

中性子放射化分析による恵那および 多治見地区古窯出土品の分別

河島達郎*・上西時司*・伊藤 誠**

1. はじめに

陶磁器の製造に関しては、原料粘土鉱物中に含まれる微量元素の存在量には特別な意味はなく、また微量元素の分析技術も幼稚であったために、かつては粘土鉱物ややきものの微量元素の分析は、ほとんどおこなわれなかった。しかし、考古遺物の産地や技法の推定をおこなうには、主元素よりもむしろ微量元素を定量するほうが効果的なことが多く、また分析技術の進歩もあって、近時はやきものに関連した原料や製品について、微量元素の分析がかなりおこなわれるようになった。

産地推定をおこなうにあたり、多くの微量元素を分析し得た時、遠く離れた地域間の場合には、成功する確率は大きいけれども、近接地域での類似のやきものに関しては、同じような原料を使用することが多く、したがって産地間の元素組成の差が、産地内の元素組成のバラツキよりも大きくなることはむつかしくなる。このような場合には、何等かのデータ処理が必要になる。

東濃地方という限定した地域内としての、恵那地域と多治見地域において、平安時代の中・後期に焼かれた灰釉陶器である白瓷を中心として、一部須恵器および白瓷系陶器（山茶碗）を含むやきものについて、これら近接地域の、しかも類似の時代のやきものが、どの程度まで相互判別が可能なのか、放射化分析によって得られたデータをもとにして、統計手法や判別関数の手法¹⁾を借りて、研究をこころみた。さらに恵那地域の遺跡からの出土品がその地域で焼かれたものかどうかの判定をもおこなった。

2. 実験

(1) 試料

恵那地域の試料は古窯からの出土品15点、古窯付近の陶土4点、および遺跡からの出土品2点である。多治見地域からの出土品は北丘古窯からの出土品16点である。出土品の時代は、提供者である多治見市教育委員会の推定であり、恵那地域のものも11世紀を中心とした平安時代以降のものと推定される²⁾。

試料の詳細を表1および表2に示した。

(2) 放射化分析

陶片試料はダイヤモンドカッターで切り取り、各面の汚れを研削砥石で除き、洗浄、乾燥後、メノ

* 名古屋工業技術試験所：462 名古屋市北区平手町1-1

**岐阜県陶磁器試験場：507 多治見市星ヶ台3-11

表 1 恵那地区試料の説明

Table 1. Description of the Ena district samples

試料番号	窯 名	註
ENP-1	正家 1 号	灰釉, 焼締り, 強度あり
2	〃	
3	〃	
4	〃	
5	正家 2 号	灰釉
6	〃	
7	東野妻神	
8	〃	
9	永田 4・5 号	灰釉
10	〃	山茶碗, 焼不足
11	永田 6 号	灰釉
12	〃	焼不足
13	永田 7 号	灰釉
14	亀ヶ沢 1 号	上手
15	亀ヶ沢 3 号	上手
ENC-1	永田粘土	黒色木節粘土
2	〃	
3	〃	
4	亀ヶ沢粘土	白色カオリン質
ENS-1	正家八反田遺跡	山茶碗
2	〃	〃

第 2 多治見地区試料の説明

Table 2. Description of the Tajimi district samples

試料番号	窯 名	陶 片	時 代
TJP-1	北丘 4 号	須恵器	8 C
2	〃	〃	〃
3	北丘 8 号	〃	10C
4	〃	〃	〃
5	〃	白 瓷	〃
6	〃	〃	〃
7	北丘14号	〃	11C
8	〃	〃	〃
9	北丘15号	〃	〃
10	〃	〃	〃
11	北丘 9 号	白瓷系	12—13C
12	〃	〃	〃
13	北丘16号	〃	13C
14	〃	〃	〃
15	北丘10号	〃	14C
16	〃	〃	〃

ウ乳鉢で粉末とした。同一試料について 5—15 mg の試料を各 2 個つくった。京都大学原子炉実験所、KUR、圧気輸送管方式で、2 分および 30 分照射した。2 分照射したものは 6 時間後から、30 分照射したものは 4、5 日冷却したのち、 γ 線測定をおこなった。測定には Ge (Li) 井戸型半導体検出器—2000 ch 波高分析器系で計測した。2 分照射試料は測定器上部で 1 回、30 分照射試料は測定器の井戸内に入れて 1 年後まで、放射能の減衰に応じて、3—4 回測定した。 ^{56}Mn (半減期 2.58 h) より長寿命の核種について、同時照射した数種の標準試料と比較して、約 25 元素を定量した。大部分の元素の定量値は、Nadkarni の推奨した NBS, SRM-1633 (Coal Fly Ash) の値を用いた。³⁾放射化分析の詳細は既報を参照されたい。⁴⁾

