

第 3 節 西迫横穴墓群出土のガラス小玉の蛍光 X 線分析

竹原 弘展（株式会社パレオ・ラボ）

1 はじめに

南相馬市原町区下太田字川内迫地内に所在する西迫横穴墓群では、22 基の横穴墓が発見されている。これら横穴墓は、7 世紀中頃から 8 世紀前半にかけて造られ、一部は 9 世紀代まで追葬や改葬、墓前祭祀が行われていたとみられている。横穴墓からは、19 号横穴墓の 296 点を筆頭に、合計 330 点のガラス小玉が出土している。ここでは、横穴墓より出土したガラス小玉について、蛍光 X 線分析による元素分析を行い、材質の検討を行った。

2 試料と方法

分析対象は、9 号横穴墓から 1 点、19 号横穴墓から 10 点、22 号横穴墓から 1 点の、合計 12 点のガラス小玉である（表 65）。いずれの横穴墓も土器が出土しておらず、具体的な時期は不明だが、9 号横穴墓は改・再葬墓の可能性があり、19 号・22 号横穴墓は追・改葬が行われているとみられている。

分析装置はエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製のエ

表 65 分析対象一覧

| 分析 No. | 色調 | 遺物 No. | 実測図 No. | 遺構名 | 細部 | 層位 | 出土 状況 |
|-----------|----|-----------|------------|---------|--------|--------|----------|
| 1 | 青紺 | 1537 | 56-2 | 9 号横穴墓 | 玄室 | 床面直上 | 一括 |
| 2 | 青紺 | 1561 | 121-77 | 19 号横穴墓 | 前庭部 | 35 層上位 | No.6 |
| 3 | 青紺 | 1570 | 121-20 | 19 号横穴墓 | 前庭部 | 堆積土 | 一括 |
| 4 | 青紺 | 1570 | 121-39 | 19 号横穴墓 | 前庭部 | 堆積土 | 一括 |
| 5 | 青緑 | 1574 | 121-45 | 19 号横穴墓 | 前庭部 | 堆積土 | 一括 |
| 6 | 青緑 | 1584 | 121-101 | 19 号横穴墓 | 前庭部 | 30 層上位 | No.29 |
| 7 | 青紺 | 1593 | 122-255 | 19 号横穴墓 | 前庭部 | 30 層下位 | No.43 |
| 8 | 青紺 | 1607 | 121-100 | 19 号横穴墓 | 前庭部 | 堆積土 | 一括 |
| 9 | 青紺 | 1612 | 121-111 | 19 号横穴墓 | 前庭部 | 堆積土 | 一括 |
| 10 | 青紺 | 1627 | 121-33 | 19 号横穴墓 | 前庭部左中央 | 堆積土 | 一括 |
| 11 | 青緑 | 1672 | 121-99 | 19 号横穴墓 | 前庭部右 | 堆積土 | 一括 |
| 12 | 緑 | 1635 | 129-12 | 22 号横穴墓 | 前庭部 | 38 層 | 一括 |

ネルギー分散型蛍光 X 線分析計 SEA1200VX を使用した。装置の仕様は、X 線管が最大 50kV、1000 μ A のロジウム（Rh）ターゲット、X 線照射径が 8mm または 1mm、X 線検出器は SDD 検出器である。また、複数の一次フィルタが内蔵されており、適宜選択、挿入することで S/N 比の改善が図れる。検出可能元素はナトリウム（Na）～ウラン（U）であるが、ナトリウム（Na）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）といった軽元素は、蛍光 X 線分析装置の性質上、検出感が悪い。

測定条件は、管電圧・一次フィルタの組み合わせが 15kV（一次フィルタ無し）・50kV（一次フィルタ Pb 測定用・Cd 測定用）の計 3 条件で、測定時間は各条件 500 ～ 1700s、管電流自動設定、照射径 1mm、試料室内雰囲気真空に設定した。定量分析は、酸化物の形で算出し、ノンスタンダード FP 法による半定量分析を行った。得られる半定量値は、同装置での測定結果を相対的に比較するための値である。

