

## 日の出山窯跡瓦の放射化分析

馬淵久夫\* 野津憲治\*\*  
堀井 明\*\*\* 不破敬一郎\*\*\*

### 1. はじめに

土器・瓦などの粘土質成品の放射化分析は多数の実験例がある。しかし、その多くは微量元素に重点が置かれ、主成分元素は判別にあまり役立たないというのがコンセンサスになっているように思われる。本誌前号に梅田氏は主成分元素を用いてのノルム計算法を提案している<sup>1)</sup>。これは主成分元素のデータを役立てるための重要な指針と考えられる。

筆者らはさきに短寿命核種の測定を併用して、主成分元素の大部分と微量元素を同一試料で測る放射化分析法を検討した<sup>2)</sup>。放射化分析では、元素によって30%程度の測定誤差を覚悟しなければならないこともあるが、ノルム計算法には十分役立つデータが得られると思われる。

本稿では宮城県加美郡色麻村日の出山窯跡から出た瓦20点を同一地域の粘土を用いた母集団と仮定し、近接地区の多賀城跡出土の瓦3点、および全く異なる地方の粘土成品を比較して、主成分元素、微量元素の含有量にどのような特徴が現われるかを考察した。

### 2. 試料

#### (a) 日の出山窯跡群の瓦

資料番号	号 窯	丸・平の別	参 考 記 号
1	1	平	RHNA AF 13 堆 土 6910
2	1	丸	HNA AF 13 堆 土 691024
3	3	平	RHNA 表 土 691023
4	3	丸	RHNA 表 土 691023
5	3	平	RHNA AG 11 堆 土 691027
6	4	平	RHNA AE 09 堆 土 691025
7	5	平	RHNA AE 07 堆 土 691025
8	5	丸	RHNA AE 05 上底面 691030
9	6	平	RHNA AD 06 堆 土 691026
10	6	丸	RHNA AF 05 堆 土 691026

\* 東京国立文化財研究所保存科学部，東京都台東区上野公園13-27

\*\* 筑波大学化学系，茨城県新治郡桜村妻木字天久保

\*\*\* 東京大学理学部化学教室，東京都文京区本郷7-3-1

試料番号	号 窯	丸・平の別	参 考 記 号
11	6	平	RHNA AE 07 堆 土 691025
12	6	平	RHNA AE 07 堆 土 691025
13	6	平	RHNA AE 07 堆 土 691025
14	6	平	RHNA AF 05 下層床 691006
15	6	平	記号なし
16	6	平	RHNA AF 05 上部床 691030
17	7	平	RHNA 床敷瓦 691108
18	7	丸	RHNA AG 03 下 層 691105
19	8	平	RHNA AE 02 堆 土 691024
20	8	丸	RHNA AE 02 焼成床 691106

(b) 多賀城跡の瓦

試料番号	丸・平の別	参 照 記 号
21	平	DTGV N 165 表 土 730926
22	平	DTGV N 065 表 土 731005
23	平	DTGV OP 65 表 土 731009

(c) 現代瓦（奈良“瓦字”）

試料番号	種 別	備 考
24	瓦	焼成品
25	粘土 A	原料粘土の 1
26	粘土 B	原料粘土の 2
27	粘土 A+B	焼成前の原料

(d) 三原田遺跡土器（群馬県）

試料番号	種 種 別
28	焼成土器
29	未焼成土器
30	未焼成土器と推定されるもの

### 3. 実 験

(i) 原子炉：立教大学原子力研究所 TRIGA MarkII 原子炉，RSR 孔（熱中性子束  $5 \times 10^{11}$  m/cm<sup>2</sup>・s）

(ii) ガンマ線検出装置：Canberra 社製 Ge (Li) 半導体検出器，4096 ch マルチチャンネル波高分析器付き

(iii) 試料重量：約20mg

(iv) 分析法：下記の分析条件で行った。詳細は既報の報文を参照のこと<sup>2)</sup>。

照 射	冷 却	計 測	測 定 元 素
3 min	~5 min	60 sec	Al, V, Ti, Ca, Mg
	~3 hr	600 sec	Mn, K, Na
12hr	~1 week	2000 sec	La, Sm, Yb, Lu, Ba, Th, Cr, Ce, Fe, Sc, Co, Eu

#### 4. 結 果

測定結果は付表に示すとおりである。放射化分析に固有のこととして計測の統計誤差が元素によって大きく異なるという問題がある。付表では最下段に各元素の測定のさいの平均的な計測誤差(%)を付し、定量値の有効数字はおおのの計測誤差から考えて意味のある範囲にとどめた。

