



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1709082P

BL番号：BL07

(様式第5号)

蛍光X線分析による佐賀藩医学校「好生館」に関わる 出土磁器の産地推定

Estimation of Production Places of the Porcelains Related to “KOSEIKAN”
Medical School at the Late Edo Period in Saga by Synchrotron X-ray Fluorescence
Analysis

田端 正明・上田 晋也
Masaaki Tabata, Shinya Ueda

佐賀大学工学系研究科
Graduate School of Science and Engineering, Saga University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

佐賀市兵庫1丁目～7丁目において大規模な発掘調査が佐賀市教育委員会のもとで実施された。そこからは「好」、「生」、「館」の文字が書かれた碗と皿が多数出土した。それらの文字は10代鍋島藩主、鍋島直正が幕末期(1834年)に建てた好生館病院名を表す。好生館は中国の「書経」『好生の徳は万人に洽かし(人の生命を大切にす徳を万人にゆきわたらせる)』に由来する。彼は、日本で初めて種痘を奨励し、彼の嫡男直大(後の鍋島藩主)にも接種した。

我々は、貴重なその出土磁器に関する知見を得るために、出土磁器を佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターで蛍光X線分析を行い、胎土組成を求めた。その胎土組成を同時期に設立された三重津海軍所からの出土磁器と比較し、さらに同時代に製造された鍋島藩内の肥前領域の窯元で製作された磁器の胎土組成と比較した。三重津海軍所からの出土磁器は、有田地域、吉田・志田地域、波佐見地域と3ヶ所で製造されたが、「好生館」の文字を有する磁器は、吉田・志田地域の一ヶ所で生産されたと推定された。

(English)

Large scale excavation survey were carried out in 1~7 choume, Hyogo-machi, Saga-city for 8 years from 2001 to 2008 by the board of education of Saga city. A lot of porcelain bowls and plates were found. Letters of “KO”, “SEI” and “KAN” had been drawn on the surfaces of the bowls and the plates. The letters are the hospital name “KOSEIKAN” which was the medical school built in 1834 at the late Edo period by the 10th lord Naomasa Nabeshima. The name was coms from the “SHOKYOU” written in China. The name means disseminating to everyone the virtue to cherish the life of a man. He encouraged western medical treatment and did vaccination to his son for the first time in Japan.

We analyzed the porcelains by the method of synchrotron X-ray fluorescence analysis and compared the composition of the porcelains with those found at the Mietsu Naval Facility site and at the old porcelain production areas located in Hizen, Saga. The porcelains found at the Mietsu Naval Facility site had been produced in three different areas, but the porcelains on which the letters of “KO”, “SEI” and “KAN” had been drawn was estimated to have been produced in the one area of Yoshida and Shida in Ureshino-city of Fujitsu-gun, Saga prefecture.

2. 背景と目的

平成 13 年度から 20 年度の 8 年間にわたって佐賀県佐賀市兵庫北一丁目～七丁目で大規模な発掘調査が佐賀市教育委員会のもとで行われた¹。そこからは、弥生時代、古墳時代、奈良・平安時代前期、鎌倉・室町時代～戦国時代、江戸時代における種々の遺物が出土した。その中で、江戸時代の遺構からは「弘道館」「好生館」あるいは「弘」「好」と染付された磁器碗や皿・小鉢が出土した(図 1)²。藩校弘道館・藩の医学校好生館に関わる遺物である。この「好生館」は 1834 年(天保 5 年)に第 10 代佐賀藩主鍋島直正公が創設した医学館・医学寮である。直正公の直筆による扁額『好生館』は今も佐賀県医療センター好生館に残っている。弘道館や好生館の文献的遺物は多く残されているが、考古資料としては初出土である。しかも、出土磁器には文字銘「好」、「生」、「館」だけが書いてあるので、その生産地は不明である。

我々は今まで三重津海軍所からの出土磁器の分析を行ってきた。その結果、それらの生産地は有田の年木谷・広瀬向、志田東山・西山、吉田、更に波佐見までにおよび、磁器の種類に応じてそれぞれの窯元で製作されていたことを明らかにした³⁻⁵。三重津海軍所出土磁器の中にも文字銘の皿がある。従って、出土した好生館の文字銘磁器の胎土組成分析を行い、今までの三重津海軍所および肥前産磁器の分析結果と比較して、「好生館」磁器の生産地を推定する。



