

粉末 X 線回折法を用いたリートベルト法による多相試料の定量分析法の 開発と古代セラミックスの産地推定への応用(2)～

古代流通ネットワークの構築

The development of quantitative analysis of multi-phase samples by Rietveld method using SR-XRD and its application to the provenance study of ancient ceramics(2) ~ Reconstruction of ancient trade/exchange network.

黄 嵩凱^a, 鈴木 裕子^a, 古谷 俊輔^a, 河野 由布子^a, 阿部 善也^a, 中井 泉^a, 大坂 恵一^b
Willy Bong Shun Kai^a, Hiroko Suzuki^a, Shunsuke Furuya^a, Yuko Kawano^a, Yoshinari Abe^a,
Izumi Nakai^a, Keiichi Osaka^b

^a 東京理科大学, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^a Tokyo Univ. of Sci., ^bJASRI

本研究では前回の課題(課題番号: 2010A1779)に引き続き、放射光粉末 X 線回折法を用いたリートベルト法による天然重鉱物の定量分析法の開発に重点を置き、調製した組成既知の 2~6 成分系の天然鉱物の混合参照試料を測定した。その後、リートベルト法による多相解析を行い、各鉱物相の組成比を求め、定量の正確さや精度について検討を行った。また、その分析技術の応用例として、トルコの中央に位置するカマン・カレホユック遺跡から出土した古代セラミックスの産地推定を行い、古代社会の流通ネットワークの解明を目指した。結果に関して、現段階では、2 種類の 3 成分系の天然鉱物の混合参照試料の解析に成功し、正確な定量値が得られた。また、古代セラミックス中に含まれている重鉱物の定量を行い、従来法である SEM-EDS を用いたポイントカウント法で得られた結果と比較することによって、定量精度について検討を行った。

キーワード: 重鉱物、リートベルト法、多相解析

背景と研究目的:

古代セラミックスの原材料である粘土には、様々な鉱物が含まれている。これらの鉱物は粘土の産地に関する情報を含んでいるため、鉱物種、特に地球化学的挙動が特徴的な重元素を多く含む重鉱物を同定することによって、古代セラミックスの産地推定の手がかりが得られる[1]。重鉱物は河砂の産地を推定するために極めて重要な指標として古くから用いられてきた。これまで河砂、粘土などの堆積物中の重鉱物組成は偏光顕微鏡や SEM-EDS によるポイントカウント法が主流であったが、定量には高度の熟練した技術と経験を要し、汎用性の面では難しい点があった。そうした熟練した技術を必要とせずに結晶相の組成比を求める分析法として、粉末 X 線回折法がある。特に回折データをリートベルト法によって解析することにより、結晶相の定量が可能となる。しかしながら、古代セラミックスのような多成分の重鉱物の混合系では、回折線が重なって複雑なパターンを示す。そのため実験室系装置の回折データでは分解能が低く、結晶相の定量化が技術的に困難であった。このように、精度よく古代セラミックスの鉱物組成を評価する手法が求められている。そこで我々は放射光粉末 X 線回折データを用いたリートベルト多相解析法を開発し、その分析法をトルコの中央に位置するカマン・カレホユック遺跡から出土した青銅期時代の土器の分析へと応用し、産地推定を試みた。また、新しく開発した本手法は古代セラミックスに含まれる多成分の結晶相の同定、定量と評価に用いられるだけでなく、素材産業や鉱山開発産業における製品開発や鉱山資源の評価においても日常的に利用されることを期待する。

実験:

参照試料として用意した構造既知の 7 種類の鉱物試料 (カンラン石、電気石、ざくろ石、くさび石、緑簾石、ジルコン、スピネル) について、単一相と多相(2~4 相)の混合物をめのう乳鉢で粉砕した後、ガラスキャピラリー(0.3 mm 径)に封入し、SPring-8 の BL19B2 にて測定した。本ビー

ラインには検出器にイメージングプレートを用いる大型デバイセラーカメラを備えた「全自動放射光粉末回折測定システム」が搭載されている。波長は1 Åとし、1 試料あたりの露光時間は10 分とした。得られた統計精度の高い粉末回折データについて、リートベルト解析用ソフト RIETAN-FP[2]を用いてリートベルト多相解析を行い、スケールファクターにより重鉱物の組成比を求め、仕込み量と比較することで、定量性を検証した。さらに、古代セラミックスの原料産地を知るため、遺跡近郊の堆積物と土器の重鉱物組成を測定し、両者を対比することによって古代セラミックスの原材料である粘土の採取地を推定した。重鉱物は比重 2.82~2.86 の重液を使って分離した。実試料として、トルコの地質試料(60 種)およびカマン・カレホユック遺跡から出土した古代土器試料(50 サンプル)を同様に測定した。全ての実試料において、測定する前にはすでに SEM-EDS で一つの試料につき、約 200 粒の重鉱物を化学組成により同定し、重鉱物の組成比を求めた。その結果は新しく開発した本手法の結果と比較することによって、定量の精度について検討を行った。

