

(様式第 5 号)

尼寺一本松遺跡（佐賀市）から出土したガラス玉の
シンクロトロン蛍光 X 線分析
English Synchrotron X-ray Fluorescence Analysis of Glass-beads Found at
NIIJI-IPPONMATU Site、Saga、Japan

田端 正明、上田 晋也
Masaaki Tabata、 Shinya Ueda

佐賀大学大学院工学系研究科
Graduate School of Science and Engineering、Saga University

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

佐賀県佐賀市大和町東山田一本杉遺跡と尼寺一本松遺跡で弥生時代後期と推定される甕棺が発見された。甕棺内には被埋葬人と一緒にガラス玉（径、数ミリメートル）が見つかった。本研究では、シンクロトロン蛍光 X 線分析により、①ガラス小玉の着色の原因と②ガラス小玉の元素組成の違いを明らかにした。濃青色の 3 個のガラス小玉（東山田一本杉）はマンガン（Mn）と鉄（Fe）が主でコバルト（Co）と銅（Cu）が少量含有されていた。一方もう 1 個の緑色の小玉は Cu が主成分であり、Fe も含有していた。水色（スカイブルー）の 14 個のガラス小玉（尼寺一本松遺跡）は Cu が主であり、Fe の含有量は少なかった。小さな紺色の 21 個のガラス小玉（尼寺一本松遺跡）は Mn と Fe が多かった。ガラス小玉の着色成分以外の成分は次の通りであった。東山田一本杉の 4 個のガラス玉はストロンチウム（Sr）とジルコニウム（Zr）からなり、一個のガラス小玉は Sr、Zr は少なく、鉛が多かった。尼寺一本松のガラス玉はルビジウム（Rb）と鉛（Pb）、錫（Sn）が多く、Zr が少量含まれていた。同遺跡の紺色のガラス玉は Rb と Sr の他に少量の Zr 及び水銀（Hg）が検出された。このように、ガラスの着色には Co、Cu、Mn、Fe が使われ、それぞれ青、緑（青）、紫（褐色）と着色する。着色は他の着色元素の混合によっても変化する。Fe は単独では濃度に応じて褐色、黄色、緑を呈するが、他の元素との混合により色は変わる。ガラス小玉の組成はアルカリ土類ガラス、鉛ガラス、アルカリ・鉛・錫ガラス、アルカリ・アルカリ土類ガラスとそれぞれ異なっていた。Hg が全てのガラス小玉に検出された。特に尼寺一本松遺跡（724～744）の紺色のガラス小玉には多量の水銀が含まれていた。水銀はガラスの組成と関係づけられなかったので、被埋葬者の腐敗を防ぐために散布された辰砂がガラス小玉に付着したと考えられる。

(English)

A lot of glass beads were found in potteries where dead persons were buried in Higashi-Yamada Ipponsugi and Niji Ipponmatsu tombs in Yamato, Saga, Japan. The tombs are assumed to be made in late Yayoi period. Glass beads excavated from Higashi-Yamada Ipponsugi tomb site were dark-blue glass beads of four and one green glass bead. Glass beads excavated from Niji Ipponmatsu tombs site were sky-blue glass beads of 14 and black-deep blue glass beads of 21. The glass beads were analyzed by synchrotron X-ray fluorescence spectrophotometry. The chemical composition of the glass beads was different each other. The

dark blue glass beads of four are consisted of a large amount of manganese and iron and a small amount of copper, cobalt and copper. A green glass bead contains a large amount of copper and iron. Sky blue grass beads of 14 contain a large amount of copper and a small amount of iron. Black deep-blue glass beads of 25 consist of large amount of manganese and iron. Other chemical components of the glass beads were also determined. The dark blue glass beads were composed by strontium and zirconium. The green glass beads contained lead, the sky blue glass beads contained rubidium and lead. The black-dark blue glass beads contain rubidium, strontium and mercury. The glass beads were classified to 4 groups: alkaline earth glass, lead glass, alkaline-lead glass and alkaline alkaline-earth glass, respectively.

