沖ノ島8号遺跡出土カットグラス碗片・切子玉の 非破壊蛍光 X 線分析による起源推定

阿部 善也

1. 研究背景

1.1 8号遺跡出土カットグラス碗片およびガラス製切子玉について

1954~55年に行われた沖ノ島祭祀遺跡群の第1次調査、および1957~58年に行われた第2次調査において、8号遺跡(岩陰祭祀:5世紀後半~7世紀)から特徴的な切子(カット)装飾が施されたガラス製容器の破片(以下、カットグラス碗片)とガラス製ビーズ(以下、ガラス製切子玉)が出土した(宗像神社復興期成会1958・1961)。沖ノ島にある23の祭祀遺跡のうち10遺跡からガラス製品が出土しており、その総数は4千点を超える。ただしその大部分は小さなビーズ製品であり、明確な型式的特徴を持つ大型のガラス製品は、伝出土品である勾玉2点の他には、このカットグラス碗片とガラス製切子玉のみである。

カットグラス碗片(図1)は、8号遺跡の中央小岩の東北側トレンチ内および西南側から出土した2つの破片を接合したものである。淡青緑色を帯びた透明ガラス製で、容器外面に特徴的な浮出円形切子装飾が施されている。容器自体の厚さは3mmで、切子装飾部分は直径約2.8cm、高さ3~5mmである。この碗片を研究した深井(1962)は、イラン北部古墓由来とされる盗掘品の中に同様の切子装飾を持つ類品を例示し、メソポタミアおよびイラン高原を中心とする西アジアを支配したサーサーン朝(Sasanian Empire: 226~651年)の所産であると主張した。その後、中国の寧夏回族自治区固原県南郊の李賢墓(569年没、570年埋葬)で類品の碗が完形で出土し(安1986)、6世紀前後とする年代観が確立された。

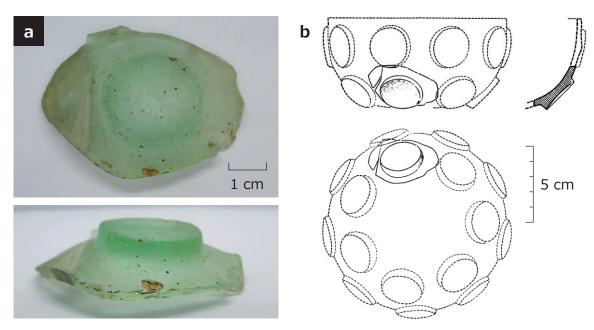


図1 8号遺跡出土カットグラス碗片(a)写真 (b)復元案(宗像神社復興期成会1958)

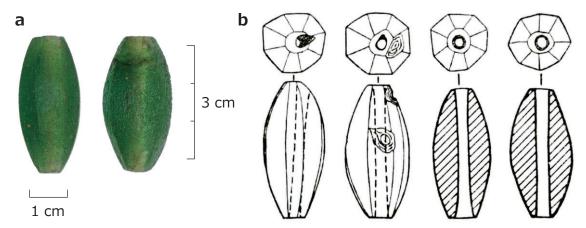


図2 8号遺跡出土ガラス製切子玉 (a) 代表的な2点(左から8-37-13、8-37-4)の写真 (b) 実測図(宗像神社復興期成会1958)

弥生時代から奈良時代にかけて、日本には10万点を優に超える膨大な数のガラス製ビーズ が流入していたが、容器の形で我が国に伝来し、現在もその形を残しているものは数える ほどしか存在せず、これはその稀少な1点である。

ガラス製切子玉(図 2)は、 8 号遺跡の東北区と 5 号遺跡前木空洞内(うち 8 号遺跡由来分)から計13個体分が出土した。うち 2 点については表面全体がクリーム色の風化物に覆われているため本来の色調は不明だが、他の11点はやや不透明がかった緑色で、個体によって濃淡に若干の差がある。完形品における大きさは、軸穴方向の長さ3.1~3.7cm、幅1.5~1.7cmであり、長さが幅の約 2 倍となっている。断面が八角形になるよう研磨加工されており、中央はなめらかにふくれ、両端は細まっている。切子装飾が施されたガラス製のビーズは 1 千年紀において珍しいものではないが、沖ノ島出土例のように八稜を有し、かつ軸穴方向に細長い形状のものは、国内外共に類例の報告がない。そのため、このガラス製切子玉についても舶載品と推定されてはいるものの、具体的な起源地に関する指摘や考察はなされていない。

1.2 古代ガラスの化学組成と起源

古代に生産されたガラス製品は、全てシリカを主成分とするケイ酸塩ガラスである(例:Sayre and Smith 1961、Brill 1999)。古代のガラス職人たちはシリカ源として海岸や川の砂、あるいは粉砕した石英礫を利用し、ここに融剤や着色剤を添加して、高温焼成によって反応・熔融させることで、色とりどりのガラスを生み出していた。その原料および製法には地域や時代による差があるため、理化学的な分析によってガラス製品の起源(生産地)を推定できる。特に、古代ガラス製品に含まれる元素の組成(化学組成)は原料の種類や採取地の違いを強く反映し、起源推定における有効な指標となる。化学組成の分析法には様々なものがあるが、文化財分野では非破壊的に利用可能な蛍光X線分析(X-ray fluorescence analysis:XRF)が普及している。筆者は装置メーカと共同開発した可搬型のXRF装置を国内外の考古遺跡や博物館へと持ち込み、ガラス製品を中心とした文化財を非破壊かつその場(オンサイト)で分析することで、化学組成に基づく起源や流通の推定、製法の解明を行っている。

ここで、古代におけるガラスの生産工程について簡単に説明しておく。まず、原料を粉砕・混合した後、高温で熔融してガラス化し、インゴットなどの原ガラス(raw glass)を作るが、本稿ではこの工程を一次生産(primary production)と呼ぶ(1)。続いて、原ガラスや既製品の破片を再熔融して容器やビーズを形作る熱間加工(hot working)、さらに一部は切子装飾や截金などの冷間加工(cold working)を経て製品化され、これらをまとめて二次生産(secondary production)と称する。化学組成から解読できるガラス製品の起源情報は、一連の生産工程の中でも特に一次生産に関する部分が大きい。1千年紀のユーラシアには、ガラスの一次生産を行っていたと考えられる地域が複数存在し、ガラス製品の化学組成分析はその識別においてきわめて有効である。一方、ガラス製品の化学組成から二次生産工程に関する情報を直接的に読み取ることは難しい。また、ガラスは再熔融によるリサイクルが容易であるため、一次生産地から遠く離れた場所で、全く別の製品に姿を変えてしまっている場合もある。そのため、化学組成から推定されたガラス製品の起源(一次生産地)は、必ずしもそのガラス製品の最終的な生産工程が行われた場所(現在の姿になった場所)とは一致しない場合がある。

