

# 高エネルギー放射光蛍光 X 線分析法を用いた 九谷、伊万里古陶磁伝世品の産地推定に関する研究

三浦 裕<sup>1)</sup>・大和聖子<sup>1)</sup>・中井 泉<sup>1)</sup>・寺田靖子<sup>2)</sup>・山名一男<sup>3)</sup>・寺井直則<sup>4)</sup>

## 1. はじめに

色絵磁器の創始は1640年代とされており、酒井田家の古文書『覚』等にあるように、中国からの技術導入が認められるが、不明な点も多くある(大橋:1991)。その中の一つが古九谷問題である(北出:1986)。創始期の「古九谷」は江戸時代初期の明暦(1655~)頃に大聖寺藩により推進された。九谷の鉾山から陶石の発見により加賀藩の後藤才次郎が指導者として、肥前有田に赴き陶技の習得をし、九谷の地で窯を築いたのが古九谷開窯とされているが、元禄(1700)頃に突如廃窯という道をとった。その理由については定かでない。古九谷が廃窯してから約80年後、文化(1806)頃に加賀藩営で金沢に春日山窯が開窯され、これより再興九谷の時代に入り、春日山窯の木米風、大聖寺藩により古九谷窯の地で古九谷再興をめざした吉田屋窯、赤絵細描画の宮本窯、金欄手の永楽窯等、数多くの窯が出現し、それぞれ特有のすばらしい画風を作り出してきた。このような歴史をもつ古九谷であるが、日本の陶磁史のうちでこれほど謎の多い焼き物はないとされている。それは上述のように、古九谷とは加賀大聖寺藩の九谷村で焼かれたと言うのが従来の定説であったが、有田における古窯の発掘や日本における色絵磁器の成立過程についての研究の進展によって、古九谷は九谷焼ではなくて有田で作られたものではないかとする古九谷有田説が唱えられるようになってきたのである。その後、九谷古窯の正式な発掘が行われ、発掘試料について分析が行われた結果、古窯からの出土品は古九谷伝世品とは相容れないことが明らかとなり、古九谷九谷説よりも有田説が有力視されるようになった(河島ら:1991)。

このように古九谷は九谷説、有田説をはじめ様々な説が入り乱れ、混迷の状態が続いてきた。特に伝世品の古九谷に関しては、これまで分析例はほとんどなく、未だ不明な点も多く諸説があり、日本の近代陶芸史における大きな謎として、化学分析による研究がまたれていた。本研究はこのような問

<sup>1)</sup> 東京理科大学理学部応用化学科：〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3

<sup>2)</sup> 高輝度光科学研究センター：〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都1-1-1

<sup>3)</sup> 石川県工業試験場：〒920-8203 石川県金沢市鞍月2-1

<sup>4)</sup> 科学技術振興機構：〒923-1211 石川県能美郡辰口町旭台2-13

キーワード：シンクロトロン放射光 (synchrotron radiation), 高エネルギー (high energy), 蛍光 X 線分析 (X-ray fluorescence analysis), 古九谷 (Old Kutani), 陶磁器 (china), 産地推定 (provenance analysis)

題に対して、著者らがあらたに開発した高エネルギー放射光蛍光 X 線分析の非破壊性をいかして、古陶磁伝世品を非破壊で分析し、発掘陶磁器片の分析データと比較することにより新たな知見を得ようとするものである。

放射光を用いた考古遺物など文化財の分析は、著者の一人により初めて行われその有用性が指摘されてからすでに 15 年あまりが経過し (I. Nakai et al. : 1987, I. Nakai et al. : 1991, I. Nakai et al. : 1992, 中井 : 1992, I. Nakai : 1996), 近年, 世界的にも広く利用され始め, 特に, 古陶磁やガラスといった考古資料の測定に利用されることが多い (G. Harbottle et al. : 1986, I. Nakai et al. : 1999, M. Mosbah et al. : 1999, A. Aerts et al. : 1999, E. Pantos et al. : 2002, E. Pantos : 2003)。しかし, 従来は蛍光 X 線分析の励起源としては, 20keV 以下の低エネルギーの X 線しか利用されていない。和歌山毒カレー事件の鑑定で筆者らの研究グループにより初めて開発された高エネルギー放射光蛍光 X 線分析法 (高エネルギー SR-XRF) は, 第三世代放射光の特徴を活かした 116keV という高エネルギー放射光を励起源に用いるもので, 従来は分析の難しかった微量の重元素を分析できる手法である (中井, 2001, I. Nakai et al. 2001)。さらに本法は非破壊分析法であることから, 考古資料の特性化に極めて有効な手法として今後の発展が期待されることから, 様々な考古遺物への応用が始まっている (山花 ほか 2002, 村上 ほか, 2001)。本研究では, 本法の古陶磁産地推定への応用に関する基礎的検討を行うとともに, 実際に陶磁器史上の重要問題である古九谷問題に関する古陶磁伝世品について非破壊分析をおこなった。

古陶磁産地推定に対して科学的な手法を用いる際には元素分析が有効であることがこれまでの多くの研究からわかっている (たとえば K. N. Yu et al. : 1997)。また, 粘土鉱物の主成分に関しては, その元素組成に産地推定が可能なほどの違いが見られない場合が多いため, ここで行う元素分析とは微量重元素分析であることが望ましい (V. P. Khvostova et al. : 1987, V. B. Barshev et al. : 1987, J. R. Chen et al. : 1993, 山崎ら : 1994, I. Nakai et al. : 2001)。その理由は地殻中の存在量が少ない微量元素の中でも, 重元素はイオン半径, 価数の大きなものが多く, 地殻中の元素分布に特徴が現れやすいからである。しかし微量元素である希土類元素や W, Hf, Biなどを分析する場合には試料の前処理が容易ではない場合が多い。また, 産地推定には数多くの資料の測定が必要であるという点からも, 蛍光 X 線分析法は有効な手段の一つと考えられる。さらに, 蛍光 X 線分析法は試料にダメージを与えることもないので, 貴重な伝世品を非破壊で分析することが可能である。しかし上述のように, 通常は 20keV 程度までのエネルギー領域の蛍光 X 線スペクトルを用いているので, Rh 以上の重元素分析には L 線が利用されていた (R. A. Barrea et al. : 2001)。ところが重元素の L 線は軽元素の K 線領域と重なるため, 考古資料の分析に求められる重元素の微量分析は困難であった。したがって, もし重元素の K 線を利用することが出来れば, 軽元素による妨害がなく, バルク試料中の微量重元素の分析にも非常に有用であることが期待される。この様な利点の為に, 従来から 20keV 以上の X 線を利用する試みもなされてきた。例えば, 本研究と同様に放射光を用いるものや,

対陰極に W を用いる、もしくは装置の加速電圧を上げ、制動放射される X 線を用いるなどの方法が報告されている (M. Harada et al. : 1999, P. Kregsamer et al. : 1991, L. Muia et al. : 1991, A. V. Daryin et al. : 1987)。本研究では、300keV までの高エネルギー X 線が利用できるという第三世代放射光施設 SPring-8 の特徴を活かして、ウランまでのすべての元素が励起できる、116keV という 100keV を越える高エネルギーの放射光 X 線を初めて励起光に利用した点が大きな特徴である。本法は微量重元素に対して中性子放射化分析に匹敵する感度をもち、さらに非破壊分析が可能な研究手法であることから、本研究で対象とした伝世品の分析に最適な手法と言える。

本研究では、まず加賀、肥前、姫谷における各古窯出土磁器片、表面採取磁器片試料の分析を行い、微量重元素組成から産地識別が可能であることを明らかにした。次に、いわゆる古九谷伝世品 5 点を含む 8 点の伝世品の測定から、古陶磁伝世品の産地推定を試みた。さらに陶石試料についても分析を行い、磁器片試料との比較、産地識別についての検討を行った。

## 2. 実験

### 2. 1. 測定試料

高エネルギー放射光蛍光 X 線分析のバルク試料に対する評価を行うために地質調査所の岩石標準試料 JG-1 を用意した。実試料分析には加賀古窯出土の磁器片試料、これらとの比較の為に肥前古窯出土試料、ならびに現在の広島県福山市にある姫谷古窯出土試料を準備した。これらはいずれも江戸時代前期の磁器生産地の遺跡から発掘により出土した試料である。また、九谷 1 号窯遺跡の表面採取の磁器片試料を本稿 3.2 で用いた。試料数は加賀 (九谷、若杉)、肥前 (有田、伊万里、嬉野、波佐見)、姫谷の各窯跡出土、加賀消費地出土の計 188 点である。詳細については表 1 に記した。これらの試料の一部には、すでに放射化分析による検討が加えられている (河島ら : 1991, 山崎ら : 1994)。また、これらの他に、陶磁器の原料である陶石については加賀、肥前産出の試料、さらに、その他の地域の試料を用意した。その詳細を表 2、図 1 に記した。一方、伝世品については加賀古窯産の色絵磁器とおもわれる試料を 5 点 (古九谷大皿、古九谷中皿、古九谷角皿、古九谷梅樹七宝圖小皿、青九谷椿文皿)、古九谷大皿破片 1 点 (粟津温泉法師旅館所蔵)、現在の九谷焼 1 点、古伊万里 1 点について分析を行った。なお、本稿では古九谷、古伊万里という言葉を通称として用いている。

