

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350041

研究課題名(和文)世界最高性能のポータブル粉末X線回折計の開発と絵画製作技術解明への応用

研究課題名(英文)Development of most advanced portable X-ray powder diffractometre and application to the study of paintings

研究代表者

中井 泉(Nakai, Izumi)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：90155648

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、これまでに2台のポータブル粉末X線回折計を開発し、世界各地で考古化学的分析を行いその有用性を実証してきた。そこで、長年の現場分析の経験と世界の開発状況に基づき、高性能の新しいタイプのポータブル粉末回折計の開発を試みた。特徴は、「ポリキャピラリーハーフレンズ」を通して平行X線を試料に照射することで、絵画のような表面に凹凸のある試料でも、非破壊非接触で正しく測定できる点である。検出器は、SDD(分解能125 eV)を導入することで、同一照射点からX線回折データと蛍光X線スペクトルの両方を高いエネルギー分解能で測定できる装置を試作し、エジプトの壁画の分析に応用して成果を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：We have developed a new type of portable X-ray powder diffractometer suitable for on site analysis of various paintings. X-ray source has utilized polycapillary half lenses, which give parallel X-ray beams and allow precise measurement of the diffraction angles even if a sample surface is not flat such as paintings. This instrument installed SDD detector, which can obtain monochromatic XRD data as well as XRF spectrum from the same sample point. The instrument was brought to the archaeological sites in Egypt and successfully used for identification of pigments of wall paintings in Absuir, Old Kingdom.

研究分野：分析化学

キーワード：オンサイト分析 粉末X線回折法 文化財 絵画 壁画 可視紫外蛍光分析

## 1. 研究開始当初の背景

文化財は移動に制限があることが多く、分析にはポータブルX線分析装置を博物館や遺跡発掘現場等に持ち込んでのオンサイト分析が有効である。研究代表者らのグループは、エジプト、インド、キルギスなど世界各地の遺跡や博物館でポータブル装置を用いた分析を行っており、文化財・考古学試料のオンサイトX線分析において世界的にももっとも機動力の高い研究体制にあるといえる。今日では蛍光X線分析装置はハンドヘルド型装置が普及し、十分な簡便性と携帯性を有している。しかし、文化財に潜在する情報を読み出すには、痕跡量の物質史情報をひきだすことが必要で、高感度な装置が不可欠である。そこで研究代表者らは、ポータブルでありながら、卓上型と比べて同等以上の性能を持ったX線分析装置の開発を続けている。

ポータブル粉末回折計は、結晶性物質の特性化でもっとも重要な信頼できる情報を提供できることから、本研究で対象とした絵画の顔料や技法の解明、壁画の保存修復などで、きわめて有用な装置となる。また、石製品の材質同定においても重要である。研究代表者らはすでに2つのモデルを発表しているが、粉末回折計は未開発の要素が大きい。世界におけるポータブル回折計の開発状況を見ても、世界で6種しか開発されていない。現行の研究代表者らの装置2号機は、ゴニオメータ型としては世界最軽量で、多くの調査実績があるが、発表者らの装置を含めどれも装置としての完成度は高くなく、改良の余地が大いに残されていた。

## 2. 研究の目的

これまでの装置製作の経験をもとに文化財の非破壊オンサイト分析のための、世界最高性能を持つポータブル粉末X線回折計の開発を行うことを第一の目的とした。そして、開発した装置を実際にエジプトの考古遺跡へ持ち込み、世界第一級の資料である古王国の壁画等の分析に応用し、壁画に使用されている古代彩色技術の解明を行うことをめざした。

一方、本研究で開発する粉末回折計の主なターゲットとして絵画が挙げられるが、詳細な色料の同定および絵画の製作技術の解明のためには、色彩の起源の分析も重要であり、分光学的手法の適用が有用である。そこで粉末回折計に加えて、ポータブルの紫外可視蛍光分光計の開発も合わせて行った。

