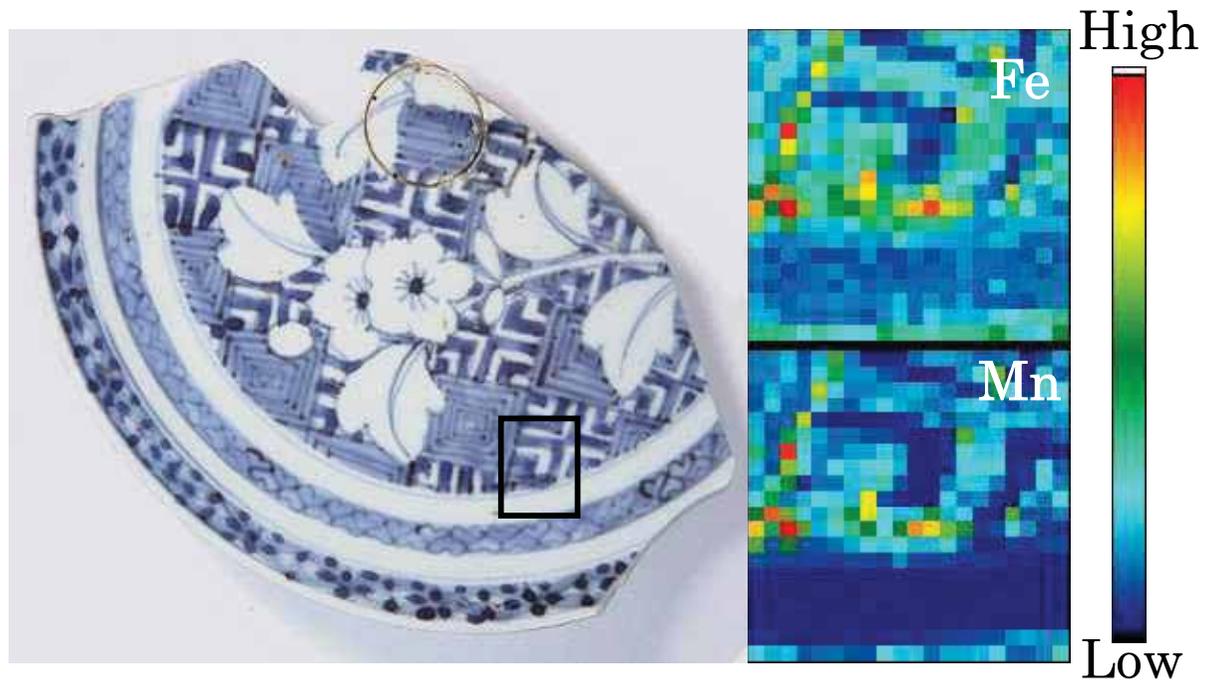
	点分析	二次元分析
測定場所	SPring-8	研究室
励起エネルギー(keV)	116	18
積算時間(s/point)	1000-2000	30-300
ビームサイズ(mm)	1.0 × 3.5	1 × 1



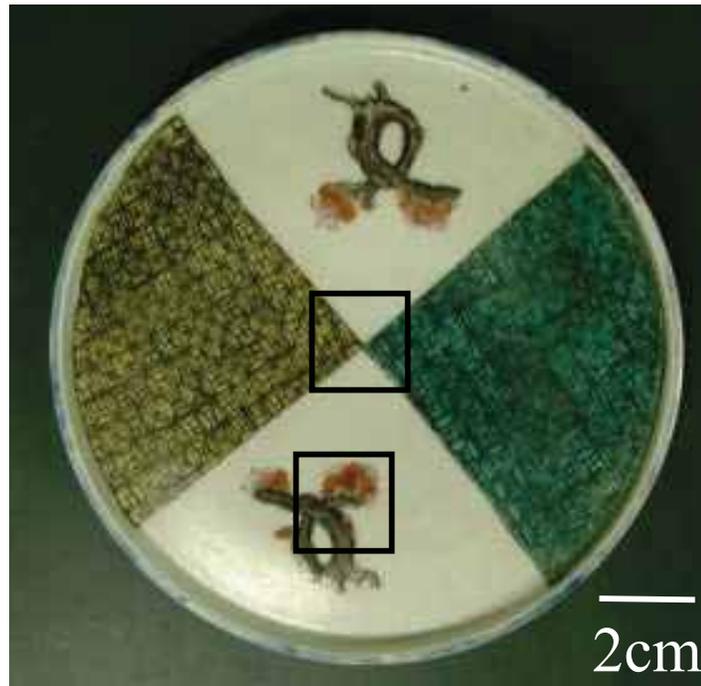
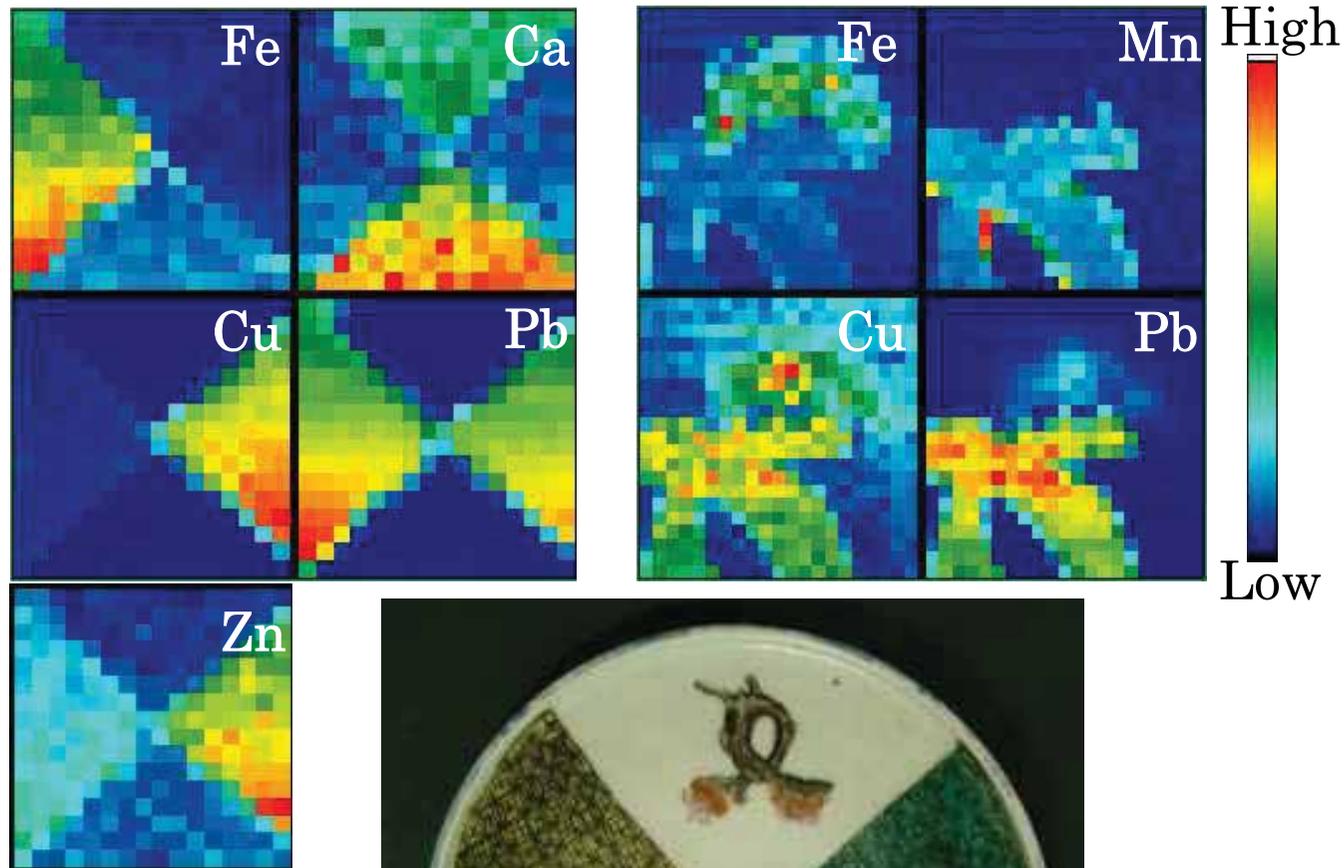
九谷余り手風ザク口文の二次元分析



