

第5章 明代青磁・白磁の胎土と釉薬分析報告

パリノ・サーヴェイ株式会社

管理者	植木	真吾
担当者	矢作	健二
分析者	斎藤	紀行

案件番号 10099

名蔵シタダル海底遺跡出土磁器の胎土分析

〈目次〉

はじめに	p. 117
1. 試料	p. 117
2. 分析方法	p. 117
(1)胎土の蛍光X線分析	p. 117
(2)釉薬の蛍光X線分析	p. 118
3. 結果	p. 118
(1)胎土の蛍光X線分析	p. 118
(2)釉薬の蛍光X線分析	p. 120
4. 考察	p. 120

〈図表一覧〉

- 表 1. 試料一覧
表 2. エネルギー分散型蛍光X線分析測定条件
表 3. 胎土蛍光X線分析結果
表 4. 釉薬の蛍光X線分析結果
- 図 1. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 散布図
図 2. 長石類主要元素の散布図
図 3. 有色鉱物主要元素の散布図
図 4. Rb-Sr散布図
図 5. Zr-Ba散布図

名蔵シタダル海底遺跡出土磁器の胎土分析

パリノ・サーヴェイ株式会社

はじめに

石垣市に所在する名蔵シタダル海底遺跡は、石垣市名蔵海岸のシタダル付近500mほどの範囲内に大量の中国明代陶磁器が打ち上げられてくることで知られており、今から半世紀ほど前に地元研究者の大濱永亘氏により発見された。採集された大量の青磁・白磁および少量の青花・鉄釉製品などは、その年代研究から、15世紀後半の沈没船からの一括遺物であると考えられている。その中で、青磁では「顧氏」銘青磁碗・鉢が、白磁では割高台白磁小皿がそれぞれ注目されている。前者は産地が中国浙江省龍泉窯と考えられ、15世紀中頃から15世紀末の製品であるとされ、後者は福建省邵武市四都村窯址のものと考えられている。なお、これらは日本全国の中世遺跡で出土している。

本報告では、名蔵シタダル海底遺跡より出土した「顧氏」銘青磁碗・鉢および割高台白磁小皿の材質（すなわち胎土）の特性を化学的手法（蛍光X線分析）を用いることにより明らかにし、これら磁器に関する基礎資料を作成する。また、同時に釉薬の材質についても蛍光X線分析による化学組成を求め、その関連資料とする。

1. 試料

試料は、名蔵シタダル海底遺跡より採集された「顧氏」銘青磁鉢、同碗各1点、同じく名蔵シタダル海底遺跡より採集された割高台白磁小皿2点と、比較対照試料として中国福建省邵武市四都村窯址より採集された割高台白磁小皿2点の合計6点の磁器破片である。試料には順にサンプル1～サンプル6までの試料名が付けられている。分析試料の一覧を表1に示す。

表1. 試料一覧

試料名	種類	採取地	年代	備考
サンプル1	「顧氏」銘青磁鉢	名蔵シタダル海底遺跡	中国明代 (15世紀後半)	浙江省龍泉窯製品か
サンプル2	「顧氏」銘青磁碗	名蔵シタダル海底遺跡	中国明代 (15世紀後半)	浙江省龍泉窯製品か
サンプル3	割高台白磁小皿	名蔵シタダル海底遺跡	中国明代 (15世紀後半～末)	福建省邵武市四都村窯産
サンプル4	割高台白磁小皿	名蔵シタダル海底遺跡	中国明代 (15世紀後半～末)	福建省邵武市四都村窯産
サンプル5	割高台白磁小皿	福建省邵武市四都村窯址	中国明代 (15世紀)	
サンプル6	割高台白磁小皿	福建省邵武市四都村窯址	中国明代 (15世紀)	

2. 分析方法

(1)胎土の蛍光X線分析

波長分散型蛍光X線装置を用いたガラスビード法による定量分析を行う。

a) 測定元素

測定元素はSiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MnO、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、P₂O₅の10元素およびLOIとRb、Sr、Zr、Baの微量4元素である。

b) 装置

理学電機工業社製RIX1000 (FP法のグループ定量プログラム)

c) 試料調製

試料を振動ミル (平工製作所製TII100; 10ml容タングステンカーバイト容器) で微粉碎し、105℃で4時間乾燥する。この微粉碎試料についてガラスビートを以下の条件で作成する。なお、胎土表面に塗彩または釉薬が確認される試料については、これらを除去し、試料として供する。

