



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：1807064R

BL番号：BL-07

(様式第5号)

蛍光 X 線分析法による出土磁器の産地推定法の 考古学への展開—三重津海軍所出土磁器—

Development of an Estimation Method for Porcelain Production Places by Synchrotron X-ray
Fluorescence Analysis to Archeological Consideration – Porcelains Excavated at the Mietsu
Naval Facility Site–

田端 正明^{1,3}・宇野 哲平²
Masaaki Tabata and Teppei Uno

¹佐賀大学理工学部、²佐賀大学大学院工学系研究科、
³佐賀大学肥前セラミック研究センター

¹Faculty of Science and Engineering, Saga University
²Graduate School of Science and Engineering, Saga University
³Ceramic Research Center of Saga University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

三重津海軍所跡（佐賀市川副町・諸富町）は平成27年7月6日、国連教育科学文化機関（ユネスコ）によって世界文化遺産として登録された。その遺跡から多数の磁器が出土した。出土磁器は他に見られない三重津海軍所専用の磁器であるので、ほかに類似磁器はなく生産地は不明である。我々は三重津海軍所から出土した磁器の生産地を推定するために、出土磁器および三重津海軍所が稼働した時期と同時期に磁器が製造されていた肥前地域の6箇所の窯跡（年木谷（有田町）、広瀬向（有田町）、志田東山・西山（嬉野市塩田町）、吉田（嬉野市塩田町）、（波佐見（波佐見町））から出土した磁器の胎土成分をシンクロトロン蛍光 X 線分析法により求めた。

陶磁器の胎土組成は原料の陶石だけでなく淘石を破碎した後の水簸工程で製造される陶土によって決まると考えた。水簸工程では淘石成分が水への溶解度差によって分離するので、磁器の胎土成分の水への溶解性の違いに着目して、Rb, Sr, Y, Zr, Nb の Rb/Nb と Zr/Nb の関係を調べた。その結果を幕末期の窯元から出土した磁器の胎土組成と比較した。三重津海軍所跡から出土した磁器は有田、志田、波佐見の3つの地域で生産され、個々の磁器の絵柄や文字名は生産地と関係があることが明らかになった。

(English)

UNESCO approved Mietsu Naval Facility Site in Saga as a World Heritage in July 2015. Many porcelains were excavated from the facility site. Since the same or similar porcelains have not been found in Japan, specialists regarding old porcelains

have presumed that they might have been produced in Hizen (Saga) areas. In order to clarify more precisely the production places of the excavated porcelains we determined chemical elements involved in the body clay of the porcelains found at the Mietsu Naval Facility Site. Furthermore we also analyzed the porcelains found at old porcelain kilns in Hizen, Toshikitani (Arita), Hirosemukai (Arita), Shida Higashiyama (Shiota, Ureshio), Shida Nishiyama (Shiota, Ureshio), Yoshida (Shiota, Ureshino) and Hasami (near Arita), by an X-ray-fluorescence analysis using a synchrotron light source at Tosu, Saga, Japan. We assumed that the composition of mother body of porcelains depended on the composition of the clay obtained by water pool-treatment of clashed pottery stones. Based on the difference in solubility of chemical elements in the waterworks, we plotted the intensity ratio (Rb/Nb) against the intensity ratio (Zr/Nb). Rb is the most soluble element and Zr and Nb are hardly soluble elements in water. The plotted data for the porcelains found in the Mietsu Naval Facility site gathered in three groups as well as the data for the porcelains collected at the above old porcelain manufacturing kilns in Hizen. The three groups are Aritai, Shida and Hasami. Comparing the two plots, we proposed the production area of the bowls and the plates found at Mietsu Naval Facility Site. Furthermore, we compared the pictures and letters written on the porcelains with the production place of the porcelains, and discussed the relation between the production place and the pictures or letters on the porcelains.