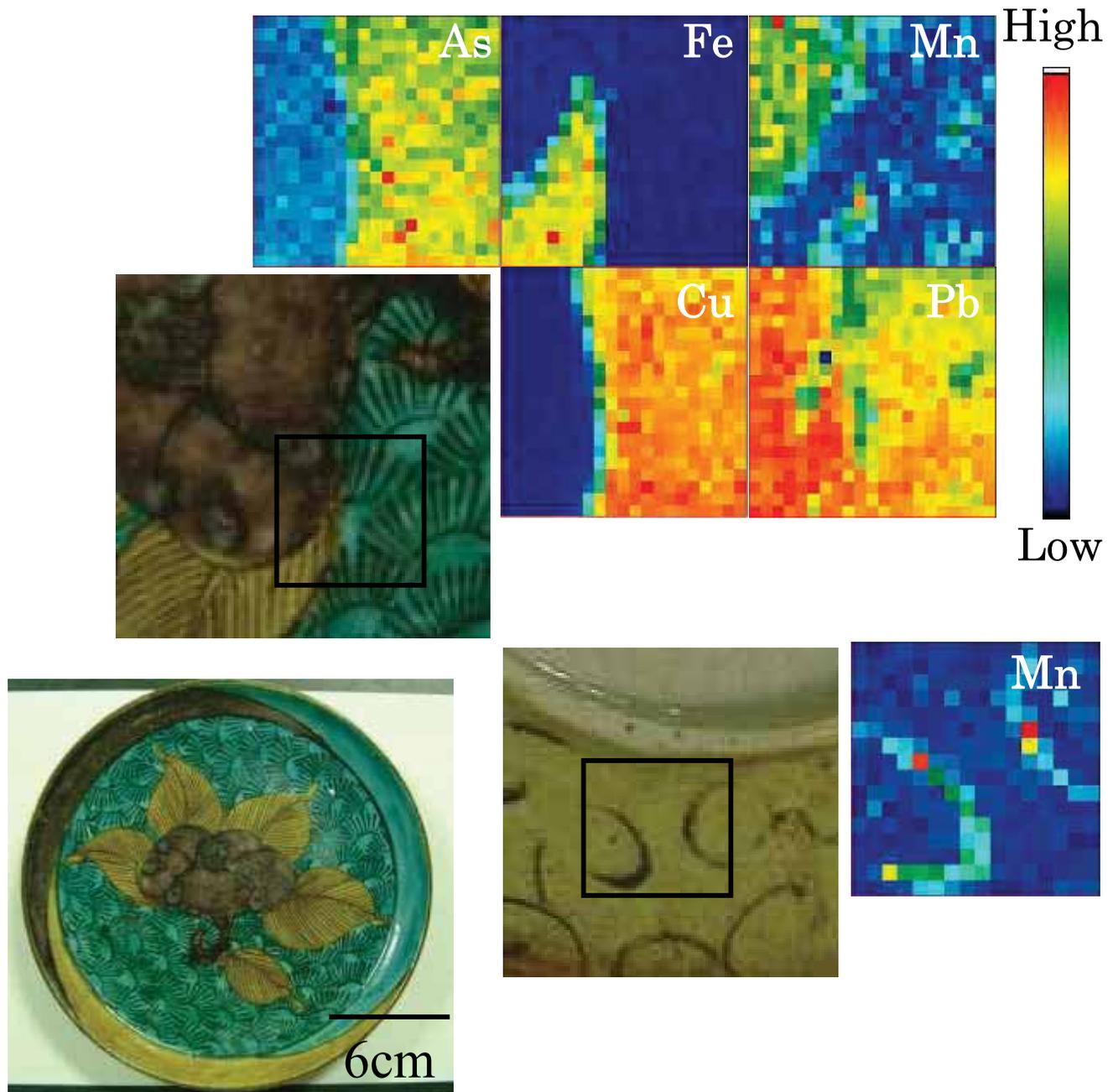
古伊万里赤絵皿片のイメージング



古伊万里染付け皿片のイメージング



古九谷梅樹七宝圖小皿のイメージング

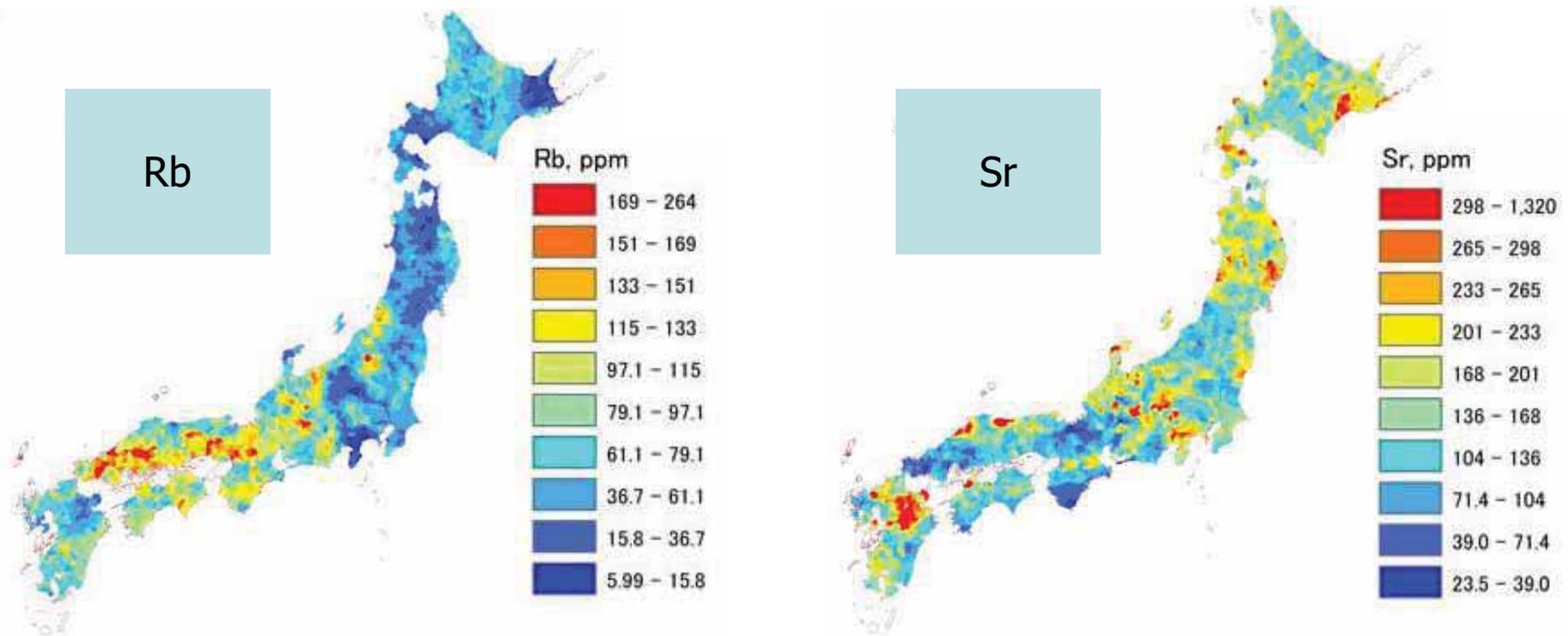


青九谷椿文皿のイメージング

# 地球化学図

## 地球化学図

全国の河川堆積物約3000個の元素濃度データから地殻表層での物質分布が調べられている



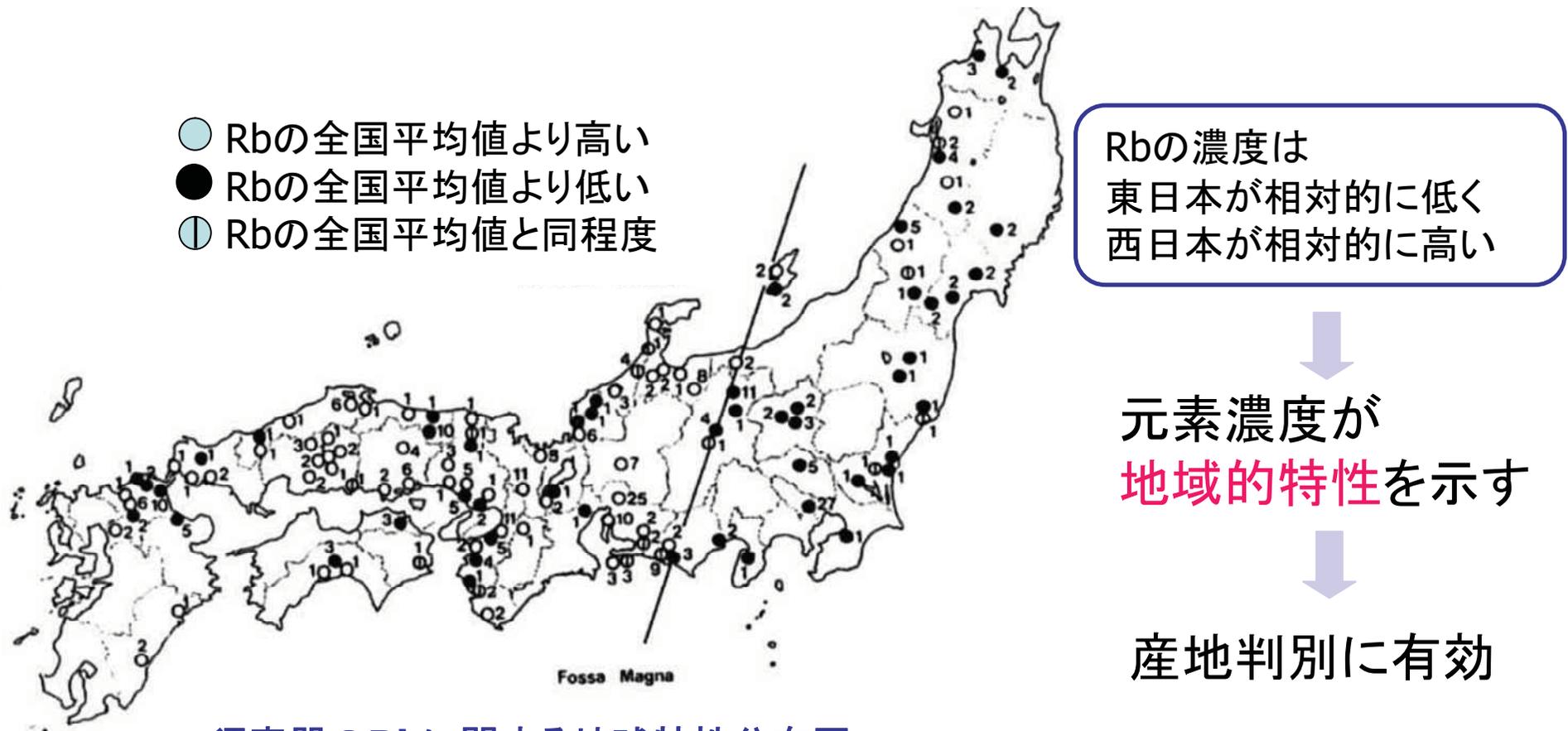
参考: 産業技術総合研究所地質調査総合センター (<http://www.aist.go.jp/RIODB/DB096/index.htm>)

# 考古学と産地判別の例

## 須恵器の産地判別

試料：日本全国の窯跡から出土した須恵器 約8000点

➡ 自然灰釉を除去し、エネルギー分散型蛍光X線分析



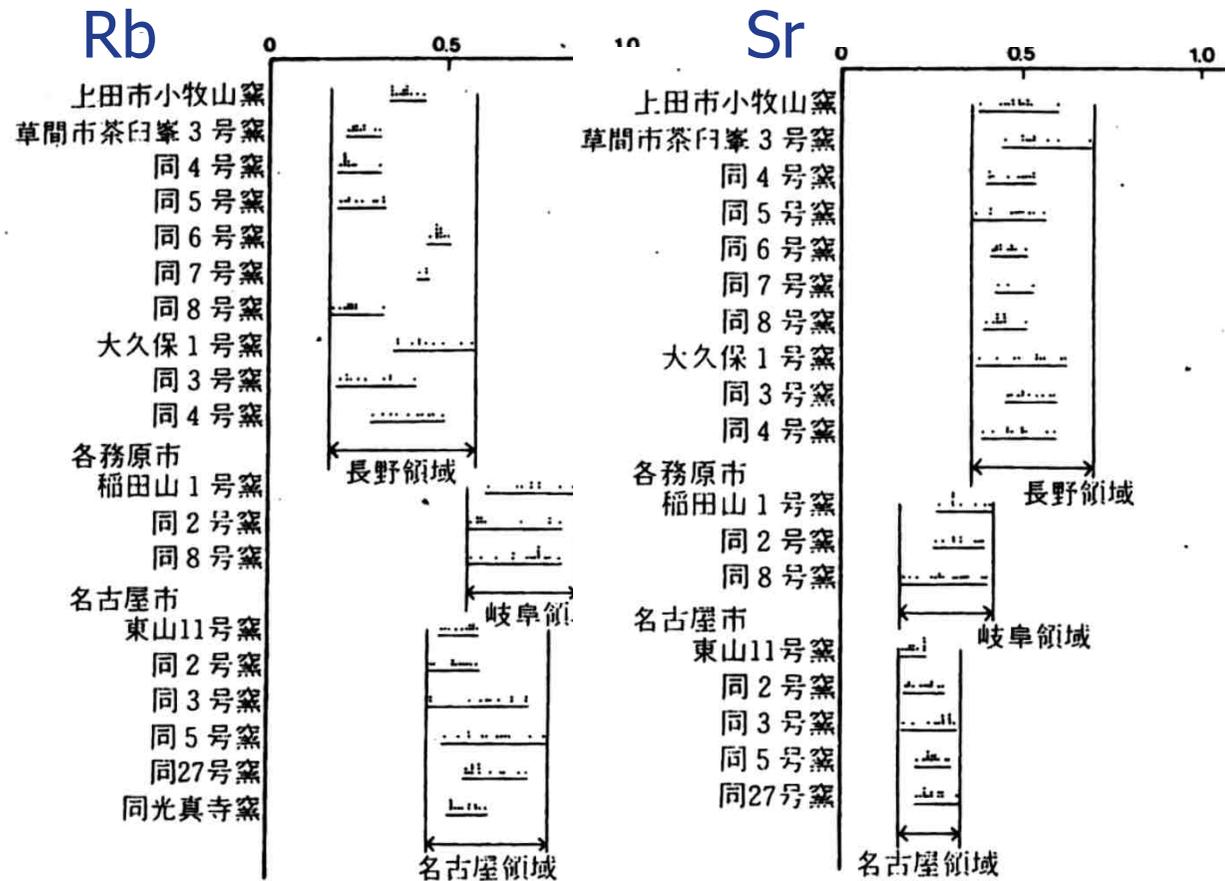
須恵器のRbに関する地球特性分布図

# 考古学と産地判別の例

## 須恵器の産地判別

試料：日本全国の窯跡から出土した須恵器 約8000点

➡ 自然灰釉を除去し、エネルギー分散型蛍光X線分析



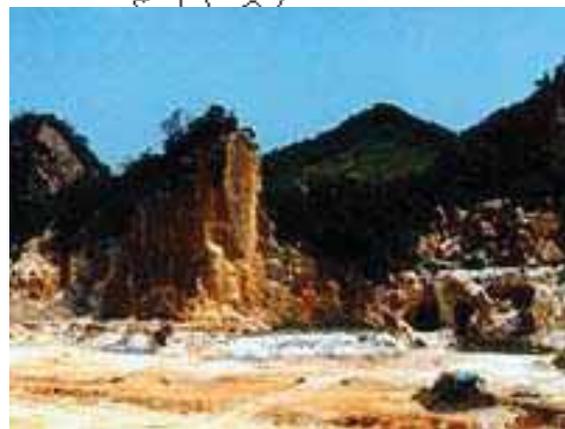
Rb, Sr, K, Ca, Fe,  
Na, Mn, Sc, Laなど  
が地域的特色を示す



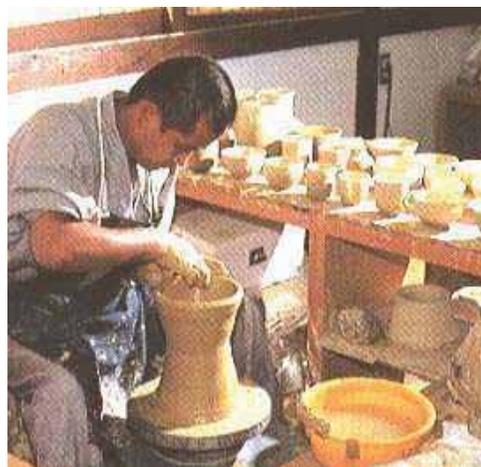
全国の須恵器から  
データベースを作成

# 九谷古陶磁の産地推定

陶石はその土地の地質を反映



原料産地



● 古伊万里



● 姫谷



● 古九谷 17C

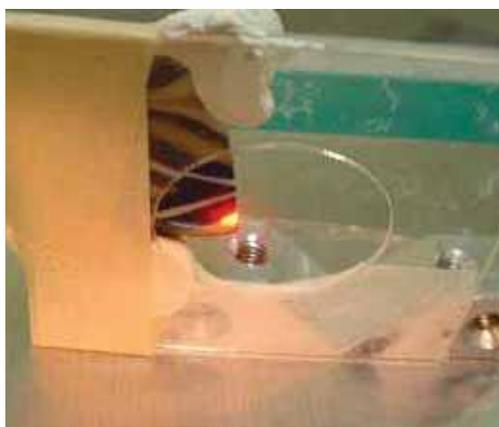
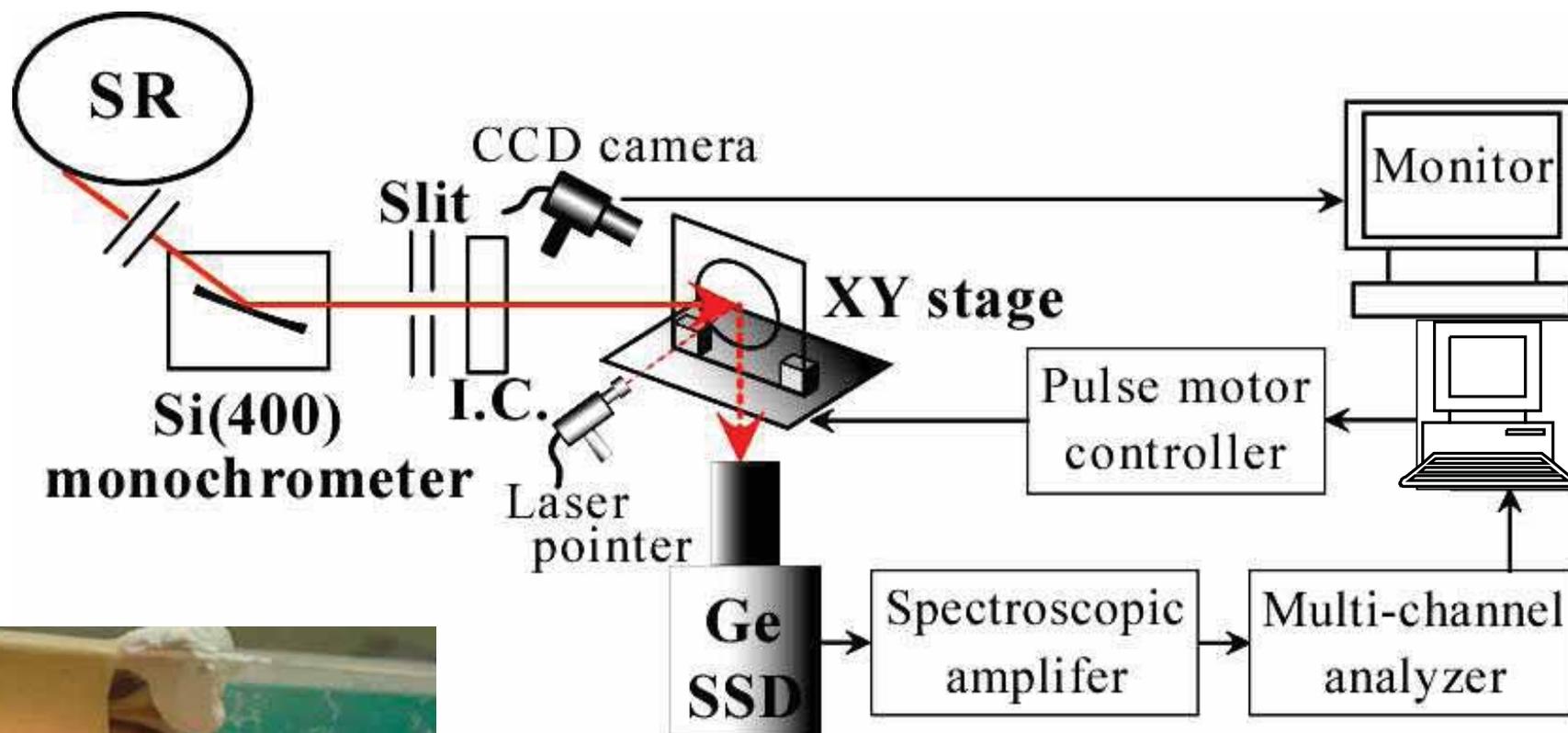
# 物質史解明における重元素の重要性

