

# 須恵器産地分析に関する基礎研究・第三報

## 須恵器の化学組成と焼成温度

三 辻 利 一      平 賀 章 三  
北    定 男      中 川 良 美

### 1 序

須恵器の素材としては、耐火度の高い炭水成粘土が適しており、花崗岩や凝灰岩の風化分解物であるカオリナイトやモンモリロナイトを含む、良質の白色粘土が広く使用されていたといわれる。また、当時その露頭は、あちこちにあったらしく、そこで採取された粘土は、後年行われたように、他の鉱物を混ぜることなく、そのまま使用されていたといわれる。須恵器の産地分析には、この須恵器の化学組成を、地域別・時期別さらには、窯ごとに詳細に検討することが必要となる。本論文では、須恵器はどんな元素からなるのか、定性分析の結果を紹介するとともに、その化学組成を、広く古代エジプト、イスラエル、ペルー、朝鮮の土器と比較して、産地分析の示標となり得る元素はどれか、各地域の土器の化学特性は何か、等について考察した。また、X線回折スペクトルから、須恵器の焼成温度についても一考した。

### 2 結果と考察

中性子放射化の結果、どんな $\gamma$ 線スペクトルが得られるかは、主として、試料中に含まれる元素の含有量、その中性子放射化断面積および半減期等に依存する。これまでに我々が分析した結果では、須恵器陶土には、地域に特有な元素は含まれておらず、かつまたその含有量が10倍以上も相異なる元素もなかった。全体的にみて、ある程度の相違はあっても、類似した化学組成を持っていた。であるから、出来るだけ多くの元素についての情報を得ようとする、半減期の相違を利用し、放射能の冷却時間を変えて、 $\gamma$ 線スペクトルを測定する以外にない。これまで我々の $\gamma$ 線スペクトル観測条件は、 $1.0^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$  の中性子束で、10分間照射・数時間冷却と、1時間照射・数日冷却の2通りであった。各々の $\gamma$ 線スペクトルを図1、図2に示してある。定性分析の結果、同定された元素は、Na, K, Mn, Fe, Sc, Co, La, Ce, Sm, Eu, Lu, Yb, Rb, Cs, Th, Ta の16元素であった。これからみても判るように、放射化分析の特徴は、微

