

# 非破壊 $\mu$ -XRF-XANES 複合分析による古代ガラスの製法解明： 紺色斑点文装飾ガラスへの応用

## Investigation of Production Technique of Ancient Glass Artifact by $\mu$ -XRF-XANES combined analysis: Application to Blue-Blob Decorated Glass

阿部 善也<sup>1,\*</sup>, 菊川 匡<sup>1,2</sup>, 中井 泉<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

<sup>2</sup> 古代エジプト美術館, 〒150-0041 東京都渋谷区神南 1-12-18 8 階

Yoshinari Abe<sup>1,\*</sup> Tadashi Kikugawa<sup>1,2</sup> and Izumi Nakai<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Ancient Egyptian Museum, 8th floor, 1-12-18, Jin-nan, Shibuya-ku, Tokyo, 150-0041, Japan

### 1 はじめに

我々は 1987 年春に放射光 X 線による文化財資料の分析法の開発を始め、今日に至るまで様々な文化財資料への応用を続けてきた [1]。特に近年では、古代ガラス中の顔料粒子や不溶粒子などの微小粒子に着目し [2]、放射光マイクロビーム X 線を用いた蛍光 X 線分析 ( $\mu$ -XRF) と X 線吸収端近傍構造分析 ( $\mu$ -XANES) の複合分析により、着色原因の特定や製法の解明を目指した研究を行っている。本研究では「紺色斑点文装飾ガラス (Fig. 1)」と呼ばれる、紀元後 4~5 世紀の地中海沿岸~西アジア地域に特徴的なガラス製品 [3,4] に対して同手法を非破壊で適用し、製法を考察した。

紺色斑点文装飾ガラスは無色ないし淡色の透明ガラス器の側面に紺色ガラスの斑点を配置したもので、紀元後 4~5 世紀のイスラエル周辺およびエジプトで生産され、同じく後期ローマ・ビザンツ帝国圏 (主にヨーロッパ~地中海沿岸, 以下ローマ圏) 内の各地へと流通した。同時代のサーサーン朝ペルシア圏 (主にメソポタミア~イラン高原, 以下ペルシア圏) にも出土例が見られるが、これらはローマ圏から輸入されたものとする説が有力である [3]。斑点文に使われる紺色ガラスには  $\text{Co}^{2+}$  による青色着色剤が添加されているが、この時代の Co 採掘地は限られており、専らイラン産のアスポレン (Co を含む Mn と Fe の複合酸化物) が利用されていた [5, 6]。すなわち、ペルシア圏内で採取された Co 原料がローマ圏へと移動し、紺色斑点文装飾ガラスという形でペルシアへと逆輸入されていたことになる。

ここで当時 Co 着色剤の原料がどのような形でペルシア圏からローマ圏へと移動していたのかを考えた場合、①Co 鉱物のまま輸入されていたか、②Co を含む紺色ガラスの形で輸入されていたかの 2 つの可能性が挙げられる。しかしながら、紺色斑点文装飾ガラスの斑点文ガラス部分と下地ガラス部分の化学組成分析の結果 [7] では、両ガラスの基礎ガラス組成はよく似ており、可能性②のように Co 着色ガラスの形が輸入されていたとしても、輸入された



Fig. 1 紺色斑点文装飾ガラス碗  
(古代エジプト美術館収蔵)

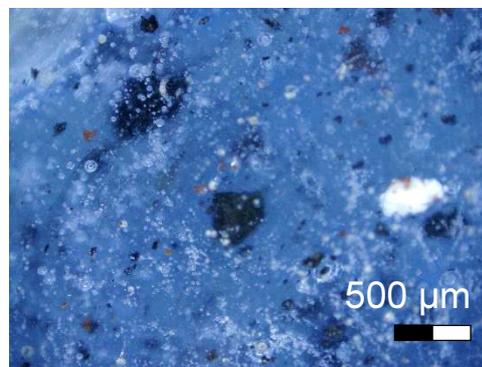


Fig. 2 紺色ガラス斑点部分の  
光学顕微鏡写真 (倍率×100)

Co 着色ガラスをそのまま斑点文装飾に使用したとは考えづらい。よって化学組成からは可能性①が支持されるが、紺色斑点文装飾ガラスより数世紀後のイスラーム時代のエナメル装飾ガラスに対して行われた研究では、電子顕微鏡を用いた分析によって、紺色ガラス装飾部分内に Co と Pb に富むガラス相が存在することが判明した [8]。このことは、イスラーム時代においては高濃度の Co と Pb を含むガラス塊の形で Co 着色剤が移動・利用されていた可能性を示しており、あるいは紺色斑点文装飾ガラスにおいても同様の可能性を否定できない。