2. 背景と目的

世界文化遺産として登録された三重津海軍所跡（佐賀市川副町・諸富町）から 200 点以上の磁器が出土した[1-4]。出土磁器は他に見られない三重津海軍所専用の磁器であるので、ほかに類似磁器はなく生産地は不明である。古陶磁器の専門家は肥前地域で製造されたと推定している。

出土遺物の産地推定法は外観による考古学的手法の他、種々の科学的手法によってもなされる。蛍光 X 線分析法、放射化分析法、顕微鏡・偏光分析法、X 線回折などである。我々は、出土磁器の特徴を知り、それを手がかりに生産地を推定するために胎土成分をシンクロトン蛍光 X 線分析法で求めた。それには、蛍光 X 線分析によって出土磁器の胎土組成を解明するだけでなく、胎土組成に及ぼす磁器の製造工程を考慮しなければならない。出土磁器の胎土組成の違いの原因を同時代の窯元から出土した磁器の胎土組成と比較し、三重津海軍所跡の出土磁器の生産地を推定することが本研究の目的である。また、この結果を考古学的手法によって推定された産地と比較することである。

考古学的産地推定法にはいくつかある。①磁器を白く見せるために行われた「白化粧土」法の跡の確認である。「白化粧土」法は古くから実施されてきたが、肥前域では志田窯（嬉野市塩田町）で行われていた。しかし、これは絶対的な産地推定法でない。他の窯元（白石焼、みやき町）でも「白化粧土」の跡がある磁器が出土している。②磁器の形状、即ち、磁器の厚さや器壁の厚さ、更に高台の高さからも生産地が検討されている。しかし、これらの手法は違いが分かっても同一品または類似品がないと生産地の決め手にはならない。③更に多数出土している「灘越蝶文」の絵柄である。窯元ごとに書き方が違うのか、同じ窯元で書き方を変えたのか、多数回発注されそのたびに絵柄が変化したのか不明である。また、④発掘地域や出土地層にもとづいた遺物の年代の推定法である。しかし、三重津海軍所の稼働期間は約 10 数年であるので、大きな地層の変化は少ない。海軍所のドックの拡張工事期や組織改変の記録が唯一の頼りである。

我々は、シンクロトン蛍光 X 線分析法で求めた三重津海軍所からの出土した磁器の胎土組成を、「白化粧土」法、絵柄や文字の書き方、およびわずかであるが発掘された場所と地層を念頭に置き、同時代の窯元から出土した磁器の胎土組成と比較し、出土磁器の産地を推定した。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

幕末から明治初期にかけて稼動していた三重津海軍所跡（世界文化遺産、佐賀市諸富町・川副町）から出土した磁器（碗 11 点、皿 31 点）を、九州シンクロトロン光研究センター、BL07 で次のようにして蛍光 X 線分析を実施した。出土した遺物の破損した側面をティッシュペーパーできれいにし、試料台にセットした。照射 X 線と同じ方向からくるレーザービームで試料の位置を合わせ、検出器に対して 45 度になるようセットした。励起エネルギー 30 keV のシンクロトロン光を照射し、シリコンドリフト検出器 (SII Nano Technology USA Inc. Vortex-EM) を用いて蛍光 X 線スペクトルを得た。同一遺物でも測定箇所を変えた。照射 X 線のサイズは 1.0mm (W) x 1.0mm (H) である。測定強度は表面形状によって変化するので、入射光強度が同じになるように相対強度に換算した。図 1 の三重津海軍所出土磁器 (840_SHK_14_0023_皿類_灘越蝶文) の胎土の蛍光スペクトルを図 2 に示す。スペクトルの帰属は K_{β} 線以外は元素の 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)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、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)、銀 (Ag)、錫 (Sn) 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。

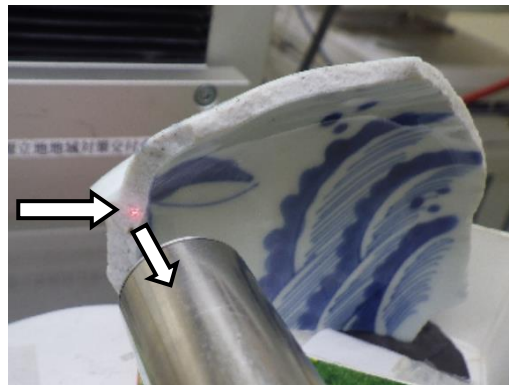


図 1. 三重津海軍所から出土した「灘越蝶文」の皿のシンクロトロン蛍光 X 線分析測定。レーザー光で光っている箇所に X 線が照射され、蛍光 X 線が手前の検出器に達し、蛍光 X 線スペクトルが得られる。

