

「博物館資料」を物質文化研究の最前線へ -SPring-8をもちいたササンガラスの起源解析の成果-

四角隆二

岡山市立オリエント美術館

発表の内容

1. 博物館資料の悩ましい問題とササンガラス研究
2. SPring-8を用いた研究の目的
3. 結果と考察
4. 今後の展望



岡山市立オリエント美術館蔵



正倉院蔵白瑠璃碗

1. 博物館資料の悩ましい問題



蓋付容器
エジプト新王国第18王朝
前1401-前1363年頃



把手付壺
エジプト新王国第18王朝
前1380-前1350年頃

◎「美術品」の側面
考古学的情報欠落の問題
出土遺跡や層位、供伴遺物

◎「文化財」の側面
非破壊の原則
未来へ伝える義務

* 文理共同型研究による新しいアプローチ
「寡黙な美人」のお近づきとなって、お話を聞き出したい！

1-2. ササンガラス研究の問題



ササン朝の領域と出土ガラス



正倉院蔵白瑠璃碗²



沖ノ島出土浮出円形切子碗³

◎ ササンガラス研究の歴史的意義

- ▶ □シルクロード交易の実態を体現
→ 正倉院蔵白瑠璃碗、
沖ノ島出土浮出円形切子碗

◎ 不明確な定義と混乱

- ▶ □ササン朝(226-651年)領域内(メソポタミア／イラン地域)で製作されたガラス

- ◎ 混乱1) 資料の出自にまつわる問題
伝イラン出土資料とメソポタミア出土資料の齟齬
- ◎ 混乱2) ササンガラスそのものの問題
→ 同時代の東地中海系ガラスと類似し、器形や
装飾、製作技法だけに依拠した区別は困難

★ 製作工房址が未発掘

考古学と分析化学の共同研究が進み、
ササンガラス研究にも飛躍的な進展

1) 曾野寿彦・深井晋司編1968『デーラマンIII ハッサニ・マハレ、ガレクティの発掘』

2) 『正倉院のガラス』日本経済新聞社1965年 3) 『海の正倉院』沖ノ島』宗像大社2003年

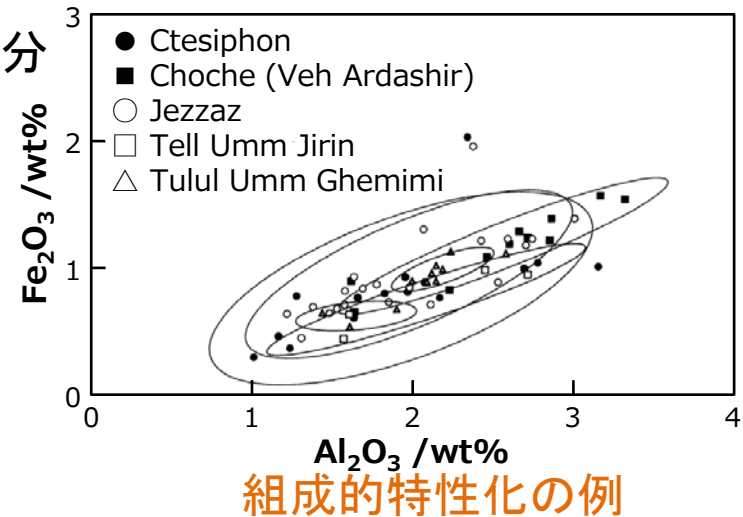
1-3. 化学的な先行研究①

古代オリエントのガラス

- ケイ酸塩ガラス: ケイ素 (Si) を主成分とする¹⁾
- ソーダ石灰ガラス: ケイ素 + アルカリ系融剤 + 石灰分

アルカリ源の違いによる2種類の組成

- ①植物灰ガラス(メソポタミア/イラン地域に分布)
植物由来のカリウムやマグネシウムを利用。
MgOとK₂Oの含有量がともに、1.5wt%を上まわる
- ②ナトロンガラス(地中海周辺地域に分布)
エジプトの涸谷「ワーディ・ナトルーン」で産出する蒸発岩「ナトロン」を利用。
MgOとK₂Oの含有量がともに、1.5wt%を下まわる



●コーニングガラス美術館(アメリカ)の Brill による先駆的研究²⁾

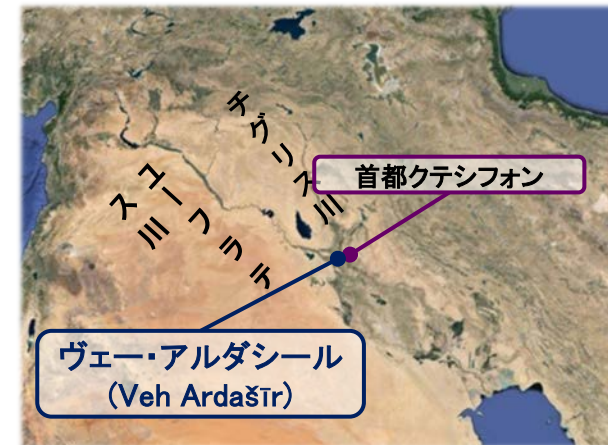
メソポタミアの遺跡採集品、コーニング所蔵のササン系ガラスについて化学組成分析
ササンガラスの化学組成の傾向を示すも、出土遺跡による違いは見いだせず

1) E. V. Sayre and R. W. Smith, *Recent Advances in Science and Technology of Materials*, 3, 1973.

2) R.H. Brill: *Chemical analyses of early glasses*, Corning (1999).

