

小田コレクションの分析による 日本の古代ガラスの考古化学的研究

白瀧 絢子・中井 泉

東京理科大学理学部応用化学科 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3

Archaeometric Analysis of Ancient Japanese Glass Collected by Sachiko Oda

Junko SHIRATAKI, Izumi NAKAI

Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science,
1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, 162-8601, Japan

Abstract Sachiko Oda, who worked at National Museum of Nature and Science, is one of the pioneers in analysis of ancient Japanese glass. We had an opportunity to analyze the glass collection of ancient Japanese glasses collected by Oda. These glasses are very valuable, because they are various ancient glass from Yayoi period to Heian period. We carried out nondestructive quantitative XRF analysis of the chemical compositions of the glasses by using a portable X-ray fluorescence spectrometer developed by us. The object of the present study is to characterize the chemical compositions of these glasses and to reveal their changes. We have compared the chemical composition of the ancient glasses with those in literatures and those of the glasses excavated from Kumamoto and Okayama prefecture in Yayoi and Kofun periods and glasses from the Phoenix Hall of the Byodoin in Heian period. The analyses showed that glasses from Shosoin and Horyuji mostly belong to the lead silicate glass. The analytical data are in good agreement with the data reported by Oda and Yamasaki. We found that lead potash glass ($\text{PbO-K}_2\text{O-SiO}_2$) from Chusonji belongs to the same glass type as that of the Byodoin glass.

Key words: Sachiko Oda, ancient Japanese glass, Lead potash glass, XRF analysis

故小田幸子氏は国立科学博物館に奉職されていた古代ガラスの分析の先駆者の一人である。今回、我々は小田氏の遺品として残されていた日本の古代ガラスの分析を行う機会を得た。日本の弥生から平安時代にわたる様々な時代・地域のガラスが残されており、非常に貴重な資料である。分析には非破壊で行うことができるポータブル蛍光X線分析装置を用い、化学組成分析を行った。これまでに我々は熊本県や岡山県から出土した弥生・古墳時代のガラスや平等院鳳凰堂から発見されたガラスについて分析を行ってきたが、本研究ではその化学組成と比較することにより、古代日本のガラスの組成的変遷を明らかにすることを目的とした。奈良時代の正倉院や法隆寺のガラスは鉛ケイ酸塩ガラスが大半であり、小田氏や山崎氏らにより行われた先行研究の結果とよく一致した。さらに、平安時代のガラスである中尊寺のガラスは、カリ鉛ガラスと考えられるタイプが存在し、平等院で発見されたガラスとの類似性がみられた。

1. はじめに

(1) 小田コレクション

国立科学博物館に奉職されていた故小田幸子氏は我が国における古代ガラスの分析の先駆者である。小田氏が手がけた調査に関する遺品は、大きく分けてオリエント関係のものと日本関係のものがあり、同資料は山花・井上 (2010) らによって、最近分類整理がなされている¹⁾。

遺品のうち、オリエント関係の遺物は①東京大学が行ったイラン・イラク発掘調査の際の遺物、②旧東京教育大学 (現筑波大学) のイランでの考古学調査の際の遺物に大別される。これらの遺物は本来の持ち主である東京大学と筑波大学へ返還されている。

日本のガラス関係の遺物は①分析試料の残り、②品川硝子跡発掘破片、③個人コレクションに分けられる。その他、中尊寺調査記録や正倉院調査記録などが残されており、これらは国立科学博物館に寄贈されている¹⁾。

今回我々は、現在国立科学博物館に収蔵されている日本のガラス関係の遺物を分析する機会を得ることができた。分析資料は主に古墳出土のビーズ類で、各所から分析を依頼された試料の残りが多く、その他、近代にわたる様々な時代・地域のガラスが含まれており、日本のガラス史を研究する上で、非常に貴重な資料といえる。

(2) 日本の古代ガラス

ガラスは西アジアに起源があり、中央アジアを経て中国へ至るシルクロードに加え、西洋と東洋の海上交易路、インド、東南アジアを経て中国に至るいわゆる“海のシルクロード”により、朝鮮半島、日本といった東アジア地域へもたらされたとされる。西アジア地域におけるガラス生産では近隣地域より得られる原料を用いたため、ガラスの化学組成は製造された地域や時代の違いを反映しやすい。しかし日本をはじめとする東アジアのガラス生産では、一からガラスを作るのではなく、ガラスの原料塊を輸入して再溶融している場合も少なくない。

日本にガラスが伝わったのは弥生時代とする説²⁾が一般的で、日本国内で原料からの一次生産も含めたガラスの製造がされるのは、7世紀の終わりごろになってからである³⁾。そのため、弥生時代や古墳時代の古代ガラスの化学組成は非常に複雑化する。

