

# 土器試料に対する X線粉末回折手法の方法論的検討

——matrix の鉱物組成分析を中心に——

平 賀 章 三

(奈良教育大学地学教室)

(昭和54年1月18日受理)

## 序 論

遺跡出土土器の材質をより客観的に把握することは、その産地系統を同定するためには不可欠のことであり<sup>1)</sup>、したがって、種々の自然科学の手法が適用されてきた。佐原が精力的に紹介した、<sup>2)~7)</sup>偏光顕微鏡による土器薄片の古典的観察は、鉱物組成を明らかにすることを目差したものである。また、X線粉末回折手法による鉱物組成の解明も<sup>8)~14)</sup>、土器記載においてかならず行なわれる程までになってきた。ここ数年においては、化学組成を明らかにするために、蛍光 X線分析や中性子放射化分析等の手法も、さかんに用いられるようにすらなっている<sup>15)~26)</sup>。

このように、土器の材質研究において種々の自然科学の手法が適用されてきたが、対象とする土器の特性に応じて、適用し得る手法もおおざと異なってくる。たとえば、須恵器のようにきわめて細粒均質な土器に対しては、偏光顕微鏡による観察を行なったとしても、その鉱物組成を知ることが不可能に近いだろうこと、想像に難くない。さりとて、X線粉末回折手法により読みとれる鉱物種は、石英・トリディマイト・クリストバライト・ムライトのたかだか四種に限られるのが普通で、これもあまり多くの情報を提供してくれそうにない。したがって、そのような土器を対象とする限り、産地同定が目的であれグルーピングのみが目的であれ、化学組成のレベルで解析せざるを得なくなり、そのための手法が導入される。

しかしながら、粗粒不均質な土器に対してはそのような制約がないために、鉱物組成のレベルで解析することも十分に可能となる。これに適用される手法には、偏光顕微鏡による薄片観察と X線粉末回折とがあり、それぞれに一長一短がある。前者においては、試料調整に比較的多くの時間・労力・熟練を要するといった難点があるが、最大のもは、極細粒の鉱物種を同定し得ないということである。後者においては、これらはことごとく克服されているが、土器がもともと複成分系であるために、解析の困難さは前者の比ではない。X線粉末回折手法では、土器胎土中<sup>27)</sup>に細粒の岩片が含まれていても、そのことを知る由もないし、また、粉末回折パターンに石英を認めたとしても、それが波動消光を示すものなのか、融食形を示すものなのか、あるいはチャートに由来するものなのか、といったような情報はまったく得られない。偏光顕微鏡では、これら是一目瞭然であるのに、である。さらに、ある鉱物種が数パーセント程度含まれていても、共存する他の鉱物種等の影響で、SN比が悪く、ピークとして認められないこともしばしばある<sup>28)</sup>。偏光顕微鏡では、少なくとも  $1/20\text{mm}$  以上の粒径を有するものであれば、たとえ一個であろうともその同定が可能であるのに、である。

土器においてももちろんのこと、一般に考古遺物を取り扱う際、なかんずく、そのグルーピングや産地同定を目的とする際には、多量の試料を分析することが不可避となる。それゆえ、X線粉末回折手法における試料調整の簡便さは、この上ない便宜を提供するものとなる。偏光顕微鏡に比して得られる情報量は格段に少ないが、この便宜は生かされるべきもので、X線粉末回折手法のこれまでの適用方法を<sup>8)~14)</sup>再検討する必要がある。今回、同手法のあらたな適用方法を検討したので報告する。

## 実験方法

試料には、関西外国語大学国際文化研究所・戸田秀典教授より、X線粉末回折分析を依頼された、十数個の土器片の一部を用いた。

従来行なわれてきた、土器試料のX線粉末回折分析における試料調整とは、土器片全体を十分に細かく粉碎することのみであった<sup>8)~12)、14)</sup>(bulk分析)。もっとも、久保らは鉄酸化物を検出する目的で、粉碎した試料を液中で磁気分離する方法をかつて採用したことがあるが<sup>13)</sup>、これは唯一の例外である。しかしながら、検出に成功したという赤鉄鉱と磁鉄鉱は、通常、偏光顕微鏡で容易に観察されているものであり、ことさらにX線粉末回折手法を適用する必要はないと思われる。前節でも述べたように、土器が本質的に複成分系であることからくる解析の困難さを少しでも回避するために、また何にもまして、当手法の独壇場である極細粒部分の鉱物組成の解析を遂行するために、今回あらたに採用した試料調整方法は次の通りである。

