

令和元年6月25日現在

機関番号：23902

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K02320

研究課題名(和文) ペルシャ陶器と有田染付陶器のシンクロトロン光(硬X線)分析による呉須の比較研究

研究課題名(英文) Using Synchrotron Radiation for Non-Destructive Analysis and a Comparative Study of Zaffer (Jpn: Gosu and West-Asian Blue Glazed)

研究代表者

太田 公典(OTA, KIMINORI)

愛知県立芸術大学・美術学部・教授

研究者番号：40264709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：マンガン(Mn)・鉄(Fe)・コバルト(Co)の原子量の比較、ヒ素(As)・鉛(Pb)の原子量の比較、蛍光X線(特性X線)による呉須顔料・透明・素地のカリウム(K)～鉛(Pb)の定性分析をした。XAFS法による分析資料の範囲を日本肥前染付磁器と西アジア青色釉薬の陶片毎にマンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)の分析比を三角座標ダイヤグラム上に座標として示した。景德鎮青花磁器と西アジア青色陶器、肥前地域内における各時代・各窯の呉須の特徴が現れ、日本肥前染付磁器の比較と肥前における輸入呉須受容の様相を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで呉須分析に使われた実績の無いシンクロトロン光XAFS(X線吸収微細構造分析)法で、短時間、非破壊で中国青花磁器に使われている呉須のMn/Co比についてS・ヤング氏と同様の結果を得ることができたことで分析方法の信頼性を担保できた。これまで各地域毎の研究にとどまっていた呉須成分分析を、XAFS法により各地域の呉須成分を同一三角ダイヤグラム上に表示することが可能となり、中国景德鎮における青花磁器発生時の西アジアからの呉須の伝播、また肥前地域への中国からの呉須の供給状況を理解しやすい三角ダイヤグラムに可視化できたことで、今後の呉須比較研究の進展が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We compared the atomic weights of manganese (Mn), iron (Fe), and cobalt (Co) and the atomic weights of arsenic (As) and lead (Pb) and performed a qualitative analysis of potassium (K) and lead (Pb) in zaffer pigments, transparent glazes and base materials (body clay). As a result, we recorded Mn/Co ratios in Yuan to Ming dynasty porcelain that are similar to those confirmed by S. Young. We then used the XAFS analysis method and on a triangular Japanese Hizen underglaze blue porcelain and West-Asian blue glazed, and plotted a triangular coordinate diagram of manganese (Mn), iron (Fe), and cobalt (Co) ration in each tested Hizen sample. These digrams indicate the zaffer pigments characteristics in each area at each Hizen area kiln. We have thus successfully compared Jingdezhen underglaze blue porcelain and Hizen underglazed blue porcelain and revealed the process by which imported zaffer pigments were received and used in the Hizen area kilns.

研究分野：人文学

キーワード：呉須顔料 中国青花磁器 肥前染付磁器 シンクロトロン光 XAFS分析 三角座標ダイヤグラム

1. 研究開始当初の背景

(1) 呉須成分の分析研究は 1956 年 S. ヤング氏⁽¹⁾による呉須顔料のマンガン(Mn)／コバルト(Co)比による時代区分研究と 1949 年 W. J. ヤング氏⁽²⁾のヒ素(As)を含む呉須を使用した青花磁器の呉須成分分析が波長分散型蛍光 X 線によって研究されていた。

(2) 2013 年供給を開始した先端分析機「あいちシンクロトン光センターのシンクロトン光による XAFS 分析(X 線吸収微細構造分析以後 XAFS と略す)」を使うことにより、短時間、非破壊、かつ照射痕を残さないことで、上記分析より精度高く各地の分析資料を比較研究する、新たな方法に取り組むことが可能となった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまで不可能であった微量のマンガン、鉄、コバルトの元素量を、非破壊で試料にダメージを与えず正確に測定する技術の確立、その技術を基に元素量比の違いを数値化してコバルト顔料を分類特定することである。中東コバルト顔料の地域時代別の比較研究、有田染付磁器の中国から輸入された呉須の比較研究、原料としての呉須研究を深めるものである。

