

## 陶器の釉薬および胎土の化学的研究

名古屋大学理学部 山崎 一 雄

### 1. 目 的

考古学的遺物である土器、陶器などの釉薬および胎土の化学分析を行う目的は、遺物そのものの記載を詳しく行うというほかに、それによって釉薬の成分を知り、場合によっては製造法、製造場所などの知見を得ることである。胎土についても同様であって、化学成分のみならず、X線回折法によって鉱物成分を調べ、原料粘土の産地、焼成温度などを知るということが目的である。後者については梅田氏によって報告がされるということであるから、こゝでは奈良、平安時代の陶器の釉薬を主にして、筆者の得た結果について述べることにしたい。

### 2. 研究方法

釉薬および胎土の化学分析を行うには、試料が数グラム程度入手できる時には、ふつうの珪酸塩分析の方法が用いられる。こゝで化学分析法を説明するのはやめるが、原則として分析化学実験の本に書いてある方法である。もちろん分析法は進歩発展してゆくから、なるべく正確で、時間のかからない方法がよいことは言うまでもない。

もし試料が少量、たとえば数十ミリグラム程度、またはそれ以下の時には発光分光分析法を用いる。これは炭素棒の先にあけた孔に試料をつめて、別の炭素棒との間に電気のアーク、または火花をつけ、その時出て来る光を分光器でスペクトルに分けて写真を写す方法である。この方法は試料中にどんな元素が含まれているかを知るための定性分析にも用いられるが、またそれらの元素を定量するためにも用いられる。これらはそれぞれ定性分光分析、定量分光分析とよばれる。筆者は多くの場合、まず定性分光分析を行って、含まれている元素を知り、その上でその中のある特定の元素だけを定量している。それは全分析を行うだけの試料がないということもあるが、目的によっては全元素の含有量を知る必要はなく、たとえば着色剤の含有重だけを知ればよいからである。

その他、分析のやり方は試料の種類、分量に応じて適当に考える必要がある。特別の方法についてはこゝでは述べないが、文献1を参照されたい。

### 3. 試 料

釉の場合問題となるのはどうして胎からうまく分離するかという方法である。鉛を含まない灰釉の場合には比重が胎土とほぼ等しいから、釉がとけてたまっているのを削る以外には方法がない。すなわち碗などの場合には高台のまわり、または内部の底、いわゆる見込に厚くたまっているのを試料とする。鉛釉の場合には比重が大きいから、重液を使って分離することができる。

すなわち胎土をできるだけ含まぬように採取した釉の粉末を沃化メチレン（比重3.3）中に入れると、釉の方は重いから沈み、胎土は比重2.3前後であるから浮く。沈んだ釉はアセトンで洗い、水洗する。これを繰り返して精製し、顕微鏡の下で検査して胎土が含まれていないことを確かめて分析する。含鉛量が低い場合には釉の比重が小さくなるから、沃化メチレンではなく、プロモホルム（比重2.89）も用いられる。

胎土の方は逆に釉薬を含まないように削り取り、粉末にして、X線回折を行い、また化学分析をする。遺物の破片全部を粉碎して分析してもよい場合には簡単であるが、多くの場合それは許されず、土器または陶器片の一部しか試料とすることができないから、どこを削るかは十分慎重に考慮しなければならない。

### 4. 結 果

土器、陶器などの研究例を灰釉、緑釉などに分けて記載することにする。

#### (1) 灰 釉

鉛を含んだ鉛釉、多くは銅によって緑色に着色されている緑釉と、鉛を含まない灰釉のどちらが先に発生したかという問題にはこゝでは触れない<sup>2)</sup>。

筆者の行った灰釉の分析値としては、愛知県小牧市篠岡古窯址群の中の篠岡第5号窯から出土したものがあつた（第1表参照）。これは名古屋大学文学部考古学研究室榑崎彰一氏の調査されたものであつて、同じ窯で緑釉と灰釉とが焼成されているから、その比較のために行ったものである。

結果を見ると磷が含まれており、またナトリウムよりもカリウムが多い。このことは樹木の灰が釉の原料として用いられたことを示している。樹木の灰の成分の一例として戦前薩摩焼で使われていたナラの灰の分析値をかゝげる。多くの灰釉の黄色の原因はおそらく原料中に含まれている鉄によるものと考えられる。

