



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：1508070P

BL番号：07

(様式第5号)

三重津海軍所から出土した磁器と江戸末期の佐賀の窯元で出土した磁器の
蛍光X線分析—広瀬向2号窯元と年木谷1号窯元出土磁器—

X-ray Fluorescence Analysis of Porcelains Found at Mietsu Naval Facility Site and at Other
Porcelain Factories in Saga, Hirosemukai No.2 and Koshikitani No1, in the Late Edo Period

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。出土品は当時の活動を裏付ける重要な資料である。これらの磁器の生産地を知るために、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、有田近郊の窯場跡（年木谷1号窯跡、広瀬向2号窯跡）から出土した磁器（碗類）を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。年木谷は有田皿山の内山地区、広瀬向は外山に位置する。両釜場からの出土磁器には違いがあった。広瀬向2号窯跡からの出土磁器の胎土成分は泉山陶石の近い成分を示すものから、それとはかなり離れた組成を示すものがあった。一方、年木谷は全て泉山陶石の成分割合とは離れていた。Feの含有割合は両者に大きな違いがなかった。三重津海軍所跡から出土した皿類と比較すると、広瀬向2号窯の胎土成分割合に近かった。しかし、Feの含有割合は異なっていた。類似の陶石を使っている可能性が高いが、陶土作成工程が異なると考えられる。

(English)

A lot of porcelain was 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 are important evidence suggesting activities at Mietsu Naval Facility site in those days. In order to know the production places of the porcelain we analyzed the chemical composition of porcelain found at old pottery production places of Hirosemukai No. 2, and Toshikitani No.1, located in Arita, Saga, Japan and compared with those of porcelain found at Mietsu Naval Facility site. Hirosemukai and Toshikitani were calcified into the areas of Sotoyama and Uchiyama, respectively, in Arita Porcelain Mountain region. Porcelain bowls found at Hirosemukai showed similar metal composition involved in ceramic stone of Izumiyama, but the metal composition of bowls found at Toshikitani was deviated from that of Izumiyama. The metal composition of porcelain at Mietsu is closer to Hirosemukai. However, distribution of iron of Hirosemukai is different from that of Mietsu. Porcelain of Mietsu was produced by using same ceramic stone, but production process of ceramic clay like removing iron and reforming quality of clay were different.

2. 背景と目的

佐賀市の三重津海軍所跡など8県の文化施設で構成する「明治日本の産業革命遺産 九州・山口と関連地域」が平成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。同遺跡からの多数の磁器が出土した。出土磁器は碗、皿、猪口、湯呑など種類は多岐にわたり、磁器には「灘越し蝶文」の絵柄や、「海」、「波」、「役」などの文字銘が見られる。これらの磁器は、志田窯元（東山、西山）で製造されたことが明らかになってきた。しかし、そうでない出土磁器も多数ある。出土磁器は当時の海軍所の活動を知る上で重要な遺物である。磁器胎土組成は原料である陶石に依存する。今まで、三重津海軍所の磁器は有田で製造されていないと考えられていたので、それを確認するために、有田に近い窯元（広瀬向2号窯、年木谷（としまに）1号窯）から出土した磁器の胎土分析を行った。そして、志田焼や三重津海軍所出土磁器の胎土と比較し、その違いや類似性を明らかにする。



図1. 広瀬向2号窯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を照射され、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の表面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。

4. 実験結果と考察

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、磁器の種類に依存性が大きい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。

