

# 芸術や考古学の謎を解く分光学

ロバート・V・キメンティ

芸術の保存、文化遺産と考古学の研究は、さまざまなタイプの分光法における重要なアプリケーションである。

芸術と考古学 (Art and Archaeology: A & A) の分野では、ラマン分光法 (Raman Spectroscopy)、レーザー誘起破壊分光法 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS)、蛍光 X 線 (X-Ray Fluorescence: XRF)、反射率などの幅広い分光法が使用されている。レーザーコミュニティのほとんどは、芸術の保存、文化遺産と考古学の研究を主要な分光法の用途とは考えていないが、これらの分野における分光法の歴史は 40 年以上前にさかのぼる。

例えば 1979 年に「保存研究 (Studies in Conservation)」は、紫外 (UV) 可視分光法と赤外線 (IR) 分光法の両方を使用して、ステンドグラスの保全に使用されるエポキシ樹脂の詳細な分析を発表した<sup>(1)</sup>。同じ年に「分析化学 (Analytical Chemistry)」に掲載された記事で、現在ラマン顕微鏡として知られている「レーザーラマン分子マイクロプローブ」と呼ばれる技術が説明され、考古学が重要なアプリケーションとして挙げられている<sup>(2)</sup>。最新の例を図 1 に示す。ここでは、光ファイバ反射分光法を使用してさまざまな顔料を分類している。

今日、分光法と保全科学の世界は非常に関係し合っていることから、2019 年に考古科学協会 (Society of Archaeological Sciences: SAS) は分析化学分光学会 (Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies: FACSS) のメンバーとなった。SAS の FACSS への加入は、2020 年

10 月 11 ~ 16 日に開催された 2020 SciX 会議の主要テーマに文化的及び考古学的分析を選択するという決定に貢献した。A & A において光学分光法の役割が高まっていることをより深く理解するため、会議前に発表者の何人かにインタビューした。

## なぜ分光法を使用するのか？

A & A 分野における分光法の重要性について尋ねた時、アートキュレーターで化学の教育者であるマッケンジー・フロイド氏 (McKenzie Floyd) は、「A & A 研究分野は、非侵襲的で非破壊的な分析方法が必要なことから、光学分光法と特に関係がある」と答えた。同じ質問に対して、米カリフォルニア大ロサンゼルス校 (University of California Los Angeles: UCLA) の考古学・民族誌資料保存学科の博士号取得資

格者であるモウピ・ムコーパデヤイ氏 (Moupi Mukhopadhyay) は、「考古学と芸術の技術的研究の実践は、最小限の侵襲という原則に即ち移行する保存倫理と結びついている」と述べた。ムコーパデヤイ氏はさらに次のように付け加えた。「光学分光法は、科学的調査の破壊的で侵襲的な方法を使わず情報を取得できるような関連研究のためのオプションを提供する」。

インタビューした各プレゼンターは、光学分光法を使用する主な動機として非破壊検査を挙げた。ただし、破壊検査と非破壊検査の違いの解釈は、分野内で大きく異なる可能性がある。ベルギーのアントワープ大 (Ghent University) のピーター・ヴァンデナベール教授 (Peter Vandenaabeele)、及び米セントアンセルム大 (Saint Anselm College) の教授で 2020 SciX プログラ