まず土器片を適当に分割し、その一部は従来通りのbulk分析に供したが、残りの一部は、含まれる粗な粒子をできる限り破壊しないように注意深く圧砕し、ふるいを通して粒度をそろえた。500  $\mu\text{m}$  以上、500~125  $\mu\text{m}$ 、125~63  $\mu\text{m}$ 、63  $\mu\text{m}$  以下の四種に分割したうち、最初のものからは実体顕微鏡下のハンドピッキングで、いわゆる粒子を取り出し粉碎し、grain分析に供する試料とした。他のものはすべてそのまま粉碎したが、最後のものをmatrix(シルト以下の粒度部分をこう呼んでおく。)分析に供する試料とした。

タングステンカーバイド乳鉢で十分に粉碎した諸試料は、bulk分析用のものは深さ0.5 mmの、他のものは0.2 mmの、ガラス試料板に充填し測定した。測定条件は、管電圧：30 K V、管電流：25 mA、ターゲット：Cu、フィルター：Ni、走査速度：1°/min、チャート速度：10 mm/min、時定数：1 sec、ダイバージェンススリット：1°、レシービングスリット：0.15 mm、スキッターリングスリット：1°を採用した。

## 結果と考察

bulk分析は全13試料に対して、またあらたな試料調整法による grain 分析および matrix 分析は、内6試料に対して行なったが、ここに結果の一部を图示する(第1図~第4図)。

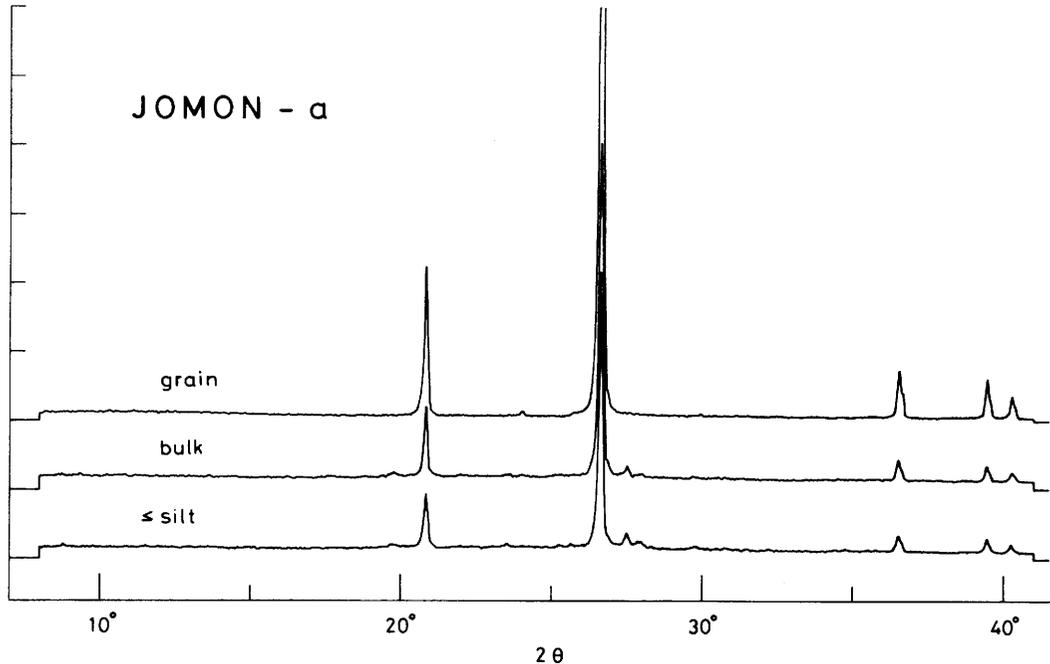


Fig 1 X-Ray Powder Diffraction Patterns of Jomon Pottery.

