

(様式第5号)

## 有田焼黎明期における磁器の胎土組成と製造技術の変遷

### Chemical Composition of Porcelains Produced in Dawn Period of Arita Ware and Progress in Production Technique

田端正明・北島武・浜田樹

Msaaki TABATA<sup>1</sup> Takeru KITAJIMA<sup>2</sup> and Tatsuki Hamada<sup>2</sup>

佐賀大学理工学部<sup>1</sup>、佐賀大学工学系研究科<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science and Engineering, Saga University

<sup>2</sup>Graduate School of Science and engineering, Saga University

#### 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

李参平が磁器製造に適した陶石を泉山に発見(1616年)し、朝鮮人陶工たちが有田で磁器製造を始めた頃(1610~30年代)の窯元(小溝上、天狗谷、向ノ原)から出土した磁器の胎土組成をシンクロトロン蛍光X線分析法で決定し、江戸後期の有田焼きの胎土組成と比較した。そして、有田焼黎明期の磁器製造技術について検討した。ルビジウム(Rb)、ストロンチウム(Sr)、ニオブ(Nb)の元素組成はいずれも有田特有の値を示したが、それらの相関関係や鉄(Fe)の含有量は窯元によって違っていた。更に、小溝上と向ノ原窯元から出土した磁器にはニッケル(Ni)を含むものがあり、通常の磁器の原料である流紋岩はNiほとんど含まないので、これらは泉山以外の陶石を使ったと考えられる。一方、泉山に近い天狗谷窯元はそのようなことはなかった。

#### (English)

Mr. Li Sanpei found Izumiyama 1616, which was a mountain containing suitable stone for porcelain production, and Korean potters started to produce porcelains in Arita. We analyzed the chemical composition of mother clay of the porcelains found in three old porcelain production places, Komizokami, Tengutani and Mukainohara kilns, which are located at the west area from the present Arita porcelain town. Composition ratio of Rb/Nb vs. Zr/Nb gave the characteristic values for Arita production porcelains, but nickel (Ni) is involved in some porcelains found at Komizokami and Mukainohara kilns. That suggests the porcelains was made from different stone from Ryolite that is the most proper clay stone for production of porcelains and contains negligible amount of Ni. Purification techniques especially removing iron from the stone were different among the three kilns.

#### 2. 背景と目的

有田の磁器生産は李参平が磁器製作に適した良質で大量の陶石を泉山に発見(1616年)したことに始まると言われている。李参平はじめ朝鮮陶工達は今日の有田の磁器生産の中心とは異なる西側(旧西有田町)の小溝原、南川原に居住し、陶器と磁器を製作した。すなわち、この地域の窯が最も有田磁器生産の成立が早い窯場であった(小溝上発掘調査概要報告書、有田町教育委員会、2011)。

この窯は唐津系陶器から陶器・磁器併焼の時代へ移る窯の一つである。ここでの磁器製作技術が有田町内にとどまらず、隣接する波佐見町や佐世保市、武雄市などに広まって行った。1616年泉山発見後は近くの天狗谷で日本初の白磁の製作を始めた。現在の有田の磁器生産の中心地は東側(旧有田町)に位置し、佐賀藩が磁器生産の効率をあげ産業として創業させるために強制的に区画を整備した地域である。西側は平地が広がり窯業が専業でなく半陶半農であり、東側の山あいには囲まれた地域は窯業を専業としていた。従って、本研究の目的は、有田焼の始まりの頃の磁器製作技術を知ることであり、そのために、西側の地域の窯元から出土した磁器の胎土組成の分析を行った。そして、その後整備され発展した中心地有田の窯元から出土した江戸中期・後期の磁器の胎土組成との比較から、有田焼が産業として発展して行く磁器生産の変遷を明らかにすることである。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

有田焼の始まりの地である小溝上窯元跡、向ノ原窯元跡、及び窯業産業として発展した地域である天狗谷窯元跡から出土した磁器、総数60点を選びだし、製作推定年代1610年から10年毎に1650年代までの磁器を佐賀県有田町歴史民族資料館(館長:村上伸之)から60個借用した。小溝上窯跡からの出土磁器20個(1610~20年代、10個; 1620~30年代、10個)、天狗谷窯跡からの出土磁器20個(1630~1640年代、7個; 1640~50年代、7個; 1650~1660年代、6個)、向ノ原窯跡からの出土磁器20個(1620年~30年代、10個、1630年~40年代、10個)について次のようにして蛍光

