

# 沖ノ島祭祀遺跡出土ガラス製玉類の起源

## および流通に関する考察

村串まどか・加藤千里・阿部善也

### 1. はじめに

#### 1.1 沖ノ島とガラス製玉類

九州本土から約60キロメートル離れた、玄界灘に浮かぶ周囲4キロメートルの島・沖ノ島には、23カ所の祭祀遺跡が存在する。祭祀遺跡から出土した8万点もの宝物はすべて国宝に指定され、宗像大社に所蔵されている。沖ノ島では航海安全と国家安寧を願う祭祀が長きにわたって行われ、その中で祭祀の形態も変化してきた。島内の23カ所の祭祀遺跡には、岩上祭祀（4世紀後半から5世紀）、岩陰祭祀（5世紀後半から7世紀）、半岩陰・半露天祭祀（7世紀後半から8世紀前半）、露天祭祀（8世紀から9世紀）という4つの祭祀形態の変遷がみられる。祭祀遺跡からは、青銅鏡、金銅製歩揺付雲珠、金製指輪、金銅製龍頭、奈良三彩小壺などに加え、カットグラス碗片、ガラス製切子玉、多数のガラス製玉類が出土している。本稿で論じるガラス製玉類は、岩上祭祀段階の16号、17号、18号、19号、21号遺跡および岩陰祭祀段階の4号、6号、7号、8号、23号遺跡から出土している。本誌掲載の福嶋による別稿にて明記されているように、これらの祭祀遺跡から出土したガラス製玉類は4,000点を超える（宗像神社復興期成会1958、宗像神社復興期成会1961、第三次沖ノ島学術調査隊1979）。

沖ノ島のガラス製品については、『沖ノ島 宗像神社沖津宮祭祀遺跡』（1958年）にて嶺・仙波による材質調査が報告されている（嶺・仙波1958）。ここでは7号遺跡および8号遺跡から出土したガラス製玉類を対象に、比重・屈折率測定と分光定性分析・比色定量分析を行った結果が報告され、ガラス製玉類の材質とガラスの着色について言及されている。まずガラスの材質については、「アルカリ含有量は17~26%」「ソーダ石灰珪酸塩ガラスと大差なく、酸化鉛を余り大量に含まないガラスであると考えられる」としており、アルカリケイ酸塩ガラスであることを示している。また、着色については「分析結果のみから着色成分を確実に知ることは困難で推定の域を脱しがたい」として推定される着色要因について言及している。その内容は、

黄色不透明 カドミウムCd

青色透明 銅Cu、コバルトCoおよび鉄Fe

紺色透明 銅Cu、鉄Feなどによる着色、マンガンMnとニッケルNiを付加

緑色不透明 主として銅Cu、鉄Fe

橙色乃至褐色 銅Cu、スズSnが強く現れて、酸化銅が一部亜酸化錫によって還元された銅アベンチュリン（Copper Avenchurine）系統の色

と推定されている。このように沖ノ島のガラス製品（カットグラス碗片、ガラス製切子玉、ガラス製玉類）は、島内の本格的な調査が行われた当初から注目された資料<sup>(1)</sup>であり、嶺・

仙波の先行研究は沖ノ島出土のガラス製品に関わる重要な研究であるといえる。

## 1.2 古代日本列島でみられるガラスの化学組成と変遷

古代ガラスはその化学組成から複数の種類に分類される。この化学組成的な違いは、ガラスの生産に用いられた原料の違いが反映されたものである。研究者によってガラスの組成的な分類は異なるが、弥生時代から古墳時代の日本列島でみられるガラスはアルカリケイ酸塩ガラスと鉛ケイ酸塩ガラスに大きく分けられる。アルカリケイ酸塩ガラスには、カリガラス (m-K-Ca-Al、m-K-Al :  $K_2O-SiO_2$ )、ソーダ石灰ガラス (m-Na-Ca、v-Na-Ca :  $Na_2O-CaO-SiO_2$ )、ソーダ石灰ガラスに比べてアルミニウムを多く含むアルミナソーダ石灰ガラス (m-Na-Al :  $Na_2O-Al_2O_3-CaO-SiO_2$ ) が知られる。鉛ケイ酸塩ガラスには、鉛ガラス ( $PbO-SiO_2$ ) と鉛バリウムガラス ( $PbO-BaO-SiO_2$ ) が知られる (肥塚ら2010)。

カリガラスはカリ硝石を融剤とし、カリウムを多く含むガラスである (Lankton and Dussubieux 2006、Liu *et al.* 2013、Dussubieux 2016)。日本でみられるカリガラスには、①南アジアで一次生産<sup>(2)</sup>されたものと②中国南部から北ベトナムで一次生産されたものの2種類が知られる。ソーダ石灰ガラスはソーダを融剤とし、ナトリウムやカルシウムを多く含むガラスである。融剤に用いた物質によって区別され、ナトロン (主成分は炭酸ナトリウム十水和物  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ) と呼ばれる鉱物を用いて作られた“ナトロンガラス (m-Na-Ca)”と、植物の灰を用いた“植物灰ガラス (v-Na-Ca)”がある。ナトロンガラスは主に地中海沿岸地域で、植物灰ガラスは西アジアや中央アジアで一次生産されたものと考えられている。アルミナソーダ石灰ガラスはアルミニウムを多く含む原料を用いて作られたガラスで

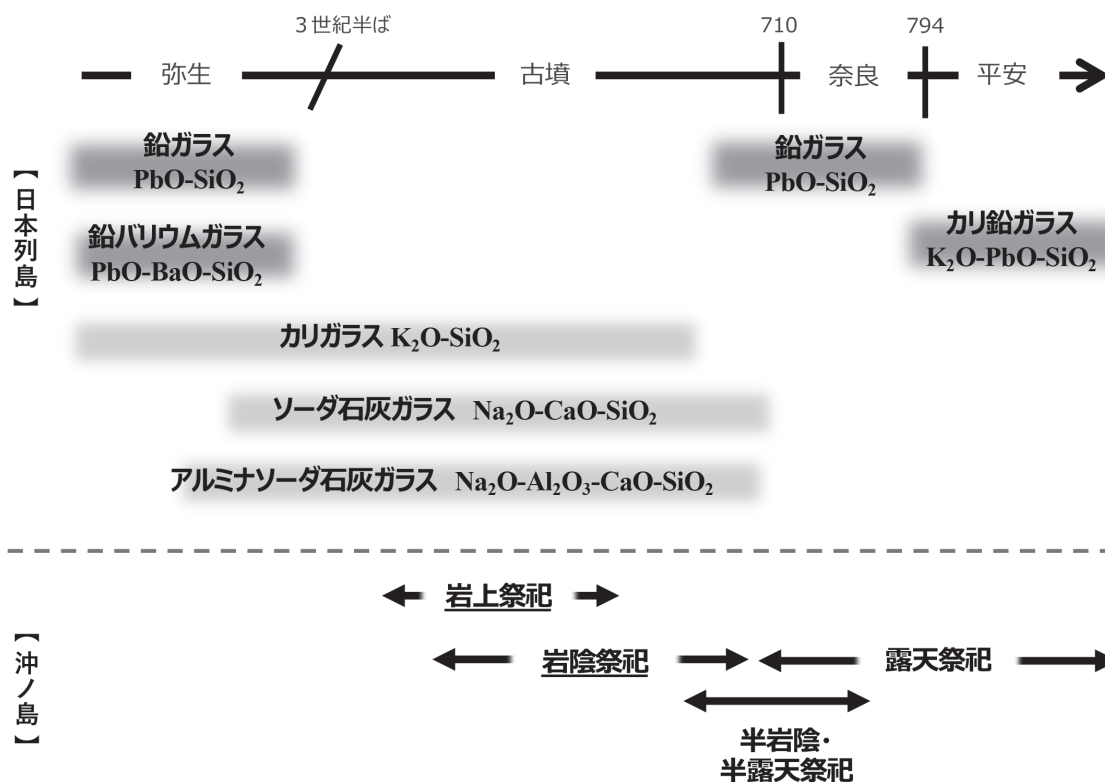


図1 列島におけるガラスの組成変遷と沖ノ島における祭祀形態の変遷

あり（例：Dussubieux *et al.* 2010）、南アジアや東南アジアで一次生産されたガラスである。近年、日本でみられるソーダ石灰ガラスの中には、化学組成的な差異から南アジアや東南アジアで生産された可能性が検討されているものもある（Oga and Tamura 2013、大賀・田村2016）。

