

(様式第5号)

肥前域における VOC (東インド会社) 古陶磁器の産地推定

Estimation of Production Place of Old-VOC Porcelains Found in Hizen Area

田端正明¹、荒木光²

Masaaki Tabata¹・Hikaru Araki²

佐賀大学理工学部¹、佐賀大学大学院理工学研究科²

¹Faculty of Science and Engineering, Saga University

²Graduate School of Science and Engineering, Saga University

1. 概要

佐賀市兵庫町の西中野遺跡と西淵遺跡からオランダ連合東インド会社 (VOC) の銘がある VOC 染付芙蓉手皿が 3 例と三重津海軍所跡で早津江の町屋で色絵素地の花盆髭皿が出土した。これらは VOC 専用磁器であり、通常は商品として流通しないものである。しかし、①これらはどこで生産されたか、②なぜこれらの地域でこれらが出土したか、は不明である。本研究では、シンクロトロン蛍光 X 線分析法により出土磁器の胎土組成分析を行い、分析結果を我々の先の産地推定法に基づいて元素分布を解析した。その結果、全て有田で生産されたことが明らかになった。佐賀藩の家臣が居住していたところで出土した VOC 磁器は、直接手に入れたものかあるいは上級武士から下賜されてものであると推定した。

(English)

Plates bearing the VOC (Dutch East India Company) seal were found at ruins in Nishinakano and Nishibuchi in Saga-city, and a Hanabon Higezara was found at a house in Hayatsue-town near the remain of the Mietsu Naval Facility Site. These plates were VOC company fixtures and not commercially available in the city. Therefore, it is still unclear where the VOC plates were made and why they were found in private houses.

Based on the method for estimating the production area of porcelain, the elemental composition of VOC plates was determined and identified their place of origin by using data obtained by synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis. The results revealed that the VOC plates were made in Arita. It is conceivable that the VOC plates found in the private residence of a Saga domain retainer may have been obtained directly by him or donated as a reward from a senior samurai.

2. 背景と目的

佐賀地域で出土した VOC 磁器の例を図 1 に示す。これらは VOC 専用磁器であり、通常は商品として流通しないものである。しかし、①なぜ、生産地以外の藩士の屋敷で出土したかは不明である。更に、②これらがどこで生産されたかも不明である。本研究では、出土磁器の胎土組成分析を行い、分析結果を我々の先の産地推定法に基づいて解析し、肥前域におけるこれらの磁器の生産地推定を目的とした。さらに、これらの磁器の流通過程について考察した。

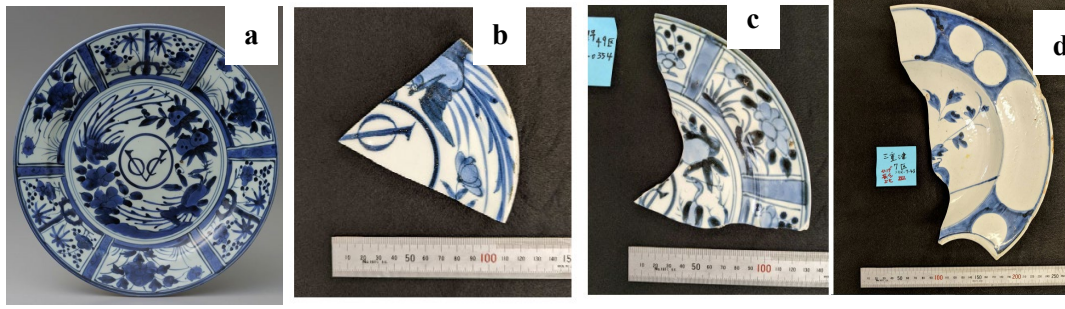


図1. VOC 伝世品 (a)と佐賀市内で出土した VOC 磁器 (b, c)と髭皿 (d)

我々は、九州シンクロトン光研究センターのBL07で蛍光X線分析法により三重津海軍所跡（佐賀市、世界遺産、2015年）から出土した磁器100点以上の胎土組成を分析してきた[1-4]。磁器の胎土組成は原料の陶石よりむしろ陶土製造における水籤工程に依存することを明らかにした。水籤工程では、不溶性硅砂の除去だけでなく、水に溶けやすい元素と溶けにくい元素の分離が泥漿の流れとともに自ずと進行していることを明らかにした。従って、磁器中の難溶性元素と可溶性元素の比は、各磁器製造窯元独自の水籤工程を示していることを明らかにした。その結果、難溶性元素と可溶性元素の比から、三重津海軍所跡からの出土磁器の産地を肥前域において有田、志田、波佐見の3地域に区別することができた（図2）。従って、同様な解析法を出土したVOC磁器の胎土組成分析結果に適用し、VOC磁器が図2に示す生産地のどの地域に相当するかを明らかにした。

