

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：140-2403119I

B L 番号：BL07

(様式第 5 号)

中国景德鎮磁器と有田焼の胎土組成の比較からみた有田における 磁器製作技術の発展

The Development of Porcelain Making Techniques in Arita and China, Based on a
Comparison of Clay Compositions of Jingdezhen Porcelain and Arita Ware

田端正明・河野祐稀

Masaaki Tabata・Yuki Kawano

佐賀大学理工学部・佐賀大学理工学研究科

Faculty of Science, Saga University

Graduate School of Science and Engineering, Saga University

- ※ 1 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）。
- ※ 2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 3 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）

中国（景德鎮）で製作された元～明時代の古陶磁器の陶片 7 点について、胎土組成をシンクロトロン蛍光 X 線分析法で求めた。測定元素のうち水に難溶な微量元素間の相関関係を調べ、有田での江戸時代初期の磁器の胎土組成と比較した。景德鎮と有田の古陶磁器の胎土組成に大きな違いが違いあった。中国では磁器製作初期からカオリンが使われたと考えられるのでカオリンの組成からその違いを検討した。

(English)

The clay compositions of seven pieces of Yuan-Ming dynasty antique ceramics produced in China (Jingdezhen) were determined by synchrotron X-ray fluorescence spectrometry. Correlations between trace elements that are poorly soluble in water among the measured elements were investigated and compared with the clay composition of porcelain from the early Edo period in Arita, Japan. There were significant differences between the mother body clay compositions of old porcelain from Jingdezhen and Arita. Since kaolinite is thought to have been used in China from the early stage of porcelain production, the difference was examined from the composition of kaolinite.

2. 背景と目的

景德鎮は北宋時代（960～1127 年）から清時代（1616～1912 年）まで、陶磁器の一大産地として発展した一方、有田での磁器製作は、1616 年に朝鮮人陶工の李参平による有田泉山の磁器原料の陶石発見から始まった。有田と景德鎮での磁器製作の違いを両者の磁器の胎土組成比較より明らかにする。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

測定物は中国で出土した磁器の元時代～明時代の陶片で、主に景德鎮で製作されたものである（図 1）。磁器の測定概要を図 2 に示す。シンクロトロン光施設での蛍光 X 線測定では、試料を試料台に載せ、磁器の欠けたところに X 線を照射し、磁器の胎土分析を行う。測定箇所 X 線が正確に当た

るようにX線と同じ方向から来るレーザーで X 線照射位置を決める。試料面での測定点が検出器位置から見て 45°になるように試料位置を調整する。X 線のビームサイズは 1mm x 1mm に絞った。シンクロトロン蛍光X線分析の測定は大気中で行うので、軽元素の測定は困難である。しかし、高エネルギー側に吸収を有する重元素(Th (トリウム)、 Zr (ジルコニウム)、 Y (イットリウム)、 Nb (ニオブ))は高感度に測定される。しかもこれらの元素は微量であるが水に難溶で磁器に残りやすいので磁器の胎土組成による産地推定に有用である。

それぞれの試料について、30 keV で照射した時に観測される蛍光 X 線を測定した。シンクロトロン光施設での蛍光X線測定では入射光強度が時間とともに減衰するので、試料測定時間中のX線の総カウント数で蛍光X線強度を規格化した。また、蛍光X線強度は、試料と検出器との距離、X線の試料面に対する照射角度、更には試料面の凹凸に依存する。従って、測定した蛍光X線強度を測定試料ごとに Ar の蛍光X線強度で規格して、個々の元素の蛍光強度を比較した。

Ar から Sn まできりだけ多くの元素を測定した。蛍光X線スペクトルは全て WinRoof 2024 を用いてスペクトルを分割し、個々のスペクトルの面積と強度を求めた。蛍光X線強度が弱い微量元素の強度はベースラインに敏感であるので、いくつかの元素ごとに区切って基点を決め、補間法でベースラインを引いた。



