

擦文遺跡から出土した ガラス玉の分析

加藤 晃一¹⁾・干谷 洋平²⁾・齋藤 健³⁾・小笠原 正明⁴⁾

●キーワード：腐食ガラス (corroded glass), 鉛の初期濃度推定値 (estimatedly original content of lead), 鉛同位体比 (lead isotope ratios), 混合再溶融ガラス (blend glass)

1 緒言

日本の古代ガラスは、紀元前 2 世紀頃に中国起源の PbO-BaO-SiO₂ 系ガラスが伝来し、次いで PbO-SiO₂ 系、K₂O-SiO₂ 系ガラスが渡来して古代社会にガラス文化が普及した。3 世紀頃になると、多彩な色合いをもつインド起源の Na₂O-CaO-SiO₂ 系、Na₂O-Al₂O₃-CaO-SiO₂ 系ガラスが流通して系統の多様化が進んだ。その後、それぞれのガラス系の盛衰を経て、7 世紀末には初めての日本産ガラスである PbO-SiO₂ 系ガラスが登場し、12~13 世紀には中国で開発された K₂O-PbO-SiO₂ 系ガラスの一部を国内製造するに至った (山崎ほか 1995; 肥塚 1996)。日本の古代ガラス史は、由来の異なるガラスの系統史であるといえる。本州で出土したガラスについては、融剤や着色原料について多くの研究報告例があり、ガラスやガラス原料の由来についての解明がなされてきた。

北海道では、近世の遺跡からアイヌ文化期のガラス玉が多数発掘され、それらの多くが江戸期に江戸で製造されたことがわかっている (松井 1977; 杉山 1991)。しかし、縄文期、擦文期およびオホーツク文化期の遺跡から出土するガラス製品は非常に少ない。そのなかで、本州では 3 世紀末から多数出土する Na₂O-CaO-SiO₂ 系

ガラス (ソーダ石灰ガラス) が、10 世紀までの北海道の遺跡ではまったく出土していないことがわかっている。この原因について、ソーダ石灰ガラスが出現する前のガラスや、ソーダ石灰ガラスが出回っていない地域のガラスが流入した可能性が考えられ、北海道をめぐる物流に関しては北方文化圏や大陸も視野に入れる必要があることが指摘されている (岡部ほか 1995; 瀬川 1999)。

数少ない北海道の古代ガラスの自然科学的分析では、腐食資料の場合でも非破壊的分析が求められる。地中に埋もれたガラスを腐食させる主な原因は、酸性土壌の水溶液である可能性が大きい。水素イオン (H⁺) とガラス中の陽イオンとの交代が起こると考えられる。このときガラス表面部分ではガラス製造時の化学組成を失う。しかしながら、腐食の程度に応じた化学組成を同定できる資料では、特定成分の濃度変化を追跡し、その初期値を推定できる場合がある。

2001 年、北海道根室半島の擦文時代 (8~12, 13 世紀) 後期の遺跡からガラス製丸玉 56 点が出土した。大部分は腐食が激しく、外面が剥落したり、破片になったものも少なくない。本研究では、これらの資料について鉛の濃度変化が指数関数に従うことを見出し、15 点の腐食資料についてガラス製造時の鉛含有量を推定した。これによって腐食資料のガラス分類が可能となり、併せ

¹⁾ 北海道大学大学院工学研究科 〒060-0817 北海道札幌市北区北 17 条西 8 丁目

²⁾ 北海道苫小牧市役所下水道部 〒053-0018 北海道苫小牧市元町 3 丁目 5 番 3 号

³⁾ 北海道大学医学部 〒060-0812 北海道札幌市北区北 12 条西 5 丁目

⁴⁾ 北海道大学高等教育機能開発総合センター 〒060-0817 北海道札幌市北区北 17 条西 8 丁目

て行った鉛同位体比分析の結果とともに、ガラスの由来を検討した。

2 試料

非破壊分析に供した資料（以下試料と表記する）は、穂香（ほにおい）竪穴群（擦文時代後期、北海道根室市）の一竪穴から出土したガラス玉 56 点である。これらのうち 5 点は外見上腐食はない。残り 51 点は内部まで腐食が進行しているか破片状態であり、表層部分が黒色、中層部分が白色に変化し、中核部分が試料本来の色と思われる青緑色を呈している。破片状態の試料のうち 8 点は鉛同位体分析に供した。非腐食試料および原形をとどめる腐食試料は、いずれも外径が数 mm～10 数 mm の

球または楕円体で、細紐を通すことができる径 3 mm 程度の孔が貫通している。非腐食試料の写真を図 1 に、腐食試料の写真を図 2 にそれぞれ示す。

3 分析

3-1 非腐食試料の非破壊分析

非腐食試料 5 点は堅固であるため、三分間の超音波洗浄を行ったあと、アセトンをしみこませた紙で拭いて、蛍光 X 線分析（以下 XRF と表記する）をおこなった。

使用した装置は、蛍光 X 線検出装置が日本電子製 SX 26010、分析装置が日本電子製 JSX 3220Z であった。測定条件は、管電圧が 30.0kV、ライブタイムが 240.00sec、コリメーターの径が 4.0mm、検出方式が EDS、濃度計

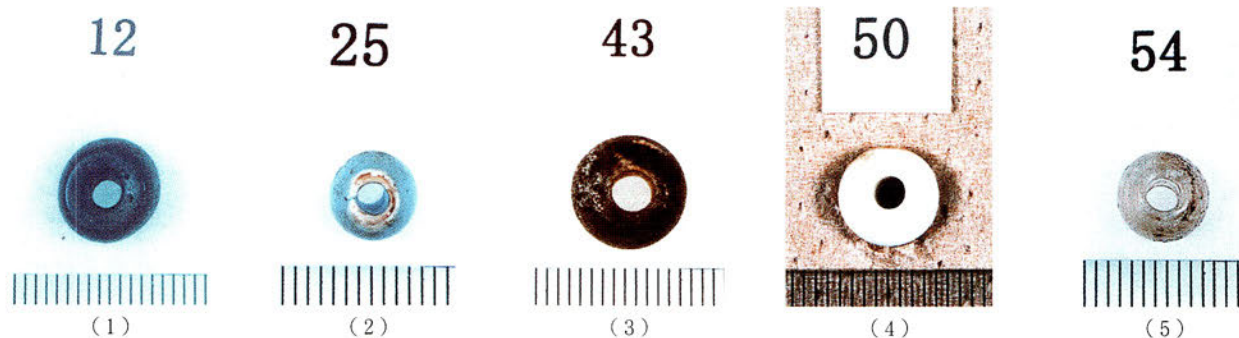


図 1 非腐食試料の写真（スケールの最小目盛は 1 mm）

(1) 青紺色半透明 (2) 淡青色半透明、通孔を回転軸として外周に白色帯が 1 本回っている (3) 黄色透明 (4) 白濁色 (5) 淡褐色透明

Fig.1 Photos of uncorroded glass beads

(1) translucent dark blue (2) translucent light blue (3) transparent yellow (4) white (5) transparent light brown