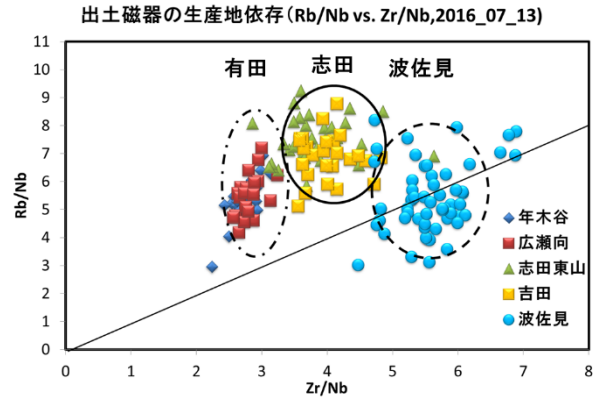


図2. 出土磁器の胎土組成と生産地

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

磁器が欠けたところに30 keVでX線を照射し、磁器の胎土組成をK~Snの元素について含有量を決定した（図3）。測定箇所にはX線が正確に当たるように、照射されるX線と同じ方向から来るレーザーが当たる試料面でのスポットが検出器位置から見て45°になるように試料位置を調整した。欠けた磁器片の局所部分を測定するために、測定X線の大きさを1mm (H) x 1mm (W)に絞った。また、測定試料は大きいので、現在の試料台の上に更に透明なアクリル板を固定した。測定の様子を図3に示す。蛍光X線スペクトルをOriginPro 2021ソフトを用いて解析し、Gaussian関数で個々の元素のスペクトル面積を求めた。また、RbKβとYKα、およびSrKβとZrKαのスペクトルの重なり割合は複数の標準鉱物資料[5]を用いて求め、試料中のYKαとZrKαの値を求めた。

