

古代瓦の焼成温度の推定への 鉄—57メスバウアー効果の応用

竹田満洲雄*・富永 健**

1. はじめに

鉄—57のメスバウアースペクトルの吸収ピーク位置から求められる異性体シフト (δ) と四極分裂 (ΔE_Q) から鉄の酸化数と鉄の周囲の原子配置の対称性についての情報が得られ、また内部磁場 (H_i) から鉄の磁性酸化物の同定が可能である。従って、鉄の種々な化学状態への相対分布がメスバウアースペクトルのピーク位置や面積から推定されるので、この方法は固体試料中の鉄の“非破壊的”な状態分析の有力な手段である。このためメスバウアー分光法は広い研究領域で応用されているが¹⁻³⁾、最近この手法が陶器や土器などの考古学的試料の状態分析に基づく産地や製法の推定に応用され始めた⁴⁻⁶⁾。

産地同定への最初の応用例は英国南部の中世遺跡から出土した陶器の研究⁷⁾であり、焼成温度や酸化的または還元的雰囲気などの製造条件や技法の推定への応用ではフランスの中世土器⁸⁾やイランの古土器⁹⁾の研究が先駆的なものである。本邦産の考古遺物では酸化的に焼成された古越前土器⁶⁾や縄文土器¹⁰⁾および還元的に焼成された須恵器¹¹⁾や古代瓦¹²⁾の焼成温度の推定が報告されている。これらの研究は、土器などが粘土を焼成したものであり、粘土中には一般に鉄が粘土鉱物中の八面体位置や四面体位置の Al^{3+} や Si^{4+} を置換して Fe^{2+} や Fe^{3+} として存在するばかりでなく、酸化鉄としても混入していて鉄の含有量がかなり多いことや、粘土鉱物の種類・組成や焼成条件の相違により焼成物中の鉄原子の存在状態が異なることに基いている。

さて、われわれは宮城県多賀城跡(8-10世紀)出土の瓦3点とこれらを製造していたと推定されている同県加美郡色麻村の日の出山瓦窯跡群(8世紀)から出土した瓦20点の試料についてメスバウアースペクトルの測定(室温)によって鉄の状態分析を行ない、これらが還元的に焼成されたことを明らかにし、その詳細な結果を既に報告した^{13,14)}。本研究では、これらの瓦のスペクトルを還元雰囲気中における原料粘土の焼成物のスペクトルの焼成温度に対する変化と比較することにより、瓦の焼成温度を推定する可能性について検討を試み、その結果、四極分裂の値から焼成温度が800-1000°Cと推定されたので、これを報告する。

* 東邦大学理学部化学教室, 千葉県船橋市三山2-2-1

** 東京大学理学部化学教室, 東京都文京区本郷7-3-1

2. 実験

2・1 試料

焼成実験に用いた粘土は日の出山瓦窯跡（8世紀）付近で採取されたもので、当時の原料と推定される粘土である。粘土による地域的な差異を検討するために、茨城県勝田市の馬渡遺跡に近い水戸市原の寺瓦窯跡（9世紀）付近で採取された粘土の焼成も行った。

還元焼成には微細な粉末にした粘土約300mgをとり電気炉で窒素気流中炭素皿上で400°Cから1000°Cまで、または4.4%一酸化炭素-95.6%二酸化炭素混合気流中のムライト試料皿上で700°Cから1300°Cまでの種々な温度で5時間行った。焼成物は放冷後メスバウアースペクトルを測定した。

多賀城跡および日の出山瓦窯跡群出土の古代瓦は宮城県多賀城跡調査研究所（宮城県多賀城市市川）より入手したもので、発掘調査の詳細は報告書¹⁵⁾に記載され、メスバウアースペクトルの測定に用いた試料¹³⁾の分析結果は既報¹⁶⁾の通りである。