弥生時代前期末から中期 (紀元前2世紀頃) の九州北部の遺跡では鉛バリウムガラス (PbO-BaO-SiO_2) の出土が報告されている⁴⁾。弥生時代中期から後期にかけては多数の遺跡から鉛バリウムガラス、鉛ガラス (PbO-SiO_2)、カリガラス ($\text{K}_2\text{O-SiO}_2$) が出土しており、鉛バリウムガラス、鉛ガラスは中国で作られたものであることが分かっている。一方、カリガラスはアジア特有のガラスであるが、どこで製造されていたのかは明らかになっていない。古墳時代になると弥生時代に全盛をきわめたカリガラスは衰退し、ソーダ石灰ガラス ($\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$) や Al_2O_3 を多く含むアルミナソーダ石灰ガラス ($\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$) が流通するようになる。ソーダ石灰ガラスは西アジアからヨーロッパで発展したガラスであり、アルミナソーダ石灰ガラスは南アジア (インド) から東南アジアが起源と考えられ、アフリカから日本に渡る広い範囲で見つかっており、色調も様々である⁵⁾。

古墳時代の後期頃になると、新しく鉛ガラスが出現を始める。6世紀末から7世紀中頃の鉛ガラスは鉛同位体比測定から、朝鮮半島から伝えられた鉛ガラスである。7世紀後半になると、日本国内でも鉛ガラスの製造が始まり、奈良時代にガラス玉の生産が盛行する。

しかし、平安時代に入ると資料が極端に減少することから、ガラス製造は衰えたと考えられている⁶⁾。

これまでに我々は熊本県⁷⁾や岡山県から出土した弥生・古墳時代のガラスや平等院鳳凰堂⁸⁾から発見されたガラスについて分析を行ってきたが、飛鳥・奈良時代のガラス資料のデータが不足しており、地域も限定されている。小田コレクションは、その不足を補う、広汎な時代、地域のガラスであることから、本研究ではこれらのガラスの化学組成を特性化し、相互に比較することにより、古代日本のガラスの化学組成的変遷の一端を明らかにすることを目的とした。また、小田氏が分析した当時の湿式分析の方法では分析することが出来なかった成分についても、本研究の蛍光X線分析法では新たに分析できるものがあるため、さらに詳細な考察が出来ると考える。

2. 実験

(1) 分析装置及び分析条件

本研究で用いた装置は、ポータブル蛍光X線分

析装置 OURSTEX 100FA-IVで、東京理科大学理学部中井研究室がOURSTEX (株) と共同で開発を進めている装置である。X線源としてPd管球を用いており、管球から生じたX線をそのまま試料に照射して測定を行う“白色X線励起モード”の他に、管球からのX線を湾曲結晶グラファイトモノクロメータにより単色化してから試料に照射する“単色X線励起モード”による測定が選択可能である。単色X線は重元素の励起効率がよく、バックグラウンドの低い蛍光X線スペクトルが得られる。これに対して白色X線はSiやCaといった軽元素の励起効率が良く、また単色X線では励起できないSn, Sb, Baなどのより原子番号の大きな重元素の分析にも適している。これらの2モードを使い分けることで、試料中に含まれる元素を幅広くかつ高感度に分析することが可能となる。さらに検出器としてSDDを用いており、内蔵のペルチェ冷却素子により低温(-35°C)に保たれる。加えて測定室を真空とし、検出器窓材を一般的な金属Beから高分子膜(MOXTEK製, AP3.3 polymer window)に変更したことで、NaやMgといった軽元素の定量分析が可能となっている。本装置はこれらの特長により、同種の可搬型装置として世界最高レベルの感度を有している⁹⁾。今回は、白色X線励起モードでは管電圧と管電流を40 kV, 0.25 mA または6 kV, 1.50 mAの条件に設定した。また、単色X線励起モードでは40 kV, 1.00 mAの条件に設定した。ただし、測定時間はいずれも200秒(Live time)で、Dead timeが30%以下になるよう管電流を自動調整している。

(2) 定量方法

アルカリガラスについては測定した蛍光X線スペクトルから、検量線法を用いて各元素の酸化物換算濃度を算出した。検量線用の標準試料には、認証値が与えられている標準ガラス(National Institute of Standards and Testing製, Breitlander Eichproben and Labomaterial GmbH製)およびICP-AESによる定量化を行った合成ガラスを用いた。ただし、Na, Siに関しては、実際には表面の腐食の影響を顕著に受けてしまう元素であるため、定量結果は参考値に留めたい。本報ではNa₂OやSiO₂の濃度はガラスの詳細な特性化には用いておらず、分類に大きな問題はないと考えている。

鉛ガラスについては、ガラスに含まれている大量のPbのマトリックス吸収効果により、発生した蛍光X線が吸収されてしまうため、通常の検量線

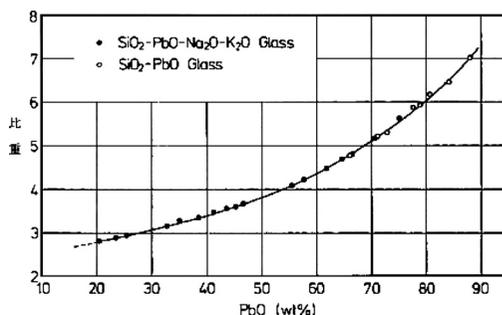


図1. 鉛ガラスのPbO含有量と比重の関係(ここでは比重と密度は同じと考えて差し支えない)

法による定量が不可能である。そのため、蛍光X線分析に加え、密度測定を併用した補正定量法を用いて定量を行った。補正定量法はマトリックス吸収効果の影響が特に大きいと思われる成分の含有量を変数として用い、任意の成分の蛍光X線強度を補正する方法である¹⁰⁾。なお、SiO₂については100%から差し引きして算出している。

