

粘土焼成における焼成時間効果

——焼成温度推定における留意点——

的 場 宏 純 ・ 平 賀 章 三

(奈良教育大学地学教室)

(1985年1月31日受理)

序 論

土器産地同定を行うには、材質および技法の、両者ともに確実な情報が不可欠である。¹⁾ 材質に関するより客観的な情報を得るために、蛍光X線分析法や放射化分析法による、元素組成の分析が精力的になされてきた。²⁾ またX線粉末回折法による、鉱物組成の分析も報告されている。³⁾

技法に関するより客観的な情報を得るための研究は、材質に関するものほど多くはない。それでも、素地作製の技法や焼成温度を解明する試みがなされてきた。前者は、土器薄片においてモード測定法を応用した、粒度分析に基づくもの⁴⁾である。後者には、メスバウアー分光法やESR法によるもの⁵⁾あるいはX線粉末回折法による鉱物組成の分析に基づくもの⁶⁾がある。

X線粉末回折法による鉱物組成の分析は、このように材質ならびに技法(焼成温度)の、両側面の情報が得られ有益である。しかしながら焼成温度を解明するためには、その基礎データとなる相図⁷⁾が、整備されていなければならない。にもかかわらずいまだ充分とは言い難く、したがって、推定原料粘土の焼成実験結果との比較が、試みられたりした。⁸⁾

ところで従来の焼成実験では、極論すると焼成温度のファクターにのみ、注意が向けられていた。たとえわずかでも正の反応速度があるかぎり、十分な焼成時間をかければ、新しい鉱物共生関係の検出される可能性がある。もしそうであるならば、短時間焼成の結果得られたデータを基に、焼成温度を推定することは危険である。この考えに基づき、粘土焼成における焼成時間効果について、具体的に検討したので報告する。

試料および方法

焼成実験に供した試料粘土は、大阪府堺市泉ヶ丘にて採集した。本地域は、数多くの須恵器窯跡が発掘された、陶器山(MT)地区と高蔵寺(TK)地区とにかかっている。すなわち、須恵器原料粘土として、可能性の高い試料を得ようとしたわけである。なお地質学的には、大阪層群上部のものである。

採集粘土を水中で分散させ、60メッシュのふるいを通す。いくぶん乾燥させて1辺1cmの立方体に整形した後、乾燥器（yamato DK-42）により、80℃で十分に乾燥させる。このように調整した試料を、電気炉（yamato FM-26）により、一定の温度・時間で焼成した。採用した焼成条件は、温度：1000、1050、1100、1150℃、時間：0.5、1、2、3、6、12、24、36、48、60、72、84、96、108、120 hours である。

焼成したテストピース計60個を、タングステンカーバイド乳鉢で350メッシュ以下に粉碎、深さ0.5mmのガラス製試料ホルダーに充填し、X線粉末回折分析に供した。使用したX線回折装置は、理学電機製Geigerflex D-2および同Rotaflex Ru200である。測定条件は、前者で管電圧：30KV、管電流：15mA、ターゲット：Cu、フィルター：Ni、走査速度：1°/min、チャート速度：10mm/min、時定数：1sec、ダイバージェンススリット：1°、レシービングスリット：0.15mm、スキヤッタリングスリット：1°、フルスケール： 1×10^3 cps である。後者では、管電流：20mA、走査速度：2°/min、チャート速度：20mm/min の3条件のみ異なっている。

なお、異なる装置使用の影響を、可能なかぎり除去するため、テストピースの1つを両装置で分析し、その強度比を用いて、整合性のある強度に変換した。

結 果

1150℃焼成において観察された、焼成時間の増加にともなう、各鉱物種特定ピークの、回折強度変化を図1に示す。石英（100反射）の強度は、焼成時間の増加にともない、次第に減少している。ムライト（210反射）の強度は、焼成2時間まで増加するが、その後変化は認められない。クリストバライト（101反射）は24時間焼成で検出され、その後次第に強度を増加させている。なお図示していないが、斜長石は焼成1時間まで検出された。

1100℃焼成における石英および斜長石の強度変化は、1150℃におけると同様の傾向を示すが、よりゆるやかであり、斜長石は焼成12時間まで検出された。ムライトは6時間焼成で検出され、焼成24時間まで強度を増加させているが、その後変化は認められない。石英ならびにムライトの強度変化を図2に示す。

