

放射光 X 線が明らかにする古代ガラスの製法 ～古代エジプトおよびメソポタミアの銅赤ガラスを例に～

阿部善也

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科

Production Technique of Ancient Glass Revealed by Synchrotron Radiation X-rays ～The Case of Copper-Red Glass from Ancient Egypt and Mesopotamia～

Yoshinari ABE

Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science

Abstract

銅によるガラスの赤色着色技術を「銅赤（どうあか）」と呼ばれ、紀元前 15 世紀頃の古代エジプトおよびメソポタミアで発明された。本研究ではこれら 2 地域の銅赤ガラス製品に対して、マイクロビームを含む放射光 X 線を利用した X 線吸収端近傍構造分析および蛍光 X 線分析を非破壊で適用し、両地域における製法の違いを化学的に解明したとともに、銅赤の技術的発祥についても考察した。

1. はじめに

「古代オリエント」は現在のエジプトや地中海沿岸、西アジアを指す言葉で、古代エジプトやメソポタミア（現在のイラクの一部）が栄えた文明発祥の地である。今日の我々の生活を支える材料や技術の中には、古代オリエントで生み出されたものが多くあり、ガラスもその一つである。ガラスの生産技術は紀元前 3 千年紀末¹⁾のメソポタミアで発明されたと考えられ [1]、紀元前 15 世紀になると古代エジプトに技術が伝わった [2]。間もなくこれら 2 地域で大規模なガラス生産が行われるようになり、古代オリエント全土に両地域のガラス製品が流通した。当時のガラス製品は高価かつ希少だったラピス・ラズリなどの宝石の代用品として位置付けられ、無色透明なものは存在せず、鮮やかな着色が施されていた。また、主成分のシリカ源としてケイ砂または石英礫と、融剤として Na に富む植物を燃やした灰（植物灰）を混合し、高温で熔融することで得られたソーダ石灰ガラスであった。古代のガラス職人たちはここに様々な金属や鉱物、あるいは合成顔料を添加することで、色とりどりのガラスを生み出していた。古代ガラスに使用された主要な着色剤を Table 1 に示した。古代に発明されたガラスの着色技術の多くは、数千年の時を経て現在のガラス工芸でも利用されている。本稿では、古代オリエントで利用された数多あるガラス着色技術のうち唯一の「還元焼成による発色技術」であった銅 (Cu) によるガラスの赤色着色技術、いわゆる「銅赤（どうあか）」

Table 1 Typical colorants used for ancient glass production.

Color	Colorant
Violet	Mn ³⁺
Blue	Co ²⁺ , Cu ²⁺
Green	Cr ³⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺
Yellow	Fe ³⁺ , Pb ₂ Sb ₂ O ₇ (opaque), PbSnO ₃ (opaque)
Red	Metallic Cu nanoparticle, Cu ₂ O (opaque)
White	Ca ₂ Sb ₂ O ₇ (opaque), SnO ₂ (opaque)
Black	Mn ³⁺ , Fe ²⁺

に着目する。銅赤のガラス製品は紀元前 15 世紀頃の古代エジプトとメソポタミアにおいてほぼ同時に登場しているが、どちらが先であったかは明らかではない。銅赤ガラス生産に必要な安定した高温焼成と還元技術は、古代オリエント史を理解する上で重要な「製鉄」とも深く関連するが、紀元前 15 世紀の時点では古代エジプトとメソポタミアにおいて製鉄技術は確立されていなかった。十分な還元焼成技術がない時代に、古代人はどのようにして銅赤ガラスを生み出していたのだろうか。

ここで、銅赤の発色メカニズムについて説明しておこう。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る。一般的な酸化焼成条件では、ガラス中の Cu は酸化数 +2 の Cu²⁺ イオンとして存在し、共存する元素に応じて青色～緑色を呈する。一方、ガラスが Cu によって赤色を呈するのは、Cu が 0 価の金属 Cu ナノ粒子もしくは 1 価の酸化物である赤銅鉱 (cuprite: Cu₂O) として存在する場合、すなわちガラスを還元雰囲気下で焼成した場合である。金属 Cu ナノ粒子による着色は、ガラ

