

古土器のメスバウアー分光分析

前田 豊*・酒井 宏*

1. はじめに

メスバウアー分光法が始めて考古遺物（古土器）に応用されたのは、1969年イギリスの D. R. Cousinsら¹⁾によってであった。以来現在まで、二十数編の報告がなされ、この方法の有用性はますます高まってきている。その理由は、非破壊分析が可能なこと、装置の安価、操作の簡易さなどによるものであろう。さらに近年、⁵⁷Fe核のほかに¹¹⁹Sn核も用いられるようになり、金属遺物などにも幅広く応用されるようになってきた。しかし、我が国では未だデータの収集の段階で、多方面への応用の可能性を秘めながらも、系統的に考古遺物へ応用された例は少ない。

本稿はメスバウアー分光法の概観を述べるとともに、古土器研究への応用について述べる。

2. メスバウアー分光法

メスバウアー分光法の原理や応用に関しては、すでに数多くの解説書が書かれているので、^{2,3)}ここでは、メスバウアー分光法でどのような知見が得られるかについて簡単に触れる。

メスバウアー効果というのは、原子核 γ 線の無反跳共鳴吸収のことで、共鳴現象にあづかる原子核が固体状態にあれば、室温でも低エネルギーの γ 線に対して、かなりの確率で共鳴吸収が観測される。今日まで約90の同位元素でこの現象が観測されているが、 γ 線のエネルギー、 γ 線源の寿命などの制限のために、⁵⁷Fe核および¹¹⁹Sn核がもっとも容易に測定され、物理学や化学に広く用いられている。鉄元素は土器、石器、鉄器などの考古遺物に広く分布しており、またスズは青銅器などに含まれているので、メスバウアー効果が考古学へ応用されるのはこのためである。鉄の場合、⁵⁷Fe核（天然存在比 2.2%）の14.4 keV γ 線遷移を利用するのであるが、この γ 線のエネルギーは $\sim 10^{-8}$ eV 程度の中しかもたないので、メスバウアー分光法では $\sim 10^{-8}$ eV 程度の原子核エネルギー単位の摂動を測定することができる。この程度のエネルギー差は、鉄原子の化学状態や結晶構造の変化の程度であって、共鳴吸収線のずれや分裂を観測することにより、これらについて詳細な情報をひきだすことができる。

2-1 メスバウアーパラメーター

メスバウアースペクトルの解析に必要なパラメーターとその典型的な値を鉄イオンについて示す。

(a) 異性体シフト（化学シフト）（IS）

* 京都大学原子炉実験所 大阪府泉南郡熊取町

吸収線の速度0からのシフト量で、標準物質(たとえば純鉄)に対する値で与えられる(第1図(a)参照)。この異性体シフトは鉄イオンの価数や化学結合性に関係する。

	Fe(II)	Fe(III)
イオン結合	0.7 ~ 1.4 mm/sec	0.1 ~ 0.5 mm/sec
共有結合	-0.3 ~ 0.3 mm/sec	

(b) 四極子分裂(QS)

原子核の電気四極子能率と電場勾配との相互作用による分裂で ^{57}Fe の場合、シフトした2重線が観測される(第1図(b)参照)。この分裂値は原子核の位置での電場の対称性を反映し、電子配置の対称性のよくないイオン結合性の Fe(II) と共有結合性の Fe(III) の場合は $1 \sim 3 \text{ mm/sec}$ の広い分裂が観測される。Fe(III) のイオン結合と Fe(II) の共有結合性の場合にも、結晶場の影響により 1 mm/sec 以下の小さな分裂が観測されることもある。

(c) 磁気分裂

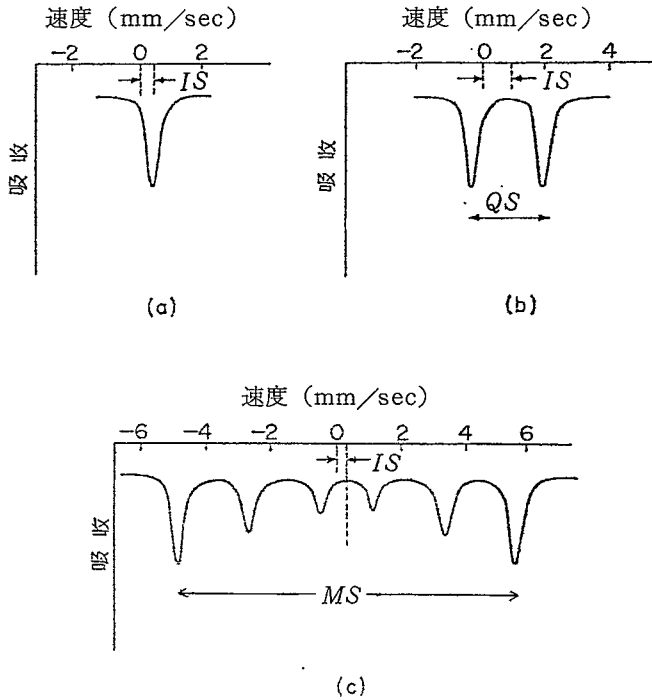
原子核の磁気双極子と磁場との相互作用で、通常、強磁性体、反強磁性体、フェリ磁性体では内部磁場により6本の分裂線が観測される(第1図(c)参照)。

