



瀬戸染付成立について—瀬戸・肥前呉須顔料の比較研究

太田公典

愛知県立芸術大学 陶磁専攻

キーワード：磁器、呉須、染付、顔料、瀬戸、肥前、XAFS、蛍光 X 線

1. 測定実施日

2018年11月16日 BL11S2 (2シフト)
 2018年11月21日 BL11S2 (2シフト)
 2018年11月22日 BL11S2 (2シフト)

2. 概要

新たな顔料の可能性を目的とし、瀬戸染付の時代変化と、瀬戸と肥前の呉須を比較研究した。本研究では定性分析を目的としたシンクロトロン光による蛍光 X 線分析と XAFS 分析での吸収端のジャンプ量による顔料の主成分である元素の定量評価を行った。吸収端のジャンプ高さより呉須の主成分であるマンガン、鉄、コバルトの比率および不純物として含有されるヒ素と鉛の有無を評価した。その結果、(1) 瀬戸では地呉須に鉛が含まれていること、(2) 肥前地域と同じ呉須が使われていること、等がわかった。これらのことから、19世紀初頭から中葉にかけては、瀬戸では地呉須に中国呉須を混ぜたものを使用していたと思われる。一方、19世紀後半の染付磁器及び陶片には鉛が含まれていないことがわかり、このことから、19世紀後半には染付の原料や技術が変化していったと判断される。また、一部の染付磁器には、西アジアの特徴であるヒ素が含まれており、西アジアの染付原料も使われている可能性がある。

3. 背景と研究目的

紀元前より使われていた西アジアの低火度コバルト原料が中国に伝わり、景德鎮で高火度の下絵付染付磁器が14世紀に発明された。日本には17世紀初めに肥前地域に伝わった。一方、瀬戸では16世紀から、陶器の生産で繁栄していたが、19世紀にはいと磁器に押されて生産が減少していった。そのころ、瀬戸で磁祖として窯神神社に祀られている加藤民吉は天草・肥前地域で磁器製造技術を幅広く習得して瀬戸に帰郷し、瀬戸の地で瀬戸の磁器の品質向上に貢献し、品質の良くなった瀬戸染付が大いに発展した。本研究の目的は、19世紀中葉から後半の瀬戸染付磁器の伝世品・発掘品21点と瀬戸で採掘した地呉須を使って分析し、新たな顔料の可能性を探索することにある。

4. 実験内容

本研究では定性分析を目的としたシンクロトロン光による蛍光 X 線分析と XAFS 分析での吸収端のジャンプ量による顔料の主成分である元素の定量評価を行った。測定サンプルは18世紀から19世紀にかけて瀬戸染付が発展する過程を伝世品・発掘品21点と瀬戸で採掘した地呉須10点(図1)である。



図1、測定サンプル (18世紀から19世紀にかけての染付伝世品・発掘品と地呉須)

染付部と素地の部分の吸収端のジャンプ高さの差より呉須の主成分であるマンガン、鉄、コバルトの比率および不純物として含有されるヒ素と鉛の有無を評価した。蛍光 X 線分析と XAFS 分析はいちシンクロトロン光センターのビームライン BL11S2 を使用し、大気中でシンクロトロン光を照射し、サンプルより 10cm、シンクロトロン光に対して直角位置にセットしたシリコンドリフト検出器(SDD)で測定を行った。蛍光 X 線測定では励起光のエネルギーを 14keV とし、3keV から 13keV の間に特性 X 線のエネルギーを有するカリウムの K α 線から鉛の L β 線までの元素の定性分析を行った。特にカルシウム、マンガン、鉄、コバルト、銅、ヒ素、鉛に注目して分析を行った。

5. 結果および考察

サンプル S5 の染付部の蛍光 X 線分析結果を図 2 に示す。図中でカリウムとカルシウムの K α 線、マンガン、鉄、コバルト、銅、ヒ素の K α 線と K β 線、鉛の L α 線と L β 線を矢印で示した。マンガンの K β 線と鉄の K β 線がそれぞれ鉄の K α 線、コバルトの K α 線と重なっている。また、鉛の L α 線がヒ素の K α 線と重なっており 10.5keV 付近のピークが鉛によるものか、ヒ素によるものかの区別がつかない。

