

福井地域で出土した土器の元素分析

事業責任者： 栗原 一嘉（教育学部・教授）
 代表学生： 酒井 雄平（教育学部・4年）

概 要	福井地域で出土した土器に対して迅速かつ簡便に元素分析するために、レーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いて、産地特定の標準試料（JG-1、花崗閃緑岩）について元素分析を行った。産地特定に使われる主要元素ペアの Ca と K に加え、微量元素ペアの Sr と Rb を測定できることを確認した。しかし、生成プラズマが均一温度でないこと、及び、再吸収効果があることから、全元素組成比を決定できるサハ・ボルツマンプロット解析の前提条件を満たしていないことが確認された。いくつかの補正方法がサハ・ボルツマンプロット解析に有効であることが示されたが、適用限界があることが理解された。代替手段として、Si ラインを基準とした Ca-K プロット、Sr-Rb プロットが産地特定手段として提案された。
関連キーワード	元素分析、レーザー誘起ブレイクダウン分光、レーザープラズマ、粘土、土器

事業の背景および目的

レーザー誘起ブレイクダウン分光（LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy）法は、迅速かつ簡便に多元素分析できる機器分析法である。測定原理はレーザー光を試料に照射し、生成したプラズマの発光を分光器で分光する単純な実験系（図1参照）である。固体試料の多元素分析としては、従来、蛍光 X 線（XRF）法が多く使われてきたが、本事業で用いる LIBS 法は、試料準備が簡便で、測定が迅速という特徴を持つ。LIBS 法の光源として、一般的には YAG レーザー（波長 1.064μm、~0.2J/pulse）が用いられているが、本事業では、長波長の炭酸ガスレーザー（波長 10.6μm、3J/pulse）を用いており、土器・粘土等の軟らかい試料の測定に向いている。

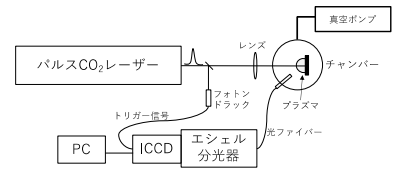


図1 実験装置の概略図

本事業では、福井市文化財保護センターと福井市自然史博物館と連携¹⁾して、福井地域で出土した土器に対して、LIBS 法による多元素分析を目的とする。福井地域で出土した土器に対しては、今まで元素分析した例がほとんどなく、土器の基礎情報として元素分析データを蓄積する重要性が指摘されていたからである。

事業の内容および成果

令和4年度は、土器産地特定に用いられている標準試料（JG-1、花崗閃緑岩）に焦点を当てて実験を行った。標準試料は XRF 法等により元素組成比が既に決定されており（表1の XRF データ）、本実験では、サハ・ボルツマンプロット解析による LIBS 法で全元素組成比を決定した^{2,3)}。図1は、XRF 法等による標準試料の元素組成比を基準としたプロットであり、赤線は Ca イオン線を除いて Ca 中性ラインだけで解析したもの、青線は Ca 中性ラインに加え、Sr と Rb のプラズマ温度が異なることを意味しており、いくつかの補正はサハ・ボルツマンプロット解析に有効であることを示しているものの、その補正には限界があることを示している。産地特定に有効な Ca-K プロットと Sr-Rb プロットを作成するには、元素組成比を直接示すのではなく、代替手段として、Si ライン等を基準としたプロットを用いる必要が LIBS 法で有効であると考えられる。

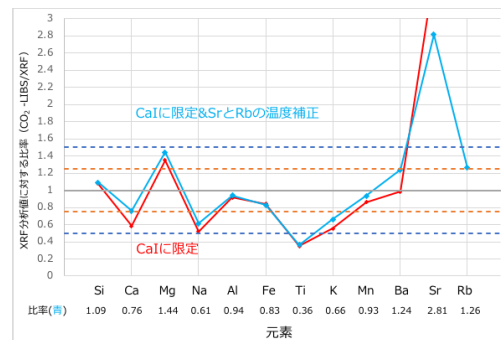


図1 XRF 等による測定値を基準とした元素組成比。補正を適用したサハ・ボルツマンプロット解析で元素組成比を求めた。

表1 標準試料（JG-1、花崗閃緑岩）の組成比と本実験結果解析（図1 青線）の比較

	Si	Ca	Mg	Na	Al	Fe	Ti	K	Mn	Ba	Sr	Rb
XRFデータ	66.30	3.08	0.88	4.92	14.79	2.98	0.31	6.47	0.096	0.091	0.036	0.036
実験結果	72.23	2.34	1.28	3.02	13.92	2.47	0.11	4.29	0.090	0.113	0.102	0.045
比較	1.09	0.76	1.44	0.61	0.94	0.83	0.36	0.66	0.93	1.24	2.81	1.26

