

微小部X線回折による文化財の測定

内匠優理香*・前山正孝**

1. はじめに

有形文化財の科学分析の目的は、真贋鑑定と保存・修復のための材質調査に大別される。分析対象となるのは建造物、彫刻、絵画、工芸品、古文書などである。これらの中でも、美術工芸品の多くは、世界中のコレクターによって投機の対象となってきた。その結果、盗難や贋作、不適切な修復による作品の損壊といった事件や事故を誘発する一面を持ち合わせている。絵画の場合は、完成までに作者自身による下図や構図の変更や、作者没後に第三者によって加筆が施されることは著名な作品であっても珍しくない。その一例にラファエロの「大公の聖母」(1505年)があげられる。2013年3月に日本で初公開となったこの聖母子画は、ラファエロの他の作品には見られない漆黒の背景を持つことでも知られている。展覧会では、聖母子画の傑作とされるこの作品の公開と同時に、その背景に関する科学分析調査の結果もあわせて公開された。1984年に実施されたX線写真撮影の結果、背景にはもともとラファエロによる別の風景が描かれており、後世になってそれが漆黒に塗りつぶされたことが示されたのである。絵画作成のプロセスや画材の産地や年代を分析して真贋を決定するためには、人文科学や社会科学的な検証に加えX線分析装置などを駆使した自然科学分析調査が重要となる。

さて、リガクのX線装置がはじめて文化財の調査で活躍したのは1960年のことである。1959年に重要文化財に指定された鎌倉時代の古瀬戸の壺をめぐる贋作問題で、一般に「永仁の壺事件」と呼ばれた騒動である。この壺をリガクの蛍光X線分析装置で測定した結果、釉薬と素地の微量元素から鎌倉時代のものとは異なる含有量が確認されたことで真贋を決定づけることとなった。当時の理学電機にこの分析を依頼された国立文化財研究所の江本義理氏は、1961年11月発行の理学電機ジャーナル通巻第11号に「永仁の乱」というタイトルでこの事件の概要について寄稿して下さった⁽¹⁾。

*株式会社リガク グローバルマーケティング本部

**株式会社リガク X線機器事業部 SBU SCX

試料を非破壊で測定できるX線分析は、「永仁の壺事件」以降、X線回折測定、蛍光X線測定、X線透過測定、X線CTなどの手法により、正倉院宝物や高松塚古墳壁画といった、国宝を含む重要な文化財の科学分析調査において特に保存修復科学の観点から、極めて重要な役割を担う分析手法となっていく。

本稿では、1972年に始まり、今なおその保存方法、修復方法が検討され続けている高松塚古墳調査関連の測定例など、最新のリガク微小部X線回折装置を用いた文化財の測定例をご紹介します。

2. 文化財と微量・微小部X線回折測定

文化財の真贋鑑定や文化財を適切に保存・修復するためには、まずその文化財の材質を正確に科学分析し、経年変化による材質の変化などを含め、総合的に理解することが重要である。一方、文化財測定は資料の非破壊が大前提である。大きな試料をそのまま分析装置にセットして測定するか、携帯型装置で膨大な数のポイント分析を行うことになるが、大型装置による測定は装置そのものの制約が強く、また携帯型を利用する場合はその分析精度が十分とは言えない。しかし、最新のX線回折装置を用いれば、経年劣化により絵画から剥がれ落ちた顔料や、風化により崩れ落ちた遺跡壁面の漆喰の一部、発掘調査で出土した陶磁器の破片など、ごく微量の試料でも、一般の研究室での測定が可能となる。

3. 文化財のX線回折測定に必要な装置要件

まず、文化財試料のX線回折測定をするにあたって、必要な装置要件について述べておきたい。一般的に文化財の試料は、数 μg のごく微量でしか取り出せないものがほとんどである。その上、粉碎不可能であり、場合によっては、ある特定の微小領域での評価が必要ことがある。そのため数十 μm 程度のサンプルの評価を求められる、微小部X線回折測定(Micro-XRD)が必須となっている。これらを測定するためには、以下のような要件を満たす装置が求められている。