¹⁾「千年紀」とは、西暦を 1000 年単位で区切ったもの。例えば紀元前 3 千年紀であれば、紀元前 3000 年～紀元前 2001 年、あるいは紀元前 30 世紀～紀元前 21 世紀を指す。

ス中で金属 Cu ナノ粒子が 10 ~ 100 nm オーダーのコロイドを形成した際に、表面プラズモン効果により発色する。これに対して Cu₂O による着色は、10 ~ 100 μm の Cu₂O の赤色結晶が透明ガラス中に散在することで、Cu₂O 自体の色がガラスに与えられる。これらの他にも、Cu はガラス中で酸化数 +1 の Cu⁺ イオンとしても存在するが、この場合には可視光領域に吸収を持たないため、発色に関与しない。2 種類の赤色発色メカニズムを比較したとき、Cu₂O 着色よりも金属 Cu ナノ粒子着色の方が強い還元状態が必要となるため、紀元前の銅赤ガラスは Cu₂O による着色がほとんどであり、金属 Cu ナノ粒子着色が安定して実現可能になったのは紀元後からである。また、金属 Cu ナノ粒子着色では（粒径や濃度にもよるが）ガラスの持つ透明性を失うことなく赤色を付与できるのに対し、Cu₂O 着色の場合には必然的に不透明な赤色となる。なお、現代のガラス工芸で利用されている銅赤は金属 Cu ナノ粒子による着色のみであり、Cu₂O 結晶による不透明な着色は古代特有の技術である。このように、銅赤ガラスがどのようなメカニズムで発色しているのかについては、比較的詳細に解明されている。しかしながら、古代オリエントにおいて銅赤ガラスがどのような原料を用いて、どのような製法で作られていたのかほとんど解明されておらず、そもそもその技術的発祥が古代エジプトとメソポタミアのどちらだったのかも判然としない。なお当時の製法に関連して、紀元前 14 ~ 12 世紀に年代づけられるメソポタミア出土の粘土板文書の中には、「銅赤ガラスのレシピ」と思われる記述が残されているものがある [1]。いくつかの材料の配合比と思われる記述があるが、各材料を指す語が何を意味するのか解読されていないため、当時の製法の再現には至っていない。

著者は X 線分析を中心とした非破壊の機器分析技術を活用し、古代のガラス製品の化学組成や化学状態を明らかにすることで、原料や製法を考察する考古化学的な研究を展開している。特に近年では、国内外の研究機関や博物館などの文理融合型の共同研究として、古代オリエントの銅赤ガラスに関連した研究に注力している。本稿はその最近の成果に関する論文 [3] と、関連する解説 [4] の内容について、フォトンファクトリー (PF) を利用した成果を中心に再編したものである。

2. 化学組成に基づく原料の推定

ガラスは高温で原料を焼成・熔融することで得られるため、原料中に含まれていた元素がそのままガラス製品にも混入する。すなわち、古代ガラスの化学組成は原料の種類や採取地、あるいは製法を強く反映する。著者は国内装置メーカーと共同開発した蛍光 X 線分析 (XRF) 装置を国内外の考古遺跡や研究施設へと持ち込み、収集された古代ガラスをその場で非破壊分析して、化学組成に基づいて生産地や製法を推定している。銅赤ガラスに関しても、エジプトのダハシュール北遺跡 (サッカラ) およびアメンヘテブ III 世王墓 (ルクソール)、イギリスの大英博物館 (ロンドン)

およびアシュモレアン博物館 (オックスフォード)、あるいは国内でも岡山市立オリエント美術館 (岡山) や古代エジプト美術館 (東京) を始めとした様々な施設において、これまで 200 点以上の分析を実施しており、時代や地域による銅赤ガラスの特徴の違いを明らかにしつつある。ここでは、著者がこれまでに実施してきた非破壊オンサイト XRF の結果のうち、銅赤ガラス生産の最初期にあたる前 2 千年紀に年代づけられる古代エジプトおよびメソポタミアの製品に着目して、両地域における化学組成の特徴と、そこから推定される原料の違いについて説明しよう。

