

調査報告

石灰製作実験から得られた石灰 (葛生産石灰および貝灰) の特性について

谷口陽子

I. はじめに

2009年度の栃木県佐野市(旧葛生町, 田沼町地域)の石灰焼成窯の調査に先だって, 2008年11月に, 先史学実習の一環として, 窯跡遺跡周辺の石灰原料や現代における石灰製作の現状調査を行った。佐野市の吉澤石灰工業株式会社, 駒形石灰工業株式会社, 富田石灰株式会社を訪問し, 塩焼き手法を残しているトックリ窯や, シャフトキルン等の見学を行った。また, 吉澤石灰工業株式会社所有の三峰地区採掘場にて, 石灰の原材料である石灰石, ドロマイト石灰石の採掘の様子を見学する機会を得た。

そこで, 奈良時代以降の日本でも使用されてきた石灰の製法と特性を理解する一助として, 石灰石と貝殻を用いた石灰焼成の再現実験について報告したい。佐野市大釜鉦山から採掘された上部石灰石の破砕片と現代入手可能な各種の貝殻を用いて, 学内で焼成, 消化(水和)実験を行い, 得られた各種の石灰の特性を知るために, 石灰粒子の形状観察, 粒度分布について検討をおこなった。

II. 日本における石灰の利用

日本における石灰を用いた漆喰モルタルは, 高松塚古墳をはじめ, 古墳時代後期以降の石室の壁面や石室石材間の目地として用いられていることが良く知られている。奈良を中心に, 舞谷古墳群, 文殊院西古墳, 艸墓古墳, 花山西塚, 花山東塚古墳, 高松塚古墳, キトラ古墳等に類例が知られる。

しかし, 石灰の産地, 製法に関する記述の多くは, 江戸の土木工事, 上下水用工事, 防火対策のための土蔵造り許可などにより漆喰の使用が増加した江戸時代以降に残されたものであり(米田2008), それ以前の石灰生産の実態は明らかではない。

漆喰の原料には, 石灰岩などの岩石と貝殻があるが, それぞれの石灰は, 石灰(いしばい), 貝灰(かいばい)と区別して呼ばれる。石灰(いしばい)の産地としては, 栃木県葛生の野州灰, 岐阜県赤坂の美濃灰, 高知県の土佐灰, 福岡県の筑前灰, 大分県の津久見灰などがある。石灰石のほかにも, 鹿児島県の菊面石と呼ばれるサンゴを用いた珊瑚灰, 和歌山県の菊目石と呼ばれるサンゴを用いた熊野灰など, サンゴを利用した石灰作りが, 沖縄, 奄美諸島等にも見られる。

一方、もう一つの原料である貝灰についても、歴史的に中国、韓国や日本での使用が知られ、『続日本紀』にも「石灰」「貝灰」の両方の名称が登場する（横川 2008）。シジミ、カラスガイなど淡水貝の貝殻を焼成した蚌灰（ぼうばい）や、カキ、ハマグリ、アサリ、アカガイ、ホッキ、ホタテの貝殻を焼く沖縄の事例が知られる。江戸時代には、浦安や行徳といった東京湾岸において、はまぐり、あさり佃煮等の生産の際にゴミとして生じる貝殻を用いた貝灰づくりが盛んとなった（米田 2008）。

石灰に比べて貝灰は、こて延びが良く、緩やかに硬化し、亀裂が生じにくいので姫路城や熊本城の漆喰などを代表とする左官材料として珍重されていたという。その原因については、貝灰中に含まれるナトリウム等のアルカリ量が多く水和が遅いことと（中原・笠井・山崎 1957）、粒子径が大きいこと（笠井・中島・中原 1958）、また、六角柱状に結晶が発達する石灰と異なり、六角板状の結晶となるためではないかと考えられている（白須賀・下城・竹田 1995）。

