

考古科学のための分析化学



藤原 学

1972年の高松塚古墳発見から始まった熱狂的な考古学ブームによって、多くの人々が考古学に対して関心を持つようになり、現在においても各地の遺跡発掘現場には見学者が列をなしている。ところが、2000年に起こった宮城県上高森遺跡を始めとする一連の石器捏造事件は、世間に旧石器時代の考古学に対して大いなる不信をいだかせることとなった。それまでは、遺跡発掘などのニュースは直ちに新聞に掲載され、そこで発表されたことがそのまま事実であると思われてきた。しかし、実際は発掘された石器や土器が客観的に科学分析されることなく、ほとんど発掘された土壌の層位によってのみ製作年代が決められていたらしい。これらの情報だけで、古代人の生活や文化にわたるまで論じられてきた。マスコミからの一方的な情報しか知らされていない専門外の我々には、これらのことは想像すらできないことであった。分析化学が考古学へもっと積極的にかかわってもらいたいという要望に対して、分析化学者はどのように応えるべきであろうか。もちろん、考古試料の科学分析にはかなり以前より考古学関連の研究所に所属する研究者を中心に精力的に行われており、既に報告が多数なされている。これらのことを背景として、考古試料を対象とする蛍光X線分析法についての最近の状況を紹介したい。なお、本誌においても、2000年に鈴木¹⁾や早川²⁾による考古学と分析化学のかかわりについての解説があり、また考古試料にも適応できる新しい機器分析法の紹介記事³⁾が掲載されている。さらに、他誌においても多くの研究者による詳細な解説⁴⁾がなされている。

昨夏に第一回X線考古科学国際シンポジウムが分析化学者を中心として早稲田大学で開催された。続いて本年1月には、考古科学国際会議が「新世紀における考古科学」というテーマで奈良文化財研究所により開催された。これらの動きを通して、考古試料を研究対象とする分析化学研究者が徐々に増えつつあると思われる。

ここで、分析化学にとっての考古試料分析の特徴をまとめてみたい。なお、一部には他の一般的な分析試料においても要求される条件を含んでいるが、それらよりも求められる条件が厳しいことが多い。

1 基準物質をそろえることができない。

- 2 再測定が許されないことが多い。
- 3 基本的には非破壊分析であることが要求される(極微量であれば許される場合もあり)。
- 4 試料表面にダメージを与えないことが要求される。
- 5 移動不可能な試料がある。
- 6 試料サイズが一定していない。
- 7 真空下での測定が不可能な場合がある。
- 8 励起源と試料または試料と検出器間の距離や角度などの測定条件を一定にできない。
- 9 混合複雑系の固体試料である場合がほとんどである。
- 10 土壌中または風雨が直接あたる場所に非常に長い期間存在しており、原状を留めておらず表面層の剥離散逸などとともに試料一部が化学変化を起こしている場合がある。
- 11 金属製品、岩石、土器、陶磁器、ガラスおよびそれらの表面に塗布された無機顔料などの無機化合物が中心である。
- 12 マッピングの必要性やダメージの軽減などのために、迅速な測定を要求される。

考古試料としては、生物遺物、土器、石器、ガラス、陶磁器、金属製品、布、紙・印刷物、鉱物・岩石、木製品、絵画などがある。これら素材に彩色のため顔料が添加または塗布されている場合がある。天然および人工の無機顔料が、特に土器・陶磁器・ガラス製品の彩色に用いられている。また、壁・布・紙などに描かれた絵にも多くの無機顔料が使われている。このため、考古試料を分析する際に、無機顔料の定性および定量分析を行う必要がある場合が多い。

