

自然科学の手法による本邦出土古代ガラスの研究

富 沢 威^{*}、富 永 健^{*}

1. はじめに

本邦出土の古代ガラスは、弥生時代の遺跡で発見されたガラス製品が最も古く、遺跡から発見されたガラス製品には、勾玉、管玉、小玉、丸玉、塞杆状ガラス器、釦、璧などがある。

自然科学の手法の古代ガラスへの応用は近年さかに行われ、その成果を示す報文も多くなっている。発表された本邦出土の古代ガラス関係の報文を分類すると、主成分元素と微量元素の定量、産地推定、年代測定、劣化、失透現象、製造技術などに関するものであり、重量分析、発光分光分析、原子吸光分析、中性子放射化分析、蛍光X線分析、X線回析法、質量分析などが主に用いられている。本稿では、自然科学の手法を応用したこれまでの古代ガラスの研究例の成果を紹介しながら、今後の古代ガラス研究の課題を展望する。

2. 古代ガラスの研究

2.1 組成分析

古代ガラス組成に関する研究の歴史は古い。最初の分析は、昭和6年、中尾の分析で、試料は京都府美濃山古墳出土の小玉、京都府二子塚古墳出土の小玉、宮崎県西都原古墳出土小玉の計3点と、西域カシュガル地方で採取したガラス片11点、中国出土の小玉その他3点、朝鮮慶州金冠塚発掘玻璃杯井2点、および朝鮮慶州金鈴塚発見玻璃碗片である¹⁾。分析の結果、これらはアルカリ石灰ガラスであることが判明した。つづいて、群馬県稲荷山古墳出土の小玉²⁾、愛知県白山藪塚古墳出土の小玉³⁾、平泉中尊寺のガラス玉の研究がある。

昭和29年に、発光分析法の応用が、山崎により行われた⁵⁾。定性分析ではあるが測定元素は16元素と増し、その後発光分析が古代ガラス分析の主流となっていく。数年後、福岡県沖ノ島出土の小玉⁶⁾、三重県石山古墳出土小玉⁷⁾の研究が行われた。

昭和40年には、正倉院のガラス玉についての詳細な研究が、山崎により行われた⁸⁾。11試料の定量の結果、1試料がアルカリ石灰ガラスで、他の10試料は鉛ガラスであり、鉛ガラスは酸化鉛が66.0

^{*} 東京大学理学部化学教室，東京都文京区本郷7-3-1

～73.6wt % と高い鉛含有率が特徴的である。この鉛ガラス組成は、奈良時代のガラス処方を示す「造仏所作物帖」⁹⁾に記載されている原料にもとづいて算出する推定値と類似した組成を示すものと報告した。

小田は、昭和42年から昭和47年にかけて、千葉県高野山1号墳出土小玉4点、千葉県白山古墳出土小玉、丸玉計3点、千葉県小田部古墳出土小玉、丸玉、および奈良県新沢千塚126号墳出土小玉の分析を行った。^{10)～12)}そのうち、鉛ガラスは千葉県白山古墳出土の小玉の1例で他の試料はアルカリ石灰ガラスであり、アルカリ石灰ガラスのうち奈良県新沢千塚126号墳出土小玉と千葉県白山古墳出土小玉は、主なアルカリ成分をカリウムとするガラスであることがわかった。つづいて、機器分析を駆使した研究に、兵庫県城ノ山古墳出土勾玉その他計4点の研究がある。¹³⁾

昭和52年、山崎は福岡県立岩遺跡出土塞杆状ガラス、福岡県須玖遺跡出土管玉、および中国長沙出土戦国時代の璧を分析した。¹⁴⁾この試料はすべて鉛ガラスで、酸化バリウムが14～16 wt %と高い含有率を示した。このバリウムの高い含有率は、その成分が中国漢代以前の璧などに近い組成であることを示すものと報告した。

筆者は、最近佐賀県二塚山遺跡出土ガラス玉3点の中性子放射化分析を行った。¹⁵⁾その結果は、主なアルカリ成分はカリウムとするガラスであり、微量成分はバリウムが比較的高い含有率を示した。なかには、コバルトの高い含有率のガラスもあり、着色剤としてのコバルトの使用を示唆している。

β 線の後方散乱は散乱する物質の原子番号によって増加することから、鉛含有量を測定した研究がある。朝比奈ら¹⁶⁾は、 ^{32}P (1.71 MeV)を用いて、唐招提寺の白瑠璃舍利瓶と伝香寺の碧瑠璃舍利瓶を測定し、その結果、白瑠璃舍利瓶は鉛を含まず、碧瑠璃舍利瓶は酸化鉛50 wt% 含有することを示した。

古代ガラスは貴重な試料であることから、非破壊法である蛍光X線分析による研究や、¹⁷⁾X線回析法を応用して、ガラス中の未熔融物質（石英）の同定を行った研究もある。¹⁸⁾