さて、日本における石灰の原料が石灰石であったのか、貝であったのか、その原料の入手先はどこであったのかといった議論はあまりなされていないのが現状であるが、安田博幸は、舞谷三、四、五号墳の塊状漆喰の中から、小石灰岩片を発見しており、これを石灰中に混和した骨材であろうとし、漆喰原料が貝ではなく石灰石であった可能性を強く示唆するものとして注目している。さらに、安田は、韓国の古墳に使用された漆喰の分析も行い、韓国の中でも、慶州・九政里古墳、獐山古墳の漆喰から大量の焼けた貝殻片を、また、高霊・壁画古墳、忠孝洞古墳の漆喰からは大量の生の貝殻小片を検出している。一方で、扶余・公州の古墳からは貝殻片を検出しなかったため、新羅系は貝灰の技術を、百済系は石灰の技術を使用している可能性を示唆している（安田 1985）。しかし、貝灰の焼成状況が良好であったのだとすれば、焼け残りの貝殻片は検出されないのであろうと予想されるため、石灰石片が検出されない限り、扶余・公州の古墳に使用された石灰が石灰石由来であったとの証明とはなりにくいであろう。

Ⅲ. 葛生石灰の概要

まずここでは、製作実験を行った野州灰の産地である旧葛生・田沼町地域の石灰岩の性質について見てみたい。

石灰石 [カルサイト CaCO_3] や苦灰石 [ドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)] の地層が分布している本地域は、足尾山地の南麓に位置し、古生代ペルム紀（約 2 億 7 千年前）にこの周辺地域が火山島であった頃の周囲の海に生息していたフズリナ、ウミユリ、石灰藻、腕足類等の生物遺体によって石灰層を形成したものと考えられている（佐野市郷土博物館 2002）。海水中に含まれていたマグネシウムイオンが濃縮しカルシウムイオンと置換して、ドロマイトが形成されている部分もある（河田・高橋・井上 1959）。石灰岩が産出するのは、鍋山層とよばれる部分であり、上から上部石灰石層、中部ドロマイト層、下部石灰石層と呼ばれる 3 層から構成されている（鹿間 1933）。現在、漆喰として使用されるのは、主に上部石灰岩である。残りはマグネシウム含有量が高く、ドロマイトプラスター等として利用されることが多い（第 1 表）。

