大 日 本 窯 業 協 會 雜 誌

第 4 3 集 第 513 號

昭 和 10 年 9 月

報

文

縄紋土器に就て (第2報)

再加熱に因るアルミナ及酸化鐵の鹽酸溶解度の變化

近 藤 清 治 ・ 河 島 千 尋 ・ 棚 橋 壽 一

A Study of "Jomon-doki", A Prehistoric Earthenware 2.

The Relation Between The Temperature of Reheating And The Amounts of
Alumina And Ferric Oxide Dissolved By Hydrochloric Acid

By Seiji Kondo, Chihiro Kawashima, and Juichi Tanahashi

Abstract

Experiment were carried out to find the amounts of alumina and ferric oxide dissolved from "Jomon-doki", a Japanese prehistoric unglazed earthenware, by hydrochloric acid. The earthenware was a middle age "Jomon-doki" and was found by C. Kawashima in the ground of the Tokio University Of Engineering. Fine powder of 13 pieces of the earthenware and that of 6 pieces among them reheated at temperatures varying from 500° to 1000°C every 100°C for 1 hour were used as the samples of the experiments which were digested in 10% hydrochloric acid at 85°C for 40 minutes.

The solubility of Al_2O_3 and Fe_2O_3 contained in the samples ranged between 19 and 83% and between 39 and 99% respectively.

The solubility of Al_2O_3 and Fe_2O_3 contained in the reheated samples declined suddenly at the reheating temperature of 800°C, the proportions of dissolved Al_2O_3 and Fe_2O_3 to their contents in the samples heated at 1000°C being only 1~3% and 8~15% respectively. The relation between the temperature of reheating and the amount of dissolved alumina was similar to the case of kaolin. That Fe_2O_3 behaved like Al_2O_3 is somewhat interesting.

These results suggest that the firing temperature of the earthenware was probably about 700° to 800°C or lower. On the Other hand, when the absorption and porosity reported previously are compared to those of Japanese brick clays as formerly reported by S. Kondo, the firing temperature seems to be about 900°C. However, since the pores of the earthenware should have been partially closed by the products of rehydration and other minute substances, it is more probable that the temperature was about 700° to 800°C.

The curves showing the relation between the temperature of reheating and the solubility of alumina indicate that the earthenware had undergone rehydration while it had been buried in earth for several thousand years.

(Department Of Ceramic Engineering, Tokio University of Engineering)

緒 言

第 1 報に於ては著者の 1 人河島が東京工業大學構内東京市大森區北千束町で採取した中期縄紋土器の中から破片 13 個並に公爵大山柏氏が神奈川県橋本郡橋本字子母口貝塚から發掘した前期縄紋土器のうちの破片 2 個を試料とし、先づ紋様表面及断面の色、質の粗密、燒度等の外觀を検し、次に嚴密なる化學分析を行ひ、更に吸水率、氣孔率、見掛比重、眞比重耐火度等の物理性を測定した結果を報告した。

既記の如く此種先史時代の土器は燒成溫度低く而も數千年の間土中に埋没されてゐたのであるから一旦燒成に依て脱水されたカオリナイト、水酸化鐵及其他の含水鐵物が或程度の再水和を受け得る筈である、又土中の無機及有機化合物並に空氣中の炭酸及酸素等が化學作用を及ぼしたであらう。故に著者は上記の實驗に次で鹽酸によるアルミナ及酸化鐵の抽出量を求め、更に再加熱に因る是等抽出量の變化に就て研究し之に依て此種化學變化の一端を窺はうとした。爰に其結果の概要を報告する次第である。

1 鹽酸による土器中のアルミナ及酸化鐵抽出量

カオリンの如き純粋な粘土の加熱溫度と鹽酸によるアルミナの抽出量との關係に就ては既に 1912 年ソコロフ氏 (A. Sokoloff) が研究した。之に據れば抽出量は 500°C 附近から急激に上昇し $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ で最高となり 900°C で激減して溶けなくなる。其後多數の人々によつて同様の結果が發表された。最近ではクラウゼ及ウエーナー氏 (O. Krause u. Woehner, Deut. keram. Ges., 1932, 13 [11]) は工業カオリンの燒成時に於ける物理並に化學的變化と題して 12 % 鹽酸に依る SiO_2 及 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の抽出曲線を求め、 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ で最高となり 900°C で急減することを知つた。本邦でも拾數年前からアルミニウムの製造に關聯して粘土の加熱溫度がアルミナの酸に對する溶解量に及ぼす影響が詳しく研究された。最近青武雄氏 (本誌, 昭和 8, 41, 177) は正長石及カオリン燒火物の 10 % 鹽酸に對する溶解性を試験した。

