

8. 京田辺市堀切古墳群出土金属製品 ・ ガラス製品の材質調査

田村 朋美

1. はじめに

京田辺市が所蔵する京田辺市堀切古墳群出土金属製品・ガラス製品について、理化学的手法による材質調査を実施したのでここに報告する。今回分析対象とした資料は1969年に京都府教育委員会によって調査された6号横穴墓出土の耳環2点、1978～1979年に田辺町教育委員会によって調査された9号墳出土の耳環2点、10号横穴墓出土鍔帯金具6点、計10点の金属製品と、9号墳出土ガラス小玉5点である（高橋1969、田辺町教育委員会1989）。

2. 分析対象と調査方法

6号横穴墓から出土した2点の耳環（本書第Ⅲ部第6章：図3-2・3。以下、耳環E1・E2とする）は、いずれも白色味のある金色を呈し、鈍い金属光沢をもつ。どちらも中実で、金色表層が破れた部分では下から緑色の腐蝕生成物が露出している。9号墳から出土した2点の耳環（本書第Ⅲ部第7章：図2-9・10。以下、耳環1・2とする）は、いずれも銀色を呈しているが、太さが異なり、径の太い耳環1は、端部にわずかに金層が残存しているが、径の細い耳環2については、金層の痕跡は確認できなかった。10号横穴墓から出土した6点の鍔帯金具（本書第Ⅲ部第7章：図5-11～16。以下、鍔帯金具1～6とする）は、いずれも緑色の腐蝕生成物に覆われている。9号墳から出土した5点のガラス小玉（本書第Ⅲ部第7章：図2-11～15。以下、ガラス小玉1～5とする）は、いずれも紺色透明を呈し、引き伸ばし法で製作されている（図1）。

これらの遺物について、蛍光X線分析による材質調査を実施した。耳環については表面の完全非破壊測定を実施し、鍔帯金具については、部分的に表面の腐蝕生成物を除去し、金属光沢部分について測定した。ガラス小玉についてはアルコールと超音波を用いて表面を洗浄したのち、できるだけ風化の少ない箇所を選択的に測定した。

分析に使用した装置は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置（エダックス社製EAGLEⅢ）である。X線源はRh管球、測定条件は、管電圧：40kV（金属製品）／20kV（ガラス製品）、管電流：40μA（金属製品）／200μA（ガラス製品）、X線照射径は50μm、計数時間：200秒（金属製品）／300秒（ガラス製品）とし、金属製品は大気中で、ガラス製品は真空下で測定した。測定結果については、完全非破壊分析の耳環は定性分析に留め、腐蝕生成物を除去して測定した鍔帯金具と比較的風化の影響の少ない部分を測定したガラス小玉については濃度既知の標準試料で補正したFP法により重量百分率で算出した。

