

## 蛍光X線分析法による サヌカイト石器の原産地推定

京都大学原子炉実験所 藁科哲男・東村武信

### 1. はじめに

先史時代の遺物の原産地推定は、今まで、すべて遺物の中の元素組成の分析か、鉱物組成の分析<sup>1)</sup>でもって行われている。前者の方法では、どんな分析手段をとってもよく、今までは、土器の発光分析<sup>2)</sup>、黒曜石の放射化分析<sup>3)</sup>が最も成果をあげて有名である。

遺物の分析をする場合、a) 遺物を損傷することなく分析できること、b) 比較的簡単に、かつ迅速にできること、c) 装置がひどく大型のものではないことの3点が最も大切であると考えられる。a) は我々がこの種の研究をする場合、痛切に感じることであり、こわしてもかまわない試料というのは、なかなか入手しにくい。これらの研究が将来進展するためには、考古学者が、自ら測り、分析できることが大切であるから、測定がひどく熟練を要するような方法では、方法の価値が半減する。また、この分野では、多数のサンプルをこなすことが必須の条件であるから、測定に非常に時間と労力とがかかることは望ましくない。さらに、将来の普及のことを考えると、c) の条件も大切である。これらのことを考慮すると、発光分析は遺物を損傷せずには実行できないし、放射化分析は、原子炉を必要とするから、どちらの方法も上の3条件をみたしているとは言い難い。

我々が蛍光X線分析法を選択した理由はこのためである。近年発達してきた、非分散型蛍光X線分析装置を用いれば、測定はきわめて短時間にできて、我々の例では、サンプル1ヶあたり30分程度にすぎない。測定には熟練はほとんど必要でなく、サンプルを機器の上に単にのせるだけで結果が自動的に出てくる、さらに、非破壊での分析に発展できる可能性が十分に認められる。

蛍光X線による原産地推定の研究は、ここ3年間、次第に発表されるようになってきた。<sup>4)</sup>ただ性能のよい装置で多数のサンプルと多種の元素を分析している例はまだ見られない。我々はサヌカイトの打製石器の原産地の推定を蛍光X線分析を用いて行うことを試み、昨年以來、測定を始めてきた。

測定方法の詳細は本誌5号にのべている。<sup>5)</sup> 前回は奈良県二上山周辺の7地点より採集した14ヶのサヌカイトの原石から作った粉末試料の元素組成を蛍光X線装置で測定し、その14試料の元素組成の平均、およびバラツキ(標準偏差)を求めて、一方、同じ方法で得た香川県の国分寺町と

西山の2試料の元素組成をこれと比較し、2試料ともに、二上山群からその標準偏差の2倍以上(2σ)ずれており、推計的に考えて両者(二上山周辺産と国分寺および西山)の区別が可能であることを示した。

今回は、さらに原産地を7地点(鳥取県馬ノ山、愛媛県皿ヶ峰、菟川中井谷、香川県小豆島皇路山、および豊島檀山、大分県八山、長崎県大串)を追加したが、これらのどの地点の試料も、元素組成は二上山群との間に有意差が認められ、すなわち、それらを二上山周辺産の原石と判別することができた。したがって、遺跡から出土したサヌカイト石器の蛍光X線分析を行えば、そのサヌカイトの原産地が二上山周辺で“ある”か“ない”かの判定ができる。

さらに、上の結果をよくしらべると、各々の産地ごとに独特の元素組成のパターンをとっているようである。現在ではまだ、二上山以外の地点に関しては、それぞれ少数しか試料を測定していないので、未知の試料を測定してある原産地のパターンに似たものが得られても、その試料がその原産地のものと確定することはできないが、将来各原産地ごとに多数の試料を測定してその平均値とバラツキを求めれば、サヌカイト石器の原産地を明らかにできる可能性の大きいことを示している。また今回は池上遺跡より出土した弥生時代中期前半～後半にかけての石器原料の破片、多数のうち、新鮮な破砕面を得られた、4点からの粉末試料4ヶ、および風化面(石器製作時よりの風化)をできるだけ多く取り入れた粉末試料1ヶの計5試料を測定したが、二上山群の元素組成に一致し、池上遺跡のこの5試料の石器原料の破片は二上山周辺より原石が運ばれて来たものとの在来説<sup>6)</sup>が正しいことを追認できた。このように、粉末にして測定したサヌカイト試料は、かなり確実に原産地を推定できることが明らかになったが、粉砕することを許されないような試料では、元の形のまま

