

# 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：1605031P

BL番号：BL07

(様式第5号)

三重津海軍所から出土した磁器の蛍光X線分析法による胎土分析  
と産地推定—波佐見焼との比較—

Estimation of Production Place of Porcelains Found at Mietsu Naval Facility Site by X-ray  
Fluorescence Analysis of Body Clay -Comparison with Porcelains Found in Hasami-

田端 正明、上田 晋也  
Masaaki Tabata, Shinya Ueda

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（佐賀市川副町、諸富町、国連教育科学文化機関（ユネスコ）の世界文化遺産登録（平成27年7月6日））から、同海軍所で使われた磁器が多数出土した。出土磁器には他に類がない三重津海軍所専用の絵柄や文字銘が描かれている。それらは三重津海軍所が幕末における鍋島藩の重要な施設であることを暗示するが、海軍所の必需品であったにもかかわらず磁器の購入・発注の記録はなく、製造窯元は不明である。本研究では、出土磁器の窯元を明らかにするために、有田の近郊で陶磁器製造が盛んである波佐見焼（長崎県東彼杵郡波佐見町）の窯元から出土した磁器の胎土分析を行った。波佐見焼は、有田に近いが地元の三股陶石と天草陶石を用いて、江戸時代に巨大な連房式登窯で大衆向けの食器を多量に生産していた。胎土分析の結果、波佐見焼の胎土組成の  $\log(\text{Rb}/\text{Sr})$  vs.  $\log(\text{Zr}/\text{Sr})$  プロットは三重津海軍所で出土した磁器の一部と類似の傾向を示し、高濃度の鉄と  $\text{Rb}/\text{Nb}$  vs.  $\text{Zr}/\text{Nb}$  の関係は波佐見で製造されたことを暗示した。

### (English)

A lot of porcelains were found at Mietsu Naval Facility site located in Kawasoe-machi and Morodomi-machi, Saga city, Japan which was approved as a World Heritage by UNESCO in July, 2015. Unique pictures and letters are drawn on the relics. They are important porcelains of Mietsu Naval Facility site which is a key station for Nabeshima Feudal domain in the late Edo period. But the production places of the porcelains have not been known. In order to clarify the production place, we analyzed the clay body of porcelains found in the old porcelain production place in Hasami, Japan, which is near Arita and had produced porcelains for popular people by mixing of Amakusa porcelain stones with Mitsumata local stone. The plot of  $\log(\text{Rb}/\text{Sr})$  vs.  $\log(\text{Zr}/\text{Sr})$  was similar to porcelains found at Mietsu Naval Facility site. In addition, the high concentration of iron and the plot of  $\text{Rb}/\text{Nb}$  vs.  $\text{Zr}/\text{Nb}$  implies that some porcelains of Mietsu Naval Facility site were produced in Hasami.

## 2. 背景と目的

三重津海軍所跡（佐賀市川副町）は「明治日本の産業革命遺産九州・山口関連地域」の構成資産の一つとして、平成27年7月6日、国連教育科学文化機関（ユネスコ）の世界文化遺産として登録された。その遺跡から、日本で最初の木枠構造のドライドックの遺構や、鍋島藩（佐賀）が日本で初めて建造した蒸気船や他の蒸気船の修理に必要な金属製品の他、三重津海軍所で使われた磁器が多数出土した。出土磁器は他に見られない三重津海軍所専用の磁器である。当時の海軍所の活動を知る上で重要な遺物である。鍋島藩には磁器製造窯元が多数あったにもかかわらず、海軍所での必需品である

磁器の発注先や製造窯元の記録はない。

出土磁器のいくつかには製作時の痕跡である「白化粧土掛け」が見られるので、志田窯元（佐賀県嬉野市塩田町）で製造されたと推定された（第6回近世陶磁器研究会、p. 184-203 (2016), 発表）。しかし、出土磁器の胎土分析から志田焼でないものも多数あった。当時は鍋島藩御用窯での磁器製造は皇室や将軍への献上物に限られていたので、三重津海軍所用の磁器は有田外山の窯元で製作されたと推定される。本研究では、その一つとして有田の近郊で陶磁器製造が盛んである波佐見焼に注目し、その窯元から出土した磁器の胎土分析を実施した。波佐見焼の特徴を掴み、三重津海軍所との類似性や違いを明らかにすることが本研究の目的である。