1-4. 化学的な先行研究②

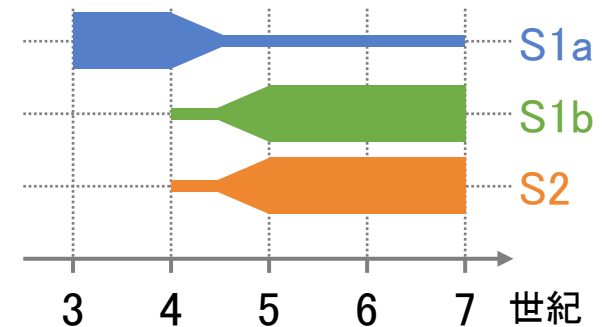
- ヴェー・アルダシール出土ガラス片の研究^{1,2)}
- 都クテシフオンの対岸、アルダシール1世の造営(226-240年)
- 出土したガラス片に対し、ICP-MSによる化学組成分析¹⁾
⇒ **3グループに分類可能**
- 層位的変遷を確認²⁾ ⇒ 同一遺跡内で時代推移を追跡



ヴェー・アルダシールの位置

グループ	ソーダ源	シリカ源
● Sasanian 1a	MgとKをほぼ同量含む植物灰	不純物を多く含む
● Sasanian 1b		不純物が少ない
● Sasanian 2	Mgに富む植物灰	高純度

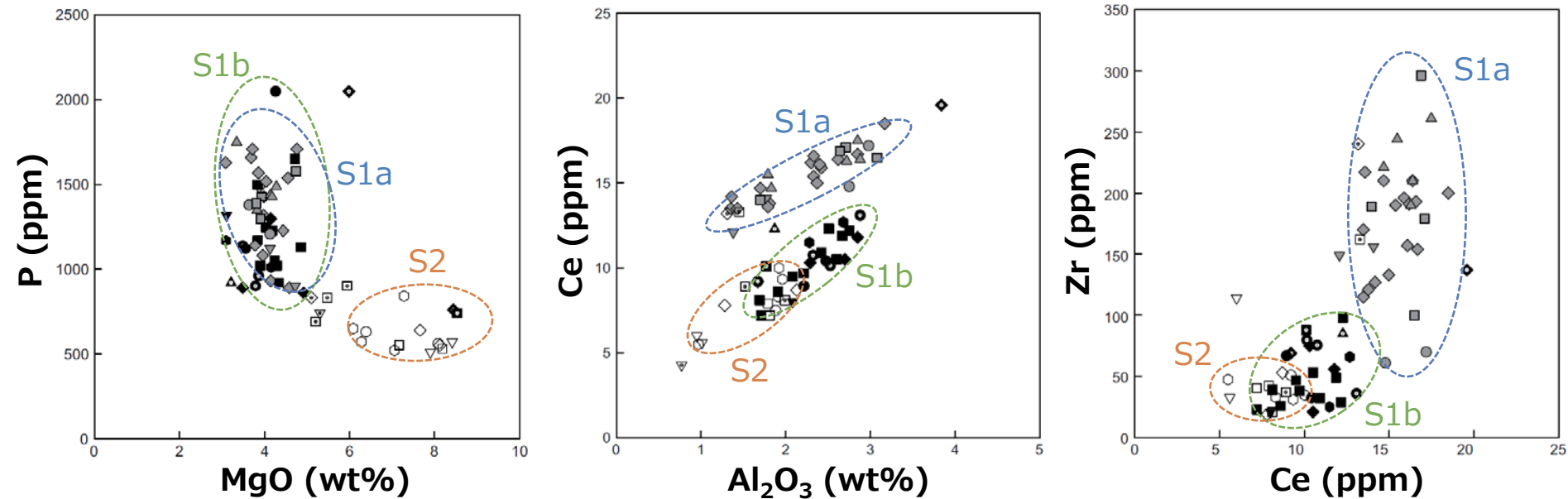
3グループの組成的特徴



3グループの流通量の推移

1) P. Mirti *et al.*: *J. Archaeol. Sci.* **36**, 1061-1069 (2009).

2) M.M. Negro Ponzi: In *Arabie orientale, Mésopotamie et Iran méridionale de l'âge du fer au début de la période islamique*, pp. 33-40, Paris (1984).



マーカーの色 灰:Sasanian 1a 黒:Sasanian 1b 白:Sasanian 2

Veh Ardashir出土ガラスのICP-MSによる組成的特性化^{1,2)}

- ◆ 先行研究^{1,2)}によれば, 「Sasanian 1aは全ての希土類, Zr, Hfが他のタイプより多い」
⇒ 主にCeにより特性化
- ◆ 希土類元素はAlと有意な相関 ⇒ 融剤 (植物灰) ではなくシリカ源中の不純物に由来か
- ◆ Mgに富むSasanian 2は他タイプに比べてPが少ないという特徴も
⇒ P濃度 0.1 wt%オーダー & P-K線のすぐそばにSi-K線があるため 定量は不可

サーサーン・ガラス研究
に化学組成分析が有用

その一方で…

分析資料は破片のみ ⇒ 器形・装飾の対応は不明

1) P. Mirti et al.: *Archaeometry*, **50**, 429-4502 (2008). 2) P. Mirti et al.: *Journal of Archaeological Science*, **36**, 1061-1069 (2009).

1-4. 文化財への応用と問題点

化学組成分析から未発掘の製作工房址にせまる

- ◎ 重元素:原料の種類・採取地を強く反映→起源分析に有効
同時代のローマガラスと比べ、情報の少ないササンガラス研究への貢献が期待
- ◎ ごく微量(ppm以下)の重元素検出→高感度な分析手法が必要
- ◎ レーザーアブレーションICP質量分析(LA-ICP-MS)の普及

X線を照射

分光部で
検出

蛍光X線が発生



蛍光X線分析法 (XRF)

○ 非破壊・非接触分析

□ 微量重元素分析に不向き

風化の影響を無視できない

レーザーを照射

ICP-MSへ
導入

微粒子が飛散



LA-ICP-MS

○ 高感度分析 (ppm以下)

□ 微破壊分析 (数mg~)

資料への影響は避けたい

2.SPring-8を用いた研究の目的

◎ヴェー・アルダシール出土ガラス研究の成果

- ▶□ 組成グループの存在と時間的推移が明らかに
→分析資料の大半は型式学的特徴の乏しい破片。考古学研究への応用は困難

◎岡山市立オリエント美術館所蔵ササンガラス分析

- ▶□ 豊富なレパートリー: ササンガラスの器種をほぼ網羅
- ▶□ 比較的明確な出自: 1960年代に考古学者とともにテヘランにて蒐集
→器形と組成分析の対応関係の解明に期待



