

(様式第5号)

三重津海軍施設跡で発掘された磁器の胎土および染付染料の化学組成と磁器の産地との包括的關係

Comprehensive Comparison of the Chemical Composition of Porcelain Matrix and Paint Found at the Mietsu Naval Facility Site and its Relation to the Porcelain Production Place

田端正明・Chen Zwei
Masaaki Tabata/Chen Zwei

¹佐賀大学理工学部・²佐賀大学工学系研究科

¹Faculty of Science and Engineering, Saga University

²Graduate School of Science and Engineering, Saga University,

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

先に、我々は三重津海軍所跡から出土した磁器の生産地を磁器の胎土組成の違いから肥前域の波佐見、志田、有田と推定した。本研究では、磁器の絵付けに使われた絵具(呉須)の化学組成をシンクロトロン蛍光 X 線分析法で決定し、磁器の生産地との関係を調べた。江戸時代の磁器の青色染付絵付けは輸入した金属化合物(呉須)を使っていた。着色はマンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)の混合比によって違う。呉須の成分は、生産地によらず多量の Mn、Fe を含んでいた。一方、微量の Co、Ni、Cu の含有量は生産地に依存した。波佐見産の磁器は Co、Ni、Cu を多く含み、志田産の磁器は、Co とごくわずかの Ni と Cu を含んでいた。有田産の磁器は Co の半分ぐらいの Ni を含みさらに少量の銅を含んでいた。このように、生産地によって呉須の成分の違いが明らかになった。着色は呉須の成分だけでなく、特に微量元素については胎土組成にも依存する。しかし、江戸時代には胎土組成分析は困難であったと思われるが、生産地ごとに胎土組成を考慮して呉須の組成選択が経験的に行われていたと考えられる。この結果は今日の呉須染色法においても重要であると考えられる。

(English)

By measuring the metal composition in the porcelain matrix, we have succeeded in estimating the production place of porcelain of unknown origin to be Hasami, Shida, and Arita areas. In this work a relationship between production place of porcelain and dyes (Gosu) was studied by the measurement of X-ray fluorescence spectra at different points of porcelain, that is the parts of dye, enamel and mother body of the porcelain, in Kyushu synchrotron facility of Saga, Japan (Saga Light Source). During the Edo period, dye for dyeing on porcelain was imported from China and used in old kilns. Metal composition of the dye on porcelain was determined for porcelain produced in Hasami, Shida and Arita areas. The dye contains manganese, iron, cobalt, nickel, and copper. However, the ratio varied according to the region where the porcelain was made. Porcelain of Hasami contain large amount of manganese and cobalt compared to other two production places. Content of cobalt was almost the same for Shida and Arita, but the ratio was different. As a result, the dye composition differed in each region of porcelain production. Coloration of painting depends on not only the composition of dye, but also the composition of mother body of porcelain. However, during the Edo period, it was not able to determine the metal composition of potter's stone, especially

trace metal concentration. Therefore, it is thought that the composition of Gosu was changed, and the porcelain was dyed by trial and error. We believe this is also important in current porcelain dyeing techniques.

2. 背景と目的

我々は、三重津海軍所跡から出土した磁器の胎土組成を九州シンクロトン光センターで決定し、その結果を磁器製造の水籤工程時の元素移動に基づき解析し生産地を推定した（図1）。特に、今までは、文字の書き方からは産地推定は不可能であるといわれていたが、同じ絵柄や文字模様でも書き方が生産地ごとに違っていた。一方では、文字や絵柄の染色原料は中国などから輸入されていたので、生産地に依存しないと考えられていた。染料による着色は、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅の混合比に依存する。従って、染色原料の混合比は窯元で異なると考えられる。しかも、微量元素は磁器の胎土にも含まれているので、使用する陶石に応じて着色は異なるはずである。本実験では、染料（呉須）の組成と元素比を調べ、さらに胎土組成を分析し、その関係と磁器の生産地の関係を明らかにすることを目的とした。これによって産地ごとの染付文字や絵柄の違いが明らかになる。

