

熊本県出土の古代ガラスの考古化学的研究

白瀧 絢子¹⁾・阿部 善也¹⁾・K. タンタラカーン¹⁾・中井 泉¹⁾・
池田 朋生²⁾・坂口 圭太郎²⁾・後藤 克博³⁾・荒木 隆宏⁴⁾

●キーワード：日本の古代ガラス (ancient glass), 化学組成 (chemical composition),
東南アジア (Southeast Asia), 海のシルクロード (maritime trade),
黄色顔料 (yellow pigment), オンサイト蛍光 X 線分析 (on site X-ray fluorescence analysis)

1. はじめに

1.1 背景

ガラスは西アジアに起源があり、西洋と東洋の海上交易路、いわゆる“海のシルクロード”により東方へと運ばれ、インド、東南アジアを経て中国、朝鮮半島、日本といった東アジア地域へもたらされたとされる (Lee : 2009)。西アジア地域におけるガラス生産では近隣地域より得られる原料を用いたため、ガラスの化学組成は製造された地域や時代の違いを反映しやすい。しかし日本をはじめとする東アジアのガラス生産では、一からガラスを作るのではなく、ガラスの原料塊を輸入して再溶融している場合も少なくない。

日本にガラスが伝わったのは弥生時代とする説が一般的で、日本国内で原料からの一次生産も含めたガラスの製造がされるのは、7世紀の終わりごろになってからである。そのため、弥生時代や古墳時代の古代ガラスの化学組成は非常に複雑化する (肥塚 : 1996, 1997, 2009)。

弥生時代前期末から中期 (紀元前2世紀頃) の九州北部の遺跡では鉛バリウムガラス (PbO-BaO-SiO_2) の出土が報告されている。弥生時代中期から後期にかけては多数の遺跡から鉛バリウムガラス、鉛ガラス (PbO-SiO_2)、カリガラス ($\text{K}_2\text{O-SiO}_2$) が出土しており、鉛バ

リウムガラス、鉛ガラスは中国製であることが分かっている。一方、カリガラスはアジア特有のガラスであるが、どこで製造されていたのかは明らかになっていない。古墳時代になると弥生時代に全盛をきわめたカリガラスは衰退し、ソーダ石灰ガラス ($\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$) や Al_2O_3 を多く含むアルミナソーダ石灰ガラス ($\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$) が流通するようになる。ソーダ石灰ガラスは西アジアからヨーロッパで発展したガラスであり、アルミナソーダ石灰ガラスは南アジア (インド) から東南アジアが起源と考えられており、アフリカから日本に渡る広い範囲で見つかっており、色調も様々である (肥塚 : 1996, 1997, 2009)。

東アジアにおける古代ガラス研究は、その化学組成の複雑さゆえに西アジア地域に比べ後発で、特に日本と東南アジアをつなぐ交易ルートは古代ガラスの化学組成からはまだ実証されていない。

1.2 小田良古墳出土の黄緑色ガラスビーズ

今回、分析対象とした熊本県小田良古墳^{おだら}出土のガラスビーズ4点 (写真1) に関しては、すでに鉛同位体比測定が行われている。その結果、これらのガラスビーズに使われている鉛の産地は東アジアではなく、東南アジア領域であることが推定されている (魯ら : 2009)。さら

¹⁾ 東京理科大学理学部応用化学科 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

²⁾ 熊本県立装飾古墳館 〒861-0561 熊本県山鹿市鹿央町岩原 3085

³⁾ 熊本県教育庁 〒862-8609 熊本県水前寺 6-18-1

⁴⁾ 玉名市教育委員会 〒865-8501 玉名市繁根木 163



写真1 小田良古墳出土の不透明黄緑色ガラスビーズ 4点
Photo 1 Photos of four yellow green glass beads excavated from Odara burial mound in Kumamoto

に韓国の武寧王陵から出土したガラスビーズも同様の傾向を示していたと報告されている。

本研究ではまず鉛同位体比の分析が行われた小田良古墳出土のガラスビーズについて化学組成分析を行い、その化学組成の特徴からその起源を明らかにすることを目的とした。さらに、その上で他の熊本県内の古墳より出土したガラス 100 余点についても同様に特性化を行い、小田良古墳出土のガラスビーズとの対比から、より詳細な位置づけを進め、その起源について考察した。将来の目標として、日本の古墳出土ガラスの分析を通して、最終的には日本と東南アジアを結ぶ“海のシルクロード”を実証することを目指して研究を進めたい。

2. 実験

2.1 分析装置および分析条件

2.1.1 ポータブル蛍光 X 線分析装置

本研究で用いた装置は、ポータブル蛍光 X 線分析装置 OURSTEX 100FA-IV (写真 2) で、東京理科大学理学部中井研究室が OURSTEX (株) と共同で開発を進めている装置である。X 線源として Pd 管球を用いており、管球から生じた X 線をそのまま試料に照射して測定を行う“白色 X 線励起モード”の他に、管球からの X 線を湾曲結晶グラファイトモノクロメータにより単色化してから試料に照射する“単色 X 線励起モード”による測定が選択可能である。単色 X 線は重元素の励起効率がよく、バックグラウンドの低い蛍光 X 線スペクトルが得られる。これに対して白色 X 線は Si や Ca といった軽元素の励起効率が良く、また単色 X 線では励起できない Sn などの重元素の分析にも用いられる。これらの 2 モードを使い分けることで、試料中に含まれる元素を幅広くかつ高感度に分析することが可能となる。さらに検出器として SDD を用いており、内蔵のバルチェ

冷却素子により低温 (-35°C) に保たれる。加えて測定室を真空とし、検出器窓材を一般的な金属 Be から高分子膜 (MOXTEK 製, AP 3 polymer window) に変更したことで、Na や Mg といった軽元素の分析が可能となっている。本装置はこれらの特長により、同種の可搬型装置として世界最高レベルの感度を有している (菊川ら: 2009)。今回は、白色 X 線励起モードでは管電圧と管電流を 40 kV, 0.25 mA または 6 kV, 1.50 mA の条件に設定した。また、単色 X 線励起モードでは 40 kV, 1.00 mA の条件に設定した。ただし、測定時間はいずれも 200 秒 (Live time) で、Dead time が 30% 以下になるよう管電流を自動調整している。測定した蛍光 X 線スペクトルから、検量線法を用いて各元素の酸化物換算濃度を算出した。検量線用の標準試料には、認証値が与えられている標準ガラス (National Institute of Standards and Testing 製, Breitländer Eichproben and Labormaterial GmbH 製) および ICP-AES による定量化を行った合成ガラスを用いた。ただし、Na, K に関しては、実際には表面の腐食の影響を顕著に受けてしまう元素であるため、参考値に留めたい。本報では Na_2O の濃度はガラスの詳細な特性化には用いておらず、分類に大きな問題はないと考えている。なお、本研究室では同装置を用いてこれまで遺跡から出土した数多くの古代ガラスの分析を行っており、非破壊でも注意深く分析すれば、十分な精度で分析値が得られることを実証している (Kato et al.: 2009, 2010, Tantrakarn et al.:

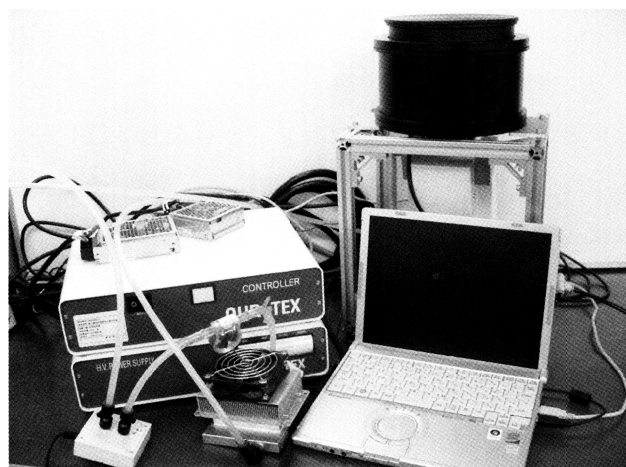


写真2 ポータブル XRF 全体写真
Photo 2 Photo of portable X-ray fluorescence spectrometer

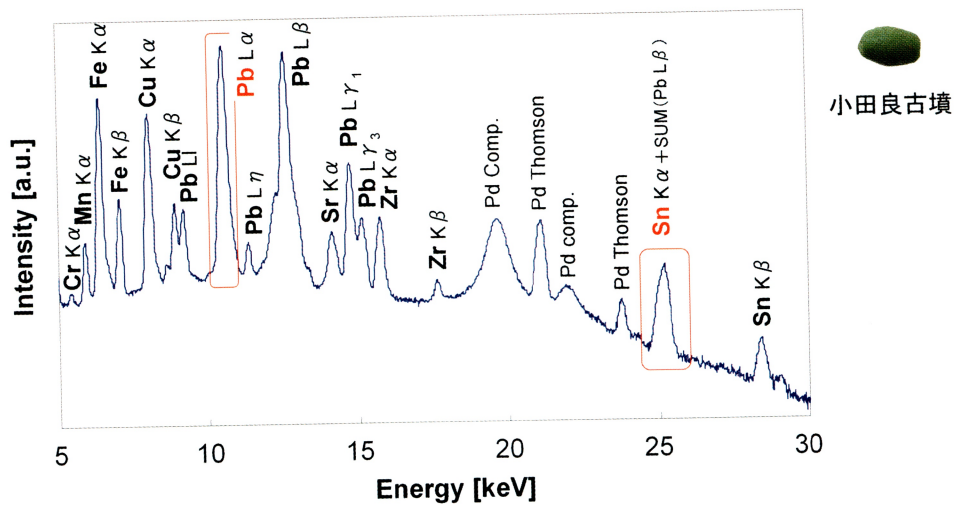


図2 小田良古墳の黄緑色ガラスビーズの蛍光 X 線スペクトル (対数表記)
Fig. 2 XRF spectrum of yellow green glass beads from Odara burial mound

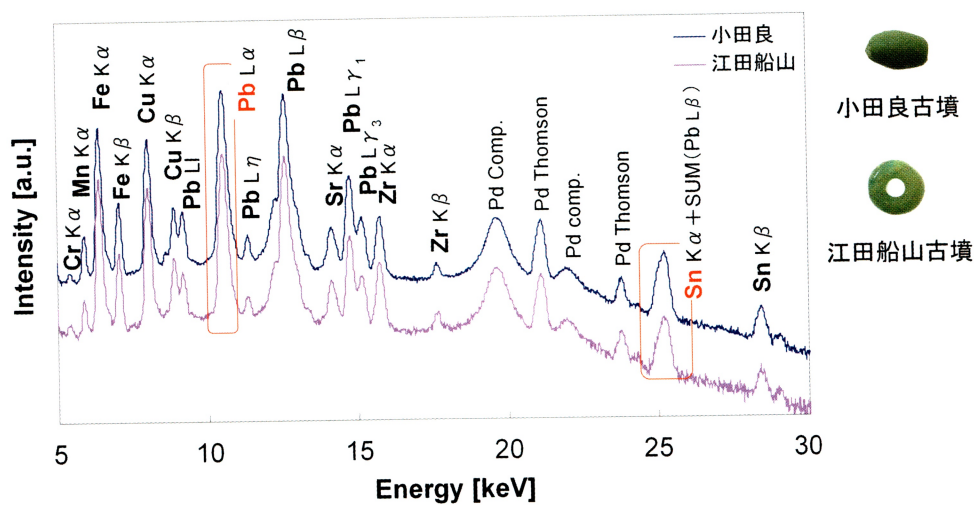


図3 小田良古墳と江田船山古墳の黄緑色ガラスビーズのスペクトル比較 (対数表記)
Fig. 3 XRF spectra of yellow green glass beads from Odara and Etafuneyama burial mound