試料は、実体顕微鏡下での観察後、非破壊で測定した。実体顕微鏡観察は、主にエタノール浸漬状態で、透過光下で行った。なお、ガラス製遺物は、透明で風化がないように見える箇所

でも表面の風化が進んでおり、酸化ナトリウム (NaO_2)、酸化カリウム (K_2O) の減少など表面の化学組成に変化が生じている (肥塚 1997)。人為的に露出させた完全な新鮮面でない場合は、解釈の際に風化の影響を考慮する必要がある。

3 分析結果

実体顕微鏡観察では、いずれもガラス中に気泡が多くみられ、このうち、分析 No.1 ~ 6・8・10・11 の 9 点は、孔に対して平行に伸びた気泡や気泡列、筋状の模様が観察された (写真 24)。蛍光 X 線分析により得られた半定量値を表 66 に示す。なお、表では考察で述べる化学組成上の分類に従って試料の順番を並べ替えてある。分析の結果、分析 No.12 以外の 11 点はアルカリ金属と二酸化ケイ素 (SiO_2) を主成分とするアルカリ珪酸塩ガラスに、分析 No.12 は鉛 (PbO) と二酸化ケイ素 (SiO_2) を主成分とする鉛珪酸塩ガラスに属するガラスと確認された。

検出できた元素は試料によって異なるが、酸化ナトリウム (NaO_2)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化リン (P_2O_5)、酸化硫黄 (SO_3)、酸化カリウム (K_2O)、酸化カルシウム (CaO)、酸化チタン (TiO_2)、酸化クロム (Cr_2O_3)、酸化マンガン (MnO)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化コバルト (CoO)、酸化ニッケル (NiO)、酸化銅 (CuO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ルビジウム (Rb_2O)、酸化ストロンチウム (SrO)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化モリブデン (MoO_3)、酸化スズ (SnO_2)、酸化バリウム (BaO)、酸化鉛 (PbO) の合計 23 元素である。

表 66 半定量分析結果 (mass%)