- イオン半径が大きく、価数が高いものが多い  
希土類元素、U、Th、Zr、Hf、Ta、W
- 地球における分布に特徴がある  
原料産地を反映
- 重元素の蛍光X線分析  
従来法 L線による分析  
問題点 ウランまでのL線はすべて20 keV以下  
K線による分析  
高エネルギー蛍光X線分析

# 高エネルギーX線励起 放射光蛍光X線分析

- 従来の20 keVまでのX線によるXRF分析の**問題点**  
重元素のL線による分析では軽元素のK線と重なるため、  
たとえば微量希土類元素の分析は困難
- 重元素の**K線による分析の利点**
  1. 20 keV以上では共存元素のL線による妨害がない  
UまでのL線はすべて20 keV以下  
Rhより重い元素がすべて対象となる
  2. 試料の透過性がよく吸収が少なく、  
バルクの組成情報が得られる
- 高エネルギーXRFの**問題点** コンプトン散乱による妨害

# SPring-8 BL08W

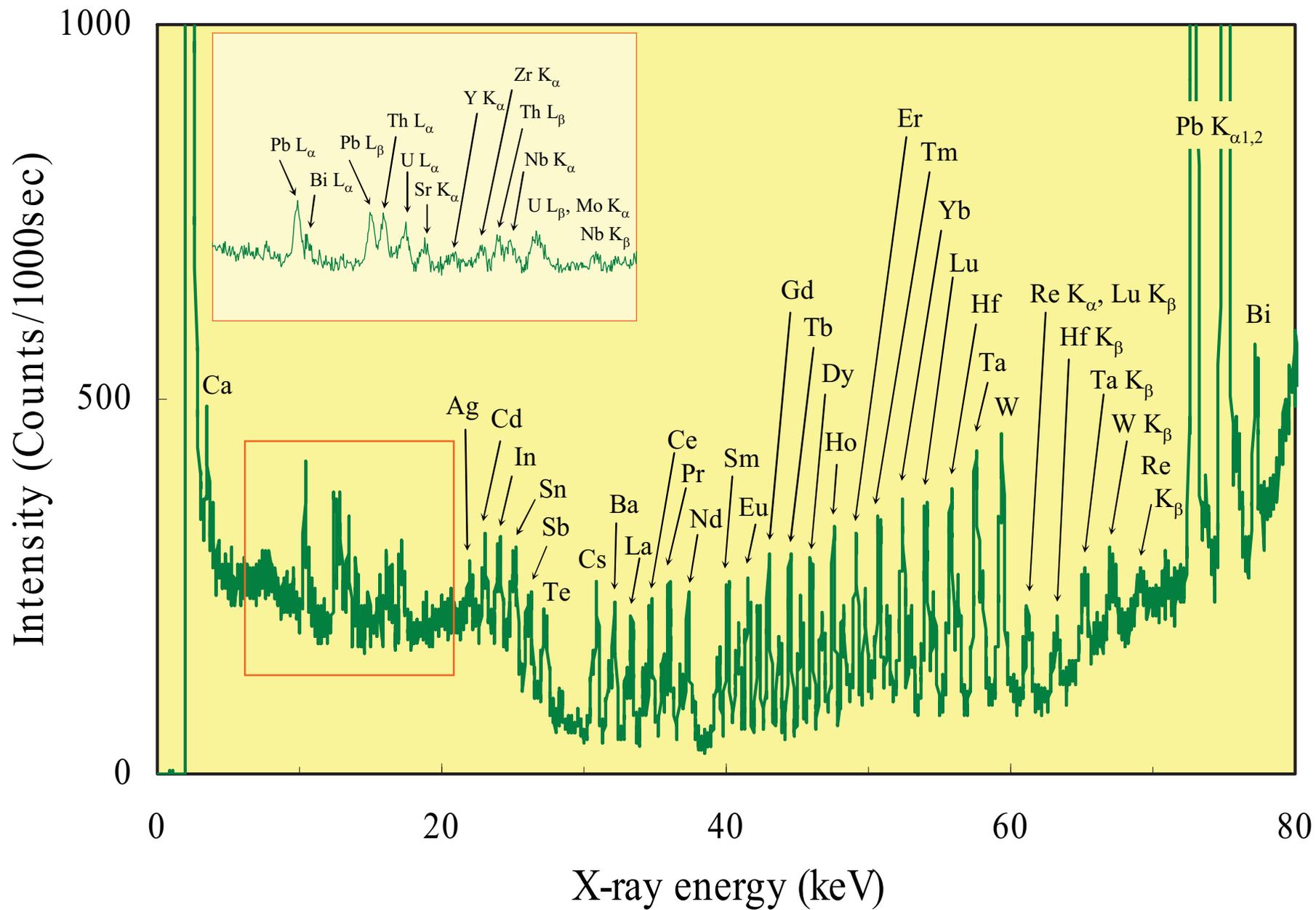


励起エネルギー : 116 keV

ビームサイズ : 1~0.1 mm<sup>2</sup>

測定時間 : 600 s

測定雰囲気 : 大気



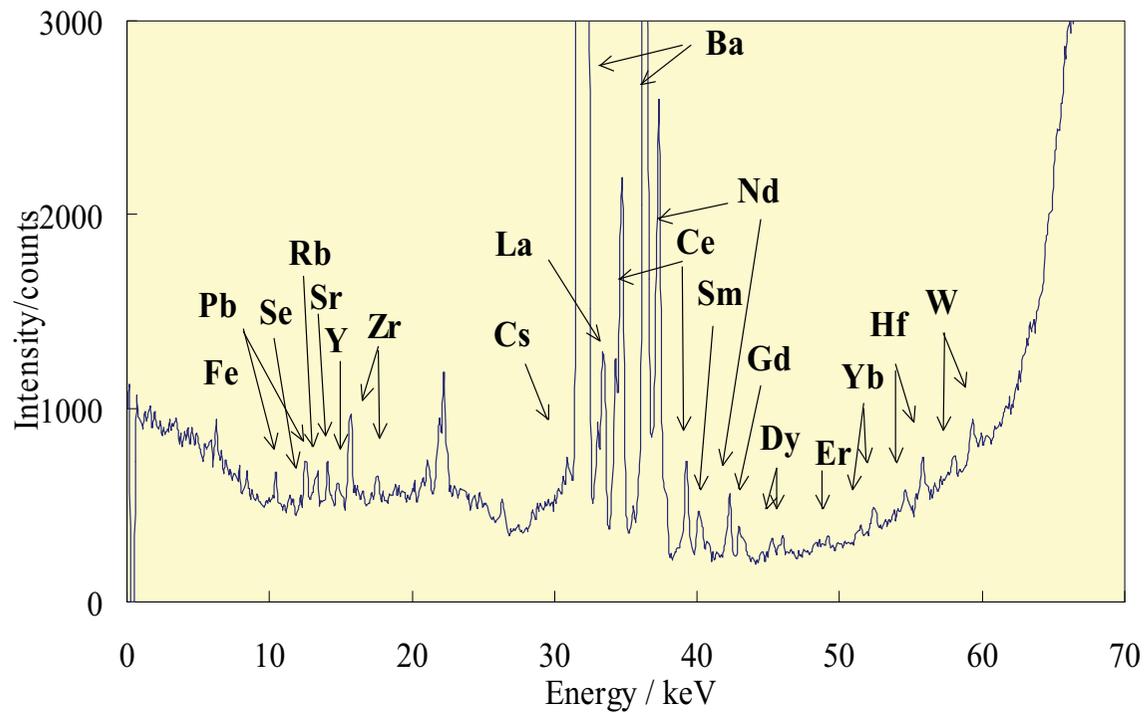
ガラス標準試料NIST SRM612の蛍光X線スペクトル(61元素50 ppm)





