

國學院大學學術情報リポジトリ

A study of the beads-production-related artifacts and obsidian stones of the Miho Shrine collection, employing X-ray Fluorescence Analysis to establish the composition and origin

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2023-02-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 柴崎, 晶子 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.57529/00002009

美保神社所蔵の玉作関係遺物と 黒曜石の蛍光X線分析について

柴崎 晶子

要旨

美保神社所蔵の玉作関係遺物と黒曜石について蛍光X線分析を行ない、含有元素成分から岩石学的特徴に基づいて石材の同定と原産地の推測を行なった。その方法として原産地の判明している石材（花仙山産碧玉、島根半島産緑色凝灰岩、隠岐産黒曜石）を基準的な資料として用い、美保神社所蔵資料と照合した。その結果、美保神社所蔵玉作関係遺物は碧玉であることがわかった。原産地について碧玉は花仙山産、黒曜石は隠岐産であると推測されるが、他の原産地の石材との照合を行っていないため、断定はできなかった。

キーワード

玉作関係遺物、黒曜石、蛍光X線分析、石材分析、産地推定

1. はじめに

美保神社所蔵の玉作関係遺物8点と黒曜石4点の計12点について元素・成分から石材と産地を推定するために蛍光X線分析による非破壊元素定性分析・定量分析を行なった。

蛍光X線分析は非破壊で資料の含有元素成分を知ることができる方法として、文化財資料の調査に汎用されている手法のひとつである。資料（試料）にX線を照射して得られる2次X線（蛍光X線）の強度と種類によってその資料がどのような元素成分を含有しているかを知ることが可能である。

今回、蛍光X線分析によって玉作関係遺物と黒曜石の岩石学的特徴から石材の同定を行ない、原産地推定を試みた。石材の原産地推定は多くの碩学によって行なわれているが、筆者は原産地の判明している原石石材の定性・定量分析を蛍光X線分析によって行ない、今回の分析における基準的な資料（以下、基準資料）とし、美保神社所蔵資料の分析結果と照合することによって石材の同定と産地の推定を行なった。

2. 使用機器・測定条件と基準資料の設定

(1) 使用機器・測定条件

今回の蛍光X線分析では、まず基準資料の設定を行なった。

基準資料をはじめ、全ての資料の分析には島根県

古代文化センター管理・設置の「エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製SEA1200VX卓上型ケイ光X線分析計」を使用した。

軽元素と重元素⁽¹⁾を検出するため、測定条件を変えて測定した。

測定条件は以下の通りである。

【測定条件1】軽元素の検出

測定時間100秒（うち測定可能な有効時間は69～72秒）

コリメータ（分析範囲）：直径8.0mm

励起電圧：15Kv 管電流：20～323 μ A

1次フィルター：off 測定雰囲気：真空

ピーキングタイム：8.0usec.

【測定条件2】重元素の検出

測定時間100秒（うち測定可能な有効時間は60～88秒）

コリメータ（分析範囲）：直径8.0mm

励起電圧：50Kv 管電流：326～1000 μ A

1次フィルター：Pb 測定雰囲気：真空

ピーキングタイム：8.0usec.

なお、管電流は電圧に応じて最適の電流となるように自動設定とした。

定量分析はバルクFP法⁽²⁾によって行ない、酸化物の合計が100wt%となるようにした。（定量条件はバルクFP法による酸化物試料の定量分析法）

(2) 基準資料の設定

玉作関係遺物に関しては、弥生時代から古墳時代にかけての玉生産に碧玉や緑色凝灰岩が原材料として使われたことを鑑み、基準資料として島根県松江市玉湯町の花仙山の碧玉と島根県松江市島根町野波(島根半島)の緑色凝灰岩を使用した。

基準資料の測定は、同一個体内で10箇所(箇)の測定点を設け、同一条件で行ない、定量値はその平均値を使用した。その際に参照したデータは蛍光X線の強度(cps)と酸化物計算して得られた定量計算の結果(定量値)を使用した。蛍光X線分析において定量値は測定誤差が大きい為、このような方法をとった。また、本来ならば、資料表面を研磨した平滑な面にX線を照射することで精緻なデータを得ることができるが、今回は資料の性質上、研磨せず、すべての資料においてできるだけ平滑な面に複数の測定点を設けてX線を照射することによって、分析値を得た。

