

2014

東京理科大学 総合化学研究科 総合化学専攻
博士後期課程 学位論文

古代エジプトと後期青銅器時代の
メソポタミアとミケーネのガラスの
先端的 X 線分析手法による研究

菊川 匡

謝辞

本研究を行うにあたり様々な方にご指導、ご助言を頂きました。この場を借りて御礼申し上げます。

第一に、指導教員である中井 泉教授に心より感謝申し上げます。中井教授には研究方法、実験データ、考察において適切なアドバイスを頂きました。また、考古化学という強く興味のある研究分野において、研究の機会を設けて下さったことに対して深く感謝しております。

そして中井研究室の阿部善也助教に深く御礼を申し上げます。阿部さんには、私が後期博士課程入学以前から約 6 年間ずっとお世話になりました。研究の背景・方向性のご指導、発表資料・論文の添削いただきました。

中井研究室卒業した、加藤慎啓博士、三浦早苗氏、真田貴志氏に御礼を申し上げます。遺物の分析の機会および写真資料をご提供いただいた羽原恵子氏、遺物の分析の機会をいただいた MIHO MUSEUM と東容子氏に深く感謝いたします。シリア Deir az-Zor Museum および Sheikh Hamad 出土遺物の分析機会をいただいた Dr. Hartmut Kuehne 教授に深く感謝いたします。

さらに古代エジプトガラスの考古学的背景についてご指導いただきました Dr. Robert Steven Bianchi 教授に深く感謝いたします。

菊川 匡

目次

第 1 章 序論	1
1.1. 研究背景	2
1.2. 古代地中海域におけるガラスの歴史	2
1.2.1. メソポタミアにおけるガラスの歴史	2
1.2.2. エジプトにおけるガラスの歴史	7
1.2.3. ミケーネのガラス	21
第 2 章 学位論文の目的と構成	23
2.1. 古代ガラスの考古化学的研究の目標と要求される点	24
2.2. 本論文の目的	24
2.3. 本論文の構成	25
2.4. 分析試料	27
第 3 章 実験装置および手法	29
3.1. ポータブル蛍光 X 線分析装置	30
3.2. 粉末 X 線回折計	31
3.3. 蛍光 X 線イメージング	31
3.4. 放射光マイクロ蛍光 X 線イメージング	32
3.5. 放射光高エネルギー蛍光 X 線分析	33
3.6. X 線吸収端近傍構造 (XANES) 解析	34
3.7. マイクロビーム X 線を用いた蛍光 X 線 (μ -XRF) イメージングおよび X 線吸収端近傍構造 (μ -XANES) 解析	35
3.8. SPring-8 BL08W における高エネルギー放射光蛍光 X 線分析	35
3.9. 高倍率像観察	41
第 4 章 ポータブル蛍光 X 線分析装置への試料観察機構の導入と、古代エジプト美術館所蔵ガラスの考古化学的研究	44
4.1. 蛍光 X 線分析装置の改良	45
4.2. 試料観察機構の有用性の検証	46
4.3. ガラスの色と着色剤	47
4.4. 蛍光 X 線イメージング	54
4.5. まとめ	56

第 5 章 紀元前 2 千年紀後半における	58
エジプトおよびメソポタミアの銅着色ガラスの分析	58
5.1. 目的	59
5.2. 試料	59
5.3. 結果と考察	60
5.3.1. ポータブル蛍光 X 線分析装置による分析	60
5.3.2. 高エネルギー加速器研究機構における Sn と Sb の分析	62
5.3.3. 粉末 X 線回折計とデジタルマイクロスコープによる白濁技法の解明	65
5.4. まとめ	66
第 6 章 古代エジプトの銅赤ガラスの着色要因の解明と製法に関する考察	69
6.1. 緒言	70
6.1.1. Cu による赤色着色技術	70
6.1.2. 古代銅赤ガラスに関する先行研究	71
6.2. 本研究の位置づけ	72
6.3. 実験	73
6.3.1. 分析試料	73
6.3.2. 蛍光 X 線分析 (XRF)	74
6.3.3. X 線吸収端近傍構造 (XANES) 解析	74
6.3.4. マイクロビーム X 線を用いた蛍光 X 線 (μ -XRF) イメージングおよび X 線吸収端近傍構造 (μ -XANES) 解析	74
6.4. 結果と考察	74
6.4.1. 非破壊 XRF による化学組成分析	74
6.4.2. Cu-K 吸収端 XANES 解析	75
6.4.3. μ -XRF イメージングおよび Cu-K 吸収端 μ -XANES 解析	80
6.4.4. 古代エジプトにおける銅赤ガラスの製法について	83
6.5. まとめ	84
第 7 章 116 keV の高エネルギー放射光を用いた蛍光 X 線分析による古代ガラスの非破壊重元素分析法の開発と応用	87
7.1. 緒言	88
7.1.1. 高エネルギー放射光蛍光 X 線分析のさらなる応用	88

7.1.2. 古代ガラスの微量重元素分析	88
7.2. 試料厚による影響の規格化	90
7.3. 定量分析の試み	92
7.4. 古代ガラス分析への応用の検討	94
7.5. 古代ガラスの分析例	97
7.5.1. 重元素組成による産地推定の可能性	97
7.5.2. 古代ガラスに対する定量性の検証	100
7.6. まとめ	101
第 8 章 シリア, デラ・ゾール博物館所蔵の紀元前 2 千年紀後半のガラスの分析	105
8.1. Sheikh Hamad 出土中期アッシリア(紀元前 13-12 世紀)のガラスビーズ	106
8.2. ミタンニ Tell Brak 出土のコア・ガラス容器	109
8.3. ミタンニ Tell Brak 出土の青色ビーズ	110
第 9 章 研究の総括と今後の展望	115

第 1 章

序論

1.1. 研究背景

本研究は化学と考古学に跨る学際領域の考古化学という分野の研究であり、様々な化学的手法により物質史を解明し、科学的根拠に基づいて考古学に貢献する学問である。本研究では、古代エジプトおよび後期青銅器時代のメソポタミアとミケーネのガラスを先端的 X 線分析手法を用いて分析し、ガラスの着色技法の変遷と地域間交流について考察した。最初に研究対象である古代地中海域のガラスの歴史について紹介する。

1.2. 古代地中海域におけるガラスの歴史

ガラスは紀元前 21 世紀にメソポタミアで発明されその技術はメソポタミアから紀元前 16 世紀にエジプトやギリシャのミケーネに伝わった。主なガラスに関連する場所を Fig. 1-1 に示す。

1.2.1. メソポタミアにおけるガラスの歴史

紀元前 1500 年以前のガラスは 2 点メソポタミアで知られている。Abu Shahrein (古代の地名 Eridu) で 1919 年に大英博物館の調査隊の H. R. Hall によって発掘された泡を含むガラス塊で、紀元前 21 世紀ウル第 3 王朝第三番目の王 Amir-Sin の治世の遺跡の廊下の下部で見つかった。^{2,3)}このガラス塊は当研究室で分析され、既にコバルトによる着色が行われていたことが確認された。⁴⁾さらに古いガラスでは Tell Asmar (古代 Eshnunna) で見つかった薄い青緑のガラス棒(L. 3.4cm, D,1.1cm)がウル第 3 王朝の破壊されていない遺跡の下層から発見されたと H. Frankfort によって報告²⁾されており、これはメソポタミアのサルゴン期(後期 23 世

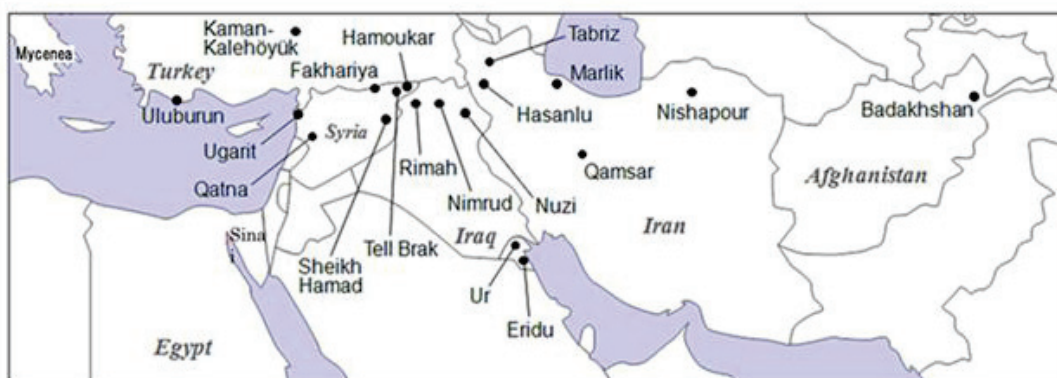


Fig. 1-1 Map of Ancient Egypt and Mesopotamia



Fig. 1-2 Spacer beads: AEM
AEM: The Ancient Egyptian Museum Shibuya



Fig. 1-3 Disk pendant: AEM

紀)にあたる。D. Barag はガラスの完成度が非常に高いために、今後の発掘例が待たれる⁵⁾としているが、紀元前 21 世紀で既にコバルト着色がされていることを考えると、それ以前にガラス生産がおこなわれていた可能性が高い。

ガラス塊を融かし身につける装飾品として加工する技法が始まったのは紀元前 16 世紀のメソポタミアであるとされ、前 16-前 13 世紀とされる方形ビーズ (Fig. 1-2) やペンダント (Fig. 1-3)、円筒形ビーズ (Fig. 1-4-1) や中期アッシリアのビーズ (Fig. 1-4-2) 知られている。この頃棒に着けた粘土にガラスを巻き付けて容器を成型し、冷却後コアを取り除くコア・フォーム技法によるガラス容器製作が始まった。(Fig. 1-4-3) ガラス加工が始まったこの時期にエジプトでもガラス製作が始まっており両地域のガラスについて第 5 章、第 7 章と第 8 章で考察を行った。ガラスは建築材料にも使われ、紀元前 1275-1240 年頃の遺跡イランのチョガ・ザンビル出土の捻文円筒 (Fig. 1-5)

は木製のドアに多数貼りつけられていた。⁶⁾これはロッド技法(棒抜き成形法)による中空ガラスで、イラン最古のガラスの一つ⁷⁾とされる。



Fig. 1-4-1 Barrel beads: AEM



**Fig. 1-4-2 Middle Assyrian glass beads from Sheikh Hamad
Syria Deir az-Zor Museum**



**Fig. 1-4-3 Mitannian core-formed glass from Tell Brak:
Syria Deir az-Zor Museum**



Fig. 1-5 Tube with spiral design from Tchoga Zanbil: AEM



Fig. 1-6 Mosaic glass from Arslan-Tash: AEM



Fig. 1-7 Quadrangular kohl tube: AEM



Fig. 1-8 Triangular beads: AEM



Fig. 1-9 Phoenician beads: AEM



Fig. 1-10 Large eye beads: AEM

紀元前 8 世紀の遺跡シリア北部アレッポ地域 Arslan-Tash で出土したモザイクガラス(Fig. 1-6)は発掘報告書によると 1928 年にベッドと象牙製の象嵌と一緒に発見されておりベッドの装飾と推定されている。青い正方形の中に 6 つの白い花卉があり、その周りを緑のガラスが囲っている。もう1点は緑の正方形の中に 6 つの白い花卉があるが、このタイプも発掘報告書に記載されている。緑に変色しているが、大英博物館の研究で元来は赤であったとされている。同様なモザイクガラスがこの頃始まったカットガラスに象嵌されている例も報告されている⁸⁾。

コア・フォームガラス技法を使って容器を作った後に底を正方形に 4 面を逆台形に成型し角と口縁を他のガラスで装飾した角型化粧瓶が紀元前 5-4 世紀に作られるようになる(Fig. 1-7)。1 点は化粧棒が残っている場合もありアイシャドーに使っていたことがわかる。また同様な技法を用いたとんぼ玉(Fig. 1-8)も製作された。紀元前 5-4 世紀にはフェニキア(現在のレバノン、シリア、パレスチナ)で人や動物の頭のガラス



Fig. 1-11 Shallow cut bowl Sasanian Persia: AEM



Fig. 1-12 Blue dotted cut bowl: AEM

ビーズが製作された (Fig. 1-9)。メソポタミアの色ガラスは以降とんぼ玉といわれるガラスビーズが主体となる (Fig. 1-10)。

ネオ・バビロン (前 612-538 年) で始まったカットガラスの技法 ⁴⁾ は受け継がれ紀元後 6-7 世紀のサーサーン朝のカット碗は正倉院に伝わった (Fig. 1-11, 1-12)。

1.2.2. エジプトにおけるガラスの歴史

古代エジプトにおけるガラスに関連する場所を Fig. 1-13 に、歴史を Table 1-1 の年表にまとめた ⁹⁻¹⁵⁾。ガラス容器等大型のガラス製品が安定的に生産され始めたのは第 18 王朝 (紀元前 1570 年—紀元前 1293 年) である。トトメス 3 世はメソポタミアに遠征を行い、ガラス職人を連れて帰ったとされている。アメンヘテプ 3 世の治世に Malkata にて生産量が増えるがその前のガラスは生産量が少なく Pre-Malkata Glass または Early Glass とよばれている ¹⁵⁾。

Table 1-1 エジプト新王国時代の王名表と主な出来事

王朝	在位期間	ファラオ	主な出来事 とガラス関連
第 18 王朝 (1550 - 1292)	1570 - 1546	Ahmose I	
	1479 - 1425	Thutmose III	首都 : Thebes (現 Luxor) コア・ガラス生産開始
	1427-1401	Amenhotep II	モザイクガラス発明
	1391-1353	Amenhotep III	Malkata 王宮建設, ガラス生産最盛期
	1353-1336	Amenhotep IV	Thebes→Amarna 遷都, 最盛期
第 19 王朝 (1292 - 1190)	1333-1323	Tutankhamun	Amarna →Memphis 遷都, 最盛期
	1279-1213	Ramesses II	Pi-Ramesses 遷都 Lisht, Menshiyeh, Gurob および Qantir で生産
第 20 王朝	1190-1077	Ramesses III	Yahudiya に Ramesses III 宮殿建設
第 21 王朝	1077 - 943	Psusennes I	Tanis に遷都 弱体化 生産量低下
第 26 王朝	672-525	Psmatik I	Sais に遷都 Fayum-Delta で生産
プトレマイオス朝	305-30	Ptolemy I	Alexandria に遷都 Alexandria で最盛期
ローマ期	前 30-後 390	Augustus	ローマの支配下に, 最盛期

アメンヘテプ 2 世の時代(紀元前 1428-1397 年)には色々な製法が試され何種類もの色ガラスを組み合わせたモザイクガラスや多色ガラスを混ぜた文様の容器が生産されている。B. Nolte はアメンヘテプ 2 世の墓には少なくとも 76 点の色々な製法のガラス容器があったと推定している。¹³⁾しかしながらモザイクガラスは少なく, 断片がメトロポリタン美術館 3 点, カイロ博物館 3 点等の合計 10 点しか知られていない¹⁶⁾。古代エジプト美術館所蔵のモザイクガラス碗 (Fig. 1-15) は, ドイツの美術館 (Wurzburg, Martin-von-Wagner-Museum desr Universitat, Kiselff Collection, no. K887) の断片と合致する。最初期のガラスでありながら色は赤, 白, 水色, 紺, 黄色と 6 色ある。古代エジプト初期の Pre-Malkata glass がメソポタミアか

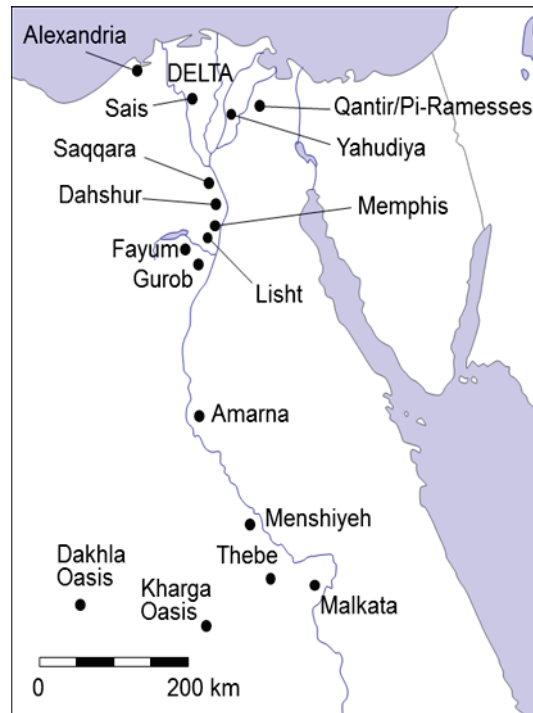


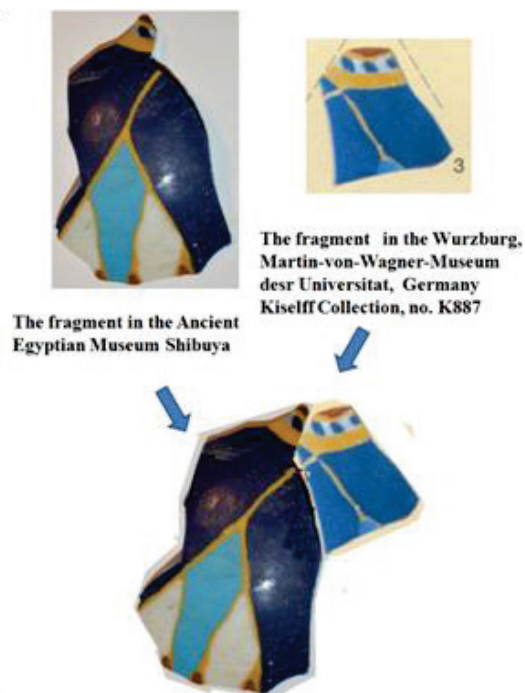
Fig. 1-13 Map of Ancient Egypt



Fig. 1-14 Ring with the cartouche of Amenhetep II: AEM

らの輸入であるという報告と¹⁷⁾, 鉛同位体分析では, イラン産鉛とされたトメス 3 世の容器 2 点以外はエジプトの Amarna-Fayum 産鉛であり, pre-Malkata glass と Malkata/Amarna glass の組成に大きな違いがないという報告¹⁷⁾がある。また古代エジプトの初期ガラスの銅着色の青色ガラスには Sn が殆ど含まれていないという報告¹⁸⁾もあり、古代エジプト新王国時代とメソポタミアを比較する必要がある、第 5 章で関連した考察を行った。

第 18 王朝の 9 番目の王アメンヘテプ 3 世がマルカタに、次のアクエン・アテン王がアマルナにガラス工房を作りガラス製作は最盛期を迎える。古代エジプト美術館に



**Fig. 1-15 Reconstruction of the mosaic glass bowl
from the reign of Amenhetep II**

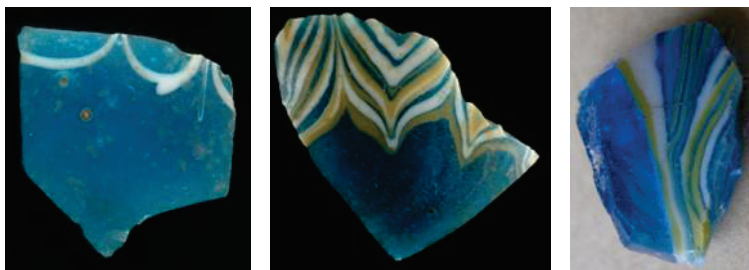


Fig. 1-16 Fragments of core-formed vessel colored by copper: AEM



**Fig. 1-17 Fragments of core-formed vessel colored by copper and
antimonite calcium: AEM**

はその時代のコア技法で作られたガラス容器の断片や護符が多数所蔵されている (Fig. 1-16~21)。コア・ガラス技法では、上述したように容器の形をしたコア(芯)を粘土で形成し、溶解したガラスを巻き付けガラス容器の形を作り、その上から色ガラス

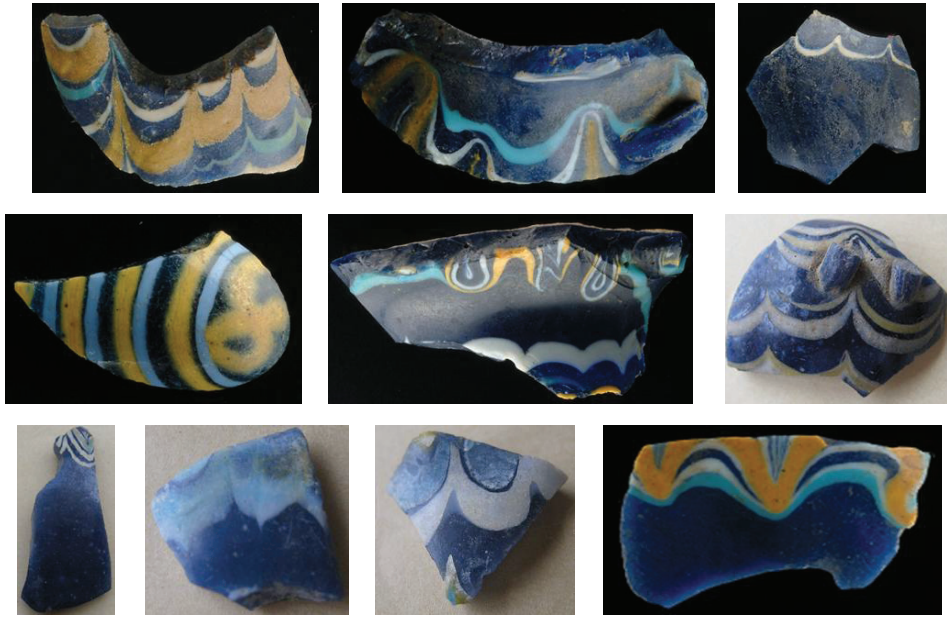


Fig. 1-18 Fragments of core-formed vessel colored by cobalt: AEM



Fig. 1-19 Fragment of white core-formed vessel: AEM



Fig. 1-20 Fragment of stem of a core-formed vessel: AEM

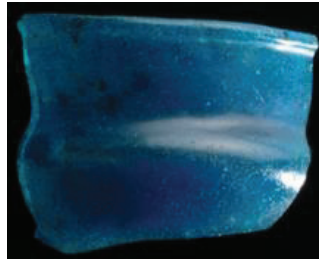
の棒を融かしながら線をつけた後に棒でひっかけ波状文様にする。ガラス容器本体の色は基本的に青 (Fig. 1-19) や水色 (Fig. 1-17), 濃い青 (Fig. 1-21) が多いが, 稀に白 (Fig. 1-19) や黒 (Fig. 1-20) も作られた。波状文様は白・黄色・水色の組み合わせで描かれ稀に緑 (Fig. 1-18) も使われている。濃い青は原料がコバルト毛簪で



Fig. 1-21 Fragments of core-formed vessel: AEM



Fig. 1-22 Fragment of core-formed vessel from the Ramesside Period: AEM



**Fig. 1-23 Fragment of blue translucent core-formed vessel
from the Ramesside Period: AEM**

特徴のある不純物 Al, Mg, Mn, Fe, Ni, Zn があることが知られている^{18・20,25)}。これらの着色材の考古化学的研究を第 4-6 章で行った。杯の脚部に捩じり文様のガラスで縁どりした例 (Fig. 1-20) も見られこの容器は文様を故意に崩しており、創意が見られる。ラムセス朝になると波状文は規則正しくなり (Fig. 1-22), 透明の青の波状文なしのタイプ (Fig. 1-23) も見られる。

容器をコア・ガラス技法で製作していたが、同様に細い棒に巻きつける技法で多くの耳飾り、心臓護符、ビーズ等が製作された (Fig. 1-24)。使われた色はコア・ガラス容器と同様に、青、濃い青、水色、黄、白を中心に、稀に黒、赤が使われている。これ

らのガラス製品は大きさが 1~3cm しかなく、文様は数ミリの幅であり、本論文の第 4 章で詳述するように、特定の箇所の分析を行うためには工夫が必要となる。また稀にガラスが石の様に彫刻されているが、Fig. 1-25 の第 18 王朝のパタイコス神の護符はその珍しい例である。斑岩製の類例がロンドン大学ペートリ博物館にある。(UC8940)



Fig. 1-24 Beads and amulets made by core-forming technique: AEM



Fig. 1-25 Carved amulet of Pataikos: AEM

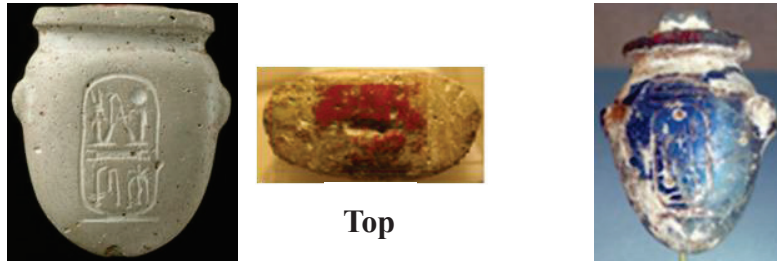


Fig. 1-26 Heart amulet inscribed with the cartouche of Ramesses II AEM and the parallel in the Metropolitan Museum ©MMA



Fig. 1-27 Frieze in the form of Cobra: AEM (left), Canopic shrine of Tutankhamen Cairo Museum, Photo by the author (right)



**Fig. 1-28 Inlays of cow-skin pattern: AEM (left)
Leg of a cow from the Tomb of Horemheb: Metropolitan Museum,
Photo by the author (right)**

古代エジプト人は心臓が人の知恵、感情や記憶を司る最も大切な内臓と考え、ミイラにされる時に他の内臓は取り除かれたが心臓のみ体内に戻された。最後の審判において生前間違った行いが無い事を確認するために真実の羽と心臓が天秤に掛けられたが、無くなった場合の予備の心臓として心臓護符を一緒に埋葬した。心は他人の心で代替されないで、この心臓護符はラムセス 2 世本人のものであると考えられる (Fig. 1-26)。ラムセス 2 世の銘入り心臓護符はもう一点メトロポリタン美術館に所蔵されていて青色ガラス製である (Accession Number:10.130.1771)。王銘入り心臓護符としては他に第 21 王朝 (前 1000 年) の王であるプスセンネスの墓からもプスセンネスの銘入り心臓護符 (JE85804) が見つかっている。ラムセス朝ではリシュテ、カ



Fig. 1-29 Bed and stoll of Tutankhamen: Cairo Museum, photo by the author



Fig. 1-30 Fragments of inlays colored by cobalt: AEM

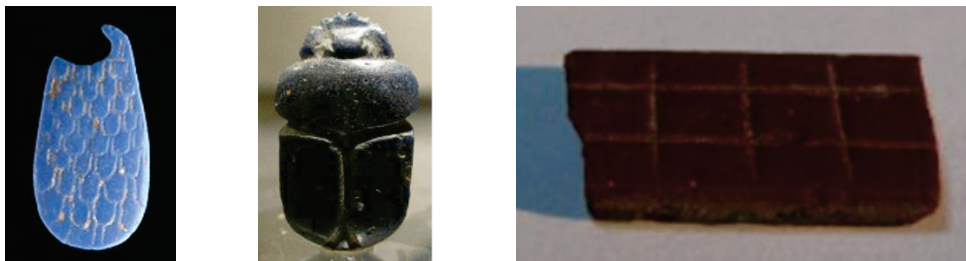


Fig. 1-31 Inlays: body of a bird, Scarab, Rectangular inlay with stitches: AEM

ンティルでガラス工房が作られるが、カンティルのガラス工房で赤ガラスが発見されている。この心臓護符は風化して白くなってしまったが部はまだ赤色が残っており元は赤であった事が確認できる。コア・ガラス技法ではなく型に流し込み冷却後に銘を彫ったと推測される。新王国時代の赤ガラスの着色は銅であると知られているが、はっきりと化学状態を特定した報告例はまだない¹⁵⁾。そこで、本論文の第6章では、古代エジプトの銅赤(どうあか)ガラスについての着色要因の解明と製法の研究を進めた。

古代エジプト美術の特徴として象嵌が挙げられるが、ガラスが多く利用されている。

非常にいい例がコブラの装飾 (Fig. 1-27) である。木製の本体に金箔を貼り、胸の部分をコバルト着色の青いガラス・赤い碧玉、トルコ石で象嵌し、頭はファイアンスで作られ眼がガラスで象嵌されて、ツタンカーメンのカノプス厨子の装飾とほぼ同じものである。動物の毛皮文様をガラス象嵌で表現する場合があります (Fig. 1-28) メトロポリタン美術館のホルエムヘブの墓出土の牛の脚部にも三つ葉文様のガラスが残っている。類例はツタンカーメンの牛を脚部のモチーフに使ったベッドや椅子に使われており、このモチーフは第 18 王朝末期だけに見られたものである (Fig. 1-29)。ガラス象嵌は眼を表現する場合や、平面だけでなく立体的な場合もある。また一部に象嵌の樹脂が残り接着材として使われたのがわかる場合もある (Fig. 1-30)。ガラスはジュエリー用の象嵌としても多く用いられ、濃い青色が多かったが中には赤色も見られた (Fig. 1-31)。

古代エジプトにおけるガラス生産は第三中間期において縮小するが、末期王朝以降に象嵌を中心に盛んになっていく。紀元前 6 世紀以降木棺にガラス象嵌が見られるようになるが、木棺にヒエログリフ (象形文字) のガラス象嵌されるようになるのは紀元前 4 世紀以降である²¹⁾ (Fig. 1-32)。また家具や装飾品の象嵌にも使用された。エジプトのモチーフのガラス象嵌を Fig. 1-33 に示す。

末期王朝第 30 王朝 (紀元前 380-343 年) 以降プトレマイオス朝 (紀元前 332-30 年) とローマ期 (紀元前 30 年 - 紀元後 1 世紀) で第二の最盛期を迎え、特にモザイク



**Fig. 1-32 Glass inlays of wooden coffin:
Turin Museum Italy, photo by the author**



Fig. 1-33 Glass inlays of Egyptian motif: AEM



Fig. 1-34 Glass inlay of eyes for a coffin: AEM



Fig. 1-35 Mosaic glass with Egyptian motif: AEM

ガラスが多く作られる。時代を厳密に確定するのは困難であるが、第 30 王朝からローマ期と推定できるエジプトのモチーフのモザイクガラス (Fig. 1-35) とローマのモチーフでローマ期に推定されるモザイクガラス (Fig. 1-36) に分けて紹介する。モザイクガラスは金太郎飴のように、異なった色のガラス棒を使って文様を作り、融かして引き延ばしたものである。そのため線が 1 mm 以下の場合も多い。黄色はオレンジがかったアンチモン酸鉛による着色から紀元後 4 世紀からレモン色のスズ酸鉛が現れたとされているが、²²⁾ 第 4 章ではそれを検証し新たな例の報告を行った。また新王国時代に使われていた Co の原料が末期王朝以降は使われなくなり、Co の原料が変わったと報告¹⁸⁾があるが第 4 章ではそれを検証し新たな例の報告を行った。先述のとおり、銅赤ガラスの化学的状態について解明されていないことが多いが、本論文の第 6 章では、プトレマイオス朝時代からローマ期の古代エジプトの銅赤ガラスについて着色要因の解明と製法の研究を進めた。

古代エジプトにおけるガラスの創成期である新王国第 18 王朝にモザイクガラス容器が作られたが、約 1300 年間途絶え再びローマ期で作られるようになった。第 18 王朝期のモザイクガラス容器は何種類かの色ガラスの板を融かして文様のある容器を



Fig. 1-36 Mosaic glass of Roman motif: AEM



Fig. 1-37 Fragments of mosaic glass bowl: AEM

作った(Fig. 1-15)のに対して、ローマ期の物はあらかじめ作っておいたモザイクガラスを並べて融かして容器を作った(Fig. 1-37)。様々な文様の容器が残されている。

ローマ期にはローマ風になったエジプトのモチーフのガラス製品も現れる(Fig. 1-38)。エジプトのコブラの神が丸いローマのモチーフの円についている場合や丸い点があるローマ技法で作った金の枠にスカラベの様なガラスをはめ込んであるようなタイプも見られる。末期王朝以降もコア・ガラスは作られエジプトでも発掘されるが一般的には東地中海域で作られたと表現され、エジプトもしくはフェニキアで作られたとされている¹⁰⁾(Fig. 1-39)。



Fig. 1-38 Glass inlays of Roman and Egyptian motif combined: AEM



Fig. 1-39 Core-formed glass vessels of the Late Period: AEM



Fig. 1-40 Mycenaean glass beads: AEM (Left)

Mycenaean glass bead: MIHO MUSEUM, photo by the author (right)

1.2.3. ミケーネのガラス

エジプト新王国時代と同時期に栄えたギリシャのミケーネでもガラスビーズが作られた。Fig. 1-40 の例のように植物文様そして海洋生物文様のガラスビーズが多い。後期青銅器時代にガラスはガラス塊の形でエジプトからギリシャのミケーネに輸出されていたとされている。トルコのウルブルンの海岸から 10 km 離れた海中深度 50 m からガラス塊が見つかったがこれは紀元前 14 世紀末の古代エジプトで作られたと推測されているが不明な点も多い。²³⁻²⁴そこで第 7 章において、ミケーネと同時期のエジプトとメソポタミアのガラスの重元素組成の高エネルギー放射光 X 線分析を行い検証した。第 8 章では、エジプトのガラス原料からミケーネでビーズに加工され、さらにメソポタミアに輸出された可能性を見出した。

参考文献

- 1) 真田貴志, 池田和美, 保倉明子, 中井泉 : ガラス, 48, 2-10 (2005).
- 2) Frankfort (1934), p. 56-58.
- 3) Beck (1934), p. 10-111.
- 4) Abe Y. 古代ガラス—色の饗宴 p.265 (2013)
- 5) D. Barag 1985 Catalogue of Western Asiatic Glass p35.
- 6) D. Barag 1985 Catalogue of Western Asiatic Glass p47.
- 7) 古代ガラス—色の饗宴 p.298 (2013).
- 8) D. Barag 1985 Catalogue of Western Asiatic Glass p71.
- 9) Paul T. Nicholson 1993 Egyptian Faience and Glass p42-71.

- 10) Paul T. Nicholson and Ian Shaw 2000 p195-224, p196.
- 11) Robert H. Brill 1999 Chemical Analyses of Early Glasses.
- 12) John D. Cooney 1974 Catalogue of Egyptian Antiquities in the British Museum IV Glass.
- 13) Birgit Noll 1968 Die Glasgefäße im alten Ägypten.
- 14) 谷一尚: エジプトの古代ガラス(1985).
- 15) C.Lilyquist and R.H. Brill 1993 Studies in Early Egyptian Glass, p43
- 16) B. Nolte 1978 Studien Zur Altägyptischen Kultur Band 6 p169-175.
- 17) D. Redford, Egypt and Canaan in the New Kingdom, ed. By Shmuel Ahituv (BeerSheva, 1990), p.36.
- 18) A.J.Shortland and K. Eremin 2006 Archeometry 48, 581-603 The Analysis of Second Millenium Glass From Egypt and Mesopotamia, Part1: New WDS Analyses
- 19) A.Kaczmarczyk: in Proceeding of the International Archaeometry Symposium, 369-76 (1986).
- 20) A.J. Shortland, C. A. Hope, M.S. Tite: Geological Society, London, Special Publication, 257, 91-99
- 21) E. Marianne Stern & Birgit Schlick-Nolte 1994 Early Glass of the Ancient World, p60
- 22) M.S. Tite, T. Pradel, A. J. Shortland: Archeometry, 50, 67-84 (2008)
- 23) Plulak, 2005 p.34
- 24) M.S.Watson, A. Shortland, S. Kirk, P. Degyse 2009: Journal of Archaeological Science, Evidence for the trade of Mesopotamian and Egyptian glass to Mycenaean Greece
- 25) Edward V. Sayre and Ray Winfield Smith 1973 Analytical Studies of Ancient Glass
- 26) TH. Rehren 1997 Archeometry 39,2 Ramesside Glass-Colouring Crucibles
- 27) I. Nakai, C. Numako, H. Hosono & K.Yamasaki: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 689 (1999).