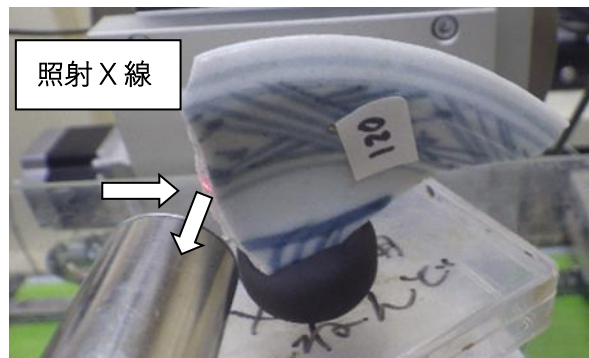


図1. 天狗谷窯跡から出土した染付皿のシンクロトロン光蛍光 X 線分析。赤いレーザー光が少佐 h されている箇所 X 線が照射され、蛍光 X 線が手前の検出器に達し、蛍光スペクトルが得られる。

X 線分析を実施した。試料の破損した箇所をティッシュペーパーできれいにする。試料台の上に測定試料を載せ、シンクロトロン光と同一方向からくるレーザーで測定位置を決め、かけら面が 45° 方向になる様に試料を固定する。30keV で励起し発生する蛍光 X 線を検出器 ((SII Nano Technology USA

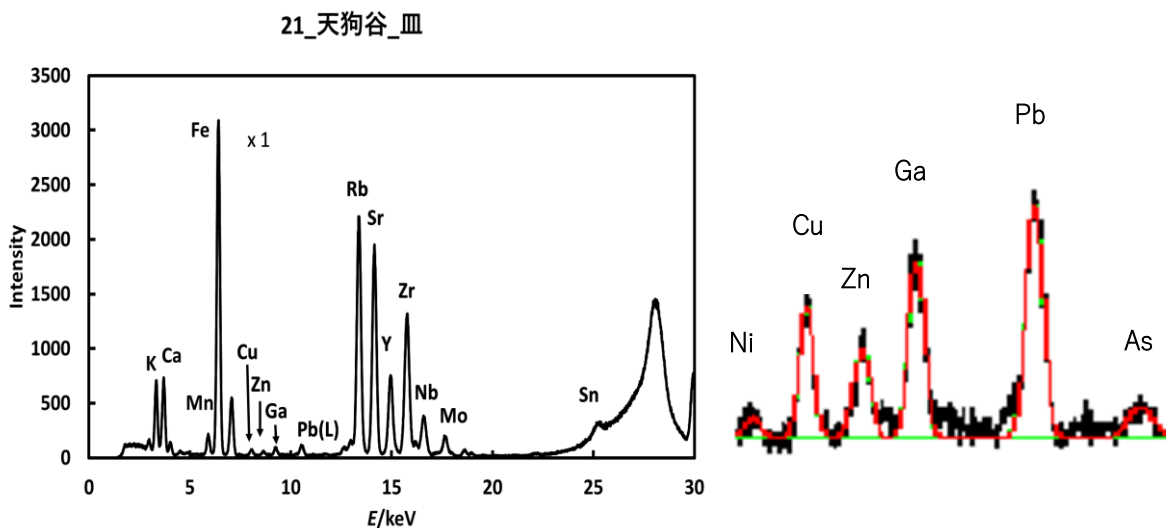


図2. 蛍光スペクトル (左) と Gaussian 解析した弱いスペクトル (右、Ni, Cu, Zn, Ga, Pb, As) Pb, As 以外は K $\alpha$ 線を示す。右図の黒い線は測定値、赤い線が計算値。残差の shoulder は各元素の K $\beta$ 線である。

