

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：32682

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26750099

研究課題名(和文) 蛍光X線法による極微量(1.1mg)考古遺物試料の元素組成分析

研究課題名(英文) X-ray fluorescence determination with micro-glass beads using one-milligram of archaeological sample

研究代表者

市川 慎太郎 (ICHIKAWA, Shintaro)

明治大学・研究・知財戦略機構・研究員

研究者番号：90593195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：極微量試料粉末 1.1 mg と融剤 11 mg を用いたマイクロガラスビード(直径 3.5 mm 程度、厚み 0.8 mm 程度) / 蛍光X線法を確立した。検量線の作成には、定量成分を含む特級試薬を混合し、実試料と同じ希釈倍率で調製したマイクロガラスビードを用いた。本法で、地球化学標準を分析したところ、主成分 (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) だけでなく、微量成分 Ni, Zn, Rb, Sr も正確に定量できた。また、本法で土器および黒曜石を精度良く分析することができた。

研究成果の概要(英文)：A micro-glass bead (approximately 3.5 mm diameter and 0.8 mm thickness), using a minimal amount (1.1 mg) of a powdered archaeological sample, is proposed for the X-ray fluorescence (XRF) determination of 10 major oxides (Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, MnO, and total Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and 4 minor elements (Ni, Zn, Rb, and Sr) in precious and limited siliceous samples, namely ancient pottery. Calibration curves for this method were obtained using synthetic standards, prepared by compounding chemical reagents (oxides, carbonates, and diphosphates) containing the analytes. The calibrations had good linearity and lower limits of detection that ranged from tens to hundreds of  $\mu\text{g g}^{-1}$ . This minimal-scale analysis was able to accurately determine the 14 components in geochemical references. Using the present method, we analyzed three archeological objects from Japan.

研究分野：分析化学

キーワード：蛍光 X 線分析 ガラスビード 微量試料 考古遺物 土器 文化財

## 1. 研究開始当初の背景

土器をはじめとする考古遺物を化学分析する場合、非破壊直接測定が最も望ましい。蛍光 X 線法は、非破壊的な直接分析が可能であり、この目的に有効な方法である。しかし、本法の直接分析では、ごく表面層(特に軽元素では、数  $\mu\text{m}$  程度のこともある)の平均情報しか得ることができない。そのため、試料が不均質であれば、結果の信頼性を確保することは非常に難しい。特に、土器は表面と内部との組成が異なる可能性が高い。例えば、泥漿での表面処理、焼成による変質、埋蔵環境での風化が考えられる。したがって、土器胎土の正確な情報を取得するには、最適な試料前処理を施さなければならない。そのため、これまでは土器片から小片をサンプリングし、表面除去・粉砕後、35 mm 径のガラスビード試料(試料粉末を融剤で熔融・ガラス化し、含有成分や粒子径の不均質さを除去した測定試料)を調製し、蛍光 X 分析に供している(松本、市川ら、環境史と人類、5, 129 - 149, 2011)。

考古遺物は非常に貴重な文化財であるため、その破壊分析では、分析に消費する試料の量が少ないほど、多くの試料に適用できる。しかし、現在の胎土分析(国内外ともに)において、蛍光 X 線法では数百～数千ミリグラム、誘導結合プラズマ発光分光法をはじめとする湿式分析では数十～数百ミリグラムの試料粉末を要する。そのため、現状では、分析するのに十分な量の試料を確保できず、非破壊直接法による半定量的な分析に留めている考古遺物が多く、正確な分析値を用いた考察が困難な場合がある。極微量な考古遺物試料を正確に分析できる方法を開発できれば、このような試料に対しても「定量的な分析」を行うことが可能となる。

## 2. 研究の目的

本研究では、考古遺物の代表例である土器に着目し、数ミリグラムの考古試料を対象とした正確な蛍光 X 線分析法を考案することを目的とする。特に、1.1 mg の試料で起源推定が可能なることを明らかにし、土器をはじめとする極微量な考古試料の化学組成分析から解析までの一貫した研究の基盤を確立することを目的としている。