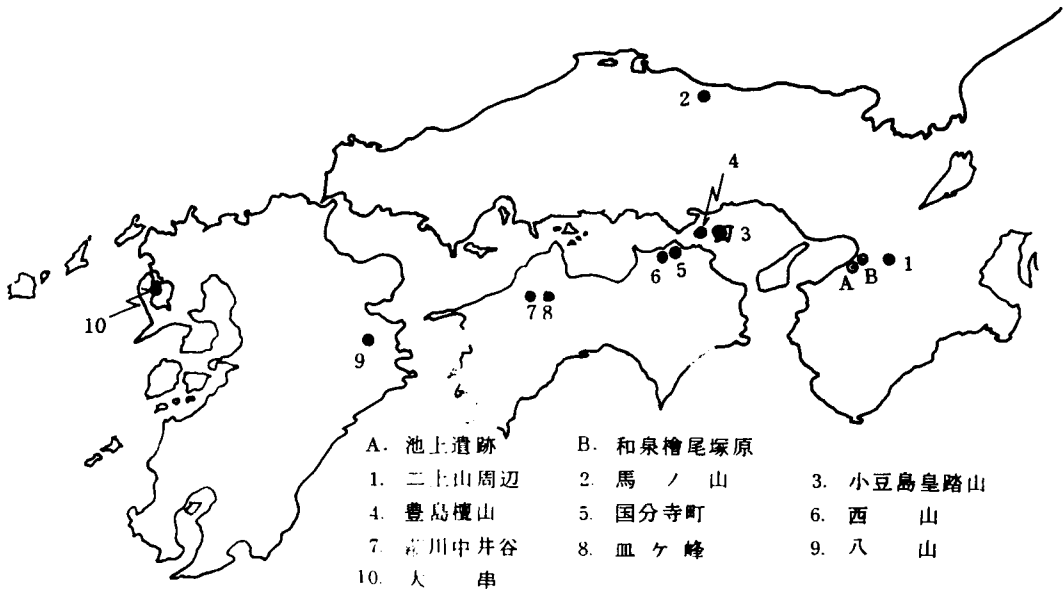


図1. サヌカイト原産地及び遺跡

まで測定せねばならない。このような場合の、すなわち、非破壊産地分析の可能性をテストするため、試験的に池上遺跡より出土した石器2点につき、表面を水洗しただけで、非破壊で測定した。

その結果、粉末試料ほど、確実ではないが、他の原産地のどこよりも二上山周辺産の原石が一番近い元素組成を示し、この石器も二上山周辺産の産地と推定される結果を得た。

## 2. 測定方法

測定したものは、図1に示した9地点から得た原石を粉末にした33試料と、池上遺跡(A)より出土した6点の試料と和泉檜尾塚原(B)から出土した、原産地不明のサヌカイト石鏃1点である。不純な表面を打ちかいて取除き、新鮮な切片だけから作った、100~200メッシュの粉末2gを測定する。非破壊測定の場合には、遺跡より出土したときの表面を、たわしで水洗して表面に付着した土を落しただけで試料とした。

測定に使用した非分散型蛍光X線分析装置については本誌5号にのべたのではぶく。今回は励起用γ線源として<sup>55</sup>Feと<sup>106</sup>Cdとを用い、それぞれ、400秒、1000秒ずつ測定を行い、測定値を電子計算機で処理して結果を求めた。

表1 測定元素の量(ピーク面積)の代表例

注) 試料名	試料番号	K	Ca	Ti	Mn	Rb	Sr	Zr
二上山周辺1-1 (粉末)	1	8099.0	32966.2	8447.5	110.5	434.0	1843.0	998.5
池上遺跡石器 JY(塊状)	45	4766.0	19364.5	4718.0	75.5	418.0	1610.0	1040.8

## 3. 結果と考察

蛍光X線分析装置の励起用線源アイソトープに<sup>55</sup>Feを用いると、低いエネルギーの蛍光X線を出すところのK, Ca, Ti, V,の各元素が、また、<sup>106</sup>Cdを用いると、Mn, Rb, Sr, Y, Zrの各元素が効果的に測定される。測定結果の代表例として表1に、試料No1(二上山周辺1-1の粉末試料)とNo45(池上遺跡の石器、非破壊試料)の各元素の量(ピーク面積)を示した\*。

