

SPring-8を用いた金・銀製耳環の分析

—高エネルギーコンプトン散乱X線分析法の応用—

はじめに

放射光とは、運動している電子が磁場によって軌道を曲げられる際に軌道の接線方向に放射される電磁波をさす。円形加速器において高速に加速した電子を蓄積リング内に蓄積し、材料科学、地球科学、生命科学、医療など、さまざまな研究分野の用途に応じた放射光を接線方向に設けられた各ビームラインで利用している。本研究に用いたSPring-8は、放射光施設としては世界最大の蓄積リングを有し、利用できる放射光は赤外線からX線の領域までに及び、特にX線領域では実験室用のX線発生装置と比べ1億倍の輝度を持つ。

重元素で表面被覆された物質内部の非破壊元素分析は、従来の手法では物質内部の元素同定はX線吸収係数や比重などからの間接的推定に留まり、元素の直接的同定には至っていない。蛍光X線分析は直接的同定が可能な手法であるが、高エネルギーX線を用いて内部元素を励起できたとしても、それらの元素が比較的軽いCu、Feなどの場合、蛍光X線は被覆材で吸収されてしまい測定は実質的に不可能である。本研究では、芯の材質がわからない古墳時代の金・銀製の耳環に対して、従来とは異なる新しい非破壊的分析手法である「高エネルギーコンプトン散乱X線分析法」を試みた。これは、コンプトン散乱における電子の束縛エネルギーを用いる分析手法であり、重元素で被覆された試料内部の元素同定が、SPring-8において得られる高エネルギー単色X線を利用することにより可能となる。今回、金・銀の薄板で完全に被覆された耳環の芯の材質を、この分析手法により「非破壊的」に同定することに成功したのでここに報告する。本研究は「高エネルギーコンプトン散乱X線分析法」の最初の応用事例である。

「高エネルギーコンプトン散乱X線分析法」とは？

本実験手法は、コンプトン散乱における電子束縛エネルギー効果を利用した分析手法である。コンプトン散乱は、光子と電子の非弾性散乱であり、電子のエネルギー遷移を伴う。コンプトン散乱前後でエネルギー保存則より、電子の束縛エネルギー以上のエネルギー遷移がないと散乱が起きず、この束縛エネルギーの効果がコンプト

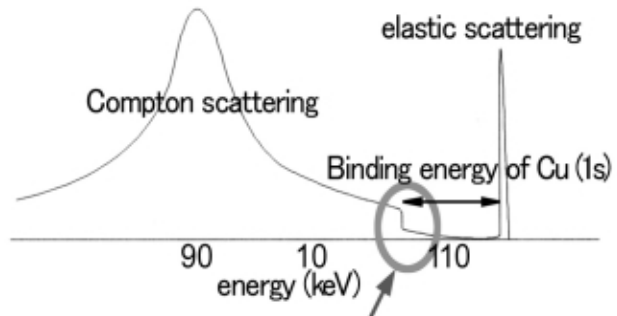


図52 115keV入射、サンプルCuの場合の90度散乱X線のエネルギープロファイルの概念図。
入射X線エネルギーからCu(1s)の束縛エネルギー分だけ低い位置にこのようなエッジが現れる。

ン散乱X線のエネルギースペクトル上にエッジとして現れる(図52)。エッジとして現れる束縛エネルギーはそれぞれの原子に固有であるため、この不連続点を検出することによって元素の同定が可能となる。特に、高エネルギー単色X線を入射X線として用いると、被覆材が重元素の場合でも十分透過して物質内に侵入が可能であり、また物質内部でコンプトン散乱したX線も同様に高エネルギーとなり被覆材を透過することができるため、重元素によって被覆された内部の構成元素を非破壊的に分析することが可能となる。原理的には、全元素が分析対象であり、またエッジの大きさから定量的な分析も可能といえる。しかし、実際にはX線の多重散乱や内部吸収の補正が困難であるため定量分析には限界があり、また検出限界が低い点をも考慮する必要がある。

実験装置と分析条件

実験は、SPring-8のBL08Wビームラインにて行った。SPring-8は、現在、世界でもっとも高性能なX線領域放射光光源であり、特にBL08Wは高エネルギー(100-300keV)X線を利用できる。入射X線はSi(400)二重湾曲モノクロメーターにて単色化、集光し、エネルギーは115.6keV、ビームサイズは0.5(h)×0.2(v)mm²、フラックスは約10¹⁰photons/秒とした。散乱X線は散乱角90度方向に設置したGe-半導体検出器でエネルギー分光を行った。測定時間は1点あたり約20分である。