#### (2) 緑 釉

緑釉とは銅によって着色された鉛を含む釉のことであり、その起源は中国の漢代以前にさかのぼ

第 1 表

	篠岡第5号窯灰釉	薩摩焼ナラの灰
SiO <sub>2</sub>	62.49%	77.34%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.90	0.56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.69	1.97
CaO	14.41	11.66
MgO	痕 跡	0.93
Na <sub>2</sub> O	0.26	0.32
K <sub>2</sub> O	3.59	1.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.84	5.76

るものである。釉の含鉛量が小さい時は銅による着色は青色であるが、鉛の量が増すに従って緑色になる。日本の各地で出土する緑釉陶器の破片は多数あり、植崎彰一氏によって研究<sup>2)</sup>されているが、それらの分析値の一部を第2表にかゝげる。試料が多量に入手できないため、鉛と着色剤である銅の含有量しか分析していないものが多いが、灰釉の時にかゝげた篠岡第5号窯の緑釉については全分析を行うことができた。

第 2 表

	(1) 篠岡 第一試料	(2) 篠岡 第二試料	(3) 県ヶ丘	(4) 豊 根	(5) 漢代緑釉
PbO	57.02	61.04	53.17	60.10	55.8%
SiO <sub>2</sub>	36.05				35.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.14	0.80	1.81	0.77	1.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.25	2.09			4.3
CaO	0				
MgO	痕 跡				
Na <sub>2</sub> O	0.28				
K <sub>2</sub> O	0.51				0.4
CuO	1.12	1.13	1.93	0.62	1.9

- (1) 篠岡第1試料 小牧市上末篠岡第5号窯出土陶片  
 (2) " 第2試料 "
- (3) 県ヶ丘 松本市県ヶ丘遺跡出土皿破片(桐原健氏提供)  
 (4) 豊 根 愛知県北設東郡豊根村大字三沢字下地出土碗破片(豊根中学校提供)  
 (5) 漢代緑釉 I. Newton, Far Eastern Ceramic Bulletin, 10(1958), №3/4.

第2表の分析値の示すように、緑釉の主成分は一酸化鉛と二酸化珪素と着色剤の酸化銅であって、他の成分は比較的少い。もちろんこのように酸化物の形で分析結果を表示するのは化学の習慣であって、実際の釉の中ではこれらの成分は化合して複雑な珪酸塩になっているのである。これらの緑釉を製するには、天然に産する珪石と人工的に鉛鉱石からつくられた酸化鉛（おそらく鉛丹、 $Pb_2O_3$ ）とを適当な割合に混合し、さらに銅の鉱石、たとえば孔雀石（塩基性炭酸銅）を加えて熔融したのであろう。鉄はおそらく不純物として入って来たもので、意識的に加えられたのではないと考えられる。銅の含有量はふつうこの程度1~2%であり、これで濃緑色を呈する。

筆者の分析した緑釉陶器の試料は約40種あるが、その分析結果だけから産地を推定することは容易ではない。たとえば篠岡の第1試料と第2試料とでは鉛の分量に少し差があり、同一の窯で焼成されたものでも個体差があって、全く同一組成ではない。従って他の場所での出土品と、この篠岡の窯跡から出た陶片との分析結果を比較して、直ちにその出土品が篠岡でつくられたものか否かを判断することは困難である。

これは篠岡の緑釉と漢代緑釉の成分を比較した時、両者がよく似ていることからわかる。すなわちこの類似は必ずしも偶然ではなく、実用に供することのできる釉はある一定の範囲の成分しか持ち得ないので、その範囲外の成分のものは融点が高すぎるか、または失透して結晶となる（ガラス質にならず）のであろう。第2表の $PbO$  60%程度の釉の軟化するのは550度附近であらう。また釉の主成分ばかりでなく、その中に含まれている微量成分ならびに胎土についてのデータも判断の材料になることは言うまでもない。それらのデータを用いて製作年代を検討した実例を後で述べる。

### (3) 胎 土

前記の篠岡の窯跡から出土した緑釉および灰釉陶器の胎土（素地）を粉末にし、X線回折計によってその中に含まれている鉱物を調べると共に、化学分析をも行った。第3表の分析値からわかるように両者の土はほとんど同一のカオリン系粘土であるが、灰釉陶器の方がクリストバライトの生成量が多い。すなわち灰釉陶器の方が焼成温度が高い。これが同じ窯の中の場所による温度差かそれとも、別の時の焼成かは不明であるが、緑釉陶器の場合も1200度附近まで熱せられていることは明かである。一方緑釉の軟化しはじめるのは550度附近からと推定されるから、緑釉陶器の場合は一度素焼をした上で、再び釉薬をかけて焼成していることが明かである。もし素焼をしないで、釉薬をかけて一回に1200度近くまで熱したとすれば、釉はとけて流れ揮発すると考えられるからである。この点は正倉院陶器の特別調査が行われた時、作家の故加藤土師萌氏によっても確められている。正倉院の陶器については、こゝでは詳しくは述べないが、緑釉が主であり、その製