3.1. ポイントフォーカス X 線源

微量試料、微小領域測定には、X線を絞る必要があるため、ポイントフォーカスX線源が有用である。ラインフォーカスをスリットによりポイント型に成形することができるが、X線出力に対して部分的に使用する形になるため、X線強度は、1/10以下となってしまう。

また、近年では、マイクロフォーカス（微小焦点）管と多層膜ミラー⁽²⁾の組み合わせによる高輝度型X線源の利用に注目が集まっている。多層膜ミラーの技術の発展から高い反射率の集光型分光素子が開発されたためである。マイクロフォーカス管は、昔よりレントゲンなどの透過画像を得るために存在していたが、空間分解能を上げるため焦点サイズを数 μm にしており、そのためX線出力が十分に得られず、X線回折用としては十分ではなかった。現在は、焦点サイズを数十 μm に設定したX線管も販売されるようになり、100 μm から数 μm の領域においても、評価に十分な回折線が得られようになった。図1に、100 μm の試料に入射できるX線強度の比較表を示した。100 μm 以下の領域では、マイクロフォーカス管は、ファインフォーカス管と比べて、その差はさらに大きくなる。

3.2. 2次元検出器

ポイントフォーカスX線源を利用する場合、ライン光学系のようなスミアリングがないためスリットで縦発散を抑える必要がない。そのため、より広い検出面積を有する2次元検出器が有利である。2次元検出器

としては、IP (Imaging Plate)、CCD (Charge Coupled Device)、CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor)、PSPC (Position Sensitive Proportional Counter)、HPAD (Hybrid Pixel Array Detector) などがあげられる。それぞれの検出器には特徴があり、用途により使い分けられているが、微量、微小部測定においては、検出面積、ノイズが重要な要素である。表1にそれぞれの検出器の検出面積、ノイズについて仕様を示す。微量測定では、検出される微弱な反射をいかに効率よく測定できるかが重要である。広い検出面積は、より多くの反射を捉えることができるため、積算することで微弱な反射でも計測可能となる。また、面積の差は露光時間に換算でき、より短時間での測定が可能となる。微小部測定で対象となる数 μm から数十 μm のサンプルでは結晶粒の影響が出るため、粉末X線回折で得られるデバイリングにはならず、どちらかといえば単結晶のような回折点となる。これらの回折点は方位を持つため、デバイリングのように赤道線上に必ず回折が出るわけではなく、検出面積が狭いと、そもそも捉えることができない。図2は、5 μm の鉄粉を測定した例である。測定はIPで行っており、図中にある白い枠はCCD、PSPCで測定したときの検出される面積を示している。回折点が多方向に出現しているため、検出面積の狭いものでは捉えられておらず、IPのような検出面積の広いものが必要があることが分かる。最後にノイズであるが、得られる回折線が微弱であるため、低ノイズかつ長時間露光が必要である。一般的な露光時