日本列島にはじめてガラスが出現するのは、弥生時代前期末から中期初頭の北部九州である。この時期のガラスには鉛ガラス（ $\text{PbO-SiO}_2$ ）や鉛バリウムガラス（ $\text{PbO-BaO-SiO}_2$ ）、カリガラス（ $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ ）がみられる。弥生時代後期以降には、アルミナソーダ石灰ガラス（ $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ ）やソーダ石灰ガラス（ $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ ）が列島内に流通し始めるようになる。この時期に流通していたガラス玉は、列島外で一次生産されていたものである。列島内でもガラスを再熔融して鋳型などで玉製品を製作すること（二次生産）は行われていたが、7世紀後半になると奈良県飛鳥池遺跡が成立し、鉛ガラスの一次生産が開始される（例：藤田1994、田中2007、大賀2010）。

図1に列島内のガラスの組成変遷と沖ノ島の祭祀段階を示す。地域によってどのようなガラスがどのように普及していったかは異なるが、弥生時代の遺跡ではカリガラスが大半を占め、古墳時代以降ではアルミナソーダ石灰ガラスやソーダ石灰ガラスが多くなる傾向は、筆者らのこれまでの調査を含め、複数の先行研究で認識されている（例：白瀧ら2012、松崎ら2012・2013、柳瀬ら2014、澤村ら2015、村申ら2019）。

### 1.3 本研究の目的と方針

沖ノ島祭祀遺跡から4,000点を超える膨大な数のガラス製玉類が出土しており、そのうち嶺・仙波（1958）によって、7号遺跡および8号遺跡から出土したガラス製玉類を対象とした材質的な調査がはじめて行われた。以後、半世紀以上にわたって、沖ノ島のガラス製玉類を対象とした自然科学的な調査は実施されていない。また、嶺・仙波の調査は7号・8号遺跡の出土品に限られたものであり、他の祭祀遺跡から出土したガラス製玉類の調査が行われた記録はない。それを踏まえて本研究では、7号・8号遺跡を含め、ガラス製玉類が出土したすべての遺跡の資料、さらには伝沖ノ島出土資料（伝世品）までを対象とし、沖ノ島に奉納されたガラス製玉類はどこで生産され、どのように製作されたものかを明らかにすることを目的とした。本稿では、沖ノ島に奉納されたガラス製玉類の基礎的研究として、熟覧・顕微鏡による観察と可搬型の分析装置を用いた現地での非破壊分光分析（蛍光X線分析、顕微ラマン分光分析、ファイバー型反射分光分析）によって得られた結果を報告する。

なお、本誌掲載の福嶋による別稿では、ガラス製玉類の名称について、発掘調査報告書に準拠して細分化して示しているが、本稿では勾玉、管玉を除いてすべてガラス製玉類として扱う。また、8号遺跡出土のガラス製切子玉については、本誌掲載の阿部による別稿を参照いただきたい。

## 2. 調査の方法

### 2.1 対象資料

本研究で対象とした資料は、岩上祭祀段階（16号、17号、18号、19号、21号遺跡）と岩陰祭祀段階（4号、6号、7号、8号、23号遺跡）から出土したガラス製玉類および沖ノ島出土とされている伝世品である。代表的なものを図2に示す。これらの遺跡から出土したガラス製玉類の色調は青色系（紺色、淡青色、青緑色など）、黄色、黄緑色、赤色、橙色など多彩な構成である。各遺跡の分析点数は表1に示した通りである。各遺跡50点を目安に資料を任意に選出し、現存数が50点に満たない遺跡の資料は全点測定を行った。なお、21号遺跡の資料については、17号遺跡、19号遺跡、23号遺跡の出土品も含まれる可能性がある。

### 2.2 ガラス製玉類の現地調査

本研究では現地にて、まず形態観察による製作技法の推定と化学組成分析を実施した。形態観察は熟覧と顕微鏡観察によって行い、用いた顕微鏡は（株）ハイロックス製のVCR-800である。化学組成分析には蛍光X線分析法（X-ray fluorescence analysis：XRF）を採用し、アワズテック（株）製の可搬型XRF装置100FA-IIIおよびIVを用いた。本装置には、白色X線励起モード（White X-ray mode）および単色X線励起モード（Monochromatic X-ray mode）という2種類の励起モードがある。資料1点に対して、①白色X線（40kV, 0.25mA）②白色X線（6kV, 1.50mA）③単色X線（40kV, 1.00mA）という3種類のモードで測定を行った。測定時間は各モード200秒（Live time）、測定環境は大気圧下で行った。ガラス製玉類の化学組成は検量線法により、酸化物換算濃度<sup>(3)</sup>として算出した。対象元素は、ナトリウムNa、マグネシウムMg、アルミニウムAl、ケイ素Si、カリウムK、カルシウムCa、チタンTi、マンガンMn、鉄Fe、コバルトCo、ニッケルNi、銅Cu、亜鉛Zn、ヒ素As、ルビジウムRb、ストロンチウムSr、イットリウムY、ジルコニウムZr、スズSn、アンチモンSb、バリウムBa、鉛Pbの22元素とした。装置構成や測定条件の詳細は、本誌掲載の阿部による別稿を参照いただきたい。ガラス製玉類の化学組成分析は2019年3月、2019年9月、2019年12月、2020年2月の計4回にわたって実施し、100FA-IIIで127点、100FA-IVで176点、計303点を測定した。

上記の調査に加えて、ガラス製玉類に添加された着色剤の相同定を行うために、一部資料に対して顕微ラマン分光分析法（Micro-Raman spectroscopy：MRS）およびファイバー型反射分光分析法（Fiber optic reflectance spectroscopy：FORS）という非破壊分光分析法を導入した。MRSについては、B&W TEK Inc.製の可搬型装置Miniramを用い、専用の顕微ユニットに接続して顕微倍率40倍（照射径約50 $\mu$ m）での分析を行った。本装置は785nmと532nmという2種類の波長の励起用レーザーを選択でき、黄色ガラス製玉類の分析では前者を、橙色ガラス製玉類の分析では後者を使用した。測定時間は1点あたり1000ミリ秒 $\times$ 100回とした。一方、FORSについては筆者らが東京インスツルメンツ（株）と共同で開発した可搬型の分光光度計を用い、赤色ガラス製玉類の分析を行った。装置の詳細は先行研究（赤城ら2019）を参照のこと<sup>(4)</sup>。露光時間は1点あたり150ミリ秒 $\times$ 10回とした。