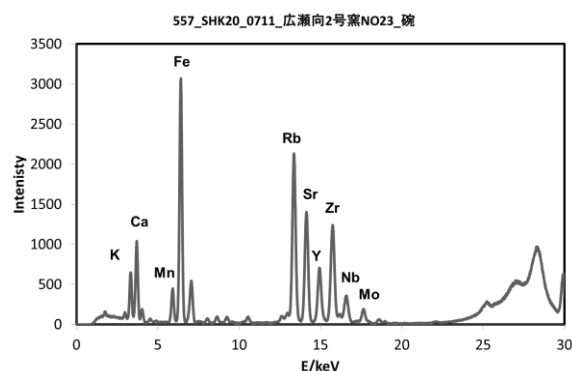


図2. 上の広瀬向2号窯元から出土した碗の測定された蛍光スペクトル。

4. 1 広瀬向2号窯跡と年木谷1号窯跡の出土磁器

4. 1. 1 磁器の含有成分の外観

有田地区の陶磁器の生産地である「有田皿山」は地域ごとに内山、外山、大外山と区別された。広瀬向窯跡は外山の一つであり、西有田町の広瀬山一帯に広がる焼き物の釜場である。1号から6号の窯跡があった。そのうち、2号窯では1780年から19世紀代に磁器製造が行われた。18世紀後半には、殆ど青磁染付碗に特化した。年木谷（としまに）1号窯跡は泉山陶石場の近くにあり、内山の一つである。1778年（安永7年）に窯が築かれ、以後19世紀にかけて焼き物が生産された。主に染付碗である。塩田の志田山一帯の釜場、志田東山・西山は大外山に当たる。

本研究では、広瀬向2号窯跡と年木谷1号窯跡の出土磁器（主に碗と碗の蓋）の胎土分析を行った。磁器に特徴的なスペクトルを与える、Rb, Sr, Y, Zrの蛍光強度の総和を求め、それに対するRb, Sr, Y, Zrの強度比を求めた。更に、これらの総和に対するFeの蛍光強度比を求めた。これらの強度比から、磁器の胎土成分割合を知ることができる。広瀬向2号窯跡と年木谷1号窯跡の出土磁器の胎土成分割合を図3に示す。

広瀬向2号窯(磁器胎土成分割合2015_11_26-27)

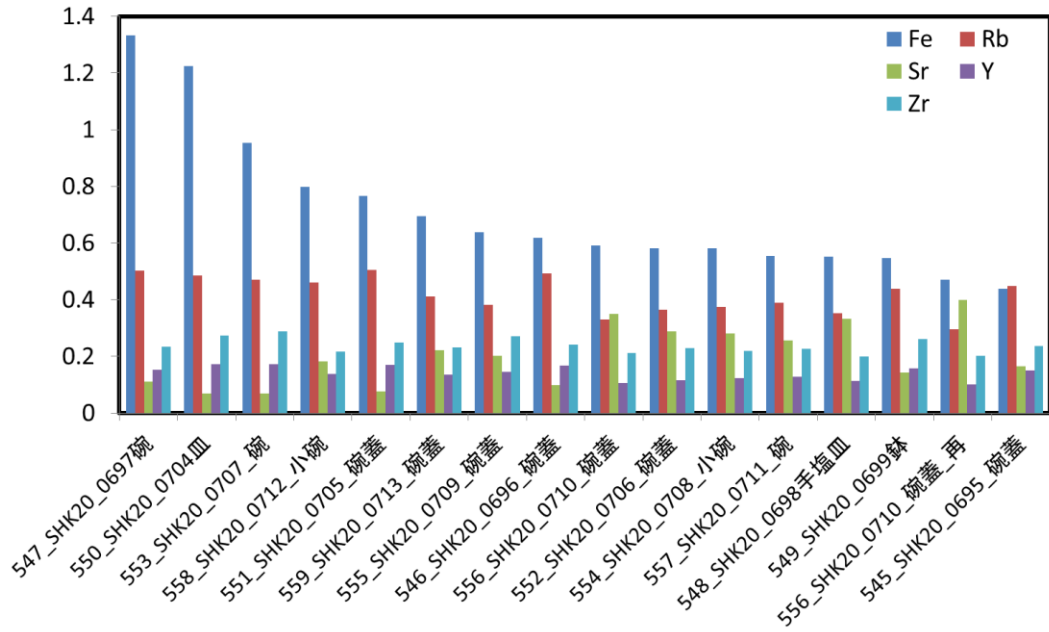


図 3.a. 広瀬向 2 号窯跡から出土した磁器の胎土成分

年木谷胎土成分(2015_11_26~27)