藩の重要な施設である三重津海軍所の磁器製造を依頼された窯元はどこか、なぜその窯元を鍋島藩は指定したのか。出土磁器の産地解明は、当時日本をリードした鍋島藩の蒸気船建造や海軍教育および藩の財政事情を知る上で有力な手掛かりとなる。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

長崎県東彼杵郡波佐見町で発掘された江戸後期から明治初期にかけての5つの窯跡の磁器（三股本登窯、14点；永尾本登窯、6点；三股上登窯、10点；大新登窯、12点、中尾登窯、14点）、合計56点の磁器を九州シンクロトン光研究センターBL07で次のようにして蛍光X線分析を実施した。出土した遺物の測定箇所をきれいにし、励起エネルギー30 keVのシンクロトン光を照射し、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線スペクトルを得た。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。



図1. 三股本登窯跡（長崎県長崎県東彼杵郡波佐見町）から出土した小皿のシンクロトン蛍光X線分析測定。レーザー光で光っている箇所に分光された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。

### 4. 実験結果と考察

図1に示す出土磁器(653\_SHK\_22\_0168)の胎土の蛍光スペクトルを図2に示す。スペクトルの帰属は主な元素のK $\alpha$ 線である。ピーク強度が低い元素やK $\alpha$ 線とK $\beta$ 線の重なる元素は主元素のK $\alpha$ 線のみ示した。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。シンクロトン光による蛍光X線分析では励起エネルギー(30 keV)に近い吸収端エネルギーを有する元素ほど高感度で観測されるので、磁器の胎土に微量に含まれるRb, Sr, Y, Zr, Nb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 出土磁器の胎土組成

波佐見焼は江戸時代から大衆向けの食器を巨大な登窯で多量に焼いてきた。中尾登窯（17世紀中葉-1929年）は全長約160mという巨大な窯であった[1]。陶石は地元の三股郷の陶石を原料とした（図2. B）。明治16年から天草陶石を使うようになった[2]。

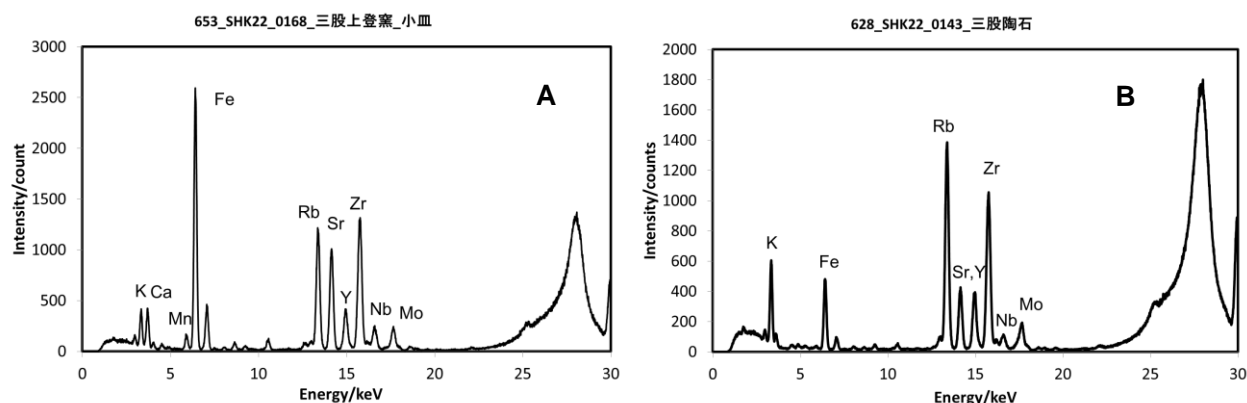


図2. 窯跡から出土した小皿（A）と地元の三股陶石（B）の蛍光X線スペクトル

三股陶石は天草陶石に比べて Zr の含有量が多いが、磁器では更に Zr の割合が増大している。これは後述するように、陶土製造過程で、陶石の粉砕・水簸により Rb が減少したためである。磁器の組成割合を知るために、Rb、Sr、Y、Zr の Ka 線の強度割合を求めた。Fe の含有量が多いので、他の磁器と比較するために、Rb、Sr、Y、Zr の蛍光 X 線強度の総和に対する Fe の蛍光 X 線強度比を求めた。ただし、Y の K $\alpha$ 線と Rb の K $\beta$ 線の重なり、及び Zr の K $\alpha$ 線と Sr の K $\beta$ 線の重なりは、成分濃度が既知の標準鉱物を用いて Rb の K $\beta$ /K $\alpha$ 線強度比と Sr の K $\beta$ /K $\alpha$ 線強度比から補正した[3]。