3. 実験および結果

放射化分析の結果を表 3 に示した。表では最初の試料のみ誤差を記入し、他は省略した。一般的には、この値より大きいものは誤差率が減少し、逆にこの値より小さいものは誤差率が増加する。

数値を一見した程度では、両地区元素の濃度範囲は接近しているものが多く、またかなりばらつきがあるために、両者の判別に適した元素は簡単にはみつからない。単純化するために、各元素の濃度平均値、標準偏差、変動係数を求め、表 4 に示した。これによって平均値に差があり、かつ変動係数の小さい元素が、産地判別の核となりうる指標元素である。もっともすぐれた元素としてスカンジウム (Sc) が選出された。その他 Sc に次ぐものとして鉄 (Fe)、コバルト (Co)、バリウム (Ba) およびユロピウム (Eu) などの元素が挙げられる。電算機による平均値の差の検定をおこなわせた結果も、表 5 に示すようにほぼ類似の結果が得られた。

主要な 20 元素について、判別関

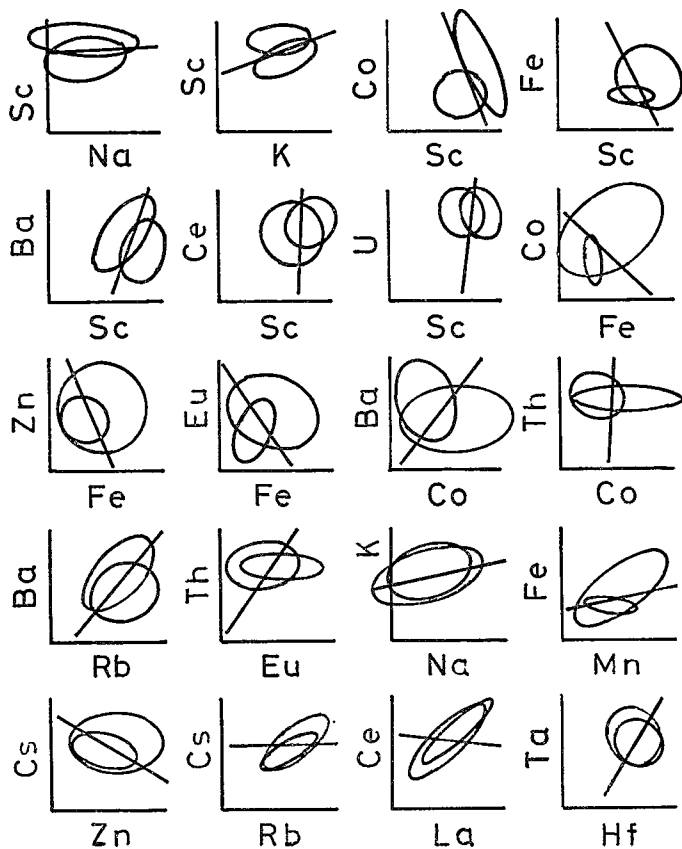


図 1 散布図の例 (楕円は近似等確率長円を示す)

Fig. 1. Some examples of distribution diagram (each ellipse shows an approximate iso-probable curve)

