

土器新石器時代テル・エル・ケルク遺跡(シリア)出土の
XAFS によるアパタイト製青色ビーズの発色機構の解析
XAFS Analysis on Colouring Mechanisms of Blue Apatite Beads Recovered
from Tell el-Kerkh, Syria (Pottery Neolithic Period)

谷口 陽子^a, 島津 美子^b, 沼子 千弥^c, 北原 圭祐^c
Yoko Taniguchi^a, Yoshiko Shimadzu^b, Chiya Numako^c, Keisuke Kitahara^c

^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
^aUniversity of Tsukuba, ^bNRICPT, ^cChiba University

テル・エル・ケルク遺跡の土器新石器時代中葉から後葉(6,500~5,800 cal BCⁱ)の層から出土した青色ビーズ3点を対象に、その発色機構を明らかにするため XAFS 測定を行った。ビーズの基材は生物由来のフルオロアパタイトであり、青色の発色にはMnが関与していることを確認した。ビーズの青色と白色部分、標準試料、Mnを添加したCa系、Ba系の合成試料について、Mn K-edgeのXAFSスペクトル(蛍光法、19素子SSD)を比較検討した結果、青色部分のMn周辺環境はBa系アパタイト化合物中のMn⁵⁺と同様であり、白色部分については、Mn³⁺に近い状態であろうと推察することができた。

キーワード: アパタイト、Mn⁵⁺、青色、XAFS、土器新石器、シリア、ビーズ

背景と研究目的:

シリア北西部のテル・エル・ケルク遺跡から出土しているビーズの中に、表面が青色で内部が白色の一群が存在する。これらのビーズは、土器新石器時代中葉から後葉のRouj 2c, 2d期(6,500~5,800 cal BC)の層に限定されて出土し、ほとんどが覆土出土であるものの、中には住居址の覆土から出土した例(SB02)や、乳児の埋葬人骨に伴って副葬品として出土した例もある。後者は100点以上の蛇紋岩製等のビーズとともに5点ほどの青色ビーズが出土したものである。

これらは、成形加工、穿孔したのちに、なんらかの方法を用いて着色したものと考えられ、トルコ石に似た青緑色の発色とガラスのような光沢が特徴的である。それまでの青色・緑色の物質がすべて天然鉱物由来のものであったのに対して、この外面のみ青色のビーズは、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づけることができ、考古学的・技術史的に極めて重要なものと考えられる。しかし、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、現在までのところ充分明らかにされていない。発色に際して、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。テル・エル・ケルク遺跡以外にも、北シリアやトルコを中心に同様のビーズが出土しており、ある特定のビーズ製作の拠点で製作されて、交易によって周辺各地に搬入されたものと考えられている。

今回分析の対象としたのは、そのうちの3点(SB01, SB02, SB03)である。明確な製作地が明らかではない出土遺物の製作技術解析においては、同一カテゴリーに属すると思われる複数の資料について分析し、ある特定の技術を対象としていることを確認する必要があるため、今回はテル・エル・ケルク遺跡から出土した複数のビーズのうち、3点(SB01, SB02, SB03)を分析し、何らかの共通点があるかどうかについても確認することとした。

これらのビーズは、青水色の外見からトルコ石製として分類されてきたが、発表者らは内部が白色であるために異なる素材ではないかという疑問をもち分析を行ってきた。以前のラボにおける分析では、表面のXRF分析、粉末XRD、FTIR、可視分光スペクトル分析、断面のSEM観察等を行っており、その結果、歯牙などの生物由来のテクスチャを示すフルオールアパタイトあるいはハイドロキシアパタイトを基材としたものであり、青色の表面には、FeあるいはMnがより多く含まれていることから(Mn濃度は0.13-0.22wt% (as oxide))、どちらかが発色機構に寄与しているのではないかと想定した[1]。マトリクスのリン酸カルシウム以外に、共存元素としてK, Mg, Al, Si, K, Tiが多く検出されており、着色部の中でも色の濃淡や不純物の混入がみられた。

