

実験製塩土器の理化学的分析報告

岡原正明・伊藤俊治

はじめに

平成7年度に、千葉県の千倉町白子海岸において、加曾利貝塚博物館・加曾利貝塚土器づくり同好会・千倉町商工会青年部有志が共同で製塩実験を行った。この実験で使用された複製土器の内側には、白色の物質等が付着・堆積しており、この析出した海水塩を含む化合物の化学成分分析を主体とした自然科学的調査の依頼を受けた。

調査は、製塩実験終了時の

- ①土器底部に堆積した物質（図1のⅢ）
- ②土器内面に付着している物質（図1のⅡ）
- ③土器内面と胎土表面に固く付着している物質（図1のⅠ）
- ④胎土内に含まれている物質（図1のⅣ）

に焦点を当てて実施した。

その調査結果を報告する。

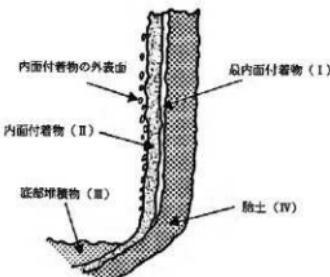


図1 製塩土器内面付着物の模式図

調査項目および試験・検査方法

1. 調査項目

表1 試料の性格と試験内容

試料名	複製土器 のモデル	外観写真	断面等の 写 真	化学成分 分 析	X線回折
S 1	奈良時代 (知多・渥美)	○	○	●	○
S 2	織文時代 (関東地方)	○	○	●	○

註：●は化学分析では研究課題が多くあり、今回見送った。

臭素、沃素の挙動を調べるためにエネルギー分散型蛍光X線法による分析を行なった。

2. 外観の観察と写真撮影

上記各種試験用試料を採取する前に、試料の両面を撮影した。また、試料採取時の特異部分についても撮影を行った。

析出物が付着した状態の断面写真および析出物の拡大写真是実体顕微鏡で写しだした像を撮影した。なお、倍率は写真右下側に記載した。

3. 試料採取

この調査は、海水を煮詰めて行く過程で海水に含まれる溶解度の小さい化合物が土器の内側表面に順次析出・付着していく状態を、化学成分分析の面から検討するため行った。

分析用の試料を得るために、土器内面に付着している試料はカッターナイフで口縁部から約1/3の位置で採取した。

また、胎土の試料については、口縁部から約1/2の位置で採取した。器表面に付着している塩分を機械的に取り除き、固く絞った濡れ布でさらに拭き取って試料とした。

図1は試料の採取位置を示す模式図である。

4. 化学成分分析

製塙土器を認定する指標として、海水中に存在する臭素(Br)や沃素(I)等の微量元素の分析が有効であろうと考えられている。煮熬の過程で臭素(Br)や沃素(I)等の微量元素が胎土に吸着・濃縮され、これを検出・分析することにより製塙土器か否かを識別できるのではないかと推定されている。このため湿式法による化学分析を試みたが、基礎的に検討を加えるべき研究課題が多く、残念ながら別の機会に持ち越すこととした。

5. 蛍光X線分析

そこで、X線を照射し、試料からでる蛍光X線束をSi(Li)半導体検出器と波高分析器とを組み合わせ、分光された元素特有のX線を測定するエネルギー分散型蛍光X線法で、Br、Iの元素に注目しながら含有量を測定した。測定装置は堀場製作所製のMESA-500を使用した。

6. X線回折測定

塙の中に含まれる化合物の同定(定性)はX線回折で行った。

試料を粉砕して板状に成形し、X線を照射すると化合物の結晶の種類に応じて、それぞれの固有の反射(回折)されたX線が検出されることを利用して、試料中の未知の化合物を観察・同定するものである。

