

3. 陶磁器の主化学組成から原産地を推定する。

——仙台城二の丸跡の出土品を例として——

石川賢一・蟹沢聰史（東北大学教養部）

(1) はじめに

考古学の分野では、土器や石器の材質からその原産地を推定し、あわせて当時の人々がどの程度の生活範囲あるいは交易などを行っていたかを知ることが大きな課題となっている。また、歴史時代に関する研究分野においても事情は同じである。このようなことから、最近では分析科学の手法を考古学や歴史学の分野に応用している例が多い。今回は、仙台城二の丸跡から出土したやきものの幾つかと、近隣の窯跡から採集した表採品とについて主化学組成分析を行った。この結果の詳細については大場によって報告されているので、ここでは分析方法とその結果の概略、および陶磁器の化学組成と予想される原料胚胎地域の地質との関係について述べることにする。

(2) 試料の調製と分析方法

今回の分析は日本ジャーレルアッシュ社製、AA-845型原子吸光／炎光分光分析装置を使用して行った。試料をカッターで二分したものの一部をよく水洗し、釉をつけたまま粉末化し、他方は釉を削り取って素地の部分のみを粉末化した。これは釉の成分と、釉の影響がどの程度主成分に影響するのかを知るためである。このようにして調製された粉末試料0.1gを正確に秤り取り、フッ酸と硝酸をそれぞれ5ml加えて、砂浴上で加熱分解し、分解物を塩酸に溶解して最終的には1:100塩酸濃度で200ml定容にする。これをそのまま炎光法により、 Na_2O および K_2O の分析に用いる。また、この溶液の一部を分取し、他元素の妨害を防ぐために塩化ストロンチウム溶液を $\text{Sr}1,500\text{ppm}$ となるように加え、適当な濃度になるよう希釈した溶液を用いて、 FeO^* ($=0.9\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$)、 MnO 、 MgO 、 CaO を原子吸光法で測定した。

(3) 分析結果とその意味

岩石あるいは各種鉱物はいずれもその大半が珪酸塩であるため、分析結果は酸化物の形で表される。珪酸塩の主成分は SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 $\text{H}_2\text{O}+$ 、 $\text{H}_2\text{O}-$ および P_2O_5 の12成分である。このうち、東北地方の陶磁器の原料として考えられるものは流紋岩、デイサイトあるいはこれらの風化変質により生成した粘土鉱物などであり、これらには SiO_2 、 Al_2O_3 が多く含まれる。また、風化などにより $\text{H}_2\text{O}\pm$ はかなり増加する。 $\text{H}_2\text{O}+$ は主として結晶水として含まれるもので、およそ数 $100\sim1,000^\circ\text{C}$ 程度で岩石あるいは鉱物中から放出されるものであるが、 $\text{H}_2\text{O}-$ は 110°C 程度で放出されるもので吸着水と考えられている。これらの H_2O は灼熱されると放出され、重量が減少するので灼熱減量として表すこともある。陶磁器も基本的には珪酸塩岩石や鉱物と同様に酸化物の形で表すことができる。陶磁器は焼成され

ているため H_2O ±は少なく、特に焼成温度の高い磁器ではごく少なくなっている。 TiO_2 、 MnO 、 MgO は陶磁器の原料の場合には、特殊なものを除き含有量は少ない。12成分のうち最も多量に含まれるのは SiO_2 であり、次いで Al_2O_3 であるが、今回はこれらと TiO_2 については分析していない。また、Feは2価のものと3価のものがあるが、これもすべて2価に換算して FeO^* と表示した。また、鉄に富む原料の場合、酸化条件で焼成されたものは Fe_2O_3 に富むため赤褐色を呈するが、還元条件で焼成したものは FeO に富み、黒っぽい。今回の分析結果では鉄分に富むものは陶器に多く、水簾によって粘土分を精製していないものを用いているようである。カリ長石や絹雲母などが多く含まれる場合は K_2O に富む。このようなものとしては流紋岩やデイサイト、あるいはそれらの風化・変質したものなどが考えられる。また、釉として灰釉を用いている場合は CaO が多くなる。釉は素地に施してガラス質物質を表面に作るものであり、焼成の温度でガラスになる性質を持っているものである。このような性質を持ったものとしては SiO_2 （珪酸）、 B_2O_3 （ほう酸）、 P_2O_5 （燐酸）、 PbO （酸化鉛）などであり、これに CaO （石灰）、 Al_2O_3 （アルミナ）、 MgO （マグネシア）やアルカリ分などを加える。今回は釉の成分までは詳しく分析しなかったが釉付きの試料はいずれも素地のみの分析値よりも CaO に富んでいることから石灰質の釉を用いていることは明かである。また、 CaO 以外の成分については釉付きの場合と素地のみの場合で系統的な差がでなかった。

