

(様式第5号)

蛍光X線分析法による三重津海軍所跡出土磁器と 志田焼磁器の胎土成分の比較

Comparison of chemical composition of porcelains found at Mietsu Naval facility site and at Shida pottery in Saga, Japan by X-Ray fluorescence analysis

田端 正明

Masaaki Tabata

佐賀大学大学院工学系研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saga University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

三重津海軍所跡から出土した磁器の胎土成分をシンクロトロン蛍光X線分析法で求めた。検出された胎土中の主な微量元素はFe, Rb, Sr, Y, Zrであり、これらの元素の存在割合は磁器の種類に依存した。従って、これらの元素の成分割合を指標として磁器の胎土の違いについて考察した。磁器の陶石である流紋岩や天草陶石、泉山陶石ではSrの含有割合はZrより少なく、 $Rb > Zr > Y > Sr$ であった。 $\log(Rb/Sr)$ を $\log(Zr/Sr)$ に対してプロットすると右上がりの直線となった。流紋岩や天草陶石及び泉山陶石の成分割合は全て第一象限に現れた。一方、三重津海軍所跡からの出土磁器は第2及び第3象限に現れた。磁器製造では天草陶石などをそのまま使うのではなく、地元などの他の陶石を混ぜていたと考えられる。「白化粧土」の手法から志田焼と判断された出土磁器の胎土を分析し、三重津海軍所跡からの出土磁器の成分と比較した。志田焼の磁器の胎土と似ていたが、志田焼には東山と西山の窯元があり、両窯元で製造された磁器の胎土成分には小さいが違いがあった。同様に鉄の含有量でも違いが現れた。このように、Fe, Rb, Sr, Y, Zrの存在割合から三重津海軍所跡の出土磁器と志田焼との類似性および志田東山と志田西山の窯元製の磁器の違いを明らかにすることができた。

(English)

Porcelains found at Mietsu Naval facility site in Saga were analyzed by a synchrotron X-ray fluorescence method. Fe, Rb, Sr, Y and Zr were main chemical elements of the clay body involved in porcelains and the composition depended on the clay body of porcelain. The composition of chemical elements of rhyolite, Amakusa and Iumiyma porcelain stones was $Rb > Zr > Y > Sr$. However, the clay body of porcelains found at Mietsu Naval facility site was different chemical element composition from porcelain stones: $Sr > Rb > Zr > Y$ or $Rb > Sr > Zr > Y$. Furthermore, the plot of $\log(Rb/Sr)$ vs. $\log(Zr/Sr)$ gave a good straight line and the values of rhyolite and Amakusa and Iumiyma porcelain stones were located in the 1st quadrant, but those of the clay body of porcelains in the 2nd and 4th quadrants. Therefore, it is suspected that a local porcelain stone near potteries was mixed to Amakusa porcelain stone. As the porcelains found at Mietu have a paste covered with white clay, the porcelains are assumed to be made in Shida porcelain factories. The plot of $\log(Rb/Sr)$ vs. $\log(Zr/Sr)$ for the porcelains of Mitestu and Shida were similar each other. Shida porcelain was made in two different pottery areas, that is East Mountain and West Mountain areas. Therefore, porcelains found in two different areas were analyzed and compared. A difference in the chemical components of their clay bodies was clarified.

2. 背景と目的

世界遺産候補である三重津海軍所跡からの出土品（金属製品、埴塼、磁器）の蛍光X線分析によってそれらの化学組成を決定してきた。遺跡からは金属製品以外に多数の磁器が出土した。鍋島文様を示す「灘越し蝶文」の皿や、三重津海軍所の組織を示す「御船方」、「役」、「海」の銘がある、皿や椀が出土した。これらの出土磁器はその外観から「志田焼」（佐賀県嬉野市塩田町）であると推定された。志田焼であることを科学的に確認するためには、三重津海軍所と同時期の志田焼窯元から出土した磁器の化学組成を調べ、三重津海軍所の出土品と類似性を確認する必要がある。更に、胎土の組成は原料である陶石に依存する。陶土はどこのものを使ったか、志田焼窯元近くの陶石は使われたのかなど明らかにする必要がある。更には、なぜ志田焼が三重津海軍所で使われたかなど多くの不明な点がある。

