

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1512123P

BL番号：BL07

(様式第5号)

三重津海軍所跡の出土磁器の産地同定のための幕末期の鍋島藩内の窯元から出土した磁器の胎土のシンクロトロン蛍光 X 線分析：三川内焼（長崎県佐世保市）との比較

Synchrotron X-ray Fluorescence Analysis of the Body Clay of Porcelains Produced in Nabeshima Feudal Clan at the End of Edo-period for the Determination of Production Place of Porcelains Found at Mietsu Naval Facility Site: Comparison with Porcelains Produced in Mikawachi (Sasebo, Nagasaki Prefecture)

田端 正明
Masaki 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）

世界文化遺産に登録された三重津海軍所跡（佐賀市川副町・諸富町）から種々の磁器が出土した。出土品は当時の活動を裏付ける重要な資料であるが、陶磁器の生産地は不明である。生産地と考えられている「肥前焼」の窯元から出土した江戸末期の磁器の胎土分析を行い、それぞれの窯元の特徴を明らかにしてきた。本研究では、肥前焼であるが有田焼とは違う独特の技術で磁器を製作してきた三川内焼（長崎県佐世保市）の出土磁器（東窯1区、西窯1区1号、西窯2区1層）の胎土分析を実施した。磁器成分を $\log(\text{Rb}/\text{Sr})$ vs. $\log(\text{Zr}/\text{Sr})$ プロットすると、良質の胎土であり、 Fe/Rb vs. Sr/Rb から鉄の含有量が少ないことが分かった。三川内焼は薄く透き通るような磁器の製作を特徴とするので、その製法を知るために $\text{Pb}(\text{As})$ を Cu に対してプロットした。プロットは直線となり、薄い焼き物には、 $\text{Pb}(\text{As})$ の含有量が少なく Cu の含有量が多かった。三川内焼の磁器は三重津海軍所跡出土磁器より良質であり、 Fe の含有量も少ないので、三川内焼は三重津海軍所の出土磁器の生産地でないと考えられる。

(English)

A lot of porcelains were found at Mietsu Naval Facility site located in Kawasoe-machi and Morotomi-machi, Saga city, Japan which was approved as a World Heritage by UNESCO in July, 2015. These relics is important evidence suggesting activities at Mietsu Naval Facility site in the late Edo period, but the production places of the porcelains have not been known. In order to clarify the production place, we have analyzed chemical composition of the porcelains and clarified their characteristics found at old pottery production places called as Hizenyaki in those days. In this study, we analyzed the clay body of porcelains found in old Mikawachi porcelain production place in Sesebo city, Japan, where very thin and transparent porcelains had been produced by highly delicate technique, that is Usude Yaki. The plots of $\log(\text{Rb}/\text{Sr})$ vs. $\log(\text{Zr}/\text{Sr})$ gave a straight line and indicated good quality in the clay body and the iron content was low. Interestingly, the plot of $\text{Pb}(\text{As})$ against Cu gave straight line and suggested high copper and low lead(arsenic) in thin porcelains. Therefore, the chemical composition of the clay body of Mikawachi porcelains was different from porcelains of Mietsu Naval Facility Site.

2. 背景と目的

世界文化遺産に登録された三重津海軍所跡（佐賀市川副町・諸富町）から種々の磁器が出土した。出土磁器の文様や銘は同遺跡の特注品であり他に例がなく、「肥前焼」とだけ判定されている。肥前焼には、有田を中心とした「有田内山」、「有田皿山」の窯元の他に、有田から離れた窯元として白石焼（佐賀県三養基郡みやき町）、志田焼（佐賀県嬉野市塩田町）、更には、肥前の国であった長崎県の波佐見焼（長崎県東彼杵郡波佐見町）、三川内焼（長崎県佐世保市）がある。これらの窯元での磁器は天草陶

石に地元の陶石（網代陶石）を混合して製作された。三重津海軍所跡から出土した磁器の産地を推定するためには上記の肥前焼の窯元の特徴を知る必要がある。我々は、今まで、広瀬向（有田）、年木谷（有田）、白石焼、志田焼の窯元から出土した磁器の胎土分析を行ってきた。本研究では、肥前焼の窯元である三川内焼の窯元から幕末期に出土した磁器の胎土分析を行い、その特徴と三重津海軍所出土磁器との類似及び相違点について比較検討した。



