

紀元前 5000 年期的人類最初の人造青色着色ビーズの 粉末 X 線回折による成分同定

Structural Characterization of the First Artificial Blue Colored Beads from the Neolithic Site by Powder Diffraction

谷口 陽子^a, 島津 美子^b, 沼子 千弥^c, 藤澤 明^b, 竹村 モモ子^d
Yoko Taniguchi^a, Yoshiko Shimadzu^b, Chiya Numako^c, Akira Fujisawa^b, Momoko Takemura^d

^a筑波大学, ^b(独)国立文化財機構東京文化財研究所, ^c千葉大学, ^d(財)高輝度光科学研究センター
^aUniversity of Tsukuba, ^bNRICPT, ^cChiba University, ^dJASRI

北シリアのテル・エル・ケルク遺跡から出土した紀元前 5500~5000 年の青色ビーズを対象として、その発色機構の解明のための結晶構造の分析を試みた。この考古資料は、人類最古の人造に着色した物質と考えられるものであり、動物の歯牙のようなテクスチャを持つ物質を原料として、ビーズ状に成形加工し、穿孔したのちに、特殊な方法を用いて外表面を着色したものと考えられる。XRD を用いた分析結果として、ビーズ 2 点に関しては外側の青色部と内部の白色部での成分差異が見出されず、すべて Fuluorapatite に帰属するピークが検出された。発色機構に寄与すると考えられる結晶構造は検出することができなかった。

キーワード： 青色ビーズ、アパタイト、発色機構、粉末 X 線回折

背景と研究目的：

先史時代から、人類は、ラピスラズリ・アズライト・マラカイト・蛇紋岩・ヒスイといった青色・緑色の物質を極めて貴重なものとして扱い、装飾品の原材料として広く交易対象としてきた。

今回分析対象とする考古資料は、北シリアのテル・エル・ケルク遺跡から出土した紀元前 5500~5000 年（土器新石器時代）の青色ビーズ（図 1、2）である。この青色ビーズは、動物の歯牙などの象牙のようなテクスチャを持つアパタイト物質を原料として、ビーズ状に成形加工し、穿孔したのちに、特殊な方法を用いて青色に着色したものと考えられる。これより古い時代の青色ビーズがすべて天然鉱物由来のものであったのに対して、この青色ビーズは、なんらかの人工的な発色技術を用いて人類が初めて作り出した青色物質として位置付けることができ、考古学的・技術的に極めて重要である。

宝飾品産業において被熱などにより着色する技術は現在も行われていることであるが、紀元前 5000 年にそのような技術、あるいはそれ以上の技術が存在したことは大きな驚きである。この時代の西アジアは、冶金技術が登場する前段階にあり、熱を用いて物質を加工する技術（パイロテクノロジー）による着色技術を解明できるとすれば、技術史に一石を投じることになる。

しかし、それがどのような材料によっていかなる方法で青色に着色されたかについては、現在までのところ全く明らかにされていない。青色の呈色に際して、被熱の影響があるのかどうか、青色に起因する物質が形成されているのかも不明である。出土しているビーズの量が非常に少なく、分析に供することが可能な試料量が限定的であることが、通常の実験手法により詳細を明らかにすることを困難にしている。

これまで申請者らは、FTIR、XRF、XRD、SEM を用いて、この青色ビーズの基礎的な化学的特性について研究を行った。SEM による断面観察により、ビーズのマトリクスは、象牙のような年輪状の線と直径 1 μ m 程度の孔が規則的に並んだ組織をもつフルオロアパタイト [Fluorapatite Ca₅(PO₄)₃F] であること、青色部分と白色部分の間には形態的な差異は認められないことがわかった[1]。

また、実験室系の XRD によっても青色部分と白色部分の差異を検出できず、青色の起源となりうる物質や元素を特定することもできなかった。この原因としては実験室装置の感度が低いこと、または青色を呈色する物質の結晶性が低いことの両方の可能性が考えられた。そこで、本申請では、このシリアで発掘された青色ビーズに含まれる青色の着色成分の同定と結晶性の評価を行う

ことを目的に、高輝度でコヒーレントな SPring-8 放射光を用いた XRD 測定を行った。また同時に、シリアの土器新石器時代の層から出土したイノシシ牙に、マンガン・鉄・銅・カルシウム・ナトリウムを添加して焼成し、青色の呈色を得た試料の XRD 測定も行った。出土ビーズとの比較により、当時の青色呈色発現技術に関する情報を取得することを目的として分析を行った。

実験：

測定試料として、テル・エル・ケルク遺跡から出土したビーズ 3 点（それぞれ青色、白色部分）、（図 1、2）再現実験により青色に着色した遺跡出土のイノシシ牙試料（青色、白色部分）から微量の粉末を採取し、 $\phi 0.2\text{mm}$ のリンデマンガラス製キャピラリーに充填した状態で、そのまま BL19B2 に既設の大型デバイセラーカメラによる X 線回折測定を行った。入射 X 線エネルギーは $18\text{keV}(0.689\text{\AA})$ である。試料を構成する微量成分、低結晶性成分に対しても同定が行えるように、各試料について測定時間を 90 分とし、S/N 比の高い回折プロファイルを得た。