図 1. 江戸時代の遺構から出土した好生館の碗と小皿

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

分析試料は遺跡から出土した磁器であり次の種類であった。碗、7点；小碗、16点；小皿、3点、蓋、1点、合計28点である。

九州シンクロトン光研究センター BL07(5keV~35 keV)で、シリコンドリフト検出器(SII Nano Technology USA Inc. Vortex-EM)を用いて磁器の胎土の蛍光 X 線分析を実施した。イオンチャンバー (I_0) 内の気体組成は 100 % アルゴン (Ar) とした。ジルコニウム (Zr) ホイルの $K_{\alpha 1,2}$ のエネルギーを用いて蛍光 X 線検出器のエネルギーを校正した。更に、分光結晶 Si (2 2 0) を用いて 2 結晶分光器で単色化し、Zr ホイルの K 吸収端 (17.99776 keV) で分光器のエネルギーを校正した。30 keV で励起し、1 試料あたり 10 分照射した。ビームサイズは 1.0 mm (W) x 1.0 mm (H) である。照射ビームが試料に当たり、発生する蛍光 X 線が 45° で検出器に到達する位置をあらかじめ X 線感光板を置いて決め、その位置に磁器の破片部(胎土)を置いて X 線方向から来るレーザー光で試料の最適位置を決めた。測定時の蛍光カウント数の Dead Time が 1~5 % になるように検出器と試料との距離を調整した(図 2)。

測定元素の K_{α} 線エネルギーは $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ を加重平均した。即ち、鉄 (Fe), 6.40 keV ; ルビジウム (Rb), 13.37 keV ; ストロンチウム (Sr), 14.14 keV ; イットリウム (Y), 14.93 keV ; ジルコニウム (Zr), 15.75 keV ; ニオブ (Nb), 16.58 keV である。Y と Zr の K_{α} 線とそれぞれの Rb, Sr の K_{β} 線の重なりは標準岩石を用いて前報^{3, 4}に記した方法で補正した。また、磁器の測定蛍光 X 線強度は入射 X 線強度によって変化するので、測定開始時と終了時に入射電流強度(I_0)を試料毎に記録し、その平均値を用いて全試料について同じ値($I_0 = 1$)になるように相対蛍光 X 線強度に換算した。しかし、試料の測定表面形状や試料密度は試料毎に違うので規格化したスペクトル強度は必ずしも一定でない。したがって、必要に応じて同一スペクトルにおける特定元素、例えば Nb に対する着目元素の蛍光 X 線強度比を求めた。



図 2. 皿出土した「好生館」の小碗(755_NNN30_0123_西中野遺跡)のシンクロトン蛍光 X 線分析測定。レーザー光で光っている箇所 X 線が左側から照射され、発生した蛍光 X 線が手前の検出器に達し、蛍光 X 線スペクトルが得られる。

図2の出土磁器 (755_NNN30_0123_西中野遺跡30区_小碗)の胎土の蛍光スペクトルを図3に示す。スペクトルの帰属は PbL_{α} 、 NbL_{α} 以外は全て元素の K_{α} 線である。ピーク強度が低い元素や K_{α} 線と K_{β} 線の重なる元素(例えば、 RbK_{β} と YK_{α} ; SrK_{β} と ZrK_{α})は主元素の K_{α} 線のみを示した。鉄(Fe)のほかに、カリウム(K)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)、ルビジウム(Rb)、ストロンチウム(Sr)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)が検出された。シンクロトロン光による蛍光X線分析では励起エネルギー(30 keV)に近い吸収端エネルギーを有する元素ほど高感度で観測されるので、磁器の胎土に微量に含まれるRb, Sr, Y, Zr, Nbの測定には最適である。以下これらの元素の挙動について考察した。

