



猿投古窯を中心とした陶磁器の分析

Study for the cultural properties,

Ceramic fragments in SANAGE old-kiln-site, with synchrotron light

田村 哲¹⁾、大西 遼¹⁾、森 達也¹⁾、谷口良治郎²⁾

Satoshi TAMURA¹⁾, Ryo ONISHI¹⁾, Tatsuya MORI¹⁾, Ryojiro TANIGUCHI²⁾

愛知県陶磁美術館¹⁾

瀬戸製土株式会社²⁾

Aichi Prefectural Ceramic Museum¹⁾

Seto Seido K.K.²⁾

1. 測定実施日

2014 年 12 月 4 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1

2014 年 12 月 9 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S2

2. 概要

本研究は、シンクロトロン光を用いて文化考古学的価値の高い猿投山西南麓古窯址群（本論では猿投古窯と呼ぶ）出土陶片を分析し、胎土の鉱物組成や焼成温度等が把握できる「ものさし」を得る事を目的とし、昨年度から継続して実施するものである。

昨年度に実施した陶片計測において、一点の資料、素地の断面に「ウェファース状の分層」が見られ、化学状態のマッピング測定により興味深い結果を得た（昨年度成果報告）。これは、酸化状態で安定した三価鉄を含んだ素地が還元焰焼成により素地が還元され、二価鉄の素地へと変性したと推測したが、この結果の再現性を得るには複数の陶片資料の測定が必要である。

本研究では、陶磁美術館保管の猿投古窯の陶片資料にもウェファース状の分層が見られ、うち、K-36 陶片、N-32 陶片、H-111 陶片を測定試料に供した。さらに、陶磁美術館で毎年実施する「復元古窯（薪窯）の焼成」の実験により、制作工程が明らかで、酸化焰焼成／還元焰焼成されたと判断でき、さらに、焼成中に比熱した温度が判る試験体も分析に供する事で、猿投古窯陶片の制作技術の推測を試みた。

測定では、シンクロトロン光を利用した蛍光 X 線分析による元素定性、XAFS による元素の化学状態を分析し、陶片が受けた焼成による化学的変化を把握した。さらに X 線回折による結晶構造解析により、粘土成分の一つであるカオリン成分（カオリナイト等）が熱変性によりムライト、クリストバライト等を生成する事例から、焼成温度の概要を把握した。特に、陶片断面のウェファース状分層の化学的状態については、蛍光 XAFS 法による鉄のマッピング測定の結果と重なった。

3. 背景と研究目的

シンクロトロン光を利用した測定主眼は、産業振興に寄与する研究であるが、本研究のような文化財測定を実施する事は、「古き良き伝統技術の解明」という産業振興にも活用可能という重要な目的と位置付ける事ができる。言い換えれば、この成果によっては、失われた伝統的な技術の再現を考慮する事ができるという、重要かつ基本的な測定でもある。

地元、愛知県内の古代窯業を物語る上で、その起源となる猿投古窯の陶片及び窯址周辺の粘土等を測定し、原料、焼成技法等が把握できる、という事となるが、それだけでなく陶磁美術館で実施する薪窯焼成による再現実験で得た試料も化学分析する事で、特に原料の調合、焼成工程を更に理解する事も出来、製作技術の基礎情報を深く理解する事ができる。

また、博物館資料をはじめとする貴重な文化財は、モノをのこしつつなるべく非破壊測定を基本としており、バルク測定の結果の蓄積は、シンクロトロン光による博物館資料をはじめとする文化財測定への応用の可能性を見出す契機ともなる。

4. 実験方法

分析を行った陶片の代表的な外観を図 1 に示す。(a) は代表的な出土陶片で、8 世紀末頃につくられた瓶類の頸部陶片である。(b)8 世紀頃、(c) 5 世紀頃も、猿投古窯陶片のうち、ウェファース状組織のある陶片であり、比較検討に供した。一方の(d)は、2014 年 11 月に陶磁美術館の「復元古窯（薪窯）」で焼成した地元の白土・赤土素地に銅緑釉を施し、1250℃前後で焼成した「古窯焼成（薪窯）の試験体」で、猿投古窯陶片との比較に供した試料である。

4-1. 蛍光 X 線分析

試料：猿投古窯から検出された須恵器、灰釉陶器片及び復元古窯で焼成した試験体等

試料形状：陶片（非破壊）

使用検出器：19 素子半導体検出器

4-2. X 線吸収微細構造測定 (XAFS)