図1. 三川内西窯1区1号窯跡から出土した碗のシンクロトロン蛍光X線分析測定。分光されたX線がレーザー光で光っている箇所照射され、蛍光X線が手前の検出器に達し、蛍光X線スペクトルが得られる。

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。出土した遺物の測定箇所をあらかじめティッシュペーパーできれいにし、シンクロトロン光を照射した。同一遺物でも測定箇所を変えた。ビームサイズは1.0mm (W) x 1.0mm (H)である。照射X線と同じ方向からくるレーザービームで試料への照射ビーム位置を決めた（図1）。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。非常に薄い磁器が多かったので、レーザー光が表面で散乱するために、正確な測定箇所の位置合わせに時間を要した。

4. 実験結果と考察

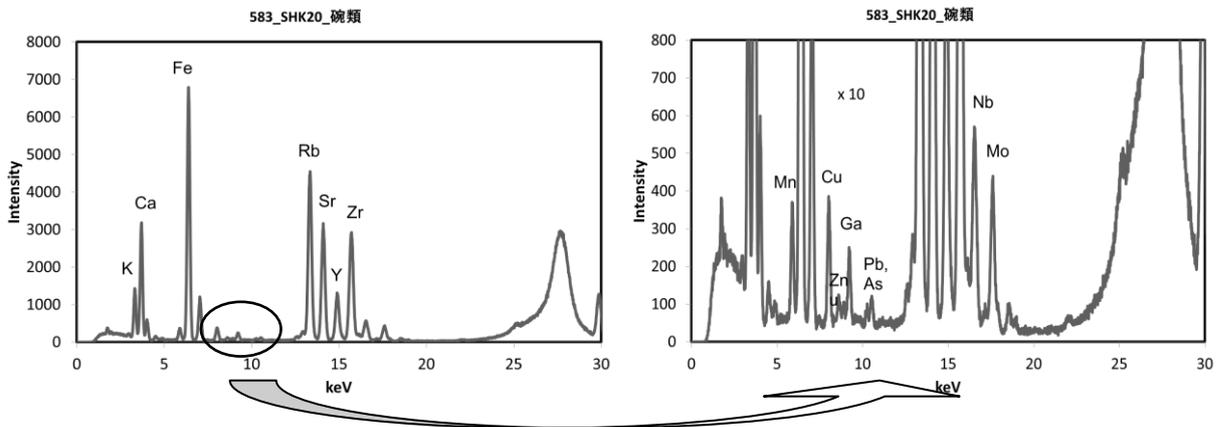


図2. 三川内東1区の窯跡から出土した碗の蛍光X線スペクトル

磁器の胎土の蛍光スペクトルを図2に示す。鉄(Fe)のほかに、カリウム(K)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)、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)、モリブデン(Mo)が検出された。シンクロトロン光による蛍光X線分析では励起エネルギー(30 keV)側に近い元素ほど高感度で観測されるので、磁器の種類の依存性が大きいRb, Sr, Y, Zrの測定には最適である。更に、10倍拡大すると、Cu, Zn, Ga, (Pb+As)が含まれていることが分かる。以下に述べるように、Cuは天草陶石や泉山陶石にはふくまれていないので、三川内焼の特徴であると言える。以下これらの元素の挙動について考察した。