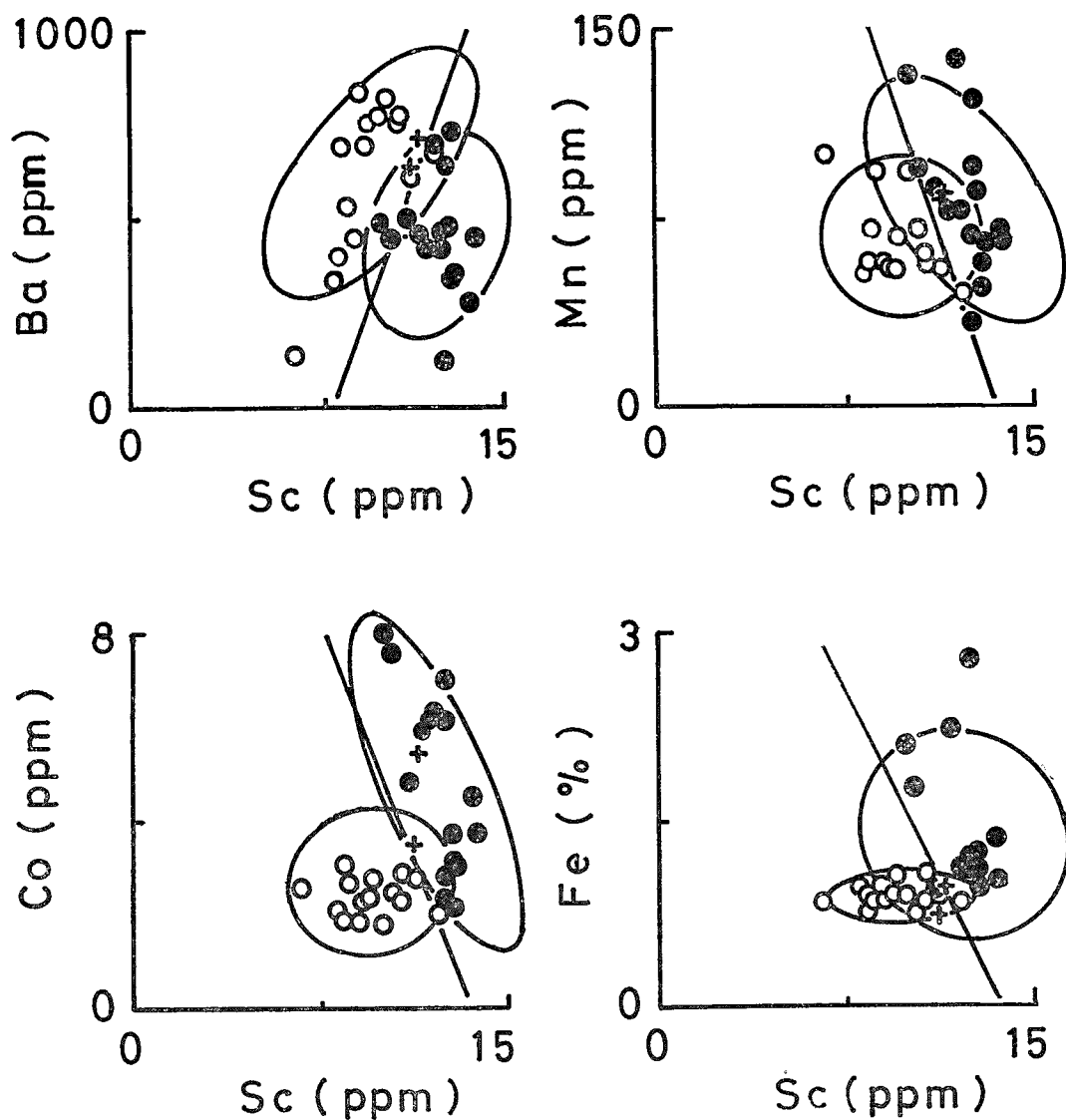


図2 最良の散布図の例

○：恵那地域の古窯発掘品。●：多治見地域の古窯発掘品。+：恵那地域の遺跡からの発掘品

Fig. 2. Several examples of the best distribution diagram

○：Excavation of the Ena region ●：Excavation of the Tajimi region

+：Excavation from site of the Ena region

表3 試料の分析結果（特記したものを除いて ppm）

Table 3. Analytical results of samples (concentration in ppm except where noted)