我が国でガラスの一次生産が開始されたのは7世紀後半であると考えられるため、今回の研究対象であるカットグラス碗片およびガラス製切子玉を含め、沖ノ島祭祀に用いられたガラス製品は国内で作られたものではなく、海外からの伝来品である可能性が高い。なお、沖ノ島出土ガラス製品の一部について、主に材質同定を目的とした自然科学的な分析調査(嶺・仙波1958)が行われており、その中でカットグラス碗片およびガラス製切子玉も比重と屈折率の測定が行われているが、具体的な起源の議論に繋がる情報は示されていない^②。

1.3 サーサーン・ガラスの理化学的な研究

本稿における「サーサーン・ガラス(Sasanian glass)」とは、サーサーン朝の領土内で一次生産されたガラス製品を指す言葉として用いる。サーサーン朝におけるガラス生産は、同時代の地中海沿岸で作られたガラス製品、いわゆる「ローマ・ガラス(Roman glass)」(3)の強い影響の下で成立・発展したものと考えられる。これまでにサーサーン朝内でガラスの生産工房址は見つかっていないが、メソポタミアのいくつかの都市遺跡でガラス生産に関連付けられる遺構や遺物の発見が報告されており、同地域がサーサーン朝におけるガラス生産活動の拠点であったと理解されている(Simpson 2014・2015)。サーサーン・ガラスに関する詳細は、本誌掲載の四角氏による論文を参照いただきたい。ここでは、理化学的な先行研究について解説する。

サーサーン・ガラスおよびローマ・ガラスを含め、古代オリエント世界で生産されたガラス製品はほぼ全て「ソーダ石灰ガラス(soda-lime glass)」に分類される化学組成を有するが、1千年紀においてはユーフラテス川を大まかな境界として東西で異なる原料が用いられていた。まずユーフラテス以西のガラス製品、すなわちローマ・ガラスについては、ごく一部の例外を除き、地中海沿岸のケイ砂とエジプトの涸れ谷ワディ・エル・ナトルーン(Wadi El Natrun)に産出するソーダ鉱物「ナトロン」を原料とし、「ナトロンガラス

(natron glass)」と呼ばれる(例:Shortland *et al.* 2006)。これに対してサーサーン・ガラスは、ケイ砂ないし石英礫をシリカ源とし、ここにナトリウムに富む塩生植物を燃やしたソーダ灰を融剤として添加して作られた「植物灰ガラス(plant-ash glass)」であった(例:Brill 2005)。なお、サーサーン朝の版図の東端ないし以東にあたる中央アジアにおいても、独自のソーダ灰を用いた植物灰ガラスの一次生産が行われていた可能性が指摘されている(例:Brill 1999)。

活発な研究が行われているローマ・ガラスとは対照的に、サーサーン・ガラスに関する理化学的な研究例は少ない。その中でも特に重要なのが、サーサーン朝の首都クテシフォン (Ctesiphon) からチグリス川の対岸に位置する都市遺跡ウェフ・アルダシール (Veh Ardašīr) で出土したガラスの化学組成に関する研究 (Mirti et al. 2008・2009) である。ここから出土したガラス70点(カレットおよび容器片)を酸分解し、誘導結合プラズマ質量分析法による詳細な化学組成分析を行った結果、原料の種類や純度に応じて複数の組成タイプに分類できることが明らかになった。各タイプの詳細は後述する。筆者も伝イラン北部由来の博物館資料について非破壊XRFによる調査を行っており、メソポタミア内で一次生産された原ガラスから作られたと考えられる製品が、イラン北部を含むサーサーン朝の各地に流通していたことを明らかにしている(阿部2015・2017、阿部・四角2021)。

サーサーン朝の領土外、特にシルクロード交易に関連した中央〜東アジアの複数の遺跡からも、サーサーン・ガラス(とよく似た型式的特徴を持ったガラス製品)が発見されており、これらは古代の東西交易によって運ばれたものと考えられている(例:谷一2007)。 我が国でも正倉院宝物「白瑠璃碗」を筆頭に、古墳時代以降に伝来したと考えられるガラス製品の中にサーサーン・ガラスと思われる容器が少なからず存在し、その一部については筆者によってサーサーン朝起源であることが科学的に解明されている(Abe $et\ al.\ 2018a\cdot b$)。

一方、型式的特徴からサーサーン・ガラスと推定されていたにも関わらず、化学組成分析からローマ・ガラスであることが判明した資料も近年見つかっている(阿部2017)。こうした資料に対する解釈の一つとして、ユーフラテス以西の工房で作られたローマ・ガラスの既製品に対して、同以東のどこかで「後彫り」とでも呼ぶべき追加の切子装飾を施す工房が操業していた可能性が示唆される。こうした「見た目と実態が違う資料」の存在は、古代ガラス研究における理化学的な分析調査の必要性を表す好例と言えよう。

1.4 研究の位置づけ

8号遺跡より出土したカットグラス碗片およびガラス製切子玉について、その起源および来歴は沖ノ島祭祀で奉納された神宝の性格を理解する上できわめて重要であるが、それを議論するに足る十分な科学的調査は行われていなかった。このたび、宗像大社との共同研究として沖ノ島出土ガラス製品に関する分野横断的な研究調査が行われ、その中で8号遺跡出土のカットグラス碗片およびガラス製切子玉についても、可搬型のXRF装置を用いた非破壊での化学組成分析が実現した。本稿ではその結果を報告すると共に、化学組成に基づいてこれらのガラス製品の起源(主に一次生産地)を推定することを目的とする。

2. 実験内容

2.1 分析試料

本研究の分析試料⁽⁴⁾は、8号遺跡出土のカットグラス碗片(資料番号:8-1)1点と、13点あるガラス製切子玉(資料番号:8-37-1~13)のうち風化の著しい2点(8-37-2、8-37-9)を除いた11点である。カットグラス碗片については、肉眼、ルーペ、および顕微鏡を用いた事前の観察によってガラス光沢を確認できる5箇所を選定し、それぞれについて分析を行った。その上で、経年的な表面風化の影響が少ないと判断された3箇所のデータを用いて、化学組成の平均値とばらつきを算出した。ガラス製切子玉についても同様の観察を行った上で、各試料について1箇所ずつ分析した。図3(a)および(b)に、カットグラス碗片内の分析箇所およびガラス製切子玉の資料番号をそれぞれ図示した。上記の分析は2019年3月と9月の2回に分けて、宗像大社神宝館内で行われた。