2・2 メスバウアースペクトルの測定および解析

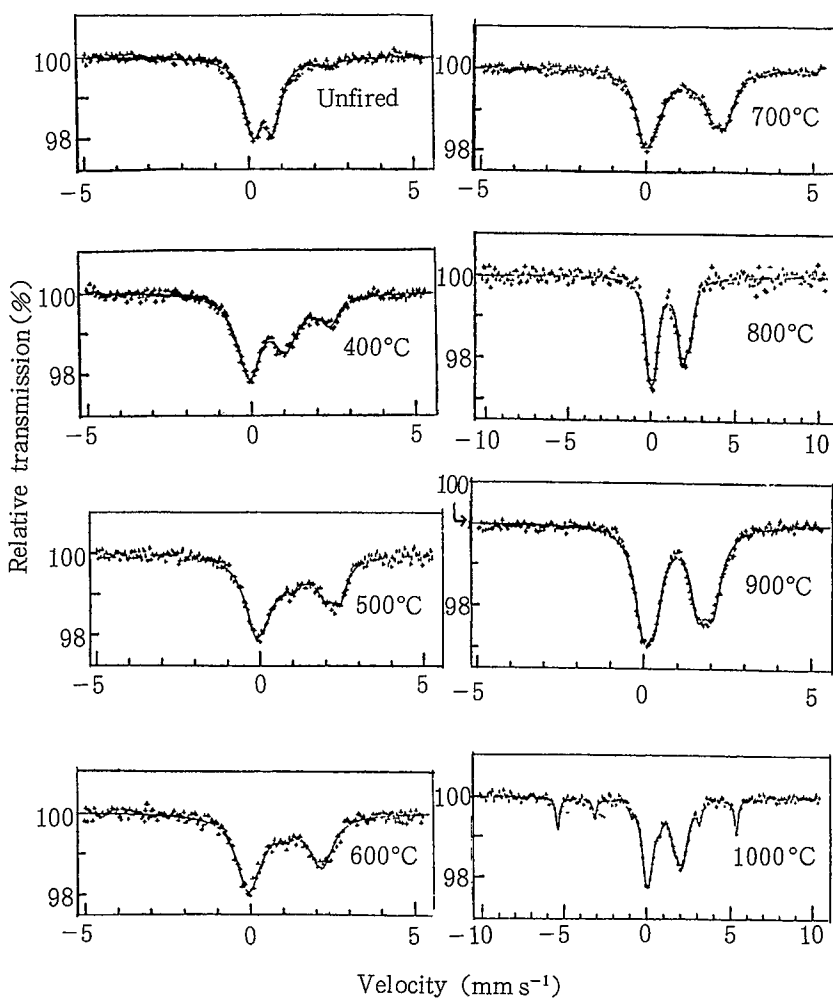
約300mgの原料粘土または還元焼成物試料の微細粉末を吸収体、⁶⁷Co/Rh(30mCi)または⁶⁷Co/Cu(10mCi)を線源として、島津製MEG-2型またはオースチン社製S-600メスバウアースペクトロメーターを用いて、室温または液体窒素温度で透過法によって測定した。スペクトルの解析は個々のピークの形状をローレンツ形と仮定してその線型結合によって吸収線のカーブ・フィッティングを日立製HITAC 8800/8700電算機を用いて行った。異性体シフト(δ)の基準は全て室温の金属鉄(α -Fe)である。

多賀城跡および日の出山瓦窯跡群出土の古代瓦の室温におけるメスバウアースペクトルは既に詳細に報告したので^{13, 14)}改めて記述しないが、その後これらの瓦のうち日の出山窯跡群出土のNo.1, 7, 8, 10, 16および多賀城跡出土のNo.23の瓦について液体窒素温度における測定を行ったので、その結果を報告する。

3. 結果および考察

3・1 日の出山および原の寺粘土の窒素気流中炭素皿上焼成物のメスバウアースペクトル

日の出山粘土を窒素気流中炭素皿上で焼成して得られた試料の室温におけるメスバウアースペクトルを原料粘土のスペクトルと共に第1図に示す。原料粘土では 0.05 mm s^{-1} と 0.65 mm s^{-1} に Fe^{3+} イオンの四極分裂による2本の吸収ピーク($\delta = 0.35\text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.60\text{ mm s}^{-1}$)の他に Fe^{2+} イオンの四極分裂によるピークが 2.33 mm s^{-1} と -0.07 mm s^{-1} (Fe^{3+} の 0.05 mm s^{-1} の強い吸収と重なっている)に認められる($\delta = 1.13\text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.40\text{ mm s}^{-1}$)。メスバウアー吸収面積比は9:1であり、一般に鉱物において仮定されているように³⁾、両化学種の無反跳分率が等しいと



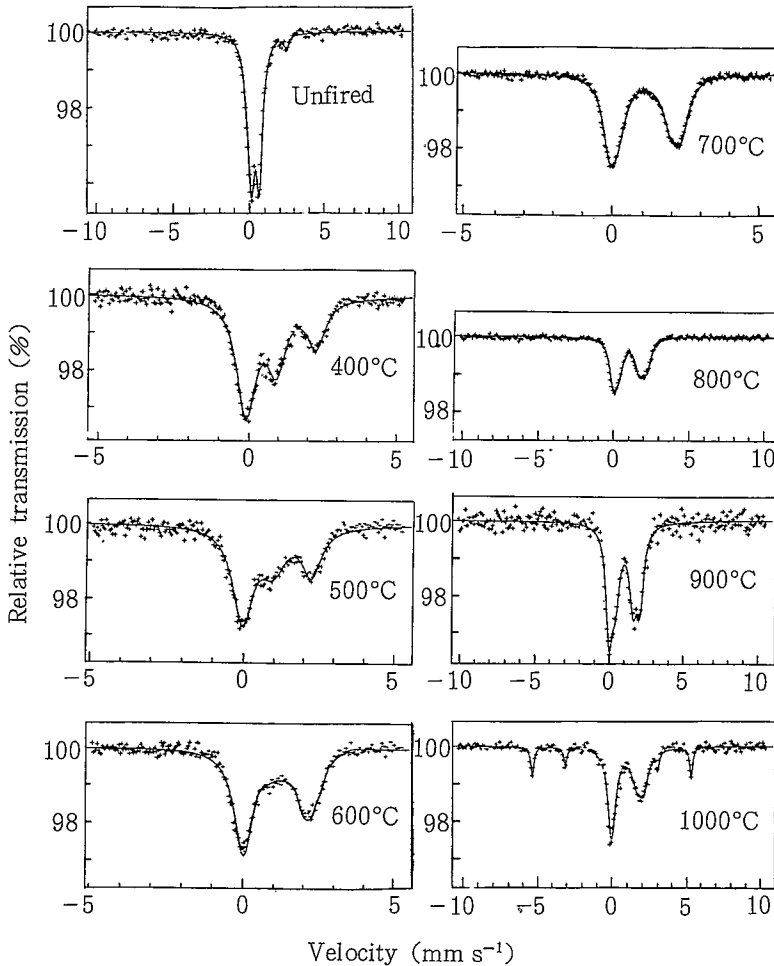
第1図 窒素気流中炭素皿上で焼成した日の出山粘土のメスバウアースペクトル (293K)
 Mössbauer spectra at 293K of Hinodeyama clay fired on a carbon boat in a nitrogen stream.

