

蛍光 XAFS による瀬戸染付の成分分析

1 はじめに

染付とは、白い素地にコバルトを含んだ呉須顔料で文様を描き 1250 度で還元炎焼成した青い文様のある高火度磁器のことである。染付の技法は 14 世紀に景德鎮で発明され、日本には 17 世紀初頭肥前地域に伝わり瀬戸では 18 世紀末から 19 世紀にかけて大いに発展した¹⁾。その品質向上には「磁祖」として窯神社に祀られている加藤民吉による 19 世紀初頭の天草・肥前地域での磁器製造技術習得が考えられる²⁾。今回その 18 世紀末から 19 世紀後期の呉須成分の違いを瀬戸染付 21 点、瀬戸の岩呉須（瀬戸・美濃地域の堆積層の石についた呉須）10 点の分析を「あいちシンクロトロン光センター」にて実施した。その結果、時代ごとのコバルト含有量、マンガン含有量変化のグルーピング、鉛を含む岩呉須混合有り無しとの差を確認した。

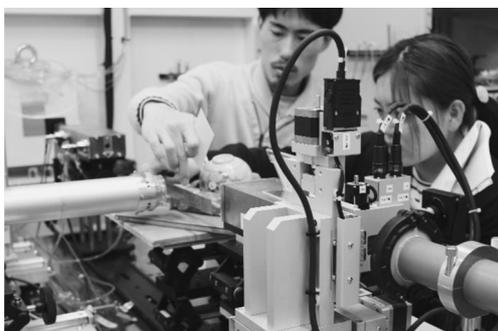


図 1 XAFS 分析位置決め時の外観

2 分析機器と方法

分析機器はあいちシンクロトロン光センタービームライン BL11S2 を使用し、カリウムの $K\alpha$ 線から鉛の $L\beta$ 線までのエネルギー範囲に含まれる元素の定性分析と X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析による、呉須発色の主成分であるマンガ、鉄、コバルトの比率および不純物として含有されているヒ素と鉛の定量分析を行った。

XAFS 分析におけるサンプルセットの外観を図 1 に示した。シンクロトロン光と光軸を一致させたレーザー光を用いて測定箇所を決め、シンクロトロン光照射時にサンプルより発生する蛍光 X 線をシリコンドリフト検出器 (SDD) で検出し、その強度変化によりマンガ、鉄、コバルトおよびヒ素、鉛の蛍光 XAFS スペクトルを得た。

