

(様式第5号)

シンクロトロン蛍光分析による三重津海軍所出土磁器の産地推定 —肥前出土磁器との比較—

Prediction of production places of the porcelains found in Mietsu Naval Facility Site
by synchrotron fluorescence analysis-Comparison with the porcelains found at old
Hizen potteries

田端正明¹・上田晋也¹
Masaaki Tabata¹, Shinya Ueda¹

¹佐賀大学大学院工学系研究科
¹Graduate 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)は平成27年7月6日、国連教育科学文化機関(ユネスコ)によって世界文化遺産として登録された。その遺跡から多数の磁器が出土した。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。従って、三重津海軍所から出土した磁器の生産地を推定するために、三重津海軍所が稼働した時期と同時期に磁器が製造されていた肥前地域の窯跡(年木谷(有田町)、広瀬向(有田町)、志田東山(嬉野市塩田町)、志田西山(嬉野市塩田町)、(波佐見(波佐見町))から出土した磁器についてシンクロトロン蛍光X線分析を行い、三重津海軍所出土磁器と比較した。Rb, Sr, Y, Zr, Nbの磁器の胎土成分の水への溶解性の違いに着目し、(Rb/Nb) vs. (Zr/Nb)の関係を調べた。出土磁器の生産地によって3つのグループに分かれた。同様に、三重津海軍所出土磁器の碗も種類によって3つのグループに分かれた。プロットの類似性より三重津海軍所出土磁器の碗と皿の産地を推定した。

(English)

Mietsu Naval Facility Site in Saga was approved as a World Heritage by UNESCO in July, 2015. From the facility site a lot of porcelains were excavated. The shape and design are different from those of porcelains produced in Hizen area at the same age of the Edo period. In order to clarify the production places of the excavated porcelains we determined Rb, Sr, Y, Zr and Nb involved in the body clay of the porcelains found at the Mieatsu Naval Facility Site and the porcelains found at old porcelain production area, Toshikitani (Arita), Hirosemukai (Arita), Shida Higashiyama (Shiota, Ureshio), Shida Nishiyama (Shiota, Ureshio), Yoshida (Shiota, Ureshino) and Hasami, in Hizen area by synchrotron X-ray fluorescence analysis. A plot of intensity ratio (Rb/Nb) vs. intensity ratio (Zr/Nb) gave three different groups which are a group of Toshikitani and Hirosemukai, a group of Shida Higashiyama, Nishiyama, Yoshida and a group of Hasami. Interestingly, the plot of Hasami group scattered compared to other groups and depended on production kiln in Hasami. Similarly, the plot for the bowls and the plates found at the Mietsu Naval Facility Site was separated to three groups. From the similarity of the plot, we proposed the production area of the bowls and the plates found at Mietsu Naval

2. 背景と目的

三重津海軍所跡（佐賀市川副町・諸富町）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った。従って、絵柄や形から出土磁器の製作地を推定することはできない。また、三重津海軍所に関する文書にも磁器についての記録はない。そのために、三重津海軍所出土磁器の生産地を解明するために、三重津海軍所が稼働していたと同じ時期（江戸時代末期）に鍋島藩・肥前で生産された磁器（志田東山、志田西山、吉田、波佐見、広瀬向、年木谷）の胎土分析を行い、三重津海軍所出土磁器と比較してきた。（第6回近世陶磁器研究会、184-203（2016）、分析化学、65（11）、657-666（2016））。磁器組成比を示す胎土の相対蛍光X線強度比のプロットは産地によって異なることが明らかになってきた。

本研究では、その違いを更に詳しく調べるために、胎土組成元素の水への溶解性に注目して、胎土組成比の変化を検討した。磁器の原料である陶石は流紋岩の熱変成によって生成した岩石である。また、陶石は磁器をつくるために、粉碎後水槽で懸濁され中央部の泥漿が取出され（水簸）、圧縮脱水されて、陶土になる。従って、陶石は熱水変成と水簸によってその組成が変化する。水に可溶性成分は溶解し、難溶性成分は残ると考えた。そのために、水に可溶性成分 Rb と水に難溶性成分 Nb の比を難溶性成分同士の Nb と Zr の組成比から、磁器の生産地を推定した。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