まず古代エジプト製品とメソポタミア製品に共通する点として、どちらも素材はソーダ石灰ガラスであり、数 wt% の Mg と K を含んでいた。これらの元素は、融剤として植物灰を用いた場合に、植物中のミネラルがガラス製品に混入したものであると理解される。すなわち、ベースとなるガラス素材には共通点が見られる。しかしながら、銅赤の発色に関連する元素には、化学組成に地域差が見られた。まず銅赤の発色要因である Cu について見てみると、どちらの地域の製品においても CuO 換算濃度²⁾として 10 wt% を超える高濃度の Cu を含有しているが、特にメソポタミア製品では 20 wt% を超えるものが多く見られた。このことから、これら 2 地域では着色剤である Cu の添加量に差があったものと考えられる。さらに、古代エジプト製の銅赤ガラスには微量の Sn が含まれており、Cu 着色剤として Cu と Sn の合金である青銅を用いたことを示している。古代エジプトにおいて、ガラス生産と金属精錬は密接な関係にあり [2]、青銅の精錬や製品化の工程で生じた副産物をガラス生産で再利用していたものと推定される。Sn はガラスの焼成過程で熱的還元剤として機能することが知られており、古代エジプトにおいては青銅由来で混入した Sn が少なからず銅赤の発現に寄与していたものと考えられる。一方、メソポタミアではガラス生産で青銅を再利用していた痕跡は見られず、銅赤ガラス生産において Cu 着色剤をどのような形で添加していたのかは明らかではない。ただし、メソポタミア製品は Sn の代わりに熱的還元剤として機能する Sb を数 wt% 含み、さらに起分極剤として金属イオンのガラス相中への溶解を助長する Pb も 10 wt% を超える高濃度で含有していた。メソポタミアより出土した粘土板文書に記された「銅赤ガラスのレシピ」に関する解釈の一つに、Pb と Sb の化合物である Pb₂Sb₂O₇ が材料の一つとして添加されていたのではとする指摘がある [1]。Table 1 に示したように、Pb₂Sb₂O₇ は古代オリエントのガラス生産で黄濁剤として利用されていた合成顔料であり、銅赤ガラスの着色にも応用されていた可能性は十分に考えられる。

以上より、前 2 千年紀に年代づけられる古代エジプトと

²⁾ この値は XRF により検出された Cu が全て CuO の形で存在しているとみなした場合の値である。CuO は最も一般的な酸化物として選定された化合物であり、XANES 等により求められた実際の化学状態とは無関係である。

メソポタミアの銅赤ガラス製品の化学組成を比較すると、Cu 着色剤の添加量および形態、還元剤として機能する金属元素の種類、さらに起分極剤としての Pb の有無など、明確な地域差が存在したことが明らかとなった。

3. 放射光X線分析により銅赤ガラス製法の謎を解く

上述したオンサイトでの研究の他に、可搬型の装置では得られない高次の情報、例えば ppm 以下で含まれる微量元素の組成や、特定の元素に着目した詳細な化学状態、あるいは μm レベルの元素分布などを非破壊で分析するため、著者は PF や大型放射光施設 SPring-8 において古代ガラスを始めとした考古遺物の放射光X線分析を実施している。特に PF においては、銅赤を含む古代のガラス製品やセラミック製品に添加された着色剤や顔料について、非破壊で化学的な特性化を行っている。着色剤として機能する程度の元素添加量 ($> 100 \text{ ppm}$) であれば、非破壊のX線吸収微細構造 (XAFS) 解析であっても十分に化学状態を議論することができる。また古代のガラス製品やセラミック製品においては、着色に使用された顔料等が $1 \mu\text{m}$ を超える大きさでガラス相中に残留している場合が多く、放射光X線マイクロビームを用いることで1粒子レベルでの分析も可能となる。そのため、様々な色の古代ガラスの中でも、銅赤ガラスはきわめて早い段階から放射光X線分析の対象であった [e.g. 5]。以降では、古代エジプト美術館の協力の下、同館に所蔵された古代エジプト製およびメソポタミア製の銅赤ガラス製品を借用して、PF において著者が放射光X線分析を実施した結果について述べる [4]。