## 3. 研究の方法

図1に開発した回折計のゴニオメータ部の模式図を示す。(株)テクノエックスとの共同開発品である。従来機と同様に、試料に対して水平面内で万歳型に駆動するゴニオメータを採用した。ゴニオメータ半径は100mmで、最小ステップ角は $0.02^\circ$ 、 $2\theta$ 軸駆動範囲は $10\sim 90^\circ$ である。X線管球にCuターゲットの40Wの空冷式を採用し、検出器は有効面積 $20\text{ mm}^2$ のSDD検出器を導入した。X線照射位置は、2つのレーザーポインターの光が交差する位置が $\theta$ 軸の回転中心となり、そこに試料を設置する。照射光は、ポリキャピラリーを使って平行光としている。また、ゴニオメータの角度は2台のエンコーダーで読み取る仕様である。

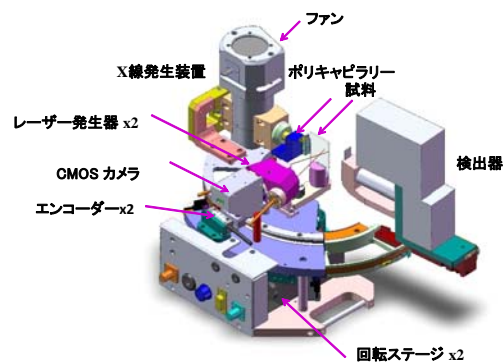


図1 開発した粉末回折計のゴニオメータ部の外観図

図2に、開発した紫外可視蛍光分光計の全体写真を示す。(株)東京インストルメンツと共同で開発した。本装置は検出器としてCCD搭載のマルチチャンネル分光器を用い、光源等を組み替えることにより、UV-VISスペクトルと蛍光スペクトルの双方を測定できる。UV-VISスペクトル測定用の光源として、重水素ハロゲン光源(215~2500nm)を用い、透過法と反射法の双方による測定が可能である。さらに蛍光スペクトル測定のために、専用の測定ヘッド(図3)を開発した。蛍光用の光源として、UV-LED(365nm)、緑色LED(520nm)、赤色LED(632nm)の3種類を搭載した。

開発した両装置について、まず標準物質等を用いた性能評価を行った。そして、両装置をエジプトへと持ち込み、壁画の分析で性能評価を行った。オンサイトの調査を行ったエジプトの考古遺跡は、以下の3カ所である。アブ・シール南丘陵遺跡(早稲田大学による発掘)、第二の太陽の船(同)、サッカラ〜アブ・シール遺跡(プラハ・カレル大学による発掘)。

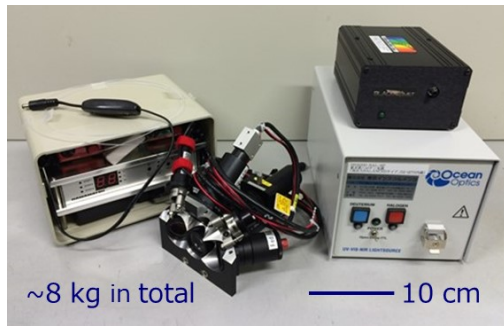


図 2 開発した分光計の全体写真

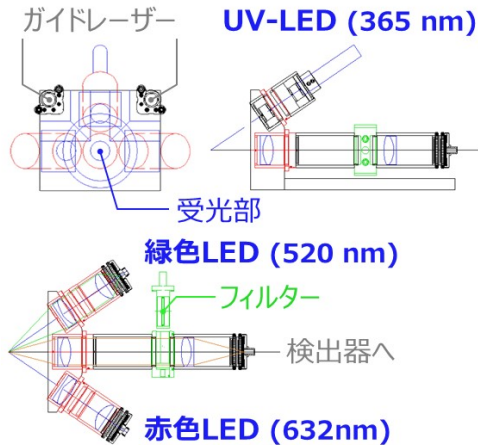


図 3 分光計の蛍光測定ヘッドの概略図

なお、カレル大学の発掘しているサイトには、図 4、5 に示すように、貴重な古王国の良質な壁画が残されている。また分光計については、北澤美術館(諏訪)において近代ガラス作品の着色剤の同定へも応用した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 開発した装置の性能

