

(様式第5号)

出土磁器の産地推定のための水簸における 陶石中の元素移動の研究

Study on Metal Transfer in Elutriation Process for Estimation of Origin of Excavated-Unknown Porcelains

田端正明¹・福山雅貴²
Masaaki Tabata¹, Masaki Fukuyama²

佐賀大学工学部¹、佐賀大学理工学研究科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)

世界遺産三重津海軍所跡（佐賀市川副町・諸富町）から300点以上の磁器が出土した。しかし、それらは他に見られない三重津海軍所専用の磁器であり、古文書にも記録はない。そのために、生産地は不明で殆ど肥前産だろうと推定されているだけである。磁器の胎土組成は、粉碎された原料（流紋岩）が陶土になるまで精製される水簸工程の影響が大きい。水簸過程で、水に可溶性成分は溶解し難溶性成分は残る。即ち、陶石と水簸工程は生産地特有であるので、水簸工程における陶石成分の元素移動から磁器の産地が推定できると考えた。そのために、現在行われている陶土製造工場（（有）渕野陶磁器原料、佐賀県嬉野市）で各水簸工程において試料を採取し、試料中の元素濃度をシンクロトン蛍光X線分析法と誘導プラズマ質量分析法(ICP/MS)で求めた。その分析結果に基づいて、水簸工程における泥漿および上澄み液中の元素移動を調べた。可溶性元素の濃度は変化し、難溶性の元素の濃度はほぼ一定であった。

(English)

Porcelains more than 300 were excavated at Mietsu Naval Facility site, a World Heritage (2015), located at Kawazoe-machi and Morotomi-cho, Saga, Japan. The origin of porcelains, however, has not been clarified yet, because neither literature nor similar design have found yet. Archaeologists estimated that they were made in Hizen area in Edo era. We have reported that the chemical composition of porcelains depends on production process, especially elutriation, at porcelain-manufacturing kilns, where different clay storm and local river water were used in elutriation process. We collected clay and water samples in elutriation process at Fuchino Manufacturing Company for Pottery Raw Material, Shiota-cho, Ureshino, Saga, Japan. Chemical elements in Clay and water samples were determined by use of a synchrotron X-ray fluorescence analyzer (SAGA Light Source (SAGA-LS), Tosu, Saga, Japan) for solid samples and an inductively coupled plasma/MS spectrometer for aqueous samples. It was clarified that metals in soluble water like rubidium (Rb) move with water and metals hardly soluble in water like zirconium (Zr) move with colloidal slurry in the elutriation process.

2. 背景と目的

世界遺産三重津海軍所跡（佐賀市川副町・諸富町）遺跡から300点以上の磁器が出土した。出土磁器は三重津海軍所専用の磁器であったので他に類似絵柄の磁器はなく、絵柄や形から出土磁

器の生産地（窯元）を推定できなかった。また、三重津海軍所に関する古文書にも磁器についての記録はない。そのために、生産地は不明でおそらく肥前産だろうと推定されているだけである。磁器の胎土組成は製造される陶土に依存する。原料の陶石が粉碎され、粒度分級後、水簸工程を経て陶土となる。水簸工程では、水に可溶性成分は溶解し、難溶性成分は残る。そのために、元素の酸化物あるいは珪酸塩化合物の水への溶解度に基づいて、水に可溶性成分 Rb と水に難溶性成分 Nb と Zr に着目し、難溶性成分 Nb に対する可溶性成分 Rb の比と難溶性成分 Zr との比を測定したところ、全ての出土磁器磁器について 3 つの生産地にグループ分けをすることができた。生産地が既知の磁器についても同様の結果であった。両者の比較により出土磁器の生産地を決めることが出来た。

我々は次のように考えた。①磁器の胎土組成は原料だけでなく製造される陶土に依存する、②陶土組成は製造法、即ち磁器製造地に依存する、③組成のうち、難溶性の元素は原料から泥漿に至るまで一緒に移動する、④可溶性の元素は水簸工程の影響を受けて、大きく変化する。⑤従って、磁器の胎土組成のうち難溶性の元素を基準にした元素組成比は原料から陶土までの製造過程に依存し、産地特有の値となる、⑥その結果、産地不明の磁器の産地推定が可能となる。

本研究の目的は、陶土製造工場で試料を採取し、試料中の元素濃度をシンクロトロン蛍光 X 線分析法および誘導プラズマ/質量分析計で求める。そして、陶土製造に至るまでの元素移動の過程を明らかにし、上記の過程を検証することである。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