### 2. 2. 試料調製法

岩石標準試料 JG-1 については錠剤成型器を用いてディスク状とし、マイラー膜を用いてシールした。また、磁器片のうち加賀市所有のものについては新しい面を出すためにダイヤモンドカッターで切断し、その後水で超音波洗浄した。一方、佐賀県立九州陶磁文化館、有田町教育委員会ならびに愛知県陶磁資料館所有のものについては超音波洗浄のみを行った。伝世品については測定面のブラシによるクリーニングのみを行った。また、陶石についてはダイヤモンドカッターで切り出したものを超音波洗浄し、有色鉱物である輝石等を目視的に除去しつつ、これを乳鉢で粉碎した後、錠剤成型器を

表1 磁器片試料一覧

分類	試料 No.	採掘地	年代	所有
九谷 (石川)	KH1,3,5,7,8	八間道遺跡	17世紀後半	加賀市
	KY2,3	山代再興九谷窯	19世紀前半	
	KM1-2	耳間山遺跡	17世紀後半	
	KN1	(市販品)	20世紀後半	愛知県陶磁器資料館
	K5-9,12-23,25-30	九谷一号窯跡	1670±30	
	K32-35,37-39	九谷二号窯跡	1710±30	
	K44,45,47-50	吉田屋窯跡	1824-1825	
	K51-53,55,56,59,60, 101,103,105,109	若杉古窯跡	1811-1875	
	K201-266	九谷一号窯跡表面	1670±30	北出氏
姫谷 (広島)	HMI-10	福山姫谷窯跡	17世紀第三, 第四四半期	愛知県陶磁器資料館
有田 (佐賀)	H1-4	原明窯跡	1610-1630	佐賀県立 九州陶磁文化会館
	H7	小溝上窯跡	1610-1630	
	H9-12	百間窯跡	1620-1650(9,10) 1630-1640(11,12)	
	H13-15	ダンバギリ窯跡	1640-1650(13) 1650(14,15)	
	H16	窯ノ辻窯跡	1630-40	
	H23	猿川窯跡	1620-1640(20,21) 1640-1650(22) 1650-1660(23)	
	H27	長吉谷窯跡	1650-1660	
	H28-31	下白窯跡	1650-1660	有田町教育委員会 佐賀県立 九州陶磁文化会館
	H32-35	柿右衛門窯跡	1650-1660(32) 1660-1680(33-35)	有田町教育委員会
	HK1,2	佐々窯跡		河島氏
	HK3-5			
	伊万里 (佐賀)	H39-41	鍋島藩窯跡	1650-1670(39,40) 1650-1660(41)
嬉野 (佐賀)	H43	不動山皿屋谷二号窯跡	1660-1680	
	H51-68	吉田二号窯跡	1650-1670(51-60) 18世紀(61-64) 19世紀(65-68)	
波佐見 (長崎)	H46	三股古窯跡	1630-1640	
	H47,HA1-3	永尾本登窯跡	1650-1580	
	HA5	辺後の谷窯跡	1660-1580	
	HA6	三股新登窯跡	18世紀後半	

表2 陶石試料一覧

分類	コード	名称	分類	コード	名称
九谷 (石川)	P27	柳橋	有田 (九州)	P14	泉山
	P28	杉の水		P42	天草3級
	P29	杉の水AW	その他 (石川以外)	P16	河合
	P30	杉の水AY		P43	河合1級A
	P31	杉の水BW		P44	河合2級A
	P32	杉の水BY		P45	河合3級A
	P33	杉の水CW		P46	河合4級A
	P34	杉の水CY		P48	日尾
	P35	ニゲト			
	P36	大土A			
	P37	大土B			
	P38	三つ又			
	P13	花坂			
	P39	真砂A			
	P40	真砂B			
	P41	手取			
	P17	服部A			
P47	服部B				

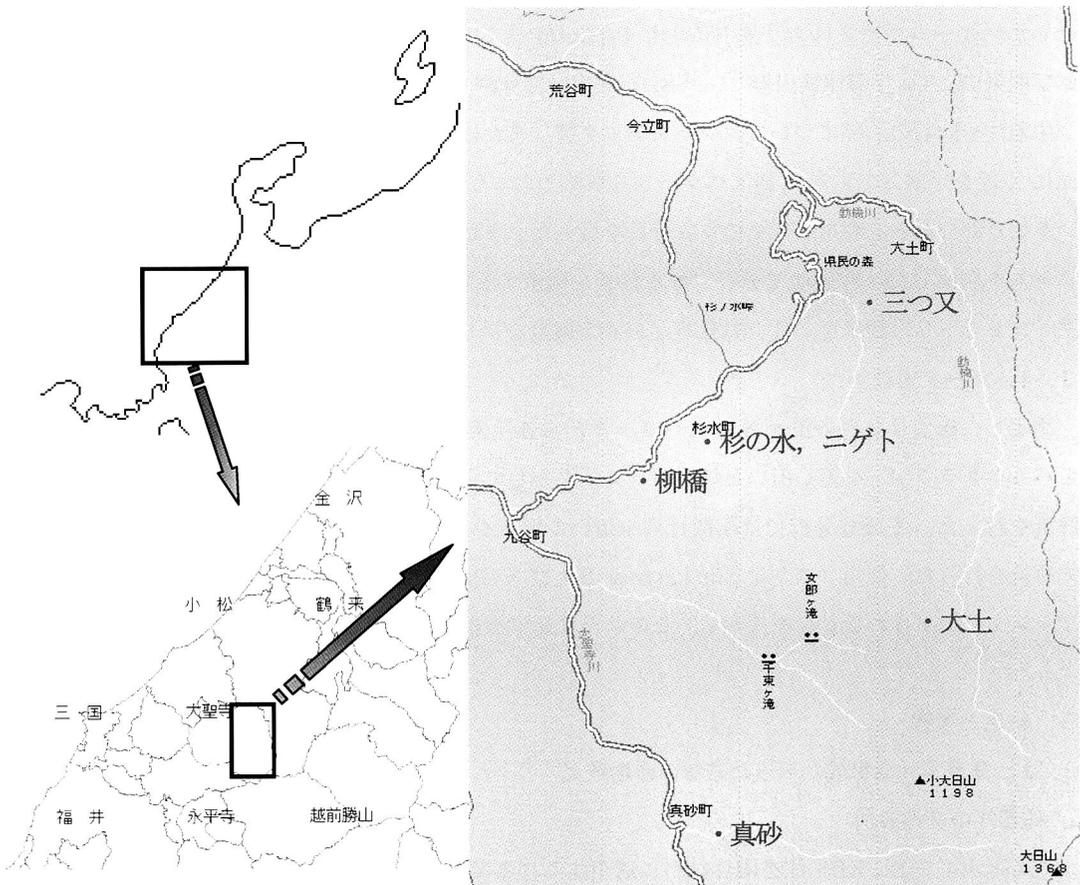


図1 加賀採掘陶石の分布図

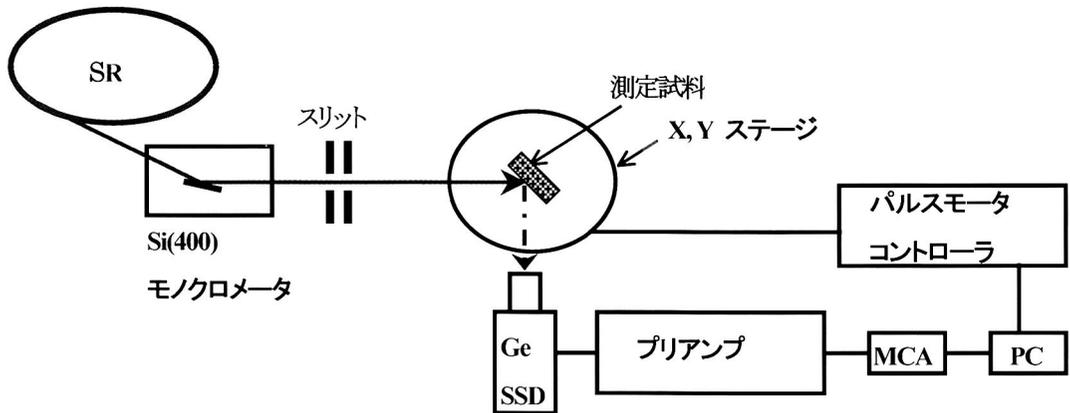


図2 蛍光 X 線測定システム概念図 (SPring-8 BL08W)

