

附章 二月田貝塚出土玉象嵌土製品の石材判別

台湾・中央研究院地球科学研究所 研究技師
(金沢大学国際文化資源研究センター 客員研究員)
博士(理学) 飯塚 義之

(1) はじめに

二月田貝塚4次調査4トレンチ出土の玉象嵌土製品(七ヶ浜町教育委員会2016・第63図12)について、ポータブル型蛍光X線化学分析装置(portable type X-Ray Fluorescence:以下、「p-XRF」と略す)を用い化学分析を行った。この玉象嵌土製品(第1図)は、農山漁村地域復興基盤総合整備事業に伴う二月田貝塚4次調査の4トレンチから発見された資料である。編年的位置付けについては、同トレンチの出土資料や北海道・東北地方北部の類例から縄文時代晩期前葉～弥生時代中期中葉の資料としている。肉眼での観察に加え、X線CTスキャン装置の撮影画像を活用した土製品の形状や象嵌部の状況については、すでに報告がある(七ヶ浜町教育委員会2016)。



第1図 分析対象の玉象嵌土製品
A) 上面 B) 側面 C) 下面 スケールは2cm

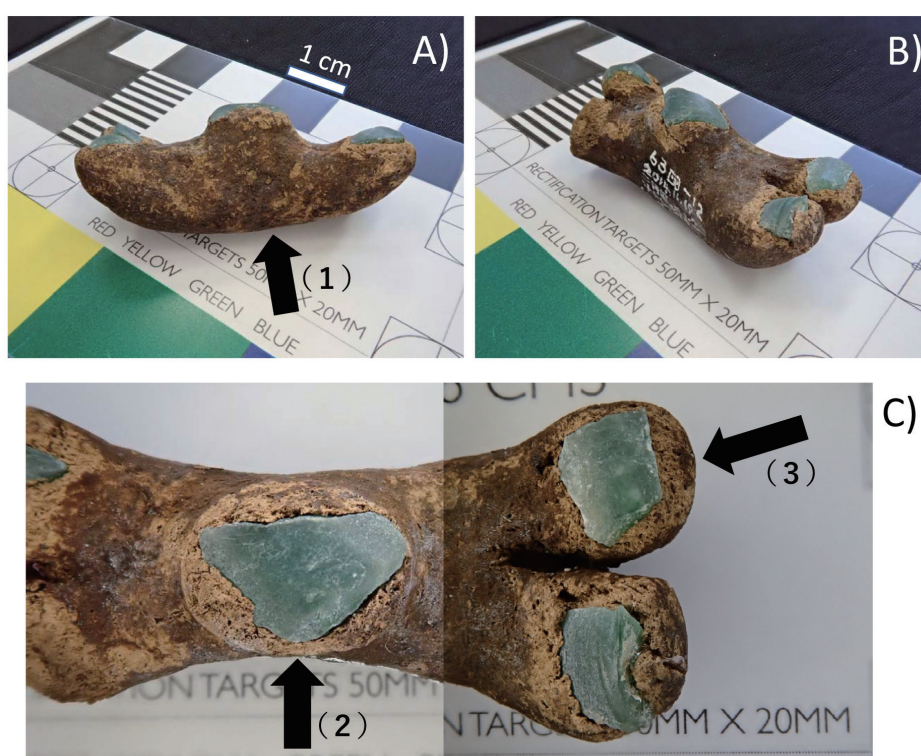
分析対象は、四肢をもった土製の装飾品で、中央部1か所と肢の3か所(4か所目は欠損している可能性がある)に緑色石材の象嵌がみられる(第2図)。本体の粘土部分と象嵌石材について、それぞれ石膏を含む粘土、「ヒスイ」とであると判断した。以下に分析報告を行う。

(2) 分析方法

p-XRF法は、分析対象物を損傷させることのない完全非破壊(non-invasive)の化学分析技術で、野外や収蔵施設などの「その場(in-situ)」での分析作業が可能であるため、石器石材の判別には大変有効である。対象の主要元素組成(重量パーセント[wt.])を測定することができ、石材の場合は、分析結果から岩石、あるいは鉱物を判別、同定することが可能である。p-XRF法は、X線の被曝に注意を払う必要があるが、分析前の試料準備が不要で、かつ比較的短時間で分析作業が終了する。

分析には、オックスフォード・インストルメンツ(Oxford Instruments)社製のp-XRF(X-Met7500)