図 1. 中国元時代から明時代の青花陶磁器陶片

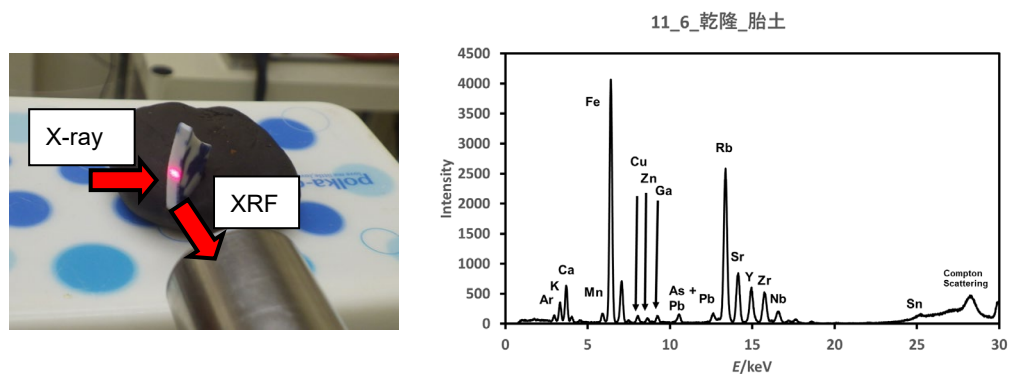


図 2. 試料（乾隆）の蛍光 X 線スペクトル測定レイアウト

4. 実験結果と考察

4. 1. 中国の磁古陶磁器器の組成

分析した試料は中国の元時代（1271～1368 年）から清の嘉慶帝時代（1796～1820 年）の青花磁器陶片である。それらの磁器の多くは景德鎮地域で製作されたと考えられるが、正確な生産地は不明である。磁器の胎土組成は原料（陶石）の成分に依存するが、陶石の成分がそのまま磁器の成分にならない。陶石は粉碎後、水簸によって珪砂などが除かれ、長期間水槽に貯蔵される（1-5）。その過程で水に可溶な成分は溶解する。従って、水への溶解度が小さい金属イオン（イオン半径が小さく、電荷が大きいイオン）が最後まで泥漿と一緒に残る。従って、シンクロトロン光で高感度に測定され、か

つ水に難溶な元素 (Th、Zr、Y、Zr、Nb) についてその相関関係を調べた。

蛍光 X 線強度は図 3 には、Y と Zr 及び Th と Rb の関係を示す。測定磁器は元時代から明時代に製作されたものであり、約 600 年の違いがある。それぞれの磁器製作に用いた陶石は異なっていたと考えられる。しかし、図 3 に示すように、Ar で規格化した水に難溶な元素間では相関関係がみられた。但し、カオリンの組成は磁器の組成とは大きく異なっている (図 3 朱色のデータ)。

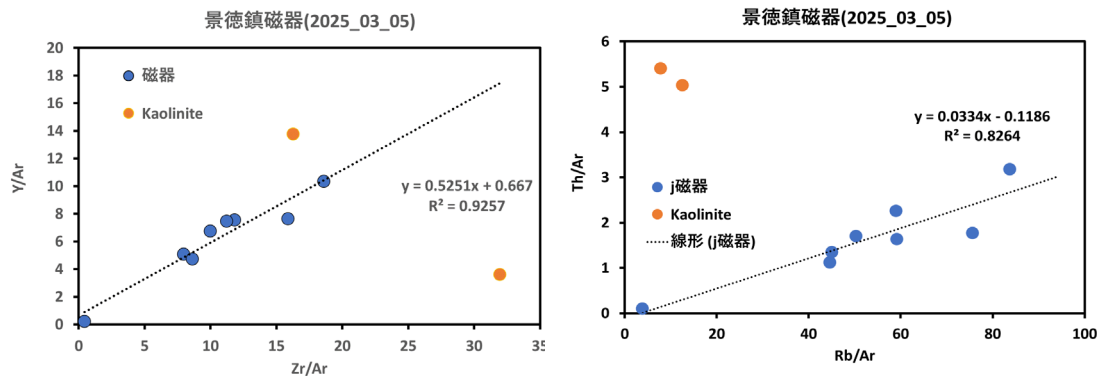


図 3. 景德鎮磁器の水に難溶な元素間の相関関係

4. 2. 中国古陶磁器と有田古陶磁器の組成比較

江戸時代初期に有田で初めて磁器の製作がなされた(1616 年)。有田近郊の窯で製作された磁器の胎土組成は製作地に依存することを我々は明らかにしてきた (図 4 A)。図 4 A は幕末期の出土磁器について研究した結果であるが、同様の関係は有田での磁器の製作が始まった天狗谷窯跡の出土磁器やそれより以前の窯跡 (小溝上、向ノ原) から出土した磁器についても同様の関係があった。中国の古陶磁器について同様のプロットをすると (Rb/Nb vs. Zr/Nb)、Zr/Nb の値は左側にシフトした (図 5 A)。即ち、有田近郊で製作された磁器の胎土組成とは大きく異なっている。製作に用いられた陶石が異なるので違いは当然予想されることであるが、Rb と Nb の比よりも Zr と Nb の比が小さいことは興味深い。日本国内の岩石にはみられない組成である (Imai et al., 1995)。