すれば、 Fe^{3+} と Fe^{2+} の異なる化学状態にある鉄の原子数比は 9 : 1 である。400°C で焼成した試料では 3 本の吸収ピークが認められるが、このスペクトルは Fe^{3+} ($\delta = 0.40 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.14 \text{ mms}^{-1}$) および Fe^{2+} ($\delta = 1.09 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.41 \text{ mm s}^{-1}$) による 4 本の吸収線の重なりと解析され、両者の存在比は 63 : 27 である。 Fe^{2+} の存在比の増大は焼成に伴って Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元が進行したことを示している。四極分裂 (ΔE_Q) が Fe^{3+} で増大し、 Fe^{2+} で変化がまだ認められないことは、 Fe^{3+} 周囲の酸素八面体のひずみが焼成により増大しているが、 Fe^{2+} の酸素八面体は構造的に原料粘土中のものとまだほぼ同じであることを示している。

500°C, 600°C の焼成で次第に還元が進行し Fe^{3+} の存在比が 28%, 11% と減少し、700°C での焼

成物中では鉄のほとんど全てが Fe^{2+} として存在している。700°C で焼成した試料の Fe^{2+} には構造的に異なる2種のサイトが存在し、主にポピュレートしているサイト (70%) のメスバウアーパラメーターは、 $\delta = 1.11 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.92 \text{ mm s}^{-1}$ であり、原料粘土に比べて Fe^{2+} の四極分裂が減少しているが、これは Fe^{2+} 周囲の酸素八面体のひずみが増大していることを示している。副成分のサイト (30%) については、 $\delta = 1.15 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.62 \text{ mm s}^{-1}$ である。800, 900°C での焼成では2種類の Fe^{2+} のサイトについて異性体シフトには同様に変化は認められないが、四極分裂の値には減少が認められる (第7図参照)。

1000°C で焼成した試料では Fe^{2+} による中央の四極分裂ピークの外に、 $\pm 5.33 \text{ mm s}^{-1}$ と $\pm 3.08 \text{ mm s}^{-1}$ に鋭い吸収ピークが観測されたが、これは内部磁場 330 KOe をもつ金属鉄 ($\alpha\text{-Fe}$) の磁気分裂ピークに一致し、金属鉄の生成を示している。磁気分裂による6本線のうち他の2本のピーク

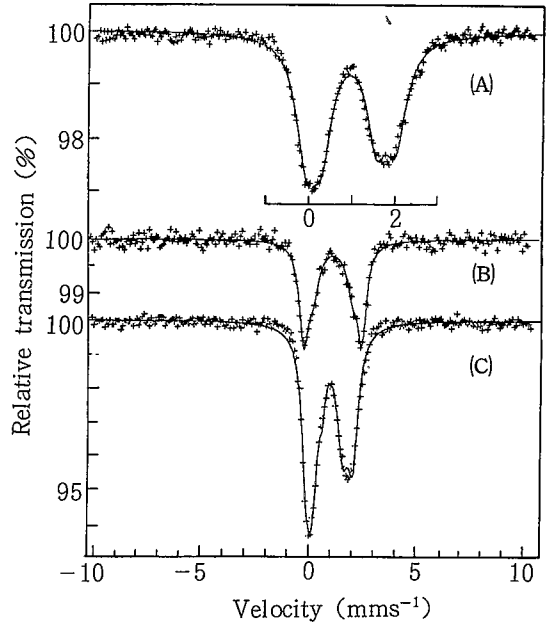


第2図 窒素気流中炭素皿上で焼成した原の寺粘土のメスバウアースペクトル (293 K)
Mössbauer spectra at 293K of Haranodera clay fired on a carbon boat in a nitrogen stream.