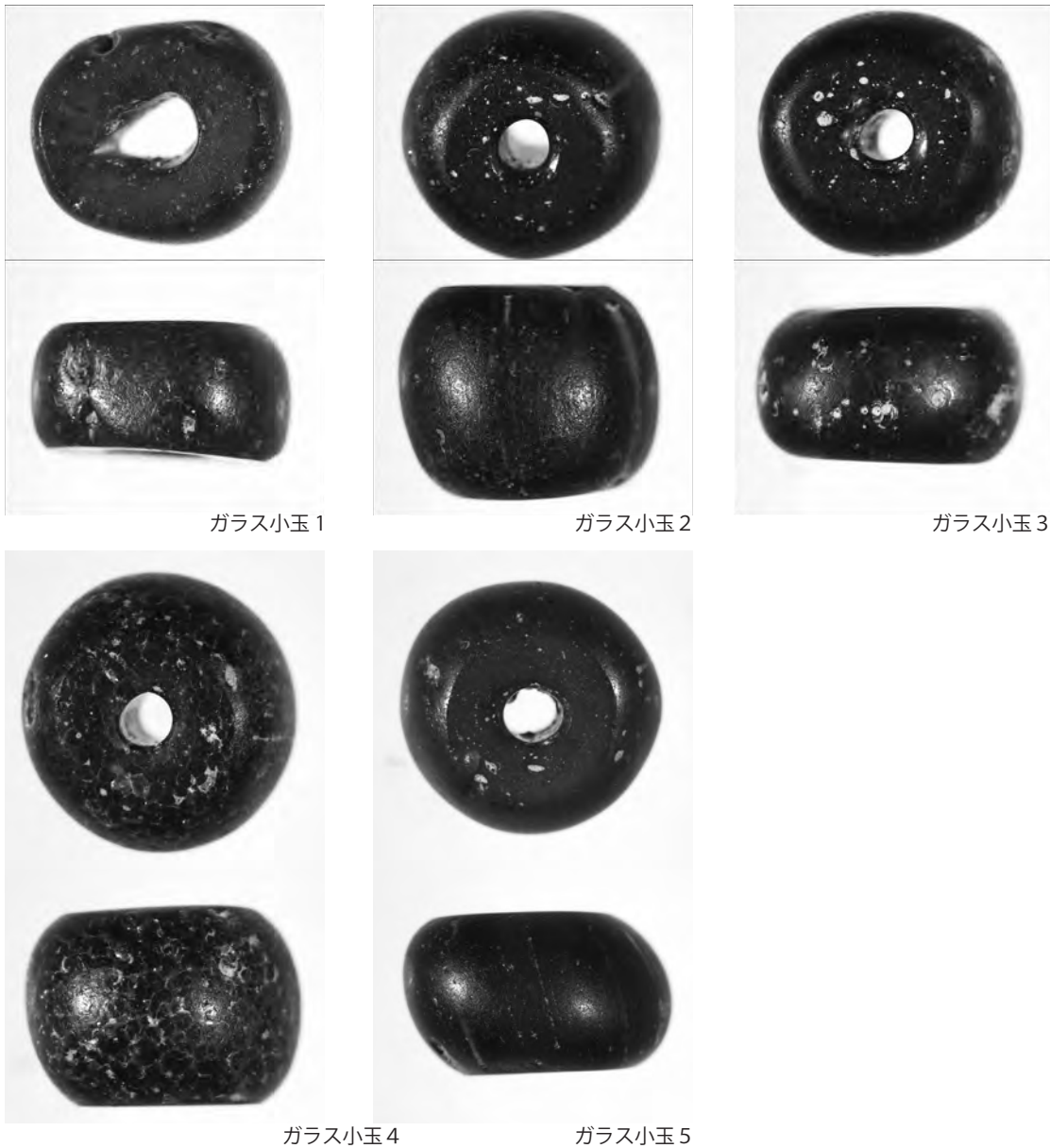


図1 堀切9号墳出土ガラス小玉顕微鏡写真（縮尺不同）

3. 結果と考察

(1) 堀切6号横穴墓出土耳環

耳環 E1・E2 とともに同様の結果であった。表層の金色部分を測定した結果、金 (Au)・銀 (Ag)・銅 (Cu) が顕著に検出された (図 2-①・3-①)。銀の検出強度が強いのが特徴で、水銀 (Hg) は検出されなかった。アマルガム鍍金ではなく、金箔貼りの可能性が示唆された。銅は金の不純物としても含まれる可能性があるが、大部分は内部 (中実部分) の素材に由来する可能性が高い。次に金色表層が破断している箇所にて下層を分析した。最表層の金色層の直下には灰色～黒色層がわずかに残存している。この部分を選択的に分析したところ、金が少なく、銀が多いことがわかった (図 2-②・3-②)。銅も検出されているが、中実部分の素材に由来すると考えられる。中実部分については、露出している部分が極めて限定的で表層や中間