図2 本研究で分析したガラス製玉類の代表的な資料写真

表1 各遺跡の分析資料点数一覧

遺跡	現存数	調査 点数	青色系	黄緑色	黄色	橙色	赤色
16号遺跡	21	21	21	-	-	-	-
18号遺跡	68	50	44	4			2
21号遺跡	1,529	50	44	1	1	-	4
4号遺跡	58	50	50	-	-	-	-
6号遺跡	6	6	6	-	-	-	-
7号遺跡	476	53	27	6	5	15	-
8号遺跡	2,064	60	49	3	6	2	-
伝沖ノ島 出土品	136	13	13	-	-	-	-
計	4,358	303	250	18	12	17	6

岩上祭祀段階
  岩陰祭祀段階

MRSとFORSの双方において、資料による散乱・反射光以外の光（測定場所の照明環境など）が検出されるのを防ぐため、測定中は装置全体を暗幕で覆う、あるいは照明を消すなどの対策を行った。

本研究では沖ノ島のガラス玉の化学組成的な特徴を明らかにすべく、まず階層クラスター分析による分類を行った。解析には統計解析ソフトウェアSPSS（IBM社製）を用いた。変数は基礎ガラスに関係する $Al_2O_3$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $Rb_2O$ 、 $SrO$ 、 $ZrO_2$ の7元素の定量値の合計から、それぞれの割合を出した数値を対数変換した値とし、個体間の距離はユークリッド平方距離、クラスター形成の方法はウォード法を採用した。

なお、非破壊XRFにより得られた303点のガラス製玉類の全定量値データと各資料の写真について、紙面の都合により、本稿ではグループ別の平均組成や代表的な資料写真の提示を行うに留める。全データについては令和3（2021）年春を目途に「世界遺産『神宿る島』宗像・沖ノ島と関連遺産群デジタルアーカイブ『MUNAKATA ARCHIVES』」での公開を予定している<sup>(5)</sup>。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ガラス製玉類の形態分類と製作技法の推定

ガラス製玉類は形態上の特徴に乏しいが、端面の有無などの形状、気泡の伸びる方向、表面の状態に「引き伸ばし」「巻き付け」「鑄造」「加熱貫入法」「連珠」など、製作技法の違いに起因する差異が認められることが指摘されている（大賀2002、福島2006）。

上記の点に着目し、本調査における対象資料を観察したところ、3つのタイプに大別された。ここではA・B・C類とし、以下にそれぞれの特徴と図3に模式図を示す。

A類は端面が明確で、管状から臼状の形態を呈する一群である。表面および孔面は平滑で、気泡は孔と平行に伸びている様子が認められる。

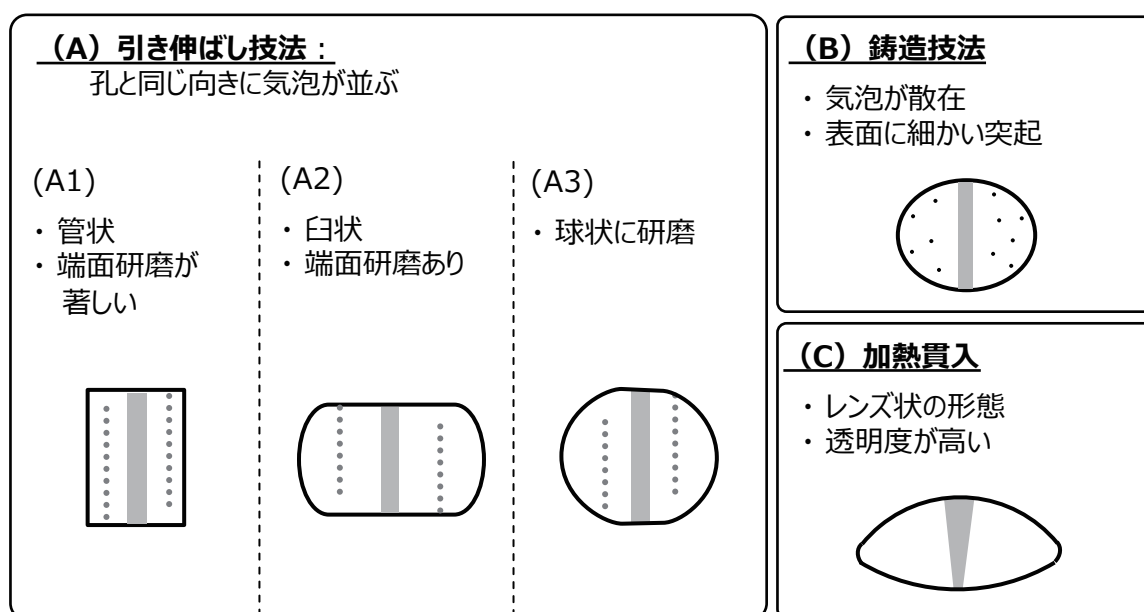


図3 ガラス製玉類の形態分類の模式図

これらの特徴から、A類に分類されたガラス製玉類は、加熱したガラス種を引き伸ばすことのできる中空の管を切り分け、切片を加熱整形および研磨整形する「引き伸ばし」技法により製作されたと推測される。「引き伸ばし」技法は大量生産が可能であり、製品は出土状況から東南アジア・南アジア・東アジアで広く流通したと考えられ、日本列島で出土するガラス玉の大半が該当する。南インドの Arikamedu 遺跡やタイの Khlong Thom 遺跡をはじめとした生産遺跡が複数確認されているため、主に南アジアや東南アジアで生産されていたと推測されている (Francis 1990、Oga and Tamura 2013、田村2015)。

さらに、A類のガラス製玉類は、端面に施された熔融、研磨などによる整形の程度に起因する形状の差異から、管状を呈するA1、臼状を呈するA2、全体に研磨をうけ、端面が小さく球状を呈するように見えるA3に細分された。これらの違いは、製作地の違いを反映している可能性も考えられる。法量については、A1、A3はばらつきがみられたが、A2は径6mmを境に二分され、とくに径4mm程度を測るものが最も多く認められた。

B類は、球状の形態を呈し、細かい気泡が内部に多く散在している様子が認められる一群である。気泡の充溢により、半透明から不透明のような印象を与える。また、これらのガラス小玉の中には、表面にガラス粒の溶け残りが突起状にみられるものが存在する。これらの特徴から、B類に分類されたガラス製玉類は鑄型に粉末状のガラスを入れ、加熱する「鑄造」によるものであると考えられる。

C類は、レンズ状を呈し、上面は平滑だが、下面はクレーター状のざらつきが認められるという特徴的な形態の一群である。さらにこれらのガラス製玉類は、総じて透明度が高く、気泡が少ない。法量は、径が約6mm、高さが約3mmで概ね均一である印象を受ける。同様の形態的特徴を示すガラス玉は、岐阜県可児市に所在する前波長塚古墳出土ガラス製玉類について報告した土屋より、長塚Ⅱ類として分類されている (土屋1999)。また、このような特徴を持つガラス玉の製作技法について、大賀は、方形のガラス片を用意し、軟化させた後に浅い円形の窪みを持った型に押し付け、型上に盛り上がったガラスを押圧して成形し、中央に細い軸を差し込むという工程を推定し、「加熱貫入法」と名付けた (大賀2002)。

日本列島における出土事例は少ないが、前波長塚古墳出土品の他には、谷口古墳 (佐賀県唐津市)、新沢千塚500号墳 (奈良県橿原市)、島戸境1号墳 (千葉県山武市) のCタイプ、船来山24号墳 (岐阜県本巣市) 出土品などが類例として挙げられる。これらはいずれも古墳時代前期後半から中期初頭に年代付けられている古墳であることから、日本列島内で流通していた期間が比較的短く限定的であった可能性が考えられる (大賀2002、加藤2019)。