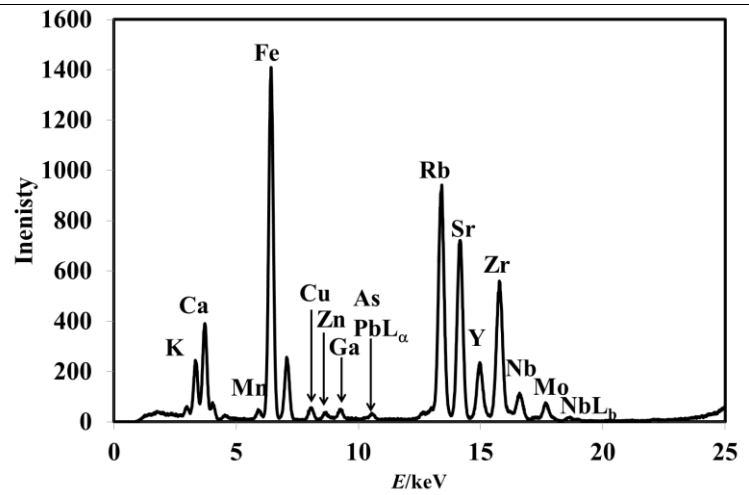


図3. 出土磁器(755_NNN30_0123_西中野遺跡30区_小碗)の蛍光X線スペクトル

4. 実験結果と考察

4. 1 磁器の胎土組成

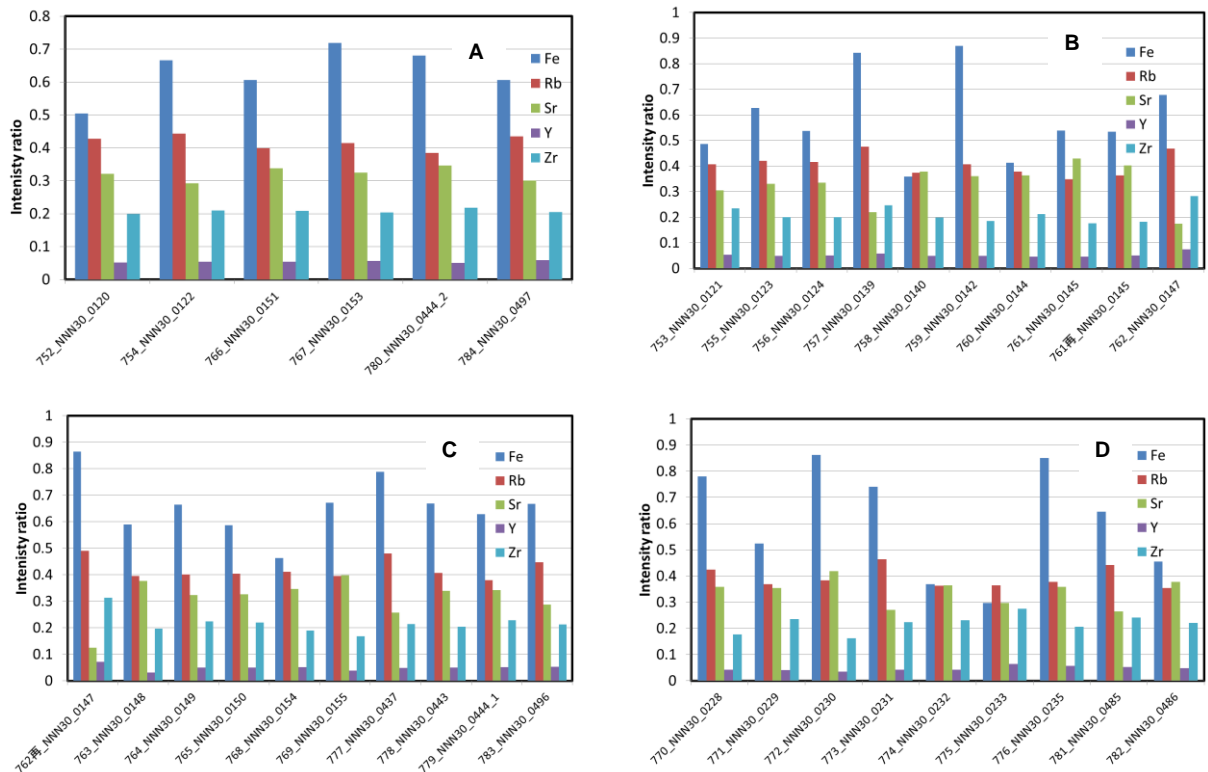


図4. 出土磁器の胎土組成元素の相対強度比比較. A、碗; B、小碗_1; C、小碗_2; D、小皿。

元素の蛍光X線強度は個々の元素濃度に比例する。出土磁器の胎土組成の特徴を知るために、主な構成元素 Rb, Sr, Y, Zr の蛍光強度比の総和に対するそれぞれの元素の蛍光X線強度比、および Fe のその総和に対する蛍光X線強度比を磁器の種類ごとに比較した(図4)。各磁器の種類ごとの含有元素の相対強度比の平均値と標準偏差値をまとめると以下の通りである。碗(A)、 $Fe = 0.631 \pm 0.069$ (10.9%)、 $Rb = 0.418 \pm 0.021$ (5.0%)、 $Sr = 0.321 \pm 0.019$ (5.9%)、 $Y = 0.0541 \pm 0.0028$ (5.1%)、 $Zr = 0.2076 \pm 0.0059$ (2.8%)。小碗_1(B)、 $Fe = 0.59 \pm 0.16$ (27.1%)、 $Rb = 0.406 \pm 0.040$ (9.8%)、 $Sr = 0.330 \pm 0.075$ (22.7%)、 $Y = 0.0525 \pm 0.0078$ (14.8%)、 $Zr = 0.212 \pm 0.032$ (15.0%)。小碗_2(C)、 $Fe = 0.66 \pm 0.10$ (15.1%)、 $Rb = 0.421$

± 0.036 (8.5%), $\text{Sr} = 0.312 \pm 0.073$ (23.2%), $\text{Y} = 0.0495 \pm 0.0098$ (19.7%), $\text{Zr} = 0.217 \pm 0.036$ (16.5%)。