密度測定からは、図1に示した鉛ガラスの酸化鉛PbOの含有量と比重の関係¹¹⁾からPbOの含有量を見積もり、補正定量法に用いる変数とした。密度測定は四塩化炭素を用いて、アルキメデス法により測定した。

なお、本研究室では同装置を用いてこれまで遺跡から出土した数多くの古代ガラスの分析を行っており、非破壊でも注意深く分析すれば、多くの元素について十分な精度で有用な分析値が得られることを実証している^{9,12,13)}。

(3) 分析資料

分析資料は日本のガラス関係の遺物のうち、小田氏が分析した資料の残りが多く、小田氏は屈折率や密度の測定、湿式分析による化学組成分析などを行っており、粉末状にしたガラス、余分に供与されたビーズなどが、出土遺跡名と共に小ケースに保存されている。粉末状のガラスや極度に銀化の進んだガラスは蛍光X線分析からは正しい定量値を算出することが難しいため、今回の調査では数mm以上の大きさのガラスを選び出し分析に用いた。

分析した資料を表1に、出土した遺跡や寺院・神社の位置関係を図2にまとめた。なお分析にはコレクションのうち、時代や出土地の起源が明確に記載されている資料のみを用いた。

表1. 分析資料

図	遺 跡	資料名	時 代	n
A	水神山古墳（我孫子古墳群） 白山古墳（我孫子古墳群） 高野山（我孫子古墳群）	ガラス	4C末	3
		ガラス・勾玉	7C中	8
		ガラス	6C	4
B	小田部古墳 田子台遺跡	ガラス	弥生末期	4
		ガラス玉	弥生後期	1
C	新沢千塚 竜田御坊山3号墳 星塚古墳	ガラス壺片	5C中-6C	6
		ガラス管	7C中-末	1
		ガラス玉	古墳後期	4
D	朱千駄古墳	ガラス玉	3C後-4C	7
E	姪浜遺跡 三雲遺跡甕棺	ガラス玉	弥生前-中期	2
		ガラス玉	弥生中期	1
F	弘法山古墳 本郷大塚古墳	ガラス玉	3C末	1
			古墳前期	1
G	枝国山ノ神古墳	ガラス玉	5C末-6C	2
H	甕塚古墳 下午王堂山1号墳 下中林古墳	ガラス玉	6C	1
			4C中	1
			古墳後期	1
I	一宮町区分1号墳 京原遺跡	ガラス玉	6C-7C	2
			4C末-5C初	1
J	美歎古墳	ガラス玉	古墳中期-	3
K	原目1号墳 原目2号墳	ガラス玉	弥生	1
				1
L	大生原1号墳	ガラス玉	古墳中期	1
M	愛宕山古墳	ガラス玉	4C後-5C初	1
O	和泉黄金塚 塔塚古墳 城ノ山古墳	ガラス玉	古墳前期	1
			5C中	2
			5C中	1
P	岩橋千塚古墳	ガラス玉	古墳後期	3
Q	白山藪古墳	ガラス玉	5C前	1
R	大將軍山古墳	ガラス玉	4C前	1

図	遺 跡	資料名	時 代	n
a	中尊寺金色堂	ガラス玉	12C	1
b	法隆寺 正倉院	ガラス玉	7C	9
			8C中	1
c	宮地嶽神社	ガラス片	6C-7C	2
d	金沢文庫	玉簾	13C	2

3. 結果と考察

まず、蛍光X線スペクトルの形状から主成分組成により大きくアルカリガラスと鉛ガラスに分類した。アルカリガラスについては、前述の通り検量線法によって定量化を行った。さらに、基礎ガラスに含まれる成分である、MgO, Al₂O₃, K₂O, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, Rb₂O, SrO, ZrO₂の濃度を用いてクラスター分析を行い分類したところ、ソーダ石灰ガラス(Na₂O-CaO-SiO₂) 30点、アルミナソーダ石灰ガラス(Na₂O-Al₂O₃-CaO-SiO₂) 24点、カリガラス9点の3種類が存在した。それぞれの平均組成はソーダ石灰ガラス：Na₂O 4.31%, MgO 1.76%, Al₂O₃ 4.20%, SiO₂ 70.79%, K₂O 2.21%, CaO 6.05%, アルミナソーダ石灰ガラス：Na₂O 7.19%, MgO 0.63%, Al₂O₃ 12.22%, SiO₂ 69.32%, K₂O 2.67%, CaO 2.30%, カリガラス：Na₂O 1.50%, Al₂O₃ 6.10%,

SiO₂ 72.55%, K₂O 10.57%, CaO 0.72%であった。

鉛ガラスに関しては、密度の及びK₂Oの含有量の差により鉛ケイ酸塩ガラス(PbO-SiO₂) 16点とカリ鉛ガラス(PbO-K₂O-SiO₂) 3点に分類した。鉛ケイ酸塩ガラスの平均密度は4.98 g cm⁻³で、平均組成はPbO 66.42%, SiO₂ 28.56%であった。カリ鉛ガラスの密度は3.75 g cm⁻³で、組成はPbO 47.16%, SiO₂ 45.55%, K₂O 3.42%であった。