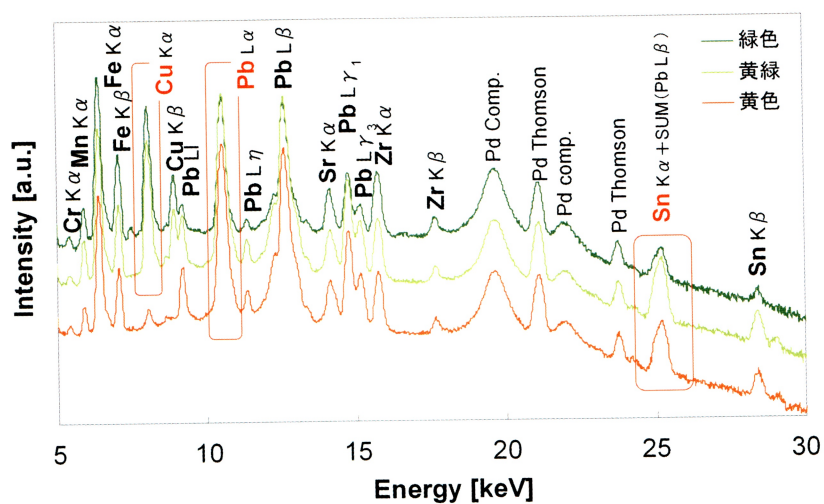


図4 黄色系ガラスビーズのスペクトル比較 (対数表記)
Fig. 4 XRF spectra of yellow, yellow green and green glass beads

田船山古墳からの採集資料である黄緑色の試料（付録 2：10g004）と比較した結果を図 3 に示す。同様に Pb と Sn のピークが見られ、同種の Pb-Sn 系の黄色顔料を用いていた可能性が高い。さらに国越古墳出土の黄色ガラス 2 点（付録 2：10g030, 10g049）を平均化したものと、緑色ガラス 5 点（付録 2：10g033, 10g037-040）を平均化したものとを比較した結果を図 4 に示す。こちらでも特徴的な Pb と Sn のピークが見られることから、同様に Pb-Sn 系の黄色顔料が添加されていたものと考えられる。さらに黄緑色と緑色の試料では、黄色に比べ Cu ($K\alpha$: 8.048 keV) が強く検出された。これは、黄緑色や緑色のガラスビーズでは、Pb-Sn 系顔料による黄色に Cu^{2+} で青味を加えて緑色を帯びさせて、色調を調節していたためであると考えられる。黄緑色と緑色のガラスビーズについて、黄色顔料に由来する Pb と青色の発色原因である Cu の濃度比（酸化物換算）をとってみると、黄緑色では質量比で $CuO/PbO \approx 0.3$ 、緑色では $CuO/PbO \approx 0.6$ となった。これより、Cu の添加量を変えて色味を調節していたものと推定される。

以上より、黄色系のガラスビーズではいずれも Pb-Sn 系の黄色顔料を着色剤として用いていた可能性が高いことが示された。しかし Pb-Sn 系の黄色顔料には Pb_2SnO_4 、 $PbSnO_3$ といったいくつかの種類が存在するが、これらはいずれも天然で得られるものではなく、合成顔料である。つまり Pb と Sn の鉱石から得られた原料を混和、加熱焼成して作られた人工の顔料であり、Pb と Sn の量的比率は必ずしも組成式の化学量論比どおりにはならない。このことを逆手に取れば、Pb と Sn の量的比率が、製造過程での混合比や原料の種類といった“レシピ”の違いを反映していると考えることができる。よって、Pb と Sn の濃度比から、これらの黄色系ガラスビーズに添加された Pb-Sn 系顔料が同一の起源であるかどうかを判断することができる。そこで、すべての黄色系ガラスビーズ計 21 点の SnO_2 と PbO の含有量をプロットしたものを図 5 に示した。同一起源の Pb-Sn 系の黄色顔料が用いられているとすれば、その SnO_2/PbO は一定で、プロットは 1 直線上にのるはずである。図 5 から分かるように、 SnO_2 と PbO は良い正の相関性を示しており、これらのガラスビーズに用いられていた

黄色顔料は同一起源のものであった可能性が高いことが分かった。

しかし、先述のようにこの顔料の Pb/Sn 比は化学量論比を満たさないため、組成情報だけでは黄色顔料がどういった種類なのかを同定することはできない。そこで、ポータブルラマン分光分析装置を用いてこれらのガラスビーズに使われた黄色顔料の同定を試みた。分析に用いた試料は小田良古墳出土の 4 つの不透明黄緑色ガラスビーズ（付録 2：10g014-017）、大坊古墳の緑色ガラスビーズ 2 点（付録 2：1003g047, 1003g049）、国越古墳の緑色ガラスビーズ、小路古墳の黄色ガラスビーズである。いずれもラマン分光分析装置に取り付けた顕微鏡で黄色顔料と思われる黄色粒子を確認することができ、その部分のラマンスペクトルを測定した。特に国越古墳出土の緑色ガラスビーズでは、黄色顔料の塊が溶け残っているものが確認された。

この黄色顔料部分は肉眼でも見ることができ、デジタル顕微鏡（KEYENCE VHX-200）では写真 4 に示すように、粒子状の結晶を観察することができた。小田良古墳のビーズ（付録 2：10g016）のラマン分光分析の結果を図 6 に示す。ラマンスペクトルより、用いられていた着色剤は黄色顔料 $PbSnO_3$ であることが分かった。ラマンスペクトルを測定したいずれの試料からも黄色顔料 $PbSnO_3$ を同定することができ、XRF により得られた組成情報を裏付けるものとなった。その他の測定結果は付録 3 に載せた。これらの結果は、図 5 およびのラマンスペクトルの類似性を加味すると、これらの黄色系ビーズが同一の起源で作られた黄色顔料 $PbSnO_3$ であることを強く示唆している。

3.1.2 主成分組成

小田良古墳出土黄緑色ガラスの主成分組成は、分析した 4 点の平均値として、 SiO_2 67.62%, Na_2O 9.57%, CaO 2.49%, Al_2O_3 8.99%, K_2O 2.77%, MgO 0.16% であり、いわゆるアルミナソーダ石灰ガラス（ $Na_2O-Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系）であった。ガラスは主原料であるシリカ（ SiO_2 ）に融剤としてアルカリ分を加える。小田良古墳出土黄緑色ガラスは MgO 含有量が非常に低いことから、ソーダ源は植物灰ではなく鉱物から採取したものであることが分かった。

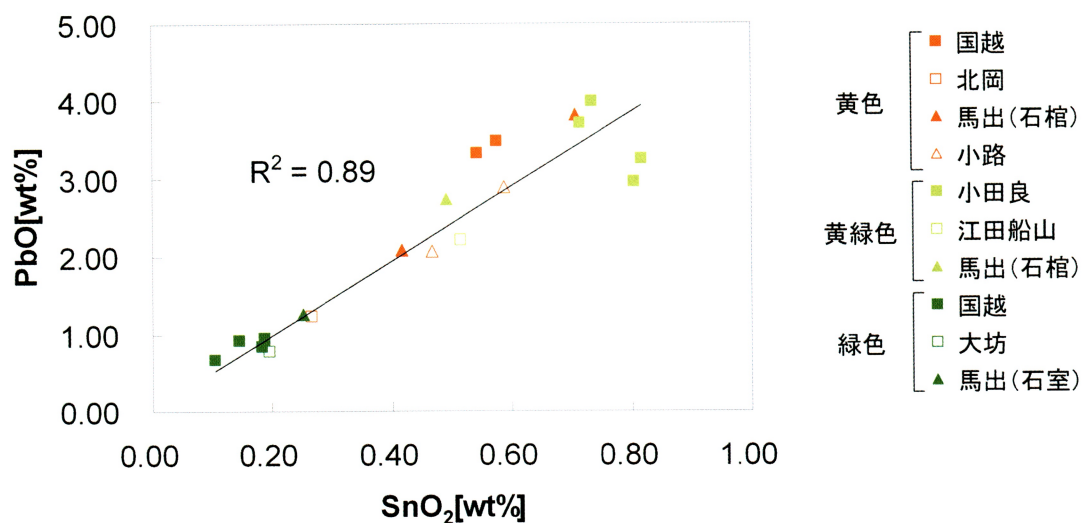


図5 黄色系ガラスビーズの SnO_2 vs. PbO プロット
Fig. 5 SnO_2 vs. PbO plot for yellow glass beads

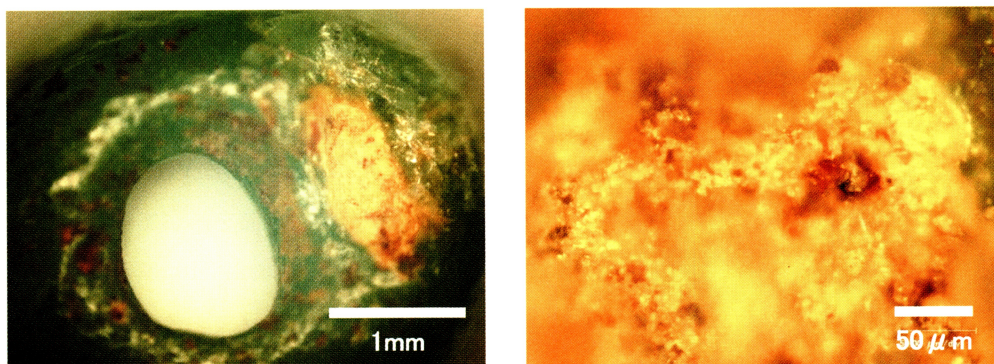


写真4 国越古墳の緑色ビーズの黄色顔料部分
Photo 4 Micrograph of yellow pigment particles found in a green bead from Kunigoshi

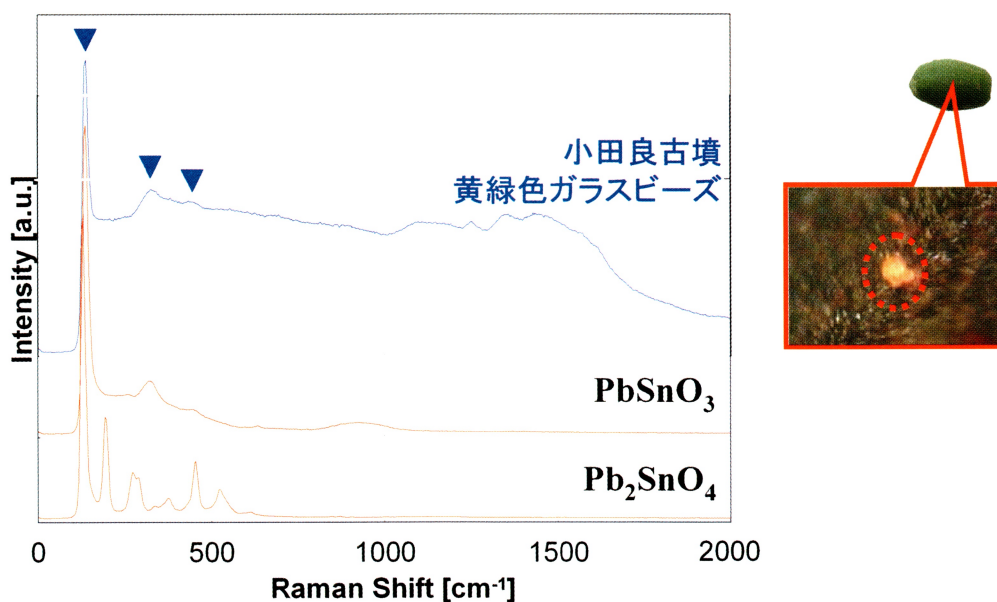


図6 小田良古墳の黄緑色ガラスビーズと参照試料のラマンスペクトル
Fig. 6 Raman spectra of a yellow green glass bead from Odara and reference compounds

融剤として鉍物を用いたアルミナソーダ石灰ガラスは地中海地域や中東では非常に珍しいが、南アジアや東南アジアを起源とし、アフリカから日本に至る東アジアで広く出土している。ソーダ分が豊富に含まれた風化性鉍物が融剤として使われていたとされる。これはインドで用いられていた、Ca と Mg の割合の低い NaCO_3 と NaS と NaCl の混合物であると推定されている (Dussubieux et al. : 2010)。

