

考古資料および美術品のオンサイト分析

阿 部 善 也

1 はじめに

考古学とは、考古遺跡あるいは遺跡で見つかった遺構や遺物（以下、まとめて考古資料と称する）を調査・研究することで、人類の活動とその変化を研究する学問である。特に遺物は、当時の生活、技術や交易を強く反映するだけでなく、文字が使われる前（有史以前）の時代では、文献に代わって歴史的事実を証明するための重要な手がかりとなる。考古資料からより多くの情報を引き出すために、近年では理化学的な分析・計測技術が積極的に導入されており、材質や製法を解明したり、産地や年代を推定したり、当時の自然環境を復元するなど、その目的は多岐にわたる。同様に、絵画や彫刻などの美術品の調査・研究においても、作品の真贋判定はもちろんのこと、顔料などの画材の同定や、保存修復を目的とした劣化状況の評価など、様々な目的で理化学的な分析が実施されている。

その一方で、考古資料や美術品は高い歴史的、学術的、あるいは美術的価値を持った文化財であり、その分析には多くの「制約」が課せられる。非破壊、特に非接触の分析が求められ、大きさなどの物理的な理由、あるいは文化財保護を目的とした法令によって、分析対象を遺跡や収蔵施設から持ち出せない場合もある。こうした制約に対する対応策の一つが、可搬型・携帯型の装置を遺跡や美術館へ持ち込み、オンサイト分析を行うというものである¹⁾。固体の直接分析が可能であること、さらには測定対象への柔軟性という観点から、X線などの光(電磁波)を用いた分析が最も都合がよい。可搬型・携帯型分析装置の発展と普及によって、オンサイト分析は今日の文化財研究で広く認知されるようになった。以下では、蛍光X線分析法と粉末X線回折法という2種類のX線分析法に焦点を当て、筆者の研究を交えながら、考古資料や美術品のオンサイト分析の現状や事例について紹介する。

2 蛍光X線分析法

エネルギー分散型の蛍光X線分析は、装置構成がシンプルであるため小型化しやすく、すでに複数の分析機器メーカーから可搬型装置、特にハンドヘルド型の装置が発売されている²⁾。ハンドヘルド型装置は、分析に関する専門知識を持ち合わせなくても容易に取り扱えるよ

う設計され、理系の研究者ではない考古学者や美術館学芸員らにも率先的に利用されている。蛍光X線分析で得られる化学組成情報は、物質同定のための最も基本的な情報となるだけでなく、製法や産地を推定する際に“指紋”としての役割も果たす。ハンドヘルド型も含め、今日市販されている蛍光X線分析装置の多くにはファンダメンタル・パラメーター（FP）法と呼ばれる理論計算を用いた化学組成の定量機能が搭載されており、ユーザー側でスペクトルデータを解析せずとも、簡易迅速に化学組成の定量値データが得られる。ただし、考古資料や美術品の多くは軽元素から重元素までを幅広く含み、多相が混合した不均一物質である。本来、こうした試料の非破壊蛍光X線分析においては、得られた定量値の信頼性について十分な検証がなされるべきであるが、果たして文化財分野で可搬型・ハンドヘルド型装置を利用しているユーザー全員が、そうした問題意識を持って分析を行っているとは言い難い。

筆者の研究グループは、オンサイトで信頼性の高い蛍光X線分析を実施することを目指し、アワーズテック㈱と共同で可搬型装置の開発と応用を進めてきた³⁾。本体重量は約15 kg、周辺機器を含めると合計30 kg前後になるため、ハンドヘルド型に比べると機動力は劣るものの、その分析性能は卓上型・据置型装置にも引けを取らない。近年では、大英博物館（イギリス）や岡山市立オリエンタ美術館（岡山）などとの共同研究として、古代ガラス製品のオンサイト分析調査を数多く実施している。ガラスは高温で原料を反応・熔融させて作り出されるため、一試料内で組成が十分に均一化されており、非破壊の蛍光X線分析に適している。京都の神社で発見されたガラス容器の破片が、西アジアに栄えたペルシア帝国（サーサーン朝）で作られたものであったことを蛍光X線分析によって特定した研究⁴⁾は、シルクロードによる古代の東西交易を化学的に実証するものとして、社会的にも注目された。

3 粉末X線回折法

粉末X線回折法は、蛍光X線分析と並んできわめて一般的かつ汎用性の高いX線分析法である。特に結晶性物質の分析において非常に大きな役割を持つが、可搬型計置の開発例は世界的にもきわめて少ない。その最大の理由は、粉末X線回折装置が蛍光X線分析装置に比