以下にそれぞれの時代に分け、その特徴を記述する。

(1) 弥生・古墳時代のガラス

弥生・古墳時代のガラスはソーダ石灰ガラス25点、アルミナソーダ石灰ガラス23点、カリガラス9点の3種類であった。組成タイプ、遺跡ごとの代表的な資料についてその写真と組成を表2, 3に示した。我々はこれまで弥生・古墳時代(3世紀後半-7世紀初)の熊本・岡山県出土のガラスについて分析を行ってきたが、ソーダ石灰ガラス、アルミナソーダ石灰ガラス、カリガラスが存在することが分かっており、今回の資料にもすべての種類が存在した。これらのうちほとんどがこれまでに分析してきた熊本県と岡山県の出土ガラスと同様の組成的特徴を有していた。

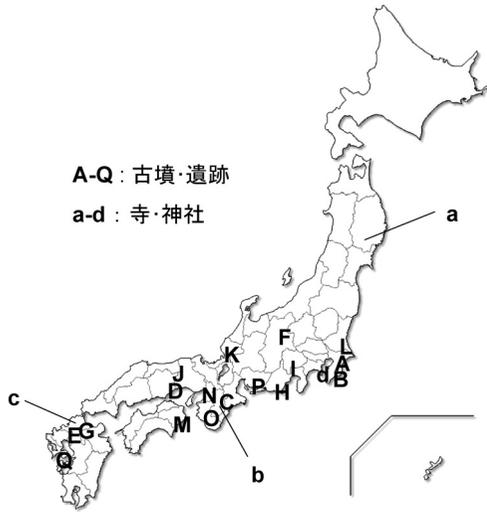


図2. 測定資料の地理的分布図



写真1. ガラス切子碗 (東京国立博物館蔵)

表2. 代表的なアルカリガラスの資料写真

組成タイプ	遺跡	水神山古墳	高野山	小田部古墳	新沢千塚	朱千駄古墳	枝国山ノ神	三雲遺跡	弘法山	姪浜遺跡	美敷古墳	飯塚古墳	熊本	岡山
ソーダ石灰ガラス Na ₂ O-CaO-SiO ₂		-	-	016	029	035	054	-	-	057	068	070	070	070
アルミナソーダ石灰ガラス Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂		002	015	-	028	040	-	055	-	058	066	-	066	066
カリガラス K ₂ O-SiO ₂		001	-	-	-	-	-	044	-	-	-	-	044	-

表3. 代表的なアルカリガラスの化学組成

資料No.	遺跡	時代	資料名	色	組成タイプ	化学組成(wt%)									
						Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SnO	Sb ₂ O ₃	
016	小田部古墳	BCIC	ガラス片	紺色	Na ₂ O-CaO-SiO ₂	2.12	1.51	3.70	73.33	0.72	7.12	0.157	nd.	0.58	
029	新沢千塚	5C中-6C	ガラス片	透明	Na ₂ O-CaO-SiO ₂	10.57	3.75	1.64	70.89	4.69	7.27	0.110	nd.	nd.	
035	朱千駄古墳	3C後半-4C	ガラス玉	紺色	Na ₂ O-CaO-SiO ₂	4.13	2.46	4.10	71.08	3.16	6.32	0.358	nd.	nd.	
054	枝国山ノ神古墳	5C末-6C	ガラス玉	紺色	Na ₂ O-CaO-SiO ₂	10.04	2.89	5.75	69.90	3.48	7.00	0.256	nd.	nd.	
057	姪浜遺跡	弥生前-中期	ガラス玉	紺色	Na ₂ O-CaO-SiO ₂	2.50	1.83	3.23	66.83	1.63	4.96	0.159	nd.	nd.	
068	岩美郡美敷古墳	古墳中期以降	ガラス玉	紺色	Na ₂ O-CaO-SiO ₂	1.77	nd.	5.15	73.56	1.39	4.83	0.088	nd.	nd.	
070	飯塚古墳	6C	ガラス片	紺色	Na ₂ O-CaO-SiO ₂	4.06	nd.	5.96	73.48	0.97	6.72	0.184	nd.	nd.	
n=52	熊本・岡山	5C中-7C初	ガラス玉	主に紺色	Na ₂ O-CaO-SiO ₂	4.32	1.43	4.28	71.08	2.84	6.08	0.196	tr.	nd.	
002	水神山古墳	4C末	ガラス玉	水色	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂	9.02	nd.	19.71	70.87	2.70	1.98	0.576	0.14	nd.	
015	高野山	6C	ガラス玉	黄色	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂	10.02	0.59	14.97	65.22	3.08	1.23	0.399	0.34	nd.	
028	新沢千塚	5C中-6C	ガラス片	黄緑色	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂	9.77	nd.	9.81	67.84	1.87	2.54	0.416	0.12	nd.	
040	朱千駄古墳	3C後半-4C	ガラス玉	赤色	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂	5.69	nd.	3.04	41.15	1.20	0.60	1.185	0.08	nd.	
055	三雲遺跡藪棺	弥生中期	ガラス玉	青紺色	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂	6.75	0.09	8.58	69.84	2.65	3.42	0.342	nd.	nd.	
058	姪浜遺跡	弥生前-中期	ガラス玉	青緑色	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂	9.62	0.11	11.31	66.90	2.90	3.24	0.478	nd.	nd.	
066	岩美郡美敷古墳	古墳中期以降	ガラス玉	青緑色	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂	11.72	nd.	15.55	71.18	3.35	2.38	0.620	0.13	nd.	
n=57	熊本・岡山	5C中-7C初	ガラス玉	青緑色, 黄緑色, 黄色, 水色など	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂	8.34	0.38	12.94	67.32	3.09	2.80	0.575	0.26	nd.	
001	水神山古墳	4C末	ガラス玉	青緑色	K ₂ O-SiO ₂	1.55	nd.	8.25	73.31	4.99	0.18	0.160	0.11	nd.	
044	弘法山	3C末	ガラス玉	青緑色	K ₂ O-SiO ₂	1.18	nd.	5.13	73.09	13.57	0.28	0.218	0.09	nd.	
n=3	熊本	3C後半/6C中	ガラス玉	青緑色, 水色	K ₂ O-SiO ₂	1.54	0.36	7.98	72.24	12.51	0.23	0.347	0.23	nd.	