小皿 (D)、 $\text{Fe} = 0.61 \pm 0.20$ (32.7%), $\text{Rb} = 0.394 \pm 0.037$ (9.3%), $\text{Sr} = 0.340 \pm 0.049$ (14.4%), $\text{Y} = 0.0469 \pm 0.0085$ (18.1%), $\text{Zr} = 0.219 \pm 0.032$ (14.6%)。Fe の平均値は全磁器において 0.62 である。Rb は 0.41、Sr は 0.32、Y は 0.050、Zr は 0.21 である。括弧内の数値は相対標準偏差である。全ての磁器において

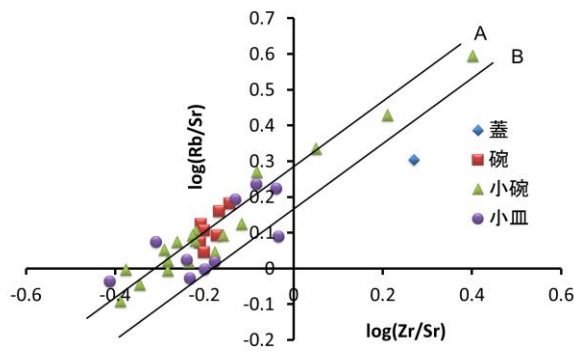


図 5. 出土磁器の蛍光強度比 $\log(\text{Rb}/\text{Sr})$ vs. $\log(\text{Zr}/\text{Sr})$ プロット

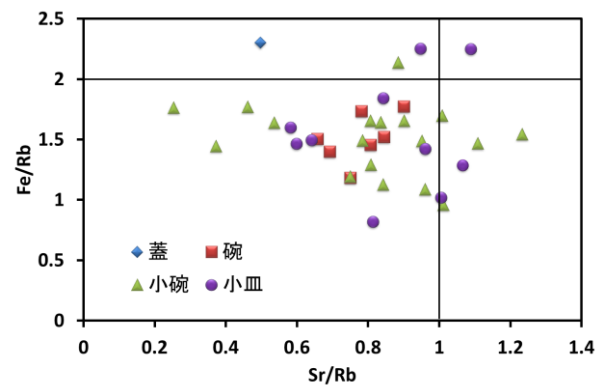


図 6. 出土磁器の蛍光強度比 (Fe/Rb) vs. (Sr/Rb) プロット。

Fe の蛍光 X 線強度比が一番大きく、相対標準偏差値も大きい。鉄の含有量は原料である陶石とそれを除去する過程の水簸の違いが表れている。同じ種類の磁器における各元素の相対強度比は磁器の種類に大きく依存していない。すなわち、 $\text{Fe} > \text{Rb} > \text{Sr} > \text{Zr} > \text{Y}$ であり、互いの元素組成は類似している。しかし、蓋 (751_NNN30_0092_西中野遺跡 30 区) では、 $\text{Fe} = 0.90$, $\text{Rb} = 0.39$, $\text{Sr} = 0.19$, $\text{Y} = 0.057$, $\text{Zr} = 0.36$ であり、Fe が多く、 $\text{Rb} = \text{Zr}$ である。他とは異なった組成である。Fe の次に相対標準偏差値が大きいのは Sr である。Sr が多いのは、陶石中の Fe を除去するために消石灰の多い陶石を使用したためと考えられる。