2.2 分析方法

化学組成分析には、アワーズテック(株)製の可搬型XRF装置100FA-IILを用いた。本装置はX線源としてパラジウム(Pd)ターゲット、検出器としてシリコンドリフト検出器を搭載し、軽元素から重元素まで幅広い元素の分析が可能な「白色X線励起モード」と、

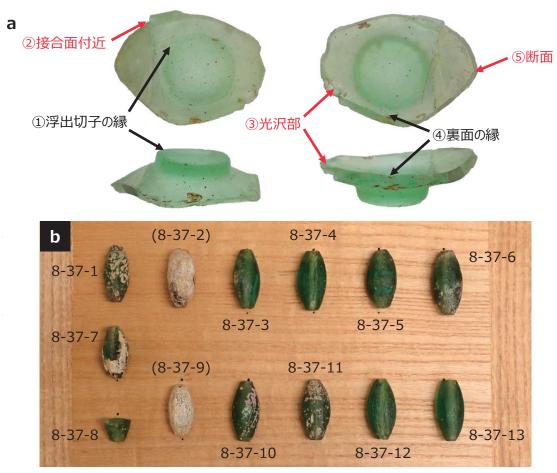


図3 (a) カットグラス碗片の分析箇所(赤字:風化影響が少ないと判断された箇所) (b) ガラス製切子玉の資料番号(括弧付きの2点は未分析)

ごく微量に含まれる重元素を高感度で検出可能な「単色 X 線励起モード」という 2 種類の励起方法を切り替えて分析を行うことができる。装置の詳細は筆者による先行研究(例: Abe et al. 2018a)を参照いただきたい。本装置は、測定ヘッドの先端を密閉型の真空試料室に接続し、小型ポンプによって試料室内を減圧することで、空気によって減衰されやすい低エネルギーの蛍光 X 線を生じるナトリウム(Na)やマグネシウム(Mg)といった軽元素の効率的な検出が可能となる。ただし本研究では、分析時の減圧によって試料に物理的負荷がかかる可能性を考慮し、減圧するのは装置内部のみとし、試料を大気圧下に置いたまま分析できるよう改良した $^{(5)}$ 。最終的な測定条件として、1測定点あたり以下の3種類の測定を200秒(live time)ずつ実施した:白色 X 線励起-管電圧40kV/管電流0.25mA、白色 X 線励起-6kV 1.50mA、単色 X 線励起-40kV 1.00mA。なお、励起 1.00mA。なお、励起 1.00mA 題は白色 1.00mA 解励起モードではより広い範囲に照射される。

今回の測定条件における各元素の検出下限を見積もり、表 1 に示した (7) 。さらに、定量値の信頼性を評価するため、古代ガラスの化学組成を模して作られたガラス製認証標準物質 Corning Archaeological Reference Glass A(Corning Inc.製)を10回繰り返し測定し、得られた定量値の平均値、標準偏差 (σ) 、相対標準偏差 (RSD) を算出して、化学組成の認証値(Brill 1999)と比較する形で表 2 に示した。ただし、0.5wt%を下回る微量な成分については、より高感度な分析手法によって報告された値(Wagner et al. 2012)を参考値として示してある。なお、認証値・参照値のいずれも酸化物濃度の形で与えられているため、これと合わせる形で本装置での定量値も酸化物濃度に換算した。表 2 から読み取れるように、本研究の非破壊XRFによる定量値は、真度、精度ともに十分な信頼性を持つことが確かめられた。

表 1 本研究で用いたXRFの検出下限(酸化物表記:wt%単位、元素表記:ppm単位)

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Co	Ni
2.66	0.32	0.07	0.07	0.05	0.02	0.01	0.01	0.004	0.003	0.003	17	9.5
Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	BaO	Pb	U

表 2 Corning Archaeological Reference Glass A を用いた定量性の検証結果(wt%単位)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
平均値 (n=10)	14.5	2.52	0.93	68.0	(0.09)	2.77	5.21	0.75	n.d.
σ $(n=10)$	1.1	0.13	0.04	0.9	0.01	0.05	0.08	0.02	
RSD (%)	7.6	5.2	4.3	1.3	11	1.8	1.5	2.7	
認証値・参考値	14.3	2.66	1.00	66.56	0.085^{a}	2.87	5.03	0.79	0.003^{a}
	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	SrO
平均値 (n=10)	1.070	1.180	0.164	0.021	1.083	0.0484	n.d.	0.0104	0.0998
σ $(n=10)$	0.017	0.020	0.003	0.001	0.008	0.0007		0.0002	0.0008
RSD (%)	1.6	1.7	1.8	4.8	0.7	1.4		1.9	0.8
認証値・参考値	1.00	1.09	0.170^{a}	0.023^{a}	1.17	0.048a		0.009^{a}	0.106a
	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	MoO ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	BaO	PbO	UO ₂	
平均値 (n=10)	n.d.	0.0059	n.d.	0.166	1.44	0.45	0.0774	n.d.	
σ $(n=10)$		0.0003		0.004	0.02	0.01	0.0019		
RSD (%)		5.1		2.4	1.4	2.2	2.5		
認証値・参考値		0.005^{a}		0.171a	1.75	0.46a	0.073ª	_	

n.d.:検出下限未満(not detected)