各資料の分類の結果は後述の表4に示す。

### 3.2 ガラス製玉類の化学組成分類

階層クラスター分析の結果から主に4つのグループに分類され、沖ノ島に奉納されたガラス製玉類は化学組成によって4種類に分けられることがわかった。図4に各グループの代表的な資料のXRFスペクトルを示す。さらに、表2に各グループの主要元素の平均化学組成と標準偏差 ( $\sigma$ ) を示す。図4および表2の平均化学組成の比較から、4つのグルー

表2 4つの組成グループの主要元素の平均値とばらつき（単位：wt%（±1σ））

グループ	分析点数	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Rb <sub>2</sub> O	SrO	ZrO <sub>2</sub>
グループ① アルミナソーダ石灰ガラス系	196	10.27 (±2.3)	2.08 (±0.64)	2.83 (±0.9)	0.60 (±0.19)	0.004 (±0.002)	0.039 (±0.01)	0.091 (±0.026)
グループ② ソーダ石灰ガラス系	48	5.13 (±1.25)	1.26 (±0.62)	5.06 (±0.94)	0.21 (±0.08)	0.001 (±0.001)	0.042 (±0.006)	0.018 (±0.007)
グループ③ カリガラス（1）系	41	4.86 (±1.09)	6.79 (±2.38)	1.62 (±0.36)	0.19 (±0.04)	0.014 (±0.004)	0.011 (±0.003)	0.008 (±0.004)
グループ④ カリガラス（2）系	18	6.58 (±1.11)	6.42 (±1.69)	0.58 (±0.16)	0.21 (±0.03)	0.047 (±0.008)	0.004 (±0.002)	0.036 (±0.007)

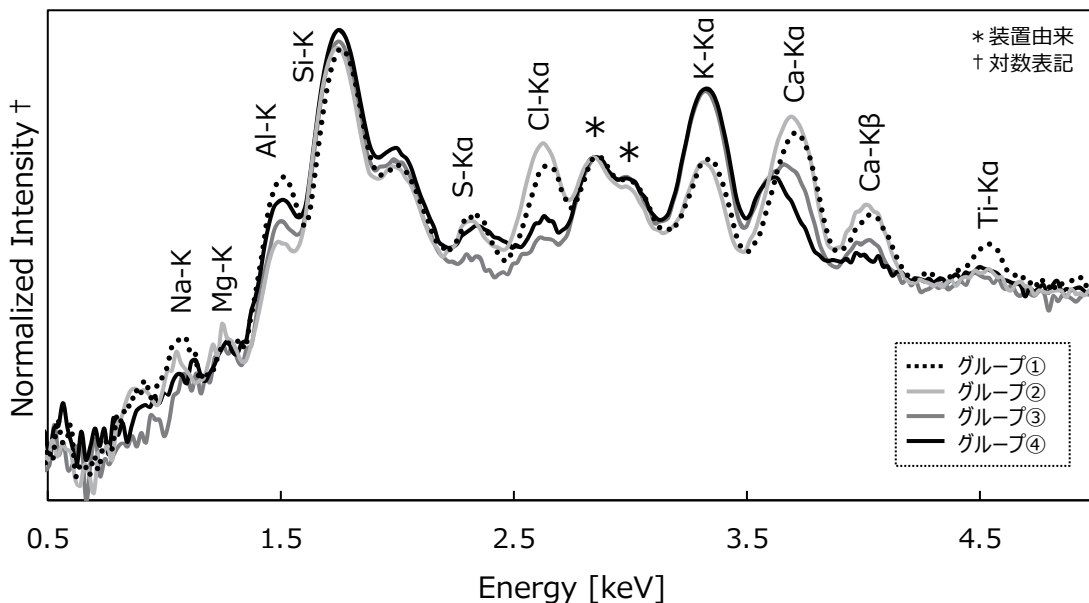


図4 4つの組成グループのガラス製玉類のXRFスペクトルの例

プの組成的な特徴が表れている。以下、1.2節に記載した既存報告と照らし合わせながら、各グループの一次生産地について言及する。

まずグループ①は、他のグループに比べてAlやZrに富む特徴がある。このような特徴を持つガラスは、アルミナソーダ石灰ガラス系(m-Na-Al : Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>)と考えられる。先述のように、この組成のガラスは南アジアや東南アジアで一次生産されたものと考えられている。このグループに分類されたガラス製玉類は青色系、黄色、黄緑色、赤色、橙色と多彩であり、3.1節に示した5種類の形態分類すべてが存在した。とくに、この種類のガラスを用い、引き伸ばし技法によって成形された単色で径が6mmを超えない小型のガラス玉の一群は「インド・パシフィックビーズ」として知られ（例：Francis 1990）、アメリカから日本に及ぶ広い範囲で見つっている。

グループ②は、CaとSrに富む特徴がある。このような組成のガラスはソーダ石灰ガラス系(m-Na-Caもしくはv-Na-Ca : Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>)、すなわち地中海沿岸地域、西アジア、中央アジアで一次生産されたと考えられるものである<sup>(6)</sup>。グループ②に分類されたガラス製玉類はすべて青色系で、形態観察から引き伸ばし技法（A類）もしくは鑄造技法（B類）



による製作であると考えられる。

グループ③とグループ④はKやRbに富み、ともにカリガラス ( $K_2O-SiO_2$ ) と考えられる。グループ③はグループ④に比べてCaを含み、グループ④はAlを多く含む。本稿ではグループ③をカリガラス (1) 系 (m-K-Ca-Al)、グループ④をカリガラス (2) 系 (m-K-Al) と称する。カリガラス (1) 系は南アジアで、カリガラス (2) 系は中国南部からベトナム北部で一次生産されたと考えられているガラスである。どちらもすべて青色系であり、形態観察から引き伸ばし技法 (A類、とくにA1もしくはA2) で製作されたものと考えられる。

また分析資料には、伝沖ノ島出土品の中に勾玉2点と管玉1点が含まれる。図2 Aに示した2点の勾玉のうち、aはグループ③/カリガラス (1) 系、bはグループ①/アルミナソーダ石灰ガラス系に分類された。また図2 Iに示した管玉はグループ①/アルミナソーダ石灰ガラス系に分類された。

なお、グループ①/アルミナソーダ石灰ガラス系およびグループ②/ソーダ石灰ガラス系における主要な融剤は $Na_2O$ 、グループ③/カリガラス (1) 系およびグループ④/カリガラス (2) 系における主要な融剤は $K_2O$ であり、本来これらの成分は10wt%以上含まれるものであるが、本研究で分析したガラス製玉類の中には10wt%未満となったものもある。よって、非破壊XRFで得られた定量値には、少なからず経年的な風化の影響が含まれると考えられる。

このように、沖ノ島祭祀遺跡より出土したガラス製玉類は、一次生産地が異なる様々な製品で構成されていたことがわかった。また、これらのガラス製玉類と同様の組成を持つガラス玉は、沖ノ島で岩上・岩陰祭祀が行われていた時期と並行する古墳時代の列島内でも出土している。

なお、化学組成から明らかになるのは、あくまでも原料からガラスを生産する、一次生産が行われた場所である。これがどこで製品化されて玉類となり、どのような経路でもたらされ沖ノ島に奉納されたのかは、今後多様な視点で考察していく必要がある。

