

—紹介—**X線分析顕微鏡による文化財試料の分析**

朽津 信明

1. はじめに

文化財の分析においては、なるべく文化財そのものに損傷を与えない分析法が要求される。このため、試料採取を行わないで分析できるか、あるいはなるべく小さな試料で分析を行うことができ、また、分析後にも試料の状態が変わらない分析法が望まれている。例えば無機文化財の分析で蛍光X線分析が広く普及しているのも、基本的には試料の破壊を行うことなく分析が行える点によるところが大きいと思われる。このような分析法の中で、近年、微小な領域で元素分析が行える装置が開発された。商品名は各社によって異なるが、一応ここではそれをX線分析顕微鏡と呼び、それを用いた文化財試料の分析例を紹介しながら、この方法の今後の文化財分析への応用性を議論していく。

2. 方 法

X線分析顕微鏡は、基本的には蛍光X線分析の一種として捉えることができる。すなわち、通常の蛍光X線分析装置に比べて、照射するX線のビーム径を絞り込むことにより、顕微鏡レベルの大きさの試料の分析が可能な装置である。そしてX線分析顕微鏡を特徴づけているもう一つの大きな特色は、試料をスキャンし、それぞれの部分で検出される特性X線の強度分布を測ることによって、試料上の元素の分布を示すことができる（マッピング分析）点である。元素のマッピング分析と言えば、走査型電子顕微鏡にX線マイクロアナライザーを組み合わせた、いわゆるEPMA分析がすでに広く知られている¹⁾が、X線分析顕微鏡では、照射するのが電子線ではなくX線である点がこれと異なっており、このため、EPMA分析に比べて分析精度的には若干の見劣りが感じられるものの、取り扱いに関しては、比較にならないほど簡便である。

東京国立文化財研究所に設置されたX線分析顕微鏡では、10倍程度の実体顕微鏡に相当するイメージで試料を観察しながら、そこにX線を照射して分析する形になっている。照射するX線のビーム径は10μmと100μmの二種類があり、検出できる元素はナトリウムより重い元素、そしてある元素が「多いか少ないか」程度の半定量的な議論は、定量ソフトによって一応可能である。一度に同時に測定できる元素は31元素なので、文化財分析にとって必要な元素は、すべて一度に測定可能と考えて差し支えない。この分析では、試料を大気状態でそのまま乗せて測定するので、低真空型の走査型電子顕微鏡に比べても、より脆弱な試料や水を含んだ試料の分析が行えるのも特長である。また、分析後にも試料はそのまま回収できるため、それを他の分析に用いることも可能で、試料を採取前の場所に戻すことも可能である。また、試料台の大きさである10cm×10cm×3cm以内の大きさの試料であれば、サンプリングすることなくそのまま試料をのせて分析を行うことが可能であるため、比較的小さな試料であれば完全な非破壊マッピング分析も可能である。ここでは、これ以上の細かい機能の紹介は避けることにして、以下に実際の分析例を見ていく。

