

山内資料の緑釉埴とその成分

はじめに 今回調査したのは、中国もしくは朝鮮半島で作られたと推定される緑釉埴5点(228~232:『山内清男考古資料8』参照)である。これらの資料について釉薬と胎土の分析および釉薬の鉛同位体比の測定をおこなったので、その概要について報告する。

調査の方法 5点の資料は実体顕微鏡下で観察をおこなったのち、緑釉については蛍光X線分析法による測定をおこなった。まず釉薬層の厚い部分を選んで、表面の白っぽくなった風化層を取り除いたのち蛍光X線分析法により定性分析をおこない、検出された各元素を酸化物に置き換えた後、ファンダメンタルパラメータ法により、検出された酸化物(重量%)の合計が100%になるように基準化して定量計算した。定量分析にはK2、BCR126Aなど鉛珪酸塩ガラスを標準資料とした。また、風化して白色と化した表面部分についてはX線回折法により生成物質の同定もあわせておこなった。

胎土部分については、胎土の一部を採取してメノウ乳鉢を用いて200メッシュ以下に粉碎した後、X線回折粉末法により測定をおこない、含有鉱物の同定をおこなった。また、一部の資料については示差熱分析などを用いて胎土の焼成温度の推定もおこなった。

緑釉(鉛釉薬)の鉛同位体比測定は高周波加熱一鉛同位体比法によった(斎藤務氏測定)。

結果と考察 各資料を観察した結果、いずれの釉薬部分も風化がかなり進んでおり、表面の一部は白色を呈し粉状化したり層状剥離が生じていた。また、228, 229, 230, 231の各資料にみられる緑釉表面はブロック状の亀裂が発生したり(図1)、多数の気泡が観察された(図2)。これらの亀裂は製作当時において徐冷操作が充分になされなかったり、冷却時において胎土とガラスの収縮率が大きく異なったことなどが原因していると考えられた。しかし、釉薬層にはまったく亀裂が生じてない資料も存在していた(232)。この資料は緑色と黄褐色の釉薬が観察された。また、緑色釉と白色釉が観察される230資料は、緑色釉部分には亀裂が生じているが、白色釉部分には亀裂は生じておらず、釉薬層に亀裂が発生する原因は上記原因以外にも釉薬の層の厚さにも一因がある。

実体顕微鏡下の観察の結果、今回の資料は胎土の状態から大きく3つに分類された。まず、含有する鉱物や礫が細かく淘汰が良好な230, 232に対して、228, 229は3~5mm大におよぶ石英や長石などが混じっており、やや粗雑な砂質土が使用され、かつ鉄分が多く色調はいわゆるレンガ色を呈している。そして231はこの中間的なもので、基質部分は細かく、これに数mmにおよぶ礫が混合していた。以上の胎土と釉薬の観察の結果、釉薬に亀裂が生じてないものや亀裂が少ないものは、胎土も良質である傾向を示した。

各資料の緑色釉部分について蛍光X線分析をおこなった結果(表1参照)、いずれの資料からも主成分として珪素(Si)および鉛(Pb)を検出したことから、鉛ガラス

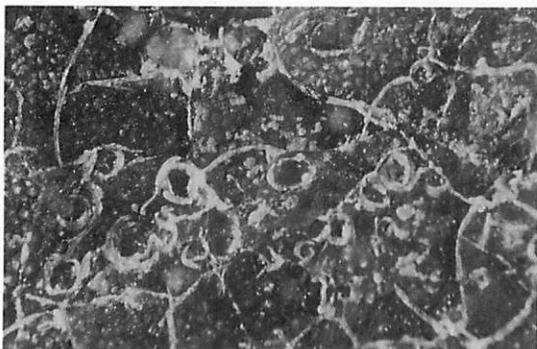


図1 資料230: 亀裂や未溶解の石英が観察された(×40)

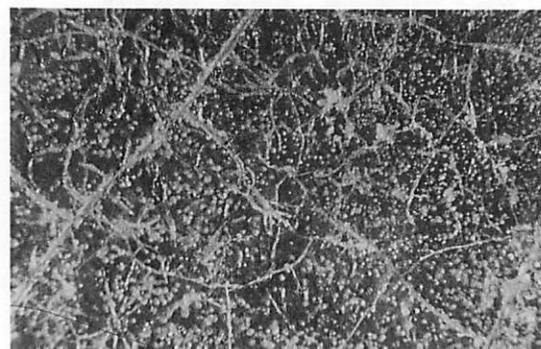


図2 資料229: 多数の気泡が残存する(×20)

