

光・量子ビームによる陶磁器の釉薬・多層構造分析

研究代表者：大阪大学 清水 俊彦

研究分担者：阪大 宮原 暁 猿倉 信彦 筑本 知子 渡部 充彦 東北大金研 藤田 全基

Glaze and structure analysis of ceramics using light and quantum beams

Toshihiko Shimizu, Gyo Miyahara, Nobuhiko Sarukura, Noriko Chikumoto, Michihiko Watanabe, Masaki Fujita¹,
Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Prompt Gamma Activation Analysis, Non-destructive analysis, Ceramics, Provenance analysis, Elemental composition

In this study, non-destructive elemental analysis of historical ceramics was conducted using Prompt Gamma Activation Analysis (PGA) to investigate compositional characteristics related to production origin. Ceramic fragments excavated from the Jesuit 1730 house in Cebu, Philippines, including those believed to be imports from Arita (Japan) and Jingdezhen (China), were analyzed. PGA enables bulk elemental analysis, including light elements, due to the high penetration capability of neutrons. To compare samples with different shapes and measurement conditions, a two-step normalization procedure was applied. First, elemental intensities were normalized by Si-28 as an internal standard. Second, each element was scaled relative to its maximum value across samples. This approach allowed extraction of relative elemental patterns independent of measurement conditions. The results revealed clear differences in elemental profiles between Arita and Jingdezhen samples, particularly in Fe, Mn, Ca, and trace elements such as B and rare earth elements (Sm, Gd). Meanwhile, Jingdezhen samples showed similar patterns, suggesting shared compositional characteristics. These findings demonstrate that normalized PGA data can serve as an effective indicator for provenance analysis of ceramics. Future work will focus on integrating PGA with optical spectroscopy and X-ray analysis, as well as expanding the sample set to improve statistical reliability and classification accuracy.

1. 緒言 (Introduction,)

近年、文化財の分析に分光技術が導入されている。文化財の非破壊的な分析手法として分光技術に注目が集まっている。光をプローブとする計測は対象への物理的なダメージが極めて小さく、また立体物など不定形の対象物への対応も比較的容易である。肉眼では観測できない情報を取得するために、可視光以外の分析手法も年々向上が進んでいる。

現在、申請者グループでは光学分析技術を利用した陶磁器の分析を進めている。紫外-可視-赤外の反射・吸収分光イメージングによる産地や時代の違いの検定可能性や、OCT（光干渉断層撮影）による釉薬と下地の焼成状態の可視化等を陶磁器や文化財の研究者と進めつつある。

陶磁器の色合いの根源は金属イオンである。赤や緑や青などは鉄やコバルト等による発色である。また、透明・白釉薬も天然のものには不純物として金属が含まれており、紫外光で観測することにより天然・合成の違いが確認できる。陶磁器の分析にあたり、光による情報に加え、金属イオン対象の分析も並行して進める必要がある。

金属イオン分析という観点では、申請者グループでもこれまで放射光利用により、青磁釉薬内の鉄イオンの価数と内部分布について調査を行い、焼成における表面と内部の酸化状態の違いを見出している。

さらに、産地・時代の議論にあたり釉薬のみならず陶土の分析も重要となる。陶土については不透明であり光のみならずX線でも内部まで観測するのは難しい。

そこで、金属イオンや土の分析においてX線・中性子線などの量子ビーム利用により、分析を進めることが期待される。東北大学金属材料科学研究所では金属に対する深い知見を持つとともに、X線分析装置などの材料分析システムがあることから、共同研究によりこのテーマの実現可能性を探る。

2. 研究方法 (Research procedure)

陶磁器の分析にあたり、光による情報に加え、金属イオンおよび元素組成に関する定量的な情報を取得することが重要であった。特に陶土は不透明であり、光学的手法やX線による観測では内部情報の取得に限界があった。そこで今年度の研究では、中性子を用いた即発ガンマ線分析 (PGA) を導入し、陶磁器の釉薬および素地を含めたバルク元素組成の非破壊分析を行った。PGAは中性子の高い透過力により試料内部まで分析可能であり、さらに軽元素を含む広範な元素の定量が可能である。このため、光学分光や放射光分析では得られない組成情報を補完する手法として有効である。