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たガラス製品5点 (古代エジプト製3点、メソポタミア製2点) である。試料の写真を Fig. 1 に示した。いずれ

も紀元前 15 ~ 12 世紀に年代づけられ、古代オリエントにおける銅赤ガラス生産の最初期のものである。古代エジプト製の1点 (E1) は多色のガラス容器片であり、他のエジプト製品2点 (E2, E3) およびメソポタミア製品2点 (M1, M2) は単色のビーズである。これら5点全てに対して、放射光実験に先立って可搬型 XRF 装置を用いた非破壊の化学組成分析を行っており、その組成的特徴 (Cu 添加量, Sn と Sb の含有量, Pb の有無など) は先述したとおりである。これら5点の古代銅赤ガラスを PF へと持ち込み、BL-9C において Cu-K 吸収端 X線吸収端近傍構造 (XANES) 解析を、BL-4A において放射光X線マイクロビームを用いた $\mu\text{-XRF}$ イメージングおよび $\mu\text{-XANES}$ を非破壊で実施した。

BL-9C における Cu-K 吸収端 XANES 解析では、放射光X線を Si(111) 二結晶モノクロメータによって単色化後、スリットによって縦横 1.0 mm に成形した。非破壊での分析を行うため、XANES スペクトルは蛍光法で測定した。先述したように、本研究の分析試料である古代銅赤ガラス製品は、CuO 換算濃度として 10 wt\% を超える高濃度の Cu を含んでいるため、シリコンドリフト検出器 (SDD) などの高感度な半導体検出器を用いる必要はない。よって検出器には Ni フィルターを装着したライトル検出器を用い、充填ガスは Ar とした。参照試料として金属 Cu, 酸化銅2種 (CuO, Cu_2O), Cu を添加して合成したソーダ石灰ガラス2種 (Cu^{2+} ガラス, Cu^+ ガラス) の計5点についても分析を行い、これらのデータを参照スペクトルとして用いて、古代銅赤ガラス製品の XANES スペクトルに対する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細部の $\mu\text{-XANES}$ 解析と区別するため、BL-9C で実施した XANES 解析を単に「XANES 解析」と表記する。

BL-4A における $\mu\text{-XRF}$ イメージングおよび Cu-K 吸収端 $\mu\text{-XANES}$ 解析では、Si(111) 二結晶モノクロメータによって単色化された放射光X線を K-B ミラー集光素子によって縦横約 $5 \mu\text{m}$ に集光した。散乱角 90° となる位置に SDD を設置し、試料から発生した蛍光X線および散乱X線を検出した。試料はハッチ外からコントロール可能な電動 XY ステージ上に固定した。 $\mu\text{-XRF}$ イメージングでは、励起エネルギーは 13.5 keV とし、試料を動かすステップ幅は縦横共に $5 \mu\text{m}$ に設定した。イメージング範囲は縦横ともに40点、すなわち $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ の範囲である。イメージング対象元素について、この実験システムでは全測定点についてスペクトルデータが保存されるため、検出された全てのピークについてイメージを得ることが可能であるが、ここでは Cu-K α (8.04 keV) および Pb-L α (10.55 keV)³⁾ を対象とした。Cu-K 吸収端 $\mu\text{-XANES}$ では、SDD を用いた蛍光法によりスペクトルを測定した。



Figure 1 Photographs of ancient Egyptian (E1, E2, and E3) and Mesopotamian (M1 and M2) copper-red glass artifacts analyzed at BL-9C and BL-4A in Photon Factory. All these artifacts were loaned from Ancient Egyptian Museum (Tokyo) for scientific study.