2.2 着色剤

古代ガラスの研究においては、ガラス組成の分類とともに、着色剤がつねに注目されていた。古代ガラスに用いられている着色剤と発色の関係についてながめてみよう。古代ガラスの着色剤は、現代ガラスで用いられている着色剤とほぼ同じである。表1に現代ガラスで用いられている着色剤と酸化、還元条件での色調を示す。着色剤は酸化あるいは還元条件での熔融という熔融条件の違いにより異なった色をあらわすが、さらに基礎ガラスの種類によっても異なった色調を示す。ガラスの色は、ガラス材の製法や技法と密接な関連をもっている。

表 1 着色剤とその色調

Table 1. Coloring components and corresponding colors

着色剤原料	酸化条件	還元条件
硫化カドミウム	無色	黄色
硫化カドミウムおよびセレン	無色	赤色 (セレン赤)*
酸化コバルト	コバルト青色	コバルト青色
酸化第二銅または硫酸銅	青色	青緑
酸化第一銅	青緑色	赤色 (銅赤)*
酸化セリウム } および酸化チタン }	黄色	黄色
酸化クロムまたは } クロム酸カリ }	帯黄緑色	エメラルド緑
塩化金	赤色 (金赤)	——
硫酸銀	黄色 (銀黄)	——
酸化鉄	黄緑色	青緑色
二酸化マンガ	紫色 (アメシスト)	無色
碲酸ネオジウム	すみれ色	すみれ色
酸化ニッケル	{ すみれ色 (カリガラス中) 褐色 (ソーダガラス中)	{ 左に同じ 左に同じ
セレン	揮発損失	ピンク色
硫黄	無色	黄～褐色 (アンバー)
炭素および硫黄	無色	褐色 (アンバー)
ウラン化合物	黄色および蛍光	緑色および蛍光

* 再熱処理で発色させることを要するもの

表 2 に、古代ガラスの着色剤の主な研究例を示す。古代ガラスの色調としては、緑、青、紺、黄、赤褐色、白色があり、着色剤は銅、鉄、コバルト、カドミウムなどである。古代ガラスの色は酸化雰囲気での発色が多いが、奈良時代、平安時代のガラス玉のなかには還元雰囲気での鉄、銅⁴⁾の発色の報告もあり、これが製法の変化によって出現したものであるのかは、今後検討すべき興味ある課題のひとつである。古代ガラスでは鉄を含むものが多く、その色や鉄の化学状態が熔融条件を推定する手がかりになることから、筆者は古代ガラスの製法や技法の推定に、メスバウアー分光法の応用を始めている。

2.3 ガラス製造技術の研究

現代のガラス工学の知見にもとづいて、古代のガラス製造技術を理解するため最小限の基礎的な説明を試みよう。ガラス原料は、主原料と副原料に分けられ、主原料はガラスの主成分に相当する原料で、副原料はガラス製造の操作を容易にする目的やガラスに特殊な性質を与える目的で加えられる原料である。主原料は珪酸、アルカリ (ソーダ灰、芒硝、カリ原料)、石灰、マグネシア、酸化鉛、酸化バリウム、アルミナなどであり、副原料は融剤、清澄剤、酸化剤、還元剤、着色剤、消色

表2 古代ガラスの色と着色剤

Table 2. Coloring components and corresponding colors of ancient glasses excavated in Japan

時 代	遺 跡	試 料	ガ ラ ス 組 成	色	着 色 剤	文 献
弥生時代	福岡, 須玖	管玉	鉛ガラス	濃緑色	銅	14
	" 立岩	壺杆	"	"	銅	14
古墳時代	静岡, 登呂	小玉	アルカリ石灰ガラス	青	銅	5
	愛知, 白山蔵	小玉	"	淡緑	銅	3
	"	小玉	"	濃青	コバルト	3
	兵庫, 城ノ山	勾玉	"	緑	鉄	13
	"	"	"	青	鉄, 銅, コバルト	13
	"	パイプ状	"	グレー(緑)	鉄	13
	京都, 美濃山	小玉	"	淡青緑	鉄	1
	宮崎, 西都原	小玉	"	淡青	銅	1
	千葉, 小田部	丸玉	"	紫紺	コバルト	11
	"	小玉	"	紫紺	"	11
	三重, 石山	"	"	淡青	鉄, 銅	7
	奈良, 新沢 125 号墳	"	"	濃紫青	コバルト	12
	千葉, 水神山	"	"	青	銅, 鉄	10
	群馬, 稲荷山	"	"	青	銅, マンガン	2
	京都, 二子塚	"	"	紺紫	コバルト	1
	千葉, 高野山	"	"	青	銅, 鉄	10
	"	"	"	紫紺	コバルト, 銅	10
	"	"	"	黄	鉄	10
	"	"	"	淡緑	銅, 鉄	10
	千葉, 白山	丸玉	鉛ガラス	緑	銅	10
	"	"	アルカリ石灰ガラス	青	銅, 鉄	10
	大阪, 南塚	ビーズ玉	"	赤	銅	19
	京都, 桃谷	ガラス玉	"	青	鉄	19
	"	ビーズ玉	"	青	"	19
	"	"	"	緑	"	19
奈良時代	福岡, 沖ノ島	粟玉	アルカリ, 鉛 アルミナ, 珪酸ガラス	黄	カドミウム	6
	"	小玉	"	青	銅, コバルト, 鉄	6
	"	丸玉	"	紺	銅, 鉄, マンガン, ニッケル	6
	"	小玉	"	緑	銅, 鉄	6
	"	丸玉	"	緑	銅, コバルト, 鉄	6
	"	小玉	"	青	銅, コバルト, 鉄	6
	"	小玉	"	橙	銅 (還元)	6
	奈良, 正倉院	丸玉	鉛ガラス	黄	鉄	8
	"	"	"	褐	銅	8
	"	"	"	赤褐	銅 (還元)	8
	"	"	"	濃緑	銅, 鉄	8
	"	"	"	濃褐	銅	8
	"	トンボ玉	"	{ 緑 白	銅, 鉄 未溶解の石英	8 8
	"	小玉	"	白	"	8
	"	"	"	緑	銅, 鉄	8
	"	"	"	緑	銅, 鉄	8
平安時代	岩手, 中尊寺	小玉	アルカリ石灰ガラス	淡緑	銅, 鉄	8
	"	"	"	青 (緑)	銅	4
	"	チョロギ玉	"	黄	鉄	4
室町時代(末)	神奈川, 金沢文庫	楊貴妃玉簪	"	緑	鉄	20