開発した回折計の最大の特徴は、X線を「ポリキャピラリーハーフレズ」を通して平行光にして試料に照射する光学系を採用したことである。X線が平行光になるので、試料位置がX線源に対して多少前後しても回折角にずれが生じないため、文化財のような表面に凹凸のある試料でも、回折角を非破壊非接触で正しく測定できる点が利点となる。また、エネルギー分散型検出器を用いることで散乱X線を除去でき、 $K\beta$ 線の影響を受けない高分解能の回折パターンが得られる。さらに、従来機のSi-PIN検出器(分解能200 eV)に替えてSDD(分解能141 eV @5.9 keV)を導入することで、同一照射点からX線回折データと蛍光X線スペクトルの両方を高いエネルギー分解能で測定でき、従来装置の問題点を解決することを可能とした。

分光計について、古代～近代に一般的に使用された顔料の再現試料の紫外～可視スペクトルを分析したところ、卓上型装置による文献値とよく一致した。また蛍光スペクトル測定においては、3種類の単色光源を搭載したことで、幅広い試料を対象とした蛍光測定が実現された。特にガラス中の微量な $Co^{2+}$ イオンや $Cr^{3+}$ イオンの検出においては、紫外～可視スペクトルまたは蛍光スペクトルによって、ppmレベルでの検出が可能であった。



図 4 開発した粉末回折計により、古王国の壁画の顔料を分析している様子



図 5 開発した分光計による壁画顔料のオンサイト分析の様子

##### (2) エジプトにおける応用例

実際の考古遺物に対する応用例として、両装置をエジプトでのオンサイト分析に用いた際の成果を報告する。

まず粉末回折計について、アブ・シール南丘陵遺跡のエジプト新王国時代(約3500年前)の建造物の壁面に使用された彩色プラスターに対し、顔料の同定を試みた。このプラスターは、白色の滑らかな下地の上に、青・黄・赤・黒の顔料を用いて鮮やかな彩色が施されたものである。白色下地および彩色部分について、開発した装置を用いた粉末X線回



折分析および蛍光 X 線分析を行い、下地および顔料の非破壊相同定を行った。下地である白色部分について得られた回折パターンからは、石灰石 (calcite :  $\text{CaCO}_3$ ) の明瞭なピークが検出された。蛍光 X 線分析からも、白色の下地が Ca を主成分とすることが確認され、彩色の下地として石膏ではなく石灰を塗布していたことが明らかとなった。さらに、青色彩色部分に対して得られた回折パターン (図 6) では、下地由来と思われる石灰石のピークの外に、カルシウム銅ケイ酸塩であるキュプロリバ鉱 (cuprorivaite :  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) のピークが同定された。キュプロリバ鉱は世界最古の人工青色顔料として知られる「エジプシャン・ブルー」の主成分であることから、彩色プラスターの青色顔料としてエジプシャン・ブルーが使用されていることが同定できた。

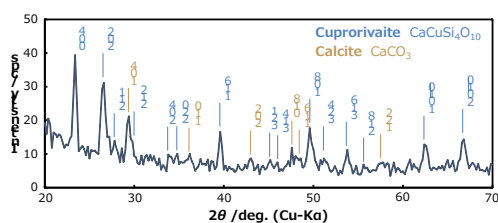


図 6 彩色プラスターの青色部分の粉末回折パターン

さらに同装置をサッカラ〜アブ・シール遺跡の古王国時代 (約 4500 年前) の「ネフェルの墓」へと持ち込み、壁画に描かれた顔料の同定に用いた (図 4)。壁画は全 6 色の顔料を用いて描かれており、本研究では特に鮮やかな緑色の顔料に着目した。緑色顔料は蛍光 X 線分析から Cu を主成分とすることが明らかとなった。さらに回折パターンから、孔雀石 (malachite :  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) が同定された。エジプトにおける緑色顔料としての孔雀石の利用は、これまで化学分析による報告が少なく、本研究により非破壊のオンサイト分析によってその利用が同定されたことはきわめて重要である。

一方、分光計は、先述の「ネフェルの墓」において、青色顔料の分析に用いた (図 5)。赤色 LED を励起源とする蛍光スペクトル測定により、先述の合成青色顔料エジプシャン・ブルーが同定された (図 7)。この顔料は非常に強い近赤外蛍光を持つことで知られ、本装置を持ち込むことで約 1 秒というきわめて迅速な同定を行うことができた。