():定量下限未満

一:認証値・参考値なし

a Wagner et al. (2012) より引用

3. 結果と考察

3.1 化学組成の定量結果

カットグラス碗片について得られたXRFスペクトルの例を図4に示した。管電圧40kV の白色 X 線励起モードで得られたスペクトル (図 4 (a)) を見てみると、試料を大気圧下 に置いたまま実施した分析にも関わらず、Na(Kα:1.04keV)やMg(Kα:1.25keV)など の軽元素の蛍光X線を明瞭に検出できていることがわかる。また、軽元素以外にも様々 な元素の蛍光 X 線が検出された。一方、図 4 (b)に示した単色 X 線励起のスペクトルにお いては、原料由来の不純物であると考えられるRb(Kα:13.37keV)やZr(Kα:15.74keV) などの微量重元素の蛍光X線が検出された。これら2種類のXRFスペクトルに加えて、管 電圧6kVの白色 X 線励起モードで得られたスペクトルも解析し、カットグラス碗片(3箇 所の平均値、σ、RSD) およびガラス製切子玉11点について定量した化学組成を表3にま とめた。本研究で分析した12点のガラス製品は、いずれもシリカ(SiO_2)、ソーダ(Na_2O)、 石灰(CaO)を主成分とするソーダ石灰ガラス製であることが明らかとなった。一般的に、 ソーダ石灰ガラスの化学組成分析においてNa。Oの定量値が最も経年的な表面風化による 影響を受けやすいとされるが[®]、12点全てでNa₂O定量値が10wt%を上回っており、表3に 示した定量結果に対する表面風化の影響は少ないものと判断できる。また、カットグラス 碗片について、3箇所のRSDはごく微量な元素を除いて10%未満となり、試料内の化学組 成の均一性が確認された。

先述したとおり、古代オリエント世界のソーダ石灰ガラスはナトロンガラスと植物灰ガラスの2種類に大別できる。その識別には様々な方法があるが、特に有効とされるのがMgおよびKの含有量に着目した方法である(例: Sayre and Smith 1961)。これらの元素はソーダ灰の原料となる塩生植物に比較的高濃度で含まれるが、ナトロンや他のガラス原料(シリカ源や着色剤)にはあまり含まれない。よって、ガラス製品中に含まれるMgとKの

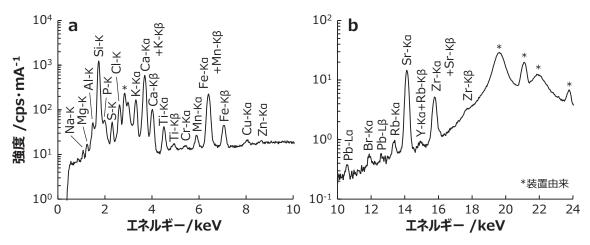


図4 カットグラス碗片の蛍光 X 線スペクトルの例 (分析箇所③) (a) 白色 X 線励起 (管電圧 40kV) (b) 単色 X 線励起

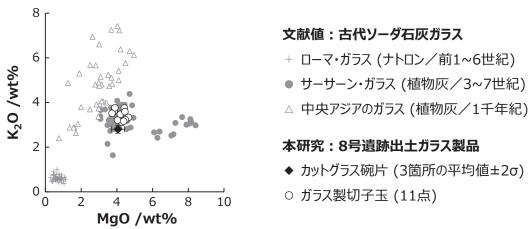


図5 8号遺跡出土ガラス製品と古代ソーダ石灰ガラスのMgOおよびK₂O濃度の比較

量が多い場合には植物灰ガラス、少ない場合にはナトロンガラスと判断できる。さらに植物灰ガラスについては、原料となった植物の種類や育成環境に応じて、製品の化学組成にも差が生じる。実際に、1千年紀前期~中葉にソーダ石灰ガラスの一次生産を行っていたと目される3地域のガラス製品、すなわちローマ・ガラス(Brill 1999、Foster and Jackson 2009)、サーサーン・ガラス(Mirti et al. 2008・2009)、そして中央アジアのガラス製品(Brill 1999、Abdurazskov 2009、Liu et al. 2011、村串ら2016)について、化学組成の文献値から酸化マグネシウム(MgO)と酸化カリウム(K_2O)の濃度を比較したものが図5である $^{(9)}$ 。まず、融剤にナトロンを使用していたローマ・ガラスについては、MgOおよび K_2O の含有量が明らかに低い。一方、ソーダ灰を用いて作られたサーサーン・ガラスと中央アジアのガラス製品は、ナトロンガラスとは容易に区別できる量のMgおよびKを含んでいる。さらに、サーサーン・ガラスではMgOと K_2O の濃度が同程度、あるいはMgOの方が高濃度であるのに対し、中央アジアのガラス製品は明らかにKを多く含む傾向があり、これら3地域のソーダ石灰ガラスが異なる組成的特徴を持つことがわかる。

(0.02) (0.03) (0.03) (0.03) (0.02) (0.02) 0.07 0.05 (0.02) (0.02) 0.05 0.01 (酸化物表記 : wt%単位、元素表記 : ppm単位) 1.527 1.227 1.410 Fe_2O_3 .388 1.004 1.423 1.716 .665 0.041 Mn0 4.2 0.059 0.048 0.002 0.063 $0.054 \\ 0.057$ 0.042 0.063 0.052 0.051 0.0690.030 090.0 0.018 0.038 $0.055 \\ 0.071$ 3.4 45 Cr₂O₃ 0.030 0.027 0.054 (0.010)0.033 0.001 0.030 0.031 Pb Sb 2.8 5.0 0.33 0.33 0.38 0.18 0.37 0.62 0.46 0.54 141 331 252 172 199 71 201 269 229 230 900.0 0.29 0.34 Zr : As, Mo, CaO 2.8 7.27 0.20 5.84 7.44 7.46 6.58 6.22 7.30 7.52 6.74 6.79 8.03 カットグラス碗片およびガラス製切子玉の非破壊XRFによる化学組織の定量結果 全試料で検出されず 3.2 3.76 3.75 3.60 3.11 3.47 3.33 3.21 3.16 3.59 3.23 3.52 9.0 454 485 485 457 467 449 489 466 0.00 350 Š 22 23 23 22 22 23 23 24 25 23 0.39 0.39 0.29 0.28 0.29 0.28 0.27 0.23 0.35 0.30 Rb 6.7 0.01 0.45 6.89 6.99 62.9 63.5 62.1 65.1 62.7 65.8 4.5 29 33 33 33 33 33 33 33 33 33 33):定量下限未満 Al_2O_3 3.29 4.56 2.82 5.03 6.42 5.73 5.64 3.48 143 41 (21) 24 34 34 (16) (16) (17) 50 35 3.81 4.72 Cn 8.3 MgO(10) (10) (10) 4.20 4.66 4.48 4.7 4.41 3.84 4.45 (20)30 Z Na_2O 10.2 13.8 17.6 11.1 12.4 15.2 15.0 13.7 ပ္ပ n.d. n.d.: 検出下限未満 (not detected) 平均值 (n=3) 平均值 (n=3) σ (n=3)RSD (%) RSD (%) σ (n=3)8-37-10 8-37-10 8-37-11 8-37-12 8-37-11 8-37-12 8-37-13 8-37-13 8-37-4 8-37-5 8-37-8 8-37-4 8-37-5 8-37-6 8-37-8 8-37-3 8-37-7 8-37-3 8-37-7 8-37-1 カットグラス 碗片 カットグラス 充片 ガラス製 ガラス製 ო 表