石灰製作実験から得られた石灰の特性について

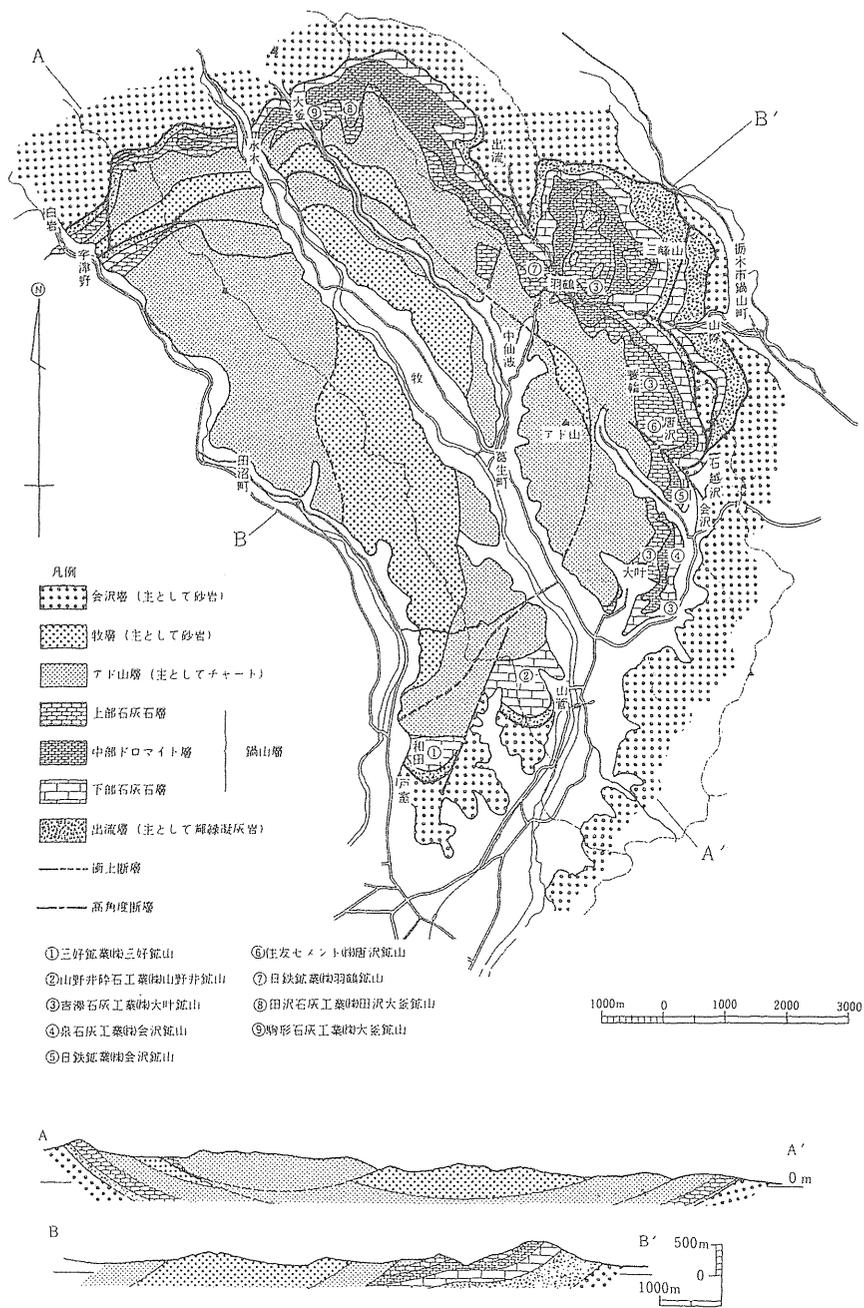
第1表 葛生産石灰石の化学成分試験成績表 (%)
(栃木県石灰工業協同組合「栃木県の石灰・ドロマイト」より転載)

	SO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	lg-Loss	P ₂ O ₅
上部石灰石	0.42	0.19	54.86	0.54	43.98	0.03
中部ドロマイト	0.24	0.34	34.40	18.75	46.27	0.02
下部石灰石	0.85	0.79	50.72	3.66	44.30	0.08

註 R=3 値の陽イオン

鍋山層は、田沼町付近から始まり、葛生町、山菅、宮本、会沢、唐沢、鍋山、羽鶴、出流、戸叶山、大鳥屋山などの地域を結ぶ馬蹄形の分布を示している(第1図)。馬蹄形の内側にはアド山層と呼ばれるチャート層が分布し、外側には砂岩、粘板岩、輝緑凝灰岩等が配列している(河田ほか1959)。近世の石灰窯や、現代の石灰採掘場も、この馬蹄形に沿って分布している。

葛生地域の野州灰の生産は、18世紀半ばから幕府に対して御用窯として認可されてから本格的に始まっている。日光東照宮造営や江戸城の白壁修築への利用を機に野州灰の普及が広がった。当時は、壺窯、立窯といった素朴な焼成法による石灰生産であったが、その後、19世紀初頭からは谷焼窯、七輪窯等の導入でより効率的な生産を行っている(熊倉1990)。現在は、大規模なベンチカット法による採掘、ロータリーキルンを用いた24時間体制の焼成により大規模生産を行うところと、宮田石灰のように小規模なトックリ窯を用いた塩焼き法で左官用の石灰モルタルを生産しているところが見られる。



第1図 葛生地域地質鉱床分布図および断面図 (石灰工業協会 1983 より転載)