図1 10分照射 数時間冷却後のγ線スペクトル

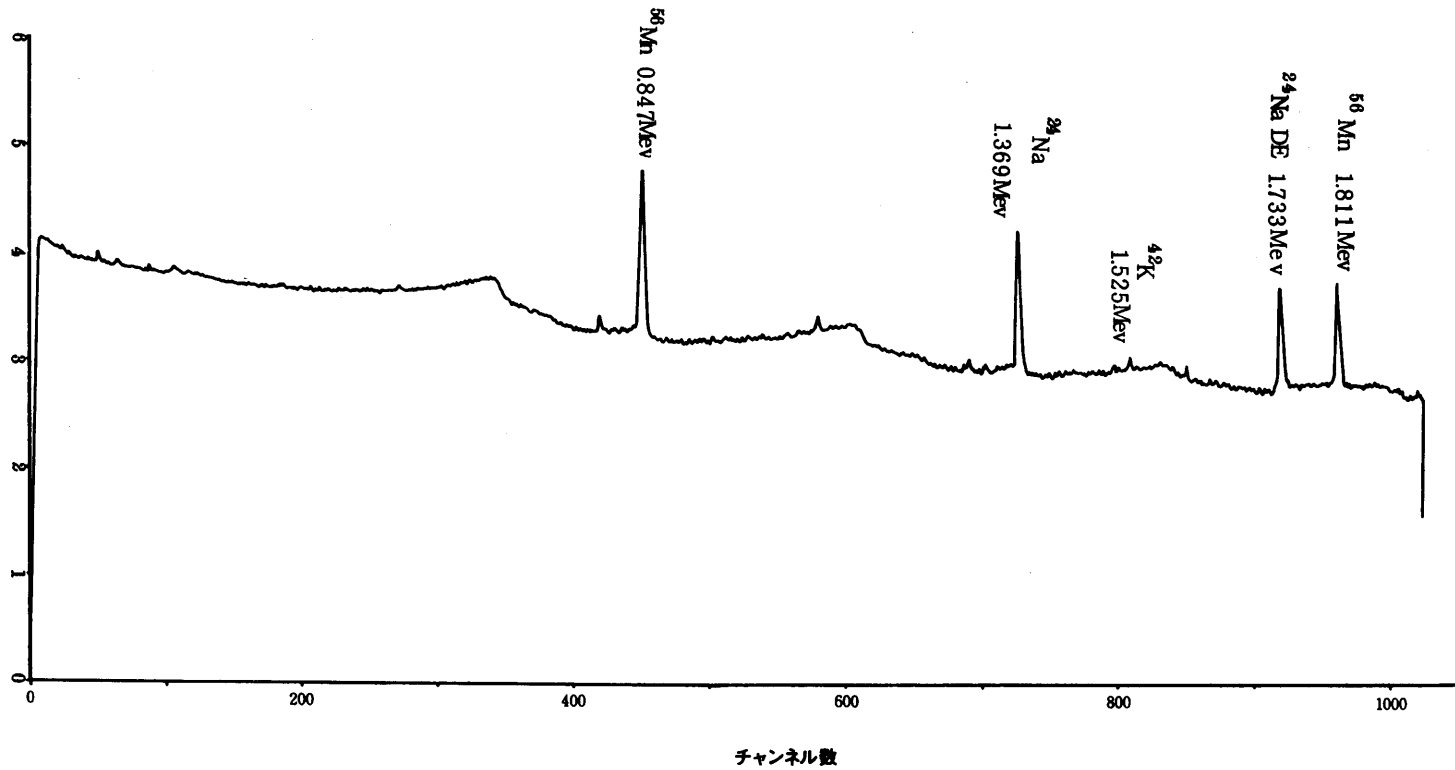


図2 1時間照射 数日冷却後の $\gamma$ 線スペクトル