結果および考察：

SPRing-8 の高エネルギー、高輝度、高指向性の X 線を用いることにより、回折ピークの半値幅が狭く、単一相のリートベルト解析における信頼度因子(Rwp(%))の値は 10%以下であった。また、「BL19B2 全自動放射光粉末回折測定システム」を使用することにより、24 時間で計 133 試料という短い時間で高分解能のデータを取得できた。参照鉱物の定量分析に関しては、1:1:1 及び 1:2:1 の割合で混ぜた緑簾石、くさび石と電気石の 3 成分系の混和物の解析に成功した。いずれもかなり高精度の定量結果(37% : 32% : 31% ; 25% : 47% : 28%)を示し、この手法による多成分系の天然鉱物の解析が可能になった(図 1, 図 2)。

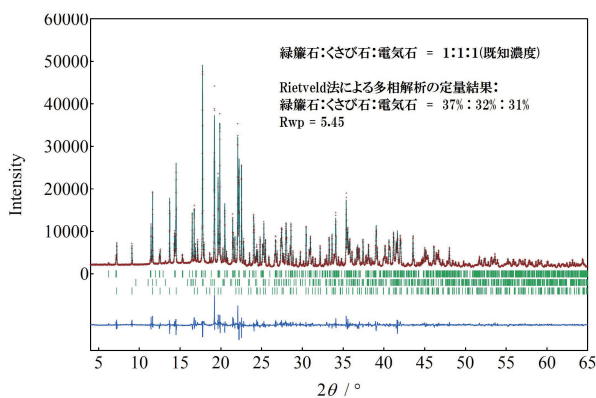


図 1. 1:1:1 で混和した 3 成分系の参照試料の解析

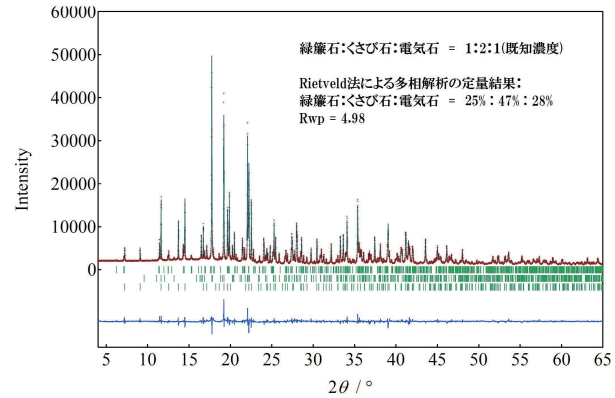


図 2. 1:2:1 で混和した 3 成分系の参照試料の解析

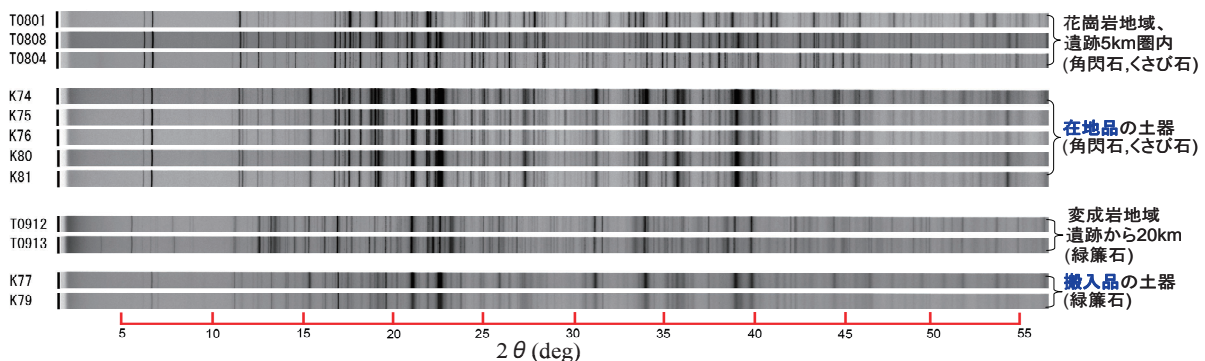


図 3. 自然堆積物と古代土器に含まれる重鉱物の IP 粉末回折データの比較

また、その分析技術の応用例として、トルコの中央に位置するカマン・カレホユック遺跡から出土した古代セラミックスの産地推定を行った。図 3 に示すようにイメージングプレートの写真を見るだけで、セラミックスに含まれている重鉱物種の分類は簡単にできその有用性を確信した。一方、リートベルト多相解析で得られた古代セラミックスの重鉱物の定量結果を SEM-EDS のポイントカウント法の結果と比較したところ、主要鉱物の相対的含有率は良く対応していた(表 1)。

