

ポータブル複合X線分析による浙江省 陶磁器の元素分析

會澤純雄^{※1} 桑 静^{※2} 平原英俊^{※1}
沈 岳明^{※3} 徐 軍^{※3} 徳留大輔^{※4}

1. はじめに

ポータブル複合X線分析装置¹⁾(図1、2)は一定波長のX線を分析試料に照射すると、散乱されたX線は、物質の原子・分子の配列状態によって、物質特有の回折パターンを示す。この回折パターンから物質を構成している成分の格子定数を知ることができる装置である。そして、本装置はXRD(X線回折)、XRF(蛍光X線)の2種類の分析を同一ポイントで行うことができるポータブルX線回折・蛍光X線分析装置(Portable X-ray diffractometer equipped with XRF, XRDF)で0°から60°の範囲内の角度にX線管と検出器を動かすことができる。一般に試料の材質の同定、堆積物に含有しているあるいは基盤岩を構成している鉱物を同定するのに利用され、土器や磁器中に含有する鉱物の基礎的研究として活用できる。本装置の特徴として非破壊、非接触の分析法で、移動、搬出の制限されている遺物や文化財などの考古試料、いわゆる持ち出し禁止のものであっても、その場で迅速、正確に同定、解析することができる。測定対象の大きさ、形状に制限がほとんどないため、測定対象

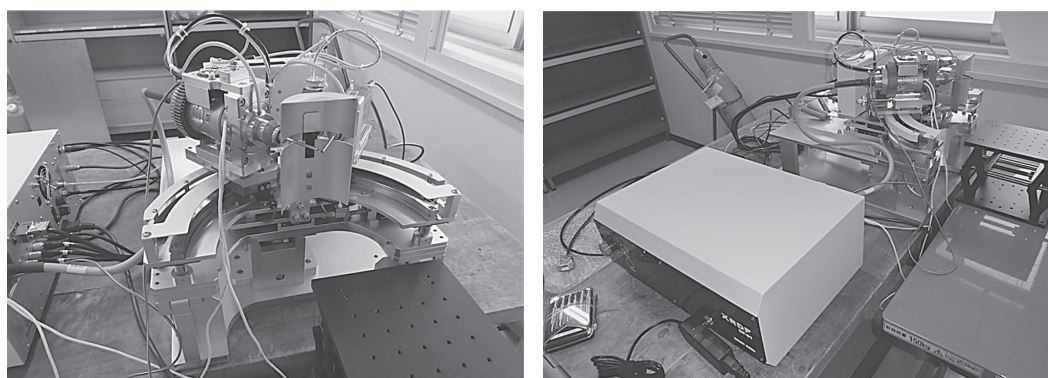


図1 ポータブルX線回折・蛍光X線分析装置

※1 岩手大学工学部 平泉文化研究センター

※2 岩手大学工学部

※3 中国浙江省文物考古研究所

※4 山口県立萩美術館・浦上記念館

1) 山下大輔, 石崎温史, 宇田応之 ポータブルX線回折・蛍光X線分析装置の開発と考古学への応用, 分析化学, Vol.58

No.5, pp.347-355 (2009)



図2 ポータブルX線回折・蛍光X線分析装置制御用PCとX線遮蔽金属板

が大型、異形であっても、破壊や裁断、分割することなく、そのまま測定できる。

本研究では、岩手大学平泉文化研究センターと中国浙江省文物考古研究所において国際共同研究を行っている。2012年12月に岩手大学で開催した平泉文化研究センターと中国浙江省文物考古研究所との共同研究会議において、国際共同研究の一環として中国浙江省文物考古研究所が所有している考古陶磁器等の化学構造や科学情報を調査分析することとなった。そこで、岩手大学平泉文化研究センターが所有するポータブル複合X線分析装置を浙江省文物考古研究所へ持ち込み、考古資料陶磁器を持ち出すことなく研究所内で考古陶磁器の元素分析を行った。

2. 現地での測定データ収集作業

ポータブル複合X線分析装置は3つの堅牢なケースに分割収納することができる。ポータブル複合X線分析装置は浙江省文物考古研究所への搬入に手続き等の時間を考えて一ヶ月要した。中国浙江省文物考古研究所での測定データ収集は2013年3月14日から16日に行った。図3はポータブル複合