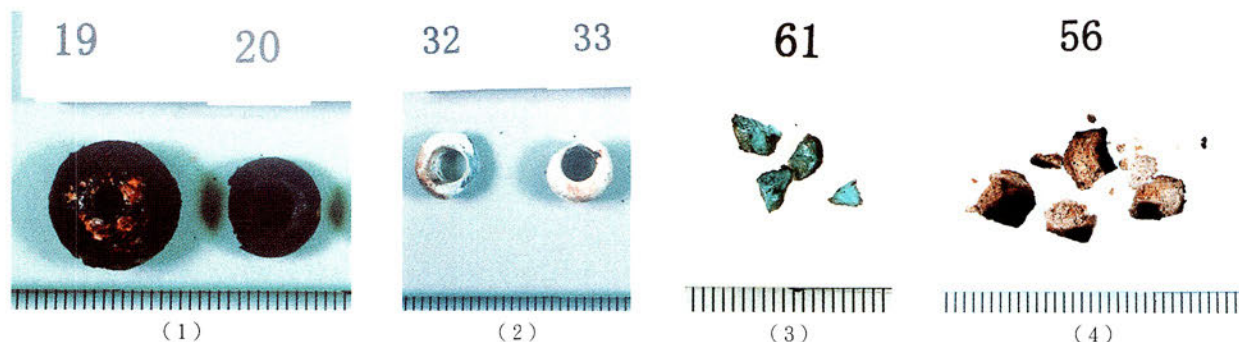


図 2 腐食試料の状態別の写真（スケールの目盛は図 1 と同じ）

(1) 表面が黒色に変化しているが、欠落部分が少ない (2) 黒色の表層部分が剥落して、白色に変化した中層部分が露出している (3) 試料本来の状態を保っているとみられる青緑色の中核部分 (4) 黒色や白色の腐食部分

Fig.2 Photos of corroded glass samples

(1) blackened surface of corroded glass beads (2) whitened middle layer of corroded glass beads (3) blue-green cores of corroded glass beads : uncorroded portion of the glass beads (4) fragmentary surface and middle layer of corroded glass beads

算法がバルク FP 法であった。

3-2 腐食試料の非破壊分析

腐食試料は、衝撃によって形状を損なう可能性があるため洗浄などの前処理はおこなわずに、全腐食試料 51 点に対し XRF による分析をおこなった。個々の試料状態によって蛍光 X 線を測定できる部位（黒色の表層部、白色の中層部、青緑色の中核部）や測定部位数が異なり、一律ではなかった。測定個所の総数は 76 ヶ所であった。

使用装置、測定条件は 3-1 と同様であった。

3-3 腐食試料の鉛同位体比分析

腐食試料のうち 8 点（HN 5, HN18, HN42, HN48, HN53, HN56, HN58, HN62）について、誘導結合プラズマ質量分析（以下 ICP-MS と表記する）により鉛同位体（²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb）の分析をおこなった。分析値は、2 回の測定値の平均値とした。

試料調製では、各試料から 40mg を分取して 11N の硝酸 3 ml に溶解させ、その上澄み液 1 ml に超純水 9 ml を加えて 1 N の硝酸溶液とし、さらに 0.1N, 0.01N の溶液を準備した。試料ごとの 3 種類の溶液は、測定感度に応じて使い分けた。

使用した装置は、Seiko instrument 社製 Plasma Quadrupole Mass Analyser SPQ 6500 であった。測定条件は、積算回数 200 回を 1 測定とした。装置が四重極の ICP-MS であることと同位体分別効果の補正はおこなわないことにより、これまでの出土ガラスの分析値に比べ誤差が見込まれるため、積算回数を使用装置の通常値（100 回）の 2 倍とした。また、測定値の有効数字は

4 桁とした。

4 結果

4-1 非腐食試料

非腐食試料 5 点の化学組成を表 1 に示す。

a) HN12

唯一の青紺色試料である。青紺色の呈色では、アルカリ系またはアルカリ石灰系のケイ酸塩ガラスの場合、マンガンを随伴した少量のコバルト (Co) が発色源であり、それらのガラスは中国で製造されたことがわかっている（肥塚 1995）。この試料では、コバルトは検出されず、青紺の発色源となり得るのは酸化ニッケル (NiO) と酸化マンガン (MnO) であるが、酸化ニッケルの含有量は微量であり、酸化マンガンによる呈色には原料溶融が酸化雰囲気でおこなわれることが必要である（作花 1995）。酸化ナトリウム (Na₂O) の含有率 (5.28wt%) が比較的高いことから、硝酸ナトリウム (NaNO₃) を含む原料が、結果的に酸化剤として機能した可能性はある。耐食成分である酸化アルミニウム (Al₂O₃) と酸化カルシウム (CaO) の含有率 (Al₂O₃ と CaO とで 6.23wt%) がアルカリ元素成分である酸化ナトリウムと酸化カリウム (K₂O) の含有率 (Na₂O と K₂O とで 6.89wt%) をやや下回るが、加工性と耐候性に優れた組成をもつ鉛-ケイ酸塩ガラスである。

b) HN25, HN50

両試料には酸化ナトリウム (Na₂O) が検出されず、酸化カリウム (K₂O) の含有率がやや高いことから酸化

表 1 非腐食試料の化学組成 (wt%)
Table.1 The chemical composition (wt%) of uncorroded samples

試料番号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	As ₂ O ₃	Ir ₂ O ₃	PbO
HN12	5.28	2.54	2.57	61.91	1.61	3.66	0.54	1.04	1.60	0.06	0.10	0.77	0.41	17.92
HN25 (淡青色部分)	-	-	1.07	69.79	4.59	7.91	-	-	0.18	-	0.24	0.43	0.32	15.47
HN25 (白色部分)	-	-	0.06	72.57	2.65	7.95	0.19	0.01	0.44	-	0.25	0.39	0.31	15.19
HN43	-	-	4.49	65.67	0.49	0.51	-	-	3.78	-	0.07	0.85	0.48	23.66
HN50	-	-	1.88	72.66	4.22	5.27	0.11	-	0.39	-	-	0.37	0.27	14.83
HN54	-	1.03	2.98	81.40	7.27	6.76	-	-	0.22	-	-	-	-	0.31