用いてディスク状にした。

### 2. 3. 蛍光 X 線分析

測定は高輝度光科学研究センター SPring-8 BL08W にて行った。使用した測定システムの概念図を図2に示した。ウィグラー光を Si (400) モノクロメータで単色化し、励起エネルギーを 116keV とした。ビームサイズはスリットにより 1-1.5mm<sup>2</sup> となるように整形し、試料からの蛍光 X 線を大気雰囲気中で Ge 半導体検出器 (Ge-SSD) を用いて計測した。なお積算時間は 600-2000 秒とした。

磁器片や陶石の一部についてはプラスチック製、またはアルミニウム製ホルダーに固定し、その断面に X 線を照射して蛍光 X 線スペクトルを収集した。伝世品についてはなるべく釉薬の影響の少ない糸切り部分などを利用してそのまま分析を行った。また、照射場所をかえて素地や釉薬部分のスペクトルを収集した。非破壊で分析できる様子を例示するために、図3 (a) に磁器片試料を測定ホルダーにセットした様子を、(b) に伝世品の測定風景を示した。

### 2. 4. データ処理

測定した磁器片試料の蛍光 X 線スペクトルから各元素のピークについて積分強度を求め、これからバックグラウンドを差し引いた値をパラメータとして主成分分析、クラスター分析といった多変量解析を行った。主成分分析では相関行列を用いて解析を行い、クラスター分析では Ward 法を用いて解析を行った。使用ソフトは StatPartner および KyPlot である。これにより試料群が生産地毎にクラスタリングされる元素を探索し、そのような元素を指標元素とした。

## 3. 結果と考察

### 3. 1. 微量重元素組成からみた磁器の産地推定

#### a. 磁器片の産地識別

高エネルギー SR-XRF 法を陶片試料に適用するにあたり、バルク試料中の希土類元素の検出感度を検討した。図4に岩石標準試料 JG-1 の蛍光 X 線スペクトルを示した。JG-1 に含有される希土類