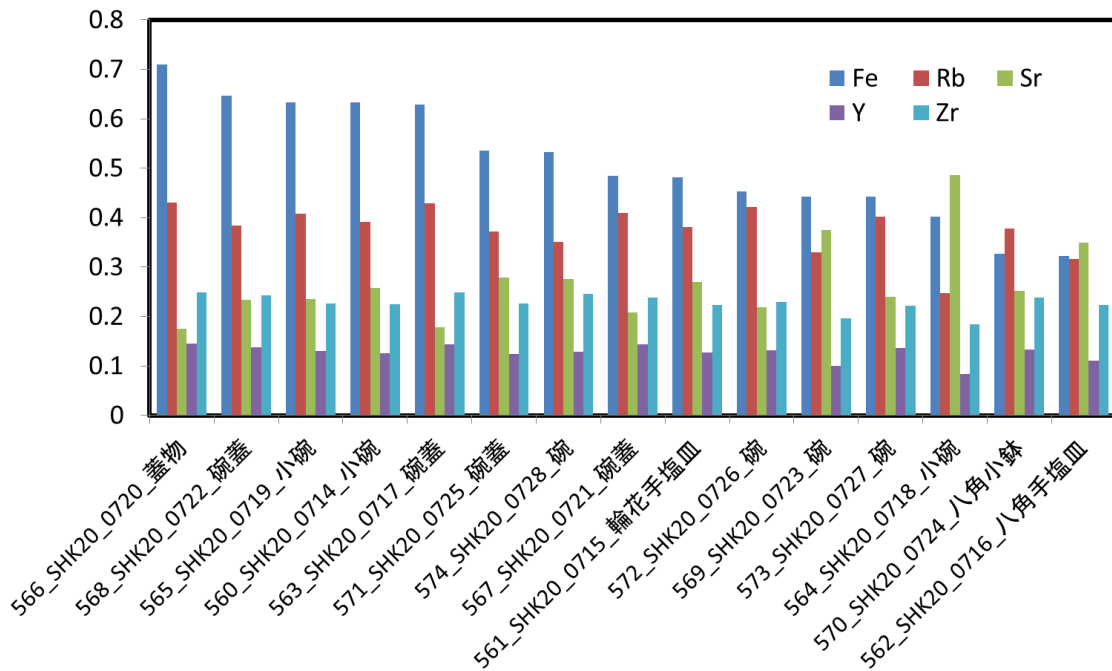


図 3.b. 年木谷 1 号窯跡から出土した磁器の胎土成分

この二つの図から次のことが分かる。Fe の含有量がいずれの出土磁器においても多くなっている。Fe 含有量は広瀬向の磁器の方が多。三重津海軍所出土磁器では $Rb < Sr$ の例も多くあったが、広瀬向と年木谷では数例を除いて $Rb > Sr$ である。Zr $>$ Sr の磁器も広瀬向 2 号窯跡ではみられる。

4. 1. 2 Rb, Sr, Zr の含有割合比較

Rb, Sr, Zr の含有割合による磁器の特徴を知るために、先に報告したように磁器の胎土成分を

log(Rb/Sr) vs. log(Zr/Sr)でプロットした。それを図4に示す。図のように右上がりの直線となる。第1象限の最高部に位置する磁器成分は、泉山陶石や天草陶石の成分に近い。左下の成分は、陶石成分から離れ、陶器製造過程において、他の陶石を混合した可能性が高い。三重津海軍所跡から出土した磁器の成分は、殆ど第2や第3象限に分布する。従って、三重津海軍所跡からの出土磁器は、広瀬向や年木谷で製造された可能性は低い。佐賀城跡から出土した磁器は、第1象限の中央部から左側に相当する成分を示したので、広瀬向で製造された可能性は高い。図4からも一つの特徴が分かる。第2象限、第3象限及び第1象限の左側のデータは、広瀬向、年木谷と重なっている。しかし、第1象限の中央より右側は広瀬向の磁器の成分だけである。従って、広瀬向2号窯では良質の胎土を使い、他の陶石の混合はなかったと考えられる。

4. 1. 3 Feの含有割合比較

図2に示したように、磁器は多量の鉄を含む。鉄は白い磁器の製造を妨害するので、陶石中のFeは陶石表面の褐色部を削り落としたり、雨水に晒して陶石表面に滲み出させたり、あるいは水簸などで攪拌・懸濁操作で除去されてきた。現在では、電磁石が使われている。Feの含有割合を図5に示す。殆どの磁器は、 $0 < Sr/Rb \leq 1$ と $0 < Fe/Rb \leq 2$ の成分を示した。Feの含有量は少ない。良質の陶土で製造されたと言える。広瀬向と年木谷を比較すると、広瀬向2号窯跡から出土した磁器の中には、Feが多いものが二つある。全体的にみると両窯跡の磁器中の含有鉄の割合には大きな違いはない。