多くの種類の結晶について標準データが整備されており、ほとんどの化合物が同定される。

使用した装置や測定条件、測定結果は表2・図4～10に示す。

調査結果および考察

〔試料S1〕

外観写真をPL1・2に示した。

PL5・6は、塩が付着している部分の断面写真である。土器の厚さは3.7～5mmである。

土器の内面上部では析出・固化した塩が2.5～4.5mmの厚さで付着している。また、土器下部の丸みを帯びた湾曲(R)部では約3.6mmの均一な厚みで付着しているのが観察される。

PL7・8は、この析出・固化した塩が土器から剥離した塩板の写真である。塩の結晶は緻密であるが、中に黒い炭素と思われる粒子が点在している。この剥離した塩板の胎土側の面と反対側の面(図1の内面付着物の外表面)とでは色調が異なる。胎土側の面は白色であるが、反対側の面はやや灰褐色を呈する。

図2は最内面付着物(塩)の、図3は胎土の内側表面のエネルギー分散型蛍光X線法による測定結果である。ともに沃素(I)はその存在量が少ないため検出されない。臭素(B)は最内面付着物の塩では0.02%にすぎないに対し、胎土の内側表面では0.12%も含有されている。この結果から臭素(B)が胎土に吸着されたとも考えられるが、この結果だけで断定することはできない。なお、海水中の臭素(B)存在量は0.19%である。

図4～6は、X線回折の結果である。図4の測定結果によると、最内面付着物(I)と内面付着物(II)の主成分は塩(NaCl)である。海水を煮詰めて行くに従って、溶解度の関係で析出が始まる無水硫酸カルシウム(CaSO₄-Anhydride)と硫酸カルシウム(CaSO₄・2H₂O)の存在が認められる。さらに胎土中の主成分であるシリカ(SiO₂:石英)や斜長石(Plagioclase)が検出されている。

図5の底部堆積物(III)の測定結果からも、同じ化合物が検出され、付着した塩分との差は特に認められなかった。

図6の胎土(IV)の測定結果では、胎土の主成分である石英・斜長石と、胎土の空孔に浸透固化した塩の存在が認められた。硫酸カルシウムは胎土には浸透しておらず、土器内面に析出した塩に含まれるためと考えられる。

〔試料S2〕

外観写真をPL3・4に示した。

PL9は、塩が付着している部分の断面写真である。土器の厚さは4.5～4.8mmである。

土器の内面上部では析出・固化した塩が厚さ1.3～2.0mmで一様に付着している。PL10は、この付着した塩板が剥離した状態の写真である。塩の白い結晶が密に析出している状況が観察さ

れる。上器内表面の塩（図1の内面付着物の外表面側）は灰褐色に変色しているが、胎土側の剥離面の塩は美しい白色を呈している。土器底部の堆積物の写真をPL11に示した。白い塩の固まりに混じって黒い炭素が混在している。

図7・8のX線回折結果によると、最内面付着物（I）と内面付着物（II）とも主成分は塩である。海水を煮詰めて行くに従って、溶解度の関係で析出が始る無水硫酸カルシウムの存在が認められる。さらに胎土中の主成分であるシリカや斜長石が検出されている。

図9の底部堆積物の測定結果でも前述の化合物が検出された。付着した塩分の含有成分に加えて、硫酸カルシウムとマグネシウム・カルシウムの炭酸塩であるドロマイト [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$: Dolomite] が存在する。

図10は、胎土（IV）のX線回折結果である。試料S1と同様、胎土の主成分である石英と斜長石の存在と、胎土の空孔に浸透し固化した塩の存在とが認められた。硫酸カルシウムは胎土には浸透しておらず、これは土器内面に析出した塩に含まれたためと考えられる。