3. 分析例

今回紹介する分析例では、いずれも、株堀場製作所のXGT-2000を用い、50kV, 1mAの条件

で、 $100 \mu\text{m}$ のビームで 2000 秒間の計測を行った。

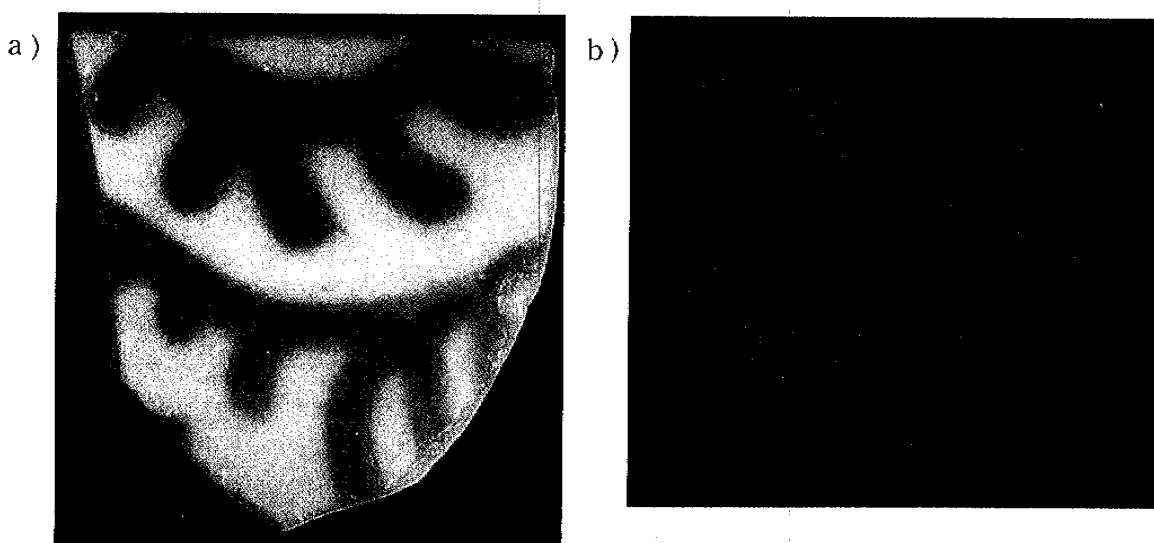


図 1 鎌倉市・材木座海岸出土の染め付け磁器片のマッピング分析結果

a) 試料

b) Si の分布を青で、Mn の分布を赤で表示して画像合成したもの。

明らかに Mn の分布は文様と一致している。

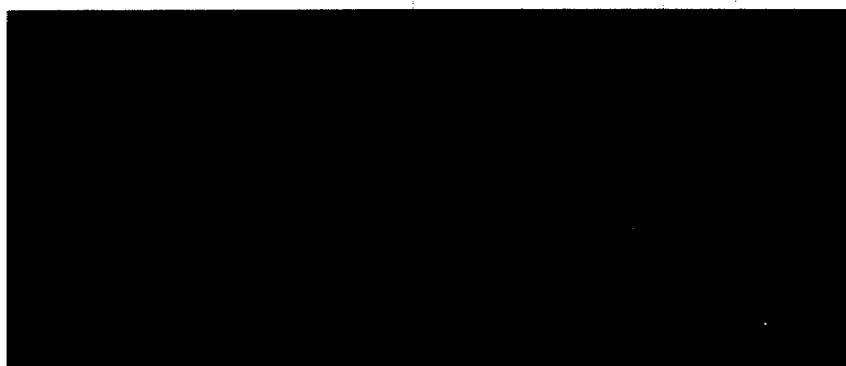


図 2 歴史的建造物の漆喰断面のマッピング分析結果

Ca の分布を青で、S の分布を赤で表示して画像合成したもの。

S は表面付近にのみ分布している。

図 1 に、鎌倉・材木座海岸出土の江戸末期の染め付け磁器片のマッピング分析を行った結果を示す。これは、磁器片をそのまま試料台に乗せて分析を行ったものである。この試料では、表面に幾何学的な文様が観察されるが、その文様の形とマンガンの分布とが完全に一致しているのがわかる。もちろん、染め付けの技法としては、マンガン以外の元素も用いて微妙な色味を出していく可能性が考えられ、これだけのデータでは技法そのものは議論できないが、この染め付けにおける発色の主要な要因の一つとして、マンガンが用いられていたことは間違いないと結論づけられる。このように、彩色文様などの元素分析が、極めて簡便に行えるのが、この分析法の特長である。

また図2には、ある歴史的建造物の漆喰の断面における、元素のマッピング分析を行った結果を示す。この建物の漆喰は、表面の劣化が目立っていたものであるが、これも割取った微小試料の断面を、そのまま試料台にのせて分析を行った。観察の結果、漆喰の主成分であるカルシウムは全体に分布しているが、表面付近においてのみ、極端な硫黄の濃集が観察された。つまり、漆喰の主成分である炭酸カルシウムが、表面付近で、大気中の硫黄酸化物等の関与で硫酸カルシウムに変質している可能性が考えられる。この議論については、別稿²⁾で更なる考察を行うが、いずれにしろこのように劣化した文化財の断面を分析し、劣化の進行を観察することも可能である。

4. 今後の展望

以上見てきたように、X線分析顕微鏡では、従来はEPMAなどを用いて行っていた元素のマッピング分析を、極めて簡便かつ迅速に、また広いエリアに対して多元素を同時に行えるというところが特色であった。従って、今後の文化財試料の分析においては、石材や煉瓦・モルタル試料のように、不均質な物質の状態分析、焼き物や絵画などにおける彩色の同定や、金属文化財の偏析や変質状態の分析など、幅広い分野への応用が期待される。

謝　　辞

分析例として磁器試料を用いることをご許可いただいた、東京国立文化財研究所の二神葉子氏に感謝します。

引　用　文　献

- 1) 田口勇・斎藤努 (1995) 考古試料分析法、ニューサイエンス社 東京
- 2) 朽津信明 (1997) 微小部X線回折による文化財試料の分析、保存科学, 36, 96-98

Analyses of Cultural Properties by X-ray Analytical Microscope

Nobuaki Kuchitsu

Non-destructive elemental analysis can be carried out using an X-ray analytical microscope under air condition. Mapping analysis is also possible by it very easily. Here, mapping analyses of a decorated pottery and a deteriorated plaster by X-ray analytical microscope are shown as examples.