本研究では、日本原子力研究開発機構 JRR-3 で計測されたデータを用いて解析を行った。試料ごとおよび元素ごとの信号強度の違いを補正するため、段階的な正規化処理を行った。まず、PGA測定により得られた各元素の最大ピークにおける単位時間あたりのカウント数 (cps) は、試料の形状や大きさ、測定条件に依存して変動するため、そのままでは試料間の比較が困難である。

そこで第1段階として、各試料においてSi (Si-28) のcps値を基準とし、他の元素のcps値をSiで除することで正規化を行った。これにより、試料ごとの測定条件や形状の違いによる影響を低減した。Siは陶磁器の主成分であり、全試料において安定かつ高強度で検出されるため、統計的ばらつきが小さい。また、着色元素に比べて組成変動が小さいことから、内部基準として適している。このため、本研究ではSiを基準

として正規化を行った。

次に第2段階として、元素ごとに正規化後の値を比較し、各元素について最大値を1とする再正規化を行った。この処理により、元素ごとの信号強度の差を補正し、試料間での相対的な元素量の比較を容易にした。

以上の処理により、各試料における元素組成の相対的な特徴を明確化し、試料間の比較および議論を行いやすい形にデータを整理した。なお、本手法は相対比較を目的としたものであり、実際の元素濃度の絶対値を直接示すものではない。

図1は実験に使用された試料である。大阪大学の研究グループで調査を進めている、フィリピンセブ島の Jesuit 1730 house より発掘された磁器試料であり、景德鎮(中国)や有田などから輸入されたと考えられる陶磁片が混在した状態で発見されたものである。これらは当時の交易・文化の流通経路の議論に重要な位置づけとなっている。このような歴史的遺物を対象とするのは、当時の製作技術や原料の特徴を非破壊的に明らかにすることを目的としているためである。歴史的な陶磁器は、現代の工業製品とは異なり、原料の精製度や配合、焼成条件が地域や時代ごとに大きく異なる。そのため、元素組成や微細構造には製作技術や原料産地に由来する特徴が反映されている。特に、鉄やコバルトなどの発色元素だけでなく、微量元素や軽元素の含有量は、原料の違いや製造工程を反映する重要な指標となる。また、過去の陶磁器は現存する資料が限られており、破壊分析が困難であることから、PGA や分光分析などの非破壊手法による評価が極めて重要である。本研究により、歴史資料を損なうことなく内部組成情報を取得し、産地や製作技術の推定に資するデータを得ることが可能となった。さらに、現代試料との比較を通じて、材料や製造技術の変遷を明らかにする基盤データとしての意義も有する。



図1 実験試料 (1:有田産 2, 3:景德鎮産)

3. 結果および考察 (Results and discussion)

図2は先述の正規化処理を行った後の元素パターンデータである。図に示した正規化元素パターンより、有田産試料(赤)と景德鎮産試料(青・緑)との間で、元素組成の傾向に明確な差異が認められた。特に、Fe、Mn、Caなどの元素においては、有田試料と景德鎮試料の間で相対強度の違いが見られ、これらは原料となる陶土や釉薬成分の違いを反映している可能性がある。また、Bや希土類元素(Sm、Gd)についても試料間で顕著な差が確認され、微量元素レベルでの組成の違いが産地識別に有効であることが示唆された。

一方、景德鎮試料(青・緑)同士は、細部の変動はあるものの全体として類似したパターンを示しており、同一産地に由来する組成的特徴を共有している可能性が高い。以上より、PGAによって得られた元素組成データを正規化処理することで、陶磁器の産地に依存した特徴的な元素パターンを抽出できることが確認された。