³⁾ Pb-L α は As-K α (10.54 keV) と重複するが、事前に Pb-L β 吸収端 (13.04 keV) 前のエネルギーで XRF スペクトルを測定し、有意な量の As が含まれていないことを確認した。

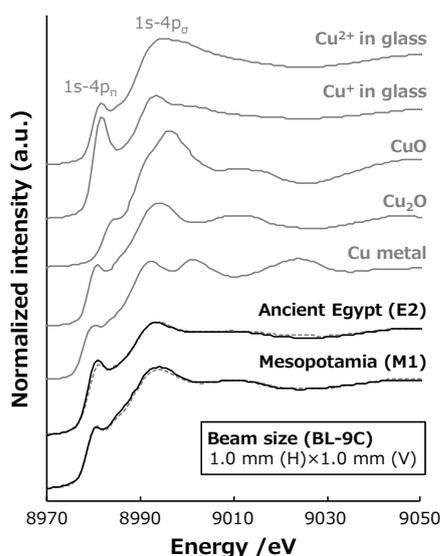


Figure 2 Comparison of normalized Cu K-edge XANES spectra of ancient Egyptian and Mesopotamian copper-red glass artifacts (E2 and M1) and reference materials obtained at BL-9C (solid lines: observe data, broken lines: pattern-fitting data).

参照試料については、前述した BL-9C における Cu-K 吸収端 XANES 解析の際に用いたものと同様である。得られた μ -XANES スペクトルの解析手順についても、BL-9C における XANES 解析と同様であるが、パターンフィッティングは実施していない。

古代エジプト製およびメソポタミア製の銅赤ガラスについて代表的な 1 点ずつ (E2, M1) と、参照試料 5 点について得られた Cu-K 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 2 に示した。まず 5 種類の参照試料の XANES スペクトルを比較してみると、 $1s-4p_n$ 遷移と $1s-4p_o$ 遷移ピーク位置および形状から、Cu の価数を判断できる。Cu の価数が同じ 1 価である Cu_2O と Cu^+ ガラスは、これら 2 つのピークのみからは区別しづらいが、9010 eV 付近の吸収の有無により区別することができる。しかし、古代銅赤ガラス中の Cu の化学状態は必ずしも単一ではないため、スペクトル形状のみから Cu の化学状態を議論することは難しい。そこで古代エジプト製品 3 点とメソポタミア製品 2 点の XANES スペクトルについて、パターンフィッティングにより化学状態が異なる 5 種類の Cu の割合を算出し、その結果を Table 2 にまとめた。5 試料全てで金属状態の Cu よりも Cu_2O の方が多く存在していたことから、今回分析した 5

点の銅赤ガラス製品は生産地を問わず、主要な発色要因は Cu_2O 赤色結晶だと考えられる。また古代エジプト製の銅赤ガラスにおいては、 Cu_2O および金属 Cu 以外にも、可視光領域に吸収を持たない無色の Cu^+ イオンが一定量存在していた。これに対し、メソポタミア製の銅赤ガラス 2 点では、80% 以上の Cu が Cu_2O の形で存在し、発色に関与しない Cu^+ イオンは含まれていなかった。すなわち、メソポタミア製品の方が、より多くの Cu が着色要因 (Cu_2O) として発色に寄与していることが明らかになった。

続いて、古代エジプト製品 (E2) およびメソポタミア製品 (M1) について得られた μ -XRF イメージングの結果を Fig. 3 にまとめて示した。古代エジプト製品、メソポタミア製品のそれぞれについて、Cu-K α 線および Pb-L α 線の強度分布と、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-2000) で撮影した高倍率の顕微鏡写真を示してある。モノクロの図版ではわかりづらいので、本誌のオンライン版か、元の論文 [3] のカラー図版を適宜参照いただきたい。顕微鏡写真において暗く見えている部分が透明なガラスマトリクスであり、その中に不透明な赤色物質が散在している。白く見えている部分は、撮影時に用いた白色 LED がこの赤色物質により反射されたものである。赤色物質の大きさを見ると、古代エジプト製品 (E2) では数~数十 μm オーダー、メソポタミア製品 (M1) では数百 μm オーダーであり、明らかな差がある。ここに示していない 3 点についても、古代エジプト製品とメソポタミア製品でそれぞれ同様の傾向が見られた。続いて Cu-K α 線の分布を顕微鏡写真と比較してみると、古代エジプト製品 (E2) とメソポタミア製品 (M1) のどちらにおいても、赤色物質の分布が Cu-K α 線の分布とよく対応していることがわかった。そこで、Cu-K α 線が強く検出された部分について、それぞれ Cu-K 吸収端 μ -XANES 解析を行い、得られたスペクトルを参照試料 5 点のデータと共に Fig. 4 に示した。スペクトルの形状、特に 9010 eV 付近の形状から、古代エジプト製品 (E2) とメソポタミア製品 (M1) のどちらにおいても、Cu-K α 線が強く検出された部分には Cu_2O が存在することが明らかになった。すなわち、顕微鏡写真で見られた赤色物質は Cu_2O であると同定された。この結果は先述した Cu-K 吸収端 XANES 解析の結果 (Table 2) とよく一致している。また、特にメソポタミア製品 (M1) で顕著であるが、銅赤ガラス中で Cu_2O は特徴的な樹枝状結晶として存在していることがわかる。

