

有田西部(外山)地区で採取された灰白色堆積粘土の特性

勝木 宏昭

佐賀県農林水産商工本部

本研究では、有田西部地区の地表から約 1m の深さより採取した灰白色堆積粘土の鉱物組成、化学成分、粒度分布、焼成特性を検討した。採取した粘土を水中で分散・水簸処理することにより、平均粒子径 $2.6\mu\text{m}$ の灰白色粘土と $30\sim 380\mu\text{m}$ の石英、長石の粗粒子に分別できた。粘土の回収率は 44% であった。粘土中の Fe_2O_3 と TiO_2 の含有率は 1.1~1.4、0.6~0.7mass% で、石英(38.2)、板状のカオリン(20.8)、Na-長石(12.2)、マシコバイト(28.8mass%) から構成されていた。この粘土は板状結晶のカオリンとマシコバイトを多く含むので可塑性は良好であり、ロクロ成形が可能であった。粘土中の $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ の含有量が高いため、成形体を 1250°C 以上で焼成すると幾分軟化変形を示した。

Properties of gray-white colored sedimentary clay mined at a western Arita(Sotoyama) area

Hiroaki KATSUKI

Agriculture, Forestry, Fisheries & Commerce Head Office, Saga Pref. Gov.

In this paper, mineral and chemical composition, particle size and sintering properties of sedimentary clay with gray-white color mined from around one meter of depth at a western Arita was investigated. Fine clay powder of $2.6\mu\text{m}$ of average particle size and coarse particles with quartz and feldspar of $30 - 380\mu\text{m}$ were collected by using a conventional elutriation in water. Collection yield of fine clay powder was 44%. Amount of Fe_2O_3 and TiO_2 in the clay was 1.1-1.4 and 0.6-0.7mass%, and the clay was composed of quartz(38.2), platy kaolin(20.8), Na-feldspar(12.2) muscovite(28.8mass%), respectively. The clay with kaolin and muscovite had a high plasticity and made a potter's wheel formation easy. The formed clay product was partially deformed over 1250°C firing due to the higher content of $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ in the clay.

1. はじめに

有田の西部地域(外山地区)で 1600~1630 年代に開窯されたと言われている山辺田、小溝上、迎ノ原、原明、清六、天神森、小物成等の古窯では、唐津系の陶器と染付けの白磁が同時に製造されている¹⁾。図 1 は小溝上窯跡から出土した陶器と磁器が融着した古陶片で、同じ窯で陶器と磁器を同時に併焼していたことが推察される。また、染付け陶片には中国様式の絵柄もあり、有田磁器の創始期(1600~1610 年代)には朝鮮半島由来の唐津焼系の陶器製造技術と中国様式の白磁製造技術が混在していたと考えられる。図 1 の様な陶器、白磁器をどの様な鉱物原料を用いて製造したのかは不明である。小溝上窯跡が存在する南原、黒牟田エリアは、泥岩、砂岩、礫岩、頁岩等の軟らかい堆積岩が複雑に混在した地質層からなり、泉山の硬い流紋岩の地質層とは異なる。

本研究では、有田町南原地区の道路工事箇所(町道

小溝原一穂波ノ尾線)から採取した灰白色堆積粘土の特性を調べた。また小溝上窯からの出土陶片も評価した。

2. 実験方法

2.1 灰白色堆積粘土の採取

図 2 に町道工事現場(平成 28 年 1 月現在)と粘土の堆



図 1 小溝上窯跡から出土した陶片(有田町教育委員会提供)



図2 有田町道（小溝原～穂波ノ尾線）の工事現場。



積状況を示す。本研究には、A 地点の側溝工事部より灰白色粘土を約40kg採取した。工事面の表層部(厚さ約1m)は黄色の水酸化物状の堆積粘土と微細な砂の混合層で覆われ、この層の下に灰白色粘土が道路側溝工事部の上方から下部に向かって厚さ 50~70cm の層で幅広く存在している。道路上部部の工事法面(B)には図3の様な灰色の堆積砂岩質の層が幅広く露出しており、この砂岩が長期間の風化作用により粘土化して流出し、A 地点で粘土層として順次堆積したものと推察される。図4は採取した灰白色の原粘土の外観である。黄色の堆積物が微量共存し、また腐敗した木質の黒色残存物も共存していた。原粘土を水中で分散させ、30分間静置後、水簸処理を繰り返して微粒子と粗粒子を分別した。図5は乾燥後の微粒子と粗粒子の外観を示す。また、図6には粗粒子の光学顕微鏡(100倍)写真を示す。粗粒子部分には0.4mm以上の粗粒子はほとんど含まれていなかった。道路下方の法面には、有色の頁岩や砂岩も残存し比較的柔らかい岩質の地層が存在していた。