剤である。ガラスの合成は、目的とするガラス組成に合わせて、原料の選択や原料調合を行い熔融、清澄、冷却の過程は一工程で行われる。

古代ガラスの製造技術に関する研究は、ガラス原料や熔融条件（熔融温度、熔融時間）、および成型技法についての研究に集約される。

山崎は、白山薮塚古墳出土小玉の高いアルミナ含有率は、原料に粘土または長石を用いたことを示すものと推定した³⁾。朝比奈らは、平泉中尊寺ガラス玉のSO₃の含有は、芒硝や芒硝を含むものを用いたことを示すものであり、アルミナ、鉄分の低い含有率は、不純物の少ない良質な原料を用いたことを示すものと推定している⁴⁾。

古代ガラス主原料の供給源としては、次のものが考えられている。

- | | |
|------------|------------------|
| (1) 珪素原料 | 珪石、海砂 |
| (2) アルミナ原料 | 粘土、長石 |
| (3) ソーダ原料 | 天然ソーダ、芒硝 |
| (4) カリ原料 | 草木灰、硝石 |
| (5) 石灰原料 | 石灰石、貝殻、珪素原料中の不純物 |

中尾は、アルカリ石灰ガラスの製法として、珪石末と天然ソーダを用いる場合や天然ソーダの代りに芒硝を用いる場合、および珪石、螢石、石灰石を用いる場合を示した¹⁾。この製法は、「南州異物」、「瑠璃誌」に記載されている方法や、中国で比較的近代まで用いられていた製法である。

筆者らは、日本の古墳から出土したガラス製品の組成に似せて調合したガラス原料の熔融実験を行った²¹⁾。これは、アルカリ石灰ガラス4組成について、原料の組成と熔融条件（熔融温度、熔融時間）の関係を検討したものである。原料を30分の攪拌で均一に混合した後、1350℃で3時間熔融したが、実用できるガラス状態まで熔融したガラスは1例で、他はガス泡や不完全熔融の状態を示した。この熔融条件では、熔融の程度は原料組成中の珪酸原料とアルミナ原料の割合が減少するにつれて高まる傾向のあることがわかった。

朝比奈らは、顕微鏡観察からガラス玉の成型法として二つの方法を推定している²²⁾。第一は、長崎県大將軍山古墳出土の管玉の場合で、顕微鏡観察では気泡が孔と平行に伸びていることから、長いガラス管を截断し再び軽く加熱して仕上げる方法とした。第二は、中尊寺の巻き痕のみられるガラス玉の場合で、顕微鏡観察では気泡が孔と直角の向きに伸びている傾向を示すことから、ガラス塊を細く伸ばして鉄棒に巻きつける方法であるとした。ガラス玉の成型法は、「原理的には現代も古代も差がなく、現代の成型法は機械化されて能率的になっただけである」としている。

2.4 風化、失透現象の研究

風化現象に関する研究は、きわめて少ない。風化現象にX線回析法を応用した研究は、山崎により行われ、鉛ガラスが風化により白色化する現象は、鉛ガラスと地下水間の反応により炭酸塩が生ずるためであることがわかった。土中に埋没していた時の地下水の状況によって、炭酸塩のほかに硫酸塩が生成することを指摘された。

失透現象の研究は、朝比奈らにより行なわれた。²³⁾ 福井県西塚の勾玉について、偏光顕微鏡観察から、内部失透現象を起こした結晶はディオプサイド ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) であることを示した。