2. 背景と目的

佐賀県佐賀市大和町尼寺で墳墓群が発見された。そこからは、多数の甕棺や甕棺で被埋葬人と一緒にガラス小玉や銅鏡が見つかった（図 1）。甕棺は弥生時代後期と推定された。ガラス小玉は装飾性が極めて高く、図 2 に示すように、きれいに輪になっているものも見つかった。周辺には弥生時代の墳墓が数多く確認されている。この地域の南には肥前国分寺や肥前国文尼寺等があり、公的施設、あるいは官人屋敷跡に関連する遺構群の可能性もある。また、甕棺内に副葬された碧管玉とガラス製小玉の発見は被葬者が特定身分の人物と推定されている。

本測定では、ガラス玉のシンクロトン蛍光 X 線分析により次のことを明らかにする。①ガラス小玉の着色の原因を明らかにする。ガラス玉は濃青色から緑色、スカイブルー（水色）から紺色とさまざまである（図 1, 2）。従って、コバルトが含有されていると考えられるが、黒色を帯びているのは他の金属を混合していると考えられる。②ガラス小玉の材質を構成する元素を明らかにする。出土した甕棺は弥生時代後期であることが明らかになっているので、弥生時代の鉛ガラス製であるかどうかを明らかにする。本ガラス小玉は、直径が数ミリの小さなガラス小玉である。他の武雄東福寺や鳥栖永田遺構から出土したガラス玉と形状が違うので、それらの元素組成と比較し違いを明らかにする。これによって本遺跡の特徴をつかむ。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

ガラス小玉は、佐賀県佐賀郡大和町東山田一本杉 SJ1019 甕棺から出土した 4 個（濃青色）、同甕棺 1 個（緑色）、尼寺一本松遺跡 SJ07026A 甕棺から出土した 14 個（スカイブルー、水色）、尼寺一本松遺跡 SJ07026A 甕棺から出土した 21 個（紺色）である。合計 40 点のガラス玉を九州シンクロトン光研究センターの BL07 で次のようにして蛍光 X 線分析を実施した。出土した遺物の測定箇所をキムワイプできれいに拭き、励起エネルギー 30 keV のシンクロトン光を照射し、シリコンドリフト検出器(SII Nano



図 1. 発見されたガラス小玉



図 2. ガラス小玉で作られた首飾り

Technology USA Inc. Vortex-EM)を用いて蛍光 X 線スペクトルを得た。ガラス小玉は数 mm であったので、X 線ビームは小さく絞り、サイズは 1.0mm (W) x 1.0mm (H)とした。照射 X 線と同じ方向からくるレーザービームで試料への照射ビーム位置を決めた (図 3)。蛍光 X 線エネルギーの重なりが大きい元素 (FeK β と CoK α ; RbK β と YK α ; SrK β と ZrK α) の蛍光強度は、濃度既知の標準岩石および標準ガラスを用いて補正した。測定強度は表面形状によって変化するので入射光強度が同じになるように測定前後の入射電流値 (I_0) で規格化した。ガラス玉は小さいので、測定中の紛失を防ぐために透明なビニール袋に入れて、マウントホルダーで固定した。また、ビニール袋のブランク蛍光 X 線を測定し、ブランクの値がガラス玉の測定への影響は無視できることを確認した。

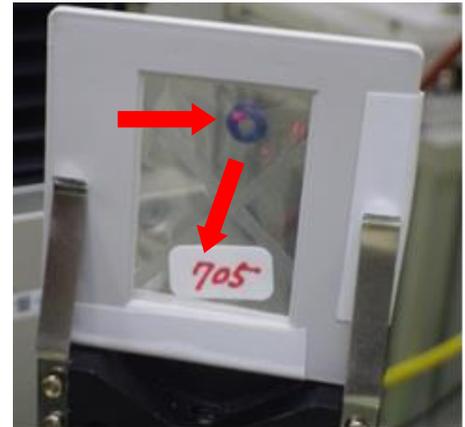


図 3. ガラス小玉の蛍光 X 線測定. レーザービームが当たっている位置へ左側から X 線が照射され、手前の方へ反射される蛍光 X 線を検出器で検知し、蛍光 X 線スペクトルを得る。