図3 図1のB地点で採取された堆積岩。



図4 図1のA地点で採取された堆積岩。



図5 粘土を水簸・乾燥した後の微粒粘土(左)と粗粒子(右)。



図6 水簸後の粗粒子の光学顕微鏡写真
石英と長石粒子が混在 (—— 500 μ m)

2.2 灰白色堆積粘土の評価方法

水簸後の微粒の灰白色粘土の化学成分、鉱物組成は蛍光 X 線分析と X 線回折測定で評価した。水分含有率が 26.4mass%の灰白色粘土を石膏型による押し型成形とロクロで成形し、1070～1290℃の電気炉と 1300℃の還元ガス炉で焼成した。収縮率、水中置換法によるかさ密度、XRD により結晶構造を評価した。

2.3 小溝上窯跡付近より出土した陶器及び白磁の評価

古陶器片 3 点、古染付白磁片点の無釉部分を切断機で切り出して、XRF と XRD により化学成分と結晶構造を評価した。

3. 結果と考察

3.1 灰白色堆積粘土の特性

図 5 に示した水簸後の灰白色の微粒粘土の化学組成は SiO₂ (65.79)、Al₂O₃ (20.54)、Fe₂O₃ (1.43)、TiO₂ (0.77)、CaO (0.24)、MgO (0.87)、Na₂O (1.37)、K₂O (3.24)、強熱量 (5.49mass%)であり、現在の白磁陶土に比べて Fe₂O₃、TiO₂ の含有が多く認められた。

図 7 に灰白色微粒粘土の XRD 図を示すが、石英、Na-長石、マシコバイト、カオリン(カオリナイト)で構成された。化学分析値のノルム計算から各鉱物の含有量は石英 (38.19)、マシコバイト(28.79)、Na-長石(12.20)、カオリン (20.82mass%)であり、天草陶土、泉山陶土に比べて石英が比較的少なく板状結晶のマシコバイトとカオリンの含有量

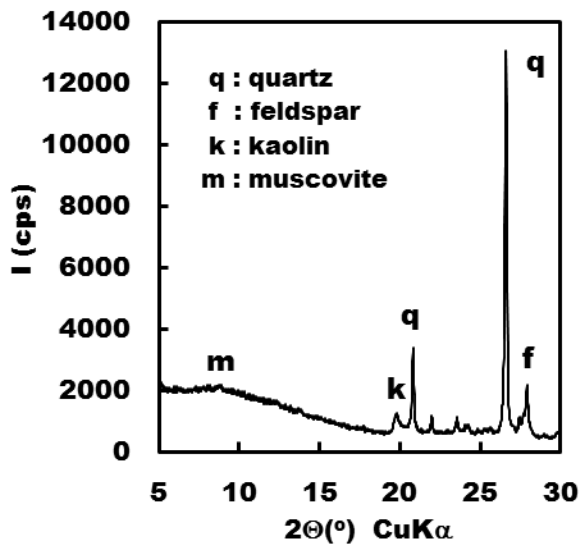


図 7 水簸後の微粒灰白色粘土の XRD 図

が多い粘土であることが分かった。

3.2 灰白色堆積粘土の焼成特性

水分含有量が 26.4mass%の灰白色粘土を石膏型により板状(43x43x6 mm)に押し型成形し、80℃-12h の乾燥後、1070～1290℃の電気炉で焼成した。各温度まで 100℃/h で昇温し 1h 保持した。乾燥後の平均収縮率は約 7%であった。図 8 に 1070、1210、1250℃で酸化焼成した後の板状試験体の外観写真を示す。1070℃ではやや薄黄色の呈色であったが、1210℃以上では薄灰白色の素地となった。また、図 9 にロクロ成形試作体を 1300℃の還元ガス炉で焼成した試料の外観を示す。電気炉焼成後の板状成形体の線収縮率(成形後の生寸法を基準として)は 1070、1210、1250、1290℃で 15.3、16.4、14.3、13.1%であった。



図 8 電気炉で焼成した成形体の外観
左より 1070、1210、1250℃-1 時間焼成



図 9 1300℃-還元ガス炉による試験体
左側がいずれも無釉の試験体

試料には粘土成分(カオリン)の含有が比較的多いために焼結が進みにくく、かさ密度は $2.0\sim 2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 程度であった。また 1290°C では Fe_2O_3 の含有量と $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ の含有量に起因すると推察される bloating 化が幾分認められた。本研究で利用した灰白色粘土は、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が多いため、還元焼成後は白磁よりも薄暗い青白磁様の色合いであった。