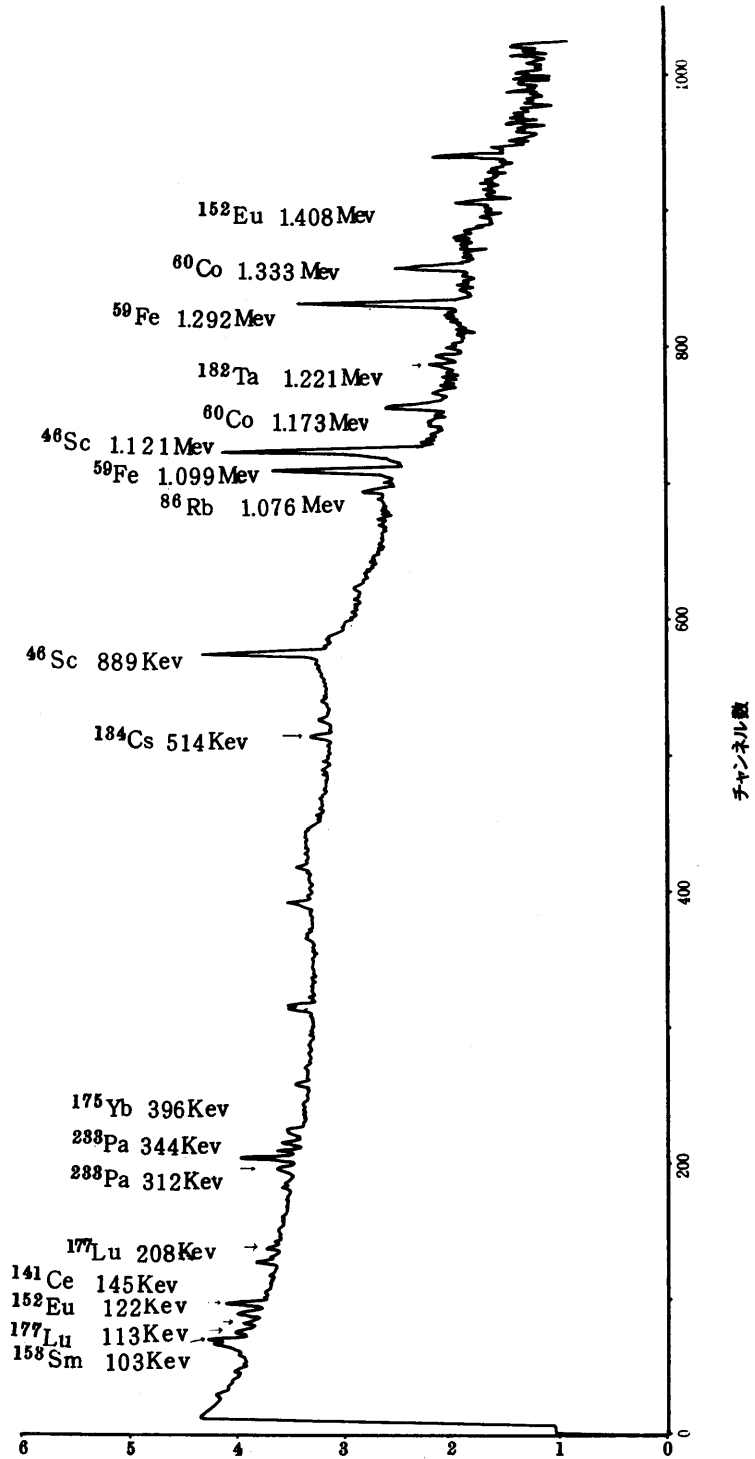
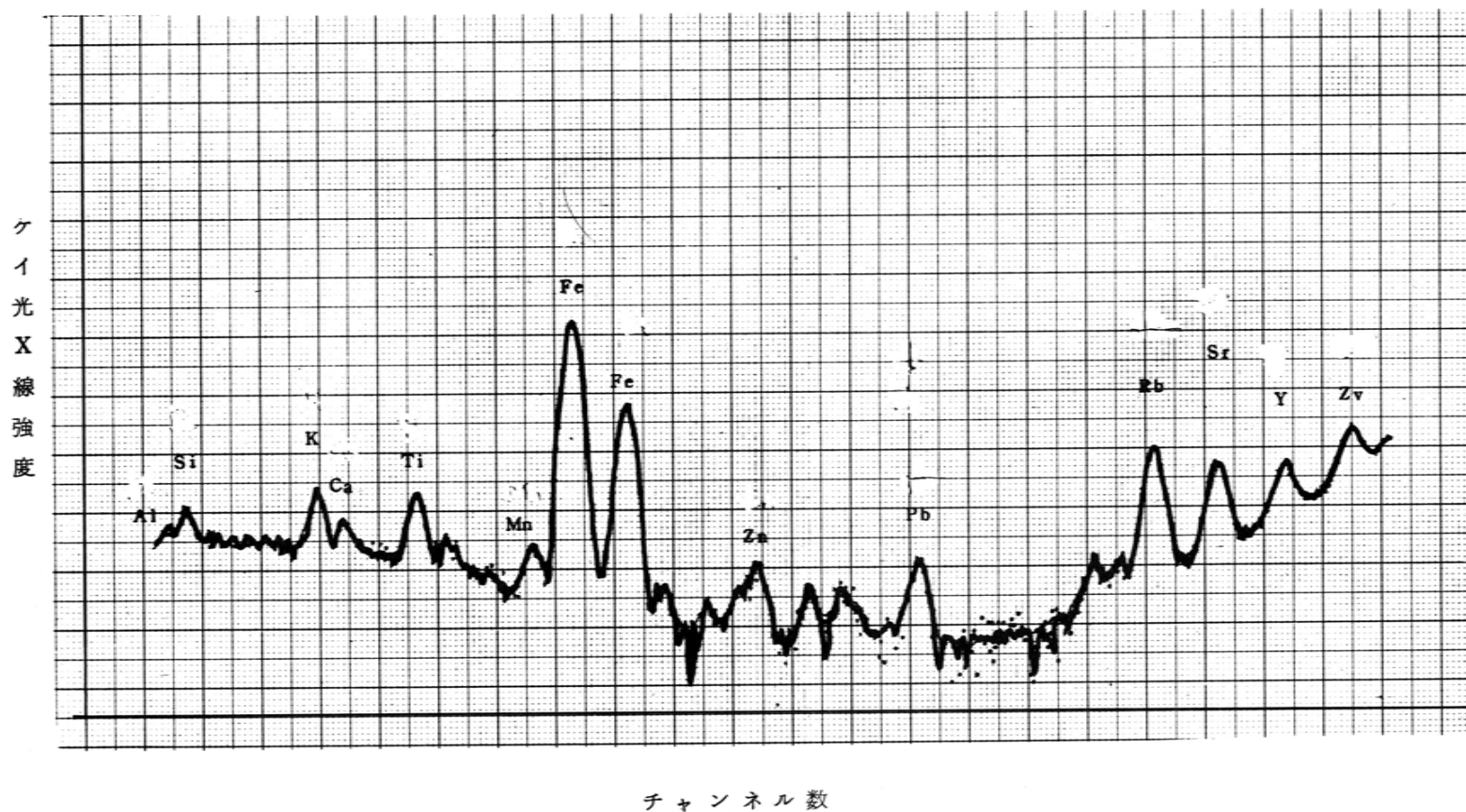