- 印：非検出

カリウムを含む融剤が使用された可能性がある。酸化クロム (Cr_2O_3) は、HN25 の白色部分 (試料を鉢巻状に一周している) と白色の HN50 に同程度含有されている。両試料は組成傾向が似ている。同じ由来と思われる石灰-鉛-ケイ酸塩ガラスである。

c) HN43

酸化アルミニウム (Al_2O_3) 含有率 (4.49wt%) と酸化鉄 (Fe_2O_3) 含有率 (3.78wt%) は 5 点中最大である。耐食成分である酸化カルシウム (CaO) の含有率 (0.51wt%) は僅少であるが、酸化カリウム (K_2O) の含有率 (0.49wt%) が小さく、比較的高い酸化アルミニウム含有率で耐食性を補っている。ケイ酸塩ガラスの酸化アルミニウムは網目形成成分にもなり、耐候性や硬度、弾性を増加させる。また、失透を抑制し、温度変化に対する粘度変化が緩いいわゆる「足の長いガラス」をつくる。アルカリ元素成分の含有率がきわめて低いことも特徴である。含アルミナー鉛-ケイ酸塩ガラスである。

d) HN54

酸化カリウム (K_2O) の含有率 (7.27wt%) は 5 点中最大であり、酸化カルシウム (CaO) の含有率 (6.76%) も高い。日本の古代ガラスの組成傾向を示し、国内で製

造された可能性が高い。カーリー石灰-ケイ酸塩ガラスである。

4-2 腐食試料

腐食試料の中核部、中層部、表層部の化学組成を、それぞれ表 2(1)、表 2(2)、表 2(3) に示す。

酸化鉄 (FeO)、酸化銅 (CuO)、酸化ヒ素 (As_2O_3)、酸化鉛 (PbO) の各成分は中核部から表層部に向けて濃度が増加し、シリカ (SiO_2)、酸化クロム (Cr_2O_3)、酸化マンガン (MnO) の各成分は減少する。また、試料包含層の土壌 (HN 縦穴土壌 1 : A 層位) の水溶液は pH が 5.0 であった。

4-3 鉛同位体比

腐食試料 8 点の鉛同位体比を表 3 に示す。HN58 は $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ および $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ の値が 8 点中最小、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の値が 8 点中最大で他試料と傾向が異なる。

日本で出土した弥生時代の青銅器の鉛同位体比分析から、これらの青銅器の原料産地が華北、華南、朝鮮半島および日本に分布することがわかっている (山崎ほか 1980; 馬淵ほか 1985; 馬淵 1989)。これらの青銅器および日本産鉛鉱石の鉛同位体比分布範囲と、試料の鉛同

表 2(1) 腐食試料の中核部の化学組成 (wt%)
Table. 2(1) The chemical composition (wt%) of blue-green cores in corroded samples

試料番号	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	Cr_2O_3	MnO	Fe_2O_3	NiO	CuO	As_2O_3	Ir_2O_3	PbO
HN 2	3.86	50.27	-	-	0.74	-	-	0.71	-	0.24	1.20	0.69	42.28
HN 3	4.29	44.93	-	-	0.45	1.09	0.03	2.76	0.20	0.48	1.10	0.70	43.99
HN14	2.66	28.05	-	-	-	-	-	3.62	-	1.50	1.58	1.00	61.59
HN15	3.11	32.37	-	0.89	-	0.54	-	3.90	-	3.00	1.10	0.72	54.47
HN32	4.14	47.55	-	0.43	-	0.40	-	1.97	-	1.13	1.25	0.73	42.41
HN40	3.82	41.99	-	1.06	-	-	-	0.71	-	1.09	1.79	0.91	48.62
HN41	3.91	48.98	-	1.26	-	-	-	0.54	-	1.66	1.23	0.65	41.76
HN42	4.13	42.36	-	1.74	0.51	0.67	-	3.25	0.13	1.12	2.71	1.11	42.27
HN49	4.66	65.91	-	-	6.55	0.61	0.04	1.47	0.10	1.69	0.33	0.31	18.32
HN53	2.73	53.18	-	-	8.02	-	-	0.35	-	2.52	0.91	0.72	31.57
HN58	7.76	63.94	0.56	1.12	5.48	-	-	0.64	-	1.58	0.37	0.33	18.23
HN61	3.84	55.81	-	1.08	5.67	4.44	0.32	7.49	0.33	1.79	0.70	0.38	18.14
平均	4.08	47.95	0.56	1.08	3.92	1.29	0.13	2.28	0.19	1.48	1.19	0.70	38.64
標準偏差	1.31	11.24	-	0.40	3.24	1.56	0.16	2.09	0.10	0.77	0.65	0.24	14.32

- 印：非検出

表 2 (2) 腐食試料の中層部の化学組成 (wt%)

Table. 2(2) The chemical composition (wt%) of whitened middle layers in corroded samples

試料番号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	As ₂ O ₃	Ir ₂ O ₃	PbO
HN 1	3.26	27.26	-	-	2.53	0.07	7.61	0.42	1.16	2.61	1.23	53.86
HN 2	4.06	46.67	0.66	-	-	-	0.68	-	0.25	2.14	0.95	44.60
HN 3	4.93	45.85	0.34	-	0.15	-	1.66	-	0.89	1.38	0.83	43.97
HN 5	3.85	21.94	0.74	0.45	-	-	4.28	-	1.97	4.03	1.51	60.98
HN 7	3.01	31.34	0.31	0.26	-	-	2.73	-	-	1.73	0.95	55.57
HN 8	2.95	28.10	0.25	-	-	-	2.50	-	1.27	1.77	1.11	59.72
HN 9	4.41	37.58	-	-	0.47	0.01	3.32	0.12	1.38	2.08	0.93	49.70
HN10	3.95	35.26	-	-	-	-	1.70	-	0.85	1.33	0.81	56.09
HN11	3.86	24.69	0.66	-	-	-	6.20	-	0.65	3.38	1.24	59.33
HN14	3.12	24.68	-	-	5.56	0.29	12.68	0.66	1.38	1.64	0.79	49.19
HN15	4.25	36.56	-	-	0.54	-	4.68	-	1.88	1.36	0.79	49.94
HN16	4.07	36.17	-	-	1.86	0.08	5.82	0.28	3.61	1.32	0.67	46.13
HN18	4.36	42.77	0.37	-	1.82	-	13.02	0.36	0.34	2.08	0.91	33.97
HN21	4.77	42.51	-	-	0.36	-	2.02	-	1.72	1.51	0.78	46.33
HN22	2.87	23.40	-	-	0.20	-	8.15	-	1.63	0.90	0.86	62.00
HN23	4.06	35.93	-	-	-	-	12.39	-	0.59	2.13	0.79	44.10
HN24	4.99	30.31	0.33	-	0.62	0.01	3.07	0.14	2.99	1.85	0.83	54.86
HN27	4.32	38.51	-	-	0.17	-	1.17	-	2.10	1.89	0.86	50.98
HN28	4.32	36.96	-	-	3.58	0.17	8.02	0.60	2.83	0.48	0.60	42.44
HN29	4.80	48.52	0.37	-	0.73	0.03	2.12	0.16	1.03	0.65	0.57	41.02
HN30	5.76	31.05	-	-	1.75	0.02	5.96	0.34	3.30	1.43	0.91	49.49
HN31	5.01	41.59	-	-	-	-	2.13	-	2.35	0.90	0.80	47.23
HN32	4.73	38.80	-	-	0.35	-	2.77	-	1.93	1.91	0.90	48.79
HN33	4.59	38.59	0.31	-	0.46	0.01	1.72	-	0.90	1.07	0.65	51.69
HN34	2.43	16.16	0.30	-	-	-	2.96	-	1.62	1.75	1.27	73.51
HN35	4.76	40.13	-	-	-	-	1.88	-	2.58	1.75	0.91	47.99
HN39	5.19	44.65	0.25	-	0.12	-	1.03	-	0.74	0.87	0.69	46.45
HN40	4.33	37.06	-	-	0.73	0.03	2.16	0.14	0.71	2.20	1.02	51.61
HN41	4.59	40.73	0.41	-	2.43	0.12	5.00	0.39	1.35	1.46	0.92	42.60
HN44	4.72	41.65	-	-	-	-	1.03	-	2.62	1.62	0.80	47.56
HN48	3.30	27.53	-	-	0.28	-	8.35	-	0.63	2.57	1.02	56.34
HN51	8.47	55.07	-	-	-	-	1.88	-	1.19	3.58	1.14	28.67
HN52	3.97	37.77	-	-	-	-	2.77	-	2.35	1.74	0.91	50.49
HN55	3.82	25.80	-	-	0.82	-	4.62	-	2.02	3.98	1.65	57.29
HN56	7.85	40.78	0.55	-	-	-	6.71	-	0.36	2.96	1.06	39.73
HN60	4.07	39.15	0.27	-	-	-	0.86	-	1.03	2.57	1.23	50.82
HN62	4.69	35.53	0.51	-	0.52	-	3.33	0.13	1.92	3.32	1.27	48.76
平均	4.39	35.87	0.41	0.35	1.18	0.08	4.30	0.31	1.52	1.94	0.95	49.83
標準偏差	1.17	8.26	0.16	0.14	1.35	0.09	3.36	0.19	0.89	0.88	0.24	8.13