3.2 全試料の組成特性化及び小田良古墳出土のガラスビーズの位置づけ

3.2.1 主成分組成

それぞれの遺跡から出土したガラスの分析結果を付録 1 に示した。その主成分組成により、今回分析したガラスは 3 種類に大別された。ソーダ石灰ガラス (Na_2O - CaO - SiO_2 系)、アルミナソーダ石灰ガラス (Na_2O - Al_2O_3 - CaO - SiO_2 系)、カリガラス (K_2O - SiO_2 系) の 3 種類である。また、少数ではあるが、 Al_2O_3 を多く含むカリガラスも存在した。各種それぞれ平均して表 2 のような組成を持っていた。さらに、表 3 に各出土遺跡の主成分組成ごとの色とその試料数の内訳を示す。完全非破壊分析により分析を行ったため、表面から溶脱しやすいナトリウムなどのアルカリ元素の定量値は低値となるが、以下で示す組成分類に対しては大きな影響を与えないといえる。むしろ貴重な文化財を非破壊で分析することの利点の方が大きいと考えられる。

ソーダ石灰ガラスとカリガラスについてはいずれも紺色のものしか存在しなかった。アルミナソーダ石灰ガラスについては青緑色や黄色、緑色など色調は様々である。また、弥生時代後期のヲスギ遺跡から出土していたのは主に紺色のカリガラスだった。

背景で述べた通り、弥生時代後期はカリガラスの全盛期であり、矛盾のない結果となった。古墳時代の遺跡である小田良古墳、北岡横穴群、馬出古墳からも紺色のカリガラスが出土しており、カリガラスからソーダ石灰ガラスへの移行を確認できる。馬出古墳とヲスギ遺跡から出土した高 Al_2O_3 のカリガラスはいずれも青緑系の試料であった。また、大坊古墳から出土している金層ガラス (付録 2 : 1003g004, 1003g058) についてはアルミナソー

ダ石灰ガラスに属しており、Ag を検出した。

3.2.2 ガラスの融剤

続いて、融剤の原料に着目して組成特性化を行った。融剤の原料としては天然鉍物資源を用いる場合と植物灰を用いる場合がある。天然鉍物資源はソーダを主成分とするナトロン ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) と K を主成分とするカリ硝石 (KNO_3) がある。また、植物灰は Mg や K が比較的多く含まれるといった特徴をもつ。このような融剤の特徴を表すために $\text{K}_2\text{O} + \text{MgO}$, Al_2O_3 , CaO 三角ダイアグラム上に分析結果をプロットした。その結果、図 7 に示すように 4 つのグループに分類された。これらは用いた融剤の違いを表すものと考えられ、それらを図上に示した (ただし Al_2O_3 と CaO はシリカ源にも由来)。丸の分布が示すように、アルミナソーダ石灰ガラスはいずれも小田良古墳の黄緑色ビーズと同じく、 MgO , CaO 濃度は低くなっており、融剤として鉍物を用いていたことが分かった。しかし先述のとおり、鉍物を用いたアルミナソーダ石灰ガラスは非常に広い地域に広がっており、インドで発展したレシピが伝わったか、異なる場所で再発明されたかにより、同じアルミナソーダ石灰ガラスの中でもその微量成分の違いが生じ、様々な種類が存在することが分かっている。報告されている 5 種類のアルミナソーダ石灰ガラスの平均組成を同じプロット上に緑色の白抜き数字の丸で示した。まず、①は起源となる南インドとスリランカで紀元前 4 世紀から紀元後 5 世紀にかけて見られ、後に東南アジアでも大量に出土しているガラスの組成である。その濃度範囲は広く、 Al_2O_3 は 5-10 %、 CaO は 1-9 %、 MgO は 0.15-4 % に及ぶ。②はインド西岸やアフリカ東岸で 9 世紀から 19 世紀まで見られ、③は紀元前 4 世紀から前 3 世紀にかけてタイ、カンボジア、南ベトナムで見られるタイプである。④は CaO 濃度が低いという特徴を持ち、12-19 世紀のケニア、スマトラ島、中国で見られる比較的新しいものである。これはバングラディッシュやインド北東部でも見られ、より詳細な区分ができる可能性がある。⑤は CaO が比較的高く、12-14 世紀のトルコで見られ南アジアや東南アジアでは見られないものである (Dussubieux et al. : 2010)。ここでは①～⑤のいずれも熊本県出土のアルミナソーダ石灰ガラスと比較的近い位置に分布しており、

表 2 各種ガラスの主成分平均組成 (wt%, n は点数)

Table 2 Average bulk composition in wt% for the different types of glass

Type	n	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO
Na ₂ O-CaO-SiO ₂	38	4.50	1.62	3.88	72.35	2.57	6.10
Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂	50	8.24	0.37	9.65	68.20	2.77	3.02
K ₂ O-SiO ₂	18	1.43	0.27	3.40	71.74	8.79	1.24
K ₂ O-SiO ₂ (高 Al ₂ O ₃)	3	1.48	0.36	6.47	72.19	11.53	0.23

表 3 各出土遺跡の主成分組成ごとの色とその試料数の内訳

Table 3 Colors and number of analyzed samples for the different compositional types of glass

出土遺跡	色	主成分組成		
		Na ₂ O-CaO-SiO ₂	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂	K ₂ O-SiO ₂
江田船山古墳	紺色	8		
	青緑色		3	
	黄緑色		1	
小田良古墳	紺色	8	1	6
	水色		1	
	黄緑色		4	
	黒色		1	
北岡横穴群	紺色	9	1	4
	青緑色		2	
	黄色		1	
	青緑色 (勾玉)		1	
国越古墳	青緑色		4	
	水色		2	
	黄色		3	
	緑色		5	
	青緑色 (勾玉)		3	
大坊古墳	紺色	4		
	緑色		2	
	金層		2	
馬出古墳 (第 1 号石棺)	紺色	4		1
	青緑色		3	
	水色			1 (高 Al ₂ O ₃)
	黄色		2	
	黄緑色		1	
馬出古墳 (石室)	紺色	4		1
	青緑色		2	
	緑色		1	
	黒色		1	
小路古墳	紺色	1		
	青緑色 (勾玉)		1	
	黄色		2	
ヲスギ遺跡	紺色			6
	青緑色			1 (高 Al ₂ O ₃)
	水色			1 (高 Al ₂ O ₃)

違いを見出しにくい。

ソーダ石灰ガラスの中では、鉍物と植物灰の 2 種類の融剤が用いられていたことが分かった。

カリガラスは四角で示した。カリガラスはおもに漢代の中国とインドで生産されており、インドに典型的な形態を持ったガラスが東南アジアでも見ついている

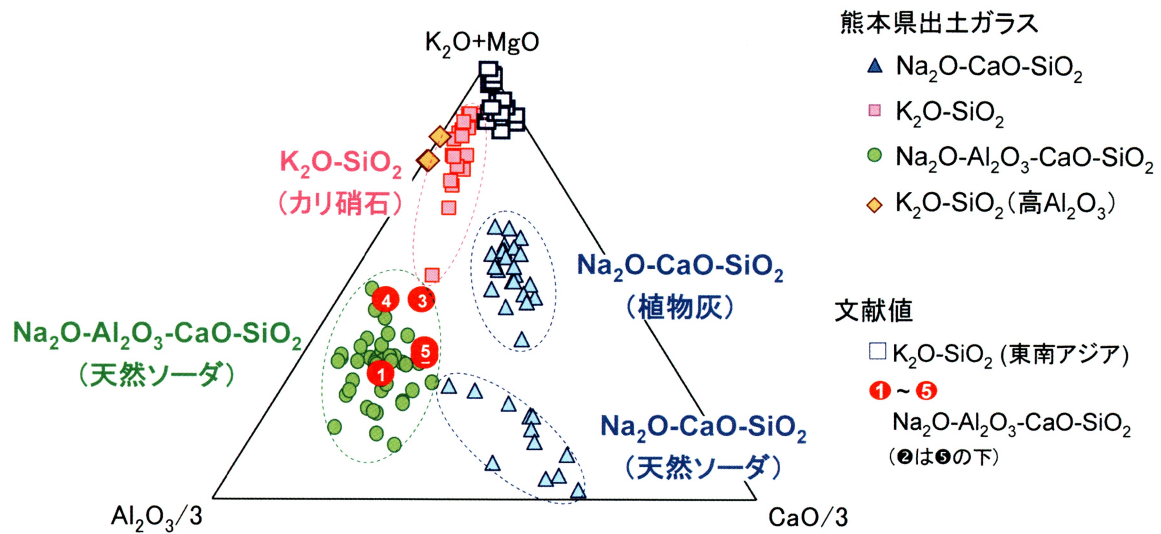


図7 融剤の原料に着目した分類

Fig. 7 Classification of glasses based on the composition characteristics of raw materials used for a flux

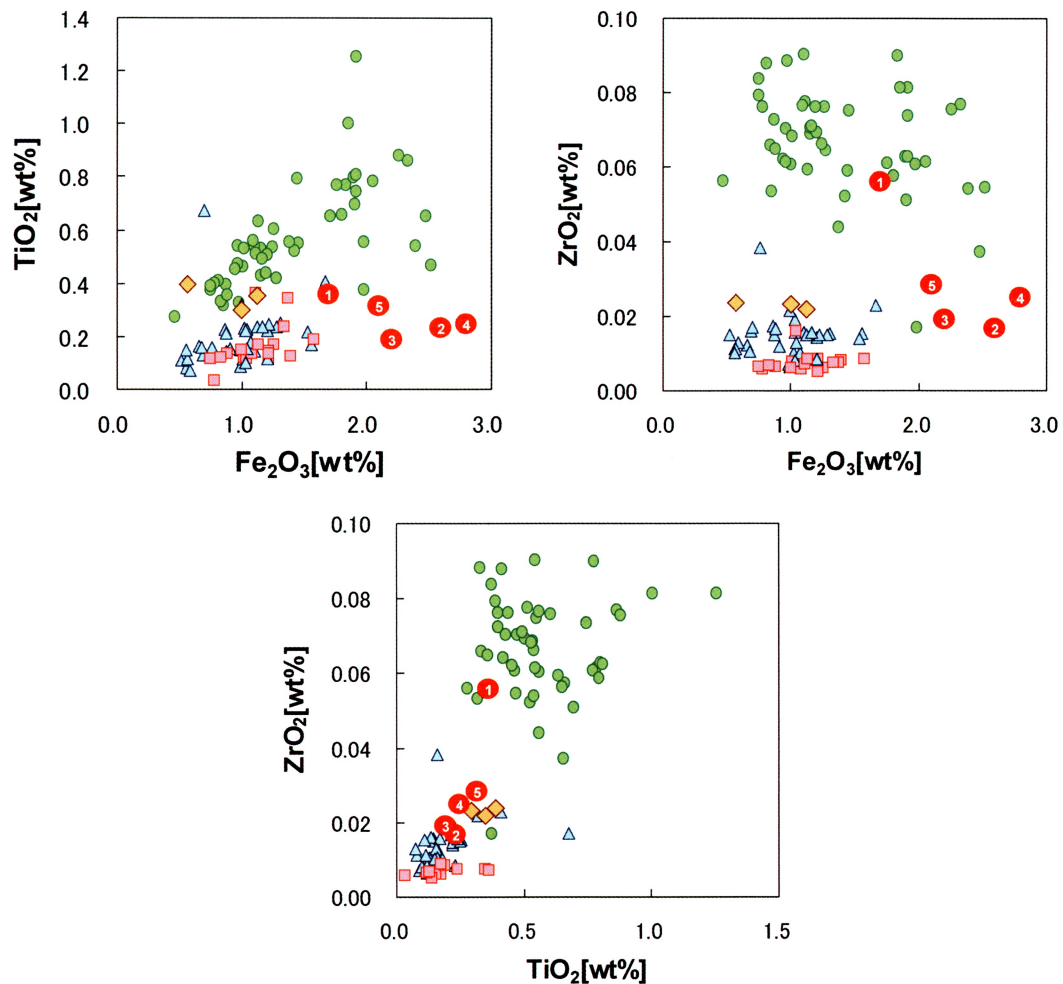


図8 シリカ源に付随する微量元素に着目した分類

(上左) Fe_2O_3 vs. TiO_2 (上右) Fe_2O_3 vs. ZrO_2 (下) TiO_2 vs. ZrO_2

Fig. 8 Classification of glasses based on trace elements due to the raw material of silica

