

(様式第5号)

三重津海軍所跡出土磁器の蛍光 X 線分析法による産地推定 —灘越蝶紋絵皿—

Prediction of Production Places of the Porcelains Excavated at the Mietsu Naval Facility Site,
Saga Japan, Special reference with NADAGOSHI-CHOUMON Picture Plates

田端 正明¹・北島 武²・本村俊輔²
Masaaki Tabata¹・Takeru Kitajima²・Shunsuke Motomura²

佐賀大学工学部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 (注：結論を含めて下さい)

シンクロトロン蛍光 X 線分析法を用いて、三重津海軍所跡（佐賀市川副町、諸富町）から出土した磁器（52 個（皿 14 個、碗 38 個））の胎土組成分析を行い、これらの磁器の産地推定を行った。各元素の蛍光スペクトルの積分強度を Gaussian 解析（Origin Pro 2020）により求めた。磁器の胎土成分は水簸工程における元素の溶解度に依存すると考え、積分強度比、Rb/Nb を Zr/Nb に対してプロットした。プロットは 3 つのグループに分かれた。それに基づき個々の磁器の生産地を有田産、志田産、波佐見産と区別・推定することができた。log(Rb/Sr) vs. log(Zr/Sr)のプロットは直線関係を示した。更に、log(Fe/Rb) vs. log(Sr/Rb)のプロットは、有田産の磁器が鉄を少なく含むことを示した。微量元素、Ni, Cu, Mn は有田産の磁器の方が少なかった。本法による産地推定結果は数例を除いて考古学的産地推定結果とほぼ同じであったが、本法の方が磁器の生産地をより具体的に示すことができた。例えば、考古学的手法では肥前産と推定された磁器を本法では志田産や波佐見産と、志田以外と推定された磁器を有田産と生産地をより絞って具体的に示すことができた。考古学的手法と本法による産地推定と違う例が数点あったのでそれについても検討した。

(English)

The 52 porcelains excavated at the Mietsu Naval Facility Site were analyzed by synchrotron X-ray fluorescence method at Kyushu Synchrotron Radiation Research Center, Tosu, Japan. The fluorescence intensity of each element was determined by Gaussian analysis (Origin Pro 2020) of the obtained spectra. Since the metal composition of the mother clay is considered to depend on the solubility of metal ion in water, the integrated intensity ratio, Rb/Nb, was plotted against Zr/Nb. All data were gathered at three different groups, suggesting that the porcelains were produced in three different area of western Kyushu: Arita, Shida and Hasami. The plot of log (Fe/Rb) vs. log (Sr/Rb) also showed that porcelains manufactured in Arita contained less iron than porcelains manufactured in Shida. In addition, the porcelains produced in Arita contained less Ni, Cu and Mn than the porcelains produced at Shida. For most of porcelains, the production places estimated in this way were consistent with the archaeologically estimated production places. However, the present method was able to predict the production places of porcelains more closely than archeological method. For example, porcelains that were presumed to be Hizen by archaeological methods were further distinguished from Arita, Shida, and Hasami in the Hizen area.

2. 背景と目的

幕末期の鍋島佐賀藩の海軍所であった三重津海軍所跡から出土した磁器は藩専有の特殊磁器であったために他に類似品がなく、絵柄や形からこれらの磁器の生産地は大きな謎であった。しかし、磁器の胎土元素組成は陶土製造時の水簸行程における元素の水への溶解度に依存すると考え、磁器中の着目した元素の濃度比の関係から磁器の生産地を有田、志田、波佐見と区別できることを明らかにしてきた(田端正明、上田晋也、分析化学, 2017, 66 (11), 839-846)。その結果に基づいて生産地ごとに測定した磁器を分類すると、文字の書き方や絵柄の違いをそれらの生産地の違いと関連付けることができた。しかし、磁器の形状や模様から生産地を推定している考古学者や陶磁器専門家の鑑定とは少し違う磁器が数点あった。意見の違いを明らかにするには、類似磁器の胎土分析結果を増やすしかない。このうち、多数出土している「灘越蝶紋」の皿の絵柄は、鍋島藩窯で用いられていた意匠(荒波を越えていく蝶)で「染付け灘越蝶紋大絵皿」(1770-1840年代/有田陶磁器美術館所蔵)を模したものであり、通常藩以外での使用を規制されていたので、藩海軍備品の意匠として特別に採用されたものと推察されている。原型を模した「灘越蝶紋」の出土磁器の絵柄を詳細に見ると、波や飛沫、更には蝶の書き方、色調・濃淡などが違う磁器が多数ある。更には、「舩」や「海」の文字の書き方が違うのも多数ある。もちろん、「絵柄」や「文字」の書き方は同じ窯元でも人によって違うので、かならずしも産地推定の判断の基準にはならない。従って、人為に依存しない、磁器の胎土組成分析により磁器の生産地を推定する方がより客観的である。本研究では「灘越蝶紋」の皿の胎土分析より生産地を推定し、生産地と絵柄について比較検討を行った。そして、生産地に関して、考古学的考察と本研究の結果の一致および違いを明確にした。