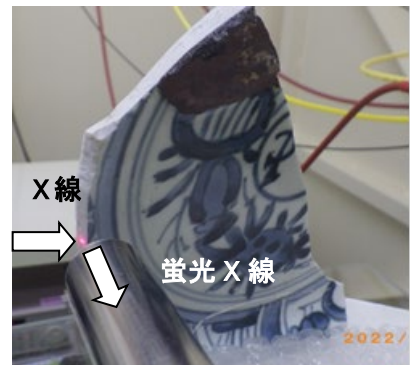


図3. 測定図
左側からX線が照射され、蛍光X線が検出器でスペクトルに変換される。

4. 実験結果と考察

測定したの蛍光 X 線スペクトルと 10~20keV での拡大スペクトルを図 4 に示す。

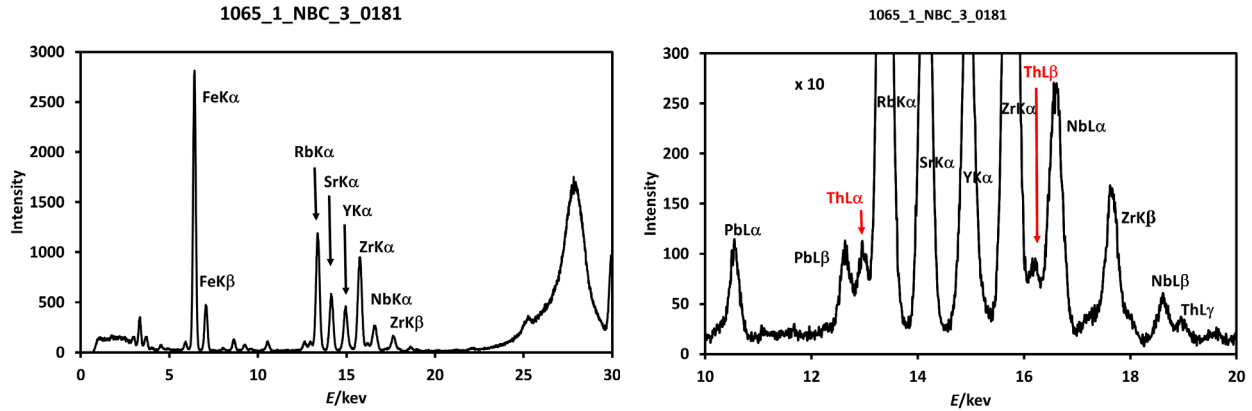


図 4. 磁器の蛍光 X 線スペクトル
B は 10~20 keV での 10 倍拡大スペクトル。

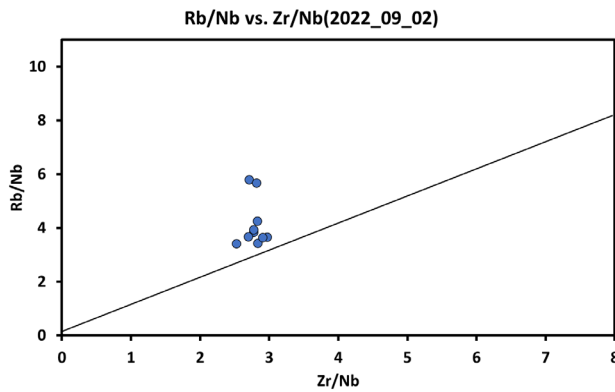


図 5. Rb/Nb vs. Zr/Nb のプロット

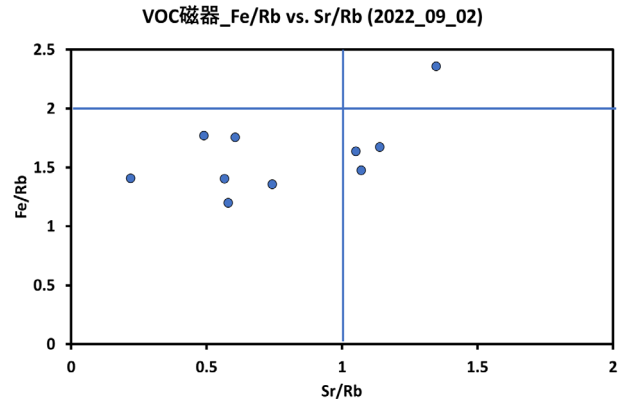


図 6. Fe/Rb vs. Sr/Rb のプロット

図 6 は左下の枠内にデータがあるほど鉄 (Fe) アルカリ土類元素 (Sr) の含有率が低いことを示している。例えば、佐賀城跡からの出土した良質の磁器は全て左下枠の中に入った。また、図 7 のプロットでは、佐賀城出土磁器は全て第 1 象限に集まった。したがって、図 5~7 を一緒に見ると、VOC 磁器は有田で生産され (図 5)、鉄の含有量も少なく (図 6)、水簸で他の物質の添加もなく選別された岩石を使った (図 7) 磁器であると言える。興味あることに、スペクトル拡大図 (図 4 B) に示されるように、微量の鉛 (Pb) とトリウム (Th) が検出された。

Goldschmidt (1920 年) [6] は地球上の鉱物・岩石および隕石類における元素の分布状態に基づいて、親石元素 (Rb, Sr, Th, Zr, Y, Nb などの珪酸塩、酸化物) が主である岩石と、硫化物を形成しやすい親銅元素 (Cu, Ag, Zn, Hg, Pb, Tl, As など) を多く含む岩石に分類した。Pearson[7] は金属元素の化学的性質を金属イオンとその結合する陰イオンの性質に基づいて、金属イオンと陰イオンの酸・塩基のかたさとやわらかさ、Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) [7] の概念を発表した。かたい酸はかたい塩基とやわらかい酸はやわらかい塩基と安定な化合物を形成すると発表した。親石元素はかたい酸・塩基に、親銅元素はやわらかい酸・塩基に

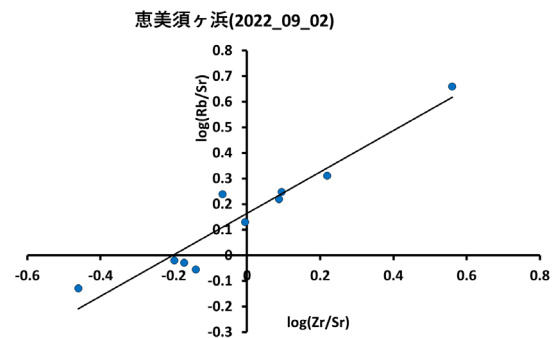


図 7. $\log(\text{Rb}/\text{Sr})$ vs. $\log(\text{Zr}/\text{Sr})$ プロット

分類される。田中はこの概念を更に発展させて、金属錯体の安定度定数を HSAB 側に基づいて分類した[8]。

測定した蛍光 X 線スペクトル (図 4. B) を見ると Pb (親銅元素、やわらかい酸) と Th (親石元素、かたい酸) が同じ位含まれていることが分かる。図 7 に Th/Nb と Pb/Nb の強度比の関係を示す。試料 (1068_1_SHK_7_004_髭皿) は多くの鉛を含んで離れたデータであるが他は Th/Nb と Pb/Nb が類似の値を示した。図中の斜線は $Th = Pb$ を示す。上記の元素分布則によると Pb と Th の地球上の分布は違わずである。Pb と Th が同時に検出されるのは珍しい。磁器の原料である流紋岩は火山噴火物が地表に堆積し、地下からの熱水によりゆっくりと変性した岩石である。従って、珪酸塩を主成分とした岩石であるので、安山岩や玄武岩の