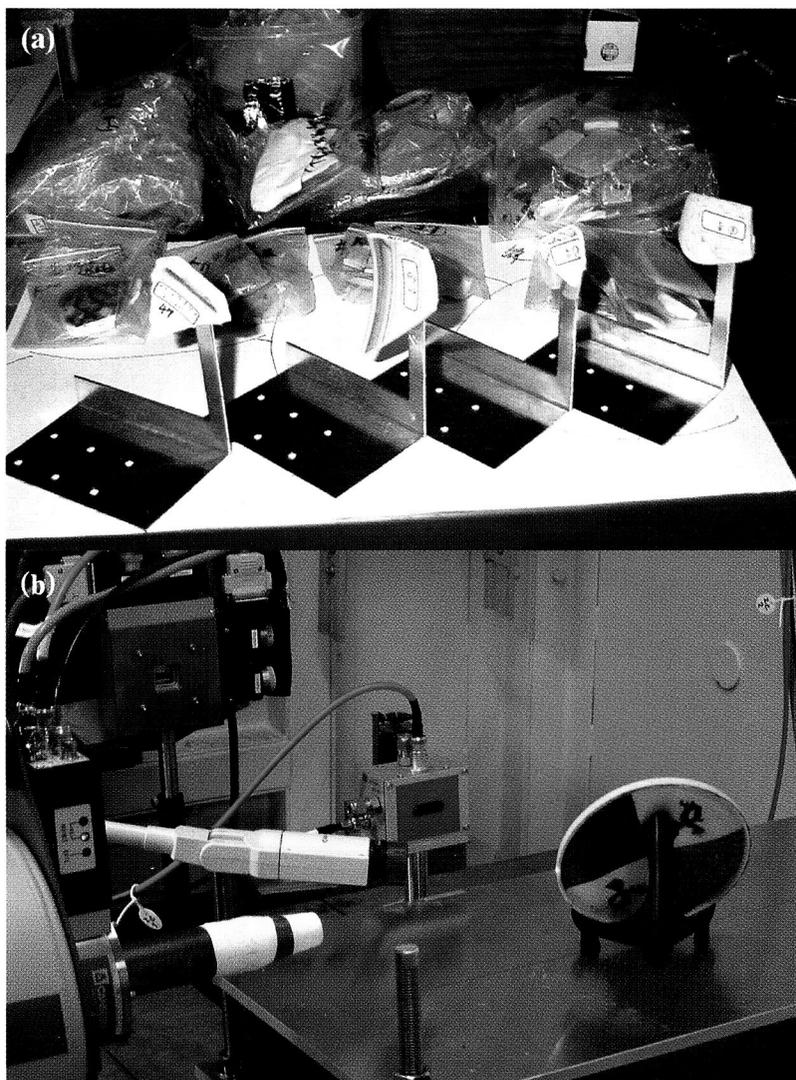


図3 (a) 磁器片試料の保持法 (b) 伝世品試料の分析風景

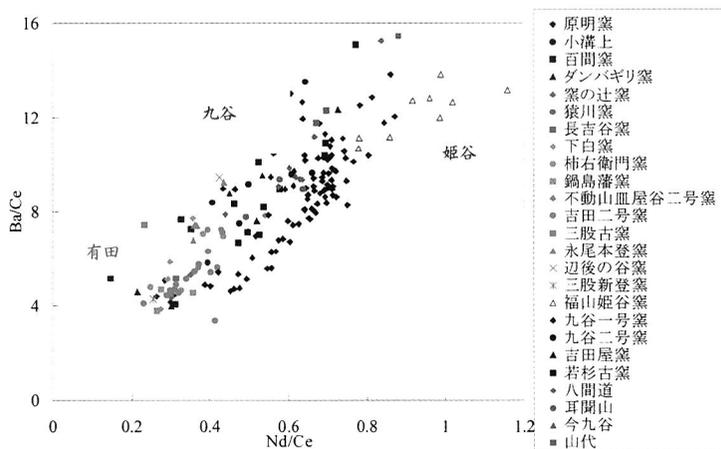


図11 重元素を指標とした磁器片試料のクラスタリング

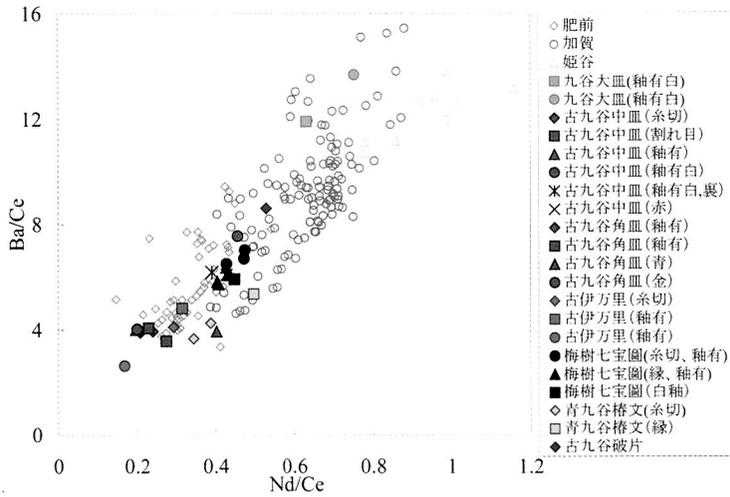


図 12 重元素を指標とした伝世品試料の産地推定

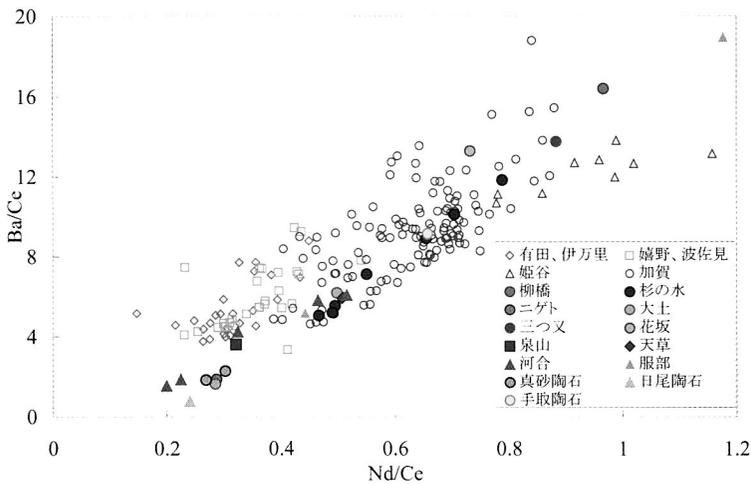


図 17 磁器片試料と陶石試料のクラスタリング

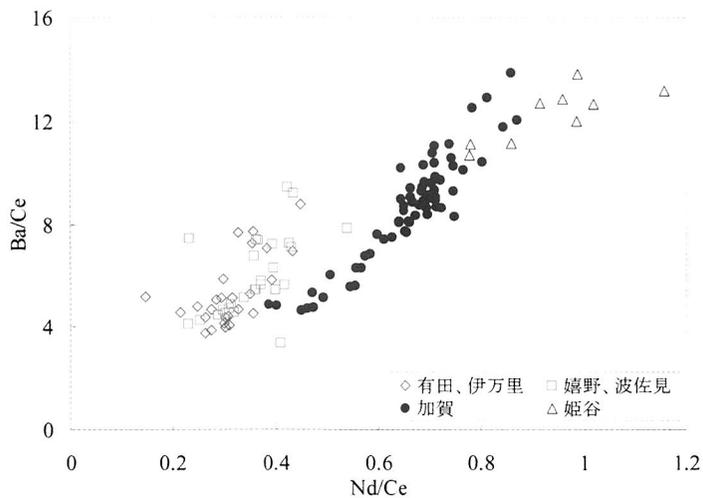


図 18 最適化した測定条件で得られたデータのプロット

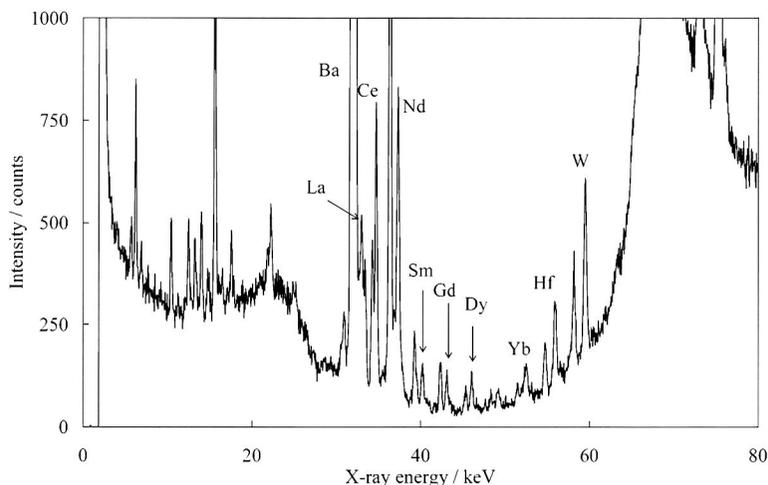


図4 岩石標準試料 JG-1 の放射光蛍光 X 線スペクトル

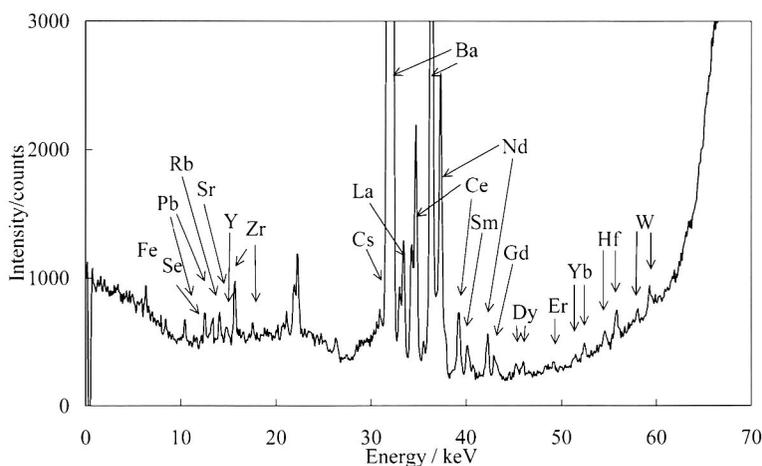


図5 九谷窯跡出土磁器片試料（九谷一号窯）の放射光蛍光 X 線スペクトル

元素の濃度は La (23ppm), Ce (46.6ppm), Nd (20.0ppm) などであり、このスペクトルから高エネルギー SR-XRF は岩石中に含まれる ppm オーダーの希土類元素などの重元素を分析することが可能であることがわかった。詳細については、すでに論文で報じた (I. Nakai et al.: 2001)。また、図5に加賀古窯跡出土磁器片試料（九谷一号窯）の蛍光 X 線スペクトルを示した。La から Yb までの希土類元素や、Csをはじめ Ba, Hf, W など希土類元素以外の重元素のピークも検出された。この他、蛍光 X 線のエネルギーが 20keV 以下の元素としては Rb, Sr, Y, Zr などが検出された。本研究では特に希土類元素などの重元素に着目し、産地推定の指標として検討を行った。なお、これら試料のスペクトル中で、Pb のピークの大部分はビームラインにある鉛の遮蔽材に起因するものであり、そのピーク積分値は試料中の Pb の存在量を直接的に反映するものではない。

