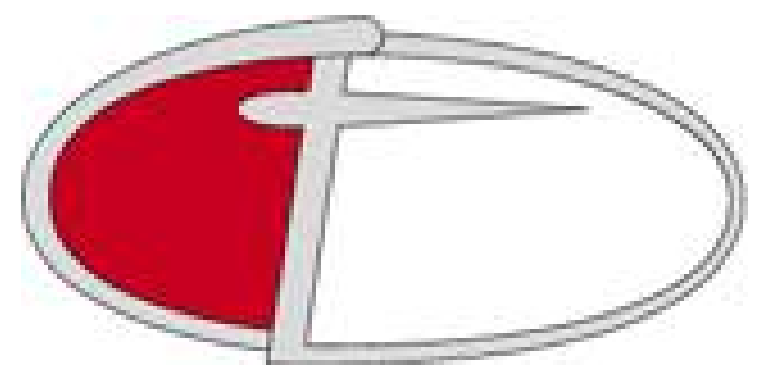


シリアで発掘された古代青色ビーズに対するX線分析

○北原圭祐¹、沼子千弥¹、谷口陽子² 千葉大学¹、筑波大学²



古代青色ビーズとは？

北シリアのテル・エル・ケルク遺跡から発掘され、紀元前5000年程に作られたと推定されている。この古代青色ビーズは、象牙などのアパタイト質材料の表面に人工の青色着色を施されている(Photo. 1-2)。



Photo. 1 古代青色ビーズの外観



Photo. 2 古代青色ビーズ断面

これ以前の時代において、表面のみに青色着色を施した装飾品は見つかっておらず、このビーズは**人類最古の青色着色技術を用いた装飾品**であると位置づけることができる。

同様にアパタイト質で青色に呈色している考古資料に、オドントライトという象の歯の化石がある(Photo. 3)。ここでは、フルオロアパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 中の P^{5+} の一部が Mn^{5+} に置換されることが青色発色の要因と考えられており^[1]、今回の古代青色ビーズも**同様の機構で着色している可能性**が考えられた。

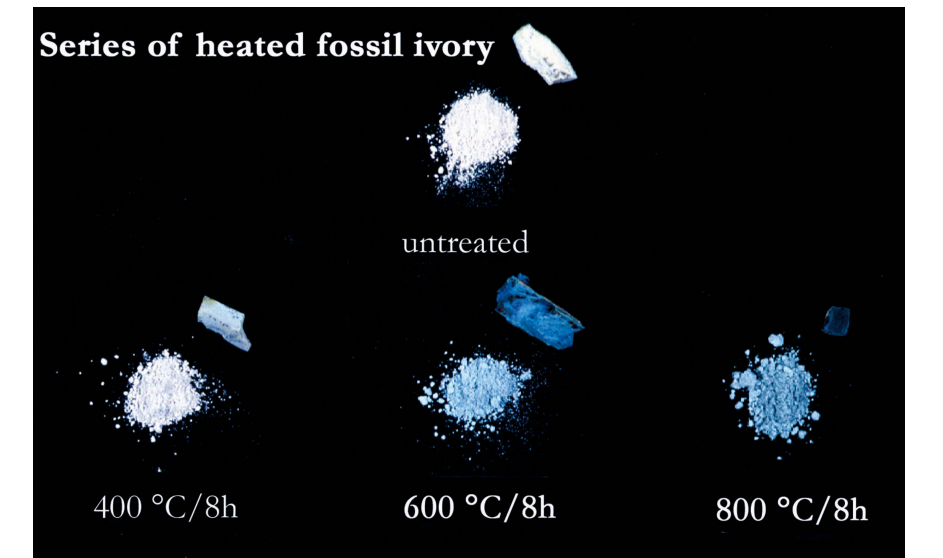


Photo. 3 オドントライトの変色の様子^[1]

本研究の目的

蛍光X線分析やPIXE分析、XAFS法を用いて、古代青色ビーズの着色に関わっている元素の種類とその化学形態を特定する。

[1] INA REICHE, et al., *American Mineralogist*, **86**, 1519-1524. [2] INA REICHE, et al., *Eur. J. Mineral*, **14**, 1069-1073.