本研究課題の狙いは次の点を解明することである。①三重津海軍所跡からの出土磁器は外見の「白化粧土」から志田焼と推定されているが、科学分析によって志田窯元で製造されたかどうかを調査する。そのために、出土磁器と志田焼の磁器の蛍光X線分析によって胎土成分を決定し、両磁器の化学成分の類似性を明らかにする。②志田焼には志田東山と西山の窯元がある。両窯元の磁器の胎土に違いがみられるか。③陶石に含まれている鉄分の除去工程の違いが志田東山と志田西山であるのかどうか。もしあるとすればそれは胎土成分にどのように表れるかを明らかにする。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本研究はBL07で、励起エネルギー30 keV、シリコンドリフト検出器(SII Nano Technology USA Inc. Vortex-EM)を用いて蛍光X線分析を実施した。出土した多くの磁器に書かれている文字や磁器の破片部にシンクロトロン光を照射し、文字に使われた材料と磁器胎土、陶石、標準岩石の組成を分析した。磁器の組成分析は破片箇所や碗の高台で行った。ビームサイズは1.0mm (W) x 1.0mm (H)である。二つのレーザービームで試料への照射ビーム位置を決めた。測定強度は表面形状によって変化するので、入射光強度が同じになるように相対強度に換算した。

4. 実験結果と考察

磁器の胎土には図 2 から明らかなように、鉄(Fe)のほかにルビジウム(Rb)、ストロンチウム(Sr)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)が検出される。シンクロトロン光による蛍光 X 分析では高エネルギー側での元素が高感度で観測されるので、磁器の種類によって変化する Rb, Sr, Y, Zr の測定には最適である。以下これらの元素の挙動について考察した。

4. 1 三重津海軍所跡からの出土特注磁器の胎土分析

三重津海軍所跡から出土した磁器の胎土は志田産の磁器と類似しているが、両者の胎土組成には完全な一致は見られない。更に、志田産磁器の分析試料数が限られていた。そこで、次のように研究を進めた。①三重津海軍所出土磁器の中で、「白化粧」の痕跡などで明らかに志田産と思われる磁

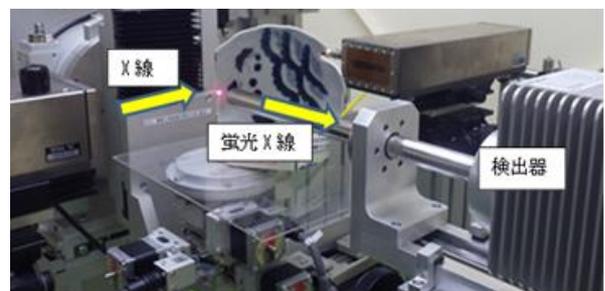


図 1. シンクロトロン蛍光 X 線分析測定。X 線がレーザー光で光っている箇所照射され、蛍光 X 線が検出器に達し、蛍光 X 線スペクトルが得られる。

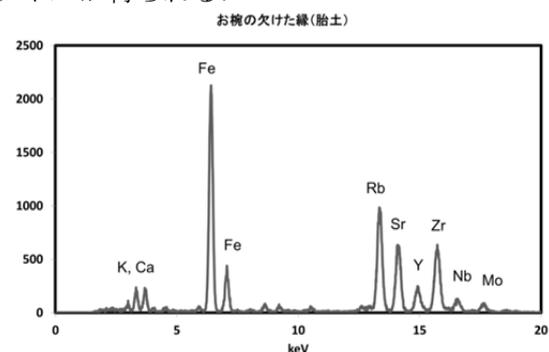


図 2. 磁器の欠けた箇所の胎土の蛍光 X 線

器の胎土分析から、その特徴をつかむ。②三重津海軍所出土磁器の種類ごとに胎土分析結果を比較する。③それらを基礎に志田産磁器と比較する。

志田産と考えられる他の三重津海軍所跡の出土磁器の組成分析結果を図3に示す。測定試料のうち二つは $Sr > Rb > Zr > Y$ である。しかし、残りのうち一つは $Rb > Sr > Zr > Y$ であり他は $Rb > Zr > Y \geq Sr$ である。このように三重津海軍所跡の出土磁器で志田産と思われるものでも必ずしも同じ組成でない。これは、志田産（志田地域の窯元群）でも製造した個別の窯元が違うためなのか、あるいは、磁器の種類器種によって胎土を変えているためであるのかによって違うか明確でない。磁器の成分割合の違いの分布状態を比較するために、個々の磁器について $\log(Rb/Sr)$ を $\log(Zr/Sr)$ でプロットした（図4）。図に示すように、天草陶石や泉山陶石の組成を示す磁器は右上の値となる。左下に位置する磁器は $Sr > Rb > Zr$ の組成であり、陶石の組成と異なる。三重津海軍所跡の出土磁器で志田産と思われるものでも、胎土の組成に違いがあることが分かる。全体的に陶石の組成と違うものが多い。陶石単体をそのまま磁器の陶土（磁器原料）とすることは少なく、志田産磁器では天草陶石に地元石を混合したと考えられている。