試料は、幕末から明治初期にかけて肥前地域で製造され、且つ生産地が明らかな出土磁器を分析した。今までに分析した磁器に加えて、本研究では広瀬向（有田外山）窯跡（広瀬山甲字黒岩、2号窯跡、3号窯跡、21点）と三重津海軍所跡出土磁器（皿、31点）を分析した。

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の三重津海軍所出土磁器（798_SHK 確_90_小皿 5042）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Pb以外は主な元素の K_{α} 線である。ピーク強度が低い元素や K_{α} 線と K_{β} 線の重なる元素（例えば、Rb K_{β} とY K_{α} 、Sr K_{β} とZr K_{α} ）は主元素の K_{α} 線のみを示した。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. 実験結果と考察

胎土中の成分の蛍光X線強度を、今までFe/Rb vs. Sr/Rb及びlog(Rb/Sr) vs. log(Zr/Sr)についてプロットし、その結果より胎土成分の特徴を表してきた。本報告書では、以下のように胎土成分の化学的

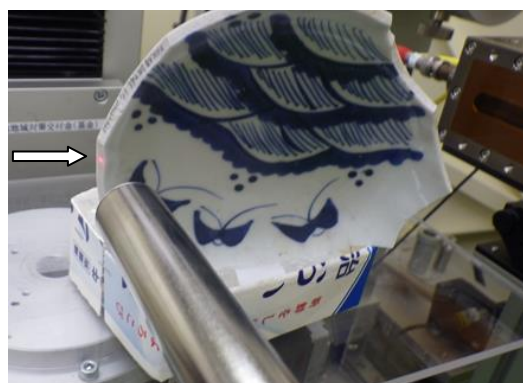


図1. 三重津海軍所から出土した「灘越蝶文」の皿のシンクロトン蛍光X線分析測定。レーザー光で光っている箇所にはX線が照射され、蛍光X線が手前の検出器に達し、蛍光X線スペクトルが得られる。

性質（溶解度）を検討し、生産地から出土した磁器の溶解度成分の含有割合よりそれぞれの生産地の違いについて考察した。その結果を基に、三重津海軍所跡からの出土磁器の産地を推定した。

4. 1 胎土構成元素の溶解度

胎土中の成分として観測される Rb、Sr、Y、Zr の組成割合を微量に測定される Nb を基準にして、これらの化学的性質から磁器の胎土組成割合と生産地の違いについて検討した。表 1 に示すように、これらの元素はイオン半径と電荷が大きく違う。陶石中や磁器中の金属イオンは珪酸塩や酸化物として存在し、それらは静電相互作用で結合している（イオン結合）。珪酸イオンは電荷が 4- であり、酸化物の酸素の電荷は 2- である。イオン結晶の格子エネルギーは電荷が大きいほど、イオン半径が小さいほど強くなる。表 1 に Rb、Sr、Y、Zr、Nb の電荷、イオン半径（配位数）、酸化物の溶解度についてまとめた。表 1 より Rb、Sr、Y、Zr、Nb の電荷は $Rb < Sr < Y < Zr < Nb$ の順に大きくなる。またイオン半径は $Rb > Sr > Y > Zr > Nb$ の順に小さくなる。従って、これらの陽イオンの珪酸イオンや酸素イオンとの結合は、 $Rb < Sr < Y < Zr < Nb$ の順に強くなる。その証拠の一つとして酸化物の溶解度を表 1 に示した。Rb、Sr は水に溶けやすく解離する。Zr、Nb は溶けにくく解離しない。このことは、陶石が生成する流紋岩の熱水変成過程や陶土製造過程での水簸工程では Rb、Sr は移動しやすく、Nb、Zr は陶石や磁器中に固定され動きにくいことを示す。従って、磁器の胎土組成を化学的に最も安定な Nb を基準にして、難溶性の Zr と溶解しやすい Rb の比、即ち Rb/Nb と Zr/Nb の関係を出土磁器の胎土組成について以下に考察した。

4. 1. 1 年木谷、志田東山、波佐見出土磁器

上記の磁器生産地から出土した磁器について、Rb/Nb を Zr/Nb についてプロットした。その結果を図 3 に示す。横軸は酸性イオンである Zr の相対組成に、縦軸は塩基性イオンである Rb の相対組成に相当する。出土磁器の胎土分析結果のデータは年木谷・志田東山、波佐見と生産地毎に集まった。Zr は難溶性であるので、熱水変成や水簸工程でも溶解せずに陶土として残る。