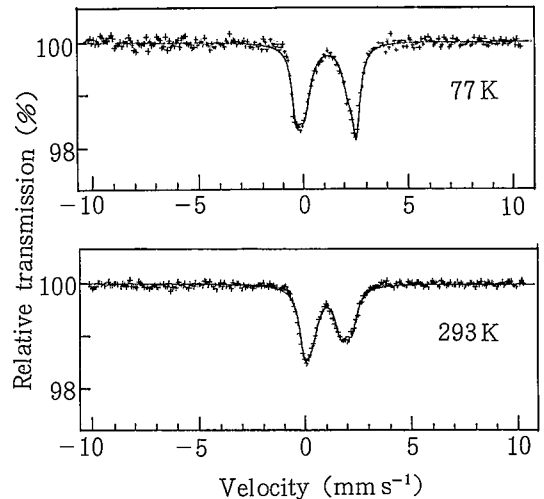
は $\pm 0.84 \text{ mm s}^{-1}$ に肩として認められる。金属鉄の吸収面積は全体の14%であり、少なくとも試料中の鉄の14%以上が金属鉄にまで還元されたことを示している。粉末X線回折によっても金属鉄の存在が認められた。

原の寺粘土および、これを同様に窒素気流中炭素皿上で焼成して得た試料の室温におけるメスバウアースペクトルを第2図に示す。焼成温度の増大に伴って Fe^{3+} の相対量は、原料粘土の95%から 400°C で56%、 500°C で40%、 600°C で12%に減少し、 700°C で Fe^{2+} への還元はほぼ完結し、 1000°C では日の出山粘土の場合と同様に金属鉄の生成が認められる。未焼成の原の寺粘土の Fe^{3+} および Fe^{2+} のメスバウアパラメーターは、それぞれ $\delta = 0.36 \text{ mm s}^{-1}$ 、 $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mm s}^{-1}$ および $\delta = 1.11 \text{ mm s}^{-1}$ 、 $\Delta E_Q = 2.69 \text{ mm s}^{-1}$ であり、日の出山粘土に比べて Fe^{2+} の ΔE_Q に明らかな差異が認められ、両粘土の鉱物学的な差異が推測される。しかし、3・3・1に述べるように、焼成物中の鉄原子の存在状態には両者の間にほとんど差異は認められない。

いずれの粘土においても 700°C 以上の焼成物において、異なる四極分裂をもつ少なくとも二種の Fe^{2+} の八面体サイトが存在することがメスバウアースペクトルの Fe^{2+} の四極分裂ピークの非対称性から明らかである。第3図と第4図に日の出山および原の寺粘土をそれぞれ 900°C および 800°C で焼成した試料の室温および液体窒素温度におけるメスバウアースペクトルを示す。図中の実線は二種の Fe^{2+} サイトによる4本の吸収ピーク



第3図 窒素気流中炭素皿上、 900°C で焼成した日の出山粘土のメスバウアースペクトル (A: 293 K , B: 77 K) と日の出山古代瓦No. 1のメスバウアースペクトル (C: 293 K)
Mössbauer spectra of Hinodeyama clay fired at 900°C on a carbon boat in a nitrogen stream (A, B) and of Hinodeyama roofing tile No. 1 (C). The Mössbauer measurements were made at 293 K (A, C) and 77 K (B).



第4図 窒素気流中炭素皿上、 800°C で焼成した原の寺粘土のメスバウアースペクトル
Mössbauer spectra of Haranodera clay fired at 800°C on a carbon boat in a nitrogen stream.

を仮定して電算機によって得られたベストフィットのスペクトルである。

3・2 日の出山および原の寺粘土の一酸化炭素-二酸化炭素混合気流中焼成物のメスバウアー スペクトル

還元雰囲気の違いがメスバウアースペクトルに及ぼす影響を調べるために、日の出山および原の寺粘土をCO-CO₂混合気流中で700-1300°Cで焼成したもののメスバウアースペクトルを測定した。293 Kおよび77 Kのスペクトルを第5図および第6図に示す。

700°CでFe²⁺への還元はほぼ完全に進行していて、より高温で焼成した試料を含めて、いずれの試料でも少なくとも二種のFe²⁺サイトの存在が推定される。窒素気流中炭素皿上で焼成した試料との大きな違いは、1100°Cおよび1300°Cでの焼成においても金属鉄の生成が認められないことである。これは炭素皿上での焼成とCO-CO₂混合気流中での焼成とでは、還元条件が異なり、前者の方が還元力が強いことによると考えられる。

