

## 都市大タンデムを用いた IBIL 分析の基礎検討と岩絵具への応用

### FUNDAMENTAL STUDY OF IBIL ANALYSIS USING THE TCU-TANDEM AND ITS APPLICATION TO MINERAL PIGMENTS

梅垣堅介<sup>#</sup>, 片桐悠汰, 王聿恒, 河原林順, 羽倉尚人

Kensuke Umegaki<sup>#</sup>, Yuta Katagiri, Yuheng Wang, Jun Kawarabayashi, Naoto Hagura  
Tokyo City University

#### Abstract

Ion beam induced luminescence (IBIL) has recently gained attention in cultural heritage science as a non-destructive, sensitive technique for chemical analysis. However, its quantitative accuracy and identification capabilities remain underexplored. Using the 1.7 MV Pelletron tandem accelerator at Tokyo City University, this study compares luminescence and elemental composition of HAKUSUIMATU and blue pigments (lapis lazuli and azurite) via IBIL and XRF analyses. Results show IBIL effectively detects elemental luminescence consistent with XRF, demonstrating its potential for pigment identification and compositional analysis. These findings provide fundamental insights for applying IBIL in cultural heritage research.

#### 1. はじめに

日本画や西洋画をはじめとする伝統的な絵画には、古くから天然鉱物を原料とする岩絵具が用いられてきた。これらの顔料は、美術的・歴史的価値の高い文化財を構成する重要な要素である。一方、経年劣化や温湿度変化、大気汚染などの環境要因によって化学的・物理的損傷を受けやすい。そのため、適切な保存・修復や真贋判定のためには、顔料の種類や産地、劣化状態を非破壊的に特定できる分析手法が求められている。

従来、文化財の顔料分析では、元素組成分析と結晶構造分析を組み合わせて情報を得ることが一般的であり、蛍光 X 線分析 (X-ray Fluorescence, XRF) やラマン分光法などが広く用いられてきた。XRF は元素組成の同定に優れ、ラマン分光法は分子構造や結晶構造の情報を提供するため、両者の併用により顔料の化学的特徴を包括的に把握することが可能である。

近年、これらの結晶構造分析を補完する新たなアプローチとして、イオンビームを利用した分析法 (Ion Beam Analysis, IBA) が文化財科学の分野で注目されている。その中でも、イオンビーム誘起発光分析 (Ion Beam Induced Luminescence, IBIL) は、高エネルギー荷電粒子照射によって誘起される発光スペクトルを検出し、物質の化学結合状態や局所構造、発光中心の情報を非破壊で取得できる点が特徴である[1]。これにより、同一名称を持つ顔料間の産地差や原料鉱物の違いといった、従来手法では把握が難しい情報の抽出が可能となることが期待されている。

しかしながら、IBIL の文化財への応用例は限られており、特に定量性や識別能力、分析対象との相性に関する基礎的知見は十分に蓄積されていない。また、顔料の識別や産地推定に資する基礎データも十分とは言えず、文化財科学分野での実用化に向けたさらなる検討が求められている[2]。

本研究では、天然白翠末および青色系顔料 (ラピスラ

ズリ、アズライト) を対象に、IBIL 分析と XRF 分析を併用し、発光特性と元素組成を比較検討することで、顔料同定への IBIL の有用性を評価することを目的とする。これにより、文化財における岩絵具分析の高度化と非破壊分析手法における基礎データの蓄積を目指す。

#### 2. IBIL 分析の概要

IBIL 分析は、Fig. 1 に示すように入射した高エネルギー荷電粒子によって物質中の欠陥準位や不純物が励起され、その緩和過程で放出される光を分光測定する手法である。得られる発光スペクトルは、結晶構造や化学組成、欠陥状態に依存するため、対象物質を特徴づける固有の分光特性として利用できる。この特性により、化学的組成が類似した材料間の識別や、同一名称の顔料における産地・成分差異の抽出が可能となる。

IBIL は、電子線を励起源とするカソードルミネッセンス (Cathodoluminescence, CL) と原理的に類似しており、既存の CL スペクトルデータベース (CSIRO Luminescence Database)[3] を活用できる利点を有する。