(Basa et al.: 1990)。報告されている東南アジア出土のカリガラスの分析値 (Basa et al.: 1990) を白抜きで四角で示した。熊本出土のカリガラスに比べ CaO , Al_2O_3 濃度が少ないといった特徴をもち、異なる分布を示しており、比較したカリガラスは熊本県のものとは異なっていた。今後、さらに中国やインドといった様々な地域のカリガラスを多数分析して比較し、その産地を推定していくことが必要であろう。

3.2.3 ガラスのシリカ源

ガラスの主成分であるシリカ (SiO_2) は、ケイ砂や石英などを原料とする。シリカ源の不純物である TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 に着目して、さらに特性化を図った結果を図 8 に示す。このような元素は地質の特徴を反映するため、そのシリカ源の採取地の違いをみることができる。

前項で議論した、すでに報告されているアルミナソーダ石灰ガラスのタイプ①～⑤を図上に表してみると、熊本出土のアルミナソーダ石灰ガラスは比較的①のタイプに近いことが分かる。熊本出土のアルミナソーダ石灰ガラスは ZrO_2 含有量が非常に高いが、①のタイプのガラスはジルコン ZrSiO_4 を含むことが SEM-EDS により観察及び分析されている (Dussubieux et al.: 2010)。さらに①は濃度範囲が広いとされているが、分布がばらついていることとも矛盾がない。しかし、分析方法が XRF と LA-ICP-MS とで違うため、少なくともその影響による定量値の違いがあると考えられる。先述の通り、①のタイプは起源となる南インドで紀元前 4 世紀から紀元後 5 世紀にかけて見られ、後に東南アジアでも大量に出土している。さらに、黄色顔料が東南アジア産であった小田良古墳の黄緑色ガラスビーズがこのグループに含まれることは興味深い。古墳時代の遺跡から出土していることから、基礎ガラスも東南アジアで作られていた可能性が高く、顔料としてではなく、着色されたガラスとして日本に輸入されていた可能性がある。また、図 8 から分かるようにアルミナソーダ石灰ガラスとソーダ石灰ガラス・カリガラスでシリカ源の特徴が異なっていることが分かる。特に ZrO_2 vs. TiO_2 プロットを見ると、アルミナソーダ石灰ガラスと、ソーダ石灰ガラス・カリガラスでは分布が大きく異なり、用いているシリカ源が異なる、すなわち産地が異なる可能性が高い。ソーダ石

灰ガラス、カリガラスでは分布が近接しているが、元々アルカリ分が Na と K で大きく異なっているガラスであることから、融剤の原料が異なる異質のガラスで両者の違いは歴然としている。少なくとも、ソーダ石灰ガラス、カリガラスは南アジアや東南アジアで生産されたものではないと考えられる。

高 Al_2O_3 のカリガラスに関してはアルミナソーダ石灰ガラスと同程度の Al_2O_3 を含んでいるが、図 8 からわかるように微量元素に着目するとその特徴は異なっているので、同じシリカ源を用いているとは考えにくい。

3.2.4 紺色着色剤

今回分析した遺跡からは紺色のガラスビーズが多く出土しており、その化学組成は非常に興味深い挙動を示した。紺色ガラスビーズはいずれも Co による着色であった。しかし、Co と共に含まれる微量元素 (Mn, Cu, Pb, Mo) に着目すると 2 種類の着色剤が存在することが分かった。図 9 に統計学的手法による主成分分析の結果を示す。主成分分析とは複数の変量の値（ここでは各元素濃度）からなる集団（ここでは紺色着色剤）の中にある個々の違いを見分ける統計的手法である。因子負荷量プロット中の元素の分布と主成分得点プロット中の試料の分布を対応させることにより、それぞれの試料がどういった元素により特徴づけられているかが分かる。これより、Co の他に Mn を含むものと Cu を含むものの 2 種類のタイプが存在することが分かった。同じ紺色でも Mn を含むものについてはやや紫色を帯び、Cu を含むものについてはやや青色を帯びていることが分かった。しかし、意図的に Mn や Cu を加えたのか、それともこれらの元素が Co 原料に付随して加わったものなのかは現時点では判断しきれない。さらに、その基礎ガラス組成はカリガラスとソーダ石灰ガラスがほとんどであった。3.2.2 でソーダ石灰ガラスでは植物灰と天然ソーダの 2 種類の融剤が用いられていたと述べたが、その分類の主成分分析プロット上に表してみると、植物灰ガラスは Cu タイプ、天然ソーダガラスは Mn タイプであることが分かった。従って、両者の違いはさらに本質的な違いであることを示唆している。

以上をまとめると、融剤はカリ硝石、天然ソーダ、植物灰の 3 種類が存在し、紺色着色剤の種類はそれぞれ

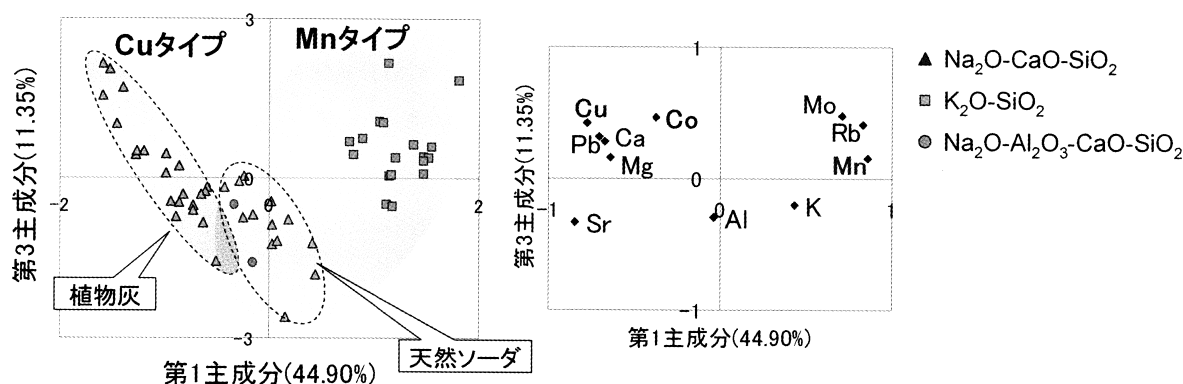


図9 紺色ガラスの主成分分析

(左) 主成分得点プロット (右) 因子負荷量プロット

Fig. 9 Principal component analysis of cobalt blue glasses

(left) Score loading plots (right) Factor loading plots

Mn タイプ、Mn タイプ、Cu タイプと異なることが分かった。弥生時代のヲスギ遺跡出土の紺色ガラスはいずれも融剤としてカリ硝石を用いたカリガラスであり、紺色着色剤は Mn タイプであった。3.2.3 で述べたシリカ源の特徴ではソーダ石灰ガラスとカリガラスは分布が近接していたが、紺色着色剤についても同じ Mn タイプが存在した。これらの産地は類似した紺色着色剤が用いられていたと考えられる。

4. まとめと今後の展望

まず、小田良古墳の黄緑色ガラスビーズに関しては、蛍光 X 線分析による組成情報に、ラマン分光法を併用することで、黄色の起源は PbSnO_3 という黄色顔料に由来することを初めて物質科学的に実証した。また、ガラスの鉛の起源もその黄色顔料に由来することが分かった。さらに基礎ガラス組成はアルミナソーダ石灰ガラスであり、このタイプは紀元 5 世紀以降の東南アジアでも出土していた。従来の研究により小田良古墳の黄緑色ガラスビーズに含まれる鉛については鉛同位体比から東南アジア産と推定されている。もしこれが事実となると、黄色ガラスとして東南アジアで作られたものが日本に伝わった可能性が高く、これらの地域と日本をつなぐ交易ルートの存在を古代ガラスの化学組成から裏付けられるデータが得られた。

また、黄色顔料に着目したところ、他の遺跡から出土

している黄色－黄緑色系の遺物についても同様に黄色顔料 PbSnO_3 を用いていたことが分かった。今回分析したこれらのガラス試料の中に小田良古墳と同様な組成的特徴をもつアルミナソーダ石灰ガラスが数多く存在した。このグループはシリカ源に付随する微量元素や融剤の特徴も同じであったため、東南アジアの一定の地域で作られた可能性が高いといえる。一方、今回は試料点数が少ないため統計的な処理を行うことができなかった青緑色のガラスビーズや勾玉については、今後試料点数を増やし特性化を行っていきたいと考えている。勾玉は日本が起源であるとする説もあるが、今回分析した試料はいずれもアルミナソーダ石灰ガラスであった。東南アジアから輸入したガラスビーズもしくはカレットを一旦融解し、日本で勾玉の形に成形し直していたとも推測できる。微量元素に着目したさらなる特性化が必要である。勾玉以外の小玉類についても、二次的に加工されたガラス玉は組成の異なるガラスがしばしば混合されるために、解析において別に取り扱う必要がある。今回は製法に関する考察が不十分であったので、化学組成と製作技法の関係を明らかにすることを今後の課題としたい。今後の展望としては、日本出土のガラスだけにとどまらず、韓国や東南アジア、インドから出土している遺物についても研究対象を広げ、分析を行い比較していくことで、さらなる"海のシルクロード"の解明につなげていきたい。

引用文献

- 菊川 匡・阿部善也・真田貴志・中井 泉 2009「ポータブル蛍光 X 線分析装置への試料観察機構の導入と古代エジプト美術館所蔵ガラスの考古化学的研究」X 線分析の進歩 40 pp.325-337
- 熊本県教育委員会編 1984 熊本県装飾古墳館総合調査報告書 68 p.395
- 肥塚隆保 1996「化学組成から見た古代ガラスー日本・韓国・中国のガラスに関してー」古代文化 48 pp.47-57
- 肥塚隆保 1997「日本で出土した古代ガラスの歴史的変遷に関する科学的研究」博士論文 東京芸術大学 pp.7-8
- 肥塚隆保 2009「日本出土のガラス-素材とその歴史的変遷」GLASS 53 pp.3-9
- 魯 視玟・下村 智・平尾良光・池田朋生 2009 「熊本県小田良古墳出土ガラスに関する材料の産地推定」日本文化財科学会研究発表要旨集 26 pp.272-273
- Basa K. K., Glover I., Henderson J. 1990 “The Relationship between Early Southeast Asian and Indian Glass” Indo-Pacific Prehistory 1 pp.366-385
- Dussubieux L., Gratuze B., Lemarquand M. B. 2010 “Mineral soda alumina glass: occurrence and meaning” Journal of Archaeological Science 37 (7) pp.1646-1655
- Fuxi G., Huansheng C., Qinghui LI 2006 “Origin of Chinese ancient glasses-study on the earliest Chinese ancient glasses” Science in China Series E: Technological Sciences 49 pp.701-713
- Hradil D., Grygar T., Hradilová J., Bezdička P., Grünwaldová V., Fogaš I., Miliani C. 2007 “Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows” Journal of Cultural Heritage 8 pp.377-386
- Kato N., Nakai I., Shindo Y. 2009 “Change in chemical composition of early Islamic glass excavated in Raya, Sinai Peninsula, Egypt: on-site analyses using a portable X-ray fluorescence spectrometer” Journal of Archaeological Science 36 pp.1698-1707
- Kato N., Nakai I., Shindo Y. 2010 “Transitions in Islamic plant-ash glass vessels: on-site chemical analyses conducted at the Raya/al-Tur area on the Sinai Peninsula in Egypt” Journal of Archaeological Science 37 pp.1381-1395
- Lankton J. W. and Dussubieux L. 2006 “Early glass in Asian maritime trade: a review and an interpretation of compositional analyses” Journal of Glass Studies 48 pp.121-144
- Lee I. 2009 “Glass and Bead Trade on the Asian Sea” Ancient glass research along the Silk Road pp.165-182
- Lilyquist C. and Brill R.H. 1993 “Studies in Early Egyptian Glass” Metropolitan Museum of Art p.80
- Tantrakarn K., Kato N., Hokura A., Nakai I., Fujii Y., Glušćević S. 2009 “Archaeological analysis of Roman glass excavated from Zadar, Croatia, by a newly developed portable XRF spectrometer for glass” X-Ray Spectrometry 38 (2) pp.121-127