図3 中国浙江省文物考古研究所でのポータブル複合X線分析装置の設置

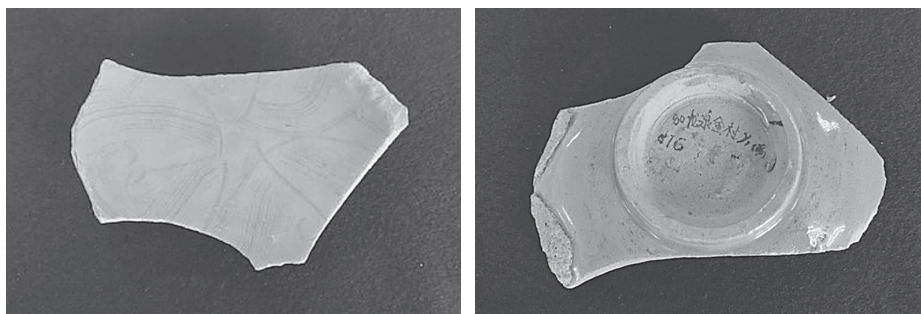


図4 中国浙江省文物考古研究所所有の陶磁器

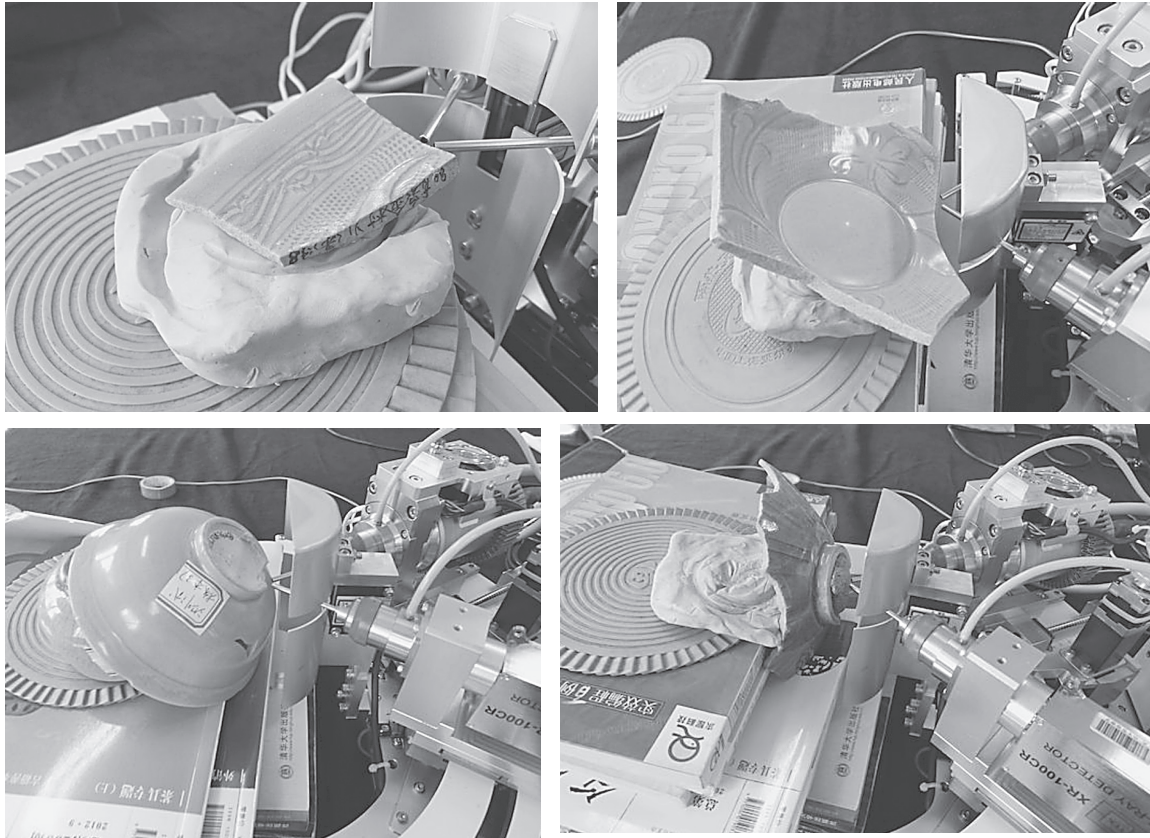


図5 ポータブル複合X線分析時に粘土によって陶磁器を固定して測定

X線分析装置を中国浙江省文物考古研究所において設置時の写真である。そして、図4は中国浙江省文物考古研究所所有の陶磁器の一部であり、図5はポータブル複合X線分析時に陶磁器を粘土によって固定してから分析を行った。

3. ポータブル複合X線分析装置

ポータブル複合X線分析装置の機構は、扇形の金属板にX線管と検出器を取り付けてある。X線発生装置は封入管球式で、X線管には小型・軽量かつ特別な冷却システムを必要としない空冷タイプである。検出器もX線管同様、小型・軽量かつ特別な冷却システムを必要としない半導体検出器が採用されており、検出された信号は回路部に組み込まれているマルチチャンネルアナライザーにて処理される。X線管と検出器は、ステッピングモーターによって動作し、X線の入射方向と試料面とのなす角を θ とすると、市販のXRD用ゴニオメーターと同様に $\theta - 2\theta$ の関係で動かすことができ、 0° から 60° の範囲内で 0.002deg 刻みにX線管と検出器を固定することもできる、深さ方向のXRF分析を行うことも可能である。