しかし、実際に重液で鉍物を分離する際に選別された重鉍物は、重鉍物以外に少量の岩石のかけら、粘土の固まり（重鉍物が粘土の中に含まれている）、脱水によって比重が変わった鉄系のアグリゲートなどの不純物と一緒に混ざっていることが明らかになった。これらの不純物は実試料の定量精度に影響するので注意をする必要があった。

表 1：堆積物(T0801, T0804, T0808, T0912, T0913)と古代セラミックス (K74, K75, K76, K80, K81, K77, K79)のリートベルト多相解析の結果と SEM-EDS のポイントカウント法の結果との比較。

混和試料	多相リートベルト法の定量結果 (wt%)								Rwp (%)	SEM-EDSポイントカウント法の定量結果(%)								
	hb	ti	ep	bi	mus	qz	he	mag		hb	ti	ep	cpx	gar	gro	spi	zr	n
カマン遺跡近郊の堆積物																		
Zone 1 花崗岩地域																		
T0801	22.7	75.3	-	-	-	0.6	1.3	-	8.82	25.6	70.3	-	2.3	-	0.6	-	1.2	176
T0804	68.2	17.4	-	-	-	2.6	-	11.8	8.54	82.8	16.7	0.6	2.3	-	-	-	-	174
T0808	94.6	4.6	-	-	-	1.3	-	-	8.83	91.9	5.2	-	-	-	-	-	0.6	180
Zone 2 変成岩地域																		
T0912	-	-	8.6	2.1	44.2	19.1	27.0	-	11.90	11.6	3.3	76.9	2.5	2.5	-	-	3.3	194
T0913	-	-	11.5	9.5	40.3	16.0	22.7	22.7	13.35	19.6	0.6	74.2	2.5	1.8	1	1	-	197
カマン・カレホユック遺跡から出土した土器																		
Zone 1 花崗岩地域																		
K74	24.5	31.8	-	-	-	5.6	31.0	7.4	8.90	51.2	33.5	-	5.9	-	3.9	0.5	4.9	203
K75	47.5	28.6	-	-	-	5.5	13.4	5.0	11.60	56.5	33.9	1.6	8.1	-	-	-	-	62
K76	44.8	26.7	-	-	-	4.4	19.1	4.9	7.10	61.5	29.3	1.0	4.9	-	2.0	0.5	1.0	205
K80	38.9	24	-	-	-	2.0	23.8	21.4	6.59	58.8	27.9	2.5	7.4	-	2.0	-	1.5	204
K81	41.2	28.9	-	-	-	2.7	15.2	12.1	7.60	61.6	27.6	1.0	6.9	-	2.5	-	0.5	203
Zone 2 変成岩地域																		
K77	9.4	-	21.9	-	3.3	5.6	44.2	15.6	6.68	25.1	4.7	62.1	3.8	-	1.9	-	2.4	211
K79	5.9	-	24.4	-	5.3	37.1	23.6	9.5	6.17	15.8	4.9	68.5	4.4	-	1.0	0.5	4.9	203

注：hb:角閃石; bi:黒雲母; ti:くさび石; mus:白雲母; ep:緑簾石; qz:石英; he:赤鉄鉱; mag:磁鉄鉱;
cpx:単斜輝石; gar:ざくろ石; gro:Ca-ざくろ石; spi:スピネル; zr:ジルコン; n:カウントした重鉍物の数

今後の課題：

本研究では多成分系試料の各成分結晶の構成比率を、放射光粉末 X 線回折データのリートベルト解析により、迅速にもとめる手法を開発した。また、従来法である SEM-EDS のポイントカウント法と比べることによって、本手法の実用性を示した。今後は本手法を本格的に考古試料へ応用することによりその有用性を世界に広く発信することができるであろう。

参考文献：

- [1] W.S.K. Bong *et al.*, Journal of Archaeological Science, 37, 2165-2178, 2010.
[2] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom, 130, 15-20, 2007.