8号遺跡出土のカットグラス碗片および 11 点のガラス製切子玉について、本研究の非破壊 XRF で得られたMgOおよび K_2 Oの定量値を図 5 上にプロットし、3 地域のソーダ石灰ガラスと化学組成を比較した。なお、カットグラス碗片については3 箇所のデータの平均値をプロットし、 $\pm 2\sigma$ の範囲をエラーバーで図示してある。図 5 からわかるように、カットグラス碗片とガラス製切子玉はいずれも特徴的な量のMgおよびKを含み、植物灰ガラスであることが明らかとなった。さらに、これらの試料はMgOと K_2 Oを同程度に含む組成であったことから、前述した3 地域のソーダ石灰ガラスのうち、サーサーン・ガラスとの関連性が推定された。そこで、これらのガラス製品がサーサーン朝で一次生産されたものである可能性を検証するため、3.3 節および 3.4 節においてサーサーン・ガラスと化学組成を直接的に比較することとする。

3.2 着色技術の考察

サーサーン・ガラスとの化学組成の比較に先立ち、各試料の着色技術に関する考察を行った。まず淡青緑色ガラス製のカットグラス碗片に関して、古代ガラス生産において利用された青色~緑色の着色元素としてCr、Fe、Co、Cuが挙げられるが、この試料からはCoが検出されておらず、またCrとCuもごく微量であったことから、酸化鉄(Fe_2O_3)として0.874wt%含まれるFeが着色元素であると考えられる。ガラス中に含まれるFeは、 Fe^{2+} イオンの形で存在した場合には青緑色~緑色、 Fe^{3+} イオンの形で存在した場合には黄色~褐色の着色剤として働く。一方、緑色のガラス製切子玉については、着色元素としてFeとCrが推定された。Crはガラス中に Cr^{3+} イオンの形で存在した場合に緑色を呈する。なお、11点のうちで最も色調が淡い1点(8-37-7)は、FeとCrの含有量が明らかに少ない。特にCrについて、この1点(8-37-7)以外の10点は酸化クロム(Cr_2O_3)として約0.03wt%またはそれ以上のCrを含んでおり、少なからずCrも発色に関与していると推定されるが、主要な着色元素はあくまでFeだと考えられる(10)。

古代のガラス生産では、原料中の不純物(あるいは坩堝からの混入物)として製品中に混入するFeを完全に取り除くことができない。カットグラス碗片から検出されたFeについては、意図的に添加されたものではなく、原料由来で混入したものであろう。一方、ガラス製切子玉については、単なる不純物と断ずるにはFe含有量があまりに高く、微量に含まれるCrと共に、その由来については後述の 3.4 節にて改めて考察する。なお、詳しい原理は省略するが、MnおよびSbはガラス中のFeによる発色を抑制する「消色剤(decolorizer)」の機能を持ち、古代において無色透明なガラスを作る際に添加されたが(例:Jackson 2005)、今回分析したいずれの試料も消色剤として有意な量のMnおよびSbを含まない。

3.3 カットグラス碗片の起源推定

以下では8号遺跡出土のカットグラス碗片について、サーサーン・ガラスと化学組成を直接的かつ詳細に比較する。Veh Ardašīr 出土サーサーン・ガラスの化学組成分析の結果、原料の採取地や純度の違いに応じて、少なくとも3つの組成タイプに分類できることが指摘された(Mirti *et al.* 2008・2009)。各組成タイプの概要を表4にまとめた。

まずソーダ灰に関して、組成的特徴の異なる2種類が存在する。MgOとK₂Oをほぼ同程 度含み、植物由来のPが一定量含まれるタイプを「Sasanian 1 type」、K₂Oよりも明らかに MgOが多く、Pが少ないタイプを「Sasanian 2 type」と呼ぶ。これらのソーダ灰と混合さ れるシリカ源についてもいくつかの種類が報告されており、その組み合わせによって生 産・利用時期が異なる。まず Sasanian 1 type のソーダ灰については、サーサーン朝にお けるガラス生産の最初期 (3~4世紀) から利用されていたが、この時代に利用されたシ リカ源はTi、Fe、Zrなどの金属元素を不純物として多く含む。おそらく精製が不十分なケ イ砂を用いたものと考えられ、「Sasanian 1a type」と名付けられた(11)。一方、これと同じ ソーダ灰を用い、シリカ源由来で混入するFeやTiの量が少ない組成のガラスが4世紀に出 現し、5世紀以降に活発な生産・利用が行われるようになった。 この組成タイプを「Sasanian 1b type」と呼ぶが、ただ単に Sasanian 1a type と同じシリカ源を精製したのではなく、お そらくは別の採取地で得られたシリカ源を精製してから用いたものと理解されている。さ らに、Mgに富むソーダ灰を用いた Sasanian 2 type もこれとほぼ同時期から登場し、この タイプには Sasanian 1b type よりもさらに純度の高いシリカ源(精製したケイ砂、または 砕いた石英礫)が用いられていた。サーサーン朝中後期(5~7世紀)には Sasanian 1b type と Sasanian 2 type の 2 種類が並行して生産・利用され、不純物の多い Sasanian 1a type はこの時代にはほとんど見られない。また、各タイプの中間的な組成を示すものも わずかながら検出された。Veh Ardašīr 出土ガラスの化学組成データ(Mirti et al. 2008・ 2009) のうち、ユーフラテス以西からの搬入品および中間的な組成を示したものを除く55 点について、ソーダ灰由来で混入するMgOとCaOの濃度比および酸化リン (P_2O_5) 濃度、 シリカ源由来で混入する酸化アルミニウム(Al_2O_3)と Fe_2O_3 の各濃度、酸化チタン(TiO_2) とZrの各濃度を用いて3種類のプロットを作成し、それぞれ図6(a)~(c)に示した。これ らの元素に着目することで、サーサーン・ガラスの3つの組成タイプを区別できることが わかる。