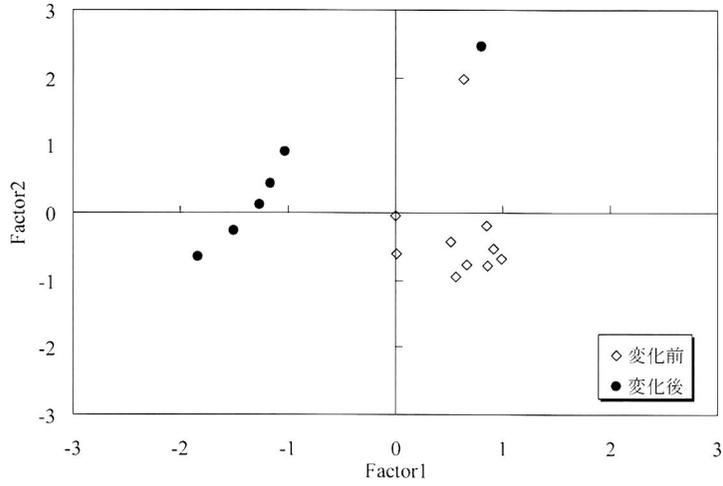


図6 吉田2号窯の原料変化と微量元素の関係

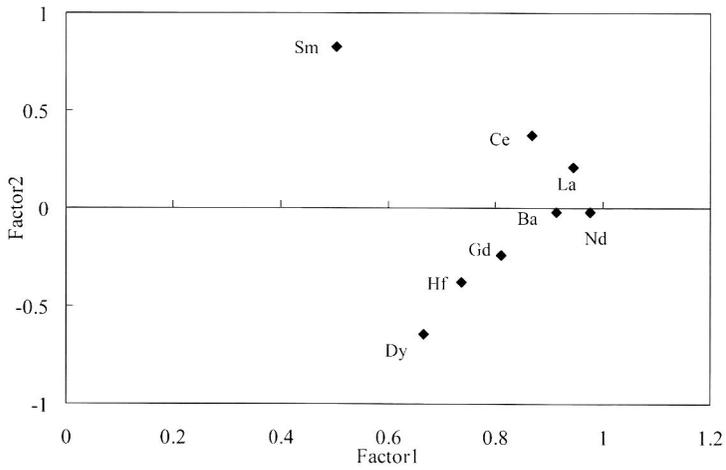


図7 吉田2号窯出土磁器片試料の因子付加量プロット

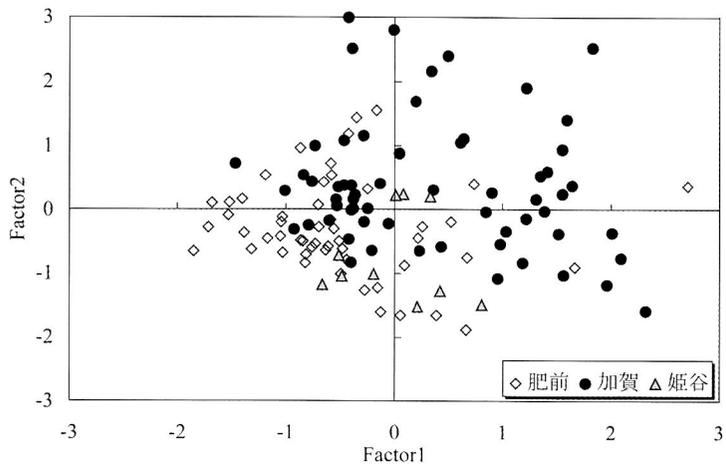


図8 磁器片試料の主成分得点プロット

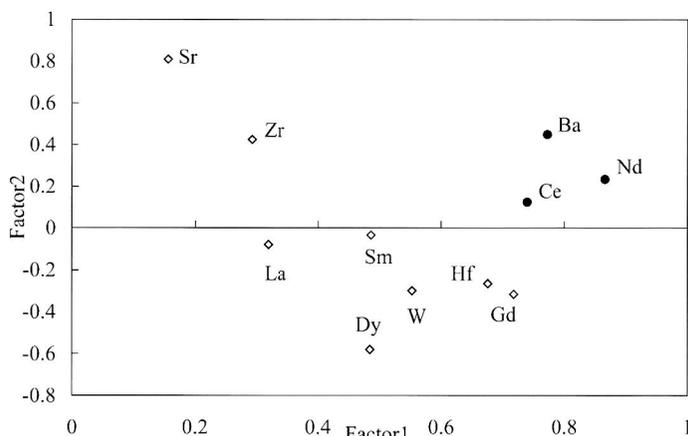


図9 磁器片試料の因子負荷量プロット

まず磁器片試料のうち、肥前、嬉野の吉田2号窯より得られた磁器片試料16点の分析により、考古試料に対して、高エネルギーSR-XRFと主成分分析を組み合わせる分析法が有効であるか検討した。これらの試料は、これまでに考古学的考察がなされており、さらに含有する遷移金属と生産窯の相関（大橋：1989）、放射化分析による微量元素に対する知見（山崎ら：1994）が得られている。試料は考古学的知見により、吉田2号窯の磁器原料に変化があったと考えられる18世紀後半を境に、素地の色が濃いものと白いものの2群に分けられる。また化学分析の結果から、前者はTiが多く、後者はTiが少ないということが報告されており（大橋：1989）、さらにRb, Cs, La, Ce, Sm, Luといった微量元素成分による分類も、それと一致していることが報告されている（山崎ら：1994）。このような試料に対して、高エネルギーSR-XRFによる結果をもとにBa, 希土類元素, Hfをパラメータとした主成分分析を行った。図6に主成分分析により得られた試料群の主成分得点プロットを、図7に統計から得られた各元素のFactor1, 2に対する因子付加量を示した。これらの図から、本法による微量重元素を指標としたクラスターが、考古学的知見や他の化学分析法による分類と良い一致を示すことがわかった。したがって、高エネルギーSR-XRFと主成分分析を組み合わせた本研究で開発した方法は、磁器片試料のもつ物質史情報を取り出すのに大変有効であることがわかった。

次に、全ての古窯跡出土の磁器片試料について、Sr, Zr, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Hf, Wの11元素をパラメータとした主成分分析を行った。主成分得点プロット、因子付加量プロットの結果をそれぞれ図8, 図9に示した。図8のFactor1, 2を用いることで、試料群を各産地を反映したクラスターに分類する事ができた。さらに図9の因子付加量プロットにより、Factor1, 2の各軸においてBa, Ce, Ndの3元素が肥前と加賀の地域特性を特に強く表していることがわかった。以上の結果から、微量重元素を指標とすることで各古窯跡出土磁器片について産地毎の特性化を行うことが期待できることがわかる。

さらに、各元素のピーク積分値を変数としてクラスター分析を行った。その結果、最も産地の特徴

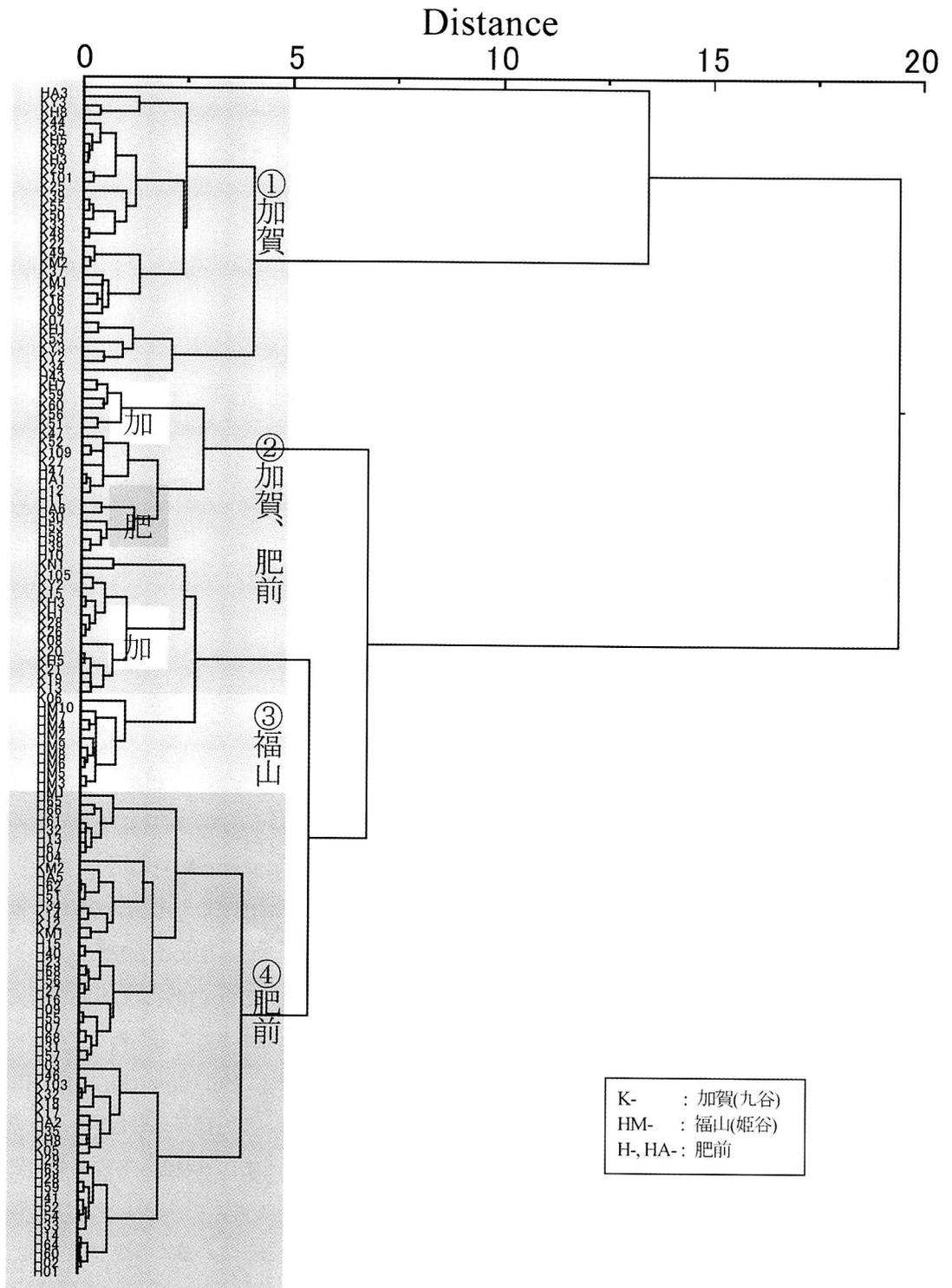


図10 古窯跡出土磁器片試料のデンドログラム

を反映したクラスターを形成させる元素は Ba, Ce, Nd の 3 元素であることがわかった。図 10 に、これら 3 元素をパラメータとしたクラスター分析の結果を示した。併合距離が 2.5～5 の付近で、上から①加賀 (K-, KX-), ②肥前 (H-, HA-) および加賀 (K-, KX-) 混合, ③姫谷 (HM-), ④肥前 (H-, HA-) といった、産地を反映した 4 つのクラスターが形成されることがわかった。それぞれのクラスターを詳細に見てみると、①加賀, ④肥前は他の産地の試料を少数含んでいるが、それらは各々のクラスターの中でさらに内部のクラスターによってほぼ分類されているため、各々の地域の特徴をあらわしたクラスターであることがわかる。③は完全に姫谷のクラスターである。②は肥前と加賀, 両方の試料を含んだ境界領域のクラスターであり、それぞれの地域は内部のクラスターによってほぼ分類されているものの肥前と加賀の違いをみることは困難である。以上の結果から、クラスター分析によっても微量重元素を指標とすることで多くの磁器片試料について産地の特性化を行うことができた。

また、山代の再興九谷窯 (クラスター①下部) や若杉古窯 (クラスター②上部) から出土した試料のように (表 1 参照), 生産窯によってクラスターを形成する傾向をもつ試料もあった。したがって統計処理を行う母集団を数種類の生産窯の試料で形成させること等により, 生産窯別の特性化に対する可能性も示唆された。

