

正光寺山古墳群から出土した ガラス管玉およびガラス小玉の元素分析

塩見 正樹* 土岐 幸司** 佐薙 博幸** 川崎 義朗***

梅原 孝雄**** 堤 主計***** 中山 享*****

Elemental analysis on the glass tube and glass beads excavated
from the Shokoujiyama old tomb group

Masaki SHIOMI* Kouji TOKI** Hiroyuki SANAGI** Yoshirou KAWASAKI***

Takao UMEHARA**** Chikara TSUTSUMI***** Susumu NAKAYAMA*****

Elemental analysis on the glass tube and glass beads excavated from the Shokoujiyama old tomb group that does excavation investigation along with “the land readjustment project in front of JR Niihama Station” were done with the fluorescent X-ray analysis and the analysis electron microscope.

1. 緒言

新居浜駅前土地区画整理事業の伴い、新居浜市・教育委員会が2009年1月から発掘調査が行っていた正光寺山古墳群(新居浜市坂井町2、**図1**)では、6世紀中頃から7世紀までに造られた石室5基が見つかっている。また、直径13~16mの円墳3基と、円墳の一部と見られる墳丘も3基見つかっている。古墳群の中央に位置する2号墳(直径14m)の横穴式石室は、遺体が安置されていた「玄室」の奥行きが2.8mと、一般的な石室に比べてやや狭く、九州地方の流れをくんでいと推測され

る。1号墳からは、県内では出土例の少ない青銅製の歩揺付冠、3号墳から鉄製の刀が見つかっている。他に、鈴、耳飾りも調査で見つかっており、新居浜平野の首長クラスの豪族が埋葬されていたとみている。

本報告では、正光寺山古墳群(**図2**)から出土したガラス管玉1ヶ(青緑色、**図3**)およびガラス小玉2ヶ(紺色と青緑色、**図4**)について、それらの作製年代および作製場所などの歴史的情報を得る目的で、新居浜高専が保有している蛍光X線分析装置と分析電子顕微鏡を用いて、それぞれの出土品中に含まれる元素分析を行った。

平成23年9月20日受付 (Received Sept. 20, 2011)

*新居浜工業高等専門学校ものづくり教育支援センター (Manufacturing Education Support Center, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan)

**新居浜市役所教育委員会、新居浜市 (Board of Education, Niihama city office, Niihama, 792-8585, Japan)

***はじめ科学株、新居浜市 (Hajime kagaku Co., Ltd., Niihama, 792-0811, Japan)

****(株)リガク、高槻市 (Rigaku Co., Ltd., Takatsuki, 569-1146, Japan)

*****新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan)



図1 正光寺山古墳群発掘調査現場。

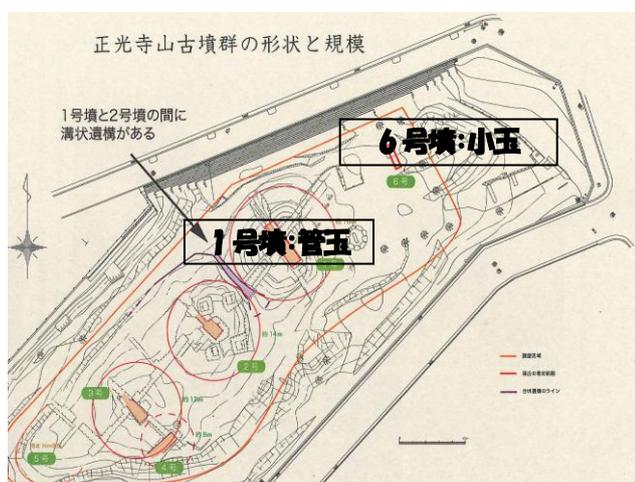


図2 ガラス管玉およびガラス小玉の出土場所。

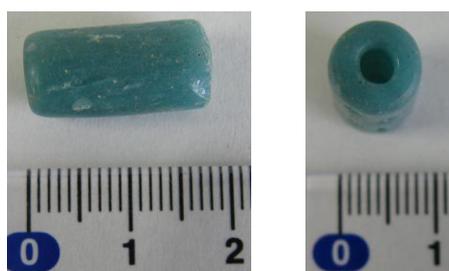


図3 ガラス管玉 (青緑色)。

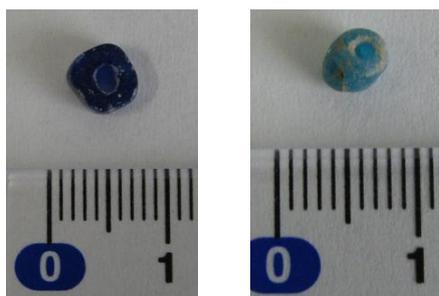


図4 ガラス小玉 (左: 紺色、右: 青緑色)。

2. 分析

2-1 エネルギー分散型蛍光X線分析^[1-2]

