

古代ガラス遺物の材質

—弥生時代のアルカリ珪酸塩ガラス—

飛鳥藤原宮跡発掘調査部

飛鳥池遺跡からガラス工房関連の遺物を多数発見して以来、古代ガラスの材質やその製造方法について調査・研究を続けている。今年度は、紀元前1世紀から紀元後3世紀後半の遺跡から出土したアルカリ珪酸塩ガラス小玉の分析成果を報告する。

試料および分析方法 分析した試料は17遺跡から出土した約500点の遺物で、このうち定量分析できた試料は約250点である。分析には、藤原調査部に設置した微小領域エネルギー分散型蛍光X線分析装置(TREX640S)を利用し、測定試料と近似する標準試料数種類を用いてFP法により定量化と規格化を行った。なお、ガラスの表面は風化により化学組成が変化するため(図-1参照)、表面のごく一部を研磨し、風化層を除去したのち測定した。

結果と考察 化学組成に基づいて古代のガラスを分類するため、その材質の特徴を便宜的に以下の3成分に大別し、各成分の含有量と構成物質の種類に注目した。すなわち、網目形成酸化物(それ自身が単独で3次元の網目構造を形成できる)、中間酸化物(網目形成酸化物の一部と置換して網目構造の形成に加わるとともに、網目修飾酸化物としても働く)、網目修飾酸化物(M-O単結合強度が60Kcal/mol以下で、それ自身では網目構造を形成できないが、網目構造の一部に入り込むことができ、ガラスの性質に重大な影響を与える)の3成分である。

図-2には、3世紀中頃までの遺跡から出土したアルカリ珪酸塩ガラス小玉をもとに、これらの3成分の合計が100モル%になるように表示した。これらはほぼ一定の範囲内にまとまり、基礎ガラスの材質は同じである。その特徴を具体的にあげると、網目修飾酸化物のほとんどを K_2O 成分が占め、 Na_2O 、 MgO 、 CaO はいずれも1[mol/%]以下である。中間酸化物として Al_2O_3 が1.4~3.0[mol/%]程度含有する。また、網目形成酸化物としての SiO_2 含有量は80~84[mol/%]と多い特徴をもつ。これらを簡単な化学式になおすと、3世紀中頃以前のアルカリ珪酸塩ガラス小玉は、例外的な数例を除けば、ほぼ $11\sim 15K_2O \cdot 80\sim 84SiO_2$ の2成分系カリガラスであるといえる。これら日本で出土したカリガラスは中国、韓国、インドで報告されているカリガラスの特徴と同一であり、中国などからガラスが伝えられて、国内で加工したことが推定できる。しかし、現段階では、基礎ガラス材の化学組成が同じであるということと、後述する着色材料の特性が同様であるということ以外に、カリガラスの原産地を推定する根拠はなく、日本に伝えられたカリガラスの原産地については、いまだ推定の域をでない。現在この問題について検討をはじめたところである。

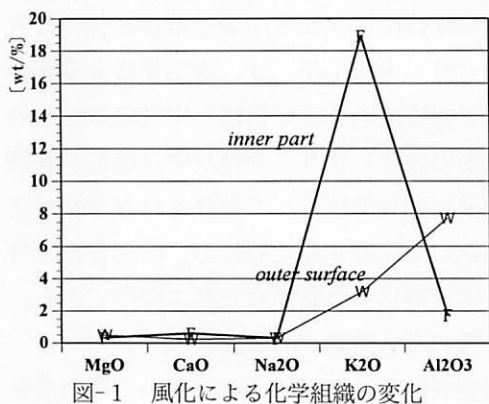


図-1 風化による化学組織の変化

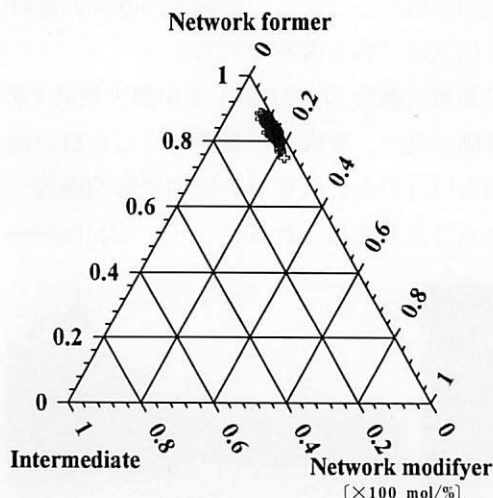


図-2 3世紀中頃以前の遺跡から出土したアルカリ珪酸塩ガラス

なお、これらのカリガラスについての諸物性（モル容積、屈折率、熱膨張係数、比熱、弾性率）は、構成成分による加成性が近似的に成り立つので、ここではアッペンによる加成性因子を用いて理論計算により求めた（表参照）。