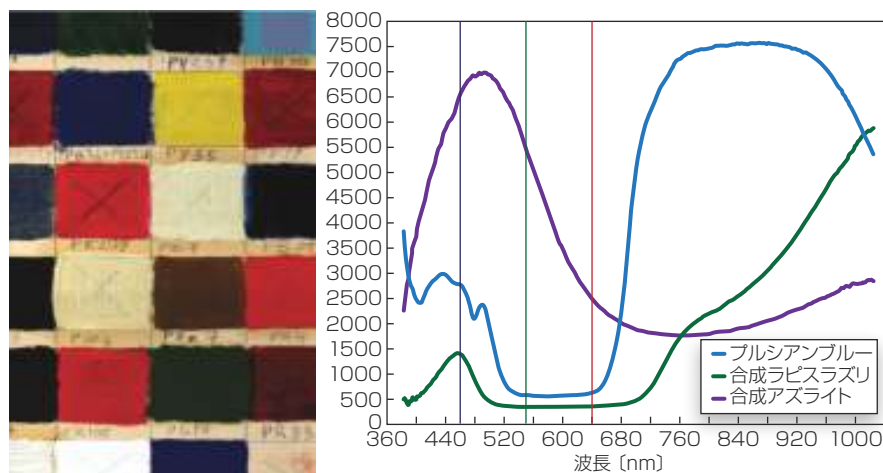


図 1 プルシアンブルー (青)、合成ラピスラズリ (緑)、合成アズライト (紫) の基準スペクトル。(提供:伊マダテック社 (Madatec))

ム委員長のメアリー・ケイト・ドナイス氏 (Mary Kate Donais) は、2015年のレビューでこの問題について幅広く議論した<sup>(3)</sup>。

この問題を明確にするために、彼らは小さな損傷を引き起こす技術を「微小破壊的」と定義した。それに対して、非破壊技術を「分析中にサンプルを消費しない方法」と定義している。例えば、IR反射分光法は一般に非破壊技術と見なされるが、レーザブレーションを用いる LIBSは微小破壊的である。ラマン分光法は、励起レーザの波長と強度に応じて、どちらの категорияにも分類できる。

芸術と考古学はしばしばひとくくりにされる。だがこれらの2つの間には、ダメージに対する耐性を左右するような違いがあることを指摘することが重要である。その違いが特定の分光技術を実行できるかどうかを決定する。米ゲティ保存協会 (Getty Conservation Institute) のシニアサイエンティストであるカレン・トレンテルマン氏 (Karen Trentelman) へのインタビューで、同氏は、考古学者はしばしば主に社会的な疑問に答えるためにサンプルからデータを収集しようとしていると説明した。いったん美術館に置かれると、オブジェクトそのものが最も重要なものとなり、そこに含まれる情報は重要ではなくなる。従って、「独創性を維持する」ことが、オブジェクトをどのように役立たせるかにおいて第一の動機となる。芸術の損傷許容度は非常に低いことから、LIBSのような微小破壊技術は芸術ではめったに使用されないが、考古学では頻繁に使用される。