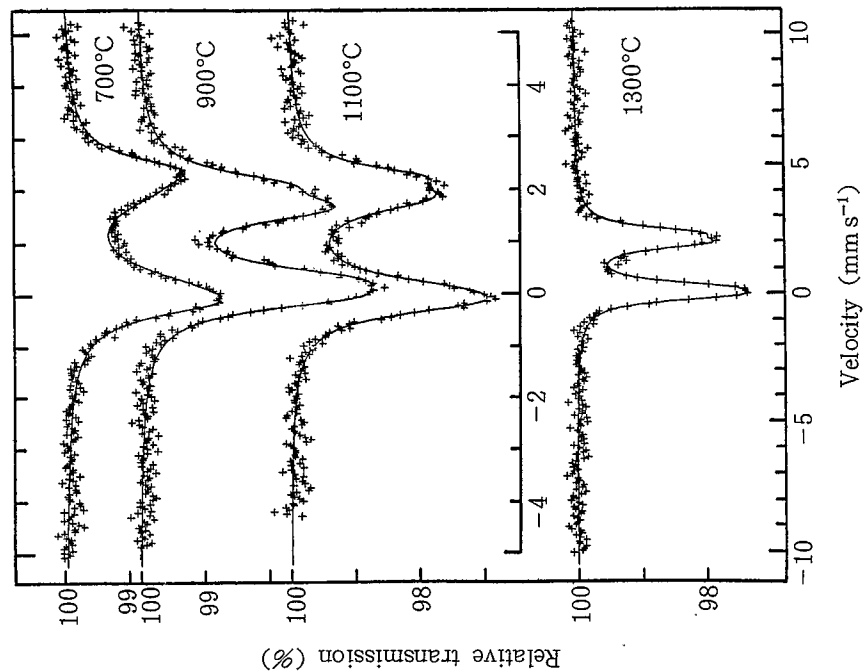
3・3 古代瓦の焼成温度の推定

3・3・1 焼成粘土のメスバウアーパラメーター

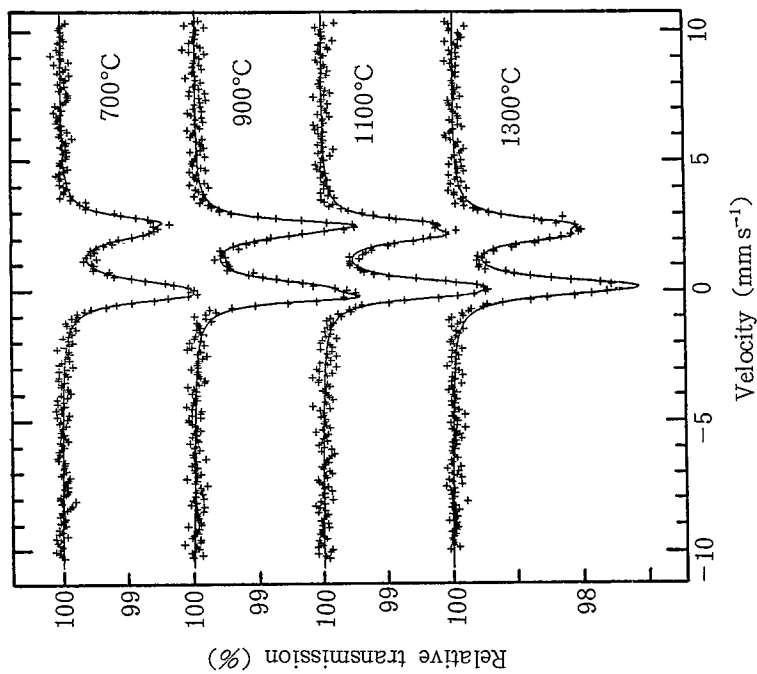
日の出山および原の寺粘土焼成物中のFe³⁺およびFe²⁺の異性体シフトには焼成温度および還元雰囲気による差異はあまり認められず、前者では0.35 mm s⁻¹-0.45 mm s⁻¹ (293 K)および0.48 mm s⁻¹-0.55 mm s⁻¹ (77 K)であり、後者については二種のサイトに有意の差はなく、1.00 mm s⁻¹-1.15 mm s⁻¹ (293 K)および1.15 mm s⁻¹-1.25 mm s⁻¹ (77 K)の領域にある。800°C-1000°Cの焼成物では他の焼成物に比べFe²⁺の異性体シフトがやや小さいものの、これらの値はいずれも高スピンの八面体Fe³⁺およびFe²⁺イオンに特有の値である。

一方、四極分裂の値は焼成により著しく変化している。第7図に日の出山粘土を窒素気流中炭素皿上で焼成した試料(○印)、CO-CO₂混合気流中で焼成した試料(△印)および原の寺粘土を窒素気流中炭素皿上で焼成した試料(●印)の八面体鉄イオンの293 Kにおける四極分裂を焼成温度の関数として示す。同様に77 Kにおける四極分裂を第8図に示す。700°C以上で二つの変化曲線が示されているが、若干の例外を除いて四極分裂の小さい方が主にポピュレートするFe²⁺のサイトである。すなわち、このFe²⁺サイトを占める鉄の割合は各焼成温度に対して次のようである。700°C : ○70%, △65%, ●60%; 750°C : ○63%, ●57%; 800°C : ○54%, ●68%; 900°C : ○43%, △62%, ●57%; 1000°C : ○63%; 1100°C : △70%; 1300°C : △47%。

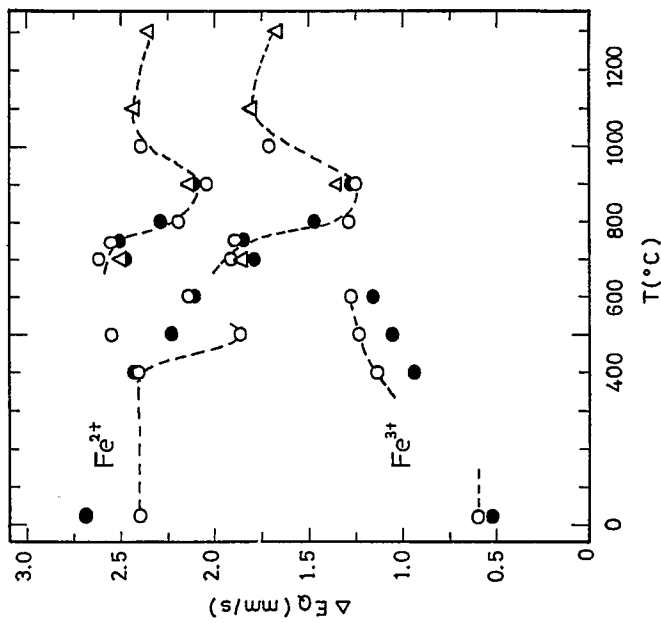
第7図、第8図において明らかなように、700°Cおよび900°Cで焼成した日の出山粘土について還元雰囲気は異っても(炭素皿上またはCO-CO₂中)同一焼成温度に対しては、ほとんど同じ四極分裂の値が得られたが、これは雰囲気とは無関係に各温度で生成したFe²⁺の化学的環境が同様であることを示している。しかし、二つのサイトへの分布は必ずしも同じではない。さらに、産地を異にする日の出山および原の寺両粘土の四極分裂の焼成温度に対する依存性にも、ほとんど差異



