

一 紹介 一**微小部X線回折による文化財試料の分析**

朽津 信明

1. はじめに

無機文化財の同定には、元素分析と並んで鉱物分析が必要とされる場合が多い。石材はもちろん、金属の鋳や壁画の顔料など、鉱物質の文化財試料は極めて豊富で、こうした文化財の性質を正確に理解するためには、元素分析の情報だけでは不十分な場合が多く、そのような場合に鉱物分析が重要となる。文化財の鉱物分析法としては、X線粉末回折がよく知られているが、この方法では試料を粉末にしなければ測定できないため、非破壊分析ではないという問題があった。これに対して、極微量の試料で、しかも粉碎することなくX線回折分析を行える装置として、微小部X線回折分析があげられる。ここでは、特に微小部X線回折を用いたマッピング分析を中心にしながら、その分析法を紹介する。

2. 方 法

微小部X線回折分析の理論的なことは、別の機会に既に報告してあるので¹⁾、今回は重複を避け、ごく簡単に紹介するにとどめると、この方法が通常のX線粉末回折と異なっている点は、照射するX線のビーム径を極端に絞り、回折線を検出できる領域を広げたため、微小領域でのX線回折分析が可能になっているところである。ビーム径は今のところ $10\text{ }\mu\text{m}$ まで絞り込むことができるため、理論的には径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の大きさの試料でも分析が可能であり、また分析後には試料を回収し、他の分析を行ったり、採取以前の場所に戻すことも可能である。この微小部X線回折を用いて、試料を一定距離ずつ動かして分析を行えば、元素のマッピング分析に相当するイメージで、鉱物のマッピング分析を行うことができる。以下に、その分析例を紹介する。

3. 分析例**3.1. 方法**

試みに、X線分析顕微鏡の紹介²⁾で用いた、劣化した歴史的建造物の漆喰の断面試料そのものを用いて、微小部X線回折で鉱物のマッピング分析を行った。これは、マックサイエンス社の M 18 XHF-SRA を用い、200 kV, 40 mA の条件で、Cr $\kappa\alpha$ 線を用いて測定を行ったものである。具体的には、図に示すとおり、試料上に一辺 $100\text{ }\mu\text{m}$ のグリッドを縦横にそれぞれ 6 個ずつ合計 36 個仮想し、表面から奥に向かって二次元的に試料をスキャンさせながら、それぞれのグリッドごとに $100\text{ }\mu\text{m}$ のコリメーターによって絞り込んだビームをあてて、順番に回折パターンを測定した。

3.2. 結果

それぞれのグリッドからは、鉱物として方解石 (CaCO_3) と石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) のいずれかまたは両方が検出された。その結果に基づき、それぞれのグリッド内における両鉱物の含有比の推定を試みた。まず、方解石の含有率については、石膏のピークと重ならないところとして、 2θ が $45.7\sim47.3^\circ$ の間のカウント数の積分値を、石膏については方解石のピークとの重なりを避けて、同じく $44.0\sim45.2^\circ$ の間のカウント数の積分値をそれぞれ表示して作成したのが図である。方解石は最表層を除く全面で顕著に検出されるが、石膏については、表面付近のみにおいてカウ

ント数が多く観察され、内部では殆ど検出されない。X線回折におけるある鉱物のピークの積分値は、必ずしもその鉱物の含有率だけではなく、結晶度や表面状態などの影響も受けるため、一概にカウント数をもって量比を議論するのは危険ではあるが、一応今回の試料の場合は、漆喰のように元々均質であったと推定される試料であることを考えあわせると、石膏は表面付近にのみ卓越し、内部には殆ど含まれていないと考えて、大きな間違いはないであろう。つまり、建築史的にもともとは全体が漆喰塗りだったと考えられることも併せて考えれば、この漆喰では、表面から $100\sim200\mu\text{m}$ 程度が石膏に変質していると考えられ、この事実が劣化に大きく関係していると思われる。

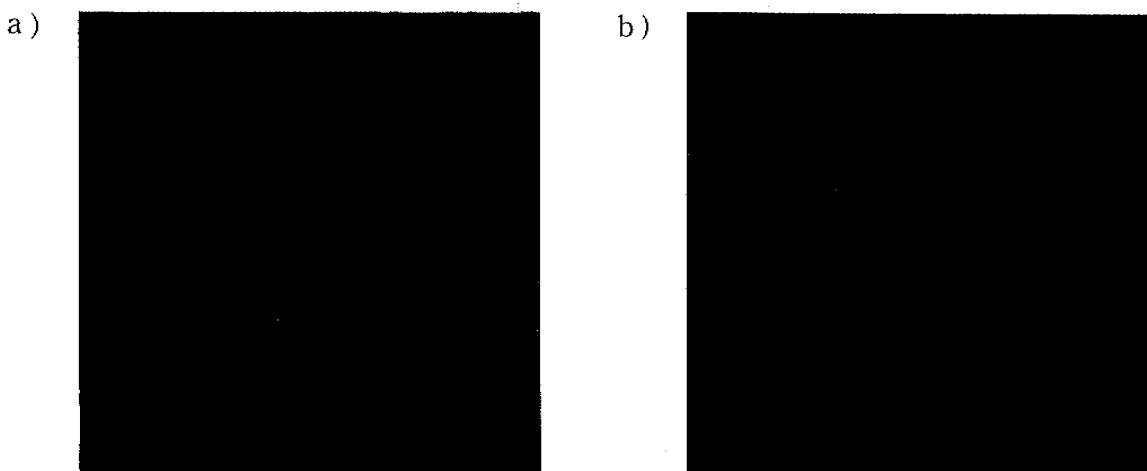


図 歴史的建造物の漆喰の断面の微小部X線回折マッピング分析結果

グリッド内で、a) 方解石は $2\theta=45.7\sim47.3^\circ$, b) 石膏は $2\theta=44.0\sim45.2^\circ$

の間のカウント数の積分値を、相対的な円の大きさで表示

図で、左側が表面付近、右側が内部に相当。1グリッドが $100\mu\text{m}$ 。

a) 方解石は最表層を除く全面で、b) 石膏は表面付近においてのみカウント数が多い

4. 今後の展望

今回の分析例のように、文化財試料においては、表面の変質状態を知ることが重要となる場合が多い。今回のように、方解石が石膏に変質する程度の分析であれば、硫黄の存在に注目すれば元素分析からもある程度は変質状態を推定できるため、既に紹介したX線分析顕微鏡²⁾などによる元素のマッピング分析だけでも議論は可能かもしれない。しかし、顔料の変質・変色³⁾や金属文化財の鏽¹⁾などの場合には、例えば Pb_3O_4 が PbO_2 に変わるなど、元素組成には大きな変化がなく鉱物組成が変わる場合が往々にして観察されるため、そのような場合には、今回試みたような、微小部X線回折によるマッピング分析が貢献することがあるであろう。

引用文献

- 1) 朽津信明・平尾良光 (1992) 微小部X回折を用いた文化財試料のマッピング分析, 分析化学, 41, 597-599
- 2) 朽津信明 (1997) X線分析顕微鏡による文化財試料の分析, 保存科学, 36, 92-95
- 3) 例えば朽津信明 (1997) 鉛丹の変色に関する鉱物学的考察, 保存科学, 36, 59-67

Analyses of Cultural Properties by Micro X-ray Diffraction

Nobuaki Kuchitsu

Non-destructive mineralogical analysis can be carried out using a micro X-ray diffractometer even on very small samples. Mineralogical mapping analysis is also possible by that machine. Here, mapping analysis of a deteriorated plaster sample is shown as an example.