2.5 産地推定

考古学試料の産地の推定には、元素の分布パターンから産地の区分を行う方法がある。蛍光X線分析、原子吸光分析、中性子放射化分析などの分析手段を用い元素を定量し、クラスター分析などの統計的取扱いをもとに産地の区分を行うものである。土器や黒曜石などについて多数の研究例^{24)~32)}が報告されているが、古代ガラスでは研究例^{33)~35)}は少ない。

古代ガラス材の製造された地域、時代を反映する元素については、Seligman の研究があり、中国漢代以前の鉛ガラスにはバリウムが高い含有率を示すことを報告している。^{36) 37)} つづいて、H. C. Beck,³⁸⁾ P. D. Ritchie³⁹⁾ による中国古代ガラスの研究が行われた。本邦出土の古代ガラスに高いバリウムの含有率を示す例は、山崎により報告された福岡県立岩遺跡出土塞杆状ガラス器、福岡県須玖遺跡出土管玉がある。¹⁴⁾

古代ガラス試料への鉛同位体分析の応用は R. H. Brill によって始められ、ヨーロッパの古代ガラスの鉛について測定した。⁴⁰⁾ 本邦では、山崎らのグループによる研究があり、最近では中国や日本の古代ガラス29試料を測定し、鉛同位体比の分布を報告している。⁴¹⁾

2.6 年代測定

ガラス試料に適した年代測定法としては、フィッシュントラック法がある。この方法は、ウランを含有する試料について、²³⁸U の自発核分裂の飛跡を利用して年代測定を行うものである。詳細については成書⁴²⁾に譲り、ここでは、古代ガラスの実用例について述べよう。

島⁴³⁾は、正倉院の古代ガラス（ウラン 0.5, 1.5 ppm）、福岡県須玖遺跡出土管玉（ウラン 0.2 ppm）、中国漢代壁（ウラン 1.0 ppm）などの5試料についてフィッシュントラック法を用いて絶対年代測定を試みたが、ウラン含有量が少なく不可能であった。

絶対年代測定以外に、ガラスが製造された時代に特徴的な化学組成から、試料と年代の関連を検討した研究がある。Sayre ら⁴⁴⁾は、B. C. 15世紀から A. D. 12世紀までのヨーロッパなどのガラ

表3 アルカリ石灰ガラスの平均組成

Table 3. Mean composition of soda-lime glasses

	Cases	Mean	Std Dev	Variation(%)
Al ₂ O ₃	34	5.14	4.44	86.3
CaO	34	5.08	3.53	69.4
TiO ₂	10	0.279	0.291	104.3
MgO	33	1.55	1.60	103.2
Na ₂ O	34	13.77	7.20	52.2
K ₂ O	31	4.92	4.80	97.5
MnO	22	0.407	0.546	134.1
Fe ₂ O ₃	34	1.646	1.260	76.5
PbO	2	0.170	0.141	82.9
SiO ₂	27	66.53	6.21	9.3

表4 鉛ガラスの平均組成

Table 4. Mean composition of lead-alkali glasses

	Cases	Mean	Std Dev	Variation(%)
Al ₂ O ₃	31	2.19	2.74	125.1
CaO	22	1.49	2.16	144.9
TiO ₂	7	0.771	0.228	29.5
MgO	21	0.507	0.609	120.1
Na ₂ O	29	5.63	8.23	146.2
K ₂ O	30	2.27	3.21	141.4
Fe ₂ O ₃	30	0.930	0.816	87.7
PbO	24	59.32	16.59	27.9
SiO ₂	24	31.04	8.31	26.7

表5 アルカリ石灰ガラスの主成分元素間の相関係数

Table 5. Correlation coefficients between major elements in soda-lime glasses

	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂
Al ₂ O ₃	1.0000								
CaO	0.0262	1.0000							
TiO ₂	0.4012	-0.2366	1.0000						
MgO	0.0957	0.5164	-0.0575	1.0000					
Na ₂ O	0.2297	0.3511	-0.0842	0.0558	1.0000				
K ₂ O	-0.0379	-0.5444	0.1863	-0.2008	-0.6597	1.0000			
Fe ₂ O ₃	-0.0560	-0.4252	-0.3954	-0.2869	-0.1757	0.1163	1.0000		
MnO	-0.2750	0.1367	0.0589	-0.0467	-0.3272	0.3599	-0.2200	1.0000	
SiO ₂	-0.6244	-0.5637	0.8757	-0.2336	-0.6439	0.5480	-0.0682	0.6798	1.0000

ス試料 194 点を, Mg, K, Mn, Sb, Pb の含有量の差異から 5 つのグループに分類し, 組成と年代との関係を示した。Fleisher は, Seyre らの試料のうち 34 試料について, ウラン濃度をトラック法で求め, ウラン含有量と時代との関係を明らかにした。⁴⁵⁾