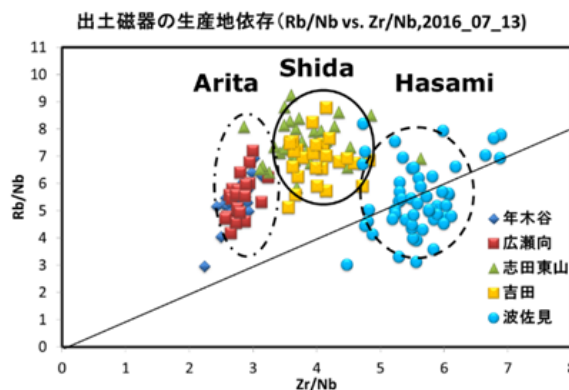


図1. 胎土組成による産地推定

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

3. 1 実験、解析法

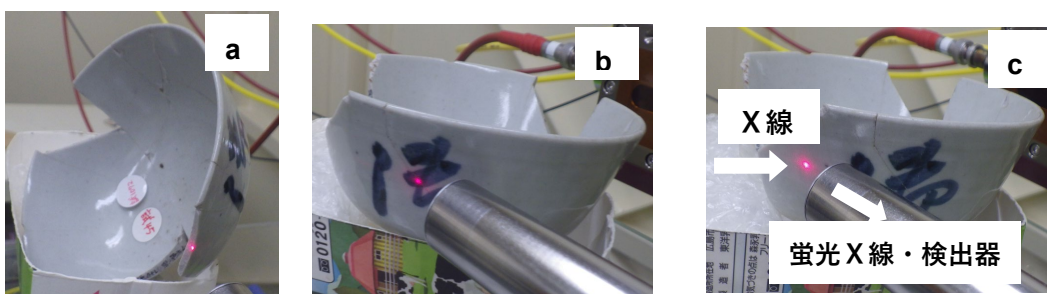


図2. 試料の蛍光X線測定の様子. a、破片部（胎土）；b、呉須部；c、釉薬部。
赤いレーザーの点が測定点.

シンクロトン光施設における蛍光X線測定では試料台として特別な装置は不要である。台に試料を載せ、磁器の欠けたところや磁器表面の文字（呉須）および文字のない釉薬部にX線が照査されるように、X線と同じ方向から来るレーザーで測定点を確認した（図2. 参照）。さらに、試料面でのスポットが検出器位置から見て45°になるように試料位置を調整した。試料にX線(30 keV)を照射し、蛍光X線分析を行った。照射X線の大きさを1mm(H)x1mm(W)に絞った。磁器の組成を示すルビジウム (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) と呉須の

成分であるマンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu) の含有量に着目して測定した。得られた蛍光X線スペクトルについてOriginPro (LightStone社製) を用いてGaussian法で解析し、スペクトルの分割と個々のスペクトルの面積および強度を求めた。また、次の元素のスペクトル線の重なり (MnK β とFeK α 、FeK β とCoK α) は分割できないので、標準金属を用いてそれぞれの元素のK α 線とK β 線の蛍光X線スペクトルを求め、元素間の重なりを補正した。同様に、RbK β とYK α 、SrK β とZrK α の重なりは既報の方法で補正した。

3. 2 シンクロトロン施設での蛍光X線分析測定理由

測定物は三重津海軍所跡の世界遺産地からの出土遺物で、破損はもちろん破碎は許されない。測定概要図 (図2) に示す通り、試料は大きく形状は一定でなく、測定箇所は限られているので、市販の蛍光X線分析装置では、測定箇所 (点) に適した位置に試料を固定することは難しく、測定箇所 (点) での正しい蛍光X線スペクトルを得ることができない。さらに、微量元素の濃度はスペクトルを約100倍拡大して求める必要があるので、高感度・高精度の蛍光強度の測定が必要である。市販の蛍光X線装置では、X線管球によるRayleighおよびCompton散乱光が出現し、その上に微量元素の蛍光スペクトルが重なるので、測定が不正確となる。このように、市販の蛍光X線分析装置を用いて本目的試料の蛍光X線分析を実施することは不可能である。一方、シンクロトロン光施設の蛍光X線測定では、試料の形状や大きさにかかわらず、測定したい箇所にX線ビームが照射されるように試料を固定することができる。さらに、照射X線強度が強いので、微量元素を高感度・高精度に測定することができる。またX線管球による散乱光のバックグラウンドはないので、微量元素の分析精度が向上する。以上の理由により、本分析試料をシンクロトロン光施設での蛍光X線分析を実施した。しかし、現在のシンクロトロン蛍光X線分析の測定は大気中で行うので、軽元素の測定は不可能であった。