3. 研究の方法

(1) 本研究では定性分析を目的としたシンクロトン光による蛍光 X 線分析と XAFS 分析を使い吸収端のジャンプ量による顔料の主成分であるマンガン(Mn)・鉄(Fe)・コバルト(Co)とヒ素(As)・鉛(Pb)元素の定量評価を行った。

(2) 三上次男コレクション(青山学院大学文学部史学科所蔵)、大原美術館フーケコレクション(児島虎二郎記念館)のペルシャ陶器と有田町歴史民俗資料館所蔵、三上次男コレクション(青山学院大学文学部史学科所蔵)の染付磁器に使われているコバルト顔料を XAFS 法により分析することで呉須の特徴を捉え比較した。

4. 研究成果

(1) 中国青花磁器のマンガン(Mn)・鉄(Fe)・コバルト(Co)比の三角座標ダイヤグラム分析⁽³⁾

図 1 三角ダイヤグラムは各呉須の特徴が表れている。14 世紀の Y1・3・4 は鉄が 7~9 と多くマンガンは 1 の範囲に入り、3・4 はコバルト 2 と同質の呉須が使用されている。Y2 はコバルト 8・鉄 2・マンガン 1、Y1 はコバルト 3 と絵付けの質の違いが比に表れている。15 世紀~16 世紀 Y5 は三元素とも 3 に近い数値で中央よりわずかに鉄が少なくコバルトが多いところに位置する。他に Y6、Y9 が近く Y7 もマンガンが少ないが鉄とコバルトは 5 近くあり Y8 は 14 世紀に近い、17 世紀~18 世紀 Y11・10 は図 7 江戸後期 18C の民窯呉須と近く同等品とみられる。Y12 は鍋島藩窯だが、図 5 の鍋島藩窯範囲からは離れ 19 世紀 M7 樋口窯の近くに位置しているが Y12 はヒ素が含まれ M7 は含まれないため呉須の質の違いが考えられる。

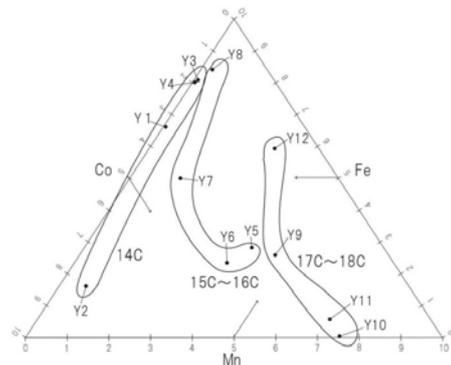


図 1 中国青花・肥前染付 Mn・Fe・Co 1/10

(2) 西アジア絵付陶器^(図 2)と総釉陶器^(図 3)の Mn・Fe・Co 比の三角座標ダイヤグラム分析

西アジアのコバルトを使った陶器を下絵付け・上絵付けグループと総釉グループに大きくに分けることができた。全体にマンガン(Mn)の含有量が少な特徴が有りコバルト+鉄に比より幾つかに分類できた。ヒ素は殆どの陶片に量の差はあるが含まれていた。今回呉須のマンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)の各元素とヒ素(As)、鉛(Pb)成分により分類したが、文様などの様式との関係については今後の研究課題である。

図 2(ア) I 呉須には少量のヒ素が含まれ鉛は少ない。ア II 鉛が一定量含まれる。ア III 鉛の量は中程度でカルシウム(Ca)は少ない。ア IV Q18 はチタン(Ti)の化粧が施され鉛は少ない。A17・A18・A19 は分析から見てマンガン(Mn)は 0 に近く、鉄(Fe)とコバルト(Co)が反比例することでグループは変わっているが特性 X 線分析から見て三片とも同種の呉須では無いかと予想される

図3(イ) I A22 は前出の A17~19 同様にマンガ
ン (Mn) が 0 で鉄 (Fe) が多くコバルト (Co) が
少なくヒ素が含まれる。イ II A3 は鉛 (Pb) が少な
くカルシウム (Ca) も少ない。イ III Q27 は白化
粧にカリウム (K)、カルシウム (Ca) を含む透
明釉に文様部分を撥水加工して上にコバルトと
銅を含む藍釉を掛けている。A20、A21 マンガン (Mn)
と鉄 (Fe) が少なくコバルトの多い呉須を使っ
ている。釉薬はガリウム (Ga) を多く含み鉛の多い
釉で他陶片と違うタイプである。