以上は何れも純粋な粘土に關する實驗である。不純な粘土に就ては文獻を見ない。殊に先史時代の土器の如く不純粘土を一旦燒成したものがどんな抽出量を示すかと云ふことは文獻もなく興味も深いから其實驗を行ふたのである。

先づ破片を粉碎して 4900 孔篩を通し 107°C で乾かし 0.5g を秤量してビーカーに入れ 10 % 鹽酸 100cc を加へ $85\pm 1^{\circ}\text{C}$ の溫浴中で 40 分間加熱抽出し、更に一旦之を蒸發乾潤して珪酸を除去しその溶液に就てアルミナ及酸化鐵を定量して最初の分析で得たアルミナ及酸化鐵の含有量に對する抽出割合を求めた。

溫浴は攪拌器を用ゐる水面にパラフィンを浮べて水蒸氣の發生を防ぎバーナーを調節して充分目的を達した。結果は次表の如くである。

第 1 表 10 % 鹽酸に依るアルミナ及酸化鐵の抽出量

No.	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3
	抽出量	抽出量	抽出量	含有量に對する	含有量に對する	含有量に對する
	(%)	(%)	(%)	抽出量の比率	抽出量の比率	抽出量の比率

3	18.20	12.39	5.81	0.71	0.63	0.99
4	19.91	14.39	5.52	0.67	0.62	0.84
5	19.88	15.57	4.31	0.85	0.83	0.92
6	18.55	14.05	4.50	0.71	0.67	0.87
7	24.36	15.27	9.07	0.73	0.64	0.95
8	24.64	15.06	9.58	0.81	0.76	0.89
9	26.57	21.29	5.28	0.77	0.77	0.82
10	17.96	13.73	4.23	0.69	0.63	0.97
11	21.80	18.21	3.59	0.76	0.73	0.97
12	22.84	17.54	5.30	0.69	0.67	0.78
13	15.36	11.16	4.20	0.49	0.44	0.92
14	8.16	4.50	3.66	0.25	0.19	0.19
15	9.45	6.10	3.35	0.30	0.24	0.56

上表に依れば含有量に對する抽出量の割合はアルミナ及酸化鐵の含量 25~85%, アルミナ 19~83%, 酸化鐵 39~99 %で酸化鐵の抽出割合が最も大きく又 No. 14 及 No. 15 の各抽出比率が斷然小さい。最後の事實は次の再加熱抽出試験に依て更に明かに確認し得たが兩試料が他の試料に比してかなり焼成温度が異つてゐる事を充分説明する材料となつた。

第 1 圖 アルミナ及酸化鐵の抽出比率

上表の結果を圖示したのが第 1 圖である。是等の關係が一層判りやすい。

2 土器の再加熱によるアルミナ及酸化鐵の抽出量の變化

前項では原試料に就て抽出量を測定したが更に土器を再加熱して加熱温度に對する抽出曲線を求めた。

若し不純な粘土で作られた土器が 600°C 附近で焼成されたものと假定する時は、たとへ 地中に埋もれて變化を受けたとしても更に 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C と再加熱すれば、その粘土特有の抽出

曲線を示すべき筈である。従て土器が地中で如何なる程度の化學變化を受けたかは不明であるが採取したままの原試料の抽出量と再加熱後の抽出量を求めれば其間に何等かの關係があるかも知れない。又之に依て或程度まで其焼成温度を推定し得るのではないかと考へたのである。

さて全試料を用ふる事は到底時日が許さぬので No. 3, 6, 8, 11, 13, 14, 15 の 6 試料に就て實驗した。

先づ土器を粉碎して 4900 孔篩を通し 107°C で乾かし各々 500°, 600°, 700°, 800°, 900° 及 1000°C で 1 時間、電氣爐或はガスマツフル窯中で焼成し前項同様に抽出量を求めた。其結果は第 2 表及第 2 圖の通りで相當興味の深いものである。

第 2 表 土器の再加熱の温度とアルミナ及酸化鐵の抽出量及抽出比率

[1]

