

インド、祇園精舎に構築していた レンガのX線回折分析

沢 勲 Isao SAWA
網 干 善 教 Yoshinori ABOSHI
村 田 守 Mamoru MURATA

ABSTRACT

Jetavanavihāra is located in Sahet Mahet (or Sravasti) city, Bahraich, Uttar Pradesh State, northeastern of India. Sravasti city is located a vast collection of ruins in Gonda District, Oudh; Situated in lat. $27^{\circ} 31' N.$, and long. $82^{\circ} 5' E.$, on the south bank of the Rapti river, 10 miles from Balrampur, and 6 from Ikauna. Jetavanavihāra is wellknown as the first teaching place of buddha in the world.

It can be suggested that these facts are related to the chemical composition formation, the crystal structure and lattice constants of crystal from the brick sample in Jetavanavihāra by analysis of X-Ray diffraction method. The lattice constants a_H (4.9047 \AA) and c_H (5.3829 \AA) were obtained by the method of least squares from the reflection patterns of the diffractometer.

網干善教：関西大学文学部教授・文学博士
村田 守：理学電機工業(株)・理学博士

インド、祇園精舎に構築していたレンガのX線回折分析 (沢、網干、村田)

1 はじめに

祇園精舎はインド国の東北地方にあり、ウッタール・プラデッシュ州 (Uttar Pradesh State)、バハライチ県 (Bahraich)、シュラヴァスティ市 (Sravasti city) にある。Sravasti (Sahet Mahet) 市は、北緯 $27^{\circ}31'$ と東経 $82^{\circ}5'$ の地点にある。

祇園とは祇樹給孤独園の略である。この祇樹とは、祇陀 (ジュートゥリ・Jetr) 太子の苑林 (Vana) である。祇とは、祇陀 (Jetr) の略で、約2500年前のインド古代国家であるコサラ国の皇太子のことである。孤独とは、1人とか、家族のない人とか、孤独な人という意味である。園とは、衆園の略で、大衆が園に集まってくる意味である。精舎とは、今のお寺のことである。すなわち、祇園精舎とは、祇陀 (ギタ) 太子の苑林を社会事業のために、須達 (スダッタ・Sudatta) 長者が買って、⁽¹⁾建立したと言われている。このことは「今昔物語」にも記されており、日本にもなじみ深い遺跡の一つである。

実験に用いた祇園精舎のレンガは、当時使用していた井戸の付近のもので、⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾X線回折の定性分析を行った。定性分析を行うためにコンピュータによる自動処理を行った。自動処理は、ピーク・サーチ、1次検索および2次検索の定性分析である。

その結果、出土したレンガは、主に、石英・正長石・斜長石等からなることが分かった。結晶構造は六方晶系⁽⁵⁾⁽⁶⁾である。六方晶系の格子定数は $a_H = 4.90473$ Å および $c_H = 5.38289$ Å である。

2 実験方法

2.1 ピーク・サーチの定性分析

試料は、祇園精舎を構築していた古いレンガで、当時使用していた井戸の付近のものである。写真は後の付録にある。調整は、ボールミルで200メッシュ以下に粉碎した。測定装置は、理学電機製のX線回折装置 RINT-1500 (モノクロメータ使用) である。測定に使用したX線の管球は Cu である。この時に

印加した電圧と電流は、それぞれ 50kV と 200mA である。ゴニオメータは、広角ゴニオメータである。アタッチメントは、標準試料ホルダーである。スリット等の条件は、発散スリット (1°)、受光スリット (0.30mm)、散乱スリット (1°) にし、データサンプリング間隔を 0.02° にした。

この測定に使用したコンピュータのプログラムの言語は、FORTRAN と C 言語である。このプログラムに従ってデータの処理を行った波長と平滑化点数は、それぞれ 1.54056Å と 9 である。この定性分析の結果は、Fig. 1 のとおりである。