第1図は縄文式土器を試料としたもので、スケールは一目盛800 cpsである。bulkのパターンを見ると、石英の5本のピーク以外に、わずかにではあるがアルカリ長石・斜長石・雲母のピークも認められる(実際の解析は、フルスケールを適当に縮小して行ない、またもちろんのことそれに先立って、実体顕微鏡による観察を行なっている。以下同様)。grainにおいては、 $24.03^\circ$ にはっきりと、石英の101面によるCuK $\beta$ の回折ピークが認められるが、石英以外のピークは認められない。matrixにおいては、bulkに比して石英の強度は減少しており、また他のピークはより明瞭になっている。

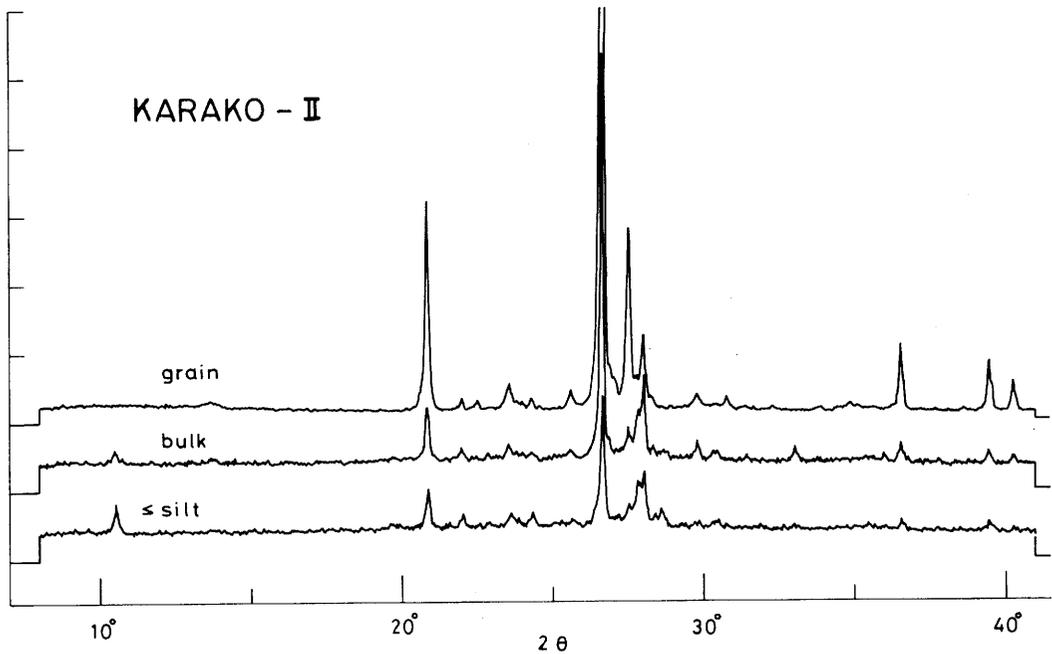


Fig.2 X-Ray Powder Diffraction Patterns of Karako-II Pottery.

第2図は唐古遺跡出土土器を試料としたもので、スケールは一目盛400 cpsである。bulkのパターンを見ると、石英の他に斜長石・アルカリ長石、さらに角閃石のピークも認められる。grainにおいては、角閃石のピークは認められず、またアルカリ長石の方が斜長石よりも顕著であり、これはアデュラリアあるいは正長石と判断された(付表<sup>29)</sup>~<sup>32)</sup>参照)。matrixにおいては、bulkに比して極端に石英の強度が減少しており、また角閃石のピークはより明瞭になっている。