	内部磁場	磁気分裂値 (MS)
純鉄 ($\alpha\text{-Fe}$)	330 kOe	10.7 mm/sec
Fe_2O_3	515 kOe	16.7 mm/sec
Fe_3O_4	A位置	491 kOe
	B位置	453 kOe
		15.9 mm/sec
		14.6 mm/sec

2-2 メスバウアー分光分析器

メスバウアー分光法には透過法と散乱法との2方法があり、試料によって使い分けられる(第2図参照)。前者が一般的であるが、試料が厚すぎると(土器などでは1mm厚以上)、 γ 線が透過しないので、薄片にするか、粉末にしなければならない。後者はその必要はなく、とくに、試料を破壊できない場合有益な方法であるが、試料の表面の情報しか得られない欠点がある。とくに、考古遺物では表面が腐食している場合が多いので注意を要する。

$14.4 \text{ keV } \gamma$ 線を放出する線源には ^{57}Co (半減期270日) $10 \sim 50 \text{ mCi}$ を四極子分裂や磁気分裂を与えない金属(たとえば, Pd, Rh など)に電着拡散して使用する。線源と試料との間に相對運動を与えて、ドップラー効果により γ 線のエネルギーを変える。通常、スペクトルの横軸はエネルギーの代わりにこのドップラー速度が mm/sec で目盛られている。透過法では透過してくる γ 線を測定



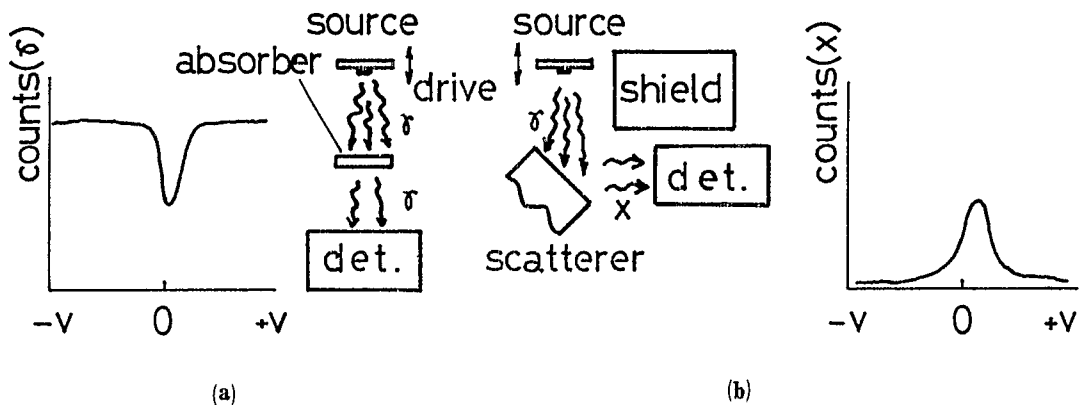
第1図 (a)異性体シフト (IS) が存在する場合のメスバウアースペクトル。 (b)四極子分裂 (QS) をもつ時のメスバウアースペクトル。 (c)磁気分裂がある場合のメスバウアースペクトル。
 (a) Mössbauer spectrum with the isomer shift (IS).
 (b) Mössbauer spectrum with the quadrupole splitting (QS).
 (c) Mössbauer spectrum with the magnetic splitting.

して縦軸にとると、共鳴吸収のある速度で透過量が減り、吸収線となって観測される。散乱法では共鳴吸収した原子核が再び γ 線を放出する。通常、この γ 線よりも内部転換過程による 6 keV X 線の方が多く放出されるので、これを検出する方法がとられる。

3. 応用例

メスバウアー分光法はさきに述べたように、メスバウアー効果に適した原子核種が試料に含まれていなければならないので、その応用は大きく制限される。しかし、考古遺物への応用は世界的に盛んで、昨今、土器、金属器、絵画、彫刻品などの研究に広く利用されている^{4)~9)}。

土器素材の粘土に多量の鉄が含まれているところから古土器の研究にメスバウアー分光法が精力的に用いられている。その対象もギリシャ^{7)~9)}、エジプト¹⁰⁾、イスラエル¹¹⁾、イラン^{12, 13)}の古土器からイギリス¹⁾、フランス¹⁴⁾の中世土器まで多岐にわたり、その目的も製作技法（とくに



第2図 (a)透過法によるメスバウアー分光法。 (b)散乱法によるメスバウアー分光法。

(a) The transmission method of the Mössbauer spectroscopy.