## 表面の下を見る

分光技術は、研究者が物体の表面を分析することに加えて、表面の下を見

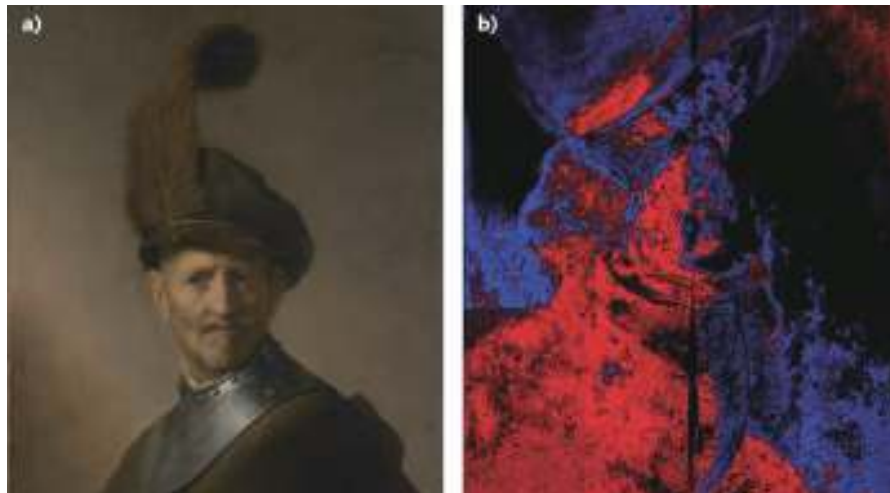


図2 (a)レンブラント・ハルメンス・ファン・レイン (Rembrandt Harmensz. van Rijn)、軍服を着た老人 (An Old Man in Military Costume)、1630～31年、パネルに油彩、65.7×51.8 cm。J・ポール・ゲティ美術館 (J. Paul Getty Museum) 78.PB.246。(b)下の絵を強調するために180°回転したハイパースペクトル赤外線 (IR) 画像<sup>(5)</sup> (著者の許可を得て掲載)。

ることができるようにする。最も素晴らしい例の1つは、レンブラントの「軍服を着た老人」である (図2a)。ゲティ保存協会のチームは、ベルギーのアントワープ大 (University of Antwerp) 及び蘭デルフト工科大 (Delft University of Technology) と協力して、初めてマッピング XRF (MA-XRF) を用いてこの絵画を分析し、下の絵の基本構造を見つけ出した<sup>(4)</sup>。

最近、彼らは米ナショナル・ギャラリー・オブ・アート (National Gallery of Art) のジョン・デラニー氏 (John Delaney) と協力して、米サーフェス・オプティクス社 (Surface Optics) の変調近赤外線 (near-IR) イメージング分光計を用い、900～1700nm のスペクトル範囲でハイパースペクトル IR 反射率画像を取得した (図2b) <sup>(5)</sup>。MA-XRF とハイパースペクトル画像を組み合わせることで、下の絵のコントラストが改善され、さらに複数セットの目が発見された (図2には示されていない)。これは、レンブラントが諦めて最初からやり直す前に何度か努力したことを示している。

空間オフセットラマン分光法 (Spatially Offset Raman Spectroscopy: SORS) は、芸術作品の表面下の構成を分析するのに有効なもう1つの方法である。SORSは、励起レーザと収集パスの間の可変空間オフセットを使用して、表面下のラマン散乱を測定する。SORSはすでに生物医学及びセキュリティのアプリケーションで使用されているが、最近になって保存科学に適用された。2014年、イタリア学術会議の遺産科学研究所 (National Research Council's Institute of Heritage Science: ISPC-CNR) のクラウディア・コンティ氏 (Claudia Conti) のチームは、伊ミラノ工科大 (Polytechnic University of Milan) のコンティ氏の元指導者である ジュゼッペ・ゼルビ氏 (Giuseppe Zerbi)、SORSの発明者で英ラザフォード・アプルトン・ラボラトリ社 (Rutherford Appleton Laboratory) のパベル・マトセック氏 (Pavel Matousek) と共に、薄いペイント層を分析するため、彼らがマイクロ SORS と呼ぶ SORS の一種について披露した<sup>(6)</sup>。翌年、ISPC-CNR のチームは、再



図3 さまざまな遺跡での分光分析。(a)イタリアのオルヴィエートにあるセントアンセルム大フィールドスクールによるハンドヘルドLIBSでの壁モルタル分析。(b)スペインのカンタブリアにあるクバエルカスティヨでのポータブルラマン顕微鏡による先史時代の洞窟壁画の分析(著者の許可を得て掲載)。

びマトセック氏と協力して、塗装された彫刻やしっくいに対するマイクロSORSの使用について実証した<sup>(7)</sup>。2019年後半、コンティ氏らは芸術の分

析におけるマイクロSORSの最新アプリケーションのレビューを公開した<sup>(8)</sup>。これらのことは、コンティ氏が応用分析振動分光法における重要な貢献に対

して、SciXのコブレンツ・ソサエティ(Coblentz Society)より贈られる2020クララ・クレイヴァー・アワード(Clara Craver Award)を獲得するのに役立った。