一方、網目修飾酸化物にナトリウムが多量に含有するガラスや、中間酸化物の含有量の多いガラスは3世紀後半の複数の遺跡から出土する。いわゆるソーダ石灰（ライム）ガラスあるいは、アルミナ含有量の多いソーダガラスの出現である。これは、従来のカリガラスとはまったく材質の異なるガラスが伝えられたことを意味し、交易・流通に変化があったことを示す重要な証拠となる。しかし、島根県西谷3号墳出土の緑色大型管玉1点は、3世紀後半よりも古いソーダガラスの例となる可能性があり、今後の検討が待たれる。

日本の3世紀中頃以前のカリガラス小玉には、緑色（青緑色）系、淡青色（水色、空色）系、青紺（紫紺色）系などがあるが、色調の数は多くない。いずれも透明ないしやや半透明である。これらの色ガラスは、すべて金属イオンによる着色と考えられる。しかし、中国やインドで出土した銅赤色のカリガラスのある種のものにはコロイド着色法によるといわれている。ガラスの色は、着色剤の酸化・還元による影響、イオンの配位数、原始間距離、分極性、原子の幾何学的配列状態など複雑に関与して発色する。したがって、従来のように発色の原因を単に個々の元素から考えるよりは発色団という概念を取り入れるほうが説明しやすいことがある。例えば、同じコバルトを着色剤に用いても、基礎ガラス材のアルカリの種類によって色調が異なる。それは、 $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Na}^+$ 、 $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{K}^+$ などの発色団の個性的な色の差にあると考えられる。これら古代ガラスの発色は複雑であり、機会を改めて報告する。

今回は、着色剤となる金属元素に着目して、その不純物から着色材料を推定した。淡青色ガラスは銅イオンにより着色されたもので、着色剤には銅に関係ある鉱石もしくは金属を利用したものと考えられる。これらのガラスからは、銅とともに鉛、銀、錫が検出する。銅と鉛含有量を散布図上に表示すると、正の相関関係が認められ、さらに銅、錫、鉛の含有比率は青銅の組成範囲におさまる。したがって、着色剤として、青銅粉などを利用した可能性がある。現在、鉛同位対比法によりその産地および当時の青銅器との関りについて調査中である。

一方、コバルト着色による青紺色ガラスからは、マンガン、鉄が多量に検出される（図-3）。これは、中国、インド、韓国で出土したカリガラスと同じ特徴である。このようなコバルト鉱石は中国に産出するコバルトマンガン鉱、あるいは、コバルト土鉱床から採取されたものと推定できる。これに対し、青紺色のソーダガラスにはマンガンが多量に含有するものは例外的である。したがって、カリガラスに使用したコバルト鉱石は、ソーダガラスに使用したコバルト鉱石とは産状が異なる。つまり、この両者の異なるガラスは異なった場所で製造されたものである。

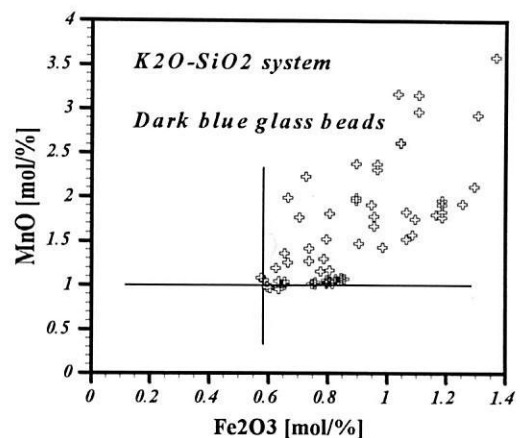


図-3 コバルト着色によるカリガラス中に含有する Fe_2O_3 、 MnO 量

平均化学式量	65~66 [g/mol]	モル容積	27.3~27.5 [cm ³ /mol]
密度	2.36~2.40 [g/cm ³]	屈折率	1.467~1.472
平均線膨張係数	75~90 [10 ⁻⁷ /°C]	縦断性率	6.4~6.6 [10 ³ kg/mm ³]

表 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系カリガラスの特性（数値は、最頻値を示す）

（肥塚隆保・川越俊一）