図6の3つのプロット上に、カットグラス碗片の分析結果(3箇所の平均値 $\pm 2\sigma$)を示した。まず図6(a)を見ると、サーサーン・ガラスに使用された2種類のソーダ灰のうち、この試料は Sasanian 1 type のものとよく対応した化学組成を有していることがわかる。続いて、主にシリカ源に由来する不純物元素の組成的特徴を表す図6(b)および(c)に着目すると、どちらのプロットにおいても、この試料は Sasanian 1b type の組成的ばらつきの範囲内に収まった。この結果は、図5で示した融剤の種類という点だけでなく、ごく微量な元素も含めて、8号遺跡出土のカットグラス碗片がサーサーン・ガラスと高い組成的類似性を持つことを意味する。先述のように、Sasanian 1b type は Veh Ardašīr におい

表 4 Veh Ardašīr 出土サーサーン・ガラスの3種類の組成タイプ (Mirti et al. 2008・2009)

タイプ	ソーダ灰の特徴	シリカ源の特徴	一次生産地	主要な生産・利用時期
Sasanian 1a type	低 Man in D	不純物が多い	ルフとフ	初期(3~4世紀)
Sasanian 1b type	低 Mg・高 P	不純物が少ない	おそらく メソポタミア	中後期(5~7世紀)
Sasanian 2 type	高 Mg・低 P	きわめて高純度	<i></i>	中後期(5~7世紀)

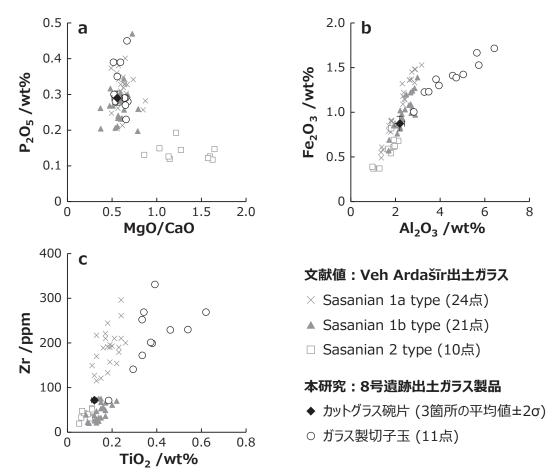


図6 8号遺跡出土ガラス製品と Veh Ardašīr 出土のサーサーン・ガラスの化学組成比較 (a) MgO/CaO vs. P_2O_5 プロット (b) AI_2O_3 vs. Fe_2O_3 プロット、(b) TiO_2 vs. Zr プロット

て4世紀に出現し、サーサーン朝中後期(5~7世紀)に活発に生産・利用されたガラスの組成タイプであるから、この試料はメソポタミア都市内の工房で4世紀以降、おそらくは5~7世紀に一次生産された原ガラスを用いて作られたものである可能性が高い、と解釈することができる。ところで、この試料の類例と目される浮出円形切子装飾のガラス製容器について、学術的な発掘調査による遺跡からの出土品であり、かつ遺跡自体の年代が明確なものは中国寧夏固原の1点(570年埋葬)しかない(安1986)。ただし、サーサーン朝の領土内で発見された類品(いずれも伝イラン北部由来 $^{(12)}$)についても、他の切子装飾のガラス製容器と関連付ける形で5~7世紀の製品であると推定されており、Sasanian lb type の生産・利用時期とよく対応している。よって8号遺跡出土のカットグラス碗片は、化学組成分析から推定された一次生産工程だけでなく、その後の製品化の工程まで含めた一連の生産工程が、サーサーン朝の領土内で5~7世紀の間に行われた可能性が高いと結論付けられる。8号遺跡の出土品から推定される祭祀活動期間(5世紀後半~7世紀)も、この結果と矛盾しない。以上より、8号遺跡出土のカットグラス碗片がサーサーン朝起源であり、古代の東西交易によってもたらされたものであるという従来説が、本研究によって初めて科学的に実証されたと言えよう。

3.4 ガラス製切子玉の起源推定

カットグラス碗片と同様に、本研究で分析したガラス製切子玉 11 点についても Veh Ardašīr 出土サーサーン・ガラスと化学組成の比較を行う。図6の3つのプロット上に、 ガラス製切子玉 11 点の分析結果を追加した。まずソーダ灰由来の元素(図 6 (a))を見て みると、11 点はいずれも Sasanian 1 type のソーダ灰の組成範囲内に収まった。しかしな がら、図 6 (b)、(c) に示した 4 元素については、 1 点のみ Sasanian 1b type と見なせる組 成を有していたが、他の10点は3つの組成タイプの範囲から大きく外れる結果となった。 唯一 Sasanian 1b type との対応が示された1点は、先述した最も色調の淡い1点(8-37-7) である。他の 10 点については、Veh Ardašīr 出土サーサーン・ガラスに比べてシリカ源 由来の不純物と考えられる金属元素(Al、Fe、Ti、Zr)を明らかに多く含み、ここに示 していない組み合わせも含めて、4元素の間に明確な量的相関が認められた。さらに、10 点のデータの量的相関を低濃度側に外挿した先に、残る1点(8-37-7)のデータが位置し ている。なお、3.2 節にて着色元素の可能性を指摘したCrについても、ここに示した4元 素と同様の傾向が確認された。すなわち、量的相関を持つことが示された5つの金属元素 (Al、Fe、Ti、Zr、Cr) は同じ由来でガラス中に混入した可能性が高いと考えられ、11 点 のうち最も色調の淡い1点(8-37-7)では、この混入の影響が最も少なかったということ になる。換言すると、ガラス製切子玉の化学組成は Sasanian 1a type ないし Sasanian 1b type をベースとして、何らかの要因によって先述の5元素が増加したものと解釈できる。

これらの5元素の由来について、本稿では以下の3つの可能性を提示したい。1つ目は、シリカ源の不純物である。図6で引用した Veh Ardašīr 出土サーサーン・ガラスの文献値は数点のカレットを除き大部分が容器片のものであるため、あるいはガラス製切子玉のようなビーズ製品には、十分に選別・精製されていないシリカ源が用いられた可能性がある。2つ目は、坩堝からの混入である。これらの元素は一般的にはシリカ源の不純物に由来すると解釈されるが、実際には焼成過程で用いる坩堝の粘土からも少なからず混入する可能性がある。3つ目は、緑色着色を目的とした意図的な添加である。こちらは、Sasanian latype ないし Sasanian 1b type の原ガラスを利用、あるいは既製品を再利用し、先述した5元素を高濃度で含む何らかの物質を緑色の着色剤として添加した、という理解である。これらの可能性のうち、1つ目は原料採取を含めた一次生産工程に起因するものであるが、残る2つについては二次生産工程での混入・添加も十分に考えられる。その場合、あるいは製品化はサーサーン朝の領土内ではなく、別の地域で行われた可能性も想定される。いずれにせよ、8号遺跡出土のガラス製切子玉について、その一次生産工程に関してはサーサーン朝内で行われた可能性が高いと判断できよう。