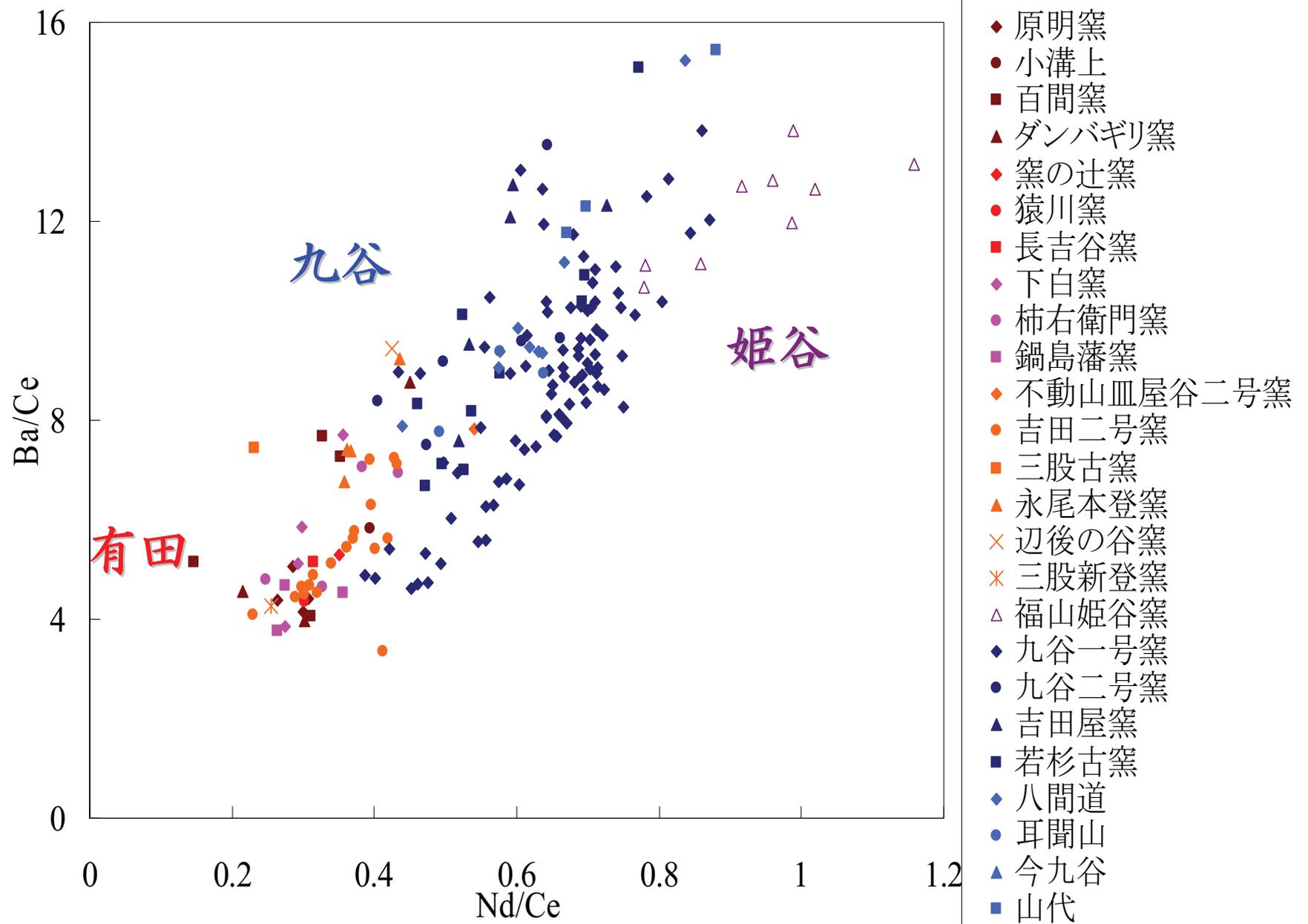


発掘試料

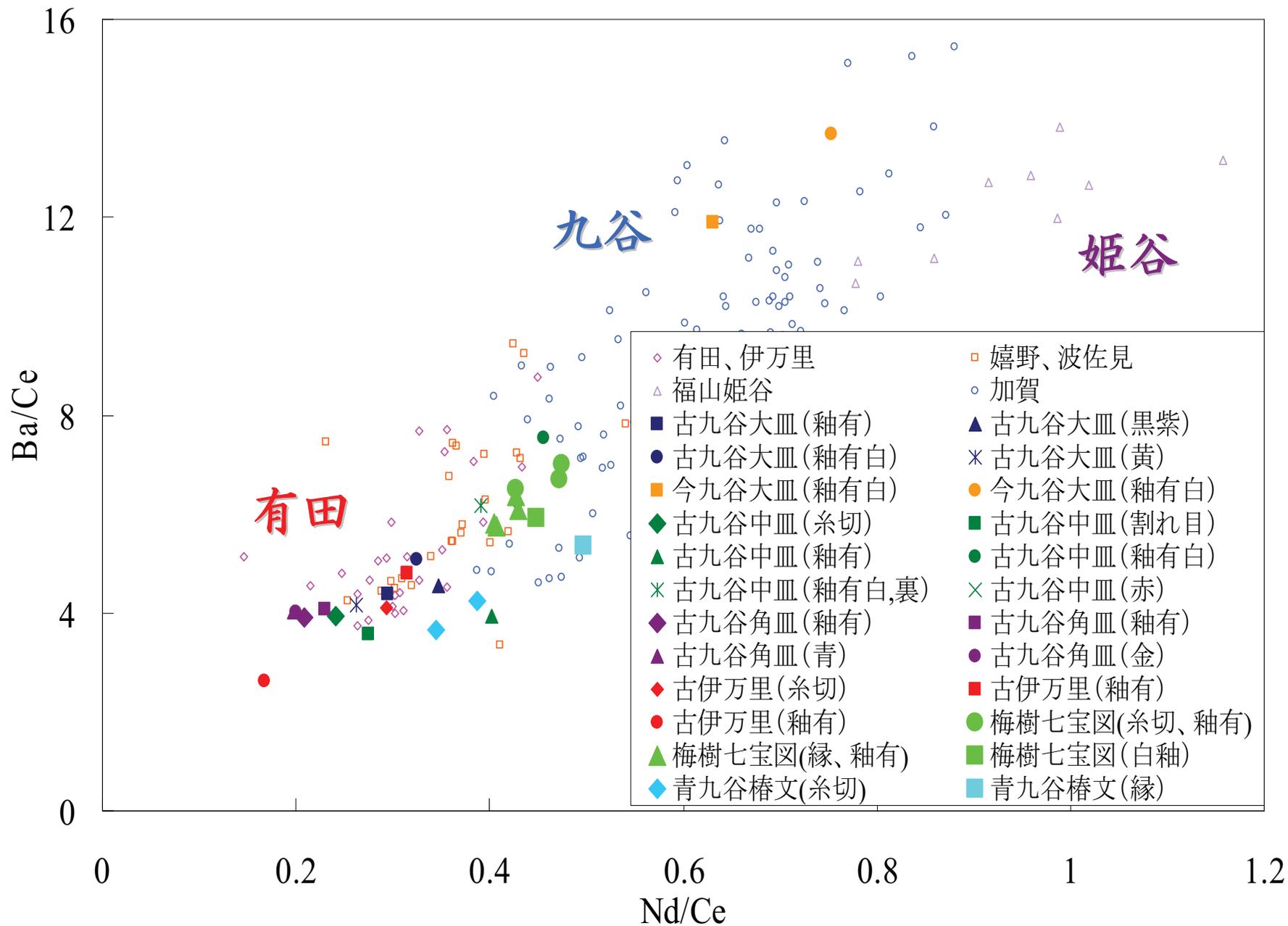


九谷一号窯

XRF spectrum of fragments of china ware excavated from Kutani



Ba/Ce-Nd/Ce plot based on the XRF data of the samples from different locality



Provenance analysis of museum grade samples

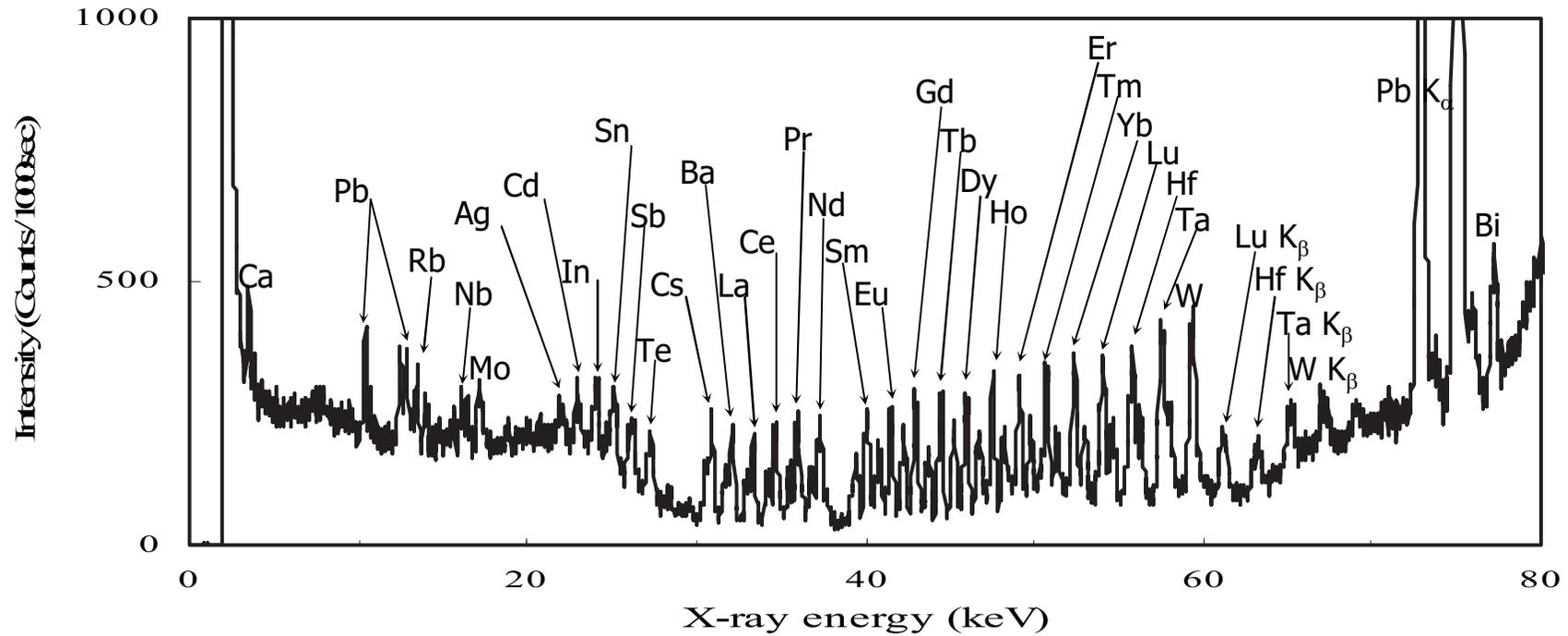
# 高エネルギー放射光蛍光X線分析

## High Energy X-ray Fluorescence (HE-XRF)

- 従来の20keVまでのX線によるXRF分析の問題点
  - 重元素のL線による分析では軽元素のK線と重なるため、たとえば微量希土類元素の分析は困難
- 重元素のK線による分析の利点
  1. 20 keV以上では共存元素のL線による妨害がない
    - UまでのL線はすべて20keV以下
    - Rhより重い元素がすべて対象となる
  2. 試料の透過性がよく吸収が少なく、バルクの組成情報が得られる

116 keVの放射光X線によりUまでの全重元素の高感度分析 \*

\* I. Nakai, Y. Terada, M. Ito, Y. Sakurai, J. Synchrotron Rad., 8, 1078 (2001)



## 希土類含有ガラスの蛍光X線スペクトル 50 ppm

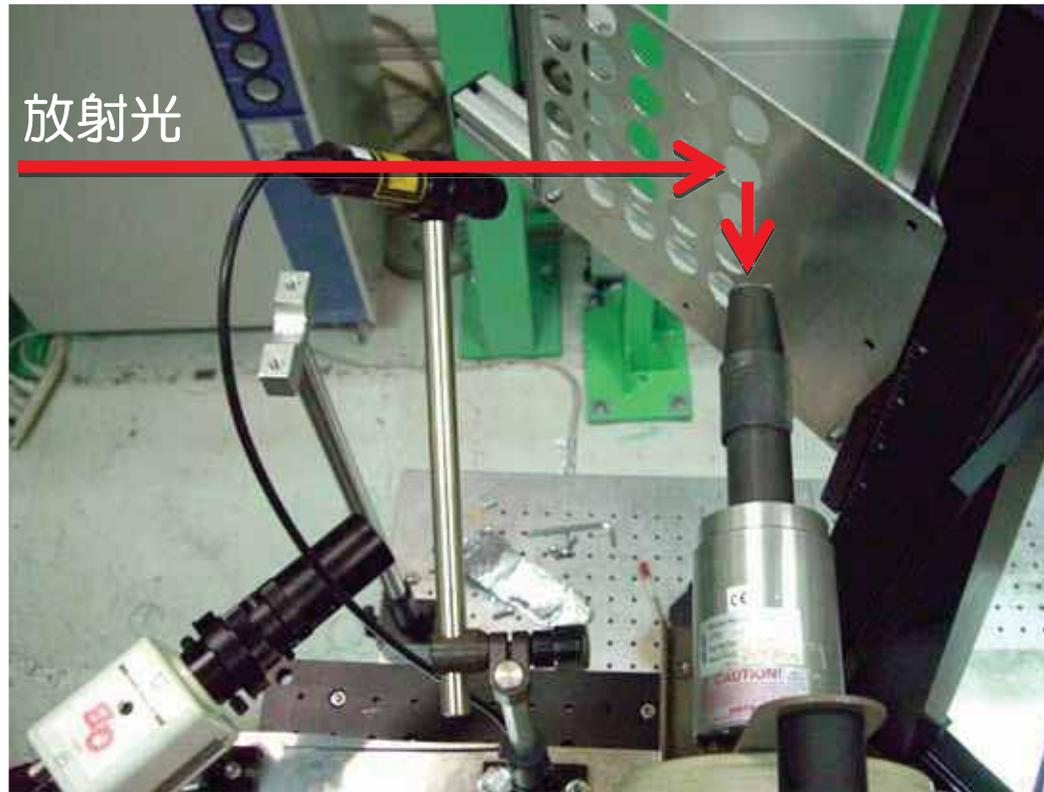
高エネルギー蛍光X線分析

励起エネルギー 116keV

# 高エネルギー放射光蛍光X線分析 @SPring-8 BL08W

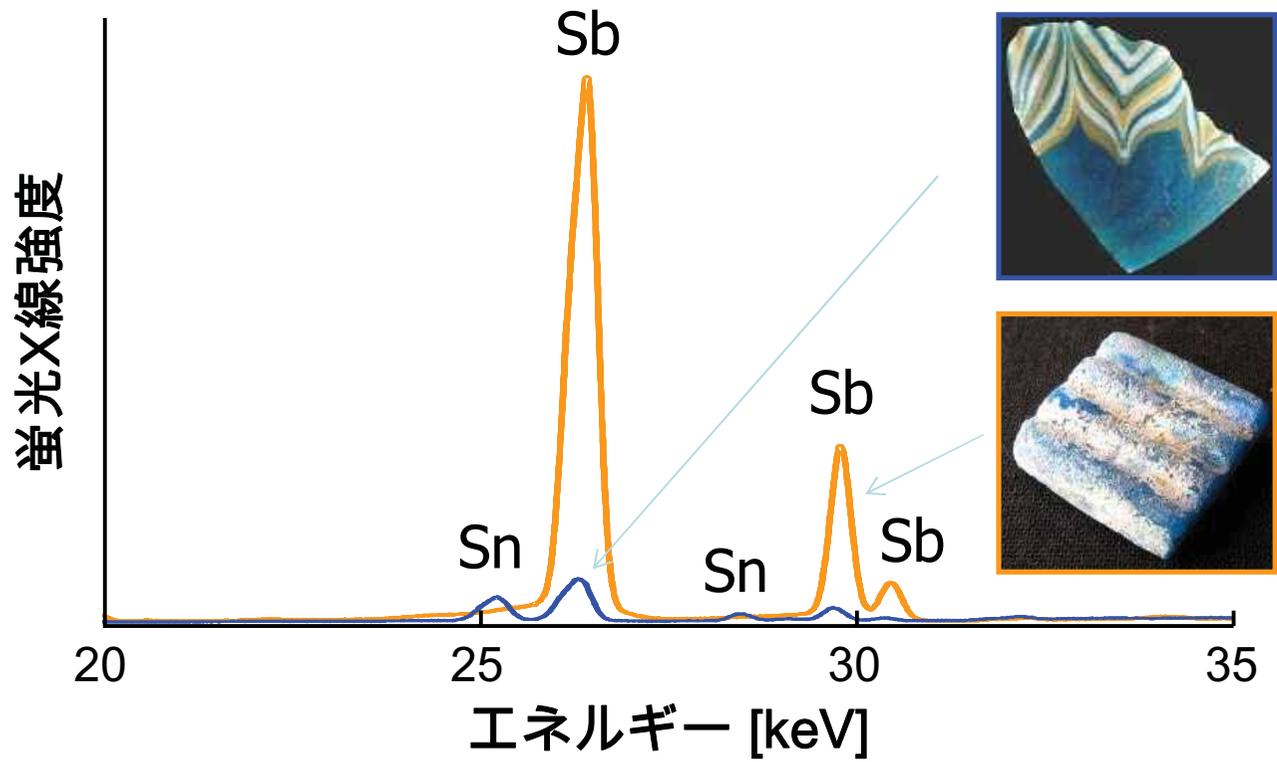
## 測定風景

サンプル(25個)



検出器

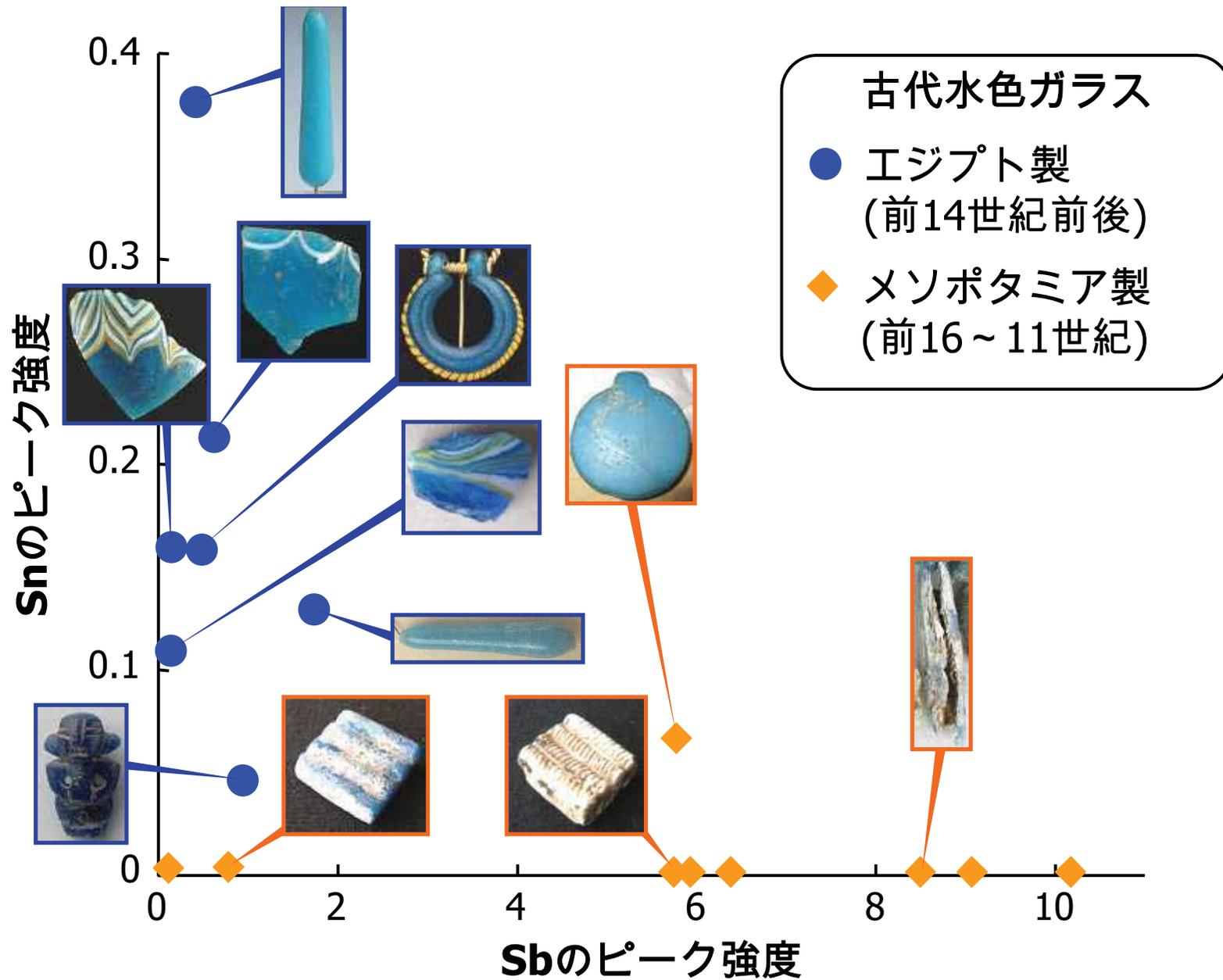
スリット  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 、Ge検出器、測定時間600~2000 sec



エジプト製  
コアガラス片  
(前14世紀)

メソポタミア製  
ガラスビーズ  
(前16～11世紀)

製造地の異なるガラスのスペクトル比較



# 放射光マイクロビームの利用

## 目的

放射光マイクロビームXRFイメージングを用いて、  
古代ガラスの元素分布を明らかにする

### 緑色不透明ガラスビーズ

熊本県の国越古墳より出土したガラスビーズ。直径約3 mmの小さなビーズの中に、黄色い顔料の溶け残りが見られる<sup>1)</sup>。

熊本県 国越古墳

古墳時代  
(後5～6 C)