碧玉原石と緑色凝灰岩の代表的なスペクトルデータは図1と図2に示す。

その結果、花仙山産碧玉はSiが非常に大きいスペクトルピーク(以下、ピーク)を示し、SiO₂定量値も89wt%を占めていることから主成分元素の一つであるといえる。碧玉は、主成分である珪酸(SiO₂)を含んだ熱水が安山岩中で変化してできたものであるから、このような値を示すことはごく自然であるといえる。また、そのほかにAl₂O₃を8wt%、K₂Oを2wt%、FeOを0.8wt%含んでいる。

一方、緑色凝灰岩はSiのピークやSiO₂の定量値は碧玉に比べると小さく、SiO₂が51.5wt%、Al₂O₃が15.8wt%、K₂Oが1.7wt%、FeOが24.4wt%でありAlやFeのピークやAl₂O₃やFeOの定量値が碧玉と比べると大きい。したがって、碧玉と緑色凝灰岩の岩石成分は蛍光X線分析において違いが見られ、判別可能であるといえる。

黒曜石は基準資料として島根県隠岐郡隠岐の島町久見の黒曜石を使用した。蛍光X線スペクトルピークを図3に示す。SiとAlのピークが高く、SiO₂を79.1wt%、Al₂O₃を15wt%、K₂Oを3.7wt%、FeOを1.4wt%含む。

3. 玉作関係遺物の測定結果

分析を行なった玉作関係遺物は、No.1～No.8の8点である。これらのスペクトルデータと定量計算の結果は図4のとおりである。結果として、基準資料とした花仙山産碧玉と同様に、Siのピークが大きく、次いでAl、K、Feの小さいピークが見受けられた。SiO₂の定量値は86～89wt%、Al₂O₃が8.8～12.2wt%、K₂Oが0.6～1.1wt%、FeOが0.5～1wt%で基準資料とはほぼ同じような様相を呈した。したがって、緑色凝灰岩とは異なる様相であったため、No.1～8の石材は碧玉であると判断した。

その原産地としては、今回の分析における基準資料が花仙山産碧玉のみであり、No.1～8の碧玉のピークの様相も花仙山産碧玉とよく似ており、定量値もほぼ同じような数値を示した為、花仙山産碧玉である可能性が高い。しかし、碧玉の産地は花仙山以外にもあり、他の産地の碧玉原石との対比を行っていないため、これらの碧玉が花仙山産であるとの断定はできない。

4. 黒曜石の測定結果

黒曜石はNo.9～12の4点である。これらのスペクトルデータと定量計算の結果は図5のとおりである。No.10、11、12は基準資料のピークとほぼ一致し、定量値もSiO₂が78.7～79.3wt%、Al₂O₃が15wt%、K₂Oが3.7～4wt%、FeOが1.4wt%を示していることから石材は黒曜石で、産地は隠岐・久見産のものであると推測する。No.9に関しては、基準的な資料と若干、異なる様相を示し、蛍光X線分析の結果からは石材、産地とも不明であるといわざるを得ない。

黒曜石の原産地として隠岐にはほかに津井、加茂があり、また、全国各地に黒曜石の原産地は存在する。今回は隠岐・久見の黒曜石原石のみを基準資料とし、照合を行なったため、久見のものと推測したが、ほかの産地の資料を調べていないため、断定はできない。

謝辞 貴重な資料の分析調査の機会を与えてくださった國學院大學の加藤里美氏、古代文化センター柳浦俊一氏、また、機器の使用に際して古代文化センター増田浩太氏には多大なる便宜をありがとうございました。記して深く感謝申し上げます。

注

- (1) 軽元素は原子番号24番以下の元素を指し、今回の分析ではSi、Al、K、Tiなどが該当する。重元素は原子番号25番以上の元素を指し、今回の分析ではMn、Fe、Zr、Pdなどが該当する。軽元素は15Kv以下の電圧でX線を照射しないと、蛍光X線の散乱が起こり、検出不可能となるため、測定条件を変えた。
- (2) バルクFP法…試料の組成（含有元素と含有量）から物理定数（ファンダメンタルパラメータ；FP）を用いて蛍光X線強度（cps）を求める定量計算方法。バルクとは、蛍光X線の分析深さより十分厚い試料（無限厚試料）のことで、試料の組成のみで定量計算が可

