

ノ ー ト

低レベル放射性同位体 ^{55}Fe を線源として用いる簡易携帯型
蛍光 X 線分析装置下 山 進^{①*}, 野田 裕子^{**}, 朽津 信明^{***}Portable X-ray fluorescence spectrometer system using a low-level radioisotope ^{55}Fe Susumu SHIMOYAMA^{*}, Yasuko NODA^{**} and Nobuaki KUCHITSU^{***}^{*}Kibi International University, 8, Iga-machi, Takahashi-shi, Okayama 716-8508^{**}Color Material Research Laboratory, Den Material Co., Ltd., 5396, Kamiogino, Atugi-shi, Kanagawa 243-0201^{***}Independent Administrative Institution National Research Institute for Cultural Properties, 13-43, Ueno koen, Taito-ku, Tokyo 110-8713

(Received 14 June 2002, Accepted 3 September 2002)

It is well known that the detection of light elements is difficult using a portable X-ray fluorescence spectrometer with ^{241}Am (1.85 MBq) as the radiation source. In this study, ^{55}Fe (3.7 MBq) was used as the radiation source instead of ^{241}Am , and the beryllium cover of the detector window was thinned in order to increase the sensitivity. As a result, light elements from Si to K could be identified by the investigated method. This method will be effective to specify mineral pigments of mural paintings.

Keywords : portable RI X-ray fluorescence spectrometer; non-destructive analysis.

1 緒 言

高松塚古墳やキトラ古墳のように、古墳に描かれた壁画には、主として鉱物由来の顔料が使用されたと考えられている^{1)~4)}。もし顔料の主成分元素が同定できれば、その固有の色相から彩色に使用された顔料が判定できる。しかし、古墳の壁画を彩色している顔料を分析するには、それが存在する現場に持ち込むことができる分析装置が必要となり、その分析法も非破壊でなければならない。

著者らは、試料現場に持ち込むことができ、試料の形態や大きさに左右されることなく、彩色されている部分を自由に選択し、顔料を非破壊で元素分析できる放射性同位体

(RI) を線源とした携帯型の蛍光 X 線 (XRF) 分析装置を試作した。その装置を使用して、日本古来の絵馬に使われていた青色顔料が、カルシウム、鉄、コバルト、ニッケルそしてヒ素から成る人造の“スマルト”であることを既に明らかにした⁵⁾。

既報⁵⁾では、線源として 13.95 と 17.74 keV の X 線及び 59.54 keV の γ 線を放出する放射線強度 1.85 MBq のアメリカシウム (^{241}Am) と、1 mil (25 μm) 厚のベリリウム膜を検出器先端部の窓に用いた電子冷却式小型シリコン半導体 (Si-PIN) 検出器を用いて、4~14 keV に K 吸収端を持つ第 4 周期の元素、25~34 keV に K 吸収端を持つ第 5 周期の元素、そして 6~17 keV に L 吸収端を持つ第 6 周期の元素を大気中で非破壊的に同定することができた。しかし、4 keV よりも低いエネルギー位置に K 吸収端を持つカリウム以下の軽い元素は、分析が困難であった。

一方、5 世紀後半から 7 世紀ごろにかけて築かれた、九州地方を中心に分布する装飾古墳と呼ばれる古墳壁画では、緑土 (鉱物名としては海緑石又はセラドナイト) と呼