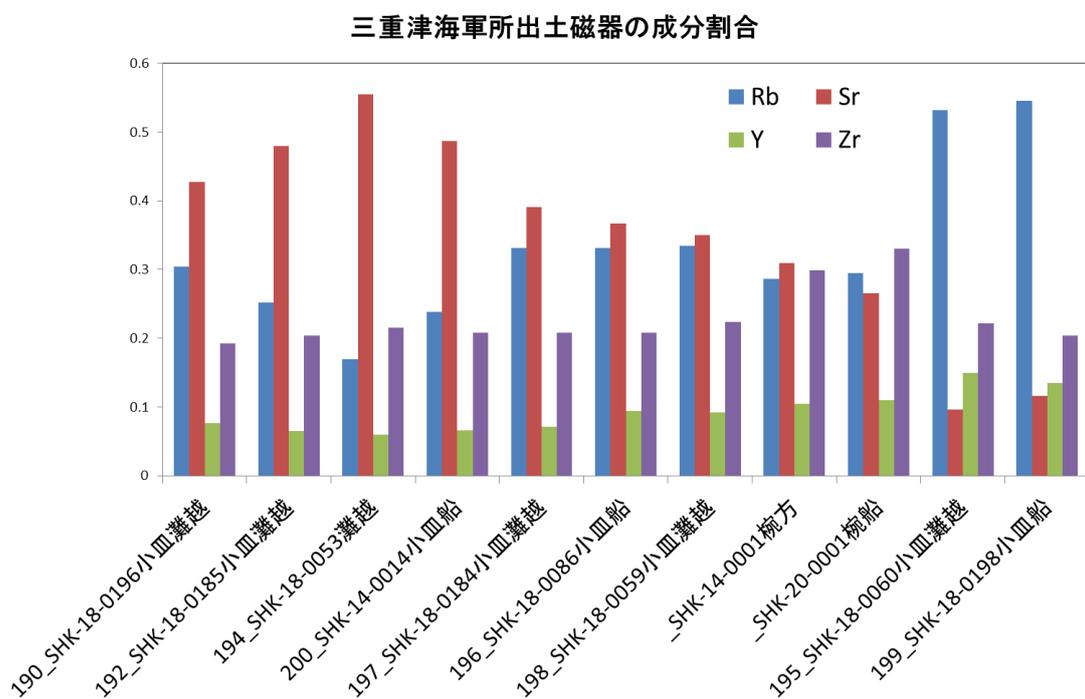


図3. 三重津海軍所跡出土磁器の Rb, Sr, Y, Zr の含有割合

4. 2 志田東山窯元と志田西山窯元の磁器中成分割合の比較

図3, 4に見られるように三重津海軍所跡からの出土磁器の胎土組成は天草陶石に近いものもあるが、殆どは陶石の成分とかけ離れている。特に、図3でSrが多い胎土や図4で第3象限に現れる胎土組成の磁器は天草陶石に他の陶石を加えている可能性が極めて高い。なぜこのように異なる胎土組成の磁器が多いかは不明である。そこで、志田焼には東山と西山の窯元があるので、それらの窯元の違いを知るために、東山、西山窯元から出土した磁器について同様のプロットを試みた（図5）。図5に見られるように、東山の磁器と西山の磁器の胎土に幾分違いがあることが分かった。東山の磁器の胎土が幾分天草陶石に近いものが多い。Sr含有割合が相対的に低い。東山窯元と西山窯元の磁器の胎土の違いは、Feの含有量でも明らかになった。東山窯元の磁器の方が西山窯元の磁器よりも鉄の含有量が少なかった。