#### 4. 1. 1 三股本登窯の胎土組成

5 つ登窯跡から出土した磁器について分析したが、個々の登窯の違いの比較はあとで述べる。まず波佐見焼の特徴を知るために、三股本登窯から出土した磁器の分析結果について述べる。

元素の蛍光 X 線強度は個々の元素濃度に比例するので Rb、Sr、Y、Zr の蛍光強度比の総和に対するそれぞれの元素の蛍光 X 線強度比、及び Fe のその総和に対する蛍光 X 線強度比を図 3 に示す。Fe の蛍光 X 線強度比が一番大きいのは他の窯元の出土磁器と同じであるが、Rb と Zr の蛍光 X 線強度比がほぼ同じか少し高い磁器が多いのは波佐見焼の特徴である。Y は少なく磁器の間に差がない。一方、Sr は磁器間に相違がある。Rb とほぼ同じ磁器や少ない磁器がある。他の窯元に見られるように Sr が Rb の蛍光 X 線強度比より多い磁器は波佐見焼には見られない。Rb、Sr、Zr の蛍光 X 線強度比について、 $\log(\text{Rb}/\text{Sr})$  を  $\log(\text{Zr}/\text{Sr})$  でプロットすると図 4 のようになった。プロットは直線となるが、図のように 3 本の直線に分かれた。直線 A は碗 (637\_SHK22\_0152) とそれに付着した磁器破片である。磁器の相対的組成は Sr が違い他は同じである。直線 C は Zr が Rb とほぼ同じか少し多い磁器である。二つの皿が付着した磁器 (631\_SHK22\_0146 ; 631\_SHK22\_0147) は絵柄が違うが同一直線状にプロットされた。この磁器でも予想されるように同じ胎土である。

次に磁器の白さに影響が多い Fe の含有割合について検討した。蛍光 X 線強度比 Fe/Rb を Sr/Rb に対してプロットした (図 5.) 左下の枠線外に殆どの磁器の胎土は集まった。Fe の含有量は多い。磁器の胎土組成は、陶石と陶土製造法、特に水簸に依存する。従って、水簸で溶出しやすい成分、例えば Rb は減少する。一方、Zr は溶出しにくい。