べて複雑な構造を持ち、小型化が難しいためである。蛍光 X 線分析装置は、極端な話をすれば X 線発生部（管球など）と検出器を試料の周辺に並べるだけで装置として完成する。一方、粉末 X 線回折装置は X 線発生部と試料、検出部の位置関係がきわめて重要であり、さらにその位置関係（回折角）を変化させるための“仕組み”を組み込まなくてはならないため、装置の小型化・可搬化が難しい。筆者の研究グループでは世界的にも数少ない可搬型粉末 X 線回折装置の開発を行っており、国内外で文化財のオンサイト分析へと応用している⁵⁾⁶⁾。

これまでに開発・実用化された可搬型粉末 X 線回折装置を見ると、回折 X 線の検出方式は大きく 2 種類に分けられる。一つはゴニオメーター（角度計）方式と呼ばれるもので、試料を中心として X 線発生部と検出部が円を描くように移動しながら、試料表面で反射した X 線の強度と角度を記録していく。筆者らが開発した装置もこの方式を採用しており、早稲田大学の宇田ら⁷⁾やイタリアの ASSING 社および核物理研究所（INFN-LNS）⁸⁾も同様の装置を実用化している。もう一つの方法は、検出部に CCD イメージセンサーやイメージングプレートなどの二次元検出器を用いて、試料を透過または反射した回折 X 線を検出するものである。アメリカ航空宇宙（NASA）が火星探査用にこの方式の装置を開発し⁹⁾、その開発過程でスピノフした装置が文化財研究に応用されている¹⁰⁾。

可搬型粉末 X 線回折装置を用いた文化財のオンサイト分析の実例として、筆者らがオランダのアムステルダム国立美術館において、バロック期を代表するオランダの画家ヨハネス・フェルメール（1632～1675）の油彩画「手紙を読む青衣の女」を分析した際の成果⁶⁾を紹介する。「光の魔術師」とも称される彼の作品は日本も高い人気があるが、その作品数は多くなく、現存するのはわずか 35 点前後とされる。実際の分析の様子を図 1 に示した。以下では青色顔料の分析結果について報告する。事前に行われた蛍光 X 線分析の結果、青色顔料由来と判断できる特徴的な元素は検出されなかった。そこで、開発した可搬型粉末 X 線回折装置を用いて青色彩色部分を非破壊・非接触で分析した結果、青色の宝石として知られるラピス・ラズリの主成分、青金石 {lazurite: $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{OH}, \text{Cl})_2$ } が同定された。ラピス・ラズリを粉末化させた青色顔料は「ウルトラマリン」と呼ばれるが、当時ラピス・ラズリはアフガニスタンでしか採掘されておらず、その名のとおり“海を超えて”もたらされた貴重な顔料であった。この顔料の主成分である青金石には自然界中に普遍的に存在する元素しか含まれていない上に、その多くが大気中での蛍光 X 線分析では検出が困難な軽元素である。そのため、オンサイトの蛍光 X 線分析によってこの顔料を同定することはきわめて難しい。結晶性物質の同定



図 1 可搬型粉末 X 線回折装置を用いたフェルメール作「手紙を読む青衣の女」のオンサイト分析の様子



図 2 大型絵画の非破壊オンサイト分析が可能な Bruker 社製 M6 JETSTREAM（装置カタログ¹²⁾より引用）

を得意とする粉末 X 線回折法ならではの成果と言える。

4 オンサイト分析の新時代

文化財分野で利用されるオンサイト分析技術の最新事例として、Bruker 社から販売されている大面積対応マイクロ蛍光 X 線分析装置（M6 JETSTREAM[®]：図 2）¹¹⁾¹²⁾を用いたオンサイト二次元蛍光 X 線イメージングを紹介したい。本装置の測定ヘッド部分には、スポットサイズを変更可能なマイクロフォーカス X 線管と、冷媒不要の高性能シリコンドリフト検出器が搭載されている。この測定ヘッドは横 80 cm×縦 60 cm の範囲を移動可能な電動 XY ステージ上に設置されており、これを縦横に高速で走査しながら蛍光 X 線分析を行うこ