* nd.: 検出せず, tr.: 痕跡量

表3. (続き)

資料No.	遺跡	時代	資料名	色	化学組成/wt%											Total
					MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂	PbO		
016	小田部古墳	BC1C	ガラス片	紺色	250	11280	450	tr.	1490	60	nd.	410	90	1220	90.76	
029	新沢千塚	5C中-6C	ガラス片	透明	250	4720	tr.	tr.	nd.	tr.	740	tr.	tr.	tr.	99.51	
035	朱千駄古墳	3C後半-4C	ガラス玉	紺色	1390	13770	520	40	1000	60	tr.	450	160	1190	93.47	
054	枝国山ノ神古墳	5C末-6C	ガラス玉	紺色	1300	12450	280	tr.	600	40	tr.	520	130	620	100.33	
057	姪浜遺跡	弥生前-中期	ガラス玉	紺色	1450	11170	570	50	960	50	nd.	460	130	1100	82.73	
068	岩美郡美敷古墳	古墳中期以降	ガラス玉	紺色	10510	7180	430	70	200	tr.	tr.	410	100	nd.	88.69	
070	飯塚古墳	6C	ガラス片	紺色	1440	11390	590	tr.	1000	40	nd.	370	120	1190	93.00	
n=52	熊本・岡山	5C中-7C初	ガラス玉	主に紺色	3890	10410	490	120	680	1250	tr.	490	150	2010	92.18	
002	水神山古墳	4C末	ガラス玉	水色	250	8460	tr.	40	8790	60	40	500	810	1800	107.08	
015	高野山	6C	ガラス玉	黄色	260	14860	40	nd.	120	50	100	400	630	31100	100.61	
028	新沢千塚	5C中-6C	ガラス片	黄緑色	680	18430	100	nd.	3660	40	70	300	510	11700	95.91	
040	朱千駄古墳	3C後半-4C	ガラス玉	赤色	570	18480	120	80	13470	80	50	230	690	2200	56.55	
055	三雲遺跡甕棺	弥生中期	ガラス玉	青紺色	690	10290	300	40	400	tr.	60	370	430	320	92.97	
058	姪浜遺跡	弥生前-中期	ガラス玉	青緑色	2230	11920	40	tr.	7590	50	70	290	530	tr.	96.84	
066	岩美郡美敷古墳	古墳中期以降	ガラス玉	青緑色	830	11140	tr.	80	5080	100	80	300	710	1110	106.88	
n=57	熊本・岡山	5C中-7C初	ガラス玉	青緑色, 黄緑色, 黄色, 水色など	1380	14470	90	100	4400	580	70	400	680	10220	98.95	
001	水神山古墳	4C末	ガラス玉	青緑色	210	6500	nd.	tr.	12540	50	700	nd.	220	3070	90.89	
044	弘法山	3C末	ガラス玉	青緑色	290	5560	tr.	50	13020	60	520	tr.	210	3490	95.89	
n=3	熊本	3C後半/6C中	ガラス玉	青緑色, 水色	1430	9000	tr.	110	17420	nd.	880	tr.	230	4240	98.79	

表4. 代表的な鉛ガラスの資料写真

組成タイプ \ 遺跡	白山古墳	竜田御坊山	宮地嶽神社	正倉院	法隆寺	中尊寺	金沢文庫	平等院
鉛ケイ酸塩ガラス PbO-SiO ₂	 007	 045	 049	 052	 059	—	—	
カリ鉛ガラス PbO-K ₂ O-SiO ₂	—	—	—	—	—	 057	 046	

ソーダ石灰ガラスについては大半がCo着色の透明度の低い紺色で、新沢千塚のガラス片1点のみが透明であった。新沢千塚のガラス片については、小田氏のメモに“cut bowl”とあることから、東京国立博物館所蔵のガラス切子碗（写真1）の破片を分析した試料の残りであると考えられる。小田氏の分析によれば一般のローマガラスよりもMgOの含有量が比較的多い、ソーダ石灰ガラスであることが報告されている¹⁴⁾。今回の分析結果でもMgOの含有量が3.75%と高く、ササン系の植物灰ガラスの特徴を有していた。