非破壊分析の留意点: 風化の影響

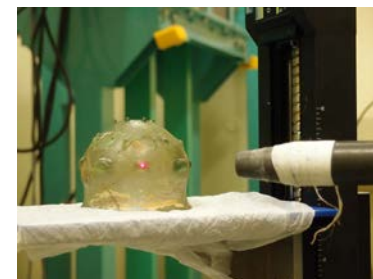
アルカリ源に起源する軽元素の組成は著しい変化 / 重元素の組成は影響少ない

高エネルギー放射光蛍光X線分析 HE-SR-XRF

すべての重元素を検出可能¹⁾

完全非破壊・非接触

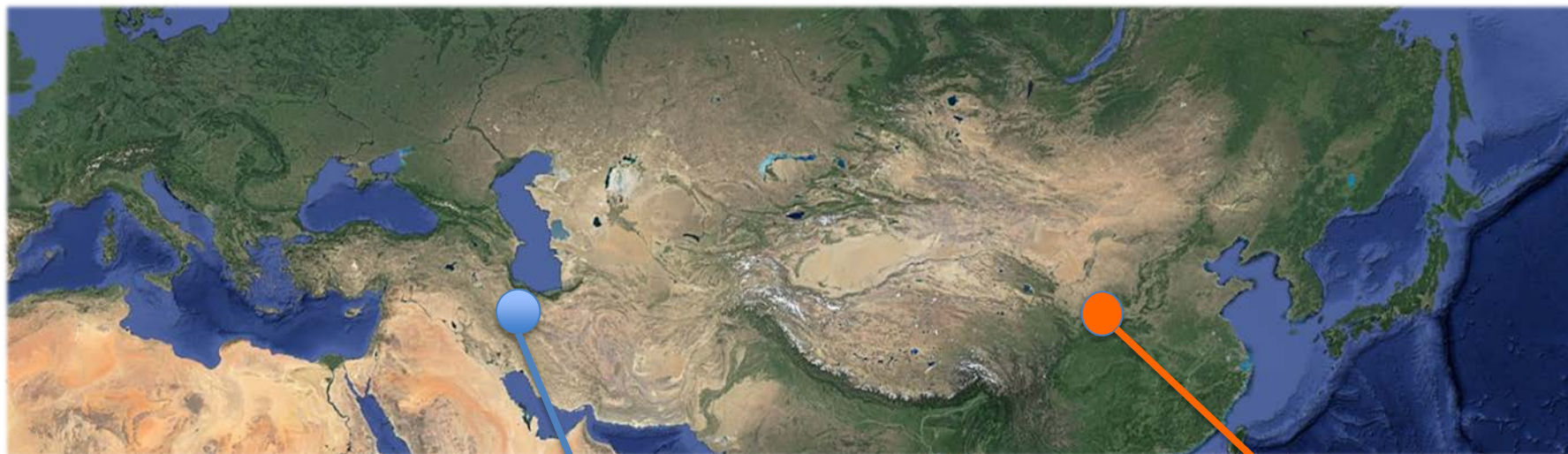
多くの文化財での応用事例²⁻⁴⁾、近年では定量も実現³⁾



1) I. Nakai: In *X-ray Spectrometry: Recent Technological Advances* (K. Tsuji, J. Injuk & R.V. Grieken eds.), John Wiley & Sons, pp. 355-372 (2004). 2) [SPring-8を使った古代美術品分析 ササンガラスの起源解明に期待] SPring-8ウェブサイト, 2013年12月18日付プレスリリース. 3) 阿部善也 ほか: 『X線分析の進歩』 45, 251-268 (2014). 4) 河野 由布子 ほか: 『X線分析の進歩』 44, 197-205 (2013). 5) 前田 一誠 ほか: 『分析化学』 39, 171-193

2-1. 分析資料の選択

- 先行研究で示された組成タイプの変遷を参考に、型式学的見地から組成タイプが異なると予想される2種類のササンガラスを中心に全17点を選択



突起装飾碗

3世紀後半～4世紀初頭



予想: 重元素が豊富



ハッサニ・マハレ7号墓
『デーラマン』3 Pl.LXX-1より

円形装飾切子碗

(推定: 6～7世紀)

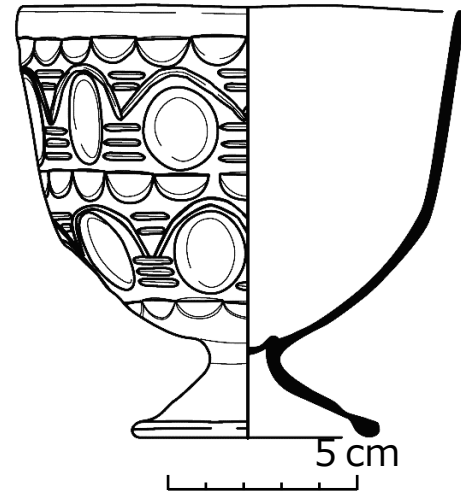
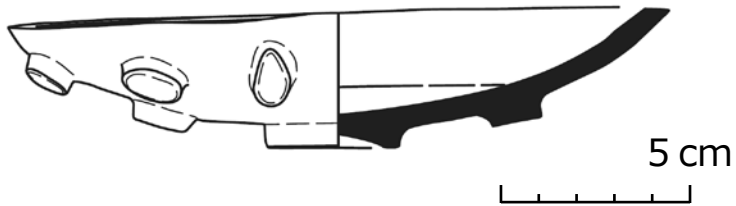
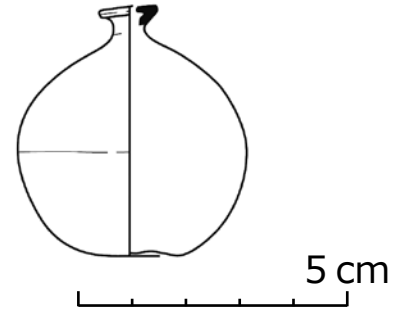
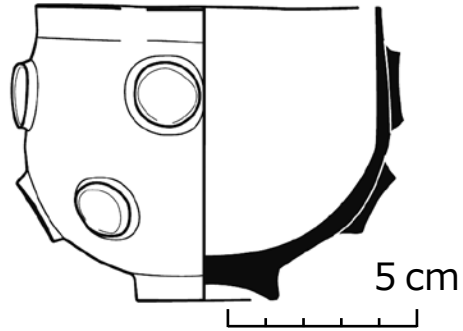
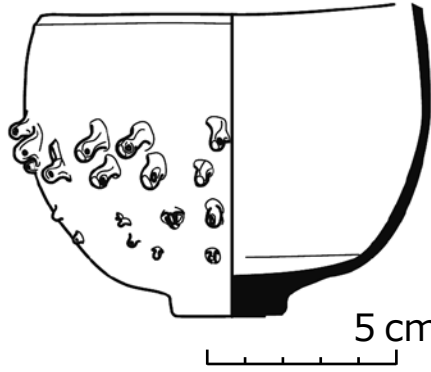