- 印：非検出

表 2 (3) 腐食試料の表層部の化学組成 (wt%)
Table. 2(3) The chemical composition (wt%) of blackened surface in corroded samples

試料番号	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	NiO	CuO	As ₂ O ₃	Ir ₂ O ₃	PbO
HN 1	2.51	21.24	-	-	-	-	-	-	3.45	-	2.03	2.48	1.22	67.07
HN 3	3.32	6.41	-	-	0.54	-	-	-	2.05	-	3.96	-	1.03	82.70
HN 4	2.70	6.35	-	-	0.42	-	-	-	6.08	-	2.14	-	1.45	78.28
HN 6	5.86	12.40	-	-	0.85	0.37	-	-	4.23	-	7.33	0.84	1.06	67.06
HN 7	2.13	17.26	-	-	0.37	-	-	-	2.60	-	6.10	1.45	1.20	68.89
HN 8	1.41	14.06	-	-	-	-	-	-	2.83	-	4.78	2.07	1.18	72.47
HN 9	1.14	8.36	-	-	-	-	0.78	0.02	3.81	0.19	5.09	3.22	1.70	75.69
HN10	1.23	9.27	-	-	0.69	-	-	0.01	3.16	-	3.84	0.61	1.05	80.10
HN13	2.72	7.74	-	-	0.51	-	-	-	3.40	-	4.63	-	1.19	79.82
HN14	2.31	9.64	-	-	-	-	-	-	2.49	-	5.25	3.09	1.45	76.00
HN15	2.83	19.87	-	-	-	-	-	-	4.16	-	6.03	2.21	1.08	63.83
HN18	7.16	17.44	0.43	-	1.16	0.41	0.51	-	13.69	-	0.73	2.72	1.40	54.35
HN19	1.82	4.57	-	-	0.63	-	-	-	12.78	-	2.88	2.26	1.23	74.47
HN20	4.02	7.02	-	-	1.01	-	-	-	11.28	-	1.08	3.80	1.26	69.95
HN22	3.08	10.43	-	-	0.50	-	-	-	8.33	-	3.51	2.14	1.26	70.76
HN23	2.48	6.35	-	-	0.52	-	-	-	9.23	-	4.00	2.31	1.22	73.89
HN24	5.00	9.77	-	-	0.63	-	1.20	0.08	5.18	0.26	6.24	2.10	1.13	68.41
HN26	9.75	19.65	1.05	-	1.03	0.65	-	-	24.20	-	0.25	1.57	0.87	40.98
HN28	1.51	3.27	-	-	0.34	-	0.25	-	2.12	-	20.22	3.40	1.31	67.58
HN35	1.66	8.50	-	-	-	-	-	-	1.84	-	9.61	2.69	1.51	74.18
HN37	8.04	27.36	0.70	-	0.71	0.47	1.14	0.02	18.05	0.09	0.53	1.02	0.64	41.23
HN39	1.41	4.18	-	-	0.38	-	0.48	0.02	3.17	-	6.33	2.85	1.57	79.61
HN47	4.50	10.82	-	-	0.89	0.52	-	-	12.02	-	4.00	1.78	1.16	64.32
HN55	0.13	4.10	-	-	-	-	-	-	3.31	-	6.37	3.33	1.91	80.85
HN56	5.42	8.80	-	-	1.22	0.35	2.58	0.05	12.03	0.31	1.41	3.01	1.49	63.32
HN59	3.47	25.83	-	-	-	-	0.64	-	22.06	0.13	-	3.56	1.15	43.16
HN62	8.16	20.06	-	0.46	1.52	0.74	-	-	6.09	-	4.84	2.91	1.39	53.81
平均	3.55	11.88	0.73	0.46	0.73	0.50	0.95	0.03	7.54	0.20	4.74	2.39	1.26	67.88
標準偏差	2.45	6.82	0.31	-	0.33	0.15	0.73	0.03	6.27	0.09	3.91	0.86	0.26	11.90

- 印：非検出

位体比の分布を図 3 に示す。

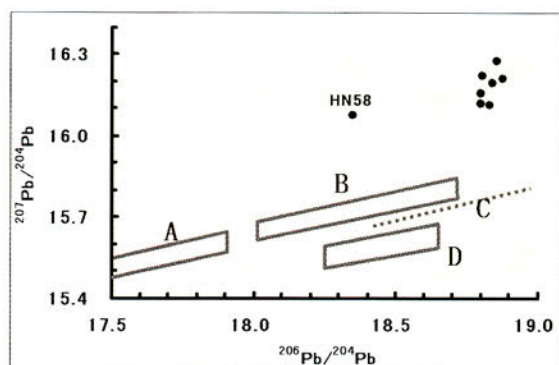
図 3 (1) (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb-²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 分布) に示すように、8 点の試料は、いずれも青銅器原料の分布範囲である華北、華南、朝鮮半島および日本の範囲と符合しないが、HN58 の ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 値は華南または日本産鉛の範囲、他の 7 点は朝鮮半島の範囲にある。一方、²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 値は 8 点ともいずれの分布範囲よりも大きく、地質時代の古い安定地塊で産出した鉛の存在を示唆している。図 3