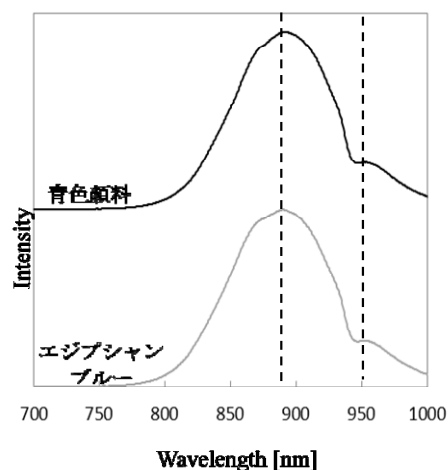


図 7 青色顔料とエジプシャン・ブルーの蛍光スペクトル比較 (632 nm 励起)

### (3) 紅白梅図屏風の研究

尾形光琳の「紅白梅図屏風」(国宝) の製作技術の解明において、我々が開発したポータブル蛍光 X 線分析装置とともに、本研究で開発したポータブル粉末回折計のプロトタイプ 2 号機が決定的に重要な役割を果たした。たとえば、金地に金箔が用いられていることを金箔の粉末回折パターンの選択配向から立証した。また、中央の川の黒色が、硫化銀によることを、粉末回折パターンにより、針銀鉱 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) であることを、明確に同定できた。さらに、中央の川に銀箔が残存していることも、粉末回折計の適用により金属銀の選択配向の存在により解明できた。本研究で開発した装置も導入して、さらに高精度の測定を当初は計画していたが、本装置が実用レベルの測定ができるようになったのが、2014 年夏のエジプト調査からであり、2015 年が尾形光琳の 300 年忌にあたり、所蔵先の MOA 美術館で 2015 年 1 月より、様々な行事を控えており、国宝の分析調査となる実際の応用にはいたらなかった。

しかし上記の通り、ポータブル粉末回折計により、決定的な成果が得られたことから、2014 年度の世界結晶年の機会に、結晶学的手法が文化財の理解にきわめて重要な役割を果たすことを一般市民に示す好例であった。そこで、世界結晶年の企画で、3 回の招待講演 (学会発表②、⑥、⑨) を行い、粉末回折計の有用性を一般市民に広く紹介することができた。また、回折計を使った成果は、光琳の 300 年忌を記念して本年 1 月に出版された、『光琳 ART—光琳と現代美術』角川学芸出版 (図書①) にも、論考として詳細に成果を発表することができたのも、本研究の成果である。

#### (4)今後の展開

当初の研究計画の中にあつた本装置の応用対象として、西洋絵画についての研究は、装置の完成の遅れから、本科研費の期間中に実施することができなかつた。幸い、絵画の研究は、日本学術振興会二国間交流事業の共同研究に採択され、2015, 16 年度にアントワープ大学と「絵画や考古試料の保存と修復のための X 線分析法の開発」というテーマで実施できることになった。

このプロジェクトの目玉は、絵画の研究では国際的に優れた研究実績のあるアントワープ大には、ポータブル粉末回折の技術がないことから、本研究で開発した粉末 X 線回折計をアントワープ大に持ち込んで、共同研究を行う計画である。そして本研究で開発した粉末回折計をさらに改良して完成度を高め、本年 12 月にベルギーで現地調査を実施する予定である。本研究の成果をまさに活用、発展できることになるので、絵画の研究でも、この 2 年以内に国際的にすぐれた研究成果をあげることができる見通しである。