第 2 章

学位論文の目的と構成

2.1. 古代ガラスの考古化学的研究の目標と要求される点

考古化学とは考古遺物を化学的分析手法を用いて分析し、その分析結果から考古学に貢献する学問であるが、古代ガラスの考古化学的研究の目標と要求される点について以下にまとめた。

目標

- 1) 組成分析によるガラスの着色技術の解明
- 2) 状態分析によるガラスの着色技術の解明
- 3) ガラス原料の産地推定 微量元素による特性化
- 4) 組成分析によるガラスの融剤の解明
- 5) 上記の時代変遷・地域間交流の解明

古代ガラスの分析に要求される点

- 1) 貴重な文化財なので非破壊で分析しなければならない。
- 2) 形、大きさは様々である。
- 3) 複雑な文様、不均一で、微小な場合もある。
- 4) ガラスの融剤は Na, Mg を含み、試料室を真空にする必要がある。
- 5) エジプト等各国で遺物の国外持ち出しは禁止されている。

以上の目的と特徴・制約を満たす先端的 X 線分析手法としてポータブル分析装置による分析と、放射光蛍光 X 線分析を中心に分析装置の開発および分析方法の研究を行い、古代エジプトおよび後期青銅器時代のメソポタミアとミケーネのガラスに応用した。

2.2. 本論文の目的

古代エジプトにおいてガラス生産は紀元前 16 世紀以降ローマ期にかけて行われたが、使用された着色剤の種類、原料の産地、製造技法の時代による変遷がみられ、まだ知られていない着色技術やその時代変遷が存在するものと推測される。またメソポタミア・ミケーネとの交流もまだ解明されていない事が多い。そこで本研究の主な目的は古代エジプトガラスの時代変遷の解明および古代エジプトでガラス生産が始まった後期青銅器時代のメソポタミアとミケーネのガラスを先端的 X 線分析手法により研究することとした。

2.3. 本論文の構成

第1章では本論文の研究背景として、本研究の対象となった古代地中海域におけるガラスの歴史について述べ、考古遺物の化学的分析の目的と制約についてまとめた。

第2章では本論文の目的を古代エジプトガラスの時代変遷、および新王国時代のエジプト、メソポタミアおよびミケーネとのガラスを通じた文化交流の解明とし、本論文の構成および分析試料について述べた。

第3章では、本研究で用いた分析装置・手法について述べる。発掘調査によって考古遺跡から出土した資料を外部に持ち出すことが多くの国で規制されていて、出土後に美術館等に所蔵された資料は移動が困難であり非破壊で分析しなければならないといった考古学資料特有ともいえる試料の制限に関する問題がある。この問題を解決するために本研究では2種類の先端的X線分析法に着目した。一つは可搬型X線分析装置を用いたオンサイト分析であり、もう一つは放射光を利用した分析である。

第4章では、遺物のその場分析用に開発したポータブル蛍光X線分析装置に改良を加え、考古遺物のピンポイント分析を可能にするCMOSカメラを搭載し、軽量化を行った。本装置で古代エジプト美術館(渋谷)所蔵の古代エジプト・ガラスを分析しその化学組成を特性化し、その有用性を検証した。またポータブル粉末X線回折計を併用し、古代エジプト・ガラスの黄色の着色剤としてアンチモン酸鉛 $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ およびスズ酸鉛 PbSnO_3 が、白色の着色剤としてアンチモン酸カルシウム $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ が同定できた。青色の着色剤として銅および含コバルトミョウバンの利用が推定された。スズ酸鉛 PbSnO_3 はローマ支配地域で A.D. 4C. 以降使用とされている²⁾が、A.D. 2C. と推定される遺物から使用例が見いだされた。加えて、含コバルトミョウバンは新王国時代(B.C.14-11C.)にのみ使用とされている¹⁾が、推定 A.D. 2C. の遺物から新たな使用例が見いだされた。さらに詳細なガラスの模様の特性をX線顕微鏡および放射光マイクロビームを用いた蛍光X線イメージングにより行い、先端的両手法の考古化学分析における有用性を明らかにした。

第5章ではメソポタミアからエジプトにその技術が伝えられとされている紀元前15世紀にもっとも多く製造されたガラスは銅着色の青色及び水色のガラスに着目し、新しい手法である高エネルギー放射光蛍光X線分析によりガラス中の微量重元素に着

目した組成の特性化を図った。これまでに C. Lylyquist and R.H. Brill が SEM-EDS を使い初期ガラスについて詳細な成分分析を行い⁵⁾, A. J. Shortland and K. Eremin が SEM-WDS を使い 2000 年紀のエジプトとメソポタミアの組成分析を行った¹⁾。しかしながら SEM を使った分析は、微小部を分析できるが、破壊分析である。そこで高エネルギー加速器研究機構 PF-AR NW10A において高エネルギー蛍光 X 線分析を行い、微量に含まれる重元素を非破壊分析し、そこで得られた銅着色のガラスの銅の不純物に関する新たな知見を報告する。

第 6 章では、蛍光 X 線分析による化学組成の特性化と X 線吸収端近傍構造解析による Cu の化学状態分析により、古代エジプトの銅赤ガラスに関する考古化学的研究を行った。銅赤(どうあか)ガラスに関して、不明な点が数多く残されている。着色原因をこれまでに江戸時代の銅赤ガラス薩摩切子の赤色起源が金属銅のコロイド(ナノ)粒子である事は解明され³⁾, やローマ期のガラスに関しては分析されている⁴⁾が、特に銅赤ガラスの生産が開始された紀元前 2 千年紀の銅赤ガラスについて、大量の Cu を含むという組成的特徴が示されているだけで、発色要因が金属 Cu コロイドと Cu₂O 微結晶のどちらなのか特定されていない。そこで非破壊で蛍光 X 線分析(XRF)と XAFS 解析を行うことによって、発色要因を特定することを目的とした。マイクロビーム X 線を用いた XRF イメージングおよび微小部の XAFS 解析により、元素分布の可視化と 1 粒子単位でのより正確な化学状態の特定を行った。銅赤ガラスの着色技法の時代変遷とプトレマイオス朝・ローマ期には 2 種類のガラスがある事を示唆する結果を得た。

第 7 章では、本章ではさらなる放射光 X 線分析の応用例として、SPring-8 の BL08W における 116 keV の高エネルギー X 線を励起光に用いた高エネルギー放射光蛍光 X 線分析(HE-SR-XRF)の考古学への応用として、古代ガラスの微量重元素分析に対する有用性について検証を行った。さらに後期青銅器時代(LBA)のエジプト、メソポタミア、ミケーネ(ギリシャ)のガラスの微量重元素の特性化を試みた。

第 8 章では本研究で開発した可搬型蛍光 X 線分析のオンサイト研究への応用として、同装置をシリア Deir az-Zor 博物館へと持ち込み、所蔵されていたガラス・金属製品の非破壊化学組成分析を行った。中期アッシリア(紀元前 13-12 世紀)のガラスの分析により、使用されていた着色剤の組成的特徴が明らかとなった。紀元前 16 世紀のテル・ブラク出土の麦の穂型ガラスビーズに同時期に古代エジプトで使われ

ていたコバルトの着色剤が使われている事が明らかになった。麦の穂型ビーズはミケーネのモチーフであり、コバルト毛氈で着色されたガラスインゴットがエジプトからギリシャ本土のミケーネに運ばれ、ミケーネでガラスインゴットから麦の穂型ビーズに加工され、さらにその麦の穂型ビーズはミケーネからメソポタミアのミタンニまで運ばれたと推測される。これは後期青銅器時代における、エジプト、ミケーネおよびメソポタミアの交易を示す貴重な発見となった。

各章で研究した色・地域・時代・元素そして着目点を Table 2-1 にまとめた。

第9章では本学位論文をまとめた。本研究で得られた成果の考古学および分析化学における意義と、今後の展望について述べた。

Table 2-1 Chapter by Color, Region and Period

Color	Blue Cobalt	Blue Copper	Yellow	Red	White	Black
Element	Co	Cu	Sn, Sb, Pb	Cu	Ca, Sb	Mn, Fe
Focus point	Mn, Fe Ni, Zn La, Ce, Nd	Sn, Sb	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ PbSnO ₃	Cu Nano particle, Cu ₂ O	Ca ₂ Sb ₂ O ₇	Mn, Fe
Egypt New Kingdom BC16C-10C	Chap. 4 Chap. 7 Chap. 8	Chap. 4 Chap. 5	Chap. 4	Chap. 6	Chap. 4	
Egypt Late Period~ BC7C-AD2C			Chap. 4	Chap. 4 Chap. 6	Chap. 4	Chap. 4
Mesopotamia BC16C-10C	Chap. 7	Chap. 5	Chap. 8		Chap. 8	Chap. 8
Mycenae BC16C-10C	Chap. 7 Chap. 8					

Late Bronze Age
 Egypt

2.4. 分析試料

以上の研究を行うにあたり、古代エジプト美術館所蔵の古代ガラスについて分析を行った。さらに第8章ではシリア・デラ・ゾール博物館所蔵のガラスと MIHO MUSEUM 所蔵のガラスを調査した。

第4章で分析した試料は新王国時代のコア・ガラス容器断片 31 点 (Fig. 1-16~23), コア・ガラス護符 1 点 (Fig. 1-24), コア・ガラス耳飾り 2 点 (Fig. 1-24), 象嵌ガ

ラス 13 点 (Fig. 1-28, 1-31) 及びローマ期のモザイクガラス 2 点 (Fig. 1-31, 1-32) である。

第 5 章ではメソポタミア製は 9 点で、うちスペイサービーズ 3 点 (Fig. 1-2), 円筒形ビーズ 4 点 (Fig. 1-4-1), 円形ペンダント 1 点 (Fig. 1-3) である。古代エジプト製のガラスは 9 点を分析し、初期 (前 1479-1386 年; アメンホテップ 2 世の銘入) のものを 1 点 (Fig. 1-14), マルカタ・アマルナ期 (前 1386-1334 年) を 7 点 (Fig. 1-16, Fig. 1-24, Fig. 1-24, Fig. 1-25), ラメセス朝期 (前 1278-1070 年) を 1 点 (Fig. 1-23) 分析した。

第 6 章では古代エジプトの銅赤ガラス製品 6 点, 新王国 2 点 (Fig. 1-26, Fig. 1-31), プトレマイオス朝時代 (Ptolemaic Period: 紀元前 4~1 世紀) およびローマ期 (Roman Period: 紀元前 1 世紀~紀元後 1 世紀) に年代づけられるガラス 4 点 (Fig. 1-33, Fig. 1-32) を分析した。

第 7 章では前述のように古代メソポタミアのスペイサービーズ 2 点 (Fig. 1-2), 古代エジプト新王国時代のガラス 2 点 (Fig. 1-18, Fig. 1-24-9), ミケーネのガラス 1 点 (Fig. 1-40) の分析を行った。

第 8 章ではデラ・ゾール 中期アッシリア (紀元前 13-12 世紀) のガラス 6 点 (Fig. 1-4-2), ミタンニ王国の Tell Brak 出土のコア・ガラス 1 点 (Fig. 1-4-3) と大型ガラスビーズ (Fig. 8-8 上段) を分析した。比較としてミケーネのガラス象嵌 1 点 (Fig. 1-40 右) とエジプト第 18 王朝のガラス象嵌 1 点 (Fig. 1-40 3 番目) の分析を行った。

参考文献

- 1) A.J.Shortland and K. Eremin 2006 *Archeometry* 48, 581-603 The Analysis of Second Millennium Glass From Egypt and Mesopotamia, Part1: New WDS Analyses.
- 2) M.S. Tite, T. Pradel, A. J. Shortland: *Archeometry*, 50, 67-84 (2008).
- 3) I. Nakai, C. Numako, H. Hosono & K.Yamasaki: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 689 (1999).
- 4) R. Arletti, M.C. Dalconi, S. Quartieri, M. Triscari and G. Vezzalini: *Appl. Phys. A*, **83**, 239-246 (2006).
- 5) C. Lilyquist and R.H. Brill 1993 *Studies in Early Egyptian Glass*, p.43.

第 3 章

実験装置および手法

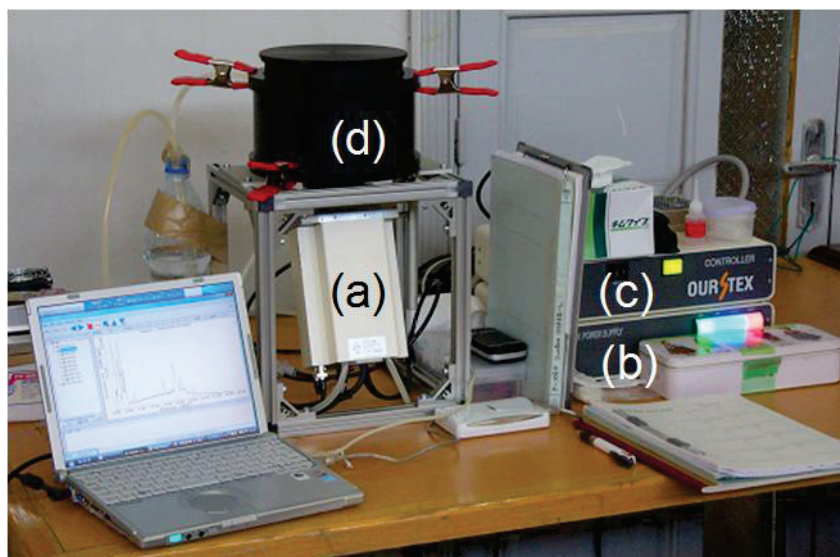
3.1. ポータブル蛍光 X 線分析装置

組成分析には当研究室が古代ガラスの非破壊分析用に装置メーカーと共同で開発した軽元素対応型ポータブル蛍光 X 線分析 (XRF) 装置 OURSTEX 100FA-IV を用いた。装置構成を Fig. 3-1 に示す。検出器には、2006 年度に開発した OURSTEX FA-IIL と同様に、米国 MOXTEK 社の AP 3.3 ポリマー窓を装着した SDD を備えており、試料室を真空に引くことで Na までの軽元素を定量することが可能である。湾曲結晶グラファイトモノクロメータによる励起 X 線の単色化も可能で、同種の装置としては世界最高レベルの感度を有する。当研究室ではアワーズテック(株)と協力して特に考古試料の分析に適したポータブル蛍光 X 線分析装置の開発を進めてきた¹⁻³⁾。本研究では、さらに改良を加え、CMOS カメラを搭載したことにより試料観察が可能になった。古代エジプトガラスは細かい装飾が施されており、ピンポイント測定が必要であり、複雑な模様装飾された遺物をピンポイントに測定できるようになる意義は大きい。また、測定現場まで運搬する負担を減らすために、軽量化をおこなった。従来困難であった考古遺物の微細な部分にこの装置を応用することにより古代エジプトにおける着色剤の研究を進めた。本研究では、OURSTEX 100FA-IIL³⁾も併用した。

本装置は X 線源として Pd ターゲットの X 線管球を搭載している。管電圧は 2 種類の測定モードで共に 40 kV とし、管電流は白色 X 線励起モードでは 0.25 mA、単色 X 線励起モードでは 1.00 mA とした。なお本装置には、検出器の不感時間 (dead time) の割合が 30 % を上回る場合には管電流を自動調整する機能が備わっている。測定時間は各測定モードで 200 秒 (live time) である。いずれの測定モードも、真空中で行った。開発の詳細を第 4 章で述べる。

得られたスペクトルの解析については、必要に応じて解析ソフト WinQXAS²⁾を用いて、各蛍光 X 線ピークの積分強度の算出を行い、定量化の際に用いた。定量化には濃度既知の標準ガラス試料 (全 20 種) により作成した検量線法を用い、全 20 元素 (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sn, Sb, Pb) の定量値を酸化物濃度 (wt%) として計算した。ただしガラスの主成分である Si については、他の 19 元素の酸化物濃度の合計を 100 wt% から引いた残差として算出している。第 6 章では得られた定量値のうち、6 点全ての試料で検出限界を下回っていた 4 元素 (Co, Ni, Rb, Y) を除く 16 元素について、酸化物濃度を定量結果とし

てまとめた。各元素の検出限界など、定量化の詳細については先行研究⁴⁾を参照されたい。



**Fig. 3-1 Portable X-Ray efflorescence analyzer developed in this study
OURSTEX 100FA-IV (a) Detecting head, (b) Power source Unit,
(c) Controller, (d) Sample Camber (Vacuumed Chamber)**

3.2 粉末 X 線回折計

第 4 章では結晶構造分析に 2001 年に開発し改良を加えてきたポータブル粉末 X 線回折計 PT-APXRD を用いた。(株テクノ・エックスと共同開発)⁵⁾。本装置はゴニオメータ部、測定コントローラ部および制御用のノートパソコンからなる。持ち運び用のアルミ製トランクに収納でき、総重量 15 kg と優れた可搬性を得ている。X 線源には Cu 管球を用い検出器には Amptek 社製の Si-PIN 検出器を用いている。常用管電圧・管電流は 30kV, 0.3mA で、測定範囲は $2\theta = 5-70^\circ$, ステップ幅は 0.1° , スキャン速度 9 sec./step, である。詳細は文献を参照されたい⁵⁾。また第 3 章では実験室系での結晶構造分析を行っており、粉末 X 線回折装置 RINT-2500 (RIGAKU 製) を用いた。X 線源には Cu ターゲットの回転対陰極型 X 線発生装置を用い、検出器はシンチレーションカウンターを用いている。管電圧・管電流は 50kV, 100mA で、測定範囲は $2\theta = 10-70^\circ$, ステップ幅は 0.02° , スキャン速度 9 sec./step である。

3.3. 蛍光 X 線イメージング

コア・ガラスの細密な文様と対応した元素情報を得るために X 線顕微鏡

(XGT-2700 HORIBA 製)を用いた XRF イメージングを行った。X 線源には Rh 管球，検出器には Si(Li)-SSD を用い，管電圧 50 kV，管電流 1.0 mA，測定時間 500 sec./scan，測定回数 40 回で，大気下で測定した。

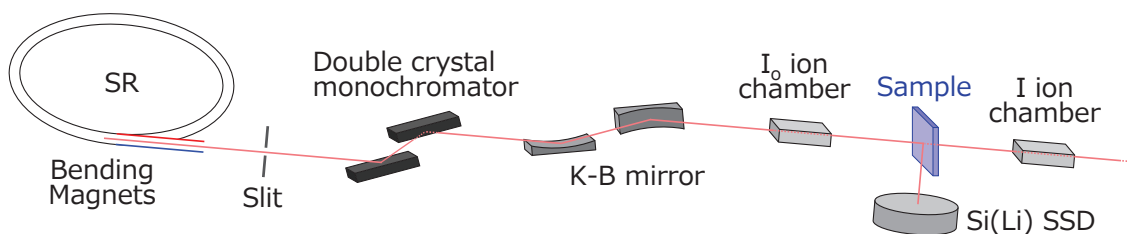


Fig. 3-2 Diagram of optical system of BL-4A (Using KB Mirror)



Fig. 3-3 View of measuring at BL-4A

3.4. 放射光マイクロ蛍光 X 線イメージング

古代ガラス中のより詳細な元素分布を明らかにするために，第 4 章および第 6 章では高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 内の光子ファクトリー (PF) の BL-4A において，放射光マイクロビーム X 線を用いた μ -XRF イメージングを行った。Si(111) 二結晶モノクロメータにより X 線を単色化後，ポリキャピラリ (第 4 章) または KB ミラー (第 6 章) により集光した。検出器には Si(Li) 半導体検出器を使用した。集光された X 線の大きさは，金属製ワイヤーの測定より，ポリキャピラリ使用時 (第 4 章) には直径 20 μm ，KB ミラー使用時 (第 6 章) には縦 5.0 μm ，横 6.5 μm と見積もられた。励起エネルギーは 20.0 keV (第 4 章) または 10.0 keV (第 6 章) とした。ステップ幅およびイメージング範囲は，ポリキャピラリ使用時には縦横ともに 80 μm ステップで 100 \times 100 点，KB ミラー使用時には縦横ともに 5 μm ステップで 80 \times 80 点に設定した。積算時間は 1 ステップあたり 1~2 秒とした。KB ミラーを用いる場合の光学系模式図を

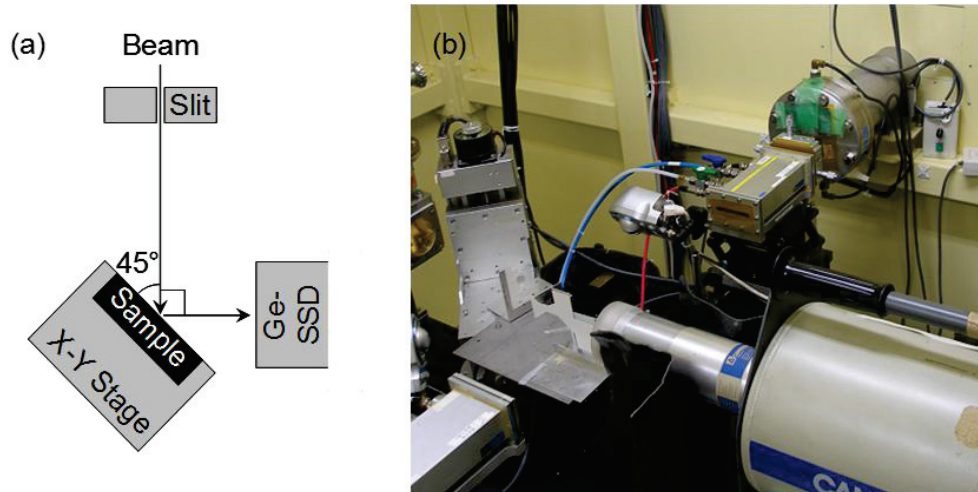


Fig. 3-4 High energy X-ray fluorescence analysis at NW10A
(a) Diagram of optical system, (b) View of actual measurement

Fig. 3-2 に示した。ポリキャピラリ使用時には、Fig. 3-2 の KB ミラー部分がポリキャピラリレンズに置き換わる。

イメージング対象の線種には、第 4 章では多色モザイクガラスを分析するため、着色剤としての利用が予想される様々な元素 (Mn, Fe, Co, Cu, Pb) と、基礎ガラスに由来すると思われる Ca および Sr を分析した。Pb のみ $L\beta$ 線を検出し、他は $K\alpha$ 線を検出に用いた。第 6 章では銅赤ガラスを分析するため、着色要因であると思われる Cu の他に、基礎ガラスに含まれていると思われる Ca と Fe を選定した。いずれも検出には $K\alpha$ 線を用いた。Ca はソーダ石灰ガラスの主成分として、Fe は原料由来の不純物として基礎ガラスに含まれる。なお Fe の $K\alpha$ 線は Mn の $K\beta$ 線が重複する可能性があるが、第 4 章では重複の可能性を加味したうえで、より強度の強い $K\alpha$ 線を検出した。第 6 章では、XRF による組成分析から銅赤ガラス中の Mn が Fe に比べて十分に少ないことを確認できたため、Mn のピーク重複による影響は無視できる程度と判断した。同様に Co- $K\alpha$ 線は Fe- $K\beta$ 線と重複するが、これについても重複の可能性を加味したうえで分析に用いた。測定の様子を Fig. 3-3 に示した。

3.5. 放射光高エネルギー蛍光 X 線分析

貴重な考古遺物に含まれる重金属である Sn と Sb の K 線を非破壊で高感度に微小部分分析するために、高エネルギー放射光を用いた蛍光 X 線分析を行った。測定は KEK PF-AR の NW10A にて行った。測定風景および光学系模式図を Fig. 3-4 に

示す。励起 X 線は Si(311) 二結晶モノクロメータにより 42.0 keV に単色化した。キャンベラ製高純度 Ge 半導体検出器を用いて分析した。測定時間は 1 点あたり 300 秒とし、ビーム径は XY スリットにより縦横 1.0 μm に成形した。なお検出器の dead time が 20%を上回る場合には入射 X 線強度を調整した。

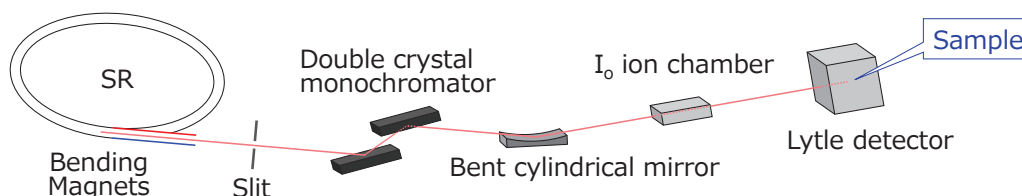


Fig. 3-5 Diagram of optical system of BL-12C

3.6. X 線吸収端近傍構造 (XANES) 解析

第 6 章において銅赤ガラスの発色要因であると考えられる Cu について、PF の BL-12C において、K 吸収端の XANES 測定を行った。BL-12C の光学系模式図を Fig. 3-5 に示した。Si(111) 二結晶モノクロメータにより X 線を単色化後、スリットにより縦横 1 mm に成形した。古代ガラスは非破壊で分析する必要があるため、蛍光法による測定を行った。XRF により 6 点の古代ガラス試料全てが十分な濃度の Cu を含むことを確認できたため、本研究では検出器としてライトル検出器を用いた。フィルターには Ni, 充填ガスには Ar を用いた。入射 X 線強度 (I_0) の計測には、ガス長 17 cm の電離箱 (充填ガスは N_2) を使用した。さらに 5 点の参照試料のうち、2 点のソーダ石灰ガラスについては古代ガラスと同様に蛍光法による分析を行った。残る 3 点の参照試料 (金属 Cu 箔, CuO , Cu_2O) については、ガス長 31 cm の電離箱を用いた透過法による測定を行った。充填ガスには N_2 と Ar の 1:1 混合ガスを用いた。さらに金属 Cu 箔でエネルギー較正を行い、Cu の K 吸収端におけるモノクロメータの第一結晶の角度が 12.7185° になるよう設定した。

本研究で分析する銅赤ガラスは、1~10 wt%もの Cu を含む高濃度試料である。そのため、自己吸収効果によって広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) のスペクトルが歪んでしまい、EXAFS 解析から隣接原子に関する情報を得ることが困難である。そこで本研究の XAFS 解析では、EXAFS 解析の対象となる高エネルギー領域は測定せず、吸収端前後 150 eV のエネルギー範囲 (8950~9100 eV) を測定し、X 線吸収端近傍構造 (XANES) 解析から Cu の化学状態の推定を行った。エネルギーを変化させるステップ幅は、吸収端前では約 10 eV, 吸収端近傍からは約 0.7 eV とし、1 ス

ステップあたりの積算時間はスペクトル測定前に吸収端前後でのジャンプ量を調べておき、その量に応じて1~4秒で設定した。解析にはXAFS解析専用ソフトウェアのREX2000 ver.2.5(リガク製)を使用し、ベースラインの補正および強度の規格化を行った。強度の規格化には、XANESスペクトルの高エネルギー側の端が強度1となるように設定した。また、参照物質のうち4種類(金属Cu, Cu₂O, ガラス2種)のデータを用いたパターンフィッティングを行った。なお後述するマイクロビームを用いた微小部の μ -XANES解析と区別するため、本稿ではBL-12Cで行ったXANES解析を単に「XANES解析」と称する。

3.7. マイクロビーム X 線を用いた蛍光 X 線 (μ -XRF) イメージングおよび X 線吸収端近傍構造 (μ -XANES) 解析

μ -XANES 解析は、蛍光法により Cu-K 吸収端を測定した。エネルギーのステップ幅は1 eV で固定し、エネルギー範囲は8970~9050 eV を測定した。1ステップあたりの積算時間は最大5秒で設定した。参照物質についてはBL-12Cと同様に測定した。入射 X 線強度 (I_0) は空気を充填ガスとする電離箱により計測した。エネルギーを横軸、Cu-K α 強度 I と I_0 の比 I/I_0 を縦軸として XANES スペクトルを作成し、吸収端前が水平となるようにベースラインの補正を行った。ベースライン補正を行った後、XANES 解析の場合と同様に強度の規格化を行った。

3.8. SPring-8 BL08Wにおける高エネルギー放射光蛍光 X 線分析

3.5.で述べたPF-AR NW10AにおけるHE-SR-XRFでは入射 X 線のエネルギーとして42.0 keVを用いたが、よりエネルギーの高い領域にK線が検出される希土類元素などの重元素をK線で分析するため、第7章で励起 X 線エネルギーを116 keVとするHE-SR-XRFを大型放射光施設SPring-8 BL08Wにて行った。

a. 分析装置

116 keVの励起 X 線を用いるHE-SR-XRF⁶⁾はSPring-8のBL08Wにて行われた。BL08WはSPring-8で唯一のウイグラービームラインで、100 keV以上の高エネルギーの単色 X 線を利用可能である。楯岡ウイグラー光源からの高エネルギー放射光を二重湾曲結晶Si(400)のモノクロメータで116 keVに単色化し、励起 X 線として用いた。116 keVの X 線を励起源とすることで、U(K吸収端: 115.6 keV)までの元素をK線で分析することが可能となる。四象限スリットを用いて、単色化された X 線を縦横600 μ mに成形した。試料台としてXYステージを使用し、入射 X 線に対

して 45 度になるように配置した。XY ステージには最大 25 個の試料を固定でき、連続測定が可能である。検出器には Ge 半導体検出器 SSD (Ge-SSD, CANBERRA: GUL0055p) を用い、散乱によるバックグラウンドを低減するために鉛製のコリメータを装着した。試料台と検出器もまた 45 度になるよう配置し、前述の PF-AR NW10A における HE-SR-XRF と同様に光源、試料表面、検出器の成す角度(散乱角)は 90 度とした。なお四象限スリットの直後に電離箱が設置してあり、大気を電離ガスとして入射 X 線 (I_0) 強度をモニタリングしているが、後述するように強度の規格化にはコンプトン散乱強度を用いたため、データ解析に I_0 強度は使用していない。測定時間は Live time で 500 秒とし、検出器に入る信号量が多すぎる場合には不感時間 (dead time) の割合が 15% 以下になるよう、適当な厚みの金属アルミニウムの板をアテニューエータとして四象限スリットの前に挟み、入射 X 線強度を減衰させた。測定は全て非破壊で、大気下で行った。

b. 分析資料

本法の非破壊ガラス分析に対する有用性を検証するにあたり、米国 NIST 製の認証標準ガラス物質 SRM613 を用いた。この標準ガラスはソーダ石灰ガラスをマトリクスとして、様々な元素が 40~50 ppm ずつ添加されている。直径約 2 cm の円盤形で、厚さは約 1 mm である。この標準ガラスを 5 枚用意し、規格化方法の検討と、定量のための感度係数の計算、および検出限界の算出に用いた。

さらに実際の古代ガラス研究への応用として、古代エジプト美術館所蔵の 5 点の古代ガラスの非破壊分析を行った。5 点のガラスの写真を Fig. 3-6 に示した。いずれも詳細な起源が明らかなものではないが、その様式的特徴から後期青銅器時代 (Late Bronze Age: LBA, 紀元前 2 千年紀後半) に年代づけられると考えられる。この時代に生産されたガラス、いわゆる LBA ガラスは、典型的なソーダ石灰ガラスに分類される組成を有する。分析した 5 点のうち 2 点 (M-1, M-2) はメソポタミアの LBA ガラスで、一般に「方形ビーズ」と呼ばれる紀元前 16 世紀後半~13 世紀の北メソポタミアに典型的な、脈状文を持つ銅着色の青色ガラス製ビーズである。2 点の形状はほぼ同一であるが、一方 (M-1) は不透明な水色なのに対し、もう一方 (M-2) は透明な青色を呈している。エジプト LBA ガラスについても 2 点 (E-1, E-2) を分析しており、1 点は容器の破片 (E-1)、1 点は管状のビーズ (E-2) である。E-1 はコア技法で作られた多色容器の破片で、コバルト着色による不透明な青色を地に、黄色、白色、水

色の模様が描かれているが、今回は不透明青色部分について分析を行った。E-2 は不透明水色と透明青色の 2 色の管型ビーズを繋げたネックレスであり、今回は透明青色の 1 点を分析した。どちらも新王国時代の 18 王朝中期～後期(紀元前 15～13 世紀)のエジプトの遺跡で類例が多く発見されている。最後の 1 点は現ギリシャ周辺の地中海沿岸地域で作られたと思われる青色ガラス製ビーズ(G-1)で、ミケーネ時代の紀元前 15～13 世紀に年代づけられると考えられる。コバルトによる青色着色が施されており、透明である。この時代、ミケーネでは原料からガラスを作り出すいわゆる一次生産は行っておらず、エジプトかメソポタミアから輸入してきたガラスを再加工するという二次生産のみを行っていたとされる。よって本研究では、このミケーネのガラスを仮想的な未知試料として位置づけ、上述のエジプトとメソポタミアの LBA ガラスと重元素組成を比較することで、どちらの地域で作られたガラスなのか推定を試みた。

いずれの資料も、肉眼観察で風化が少ないと判断できた部分について分析を行った。また詳細は後述するが、マトリクスによる蛍光 X 線の吸収影響を抑えるためには、できるだけ薄い場所を分析することが望ましい。G-1 では約 2 mm, M-1, M-2, E-1 は約 4 mm, E-2 では約 5 mm の厚さの場所を分析した。なお一部の資料では分析後に強い X 線照射によるガラスの変色(ソラリゼーション)が生じたが、時間経過と共に退色し、元に戻ることを確認された。

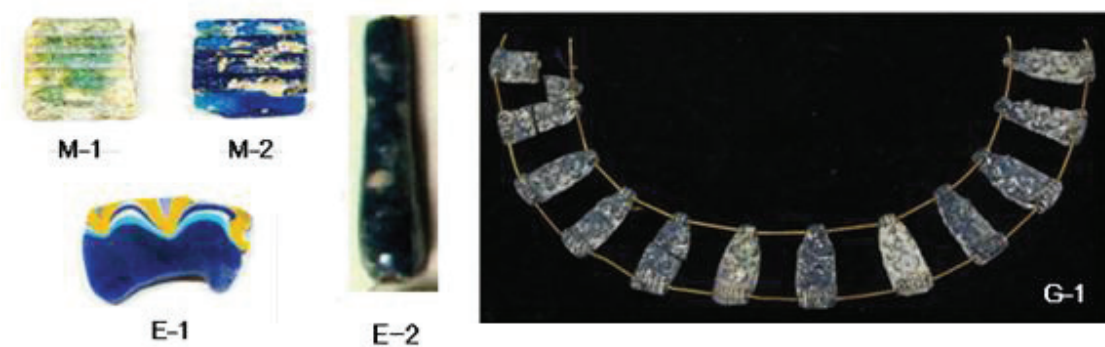


Fig. 3-6 Analyzed artifacts in this study:

**Late Bronze Age (LBA) glass from Egypt (E-1 and E-2),
Mesopotamia (M-1 and M-2) and Mycenaean Greece (G-1) AEM**

c. データの解析

得られた HE-SR-XRF スペクトルは、同分析法を用いた先行研究⁷⁻¹⁰⁾に準拠して解析した。30～60 keV のエネルギー領域に K 線が検出される 19 元素 (Cs, Ba, Pmを除くランタノイド元素, Hf, Ta, W) について、表計算ソフト上で動作する当研究室自作のスペクトル解析アルゴリズム「IDE_v23」を一部改良して用いてバックグラウンド除去、スムージング、蛍光 X 線のピークデコンボリューション、散乱 X 線による強度規格化を行った。ピークデコンボリューションは、検出器固有のエネルギー分解能に関する因子 (Fano 因子, Noise 因子) を求めた上で、上記 19 元素の $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$, $K\beta_2$, $K\beta_3$ の 5 つの線種をガウス関数としてフィッティングし、実測スペクトルと計算スペクトルの残差が最小になるよう繰り返し計算を行った。各元素の 5 つの線種のエネルギーおよび強度比には、吸収端エネルギーの差から計算される理論値を使用した。例として SRM613 (1 枚分) についてバックグラウンド除去、スムージング、ピークデコンボリューションを行った結果を Fig. 3-7 に示した。同様に強度の規格化に用いるコンプトン散乱についてもガウス関数でフィッティングを行ったが、そのエネルギーは散乱角により多少変化するため、直交配置の場合の理論値 94.54 keV から前後 1.0 keV で強度が最大となるエネルギーを自動検索し、そこを中心としてフィッティングを行った。

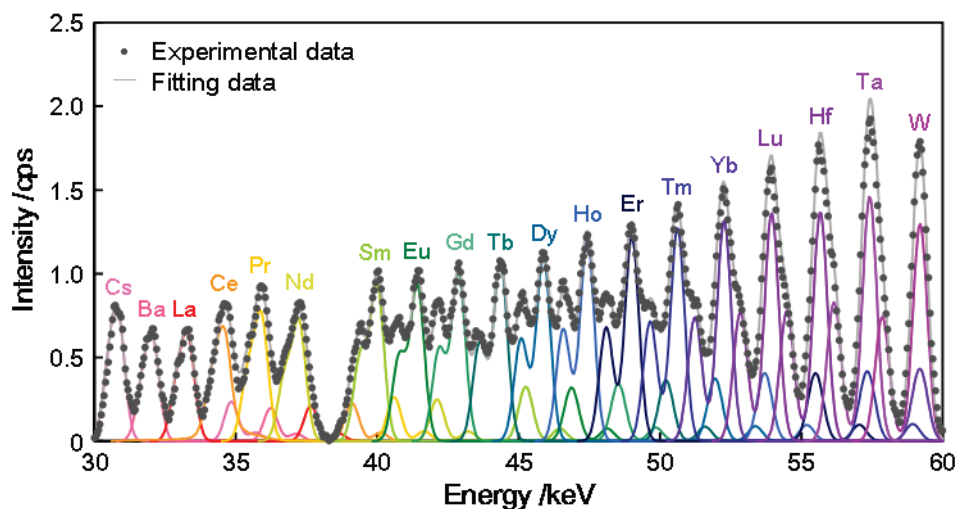


Fig. 3-7 Spectroscopic analysis of HE-SR-XRF
Result of fitting range of 30～60 keV

d. 規格化方法の検討

本法は 116 keV というきわめて高いエネルギーの X 線を用いて軽元素を主体とする古代ガラスを分析するため、励起 X 線は完全に分析試料を貫通する。116 keV の単色 X 線は試料表面から裏側まで貫通し、その光路上で蛍光 X 線を発生する。すなわち分析試料が厚いほど励起 X 線の光路長が増すため、より多くの蛍光 X 線が発生することになる。ここで完全に均一なガラスを分析試料とした場合、2 次的な励起を無視すれば、116 keV の X 線により励起され発生した蛍光 X 線は、試料表面側の点でも裏側の点でも、原理的には同一のスペクトル形状となる。しかしながら、試料中で球面波として発生した蛍光 X 線は試料内部～大気を経て検出器へと至るが、その過程で少なからず試料のマトリクス(今回であればガラス)による吸収の影響を受ける。このとき、より高エネルギーの蛍光 X 線ほど透過力が高いため脱出しやすく、低エネルギーの蛍光 X 線ほど吸収されやすい。つまり、発生した瞬間は同一形状であった試料表面と裏側の蛍光 X 線スペクトルは、検出器で検出されるときには異なる強度比のスペクトルになる。すなわち試料表面で発生した蛍光 X 線に比べ、試料裏側で発生して検出器に届いた蛍光 X 線は、低エネルギー側のピーク強度が減衰してしまう。実際に得られる蛍光 X 線スペクトルはこの試料表面から裏側まで光路上で発生した蛍光 X 線スペクトルの積分であるから、つまるところ試料の厚さが厚くなればなるほど、低エネルギー側の蛍光 X 線の検出効率が悪くなる。言い換えれば、同じ組成を持ち厚さの異なるガラス試料を分析したとき、厚いガラス試料の方が低エネルギー側の元素が見かけ上少なく検出されてしまう。この励起 X 線の透過と蛍光 X 線の吸収による問題は、非破壊で分厚い古代ガラスを分析する本研究において回避できない問題である。

本法を用いて定量的な議論を行った先行研究⁸⁻¹⁰⁾では、よく磨り潰した土砂や、粉碎した土器から分離された重鉍物などの粉末を試料としており、粉末を薄く面状に拡げて分析することで、こうした透過・吸収の影響を抑制した。その上で、試料ごと異なる励起 X 線の照射量を規格化するために、95 keV 付近に検出されるコンプトン散乱線の強度を規格化因子として用いた。岩石標準物質(JR-2)を用いた検証により、厚さの違いによって生じる規格化強度のずれは、試料中の元素の偏在による影響よりはるかに小さいと見積もられた⁹⁾。本法による古代ガラスの非破壊分析結果に対して定量的な考察を行うためには、より厚みのあるガラスを試料として用いて、同様の検

証を行う必要がある。

そこで古代ガラス資料の分析に先立ち、厚さ 1 mm の SRM613 を 5 枚用いて試料厚によるスペクトル形状の変化を調べた。X 線の入射方向に合うように SRM613 を最大 5 枚まで重ね、1~5 mm の間で試料厚を変えて分析を行い、スペクトルの形状を比較した。なおこの検証においては入射 X 線の強度を統一するため、アテニューエータの厚みは一定とした。

e. 感度係数, 検出限界, 定量下限の算出

30~60 keV のエネルギー領域に K 線が検出される Cs~W の 19 元素 (Pm を除く) について、感度係数法による定量化を試みた。感度係数の算出には、1 枚の SRM613 について測定した HE-SR-XRF スペクトルを用いた。算出手順を以下に示す。

まずブランク強度を確認するため、試料を何も設置していない状態でスペクトルを測定したところ、大気等による散乱に由来するスペクトルがごくわずかに検出されたが、コリメータ由来の Pb ($K\alpha_1$: 74.97 keV) が微弱に検出されただけで、定量の解析対象となる 30~60 keV にはバックグラウンドも含め、有意な信号は全く検出されなかった。すなわち定量対象の 19 元素全てについてブランク強度がほぼ 0 であったことから、SRM613 について得られる各元素の規格化強度と濃度のみから感度係数を算出可能であると考えられる。そこで 19 元素の感度係数を (SRM613 の濃度/ppm) / (SRM613 のコンプトン散乱規格化強度) として算出した。なお各元素の蛍光 X 線強度として、 $K\alpha_1$ 線の強度を選んだ。なおピークデコンボリューションにおいて各ピークをガウス関数としてフィッティングしているため、ここでの強度はピーク面積ではなく、フィッティングしたガウス関数の高さを用いている。また SRM613 の各元素の濃度には、NIST が公開している認証値ではなく、様々な研究機関により報告された分析値¹¹⁾を参照し、外れ値を除いた平均値を用いた。さらにここで得られた感度係数を用いて、実際の古代ガラスのうちの 1 点 (ミケーネ LBA ガラス, G-1) についても定量化を試みた。

続いて SRM613 (1 枚分) の HE-SR-XRF スペクトルから、定量対象となる 19 元素について検出限界 (lower limit of detection: LLD) を算出した。本研究では Kaiser による検出限界の定義を採用した¹²⁾。Kaiser は LLD の強度 (または濃度, 以下同様) をブランク強度から有意に区別できる信号の強度とし、ブランクが持つ統

計的変動の 3 倍の値と定義した。LLD の算出では通常、ブランクの繰り返し測定を行い、得られたブランク強度の標準偏差を求め、感度係数により濃度に換算したものをブランクの濃度変動として用いるが、先述の通りブランク測定では 19 元素について有意なピークが検出されなかったため、SRM613 の分析結果に対して各元素の $K\alpha_1$ 線ピーク位置におけるバックグラウンド強度を求め、このバックグラウンド強度の理論的な統計変動をブランク強度標準偏差の代わりとして使用した。LLD の算出には以下の式を用いた。

$$LLD = 3 \frac{C}{I_{NET}} \sqrt{\frac{I_{BG}}{t}}$$

ここで C は SRM613 に含まれる各元素の濃度 (ppm)、 I_{NET} は各元素の $K\alpha_1$ 線強度 (cps)、 I_{BG} は各元素の $K\alpha_1$ 線位置のバックグラウンド強度 (cps)、 t は測定時間 (live time, ここでは 500 秒) である。さらに、十分な信頼性を持つ定量値を与えるための定量下限 (lower limit of quantification: LLQ) は一般的にブランク濃度の標準偏差の 10 倍として与えられるので、本法における LLQ を上記の式で求められた LLD の 3.3 倍として算出した。なお、これら LLD および LLQ の算出をするにあたり、先述の規格化方法の検討の際に測定した 1 枚分の SRM613 のスペクトルは用いず、十分な量の信号を検出できるように入射 X 線のアテニュエータを調整し再測定したスペクトルを用いた。

3.9. 高倍率像観察

ガラス中に散在する結晶性顔料を観察するために、デジタルマイクロスコープ VHX-200 (KEYENCE 製) を使用した。レンズは高解像度ズームレンズ VH-Z500 を用いた。

参考文献

- 1) 中井 泉, 山田 祥子, 寺田 靖子, 中嶋 佳秀, 高村 浩太郎, 椎野 博, 宇高 忠: 「新開発の 3 ビーム励起源とシリコンドリフト検出器を備えた可搬型蛍光 X 線分析装置によるシナイ半島出土遺物のその場分析の試み」, 『X 線分析の進歩』, **33**, 331-344 (2002).
- 2) I. Nakai, S. Yamada, Y. Terada, Y. Shindo and T. Utaka: “Development of a portable X-ray fluorescence spectrometer equipped with two monochromatic

- X-ray sources and silicon drift detector and field analysis of Islamic glasses at an excavation site in Egypt.” *X-ray Spectrometry*, **34**, 46-51 (2005).
- 3) K. Tantrakarn, N. Kato, A. Hokura, I. Nakai, Y. Fujii and S. Gluščević: “Archaeological analysis of Roman glass excavated from Zadar, Croatia, by a newly developed portable XRF spectrometer for glass.” *X-Ray Spectrometry*, **38**, 121-127 (2009).
 - 4) Y. Abe, R. Harimoto, T. Kikugawa, K. Yazawa, A. Nishisaka, N. Kawai, S. Yoshimura and I. Nakai: “Transition in the use of cobalt-blue colorant in the New Kingdom of Egypt.” *Journal of Archaeological Science*, **39**, 1793-1808 (2012).
 - 5) I. Nakai and Y. Abe: “Portable X-ray powder diffractometer for the analysis of art and archaeological materials.” *Applied Physics A*, **106**, 279-293 (2012).
 - 6) I. Nakai, Y. Terada and T. Ninomiya: “Forensic application of synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis,” *Proceedings of 16th Meeting of International Association of Forensic Sciences*, 29-34 (2002).
 - 7) I. Nakai: “High energy X-ray fluorescence” in *X-ray Spectrometry: Recent Technological Advances* (K. Tsuji, J. Injuk, R.V. Griken eds.), John Wiley & Sons, Ltd, pp. 355-372 (2004).
 - 8) W.S.K. Bong, I. Nakai, S. Furuya, H. Suzuki, Y. Abe, K. Osaka, T. Matsumoto, M. Itou, N. Imai and T. Ninomiya: “Development of heavy mineral and heavy element database of soil sediments in Japan using synchrotron radiation X-ray powder diffraction and high-energy (116 keV) X-ray fluorescence analysis 1. Case study of Kofu and Chiba region.” *Forensic Science International*, **220**, 33-49 (2012).
 - 9) 古谷 俊輔, 黄 嵩凱, 前田 一誠, 鈴木 裕子, 阿部 善也, 大坂 恵一, 伊藤 真義, 太田 充恒, 二宮 利男, 中井 泉: 「科学捜査のための高エネルギー放射光蛍光 X 線分析法による土砂試料中の微量重元素の定量法の開発」, 『X 線分析の進歩』, **43**, 341-354 (2012).
 - 10) 河野 由布子, 黄 嵩凱, 阿部 善也, 中井 泉: 「高エネルギー放射光蛍光 X 線分析を利用した古代土器の産地推定」, 『X 線分析の進歩』, **44**, 197-205

- (2013).
- 11) K.P. Jochum, U. Weis, B. Stoll, D. Kuzmin, D.E. Jacob, A. Stracke, K. Birbaum, D. Frick, D. Günther and J.ENZWEILER: "Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses following ISO Guidelines." *Geostandards and Geoanalytical Research*, **35**, 397-429 (2011).
 - 12) H. Kaiser: "'Zum Problem der Nachweisgrenze.'" *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, **209**, 1-18 (1965).

第 4 章

ポータブル蛍光 X 線分析装置への試料観察機構の導入と、古代エジプト美術館所蔵ガラスの考古化学的研究

4.1. 蛍光 X 線分析装置の改良

今回新たに開発した装置 OURSTEX 100FA-IV の写真を Fig. 3-1 に示した。装置は、スペクトロメーター、電源部分、コントローラおよび試料室からなる。電源部とコントローラ部を軽量化したことで、新装置は約 16 kg と旧装置対比約 2/3 になって、著しく機動性が高まった。

試料観察機構は検出器の近くに CMOS カメラと照明用の発光ダイオードを搭載することで実現した。ビーム径は約 2 mm であるので、これにより分析点の詳細な設定が可能である。装置を立ち上げると CMOS カメラの画面が立ち上がる。照射位置は、あらかじめ試料の代わりに蛍光板をおいて X 線を照射し、画面上に発光点をマークすることで、試料上の位置をきめることができる (Fig. 4-1a 参照)。試料の測定時は、CMOS カメラを見ながら試料の測定したい部分をマークに合わせる (Fig. 4-1b, c)。考古資料は細かい装飾が施されている場合も多いのでこの機能の付加は大変有用である。

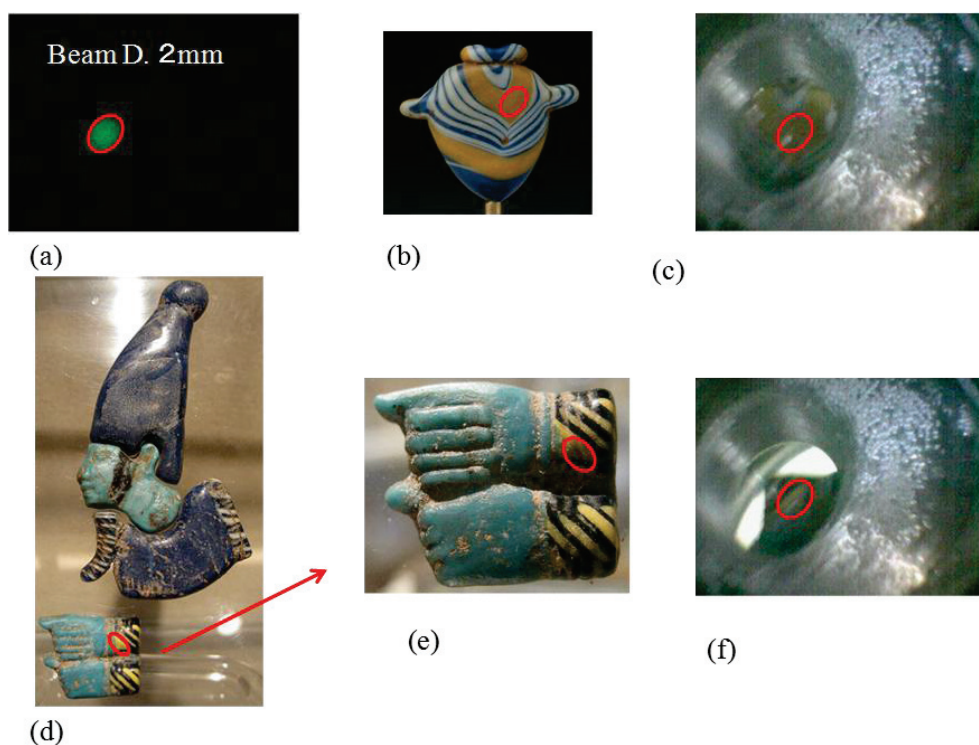


Fig. 4-1 Setting the samples (heart amulet and Osiris inlay) using CMOS camera: (a) Fluorescence plate, (b) Heart amulet (B.C. 14-11C.) H.2.0cm, W. 2.3cm, (c) Heart amulet yellow part, (d) Osiris (A.D. 2C.) H.7.2cm, W. 3.5cm, (e) Osiris sleeve. H. 1.3cm, W. 1.6cm, (f) Osiris yellow part

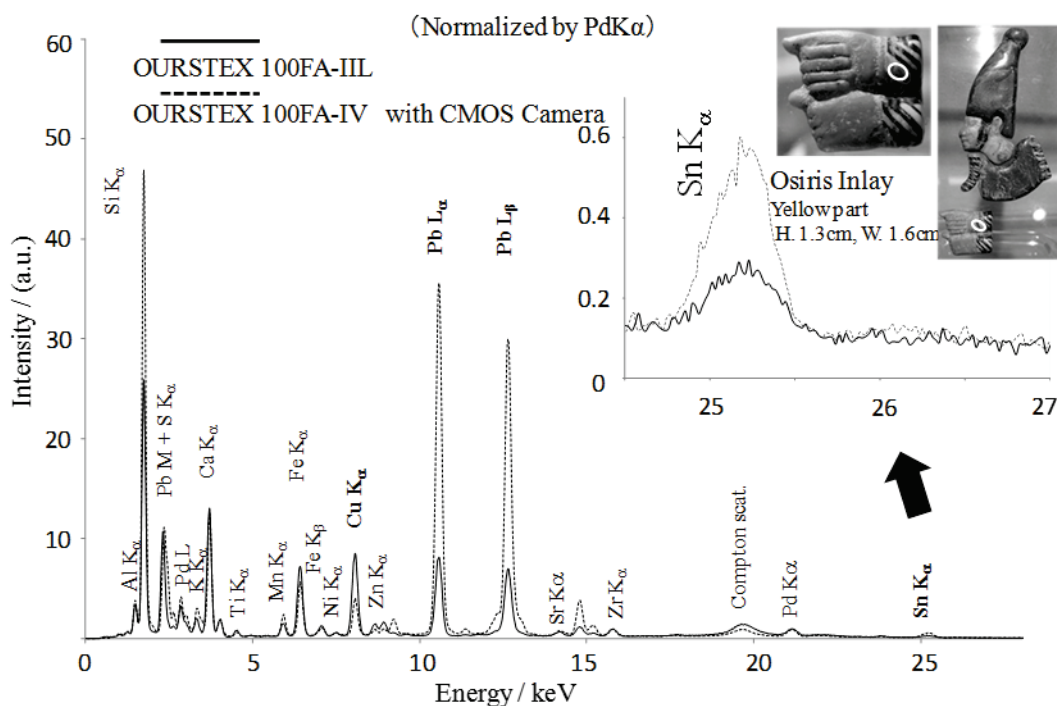


Fig. 4-2 A comparison of X-ray fluorescence spectrum of the yellow part of Osiris inlay measured by OURSTEX FA-III and FA-IV.

4.2. 試料観察機構の有用性の検証

紀元 2 世紀のオシリス神のモザイクガラス(Fig. 4-1d)を例にその有用性を検証した。このガラスは冠、顔と肩及び手に分けられるが手の袖に使われている黄色部分について蛍光 X 線分析を行った。手の部分の大きさは高さ 1.3 cm, 幅 1.6 cm で、測定した黄色の三角形部分(Fig. 4-1e)は僅か高さ 3 mm, 幅 3 mm しかない。Fig. 4-1e に示すように画面上でピンポイントに試料上の分析点を設定する。試料室の蓋をし、発光ダイオードのスイッチを消し真空ポンプで試料室を真空にし、測定を行った。

OURSTEX 100FA-IIL および OURSTEX 100FA-IV で計測したペクトルを比較して Fig.1 に示す。新開発の 100FA-IV の測定結果では黄色の着色剤の主成分である Pb と Sn のピークが強く検出され、手の部分の水色の着色剤の主成分である Cu のピークが低下している。それに対し試料観察機構のない 100FA-IIL で測定したスペクトルでは黄色の着色剤の主成分である Pb と Sn のピークが低く検出され、手の部分の水色の着色剤の主成分である Cu のピークが 100FA-IV を上回った。この結果から新型装置の有用性が確認できた。

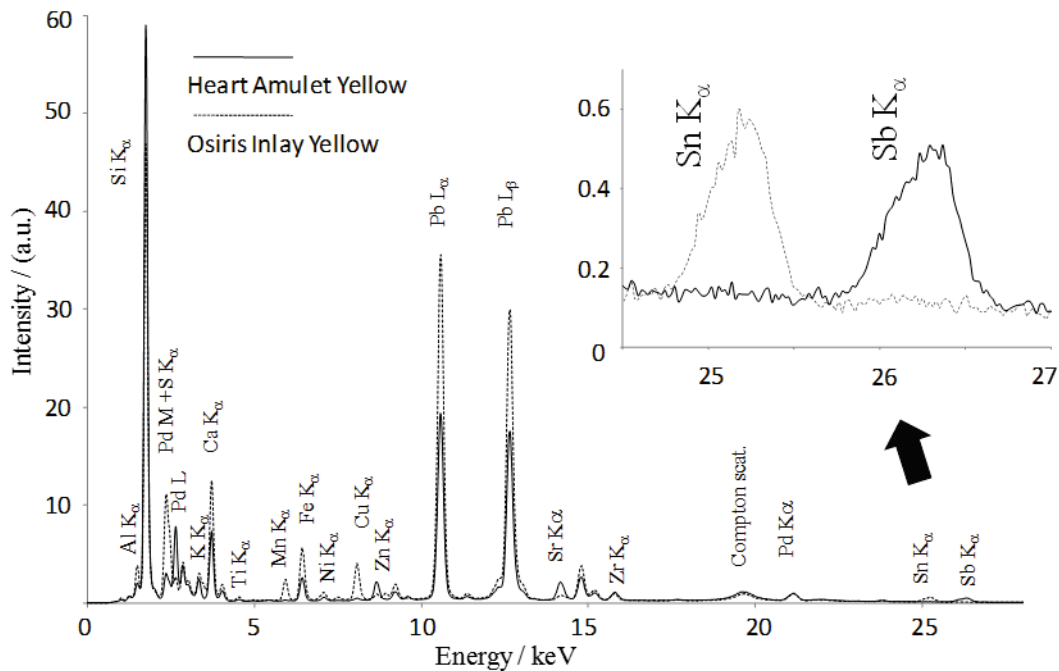


Fig. 4-3 A comparison of the X-ray fluorescence spectra of yellow glass used in heart amulet and Osiris inlay.

ポータブル粉末 X 線回折計による測定でも、コリメータの使用により試料上で 2 mm 径の小さな照射面積であることから、同じオシリス神のモザイクガラスの黄色部分をピンポイントで測定することができた。以下にこれらの装置を用いて得られた成果を述べる。

4.3. ガラスの色と着色剤

今回分析したガラスの色は黄色、白色および青色であり、蛍光 X 線分析及び X 線回折の結果より以下のように着色剤の推定及び同定を行った。

a. 黄色

新王国時代の心臓護符の黄色部分およびローマ期のオシリス神の黄色部分について分析を行った。両者とも黄色であるが、新王国時代の心臓護符はやや赤みがかったオレンジ色で、ローマ期のオシリス神はレモン色である。Fig. 4-3 の蛍光 X 線分析の結果に示されるように、両方から鉛が検出され、心臓護符からは Sb、そしてオシリス神からは Sn が検出された。

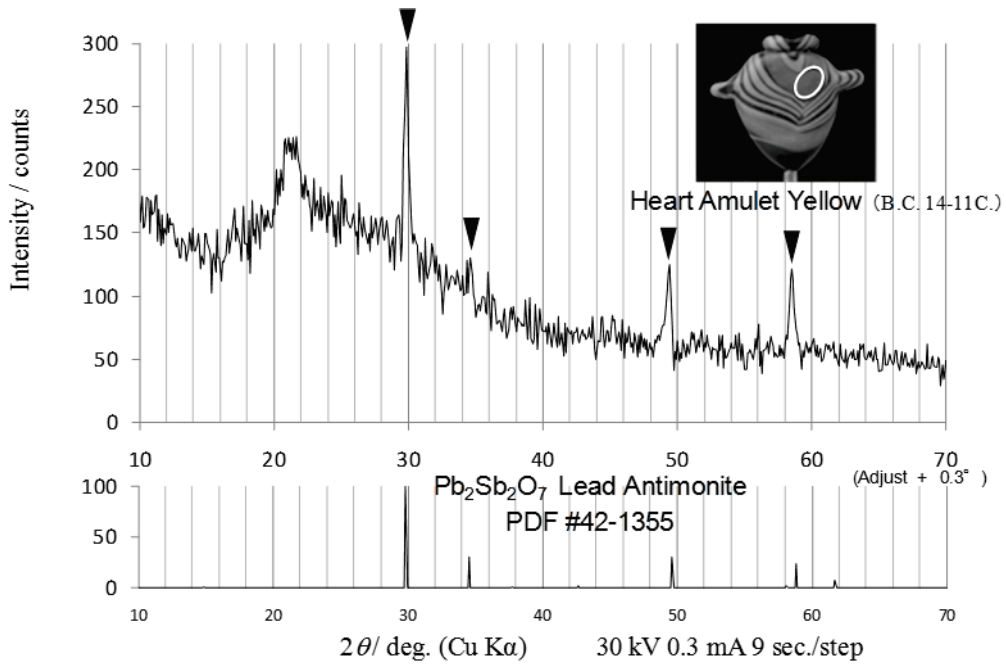


Fig. 4-4 X-ray powder diffraction pattern of yellow part of the heart amulet and reference data $Pb_2Sb_2O_7$ (PDF #42-1335). The inserted photograph shows the analyzed part.

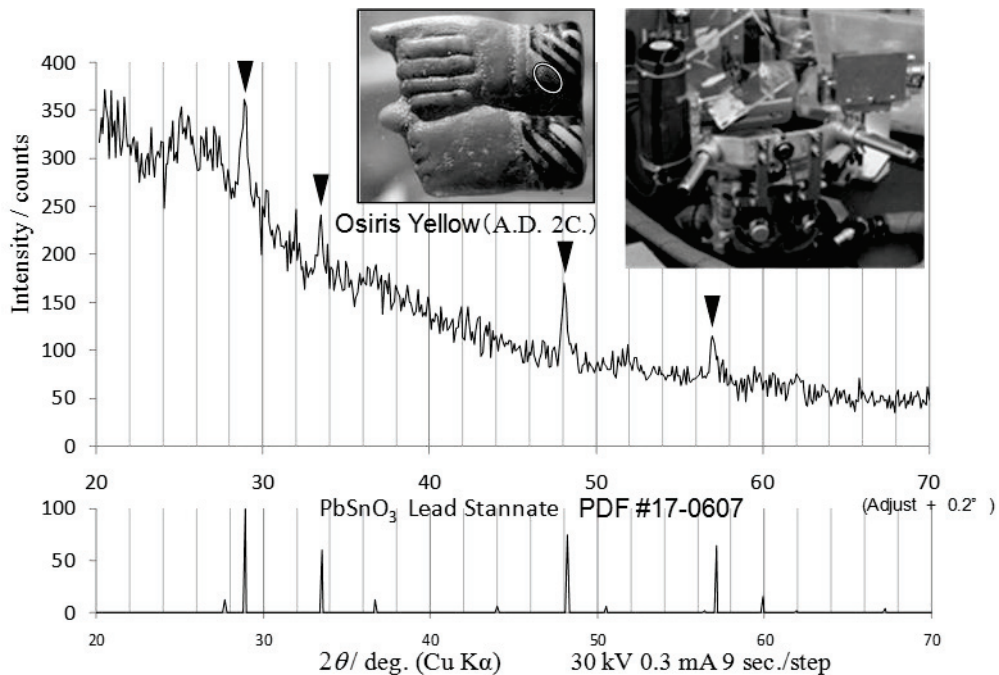


Fig. 4-5 X-ray powder diffraction pattern of yellow part of Osiris inlay and reference data $PbSnO_3$ (PDF #17-0607). The inserted photograph shows the analyzed part and a view of the analysis.

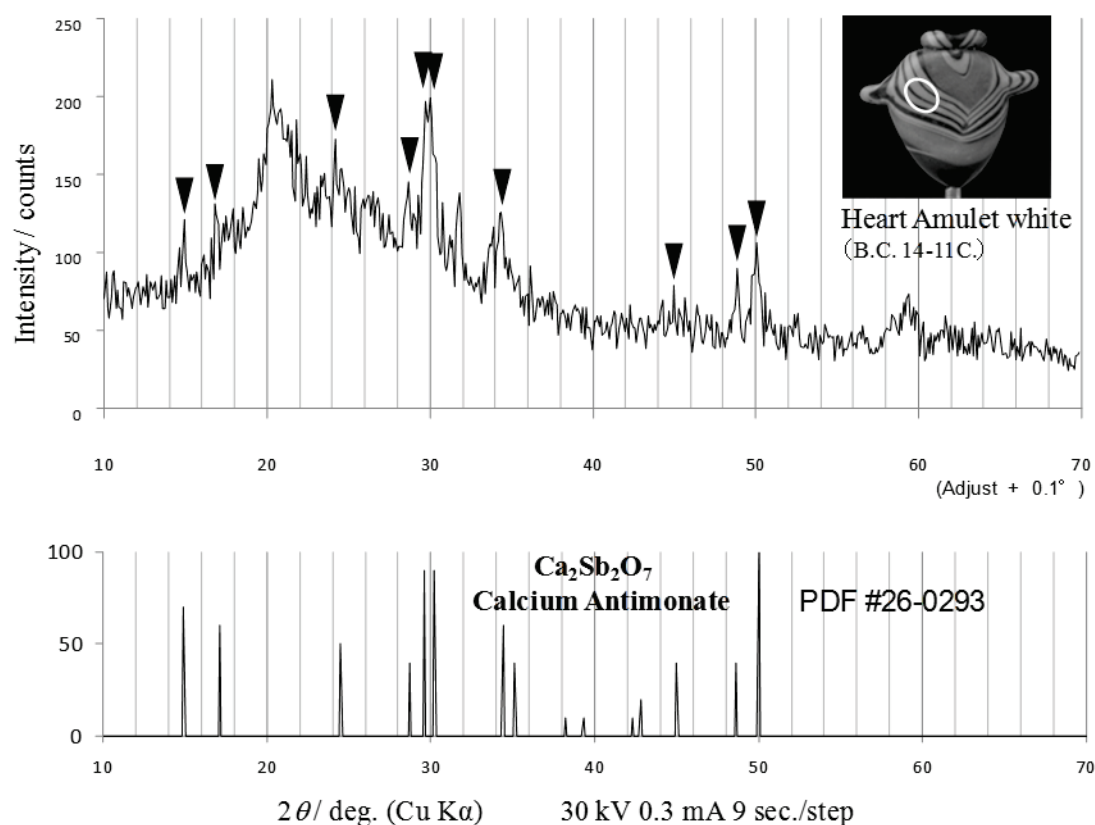


Fig. 4-6 X-ray powder diffraction pattern of white part of heart amulet and reference diffraction pattern of $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (PDF#26-0293). The inserted photograph shows the analyzed white part.

さらに X 線回折計で黄色部分に含まれる結晶性物質を調べると心臓護符では Fig.4-4 および 4-5 の粉末回折パターンに示されるように $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ アンチモン酸鉛 (PDF#42-1355) が検出され、オシリス神の黄色部分からは PbSnO_3 スズ酸鉛 (PDF#17-0707) が同定された。特に、 PbSnO_3 スズ酸鉛はローマ支配地域で A.D. 4C.から使われたとされているが今回紀元2世紀と推定されるガラスから検出され新たな発見となった⁵⁾。また、アモルファス状態のガラス中に分布する結晶性物質が、粉末回折装置でピンポイントで同定可能である事が確認された。

b. 白色

新王国時代の心臓護符の白色部分の粉末 X 線回折データを Fig. 4-6 に示す。回折パターンより $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ アンチモン酸カルシウム (PDF#26-0293 と比較) であると同定され過去の報告と一致した⁶⁾。後述の XRF イメージングの結果から、白色部分には Ca と Sb が含まれていることが示され、 $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ が白色の起源であることがわ

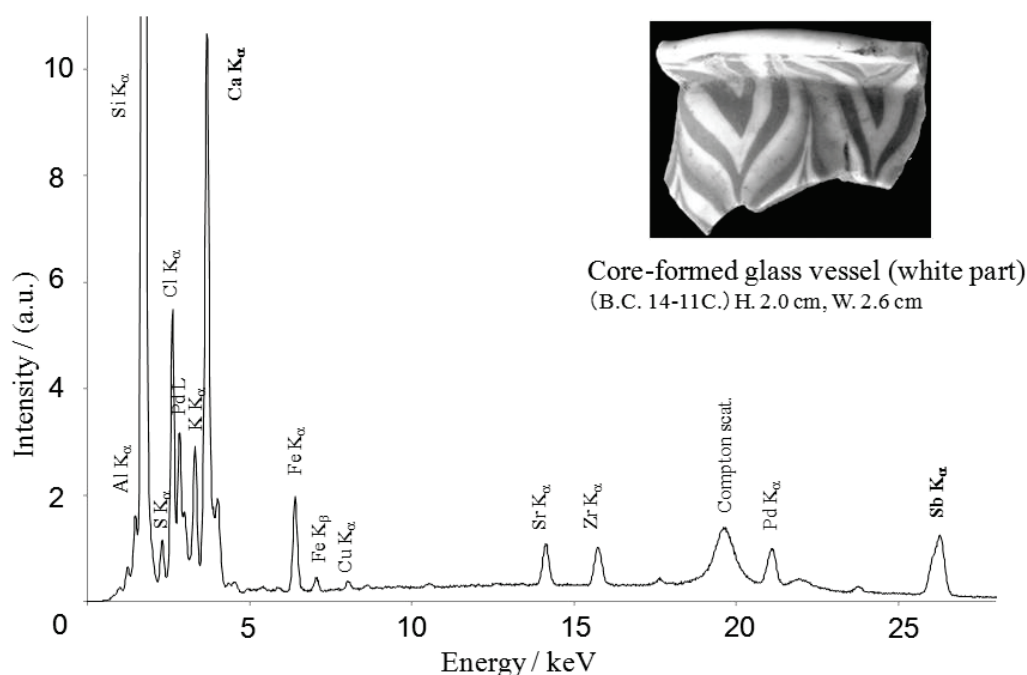


Fig. 4-7 X-ray fluorescence spectrum of white part of core-formed glass.