(2) (²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb-²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 分布) に示すように HN58 は華北の範囲付近、HN56 は華南の範囲付近、HN53 と HN62 は朝鮮半島の範囲付近に分布するが、符合するかどうかの判断はできない。しかし ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 値は HN58 が華北の範囲に、他の 7 点は華南、朝鮮半島の範囲にある。²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 値では過半の試料が華北の範囲に入る。これらのことから試料は混合系である可能性が高いが、混合成分の特定は困難である。

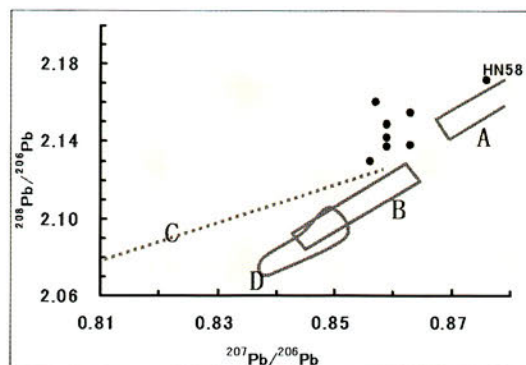
表3 腐食試料8点の鉛同位体比（各試料2回測定の平均値）

Table.3 Lead isotope ratios of 8 corroded samples

試料番号	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
HN 5	18.86	16.27	0.863	2.138
HN18	18.88	16.21	0.859	2.142
HN42	18.84	16.19	0.859	2.149
HN48	18.80	16.12	0.857	2.160
HN53	18.80	16.16	0.859	2.137
HN56	18.80	16.22	0.863	2.155
HN58	18.35	16.07	0.876	2.172
HN62	18.83	16.12	0.856	2.130



(1) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 分布



(2) $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分布

図3 試料8点の鉛同位体比分布と日本出土の青銅器の鉛同位体比分布範囲である華北、華南、朝鮮半島の各範囲および日本産鉛鉱石の分布範囲

●：試料，A：華北の範囲，B：華南の範囲，C：朝鮮半島の範囲，D：日本産鉛鉱石の範囲

Fig.3 Distribution of lead isotope ratios of 8 samples and distribution ranges of ones of bronze excavated in Japan

(1) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (2) $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

5 考察

5-1 非腐食試料

非腐食試料は腐食試料と出土条件が同じであるにもかかわらず、外見上非腐食状態を保っており、耐候性に優れたガラスといえる。非腐食試料と腐食試料の部位別（青緑色中核部、白色中層部、黒色表層部）について、主な成分の含有率を図4に示す。

非腐食試料全部と腐食試料の非腐食部分である中核部では、シリカの含有率が酸化鉛の含有率を上まわる。非腐食試料中最大のシリカ含有率をもつHN54（ SiO_2 含有率，81.4wt%）を除く他の4点でも、酸化鉛に対するシ

リカの含有比（ SiO_2 含有率/ PbO 含有率）は3～5に上る。腐食試料の腐食進行部位である中層，表層部分では、この傾向が逆転しかつ中層から表層に向けて酸化鉛が増加傾向を示す。非腐食試料5点は、網目修飾酸化物による耐食組成（酸化カルシウムまたは酸化アルミニウム）をもち、低鉛高シリカを基本としている高耐久性ガラスであり、腐食試料とは由来が異なる可能性が高い。HN25とHN50は、化学組成から同一の工房で製造された可能性があり、他の3点は、それぞれ由来が異なっているとと思われる。

5-2 腐食試料

a) 腐食のメカニズムと鉛濃度の補正

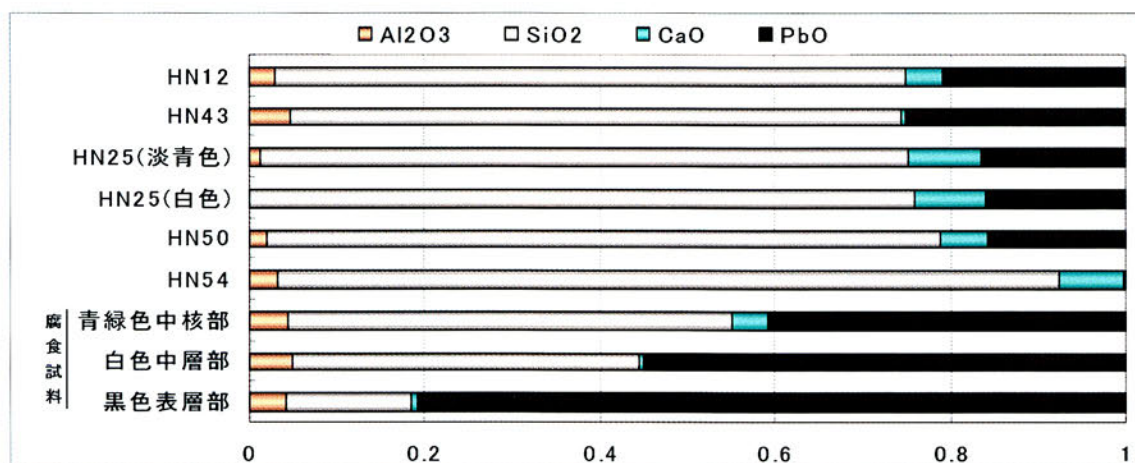


図4 主な網目修飾成分および網目形成成分についての非腐食試料と腐食試料との比較（腐食試料については各部位での平均含有率）
 Fig. 4 The differences between uncorroded samples and each phase (core, middle layer and surface) of corroded samples on the main network former and modifier of glass

表4 酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化鉛の各含有率による中核部の分類（wt%）
 中核部の化学組成を分析した試料12点は修飾主成分は酸化鉛であるが、酸化カルシウム含有率の高低によって鉛系（酸化カルシウム含有率が1.0（wt%）未満のグループ）と石灰系（酸化カルシウム含有率が5.48～8.02（wt%）のグループ）とに分けることができる（図5参照）。