3. 本邦出土の古代ガラス

3, 1 主成分元素

発表されている主な古代ガラスの主成分元素の定量値について統計的な処理を試みた。アルカリ石灰ガラスおよび鉛ガラスについて主成分元素の分析された試料数, その平均値, 標準偏差, 変動係数を, それぞれ表 3 および表 4 に示す。

高い含有率を示す元素は, アルカリ石灰ガラスは珪素とナトリウムであり, 鉛ガラスは酸化鉛と珪素である。現代ガラス組成と比較すると, 古代ガラスは酸化鉛やアルカリ成分の含有率は高く, 珪酸の含有率は低い。熔融の程度は原料組成中の珪酸原料とアルミナ原料の割合が減少するにつれて高まる傾向のあることから, 古代ガラスの珪酸の低い含有率はガラス材熔融時の達成温度を反映しているものと思われる。

変動係数の大きい元素から示すと,

アルカリ石灰ガラスでは,

$Mn > Ti > Mg > K > Al > Fe > Ca > Na > Si$ となり,

鉛ガラスでは,

$Na > Ca > K > Al > Mg > Fe > Ti > Pb > Si$ となる。すなわち, アルカリ石灰ガラスでは珪素, ナトリウム, カルシウムが, 鉛ガラスでは珪素, 鉛の変動係数が小さい。これらの元素は, アルカリ石灰ガラスや鉛ガラスの最も基本となる主成分元素である。これら主成分元素の変動係数について定量的な検討をするためには, 一つの遺跡あるいは特定の技術集団において生産されたことが明らかな試料に関しての系統的な研究を必要とするが, 各系の基本的となる主成分元素の変動が他の元素の変動に比して小さいという傾向は, ガラス原料の採取や原料調合の技術が高度であったことを示しているものと推察される。

主成分元素の相関係数を表 5 および表 6 に示す。アルカリ石灰ガラスの珪素や鉛ガラスの鉛は, 大部分の主成分元素に対しては負の相関を示している。鉛ガラスの Pb - Si やアルカリ石灰ガラスの Si - Na の負の相関は著しい。このような主成分元素間の相関はガラス材合成時の原料に由来すると考えられることから, これらの基本的な主成分元素間の負の相関は, 各元素の原料供給源が異なっていることを示唆している。他の元素について特徴的な関係には, アルカリ石灰ガラスお

表 6 鉛ガラスの主成分元素間の相関係数

Table 6. Correlation coefficients between major elements in lead-alkali glasses

	Al_2O_3	CaO	TiO_2	MgO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	PbO	SiO_2
Al_2O_3	1.0000								
CaO	0.6437	1.0000							
TiO_2	0.4417	-0.9999	1.0000						
MgO	0.4509	0.8301	0.4639	1.0000					
Na_2O	0.8696	0.3781	-0.1876	0.4297	1.0000				
K_2O	0.0879	0.2920	0.0045	0.4410	0.0063	1.0000			
Fe_2O_3	0.4879	0.1031	-0.0799	0.3634	0.5577	0.1177	1.0000		
PbO	-0.6755	-0.7365	99.0000	-0.2986	-0.8535	-0.4339	0.0068	1.0000	
SiO_2	0.7412	0.7786	99.0000	0.4902	0.8514	0.3709	-0.1288	-0.9562	1.0000

表 7 古墳時代コバルト着色のアルカリ石灰ガラスのコバルトと主成分元素の相関係数

Table 7. Correlation coefficients between cobalt and major elements in ancient glasses

$Co-MnO$	0.9909
$Co-TiO_2$	0.6993
$Co-MgO$	0.5344
$Co-CaO$	0.3431
$Co-K_2O$	0.3113
$Co-Fe_2O_3$	0.2111
$Co-CuO$	0.2030
$Co-SiO_2$	0.0616
$Co-Al_2O_3$	-0.1087
$Co-Na_2O$	-0.5836