500°C, 1 時間加熱, 10 % 鹽酸で 85±1°C で抽出

抽出量	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量に對する比率	Al_2O_3 含有量に對する比率	Fe_2O_3 含有量に對する比率
No.	(%)	(%)	(%)			
3	19.79	13.86	5.93	0.77	0.70	1.01
6	18.29	13.67	4.62	0.69	0.65	0.89
8	25.71	15.87	9.84	0.85	0.81	0.92
11	23.65	19.64	4.01	0.83	0.79	1.08
14	8.79	5.41	3.38	0.27	0.23	0.36
15	10.02	5.91	4.11	0.32	0.23	0.69

〔 2 〕

600°C, 1 時間加熱, 10 % 鹽酸で 85±1°C で抽出

抽出量	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量に對する比率	Al_2O_3 含有量に對する比率	Fe_2O_3 含有量に對する比率
No.	(%)	(%)	(%)			
3	18.46	12.77	5.69	0.72	0.64	0.97
6	16.71	12.93	3.78	0.64	0.61	0.73
8	24.84	15.84	9.00	0.82	0.81	0.84
11	21.56	18.12	3.44	0.75	0.73	0.93
14	5.38	2.53	2.85	0.16	0.11	0.30
15	23.96	20.47	3.49	0.77	0.81	0.58

〔 3 〕

700°C, 1 時間加熱, 10 % 鹽酸で 85±1°C で抽出

抽出量	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量に對する比率	Al_2O_3 含有量に對する比率	Fe_2O_3 含有量に對する比率
No.	(%)	(%)	(%)			
3	18.79	13.35	5.44	0.73	0.68	0.93
6	16.92	13.31	3.61	0.65	0.63	0.70
8	24.16	15.51	8.65	0.80	0.79	0.81
11	21.91	18.55	3.36	0.77	0.75	0.90
14	5.22	2.37	2.85	0.16	0.10	0.30
15	18.10	14.20	3.90	0.58	0.56	0.68

〔 4 〕

800°C, 1 時間加熱, 10 % 鹽酸で 85±1°C で抽出

抽出量	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量に對する比率	Al_2O_3 含有量に對する比率	Fe_2O_3 含有量に對する比率
No.	(%)	(%)	(%)			
3	7.95	3.54	4.41	0.31	0.18	0.75
6	9.66	7.44	2.22	0.37	0.35	0.43
8	16.33	11.95	4.38	0.54	0.61	0.41
11	19.28	16.99	2.29	0.67	0.68	0.62
14	3.31	1.19	2.12	0.10	0.05	0.23
15	13.45	10.93	2.52	0.43	0.43	0.42

〔 5 〕

900°C, 1 時間加熱, 10 % 鹽酸で 85±1°C で抽出

抽出量	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量に對する比率	Al_2O_3 含有量に對する比率	Fe_2O_3 含有量に對する比率
No.	(%)	(%)	(%)			
3	0.93	0.43	0.50	0.04	0.02	0.09
6	0.86	0.43	0.43	0.03	0.02	0.08
8	1.39	0.24	1.15	0.05	0.01	0.11
11	0.65	0.30	0.35	0.02	0.01	0.09
14	1.75	0.36	1.39	0.05	0.02	0.15
15	1.40	0.78	0.62	0.04	0.03	0.10

[6]

1000°C, 1 時間加熱, 10 % 鹽酸で 85±1°C で抽出

抽出量	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3
No.	(%)	(%)	(%)	含有量に對する比率	含有量に對する比率	含有量に對する比率
3	0.54	0.09	0.45	0.02	0.00 ₃	0.08
6	0.47	0.07	0.40	0.02	0.00 ₃	0.08
8	0.52	0.07	0.45	0.02	0.00 ₄	0.04
11	0.76	0.36	0.40	0.03	0.01	0.11
14	0.84	0.19	0.65	0.03	0.01	0.07
15	0.63	0.21	0.42	0.02	0.01	0.07

第 2 圖 再加熱の溫度とアルミナ及酸化鐵の抽出量との關係

第 2 圖中 No. 3, 6, 8, 11 の 4 曲線は其傾向が近似してゐる。縦に抽出量を取り横に再加熱の溫度をとつたのであるが源と記入したのは採取したままの試料である。

土器を 500~700°C に再加熱しても著しい變化を認めないが 800°C で急激に減少し更に 900°, 1000°C では抽出量が極めて少なくなった。即ち 900°C 加熱物の抽出量はアルミナ 0.24~0.78%, 酸化鐵 0.35~1.39% に過ぎない。