蛍光 XAFS スペクトルの染付釉薬を含む部分（染付部）と含まない部分（白素地部）の各元素の吸収端の吸

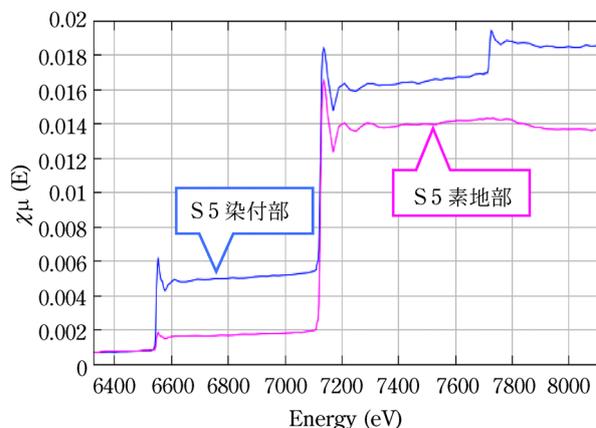


図 2 サンプル S5 の XAFS スペクトル

表 1 測定サンプルの年代と作品名

番号	年代	作品名	出土遺跡、採集地等	所蔵
S21	18 世紀	呉須絵碗	赤津村	瀬戸市埋蔵文化センター
s11	19 世紀初頭	夕日 4 号陶胎染付皿	陶祖 1 公園夕日 4 号	瀬戸市埋蔵文化センター
s12	19 世紀初頭	陶胎染付小杯	経塚山西窯	瀬戸市埋蔵文化センター
s1	19 世紀前期	草花文染付碗	経塚山西窯	瀬戸
s2	19 世紀前期	染付山水図振出	伝世品	瀬戸市歴史民族資料館
s4	19 世紀前期	染付春蘭図水指	伝世品	瀬戸市歴史民族資料館
s5	19 世紀前期	染付山水図三段重	伝世品	瀬戸市歴史民族資料館
s6	19 世紀前期	染付祥瑞捻文皿 (五枚)	伝世品	瀬戸市歴史民族資料館
s8	19 世紀前期	鶴図石皿	伝世品	
s15	19 世紀前葉	磁器小瓶	経塚山西窯	瀬戸市埋蔵文化センター
s18	19 世紀前葉	磁器碗蓋	経塚山西窯	瀬戸市埋蔵文化センター
s20	19 世紀前葉	磁器皿	経塚山西窯	瀬戸市埋蔵文化センター
s3	19 世紀中期	染付四君子文奈良茶碗	伝世品	瀬戸
s7	19 世紀中期	染付花鳥図風呂敷	伝世品	瀬戸
s10-1	19 世紀中期	瑠璃釉白瓷雲鶴文鉢	伝世品	瀬戸市歴史民族資料館
s10-3	19 世紀中期	瑠璃釉白瓷雲鶴文鉢	伝世品	瀬戸市歴史民族資料館
s9	1860 年	染付松竹梅図德利	伝世品	瀬戸市歴史民族資料館
s14	19 世紀後葉	夕日 5 号磁器端反碗	陶祖 1 公園夕日 5 号	瀬戸市埋蔵文化センター
s16	19 世紀後葉	磁器碗蓋	洞窯跡	瀬戸市埋蔵文化センター
s19	19 世紀後葉	磁器端反碗	洞窯跡	瀬戸市埋蔵文化センター
s13	19 世紀後葉 2	磁器端反碗	洞窯跡	瀬戸市埋蔵文化センター
s17	19 世紀後葉 2	夕日 5 号磁器端反碗	陶祖 1 公園夕日 5 号	瀬戸市埋蔵文化センター
sz1	21 世紀	陣屋岩呉須 100 % 絵付茶碗	陣屋鉾山	
sz2	21 世紀	陣屋岩呉須 (岩)	陣屋鉾山	
sz3-1	21 世紀	陣屋岩呉須水簸 # 40 (粉)	陣屋鉾山	
sz4-1	21 世紀	陣屋岩呉須 (粉)	陣屋鉾山	
sz5-1	21 世紀	下陣屋岩呉須 (粉)	陣屋鉾山	
sz6-1	21 世紀	陣屋マンガ (板)	陣屋鉾山	
sz7-1	21 世紀	陣屋マンガ (粒)	陣屋鉾山	
sn1	21 世紀	西茨岩呉須 (岩)	西茨地区	
sn2-1	21 世紀	西茨岩呉須大石 (粉)	西茨地区	
sn3-1	21 世紀	西茨岩呉須 (粉)	西茨地区	

