



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：1311124P

BL番号：07

(様式第5号)

三重津海軍所跡(佐賀)からの磁器出土遺品の 局所蛍光 X 線分析

X-ray Fluorescence Analysis of Ceramics Found at Mietsu Naval Facility Site in Saga

田端 正明
Masaaki TABATA

佐賀大学大学院工学系研究科
Faculty of Science and Engineering, Graduate School of Saga University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

三重津海軍所跡からは特注品と考えられる「御船方」のような文字名を有する磁器が多数出土した。海軍所で艦載食器等に使われていたものと考えられる。出土品の文字、磁器の表面、及び欠けた断面について蛍光分析を行った。椀の文字には Mn, Fe, Co の含有量が高く、青絵の「船」という文字は呉須である。磁器の胎土成分は Rb, Sr, Y, Zr であり、その含有割合は磁器の種類に応じて変化した。「灘越し蝶文」の絵が描いてある皿の胎土は Sr > Rb > Zr > Y であった。絵柄のない他の出土磁器の組成は一部 Rb > Zr > Sr > Y であった。佐賀では江戸時代から磁器生産が盛んであるので、4ヶ所の佐賀の窯元で製作された磁器の分析を行い、三重津海軍所の出土品と比較した。その結果、有明海に河口をもつ河川の上流に位置する志田焼の製品と磁器の成分割合が類似していることが分かった。天草陶土が、有明海を通り船で塩田川まで運ばれ、志田焼窯元に届けられたと考えられる。志田で焼いたものが再び船で三重津海軍所に搬入されたと予想される。

(English)

A large number of ceramics on which characteristic letters as OFUNAKATA were found at Mietsu Naval Facility Site in Saga, Japan. They are thought to be used at steam ships and/or the dock factory. The letters, surface and broken edge of the ceramics were analyzed by X-ray fluorescence method at Kyushu Synchrotron Light Research Center in Tosu, Japan. The letters contain high concentrations of Mn, Fe and Co that indicate Gosu Yaki in which cobalt oxide is used as a blue coloring. The soil of the porcelain on which a picture of Nadagoshi Chomon is drawn consisted of Rb, Sr, Y and Zr and the concentration ratio was Sr > Rb > Zr > Y. The other ceramic plates without picture showed the concentration ratio of Rb > Zr > Sr ≅ Y. Comparing the metal ratio determined with those of potteries produced in known pottery companies in the late Edo, the ceramics produced in Shida pottery company was the nearest to that of ceramics found at Mietsu Naval Facility Site. It is assumed that the porcelain clay mined at Amakusa was shipped to Siota harbor through Ariake Bay and was carried to Shida porcelain companies. The ceramics produced in Shida were carried again to Mietsu Naval Facility Site.

2. 背景と目的

三重津海軍所では、幕末期に日本で最初の蒸気船の建造と修理が行われていた。ここでは、日本の在来技術とオランダ技師の指導との融合が始まり、明治期における近代化産業技術の発展の基礎となった。海軍所跡には銅製品のほか、当時の幕府の船での使用を裏付ける、「灘越蝶紋」の絵柄や「御船方」の文字の磁器が多数出土した。本課題では、出土した磁器の組成を決め決めるために、蛍光X線分析法を行い、磁器の種類、窯元と磁器原料について検討する。そのために、磁器や陶土に関係の深い微量元素Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Moの各元素に着目する。

そして、①出土した磁器の種類と形および模様ごとに、磁器の成分を測定する。②磁器の種類ごとに組成をまとめ、種類と組成の違いを明らかにする。③三重津海軍所跡から出土した磁器の組成と製造窯元が分かっている磁器の組成と比較し、三重津海軍所で使われた磁器の製造窯元を推定する。④天草陶土(熊本県)と泉山陶土(佐賀県有田町)を分析し、磁器製造に使われた陶土を推定する。このようにして磁器の局所・微量分析により、出土した磁器の製造窯元、陶土および陶土運搬経路を推定する。これにより三重津海軍所で使用された磁器類の当時の産業構造を明らかにする。

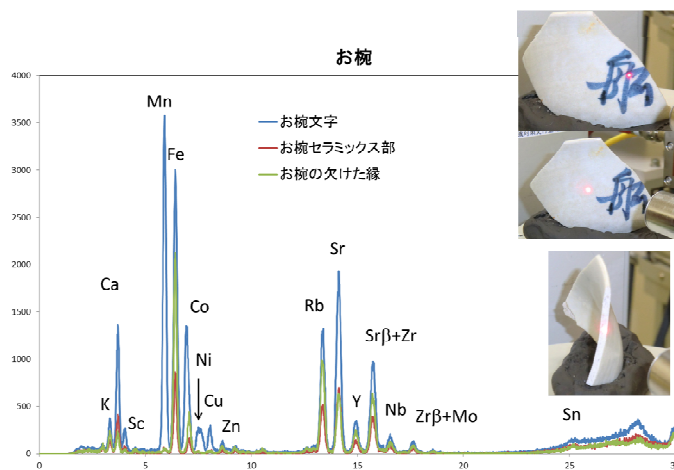


図1. 出土磁器の蛍光X線分析. 赤いスポットが測定点を示す。

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1.4mm(W) x 0.5mm(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。