を使用した。分析対象の遺物は大気雰囲気下のまま分析用の試料台に置き、X線防御カバーで覆ったのち、下方からの試料表面へのX線照射を行った。X線管球（Phターゲット）から照射されるX線ビームは、軽元素分析域用に加速電圧13kV、照射電流45 μ A、照射時間4秒間、重元素分析域用に同40kV、10 μ A、1秒間を1セットとして、それを12回繰り返した計60秒間の照射を行った。X線ビームの照射径は9mmで、試料表面から励起されたX線は内蔵された10mm径のシリコンドリフトX線エネルギー分光検出器（SDD-EDS: Silicon Drift Detector - X-ray Energy Dispersive Spectrometer）によって測定される。X線エネルギー分光測定は40keVの範囲まで行った。岩石・鉱物分析に対応した軽元素鉱石分析用パラメータ（Mining LE-FP）法を用い、酸化物としてSiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Cr₂O₃、FeO、MnO、MgO、NiO、CuO、ZnO、CaO、K₂O、P₂O₅の13成分の半定量分析を行った。そののち同じ測定箇所ですら再度60秒間、マグネシウム（Mg）からウラン（U）までの元素スキャンによるの定性分析を行った。測定結果は重量パーセント（wt.%）として出力させ分析値とした。



第2図 玉象嵌土製品（1）～（3）は、*p*-XRFによる分析箇所を示す

通常*p*-XRFは大気雰囲気下で分析を行うため、分析対象の表面からX線検出器間に存在する大気の影響によってナトリウム（Na）以下の軽い元素の特性X線が減衰され検出ができない。ナトリウムは後述する「ヒスイ」や一部のガラスを構成する主要元素であり、これらの判別には重要な元素である。また蛇紋石や滑石などの含水鉱物中に含まれる水酸化物イオン（OH⁻）、いわゆる「結晶水」や、炭酸塩鉱物に含まれる炭酸イオン（CO₃²⁻）も、技術上測定不可能である。さらに本装置による分析では、（1）X線の照射範囲（径9mm）が比較的大きいことから、分析目的対象が小さい場合には周辺物質の影響を受ける。今回の象嵌石材は1cm程度の大きさしかなく、この影響は避けられない。（2）分析対象は平滑であることが望ましくはあるが、本調査の対象は理想的な表面状態ではない。これらは分析値の総計に反映され、分析の良し悪しを判断する材料ともなる。このような情報も分析値を解釈する上での情報となるため、分析値の100%補正は行っていない。

（３）緑色石材の判別方法

象嵌に用いられている「緑色の石材」について、その可能性のある11種類の岩石およびその主要構成鉱物と理想化学式を以下に示す。これらはいずれも緑色を呈する石材として先史より利用されている。