図 1. テル・エル・ケルク遺跡出土の青色ビーズ（左からビーズ 1,2,3）

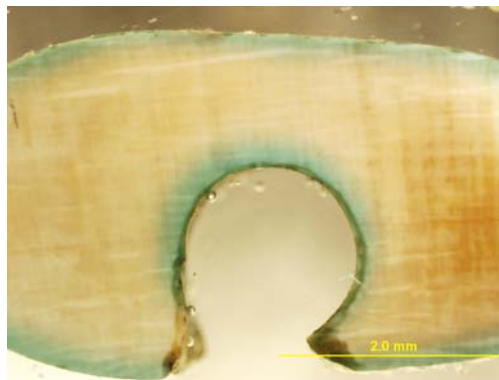


図 2. ビーズ 3 の断面実体顕微鏡写真

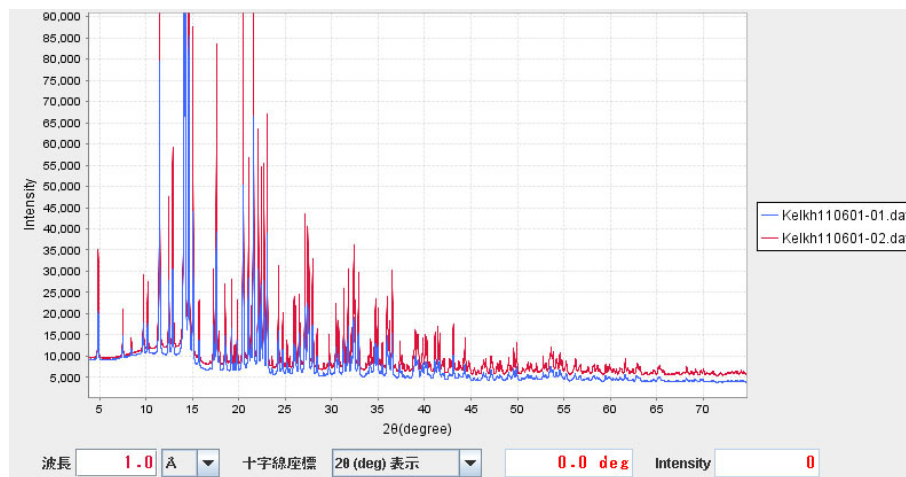


図 3. ビーズ 1 の青色・白色部分の XRD プロファイル比較

結果および考察：

粉末解析ソフト PDXL（リガク）により結晶同定解析と結晶子サイズ評価を行った。結果は以下の通りである。

1. ビーズ 1 は青色、白色ともに **Fuluorapatite** と同定され、そのほかの不純物ピークは見出されなかった。青色、白色部に差異は見られなかった。(図 3)

2. ビーズ 2 も青色、白色ともに **Fuluorapatite** と同定された。青色、白色共に同じ位置に不純物と思われる未同定ピークが 2 本見られた。

3. ビーズ 3 青色部は **Fluorapatite** と同定され、そのほかの不純物ピークは見出されなかった。白色部については試料の問題から回折パターンを得ることができなかった。

4. 遺跡出土のイノシシ牙を用いた再現試料では、青色部、白色部ともに主成分 **Hydroxylapatite** 以外に塩化ナトリウム(**Halite**)が検出された。ほかに白色部で **Calcite**、青色部で硝酸ナトリウムが同定された。再現試料においても、青色部の発色機構に関わると考えられるピークは検出されなかった。

結果として、ビーズ 1 と 2 に関しては青色部と白色部での成分差異が見出されず、すべて **Fuluorapatite** に帰属するピークが検出された (図 3)

Halder-Wagner 法により結晶子サイズ評価を行い、青色部と白色部を比較したところ、(h00)面法線方向についてビーズ 1 で 14%、再現試料で 6%、青色部の結晶子サイズが増加していることが判明した。これは熱処理による結晶成長の結果ととらえることができると思われる。

実験室レベルで実施した XRD 測定結果と、本測定結果に齟齬は見られない結果が得られたものの、本測定でも、発色機構に関与すると考えられるデータは得られなかった。

今後の課題：

白色のビーズマトリクス部分と、青色着色部分で結晶物質については差がないという結論が得られた。XRD 測定と並行して BL01B1 において XAFS 測定を行い(2011A1073)、青色表面に濃度が高い Mn 元素に着目して状態解析も行っているが、まだ十分な結果は得られていない。他にも Fe、Pb 等の金属元素についても状態の解析が必要であり、今後さらに XAFS 測定を追加実施することで青色発色機構の解明へ結び付けたい。

参考文献：

[1] Y. Taniguchi, Y. Hirao, Y. Shimadzu, A. Tsuneki, *Studies in Conservation*, **47**, 175-183 (2002).