Table 2 Results of a pattern-fitting analysis of Cu K-edge XANES spectra of copper red glass artifacts (fitting region: 8950–9100 eV).

Object	Ratio /%					R value
	Cu^{2+} in glass	Cu^+ in glass	CuO	Cu_2O	Cu metal	
E1	0	38.9	0	51.5	9.6	0.019
E2	0	16.8	0	66.1	17.1	0.026
E3	14.1	44.9	0	27.2	13.8	0.020
M1	9.3	0	3.9	81.5	5.3	0.015
M2	14.3	0	0	84.8	0.9	0.025

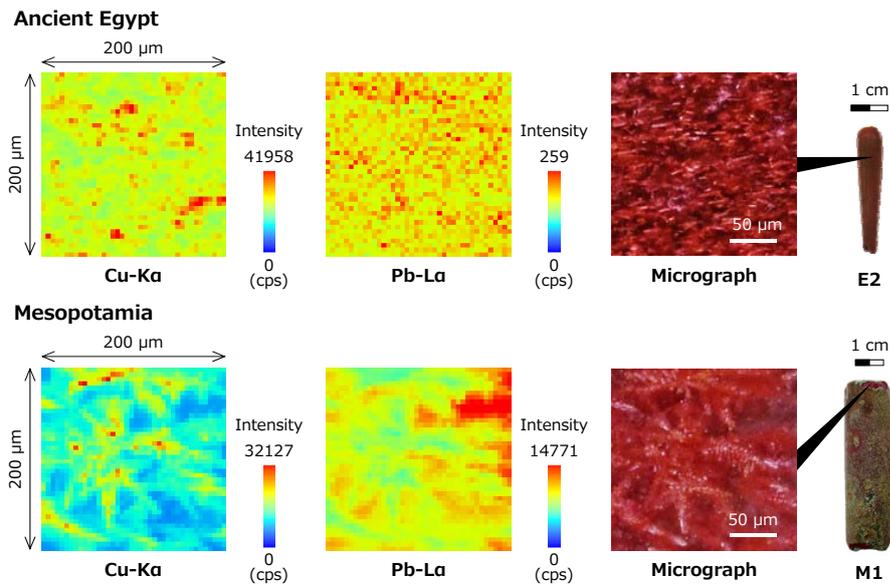


Figure 3 Distribution images of the XRF intensity of Cu-K α and Pb-L α of ancient Egyptian and Mesopotamian glass artifacts (E2 and M1) obtained by μ -XRF imaging analysis at BL-4A with micrographs of imaging region.

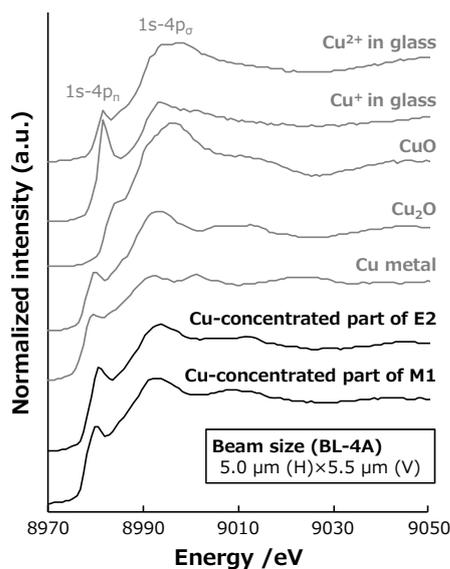


Figure 4 Comparison of normalized Cu K-edge μ -XANES spectra of Cu-concentrated part of ancient Egyptian and Mesopotamian copper-red glass artifacts (E2 and M1) and reference materials obtained at BL-4A using X-ray microbeam.