(4) 陶土の産地における特徴と地質

今回分析した陶磁器は、その生産の時代が江戸時代末から明治初期に限られていると考えられているので、原料のみを遠隔の地から運搬して東北地方で作成したものではなく、窯跡の近くで産出した原料を用いたと考えてよい。原料の産地が明らかな場合は、その地域の地質と岩石との資料が加われば産地同定はさらに明確になる。今回の窯跡で用いられた陶土の採掘地については大場拓俊氏からご教示いただいたので、その付近の地質と原料として用いた岩石について考察する。

陶磁器の原料としては、岩石やその風化生成物である各種の粘土が用いられる。岩石はその生成条件によっていろいろな粒土や色調を示し、化学組成も広い範囲にわたっている。それらには各種の名称が与えられているが、陶磁器の原料となり得るものは限られている。そして、これらの岩石はその地域の地質によって産出が決まっている。東北地方では奥羽山脈及びそれ以西においていわゆるグリーンタフ地域といわれる新第三紀の火山活動にともなう火山岩類や火砕岩類が多い。また、これらの火山岩類や火砕岩類は変質作用によって各種の粘土を生じている。

さらに東北地方には第四紀の火山が多く、これらの活動に関係した火山灰が降り積もっており、これらの一部も風化変質などで粘土鉱物に変わっている。このようにして生じた粘土鉱物

が水により運搬されて再堆積したものもある。以下に原料の産地が判明したものについて記載する。

(4)-1 切込焼

宮城県宮崎町切込付近で制作されたもので、付近の地質は第三系中新統の魚取沼層および永志田層からなり、いずれも軽石質凝灰岩である（通産省資源エネルギー庁1976）。湯の倉付近にはデイサイト～流紋岩がみられる（庄司 1954；1957）。庄司（1957）によれば、切込の塩湯鉱泉付近では永志田層は層厚150cmに達する軽石角礫凝灰岩が著しく珪化されている。通産省資源エネルギー庁（1976）によれば、魚取沼層中の軽石凝灰岩はモンモリロナイト化が主体である。切込焼の原料としてはこれらのデイサイト～流紋岩や軽石質凝灰岩の変質したものが用いられたのであろう。 $\text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ であるが、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 比はそれほど多くない。 MgO も1%程度含まれ、また FeO^* もかなり多いものがある。切込産の陶石および切込焼破片の分析値は古賀（1974）によって公表されており、砥石沢産陶石は SiO_2 ：78.55, TiO_2 ：0.10, Al_2O_3 ：12.42, Fe_2O_3 ：0.22, MnO ：0.01, CaO ：0.31, Na_2O ：2.27, K_2O ：3.52, 灼熱減量：1.92%, 合計：99.61%となっており、化学組成のみから判断すれば流紋岩質岩石がやや珪化変質したものをういていたようである。また、破片の分析値は個数は2点であるが、いずれも今回の分析結果の範囲内にはいる。今回分析していない SiO_2 については75.11–77.01%, Al_2O_3 は14.97–14.99%の範囲である。

(4)-2 上の目焼

宮城県古川市上野目付近および岩出山町西方の丘陵地から原料を採掘していたようで、この付近一帯の丘陵地は、第四紀更新世の荷坂凝灰岩およびその上を覆う柳沢凝灰岩からなる（北村ほか 1981；石田 1986）。石田はこれらを荷坂火山灰流堆積物および柳沢火山灰流堆積物と改名した。いずれもデイサイト軽石質であるが、部分的に風化して粘土化したものをういたのであろう。しかし、分析値を見ると FeO^* の含有量には幅があり、特にアルカリの少ないものには FeO^* が多い。これはデイサイト質岩石を原料としたとすると矛盾する。青木ら（1984）のデータによれば、この付近の更新世火砕岩類は SiO_2 ：66.37–70.69, Al_2O_3 ：14.44–15.62, FeO^* ：4.70–2.90, MgO ：1.41–0.60, CaO ：4.57–3.23, Na_2O ：4.03–3.80, K_2O ：1.12–1.53%を示し、これと比較すると FeO^* に富み、 CaO と Na_2O には乏しくなっている。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 比もかなり変化し、この比の小さいものは絹雲母化の進んだものであろうし、大きいものは FeO^* や CaO も多いので、かなり鉄分などの不純物に富んだ再堆積した粘土を用いているのか、あるいは水簾が足りなかったのであろう。詳しい産状の調査が望まれるところである。