Euの計測誤差は非常に大きいので本論文の考察には使わないことにする。照射条件や計測を工夫すれば精度のよいデータを得ることは勿論可能である。

#### 5. 考 察

##### (i) 日の出山瓦の元素分布

第1表と第2表に日の出山窯跡出土の瓦 (No.1~20) の各元素について、含有量(%)の平均値、平均値からの標準偏差、変動係数(%)を示す。元素ごとに含有量ヒストグラムを作ると、いずれの元素もガウス分布に近い形の広がりを見せる。ここでは例として、変動係数の大きいCoと、非常に小さいSmを第1, 2図に示す。このような分布から考えて、はじめに仮定した日の出山瓦を一つの母集団とみなすことは不合理ではなく、また第1表, 第2表のような取り扱いも許されるであろう。

さて、第1表, 第2表の変動係数を眺めてみると、元素によって可成り異なることがわかる。つまり、20試料間のばらつきが元素によって異なる。そこでこのばらつきの原因を考えてみると、2種類あることが容易にわかる。一つは計測の誤差によるもの、もう一つは含有量自身のばらつきである。表の変動係数と計測誤差とをくらべるとつぎのように推定される。

a) 含有量のばらつきが非常に大きい(含有量の変動係数が20%以上と推定されるもの)ものはMn, Co, Na。

第1表 日の出山20試料母集団の主成分元素含有量.

	(計数誤差)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)*
Na <sub>2</sub> O	( 2%)	1.27	0.30	24
K <sub>2</sub> O	(20%)	1.72	0.46	27
MgO	(25%)	2.59	1.05	41
CaO	(35%)	1.32	0.70	53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	( 2%)	22.99	2.05	9
TiO <sub>2</sub>	(15%)	1.30	0.21	16
MnO	( 3%)	0.070	0.033	47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	( 3%)	6.77	1.19	18

$$* \text{変動係数}(\%) = \frac{\text{標準偏差}}{\text{平均値}} = 100$$

第2表 日の出山20試料母集団の微量元素含有量.

	(計数誤差)	平均値 (ppm)	標準偏差 (ppm)	変動係数 (%)
V	(10%)	137	33	24
Cr	(10%)	39	6	15
Co	(10%)	10	4	40
Ba	(25%)	386	77	20
Sc	( 2%)	15.9	1.0	6
La	( 4%)	18.7	2.2	12
Ce	(10%)	39.8	6.8	17
Sm	( 2%)	3.46	0.28	8
Yb	(15%)	2.56	0.46	18
Lu	(15%)	0.378	0.048	13
Th	( 5%)	8.7	0.9	10

- b) 含有量のばらつきが比較的大きいもの (10~20%) は Mg, Ca, Fe, V。
- c) 含有量のばらつきが小さいもの (10%以下) は Al, Sc, ランタノイド元素, Th。
- d) K, Ti, Cr, Ba は計測誤差と変動係数が同程度のため、はっきりとしたことは云えないが、多分10%程度の含有量変動であろう。

このような元素による含有量のばらつきの傾向が一般的なものかどうかは、多種類の母集団について同様な実験をしてみないと断定できないが、大阪陶器古窯跡出土須恵器に Na と Mn のばらつきが多いことを三辻氏が報告しているのは興味深い<sup>3)</sup>。

一般的に云って、含有量変動の大きい元素を未知試料-母集団の判定のための指標元素として使うことは難しいであろう。しかし、もしそのような元素間に一定の相関があれば事情は変わってくる。本母集団では第3図に示すように Co と Mn に相関があるかのようにみえる。

同一地域の狭い範囲内での産地を云々するときには変動の大きい元素が役立つかも知れない。変動の大きい元素は場所の違いに鋭敏だとも解釈できるからである。

#### (ii) 日の出山母集団と他地域粘土成品との比較

母集団に含まれないことが判っきりわかっている奈良の現代瓦と三原田の土器が元素分布のパターンにどのような違いとなって現われるかを調べておくことは、産地推定に際して無意味ではないであろう。ここでは、すでに本誌などに紹介されているいくつかの元素分布判別法を試みってみることにする。