4. 1. 4 Mnの含有割合比較

胎土中にMnを多く含む磁器があることに気づいた。Mnの含有量を両窯跡出土磁器についてプロットした。図6に結果を示す。両窯跡磁器で大差はないが、広瀬向2号窯跡出土磁器の方がMnを多く含む磁器の数が多し。MnとFeを多く含有する磁器もあった

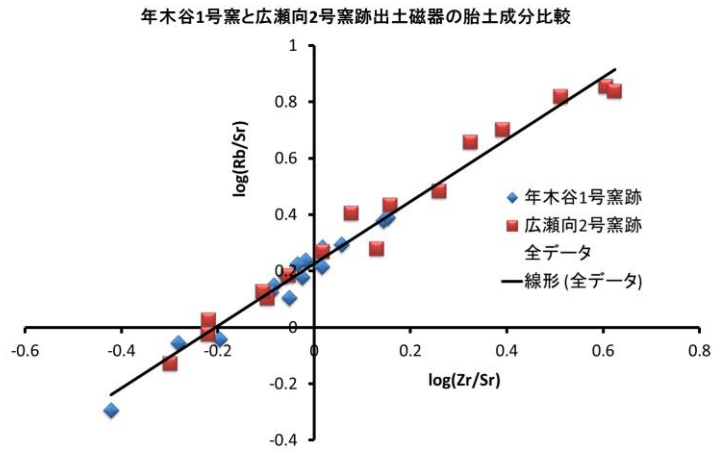


図4. 年木谷1号窯跡および広瀬向2号窯跡から出土した磁器の胎土成分含有量比較。

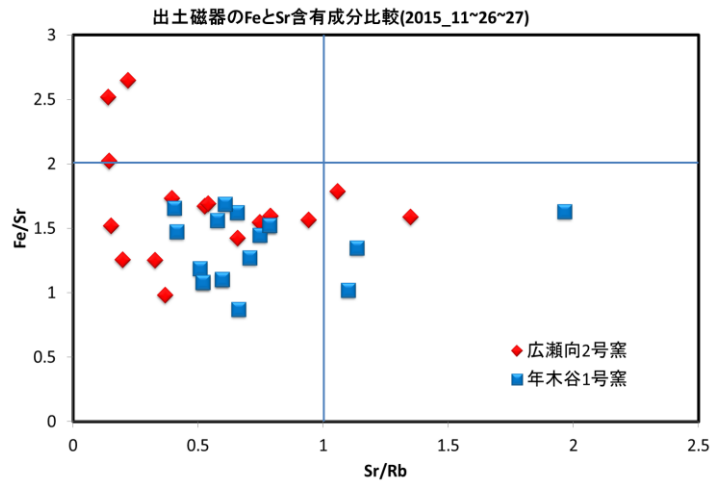


図5. 出土磁器中のFeの含有割合

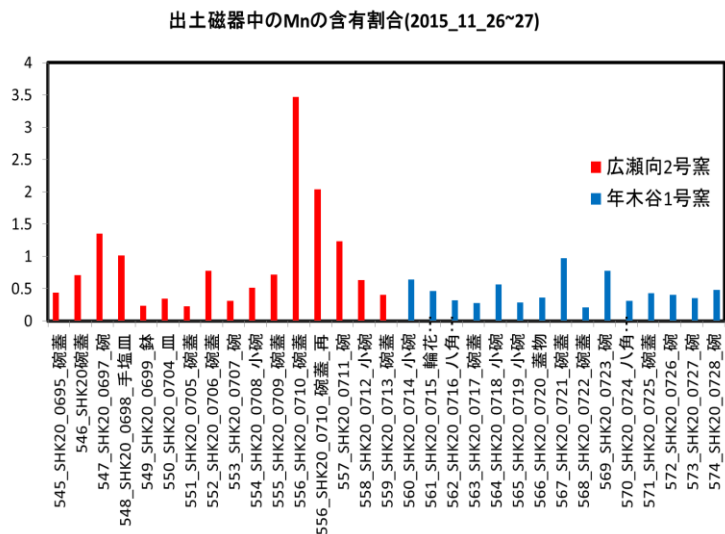


図6. 出土磁器中のMnの含有割合(Mn/Nb)

