

(様式第5号)

シンクロトロン蛍光 X 線分析法による 17 世紀後半から 18 世紀前半の有田焼磁器の胎土組成

Composition of the clay used for Arita porcelain from the late 17th to
the early 18th century by Synchrotron X-ray Fluorescence Spectrometry

田端正明・荒木光

Masaaki Tabata・Hikaru Araki

佐賀大学

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

17 世紀後半～18 世紀前半、有田では西欧への輸出磁器が最も盛んに製作された。その一例として、オランダ連合東インド会社（VOC）の銘がある磁器が多数製作された。日本国内でも、長崎の出島、佐賀藩家臣の屋敷跡、三重津海軍所跡の早津江の町屋で VOC 銘皿や VOC 染付皿や髭皿が出土した。先に、これらは「有田」で生産されたであろうと推定したが、VOC 銘の磁器の産地をより正確に推定するために、佐賀県立九州陶磁器文化館および有田町歴史民俗資料館に保管されている有田の窯跡で出土した VOC 磁器の胎土組成を九州シンクロトロン光研究センターで蛍光 X 線分析により決定した。全ての磁器は有田で製作されたことを再確認した。一方、放射光施設での蛍光 X 線測定では測定ごとに異なる試料と検出器との距離、照射 X 線に対する試料の角度、試料表面の凹凸による X 線の散乱は避けられない。この違いを除くために、大気中のアルゴン(Ar)を基準にして各元素の蛍光 X 線強度を比較した。その結果、胎土中のジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、イットリウム(Y)は比例関係にあった。すなわち、これらの元素は、原料陶石の違いにもかかわらず水簸工程では同じように移動していることが明らかになった。

(English)

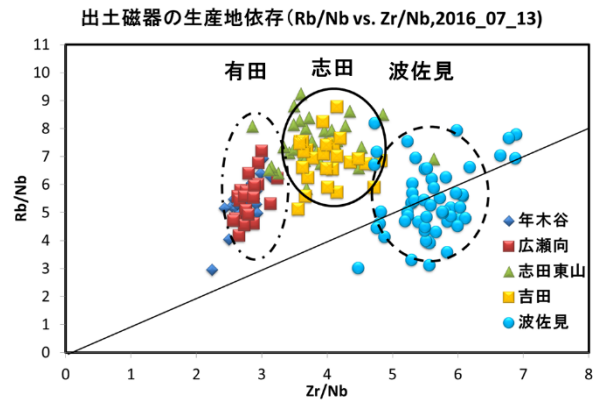
In Arita, the production of porcelains for export to Europe was most active from late 17th to early 18th centuries. For example, a lot of porcelains named VOC (the Dutch East India Company) were found various areas such as Dejima (Nagasaki), ruins of Saga clan residence, and a house at Hayatsue near Naval Facility site (Saga). We expected these porcelains were produced in Arita based on their chemical composition. To confirm their production places, we determined the chemical element composition of the porcelains which were found at old kilns in Arita and are kept in Kyushu Ceramic Museum (Arita) and History and Folklore Museum of Arita.

As a result they were concluded to be produced in Arita based on our previous method considering metal movement in elutriation process for preparation of porcelain clay. To avoid difference in X-ray fluorescence intensity caused by different distance between sample and detector, different sample angle to incident X-ray, and light scattering on unevenness surface of

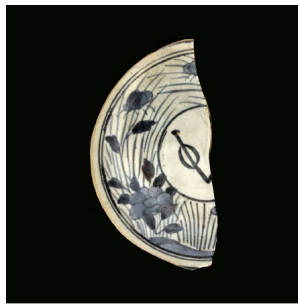
sample, X-ray fluorescence intensity was adjusted by the observed intensity of argon (Ar) in air. As a result, the X-ray fluorescence intensity of Zr, Nb and Y was linearly correlated to each other, but that of other elements was not. This suggests that these metals move together at same ratio in elutriation process. That makes it possible to estimate production places of unknown porcelains.