溶融装置; 自動剥離機構付理学電機工業社製高周波ビートサンプラー (3491A1)

溶剤及び希釈率; 融剤 (ホウ酸リチウム) 5.000g : 試料0.500g

剥離剤; LiI (溶融中1回投入)

溶融温度; 1,200℃ 約7分

d) 測定条件

X線管; Cr (50Kv-50mA)

スペクトル; 全元素K_a

分光結晶; LiF、PET、TAP、Ge

検出器; F-PC、SC

計数時間; PeaK40sec、Back20sec

(2) 釉薬の蛍光X線分析

釉薬の分析に用いた装置はセイコーインスツルメンツ株式会社製エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (SEA2120L) である。なお、測定は釉薬部分のほかに、比較対比として胎土部分についても行う。

得られた特性X線スペクトルは元素定性を実施した後、ノンスタンダードによるFP法 (ファンダメンタルパラメーター法) により、定量演算を行い、相対含有率 (質量%) を算出する。なお、本装置による定量可能元素は₁₁Naから₉₂Uの範囲にある元素であり、これら範囲外の元素についてはFP法による定量演算に利用することが出来ないこと、また半定量的に相対含有率を算出しているが、実際にはどの程度の深さまでX線が進入しているのか不確実な部分もあり (例えば表面の釉薬のみから発生した特性X線を検出しているのか、あるいは釉薬より下の胎土の材質も含めた特性X線を検出しているのか)、結果の評価には注意する必要がある。本分析における測定条件の詳細については、表2に示す。

表2. エネルギー分散型蛍光X線分析測定条件

測定装置	SEA2120L	
管球ターゲット元素	Rh	
コリメータ	φ10.0mm	
フィルター	なし	
マイラー	OFF	
雰囲気	真空	
励起電圧 (kV)	15	50
管電流 (μA)	自動設定	自動設定
測定時間 (秒)	300	300
定性元素	Na~Ca	Sc~U

3. 結果

(1) 胎土の蛍光X線分析

結果を表3に示す。ここでは試料間の組成を比較する方法として、以下に示す元素を選択し、それらの値を縦軸・横軸とした散布図を作成した (図1~5)。

- a) 化学組成中で最も主要な元素 (SiO₂、Al₂O₃)
- b) 粘土の母材を考える上で長石類 (主にカリ長石、斜長石) の種類構成は重要である。このことから、指標として長石類の主要元素であるCaO、Na₂O、K₂Oの3者を選択し、長石全体におけるアルカリ長石およびカリ長石の割合を定性的に見る。実際には、長石類全体におけるアルカリ長石の割合 (Na₂O+K₂O) / (CaO+Na₂O+K₂O) を横軸とし、アルカリ長石におけるカリ長石の割合 K₂O / (Na₂O+K₂O) を縦軸とする。
- c) 輝石類や黒雲母、角閃石など有色鉱物における主要な元素。この場合、指標としてこれらの有色鉱物の主要な元素のうち、TiO₂、Fe₂O₃、MgOを選択し、Fe₂O₃を分母としたTiO₂、MgOの割合を見る。

表3. 胎土蛍光X線分析結果 (化学組成)

試料名	種類	採取地	主要元素											微量元素				
			SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	Ig.loss (%)	合計 (%)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Ba (ppm)
サンプル1	「顧氏」銘青磁鉢	名蔵シタダル海底遺跡	69.74	0.09	20.42	1.76	0.10	0.18	0.08	0.58	5.61	0.01	1.43	100.00	360	19	135	172
サンプル2	「顧氏」銘青磁碗	名蔵シタダル海底遺跡	70.95	0.09	20.86	1.69	0.09	0.18	0.08	0.47	5.51	0.01	0.07	100.00	357	19	137	178
サンプル3	割高台白磁小皿	名蔵シタダル海底遺跡	76.07	0.10	18.75	0.69	0.04	0.34	0.15	0.26	3.54	0.01>	0.06	100.00	207	25	62	280
サンプル4	割高台白磁小皿	名蔵シタダル海底遺跡	74.41	0.10	18.26	0.78	0.06	0.33	0.17	0.13	3.80	0.01	1.95	100.00	212	14	59	186
サンプル5	割高台白磁小皿	福建省邵武市四都村窯址	75.53	0.10	17.53	0.69	0.06	0.25	0.10	0.23	4.06	0.01>	1.45	100.00	218	38	56	226
サンプル6	割高台白磁小皿	福建省邵武市四都村窯址	71.73	0.10	20.38	0.88	0.02	0.37	0.15	0.10	3.99	0.01	2.27	100.00	226	13	59	144