4. 実験結果と考察

4. 1 蛍光X線スペクトル

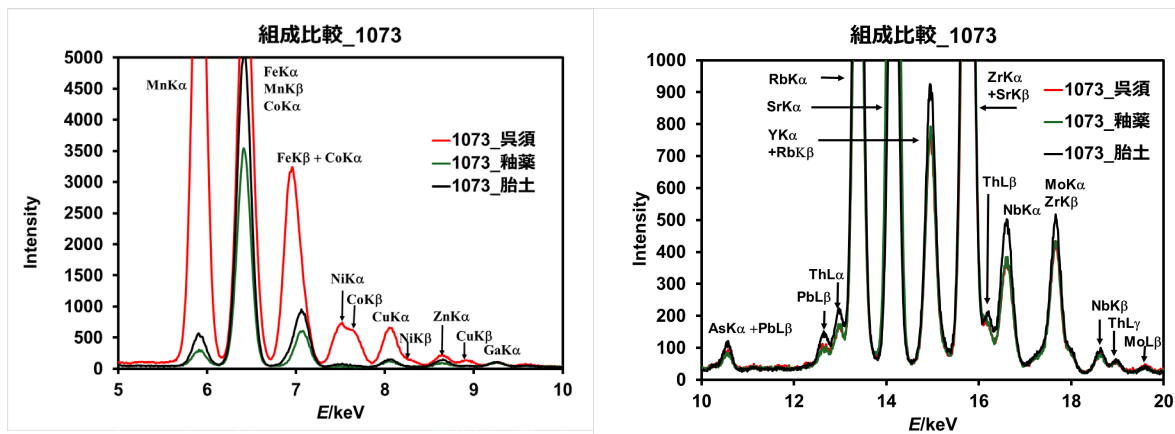


図3. 蛍光X線スペクトル. 胎土、呉須、釉薬部にX線を照射した (図2参照)。

磁器の個々の測定点 (図2参照) における蛍光X線スペクトルを図3に示す。5~10 keVにおいて蛍光スペクトルの違いがみられた。すなわち、呉須の成分はMn、Fe、Co、Ni、Cuである。10keV以上では測定箇所における蛍光スペクトルのピークの違いは見られなかったが、ストロンチウム (Sr) のピーク強度が釉薬部で増大した。釉薬にSrが含まれていた。同様にカルシウム (Ca) のピーク (3.69 keV) 強度が釉薬で増大した (スペクトル省略)。他の成分、ルビジウム (Rb)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr) の蛍光X線スペクトルが観測され、それらの強度は呉須部と釉薬部での違いはごくわずかであった。すなわち、X線は下層の胎土まで浸透し、呉須および釉薬にはこれらの元素は含まれていないと考えられる。

4. 2 組成比較

4. 2. 1 呉須

測定部における元素組成を先に推定した産地、波佐見、志田、有田、ごとと比較した。呉須部の組成を図4に示す。呉須にはマンガン、鉄が多く (図4A)、さらに拡大すると (図4B) コバルト、ニ