図 3 朝鮮高靈遺跡出土土器のケイ光 X 線スペクトル



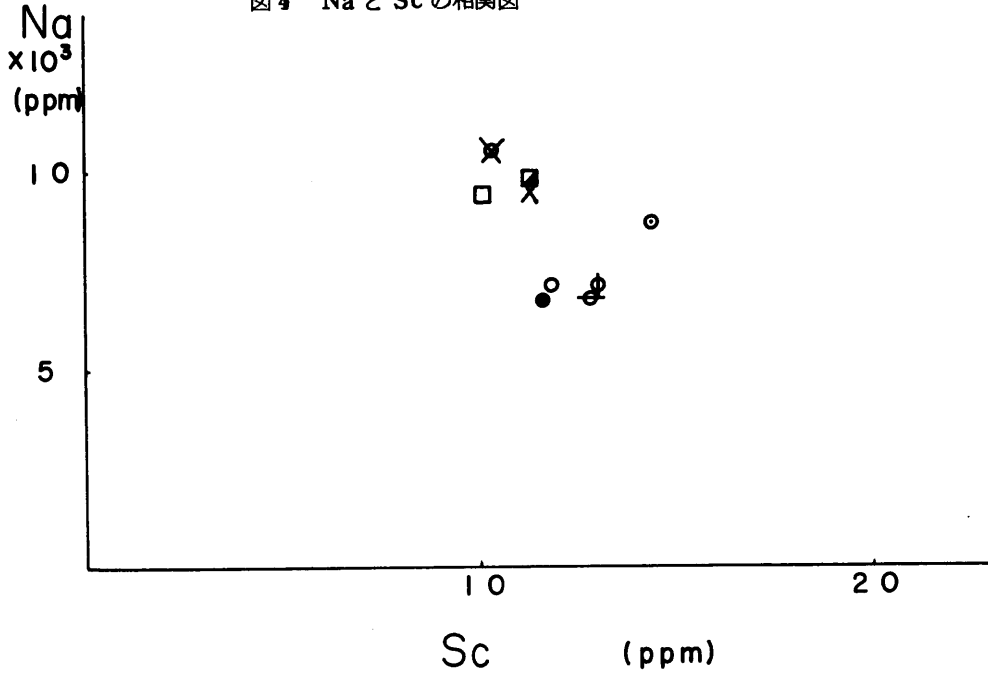
量元素の定量に威力があるという点であり、主成分元素では、Na, K, Fe の3元素しか捉えていないのが欠点である。この他の須恵器陶土の主成分元素としては、Si, Al, Ca, Mgがあげられる。勿論、これら主成分元素は、従来から行われて来た湿式法による化学分析でも定量できるが、数百個もの多数の試料を処理するには、適切な方法とは言い難い。この点から、どうしても、同時多元素定量法を適用することが必要となる。この点を考慮に入れ、放射化分析法の欠点を補うという目的で、我々はエネルギー分散型ケイ光X線分析装置を使用することにした。この装置を使用すると、ケイ光X線スペクトルの測定時間は、通常一試料について200~500秒であり、操作も簡単である。一例として、朝鮮・高靈遺跡出土土器のケイ光X線スペクトルを図3に示す。同定された元素はAl, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Pb, Rb, Sr, Y, Zr の13元素であった。Mgは含有量不足のため、捉えられなかった。この結果は、放射化分析法の欠点を十分に補うことが出来ることを示している。問題は、本法による結果の定量性である。X線分析に共通する欠点は、試料のマトリックスによる吸収補正が、多成分系では、複雑になること、および試料粉末の粒度による回折強度への影響などであり、今後、土器試料について、本法による測定条件や検量線作成等の基礎的条件を十分検討することが必要となろう。上述の2分析法は、定性分析の結果からも判るように、互いに欠点を補い合う関係にあり、両法を上手にかみ合わせて、はじめて威力を発揮することが期待される。

我々は、これまで朝鮮、北九州、大阪陶邑、平城宮跡出土の多数の須恵器について、 $\gamma$ 線スペクトルとケイ光X線スペクトルを観測して来たが、スペクトルのパターンは殆んど同じであった。つまり、各々の元素の含有量に、ある程度の差異はあっても、含まれている元素は、全く同じと云ってもよい。このことは、陶土産地の指標となる特異元素を見つけ難いことを示唆している。このことを考慮に入れ、我々は、出来るだけ多くの元素を定量し、これらを総合させ式に対応させることによって、古墳・遺跡出土の須恵器を原産地の窯に結びつけることを考えた。それでは、陶土の産地が異なれば、その化学組成は、一体どの程度に相異なるのか？ 須恵器の化学組成が類似しているだけに興味深い。この点についての展望を得るため、我々が定量した各地産出の須恵器の分析値を各々の元素について、地域別に平均して比較してみた。同時に、Perlmanらによって、放射化分析された古代エジプト、イスラエル、ペルーの土器の分析結果<sup>1)</sup>とも合わせて比較してみた。表1には、精度、再現性の点で、比較的良好な定量値を与える元素について、各々の平均値が示されている。これを基礎にして、各元素が、どの程度産地の特性を示すのか、また、各産地はどんな特性を持つのかを考えてみよう。表1の結果から、NaとScは、地域の特性を表わす元素ではなさそうである。この点を明白にするため、NaとScを軸としたグラフを描いてみた。図4である。

表1 各地産出土器の元素含量の平均値 (ppm)