まとめ

- (1) 胎土中の空孔には塩の結晶が緻密に存在する。
- (2) 析出した塩には海水を煮詰めて行くに従って、溶解度の関係で析出が始る無水硫酸カルシウムと硫酸カルシウムが存在する。また、マグネシウム・カルシウムの炭酸塩であるドロマイトが存在した。苦汁（塩化マグネシウム： MgCl_2 ）等、含有量の少ない物質は検出されなかつたが、これはX線回折の検出限界によるものと考えられる。
- (3) 硫酸カルシウム類は胎土の中からは検出されなかったので、主として塩の溶液側のみで析出されるものと考えられる。
- (4) 土器の内側に析出した塩表面にみられる灰褐色の着色は、X線回折結果から土器から剥離した胎土成分によるものと推定される。（硫酸カルシウムは白色）
- (5) 海水中の臭素や沃素イオンが煎熬中に胎土に吸着・濃縮して、製塩土器としての識別が可能か否かを推定すべく化学分析を試みたが、研究課題が多く別の機会に持ち越すこととした。
- (6) そこでエネルギー分散型蛍光X線法による元素分析を行なったところ、土器の内部に付着・堆積した塩分に比べて、胎土部分での臭素含有量が多いとの結果を得た。しかし、1試料（試料S1）についてのみの結果であるため結論は今後の検討に待ちたい。なお、沃素は海水中の存在量が少なく胎土への吸着の識別は難しい。

（川鉄テクノリサーチ株式会社、分析・評価センター埋蔵文化財調査研究室）

HORIBA MESA-500 測定結果

'96/07/26 16:41:47

コメント : 塩(最内面) S 1 - I

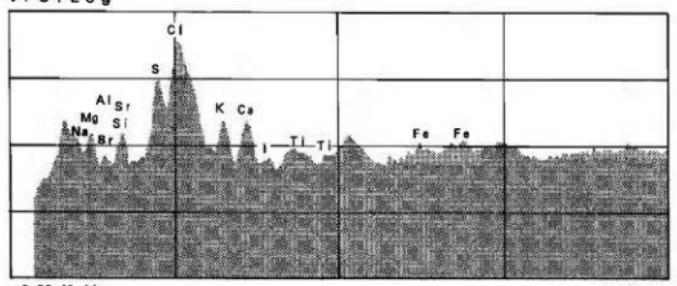
成 分		濃 度	標準偏差	強度 (cps/μA)	
17	Cl	塩素	51.31	1.84	6.907
11	Na	ナトリウム	26.78	2.58	0.024
12	Mg	マグネシウム	10.36	0.65	0.040
16	S	硫黄	5.99	0.24	1.102
20	Ca	カルシウム	2.28	0.12	0.281
19	K	カリウム	1.70	0.11	0.158
14	Si	けい素	1.13	0.07	0.046
13	Al	アルミニウム	0.34	0.07	0.006
22	Ti	チタン	0.04	0.02	0.025
26	Fe	鉄	0.04	0.01	0.072
35	Br	臭素	0.02	0.00	0.242
38	Sr	ストロンチウム	0.01	0.00	0.116
53	I	よう素	0.00	0.00	0.001

HORIBA MESA-500 スペクトル

'96/07/26 16:42:10

コメント : 塩(最内面)

VFS: Log



測定条件

	# 1	# 2
日付	'96/07/26	'96/07/26
時刻	16:34:30	16:34:30
電圧	15 kV	50 kV
電流	360 μA	124 μA
時間	50 秒	50 秒
D/T%	24 %	22 %
試料セル	あり	あり
試料室	真空	真空

図2 蛍光X線分析結果(試料番号S 1 - I)