Table. 4 The classification of blue-green cores by calcium oxide content

試料番号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	As ₂ O ₃	PbO
HN 2	3.86	50.27	-	0.74	-	0.71	0.24	1.20	42.28
HN 3	4.29	44.93	-	0.45	1.09	2.76	0.48	1.10	43.99
HN14	2.66	28.05	-	-	-	3.62	1.50	1.58	61.59
HN15	3.11	32.37	0.89	-	0.54	3.90	3.00	1.10	54.47
HN32	4.14	47.55	0.43	-	0.40	1.97	1.13	1.25	42.41
HN40	3.82	41.99	1.06	-	-	0.71	1.09	1.79	48.62
HN41	3.91	48.98	1.26	-	-	0.54	1.66	1.23	41.76
HN42	4.13	42.36	1.74	0.51	0.67	3.25	1.12	2.71	42.27
平均	3.74	42.06	1.08	0.57	0.67	2.18	1.28	1.50	47.17
HN49	4.66	65.91	-	6.55	0.61	1.47	1.69	0.33	18.32
HN53	2.73	53.18	-	8.02	-	0.35	2.52	0.91	31.57
HN58	7.76	63.94	1.12	5.48	-	0.64	1.58	0.37	18.23
HN61	3.84	55.81	1.08	5.67	4.44	7.49	1.79	0.70	18.14
平均	4.75	59.71	1.10	6.43	2.52	2.49	1.90	0.58	21.56

青緑色中核部に酸化カリウムを含む試料は、中核部の表面に一定の光沢がある。酸化カリウムもまた、ガラスネットワークの間隙に配位して機能しているとみられる。この呈色状態は、青緑色中核部では網目溶解や顕著な成分溶出などがなく、ガラス玉製造時の状態が保持されて

いることを示している。この部位の化学組成を得た12点全試料に共通する化学組成の傾向は、酸化銅を発色源、融点降下を酸化アルミニウムと酸化鉛に依存した「含アルミナー鉛」系（酸化アルミニウム平均含有率：4.08wt%、酸化鉛平均含有率：38.64wt%）である。この酸化

アルミニウムの含有率 (2.66~7.76wt%) は、「足の長いガラス」の特徴である。軟化点が低く、加工性に優れたガラスであるといえる。これらの組成傾向を基本にして、酸化カルシウム分の含有率によって非石灰系の「含アルミナー鉛」系 (酸化カルシウム含有率: 1.0wt%未満) と石灰系の「含アルミナー石灰-鉛」系 (酸化カルシウム含有率: 5.48~8.02wt%) とに二分することができる。非石灰系と石灰系の主な化学組成を表4に、酸化カルシウム含有率の比較を図5に示す。さらに非石灰系の「含アルミナー鉛」系を、酸化鉛含有率45%付近を境として高鉛含有系と低鉛含有系とに分ける

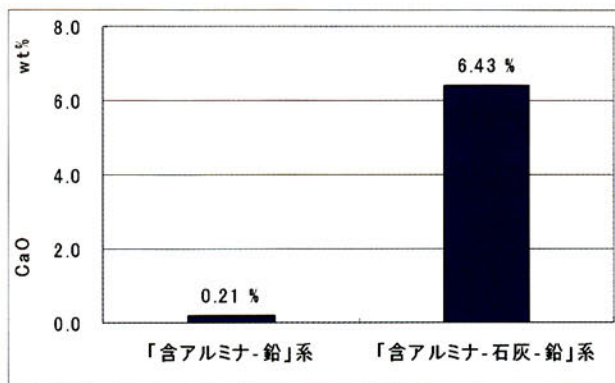


図5 非石灰系 (「含アルミナー鉛」系) と石灰系 (「含アルミナー石灰-鉛」系) の酸化カルシウム含有率の比較
 Fig. 5 The difference between aluminous lead glass and aluminous lime-lead glass in calcium oxide content

と、次に述べるクラスター分析の結果に一致する3つのグループが出来上がる。(以下、「含アルミナ」の語を外し、「含アルミナー鉛」を「鉛」、「含アルミナー石灰-鉛」を「石灰-鉛」と表記する)

12点の試料をクラスター分析すると、明瞭な3つのグループを認めることができる。樹形図を図6に示す。それぞれのグループは、酸化鉛と酸化カルシウムの含有率で特徴づけられている。3つのグループの特徴を表5に示す。酸化カルシウムの有無にのみ注目すると、2つのクラスターとすることができ、前述した非石灰系と石灰系とに一致する。このことは酸化鉛と酸化カルシウムの二成分が、クラスター分析の主変数であることを示している。

以上のことから、「低鉛」系と「高鉛」系をまとめて「鉛」系として、12点の試料は「鉛」系と「石灰-鉛」系とで構成されている。

一方、12点の「鉛」系、「石灰-鉛」系を含めた全ての腐食試料は、中核部の外側に、これを取り囲むように腐食生成物の層が形成されているか、またはその痕跡がある。このことは、耐食成分である酸化カルシウムの含有率の大小にかかわらず、一様に腐食したことを示すとともに、腐食試料の大部分が「鉛」系、「石灰-鉛」系のいずれかに帰属する可能性を示唆している。この腐食

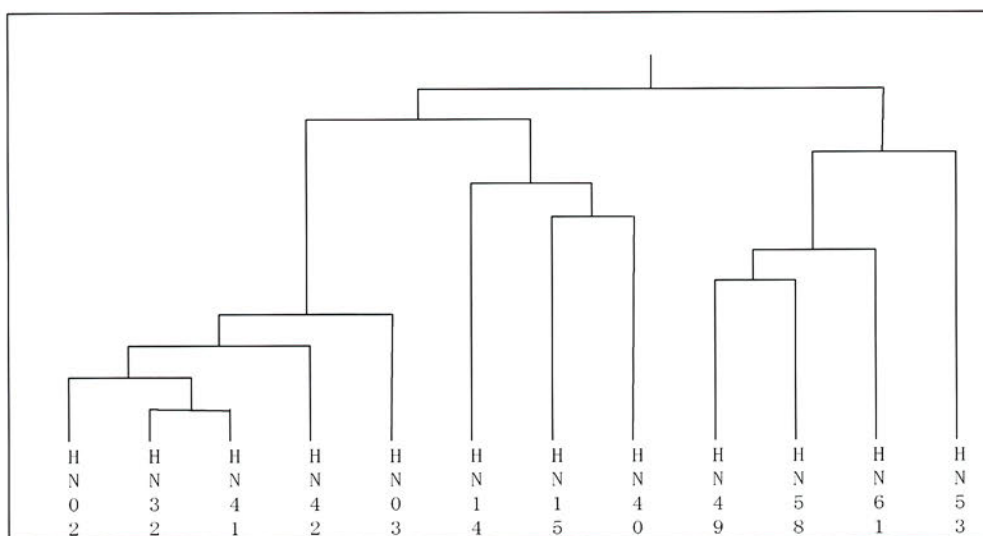


図6 中核部の化学組成を分析した試料12点のクラスター分析による樹形図 {HN 2, HN32, HN41, HN42, HN 3}, {HN14, HN15, HN40}, {HN49, HN58, HN61, HN53} の3グループに分類できる。
 (解析変数は Al₂O₃, K₂O, CaO, Cr₂O₃, CuO, As₂O₃, PbO の修飾7成分である。)