中国ではカオリンが景德鎮地域に発見されて、それが中国、景德鎮での磁器生産を大きく成長させた。景德鎮磁器大学から送られてきたカオリンの組成も古陶磁器と一緒に測定した (図 5)。カオリンの Rb/Nb の値は小さいが、Zr/Nb の値は 2.4 と 3.6 である。カオリンは一般的に Rb の濃度が少なく、Zr の濃度は多い。カオリンの分析値を観ると Zr と Y の比が非常に大きい (宮脇等、2010)。Zr = 337 ppm, Y = 8 ppm, JCSS1101b, 昭和ケミカル株式会社)。そこで、Zr/Y を Rb/Th について有田の天狗谷窯跡から出土した磁器について関係を調べた (図 4 B)。1650~1660 年に製作された磁器はその前の磁器よりも Zr/Y の値が大きい。即ち、黎明期の有田ではしばらくしてカオリンが多い陶石が使われたと考えられる。一方、中国の古陶磁器では、Zr/Y の値は小さく、Zr と Y の濃度比は有田ほど大きな差がない (図 5 B)。中国のカオリンの組成を観ると、二つの試料 (雲南カオリン、左岸カオリン) の分析結果であるが、左岸カオリンは Zr/Y の値が大きく、雲南カオリンは小さい。雲南カオリンの方が、Zr/Y の値は中国古陶磁器の組成に近い。カオリンは花崗岩が風化した粘土あるので、花崗岩

の成分が残っているためと考えられる。例えば、JG-2 花崗岩では $Zr/Y = 1.12$ 。

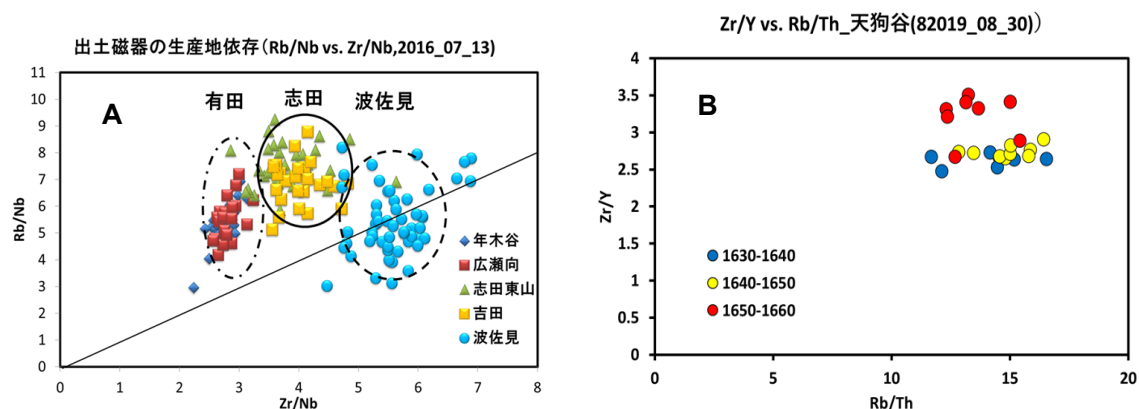


図 4. 有田近郊窯跡出土磁器の胎土組成

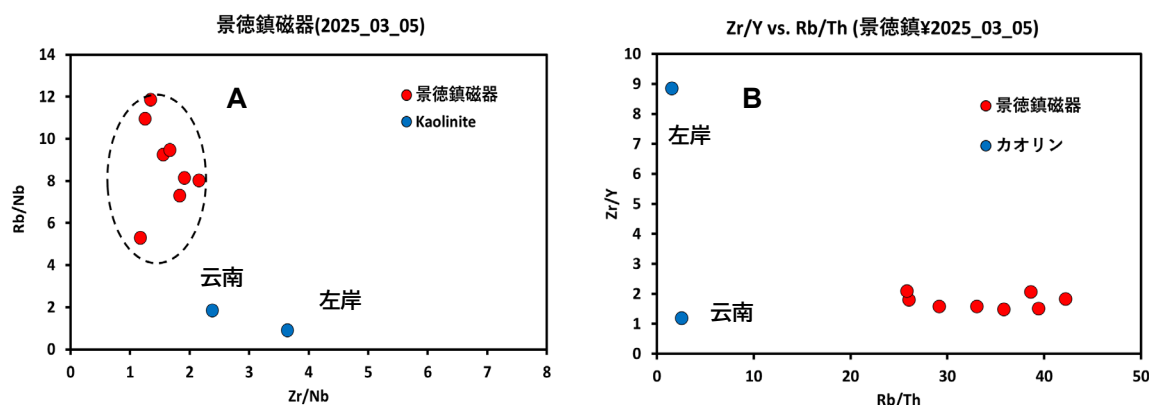


図 5. 中国古陶磁器の胎土組成

5. 有田での磁器製作とセラミック産業との関連

焼成時での磁器の体積の縮小は磁器製作工程で重要な課題である。しかし、カオリンを含む陶石で磁器を製作すると、高温焼成によって磁器の歪は歪みにくくなる。従って、カオリンが少ない陶石を用いるときは、カオリンを含む蛙目粘土や木節粘土を加えて磁器が製作される。しかし、有田の泉山陶石はカオリンを含むので、カオリンを加えることなく有田での磁器製作は単味で行われてきた。それは、セラミック産業の原料としても適していたと考えられる。特別なセラミック製品の製作以外は、カオリンを含む陶石を加える必要はなく、容易に原料が入手できたと考えられる。

