

非破壊 XRF/XANES 分析による  
古代オリエントの銅赤ガラスおよび黄濁ガラスの製法解明  
Investigation of Production Techniques of Ancient Orient Copper-Red Glass and  
Yellow-Opaque Glass by Nondestructive XRF/XANES Analyses

阿部 善也<sup>1\*</sup>, 日高 遥香<sup>1</sup>, 吉田 健太郎<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京理科大学, 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

Yoshinari ABE<sup>1\*</sup>, Haruka HIDAKA, Kentaro YOSHIDA

<sup>1</sup>Tokyo University of Science, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

## 1 はじめに

ガラスの紀元前 3 千年紀末のメソポタミアで発明され、その後は古代エジプト、レバント、ギリシャ、コーカサス、ペルシアなど、西アジア地域および地中海沿岸地域を中心とした「古代オリエント」において、装飾品、実用品、副葬品など様々な用途で利用された。今日のガラス生産で利用される着色技術のほとんどは、古代ガラス生産のかなり早い段階で発見されていたものである。一方で、現在のガラス生産では利用されていない、古代ガラス生産に特有とも言える特徴的な着色技術もいくつか存在し、その製法等については未解明な点が多く残されている。本研究では古代ガラス生産において特徴的に利用された 2 種類の着色剤を対象とし、蛍光 X 線 (XRF) 分析および X 線吸収端近傍構造 (XANES) 解析という 2 種類の X 線分析手法を非破壊的かつ複合的に用いて、その具体的な製法を解明することを目的とした。

一つ目は、「銅赤 (どうあか)」と呼ばれる Cu を着色剤とした赤色の着色技術である。一般的な酸化焼成条件下において、Cu はガラス中で主に Cu<sup>2+</sup> イオンの形で溶存し、d-d 禁制遷移によって鮮やかな青色を呈する。Cu がガラスの赤色着色剤として機能するのは、金属 Cu のナノ粒子を形成して表面プラズモン散乱を生じた場合か、赤銅鉱 (Cu<sub>2</sub>O) の微小結晶がガラス中に析出した場合である[1]。前者は現在も利用される着色技術だが、後者は紀元前 15 世紀頃のメソポタミアおよび古代エジプトのガラス製品から見られる最古級のガラス着色技術の一つであるが、還元焼成技術の高度化に伴って衰退した。果たして銅赤技術がメソポタミアと古代エジプトのどちらで発明されたものなのか不明であり、あるいは両地域において同時多発的に生み出された可能性もある。そこで、銅赤ガラス生産の最初期にあたる紀元前 15~12 世紀の古代エジプトおよびメソポタミアの銅赤ガラス製品に対して、卓上型 XRF 分析装置による化学組成分析と、BL-9C において Cu-K 吸収端 XANES 解析による Cu の化学状態推定、さらに BL-4A において X 線マイクロビームを用いた

μ-XRF イメージングと μ-XANES 解析を非破壊で適用し、両地域における銅赤ガラスの製法について考察を行った。

もう一つは、黄濁ガラスである。人工黄色顔料であるアンチモン酸鉛 (Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) またはスズ酸鉛 (PbSnO<sub>3</sub>) をガラスマトリクス中に散在させることで、これらの顔料自体の色をガラスに付与するという手法が、古代から中世に至るまで長期にわたって使用されていた。黄色顔料によるガラスの黄濁について 2 種類の方法が提案されている。一方は、無着色ガラスの粉末中に黄色顔料の原料を混合し、これを焼成することで顔料合成と着色を同時に行う方法である (これを製法 A とする)。もう一方は、事前に黄色顔料を合成しておき、それを無着色ガラス粉末と混ぜて焼成することで黄色ガラスを得る方法である (これを製法 B とする)。古代の黄色ガラス製品に製法 A と B のどちらが利用されたのかを判別する手法として、著者らは Pb の原料鉱石に含まれる不純物元素の化学状態に着目している[2]。Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および PbSnO<sub>3</sub> はパイロクロア構造を持つ酸化物であり、酸素数の変化を伴う形で、Sb<sup>5+</sup>/Sn<sup>4+</sup>のサイトに様々な元素が置換する。Pb 鉱石に含まれる Fe や Zn などの不純物元素は、製法 A においてはガラス相中にイオンとして溶存することになるが、製法 B の場合には顔料中に固溶する。本研究では紀元前 5~3 世紀に古代オリエントを統一した大帝国であるアケメネス朝のガラス製品に着目し、その製品に利用された黄濁ガラスに対し、先述した銅赤ガラスの場合と同様の非破壊 XRF 分析および XANES 解析を適用し、製法解明を試みた。

本稿では、これら 2 種類の古代ガラス着色技術に関する研究のうち、前者の銅赤ガラスに関する研究成果の概要を報告する。その成果をまとめた論文[3]が「分析化学」誌に掲載予定なので、詳細はそちらを参照されたい。なお、後者の黄濁ガラスに関する成果は 2017 年 9 月の日本分析化学会第 66 年会においてポスター発表を行い、英国王立化学会より「Analyst 賞」を授与された。詳細は本稿の「成果」を参照のこと。