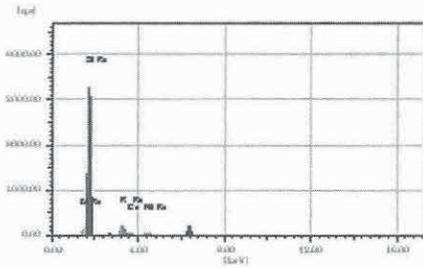
能である。今回の分析では定量値は酸化物の形態で計算した。

参考文献

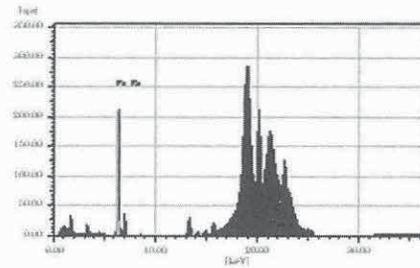
- 中井泉編・日本分析学会X線分析研究懇談会監修 2005
『蛍光X線分析の実際』朝倉書店
- 高根県立古代出雲歴史博物館企画展展示解説図録 2009
『輝く出雲ブランド 古代出雲の玉作り』
- 三浦清・渡辺貞幸 1989 「高根県玉湯町花仙山産碧玉の性質－遺跡から出土する碧玉の産地同定をめぐって」『高根大学教育学部紀要（人文・社会科学）』第22巻-2号

【図1】 島根県松江市花仙山産碧玉基準資料スペクトルデータと定量計算結果

【条件1】



【条件2】

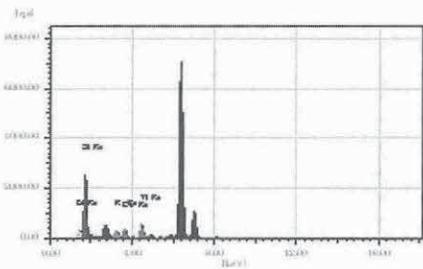


《定量計算結果》

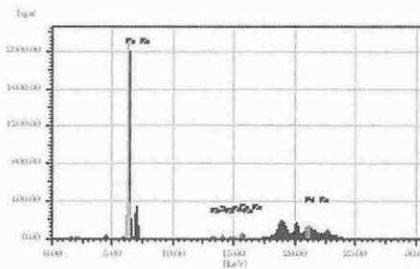
Al ₂ O ₃	8.00 (± 0.04) (wt%)	6178.521 (± 19.242) (cps)
SiO ₂	89.02 (± 0.07) (wt%)	97079.317 (± 74.383) (cps)
K ₂ O	1.98 (± 0.01) (wt%)	6468.640 (± 20.623) (cps)
CaO	0.06 (± 0.00) (wt%)	832.159 (± 9.515) (cps)
TiO ₂	0.14 (± 0.00) (wt%)	538.507 (± 7.648) (cps)
FeO	0.80 (± 0.00) (wt%)	1939.286 (± 9.706) (cps)

【図2】 島根県松江市島根町野波産緑色凝灰岩基準資料のスペクトルデータと定量計算結果

【条件1】



【条件2】

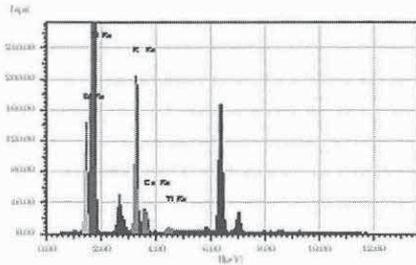


《定量計算結果》

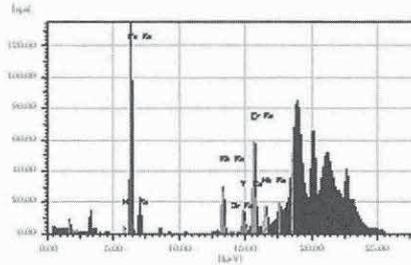
Al ₂ O ₃	15.83 (± 0.08) (wt%)	3093.227 (± 14.042) (cps)
SiO ₂	51.51 (± 0.09) (wt%)	18948.798 (± 33.526) (cps)
K ₂ O	1.66 (± 0.01) (wt%)	2391.049 (± 13.022) (cps)
CaO	1.64 (± 0.01) (wt%)	2677.503 (± 13.675) (cps)
TiO ₂	2.93 (± 0.01) (wt%)	4572.658 (± 17.396) (cps)
FeO	24.42 (± 0.04) (wt%)	19412.476 (± 30.769) (cps)
Rb ₂ O	0.02 (± 0.00) (wt%)	141.809 (± 3.069) (cps)
SrO	0.04 (± 0.00) (wt%)	317.100 (± 4.215) (cps)
Y ₂ O ₃	0.01 (± 0.00) (wt%)	104.469 (± 2.971) (cps)
ZrO ₂	0.07 (± 0.00) (wt%)	683.082 (± 6.334) (cps)
PdO	1.88 (± 0.01) (wt%)	2693.709 (± 11.972) (cps)