Sample No.	ENP-1	ENP-2	ENP-3	ENP-4	ENP-5	ENP-6	ENP-7
ナトリウム Na(%)	0.125±0.004	0.152	0.122	0.143	0.081	0.126	0.082
カリウム K (%)	2.7±0.2	2.7	2.5	2.7	2.3	2.8	2.2
スカンジウム Sc	10.4±0.5	9.2	8.5	9.5	11.3	12.2	9.0
クロム Cr	45±2	50	55	61	126	39	58
マンガン Mn	70±3	54	70	54	54	44	55
鉄 Fe (%)	0.76±0.04	0.85	0.76	0.92	0.90	0.86	0.99
コバルト Co	2.5±0.1	2.3	3.1	2.4	2.8	2.0	1.9
亜鉛 Zn	51±6	57	46	66	75	45	100
ヒ素 As	ND	0.8	ND	ND	ND	ND	0.7
ルビジウム Rb	200±20	170	180	200	170	180	200
モリブデン Mo	4±1	3	3	ND	ND	3	ND
アンチモン Sb	1.0±0.1	1.2	1.2	1.2	1.0	1.2	0.5
セシウム Cs	11.8±0.5	11.2	11.1	12.5	11.1	11.0	10.2
バリウム Ba	820±80	830	690	690	610	680	450
ランタン La	41±2	34	32	34	49	61	70
セリウム Ce	83±2	58	62	61	98	131	107
サマリウム Sm	4.6±0.1	3.8	3.7	3.8	5.7	8.2	9.8
ユウロピウム Eu	0.69±0.03	0.58	0.56	0.61	0.73	1.16	1.13
テルビウム Tb	0.6±0.2	0.6	0.6	0.5	1.0	1.1	1.4
イットルビウム Yb	2.9±0.3	2.2	2.9	2.8	2.4	2.7	5.3
ルテチウム Lu	0.42±0.04	0.44	0.41	0.35	0.39	0.41	0.73
ハフニウム Hf	6.0±0.5	7.0	8.4	6.5	6.3	6.7	7.3
タンタル Ta	1.4±0.2	1.0	1.3	1.2	1.2	1.0	1.2
トリウム Th	17.6±0.5	16.5	16.3	16.6	21.0	20.3	25.8
ウラン U	4.1±0.5	3.6	3.4	3.0	4.7	3.7	4.1

ND=Not detected

ENP-8	ENP-9	ENP-10	ENP-11	ENP-12	ENP-13	ENP-14	ENP-15
0.053	0.105	0.157	0.338	0.250	0.140	0.113	0.071
2.0	2.4	2.5	2.6	3.0	2.8	2.4	0.67
8.2	8.4	10.7	10.8	9.6	10.0	8.7	6.7
27	36	61	60	42	40	59	80
53	56	60	56	67	92	92	99
0.97	0.90	0.86	1.08	1.07	0.89	0.85	0.85
2.1	1.9	2.3	2.9	2.8	1.8	2.7	2.6
83	38	63	66	70	39	84	100
ND	0.6	ND	ND	ND	ND	1.4	ND
180	180	200	190	180	190	140	59
3	ND	2	3	ND	ND	ND	ND
0.6	0.8	1.2	1.3	1.2	1.1	0.9	0.2
12.2	10.3	11.6	10.4	10.3	10.5	8.3	5.4
340	400	750	770	750	770	530	140
87	73	39	53	40	47	39	39
133	109	69	75	77	96	57	65
11.0	9.2	4.1	4.2	4.4	5.4	4.9	4.1
1.26	1.18	0.66	0.59	0.69	0.85	0.71	0.46
2.0	1.2	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	0.9
5.6	4.4	2.9	2.9	2.7	2.6	3.3	2.0
0.79	0.65	0.43	0.36	0.33	0.35	0.50	0.42
5.9	6.1	7.1	7.5	6.4	7.5	6.8	6.6
1.5	1.1	0.9	0.8	0.7	1.1	1.2	0.9
27.7	21.9	19.4	19.1	16.7	18.4	21.0	21.4
4.4	4.5	3.9	4.0	3.6	4.2	3.2	3.6

Table 3. (2)

