

## 研究支援事例紹介

# 霞石玄武岩の釉薬原料としての可能性試験

江木 俊雄\*・高橋 青磁\*・井上 陽南子\*\*・阿部 志朗\*\*

## 1. 目 的

島根県浜田市周辺の地質は主として火山岩で構成され、その中に含まれる霞石玄武岩の産出状態が山根<sup>1)</sup>によって1911年に報告されている。その後、1949年に春本<sup>2)</sup>が長浜の霞石玄武岩中に黄長石霞石玄武岩が部分的に含まれていることを始めて発見した。玄武岩中に黄長石と霞石が含まれることは極めて珍しい現象で、地質鉱物学上貴重な鉱物であることから、1966年5月に浜田市長浜町、熱田町、内田町の3ヶ所の露頭が島根県指定文化財に登録<sup>3)</sup>、保護されている。近年、山陰自動車専用道路の整備が進みつつあり、浜田市熱田町の工事現場から多くの岩石が搬出されている。その岩石には霞石玄武岩や黄長石霞石玄武岩が含まれている可能性がある。

平成23年度より島根県立浜田高等学校では、理数科の2年生を対象とし、学校が設定した研究課題に対して調査・実験・観察を生徒自身が行う「理数科課題研究」を開始した。その課題研究として、石見地域産鉱物資源（霞石玄武岩あるいは黄長石霞石玄武岩）の釉薬原料としての評価を挙げ、岩石の分析、釉薬の試作、試作釉薬を施釉した器の焼成実験等の指導・協力の依頼があった。石州瓦の釉薬原料としては松江市宍道町周辺で産出される来待石が有名で、この釉薬を利用した赤瓦が山陰や中国山地の町並みの屋根を飾っている。来待石は珪素分、アルカリ分、鉄分がそれぞれ酸化物換算で60%、11%、7%前後であり、来待石単独で赤色に発色させるためには1300℃前後での焼成による熔融と凝固過程が必要となる。現在、1200℃で焼成が行われている赤色の石州瓦では、釉薬に融点を下げるための鉱物を添加し、発色に必要な熔融と凝固温度を低下させている。他方、霞石玄武岩はアルカリ玄武岩の一種で、珪素分が少なくアルカリ分が多い特徴があり<sup>2)</sup>、来待石よりも低い温度で熔融・発色する可能性が高い。融点が低いことにより瓦や瓦食器<sup>4)</sup>、器用の釉薬として利用が広がり、また既存商品との差別化・ブランド化に寄与できる可能性があることから、浜田高校の課題研究を支援することとした。本評価で使用する岩石は、県指定文化財の黄長石霞石玄武岩を含有する可能性があり、商業的に採取することは困難と思われる。また霞石玄武岩には来待石よりも鉄分の

\*無機材料・資源グループ、\*\*島根県立浜田高等学校

含有量が多く、釉薬として利用した場合は赤茶系の色が予想され、来待石釉薬との色の違いが小さい。そこで釉薬の評価は、霞石玄武岩だけを使用した釉薬、霞石玄武岩と同一の組成となるよう来待石と試薬を配合した釉薬、霞石玄武岩を含有しピンク色を呈色するよう調合した釉薬について行うこととした。本報では、霞石玄武岩の基礎性および釉薬原料としての評価結果について報告する。

## 2. 方 法

### 2.1 霞石玄武岩釉薬の調整

島根県浜田市熱田町地内の自動車専用道路の工事現場から搬出した岩石をハンマーを用いて、一辺が3cm程度の大きさの碎石状に粉碎した。次にジョークラッシャー（丸菱科学機械製作所 CR-200B）を使用して一辺が2～3mm程度の砂状に加工した後、播潰機で30分程度粉碎し、75 μm以下の粉末を各種分析および釉薬試験の試料とした。

### 2.2 霞石玄武岩の分析

2.1により作製した霞石玄武岩について、波長分散型蛍光X線装置（㈱Rigaku製 ZSX PrimusII）を使用して構成元素の定性分析を行うとともに、SQX法により半定量値を求めた。また岩石に含まれる構成鉱物を同定するために、エネルギー分散型X線分析装置（HORIBA製 EMAX-7000）を付属する電子顕微鏡（HITACHI製 S-3500N）を使用して鉱物の組成分析を行い、鉱物種の判定を行った。