| 分析 No. | 色調 | Na ₂ O MgO | MgO Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ | SiO ₂ SiO ₂ | P ₂ O ₅ P ₂ O ₅ | SO ₃ SO ₃ | K ₂ O K ₂ O | CaO CaO | TiO ₂ TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | MnO | Fe ₂ O ₃ | CoO CoO | NiO CuO | CuO CuO | ZnO CuO | Rb ₂ O Rb ₂ O | SrO SrO | ZrO ₂ ZrO ₂ | MoO ₃ | SnO ₂ MoO ₃ | BaO SrO | PbO BaO | |
|-----------|----|--------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|--|------------------------------------|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|--|------------|--------------------------------------|------------------|--------------------------------------|------------|------------|------|
| 3 | 青紺 | — | 0.78 | 4.36 | 82.66 | 0.30 | 0.19 | 7.43 | 1.45 | 0.15 | — | 1.13 | 1.05 | 0.07 | — | 0.02 | — | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | — | 0.13 | 0.37 | — |
| 1 | 青紺 | 2.69 | 1.64 | 3.53 | 80.51 | 0.45 | 0.56 | 1.85 | 5.29 | 0.32 | — | 0.28 | 1.99 | 0.15 | — | 0.19 | 0.01 | — | 0.06 | 0.02 | — | — | 0.13 | 0.31 | — |
| 2 | 青紺 | 5.69 | 3.76 | 3.97 | 74.97 | 0.66 | 0.26 | 2.77 | 5.66 | 0.19 | — | 0.12 | 1.26 | 0.05 | — | 0.08 | — | — | 0.05 | 0.01 | — | — | — | — | 0.51 |
| 4 | 青紺 | 3.87 | 3.16 | 7.00 | 74.77 | 0.87 | 0.24 | 3.08 | 4.65 | 0.18 | — | 0.06 | 1.34 | 0.04 | 0.01 | 0.09 | — | — | 0.05 | 0.02 | — | 0.01 | 0.08 | 0.49 | |
| 7 | 青紺 | 4.72 | 3.29 | 4.40 | 77.51 | 0.53 | 0.50 | 2.19 | 4.48 | 0.30 | — | 0.13 | 1.54 | 0.08 | — | 0.13 | — | — | 0.07 | 0.03 | — | — | — | — | 0.12 |
| 8 | 青紺 | 5.07 | 3.66 | 6.35 | 72.95 | 0.34 | — | 2.84 | 5.45 | 0.26 | 0.23 | 0.11 | 1.46 | 0.04 | — | 0.23 | 0.01 | — | 0.06 | 0.02 | — | 0.03 | 0.09 | 0.81 | — |
| 9 | 青紺 | 4.38 | 2.01 | 3.67 | 78.73 | 0.47 | 0.49 | 2.27 | 4.84 | 0.11 | — | 0.40 | 1.69 | 0.10 | — | 0.14 | — | — | 0.06 | 0.02 | — | — | 0.43 | 0.19 | — |
| 10 | 青紺 | 4.65 | 3.43 | 4.50 | 77.30 | 0.39 | 0.05 | 2.70 | 4.52 | 0.13 | — | 0.07 | 1.09 | 0.06 | 0.01 | 0.12 | — | — | 0.06 | 0.01 | — | 0.02 | 0.06 | 0.83 | — |
| 5 | 青緑 | 2.87 | 1.87 | 3.51 | 83.48 | 0.65 | 0.56 | 2.02 | 3.22 | 0.29 | — | 0.05 | 1.10 | — | — | 0.05 | — | — | 0.06 | 0.01 | — | — | 0.05 | 0.22 | — |
| 6 | 青緑 | 5.74 | 0.44 | 8.53 | 76.88 | 0.44 | 0.63 | 1.74 | 2.19 | 0.27 | — | 0.04 | 1.45 | — | — | 0.54 | 0.01 | — | 0.04 | 0.09 | — | — | 0.98 | — | — |
| 11 | 青緑 | — | — | 6.06 | 84.66 | 0.39 | 0.59 | 1.09 | 1.41 | 0.39 | — | 0.32 | 2.85 | — | — | 1.66 | 0.07 | — | 0.03 | 0.08 | — | 0.12 | 0.17 | 0.10 | — |
| 12 | 緑 | — | — | 3.50 | 68.99 | 0.50 | — | 0.60 | 0.27 | 0.18 | — | — | 0.23 | — | — | 0.15 | — | — | — | 0.05 | — | — | — | 25.54 | — |

4 考察

実体顕微鏡観察の結果、気泡の特徴から分析 No.1 ~ 6・8・10・11 の 9 点は、ガラスを管状に引き伸ばした後、管を切って製作する引き伸ばし法 (管切り法) により製作されたと考えられる。残りの分析 No.7・9・12 の 3 点は、規則的な気泡列等の特徴は確認できなかった。

古代のガラスについては、肥塚・田村・大賀 (2010 など) や、白瀧・阿部ら (白瀧ほか 2012 など) により、詳細に分類されている。今回分析した 12 点について、化学組成に基づき、以下のとおり分類した。

・青紺色ガラス小玉 (K_2O-SiO_2 系) (分析 No.3)

分析 No.3 は、酸化カリウム (K_2O) が多く、酸化カルシウム (CaO) と酸化ストロンチウム (SrO) が少なく、酸化ルビジウム (Rb_2O) が検出されるといった特徴がみられ、基礎ガラスはカリガラス (K_2O-SiO_2 系) と考えられる。