4. 実験結果と考察

図 3 で測定した濃青色のガラス小玉の蛍光 X 線スペクトルの例を図 4 に示す。蛍光 X 線スペクトルの帰属元素記号表示は元素 K α 線を示す。30keV で励起しているので、高エネルギーの X 線吸収端をもつ元素が高感度に測定される。多種の元素が含まれている。Sn (錫)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y)、Sr (ストロンチウム)、ルビジウム (Rb)、鉛 (Pb)、ヒ素 (As)、亜鉛 (Zn)、銅 (Cu)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、カルシウム (Ca) である。蛍光 X 線強度は X 線照射位置での試料表面形状が試料毎に違うので、必要な場合は特定元素 (例えば Nb) との蛍光 X 線の相対強度で元素間の組成比較を行った。

4.1 着色の要因となる元素組成

測定したガラス玉は、濃青色、緑色、スカイブルー (水色)、紺色と違っていた。それぞれの着色を決める元素組成について、個々の出土品について調べた。

705_HYSI_SJ019_東山田一本杉遺跡87005227_ガラス小玉(青)2016_12_02

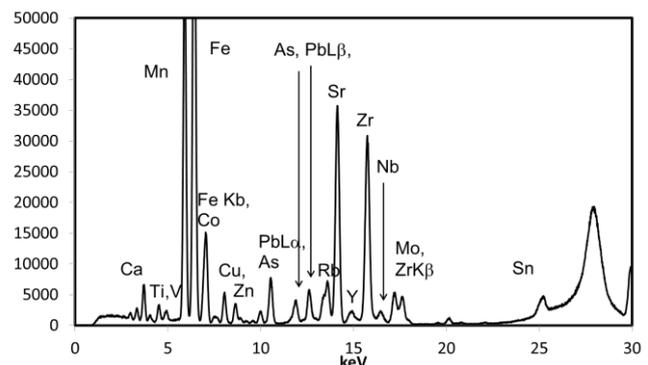


図 4. ガラス小玉 (図 3) の蛍光 X 線スペクトル

705-709,東山田一本杉遺跡_ガラス小玉(青)2016_12_01

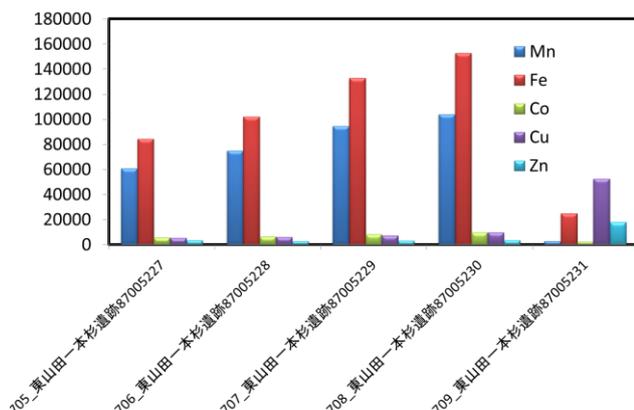


図 5. 東山田一本杉遺跡ガラス小玉の着色成分の元素組成