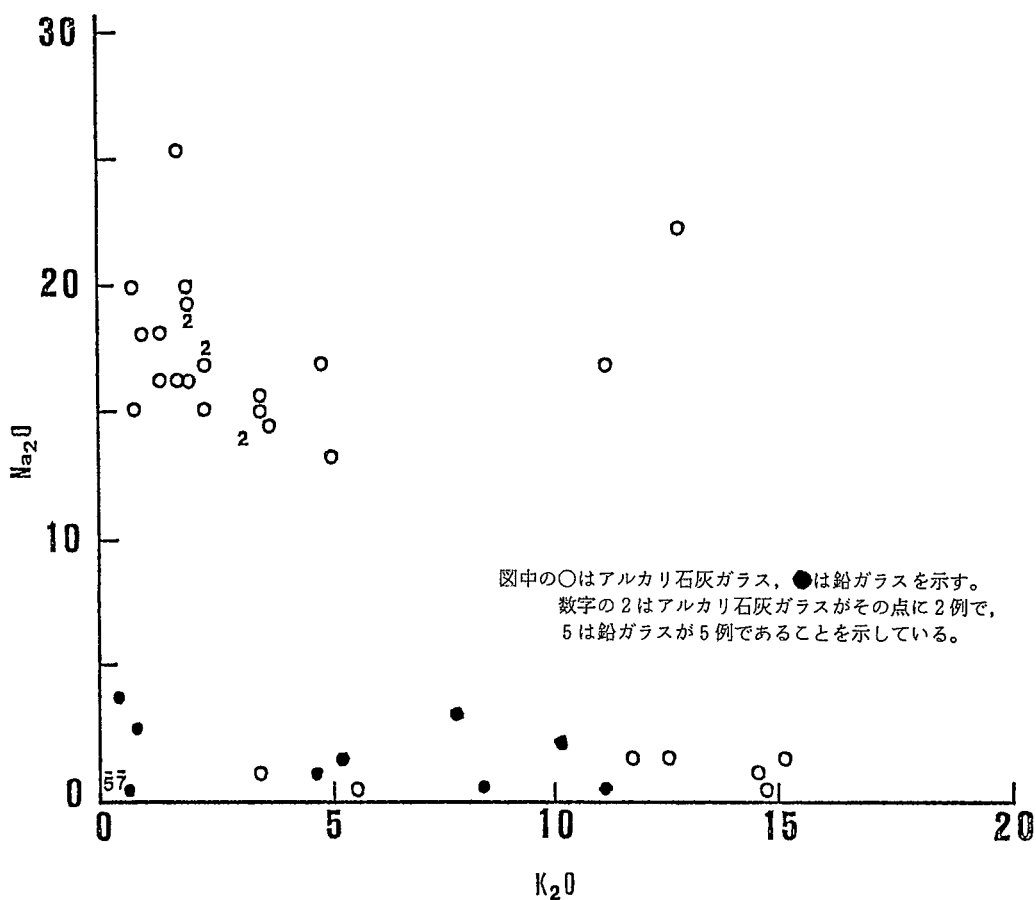


図1 本邦出土古代ガラスの Na— K 散布図

Figure 1. Relationship between sodium oxide concentration and potassium oxide concentration in ancient glasses

Soda-lime glass (○ and 2)

Lead-alkali glass (●, 5 and 7)

(The number in the Figure indicates the number of samples included.)