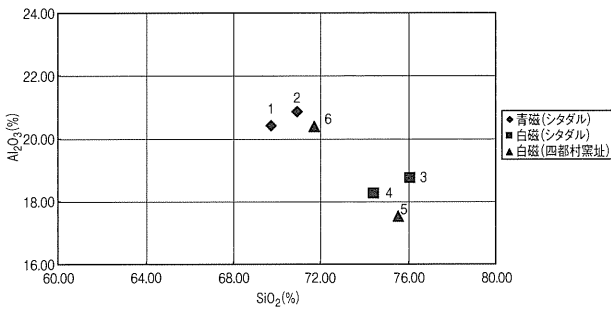


図1. SiO₂-Al₂O₃散布図

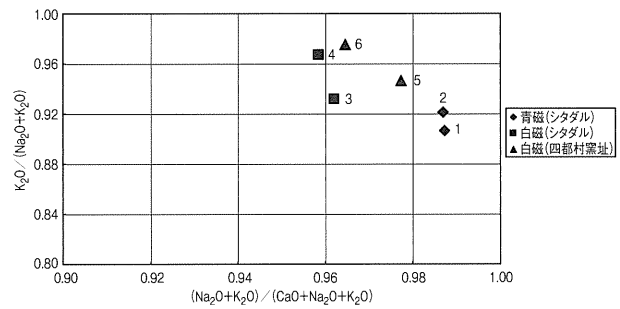


図2. 長石類主要元素の散布図

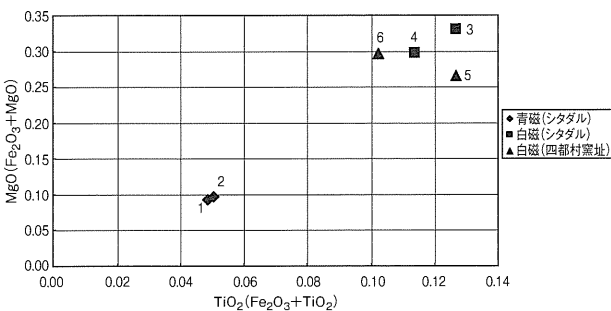


図3. 有色鉱物主要元素の散布図

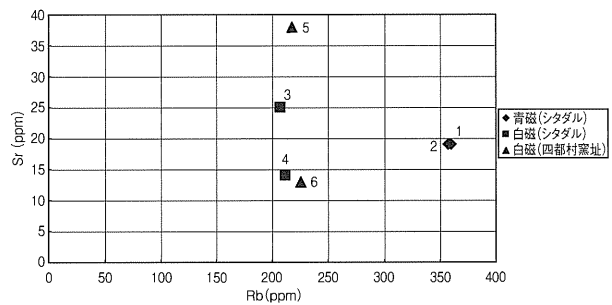


図4. Rb-Sr散布図

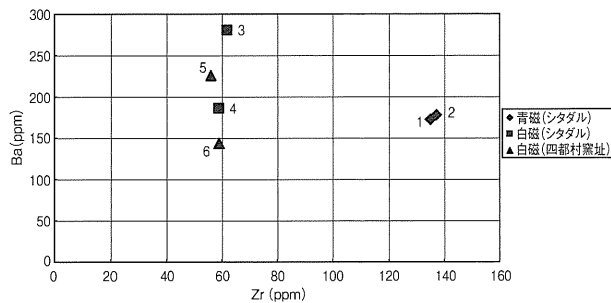


図5. Zr-Ba散布図

d) 各微量元素を選択する。組み合わせは、Rb-SrとZr-Baとする。

作成した5つの散布図を概観すると、2点の青磁の化学組成はほぼ一致し、同一の窯で焼かれたことを示唆している。また、名蔵シタダル海底遺跡出土の割高台白磁小皿2点も互いに類似した化学組成を示しているが、名蔵シタダル海底遺跡出土青磁の化学組成とは有意な差異が認められる。一方、中国四都村窯址から採集された割高台白磁小皿の化学組成では、2点間における差異は名蔵シタダル海底遺跡出土試料の2点間におけるそれよりも大きい。また、名蔵シタダル海底遺跡出土試料2点の化学組成と中国四都村窯址採取試料の2点とを比較すると、SiO₂-Al₂O₃および長石類主要元素の散布図では、中国四都村窯址採取試料2点間のばらつきが大きいために、4点の試料間における類似性は明瞭ではないが、有色鉱物主要元素、微量元素のRb-SrとZr-Baでは、4点の試料の化学組成は良く類似する。

(2)釉薬の蛍光X線分析

分析結果を表4に示す。全6点の試料において、酸化カルシウム (CaO) の割合が、胎土部分と比較して釉薬部分で明らかに多い傾向を示す。また、サンプル1とサンプル2の青磁試料および名蔵シタダル海底遺跡出土割高台白磁小皿サンプル3の3点では、酸化マンガン (MnO) の割合も釉薬部分で高い傾向が認められる。

4. 考 察

胎土の蛍光X線分析では、青磁2点の組成と割高台白磁小皿4点との組成の違いが比較的明瞭に示された。このことは、両者の生産地が異なるとしている所見を支持する結果といえる。また、2点の青磁が同一の窯址産とされている所見とも一致する結果といえる。割高台白磁小皿試料については、中国四都村窯址で採集された2点の試料間における組成のばらつきを考慮すれば、名蔵シタダル海底遺跡で採取された試料2点が中国四都村窯址産である可能性は十分にあると考えられる。

今回の分析では、各2点程度の比較であったが、それでも胎土の特性の違いおよび類似性については、比較的明瞭な結果が得られたといえる。今後、より多くの試料の分析例が得られれば、より確実性の高い評価が可能になることが期待される。

なお、釉薬については、青磁も白磁もカルシウムの多い傾向が認められたことにより、いわゆる灰釉に類する釉薬が使用されていた可能性があるが、現時点では各製品の釉薬の特徴を明瞭に捉えることはできない。今後の分析例の蓄積が望まれる。

表4. 釉薬の蛍光X線分析結果