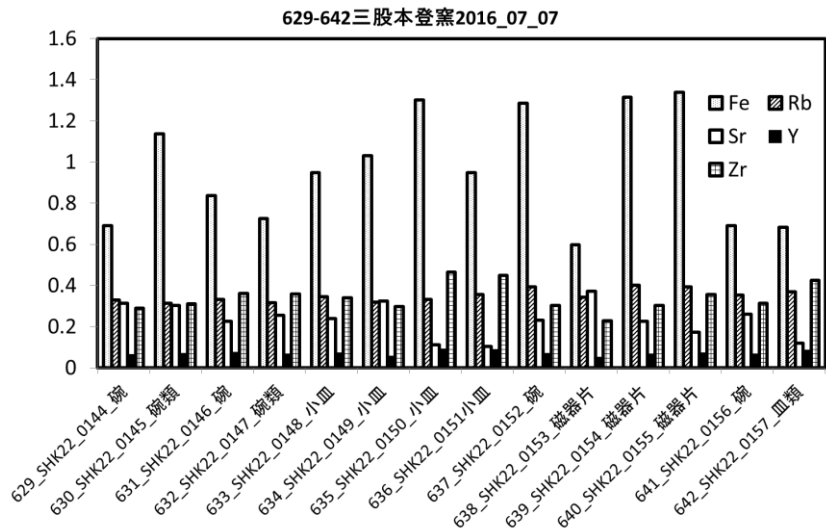


図 3. 三股本登窯出土磁器の蛍光 X 線強度比比較

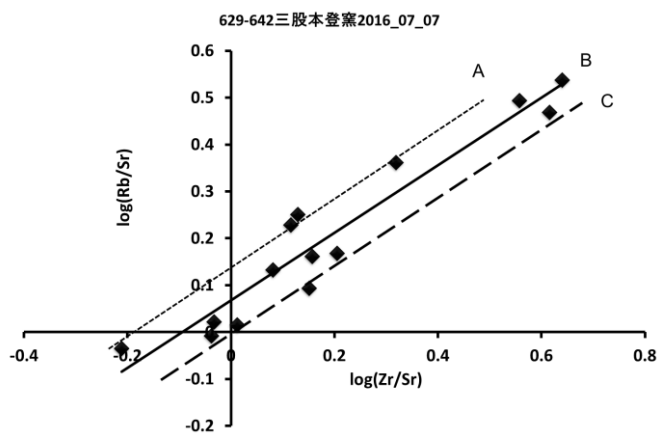


図 4. 三股本登窯出土磁器の  $\log(\text{Rb}/\text{Sr})$  vs.  $\log(\text{Zr}/\text{Sr})$  プロット

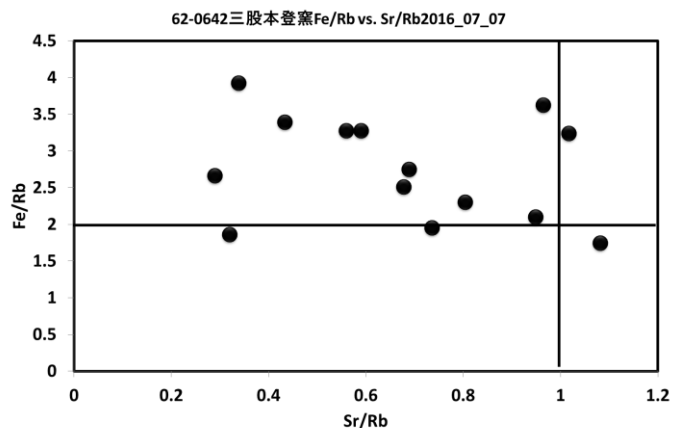


図 5. 三股本登窯出土磁器の Fe/Rb vs. Sr/Rb プロット

元素濃度の変化は流紋岩の熱変成により形成される陶石でも同様である。イオン半径が小さい Zr や Nb は熱変成時も岩石に残り、イオン半径の大きな Rb、Sr は熱水とともに移動する [4]。従って、Rb/Nb を Zr/Nb に対してプロットすると、陶土や陶石における組成の特徴を知ることができると考えた。図 6 には三股本登窯から出土した磁器について Rb/Nb vs. Zr/Nb プロットを示す。Zr/Nb は 4.5 と 7.5 の間に、Rb/Nb は 3 と 9 の間に集まった。Rb/Nb の変化が大きいの Rb が可溶性であるためである。

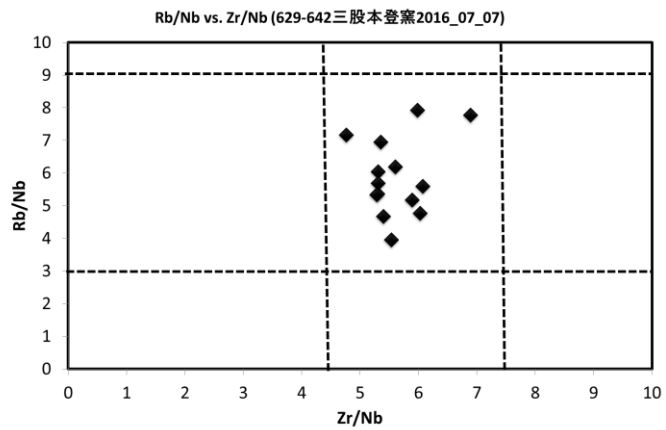


図 6 . Rb/Nb/ vs. Zr/Nb プロット

以上の結果より、三股本登窯から出土した磁器の胎土は次の特徴がある。①磁器の胎土組成は Rb と Zr の蛍光 X 強度比によって三つのグループに分かれた。すなわち、 $Rb > Zr$ ,  $Rb \approx Zr$ ,  $Rb \leq Zr$  である。②Fe の含有量が高い、③Rb/Nb と Zr/Nb の比は Rb/Nb の方が少し広がるがほぼ一定の範囲に集まった。

#### 4. 1. 2 他の登窯跡からの出土磁器の組成比較

三股本登窯以外の窯跡から出土した磁器の特徴を、①胎土中の Fe、Rb、Sr、Y、Zr の含有比較、② $\log(Rb/Sr)$  vs.  $\log(Zr/Sr)$  プロット、③Fe/Rb vs. Sr/Rb プロット、④Rb/Nb vs. Zr/Nb プロットから考察した。

