

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

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.

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

^a東理大理, ^b(財) 高輝度光科学研究センター

^a Tokyo Univ. of Sci., ^bJASRI

本研究では放射光粉末 X 線回折リートベルト法による天然重鉱物の定量分析を行った。組成既知の 2~4 成分系の重鉱物の混和参照試料をガラスキャピラリ (直径 0.3mm) に封入し、SPring-8 の BL19B2 ビームラインで測定を行った。得られた回折データは解析ソフト RIETAN-FP を用いて、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の検討を行った。SPring-8 の高エネルギー、高輝度、高指向性の X 線により、高分解能の回折パターンが得られ、多相試料の解析における信頼度因子 (Rwp (%)) の値のほとんどは 10%以下であった。最後に、この分析手法の実践的な応用例として、多種の鉱物相の集合体である古代土器を対象として、近郊堆積物との比較から産地推定を試みた。

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：

一般に結晶材料の同定、評価に X 線粉末回折法 (XRD) は広く用いられており、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。一方、これらの試料の多くは多成分系試料であり、各結晶相の組成比を求める定量分析の必要性は大であるが、混合物試料では回折線が重って複雑なパターンを示し、低分解能の実験室系の回折データでは、技術的に困難であった。また、放射光の応用により高分解能のデータが得られるが、測定準備に時間がかかる従来法では、産業応用のルーチン分析は困難と考えられていた。一方、最近リートベルト法を用いる多相解析による定量が有効であることから注目を集め、たとえば 2009 年 7 月に米国で開催された Denver 会議では、粉末法による多相解析のワークショップが開催されるまでにニーズが高まっている。当然のことながら、放射光を使った高分解能のデータを用いれば、解析精度が格段に向上するが、多数試料を扱う産業利用に応用することは、放射光測定が特殊な施設で熟練を必要とするものと考えられ、世界的にも試みられていない。ところが、本課題申請者のメンバーが SPring-8 産業利用ビームライン BL19B2 において開発した「BL19B2 全自動放射光粉末回折測定システム」は、粉末回折実験の迅速化かつ省力化を実現し、サンプルの測定が全自動化され 24 時間で 100 試料余りを分析できる。申請者はいち早くこの技術の重要性を認識し、産業利用における多相解析を実用的技術とする本研究を提案した。

実試料としては、地質試料とセラミックスの両方を分析できるような実践的な応用例として、多数の結晶相の集合体である古代セラミックスの土器を対象として、最終的に土器の産地推定をも可能にすることをめざした。

実験：

構造既知の鉱物試料の 7 種類 (輝石、角閃石、鉄礬ざくろ石、くさび石、緑簾石と合成した高純度のルチルとアナターゼ) を、単一相と 2 相から 4 相既知量混合し、めのう乳鉢で粉碎した後、ガラスキャピラリ (0.3 mm 径) に封入し SPring-8 の BL19B2 ビームラインで測定した。波長は 1 Å の X 線を用い、一つのサンプルの露光時間は 10 分にセットした。測定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シェラーカメラによる「全自動放射光粉末回折測定システム」

を用いた。得られた統計精度の高い粉末データはリートベルト解析用ソフト RIETAN-FP (Izumi and Momma, 2007) を用いて多相リートベルト解析を行い、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。

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) を測定した。

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 (表 1)。

表 1. 土器構成鉱物 (単一相) のリートベルト解析

単相鉱物(天然)	産地	化学式	R _{wp} (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
角閃石 (hb)	-	(Na,K) ₀₋₁ Ca ₂ (Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Al) ₅ Si _{6-7.5} Al _{2-0.5} O ₂₂ (OH) ₂	6.16	9.9996(5)	18.0523(7)	5.2859(2)	104.050(3)
くさび石 (ti)	日本、石川町	CaTiSiO ₅	7.41	7.05723(4)	8.70408(4)	6.55496(3)	113.8620(4)
鉄礬ざくろ石 (gar)	アフリカ、ナミブ砂漠	(Fe _{2.3-2.4} Mn _{0.04-0.06} Mg _{0.4-0.5})Al ₂ Si ₃ O ₁₂ (Fe _{2-2.2} Mn _{0.3-0.6} Mg _{0.2})Al ₂ Si ₃ O ₁₂	6.93	11.6173(1)	11.6173(1)	11.6173(1)	
透輝石 (di)	朝鮮、咸鏡南道	Ca(Mg,Fe)Si ₂ O ₆	7.98	9.74980(6)	8.92341(4)	5.25639(3)	105.9030(5)
クロム輝石 (Crpy)	-	Ca(Fe,Cr)Si ₂ O ₇	7.35	9.74510(6)	8.92150(5)	5.24942(3)	105.8070(5)
緑簾石 (ep)	-	Ca ₂ Al ₂ (Al,Fe ³⁺)OOH(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)	5.56	8.89032(5)	5.62419(2)	10.15485(6)	115.4181(4)