(2010 年 9 月 27 日受付, 2011 年 11 月 14 日受理)

付録 1 分析試料一覧と定量結果
Appendix 1 List of analyzed glass samples and their chemical composition*

出土遺跡名	File No.	色	試料名	主成分組成	各元素濃度/%										Total
					Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO	
江田船山古墳	10g001	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2.61	0.59	3.79	72.94	1.15	5.78	1.14	0.56	0.02	nd	88.59
	10g002	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	10.11	3.69	3.30	73.40	3.18	5.55	0.20	1.11	0.09	0.19	100.80
	10g003	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.00
	10g052	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	7.28	1.35	3.79	73.14	4.89	5.49	0.13	0.99	0.10	0.21	nd
	10g053	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	6.04	3.22	3.46	73.08	4.14	6.88	0.11	1.00	0.11	0.26	nd
	10g054	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	7.47	1.93	4.29	72.98	3.52	6.51	0.23	1.29	0.08	0.16	98.29
	10g055	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	6.67	2.77	4.32	73.21	3.89	6.14	0.14	1.03	0.06	0.16	98.39
	10g059	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	6.50	1.80	3.39	72.99	4.22	5.77	0.12	1.01	0.10	0.22	nd
	10g004	黄緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	9.38	0.39	9.06	70.79	2.58	2.57	0.13	1.91	0.75	2.20	100.26
	10g005	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	13.73	0.09	9.44	73.16	3.10	2.72	0.31	1.14	0.69	0.11	104.51
	10g006	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	14.72	0.65	9.24	72.64	2.81	3.59	0.15	1.00	0.63	nd	105.43
	10g007	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	13.15	0.35	9.94	72.61	3.66	4.80	0.21	1.15	0.56	0.14	106.69
	10g010	紺色	ビーズ	カリガラス	1.29	0.55	4.26	69.88	5.03	1.80	1.46	1.01	0.02	nd	85.31
	10g011	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	4.46	2.64	4.25	73.23	3.27	6.90	0.13	1.31	0.13	0.25	96.58
	10g012	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	3.20	3.18	5.40	73.17	4.08	6.18	0.21	1.03	0.06	0.35	0.01
	10g013	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2.55	1.74	4.01	73.37	3.47	6.31	0.17	0.91	0.06	0.14	92.74
北岡横穴群	10g046	紺色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	2.81	0.42	10.00	73.08	1.64	4.48	0.13	1.27	0.05	0.13	94.00
	10g050	紺色	ビーズ	カリガラス	1.28	0.00	2.53	65.53	1.89	1.08	1.23	1.07	0.01	nd	74.63
	10g051	紺色	ビーズ	カリガラス	1.21	0.27	3.16	70.62	7.69	1.64	1.24	1.39	0.01	nd	87.22
	10g008	青緑色	ビーズ(勾玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	3.49	1.00	9.28	71.81	3.21	3.48	0.14	1.24	0.63	0.41	94.81
	10g009	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	4.65	0.64	11.40	71.44	3.17	3.10	0.12	1.10	0.67	0.25	0.10
	1003g006	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1.57	2.56	3.77	73.17	2.21	6.70	0.23	1.56	0.15	0.25	92.17
	1003g007	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1.91	1.56	4.29	73.30	2.60	5.72	0.20	1.54	0.14	0.26	91.51
	1003g008	紺色	ビーズ	カリガラス	1.13	1.51	2.53	71.44	5.31	1.49	1.55	0.99	0.01	nd	85.97
	1003g009	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	3.05	3.68	4.57	72.56	4.28	5.64	0.22	1.04	0.08	0.43	95.57
	1003g010	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2.96	3.36	4.06	73.37	2.86	5.62	0.13	0.88	0.05	0.15	93.45
	1003g011	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1.86	0.64	4.55	72.81	1.16	3.21	0.65	0.77	0.01	nd	85.66
	1003g012	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	5.81	3.09	3.54	72.65	3.38	6.81	0.24	1.21	0.05	0.14	96.91
	1003g013	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	3.32	0.77	13.22	71.87	2.76	2.03	0.10	0.78	0.37	0.20	95.44
	1003g014	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	9.94	0.93	9.51	70.60	1.87	1.94	0.13	2.47	0.01	1.22	98.88
	10g018	黒色	ビーズ(黒玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	3.11	0.23	12.17	72.07	5.93	2.39	0.11	0.96	nd	nd	96.96
	10g019	紺色	ビーズ	カリガラス	1.63	nd	3.37	69.20	11.79	1.37	1.56	1.21	0.02	nd	90.15
10g020	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	3.01	0.19	4.10	73.27	0.85	4.38	1.16	0.88	0.01	0.11	nd	
10g021	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	5.81	0.22	3.00	72.94	1.18	4.72	1.12	0.67	0.01	nd	89.68	
10g023	紺色	ビーズ	カリガラス	1.30	0.52	3.69	73.40	5.45	1.46	1.20	1.25	0.01	nd	88.28	
10g024	紺色	ビーズ	カリガラス	1.50	nd	3.17	73.00	6.60	1.60	1.36	0.88	0.01	nd	88.11	
10g025	紺色	ビーズ	カリガラス	1.89	0.20	2.61	69.27	13.65	1.73	1.58	1.21	0.01	nd	92.16	
10g026	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2.33	nd	2.30	62.88	0.63	3.77	1.34	1.04	0.01	nd	74.30	
10g027	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	3.34	nd	3.21	72.91	1.33	4.90	0.70	0.59	0.01	nd	86.98	
10g028	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	12.34	nd	3.74	73.33	1.40	5.78	1.39	0.87	0.02	0.12	98.98	
10g029	紺色	ビーズ	カリガラス	1.49	0.58	3.51	73.26	6.69	0.94	0.98	0.77	0.01	nd	88.24	
10g031	紺色	ビーズ	カリガラス	1.29	0.23	3.67	71.00	7.07	1.46	1.18	1.04	0.01	nd	86.94	
10g032	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	4.01	0.42	3.36	69.63	1.11	4.28	1.14	0.69	0.01	nd	84.65	
10g034	紺色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	1.68	0.05	9.29	70.53	0.27	3.93	0.10	1.98	0.04	0.16	nd	
10g035	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2.94	2.14	5.33	73.21	3.20	5.97	0.24	1.03	0.06	0.15	94.27	
10g036	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
10g014	黄緑色	ビーズ(黒玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	4.63	0.17	8.68	67.62	2.83	2.06	0.24	2.05	1.06	3.99	0.73	94.06
10g015	黄緑色	ビーズ(黒玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	7.69	0.04	9.32	68.84	3.23	2.46	0.19	2.32	0.93	3.24	0.82	99.09
10g016	黄緑色	ビーズ(黒玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	11.38	0.42	8.36	69.27	2.66	2.59	0.18	2.26	0.93	2.95	0.81	101.80
10g017	黄緑色	ビーズ(黒玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	14.59	0.02	9.62	64.68	2.37	2.84	0.15	1.85	0.79	3.71	0.71	101.34
10g022	水色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	4.30	0.30	11.67	70.84	5.75	1.32	0.07	0.46	0.33	0.18	0.03	95.26

出土遺跡名	File No.	色	試料名	主成分組成	各元素濃度/wt%										Total	
					Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO		SnO ₂
国越古墳	10g041	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	13.07	0.03	9.74	71.83	2.82	3.21	0.14	0.94	0.52	0.16	nd	102.46
	10g042	青緑色	ビーズ(勾玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	9.39	nd	11.49	71.17	4.40	2.20	0.10	0.87	0.60	0.15	0.04	100.41
	10g043	青緑色	ビーズ(勾玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	7.58	0.12	9.77	69.34	3.53	2.64	0.10	1.11	0.64	0.15	0.05	95.04
	10g044	青緑色	ビーズ(勾玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	12.30	0.42	11.63	71.20	4.03	4.01	0.12	1.20	0.29	0.14	0.05	105.38
	10g045	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	8.49	nd	6.57	62.59	2.15	1.25	0.10	0.81	0.49	0.18	nd	82.62
	10g047	水色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	11.27	nd	9.08	72.96	3.27	1.61	0.08	0.75	0.37	0.16	nd	99.55
	10g056	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	11.22	0.40	11.39	69.44	2.85	2.30	0.24	0.84	0.74	0.21	0.03	99.67
	10g057	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	12.64	0.31	8.39	71.90	2.43	4.03	0.17	1.45	0.08	0.14	nd	101.55
	10g058	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	6.40	0.22	8.90	67.77	2.53	3.03	0.13	0.83	0.46	0.16	nd	90.42
	10g030	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	11.48	nd	12.09	69.50	3.81	1.50	0.11	1.26	0.02	3.47	0.58	103.81
	10g048	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	10g049	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	11.41	0.18	12.11	69.36	3.72	1.43	0.10	1.16	0.02	3.32	0.54	103.37
	10g033	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	10.83	0.15	9.80	69.68	2.34	1.97	0.13	1.80	0.52	0.94	0.19	98.35
	10g037	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	12.02	0.19	9.67	69.88	2.38	1.96	0.12	1.89	0.54	0.92	0.10	99.76
	10g038	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	12.18	nd	6.45	69.86	1.46	0.86	0.12	1.83	0.49	0.66	0.10	94.02
大坊古墳	10g039	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	10.46	nd	10.23	68.74	2.22	1.86	0.13	1.91	0.51	0.91	0.15	97.11
	10g040	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	10.67	nd	9.62	68.63	2.24	1.80	0.13	1.71	0.47	0.83	0.18	96.27
	1003g001	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	5.26	2.82	5.21	71.56	3.62	6.51	0.23	1.08	0.06	0.15	nd	96.50
	1003g045	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2.56	0.36	3.71	72.61	0.79	17.56	0.90	0.71	0.01	nd	nd	99.20
	1003g052	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	4.76	1.40	3.59	67.71	3.47	7.41	0.17	1.67	0.16	0.34	nd	90.68
	1003g054	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	4.70	1.86	3.61	70.45	3.50	7.25	0.11	1.13	0.09	0.19	nd	92.87
	1003g047	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	12.10	0.51	8.68	67.48	2.63	4.20	0.10	1.42	0.90	0.77	0.19	99.00
	1003g049	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	11.88	0.14	8.69	67.62	2.64	4.24	0.09	1.37	0.93	0.77	0.19	98.58
	1003g004	金屬	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	3.79	1.25	12.33	63.68	2.05	3.40	0.13	2.52	nd	nd	nd	89.14
	1003g058	金屬	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	3.27	0.21	10.87	60.01	1.92	4.81	0.13	2.39	nd	nd	nd	83.61
	1003g023	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	7.82	2.14	4.77	72.62	3.65	5.57	0.23	1.23	0.04	0.14	nd	98.22
	1003g024	紺色	ビーズ	カリガラス	1.48	0.68	4.13	73.34	8.88	0.78	1.40	1.36	0.01	nd	nd	92.07
	1003g025	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2.32	0.87	4.47	73.13	1.04	4.09	1.14	0.52	0.02	0.11	nd	87.70
	1003g029	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	3.58	1.61	3.44	73.40	2.57	6.25	0.24	1.05	0.09	0.17	nd	92.38
	1003g030	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	3.54	0.88	3.71	72.84	2.22	5.80	0.13	1.21	0.19	0.28	nd	90.81
馬出古墳(第1号石棺)	1003g019	黄緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	7.35	1.05	9.66	66.91	2.18	2.34	0.15	1.76	0.65	2.74	0.49	95.27
	1003g021	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	10.40	1.32	8.26	67.57	2.13	1.84	0.29	1.92	0.04	3.82	0.71	98.28
	1003g022	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	8.54	1.01	6.72	59.06	1.55	3.00	0.14	1.98	0.01	2.08	0.42	84.50
	1003g026	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	5.22	0.17	8.99	56.05	3.12	1.37	0.10	0.75	0.57	0.21	0.05	76.60
	1003g028	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	8.85	0.05	9.35	67.41	2.32	2.68	0.16	1.92	0.88	1.28	0.24	95.14
	1003g031	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	12.65	0.40	9.44	69.67	3.03	1.70	0.09	0.97	0.29	0.15	0.03	98.43
	1003g027	水色	ビーズ	カリガラス(高Al ₂ O ₃)	1.71	0.56	6.19	73.36	9.14	0.21	0.08	0.57	1.47	0.44	0.17	93.92
	1003g034	紺色	ビーズ	カリガラス	1.64	nd	4.12	73.33	10.51	1.11	1.39	1.13	0.01	nd	nd	93.23
	1003g044	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	6.18	2.56	4.12	72.75	3.50	6.65	0.19	1.17	0.06	0.15	nd	97.32
	1003g053	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2.91	0.26	3.31	73.39	1.07	6.79	1.07	0.57	0.01	nd	nd	89.37
	1003g055	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2.54	0.38	3.21	73.35	0.59	5.83	0.87	0.69	0.01	nd	nd	87.46
	1003g057	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1.92	0.10	2.91	70.44	0.74	6.15	0.80	0.56	0.01	nd	nd	83.63
	1003g046	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	7.77	0.48	8.10	65.10	2.30	4.50	0.13	1.44	0.62	1.26	0.25	91.96
	1003g048	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	2.83	nd	7.91	69.49	2.48	5.61	0.17	1.01	0.38	0.15	0.09	90.12
	1003g056	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	2.67	0.02	7.45	69.04	2.99	6.19	0.18	0.87	0.39	0.14	0.09	90.05
小路古墳	1003g051	黒色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	5.11	0.42	9.05	66.86	2.54	7.41	0.12	1.13	0.14	0.12	nd	92.89
	1003g035	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	4.50	2.66	4.02	72.76	3.35	5.81	0.12	1.00	0.04	0.15	nd	94.41
	1003g032	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	9.68	0.45	10.77	67.78	3.50	1.75	0.11	1.09	0.03	2.07	0.47	97.69
	1003g033	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	5.81	0.42	11.26	67.47	3.38	1.51	0.09	1.19	0.02	2.88	0.59	94.62
	1003g050	青緑色	ビーズ(勾玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	4.28	0.06	10.07	65.89	3.37	4.75	0.12	0.96	0.52	0.25	0.06	90.33
ラスギ遺跡	1003g036	紺色	ビーズ	カリガラス	1.49	nd	3.37	72.58	12.14	0.87	1.51	1.33	0.02	nd	nd	93.32
	1003g037	紺色	ビーズ	カリガラス	1.35	nd	2.80	72.92	13.44	0.99	1.12	1.21	0.02	nd	nd	93.86
	1003g040	紺色	ビーズ	カリガラス	1.48	0.23	3.04	73.05	10.26	0.82	0.69	0.75	0.02	nd	nd	90.33
	1003g041	紺色	ビーズ	カリガラス	1.54	nd	4.22	73.23	10.87	0.97	0.83	0.82	0.02	0.10	nd	92.60
	1003g042	紺色	ビーズ	カリガラス	1.42	nd	3.47	73.02	12.33	0.91	1.65	1.57	0.02	nd	nd	94.38
	1003g043	紺色	ビーズ	カリガラス	1.26	nd	3.52	73.17	8.66	1.24	0.99	1.10	0.02	0.11	nd	90.07
	1003g038	青緑色	ビーズ	カリガラス(高Al ₂ O ₃)	1.23	0.22	6.46	71.81	13.82	0.15	0.20	1.13	2.10	0.44	0.24	97.81
	1003g039	水色	ビーズ	カリガラス(高Al ₂ O ₃)	1.50	0.30	7.56	71.38	11.62	0.32	0.15	1.00	1.65	0.39	0.27	96.15