文化財保存修復の研究分野で実績のある携帯型成分分析計 (㈱リガク、XL3t-950S (シリコンドリフト検出器搭載タイプ)、分析対象元素: Mg~U) を用いて、㈱リガクにて元素分析を行った。

次に、新居浜高専・高度技術教育研究センターが保有している卓上型蛍光X線分析装置 (㈱島津製作所、EDX-700、分析対象元素: Na~U、図5) を用いて、新居浜高専にて元素分析を行った。



図5 卓上型蛍光X線分析装置 EDX-700。

2-2 エネルギー分散型検出器付き分析電子顕微鏡^[2]

2-1 のエネルギー分散型蛍光X線分析では分析ができない軽元素 (B~F) の分析を行うことを目的として、新居浜高専・高度技術教育研究センターが保有している分析走査型電子顕微鏡 (日本電子㈱、JSM-6510LA、分析対象元素: B~U、図6) を用いて、新居浜高専にて元素分析を行った。



図6 分析走査型電子顕微鏡 JSM-6510LA。

3. 結果および考察

3-1 XL3t-950Sによる元素分析

（株）リガクにて所有の携帯型成分分析計 XL3t-950S を用いて、ガラス管玉 1 ヶおよびガラス小玉 2 ヶの元素分析を行った結果を、表 1 にまとめた。表 1 中表示されている「< LOD」は検出限界以下を意味しており、元素としては検出されたものの、データ処理時に wt%表示できない元素を示したものである。また、「Bal」はバランス成分を意味しており、今回使用した携帯型成分分析計 XL3t-950S では測定できない元素（Mg より軽い元素 Na、F、O、N、C、B、Be）のトータル wt%量を示したものである。

表 1 XL3t-950Sによる蛍光 X線分析結果

		wt%		
		管玉 (青緑色)	小玉	
			(紺色)	(青緑色)
13	Al	1.942	< LOD	1.092
14	Si	29.791	22.496	21.240
15	P	< LOD	< LOD	< LOD
16	S	< LOD	0.217	< LOD
17	Cl	0.963	0.581	0.712
19	K	1.655	0.271	1.554
20	Ca	0.947	1.259	0.522
25	Mn	< LOD	0.784	< LOD
26	Fe	0.713	0.354	0.612
27	Co	< LOD	0.063	< LOD
29	Cu	0.198	< LOD	0.721
37	Rb	0.003	< LOD	0.005
38	Sr	0.027	0.033	0.023
39	Y	0.003	< LOD	0.003
40	Zr	0.057	0.006	0.058
41	Nb	< LOD	< LOD	< LOD
50	Sn	0.063	< LOD	0.107
56	Ba	0.086	0.171	0.058
59	Pr	< LOD	< LOD	< LOD
60	Nd	0.075	< LOD	< LOD
82	Pb	0.127	< LOD	0.183
Bal		62.985	73.618	72.942

「Bal」 バランス成分を除くと、3つの出土ガラス品共に主成分は共通して、Si であることがわかる。さらに、青緑色を呈する出土ガラス品（管玉、小玉）には、Al、K、Fe、Cu、Zr、Sn、Pb の各元素が、紺色を呈する出土ガラス品（小玉）に較べ多く含有している傾向が認められた。一方、紺色を呈する出土ガラス品には、S、Mn、Co、Ba の各元素が、青緑色を呈する出土ガラス品に較べ多く含有している傾向が認められた。これらの含有元素量の違いが、出土ガラス品の色調に影響しているものと考えられる。

また、3点の出土ガラス品のそれぞれの表面を、X線回折装置（株）リガク、MiniFlex II）を用いて、CuK α 線によって回折角度範囲 $2\theta=5\sim 80^\circ$ で測定したところ、X線回折ピークは得られず、 $2\theta=30^\circ$ 付近に大きなハローのみが観測されることより、すべてガラス質であることもわかった。