合成

Na_3MnO_4

50% NaOHaq に MnO_2 と NaNO_3 を加え、電気炉で $400^\circ\text{C} \cdot 3$ 時間加熱した。

$\text{Ba}_5(\text{P}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)_3\text{F}$

BaCO_3 、 Mn_2O_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NH_4F を均一に混合し、電気炉で $1200^\circ\text{C} \cdot 12$ 時間加熱した。(今回は $x=0.3$ とした)

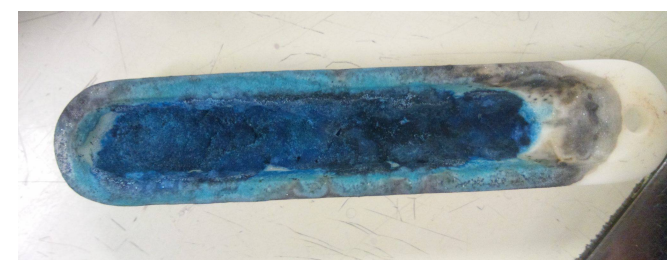


Photo. 4 合成試料の外観
上: Na_3MnO_4 下: $\text{Ba}_5(\text{P}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)_3\text{F}$

測定

蛍光X線分析はSPring-8 BL01Bで行い、古代青色ビーズの着色部分からマトリクス部分にかけて測定点を移動させながら、計24点についてラインスキャンを行った。PIXE測定は、放射線総合医学研究所PIXE分析用加速器システム(PASTA)を用いて、陽子線照射による古代青色ビーズの2次元元素分析を行った。

Mn K-edge XAFS測定は、SPring-8 BL01BとKEK PF BL12C・BL9Aにおいて、19素子SSDとライトル型検出器を用いた蛍光モードで行った。

XAFS測定試料

左記の合成試料、古代青色ビーズ(SB-3)、Manganese blue^{*}、 $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{III})$ 、 $\text{MnO}_2(\text{IV})$ 、 $\text{KMnO}_4(\text{VII})$

^{*}Manganese blue $\text{BaMnO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$ という組成を持つ青色顔料

結果・考察

蛍光X線・PIXE

蛍光X線分析の結果、古代青色ビーズの主成分はCaであり、微量元素としてMn、Fe、Pbが存在することが確認できた。ラインスキャンにより、ビーズの染色部においてMnとFeが多くなるという結果も得られた(Fig.1)。マイクロPIXEで2次元元素分析を行ったところ、Mnの分布は染色部と良い一致を示したのに対し、Feは表面に集中して存在していることがわかった(Fig.2)。