## 3. 研究の方法

### (1) マイクロガラスビードの調製方法の確立 成形・剥離条件の最適化

水溶液にした剥離剤(1.84 mass% 塩化リチウム水溶液)を白金るつぼ(底面内径 35 mm)の中央に添加し、その液滴中に混合粉末(融剤と試料)を導入・乾燥することで、白金るつぼ中央に粉末を固定した。これを乾燥後、1000°C で加熱熔融し、直径 3.5 mm 程度、厚み 0.8 mm 程度の小型のガラスビード(以下、マイクロガラスビード)とした。

試料粉末および融剤(無水四ホウ酸リチウム)の質量は、分析用電子天秤で、100 分の 1 ミリグラムまで精秤した。試料には、茨城県真壁産の花崗岩、静岡県太郎坊産の玄武岩を用いた。剥離剤水溶液、試料粉末および融剤の量を変化させて、最適な調製条件を決定した。

### 熔融温度の決定

試料粉末 1.1 mg と融剤 11.0 mg との混合粉末を 5 通りの温度(800, 900, 1000, 1100, 1200°C)で熔融し、マイクロガラスビードを 9 つずつ調製した。主成分に由来する蛍光 X 線強度を測定・比較することで、適切な熔融条件を明らかにした。試料には、地球化学標準試料 JSd-2(河川堆積物)を用いた。

### 揺動成形の必要性

マイクロガラスビードは非常に小さいため、従来法と異なり、白金るつぼを“型”にすることができず、形状を一定にすることが難しい。そこで、試料熔融中の揺動成形の有無が蛍光 X 線強度に影響を与えるか否かを検討した。試料には、地球化学標準試料 JB-1a(玄武岩)および JA-1(安山岩)を用いた。

### 分析面の決定

「白金るつぼに接していた面(平面)」もしくは「接していない面(曲面)」を分析面とした測定用試料を 15 点ずつ作製し、蛍光 X 線強度の大きさおよびばらつきを比較した。試料には、「(2) 土器の組成に適した検量線の作成」記載の“試薬調合による検量用標準”の平均組成を持つように調製した試験用標準粉末を用いた。

### (2) 土器の組成に適した検量線の作成

検量線の作成には、頒布標準物質ではなく、試薬調合による検量用標準を用いた。定量成分を含有する特級試薬と融剤とを 1:10 の質量比で混合・熔融し、検量用標準ガラスビード(直径 35 mm)を調製した。この標準ガラスビードをアルミナ乳鉢と乳棒で粉砕(< 250  $\mu\text{m}$ )した後、各々の標準粉末 12.1 mg を熔融・急冷・ガラス化して、マイクロガラスビード検量用標準を得た。任意の組成を持つ検量用標準を

12 種類調製した。検量用標準の組成は、既報 (Ichikawa et al., X-Ray Spectrometry, 41, 288–297, 2012) を参考にした。定量成分は、主成分である Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe および微量成分である Ni, Zn, Rb, Sr とした。

### (3) 信頼性の検証

#### 正確さと精密さ

本法の信頼性を検証するために、前述の検量用標準の平均組成を持つ試験標準マイクロガラスビードを 10 点調製し、本法の検量線で定量した。さらに、同様の組成を持つ試験標準ガラスビードを従来法 (35 mm 径ガラスビード、試料 : 融剤 = 1:10) で 10 枚作成し、既報 (Ichikawa et al., X-Ray Spectrometry, 41, 22–33, 2012) の検量線で定量した。試験標準の仕込み濃度と分析値とを比較し、信頼性を検証した。

#### 地球化学標準の分析

地球化学標準試料 (JB-1a, JR-3, JSd-2) を本法で分析し、推奨値と比較した。これらの試料は、マイクロガラスビードを調製する前に、600°C, 1 時間 (JB-1a および JR-3) もしくは 700°C, 4 時間 (JSd-2) 加熱した。

### (4) 考古試料への応用

縄文土器 (2006 年 12 月 11 日に神奈川県横浜市保土ヶ谷で採取)、弥生土器 (2007 年 9 月 11 日に千葉県成田市台方で採取)、黒曜石 (2009 年 8 月 30 日に長野県長野市鷹山で採取) を本法で分析した。各々を 10 μm 程度に粉砕した後、700°C, 4 時間 (土器) または 600°C, 1 時間 (黒曜石) 加熱したものをガラスビードの調製に供した。