測定は、XRFで100秒程度、XRDで1200秒程度、エネルギー分散法によるXRDで500秒程度で完了する。すべての測定において、X線管にはCr管球を用い、管電圧35kV、管電流1.0mAとした。XRF測定では $\theta = 60^\circ$ でX線管および検出器を固定して、測定時間100秒とした。なお、測定時にキャピラリー内にHeガスを導入して、軽元素の検出感度を向上させた。XRF測定結果の定量には対象物試料が均一な組成として考えているが、偏り不均一な場合も多いの

で、陶器の破断面を測定した。

4. 陶磁器のX線化学分析

中国浙江省文物考古研究所所有の陶磁器をポータブル複合X線装置によって元素分析を行った。図6には陶磁器は断面の蛍光スペクトルを表1には陶磁器の元素分析を示す。アルミニウムが12~20%, シリカ60~78%, カリウム5~7%, カルシウム3%以下、チタン1%, 鉄1~2%, 硫黄を含有するものがあった。今後は平泉から出土した陶磁器と比較する予定である。

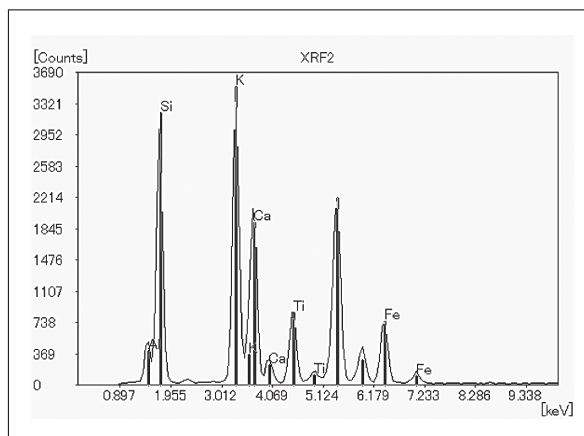


図6 陶磁器は断面の蛍光スペクトル

表1 ポータブル複合X線分析による陶磁器の元素分析 (%)