2. 背景と目的

有田で西欧への輸出磁器の製作が最も盛んな時期は 17 世紀後半から 18 世紀前半であった。それは、中国が明朝から清朝への政権交代で国内が混乱し、磁器製作も停滞したためである。その結果、西欧諸国は有田に磁器製作を依頼した。その一例として、磁器の輸出を担っていたオランダ連合東インド会社（VOC）の銘がある磁器が多数製作され、磁器の生産地以外で、長崎の出島はもちろん、佐賀藩の家臣が居住していた佐賀市兵庫町の西中野遺跡と西淵遺跡および上福寺（嬉野市塩田町）から VOC 染付芙蓉手皿が、三重津海軍所跡の早津江の町屋で色絵素地の花盆髭皿が出土した。



図一 出土磁器の胎土組成と生産地



猿川窯跡出土陶片



猿川窯跡採集陶片



赤絵町遺跡出土陶片



泉山口屋番所遺跡出土陶片



大樽窯跡採集陶片



谷窯跡出土陶片

図一. 有田町歴史民俗資料館および九州陶磁文化館所蔵の VOC 磁器

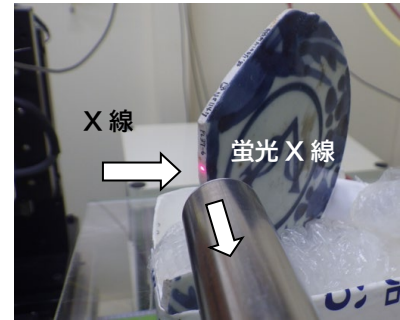
我々は先にこれらの生産地以外で出土した磁器であるが「有田」で生産されたであろうと磁器の胎土組成の蛍光 X 線分析により推定した VOC 銘のある 2022 年 11 月、九州シンクロトロン測定報告（課題番号：2207069P）。この根拠は図 1 に示す磁器の胎土組成と生産地の関係である。しかし、図 1 は、18 世紀後半から 19 世紀前半に製作された磁器の分析結果に基づいている。有田焼の輸出が盛んな時期は図 1 より 50 年～100 年前である。従って、VOC 銘の磁器の産地をより正確に推定するには、17 世紀後半から 18 世紀前半の有田の窯元で製作された VOC 磁器の胎土組成と比較する必要がある。また、磁器の胎土組成は、原料陶石だけでなく水簸工程（陶石の粉碎・水洗・長期間の泥漿の静置・コロイド状沈殿分離）に大きく依存する。即ち、陶土製作技術に依存する。

本研究では、①佐賀県立九州陶磁器文化館および有田町歴史民俗資料館に保管されている 17 世

紀から 18 世紀前半に製作された VOC 磁器 (図 2) の胎土組成をシンクロトロン蛍光 X 線分析法で決定する。②その結果を先に測定した VOC 銘磁器の胎土組成と比較し、これらのすべての磁器の産地を確定する。③磁器の胎土組成から陶土製作に欠かせない水簸工程における元素移動が年代によって違いがないかを検証する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

磁器が欠けたところに 30 keV の X 線を照射し (図 3)、磁器の胎土組成を K~Sn の元素について含有量を決定した。測定箇所 X 線が正確に当たるように、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約 45° になるように試料位置を調整した。欠けた磁器片の局所部分を測定するために、測定 X 線の大きさを 1mm (H) x 1mm (W) に絞った。また、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。Dead time は 5 秒以下になるように試料と検出器との距離を調整した。測定の様子を図 3 に示す。蛍光 X 線スペクトルを OriginPro 2022 ソフトを用いて解析し、Gaussian 関数で個々の元素のスペクトル面積を求めた。また、RbKβ と YKα、および SrKβ と ZrKα のスペクトルの重なり割合は複数の標準鉱物資料を用いて求め、試料中の YKα と ZrKα の値を求めた。試料位置、試料の設置角度、および試料表面の凹凸による X 線散乱による蛍光 X 線強度の違いはアルゴン (Ar) の蛍光 X 線強度を基準にして補正した。