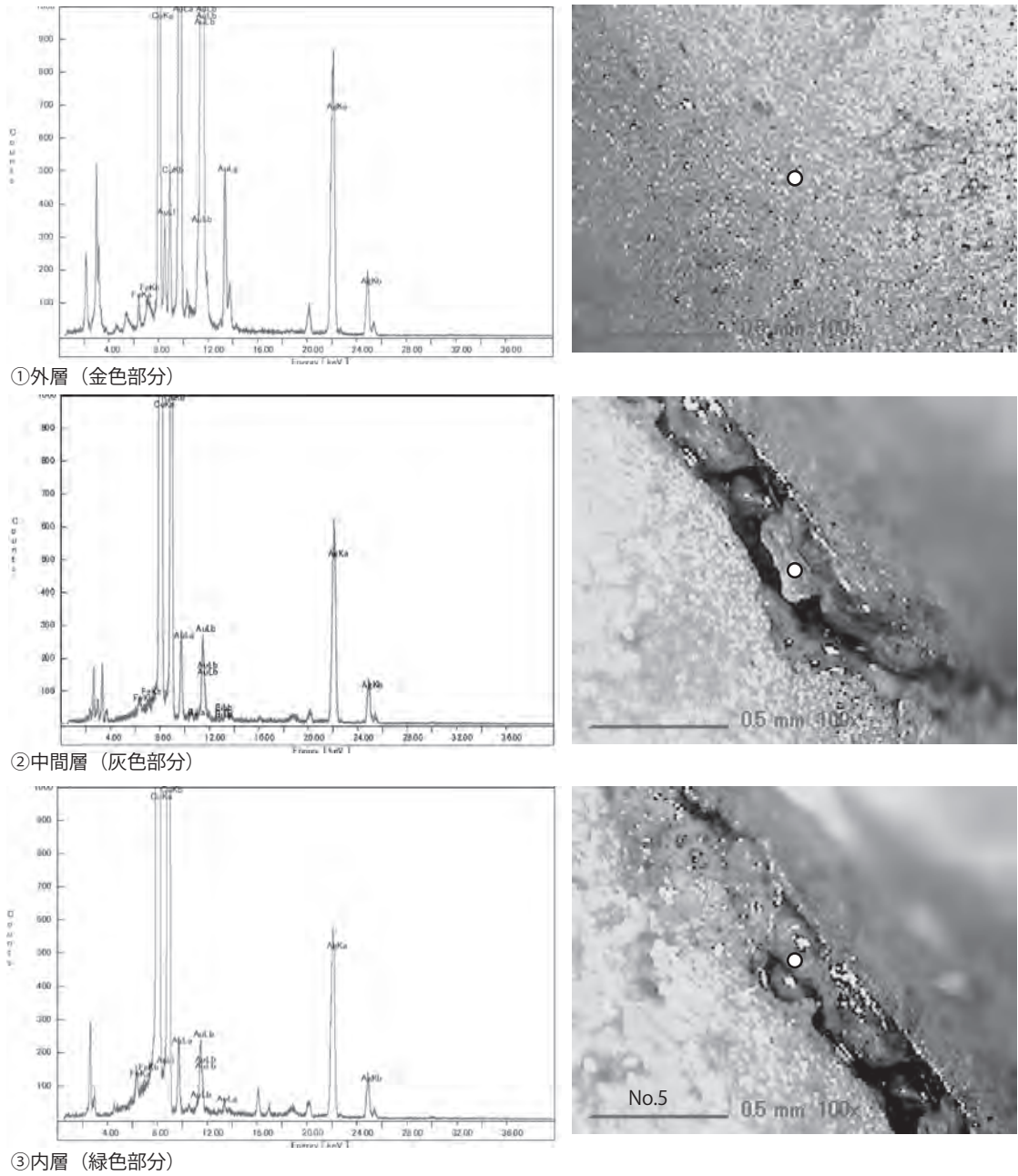


図2 堀切6号横穴墓出土耳環E1の蛍光X線スペクトル

層の影響を完全には排除できないが、相対的に金や銀の検出強度が極めて小さく、銅が主成分であると考えられる(図2-③・3-③)。極めてわずかにヒ素(As)が検出されているが、錫(Sn)や鉛(Pb)など、ヒ素以外の成分は極めて少ない。

以上の結果から、6号横穴墓から出土した2点の耳環は同様の材料、技法で製作されたとみられる。具体的には、わずかにヒ素を含む銅製中実の芯材に、金箔を被せた銀板を張った可能性が高い。

(2) 堀切9号墳出土耳環

現在表面に露出している銀色部分については、いずれもわずかに銅を伴うが、ほぼ純銀である(図4-①・③)。ただし上述のように、径の太い耳環1には端面に金色の物質の付着が認