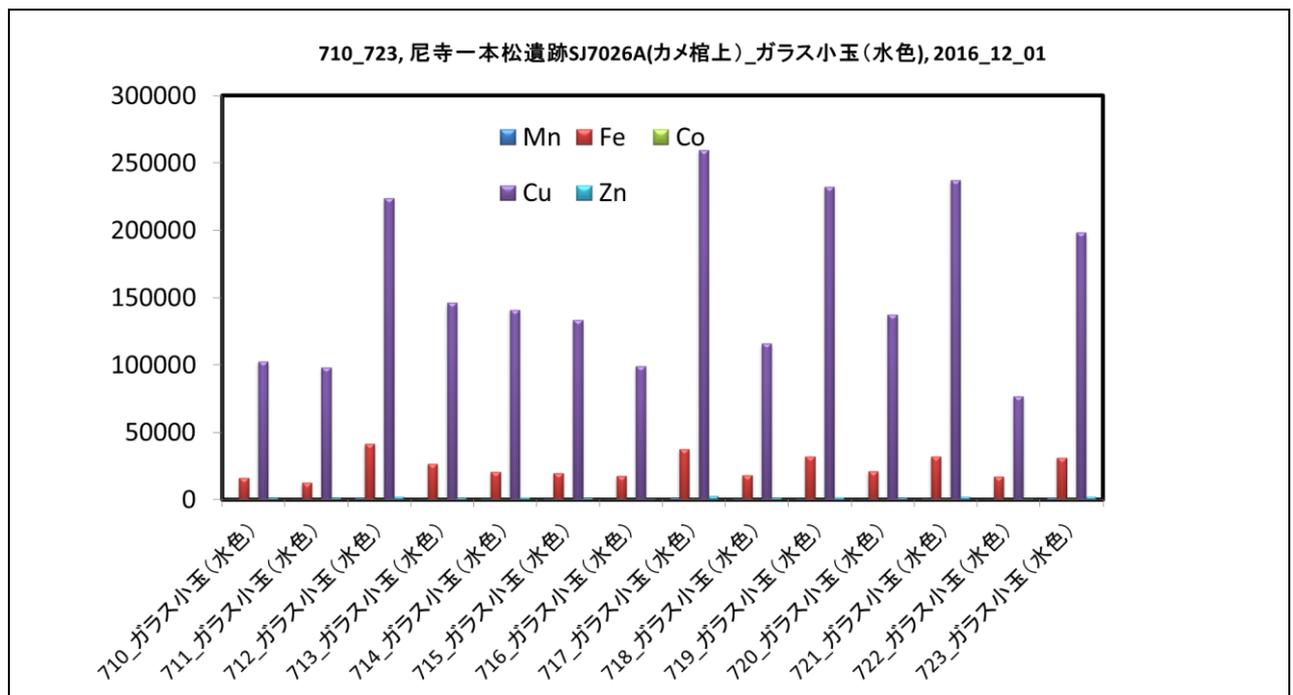


図 6. 尼寺一本松遺跡出土ガラス小玉（710～723）の着色成分の元素組成

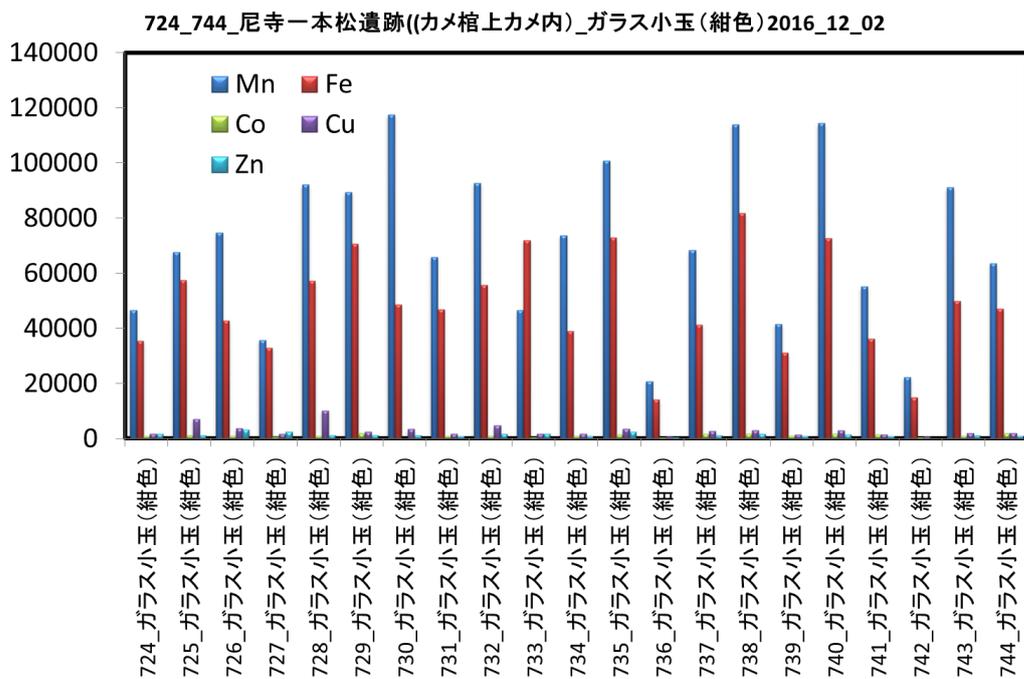


図 7. 尼寺一本松遺跡出土ガラス小玉（724～734）の着色成分の元素組成

4. 1. 1 東山田一本杉遺跡（SJ019）出土ガラス玉（No. 705～709）

当遺跡の甕棺から出土した5点のガラス玉の内、4個（705～708）は濃青色、1個（709）は緑色を呈している。ガラス玉の着色要因を知るために Mn、Fe、Co、Cu、Zn の蛍光 X 線強度を図 5 に示す。705～708 のガラス玉は Mn、Fe を多量に含み、少量の Co、Cu、Zn を含む。青色は少量の Co、Cu に由来し、濃い紺色は多量の Mn に由来している。Mn が多いほど Co、Cu による青色は紺色を帯びてくる。Fe は着色剤ではなくガラスを製造する原料に含まれていたと考えられる。4 種のガラス玉間の発色元素分布に大きな差異

はない。緑色のガラス玉（709）では他と違って Mn、Co が少なく Cu が多い。Cu は濃度に応じて青、緑を呈するので、多量の Cu が緑色の着色要因となっている。Mn の含有割合も他の 4 つに比べて少ないので、紺色への変化も少なくなっている。

4. 1. 2 尼寺一本松遺跡（SJ7026A）出土ガラス玉（710～723）