無機顔料の分析にはX線を用いた分析法が主流であるが、その中で蛍光X線分析法(XRF)が最も多く用いられている。化学物質の元素分析として優れた手法であるが、軽元素については感度が低く分析が困難である。まず、通常型蛍光X線分析装置においては試料を均一に粉砕し加圧して固化させた後、真空中で乾燥させる。測定も真空中で行われることが多い。これをそのまま考古試料に適用することはできない。まず、大型試料用の測定室が開発されている。また、移動不可能な試料を対象とした装置として、可搬型蛍光X線分析装置が開発された。空気冷却方式の小型小出力X線管球、円筒状分光結晶、ペルチエ素子で冷却される半導体検出器などを採用することで小型化が可能となっている。さらに極微量成分の定量が必要な場合は、シンクロトロン放射光を励起源とした蛍光X線分析法により分析されている。いくつかの例を下記に示したい。

Vazquezら⁵⁾は、アルゼンチンにおけるガラス質の火成岩である黒曜石についてXRF分析(X線源: Mo K α , 50 kV, 25 mA または W K α , 40 kV, 20 mA, 検出器: NaI(Tl)シンチレーションカウンター)を行い、主成分であるシリカおよびアルミナとともに比較的含有量の高いFeと微量成分であるRb, Zr, Sr, Ti, Mnの五つの元素を定量した。サンプル間におけるRb-Sr-Zr定量値の分散の程度はTi-Mn-Feの場合よりも小さく、Rb-Sr-Zrが地球化学的により安定であり、風化や化学変化の影響を受けにくいことを示している。

考古学試料においては非破壊分析であることが強く要求され、その目的のために可搬型XRF分析装置が開発されており、ペルチエ素子で冷却したシリコンドリフト検出器(SDD)などが用いられている。Longoniら⁶⁾は、この可搬型蛍光X線

分析装置を用いて、大気中でエジプトリネンに描かれた絵画に使われた顔料の定性分析を行い良好な結果を得ている。Vittiglio ら⁷⁾は、試料のダメージを軽減するために X 線をスモールビーム化した XRF 分析装置 (X 線源: Mo K α , 60 kV, 1 mA, 検出器: ペルチエ素子で冷却された Si PIN ダイオード検出器, 測定範囲: 250 $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$) によってエジプト王朝およびローマ時代の青銅器の分析を行っている。また、同時に液体窒素で冷却した Si (Li) 半導体検出器を用いた測定も行い、それらの結果を比較している。Leutenegger ら⁸⁾は、装置の改良によって可搬型化した XRF 分析装置 (X 線源: Mo K α , 60 kV, 1 mA, 検出器: SDD, 測定範囲: 250 $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$) を用いて、陶器、絵画および彫刻が施された金色の祭壇を分析している。PIN ダイオード検出器の場合に比べ、ピーク強度は低下するもののエネルギー分解能が著しく向上し、分析には全く問題がなかった。祭壇については、試料を移動することなくその場分析を行ったが、Ag, Cu, Au によるピークが高強度で検出され、新装置の有効性が示されている。Bronk ら⁹⁾は、考古試料用の新しい可搬型蛍光 X 線分析装置を開発した。装置は、空冷の低出力の Mo 管球と SDD、試料のポジショニングを行うための光ダイオードおよび CCD カメラより構成されている。X 線ビーム径は、94 μm であり、検出下限はおよそ $\mu\text{g g}^{-1}$ のオーダーである。顔料である群青の測定を空気中で行ったところ、Si, S によるピークが得られたが、Na, Al によるピークはほとんど検出されなかった。そこで、試料と検出器間に 0.8 l/min の He ガスを吹きつけることによって、Na, Al によるピーク強度を著しく増大させることに成功している。これらのデータの再現性についても全く問題がないと報告されている。

X 線発光の励起源としてシンクロトロン放射光を使用した例も示されている (Spoto らの考古試料を対象とした機器分析法に関する総説¹⁰⁾)。シンクロトロン放射光を用いた場合は、主成分のみならず微量成分まで精度よく定量できることから、産地や年代に関する情報が得られる可能性が一挙に高められるという期待がある。しかし、主成分の定量には他の簡便な分析法で充分であるので、まだ測定例が少なくデータの蓄積も不十分である。そのために、由来の確実な標準となる試料がない場合に、極微量含まれている不純物の分析結果のみによって実際に産地や年代を決定できるかどうかは残念ながらわかっていない。