\* 各々の元素量を求めるとき、それぞれの元素の示すピークが一種類かどうかということに、注意が必要である。観測されたピークのうち、Caの元素ピークはKの元素からのKβ線ピークが重っており、Zrの元素ピークにはSrのKβ線ピークが重なっていたので、それぞれ補正を行った値を表1に示した。

この表に示された元素以外に、V、Y、が測定されたが含有量が小さくて測定値の精度が良くないのである。確実なピークを示す元素だけを取りあげた。表1でNo 1とNo 45のものを比較すると、Zr以外の各元素すべてにわたって、No 45の元素量は、No 1の対応量より著しく少ない。これは試料の形状（粉末と塊）の違いと、測定するとき試料の位置が各々変わるための影響と思われる。非破壊分析を目標とするこの研究では、試料の形状に起因する変動ができるだけ小さいような量をとってきて、それを指標として分析を進めなければならない。このような量として、2種の元素量の比をとってみると、表2のようになる。この測定では、それぞれの試料に含まれている元素のうち、

表2 元素相対量(表1のCaとSrを基準とした)の代表例

注) 試料名	試料番号	K/Ca	Ti/Ca	Mn/Sr	Rb/Sr	Zr/Sr
二上山周辺1-1 (粉末)	1	0.2457	0.2562	0.0600	0.2355	0.5418
池上遺跡石器 JY(塊状)	45	0.2461	0.2436	0.0469	0.2569	0.6465

CaとSrを基準としてK/Ca, Ti/Ca, Mn/Sr, Rb/Sr, Zr/Sr, という比を用いている。<sup>\*\*</sup>表2の5ケの比すべてにわたって、No 1とNo 45とがかなり近い値をとり、試料の形状とか測定位置の影響がかなり打消されていることが現れている。このような表2の元素相対量をすべての試料について求めて検討した。

2ケの試料がたとえ同一の地点から採取された原石であっても、さらには、一つの原石からとったものであっても、測定値は完全には一致しない。産地分析において最も重要なことは、一つの原産地から採取した多くの試料の間で、それぞれの測定値がどのくらいバラついているかを評価しておくことである。他の地点から採取された試料の測定値が、このバラツキの範囲を超えて偏った値を示したとき、産地分析が可能になる。我々の測定は、先づ二上山周辺から多数の原石を採取したので、これらの試料(No 1～No 14)の上にあげた元素相対量(K/Ca, Ti/Ca, Mn/Sr, Rb/Sr, Zr/Sr)の平均値と、そのバラツキ(標準偏差)とを計算する。そうして、この標準偏差の値を単位として、各試料が、二上山周辺群の平均値からどれだけずれているかを表わしてみる。

<sup>\*\*</sup> 励起用線アイソトープ、<sup>55</sup>Feで測定された元素はCaを基準に、<sup>109</sup>Cdで測定された元素はSrの値を基準にとる。これは<sup>55</sup>Feと<sup>109</sup>Cdのアイソトープの半減期が、それぞれ異なっているので、将来不都合が起らないためと、各々の励起線源で測定するごとに、試料を動かすため同一条件下での比較ということで基準元素を、CaとSrの二つ選んで相対定量を行った。

すなわち

$$\frac{(\text{各試料の元素相対量}) - (\text{二上山周辺群のその平均値})}{(\text{二上山周辺群の標準偏差})} = \text{図2の縦軸および表3の数値}$$

ととってある。この“ずれ”の値を、一部の試料について図2に表示してある。二上山周辺群のものは中央部に小さく、たまり、蘆川中井谷や馬ノ山の試料は、これから大きく外れていることが明瞭に現れている。統計理論にしたがえば、二上山周辺群に属する試料ならば、95%の確率で、図2の縦軸で±2.0以内の値を示すであろうし、また、±3.0以内に入る確率は99.7%になる。