此現象はカオリンの場合に酷似してゐる。而して獨りアルミナのみな

らず酸化鐵も全く同様の傾向を示したことは聊か意外である。

今土器が或温度で焼かれ地中で全く變化を受なかつたと假定すれば、此温度以下で再加熱しても抽出量には大差がない筈である、然し土器が地中に埋もれてゐる間に毫も變化を受けなかつたとは考へられないから之を以て直ちに焼成温度を推測することは出来ないが 700°C (No. 11 は 800°C) までの抽出量が殆ど原料の値と殆ど變らぬことから考へると恐らく 700~800°C 附近又はそれ以下の温度で焼いたものであらう。即ち今日の普通煉瓦や瓦等の最低焼成温度よりも低いやうに思はれる。

土器が土中の水及溶液の作用に對する抵抗は其微構造に左右せられるであらう。土器の微構造は焼成温度、原料の性質等によつて變はる。例へば代表的東京煉瓦は正長石及微斜長石 10.5 %, 曹達長石及石灰長石 30.8 %, 斜方輝石 13.0 %, 脱水粘土 17.0 %, 石英 23.6 % 及酸化鐵 5.1 % から成り其 1000°C 焼成品はガラスの生成量は微量であるが極めて堅緻に焼締まり吸水率 14.05 % に過ぎず 554kg/cm² の耐壓力を示した。此程度の土器は土中で著しく變質するとは考へられない。次に代表的大阪煉瓦は正長石及微斜長石 13.0 %, 曹達長石及石灰長石 9.0 %, 斜方輝石 3.6 %, 脱水粘土 18.7 %, 石英 52.1 % 及酸化鐵 3.6 % から成り之を上記と同様に 1000°C まで焼いたものは斜長石類の周邊が明かに熔融し少量のガラスを認めたが焼締まり方は不充分で吸水率 17.95 %, 耐壓力 162kg/cm² であつた。

此煉瓦は大阪の製品としては最低温度のものである。以上近藤清治、普通煉瓦の組織 (本誌, 大正 12, 31 [370], 283) 参照。

焼成の温度は又焼締まり方から推測する事が出来る。第 1 報第 3 表に示したやうに試料 10 種の吸水率は 17.9~25.6% (1 例外 36.3), 氣孔率は 32.0~40.9 % (1 例外 49.1) である。曾て著者の 1 人 (近藤清治: 内國産普通煉瓦原料試験報告, 本誌, 大正 4, 23 [271], 303) は本邦に於ける普通煉瓦の主産地たる大阪地方、東京地方及臺灣の 10 大工場の原料 22 種を以て供試體を造り、之を 920~1140°C で焼成して物理性の變化を求めた 920°C は元來焼成温度の低い東京地方の窯でも最低の温度である。此温度で焼いた供試料の吸水率は 18.1~25.6%, 氣孔率は 31.8~39.7 % の範囲内にあつた。而して我國の普通煉瓦事業は瓦の生産地に起り其原料地には無數の細紋土器の破片を發見することが少くないから先史時代の土器の原料が瓦や煉瓦の原料に似たものであることは輒く想像されるそこで上記の吸水率及氣孔率を比較すると略一致してゐる。即ち單に吸水率や氣孔率から考へると細紋土器は今日の最劣等煉瓦の焼成温度である 900°C 位で焼かれたことになる。

次に第 2 圖の No. 14 及 15 の曲線を見ると前述 4 試料とは全く異つた傾向を示してゐる。

試料 No. 14 は極く薄手で彌生式かとも思はれ、色が少しも黒ずんでゐない點から見ても比較的高温で焼かれたと直感する位で其抽出量は他に比して著しく少ない。尙次報の加熱減量から見ても焼成温度の高いことが判かる。

試料 No. 15 は厚手土器の内面を削り取つたものでボロボロと容易に手で碎く事ができる。第 1 報の分析表には記載しなかつたが表面の比較的良好に焼かれた部分と内面の焼けの低い部分との分析結果は次の通りである。

	珪酸	アルミナ	酸化鐵	石 灰	マグネシア	其他の成分	灼熱減量	濕 分
表 面	56.63	25.85	5.19	1.06	1.71	0.48	9.03	7.62
内 面	57.71	25.26	5.98	0.98	1.05	0.54	8.48	7.82