## 4. 研究成果

### (1) マイクロガラスビードの調製方法の確立

#### 成形・剥離条件の最適化

市販の白金つぼ (底面内径 35 mm) 中に一定の大きさの小さなガラスビードを調製することができる、最小の試料粉末、融剤および剥離剤の量を検証した。試料には、岩質 (SiO<sub>2</sub>) が極端に異なる花崗岩および玄武岩を用いた。その結果、(1) 白金つぼに、剥離剤として塩化リチウム水溶液 (1.84 mass%) を 10 μl 滴下、(2) その液滴中に、粉末試料と融剤との混合物 (合計 12.1 mg) を添加、(3) 110°C で乾燥、(4) 1000°C, 60 秒間の熔融、(5)

急冷して調製することで、いずれの試料でも直径 3.5 mm 程度、厚み 0.8 mm 程度の半球状のガラスビードを調製することが可能であった (図 1, 図 2)。

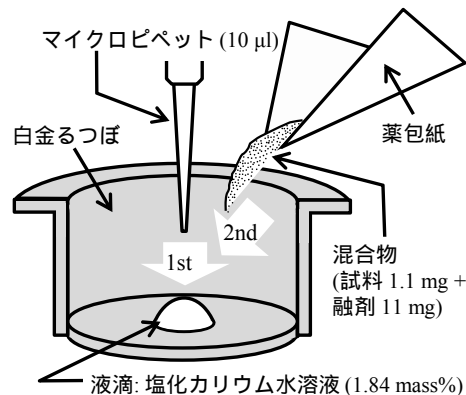


図 1 マイクロガラスビードの調製方法

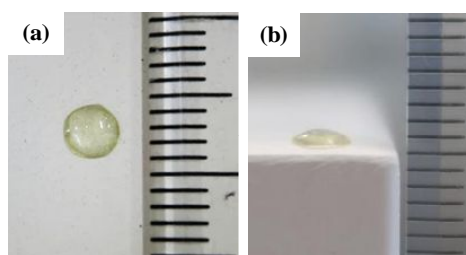


図 2 マイクロガラスビードの写真  
(a) 直径、(b) 厚み

#### 熔融温度の決定

本法は粉末量が極微量であるため、温度の調整が難しく、従来の熔融条件をそのまま適応することはできない。例えば、高温では含有成分 (Na や K) が揮発し、低温では試料 (特に Si 量の多いもの) の熔融が不完全になる可能性がある。そこで、試料 (JSd-2) を 5 通りの温度 (800, 900, 1000, 1100, 1200°C) で熔融し、主成分に由来する分析線の強度を測定・比較した (図 3)。

Na K $\alpha$  強度は 1200°C で大幅に減衰、Si K $\alpha$  強度は 1200°C で大きく増加、K K $\alpha$  強度は 1100–1200°C で大幅に減衰した。含有成分の揮発を防ぎ、試料を完全に熔融できる 1000°C を最適な熔融温度とした。

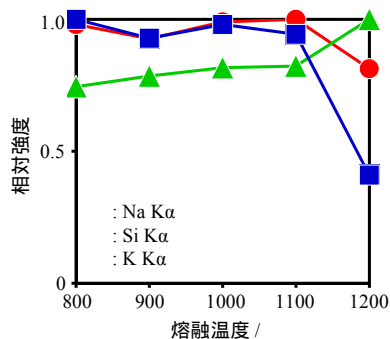


図 3 熔融温度の上昇に伴う蛍光 X 線強度 (n = 9) の変動

### 揺動成形の必要性

試料熔融中の揺動成形の有無に応じた蛍光 X 線強度表 1 に示す。蛍光 X 線強度は、試料の分析面の大きさに強く依存する。揺動成形しないと、一定の形状にすることができず、蛍光 X 線強度に大きなばらつきが生じた。一方、揺動成形すると、ほぼ一定の形状にすることが可能であり、安定した蛍光 X 線強度を得ることができた。