一方、可溶性である Rb はこれらの過程で容易に水に溶ける。斜めの直線は $Rb/Zr = 1$ を表す。直線より上は $Rb > Zr$ 、下は $Rb < Zr$ である。年木谷は有田内山であり泉山陶石採石場の近くである。泉山陶石を使っていたと予想される。志田東山は天草陶石が船から荷揚げされた塩田津地域の磁器生産地である。鍋島藩の掟により泉山陶石が使えなかったので天草陶石を使って磁器を作っていた。波佐見は有田西側に位置し、地元の陶石である三股陶石を使って磁器を製造していた。明治になってから、

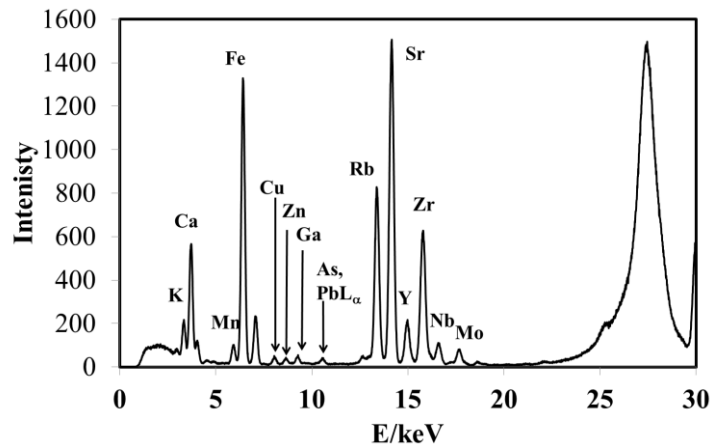


図 2. 三重津海軍所より出土した磁器 ((798_SHK 確_90_小皿 5042、図 1)の蛍光 X 線スペクトル。

表 1. 胎土成分の化学的性質

元素	電荷	イオン半径 (配位数)	酸化物	溶解度	
Rb	1+	1.52(6)	1.61(8)	Rb ₂ O	易溶
Sr	2+	1.32(6)	1.4(8)	SrO	易溶
Y	3+	1.04(6)	1.16(8)	Y ₂ O ₃	難溶、希酸に溶解
Zr	4+	0.86(6)	0.98(8)	ZrO ₂	難溶、酸に溶解
Nb	5+	0.78(6)	0.88(8)	Nb ₂ O ₅	難溶、HFに溶解

年木谷、志田東山、波佐見成分比較 (2016_07_13)

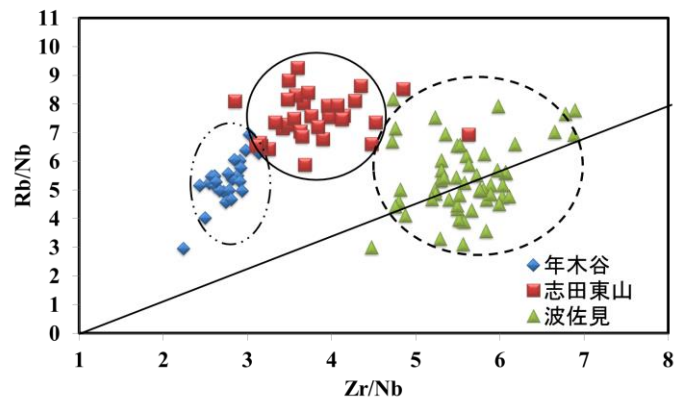


図 3. 年木谷、志田東山、波佐見での出土磁器の蛍光強度比プロット。Rb/Nb vs. Zr/Nb

天草陶石を混合して陶土を作るようになった。このように磁器生産地で使った陶石の違いが表れている。従って、この図から磁器の生産地を識別できる。

4. 1. 2 広瀬向、志田西山、白石出土磁器

磁器生産地の違いを更に調べるために、広瀬向、志田西山、吉田の窯から出土した磁器について同様に Rb/Nb を Zr/Nb に対してプロットした。その結果を図 4 に示す。図のように志田西山と吉田は重なっているが、産地ごとの違いがある。図 3 と比較すると、広瀬向は年木谷、吉田は志田東山と類似している。志田西山と志田東山は類似しているが、志田東山の Zr/Nb の組成が右側にシフトしている。また、吉田は志田東山に近い組成比である。