HORIBA MESA-500 測定結果 '96/07/26 16:54:16

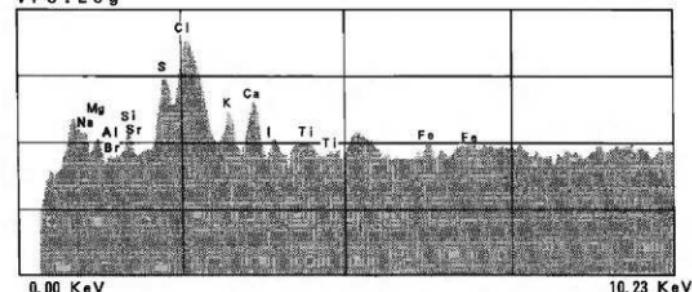
コメント : 塩 (胎土表面) S 1 - IV

成 分	濃 度	標準偏差	強度 (cps/μA)
17 Cl	塩素 49.24	1.41	13.775
11 Na	ナトリウム 27.63	2.02	0.052
12 Mg	マグネシウム 13.15	0.62	0.105
16 S	硫黄 5.75	0.19	2.130
20 Ca	カルシウム 0.95	0.06	0.251
19 K	カリウム 1.20	0.08	0.238
14 Si	けい素 1.24	0.07	0.101
13 Al	アルミニウム 0.64	0.09	0.021
22 Ti	チタン 0.02	0.02	0.025
26 Fe	鉄 0.05	0.01	0.225
35 Br	臭素 0.12	0.01	2.483
38 Sr	ストロンチウム 0.01	0.00	0.307
53 I	よう素 0.00	0.00	0.006

HORIBA MESA-500 スペクトル '96/07/26 16:55:04

コメント : 塩 (胎土表面)

VFS : Log



測定条件	
# 1	# 2
日付	'96/07/26
時刻	16:47:05
電圧	15 kV
電流	200 μA
時間	50 秒
D T %	24 %
試料セル	あり
試料室	真空

図3 蛍光X線分析結果 (試料No.S 1 - IV)

表2 X線回折分析測定装置・測定条件

測定装置	理学電気株式会社製ガイガーフレックス (RAD-II A型)	
測定条件	① 使用X線	Co-K α (波長=1.79021Å)
	② K β 線吸収フィルター	Fe
	③ 管電圧・管電流	50KV・35mA
	④ スキャニング・スピード	2°/min.
	⑤ サンプリング・インターバル	0.020°
	⑥ D. S. スリット	1°
	⑦ R. S. スリット	0.3mm
	⑧ S. S. スリット	1°
	⑨ 検出器	シンチレーション・カウンター

※チャートの●印のピークは、試料ホルダーからのものと思われる。

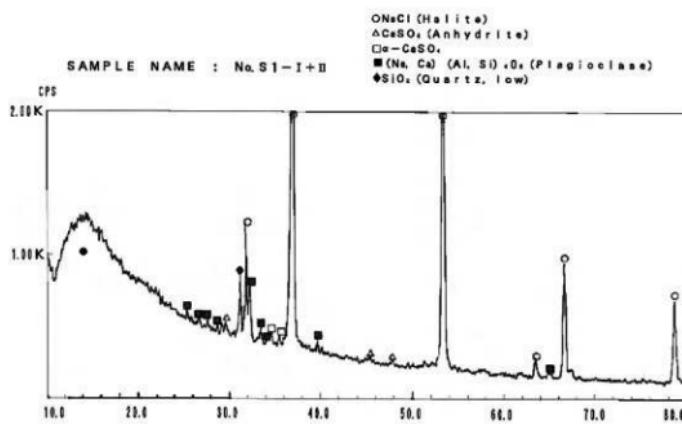


図4 X線回折チャート (試料No.S 1 - I + II)