図—3. 測定図
左側から X 線が照射され、蛍光 X 線が検出器でスペクトルに変換される。

4. 実験結果と考察

測定した蛍光 X 線スペクトルと 10~20keV での拡大スペクトルを図 4 に示す。

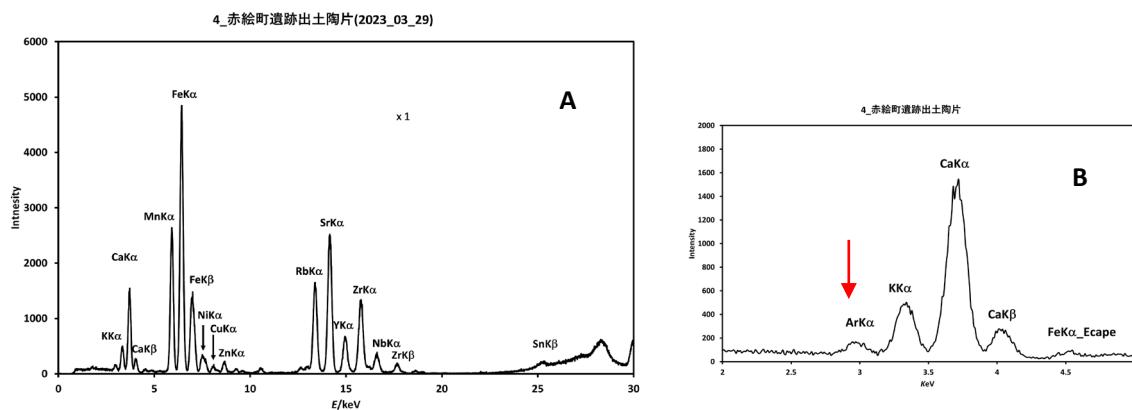
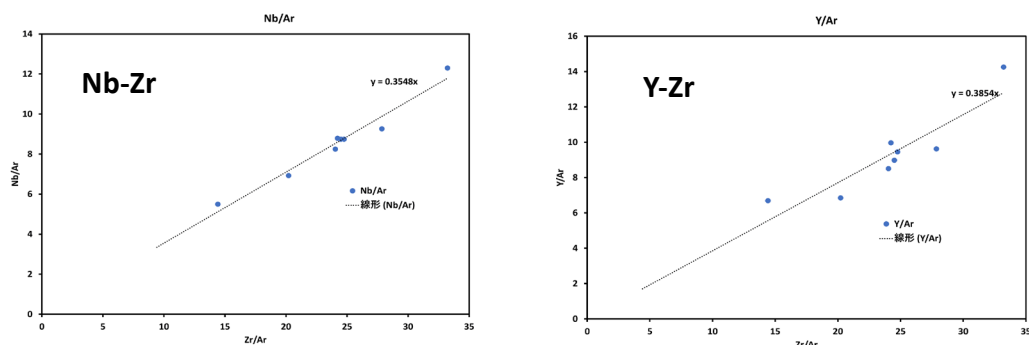


図 4. VOC 磁器の蛍光 X 線スペクトル(A)と 10~20 keV での 10 倍拡大スペクトル(B)