上記と同じ大和地域の尼寺一本松遺跡の甕棺から多数のガラス玉が出土した。ガラス玉はスカイブルーの色である。中央に穴が開いているドーナツ型のガラス玉である。着色の要因と考えられる元素の蛍光 X 線強度を図 6 に示す。Cu が多く、Mn、Co はきわめて少ない。殆ど Cu に由来するスカイブルーである。Fe の含有量も多いが着色への影響は少ない。705～709 のガラス玉とは全く異なる。

4. 1. 3 尼寺一本松遺跡（SJ7026A）出土ガラス玉（724～744）

上記と同じ遺跡の甕棺から紺色の数ミリ程度のガラス玉が出土した。中央には穴が開いたドーナツ型である。紺色を呈している。着色原因となる元素の組成割合を図 7 に示す。Mn、Fe が多く、Co、Cu は少ない。着色は Mn、Fe に由来している。しかも、図 5 とは違い Mn が Fe より多いので、着色は Mn による。従って、濃い紺色及び紫を帯びている。

4. 2 ガラス小玉の元素組成

ガラス小玉の着色元素以外の元素組成をそれぞれの出土遺物について分析した。東山田一本杉遺跡（SJ019）出土ガラス玉のうち 4 個（705～708）は全て Sr と Zr が多く Rb、Pb、Sn、Hg を少し含んでいた（図 8、上段）。一方ガラス小玉 709 は鉛の含有量が多く、他の元素は少なかった。従って 709 は鉛ガラスである。

尼寺一本松遺跡（SJ7026A）出土のガラス小玉（710～723）は Rb、Pb、Sn を多く含んでいた（図 8、中段）。全て鉛ガラスである。Sn は Pb 由来である。Zr も含んでいた。東山田一本杉遺跡（709）とは違う鉛ガラスである。709 は Pb は多いが Sn は少ない。また、尼寺一本松遺跡（710～723）には Rb が多い。従って、709 はソーダ鉛ガラスかケイ酸鉛ガラスと考えられる。一方 710～723 は Sn を多く含むアルカリ鉛ガラスと考えられる。