アパタイト製の青い物質としては、化石化したマストドン(オドントライト)を用いた工芸品が中世ヨーロッパに知られており、PIXE-PIGE、TEM、XANES 等を用いた Reiche らによる一連の研究により、歯牙が化石化するに伴い、 Mn^{2+} イオンがアパタイトの P^{5+} のサイトに取り込まれ、およそ $600^{\circ}C$ で焼成することにより Mn^{5+} へ変化し、発色しているのではないかと推察されている[2,3,4]。筆者らは、Mn、Fe と青色部分の相関を検討するために、放射線医学総合研究所 PIXE 分析装置(PASTA)のマイクロビームスキヤニング PIXE ラインを用いて μ PIXE 分析によるマッピングを行い、Fe が埋没環境によるコンタミネーションに由来するものであり、青色は Mn の分布と相関していることを確認した。

また、BL19B2(課題番号 2011A1707)にて出土ビーズの青色部分と白色部分が両方ともフルオロアパタイト[Fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3F$]であり、青色の発色に関わる結晶構造の変化が認められないことを確認した[5]。さらに、BL01B1(課題番号 2011A1073)にて、出土ビーズの青色部分(厚さ約 $100\mu m$ 程度)と白色部分について Mn-K(6539eV)と Fe-K(7113eV)吸収端の XANES 測定を行い、化学的に不安定だと考えられる Mn^{5+} が青色の発色に関与しているのかどうか、どのような構造となっているのかの検討を試みたが、装置の不具合により、明確なスペクトルを取得することができなかった。

実験：

そこで、改めて青色ビーズ 3 点に対して、青色の発色に強く関与している Mn が深さ方向にどのような状態で存在するのかを明らかにするために、ビーズ断面の Mn K-edge XAFS スペクトルを取得し、解析を行った。

試料：

比較参考試料として、 $KMnO_4$ (VII)、 K_2MnO_4 水溶液、 MnO_2 (IV)、 $BaMnO_4$ 、 Na_3MnO_4 、Eosphorite(II、リン酸塩)、Rhodocrosite(II、炭酸塩)、Piemontite(III)、また、マンガング青：Manganese blue (Barium manganate sulfate ($xBaSO_4 \cdot yBaMnO_4$))を測定した。Manganese blue は、1907 年に合成が成功し、90 年代まで利用されてきた青色顔料である。先行研究からも XRD の回折パターンからも、主に硫酸バリウムであり、一部のみが Mn に置き換わった構造になっていると考えられ、Mn の状態については EPR 等を用いた構造解析により、5 価の状態となっていることが確認されている[6]。

実験室で焼成条件を変えて ($600^{\circ}C$ 、 $1200^{\circ}C$)再現を行った各種のフルオロアパタイト (FAP) を基材とした合成試料についても同様に測定した。Ca 系 FAP に P に対して添加量を変えて Mn (1, 2, 4%) を加えたものと、Ba 系 FAP に Mn (1, 20, 50, 100%) を添加したものを同条件で測定した。Ba 系と比較し、Ca 系 FAP にはその結晶構造に起因して高濃度の Mn を添加することができなかったが、出土した青色ビーズに含有される Mn 濃度は 1%以下であることから[1]、比較試料として問題がないものとする。

表 1. XAFS 測定に用いた試料一覧

試料名	試料詳細	分析時の形状	色	Mn の価数
出土ビーズ (fluorapatite) SB01, SB02, SB03	$Ca_5(PO_4)_3F$	断面・固体	青/白	
過マンガン酸カリウム	$KMnO_4$	粉末	濃赤紫色	VII
マンガン酸ジカリウム	K_2MnO_4	溶液	濃緑	VI
二酸化マンガン	MnO_2	粉末	黒	IV
マンガン酸バリウム	$BaMnO_4$	粉末	濃緑	VI
マンガン(V)酸ナトリウム	Na_3MnO_4	粉末	藍色	V
Eosphorite	$MnAl(PO_4)(OH)_2 \cdot H_2O$	固体	ピンク	II
Rhodocrosite	$MnCO_3$	固体	ピンク	II
Piemontite	$Ca_2(Al, Mn^{3+}, Fe^{3+})_3(SiO_4)$	固体	赤紫	III
マンガング青 (Manganese blue)	$xBaSO_4 \cdot yBaMnO_4$	粉末	青	V
Ca-FAP-Mn 1% ($1200^{\circ}C$)	$Ca_5(P_{1-x}Mn_xO_4)_3F$	固体	青緑	
Ca-FAP-Mn 2% ($1200^{\circ}C$)	$Ca_5(P_{1-x}Mn_xO_4)_3F$	固体	青みがかった灰色	