出土遺跡名	File No.	色	試料名	主成分組成	各元素濃度/ppm						紺色ガラスの 着色剤タイプ	紺色ソーダ石灰 ガラスの融剤	遺物番号
					TiO ₂	CoO	NiO	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂			
江田船山古墳	10g001	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	810	790	260	20	680	110	Mn	天然ソーダ	
	10g002	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1470	560	100	20	510	160	Cu	植物灰	
	10g003	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	—	—	—	—	—	—		植物灰	
	10g052	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	880	620	110	20	490	70	Cu	植物灰	
	10g053	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1510	430	120	20	450	70	Cu	植物灰	
	10g054	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2370	430	90	20	520	150	Cu	植物灰	
	10g055	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2250	310	110	20	490	190	Cu	植物灰	
北岡横穴群	10g059	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1180	670	100	10	540	60	Cu	植物灰	
	10g004	黄緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	12550	70	70	100	370	810			
	10g005	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	5310	70	130	70	310	690			
	10g006	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	4640	40	140	60	360	610			
	10g007	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	4260	nd	90	90	340	710			
	10g010	紺色	ビーズ	カリガラス	1200	560	140	210	110	80	Mn	植物灰	No.91, ST-06
	10g011	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2550	500	130	20	480	160	Cu	植物灰	No.13, ST-02
	10g012	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2330	160	120	30	380	80	Cu	植物灰	No.3, ST-03
	10g013	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1570	270	90	20	430	120	Cu	植物灰	No.57, ST-02
	10g046	紺色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	4170	380	80	40	450	640	Cu	植物灰	No.58, ST-02
	10g050	紺色	ビーズ	カリガラス	1370	390	90	180	90	60	Mn	植物灰	No.138, ST-06
	10g051	紺色	ビーズ	カリガラス	1260	290	110	240	130	80	Mn	植物灰	No.106, ST-06
	10g008	青緑色	ビーズ(勾玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	5360	50	130	80	420	660			No.3, ST-02
	10g009	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	5400	50	120	60	560	900			No.18-1, ST-06
小田良古墳	1003g006	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1700	1000	130	50	500	160	Cu	植物灰	No.37, ST-02
	1003g007	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2210	970	120	30	480	140	Cu	植物灰	No.49, ST-02
	1003g008	紺色	ビーズ	カリガラス	1490	200	90	260	120	60	Mn	植物灰	No.80, ST-06
	1003g009	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1020	190	110	20	350	80	Cu	植物灰	No.65, ST-02
	1003g010	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2150	380	110	10	520	170	Cu	植物灰	No.74, ST-06
	1003g011	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1620	280	90	20	340	390	Mn	天然ソーダ	No.121, ST-06
	1003g012	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2230	350	110	30	500	150	Cu	植物灰	No.105, ST-06
	1003g013	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	3980	nd	100	40	490	760			No.177, ST-06
	1003g014	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	6530	70	90	60	280	370			No.169, ST-02
	10g018	黒色	ビーズ(薬玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	4740	nd	90	50	410	700			
	10g019	紺色	ビーズ	カリガラス	1120	370	120	180	150	70	Mn	天然ソーダ	
	10g020	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1440	550	160	nd	290	150	Mn	天然ソーダ	
	10g021	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1650	350	150	20	420	120	Mn		
	10g023	紺色	ビーズ	カリガラス	1690	240	120	190	100	60	Mn		
	10g024	紺色	ビーズ	カリガラス	1380	270	100	290	130	60	Mn		
	10g025	紺色	ビーズ	カリガラス	1460	340	130	240	150	90	Mn		
	10g026	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2280	450	150	nd	440	160	Mn	天然ソーダ	
	10g027	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	740	370	130	20	450	130	Mn	天然ソーダ	
	10g028	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2310	860	230	20	510	180	Mn	天然ソーダ	
	10g029	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	320	350	140	160	80	60	Mn	天然ソーダ	
	10g031	紺色	ビーズ	カリガラス	1150	330	140	250	120	70	Mn		
	10g032	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1330	670	160	20	490	160	Mn	天然ソーダ	
	10g034	紺色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	3720	230	80	20	540	170	Cu	植物灰	
	10g035	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1290	340	110	20	420	100	Cu		
	10g036	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	—	—	—	—	—	—			
	10g014	黄緑色	ビーズ(薬玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	7830	90	120	100	340	620			
	10g015	黄緑色	ビーズ(薬玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	8820	70	130	90	370	770			
	10g016	黄緑色	ビーズ(薬玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	8800	120	100	90	380	760			
	10g017	黄緑色	ビーズ(薬玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	10030	60	80	100	580	810			
	10g022	水色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	2740	nd	80	90	270	560			

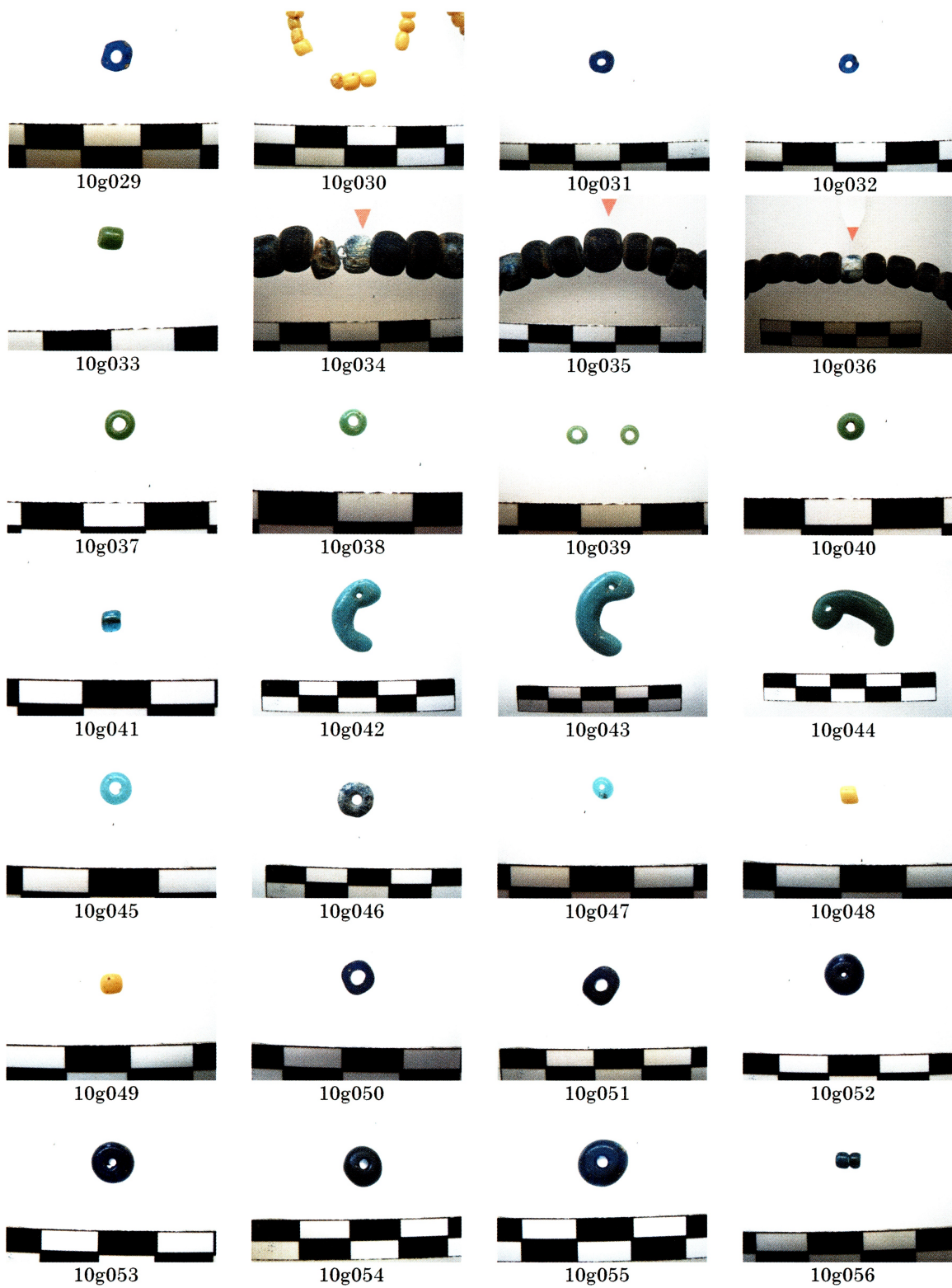
出土遺跡名	File No.	色	試料名	主成分組成	各元素濃度/ppm					紺色ガラスの着色剤タイプ	紺色ソーダ石灰ガラスの融剤	遺物番号
					TiO ₂	CoO	NiO	Rb ₂ O	SrO			
国越古墳	10g041	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	4500	60	90	50	340			
	10g042	青緑色	ビーズ(勾玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	3940	nd	90	80	460			
	10g043	青緑色	ビーズ(勾玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	5120	nd	100	60	400			
	10g044	青緑色	ビーズ(勾玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	5030	50	100	80	550			
	10g045	水色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	4110	nd	100	70	310			
	10g047	水色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	3720	nd	90	70	310			
	10g056	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	3180	40	100	30	500			
	10g057	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	5470	610	100	50	390			
	10g058	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	3310	40	90	50	310			
	10g030	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	6020	90	80	130	530			
	10g048	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	—	—	—	—	—			
	10g049	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	4890	nd	60	110	510			
	10g033	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	6580	80	140	70	350			
	10g037	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	7970	60	150	60	360			
	10g038	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	7700	60	150	60	180			
大坊古墳	10g039	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	6930	120	150	60	330			
	10g040	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	6490	50	140	60	320			
	1003g001	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1790	300	90	20	560	Cu	植物灰	
	1003g045	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	6760	290	120	10	350	Mn	天然ソーダ	
	1003g052	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	4100	620	130	20	500	Cu	植物灰	
	1003g054	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2380	510	100	20	410	Cu	植物灰	
	1003g047	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	5210	nd	90	60	400			
	1003g049	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	5540	nd	110	60	400			
	1003g004	金層	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	4670	80	90	10	590			
	1003g058	金層	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	5380	120	80	10	610			
馬出古墳(第1号石棺)	1003g023	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2500	330	90	20	500	Cu	植物灰	
	1003g024	紺色	ビーズ	カリガラス	3460	350	130	180	100	Mn	天然ソーダ	
	1003g025	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1110	520	220	10	340	Mn	植物灰	
	1003g029	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1560	460	100	30	460	Cu	植物灰	
	1003g030	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	1180	880	120	20	430	Cu	植物灰	
	1003g019	黄緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	7700	nd	80	70	460			
	1003g021	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	8060	70	100	90	310			
	1003g022	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	5550	100	80	80	330			
	1003g026	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	3890	nd	100	80	260			
	1003g028	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	7430	90	90	70	370			
	1003g031	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	3240	60	110	60	360			
	1003g027	水色	ビーズ	カリガラス(高Al ₂ O ₃)	3910	nd	110	830	30			
	1003g034	紺色	ビーズ	カリガラス	1720	450	120	230	130	Mn	植物灰	
	1003g044	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	2400	330	110	30	540	Cu	天然ソーダ	
馬出古墳(石室)	1003g053	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	7910	60	80	90	400	Mn	天然ソーダ	
	1003g055	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	5290	30	80	70	320	Mn	天然ソーダ	
	1003g057	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	6320	40	90	50	400	Mn	天然ソーダ	
	1003g046	緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	1170	670	210	20	520			
	1003g048	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	1590	230	100	10	350			
	1003g056	青緑色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	3550	30	80	80	300			
	1003g051	黒色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	1500	380	190	10	460			