3-2 EDX-700 および JSM-6510LAによる元素分析

次に、新居浜高専にて所有の卓上型蛍光 X線分析装置 EDX-700 と分析走査型電子顕微鏡 JSM-6510LA を用いて、ガラス管玉 1 ヶおよびガラス小玉 2 ヶの元素分析を行い、（株）リガクにて所有の携帯型成分分析計 XL3t-950S で分析結果との違いを検討した。その結果を、表 2~4 にまとめた。

表 2 ガラス管玉の元素分析結果の比較

		wt%		
		リガク 蛍光 X線 XL3t-950S	島津製作所 蛍光 X線 EDX-700	日本電子 分析電顕 JSM-6510LA
6	C			6.97
8	O			58.36
11	Na		1.728	1.68
12	Mg			
13	Al	1.942	9.850	4.67
14	Si	29.791	68.489	24.93
15	P	< LOD		
16	S	< LOD	0.894	検出
17	Cl	0.963		0.45
19	K	1.655	4.557	1.44
20	Ca	0.947	5.584	1.49
22	Ti		1.098	
23	V		0.082	
25	Mn	< LOD	0.190	
26	Fe	0.713	3.979	
27	Co	< LOD		
28	Ni			
29	Cu	0.198	1.495	
30	Zn			
37	Rb	0.003		
38	Sr	0.027	0.299	
39	Y	0.003		
40	Zr	0.057	0.372	検出
41	Nb	< LOD		
42	Mo		0.040	
50	Sn	0.063	0.288	検出
56	Ba	0.086		
59	Pr	< LOD		
60	Nd	0.075		
82	Pb	0.127		検出
89	Ac		1.055	

表3 ガラス小玉（紺色）の元素分析結果の比較

		wt%		
		リガク 蛍光 X 線 XL3t-950S	島津製作所 蛍光 X 線 EDX-700	日本電子 分析電頭 JSM-6510LA
6	C			8.26
8	O			55.65
11	Na			
12	Mg			
13	Al	< LOD	3.240	3.15
14	Si	22.496	72.435	28.20
15	P	< LOD		
16	S	0.217	0.431	
17	Cl	0.581	3.274	0.61
19	K	0.271	1.437	
20	Ca	1.259	10.166	2.29
22	Ti			
23	V			
25	Mn	0.784	3.903	
26	Fe	0.354	2.671	1.84
27	Co	0.063	0.463	
28	Ni		0.097	
29	Cu	< LOD	0.131	
30	Zn			
37	Rb	< LOD		
38	Sr	0.033	0.316	
39	Y	< LOD		
40	Zr	0.006	0.076	
41	Nb	< LOD		
42	Mo			
50	Sn	< LOD		
56	Ba	0.171	1.360	
59	Pr	< LOD	検出	
60	Nd	< LOD		
82	Pb	< LOD		
89	Ac			

表4 ガラス小玉（青緑色）の元素分析結果の比較

		wt%		
		リガク 蛍光 X 線 XL3t-950S	島津製作所 蛍光 X 線 EDX-700	日本電子 分析電頭 JSM-6510LA
6	C			14.36
8	O			50.95
11	Na			
12	Mg			
13	Al	1.092	12.449	5.70
14	Si	21.240	62.860	25.51
15	P	< LOD		
16	S	< LOD		
17	Cl	0.712	3.449	
19	K	1.554	6.791	0.89
20	Ca	0.522	3.308	1.23
22	Ti		0.916	
23	V		0.092	
25	Mn	< LOD	0.149	
26	Fe	0.612	3.398	1.37
27	Co	< LOD		
28	Ni			
29	Cu	0.721	4.985	
30	Zn			
37	Rb	0.005	0.053	
38	Sr	0.023	0.245	
39	Y	0.003		
40	Zr	0.058	0.468	
41	Nb	< LOD		
42	Mo			
50	Sn	0.107		
56	Ba	0.058		
59	Pr	< LOD		
60	Nd	< LOD		
82	Pb	0.183	検出	
89	Ac		0.837	

3-2-1 蛍光 X 線分析装置と分析走査型電子顕微鏡の元素分析能力

卓上型蛍光 X 線分析装置 EDX-700（新居浜高専にて所有）と携帯型成分分析計 XL3t-950S（柵リガクにて所有）は、同じエネルギー分散型蛍光 X 線分析方式の分析機器である。このエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置の線源には強いエネルギーを有する一次 X 線を用いているため、線源にエネルギーの弱い電子線を用いている分析走査型電子顕微鏡 JSM-6510LA（新居浜高専にて所有）に比べて、分析感度が 1000～10000 倍程度高いとされている。一般的に、分析走査型電子顕微鏡の検出限界は数%程度であり、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置の検出限界は数～数十 ppm 程度である。