産出地名	分析個数	Na	Mn	Fe	Sc	Co	La	Lu	Th	Rb	Cs	記号
大阪陶邑	72	6720	159	33980	11.6	8.9	27.4	0.8	15.8	112	6.7	●
野中古墳	15	8725	166	54600	14.4	10.8	15.3	0.7	14.0	120	9.1	⊙
朝鮮	17	7050	183	42620	11.8	14.5	45.7	0.9	17.3	138	9.0	○
平城宮跡	14	9480	195	23070	10.1	10.8	45.9	1.4	26.9	128	6.3	□
生駒	4	9740	215	27880	11.2	13.3	48.9	1.2	19.8	136	6.8	◼
Peru, Ayacucho AYA1	12	9520	597	31000	11.4	8.8	36.5	0.4	18.4	157	13.9	×
ACU7		10510	738	25800	10.3	8.7	25.6	0.3	14.1	156	8.9	⊗
Upper Egypt Ballas-I	8	—	1187	66300	22.7	33.3	32.8	0.5	7.2	—	1.2	◐
Ballas-II	7	—	382	45200	17.0	17.4	38.4	0.4	9.7	—	2.8	◑
Hile mud ware	32	13350	1204	68200	23.1	35.0	32.8	0.5	6.9	61	1.4	◒
Israel, Ashdod	5	6680	779	38600	12.8	19.0	29.2	0.5	8.0	53	1.6	⊖
Israel, Eitun	5	7070	733	37000	13.0	17.0	27.9	0.5	7.3	53	1.6	⊕

図4 NaとScの相関図



エジプトのNile mudは例外として、これらは広い地域に亘る試料であるにもかかわらず、NaとScの相関関係図では、狭い領域に、平均点が集中することがわかる。我々の分析結果をみても、大阪陶器の中でさえ、窯が異なれば、Na量はかなり変化するし、また同じ窯出土の土器についても比較的良好に変動する元素であるにもかかわらず、多数の試料を平均化して、広域にわたって比較してみると、殆んどその差異を示さないことがわかる。この理由は目下のところ説明できない。一方、Scは、その中性子放射化断面積が大きいので、含有量が少くても、もっとも精度よく定量出来る元素の一つであるが、我々の分析結果でも、地域差は余りなかった。広域にわたる比較でも、地域の特性を表わし難いことがわかる。このように、NaとScは、産地の示標元素にはなり難い元素である。次に、MnとFeの相関図は、図5に示されている。以下同様に、CoとThの相関図を図6に、CsとRbの相関図を図7に、LaとFeの相関図を図8に示してある。これらの図では、各地の平均点は、図4に比較して、かなり広く散在していることがわかる。云いかえれば、Mn、Fe、Co、Th、Cs、Rb、Laは、産地を識別するのに役立つ元素であることを示している。次に、これらの図を基にして、各地の特徴を整理してみよう。