1. ((有) 瀏野陶磁器原料、佐賀県嬉野市大字五町田乙 2 8 7-1) で陶土製造における各工程で試料（固体、水溶液）を採取した。
2. 磁器や陶石試料に X 線を照射し、蛍光スペクトルを測定した。測定箇所には 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。特に、磁器の胎土は破損した箇所にはしか見られないので、微小領域での測定が必要である。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調整した（図 1 参照）。
2. 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 1mm(H) x 1mm(W) に絞って測定した。
3. 陶土製造工程で出てくる試料は湿っていたのでポリエチレン製の袋に入れて測定した。
4. 30 keV の X 線のビームサイズを 1mm(H) x 1mm(W) に絞って試料に照射し、観測される蛍光 X 線を測定した。特に、磁器の産地推定に重要な Rb, Sr, Y, Zr, Nb の組成比と遷移金属微量元素の含有量に着目して測定した。
5. 得られた蛍光 X 線スペクトルは、イオンチャンバーで観測される測定時間中の総カウント数が同じになるように全試料について規格化した。また、データ解析は、Origin-Pro 2021 を用いてピークフィッティングを行い、各元素の積分蛍光強度を求めた。スペクトルの部分的重なりは deconvolution を行った。また、Sr の $K\beta$ 線と Zr の $K\alpha$ 線、Rb の $K\beta$ 線と Y の $K\alpha$ 線の重なりは 5 種以上の標準岩石を用いて既知の元素濃度と測定される元素の積分強度からそれぞれの重なり



図 1. 陶石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。

割合を求めた (Y に対する Rb の重なりは 0.143、Zr に対する Sr の重なりは 0.177 であった)。

6. 試料表面は凹凸があるので、蛍光 X 線は散乱し、しかも複数の光電子が検出器に同時に入り込むのを防ぐために、dead percentage が 5 %以上にならないように試料と検出器との距離を試料密度に応じて調整した。その結果、試料の蛍光強度は測定試料密度と試料と検出器との距離によって変化した。従って、これらによる試料間の誤差を少なくするために、測定試料中の各元素の積分強度を励起光 (30 keV) の Compton 散乱積分強度で規格化した。

4. 実験結果と考察

4. 1 陶土製造における固体試料中の元素濃度

磁器に使われる陶土は次の工程で製作される。陶石採取→粉碎→硅砂除去→水簸 (泥漿沈殿分離) →除鉄→圧縮濾過→陶土。この工程での固体試料および上澄み液を採取し、含まれる元素を上記の方法で分析した。各工程での元素濃度の変化を図 2、3 に示す。陶石に含まれている Rb 濃度は Zr の濃度に比べて陶土製造工程で大きく変化した。陶石と最終生成物の陶土 (ケーキ) 以外の試料は水簸工程での処理水を含んでいるために水に溶けやすい Rb の影響が大きい。一方、Zr 濃度は難溶性であるために、処理水の影響は小さい。興味あることに、Fe の濃度は陶石やはたき粉 (陶石粉碎粉) で増大し、それが泥漿で一層増加している。最終工程での加圧しぼりした陶土 (ケーキ) では Fe の含有量は減少した。Fe の混入は陶石よりも粉碎工程およびその後の操作での機械による混入と考えられる。