(PbO-SiO₂系)が釉薬原料として使用されたことがあきらかである。今回の資料は一酸化鉛の含有量が、ほぼ60~70%に達する高鉛含有の鉛釉で、従来から公表されている緑釉の組成と同じであった。また、緑色の釉薬からは銅(Cu)を検出しており、銅イオンによる着色がなされている。黄褐色部分については定性分析のみであるが、その着色は鉄イオンにもとづくかと判断された。上記元素以外にナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、カリウム(K)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)などを検出したが、Al₂O₃:3%以下、K₂O、CaO:2%以下で、それ以外のNa₂O、MgO、TiO₂、MnOはいずれも1%以下であり、これらの成分に関しても従来のデータと同じ特徴を示した。白色釉および黄褐色釉部分はガラス層が大変薄く(300μm以下)、かつ内部まで風化がすすんでいる可能性もあるため、定性分析のみを実施した結果、同様な鉛ガラスであることもあきらかとなった。

白色に風化した緑釉表層は、X線回折の結果、PbSO₄ [Anglesite]に同定されるスペクトルが観測された。

以上、緑釉などにみられる鉛釉に関しては中国、朝鮮半島のデータは少なく詳細はあきらかでないが、成分的には日本で出土するものと大差がなく、主成分からこれらの地域性を判別することは困難である。今回は資料228、230、232の各資料の緑釉について鉛同位体比の測定を実施した(表-2)。その結果、228と230資料は中国産

表1 緑釉の蛍光X線分析

資料	SiO ₂	PbO	Fe ₂ O ₃	CuO
228	29.5	66.6	0.2	0.6
229	24.4	73.4	0.3	0.5
230	26.9	69.9	0.3	0.4
231	24.4	69.9	0.8	0.5
232	30.6	64.0	0.4	0.5

(wt%)

表2 緑釉の鉛同位体比測定の結果

資料	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb
228	0.9053	2.1990	17.191
230	0.8988	2.1652	17.377
232	0.7329	2.1411	21.909

(国立歴史民俗博物館 斎藤務氏測定、1997)

鉛鉱石が原料に関係していると推定されたが、232に関しては従来の文献などにはみられないものであり、今後の検討課題となった。

胎土のX線回折分析の結果、いずれの資料からも石英、長石のピークが検出された。粘土鉱物が検出されていないことや長石が溶融していないこと、ムライトやクリストバライト、スピネル鉱物など熱変成によって生じる鉱物が検出しないことなどから考慮すると、700℃以上1000℃以下で胎土が焼成されたことが推定される。これは熱分析によって得られた結果とも一致し(図-3)、824℃からの大きな吸熱反応とそれに続く1000℃付近からの減量曲線から判断すると、資料230の塶の胎土は800℃前後で焼成されたことが推定された。なお、824℃の吸熱に続いて1200℃よりやや高い温度で発熱が観測されており、二次鉱物の生成が関与する。

(肥塚隆保・金子裕之/埋蔵文化財センター)

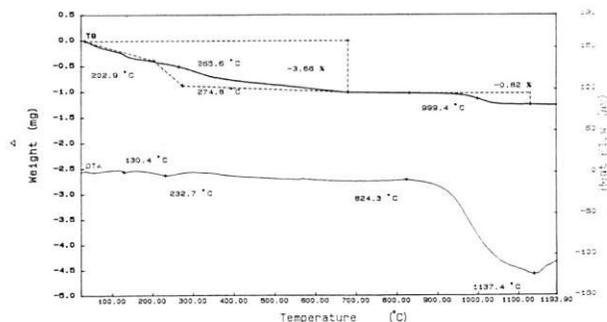


図3 資料230の示差熱・加熱減量曲線

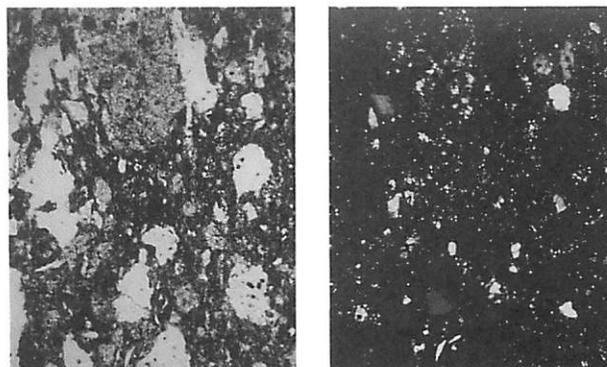


図4 資料230の偏光顕微鏡写真(左:-、右:+)
(肉眼的には非常にきめの細かい胎土である。偏光顕微鏡下では、微粒子状の石英が多数散在しており、やや角ばった形状を呈している。長石は風化が進んでおりソーシユライト化している。)