尼寺一本松遺跡（SJ7026A）出土ガラス玉（724～744）は多量の Hg を含み、Rb、Sr を多く含むガラス小玉であった（図 8、下段）。

鉛ガラス以外のものを比べると、東山田一本杉遺跡のガラス小

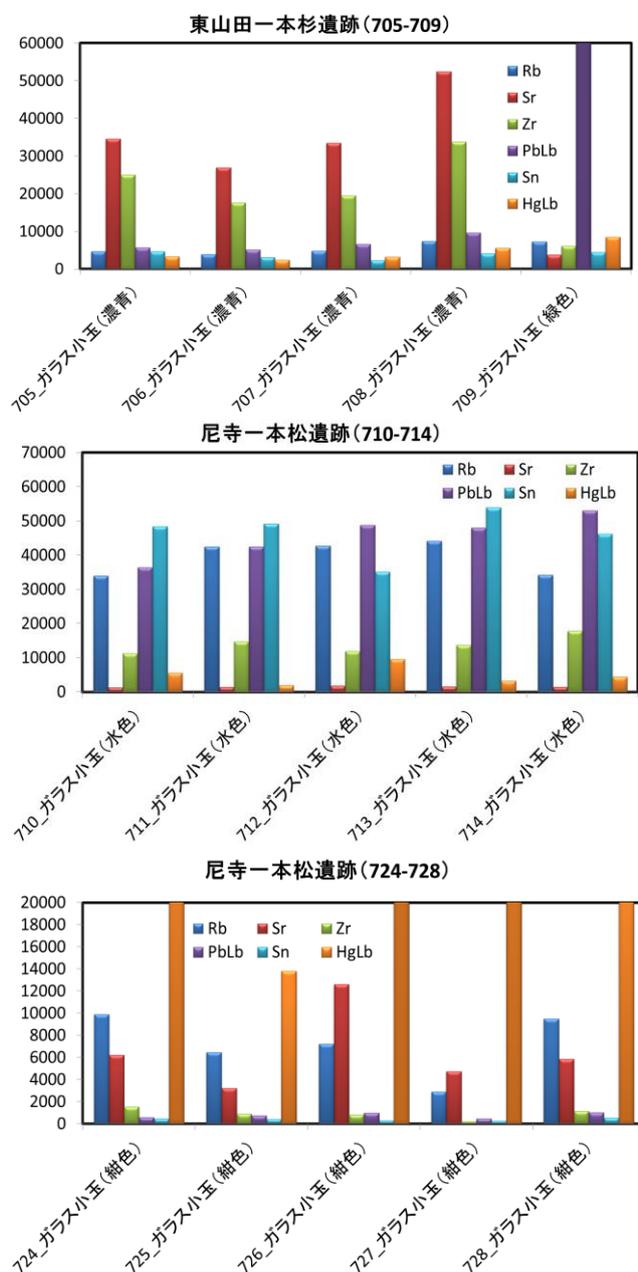


図 8. ガラス小玉の元素組成

玉（705~708）は Rb が少なく Sr、Zr が多いが、尼寺一本杉（724~744）のガラス小玉は Rb、Sr が多く Zr が少ない。鉛ガラス以外のガラス小玉でも両者は違っている。後期弥生時代の古墳の甕棺からの出土であるので、弥生時代のガラスと想定すると、ガラス小玉が日本への持ち込まれたルート（生産地）が異なると考えられる。

注目すべきことは、尼寺一本杉（724~744）のガラス小玉に Hg が多く含まれていたことである。Hg の量は他の元素と関係づけられず、しかも測定に用いたビニール袋にも水銀が付着した。従って、水銀はガラス製造時に加えたのではなく埋葬者の腐敗を防ぐために散布した水銀がガラス玉に付着したものと考えられる。