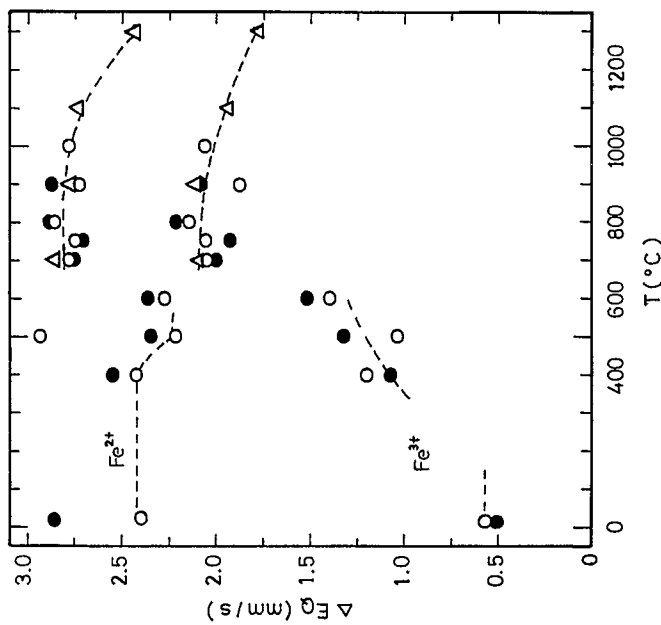
第5図 一酸化炭素-二酸化炭素混合気流中で焼成した日の出山粘土のメスバウアースペクトル (293 K)
Mössbauer spectra at 293 K of Hinodeyama clay fired in a CO-CO₂ atmosphere.



第6図 一酸化炭素-二酸化炭素混合気流中で焼成した日の出山粘土のメスバウアースペクトル (77 K)
Mössbauer spectra at 77 K of Hinodeyama clay fired in a CO-CO₂ atmosphere.



第7図 四極分裂 (293 K) の焼成温度依存性
 ○ 炭素皿上で焼成した日の出山粘土
 △ CO - CO₂ 中で焼成した日の出山粘土
 ● 炭素皿上で焼成した原の寺粘土
 Dependence of quadrupole splitting (at 293K) on firing temperature.
 ○ Hinodeyama clay fired on a carbon boat
 △ Hinodeyama clay fired in a CO-CO₂ atmosphere
 ● Haranodera clay fired on a carbon boat



第8図 四極分裂 (77 K) の焼成温度依存性
 ○, △ は第7図と同じ
 Dependence of quadrupole splitting (at 77K) on firing temperature. (Keys to the symbols are given in Fig. 7)

は認められない。

焼成粘土中の鉄イオンの四極分裂の変化は粘土鉱物の焼成に伴う構造変化、たとえば OH として鉄に配位している構造水の脱水、それに続くガラス化、再結晶化などによる鉄イオン周囲の構造変化によると考えられる。実際、1000°C - 1300°C で焼成した試料の粉末 X 線回折はムライトとクリストバライト (1300°C では消失) の生成を示した。

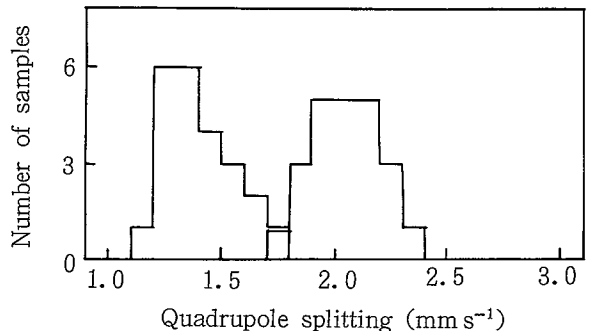
焼成温度に伴う四極分裂の変化は 77 K のメスバウアースペクトル (第 8 図) よりも、293 K のスペクトル (第 7 図) の方が顕著であり、古代瓦の焼成温度の推定には 293 K の四極分裂の値が、より有用であろう。

3・3・2 古代瓦のメスバウアースペクトル

日の出山と多賀城の瓦 23 点の室温におけるメスバウアースペクトルは既に報告^{13, 14)}したので、ここでは日の出山の古代瓦, No. 1 (灰色) のスペクトルを第 3 図(c)に示すにとどめる。23 点の瓦のうち灰色系すなわち灰色、緑灰色、灰白色、やや褐色を帯びた緑灰色および暗灰色の 18 点の瓦について、Fe²⁺ の存在比は、ほぼこの色調の順に減少し、その値は 94 - 50% である。Fe²⁺ の存在比が日の出山粘土の 10% と同じか少ないものは赤褐色の瓦 3 点にすぎない。このことは、これらの古代瓦が還元的な雰囲気中で焼成されたことを示している。灰色と緑灰色の瓦 10 点は還元が特に進んでいて、Fe²⁺ の存在比は現代瓦の 75% (現代瓦の原料粘土では 9%) を超えている¹³⁾。