Ca-FAP-Mn 4% (600°C)	$\text{Ca}_5(\text{P}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)_3\text{F}$	固体	青みがかった灰色	
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mn}1\%$ (1200°C)	$\text{Ca}_3(\text{P}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)_2$	固体	青みがかった灰色	
Ba-FAP-Mn 1% (1200°C)	$\text{Ba}_5(\text{P}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)_3\text{F}$	固体	水色	
Ba-FAP-Mn 20% (1200°C)	$\text{Ba}_5(\text{P}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)_3\text{F}$	固体	藍色	
Ba-FAP-Mn 50% (1200°C)	$\text{Ba}_5(\text{P}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)_3\text{F}$	固体	藍色	
Ba-FAP-Mn 100% (1200°C)	$\text{Ba}_5(\text{P}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)_3\text{F}$	固体	緑色	
Ba-FAP-Mn 20%(600 °C)	$\text{Ba}_5(\text{P}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)_3\text{F}$	固体	灰青	

実験条件：BL14B2

青色に着色している部分は、明確な層をもって色がついているのではなく、白色部から徐々に青色が濃くなっていく傾向を示している。入射ビームサイズは、BL14B2にて良好な S/B、S/N でスペクトルを得られる状態で、高さ 60 μm x 幅 1,000 μm 程度に絞って着色部分のスペクトルを取得した。出土ビーズについては、1 時間~1.5 時間測定を行い、標準試料については、各 15 分ずつ測定を行った。測定は、Mn K-edge(6539 eV、測定範囲 6520-6610 eV)、蛍光法で、検出器は 19SSD を用いた。

結果および考察：

青色を示す試料の XANES スペクトルを比較したところ、青色ビーズ、Manganese blue はほぼ同じスペクトルであることがわかった(図 1)。つまり、青色ビーズの Mn 周辺環境は Ba 系アパタイト化合物中の Mn^{5+} と同様であるという、新たな証拠を得ることができた。

XANES については、出土ビーズ(SB01, 02, 03)3 点の青色部分の Mn の状態に差が見られなかった(図 2)。すなわち、ビーズ 3 点の青色は、すべてその発色機構がきわめて類似したものであると結論づけることができる。したがって、土器新石器時代のアパタイトを用いた青色ビーズ生産は、ある一定の方法によって行われていたのではないかと考えられる。

また、青色部分と白色部分の Mn の状態についても比較を行った。白色部に含まれる Mn は濃度が低かったため、スペクトル形状からの周辺環境の特定は困難であったが、大まかなエッジの位置から青色部とは Mn の価数が異なっており、Eosphorite(Mn^{2+})よりも高エネルギー側にシフトしている様子が明らかである。Piemontite(Mn^{3+})との大まかなエッジの比較から、白色部に含まれる Mn の価数はおそらく 3 価に近いということを推察することができた(図 1、図 3)。

また、1200°C で焼成した Ba 系アパタイト化合物において、Mn の添加量を 1%、20%、50%、100% と変化して合成したもののスペクトルを比較したところ(図 4)、殆ど差異が認められず、むしろ 600°C で焼成したものは 1200°C と異なるスペクトルを示した。すなわち、Mn が反応するのに十分な熱量を加えた系においては、Mn 状態は Mn 添加量に依存しないと考えられる[7]。