Fig. 6 Dendrogram obtained on blue-green core fractions of corroded samples
 (analytic parameters : Al₂O₃, K₂O, CaO, Cr₂O₃, CuO, As₂O₃, PbO)

表5 クラスター分析の結果できた3個のグループ
(HN14, HN15, HN40)は「高鉛」系に、(HN 2, HN 3, HN32, HN41, HN42)は「低鉛」系に、(HN49, HN53, HN58, HN61)は「石灰-鉛」系に一致した。

Table. 5 Three groups as a result of cluster analysis on 12 blue-green cores of corroded samples

	試料番号	PbO含有率範囲(wt%)	平均(wt%)	CaO含有率範囲(wt%)
グループ	HN14,HN15,HN40	48.62~61.59	54.89	0.00
	HN 2,HN 3,HN32,HN41,HN42	41.76~43.99	42.54	0.00~0.74
	HN49,HN53,HN58,HN61	18.14~31.57	21.56	5.48~8.02

状態は、ガラスが相分離した結果である。同一ガラス玉内部で、中核部を取り囲む閉曲面を境として二つの相が生成したのは、ガラスの熱履歴に原因があると考えられる。すなわち、徐冷点付近の温度域で冷却速度が適正でないために内部応力が緩和しないガラス玉ができたと考えられる。応力は中核部の外側に集中し、歪を発生させた可能性が大きい。二つの相の境界をなす閉曲面から外側の構造上の欠陥が、酸性土壌水溶液 (pH=5.0) 中の酸化剤 (水素イオン, 溶存酸素) による侵食を容易にし、酸化銅や酸化鉛の選択的溶出および拡散を誘発したと考えられる。とりわけ、網目骨格の一部を担っていた酸化鉛の溶出は、網目溶解の直接的原因になったと思われる。その結果、閉曲面の外側では白色の酸化鉛が析出して中層部を形成し、さらに選択的に拡散した酸化鉛は土壌中で還元され、黒色の金属葉片を形成して表層部となったと考えられる。このような過程では、成分濃度が各部位で変化する。表2(1), 表2(2)の平均値によって成分の変化をみると、中核部から中層部にかけて濃度が減少する成分と増加する成分がある。平均値の対象となる試料数が、成分によって異なるために数値上の増減は相殺しないが、成分ごとの増減の傾向は明らかになる。濃度減少分の合計は約17%, 増加分の合計は約15%で、このうち支配的なのはシリカ濃度の減少分約12.1%と酸化鉛濃度の増加分約11.2%である。これは、中層部でガラス網目溶解が生じたためにシリカが溶出および散逸してその濃度が低下し、相対的に酸化鉛の濃度が増加したことを示している。さらに、酸化鉛は表層部を形成した結果、その濃度は中核部から中層, 表層部に向けて、見かけ上正の濃度勾配をもつことになったと考えられる。

酸化鉛濃度の変化は特徴的である。中核部18点の平

均酸化鉛濃度は38.64%, 中層部37点は49.83%, 表層部27点は67.88%であるが、これらの値を酸化鉛濃度についての各部位の代表的な値とみなして、対応する部位の位置(中核部:0, 中層部:1, 表層部:2)に対してプロットすると、近似的に指数関数に載る。この濃度変化を示すグラフを図7に示す。この傾向は、大多数の試料の傾向を反映していると考えことができ、個々の試料に適用しても、本来の濃度変化から大きく逸脱することはないと考えられる。試料ごとの酸化鉛濃度の変化を表す式が決まれば、その初期濃度を推定することがで

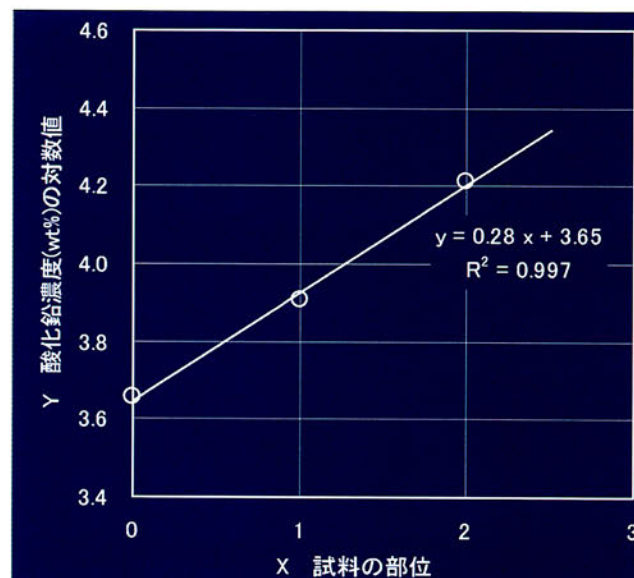


図7 腐食試料の平均酸化鉛濃度(対数値)の部位に対する勾配
中核部, 中層部, 表層部の平均酸化鉛濃度の対数値を各部位の位置に対してプロットすると、近似的に1次式 $Y = 0.28X + 3.65$ ($R^2 = 0.997$) に載る。
○印の座標は、(部位の位置, 対数値) = (0, 3.65), (1, 3.91), (2, 4.21) である。

Fig. 7 Mean gradient of logarithm of lead content from core to surface of corroded samples
(The lead content in corroded samples grows exponentially from core to surface.)

き、この推定値は、試料が「鉛」系か「石灰-鉛」系かを定める一つの目安となる。

いま、各試料について、中核部の酸化鉛濃度を初期濃度と考えて A_0 とし、固有の定数を λ とすれば、酸化鉛濃度 Y は部位の位置 X の関数として、

$$Y = A_0 \exp(\lambda X)$$

と表すことができる。この式で固有定数 λ が決まれば、各位置での濃度が計算される。 λ を決めるために、中層部の座標を $(1, Y_1)$ 、表層部を $(2, Y_2)$ とすると、

$$Y_1 = A_0 \exp(\lambda), Y_2 = A_0 \exp(2\lambda)$$

が成り立つ。両式から A_0 を消去すると、

$$\lambda = \ln(Y_2/Y_1)$$

となる。 Y_1, Y_2 が既知である試料、すなわち中層部と表層部の濃度を分析できた試料については λ が定まり、次式から初期濃度推定値として A_0 を求めることができる。

$$A_0 = Y_1 / \exp(\lambda) \quad \text{または} \quad A_0 = Y_2 / \exp(2\lambda)$$

この式を用いて、中核部の酸化鉛濃度が未知の試料15点について、その推定値を求めた。この方法は濃度変化が指数関数的であると類推した計算であるため、計算値は2桁までとし、試料分類上の目安とした。試料15点の初期濃度推定値を表6に示す。

b) ガラスの種類と産地同定

青緑色中核部の化学組成を得た試料12点のうち、「鉛」系の試料8点の酸化鉛含有率は41.76 (wt%) から61.59

(wt%) の間に分布し、「石灰-鉛」系の試料4点の酸

表6 酸化鉛の初期濃度推定値 (A_0)