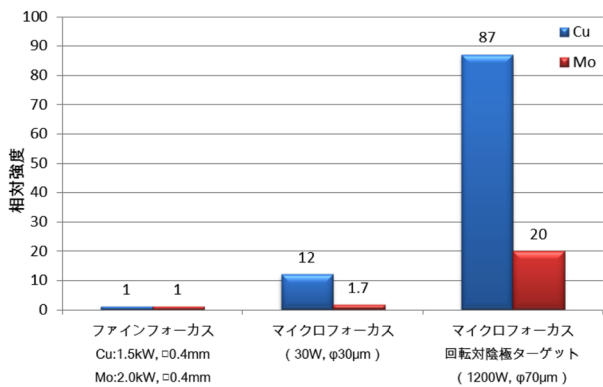


図1. X線強度比（ファインフォーカスで規格化）。

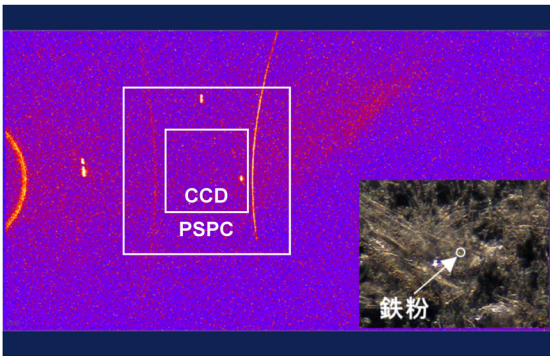


図2. 5 μm の鉄粉の回折画像。

表1. 各検出器の主な仕様（カメラ長127 mm時）。

	IP	CCD	CMOS	PSPC	HPAD
検出面積 (mm)*	465×256	70×70	100×100	140×140	83×106
検出器形状	湾曲	平板	平板	平板	平板
測定範囲（縦方向）	±45°	±15°	±21°	±30°	±22°
測定範囲（横方向）	208°	30°	42°	60°	36°
2 θ スキャン	不要	要	要	要	要
暗電流	無	有	有	無	無

* 検出面積はIP、HPADを除き、平均的な数値を記載。HPADはPILATUS3R 300Kの数値。

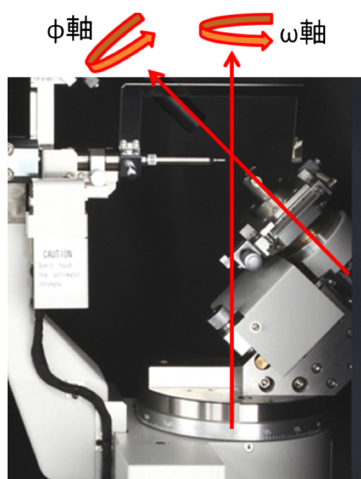


図3. 2軸ゴニオメーターの一例.

間は、数十分から数時間、場合によっては1日とも言われる。特に時間とともにノイズが増幅する暗電流を持つ CCD, CMOS では測定が難しいということになる。

3.3. 高い交差精度を持つ2軸回転ゴニオメーター

微小部測定では、3.2で述べたように方位を持つ回折点で観測される。検出面積は有限であるため、たとえば検出面積が大きくても完全には捉えられない場合がある。しかしながら、この問題は試料を回転させることで解決できる。逆空間の半分を測定するために、少なくともゴニオメーターには2軸が必要である。一例を図3に示す。 ϕ 軸は ω 軸に対して45°傾いて設置されている。微粒子の測定によく使用されるガンドルフィカメラと同じ原理である⁽³⁾。ゴニオメーターの精度は、評価対象が小さいため、おのずと交差精度の高いものが求められることになる。交差精度が低いと、評価対象以外の部分にも X 線が入射され回折点が出るため、求めている微小部からの回折像のみが得られない。一般的に評価対象となる試料に対し、1/4～1/5ほど良い交差精度が求められる。たとえば、20 μm の試料では、必要な交差精度は4～5 μm となる。

3.4. 自動XYステージ

鉱物の測定では、同一試料で任意の位置で測定を行うことが必要なケースもある。微量、微小測定は一測定に時間を要するため、任意の位置を指定し測定できる自動XYステージがあるとよい。

4. 微小部 X 線回折装置による最新の分析例

以下に、いくつかの測定例を紹介する。測定には、リガクの微小部 X 線回折装置 RINT RAPID II MM007 を使用した (図4)。この装置は、マイクロフォーカス回転対陰極型 X 線発生装置と湾曲型 IP 検出器を搭載し、後述のマイクロフォーカス封入管タイプに比べて、約10倍の強度の X 線を出力できる。測定時間が



図4. RINT RAPID II MM007.



図5. 高松塚古墳石室目地漆喰表面の破片.

短く、10 μm の試料の評価も可能である。

4.1. 高松塚古墳石室目地漆喰表面の構造解析⁽⁴⁾

奈良県高市郡明日香村にある高松塚古墳は特別史跡に指定されており、保存環境の最適化、修復技術の探索のため、組成分析、構造解析が行われている。石室内の壁面および目地漆喰の顔料の微細構造や、表面に見られる黄土色の変色層について、様々な科学分析手法を複数用いることで有用な情報が得られることが報告されている。今回は、いくつかある報告の中から高松塚古墳石室にある目地漆喰の黄土色層について、X 線回折による構造解析を行った例を紹介させていただく (試料提供：東京芸術大学名誉教授・奈良文化財研究所 北田正弘氏、文化庁)。