青紺色の発色については、酸化コバルト (CoO) の検出より、コバルトイオンが大きく影響していると考えられる。酸化マンガン (MnO) がかなり多く、酸化バリウム (BaO) がやや多く、酸化鉛 (PbO) が少ないというのが紺色系のカリガラスにみられる特徴で、着色原料のコバルト鉱石の特徴と考えられる。また、酸化モリブデン (MoO_3) が検出されることがあるのも、紺色系のカリガラスにみられる特徴である。

・青紺色ガラス小玉 ($Na_2O-CaO-SiO_2$ 系) (分析 No.1・2・4・7～10)

分析 No.1・2・4・7～10 の 7 点は、酸化アルミニウム (Al_2O_3) が比較的少なく、酸化カルシウム (CaO) の量が多く、酸化ルビジウム (Rb_2O) と酸化ジルコニウム (ZrO_2) が少なく、酸化ストロンチウム (SrO) が比較的多いなどの特徴により、基礎ガラスはソーダ石灰ガラス ($Na_2O-CaO-SiO_2$ 系) に属すると考えられる。なお、後述のアルミナソーダ石灰ガラスも含めて、主成分のひとつである酸化ナトリウム (Na_2O) は、試料によっては含有量が少なかったり、検出されていなかったりするが、風化の影響を受けやすい元素である点や、蛍光 X 線での感度の悪い元素である点を考慮して、上述の他の元素の組成よりソーダ石灰ガラスと判断した。

発色には、コバルトイオンが主に影響していると推定される。なお、分析 No.2・4・8 はコバルト (CoO) 含有量が少なく、他の青紺色ガラス小玉ほどは濃い青ではない。

$Na_2O-CaO-SiO_2$ 系のソーダ石灰ガラスは、西アジアやエジプトなど地中海周辺地域でみられ「西方のガラス」と呼ばれる (肥塚 2003 など)。さらに、 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系のソーダ石灰ガラスには、ナトリウム源にナトロンと呼ばれる天然ソーダを使用したと推定される酸化マグネシウム (MgO)、酸化カリウム (K_2O) の少ないタイプと、ナトリウム源に植物灰を使用したと推定される酸化マグネシウム (MgO)、酸化カリウム (K_2O) の多いタイプに分類されており (加藤・沢田ほか 2005 など)、日本の $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系のソーダ石灰ガラスにおいても両者の存在が明らかとなっている (田村ほか 2011)。今回分析した $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系のソーダ石灰ガラス 7 点は、いずれも酸化マグネシウム (MgO)、酸化カリウム (K_2O) が多めで、植物灰ガラスと考えられる。

・青緑色ガラス小玉 ($Na_2O-CaO-SiO_2$ 系) (分析 No.5)

分析 No.5 は、酸化アルミニウム (Al_2O_3) が比較的少なく、酸化カルシウム (CaO) の量が多く、酸化ルビジウム (Rb_2O) と酸化ジルコニウム (ZrO_2) が少なく、酸化ストロンチウム (SrO) が比較的多いなどの特徴により、基礎ガラスはソーダ石灰ガラス ($Na_2O-CaO-SiO_2$ 系) に属すると考えられる。色は、主に銅イオンと鉄イオンによる着色と考えられる。

酸化マグネシウム (MgO) と酸化カリウム (K_2O) は多めで、植物灰ガラスと考えられる。

Na₂O-CaO-SiO₂ 系のソーダ石灰ガラスは、青紺色がほとんどを占めるといわれており（肥塚 2003）、比較的珍しい製品といえる。

・青緑色ガラス小玉（Na₂O-Al₂O₃-CaO-SiO₂ 系）（分析 No.6・11）

分析 No.6・11 の 2 点は、酸化ナトリウム（Na₂O）と酸化アルミニウム（Al₂O₃）の量が多く、酸化カルシウム（CaO）をある程度含有し、酸化ルビジウム（Rb₂O）が少なく酸化ストロンチウム（SrO）と酸化ジルコニウム（ZrO₂）が比較的多いなどの特徴により、基礎ガラスはアルミナソーダ石灰ガラス（Na₂O-Al₂O₃-CaO-SiO₂ 系）に属すると考えられる。色は、主に銅イオンと鉄イオンによる着色と考えられる。