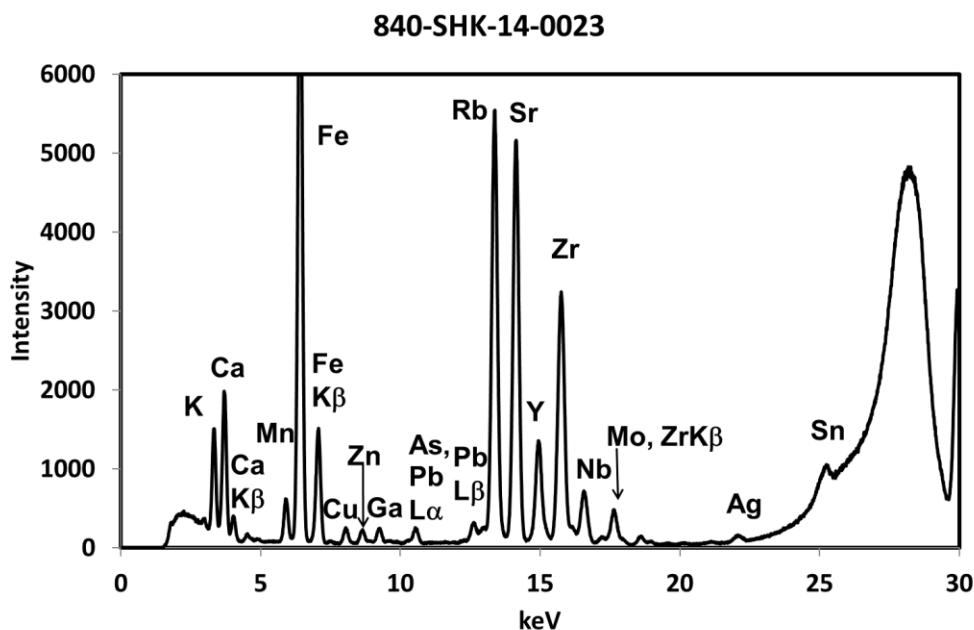


図 2. 図 1 の試料の蛍光 X 線スペクトル

4. 実験結果と考察

今回測定した磁器のほかに以前測定した磁器について総数 151 点（皿 101 点、碗 50 点）を解析し、プロットした。

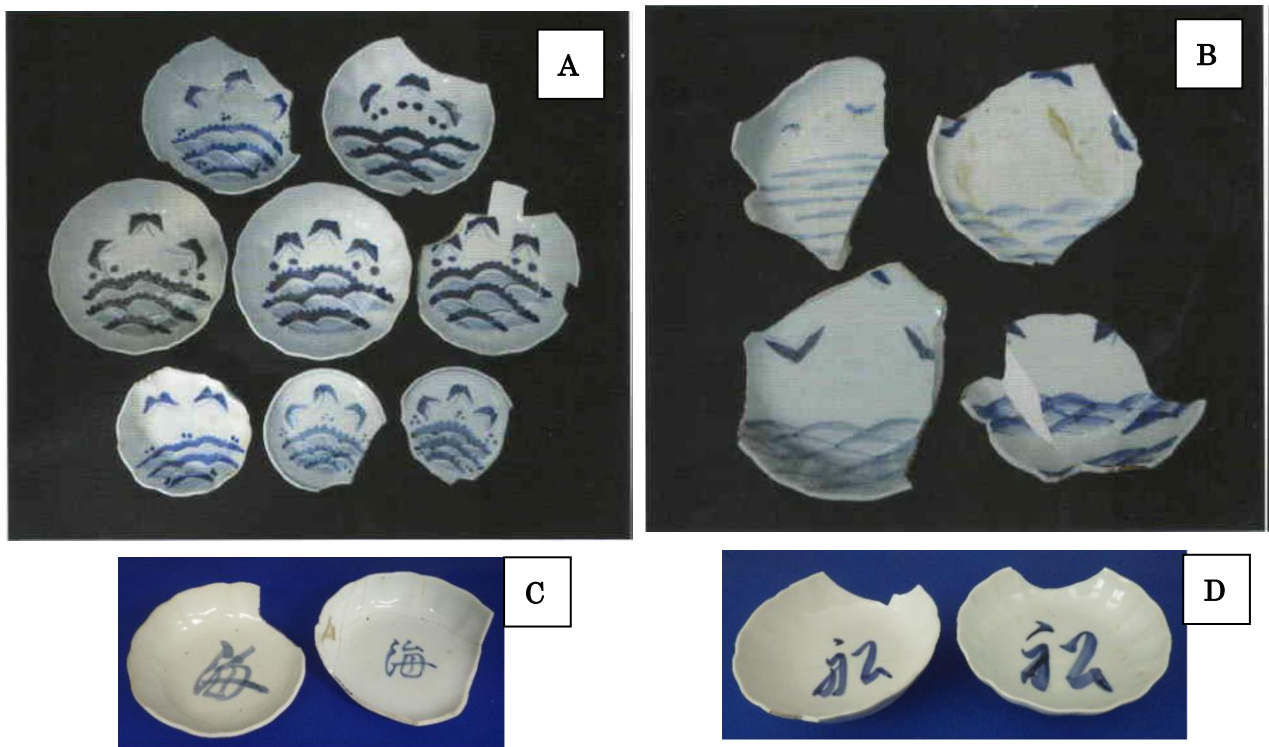


図. 3. 出土磁器の絵柄と文字銘

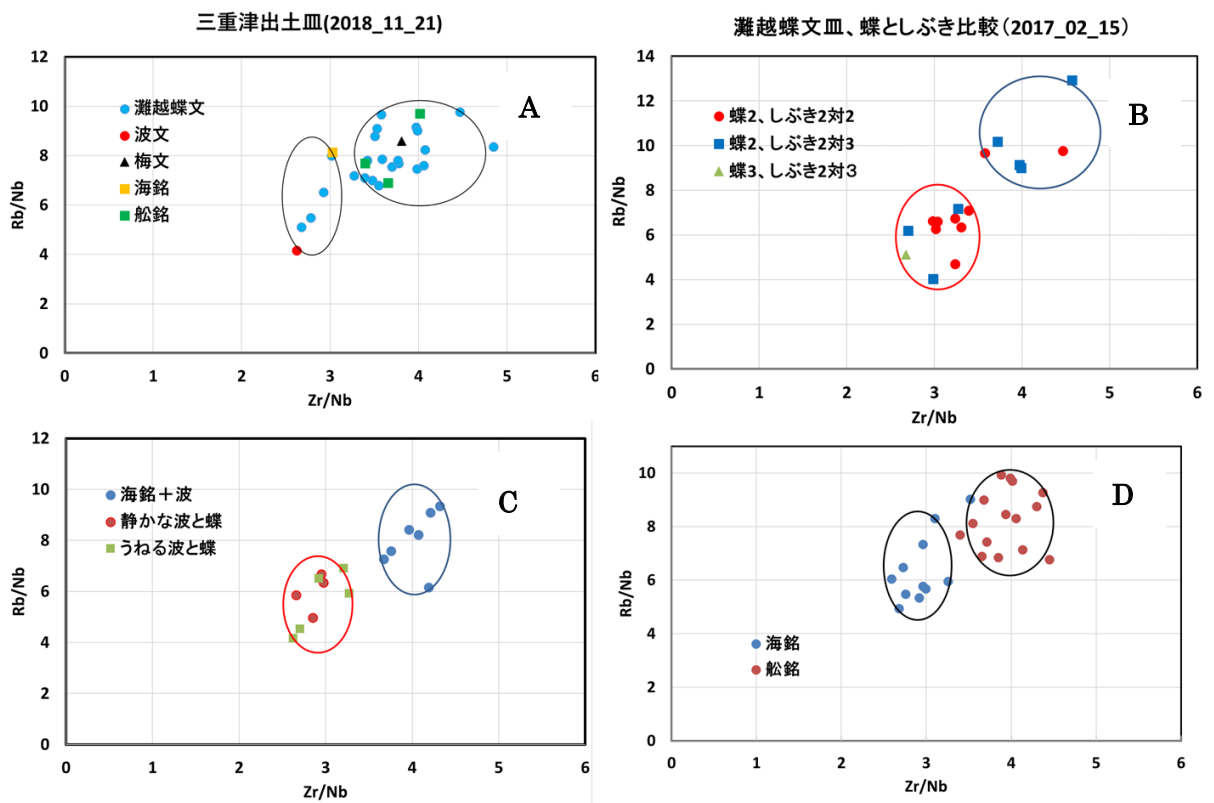


図 4. 出土磁器の絵柄・文字銘皿と胎土組成との関係

陶磁器の組成は原料である陶石成分の割合をそのまま反映せず、陶石の破碎後の水簸工程で製造される陶土によって決定されることを先に報告した[5-8]。水簸は陶石の水への溶解度差によって成分を分離する工程であるので、磁器の胎土成分の水への溶解性の違いに着目し、Rb, Sr, Y, Zr, Nb の Rb/Nb と Zr/Nb の関係を調べ三重津海軍所が稼働した時期と同時期に磁器が製造されていた肥前地域の 11 箇

所の窯跡（年木谷（有田町）、広瀬向（有田町）、志田東山・西山（嬉野市塩田町）、吉田（嬉野市塩田町）、（波佐見（波佐見町））から出土した磁器の胎土組成は有田、志田、波佐見の3つの地域で生産されたことを明らかにした[5-8]。本研究で測定した三重津海軍所跡から出土した磁器、特に灘越蝶文絵柄の皿と文字銘の皿について同様のプロットを行った。出土した皿（灘越蝶文）には種々の絵柄がある（図3A,B）。波濤を越えて飛ぶ蝶の絵柄であるが蝶の数が2,3匹、しぶきが2対で2組や3組、3対で3