No	資料番号—出土地	Sample	W/%						
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃
2	資料2—1980金村y1採:16	y1color016 XRF	13.1	81.2	3.17	0.61	0.44	1.41	0.00
3	資料3—1980金村y1採:4	y2color4 XRF	11.8	81.0	2.84	1.55	0.48	0.84	1.49
4	資料4—1980金村y1採:37	y1colorB7 XRF	14.4	79.1	3.54	0.61	1.51	0.84	0.00
5	資料5—1980金村y1採:35	y1color35 XRF	13.7	77.9	2.89	0.81	0.42	1.29	3.06
6	資料6—1980金村y1採:7	y1color7 XRF	14.8	80.5	3.15	0.00	0.41	1.15	0.00
7	資料7—1980金村y1採:42	y1color42 XRF	15.5	75.9	3.36	0.70	0.49	1.50	2.59
8	資料8—1980金村y1採:38	y1color 38 XRF	16.4	78.2	3.42	0.00	0.45	1.47	0.00
9	資料9—1980金村y1採:39	y1color 39 XRF	14.9	75.2	3.59	1.05	0.44	1.47	3.37
10	資料10—1980金村y1採	y1color XRF	15.7	77.3	3.51	1.56	0.40	1.44	0.00
11	資料11—1980金村y1採	y1color XRF	15.7	78.6	3.55	0.58	0.00	1.59	0.00
14	資料14—2012大窯Y34TG1⑦	y34 TG1_7 XRF He	15.2	79.5	3.67	0.00	0.32	1.27	0.00
15	資料15—2012大窯Y34TG1⑦	y34 TG1_7 XRF	17.4	76.5	4.43	0.00	0.27	1.43	0.00
16	資料16—2012大窯Y34TG1⑦	y34 TG1_7 XRF	19.9	73.9	4.41	0.24	0.29	1.27	0.00
17	資料17—2012大窯Y34TG1⑦	y34 TG1_7 XRF	16.9	75.1	4.47	2.00	0.28	1.24	0.00
18	資料18—2012大窯Y34TG1⑦	y34 TG1_7 XRF	16.5	75.3	5.30	0.00	0.45	2.40	0.00
19	資料19—2012大窯Y34TG1⑦	y34TG1_7XRF	17.1	76.3	3.40	1.95	0.01	1.21	0.00
20	資料20—2012大窯Y34TG1⑦	y34TG1_7XRF	15.3	79.1	3.77	0.00	0.31	1.54	0.00
21	資料21—2012大窯Y34TG1⑦	y34TG1_7bottom tool XRF	19.5	73.4	3.85	0.00	0.36	2.91	0.00
21	資料21—2012大窯Y34TG1⑦	y34TG1_7cutsurface XRF	15.7	78.4	3.87	0.00	0.32	1.74	0.00
22	資料22—2012大窯Y34TG1⑦	y34GT1_7 XRF	18.1	75.5	4.94	0.00	0.27	1.17	0.00
23	資料23—2012大窯Y34TG1⑦	y34GT1_7 XRF	18.5	75.4	4.01	0.00	0.38	1.73	0.00
24	資料24—1980金村y1採:2	y1color2 XRF	13.8	80.9	3.20	0.43	0.39	1.29	0.00
25	資料25—1980金村y1採:40	y1color40 XRF	16.3	78.4	3.25	0.00	0.44	1.64	0.00
26	資料26—1980金村菜素園窯採	JCcolor2 XRF	15.5	74.3	3.20	1.37	0.48	1.56	3.51
27	資料27—1980金村菜素園窯採	JCcolor3 XRF	13.1	77.0	3.60	0.82	0.43	1.46	3.53
28	資料28—1980金村菜素園窯採	JCcolor XRF	12.3	82.4	2.96	0.48	0.47	1.43	0.00
29	資料29—1980金村菜素園窯採	JCcolor XRF	13.7	80.7	3.75	0.00	0.43	1.40	0.00
30	資料30—1980金村菜素園窯採:4	JCcolor4 XRF	13.3	74.6	3.37	1.26	0.46	1.45	5.58
31	資料31—1980金村菜素園窯採	JCcolor XRF	13.4	81.1	3.23	0.48	0.46	1.28	0.00
32	資料32—1980金村菜素園窯採	JCcolor XRF	13.2	81.4	2.83	0.49	0.52	1.60	0.00
33	資料33—1980金村菜素園窯採	JCcolor XRF	13.9	74.5	3.77	1.15	0.50	1.43	4.76
34	資料34—1980金村菜素園窯採:7	JCcolor XRF	12.6	77.0	3.72	0.76	0.45	1.35	4.09
35	資料35—1980金村菜素園窯採:5	JCcolor XRF	15.7	78.0	3.09	0.81	0.53	1.83	0.00
36	資料36—2012大窯Y38TG2⑥	y38TG2_6 XRF	19.1	74.8	4.52	0.00	0.24	1.28	0.00
37	資料37—2012大窯Y38TG2⑥	y38TG2_6 XRF	17.0	77.0	4.29	0.00	0.24	1.47	0.00
38	資料38—2012大窯Y38TG2⑥	y38TG2_6 XRF	18.7	73.4	4.06	1.76	0.33	1.72	0.00
39	資料39—2012大窯Y38TG2⑥	y38TG2_6 XRF	20.2	73.7	4.09	0.00	0.31	1.68	0.00
40	資料40—2012大窯Y38TG2⑥	y38TG2_6 XRF	20.8	73.1	4.47	0.00	0.26	1.42	0.00
41	資料41—2012大窯Y38TG2⑥	y38TG2_6 XRF	19.5	74.7	4.11	0.00	0.25	1.45	0.00
42	資料42—大窯Y38TG2⑥	y38TG2_6 XRF	20.1	74.1	4.12	0.00	0.26	1.35	0.00