・緑色ガラス小玉（PbO-SiO₂ 系）（分析 No.12）

分析 No.12 は、酸化鉛（PbO）の量が多く、酸化カリウム（K₂O）や酸化バリウム（BaO）が少ないといった特徴により、基礎ガラスは鉛ガラス（PbO-SiO₂ 系）に属すると考えられる。色は、主に銅イオンと鉄イオンによる着色と考えられる。ガラスの発色は、基礎ガラスの違いによっても変化し、酸化鉛（PbO）が多いと、鉄イオンは黄色みを帯びやすくなるため、その影響で緑色になったと推定される。

5 おわりに

西迫横穴墓群から出土したガラス小玉 12 点の蛍光 X 線分析を行った結果、1 点を除き、アルカリ珪酸塩ガラスと確認された。化学組成の特徴から、青紺色 1 点はカリガラスに、青紺色 7 点と青緑色 1 点はソーダ石灰ガラスに、青緑色 2 点はアルミナソーダ石灰ガラスに属する可能性が高い。残り 1 点は、鉛ガラスであった。

引用・参考文献

- 加藤慎啓・沢田貴史・保倉明子・中井 泉・真道洋子（2005）ポータブル蛍光 X 線分析装置によるエジプト・ラーヤ遺跡出土ガラスの考古化学的研究. 日本文化財科学会第 22 回大会研究発表要旨集, 250-251.
- 肥塚隆保（1997）日本で出土した古代ガラスの歴史の変遷に関する科学的研究. 132p, 東京藝術大学博士学位論文.
- 肥塚隆保（2003）日本出土ガラスから探る古代の交易—古代ガラス材質の歴史の変遷—. 沢田正昭編「遺物の保存と調査」: 145-158, クバプロ.
- 肥塚隆保・田村朋美・大賀克彦（2010）古代ガラスと考古科学材質とその歴史の変遷. 月刊文化財, 566, 13-25.
- 松崎真弓・白瀧絢子・池田朋生・中井 泉（2012）非破壊オンライン分析による日本出土の古代ガラスの流通に関する考古化学的研究. 日本文化財科学会第 29 回大会研究発表要旨集, 374-375.
- 中井 泉編（2005）蛍光 X 線分析の実際. 242p, 朝倉書店.
- 作花済夫・境野照雄・高橋克明編（1975）ガラスハンドブック. 1072p, 朝倉書店.
- 白瀧絢子・阿部善也・K. タンタラカーン・中井 泉・池田朋生・坂口圭太郎・後藤克博（2010）熊本県古墳から出土したガラスビーズの考古化学的研究. 日本文化財科学会第 27 回大会研究発表要旨集, 254-255.
- 白瀧絢子・阿部善也・K. タンタラカーン・中井 泉・池田朋生・坂口圭太郎・後藤克博・荒木隆宏（2012）熊本県出土の古代ガラスの考古化学的研究. 考古学と自然科学, 63, 29-52.
- 田村朋美・高妻洋成・肥塚隆保（2011）日本出土ソーダ石灰ガラス製小玉の種類とその変遷. 日本文化財科学会第 28 回大会研究発表要旨集, 120-121.
- 田村朋美・高妻洋成（2012）弥生・古墳時代のナトロンガラス製玉類の考古化学的研究. 日本文化財科学会第 29 回大会研究発表要旨集, 24-25.
- 山根正之（1989）はじめてガラスを作る人のために. 195p, 内田老鶴圃.