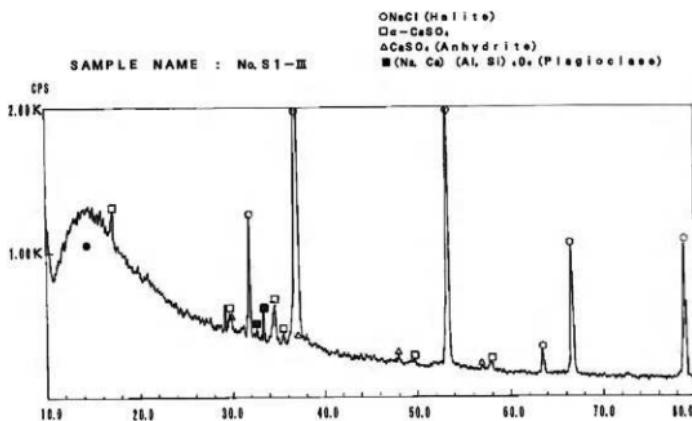


図5 X線回折チャート（試料No.S1-III）

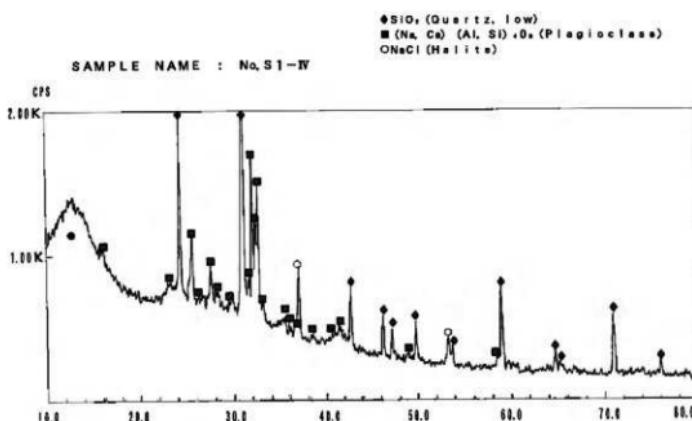


図6 X線回折チャート（試料No.S1-IV）

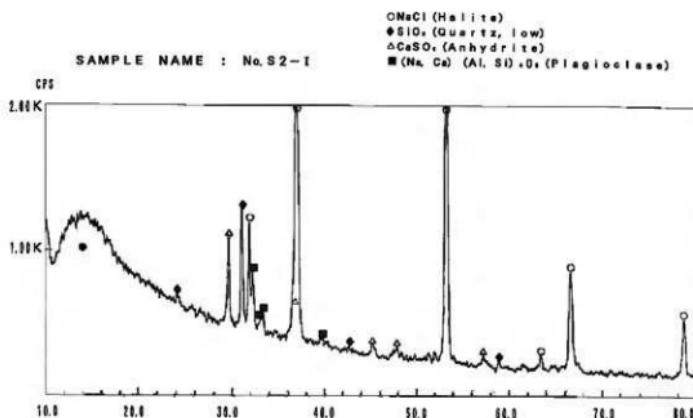


図7 X線回折チャート(試料No.S2-I)

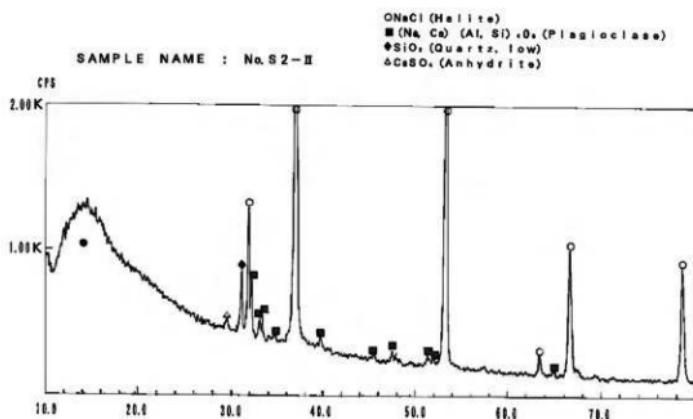


図8 X線回折チャート(試料No.S2-II)