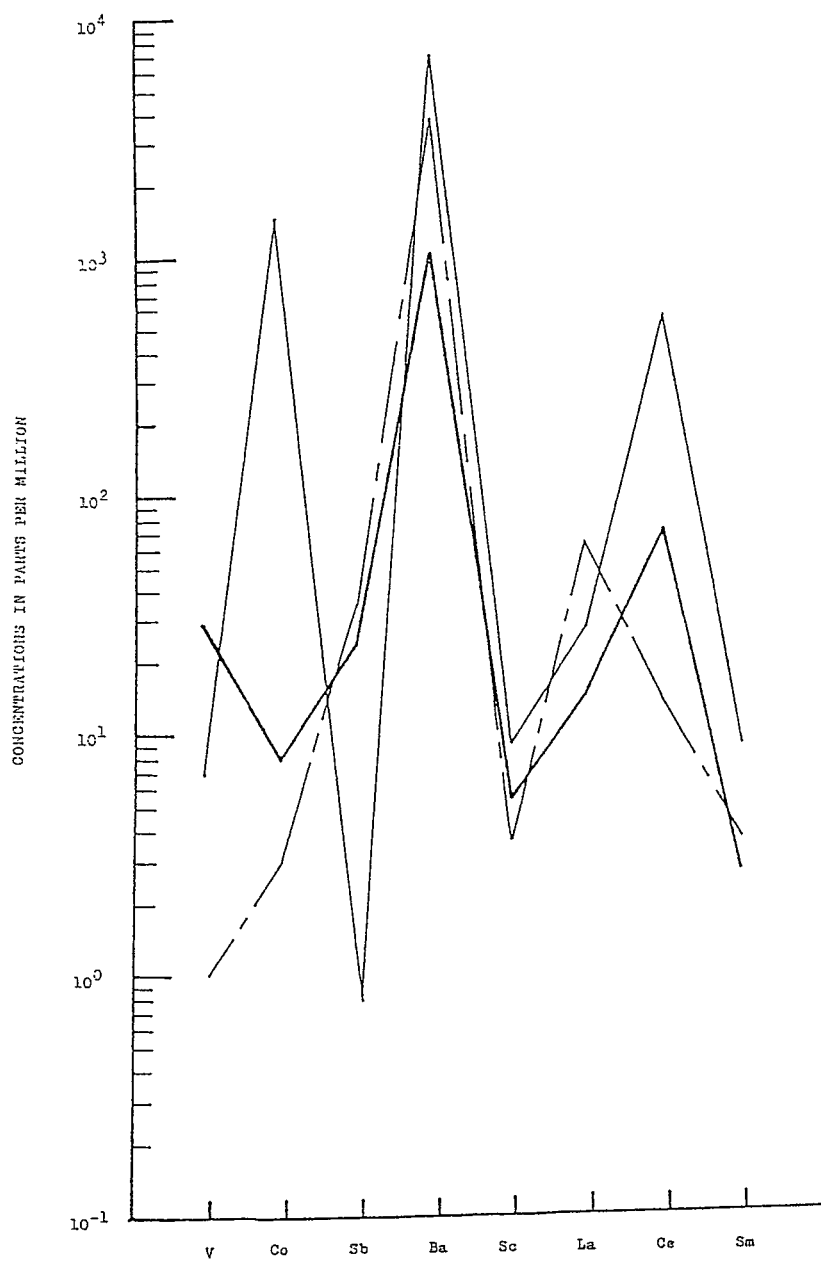


図2 佐賀県二塚山遺跡出土ガラス玉の微量成分含有量

Figure 2. Concentrations of trace elements in ancient glasses excavated at the Futazukayama site in Saga prefecture.

よび鉛ガラスで正の相関がみられる Mg — Ca があり、これはカルシウム、マグネシウムの供給源によるものと推察される。Si — K や Al — Na 間の相関も、Mg — Ca と同様な傾向を示している。

Na — K の散布図を、図 1 に示す。アルカリ石灰ガラスは、左上のナトリウムに富むガラスと右下のカリウムに富むガラスの 2 つのグループをつくり、そのアルカリ成分含有率はおよそ 15 ～ 20 wt % と高濃度である。鉛ガラスは、アルカリ成分が低濃度であるガラスとカリウムに富むガラスの 2 つグループをつくっているが、鉛ガラスのアルカリ成分含有量は概して低濃度であり、その含有量は試料ごとの差異が大きい。

分析試料の数が多くなると、試料間の関連を検討する目的で多変量解析が用いられる。前記の試料についてクラスター分析を試みたが、その結果は、鉛ガラスやアルカリ石灰ガラスを区別することはできたが、遺跡や時代などを判別するほど有意な差は示していない。

3.2 微量元素

本邦出土の古代ガラスについては、微量元素に関する研究はきわめて少ない。微量元素の分析例として、図 2 に佐賀県二塚山遺跡出土ガラス玉の研究を示す。¹⁵⁾ コバルト含有量は明らかな差異を示し、着色剤としての使用が示唆される。

微量成分元素間の相関および産地や時代との関連は今後の研究の発展を待たねばならないが、ここではコバルトに関する知見を紹介する。古墳時代のコバルト着色のアルカリ石灰ガラス 7 試料について、コバルトに対する主成分元素の相関係数を表 7 に示す。Co — Mn は強い正の相関を示すが、これは着色剤のコバルト原料の供給源に由来するものと推察される。⁴⁶⁾

4, おわりに

ガラス組成がガラス原料の特徴を保存しているものとして、その化学組成にもとづきガラス合成の全過程を推定し、時代別の特徴を論じ産地の推定を試みることは、現段階では困難である。自然科学の手法を古代ガラス試料へ応用する課題として、産地推定にあたって統計手法の確立や、製法や技法の推定の際のモデル実験の再現性の評価など重要な問題点は少なくない。様々な考古学の課題を明らかにするためには、系統的な数多くの試料を高い精度で定量することが必要になる。古代ガラスは検討すべき重要な問題点が多く、それらの解明は今後の研究の発展にかかっている。

文 献

- 1) 中尾万三 (1931) 考古学雑誌, 21, 245
- 2) 白崎高保 (1941) 科学画報, 30 (8), 63

- 3) 山崎一雄 (1952) 古文化財の科学, 3, 28
- 4) 朝比奈貞一, 会田軍太夫, 小田幸子 (1953) 古文化財の科学, 5, 1
- 5) 山崎一雄 (1954) 古文化財の科学, 8, 29
- 6) 嶺 正男, 仙波喜美雄 (1958) 宗像神社復興期懸会「沖ノ島」
- 7) 山崎一雄 (1962) 「世界考古学大系」, 第16巻
- 8) 山崎一雄 (1965) 「正倉院のガラス」
- 9) 天平6年(734年)5月1日の日付がある。黒鉛を熱して鉛丹をつくり, 白石を混合融解させて玉を製作する必要な材料が記述されている。
- 10) 小田幸子 (1969) 東京大学考古学教室編「我孫子古墳群」, 我孫子町教育委員会
- 11) 小田幸子 (1972) 古墳時代研究, I, 35
- 12) 小田幸子 (1977) 橿原考古学研究所編「新沢千塚126号墳」
- 13) 日本板硝子株式会社研究所試験課 (1972) 「城の山・池田古墳」, 和田山町教育委員会
- 14) 山崎一雄 (1977) 立岩遺跡調査委員会編「立岩遺跡」
- 15) 富沢 威 (1979) 「二塚山発掘調査報告書」, 佐賀県教育委員会
- 16) 朝比奈貞一, 山崎文男, 大塚 徹, 浜田達二, 斎藤精宏, 小田幸子 (1953) 古文化財の科学, 6, 14
- 17) 江本義理 (1977) 「九州縦貫自動車道関係埋蔵文化財調査報告 XIII」, 福岡教育委員会
- 18) K. Yamasaki, Y. Saito (1966) Proc. Japan Academy, 42, 60
- 19) 藤永太郎, 室賀照子 (1967) 日本化学雑誌, 88(9), 966
- 20) 朝比奈貞一 (1953) 窯業協会誌, 61, 334
- 21) 富沢 威, 牧島亮男, 下平高次郎 第1回古文化財講演会 (1979年5月, 東京)
- 22) 朝比奈貞一, 小田幸子 (1954) 古文化財の科学, 7, 10
- 23) 朝比奈貞一, 小田幸子 (1954) 古文化財の科学, 9, 1
- 24) 三辻利一 (1972) 考古学と自然科学, 5, 59
- 25) 大沢真澄 (1973) 同上, 6, 53
- 26) N. Hammond, G. Harbottle and J. Gazard (1976) Archaeometry, 18, 147
- 27) G. Harbottle (1970) ibid., 12, 23
- 28) 戸村健児: 第16回理工学における同位元素発表会 (1979年6月, 東京)
- 29) 近堂祐弘, 勝井義雄, 戸村健児, 町田 洋, 鈴木正男, 小野 昭: 文部省科学研究費, 特定研究「古文化財」総括班, 昭和55年総括報告書。