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)



図 1. 三重津海軍所跡から出土した灘越蝶文染付皿(899SHK-21_0154)のシンクロトロン光蛍光 X 線分析。赤いレーザー光の箇所に X 線が照射され、蛍光 X 線が手前の検出器に達し、蛍光スペクトルが得られる。

九州シンクロトロン光研究センターの BL07 で三重津海軍所跡から出土した磁器(52 個、(皿 14 個、碗 38 個))の破損した箇所をティッシュペーパーできれいに拭き、X 線を照射して磁器の胎土分析を行った。試料は箱の中に入れた衝撃緩和材で測定中動かないように固定した。測定箇所に X 線が正確に当たるように X 線照射位置を決めることが重要である。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上下および左右に移動し調整した。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。局所領域や小さな試料を測定するために、測定 X 線の大きさを $1\text{mm(H)} \times 1\text{mm(W)}$ に絞って測定した(図 1)。測定は非破壊であり、X 線が照射された箇所での着色・変色などはいままでない。

30keV で励起し発生する蛍光 X 線を検出器((SII Nano Technology USA 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。各元素のスペクトル強度の比較だけでなく、解析ソフト Origin Pro 2020 を用いて Gaussian 解析により、各元素のスペクトルの積分強度を

899-SHK-21-01584-皿類(2020_02_12)

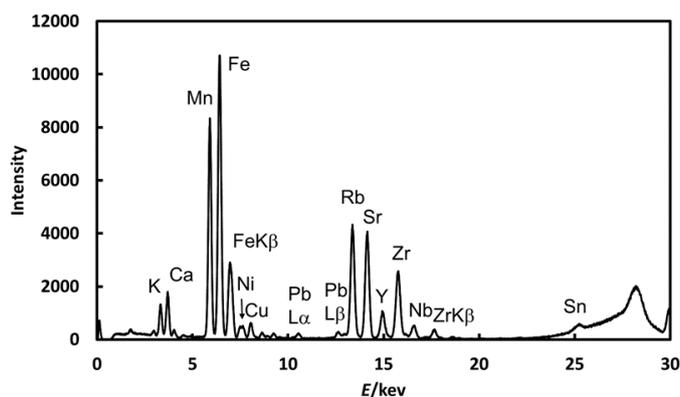


図 2a. 出土磁器(899, SHK-21-0158)の蛍光スペクトル。主な各ピークは $K\alpha$ 線であり、それ以外は $FeK\beta$, $ZrK\beta$, $PbL\alpha$, $PbL\beta$ および $L\alpha$ である。

求めた (図 2)。Rb と Y、Sr と Zr のそれぞれの蛍光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積分強度比より求めた。Y の $K\alpha$ と Rb の $K\beta$ の重なりおよび Zr の $K\alpha$ と Sr の $K\beta$ の重なりは、それぞれ 0.143、0.177 であった。この値を用いて、Y と Zr の積分強度を補正した。図 2a の 7~12 keV の領域で観測された強度が弱いスペクトルは、そのままでは解析できないので Gaussian 解析をおこなった。解析後のスペクトルを図 2b に示す。微量の元素 (Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb, As) 含有割合は図 2b の積分強度から求めた。

