

# けい光 X 線分析による土器・瓦中の鉄, ルビジウム, ストロンチウム, イットリウム, ジルコニウムの定量

馬 淵 久 夫・江 本 義 理

## 1. はじめに

古文化財や考古資料の元素分析にけい光 X 線法が有力な手段であることはよく知られている。この方法の長所は、物体の形状や大きさが許すならば非破壊で測定できる点にある。しかし一方では、表面の状態によって測定線の強度が変化して定量を困難にするという欠点がある。

本研究では非破壊定量分析への前段階として、粉末化が許される場合の多い瓦や土器類を対象にして、標題のような 5 元素の同時定量分析法の確立を試みた。5 元素の含有量測定 of 古文化財研究における意義は下記のものである。

(i) ルビジウムとストロンチウム：天然長寿命核種  $^{87}\text{Rb}$  のために  $^{87}\text{Sr}$  同位体存在度は地球上で変動している。これを利用して古文化財や考古学試料の産地推定が可能と思われる。筆者らはこの研究を現在計画中であるが<sup>1)</sup>、両元素の含有量は基礎データとして必要である。

(ii) 鉄：鉄はメスbauer分光法による存在状態の研究が最もやり易い元素である。土器や瓦などの焼成温度がこの方法で推定できる可能性がある<sup>2)</sup>。

(iii) 5 元素：一般に元素含有量パターンは産地識別に用いられる。粘土の産地による違いの指標元素として何が適しているかは考古学で現在研究が行なわれているところである。本研究で測定される 5 元素はこの目的にも用い得る。

## 2. 実 験

### 2.1 けい光 X 線装置

東芝社製 AFV-104 F 型。管球は東芝社製 AFX-60 A のタングステン管球を使用した。各元素の測定条件を表 1 に示す。

表-1 けい光 X 線測定条件

	FeK $\alpha$	RbK $\alpha$	SrK $\alpha$	YK $\alpha$	ZrK $\alpha$
X 線 管	タングステン				
X 線強度 (kV-mA)	40-20				
結 晶	LiF				
検 出 器	NaI(Tl) シンチレーター				
記 録 方 式	チャート				
ピーク角度 ( $2\theta, ^\circ$ )	57.52	26.64	25.16	23.81	22.58

### 2.2 測定試料の調製

瓦または土器の破片を鉄製乳鉢で 60 メッシュ以下に粉碎し、その約 2 g をエチルアルコールで捏って、直径 30 mm の円形試料皿に表面が平滑になるように流し込み、乾燥させる。

### 2.3 試薬類

エチルアルコールは試薬特級，検量線作成のための  $\text{RbCl}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  は試薬一級を用いた。

### 2.4 標準試料

検量線作成のための基体物質としては宮城県加美郡色麻村日の出山窯跡群より産出した瓦 (RHNA AE 07 6 窯堆土) を用いた。

分析法検討のための含有量既知試料としては地質調査所の作成した JG-1 (Granodiorite) および JB-1 (Basalt) を用いた<sup>3)</sup>。

## 3. 結果と考察

### 3.1 鉄の検量線

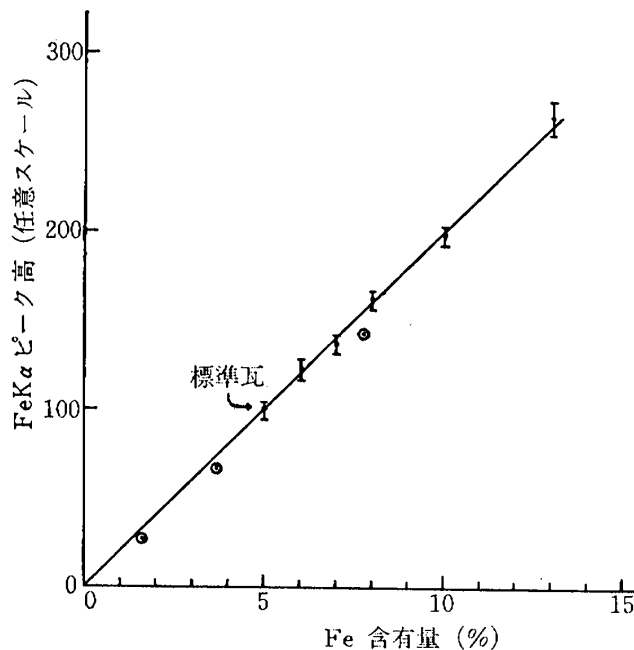
標準瓦に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を既知濃度だけ加えて鉄の検量線を描いた。標準瓦の鉄含有量は放射化分析により  $5.0 \pm 0.3\%$  と与えられているので<sup>4)</sup>，鉄の含有量(%)は  $5.0 + \text{Fe}$  添加量となる。得られた検量線を図1に示す。