(b) The scattering method of the Mössbauer spectroscopy.

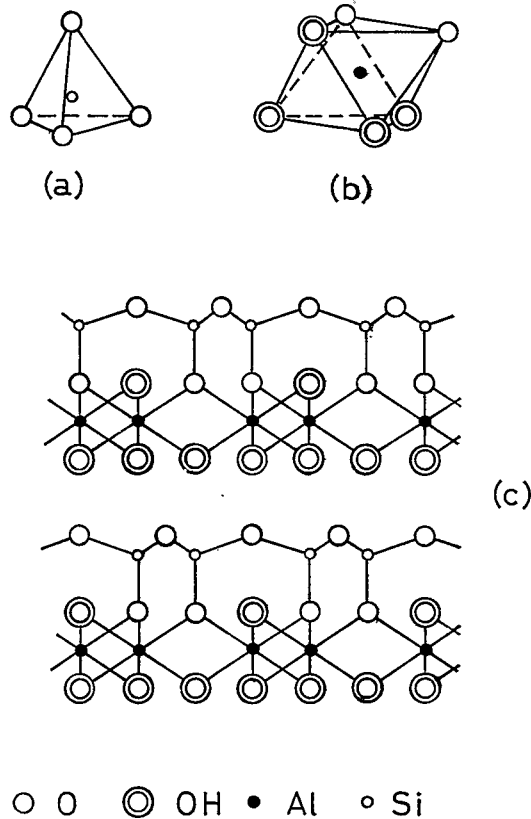
焼成技術), 産地分析, 年代測定と多様である。ここでは, 筆者らが我が国古土器について行なっている研究¹⁵⁾を中心に土器への応用を紹介する。

我が国では縄文式土器いらい, 弥生式土器, 土師器, 須恵器, 黒色土器, 鉛釉陶器, 灰釉陶器, 瓦器, 山茶碗など多種多様な土器が作られてきた。これらは粘土の採取と選別, 成型および加飾, 乾燥, 焼成の諸過程を経て作られる。縄文式土器, 弥生式土器, 土師器では平地に土器と燃料を積み上げて焼かれたものと考えられ, これらの焼成温度は500~600°C, 高くとも800°C前後と推定されている。本格的な窯が使用されるようになったのは須恵器以降である。須恵器は還元焰により高温で焼成されて, その温度は一般には1100~1200°Cと考えられている。また, 灰釉陶器では灰釉の熔融温度より1240°C以上の高温焼成が認められている。

粘土の焼成

土器素材としての粘土はアルミノ珪酸塩を主成分とする粒度5 μm 以下の天然土状混合物であってその粘土鉱物の特徴は層構造をとっており, シリカ4面体層とアルミ8面体層からなる。最も簡単な構造をもつ粘土鉱物, カオリナイトの格子構造を第3図に示す。メスバウアー効果の対象となるFeは8面体の中心にあるAl(III)の位置にFe(II)またはFe(III)として, 4面体の中心にあるSi(IV)の位置にFe(III)として入るばかりでなく, 酸化物または水酸化物としても存在し, ほとんどすべての粘土に混入している。鉄含量は良質の陸成粘土で~1%, 海成粘土では多く, 3~5%に達する。鉄化合物は土器素地の色に著しい影響を与えるばかりか, 焼固から熔融までの焼成温度にも影響を及ぼす。

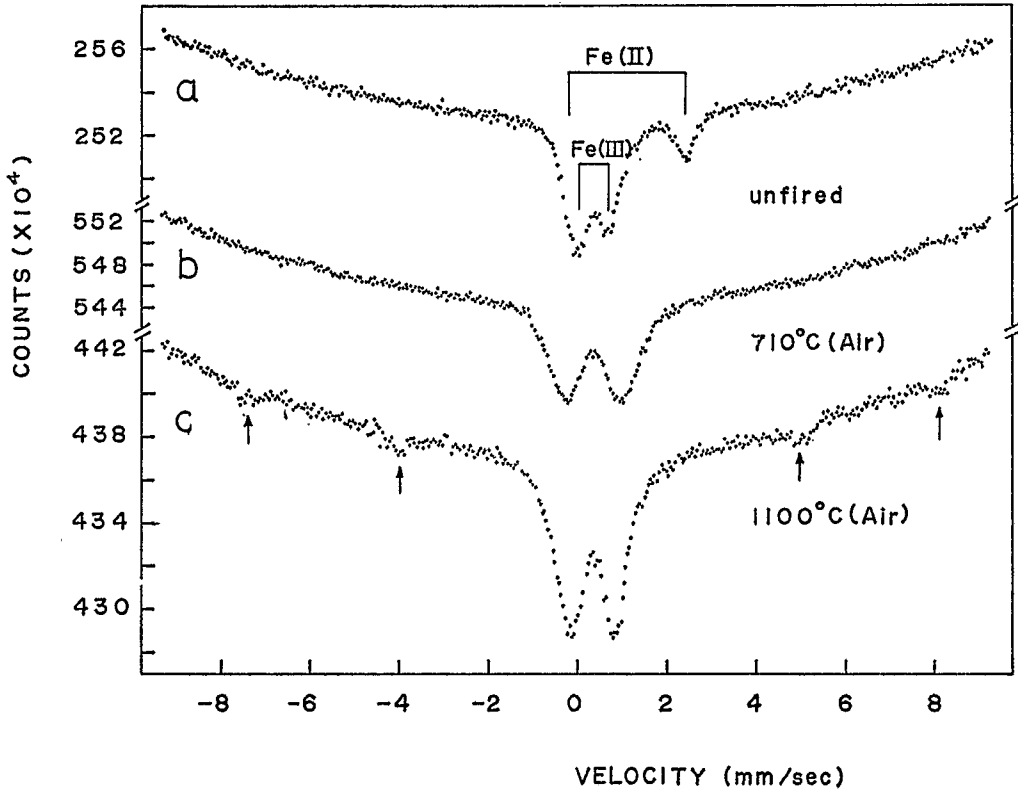
土器素材には精選された粘土が使用されており, 地域固有の鉱物組成をもっている筈である。ま