Inc. Vortex-EM)で受光し、蛍光スペクトルを得た。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。照射 X 線の強度は測時間とともに減少するので、入射光強度が同じになるように相対強度に換算した。天狗谷窯跡から出土した磁器の胎土の蛍光スペクトルを図 2 に示す。各元素のスペクトル強度の比較だけでなく、ピーク強度が小さな微量の遷移元素 (Mn, Ni, Cu, Zn) 及び鉛の各元素の含有割合はスペクトル解析ソフト Origin Pro を用いた Gaussian 解析により、各元素のスペクトルの面積を求めた (図 2)。Rb と Y、Sr と Zr のスペクトルの重なりは標準岩石を用いて、それぞれのスペクトルの面積比より求めた。Y の K $\alpha$  と Rb の K $\beta$  の重なりおよび Zr の K $\alpha$  と Sr の K $\beta$  の重なり (面積) は、それぞれ 0.143、0.177 であった。この値を用いて、Y と Zr の面積を補正した。

#### 4. 実験結果と考察

##### 4. 1 元素組成からの磁器生産地

我々は今までに、肥前域から出土した磁器の産地を磁器の胎土組成から有田、志田、波佐見と区別できることを明らかにした (図 3)。しかし、この方法は、江戸後期の窯元から出土した磁器を対象にした結果であり、当時は既に磁器製造技術は完成していたので、胎土組成は生産地ごとに均一化し、上記の産地推定法は容易だったと考えられる。しかし、江戸初期 (1616 年) は磁器製造が始まったばかりであり、陶石の選別と水簸工程は不十分であったと考えられる。そこで、図 3 と同じプロットを今回の試料について行った。ただし、今回は、精度をあげるために、以前のピーク強度比だけでなくピーク面積を比較した。その例を小溝上窯跡から出土した磁器について図 4 に示す。小溝上窯跡は現在の有田町の西側にあるが、磁器の胎土組成は江戸後期の有田の磁器の胎土組成とほぼ同じであった。しかし、図 3 の有田産の磁器に比べて、いくつかはグループから外れる磁器があった。特に、向ノ原産の磁器 (試料 59, 60) は大きく右側にずれた。外見も他と異なっており、陶器の様子を呈していた。すなわち、十分な水簸が行われなかったと思われる。大きく外れる磁器以外では、小溝上、向ノ原の磁器はほとんど同じ円内に集まった。それに比べて、天狗谷の磁器にはグループから外れるものがいくつかあった。(図 4)。

##### 4. 2 窯元間の詳細な組成比較

小溝上、向ノ原、天狗谷の窯跡から出土した磁器については生産地に関する元素組成比には大きな違いがなかった。いずれも有田地区で生産されたものである。しかし、データの集まりから判断すると天狗谷 < 向ノ原 < 小溝上の順に類似の胎土組成をもつ磁器の数が多かった。すなわち、天狗谷の磁器ではデータのバラツキが大きかった。次に、生産地の識別法とは別に、生産地ごとの磁器の胎土組成を、鉄の含有割合、Zr, Rb, Sr の相関関係、更には微量の遷移金属割合について調べた。