6. まとめ

測定試料数が少ないので本研究では明言はできないが、次のことが明らかになった。

- ① 水に難溶な元素 (Th、Zr、Y、Nb) 間には、中国の古陶磁器についても成立した。
- ② 中国の磁器と有田近郊の磁器と比べると、Rb/Nb の値には違いがないが Zr/Nb の値が有田近郊の窯で製作された磁器よりも小さい。即ち、Rb よりも Zr の濃度の違いが大きい。

③ カオリンでは Zr/Y の値が大きいと予想されるが、中国の古陶磁器では大きくない。

④ 2 種のカオリンのうち云南カオリンの方が中国の陶石の成分に近い。

7. 今後の課題

古陶磁器の組成は現在でも測定できるが、原料である当時の陶石やカオリンは必ずしも残っていないので、古陶磁器の胎土組成の違いを原料から厳密に検討することは難しい。従って、既知の陶石やカオリンを使って磁器を製作して、それらの相関関係を明らかにする必要がある。

8. 参考文献

1. 田端正明、
シンクロトロン蛍光 X 線分析法によるオランダ東インド会社（VOC）磁器の胎土組成分析に基づく産地推定
分析化学、**2024**, vol. 73, No. 12, 683-689.
2. 田端正明
古陶磁器の新規産地推定法—水簸工程における元素移動—
材料の科学と工学、**2024**, vol. 61, 74-77.
3. Masaaki Tabata, Naoto Yagi, Jun Nishimoto, Abdul Ghaffar,
Estimation of places of production of porcelains of unknown origins excavated at the Mietsu Naval Facility site based on differences in the solubility of trace metals during the elutriation process,
J. Archaeol. Sci. Rep. **2021**, 36, 102823.
4. 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, pp. 27-29.
5. 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, pp. 839–846.
6. Masaaki TABATA and Shinya UEDA
Similarity of Porcelains Found at Mietsu Naval Facility Site with those in Hasami Determined by Synchrotron X-ray Fluorescence Analysis of Body Clay, ISHIK 2017, Proceedings of the 7 th International Symposium on Indigenous Knowledge, **2017**, pp. 175-182, Sanya, China.
7. 田端正明、中野充、中野雄二
幕末～明治初期の肥前磁器の胎土分析による生産地識別（中間報告）—佐賀市三重津海軍所跡出土磁器との比較—
第 7 回近世陶磁器研究、**2017**、68–81.
8. Masaaki TABATA and Shinya UEDA
Clay-Body Analysis of Shiraishi-Porcelains Produced in the Late Edo Period
ISHIK 2016, Proceedings of the 6th International Symposium on Indigenous Knowledge, **2016**, pp. 100-105, Saga, Japan.
9. 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, pp. 657–666.

10. 田端正明、中野 充

三重津海軍所跡からの出土磁器の胎土分析と生産地推定、第 1 報 —出土磁器と陶石、志田焼、鍋島藩窯との比較—

第 6 回近世陶磁器研究会、**2016**, pp. 184–203.

11. Imai. et al., *Geostandards Newsletter*, **1995**, 19, 135-213.

12. 宮脇律郎他、粘土科学、**2010**, 48 巻 158-198.

その他

1. Masaaki Tabata

Estimation of Production Places of Unknown Excavated Porcelains Based on the Difference in Solubility of Metals during Elutriation Process (Keynote)

PACRIM15 & CICC-13 in Shenzhen, China. November 5-9, **2023**.

2. 景德鎮陶磁器大学（中国）での招待講演、November 10, **2023**.

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、

シンクロトロン蛍光 X 線分析法によるオランダ東インド会社（VOC）磁器の胎土組成分析に基づく産地推定

分析化学、**2024**, vol. 73, No. 12, 683-689.

2. 田端正明

古陶磁器の新規産地推定法—水簸工程における元素移動—

材料の科学と工学、**2024**, vol. 61, 74-77.

3. Masaaki Tabata, Naoto Yagi, Jun Nishimoto, Abdul Ghaffar,

Estimation of places of production of porcelains of unknown origins excavated at the Mietsu Naval Facility site based on differences in the solubility of trace metals during the elutriation process, *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2021**, 36, 102823.

4. 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, pp. 27-29.

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）

古陶磁器、中国、有田、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： 2027 | 年 3 月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | （提出時期： 年 | 月） |