従って、次に Sr を基準としての胎土組成を比較した。個々の磁器について Rb と Sr の蛍光強度比および Zr と Sr の蛍光強度比を対数値としてプロットした。図 5 に $\log(\text{Rb}/\text{Sr})$ を $\log(\text{Zr}/\text{Sr})$ でプロットした。図に示すようにほとんどのデータは直線 A 群と関係づけられ、数点が直線 B 群と関係づけられた。直線 A 群が出土磁器の殆どの組成を表し、数点の小皿が直線 B 群と関係づけられ、これらは違った水簸工程で製造された陶土を使ったと考えられる。蓋は二つの直線群から大きく離れた。

4. 2 鉄の含有量

磁器の原料である陶石には鉄が含まれている。鉄を除去するために、陶土製作過程では様々な工夫がなされてきた。鉄の含有量が少ない陶石を用いることが第一であるが、そのような陶石は限られている。江戸時代には陶石を風雨に長期間さらし鉄化合物が表面に出てくるのを待ち、それを削り落として使っていた。しかし、それには時間がかかるので、水簸の過程で消石灰または消石灰の多い陶石を加え、鉄をコロイド鉄と除去することが行われた⁶。消石灰を加えると不純物として Sr が必ず混入する。従って、Sr を基準にして、Fe と Sr の Rb に対するそれぞれの蛍光強度比 (Fe/Rb と Sr/Rb) をプロットした。縦軸の Fe/Rb および横軸の Sr/Rb の値が少ないほど Fe および Sr の含有量は少ないことを示す。グラフの左下の枠内は Fe と Sr の含有量が少ない磁器に相当する。佐賀城二の丸から出土した磁器はその枠内に全てのデータが集まった。一方、波佐見焼では全て枠外にデータが散乱した。図 6 を見ると、「好生館」の磁器は Fe の含有量は少ない。また、一部を除いて Sr の含有量も少ない。磁器の胎土は白く良質の磁器である。

4. 3 胎土成分の難溶性元素と水溶性元素との組成比較

本研究で図 2 に示されるように、Rb, Sr, Y, Zr, Nb が高感度に測定された。これらのイオンは、電荷とイオンの大きさが互いに大きく違うので^{3, 4}、陶石から陶土を製造する水簸過程では水に難溶性元素と可溶性元素は分別される。これらの元素の酸化物の水への溶解性は次の順序で減少する。 $\text{Rb}_2\text{O} > \text{SrO} > \text{Y}_2\text{O}_3 \gg \text{Zr}_2\text{O}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5$ 。従って、難溶性成分は水簸工程でも残るが、可溶性成分は水簸工程で減少していく。従って、可溶性の Rb および難溶性の Zr を最も難溶性の Nb の蛍光強度を基準にして Rb/Nb と Zr/Nb の蛍光強度比をプロットした (図 7)。三重津海軍所出土磁器の碗は 3 つの生産地に分かれ (図 7、B)、皿類は 2 つの生産地に分かれた (図 7、C)。しかし、好生館出土磁器の胎土組成 (図 7、A)

は殆ど一ヶ所の生産地で製造されたと考えられ、肥前地域の窯元の出土磁器と比較すると吉田・志田（図 7、D）で生産されたと考えられる。志田は幕末期には吉田陶石に天草陶石を混合して陶土を作成していた⁶。