第3図 a, b) 粘土鉱物の単位4面体構造と単位8面体構造。 c) カオリナイトの格子層構造。
 a, b) Unit tetrahedral and octahedral structures of clay minerals. c) Schematic structure of Kaolinite.

た、焼成土器が受けた加熱処理は窯の形式、温度、時間、雰囲気など焼成条件により異なるであろう。したがって土器中の鉄のメスbauerアースペクトルを測定すると産地、焼成技術に関する知見を含んでいる筈である。

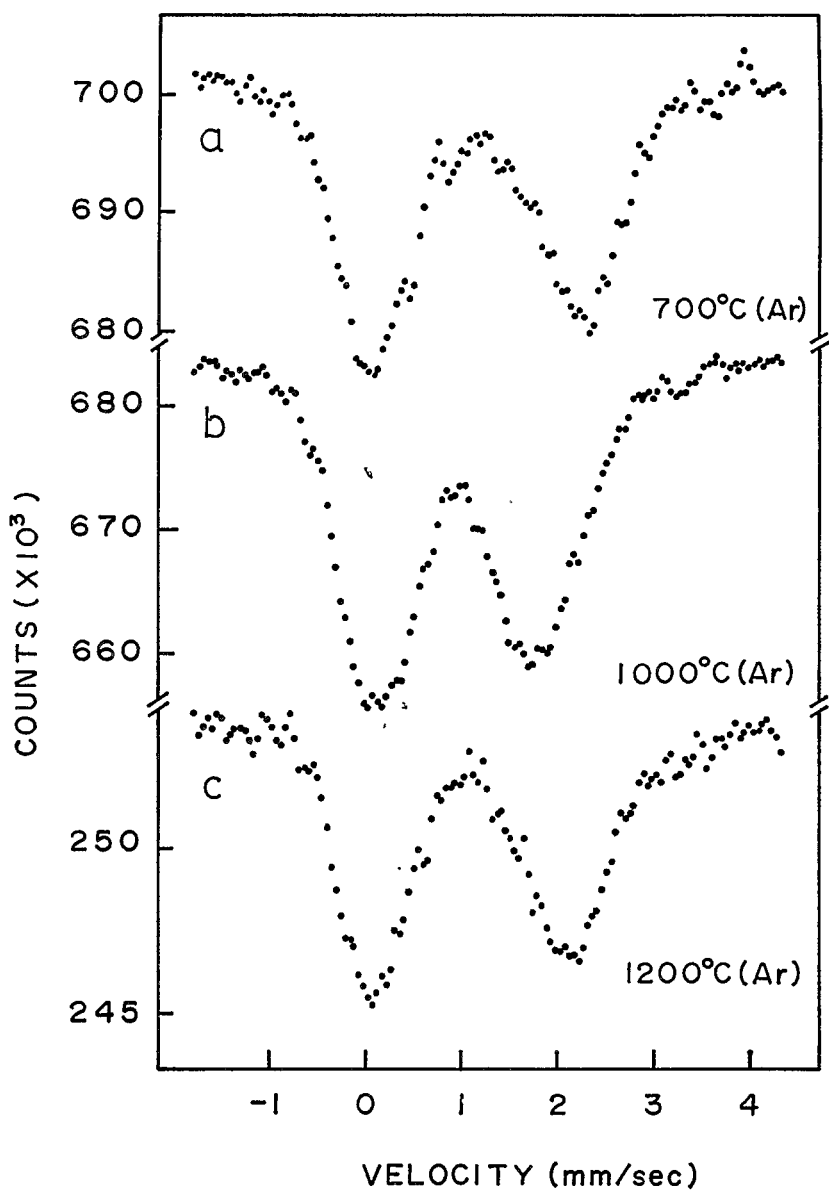
土器のメスbauer一分光分析の結果について述べるまえに、実験室で焼成した粘土の結果を示そう。試料は平安末期から鎌倉初期にかけて福井県丹生郡上長佐古窯で使われた粘土である。第4図と第5図は空气中（酸化雰囲気）とアルゴン中（還元雰囲気）でそれぞれ温度を変えて、5時間焼成したものの代表的なスペクトルである。未焼成粘土（第4図(a)）ではFe(II)とFe(III)の2組の四極子分裂線がみられる。その存在比はFe(II) : Fe(III) = 30 : 70で、その異性体シフト、四極子分裂値よりいずれも粘土鉱物の8面体層に位置する鉄イオンであると考えられる。