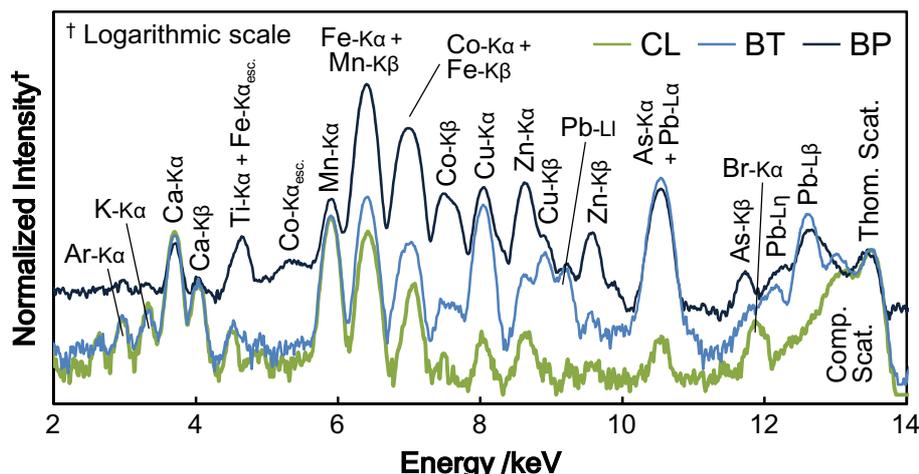


Fig. 3 紺色斑点文装飾ガラス碗の $\mu$ -XRF スペクトルの比較  
CL: 下地ガラス部分, BT: 紺色斑点・透明ガラス部分, BP: 紺色斑点・粒子部分

そこで本研究では、紺色斑点文装飾ガラスの製法解明を目指し、紺色斑点部分に散在する微小粒子 (Fig. 2) に着目した。この粒子は単なる不純物の可能性もあるが、高濃度の Co を含んでいた場合には、添加された Co 着色剤の溶け残りであると期待できる。さらに粒子が Co を高濃度で含むガラスなのか Co を含む鉱物なのかを特定できれば、当時どのような形でペルシア圏からローマ圏へと Co 原料が移動し、利用されていたかを明らかにすることができる。貴重な古代ガラス資料を破壊することなくこの問題を解決するため、 $\mu$ -XRF-XANES 複合分析を非破壊で適用した。

## 2 実験

分析試料は古代エジプト美術館収蔵の紺色斑点文装飾ガラス碗 (Fig. 1) である。この試料はイラン北部のギーラーン州の古墓で発見されたものとされているが [4], 出土遺跡などの詳細な出自は明らかではない。ガラス側面には紺色斑点文装飾の他にカット装飾が施されており、その装飾様式がペルシア圏に特徴的であることから、4~5 世紀のローマ圏内で作成された無地の紺色斑点文装飾ガラス碗がペルシア圏へと渡り、ペルシア圏内で後彫りのカット装飾が施された可能性が考えられる。放射光実験に先立ち、まず粒子が散在している紺色ガラス斑点文部分について、高倍率デジタル光学顕微鏡 VHX-2000 (株) キーエンス製) を用いた観察を行った。

放射光実験は高エネルギー加速器研究機構・フォトンファクトリー (PF) の BL-4A にて行われた。偏向電磁石からの放射光を Si (111) 二結晶モノクロメータにより単色化後、Kirkpatrick-Baez ミラーを用いて縦 4.0  $\mu\text{m}$ , 横 4.0  $\mu\text{m}$  に集光した。ミラー前に設置された電離箱を用い、 $I_0$  強度を計測した。試料を XY ステージに固定し、非破壊で $\mu$ -XRF および $\mu$ -XANES を行った。 $\mu$ -XRF では励起エネルギーは 13.5 keV とし、シリコンドリフト検出器 (SDD) を