The inserted photograph shows the white core-formed glass vessel.

かる。新王国時代のコア・ガラスの容器片の白色部分についての蛍光 X 線スペクトルを Fig. 4-7 に示した。Ca および Sb が特徴的に検出されており、Ca の不純物として Sr もみられる。従って、心臓護符と同様に $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ が白色顔料として用いられていることが推定された。

c. 青色

古代エジプトのガラスの青色着色剤は銅とコバルトが用いられていたことが知られている。Fig. 4-8 に新王国時代の銅着色のコア・ガラスとコバルト着色の三つ葉象嵌の蛍光 X 線スペクトルをそれぞれ示す。ガラスの主原料である Si の融剤である軽元素の Na が両方で検出されている。銅着色のガラスは銅および、ガラスの主要な原材料である石英の砂に含まれる鉄分を含んでいることがわかった。Mg と Al が共に検出されているがコバルト着色のガラスの方が多く含まれていることがわかった。これは、コバルトを含む原材料と推定される含コバルト・ミョウバン^{7,8)}の成分として含まれている可能性が示唆された。

さて、コバルト着色のガラスは Co 以外にも Mn, Fe, Ni, Zn を特徴的に含んでいることがわかった。これらの成分は、コバルトを含む原材料に含まれていると推定される。これまでの研究により、新王国時代のコバルト青の原料として、西部砂漠のカルガ・オ

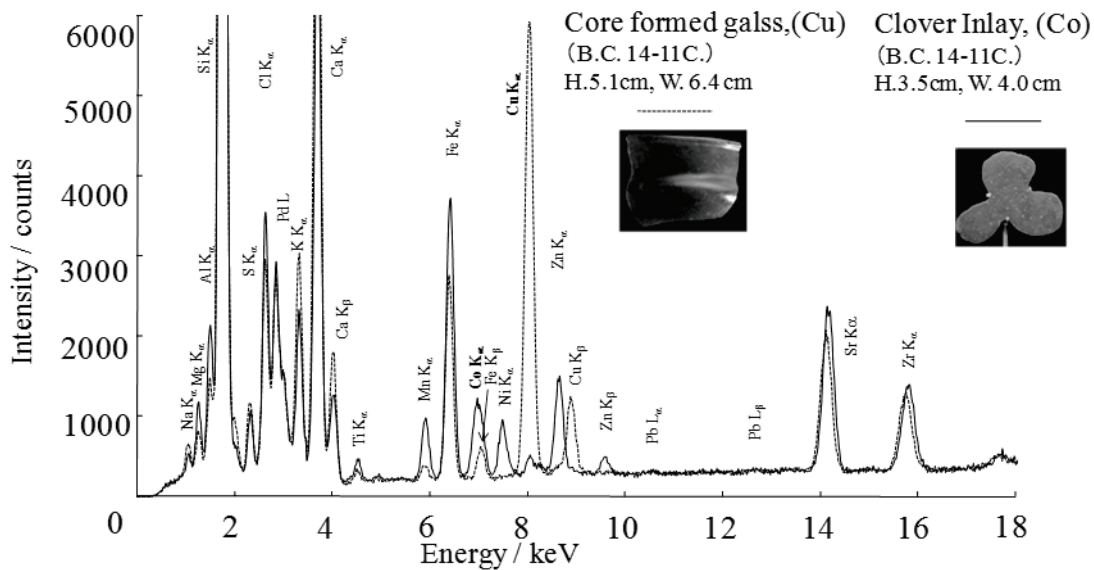


Fig. 4-8 X-ray fluorescence spectrum of two blue glass.

The inserted photographs show the used samples.

アシスとダクラ・オアシスで産出される含コバルト・ミョウバンが原料として使われた可能性が報告^{7,8)}されており、そのミョウバンは Co 以外にも Mn, Fe, Ni, Zn を特徴的に含んでいるとされている。

コバルトによる青色の着色の古代ガラス47試料について蛍光 X 線分析による定量分析を行った。その結果を、Fig. 4-9 にコバルトの含有量(重量%)に対する Mn, Ni, Zn の含有量をそれぞれ、横軸、縦軸としてプロットした。それぞれのグラフにおける Co 濃度に対する Mn, Ni, Zn の濃度の相関決定係数はそれぞれ 0.66, 0.87, 0.58 と非常に高く Co を含む原材料にこれらの元素が含まれていると推定され、ミョウバンを原料としている見解を支持した。

今回分析したコバルトを含む象嵌ガラスおよびコア・ガラスの定量分析結果から、その平均組成を求めた結果を Table 4-1 に示す。象嵌ガラスおよびコア・ガラスはコバルトを 100 としたときに Mn, Ni, Zn の存在比はそれぞれ 136, 55, 107 および 173, 55, 159 となり、西部砂漠のカルガ・オアシスとダクラ・オアシスで産出される含コバルト・ミョウバンの過去の分析の報告⁷⁾例 (Table 4-1) と比較しても近似しており、含コバルト・ミョウバンが原料であったことはほぼ間違いない。なお、顔料として用いる時は、このミョウバン水溶液に天然に産出される炭酸ナトリウムを主成分とするナトロンを加えてできる沈殿物を使ったと推定されている。⁸⁾

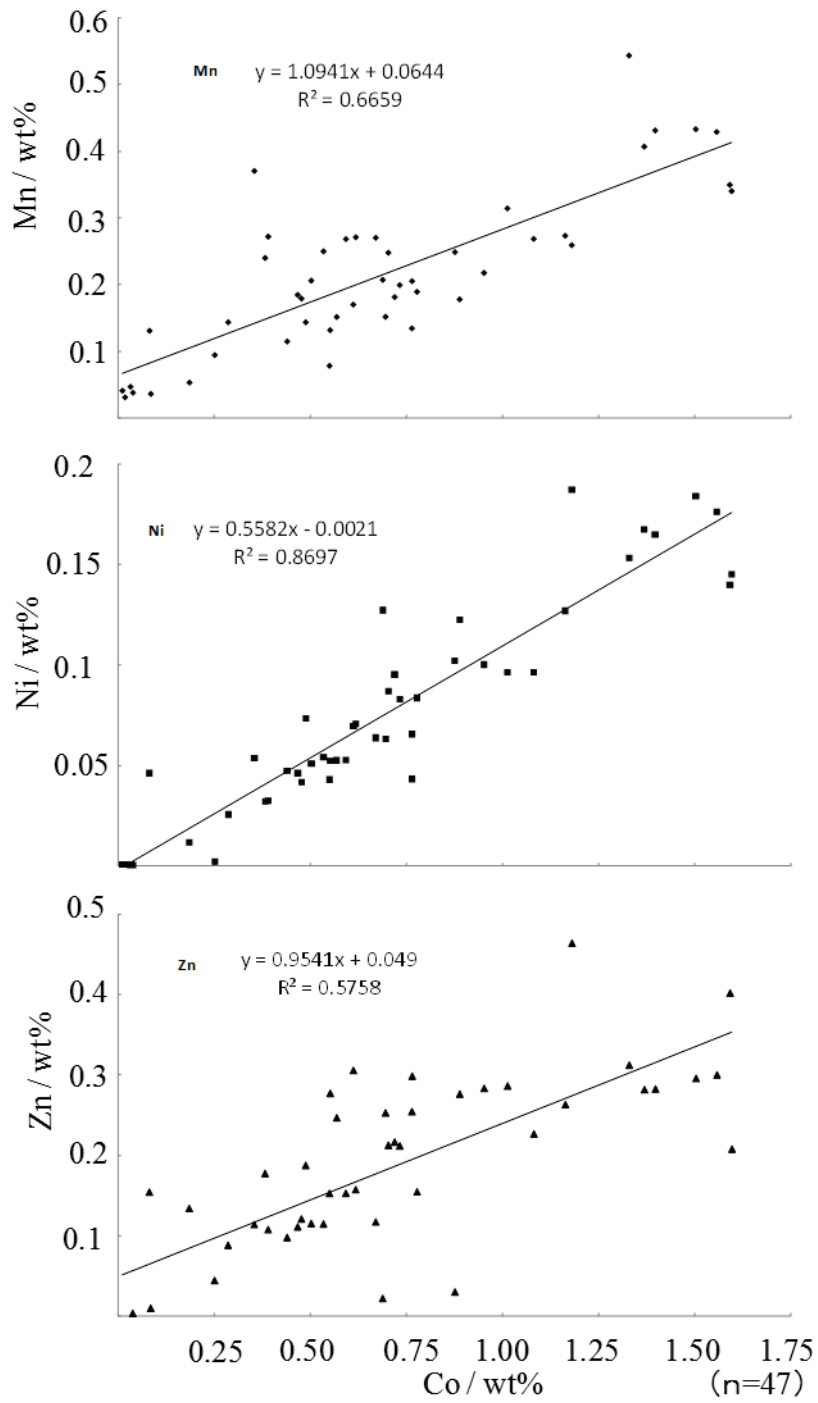


Fig. 4-9 Correlation plot of concentrations of Mn, Ni, Zn vs. that of Co in the analyzed Co blue glass

Table 4-1 Analytical data (wt%) of the Co blue glass and Alum

	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	ZnO
Co Inlay ¹	0.31(136)	0.71(314)	0.23(100)	0.13(55)	0.24(107)
Co Core-formed ²	0.20(173)	0.62(551)	0.11(100)	0.06(55)	0.18(159)
Alum ³	0.95(257)	0.32(86)	0.37(100)	0.31(84)	0.75(202)

Relative ratio in bracket(), calculated as normalized to 100 for CoO, 1 n=15, 2 n=27, 3 n=4 Data from Kaczmarczyk(1986)

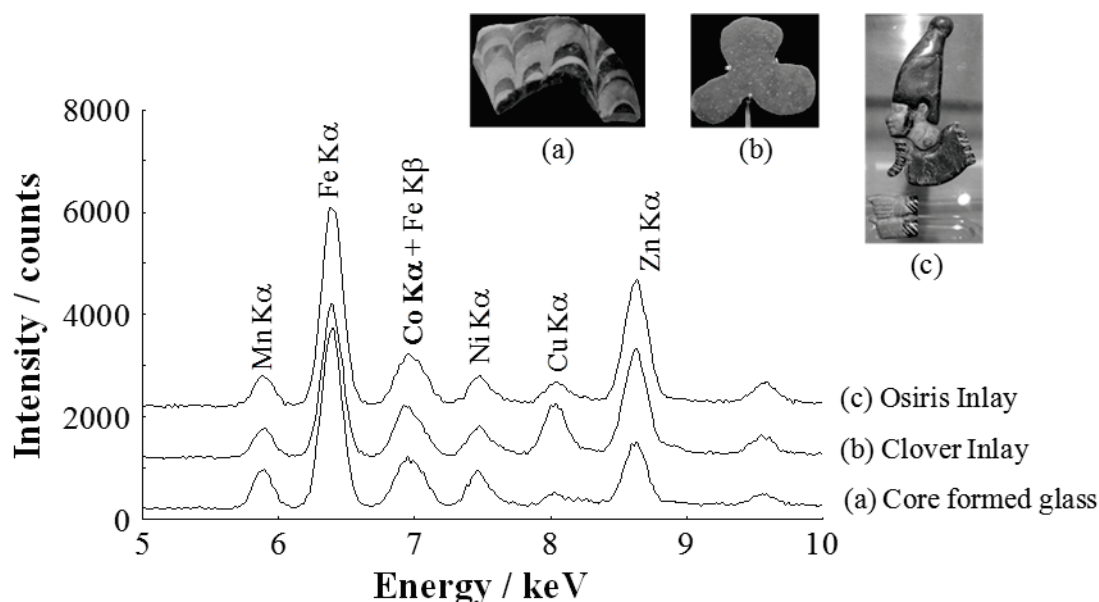


Fig. 4-10 X-ray fluorescence spectrum of blue glass of Osiris

and two New Kingdom glass. The inserted photograph shows the samples.

このコバルト青ガラスの X 線回折分析の結果、ケイ素を主原料としたアモルファス状態のガラスに特徴的な 20 度強付近のピークが見られるほかには顕著な回折ピークは認められず、結晶性物質は含まれていなかった。含コバルト・ミョウバンの青色着色剤は、新王国時代の青色彩文土器にも使われていて、スピネル構造をもつ結晶物質^{4,9)}とされているが、ガラス中では確認されなかった。

なお、この含コバルト性ミョウバンはガラスの着色剤として新王国時代にしか使われなかったとされている。⁸⁾ところが、ローマ期 2 世紀と推定されるオシリス神の象嵌用モザイクガラスの蛍光 X 線スペクトルは、Fig. 4-10 に示すように新王国時代のコア・ガラスおよび三つ葉象嵌ガラスのものと非常に似て、同様に Mn, Fe, Co, Ni, Zn を含んでおり、ローマ期における使用例が今回新たに見つかった。

4.4. 蛍光 X 線イメージング

a. X 線顕微鏡イメージング

X 線顕微鏡を用いた蛍光 X 線イメージングを行った。結果は Fig. 4-11 に示すように心臓護符の青色部分からは含コバルト・ミョウバンの成分である Co, Mn, Ni, Zn , 黄色部からはアンチモン酸鉛の Pb と Sb, 白色部からはアンチモン酸カルシウムの Sb と Ca の分布とそれぞれ良く対応していた。また Fig. 4-12 に示すようにコア・ガラスでは心臓護符の結果に加えて水色からは Cu の画像を測定することができ、ガラスの文様と対応した元素情報を得ることができた。

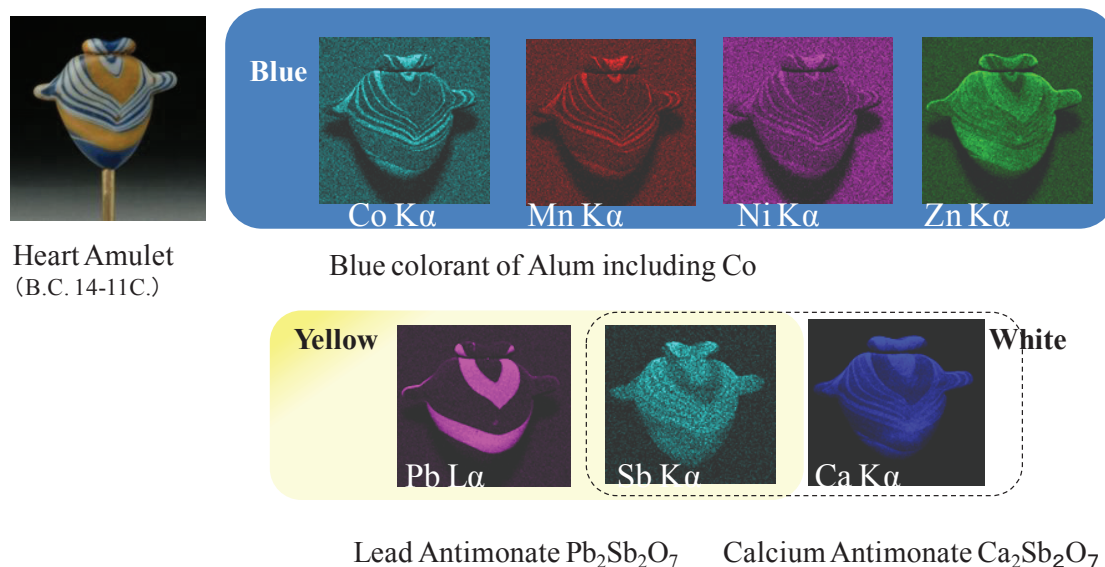


Fig. 4-11 XRF imaging of a heart amulet.

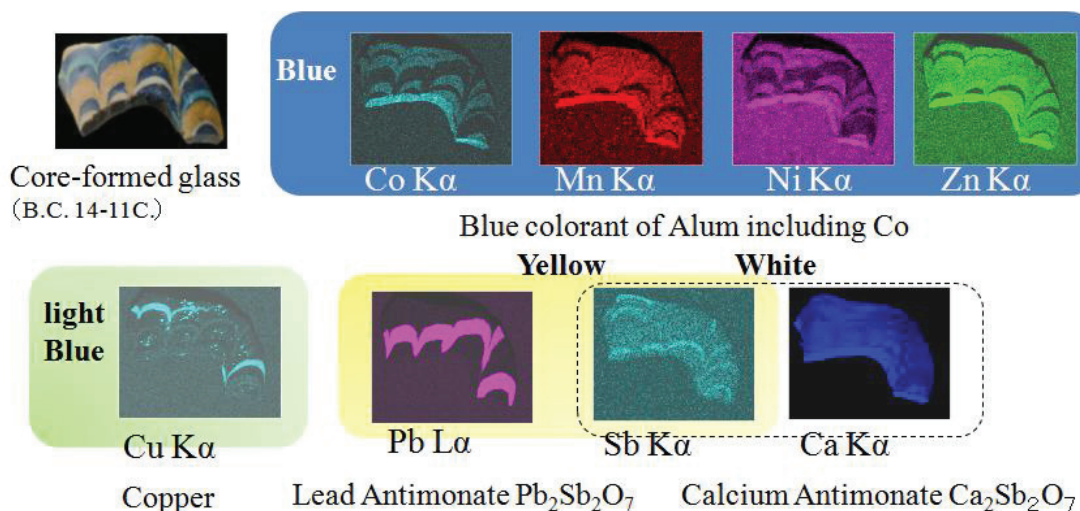


Fig. 4-12 XRF imaging of a fragment of a core-formed glass vessel

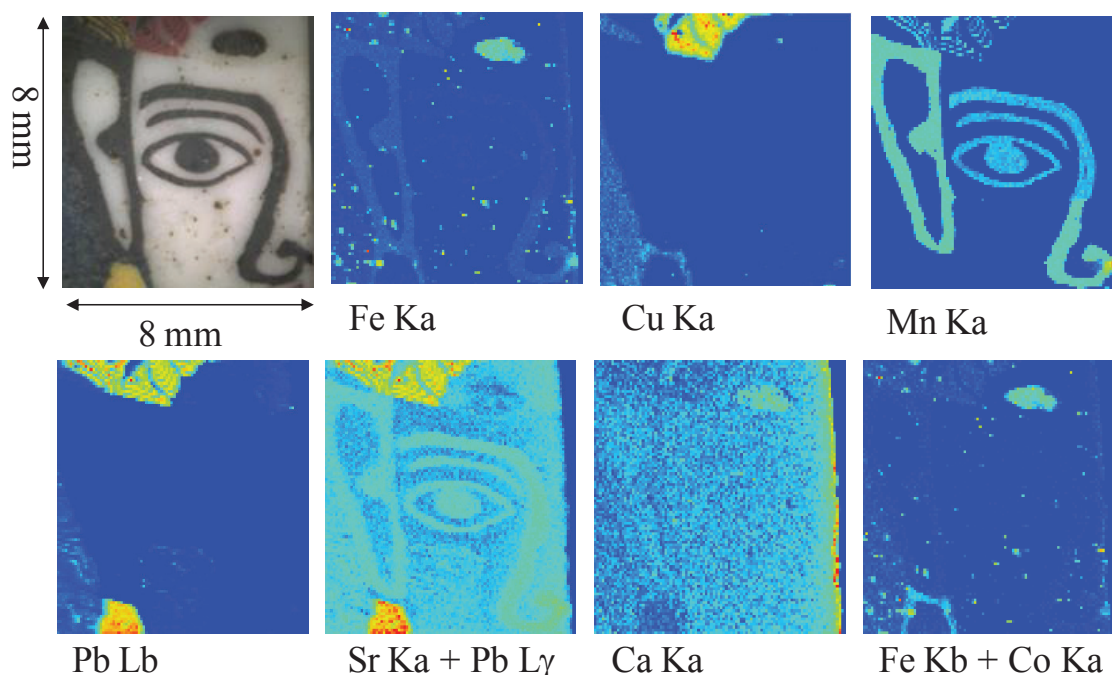


Fig. 4-13 SR- μ -XRF imaging of mosaic glass.

b. 放射光 XRF イメージング

モザイクガラスは金太郎飴のように作成され引伸冷却後に切断されるため非常に細かい文様になっている。このためさらに細かいガラスの文様に対応した元素情報を得るために高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーにて放射光マイクロビームを用いて蛍光 X 線イメージングを行った。結果を Fig. 4-13 に示す。

この女性の顔のモザイクガラスは紀元前後 1 世紀頃に作られたと推定される。黒色部分の目、鼻、耳および髪は Mn を含有していることから、酸化マンガンを黒色の着色剤として用いていることがわかった。さらに MnK_α のイメージを詳細に観察すると耳と鼻の材料は濃く目と髪は薄いのが観察され、両者が異なるガラスを用いていたことがわかる。また、 FeK_α のイメージでも同様の結果が認められ、Mn の原材料の不純物として Fe が含まれていた可能性が示唆される。

眉は黒に近い焦茶色であるが、興味深いことに Mn は用いられておらず FeK_α のイメージから Fe が主成分である事がわかった。額の赤色部分については Pb および Cu が認められた。髪飾りと耳飾りの黄色部分については Pb が認められた。試料左下の背景の青色からは Cu が検出されている。顔の白色部分についてアンチモン酸カルシウムと予想されるが、ソーダ石灰ガラスは成分として Ca を含むためか、濃淡が認め

られなかった。このように、文様と元素組成の詳細な対応が可能であった。

4.5. まとめ

これまでに開発したポータブル蛍光 X 線分析装置に CMOS 小型試料観察カメラを導入し、装置重量を約 16 kg に軽量化することで考古試料の分析に適したより実用性の高い装置に改良することが出来た。また、ポータブル粉末 X 線回折計によりピンポイントにガラス中の結晶物質を同定できることを実証した。

両装置を併用することで、古代エジプトガラスの着色剤の同定、着色原料の推定ができた。黄色の着色剤としてアンチモン酸鉛 $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ およびスズ酸鉛 PbSnO_3 が、白色の着色剤としてアンチモン酸カルシウム $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ が同定できた。青色の着色剤として銅および含コバルト・ミョウバンが推定された。

古代エジプトにおけるガラスの着色剤の変遷に新たな2例が見いだされた。すなわちスズ酸鉛 PbSnO_3 はローマ支配地域で A.D. 4C. 以降使用されたとされているが、A.D. 2C. と推定される遺物から使用例が見いだされた。加えて、コバルト性ミョウバンは新王国時代(B.C.14-11C.)にのみ使用されたとされているが、推定 A.D. 2C.の遺物から使用例が見いだされた。

また複雑なガラスの模様と対応した元素情報を得るために、X 線顕微鏡および放射光マイクロビームによる蛍光 X 線イメージングを行い詳細なガラスの元素情報が得られその有用性を実証した。

参考文献

- 1) 中井 泉, 山田 祥子, 寺田 靖子, 中嶋 佳秀, 高村 浩太郎, 椎野 博, 宇高 忠:「新開発の3ビーム励起源とシリコンドリフト検出器を備えた可搬型蛍光 X 線分析装置によるシナイ半島出土遺物のその場分析の試み」,『X 線分析の進歩』, **33**, 331-344 (2002).
- 2) I. Nakai, S. Yamada, Y. Terada, Y. Shindo and T. Utaka: “Development of a portable X-ray fluorescence spectrometer equipped with two monochromatic X-ray sources and silicon drift detector and field analysis of Islamic glasses at an excavation site in Egypt.” *X-ray Spectrometry*, **34**, 46-51 (2005).
- 3) K. Tantrakarn, N. Kato, A. Hokura, I. Nakai, Y. Fujii and S. Gluščević: “Archaeological analysis of Roman glass excavated from Zadar, Croatia, by a

- newly developed portable XRF spectrometer for glass.” *X-Ray Spectrometry*, **38**, 121-127 (2009).
- 4) 阿部 善也, K. タンタラカーン, 中井 泉, 前尾 修司, 宇高 忠, 谷口 一雄: 「蛍光 X 線分析機能を備えたポータブル粉末 X 線回折計の開発と考古遺物のその場分析への応用」, 『X 線分析の進歩』, **39**, 209-222 (2008).
 - 5) M. S. Tite, T. Pradel and A. Shortland: *Archaeometry*, **50**, 67-84 (2008).
 - 6) 真田貴志, 池田和美, 保倉明子, 中井 泉: *ガラス* **48**, 2-10 (2005)
 - 7) A. Kaczmarczyk: in Proceeding of the International Archaeometry Symposium, 369-76 (1986).
 - 8) A. J. Shortland, M. S. Tite, I. Ewart: *Archaeometry*, **48**, 153-168 (2006).
 - 9) A. J. Shortland, C. A. Hope and M. S. Tite: *Geological Society, London, Special Publications*, **257**, 91-99 (2006)
 - 10) M. S. Tite and A. J. Shortland: *Archaeometry*, **45**, 285-312 (2003)

第 5 章

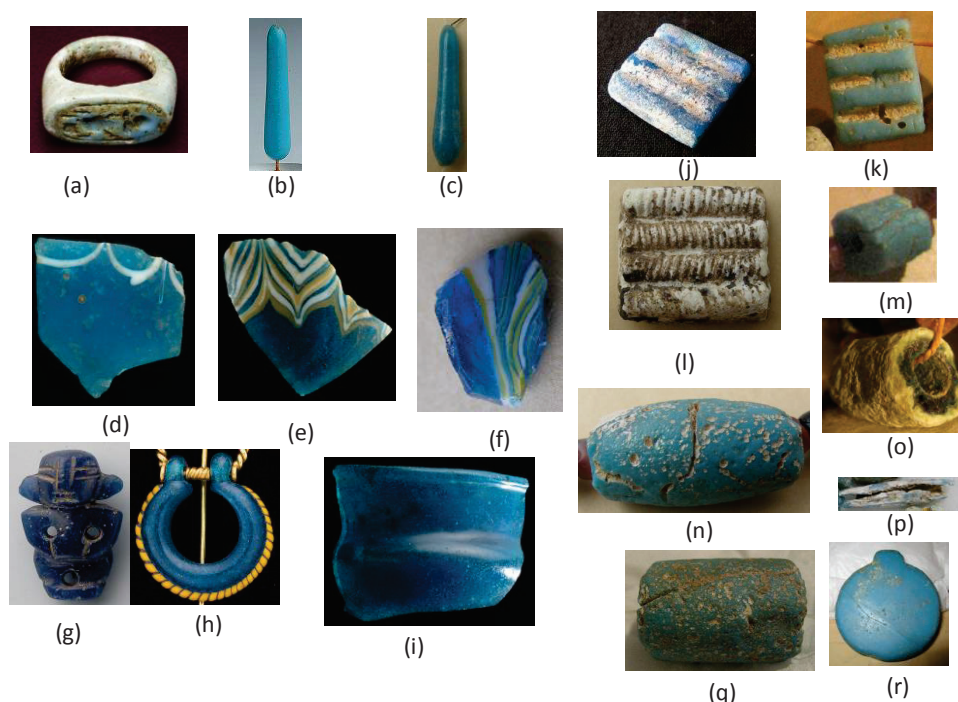
紀元前 2 千年紀後半における エジプトおよびメソポタミアの銅着色ガラスの分析

5.1. 目的

メソポタミアからエジプトにガラス製造技術が伝わった 2 千年紀後半にもっとも多く製造されたガラスは銅着色の青色及び水色のガラスである。本研究はそうした銅着色ガラスに着目し、高エネルギー放射光蛍光 X 線分析によりガラス中の微量重元素に着目した組成の特性化を図った。

5.2. 試料

本研究で対象とした試料の写真を Fig. 5-1 に示す。合計 18 点の銅着色ガラスについて分析を行った。試料を識別するため、Fig. 5-1 の各資料の写真に付した a~r のアルファベットを以下で用いる。メソポタミア製は 9 点(j,k,l,m,n,o,p,q,r)で、うちスペイサービーズ 3 点(j, k, l), 円筒形ビーズ 5 点(m, n, o, p, q), 円形ペンダント 1 点(r)である。古代エジプト製のガラスは 9 点を分析し、初期(前 1479-1386 年;アメンホテップ 2 世の銘入)のものが 1 点(a), マルカタ・アマルナ期(前 1386-1334 年)が 7 点(b, c, d, e, f, g, h), ラメセス朝期(前 1278-1070 年)が 1 点(i)である。



Egypt 9 objects

Mesopotamia 9 objects

Fig. 5-1 Late bronze age glass samples used in this study.

(a)Egypt, Early glass ring with the name of the Amenhotep II (b)-(h) Egypt, Malkata/Amarna (i) Egypt, Ramesside period White core-formed glass, (j)-(r)Mesopotamia

5.3. 結果と考察

5.3.1. ポータブル蛍光 X 線分析装置による分析

Figs. 5-2, 5-3, 5-4 にポータブル蛍光 X 線分析装置によりエジプト・メソポタミアの銅着色ガラス(a, d, i, k, r)を分析した結果を示す。Fig. 5-2 はスペクトル全体, Fig. 5-3 は低エネルギー領域を, Fig. 5-4 は高エネルギー領域を拡大したものである。なお各スペクトルの強度は励起光である Pd-K α 線のトムソン散乱線強度により規格化を行った。まず全体のスペクトル(Fig. 5-2)を見ると, いずれのガラスも Cu が多く含まれ, 青の着色剤として銅が使われていたことを確認できる。続いて低エネルギー領域(Fig. 5-3)に着目すると, 両地域ともガラスの釉剤としてアルカリ成分 Na, Mg, K が検出された。なおメソポタミアのスペイサービーズ(k)では, 風化によりアルカリ金属が溶出し Na, K のピークが著しく低いことがわかる。さらに高エネルギー領域(Fig. 5-4)

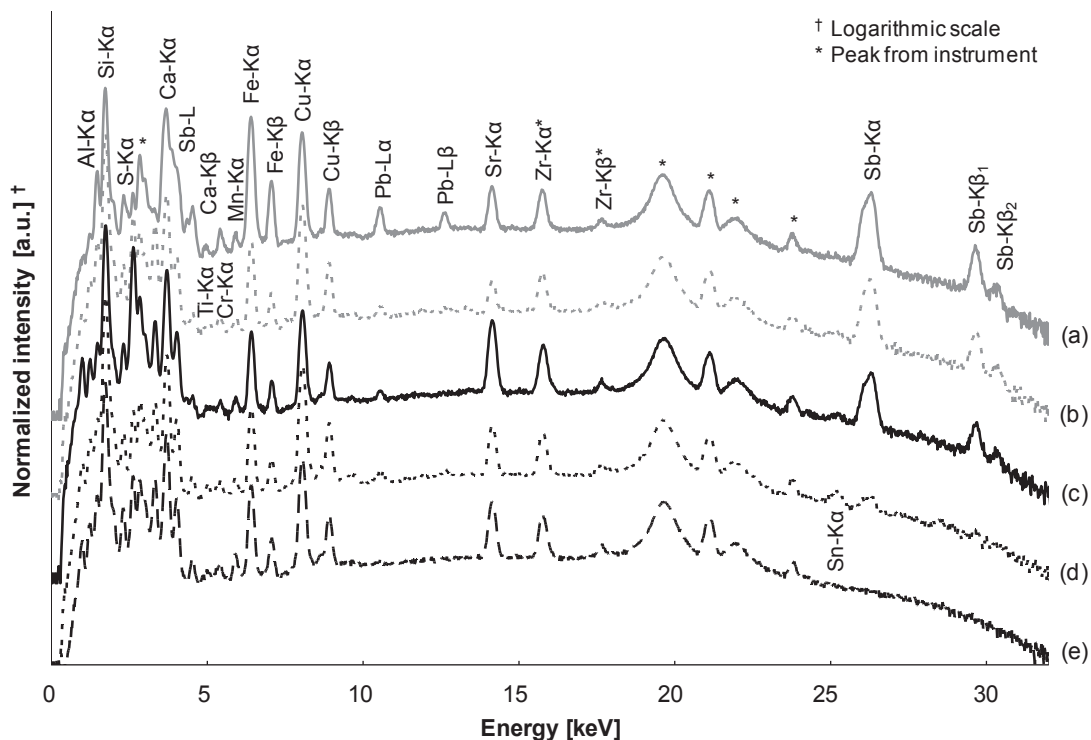


Fig. 5-2 X-ray fluorescence spectra of Egyptian and Mesopotamian blue glasses measured by a portable X-ray fluorescence spectrometer: (a) Mesopotamia, Spacer bead (sample Photo.2 k; 16-11 C BC), (b) Mesopotamia, Pendant bead (sample Photo.2 r; 16-11 C BC), (c) Egypt, Early period (sample Photo.2 a; 1479-1386 BC), (d) Egypt, Malkata/Amarna (sample Photo.2 d; 1386-1334 BC), (e) Ramesside period (sample Photo.2 i; 1278-1070 BC).

では Sn と Sb のピークが検出されたが、Sn は微量なためかろうじてピークが確認できるのみであった。Sn は着色剤として添加された青銅(銅と錫の合金)に由来する成分、Sb は白濁剤に由来する成分であると考えられる。さらに地域による違いとして、メソポタミアのものは Sb に富むという違いが見られた。

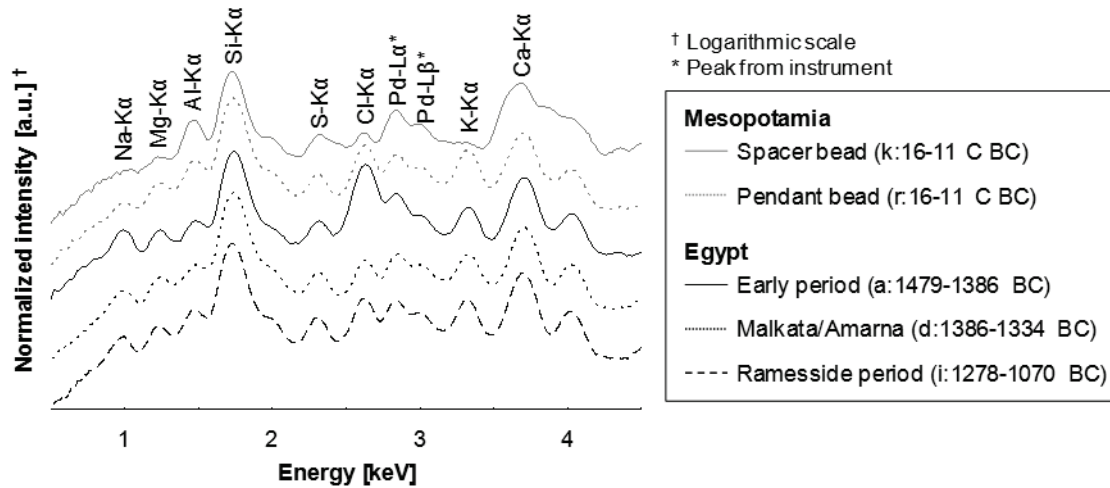


Fig. 5-3 X-ray fluorescence spectra (low energy region) of Egyptian and Mesopotamian blue glasses measured by a portable X-ray fluorescence spectrometer.