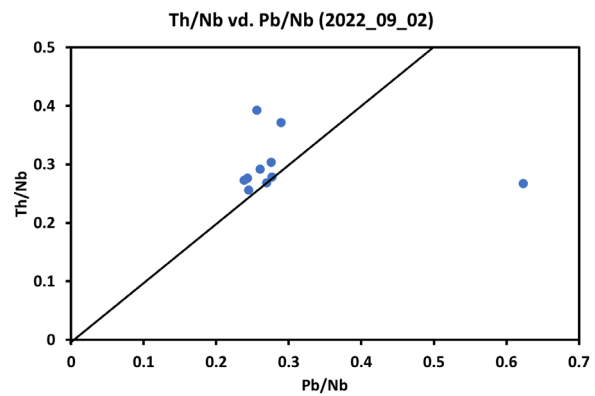


図 7. Th/Nb vs. Pb/Nb プロット

ように流紋岩には硬い酸 (Zr、Nb、Th など) が多く含まれ、鉛 (やわらかい酸) の含有量は少ないと考えられる。しかし、微量元素の岩石における分配機構は複雑で、安定な硫化物を形成する鉛は少量の硫黄を含む岩石に硫化鉛 (PbS) として含まれやすい考えられる。実際に、標準流紋岩 (JR-1、JR-2) は安山岩や玄武岩よりも多く、花崗岩と同じぐらいの鉛を含んでいる[5]。即ち、微量元素の分布は結合陰イオンの濃度 (含有量) だけでなく、化合物の安定度に依存する。

最後に、佐賀藩の家臣が居住していたところで出土した VOC 磁器について現段階では明確な根拠はない。VOC の銘がある磁器は VOC 会社の占有磁器で有り、通常は VOC 社関係者の間で流通したと思われる。しかし、生産地以外の屋敷で出土した VOC 磁器も有田で生産されたことが明らかになった。出島商館に出入りしていた日本人商人やオランダ人が有田に VOC 磁器の生産を依頼したと考えられるので、VOC 社と関係が深い商人や磁器の生産と流通を管理する皿山代官所や御陶器方などの役人は VOC 磁器を直接手に入れる機会が多い。その磁器が佐賀藩の武士に下賜された可能性もある[9]。

6. 参考文献

1. Masaaki Tabata, Naoto Yagi, Jun Nishimoto, Abdul Ghaffar, Estimation of places of production of unknown origins excavated at the Mietsu Naval Facility site based on differences in the solubility of trace metals during the elutriation process, *J. Archaeological Science: Reports*, 36, (2021)102823.
2. 田端正明、水簸工程における元素移送にもとづく出土磁器の産地推定、*考古学ジャーナル*、2021, 754, 27-29.
3. 田端正明、上田晋也、シンクロトロン蛍光X線分析法による世界文化遺産三重津海軍所跡 (佐賀市) 出土磁器の胎土分析—第2報、レアメタル分析による生産地推定—、*分析化学*、2017, 66, 839—846.
4. 田端正明、中野充、世界文化遺産三重津海軍所跡 (佐賀市) 出土磁器のシンクロトロン蛍光X線分析法による胎土分析—第1報、陶石、佐賀城跡出土磁器との比較—*分析化学*、11号、2016, 65, 657—666.
5. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、地質調査総合センター、地球化学標準物質データベース。
<https://gbank.gsj.jp/geostandards/>
6. 齊藤一夫、無機化合物、1984、裳華房。
7. Ralph. G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, 1973, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. USA.
8. 田中元治、『酸と塩基』、1971、裳華房。
9. 徳永貞紹、「佐賀藩内における鍋島焼きの使用」、佐々木達夫編、『中近世陶磁器の考古学』、第7巻、2017, pp.255-256、雄山閣。

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

Masaaki Tabata, Naoto Yagi, Jun Nishimoto, Abdul Ghaffar, Estimation of places of production of unknown origins excavated at the Mietsu Naval Facility site based on differences in the solubility of trace metals during the elutriation process, *J. Archaeological Science: Reports*, 36, (2021)102823.

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

VOC 磁器、産地推定、シンクロトロン蛍光 X 線分析、

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|----------------|-----------------------|
| ① 論文（査読付）発表の報告 | （報告時期：2015 年 3 月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | （提出時期： 年 月） |