図5は、X 線回折による測定試料のマクロ像である。評価領域は100 μm とし、黄土色層の薄い部分と黄土色層の厚い部分をそれぞれ測定し、比較を行っている。図6は、黄土色層の薄い領域の X 線回折画像である。画像を見ると、デバイリングにはなっておらず、スポット上の回折点が得られている。これにより、試料には、粗大粒が存在していることが分かる。図7に黄土色が薄い部分と濃い部分の2次元画像を1次元プロフィールに変換し、定性分析を行ったものを示す。この2つの結果には、明らかな違いがある。黄土色層が薄い部分では、白地の漆喰である calcite: CaCO_3 以外に、kaolinite: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, hematite: Fe_2O_3 で構成されていることが分かったが、黄土色層の厚い部分では、上記以外に、muscovite: $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 系 や montmorillonite:

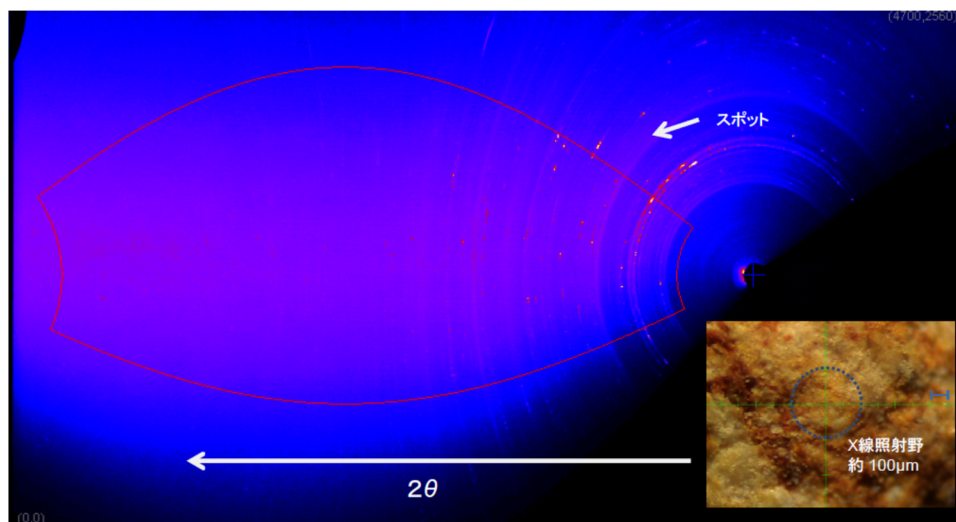


図6. 黄土色層の厚い部分のX線回折画像。

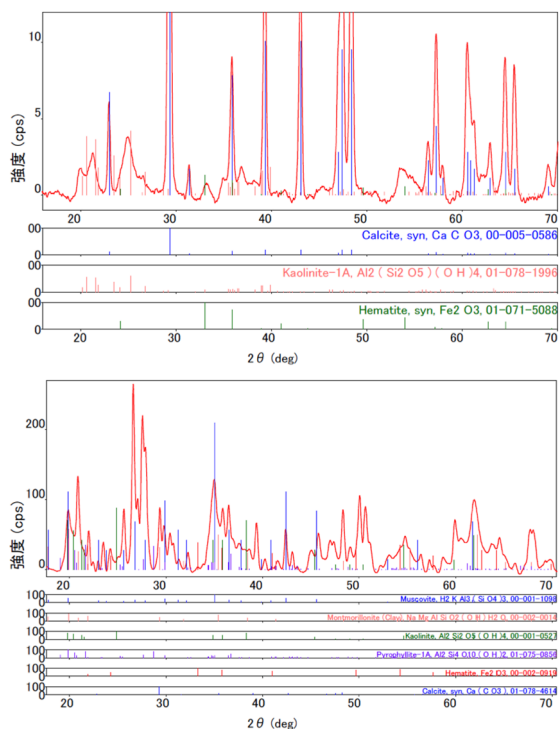


図7. 黄土色層の薄い部分と厚い部分の定性分析結果。

NaMgAlSi₂(OH)₂系, pyrophyllite: Al₂Si₄(OH)₂系などが同定された。これにより、厚い部分は多数の結晶系で構成されていることが分かった。

