

氏名（本籍）	きく がわ ただし 菊 川 匡（兵庫県）
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	甲第1047号
学位授与の日付	平成26年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	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

論文審査委員	（主査）教授 中井 泉
	教授 工藤 昭彦 教授 佐々木健夫
	教授 駒場 慎一 教授 由井 宏治

論文内容の要旨

本論文は、古代中近東地域のガラス製品の非破壊化学分析に関するものであり、第1章で研究背景として、本研究で対象とした古代ガラスの歴史について紹介し、第2章で研究の目的を提示し、第3章で研究に用いた手法について述べた。第4章で先端的可搬型蛍光 X 線分析装置の開発と基礎的応用に関する成果を述べ、第5～8章で古代エジプト美術館（東京）およびデラゾール博物館（シリア）所蔵の古代ガラスを開発した装置および放射光を用いて行った分析により明らかになった古代エジプトおよび西アジア地域で使われた着色剤の変遷に関する研究の成果から成る。

第1章

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た。

第2章

考古遺物の化学的分析の目標と制約についてまとめ、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

考古化学の研究分野において、近年では可搬型の分析装置に対する需要が高まっている。この背景には、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ること、あるいは出土後に美術館等に所蔵された資料は移動が困難であることといった、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

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. の遺物から新たに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

ガラスの起源は紀元前21世紀頃のメソポタミアで、同15世紀以降はミタンニ王国を中心に北メソポタミアにおいて製造がさかんになり、同15世紀にエジプトにその技術が伝えられた。当時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、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。分析の結果、エジプトとメソポタミアではスズとアンチモンの含有量に大きな違いが見られた。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。このように、高エネルギー放射光蛍光 X 線分析を新たに導入することで、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重元素による高精度の特性化を行うことができた。

第 6 章

古代銅赤ガラスには、他の色の古代ガラスには見られない不明な点が多く残されている。本研究では蛍光 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ていた。一方、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。

第 7 章

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証を行った。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。

第 8 章

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・ブラク出土のガラスビーズから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。

第 9 章

最後に、本学位論文をまとめた。さらに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、今後行われる考古化学研究にとってどのような位置付けになるかを述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、古代中近東地域のガラス製品の非破壊化学分析にもとづく考古化学的研究に関するものであり、第 1 章で研究背景として、本研究で対象とした古代ガラスの歴史について紹介し、第 2 章で研究の目的を提示し、第 3 章で研究に用いた手法について述べている。さらに、第 4 章で先端的可搬型蛍光 X 線分析装置の開発と基礎的応用に関する成果を述べ、第 5～8 章は古代エジプト美術館（東京）およびデラゾール博物館（シリア）所蔵の古代ガラスを開発した装置および放射光を用いて行った分析により明らかになった、古代エジプトおよび西アジア地域で使われた着色剤の変遷に関する研究の成果から成る。

第 1 章は、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の概説である。

第 2 章では、考古遺物の化学的分析の目標と制約についてまとめ、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し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ている。

第 3 章では、研究に用いた分析装置と手法について記した。考古化学の研究分野において、近年では可搬型の分析装置に対する需要が高まっている。この背景には、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制限もしくは禁止されていることがあげられる。一方、美術館等に収蔵された資料は、破壊分析が禁止されていることが多く、非破壊で高度な情報を得ることが求められているといった、考古学資料特有の事情がある。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、貴重な資料を非破壊で高度な分析ができる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。そして、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. の遺物から新たに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、ガラスの起源は紀元前 21 世紀頃のメソポタミアで、同 15 世紀以降はミタンニ王国を中心に北メソポタミアにおいて製造がさかんになり、同 15 世紀にエジプトにその技術が伝えられた。当時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、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を図った。分析の結果、エジプトとメソポタミアではスズとアンチモンの含有量に大きな違いが見られた。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。このように、高エネルギー放射光蛍光 X 線分析を新たに導入することで、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重元素による高精度の特性をを行うことができた。

第 6 章では、銅により赤色に着色されたガラスの状態分析に関する研究である。古代銅赤ガラスには、他の色の古代ガラスには見られない不明な点が多く残されている。本研究では蛍光 X 線分析による化学組成の特性と 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ていた。一方、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。

第 7 章では高エネルギー放射光の応用について述べた。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証を行った。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。

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・ブラク出土のガラスビーズから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。

第 9 章では、最後に、本学位論文をまとめた。さらに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、今後行われる考古化学研究にとってどのような位置付けになるかを述べた。

以上、本研究では、文化財のオンサイト分析の高精度化を可能にするポータブル蛍光 X 線分析装置の改良を行い、同装置を用いて国内美術館資料の分析を行うとともに、シリアの博物館において古代遺跡出土遺物の分析を行い、多くの重要な成果を得た。また、放射光 X 線分析を駆使して考古化学上の重要問題を複数解決した。特にその過程で新たに応用した高エネルギー放射光蛍光 X 線分析は、新規性の高い手法の開発となっている。これらの手法は、今後様々な考古試料の分析に適用可能であり、考古化学研究の高度化に寄与することから、本論文は学位 (博士) 論文として十分価値あるものと認められる。