常磁性の Fe²⁺ (60 - 94%) および Fe³⁺ のみが存在する瓦は約半数の 11 点で、その色調は灰色 (たとえば No. 1)、緑灰色 (たとえば No. 7) および灰白色 (たとえば No. 10) である。残りの 12 点の瓦のうち、内部磁場から同定される磁性酸化物として、ヘマタイト (Fe₂O₃) を含む瓦には赤褐色およびやや褐色を帯びた緑灰色 (たとえば No. 23) の瓦 8 点があり、マグネタイト (Fe₃O₄) を含むものに最も黒色度の強い瓦 (No. 8) があり、両者を含むものに暗灰色の瓦 (たとえば No. 16) 3 点がある。

多賀 - 日の出山古代瓦中の Fe²⁺ の 293 K における四極分裂 (ΔE_Q) の値の分布¹³⁾ を第 9 図に示す。77 K における、Fe²⁺ の二つのサイトの ΔE_Q の値は、瓦 No. 1, 7, 10, 23, 8, 16 の順に次の様であった; 2.28 mm s⁻¹, 2.93 mm s⁻¹; 2.12 mm s⁻¹, 2.92 mm s⁻¹; 2.25 mm s⁻¹, 3.01 mm s⁻¹; 2.10 mm s⁻¹, 2.76 mm s⁻¹; 1.8 mm s⁻¹, 2.8 mm s⁻¹; 2.3 mm s⁻¹, 2.9 mm s⁻¹。



第 9 図 多賀 - 日の出山古代瓦中の二種の Fe²⁺ サイトの四極分裂 (293 K) の分布
Distribution of values of quadrupole splitting at 293 K for two Fe²⁺ sites in the Tago-Hinodeyama roofing tiles.

また鉄の酸化物の超常磁性については、瓦 No. 16 で 77 K で磁気分裂ピークの相対吸収面積が 50% に

増加し（室温では27%）、粒度の小さい酸化物の存在が推定されるが、No.8とNo.23では、このようなことはほとんど認められなかった。No.1, 7および10の瓦については、77Kでも磁気分裂ピークは観測されなかった。

3・3・3 古代瓦の焼成温度の推定

古代瓦の色や酸化・還元の度合（すなわち鉄の化学状態）のばらつきが大きいことは、当時の窯の焼成条件（雰囲気や温度）が不均一であり再現性に乏しかったことを示すものと思われる。従って、本実験の焼成雰囲気で当時の実際の還元雰囲気を、どの程度近似できるかはさらに検討を要すると思われる。実際、約半数の古代瓦でヘマタイトやマグネタイトの存在が認められたが、これらは焼成粘土のメスバウアースペクトルでは観測されなかったものである。一方、窒素気流中炭素皿上で焼成した粘土では金属鉄が生成した（CO-CO₂混合気流中の焼成では認められない）が、古代瓦では金属鉄の存在は認められていない¹³⁾。

しかし、還元雰囲気を変えても同一の焼成温度ではFe²⁺の四極分裂の値が同様であったことは、古代瓦の四極分裂の値を種々の温度で焼成した粘土のFe²⁺の四極分裂の値（第7図および第8図）と比較することにより、古代瓦の焼成温度の推定が可能であることを示している。

多賀一日の出山古代瓦のFe²⁺の二つのサイトの四極分裂（293K）は1.25-1.57 mm s⁻¹および1.88-2.26 mm s⁻¹にそれぞれ集中している（第9図）。第7図のFe²⁺の四極分裂の焼成温度による変化曲線（700°C以上）と比較して、古代瓦の焼成温度はそれぞれ780-1000°Cおよび800-1000°Cと推定される。77Kにおける四極分裂の焼成温度による変化は少ないが（第8図）、古代瓦について観測された四極分裂の値（2.0-2.3 mm s⁻¹, 2.7-3.0 mm s⁻¹）はほぼ同様の焼成温度を与える。

このようにして、約1000年前に製造された多賀一日の出山古代瓦の焼成温度は800°Cから1000°Cと推定される。この焼成温度は焼成後、瓦内部の鉄原子周囲の構造変化がなかったものと仮定して推定された値であり、瓦が永年にわたり地中であつたため水和現象やその他焼成後の経時変化によって鉄の周囲の構造変化が起り得るかどうかは更に検討する必要がある。

4. おわりに

メスバウアー分光法は一つのスペクトルの測定に半日から一日はかかり、とても多数の試料をこなすという点では放射化分析やケイ光X線分析には及ばない。しかし、鉄は土器、石器、鉄器や稀には絵画の顔料などの考古遺物にメスバウアースペクトルの測定にかかるには充分な程度の量が含まれているので、鉄の状態分析によって得られる情報は貴重である。鉄とならんでメスバウアー効果の観測し易いスズについても青銅貨のスズの状態分析によって興味ある結果が得られている¹⁷⁾。また金のメスバウアー効果も近い将来、金および金合金の考古遺物の研究に有用な情報を提供する