4.2. 15世紀頃のスペインのパネル画の解析⁽⁵⁾

次に米国イリノイ州にある分析会社 McCrone Associate Inc. によるスペインのパネル画の分析事例を紹介する。McCrone Associate Inc. は、微量分析に特化した受託分析会社である。この Paints and Coatings 部門を担当する Joseph R Swiderにより、非常に興味深い美術品の分析結果が報告されている。

測定試料は、15世紀ルネサンス期のスペインのパネル画である。この頃のパネル画は断層を持ってお

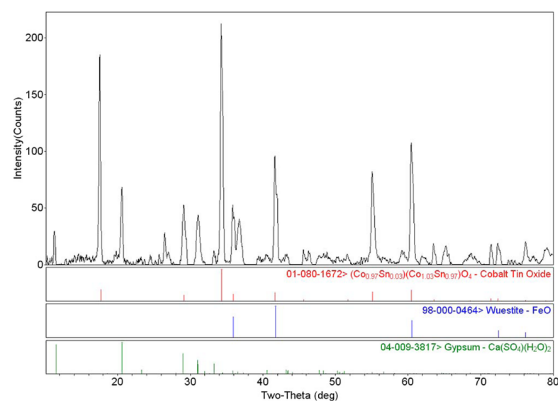


図8. 15世紀頃のスペインのパネル画1次元プロファイルと定性分析の結果。

(Joseph R. Swider: “Powder micro-XRD of small particles”, Powder Diffraction, Vol. 25, Issue 01, (2010). p71 (Figure 7) より。DOI: 10.1154/1.3308434.)

り、時代を経るとともに塗りなおされ補修されてきていることが分かっている。しかしながら、問題は、これらがいつ修復されたものなのかが分からないことであつた。Swiderはこの断層から、どのような顔料が使用されたかを特定することにより、修復時期を推定した。

パネル画より取り出した試料はSEMで測定され、4つの層に区別された。それぞれの層に対するEDS測定により、第2層の青色と第四層の藍色は、それぞれCuとCo/Snが主成分であることが分かった。その後、各層から取り出された約40 μm程度の粒子について露光時間15分のX線回折測定が行われた。測定結果を1次元プロファイルに変換し、定性分析を行った結果を図8に示す。この定性分析の結果、Co/Snの酸化物であることが分かった。このCo/Snの酸化物からなる顔料は、15世紀にはまだ使用されていないもので、1860年代になってから使用されたものであるこ

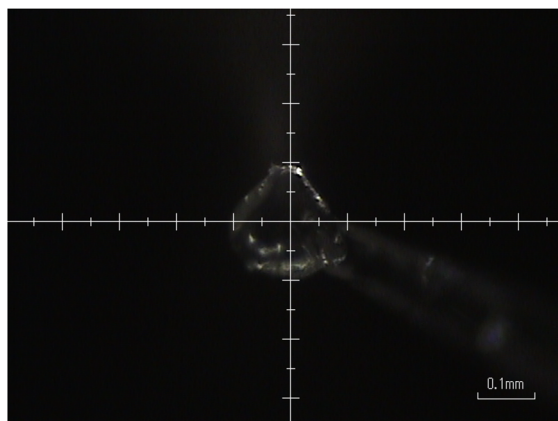


図9. Quartzの結晶の画像.