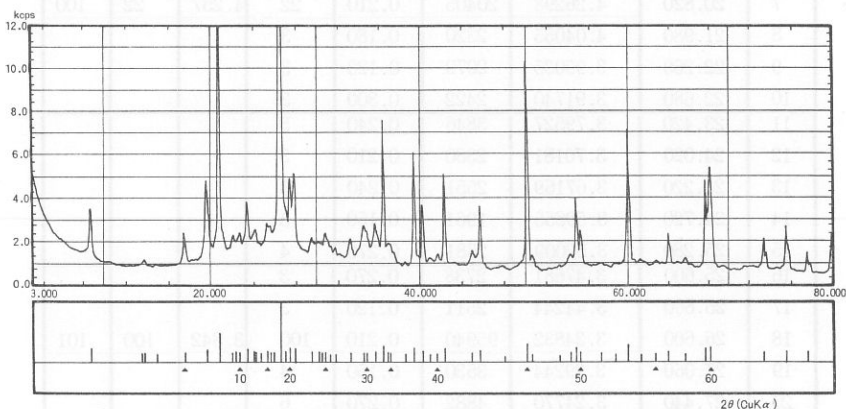


Fig. 1 X-Ray Diffraction Chart of Peak Search System of Brick Sample from Jetavanavihāra, India

回折角度は、CuKα 線の 2θ を (1~93) deg の範囲内で行ったのが、Fig. 1 の上の回折図形である。この Fig. 1 の定性分析を行うため、ピーク・サーチを行ったものが Table 1 である。

この時の回折角度 (2θ) は、(8.76~79.84) deg の範囲で、64 本のピークが認められた。面間隔 d(Å) は、ブラッグの反射条件式

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

から求められる。

ここで、λ : 波長 (Å)

インド、祇園精舎に構築していたレンガのX線回折分析（沢、網干、村田）

Table 1 X-Ray Diffractograms of Brick Sample from Jetavanavihāra by Analysis of Peak Search

ピーク No	回折角度 2θ	面間隔 $d(\text{Å})$	強度値 I(cps)	半価幅 $\Delta(\text{Å})$	相対強度 I/I ₀	石 英		
						$d(\text{Å})$	I/I ₀	hkl
1	8.760	10.08604	3552	0.210	4			
2	13.580	6.51507	1124	0.120	2			
3	13.800	6.41170	1207	0.240	2			
4	15.020	5.89354	1038	0.180	2			
5	17.580	5.04067	2427	0.210	3			
6	19.680	4.50727	4778	0.360	5			
7	20.820	4.26298	20405	0.210	22	4.257	22	100
8	21.980	4.04055	2320	0.180	3			
9	22.260	3.99035	2079	0.120	3			
10	22.680	3.91740	2422	0.300	3			
11	23.420	3.79527	3846	0.240	5			
12	24.020	3.70181	2380	0.210	3			
13	24.220	3.67169	2551	0.240	3			
14	24.720	3.59855	1961	0.150	3			
15	25.280	3.52009	2881	0.270	4			
16	25.600	3.47681	2738	0.270	3			
17	25.860	3.44244	2511	0.120	3			
18	26.600	3.34832	95940	0.210	100	3.342	100	101
19	27.060	3.29244	3530	0.150	4			
20	27.440	3.24770	4882	0.270	6			
21	27.900	3.19519	5146	0.210	6			
22	29.460	3.02945	2202	0.270	3			
23	30.200	2.95688	2052	0.210	3			
24	30.460	2.93223	2067	0.210	3			
25	30.820	2.89880	2455	0.180	3			
26	31.260	2.85899	1869	0.120	2			
27	31.780	2.81339	1703	0.210	2			
28	33.220	2.69465	2135	0.330	3			
29	34.560	2.59318	2736	0.120	3			
30	34.820	2.57441	2413	0.150	3			
31	35.640	2.51703	2895	0.300	4			
32	36.500	2.45967	7540	0.270	8	2.457	8	110
33	36.940	2.43138	1949	0.120	3			
34	37.100	2.42126	1951	0.120	3			
35	37.240	2.41248	1949	0.150	3			