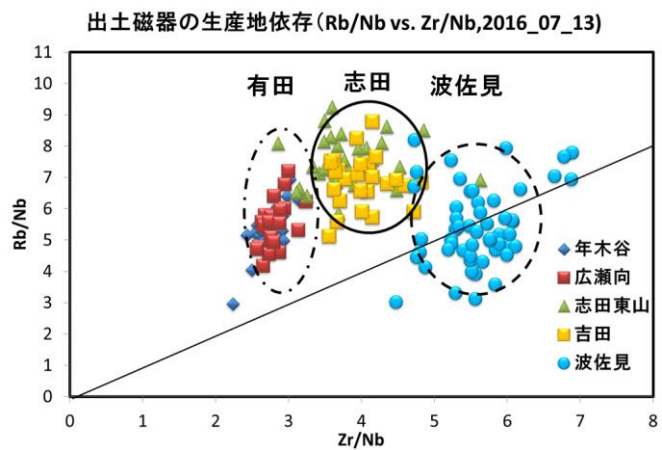


図 3. 江戸後期の肥前域の窯元から出土した磁器の胎土組成と生産地との関係

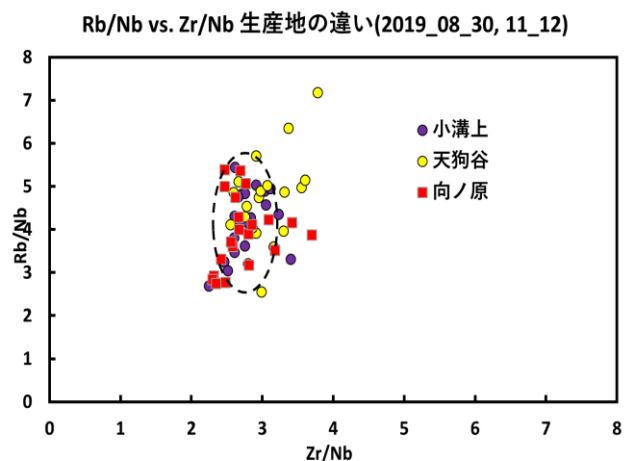


図 4. 出土磁器の Rb/Nb vs. Zr/Nb プロット  
有田産の磁器では Zr/Nb の値は 2.8~3.0 近くに集まる。向ノ原、天狗谷産のいくつかの磁器はそれからずれた。

### 1) Fe の含有割合

出土磁器の胎土成分のうち、Fe, Sr の割合を Rb を基準にしてプロット (Fe/Rb vs. Sr/Rb) すると図 5 のようになった。このプロットでは、Fe/Rb が 2 以下、Sr/Rb が 1 以下の左下の枠内にあるほど Fe の含有量が少ない陶石を使って磁器を製造したことを示す。Fe が少なくても Sr/Rb が大きい磁器は、Fe を水酸化物とし除去するために塩基性の岩石 (例えば長石) や石灰や苦土灰を加えたと推定される。

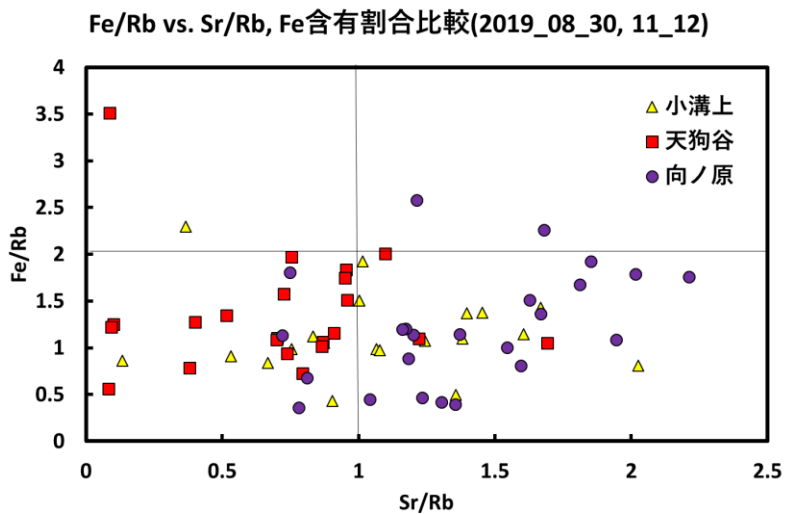


図 5. Fe/Rb vs. Sr/Rb による鉄の含有量比較

天狗谷産の磁器が鉄の含有量が少なく、小溝上、向ノ原は鉄を除去するために塩基性物質 (岩石) を加えたと推定される。

### 2) 微量元素、Rb, Zr, Sr の相関関係

陶石中の微量の塩基性元素 Rb、酸性元素 Zr、アルカリ土類元素 Sr、の組成割合を知るために、 $\log(Rb/Sr)$  vs.  $\log(Zr/Sr)$  をプロットした。これらの元素は人為的に加えられる元素割合ではなく、原料である陶石の種類と水籤工程に依存するので、窯元での磁器製造技術の特徴を知ることができる。その結果を図 6 に示す。

