

令和元年6月19日現在

機関番号：50101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K01183

研究課題名(和文)文化財の形状によらず実施可能な波長分散型蛍光X線による元素分析に関する研究

研究課題名(英文)elemental analysis by Wavelength dispersive type-fluorescence X-ray analysis not to depend on the shape of the cultural assets

研究代表者

小林 淳哉 (Kobayashi, Junya)

函館工業高等専門学校・物質環境工学科・教授

研究者番号：30205463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：青銅あるいは鉛ガラス製の文化財に対して波長分散型蛍光X線装置を用いて元素分析する方法について研究した。文化財の凹凸を3Dスキャナで解析し、平滑部分だけが露出するプラスチック製マスクを3Dプリンタで作成した。そのマスクには金箔貼ってX線を遮断できるようにした。このマスクを用いて青銅貨やガラス玉の一部を露出させて元素分析をしたところ、それぞれ9mm<sup>2</sup>と8.5mm<sup>2</sup>の面積まで限定しても信頼性のあるデータが得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遺物の作られた時代の地域間交流や技術の伝搬など社会科学的な検討を、遺物に含まれる元素組成からアプローチを行う研究がある。非破壊分析が原則の青銅製やガラス製の遺物に対して、高精度で元素分析する方法を提案することで、これまで以上の信頼性での社会科学的なアプローチが可能になる。

研究成果の概要(英文)：We studied the methods of elemental analysis of bronze or glass cultural artifacts by using the wavelength dispersive type-X-ray fluorescence analyzer(WD-XRF). The indentations and protrusions of artifacts were analyzed with a 3D scanner. After that, a plastic mask with holes was created with a 3D printer in order to expose only the flat part. Gold foil was attached to the mask in order to block X-rays. When performing elemental analysis by using this mask to expose one part of bronze coins and a glasswares, we were able to obtain reliable data even when the analysis surface was reduced to the area of 9 mm<sup>2</sup> and 8.5mm<sup>2</sup>, respectively.

研究分野：分析化学

キーワード：局所元素分析 蛍光X線分析 文化財分析 非破壊分析 青銅製品

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

銭やガラス玉などの出土遺物や歴史的宝物の元素分析を通して、当時の文化的・経済的な交流を明らかにしようとする研究がある。こうした元素分析で最も一般的に用いられるのは蛍光 X 線分析装置 (XRF) である。XRF にはエネルギー分散型 (ED-XRF) と波長分散型 (WD-XRF) があり、さらに前者には携帯型として施設内からの移動が不可の重要文化財などに対しての非破壊・非接触での分析にも活用できる形式のものもある。エネルギー分散型は測定の迅速さや試料形状を選ばない点の特徴である。一方、WD-XRF は、元素を特定するための特性 X 線を元素間で分離して測定できるため、ED-XRF よりも高感度で微量分析が可能であり、一般的な文化財分析の対象元素の中で分析できないものはない。また、合金分析のようにマトリックス成分中に微量固溶する成分を分析する場合、マトリックス元素の種類による感度の変動も少ない。しかし、試料の分析対象部分は平面・平滑である必要があり、平面を出すための研磨加工ができない文化財には適用できない。

### 2. 研究の目的

さまざまな形態の出土遺物等に対する WD-XRF 分析が可能になれば、分析感度の飛躍的な向上が期待される。そこで、分析対象から確保できる最大平面を見出し、その微小平面部分のみ露出させ、他は X 線を遮蔽できるマスクを作成することで、X 線照射面を平面としてみなせるようにする。このマスクを用いた分析方法と、これまでの ED-XRF による古銭、出土青銅器、金属片、ガラス玉など各種資料の分析結果とを比較することで、手法の有効性を検証することを目的とした。