これは単に無色透明なガラス中に Cu_2O 粉末を添加・混合す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過剰量の Cu を Cu^{2+} イオンまたは Cu^+ イオンの形で溶解させ、冷却過程で Cu_2O として析出させたためだと考えられる。ここで、改めて μ -XRF イメージングの Cu-K α 線の分布を比較してみると、古代エジプト製品 (E2) では Cu は赤色物質部分だけでなく分析範囲全体から検出されていることがわかる。Cu-K 吸収端 XANES 解析の結果 (Table 2) から、古代エジプト製の銅赤ガラスでは発色に関与しない Cu^+ イオンが一定量存在することが示されたが、 μ -XRF イ

メージングで赤色物質と対応しない部分から検出された Cu は、この Cu^+ イオンの状態で存在しているものと考えられる。一方、メソポタミア製品 (M1) の μ -XRF イメージング結果では、赤色物質がない部分の Cu-K α 線強度が明らかに低い。こちらも、メソポタミア製の銅赤ガラスではガラスマトリクス中に溶存する Cu^{2+} イオンや Cu^+ イオンが少ないとする Cu-K 吸収端 XANES 解析の結果 (Table 2) とよく対応している。さらに、 μ -XRF イメージングで得られた Pb-L α 線の分布を見てみると、古代エジプト製品 (E2) にはそもそも Pb が含まれていなかった (定量下限以下) ため不鮮明だが、Pb を多く含む (PbO 換算濃度として約 18 wt%) メソポタミア製品 (M1) では、明らかに Cu-K α 線と逆の分布を示していた。つまり、Pb は Cu_2O 結晶中ではなく、透明ガラスマトリクス中に溶存していると考えられる。

以上の結果から、紀元前 2 千年紀の古代エジプトとメソポタミアにおける銅赤ガラスの製法について考察してみよう。まずどちらの地域においても、過剰量の Cu 着色剤を無色のソーダ石灰ガラスに添加し、これを冷却過程で Cu_2O 結晶として析出させることで、銅赤ガラスを生み出していた。ここで古代エジプトとメソポタミアでは、Cu 添加量に明らかな違いが見られるが、メソポタミアでは起分極剤として Pb を添加することで、より多くの Cu 着色剤を添加・溶解することが可能であった。当時のガラス生産で使用された窯では炉内雰囲気還元状態にすることができないため、ガラスに添加した過剰量の Cu を Cu_2O として析出させるためには、ガラス自体に還元剤を添加する必要がある。古代エジプトでは Sn が、メソポタミアでは Sb が熱的還元剤として機能したと考えられるが、特に古代エジプトにおいては Cu と Sn を別々に添加したのではなく、青銅を再利用していた可能性が高い。メソポタミア

においてCuをどのような形で添加していたかは不明であるが、PbとSbについては当時ガラスの黄濁剤として使用されていた合成顔料 $Pb_2Sb_2O_7$ の形で加えられていた可能性がある。析出した Cu_2O 結晶を見ると、古代エジプト製品とメソポタミア製品では樹枝状結晶の大きさ、あるいは成長状態に顕著な違いが見られ、またガラスマトリクス中に溶存している Cu^+ イオンの有無にも差が見られた。こうしたCuの分布の違いは、Cu添加量の差に加えて、Pbの有無に起因するものと考えられる。おそらくメソポタミア製品では、高温中では起分極剤として機能したPbが、冷却過程ではガラスマトリクス中に溶存し、Cuをガラスマトリクスに残りづらくさせ、 Cu_2O の析出および樹枝状結晶の成長を助長したものと考えられる。