インド、祇園精舎に構築していたレンガのX線回折分析（沢、網干、村田）

ピーク	回折角度	面間隔	強度値	半価幅	相対強度	石 英		
No.	2θ	d(Å)	I(cps)	Δ (Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	hkl
36	38.600	2.33055	1099	0.180	2			
37	39.420	2.28394	5983	0.300	7	2.282	8	102
38	40.240	2.23927	3716	0.180	4			
39	40.900	2.20465	1325	0.240	2			
40	41.720	2.16319	1447	0.450	2			
41	42.400	2.13006	5097	0.300	6	2.127	6	200
42	44.960	2.01454	1641	0.300	2			
43	45.740	1.98198	3615	0.180	4	1.9792	4	201
44	48.060	1.89158	893	0.210	1			
45	50.100	1.81924	10159	11	1.8179	14	112
46	50.600	1.80243	1417	0.270	2	1.8021	<1	003
47	53.280	1.71791	953	1			
48	54.280	1.68860	1432	2			
49	54.820	1.67323	3862	0.180	5	1.6719	4	202
50	55.260	1.66095	2473	0.210	3	1.6591	2	103
51	57.280	1.60708	1015	2	1.6082	<1	210
52	58.720	1.57105	1009	0.210	2			
53	59.920	1.54243	7118	0.180	8	1.5418	9	211
54	61.200	1.51320	1219	0.390	2			
55	62.680	1.48098	1157	2			
56	63.980	1.45399	2393	0.150	3	1.4536	1	113
57	65.700	1.42003	1281	0.300	2	1.4189	<1	300
58	67.700	1.38286	4787	0.180	5	1.3820	6	212
59	68.100	1.37571	5385	0.150	6	1.3752	7	203
60	68.280	1.37252	5372	0.150	6	1.3718	8	301
61	73.420	1.28860	2166	0.210	3	1.2880	2	104
62	75.600	1.25677	2702	0.210	3	1.2558	2	302
63	77.620	1.22903	1492	0.210	2			
64	79.840	1.20034	2329	0.180	3			

d : 面間隔 (Å)

θ : 回折角度 (deg)

この角折角度と波長によって計算した面間隔の範囲は、Table 1 のとおりで、(10.08604~1.20034) Åである。Table 1 における相対強度が10以上になっているピーク番号は、No. 18 (95940 cps=100)、No. 7 (20405 cps=22) および No. 45 (10159 cps=11) である。

インド、祇園精舎に構築していたレンガのX線回折分析（沢、網干、村田）

一方、半価幅の大きいピークは、No. 6 ($\Delta=0.360\text{\AA}$), No. 40 ($\Delta=0.450\text{\AA}$) および No. 54 ($\Delta=0.390\text{\AA}$) である。

2.2 1次検索の定性分析

1次検索の測定条件とデータ処理方法は、検索条件が2.1のピーク・サーチと異なっている。検索条件の検索ファイルは、鉱物ファイルを用いた。検索方法はファイル1のみを処理した。定性分析の1次検索を行うため、回折角度の $2\theta=3.00\sim 80.00$ 範囲を図示したのを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 におけるX線強度値として、10.0 kcps 以上になっている所は、2.1 で説明したように、回折角度 $2\theta=20.82$ 、26.60および50.10である。Fig. 1 にほぼ一致する化学式、元素標準ピーク本数、一致本数および信頼性係数を表示し、ゆえに、1次検索に主要構成物を Table 2 に示す。

Table 2 Qualitative Analysis of 1st Search-Match for Brick Sample from Jetavanavihara, India

No	カードNo	化学式	元素標準 ピーク本数	一致本数	信頼性 係数
1	33-1161	QUARTZ, LOW	16	16	922
2	20-0452	GISMONDINE	18	11	280
3	31-0966	ORTHOCLASE	18	16	184
4	19-0926	MICROCLINE, MAX	18	17	107
5	11-0265	GREENALITE-1T	10	8	95
6	33-1205	TETRANATROLITE	18	12	87
7	20-0528	ANORTHITE, SODIAN, LOW	18	17	81
8	9-0427	ALMANDINE	15	8	81
9	20-0759	NATROLITE	18	11	79
10	7-0025	MUSCOVITE-1M, SYN	18	12	79
11	18-1202	ANORTHITE, SODIAN, INTER	18	16	78
12	17-0514	EPIDOTE	18	16	75
13	26-0911	ILLITE-2M1	18	15	75
14	22-0138	ALUMOHYDROCALCITE	18	11	74
15	22-0687	MICROCLINE, MAX	18	16	71

Plus 35 chemical composition to reliability factor 17

インド、祇園精舎に構築していたレンガのX線回折分析(沢、網干、村田)

Table 2 の1次検索として50個の化学式を引き出すことができた。ここでは、信頼性係数71以上の15個を表示した。祇園精舎のレンガに対応できる信頼性係数が大きいのが922である。すなわち、カードNo. が33-1161で、化学式がQUARTZ, LOWである。QUARTZ, LOWは、元素標準ピーク本数(16)および一致本数(16)で、祇園精舎の成分により近いことが分かった。その結果、この祇園精舎のレンガの主成分は、Quartz(石英)であることが分かった。