### 3. 研究の方法

試料の平面を見出し、その部分のみを露出させる WD-XRF 用マスクの作成手順は以下の方法による。

試料の形状を 3D スキャナ (3D デジタイザ) で読み取り、画像解析し、最大の平滑面が確保できる領域を見出した。

3D プリンターで、この領域を露出させ、他をマスクする造形物を製作した。なお、プラスチック素材はアクリル樹脂である。

露出部分以外には金箔を貼り X 線を遮断 (マスクング) できるようにした。

この手法の有効性を検証するため、市販の青銅板に対して露出面積を変えたマスクを作成し、元素濃度測定を行い、主成分の分析値に対する露出面積の影響を明らかにした。その後、寛永通宝および利尻富士町ペシ岬より出土した小鐸、熔融金属片に対してマスクを用いた分析を行い、ED-XRF との分析値の比較を行ない、測定の信頼性を検証した。

ガラス製品に対しては、市販の鉛ガラスを用いてガラス板を作成し、露出面積と主成分および微量成分の分析値の関係を明らかにした。

なお、分析に用いた WD-XRF は Rigaku Super mini (Pd ターゲット管電圧・電流を 50kV・4mA) であり、ED-XRF は携帯型の Niton XL 3 (合金、純金属用および土壌用) である。

### 4. 研究成果

#### 4-1 分析用マスクの作成

図 1 は市販の寛永通宝に対する 3D スキャナでの表面解析結果である。図中 (c) は図 (a) に引かれた直線部分の断面図であり、(b) は凹凸の全体像である。(c) で中央部が大きく窪んでいるのは古銭の穴の部分であり、周辺部分は比較的平滑であり、刻印部分の細かな凸凹が可視化できていることがわかる。この図より、周辺部分が最も面積が確保でき、しかも (c) でいうと、左側の周辺部分が最も出っ張っていることがわかる。また、寛永通宝という刻印部分は、周辺よりも若干低い。このため、周辺部分を露出させ、内部をマスクする形状の造形物を、この立体データに基づき、3D スキャナで製作した。図 2 左に示したように、プラスチック (アクリル樹脂) によって物理的には平滑面が露出しているが、X 線はこの厚さのプラスチックを透過してしまうので、表面に X 線吸収係数の大きい金箔を X 線が完全に遮蔽できるまで貼った。この必要な厚さは、市販の銅板に金箔 (厚さ 0.1  $\mu\text{m}$ ) を枚数を変えて貼り、Cu のピークが検出されなくなる厚さから求めた。その結果、13  $\mu\text{m}$  となったので、実験を通してこの厚さで金箔を貼った (図 2 右)。

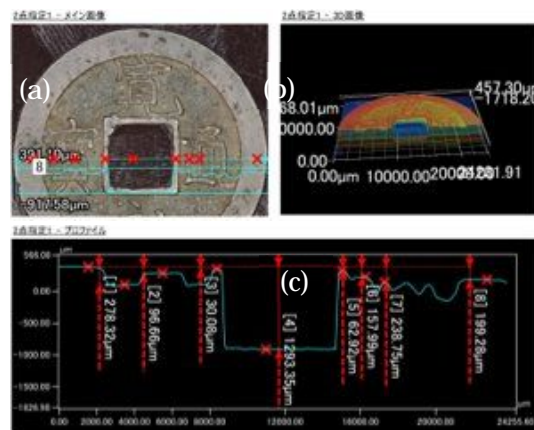


図 1 寛永通宝の 3D スキャナ画像と 3D プリンターで製作したマスク



図 2 寛永通宝用マスク

その他の試料用として、北海道利尻富士町のペシ岬遺跡から出土の小鐸と熔融金属片、さらにガラス玉のためのマスクを作成した。このマスクに対し、各試料をセットした状態を図3~5に示した。なお、WD-XRF装置での測定に際しては、試料を載せたマスクは専用の金属製容器内に入れ、X線は真空中に置かれた試料に対して下部から照射される方式である。