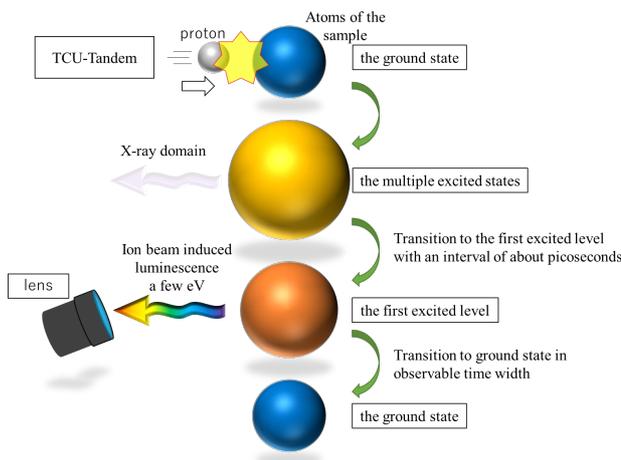


Figure 1: Principles of IBIL Analysis.

<sup>#</sup> g2481803@tcu.ac.jp

特に、CL は鉱物をはじめとする地質試料の分析に盛んに利用され、多様な鉱物種や発光中心に関する豊富なスペクトルデータベースが構築されてきた。また、先行研究により、励起源や入射エネルギーが異なっても主要な発光ピーク位置は大きく変化しないことが示されており、CL データは IBIL スペクトルの解釈や発光機構の推定において有用な参照情報となる[4]。

また、IBIL は空気中かつ非破壊で測定可能であり、文化財試料への物理的・化学的影響を最小限に抑えられる点で優れている。さらに、文化財科学で広く用いられている XRF 分析と組み合わせることで、元素組成情報と光学的特性を統合的に取得でき、類似組成の顔料間の識別や、同一名称を持つ顔料間における産地や成分の差異を抽出することが可能となる。

### 3. 都市大タンデムと実験体系

#### 3.1 都市大タンデム加速器

本研究で使用した装置は、東京都市大学に設置された 1.7 MV ペレットロン・タンデム加速器 (以下 TCU-Tandem) [5] であり、最大で 3.4 MeV の陽子ビームを出力できる (Fig. 2, Table 1 参照)。TCU-Tandem はタンデム型の Van de Graaff 系加速器に属し、負イオンを高電位端に向けて一次加速し、電荷交換器 (ストリッパー) で電荷を反転させた後に再び加速することで高エネルギーの正イオン (TCU-Tandem では陽子) を得る原理で動作する。Figure 2 に概略構成を、Table 1 に主要な仕様と構成要素を示す。端電圧 1.7 MV に対応する最大陽子エネルギーは端電圧の 2 倍に相当し、本装置では最大 3.4 MeV の陽子ビームが得られる。



Figure 2: TCU-Tandem overview.

Table 1: TCU-Tandem Configuration

Model	MAS1700
Manufacturer	National Electrostatics Corporation
Rated terminal voltage	1.7MV
Stripper gases	N <sub>2</sub> (Nitrogen)
Insulating gases	SF <sub>6</sub>
Ion source	Cold cathode PIG negative ion source
Ionic species	H(Hydrogen)
Beamlines	0°, ±15°

#### 3.2 IBIL 分析

IBIL (Ion Beam Induced Luminescence) 測定系は Fig. 3 に示す構成で構築した。試料からの発光は集光レンズで収束し、分光器に導いて波長ごとのスペクトルを取得した。分光器および検出系の詳細は Table 2 に示す [6]。本研究では、陽子ビームエネルギーを 2.0 MeV、ビーム電流を約 1.0 nA に設定し、露光時間 6500 ms で 5 回の繰り返し測定を行った。

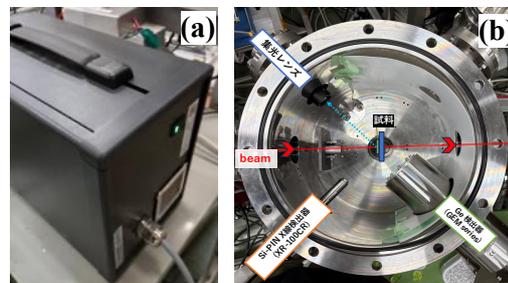


Figure 3: (a) is the spectrophotometer used in the experiment, and (b) is the IBIL analysis system.