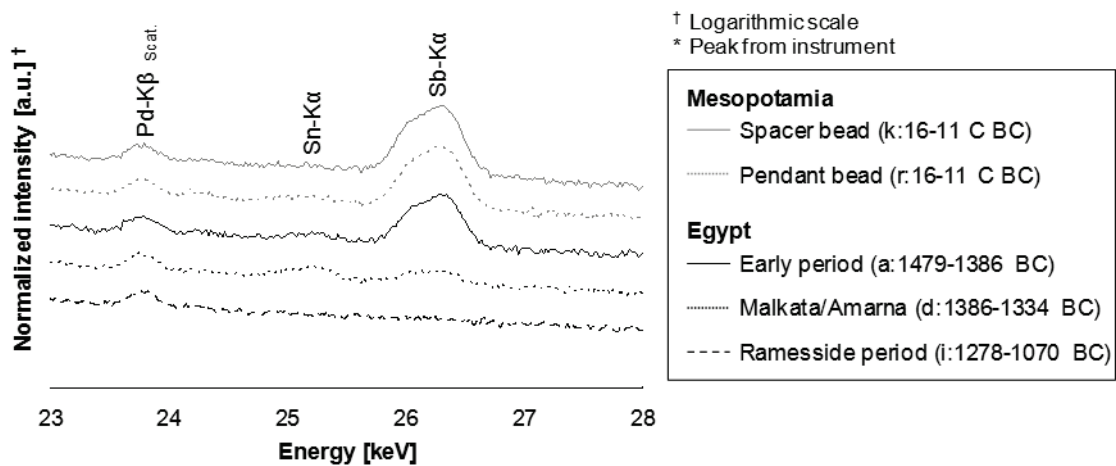


Fig. 5-4 X-ray fluorescence spectra of Sn and Sb for Egyptian and Mesopotamian blue glass measured by a portable X-ray fluorescence spectrometer

5.3.2. 高エネルギー加速器研究機構における Sn と Sb の分析

上述のように、ポータブル蛍光 X 線分析装置による組成分析から、エジプト(a, d) およびメソポタミア(r)の銅着色ガラスには Sn と Sb が含まれることがわかった。またその含有量には地域的な違いがある可能性があるが、Sn の含有量が低いため、実験室系の蛍光 X 線分析装置では Sn の K 線の励起効率が悪く検出感度が低く詳細がわからない。そこで本研究では、これらの考古ガラスの非破壊蛍光 X 線分析に高エネルギー放射光を励起光として用いることで、Sn を高感度に検出することで詳細な組成特性化を図った。

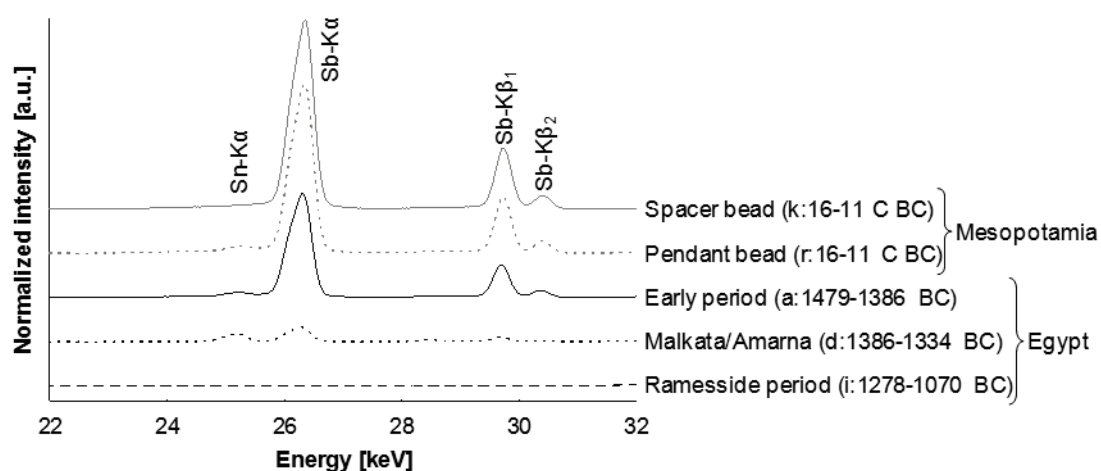


Fig. 5-5 High energy X-ray fluorescence spectra of Egyptian and Mesopotamian blue glass excited by 42 keV synchrotron radiation X-rays.

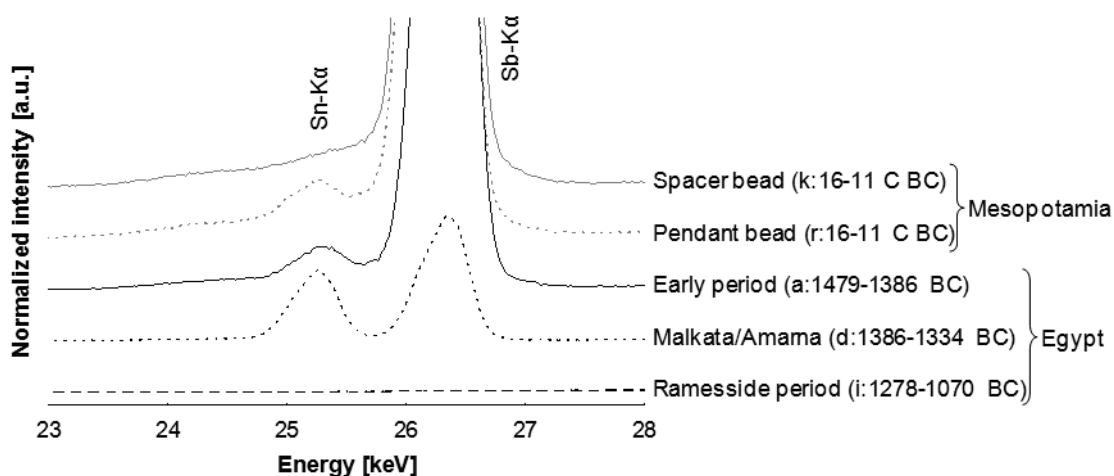


Fig. 5-6 High energy X-ray fluorescence spectra of Sn and Sb for Egyptian and Mesopotamian blue glass excited by 42 keV synchrotron radiation X-rays.

得られた高エネルギー蛍光 X 線スペクトルを Fig. 5-5 に示す。さらに Sn-K α 線 (25.271 keV) 見やすいように、Fig. 5-5 の一部を拡大したものが Fig. 5-6 である。なお各スペクトルの強度は、入射光 (42.0 keV) のトムソン散乱線強度により規格化を行った。ポータブル蛍光 X 線分析装置の結果では不明瞭だった微量の Sn についても、明瞭に検出することができている。このように、42 keV の高エネルギー放射光を励起光として用いたことにより、遺物中に微量に含まれる Sn と Sb を効率よく励起・検出できた。

ここで、Fig. 5-6 に示されるスペクトルの Sn, Sb 強度に着目し、地域および時代の違いについて考察を行った。まずポータブル蛍光 X 線分析装置でも見られたように、メソポタミアの銅着色ガラス (k, r) は Sb に富むという傾向が見られる。さらにエジプトの 3 つの時期のガラス (初期 a, マルカタ・アマルナ期 d, ラメセス朝期 i) のスペクトルを比較してみると、初期のものは Sb に富みメソポタミアのもの (k, r) との組成的な類似性が見られる。その後、マルカタ・アマルナ期のガラスでは、Sb の量は減り、代わりに Sn が含まれるようになる。最後にラメセス朝期のガラスであるが、このガラス中からは Sn も Sb も検出されなかった。このように、銅着色ガラス中の Sn, Sb の量には、地域や時代による変動が見られる。

Sn は青色着色剤である銅に青銅を用いた場合に含まれる不純物であり、いわば着色剤の組成を反映している。これに対して Sb は、白濁剤であるアンチモン酸カルシウムに由来する成分であり、Sb の量は白濁剤の添加量を表している。

この考察を深めるために、今回分析した全試料の測定データについて、横軸に Sb-K α 線強度、縦軸に Sn-K α 線強度をとったプロットを作成し Fig. 5-7 に示した。これにより着色剤中の Sn の含有量と白濁剤の添加量から、銅着色ガラスの組成を特性化できるものと考えられる。

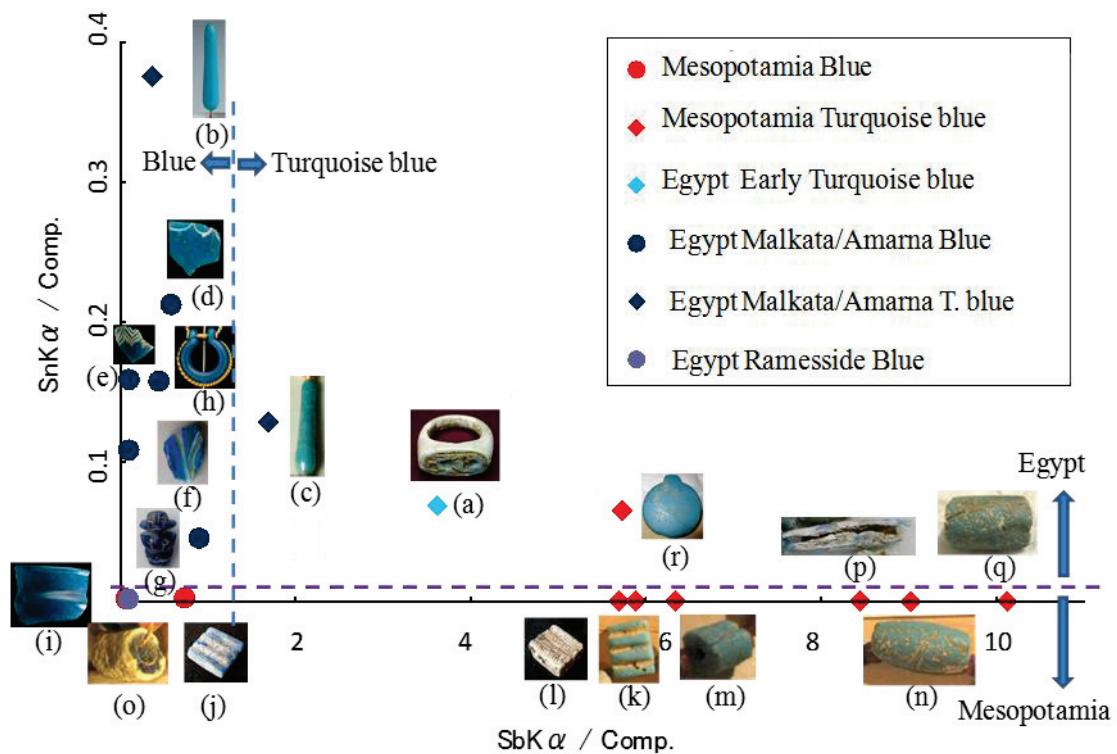


Fig. 5-7 Grouping of ancient blue glass based on the Sn and Sb XRF intensity normalized by Compton scattering.

プロットの結果、メソポタミアのガラス(j, k, l, m, n, o, p, q)は1点の例外(r)を除くとSnが含まれず、原料が青銅でないことを示している。エジプトの初期ガラス(a)はSnがやや少なめで、マルカタ・アマルナ期のガラス(b, c, d, e, f, g, h)はSnが比較的多く含まれ、原料が青銅であると推測される。一方、ラムセス朝(i)のガラスにはSnが含まれず、原料が銅もしくは銅鉱石であると思われる。さらにSbの量はというと、メソポタミアのものとエジプトのものを比べてみると前者の方が多く、白濁剤の添加量に違いがあった可能性が示された。またエジプトの初期ガラス(a)にはSbが多く含まれていた。一方、マルカタ・アマルナ期の青色ガラス(b, c, d, e, f, g, h)には微量のSbが含まれるが、ロンドン大学ペートリ博物館がエジプト第4王朝の銅製品には不純物としてSbが微量に含まれている例(UC30859, UC31204)が報告されており、この微量のSbは銅の原材料である銅鉱石の不純物と推定される。

以上の結果から、古代エジプトのガラス技術の推移について次に考察を行った。初期ガラスはスズが含まれるが微量で原材料が銅もしくは銅鉱石である事が推定された。マルカタ・アマルナ期のガラスにはスズが多く含まれ原料としてスズと銅の合金

である青銅が使われていた事が推定された。アクエン・アテン王の宗教改革が失敗に終わり、首都テル・エル・アマルナの宮殿内にあったガラス工房は放棄された結果、約 50 年後にラムセス 2 世が大規模なガラス製造を再開するまでガラス製造は極端に小規模になる。ラムセス 2 世の時代のガラス(i)には、本研究の分析結果から Sn が含まれていないことから、青の着色剤として青銅ではなく銅もしくは銅鉱石が用いられるようになり、銅の原材料もしくは技術的な変化が生じた可能性が示された。

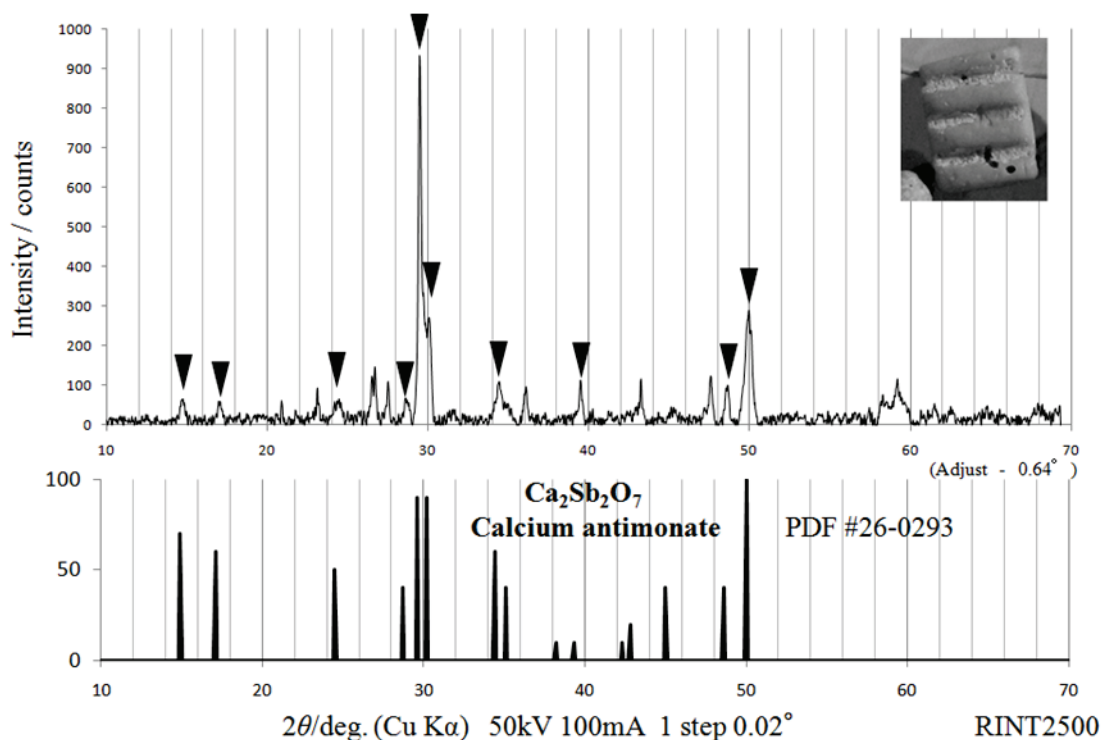


Fig. 5-8 X-ray powder diffraction pattern of spacer bead (sample k) and reference diffraction pattern of $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (PDF#26-0293).

さて、Fig. 5-7 に示すように Sb-K α /Comp.比が 1.5 以上の場合ガラスは白濁し水色(a, c, k, l, m, n, p, q, r)にみえる。しかし、1 点だけエジプトの水色のドロップ型ビーズ(b)は Sb を殆ど含まないにも関わらず水色であった。水色は、当時貴重であったトルコ石を模すために作られたと考えられることから、その技法について次に考察を加えた。

5.3.3. 粉末 X 線回折計とデジタルマイクロスコープによる白濁技法の解明

a. アンチモン酸カルシウム

メソポタミアのスペイサービーズ(k)の蛍光 X 線スペクトルを Fig. 5-2 に示した。Ca および Sb が含まれるのが確認できる。そして粉末 X 線回折データを Fig. 5-8 に示

す。回折パターンよりアンチモン酸カルシウム $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (PDF#26-0293 と比較) であると同定された。過去の報告²⁾³⁾では白色の着色剤とされているが白濁剤としても使用されていたのが確認された。今回測定したアンチモンを含む水色ガラス(a, c, k, l, m, n, p, q, r)は同様にアンチモン酸カルシウムを白濁剤に使用していると考えられる。

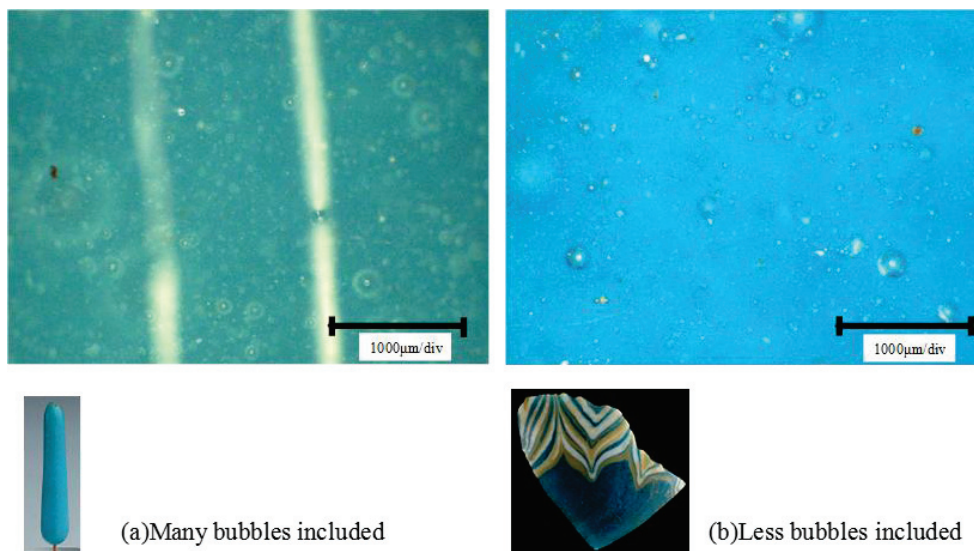


Fig. 5-9 Photos by a digital microscope, (a) glass bead (sample b) opacified by bubbles (b) normal core-formed glass (sample e).

B. 気泡

エジプトの水色のドロップ型ビーズ(b)はSbを殆ど含まないにも関わらず水色である。粉末回折計ではピークがなく結晶性物質が含まれていない事を示した。そこでデジタルマイクロスコープにより詳細に観察した。その結果, Fig. 5-9a に示す通り, 結晶性物質がないにも関わらず白濁している理由は気泡によることが判明した。比較のため, 通常の青色コアガラス(試料 e)の顕微鏡写真を Fig. 5-9b に示す。後者も泡を含むが, 前者の方が多量に含まれることがわかる。古代における気泡による白濁技術の報告は今回が初めてである。

5.4. まとめ

2,000 年紀後半におけるメソポタミアおよびエジプト各時代の Sn と Sb の含有量の違いによる特徴を高エネルギー放射光を考古ガラスの分析に初めて導入することにより非破壊で特性化する事が出来た。初期ガラスはスズが含まれるが微量で原材料が銅である事が推定された。一方, マルカタ・アマルナ期のガラスにはスズが多く含まれ原料としてスズと銅の合金である青銅が使われていた事が推定された。また, ラメ

セス朝期のガラスにはスズが含まれず原材料が銅である事がわかった。メソポタミアの銅着色のガラスにはスズが含まれず銅が使われた事が推定された。メソポタミアからエジプトに伝えられた青色ガラスの着色剤は初期においては同じ銅であったが、最盛期のマルカタ・アマルナ期では青銅という独自の着色剤が使われ、50年の空白期間を経たラメセス朝では同じ銅が使われ銅の原材料もしくは技術的な変化が生じた可能性が示唆された。

参考文献

- 1) D. Brag: Catalogue of Western Asiatic Glass in the British Museum Vol. I (1985)
- 2) 菊川 匡,阿部善也,真田貴志,中井 泉:X線分析の進歩, **40**,325-337 (2009)
- 3) 真田貴志,池田和美,保倉明子,中井 泉:ガラス **48**,2-10(2005)
- 4) A.J. Shortland and K. Eremin: *Archaeometry*, **48**, 581-603 (2006)
- 5) M.S. Tite and A. J. Shortland: *Archaeometry*, **45**, 285-312 (2003)
- 6) Christine Lilyquist, R.H. Brill Studies in Early Egyptian Glass(1993)
- 7) T. H. Rehren: *Archaeometry*, **39**, 355-368 (1997)
- 8) Sidney M. Goldstein: Pre-Roman and Early Glass (1979)
- 9) Catalogue of Egyptian Antiquities in the British Museum Vol. IV (1976)
- 10) B. Nolte 谷一尚訳: エジプトの古代ガラス (1985)
- 11) 中井 泉,山田 祥子,寺田 靖子,中嶋 佳秀,高村 浩太郎,椎野 博,宇高 忠:「新開発の3ビーム励起源とシリコンドリフト検出器を備えた可搬型蛍光X線分析装置によるシナイ半島出土遺物のその場分析の試み」,『X線分析の進歩』, **33**, 331-344 (2002).
- 12) I. Nakai, S. Yamada, Y. Terada, Y. Shindo and T. Utaka: “Development of a portable X-ray fluorescence spectrometer equipped with two monochromatic X-ray sources and silicon drift detector and field analysis of Islamic glasses at an excavation site in Egypt.” *X-ray Spectrometry*, **34**, 46-51 (2005).
- 13) K. Tantrakarn, N. Kato, A. Hokura, I. Nakai, Y. Fujii and S. Gluščević: “Archaeological analysis of Roman glass excavated from Zadar, Croatia, by a newly developed portable XRF spectrometer for glass.” *X-Ray Spectrometry*, **38**, 121-127 (2009).

- 14) 阿部 善也, K. タンタラカーン, 中井 泉, 前尾 修司, 宇高 忠, 谷口 一雄:
「蛍光 X 線分析機能を備えたポータブル粉末 X 線回折計の開発と考古遺物の
その場分析への応用」, 『X 線分析の進歩』, **39**, 209-222 (2008).
- 15) M. S. Tite, T. Pradel, and A. Shortland.: *Archaeometry* **50**, 67-84 (2008).

第 6 章

古代エジプトの銅赤ガラスの着色要因の解明と製法に 関する考察

6.1. 緒言

6.1.1. Cu による赤色着色技術

古代ガラス生産において、Cu は青色着色剤と赤色着色剤の 2 種類の用途で利用されていた。ガラスに添加された Cu は、一般的な酸化焼成条件においてはガラスマトリクス中に酸化数 2 価の Cu^{2+} イオンとして溶存し、d-d 禁制遷移による吸収によって、ガラスの基礎組成に応じて青色～緑色を呈する。赤色になるのは、0 価の金属 Cu コロイドか 1 価の酸化物である赤銅鉱 (cuprite: Cu_2O) として存在する場合、すなわちガラスを還元状態で焼成した場合である¹⁾。金属 Cu コロイドまたは Cu_2O によるガラスの赤色着色のことを本稿では「銅赤 (どうあか)」と呼ぶ。本研究では古代ガラスにおける銅赤に着目した。銅赤はガラスに限らず、陶器においても利用されていた。金属 Cu コロイドによる銅赤は、ガラスマトリクス中で金属 Cu のナノ粒子が 10～100 nm オーダーのコロイドを形成することで、表面プラズモン効果により発色する^{1,2)}。これに対して Cu_2O による銅赤は、10～100 μm の Cu_2O の微結晶がガラスマトリクス中に散在することで、 Cu_2O そのものの赤色がガラスに発現する¹⁾。金属 Cu コロイドによる銅赤は今日のガラス生産にも使われている技術であるが、 Cu_2O による銅赤は古代ガラス特有の着色技術である。

2 種類の銅赤の大きな違いは、金属 Cu コロイドによる銅赤は透明な赤色になるのに対し、 Cu_2O による銅赤は不透明な赤色になるという点である。有色の結晶性物質をガラスマトリクス中に散在させることで結晶そのものの色を発現させるという手法は、赤色に限らず古代ガラスによく見られる。不透明な黄色ガラスを生み出すためにアンチモン酸鉛 ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$)³⁾ やスズ酸鉛 (PbSnO_3)⁴⁾ が、白色ガラスを生み出すためにアンチモン酸カルシウム ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ または CaSb_2O_6) が利用されていた³⁾。古代ガラスの不透明着色技術に関しては数多くの化学的研究がなされており、そもそも古代ガラス中にこうした着色剤が存在することが明らかとなったのは化学的分析の賜物である。近年では単なる着色要因の同定に限らず、その製法や構造に関する研究が多く行われている。特に放射光 X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析は、特定の元素に着目した議論が可能な点、ガラス相と結晶相に威力を発揮する点、集光させることで 1 粒子単位での分析が可能な点など、ガラス中に散在した微小な結晶性物質の特性化を行ううえで数多くの利点を有しており、何より貴重な古代ガラスを非破壊で分析できることから、古代ガラスの不透明着色技法を研究するうえで最適な分析

手段の一つであるといえる⁵⁻¹⁰⁾。

6.1.2. 古代銅赤ガラスに関する先行研究

銅赤のガラスまたは陶器に関する先行研究において、金属 Cu コロイドと Cu₂O のどちらが発色に関与しているかという着色要因の解明には、前述の XAFS 解析⁵⁻⁸⁾の他に、紫外-可視吸収法^{11,12)}、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察^{1,7)}、X 線回折測定^{7,13)}、ラマン分光分析法^{14,15)}など様々な手法が用いられてきた。これらの先行研究で示されてきたように、金属 Cu コロイドと Cu₂O のどちらも古くからガラスの着色に用いられたことは間違いないが、時代や地域による差があるのかは不明である。ただし近代～現代のガラス・陶器においては、赤色着色剤として Cu₂O が同定された例はなく、金属 Cu コロイドによる着色のみが行われている^{5,6)}。こうした銅赤の着色要因に関する研究は、古いものでも紀元前 1 千年紀までの古代ガラス製品に対してしか行われておらず、それ以前 (紀元前 2 千年紀) の銅赤ガラスが金属 Cu コロイドと Cu₂O 微結晶のどちらによって発色しているのかは特定されていない。

銅赤ガラスの生産は紀元前 2 千年紀のメソポタミアまたはエジプトで開始されたものと考えられるが^{16,17)}、その始まりに関する詳細は不明である。紀元前 2 千年紀に限らず、古代ガラスの中で銅赤ガラスの出土例は少ないが^{18,19)}、一部のガラス工房跡から集中的に出土した例^{20,21)}も報告されており、他の色のガラスとは生産・流通体系が異なっていた可能性も指摘されている。またその特異性は化学組成にも表れており、Brill が行った電子線マイクロアナライザ (EPMA) による古代ガラスの組成分析結果¹⁹⁾を見てみると、紀元前 2 千年紀のメソポタミアやエジプトで作られた最初期の銅赤ガラスは、含有量にして少なくとも 1 wt%，多い場合には 10 wt%を上回るほどの高濃度の Cu を含んでいる。この Cu の量は、同じ時代に生産された Cu²⁺による青色ガラスの 10～100 倍にも及ぶ。また紀元前 1 千年紀以降になると、Cu と同程度の高濃度の Pb を含むようになる。この時代の地中海沿岸・西アジア地域において融剤として Pb を用いた鉛ガラスの生産はまだ開始されていないことから、この Pb は融剤としてではなく、銅赤の発現に関係する成分であると考えられる。

さらに古代エジプトの銅赤ガラスに限定すると、ガラスの融点を下げる目的で添加された融剤にも、他の色のガラスに見られない特徴が見られる。古代エジプトのガラス生産に用いられた融剤は大きく 2 種類あり、Na を多く含む植物を焼いた灰 (植物灰) と、Na を主成分とする蒸発岩が利用されていた¹⁷⁾。植物灰

を融剤とするガラスが「植物灰ガラス」と呼ばれるのに対し、蒸発岩を融剤とするガラスは「ナトロンガラス」と呼ばれる。これはガラス生産に利用された蒸発岩がナトロン(natron: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)を主成分とするためである。植物灰ガラスとナトロンガラスは化学組成から区別することができ、植物灰ガラスはナトロンガラスに比べて植物由来の Mg と K を多く含む。先述した Brill による組成分析結果¹⁹⁾を見ると、古代エジプトでガラス生産が開始された新王国時代(紀元前 16～11 世紀)の銅赤ガラスは植物灰ガラスである。この時代のエジプトの他の色のガラスもまた植物灰ガラスであることから、この時代にはガラスの色に関係なく同じ融剤が使用されていたことがわかる。紀元前 1 千年紀末のプトレマイオス朝時代(紀元前 4～1 世紀)およびローマ期(紀元前 1 世紀～紀元後 1 世紀)になると、エジプトを含む地中海沿岸地域ではナトロンガラスが生産されるようになった。しかしこの時代のエジプトおよび地中海地域で生産された銅赤ガラスの中には、ナトロンガラスだけではなく植物灰ガラスも存在する¹⁹⁾。2 種類の融剤が一地域の一時代で使われていたという点は、この時代の銅赤ガラスのみに見られる興味深い特徴である。

6.2. 本研究の位置づけ

このように古代銅赤ガラスに関して、不明な点が数多く残されている。特に銅赤ガラスの生産が開始された紀元前 2 千年紀の銅赤ガラスについて、大量の Cu を含むという組成的特徴が示されているだけで、発色要因が金属 Cu コロイドと Cu_2O 微結晶のどちらなのか特定されていない。また古代エジプトで銅赤ガラスの生産および利用が一般化したプトレマイオス朝～ローマ期の銅赤ガラスにおいては、他の色のガラスには見られない 2 種類の融剤の混在が見られるが、その理由は不明である。

そこで本研究では古代エジプトの銅赤ガラスに着目し、X 線を用いた非破壊化学分析によって、これらの不明点の解明を目的とした研究を行った。まず古代エジプトでガラス生産が開始された新王国時代の銅赤ガラス製品に着目し、非破壊で蛍光 X 線分析(XRF)と XAFS 解析を行うことによって、発色要因を特定することを目的とした。特にマイクロビーム X 線を用いた XRF イメージおよび微小部の XAFS 解析により、元素分布の可視化と 1 粒子単位でのより正確な化学状態の特定を試みた。さらにプトレマイオス朝時代～ローマ期の銅赤ガラスについても分析を行い、新王国時代の銅赤ガラスと化学組成および発色要因を比較した。化学組成に関しては、特に着色剤である Cu の添加量と、銅

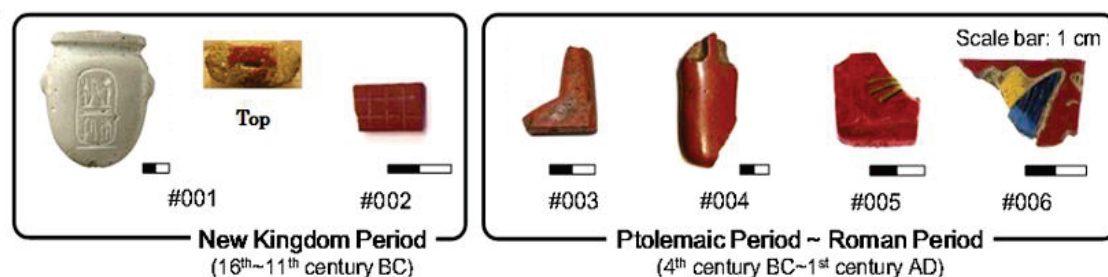


Fig. 6-1 Photographs of analyzed samples.