熊本県立装飾古墳館 蔵



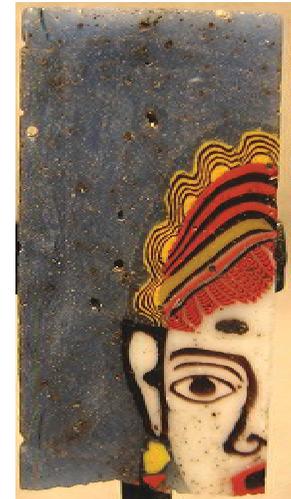
### モザイクガラスビーズ

さまざまな色のガラスを使用して金太郎飴のようにして人の顔を描いたモザイクガラス。

エジプト

ローマ期頃  
(前1～後1 C)

古代エジプト美術館 蔵





人面模様モザイクガラス エジ  
プトローマ期(前1-後1世紀)



羽根模様モザイクガラス  
エジプトローマ期(前1~後1世紀)

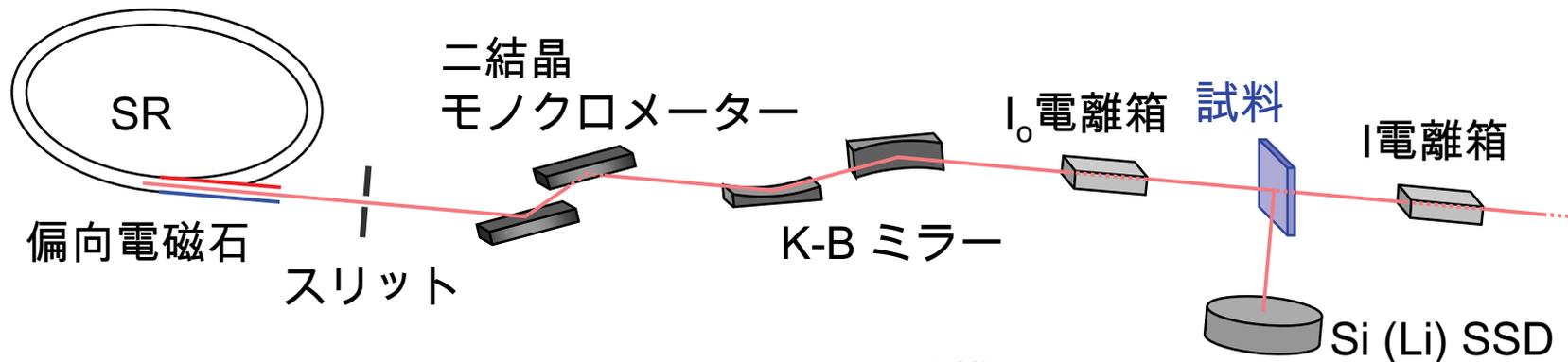
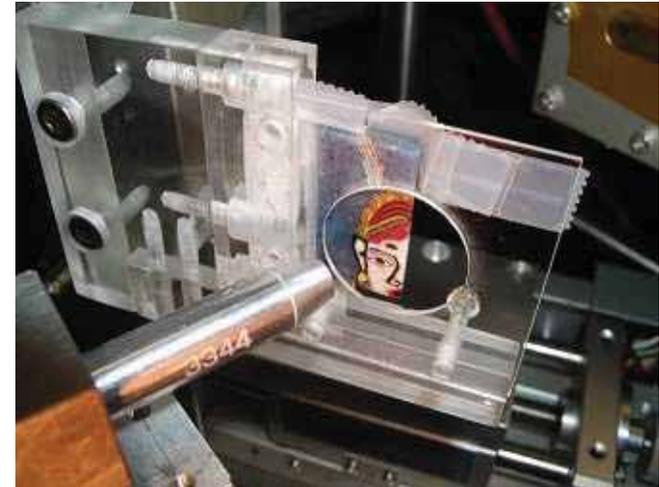
古代エジプト美術館(渋谷)収蔵品

# 実験内容

## マイクロビームXRFイメージング

### 測定条件

ビームライン	PF BL-4A
ビームサイズ	20 $\mu\text{m}$ / 32 $\mu\text{m}$
集光素子	ポリキャピラリ
モノクロメータ	Si (111)

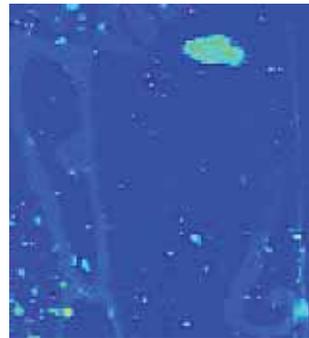


PF BL-4A 光学系模式図

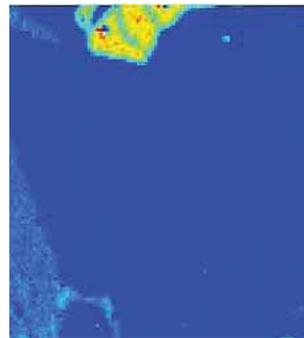
# 分析結果



Mn-K $\alpha$



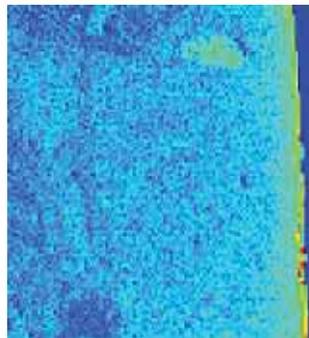
Fe-K $\alpha$  + Mn-K $\beta$



Cu-K $\alpha$



Pb-L $\beta$



Ca-K $\alpha$



(8 mm × 8 mm)

## モザイクガラスの $\mu$ -XRFイメージング結果

Mnの濃度が鼻・耳部分と眼の周辺で異なる  $\Rightarrow$  別のパーツ

眉毛部分にはMnではなく、Feが濃集  $\Rightarrow$  異なる着色剤



モザイクガラス  
(ローマ期エジプト)

### Conditions

Energy: 20.0 keV

Beam size: 20  $\mu$ m

Time: 2 sec./step

Step size: 80 x 80  $\mu$ m

Area size: 100 x 100 steps

# 分析結果

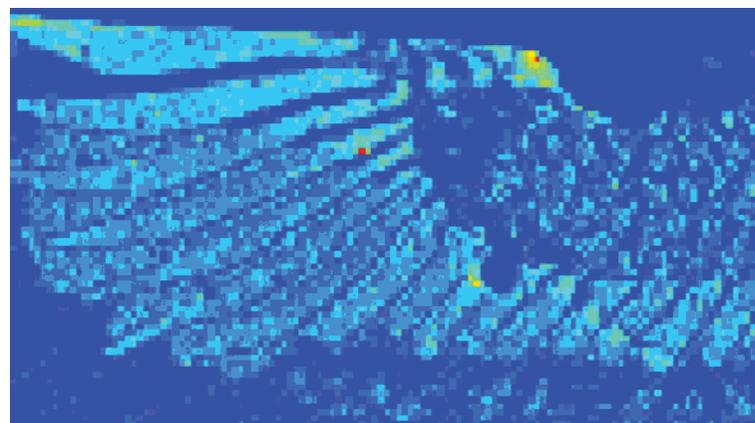
エジプト新王国時代 (前14世紀前後)

Step size: 80  $\mu\text{m}$

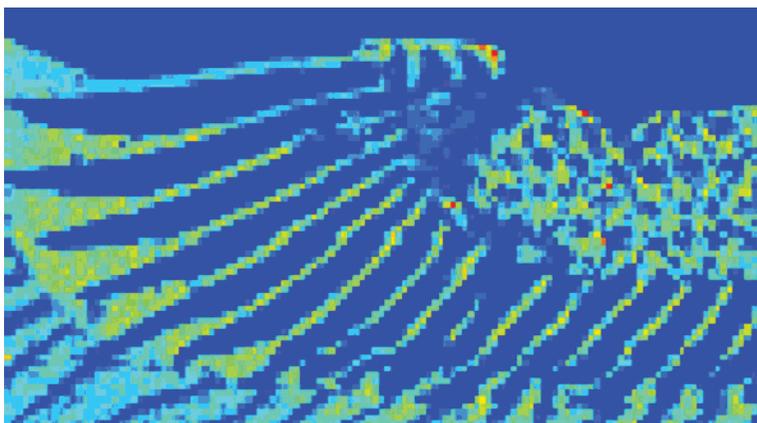
濃  薄



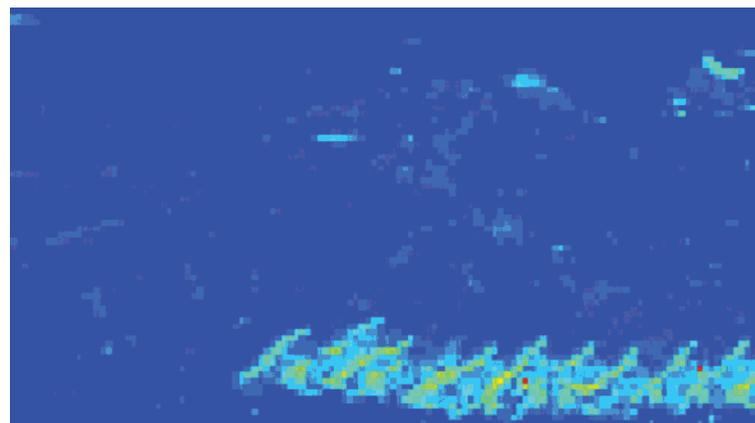
分析範囲 (5.5 mm  $\times$  10 mm)



Caの分布

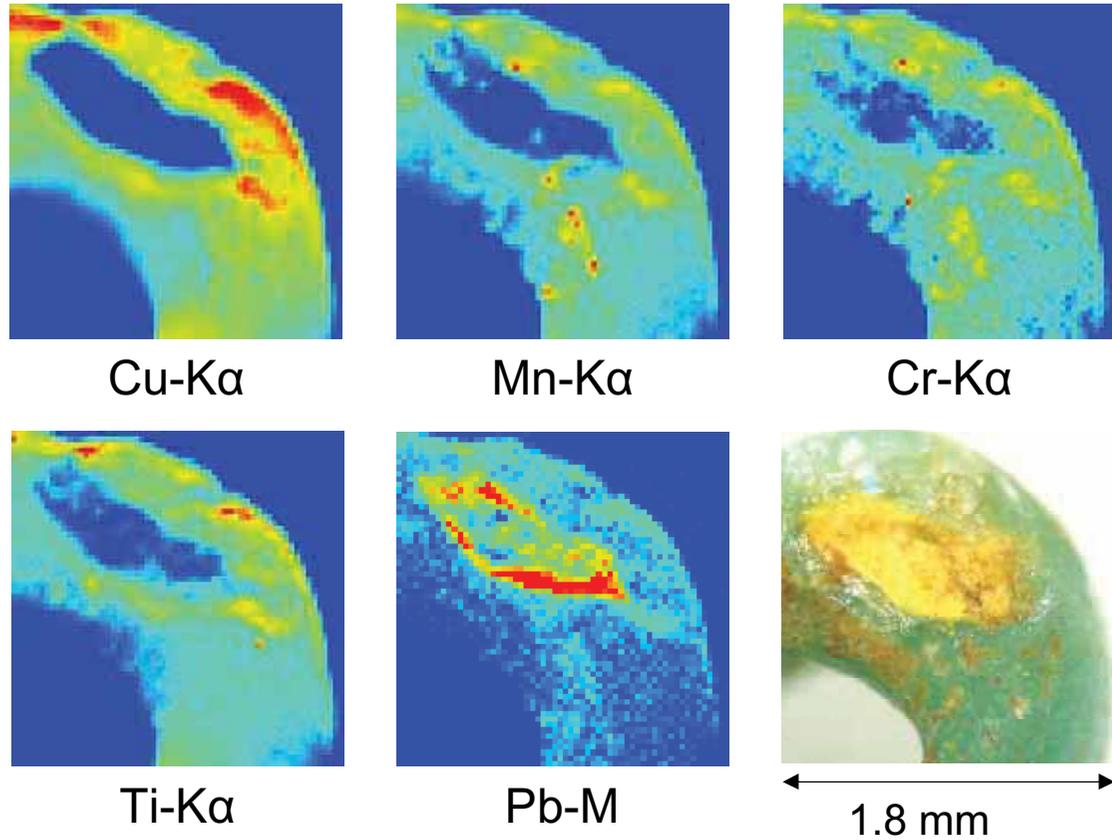


Mnの分布



Cuの分布

# 分析結果



緑色ガラスビーズの  $\mu$ -XRFイメージング結果

ガラス部分には着色要因としてCuが存在  
黄色顔料が溶け残った部分にPbが偏在

## Conditions

Energy: 10.0 keV

Beam size: 32  $\mu$ m

Time: 2 sec./step

Step size: 30 x 30  $\mu$ m

Area size: 60 x 60 steps



緑色不透明ガラスビーズ  
(古墳時代)

Cu<sup>2+</sup>による青色ガラス

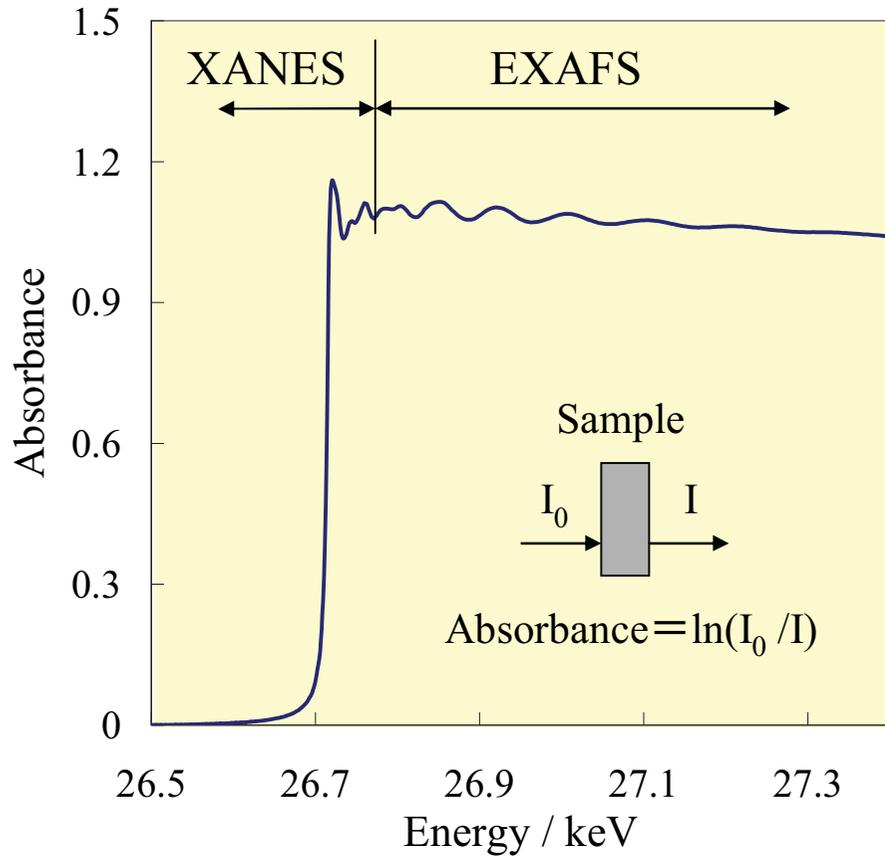
+

Pbを含む合成黄色顔料

↓

緑色の不透明ガラス

# XAFS (X線吸収微細構造) について



Cd K吸収スペクトル(CdSe)