Table 2: Spectrometer Configuration

Model	Solid Lambda CCD UV-NIR
Target Wavelength	National Electrostatics Corporation
Full width at half maximum resolution	3nm
Wavelength accuracy/dispersion	0.5nm / 0.8nm / 1 element
Wavelength temperature dependence	<0.001nm / °C
Detection CCD	1044×64 element

#### 3.3 XRF 分析

XRF 分析は、試料に X 線を照射して発生する特性 X 線を検出し、元素組成を非破壊的に同定・定量する手法である。本研究では、島津製エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX-800HS) を用い、1 回あたり 100 秒の測定を 3 回繰り返して実施した。

### 4. 顔料推定に向けた岩絵具の分析

#### 4.1 天然白翠末の鉱石種同定

白色から淡い緑色を呈する天然白翠末 (伝統的な白緑色顔料) [7] を対象とし、構成鉱物の特定および IBIL の適用可能性を評価した。分析手法として、IBIL 分析により発光特性や化学状態の情報を取得し、XRF 分析により元素組成の情報を取得した。試料はペレット化後の状態で測定を行った。

天然白翠末の XRF 及び IBIL 分析結果を Fig. 4、Fig. 5 に示す。XRF では、発色要因として知られる Pb および Rb のほか、Fe、Si、Al、K が検出された。特に Pb および Rb は緑色系顔料の発色に寄与する元素として知ら

れており、これらの存在は白翠末の呈色に関与している可能性がある。また、Si、Al、K の存在は長石系鉱物に特徴的な元素組成と一致する。

IBIL では、CSIRO のデータベースに基づき、長石類に特徴的な2つの発光ピーク(約470nmおよび730nm)が観測された。さらに、母体結晶を  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  と仮定した場合に予測される  $\text{Pb}^{2+}$  由来の発光ピーク(約300nm)も確認された。これらの発光特性は、XRF で検出された元素組成と一致しており、両分析結果を総合すると、本試料は長石グループに属するアマゾナイト( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )であると推定された。

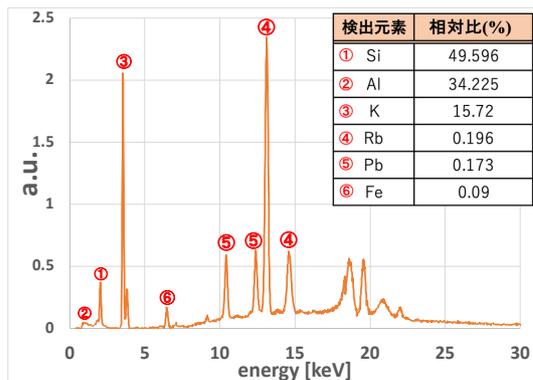


Figure 4: XRF result of HAKUSUIMATSU.

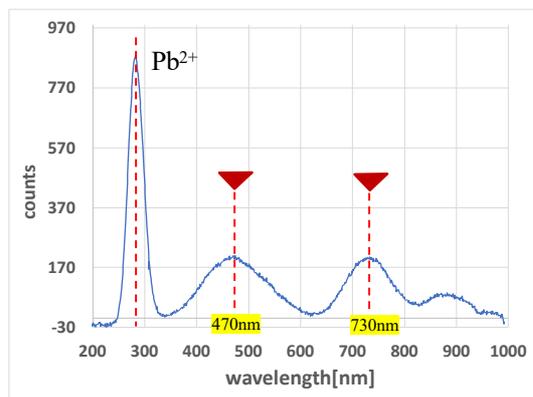


Figure 5: IBIL result of HAKUSUIMATSU.

#### 4.2 青色顔料の識別可能性の検討

絵画に広く用いられる代表的な青色顔料であるラピスラズリとアズライトを対象に、IBIL 分析および XRF 分析を実施し、試料はペレット状に成形し測定を行った。

ラピスラズリは、鮮やかで深い青色と高い耐久性から、主に高級絵画や文化財の顔料として利用されてきた。一方、ラピスラズリが古くから高価で希少な天然青色顔料(ウルトラマリン)として貴重視されているのに対し、アズライトは比較的入手容易であったことから、コストを抑えるための代替顔料として歴史的に利用される場合があった。したがって、これら両者を正確に識別することは、美術品の材料解析や保存・修復において極めて重要である。本研究では、発光特性および元素組成の違いを明らかにし、両顔料の識別可能性について検討を行った。

ラピスラズリの XRF 分析では、青色の発色に関与すると

される硫黄(S)が検出された[8]。IBIL 分析(Fig. 6)においては、CSIRO のデータベースに基づき、方ソーダ石に起因する約 330 nm の発光ピークに加え、 $\text{Fe}^{3+}$  や  $\text{Mn}^{2+}$  に由来するとされる約 580 nm のピーク、さらに  $\text{S}^{2-}$  に起因する約 700 nm のピークが観測された。これらの発光ピークはラピスラズリ特有の電子状態を反映しており、発光スペクトルを用いた識別に有用であることが示唆された。