1050℃焼成においては、石英の顕著な強度変化は認められない。斜長石の強度変化は、1100℃よりさらに、はるかにゆるやかであり、120時間焼成後も、その存在を認め得た。ムライトは36時間焼成で検出されたが、強度増加を示さないまま120時間焼成に至っている。斜長石（040反射）の強度変化を図3に示す。

1000℃焼成においては、120時間焼成後も、有意の変化を認めることができなかつた。原料粘土と同様の、石英・斜長石からなる回折パターンが、得られたにすぎない。

各焼成温度において、X線粉末回折法により検出された鉱物の消長をまとめると、図4になる。

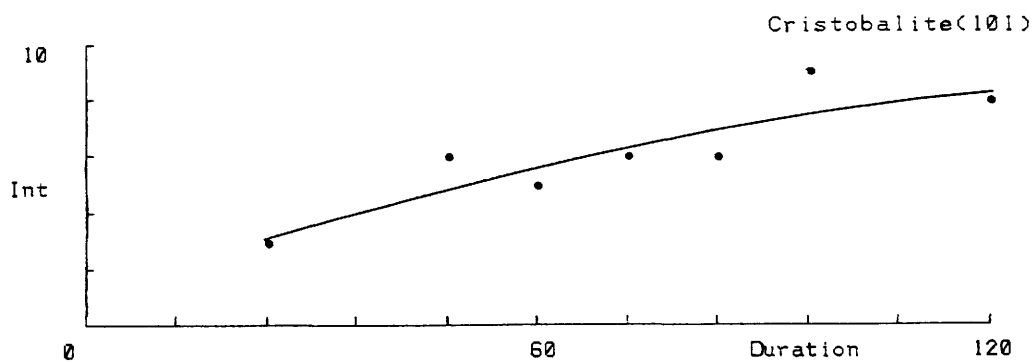
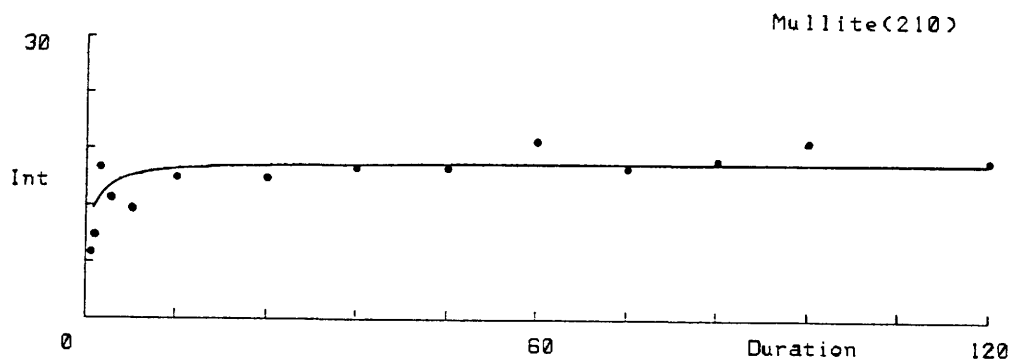
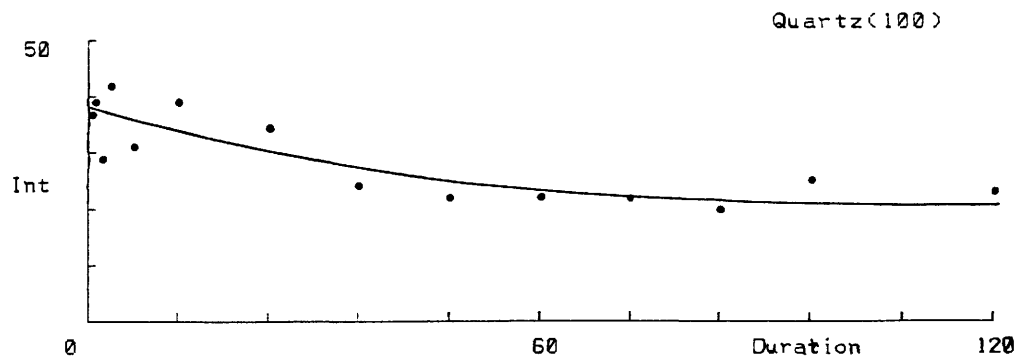