【図3】 島根県隠岐の島町久見産黒曜石基準資料のスペクトルデータと定量計算結果

【条件1】



【条件2】



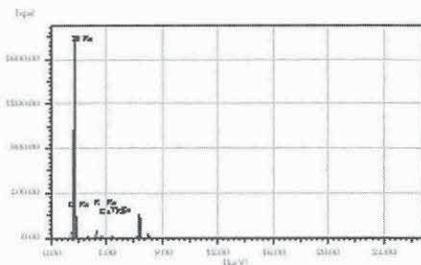
《定量計算結果》

Al ₂ O ₃	15.06 (± 0.13) (wt%)	765.248 (± 6.651) (cps)
SiO ₂	79.14 (± 0.21) (wt%)	8117.470 (± 21.286) (cps)
K ₂ O	3.70 (± 0.02) (wt%)	1217.425 (± 8.361) (cps)
CaO	0.43 (± 0.01) (wt%)	259.331 (± 4.071) (cps)
TiO ₂	0.13 (± 0.01) (wt%)	49.418 (± 2.277) (cps)
MnO	0.05 (± 0.00) (wt%)	24.548 (± 1.511) (cps)
FeO	1.42 (± 0.01) (wt%)	1079.871 (± 8.404) (cps)
Rb ₂ O	0.02 (± 0.00) (wt%)	331.271 (± 4.719) (cps)
SrO	0.00 (± 0.00) (wt%)	0.988 (± 1.082) (cps)
Y ₂ O ₃	0.00 (± 0.00) (wt%)	135.744 (± 3.370) (cps)
ZrO ₂	0.04 (± 0.00) (wt%)	656.460 (± 6.874) (cps)
Nb ₂ O ₅	0.01 (± 0.00) (wt%)	154.150 (± 4.193) (cps)

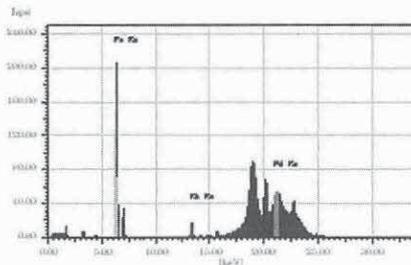
【図4】 美保神社所蔵玉作関係遺物のスペクトルデータと定量計算結果

【No.1】

【条件1】



【条件2】

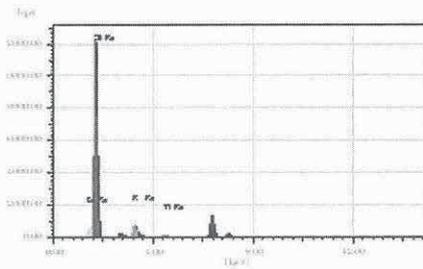


《定量計算結果》

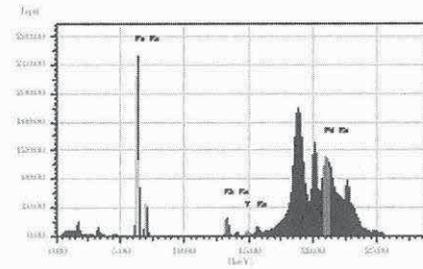
Al ₂ O ₃	8.86 (± 0.13) (wt%)	299.239 (± 4.251) (cps)
SiO ₂	89.42 (± 0.22) (wt%)	9396.219 (± 22.829) (cps)
K ₂ O	0.68 (± 0.01) (wt%)	436.929 (± 5.089) (cps)
CaO	0.04 (± 0.00) (wt%)	71.392 (± 2.409) (cps)
TiO ₂	0.06 (± 0.00) (wt%)	50.525 (± 2.188) (cps)
FeO	0.82 (± 0.01) (wt%)	1622.995 (± 10.349) (cps)
Rb ₂ O	0.00 (± 0.00) (wt%)	183.255 (± 3.587) (cps)
PdO	0.12 (± 0.00) (wt%)	1113.891 (± 8.965) (cps)