IV. 学内における石灰製作実験

1. 石灰（いしばい）と貝灰（かいばい）の製作実験

石灰石を用いた石灰製作と各種の貝殻を用いた貝灰製作実験を、以下の要領で行った。

石灰石を用いた石灰（いしばい）製作

駒沢石灰工業株式会社から、大釜鉱山から採掘された上部石灰石の破砕片（こぶし大）を提供いただき、学内で焼成実験に供した。

貝殻を用いた貝灰製作

茨城県ひたちなか市森田水産より提供いただいた貝殻を焼成実験に供した。貝類は、洗浄後風乾した。ハマグリ (oriental clam: *Meretrix lusoria*)、ホタテガイ (scallop: *Mizuhopecten yessoensis*)、カキ (oyster: マガキ *Crassostrea gigas*) 他、アカガイ、ホッキガイを実験に利用したが、ここでは、ハマグリ、ホタテ、カキについて検討を行う。

2. 石灰石と貝殻の焼成と消化

石灰石、貝類の焼成にあたり、学内芸術専門学群の陶芸用電気窯（共栄電気炉製作所製 KRI-20X 電気炉）を利用した。セラミック製の角型容器 41 個に、石灰石と貝類を小分けして詰め、窯の中に容器を積み上げて全体が均一に焼けるように配置した。

100℃まで 2 時間かけてあたため、その後、段階的に 1000℃まで 12 時間かけて段階的に上昇させた。窯内部の最大温度は 950℃で、800℃以上で 5 時間保持し、その後、空冷のまま静置した。

窯内部の温度がある程度下がってからセラミック製容器を取りだし、容器ごとに内部の石灰の重量を測定した。

得られた生石灰は、その後、金属製のバケツの中で充分な量の水を用いて水和し、消石灰（湿式）とした。充分な水の中で消化すると、均質な粒度の消石灰が得られることが確認されている（大野ほか 2004）。水和反応で生じた熱が冷めてから、消石灰を種類ごとにプラスチック製容器に入れ、充分な水に浸漬した状態で熟成させた。

この水和過程は、なるべく長期間であるほうが望ましい。たとえば、長期間（14 年）水和した石灰モルタルは、水酸化カルシウム結晶の形態が針状から六角形状に変化することが明らかにされている（Rodriguez-Navarro et al. 1998）。結晶の表面積が大きくなるため、長時間水和した消石灰は保水力にすぐれ、粘性・作業性が良くなり、空気中の二酸化炭素と接した際に炭酸塩化しやすくなることが知られている（Cazalla et al. 2000）。

そのため今回は、約 2 年水に浸漬したまま静置した各種の消石灰を観察、分析に供した。また、石灰石を焼成したものの一部は、焼成後すぐに少量の水で水和し、乾式の消石灰とした。