図 10 に 1070 と 1250°C の電気炉で焼成した試料の XRD 図を示す。 1070°C 焼成ではムライトの生成が認められたが生成は少ない。一方、 1250°C 焼成ではカオリンやマンコバイトの分解とムライト化が促進されムライトの XRD ピークが著しく増大した。図 10(b) の様に、天草陶石や泉山陶石からの陶土を 1250°C で焼成した試料の XRD ピークとは回折強度比(ムライト/石英)が大きく異なった。

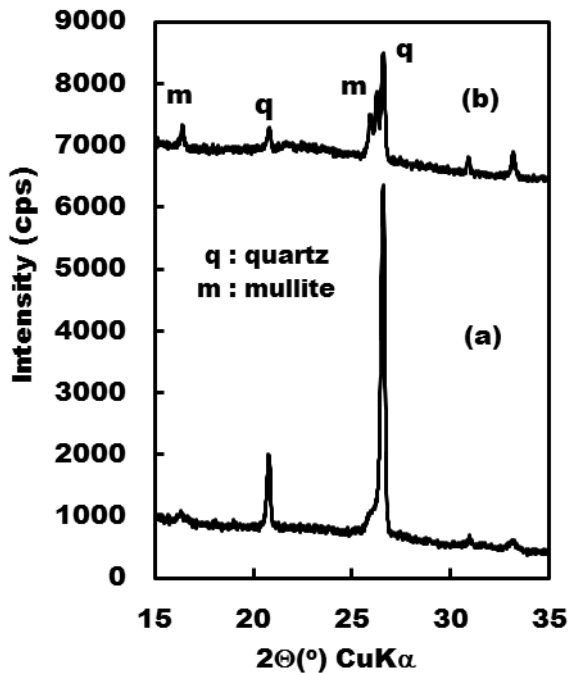


図 10 1070、 1250°C で焼成した灰白色粘土の XRD 図。
(a) 1070°C 、(b) 1250°C 酸化焼成

3.3 小溝上窯出土陶片の分析事例

図 11 に示す小溝上窯跡付近より出土(1600~1610年頃に製造)した唐津焼系陶器及び白磁の評価を行った。表 1 と図 12 に化学組成と XRD 図を示す。白磁と陶器中の Fe_2O_3 含有量はそれぞれ $0.7\sim 1.2\text{mass}\%$ 、約 $1.5\sim 1.7\text{mass}\%$ であった。17 世紀初頭の小溝上窯では唐津系の陶器の場合は Fe_2O_3 と TiO_2 含有量が多い原料が使用されており、これは唐津市の近郊で 16 世紀末に製造されて



図 11 小溝上窯跡から出土した古陶片。
(上: 白磁染付, 下: 唐津焼系)

いた古唐津系陶片の場合と Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が類似していることが分かった²⁻⁵⁾。一方、小溝上窯跡から出土した白磁の場合には、 TiO_2 の含有量が $1\text{mass}\%$ 以下であった。有田町南西部の古窯跡(1600~1630 年代に稼働したと推定されている天神森、山辺田、向ノ原、小物成窯)から出土した多数の陶片素地の分析を堤が行っているが⁶⁾、いずれの陶片の場合も TiO_2 の含有量は $0.1\text{mass}\%$ 以下と微量である。陶石を原料とする天草陶土、泉山陶土中の TiO_2 含有量は一般的に $0.1\text{mass}\%$ 以下と微量であり⁷⁾、また 17 世紀中期以降に有田町内の山辺田窯、多々良ノ元窯、天狗谷窯などで泉山陶石を原料として製造されたと推定

表 1 小溝上窯跡から出土した白磁、陶器質試料の化学組成 (mass%)

Oxides	白磁-1	白磁-2	白磁-3	陶器-1	陶器-2	陶器-3
L.O.I	0.21	0.21	0.15	0.29	0.35	0.34
SiO_2	73.76	76.23	75.96	74.55	73.79	75.43
Al_2O_3	19.29	16.17	16.61	16.88	17.96	16.5
Fe_2O_3	1.21	0.75	0.74	1.54	1.47	1.67
TiO_2	0.06	0.04	0.05	0.58	0.68	0.61
CaO	0.16	0.21	0.46	0.52	0.34	0.43
MgO	0.17	0.1	0.12	0.68	0.72	0.63
K_2O	4.18	4.96	4.67	3.04	3.03	2.69
Na_2O	0.62	1.1	0.98	1.67	1.36	1.44