図1 1150°C焼成における焼成時間による回折強度変化

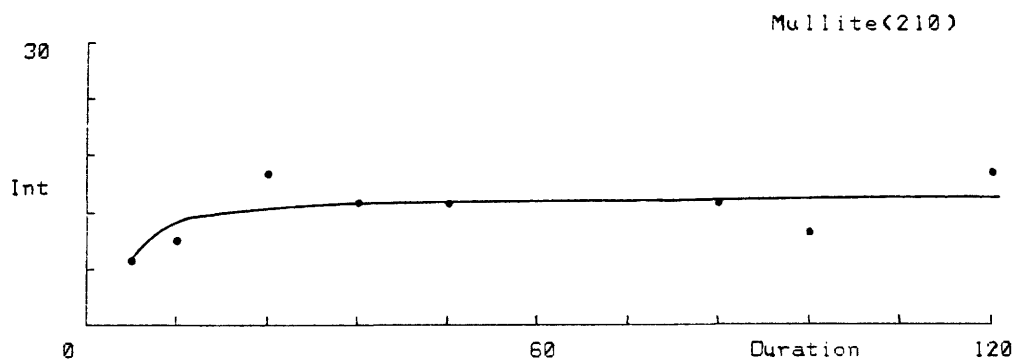
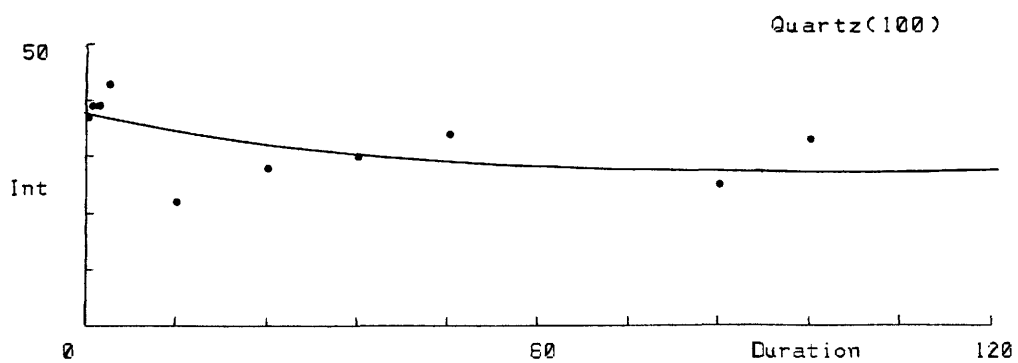