一方、XAFS 測定では、それぞれの元素の吸収端エネルギーが異なるため、より高い精度で量比を評価できる。

染付部と素地部のマンガンの XAFS 測定を行い、それぞれの元素の吸収端の吸収係数のジャンプ量の差より、各元素量比を評価した。図 3 はサンプル S5 の染付部と素地部の XAFS 測定結果である。コバルト吸収端の吸収係数のジャンプ量を見ると素地部にはコバルトが全くなく、マンガンや鉄は素地部にも含まれているが、染付部のマンガンは素地部より多くなっていることより、染付部にマンガが多く含まれていることが判る。

図 4 は、サンプル S4 の鉛、ヒ素の XAFS 測定結果である。吸収端のジャンプ量より量比を評価することができる。図 4 より染付部にはヒ素が多く、素地部にはわずかなヒ素が観察される。一方、鉛は染付部、素地部のどちらにもほとんど入っていないことが判る。

上記手法を用いて 18 世紀から 19 世紀にかけての伝世品・発掘品 21 点のマンガン、鉄、コバルトの量比とヒ素、鉛の有無を評価した。各時代ごとにマンガン、鉄、コバルトの量比を求め、その比率から求めた組成の三角図を図 5 に示す。

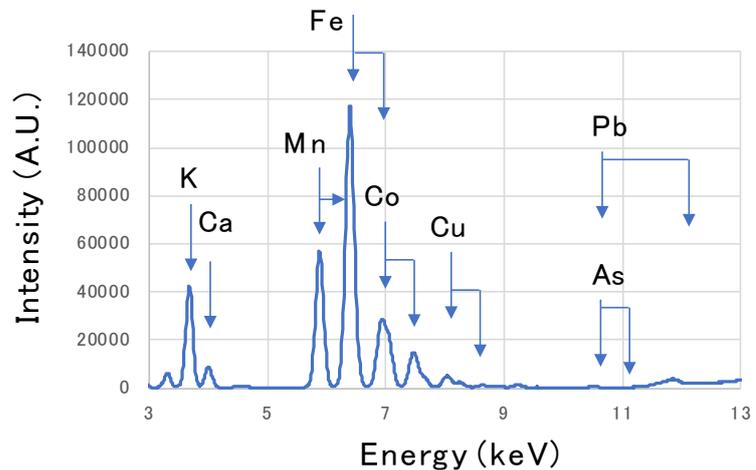


図 2 サンプル S5 (染付部) の蛍光 X 線分析結果

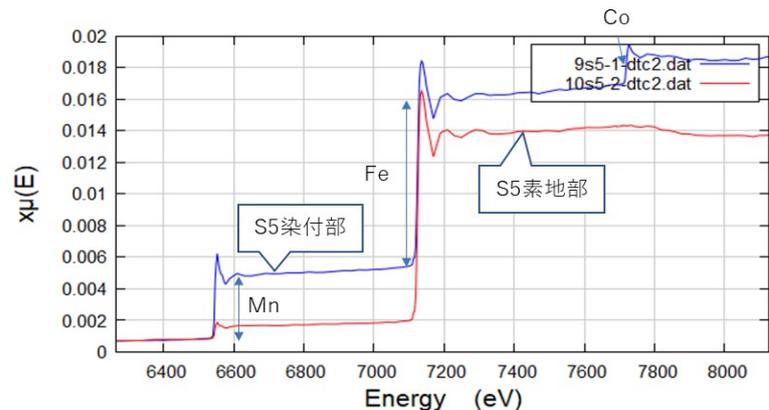


図 3 サンプル S5 の Mn, Fe, Co の XAFS 測定結果

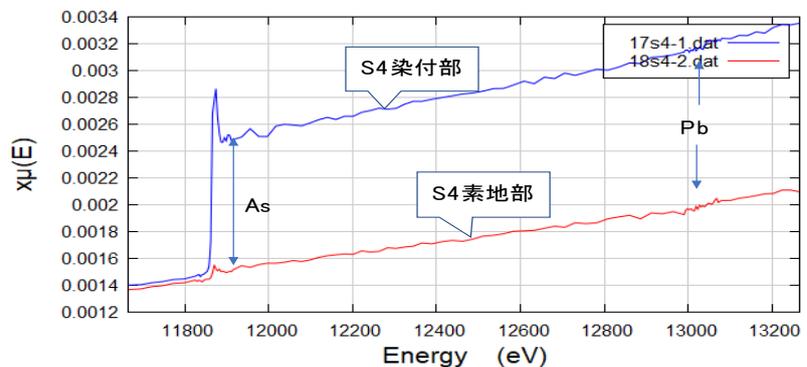