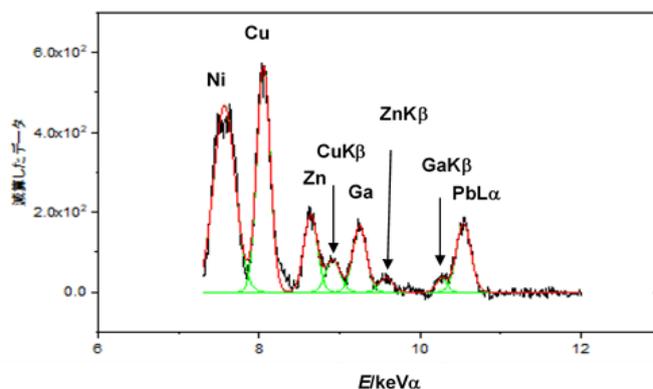


図 2b. 出土磁器 (899, SHK-21-0158) の 7~12keV における弱い蛍光スペクトル。主な各ピークは $K\alpha$ 線であり、Pb は $PbL\alpha$ である。黒い線が実測値、赤い線が計算曲線であり、緑の線が Gaussian 解析した曲線である。

4. 実験結果と考察

4. 1 胎土組成による出土磁器の産地推定

我々は今までに、肥前地域の窯元から出土した江戸後期の磁器についてシンクロトロン光を用いる蛍光 X 線分析から磁器の胎土組成を研究してきた。その結果、Zr/Nb および Rb/Nb のスペクトル強度の比から、有田、志田、波佐見の磁器の生産地の違いを区別できることを明らかにした。同様の解析法に基づいて三重津海軍所跡から出土した磁器を調べた。ただし、今回は、精度をあげるために、すべての元素においてピーク強度比だけでなく積分強度を Gaussian 解析で求め、その値を比較した (図 3)。今回の三重津海軍所跡からの出土磁器は有田産と志田産が主であり、1 点 (882-SHK-21-0240-碗) が波佐見産であった。