表 1 揺動成形の有無による蛍光 X 線強度の変動

	JB-1a		JA-1	
	揺動なし	揺動成形	揺動なし	揺動成形
Na K $\alpha$	0.0026 (8.1)	0.0028 (5.5)	0.0042 (4.6)	0.0045 (3.3)
Mg K $\alpha$	0.0091 (11)	0.0102 (4.7)	0.0021 (6.8)	0.0022 (2.4)
Al K $\alpha$	0.2528 (15)	0.3280 (5.2)	0.2961 (10)	0.3891 (3.6)
Si K $\alpha$	0.7716 (15)	1.0927 (3.8)	1.0510 (12)	1.4539 (3.0)
P K $\alpha$	0.0122 (10)	0.0156 (6.1)	0.0085 (8.9)	0.0104 (3.6)
K K $\alpha$	0.0329 (6.9)	0.0361 (5.8)	0.0209 (3.7)	0.0214 (2.3)
Ca K $\alpha$	0.3071 (8.4)	0.3386 (4.0)	0.2222 (5.3)	0.2322 (3.7)
Ti K $\alpha$	0.0246 (9.6)	0.0274 (5.1)	0.0183 (7.6)	0.0209 (4.3)
Mn K $\alpha$	0.0205 (7.5)	0.0232 (4.4)	0.0259 (5.5)	0.0271 (4.7)
Fe K $\alpha$	1.5520 (7.0)	1.7050 (4.0)	1.3694 (6.4)	1.4967 (4.2)

( ), 相対標準偏差 ( $n = 8$ ), %.

### 分析面の決定

本法のガラスビードは、非常に小さいので、既存の測定用試料ホルダーに試料サイズが適合しない。そこで、再現性の良い試料の導入方法を検討した。

無水四ホウ酸リチウム (融剤) 4.4 g と塩化リチウム (剥離剤) 0.022 g のみで作製した 35 mm 径のブランクガラスビードの中央に、マイクロガラスビードを貼り付け後、試料ホルダーに収めた。「白金るつぼに接していた面 (平面)」または「接していない面 (曲面)」を分析面とした測定用試料を作製し、蛍光 X 線強度の大きさおよびばらつきを比較した (表 2)。曲面を分析面とし、平面を接着したほうが、蛍光 X 線強度が大きく、再現性も良好であった。

表 2 分析面ごとの蛍光 X 線強度

	曲面 / kcps	平面 / kcps
Na K $\alpha$	0.0035 (4.1)	0.0027 (9.7)
Mg K $\alpha$	0.0099 (4.6)	0.0075 (7.6)
Al K $\alpha$	0.3902 (5.1)	0.3043 (8.0)
Si K $\alpha$	0.9077 (5.6)	0.7215 (7.5)
P K $\alpha$	0.0726 (5.7)	0.0594 (7.8)
K K $\alpha$	0.0840 (4.2)	0.0723 (7.7)
Ca K $\alpha$	0.3171 (4.5)	0.2730 (7.5)
Ti K $\alpha$	0.0508 (4.2)	0.0446 (8.0)
Mn K $\alpha$	0.1001 (4.0)	0.0914 (7.9)
Fe K $\alpha$	2.0843 (3.9)	1.9581 (6.5)

( ), 相対標準偏差 ( $n = 15$ ), %.

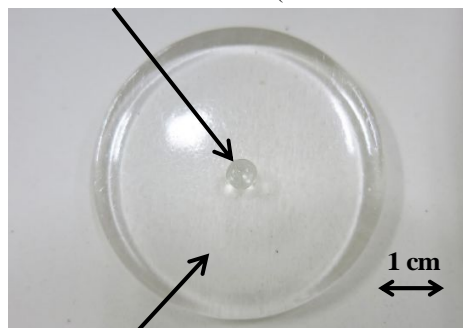
### マイクロガラスビードの調製

上記 ~ の結果に基づいて、マイクロガラスビードは、(1) 市販の白金るつぼの中央に、剥離剤として 1.84 mass% の塩化リチウム水溶液を 10

$\mu\text{l}$  滴下、(2) この液滴中に、粉末試料  $1.10 \pm 0.05$  mg と無水四ホウ酸リチウム  $11.00 \pm 0.05$  mg との混合粉末を添加、(3)  $110^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥、(4) 高周波誘導加熱装置による  $800^\circ\text{C}$ 、60 秒間の予備加熱および  $1000^\circ\text{C}$ 、60 秒間の加熱で混合粉末を熔融、(5) 手で揺動し、熔融物の形を半球状に成形、(6) 急冷・ガラス化することで、再現性良く調整できることが明らかになった。マイクロガラスビードは、白金るつぼから自然に剥離しないので、スパチュラで剥がして回収した。