分析可能元素は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置では Na～U であり、Na より軽い元素の分析ができない。一方、分析走査型電子顕微鏡は、分析可能元素は B～U であるが、重い元素の分析を不得意としている。

測定面積については、卓上型蛍光 X 線分析装置 EDX-700（新居浜高専にて所有）では $\phi 3$ mm の領域に一次 X 線を照射し、その領域から得られた情報を測定結果として用いている。測定は 5 回繰り返し、測定ごとの差を確認し、代表的な数値を測定結果とした。一方、分析走査型電子顕微鏡 JSM-6510LA（新居浜高専にて所有）では 100 μ m 角の領域に電子線を照射し、その領域から得られた情報を測定結果として用いている。測定は 5 回繰り返し、測定ごとの差を確認し、代表的な数値を測定結果とした。測定精度は、測定面積が大きい蛍光 X 線分析装置が分析走査型電子顕微鏡より高いものと考えられる。

3-2-2 蛍光 X 線分析装置 EDX-700 と XL3t-950S の元素分析能力

本報告で用いたエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置は、分析可能元素が新居浜高専にて所有の卓上型蛍光 X 線分析装置 EDX-700 では Na～U（EDX-700）であり、柵リガクにて所有の携帯型成分分析計 XL3t-950S では Mg～U であり、Na が分析可能元素であるか、ないかの差になっている。新居浜高専にて所有の EDX-700 を用いた測定は真空中で行っているため、出土ガラス品に一次 X 線を照射し発生する軽い元素の蛍光 X 線が大気雰囲気中の水分などで減衰することなく検出器に届くことより、軽い元素の検出感度がよいことが期待できる。

3-2-2 蛍光 X 線分析装置と分析走査型電子顕微鏡による元素分析結果

3-2-1 と 3-2-2 の本報告で用いた分析機器の特長を踏まえて、表 2～4 の元素分析結果の比較をみてもみる。

- ① 分析走査型電子顕微鏡では、Fe より重い元素の検出、又はその含有量を求めることができてない。
- ② 2 つのエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（EDX-700 と XL3t-950S）では、元素番号 50 を境界に重い元素の検出感度は柵リガクにて所有の XL3t-950S がよく、軽い元素の検出感度は新居浜高専にて所有の EDX-700 がよい傾向がある。

- ③ 3 つの出土ガラス品共に、Si 量が新居浜高専にて所有の EDX-700 で非常に高い値が得られている。

②については、3-2-2 で記述したように新居浜高専にて所有の EDX-700 を用いた測定は真空中で行っているため、軽い元素の蛍光 X 線が大気雰囲気中の水分などで減衰することなく検出器に届くことより、軽い元素の検出感度がよい理由と推測される。一方、重い元素が柵リガクにて所有の XL3t-950S がよい理由はよくわかっていない。③については、新居浜高専にて所有の EDX-700 では、解析後の表示含有元素%は検出した元素のみをトータル 100%としているため、分析走査型電子顕微鏡の B～F 含有量や柵リガクにて所有の XL3t-950S の「Bal」含有量を考慮した場合と異なることに大きな原因がある。

4. 結 言

本報告では、新居浜市にある正光寺山古墳群から出土したガラス管玉 1 ヶ（青緑色）およびガラス小玉 2 ヶ（紺色と青緑色）について、それらの作製年代および作製場所などの歴史的情報を得る目的で、新居浜高専が保有している蛍光 X 線分析と分析電子顕微鏡を用いてそれぞれの出土品中に含まれる元素分析を行った。

文化財保存修復の研究分野で実績のある携帯型成分分析計（柵リガク、XL3t-950S）を用いて、柵リガクにて元素分析を行った結果と比較したところ、元素番号 50 付近より軽い元素においては、新居浜高専が保有している蛍光 X 線分析と分析電子顕微鏡の分析能力が優位であることがわかった。しかしながら、元素番号 50 付近より重い元素においては、携帯型成分分析計 XL3t-950S の元素検出能力が若干高いことがわかった。

参考文献

- [1] 「セラミックス材料の蛍光 X 線分析—基礎と応用—」、原料部会分析化学分科会蛍光 X 線分析 WG 編（日本セラミックス協会）。
- [2] 「セラミックスのキャラクタリゼーション技術」、窯業協会編集委員会講座小委員会 編（窯業協会）。