Ar の蛍光 X 線強度 (図 4 B) を基準にして、図 4 A で観測される磁器中の各元素の蛍光 X 線強度を図 5 に示す。



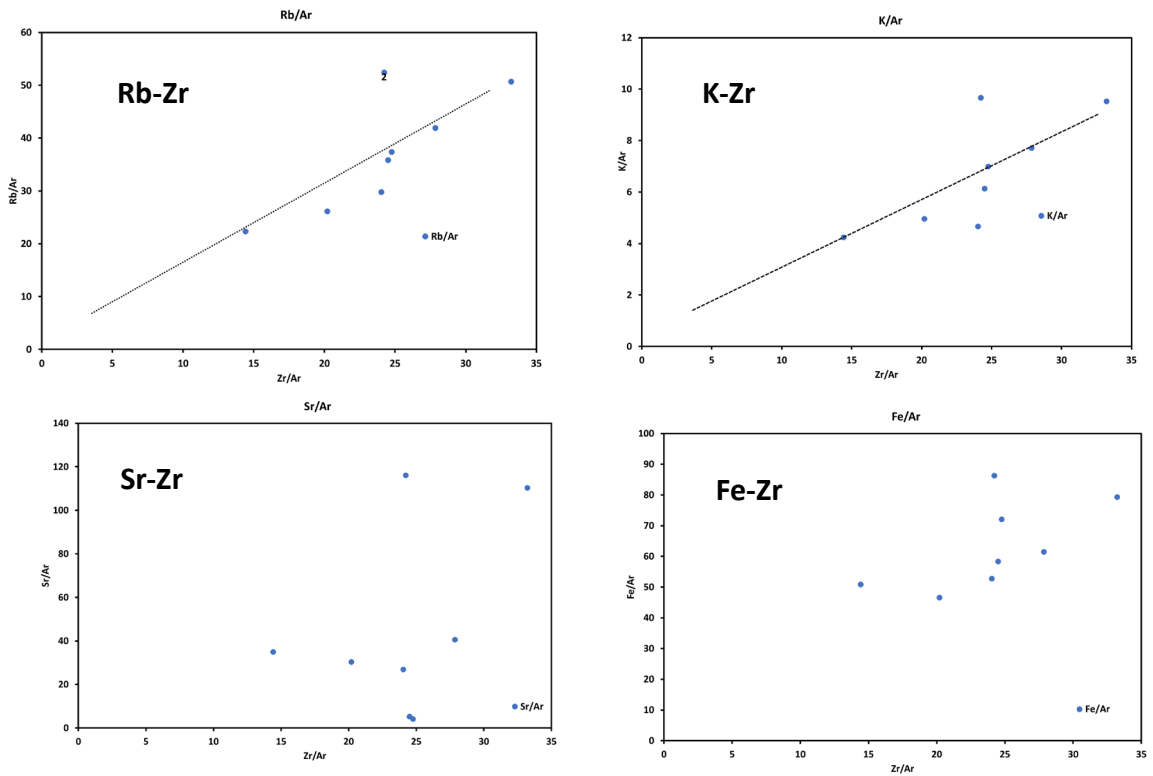


図5. Ar を基準にした各元素の蛍光強度比の関係

Zr、Nb、Y との間には良好な比例関係があり、Zr と Th、Pb、Rb、K との間には一部を除いて直線関係にあった。一方、Zr と Ag、As、Cu、Fe、Ga、Mn、Ni、Sn、Sr、Tl、Zn との間には全く関係づけられなかった。