最後に、ガラス製切子玉の二次生産地、すなわち製品化が行われた場所についても考察しておく。冒頭で述べたように、8号遺跡出土のガラス製切子玉と完全に型式的特徴が一致する類例は報告されていない。サーサーン朝の領土内でガラス製のビーズは少なからず発見されているが(Simpson 2003)、現時点で8号遺跡出土例との関係性を見出せる資料は見つかっていない。一方、1千年紀中葉から2千年紀前半にかけて南・東南アジアに流通したガラス製品の中に、「hexagonal bicone bead」と呼ばれる、六角錐を2つ繋げたよう

な形になるよう切子装飾が施されたビーズ製品が存在する $^{(13)}$ 。緑色または濃青色ガラス製のものがほとんどで、主な供給地として東南アジアのジャワ島東部が挙げられている。ジャワ島にある1千年紀中葉の遺跡で出土した4点について化学組成が報告されており、MgOと K_2 Oをほぼ同程度、あるいはMgOを多く含むソーダ石灰ガラスであったことから、サーサーン・ガラスの原ガラスを利用、または製品を再利用して作られたものである可能性が指摘されている(Lankton et al. 2008)。8号遺跡出土のガラス製切子玉とは細かな型式的特徴が異なるため、すぐに東南アジアをその製作地として結びつけることはできない。しかしながら、サーサーン・ガラスを再利用する形で切子装飾のビーズ製品を作っていた事例が東南アジアに存在したという事実は、このガラス製品が沖ノ島に伝来するまでの経路を考察する上できわめて興味深い知見である。

4. 結論

沖ノ島8号遺跡出土のカットグラス碗片およびガラス製切子玉について、可搬型のXRF 装置を用いた初となる化学組成分析を非破壊で実施した。分析したカットグラス碗片および11点のガラス製切子玉はいずれもソーダ石灰ガラス製であり、融剤としてソーダ灰が用いられていることが明らかとなった。カットグラス碗片については、原料に由来する不純物元素に着目した解析の結果、メソポタミアにおいて4世紀に出現し、5世紀から7世紀にかけて活発に生産・利用されたサーサーン・ガラスの一群と組成的特徴が一致した。この結果は、この碗片がサーサーン朝起源であるとする説を科学的に実証した初の成果である。サーサーン朝の領土内でこの碗片の類品が複数見つかっていることから、一次生産だけでなく、製品化までの一連の生産工程がサーサーン朝の領土内で行われた可能性が高い。一方、ガラス製切子玉についても、着色元素など一部元素の含有量を除いてサーサーン・ガラスとの組成的類似性が認められ、一次生産工程についてはサーサーン朝内で行われた可能性が高いと判断された。ガラス製切子玉については、これまで起源に関する指摘や考察が行われておらず、本研究によって初めてその起源の一端が解明された。

本研究の非破壊XRFによって推定された一次生産地は、いわば製品としての「はじまりの場所」である。このたびの分析調査を新たな第一歩として、多角的な分野からの研究を集約しつつ、今後これらの神宝が沖ノ島に奉納されるまでの経路が明らかにされることを期待したい。

(東京電機大学工学研究科)

謝辞

本研究は科学研究費(基盤B: 20H01372、若手: 18K12566)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)、福嶋真貴子氏(宗像大社文化局)、四角隆二氏(岡山市立オリエント美術館)、村串まどか博士(筑波大学)、並びに加藤千里氏に厚く御礼申し上げます。

註

- (1) 完全なガラス化を行う前に、原料の混合物を低温で焼成し、反応・焼結させる「フリット化」という作業が行われる場合もあるが、本稿では一次生産工程の一部として取り扱う。
- (2) カットグラス碗片について、比重および屈折率の測定から比較的高濃度の鉛を含むガラス製品である可能性が示唆されているが(嶺・仙波1958)、微小な破片に対して非破壊で行われた測定の結果であるため、十分な信頼性が担保されているとは考えづらい。
- (3) 本稿における「ローマ・ガラス」は、帝政ローマ(Imperial Rome:前27年~395年)で作られたガラス製品だけでなく、その継承国家の一つであるビザンツ帝国(Byzantine Empire:395~1453年)において、サーサーン朝と並行する7世紀頃までに作られたガラス製品も含む包括的な用語として用いる。
- (4) 本稿では、本研究内で非破壊XRFを実施した対象を「試料」と表記する。
- (5) この改良に際し、試料室と測定ヘッドの境界部分に隔壁として取り付けられている 4μ m厚のウルトラレン膜を 6μ m厚のマイラー膜に変更した。また、低エネルギー領域に特化した管電圧6kVでの測定を追加した。
- (6) 定量値の表記に使用した酸化物は、あくまで各元素の典型的な酸化数のものを選択しており、 実際の試料中の存在形態と必ずしも一致しないことに注意されたい。また、「wt%」は質量百分 率(weight %)、「ppm」は百万分率(parts per million)を意味し、1 ppm = 0.0001 wt%である。
- (7) 検出下限はバックグラウンド強度変動の3.29倍に相当する濃度として計算した。同様に、バックグラウンド強度変動の10倍に相当する濃度を定量下限とした。
- (8) Naは土壌中の水分との反応によって表面から溶脱しやすい。また、Naの蛍光 X 線はエネルギーが低く、試料のごく表面からしか検出されない。
- (9) 各地域のガラスの文献値について、他地域からの搬入品であると推定されたものは除外し、各地域内で一次生産された可能性が高いと判断できたデータのみを提示している。
- (10) Cr^{3+} イオンのみでガラスを緑色に着色するには、 Cr_2O_3 濃度として0.1wt%を超える量が必要とされ、そこまで高濃度のCrを含む緑色ガラスは17世紀より前には存在しないとされる(Freestone and Bimson 2003)。
- (II) Sasanian 1a type について、同位体比と微量重元素濃度に基づき2タイプに細分化できる可能性が指摘されているが(Ganio et al. 2013)、本稿では1つの組成タイプとして取り扱う。
- (12) メソポタミアの都市遺跡であるキシュ (Kish) からの出土資料に、浮出円形切子装飾を持つ容器の断片 (アシュモレアン博物館、収蔵番号: AN1969.623e) があるが、容器の全体を復元できないため、本稿では類品に含めていない。
- (l3) Francis (2002) pp. 138-139およびPl. 36を参照。