次に、Mn を添加して合成したアパタイトとのスペクトルを比較してみると、Ba 系アパタイト化合物(600°C 焼成・Mn20%)のスペクトルは、出土ビーズ青色部や他のマンガン標準試料と完全に一致せず、 Mn^{5+} と低酸化数のマンガン化合物の混合状態であると考えられた(図 5)。Ca 系アパタイト化合物については、Ca-FAP-Mn2%(1200°C)を除くすべてが相互に類似したスペクトルを示したが、出土ビーズ青色部のスペクトルとは似たものではなかった。1200°C Mn2%と $\text{Ca}_3(\text{P}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)_2$ のスペクトルには 3 価の Mn と同じ位置にピークが見られた(図 6)。この原因として、合成のための原料である Mn_2O_3 が残存しているか、あるいは目的としていなかった別の 3 価化合物が生成している可能性が示唆される。

図 7 に示すように、出土青色ビーズ、1200°C 焼成 Ba 系アパタイト化合物、Manganese blue の 3 つはほぼ同じスペクトルであることを確認することができた。図 8 に、出土青色ビーズと Mn 化合物の Mn K-edge XANES スペクトルを示す。3d 遷移金属のプレエッジピークは 1s→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。とく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。

今回測定した出土青色ビーズのプレエッジピークは明瞭であるが、強度が KMnO_4 より弱かった。すなわち、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。