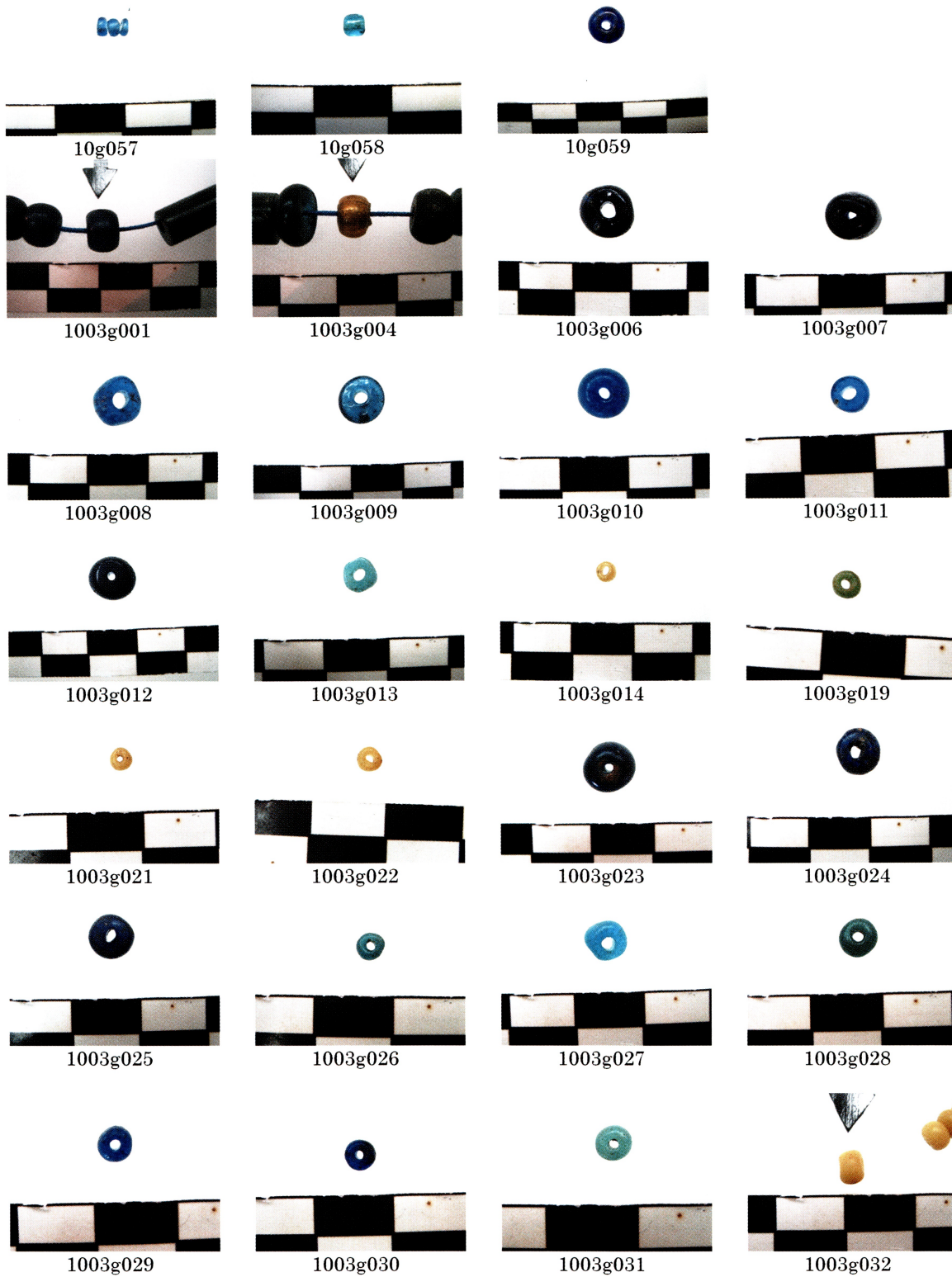
出土遺跡名	File No.	色	試料名	主成分組成	各元素濃度/ppm					紺色ガラスの着色剤タイプ	紺色ソーダ石灰ガラスの融剤	遺物番号
					TiO ₂	CoO	NiO	Rb ₂ O	SrO			
小路古墳	1003g035	紺色	ビーズ	ソーダ石灰ガラス	5590	60	80	100	480	770		
	1003g032	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	4380	30	100	120	480	760		
	1003g033	黄色	ビーズ	アルミナソーダ石灰ガラス	3210	290	100	30	480	220		
	1003g050	青緑色	ビーズ(勾玉)	アルミナソーダ石灰ガラス	5410	40	100	70	430	610		
ヲスギ遺跡	1003g036	紺色	ビーズ	カリガラス	2360	520	150	200	80	80		No.4, 5区
	1003g037	紺色	ビーズ	カリガラス	1350	400	110	340	100	50		No.18, 5区
	1003g040	紺色	ビーズ	カリガラス	3520	60	120	970	20	220		No.40, 5区
	1003g041	紺色	ビーズ	カリガラス	2980	60	110	860	20	230		No.30, 5区
	1003g042	紺色	ビーズ	カリガラス	1170	250	120	140	70	70		No.54, 6区
	1003g043	紺色	ビーズ	カリガラス	1240	300	120	140	80	70		No.50, 5区
	1003g038	青緑色	ビーズ	カリガラス(高Al ₂ O ₃)	1870	510	130	210	80	90		No.58, 6区
	1003g039	水色	ビーズ	カリガラス(高Al ₂ O ₃)	3620	370	140	180	90	70		No.21, 5区

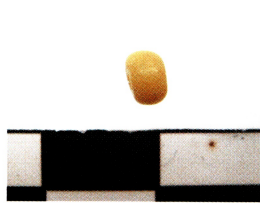
* “一”は試料が小さいため定量不可能であったもの；nd：検出限界以下を表す。



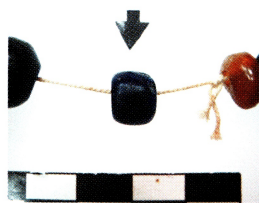
付録 2 XRF 測定試料写真一覧
Appendix 2 Photos of the samples analyzed by XRF