【No.2】

【条件1】



【条件2】

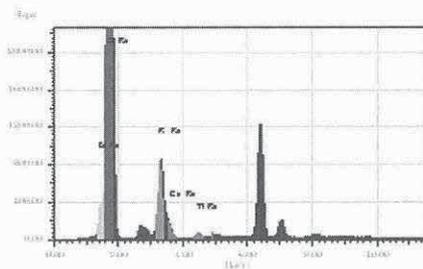


《定量計算結果》

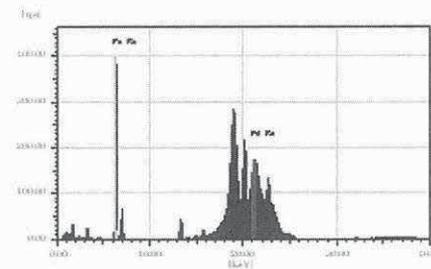
Al ₂ O ₃	10.77 (± 0.06) (wt%)	5828.253 (± 18.773) (cps)
SiO ₂	87.35 (± 0.07) (wt%)	90458.929 (± 72.050) (cps)
K ₂ O	1.00 (± 0.00) (wt%)	6445.399 (± 20.558) (cps)
TiO ₂	0.06 (± 0.00) (wt%)	545.638 (± 7.829) (cps)
FeO	0.67 (± 0.00) (wt%)	2341.328 (± 10.350) (cps)
Rb ₂ O	0.00 (± 0.00) (wt%)	299.943 (± 3.863) (cps)
Y ₂ O ₃	0.00 (± 0.00) (wt%)	54.945 (± 2.305) (cps)
PdO	0.14 (± 0.00) (wt%)	2452.681 (± 11.022) (cps)

【No.3】

【条件1】



【条件2】

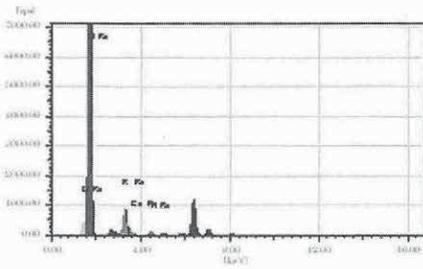


《定量計算結果》

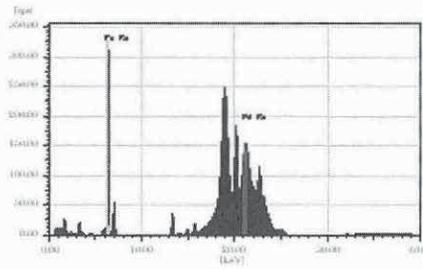
Al ₂ O ₃	10.60 (± 0.06) (wt%)	5910.359 (± 18.860) (cps)
SiO ₂	87.54 (± 0.07) (wt%)	92739.056 (± 72.705) (cps)
K ₂ O	1.11 (± 0.00) (wt%)	7279.046 (± 21.616) (cps)
CaO	0.02 (± 0.00) (wt%)	871.188 (± 9.548) (cps)
TiO ₂	0.05 (± 0.00) (wt%)	402.637 (± 7.010) (cps)
FeO	0.57 (± 0.00) (wt%)	3735.537 (± 13.478) (cps)
PdO	0.12 (± 0.00) (wt%)	3769.641 (± 14.030) (cps)

【No.4】

【条件1】



【条件2】

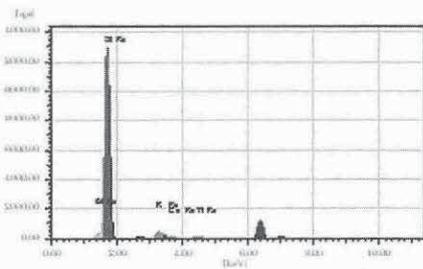


《定量計算結果》

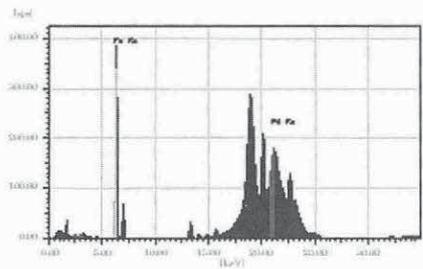
Al ₂ O ₃	9.92 (± 0.05) (wt%)	5620.430 (± 18.402) (cps)
SiO ₂	88.18 (± 0.07) (wt%)	92483.491 (± 72.687) (cps)
K ₂ O	1.13 (± 0.00) (wt%)	7327.937 (± 21.698) (cps)
CaO	0.02 (± 0.00) (wt%)	889.478 (± 9.638) (cps)
TiO ₂	0.06 (± 0.00) (wt%)	509.583 (± 7.507) (cps)
FeO	0.56 (± 0.00) (wt%)	3024.323 (± 11.967) (cps)
PdO	0.12 (± 0.00) (wt%)	3348.985 (± 13.090) (cps)