##### 1) 永尾本登窯

6 個の出土した碗とその破片で次の特徴を示した。鉄の含有量を示す  $Fe/(Rb + Sr + Y + Zr)$  の値は 1 より小さく、1 より大きいものは 1 点 (644\_SHK22\_0159) であった。Sr の含有量が少ないものが多かった。Zr は Rb とほぼ同じか少し少ないだけであった。 $\log(Rb/Sr)$  vs.  $\log(Zr/Sr)$  は図 4 の直線 B に近い直線であった。Fe/Rb vs. Sr/Rb のプロットでは全て左下枠の外にデータは集まった (図 5 参照)。Rb/Nb は 5.5~8 に、Zr/Nb は 4.5~7 に集まった (図 6 参照)。概して三股本登窯よりも良質の胎土である。

##### 2) 三股上登窯

10 個の出土した碗と皿およびそれらの破片である。Fe/(Rb + Sr + Y + Zr) の値は 1 より小さく、1 より大きいものは 2 点 (656\_SHK22\_0171 ; 657\_SHK22\_0172) であり、0.9 が 3 点あった。Sr の含有量が Rb より多いものが 3 点、Y より少し多いものは 1 点であった。全体として Sr が多い胎土である。Zr は Rb より大きいかほぼ同じであった。Rb より小さいものは 1 点だけだった。 $\log(Rb/Sr)$  vs.  $\log(Zr/Sr)$  は 3 本の直線に分かれ、図 4 の直線 B, C に近いものと、更に y 軸切片は -0.5 の直線があった。Fe/Rb vs. Sr/Rb のプロットでは、2 点が左下の枠内にはいるものがあった (図 5 参照)。Rb/Nb は 4.5~7 に、Zr/Nb は 4.5~6 に集まった (図 6 参照)。全体的に三股本登窯よりも良質の胎土であるが、2 点の胎土はあまり良くなかった (652\_SHK22\_0167 ; 657\_SHK22\_0172)。両皿は Fe の含有量も高かった。

##### 3) 大新登窯

12 個の出土磁器および磁器破片である。Fe/(Rb + Sr + Y + Zr) の値は 1 より大きいものが 6 点、0.9 のものが 5 点あり、鉄の含有量が多い。Sr が Rb より多い磁器は 2 点で、Sr が Y より少し大きい磁器は 2 点だけである。ほとんどの磁器で Zr が Rb より大きい。Zr/Nb は 4.2 から 5.8、Rb/Nb は 3 から 5.5 である。 $\log(Rb/Sr)$  vs.  $\log(Zr/Sr)$  は 3 本の直線群に分かれ、図 4 の直線 C に近いものと、他の二本の y 切片は -0.1 と -0.2 の直線となった。他の登窯と比べて一番悪い胎土である。Fe/Rb vs. Sr/Rb のプロットでも、全て左下の枠外であり、Fe/Rb の値が 8 である磁器が 2 点あった。Rb/Nb は 4~6 に、Zr/Nb は 3~5.5 に集まった (図 6 参照)。Rb が少ない。全体的に Fe が多く、Rb より Zr が多い磁器で、灰色がかっている。

##### 4) 中尾上登窯

14 個の出土磁器および磁器破片である。いくつかは磁器に破片として付着している磁器もある (675\_SHK22\_0190、679\_SHK22\_0194、682\_SHK22\_0197)。Fe/(Rb + Sr + Y + Zr) の値は最大で 1.6 を示すものが 2 点、他は 1 近くのものが多い。鉄の含有量が多い方である。Sr が Rb より多い磁器は 3 点で、殆ど Rb は少し少ない。Sr が Y と変わらないかより少し大きい磁器は 3 点だけであり、他は Y よりかなり大きい。Zr は 1 点 (682\_SHK22\_0197) を除いて全て Rb や Sr より大きい。Zr が多い磁器である。Zr/Nb は 4.5 から 6.2、Rb/Nb は 3 から 5.5 であるが、2 点は 8.18 (682\_SHK22\_0197) と 6.57 (683\_SHK22\_0198) である。 $\log(Rb/Sr)$  vs.  $\log(Zr/Sr)$  は 3 本の直線群に分かれ、図 4 の直線 A に近い