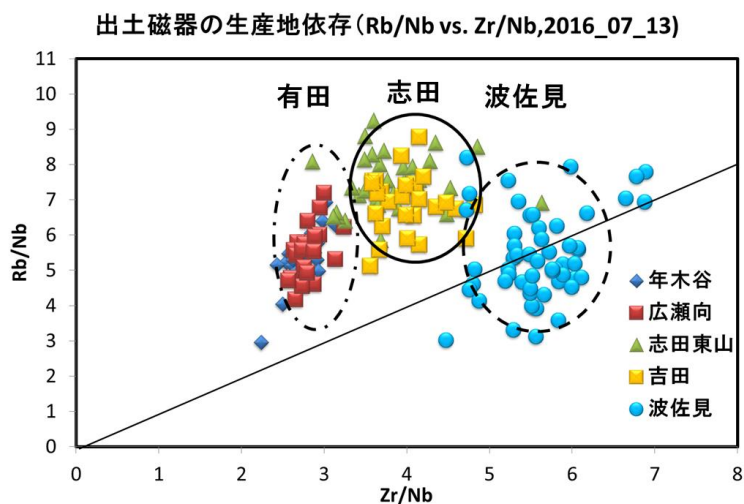


図5. 江戸後期の肥前域の窯元から出土した磁器の胎土組成と生産地との関係

組、更に波の形も穏やかな海、荒れる海、海の銘をもつ波の絵柄などである。これらが同じ生産地であるのか、違うのか、あるいは複数回にわたって発注され製造されたために絵柄が違うのかまったく不明である。そこで、見込みの絵柄や文字銘に着目して出土磁器をプロットした（図4）。そのプロットと先に報告した生産地ごとの磁器の胎土組成（図5）とを比較し、三重津海軍所跡から出土した磁器の産地を推定した。図4Aから、出土磁器の生産地は絵柄や文字銘に依存していることが分かる。しかし、絵柄の波の飛沫の数や蝶の数の組み合わせは必ずしも一定の生産地を示していない。それらの図を更に詳細に見ると、波の特定の絵柄が特定の生産地で製作されたことが伺える。たとえば、静かな海とうねる海（図4B参照）は有田で生産されたと推定される。また、波の絵と海の文字銘の皿は志田で生産されたと考えられる。更に、海銘と船銘の皿はそれぞれ有田と志田で生産されたと予想される。皿の海銘の文字の書き方（図3C）が同じ碗もまた有田であった。また、波の絵柄の皿に描かれた「海」銘の文字が同じ碗ではいずれも志田であることが分かった。このように、絵柄と文字銘の書き方の違いは生産地の違いを示していた。「御船方」銘の碗は波佐見で生産されることが分かった。三重津海軍所で使われた軍用磁器は有田、志田、波佐見で生産されることが明らかになった。考古学的観察ではほとんど肥前であろうと推定されていたが、本研究で3つの生産地で製造されることが明らかとなった。また、志田以外と推定された磁器は全て有田であった。幕末の佐賀藩は大砲の製造や蒸気船の建造で出費がかさみ、財政は厳しかったと言われている。そのために、海軍所で使われた食器は鍋島藩用窯でなく、肥前の近郊の窯元に製造を依頼したと考えられる。本研究成果は、三重津海軍所跡から出土した磁器の産地推定に限らず、磁器製造過程での水簸における微量元素の移動に基づく胎土組成の解析法は産地不明の磁器の産地推定法として有用であると考えられる。シンクロトロン光分析法は、貴重な文化財中の微量元素を高感度に非破壊で局所的に分析するのに大きな威力を発し、その結果の解析によって本研究のように生産地が推定できるようなる。

5. 今後の課題

三重津海軍所跡から出土した磁器の産地を推定するために、シンクロトロン蛍光X線分析を行った。Rb/Nb vs. Zr/Nbのプロットは三つのグループに分かれた。それに基づいて大まかであるが産地を推定することができた。しかし、シンクロトロン光を用いる蛍光X線分析では濃度を正確に求めることができない。その原因の一つは重なったスペクトルの分割ができないことである。シンクロトロン光は高感度で非破壊分析法であるので貴重な試料の分析に適しているが、その特徴を十分生かし切れていないと考える。更に、測定される蛍光強度は常に一定でない。電流値の変化とともに変わっていく。また試料の固定法や表面形状によっても蛍光X線強度は変化する。本研究ではやむなく特定現存に対する比を取り、出土磁器の産地推定を行った。解析精度を上げるには、スペクトルの分割とパッ

クグランドの補正により元素のスペクトル面積を求め、その値を比較することが望ましい。そのための解析ソフトについては検討中である。また、同様に、蛍光強度が弱い元素についても水簸工程での元素移動を検討し、多数の元素についてその挙動の解析により一層磁器の生産地確定の精度をあげる必要がある。特に今回区別できなかつた同一地域での窯元の違いを知ることができればと思っている。

6. 参考文献

1. 佐賀市教育委員会、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第1集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2012.
2. 佐賀市教育委員会、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第3集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2013.
3. 佐賀市教育委員会、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第5集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2014.
4. 佐賀市教育委員会、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第7集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2015.
5. 田端正明、中野充：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)、**2016**、65、(11) 657-666.
6. 田端正明、上田晋也：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)、**2017**、66 (11)、839-846.
7. 田端正明、中野充、第6回近世陶磁研究会「近世肥前磁器研究の諸問題」**2015**、p184-203.
8. 田端正明、中野充、第7回近世陶磁研究会「日本における明清の中国磁器」**2016**、p. 68-81.

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)

1. 田端正明、中野充：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)、**2016**、65、(11) 657-666.
2. 田端正明、上田晋也：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)、**2017**、66 (11)、839-846.
3. 田端正明、中野充、第6回近世陶磁研究会「近世肥前磁器研究の諸問題」**2015**、p184-203.
4. 田端正明、中野充、第7回近世陶磁研究会「日本における明清の中国磁器」**2016**、p. 68-81.

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)

シンクロトロン、蛍光 X 線分析、磁器、産地推定

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(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。

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： 2021 年 3 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期： 年 月) |