## XANES

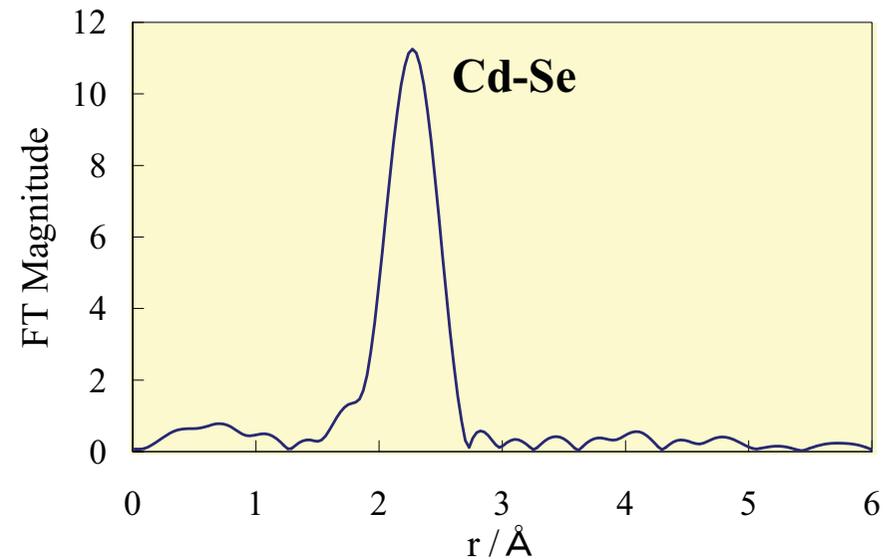
(X-ray Absorption Near Edge Structure)

→ 電子状態に関する情報(価数など)

## EXAFS

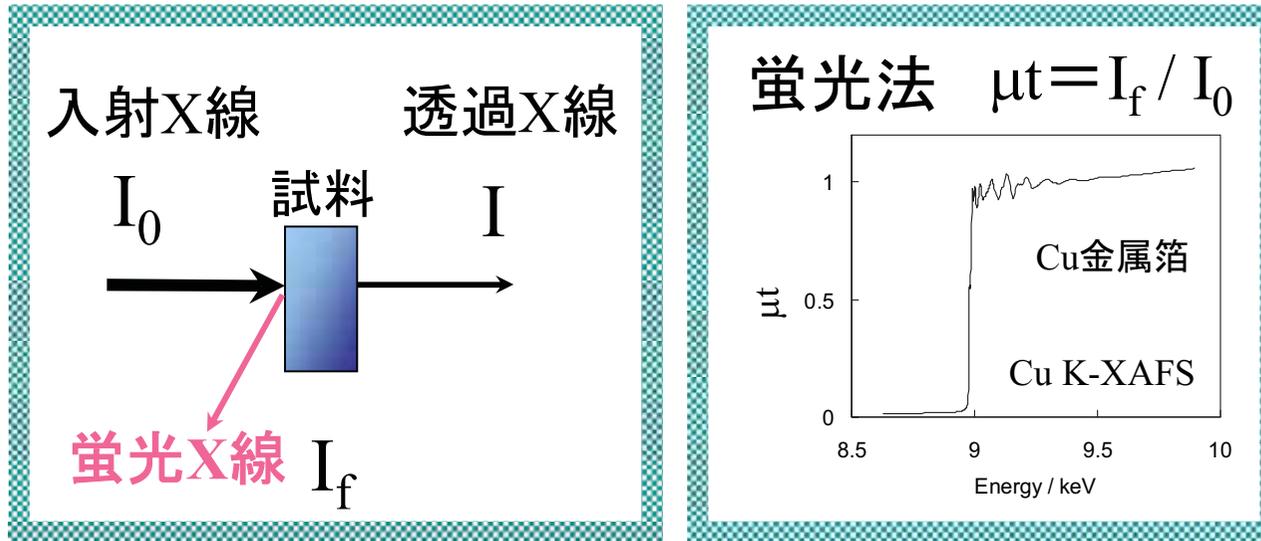
(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

→ 原子間距離  
配位数 = 局所構造



EXAFS振動のフーリエ変換

# 放射光蛍光XAFS測定



## 測定条件

元素	Cu	Ag
放射光施設	PF BL-12C	SPring-8 BL01B1
分光結晶	Si (1 1 1)	Si (3 1 1)
吸収端	K-edge 8.981 keV	K-edge 25.517 keV
検出器	Lytle (Ni filter)	Lytle (Pd filter)
測定時間	3 秒 / 点	3 秒 / 点

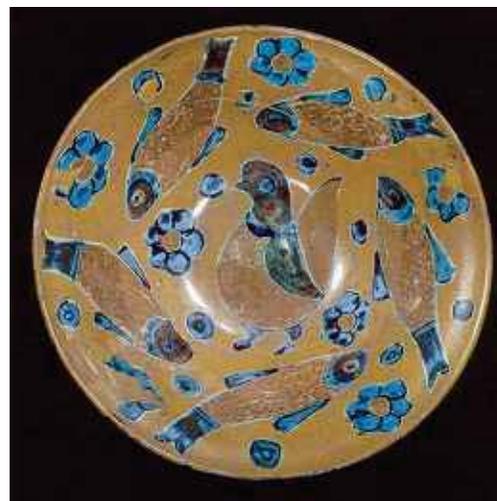
# 化学状態分析 (XAFSの応用)