- 30) A. A. Gordus, W. C. Fink, M. E. Hill, J. C. Purdy and T. W. Wilcox(1967) *Archaeometry*, 10, 87
- 31) J. E. Ericson and J. Kimberlin(1977) *ibid.*, 19, 157
- 32) F. H. Stross, H. R. Bowman, H. V. Michel, F. Asaro and N. Hammond(1978) *ibid.*, 20, 86
- 33) E. R. Caley(1962) “Analyses of Ancient Glass 1790–1957”, New York,
H. D. Parodi (1908) “La verrerie en Egypte”, Cairo,
- 34) E. R. Caley (1962) “Analyses of Ancient Glass 1790 – 1957”, New York,
A. Lucas(1948) “Ancient Egyptian Materials and Industries”, London,
- 35) E. R. Caley(1962) “Analyses of Ancient Glass 1790-1957”, New York,
W. E. S. Turner(1956) *J. Soc. Glass Technol.*, 40,
- 36) C. G. Seligman and H. C. Beck(1938) “Far Eastern Glass Some Western Origins”, *Bulletin of the Museum of Far Eastern Antiquities*, 10, Stockholm,
- 37) C. G. Seligman, P. D. Ritchie and H. C. Beck (1936) *Nature*, 138, 721
- 38) H. C. Beck and C. G. Seligman(1934) *Nature*, 133, 982
- 39) P. D. Ritchie(1937) *Technical Studies in the Field of the Fine Arts*, 5, 209
- 40) R. H. Brill and J. M. Wampler(1967) *Am. J. Archaeol.*, 71, 63
- 41) R. H. Brill, K. Yamasaki, I. L. Barnes, K. J. R. Rosman and M. Diaz(1979) *Ars Orientalis*, 11, 87
- 42) すぐれた成書は少なくないが、参考になるものを挙げると
新実験化学講座10, 宇宙地球化学, 丸善, 1976, 阪上正信 :粒子トラックとその応用, 東京, 1973がある。
- 43) 島 誠 (1970) セラミックス, **5** (12), 51
- 44) E. V. Sayre and R. W. Smith (1961) *Science*, 133, 1824
- 45) R. L. Fleisher and P. B. Price(1964) *Science*, 144, 841
- 46) 富沢 威, 牧島亮男, 下平高次郎, 江本義理, 富永 健 :第24回放射化学討論会(1980年10月, 弘前)

Analyses of Ancient Glasses Excavated in Japan

Takeshi TOMIZAWA and Takeshi TOMINAGA

Department of Chemistry, Faculty of Science

The University of Tokyo

The application of various analytical techniques to ancient glasses excavated in Japan are reviewed.

Ancient glasses are generally assumed to have been made of sand, wood ash, and perhaps lime. Ancient glasses are classified into two categories on the basis of their compositions. The average oxide concentrations, their standard deviations and their variations are discussed for two groups. The results indicate that the concentrations of oxides of silicon, lead, sodium, and potassium are all significantly different between these two groups.

As an example of trace element concentrations, the analytical results of glass samples from Futazukayama site are also presented.

1. Introduction

The purpose of this paper is to study the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$

and to show that it is a continuous function on the interval $[0, \infty)$.

2. Proof

Let $f(x)$ be the function defined by the equation $f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$. We will show that $f(x)$ is continuous on the interval $[0, \infty)$. To do this, we will use the definition of continuity. Let x_0 be any point in the interval $[0, \infty)$. We will show that for any $\epsilon > 0$, there exists a $\delta > 0$ such that if $|x - x_0| < \delta$, then $|f(x) - f(x_0)| < \epsilon$.