これらの多変量解析の結果において, クラスターの見方を大きくとると, 姫谷の試料は他の産地のクラスター内部で姫谷固有の小さなクラスターを形成していることがわかる。これは姫谷の試料数が他の産地のものと比べて極端に少ない母集団で統計処理を行ったために, その特徴が現れにくくなり, 他の産地との分離を完全に行うことが困難になったものと考えられる。しかし, その中でも姫谷固有のクラスターを形成する傾向をもっていることから, 姫谷産の試料数を増やせば, 独立した姫谷のクラスターを形成させることが可能であると考えられる。

以上のように, 各生産地の地域特性を強く反映する指標元素は, 異なった手法の統計的処理を用いてもほぼ同様であり, それらを用いて産地毎の特性化が行えた。したがって, 蛍光 X 線分析法のような多元素同時分析法による産地推定において, 多変量解析は大変有効な解析法であることも実証できた。また, その統計処理により, 微量重元素である<sup>56</sup>Ba, <sup>58</sup>Ce, <sup>60</sup>Nd の蛍光 X 線強度比が, 陶磁器の産地の特性を表す因子であることが明らかとなった。これらの微量元素は Oddo-Harkins の法則に従って原子核の安定性から, 原子番号が奇数である<sup>55</sup>Cs, <sup>57</sup>La, <sup>59</sup>Pr 等と比べて地殻存在量が多い。さらに Ce, Nd のような軽希土はイオン半径が大きく, 重希土と比べて鉱物中に存在できるサイトが限定されやすい。したがって本研究において Ba, Ce, Nd による分類に成功したのは, 以上のような条件を満たしているこれらの元素が他の元素と比較して地域特性を良く表したためと考えられる。

ここまでの検討により, 多変量解析は産地の詳細が既知の資料の産地識別に対して大変有効であることがわかった。しかし多変量解析を未知試料の産地推定に対して適用した場合, その都度, 全体の解析をし直さなければならないなどの手間がかかる。それを回避するため, 既知の試料から見出され

た元素比の指標を用いたプロットを作成することで未知試料に対する簡便な産地推定が可能であるか検討を行った。図 11 は多変量解析から得られた指標である Ba, Ce, Nd を用い、Ba/Ce-Nd/Ce 比をプロットした図である。この図から肥前、加賀、姫谷という産地の違いを良く反映したクラスターが形成されていることがわかり、未知試料の産地推定に利用可能であると考えられる。したがって、以下に述べる伝世品に対する産地推定では、このプロットを用いて議論する。

#### b. 伝世品の産地推定

伝世品試料は磁器片試料と異なり、殆ど素地部分の露出がないため、まず微量重元素の分析における釉薬の及ぼす影響について考察し、測定部位の検討を行った。図 12 に伝世品試料の分析結果を、図 8 の発掘磁器片試料についての結果と併せて示した。図 12 には同一試料における素地の部分（糸切り部分など）と、施釉または上絵付部分の結果が含まれている。「古九谷中皿」のプロットは、その測定箇所によって上絵顔料等の影響を受け、大きくばらつきをもつことがわかった。そこで、九谷一号窯跡表面採取の磁器片試料から無色透明釉の素地の化学組成に与える影響について検討した。透明釉のみサンプリングし、分析して得られた蛍光 X 線スペクトルを図 13 に示す。このスペクトルから重元素のピークが確認されないため、透明釉は殆ど重元素を含んでいない事がわかった。したがって磁器片中で薄く透明釉の施釉された部分について測定した場合には、X 線の吸収の効果のみ考慮すればよく、本研究の様に、特に原子番号の近い微量重元素比を軸としてクラスタリングを行う際には、各元素の X 線吸収量はほぼ等しいため、素地とほぼ同様であるとして良いと言える。それに対して、「古九谷中皿」のプロットのように上絵付が施されている部分を測定した場合、ばらつきが生じることがわかった。以上の結果から、伝世品試料の測定では糸切り部分など素地の露出している部分がない場合は無色の透明釉施釉部分を用いればよく、上絵付が施されている箇所については、分析を避ける必要があることがわかった。本研究では特にこの点に注意を払った。

以上の検討結果を踏まえて伝世品試料の産地推定を試みた。産地推定では磁器片試料のプロットにより形成された肥前、加賀、姫谷のいずれのクラスターと伝世品のプロットが重なるかを検討した。図 12 では赤色で示した「古伊万里の伝世品」の分析結果は肥前のクラスターに入っている為に、その素地は肥前産の原料を用いたものと推測される。また、古九谷伝世品の「大皿」「中皿」及び「角皿」の素地も肥前のクラスターに入ったため、これらの試料も肥前産の原料の素地を用いた可能性が唆される。ところが「古九谷梅樹七宝圖皿」の場合、釉の影響の少ないと思われる糸切り部分の測定結果をプロットすると、加賀のクラスターの左側に位置することがわかった。さらに、「古九谷破片」の分析結果は加賀のクラスター内部にプロットされた。したがって、これらの試料の素地は加賀産の原料を用いて作られたと推測される。「青九谷椿文皿」も同様で、加賀の領域のやや下側にシフトした位置にあった。この領域は加賀と肥前との境界領域と言える。ただし、この試料は糸切り部分も含めて全体に釉がかかっていたため、素地原料の産地に関してこれ以上議論することは難しい。

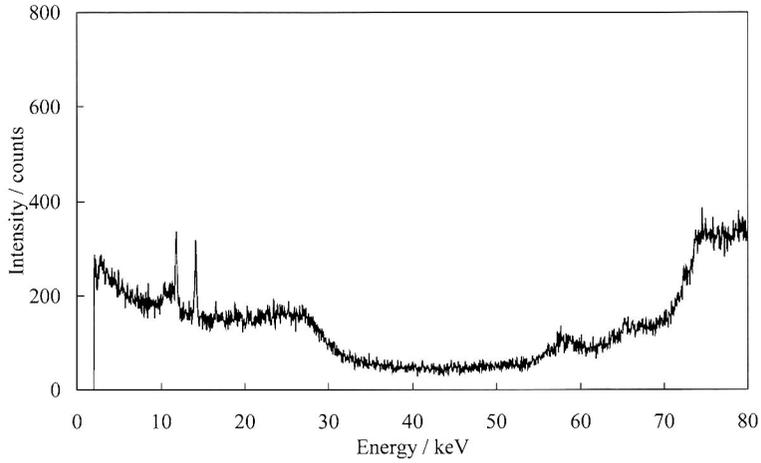


図 13 透明釉の蛍光X線スペクトル（九谷一号窯表面採取）

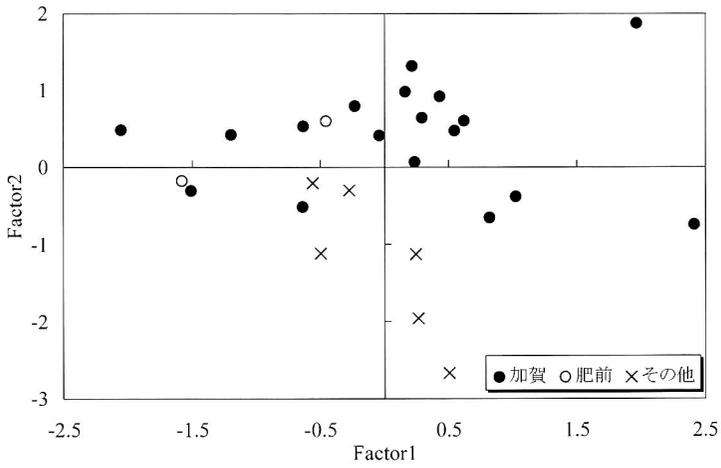


図 14 陶石試料の主成分得点プロット

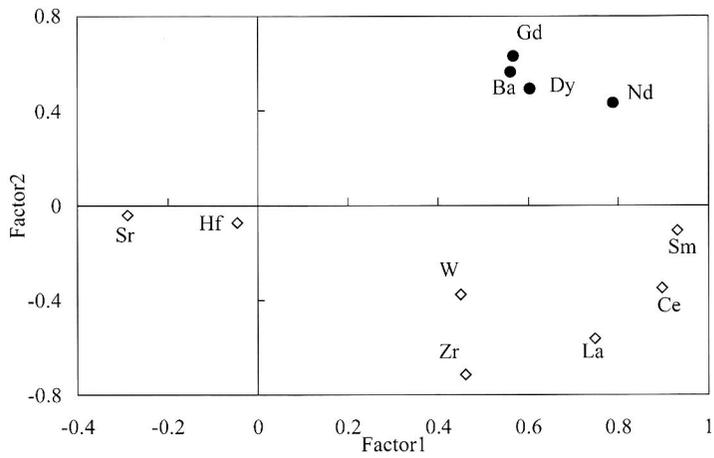


図 15 陶石試料の因子負荷量プロット

### 3. 2. 陶石について

#### a. 陶石（磁器原料）の重元素組成

陶石試料の分析結果についても磁器片試料と同様に主成分分析を行った。主成分得点プロットと因子付加量プロットの結果をそれぞれ図 14, 図 15 に示す。加賀（●）と加賀、肥前以外の地域（×）は Factor 1, 2 により、ほぼクラスタリングが可能であった。また、これらの Factor では Ba, Nd, Gd, Dy のピーク積分強度が強く産地を反映する事がわかった。そこで、これらを変数としてクラスター分析を行った結果を図 16 に示した。図 16 から加賀とそれ以外の地域を比較的良く分離することができることがわかった。それぞれのクラスターについて詳細に見てみると、杉の水や河合の様に採掘地が同じ試料同士は同一のクラスターにまとまる傾向が見られた。図 1 を見ても判るように、陶石はある複数の陶石の産地を一口に加賀と総称しているが、その採掘地は多少距離をおいて点在している。そのため、それら全てが同様の母岩からなっているとは考えられず、母岩の違いによってそれらのもつ成分が変化するのは自然である。したがって、陶石試料の微量重元素組成は、試料のもつ局所的な地域特性を示しやすいものと考えられる。