## ラスター彩

イスラーム文化圏で製作された  
金属光沢をもつ施釉陶器の装飾技法

## ラスター彩 (ステイン) ガラス

- 金属顔料を用いてガラス表面に着色する技法
- 3世紀頃のエジプトで登場し、8世紀以降の イスラーム時代に発達

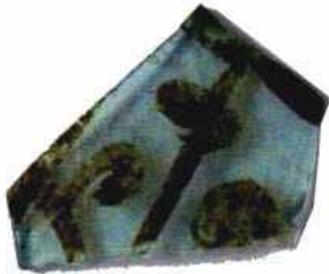


# 分析試料

中近東文化センター収蔵品  
9-11世紀 エジプト、シリア

褐色単色

DLG12



DLG11



G1628



C100



C103



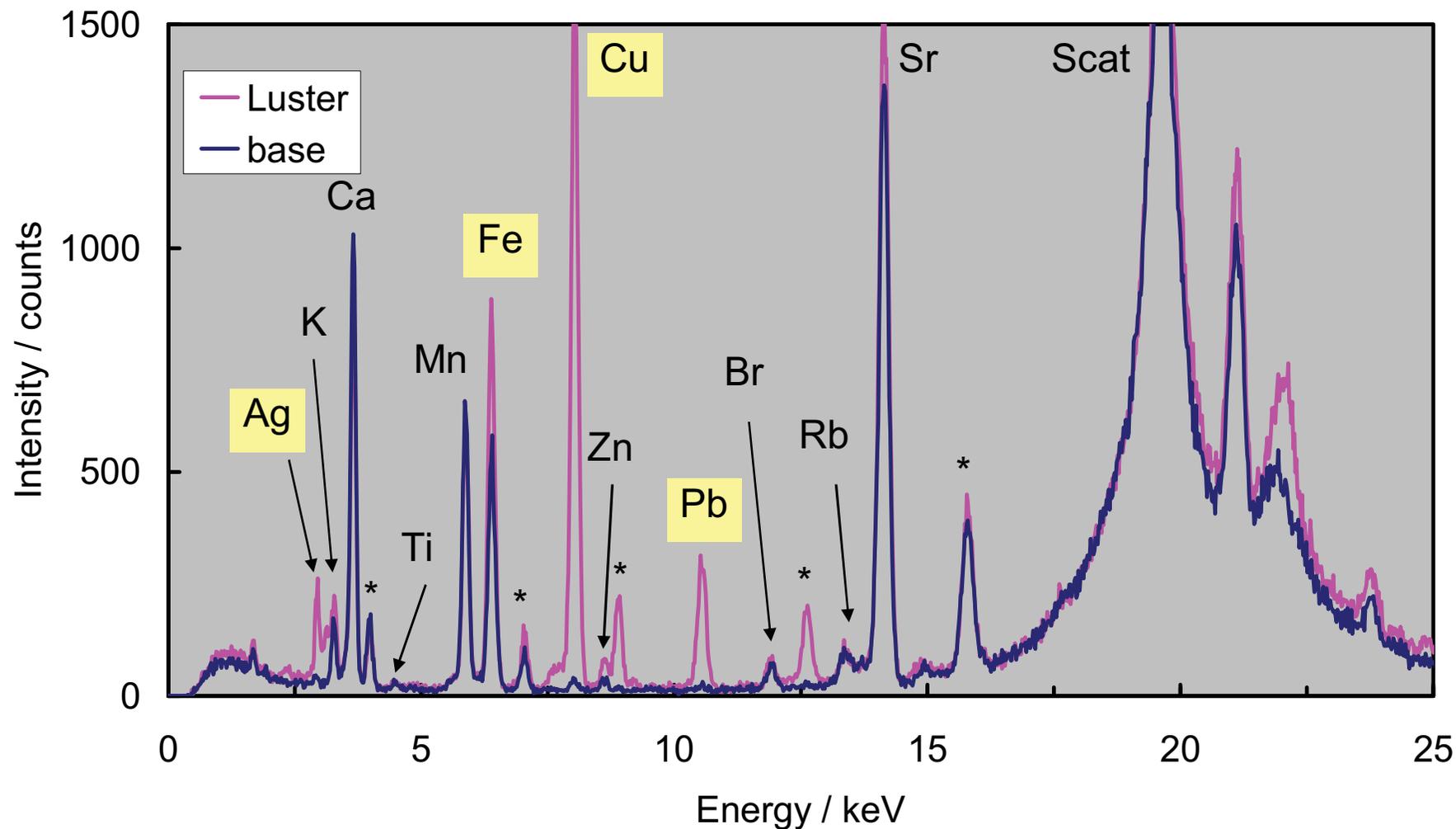
赤色

DLG15



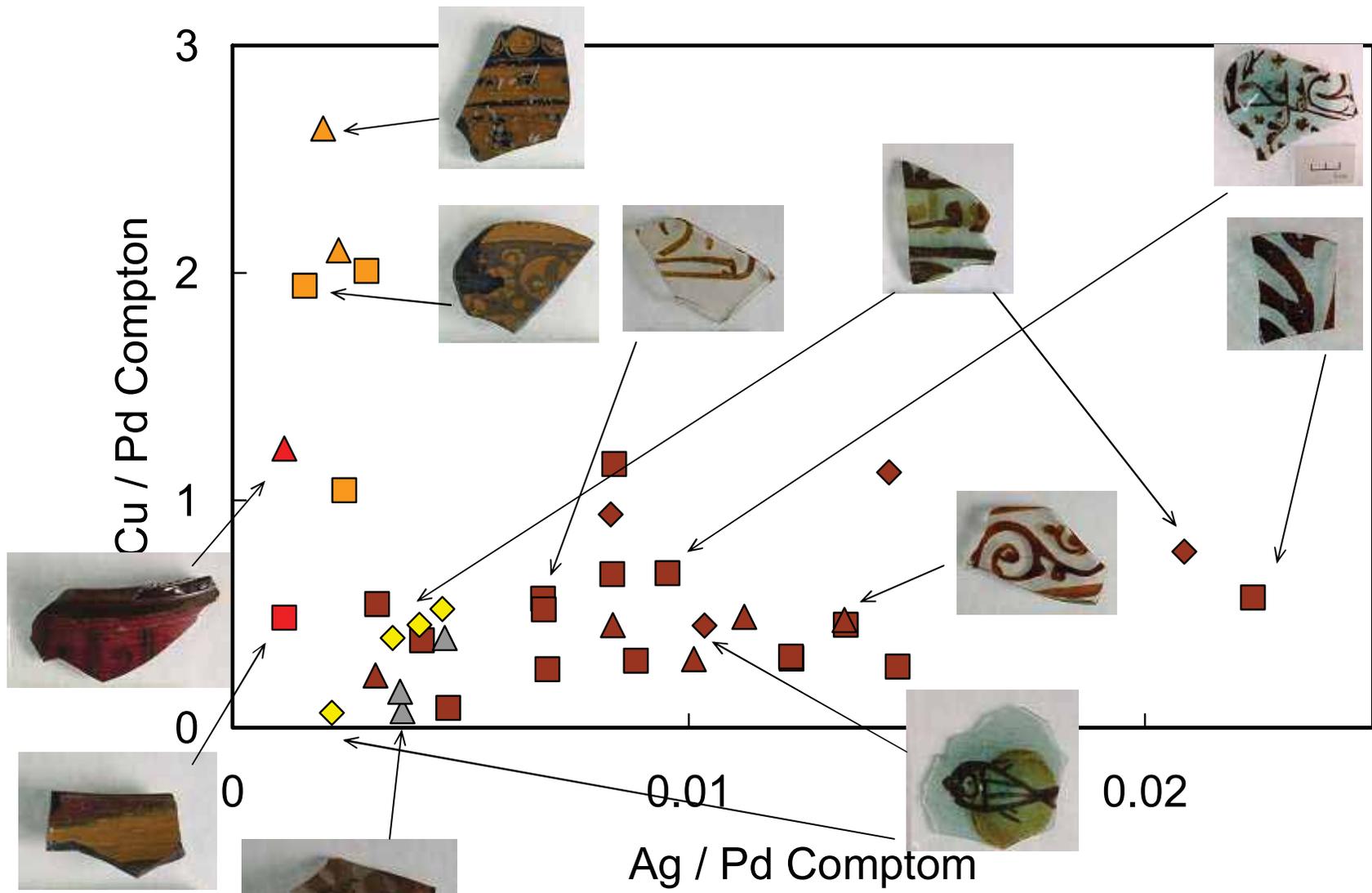
C104





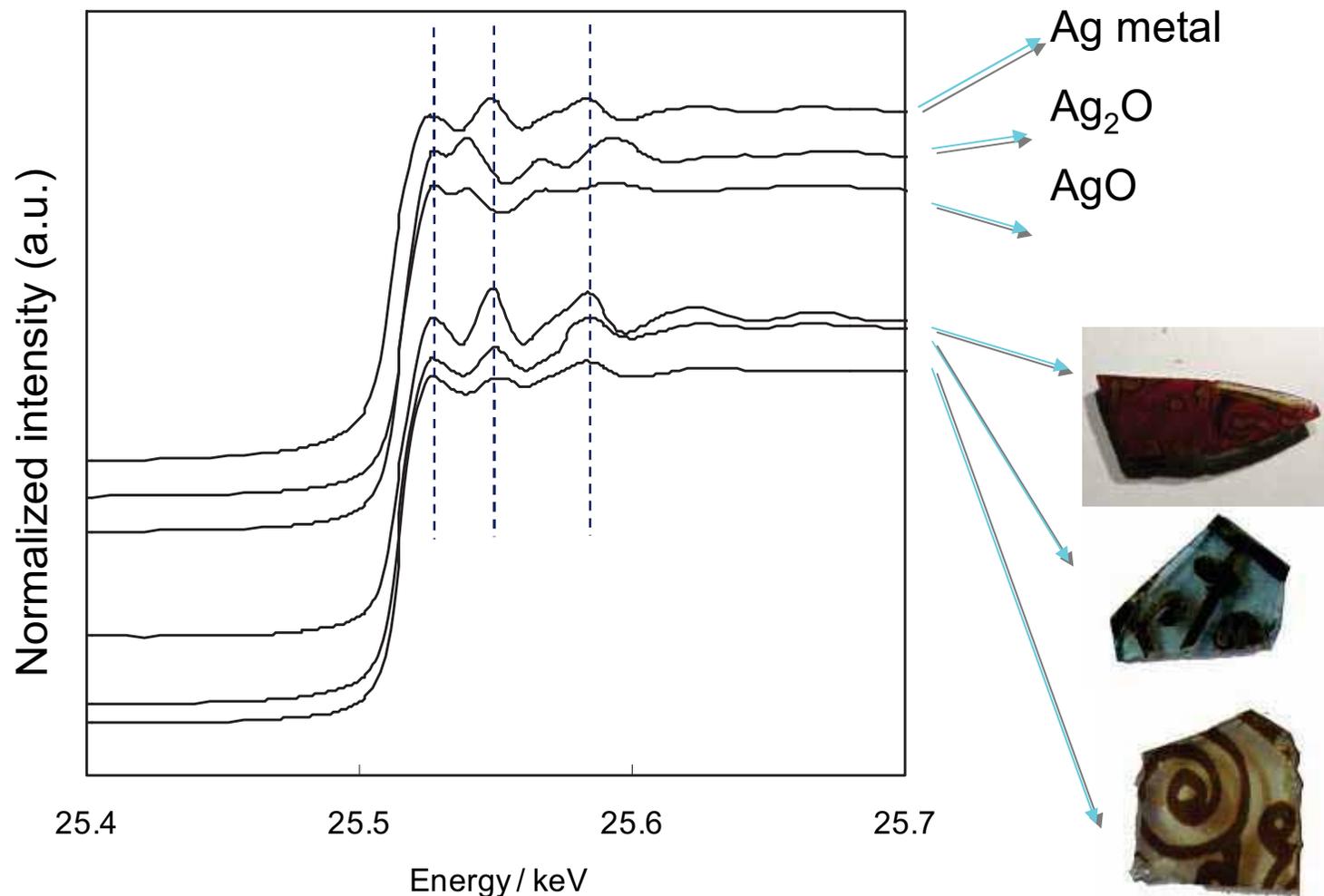
## レーザー彩ガラスの蛍光X線スペクトル

測定装置: OURSTEX 140FA, 励起源: Pd  $K\alpha$ ,  
 管電圧: 40 kV, 管電流: 0.5 mA, 測定時間: 300 s



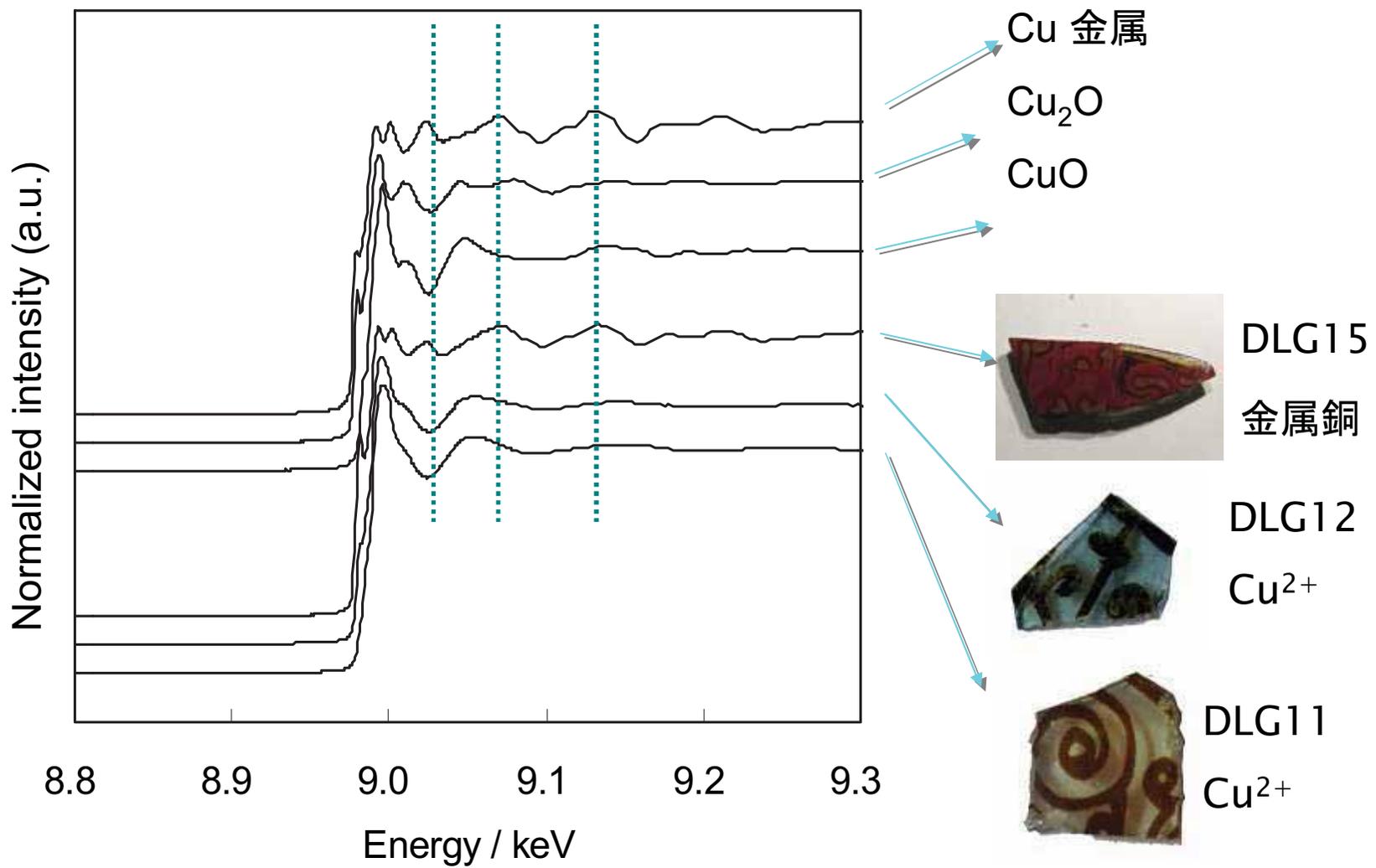
### Ag vs Cu強度比

■, ◆: ラーヤ, ▲: ワーディー・アットウール

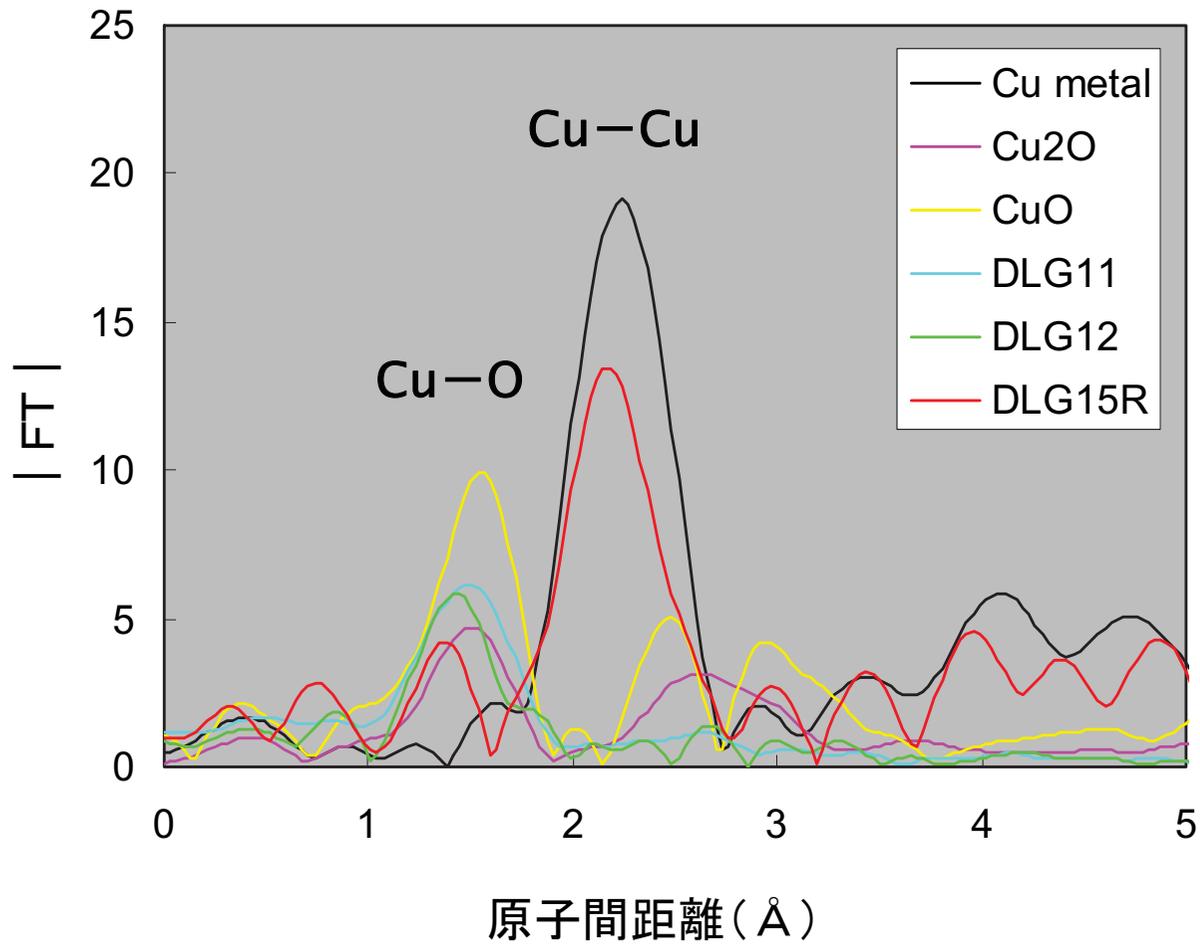


## ラスタカラーガラスのAg K-XAFSスペクトル

赤色・褐色ともに金属Agに  
類似したスペクトル



ラスター彩ガラスのCu K-XAFSスペクトル



Cu K-EXAFSフーリエ変換結果

赤色：金属Cu  
褐色：酸化物



DLG12



DLG11

褐色



DLG15

赤色



阿布・シール南丘陵遺跡出土  
新王国時代の青色彩文土器

# コバルト・ブルーについて

## 古代青色顔料“コバルト・ブルー”

古代エジプトの新王国時代（前15～11C）に作られた人工合成顔料で、土器の装飾に用いられた

先行研究\*

Mgと遷移元素を含む、スピネル型アルミン酸塩

一般式:  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)

XRD

SEM-EDS/WDS



コバルト・ブルー



様々な金属が固溶し格子定数に変化類似した結晶構造の酸化物が存在



遷移金属の詳細な化学状態は不明

目的

放射光XAFS測定により、古代顔料コバルト・ブルー中の遷移金属の化学状態を明らかにする

\* A. J. Shortland, *et al.*: *Archaeometry*, 48, 153 (2006).

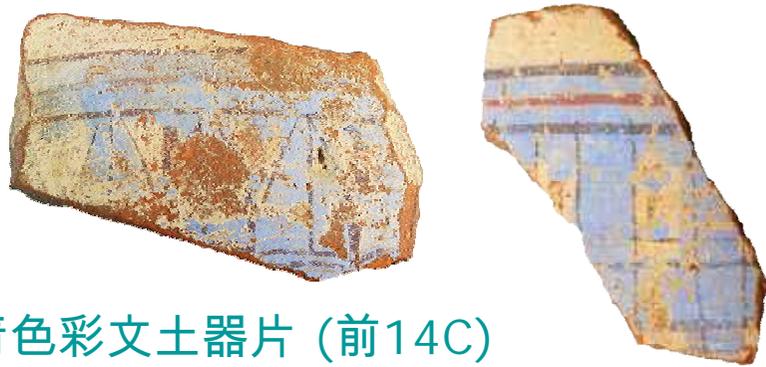
# 実験内容

## 分析試料 (考古資料)

エジプト新王国時代 第18王朝 (前15~13C) の彩文土器およびガラス

### 青色彩文土器

青色彩文部分を非破壊で分析



青色彩文土器片 (前14C)

### 青色ガラス

コアガラス片とガラス製象嵌の青色部分を非破壊で分析



コアガラス片 (前15~13C)

ガラス製象嵌 (前14C中期)

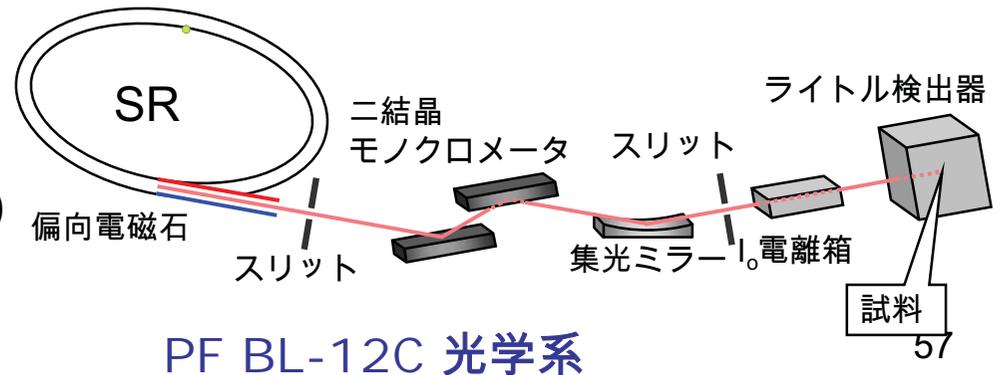
## 測定方法

ビームライン: PF BL-12C

測定元素: Mn, Co, Ni, Zn (K-edge)