マイクロガラスビードを分析に供する際は、融剤と剥離剤のみから作製したブランクガラスビード (35 mm 径) の中央に、曲面が分析面、平面が接着面となるように、シリコンポリマー接着剤で貼り付けた後、試料ホルダーにセットした。

マイクロガラスビード (直径 3.5 mm 程度)



ブランクガラスビード (直径 35 mm)

図 4 マイクロガラスビード分析用試料ブランクガラスビードにマイクロガラスビードをシリコンポリマー接着剤で貼り付け

### (2) 土器の組成に適した検量線の作成

頒布標準物質ではなく、分析成分を含有する試薬を混合・熔融して調製した検量用マイクロガラスビードを測定し、検量線を作成した。検量用標準は、1) 各検量用標準の組成が土器のものと同様、2) 検量範囲に過不足がない、3) プロット間隔に偏りがないように作成した。

主成分酸化物 10 種類および微量成分元素 4 種類の検量線を図 5 に示す。検量線の直線性は良好であり、相関係数は 0.992 以上であった。ブランク測定 ( $n = 6$ ) の標準偏差の 3 倍から算出した検出下限は  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $140 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $\text{MgO}$ ,  $75 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $31 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $\text{SiO}_2$ ,  $320 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $6.9 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $22 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $\text{CaO}$ ,  $30 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $\text{TiO}_2$ ,  $20 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $\text{MnO}$ ,  $8.9 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $38 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $\text{Ni}$ ,  $4.1 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $\text{Zn}$ ,  $3.3 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $\text{Rb}$ ,

2.4  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Sr, 5.5  $\mu\text{g g}^{-1}$  であった。

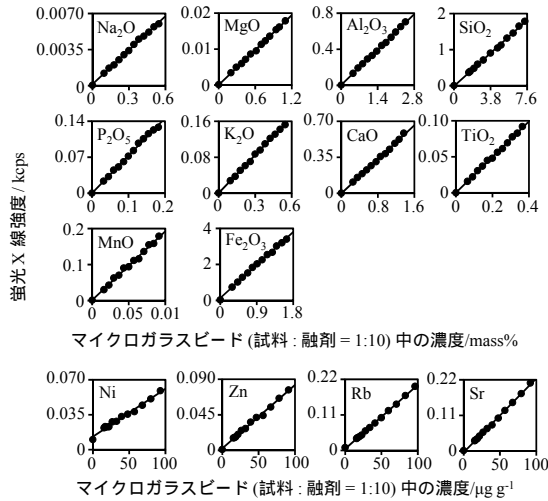


図5 試薬調合標準によるマイクロガラスビードの検量線

### (3) 信頼性の検証

#### 正確さと精密さ

本法の信頼性を検証するために、上記検量用標準の平均組成を持つ試験標準を調製し、同様の組成を持つ従来法の標準 (35 mm 径ガラスビード、試料 : 融剤 = 1:10) と比較した (表 3)。各々の定量値の正確さおよび精密さを式 (1), (2) (Vleeschouwer et al., *Geoarchaeology*, 26, 440-450, 2011) で算出した。

$$\text{正確さ (\%)} = \frac{\sqrt{(C_{\text{sta.}} - C_{\text{ave.}})^2}}{C_{\text{sta.}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{精密さ (\%)} = \frac{C_{\text{ave.}} - S.D.}{C_{\text{ave.}}} \times 100 \quad (2)$$

上式において、 $C_{\text{sta.}}$  は試験標準の仕込み濃度、 $C_{\text{ave.}}$  は検量線から算出した定量値の平均 ( $n = 10$ )、 $S.D.$  は、定量値 ( $n = 10$ ) の標準偏差を示す。本法の正確さは Ni を除き 5 % 未満、精密さは 95% 以上であり、良好な信頼性を示した。一方、従来法の正確さは 3% 未満、精密さは 99% 以上であった。本法の信頼性は、従来法よりわずかに低かった。これは、従来法 (試料量 400 mg, ガラスビード径 35 mm) と比較して非常に小さなマイクロガラスビード (試料量 1.1 mg, ガラスビード径 3.5 mm 程度) では、十分な蛍光 X 線強度を得ることが難しいためである。