アルミナソーダ石灰ガラスは、水色や青緑色、黄色、黄緑色など色調は様々であった。黄色と黄緑色の資料に関してはいずれもSnとPbが検出されたことから、着色剤として人工の黄色顔料であるスズ酸鉛¹⁵⁾が使用されていることが分かった。これまでの我々の研究により、熊本県の古墳から出土している黄色系のガラス玉には、スズ酸鉛PbSnO₃が用いられていたことがラマン分光分析と粉末X線回折から明らかになっており、今回分析した資料にも同様に用いられていると思われる。

カリガラスは弥生時代末期から古墳時代初期にみられた。いずれもCu²⁺により着色された青緑色のガラス玉であった。また、不純物としてSnOとPbOが含まれていたことから着色剤として青銅の錆を用いた可能性が高い。

弘法山古墳の青色ガラスについては、分析の結果、Na₂O 1.18%, Al₂O₃ 5.13%, K₂O 13.57%, CaO 0.28%, Fe₂O₃ 0.556%, CuO 1.302%となり、Cu²⁺着色のAl₂O₃を多く含む。カリガラスであった。この遺跡については、青色ガラスについて小田氏が分析した値が報告されており¹⁶⁾、Na₂O 0.55%, K₂O 13.5%, CaO 2.28%, Fe₂O₃ 1.54%, CuO 0.50%である。Al₂O₃の値は報告されていないが、K₂Oの含有量が非常に近く、小田氏が分析した資料も今回分

析した資料と同じタイプであったのではないかと推察される。

(2) 古墳時代末期から奈良時代のガラス

奈良時代のガラスは鉛ケイ酸塩ガラス16点、ソーダ石灰ガラス5点、アルミナソーダ石灰ガラス1点の3種類であった。7世紀半ばの白山古墳からは3種類すべてのガラスが存在し、古墳時代から奈良時代にかけて、ソーダガラスから鉛ガラスへの移行を確認することが出来た。白山古墳のソーダ石灰ガラスとアルミナソーダ石灰ガラスの特徴は弥生・古墳時代のガラスと同様であった。一宮町国分1号墳と法隆寺では鉛ケイ酸塩ガラスとソーダ石灰ガラスの2種類が存在した。その他の遺跡は鉛ケイ酸塩ガラスのみであった。

表4, 5に代表的な鉛ケイ酸塩ガラスの資料についてその写真と組成を示した。

正倉院のガラス玉に関しては山崎が分析を行っている¹⁷⁾。山崎が分析したガラス玉とは大きさや形に違いがあるが、緑色系のガラス玉の分析結果はPbOが約70%, SiO₂が約25%で鉛ケイ酸塩ガラスに分類でき、今回の資料と同種のガラスであった。

法隆寺のガラス玉についても、おそらく今回分析した資料である“条帯の飾り玉”の小田氏による分析の報告がある¹⁸⁾。密度が5 g cm⁻³と報告されており、鉛ケイ酸塩ガラスと推定できる。今回の密度測定の結果(5.12 g cm⁻³)とほぼ一致した。

鉛ケイ酸塩ガラスについてはPbとCuによる相互作用で緑色を呈したものが多かった。また、玉類だけでなく容器片も見られた。

宮地嶽神社の緑色ガラス片については山崎によって湿式分析法による定量値が報告されており¹⁹⁾、その値はPbO 74.0%, Na₂O 0.04%, MgO 0.14%, Al₂O₃ 0.70%, SiO₂ 23.1%, K₂O 0.05%, CaO 0.05%, Fe₂O₃ 0.07%, CuO 0.42%である。

表5. 代表的な鉛ガラスの化学組成

資料No.	遺跡	時代	資料名	色	組成タイプ	密度/ g cm ⁻³	化学組成/wt%									
							PbO	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO	
007	白山古墳 竜田御坊山3号墳 宮地獄神社 正倉院 法隆寺	7c中	ガラス玉破片	緑色	PbO-SiO ₂	4.86	63.52	nd.	0.46	0.62	33.78	0.57	0.32	0.06	0.06	
045		7C中-末	ガラス管破片	緑色	PbO-SiO ₂	5.11	68.24	nd.	0.46	4.90	23.78	0.11	0.75	0.75	0.06	
049		6-7C	ガラス片	緑色	PbO-SiO ₂	5.04	67.63	nd.	0.31	0.45	30.34	0.23	0.25	nd.	0.04	
052		8C中	ガラス玉破片	緑色	PbO-SiO ₂	4.59	62.36	0.09	0.68	1.11	33.42	0.27	0.83	0.08	0.05	
059		7C	ガラス玉	紺色	PbO-SiO ₂	5.12	68.15	0.04	0.56	0.54	25.66	0.20	0.59	0.08	0.07	
n=11	平等院鳳凰堂	11c中	ガラス玉	黄色-濃緑色	PbO-SiO ₂	5.32	70.28	0.21	0.58	1.18	22.82	2.21	1.00	0.36	0.04	
063	中尊寺金色堂 金沢文庫	12C	ガラス玉	水色	PbO-K ₂ O-SiO ₂	3.75	46.80	0.09	0.33	1.33	44.86	1.08	3.44	1.09	0.05	
046		13C	玉簾	透明	PbO-K ₂ O-SiO ₂	3.74	47.38	0.66	1.22	0.57	45.76	0.61	3.30	0.26	0.02	
n=24	平等院鳳凰堂	11c中	ガラス玉	水色・無色	PbO-K ₂ O-SiO ₂	3.91	51.51	0.23	0.42	1.28	40.28	1.65	3.17	0.32	0.03	