第4図 酸化雰囲気（空气中）で焼成された粘土の代表的なメスバウアースペクトル。a) 未焼成，b) 710°C 焼成，c) 1100°C 焼成。

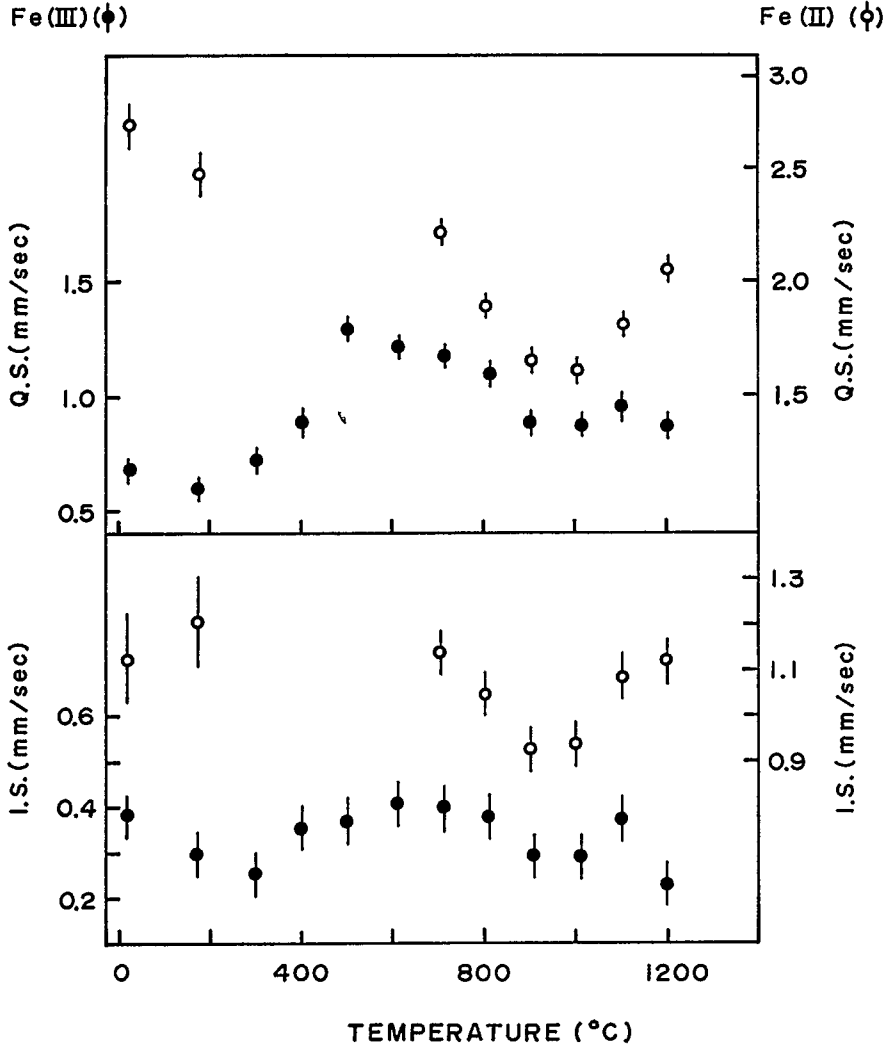
Typical Mössbauer spectra of clay fired in an oxidizing atmosphere (air): a) clay before firing, b) fired at 710°C, c) fired at 1100°C.