Sample No.	TJP-1	TJP-2	TJP-3	TJP-4	TJP-5	TJP-6	TJP-7
ナトリウム Na (%)	0.123	0.041	0.126	0.065	0.183	0.175	0.060
カリウム K (%)	1.9	0.95	2.4	1.8	1.9	1.8	2.5
スカンジウム Sc	11.9	12.6	12.8	13.6	10.4	10.1	12.5
クロム Cr	83	98	99	78	75	119	106
マンガン Mn	136	120	84	68	93	130	33
鉄 Fe (%)	2.23	2.78	1.24	1.35	1.75	2.10	1.11
コバルト Co	6.1	6.1	3.7	4.5	7.6	8.0	2.3
亜鉛 Zn	84	67	74	64	65	86	57
ヒ素 As	ND	3.4	0.8	3.4	0.8	ND	ND
ルビジウム Rb	170	110	170	210	170	170	210
モリブデン Mo	4	ND	3	3	3	ND	ND
アンチモン Sb	1.3	1.7	1.6	1.2	0.8	0.8	1.8
セシウム Cs	11.4	6.7	12.3	14.9	8.5	8.2	12.5
バリウム Ba	420	130	480	280	450	490	420
ランタン La	42	39	46	75	49	55	67
セリウム Ce	82	79	82	121	97	106	107
サマリウム Sm	5.2	5.2	5.9	12.0	5.9	7.4	9.4
ユウロピウム Eu	0.87	0.85	1.19	2.08	0.99	1.04	1.39
テルビウム Tb	0.5	0.7	0.6	1.6	0.7	0.6	1.1
イットルビウム Yb	2.6	2.8	3.1	5.1	3.0	2.5	4.2
ルテチウム Lu	0.40	0.39	0.51	0.72	0.40	0.46	0.58
ハフニウム Hf	6.0	7.7	5.5	5.6	6.6	9.4	5.7
タンタル Ta	1.4	1.6	1.4	1.4	1.2	1.2	1.1
トリウム Th	17.3	20.3	16.3	16.5	17.0	22.3	19.7
ウラン U	3.0	3.4	4.0	5.0	3.7	3.3	3.6

TJP-8	TJP-9	TJP-10	TJP-11	TJP-12	TJP-13	TJP-14	TJP-15	TJP-16
0.052	0.063	0.038	0.103	0.289	0.351	0.243	0.057	0.076
2.5	2.6	2.0	2.1	2.8	3.2	2.9	2.4	2.5
12.9	11.1	11.6	12.9	12.5	12.6	12.1	13.8	13.0
82	74	107	65	74	67	72	92	78
56	85	76	46	67	94	77	65	64
0.97	0.95	0.96	1.12	1.13	1.21	1.14	1.03	1.10
2.1	4.8	5.9	3.1	2.8	7.0	6.3	3.7	3.0
49	110	150	70	110	110	140	66	47
ND	1.9	0.9	0.9	2.7	ND	2.1	ND	0.5
210	230	170	200	210	270	210	190	250
ND	4	4	ND	3	3	2	3	2
1.8	1.9	1.4	1.5	1.8	1.6	1.6	1.5	1.8
14.7	15.7	11.9	10.3	10.9	14.2	12.2	14.3	15.0
340	500	460	730	470	640	690	450	350
69	38	39	68	78	77	74	68	64
116	65	67	112	124	129	117	120	102
9.7	3.2	4.1	9.8	11.8	10.6	10.3	10.3	8.6
1.48	0.65	0.74	1.48	2.00	1.88	1.64	1.54	1.40
1.3	0.4	0.7	1.1	1.4	1.4	1.0	1.4	1.3
4.0	2.5	2.6	4.6	4.4	4.4	4.8	4.4	4.3
0.63	0.44	0.42	0.65	0.65	0.55	0.50	0.69	0.61
6.5	6.0	6.8	6.1	6.5	5.6	5.3	5.1	6.1
1.5	1.6	1.2	0.9	1.3	0.8	0.8	1.5	1.1
19.7	18.6	19.1	21.6	19.0	18.8	17.9	20.0	19.2
3.4	4.8	4.4	3.4	3.0	4.2	3.2	4.3	3.8

表4 二つのグループの元素濃度の平均値と変動係数

Table 4. Mean value and variation coefficient of elemental concentration in two groups

	恵 那			多 治 見		
	平 均 値 $\bar{x}$	標 準 偏 差 Sx	変 動 係 数 $\frac{Sx}{\bar{x}} \times 100$	平 均 値	標 準 偏 差	変 動 係 数
Na	0.173	0.072	53	0.128	0.095	74
K	2.4	0.5	21	2.3	0.5	22
Sc	9.5	1.4	15	12.3	1.0	8
Cr	56	23	41	86	16	19
Mn	65	17	26	81	29	36
Fe	0.89	0.12	13	1.39	0.54	39
Co	2.4	0.4	17	4.8	1.9	40
Zn	66	20	30	84	30	36
Rb	170	40	24	200	40	20
Sb	1.0	0.3	30	1.5	0.3	20
Cs	10.5	1.7	16	12.1	2.7	22
Ba	610	200	33	460	150	33
La	49	16	33	59	15	25
Ce	85	26	31	102	21	21
Sm	5.8	2.5	43	8.1	2.8	35
Eu	0.79	0.26	33	1.33	0.45	34
Tb	0.8	0.4	50	1.0	0.4	40
Yb	3.2	1.1	34	3.7	0.9	24
Lu	0.47	0.14	30	0.54	0.11	20
Hf	6.8	0.7	10	6.3	1.1	17
Ta	1.1	0.2	18	1.3	0.3	23
Th	20.0	3.4	17	19.0	1.7	9
U	3.9	0.5	13	3.8	0.6	16

