

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：1505039P

BL番号：07

(様式第5号)

世界文化遺産登録された三重津海軍所から出土した磁器のシンクロトロン蛍光X線分析法による産地同定—白石焼との比較—

Comparison of Chemical Composition of Porcelains Found at Shiraishi Pottery Factories, Miyaki, Saga, Japan, with that of Porcelains Found at Mietsu Naval Facility Site of a World Heritage Place by Cyclotron Fluorescence X-ray 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)

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。鍋島藩御用を示す「灘越蝶文」の絵柄の磁器や海軍所の当時の活動を裏付ける「御船方」、「海」、「役」の銘が入った磁器も出土した。これらの磁器の窯元を知るために、同時期に鍋島藩の窯元で製造された磁器の胎土の組成を調べてきた。本研究では、天草陶石を使用している白石焼の出土磁器についてシンクロトロン光を用いる蛍光X線分析により磁器の胎土分析を行った。白石焼には他の窯元に比べてマンガンを含む磁器が多数あった。更に、「ひび焼き」の皿があり、「ひび焼」の胎土の特長について考察した。

(English)

A lot of porcelains were found at Mietsu Naval Facility site located in Kawasoe-machi and Morotomi machi, Saga city, Japan which has been approved as a World Heritage by UNESCO in July, 2015. Pictures of NADAGOSHICHOMON or letters of OFUNAKATA, UMI, YAKU are drawn on the porcelains. In order to know the production places of the porcelains we analyzed the chemical composition of porcelains found at Shiraishi pottery production place, Miyaki-machi, Saga, Japan and compared with those of porcelains found at Mietsu Naval Facility site. Shiraishi pottery production factories used Amakusa ceramic clay same as pottery production factories of Shida. Porcelains produced in Shiraishi show high concentration of manganese. Another characteristic of Shiraishi pottery is “Hibi-yaki” that is porcelains having cracked lines on the surface of pottery. We also analyzed a local ceramic clay, Gokoku san which was mixed with Amakusa in Shiraishi pottery factories.

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からの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。そのため、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た。志田焼には東山焼と西山焼があり、それらは距離的に近いために、磁器製造技術の交流が行われ類似製品であった。しかし、胎土中の Rb, Sr, Zr の組成割合には違いが見られ、東山焼の方がより天草陶石に近い胎土であった。さらに、Fe の含有量も東山焼の方が少なかった。三重津海軍所の出土磁器の胎土は志田東山焼と違う組成のもあった。そのために、鍋島藩の他の地域の窯元の磁器の胎土と比較する必要がある。磁器胎土組成は原料である陶石に依存する。鍋島藩東部のみやき町では白石焼が盛んであり、そこでは志田焼と同じように天草陶石を主原料として、地元の五穀さんの陶石を混合していたとの記録がある。

本研究課題の目的は次の点である。①白石焼の胎土を分析し、白石焼の成分の特徴を掴む。②白石焼は天草陶石以外に五穀さんを使っていたので、五穀さんの化学組成を明らかにする。③白石焼の鉄含有量と五穀さん鉄含有量を比較する。④三重津海軍所跡からの出土磁器と白石焼磁器の胎土組成の類似性と違いを明らかにする。

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tron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. 白石焼の皿のシンクロtron蛍光 X 線分析測定。X 線がレーザー光で光っている箇所に照射され、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。

4. 結果と考察

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tron光による蛍光 X 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。以下これらの元素の挙動について考察した。