試料：猿投古窯から検出された須恵器、灰釉陶器片及び復元古窯で焼成した試験体等

試料形状：陶片（非破壊）

吸収端：Fe-K 吸収端 XANES

検出法：蛍光収量法

使用検出器：19 素子半導体検出器

4-3. X 線回折測定

試料：猿投古窯から検出された須恵器、灰釉陶器片及び復元古窯で焼成した試験体等

試料形状：陶片（非破壊）

測定装置および検出器：デバイ・シェラーカメラ、イメージングプレート

X 線波長：1Å

積算時間：20 分

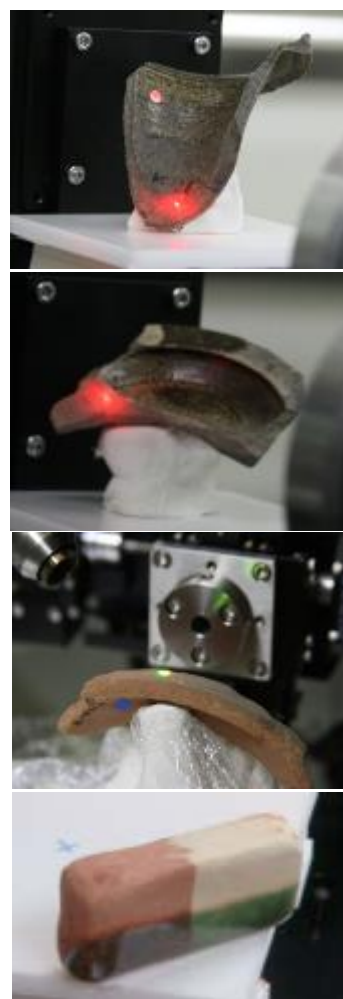


図 1 測定に供した資料
上から、(a)猿投古窯の陶片 (K-36)、(b)同 (N-32)、(c)同 (H-111)、(d)古窯焼成の試験体

5. 結果および考察

5-1. 蛍光 X 線分析による胎土の鉱物組成の把握

猿投古窯陶片(N-32)の蛍光 X 線分析結果を図 2 に示す。これらは Ti より原子番号が大きい元素の分析結果であるが、鉄が非常に多くそれ以外にチタンや亜鉛が含まれている事がわかる。同じ N-32 のサンプル断面の比較的黒い箇所と白い箇所を比べると黒い方がチタン、亜鉛、鉛の量が多くなっていた。その他の陶片についてもほとんどは、主として図 2 に示された鉄、チタン、亜鉛、鉛が含まれており一部のサンプルにはコバルト、マンガン、銅等が含まれていた。なお、地域、時代による組成の違いなど、今後、データの分析から検討できる内容を含む有益な結果を得た。

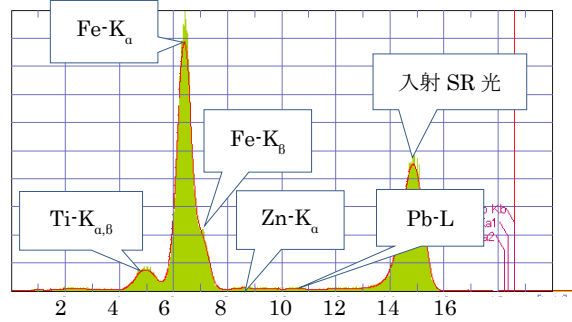


図 2 N-32 の蛍光エックス線測定 X 線のエネルギー (keV)

5-2. X 線吸収微細構造測定 (XAFS)

法による陶片中の鉄の化学状態分析

猿投古窯を中心とした陶片の蛍光 XAFS 法により、主として鉄の化学状態について評価した。鉄の化学状態 (FeO、Fe₂O₃) を調べる事により、陶片の焼成された方法、特に空気量の増減を伴う焼成状態を推測でき、陶片の製造技術 (焼成) をさぐる基礎データを得る事ができる。また、陶片断面の鉄の化学状態毎のマッピングを行う事で、胎土の化学状態およびそれがどのような焼成条件、特に雰囲気についてより詳細に焼成条件を推測できる。図 3 はシンクロトロン光のエネルギーを 2 価の鉄と 3 価の鉄の間である 7.1keV と 3 価の鉄よりも高いエネルギー 7.3keV で励起した時の吸収状況をマッピングした結果である。N-32 の陶片はシンクロトロン光のエネルギーを変化させても鉄の濃度分布はほとんど同じような形態であり、この事は、N-32 の陶片は還元焰により焼成され、2 価鉄が全体的に含まれた分布であるのに対し、K-36 の陶片は、陶片の内部が 7.1keV で内部が励起されず、外部のみの励起され、7.3keV では、断面全体が励起されている事から、内部が 3 価鉄で表面は 2 価鉄であり、表面のみ還元焰焼成され、内部まで還元焰焼成されきっていないと理解できる。