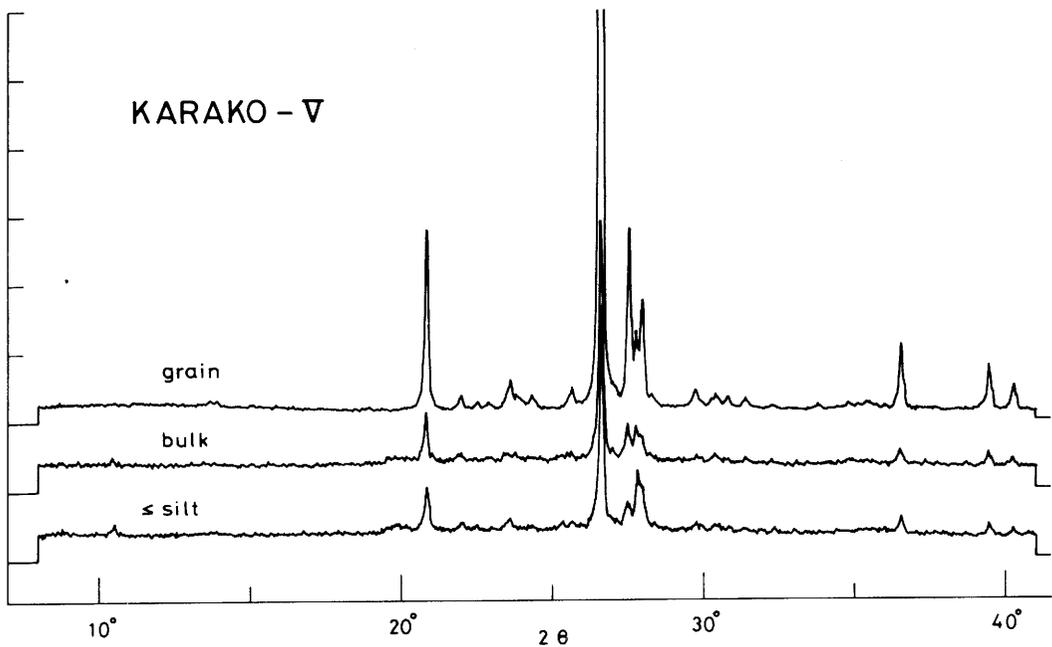


Fig.3 X-Ray Powder Diffraction Patterns of Karako-V Pottery.

第3図も唐古遺跡出土土器を試料としたもので、スケールはやはり一目盛400 cpsである。bulk・grain・matrix、それぞれ第2図とほぼ似た鉱物組成を示しているが、石英の強度はbulkにおいてより減少し、matrixにおいてより増加している、といったような差異も認められる。さらに、grainにおける斜長石のピークが充分に検出され、これはアンデジンと同定された(付表<sup>29)~32)</sup> 参照)。

先に述べたように、唐古の両試料においてアルカリ長石が、アデュラリアあるいは正長石と判断された。もしこれがアデュラリアと同定され、しかももともと含まれていたものであるとするならば、その限られた共生関係<sup>33)</sup> から、産地をある程度絞り込むことが可能となろう。もし焼成過程で二次的に生成したものであるならば、かなり低温(300°C付近)になってから、急冷されたものと判断される<sup>34)</sup> だけであるが、しかし、それはそれなりに焼成技法の一側面を明らかにすることとなろう。

以上の諸例からも明らかなように、bulk分析だけでは、ピークの不明瞭さからたとえ同定困難な鉱物種でも、grain分析・matrix分析を行なうことで、それをより確実に同定することが可能となる。またbulk分析において検出された鉱物種が、grainに由来するのか、あるいはmatrixに由来するのか、といった点ももちろんのこと明らかとなる。grain分析だけを考えるならば、偏光顕微鏡による薄片観察から得られる情報量に、到底かなうものではない。しかしながら、試料調整の簡便さと、偏光顕微鏡では不可能な、matrixの鉱物組成の分析が可能である、といった二点において、X線粉末回折手法は、今後とも土器の材質研究に適用されるであろう。