このスペクトルには磁気分裂を与える α - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , β - FeOOH などの存在は見られない。酸化焼成では未焼成粘土で見られていた Fe (II) の吸収線は400°C 付近で消失し，Fe (III) の吸収線のみとなる。第4図(c)で矢印で示す弱い吸収線は約490 kOeの内部磁場をもつ磁気分裂線の外側4本で， α - Fe_2O_3 または $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ によるもので，1000°C 近くで現われる。また，還元雰囲気ではすべての鉄が Fe (II) に還元され，8面体位置の Fe (II) の吸収線が全温度域で観測される。それぞれの雰囲気の種々の温度で焼成された粘土のスペクトルより異性体シフト，四極子分裂値を求め，焼成温度に対する変化を図にしたのが，第6図である。一見して気付くことはメスバウアーパラメーターの急激な変化が示差熱分析の吸熱発熱ピークと対応していることである^{16,17}。室温



第5図 還元雰囲気（アルゴン中）で焼成された粘土の代表的なメスバウアースペクトル
 a) 700°C, b) 1000°C, c) 1200°C.

Typical Mössbauer spectra of clay fired in a reducing atmosphere (argon); a) clay fired at 700°C, b) fired at 1000°C, c) fired at 1200°C.



第6図 種々の温度で焼成された粘土中の Fe (II) および Fe (III) の異性体シフト (IS) と四極子分裂 (QS).

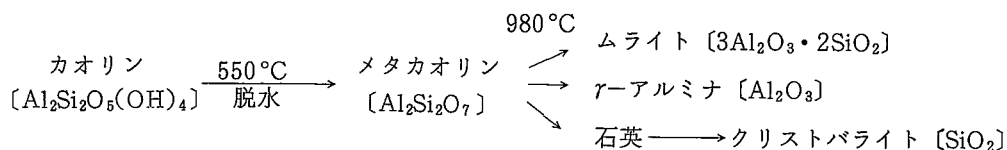
Isomer shift (IS) and quadrupole splitting (QS) of ferrous and ferric ions in clays fired at various temperatures.

から 300°C までの緩やかな変化は粘土鉱物中の吸着水、層間水の脱水を示し、500°C 近くの四極子分裂の急激な変化は OH⁻ の形で結晶格子の中にある構造水の脱水に対応する (2OH_{lat}⁻ → O_{lat}²⁻ + H₂O_{gas})。8 面体層の鉄イオンは O²⁻ または OH⁻ に取り囲まれた 6 配位状態で電場の対称性は比較的良い

が、脱水によって欠陥構造 (FeO_5) が生じて大きな四極子分裂を示す。

第4図(b)の吸収線の線巾の拡がりや欠陥の不均一性を示している。さらに 900°C 近傍の変化は新しい相への転移を示し、ムライトへの相転移に対応する。さらに高温でクリストバライトが生成される。このような焼成実験はカオリン¹⁴⁾、イランの Gorgan 平野の胎土¹³⁾ について行なわれ、上長佐古窯の胎土とよい一致をみる。