試料をスキャンさせながら X 線を試料に照射し、蛍光 X 線スペクトルを測定する X 線顕微鏡 (顕微蛍光 X 線分析) が開発されている。新型の X 線集光導管により X 線ビームを 10 μm まで絞り、観察用の CCD カメラを付属させた装置により、絵画や書などの考古試料の元素マッピング分析が行われている。電子線を励起源とする EPMA と比べ、かなりサイズの大い試料まで測定できる、大気中で測定可能なので含水試料でも測定できる、すこし深いところまでの情報を得ることができる、試料に対するダメージが少ないなどの利点を有してい

る。非常に簡便に元素マッピング結果を得ることができることから、今後適用例が増えることが予想されている。

考古試料の科学分析についての研究が、最近になって多数なされるようになってきた。近年の分析機器の進歩により、無機化合物についての情報をほぼ自動的に収集することができ、それらのデータより使用されている顔料などの材料を簡単に推定することができるようになった。しかし、試料の選択ならびに得られた分析結果からの評価に関しては、残念ながら分析化学研究者だけでできることは限られている。今後は、考古学者とさらに密接に連携しなければならないと考えられる。また、考古学としてさらに重要なデータである考古試料の産地や製作年代を決定するためには、主成分の定性よりもそれに含まれる微量成分 (不純物) の定性および定量が必要である。その目的を果たすためには、現在の分析機器を考古試料用にさらに高性能化および高感度化しなければならないであろう。それとともに、さらなるデータの収集と蓄積が図られなければならない。今後これらの分野がさらに発展することを期待したい。

文 献

- 1) 鈴木 稔: *ぶんせき*, **2000**, 88.
- 2) 早川泰弘: *ぶんせき*, **2000**, 652.
- 3) たとえば、海老原 充: *ぶんせき*, **2002**, 387; 河合 潤: *ぶんせき*, **2002**, 324; 平田岳央: *ぶんせき*, **2002**, 152; 中井俊一: *ぶんせき*, **2002**, 108; 早川泰弘: *ぶんせき*, **2001**, 593; 中井 泉: *ぶんせき*, **2001**, 572; 落合周吉: *ぶんせき*, **2001**, 402 など
- 4) たとえば、三浦定俊: *非破壊検査*, **44**, 621 (1995); 齋藤 努: *日本分析センター広報*, **30**, 11 (1997); 朽津信明: *保存科学*, **36**, 91 (1997); 中井 泉: *放射光*, **15**, 234 (2002) など
- 5) C. Vazquez, P. Escola: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **200**, 373 (1995).
- 6) A. Longoni, C. Fiorini, P. Leutenegger, S. Sciuti, G. Fronterotta, L. Struder, P. Lechner: *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*, **409**, 407 (1998).
- 7) G. Vittiglio, K. Janssens, B. Vekemans, F. Adams, A. Oost: *Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 1697 (1999).
- 8) P. Leutenegger, A. Longoni, C. Fiorini, L. Struder, J. Kemmer, P. Lechner, S. Sciuti, R. Cesario: *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*, **439**, 458 (2000).
- 9) H. Bronk, S. Rohrs, A. Bjeoumikhov, N. Langhoff, J. Schmalz, R. Wedell, H.-E. Gorny, A. Herold, U. Waldschlager: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **371**, 307 (2001).
- 10) G. Spoto, A. Torrisi, A. Contino: *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 429 (2000).



藤原 学 (Manabu FUJIWARA)

龍谷大学理工学部物質化学科 (〒520-2194 大津市瀬田大江町横谷 1-5)。大阪大学大学院工学研究科修了。工学博士。

現在の研究テーマ 金属化合物の状態分析。主な著書 “入門 機器分析化学” (三共出版) 趣味 旅行、乱読。

E-mail: fujiwara@rins.ryukoku.ac.jp