予想: 重元素が少ない



王士良墓(583年葬)

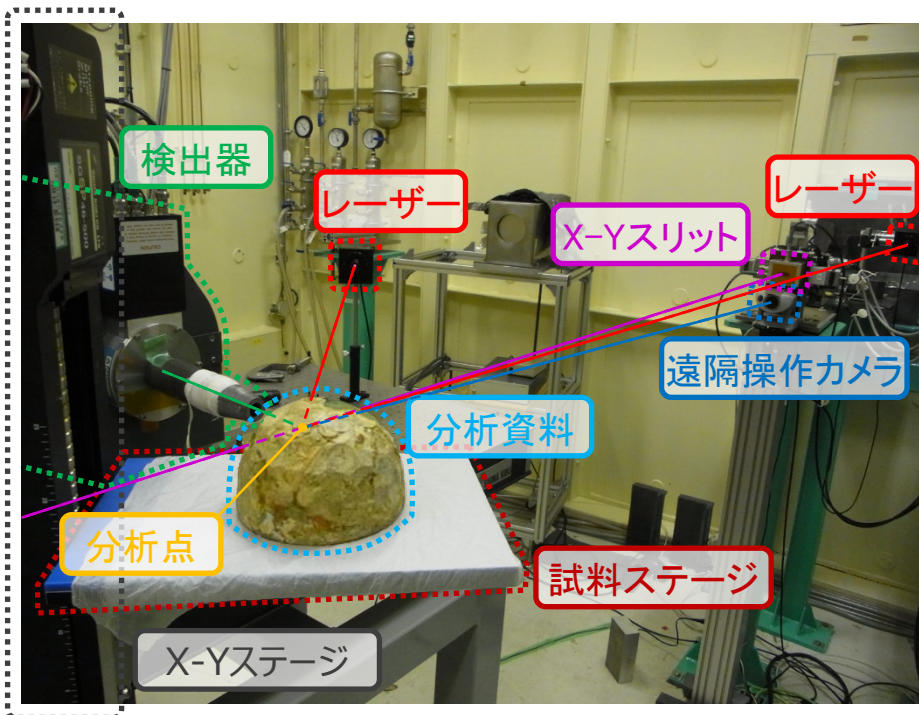
『中国 美の十字路展』図録
2005年 図118より



2-2.分析

SPring-8 BL08Wにおける高エネルギー放射光蛍光X線分析

- ◆ 蛍光X線分析: 対象にX線を照射し, 発生する蛍光X線を検出して化学組成を非破壊分析
⇒ 116 keVという高いエネルギーのX線を励起源として用いることで、重元素を高感度に分析
- ◆ ごく微量 (1 ppm以下) で含まれる重元素を精度よく分析するため, 1点あたり1800秒の測定
- ◆ 鑑識科学応用のために開発¹⁾され, 現在では日本全国の土砂の重元素データベース構築に利用²⁾



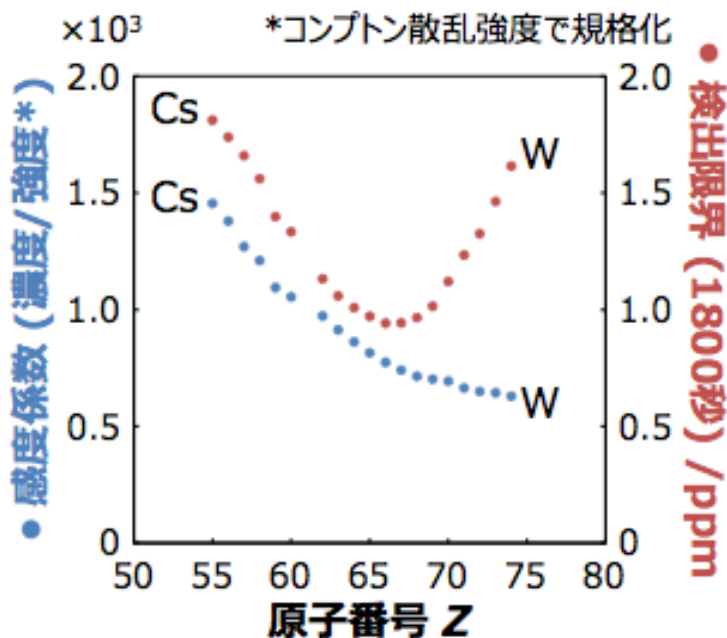
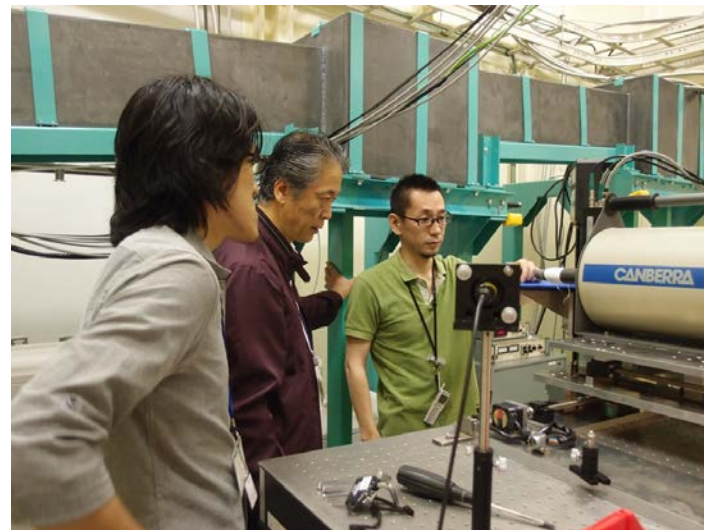
測定条件	
光源	楢円ウィグラー
励起エネルギー	116 keV
モノクロータ	Si (400)
ビームサイズ	縦横0.5 mm
検出器	Ge-SSD
測定時間	1800秒 (live time)

1) I. Nakai et al.: *Proceedings of 16th Meeting of International Association of Forensic Sciences*, 29-34 (2002).