(4)-4 上の畑焼

山形県尾花沢市上の畑は銀山温泉よりさらに南東部に入ったところである。この付近は第三

表29 エックス線粉末回折分析結果

Tab.29 Mineral composition of ceramics determined by x-ray powder diffraction

試料名	石 英	クリスト バライト	ムライト	長石	試料名	石 英	クリスト バライト	ムライト	長石
切込					平清水 1 *	++++	+	+	—
KG-2 *	++++	+	—	+	平清水 2 *	++	±	±	—
KG-4 *	++++	—	+	—	上の畑				
KG-5 *	++++	+	++	—	KH-1 *	+	±	+	—
KG-9 *	++	—	—	—	KH-2 *	++++	—	±	—
KG-12 *	++	±	—	—	KH-3 *	++++	—	+	—
KG-17 *	++++	+	+	++	KH-6 *	++++	—	+	—
KG-19 *	+	++	+	—	KH-9	++	—	±	—
KG-20 *	++++	+	++	—	相馬大堀				
上の目					SO-1 *	++++	—	+	—
KM-1 *	++	—	+	—	SO-3 *	++++	—	—	—
KM-3 *	++++	—	++	—	宮床				
KM-4 *	++	++	+	—	MT-2 *	++	—	—	—
KM-5 *	++++	—	++	—	MT-3 *	++++	—	—	—
KM-6 *	++++	—	++	—	MT-4 *	++++	—	+	—
KM-7 *	++++	++	++	+	信楽 1 *	++++	—	+	—
KM-8 *	++	+	++	+	信楽 2 *	+	++	++	—
KM-10 *	++++	++	+	—					

紀中新世銀山層からなり（北村 1986）、下部は砂岩、上部は軽石質凝灰岩からなっている。やはり、凝灰岩の一部の粘土化したものを採掘したのであろう。 Na_2O が極端に少なく K_2O に富んでおり、 FeO^* 、 MgO 、 CaO にも乏しい。したがって $\text{Na}_2/\text{K}_2\text{O}$ 比は非常に小さく、おそらく絹雲母が主成分の粘土、あるいはカリ長石であろう。上の畑焼の陶石および破片の主化学組成分析値は上の畑焼復興会（1982）によって発表されており、陶石については $\text{SiO}_2 : 74.27$, $\text{Al}_2\text{O}_3 : 14.84$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 0.72$, $\text{CaO} : 0.34$, $\text{MgO} : 0.85$, $\text{Na}_2\text{O} : 0.12$, $\text{K}_2\text{O} : 5.65$, 灼熱減量 : 2.75%で、 K_2O に富み、 Na_2O に乏しいのは破片の成分と共通である。また、破片の分析値は今回の結果とほぼ同じである。

(4)-5 大堀焼

福島県浪江町大堀を中心として生産されたものであり、付近の地質は西側に双葉断層が走っており、この断層の西には花崗岩類が分布している。大堀の原料は双葉断層のすぐ東側の新第三系に求められる。福島県地質図および同説明書（1962）によれば、この付近は常磐型の新第三系下部層及び上部層からなり、下部層は青灰色～暗灰色の細粒砂岩からなり、上部には泥岩をはさむ。上部層はほとんどが浅海性層で、粗粒砂岩、細粒砂岩、青灰色泥岩、灰白色凝灰岩などからなる。これらの地層中の粘土化した部分を利用したものであろう。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 比もかなり小さく、 CaO も少ないので絹雲母あるいはカリ長石が多いと思われる。

(5) エックス線粉末回折の結果について

分析に用いた粉末試料の代表的なものについてエックス線粉末回折を行なった。その結果を表29に示す。この結果から石英、クリストバライト、ムライト、長石が検出されたが、産地による差異はそれほど顕著ではない。しかし、上の畑、相馬大堀、宮床などの試料ではクリスト

バライト、長石の検出がほとんどみられない。クリストバライト、ムライトは焼成によって生じたものである。また、陶器では長石の検出がしばしばみられ、これは原料中の長石が残存したものと考えられる。

(6) おわりに

仙台城二の丸跡（第2次調査地点）から出土した陶磁器の主化学組成の部分分析を原子吸光法でおこなった。最近、焼物の原産地推定は各種の方法で行われているが、今回は中性子放射化分析などを用いるのではなく、手軽にどこでも行える方法を適用した。この結果、主成分の一部を分析することによってもかなり産地の同定が可能であることがわかった。なお、原産地から採取した岩石や粘土などが入手できれば、産地の同定は一層正確になるであろうし、岩石や変質を含めた産地に関する地質の資料が重要な情報となる。また、釉の組成も併せて分析すればさらに興味ある結果が出るものと期待される。

《引用文献》

- 青木謙一郎・吉田武義・金 義沢（1984）東南北部の更新世に活動した火砕流の地球化学的研究、東北大学理学部核理研報告、17,169—181.
- 福島県商工労働部開発課（1962）二十万分の一の福島県地質図および説明書
- 舟山裕士（1985）山形盆地東縁部の新第三系、皆川伸也教授記念論文集,141—157
- 石田琢二（1986）宮城県北西部江合川・鳴瀬川流域の上部更新統の火山灰層序と地形、北村信教授記念論文集、123—131.
- 上の畑焼復興会（1982）天保磁器窯 上の畑焼——雪に埋もれた染付——
- 北村 信編（1986）新生代東北本州弧地質資料集、第3巻、宝文堂
- 古賀 孝（1974）切込焼、雄山閣
- 庄司力偉（1954）宮城県葉菜山及び三本木町近傍の亜炭田の地質について、宮城県商工部
- 庄司力偉（1957）宮城県北西部亜炭田地域の地質、東北鉱山、5,1—25.
- 通産省資源エネルギー庁（1976）昭和50年度広域調査報告書「栗原地域」