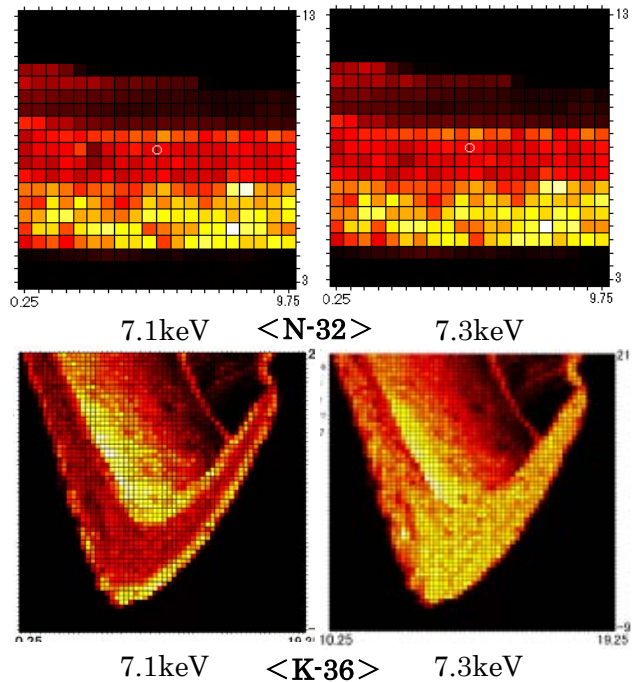


図 3 N-32(上)と K-36(下)における、鉄の化学状態のマッピング

5-3. X線回折による結晶構造解析

猿投古窯を中心とした陶片と陶磁美術館内で出土した陶片のXRDによる結晶構造解析を行った。ほとんどの陶片は濃度の差はあるが、多くの回折線が観察され、複数の組織で構成されている事がわかった。これらの代表として、N-32陶片のXRD測定結果を図4に示す。石英(Quartz:SiO₂)のピーク以外に、胎土が1100°C程度以上の高温焼成時に形成されはじめるクリストバライト(Cristobalite:SiO₂)とアルミニウムとケイ素と酸素の化合物であるシリマナイト(Sillimanite:Al₂SiO₅)も観察された。また、図5のH-111陶片は素焼状の赤褐色陶片であるが、カオリナイトが1000°C程度という比較的やきものの焼成においては低温時に生成されるムライトも観察され、観察による低温焼成の推測に近い結果を確認した。なお、シリマナイトの生成と焼成温度との関連性については、今後の課題である。

6. 今後の課題

我が国の古代窯業生産を起源となる一窯、猿投窯の灰釉陶器をはじめ、伝統的な陶片の測定による化学的な基礎情報を得る事は、今後の瀬戸だけでなく我が国の窯業を検討する上で重要であるが、更に客観的な情報として構築させるために、測定資料数を更に増やす必要がある。

また、博物館資料をはじめとする文化財の測定は「非破壊分析」が常識であり、測定箇所の特異性、バルク測定による誤差などを加味し、安定したデータとして得るべき事であり、さらに測定方策の検討が必要である。

今回の研究では、文化財資料の持つ「化学的特性」について、基礎情報となる「ものさし」をさらに客観化させる基礎情報を得たに過ぎず、さらに複数点数を測定し、「ものさし」としての精度を上げる必要がある。

7. 参考文献

1. 「中世におけるガラスの国産化の可能性 —博多遺跡群のガラス生産遺物に関する分析結果から—」降幡順子、比佐陽一郎、斉藤 努
学会誌「考古学と自然科学」pp. 25-44
2. 「考古調査ハンドブック2 必携 考古資料の自然科学調査」
斉藤 努著 ニュー・サイエンス社 2010年 他

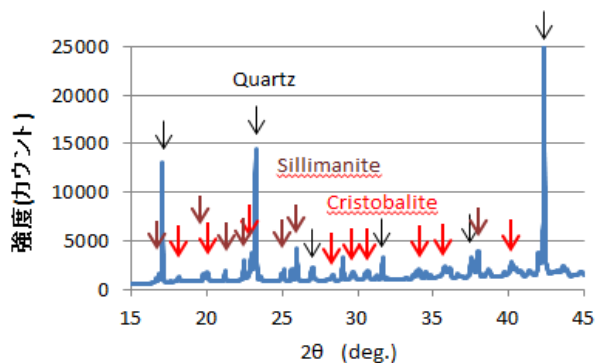


図4 XRD測定結果(N-32)

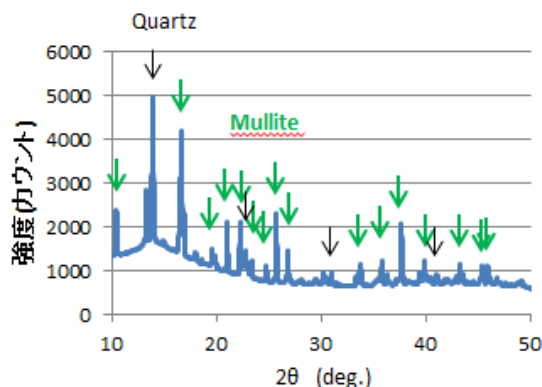


図5 XRD測定結果(H-111)