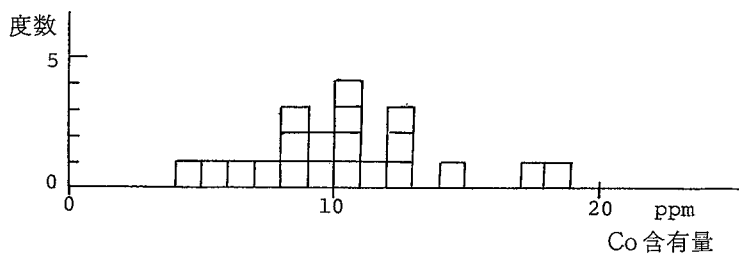
##### a) 母集団の標準偏差による判定

第4図は三原田土器および奈良現代瓦の元素含有量が日の出山母集団の平均値からどれだけ離れているかを、各元素の標準偏差  $\sigma$  を単位として表わしたものである。ただし、三原田土器は含水量が大きいので、水分を除いたものを100%として計算し直してある。一応の目安として、しばしば用いられる  $\pm 2\sigma$  (95%確率ライン) に線を引いたが、どの試料もいくつかの元素でこの線の外にはみ出している。

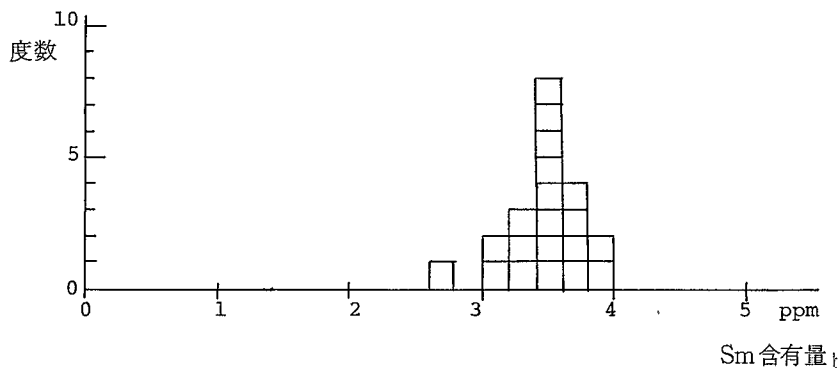
まず、奈良の現代瓦は主成分元素ではほとんど母集団と変わらないが、ランタノイド元素と Th において大きくプラスの方へはみ出している。

三原田土器は A がほとんど母集団と同じパターンを示すが、Sc だけ大きくプラス方向へずれ、母集団と異質なことを示している。これに反して、三原田 B, C は互に類似していて、母集団とは非常に異ったパターンを示す。主成分では Al, Mn, Fe, 微量元素では V, Co, Sc に差が現われている。

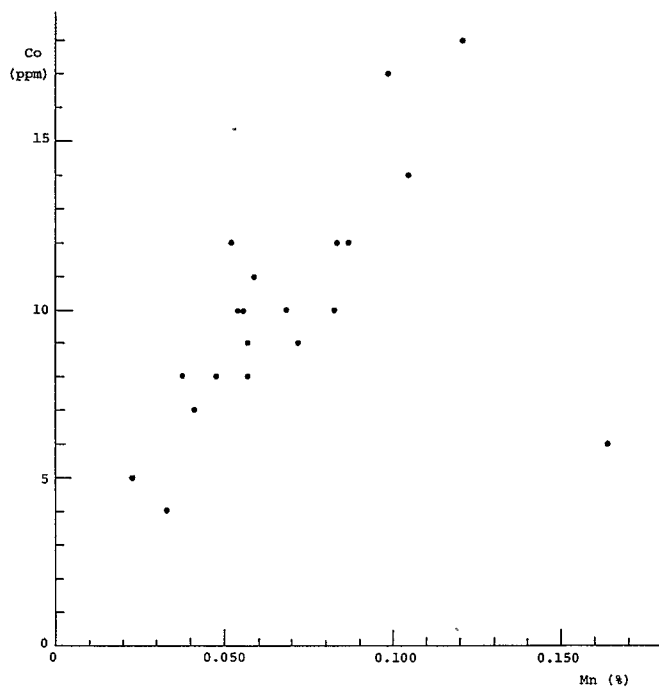
このような状況をまとめると、日の出山、三原田、奈良の3グループの違いが現われているのは