#### 5. 主な発表論文等

##### 〔雑誌論文〕(計 5 件)

- ①菊川 匡・阿部 善也・中村 彩奈・中井 泉：  
「古代エジプトの銅赤ガラスの着色要因の解明と製法に関する考察」『分析化学』査読有、63 巻、2014 年、31-40 頁。  
DOI: 10.2116/bunsekikagaku.63.31
- ②権代 紘志・真道 洋子・川床 睦夫・中井 泉：  
「ポータブル X 線分析装置によるイスラム時代の黄濁釉陶器の考古化学的研究」『分析化学』査読有、62 巻、2013 年、143-154 頁。  
DOI: 10.2116/bunsekikagaku.62.143
- ③高橋 寿光・西坂 朗子・阿部 善也・中村 彩奈・中井 泉：  
「アメンヘテプ 3 世王墓壁画に使用された顔料の化学分析」『エジプト学研究』査読無、19 巻、2013 年、59-96 頁。  
<http://www.egyptpro.sci.waseda.ac.jp/publication%20eji.html#19>
- ④Izumi Nakai・Yoshinari Abe：  
「Portable X-ray powder diffractometer for the analysis of art and archaeological materials.」『Applied Physics A』査読有り、106 巻、2012 年、279-293 頁。  
DOI: 10.1007/s00339-011-6694-4
- ⑤中井 泉・阿部 善也：  
「古代西アジアにおける着色顔料の変遷と技術革新」『民族藝術』査読無、28 巻、2012 年、31-40 頁。  
<http://ci.nii.ac.jp/naid/40019295445>

##### 〔学会発表〕(計 18 件)

- ①Yoshinari Abe・Arisa Izumi・Hiroko Kobayashi・Mayumi Ikeda・Izumi Nakai：  
「Development of a portable UV-vis/fluorescence spectrometer equipped with multiple color light sources and its application to the glass works by Emile Gallé」『TECHNART 2015』カターニア (イタリア)、2015 年 4 月 26～30 日。
- ②中井 泉：  
「国宝紅白梅図屏風の 300 年前の姿を解き明かす」『魅惑の美 Crystal—最先端科学が拓く新しい結晶の魅力—』大阪大学シグマホール (基礎工学部国際棟)、2014 年 12 月 20 日 (招待講演)。
- ③中井 泉：  
「“文化財を科学する楽しみ ～物質から過去を読む～」『東京理科大学 生涯学習センター公開講座』東京理科大学 森戸記念館、2014 年 11 月 8 日 (招待講演)。
- ④和泉 亜理沙・阿部 善也・中井 泉・小林 宏子・池田 まゆみ：  
「エミール・ガレのガラス作品の化学的研究」『日本ガラス工芸学会 2014 年度大会』東京理科大学神楽坂キャンパス、2014 年 11 月 15 日。
- ⑤Yoshinari Abe・Izumi Nakai：  
「Nondestructive and Onsite Analytical Investigations of Ancient Egyptian Materials」『Grand Egyptian Museum Conservation Center Third Symposium』GEM-CC (カイロ)、2014 年 11 月 4 日 (招待講演)。
- ⑥中井 泉：  
「X 線が明らかにした国宝「紅白梅図屏風」の 300 年前の姿」『世界結晶年 (IYCr2014) 記念講演会 結晶の美しい世界と、私たちの未来』東京大学 伊藤謝恩ホール (東京都)、2014 年 11 月 2 日 (招待講演)。
- ⑦中井 泉・阿部 善也・K. タンタラカーン・谷口 一雄：  
「新タイプのポータブル粉末 X 線回折計の開発」『第 50 回 X 線分析討論会』東北大学 (宮城県)、2014 年 10 月 31 日。
- ⑧中井 泉：  
「歴史の可視化—古文化財のオリジナルの姿を再現する—」『第 42 回可視化情報シンポジウム』工学院大学 (東京都新宿区)、2014 年 7 月 22 日 (招待講演)。
- ⑨中井 泉：  
「紅白梅図屏風の 300 年前の姿を探る」世界結晶年 (IYCr2014) 記念講演会 文化財を魅らせる結晶学『一紅白梅図屏風の 300 年前の姿を復元する』MOA 美術館 能楽堂 (静岡県熱海市)、2014 年 2 月 16 日 (招待講演)。
- ⑩中井 泉：  
「古代文化財の謎をとく」『東京理科大学 特別講演』東京理科大学 近代科学資料館、2013 年 11 月 23 日。
- ⑪中井 泉：  
「文化財の非破壊 X 線分析とイメージング」『第 3 回パルス中性子イメージング研究会』ルーテル市ヶ谷センター 2F