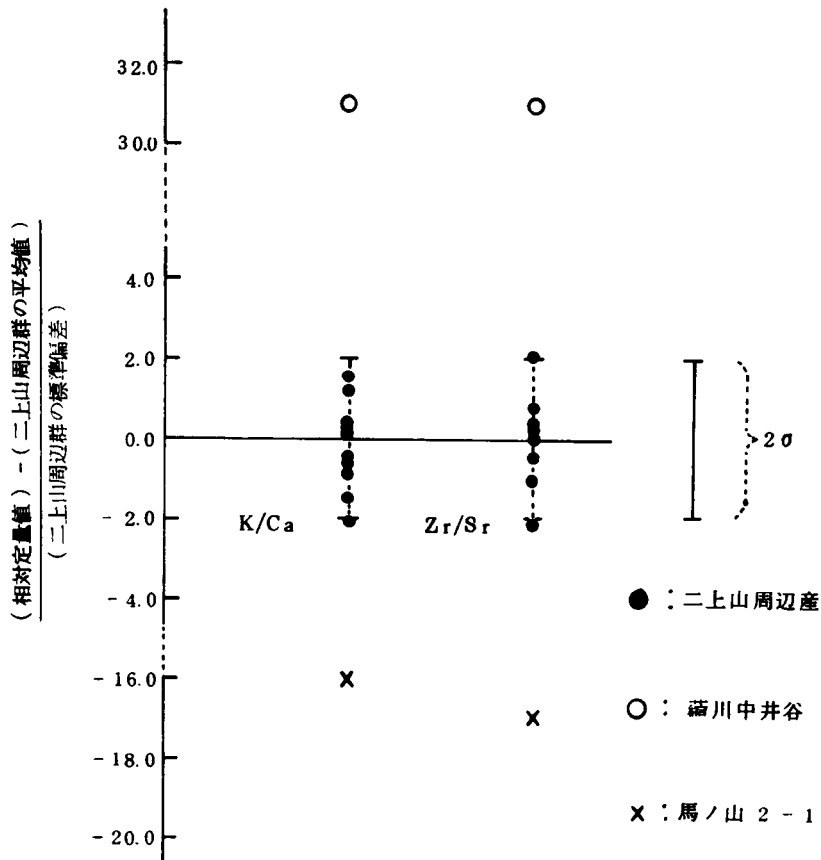


図2 相対偏差(表3)の代表例

従って、もし未知の試料を測って、 $+3.0 \sim -3.0$ の外側に点がでたならば、事実上、二上山周辺群のものでないと言い切ることができる。

以上の考えにもとづいてまとめられた結果が表3に集約されている。表の値は、上にあげた式による値、すなわち相対偏差であって、この表からいろいろはと興味のあることが読取れる。

試料No.1～No.14は、二上山周辺産の試料であり、すべて小さい値を示している。 $\pm 2.0$ 以内に入らないものは、No.1だけである。各試料ごとに5ケずつ、合計68ケの値があり、 $\pm 2.0$ をこえる確率は5%のはずであるから、 $68 \times 0.05 \doteq 3$ ケだけは $\pm 2.0$ 以内に入らないのが当然であるから、1ケだけが入っていないというこの結果は妥当なものである。

試料No.15～18は、二上山山頂で採取したものである。かなりひどく風化が進行して灰白色になっていた試料で肉眼観察でもサヌカイトかどうか疑わしいものであった。この測定結果から見ても、明らかに上の二上山周辺群のものとは異なるので、サヌカイトではないと判定できる。なお、このものはもちろん石器の原料になり得るようなものではなかった。

試料No.19～23は、鳥取県馬ノ山の試料で“チン石”と呼ばれているサヌカイトであるが、二上山周辺群とは明らかな差がある。値をよくながめると馬ノ山の中で1つの独特の元素組成のパターンを持っている（ $K/Ca$ が $-17.0 \sim 15.0$ の間に、 $Ti/Ca$ は $-14.0 \sim -12.0$ あたりに集まっている）のがわかる。

No.24～27は、国分寺町、西山で本誌5号で報告したように二上山周辺群とは判別されている。

No.28～31は、今回初めて測定したが、すべて二上山周辺群と判別できる。この他No.33（八山）は $Ti/Ca$ が55.6と非常に大きな値を示しており、またNo.34（大串）も $K/Ca$ が131.9と異常に大きな値を示している。これらのことから推察すれば、サヌカイトの含有元素量は、各原産地ごとに独特のパターンがあり、パターン相互の間の違いが蛍光X線分析法により充分に測定できていど大きいと思われる。したがってこの方法により、遺跡より出土したサヌカイト石器の製品の原産地が広い地域にわたって推定できるということが予想される。

No.32は、大阪府和泉檜尾塚原から出土したもので、試料作り、測定等をよく手伝ってくれた大阪府熊取町の田中豊一君（桃山学院大学2回生）がもってこられたものである。原産地がまるで不明のサヌカイトであるが、この結果からみて二上山周辺産のものと推定される。