### 3.3 ガラス製玉類の着色剤

2.1節にて先述の通り、沖ノ島祭祀遺跡のガラス製玉類の色調は青色系 (紺色、淡青色、青緑色など)、黄色、黄緑色、赤色、橙色など多彩である。ここではXRFの結果から各色調の着色要因について言及する。着色関連元素 (Mn、Fe、Co、Cu、Sn、Pb) に着目して各色調の特徴を表3<sup>(7)</sup>および図5にまとめた。表3および図5に表れるように、青色のガラス製玉類には様々な組成グループがあるが、黄色、黄緑色、赤色、橙色のガラス製玉類はグループ①/アルミナソーダ石灰ガラス系のみである。

まずCoを用いた青色 (青色I) のガラス製玉類は、4種類すべてのグループに存在した<sup>(8)</sup>。Coは、ガラス中に $Co^{2+}$ イオンの形態で存在した場合に青色着色剤として機能する。青色Iのガラス製玉類にはCoの他、Mn、Fe、Cuも共存する<sup>(9)</sup>。表3および図5を見ると、Feは3種類とも一定量含まれるが、Mnはグループ③/カリガラス (1) 系ではFeと同等量含まれるといった組成による違いがあった。なお、既存の材質調査 (嶺・仙波1958)<sup>(10)</sup>では、Niの利用が指摘されていたが、今回の分析調査では着色剤として有意な量のNiは検出されなかった。

青色系のもう一つはCuを用いたもの（青色Ⅱ）で、グループ①/アルミナソーダ石灰ガラス系、グループ②/ソーダ石灰ガラス系、グループ④/カリガラス（2）系の3種類があった。Cuはガラスにおいて様々な着色剤として機能するが、Cu<sup>2+</sup>イオンとして存在した場合には青色または緑色の着色剤として働く。表3および図5から、グループ①/アルミナソーダ石灰ガラス系に比べてグループ④/カリガラス（2）系にはSnとPbを多く含む特徴があり、

表3 着色関連元素の定量値比較（単位：wt%（±1σ））

色調	主要な着色剤	組成グループ	分析点数	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO	SnO <sub>2</sub>	PbO
青色Ⅰ	Co <sup>2+</sup>	グループ① アルミナソーダ石灰ガラス系	6	0.57 (±0.60)	1.85 (±0.51)	0.039 (±0.009)	0.185 (±0.112)	0.01 (±0.00)	0.071 (±0.038)
		グループ② ソーダ石灰ガラス系	47	0.80 (±0.69)	1.51 (±0.48)	0.060 (±0.025)	0.069 (±0.054)	0.01 (±0.01)	0.079 (±0.082)
		グループ③ カリガラス（1）系	41	1.54 (±0.42)	1.51 (±0.43)	0.051 (±0.013)	0.021 (±0.011)	0.01 (±0.00)	0.005 (±0.004)
		グループ④ カリガラス（2）系	1	1.54	2.11	0.050	0.023	n.d.	0.005
青色Ⅱ	Cu <sup>2+</sup>	グループ① アルミナソーダ石灰ガラス系	134	0.13 (±0.16)	1.67 (±0.47)	0.005 (±0.003)	0.586 (±0.351)	0.04 (±0.05)	0.127 (±0.144)
		グループ② ソーダ石灰ガラス系	1	0.05	0.80	0.008	2.067	n.d.	0.004
		グループ④ カリガラス（2）系	17	0.01 (±0.01)	0.62 (±0.10)	0.005 (±0.002)	1.22 (±0.185)	0.15 (±0.03)	0.354 (±0.090)
不透明黄色	PbSnO <sub>3</sub>	グループ① アルミナソーダ石灰ガラス系	12	0.06 (±0.01)	2.39 (±0.34)	0.009 (±0.004)	0.024 (±0.022)	0.46 (±0.16)	1.691 (±1.234)
不透明黄緑色	Cu <sup>2+</sup> +PbSnO <sub>3</sub>	グループ① アルミナソーダ石灰ガラス系	21	0.11 (±0.05)	3.05 (±0.87)	0.009 (±0.005)	0.580 (±0.291)	0.23 (±0.09)	0.895 (±0.446)
不透明赤色	金属Cu ナノコロイド	グループ① アルミナソーダ石灰ガラス系	6	0.14 (±0.06)	2.58 (±0.73)	0.006 (±0.004)	0.973 (±0.165)	0.08 (±0.06)	0.218 (±0.167)
不透明橙色	Cu <sub>2</sub> O	グループ① アルミナソーダ石灰ガラス系	17	0.07 (±0.01)	4.47 (±0.48)	0.033 (±0.020)	9.680 (±2.647)	0.23 (±0.16)	0.331 (±0.195)

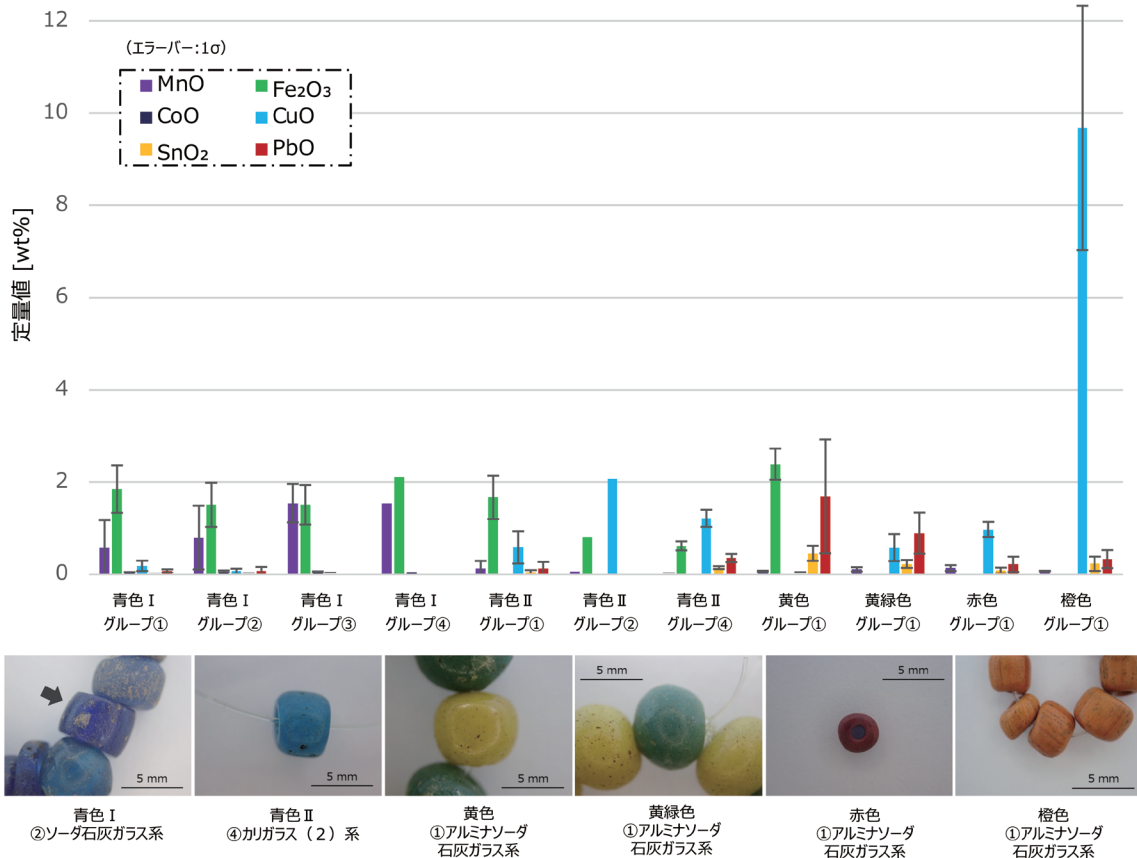


図5 着色元素含有量の色別比較と各色のガラス製玉類の写真

高濃度のSnとPbが添加されたCu合金である青銅を着色剤原料として利用したものと考えられる。一方で、前者は後者に比べてFeを多く含む、という組成グループによる違いがみられた。2種類の青色ガラス製玉類は、それぞれ組成グループによる違いが明確に表れた。