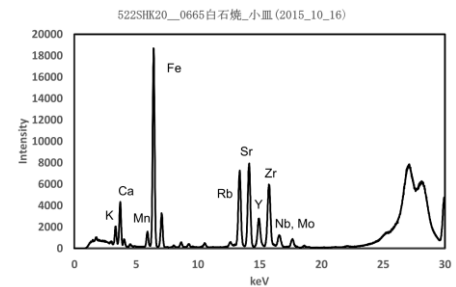


図 2. 上の白石焼皿の測定された蛍光スペクトル。

4. 1 白石磁器の胎土分析

4. 1. 1 主な元素(Rb, Sr, Zr)の含有割合

三重津海軍所出土磁器には、磁器を白く見せるために施された、「白化粧土かけ」が多いことから、

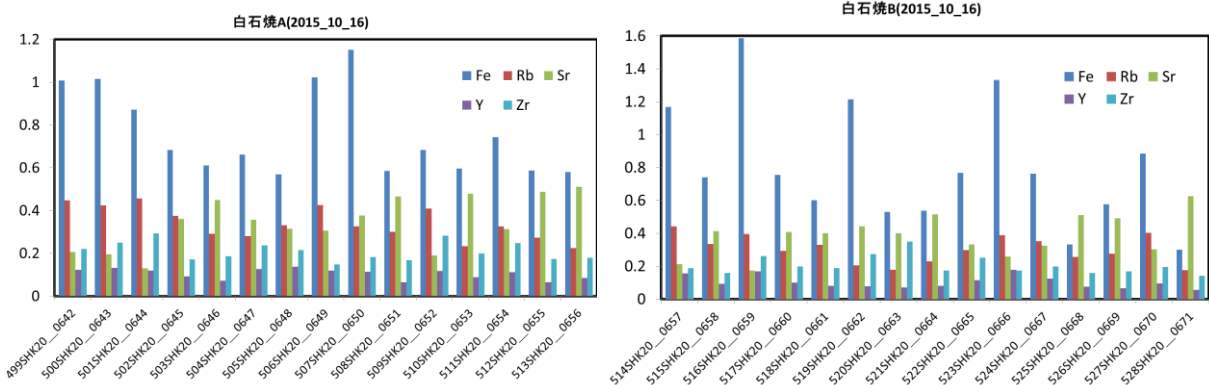


図 3. 白石焼磁器の胎土組成。

志田焼であると推定されている。それ以外の磁器も多数出土している。志田焼は、天草陶石の地元の吉田陶石を混合して、陶土を調整したとの記録がある。本研究では、志田焼窯元以外で天草陶土を使用している窯元の一つである「白石焼」窯元(佐賀県三養基郡みやき町)から出土した江戸末期の磁器をみやき町から借用し、磁器の胎土分析を実施した。図3は磁器の胎土中のFe、Rb、Sr、Y、Zrの組成割合を示す。Feが一番多い。次にSr、Rbと続く。Zr \geq Srの組成の磁器は少ない(499SHK_0642, 500SHK20_0643, 509SHK20_0652, 516SHK20_0659)。そのために、磁器は少し灰色味を帯びている。さらに、図3には示されていないが、Mnの濃度が高い磁器もあり、MnとFeを多く含む磁器ほど黒くなっている(519SHK20_0662)。磁器の胎土の特性を示すRb、Sr、Zr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のようになり、直線関係が得られる。

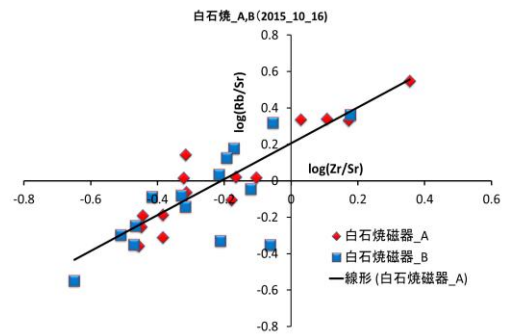


図4. 白石焼胎土のRb, Sr, Zrの組成変化。

第1象限にある磁器の胎土は天草陶石の組成に近い。しかし、直線の左下にある磁器は、胎土が原料の陶石の成分からずれていることを示す。天草陶石に他のものを加えて陶土を作ったことが分かる。白石焼は、天草陶石に地元の陶石五穀さんを加えたという記録がある。第3象限で二つのデータが直線から大きくずれている。これは後述するように、「ひび焼」の皿であり、ひびが入りやすいように、胎土の組成が他と異なっている。

4. 1. 2 胎土中の鉄の含有量と他の成分との関係

陶石に多量の鉄が含まれると磁器が黒ずむ。白石焼の磁器は図3に示すように鉄を多く含む。陶石中の鉄は水簸の操作によって除去される。破碎した陶石を水に懸濁させ攪拌・静置すると鉄は水酸化物として沈殿する。上層部の懸濁液を取り、濾過して陶土とする。鉄は塩基性溶液ほど加水分解し沈殿しやすい。従って、Fe/Rbの含有量をSr/Rbに対してプロットした(図5、上)。鍋島藩窯の磁器のように鉄の含有量の少ない磁器は図の左下の枠内に集まる。それに比べて、白石焼の磁器では鉄の含有量が多い。