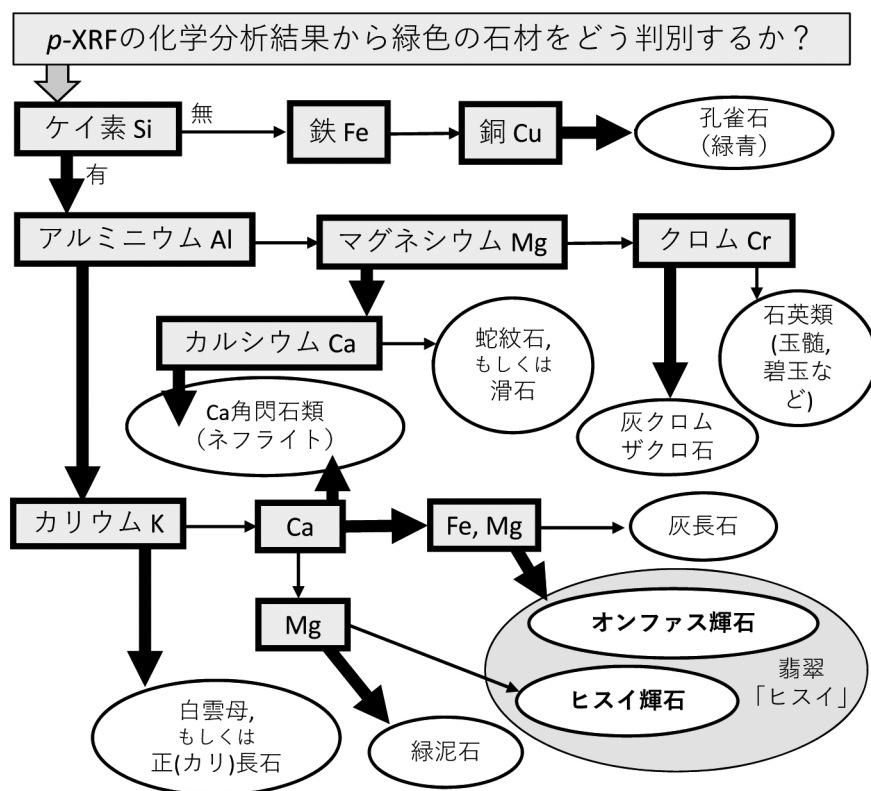
珪酸塩鉱物

石英質緑色岩類、碧玉、玉髓など（quartz, chalcedony : SiO_2 ）白色～薄緑色
灰クロムザクロ石（uvarovite: $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ）緑色
灰長石岩（灰長石 anorthite : $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）白色～緑色
正長石岩、アマゾナイト（正長石 orthoclase : KAlSi_3O_8 ）白色～青緑色
「ヒスイ」（後述）白色～緑色
（含水鉱物）
蛇紋岩（蛇紋石 serpentine : $[\text{Mg,Fe}]_3[\text{Si}_2\text{O}_5][\text{OH}]_4$ ）暗緑色～緑色
滑石岩（滑石 talc : $[\text{Mg,Fe}]_6[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{OH}]_4$ ）白色～緑色
緑泥石岩（緑泥石 chlorite : $[\text{Mg,Fe,Al}]_{12}[(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}][\text{OH}]_{16}$ ）暗緑色～緑色
ネフライト（透閃石～緑閃石 tremolite-actinolite : $\text{Ca}_2[\text{Mg,Fe}]_5\text{Si}_8\text{O}_{22}[\text{OH}]_2$ ）白色～緑色
白雲母岩（白雲母 muscovite : $\text{K}_2\text{Al}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}][\text{OH}]_4$ ）白色～まれに緑色

炭酸塩鉱物

銅酸化物～緑青（孔雀石 malachite : $\text{Cu}_2[\text{OH}]_2\text{CO}_3$ ）緑色

それぞれの石材は、硬度や靱性が異なるだけでなく、化学的にも違いがあり、特にケイ素（Si）、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、カリウム（K）、鉄（Fe）の6元素によって大まかに石材を分類することができる。石材判別の概略を示すフローチャートを第3図に示す。図に示したように上記の石材は6元素の有無によって判別が可能である。この中で孔雀石だけは銅（Cu）の炭酸塩鉱物であり、他のケイ酸塩鉱物と異なるが、銅の存在の有無で明瞭に区別することができる。*p*-XRF分析で検出不能のナトリウムが含まれる「ヒスイ」をいかに判別するか、については、飯塚ほか（2020）に詳しい解説があるのでそちらを参照いただきたい。



第3図 緑色石材の判別フローチャート

「ヒスイ」は、ヒスイ輝石（鉱物名 Jadeite: 理想化学式 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ）が90%以上を占める単鉱岩（単一の鉱物から構成される岩石）である。一般的に「ヒスイ（翡翠）」と呼ばれている岩石の、岩石学における正式な呼称は「ヒスイ輝石岩：jadeitite」である。本報告では、ヒスイ輝石からオンファス輝石で構成される岩石を「ヒスイ」と称する。化学的に純粋なヒスイ輝石は白色を呈するが、結晶中のナトリウムを置換するカルシウムやアルミニウムを置換するクロム（Cr）の量が増すにつれ、緑色を帯びるようになる。マグネシウムや鉄成分が増すことで、灰色や黒色を呈することもある。これらは化学的に純粋な端成分であるヒスイ輝石から、化学組成が連続的に変化していく「固溶体」で鉱物学的にはオンファス輝石（omphacite：理想化学式 $[\text{Ca}, \text{Na}][\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}]\text{Si}_2\text{O}_6$ 、 $H=5-6$, $D=3.2-3.4$ ）と定義されている。

（4）分析結果

分析結果は第1表に分析箇所はそれぞれ第2図中に示す。

（1）土製品本体の化学組成：SGH-（1）

一般的に粘土鉱物は、ケイ素、アルミニウムが主成分で、カリウム成分が含まれることも多い。焼成を被った粘土は、相変化を起こし、シリカ（ SiO_2 ）やアルミナ（ Al_2O_3 ）の含有量がより高くなる。陶器の胎土の主要成分には、粘土鉱物以外に石英（ SiO_2 ）が含まれることが多く、また正長石、斜長石、角閃石、輝石、雲母などの鉱物が含まれていることもある。