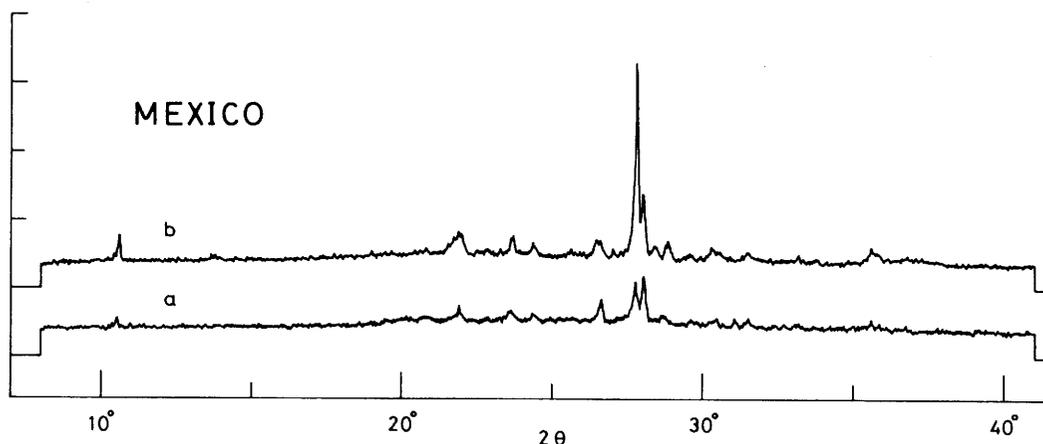


Fig.4 X-Ray Powder Diffraction Patterns of Mexico Pottery.

第4図はメキシコ産の土器を試料としたもので、これはかなり細粒であったためbulk分析のみを行なった。今までの試料と比較して最初に気付くことは、石英のピークが、その最強線のみが検出できる程度に、強度がきわめて小さいことである。アンデジンと同定された(付表<sup>29)~32)</sup> 参照)斜長石のピークと、角閃石のピークが両試料において認められる。しかし、この試料の特徴は何と云っても、とくに試料aで顕著であるが、そのピークの強度が極度に小さい、ということである(この図のスケールも前二図と同様、一目盛400 cpsである)。

試料提供者・戸田秀典氏の言によると、採集地付近は一帯に溶岩から成っていた、とのことである。これから判断するに、土器材料には溶岩そのもの、あるいはその風化物を用いたため、火山ガラス質の部分が多く、したがって全体的に低いピークと、高いバックグラウンドから成るパターンを、与えることになったと考えられる。

従来のX線粉末回折分析においては<sup>8)~14)</sup>、回折強度の絶対値が問題とされることはなく、回折角度と相対強度比から、鉱物種を同定することのみが念頭に置かれていた。しかし上にみたように、概して回折強度の絶対値が小さく、バックグラウンドが高いということは、それなりに意味のあることである。試料土器の材質が、火山ガラスに富む場合、あるいは高温焼成のために粘土鉱物が分解し非晶質になった場合等、種々の場合が考えられるだろうが、非晶質な物質は、偏光顕微鏡においては、等軸晶系に属する鉱物と同様の振舞をするため、このような観点から土器の材質を研究することも、やはりX線粉末回折分析において、初めてなされ得ることであろう。

今回検討した、土器試料に対するX線粉末回折手法の適用方法を、より実りあるものにするため、最後に一言だけ付言しておきたい。今回あらたに採用した試料調整方法は、いまだ充分とは言えず、すなわち、土器片を圧碎する際にgrainもいささか破壊され、matrixに混入する恐れなきにしもあらず、といった点についてである。凍結-解凍、法等の採用で、この点が克服されれば、よりきめ細かい正確な分析が可能となるだろう。さらにまた、素地作製の技法解析のために粒度分析を行なうにしても<sup>35)</sup>、モード測定法を応用するよりもはるかに容易に、確実なデータを提供してくれることにもなる。

## 摘 要

土器試料に対する、X線粉末回折手法の従来の適用方法を、主として偏光顕微鏡による手法との比較のもとに検討し、あらたな試料調整方法を採用した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 従来のbulk分析では同定困難な鉱物種でも、grain分析・matrix分析を行なうことにより、より確実な同定をすることが可能となる。
- (2) 偏光顕微鏡による手法と比較するならば、X線粉末回折手法が適用されるべき研究対象は、土器matrixの鉱物組成分析である。
- (3) X線粉末回折手法が適用される可能性のある、もう一つの研究対象は、土器の材質がどの程度非晶質部分から成っているか、ということを判定し、材質の特徴あるいは焼成条件を推定することである。