図 4 サンプル S4 (染付、素地部) の As, Pb の XAFS 測定結果

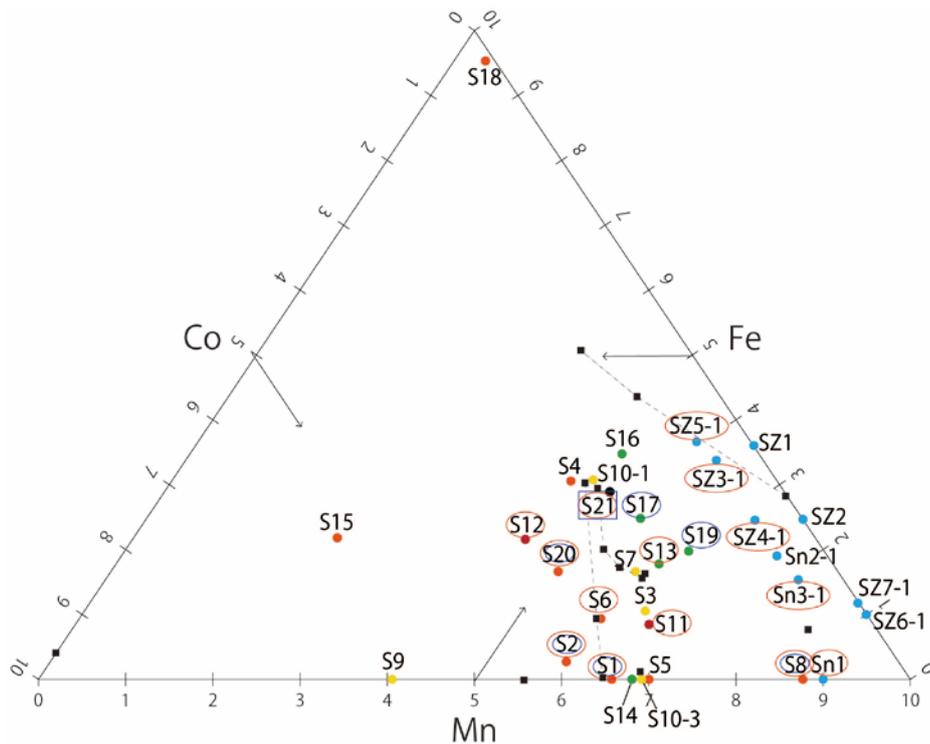


図5 測定サンプルのマンガン、鉄、コバルトの組成の三角図

図5の黒丸点、赤丸点、橙丸点で示す測定点は18世紀から19世紀前期の測定サンプル、黄丸点と緑丸点で示す測定点は19世紀中葉から後葉にかけての測定サンプルである。SZ-1からSZ-7までの地呉須はマンガンが多くコバルトの比率は少ないことが判る。当時瀬戸が長崎から購入した中国呉須と地呉須を混ぜたものを使っていたことが、18世紀から19世紀前期の測定サンプルのマンガン比率が少ないことや、瀬戸の地呉須(SZ-1~SZ-7)に鉛が含まれていること、黒四角点の19世紀肥前呉須と組成がよく似ていることにより判った。19世紀後半の測定サンプルには鉛が含まれていないことから、19世前半に原料や技術が変化していったことがわかる。

6. 今後の課題

中国、西アジア、有田、瀬戸の呉須分析により、各地間を呉須が流通している様子を明らかにしてきた。一方で各地域に特徴のある呉須があることもわかってきた。新たな顔料開発のための手掛かりを見つけられる可能性が高い地域として、これまで研究地域に入っていないベトナム染付を予備調査したところ、一地域で多数の特徴がある呉須が使われていると推測できる結果を得た。東南アジア地域は中国呉須の採集地のひとつ成都に近く、また西アジアとの交易も盛んであることから今後の研究対象と考えられる。

5. 参考文献

1. 「瀬戸染付の全貌」瀬戸市美術館・瀬戸蔵 2007
2. 「日本窯業史創設」『日本近世窯業史』復刻版 柏書房 1991