参考文献・添付資料および特記事項等

- 1) 未来協働プラットフォームふくい推進事業（福井版 PBL 支援（共同研究分）、「福井地域で出土した土器の元素分析」、研究代表者、令和4年度、300千円。
- 2) 酒井雄平、「減圧下 CO2-LIBS による粘土中元素組成比精度の向上」、令和4年度福井大学教育学部卒業論文。
- 3) 石原瑠也、「減圧下 CO2-LIBS による粘土中微量元素分析の基礎研究」、令和4年度福井大学教育学部卒業論文。

【福井市文化財保護センターの活動への参加】

代表学生等は、福井市文化財保護センターの活動に参加し（図2）、県内の発掘調査現場を訪れ（図3-5）、発掘調査の手伝いを行った（図3）。



図2 土器焼き。1時間ほど空焼きして火床を作り、その上に土器を並べ、薪を投入し本焼きを1時間ほど行う。火が消えたら、土器を取り出し、ゆっくりと冷やす。



図3 発掘調査現場（福井市河増町）。住居の柱跡が観察できる。土器も採取された。



図4 菫野寺城の発掘現場（福井市冬野町・杉谷町の城山頂上）。発掘現場は駐車場から約30分かかる。



図5 殿下印田の発掘現場。異なる粘土層の堆積が観察された。

事業名称: 福井地域で出土した土器の元素分析

事業責任者: 栗原 一嘉 (教育学部・教授) 代表学生: 酒井 雄平 (教育学部・4年)

概要

福井地域で出土した土器に対して迅速かつ簡便に元素分析するために、レーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いて、産地特定の標準試料 (JG-1, 花崗閃緑岩) について元素分析を行った。産地特定に使われる主要元素ベアアのCaとKに加え、微量元素ベアアのSrとRbを測定できることを確認した。しかし、生成プラズマが均一温度でないこと、及び、再吸収効果があることから、全元素組成比を決定できるサハ・ボルツマンプロット解析の前提条件を満たしていないことが確認された。いくつかの補正方法がサハ・ボルツマンプロット解析に有効であることが示されたが、適用限界があることが理解された。代替手段として、Siラインを基準としたCa-Kプロット、Sr-Rbプロットが産地特定手段として提案された。

関連キーワード

元素分析、レーザー誘起ブレイクダウン分光、レーザープラズマ、粘土、土器

事業の背景および目的

レーザー誘起ブレイクダウン分光 (LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) 法は、迅速かつ簡便に多元素分析できる機器分析法である。測定原理はレーザー光を試料に照射し、生成したプラズマの発光を分光器で分光する単純な実験系 (図1参照) である。固体試料の多元素分析としては、従来、蛍光X線 (XRF) 法が多く使われてきたが、本事業で用いるLIBS法は、試料準備が簡便で、測定が迅速という特徴を持つ。LIBS法の光源として、一般的にはYAGレーザー (波長1.064μm, ~0.2J/pulse) が用いられているが、本事業では、長波長の炭酸ガスレーザー (波長10.6μm, 3J/pulse) を用いており、土器・粘土等の軟らかい試料の測定に向いている。

本事業では、福井市文化財保護センターと福井市自然史博物館と連携¹⁾して、福井地域で出土した土器に対して、LIBS法による多元素分析を目的とする。福井地域で出土した土器に対しては、今まで元素分析した例がほとんどなく、土器の基礎情報として元素分析データを蓄積する重要性が指摘されていたからである。

事業の内容および成果

令和4年度は、土器産地特定に用いられている標準試料 (JG-1, 花崗閃緑岩) に焦点を当てて実験を行った。標準試料はXRF法等により元素組成比が既に決定されており (表1のXRFデータ)、本実験ではサハ・ボルツマンプロット解析によるLIBS法で全元素組成比を決定した^{2),3)}。図1は、XRF法等による標準試料の元素組成比を基準としたプロットであり、赤線はCaイオン線を除いてCa中性ラインだけで解析したもの、青線はCa中性ラインに加え、SrとRbのプラズマ温度が異なることで解析したものである。(表1には、青線の数値結果を示した。) このことは、再吸収効果があること、プラズマが均一でないことを意味しており、いくつかの補正はサハ・ボルツマンプロット解析に有効であることを示しているものの、その補正には限界があることを示している。産地特定に有効なCa-KプロットとSr-Rbプロットを作成するには、LIBS組成比を直接示すのではなく、代替手段として、Siライン等を基準としたプロットを用いる必要が元素法で有効であると考えられる。

参考文献・添付資料および特記事項等

- 1) 未来協働プラットフォームふくい推進事業 (福井版PBL支援 (共同研究))、「福井地域で出土した土器の元素分析」、研究代表者、令和4年度、300千円。
- 2) 酒井雄平、「減圧下CO₂-LIBSによる粘土中元素組成比精度の向上」、令和4年度福井大学教育学部卒業論文。
- 3) 石原瑠也、「減圧下CO₂-LIBSによる粘土中微量元素分析の基礎研究」、令和4年度福井大学教育学部卒業論文。