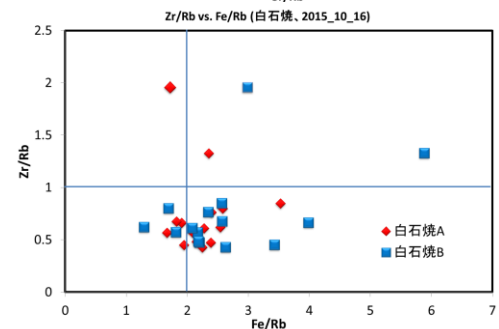
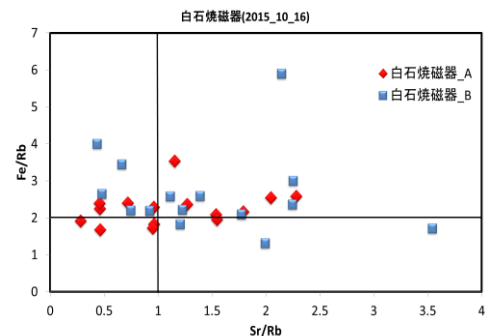


図5. 胎土中のFeのSrとZrとの関係。

白石焼の窯元では意識的にひびをいれた磁器を製作していた。ケイ酸ジルコニウムは、耐火煉瓦として使われるように、熱膨張係数が小さい。一方アルカリ金属(Li, K, Na, Rb)のケイ酸化合物はガラスで代表されるように容易に熱膨張する。熱膨張性の低いものと高いものを混合することで、焼き物の焼成・冷却でひびが入る。そこで、Zr/RbをFe/Rbに対してプロットした(図5、下)。次の4つの磁器(504SHK20_0647, 505SHK20_0648, 519SHK20_0662, 520SHK20_0663)は高いZr/Rbの値を示した。実際にこれらの磁器にはひびが入っている。

白石焼にはほかの窯元と比べてマンガンを多量に含有する磁器(511SHK20_0654, 519SHK20_0662, 524SHK20_0667, 526SHK20_0669)が多い。Mnが多いと磁器は黒味をおびるが、Feと共存すると一層黒くなる(519SHK20)。

4. 2 磁器の組成と陶石五穀さん

白石焼は天草陶石に地元の土である五穀さんを混ぜて製造した。磁器の胎土には五穀さんの元素が混ざっていると考えられる。白石焼で採取された五穀さんの蛍光スペクトルを測定した(図6)。五穀さんの陶石にはYが多く、Sr、Zrが少ない。天草陶石や泉山陶石と大きく違っている。天草陶石ではYはRbおよびZrより少ないので、Y/RbとY/Srの組成を比較すると、磁器製造過程における五穀さんの混合割合を知ることができると予想される。図7には、Y/RbをY/Srに対してプロットした結

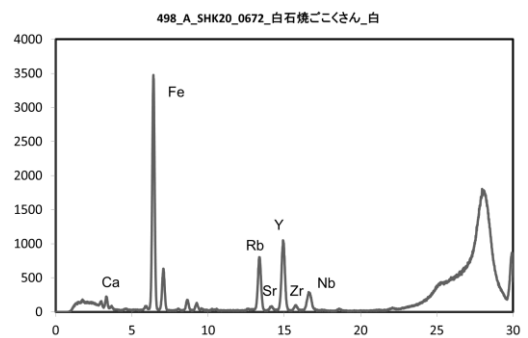


図6. 白石焼に混合された五穀さんの蛍光スペクトル。

果を天草陶石の結果と一緒に示す。天草陶石では Y/Rb の値は殆ど一定である。すなわち、Y の含有量は少ないので、Y の K_{α} 線のエネルギー(14.958 keV)では Rb の K_{β} 線(14.961 keV)の値を示し、一定となっている。一方、白石焼では、Y/Rb の値は、0.23 から 0.46 へと変化している。陶石五穀さんの Y/Rb は 1.31 である。この値から、白石焼の製造過程における天草陶石と五穀さんとの混合比を求めた。殆ど天草陶石で製造している磁器から最大で 20% 混合していると予想される。Y/Sr の値を比較すると、五穀さん(1.06)や天草陶石(最小値,1.07)に比べて白石焼の磁器では小さい値が多い。これは、Sr を多く含む他の地元の陶石を混合した可能性が高い。図 7 から、五穀さんの混合割合が高い磁器(523SHK-20_0666, 504SHK-0647, 516SHK-20_0659, 505SHK-20_0647)と低い磁器(501SHK20_0643, 507SHK20_0650, 508SHK20_0651)を容易に区別することができる。