ッケル、銅が含まれている。

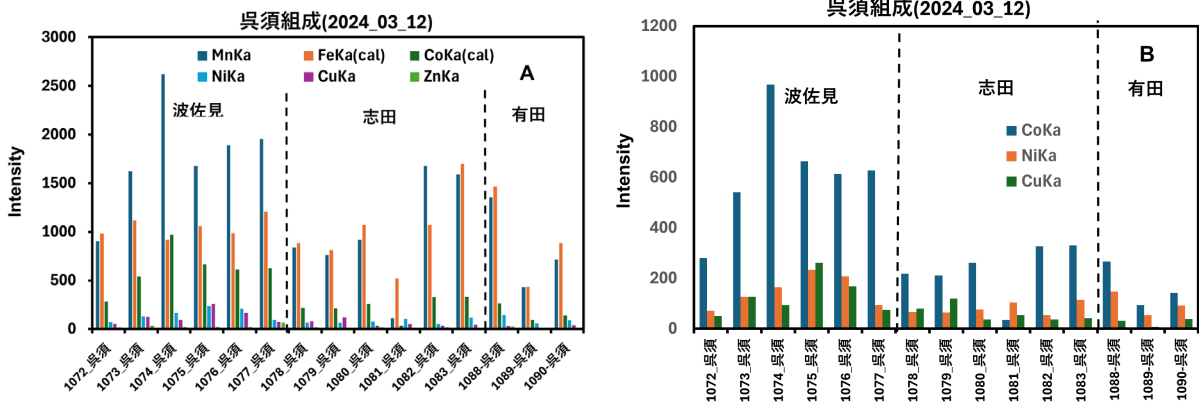


図4. 呉須部の組成

4. 2. 2 釉薬

磁器の釉薬表面にX線を照射(図2、c参照)して得られる蛍光X線スペクトルから求めた主な元素の蛍光X線強度を図5に示す。釉薬層は薄いので、X線照射によって釉薬の下層の胎土成分の蛍光X線も現れる。そのことは、呉須成分以外の元素が釉薬部と呉須部ではほぼ同じ蛍光X線強度であることより確認できる(図3B)。従って、釉薬部(含む胎土)には、胎土に由来する多量の鉄と少量のマンガンが含まれている。さらに拡大すると銅、ニッケルが含まれている。コバルトは含まれていない。呉須部と釉薬部の成分濃度を比較すると、釉薬部でのマンガンの含有量は無視できる程度であるが、鉄、ニッケル、銅の含有量は呉須における濃度よりも小さいが、無視できない。

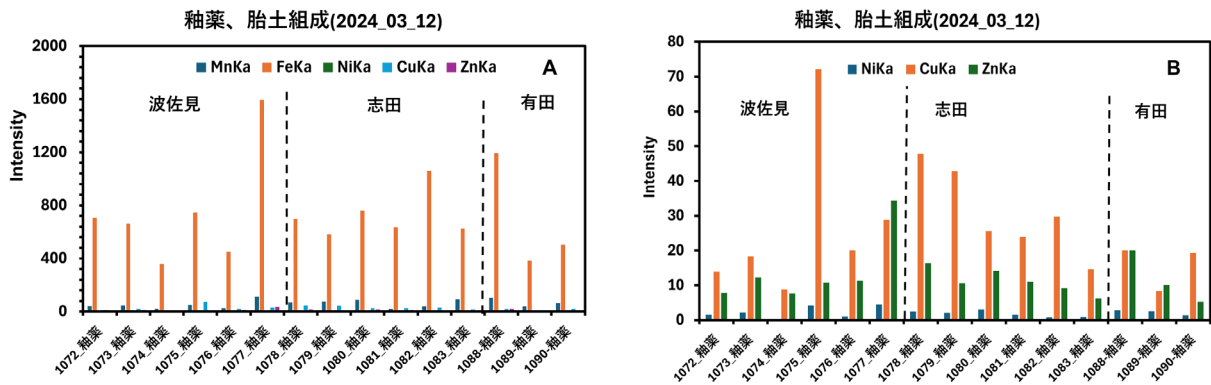


図5. 釉薬部の組成

4. 2. 3 呉須部と釉薬部の差

磁器の胎土には呉須と同じ元素が含まれている。それらの元素も発色に影響していると考えられる。しかも、呉須部、釉薬部の蛍光X線スペクトルには、下層の胎土成分が含まれている。従って、呉須部と釉薬部との差より呉須の組成を求めた。その結果を図6に示す。呉須にはマンガンが多量に含まれている。次に鉄とコバルトである。ニッケルと銅が少量含まれている。従って、呉須はマンガンとコバルト、鉄が主成分である。染色において、マンガンは紫、鉄は褐色から黄色、コバルトは青、ニッケルは緑、銅は青色を呈する。マンガンとコバルトが多いと濃青色となる(試料1074、1075、1076)。