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であろうことが示唆された。

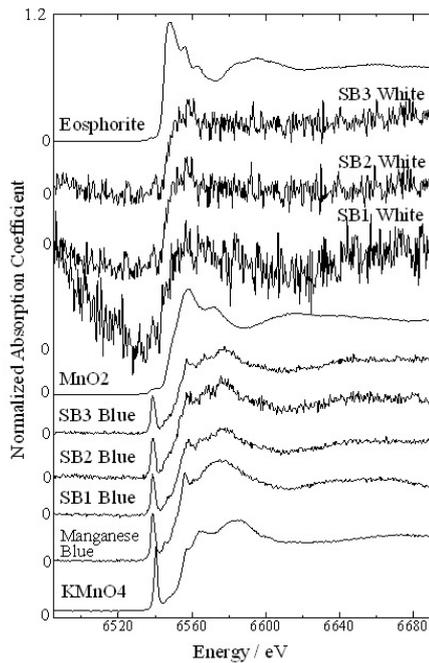


図 1. 出土ビーズ(SB01, 02, 03)の青色/白色部分と含 Mn 参照試料の XAFS スペクトル

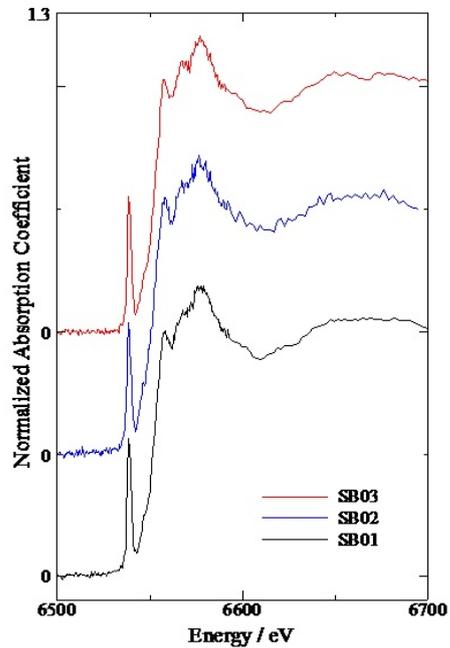


図 2. 出土ビーズ(SB01, 02, 03)青色部分の XAFS スペクトルの比較

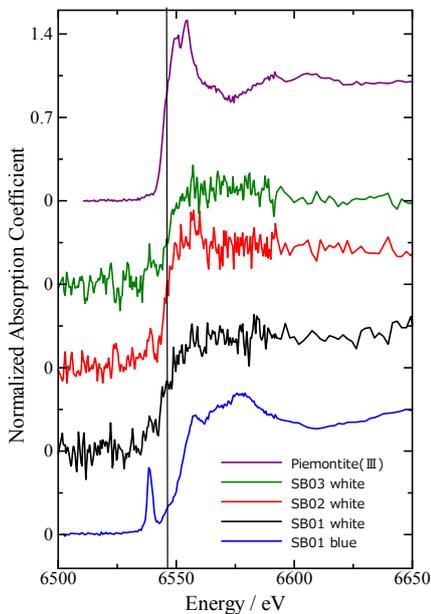


図 3. 出土ビーズ白色部 (SB01, 02, 03) と Piemontite(III)の XAFS スペクトルの比較

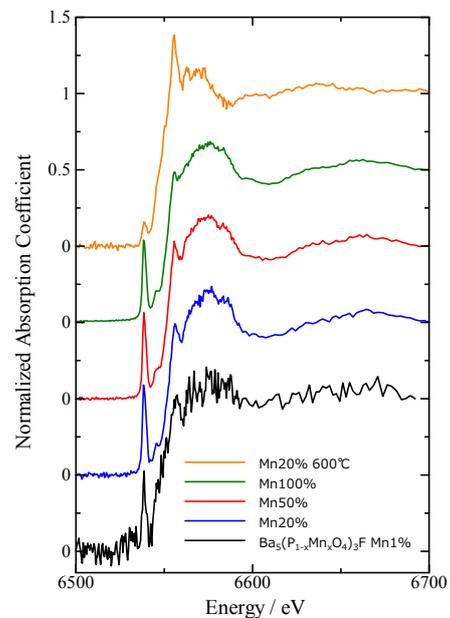


図 4. Mn 添加量を変え 1200°C と 600°C で焼成した Ba 系アパタイトの XAFS スペクトルの比較 (Mn20% 600°C 以外は 1200°C にて焼成)

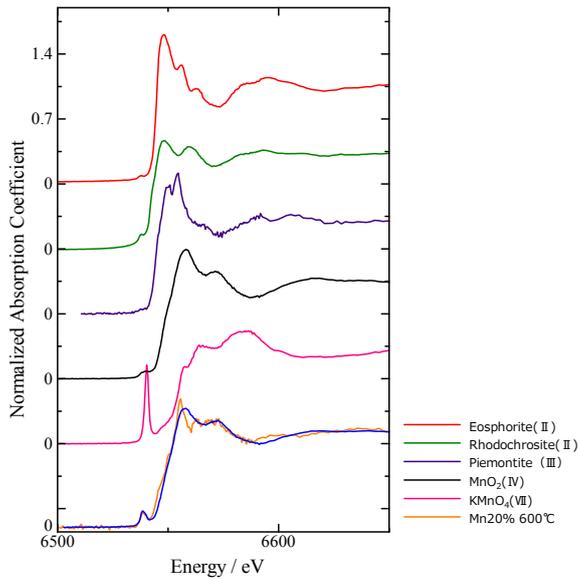


図 5. 合成した Ba 系アパタイト [Mn20%: Ba-FAP-Mn 20%(600 °C)] と標準参照試料との XAFS スペクトルの比較、MnO₂(IV)とのフィッティング

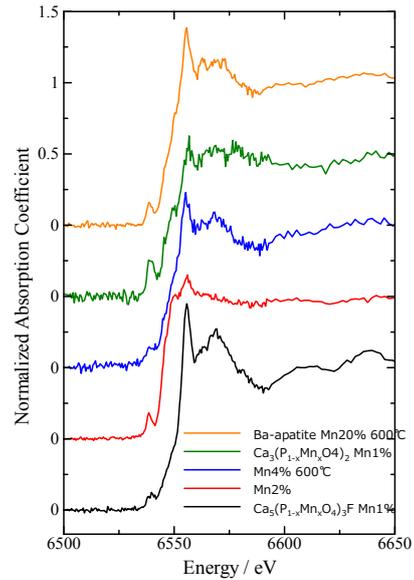


図 6. 合成した Ca 系アパタイト [Ca-FAP-Mn 1%, 2%, CA-AP-Mn 1%(1200 °C), Ca-FAP-Mn 4%(600 °C)] と Ba 系アパタイト [Ba-FAP-Mn 20%(600 °C)] の XAFS スペクトルの比較