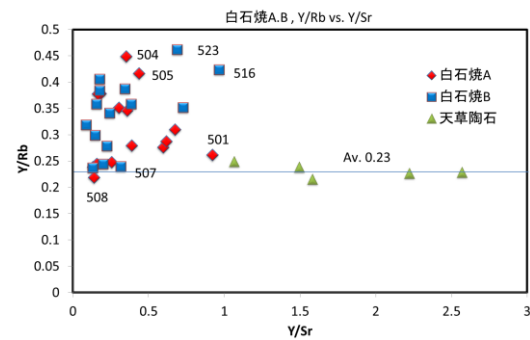


図 7.白石焼の胎土と天草陶石との比較。

4. 3 まとめ

三重津海軍所跡から出土した磁器の窯元を推定するために、先の志田焼の窯元について、天草陶石を使っていた、白石焼(佐賀県三養基郡みやき町)窯元から出土した磁器の胎土分析を行った。白石焼の特徴は次のとおりである。①Rb, Sr, Y, Zr の組成は今まで同じように $-\log(Rb/Sr)$ vs. $-\log(Zr/Sr)$ において直線関係となった。直線から外れた二つ磁器は、ひび焼きであった。②Fe の含有量が多く、磁器は黒ずんでいた。③Mn を含む磁器もあったが、Fe と Mn の濃度が高い磁器は一層黒味を帯びていた。④ひび焼きの磁器がいくつかあった。ひび焼きの磁器は、熱膨張係数が異なる Zr と Rb の組成比 Zr/Rb と Fe/Rb から関係づけることができた。⑤五穀さんには他の陶石には見られない Y が多く含まれていた。⑥白石焼の Y/Rb を天草陶石と比較した。天草陶石では Y/Rb の値は殆ど一定であるが、白石焼は大きな値となった。この差より五穀さんの混合割合を求めた。最高で 20% である。⑦三重津海軍所出土磁器に黒味をおびた磁器がある。Fe の含有量が多いので、これらは白石焼の窯元の可能性がある。三重津海軍所跡出土磁器について Y/Rb の値を求めていないので、データを再チェックする必要がある。ひび焼きの磁器は三重津海軍所跡から出土していない。

以上のように、白石焼には、志田焼と違った特徴があることが分かった。さらに、他の窯元の磁器を分析し、胎土組成から三重津海軍所跡の出土磁器の窯元推定の精度を高めていく計画である。

5. 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

6. 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,^{1*} 隅谷和嗣,² 石地耕太郎,² 前田 達男,³ 中野 充³, (1佐賀大学、2九州シンクロトロン光研究センター、3佐賀市教育委員会世界遺産調査室))
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
Proceedings of the first International Symposium on History of Indigenous Knowledge, ISHIK 2011, p.36-41 (ISBN 978-4-9905392-1-7).
2. 田端正明,^{1*} 隅谷和嗣,² 石地耕太郎,² 前田 達男,³ 中野 充³, (1佐賀大学、2九州シンクロトロン光研究センター、3佐賀市教育委員会世界遺産調査室))
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
Proceedings of the 2nd International Symposium on History of Indigenous Knowledge, ISHIK 2012, p.152-156 (ISBN 978-4-9906649-0-9).
3. 田端正明、シンクロトロン、三重津海軍所跡に挑む
出土遺物の局所微量分析—化学分析から見てきた海軍所での作業の様子—“三重津海軍所跡国史跡指定記念シンポジウム記録集、平成 25 年 7 月 13 日

4. 田端正明,^{1*} 前田達男,² 中野充,² 隅谷和嗣³ (¹佐賀大学、²佐賀市教育委員会世界遺産調査室、³九州シンクロトン光研究センター)
三重津海軍所跡からの発掘遺物の局所分析—銅製品、埴埴—
Proceedings of the 4th International Symposium on History of Indegenous Knowlege, ISHIK 2014,
p.132-137 (ISBN 978-4-9906649-2-3).
5. 田端正明,^{1*} 前田達男,² 中野充,² 隅谷和嗣³ (¹佐賀大学、²佐賀市教育委員会世界遺産調査室、³九州シンクロトン光研究センター)
三重津海軍所跡の出土磁器と志田焼磁器の胎土成分の蛍光 X 線分析
Proceedings of the 5th International Symposium on History of Indegenous Knowlege, ISHIK 2015,
p.107-116 (ISBN 978-4-9906649-3-0).

7. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)
X-ray fluorescence, relics, porcelains

8. 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: 2018 年 3 月)