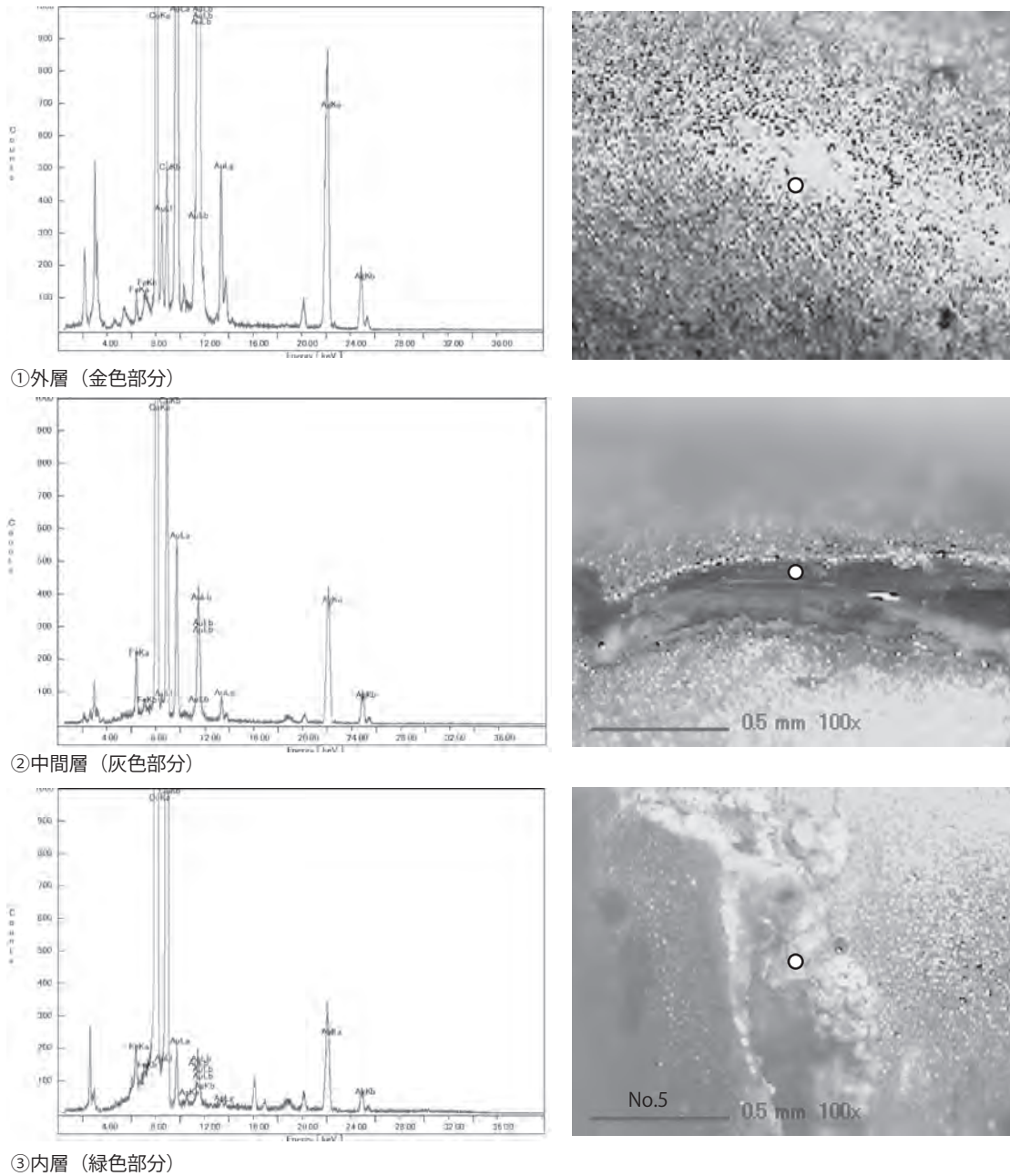


図3 堀切6号横穴墓出土耳環 E2 の蛍光 X 線スペクトル

められた。この部分について分析した結果、銀に加えて金が顕著に検出された（図 4-②）。さらに、水銀も検出されたことから、本来は銀製ではなく、銀製の芯材にアマルガム鍍金が施されていた可能性が示唆された。一方、径の細い耳環 2 については、金の痕跡は認められなかった。

（3）堀切 10 号横穴墓出土鈎帯金具

鈎帯金具 1～5 については表金具・裏金具それぞれ 1 箇所について表面の腐蝕生成物を除去して半定量分析を実施した。鈎について測定をおこなったが、遺物の形状に与える影響を考慮して腐蝕生成物の除去はおこなわなかった。また、鈎帯金具 6 についても微小破片のため、腐蝕生成物の除去はおこなわず、比較的腐蝕の少ない破断面測定を実施した。なお、参考まで