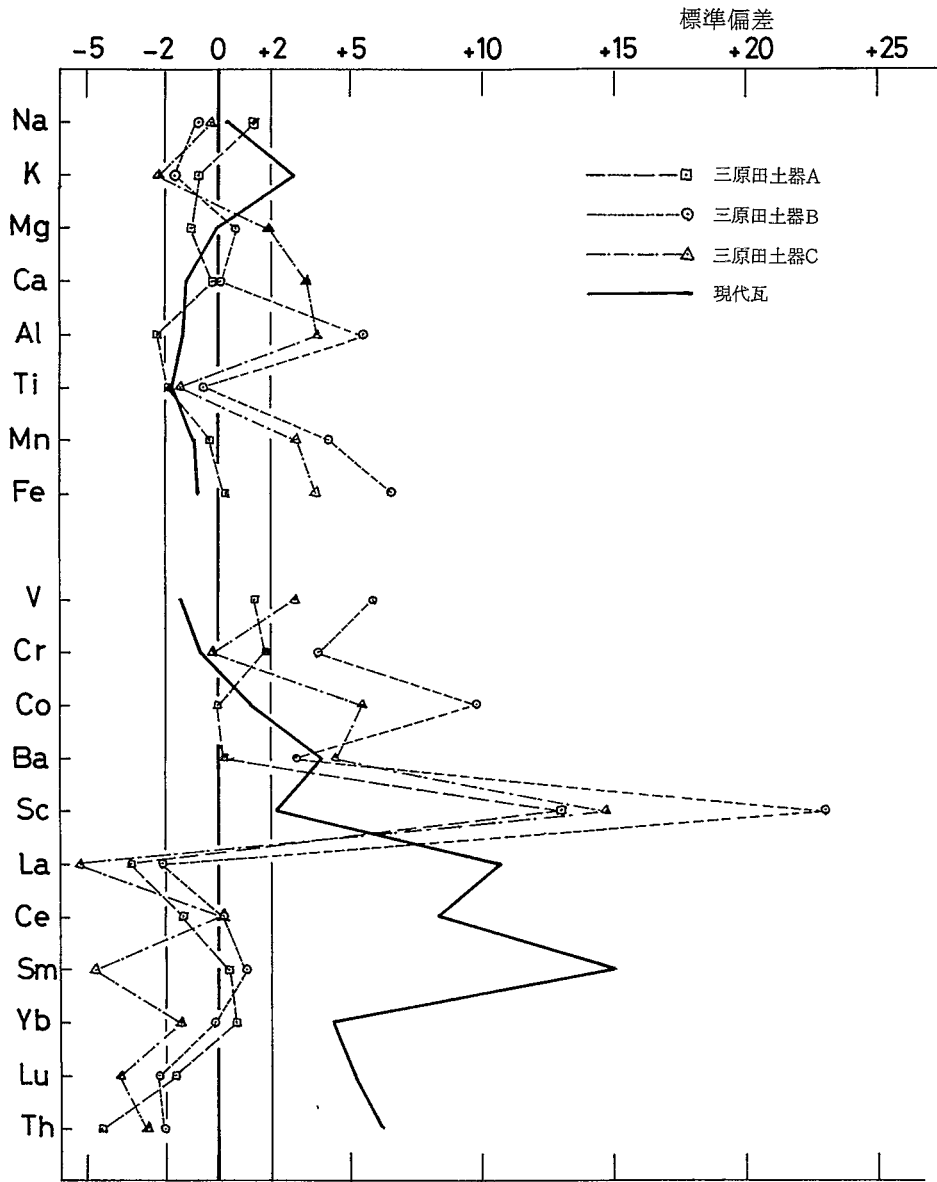
第 1 図 Co 含有量のヒストグラム (日の出山20試料).



第 2 図 Sm 含有量のヒストグラム (日の出山20試料).



第 3 図 Co と Mn との相関 (日の出山20試料).



第4図 三原田土器，現代瓦の元素含有量の日の出山母集団からのずれ。  
 (日の出山母集団の標準偏差を単位にとってある)

ScとThとランタノイド元素で、他の元素は同グループの中の細区分を暗示しているだけである。希土類元素は日の出山母集団の変動係数が小さいことからわかるように、変成や粘土化の際の移動が少なく、粘土の母岩のキャラクターが、保存され易いと推測される。

#### b) 梅田式ノルム計算法

はじめに述べた梅田氏の提案するノルム計算法を今回の実験結果に適用したのが第5図である。この計算で問題になるのは $\text{SiO}_2$ と $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ への割り振りである。

ケイ素は熱中性子放射化分析では定量できないので\*、ここでは既報のように他の主成分元素の総量からの差として求めた<sup>2)</sup>。 $\text{H}_2\text{O}$ 含有量は灼熱減量から求めた。灼熱のさいに $\text{FeO}$ は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ となり、若干の重量増加があるはずである。これには各試料のメスbauer分光測定値( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )を使って補正した<sup>4)</sup>。付表の最右欄に $\text{H}_2\text{O}$ として表わしたのがそれである。

$\text{FeO}$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の割り振りについては梅田氏は「 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の総量の半分は $\text{FeO}$ から変わった」と仮定しているが、本稿の計算では火成岩の平均値1.4( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):3.3( $\text{FeO}$ )の比に割り振った<sup>5)</sup>。この違いは計算結果にはあまりひびかない。