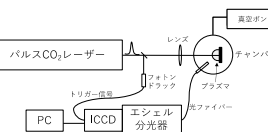


図1 実験装置の概略図

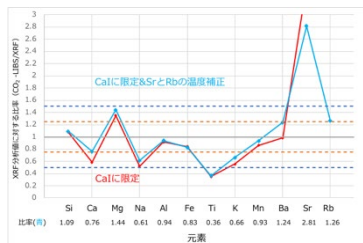
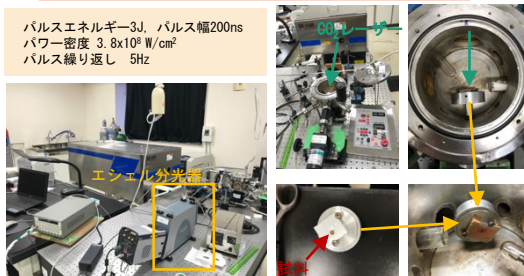
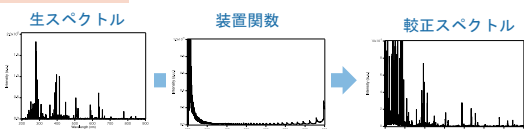


図2 XRF等による測定値を基準とした元素組成比。補正を適用したサハ・ボルツマンプロット解析で元素組成比を求めた。

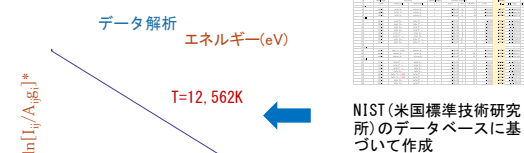
炭酸ガス (CO₂) レーザー誘起ブレイクダウン分光装置



データ解析



ハロゲン標準光源 & 重水素標準光源により作成した強度を較正する装置関数



サハ・ボルツマン・プロットにより組成元素分析

表1 標準試料 (JG-1, 花崗閃緑岩) の組成比と本実験結果解析 (図1青線) の比較

成分	Si	Ca	Mg	Na	Al	Fe	Ti	K	Mn	Ba	Sr	Rb
XRFデータ	66.30	3.08	0.88	4.92	34.79	2.98	0.31	6.47	0.096	0.093	0.036	0.036
本研究結果	72.23	2.54	1.26	3.62	33.52	2.47	0.11	4.28	0.091	0.032	0.045	0.045
比率	1.09	0.76	1.44	0.63	0.94	0.83	0.36	0.66	0.93	1.24	2.81	1.26

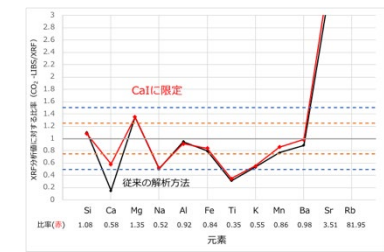
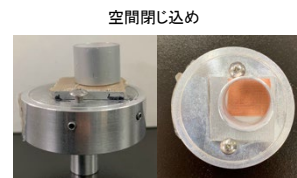
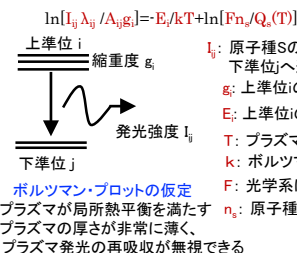


図3 XRF等による測定値を基準とした元素組成比。従来の解析方法 (サハ・ボルツマンプロット解析) とCalに限定 (補正したサハ・ボルツマンプロット解析) で元素組成比を求めた。

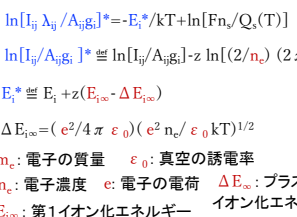
サンプルホルダー



ボルツマン・プロット



サハ・ボルツマン・プロット



[理論] 元素毎の温度差を考慮した発光強度の補正 (温度補正)

従来の解析方法の発光強度を求める式が(1)式である。

$$I_{ij} = F n_s \frac{1}{\lambda_{ij}} \frac{A_{ij} g_i}{Q_s(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (1)$$

ここで、積分スペクトル線強度 I_{ij} 、集光システムの光学効率 F 、存在する原子種 n_s 、遷移波長 λ_{ij} 、遷移確率 A_{ij} 、縮重度 g_i 、 $Q_s(T)$ 分配関数、励起状態のエネルギー準位 E_i 、ボルツマン定数 k

発光強度の算出には、実験から得られるプラズマ温度が関係している。つまり、プラズマ温度が変化することで発光強度の値が変化する。この変化量を補正前の温度を T 、補正後の温度を T' として表したものが(2)式である。

$$I'_{ij} = I_{ij} \frac{Q_s(T)}{Q_s(T')} \exp\left(-\frac{E_i}{kT'} + \frac{E_i}{kT}\right) \quad (2)$$

この式をもとに温度差による発光強度の補正を行う。