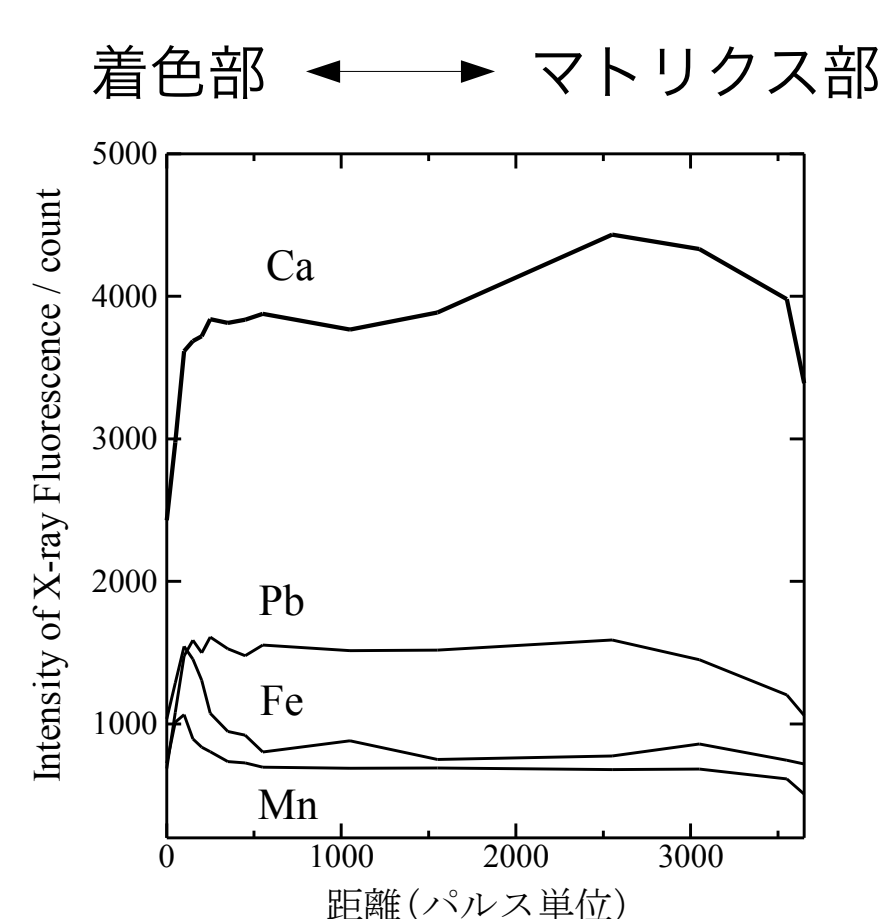


Fig. 1 古代青色ビーズの蛍光X線ラインスキャン

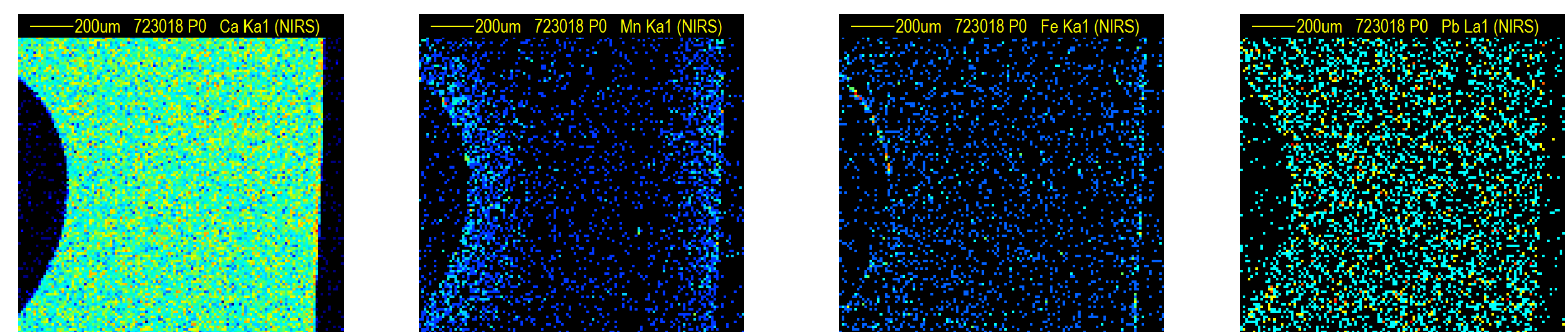


Fig. 2 古代青色ビーズのPIXE 2次元元素分析
左からCa、Mn、Fe、Pb

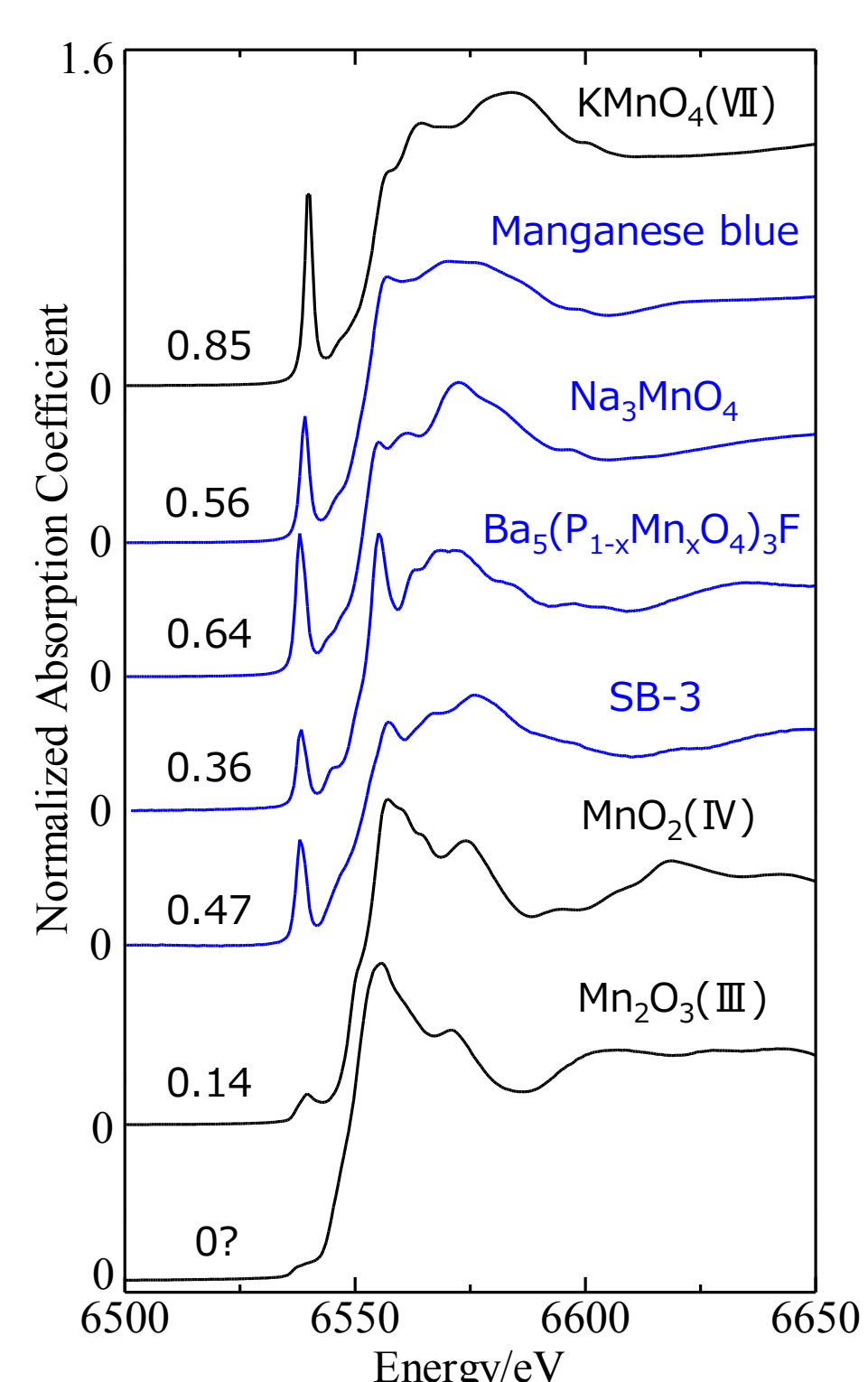


Fig. 3 古代青色ビーズとMn化合物のMn K-edge XANESスペクトル
スペクトル横の数字はグラフ上のプレッジピークの強度

XAFS

Figure 3 に、古代青色ビーズとMn化合物のMn K-edge XANESスペクトルを示す。3d遷移金属のプレッジピークは $1s \rightarrow 3d$ 軌道の電子双極子遷移に起因し、d電子数・配位数・軌道対称性の影響を受ける。特に配位数に関しては、正四面体型の4配位で強いピークが現れ、正八面体型の6配位や正方平面型の4配位ではピークがほぼ現れないことが知られている。

今回測定した古代青色ビーズのプレッジピークは明瞭であるが、強度が KMnO_4 より弱かった。このことから、**正四面体型の4配位環境であるが、その対称性が低下している、もしくはMnの価数が7価より小さくなっていることが考えられた。**