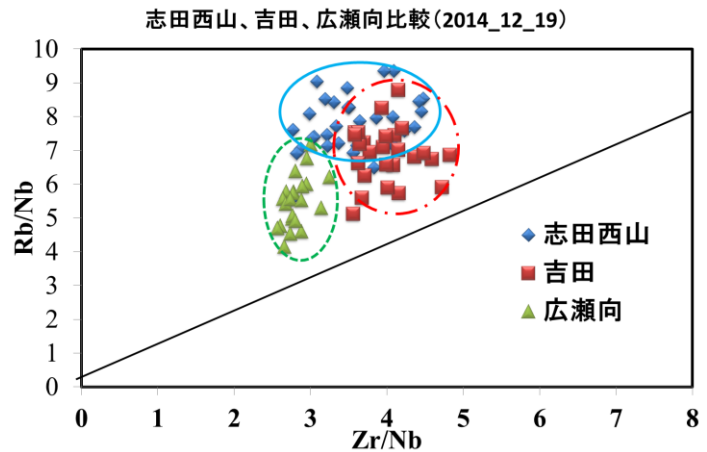


図 4. 志田西山、吉田、広瀬向での出土磁器の蛍光強度比プロット Rb/Nb vs. Zr/Nb

4. 1. 3 三重津海軍所出土磁器の比較

三重津海軍所出土磁器の碗について同様なプロットを行った。図 5 は「役」、「海」、「御船方」の銘がある碗である。図から碗は種類ごとに 3 つのグループに分かれた。Zr/Nb の値が 3~4 の範囲に海銘・波文の碗が、4~5 の間に役銘・梅紋の碗が、5~6 に「御船方」銘の碗が集まった。海銘・波文の 2 つは Zr/Nb の値が 5 付近にもプロットされた。生産地が明らかでない磁器の胎土組成 (図 3, 4) と図 5 を比較すると、出土磁器の測定数が少ないので、厳密な一致は見られないが三重津海軍所出土磁器は海・波文碗は年木谷や広瀬向で、役銘・梅紋の碗は志田東山や吉田で、御船方の碗は波佐見で生産された磁器のプロットに類似している。

御船方、役、海・波、Rb/Nb vs. Zr/Nb (2013_09_19~2014_01_30)

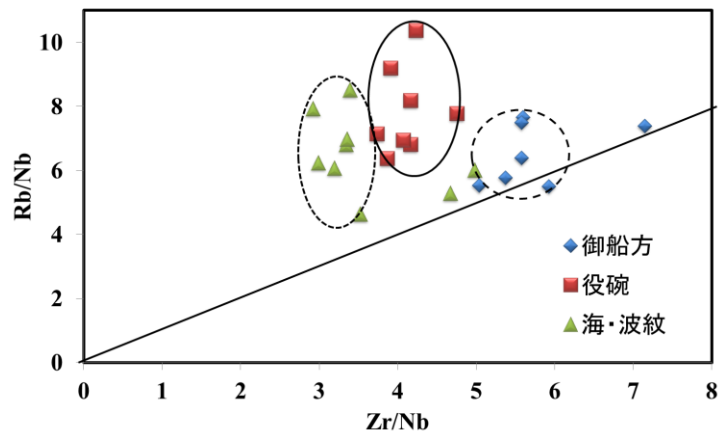


図 5. 三重津海軍所出土磁器 (碗) の蛍光強度比プロット Rb/Nb vs. Zr/Nb

更に、「灘越し蝶文」の皿について同様なプロットを行った (図 6)。皿は主に Zr/Nb の値が 3 の領域にあり、他は 4~5 の間に合った。皿の種類による違いは見られなかった。従って、年木谷と広瀬向で生産されたものと志田東山・東山、吉田で作られたものとが類似していた。

5. まとめ

三重津海軍所から多数の磁器が出土したが、その生産地は不明であった。本研究では、シンクロトロン蛍光 X 線分析法で出土磁器の胎土分析を行い、予想される生産地から出土した