Y_1 (中層部の酸化鉛含有率), Y_2 (表層部の酸化鉛含有率) が既知の試料15点の A_0 推定値

Table.6 Estimatedly original lead content of corroded samples

試料番号	A_0 (wt%)	Y_1 (wt%)	Y_2 (wt%)
HN 1	43	53.86	67.07
HN 7	45	55.57	68.89
HN 8	49	59.72	72.47
HN 9	33	49.70	75.69
HN10	39	56.09	80.10
HN18	21	33.97	54.35
HN22	54	62.00	70.76
HN23	26	44.10	73.89
HN24	44	54.86	68.41
HN28	27	42.44	67.58
HN35	34	47.99	68.70
HN39	27	46.45	79.61
HN55	41	57.29	80.85
HN56	25	39.73	63.32
HN62	44	48.76	53.81

表7 中核部測定試料と酸化鉛初期濃度推定試料の酸化鉛含有率による分類

Table.7 The classification of the samples measured lead content on blue-green cores and ones estimated original lead content : they were divided into lead glass group and lime-lead glass group

	鉛-ケイ酸塩系 Lead-silica glass	石灰-鉛-ケイ酸塩系 Lime-lead-silica glass
酸化鉛含有率(wt%)範囲	41.76~61.59	18.14~31.57
酸化鉛実測試料番号 (青緑色中核部を測定した試料)	HN 2、HN 3、HN14、HN15、HN32、HN40、 HN41、HN42 (8点)	HN49、HN53、HN58、HN61 (4点)
酸化鉛初期濃度推定試料番号 (Y_1, Y_2 から A_0 を推定した試料)	HN 1、HN 7、HN 8、HN 9、HN10、HN22、 HN24、HN35、HN55、HN62 (10点)	HN18、HN23、HN28、HN39、HN56 (5点)
試料数の比	2	1

化鉛含有率は 18.14 (wt%) から 31.57 (wt%) の間に分布している。試料数の比は 2 : 1 である。酸化鉛の初期濃度を推定した試料 15 点をその推定値で両範囲に振り分けると、試料数の比は同じ 2 : 1 になる。これらをまとめて表 7 に示す。全腐食試料 51 点中、中核部の酸化鉛を実測した試料 12 点と推定した試料 15 点の分類結果が一致したことから、全体の傾向もこれに近いものであると考えられる。

「鉛」系 2 点、「石灰-鉛」系 4 点、「不明」2 点の鉛同位体分析の結果から、いずれも朝鮮半島産ガラスを含む複数の大陸産ガラスを混合した再溶融ガラスであることが推定される。材料ガラスには、少なくとも「鉛-ケ

イ酸塩」ガラスと「石灰-鉛-ケイ酸塩」ガラスの 2 系統があったと思われる。

これらのことから、腐食ガラス玉 51 点中、約 3 分の 2 にあたる 34 点前後が「鉛-ケイ酸塩」ガラスの再溶融ガラス、17 点前後が「石灰-鉛-ケイ酸塩」ガラスの再溶融ガラスであり、再溶融後のガラス化技術は稚拙であったと思われる。

謝 辞

本研究では、(財)北海道埋蔵文化財センターの田口尚氏にガラス資料のご提供を頂きました。ここに記して、感謝し、御礼申し上げます。

参考・引用文献

- 岡部雅憲・小笠原正明 1995「北海道考古学の諸問題」北海道考古学 31 pp.291-305
- 肥塚隆保 1995「古代ガラスの材質に関する歴史の変遷」日本文化財科学会 12 回大会研究発表要旨集 pp.102
- 肥塚隆保 1996「化学組成からみた古代ガラス」古代文化 48-8 pp.47-57
- 作花濟夫 1995『ガラスの事典』朝倉書店
- 杉山寿栄男 1991『復刻版アイヌ玉』北海道出版企画センター
- 瀬川拓郎 1999「東西蝦夷地の原型」北海道考古学 35 pp.83-88
- 松井恒幸 1977「北のガラス史のための覚書 1」市立旭川郷土博物館研究報告 11
- 馬淵久夫 1989「本邦出土古代ガラスの原料産地と材質の変遷」文部省科学研究成果報告書
- 山崎一雄・室住正世・江本義理・馬淵久夫・平尾良光・増田彰正 1980「鉛同位体比測定による日本および中国出土の考古遺物の産地の研究」考古学・美術史の自然科学的研究 pp.383-391
- 山崎一雄・肥塚隆保・大庭康時・白幡浩志 1995「日本出土の 12 世紀のカリウム鉛ガラス」日本文化財科学会 12 回大会研究発表要旨集 pp.100
- H. Mabuchi, R.Hirao, and M. Nishida 1985 Lead isotope approach to the understanding of early Japanese bronze culture. *Archaeometry*, 27 pp.131-159 Blackwell

(2006 年 1 月 31 日受付, 2006 年 2 月 23 日受理)

Chemical Composition of Glass Beads Excavated from Satsumon Site Open onto the Sea of Okhotsk

Kohichi KATO¹⁾, Youhei HOSHIYA²⁾, Takeshi SAITO³⁾ and Masaaki OGASAWARA⁴⁾

¹⁾ Hokkaido University, Graduate School of Engineering

Nishi-8 Kita-17 Kita-ku Sapporo City, Hokkaido, 060-0817, Japan

²⁾ Tomakomai City Government, Sewerage and Sewage Purification Department

3-5-3 Moto-machi Tomakomai City, Hokkaido, 053-0018, Japan

³⁾ Hokkaido University, School of Medicine

Nishi-5 Kita-12 Kita-ku Sapporo City, Hokkaido, 060-0812, Japan

⁴⁾ Hokkaido University, Center for Research and Development in Higher Education

Nishi-8 Kita-17 Kita-ku Sapporo City, Hokkaido, 060-0817, Japan

Nature of corroded and uncorroded glass objects excavated from Satsumon-site was studied by X-ray fluorescence (XRF) and lead isotope analysis. Five uncorroded objects were identified as lead, lime-lead, aluminous lead and potash lime glass, respectively. Most of the 51 corroded glass objects were separated into three phases in the inner side: blue-green core saving original glass, whitened middle layer originated from dissolved glass network, and blackened surface made of oxidized lead. The blue-green core preserves the initial condition of the glass. Some of the objects were consisted of only fragments of those phases.

The concentration of lead determined by XRF analysis showed an exponential decrease against position from the surface of the core to the outer surface. From the extrapolation, the lead concentration at the core portion of 15 objects was estimated. From the estimated lead content at core portion, 27 corroded objects were classified to two groups, a lead glass group and a lime-lead glass group.

Lead isotopes of 8 corroded objects were analyzed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The results were compared with published lead isotope data of ore bodies, which leads us to conclude that the corroded objects were made by glass blended with the one from China, Korean peninsula and Japan.