#### b. 磁器片試料との比較

以上の結果から得られた知見を基に、磁器片試料と陶石試料の関係を検討した。既に述べたように、磁器片試料と陶石試料では特性化に適した指標元素が異なっている事がわかった。上述のように、考古学的知見によるクラスタリングと微量重元素によるクラスタリングが一致したことから、主原料と製品のもつ性質の違いから指標元素が異なるとは考えづらい。したがって他の因子によりこのような結果になったものと考えられる。指標元素は多変量解析により求められるが、その結果はパラメータである元素の設定と、母集団である試料群の選択に反映されるものである。本研究においてパラメータの設定は同じものであったため、指標元素の違いはパラメータによる要因でなく、試料の母集団の性格の違いによるものであると考えられる。実際、磁器片試料は加賀と肥前のものが大半であり、陶石試料は加賀のものとはそれ以外というように、母集団の性格は異なる。したがって指標元素が異なった理由は、磁器片と陶石という試料の性質の違いよりも、試料群全体のもつ性質の違いによるものであると考えられる。

次に、磁器片と陶石の相関を Ba/Ce-Nd/Ce プロットを用いて検討した。図 17 の陶石のプロットが磁器片のプロットとほぼ重なることは、磁器片を作成する原料として陶石が用いられており、かつ、本研究により見出された Ba/Ce-Nd/Ce プロットは、磁器片作成の為に用いられた陶石に依存する情報を反映していると考えられる。上述のように、多変量解析によるクラスタリングは母集団の違いにより、指標元素が異なってくる。したがって未知試料の特性をある産地の特性と比較する際には、多変量解析によるクラスタリングよりも、本法のように既に作成された元素比によるプロットを用いることが有効であると考えられる。図 16 より「杉の水」の陶石が九谷古窯からの出土した陶片の分布とよく一致していることがわかる。反面、従来から原料産地の可能性が指摘されてきた真砂陶

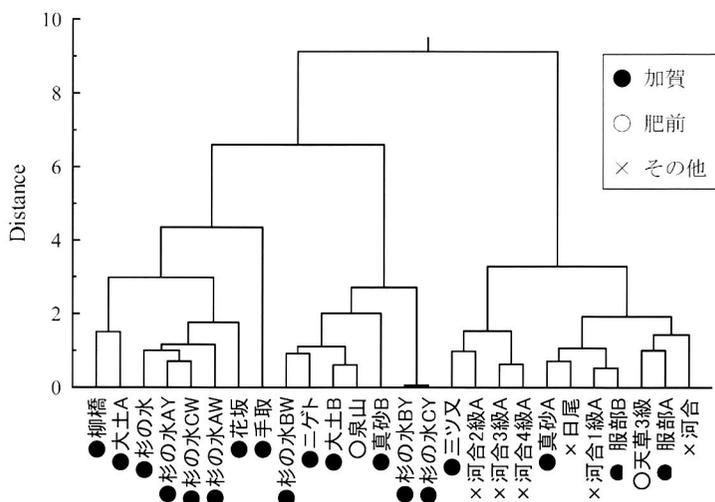


図 16 陶石試料のクラスター分析

石の分布とはかけ離れている。「杉の水」は品質の優れた陶石の埋蔵量が少ないことから、古九谷の廃窯の原因と考えることもできるが、陶石の比較資料が少ないため憶測の域をでない。本結果より、陶石は九州、石川というような大枠では分類できず、石川県の原料はかなり複雑な様相を呈していることがわかった。地質学的には古九谷周辺の岩石は古く、河合、服部、手取、花坂などの母岩は比較的新しい。陶石は限られた資源であり、採取されることにより失われてしまい現存するものは採取されたものとは異なるという本質的問題を内在している。ただ、本研究より、陶石が局所的な地域特性を持つという性質を利用して、試料を使用された可能性の高い幾つかの産地のものに限定し、多数の陶石試料についてのデータをもとに原料に関する特性化を行い、そこで作成されたクラスターに磁器片の分析結果を当てはめることで、どの陶石との類似性が高いかをある程度議論すること可能であるといえる。今回のデータ数はその点では不十分であるが、今後の研究の方向性を示すことができた。

### 3. 3. 測定条件について

最後に測定条件について議論する。本法により作成された産地を反映するクラスターは、図 11 のように一部重複する領域をもっている。これは資料そのものが類似の性質を有していたとも考えられるが、測定条件の違いによる分析結果のばらつきも原因の一つである。これまで高エネルギー SR-XRF の測定のための専用の実験施設がなく、本研究においても他の目的で建設されたビームラインで毎回図 2, 3 (b) に示す測定システムを組み立て、測定を行っていた。そのため測定時期の異なる試料において光路長などの測定条件を厳密に等しくすることは困難であった。図 18 は加賀の磁器片試料の中でも一定の測定条件で測定した試料（九谷一号窯表面採取試料）の分析結果のみを加賀についてはプロットした。それ以外のプロット（肥前、姫谷）は図 11 のものを用いている。ここまで用いていた図 11 も地域特性を良く示しているが、測定条件を正確に等しくすることが困難であったため、それぞれの地域別のプロット内でのばらつきの中心が判りづらい。一方、図 18 に見られるよう

に測定条件を統一すると、九谷一号窯表面採取の試料はより狭い領域にまとまってプロットされている。従って、他の地域の試料も同一の条件で測定したならば、さらにはっきりした地域特性を示すことが期待出来るであろう。なおここで用いた表採品については、発掘品にくらべてその素性について不確定要素が強いので、これ以上の議論は適切ではないが、これらの試料の分析結果が発掘品と同じ領域に分布したことは、加賀で作られた磁器がユニークな元素分布を持つことを支持し、本法の妥当性を確認する結果と言えるであろう。

#### 4. 結論

高エネルギー放射光蛍光 X 線分析を用いて岩石標準試料 JG-1 の分析を行ったところ、バルク試料中に ppm オーダーで含有される微量重元素を高感度で分析することが出来た。これにより、本法を用いることで文化財中に含有される微量重元素を全くの非破壊で分析することが可能となった。

従来の考古学的知見、化学分析の結果が得られている試料に対して、高エネルギー放射光蛍光 X 線分析と多変量解析を組み合わせた本法を適用したところ、本研究の結果が従来の結果と良い一致を示した。これにより本法は古陶磁の胎土分析に対して従来法と同様の信頼性をもち、文化財に対する有効な分析法であることを実証できた。

本研究において測定を行った加賀および肥前古窯出土磁器片試料はそれぞれクラスターを形成し、両者の識別が可能であることがわかった。分析した伝世品試料の一部は明らかに肥前産の原料を使っていると推定されたが、加賀の原料を使っていると考えると矛盾しないものも認められたことは、今後の陶磁史研究に一石を投ずる結果といえよう。一方これらの古陶磁の原料である陶石は、さらに局所的な地域特性をもつことがわかった。また、本研究で行ったような素地の微量重元素分析において解析を行う母集団を限定し、多数の陶石についての分析データをもちいることができれば、産出窯推定も可能となることがわかった。