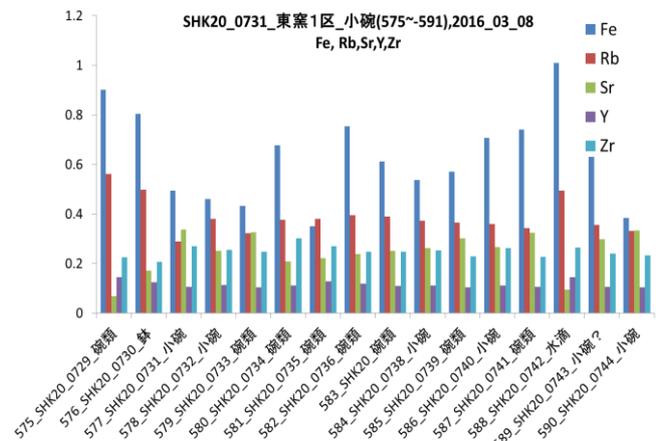


図3. 東窯1区の窯跡から出土した碗の胎土組成

4. 1 出土磁器の胎土組成

4. 1. 1 東窯、西窯1区、西窯2区の比較

三川内焼の東窯1区、西窯1区1号土杭廃棄、西窯2区1層の窯元で出土した磁器の胎土分析を行った。東窯跡は、全長120mで、17世紀後半から使われた三川内皿山で最大級の登り窯である。三川内焼は、他産地が真似できない「卵殻手」と言われる薄手の磁器製作において秀でていた。従って、薄手の焼き物と胎土組成の関係について検討した。図3には、東窯1区の碗類のFe, Zr, Sr, Y, Zrの胎土組成を示す。いずれもFeの含有量が多い。Rb>Sr>Zr>Yの組成がほとんどである。Sr<Zrの磁器は3件だけである(575, 576, 580)。また、Rb<Srは1件だけである(577)。Srの含有量が著しく多くないので、それほど悪くない胎土である。しかし、Srの含有量がZrよりも少なく、Yと同じかそれよりも少ない磁器は1件だけであるので天草陶石組成とはかなり異なっていることが分かる。三川内焼が有田焼の影響を受けているとはいえ、平戸藩の御用窯であり三川内焼の繊細優美で精巧緻密な細工に適した陶土の調製が行われていたと考えられる。胎土の組成についてlog(Rb/Sr) vs. log(Zr/Sr)のプロットをすると図4のようになる。

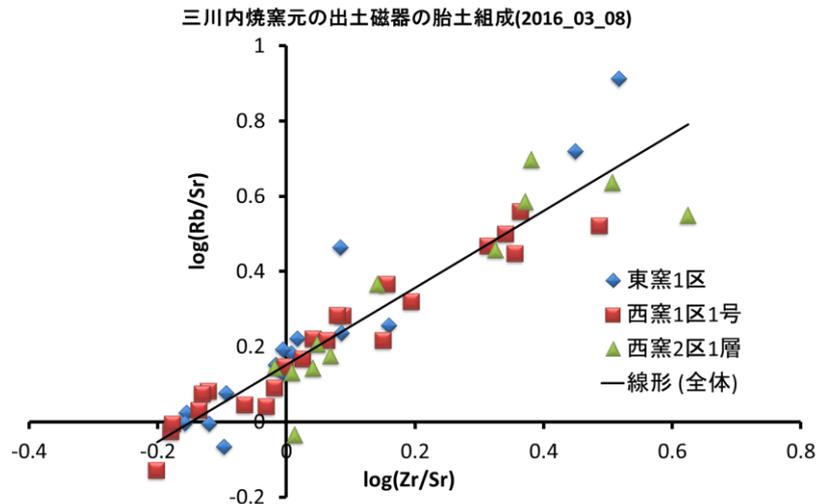


図4. 三川内窯跡から出土した碗の胎土組成

三箇所から出土した磁器の胎土成分をlog(Rb/Sr) vs. log(Zr/Sr)プロットすると直線となった。胎土組成は良質で、データは第1象限と第2象限に分布した。三重津海軍所出土磁器よりも良質の陶土である。東窯1区の磁器の胎土は主に原点近くに分布している。西窯1区1号窯出土磁器の胎土成分は全体に分布している。一方西窯2区1層からの出土磁器の胎土成分は全て第1象限に分布する。即ち三種の窯跡からの出土した磁器の胎土成分を比較すると、西窯2区1層が最上で、次が西窯1区1号、3番目が東窯1区である。これはそれぞれの窯の違いに依存すると考えられる。三川内東窯跡は、西窯と谷を隔てて東側の北面する台地に並行して位置し、金剛谷窯と呼ばれた三川内最大規模の窯であった。後述するように、東窯1区には薄い焼き物が多いので、薄手焼に適した胎土組成である。西窯は厚い磁器を製作していたので、Rb, Zrを多く含む胎土組成である。西窯1区1号は廃棄土坑の遺物であるので、製作過程で不良品となった磁器である。従って、西窯1区1号は薄手の磁器と厚手の磁器を製造していたので、胎土組成は全体に広がっている。一方、西窯2区1層は厚手の磁器の製作が多く、薄手の磁器は少なかったと考えられる。