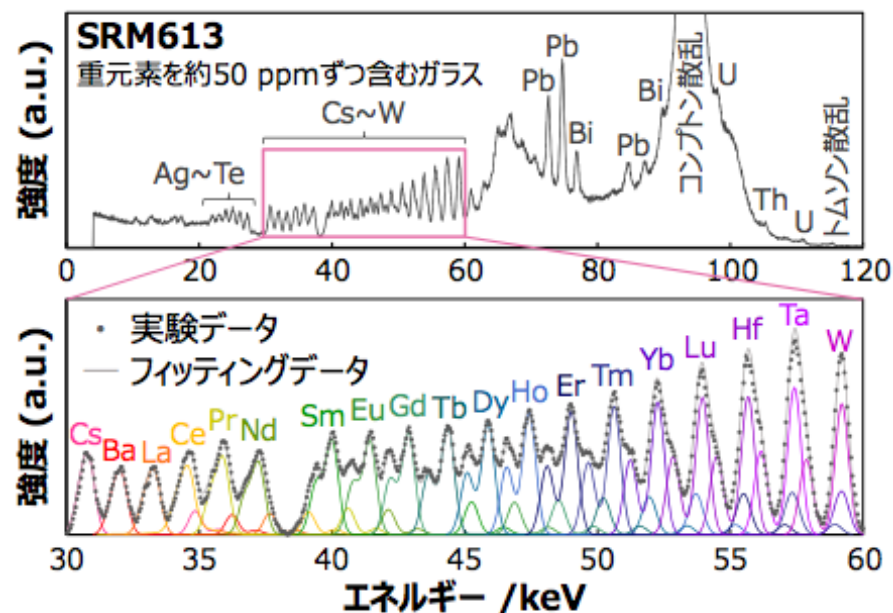
2) W.S.K. Bong et al.: *Forensic Science International*, **220**, 33-49 (2012).

◎ 定量方法

- ▶ □ CsからWまでの19元素のピーク強度を計算
- ▶ □ ガラス認証標準物質(NIST SRM613)を用い、感度係数(強度⇒濃度)を算出
- ▶ □ 主成分・副成分元素は過半型XRFで定量