分析番号	SGH-7 (1)	SGH-7 (2)	SGH-7 (3)	参考*
分析箇所	本体	象嵌-1	象嵌-2	(N=43)
色相	茶色	緑色		白～緑
	粘土	オンファス輝石		「ヒスイ」
SiO ₂	20.6	57.4	54.9	55 - 70
TiO ₂	4.0	0.5	0.7	< 5
Al ₂ O ₃	13.5	19.6	18.3	13 - 31
Cr ₂ O ₃				< 1
FeO	6.8	2.7	3.2	< 3
MnO	1.7	0.3	0.5	< 1
MgO				< 14
NiO				< 0.1
CuO	0.5			
ZnO	1.7			
CaO	33.8	13.1	15.5	< 13
K ₂ O	1.1			< 3
P ₂ O ₅	2.1	0.6	0.9	
S	6.6	1.5	1.6	
Sr	0.2	0.4	0.2	
Cl	2.1	2.2		
重量%, 計	94.9	98.3	96.0	95 - 98
陽イオン比 (酸素=12)				
Si		4.09	3.99	3.9 - 4.5
Ti		0.03	0.04	< 0.3
Al		1.65	1.57	1.1 - 2.4
Fe ²⁺		0.16	0.20	< 0.2
Mn		0.02	0.03	
Mg		0.00	0.00	< 1.4
Ca		1.00	1.21	< 1.0
陽イオン, 計		6.95	7.03	
Si/Al		2.48	2.54	1.7 - 4.0

参考*: *p*-XRFで得た「ヒスイ」の組成範囲 (未発表データを含む)

第1表 *p*-XRFによる化学分析結果

p-XRFによる分析結果を見ると、本体の土質については、シリカ、アルミナ成分の他にカルシウム及び硫黄 (S) 成分が含まれている。粘土鉱物に比してシリカ濃度は著しく少ない。過剰なカルシウムの含有量は、石灰石 (CaCO₃) が、硫黄成分を含めて考えると、石膏 (CaSO₄) が一定量含まれていることが示唆される。分析の際には肉眼 (ルーペ) での表面観察しかできなかったため、構成鉱物の実態、あるいは本体が焼成されていたかを明確に判断するには至っていない。

(2) 象嵌石材の化学組成: SGH- (2) , - (3)

対象物は、シリカ、アルミナを多く含み、鉄及びカルシウム成分を含む珪酸塩鉱物であると判断される。またカリウムも含まない。この時点で、碧玉、蛇紋岩、滑石、緑泥石、ネフライトなど、また雲母の可能性が否定できる。定性分析においても、鉛の検出は認めなかったため、少なくとも緑色を呈する鉛ガラスの可能性が否定される。このデータに基づき、第2図のフローチャートによって選択される判別結果は「オンファス輝石」からなる「ヒスイ」である。第1表には、報告者がこれまでに*p*-XRFを用いて分析を行った東北地方の縄文～弥生時代の「ヒスイ (ヒスイ輝石～オンファス輝石)」遺物43点から得た化学組成の範囲を示した (飯塚・小野2020: 未公表データも含む)。これと象嵌の「ヒスイ」の化学組成を比べると、カルシウム濃度と硫黄濃度が高い以外は概ね同様である。カ

ルシムの濃度の高さは、分析対象である「ヒスイ」が埋め込まれている本体の石膏を含む粘土の影響を被っているものと考えられる。

(5) さいごに

「ヒスイ」は岩石学的には高压型変成岩のひとつで、いわゆるプレート境界の地下深部で形成され、その後の造山運動で地表に現れる。古代から現代に至るまで石器や装飾品に用いることのできるある一定以上の大きさを持つ「ヒスイ」の産地は世界的に見ても限定的である。日本では縄文時代以降「ヒスイ」が利用され始めるとされているが、現在の新潟県西部、糸魚川-青海地域が唯一の産地とされており、この「ヒスイ」も糸魚川-青海地域からもたらされたものと考えられる。

p-XRFによる簡易化学分析だけでは、ルーペを用いた肉眼観察しかできず、遺物表面の微細構造や、あるいは象嵌されている石材の表面状態を把握することが難しい。また大気中での分析であるため「ヒスイ」を構成するナトリウムの分析も不可能である。詳細な分析の機会が得られるのであれば、低真空型走査電子顕微鏡を利用した化学分析（飯塚2012）を行い、これらの情報を確かめることが必要であると考えられる。

参考文献

- 飯塚義之・小野章太郎2020「完全非破壊化学分析による宮城県地域の縄文時代磨製石斧および石製装身具の石材研究」『宮城考古学』22号 137-156頁
- 飯塚義之・鈴木真太郎・バリエントス・トマス2020「完全非破壊化学分析法による古代グアテマラ磨製石器の石材研究」『古代アメリカ』23号 29-50頁
- 飯塚義之2012「考古鉱物学：低真空走査型電子顕微鏡（LV－SEM）による玉器の分析とその成果」『日本電子ニュース』44:23-39. (https://www.jeol.co.jp/download_jeolnews.html)
- 七ヶ浜町教育委員会2016『七ヶ浜町震災復興事業関連遺跡調査報告1 平成24～26年度・27年度（1）東日本大震災復興交付金埋蔵文化財発掘調査事業に伴う発掘調査報告書』七ヶ浜町文化財調査報告書第11集