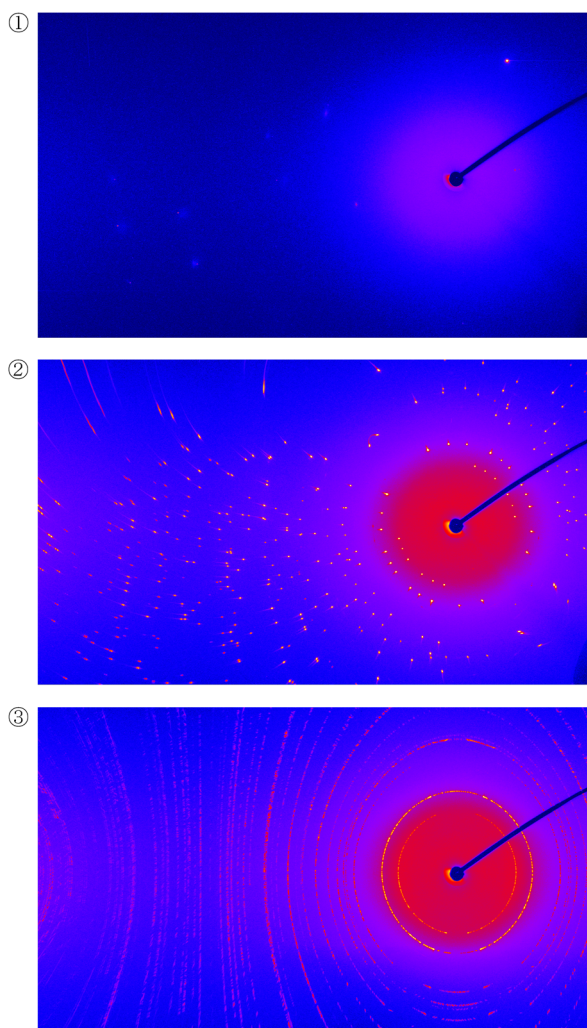


図10. Quartzの回折画像.

①ゴニオメーター固定, ② ϕ 軸回転, ③ ϕ 軸回転と ω 軸揺動.

とが分かっており, このことから, 1860年頃に修復された絵画であることが示された.

4.3. 鉱物の Gandolfi 測定

Gandolfi 測定は, 単結晶のような試料を2軸回転させることにより粉末パターン得る手法であり, 鉱物の測定においてはなくてはならない手法である. 今回,

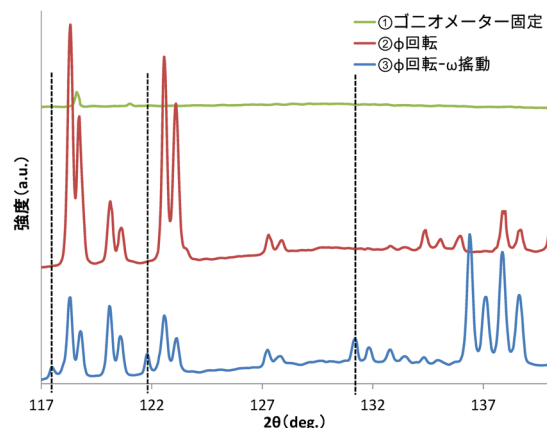


図11. Quartzの1次元プロファイル (拡大図).

点線は, ③にあって②にない回折線. (見やすくするため, 縦軸はオフセットをかけてある)

表2. 20~7 μm の鉱物サンプル同定結果.

Sample size (μm)	Phases detected
20	Rutile, quartz and ilmenite
14	Zircon and thorite
10	Corundum and baddeleyite
8	Perovskite
7	Zirkelite

150 μm 程度のquartzを用いて, その効果を検証してみた. 図9に, 測定したquartzの結晶の画像を示す. 測定条件は, ①ゴニオメーター固定, ② ϕ 軸回転, ③ ϕ 軸と130° ω 軸揺動の組み合わせの3種類とし, 露光時間は①ゴニオメーター固定時を200秒, ②③回転, 揺動を加えたときを800秒とした. 図10に, それぞれの2次元画像を示す. ゴニオメーター固定では単結晶のようなスポット状の回折点が数個ほど得られているだけであるが, ϕ 軸回転させると回折点が増加し, ϕ 軸回転に ω 軸揺動を加えると, 粉末パターンのような画像が得られることが分かる. 図11は, それぞれを1次元プロファイルに変換したもので, 高角度側を拡大したものである. ゴニオメーター固定は, 他の2つと比べて回折線が出ていないことが分かる. しかしながら, グラフ内の点線が示すように, ϕ 軸回転- ω 軸揺動にはあって, ϕ 軸回転にはない回折線がある. このことから ω 軸揺動も必要であることが分かる.