灘越し蝶文皿 (2014_01_30) 種類の違い

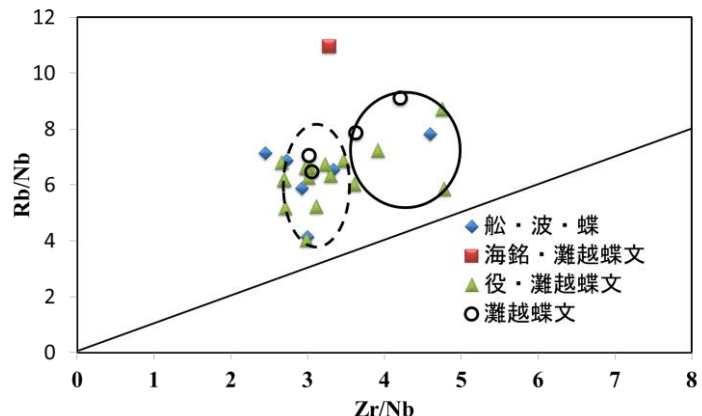


図 6. 三重津海軍所出土磁器 (皿) の蛍光強度比プロット Rb/Nb vs. Zr/Nb

磁器の胎土成分と比較した。比較の方法として、胎土成分の水への可溶性の違いに着目して、測定された蛍光スペクトルを用いて、 Rb/Nb vs. Zr/Nb のプロットを行った。プロットは三つに分かれ、生産地の違いが区別できた。年木谷、広瀬向産の磁器が左側に表れ、順に志田西山・東山・吉田が中央に、波佐見が右側にそれぞれのデータが分布した。磁器の胎土は陶石と水簸によって左右される。その結果、磁器の成分の分布のうち Zr/Nb は主に陶石の種類に依存し、 Rb/Nb は水簸過程に依存すると考えられる。横軸の広がりには用いた陶石の種類の違いを、縦軸は水簸工程が何度も行われたことを暗示する。同様のプロットを三重津海軍所出土磁器について行くと、碗は三つのグループに分かれた。それらは、碗の銘によって違うことが分かった。碗は Fe/Rb vs. Sr/Rb プロット及び $\log(Rb/Sr)$ vs. $\log(Zr/Sr)$ プロットにおいても図 5 ほど明確でないが 3 つに分かれた。このことから、三重津海軍所出土磁器は 3 つのところで生産されたと考えられる。一方、皿は二つのグループに分かれたが皿の種類による違いは見られなかった。

本研究で、初めて肥前産の磁器の胎土組成と産地を関係づけることができた。更にそれに基づいて、生産地が不明の磁器の産地を推定できることが初め明らかになった。しかし、 Rb/Nb vs. Zr/Nb のプロットでは、年木谷と広瀬向が重なり、志田西山、東山、吉田が重なった。これらの重なりを区別するには、これらのグループ間での他の成分のプロット、例えば Fe/Sr vs. Rb/Sr のプロットより相互の違いの比較が必要である。今後、測定試料を増やし、別のプロットを参考にして、出土磁器の産地推定の法を進めていく計画である。

6. 今後の課題

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、シンクロトン蛍光 X 線分析を行った。 Rb/Nb vs. Zr/Nb のプロットは三つのグループに分かれた。それより大まかであるが産地を推定することができた。しかし、シンクロトン光を用いる蛍光 X 線分析では濃度を正確に求めることができない。その原因の一つは重なったスペクトルの分割ができないことである。シンクロトロンは高感度で非破壊分析法であるので貴重な試料の分析に適しているが、その特徴を十分生かし切れていないと考える。更に、測定される蛍光強度は常に一定でない。電流値の変化とともに変わっていく。また試料の固定法や表面形状によっても蛍光 X 線強度は変化する。本研究ではやむなく特定現存に対する比を取り、出土磁器の産地推定を行った。スペクトルの分割と濃度に代る蛍光強度の比較法の工夫が必要と考える。

7. 参考文献

1. 田端正明、中野充：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)、**65**、(11) 657-666 (2016)。
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 1 集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2012。
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 3 集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2013。
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 5 集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2014。
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 7 集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2015。

8. 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：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)、**65**、(11) 657-666 (2016)。
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
4. 田端正明、中野充、幕末～明治初期の肥前磁器の胎土分析による産地識別 (中間報告) 佐賀市三重津海軍所跡出土磁器との比較—
第 7 回近世陶磁研究会「日本における明清の中国磁器」p. 68-81、2016

9. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

シンクロトン、蛍光 X 線分析、磁器、産地推定

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

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： 2019 年 3月）