(547)。胎土は少し灰色がかっていた。

5. まとめ

三重津海軍所跡からの出土磁器の産地を知るために、三重津海軍所が稼働していた磁器と同時期に製造された幕末期の志田焼、白石焼に加えて、広瀬向2号窯跡、年木谷窯跡からの出土磁器の胎土分析を行なった。志田焼や白石焼よりも胎土成分が良かった。三重津海軍所跡出土磁器（皿）の胎土の結果を図7に示す。三重津海軍所跡の出土磁器の胎土成分割合は広瀬向2号窯の椀類と類似している。しかし、Feの含有割合を比較すると、広瀬向2号窯とは異なっていた（図7.b）。陶石の成分は同じであっても、水簸等の除鉄工程が、生産地で異なっているものと考えられる。

6. 今後の課題

三重津海軍所出土磁器は「白化粧土掛け」の痕跡が多いために、その技法を用いている志田焼と考えられてきた。Rb, Sr, Y, Zrの磁器成分の比較では、有田外山地区の広瀬向2号窯から出土した磁器と類似している。しかし、Feの含有割合は異なっていることが明らかになった。磁器の胎土分析により、産地を推定するには磁器の主成分の比較だけでなく、陶石産地における微量元素の含有量との比較が重要であると考えられる。更には、陶石の粉碎後の除鉄工程、他の陶石との混合も考慮しなければならない。もちろん、三重津海軍所出土磁器の更なる分析例を増やすことも重要と考える。

もう一つの課題は、磁器の器種による違いを詳細に調べる必要がある。今回は、三重津は皿類を広瀬向と年木谷は碗類の分析結果である。以上が今後の課題である。

7. 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

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、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—

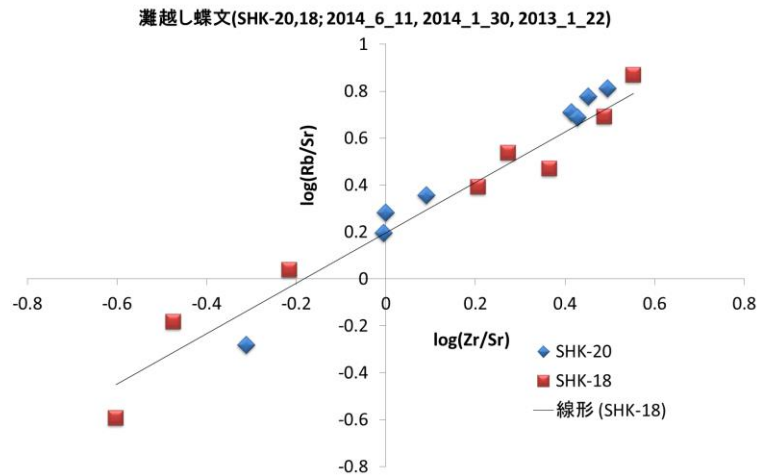


図7.a. 三重津海軍所跡出土磁器（皿類）の胎土成分

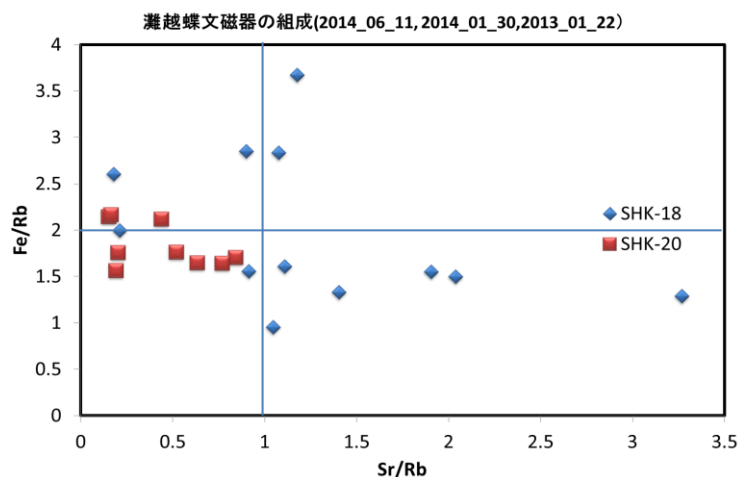


図7.b. 三重津海軍所出土磁器（皿類）のFeの含有成分割合.

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）

三重津海軍所跡、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）