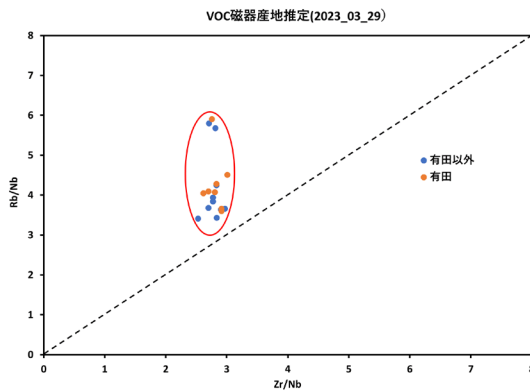


図6. VOC 磁器の胎土組成と産地推定

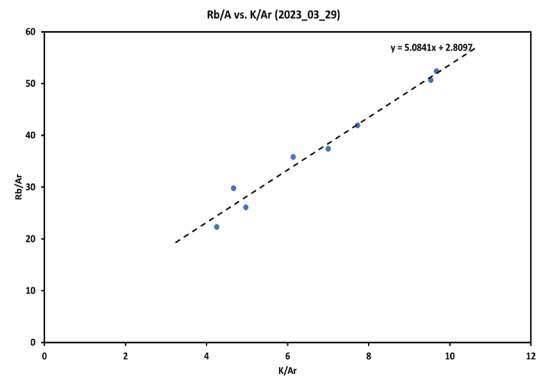


図7. VOC 磁器の Rb と K の胎土組成比較

図5から次のことがわかる。磁器の胎土となる陶土は陶石の粉碎後水簾において精製される。したがって、陶土製作過程で重要な水簾では Nb や Y は Zr と一緒に水溶液中を移動し泥漿として沈殿する。したがって、陶土におけるそれらの組成比は一定となる。その結果、Zr/Nb の蛍光 X 線強度比は図1に示すように、陶土に依存し、生産される磁器の生産地を反映することになる。本研究で測定した有田で出土した VOC 磁器と先に測定した生産地以外で出土した VOC 磁器の Zr/Nb について Rb/Nb をプロットすると図6のようになった。

図6を図1と比較すると、VOC 磁器は出土地の違いにもかかわらず全て有田で製作されたことが明らかになった。さらに、VOC 磁器は17世紀後半から18世紀前半に製作されたが、その胎土組成比 (Zr/Nb) は19世紀に有田で製作された磁器と同じで組成あるので、100年経ても同じ陶石 (泉山) が使われていたと考えられる。

Rb-Zr と K-Zr のそれぞれの Ar に対する蛍光 X 線強度比の一部は直線関係からずれているが、データのバラツキの様子は互いに類似している (図 5)。したがって、Rb/Ar と K/Rb の蛍光 X 線強度比をプロットすると図 7 のようになった。予想されることだが、陶土中のアルカリ金属はケイ酸塩、炭酸塩のカウンターイオンとして水簸工程で類似の移動をしていることがわかる。しかし、切片はゼロでないので Zr と Nb のような比例関係はない。

5. まとめ

有田の窯元および有田以外の地域で出土した VOC 磁器の胎土組成に基づく蛍光 X 線強度比、Zr/Nb vs. Rb/Nb のプロットは先に測定した三重津海軍所跡からの出土磁器の胎土組成比との比較より、それらはすべて有田で製作されていたことが明らかになった。さらに、製作年代が 50 ~ 100 年の違いがあるにもかかわらず Zr/Nb が同じであることは同一の泉山の陶石が使われた証でもある。

6. 今後の課題

本法による産地推定法が他の地域、例えば鹿児島、備前、瀬戸で製作された磁器にも適応できるかを確認したい。それらの地域では、水簸工程は同じではない。

7. 参考文献

1. Masaaki Tabata, Naoto Yagi, Jun Nishimoto, Abdul Ghaffar, Estimation of places of production of unknown origins excavated at the Mietsu Naval Facility site based on differences in the solubility of trace metals during the elutriation process, *J. Archaeological Science: Reports*, 36, (2021)102823.
2. 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, 27-29.
3. 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.
4. 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.
5. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、地質調査総合センター、地球化学標準物質データベース、<https://gbank.gsj.jp/geostandards/>
6. 齊藤一夫、無機化合物、1984、裳華房。
7. Ralph. G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, 1973, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. USA.
8. 徳永貞紹、「佐賀藩内における鍋島焼きの使用」、佐々木達夫編、『中近世陶磁器の考古学』、第 7 巻、2017, pp.255-256、雄山閣。

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)

Masaaki Tabata, Naoto Yagi, Jun Nishimoto, Abdul Ghaffar, Estimation of places of production of unknown origins excavated at the Mietsu Naval Facility site based on differences in the solubility of trace metals during the elutriation process, *J. Archaeological Science: Reports*, 36, (2021)102823.

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)

VOC 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: 2025 年 3 月)

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期： 年 月)