用いて蛍光 X 線を入射 X 線に対して  $90^\circ$  方向で検出した。まず下地ガラス部分、紺色ガラス斑点内の透明ガラス部分と粒子部分でそれぞれ 100 秒間 (live time) ずつスペクトルを測定し、部位による化学組成の違いを調べた。スペクトル上に検出された元素のうち Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Pb の 7 元素に着目し、ステップサイズ 10 mm, 積算時間 1 秒/ステップで $\mu$ -XRF イメージングを行った。 $\mu$ -XANES は Fe-K 吸収端と Co-K 吸収端に対して行い、参照物質として酸化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) と、Fe および Co をそれぞれ 1 wt% 程度含む標準ガラス試料を分析した。標準ガラス試料は、ソーダ石灰ガラスをマトリクスとし、試薬を原料として電気炉を用いて最大温度 1,350 $^\circ\text{C}$ , 酸化雰囲気で合成したものである。 $\mu$ -XANES スペクトルは蛍光法により、 $\mu$ -XRF と同じく SDD を用い、吸収端前後 100 eV 程度の範囲に対して約 1 eV ステップで計測された。測定は全て非破壊で大気中にて行われた。

## 3 結果および考察

デジタル光学顕微鏡による観察の結果、紺色斑点文部分には粒径 10~100  $\mu\text{m}$  オーダーの粒子が散在していることが確認された (Fig. 2)。またその形状は球形ではなく、不規則な多角形状であった。

下地ガラス部分 (CL), 紺色ガラス斑点内の紺色透明部分 (BT) および粒子部分 (BP) の 3 点について得られた $\mu$ -XRF スペクトルの比較を Fig. 3 に示した。各スペクトルの強度は、トムソン散乱強度を用いて規格化してある。まず下地ガラス部分 (CL) と紺色斑点の透明ガラス部分 (BP) を比較してみると、基礎ガラスに由来すると考えられる K および Ca の強度がよく一致し、同一の基礎ガラス組成を有する可能性が示された。一方で、Fe, Co, Cu, Zn, Pb, As の 6 元素については、CL に比べて BT でピーク強度の明確な増加が見られた。これらの元素は Co 着色剤起源であると予想される。Mn については、CL と BT でピーク強度に差は見られなかった。この

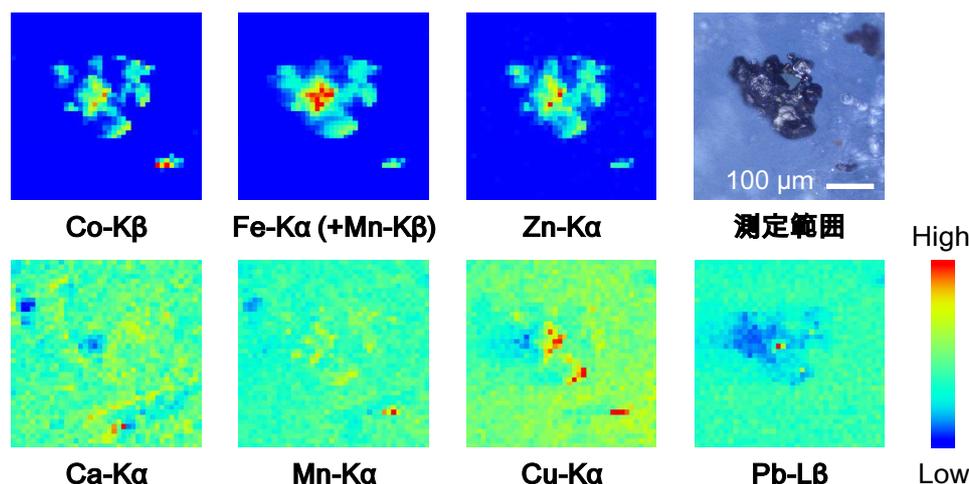


Fig. 4 紺色斑点部分の $\mu$ -XRF イメージング結果

Mn は、原料不純物である Fe による不本意な発色を抑制し、無色透明に近いガラスを作り出すために添加された消色剤である [9]。CL と BT という異なる色のガラスにおいて基礎ガラス組成が一致し、かつ同量の Mn が含まれていたということは、Mn 消色の無色（淡色）透明ガラスで下地を作り、さらに下地に用いたその無色（淡色）透明ガラスに（Mn を含まない）Co 着色剤を添加して斑点文用のガラスを作ったものと考えられる。続いて斑点文内の粒子部分（BP）においては、BT に比べて Fe, Co, Zn の 3 元素のピーク強度に明瞭な増加が見られた。一方で、Cu, Pb, As については、BT と比べてあまり増加が見られなかった。すなわち、先述した Co 着色剤起源と目される 6 元素の中でも、粒子に高濃度に含まれるものとガラス部分に含まれるものの 2 種類が存在する可能性が示唆された。