4. 2 胎土組成の生産地比較

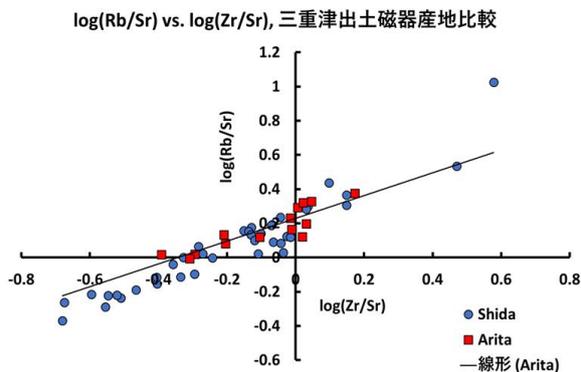


図 4. 三重津海軍所跡から出土した磁器の胎土組成と生産地との関係

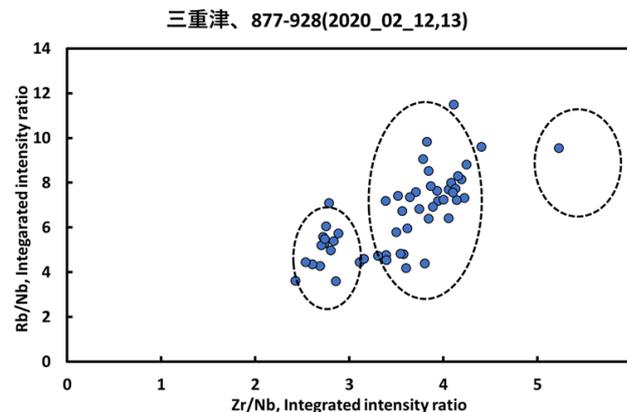


図 3. 三重津海軍所跡から出土した磁器の胎土組成と生産地との関係

磁器の胎土組成のうち Sr は製造工程に依存し変動が大きいため、 $\log(Rb/Sr)$ と $\log(Zr/Sr)$ の値を比較した (図 4)。水籤前の陶石のデータは第 1 象限に集まるが、水籤工程が進むほど第 3 象限にデータが集まる。即ち、水籤を繰り返すほど陶土には水に溶けやすい Rb が少なくなる。従って、図の第 1 象限のデータは良質の流紋岩を原料として使い簡単な水籤で磁器を製造したことを示し、第 3 象限のデータは鉄除去のために他の陶石 (例えば長石) や塩基性物質 (苦土灰) を加えて製造した磁器と推定される。有田産の磁器の胎土組成は主に第 2 象限に集まったが、志田産の磁器は第 2 象限と第 3 象限にデータがあつた。更に、データは直線関係を示すが、直線の切片が有田産の磁器が大きくなった。即ち、有田産の磁器は志田産に比べて Rb を多く含む。

4. 3 鉄の含有量比較

磁器の原料である陶石として使われる流紋岩には約 1% の鉄を含む。それを陶石として使うと磁器の

白さが失われ黒ずんでくる。そのために、陶土製造では除鉄作業が行われる。江戸時代は、陶石内の鉄が酸化物として表面に析出するまで陶石を長期間風雨に晒すこともあった。あるいは、水簸工程で塩基性の陶石や草木灰を添加して鉄を水酸化物として除去していた。今日ではほとんど電磁石で除去している。Feの含有割合を知るために、出土磁器の胎土成分のうち、Rbを基準にしてFe、Srの割合をプロット（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。

4.4 磁器中の微量遷移元素（Ni, Cu, Zn, Ga, Pb）の含有割合比較

今まで蛍光スペクトルが弱い元素（Ni, Cu, Zn, Ga）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、シンクロトロン光施設での蛍光X線スペクトルの測定は高感度であるが、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 2020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ピーク位置と各元素の積分強度を求めて、微量元素の胎土中の組成割合を検討した。その結果、図2aに示すようにCu, Zn, Pb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。そこで、三重津海軍所跡から出土した磁器についてNiとCu, Mnの含有割合を比較した（図6）。志田産の磁器（図6、■と●）ではMnが多いほどNi含有量が多くなった。更に、有田産の磁器（図6、●と■）は志田産に比べて、Cu, Ni, Mnの含有割合が少なかった。Cuは流紋岩にも少し含まれているがNiは少ない。従って、有田では良質の流紋岩を原料として磁器用の陶土を製造したと考えられる。

4.5 本研究による磁器の生産地推定結果

本研究で分析した三重津海軍所跡から出土した磁器（52個、（皿14個、碗38個））について生産地を推定した。有田産が14点、志田産が37点、波佐見産が1点であった。考古学的に産地推定がなされた磁器が数点あったので、それらを本研究と比較すると次のようになった。磁器名の前の番号は試料番号であり、磁器名の後は本研究によって推定された生産地である。更に、かっこ内は考古学的産地推定結果である。898小皿、志田（志田か）；899皿類、志田（志田か）；900皿、志田（志田か）；901皿類、志田（志田か）；925小皿、有田（不明）；926手塩皿、有田（不明、典型的な志田産とは異なる）；927手塩皿、志田（志田か、白化粧土はみ出し）；928小皿、志田（典型的な志田産とは異なる蝶の描き方、呉須）。ほとんど両者の結果は一致した。しかし、以前の測定に加えて、今回の測定において絵柄や形が類似の磁器が7点あった。それらは両者の産地推定結果は必ずしも一致しなかった。皿の見込み部に「海」があり、波の上を飛ぶ蝶が描かれてる皿である（697、875）。破損した磁器も含めてそれに該当する磁器は試料番号、696、697(875)、698、913、915、928である。赤字は

三重津磁器、志田と有田の比較(2020_02_12)