会議室（東京都新宿区）、2013年10月11日（招待講演）。

- ⑫中井 泉：「ガレ作品の蛍光 X 線分析」『日本ガラス工芸学会 北澤美術館エミール・ガレ展』北澤美術館（長野県諏訪市）、2013年10月6日。

- ⑬Yoshinari Abe・Ayana Nakamura・Tadashi Kikugawa・Izumi Nakai：「SR-micro-XRF analysis of archaeological glass objects for investigations of coloring technique」『The 15th International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods』大阪市立大学（大阪）、2013年9月25日。

- ⑭阿部 善也・中村 彩奈・中井 泉・高橋 寿光・西坂 朗子・吉村 作治：「オンサイト分析によるエジプト・アメンヘテプ3世王墓壁画に使用された顔料の非破壊相同定」『日本分析化学会第62年会』近畿大学東大坂キャンパス（大阪）、2013年9月10日。

- ⑮中井 泉：「物質から過去を読む考古化学・鑑識科学～尾形光琳 国宝紅白梅図屏風の謎を解く～」『東京理科大学 久喜オープンキャンパス』久喜キャンパス（埼玉県久喜市）、2012年11月3日（招待講演）。

- ⑯中井 泉：「国宝紅白梅図屏風を科学する」『TUSフォーラム2012』ホテルメトロポリタン（東京都千代田区）、2012年10月30日（招待講演）。

- ⑰中井 泉：「革新的 X 線分析技術の開発と物質史への応用」『第61年会日本分析化学会』金沢大学角間キャンパス、2012年9月20日（学会賞受賞講演）。

- ⑱Izumi Nakai：「DEVELOPMENT OF PORTABLE XRF AND XRD FOR ON-SITE ANALYSIS OF CULTURAL HERITAGE」『International exhibition and scientific conference Science, technology and innovation at the epoch of happiness of the powerful state』Ashgabat・Ashgabat exhibition hall、Turkmenistan、2012年6月12日（招待講演）。

#### 〔図書〕（計4件）

- ①中井 泉・阿部 善也：「紅白梅図屏風の制作技術について」『光琳 ART—光琳と現代美術』角川学芸出版、2015年、44-54頁。
- ② Yoshinari Abe・Aya Okoshi・Miya Uchinuma・Eri Ogidani・Izumi Nakai：「Non-destructive onsite X-ray analyses of excavated artifacts」『The tomb of the sun priest Neferinpu (AS 37)』M. Barta et al. 編、Charles University in Prague Press、2014年、189-194頁。
- ③中井 泉：『古代文化財の謎をとく—X 線で

見えてくる昔のこと—』東京理科大学 近代科学資料館、2014年、全40頁。

- ④中井 泉：『元素図鑑』ベスト新書、KKベストセラーズ、2013年、全223頁。

#### 〔その他〕

##### (1) マスコミ報道（計4件）

- ①「紅白梅図屏風制作当初の姿 16日MOA美術館で結晶年講演会」『伊豆新聞（電子版）』2014年2月11日。
- ②「東京理科大学にて古代ガラスや古墳装飾品・・・熊本の出土品展示」『熊本日日新聞（電子版）』2013年12月4日。
- ③「国宝の屏風 傷つけず分析 神楽坂で14日まで企画展」『朝日新聞』2013年12月3日（朝刊）。
- ④「大原美術館のオリエント資料 虎次郎収集品に光 全容解明へ学術調査」『山陽新聞』2012年4月23日（夕刊）。

##### (2) 学校教材、啓蒙誌による紹介（計3件）

- ①「いにしへの色彩を求めて 科学分析が明らかにした国宝の“真の姿”」『Newton』5月号、2014年、100-105頁。
- ②「尾形光琳筆・国宝 紅白梅図屏風」『詳細日本史』浜島書店、2014年、174頁。
- ③「尾形光琳筆・国宝 紅白梅図屏風」『最新日本史図表 六訂版 外園豊基編』第一学習社、2013年。

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中井 泉 (NAKAI, Izumi)

東京理科大学・理学部第一部・応用化学科・教授

研究者番号：90155648

##### (2) 研究協力者

阿部 善也 (ABE, Yoshinari) 東京理科大学

・理学部第一部・応用化学科助教

扇谷 依李 (OGIDANI, Eri) 東京理科大学

総合化学研究科修士1年

和泉 亜理紗 (IZUMI, Arisa) 東京理科大学

総合化学研究科修士1年