#### 謝辞

貴重な発掘資料を貸与して下さった、加賀市教育委員会、佐賀県立九州陶磁文化館、有田町教育委員会の関係者の方々に厚く御礼申し上げます。さらに、試料貸与の便宜を図って下さった山崎一雄先生、愛知県陶磁資料館の田村 哲氏に深く感謝いたします。大変貴重な伝世品である梅樹七宝図皿、青九谷椿文皿、粟津温泉法師旅館所蔵磁器の破片につきましては北出不二雄氏のご厚意により貸与していただき、本研究を実現することができました。ここに深謝いたします。また、古九谷中皿・角皿をはじめとする伝世品の分析には堀江青光氏ならびに有志の方々のご理解、ご協力を頂きまして分析が実現しました。記して感謝いたします。Spring-8 における放射光実験でご協力下さった櫻井吉晴、伊藤真義両博士に深く感謝いたします。なお放射光実験は Spring-8 利用研究課題番号 1999B0222-NOS-np および 2001A0455-CM-np に対して配分されたビームタイムを利用して行いまし

たので、御礼申し上げます。

## 参考文献

- 大橋康二（1989）嬉野町吉田2号窯跡，肥前地区古窯跡調査報告書 第6集 佐賀県立九州陶磁文化館。
- 大橋康二（1991）肥前の色絵，平成3年度特別企画展，肥前の絶絵「その始まりと変遷」展，佐賀県立九州陶磁文化館，p.168.
- 河島達郎・水木一良（1991）古九谷の実証的見方，創樹社美術出版。
- 北出不二雄（1986）日本のやきもの10“九谷”，淡交社，京都。
- 中井 泉・望月明彦・飯田厚夫・田口 勇・山崎一雄（1992）シンクロトロン放射光蛍光 X 線分析法による歴史資料の分析，国立歴史民俗博物館研究報告，38，p.145.
- 中井 泉（2001）大型加速器利用法，季刊「考古学」，77，p.83.
- 村上 隆・伊藤真義・櫻井吉晴（2001）SPring-8を用いた高エネルギーコンプトン散乱 X 線分光法による金・銀製耳環の非破壊分析，日本文化財科学会第18回大会研究発表要旨集，p.124.
- 山花京子・佐藤 泰（2001）SR 分光分析による古代ガラス・ファイアンス研究，平成12年度応用加速器及び関連技術定例研究会資料集，Vol.2，p.45.
- 山崎一雄・成瀬晃司・堀内秀樹・大橋康二・望月明彦・杉崎隆一・内田哲男・小山睦夫・高田實弥・藁科哲男・東村武信（1994）東京大学医学部付属病院地点出土の江戸時代の陶磁器片の材質および産地，考古学雑誌，79-4，p.469.
- A. Aerts, K. Janssens, F. Adams and H. Wouters (1999) Trace-Level Microanalysis of Roman Glass from Khirbet Qumran, Israel, *J. Arch. Sci.*, 26 ( 8 ), p.883.
- A. V. Daryin and V. A. Bobrov (1987) Measurement of rare-earth element content in rock standards by XFA method with use of synchrotron radiation from the storage ring VEPP-4, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, A261, p.292.
- E. Pantos (2003), URL : <http://srs.dl.ac.uk/arch/index.htm>
- E. Pantos, C. C. Tang, E. J. MacLean, M. A. Roberts, B. M. Murphy, S. P. Collins, K. C. Cheung, R. W. Strange, L. M. Murphy, M. Z. Papiz, S. E. Girdwood, P. J. Rizkallah, D. T. Clarke, G. F. Clarke, M. J. Tobin, S. L. Colstron, A. C. jupe, M. G. Zhilin, K. Prag and A. J. N. W. Prag (2002) Application of Synchrotron Radiation to Archaeological Ceramics, *BAR International Series*, 1011, p.377.
- G. Harbottle, B. M. Gordon and K. W. Jones (1986) Use of Synchrotron Radiation in Archaeometry, *Nucl. Instr. and Meth.*, B14, p.116.
- I. Nakai, A. Mochizuki, T. Kawashima, S. Hayakawa, Y. Goshi, and A. Iida (1987) Application of

- synchrotron radiation to archaeological objects ( I ) Nondestructive X-ray fluorescence imaging of artistic patterns. Photon Factory Activity Report, 5, p.135.
- I. Nakai, I. Taguchi and K. Yamasaki (1991) Chemical speciation of archaeological objects by XRF/XANES analysis using synchrotron radiation, *Anal. Sci.*, 7 Suppl., p.365.
- I. Nakai and A. Iida (1992) Application of SR-XRF imaging and micro-XANES to meteorites, archaeological objects and animal tissues, *Advances in X-ray Analysis*, Plenum Press, 35, p.1307.
- I. Nakai (1996) Synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis of cultural properties, *Proceedings of International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Properties*, Tokyo National Institute of Cultural Properties, p.125.
- I. Nakai, C. Numako, H. Hosono, K. Yamasaki (1999) Origin of the red color of satsuma copper-ruby glass as determined by EXAFS and optical absorption spectroscopy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 82 ( 3 ), p.689.
- I. Nakai, Y. Terada, M. Itou and Y. Sakurai (2001) Use of highly-energetic (116keV) synchrotron radiation for X-ray fluorescence analysis of trace rare-earth and heavy elements, *J. Synchrotron Rad.*, 8, p.1078.
- J. R. Chen, E. C. T. Chao, J. M. Back, J. A. Minkin, M. L. Rivers, S. R. Sutton, G. L. Cygan, J. N. Grossman and M. J. Reed (1993) Rare earth element concentration in geological and synthetic samples using synchrotron X-ray fluorescence analysis, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B75, p.576.
- K. N. Yu and J. M. Miao (1997) Locating the Origins of Blue and White Porcelains using EDXRF, *Appl. Radiat. Isot.*, 48 ( 7 ), p.959.
- L. Muia and R. Van Grieken (1991) Determination of rare earth elements in geological materials by total reflecton X-ray fluorescence, *Analytical Chimica Acta*, 251, p.177.
- M. Harada, K. Sakurai (1991) K-line X-ray fluorescence analysis of high-Z elements, *Spectrochimica Acta*, B54, p.29.
- M. Mosbah, J. P. Duraud, N. Metrich, Z. Wu, J. S. Delaney and A. San Miguel (1999) Micro-XANES with synchrotron radiation : a complementary tool of micro-PIXE and micro-SXRF for the determination of oxidation state of elements. Application to geological materials, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B158, p.214.
- P. Kregsamer and P. Wobrauschek (1991) Total reflection X-ray fluorescence analysis of the rare earth elements by K-shell excitation, *Spectrochimica Acta*, B46, p.1361.
- R. A. Barrea, E. V. Bonzi (2001) L X-ray fluorescence cross-sections for rare earths at 10 and 11

keV with synchrotron radiation, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B179, p.1.

V. P. Khvostova, V. A. Trunova (1987) Samples for X-ray fluorescence analysis using synchrotron radiation, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., A261, p.295.

V. B. Baryshev, A. E. Gilbert, O. A. Kozmenko, G. N. Kulipanov, K. V. Zolotarev (1987) Determination of the concentrations and distributions of rare-earth elements in mineral and rock specimens using the VEPP-4 synchrotron radiation, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B261, p.272.

(2003年3月31日受付, 2003年11月6日受理)

## **Provenance analysis of Old china wares using high-energy synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis**

Yutaka MIURA<sup>1)</sup>, Seiko YAMATO<sup>1)</sup>, Izumi NAKAI<sup>1)</sup>, Yasuko TERADA<sup>2)</sup>,  
Kazuo YAMANA<sup>3)</sup> and Naonori TERAI<sup>4)</sup>

1) Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science,  
1 - 3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601 Japan

2) SPring-8, JASRI, 1 - 1 - 1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198 Japan

3) Industrial Research Institute of Ishikawa,  
2 - 1 Kuratsuki, Kanazawa, Ishikawa 920-8203 Japan

4) Japan Science and Technology Agency,  
2-13 Asahidai, Tatsunokuchi-cho, Nomi-gun, Ishikawa 923-1211 Japan

High-energy synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis of porcelain clay bodies of china wares has been done to reveal the origin of the source materials. The reference samples are porcelain fragments excavated from old kilns dated 17 to 19C in Kutani, Arita, and Himetani districts in Japan. Several original dish samples of museum grade were also nondestructively analyzed. They were very precious so-called Old-Kutani and Arita wares, which were borrowed from several collectors and artists. This was the first nondestructive analysis of museum grade samples of Old Kutani. As a result of the XRF analysis, it is found that the Ba/Ce-Nd/Ce plot is the most useful to estimate the origin of the wares. The result shows that Kutani and Arita wares can be clearly distinguished using this plot. It was found that analytical data of some museum grade samples were located on the region of the Kutani wares and some were on that of the Arita wares. The data suggest that the former samples were produced using the porcelain stones of Kutani area and the latter were those of Arita areas. It is found that high-energy SR-XRF will open new application fields for analyses of historical samples because this technique is nondestructive and has high sensitivity similar to the neutron activation analysis for the analysis of trace heavy elements.