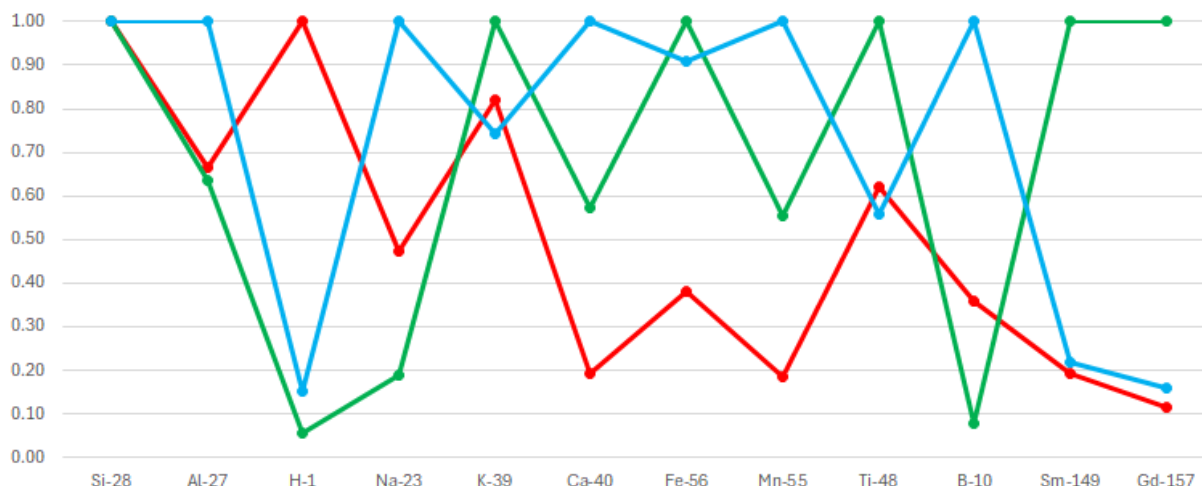


図2 正規化元素パターンデータ (赤: 1 (有田産) 緑: 2 (景德鎮産), 青: 3 (景德鎮産))

4. まとめ (Conclusion)

本研究では、文化財としての陶磁器に対し、非破壊的手法による元素組成分析の有効性を検討することを目的として、PGA を適用した。PGA により、釉薬および素地を含むバルクの元素組成情報を取得し、段階的な正規化処理を行うことで、試料間の比較が可能な元素パターンを抽出した。その結果、有田産試料と景德鎮産試料の間で元素組成の傾向に明確な差異が認められ、特に Fe、Mn、Ca および微量元素において産地に依存した特徴が示唆された。また、景德鎮試料同士は類似したパターンを示し、同一産地に由来する組成的特徴を共有している可能性が確認された。

以上より、PGAA による非破壊元素分析と正規化処理を組み合わせることで、陶磁器の産地識別に資する有効な指標を抽出できることが示された。本手法は、文化財を損なうことなく内部組成情報を取得できる点で、文化財科学において有用な分析手法であるといえる。

本研究により、PGAA を用いた陶磁器の非破壊元素分析の有効性が示されたが、さらなる精度向上および解釈の高度化のためには、以下の課題に取り組む必要がある。

まず、光学分光 (UV-Vis-IR) や OCT による構造情報、さらに放射光 X 線分析による価数・局所状態の情報と、本研究で得られた元素組成データを統合的に解析することが重要である。これにより、発色機構、焼成状態、元素組成の関係を多角的に評価し、陶磁器の製作技術や産地の違いをより精緻に解釈することが可能になると期待される。

次に、統計的な信頼性を向上させるため、測定対象とする試料数を拡充する必要がある。特に、産地や時代が明確に特定された標準的な試料群を含めた体系的なデータベースを構築することで、得られた元素パターンの再現性および識別能力の検証を進めることが求められる。

今後は、これらの課題に取り組むことで、非破壊分析に基づく陶磁器の産地識別および製作技術の解明に向けた研究の深化を図る。

謝辞 (Acknowledgement)

本研究は受入担当教員の藤田先生および学際ハブプロジェクトの支援により行われました。即発ガンマ線分析においては、日本原子力研究開発機構大澤先生、東北大高橋先生にお世話になりました。お礼申し上げます。