表3 マイクロガラスビードと 35 mm 径ガラスビード (試料 : 融剤 = 1:10) の信頼性

	正確さ* / %		精密さ** / %	
	本法	従来法 (35 mm)	本法	従来法 (35 mm)
Na <sub>2</sub> O	3.9	0.5	96	99
MgO	1.7	0.2	96	99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	96	100
SiO <sub>2</sub>	0.6	0.5	95	100
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.3	0.5	95	100
K <sub>2</sub> O	0.9	2.7	96	100
CaO	3.3	0.3	96	100
TiO <sub>2</sub>	0.1	0.4	96	100
MnO	1.0	0.4	96	100
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.8	1.6	97	100
Ni	7.7	0.3	95	99
Zn	3.0	0.0	97	100
Rb	2.9	0.6	98	99
Sr	2.9	0.7	98	99

\*、式 (1) から算出、\*\*、式 (2) から算出

#### 地球化学標準の分析

本法で 3 種類の地球化学標準試料 (JB-1a, JR-3, JSd-2) を分析したところ、定量値と推奨値とは概ね一致した (表 4)。マイクロガラスビード/蛍光 X 線法は、試料の量が著しく少なく、測定径が小さいにも関わらず、地球化学標準を良好に分析することができた。したがって、本法は、極微量のサンプリングしか許されない土器などの考古遺物への応用が期待できる。

表4 マイクロガラスビード/蛍光 X 線法による地球化学標準試料 (JB-1a, JR-3, JSd-2) 中の主成分酸化物濃度 (mass%) および微量元素濃度 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) の定量

	JB-1a (玄武岩)		JR-3 (流紋岩)		JSd-2 (河川堆積物)		
	本法	推奨値 <sup>a</sup>	本法	推奨値 <sup>b</sup>	本法	推奨値 <sup>c</sup>	
Na <sub>2</sub> O	2.9 (7.3)	2.73	5.1 (4.6)	4.69	2.2 (6.3)	2.438	
MgO	7.5 (5.7)	7.83	N.D.	—	0.050	2.8 (6.5)	2.731
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.7 (4.2)	14.45	12.2 (7.4)	11.90	12.2 (7.9)	12.31	
SiO <sub>2</sub>	53.1 (3.0)	52.41	73.9 (7.1)	72.76	61.0 (9.1)	60.78	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.249 (3.0)	0.26	0.020 (8.2)	0.017	0.102 (5.8)	0.105	
K <sub>2</sub> O	1.470 (2.9)	1.4	4.45 (6.6)	4.29	1.11 (6.5)	1.145	
CaO	9.54 (4.8)	9.31	0.127 (7.6)	0.093	3.66 (5.7)	3.658	
TiO <sub>2</sub>	1.29 (5.3)	1.28	0.226 (7.4)	0.21	0.614 (6.1)	0.614	
MnO	0.135 (3.6)	0.148	0.077 (6.0)	0.083	0.114 (5.9)	0.12	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.93 (5.2)	9.05	4.70 (6.5)	4.72	11.7 (7.6)	11.65	
Total	98.6	98.9	96.6	98.81	95.5	95.55	
Ni	132 (26)	139	N.D.	—	1.6	56.4 (18)	92.8
Zn	60.3 (12)	82.1	193 (6.2)	209	1840 (5.0)	2056	
Rb	44.7 (6.9)	39.2	494 (6.2)	453	40.1 (17)	26.9	
Sr	363 (8.4)	442	N.D.	—	10.4	196 (4.5)	202

( ), 相対標準偏差 ( $n = 5$ ), %; N.D., 検出下限未満。

<sup>a</sup>, Imai et al. *Geostandards Newsletter* 19 135-213 1995.

<sup>b</sup>, Imai et al. *Geostandards Newsletter* 23 223-250 1999.

<sup>c</sup>, Imai et al. *Geostandards Newsletter* 20 165-216 1996.