第5図では酸性度がマイナスになるものがある。本来のノルム計算では、 $\text{SiO}_2$ が不足するときには別の計算をすることになっているが、ここでは区別するだけが目的なのでマイナスのまま表示した。

第5図の結果では三原田A(No.28)と現代瓦(No.24)は日の出山母集団内に入り、三原田B、C(No.29, 30)ははずれる。これは標準偏差法の主成分元素のパターンと同じことを示しているに過ぎない。

#### c) 希土類元素パターン

希土類元素については、a)で触れたが、その相互の濃縮傾向も重要な因子になるであろう。そこで、宇宙、地球化学でしばしば用いられるコンドライト規格化法<sup>6)</sup>で図示したのが第6図である。図から明らかなように奈良現代瓦と日の出山母集団の間では絶対値に差があるだけで、濃縮パターンはあまり違わない。<sup>1)</sup>三原田土器は測定誤差を考慮すると日の出山母集団と大差がない位置にくるので、煩雑を避けるために図から省いた。

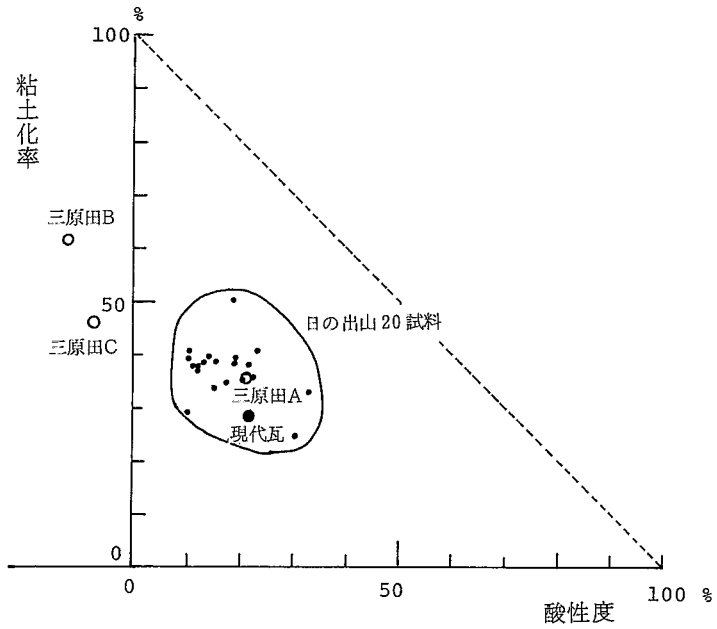
#### (iii) 多賀城跡出土の瓦

(ii)で用いた解析法を多賀城の瓦に適用してみると第7, 8, 9図のようになる。これらで見ると、多賀城の瓦は日の出山母集団とはほぼ同質と判断できるが、例えば三原田土器Aのように、も

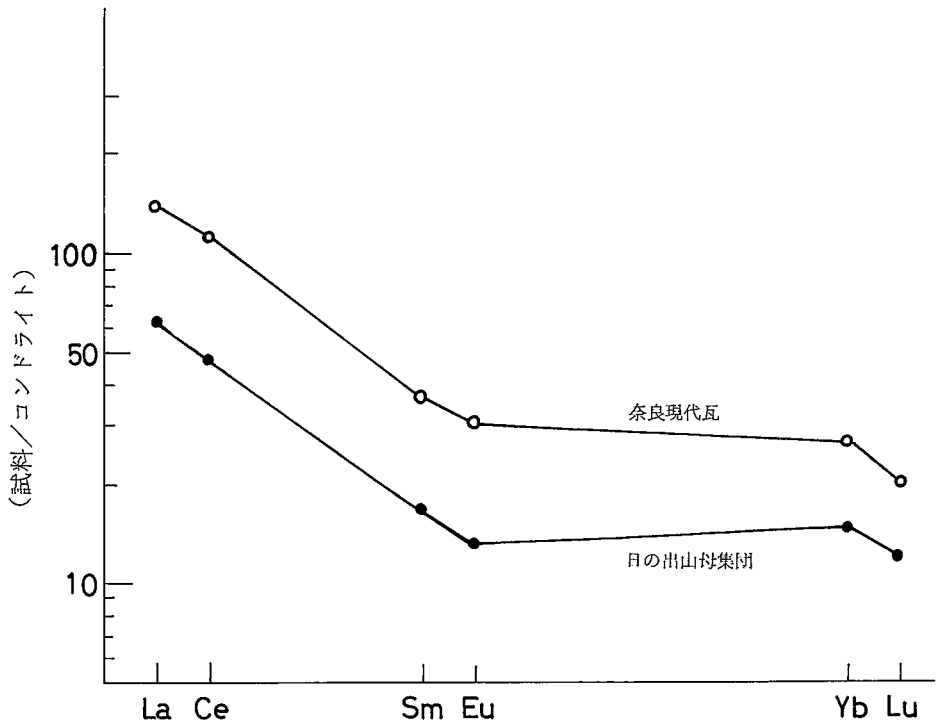
---

\* 速中性子を用いれば $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$ により測定は可能である。