赤ガラスの特異性が指摘されている融剤に着目した。XRF による化学組成分析から銅赤ガラスの融剤を推定し、XAFS 解析から示された発色要因との関連を検証した。

6.3. 実験

6.3.1. 分析試料

分析試料として用いたのは、古代エジプト美術館に所蔵されている古代エジプトの銅赤ガラス製品 6 点 (Fig. 6-1) である。いずれも出土情報等は不明であるが、様式的特徴により製作された時代を推定した。

まずエジプトでガラス生産が開始された最初期にあたる紀元前 2 千年紀後半の新王国時代 (New Kingdom Period: 紀元前 16~11 世紀) のガラス製品として、心臓型護符 (#001) と板状の象嵌 (#002) を分析した。心臓型護符には新王国時代のファラオ (国王) である「ラメセス II 世」の名が彫られており、彼の治世の紀元前 13 世紀に作られたガラス製品であると考えられる。板状の象嵌 (#002) には格子状の模様が入っており、幾何学的な紋様か、あるいは何らかの文字 (ヒエログリフ) であった可能性が考えられる。

さらに、エジプトで大規模なガラス生産が行われた紀元前 1 千年紀のプトレマイオス朝時代 (Ptolemaic Period: 紀元前 4~1 世紀) およびローマ期 (Roman Period: 紀元前 1 世紀~紀元後 1 世紀) に年代づけられるガラス 4 点についても分析を行った。小型の破片 (#003) と細長い破片 (#004) はどちらも赤色 1 色のガラスで、象嵌に利用されていたものと考えられる。またこの時代のエジプトに特徴的なガラスとして、赤色と黄色のモザイクガラス (#005) を 1 点分析した。さらに赤・青・黄の 3 色のガラスが組み合わせられたガラス製象嵌 (#006) についても分析を行った。

これら 6 点全てに対して、XRF による組成分析と BL-12C において Cu-K 吸収端の XANES 解析を行った。さらに新王国時代に年代づけられる 1 点 (#001)

に対し、BL-4Aにおいて μ -XRF イメージングと μ -XANES 解析を行った。

Cu-K 吸収端の XANES 解析のための参照試料として、金属 Cu、酸化銅 2 種 (CuO, Cu₂O)、Cu を添加して合成したソーダ石灰ガラス 2 種 (Cu²⁺ガラス、Cu⁺ガラス) の計 5 点を分析した。各実験の詳細は第 2 章を参照のこと。

6.3.2. 蛍光 X 線分析 (XRF)

放射光施設での測定に先立ち、非破壊 XRF により試料の化学組成を調べた。分析にはポータブル XRF 装置 OURSTEX 100FA-IV^{22,23)}を用いた。得られた定量値のうち、6 点全ての試料で検出限界を下回っていた 4 元素 (Co, Ni, Rb, Y) を除く 16 元素について、酸化物濃度を定量結果としてまとめた。各元素の検出限界など、定量化の詳細については先行研究²³⁾を参照されたい。

6.3.3. X 線吸収端近傍構造 (XANES) 解析

銅赤ガラスの発色要因であると考えられる Cu について、高エネルギー加速器研究機構 (KEK)、フotonファクトリー (PF) の BL-12C において、K 吸収端の XANES 測定を行った。

6.3.4. マイクロビーム X 線を用いた蛍光 X 線 (μ -XRF) イメージングおよび X 線吸収端近傍構造 (μ -XANES) 解析

新王国時代に年代づけられる 1 点 (#001) について、PF の BL-4A にて μ -XRF イメージングおよび μ -XANES 解析を行った。

6.4. 結果と考察

6.4.1. 非破壊 XRF による化学組成分析

非破壊 XRF により得られた古代銅赤ガラス 6 点の定量値を Table 6-1 にまとめた。前述のように全ての定量値は酸化物濃度として算出しているが、この酸化物はその元素の化学状態を表すものではなく、定量に際して最も一般的な酸化物形態 (ここでは CuO) を選定したものである。

XRF により得られた化学組成から、6 点の銅赤ガラスの融剤を推定した。植物灰ガラスとナトロンガラスを分かち MgO と K₂O の濃度は 1.5 wt% であるとされ^{17,25)}、MgO と K₂O の濃度が共に 1.5 wt% を下回る場合にはナトロンガラス、そうでない場合には植物灰ガラスであると判断される。まず新王国時代に年代づけられると推定された 2 点のガラス (#001, #002) は、どちらも植物灰ガラスに分類された。特に K₂O に比べて MgO を多く含む傾向を持ち、これは高 Mg 低 K タイプと呼ばれる紀元前 2 千年紀の典型的な植物灰ガラスの組成である^{17,19)}。さらにどちらのガラスも CuO 濃度にして 10 wt% を超える高濃度の Cu を

含む一方で、紀元前 1 千年紀以降の銅赤ガラスに見られるような高濃度の Pb は含まれていない。これに対してプトレマイオス朝時代およびローマ期の 4 点 (#003, #004, #005, #006) の化学組成は大きく 2 種類に分けることができ、まず CuO 濃度にして 20 wt% もの高濃度の Cu を含む 2 点 (#004, #006) と、CuO 濃度で 5 wt% 以下の比較的 Cu が少ない 2 点 (#003, #005) という組成的違いが見られた。4 点とも新王国時代のガラス (#001, #002) には見られなかった高濃度の Pb を含んでいるが、その量も Cu の量と対応する形で 2 種類に分かれた。さらに興味深いことに、Cu と Pb の多い 2 点 (#004, #006) はナトロンガラスであったのに対し、Cu と Pb の少ない 2 点 (#003, #005) は植物灰ガラスだった。すなわち、プトレマイオス朝～ローマ期の銅赤ガラスにおける基礎ガラス組成の違いは、Cu 含有量の違いと対応している可能性が明らかとなった。

6.4.2. Cu-K 吸収端 XANES 解析

非破壊 XRF により 6 点全てのガラスに十分な濃度の Cu が含まれることが確認できたので、その化学状態を推定するため、Cu-K 吸収端の XANES 解析を行った。参照試料 5 点および古代銅赤ガラス 6 点について得られた Cu-K 吸収端の XANES スペクトルを Fig. 6-2 に示した。

まず分析した 5 種類の参照試料の XANES スペクトルを見てみると、 $1s-4p_{\pi}$ 遷移と $1s-4p_{\sigma}$ 遷移のピーク位置により、Cu の価数を判別できる。Cu の価数が同じ Cu_2O とソーダガラス中の Cu^+ は、これら 2 つのピーク位置からは判別しづらいが、9010 eV 付近にあるピークの有無 (Fig. 6-2 に点線で表示) により判別することが可能である。しかし実際の銅赤ガラスに含まれる Cu の化学状態は必ずしも単一ではないため、スペクトル形状から化学状態を定性的に議論することは困難である。そこで銅赤ガラス 6 点の XANES スペクトルに対して、4 点の参照試料 (金属 Cu, Cu_2O , Cu^+ ガラス, Cu^{2+} ガラス) の XANES スペクトルを用いたパターンフィッティングを行い、古代ガラス中に含まれるこれら 4 種類の Cu の存在割合を計算した。フィッティング結果を Table 6-2 にまとめた。

Table 6-1 Results of nondestructive XRF analyses of ancient Egyptian copper-red glasses (wt%)

Sample	SiO ₂ [†]	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	SrO	ZrO ₂	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	PbO
<i>New Kingdom Period (16th~11th century BC)</i>																
#001	58.3	12.2	3.48	1.52	1.68	6.61	0.05	0.04	0.72	13.08	0.042	0.066	0.008	1.09	1.01	0.094
#002	65.9	5.0	3.29	1.52	1.43	6.89	0.06	0.04	0.58	14.27	0.040	0.066	0.005	0.87	tr.	0.050
<i>Ptolemaic Period ~ Roman Period (4th century BC~ 1st century AD)</i>																
#003	66.6	11.2	1.97	2.53	1.95	9.1	0.12	0.48	1.48	1.87	0.048	0.092	0.011	1.11	0.20	1.28
#004	46.9	5.8	0.64	2.28	0.78	1.54	0.08	0.71	2.85	23.81	0.094	0.011	0.020	0.14	0.54	13.77
#005	62.4	7.5	2.06	1.87	2.38	6.83	0.08	0.65	2.54	4.05	0.026	0.076	0.016	0.22	0.14	9.19
#006	38.0	12.7	0.41	1.99	0.45	3.7	tr.	1.88	1.37	20.39	0.072	0.043	0.019	0.12	0.49	18.3

Elements quantified by white X-ray mode: Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Sn, Sb

Elements quantified by monochromatic X-ray mode: Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb (Co, Ni, Rb and Y: not detected)

[†] Calculated to normalize the total elemental content to 100 wt%.

tr.: trace amount

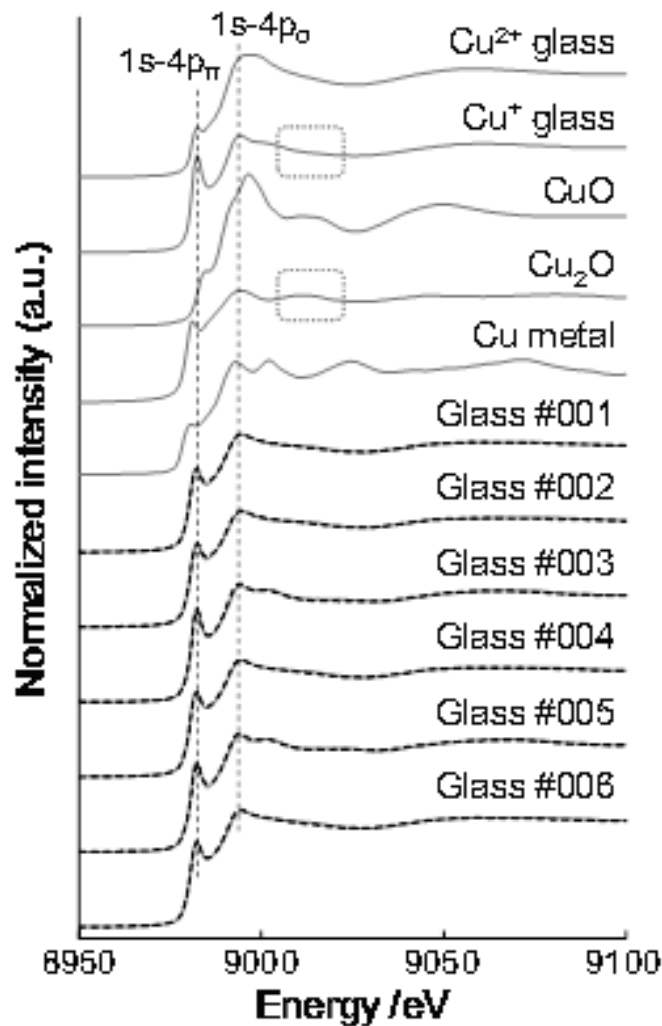


Fig. 6-2 Normalized Cu K-edge XANES spectra of ancient Egyptian copper-red glasses and reference materials (solid line, observed value; dotted line, fitting value).

6点のフィッティングの R 値は0.010以下に収まり、またパターンフィッティングの結果から合成した再現スペクトル (Fig. 6-2, 破線) が実測スペクトル (Fig. 6-2, 実線) とよく一致していることから、正確なフィッティングが行えていることがわかる。なお、ここでパターンフィッティングの参照試料から CuO を除外したのは、5点全ての参照試料を用いてパターンフィッティングを行った結果、CuO のフィッティング結果は6点の銅赤ガラス全てでほぼ 0% となったためである。

Table 6-2 Results of the pattern fitting analysis of Cu K-edge XANES spectra of ancient Egyptian copper-red glasses (fitting region: 8950~9100 eV)

Sample	Ratio (%)				R value
	Cu ²⁺ glass	Cu ⁺ glass	Cu ₂ O	Cu metal	
#001	12.9	48.0	37.5	1.6	0.006
#002	9.7	49.3	38.7	2.3	0.007
#003	0.0	83.7	4.1	12.2	0.010
#004	8.6	54.0	36.3	1.1	0.008
#005	0.0	75.0	7.0	18.0	0.010
#006	10.0	60.0	28.9	1.1	0.008

パターンフィッティングの結果(Table 6-2)からは、ガラス中の Cu の半分以上がガラスマトリクス中で Cu⁺ガラスの状態として存在していると思われた。これは前述の XRF において Cu を多く含んでいた 4 点(#001, #002, #004, #006)と Cu が少なかった 2 点(#003, #005)の両方で共通して見られた。Cu⁺イオンは d 軌道に 10 個の電子が詰まった状態であり、ガラス中で着色に寄与しない。つまり古代銅赤ガラスにおいて、大量に含まれる Cu の半分以上は発色に関与していない可能性が明らかとなった。同様の可能性は XAFS を用いた近代の銅赤ガラスの研究⁵⁾でも示されている。

続いて発色要因である Cu₂O と金属 Cu の割合を見てみると、新王国時代に年代づけられる 2 点(#001, #002)に含まれる Cu のおよそ 4 割が Cu₂O として存在していることが示され(Table 6-2 参照)、古代エジプトで銅赤ガラス生産が開始された最初期には Cu₂O 微結晶による着色が行われていたことが明らかとなった。これまで銅赤ガラスの着色要因に関して行われた研究のうち、紀元前 2 千年紀の銅赤ガラスを扱ったものは存在しないため、生産最初期における銅赤ガラスの着色要因を特定したのは本研究が初である。プトレマイオス朝~ローマ期の 4 点(#003, #004, #005, #006)の発色要因については、XRF により Cu を多く含むことが示された 2 点(#004, #006)には有意な量の Cu₂O が含まれていたのに対し、Cu が少なかった 2 点(#003, #005)においては Cu₂O がほとんど存在せず、代わりに金属 Cu が含まれている可能性が示された(Table 6-2 参照)。さらに新王国時代のものを含む 6 点の銅赤ガラスに

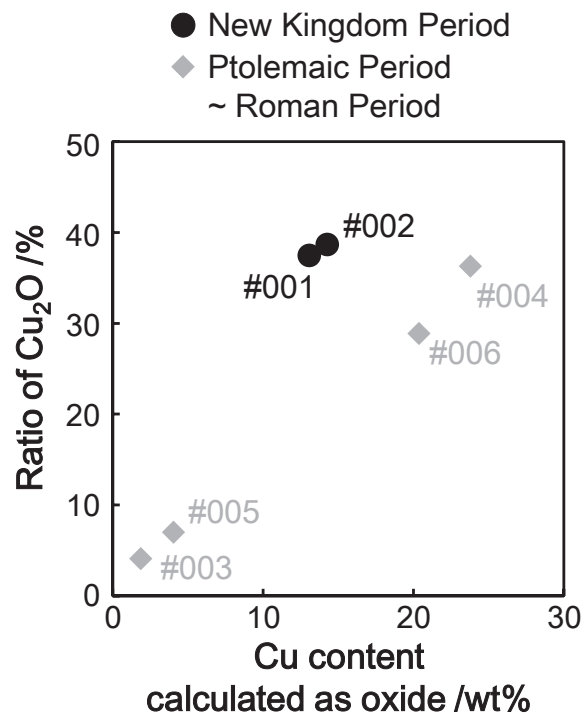


Fig. 6-3 Relationship between the content of copper (calculated as CuO) obtained by XRF and the present ratio of Cu₂O calculated by the pattern fitting of Cu K-edge XANES spectra of ancient Egyptian copper-red glasses.

ついて、XRFにより得られたCuO濃度としてのCu含有量に対して、XANES解析により得られたCu₂Oの存在割合をプロットし、Fig. 6-3とした。Fig. 6-3より、ガラスのCu含有量が増加するにつれCu₂Oの存在割合も増加していく傾向が見て取れる。この結果はすなわち、Cuを多く含む4点のガラスとCuの少ない2点のガラスは、赤色の発色要因が異なることを示している。前者はCu₂O微結晶の散在によって、後者は金属Cuコロイドの表面プラズモン効果により発色が生じているのである。

さらに興味深いことに、プトレマイオス朝～ローマ期の銅赤ガラスのうち、Cu₂O微結晶による発色が行われていた2点(#004, #006)はMgとKの含有量が少ないナトロンガラスだったのに対し、金属Cuコロイドによる発色が行われていた2点(#003, #005)は植物灰ガラスであった(Table 6-1 参照)。前述したように、プトレマイオス朝～ローマ期の銅赤ガラスにおける融剤の違いはCuの添加量と対応していたが、これはさらにCuの化学状態、言い換えれば銅赤の発色要因とも対応しているのである。この結果は、プトレマイオス朝～ローマ期のエジプトまたは地中海沿岸地域において、融剤として植物灰を用いた金属Cuコロイド着色の銅赤ガラスと、ナトロンを用いた

Cu₂O 着色の銅赤ガラスという 2 種類の銅赤ガラスが存在していたことを示している。2 種類の融剤が存在することはこの時代の銅赤ガラスにのみ見られる特徴であるが、製法に深く結びつく発色要因に違いが見られたことから、これら 2 種類の銅赤ガラスは全く別の生産系統を持つ異なる起源のガラスである可能性が高いものと考えられる。

6.4.3. μ -XRF イメージングおよび Cu-K 吸収端 μ -XANES 解析

Cu-K 吸収端 XANES 解析において、Cu₂O による着色が行われている可能性が示された 4 点のガラスのうち、古代エジプトにおける銅赤ガラス生産の最初期のガラス製品である新王国時代の心臓型護符 (#001) の赤色部分について、放射光マイクロビーム X 線を用いた μ -XRF イメージングおよび μ -XANES 解析を行った。

Cu-K α 線、Fe-K α 線、Ca-K α 線の μ -XRF イメージングの結果をそれぞれ Fig. 6-4 (A), (B), (C) に示した。またイメージングを行った範囲について、デジタル顕微鏡 (KEYENCE VHX-200) を用いた高倍率の顕微鏡写真を撮影し、Fig. 6-4 (D) とした。

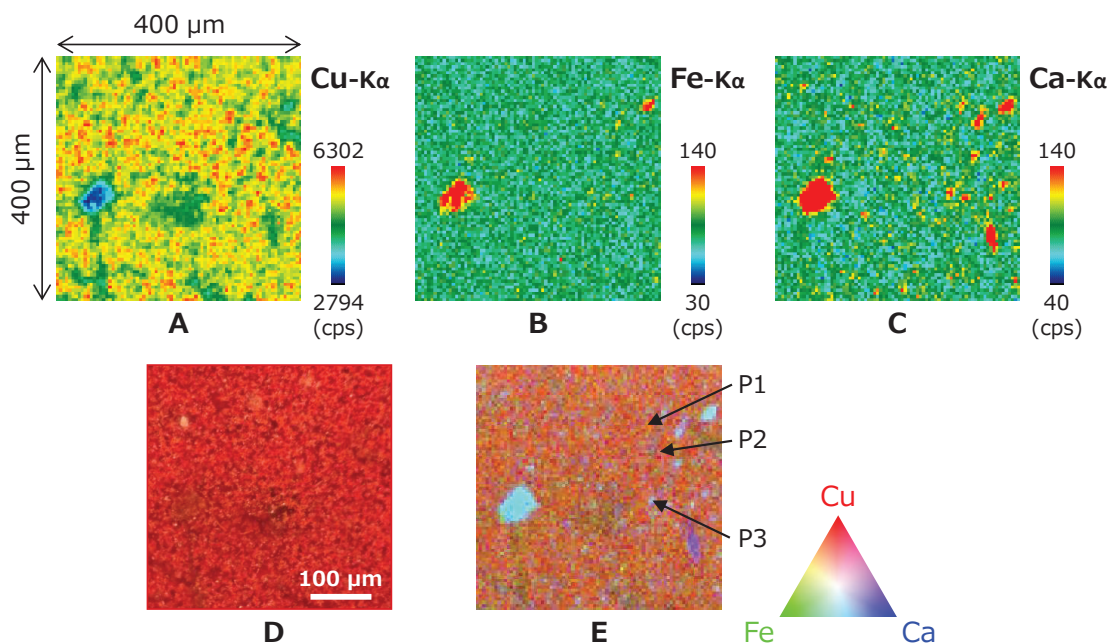


Fig. 6-4 Results of μ -XRF imaging analysis of Egyptian copper-red glass (#001): distribution of the intensity of (A) Cu-K α , (B) Fe-K α and (C) Ca-K α ; (D) a micrograph of the imaging region; (E) RGB (Cu-Fe-Ca) image.

顕微鏡写真(Fig. 6-4 (D))を見ると、透明のガラスマトリクス中に 10 μm オーダーの不透明な赤色物質が散在していることがわかる。この試料(#001)は前述の Cu-K 吸収端の XANES 解析により Cu_2O が存在する可能性が示されているため、この赤色物質は Cu_2O の結晶である可能性が高いと考えられる。そこで Fig. 6-4 (A) の Cu-K α 線の強度分布を見てみると、顕微鏡写真中の赤色物質と対応するように 10 μm 程度に Cu が濃集している。ただし Cu-K α 線のカウント数を見ればわかるように、Cu は濃集しているだけでなく、分析した範囲の全体から検出されている。Cu-K 吸収端 XANES 解析では無色の Cu^+ イオンがガラスマトリクス中に存在していることが示されたが、このイメージング範囲全体から検出されている Cu は Cu^+ イオンとして存在している可能性が高い。

続いて Cu と他の元素との対応を見てみると、Cu 強度が低い部分には、イメージングの左部分のように Fe や Ca が強く検出されている場合と、中央付近のように Fe や Ca の分布と無関係に Cu 強度が低い場合とがある。この元素間の分布の対応をより明確化するため、Cu を赤 (R)、Fe を緑 (G)、Ca を青色 (B) として RGB 合成を行い、Fig. 6-4 (E) とした。RGB 合成イメージングでは、1 つの色が 1 元素の強度を表しており、3 元素の分布を同時に可視化できるため、3 元素の分布の対応をより明確に捉えることができる。RGB 合成により、3 元素のうち 2 元素以上を含む点では、各元素に対応する色が混ぜ合わされた形で表示される。つまり 3 元素全てを含む部分では 3 色が合成され白色に、3 元素のいずれも含まれない場所では黒色になる。得られた RGB 合成の結果 (Fig. 6-4 (E)) と顕微鏡写真 (Fig. 6-4 (D)) を比較すると、赤色で示した Cu の強度分布が、ガラスマトリクス中の赤色物質の分布とよく対応していることがわかる。特にイメージング中央付近など、RGB 合成結果中で黒く見えている部分が散見されるが、これは顕微鏡写真 (Fig. 6-4 (D)) においても赤色物質が疎に見える部分であり、亀裂や起伏などの形状に起因するものであると考えられる。また RGB 合成結果の左部分に水色に見えている部分があるが、これは赤色で示される Cu をあまり含まず、緑色で示される Fe と青色で示される Ca の両方を含む点である。同様に Cu をあまり含まずに Fe と Ca に富む点がイメージング上に散見されるが、Fe や Ca は基礎ガラスに含まれる成分であるため、これらの点はガラスマトリクス部分に対応するものであると考えられる。

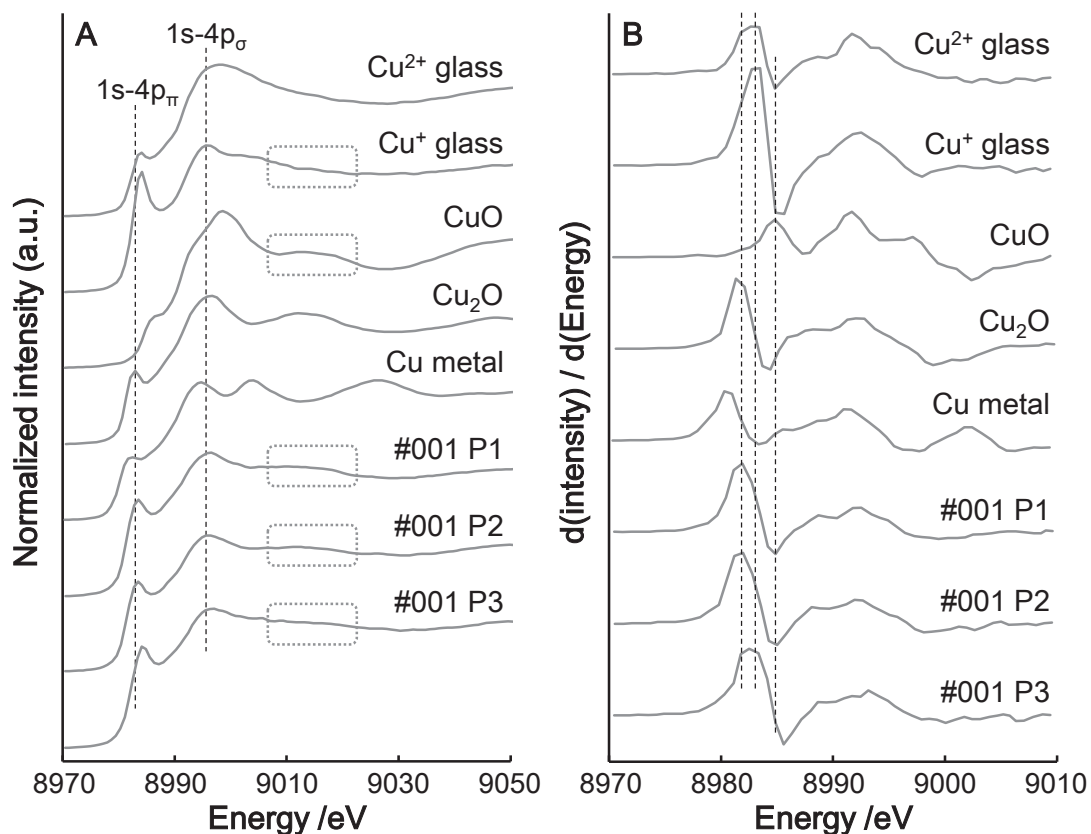


Fig. 6-5 Results of Cu-K edge μ -XANES analysis. (A) Normalized Cu-K edge μ -XANES spectra of ancient Egyptian copper-red glass (#001 P1~3) and reference materials and (B) their derivative spectra.

そこで、Cu 強度が高かった赤色物質部分 2 点 (Cu 濃集部位:P1, 2) と、透明ガラスマトリクス部分 1 点 (Cu 非濃集部位:P3) の計 3 点 (Fig. 6-4 (E) 参照) について、Cu-K 吸収端の μ -XANES 解析を行った。これら 3 点および参照試料 5 点について得られた Cu-K 吸収端の μ -XANES スペクトルを Fig. 6-5 (A) に、各スペクトルの強度をエネルギー値で微分したものを Fig. 6-5 (B) に示した。得られたスペクトルの形状および微分形状を参照物質と比較すると、 $1s-4p_{\pi}$ 遷移に対応する吸収のエネルギー位置より、Cu は濃集部位 (P1, 2) では Cu_2O 、非濃集部位 (P3) では主に Cu^+ ガラスの状態で存在していることがわかる。また Cu-K 吸収端 XANES 解析の場合と同様に、9010 eV 付近のピークの有無 (Fig. 6-5 (A) に点線で表示) からも、P1 および P2 では Cu は Cu_2O として、P3 では Cu^+ ガラスとして存在していることを確認できる。すなわちこれらの結果から、顕微鏡写真 (Fig. 6-4 (D)) 中に見られる赤色物質が Cu_2O であり、さらに透明ガラスマトリクスには無色の Cu^+ イオンが溶存していることを

化学的に証明することができた。これは先述の XANES 解析の結果を支持するものであり、さらに先行研究で行われた TEM を始めとする数々の分析結果とも矛盾しない。以上より、古代エジプトにおける銅赤ガラス生産の最初期にあたる新王国時代のガラス製品において、その着色要因が Cu_2O 微結晶であること、さらに添加された Cu の一部はガラスマトリクスに Cu^+ イオンの形で溶存し発色に関与していないことが、マイクロビーム X 線を用いた局所的な分析からも実証された。

6.4.4. 古代エジプトにおける銅赤ガラスの製法について

TEM を用いた先行研究¹⁾によれば、 Cu_2O が発色要因として機能する場合、 Cu_2O は樹状に成長した構造を持つ。実際に本研究で得られた顕微鏡写真 (Fig. 6-4 (D)) を見ても、 Cu_2O は球形ではなく樹状の結晶として散在している。このことから、単に Cu_2O 粉末をガラスに添加し散在させることで着色したのではなく、一度ガラスマトリクス中に Cu を溶解させ、焼成ないし冷却の過程で Cu_2O をガラスマトリクス中に析出させることで着色させたものと考えられる。この Cu_2O の析出による着色は、ガラスを還元焼成するだけでは必ずしも実現されない。Table 2 に示されたように、銅赤ガラス中の Cu の半分以上は Cu^+ イオンの状態で存在しているため、これをさらに強い還元状態に置いたとしても、 Cu^+ イオンが金属 Cu に還元されるだけで、 Cu_2O は析出しない。ガラスマトリクスという溶媒から、 Cu^+ (または Cu^{2+}) イオン状態で溶存している Cu を酸化物として析出させるには、溶解度を上回る濃度の Cu がガラスマトリクス中に存在している必要がある。今回 XANES 解析から Cu_2O の存在が示された 4 点の銅赤ガラスは、Fig. 3 に示されたように非常に高濃度の Cu を含んでいる。すなわち、過剰量の Cu をガラスに添加することで、ガラスマトリクスへの溶解度を上回る量の Cu が焼成中または冷却中に酸化物の形態で析出し、 Cu_2O による赤色着色が実現されたものと考えられる。さらに Cu_2O による発色が生じている 4 点 (#001, #002, #004, #006) のパターンフィッティング結果 (Table 6-2) に、1 割程度の Cu^{2+} イオンが含まれていることから、これらのガラスの焼成は必ずしも強い還元雰囲気下で行われたわけではないことがわかる。つまり不十分な還元状態であっても、Cu を過剰量ガラスに添加することで Cu_2O による赤色着色は生じうるものと推察できる。紀元前 2 千年紀において銅赤ガラスの生産が可能となった背景には、必ずしも焼成技術の向上が関係しているわけではなく、あるいは偶発的な Cu の過剰添加が銅赤ガラスを生み出すきっかけになった可能性も示唆される。

これに対し、金属 Cu コロイドによる発色が生じている 2 点(#003, #005)は、XANES スペクトルのパターンフィッティングでは Cu^{2+} イオンの存在は示されなかった (Table 2 参照)。この結果は、この 2 点のガラスが強い還元状態で焼成された可能性を示している。つまり、前述の Cu_2O の析出による銅赤は Cu の過剰添加により実現されたものであるのに対し、金属 Cu コロイドによる銅赤は高い還元焼成技術を必要とする。2 種類の銅赤ガラスは、どちらも Cu を着色要因としてはいるものの、Cu の化学状態に違いが見られ、さらにその化学状態の違いは発現方法、すなわち銅赤ガラス自体の製法とも深く関係しているのである。

6.5. まとめ

古代エジプトの銅赤ガラスに対して、非破壊の蛍光 X 線分析および X 線吸収微細構造解析を用い、Cu の化学状態に着目した分析化学的研究により、着色要因について考察した。これまで報告例のない銅赤ガラス生産の最初期の試料として新王国時代の銅赤ガラスを分析し、着色要因が金属 Cu コロイドによる表面プラズモン効果ではなく、 Cu_2O 赤色微結晶の散在によるものであることを初めて明らかとした。その一方で、高濃度に含まれる Cu の半分以上は無色の Cu^+ イオンの形で存在し、発色には無関係であることが明らかとなった。古代エジプトにおいて銅赤ガラスの生産が一般化したプトレマイオス朝～ローマ期の試料においては、着色要因として金属 Cu コロイドと Cu_2O 微結晶の双方が特定された。ここで特定された着色要因の違いは、着色剤である Cu の添加量や、銅赤着色に関係すると思われる Pb の添加量、そして融剤の種類の違いと対応しており、プトレマイオス朝～ローマ期の 2 種類の銅赤ガラスは明らかに互いに異なる起源を持つガラスであることがわかった。さらに Cu_2O 着色のガラスと金属 Cu コロイド着色のガラスでは、焼成時の酸化還元状態にも違いがあった可能性が示され、製法上の違いを反映していることが示唆された。

本研究における放射光測定は高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験 (課題番号 2011G183) として行われた。

参考文献

- 1) N. Brun, L. Mazerolle and M. Pernot: *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 1418-1420 (1991).
- 2) W.A. Weyl: "Coloured glasses", pp. 121-31, pp. 420-432, (1959), (The Society of

Glass Technology, Sheffield).

- 3) A.J. Shortland: *Archaeom.*, **44**, 517-530 (2002).
- 4) H.P. Rooksby: *Phys. Chem. Glasses*, **5**, 20-25 (1964).
- 5) I. Nakai, C. Numako, H. Hosono and K. Yamasaki: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 689-695 (1999).
- 6) S. Padovani, D. Puzzovio, C. Sada, P. Mazzoldi, I. Borgia, L. Cartechini, A. Sgamellotti, B.G. Brunetti, F. Shokoui, P. Oliyai, J. Rahighi, M. Lamehi-Rachti, F. D'Acapito, C. Maurizio and E. Pantos: *Appl. Phys. A*, **83**, 521-528 (2006).
- 7) R. Arletti, M.C. Dalconi, S. Quartieri, M. Triscari and G. Vezzalini: *Appl. Phys. A*, **83**, 239-246 (2006).
- 8) A.S. Barbone, E. Gliozzo, F. D'Acapito, I.M. Turbanti, M. Turchiano and G. Volpe: *Archaeom.*, **52**, 389-415 (2010).
- 9) J.P. Veiga and M.O. Figueiredo: *Appl. Phys. A*, **92**, 229-233 (2008).
- 10) R. Arletti, S. Quartieri and I.C. Freestone: *Appl. Phys. A*, **111**, 99-108 (2013).
- 11) T. Pradell, J. Molera, E. Pantos and A.D. Smith: *Appl. Phys. A*, **90**, 81-88 (2008).
- 12) P. Croveri, I. Fragalà and E. Ciliberto: *Appl. Phys. A*, **100**, 927-935 (2010).
- 13) C. Rösch, R. Hock, U. Schüssler, P. Yule and A. Hannibal: *Eur. J. Mineral.*, **9**, 763-783 (1997).
- 14) N. Welter, U. Schüssler and W. Kiefer: *J. Raman Spectrosc.*, **38**, 113-121 (2007).
- 15) P. Ricciardi, P. Colomban, A. Tournié, M. Macchiarola and N. Ayed: *J. Archaeol. Sci.*, **36**, 2551-2559 (2009).
- 16) P.R.S. Moorey: "*Ancient Mesopotamian materials and industries*", (1994), (Oxford University Press, Oxford).
- 17) P.T. Nicholson and J. Henderson: In "*Ancient Egyptian Materials and Technology* (P.T. Nicholson and I. Shaw, ed.)", pp. 195-224, (2000), (Cambridge University Press, Cambridge).
- 18) R.H. Brill: "*Chemical analyses of early glasses: Volume 1, The Catalogue*", (1999), (Corning Museum of Glass, New York).
- 19) R.H. Brill: "*Chemical analyses of early glasses: Volume 2, The Tables*", (1999), (Corning Museum of Glass, New York).

- 20) T. Rehren and E. Pusch: *Sci.*, **308**, 1756-1758 (2005).
- 21) T. Rehren: *Archaeom.*, **39**, 355-368 (1997).
- 22) 菊川 匡, 阿部 善也, 真田 貴志, 中井 泉: X 線分析の進歩, **40**, 325-337 (2009).
- 23) Y. Abe, R. Harimoto, T. Kikugawa, K. Yazawa, A. Nishisaka, N. Kawai, S. Yoshimura and I. Nakai: *J. Archaeol. Sci.*, **39**, 1793-1808 (2012).
- 24) IAEA: “WinQXAS, Quantitative X-ray Analysis System for Windows, A Software from International Atomic Energy Agency”, (2000).
- 25) A. Lucas and J.R. Harris: “*Ancient Egyptian Materials and Industries*”, 4th Edition, p.179, (1962), (Kessinger Publishing, New York).