図2 1100°C焼成における焼成時間による回折強度変化

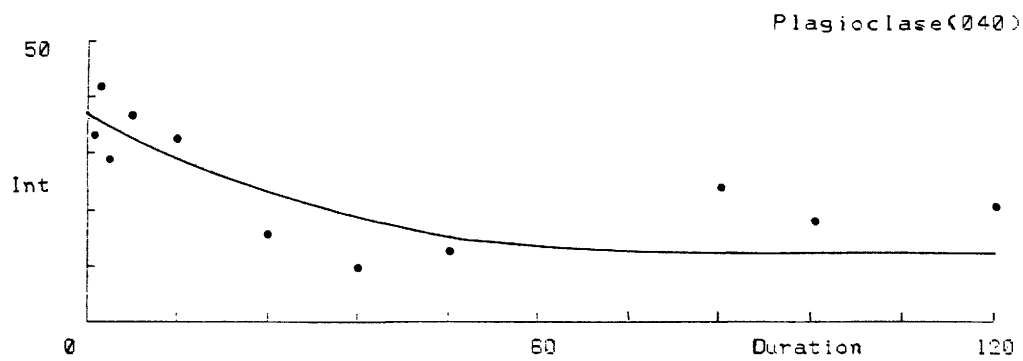


図3 1050°C焼成における焼成時間による回折強度変化

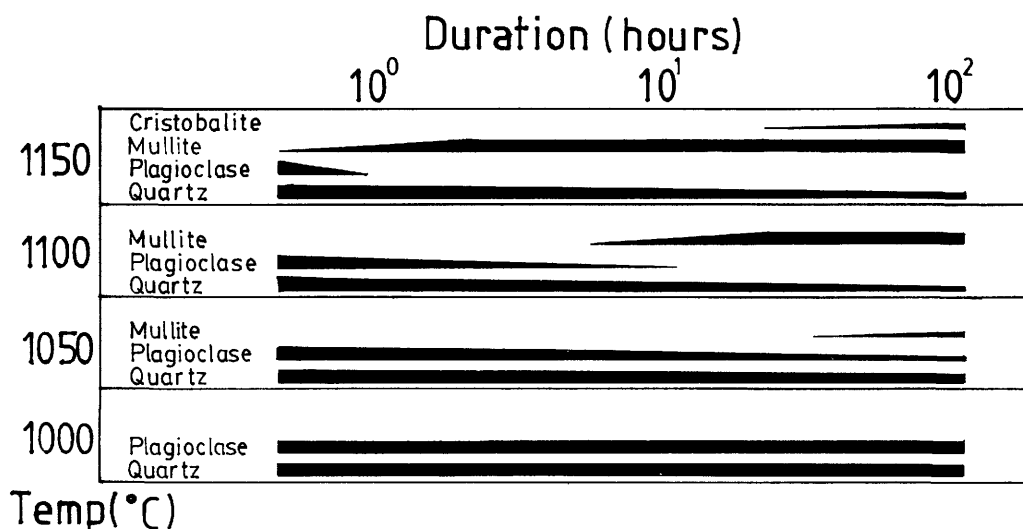


図4 各焼成温度における鉱物の消長

考 察

土器の焼成温度を推定する指標として、クリストバライトやムライトが用いられてきた。しかし、その基礎データを提供する粘土の焼成実験は数少なく、しかも比較的短時間の焼成に限られていた。たとえば1時間焼成で、クリストバライトは1200°C、ムライトは1120°Cで生成されたとの報告がある。⁹⁾

反応速度は無限大ではないから、短時間の焼成で平衡に達するとはかぎらない。すみやかに平衡状態へ至るには、反応（焼成）温度を上げればよいが、それでは焼成温度推定の基礎データとしての資格を失う。より有効なデータを得るには、できるかぎり低温で、長時間の焼成を行ってみる必要がある。

前節で述べた焼成実験結果は、この考え方の重要性をあますところなく示している。たとえば、クリストバライトは24時間焼成で1200°Cではなく1150°Cで、ムライトは36時間焼成で1120°Cではなく1050°Cで、すでに検出された。なおムライトは1時間焼成で、1100°Cでは検出されず、1150°Cで成長途上にあることから、前掲データと比較するのに、出発物質の相異は無視し得よう。

さて、系全体が新しい環境（焼成条件）で安定になったならば、すべての鉱物等の消長は停止し、それが安定な鉱物組成を与える。しかし、焼成温度推定の指標を特定鉱物の検出に求めるならば、系全体が安定になったことを求める必要はなく、したがって特定鉱物の量比が一定すなわち生成反応が平衡になる必要もない。ある温度未満では決して指標鉱物を検出できないが、その温度以上であれば検出の可能性があり、といったクリティカルな温度を与えることが必要だけである。

得られた温度がクリティカルであるか否かの判定をするには、半価幅／強度（以下HW/Iと記す）比が有効であろう。このHW/I比は、結晶粒が小さくまたその数が少ないほど大きな値を

示す。したがってこれは、新しい鉱物が形成される時の状況を、良く表わし得る。

120時間焼成におけるムライトのHW/I比を表1に示す。各温度におけるムライト生成の反応は、120時間焼成で充分平衡に達している(図1、2、4参照)が、HW/I比を見ると、1050℃焼成での0.062から1100℃・1150℃の0.026へと半減している。ムライトの最強線である210反射が、1050℃焼成において、石英の最強線100反射に隠れてしまい、HW/I比を算出できなかったことから、本試料におけるムライト検出のクリティカルな温度を、1050℃と結論してさしつかえない。

表1 120時間焼成におけるムライト(120)反射の(半価幅)/(強度)