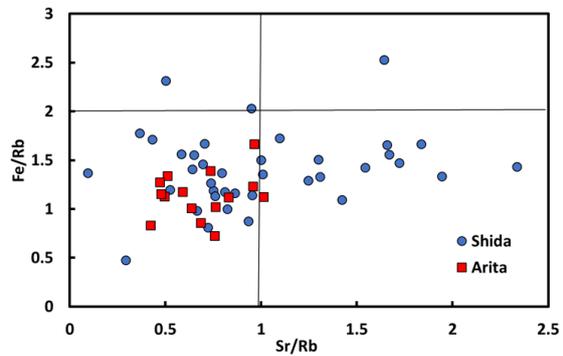


図5. Fe/Rb vs. Sr/Rbによる鉄の含有量比較
有田産の磁器が鉄の含有量が少なく、志田産の磁器では鉄を除去するために塩基性物質（岩石）を加えたと推定される。

微量元素（Ni,Cu, Mn）組成比較_02_12)

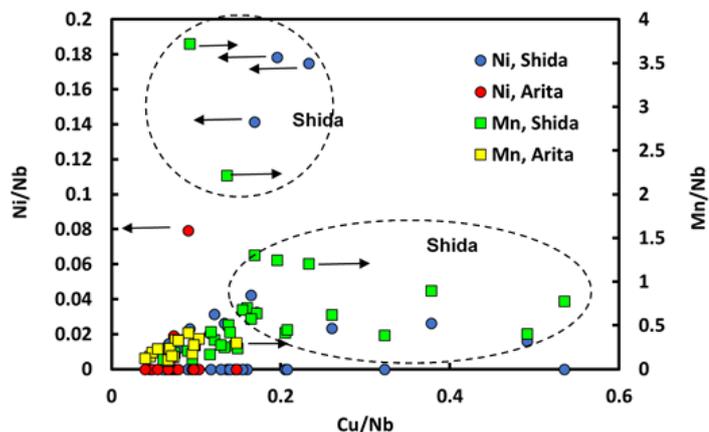


図6. 三重津出土磁器のCu, Ni, Mnの含有量比較

今回測定した試料である。考古学的推定では、図7に示すように、696、697(875)、698、は志田以外、913、915は肥前、928は志田以外である。分析化学的産地推定ではこれら全て、完全品や部分品、および小さな破片も含めて同じ生産地、志田産を示す結果であった。

志田



697 (875) (志田以外) 698 (志田以外)

志田



913 (肥前)

915 (肥前)

928 (志田以外)

図7. 出土磁器の考古学的手法と本法（胎土組成分析）による産地推定の比較
赤字は本法で推定された産地

これらは手塩皿であり全て類似品である。913と915は697および698の皿の下部の絵の波に相当する。928は欠けているが見込みに697または698の「海」の文字の一部が残っており、蝶も697と類似である。形状、絵の描き方、呉須の色等を考慮した考古学的鑑定では、697、698は志田以外、913、915は肥前、928は志田産とは異なる蝶の描き方と呉須であると推定された。しかし、本法による産地推定法では全て同じ志田産となった。

5. 本研究のまとめ

- ① 本研究で分析した磁器すべての生産地を胎土組成分析より決定することができた。
- ② 本研究で推定した生産地は考古学的産地推定結果とほぼ同じであった。
- ③ 考古学的推定では肥前と推定された磁器が志田産であり、志田以外と推定された磁器が有田産と、より具体的に生産地を推定することができた。
- ④ 考古学的手法では志田以外または肥前さらには不明と推定された類似の皿7個が本研究ではすべて志田産と推定された。
- ⑤ 今まで検出元素のスペクトル強度を単一エネルギーで求めていたが、今回からスペクトルをGaussian解析し、個々の元素の積分スペクトル強度を求めた。その結果、精度の向上だけでなく、スペクトル強度が弱い微量元素（Ni、Cu、Zn、Mn、Pb）の分析が可能となり、生産地についてこれらの値を比較検討することができた。
- ⑥ 微量元素、Ni、Cu、Zn、Mn、Pbの含有量は、有田産の磁器の方が少なかった。

6. 今後の課題

出土磁器の産地推定は、考古学的手法や科学的手法にしても同一磁器については当然同じ結果にならないなければならない。化学分析による産地推定法の精度を高めるためには、測定法および解析法の精度向上が求められる。それには次の課題対策が必要である。①測定試料表面の粗さにより蛍光X線散乱が不均一となり、蛍光X線強度が試料の形状によって変化する、②X線照射面と検出器との角度を厳密に45度に調整することが不可能である、③文化財資料分析では当然内部標準物質が使えない。従って、本研究では、磁器中のNbを基準にして各元素の蛍光強度比を求めた。