分析に供した資料

今回の実験に供した資料は、奈良県明日香村八釣マキト3号墳出土の耳環一対2点(図53)、兵庫県多可郡中町東山古墳群出土の耳環7点、計9点である。ここでは、



図53 奈良県明日香村八鈎マキト3号墳出土の耳環

代表として八鈎マキト3号墳出土の耳環に対する成果について述べる。この耳環は、6世紀後半の遺物であり、遺存状態は良好である。因みに、実験室レベルの非破壊的手法による蛍光X線分析では、金約73%、銀約24%、銅約2%という結果を得た。表面を被覆する金薄板はこのレベルの蛍光X線分析に対しては十分な厚さがあると考えられ、この分析値は金薄板の材質を示すとみてよいが、その下の中実芯の材質は窺い知れない。

測定結果と考察

図54に八鈎マキト3号墳出土耳環に対する高エネルギーコンプトン散乱X線分析法による測定結果を示す。図中、上が耳環表面だけに低角でX線を入射した場合の散乱X線エネルギースペクトル（高エネルギー蛍光X線分析：XRF）、下が耳環内部に入射したX線からの散乱X線エネルギースペクトル（高エネルギーコンプトン散乱X

線分析：XRC）である。

XRFの結果から、この耳環は、銀を含んだ金の薄板で被覆されていることがわかるが、芯材の材質に対する情報は得られない。また、XRCのスペクトルに現れる蛍光X線ピークをみても、芯材からの情報は表面の金薄板で吸収されるため、ピークとしては現れていない。しかし、コンプトン散乱ピーク上に不連続点がエッジとして明確に現れ、9 keVであることから、Cu(1s)の束縛エネルギーに相当することがわかる。したがって、芯材の主成分が銅であることが明確に確認できることになる。今回分析した他の耳環に対してもほぼ同様の結果が得られ、今回測定した耳環の芯材はすべて銅が主成分であることがわかった。これまで、推定するだけであった金・銀製耳環の金・銀製薄板で覆われた芯の材質を、高エネルギーコンプトン散乱X線分析法により非破壊的に同定することができたのである。

まとめ

SPring-8を用いた高エネルギーコンプトン散乱X線分析法により、金・銀製の薄板で覆われた耳環の芯材の材質を非破壊的に同定することができた。これまで、推定にとどまっていた材質を非破壊的に同定できた意義は大きい。文化財に対する非破壊的分析法として新たな手法を加えることができた。 (村上 隆)

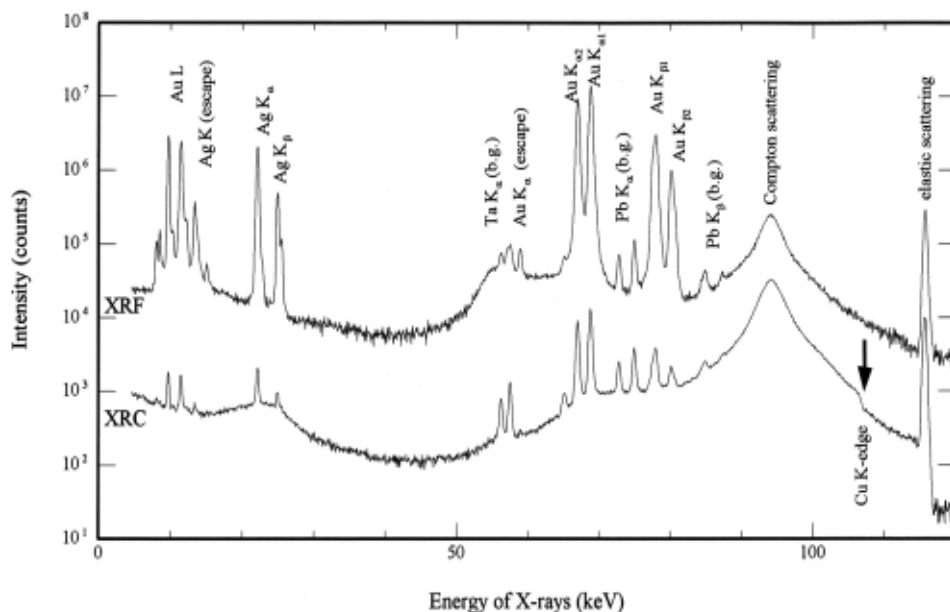


図54 八鈎マキト3号墳出土耳環に対する高エネルギーX線分析の測定結果

上：低角入射による表面被覆材に対する高エネルギー蛍光X線分析（XRF）
下：芯材部に対する高エネルギーコンプトン散乱X線分析（XRC）