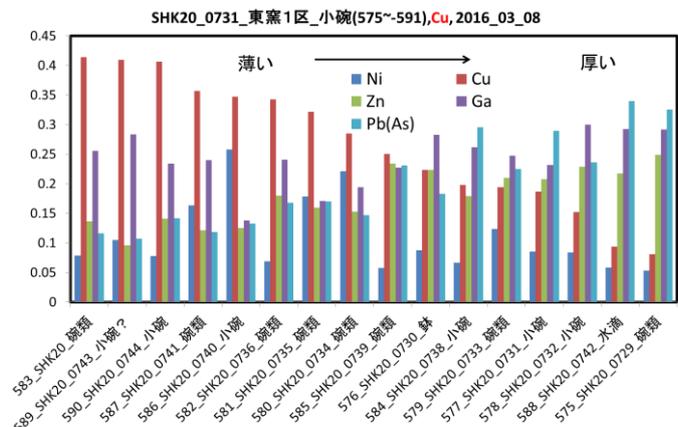


図5. 三川内窯跡から出土した碗の微量元素の胎土組成

4. 1. 2 微量元素の組成

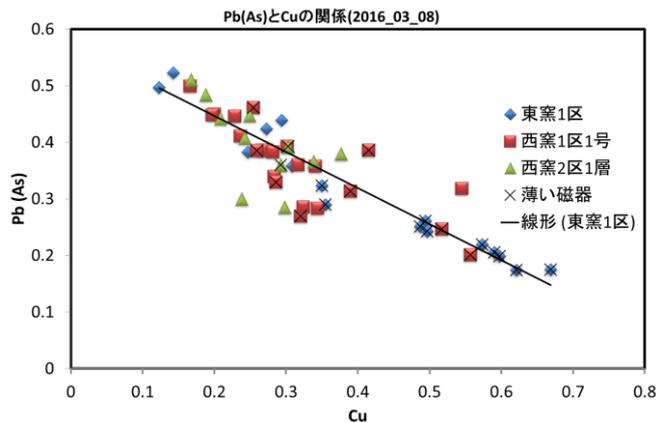


図 6. 三川内窯跡から出土した碗中の Pb(As)と Cu との関係



図 7. 「卵殻手」で作成された碗

図 2 の磁器の胎土の蛍光 X 線スペクトルから分かるように、胎土には Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Fe, Mn の主成分の他に、微量の Cu, Zn, Ga, Pb, As が含まれていることが分かる。Ga は全ての陶石に含まれている成分である。Ga は Al と類似の化学的性質を示すので、陶石中の Al_2O_3 の含有量に依存する。一方、Cu, Zn, Ga, Pb, As は陶石の成立過程に依存する。蛍光 X 線スペクトルでは As の K_{α} 線(10.543 keV)と Pb の L_{α} 線 (10.55 keV) は重なるので両者の区別はできない。また、Pb の L_{β} (12.61 keV)は Fe のサムピーク(12.80 keV)と重なるので、ここでは、10.55 keV を Pb(As)として考えた。但し、蛍光 X 線スペクトルで Pb の L_{α} 線と L_{β} を観察するとほとんど Pb の寄与が大きかった。図 5 に東窯 1 区の微量元素 Ni, Cu, Zn, Ga, Pb(As)の胎土組成を示す。銅の存在量順に並べ変えてあるが、微量元素が磁器ごとに変化しているのは、Cu, Zn, Pb(As)である。また、出土磁器の厚さをみると図 5 に示すように Cu の含有量が多いほど薄い磁器である。従って、Pb(As)含有量を Cu に対してプロットすると図 6 のように直線となった。図 6 には、三つの窯元跡から出土した全ての磁器について薄い磁器を X 印で併示した。三川内焼の特徴である「卵殻手」(図 7 参照)の薄い磁器は Cu が多く、Pb(As)が少ないことが分かる。更に薄い磁器は東窯 1 区に多い。これは、図 4 の Rb, Sr, Zr の組成とも関係深い。Zn を Cu に対してプロットもして図 6 と類似の傾向が見られたが、それほど明確でない。Zn は陶石の他、土に広く分布するので明確な濃度分布の偏在が起こりにくいと考えられる。