以上のように、紀元前2千年紀の古代エジプトとメソポタミアでは、銅赤ガラスの生産技術（原料の配合比や種類）に明らかな違いが見られ、それぞれ独自の製法を有していた可能性が示された。古代オリエントにおける銅赤ガラス生産のきわめて早い段階で、古代エジプトとメソポタミア製法の地域差が見られたという点はきわめて興味深く、あるいは銅赤という技術自体がこれら2地域で別々に、同時多発的に生み出されたものなのかもしれない。

4. おわりに

今日でこそ考古遺物に対する理化学的な分析技術の応用が一般化しているが、最初に考古遺物を化学の立場から研究したのは、「分析化学の創設者」とも言われるドイツの化学者、マルティン・ハインリヒ・クラプロート（1743～1817年）である[6]。彼が1795年に発表した古代貨幣の化学組成に関する報告が最初の研究例であり、その次に分析試料として選ばれたのがガラス製品だった。ローマ時代のガラス製モザイク3点について主要な元素の割合を求めた研究であるが、そのうちの1点はCuに富む赤色ガラス、すなわち銅赤ガラスだった。もちろん、彼の研究は考古学的な問題意識を持って行われたわけではなく、新元素の発見報告が相次いでいた当時、自然界に存在する物質の一つとして古代の貨幣やガラスに着目したに過ぎない。とはいえ、現在では当たり前のように行われている古代ガラスの理化学的な研究の始まりに、銅赤ガラスがあったことは大変に興味深い。

銅赤は、古代に生み出された数あるガラス着色剤の中で唯一還元を伴う技術であり、様々な進化を遂げながら、今日に至るまで3千年以上に渡り利用されてきた。約200年前にクラプロートによる最初の分析が行われてから、数多くの研究者たちによって自然科学的な研究が積み重ねられ、ようやく古代における実態が解明されつつある。その研究の中で、放射光X線はきわめて重要な役割を果たしてきた。銅赤ガラスに限らず、非破壊・非接触で非常に多くの情報を読み取ることが可能な放射光X線分析は、希少な文化財を対象とした研究において、今後ますますの利用が期待されると言えよう。

謝辞

本研究で分析した古代エジプトおよびメソポタミアの銅赤ガラス製品は、全て古代エジプト美術館（東京都渋谷区）からの借用品である。貴重な考古遺物の分析許可をくださった同館館長の菊川匡博士に厚く御礼申し上げます。本研究の放射光実験は放射光共同利用実験（課題番号：2013G585, 2016G112）として、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーBL-4AならびにBL-9Cにおいて実施された。本研究は科学研究費補助金（若手研究：18K12566）および平成27年度東京理科大学奨励研究助成金の支援により実施された。

引用文献

- [1] A. L. Oppenheim, R. H. Brill, D. Barag, A. Saldern, *Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia*. Corning Museum of Glass, New York (1970).
- [2] P. T. Nicholson, J. Henderson: *Glass*. In: P. T. Nicholson and I. Shaw (eds) *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 195-224 (2000).
- [3] 日高遥香, 阿部善也, 菊川匡, 中井泉, 『分析化学』 **67**, 493 (2018).
- [4] 阿部善也, 『考古学ジャーナル』 **720**, 34 (2018).
- [5] I. Nakai, C. Numako, H. Hosono, K. Yamasaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 689 (1999).
- [6] 大沢真澄, 『化学教育』 **20**, 369 (1972).

(原稿受付日：2019年6月24日)

著者紹介

阿部善也 Yoshinari ABE

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 嘱託特別講師

〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3

TEL: 03-5225-3165

FAX: 03-5261-4631

e-mail: y.abe@rs.tus.ac.jp

略歴：2012年東京理科大学総合化学研究科博士課程修了、2012年東京理科大学理学部第一部嘱託助教、2016年同嘱託特別講師。博士（理学）。

最近の研究：可搬型分析装置の開発およびオンサイト分析への応用、放射光X線技術の高度化と文化財・美術絵画への応用、福島第一原発事故由来の放射性物質の物理・化学的性状解明など。

趣味：骨董蒐集。