### 2.3 釉薬の評価試験

釉薬の評価試験とし、次の3種類の試料を準備した。  
 「霞石玄武岩釉薬」：2.1で作製した霞石玄武岩の粉末  
 「来待石配合釉薬」：来待石の粉末と各種試薬および鉱物の粉末を用いて2.2で求めた霞石玄武岩とほぼ同じ組成にした配合釉薬  
 「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」：2.1で作製した霞石玄武岩の粉末と各種試薬および鉱物の粉末を用いて浜田技術センターが開発したピンク色の釉薬とほぼ同一組成にした配合釉薬

これら3種類の釉薬を試験用粘土、素焼きしたぐい呑み、あるいは小型の瓦食器に施釉し、電気炉（シリコニット高熱工業㈱ BSH-2040）を用いて酸化雰囲気中で焼成を行った。一部の試験体については、セラミック製の容器（12×

15×22cm) に木炭と一緒に詰め、木炭の燃焼による還元雰囲気中で焼成を行った。得られた試験体の釉薬色については、目視で評価した。

#### 2.4 窯元の焼成炉を用いた釉薬の評価試験

2.3で準備をした「霞石玄武岩釉薬」と「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」を施釉したぐい呑みとコップを、江津市の嶋田窯と浜田市の尾上窯の炉を用いて焼成した。嶋田窯は登り窯を所有しており、火入れから約36時間薪を燃やし、酸化雰囲気中にて1250℃以上で焼成を行い、その後自然冷却とした。他方、尾上窯ではガス窯で約28時間加熱し、還元雰囲気中にて1280℃で15分間保持した後、自然冷却とした。得られた試験体の釉薬色については、目視で評価した。

### 3. 結果

#### 3.1 霞石玄武岩の分析結果

表1に波長分散型蛍光X線装置を用いて求めた霞石玄武岩の半定量分析結果、および比較のために市販されている瓦用釉薬原料である来待石の粉末の半定量分析結果を示す。霞石玄武岩はMg, P, Ca, Fe等の元素の割合が来待石よりも多く、Al, Si, K等の元素は少なく、来待石とは全く組成が異なる鉱物であることが分かった。さらに、霞石玄武岩はMg, Caのアルカリ土類金属の割合が高く、かつ融剤として機能するPが多く含まれ、Si, Al等のガラスを形成する元素が少ないことから、来待石よりも低温で熔融する可能性が高いと考えられる。

図1に採取した岩石の切断面を研磨した試料の電子顕微鏡(SEM)写真を示す。図中には鉱物の形状を分かりやすくするために、一部の鉱物の粒界を示している。それらの鉱物についてエネルギー分散型X線分析装置(EDX)により四角で囲まれた領域の定性分析を行い、その分析結果を表2に記した。これらの結果とY.TATSUMIら<sup>5)</sup>が報告している鉱物名と構成酸化物の含有量を比較し、1～4の領域の鉱物はそれぞれかんらん石、霞石、輝石、磁鉄鉱であると同定した。他の領域や採取した別の岩石についても同様の分析を行ったが、黄長石は検出されなかった。このことから自動車専用道路の工事現場から搬出し、釉薬としての評価に準備した岩石は、鳥根県の指定文化財とされている黄長石霞石玄武岩ではなく、霞石玄武岩であることが判明した。

#### 3.2 釉薬の焼成試験結果

図2に2.3の「霞石玄武岩釉薬」を瓦食器に施釉し、1200℃-1時間焼成した瓦食器の外観写真を示す。1200℃では赤茶色に発色しない来待釉薬とは異なり、1200℃で完全に溶解し、来待石の釉薬とは少し異なる赤黒い色に呈色した。焼成試験の結果から、霞石玄武岩は1200℃以上の焼成を行う陶磁器の釉薬として利用できると考えられる。

表3に2.3の「来待石配合釉薬」について、霞石玄武岩

表1 霞石玄武岩と来待石の組成 (mass%)

酸化物	霞石玄武岩	来待石
Na <sub>2</sub> O	1.1000	0.4300
MgO	11.8000	0.6680
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.2000	22.2900
SiO <sub>2</sub>	28.5000	59.8800
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.6400	0.0399
SO <sub>3</sub>	0.0081	0.0097
K <sub>2</sub> O	0.7190	2.8210
CaO	16.8000	0.5422
TiO <sub>2</sub>	3.0200	0.7645
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0449	0.0148
MnO	0.5270	0.0646
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.8000	3.9395
NiO	0.0226	-
CuO	0.0810	-
ZnO	0.0308	0.0110
Rb <sub>2</sub> O	0.0057	0.0217
SrO	0.2690	0.0112
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1720	-
ZrO <sub>2</sub>	0.0562	0.0455
BaO	0.1940	0.0988
PbO	0.0256	-