図5 MnとFeの相関図

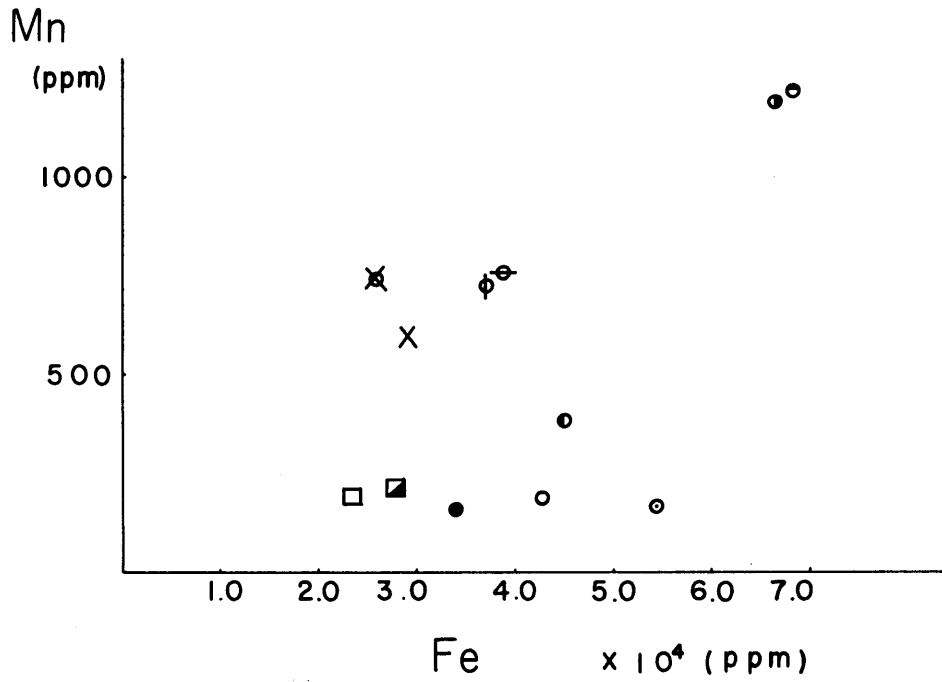


図6 CoとThの相関図

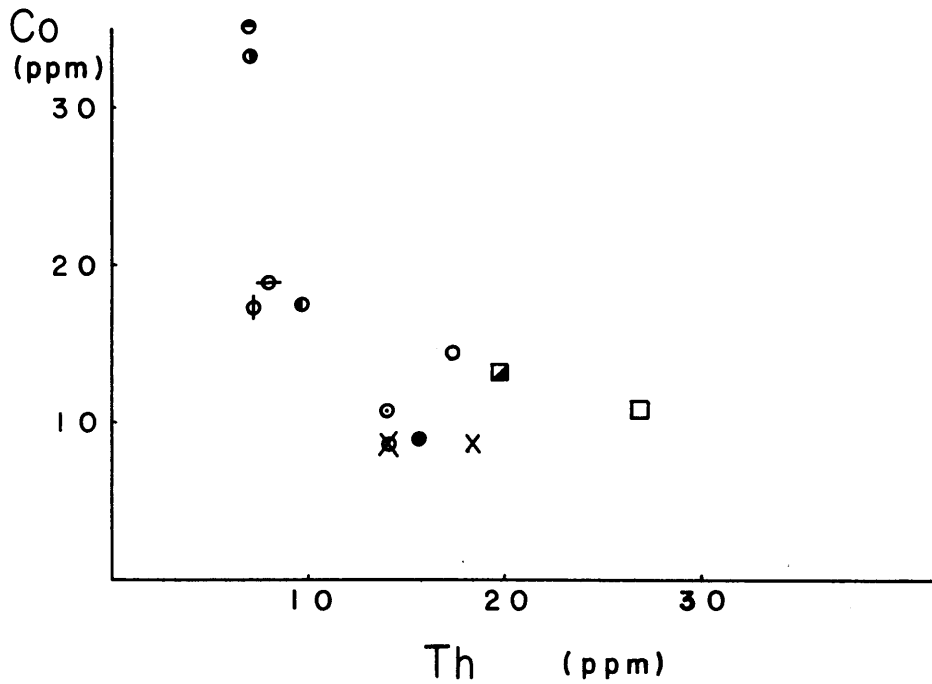




図7 CsとRbの相関図

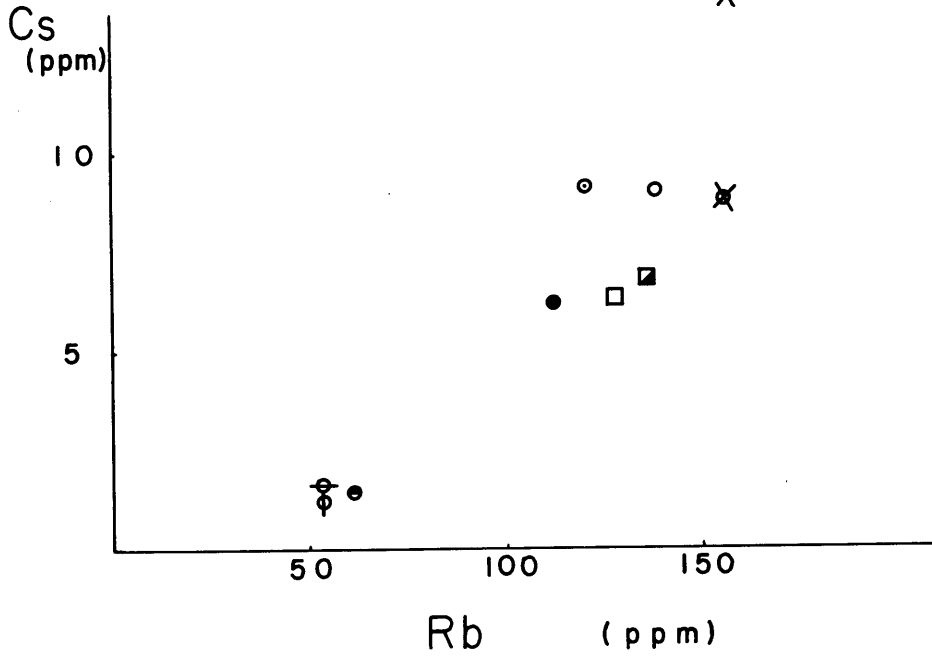
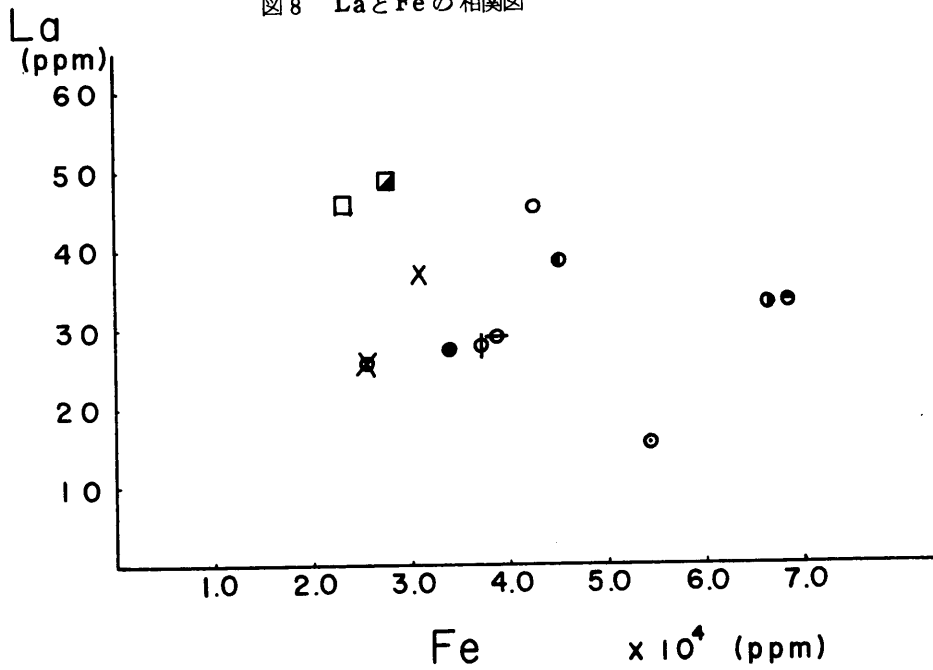