## 謝 辞

本研究は文部省科学研究費特定研究「古文化財」の「畿内における考古遺物の材質の研究（研究代表者：奈良教育大学教育学部教授、梅田甲子郎）」の一端として行なったものである。貴重な考古試料を快く提供され、本研究の契機を与えられた、関西外国語大学国際文化研究所・戸田秀典教授に対し、衷心より感謝の意を表明する。

奈良教育大学地学教室・土田栄子嬢には、試料調整ならびに討論を通して協力を受けた。また

八尾市立刑部小学校・奥田尚教諭には、草稿作成段階において貴重な御教示を受けた。本研究をまとめるにあたりはなほだ有益であったことをここに記し、両氏に対する御礼に替えたい。

## 文 献

- 1) 平賀章三(1978), 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 第7号, 61-67.
- 2) 佐原 真(1970), 考古学研究, 第17巻, 第2号, 86-96.
- 3) 佐原 真(1971), 考古学研究, 第17巻, 第4号, 81-90.
- 4) 佐原 真(1971), 考古学研究, 第18巻, 第1号, 53-64.
- 5) 佐原 真(1971), 考古学研究, 第18巻, 第2号, 70-80.
- 6) 佐原 真(1971), 考古学研究, 第18巻, 第3号, 87-95.
- 7) 佐原 真(1972), 考古学研究, 第18巻, 第4号, 89-102.
- 8) 田窪 宏・梅田甲子郎(1969), 考古学と自然科学, 第2号, 28-41.
- 9) 市川米太(1971), 考古学と自然科学, 第4号, 8-15.
- 10) 市川米太(1972), 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 第1号, 8-15.
- 11) 沢田正昭(1972), 考古学と自然科学, 第5号, 91-99.
- 12) 久保武治・関本松生・市川米太(1975), 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 第4号, 7-13.
- 13) 久保武治・三輪光晴・白柏忠士・市川米太(1976), 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 第5号, 1-7.
- 14) 久保武治・芝崎清治・白柏忠士(1977), 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 第6号, 9-15.
- 15) 三辻利一(1972), 考古学と自然科学, 第5号, 59-67.
- 16) 三辻利一(1973), 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 第2号, 27-31.
- 17) 三辻利一・武内孝之・小山路夫・市川米太・梅田甲子郎・大沢真澄・柏谷英雄・奥田 潤・栗岡誠司(1973), 考古学と自然科学, 第6号, 43-51.
- 18) 三辻利一(1976), 考古学と自然科学, 第9号, 65-76.
- 19) 三辻利一・武内孝之・中村 浩・桂川秀嗣・平賀章三・梅本秀樹(1976), 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 第5号, 17-38.
- 20) 三辻利一・武内孝之・平賀章三・桂川秀嗣・藤井繁治・梅本秀樹(1976), 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 第5号, 39-47.
- 21) 三辻利一・平賀章三・北 定男・中川良美(1976), 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 第5号, 49-61.
- 22) 三辻利一・森島久伸・平賀章三(1977), 奈良教育大学紀要, 第26巻, 第2号, 107-123.
- 23) 三辻利一・赤阪賀世子・小池 進・工藤雅樹・渡辺泰伸(1977), 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 第6号, 17-30.
- 24) 長友恒人・吉田武男・市川米太(1977), 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 第6号, 1-7.
- 25) 長友恒人・芝崎清治(1978), 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 第7号, 15-19.
- 26) 三辻利一・円尾好宏・喜多孝行・新浜夕起子・西岡淑江(1978), 奈良教育大学紀要, 第27巻,

第2号, 45-61.