カオリンの焼成に伴う相転移を一例として示す。

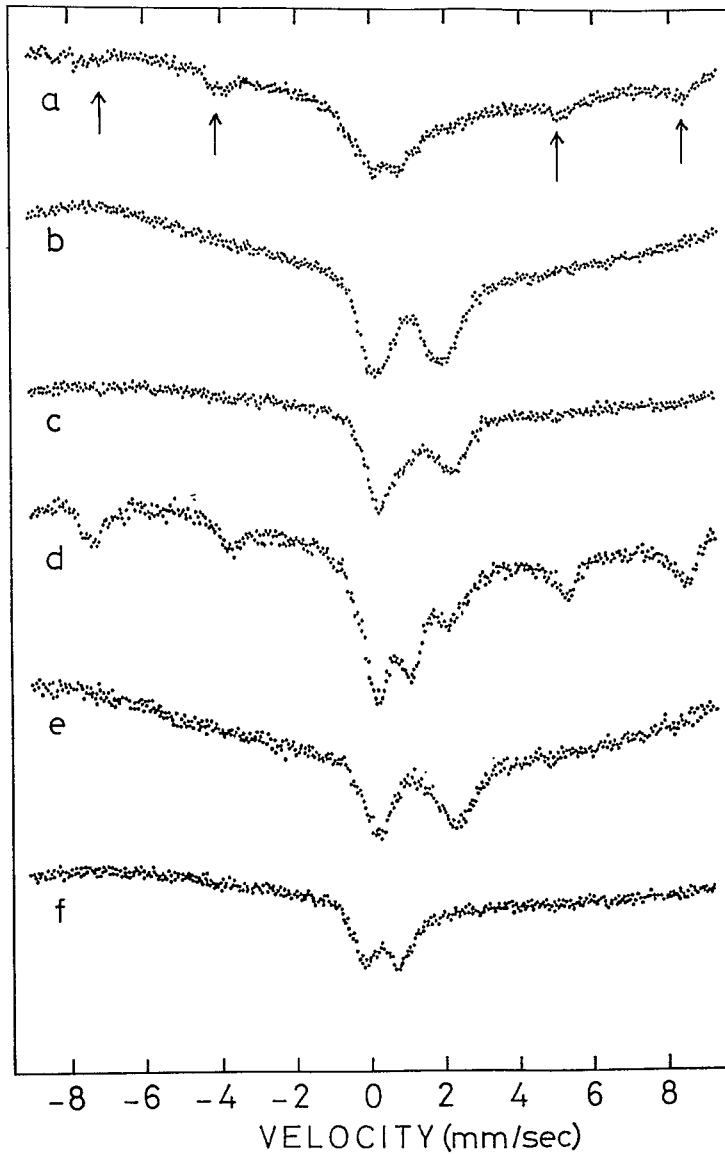


このように焼成粘土の鉄のメスバウアースペクトルは温度にかなり依存しており、土器のスペクトルと比較することにより、土器の焼成過程の復元の可能性が得られた。ただ、粘土の熱転確は千差万別で鉱物組成の同じものについてのみ有効である。また、土器は永年にわたり地中にあったため、再水和現象など焼成後の経年変化も無視できないであろう。

土師器と須恵器の状態分析

まず、製作技法が全く異なるとされている土師器と須恵器の典型的なスペクトルを示す(第7図 a と b)。土師器(平城宮跡出土)のスペクトルは Fe(III) の四極子分裂と約 500 kOe の磁気分裂線(矢印)が重なっている。磁気分裂を与えているものは、多分 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ か $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ であろう。中心部の四極子分裂線はさきへのべた焼成粘土と比較すると $QS = 0.58\text{ mm/sec}$ で極めて小さく、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の QS 値に近いことおよび線巾の拡がりを考えると 8 面体位置の Fe(III) ではなく、酸化物の微粒子の超常磁性の可能性が大きい。したがって、土師器は Fe(III) の吸収を全く示さないで酸化雰囲気焼成されたことは確かであるが、酸化鉄を元来多く含む粘土を素材としたのか、または焼成過程で酸化鉄が凝集してきたのかは今の段階では明らかでない。良質粘土による焼成実験では 1100°C ではじめて微量の酸化鉄が確認されたので、前者の可能性が高い。

これに対して、須恵器(平城宮跡出土 II 群)は 8 面体位置の Fe(II) だけが観測された ($IS = 0.99\text{ mm/sec}$, $QS = 1.81\text{ mm/sec}$)。土師器が酸化雰囲気焼成されたのに対し、この須恵器は窯を使って完全な還元雰囲気最終焼成されたことは間違いない。土師器、須恵器と云っても多種多様で、素地、色調、焼上りの堅さなど一品一品異なっている。一例として平城宮跡出土 I 群陶邑産の土器破片で中心部が赤褐色を呈しているものにつき、表面部と中心部を分離して測定したスペクトルを示す。表面部(第7図 c)はさきの須恵器で見られた 8 面体位置の Fe(II) の吸収線のほかに、 0 mm/sec 付近に鋭い吸収線が余分に見られる。これは Fe_3O_4 の微粒子と考えられるこ



第7図 種々の土器破片のメスバウアースペクトル。a) 土師器, b) 須恵器 (平城宮跡Ⅱ群), c) 須恵器 (平城宮跡Ⅰ群) の表面部, d) 須恵器 (平城宮跡Ⅰ群) の中心部, e) 古越前 (灰色), f) 古越前 (淡黄色)。

Typical Mössbauer spectra for various pot sherds. a) Hajiki, b) Sueki (group II found at Heijo ruin), c) surface part and d) inner part of Sueki (group I found at Heijo ruin), e) Old Echizen (grey), f) Old Echizen (light yellow).

とから、還元雰囲気で焼成されていることが判る。一方中心部(第7図d)は全く異なるスペクトルで、磁気分裂をともなったFe(II), Fe(III)混在の複雑なものを与えた。これは明らかに内部まで還元作用が及ばなかったことを示している。

古越前焼の焼成温度

粘土の焼成実験に使用した福井県丹生郡上長佐古窯址出土の古越前のスペクトルを第7図e, f)に示す。eは、均一に焼成された灰色の土器破片のもので、須恵器の典型的なスペクトル(b)と同じく、8面体位置のFe(II)だけが見られる(QS = 2.10 mm/sec, IS = 1.20 mm/sec)。fは、一部が灰色を帯びた淡黄色の土器破片で、淡黄色の部分につき測定したもので、8面体位置のFe(III)だけで、Fe(II)は見られない(QS = 0.86 mm/sec, IS = 0.24 mm/sec)。したがって、色より判断される様に前者は還元雰囲気、後者は酸化雰囲気で焼成されたものである。焼成温度はこれらのスペクトルから得られたQSおよびISを第6図と比較して、両者とも1200°C位であったと見積られる。焼成温度を第6図のみで評価するのはまだ危険で、X線回折、磁気測定など他の理化学的手法^{13,18)}との併用が望ましい。

