

XRF による鉄寛永銭中の微量元素分析

(環境計測) 入江 悠貴

1. はじめに

本研究室では、金属遺物の産地同定を一つのテーマとしてこれまで銅寛永銭の分析を行っている。本研究では、鉄製の考古試料の産地同定をテーマとした。

丹後郷土資料館には、丹後半島の遺跡から発掘された鉄剣をはじめとする鉄製品が年代毎に収集されている。これらの鉄剣の製法は、ある時期を境に朝鮮起源の鉄鉱石精錬技術から日本独自の砂鉄精錬技術に移行している¹⁾。しかし、従来の考古学的手法による分類ではこの時期が解明できていないとのことである。そこで、原料の違いが微量元素の含有パターンに違いをもたらす可能性について検討した。

一般に、考古学試料は歴史的価値のあるものが多く、破壊分析が許されない。同資料館蔵の鉄剣も例外ではない。しかし、鉄剣本体から剥がれ落ちた「さび」は入手可能である。そこで、一般の鉄製の考古試料について、表面のさびとその内部での含有元素の相関を調べるために、現在最も安価で入手しやすい鉄試料である鉄寛永銭について、微量元素分析を行った。

2. 実験

試料として、古銭商よりさびの進行した鉄寛永銭を5点購入し試料1～5とした。本研究では、鉄剣のさびを測定するための方法を検討しなければならない。入手したさびを粉末状にしなければ測定できない場合を想定して、まず鉄銭の表面を削りさび粉末とし、内部も同様に削って共に粉末状にし、導電テープに貼り付けて測定を行った。次に、削った鉄銭についてさび側及び内部側から測定を行い、両者のスペクトルを比較した。

鉄製の考古試料は、主成分である Fe の含有割合が他の元素に比べて高く、通常の分析では他の元素がほとんど検出できない。そこで、Fe のカウントの割合を減少させるためにアブゾーバーを挿入した。アブゾーバーに用いる元素は、Fe の K-X 線エネルギーの直前に吸収端エネルギーを持つものが有効である。この条件を満たすものとしてはクロムが最も望ましい

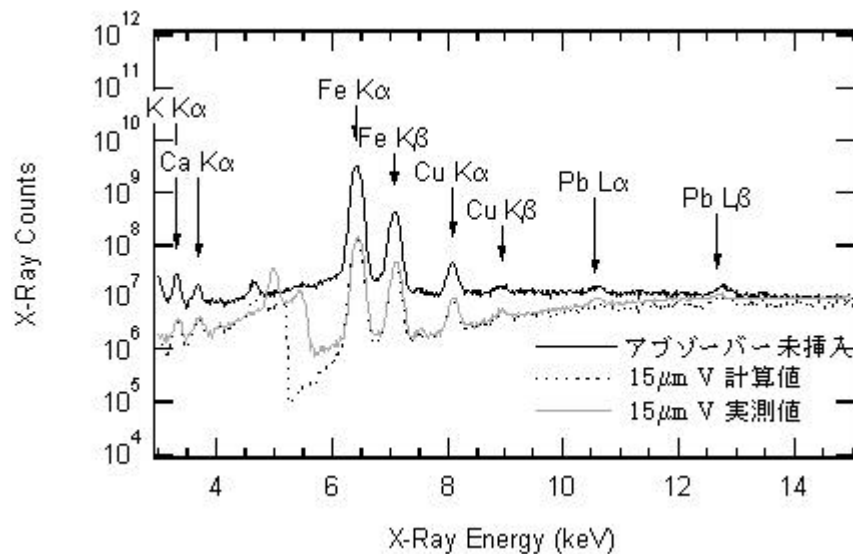


図1 アブゾーバー挿入前後の鉄銭さび粉末の測定スペクトル

が、クロムは単独では薄膜状にはできず、必ずポリエステルのバック材が取り付けられている。このバック材が測定値に悪影響を与える可能性が高いので、前述の条件を満たし、かつバック材が不要であるものとして、厚さ 15 μm、純度 99.8+% の V(バナジウム) フォイルを用いた。図 1 に測定スペクトルの一例を示す。濃い実線がアブゾーバーを用いない場合の測定スペクトル、点線がアブゾーバーを挿入した場合の理論値、薄い実線がアブゾーバーを挿入した場合の実測値である。アブゾーバー挿入前と比較すると、Fe のカウントを選択的に落とすことができ、Fe より高エネルギー側の元素のピークがよく検出されているのがわかる。測定結果は、主元素の Fe、アブゾーバーである V そして微量元素として K、Ca、Cu、Pb が検出された。

3. 解析結果及び結論

解析ソフト PIXAN を用いて、カウントから各元素のピーク面積を計算した結果、さびと内部共に最小検出限界を超え、かつスペクトルにおいて実際に目で見て存在が確認できた Ca、Cu を、さび・内部間の関係を示す指標元素の候補とした。これらの元素について、1) さび・内部のピーク面積の比を比較した時の試料間での相違、2) 各元素のピーク面積を V の値に対する相対値に換算して比較した時の試料間での相違、の二つの観点から解析結果を考察した。1) では、指標元素の各値は試料ごとによりばらついた値を示しており、さび・内部間の含有元素の量的関係を各試料間で関連付けることが出来なかった。2) においても、指標元素の各値は 1 次 X 線の照射位置によってかなりばらついているために、この値が信頼できるものであると判断できず、試料間で比較を行うことが出来なかった。

上記の結果となった要因について考察する。まずは今回使用した装置についてであるが、XRF はバックグラウンドの値が大きく、その影響により検出できていない元素がある可能性がある。そのような元素を検出するには、XRF に比べてバックグラウンドの値が小さい PIXE を使用する、または ICP - MASS 等のさらに感度の良い分析装置を使用する等の方法が考えられる。また、今回用いた 15 μm - V のアブゾーバーでは、Fe のカウントを十分に落とせていない。銅銭の測定では、Cu のカウントを 1/1000 に落とせているために、微量元素のピークが鮮明に見えており、検出された元素の数も多い。本研究では実際に測定することは出来なかったが、V フォイルの厚さの変更、またはバック材による X 線の減衰を考慮した上での Cr の使用によって、さらに Fe のカウントを落とし、微量元素を効率よく検出できる可能性がある。

次に、鉄銭中の微量元素の分布が不均一であった可能性についてであるが、今回の測定では照射径が 3 mm という比較的広い面積に 1 次 X 線を照射しているにもかかわらず、特にさび側に関しては照射位置によって各元素のカウントがばらついていた。このことから、鉄銭においてはさび中の微量元素の分布が不均一であったという結論になる。

これらの解析結果から、今回の測定条件では江戸時代の鉄寛永銭については、さび・内部間の微量元素の含有量の相違を関連付けることは困難であり、さびの分析によって内部の微量元素のパターンを推定することは難しいという結論に至った。

参考文献

- 1) 古代刀と鉄の科学 (石井昌國 / 佐々木稔著、雄山閣出版、1995 年)