

平原遺跡出土ガラスの保存科学研究

—保存修理に伴う事前調査から—

はじめに 重要文化財「平原遺跡出土遺物の保存修理」は平成7年度より開始され、これまで青銅鏡を主体とした修理を行ってきた。いっぽう、多数におよぶガラス遺物については、昨年度より事前調査が開始された。その結果、従来の見解とは異なる新たな知見や新発見が得られたので、その概要について報告する。

調査試料と測定方法 現在までに調査が終了した遺物は、①“琥珀蛋白石”と記載されている小玉で、従来の調査では蛋白石(オパール: $SiO_2 \cdot nH_2O$)の一種とされている。表面や亀裂内部は、酸化鉄系化合物の吸着によって茶褐色を呈するものであるが、剥離した部分や孔内部では、青紺色透明を呈する部分が観察できる。なお遺構の一部を切り取って石膏で固められている“琥珀蛋白石”的保存状態は極めて悪い。②微小な青紺色ガラス連玉で、現存する多くは破損しているが、二連・三連・四連など、連続した玉の状態を残している遺物がある。表面には微細なひび割れが発生しているが、保存状態は良好である。③青緑色半透明の管玉で、風化の著しい試料は、白色塊状を呈する状態で、ガラス部分は残存しない。全体に保存状態は悪い。④赤褐色不透明な小玉および青紺～紫紺色(半)透明小玉で、保存状態は良好である。

これらの各試料について、実体顕微鏡・走査型レーザ顕微鏡・電子顕微鏡等による観察と、X線や赤外線分光法による分析調査、X線透過撮影などから、材質・構造・劣化状態について調査した。

調査結果

①【琥珀蛋白石】(図1)は観察および分析の結果、琥珀や蛋白石ではなく、人工的なガラスであった。基礎ガラス材質はカリガラス(K_2O-SiO_2 system)で、コバルトイオン(鉄イオンも関与)によって着色されている(表1)。なお、 MnO 含有量が多い特徴は、弥生時代・古墳時代の遺跡から多量に発見されているものと同質であり、さらに中国や韓国で発見されている青紺色カリガラスの特徴とも一致しており、中国で製造された小玉が伝えられたものと考えられる。なお、ガラスに茶褐色を与えて「琥

珀」のように見えるのは、埋蔵中においてひび割れが発生したガラス内部などに染み込んだ鉄イオンが酸化して、非晶質の $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ や $\alpha, \gamma-FeOOH$ など、結晶性化合物となったからである。また、ガラスが水分の影響を受ける表層付近や亀裂内部では、アルカリ成分が著しく溶脱して、 SiO_2 成分が大きく増加(90%近い)しているため、蛋白石のような状態を呈するものと考えられた。

表1 「琥珀蛋白石」の化学組成 (wt%)

酸化物	風化部	未風化部
SiO_2	88.3	72.9
Al_2O_3	3.5	3.1
Na_2O	1.0	0.5
K_2O	3.3	20.2
MgO	1.0	0.4
CaO	0.6	0.7
TiO_2	0.06	0.03
Fe_2O_3	1.00	0.88
CuO	0.01	0.01
MnO	1.20	1.05
CoO	0.04	0.06

琥珀蛋白石はカリガラスであり、その密度: 2.39、屈折率: 1.47、平均線膨張係数: 96.9 ($10^{-5}/^{\circ}C$)、線弾性率: 6.42 ($10^3 kg/mm^2$)

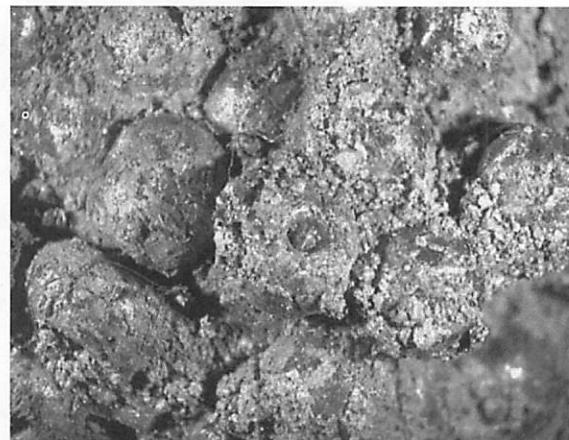


図1 「琥珀蛋白石」部分の拡大

「琥珀蛋白石」は遺構の一部とともに石膏で取り上げられていた。全面に樹脂が厚く湿布されていたので、DMFを使用してクリーニングした

②【青紺色透明なガラス連玉】本試料を顕微鏡観察したところ、重層ガラスであることが明らかになった。弥生時代の遺跡から出土した重層ガラスが日本で発見されたのは、今回がはじめてである。この連玉は最大径4～5mmで厚さは1.5～2mm程度であり、孔に平行する断面を観察したところ二層構造を有し、孔に近い内側は大小多量の気

