

中性子放射化分析法による 岩絵具に含まれる微量元素分析

**Analysis of trace elements in natural mineral pigments by
Instrumental Neutron Activation Analysis**



東京都市大学 原子力研究所

羽倉尚人
Naoto Hagura

岡田往子
Yukiko Okada

内山孝文
Takafumi Uchiyama

武蔵大学

薬袋佳孝
Yoshitaka Minai

背景・目的

文化的に価値の高い美術品・建造物の保存・管理の目的

- 考古学的、歴史的、美術史的な価値を明確にすること
- 修理・修復の際に同じ材料・技法を用いること
- 保存・保管における適切な環境条件を設定すること

- 注意
- ★ 非破壊・非接触が原則
 - ★ 国内の美術品の場合、試料の採取は不可
 - ★ いま分析をしなければならない理由を明確にすることが必要

本研究の目的は、原料の産地および製造年代の推定に資するデータベース構築のための基礎的な分析を実施すること

分析対象

国内で流通している、または、中国産の赤黄色系の岩絵具

code	Pigment	INAA	INAA	XRF	PIXE	INAA	Major component
		2017	2018	2018	2018	2019	
		WSU	KUR	TCU	TCU	KUR	
H01	Natural Cinnabar	●		●	●	●	HgS
H02	Natural Cinnabar	●		●	●		HgS
H03	Italian yellow ochre	●	●	●	●		Goethite
H04	Japanese yellow ochre	●	●	●	●		Goethite
H05	Vermillion, light	●	●	●	●		Iron oxides?
H06	Ancient vermilion	●		●	●		HgS
H07	Kamakura vermilion	●		●	●		HgS
H08	Kamakura vermilion	●		●	●		HgS
H09	Vermillion, reddish	●	●	●	●		Fe/Mn Oxides
H10	Natural burnt sienna	●	●	●	●		Fe/Mn Oxides
H11	Ancient burnt sienna	●	●	●	●		Fe/Mn Oxides
H12	Natural 'sabinezumi' grey	●	●	●	●		Fe/Mn Oxides
H13	Bengara red	●	●	●	●		Hematite
C01	Stone yellow	●			●		As ₂ S ₃
C02	realgar	●			●		As ₄ S ₄
C03	Cinnabar	●			●		HgS
C04	Cinnabar	●			●		HgS
T01	Kamakura vermilion	●		●	●		HgS
T02	natural vermilion, dried suspension	●		●	●		HgS?
T03	Natural yellow tea	●	●	●	●	●	FeO(OH)
T04	Natural Cinnabar	●		●	●		HgS
T05	Natural burnt sienna	●	●	●	●	●	Fe/Mn Oxides
T06	Vermillion, very yellowish	●		●	●		HgS
T07	Natural yellow ochre				●	●	Fe/Mn Oxides
T08	Shin Iwa yellow ochre				●	●	Iron oxides?
T09	Natural Cinnabar				●	●	HgS
T10	Shin Iwa reddish				●	●	Iron oxides?

【試料コード】H：放光堂、C：中国産、T：得應軒

分析手法

- 機器中性子放射化分析法 (INAA)
- 荷電粒子励起X線分光法 (PIXE)
- 蛍光X線分析法 (XRF)
- メスbauer分光法

手法選定の方針

- ★ 試料量が限られる = 微量元素分析手法
- ★ 試料数が多い = 多元素同時
- ★ 非破壊分析法
- ★ 化学形態の解明

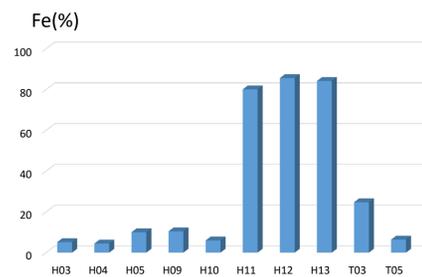
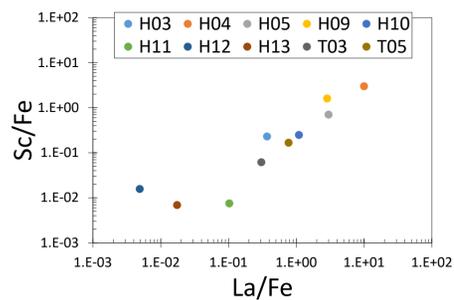
本発表では、INAAを中心にPIXEの結果を含め報告

結果・考察

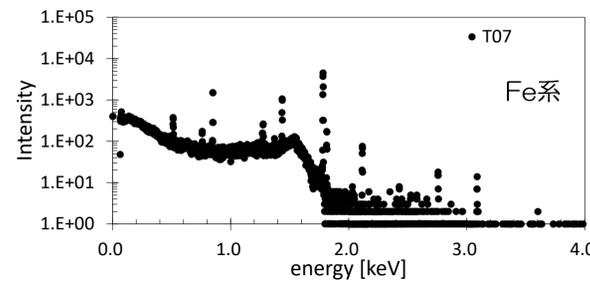
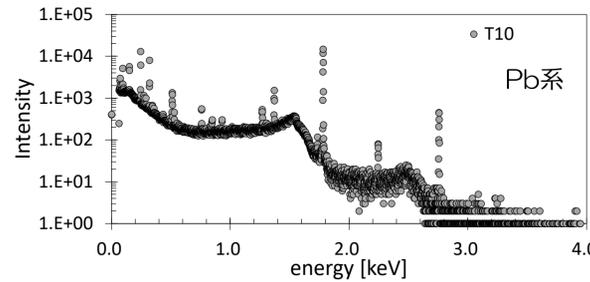
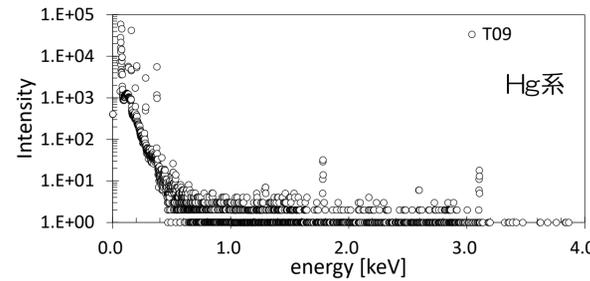
京都大学複合原子力科学研究所研究炉 (KUR)

