

CO₂-LIBS による土器産地特定に向けた粘土元素分析

Elemental analysis of clay for identifying the production area of earthenware using CO₂ Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (CO₂-LIBS)

福井大教 °栗原 一嘉, 三屋 力規

Univ. of Fukui, °Kazuyoshi Kurihara, Riki Mitsuya

E-mail: kuri@u-fukui.ac.jp

レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) は、迅速・簡便に多元素同時分析できることから近年注目されている。三辻¹⁾は著書「新しい土器の考古学」において、蛍光X線分析 (XRF) を用いてCa, K, Rb, Srの4元素の発光強度やその割合を調べることで土器の産地特定を行うことが出来ることを述べている。本報告では、パルスCO₂レーザーを用いたLIBS (CO₂-LIBS) においても、同様に元素分析ができる可能性があることを示す。

図1に実験装置の概略図を示す。光源はパルスCO₂レーザー (波長10.6μm, パルス幅200ns, エネルギー3J) を使用し、繰り返し5Hzで試料に照射してプラズマを生成する。プラズマのスペクトルは、エシエル分光器の測定条件として、遅延時間5μs、ゲート幅100μs、積算数30回を設定して得る。試料は、粘土標準試料JG-1 (花崗閃緑岩)、モンモリロナイト、乾燥ヒスイ、焼成ヒスイ (ヒスイは福井県の越前陶芸村販売のもの) を用いた。

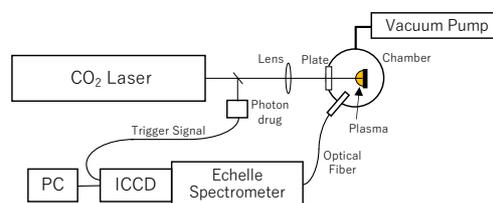


図1 実験の概略図

測定は、磁場閉じ込め条件と減圧下条件でおこなった。磁場閉じ込め条件は、発光強度が弱いRbとSrの発光ラインを増強するために、試料下に直径20mm、高さ10mmの円柱状ネオジム磁石 (表面磁束密度約450mT) を設置し、試料を覆うメッシュとして常磁性体であるNiメッシュを用いて実現した。減圧下条件は、気体不純物を除くために、真空ポンプを用いてチャンバー内を減圧 (6.0×10^{-4} Pa) して実施した。

スペクトルのデータ解析は、粘土の主成分Siの中性ラインSi I (351.43nm) 強度で規格化することで、レーザー強度依存性を取り除いた。Ca, K, Rb, Srの定量分析については、XRFで既に元素組成が測定されている粘土標準試料JG-1を用いて実施した。

図2にK-Caプロットを、図3にRb-Srプロットを示す。図2・3の青い点は、粘土標準試料JG-1により得られたデータであり、青い点の平均値が1になるようにプロットが規格化されている。Ca, K, Rb, Srのプロットに用いた発光ラインは全て共鳴線を用いている。理由は、磁場閉じ込めによる増強が実験的に小さく、誤差も小さくなるためである。図3・4のdry clay Aとfired clay Aは、それぞれ、乾燥ヒスイと焼成ヒスイに対応する。同じ粘土でありながら、図3のプロット場所が大きく異なるのはマトリックス効果であると考えられる。

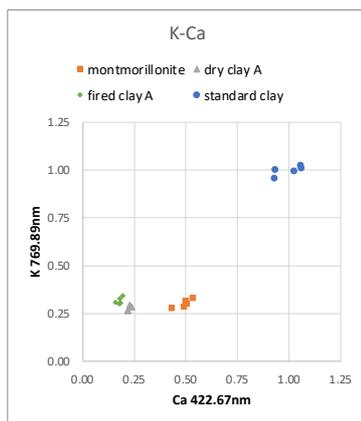


図2 K-Ca プロット

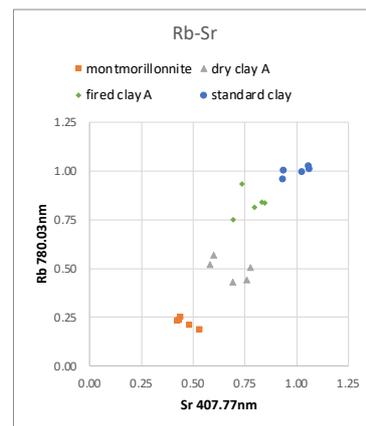


図3 Rb-Sr プロット

以上より、CO₂-LIBSにおいても、XRFと同様に、K-CaプロットとRb-Srプロットを得られることが分かった。これらのプロットは土器の産地特定に利用できる可能性があると考えられる。

謝辞：本研究は、未来協働プラットフォームふくい推進事業 (福井版 PBL 支援分) の助成を受けたものです。

1) 三辻利一, 「新しい土器の考古学」 (2013) 同成社。