(3) 肥前染付磁器に用いられた呉須の歴史と
XAFS 分析による三角ダイアグラムについて

- ・呉須の差異に影響を与える要因について
- (イ) 窯による品質の差

肥前の染付磁器生産は 1610 年代頃に始まった。
染付の顔料である呉須、コバルト顔料は中国から輸
入されたものを用いたと考えられている。中国から
輸入された呉須の品質差があり、長崎の「目利」が
この品質差を決め、価格にも反映されたとされるこ
とから、当然、窯によって品質の差がある呉須を使
用したと考えられる。

佐賀藩が将軍家の食器として全経費を負担し、全
力で作り上げた鍋島焼が日本磁器の頂点と考えら
れるので、この伊万里市大川内鍋島藩窯と有田民窯
で用いる呉須とが、どれほどの差異があるかをみる
ために、鍋島藩窯製品も各時代のものを選んだ。
1690~1710 年代の H1, 1690~1720 年代の H2・3,
1700~40 年代の H4, 1690~1730 年代の H5, 18 世紀
後半の H7・8, 18 世紀末~19 世紀初めの H6, 19 世紀
初~中葉の H9, 1850~70 年代の H10 である。これ
が、有田民窯の呉須とどのように異なっているか
である。鍋島焼の呉須として、上質のものが供給さ
れた可能性が考えられる。

将軍家献上を主目的とした鍋島焼の場合をみて
みると (図 4、5)、鍋島の場合、時代による変化
は 18 世紀末~19 世紀初の後期鍋島の例として H6
があるが、コバルトが多く、鉄がないのである。H5
の盛期鍋島の例と同じであり、良質の呉須を確保し
ていたことが考えられる。鍋島の中でも 18 世紀後
半になると H7 のように鉄分が増え少しコバルト量
が減じた、相対的に低品質の呉須を用いられるもの
が出てくるのかもしれない。それに対し、同じ鍋島
でも裏文様が牡丹唐草文であることから将軍家献上
用といえる H6 は、後期でも良質の呉須を使用した
のかもしれない。鍋島焼の盛期の呉須の特徴は、青山学院大学 (以下、青学と略す) 提供資料 (4)

F3 も盛期の鍋島であり (図 6)、上記の鍋島盛期 H3 などとほぼ同じ位置にある。鍋島は 17 世紀
末~18 世紀前半の盛期 H3~5 と、18 世紀後半~19 世紀初の中・後期の鍋島 H6~8 は同様の傾向
にあり、民窯の場合、ばらつきが多く、19 世紀に入るとコバルトが減じるのに対し、時代が変
わっても大差なく、幕末に至って H10 のようにコバルトの多いものがみられる。