産地分析

メスバウアー分光分析による土器の産地分析はイングランドのCheamとKingston¹⁾およびミケネとミノア⁹⁾の土器について応用され、メスバウアーパラメーターに有意差を見出し、一応成功している。しかしながら、さきに述べた様に素材粘土の鉱物組成および焼成条件にスペクトルは敏感であるので、多くの試料を取扱って、胎土と焼成技術に地域の特異性が顕著に認められて、産地分析ははじめて可能になるであろう。

年代測定

土器の年代測定への応用は今のところ一例があるに過ぎない⁹⁾。焼成粘土中に凝集した酸化鉄の経年による微粒子化を利用して、ギリシャ土器の磁気成分と年代の間に相関があることを見出している。

4. おわりに

本橋では、筆者らが最近始めたばかりの研究を中心に、メスバウアー分光法の古土器分析への応用を紹介した。我が国ではこの分析法の古文化財研究への応用は一、二の例^{18) 19)}ををのぞき緒についたばかりであるが、文部省科学研究費特定研究班の結成にともない急速な発展が期待されており、その成果が発表されるのも間近いことであろう。

参 考 文 献

- 1) D. R. Cousins and K. G. Dharmawardena (1969) Use of Mössbauer spectroscopy in the study of ancient pottery. *Nature*, **223**: 732-733.
- 2) 佐野博敏 (1972) メスバウアー分光学—その化学への応用. 講談社.
- 3) 佐野博敏 (1972) メスバウアー分光学概論. 講談社.
- 4) M. S. Tite (1972) *Method of Physical Examination in Archaeology*. Seminar Press, London, 291-295.
- 5) B. Keisch (1974) *Archaeological Chemistry*. (ed. by C. W. Beck) Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 186-206.
- 6) A. Kostikas, A. Simopoulos and N. H. Gangas (1976) *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Vol. 1. (ed. by R. L. Cohen) Academic Press, New York, 241-261.
- 7) N. H. J. Gangas, A. Kostikas, A. Simopoulos and J. Vocotopoulou (1971) Mössbauer spectroscopy of ancient Greek pottery. *Nature*, **229**: 485-486.
- 8) G. Longworth and S. E. Warren (1975) Mössbauer spectroscopy of Greek 'Etruscan' pottery. *ibid.*, **255**: 625-627.
- 9) A. Kostikas, A. Simopoulos and N. H. Gangas (1974) Mössbauer study of Mycenaean and Minoan pottery. *J. Phys. Collog.* **35-C6**: 537-539.
- 10) N. A. Eissa, H. A. Sallam and L. Keszthelyi (1974) Mössbauer study of changes in clays during firing. *ibid.*, **35-C6**: 569-570.
- 11) J. Hess and I. Perlman (1974) Mössbauer spectra of iron in ceramics and their relation to pottery colours. *Archaeometry*, **16**: 137-152.
- 12) R. Bouchez, J. M. D. Coey, R. Coussement, K. P. Schmidt, M. van Rossum, J. Aprahamian and J. Deshayes (1974) Mössbauer study of firing conditions used in the manufacture of the grey and red ware of Tureng-Tepe. *J. Phys. Colloq.*, **35-C6**: 541-546.
- 13) R. Chevalier, J. M. D. Coey and R. Bouchez (1976) A study of iron in fired clay: Mössbauer effect and magnetic measurements. *ibid.*, **37-C6**: 861-865.
- 14) Ch. Janot and P. Delcroix (1974) Mössbauer study of ancient French ceramics. *ibid.*, **35-C6**: 557-561.
- 15) 前田 豊, 酒井 宏, 小野山 節, 吉田恵二 (1977) 特定研究「自然科学の手法による遺跡・古文化財等の研究」51年度次報告 C—10: 261.
- 16) 日本粘土学会編 粘土ハンドブック. 技報堂.
- 17) 田窪 宏, 梅田甲子郎 (1969) 考古学と自然科学, **2**: 28—41.

- 18) T. Tominaga, M. Takeda, H. Mabuchi and Y. Emoto (1977) A Mössbauer study of ancient Japanese artifacts. *Radiochem. Radioanal. Letters*, **28**: 221-230.
- 19) M. Takeda, H. Mabuchi and T. Tominaga (1977) A tin-119 Mössbauer study of Chinese bronze coins. *ibid.*, **29**: 191-198.

Mössbauer Spectroscopic Analysis of Ancient Pottery

Yutaka MAEDA and Hiroshi SAKAI

Research Reactor Institute, Kyoto University,

Kumatori, Sennan, Osaka

The applications of Mössbauer spectroscopy to ancient potteries are discussed. The Mössbauer parameters, such as the isomer shift, the quadrupole splitting and the magnetic field splitting, obtained from Mössbauer spectra provide information on the heat transformation of the mineral in the clay. With the knowledge obtained from a model firing experiment on clay, the firing conditions such as temperature, atmosphere and time, are reconstructed for ancient Japanese potteries. As examples, the experimental results on Hajiki, Sueki and Old Echizen pottery are given.