表5. (続き)

資料No.	遺跡	時代	資料名	色	組成タイプ	密度/ g cm ⁻³	化学組成/ppm*							
							MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂	
007	白山古墳 竜田御坊山3号墳 宮地獄神社 正倉院 法隆寺	7c中	ガラス玉破片	緑色	PbO-SiO ₂	4.86	190	2370	3310	300	100	nd.	nd.	
045		7C中-末	ガラス管破片	緑色	PbO-SiO ₂	5.11	130	5000	3790	240	100	nd.	nd.	
049		6-7C	ガラス片	緑色	PbO-SiO ₂	5.04	270	2420	4010	230	80	nd.	nd.	
052		8C中	ガラス玉破片	緑色	PbO-SiO ₂	4.59	250	3850	6290	180	50	nd.	nd.	
059		7C	ガラス玉	紺色	PbO-SiO ₂	5.12	360	35220	4920	130	10	nd.	nd.	
n=11	平等院鳳凰堂	11c中	ガラス玉	黄色-濃緑色	PbO-SiO ₂	5.32	250	5560	6550	290	140	nd.	nd.	
063	中尊寺金色堂 金沢文庫	12C	ガラス玉	水色	PbO-K ₂ O-SiO ₂	3.75	180	1990	6420	280	80	nd.	nd.	
046		13C	玉簾	透明	PbO-K ₂ O-SiO ₂	3.74	300	830	590	140	190	nd.	nd.	
n=24	平等院鳳凰堂	11c中	ガラス玉	水色・無色	PbO-K ₂ O-SiO ₂	3.91	320	2400	7670	290	190	nd.	nd.	

* nd.: 検出せず

また、宮地嶽神社の緑色ガラス片は、鉛同位体比分析がなされており、その産地は朝鮮であるとされている¹⁹⁾。1.(2)で述べた通り、7世紀の後半から日本国内でもガラスの生産が始まるが、鉛ケイ酸塩ガラスの組成的特徴からは日本産か否かを推定することは難しい。鉛ケイ酸塩ガラスのPbOの含有量はいずれも60-70%で、ほとんど成分に差がなかった。

これまでに我々は平等院鳳凰堂（11世紀半ば）のガラス玉について分析を行っており、その結果、9割がカリ鉛ガラスであったが、鉛ケイ酸塩ガラスが1割程度存在することが分かっている⁸⁾。この鉛ケイ酸塩ガラスと比較したところ、古墳末期から奈良時代にかけてみられる白山古墳、竜田御坊山3号墳、宮地嶽神社、正倉院、法隆寺のガラスとPbOの含有量はほぼ同じであったが、P₂O₅の含有量に若干の差が認められた。

(3) 平安時代のガラス

平安時代のガラスは中尊寺金色堂（12世紀）のガラス1点と金沢文庫（13世紀）の“楊貴妃の玉簾”2点であり、平均してPbOを47.16%、K₂Oを3.42%含むカリ鉛ガラスであることが分かった。その写真と化学組成を表4、5に示した。

中尊寺のガラスについても小田氏の分析結果が報告されている²⁰⁾。残されていた試料は水色のガラス玉のみであったが、小田氏は水色や黄褐色のガラス玉や淡緑色ガラス板の分析を行っている。ガラス玉については化学分析が行われており、青色については、密度3.76 g cm⁻³、PbO 47.45%、SiO₂ 39.32%、Na₂O 3.38%、Al₂O₃ 0.05%、K₂O 7.89%、CaO 0.48%、Fe₂O₃ 0.16%、CuO 0.49%、SO₃ 0.26%、黄褐色については、密度3.80 g cm⁻³、PbO 47.81%、SiO₂ 34.58%、Al₂O₃ 1.69%、Fe₂O₃ 2.85%、CaO trace、MgO trace、Na₂O 2.31%、K₂O 10.26%、SO₃ 0.12%である。これらはカリ鉛ガラスに分類できるであろう。今回分析した値と比べると、密度の値が非常によく合っているが、Na₂OやK₂Oの値は数%低くなっている。これはやはりガラス表面では風化の影響を受けているため、今回の蛍光X線分析ではK₂O、Na₂Oの値が低く、また、SiO₂が多く見積もられている可能性がある。

また、中尊寺の資料は平等院鳳凰堂内のガラスと時代も近く、色も似ている資料があったが、組成からも類似性が認められた。

4. まとめと今後の展望

今回分析した小田コレクションのうち、弥生・古墳時代についてはソーダ石灰ガラスとアルミナソーダ石灰ガラス、カリガラスが存在した。これらのほとんどがこれまでに我々が分析してきた弥生・古墳時代のガラスと同様の組成的特徴を有していた。遺跡は九州から関東に至るが、同時代で同じ組成タイプのガラスが広まっていたことが分かった。これらが別ルートで日本にもたらされたのか、日本国内で伝わったのか興味をもたれるところである。今後、さらに地域を広げて比較を行っていく必要がある。

