

光学的物性と出土陶磁器表面の風化に関する調査

はじめに 遺跡から出土した陶磁器片は、クリーニングされ、接合可能な破片同士は合成樹脂や接着剤等で接合されることが多い。その際、接合した同一器体のなかでも色や光沢などが破片によって違うものが存在する。これは、光学的なレベルでの表面風化が進行していることを示唆するものである。このような出土陶磁器表面の風化状態の客観的把握とそれぞれの状態に適した処理法の検討をする必要がある。そこで、出土陶磁器の表面に形成されている釉薬の光学的物性と風化状態に着目し、陶磁器表面の光の反射・散乱・吸収の現象を風化状態の違いと関連付けることを試みている。今回はそのなかで光学的物性の因子として光沢度と分光反射率を用い、それらと釉表面の化学組成との関連について結果を報告する。また表面風化資料の再焼成をおこない、再焼成前後での釉薬の光学的因子および化学組成の差異について調査したので以下に報告する。

分析資料 今回用いた出土陶磁器片は、兵庫県神戸市兵庫津遺跡出土陶磁器片12片、ベトナムHop Le窯跡出土陶磁器片4片である。釉種別では、染付10点、青磁2点、褐釉2点、緑色釉陶器2点で、すべて高火度釉である。資料詳細は表7に示している。また分析に供した資料

は、以下のような条件を満たしている。

- ①接合可能な陶磁器片のうち、破片によって風化状態の異なるもの (e.g 図50)
- ②同じ層位・土壌より出土している同一種類(器種・文様が同じ)の資料で表面状態が異なるもの

分析方法 出土陶磁器表面の光学的物性に係る効果については、分光反射率と光沢度に焦点を絞ることとした。光沢度の測定は、出土遺物の場合、形状が一定ではないため、同一遺物であっても測定誤差が生じやすい。そこで装置の測定孔を5mmφと狭くし、形状による測定誤差を少なくする試みをおこなった。また基準試料からの差でそれぞれの違いを評価することにした。なお測定方法は60度鏡面光沢Gs(60°) 5回測定しその平均値を用いた。光沢度の測定は日本電色工業光沢計VG-2000を用いた。測定結果は表7に示す。

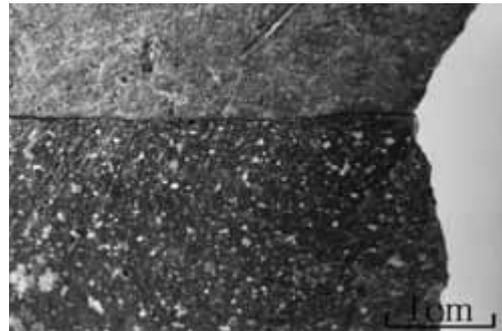


図50 接合可能(条件) 資料No.13,14

表7 資料詳細及び光沢度

資料	詳細	Gs60°	風化の程度
1	染付。白濁しつつある。気泡多く大きさは様々で表面まで広がる。表面微細なビットに覆われている。光沢はほぼ無い。(2とは同一種類)	-51	中
2	染付。気泡多く大きさは様々で表面まで広がる。擦過痕部分に微細なビットが観察できる。光沢あり。(1とは同一種類)	25	低
3	染付。気泡が多い。表面はビットに覆われ、さらに表層には白色物質が生成されて表面を網目状に覆っている。光沢あり。(4とは同一種類)	5	低
4	染付。気泡が多い。表面にビットがやや観察できる。光沢あり。(3とは同一種類)	44	低
5	染付。貫入あり。釉は失透しているが一部に若干の光沢が残る。釉に黒色粒子が混在し、その部分から釉が剥離。(6とは同一種類)	-54	高
6	染付。貫入あり。気泡が多く含まれている。剥離などは無く、光沢は残る。(5とは同一種類)	-20	低
7	染付。貫入あり。気泡が多く含まれている。表面ビットで覆われ、白色物質の生成が確認できる。光沢やや残る。(8とは同一種類)	-43	中
8	染付。貫入あり。気泡が多く含まれている。擦過痕部分には微細なビットが観察できる。(7とは同一種類)	47	低
9	染付。蛇の目釉剥ぎ。釉は風化し白色粉末状になる。(10と同一種類)	-54	高
10	染付。蛇の目釉剥ぎ。貫入あり。釉が厚く掛かるところはやや緑色を呈す。光沢残る。(9と同一種類)	16	低
11	青磁。表面は微細なビットに覆われている。釉層が細かく剥落している箇所がある。光沢なし。(12とは同一種類)	-53	高
12	青磁。陰刻あり。貫入あり。釉は気泡を多く含んでいる。表面は微細なビット多数あり、縮みの溝が目立ち始めている。光沢ややある。(11とは同一種類)	-29	中
13	陶器。褐釉。釉層薄く、凹凸がある。肉眼ではないが、顕微鏡観察では光沢の残る粒子も見られる。(14と接合可)	-55	高
14	陶器。褐釉。釉層薄い。白色物質が生成している部分もある。光沢やや残る。(13と接合可)	*	中
15	陶器。緑色釉。釉層に縮みあり。表面は微細なビットに覆われている。鉄含有量の多い部分があり褐色を呈す。気泡の穴が多数観察できる。光沢なし。(16と接合可)	-53	高
16	陶器。緑色釉。表面は微細なビットに覆われている。気泡の穴が多数観察できる。白色物質が生成している部分もある。光沢やや残る。(15と接合可)	-42	中