アズライトの XRF 分析では、主要元素として銅(Cu)が検出されたが、IBIL 分析(Fig. 7)では有意な発光は観測されなかった。アズライト中の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンは d-d 遷移による励起が起こりうるものの、この遷移は電氣的に禁制であるため、発光効率が極めて低く、結果として発光がほとんど生じないと考えられる[9]。

以上の結果から、ラピスラズリは特徴的な発光ピークを示すのに対し、アズライトでは有意な発光が観測されなかったことから、IBIL による発光特性の差を利用して両者の識別が可能であることが示された。

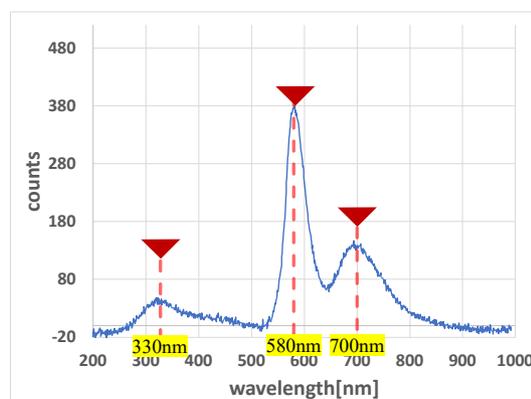


Figure 6: IBIL result of lapis lazuli.

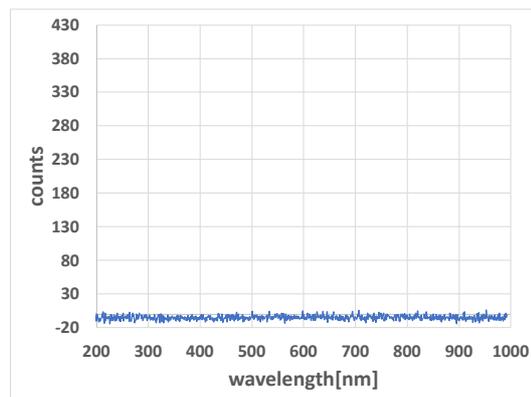


Figure 7: IBIL result of azurite.

## 5. まとめ

本研究において、IBIL 分析により XRF で検出された元素に由来する発光特性が明らかとなり、顔料の識別および構成成分の推定に対して IBIL が有効であることが確認された。特に、天然白翠末の鉱物種同定や、ラピスラズリとアズライトの発光特性の違いに基づく識別が実現できた。

今後の課題としては、産地ごとの比較による発光特性の差異を検討し、顔料の由来推定や流通経路の解明に

資する情報を得ることを目指す。また、発光ピークの起因については、Gaussian 等の理論計算を用いて発光特性と構成元素の対応をより詳細に解析し、理解を深めていく予定である。これらの検討を通じて、IBIL 分析のさらなる応用展開を図っていく。

### 参考文献

- [1] A. Quaranta *et al.*, "Ion beam induced luminescence analysis of painting pigments", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol.254, No.2, pp.289-294 (2007).
- [2] Y. Chikamatsu *et al.*, "Basic study for analysis of chemical forms by Ion beam induced luminescence analysis", 2022 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (2022).
- [3] Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) Luminescence Database, <https://luminescence.csiro.au/luminescence>
- [4] W. Kada *et al.*, "Micro-ion beam-induced luminescence spectroscopy for evaluating SiAlON scintillators", Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 477 (2020) 66-72.
- [5] Hagura, N., *et al.*, "Construction of 1.7 MV pelletron tandem accelerator system and its application to human resource development at Tokyo City University Atomic Energy Research Laboratory," Transactions of the Atomic Energy Society of Japan, Volume 17, Issue 3-4, pp. 111-117, 2018. doi:10.3327/taesj.17.021
- [6] Spectra Coop Inc, <https://www.spectra.co.jp/#SolidLambdaCCD>
- [7] TOKUOUKEN, <https://www.tokuouken.co.jp/SHOP/e001-0032.html>
- [8] Gambardella *et al.*, "Sulfur K-edge micro- and full-field XANES identify marker for preparation method of ultramarine pigment from lapis lazuli in historical paints", Science Advances, Vol.6, No.18, 2020, 6, eaay8782.
- [9] O. Volnianska *et al.*, "Green luminescence and calculated optical properties of Cu ions in ZnO", Journal of Alloys and Compounds, Vol.782, pp.1024-1030 (2019).