- 27) 佐原 真(1970), 考古学研究, 第16卷, 第4号, 107-124.
- 28) 仁田 勇(1971), `X線結晶学 上`, 第3版, 丸善株式会社, 403-406.
- 29) Borg, I.Y. & Smith, D.K. (1969), "Calculated X-ray Powder Patterns for Silicate Minerals", The Geological Society of America Inc., Boulder, Colorado, 425, 426, 431-439, 627-658, 674-699, 738-742, 747-749.
- 30) Berry, L.G. (1967), "Powder Diffraction File, Sets 6-10 (Revised)", Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, Pennsylvania, 553, 665.
- 31) Berry, L.G. (1972), "Powder Diffraction File, Sets 11-15 (Revised)", Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, 1040.
- 32) Berry, L.G. (1974), "Powder Diffraction File, Sets 16-18", Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, 938, 949.
- 33) Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. (1963), "Rock-Forming Minerals, Vol.4 Framework Silicates", Longmans Green and Co. Ltd., London, 13, 67, 83.
- 34) 森本信男・砂川一郎・都城秋穂(1975), `鉱物学`, 岩波書店, 572.
- 35) 平賀章三(1978), 奈良教育大学紀要, 第27卷, 第2号, 99-113.

Attached Table 5 STRONGEST LINES IN ORDER OF INCREASING  $2\theta$  (CuK $\alpha$ ) OF SOME MINERALS

mineral species	ref.	d		ord.		hkl		I/I <sub>1</sub>			
SILICA MINERALS											
low quartz	37 1/5 <sup>1</sup>	4.255 20.86 (2)	100 19	3.343 26.64 (1)	101 100	2.457 36.55 (5)	110 7	1.818 50.14 (3)	112 11	1.542 59.96 (4)	211 8
low tridymite	18-1170 <sup>2</sup>	4.328 20.50 (2)	90	4.107 21.62 (1)	100	3.867 22.98 (5)	20	3.818 23.28 (3)	50	2.975 30.01 (4)	25
low cristobalite	37 4/5 <sup>1</sup>	4.040 21.98 (1)	101 100	3.136 28.44 (4)	111 9	2.842 31.45 (3)	102 11	2.487 36.09 (2)	200 12	1.871 48.61 (5)	212 4
MULLITE											
2.00:1 mullite	20 2/4 <sup>1</sup>	5.396 16.41 (2)	110 99	3.426 25.98 (3)	120 57	3.400 26.19 (1)	210 100	2.544 35.24 (5)	111 44	2.207 40.85 (4)	121 52
1.92:1 mullite	20 3/4 <sup>1</sup>	5.401 16.40 (2)	110 82	3.430 25.95 (3)	120 60	3.401 26.18 (1)	210 100	2.548 35.19 (5)	111 44	2.210 40.79 (4)	121 53
1.71:1 mullite	20 4/4 <sup>1</sup>	5.384 16.45 (2)	110 74	3.423 26.01 (3)	120 66	3.388 26.29 (1)	210 100	2.542 35.27 (5)	111 45	2.206 40.88 (4)	121 56
1.50:1 mullite	15- 776 <sup>2</sup>	5.39 16.43 (4)	110 50	3.428 25.97 (2)	120 95	3.390 26.27 (1)	210 100	2.542 35.28 (4)	111 50	2.206 40.87 (3)	121 60
ALKALI FELDSPARS											
max. microcline	34 1/5 <sup>1</sup>	4.213 21.07 (2)	201 53	3.831 23.20 (5)	130 31	3.368 26.44 (4)	220 43	3.286 27.11 (3)	202 49	3.247 27.45 (1)	002 100
int. microcline	34 2/5 <sup>1</sup>	4.225 21.01 (3)	201 59	3.468 25.66 (5)	112 46	3.335 26.71 (4)	220 53	3.290 27.08 (1)	202 100	3.242 27.49 (2)	002 97
adularia	34 3/5 <sup>1</sup>	4.215 21.06 (5)	201 62	3.768 23.59 (3)	130 72	3.307 26.94 (1)	220 100	3.287 27.11 (4)	202 71	3.239 27.52 (1)	002 100
orthoclase	34 4/5 <sup>1</sup>	4.217 21.05 (5)	201 61	3.775 23.55 (3)	130 75	3.310 26.91 (1)	220 100	3.283 27.14 (4)	202 66	3.232 27.58 (2)	002 82
sanidine	19-1227 <sup>2</sup>	3.76 23.64 (3)	130 75	3.27 27.25 (3)	220 75	3.26 27.33 (1)	202 100	3.25 27.42 (3)	040 75	3.22 27.68 (2)	002 90