黄色のガラス製玉類については、XRFによって特徴的な量のPbとSnが検出されたため、これら2元素を含む黄色着色剤が添加されているものと考えられる。そこで、波長785nmのレーザーを励起光としたMRSによって、7号遺跡出土の黄色ガラス製玉類(8-39-2)中に散在していた直径50 $\mu$ mほどの黄色粒子を1粒子単位で分析した結果、黄色顔料であるスズ酸鉛 $\text{PbSnO}_3$ が同定された(図6参照)。この物質は1千年紀前半にガラスや陶製品の着色用に実用化された人工黄色顔料であるが、13世紀からはフレスコ画にも利用されるようになり、ルネサンス期には油彩画作品で多用された(例:Kühn 1968)。いわゆるインド・パシフィックビーズに含まれる黄色ガラス玉にもこれと同じ着色が施されており、日本列島内の古墳から出土した資料に対して同様の手法でこの黄色顔料が同定された例もある(例:白瀧ら2012)。黄緑色のガラス製玉類でも、黄色と同様にSnとPbが検出され、スズ酸鉛 $\text{PbSnO}_3$ が添加されたものと考えられる。一方で、黄緑色のガラス製玉類は、表3および図5からCuを多く含む。これは黄色顔料であるスズ酸鉛 $\text{PbSnO}_3$ に $\text{Cu}^{2+}$ イオンを組み合わせることで着色されたものである。

赤色および橙色のガラス製玉類については、いずれも高濃度のCuを含んでおり、Cuによる赤色着色技術、いわゆる「銅赤<sup>どうあか</sup>」が利用されていると考えられる。先述したように、Cuはガラス中で $\text{Cu}^{2+}$ イオンとして存在した場合には青色(または緑色)着色剤として機能するが、金属Cuのナノ粒子の状態で存在する場合、あるいは赤銅鉱(cuprite:  $\text{Cu}_2\text{O}$ )の微小な結晶の形で存在する場合には赤色着色剤として機能し、これらをまとめて銅赤と呼ぶ<sup>(11)</sup>(例:日高ら2018)。銅赤ガラス中のCuが $\text{Cu}_2\text{O}$ と金属Cuナノ粒子のどちらの形で存在するかを区別する際には様々な分析手法が用いられるが、本研究ではMRSおよびFORSを利用した。まず18号遺跡出土の赤色ガラス製玉類2点(ともに18-7-2)のFORSスペクトルを測定し、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 着色および金属Cu着色の銅赤ガラスのFORSスペクトルと比較する形で図7に示した。赤色ガラス製玉類では、波長570~650nmにかけて緩やかに吸光度が変化しており、このスペクトル形状は金属Cu着色のものときわめてよく類似していた。よって、これらは金属Cu着色の銅赤ガラスであると考えられる。一方、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 着色の銅赤ガラスの場合には、FORSだけでなく、MRSの利用も有効である。高温焼成された $\text{Cu}_2\text{O}$ は特徴的な光ルミネッセンスを示すことが知られており(Li *et al.* 2013)、これは緑色レーザーを励起光に用いたMRSにより検出することができる。7号遺跡出土の橙色ガラス製玉類(7-65-3)について、波長532nmのレーザーを励起光としたMRSを実施し、得られたラマンスペクトルを図8に示した。得られたラマンスペクトルは、参照物質として測定した $\text{Cu}_2\text{O}$ のものとよく一致し、これらのガラスが $\text{Cu}_2\text{O}$ 着色の銅赤ガラスであることが示された。インド・パシフィックビーズの着色に関する研究においても、不透明赤色の場合には金属Cu着色、不透明橙色の場合には $\text{Cu}_2\text{O}$ 着色の銅赤ガラスであることが明らかになっており(Sode *et al.* 2017)、とくに不透明赤色のものは「ムチサラ」とも呼ばれる。また、7号遺跡出土の橙色ガラス製玉類については、嶺・仙波(1958)の先行研究でもCuによる着色が指摘され

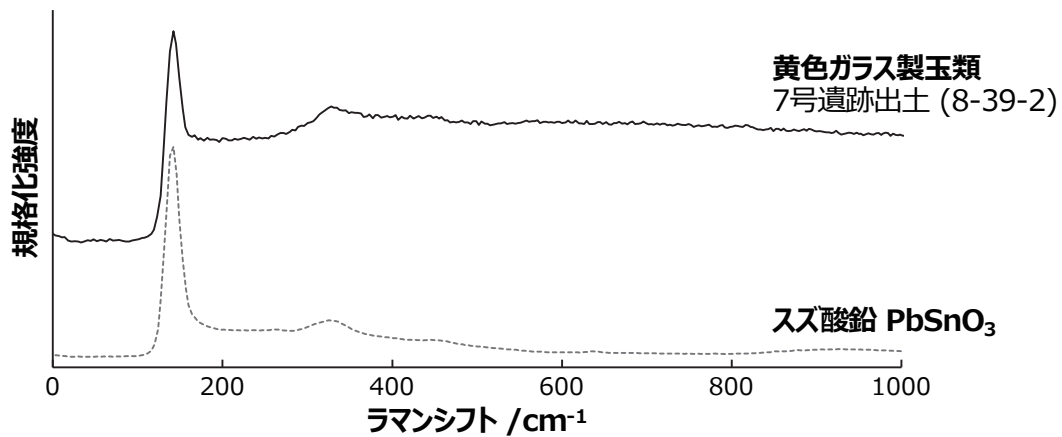


図6 黄色ガラス製玉類とスズ酸鉛 ( $\text{PbSnO}_3$ ) のMRSスペクトル比較 (励起波長 785nm)