とほぼ同一の組成となる来待石および試薬の配合の一例を示す。霞石玄武岩は鉄分が多く珪素分が少ない。他方、来待石は珪素分が多く鉄分が少ないことから、霞石玄武岩と同一の組成にするために珪素分を基準として、不足している酸化物を配合した。

図3に2.3の「来待石配合釉薬」を瓦食器に施釉し、1200℃-1時間焼成した瓦食器の外観写真を示す。焼成試験の結果から、来待石をベースに霞石玄武岩の組成とほぼ同様の組成となるように配合した「来待石配合釉薬」は、「霞石玄武岩釉薬」と同様に1200℃で完全に溶解し、図2の瓦食器の色とは少し異なる明るい茶色を呈色した。この

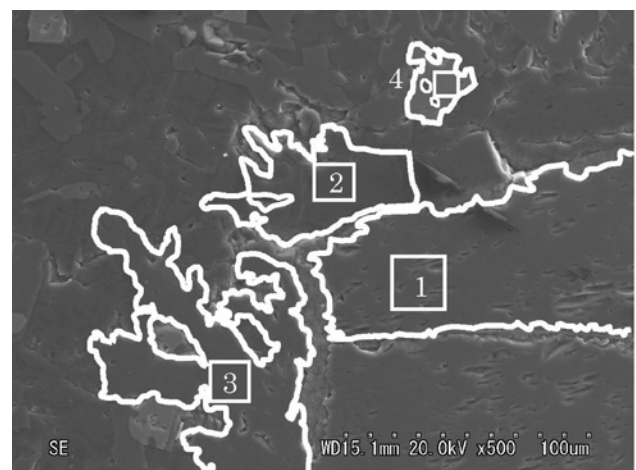


図1 霞石玄武岩断面の電子顕微鏡写真

表2 図1に示した1～4領域の簡易定量分析結果(mass%)

	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	40.42	41.60	53.21	3.72
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.12	1.02	17.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.55	32.95	2.05	1.18
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	17.28	1.29	6.40	71.98
MnO	0.00	0.00	0.00	1.45
MgO	41.25	0.00	13.95	2.79
CaO	0.50	0.00	22.45	1.33
Na <sub>2</sub> O	0.00	15.63	0.92	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00	8.40	0.00	0.00
Total	100.00	99.99	100.00	100.00

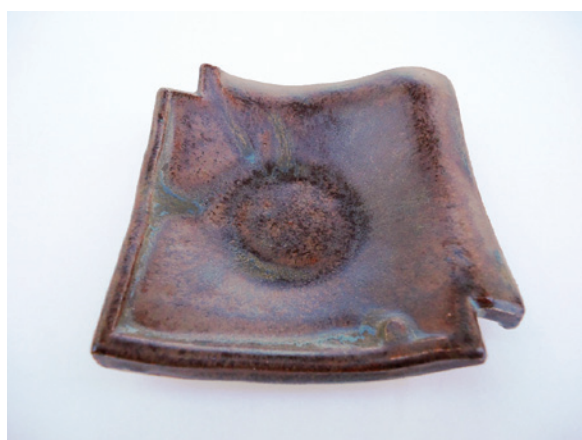


図2 「霞石玄武岩釉薬」を施釉し、電気炉で焼成した瓦食器(酸化雰囲気, 1200℃-1h)

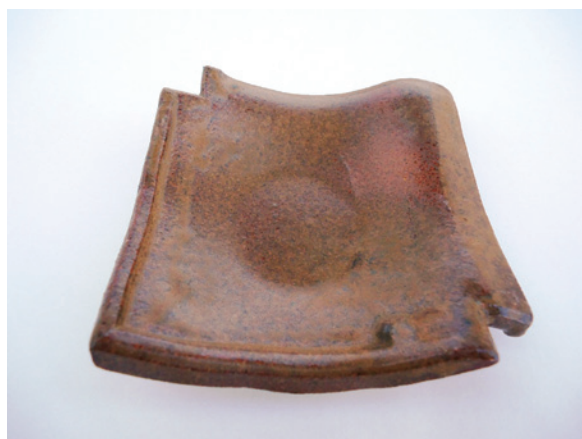


図3 「来待石配合釉薬」を施釉し、電気炉で焼成した瓦食器(酸化雰囲気, 1200℃-1h)