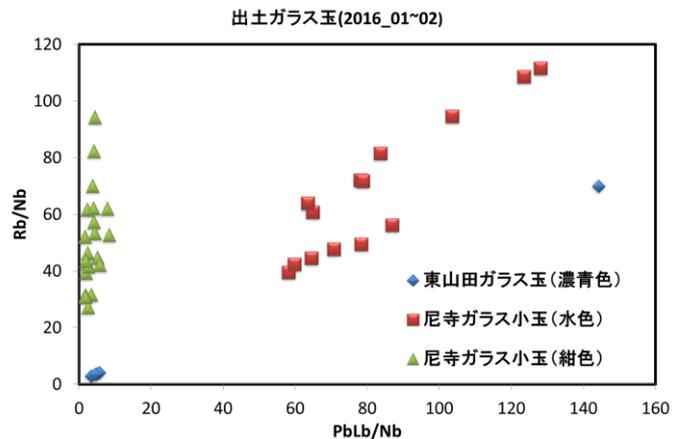


図 9. ガラス小玉の Rb/Nb と Pb/Nb との関係

4. 2. 1 ガラス小玉の元素組成と出土遺跡と関係

4 種のガラス小玉の特徴を同時に区別するために、ガラス小玉の組成（Rb、Sr、Zr、Pb、Sn、Hg）を同じ元素を同じカラーで表示したので、図 8 から、ガラス小玉毎の元素組成割合を容易に知ることができる。また、東山田一本杉遺跡と尼寺一本松遺跡から、色調が異なった 4 種のガラス小玉が出土したが、それらは色以外にもガラス玉の組成が異なっていることが明らかになった。これらの特徴を識別するための最適な構成元素間の関係について検討した。そのうち、一例を図 9 に示す。図 9 では Rb の含有量と Pb の含有量を Nb を基準にして比較した。鉛ガラスとアルカリガラスの違いを知ることができる。

5. 本研究のまとめ

数ミリメートルの小さなガラス小玉をシンクロトロン光蛍光 X 線分析法で、ガラス小玉の着色要因と素材の違いを非破壊で高感度で知ることができた。また、水銀の付着については今まで報告がなく本研究が初めてである。微量の水銀は全てのガラス小玉に検出されたので、甕棺への埋葬者には辰砂が散布されることを裏付けることができた。更に、従来の蛍光 X 線分析法の結果を見ると、ガラス小玉中の Rb、Zr は 0.01% 程度あり、誤差の範囲である。そのために殆ど議論されていない。しかし、本研究では Rb と Zr の組成割合の違いを明確に知ることができ、ガラスの組成の違いを明確にすることができた。

6. 今後の課題

ガラスの組成はアルカリ元素に大きく依存する。ナトリウム (Na) とカリウム (K) の割合である。大気中でのシンクロトロン光による測定では軽元素の測定が困難であるので、Na、K の割合を正確に知ることができなかつた。従って、同じ鉛ガラスでも違いは分かるが、ナトリウム鉛ガラスかカリ鉛ガラスか、それともケイ酸鉛ガラスかを定めることができなかった。真空中かヘリウム雰囲気下での軽元素の非破壊分析が必要である。これが可能になると、高エネルギー側で測定される微量の Rb、Sr、Zr と低エネルギー側の元素 Na と K、Ca との関係性を明らかにすることができる。それによって、ガラス種類の違いの特徴を高エネルギー側の元素組成から掴むことができる。

6. 参考文献

- ・ 佐賀市教育委員会編、佐賀市埋蔵文化財調査報告集第 77 集、89－91（2013）.
- ・ 佐賀県教育委員会編、佐賀県文化財調査報告集、第 125 集（1995）.
- ・ 藤田等、弥生時代ガラスの研究―考古学的方法―、1994.
- ・ 田村朋美、大賀克彦、佐賀県内出土ガラス製玉類の考古学的研究、調査研究書、1-18（2015）.
- ・ 田村朋美、中原遺跡出土ガラス玉類の自然科学的調査、佐賀県教育委員会編、佐賀県文化財調査報告書、216-232（2012）.
- ・ 肥塚隆保、田村朋美、大賀克彦、材質とその歴史的変遷、特集古代ガラスと考古学、文化庁文化財部監修、月刊文化財、11 巻、13-25（2010）.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

- ・ 田端正明、佐賀市教育委員会編、佐賀市埋蔵文化財調査報告集第 77 集、89－91（2013）.

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

ガラス小玉、シンクロトロン蛍光 X 線分析

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2016年度実施課題は2018年度末が期限となります）。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2019年1月）