参考文献

- Abdurazakov, A. A. 2009 Central Asian glassmaking during the ancient and medieval periods. In: F. Gan, R. H. Brill, S. Tian (Eds.), *Ancient Glass Research along the Silk Road*. pp. 201–219. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Abe, Y., Shikaku, R., Nakai, I. 2018a Ancient glassware travelled the Silk Road: Nondestructive X-ray fluorescence analysis of tiny glass fragments believed to be sampled from glassware excavated from Niizawa Senzuka Tumulus No. 126, Japan. *Journal of Archaeological Science: Reports* 17: 212–219.
- Abe, Y., Shikaku, R., Yamamoto, M., Yagi, N., Nakai, I. 2018b Ancient glassware travelled the Silk Road: Nondestructive X-ray fluorescence analysis of a fragment of a facet-cut glass vessel collected at Kamigamo Shrine in Kyoto, Japan. *Journal of Archaeological Science: Reports* 20: 362–368.
- Brill, R. H. 1999 Chemical analyses of early glasses. New York: Corning Museum of Glass.
- Brill, R. H. 2005 Chemical analysis of some Sasanian glasses from Iraq. In: D. Whitehouse (Ed.), *Sasanian and Post-Sasanian Glass.* pp. 61–88. New York: Corning Museum of Glass.
- Foster, H. E., Jackson, C. M. 2009 The composition of 'naturally coloured' late Roman vessel glass from Britain and the implications for models of glass production and supply. *Journal of Archaeological Science* 36: 189–204.

- Francis, P. 2002 Asia's *Maritime Bead Trade: 300 B.C. to the Present*. Honolulu: University of Hawai'i Press
- Freestone, I. C., Bimson, M. 2003 The possible early use of chromium as a glass colorant. *Journal of Glass Studies* 45: 183–185.
- Ganio, G., Gulmini, M., Latruwe, K., Vanhaecke, F., Degryse, P. 2013 Sasanian glass from Veh Ardašīr investigated by strontium and neodymium isotopic analysis. *Journal of Archaeological Science* 40: 4364–4270.
- Jackson, C. M. 2005 Making colourless glass in the Roman period. Archaeometry 47: 763-780.
- Lankton, J. W., Dussubieux, L., Rehren, T. 2008 A study of mid-first millennium CE Southeast Asian specialized glass beadmaking traditions. In: E. Bacus, I. Glover, P. Sharrock, J. Guy, V. C. Pigott (Eds.), *Interpreting Southeast Asia's Interpreting Southeast Asia's Past: Monument, Image and Text.* pp. 335–356. Singapore: NUS Press.
- Liu, S., Li, Q., Gan, F., Zhang, P. 2011 Characterization of some ancient glass vessels fragments found in Xinjiang, China, using a portable energy dispersive XRF spectrometer. *X-Ray Spectrometry* 40: 364–375.
- Mirti, P., Pace, M., Negro Ponzi, M. M., Aceto, M. 2008 ICP-MS analysis of glass fragments of Parthian and Sasanian epoch from Seleucia and Veh Ardašīr (Central Iraq). *Archaeometry* 50: 429–450.
- Mirti, P., Pace, M., Malandrino, M., Negro Ponzi, M. M. 2009 Sasanian glass from Veh Ardašīr: new evidences by ICP-MS analysis. *Journal of Archaeological Science* 36: 1061–1069.
- Sayre, E. V., Smith, R. W. 1961 Compositional categories of ancient glass. Science 133: 1824-1826.
- Shortland, A. J., Schachner, L., Freestone, I. Tite, M. 2006 Natron as a flux in the early vitreous materials industry: sources, beginnings and reasons for decline. *Journal of Archaeological Science* 33: 521–530.
- Simpson, St. J. 2003 Sasanian Beads: the evidence of art, texts and archaeology. In: I. C. Glover, K. Hughes-Brock, J. Henderson (Eds.), *Ornaments from the Past: Beads Studies after Beck.* pp. 59–78. London / Bangkok: Bead Study Trust.
- Simpson, St. J. 2014 Sasanian glass: an overview. In: D. Keller, J. Price, C. Jackson (Eds.), Neighbours and Successors of Rome Traditions of Glass Production and Use in Europe and the Middle East in the Later 1st Millennium AD. pp. 200–231. Oxford: Oxbow Books.
- Simpson, St. J. 2015 Sasanian glassware from Mesopotamia, Gilan, and the Caucasus. *Journal of Glass Studies* 57: 77–96.
- Wanger, B., Nowak, A., Bulska, E., Hametner, K., Günther, D. 2012 Critical assessment of the elemental composition of Corning archeological reference glasses by LA-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402: 1667–1677.
- 阿部 善也 2015「非破壊蛍光 X 線分析によるサーサーン・ガラス器の起源推定」岡山市立オリエント 美術館編『児島虎次郎は見た! ―オリエント文化東西の架け橋―』16-24頁、岡山市立オリエント 美術館。
- 阿部 善也 2017「化学分析が明らかにしたサーサーン朝カットガラス」『天理参考館報』 30: 75-102。
- 阿部 善也・四角 隆二 2021「ペルシアのガラスの再検討 —伝イラン北部由来のサーサーン・ガラス製品の非破壊蛍光 X 線分析から—」『岡山市立オリエント美術館研究紀要』 32、印刷中。
- 安 家瑶 1986「北周李賢墓出土的玻璃碗—薩珊玻璃器的發現與研究」『考古』 1986-2: 173-191。
- 谷一尚 2007『ガラスの考古学』第2版、同成社。
- 深井 晋司 1962「沖ノ島出土瑠璃碗断片考 ―ギラーン州出土の浮出し切子装飾の瑠璃碗に対する私 見」『東洋文化研究所紀要』27: 187-210。
- 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。
- 村串 まどか・澤村 大地・柳瀬 和也・ラプチェフ セルゲイ・A. Isiralieva・稲垣 肇・S. Bobomulloyev・中井 泉 2016「可搬型蛍光 X 線分析装置を用いた中央アジア出土古代ガラスの化学組成とその流通について」『X 線分析の進歩』 47: 207-224。