2.3 2次検索の定性分析

1次検索の結果を基にして、2次検索を行った。2次検索の定性分析は、2.2の1次検索における測定条件とデータの処理方法は同様である。ここで、この図形と同類型に近い化学式QUARTZ(石英)、ORTHOCLASE(正長石)およびMUSCOVITE-1Mを自動処理したのが**Fig. 2**である。**Fig. 2**は、スペクトルと定性分析チャートを比較したものである。

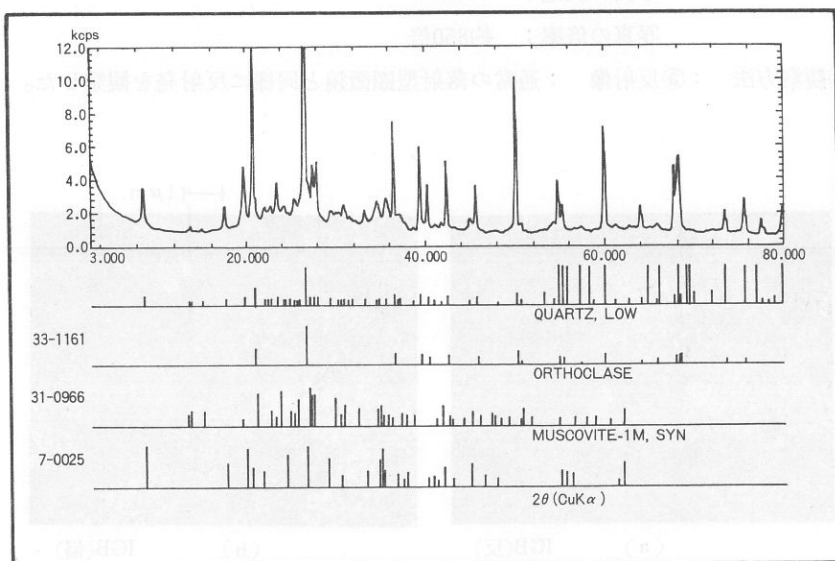


Fig. 2 Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of Brick Sample from Jetavanavihara, India

インド、祇園精舎に構築していたレンガのX線回折分析（沢、網干、村田）

Fig. 2 における回折角度 (2θ) は3から80までに図形を行った。この図形を計数的に処理した Table 2 とを対応することができる。次に、Fig. 2 の ORTHOCLASE (正長石) は、No. 3 のカード No. (31—0966) であり、元素標準ピーク本数 (18)、一致本数 (16) および信頼性係数 (184) である。石英よりも正長石の方が、元素標準ピーク本数が多いということが分かった。