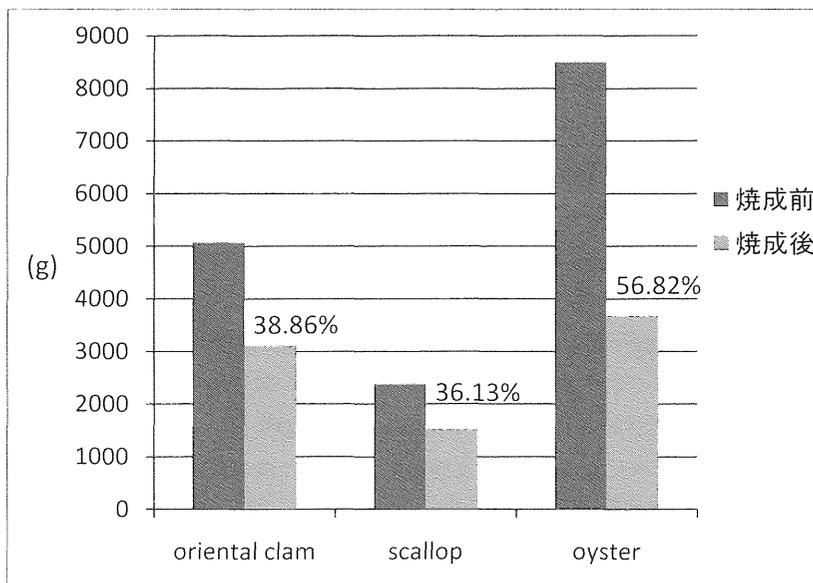
V. 物理的特性

1. 焼成前後の質量測定

貝殻、石灰石の強熱減量 (IL=Ignition Loss) を調べるために、焼成前後の質量の測定を行った。基本的に、純粋な炭酸カルシウムが焼成されてすべて酸化カルシウムになるとすれば、熱分解によって失われる分の二酸化炭素は約 44% である。この手法は、サンゴ礁堆積物を含んだ土壌等の炭酸カルシウム含有量を測定する際に利用されているほか (新城ほか 2003)、前述の韓国の古墳や奈良県下の終末期古墳 (舞谷古墳群、東明神古墳など) の石室壁面に使用された漆喰の調査にも用いられている (安田 1985)。

葛生産上部石灰石を、計 103.87kg 焼成した結果、焼成後 85.94kg の石灰が得られた。しかし、焼成時間が不十分であったため、内部に石灰石が残り、外側のみ生石灰化した状態であった。この葛生産上部石灰石にはドロマイトやシリカ分等も含有されており、IL は 43.98% を示すことが報告されているが (第 1 表)、今回焼成実験から得られた石灰石の IL は 17.26% であった。したがって、かなりの石灰石が未焼成で残存した結果と調和的である。

貝類について見てみると、今回の焼成条件で、すべての貝殻が充分焼成され水和することができた。貝類の IL 値は、ハマグリ (38.86%)、ホタテ (36.13%)、カキ (56.82%) となり、ハマグリ、ホタテとも理論値よりやや低い IL 値となった (第 2 図)。宍道湖シジミ貝の焼成実験では、シジミ貝と赤貝では IL 値が大きく異なる結果が得られていることから (吉谷ほか 2006)、貝種によって含有物、夾雑物量が異なるため、IL 値に差異が生じる可能性がある。カキについては、理論値よりもかなり高い値が得られているが、これは、カキ殻表面に付着していたさまざまな有機物質が焼成により失われたため、実際には、カキ殻重量に比して少ない生石灰しか得られなかったのであろうと考えられる。



第 2 図 各貝灰の焼成前後の重量変化 (g) と強熱減量 (%)