内面は肉眼でも生粘土のやうに見える。其抽出曲線は他のものと異つて抽出量が 500°, 600°C で激變し 600°C 附近で最高を示した之は全くカオリンと同様の現象である。此點から見ると土器の粘土が矢張りカオリン等と

同様の性質を有せる事が判かる。更に次報の加熱曲線を見ると一層明かである。

終りに粘土の再水和に就て考へて見たい。土器の粘土が再水和を受けたかどうかは土器の焼成温度が不明である爲に斷定的には云へないが著者の 1 人がカオリンの再水和に関する實驗 (工業化學雜誌, 大正 13, 27, 1315), レアード氏等の耐火粘土に関する實驗 (J. S. Laird & R. F. Geller, J. Amer. Ceram. Soc., 1919, 2, 828) 等の結果から推察しても又本報文の實驗から見ても明かに再水和を受けたことと信ずる。

カオリナイトが加熱に依てムライトとクリストバライトとに變化したとすれば水とは作用しないであらう。之に反して 500°, 600°C 邊の低温度で脱水したカオリナイトは容易に再水和するであらう。實際の粘土製品はかなり高い温度で焼かれたものも焼成温度に於ける加熱時間が短いために變化が完了してゐないから僅か乍ら再水和を受けるのである。

供試土器の焼成温度は上記の如くアルミナの抽出量から推測すると 700~800°C 又はそれ以下で吸水率及氣孔率即ち焼締まり方から想像すると 900°C 位になる。然し土器が土中で化學變化を受けたと假定すればコロイド質のカオリナイト, 水酸化鐵, 其他炭酸鹽, 鹽基性炭酸鹽等の生成物が氣孔を塞ぐわけであるから, 吸水率や氣孔率が製造當時よりも減じた筈である。一方に於て 500°, 600°C 等の低温度ではないと思ふ。勿論當時の窯は幼稚なものに違ひないが, あれだけ綿密に紋様を施した素地であるから可及的丁寧に焼成したことと思ふ。是等を綜合して考へると先づ 700~800°C 位で焼いたやうに思はれる。但し No. 15 の如き厚手器物の内面はもつと低い温度だつたらう。

此假定の下で第 2 圖を見ると, 殆ど總ての試料のアルミナ抽出量が 500°C で増してゐるのは恐らく再水和に依てカオリナイト又は水酸化アルミニウムを生じた爲であらう。600°C で抽出量の減じたことを説明するには更に研究を要するが, 既記ソコロフ氏の研究, 佐藤進三氏のカオリンの脱水速度に関する研究等から推考すると再水和で生ずるカオリナイトはコロイド質のものであらうから 500°C で抽出の最大量に達し得ること並に再水和に依て水酸化アルミニウムも生じ得ること等を考慮に入れなければならぬ。

3 要 旨

1 著者が東京工業大學構内で採取した中期繩紋土器の破片中の代表的 13 個の微粉につき, 85°C で 10% 鹽酸に依るアルミナ及酸化鐵の抽出量を測定し, 且 6 種の微粉を 500~1000°C で 100°C おきに 1 時間加熱したものを用ゐて同様に抽出量を求めた。

2 採取せるままの土器では其含有せるアルミナの 19~83 %, 酸化鐵の 39~99 % が抽出された。

3 再加熱した土器のアルミナ及酸化鐵抽出量は 800°C で急減し, 900°C では含有量に對しアルミナ 1~3 % 酸化鐵 8~15 % に過ぎない。即ち土器の再加熱温度とアルミナ抽出量との關係はカオリンの場合に酷似してゐる。酸化鐵が同様の傾向を示したのは聊か意外である。

4 土器の焼成温度は此抽出量から推測すると 700~800°C 附近又はそれ以下らしい。然るに土器の吸水率や氣孔率を曾て著者の人が普通煉瓦の原料に就て研究した結果と對照すると 900°C 位かと思はれるが土器の氣孔は幾千年の間に再水和生成物及其他の微粒物質に依て幾分か塞がれたことと思ふから, 焼成温度は恐らく, 700~800°C 位であらう。

5 土器の再加熱温度とアルミナ抽出量との關係曲線から推考すると土器は明かに再水和を受けたやうである終りに本研究は故ドクトル・ワグネル記念獎學資金に依つた。爰に衷心感謝の意を表する次第である。

(東京工業大學窯業學科研究室) (昭和 10 年 5 月 30 日受理)