2.4 顕微鏡写真

サンプルは、200メッシュ以下に粉碎されていた供試料を、さらに、メノウ乳鉢を用いて粉碎した。

(1)実験装置名：オリンパス光学工業製 走査型レーザ顕微鏡

(2)実験条件： 使用レーザ； Ar⁺レーザ（アルゴンイオンレーザ）

使用波長； 488nm

対物レンズ； MSplan 40X

走査範囲； サンプル上で0.1mm×0.075mm

写真の長辺； 0.1mm

写真の倍率； 約850倍

(3)観察方法：④反射像；通常の落射型顕微鏡と同様に反射発を観察した。

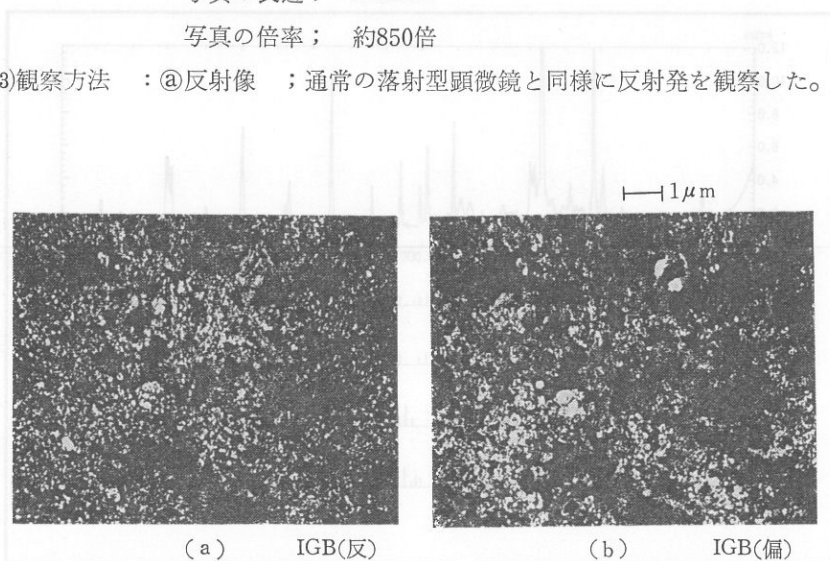


Fig. 3 Scanning Ar⁺ Laser Photomicrographs of Brick Sample from Jetavanavihāra, India

インド、祇園精舎に構築していたレンガのX線回折分析（沢、網干、村田）

① 蛍光像 ; Ar⁺レーザの波長488nmの光で励起させた。

蛍光を515nmより短い波長の光をカットするバリアフィルターを用いた。

② 偏光像 ; 直線偏光された光をサンプルに入射し、その反射光の中から偏光成分に垂直な偏光成分のみを用いた。

この測定に際しては、オリンパス光学工業㈱の光学技術部の堀川嘉明氏のご協力によって行われた。実験の結果、カラーでは色の違いがよく分かりますが白黒では、残念ながら見られません。ここでは、Fig. 3におけるa図（反射像）とb図（偏光像）を表示した。ここでは、反射像よりも偏光像の方がより鮮明に見られた。

Fig. 3によると、各分子の集団は異方性があり、場所によって異なっているが、小さい球状の形がたくさん存在し、蛍光像では、観察することが困難であることが分かった。

3 検 討

祇園精舎のレンガは、石英が主成分で、Orthoclase（長石）および Muscovite（雲母）等が含まれている。石英（SiO₂）は573°C以上と以下によって同質異象の型になり、 α -石英と β -石英に分類できる。 α -石英は、573°C以下の状態では、より安定な低温型となっている。すなわち、結晶構造は六方晶系であり、格子定数は $a=4.903\sim 4.913\text{\AA}$ と $c=5.393\sim 5.405\text{\AA}$ であり、密度は2.649~2.66（結晶性）であり、および結合間隔は $\text{Si-O}=1.61\text{\AA}$ である。 β -石英は、573°C以上の状態では、より安定な高温型である。すなわち、結晶構造は、六方晶系であり、格子定数は α -石英とよく似て、 $a=5.01\text{\AA}$ 、 $c=5.47\text{\AA}$ であり、そして、結合間隔は $\text{Si-O}=1.62\text{\AA}^{(5)(6)}$ である。

一方、正長石（Orthoclase）の化学式は、 KAlSi_3O_8 （ $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ）である。正長石のNaがKの一部に置き換えて含まれており、時として、Naの方が多いところがある。結晶構造は、単斜晶系で種々の双晶性があり、柱状晶は斜方晶系である。壁開は完全である。割れ口は貝殻状または不規則で、も

インド、祇園精舎に構築していたレンガのX線回折分析(沢、網干、村田)

ろいところもあるがガラス光沢を有している。比重は2.53~2.58である。

祇園精舎における結晶構造は、主として、六方晶系が含まれ、一部には単斜晶系が含まれている。ここで、六方晶系として格子定数を最小自乗法によってコンピュータ処理を行った。その結果、 a_H は4.90473Åで一般の値の中にあり、 c_H は5.38289Åで一般の値よりも0.01Åほど小さくなっている。ゆえに、 α -石英の状態の格子定数に近い値になっている。

4 おわりに

インドの東北地方にある祇園精舎のX線回折図形とコンピュータの情報処理によって、化合物の定性分析を行うことができた。その結果は、次のとおりである。

(a) ピーク・サーチの定性分析

回折角度の $2\theta(8.76\sim 79.84)^\circ$ の範囲において、それぞれ64個のピークをサーチし、面間隔・X線強度値・半価幅および相対強度を求めることができた。