焼成温度	1050℃	1100℃	1150℃
回折強度	6	12	11
半価幅/強度	0.062	0.026	0.026

摘 要

大阪府堺市泉ヶ丘にて採集した粘土を用い、4種の温度、15種の時間を設定して焼成実験を行った。焼成試料のX線粉末回折分析により、各鉱物種消長の過程を、焼成時間の関数として具体的に検討した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 反応の $-dE (> 0)$ が小さい1050℃におけるムライトの生成でも、36時間焼成によって検出される。
- 2) 同様に1150℃におけるクリストバライトの生成も、24時間焼成によって検出される。
- 3) 120時間焼成におけるムライトピークから算出したHW/I比を、各焼成温度で比較すると、1050℃におけるムライト生成の dE は ≈ 0 である。

謝 辞

大阪大学教養部地学教室の宇野泰章博士、および奈良国立文化財研究所埋蔵文化財センターの秋山隆保技官には、X線回折装置の使用を快諾され、データ収集の便宜を図っていただいた。奈良教育大学地学教室の岩田由紀嬢には、きわめて読みづらい原稿の清書をしていただいた。最後に、同教室の梅田甲子郎教授には、有益な御助言と激励を終始いただいた。以上の方々なくしては、とうてい本研究をまとめることはできなかったであろう。記して謝意を表す。

文 献

- 1) 平賀章三(1978). 土器産地同定における考古学と自然科学——思考実験的一アプローチ—— 奈良教育大学古文化財教育研究報告、第7号、61-67.
- 2) たとえば、
三辻利一(1980). 胎土分析による土器の産地推定：蛍光X線法. 自然科学の手法による遺跡・古文化財等の研究—総括報告書—、407-417.

- 三辻利一(1980). 土器の微量成分と産地推定:放射化分析法. 自然科学の手法による遺跡・古文化財等の研究—総括報告書一、418-427.
- 三辻利一・平賀章三・和布浦兼司・武内孝之・中野幸広・北野耕平・中村 浩・武内雅人・吉田宣夫(1983). 日本の古代遺跡における朝鮮産陶質土器の検出(第一報). 考古学と自然科学、第16号、91-103.
- 3) たとえば、
市川米太(1971). X線回折による産地分析について. 考古学と自然科学、第4号、8-15.
- 4) 平賀章三(1978). 素地作製の技法解析——モード測定法を応用した粒度分析から——. 奈良教育大学紀要、第27巻、第2号(自然)、99-113.
- 5) 前田 豊・酒井 宏・小野山節・吉田恵二・薬科哲男・東村武信・相馬純吉(1980). 土器焼成技術の研究. 自然科学の手法による遺跡・古文化財等の研究—総括報告書一、339-360.
- 6) たとえば、
三辻利一・平賀章三・北 定男・中川良美(1976). 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. 奈良教育大学古文化財教育研究報告、第5号、49-61.
- 7) たとえば、
Ernest M. Levin, Carl R. Robbin & Howard F. Mcmurdie (1969). Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement (Figures 2067 - 4149). The American Ceramic Society, Inc.
Ernest M. Levin & Howard F. Mcmurdie (1975). Phase Diagrams for Ceramists 1975 Supplement (Figures 4150 - 4999). The American Ceramic Society, Inc.
- 8) 平賀章三・梅田甲子郎(1982). 土器胎土と推定原料粘土との関係——千歳市美々遺跡出土縄文式土器の場合——. 奈良教育大学古文化財教育研究報告、第11号、9-17.
- 9) 小村良二(1979). 大阪府阪南町の瓦粘土の産状と性質. 地調月報、第30巻、第8号、459-467.

The Effect of Firing Duration in Clay Firing
— A Note for Guess of Firing Temperature —

HIROZUMI MATOBA AND SHOZO HIRAGA

(Department of Earth Science, Nara University of Education, Nara, Japan)

(Received January 31, 1985)

The clay collected at Izumigaoka in Sakai city were fired in four temperature steps and in fifteen kinds of firing duration. On the basis of X-ray powder diffraction analysis on the fired samples, the formation or extinction of each mineral was examined as a function of firing duration. The followings have been revealed.

- (1) Mullite is detected after thirty-six hours' firing at 1050°C, although the ΔE of Mullite formation is supposed to be little at the temperature.
- (2) Cristobalite is also detected after twenty-four hours' firing at 1150°C.
- (3) The HW/I values were calculated from the diffraction peak of Mullite fired for 120 hours at each temperature. As the result, the ΔE of the Mullite formation at 1050°C firing is found to be nearly equal zero.