表5 平均値の差の検定

Table 5. Statistical test of the differences of the mean values

Na	0	La	0
K	0	Ce	0
Sc	1	Sm	0
Mn	0	Eu	5
Fe	1	Yb	0
Co	1	Lu	0
Zn	0	Hf	0
Rb	0	Ta	0
Cs	0	Th	0
Ba	5	U	0

(注)

0 : 有意の差なし

5 : 危険率 5 %

1 : 危険率 1 %

(note)

0 : No significance

5 : Significant level of 95%

1 : Significant level of 99%

数の手法を付加した散布図を電子計算機で描かせた(190図)。図1にその一部を示すように、多くの散布図は重なり合う部分が多いために、両者の判別が困難であったが、前記の Sc と Fe, Co, および Ba などの関与する散布図がよい結果を示した。もっともよい結果を与えたいいくつかの例を図2に示した。判別線に分けられた両側を観察すると、まだ完全に分離されるところまではゆかない。したがって、一つだけの散布図で判断せずに、いくつかの散布図を描いて、比較検討して判定する必要がある。

恵那地区の正家八反田遺跡からの出土品2点はその好例であり、図2にみられるように、一つだけの散布図では判断をあやまることもあり、四つの散布図を比較検討することにより、少なくとも恵那地区のやきものと断定するには疑問があった。この結果は恵那市教育委員会の非公式見解とも合致した。⁵⁾

4. 謝 辞

試料を提供いただいた恵那市および多治見市教育委員会と、原子炉照射にお世話いただいた、京都大学原子炉実験所の関係各位

に感謝いたします。

(本研究の一部は、昭和59年度窯業協会東海支部学術研究発表会(1984, 11)にて発表した)

参 考 文 献

- 1) 飯塚悦功(1982) 判別関数とクラスター分析, ぶんせき: 354—360.
- 2) 田口昭二(1976) 白瓷と白瓷系陶器, 檜崎彰一監修 美濃の古陶, 光琳社出版: 各論 22—29.
- 3) R. A. Nadkarni (1980) Multielemental analysis of coal and fly ash, Anal. Chem. 52: 929—935.
- 4) 河島達郎(1983) 放射化分析とその陶磁器への応用, セラミックス 18: 398—403.
- 5) 恵那市教育委員会(1985) 私信.

Classification of potteries excavated from the old kilns in the Ena and Tajimi regions by neutron activation analysis

Tatsuro KAWASHIMA*, Tokishi KAMINISHI* and Makoto ITO**

*Government Industrial Research Institute, Nagoya,
Hirate-cho 1-1, Kita-ku, Nagoya 462

**Gifu Pref. Ceramic Research Institute
Hoshigadai 3-11, Tajimi 507

The purpose of this work is to clarify the characteristics in the elemental compositions of similar pottery groups, Ena and Tajimi, fired in the relatively near regions.

Instrumental neutron activation analysis has been applied for the determination of about 25 minor and trace elements for the nuclides with longer half life than ^{56}Mn ($T_{1/2}=2.58\text{ h}$). In order to search the difference of contents between the Ena and Tajimi statistical treatments were applied on the results. Several elements such as Sc, Fe, Co, Ba and Mn were selected as the index elements. Distribution diagrams such as Sc-Fe, Sc-Co, Sc-Mn and Sc-Ba were effective for distinction between the Ena and Tajimi regions, and much effective with the discriminant function method of multivariate.

It is questionable to ascribe two pottery shards excavated from the archaeological site of the Ena region to the products of the Ena region kilns.

of the oil men, and the time to men
of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men

of the oil men, and the time to men