^{*} 吉備国際大学社会学部文化財修復国際協力学科: 716-8508
岡山県高梁市伊賀町 8

^{**} デンマテリアル(株)色材科学研究所: 243-0201 神奈川県厚木市上荻野 5396-2

^{***} 独立行政法人文化財研究所東京文化財研究所国際文化財保存修復協力センター: 110-8713 東京都台東区上野公園 13-43

ばれる緑色顔料が用いられたことが指摘されている¹⁾⁴⁾。緑土は、カリウムを豊富に含んでおり⁴⁾、その同定にはカリウムの検出が極めて重要な意味を持つことになる。

そこで、元素の励起効率は、照射エネルギーが元素固有の吸収端エネルギー値よりも高く、そのエネルギー値に近くなるほど高くなることから、4 keV よりも高くこのエネルギー値に近い X 線を放出する線源を用い、更に検出器先端部の窓に用いるベリリウム膜の厚さを薄くして、検出器に取り込まれる二次 X 線の透過効率を高めることができれば、カリウム以下の軽元素であっても分析が可能であると考え、今回は鉄の放射性同位体で 5.9 と 6.5 keV の X 線を放出する ^{55}Fe を励起線源とし、検出器先端部の窓に用いるベリリウム膜の厚さを、既報⁵⁾のそれよりも 1/3 以下に改造した検出器を用いて軽元素の検出を試みた。

2 実 験

2.1 試 料

試料としては、I: 塩化ナトリウム (NaCl , 特級試薬), II: 二酸化ケイ素 (SiO_2 , 特級試薬), III: 九州装飾古墳の石室に一般的に見られる安山岩 (Andesite) の破片 (面積約 47 mm × 35 mm, 厚さ約 10 mm)。そして、試料 IV としては、緑色の海緑石 {Glaucanite; $\text{K}(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, 粒度: 約 20 μm } を水で溶き、試料 III と同質の安山岩の表面に均一 (厚さ約 0.5 mm) に塗布して調製した。なお、この海緑石は、X 線粉末回折によって結晶を確認したものである。

2.2 装置の構成及び測定方法

装置の線源部には、放射線強度 3.7 MBq の AET Technology 製 ^{55}Fe 密封環状線源 (既報⁵⁾と同様に成形した同形状の線源) を用いた。また、検出器は、検出器先端部の窓に用いるベリリウム膜の厚さを 0.3 mil (7.5 μm) に改造した既報⁵⁾と同型の検出器を用いた。それ以外は、すべて既報⁵⁾と同じ機器をもって構成した (総重量: 約 1800 g)。試料 I と II は、2 mm 厚の亚克力板の上に薬包紙を置き、その上に試料を平坦に広げて (厚さ約 1 mm)、試料 III 及び試料 IV (海緑石の塗布面) はそのままの状態、それぞれ既報⁵⁾と同様に試料面から約 3~5 mm の空間を置いて (非接触の状態) 線源部を固定し、大気中で直接測定した。なお、エネルギー校正は、金 (0.2 mm 厚板, 純度 99.95%), 鉛 (0.1 mm 厚板, 99.9%), 銀 (0.5 mm 厚板, 99.98%), スズ (0.5 mm 厚板, 99.99%), チタン (0.1 mm 厚板, 99.5%, 以上ニラコ製) を用い、金の M_α 線: 2.121 keV, 鉛の M_α 線: 2.342 keV, 銀の L_α 線: 2.984 keV, スズの L_α 線: 3.443 keV, チタンの K_α 線: 4.508 keV をそれぞれ基準値にして行った。

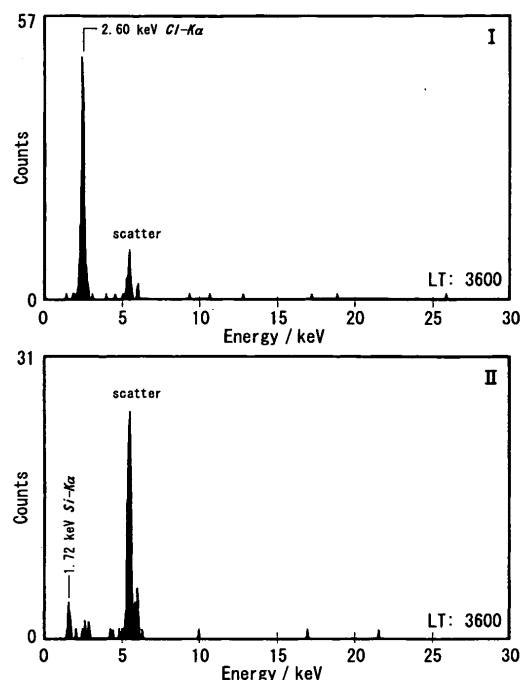


Fig. 1 XRF spectra obtained from control sample I (sodium chloride) and sample II (silicon dioxide). Measuring time is indicated as LT (live time) in sec.