第 7 章

116 keV の高エネルギー放射光を用いた蛍光 X 線分析
による古代ガラスの非破壊重元素分析法の開発と応用

7.1. 緒言

7.1.1. 高エネルギー放射光蛍光 X 線分析のさらなる応用

第 4 章のモザイクガラスの蛍光 X 線イメージング, 第 5 章の銅着色ガラスの高エネルギー蛍光 X 線分析, および第 6 章の銅赤ガラスの蛍光 X 線イメージングおよび X 線吸収端近傍分析に示されたように, 古代ガラスを始めとする考古遺物の化学的特性化を行うにあたり, 放射光 X 線分析は非常に有用なツールである。本章ではさらなる放射光 X 線分析の応用例として, 116 keV の高エネルギー X 線を励起光に用いた高エネルギー放射光蛍光 X 線分析 (HE-SR-XRF) に着目し, 古代ガラスの微量重元素分析に対する有用性について検討を行った。さらに実際に古代エジプト美術館所蔵の古代ガラスの非破壊分析に適用し, 微量重元素組成の特性化を試みた。

7.1.2. 古代ガラスの微量重元素分析

古代ガラスの研究において, 近年では同位体と並んで希土類元素などの微量重元素を用いた研究が数多く行われるようになった。これは % オーダーで含まれる主成分, あるいは 100~1000 ppm オーダーで含まれる副成分元素と比べ, ごく微量 (10 ppm オーダーあるいはそれ以下) に含まれる重元素の方がより強く原料の組成的特徴を反映するためである¹⁾。重元素分析が主流化しつつある背景として, 古代ガラスの化学組成に関する研究において, レーザーアブレーション ICP 質量分析 (LA-ICP-MS) が普及した点大きい。第 1 章で述べたように, 古代ガラスを始めとする考古遺物の化学分析研究においては, 資料の破壊に関して大きな制約がある。しかしながら LA-ICP-MS では, 1 mm 以下に細く絞ったレーザーをピンポイントで照射することで分析対象をごくわずかに破壊し, 生じた粉末を ICP-MS へと直接導入することで ppm あるいはそれ以下の微量元素の定量分析が可能である。完全な非破壊分析ではないものの, ごく微小かつ微量な資料の損失によって高感度な微量元素分析が可能な LA-ICP-MS は 2000 年代から古代ガラス研究にも率先的に導入されるようになり, また同位体分析や組成イメージングも可能であることから, 今では古代ガラス研究の主要な分析ツールの一つとなっている¹⁻⁴⁾。また LA-ICP-MS の普及により, 様々な時代・地域の古代ガラスの微量元素組成が明らかにされつつあり, 特に重元素に着目した組成的特性化が行われるようになった。このように LA-ICP-MS は古代ガラスの微量重元素を分析する手法として広く普及しているが, ごくわずかとはいえ資料の破壊を必要とする点はやはり致命的な問題であり, 適用可能な資料は

美術的価値を持たない小さな破片などに限定されているのが現状である。またその分析・定量方法や精度に関しては今日もまだ議論が行われている状態であり⁵⁾、結局は破壊可能な破片等を溶解して溶液法の ICP-MS により分析するという方法が採用されることも少なくない^{6,7)}。

そこで本研究では、資料を破壊することなく古代ガラス中の微量重元素の分析を行う手法として、第 5 章に続いて HE-SR-XRF に着目した。本章で扱う HE-SR-XRF は、第 5 章で PF-AR NW10A にて行った分析と原理としては同じであるが、励起光として用いた X 線のエネルギーが大きく異なる。PF-AR NW10A では励起光として 42 keV に単色化した X 線を用い、軽希土類元素である Pr (吸収端: 41.9 keV) までの分析を可能とした⁸⁾。しかし実際には 30~40 keV の範囲にコンプトン散乱が強く検出されるため、微量に含まれる希土類元素の K 線が埋もれてしまい、定量的な議論は困難であった。そこで本章では SPring-8 唯一のウィグラービームラインである BL08W において、116 keV に単色化した高エネルギー VIII 線を励起光として用いた蛍光 X 線分析 (HE-SR-XRF) により、古代ガラス中の U までの重元素を K 線で分析することを試みた。本法は当研究室が科学捜査応用のために開発した手法である^{9,10)}。さらに近年になってからは、得られた HE-SR-XRF スペクトルの解析手順を開発し、ppm~サブ ppm レベルの検出限界で、検量線法によって各重元素の蛍光 X 線強度から濃度 (ppm) への定量化が可能となった^{11,12)}。現在では本法は、日本全国より採取された土砂の微量重元素データベース構築^{11,12)}の他、考古化学分野でも重元素組成に基づいた古代土器の産地推定¹³⁾へと応用されている。本研究では本法をガラス試料へと適用し、非破壊重元素組成分析の有用性を検証した。さらに実際の古代ガラスへの応用として、古代エジプト美術館に所蔵された紀元前 2 千年紀後半のいわゆる後期青銅器時代 (Late Bronze Age: LBA) のガラス製品の分析を行い、重元素組成の特性化を試みた。実験方法の詳細は第 3 章を参照のこと。

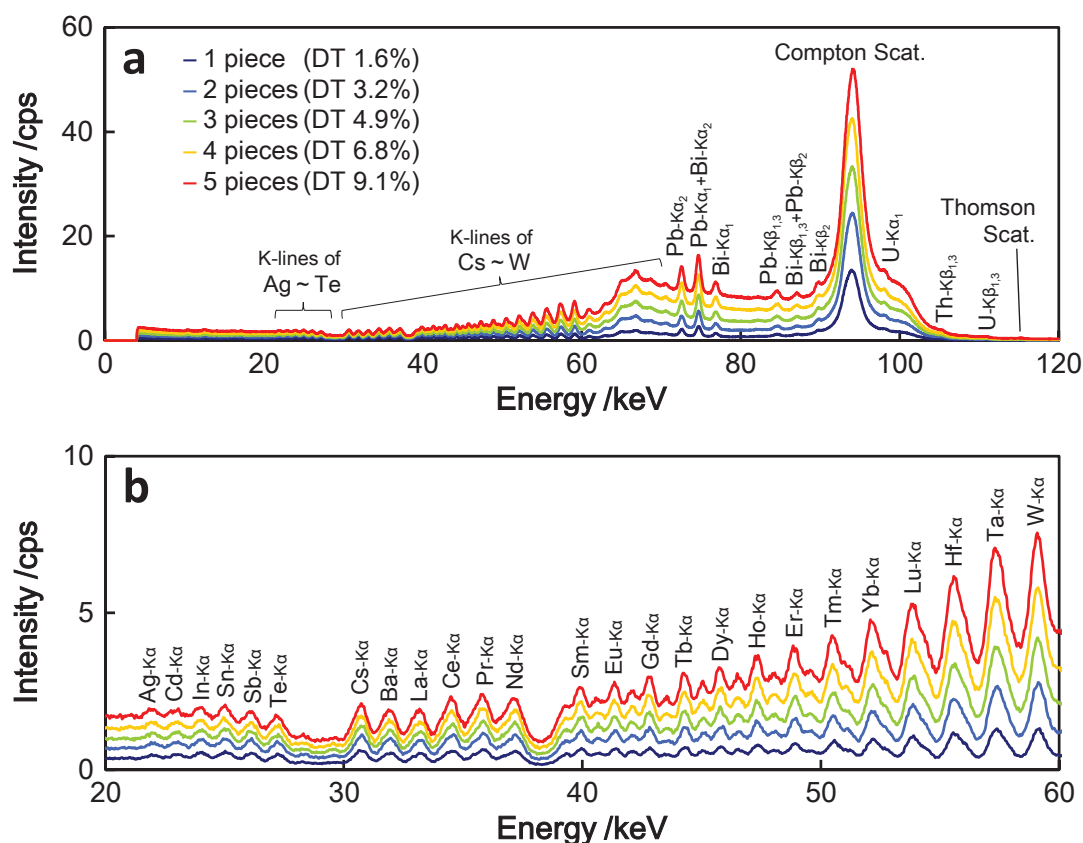
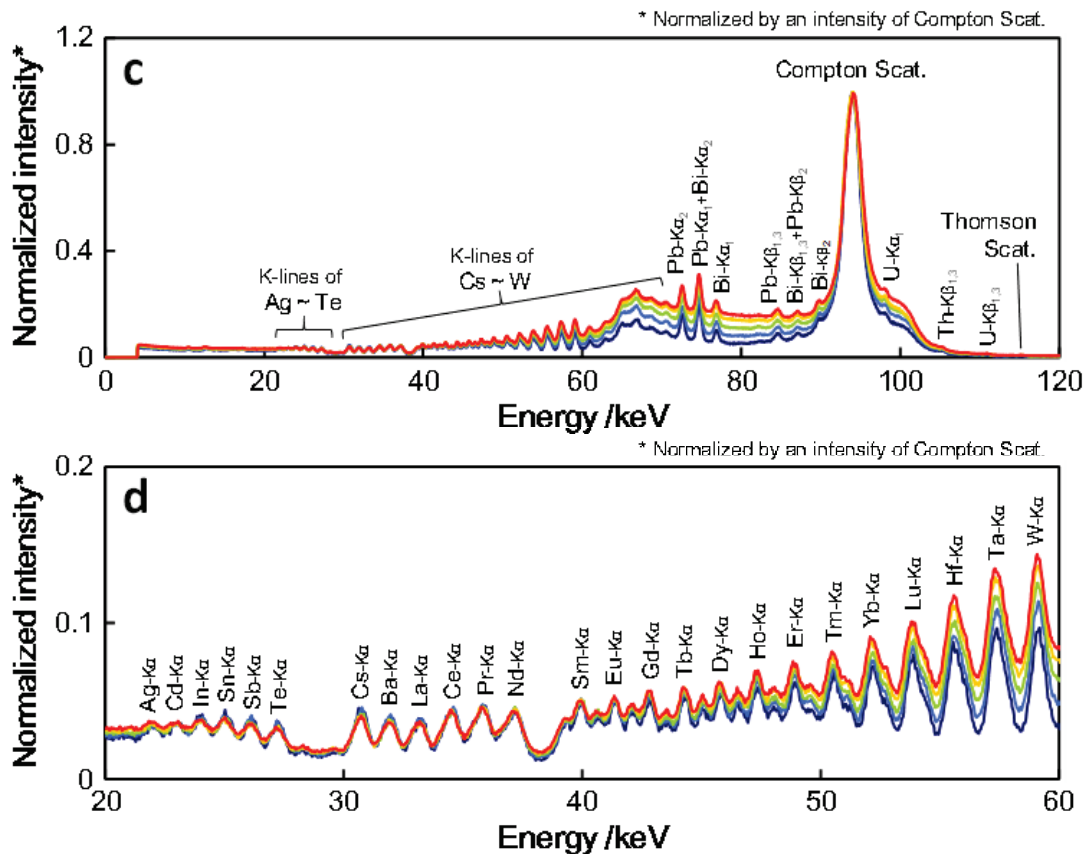


Fig. 7.1 Comparison of HE-SR-XRF spectra of NIST SRM613. (a) full spectrum in raw intensity, (b) enlarged area in raw intensity.

7.2. 試料厚による影響の規格化

厚さ(枚数)を変えて分析した 5 点の SRM613 の HE-SR-XRF スペクトルを Fig 7-1a, b に示した。Fig 7-1a は得られたスペクトル全体, Fig. 7-1b は 20~60 keV の範囲を拡大して表示したものである。ガラス中に 40~50 ppm で含まれる Th, U までの重元素の K 線が検出されており, またその枚数と比例してスペクトルの全体の強度が大きくなっていることがわかる。さらに Fig. 7-1a に各スペクトルを計数した際の検出器の不感時間 (dead time) の割合を%表記で示したが, 試料厚の増加に比例する形で信号量が増加していることが確認できる。ここで本法を用いた先行研究¹¹⁻¹³⁾に倣って, 95 keV 付近に検出されているコンプトン散乱強度によって 5 点のスペクトルの強度を規格化したものを Fig. 7-1c, d に示した。先ほどと同様に, c はスペクトル全体, d は拡大図である。強度を規格化したにも関わらず, 5 点のスペクトルの形状は完全には同一にならない。これは 40 keV 以降の高エネルギー側に幅広くバックグラウンドとして検出されている多重散乱の強度に差があるためである。脱出深さが長くな



(Continued) Fig. 7.1 (c) full spectrum in normalized intensity and (d) enlarged area in normalized intensity.

るほど多重散乱が生じる頻度が増すため、重ねたガラスの枚数が多いほど多重散乱由来のバックグラウンドが大きくなっている。しかしながら、散乱によるバックグラウンドの大きさを除けば、5点のスペクトルにはほとんど違いが見られない。20~30 keVのエネルギー領域では、重ねた枚数が多くなるほど蛍光 X 線のピーク強度に多少の減衰が見られるが、よりエネルギーの高い 30 keV 以上の領域においては、5点のスペクトル上で検出された各蛍光 X 線のピーク強度は概ね一致している。本法では試料に対して 45 度の角度で X 線を入射しているため、厚さ 1 mm のガラスを 5 枚重ねた試料における X 線の光路長は 5 mm の $\sqrt{2}$ 倍で、およそ 7 mm である。すなわちソーダ石灰ガラスをマトリクスとする試料においては、少なくとも光路長で 7 mm までの厚さであれば、コンプトン散乱線を用いた強度規格化によって、30 keV 以上のエネルギー領域に蛍光 X 線が検出される元素を定量的に議論することが可能であると期待される。

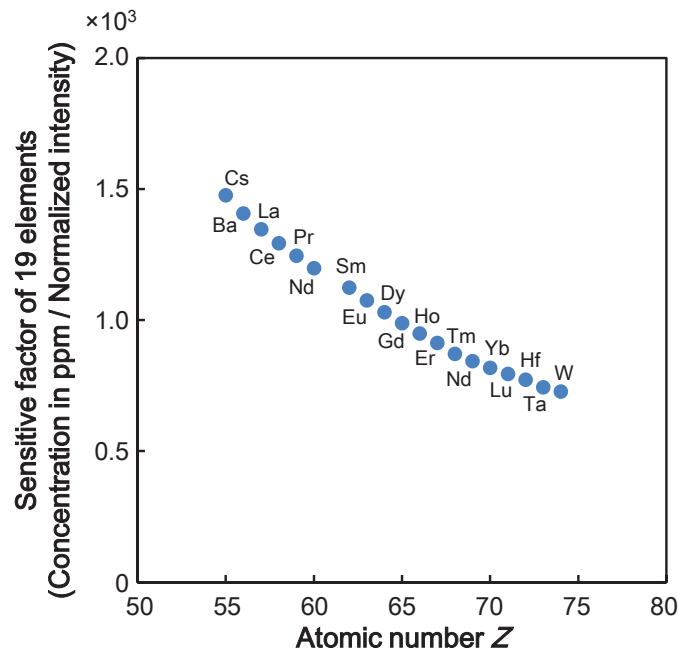


Fig. 7.2 Relationship between atomic number Z and sensitive factors for 19 heavy elements calculated by HE-SR-XRF spectrum of SRM613.

7.3. 定量分析の試み

コンプトン散乱による強度の規格化が有効だった 30～60 keV のエネルギー範囲に着目し、このエネルギー範囲に K 線が検出される Cs～W の 19 元素について、規格化強度から濃度を求めるための感度係数を算出した。励起 X 線として 116 keV の単色 X 線を用いていることから、本研究で求めた感度係数は各元素の 116 keV の X 線に対する吸収効率および励起後の蛍光 X 線の発生確率(蛍光収率)を表しているといえる。吸収端を十分に上回るエネルギーの X 線に対する吸光係数、および励起後の蛍光収率は、共に原子番号の関数として書き表せることから、本法による感度係数もまた同様に原子番号の関数として表現できる。そこで 19 元素について求められた感度係数を原子番号 Z に対してプロットしたものを Fig. 7-2 とした。

原子番号が大きくなるにつれ感度係数の値が低くなっており、逆数の関係にあることがわかる。ここで求めた感度係数は規格化強度から濃度への変換係数であるため、その値が低いほど感度は高い。原子番号が大きくなるほど 116 keV の励起 X 線に対する吸収効率が高くなることから、原子番号が大きいほど感度は良くなり、感度係数は低い値となる。すなわち Fig. 7-2 で示された感度係数と原子番号との関係はきわめて合理的である。この結果は必ずしも本法の定量精度を保証するものではないが、

バックグラウンド除去やピークデコンボリューションといった解析操作の正当性を確認するには十分であると判断した。

続いて SRM613 の HE-SR-XRF スペクトルから、定量対象の 19 元素について LLD および LLQ を計算し、Table 7-2 にまとめた。なお計算用のスペクトルを測定した際の dead time は 8.18% であった。30~60 keV のエネルギー領域に検出される 19 元素について見積もられた LLD は全て 2 ppm 以下であり、一部では 1 ppm を下回る感度が示された。前述のように原子番号が大きくなるにつれ感度が良くなるため LLD は低下していくが、高エネルギー側では多重散乱がバックグラウンドとして検出されるため、Ta と W は Hf より LLD が高くなっている。ここで注意しなくてはならないのは、今回計算した LLD および LLQ の計算値は、厚さ 1 mm (光路長 1.4 mm) のガラスに対して見積もられたものだという点である。Fig. 7-1 に見られるように、試料の厚さが増すに伴い多重散乱由来のバックグラウンド強度が増加する。ここで求めた LLD および LLQ は、その計算過程でバックグラウンド強度を用いているため、解析したエネルギー範囲の中でも高エネルギー側の Hf, Ta, W などの元素については、分析する試料の厚さによって検出できる濃度が変わってしまう。このことは検出・定量可能な下限値が変わるだけでなく、得られる定量値の信頼性にも影響する。

Table 7.1 Lower limit of detection (LLD) and lower limit of quantification (LLQ) of HE-SR-XRF analysis for 19 heavy elements calculated by the spectrum of SRM613

Element	K α ₁ energy /keV	LLD /ppm	LLQ /ppm	Element	K α ₁ energy /keV	LLD /ppm	LLQ /ppm
⁵⁵ Cs	30.97	1.80	5.94	⁶⁶ Dy	46.00	0.98	3.25
⁵⁶ Ba	32.19	1.70	5.61	⁶⁷ Ho	47.55	0.94	3.10
⁵⁷ La	33.44	1.62	5.35	⁶⁸ Er	49.13	0.91	3.00
⁵⁸ Ce	34.72	1.53	5.04	⁶⁹ Tm	50.47	0.89	2.94
⁵⁹ Pr	36.03	1.44	4.75	⁷⁰ Yb	52.39	0.88	2.92
⁶⁰ Nd	37.36	1.37	4.52	⁷¹ Lu	54.07	0.87	2.87
⁶² Sm	40.12	1.19	3.93	⁷² Hf	55.79	0.87	2.87
⁶³ Eu	41.54	1.10	3.64	⁷³ Ta	57.53	0.89	2.94
⁶⁴ Gd	43.00	1.06	3.50	⁷⁴ W	59.32	0.94	3.11
⁶⁵ Tb	44.48	1.00	3.30				

Table 7.2 Literature data of trace heavy elements (ppm) in Late Bronze Age (LBA) glasses from ancient Mesopotamia and Egypt analyzed by LA-ICP-MS¹⁾ (mean value $\pm 1 \sigma$).

Element	LBA Mesopotamia (Nuzi and Tell Brak)	New Kingdom of Egypt (Malkata and Amarna)	
	Copper blue (n = 24)	Colorless (n = 14)	Cobalt blue (n = 17)
Cs	0.32 \pm 0.14	0.20 \pm 0.19	0.06 \pm 0.03
Ba	36.65 \pm 15.95	46.05 \pm 31.10	44.31 \pm 10.49
La	1.55 \pm 0.53	2.85 \pm 0.82	3.60 \pm 1.04
Ce	2.87 \pm 1.02	5.11 \pm 1.59	7.39 \pm 2.37
W	0.05 \pm 0.07	0.05 \pm 0.03	0.11 \pm 0.32

7.4. 古代ガラス分析への応用の検討

本章で研究対象とする LBA ガラスに含まれる重元素の組成を把握するため、LA-ICP-MS を用いてエジプトとメソポタミアの LBA ガラスの分析を行っていた先行研究¹⁾から、本研究で定量対象とした 5 元素 (Cs, Ba, La, Ce, W) の濃度を Table 7-2 にまとめた。メソポタミアの LBA ガラスとして 2 遺跡 (ヌズィおよびテル・ブラク) より出土した 24 点のガラスが分析されており、これらは全て銅着色の青色ガラスであった。Table 7-2 には 24 点の分析値の平均値および標準偏差 (σ) を示した。一方、エジプトの LBA ガラスとして新王国時代の 2 遺跡 (マルカタおよびアマルナ) から出土した無着色ガラス 14 点およびコバルト着色の青色ガラス 17 点が分析されており、ここでは色ごとに平均値と σ を求めた。先行研究¹⁾中で指摘されているように、エジプトとメソポタミアの LBA ガラスでは希土類元素濃度に有意な違いが見られ、メソポタミアに比べエジプトの LBA ガラスの方が、希土類元素が多い。この研究では他の希土類元素濃度については報告されていないが、同様の研究を行った別の先行研究⁴⁾において、La と Ce 以外の希土類元素についてもエジプト LBA ガラスの方が多い傾向を持つことが指摘されている。これは用いた原料の違い、特にシリカ源の違いに由来するものであると考えられる。また Table 7-2 からわかるように、同じエジプトの LBA ガラスでも、無着色のものに比べてコバルト着色のものの方が希土類元素の含有量が多い。これはコバルト着色剤の原料 (コバルト・ミョウバン¹⁴⁾) に希土類元素が含まれるためである⁴⁾。よって本法により LBA ガラスの希土類元素を非破壊で分析することが

できれば、起源の不明な資料について重元素組成から起源を推定するなど、組成による特性化が可能となる。

そこで LBA ガラス中の La, Ce 濃度について、本法の LLD (Table 7-1 参照) と比較してみると、La 濃度についてはメソポタミア LBA ガラスでは平均値が LLD 以下だが、エジプト LBA ガラスであれば 1σ 分の変動を含めて La 濃度が LLD を上回っていた。より高濃度で含まれる Ce については、エジプト・メソポタミア双方の LBA ガラスについて、 1σ 分の変動を含めても LLD 以上であった。すなわち本法によりエジプトおよびメソポタミアの LBA ガラスを分析する場合、これらの 2 元素は特性化に有効な指標になると期待される。続いてこれら 2 元素についてより定量的な観点から議論するため、その濃度を LLQ (Table 7-2 参照) と比較した。その結果、La 濃度についてはエジプト・メソポタミア双方の LBA ガラスにおいて 1σ 分の変動を含めて LLQ 以下であり、有意な定量値を得ることが困難であることがわかった。Ce 濃度に関しては、一部のエジプト LBA ガラスが LLQ を上回る濃度の Ce を含む可能性があるものの、メソポタミア LBA ガラスではやはり 1σ 分の変動を含めても LLQ を下回っていた。よって La および Ce の 2 元素に関して、ピークの有無あるいは強弱から定性的に組成的な違いを議論することはできるが、現状のままでは本法で精確な濃度を定量することは困難である。なおその他の重元素について見てみると、Cs と W は LBA ガラス中で 0.1 ppm オーダーまたはそれ以下のごく低濃度で存在しており、本法では検出が困難であると考えられる。Ba は LBA に限らず古代ガラスに含まれる微量重元素の中でも特に濃度が高く、本法で十分に定量分析が可能であるが、Table 7-2 を見る限りでは地域による有意な濃度差は見られない。

ここで本法を LBA ガラスの研究に応用するにあたり、より精確な結果を得るためには、LLD を下げることで検出可能な元素数を増やし、同時に LLQ を下げることで多くの元素について有意な定量値を得ることが求められる。ここで LLD および LLQ を下げるためには、測定されるスペクトルの積算強度を増加させる必要がある。その方法の一つは、単位時間あたりに検出される信号を増加させることであり、もっとも簡単な解決策は入射 X 線強度の増加である。今回の測定では検出器に入る信号量を調節するため、適当な厚みのアテニューエータを用いて入射 X 線強度を減衰させている。入射 X 線強度が倍になれば、発生する蛍光 X 線の強度も倍になるため、結果としてスペクトルの積算強度が増す。すなわち入射 X 線のアテニューエータを薄くすれば、

LLD および LLQ を下げることが可能である。アテニューエータの厚みを変えるほかにも、スリットの大きさを変えて X 線の照射面積を大きくすることで、信号量を増加させることができる。あるいは入射 X 線強度を変えずとも、検出器のピーク成形時間等を変更することでも、検出される信号の総量を増やすことは可能である。しかしながら、こうした方法で単位時間あたりに検出器に入る信号量を増やしすぎると、サムピークやパイルアップピークなどのがスペクトル上に現れ、微弱な蛍光 X 線ピークが埋もれてしまい検出が困難になる場合がある。特に Ge-SSD は dead time が 15% を上回ると飽和傾向を示すことから、入射 X 線強度を高めることで得られる感度の向上には限界がある。

もう一つスペクトルの積分強度を増やす方法は、単位時間あたりの信号量を変えずに、その積算時間(測定時間)を長くすることである。Table 7-1 の LLD および LLQ の値は測定時間 500 秒の場合のスペクトルから算出されたものである。計算過程でバックグラウンド強度の時間的統計変動を用いているため、測定時間を長くすれば計算上は LLD および LLQ を下げることができる。測定時間を n 倍した場合、LLD および LLQ の計算値は $1/\sqrt{n}$ 倍されるので、例えば測定時間を 4 倍の 2000 秒にすれば、LLD および LLQ の計算値は全て半分になる。具体例として Table 7-2 に示した LBA ガラス中の Ce 濃度を例に挙げるならば、より低濃度なメソポタミア LBA ガラスにおいて 1σ 分の変動を含めて定量を可能とするためには、平均値 (2.87 ppm) から 1σ (1.02 ppm) 分を引いた 1.85 ppm まで本法による Ce の LLQ を下げる必要があり、そのため現在の LLQ (5.04 ppm) の $1/2.72$ 倍まで下げなくてはならない。そのために必要な測定時間は $500 \times (2.72)^2$ 秒、すなわち 3700 秒となる。こうした計算結果はつまり、測定時間を長くすればどこまでも感度を上げられることを表しているが、あくまで計算上の値であるため、実際には測定時間を延ばすことで得られる感度の向上にも限界が存在する。しかしながら、入射 X 線強度の調整や測定時間の増加などによって実質的に LLD や LLQ を下げられる可能性は十分にある。古代ガラスに含まれる全ての微量重元素を分析することはできないとしても、前述の La や Ce など、古代ガラス中にも比較的多く含まれ、かつ組成的特性化に有効な指標となる重元素に着目することで、非破壊で微量重元素組成の特性化が可能になるものと期待される。

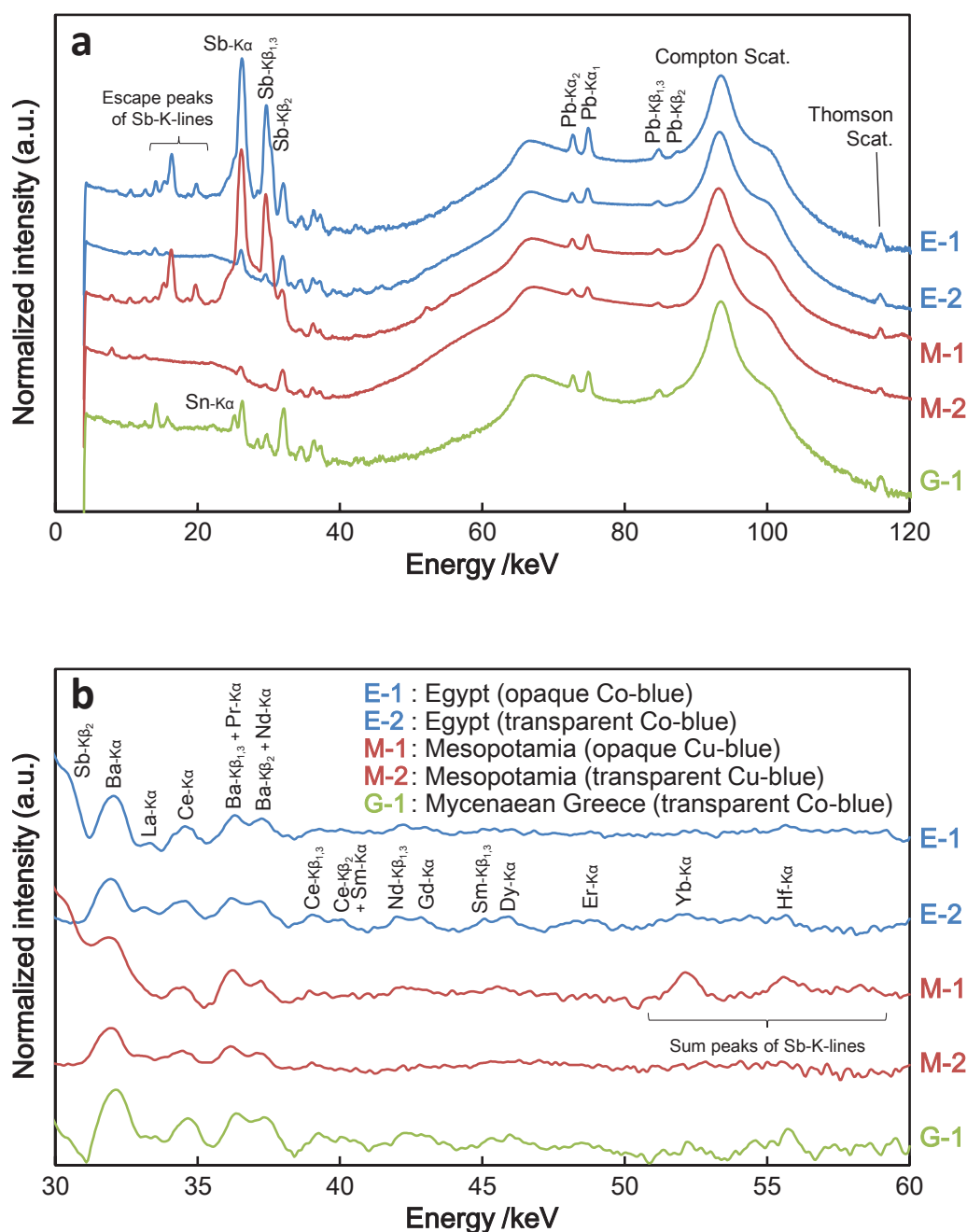


Fig. 7.3 Comparison of HE-SR-XRF spectra of LBA glass pieces from ancient Egypt (E-1 and E-2), Mesopotamia (M-1 and M-2) and Mycenaean Greece (G-1). (a) full spectrum and (b) enlarged area.

7.5. 古代ガラスの分析例

7.5.1. 重元素組成による産地推定の可能性

本法の古代ガラスへの応用として、古代エジプト美術館所蔵の LBA ガラスの分析

を行った。5点のLBAガラスについて得られたHE-SR-XRFスペクトルをFig. 7-3a, bにまとめた。aはスペクトル全体、bは本研究で定量を行う範囲(30~60 keV)を拡大したものである。5点のスペクトルはコンプトン散乱で強度を規格化してあり、さらに見易さを重視して対数表記にした上で、縦軸方向にずらして表示している。また拡大図bでは強度規格化の他に、バックグラウンド除去を行ったものを示している。

ここでLBAガラスを分析するにあたり、高濃度で含まれるSbの存在に注意しなくてはならない。LBAガラスはトルコ石やラピス・ラビスといった宝石の代替品としての位置づけが強く、コバルトや銅の着色剤と共に白濁剤を添加することで意図的に不透明にしたものが多い。LBAガラスにおいて利用されていた白濁剤はアンチモン酸カルシウム($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ または CaSb_2O_6)であり、不透明なLBAガラスの中にはSb濃度にして1 wt%を超える高濃度のSbを含むものもある¹⁵⁾。本法でこうしたSbによる白濁が行われたガラスを分析すると、Sb-K線($\text{K}\alpha$ 1: 26.36 keV, $\text{K}\beta$ 1: 29.73 keVなど)が非常に強く検出される。CsやBaなどの $\text{K}\alpha$ 線がSb-K β 線に隠れてしまうほか、重希土類元素やHf~WのK線が検出される50~60 keVのエネルギー範囲にSb-K線のサムピークが検出され、微量に含まれる重元素の検出および定量が困難となる可能性がある。実際に今回分析した5点のLBAガラスのうち、不透明だった2点(E-1およびM-2)にはSb白濁剤が添加されており、非常に明瞭なSb-K線が検出された(Fig. 7-3a参照)。ここで拡大図(Fig. 7-3b)に見てみると、Sb着色剤が添加されていたE-1およびM-1ではSb-K β_2 が30 keVあたりまで裾を引いており、CsからLaまでの $\text{K}\alpha$ 線がバックグラウンドに埋もれてしまっていることがわかる。また50~60 keVの高エネルギー側にもSb-K線のサムピークが検出されており、YbやHfといった重元素の検出の妨げになってしまっている。サムピークが検出されないようにするためには単位時間あたりに検出器に入る信号量を低く抑える必要があるが、その分測定時間を長くする必要があり、実際にサムピークが無視できる程度まで計数率を下げるのは現実的ではない。よって本法によってLBAガラスの重元素組成を定量的に議論する場合、白濁剤としてのSbをあまり含まないものを対象とすることが望ましいと考えられる。

こうしたSb-K線の影響に注意しながらスペクトルを解析すると、メソポタミアLBAガラス(M-1およびM-2)で明瞭なピークが検出された重元素は、ガラス中に比較的多く含まれるBaを除くとCe程度しか見られない。これに対してエジプトLBAガラス

(E-1, E-2)ではCeの他にLaやNdのピークが見られ、特にSb白濁剤が添加されていないE-2ではSmからYbまでの偶数番号の中～重希土類元素のK線もわずかながら検出されている。先述のように、メソポタミアLBAガラスに比べてエジプトLBAガラスの方が希土類元素を多く含むという傾向は先行研究^{1,4)}でも指摘されており、本研究で得られた成果はこの指摘と定性的によく合致する。さらにこの組成的な違いは、Sb白濁剤が添加されていた場合(E-1およびM-1)と添加されていない場合(E-2およびM-2)の双方で確認することができる。よって先に指摘したようにSbが多く含まれる場合には微量重元素の議論が困難にはなるものの、LaやCeといった軽希土類のピークに着目することで、エジプトとメソポタミアのLBAガラスを定性的に区別することが可能であると期待できる。そこでエジプトとメソポタミアのどちらかのガラスを輸入し再加工したものと考えられるミケーネのLBAガラス(G-1)のHE-SR-XRFスペクトルを見てみると、Baの他にLa, Ce, Ndを始めとする様々な希土類元素のピークが検出され、重元素に富む組成であることがわかる(Fig. 7-3b 参照)。よって今回分析したミケーネのLBAガラス(G-1)はメソポタミアではなくエジプトで作られたものを輸入・再加工したものである可能性が高いと推定できる。この重元素組成による産地の推定結果は、使用された着色剤の種類ともよく対応しており、今回分析した2点のメソポタミアLBAガラスはどちらも銅による青色着色だったのに対し、エジプトとミケーネのLBAガラスは全て青色着色剤としてコバルトが利用されていた。当時ガラス生産に利用されたコバルト着色剤の原料は先述のように「コバルト・ミョウバン」であるが、この時代にコバルト・ミョウバンはエジプトでしか採掘されておらず、メソポタミア地方にはコバルト着色剤の原料は発見されていなかった¹⁴⁾。よってこの時代に流通したコバルト着色の青色ガラスには、ほぼ間違いなくエジプトで得られたコバルト・ミョウバンが利用されており、結果としてガラス自体もエジプト製である可能性がきわめて高い。また同様の指摘がLA-ICP-MSを用いた研究⁴⁾でもなされており、本研究で分析したものとほぼ同形のミケーネのコバルト着色ガラスについて、重元素組成の類似性からエジプトで作られたものを輸入したものだという推定に至った。

以上より、本法によってエジプトとメソポタミアのLBAガラスを分析し、その重元素組成を非破壊で区別することができた。さらにエジプトとメソポタミアの双方からガラスを輸入していたとされるミケーネのLBAガラスについて、本法で分析した微量重元素組成からその産地がエジプトであることを推定することができた。

Table 7.3 Comparison of quantified data (ppm) of LBA glass piece from Mycenaean Greece (G-1) analyzed by HE-SR-XRF and literature data of similar pieces analyzed by LA-ICP-TOFMS⁴⁾ (mean value $\pm 1 \sigma$).