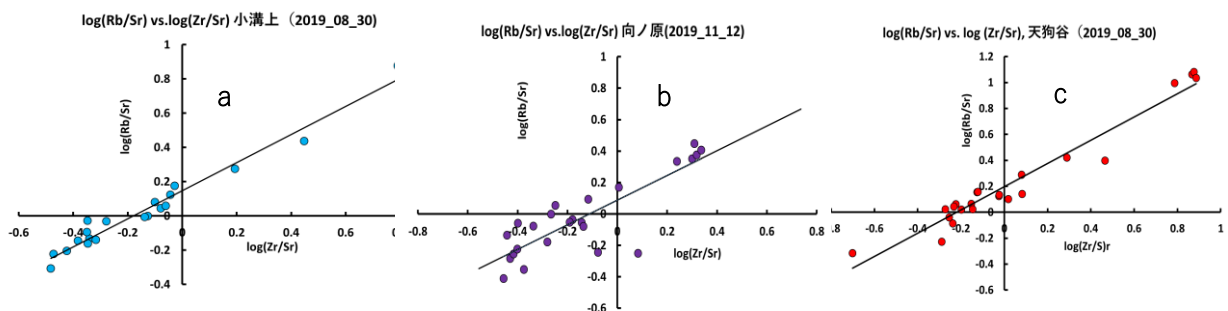


図 6. 胎土組成 (Rb, Sr, Zr) の相関関係。log(Rb/Sr) vs. log(Zr/Sr) 小溝上 (a)、向ノ原 (b)、天狗谷 (c)。

図 7 の第 1 象限のデータは良質の流紋岩を原料として製造した磁器であり、第 3 象限のデータは他の陶石の混合や鉄除去のために塩基性物質を加えたと推定される。3 つの図から、天狗谷窯跡 (c) が一番良い陶土を用いたと考えられる。一方、向ノ原の窯跡 (b) からの出土磁器では、データが散乱し一定でなく、第 3 象限に多くのデータが集まっている。製造工程にムラがある。向ノ原窯跡 (a) からの出土磁器は、天狗谷窯跡について良質の陶土を使っており、製造工程も一定と考えられる。

### 3) 微量遷移元素 (Ni, Cu) の含有磁器



今まで蛍光スペクトルが弱い元素 (Ni、Cu、Zn) の胎土組成については十分議論をしてこなかった。それは、シンクロトン光施設での蛍光 X 線スペクトルの測定は高感度があるが、市販の蛍光 X 線スペクトル装置のようにデータ解析のプログラムが付属していないためである。今回は、Origin Pro のスペクトル解析ソフトを用いて、弱い蛍光スペクトルを Gaussian 解析し、個々のスペクトルの面積を求めて、微量遷移元素の胎土中の組成割合を検討した。その結果、図 2 に示すように Cu、Zn 以外に微量であるが幾つかの磁器には Ni が含まれていることが分かった。3 箇所窯跡から出土した磁器について Ni と Cu の含有割合を比較した (図 7)。

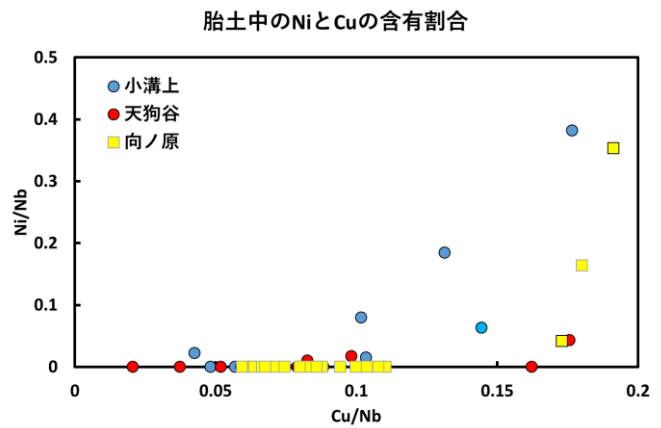


図 7. 胎土中の Ni と Cu の含有割合比較

Cu の含有量が多いほど Ni の含有量も多くなる。しかし、天狗谷窯跡からの磁器には Ni の含有量が少ない。Cu は流紋岩に含まれているが、Ni は少ない。従って、天狗谷窯跡では良質の流紋岩を原料として磁器を製造したと考えられる。小溝上や向ノ原の幾つかの磁器製造では流紋岩以外の岩石(土)を混合したと考えられる。

## 5. まとめ

有田地域の江戸初期 (1610~60 年) の窯跡から出土した磁器の胎土組成をシンクロトン光施設での蛍光 X 線分析より求めた。シンクロトン光での測定は高感度であるので、微量の遷移元素 (Ni, Cu, Zn) の存在割合を Gaussian 解析によるピーク面積から算出した。次のことが明らかになった。