粒子部分に含まれる元素と紺色ガラス部分に含まれる元素とをより明確に区別するため、斑点部分について $\mu$ -XRF イメージングを行った。得られたイメージング結果および対応する範囲のデジタル光学顕微鏡写真を Fig. 4 に示した。Co, Fe, Zn の 3 元素の分布については、粒子の形状と明確な対応が見られた。斑点文部分の Co 濃度は 1000 ppm 以下と低濃度であり [7]、焼成の過程でこれらの 3 元素が飽和析出したとは考えづらい。よってこの粒子は析出物ではなく、添加された原料、すなわち Co 着色剤が溶け残った残留物であると期待される。一方、基礎ガラス部分に含まれる Ca、および消色剤として透明ガラスに添加されていた Mn については、粒子部分ではなく周囲のガラス部分に存在しており、先述した無色（淡色）透明ガラスに Co 着色剤を添加したとする仮説を支持した。また興味深いことに、Cu と Pb についても粒子に濃集せず、ガラス部に存在するという結果が得られた。これはすなわち、添加された Co 着色剤とは別に Cu と Pb がガラスに添加されていたことを意味する。Cu は古代ガラス生産における最古の着色剤の一つであり、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンと

してガラス中に存在した場合には青色着色剤として機能するが、その発色は  $\text{Co}^{2+}$ より明るく、水色に近い発色を呈する [10]。そのため、色調のコントロールや Co 消費量の抑制を目的として、古代の青色ガラス生産では Co と Cu の双方が添加されることも少なくない。今回の斑点文についても、Co と Cu という 2 種類の青色着色剤が添加されているものと考えられる。一方で Pb はガラスに添加することで融点を下げる融剤として機能するが、今回分析したガラスは融剤としてソーダを含むソーダ石灰ガラスであり、融剤として働くほどの Pb は含まれていない。よって今回検出された Pb は、Cu 着色剤に付随する不純物であると考えるのが妥当であろう。

続いて、Co 着色剤がどのような形でガラスに添加されていたのかを考察するために、粒子部分および紺色ガラス部分で Fe-K 吸収端および Co-K 吸収端の $\mu$ -XANES を行った (Fig. 5a および b)。粒子部分 2 点 (P1, P2) とガラス部分 (P3) ではスペクトル形状に明らかな違いが見られ、さらに粒子部分のものは酸化物 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ) のスペクトルと、ガラス部分のものは標準ガラス試料のスペクトルと一致した。これはすなわち、Co 着色剤がガラスではなく何らかの鉱物の形で利用・添加されていた可能性 (冒頭で述べた可能性①) を支持するものである。その一方で注意しなくてはならないのは、 $\mu$ -XANES で粒子中の Fe および Co が酸化物で存在していることが示されたものの、当時利用されていた Co 原料が酸化物鉱物であったとは断言できないことである。添加された Co 着色剤はガラスの焼成過程で  $1000^\circ\text{C}$  を超える高温に晒されるため、酸化物以外の鉱物が焼成過程で酸化物に変化する可能性は十分に考えられる。ただし、いずれにせよイスラム時代のエナメル装飾ガラスの研究 [8] において指摘されたような、高濃度の Co を含むガラス塊という形で Co 着色剤が利用されていた可能性 (冒頭で述べた可能性②) は低いと結論付けられるだろう。