図-1の縦軸は  $\text{FeK}_\alpha$  ピークの高さをプロットしたものであるが，同じ時に取った標準瓦の  $\text{FeK}_\alpha$  を 100 として規格化した。ピークの高さは4回画かせて平均値を取った。図-1の測定点の縦のバーは平均値からの標準偏差である。参考までに  $\text{SiO}_2$  に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を混合した場合のデータを図1に示す。わずかにピークの高さが低い方に出るが，これはマトリックスの違いによるものと思われる。

### 3.2 Rb, Sr, Y, Zr の検量線

Rb, Sr, Y は適当な濃度の水溶液とし，その一定量 (0.2~0.5 ml) を標準瓦の粉末に加えて捏り，検量線の作成に用いた。Zr は安定な水溶液とならないので， $\text{ZrO}_2$  の粉末のまま加えた。

図2に4元素の検量線を示す。縦軸の  $\text{K}_\alpha$  のピークの高さは，標準瓦の  $\text{ZrK}_\alpha$  ピークを 10 と



I: 標準瓦 +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$     O:  $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

図-1 鉄の検量線

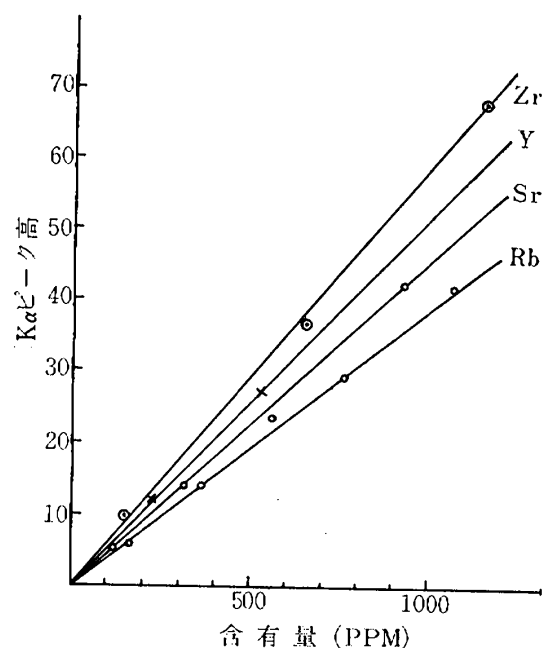


図-2 ルビジウム，ストロンチウム，イットリウム，ジルコニウムの検量線

規格化したときの相対値である。

この検量線の使用に際しては $K_{\beta}$ 線の存在に注意する必要がある。そこで、これらの元素領域では原子番号が2だけ小さい元素の $K_{\beta}$ 線が $K_{\alpha}$ 線に重なる事実を考慮して次の実験式を得た。

$$(Rb)_{\alpha} = 0.039[Rb] \dots\dots\dots (1)$$

$$(Sr)_{\alpha} = 0.046[Sr] \dots\dots\dots (2)$$

$$(Y)_{\alpha} = 0.052[Y] + 0.010[Rb] \dots\dots\dots (3)$$

$$(Zr)_{\alpha} = 0.059[Zr] + 0.011[Sr] \dots\dots\dots (4)$$

ここで $( )_{\alpha}$ は $K_{\alpha}$ の位置における見かけのピークの高さ、 $[ ]$ はppm単位の含有量である。式(1)の $(Rb)_{\alpha}$ には $BrK_{\beta}$ が、式(2)の $(Sr)_{\alpha}$ には $KrK_{\beta}$ がそれぞれ重なるはずであるが、BrもKrも粘土にはほとんど含まれないので無視できる。式(1)~(4)を用いると、 $(Rb)_{\alpha}$ 、 $(Sr)_{\alpha}$ 、 $(Y)_{\alpha}$ 、 $(Zr)_{\alpha}$ をチャートから読むことにより、4元素の含有量が求められる。