high sanidine	34 5/5 <sup>1</sup>	4.217 21.05 (5)	201 62	3.783 23.50 (3)	130 79	3.314 26.88 (1)	220 100	3.278 27.18 (4)	202 65	3.225 27.64 (3)	002 77
anorthoclase	9- 478 <sup>2</sup>	6.49 13.63 (5)	110+ 14	4.106 21.62 (3)	201 16	3.243 27.48 (2)	220+ 90	3.211 27.76 (1)	220+ 100	2.162 41.74 (3)	16
PLAGIOCLASE											
low albite	32 1/5 <sup>1</sup>	4.027 22.05 (2)	201 67	3.658 24.31 (4)	130 37	3.214 27.74 (3)	202 55	3.194 27.91 (1)	002 100	3.150 28.31 (5)	220 30
high albite	32 2/5 <sup>1</sup>	4.032 22.03 (4)	201 80	3.752 23.69 (5)	130 58	3.212 27.75 (2)	040 85	3.203 27.83 (1)	202 100	3.178 28.05 (3)	002 81
oligoclase	32 3/5 <sup>1</sup>	4.042 21.97 (3)	201 53	3.725 23.87 (4)	130 24	3.206 27.80 (1)	220 100	3.184 28.00 (2)	002 62	3.149 28.32 (4)	220 24
andesine	10- 359 <sup>2</sup>	4.04 21.98 (3)	201 80	3.76 23.64 (4)	111 70	3.65 24.37 (4)	131 70	3.21 27.77 (1)	040 100	3.18 28.03 (2)	002 90
labradorite	18-1202 <sup>2</sup>	3.759 23.65 (2)	130 70	3.241 27.50 (5)	220 40	3.210 27.77 (2)	040 70	3.203 27.83 (2)	202 70	3.181 28.03 (1)	002 100
bytownite	32 4/5 <sup>1</sup>	4.041 21.98 (3)	202 81	3.913 22.71 (5)	112 25	3.761 23.64 (4)	112 48	3.197 27.88 (1)	204 100	3.182 28.02 (2)	004 83
trans. anorthite	32 5/5 <sup>1</sup>	4.041 21.98 (3)	202 50	3.261 27.33 (3)	220 50	3.196 27.89 (1)	204 100	3.182 28.02 (2)	004 97	3.125 28.54 (5)	220 39
anorthite	33 1/4 <sup>1</sup>	4.039 21.99 (5)	202 52	3.261 27.32 (4)	220 53	3.210 27.77 (3)	040 58	3.194 27.91 (1)	204 100	3.180 28.04 (1)	004 100

1) Calculated X-ray Powder Patterns For Silicate Minerals (I.Y.Borg & D.K.Smith, 1969)

2) Powder Diffraction File "Inorganic" (ASTM Cards, 1967, 1972, 1974)

# Methodological Study of X-Ray Powder Diffraction Technique to the Pottery Shard Samples

— with Special Reference to the Matrix Analysis of Mineral Composition —

**Shozo Hiraga**

*(Department of Earth Science, Nara University of Education, Nara, Japan)*

(Received January 18, 1979)

A methodological study was carried out, on the former application of x-ray powder diffraction technique, compared mainly with the technique of using polarization microscope, to archaeological pottery shard samples. Adopting the new method of sample preparation, the following are concluded.

(1) It is possible to identify more certainly the mineral species, whose identification is difficult by the former "bulk" analysis, executing both the "grain" analysis and the "matrix" one.

(2) It is to the analysis of mineral composition of pottery's matrix that x-ray powder diffraction technique should be applied, if one takes account of the amount of information which would be obtained through the polarization microscope technique.

(3) Another subject of study is as follows, on which there is a possibility of application of x-ray powder diffraction technique. It is to presume the characteristic quality of material or the condition of firing, judged the extent to which the quality of material is amorphous.