(ロ) 生掛けと素焼きの差

1650 年代頃を境に、それまでは生掛け焼成という、素焼をせずに本焼 1 回だけの焼成から、

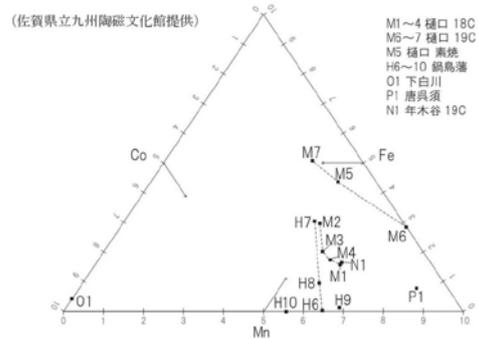


図 2 西アジア絵付け陶

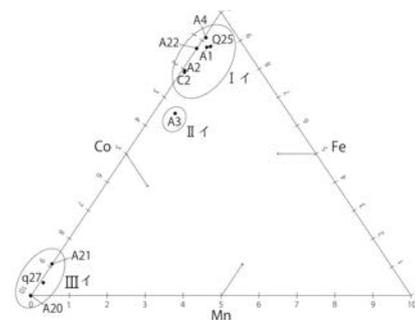


図 3 西アジア総釉陶器

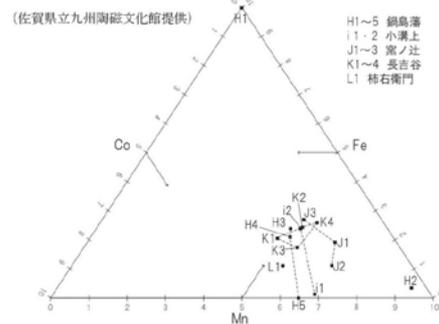


図 4 肥前 17C 中心 Mn・Fe・Co 1/10

1650年代には有田で素焼が始まる。この影響がどの程度あるかどうかである。

素焼しない生掛け焼成時代の有田町小溝上窯（1610～30年代）i1, 2と、武雄市山内町窯ノ辻窯（1630～40年代）J1～J3を選定した。この窯ノ辻窯がある板の川内山は、当時、有田皿山の1つであり、技術水準からも有田と考えてよい。そして、素焼を行い始めた段階の主要な窯として、有田町長吉谷窯（1655～60年代）のK1～4と、有田町柿右衛門窯（1660～70年代）L1を選んだ。これが九陶提供資料のうち、18～19世紀の図5をみると、18世紀前半～中葉の樋口窯ではかなり一定して、鍋島藩窯よりもコバルト量が比較的少ないにしても、マンガン量で一定のまとまりがある。コバルト量からすると、小溝上窯に近いまとまりである。ところが、19世紀の樋口窯になると、M6・7のようにコバルト量が減り、M7は鉄が増え、M6はマンガンが増える。これが江戸後期の記録でも呉須の質が落ちたとあることや、実際の製品の呉須の色調など肉眼でも大きく違って見えることにつながるのであろう。樋口窯資料の中でもM5は素焼状態であるため、まとまりから外れたものと思われる（図5）。素焼状態は1点のみであるが、樋口窯の18世紀のまとまりより鉄が多い結果となっている。本焼によって鉄量に変化が生じるものかどうかは今後の課題である。

（ハ）時代による品質の差

中国から輸入される呉須が時代によってどの程度、品質の変遷があったかである。江戸後期に呉須の輸入量が減少するとともに、品質も低下したことは、記録からうかがえる。18世紀前半の資料として有田町樋口窯M1, 18世紀第2・3四半期の資料として樋口窯M2～4, 19世紀前半～中葉の資料として樋口窯M6・7と、有田町年木谷1号窯N1がある。明治後半の資料として有田町下白川窯O1を選定した。他の伊万里市大川内山の民窯（お手伝い窯と呼ばれた）などの製品（図7）、F4・18・19・20のように江戸後期になるものはコバルトが少ない点で、九陶提供資料で見た樋口窯のM7, M6の結果に似通っている。青学提供資料17世紀後半図6の柿右衛門窯のF5・7は、樋口窯の18世紀前半～第3四半期のM1～4と近い傾向がある。両者は同じ南川原地区の中で、技術交流などもあったと考えられ、優秀な技術を保持して「上手焼物仕立候場所」⁽⁵⁾と天明6年(1786)の記録にもあるので、呉須の特徴が近いのは比較的、一定した良質の呉須の供給を受ける位置にいた窯場といえるかもしれない。肥前のうち粗製品はマンガン比が7～9程度と多く、鉄の量のばらつきが0～3程度と少しある。長崎県対馬市立亀窯F14, 25も2点のうち、粗製の方F14はマンガンが多く、上質の栗の実F25の方は有田の17～18世紀の資料に近い。有田の中でも、柿右衛門窯はマンガン比が5～6程度でいくらか少ない方である。肥前の鍋島・柿右衛門を含め良質のものは鉄分比が1～3程度が主であり、マンガン比は5～7の間が主である。コバルトも1.5～3.5程度である。つまり図5のように、肥前の18世紀後半以降の粗製品はマンガン比が6.5以上と高い傾向にあ