No.35～39は、大阪府の池上遺跡から出土した石器製作時の破片で、No.36をのぞいては、新鮮な切片から2gの100～200メッシュの試料を得た。結果は原産地が二上山周辺であると推定された。

No.36は、新鮮でない表面が混入してはいけないかどうかをテストするために行ったものである。池上遺跡の試料であって風化面（石器製作時からの風化）を水洗だけ行ない、なるべく多くの風化

表 3 相 对 標 準 偏 差

注) 試料名	二上山周辺群の平均値	K/Ca	Ti/Ca	Mn/Sr	Rb/Sr	Zr/Sr	
		0.23853	0.25133	0.07298	0.22936	0.49375	
		二上山周辺群の標準偏差	試料番号	0.00612	0.00444	0.01179	0.02244
二上山周辺	1-1	1	1.2	1.1	-1.1	0.3	2.0
	1-2	2	-1.5	1.1	0.1	-1.3	-1.0
	2-1	3	1.2	0.5	1.4	0.4	0.6
	3-1	4	-0.1	1.5	0.7	-0.3	0.6
	3-2	5	-2.1	-1.8	0.9	-1.0	-0.5
	3-3	6	0.4	-0.7	0.2	-1.9	0.2
	3-4	7	0.3	-0.1	-1.3	1.1	0.2
	5-1	8	0.4	-0.7	0.4	1.0	0.8
	5-2	9	0.4	-0.5	-0.9	1.3	-0.5
	6-1	10	1.4	-0.4	-1.5	1.2	0.0
	6-2	11	-0.9	-0.1			
	7-1	12	-0.7	-0.7	-0.5	-0.5	-2.2
	8-1	13	-0.5	1.7			
		14	0.7	-0.9	1.5	-0.3	-0.1
二上山山頂	4-1	15	16.3	11.9	-1.7	-0.1	8.7
	4-2	16	24.9	10.1	-2.0	4.0	5.3
	4-3	17	22.6	9.9	-1.3	3.0	9.0
	4-5	18	21.6	11.2	-2.0	3.8	8.1
馬ノ山	1-1	19	-16.9	-13.6			
	2-1	20	15.9	-12.1	-5.0	-9.5	-17.2
	2-2	21	-16.0	-11.8	-5.4	-9.1	-17.0
	2-3	22	-15.4	-13.0	-5.2	-9.3	-17.3
	2-4	23	-16.2	-13.0	-5.4	-9.3	-17.2
国分寺町	1	24	26.3	7.4	0.5	13.7	49.8
	2	25	39.1	11.8			
	3	26	11.9	2.9			
西山		27	31.4	8.2	-2.6	7.5	17.5
瀬川中井谷		28	31.1	37.0	-1.0	9.3	31.1
皿ヶ峰		29	46.9	9.5	-1.3	8.4	27.0
小豆島	踏山	30	-7.7	13.3	0.3	-3.4	1.2
豊島	檀山	31	-14.3	0.9	-0.4	-2.9	1.1
和泉	檜尾	32	0.8	-1.3	-0.5	0.8	3.2
分具	八原	33	23.0	55.6	-1.8	2.7	11.9
大崎	大串	34	131.9	-20.2	-3.1	2.7	-1.9
池上遺跡出土	MO A 溝粉末	35	0.2	-0.6	-0.6	1.6	0.8
	" 風化 "	36	1.1	-0.1	-0.2	-1.1	-1.6
	k x "	37	1.1	-1.2	-1.1	-1.5	2.9
	J B E 溝 "	38	-1.3	-1.0	-1.6	-0.4	-2.0
	M H A 溝 "	39	0.0	-1.5	-0.8	2.4	0.5
	MO " 塊状	40	3.6	-1.7	-1.6	1.6	1.1
	MO " "	41	2.3	0.9	-1.3	-2.3	2.0
	M H (良面) "	42	1.8	-1.8	-2.1	-0.4	3.2
	M H (風化) "	43	6.2	-3.4	-0.8	-0.1	2.1
	石器 K P "	44	3.0	-3.9	-2.0	0.0	4.0
	" J Y "	45	1.2	-1.7	-2.2	1.3	6.4
	" K P "	46	1.1	2.6			
	" J Y "	47	0.9	-2.4			
	MO A 溝 "	48	1.1	-1.5			
MO " "	49	2.4	-1.4				