また、格子定数の差が 0.03 Å の二種類の鉄礬ざくろ石 (化学組成は表 1 を参照) が混和した二成分系試料の解析もできた (図 1)。定量分析に関しては、合成ルチルとアナターゼの 2 相混和物では、精度の高い結果が得られ、4 相まで解析ができた (図 2)。

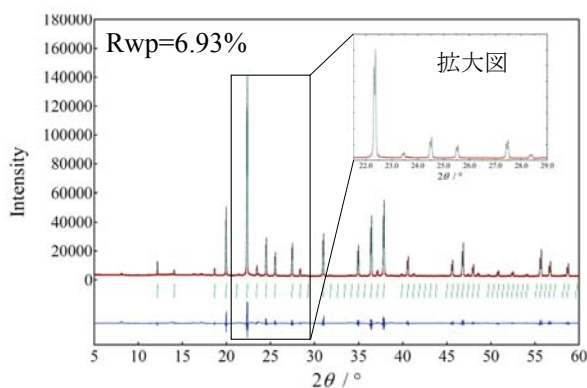


図 1. 鉄礬ざくろ石の解析

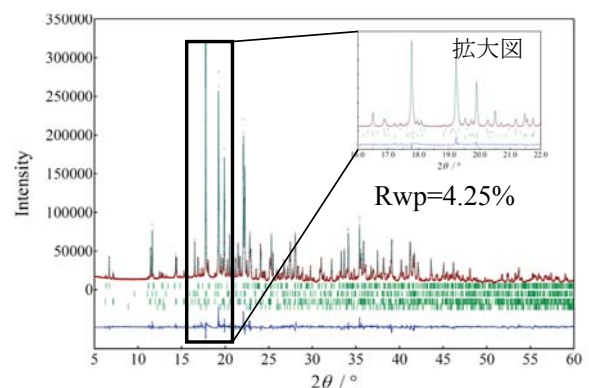


図 2. 4 成分系試料の解析

一方、天然重鉱物の解析では、固溶体や不純物などの影響を注意する必要がある。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。イメージングプレート写真を見るだけで、セラミックスに含まれている重鉱物種の種類は簡単にできその有用性を確信した (図 3)。

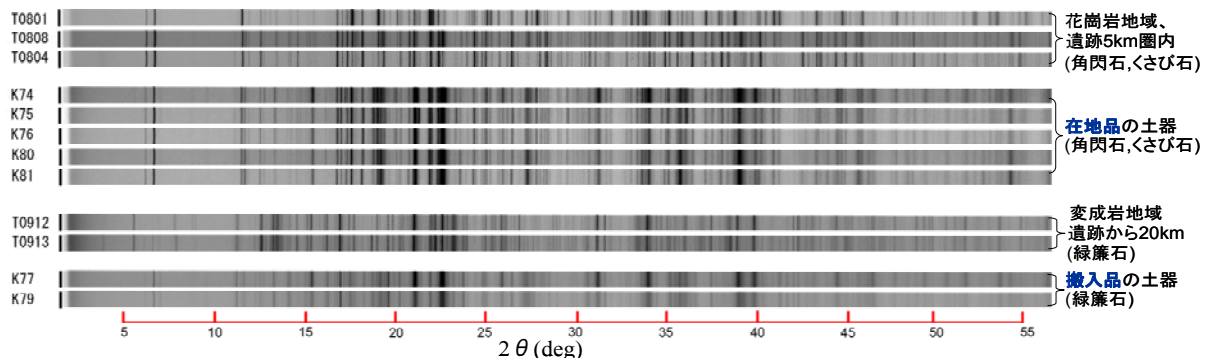


図 3. 自然堆積物と古代土器に含まれる重鉱物の IP 粉末回折データの比較

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。今後はトルコのカマン・カレホユック遺跡の周辺（半径 50km 圏内）に分布している青銅器時代の 6 つの遺跡から出土した土器（150 試料）の原料産地を解明し、その地域の前期青銅器時代における小規模で地域的な土器流通ネットワークの解明を目指す。このように本手法を本格的に考古試料へ応用することは、放射光粉末回折法による革新的な研究手法の土器試料の産地推定への世界初の導入となり、貴重な文化財の産地推定精度が格段に向上することから、考古学の分野でも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] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom, 130, 15-20 (2007).