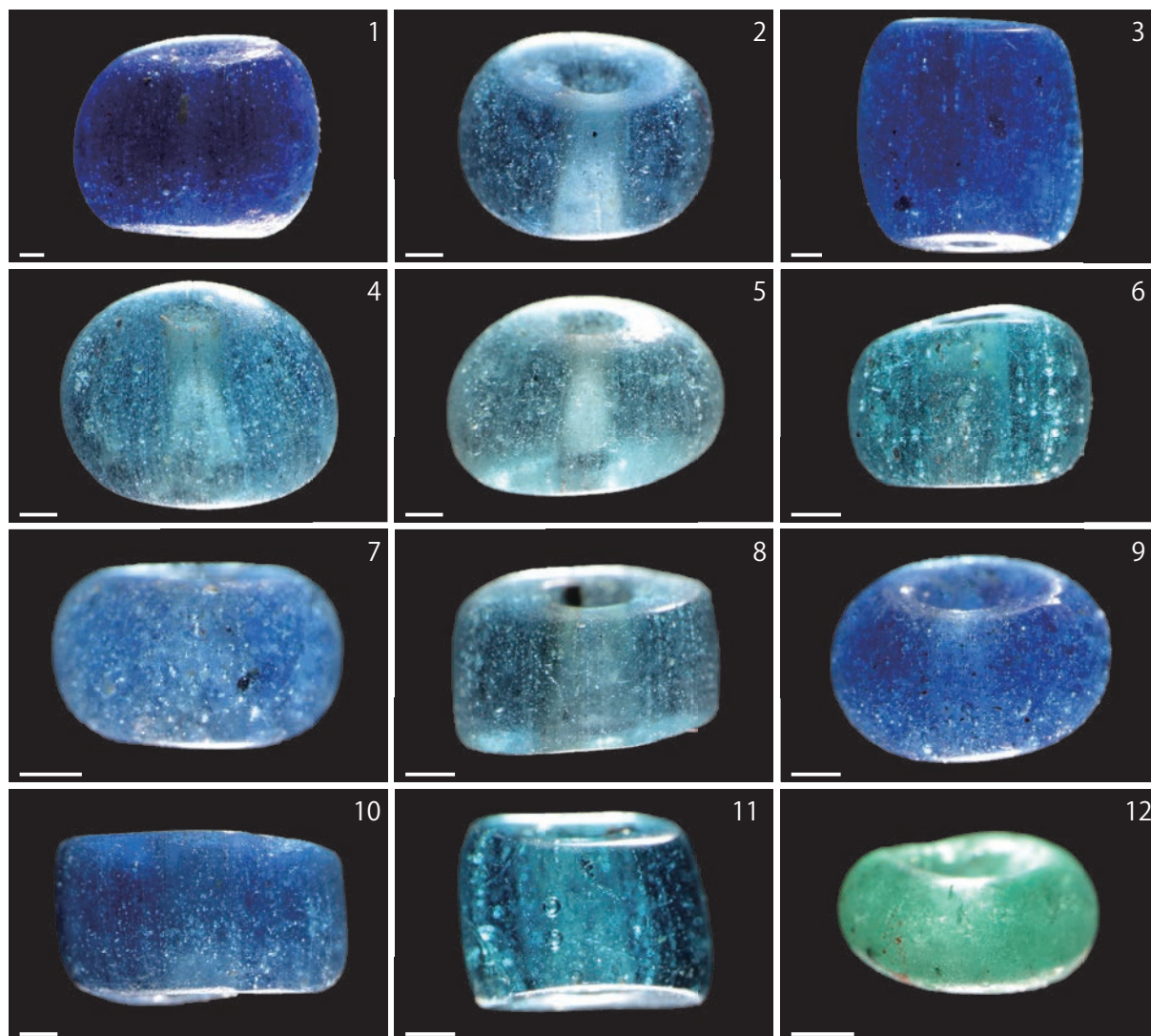


写真 24 ガラス玉の実体顕微鏡写真（透過光、数字は分析 No.、スケールは 1mm）