### 3.3 マトリックス効果

標準瓦にはZrとFeに大きな $K_{\alpha}$ のピークが存在する。この2ピークを利用してマトリックス効果とその補正法を検討した。

(i)  $ZrK_{\alpha}$ ……KClや $Fe_2O_3$ を標準瓦に加えると $ZrK_{\alpha}$ は減少するが、同時にその近辺のバックグラウンドも減少する。この関係を実験的に求めたのが図3である。バックグラウンドとしては $ZrK_{\alpha}$ の位置の値を用いた。

図3を利用すれば未知試料のマトリックス効果とそのバックグラウンドより補正し、式(1)~(4)の適用を可能にすることができる。

(ii)  $FeK_{\alpha}$ ……マトリックス効果は $ZrK_{\alpha}$ におけるよりも複雑である。その理由は、X線の吸収に大きな影響のある粘土の主成分元素がZrの場合は原子番号の上で遠く離れているのに対し、Feの場合は近傍にあるからである。

いま、 $FeK_{\alpha}$ 線に対する主成分元素の吸収効果を定性的に考えてみるとつぎのようになるであろう。

まずNa, Mg, Al, Siの4元素およびMn, Feは $FeK_{\alpha}$ 線に対する吸収係数があまり大きくなく、相互の存在比が多少変動してもマトリックス全体の吸収係数は変化しない。問題はK, Ca, Ti, Crである。このうちTiとCrは一般に粘土には1%以下しか含まれず、その変動はあまり問題にならない。故に、最も大きく影響すると思われるのはKとCaである。事実、両元素とも粘土の種類によって1~5%程度の間を変動するのである。

図4に $Ca(OH)_2$  (Ca%として表示)、KCl,  $As_2O_3$ を加えたときの $FeK_{\alpha}$ ピーク

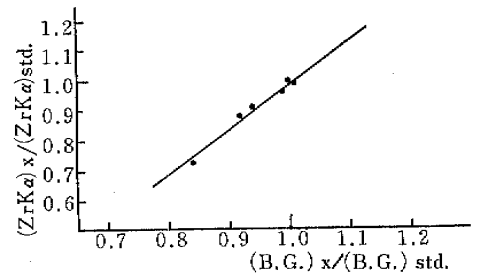


図3  $ZrK_{\alpha}$ ピーク高とバックグラウンドに対するマトリックス効果

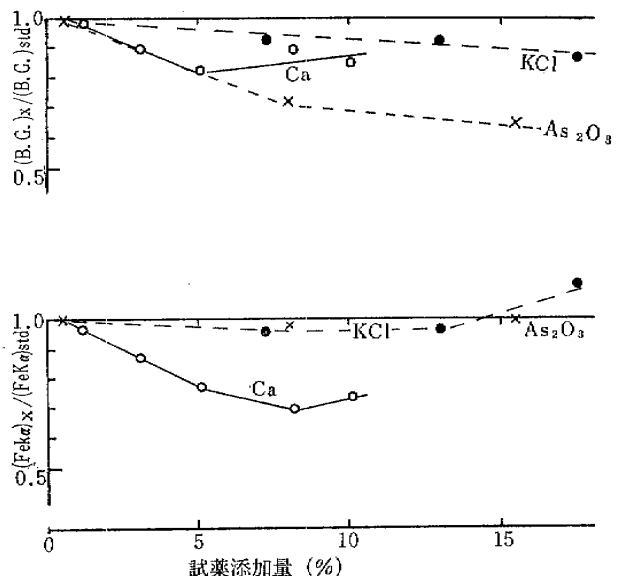


図4  $FeK_{\alpha}$ およびバックグラウンドに対するマトリックス効果

ク高の変化, およびその位置におけるバックグラウンドの変化の実験値を示す。図で著しいことはCaとKClの相違である。Ca, K, Clは原子番号が近接した元素であるにも拘らず, KClの存在がほとんどピークに影響しないのに対して, Caは大きな吸収効果を示す。

図4を使って, 未知試料に対してCaの吸収効果を補正することは難しい。しかし, 粘土の大部分がCa含有量5~6%以下なることを考えると, ピーク高とバックグラウンドがともに直線的に減少する6%以下(標準瓦のCa含有量は0.94%なので, 試薬として加えた5%と併せると約6%となる)と仮定し, 図4の関係を使って, バックグラウンドの減少を読んで $FeK_{\alpha}$ の補正係数を求めることができる。