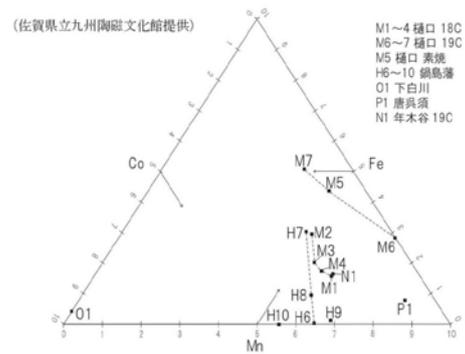


図5 肥前 18C～19C Mn・Fe・Ca 1/10

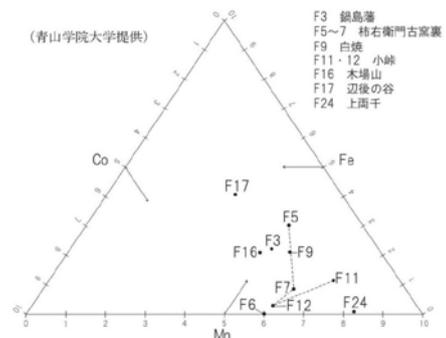


図6 肥前 17C中心 Mn・Fe・Co 1/10

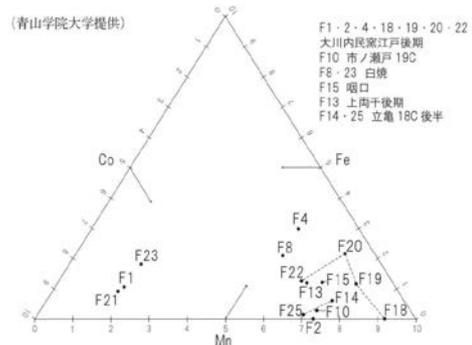


図7 肥前 18C後半～19C Mn・Fe・Co 1/10

り、コバルト量は2.5以下と少ない。

大川内民窯 F1 のように江戸後期の肥前磁器で例外的にコバルト比が7と極端に高いものもあるが、一般に明治になり、ヨーロッパからの化学コバルト技術が入り、下白川窯 01 のようにコバルト比9.5と高く、マンガンがなく、鉄も0.5以下と低い例や、大川内民窯 F21、白焼窯 F23 のようにコバルト比が6~7位の高い傾向を示す(図7)。

このコバルト、マンガン、鉄以外では、(図8)ヒ素の量が、鍋島のほとんどで多いのが注意される。有田磁器でも17世紀の資料ではL1以外のすべてで多く、18世紀になると減少し、江戸後期や唐呉須 P1 でも検出されない結果となっているのは、特徴として注意しなければならない。

以上のように、この呉須の分析方法によって、肥前磁器の呉須に含まれるコバルト、マンガン、鉄の量の基本的特徴が明らかになった。その中でも鍋島と有田民窯で用いられる呉須には、量比のわずかな差があることがわかり、また時代によっても少しの差があり、特に江戸後期になると著しい差がみられることが明らかになった。この江戸後期のコバルト量の減少という質の低下現象は、記録と符合する。今後、他の地区でも良好な資料を分析できれば、呉須から産地や年代を検討する有効な手段として確立できると考えられる。

本研究は呉須の分類に絞った研究としたが釉薬・素地の性質などを総合的に分析することも可能であるため、多くの陶磁器と比較することで原料、技法の特徴が明らかになるとと思われる。

以上のように本研究はシンクロトン光の高精度分析を使い、新たな判断資料を提供できた。また、規格外として研究対象にならないデータに対しても特徴を明らかにできるため次の研究につながる可能性がある。