泡を含むガラス層、その外側には気泡をほとんど含まないガラス層で形成していた。ガラスは青紺色に着色されているが、着色ガラスは内層・外層のどちらか一方に使用されているように見受けられた。このような構造を成すガラスは、古墳時代の遺跡から発見されている、いわゆる「金層」ガラスである。金層ガラスの多くは金層を含むものは少なく、内側孔に近い部分には、気泡が多量に含まれるガラスを使用して、その外層には褐色透明なガラスが用いられており、構造や材質に多くの共通点があり、加工法も同様であると考えられた。

加工法に関しては、様々な方法が考えられるが、径の異なる二種類のガラス管を用意して、内側には気泡の多い径の小さなガラス管を、その外側には透明な気泡のないガラス管を二重にして、加熱しながら挟みつけて連玉を作る方法によったと推定できる。

本試料の材質は、基礎ガラス材としてはソーダ石灰ガラス ($Na_2O-CaO-SiO_2$ system) で、これにコバルトイオンによって着色したものと考えられた(表2)。

しかし、 MnO 含有量の多い青紺色ソーダ石灰ガラスが、弥生時代の遺跡から出土したのは初めてで、その多くは古墳時代の後期に見つかっているものであり、今後ヨーロッパからアジアに至る広範囲なデータとも比較検討する必要がある。

③ [青緑色半透明な管玉] 本試料は、分析の結果、鉛バリウムガラス ($PbO-BaO-SiO_2$ system) で、緑色の着色は

表2 青紺色ガラス連玉の化学組成 (wt%)

酸化部	風化部	未風化部
SiO_2	70.5	67.3
Al_2O_3	4.4	4.1
Na_2O	8.7	15.4
K_2O	0.7	0.5
MgO	1.6	3.9
CaO	7.6	4.3
TiO_2	0.21	0.06
Fe_2O_3	3.80	2.31
CuO	0.3	0.25
MnO	2.04	1.31
CoO	0.07	0.10

青紺色連玉はソーダ石灰ガラスであり、その密度: 2.44、屈折率: 1.48、平均線膨張係数: 97.3 ($10^{-5}/^{\circ}C$)、綫弾性率: 6.90 ($10^9 kg/mm^2$)

銅イオンによる着色と考えられた。当遺跡出土試料はすべて風化しているため、定量分析は行っていない。これまで兵庫県内場山遺跡など、弥生時代後期の遺跡から発見されている緑色系管玉と同じ種類である。風化が進むとバリウム成分が減少する傾向を示し、鉛ガラスと誤って同定することもありうる。本試料は表面や孔部分から風化殻を形成して、炭酸鉛(白鉛鉱物)や塩化トリス磷酸五鉛(緑鉛鉱)が、二次的物質として形成していた。

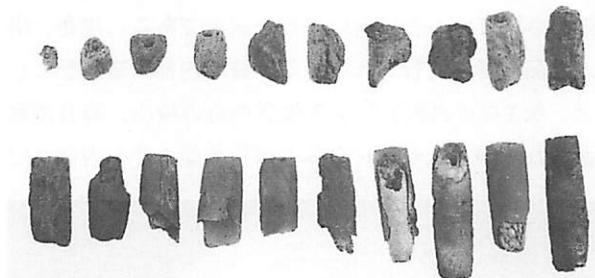


図2 青緑色半透明管玉(鉛バリウムガラス)
外側から風化するものもあれば、内側の孔部分から風化している試料もある

④ [赤褐色小玉および青紺～紫紺色小玉] 赤褐色の小玉は、弥生時代後期頃に起こる、多彩な色調ガラス出現の初期のものである。酸化アルミニウム含有量の多いソーダ石灰ガラス ($Na_2O-Al_2O_3-CaO-SiO_2$ system) を基礎ガラスとして、銅コロイド技法による着色と考えられる。他のガラスとは異なり、風化に対する抵抗は大きく、耐水性が向上している。このタイプのガラスは、Mutisalahと言われ、インドが起源でインドネシア・フィリピンから東アジアなど広範囲に分布しており、海上ルートによる交易を示していると言われている。いっぽう、青紺～紫紺色小玉について「琥珀蛋白石」と同様なカリガラスで、着色法も同じであった。

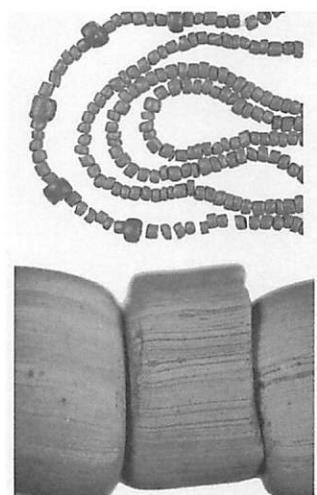


図3 (上) 小さな玉は赤褐色小玉、大きな玉は青～紫紺色小玉。(下) 赤褐色小玉拡大写真

(肥塚隆保／埋蔵文化財センター)