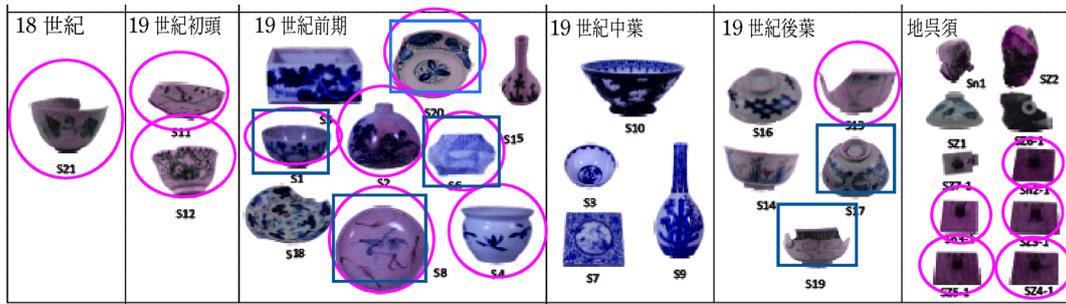


図3 18世紀から19世紀にかけての染付線製品・発掘品と地呉須の測定サンプル：○鉛を含む，□ヒ素を含む

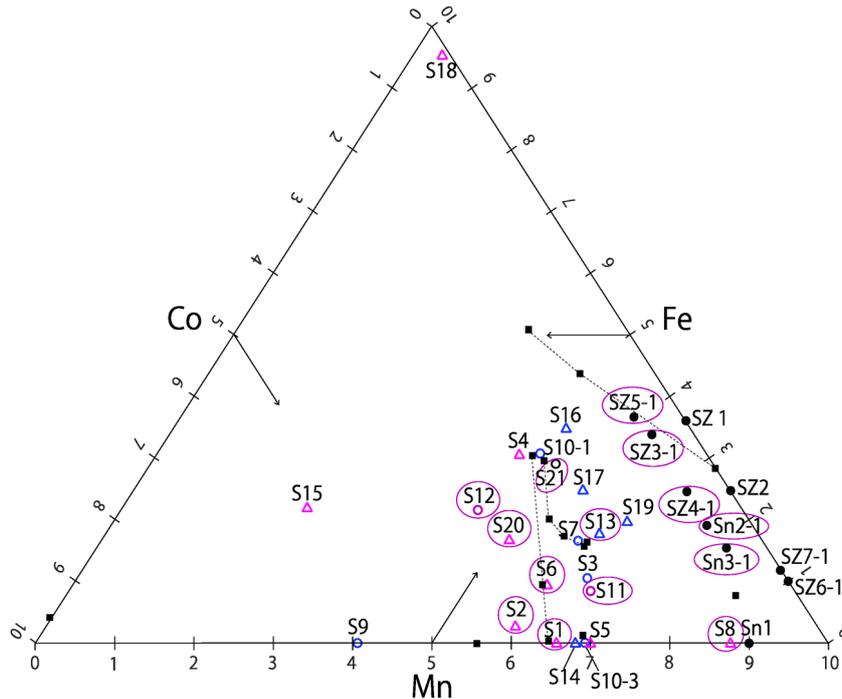


図4 Mn, Fe, Coの三角ダイアグラム

●：地呉須，○：18世紀末，○：19世紀初頭，△：19世紀前期，○：19世紀中葉，
△：19世紀後葉，■：肥前有田呉須（18～19世紀），文字数字を囲む赤大丸は鉛含有

収係数 ($\chi\mu$) のジャンプ高さ（原子数に依存）の差より、呉須発色の主成分であるマンガン、鉄、コバルトの比率を評価した。図2のサンプルS5の染付部と素地部のXAFSスペクトルを比べると素地部のスペクトルにはマンガンと鉄のみの吸収端ジャンプが見られ、染付部にはマンガン、鉄、コバルトの吸収端ジャンプが見られた。他のサンプルについても同様に素地にはマンガンと鉄は含まれるが、コバルトはほとんど含まれていない。また、不純物として含有されているヒ素と鉛の量比についても同様の方法で評価した。

3 瀬戸染付測定作品

上記の手法を用いて18世紀から19世紀にかけての伝世品・発掘品31点のマンガン、コバルトの量比とヒ素、鉛の有無を評価した。表1に測定サンプルの年代と作品名称を、図3にその外観を示した。

4 三角ダイアグラムによるグループ化

各時代のマンガン、鉄、コバルト量の比を求め、その比率から求めた組成の三角ダイアグラムを図4に示した。地呉須(SZ3-1, SZ4-1, SZ5-1, Sn1, Sn2-1, Sn3-1)はマンガンの多くコバルトは少なく、鉛が入っている。18世紀末(S21)、19世紀初頭(S11, S12)、19世紀前期(S1, S2, S6, S8, S20)のサンプルのマンガン比率は少なく、鉛が含まれていることから、当時長崎から購入した中国呉須と瀬戸地呉須を混ぜていたと考えられる。

19世紀中葉(S3, S7, S9, S10)および19世紀後葉(S13, S14, S16, S17, S19)は鉛が含まれていない試料が多く、コバルトの量が肥前有田呉須と近いことで同類の呉須であると考えられる。

5 おわりに

今回民吉の功績を呉須から解明する試みをおこない、分析により確かに時代による呉須の変化が見られた。コバルトを含む呉須は世界的に限られた地域からの産出のみであり、瀬戸岩呉須のようにマンガンに僅かなコバルトを含む土石を産出する地域、量も少なく、大量の安定した呉須が必要な場合には、輸入することになる。そのため数多くの染付作品を分析することで呉須の産地、流通の研究が可能になると考えている。本研究方法が呉須顔料技術史研究の一助になれば幸いと考えている。なお、本研究は公益社団法人大幸財団およびあいちシンクロトロン光センター成果公開無償事業に多大なるご協力を頂いたことに感謝申し上げます。

文献

- 1) “日本窯業史創設「日本近世窯業史」復刻版”，(1991)，(柏書房)。
- 2) “瀬戸染付の全貌”，瀬戸市美術館・瀬戸蔵，(2007)。
- 3) 太田典公：あいちシンクロトロン光センター成果報告書，実験番号2018P0108 (2018)。

[あいちシンクロトロン光センター 太田典公]