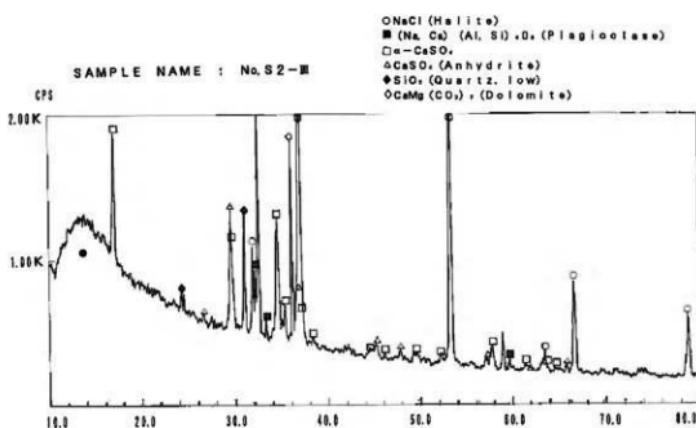


図9 X線回折チャート（試料No.S2-III）

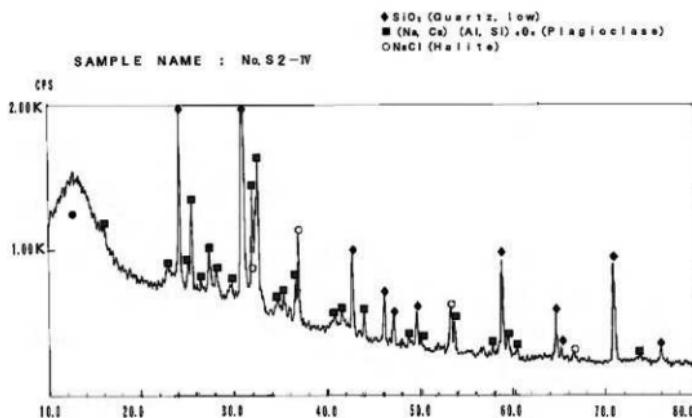
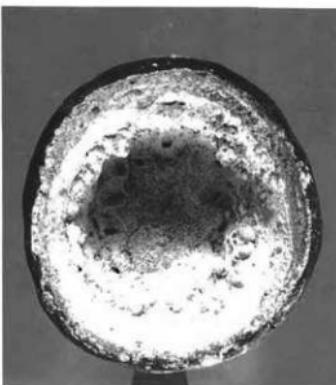


