

被熱による粘土～土器中の磁性鉱物の生成と変化について (1)**－ 復元窯焼成実験と段階熱磁気分析による逐次観察から －**#加藤 千恵¹⁾, 畠山 唯達²⁾, 足立 達朗¹⁾⁽¹⁾ 九大・比文・地球変動講座, ⁽²⁾ 岡山理大・フロンティア理工学研**Transformation of magnetic minerals in potteries upon heating I: Firing in a restored medieval kiln and stepwise Js-T analysis**#Chie Kato¹⁾, Tadahiro Hatakeyama²⁾, Tatsuro Adachi¹⁾⁽¹⁾ Division of Earth Sciences, Faculty of Social and Cultural Studies, Kyushu University, ⁽²⁾ Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science

It has been recognized empirically that heated archaeological artifacts such as potteries, kiln bodies, and burned clay from fire sites have higher remanent magnetization and susceptibility than the unheated surroundings. This is because the iron-bearing minerals in the clay or soil transform into magnetic minerals upon heating, but the details of what magnetic minerals are formed under what temperature and chemical conditions are not known. In this study, we conducted firing experiments in a restored medieval Bizen kiln and stepwise thermomagnetic (Js-T) analysis to compare the magnetic mineral assemblage before and after heating, and monitor the changes occur at different temperatures. The samples were three types of clay collected in Okayama and Fukuoka, which are considered to be the paste of ancient Bizen and Sueki wares. Verwey transition of (titano)magnetite was clearly observed in the low-temperature magnetic measurements of all three samples before heating. Contribution of iron hydroxides such as goethite and lepidocrocite was also indicated. Firing experiments was conducted in the restored medieval Bizen kiln factory built by Tadashi Hirakawa, a master Bizen potter, under his cooperation. In order to examine the effect of different firing environment on magnetic minerals production, samples were placed in five different locations in the kiln and fired. Gray to reddish brown variations in the color of the fired products were observed. Upon thermomagnetic experiments of the fired products, two components with Curie point of $\sim 120^\circ\text{C}$ and $\sim 550^\circ\text{C}$ were recognized, and their ratio varied between samples. We interpret that these two components represent luogufengite and magnetite, respectively, and the variations in the ratio of magnetic components and color of the products are possibly linked to the difference of firing environment. The intensity of isothermal magnetization at low temperature increased by an order of magnitude after heating, and the Verwey transition became unclear. In addition, a series of Js-T analyses with maximum temperature of 150°C to 700°C with 50°C intervals was performed on a clay sample to observe the changes in magnetism occur at each temperature. Experiments were performed in air and in vacuum ($<1\text{ Pa}$). In both conditions, increase of magnetization, possibly due to the decomposition of iron hydroxides and the formation of magnetite or maghemite, was observed at relatively low temperature. The maximum magnetization was reached at 550°C in air and 600°C in vacuum, and the maximum for the sample heated in vacuum was about three times larger than that for the sample heated in air. At around 700°C , the magnetization decreased that suggests that magnetite was oxidized to hematite. Such decrease in magnetization contradicts from the tendency in archeological samples that the higher the exposed temperature, the larger the magnetization and susceptibility, and investigations at higher temperatures are required. In the presentation, the comparison of three samples will also be discussed.

経験的に、土器や窯跡、火事跡の焼土などの被熱考古遺物は周囲と比較して残留磁化や帯磁率が大きいことが知られている。これは、原料となる粘土や土壌に含まれる鉄鉱物や非晶質中の鉄が加熱により磁性鉱物に変化するためであるが、どのような温度・化学条件でどのような磁性鉱物が生成されるかは詳しく分かっていない。本研究では、土器の焼成過程に着目し、中世古備前復元窯による焼成実験と段階熱磁気分析により、加熱前後の磁性鉱物の変化や温度ごとに生成・変化する磁性鉱物の推定を行った。試料として、古備前や須恵器の胎土と目される3種類の粘土を用いた。加熱前の粘土の低温磁気分析および等温残留磁化獲得実験の結果、使用した3種類の粘土すべてに(チタノ)マグネタイトが含まれることが分かった。また、ゲータイトやレピドクロサイトといった鉄水酸化物の寄与も示唆される。粘土焼成実験は備前焼平川忠陶房復元窯にて行った。焼成環境の違いによって生成される磁性鉱物にどのような影響があるのかを検討するため、窯内の5か所に粘土試料を配置し、焼成を行ったところ、焼成物の色には灰色～赤褐色のバリエーションが見られた。熱磁気分析の結果、キュリー点が約 120°C と約 550°C の成分がみられ、その量比は試料ごとに異なっていた。これらはルオグフェンジャイトとマグネタイトに対応すると考えられ、焼成環境の違いや色の違いとの関連性が示唆される。また、低温磁気分析の結果、焼成前と比較して磁化強度は一桁上昇し、フェルベータ点是不明瞭化していた。段階熱磁気分析では、最高到達温度 150°C から 700°C の熱磁気分析を同一の試料に対して 50°C ごとに連続的に行うことで、各温度で起こる磁性・化学変化を観察した。実験は空気中と真空中 ($<1\text{ Pa}$) で行い、そのどちらにおいても比較的低温で鉄水酸化物の分解とマグネタイトもしくはマグヘタイトの生成によると考えられる磁化強度の増加がみられた。空気中加熱では 550°C 、真空中では 600°C で磁化強度の極大に達し、その大きさは真空中加熱された試料が空気中加熱試料の3倍程度であった。 700°C 付近では加熱前後で磁化強度が低下していることから、マグネタイトが酸化してヘマタイトに変化したことが示唆される。これは被熱温度が高いほど磁化や帯磁率が大きいという実際の考古遺物でみられる傾向に反して

おり、さらに高温での実験が必要である。発表では、3種類の粘土鉱物の比較についても論じる。