## 2 実験

分析試料は、古代エジプト美術館に収蔵された古代エジプトおよびメソポタミアで作られたと考えられるガラス製品、計 5 点である。古代エジプト製品は 3 点、メソポタミア製品は 2 点であり、いずれも銅赤ガラス生産の最初期である前 15~12 世紀に年代づけられる。いずれの試料についても、不透明な赤色ガラス部分を分析対象とした。放射光実験に先立って、各試料の赤色部分について、卓上型の XRF 分析装置 (OURSTEX 製 100FA-III) を用いて化学組成を非破壊で定量した。

上記の古代ガラス試料 5 点を PF の BL-9C に持ち込んで、Cu-K 吸収端の XANES 解析を行った。非破壊での分析を行うため、測定は蛍光法で行い、試料から発生した蛍光 X 線を Lytle 検出器 (充填ガス: Ar, フィルター: Ni) により測定した。参照物質として金属 Cu 箔と、2 種類の酸化物 (CuO, Cu<sub>2</sub>O), さらに Cu を添加して焼成した 2 種類のソーダ石灰ガラス (Cu<sup>2+</sup>添加ガラス, Cu<sup>+</sup>添加ガラス) の 5 種類を測定した。なお、後述する X 線マイクロビームを用いた XANES 解析との区別のために、本稿では BL-9C にて行ったバルクでの測定を単に「Cu-K 吸収端 XANES 解析」と称する。

さらに、古代エジプト製品 1 点およびメソポタミア製品 1 点について、BL-4A において  $\mu$ -XRF イメージングと Cu-K 吸収端  $\mu$ -XANES 解析を行った。放射光 X 線をスリットで成形後、KB ミラーによって縦横約 5  $\mu$ m に集光し、試料に照射した。 $\mu$ -XRF イメージングと  $\mu$ -XANES 解析の双方において、試料から生じた蛍光 X 線をシリコンドリフト検出器によって検出した。 $\mu$ -XRF イメージングでは励起エネルギーは 13.5 keV とし、5  $\mu$ m ステップで縦横 200  $\mu$ m の範囲を分析し、主要な元素の分布を可視化した。 $\mu$ -XANES 解析においては、先述の BL-9C における XANES 解析と同様の参照試料についても分析した。

## 3 結果および考察

非破壊 XRF 分析の結果、全ての試料の不透明赤色部分から著量の Cu が検出され、銅赤ガラスであることが確かめられた。また、古代エジプト製品とメソポタミア製品では化学組成に有意な差が見られた。まず着色剤である Cu の添加量について、メソポタミア製品は古代エジプト製品の 2 倍以上であることが明らかとなった。さらにメソポタミア製品においては、Cu と共に高濃度の Pb が検出されたが、Pb はガラスの高温焼成過程において他の金属元素に対して起分極剤として機能することから[4]、大量の Cu をガラスマトリクス中に融解させるのを助長する役割があったと考えられる。なおメソポタミアにおいて、今回分析したガラス製品とほぼ同時代に年代づけられる粘土板文書の中に、銅赤ガラスの製法に関連すると思われる記述が発見されており、その中には着色剤として Cu を加える他に、一定量の Pb

の添加を指示するような記述がある[5]。あるいは、今回分析したメソポタミア製の銅赤ガラスは、この粘土板に記された製法と同じ、または類似した製法で作られた可能性が考えられる。Cu および Pb の他にも、古代エジプト製品とメソポタミア製品の間で焼成時に熱的還元剤として機能する元素 (Sn, Sb) の量に有意な差が示され、同時代の古代エジプトとメソポタミアにおいて、銅赤ガラス生産時の原料配合比に明らかな違いがあることがわかった。

BL-9C で行われた Cu-K 吸収端 XANES 解析の結果、古代エジプト製品とメソポタミア製品の双方において、Cu は主に Cu<sub>2</sub>O の形で存在していることがわかった。これはすなわち、赤色の発色要因が金属 Cu ナノ粒子ではなく、Cu<sub>2</sub>O 結晶由来であることを表している。ただし、古代エジプト製品では一部が発色に無関係な (可視光領域にほとんど吸収帯を持たない) Cu<sup>+</sup>イオンの形で存在していたのに対し、メソポタミア製品では Cu<sub>2</sub>O 以外の状態の Cu はほとんど検出されなかった。