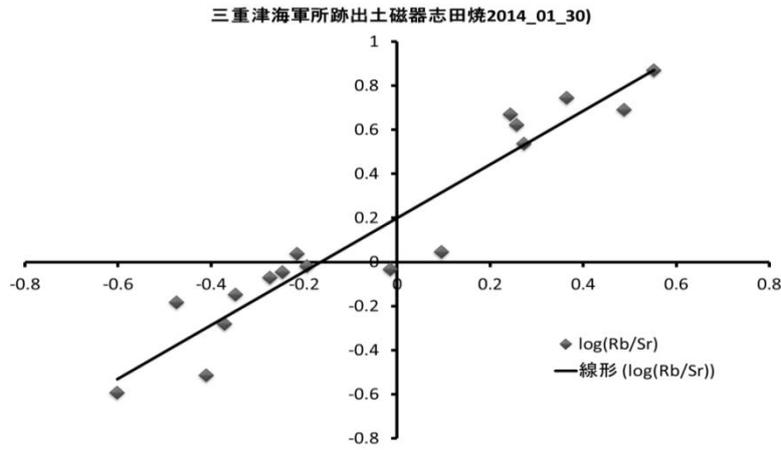


図 4. 三重津海軍所跡出土磁器の成分関係

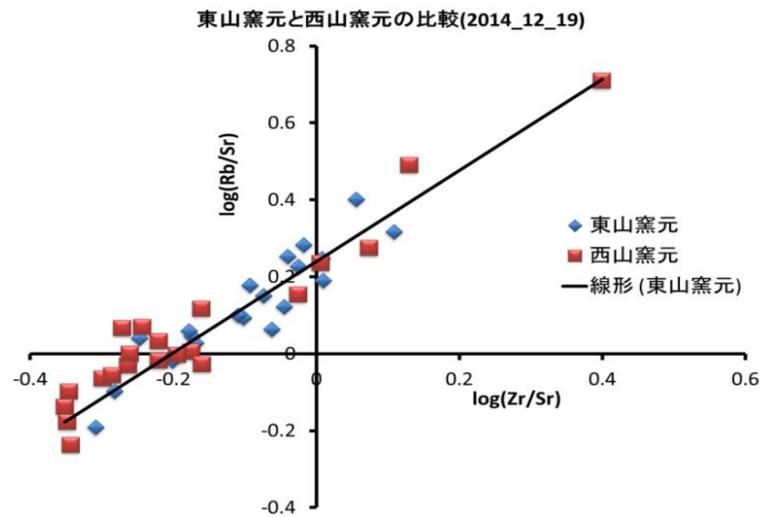


図 5. 志田東山 2 号窯出土磁器（皿）と西山 6 号窯出土磁器（皿）の胎土成分割合比較

志田での磁器生産は西山と東山の二つの隣接する地域で行われた。西山は蓮池藩の山で、吉田皿山代官所が管轄していた。東山は鍋島本藩の山で有田皿山代官所が管轄していた。志田産はこの二つの釜窯場で焼かれた製品の総称である。磁器製品については共に天草陶石が使われていた。管轄の違いはあったが、両地域は近いので互いの技術交流は行われていたと考えられる。幕末期に一気に 2 倍から 3 倍に規模が拡大し、志田産が広く流通した。窯の推定数は 88 室前後で、年 5 回ほど焼成された。志田産の特徴である大中小の染付皿が大量に生産された。二つの窯元場で焼成された磁器製品については絵柄や品種から見て東山と西山の明確な区別は難しい。もちろん両窯の磁器の胎土分析の例は今まで報告がない。東山窯元と西山窯元の違いを示したのは本研究が初めてである。図 4 と 5 を比較すると、三重津海軍所跡からの出土磁器は志田西山窯元製の磁器の胎土にいくらか類似しているものが多いようである。

5. 今後の課題

三重津海軍所跡から多数の磁器が出土した。磁器の窯元生産地の推定や当時の磁器製造工程を胎土分析、特に微量成分の分析から明らかにする絶好の機会と考える。手探りの状態でシンクロトロン光を用いる局所分析を行ってきたが、分析結果より磁器の窯元生産地推定と製作工程に関する知見が少し明らかになってきた。今後は、三重津海軍所跡からの出土磁器について、同じ器種のものを選び、生産地の推定と製作工程の研究をさらに進める予定である。

6. 参考文献

佐賀市教育委員会『幕末佐賀藩三重津海軍所跡Ⅲ—20 区の調査—』(2014).

青木克己『志田のやきもの』「西山・東山—初期から磁器生産まで—」(1989).

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)

田端正明、隅谷和嗣、石地耕太郎、前田達男、中野充

19 世紀半ばの佐賀の反射炉跡および海軍訓練所跡における発掘遺物の蛍光 X 線分析

ISHIK2011 Proceedingd of the 1st International Symposium on History of Indigenous Knowledge, vol 1, 36-41 (2011).

田端正明、隅谷和嗣、石地耕太郎、前田達男、中野充

幕末・明治初期の三重津海軍所跡からの発掘遺物のシンクロトロン蛍光 X 線分析

ISHIK2012 Proceedingd of the 1st International Symposium on History of Indigenous Knowledge, vol 2, 152-156 (2012).

田端正明、前田達男、中野充、隅谷和嗣

三重津海軍所跡からの発掘遺物の局所分析—銅製品、埴塙—

ISHIK2014 Proceedings of the 1st International Symposium on History of Indigenous Knowledge, vol 4,132-137 (2014).

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、ルツボ、炉壁—

佐賀市重要産業遺跡関係調査報告集第 5 集、佐賀市教育委員会編、218-233 (2014).

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)

磁器、胎土分析、蛍光 X 線

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 (2014 年度実施課題は 2016 年度末が期限となります。))

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 (印刷物の提出) (報告時期: 2016 年 10 月)