### (4) 考古試料への応用

縄文土器 (神奈川県横浜市保土ヶ谷出土), 弥生土器 (千葉県成田市台方出土), 黒曜石 (長野県長野市鷹山採取) に含まれる 10 種類の主成分酸化物および 4 種類の微量元素の濃度をマイクロガラスビード/蛍光 X 線法で定量した (表 5)。

定量値の精度を示す相対標準偏差は、主成分酸化物では 10% 以下、微量成分元素では Zn を除いて 10% 以下であった。Ni はいずれの試料でも検出下限未満であった。

**表 5** マイクロガラスビード/蛍光 X 線法による考古遺物中の主成分酸化物濃度 (mass%) および微量成分元素濃度 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) の定量

	保土ヶ谷		台方		鷹山	
	縄文土器		弥生土器		黒曜石	
Na <sub>2</sub> O	1.1	(8.3)	1.1	(3.5)	4.6	(2.5)
MgO	1.3	(6.7)	0.71	(5.3)	N. D.	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.9	(3.6)	19.2	(4.8)	12.5	(2.6)
SiO <sub>2</sub>	59.1	(3.6)	68.6	(2.2)	76.2	(2.1)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.066	(4.6)	1.17	(1.8)	0.012	(7.3)
K <sub>2</sub> O	0.851	(4.2)	0.974	(2.2)	5.05	(5.0)
CaO	1.47	(3.4)	1.44	(8.1)	0.585	(5.8)
TiO <sub>2</sub>	1.29	(5.5)	1.08	(2.4)	0.078	(5.2)
MnO	0.117	(3.7)	0.023	(6.2)	0.096	(5.0)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.2	(2.6)	7.17	(1.0)	0.268	(6.6)
Total	98.1		100		99.7	
Ni	N. D.	—	N. D.	—	N. D.	—
Zn	51.7	(7.7)	17.6	(21)	N. D.	—
Rb	47.8	(8.5)	51.3	(11)	255	(2.3)
Sr	102	(8.6)	159	(2.2)	23.0	(9.8)

( ), 相対標準偏差 ( $n = 5$ ), %. N. D., 検出下限未満。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

Ichikawa S, Nakamura T, X-ray fluorescence determination with micro-glass-beads using one-milligram of archaeological sample, *Advances in X-ray Analysis*, 査読有、59 巻、2016, in press  
市川 慎太郎、中村 利廣、蛍光 X 線分析の試料調製 - 基本と実例 -、X 線分析の進歩、査読有、46 巻、2015、pp.77-95

[学会発表] (計 7 件)

Ichikawa S, Onuma H, Nakamura T, Development of undersized (12.5 mm diameter) glass beads for X-ray fluorescence determination of 34 components in 200 mg of igneous rock, *Pacificchem 2015*, 2015 年 12 月 16 日, Hawaii Convention Center (Honolulu)

Ichikawa S, Nakamura T, X-ray fluorescence analysis with micro-glass-beads using one-milligram of archaeological ceramics for application to determination of minor elements, *Denver X-Ray Conference 2015*, 2015 年 8 月 3 日, The Westin Westminster Hotel (Denver)

市川 慎太郎、中村 利廣、極微量 (1 mg) 考古試料を想定したマイクロガラスビード/蛍光

X 線法の開発、日本文化財科学会第 32 回大会、2015 年 7 月 11 日・12 日、東京学芸大学 (東京都小金井市)

市川 慎太郎、松本 建速、中村 利廣、ガラスビード/蛍光 X 線法による伊豆諸島出土土器の化学組成分析、第 75 回分析化学討論会、2015 年 5 月 23 日、山梨大学 (山梨県甲府市)

市川 慎太郎、中村 利廣、考古遺物試料 1 mg のマイクロガラスビード/蛍光 X 線分析、第 50 回 X 線分析討論会、2014 年 10 月 30 日、東北大学 (宮城県仙台市)

市川 慎太郎、中村 利廣、マイクロガラスビード/蛍光 X 線法による極微量 (1 mg) 試料の元素組成分析 - 考古遺物の起源推定に向けて -、日本地球化学会第 61 回年会、2014 年 9 月 18 日、富山大学 (富山県富山市)

市川 慎太郎、中村 利廣、極小ガラスビード/蛍光 X 線法による考古遺物試料 1.1 mg の元素組成分析、第 74 回分析化学討論会、2014 年 5 月 24 日、日本大学工学部 (福島県郡山市)

[その他]

明治大学理工学部環境分析化学研究室ホームページ

<http://www.isc.meiji.ac.jp/~toshina/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

市川 慎太郎 (ICHIKAWA, Shintaro)

明治大学・研究知財戦略機構・客員研究員

研究者番号: 90593195