3 結果と考察

標準試料 I~IV 及び亚克力板上の薬包紙のみ (バックグラウンド) から直接得られた XRF スペクトルを Fig. 1 と 2 にそれぞれ示した。各試料の秒単位での測定時間 (live time, LT) は、それぞれのスペクトルデータに示した。なお、Fig. 2 の最後に示したバックグラウンドの XRF スペクトルは、線源に使用した ^{55}Fe による散乱線 (コンプトン散乱) である。

線源に使用した ^{55}Fe からは、エネルギー値 5.9 と 6.5 keV の X 線が放出しており⁶⁾、これらの X 線が試料に照射される。その結果、まず Fig. 1 に示したように、既報⁵⁾の装置では分析が困難であった 2.819 keV に K 吸収端を持つ塩素、更に軽い元素の 1.837 keV に K 吸収端を持つケイ素などの固有の K_α 線がそれぞれ検出された。

次に、試料 III (安山岩) であるが、安山岩の平均化学組成は SiO_2 : 59.59%, Al_2O_3 : 17.31%, CaO : 5.80%, Na_2O : 3.58%, Fe_2O_3 : 3.33%, FeO : 3.13, MgO : 2.75%, K_2O : 2.04%, H_2O : 1.26%, TiO_2 : 0.77%, P_2O_5 : 0.26%, MnO : 0.18% である⁷⁾ことから、ここで使用した試料の組成もこれと大きく異なることはないと考えられる。この場合、 ^{55}Fe からの放射エネルギーよりも高いエネルギー側に吸収端を持つマンガンや鉄は励起されないことは当然であるが、Fig. 2 の最初に示した XRF スペクトルから明らかに、 ^{55}Fe の放射エネルギーよりも低いエネルギー側

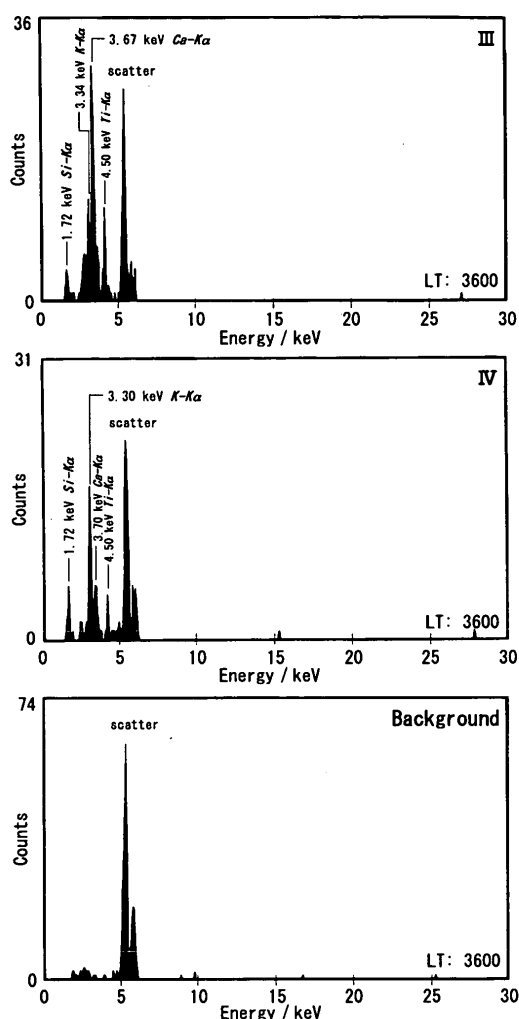


Fig. 2 XRF spectra obtained from control sample III (Andesite), sample IV (Glaucanite, painted on the Andesite) and background