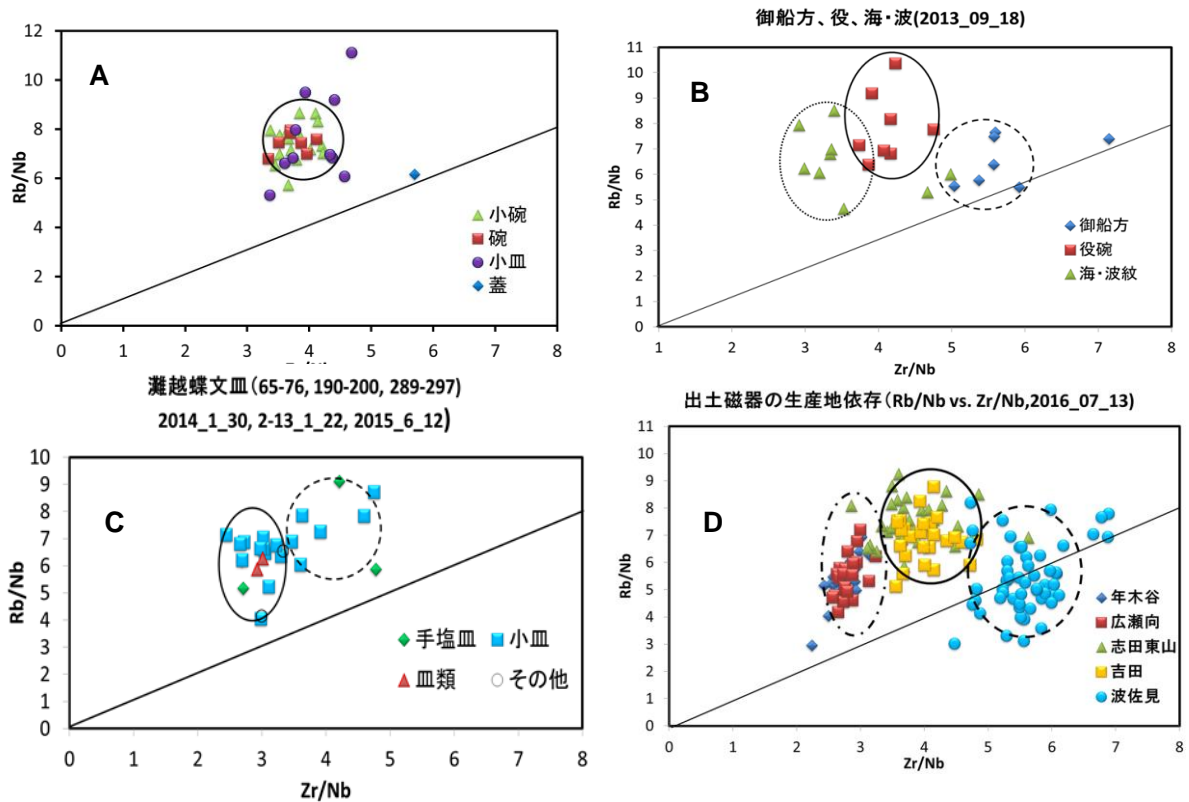


図 7. 出土磁器の胎土組成比較。蛍光強度比 Rb/Nb と Zr/Nb の関係。A、好生館出土磁器；B、三重津海軍所出土磁器「碗」、C、三重津海軍所出土磁器皿類；D、肥前窯元からの出土磁器。

5. 今後の課題

幕末から明治にかけての佐賀の先端技術の一つである医療機関「好生館」に関する出土磁器を九州シンクロトロン光施設での蛍光 X 線分析法でその生産地を推定することができた。佐賀藩の重要な施設の備品である椀が、良質の焼き物の生産地である有田でなく庶民向けの吉田・志田の窯元で生産されたことは、幕末の佐賀藩の財政状況によるものと予想される。未測定三重津海軍所跡からの出土磁器は多数あるのでそれらの分析を進め、生産地と磁器および当時の佐賀藩の事情について明らかにしなければならない。

6. 参考文献

1. 佐賀市教育委員会、佐賀市埋蔵文化財調査報告書第 47 集「西中野遺跡ⅩⅡ-16～17・25～30・61 区の調査」2010.
2. 中野充：幕末期佐賀藩海軍用食器の産地調査—化学分析調査の現状報告—第 7 回近世陶磁研究会「日本における明清の中国磁器」p. 64-67、2016.
3. 田端正明、中野充：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 1 報、分析化学 (*Bunseki Kagaku*)、65、(11) 657-666、2016.
4. 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 (*Bunseki Kagaku*)、66、(11) 839-846、2017.