### 3.4 JG-1, JB-1の測定

前項までの実験から定量法として次のような操作が確立される。

#### (i) Rb, Sr, Y, Zr

(イ) 標準瓦と未知試料を同一条件で測定し,  $(BG)_x/(BG)_{std}$  を求める。

(ロ) (イ)の値を使って図3より  $(ZrK_{\alpha})_x/(ZrK_{\alpha})_{std}$  を求める。

(ハ) (ロ)の値をRb, Sr, Y, Zrに共通の値として, それぞれの元素の $K_{\alpha}$ 線ピーク高を補正する。

(ニ) (ハ)の値を式(1)~(4)に適用して各元素含有量を求める。

#### (ii) Fe

(イ) 標準瓦と未知試料を同一条件で測定し,  $(BG)_x/(BG)_{std}$  を求める。

(ロ) (イ)の値を使って図4より  $(FeK_{\alpha})_x/(FeK_{\alpha})_{std}$  を求める。

(ハ) (ロ)の補正係数を使って $FeK_{\alpha}$ ピークの高さを補正する。

(ニ) (ハ)の値を図1の検量線に適用し, Fe含有量(%)を求める。

(ホ) 以上の操作はCa含有量が6%以下なることを前提としている。

(i)と(ii)の操作をJG-1およびJB-1に適用した結果を表2, 3に示す。Fe以外の元素は他の研究者によって報告された結果とよく一致している。Feについてはマトリックス効果が複雑なため, 10~20%の誤差は避けられないようであるが, 粘土はJG-1やJB-1よりも元素組成

表-2 JG-1とJB-1の定量値(1)

	JG-1 (ppm)			JB-1 (ppm)		
	本実験	文献 平均値	値 (下限-上限)	本実験	文献 平均値	値 (下限-上限)
Rb	198±12	181.3	(171~207)	62±12	41.2	(34~55)
Sr	183±10	184.1	(110~199)	490±20	435.2	(390~618)
Y	24±5	30.4	(30~32)	32±14	25.5	(24~30)
Zr	86±8	111	(74~160)	142±8	153	(135~360)

表-3 JG-1とJB-1の定量値(2)

	本 実 験 (%)			文献値 (%)
	未 補 正	既知 Ca 含有量よ り補正	B. G. より補正	
JG-1	1.7±0.2	1.7±0.2	1.9±0.2	1.52
JB-1	4.9±0.2	6.5±0.3	6.9±0.3	6.27

が単純なので、実際の粘土製品である瓦を基準にして確立した本法を瓦や土器に適用する際には、もっと小さい誤差で済むものと思われる。

#### 4. ま と め

分散型けい光X線分析装置を用いて、瓦や土器などの中の Fe, Rb, Sr, Y, Zr の同時定量を試みた。バックグラウンドの読みからマトリックス効果を補正するという簡便法を考案した。本法を JG-1 および JB-1 に適用したところ、Rb, Sr, Y, Zr については10%以下の誤差で、Fe については20%以下の誤差で、それぞれ定量できることがわかった。

#### 文 献

- 1) 馬淵久夫「同位体化学的手法による考古学試料の産地推定」化学の領域 31 (1977) (印刷中)
- 2) T. Tominaga, M. Takeda, H. Mabuchi and Y. Emoto: "A Mössbauer Study of Ancient Japanese Artifacts", Radiochemical & Radioanalytical Letters (to be published)
- 3) A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori and E. Takeda: "1974 Compilation of Data on the GSJ Geochemical Reference Samples JG-1 Granodiorite and JB-1 Basalt", Geochemical Journal 8, 175~192 (1974)
- 4) 馬淵久夫, 野津憲治「中性子放射化分析による土器・瓦の主成分元素の定量」保存科学第16号, 6~11 (1977)

#### Determination of Iron, Rubidium, Strontium, and Zirconium Content in Earthenwares and Roofing Tiles by X-Ray Fluorescence Spectrometry

Hisao MABUCHI and Yoshimichi EMOTO

For the purpose of provenance studies of ancient artifacts, quantitative determination of the five elements in the artifacts made of clay was tried. A method of correcting the matrix effect was developed by the use of background change. The method was checked by analyzing two geochemical reference samples, JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. The result is in good agreement with those given by different authors.