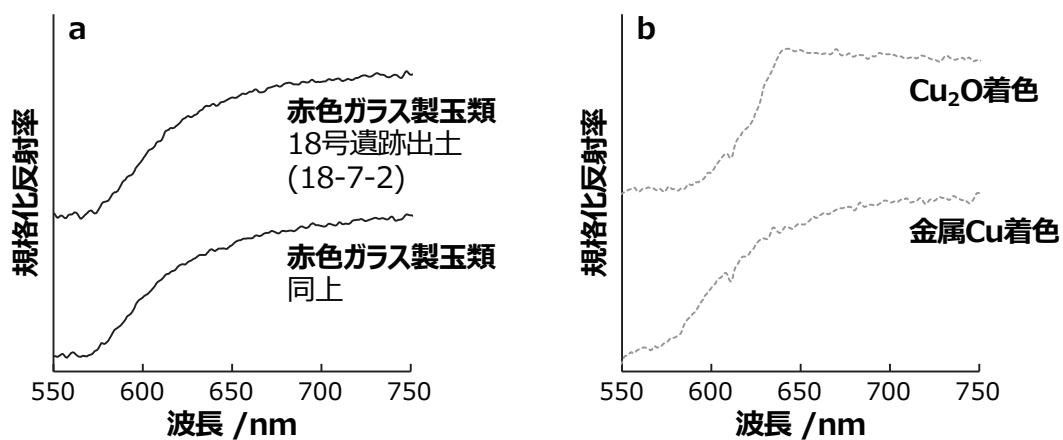


図7 FORSによる赤色ガラス製玉類の着色要因の推定  
(a) 赤色ガラス製玉類のFORSスペクトル (b) 2種類の銅赤ガラスのFORSスペクトル

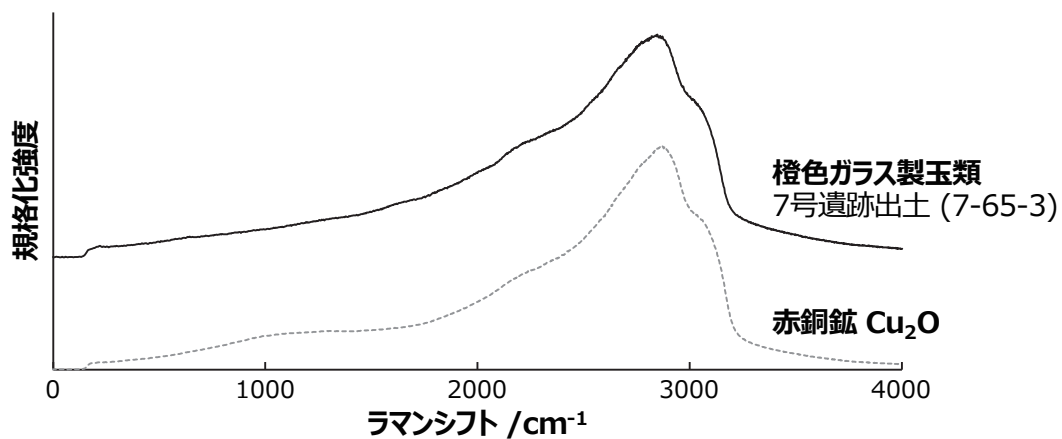


図8 橙色ガラス製玉類と赤銅鉱 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) のMRSスペクトル比較 (励起波長 532nm)

ている。

以上、沖ノ島祭祀遺跡から出土したガラス製玉類には多彩な色調があり、各色の着色剤 (要因) について本研究で明らかにすることができた。色または地域によって違いはあるが、ここで言及した着色のガラス玉は日本列島内でもみられている。



### 3.4 遺跡単位でみるガラス製玉類の特徴

3.1節および3.2節にて分類した結果を、遺跡ごとの出土状況として表4に示した。ここで示した出土状況から、唯一グループ①/アルミナソーダ石灰ガラス系はすべての祭祀遺跡からの出土資料にみられ、その中でもA2類はすべての遺跡から出土していることがわかった。このことからグループ①/アルミナソーダ石灰ガラス系のA2類は、岩上祭祀段階および岩陰祭祀段階の両祭祀段階で長期的に奉納されていたことが明らかになった。また今回対象とした遺跡のうち6号遺跡と7号遺跡以外では、特定の1種類ではなく、複数種類の組成グループが出土しており、多くは引き伸ばし技法（A1もしくはA2類）による製作である。このことから、奉納されたガラス製玉類の形態と化学組成は、祭祀段階によって異なるわけではなく、岩上祭祀から岩陰祭祀に移っても形態的かつ組成的に同様なガラス製玉類が奉納され続けたと考えられる。一方で、出土点数が少ない6号遺跡を除き、7号遺跡の資料がすべてグループ①/アルミナソーダ石灰ガラス系に限られている点は興味深い。少なくとも本研究で対象とした資料に限ってみれば、他の祭祀遺跡にはみられない7号遺跡の特徴として、他の出土遺物との関連も含めて考察を進めていく必要がある。

## 4. おわりに

本研究では、沖ノ島祭祀遺跡に奉納されたガラス製玉類303点を対象として、熟覧調査および可搬型分析装置を用いた非破壊的かつ自然科学的な現地調査を行った。両手法より、沖ノ島に奉納されたガラス製玉類は、形態（製作技法）や化学組成において多様な特徴が明らかになった。とくに化学組成的な特徴をみると、沖ノ島のガラス製玉類は様々な地域で一次生産されたガラスで構成され、これは沖ノ島でガラス製玉類を奉納する祭祀が行われていた時期と、同時期の日本列島内でみられるガラス玉と同様な組成グループであることがわかった。加えて、沖ノ島のガラス製玉類にみられた青色系、黄色、黄緑色、赤色、橙色の各色調の着色要因についても特定し、沖ノ島のガラス製玉類の自然科学的な特徴を明らかにすることができた。最終的に両手法による分類の結果を遺跡単位でまとめ、沖ノ島に奉納されたガラス製玉類の出土状況の概要が明らかになった。

本研究の調査によって、沖ノ島に奉納されたガラス製玉類の製作技法と一次生産地を明らかにすることができ、国際色豊かな奉納品が祭祀活動に用いられていた実態が明らかとなった。なお、本研究のXRFにより推定された一次生産地は、あくまで「素材」としてのガラスが作られた場所である。この結果は各地域から古代の日本列島、さらには沖ノ島にまでガラス製玉類が直接的にもたらされたことを意味するものではない。今後、二次生産地や経由地と目される地域のガラス製品との詳細な比較、あるいは他の出土遺物と関連付けた評価を行うことで、これらのガラス製玉類がいつどこで作られ、どのような過程を経て日本列島に伝来し、沖ノ島に奉納されたのかが明らかになることを期待したい。

（村串まどか・筑波大学人文社会系、加藤千里、阿部善也・東京電機大学工学研究科）

表 4 各遺跡における組成グループ別および形態別の出土状況

遺跡	グループ① アルミナソーダ石灰ガラス系			グループ② ソーダ石灰ガラス系			グループ③ カリガラス(1)系			グループ④ カリガラス(2)系			分析 点数	
	A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3		B
形態														
16号遺跡	2	11		1			3			1	3			21
18号遺跡	4	37		2	2		1			3				50
21号遺跡	2	23		4	4		5	2		6				50
4号遺跡	1	22		1	14	1	2							50
6号遺跡		6												6
7号遺跡	3	41	9											53
8号遺跡		21	1	3	1	8	6	10	6	4				60
伝沖ノ島 出土品		2		2	1			2	2	1				10*
計	12	163	1	12	27	1	2	27	13	1	17			300

\*勾玉 2点と管玉 1点は除く  
 岩上祭祀段階  岩陰祭祀段階

## 謝辞

本研究は科学研究費（基盤B：20H01372、若手：18K12566、特別研究員奨励費：19J00480）の支援により行われました。本研究を行うにあたり、ご協力くださった中井泉名誉教授（東京理科大学）、福島真貴子氏（宗像大社文化局）、谷口陽子准教授（筑波大学）に厚く御礼申し上げます。