### 屋外でのスペクトル分析

特に考古学研究では、オブジェクトをラボに持ち込むことが常に可能であるとは限らない。ポータブルXRF、ラマン、及びLIBSを頻繁に使用するドナイス氏は、コメントを求められたとき、「『ポータブル分光分析』は、現場のより良い理解と、仕事への新しい方向性へと確実に我々を導いた」と述べた。2016年、ドナイス氏と学生のルーク・ダグラス氏(Luke Douglass)は、蘭セントアンセルム大フィールドスクール

## 光産業技術マンスリーセミナー



Optoelectronics Industry and Technology Development Association

### プログラム(4~5月)

No. / 開催日	講演テーマ / 講師
第455回 4月13日(火) 15:30-17:30	「光外光硬化性樹脂を用いた 光デバイス自動接続の研究開発」 講師：杉原 興浩 氏 (宇都宮大学)
第456回 5月18日(火) 15:30-17:30	「第一原理計算による無機材料特性の系統的予測と データ駆動型新材料探索」 講師：大場 史康 氏 (東京工業大学)

- 場所            オンライン開催
- 定員            各90名
- 参加費        光協会賛助会員：1,500円(税込み) / 一般参加：3,000円(税込み)  
大学・公的機関：無料(学生・院生含む)  
※銀行振込でお支払いください。

- 申込方法    オンライン申込フォーム >>> [http://www.oitda.or.jp/main/monthly/monthly\\_postmail.html](http://www.oitda.or.jp/main/monthly/monthly_postmail.html)
- 申込締切    定員になり次第締め切ります。なお、締め切った場合にはWeb上にその旨を掲載します。

### 問い合わせ先

一般財団法人光産業技術振興協会マンスリーセミナー担当 村谷・間瀬  
〒112-0014 東京都文京区関口1-20-10 住友江戸川橋駅前ビル7F TEL:03-5225-6431 FAX:03-5225-6435  
E-mail: mly@oitda.or.jp URL: <http://www.oitda.or.jp/>

(Saint Anselm College Field School) で、米サイアプス社 (SciAps) のポータブルLIBS分光計「LIBZ500」を使用し、2つの異なる遺跡から発掘された陶器を分析するフィールドワークを発表した<sup>(9)</sup>。この研究によると、元素組成の違いが、一部のセラミックは地元で調達されたものであり、他のセラミックは別の場所からもたらされたことを示唆していた。

セントアンセルム大のチームは、掘削現場の壁モルタルの分析にもLIBSを使用した(図3a)。多くの場合、フィールド分析を実行するとき、考古学者はハンドヘルドデバイスを超える安定性を必要とする場合がある。一例として、スペインのマイクロビーム社 (Microbeam) が、米B&Wテック社 (B & W Tek) のポータブル光ファイバラマンシステムを、電動三脚に取り付けられたコンパクトな顕微鏡に統合して、スペインのカンタブリア地方にあるクエバエルカステーヨの先史時代の洞窟壁画を分析した場合がある。(図3b)。

携帯性への傾向を促進するため、2019年にアレクサ・トレス氏 (Alexa Torres) とフロイド氏は、サムスン、HTCのスマートフォンのカメラに750nmのカットオンフィルターを取り付け、きわめて低コストのポータブル近赤外撮像装置を作成した<sup>(10)</sup>。このシンプルな近赤外線スマートフォンデバイスを使用すると、 Getty 保存所のチームと同じように、表面の塗料の下にある画像を見ることができた。シリコンベースのCCDカメラは1100nmまでの波長しか検出できず、完全なスペクトルデータをキャプチャできないことに注意することが重要である。それでも、彼らは複数の肖像画のアンダーイメージを検出することができ、制作中にアーティストが行った変更を示した。