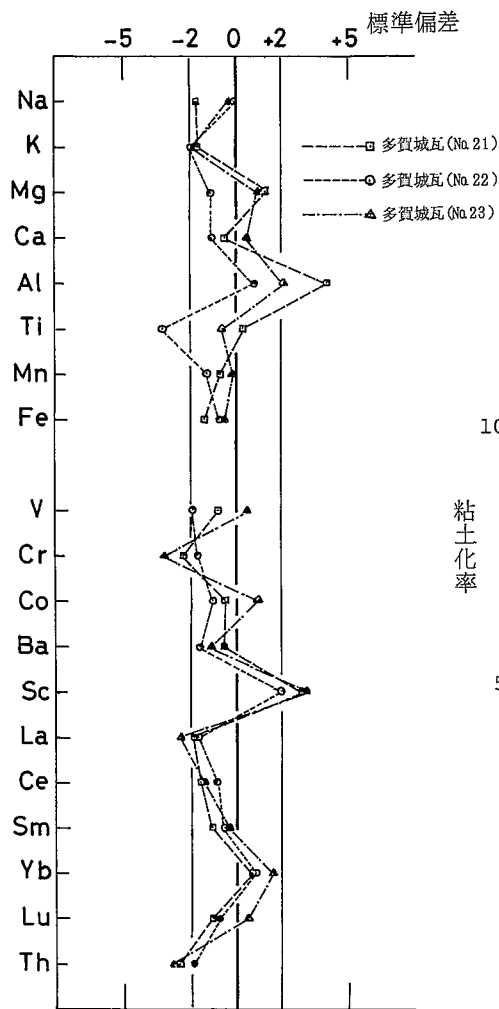




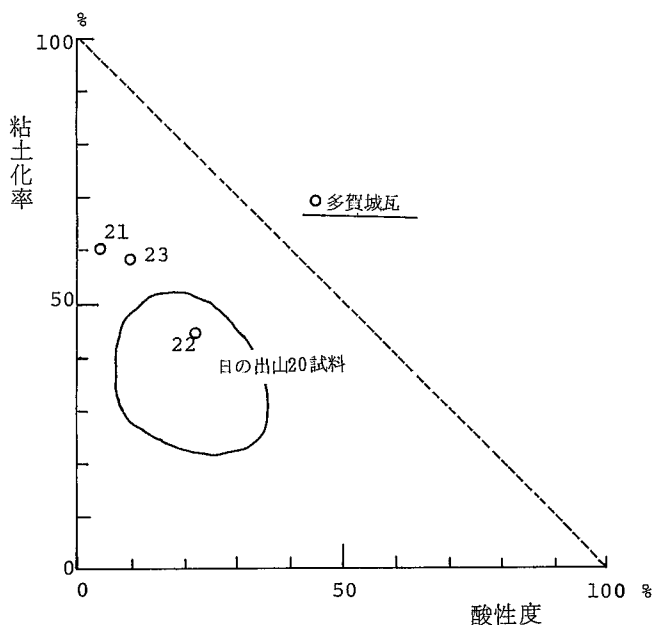
第5図 日の出山20試量，三原田土器，現代瓦の梅田式ノルム。



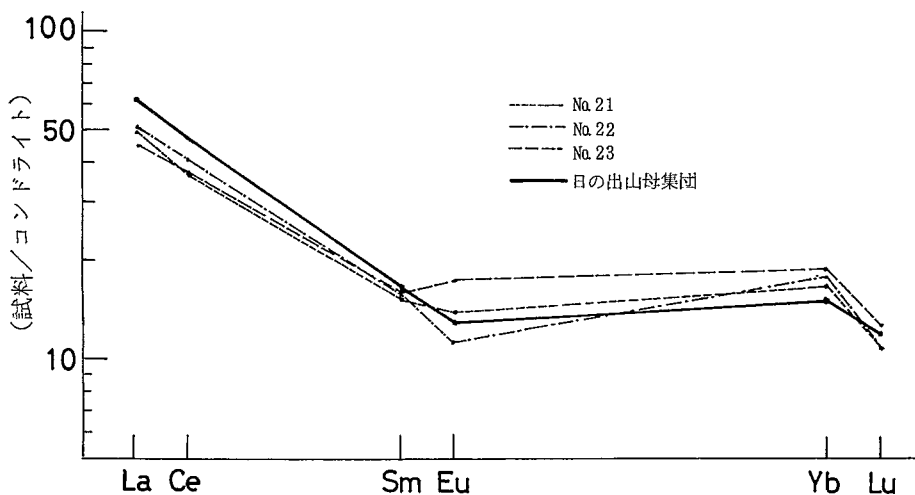
第6図 日の出山母集団，現代瓦の希土類元素パターン。



第7図 多賀城瓦の元素含有量の日の出山母集団からのずれ。  
(日の出山母集団の標準偏差を単位にとってある)



第8図 多賀城瓦の梅田式ノルム。



第9図 多賀城瓦の希土類元素パターン。

付表 瓦・土器の放射化分析定量値.

No	%											ppm											H <sub>2</sub> O %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	Sc	V	Cr	Co	Ba	La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu	Th			
1	21.9	6.72	2.8	<0.8	1.48	2.4	1.2	0.056	15.6	124	33	10	390	18.8	39	3.62	<0.4	2.9	0.39	8.2	1.2		
2	23.7	7.74	2.9	1.3	1.27	2.5	1.4	0.048	16.5	158	39	8	310	18.9	38	3.46	1.5	3.3	0.35	9.3	1.0		
3	22.0	7.30	2.8	0.8	1.03	1.9	1.1	0.052	17.1	124	51	12	390	19.3	40	3.69	1.8	3.0	0.34	10.2	2.4		
4	22.6	6.76	1.2	1.6	1.08	1.8	1.3	0.084	15.4	133	43	12	560	19.8	40	3.58	0.8	2.8	0.39	8.6	2.0		
5	19.0	8.40	0.8	<0.8	1.29	0.9	1.6	0.099	15.6	132	31	17	220	14.9	28	3.14	0.9	2.7	0.31	7.5	1.4		
6	26.8	4.08	1.5	<0.9	0.55	1.6	1.4	0.164	18.4	136	41	6	520	19.8	45	3.21	1.0	2.5	0.27	10.1	2.6		
7	24.0	7.19	4.9	1.6	1.43	1.2	1.3	0.121	15.6	136	44	18	340	18.1	45	3.58	0.4	1.9	0.41	8.0	2.1		
8	23.8	6.91	3.4	1.3	1.46	1.7	1.3	0.041	15.7	137	36	7	450	18.6	42	3.59	1.2	2.2	0.42	8.3	1.5		
9	23.9	8.33	4.9	1.3	0.97	1.5	1.1	0.069	17.3	124	42	10	390	21.5	49	3.65	0.7	2.1	0.43	9.5	1.4		
10	20.7	4.58	2.8	<1.2	0.79	1.6	1.2	0.023	16.0	104	53	5	390	24.9	55	3.95	1.8	2.5	0.39	10.3	1.8		
11	21.5	7.43	2.5	<1.2	1.71	1.1	1.1	0.105	15.9	117	31	14	430	16.0	30	3.29	1.5	1.9	0.48	8.4	2.1		
12	22.8	7.67	2.9	1.3	0.84	1.5	1.5	0.038	17.0	154	45	8	270	20.5	47	3.86	0.7	1.9	0.42	9.4	1.8		
13	24.8	7.25	2.4	2.0	1.42	1.7	1.6	0.059	14.8	161	36	11	430	16.3	30	3.0	1.4	3.3	0.35	7.7	2.6		