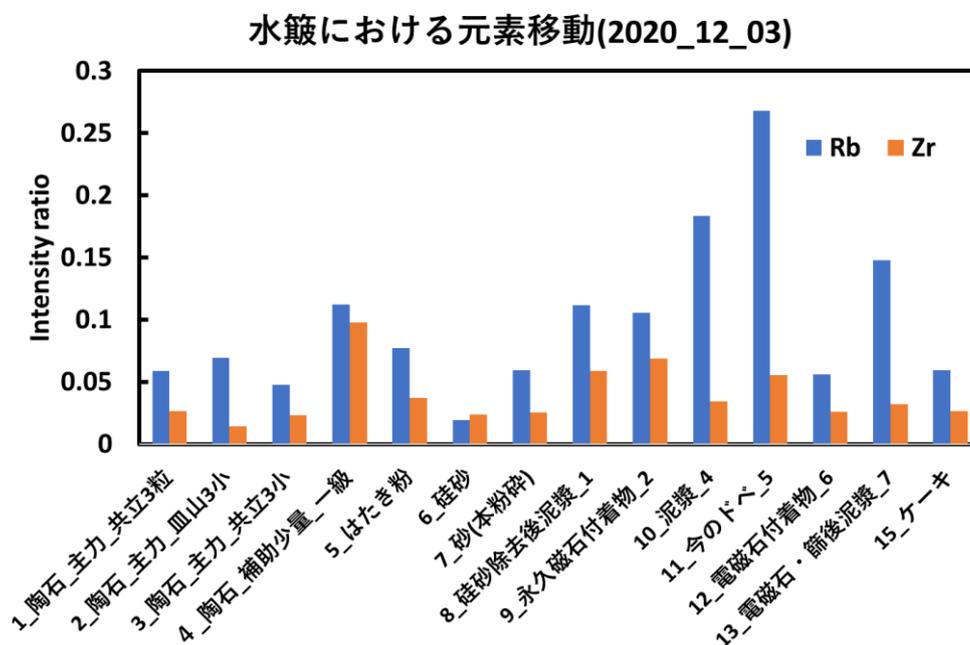


図 2. 陶土製造における Rb, Zr の元素濃度変化

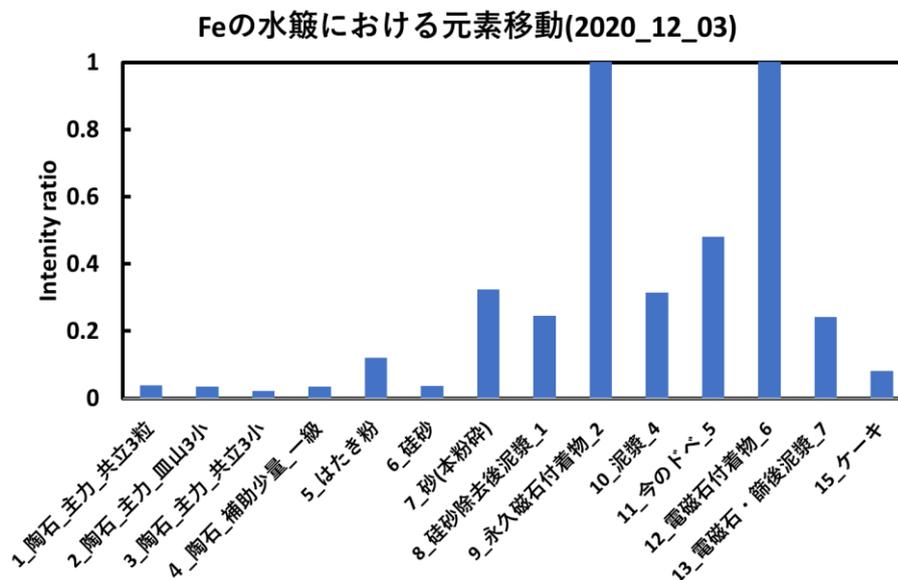


図3. 陶土製造における Fe の元素濃度変化

4. 2 陶土製造における水溶液、上澄み液中の元素濃度

陶土製造工程における水溶液及び泥漿と分離した上澄み液を ICP/MS で分析した。その結果を表 1 に示す。

表 1. 陶土製造工程における水溶液中の元素濃度

試料名	Rb	Sr	Zr	Fe	Mo	Y	Mg	Si	Na	K
硅砂上澄液	0.06	0.14	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	17	15	14	81
最初の沈殿槽上澄液	0.07	0.14	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	23	10	14	86
長期保存沈殿槽上澄液	0.08	0.13	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	19	11	16	98
電磁石・篩後上澄液	0.04	0.08	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	10	21	16	65
しぼり水	0.04	0.07	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	9	18	14	66
使用川の水(夏)	0.01	0.05	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	3	10	6	2
ハタキ上澄み液	<0.01	0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	1	17	9	12
使用川の水(冬)	0.02	0.08	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	4	9	11	2

上澄み溶液中には水に可溶性 Rb, Sr, Mg, Na, K の濃度が水に難溶性 Zr, Fe, Mo, Y に比べて高い。Nb は検出限界以下であった。Mg 濃度は泥漿の凝集剤であり、Sr は凝集剤に混入した不純物である(約 1%)。Si は陶石に由来する可溶性ケイ酸塩である。長期間保存した泥漿の上澄み溶液中の可溶性元素の濃度は最初の段階の硅砂除去後の上澄み液と大差がない。しかも、陶土製造に使われている河川水よりも高濃度である。これは、水簸工程では、上澄み液は繰り返し再利用されているためである。一方、陶石を粉碎後河川水で洗浄した上澄み液中の可溶性元素の濃度は、Si 以外は著しく低い値であった。水簸工程で使われる凝集剤や機械・装置からの混入がないからである。

5. まとめ

陶土製造における元素濃度は陶石や凝集剤さらには粉碎装置に由来する。それらの金属元素は、水への溶解度によって分別され移動していることが明らかになった。陶土製造に使われる多量の

河川水中の元素は陶土成分に大きな影響を与えていなかった。現代の水簸工程ではにがり成分の再利用を考慮して、水は繰り返し使われているので、上澄み液中の元素濃度は各工程でほぼ同じであった。江戸時代は河川水を流しながら粉碎した陶石を洗浄し、泥漿を水槽に長期間放置していたので、水の再利用はなかったと推察される。各工程の上澄み溶液を観ると、可溶性成分の濃度が難溶性元素に比べて大きかった。即ち、可溶性元素は水溶液に溶解することで元素移動が大きく、難溶性の元素は陶石から泥漿にほとんど蓄積し陶土となることが明らかになった。

5. 今後の課題

試料状態の違いによる蛍光強度を補正するために、測定される元素の蛍光強度を照射 X 線に由来する Compton 散乱強度で規格した。濃度の異なる標準試料を用いて、元素濃度は Compton 散乱強度で規格した元素の蛍光強度比例することを確認したが詳細な理論的裏付けは今後の課題である。

7. 謝辞

本研究で用いた試料は((有) 渕野陶磁器原料) で採取した。試料提供および陶土製造工程について説明を頂いた同社代表取締役、渕野直幸氏に厚く感謝申し上げます。また、水溶液の分析は、希金属 (Rb, Zr, Nb, Mo など) で希薄溶液であったために日鉄テクノロジー株式会社 (八幡事業部 TC 部) に依頼した。お礼申し上げます。

6. 参考文献

1. 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.
2. 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.
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, *Journal of Archaeological Science: Reports*, **2021**, *36*, 102823.

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)

同上

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)

陶土、水簸工程、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: 2023年 3 月)