## 註

- (1) 沖ノ島祭祀の奉納品であり、「神宝」と表記されることもあるが、本稿では学術調査の対象であるため、「資料」と称する。
- (2) 原料を高温焼成により反応・熔融させ、素材としてのガラスを作り出す工程のこと。本研究のような化学組成によるガラス製品の起源推定においては、主に一次生産が行われた地域や時代に関する情報を解説することになる。
- (3) ここで計算に使用した酸化物は、各元素の典型的な酸化状態を示したものであり、実際の試料中における存在形態とは必ずしも一致しない。単位は質量百分率（wt%）とした。
- (4) 本装置は光源として重水素ハロゲンタングステンランプを搭載し、紫外領域から近赤外領域までの広い波長領域の光を利用できるが、今回の調査では試料に対する紫外光の影響を考慮し、重水素ランプを消灯した状態で測定することで、紫外光（波長400nm未満）を含む短波長の光が照射されないようにした。
- (5) <https://www.munakata-archives.asia/frmSearchBunkenDetail.aspx?id=323> より閲覧可能。
- (6) 本誌掲載の阿部による別稿に記されているように、これら3地域で一次生産されたソーダ石灰ガラスは、化学組成によって識別することが可能である。ただし本稿では、グループ②/ソーダ石灰ガラス系に分類された資料について、それ以上の組成的細分化は行っていない。
- (7) 定量下限を下回ったデータも含めて算出しているため、標準偏差が大きい場合もある。
- (8) ただし、グループ④/カリガラス（2）系1点の類例の報告例はほとんどなく、慎重に評価する必要があると考えている。
- (9) これらの元素もガラスの着色剤として機能するため、青色Iの色調に少なからず影響を及ぼしていると考えられる。
- (10) なお、嶺・仙波（1958）による調査では「現在色ガラスに使用されている着色成分などを参考にして着色成分を推定した」とあり、実際に、本研究のXRFと対応しないCd（黄色）やNi（紺色）については、近代以降のガラス工芸において利用されるようになった着色剤である。とくに黄色着色剤について、古代にPbSnO<sub>3</sub>が使用されていた事実は、この調査が行われた当時は十分に理解されていなかったと考えられる。彼らが報告しているスペクトル写真からCdおよびNiの有無を精査することはできないが、あるいは他の元素の発光線を誤認した可能性がある。
- (11) 金属Cuナノ粒子やCu<sub>2</sub>O結晶の粒子サイズによっては黄色味を帯びることもあり、今回分析した橙色ガラス製玉類も銅赤の一種だと考えられる。

## 参考文献

- 赤城 沙紀・阿部 善也・和泉 亜理沙・平山 愛里・村申 まどか・中井 泉・下山 進 2019「可搬型紫外可視吸収/蛍光分光分析装置の開発及び葛飾北斎肉筆画の非破壊オンサイト分析への応用」『分析化学』68: 519-525。
- 大賀 克彦 2002「日本列島におけるガラス小玉の変遷」『小羽山古墳 小羽山丘陵における古墳の調査』127-145頁、清水町教育委員会。
- 大賀 克彦 2010「日本列島におけるガラスおよびガラス玉生産の成立と展開」『月刊文化財』566: 27-35。
- 大賀 克彦・田村 朋美 2015「古墳時代前期のナトロングラス」『古代学（奈良女子大学古代学学術研究センター）』7: 1-11。
- 加藤 千里 2019「ガラス小玉について」『本巢市船来山24号墳 東京国立博物館所蔵資料の調査』86-92頁、本巢市教育委員会。
- 肥塚 隆保・田村 朋美・大賀 克彦 2010「材質とその歴史の変遷」『月刊文化財』566: 13-25。
- 澤村 大地・加藤 千里・松崎 真弓・柳瀬 和也・谷口 陽子・中井 泉 2015「蛍光X線分析による関東

- 地方の遺跡から出土した古代ガラスに関する考古化学的研究」『分析化学』64: 637-642。
- 白瀧 絢子・阿部 善也・K. タンタラカーン・中井 泉・池田 朋生・坂口 圭太郎・後藤 克博・荒木 隆宏 2012「熊本県出土の古代ガラスの考古化学的研究」『考古学と自然科学』63: 29-52。
- 第三次沖ノ島学術調査隊 1979『宗像沖ノ島』宗像大社復興期成会。
- 田中 清美 2007「「たこ焼き型鑄型」によるガラス小玉の生産」『大阪歴史博物館研究紀要』6: 1-24。
- 田村 朋美 2015「引き伸ばし法によるガラス小玉の系譜と伝播」『物質文化 考古学民俗学研究』95: 19-32。
- 土屋 みずほ 1999「ガラス玉」『前波の三ツ塚』162-171頁、岐阜県可児市教育委員会。
- 日高 遥香・阿部 善也・菊川 匡・中井 泉 2018「非破壊X線分析による紀元前2千年紀の古代エジプト及びメソポタミアの銅赤ガラス製品の製法の比較」『分析化学』67: 493-500。
- 福島 雅儀 2006「古墳時代ガラス玉の製作技法とその痕跡」『考古学と自然科学』54: 53-68。
- 藤田 等 1994『弥生時代のガラス研究』名著出版。
- 松崎 真弓・白瀧 絢子・池田 朋生・中井 泉 2012「ポータブル蛍光X線分析装置を用いた熊本県・茨城県出土古代ガラスの考古化学的研究」『X線分析の進歩』43: 437-452。
- 松崎 真弓・白瀧 絢子・池田 朋生・中井 泉 2013「佐賀県鳥栖市出土の古代ガラスに関する考古化学的研究」『X線分析の進歩』44: 217-229。
- 嶺 正男・仙波 喜美雄 1958「附録 第二 筑前沖ノ島出土古代ガラスについて」『沖ノ島 宗像神社沖津宮祭祀遺跡』257-264頁、宗像神社復興期成会。
- 宗像神社復興期成会 1958『沖ノ島 宗像神社沖津宮祭祀遺跡』宗像神社復興期成会。
- 宗像神社復興期成会 1961『続沖ノ島 宗像神社沖津宮祭祀遺跡』宗像神社復興期成会。
- 村申 まどか・澤村 大地・柳瀬 和也・馬場 慎介・高橋 信雄・高橋 文明・中井 泉 2019「可搬型分析装置を用いた東北地方北部出土古代ガラスの化学組成分析」『文化財科学』78: 1-20。
- 柳瀬 和也・松崎 真弓・澤村 大地・橋本 英俊・東 憲章・永濱 功治・中井 泉 2014「宮崎県・鹿児島県から出土した古代ガラスの考古化学的研究」『X線分析の進歩』45: 279-303。
- Dussubieux, L., Gratuze, B., Blet-Lemarquand, M. 2010 Mineral soda alumina glass: occurrence and meaning, *Journal of Archaeological Science* 37: 1646-1655.
- Dussubieux, L. 2016 Potash glass: a view from South and Southeast Asia, In: F. Gan, Q. Li, J. Henderson (Eds.) *Recent Advances in the Scientific Research on Ancient Glass and Glaze*. pp. 95-111. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Francis, P. 1990 Glass beads in Asia part two. Indo-Pacific beads. *Asian Perspectives* 29(1): 1-23.
- Kühn, H. 1968 Lead-tin yellow. *Studies in Conservation* 13: 7-33.
- Lankton, J. W., Dussubieux, L. 2006 Early glass in Asian maritime trade: a review and an interpretation of compositional analyses, *Journal of Glass Studies* 46: 121-144.
- Li, J., Mei, Z., Ye, D., Liang, H., Liu, L., Liu, Y., Galeckas, A., Kuznetsov, A. Y., Du, X. 2013 Engineering of optically defect free Cu<sub>2</sub>O enabling exciton luminescence at room temperature. *Optical Materials Express* 3: 2072-2077.
- Liu, S., Li, Q. H., Fu, Q., Gan, F. X., Xiong, Z. M. 2013 Application of a portable XRF spectrometer for classification of potash glass beads unearthed from tombs of Han Dynasty in Guangxi, China., *X-Ray Spectrometry* 42: 470-479.
- Oga, K., Tamura, T. 2013 Ancient Japan and the Indian Ocean interaction sphere: chemical compositions, chronologies, provenances and trade routes of imported glass beads in Yayoi-Kofun Period (3rd century BCE-7th century CE), *Journal of Indian Ocean Archaeology* 9: 35-65.
- Sode, T., Gratuze, B., Lankton, J. 2017 Red and orange high-alumina glass beads in 7th and 8th century Scandinavia: evidence for long distance trade and local fabrication. In: *Annales du 20e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*. pp. 326-333. Nottingham: AIHV.