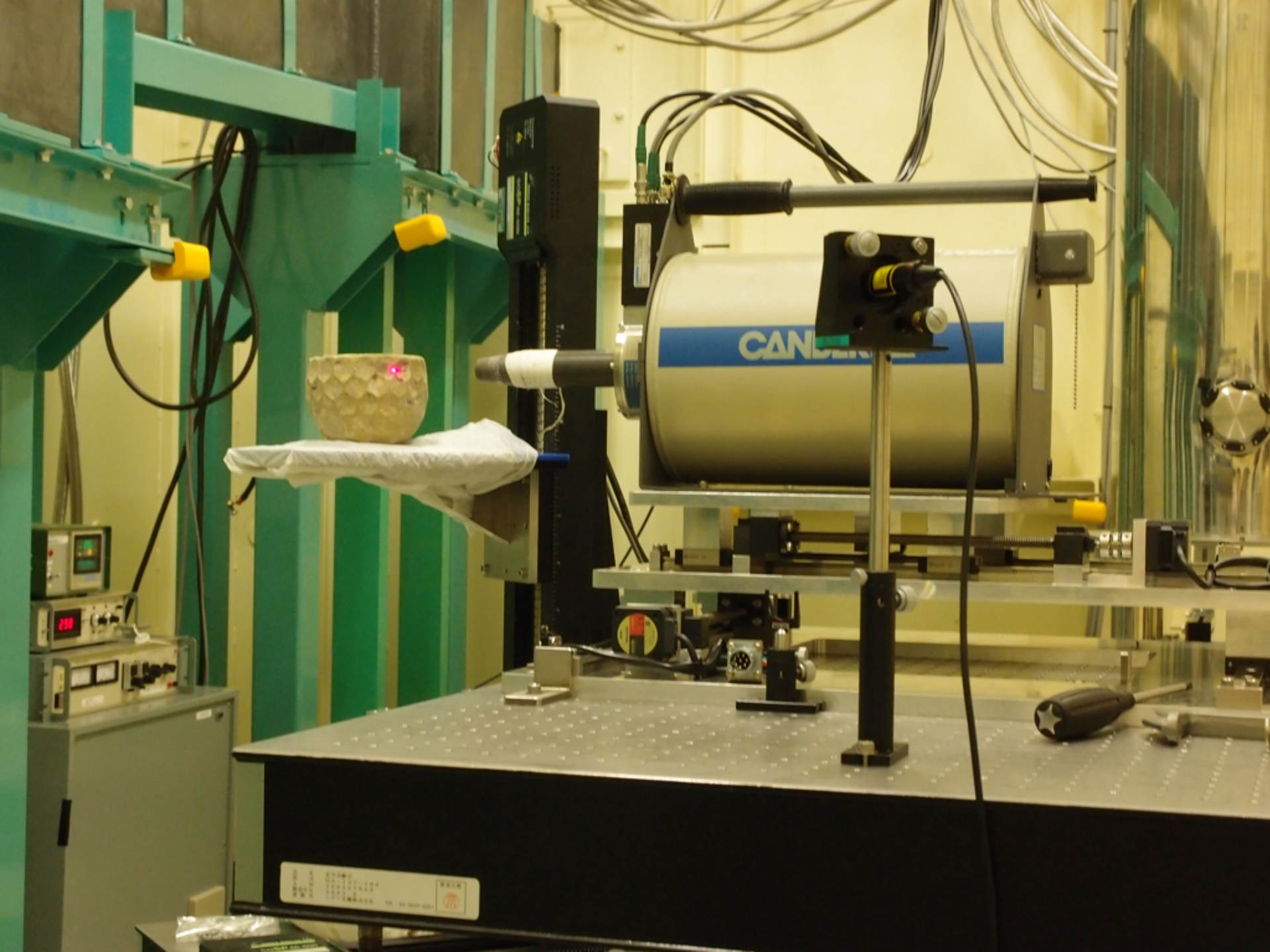
感度係数および検出限界

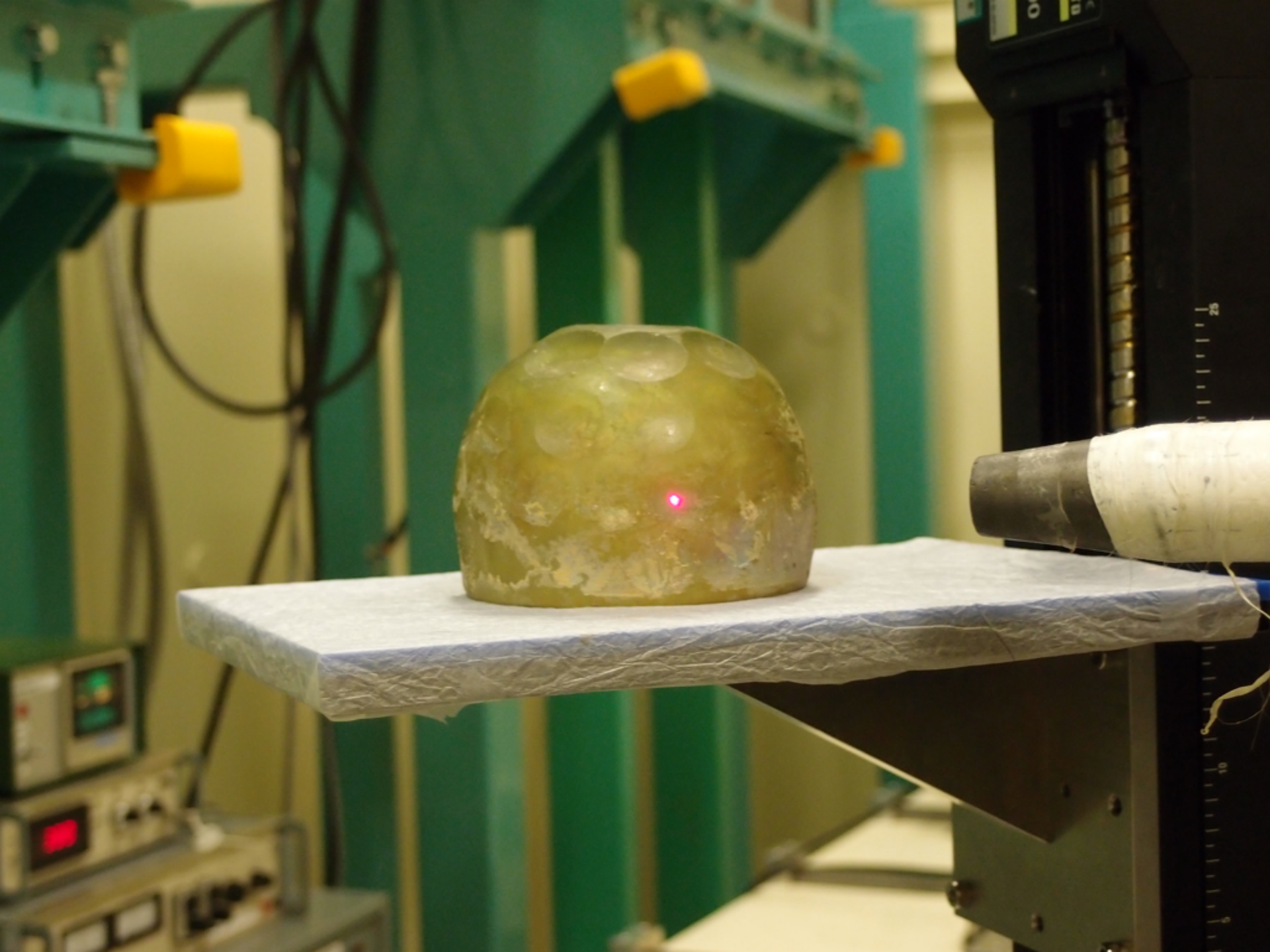


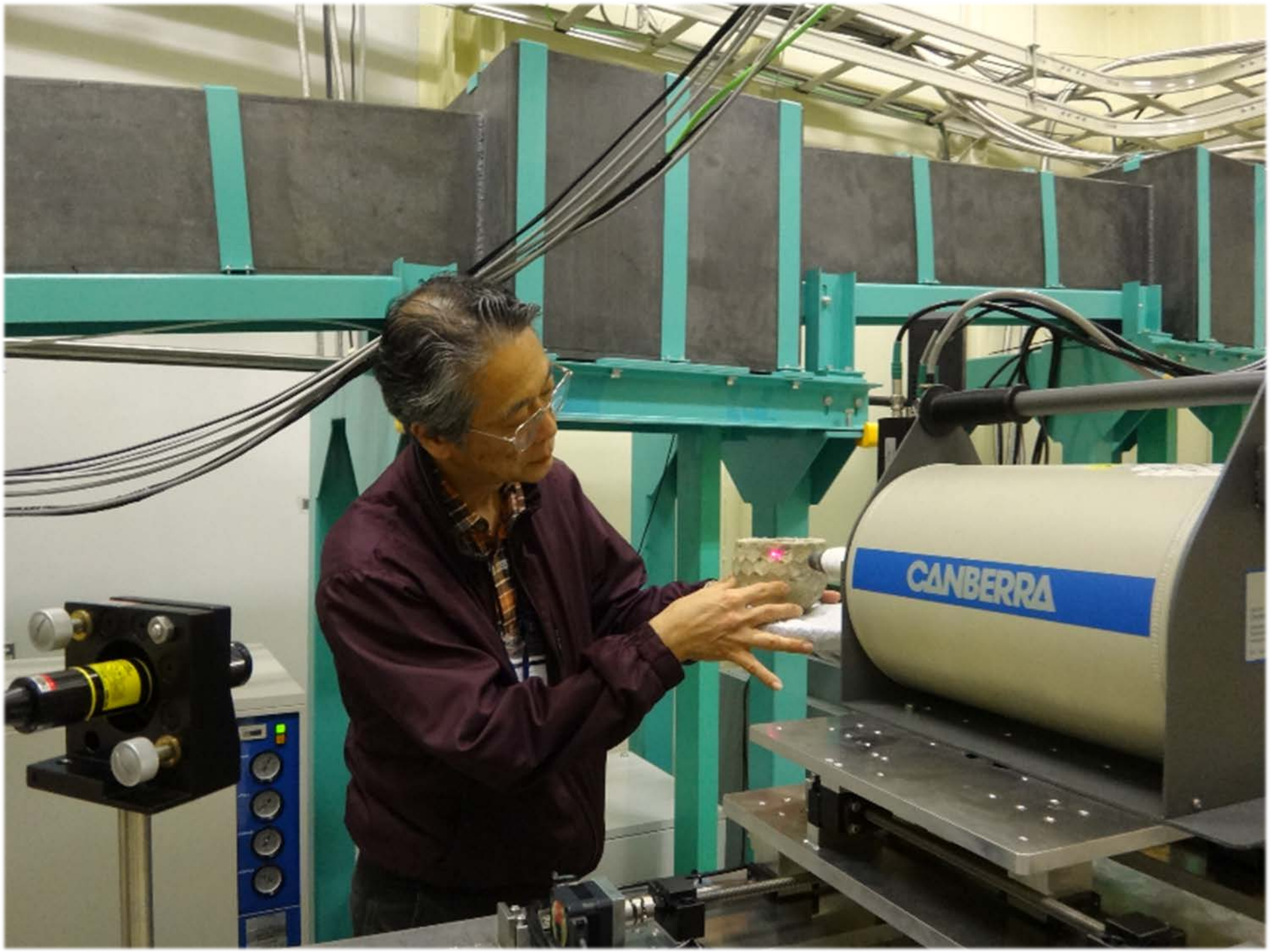
SRM613のHE-SR-XRFスペクトルおよび解析結果

1) I. Nakai et al.: *Proceedings of 16th Meeting of International Association of Forensic Sciences*, 29–34 (2002).