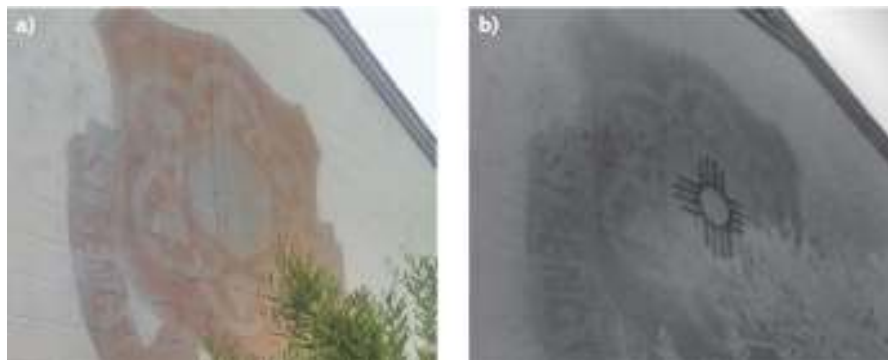


図4 フォートオードの4408ビルの南外壁にある壁画<sup>(10)</sup>。(a)フィルタリングされていないスマートフォン画像。(b)近赤外スマートフォン画像(著者の許可を得て掲載)。

彼らはまた、近赤外線スマートフォンデバイスを使用して、外壁の壁画にある色あせた顔料を観察した。図4に示すように、壁画の中央にある青い絵の具はかなり色あせていたが(図4a)、青い顔料は近赤外で非常に吸収性が高かったため、近赤外フィルターでフィルタリングされた像を見ることができた(図4b)。

フロイド氏は、A & Aにおける光学分光法の将来について尋ねられたとき、「携帯性、効率、使いやすさは、この分野における3つの重要な価値である」と述べた。同氏は続けて、「ま

すます小型で使いやすいツールが、歴史的及び考古学的な現場に配備されるだろう」と説明した。トレンテルマン氏は、自分の考えを尋ねられたとき、ギャラリーを訪れたその時にスマートフォンで近赤外画像を撮るというアイデアに興奮していた。同氏は、このようなツールは、より詳細な二次分析の提案書を書くために必要な初期データを収集するのに優れていると説明した。これらの傾向から、将来、A & Aにおける分光法には、非破壊で携帯性を備えた多様な機器が必要になることは明らかである。

#### 謝辞

SciXに出席し、電子メールとビデオチャットの両方で質問に親切に答えてくれたすべての研究者に感謝する。また、これらのインタビューをうまく進行するのを助けてくれたメアリー・ケイト・ドナイス氏とロブ・ラスコラ氏に感謝する。

#### 参考文献

- (1) N. H. Tennent, *Stud. Conserv.*, 24, 4, 153-164 (1979).
- (2) P. Dhamelincourt et al., *Anal. Chem.*, 51, 3, 414A-421A (1979).
- (3) P. Vandennebeele and M. K. Donais, *Appl. Spectrosc.*, 70, 1, 27-41 (2016).
- (4) K. Trentelman et al., *Appl. Phys. A*, 121, 3, 801-811 (2015).
- (5) D. MacLennan et al., *J. Am. Inst. Conserv.*, 58, 1-2, 54-68 (2019).
- (6) C. Conti et al., *Appl. Spectrosc.*, 68, 6, 686-691 (2014).
- (7) C. Conti et al., *J. Raman Spectrosc.*, 46, 5, 476-482 (2015).
- (8) C. Conti et al., *J. Cult. Herit.* (2019).
- (9) L. Douglass and M. K. Donais, "Elemental analysis of buccero pottery using laser induced breakdown spectroscopy," SciX, Minneapolis, MN (Sep. 18-23, 2016).
- (10) A. Torres and M. A. Floyd, *J. Chem. Educ.*, 96, 6, 1129-1135 (2019).

#### 著者紹介

ロバート・V・キメンティ (Robert V. Chimenti) は、米RVCフォトニクス社 (RVC Photonics) のディレクター、米ローワン大 (Rowan University) 物理天文学部の講師。e-mail: robertc@rvcp Photonics.com