【No.5】

【条件1】



【条件2】

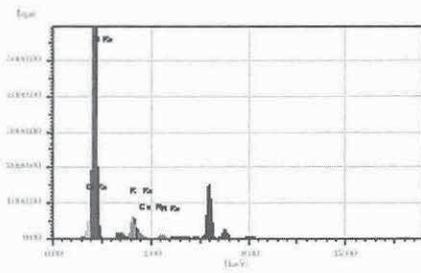


《定量計算結果》

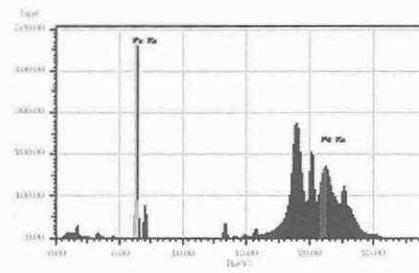
Al ₂ O ₃	8.83 (± 0.05) (wt%)	5422.356 (± 18.111) (cps)
SiO ₂	89.84 (± 0.07) (wt%)	97402.549 (± 74.658) (cps)
K ₂ O	0.55 (± 0.00) (wt%)	3684.156 (± 16.320) (cps)
CaO	0.02 (± 0.00) (wt%)	525.896 (± 8.629) (cps)
TiO ₂	0.05 (± 0.00) (wt%)	442.283 (± 7.289) (cps)
FeO	0.58 (± 0.00) (wt%)	3558.321 (± 13.147) (cps)
PdO	0.12 (± 0.00) (wt%)	3817.069 (± 14.178) (cps)

【No. 6】

【条件 1】



【条件 2】

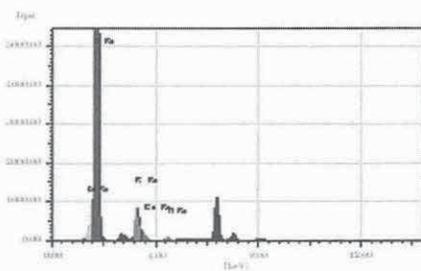


《定量計算結果》

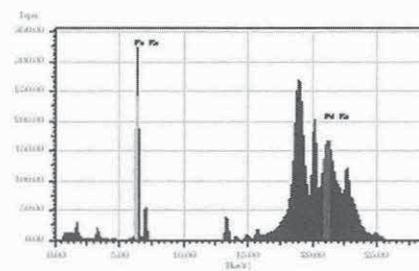
Al ₂ O ₃	12.15 (± 0.06) (wt%)	6450.405 (± 19.664) (cps)
SiO ₂	86.19 (± 0.07) (wt%)	91486.205 (± 72.344) (cps)
K ₂ O	0.74 (± 0.00) (wt%)	4977.914 (± 18.394) (cps)
CaO	0.02 (± 0.00) (wt%)	652.995 (± 8.928) (cps)
TiO ₂	0.06 (± 0.00) (wt%)	543.902 (± 7.661) (cps)
FeO	0.71 (± 0.00) (wt%)	4254.985 (± 14.327) (cps)
PdO	0.12 (± 0.00) (wt%)	3705.466 (± 13.916) (cps)

【No. 7】

【条件 1】



【条件 2】

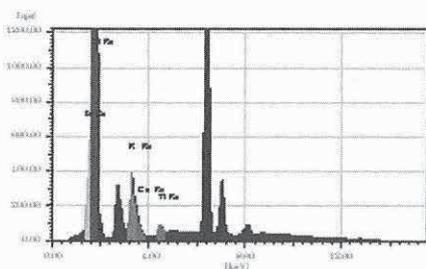


《定量計算結果》

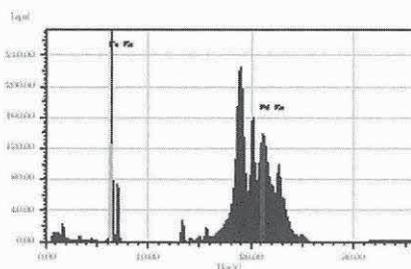
Al ₂ O ₃	10.04 (± 0.05) (wt%)	5761.181 (± 18.627) (cps)
SiO ₂	88.19 (± 0.07) (wt%)	94074.676 (± 73.300) (cps)
K ₂ O	1.05 (± 0.00) (wt%)	6942.165 (± 21.212) (cps)
CaO	0.03 (± 0.00) (wt%)	913.891 (± 9.736) (cps)
TiO ₂	0.05 (± 0.00) (wt%)	416.536 (± 7.151) (cps)
FeO	0.52 (± 0.00) (wt%)	3034.244 (± 12.073) (cps)
PdO	0.12 (± 0.00) (wt%)	3600.648 (± 13.652) (cps)