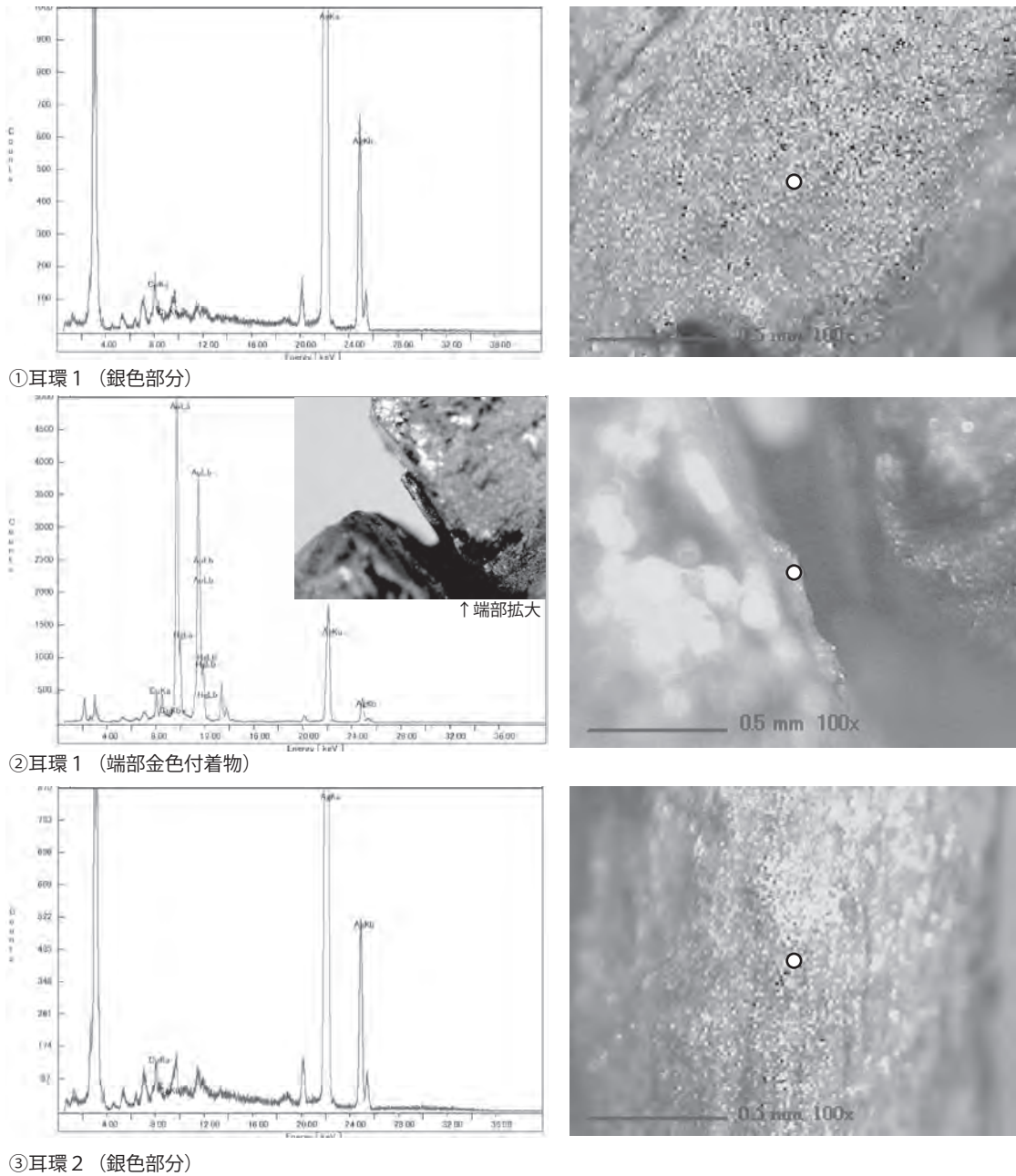


図4 堀切9号墳出土耳環の蛍光X線スペクトル

に腐蝕面における半定量値も併せて示した(表1)。

銜帯金具2～5は分析の結果、いずれも主成分の銅に加えてヒ素を1%以上含有し(2.1～9.5%)、かつ錫の含有量が1%未満という特徴を持つ「銅—ヒ素系」の合金であった。また、いずれも2.4～18.4%の鉛を含むとともに、0.1%未満の微量成分として銀、錫、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)を含む。

個別にみると、銜帯金具1(鉸具)は一枚の合金板を折り曲げて製作されており、表裏面で成分が近似している。鉸部分は腐蝕の影響が大きいですが、概ね同種の合金でできていると推察される。銜帯金具2(丸軛)は表金具と裏金具でヒ素およびアンチモンの含有量に差が認められる。すなわち、表金具に比べて裏金具はヒ素が少なくアンチモンが多い。表金具と裏金具で