前出のスペインのパネル画の解析を行ったSwiderは, 未知である鉱物の測定も行っており, 20~7 μm の粒子を30~90分かけて測定し, すべて同定できたことを報告している⁽⁵⁾. 表2は, 同定の結果をまとめたものである.

5. 文化財の微小部 X 線回折に適した装置

文化財の微小部 X 線回折に適した装置としては, 以上の分析例で使用したRINT RAPID II MM007以外に

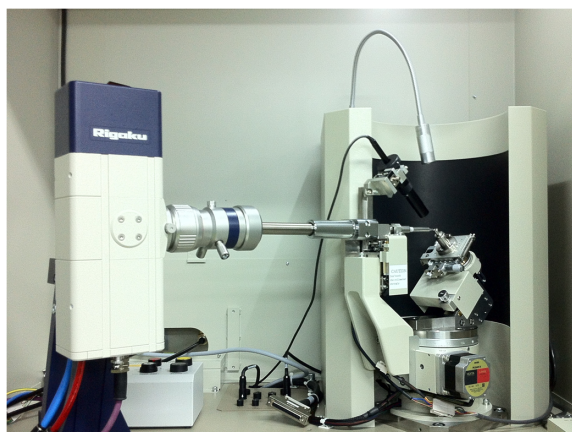


図 12. RINT RAPID II (微小点タイプ MM003 との組み合わせ例).



図 13. 元素分析アタッチメント ELeMent ANalyzer.

も、次のようなものがある。

5.1. RINT RAPID II

湾曲型 IP 検出器と、封入管タイプの X 線発生装置を搭載した X 線回折装置 (図 12)。管球には、高輝度のマイクロフォーカス管タイプと一般的なファインフォーカス管タイプの 2 種類がある。マイクロフォーカス管タイプは、30 W と低出力でありながら多層膜ミラーと組み合わせて高輝度な X 線を発生できるため、微量、微小試料に威力を発揮する。ファインフォーカス管タイプは、分光素子にモノクログラフィイトを採用し、Ag から Cr まで、一つの分光素子で対応できるため、様々な管球が選択可能。また、現地での管球交換も容易で、試料によって、最適な波長に変

更できる。

5.2. RINT RAPID II MM007DW

湾曲型 IP 検出器と、2 波長 (DW: Dual Wave) タイプ回転対陰極 X 線発生装置を搭載した X 線回折装置。X 線強度は、微小点封入管に比べて、約 10 倍。DW タイプは、管球を交換することなく異なる波長を使用できる⁽⁶⁾。

5.3. 元素分析アタッチメント ELeMent ANalyzer⁽⁷⁾

RAPID シリーズなどに組み合わせることにより、RAPID の X 線発生装置で元素分析 (定性分析) を行うことができるアタッチメント (図 13)。X 線回折と同じ場所からの蛍光 X 線を計測することにより、より正確な構造解析を行うことができる。

6. おわりに

博物館や美術館および考古学研究の現場では、微小部 X 線回折装置のほかに、卓上型 X 線回折装置 Mini-Flex シリーズや全自動多目的 X 線回折装置 SmartLab などの X 線回折装置も利用されている。X 線回折装置群の中でも微小部 X 線回折装置 RINT RAPID II は上記の特徴により、現在、世界中の博物館で利用されているほか、宇宙塵の測定や地球深部構造の推定など、地球惑星系の研究室、さらには科学捜査の現場などでも活躍している。今後もさらに様々な分野での利用が期待される。

参考文献

- (1) 江本義理：理学電機ジャーナル，**3** (1961)，No. 5, 2.
- (2) リガクジャーナル，**35** (2004)，No. 1, 40–42.
- (3) G. Gandolfi: *Miner. Petrogr. Acta*, **13** (1967), 67–74.
- (4) 北田正弘：古墳壁画の保存活用に関する検討会，第 11 回 (2013)。
- (5) J. R. Swider: *Powder Diff.*, **25** (2010)，No. 1, 68–71.
- (6) リガクジャーナル，**41** (2010)，No. 2, 38–40.
- (7) 松本 崇，長谷川仁子，長谷川智一：リガクジャーナル，**43** (2012)，No. 2, 23–27.