図8 LaとFeの相関図



日本・朝鮮の土器の特徴は、何と云っても、Mnが非常に少なく、Csも又、少ない点にある。エジプトの土器は、Fe, Ce, Mnの含有量が非常に多く、逆にThとCsは少ない。イスラエル産土器は、Th, Rb, Csが少ないのが特徴であり、ペルー産土器は、Rbが多いのが特徴である。

一方、全体的にながめて、日本(とくに大阪陶邑)と朝鮮の土器は、その化学組成が比較的類似していることが、これらの図からも判る。わずかに、Fe, LaおよびCs量に、この差異を見出すにすぎない。勿論、これだけの結果から断定することは出来ないが、これらの化学組成の類似点から、我々は、以下のことを推定するのである。"朝鮮の土器陶土を選択した眼と、須恵器陶土を選択した眼は、共通ではなからうか。"とくに、ここに分析した大阪陶邑の須恵器は、須恵器編年のI期に所属するものが多い。このことから須恵器生産の比較的早い時期から"この共通の眼"で、陶土を選択したものと推定される。

次に、もう少し細くながめてみよう。

図5, 6, 7, 8において、平城宮跡出土須恵器は、平均値において、大阪陶邑より、生駒によく似ていることである。これは、奈良国立文化財研究所で分類した、第II群のうち、生駒と結びつくものがあるという前報<sup>2)</sup>の結果と一致する。また、野中と朝鮮グループの相異は、FeとLa、とくにLa含有量であることは明白であり、また野中と大阪陶邑との相異は、FeとLa、とくにFeにあることは、図8からわかる。平均値の比較の結果も、野中は目下のところ何処にも帰属し難い。

いづれにしても、本来、陶土は多くの元素の含量が産地によって相異なるが、大した相異ではなく、この点が、須恵器産地分析の難しい点である。これを克服しようとするれば、未定量の他の元素に、地域特性を求めると、或いは我々が提案したように、産地分析の基礎三条件が成立する多くの窯について、その平均化学組成のリストを作成し、総合させ式に、窯を古墳・遺跡に結びつける他ないであろう。

最後に、X線回折スペクトルに見られる鉱物相の相違から、須恵器の焼成温度について考察してみよう。一例として、図9, 10, 11に、大阪陶邑のTK-94、野中、高霊出土の十分焼成された土器のX線回折スペクトルが示されている。ASTMカードにより、同定した結果は、回折ピークの殆んどは、石英、クリストバライト、ムライトに帰属させることが出来た。図中、Q, C, Mは、各々石英、クリストバライト、ムライトを示す。化学分析の結果から、主成分元素のSiとAlは、SiO<sub>2</sub>、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として、全体の80~90%を占めることから、回折スペクトルの結果は当然のことである。Glassの基礎実験<sup>3)</sup>の結果によると、よく結晶化したカオリナイトを1000℃に加熱すると、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の強い回折ピークが得られる。さらに加熱すると、1250℃で、ムライト(2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>)のピークが強くなり、約1300℃では、クリストバライト