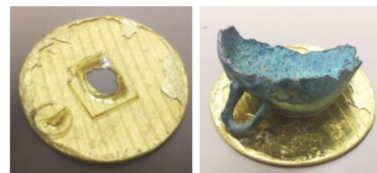


図3 出土した小鐸用マスクと小鐸をセットした状態

#### 4-1 分析に対するマスクの効果の検証

##### (1) 分析面積と分析精度の関係の検証

市販の平滑な青銅板に対して開口部の面積を変えたマスクを作成し、面積に対する分析値の変化を調べた(表1)。その結果、9 mm<sup>2</sup>からマスクを用いない169mm<sup>2</sup>までの分析値は統計的に等しくなった。この結果は、本方法が局所分析に活用できることを示している。

表1 青銅板の露出面積とCu/Sn比の変化

面積 mm <sup>2</sup>	Cu/Sn 重量比
9	10.00
25	11.57
64	9.33
100	10.31
169	11.27

そこで市販の寛永通宝10種類に対して、図2のマスクを利用して元素分析し、その結果を同じ寛永通宝をグラインダーで完全に平滑化して測定した値と比較した。なおこの平滑化処理によって表面の緑青の層は削り取られ、地金の赤銅色が露出した。Cu/Pb、Cu/Sn、Pb/Snの元素比に関してマスクを用いた場合と平滑化処理した場合とで2組の平均値の差の検定を行ったところ、Cu/Snに関しては平均に差はなかったが、Cu/Pb、Pb/Snは両方法の測定値は異なっていた。この傾向は、平滑化処理した測定値とED-XRFでも同様に観察された。PbはCuとは合金化せずSnとはハンダを形成して合金化する。凝固点降下への影響は小さく、鑄造時の湯の流動性を向上させるために添加されている。したがって、マトリックス成分であるCuの中でPbは固溶せずに偏在する。したがって局所分析においてはその濃度がばらつくことになる。今回の結果はこれを反映していると言える。



図4 出土した熔融金属片用マスク上の試料(左)と分析用試料の容器にセットした状態

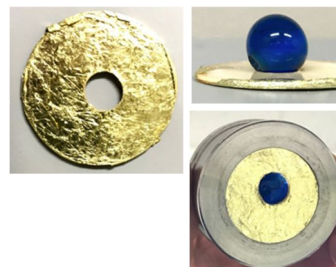


図5 ガラス玉用マスクと試料容器にセットした状態(X線照射面側)

##### (2) 出土遺物への適用

図3と4に示したペシ岬遺跡から出土の小鐸と熔融金属片に対するED-XRFの分析結果との比較から、本方法の信頼性を検証した結果を表2、3に示した。なおマスクを用いた方法は5か所の平均である。小鐸は青銅製でありED-XRFの結果とほぼ一致した。熔融金属片はハンダであることが明らかになったが、微量成分としてFeが2%程度含まれていた。Feは分析場所で比較的濃度にばらつきがあり、結果として元素比を取るとPb/Fe、Sn/Fe比がやや差があった。Feは埋蔵中の経年変化による溶出が起こったことに起因すると考えている。

表2 出土小鐸の分析

形式	Cu/Sn	Sn/Pb	Cu/Pb
本方法	2.53	0.57	1.43
ED-XRF	3.02	0.51	1.47

表3 熔融金属片の分析

形式	Pb/Sn	Pb/Fe	Sn/Fe
本方法	3.60	39.30	10.92
ED-XRF	3.28	45.00	13.71

なお、図3の小鐸は外観の色調が異なる部分や表面が剥離したりする部分がある。それらの各部分の分析を行ったところ、微量成分としてのFeの分析値には明らかな差があることも明らかにできた。こうした色調の違いから制限された領域の分析を行う方法として、SEM-EDSやEPMAよりは容易に分析場所を確認できることと、そうした顕微鏡下の観察よりはる大表面であることは、新たな局所分析としての個性になると考えている。

##### (3) 鉛ガラスへの有効性の確認と発色元素の推定

鉛ガラスに対して、分析面積の違いによるSi、Pb、Cuの分析値への影響を検証した。青色の鉛ガラスの元素分析結果を表4に示したが、分析面積による濃度比には統計的に差はない。他にも微量成分としてNa、Al、P、Cl、K、Caが検出されたがいずれも分析面積での差はなかった。なおこの鉛ガラスでは、発色成分になりうる成分はCu以外にはないと推定できる。NaやK