表1 堀切10号横穴墓出土鍔帯金具の蛍光X線分析結果

資料名	分析 point	分析箇所	腐蝕生成物 除去(研磨)	重量百分率 (wt.%)							
				Fe	Cu	As	Pb	Bi	Ag	Sn	Sb
1	1	表金具	○	0.1	85.4	4.2	7.8	0.6	0.3	0.9	0.6
	2	裏金具	○	0.2	85.4	5.0	7.1	0.4	0.4	1.0	0.6
			×	0.1	83.6	5.0	9.0	0.6	0.3	0.8	0.6
3	鍔(裏面)	×	0.1	94.0	1.9	2.8	0.1	0.3	0.4	0.4	
2	1	表金具	○	0.2	84.2	8.4	5.2	0.5	0.3	0.9	0.4
	2	裏金具	○	0.1	89.1	2.4	4.4	0.4	0.2	0.6	2.8
			×	0.2	73.5	6.5	14.8	0.7	0.3	0.7	3.4
3	鍔(裏面)	×	0.4	75.6	7.1	12.4	0.5	0.4	0.9	2.6	
3	1	表金具	○	0.1	87.9	6.2	4.1	0.3	0.3	0.6	0.5
	2	裏金具	○	0.1	89.7	6.0	2.4	0.2	0.3	0.9	0.5
			×	0.1	89.7	5.7	2.8	0.3	0.3	0.7	0.3
3	鍔(裏面)	×	0.3	83.4	10.1	4.2	0.3	0.3	0.8	0.5	
4	1	表金具	○	0.3	77.0	2.4	18.4	0.4	0.3	0.5	0.8
	2	裏金具	○	0.1	77.4	5.8	14.7	0.4	0.3	0.6	0.8
			×	0.2	78.8	6.4	13.1	0.3	0.3	0.4	0.4
3	鍔(裏面)	×	0.1	67.0	4.2	26.5	0.7	0.4	0.5	0.5	
5	1	表金具	○	0.1	85.0	2.1	8.3	0.6	0.3	0.4	3.2
			×	0.2	53.2	9.3	28.2	2.4	0.7	0.7	5.4
	2	裏金具	○	0.1	82.6	9.5	5.6	0.4	0.3	0.7	0.8
×			0.1	74.7	9.5	12.3	0.4	1.9	0.5	0.5	
3	鍔(裏面)	×	0.2	35.6	14.1	40.0	3.7	1.4	1.3	3.8	
6	断面	-	×	0.1	91.8	3.0	2.8	0.4	0.3	0.5	1.1

○：腐蝕生成物の分析値(参考値)

異なる素材が使用されている可能性がある。鍔帯金具3(巡方)は表金具よりも裏金具の方が鉛が少ないが、偏析などの可能性を考慮すると表金具と裏金具の素材に有意な差異は認められない。鍔帯金具4(巡方)は鉛を多く含む点でやや特殊である。具体的には、表金具で14.7%、裏金具で18.4%の鉛を含有する。表金具と裏金具ではヒ素の量にやや差異があるものの、概ね同種の合金であると推察される。鍔帯金具5(鉞尾)は表金具と裏金具でヒ素とアンチモンの量に差異が認められる。すなわち、表金具は裏金具に比べてヒ素が少なく、アンチモンが多い。このような材質的特徴は鍔帯金具2の裏金具と表金具にそれぞれ類似するが、鍔帯金具5の表金具と裏金具の材質は鍔帯金具2と逆転している。鍔帯金具6(丸柄裏金具?)については、微細破片のため表面の腐蝕生成物の除去はおこなわなかった。そのため、直接的な比較はできないが、鍔帯金具1・2の表金具、3・5の裏金具と類似する組成である可能性が高い。一方、形態的な類似性が想定されている鍔帯金具4は鉛の含有量が少ない点で異なる材質である可能性が高い。

(4) 堀切9号墳出土ガラス小玉

ガラス小玉の蛍光X線分析結果を表2に示す。分析の結果、ガラス小玉1のみK₂Oを13.7%含有することから融剤としてカリウム(K)を用いたカリガラスであった。一方、ガラス小玉2~5はNa₂Oを13.7~15.6%含有しており、ナトリウム(Na)を融剤とするソーダガラスであることがわかった。

既往の研究成果から、日本列島で出土するカリガラスは、CaOとAl₂O₃の含有量から二種類(Group PIおよびGroup PII)に大別される(Oga and Tamura 2013)。ガラス小玉1のカリガラスについて既往の分類との対応関係を検討した結果、Group PIに帰属すると判断され