Element	HE-SR-XRF	LA-ICP-MS ⁴⁾ (n = 4)	Element	HE-SR-XRF	LA-ICP-MS ⁴⁾ (n = 4)
Cs	n.d.	0.53 \pm 0.34	Dy	(2.18)	1.83 \pm 1.05
Ba	62.86	75.43 \pm 19.39	Ho	n.d.	0.38 \pm 0.15
La	(3.75)	4.33 \pm 1.05	Er	n.d.	0.95 \pm 0.37
Ce	11.24	9.43 \pm 2.36	Tm	n.d.	0.13 \pm 0.05
Pr	(1.18)	1.15 \pm 0.17	Yb	(0.94)	0.73 \pm 0.13
Nd	7.08	6.55 \pm 1.14	Lu	n.d.	0.10 \pm 0.00
Sm	(1.52)	1.33 \pm 0.25	Hf	(1.82)	1.15 \pm 0.17
Eu	n.d.	0.38 \pm 0.15	Ta	n.d.	0.10 \pm 0.00
Gd	(2.15)	2.00 \pm 0.80	W	n.d.	0.40 \pm 0.24
Tb	n.d.	0.30 \pm 0.20			

n.d. : not detected (< LLD)
() : trace amount (< LLQ)

7.5.2. 古代ガラスに対する定量性の検証

本研究で分析した 5 点の LBA ガラスのうち、ミケーネのコバルト着色ガラス(G-1) について感度係数を用いた重元素組成の定量化を試みた。ここでミケーネの LBA ガラスを選んだのは、他の 4 点より厚さが薄いため吸収による影響が少ないことと、先行研究で詳細な重元素組成が報告されているためである。Walton ら⁴⁾はティリス遺跡(ギリシャ)出土、およびジャン・ポール・ゲティ博物館(アメリカ)所蔵のミケーネの LBA ガラスに対して飛行時間型質量分析計を用いた LA-ICP-MS (LA-ICP-TOFMS)による組成分析を行った。この研究の中では、Table 7-2 にまとめたエジプトおよびメソポタミアの LBA ガラスに関する先行研究¹⁾の中で報告されていなかった La, Ce 以外の希土類元素についても定量値を報告している。彼らが分析した 11 点のミケーネの LBA ガラス製ビーズのうち、コバルト着色が施されていた 4 点の分析値を参照データとして扱った。これらの 4 点は本研究で分析した資料(G-1)と様式的特徴がよく一致しており、非常に近い起源を持つものと期待される。

本研究で得られたミケーネ LBA ガラス(G-1)の定量値と、LA-ICP-TOSMS を用

いた先行研究⁴⁾中で報告された類例 4 点の文献値の平均値および標準偏差を Table 7-3 にまとめた。

ここで「n.d.」は LLD 未満で検出できなかった(not detected)元素であり、括弧付で書かれている数値は LLD 以上だが LLQ 未満、すなわち検出はされたが信頼性のある定量値を得られなかった元素である。LLQ 以上の濃度が定量されたのは Ba, Ce, Nd の 3 元素であるが、いずれの定量値も文献値の $\pm 1\sigma$ 以内の範囲に収まっており、本法による非破壊分析によって、これら 3 元素の定量値を十分に議論することが可能であることが示された。さらに LLQ 以下ではあるが一応の定量値が得られた La, Pr, Sm, Gd, Dy, Yb, Hf の 7 元素うち、La から Dy までの 5 元素については、先述の 3 元素と同様に文献値の $\pm 1\sigma$ の範囲内に収まる結果となった。今回計算した LLQ はバックグラウンドの統計変動から求めた予想値であり、実際には LLQ を多少下回る数値であっても、比較的高い信頼性で定量が行われているものと思われる。先述のように測定条件の再調整により重元素に対する LLD, LLQ を改善することで、より精確にガラス中の微量重元素組成を議論することが可能になると期待される。

7.6. まとめ

SPring-8 の BL08W において、116 keV の高エネルギー放射光 X 線を励起光として利用した古代ガラスの非破壊蛍光 X 線分析法の開発を行った。希土類などの重元素の K 線が検出される 30~60 keV のエネルギー範囲においては、試料の厚みによる影響はコンプトン散乱線による強度規格化を行うことで補正することができた。さらに濃度既知の標準ガラス試料を用いて、このエネルギー範囲に K 線が検出される Cs~W の 19 元素について規格化強度から濃度を算出するための感度係数を求め、定量分析を可能とした。標準ガラスについて行った 500 秒の測定から見積もられた検出限界は 1~2 ppm であり、典型的な古代ガラスに含まれる重元素を分析するには感度が不十分な部分もあったが、入射 X 線強度や測定時間を調整することで改善されると期待される。

また実際の古代ガラスへの応用として、後期青銅器時代(LBA)のエジプト、メソポタミア、ギリシャ(ミケーネ)のガラスの非破壊重元素分析を行った。白濁剤として Sb が添加されている場合には一部の微量重元素の検出が困難になる可能性が示されたが、比較的濃度の高い La や Ce などの軽希土類元素に着目することで、エジプトとメソポタミアの LBA ガラスを重元素組成から区別することができた。さらにこれら両地

域からガラスを輸入していたミケーネの LBA ガラスについて、本法を用いた微量重元素組成による特性化から、エジプト製である可能性が高いことが示された。このミケーネ LBA ガラスについて、標準ガラス試料から求めた感度係数を用いて定量化を行ったところ、LA-ICP-TOFMS による類例の分析値ときわめて近い定量値が得られ、本法における定量化の信頼性の高さを示すことができた。

本研究では応用例として LBA ガラスのみを扱ったが、本法はソーダ石灰ガラスに分類される古代ガラスの大部分に非破壊で適用可能なきわめて汎用性の高い分析法である。本研究を皮切りに、今後さらなる古代ガラス、あるいは文化財への応用が期待できる。

本研究の放射光実験は SPring-8 利用研究課題.(課題番号: 2009B1449, 2010B1615)のもと、BL08W にて行われた。

参考文献

- 1)A.J. Shortland, N. Rogers and K. Eremin: “Trace element discriminants between Egyptian and Mesopotamian Late Bronze Age glasses.” *Journal of Archaeological Science*, **34**, 781-789 (2007).
- 2)B. Gratuze, M. Blet-Lemarquand and J.N. Barrandon: “Mass spectrometry with laser sampling: A new tool to characterize archaeological materials.” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **247**, 645-656 (2001).
- 3)L. Dussubieux, P. Robertshaw and M.D. Glascock: “LA-ICP-MS analysis of African glass beads: Laboratory inter-comparison with an emphasis on the impact of corrosion on data interpretation.” *International Journal of Mass Spectrometry*, **284**, 152-161 (2009).
- 4)M.S. Walton, A.J. Shortland, S. Kirk and P. Degryse: “Evidence for the trade of Mesopotamian and Egyptian glass to Mycenaean Greece.” *Journal of Archaeological Science*, **36**, 1496-1503 (2009).
- 5)J.T. van Elteren, N.H. Tennent and Vid S. Šelih: “Multi-element quantification of ancient/historic glasses by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using sum normalization calibration.” *Analytica Chimica Acta*, **644**,

- 1-9 (2009).
- 6) P. Mirti, M. Pace, M. Negro Ponzi and M. Aceto: "ICP-MS analysis of glass fragments of Parthian and Sasanian epoch from Seleucia and Veh Ardašīr (Central Iraq)." *Archaeometry*, **50**, 429-450 (2008).
 - 7) P. Mirti, M. Pace, M. Malandrino and M. Negro Ponzi: "Sasanian glass from Veh Ardašīr: new evidences by ICP-MS analysis." *Journal of Archaeological Science*, **36**, 1061-1069 (2009).
 - 8) 菊川 匡, 阿部 善也, 中井 泉: 「紀元前 2 千年紀後半におけるエジプトおよびメソポタミアの銅着色ガラスの分析」, 『X 線分析の進歩』, **41**, 207-218 (2010).
 - 9) I. Nakai, Y. Terada and T. Ninomiya: "Forensic application of synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis," *Proceedings of 16th Meeting of International Association of Forensic Sciences*, 29-34 (2002).
 - 10) I. Nakai: "High energy X-ray fluorescence" in *X-ray Spectrometry: Recent Technological Advances* (K. Tsuji, J. Injuk, R.V. Griken eds.), John Wiley & Sons, Ltd, pp. 355-372 (2004).
 - 11) W.S.K. Bong, I. Nakai, S. Furuya, H. Suzuki, Y. Abe, K. Osaka, T. Matsumoto, M. Itou, N. Imai and T. Ninomiya: "Development of heavy mineral and heavy element database of soil sediments in Japan using synchrotron radiation X-ray powder diffraction and high-energy (116 keV) X-ray fluorescence analysis 1. Case study of Kofu and Chiba region." *Forensic Science International*, **220**, 33-49 (2012).
 - 12) 古谷 俊輔, 黄 嵩凱, 前田 一誠, 鈴木 裕子, 阿部 善也, 大坂 恵一, 伊藤 真義, 太田 充恒, 二宮 利男, 中井 泉: 「科学捜査のための高エネルギー放射光蛍光 X 線分析法による土砂試料中の微量重元素の定量法の開発」, 『X 線分析の進歩』, **43**, 341-354 (2012).
 - 13) 河野 由布子, 黄 嵩凱, 阿部 善也, 中井 泉: 「高エネルギー放射光蛍光 X 線分析を利用した古代土器の産地推定」, 『X 線分析の進歩』, **44**, 197-205 (2013).
 - 14) A.J. Shortland, M.S. Tite and I. Ewart: "Ancient exploitation and use of cobalt alums from the Western Oases of Egypt." *Archaeometry*, **48**, 153-168 (2006).

- 15) A.J. Shortland: "The use and origin of antimonate colorants in early Egyptian glass." *Archaeometry*, **44**, 517-530 (2002).

第 8 章

シリア, デラ・ゾール博物館所蔵の紀元前 2 千年紀後半
のガラスの分析

8.1. Sheikh Hamad 出土中期アッシリア(紀元前 13-12 世紀)のガラスビーズ

当研究室はシリア Deir az-Zor 博物館で 2009 年 8 月 24 日～31 日に現地調査を行った(Fig. 8-1)。ポータブル XRF 装置 OURSTEX 100FA-IV を用い、古代ガラス約 100 点と多数の金属製品の成分分析を行った。本研究では Sheikh Hamad 出土遺物のうち中期アッシリア(紀元前 13-12 世紀)のガラスの分析結果を報告する。分析を行ったガラスビーズ 6 点の写真を Fig. 8-2~4 に示す。



Fig. 8-1 View of research at Deir az-Zor Museum, Syria



Fig. 8-2 White banded sphere bead 78/1527/0006,
Turquoise blue tube bead 80/1527/0046



Fig. 8-3 Gaming piece 78/1527/0053, Black and white sphere bead
82/1527/0027



Fig. 8-4 Round bead 81/1527/0066, White sphere bead 82/1529/0036

Table 8-1 Quantified data of Middle Assyrian glass

Number	78/1527/0006	80/1527/0046	78/1527/0053	82/1527/0027	82/1527/0027	81/1527/0066	82/1529/0036
Type	Sphere	Tube	Gaming Piece	B&W sphere	B&W sphere	Round	Sphere
Color	Turquoise	Turquoise	Black	Black	White	White	White
Na ₂ O	0.8	1.7	1.1	2.6	33.3	4.3	0.5
MgO	3.7	1.9	2.6	4.0	48.9	2.4	1.3
Al ₂ O ₃	6.6	3.7	9.8	5.7	7.4	10.8	3.0
SiO ₂	64.7	80.0	54.4	62.3	5.3	53.3	91.5
K ₂ O	6.7	1.0	5.7	6.0	1.5	10.2	1.2
CaO	3.5	7.8	14.2	5.4	2.0	9.1	1.9
TiO ₂	0.3	0.0	0.5	0.3	0.0	1.5	0.0
Sb ₂ O ₃	1.7	2.5	1.9	0.0	1.0	0.0	0.0
MnO	0.4	0.0	1.8	1.9	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	9.3	0.9	5.4	11.1	0.7	8.0	0.7
CuO	2.3	0.5	0.0	0.4	0.0	0.3	0.0
PbO	0.0	0.0	2.6	0.3	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

分析した6点(測定箇所7箇所)の定量値をTable 8-1に示す。風化で状態がいいとは言えないがNaよりKとMgの割合が比較的高く植物灰ガラスだと推定される。水色、緑のガラスビーズ(Fig. 8-2)はCuとSbが含まれ銅が青の着色剤として使われ、アンチモン酸カルシウムが白濁剤として使われたこと推定された。またゲーム駒と黒白ビーズ(Fig. 8-3)の黒の部分からはMnとFeが多く検出されこれらの原料が黒の着色剤として使われていた事がわかった。また黒白ビーズの白色部分はアンチモンが含まれ、アンチモン酸カルシウムが使われたと推測される。Fig. 8-5に黒白ビーズ82/1527/0027の蛍光X線スペクトルを掲載する。黒はMn, Feが多く、白にSbが含まれていることが分かる。Fig. 8-4の円形ビーズ81/1527/0066は風化が激しい

が Cu が 0.3%含まれているので元々は青であったと推測される。球型ビーズ 82/1529/0036 は Si の比率が 91.5%と高く着色剤と思われる元素はなく、透明もしくは Fe が微量に含まれるため薄い茶色だったと推測される。

以上により中期アッシリア(紀元前 13-12 世紀)のガラスは青は銅 Cu で着色され、白の着色剤はアンチモン酸カルシウム $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ が使われたと推定され、これは第 4 章および第 5 章で分析した同時期のエジプトで使われていた着色剤と一致する。また黒は Mn と Fe で着色されていた。

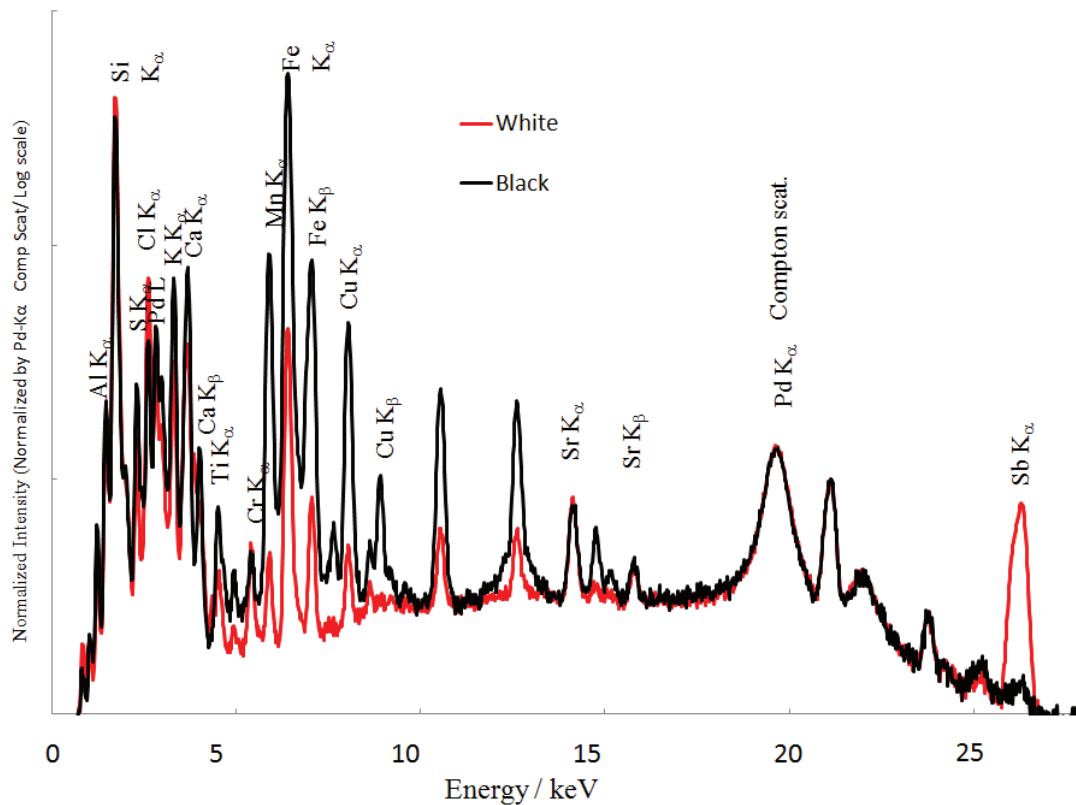
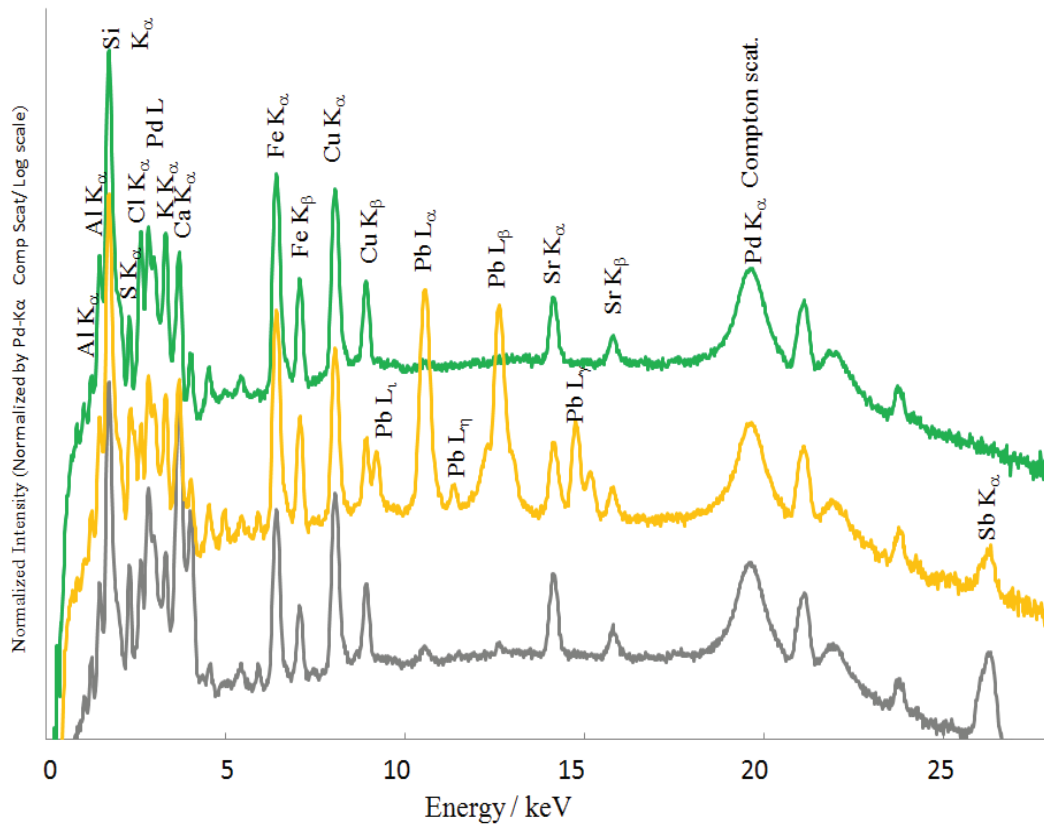


Fig. 8-5 X-ray fluorescence spectrum of black and white sphere bead 82/1527/0027



Fig.8-6 Core-formed Mitannian glass excavated at Tell Brak



8.2. ミタンニ Tell Brak 出土のコア・ガラス容器

Deir az-Zor 博物館所蔵のミタンニの Tell Brak (1450-1300B.C.) 出土のコアガラス(Fig. 8-6) も分析を行った。蛍光 X線スペクトルを Fig. 8-7 に示す。白色部分に

Sb が含まれる事から、アンチモン酸カルシウム $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ で着色していると推測される。黄色部分に Sb と Pb が多く含まれる事からアンチモン酸鉛 $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ で着色していると推測される。緑は Cu が多く含まれ Cu が青色着色剤として使われ、Fe を含むため緑色に発色していると推測される。これは第 4 章で分析した同時期のエジプトで使われていた着色剤と一致する。

8.3. ミタンニ Tell Brak 出土の青色ビーズ

ミタンニ Tell Brak 出土のネックレスの中に1点水色の大型ガラスビーズがあった。
(Fig. 8-8)



Fig. 8-8 Large Grain-of-Wheat glass bead, Grain-of-Wheat faience bead and bicone faience bead excavated at Tell Brak, Tell Brak

このビーズは麦の穂型ビーズ (Grain-of-Wheat Beads) と呼ばれ、連になったビーズには同タイプファイアンス製ビーズと円錐形を重ねたタイプ (bicone) のビーズがあったが、このタイプのビーズはギリシャ本土(ミケーネ等)の青銅器時代のLate Helladic III期(紀元前約1400-1060年)にみられる²⁾。紀元前15世紀後半と推定され

るトルコ沖のウルブルンの沈没船から引き揚げられた遺物²⁾にはこれらのビーズの類例があり同時期と推測される。ウルブルンの沈没船の報告書²⁾によると、麦の穂型ビーズはギリシャの本土各地以外では、アナトリア西部の Panaztepe で50点近く見つかり、他にクレタ、ローデス島の Pylona, キプロス島の Hala Sultan でも見つかり、レバノン南部沿岸では少ないが、Lachish等で見つかり、またエジプトではもっと時代が遡る第一中間期か中王国のQua出土の例しかなく、新王国時代の出土例は知られておらず、メソポタミアではこのTell Brak出土以外に知られていないと報告されている。円錐形を重ねたタイプはレバノン南部では多くみられ、クレタ島、キプロス島でもみられる。一方エジプトでは麦の穂ビーズ同非常に稀である。²⁾

またアテネ考古学博物館にはTell Brak出土の大型ガラスビーズとかなり近いミケーネのガラスビーズが所蔵されている。(Fig. 8-9)



**Fig.8-9 Mycenaean beads: National Archaeological Museum of Athens,
photo by Keiko Habara**

以上よりミタンニ Tell Brak 出土の大型ガラスビーズはミケーネで作られてミタンニに交易で運ばれたと考えられる。

次に Fig. 8-10 に Tell Brak 出土の大型ガラスビーズ、ミケーネのガラスビーズお

よびエジプト第 18 王朝の象嵌ガラスの蛍光 X 線スペクトルを示す。Co が含まれ、青の着色原因は Co だと分かった。また何れも Sb が含まれ、白濁剤としてアンチモン酸カルシウムが使われたと推定される。Fig. 8-11 で示す通り Co の他に Mn, Fe, Ni, Zn が 3 点とも含まれ、Fig. 8-12 では Mg と Al が 3 点とも含まれていることが確認された。以上の事により第 3 章で分析した古代エジプト新王国時代に使われていた含コバルト・ミョウバンが使われていたことが分かった。また第 7 章の高エネルギー蛍光 X 線を用いた重元素による産地推定でミケーネのガラスがエジプトの新王国のガラスを加工していると推測された結果と整合している。

これらの事を考察すると、コバルト毛簪で着色されたガラスインゴットがエジプトからギリシャ本土のミケーネに運ばれ、ミケーネでガラスインゴットから麦の穂型ビーズに加工され、さらにその麦の穂型ビーズはミケーネからメソポタミアのミタンニまで運ばれたと推測される。Fig. 8-13 にこの経路の地図をしめす。これは後期青銅器時代における、エジプト、ミケーネおよびメソポタミアの交易を示す貴重な発見となった。第 5 章ではガラス製造技術がメソポタミアからエジプトに伝わった頃のエジプト初期ガラスとメソポタミアのガラスとの類似性を検証したが、本章ではその約 1 世紀後にエジプトからミケーネを通しガラス発祥の地メソポタミアに逆に輸出された事が検証できた。

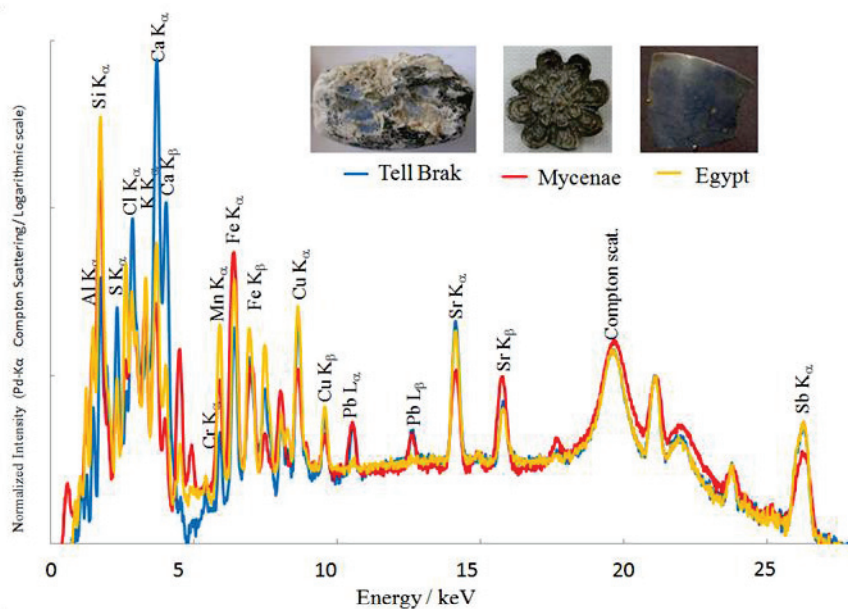


Fig. 8-10 X-ray fluorescence spectrum of Grain-of-Wheat glass bead, Mycenaean glass bead: MIHO MUSEUM and glass inlay of Egypt from 18th Dynasty: AEM

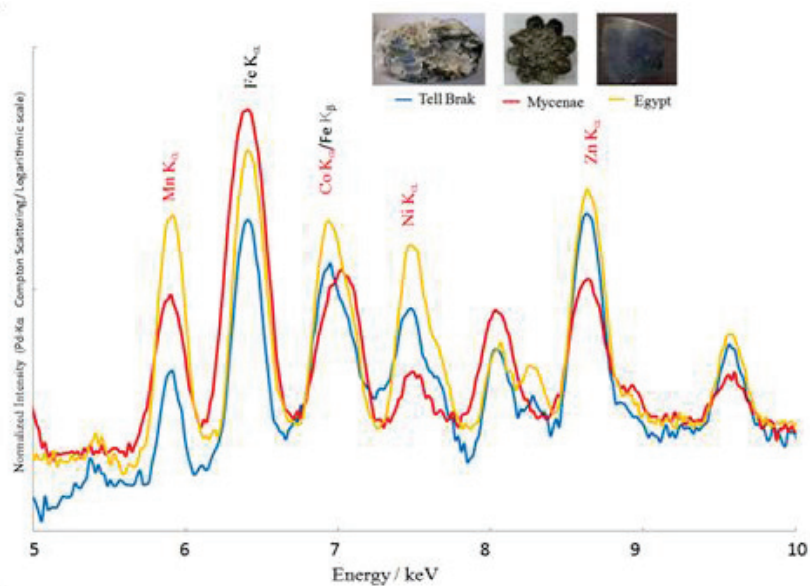


Fig. 8-11 X-ray fluorescence spectrum of Grain-of-Wheat glass bead, Mycenaean glass bead: MIHO MUSEUM and glass inlay of Egypt from 18th Dynasty: AEM 5~10 keV

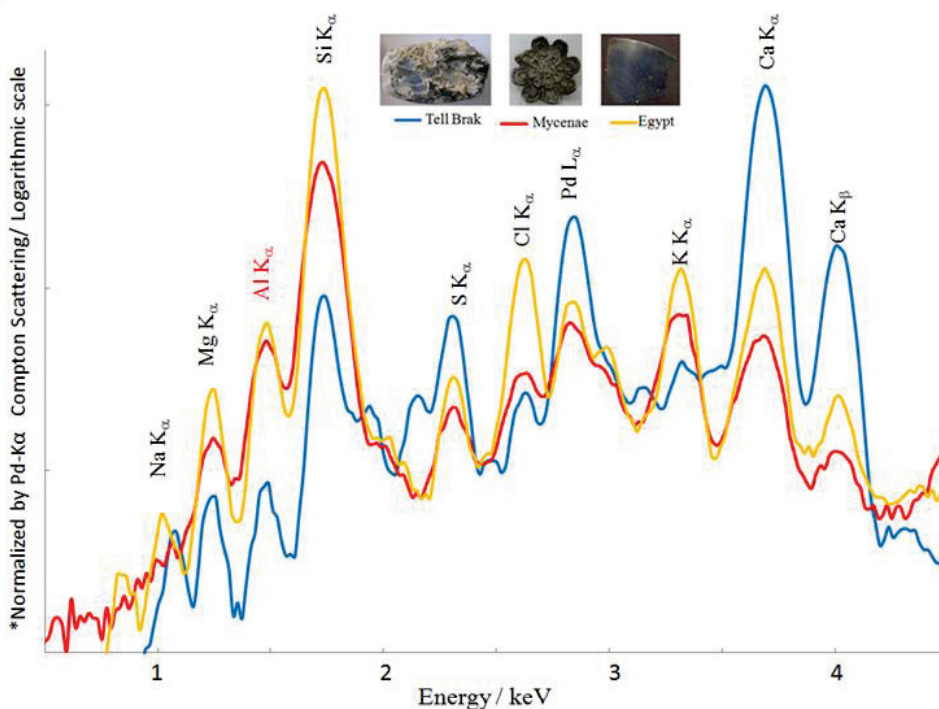


Fig. 8-12 X-ray fluorescence spectrum of Grain-of-Wheat glass bead, Mycenaean glass bead: MIHO MUSEUM and glass inlay of Egypt from 18th Dynasty: AEM 0.5~4.5 keV, Tube 6kV

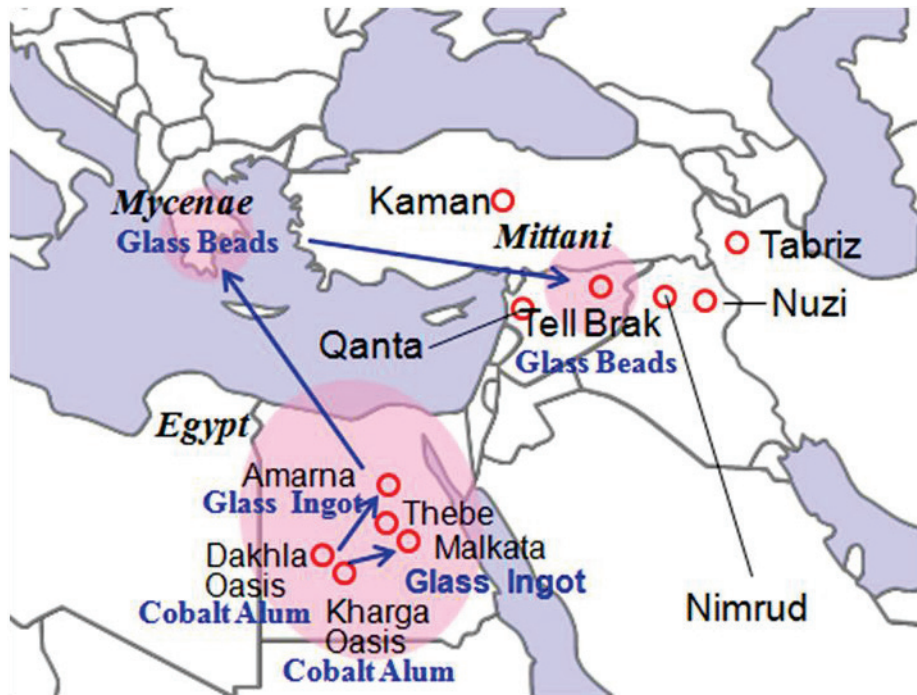


Fig. 8-13 Cobalt glass trade map

参考文献

- 1) Y. Abe, R. Harimoto, T. Kikugawa, K. Yazawa, A. Nishisaka, N. Kawai, S. Yoshimura and I. Nakai: "Transition in the use of cobalt-blue colorant in the New Kingdom of Egypt." *Journal of Archaeological Science*, **39**, 1793-1808 (2012).
- 2) Rebecca Suzanne Ingram: "Faience and Glass Beads from the Late Bronze Age Shipwreck at Uluburun" May 2005

第9章

研究の総括と今後の展望

考古遺物のピンポイント分析を可能にする CMOS カメラを新たに搭載したポータブル蛍光 X 線分析 (XRF) 装置とポータブル粉末 X 線回折計を併用し、古代エジプトガラスの黄色の着色剤としてアンチモン酸鉛 $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ およびスズ酸鉛 PbSnO_3 が、白色の着色剤として アンチモン酸カルシウム $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ が同定できた。青色の着色剤として 銅および含コバルト・ミョウバンが推定された。スズ酸鉛 PbSnO_3 はローマ支配地域で A.D. 4C. 以降使用とされているが、A.D. 2C. と推定される遺物から使用例が見いだされた。加えて、含コバルトミョウバンは新王国時代 (B.C.14-11C.) にのみ使用とされているが、推定 A.D. 2C. の遺物から使用例が見いだされた。

高エネルギー放射光蛍光 X 線分析を用いることで、古代エジプト及びメソポタミアの銅着色ガラスに含まれる微量重元素を非破壊で高感度に検出でき、従来の分析法では困難な非破壊で重元素による高精度の特性化を行うことができた。メソポタミアの銅着色水色ガラスには顕著な量のアンチモンが含まれており、白濁剤であるアンチモン酸カルシウムを添加することで意図的に白濁させていたことが分かった。またデジタルマイクロスコープにより細かい気泡による白濁技法が用いられていることが初めて見いだされた。また古代エジプトの銅着色ガラスでは、初期のものはメソポタミアの銅着色ガラスとの組成的類似性が見られた。その後のマルカタ・アマルナ期になるとアンチモンの添加が抑えられた代わりに、微量のスズを含む傾向が見られた。このスズは青色着色剤として使用されていた青銅に由来するものと考えられる。しかし、さらにその後のラメセス朝のガラスからはスズ・アンチモン共にまったく検出されず、銅の原材料もしくは技術的な変化が生じた可能性が示された。

XRF による化学組成の特性化と、XANES (X 線吸収端近傍構造) 解析による Cu の化学状態分析により、古代エジプトの銅赤ガラスに関する考古化学的研究を行い、銅赤ガラス生産の最初期であるエジプト新王国時代の銅赤ガラスでは、金属 Cu コロイドではなく Cu_2O 微結晶による銅赤着色が行われ、エジプトにおいて銅赤ガラス生産が一般化したプトレマイオス朝～ローマ期においては、発色要因として金属 Cu コロイドと Cu_2O 微結晶の 2 種類が同定された。2 種類の発色要因の違いは、着色剤である Cu の添加量や使用された融剤の種類とも対応していた。またいずれの銅赤ガラスにおいても、含まれる Cu の大部分は発色に関係しない Cu^+ イオンとして存在していた。さらに本研究により、銅赤ガラスの製法に関する興味深い知見が得られた。

シリアのデラ・ゾール博物館所蔵で現地調査を行い、2000 年紀後半のガラスの組成の分析を行った、その結果融剤は植物灰であり、黄色が古代エジプトで使われていたアンチモン酸鉛であり、白がアンチモン酸カルシウムである事を確認した。くわえて青色の麦の穂型ビーズはコバルトの不純物の組成からコバルト毛礬で着色されたガラスインゴットがエジプトからギリシャ本土のミケーネに運ばれ、ミケーネでガラスインゴットから麦の穂型ビーズに加工され、その麦の穂型ビーズがミケーネからメソポタミアのミタンニまで運ばれたと推測された。これは後期青銅器時代における、エジプト、ミケーネおよびメソポタミアの交易を示す貴重な発見となった。

SPring-8 の BL08W において、116 keV の高エネルギー放射光 X 線を励起光として利用した古代ガラスの非破壊蛍光 X 線分析法の開発を行い、後期青銅器時代 (LBA) のエジプト、メソポタミア、ギリシャ (ミケーネ) のガラスの非破壊重元素分析を行った。白濁剤として Sb が添加されている場合には一部の微量重元素の検出が困難になる可能性が示されたが、比較的濃度の高い La や Ce などの軽希土類元素に着目することで、エジプトとメソポタミアの LBA ガラスを重元素組成から区別することができた。さらにこれら両地域からガラスを輸入していたミケーネの LBA ガラスについて、本法を用いた微量重元素組成による特性化から、エジプト製である可能性が高いことが示された。このミケーネ LBA ガラスについて、標準ガラス試料から求めた感度係数を用いて定量化を行ったところ、LA-ICP-TOFMS による類例の分析値ときわめて近い定量値が得られ、本法における定量化の信頼性の高さを示すことができた。

このように古代エジプトと後期青銅器時代のメソポタミアとミケーネのガラスについて、非破壊でポータブル蛍光 X 線分析装置とポータブル粉末 X 線回折計、そして放射光を用いた先端的 X 線分析手法により分析を行い、新たな知見を数多く得ることができた。

今後は、プトレマイオス朝～ローマ期の銅赤ガラスについてサンプル数を増やして、2 タイプの特徴を詳細に分析していきたい。そして未分析のメソポタミアの赤やコバルトの青も分析し、さらに知見を深めていきたい。さらに本研究で開発した分析手法をガラス質の焼物ファイアンスの着色剤、壁画の顔料、青銅器、土器等他の材料でできた考古遺物に応用したい。