色の違いは「来待石配合釉薬」の組成が「霞石玄武岩釉薬」とわずかに異なるためであり、表1の霞石玄武岩に含まれる元素の内、少量のNiOやCuO等を配合しなかったためと推察される。釉薬の色を合わせるためには、微量元素についても配合する必要があると思われる。

表4に浜田技術センターが見出したピンク色釉薬の組成

表3 「来待石配合釉薬」の配合の一例

鉱物および試薬	配合量(g)
来待石	51.00
CaCO <sub>3</sub>	22.04
Al(OH) <sub>3</sub>	5.43
MgCO <sub>3</sub>	21.59
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	19.41
CaPO <sub>3</sub> (OH)	3.33
TiO <sub>2</sub>	2.61

表4 浜田技術センターが開発したピンク色の釉薬層の組成(mass%)

酸化物	ピンク色の釉薬
Na <sub>2</sub> O	1.5100
MgO	2.2300
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.3100
SiO <sub>2</sub>	66.2000
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3770
SO <sub>3</sub>	0.0044
K <sub>2</sub> O	5.2000
CaO	13.3000
TiO <sub>2</sub>	0.4100
MnO	0.1930
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3910
NiO	0.0053
CuO	0.4300
ZnO	0.0189
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0035
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0091
Rb <sub>2</sub> O	0.0218
SrO	0.0215
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0105
ZrO <sub>2</sub>	0.0100
SnO <sub>2</sub>	0.2710
BaO	0.0856

を示す。この釉薬は、還元雰囲気において1280℃-20min焼成するとピンク色に呈色する。また酸化雰囲気下で焼成すると水色に呈色する結果が得られている。表5にこのピンク色の釉薬と同等の組成となるよう霞石玄武岩、試薬および鉱物を調合した2.3の「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」の配合の一例を示す。ピンク色釉薬は鉄分が少なく、他方、霞石玄武岩は鉄分が多い。そこでピンク釉薬の鉄分を霞石玄武岩で代替えし、不足分の他の元素は試薬と鉱物で補った。

図4に表5の「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」を施釉したぐい呑みを、セラミックス製の容器に木炭と一緒に入れることにより還元雰囲気中で1310℃-1時間焼成した後の外観写真を示す。釉薬層は光沢があり、やや赤みが強いピンク色を呈色し、ほぼ目的とした色彩が得られた。焼成の際に燃焼した木炭の量は200g程度であった。1250℃-1時間



表5 「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」の配合の一例

鉱物および試薬	配合量(g)
霞石玄武岩	0.83
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	15.33
$\text{CaCO}_3$	11.62
$\text{Al(OH)}_3$	3.82
$\text{SiO}_2$	22.93
$\text{MgCO}_3$	2.13
$\text{SnO}_2$	0.13
塩基性炭酸銅	0.64
$\text{TiO}_2$	0.15



図4 「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」を施釉し、電気炉で焼成したぐい呑み  
(還元雰囲気, 1310℃ - 1h)

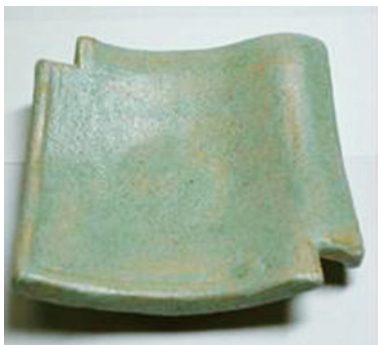


図5 「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」を施釉し、電気炉で焼成した瓦食器  
(酸化雰囲気, 1250℃ - 1h)



図6(a) 「霞石玄武岩釉薬」を施釉し、登り窯で焼成したぐい呑み  
(酸化雰囲気, 1250℃以上)



図6(b) 「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」を施釉し、登り窯で焼成したぐい呑み  
(酸化雰囲気, 1250℃以上)



図7 「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」を施釉し、ガス窯で焼成したコップ  
(還元雰囲気, 1280℃ - 15min)

の焼成においても淡いピンク色を呈色したが、焼成温度が低いために釉薬層の表面は光沢が少なくマット調であった。

図5に表5の「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」を施釉し、1250℃-1時間焼成した瓦食器の外観写真を示す。釉薬層はマット調で薄い水色を呈色した。これらの結果を基に、島根県石見地域の窯元の焼成炉を用いて試験体を焼成した。