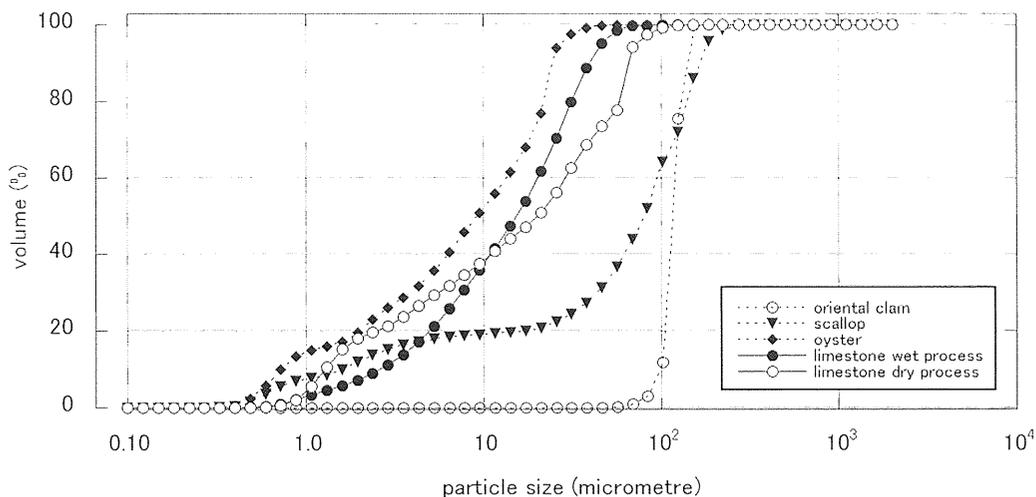
2. 石灰の粒度分布

石灰の粒度分布

レーザ回折式粒度分布測定装置（島津製作所製 SALD-3000J）を用いて、各消石灰の粒度分布を湿式測定した（第3図）。

まず、葛生石灰石を見ると、乾式消化を行った消石灰は、 $\phi 1\mu\text{m}$ と $\phi 50\mu\text{m}$ の付近に分布密度が高いバイモーダルな粒度分布を示している。湿式消化、乾式消化を行ったもの両者の粒度分布を比較すると、湿式消化を行った消石灰のほうが、分散程度がやや狭くなっており、粒度分布が $\phi 2\text{-}50\mu\text{m}$ の範囲にまとまっている傾向がある。長時間水中に浸漬することにより、消石灰の結晶が均質化するという先行研究に調和的な結果と考えられる。

次に、貝灰を見ると、カキ灰が最も粒度が小さく、 $\phi 0.5\text{-}1\mu\text{m}$ と $\phi 10\text{-}30\mu\text{m}$ の範囲に分布密度が高いバイモーダルな粒度分布を示していることが分かる。ホタテ灰は、 $\phi 0.5\text{-}5\mu\text{m}$ と $\phi 50\text{-}110\mu\text{m}$ の範囲にやや密度が高く、広い粒度分布を示している。一方、ハマグリ灰は、中でも極めて粒径が大きく、 $\phi 100\mu\text{m}$ 付近に集中した分布曲線を示している。また、他の石灰と比較して非常に均一な粒径である。消石灰の手触りも非常に滑らかである。



第3図 各消石灰の粒度累積分布

3. 走査型電子顕微鏡を用いた形態観察

形態観察

水和した石灰モルタルを取り出し、それぞれガラスプレート上に塗布し、3週間室温にて静置した。石灰モルタルが充分二酸化炭素と反応して固化したのを確認後、一部をマウントし、走査型電子顕微鏡（キーエンス社リアルサーフェス VE-7800）を用いて観察した（第4図）。

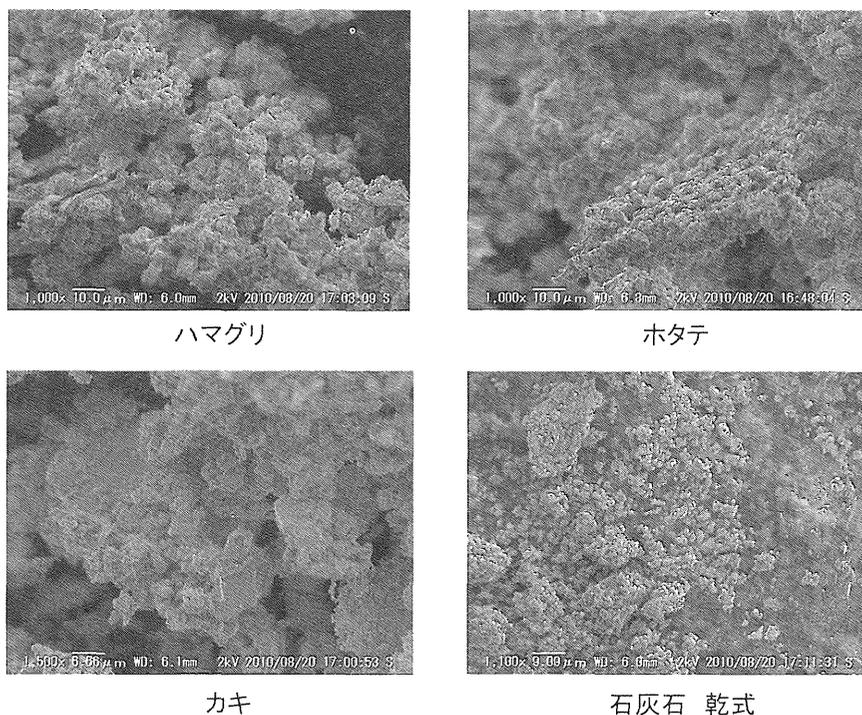
石灰石を乾式で消化した試料についてみてみると、粒子が非常に細かく均一であることがわかる。粒子の形状は不定形で、規則性が見られない。