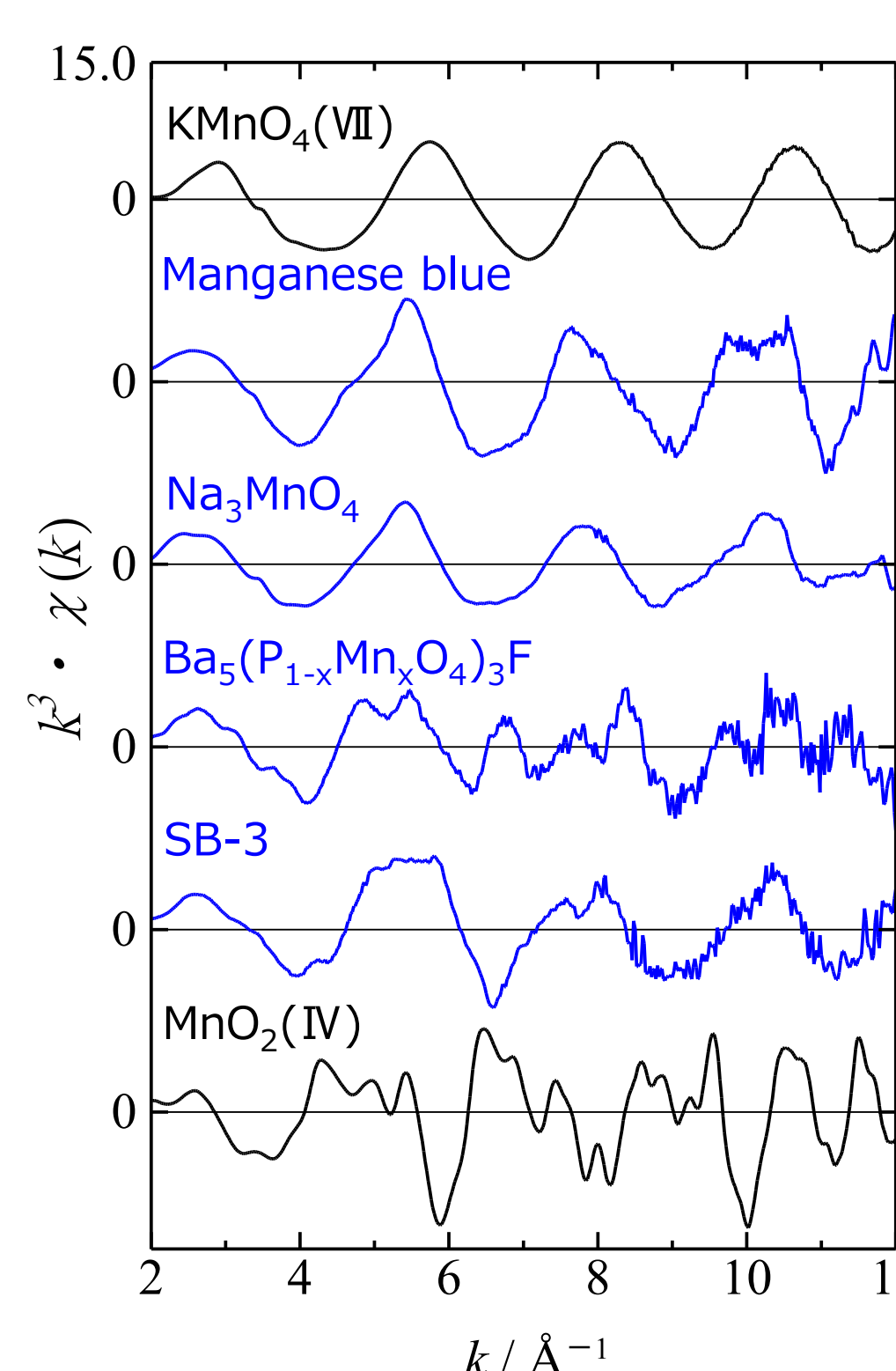


Fig. 4 古代青色ビーズとMn化合物の $k^3 \cdot \chi(k)$ 曲線

古代青色ビーズとMn化合物の $k^3 \cdot \chi(k)$ 曲線を Fig. 4、動径分布関数のMn-Oピークに対して最小二乗カーブフィッティングを行った結果をTable 1に示す。配位数未知の試料については、配位数を4から6まで0.1ずつ増加させ、R factorが最も小さくなったデータを示した。

古代青色ビーズのMn-O距離は1.71Åであり、標準試料とは異なっていたが、Manganese blue等の青色を示す試料のMn-O距離と類似していた。これより、古代青色ビーズと青色を示すMn化合物は似たような局所構造を持っており、 **KMnO_4 と同様の4配位であるが結合距離が少し長くなっていることが示唆された。**

Table 1 Mn-O フィッティングパラメータ

	N	R(Å)	dE	DW	R fact(%)
KMnO_4	4	1.64(1)	11.6	0.065(6)	2.59
Manganese blue	4.0	1.72(1)	8.52	0.059(8)	0.99
Na_3MnO_4	4.0	1.72(1)	7.78	0.084(6)	3.13
$\text{Ba}_5(\text{P}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)_3\text{F}$	4.0	1.69(1)	9.78	0.115(6)	3.77
青色ビーズ	4.0	1.71(1)	7.66	0.068(7)	1.71
MnO_2	6	1.90(1)	8.02	0.081(6)	3.15
Mn_2O_3	4	1.96(1)	9.65	0.058(1)	0.76
	2	2.18(4)		0.075(6)	

まとめ

古代青色ビーズの発色にはMnが関わっている可能性が高く、そのMnは正四面体型の酸素4配位構造を持っている事や、プレッジピークの強度が Mn^{7+} より小さくなっている事から、 **Mn^{5+} の形でアパタイト質の P^{5+} サイトに入っていることが示唆された。** 今後は、より古代青色ビーズに近い材料で青色染色を再現し、それが古代青色ビーズと似た性質を示すかどうかを検討していく。