測定モード: 透過法 (標準試料)

蛍光法 (実試料)

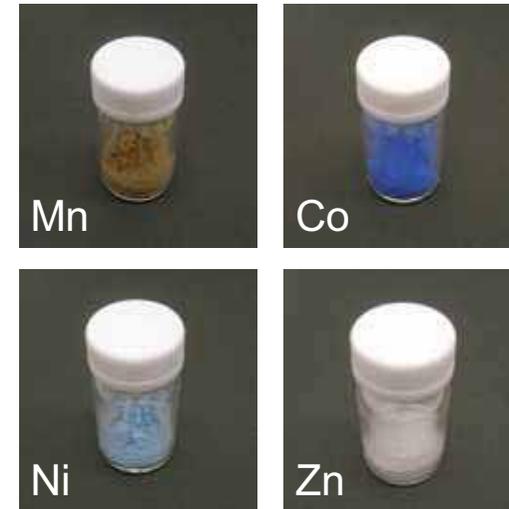


# 実験内容

## 分析試料 (参照物質)

### アルミン酸塩の合成

- 1) 各遷移金属の水酸化物ないし酸化物と水酸化アルミニウムを モル比1:2で混和
- 2) 電気炉にて焼成 (最大温度1200°C, 6時間)
- 3) 急冷後, 希硝酸により不純物を除去
- 4) XRDにより目的物が合成できている事を確認



合成したアルミン酸塩

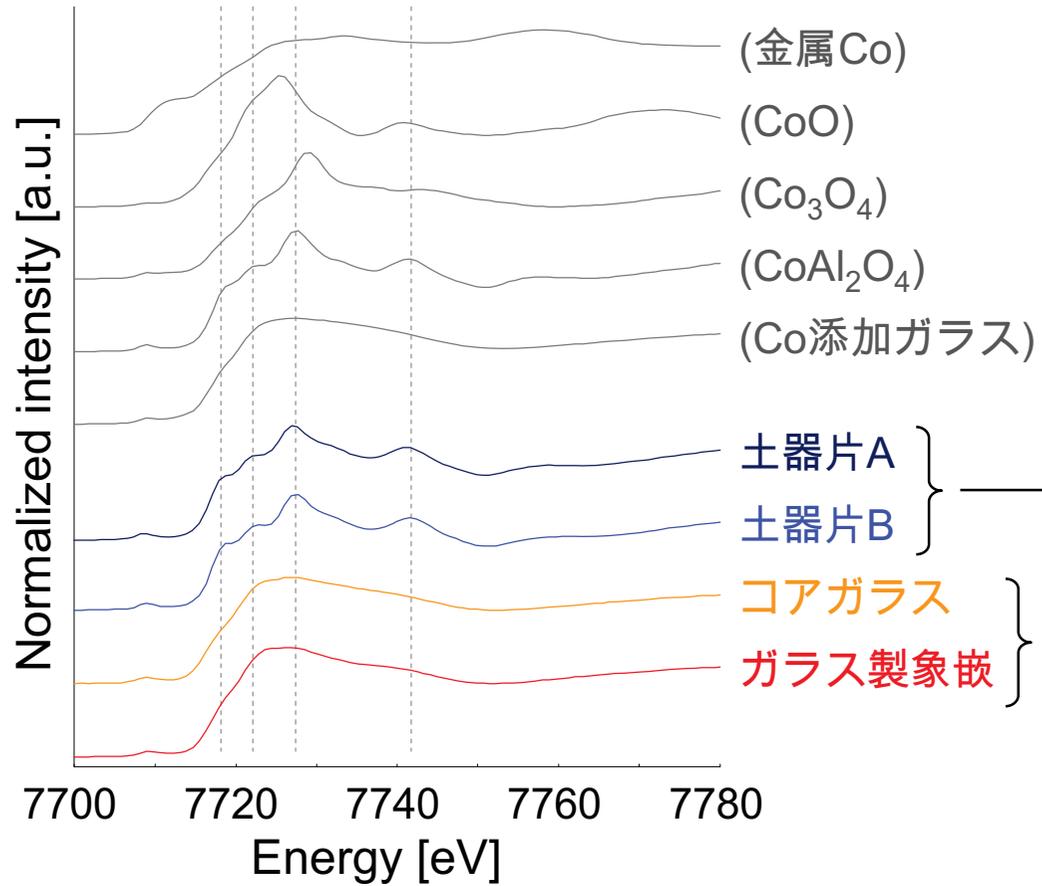
### ガラスの合成

- 1) 焼成後の組成が $\text{SiO}_2$  75 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  25 %となる基部ガラス原料を調製
- 2) 基部ガラス原料に, 遷移金属の一酸化物を0.5 wt%となるよう混和
- 3) 電気炉にて焼成 (最大温度1200°C, 6時間)
- 4) 取り出し後に空冷

合成したこれらの参照物質と考古資料の分析結果を比較し, 化学状態を推定

# 分析結果

## Co K-edge XANES



Co K-edge XANESスペクトルの比較

青色顔料中では  
Coは アルミン酸塩  
(CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)として存在

コバルト・ブルー中の  
Coの化学状態を  
世界で初めて実証

基本的にガラスマトリ  
クス中に溶存

象嵌にはガラス以外の  
不溶成分も？  
⇒ アルミン酸塩？

他の遷移金属 (Mn, Ni, Zn) の K-edge XANESにおいても同様の結果

⇒ 土器顔料コバルト・ブルー中の遷移元素はアルミン酸塩として存在  
ガラス製象嵌中には不溶成分としてアルミン酸塩が残存

# 青色ガラス着色技法の考察



コバルトミョウバン

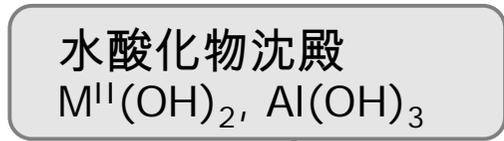


$M^{II}$  : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn

水溶



アルカリ添加



焼成



従來說 添加

添加? 新説



## 従來說: 水酸化物の添加

原料 (ミョウバン) から得た水酸化物沈殿をガラスに添加

## 新説: コバルト・ブルー粉末の添加

ガラスによって製法が異なり, 象嵌では顔料を添加?

# 重鉱物を用いた土器の産地推定

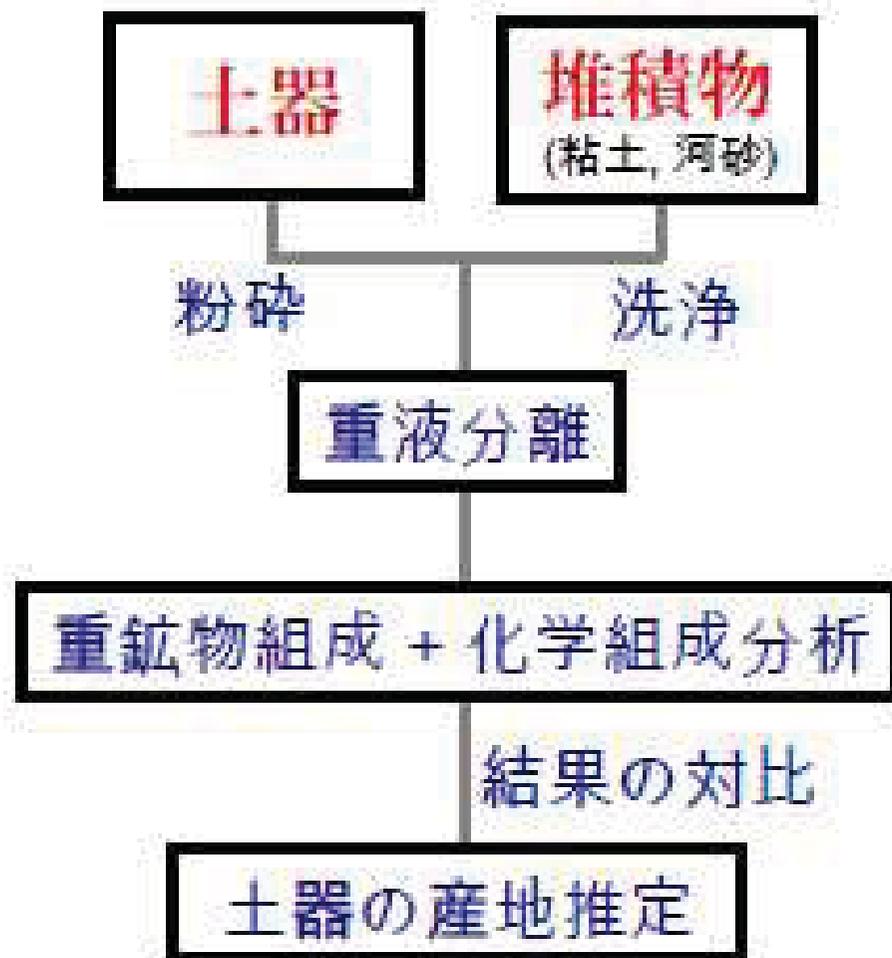
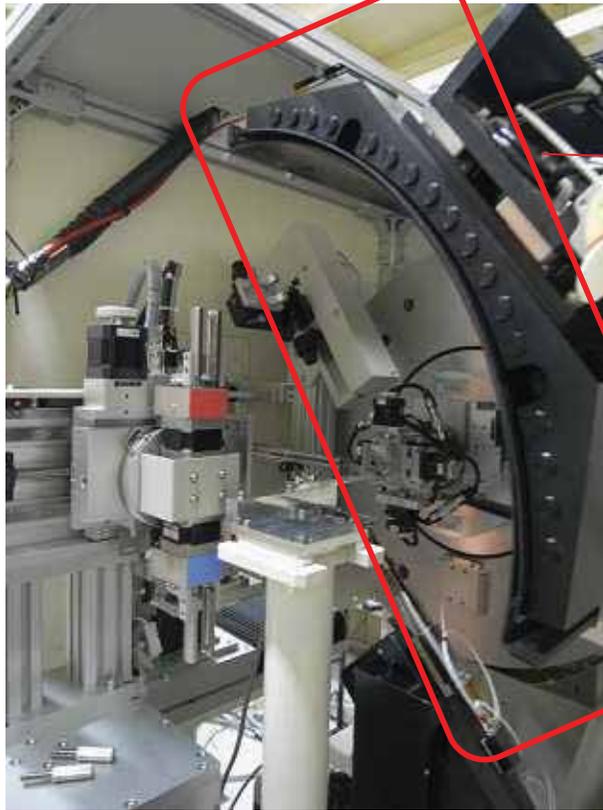


図: 土器中に含まれる重鉱物の顕微鏡写真

- ① 単斜輝石
- ② 角閃石

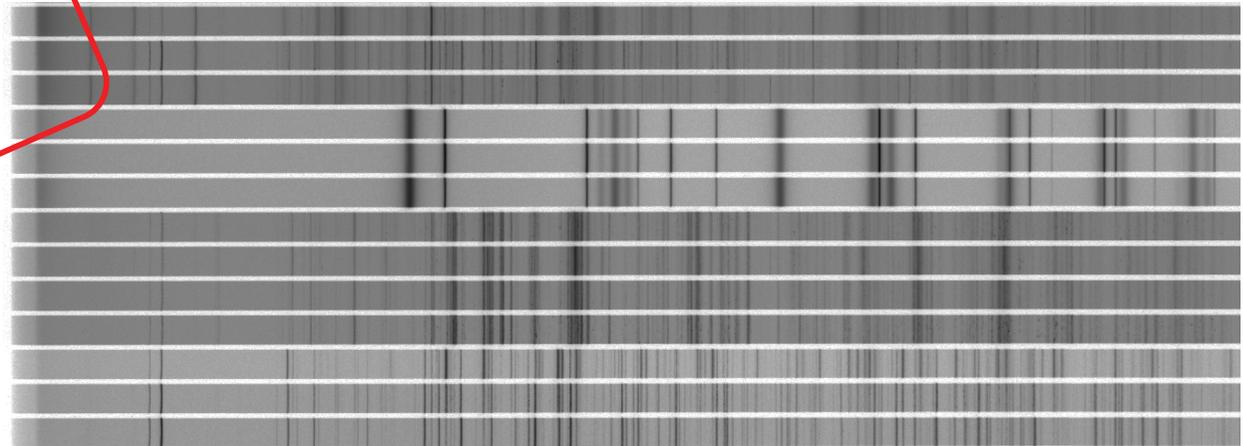
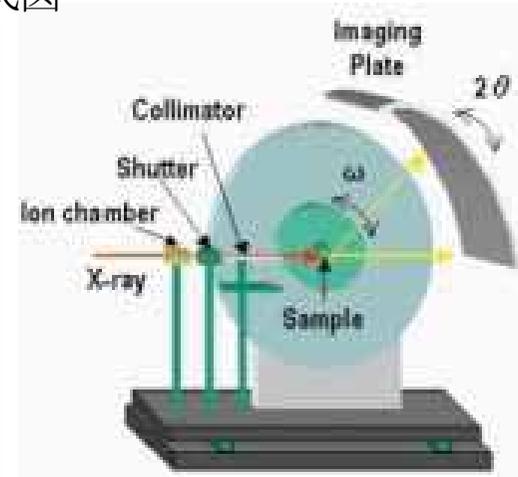
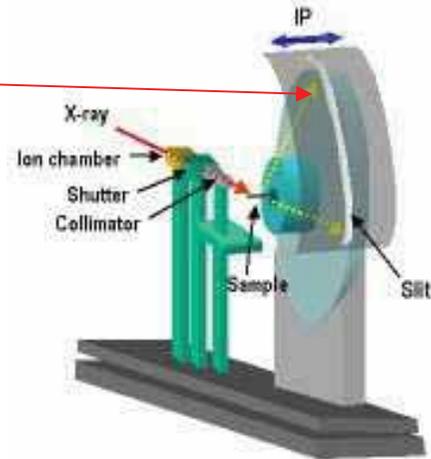
➤ 遺跡周辺の土の重鉱物組成を調べ、土器中の重鉱物組成と比較することで産地を推定<sup>1)</sup>

## SPring-8 大型デバイシェラーカメラ法<sup>1)</sup>による粉末回折データ



大型デバイシェラーカメラ(BL19B2)

大型デバイシェラーカメラの模式図



## 測定結果

- 複数の回折データを1枚のIP上に記録するシステム。
- このカメラは検出器としてイメージングプレート(IP)を $2\theta$ 軸に搭載する
- **1枚のIP上に最大30セット**のデータが測定出来るようになっている

1) E.Nishibori et. al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 2001, A467-468, 1045-1048.