BL-4A において行われた  $\mu$ -XRF イメージングの結果、Cu-K $\alpha$ 線の強度分布から、古代エジプト製品では 10  $\mu$ m オーダー、メソポタミア製品では 100  $\mu$ m オーダーで Cu が濃集していることがわかった。そこで  $\mu$ -XRF イメージングに実施した範囲について光学顕微鏡による観察を実施した結果、古代エジプト製品とメソポタミア製品の双方について、Cu K $\alpha$ 線の強度分布と明確に対応する形で赤色の物質が存在しており、これは Cu-K 吸収端  $\mu$ -XANES 解析によって Cu<sub>2</sub>O であると同定された。また両地域のガラスにおいて、赤色物質が存在しない部分からも少なからず Cu が検出されており、こうした部分では Cu は Cu<sup>+</sup>イオンの形でガラス中に溶存していることがわかった。着色因子となっている Cu<sub>2</sub>O の結晶について、特にメソポタミア製品で顕著であったが、結晶が特徴的な樹枝状に成長していた。これは無着色ガラス中に Cu<sub>2</sub>O 粉末を添加することで着色したのではなく、大量の Cu 着色剤を無着色のガラスに添加し、高温焼成によって一度これをガラス相中に融解させた後、冷却過程で Cu<sub>2</sub>O として析出させることで赤色を実現していたことを意味している[1]。古代エジプト製品とメソポタミア製品の間に見られる Cu<sub>2</sub>O 結晶サイズの違いは、先述したとおりメソポタミア製品の方が多くの Cu が添加されているためである。起分極剤として機能したと考えられる Pb については、L $\alpha$ 線の強度分布を見ると Cu<sub>2</sub>O 結晶ではなくガラス部分に分布していた。またメソポタミア製品において Cu<sub>2</sub>O 結晶が大きく成長しているという点は、先述したバルクの Cu-K 吸収端 XANES 解析の結果を支持するものである。

このように、同時期の古代エジプトおよびメソポタミアで作られた銅赤ガラス製品について、化学組成、化学状態、元素分布の違いから、両地域に異なる製法が存在していた可能性を明らかにした。

#### 4 まとめ

「銅赤」による着色技術が登場した最初期にあたる紀元前 15～12 世紀の古代エジプトおよびメソポタミアの銅赤ガラス製品に対して、非破壊の XRF 分析および XANES 解析から、製法の詳細な比較を行った。その結果、無着色のガラス中に過剰添加した Cu 着色剤を  $\text{Cu}_2\text{O}$  として析出させるという着色の原理は両地域で共通していたが、Cu 着色剤の添加量や、その融解や還元に関わる元素の有無に明確な地域差が見られた。またこうした違いが、結果として銅赤ガラス製品中での  $\text{Cu}_2\text{O}$  結晶の形状や分布の違いにも現れていることが明らかになった。紀元前 15～12 世紀の銅赤ガラスについて、古代エジプト製品で  $\text{Cu}_2\text{O}$  が着色要因であることは著者らの先行研究[1]によって明らかにされていたが、同時代のメソポタミア製品について着色要因を具体的に同定できた例は本研究が初である。

古代エジプトにおけるガラス生産は紀元前 15 世紀より開始されるが、これは当時すでにガラス生産が行われていたメソポタミアから、遠征によって技術が伝わったことによる[5,6]。そのため、この時代の古代エジプトで利用されたガラス生産技術の大部分は、メソポタミアのそれを踏襲したものであった。ただし銅赤ガラスについては、古代エジプトとメソポタミアにほぼ同時期（紀元前 15 世紀頃）に登場したため、どちらの地域で生み出された技術なのか明らかではなかった。今回の研究によって、銅赤ガラスはその生産最初期の段階から両地域で別の製法により作られていたことが示され、あるいは各地域で独自に発見され、独自進化を遂げたものであった可能性が示唆された。

#### 謝辞

本研究で用いた銅赤ガラス製品は、古代エジプト美術館（東京都渋谷区）に所蔵されたものです。同館の菊川 匡博士に厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- [1] 菊川 匡, 阿部 善也, 中村 彩奈, 中井 泉: 『分析化学』 **63**, 31 (2014).
- [2] 中村 彩奈: 東京理科大学大学院 理学研究科化学専攻 2012 年度修士論文(2013).
- [3] 日高 遥香, 阿部 善也, 菊川 匡, 中井 泉: 『分析化学』 **67**, in press (2018).
- [4] 伊藤 彰: “ガラスにおける炎と色の技術”, p. 81 (1997), (アグネ技術センター, 東京).
- [5] A. L. Oppenheim, R. H. Brill, D. Barag, A. Saldern: “Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia”, p. 63 (1970), (Corning Museum of Glass, New York).
- [6] P. T. Nicholson, J. Henderson: “Ancient Egyptian Materials and Technology”, Edited by P. T. Nicholson and I. Shaw, p. 195 (2000), (Cambridge University Press, Cambridge).

#### 成果

1. 日本分析化学会第 66 年会において「Analyst 賞」を受賞  
日時・開催地：2017 年 9 月 9 日・東京  
授与機関：英国王立化学会（Royal Society of Chemistry：RSC）  
発表題目：「非破壊分析によるアケメネス朝の古代ガラスの生産および製法の解明」（ポスター発表）  
発表者名：吉田 健太郎・阿部 善也・菊川 匡・中井 泉

\* y.abe@rs.tus.ac.jp