表面の風化状態の観察は、Leica MZAPO実体顕微鏡にておこなった。表面に生成されている物質の同定は、X線回折装置PANalytical Xprt-MPDを用いておこない、釉薬の化学組成については、HORIBAX線分析顕微鏡XGT-2000Wを使用した。分析資料を検出器に密着させて分析をおこなうため、二次X線の吸収を軽減でき、軽元素検出の効率を上げている。測定条件は、管電圧30kV、管電流1.0mA、ターゲットRh、コリメータ径100 μ m、測定時間600秒である。定量分析は、標準試料としてJB-1aを用いた。分光反射率および色の表現については、ミノルタ分光測色計CM-2002を用いて測定した。測定条件は、光源D65、視野10 $^{\circ}$ 、SCEにて10回測定をおこないその平均値を用いた。

再焼成実験は、ベトナムChu Dau窯跡で表採した青花(染付)資料のうち、表面の風化状態が異なる2点を用いておこなった。焼成はブタンガス窯にて約1250 $^{\circ}$ C(酸化焼成)まで温度を上げて1時間保持し、その後自然冷却している。

結果と考察 表面観察と光沢度測定から、ピットが観察されると表面の光沢度の値に変化がみられる。これらのピット内部に白色生成物が観察され始め、次第にピットがつながるような形となり、さらに進行すると表面は白色生成物の粉末により覆われていき、光沢度は低くなる(図52-A、B)。ガラスは結晶と比べれば、不安定であり化学的風化を受けやすい物質であると考えられている。そこで白色生成物の同定を試みるとともに、アルカリ成分であるCaOの移動度を求め、光沢度と比較した結果、染付資料(透明釉)では図51のような相関を得た。今回の結果では、移動度が2~3wt%近傍で大きく光沢度が減

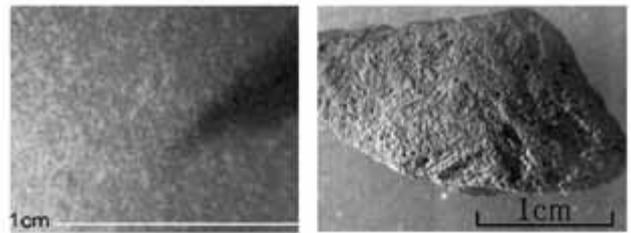


図52 風化した釉表面の状態

少していることから、光沢変化の原因のひとつに釉からのCaO成分の溶脱を考慮することができ、肉眼観察による風化と釉表面の光学的物性変化の関連を考える上で指標のひとつとなりうるのではないかと考える。しかし釉の種類(鉄含有量、低火度釉など)により、結果には差異を生ずることがわかったため、今後は釉の種類ごとに検討する資料数を増やしたい。また表面の白色生成物からは、石英[Quartz]、灰長石[Anorthite]を検出した。艶消し釉(マット釉)と類似した状態となっていることが考えられる。透明釉の組成ではカルシウムが多い釉ほどマット釉になりやすく、実際のマット釉からは灰長石の析出が確認されている。カルシウムが風化により表面に凝集した際に灰長石として釉表面に析出していると考えられる。微細な析出結晶が釉表面に不規則に並んでいるため、釉表面での微細結晶による光の乱反射が起こり、これにより光沢度が減少していると考えられる。また表8には、資料4と5における測色結果と、光沢度、移動度について分析結果の一部を示した。

再焼成実験では、肉眼観察では光沢が全く観察されない状態の資料であっても、再焼成により再び滑らかな透明釉となり、分光反射率は反射率が大きくなったことを示した。釉の組成には、大きな差は検出できなかったが、ややCaO、MgOが減少し、SiO₂が増加しているという結果を得た。今後は同様の資料に対して、風化と表面の光学的性質についてさらに調査をおこなってきたい。(降幡 順子)

表8: 分析結果の一例

	風化小		風化大
資料No.	No.4		No.3
明度	74.66	⇒	75.9
彩度	5.9		8.3
光沢度	27		16
CaO (wt%)	14.5		11.7

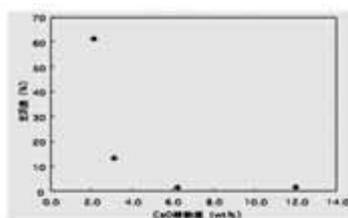


図51 CaO移動と光沢度

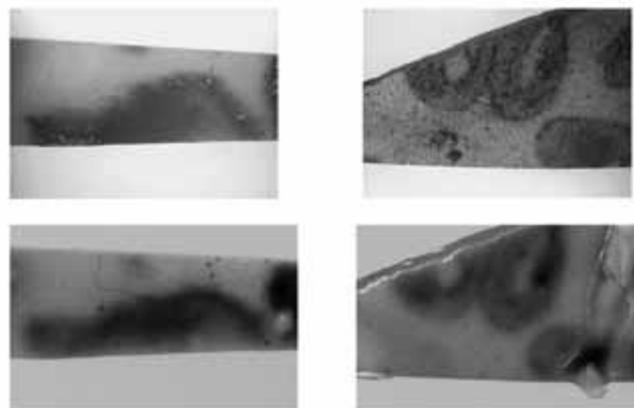


図53 上段 - 再焼成前 下段 - 再焼成後