【No.8】

【条件1】



【条件2】



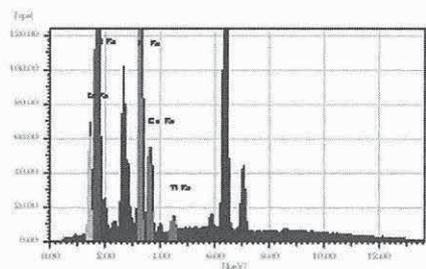
《定量計算結果》

Al ₂ O ₃	9.65 (± 0.06) (wt%)	4985.267 (± 17.361) (cps)
SiO ₂	88.51 (± 0.07) (wt%)	84167.297 (± 69.306) (cps)
K ₂ O	0.55 (± 0.00) (wt%)	3232.338 (± 15.086) (cps)
CaO	0.05 (± 0.00) (wt%)	679.660 (± 8.471) (cps)
TiO ₂	0.10 (± 0.00) (wt%)	793.071 (± 8.163) (cps)
FeO	0.99 (± 0.00) (wt%)	4092.694 (± 13.841) (cps)
PdO	0.15 (± 0.00) (wt%)	3069.248 (± 12.446) (cps)

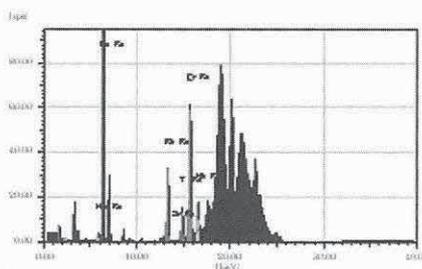
【図5】美保神社所蔵黒曜石の蛍光X線スペクトルデータと定量計算結果

【No.9】

【条件1】



【条件2】

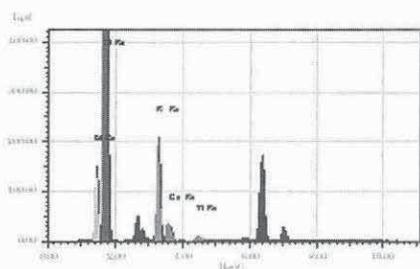


《定量計算結果》

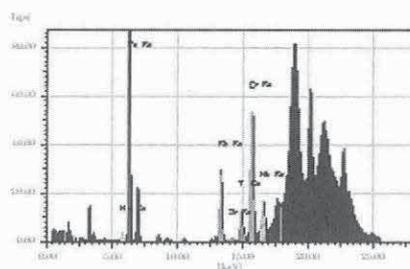
Al ₂ O ₃	11.32 (± 0.15) (wt%)	377.241 (± 4.756) (cps)
SiO ₂	73.95 (± 0.25) (wt%)	5117.070 (± 16.920) (cps)
K ₂ O	7.84 (± 0.04) (wt%)	1719.562 (± 9.876) (cps)
CaO	1.46 (± 0.02) (wt%)	468.646 (± 5.290) (cps)
TiO ₂	0.48 (± 0.01) (wt%)	110.676 (± 2.871) (cps)
MnO	0.17 (± 0.01) (wt%)	29.725 (± 1.632) (cps)
FeO	4.56 (± 0.03) (wt%)	1348.013 (± 9.351) (cps)
Rb ₂ O	0.06 (± 0.00) (wt%)	356.941 (± 4.884) (cps)
SrO	0.00 (± 0.00) (wt%)	0.578 (± 1.076) (cps)
Y ₂ O ₃	0.01 (± 0.00) (wt%)	146.827 (± 3.443) (cps)
ZrO ₂	0.12 (± 0.00) (wt%)	694.283 (± 6.989) (cps)
Nb ₂ O ₅	0.03 (± 0.00) (wt%)	165.305 (± 4.175) (cps)