表2 堀切9号墳出土ガラス小玉の蛍光X線分析結果

番号	製作技法	色調	透明度	分析結果				重量濃度 (%)																	
				大別	細分	Group	着色材	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	ZnO	PbO	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂
								Co(Mn)	2.2	1.1	3.2	75.4	0.1	13.7	1.4	0.13	0.02	1.18	1.28	0.04	0.02	0.01	0.03	0.04	0.04
1	引き伸ばし	紺色	透明	カリ	中アルミナ	PI	Co(Mn)	2.2	1.1	3.2	75.4	0.1	13.7	1.4	0.13	0.02	1.18	1.28	0.04	0.02	0.01	0.03	0.04	0.04	0.07
2	引き伸ばし	紺色	透明	ソーダ	植物灰	SIIB	Co	15.0	2.9	2.8	67.5	0.1	2.9	6.3	0.14	0.02	0.25	1.43	0.05	0.14	0.02	0.11	0.02	0.08	0.12
3	引き伸ばし	紺色	透明	ソーダ	植物灰	SIIB	Co	15.6	2.3	2.6	68.5	0.1	2.2	5.9	0.18	0.02	0.27	1.55	0.08	0.18	0.02	0.20	0.02	0.09	0.14
4	引き伸ばし	紺色	透明	ソーダ	植物灰	SIIB	Co	13.7	2.9	3.5	67.2	0.2	2.5	7.2	0.21	0.02	0.22	1.85	0.06	0.16	0.02	0.13	0.02	0.10	0.12
5	引き伸ばし	紺色	透明	ソーダ	植物灰	SIIB	Co	14.9	2.9	2.8	68.0	0.1	2.6	6.5	0.13	0.02	0.24	1.25	0.04	0.10	0.02	0.08	0.02	0.09	0.12

た(図5)。また、CoOを0.04%含有しており、コバルトイオンが主要な着色成分である。さらに、コバルト原料の特徴として、不純物と考えられるMnOを1.18%含有する一方で、CuOおよびPbOの含有量がきわめて少ない(0.1%未満)。上述の研究成果によればGroup PIはMnOの多いコバルトで着色された紺色カリガラス小玉に、Group PIIは銅着色の淡青色カリガラス小玉に対応することが明らかとなっている。以上の特徴から、ガラス小玉1は典型的なGroup PIに相当するといえる。

ソーダガラスと判断されたガラス小玉2~5についても、既知の5グループ(Group SI~SV)(Oga and Tamura 2013)への帰属を検討した。その結果、すべて植物灰タイプのソーダガラス(Group SIIB)に相当するものであった。Group SIIBは、MgO-K₂Oのグラフ上でMgOとK₂Oがともに1.5%よりも多く、かつ、Al₂O₃が少なく(<5%)、CaOが多い(>5%)特徴を有する(図6)。さらに、日本列島で流通した植物灰タイプのソーダガラス(Group SIIB)は、流通時期や製作技法などの違いによって、Group SIIB A~Cに分かれる。ガラス小玉2~5の植物灰タイプのソーダガラス小玉は、いずれもGroup SIIBに相当する。Group SIIBは、Group SIIB AやGroup SIIB Cに比べてMgOやK₂Oの含有量の変異が大きく、両者の含有量は少ないものでは1.5%程度の範囲まで連続的に分散する。これに対して、Group SIIB AやGroup SIIB CではMgOやK₂Oの含有量が3.0%以下となるものはほとんどない。Group SIIBは典型的な植物灰ガラスにMgOやK₂Oの含有量が少ない種類のガラスが混合された可

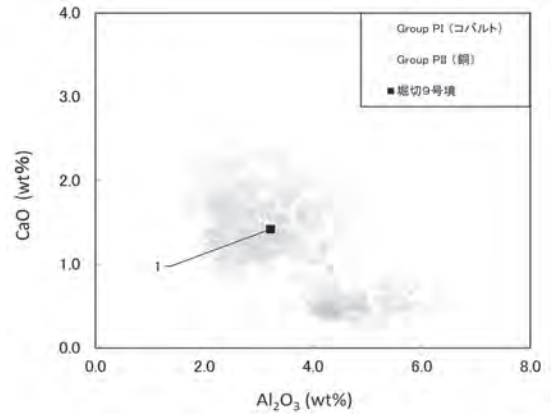


図5 カリガラスの細分

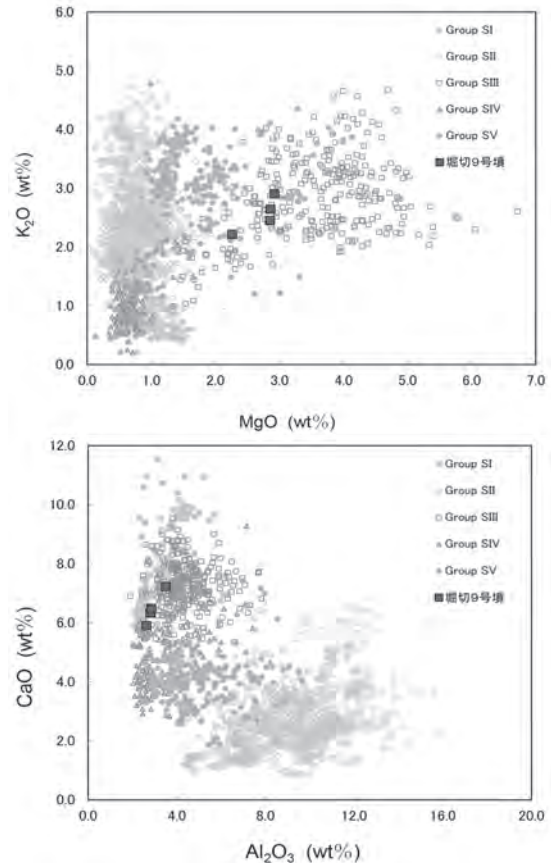


図6 ソーダガラスの細分(上:K₂O vs. MgO、下:CaO vs. Al₂O₃)