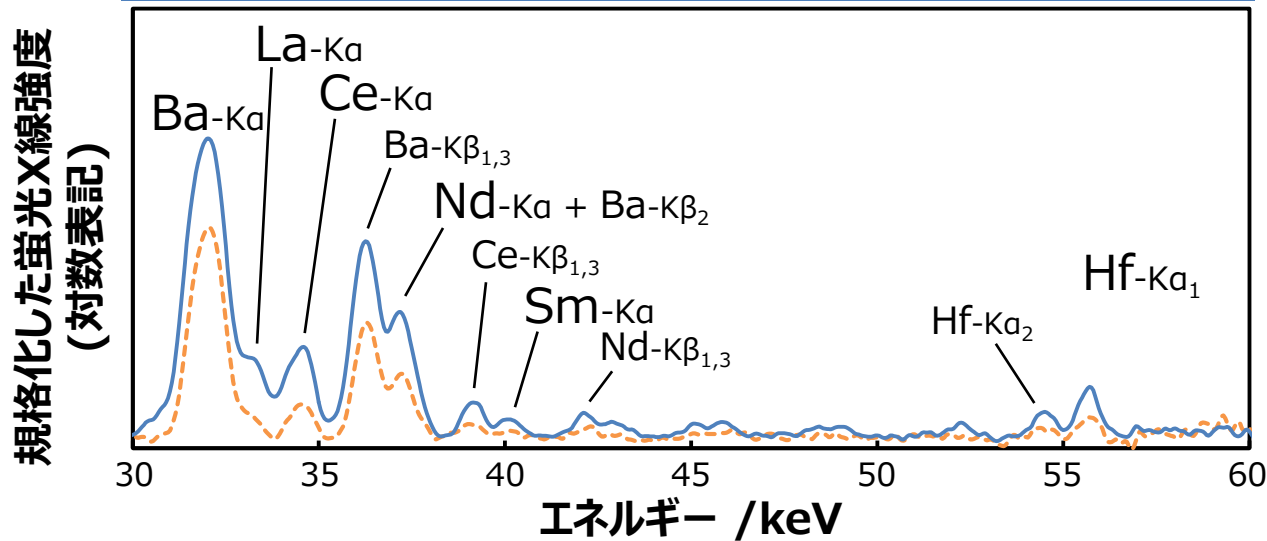
2) W.S.K. Bong et al.: *Forensic Science International*, **220**, 33–49 (2012).







3. 結果と考察



2種類のササンガラス容器の HE-SR-XRF スペクトル比較

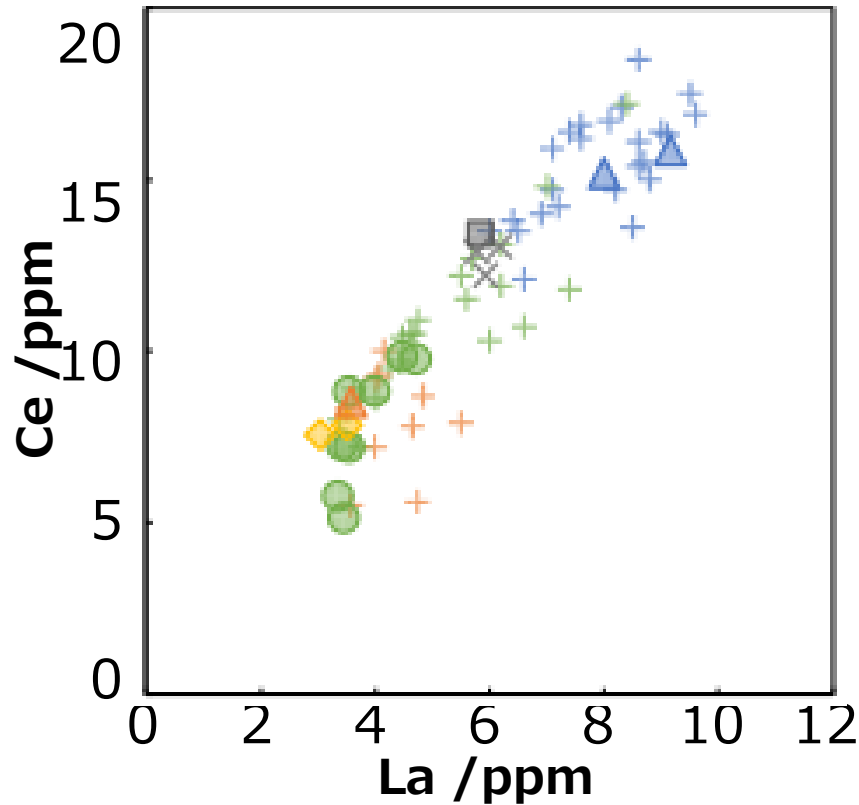
— 突起装飾碗
(3世紀後半～4世紀初頭)