に吸収端を持つチタン (K 吸収端エネルギー: 4.963 keV), カルシウム (同: 4.037 keV), カリウム (同: 3.606 keV), ケイ素 (同: 1.837 keV) が検出されている。しかし, ケイ素よりも更に軽い元素, すなわちアルミニウム (同: 1.559 keV), マグネシウム (同: 1.303 keV), そしてナトリウム (同: 1.08 keV) は検出困難であった。なお, ケイ素よりも次に重い元素のリン (同: 2.142 keV) は, 明らかに検出されていない。これは, 試料中の含有量が少ないためであろう。

そして, 実際の現場, すなわち九州に存在するような装飾古墳の壁画に彩色されている緑土 (海緑石又はセラドナイト) を想定して, 安山岩に緑色の海緑石を塗布した試料 IV の場合である。海緑石の化学組成については, 三木らが北部九州各地 (天草, 諫早, 大牟田, 崎戸, 福岡, 筑豊) の海緑石 (検体数: 18) を EPMA により定量分析し, 産

地ごとの化学組成を報告している⁸⁾。この報告に基づく海緑石の平均化学組成は, SiO_2 : 52.83%, Fe_2O_3 : 17.73%, Al_2O_3 : 13.09%, K_2O : 6.95%, H_2O : 4.55%, MgO : 4.12%, CaO : 0.44%, TiO_2 : 0.12%, Na_2O : 0.08%, MnO : 0.01% であり, ここで使用した海緑石の組成もこれと大差ないものと考えられる。そして, これを塗布した試料 IV の表面層からはカリウムとケイ素の検出強度が相対的に高くなることが予測された。事実, Fig. 2 の中段の XRF スペクトルが示しているように, 安山岩のみ (試料 III) からの XRF スペクトルに比較して, 同一測定時間内におけるカリウムとケイ素のカウント数がカルシウムのそれに比べて相対的に高く現れた。すなわち, 緑海石を塗布したものと塗布しないものでは, カリウムとケイ素のカルシウムに対する検出強度比が明らかに異なり, 両者を識別することができる。

以上のとおり, 既に報告した ^{241}Am (1.85 MBq) を励起線源として用いる携帯型蛍光 X 線分析装置⁵⁾に, ^{241}Am 線源に替えて放射線強度 3.7 MBq の ^{55}Fe 線源を搭載し, 検出器先端部の窓に用いるベリリウムの膜厚を薄くしたところ, 分析困難であったカリウムからケイ素までの軽元素を大気中で非破壊的に同定することができた。本報の装置の駆動は, バッテリー (例えば, 小型シール鉛蓄電池を使用したユアサ製ポータブル・ミニ電源) により可能である⁹⁾。このことは, 実際に AC 電源が供給されていない装飾古墳内部において, 壁画に彩色されている緑土の存在を確認できること示唆している。

最後に, 本研究を進めるに当たり終始変わらぬ指導と助言をいただいた東京工業大学名誉教授吉村寿次氏に感謝するとともに, 本装置の線源について示唆をいただいた国立歴史民俗博物館教授今村峯雄氏に深く感謝する。

文 献

- 1) 山崎一雄: 古文化財之科学, 2, 8 (1951).
- 2) 江本義理: 考古学と自然科学, 5, 77 (1972).
- 3) 山崎一雄: “古文化財の科学”, p. 178 (1987), (思文閣出版).
- 4) 朽津信明, 川野辺渉: 保存科学, 39, 24 (2000).
- 5) 下山 進, 野田裕子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), 49, 1015 (2000).
- 6) Operating Manual “XR-100CR X-ray Detector System and PC2CR Power Supply/Shaper”, Revision 7 (1998), (Amptec Inc.).
- 7) 化学大辞典編集委員会: “化学大辞典” 1, p. 470 (2001), (共立出版).
- 8) 三木 孝, 福岡正人: 石油技術協会誌, 48, 217 (1983).
- 9) 朽津信明, 下山 進, 川野辺渉: 熊本県立装飾古墳館紀要, 4, 27 (2002).