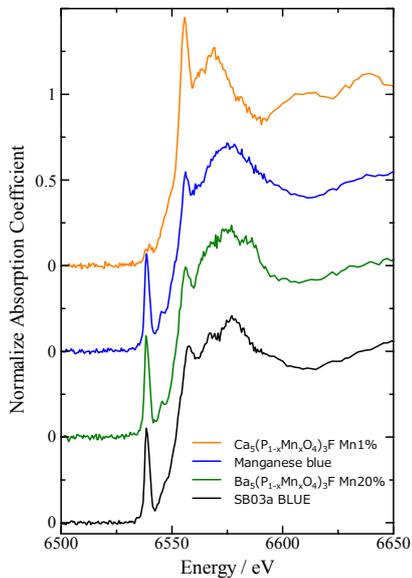


図 7. 出土ビーズ(SB03 青色部分)、Ba 系アパタイト化合物 (Ba-FAP-Mn 20% (1200°C))、Ca 系アパタイト化合物 (Ca-FAP-Mn 1% (1200°C))、Manganese blue の XAFS スペクトルの比較

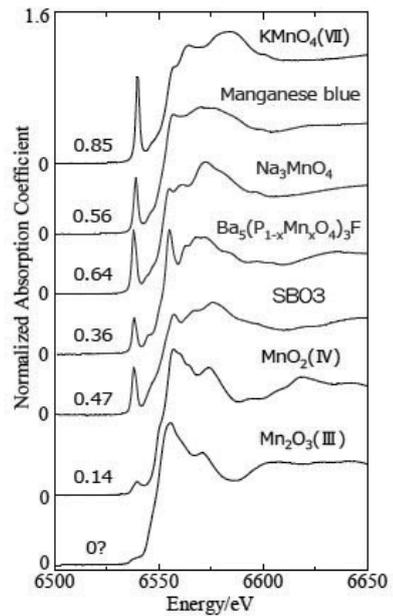


図 8. 出土ビーズ(SB03 青色部分)と Mn 化合物の Mn K-edge XANES スペクトル(スペクトル横の数字はグラフ上のプレエッジピークの強度)

今後の課題：

今回得られた XAFS スペクトルでは、青色ビーズの Mn 周辺環境は Ba 系アパタイト化合物中の Mn⁵⁺と類似しているという結果が得られたが、実際の出土ビーズは Ca 系アパタイトである。今後、Ca 系アパタイトで、得られたスペクトルに近い Mn⁵⁺の状態が再現できれば、先史時代の青色発色技術を解明するための手がかりを得られる可能性がある。また、再現実験を通じ、アパタイト内での MnO₄³⁻と PO₄³⁻の置換の機構[8]も含めて検討してゆく予定である。

参考文献：

- [1] Y. Taniguchi, et al., *Studies in Conservation*, **47**, 175-183, (2002).
- [2] I. Reiche, et al., *Solid State Science*, **2**, 625-636, (2000a).
- [3] I. Reiche, et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **161-163**, 737-742 (2000b).
- [4] I. Reiche, et al., *American Mineralogist*, **86**, 1519-1524, (2001).
- [5] 谷口陽子 他、平成 23 年度 重点産業利用課題成果報告書(2011A), 58-60, 2011A1707.
- [6] D. Reinen, et al., *Z. anorg. allg. Chem.* **624**, 438-442, (1998).
- [7] 北原圭祐 他、2012 年度 X 線分析討論会ポスター発表
- [8] Elliott, J. C., *Structure and Chemistry of the Apatite and Other Calcium Orthophosphates*, *Studies in Inorganic Chemistry 18*, Elsevier Science, 1994, P.89.

ⁱ ¹⁴C 年代測定法を用いて較正された年代