(b) 1次検索の定性分析

祇園精舎のレンガ成分に近い化学式を決定することができた。すなわち、元素標準ピーク本数・一致本数および信頼性係数から決定した。この信頼性係数の最も大きい値(922)に対応するのが No. 1 のカード No. 33-1161で化学式は QUARTZ(SiO_2)、LOW であることが分かった。

(c) 結晶構造と格子定数

祇園精舎のレンガは石英と同質であることが分かった。石英の結晶構造は六方晶系である。六方晶系の格子定数は、コンピュータのプログラム(C言語と FORTRAN)によって処理を行った。その結果、 $a_H=4.90473\text{\AA}$ と $c_H=5.38289\text{\AA}$ である。

謝 辞

本論文の試料採集に当り、関西大学創立100周年記念事業の関係者および、現地調査に同行した関西大学校友会事業部長・上原洋允団長をはじめ団員にご

インド、祇園精舎に構築していたレンガのX線回折分析（沢、網干、村田）

協力をいただきました。この報告書の作成に当り、関西大学工学部教授の片山佐一博士に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) W.W. Hunter, C.I.E., LL.D. : The Imperial Gazetteer of India (1981), **107** London
- (2) 浅田栄一 : ふんせき, **2**(1987), 113
- (3) H.S. Peiser, H.P. Rooksby, A.J.C. Wilson : X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials, Inst. Phys., **159**(1955) London
- (4) B. D. Cullity : “X線回折要論” 松村訳 (1956) (アグネ社)
- (5) 金景勲・片山佐一 : 応用物理, **39** (1970), 1026
- (6) Kyong-Hun KIM and Saichi KATAYAMA : Technology Report of Kansai University, **16**(1975), 75

インド、祇園精舎に構築していたレンガのX線回折分析（沢、網干、村田）

付 録

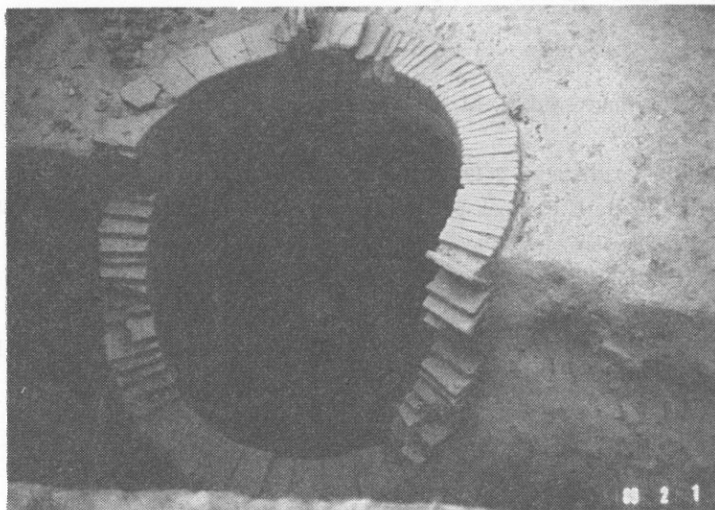


Fig. 4 祇園精舎にて使用していた井戸

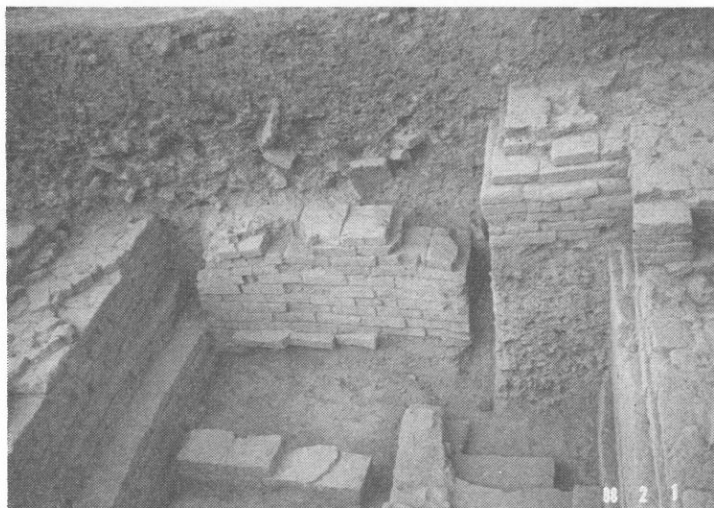


Fig. 5 祇園精舎にて使用していた井戸の横にあるレンガ