5. 試料の内容

今回測定した陶磁器は、平泉をはじめ日本各地で出土が多数確認されている龍泉窯青磁である。龍泉窯は浙江省の南西部に位置する青磁の一大生産地（一大窯系）である。現在までに500を超える窯址が龍泉を中心に慶元、雲和、麗水一帯に分布している。青磁の生産は南北朝時代にはすでに始まっているが、北宋時代末頃から明代にかけて独自の青磁を焼造し、その製品は中国国内外に広く大量に流通している。

測定した陶磁器試料は、龍泉窯が青磁の焼造をはじめた頃から操業されていたと考えられる窯址群である大窯と金村窯址の出土資料である（いずれも浙江省文物考古研究所所蔵）。金村窯は龍泉大窯地区から山を挟んで北側に位置し、金村、后坑、溪東および慶元県の上垟村などの窯址が広がる一つの窯区を形成している。大窯地区、金村地区ともに眼前を流れる河川を利用すれば、甌江にたどり着くことから、水運にも恵まれた土地である。

龍泉大窯、金村窯の龍泉窯青磁には、12世紀前後から12世紀前半、さらには12世紀後半・13世紀初頭の、つまり他地域で焼造される陶磁器の影響（甌窯、耀州窯、景德鎮窯²⁾）を受けながら龍泉窯の独自色が表れ始め、そして龍泉窯独自の製品が作られるようになる段階の特徴が見られる。このことから龍泉窯青磁の変遷を考える上で重要な窯址であり、また日本出土の龍泉窯青磁とも型式的特徴が類似するものが多く見られることから以前から注目されてきた窯址である（例えば亀井1992）。なお今回計測した陶磁器試料は12世紀代を中心に一部13世紀前半のものである。

6. まとめ

ポータブルX線回折・蛍光X線分析装置を活用することによって、非破壊、非接触、試料の大小であっても測定が可能であり、遺跡からの未知の考古試料についての解析・同定、定性定量に関する教育研究が可能となった。出土品試料の成分が解明できれば、その試料の成り立ちがわかり、その試料に関連した歴史を解明することが可能となり、加えて文化財や出土物質を試料とする構造解析手法の習得を通じて、新たな研究領域を学生に経験させることにより、歴史学、考古学と一緒に議論しながら、文理融合的な国際研究を行うことができると期待される。

2) 以下、亀井氏による指摘を整理するとおおよそ次のような他窯の影響が龍泉窯青磁には見られる。

甌窯青磁の影響：碗の内底が凹み、団花菊花文を片切り彫りにし、内面にも同じく片切り彫りで卷草文を刻み、櫛点文で空間を充填させる。また器の外面に線条文を刻む特徴。

耀州窯青磁の影響：釉色の類似性や印花文により表された宝相華文など。

景德鎮窯の影響：「之」字形点綴文

亀井明德 草創期龍泉窯青磁の映像，東洋陶磁，No.19，東洋陶磁学会，pp.5-27，1989