古墳時代末期になると鉛ケイ酸塩ガラスが出現する。日本国内で製造されたものか、輸入されたものかは化学組成から判別することが難しかったため、今後、さらに多くの資料を分析し、微量成分に着目することで、特性化の可能性を探りたい。また、必要に応じて鉛同位体比分析により産地推定を行うことで更なる情報が得られるであろう。

平安時代の中尊寺のガラスについてはカリ鉛ガラスであり、平等院のガラスと同じ組成タイプであった。資料の非常に少ない平安時代のガラスのデータを得ることが出来たのは幸いであった。ただし、カリ鉛ガラスに関してはアルカリ元素の溶脱が定量値に影響している可能性を考えるべきであろう。

当時、小田氏が分析した方法は破壊分析であることから、ビーズなどは同一試料を分析することは出来ていないが、同じ組成タイプに分類できる資料が少なくない。貴重な資料を再分析したことによって、当時の化学分析では得られなかった詳しい組成情報を本研究により得ることができた。

謝 辞

このような貴重な資料を分析する機会を賜り、分析にあたり大変お世話になった国立科学博物館の若林文高氏に深く感謝いたします。また、ガラス工芸学会会長の井上暁子氏は、本ガラス資料を整理され、著者らに紹介くださったことにより、本分析が実現しました。厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 山花京子・井上暁子, 2010. 「故小田幸子会員遺品特集—古代ガラス等の分析の先駆者」, *GLASS*, 54: 56–57.
- 2) Lee I., 2009. “Glass and Bead Trade on the Asian Sea”, *Ancient glass research along the Silk Road*, 165–182.
- 3) 肥塚隆保, 1996. 「化学組成から見た古代ガラス—日本・韓国・中国のガラスに関して—」, *古代文化*, 48: 47–57.
- 4) 肥塚隆保, 1997. 「日本で出土した古代ガラスの歴史の変遷に関する科学的研究」, *東京芸術大学 博士論文*, 7–8.
- 5) 肥塚隆保, 2009. 「日本出土のガラス—素材とその歴史の変遷」, *GLASS*, 53: 3–9.
- 6) 松村恵司, 2010. 「日本の古代ガラス」, *月刊文化財*, 11: 4–7.
- 7) 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, 「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* (印刷中).
- 8) 白瀧絢子・中井泉・井上暁子, 2011. 「平等院本尊阿弥陀如来坐像台座華盤納入品のガラス玉について—調査の概報—」, *鳳翔学叢*, 7: 149–170.
- 9) Tantrakarn K., Kato N., Hokura A., Nakai I., Fujii Y., Gluščević S., 2009. “Archaeological analysis of Roman glass excavated from Zadar, Croatia, by a newly developed portable XRF spectrometer for glass”. *X-Ray Spectrometry*, 38 (2): 121–127.
- 10) 権代絃志・阿部善也・中井泉, 2011. 「鉛ガラス—鉛系釉薬試料の蛍光X線分析における検量線法の適用」, *X線分析の進歩*, 42: 325–340.
- 11) 苅谷道郎, 1981. 「ガラスの比重」, *GLASS*, 10: 23–24.
- 12) Kato N., Nakai I., Shindo Y., 2009. “Change in chemical composition of early Islamic glass excavated in Raya, Sinai Peninsula, Egypt: on-site analyses using a portable X-ray fluorescence spectrometer”. *Journal of Archaeological Science*, 36: 1698–1707.
- 13) Kato N., Nakai I., Shindo Y., 2010. “Transitions in Islamic plant-ash glass vessels: on-site chemical analyses conducted at the Raya/al-Tur area on the Sinai Peninsula in Egypt”. *Journal of Archaeological Science*, 37: 1381–1395.
- 14) 榎原考古学研究所編, 1977. 『新沢千塚126号墳』, 奈良県教育委員会.
- 15) Hradil D., Grygar T., Hradilová J., Bezdička P., Grünwaldová V., Fogaš I., Miliani C., 2007. “Microanalytical identification of Pb–Sb–Sn yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows”, *Journal of Cultural Heritage*, 8: 377–386.
- 16) 弘法山古墳発掘調査報告書刊行委員会編, 1978. 『弘法山古墳：長野県松本市弘法山古墳調査報告』, 松本市教育委員会.
- 17) 正倉院事務所編, 1975. 『正倉院のガラス』, 日本経済新聞社.
- 18) 小田幸子, 1967. 「奈良時代のガラス玉について—興福寺, 元興寺, 法隆寺のガラス玉の調査—」, *東京国立博物館美術誌MUSEUM*, 192: 22–28.
- 19) Brill R. H., Yamasaki K., Barnes I. L., Rosman K. J., Diaz M., 1979. “Lead Isotopes in Some Japanese and Chinese Glasses”. *Ars Orientalis*, 87–109.
- 20) 朝比奈貞一・會田軍太夫・小田幸子, 1953. 「中尊寺ガラスの研究と日本の古代ガラスについて」, *古文化財之科学*, 5: 1–6.