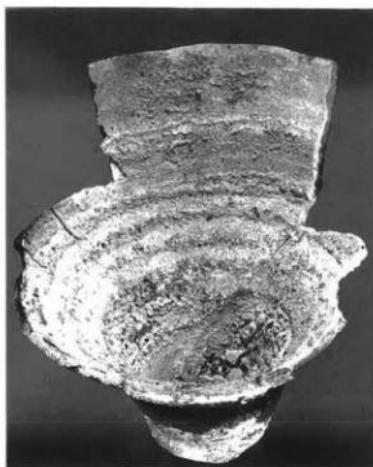
図10 X線回折チャート（試料No.S2-IV）



PL 1 試料 No. S 1 外側面 $\times 0.68$



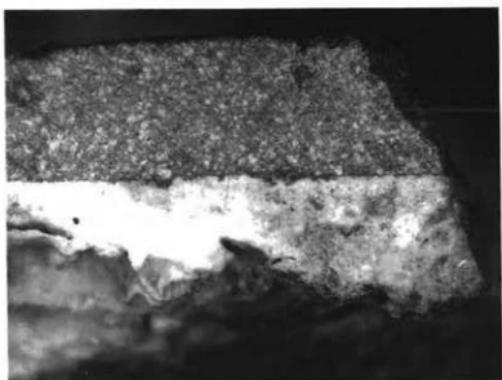
PL 2 試料 No. S 1 上部より $\times 0.78$



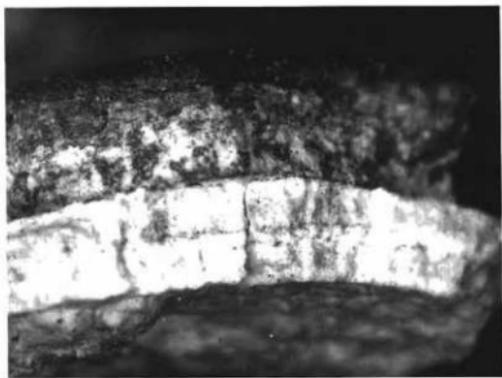
PL 3 試料 No. S 2 内側面 $\times 0.48$



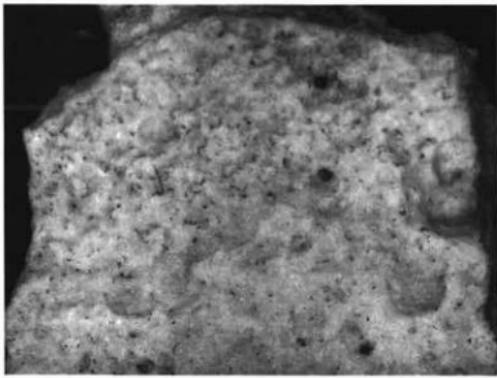
PL 4 試料 No. S 2 上部より $\times 0.48$



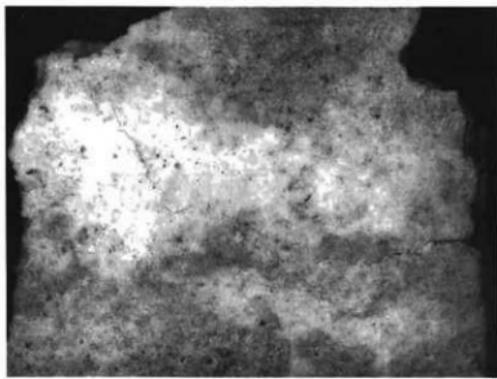
PL 5 試料 No. S 1 口縁部断面（研磨） ×5.5



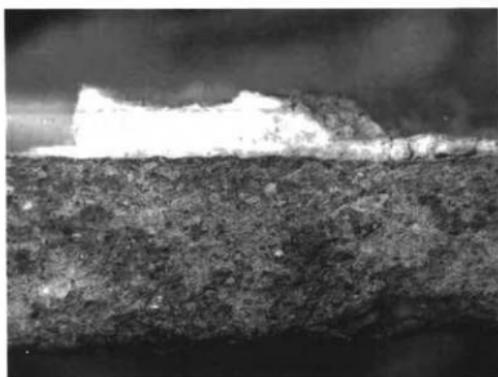
PL 6 試料 No. S 1 R ヒビ割れ部断面（研磨なし） ×5.5



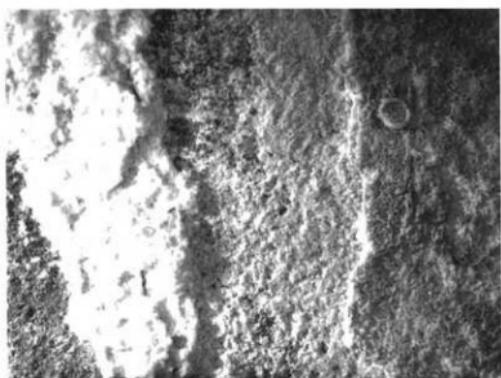
PL 7 試料 No. S 1 剥離塩板・内面付着物の外表面側 ×7.5



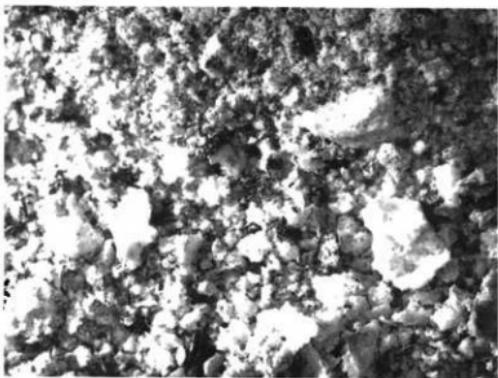
PL 8 試料 No. S 1 剥離塩板・胎土側の面 ×7.5



PL9 試料 No.S 2 土器腹部断面（研磨） $\times 7.5$



PL10 試料 No.S 2 内面の付着物および付着塩と胎土の状況 $\times 5.5$



PL11 試料 No.S 2 土器底部堆積物 ×7.5