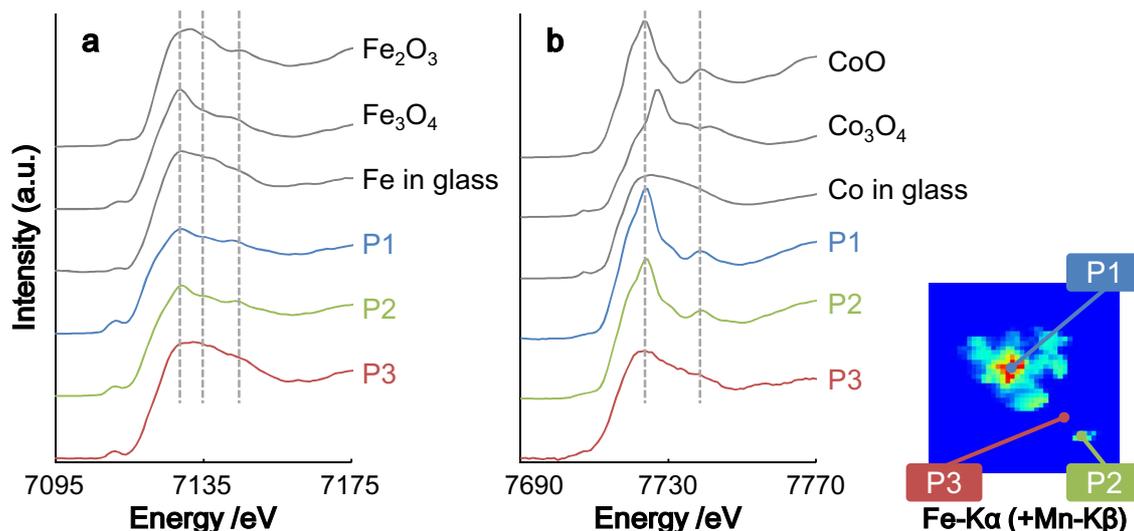


Fig. 5  $\mu$ -XANES スペクトルの比較 (a) Fe-K 吸収端, (b) Co-K 吸収端

#### 4 まとめ

紀元後 4~5 世紀の地中海沿岸および西アジア地域において流通した「紺色斑点文装飾ガラス」に分類されるガラス碗に対して、放射光マイクロビーム X 線を用いた XRF-XANES 複合分析を非破壊で適用し、斑点部分の製作技法を推定すると同時に、当時利用された Co 着色剤の形態を考察した。本研究の分析結果から予想される紺色斑点文装飾ガラスの製作技法は以下のとおりである；

- (1) Mn 消色の無色（淡色）透明ガラスでガラス碗を作成する
- (2) ガラス碗作成に使用したものと同一 Mn 消色の透明ガラスに、不純物として Pb を含む Cu 着色剤を添加し、青色（水色）ガラスを得る
- (3) さらにこの Cu 着色青色（水色）ガラスに、Co と共に不純物として Fe と Zn を含む鉱物を Co 着色剤として添加し、斑点文装飾用の紺色ガラスを得る
- (4) ガラス碗の側面に紺色ガラスの斑点を貼り付ける（おそらくここまでがローマ圏内のガラス工房で行われた作業）
- (5) カット装飾を施す（おそらくはペルシア圏内で行われた作業）

このように、放射光を用いた非破壊の X 線分析によって、古代ガラスの製法や起源に関する興味深い知見を数多く得ることができた。今後は出自の明確な試料を含め、分析点数を増加させることで、より系統的な考察を目指す。特に、考古学的ないし化学的に具体的な製作地（ガラス工房）を推定できる試料に着目し、本研究と同様の手法を用いて研究・比較することで、製作地による製法や原料の違いが明確化されるものと期待される。

#### 謝辞

本研究は日本学術振興会の科学研究費補助金（若手(B) 25870778）の助成を受けたものである。

#### 参考文献

- [1] 中井 泉, 「放射光」 **15**, 234-244 (2002).
- [2] 菊川 匡 他, 「分析化学」 **63**, 31-40 (2013)/
- [3] 四角 隆二, 『ペルシアの宝物 —至高のガラスと銀の世界—』, 岡山市立オリエント美術館, pp. 24-27 (2010).
- [4] 深井 晋司, 『オリエント選書 12 ペルシアのガラス』, 日本オリエント学会監修, 東京新聞出版局 (1983).
- [5] J.W. Allan, *Iran*, **11**, 111-120 (1973).
- [6] Y. Abe *et al.*, *J. Archaeol. Sci.*, **39**, 1793-1808. (2012).
- [7] R.H. Brill, In *Excavations at Jalame, Site of a Glass Factory in Late Roman Palestine* (G.D. Weinberg, ed.). University of Missouri Press, pp. 257-294 (1988).
- [8] J. Henderson, In *Gilded and Enamelled Glass from the Middle East*. British Museum (R. Ward ed.). British Museum Press, pp. 116-121. (1998).
- [9] E.V. Sayre, In *Advances in Glass Technology, Part 2* (F.R. Matson and G.E. Rindone ed.), pp. 263-282, Plenum Press, New York (1963).
- [10] 阿部 善也, 『古代ガラス —色彩の饗宴—』, MIHO MUSEUM, pp. 265-277 (2013).

連絡先：阿部 (y.abe@rs.tus.ac.jp)