等軽元素はWD-XRFはED-XRFよりも分解能が良いことが特徴であることから、ガラス出土品に対して新たな元素分析の方法を提案することができたといえる。ただし、ガラス玉は開口部の直径が大きくなると、ガラス玉の曲率によっては分析面から出っ張ってしまうことになる。したがって分析にあたっては何種類かの開口面積でデータのばらつきをあらかじめ検証してから行う必要があると考えている。

表4 市販鉛ガラスの主要元素の重量比

青色ガラス			
直径 (mm)	Cu/Pb	Si/Pb	Cu/Si
3.3	0.0205	0.0829	0.2289
4.0	0.0725	0.1717	0.4292
4.5	0.0275	0.0954	0.3045
5.0	0.0285	0.1035	0.2763
10.0	0.0280	0.1932	0.1456
30.0	0.0290	0.0917	0.3167

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

中村 和之、山本 けい子、寺門 修、柳之御所遺跡の砂金は蝦夷ヶ島の砂金か?、平泉文化研究年報、査読無、19巻、2019、31-43

中村 和之、三宅 俊彦、村串 まどか、小林 淳哉、セルゲイ V. ゴルブノーフ、サハリン島で発見された常平通寶の成分分析、北海道立北方民族博物館研究紀要、査読無、28巻、2019、111-115

新井 沙季、中井 泉、瀬川 拓郎、中村 和之、旭川市博物館所蔵河野コレクションのガラスビーズの化学組成分析、函館工業高等専門学校紀要、査読有、53巻、2019、45-57

[https://doi.org/10.20706/hakodatekosen.53.0\\_35](https://doi.org/10.20706/hakodatekosen.53.0_35)

NAKAMURA Kazuyuki, MIYAKE Toshihiko, KOBAYASHI Junya, TAKAHASHI Naoki, Chemical Analysis of the Vietnamese Coin "Thai Thai Nguyen Bao" Discovered in Shiriuchi Town, Hokkaido Prefecture, Japan、函館工業高等専門学校紀要、査読有、vol.53、2019、58-65

[https://doi.org/10.20706/hakodatekosen.53.0\\_58](https://doi.org/10.20706/hakodatekosen.53.0_58)

八重樫 忠郎、高橋 一英、乾 哲也、中村 和之、北海道厚真町出土の鉄器の考古学的分析、函館工業高等専門学校紀要、査読有 53巻、2019、124-127

[https://doi.org/10.20706/hakodatekosen.53.0\\_124](https://doi.org/10.20706/hakodatekosen.53.0_124)

山谷 文人、小林 淳哉、利尻島ペシ岬遺跡採集の小鐸様青銅製品について、函館工業高等専門学校紀要、査読有、53巻、2019、133-137

[https://doi.org/10.20706/hakodatekosen.53.0\\_133](https://doi.org/10.20706/hakodatekosen.53.0_133)

〔学会発表〕(計2件)

小林 淳哉、中村 和之、山田 誠、山谷 文人、3Dプリンターで作成したマスクを用いた遺物の蛍光X線分析、日本文化財科学会第35回大会、2018

中村 和之、山本 けい子、柳之御所遺跡の砂金は蝦夷ヶ島の砂金か? 第19回平泉文化フォーラム~招待講演~2019

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年：  
 国内外の別：

取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：山田誠

ローマ字氏名：Makoto Yamada

所属研究機関名：函館工業高等専門学校

部局名：生産システム工学科

職名：教授

研究者番号（8桁）：20210479

研究分担者氏名：中村 和之

ローマ字氏名：Kazuyuki Nakamura

所属研究機関名：函館工業高等専門学校

部局名：一般人文系

職名：教授

研究者番号（8桁）：80342434

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。