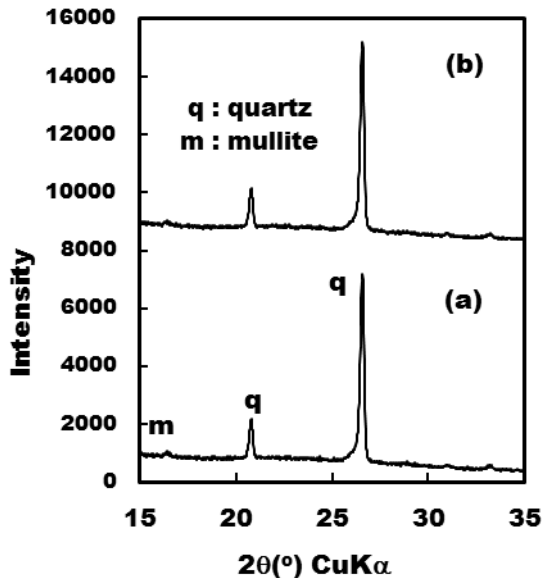


図 12 小溝上窯跡から出土した(a)染付、(b)白磁の XRD 図。

されている白磁、染付、青磁素地中の TiO_2 含有量も 0.1mass%と低い⁸⁾。以上の結果から、1600～1610 年頃に小溝上窯で製造された白磁、染付の磁器製品は、 TiO_2 の含有が多い堆積粘土原料を利用した可能性は低く泉山陶石類の鉱物を利用していただけると推察される。

4. まとめ

本研究では、有田西部地区の地表から約 1m の深さから採取された灰白色堆積粘土中の鉱物組成、化学成分、粒度分布、焼結性を検討した。

(1)採取した粘土を水中で分散・水簸処理することにより、平均粒子径 $2.6\mu\text{m}$ の灰白色陶土と $30\sim 380\mu\text{m}$ の石英、長石の粗粒子を分別できた。

(2)灰白色粘土中の Fe_2O_3 の含有率は 1.1～1.4mass%で、石英(38.2)、板状のカオリン(20.8)、Na-長石(12.2)、マシコバイト(28.8mass%)から構成されていた。この粘土は TiO_2 を 0.7～0.8mass%と多く含有していた。灰白色粘土は板状結晶のカオリンとマシコバイトを多く含むので粘土の可塑性は良好であり、ロクロ成形が可能であった。

(3)粘土中の Na_2O と K_2O の含有量が多いため、成形体を 1250°C 以上で焼成すると幾分軟化変形を示した。

(4)小溝上窯跡から出土した白磁、唐津焼系陶片の素地分析を行った。白磁中の TiO_2 含有量は 0.1mass%以下と低く、唐津焼系陶器の場合は 0.6～0.7mass%であった。1600～1610 年代に稼働していたと言われている小溝上窯跡

では、堆積粘土ではなく陶石質の鉱物が白磁系磁器の原料として利用されていたと推察した。

謝辞

本研究は 2016 年が有田焼創業 400 年を迎えるにあたり、調査研究事業として有田町役場建設課、有田歴史民俗資料館のご厚意、ご支援によって行った。また、多数の粘土原料、古陶片の分析、成形・焼成及び議論は、当センター 職員 川原昭彦氏、堤 靖幸氏(現 窯業大学校)、白石敦則、桑田和文氏、蒲地信明氏、釘島裕洋氏、山田有紀氏から多大なる支援と協力を受けた。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 「有田の古窯」、一町内古窯跡群詳細分布調査報告書 第 11 集—(1998 年)、有田町教育委員会。
- 2) 勝木宏昭、佐賀県窯業技術センター 平成 26 年度研究報告書、p.p.25-30(2015)。
- 3) 古唐津分析集、佐賀大学「ひと・もの作り唐津」プロジェクト、田中、山崎(編集)、2013 年 3 月発行。
- 4) H.Katsuki, N.Kamochi, A.Kawahara, J. Ceram. Soc. of Japan, 121(9), pp.863-866(2013)。
- 5) H.Katsuki, A.Kawahara, N.Kamochi, J. Ceram. Soc. of Japan, 122(8), pp.642-644(2014)。
- 6) 堤靖幸、佐賀県窯業技術センター 平成 11 年度研究報告書、pp.78-82(1997)。
- 7) 田賀井秀夫、”入門 やきものの科学”、p.70(1974) 共立出版株式会社。
- 8) H.Katsuki, N.Kamochi, A.Shiraishi, J. Ceram. Soc. of Japan, 119(8), pp.672-676(2011)。