貝灰各種の観察をすると、それぞれを特徴づけるようなテクスチャはあまり残されていないように思われる。まず、ホタテガイ由来の石灰についてみてみると、粒子の状態は均一である、特徴的なテクスチャを保った物質は観察されなかった。

ハマグリから得られた石灰粒子は比較的大きく均一である。粒子の中に、時折半月形の弧状を呈した物質が確認されることがあった。半月形物質は、厚みのある二枚貝由来の形状を保った碎片の一部と考えられる。

一方、カキ由来の貝灰を見てみると、比較的大きな板状の結晶と細粒の結晶が観察される。粒度分布の結果では、カキ灰が最も細粒の石灰粒子であったので、比較的大きな板状結晶が観察された電子顕微鏡観察の結果とは調和的ではない結果となった。これは、炭酸塩化に伴い結晶化する過程で、カキ灰が板状の炭酸カルシウムの結晶を形成しているためと考えられるが、現在のところ、他の貝灰が炭酸塩化する際の結晶形態との相違について説明がついていない。

なお、今回の焼成条件下で貝灰を作ると、全体が均質に良好に生石灰化するため、本来の貝殻のテクスチャは残存しにくくなってしまう。そのため、ハマグリのような貝殻に厚みを持つ二枚貝のケースのように、特徴的な部位が偶然残存しない限り、貝灰そのものから、貝種の同定を行うのは非常に困難であろうと予想される。ただし、安田が分析した事例のように、焼成不良の貝殻片が漆喰の中に残存しているとすればその限りではない。



第4図 各石灰（消化、熟成後）の電子顕微鏡像

VI. おわりに

旧葛生町・田沼町の石灰石と各種の貝殻を用いた石灰製作実験によって得られた石灰の特徴を見てきた。

石灰については、湿式消化、乾式消化を行ったもの両者の比較から、湿式消化を行った消石灰のほうが、やや粒度分布の分散程度が狭くまとまっている傾向がみられた。湿式消化のため長時間水中に浸漬することにより、消石灰の結晶が均質化するという先行研究に調和的な結果が得られた。

貝灰について見てみると、ハマグリ灰は、粒子径が極めて大きく均一であるという特徴を持ち、粒子径がバイモーダルな分布を持ったカキやホタテ灰とは異なる傾向が見られた。消石灰の粒度分布には、貝種によって差異があることが確認された。ただ、貝種の同定については、焼成状況によるテクスチャの残存状況により特徴的な部位が残らない限り、貝種の同定までには至り難いことについても予想された。

古墳時代後期以降の目地漆喰や、壁面に塗布された漆喰が貝灰であったのか石灰であったのか検討する際に、漆喰の粒度分布から原材料の同定を行うことは難しいであろうと予想される。たとえば古墳に使用された漆喰の場合、高湿度の埋蔵環境により漆喰の再石灰化が頻繁に生じているであろうと予想されるためである。むしろ、当時の石灰焼成窯の焼成温度や条件を予想し、焼成不良の石灰石片や貝殻片のテクスチャや漆喰中のアルカリ含有量の差異から原材料の同定を行うほうが現実的であろうと考えられる。埋蔵環境になかった漆喰資料については、粒度分布に石灰生産時の情報が残されている可能性もあるため、今後の調査・検討課題である。

謝辞

土澤利雄・恩田隆行（栃木県石灰工業協同組合）、吉澤慎太郎・森川嘉洋（吉澤石灰工業株式会社）、横塚朝夫（駒形石灰工業株式会社）、宮田茂（宮田石灰株式会社）、大野彩（壁画 LABO）、森田一明（森田水産株式会社）、齋藤敏寿（芸術専門学類構成専攻クラフト領域）、仏山輝美・上田修平（芸術専門学類美術専攻洋画コース）、林美木子（東京文化財研究所）、アンドラス・モルゴス（東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻（保存科学））。