ものが1本で、他の2本の直線のy切片は-0.05と-0.2の直線群となった。大新登窯のプロットと似ている磁器もいくつかある。Fe/Rb vs. Sr/Rbのプロットでも、1点(683\_SHK22\_0198)を除いて全て左下の枠外であり、Fe/Rbの値が6である磁器が1点(684\_SHK22\_0199)あった。全体的にFeが多くRbよりZrが多い磁器で、灰色がかっており、大新登窯と類似している。

#### 4. 1. 3 出土磁器の登窯による全体比較

5つの登窯から出土した磁器の特徴を上述べた。波佐見焼の磁器はRbよりZrを多く含むものが多い。磁器の原料である陶石は、流紋岩の熱変成によって形成される。その結果、熱水に溶けやすいイオン半径の大きな元素は減少し、イオン半径の小さな元素は溶出しにくい。すなわち、Rbは溶解し、Zr、Nbは固定される。従って、RbとZrのNbに対する蛍光強度比について考察した。図7には5つの登窯から出土した磁器の胎土成分の比(Rb/Nb vs. Zr/Nb)をプロットした。斜線はRb/NbとZr/Nbの値が1であることを示す。斜線より下のデータはZrがRbより多いことを示す。図より次のことが分かる。大新登窯と中尾登窯から出土した磁器は斜線の下にあり、ZrがRbより多い。すなわちRbの溶解が進んでいる。アルカリ金属Rbは陶石のガラス化を促進するので、磁器のガラス化が低いことを暗示する。一方、永尾登窯跡からの出土磁器は全て斜線の上に位置する。三股本登窯と三股上登窯跡の磁器は両方が混在している。同じ地域の窯元でも出土磁器の胎土組成に若干であるが差があるとの報告は今までになく、本研究が最初である。

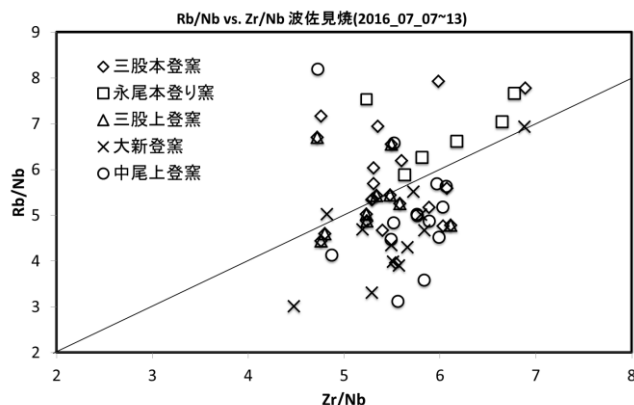


図7. 磁器の出土窯元比較. Rb /Nb vs. Zr /Nb プロット

#### 5. 今後の課題

波佐見焼は有田の西に位置する窯元で製作されたが、江戸時代は肥前藩であり佐賀鍋島と同じように朝鮮陶工によって磁器の生産が始まった。磁器は高級であり一般家庭での使用は限られていたが、幕末頃波佐見は一般家庭でも購入できる安い磁器を生産した。そのために、陶土作成では十分な精製が行われずFeの含有が多く、磁器は黒ずんでいる。三重津海軍所出土磁器についてRb/Nb vs. Zr/Nbプロットをすると、「役」の碗は永尾本登窯跡からの出土磁器の胎土と類似している。今後他の窯元についても同様のプロットを行い、三重津海軍所出土磁器と比較する必要がある。

#### 6. 参考文献

1. 波佐見焼振興会・三川内陶磁器工業協同組合、やきものプロ養成講座、2007
2. 波佐見町教育委員会、波佐見史(下)、p. 265、1981
3. 1. 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、2016(11)掲載予定
4. S. Hamasaki, Volcanic-related alteration and geochemistry of Iwodake volcano, Satsuma Iwojima, Kyushu, SW Japan. Earth Planets and Space, vol.54, 217-230, 2002
5. 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
6. 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
7. 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
8. 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、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、2016(11)掲載予定
2. 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、「幕末佐賀藩三重津海軍所跡IV」p.33-111、2015

3. 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、2015

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、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（2016 年度実施課題は 2018 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）
② 研究成果公報の原稿提出	（提出時期： 年 月）