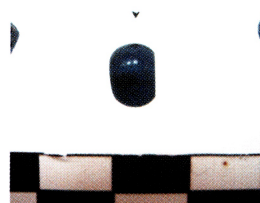




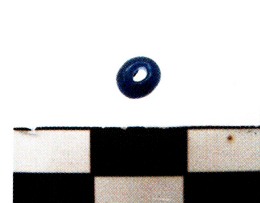
1003g033



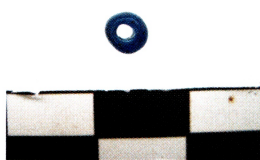
1003g034



1003g035



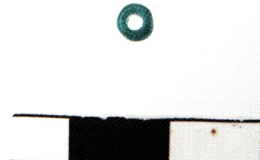
1003g036



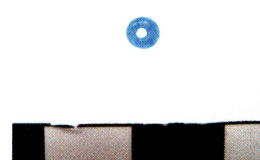
1003g037



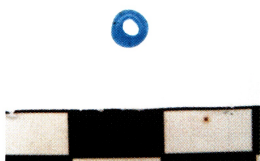
1003g038



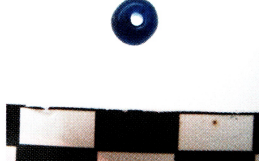
1003g039



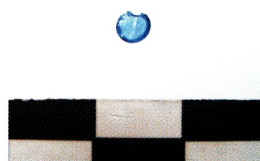
1003g040



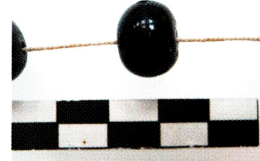
1003g041



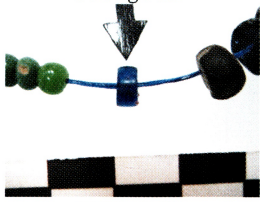
1003g042



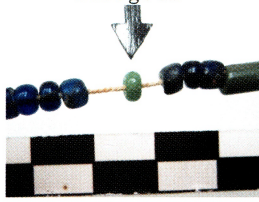
1003g043



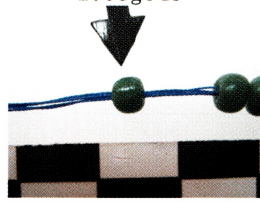
1003g044



1003g045



1003g046



1003g047



1003g048



1003g049



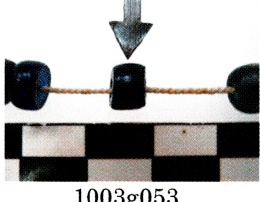
1003g050



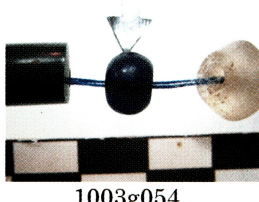
1003g051



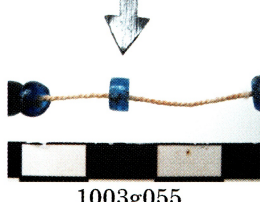
1003g052



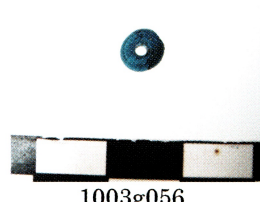
1003g053



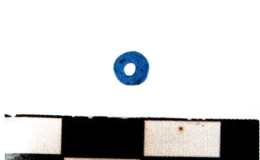
1003g054



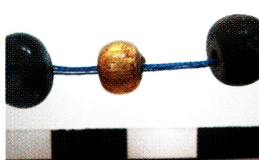
1003g055



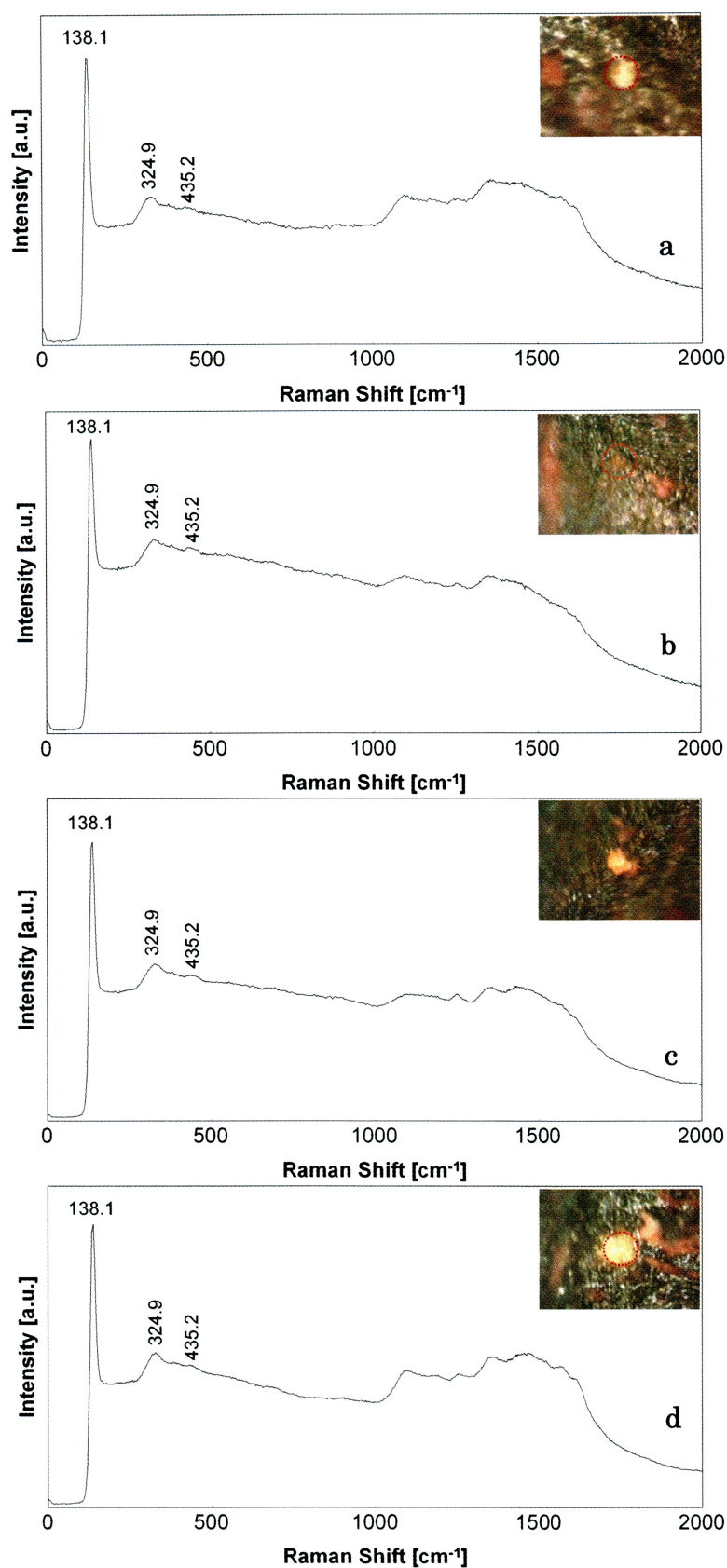
1003g056



1003g057



1003g058

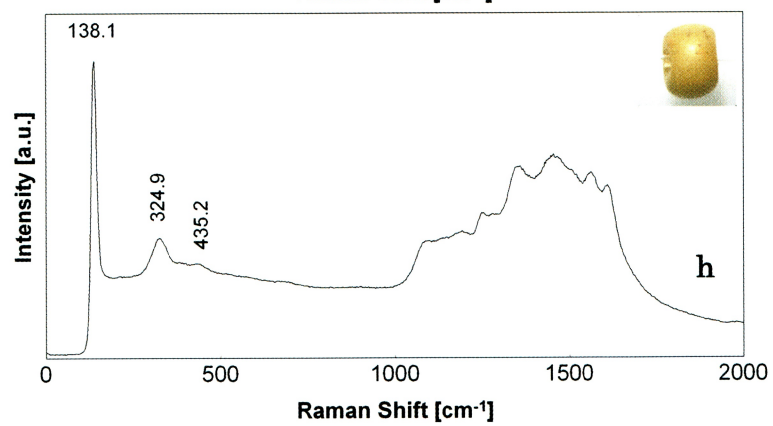
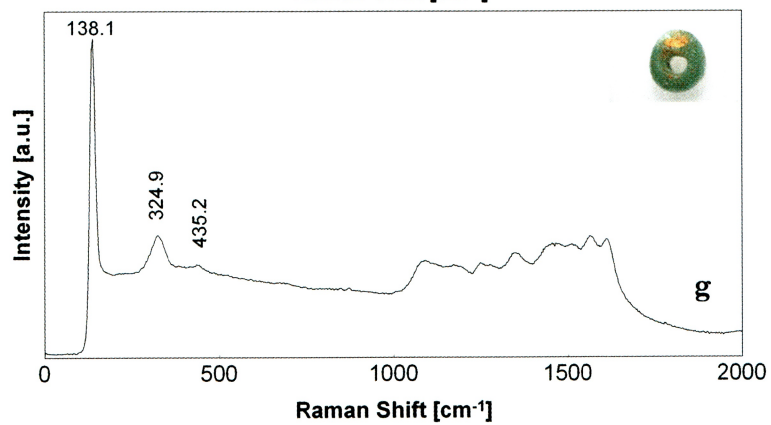
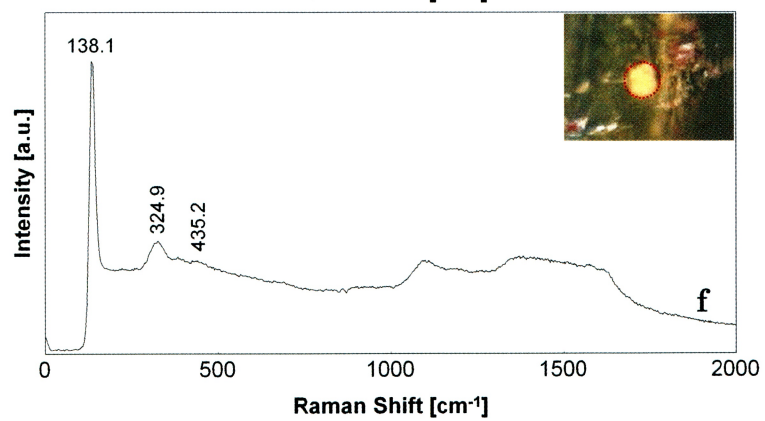
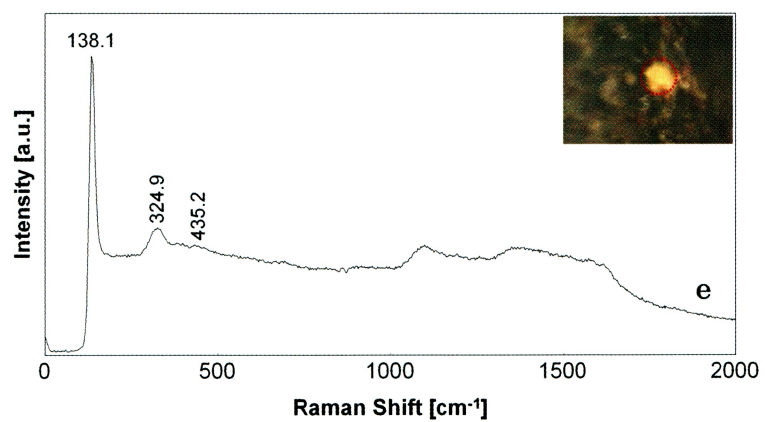


付録3 ラマン分光分析による黄色顔料同定結果：試料写真とラマンスペクトル

a：小田良古墳（付録1のFile番号（以下同）：10g014），b：小田良古墳（10g015），c：小田良古墳（10g016），d：小田良古墳（10g017），e：大坊古墳，緑色ガラスビーズ（1003g047），f：大坊古墳，緑色ガラスビーズ（1003g049），g：国越古墳，緑色ガラスビーズ，h：小路古墳，黄色ガラスビーズ

Appendix 3 Identification of yellow pigments by Raman spectroscopy : Sample photo and its Raman spectrum

a : Odara, yellowish green glass bead (Appendix 1, file No. : 10g014), b : Odara, yellowish green glass bead (10g015), c : Odara, yellowish green glass bead (10g016), d : Odara, yellowish green glass bead (10g017), e : Daibo, green glass bead (1003g047), f : Daibo, green glass bead (1003g049), g : Kunigoshi, green glass bead, h : Shoji, yellow bead



Archaeochemical Study of Ancient Japanese Glass Excavated from Kofun in Kumamoto

Junko SHIRATAKI¹⁾, Yoshinari ABE¹⁾, Kriengkamol TANTRAKARN¹⁾, Izumi NAKAI¹⁾, Tomoo IKEDA²⁾, Keitaro SAKAGUCHI²⁾, Katsuhiro GOTO³⁾ and Takahiro ARAKI⁴⁾

¹⁾ Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

²⁾ Kumamoto Prefectural Burial Mound Museum, 3085 Kaomachiwabar, Yamaga City, Kumamoto 861-0561, Japan

³⁾ Kumamoto Prefecture Office of Education, 6-18-1 Suizenji, Kumamoto City, Kumamoto 862-8609, Japan

⁴⁾ Tamana City Board of Education, 163 Hanegi, Tamana City, Kumamoto 865-8501, Japan

In this study, we focused on four yellow green glass beads excavated from Odara kofun (burial mound) in Kumamoto. The lead isotope ratios of these glass beads have already been analyzed and the provenance of the lead used for producing these glass beads was estimated to be not East Asia but Southeast Asian area. The purpose of this study is to show the existence of the glass maritime trade route between Southeast Asia and Japan based on the chemical compositions analyzed for these glass beads.

First, we analyzed the chemical compositions of the yellow green glass beads from Odara by using a portable X-ray fluorescence (XRF) spectrometer. XRF spectra of the beads revealed that a lead-tin-yellow-type synthetic pigment was used as a yellow colorant. A portable Raman spectrometer was used for identification of this pigment. As a result, the pigment was identified as lead stannate, PbSnO_3 . Thus it was suggested that the lead stannate used for these glass beads was synthesized from lead ore from Southeast Asia.

Second, the bulk compositions of the glass beads from Odara belong to the alumina soda lime glass ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) type; SiO_2 67.62%, Na_2O 9.57%, CaO 2.49%, Al_2O_3 8.99%, K_2O 2.77%, and MgO 0.16%. To produce this type of glass, sand with high Al_2O_3 and low CaO contents must have been used, together with mineral soda as flux. This type of glass is distributed characteristically around South and Southeast Asia.

These results suggest that the yellow green glasses may be produced in Southeast Asia. Chemical compositional classification of more than 100 glass beads excavated from Kofun in Kumamoto was also reported based on the analyzed data obtained by using portable XRF.