化学分析法と考古学的手法による産地推定の結果を比較することで、両者が一致した産地を確定す

るだけでなく、両者が違う場合はそれぞれの手法の課題を明らかにし解決しなければならない。そして測定法並びに鑑定法の改善によって考古科学の進歩に寄与することである。

7. 謝辞

本研究のために、出土試料の借用および試料についての情報提供に関して佐賀市教育委員会文化財課の中野充氏に多大な協力・助言を頂いた。厚くお礼申し上げます。なお、本報告書ならびに調査は「令和元年度重要産業遺跡出土遺物科学分析における調査・研究委託」の受託研究として実施されたことを付記し秀島敏行佐賀市長に感謝いたします。また、本研究の一部は科研費（基盤研究（C）19K01126）で実施した。

8. 参考文献

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、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).
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、中野充：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)、**65**、(11) 657-666 (2016).
6. 田端正明、上田晋也、分析化学(*Bunseki Kagaku*)、**66**、839-639 (2017) .
7. Masaki Tabata and Shinya Ueda, Proceedings of the International Symposium on History of Indigenous Knowledge, ISHIK, 2017, Heinan Island, China, pp. 64-72 (2017).
8. 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).

9. 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. Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata, Radiocarbon Analysis for Dating of Parchment Material, *Current Physical Chemistry*, **2018**, 8. In press. 査読有
2. 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, 査読有
3. 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, 査読有
4. Masaaki TABATA, Metal Composition of a Mirror Found at the Mietsu Naval Facility Site and Comparison of its Composition with Other Mirrors in Edo Era, ISHIK 2018, *Proceedings of the 8th International Symposium on Indigenous Knowledge*, **2018**, in press. 査読有
5. 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 7th International Symposium on Indigenous Knowledge*, **2017**, 175-182, Sanya, China. 査読有. ISBN978-4-9906649-3-0.
6. 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** 100-105, Saga, Japan. 査読有. ISBN978-4-9906649-4-7.
7. Masaaki TABATA, Tatsuo MAEDA, Mitsuru NAKANO and Kazushi SUMITANI, X-Ray Fluorescence Analysis of Chemical Composition of Porcelains Found at Mietsu Naval Facility Site and at Shida Pottery in Saga, Japan, ISHIK 2015, *Proceedings of the 5th International Symposium on Indigenous Knowledge*, **2015**, 107-116, Shenzhen, China. 査読有. ISBN978-4-9906649-3-0.
8. Masaaki TABATA, Tatu MAEDA, Mitsuru NAKANO and Kazushi SUMITANI, Local Spot Analysis of Relics Found at the Mietsu Naval Facility Site in Saga, Japan, —Copper Products, Crucibles—, ISHIK 2014, *Proceedings of the 4th International Symposium on Indigenous Knowledge*, **2014**, 132-137, Saga, Japan. 査読有. ISBN978-4-9906649-2-3.
9. Masaaki TABATA, Kazushi SUMITANI, Kotaro ISHIJI, Tatu MAEDA and Mitsuru NAKANO, Synchrotron X-ray Fluorescence Analysis of Relics Found at the Mietsu Naval Facility Site in Mid of 19th Century in Saga, Japan, ISHIK 2012, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Indigenous Knowledge*, **2012**, 157-163, Saga, Japan. 査読有. ISBN978-4-9906649-0-9.

10. Masaaki TABATA, Kazushi SUMITANI, Kortaro ISHIJI Tatu MAEDA, and Mitsuru NAKANO
Synchrotron X-ray Fluorescence Analysis of Relics in Old Reverberatory Furnace and Shipyard in the Mid
19th Century at Saga, Japan, ISHIK 2011, *Proceedings International Symposium on Indigenous Knowledge*,
2011, 36-41, Saga, Japan. 査読有. ISBN978-4-99905392-1-7.

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)

出土磁器、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: 2022 年 3 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期: 年 月) |