引用・参考文献

- 大野 彩・佐野千絵 2004 「石灰の湿式消化条件、熟成期間と粒度分布」『保存科学』第43号 25-33頁。
市川佐織・松井敏也・沢田正昭・成瀬正和・松田泰典 2007 「炭酸カルシウムの原材料に用いられた貝殻と石灰岩の形状による識別 II」『文化財保存修復学会誌』第52号 13-21頁。
笠井順一・中島和紀・中原万次郎 1958 「貝殻石灰の水和特性とその生成物」『石膏と石灰』第35号 78-83頁。
河田茂磨・高橋 博・井上秀雄 1959 「栃木県葛生ドロマイト鉱床について」『石膏と石灰』第41号 407-410頁。
熊倉一見 1990 「石灰工業の技術史 窯の変遷と技術系譜」『金属』第60号 50-60頁。
佐野市郷土博物館 2002 『第38回企画展 阿佐の山々の生いたち 化石が語る2億7千万年の歴史』。
鹿間時夫 1933 「葛生層に就いて」『地質学雑誌』第482号 700-722頁。

- 白須賀公平・下城麻衣子・竹田俊二 1995 「石灰と貝灰」『Inorganic materials』vol.2, 254, 49-54 頁.
- 新城俊也・小宮康明・宮城調勝・与那嶺盛明 2003 「強熱減量試験による石灰質土の炭酸カルシウム含有量の測定」『土と基礎』第 51 号 32-34 頁.
- 石灰石工業協会 1983 『日本の石灰石』.
- 栃木県石灰工業協同組合 『栃木県の石灰・ドロマイト』.
- 中原万次郎・笠井順一・山崎一原 1957 「貝殻の石灰の特性について」『石膏と石灰』第 28 号 1370-1373 頁.
- 松井敏也・市川佐織・松田泰典 2005 「炭酸カルシウムの原材料に用いられた貝殻と石灰岩の形状による識別」『文化財保存修復学会誌』第 49 号 1-12 頁.
- 安田博幸 1985 「化学分析による古代漆喰の研究補遺」『末永先生米寿記念献皇論文集』末永先生米寿記念会 奈良明新社 1811-1828 頁.
- 横川倫子 2008 「塗り壁の自然誌 貝殻」『月刊さかん』第 5 号 54-55 頁.
- 吉谷公江・和美廣喜 2006 「宍道湖産しじみ貝殻を原料とした漆喰の物性に関する研究」『日本建築学会大会学術講演梗概集（関東）』923-924 頁.
- 吉谷公江・和美廣喜 2007 「宍道湖産しじみ貝殻を原料とした漆喰の物性に関する研究 その 2 石灰石微粉末を混入した漆喰」『日本建築学会大会学術講演梗概集（関東）』663-664 頁.
- 米田和男 2008 「東京湾の貝灰」『月刊さかん』第 2 号 48-52 頁.
- Beck, K. and M. Al-Mukhtar 2008 Formulation and characterization of an appropriate lime-based mortar for use with a porous limestone, *Environ. Geol.*, 56, pp. 715-727.
- Cazalla, O., Rodoriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cultrone, G., and De la Torre, M. J. 2000 Aging of Lime Putty: Effects on Traditional Lime Mortar Carbonation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, pp. 1070-1076.
- Rodoriguez-Navarro, C., Hansen, E. and W. S. Ginell 1998 Calcium Hydroxide Crystal Evolution upon Aging of Lime Putty, *J. Am. Cerem. Soc.*, 81, pp. 3032-3034.
- Sasaki, K., Yamashita, T. and M. Tsunekawa 2002 Synthesis of Aragonite from calcined scallop shells at ambient temperatures and their morphological characterization by FE-SEM, 『資源と素材』第 118 号 553-558 頁.