14	24.7	6.86	2.2	2.0	1.45	1.2	1.6	0.057	14.5	140	38	9	420	17.2	36	3.50	0.7	2.3	0.38	7.8	1.3		
15	25.1	6.76	2.3	1.7	1.40	1.7	1.5	0.083	14.6	129	35	10	380	17.3	37	3.40	0.4	2.5	0.39	8.2	0.9		
16	23.7	6.65	2.2	2.2	1.25	2.4	1.1	0.057	16.1	122	39	8	410	19.7	44	3.54	0.5	2.4	0.42	9.3	0.9		
17	24.4	7.36	2.2	1.5	1.49	2.2	1.6	0.072	14.9	176	38	9	400	18.3	37	3.36	1.3	2.2	0.32	8.8	1.1		
18	23.9	6.29	3.3	3.1	1.56	2.3	1.3	0.087	15.7	247	34	12	350	19.2	44	3.63	0.9	2.6	0.36	8.6	1.1		
19	18.2	6.77	1.5	1.6	1.53	1.8	1.0	0.055	15.7	84	43	10	360	18.4	39	3.42	1.2	3.4	0.38	8.2	1.5		
20	22.5	4.29	2.2	0.8	1.35	1.4	1.0	0.033	15.7	111	31	4	330	16.0	32	2.72	0.8	2.6	0.36	8.1	3.2		
21	31.4	5.12	3.8	1.0	0.76	1.0	1.4	0.048	18.8	111	25	8	350	14.6	29	3.17	1.0	2.9	0.33	6.4	1.2		
22	24.8	5.92	1.5	<1.2	1.26	0.9	0.6	0.029	17.9	73	29	6	260	15.0	34	3.31	0.8	3.0	0.34	7.0	2.0		
23	27.4	6.19	3.7	1.7	1.20	0.9	1.2	0.067	19.0	154	20	14	300	13.4	30	3.36	1.3	3.3	0.40	6.2	1.6		
24	20.3	5.85	2.6	<1.0	1.38	3.0	0.9	0.038	18.1	90	35	11	690	42.1	97	7.68	2.3	4.6	0.63	14.3	0.6		
25	19.4	3.89	1.4	<0.7	1.23	2.8	0.6	0.018	11.6	56	22	7	570	35.8	68	6.51	1.6	4.0	0.50	10.7	8.3		
26	19.7	3.28	1.9	<0.6	0.53	1.6	0.8	0.010	17.2	84	32	6	530	31.0	54	5.72	2.2	3.7	0.54	12.4	12.3		
27	20.8	4.59	2.3	0.8	1.13	2.6	0.9	0.026	14.9	99	23	12	660	35.8	80	6.63	2.6	4.1	0.60	11.2	10.9		
28	18.2	5.84	1.5	<1.1	1.36	1.1	0.7	0.054	23.3	147	40	8	330	9.2	25	2.87	1.0	2.3	0.24	3.8	19.0		
29	25.0	10.90	2.4	<1.7	0.75	0.7	0.9	0.151	28.4	242	45	36	450	10.3	30	2.76	1.6	1.8	0.20	5.0	26.0		
30	26.0	9.59	3.9	3.1	0.99	0.6	0.9	0.142	25.9	200	32	27	620	6.1	30	1.83	1.1	1.6	0.17	5.3	14.5		
計測 誤差 (%)	2	3	25	35	2	20	15	3	2	10	10	10	25	4	10	2	50	15	15	5			