試料名	測定部位	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CuO	ZnO	Rb ₂ O	SrO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
サンプル1	釉	65.01	0.21	15.89	1.97	0.53	1.71	7.19	0.66	5.75	0.54	0.37	0.01	0.04	0.05	0.06	0.01	0.02
	胎土	66.79	0.10	23.87	1.64	0.12	1.10	0.35	0.04	5.19	0.40	0.29	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.02
サンプル2	釉	63.00	0.21	16.39	2.73	0.67	1.70	7.96	0.06	5.96	0.41	0.71	0.02	0.01	0.06	0.07	0.01	0.02
	胎土	66.18	0.10	24.22	2.03	0.15	1.20	0.07	0.06	5.12	0.46	0.33	0.01	0.01>	0.05	0.01>	0.01	0.02
サンプル3	釉	63.30	0.14	18.14	1.09	0.32	2.23	10.63	0.03	3.55	0.19	0.30	0.01>	0.02	0.04	0.01	0.01	0.01
	胎土	71.35	0.10	21.72	0.79	0.07	1.37	0.10	0.02	3.46	0.57	0.40	0.01>	0.01	0.03	0.01>	0.01>	0.01
サンプル4	釉	68.04	0.11	18.36	1.07	0.20	1.41	6.45	0.01	3.82	0.29	0.18	0.01>	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01
	胎土	71.50	0.10	22.25	0.90	0.09	1.22	0.24	0.01>	3.47	0.17	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01>	0.01	0.01
サンプル5	釉	65.58	0.08	15.02	1.26	0.13	1.24	13.27	0.03	3.09	0.18	0.06	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01
	胎土	72.44	0.10	20.49	0.76	0.09	1.23	0.02	0.03	3.81	0.60	0.37	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01>	0.01
サンプル6	釉	64.65	0.06	14.72	1.12	0.17	1.21	14.94	0.01	2.80	0.17	0.08	0.01>	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01
	胎土	68.74	0.13	23.90	1.00	0.04	1.46	0.04	0.01	3.76	0.55	0.33	0.01>	0.01	0.03	0.01>	0.01	0.01