能性を想定している。また、Group SIIIB については、コバルト着色の紺色透明を呈するものにほぼ限定されるという特徴もある。典型的な Group SIIIB のガラス小玉に用いられたコバルト原料は、上述の Group PI のカリガラスとは異なり、MnO 含有量が少なく、CuO および PbO を微量 (> 0.1%) に含むという特徴がある。ガラス小玉 2～5 のソーダガラスについてもこの特徴を有している。製作技法についても Group SIIIB は引き伸ばし法で製作されたガラス小玉が圧倒的であり、なかでも直径が 6 mm を超えるような大型品に特徴的に表れることから、ガラス小玉 2～5 は典型的な Group SIIIB であるといえる。

時期的には、Group PI のカリガラスは古墳時代中期前半にも流通が確認されるが、Group SIIIB のソーダガラスは TK208 型式期に初めて出現する。すなわち、ガラス玉の様相については、大賀克彦 (2020) の区分に従うと様相 9 に該当し、上限は TK208 型式期といえる。

4. おわりに

最後に今回の材質調査の結果を要約し、まとめに代えたい。

- ・堀切 6 号横穴墓出土耳環 2 点についてはいずれもわずかにヒ素を含む銅製中実の芯材に、金箔を被せた銀板を張った可能性が高い。
- ・堀切 9 号墳出土耳環 2 点についてはいずれもわずかに銅を伴うが、ほぼ純銀製で、耳環 1 については銀製の芯材にアマルガム鍍金が施されていた可能性が示唆された。
- ・堀切 10 号横穴墓出土鍔帯金具についてはいずれも主成分の銅に加えてヒ素を 1% 以上含有し (2.1～9.5%)、かつ錫の含有量が 1% 未満という特徴を持つ「銅—ヒ素系」の合金であった。金属組成にいくつかのパターンがあり、すべての金具が同じ素材でつくられていたわけではないことが明らかとなった。
- ・堀切 9 号墳出土ガラス小玉についてはいずれも引き伸ばし法によるもので、1 点がカリガラス (Group PI)、5 点が植物灰タイプのソーダガラス (Group SIIIB) であることがわかった。植物灰タイプのソーダガラス (Group SIIIB) は TK208 型式期以降に流入したガラス玉であり、堀切 9 号墳出土ガラス小玉は、大賀の様相 9 に相当する。

参考文献

- 大賀克彦 2020「ガラスの材質分類と時期区分」『いにしへの河をのぼる 古川登さん退職記念献呈考古学文集』
『いにしへの河をのぼる』制作委員会
- 高橋美久二 1969「堀切横穴群発掘調査概報」『埋蔵文化財発掘調査概報』京都府教育委員会
田辺町教育委員会 1989『京都府田辺町 堀切古墳群調査報告書』
- Oga, K., Tamura, T. 2013 Ancient Japan and the Indian Ocean Interaction Sphere: Chemical Compositions, Chronologies, Provenances and Trade Routes of Imported Glass Beads in Yayoi-Kofun Period (3rd Century BCE-7th Century CE). *Journal of Indian Ocean Archaeology*, 9. pp.35-65.

編集後記

フィールド集報は、刊行当初より Adobe 社の InDesign を利用して組版作業を手作りでおこなっている。InDesign の取り扱いは、歴史学科文化遺産学コースのうち、考古・建築・地理の実習メニューに含まれ、本書の一部については、そうした実習のなかで学生が組んだものとなっている。

今年度のフィールド調査においても、各地で多くの方からのご理解とご協力を賜った。ここに改めてお礼申し上げる。歴史や文化遺産にかかる調査は一人では決して成しえないということを、今後も常に意識するように努めたい。(う)

京都府立大学文学部歴史学科

フィールド調査集報 第9号

編集・発行 京都府立大学文学部歴史学科

〒606-8522 京都市左京区下鴨半木町 1-5

発行日 2023年3月30日

印刷 株式会社 北斗プリント社

〒606-8540 京都市左京区下鴨高木町 38-2