【No.10】

【条件1】



【条件2】

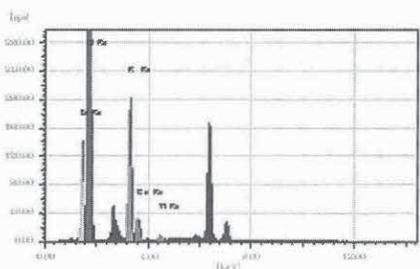


《定量計算結果》

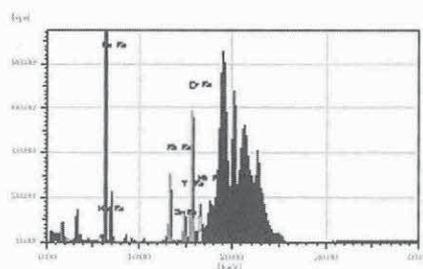
Al ₂ O ₃	15.22 (± 0.13) (wt%)	798.956 (± 6.834) (cps)
SiO ₂	78.93 (± 0.21) (wt%)	8353.095 (± 21.719) (cps)
K ₂ O	3.73 (± 0.02) (wt%)	1271.161 (± 8.589) (cps)
CaO	0.42 (± 0.01) (wt%)	266.658 (± 4.145) (cps)
TiO ₂	0.14 (± 0.01) (wt%)	54.461 (± 2.380) (cps)
MnO	0.05 (± 0.00) (wt%)	21.997 (± 1.439) (cps)
FeO	1.44 (± 0.01) (wt%)	1045.074 (± 8.206) (cps)
Rb ₂ O	0.02 (± 0.00) (wt%)	310.553 (± 4.543) (cps)
SrO	0.00 (± 0.00) (wt%)	0.388 (± 1.075) (cps)
Y ₂ O ₃	0.00 (± 0.00) (wt%)	129.361 (± 3.268) (cps)
ZrO ₂	0.04 (± 0.00) (wt%)	616.652 (± 6.614) (cps)
Nb ₂ O ₅	0.01 (± 0.00) (wt%)	145.555 (± 4.052) (cps)

【No.11】

【条件1】



【条件2】

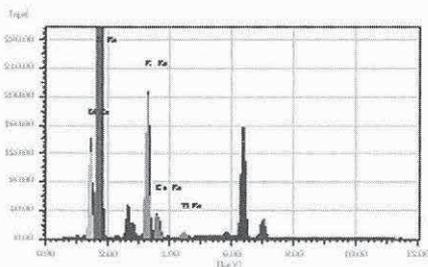


《定量計算結果》

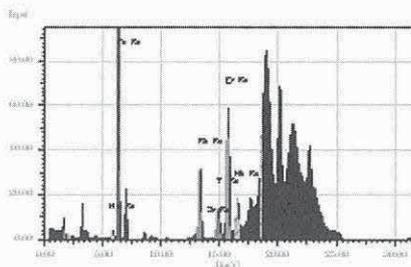
Al ₂ O ₃	14.98 (± 0.13) (wt%)	772.898 (± 6.700) (cps)
SiO ₂	79.25 (± 0.21) (wt%)	8252.966 (± 21.529) (cps)
K ₂ O	3.71 (± 0.02) (wt%)	1239.722 (± 8.459) (cps)
CaO	0.43 (± 0.01) (wt%)	264.122 (± 4.109) (cps)
TiO ₂	0.13 (± 0.01) (wt%)	50.898 (± 2.283) (cps)
MnO	0.05 (± 0.00) (wt%)	23.441 (± 1.512) (cps)
FeO	1.37 (± 0.01) (wt%)	1061.490 (± 8.396) (cps)
Rb ₂ O	0.02 (± 0.00) (wt%)	331.874 (± 4.769) (cps)
SrO	0.00 (± 0.00) (wt%)	0.288 (± 1.099) (cps)
Y ₂ O ₃	0.00 (± 0.00) (wt%)	143.444 (± 3.454) (cps)
ZrO ₂	0.04 (± 0.00) (wt%)	666.659 (± 6.941) (cps)
Nb ₂ O ₅	0.01 (± 0.00) (wt%)	161.671 (± 4.215) (cps)

【No.12】

【条件1】



【条件2】



《定量計算結果》

Al ₂ O ₃	15.22 (± 0.14) (wt%)	752.150 (± 6.578) (cps)
SiO ₂	78.66 (± 0.21) (wt%)	7834.264 (± 20.832) (cps)
K ₂ O	4.00 (± 0.03) (wt%)	1281.223 (± 8.529) (cps)
CaO	0.43 (± 0.01) (wt%)	259.528 (± 4.028) (cps)
TiO ₂	0.13 (± 0.01) (wt%)	47.616 (± 2.226) (cps)
MnO	0.05 (± 0.00) (wt%)	25.022 (± 1.566) (cps)
FeO	1.43 (± 0.01) (wt%)	1084.012 (± 8.498) (cps)
Rb ₂ O	0.02 (± 0.00) (wt%)	345.058 (± 4.868) (cps)
SrO	0.00 (± 0.00) (wt%)	0.553 (± 1.103) (cps)
Y ₂ O ₃	0.00 (± 0.00) (wt%)	144.692 (± 3.479) (cps)
ZrO ₂	0.04 (± 0.00) (wt%)	678.562 (± 7.014) (cps)
Nb ₂ O ₅	0.01 (± 0.00) (wt%)	165.770 (± 4.267) (cps)