… 円形装飾切子碗
(6～7世紀)

- ◆ ごく微量 (1～10 ppm) の希土類 などの重元素を検出できた
- ◆ 検出されたピークの強度を比較すると、**円形切子装飾碗** に比べ**突起装飾碗** の方が多くの重元素を含む

グループ	ソーダ源	シリカ源
● Sasanian 1a	MgとKをほぼ同量含む植物灰	不純物を多い
● Sasanian 1b		不純物が少ない
● Sasanian 2	Mgに富む植物灰	高純度

◎HE-SR-XRFによる組成特性化



La vs. Ceプロット

ヴェー・アルダシール出土

- 1) + S1a (初期) 24点
- + S1b (中後期) 21点
- + S2 (中後期) 9点

破片

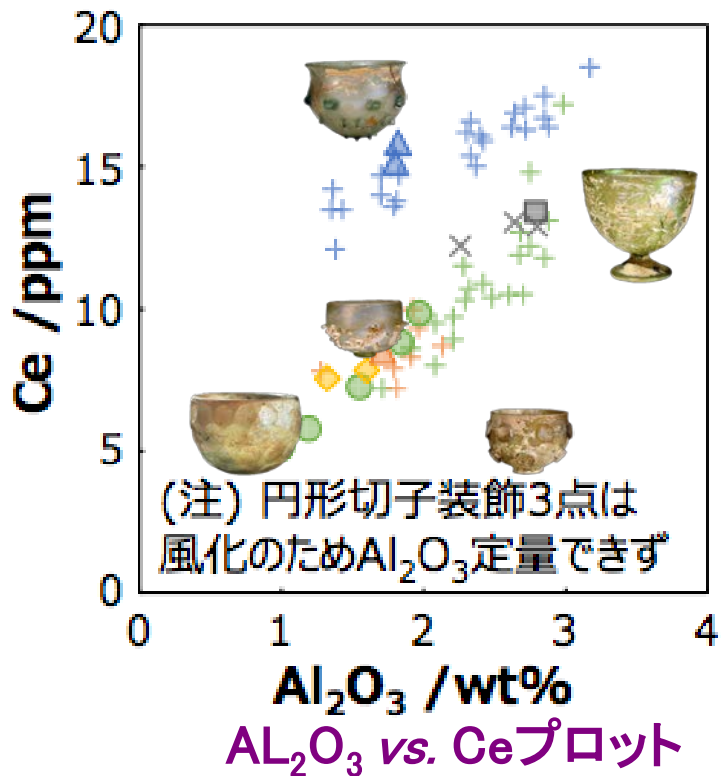
本研究 (非破壊)

- 円形切子 8点
- ◆ 浮出切子 2点
- ▲ 突起 (薄) 2点
- ▲ 突起 (厚) 1点
- アーケード状文 1点
- × 壺 3点



- ◆ HE-SR-XRF定量値は, ICP-MSの分析値とよく対応
⇒ 非破壊・非接触で微量重元素の定量
- ◆ 本法の検出限界 (1~2 ppm) でも十分に特性化可能

◎主成分/副成分の定量値との対応



装飾技法	型式学的所見	組成グループ
突起 (薄)	初期 (3~4世紀)	S1a (初期)
突起 (厚)	出土例なし	S2 (中後期)
無文/型吹壺	3~7世紀	S1b (中後期)
アーケード状文	出土例なし	S1b (中後期)
円形切子	後期 (6世紀)	S2 (中後期)
浮出切子	後期 (6世紀)	S2 (中後期)

主/副成分の定量値とも対応

▶ □ 微量重元素と主/副成分の双方を用いることで明確に

▶ □ 風化の著しい資料の場合にも重元素組成のみで特性化可能



SPring-8を用いた研究のまとめ

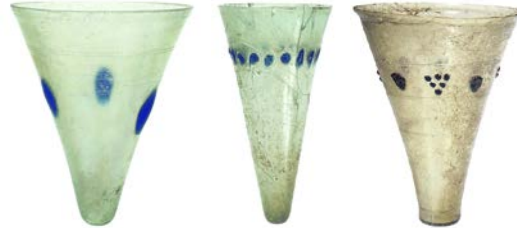
- ▶ □ 型式学的見解を支持 (突起装飾は古く、彫刻的カットの容器は新しい)
- ▶ □ 円形切子装飾は全て同グループ
⇒ 化学的に **単一的な起源** の可能性

4. 今後の展望

1. 分析資料の増加、拡大



切子括碗
(紀元前後)



紺色斑点文ランプ
(4~5世紀・東地中海/エジプト)

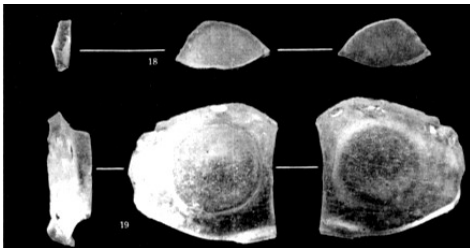


紺色斑点文切子裝飾碗
(4~5世紀・東地中海)

伝イラン出土資料のうち、化学組成分析によってローマ/ビザンツ・ガラスであることが判明した資料

2. 我が国出土の「ササンガラス」資料の分析

⇒化学組成的にもササンガラスであることの確認と製作年代の推定



沖ノ島7号岩陰祭祀出土ガラス片



上賀茂神社採集ガラス片