作技法、釉の成分、胎土の組成などからみて、日本製であると考えられる。いわゆる唐三彩とは種々の点で明かな差がある。しかし正倉院陶器をつくった窯がどこにあるかは不明であり、緑釉、胎土のデータだけでは推定は困難である。

第 3 表

	篠岡緑釉の胎土	同灰釉の胎土
SiO <sub>2</sub>	71.05	71.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.36	1.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.73	22.60
TiO <sub>2</sub>	0.56	0.74
CaO	1.46	3.33
MgO	痕跡	痕跡

(4) 化学分析による判定の例

a. 日本の例として最近筆者の得た結果を述べる。試料は現在製作されたと考えられる緑色の釉をかけた陶器で、その釉の一部を削り、また胎土の試料も採取して定性分光分析とX線回折実験を行った。比較試料としては上に述べた篠岡の緑釉陶器(第1試料)を用いた。釉の定性分光分析の結果は第4表のようで、微量成分に明かな差が出ている。すなわち現代品は銅のほかにコバルトを入れて緑色に青味をつけているのみならず、硼素が含まれていて、フリット釉であることがわかる。フリット釉とは、炭酸ソーダ、珪砂、鉛丹などをルツボでとかしてガラス質のものをつくり、それを粉末にして釉薬として素焼したものの上にかけるのである。奈良、平安時代の緑釉は釉の原料を混合したものを直接用いており、フリットではない。もちろん硼素、コバルトなどは知られていない。また銀は古代の鉛の中には精錬法が未熟のために多く含まれているが、現代の鉛の中には微量しか入っていない。これらの点を総合すると第4表の結果から現代の製品と奈良、平安時代の緑釉との区別をすることができる。また胎土についても、現代品は原料の粘土がちがうため、X線回折図に明かに異なるピークが現われて区別をすることができる。もちろん古代のものと同じ場所の粘土を用いれば、同じ回折図を与えるものが得られるかもしれないが、焼成方法その他を完全に古代のものと同じにすることは困難であり、各種の方法で得られた結果を総合すると区別ができるのである。

第 4 表

元 素	現 代 品	篠 岡 緑 釉
コバルト (Co)	あり	なし
硼 素 (B)	あり(多量)	なし
ナトリウム (Na)	多い	少ない
銀 (Ag)	なし	あり

b. 外国の例として中国の黒陶の人形の偽物を説明する。これは1950年ごろ米国の古美術市場に現われた偽物で、河南省出土の漢代以前のもものと称せられていた。

真実のものは還元炎中で焼成され炭素により黒色となったもので、一部に朱(硫化水銀)で着色されていた。しかし偽物の方は、粘土で形をつくり焼成した上、黒色素をラッカーでぬりつけてあり、朱の代りに、トルイジン藍が用いられていた。これらの偽物に関する詳しい報告はギハトン美術館ならびにフリア美術館の研究室で行われて発表<sup>3)</sup>されている。

#### (5) そ の 他

以上述べたのは主として筆者の関係した奈良、平安時代の緑釉、灰釉陶器に関することであるが、ここに述べた釉および胎土の化学分析の結果のほか、緑釉の色の問題がある。緑釉の色は銅によるものであるが、陶器の焼成が酸化炎から還元炎に傾くと、色は黄色を帯びるようになる。従って色をとえばマンセルの記号で表示し、あるいは ICI の色度図の上に表現して、焼成の際の条件との関係を明かにすることができれば、窯の同定などにも寄与することができるであろう。しかし実際には一つの器でも、場所により色の変化があって、困難な点が多い。微量成分による産地の判定などと共に将来の問題の一つである。

#### 文 献

- (1) 山崎一雄, 古文化財の分析化学, 分析化学, 16, 1099(1967).  
(別刷の余分があるから希望者には差し上げます。)
- (2) 稻崎彰一, 日本の考古学, VI, 歴史時代(上), P.38(1967).
- (3) Far Eastern Ceramic Bulletin, VI, 1(1954), Serial No.25.