とで、広範囲で元素の二次元分布を調べることができ
る。全長が1 mを優に超える大型装置だが、可搬性に
優れた装置設計により、オンサイト分析にも利用でき
る。文化財分野において、本装置が特に威力を発揮す
るのが大型絵画の分析であり、「美術館のギャラリーに展
示された絵画を額縁から外すことなく非破壊・非接触で
分析する」といった利用が可能である。透過力の高い
X線を用いたイメージングによって、絵画全体の元素
分布を明らかにできれば、重ね塗りなどの制作過程の解
明、あるいは表側からは見えない“下絵”を可視化する
こともできる。本装置は、従来放射光施設で行われてい
た大型試料の二次元蛍光X線イメージングをオンサイ
トで実現した画期的なものであり、絵画を中心とした文
化財の研究を行っている欧米の研究機関に次々と導入さ
れ、同分野における新しいトレンドになりつつある。最
近では、三脚上に取り付けられるほどの小型・軽量にも
かわらず、10×10 cm²の範囲で二次元蛍光X線イ
メージングを行える可搬型装置 (ELIO)¹³⁾¹⁴⁾も登場し
た。文化財分野において、今後ますますの発展が期待さ
れる分析技術と言えよう。

5 おわりに

ここで紹介した2種類のX線分析法以外にも、赤外
分光分析やラマン分光分析など、様々な理化学的分析手
法が考古資料や美術品のオンサイト分析へと導入されて
おり、分析機器の開発および販売において無視できない
市場を形成しつつある。そのユーザーは必ずしも理系の
研究者ではなく、人文系あるいは芸術系の研究者らに
とっても重要な研究ツールとなっており、可搬型分析装
置の発展と普及が文理融合の推進に大きく貢献している
としても過言ではない。その一方で、原理や構造を十分
に理解しないまま装置を利用する「ライトユーザー」
が多いことも、この分野の特徴である。オンサイトとい
う特殊な状況下で行われる分析だからこそ、得られた
データをただ鵜呑みにするのではなく、その信頼性をき
ちんと検証し、「データの独り歩き」を防ぐ努力を忘れ
ないでいただきたい。

文 献

- 1) 中井 泉：ぶんせき，**2001**，572.
- 2) 野上太郎，牟田史仁：“蛍光X線分析の実際 第2版”，中
井 泉編，p. 180 (2016)，(朝倉書店)。
- 3) I. Nakai, S. Yamada, Y. Terada, Y. Shindo, T. Utaka : *X-
ray Spectrom.*, **34**, 46 (2005).
- 4) Y. Abe, R. Shikaku, M. Yamamoto, N. Yagi, I. Nakai : *J.
Archaeol. Sci. Rep.*, **20**, 362 (2018).
- 5) I. Nakai, Y. Abe : *Appl. Phys. A*, **106**, 279 (2012).
- 6) A. Hirayama, Y. Abe, A. van Loon, N. De Keyser, P.
Noble, F. Vanmeert, K. Janssens, K. Tantrakarn, K.
Taniguchi, I. Nakai : *Microchem. J.*, **138**, 266 (2018).
- 7) M. Uda, A. Ishizaki, R. Satoh, K. Okada, Y. Nakajima, D.
Yamashita, K. Ohashi, Y. Sakuraba, A. Shimono, D.
Kojima : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **239**, 77
(2005).
- 8) F. P. Romano, G. Pappalardo, L. Pappalardo, F. Rizzo :
Nuovo Cimento, **121**, 881 (2006).
- 9) D. L. Bish, D. Blake, P. Sarrazin, A. Treiman, T. Hoehler,
E. M. Hausrath, I. Midtkandal, A. Steele : *Lunar Planet.
Sci. Conf.*, **38**, Abstract #1163 (2007).
- 10) G. Chiari : *Nature*, **453**, 159 (2008).
- 11) M. Alfeld, J. V. Pedrosa, M. van Eikema Hommes, G. Van
der Snickt, G. Tauber, J. Blaas, M. Haschke, K. Erler, J.
Dik, K. Janssens : *J. Anal. At. Spectrom.*, **28**, 760 (2013).
- 12) M6 JETSTREAM—Large sample Micro-XRF analysis,
Bruker, <http://www.bruker.com/m6jetstream> (2019年9
月2日，最終確認)
- 13) S. Mosca, T. Frizzi, M. Pontone, R. Alberti, L. Bombelli,
V. Capogrosso, A. Nevin, G. Valentini, D. Comelli :
Microchem. J., **124**, 775 (2016).
- 14) ELIO—Portable Micro-XRF Spectrometer, Bruker, [http:
//www.bruker.com/elio](http://www.bruker.com/elio) (2019年9月2日，最終確認)



阿部善也 (Yoshinari ABE)

東京理科大学理学部第一部応用化学科 (〒
162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3)。東
京理科大学総合化学研究科総合化学専攻博
士後期課程修了。博士 (理学)。《現在の
研究テーマ》X線を中心とした分析化学
技術の高度化と文化財および地球環境試料
への応用。《趣味》骨董蒐集。
E-mail : y.abe@rs.tus.ac.jp