したまま Sc の測定値がなければ同様な判断に陥るであろうことを考えると“多賀城の瓦が日の出山母集団に属しないと判断する資料は現在のところない”と云うのが妥当であろう。ノルム法で No.21, 23 が少し母集団から離れているが、これも粘土化が少し進んだ狭い地域での局所的な変化と見た方がよいであろう。

終りにあたって、本実験の試料を提供して下さった江本義理氏に感謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) 梅田甲子郎(1976) ノルム計算法の土器への応用. 考古学と自然科学, 9 : 43.
- 2) 馬淵久夫・野津憲治(1976) 中性子放射化分析による土器・瓦の主成分元素の定量. 保存科学(東京国立文化財研究所紀要) 16 : 68.
- 3) 三辻利一(1976) 須恵器の放射化分析. 考古学と自然科学, 9 : 68.
- 4) 竹田満州雄・馬淵久夫・江本義理・富永健(1977) 鉄-57 のメスバウアー分光法による古代カワラの状態分析. 分析化学, 26 : 525.
- 5) Wedepohl, K. H. (1971) Geochemistry. Holt, Rinehart and Winston, p97.
- 6) 西村進(1975) 放射化分析による考古遺物の産地分析. 考古学と自然科学, 8 : 53.

### Neutron Activation Analysis of Ancient Roofing Tiles from the Hinodeyama Kilns Site

Hisao MABUCHI\*, Kenji NOTSU\*\*, Akira HORII\*\*\*  
and Keiichiro FUWA\*\*\*

\* Tokyo National Research Institute of Cultural Properties

\*\* The University of Tsukuba

\*\*\* The University of Tokyo

Through instrumental neutron activation analysis, 20 major, minor and trace elements were identified in a sample of 20 roofing tiles from the ancient Hinodeyama kilns site (Miyagi pref.), 3 roofing tiles from the remains of the Taga Castle (Miyagi pref.), 3 prehistoric Jomon potsherds from the Miharada site (Gumma pref.), and 1 modern roofing tile. The results were compared to determine if the concentration of specific

elements would provide useful indications of provenience. It was found that the rare earth elements, including Sc and Th, were good indicators. Moreover, no significant differences were found between the concentration patterns of elements in the roofing tiles from Tago Castle and those from the Hinodeyama kilns.