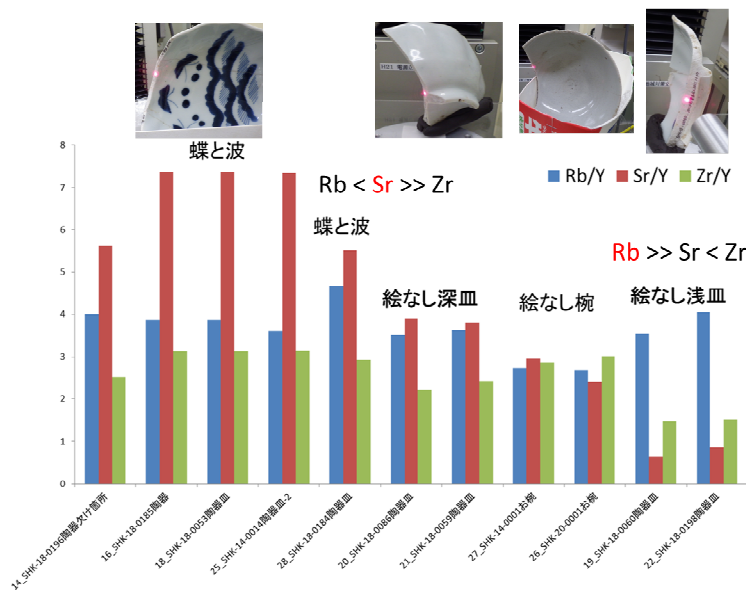


図2. 三重津海軍所跡からの出土磁器のRb, Sr, Zr組成比較。

4. 実験結果と考察

「灘越蝶紋」の絵柄や「御船方」の文字の銘が入った磁器などが多く出土した(図1)。当時の幕府の船の艦載食器としてあるいは海軍所で使われていたものと考えられる。「船」の文字のところ、更に、食器の表面や割れた箇所を測定して、文字の組成や磁器の組成を分析した。蛍光X線スペクトル(図

1) から分るとように、文字の箇所、文字が描かれていない表面、磁器の欠けたところの三種類のスペクトルには違いがある。文字はマンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)を含む。文字以外の箇所では、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)など、磁器に特徴的な元素が検出された。即ち、文字は「呉須焼」である。磁器部は、表面と欠けているところとは含有元素の種類には大きな違いはなく強度が違った。

磁器の成分すなわち胎土は磁器を製造した窯元で用いられた陶土に依存する。磁器の陶土として佐賀県では流紋岩からなる泉山(佐賀県有田町)や天草陶石(熊本県天草市、天草郡)が使われた。そこで、三重津海軍所で出土した磁器と窯元から出土した焼き物を分析した。三重津と関連ある志田焼、吉田焼、有田焼、白石焼から出土した焼物と比較して、三重津から出てきた焼物に組成が一番近い窯元を推定した。

多くの出土磁器を測定し、試料表面の形状による蛍光X線強度の違いを補正するために、測定強度をイットリウム(Y)に対する相対強度で含有割合を求めた(図2)。図から分かるようにストロンチウム(Sr)の含有量が一番高い。しかし、出土した磁器の種類によって含有成分の組成は違った。絵の無い浅い皿では、(Rb)がジルコニウム(Zr)やストロンチウム(Sr)より多く含まれていた。三重津海軍所から出土した灘越蝶紋の絵柄を持つ皿は、志田焼のそれと類縁の青の濃い絵柄もつ磁器の組成と非常に類似していることが分かる(図3)。一方、窯元が近い吉田焼は志田焼と比べて全然組成が違い、ルビジウム(Rb) > ストロンチウム(Sr) > ジルコニウム(Zr) 順であるので、三重津海軍所の焼き物はここで製造されたものではない。白石焼では一部似ているけども類似性は高くはないと考えられる。有田の外山で焼かれた磁器は、同様に一つは三重津で出てきたものと似ているが、類似性は高くはない。

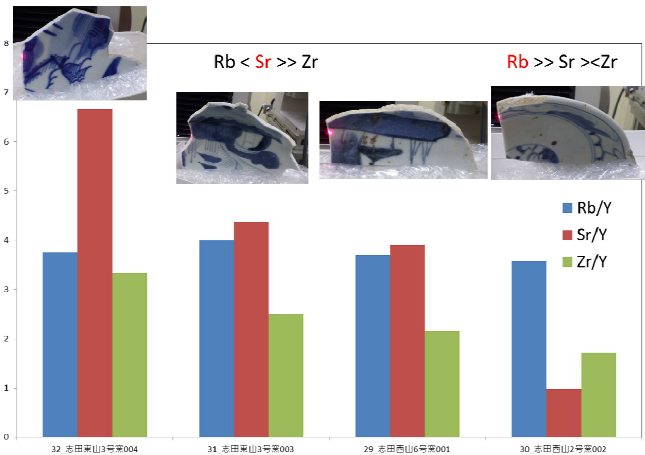


図3. 志田焼窯元出土磁器の Rb,Sr,Zr 組成比較

三重津海軍所で出土した磁器は、その文字の成分は呉須で、磁器の成分分析から志田焼との類似性が高いことが分かった。天草陶土が、有明海を通り船で塩田川まで運ばれ、志田焼窯元に届けられたと考えられる。志田で焼いたものが再び船で三重津に搬入されたと予想される。

5. 今後の課題

局所領域を非破壊で測定するというシンクロトロン光の特徴を生かした蛍光X線分析を行うことができた。蛍光X線強度が試料表面の形状に依存するので、成分内の特定元素(ここではY)の総対比として、測定試料間の違いを比較した。

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

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) 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, 掲載予定。
- 2) 田端正明、基調報告「シンクロトロン、三重津海軍所跡に挑む」(7月13日、2013)、報告書発刊予定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)

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（2013年度実施課題は2015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：2017 年 10 月）