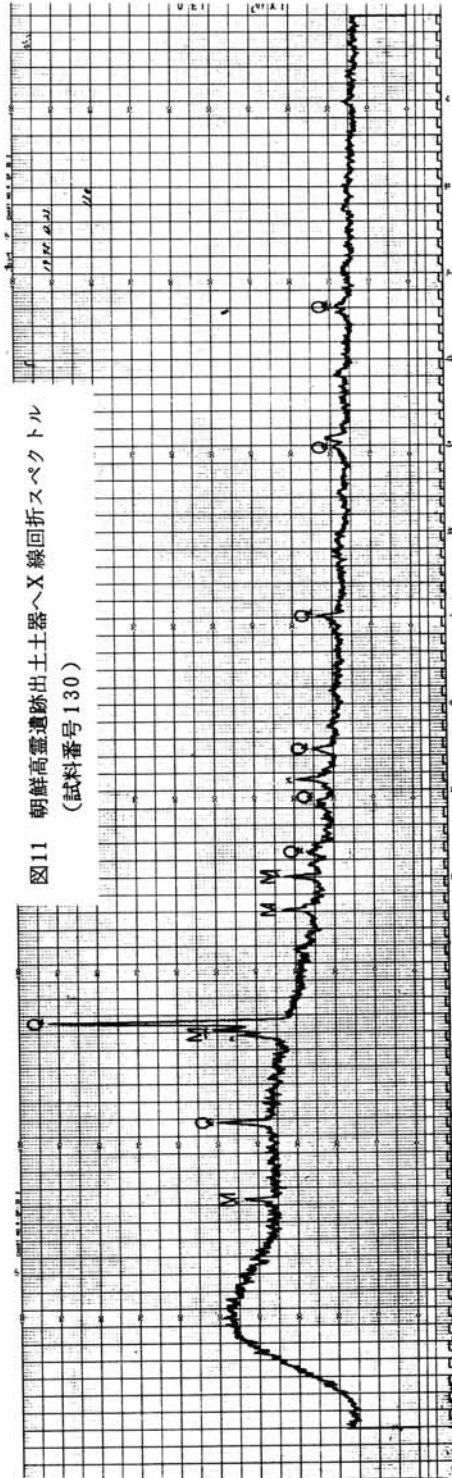


図11 朝鮮高靈遺跡出土土器へX線回折スペクトル  
(試料番号130)

( $\text{SiO}_2$ ) が現われるという。須恵器の素材として、カオリン系鉱物を主として含有していた粘土が使用されたと仮定すると、ここに得られた回折スペクトルには全てムライトのピークが認められ、これら試料は少なくとも、 $1250^\circ\text{C}$ 以上の高温で焼成されていたことになる。勿論、一つの窯からでも、火回わりが悪く、酸化焔で比較的低温で焼成されたとみられる赤茶けた須恵器片も発掘される。これらを粉末にして、X線回折スペクトルを観測すると、石英のピークしか観測されない。このことから、不注意な試料採取により、数片の須恵器試料の回折スペクトルから直ちにその窯の焼成温度を推定すると、間違った結論に導く可能性があるが、しかし少なくとも、ここに示した3つの回折スペクトルには、ムライトが生成しているところから、これら試料は $1250^\circ\text{C}$ 以上の高温で焼成されたという推定は出来る。TK-94および、野中は、須恵器生産の初期に相当し、したがって須恵器は、その生産の当初から相当な高温で焼成されていたことになる。また、3つの回折スペクトルを比較すると、朝鮮高靈のものには、クリストバライトはない。我々が観測した他の朝鮮の土器の回折スペクトルにも、クリストバライトが生成している例は少ない。このことは、素材の粘土の相異に起因するのだろうか。それとも、焼成温度の相異によるものであろうか。これらの点については今後慎重に検討する必要がある。

以上、須恵器の化学組成から推定される、

高度の陶土選択眼および回折スペクトルからみられる高温焼成技術から、須恵器は生産当初から相当の高度の技術を駆使していたことが推定される。このことを理解するには、在来の人々が新技術を教えられて、須恵器生産にたずさわっていたと考えるよりは、高度の技術を身につけた朝鮮半島からの移住人が、直接須恵器生産にたずさわっていたと考える方が、理解し易いであろう。

### 3 文 献

( 1 ) I. Perlman and F. Asaro *Archaeometry* 21 (1969)

( 2 ) 三辻利一 他 須恵器産地分析のための基礎研究 第二報  
奈良教育大学古文化財教育研究報告第 5 号 (1976)

( 3 ) H. D. Glass *Am. Mineralogist* 39 193 (1954)