4. 1. 3 Fe の含有量

陶石に含まれる酸化チタン(IV)や酸化鉄(III)の含有量が少ない程白色の磁器となる。その条件を備えた陶石を選び、さらに鉄の多い陶石は水簸の工程で除鉄の作業を繰り返して陶土を作った。従って、Fe の少ない胎土ほど良質の陶土を作成したことになる。磁器中の鉄の含有割合を知るために、Fe/Rb を Sr/Rb でプロットした(図 8 参照)。図のように Fe の含有量は枠線の範囲にほとんど入り、鉄の濃度は少ない。佐賀城二の丸からの出土磁器の組成に匹敵するほどである。三川内焼が、平戸藩の窯であったことから良質の陶土を作り、磁器製造にあたっていたと考えられる。特に、「卵殻手」の碗の製作では鉄の含有量は少ないことが求められたと推察される。

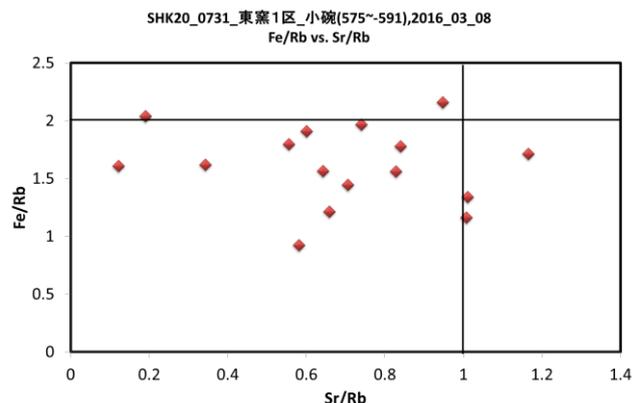


図 8. 東窯 1 区跡から出土した磁器の Fe の含有割合

4. 2 まとめ

三川内焼の窯元は長崎県佐世保市にあるが、陶磁器の生産は有田焼と同じように朝鮮の役で平戸へ連れ帰った朝鮮の陶工によって始められた。平戸には良い陶石が見つからなかったが、三川内で網代陶石が見つかり、ここで本格的な磁器生産が平戸藩窯として始まった。平戸での外国との交易によりヨーロッパ向けの陶磁器がつくられた。特に、薄手の「卵殻手」の技法に優れていた。そのために、出土した陶石の胎土成分は良質であり、Feの含有量も少なく、三重津海軍所出土磁器はここで製作されたとは考えにくい。薄手の磁器に適した陶土を知るために、微量元素(Cu, Zn, Pb(As))の含有割合を比較した。その結果、薄手焼きの椀はCuが多く、Pb(As)あるいはZnが少ないことが分かった。

5. 今後の課題

三川内焼の特徴である「卵殻手」の椀の胎土組成がCuとPb(As)あるいはZnと関係づけることができた。しかし、その組成がなぜ薄手焼きに適しているか、更に、陶石の種類との関係は現在のところ不明である。三川内焼は天草陶石に地元の陶石(網代陶石)を混合して作られていた。天草陶石は種々の組成があったが、採取した1個の網代陶石はCu < Pb(As) < Znであった。地元の陶石を数種採取し、主成分および微量元素の組成比較と「卵殻」薄手磁器の製作の要因を解明する必要がある。

6. 参考文献

1. 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」2012
2. 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3集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2013
3. 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」2014
4. 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」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、出土磁器の胎土分析—磁器製作の陶土と生産地の推定—
佐賀市教育委員会編、佐賀市重要産業関係調査報告書第7集(2015, 3)、「幕末佐賀藩三重津海軍所跡IV」p.33-111.
2. 田端正明、中野充、三重津海軍所跡からの出土磁器の胎土分析と産地推定、第I報、—出土磁器と陶石、志田焼、鍋島藩窯との比較—
第6回近世陶磁研究会「近世肥前磁器研究の諸問題」p184-203.

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、胎土分析、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(2015年度実施課題は2017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

(報告時期：2018年3月)