- ① Rb, Zr の存在割合より、窯跡間にいくらかの違いはあるが全ての磁器は有田産の磁器の特性を示した (図 4)。
- ② 鉄の含有割合は窯跡に依存し、天狗谷での磁器には Fe の含有量が少なく、良質の流紋岩を水簸で精製したと推定される。一方、向ノ原の磁器は鉄を除去するために他の物質を添加したと思われる。Fe の含有割合データが広範囲に広がっている (図 5)。
- ③ Rb, Zr, Sr の相関関係より、天狗谷の磁器が一番良い陶石を使っており、向ノ原の磁器では、データのバラツキ大きく、しかも、データは第 3 象限に集まった。
- ④ 微量の Ni の含有割合は多量の Cu を含む磁器で増大した。特に小溝上と向ノ原である。天狗谷の磁器には Ni の含有割合は少なかった。小溝上と向ノ原の窯跡は現在の有田地域の西側に位置している。一方、天狗谷窯跡は有田の泉山に近くである。それぞれが磁器製造用の陶石を採取した箇所は明確でないが、天狗谷は泉山の良質の陶石を主に使ったと考えられる。小溝上と向ノ原の窯では泉山の陶石以外に窯跡近くに産出する陶石を使って磁器を生産したと考えられる。
- ⑤ 今まで江戸末期に製造された磁器の胎土組成について産地推定を行ってきたが、江戸初期の磁器についてもその産地推定が有用であることを確認した。さらに、窯跡ごとの陶石や水簸による精製技術の違いは、Fe の含有割合、Rb, Zr, Sr の相関関係、微量遷移金属 (Ni, Cu) の存在割合から知ることができた。

## 5. 今後の課題

今回の測定で、微量遷移元素の存在割合を Gaussian 解析で算出した。遷移元素の含有割合が磁器製造の原料や技術の違いを知る有用な手法であることが分かった。微量遷移元素の存在割合は岩石の種類に依存するので、今後は比較的大きな蛍光スペクトルが得られる Rb, Sr, Zr, Fe, Mn 以外に、遷移金属の挙動についての調査が必要と考える。更に、本研究により、今までの弱い蛍光スペクトルのデータについて Gaussian 解析を行い、特に遷移元素割合について調べることができると分かった。

## 6. 謝辞

本研究で使用した磁器は有田町歴史民族資料館の村上伸之館長の好意で貸してもらった。厚くお礼申し上げます。さらに、佐賀大学肥前セラミック研究センターノ瀬特任教授の協力で本研究に着手できる機会を得た。感謝いたします。また、本研究は科研費（基盤研究（C）19K01126）で実施した。

## 7. 参考文献

1. 有田町教育委員会小溝上発掘調査概要報告書、2011
2. 田端正明、中野充：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)、**65**、(11) 657-666 (2016).
3. 田端正明、上田晋也、分析化学(*Bunseki Kagaku*)、**66**、839-639 (2017) .
4. Masaki Tabata and Shinya Ueda, Proceedings of the International Symposium on History of Indigenous Knowledge, ISHIK, 2017, Heinan Island, China, pp. 64-72 (2017).
5. 田端正明、出土遺物の化学分析と考察、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」 pp. 33-112 (2015).

## 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、三重津海軍所跡出土品のシンクロトロン蛍光 X 線分析、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」、pp. 183-185 (2012).
2. 田端正明、発掘遺物のシンクロトロン蛍光 X 線分析—銅製品、埴塙、炉壁—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」 pp. 218-220 (2014).
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 (2015).
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、pp. 68-81 (2016).
5. 田端正明、出土遺物の化学分析と考察、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」 pp. 33-112 (2015).
6. 田端正明、中野充：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)、**65**、(11) 657-666 (2016).
7. 田端正明、上田晋也、分析化学(*Bunseki Kagaku*)、**66**、839-639 (2017) .
8. Masaki Tabata and Shinya Ueda, Proceedings of the International Symposium on History of Indigenous Knowledge, ISHIK, 2017, Heinan Island, China, pp. 64-72 (2017).
9. 田端正明、三重津海軍所から出土した柄鏡のシンクロトロン蛍光 X 線分析、佐賀市教育委員会、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書10集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡 V」、pp. 81-87 (2018)
10. 田端正明、日本文化財科学会第36回大会研究発表要旨集、pp. 73-74 (2019).

## 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）

有田焼、江戸初期、胎土組成、シンクロトロン光蛍光 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：2022年 3月）