### 3.3 窯元での釉薬の焼成試験結果

石見地域の2社の窯元で、2,3に示した「霞石玄武岩釉薬」と「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」をぐい呑みとコップに施釉した試験体を焼成した。図6(a)および(b)にそれぞれの釉薬を施釉し、登り窯で焼成したぐい呑みの外観写真を示す。図6(a)の登り窯による「霞石玄武岩釉薬」は、図2の電気炉にて酸化雰囲気中で焼成した瓦食器の釉薬層に近い色に呈色した。しかし、焼成温度が1250℃以上と高いため、釉薬が熔融して流れ、釉薬層の組成が少し変化することにより、図2と僅かな色の違いが生じたと考えられる。図6(b)の登り窯による「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」の釉薬層は図5の電気炉にて酸化雰囲気中で焼成した瓦食器の釉薬層とは異なり、光沢があり淡い緑色を呈色した。また、酸化雰囲気中で焼成した場合に呈する水色と、還元雰囲気中で焼成した場合に呈する赤に近いピンク色が所々に認められた。不均一な呈色は、高温での焼成により釉薬が流れたことによる組成ずれ、あるいは焼成雰囲気の不均一性が関係していると思われるが詳細は不明であり、このような発色が登り窯による焼成の面白さと考えられる。

図7に「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」を施釉し、ガス窯で還元雰囲気中にて1280℃で焼成したコップの外観写真を示す。全体的に光沢が少なく淡いピンク色に発色し、釉薬層が薄い部分は淡い緑色を呈色した。図4に示したセラミックス製の容器中の還元雰囲気にて1310℃-1時間焼成した「霞石玄武岩配合ピンク釉薬」のぐい呑みは、光沢があり赤みが強いピンク色を呈色し、図7のコップの釉薬層の光沢および色調と大きく異なった。30℃の焼成温度差および還元雰囲気の程度の違いが光沢と色彩の相違の要因と考えられる。

### 3.4 まとめ

島根県浜田市熱田町の自動車専用道路の工事現場から搬出した岩石を粉碎し、陶器(石見焼き)や粘土瓦(石州瓦)用の釉薬として利用できる可能性を検討した。以下に得られた結果を示す。

- 1) 搬出された岩石は、黄長石を含まない霞石玄武岩であった。この霞石玄武岩はMg, P, Ca, Fe等の元素の割合が来待石よりも多く、Al, Si, K等の元素は少なく、来待石とは組成が全く異なる岩石であった。
- 2) 霞石玄武岩を粉碎し、施釉したところ酸化雰囲気において1200℃-1時間の焼成で完全に熔融し、来待石の釉薬とは少し異なる赤黒い色を呈した。
- 3) 来待石に試薬を配合し、霞石玄武岩とほぼ等しい組成を示す釉薬は、酸化雰囲気において1200℃-1時間の焼成により、全体的に明るい茶色を呈した。
- 4) 霞石玄武岩を少量含むピンク色の釉薬は、木炭を用いた還元雰囲気にて1310℃-1時間の焼成により、光沢がある赤みが強いピンク色を呈した。
- 5) 霞石玄武岩を少量含むピンク色の釉薬は、登り窯で焼成すると、酸化雰囲気下での焼成により呈する水色と、還元雰囲気下での焼成により呈するピンク色が共存した釉薬層が得られた。他方、ガス窯による還元雰囲気での焼成では、淡いピンク色の釉薬層が得られた。

## 謝 辞

本報告で使用しました岩石をご提供下さいました島根県地学会 顧問 桑田龍三氏、ならびに試験体の焼成にご協力頂きました嶋田窯、尾上窯の2社に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) 山根新次. 石見国濱田附近の地質(完結). 地質学雑誌. 1911, 18(209), p.33-41.
- 2) 春本篤夫. 島根懸長濱産黄長石霞石玄武岩について. 日本地質学会第56年総会記事. 1950, p.147-148.
- 3) 黄長石霞石玄武岩(島根県指定文化財). 浜田市文化振興課 HP (2007-07-20). <http://www.city.hamada.shimane.jp/kankou/bunkazai/shitei/ken/12.html>.
- 4) 江木俊雄, 原田達也, 高橋青磁, 亀谷典生. 直火瓦食器の開発. 島根県産業技術センター研究報告. 2012, 48, p.58-62.
- 5) Y. Tatsumi; R. Arai; K. Ishizaka. The Petrology of a Melilite-Olivine Nephelinite from Hamada, SW Japan. Journal of Petrology. 1999, 40(4), p.497-509.