と思われる。

なお、本稿は文部省科学研究費特定研究「自然科学の手法による遺跡・古文化財等の研究」における昭和53年度報告を中心としている。

本研究にあたり粘土の焼成およびメスバウアースペクトルの測定、解析に協力された川上紀、小林浩実両氏ならびに古代瓦のメスバウアースペクトルの測定、解析に協力された安立雅治、岸本和枝両氏に感謝する。また原料粘土を提供して頂いた東京国立文化財研究所の馬淵久夫、江本義理両博士に感謝する。

参 考 文 献

- (1) N. N. Greenwood and T. C. Gibb (1971): "Mössbauer Spectroscopy". Chapman and Hall, London.
- (2) 佐野博敏“メスバウアー分光学・その化学への応用”, 講談社 (1972).
- (3) G. M. Bancroft (1973): "Mössbauer Spectroscopy, An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists". McGraw-Hill, New York.
- (4) A. Kostikas, A. Simopoulos and N. H. Gangas (1976): Analysis of Archaeological Artifacts, Applications of Mössbauer Spectroscopy, Vol. 1, (ed. by R. L. Cohen) Academic Press, New York, 241 – 261.
- (5) 富永健 (1977) メスバウアー分光法による考古遺物の研究. 化学の領域, **31**: 78 – 88.
- (6) 前田豊, 酒井宏 (1977) 古土器のメスバウアー分光分析. 考古学と自然科学, **10**: 31 – 43.
- (7) D.R. Cousins and K. G. Dharmawardena (1969): Use of Mossbauer spectorcopy in the study of ancient pottery, Nature, **223**: 732 – 733.
- (8) Ch. Janot and P. Delcroix (1974): Mössbauer study of ancient French ceramics. J. Phys. Colloq., **35-C6**: 557 – 561.
- (9) R. Bouchez, J. M. D. Coey, R. Coussement, K. P. Schmidt, M. van Rossum, J. Aprahamian and J. Deshayes (1974): Mossbauer study of firing conditions used in the manufacture of the grey and red ware of Tureng-Tepe, *ibid.*, **35-C6**: 541 – 546.
- (10) T. Tominaga, M. Takeda, H. Mabuchi and Y. Emoto (1977): A Mössbauer study of ancient Japanese artifacts. Radiochem. Radioanal. Letters, **28**: 221 – 230.
- (11) Y. Maeda, H. Sakai, S. Onoyama and E. Yoshida (1979): Mössbauer studies of Japanese ancient Pottery. J. Phys. Colloq., **40-C2**: 485 – 486.
- (12) M. Takeda, O. Kawakami and T. Tominaga (1979): Estimation of firing temperatures of

- ancient roofing tiles by Fe-57 Mössbauer spectroscopy. *ibid.*, **40-C2**: 483 – 484.
- (13) 竹田満洲雄, 馬淵久夫, 江本義理, 富永健 (1977) 鉄-57のメスバウアー分光法による古代カワラの状態分析. 分析化学, **26**: 525 – 531.
- (14) T. Tominaga, M. Takeda, H. Mabuchi and Y. Emoto (1978): Characterization of ancient Japanese roofing tiles by Fe-57 Mössbauer spectroscopy. *Archaeometry*, **20**: 135 – 146.
- (15) 宮城県文化財調査報告書第22集, 日の出山窯跡群 ——埋蔵文化財緊急調査概報——, 宮城県教育委員会, 昭和45年3月.
- (16) 馬淵久夫, 野津憲治, 堀井明, 不破敬一郎 (1977) 日の出山窯跡瓦の放射化分析, 考古学と自然科学, **10**: 115 – 127.
- (17) M. Takeda, H. Mabuchi and T. Tominaga (1977): A Tin-119 Mössbauer study of Chinese bronze coins. *Radiochem. Radionucl. Letters*, **29**: 191 – 197.

Application of the Fe-57 Mössbauer effect to the Estimation of the Firing Temperatures of Ancient Roofing Tiles

Masuo TAKEDA* and Takeshi TOMINAGA**

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University.

** Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo.

The Fe-57 mössbauer spectra revealed that the ancient Japanese roofing tiles excavated at the sites of the Taga castle and the Hinodeyama kilns (both 8-10th century A.D.) were Fe²⁺ rich and probably fired in a reducing atmosphere.

The Mössbauer parameters at 293K and 77K were determined for clay samples fired for 5 hrs in a reducing atmosphere (on a carbon boat or in CO-CO₂) at various temperatures up to 1300°C. The clay samples from two different locations (one near the ancient Hinodeyama kilns and the other near the ancient Haranodera kilns) showed similar behavior regarding the dependence of the Fe²⁺ quadrupole splitting on the firing temperature. The firing atmosphere did not affect the quadrupole splittings.

Based on the Fe²⁺ quadrupole splitting-firing temperature correlation curves, the firing temperatures of the ancient roofing tiles from the Taga castle and the Hinodeyama kilns were estimated to be 800-1000°C.