Irradiation position / Operating power / Thermal neutron flux	Irradiation date & time	Cooling time	Counting time	Analyzed elements
KUR Pn-2 1MW $4.66 \times 10^{12} \text{ n/m}^2/\text{sec}$	2019/10/23	~1 wk	3,600 sec	Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce
	3600 sec	~2 wk	7,200 sec	Eu, Lu, Hf, Ta, Pt, Th, U
		~3 wk	$2 \times 10^4 \text{ sec}$	

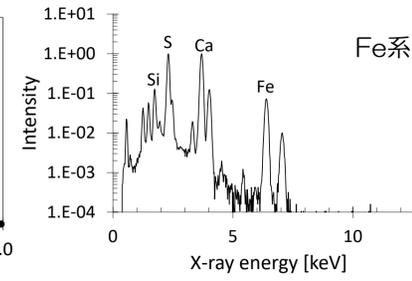
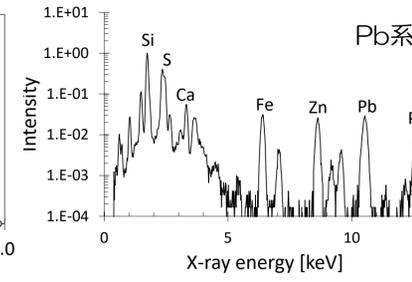
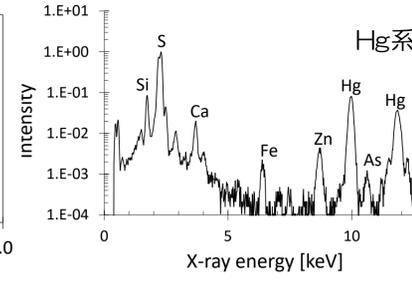
※ 標準物質として岩石標準試料JLk-1、NIES-8等を使用
 ※ 短寿命核種を対象として KUR Pn-3 にて30秒照射も実施



INAA



PIXE



INAA分析の結果から：

- KUR、WSUにて実施
- 照射時間、冷却時間の設定により短寿命から長寿命の核種を幅広く検出
- Hgを多く含む試料は他の微量元素の検出が困難であり、PIXEなど他の手法との組み合わせが必要

PIXE分析の結果から：

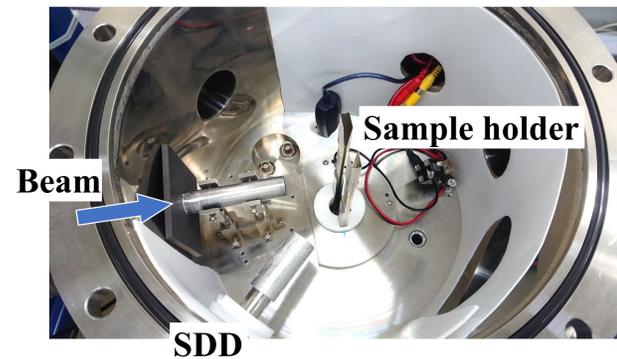
- Hg、Pbを含むものとそれ以外に分類
- S、Ca、Asに着目しSiとの比として整理
- 簡易的な方法だが元素分布の分類が可能
- 各試料の元素分布の特徴 (CaやAsの含有の有無) を整理
- 試料の分類に関する知見を得た



1.7MVペレットロン・タンデム加速器 (都市大タンデム)

【都市大タンデムの主な仕様】

- 加速イオン種：プロトン
- ターミナル電圧：1.7 MV
- 加速エネルギー：最大 3.4 MeV
- ターゲット部ビーム電流：数 nA程度
- ビーム径：5 mm 程度
- 検出器：SDD (AMPTTEK社製)



【PIXE実験条件】

- ビームエネルギー：2 MeV
- 平均ビーム電流：~ 0.2 nA
- 測定時間：600 sec
- チャンネル数：4,096 ch
($E_{\text{max}} = 75.6 \text{ keV}$, $\Delta E = 18.5 \text{ eV}$)
- Sample affixed to the carbon tape (~ 100 μm)

まとめ

- 文化的に価値の高い美術品・建造物等に用いられる顔料の元素分析を実施
- 実試料を入手し分析することは困難であり、市販品を用いて分析手法の検討を実施
- INAA法、PIXE法それぞれの特徴を生かし、簡易的な方法であっても含有元素の分類や特徴付けが可能
- 岩絵具以外の顔料を対象とし、複数の手法による元素分析、化学形態の分析を進めていくことを計画

【参考文献】

- [1] 早川泰弘ほか、分析化学実技シリーズ応用分析編7文化財分析、共立出版 (2018)
- [2] Y. Minai, et al., Instrumental Neutron Activation Analysis of Reddish Pigments for Japanese Paintings, MARC XI, Log 371 (2018)
- [3] 羽倉尚人ほか、中性子放射化分析法による岩絵具に含まれる微量元素の測定、放射化分析に関する京大複合研専門研究会 (2019)
- [4] N. Hagura, et al., Trace Elements Analysis of Natural Mineral Pigments for Japanese Paintings, 16th Intel. Conf. on PIXE, PS2.11 (2019)