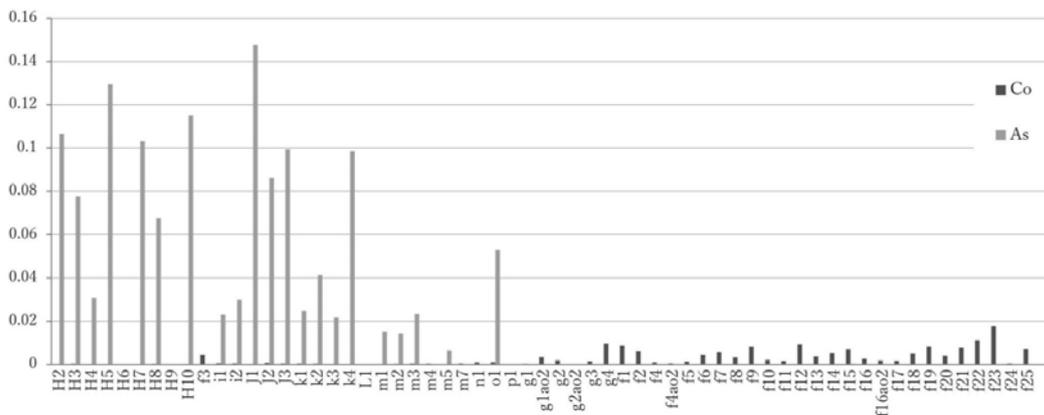


図8 肥前 Co・As比較

註

- 1) Stuart Young 「AN ANALYSIS OF CHINESE BLUE-AND-WHITE」『ORIENTAL ART』 pp43-47 New Series Volume II Number2 Summer 1956
- 2) W. J. Young 「DISCUSSION OF ANALYSES OF CHINESE UNDERGLAZE BLUE AND UNDERGLAZE RED」『FAR EASTERN CERAMIC BULLETIN, vol. II. no. 2, December serial no. 8』 pp99-111, 1949
- 3) 「シンクロトン光による中国青花(染付)磁器成分分析を基にした呉須と釉薬の再現研究」愛知県立芸術大学産学連携研究費 2014
- 4) 青山学院大学提供資料は、青山学院大学文学部史学科『三上次男コレクション図版目録 日本編』2014 にデータ一覧が掲載されているが、この一覧の記述で訂正すべきものが今回の提供資料中に2件ある。1つは有田町白焼窯のF8の資料は、目録には年代が「18C前半」となっているが、この陶片の裏面写真をみると、蛇の目凹形高台であり、この高台作りは18世紀第2四半期以降に盛行するのであり、文様からみても第2四半期に限定できるものではなく、18世紀第3四半期まで考慮したほうがよい。よって、本稿で

は年代を「18C」とした。2つ目は、佐世保市上両千窯のF24は目録一覧では年代を「1660～1880年代」としているが、正しくは「1660～1680年代」であり、本稿では「1660～1680年代」とした。

- 5) 『皿山代官旧記覚書』天明6年(1786)「有田皿山南川原山釜焼庄屋(中略)上手焼物仕立候場所に而も候」

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文等〕(計2件)

- ① 太田 公典、大橋康二、梅本 孝征、佐藤 文子、澤岡 織部「シンクロトロン光を使った呉須顔料の非破壊分析と比較研究」東洋陶磁学会誌、査読有、48号、2019、44-57、
- ② 太田 公典、津坂 和秀、兪 期天、宮下 陽、藤井 茉弥「エジプシャンブルーの再現と陶磁器顔料への応用-酸化銅を主原料としたコバルトブルーの下絵顔料」愛知県立芸術大学紀要、48巻、2019年、31-44

〔学会発表〕(計2件)

- ① 太田公典、瀬戸染付成立について-瀬戸・肥前呉須顔料の比較研究-、(公財)科学技術交流財団、2019
- ② 太田 公典、梅本 孝征、佐藤 文子「シンクロトロン光を使った呉須顔料の分析と比較」東洋陶磁学会、2018、

〔図書〕(計1件)

- ① 太田公典、愛知県陶磁美術館、染付：青繪の世界展図録「染付コバルトブルーの非破壊分析から見えてくるもの-呉須成分の比較-」2017年、149-152

6. 研究組織

(1) 研究分担者

- ① 研究分担者氏名：梅本 孝征
ローマ字氏名：UMEMOTO, Takayuki
所属研究機関：愛知県立芸術大学
部局名；美術学部
職名：教授
研究者番号：50457925
- ② 研究分担者氏名：佐藤 文子
ローマ字氏名：SATO, Fumiko
所属研究機関：愛知県立芸術大学
部局名；美術学部
職名：准教授
研究者番号：40572152

(2) 研究協力者

- ① 研究協力者氏名：大橋 康二
ローマ字氏名：OHASHI, Kouji
- ② 研究協力者氏名：澤岡 織里部
ローマ字氏名：SAWAOKA, Oribe
- ③ 研究協力者氏名：兪 期天
ローマ字氏名：YUN, Kityun
研究者番号：10819262