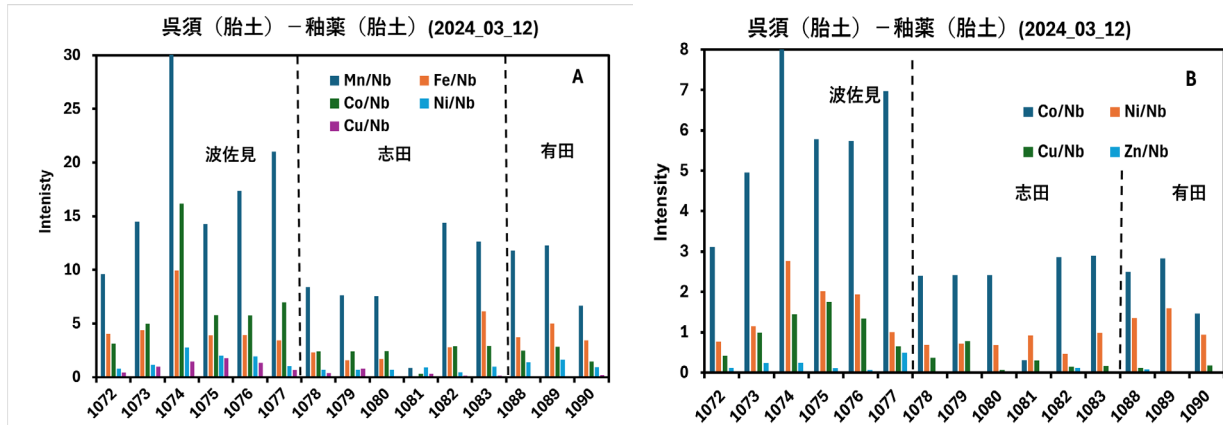


図6. 呉須の組成

4. 3 生産地の比較

生産地ごとの絵付け染料の組成を比較すると、波佐見ではマンガン、鉄、コバルト、ニッケルが多い。他の地域より高濃度の呉須が使われている。志田と有田を比較すると、マンガン、鉄、コバルトの含有量には大差がみられない。しかし、コバルトとニッケルの比を比較すると有田が志田に比べてニッケルの含有割合が高い。銅については、差がなく、波佐見での磁器には他よりも多量の銅が使われている。

5. まとめ

生産地と呉須との関係を知るために、三重津海軍所跡から出土した磁器の、胎土、呉須、釉薬での蛍光 X 線分析を行った。呉須にはマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅が使われていた。中でも、マンガンが多く、次いで鉄コバルトであった。呉須による発色には、胎土に含まれる元素の濃度も当然影響する。呉須部や釉薬部の蛍光 X 線スペクトル測定では、その下層の胎土の元素も含まれた。従って、呉須部の組成と釉薬部の組成の差から呉須の組成を決定した。胎土中のコバルト含有量は少ないので、コバルトは人為的に呉須として使用されていた。波佐見ではコバルトの濃度が高く、志田と有田では大きな差がなかった。しかし、ニッケルの含有量に違いがあった。すなわち、生産地ごとに呉須の組成が異なっていた。胎土組成は呉須の発色の違いに影響する。江戸時代は、胎土組成分析は困難であったと思われるが、生産地で磁器製作に用いた陶石（陶土）の成分を考慮して経験的に呉須の組成を決め、染色していたと推定される。

6. 今後の課題

磁器の釉薬部及び呉須部の蛍光 X 線スペクトル測定では、下層の胎土の組成を切り離して直接測定することは困難であった。従って、呉須部と釉薬部との差より呉須の組成を求めた。異なった深さでの蛍光 X 線スペクトル測定ができれば、各層の組成を知ることができると考える。例えば、試料表面と入射 X 線の角度を変えて蛍光 X 線スペクトルと測定できれば考えている。

7. 参考文献

1. Masaaki Tabata, Naoto Yagi, Jun Nishimoto, Abdul Ghaffar, Estimation of places of production of unknown origins excavated at the Mietsu Naval Facility site based on differences in the solubility of trace metals during the elutriation process, *J. Archaeological Science: Reports*, 36, (2021)102823.
2. 田端正明、水簸工程における元素移送にもとづく出土磁器の産地推定、*考古学ジャーナル*、2021、754、27-29.
3. 田端正明、上田晋也、シンクロトロン蛍光 X 線分析法による世界文化遺産三重津海軍所跡（佐賀市）出土磁器の胎土分析—第 2 報、レアメタル分析による生産地推定—、*分析化学*、2017、66、839—846.
4. 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、11号、2016, 65, 657-666.

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. Masaaki Tabata, Naoto Yagi, Jun Nishimoto, Abdul Ghaffar, Estimation of places of production of unknown origins excavated at the Mietsu Naval Facility site based on differences in the solubility of trace metals during the elutriation process, J. Archaeological Science: Reports, 36, (2021)102823.

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)

肥前陶磁器、呉須、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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)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: 2026年3月)