面の付いている切片だけを取りだして100～200の試料1.8grを得た。同一試料の新鮮面だけのものは試料No.35であり、両者とも±2.0以内に入る良い結果を得た。一回の測定では明確に言えないが、このことは重要なことで遺跡より出土した小さな破片（粉末にしてもかまわない）の寄せ集めで風化面を気にせず測定できるようになればこの方法の応用により明るい見通しが得られる。

出土した石器製作時の破片を粉末にして測定して、その遺跡からの出土石器の原産地を推定するのもひとつの方法であるが、やはり直接石器をそのまま測定することが理想的であり、この研究の目的のひとつでもある。今回は予備実験的に、非破壊で実験を行ってみた。

No.40～49は、池上遺跡のものであり、塊状で、形も一定でなく、蛍光X線の測定に際しては、各試料の測定位置を一定にできない。そのためピーク面積の測定値は、3割～6割程度バラついてはいるが、元素相対量をとると二上山周辺群の値にかなり近くなる。しかし±3.0を超える値がしばしば現れており、一見、二上山周辺群と同じものとは言いがたいが、形状の差異に基因するバラツキが付加されていて、そのバラツキが二上山周辺群の標準偏差と同じくらい存在すると考えると、±5.0くらいまでの値は許されるようになるから、二上山周辺群と同じものだと考えても差支えなくなる。二上山周辺産以外の原産地（No.19～34までの試料）よりも、二上山周辺産群の試料により近い値をしめしていることを考えあわせると、結局、二上山周辺産と推定してよいと思われる。この中でNo.44～47は、池上遺跡より出土した石器そのものであり、表面は、たわしで水洗しただけであるにもかかわらず非常に良い結果が得られ、非破壊測定に明るい兆しが感ぜられる。

以上、粉末試料に関しては、この方法によって、二上山周辺産のものであるか否かをかなり確実に判定できることが明らかになった。今後はそれぞれの原産地周辺で10～20点の原石を採取し、二上山周辺産のように、各元素比の平均値とその標準偏差を粉末試料について求めていけば、未知試料の原産地を推定することができるであろう。また、非破壊（塊状）試料について、形状に起因する分散を正確に評価することが必要であり、その結果、出土石器を粉砕することなく分析できるようになるであろう。

## 謝 辞

試料を採取および蒐集するにあたっては、京都大学理学部 稲垣紘武氏、大阪市立大学 笠間太郎教授、池上遺跡（大阪文化財センター）井藤 徹氏の御尽力を得た。また、蛍光X線分析に際しては、大阪放射線中央研究所、真室哲雄氏、溝畑 朗氏、両氏のお世話になった。紙上、諸氏に深い感謝を捧げたい。この研究の一部は、文部省科学研究費、助成研究で行ったものである。



注 試料No.1～14は奈良県二上山周辺で本誌5号に採集地点をのべた。

No.15～18は、二上山山頂で、破砕面は貝殻状に割れずサヌカイトでないらしい(本文参照)。

No.19～23は、鳥取県馬ノ山で、破砕面は真黒く見えて貝殻状になるようであるが、表面がギザギザとなっている。“チン石”と言われるように、原石どうしを打ち合せるとチンという金属的な音がする。

No.24～26は、香川県国分寺町でNo.24は市販の鉱石標本を用い、No.25、26は稲垣紘武氏から頂いたものである。これらみなきれいな貝殻状に割れる。

No.27は、香川県の西山で稲垣紘武氏に頂いたものである。

No.28、29、30、31、33は、それぞれ愛媛県窪川中井谷、皿ヶ峰、香川県小豆皇踏山、豊島檀山山頂、大分県大野町八山で、大阪市立大学 笠間太郎教授から頂いたものである。

No.34は、長崎県西彼村大串で、破砕面はつるつるとしてきれいな貝殻状を示している。

No.35～49は、池上遺跡<sup>6)</sup>から出土した石器および石器製作時の破片であり、大阪文化財センターの井藤 徹氏から頂いたものである。ここで

MO: MO62地点のA溝の褐色砂層から1969年5月9日出土。弥生式文化中期後半。

KX: KX62地点の第3層、pit内から1969年6月2日出土。弥生式文化中期後半。

JB: JB65地点のE溝、暗褐色砂質土から、1970年1月28日出土。弥生式文化中期前半。

MH: MH63地点の黒色土層から1969年9月21日出土。弥生式文化中期。

KP: KP54地点の茶褐色土層から、1970年5月10日出土。マッチ箱大の大きさ、14.9 gr.、弥生式文化中期。

JY: JY58地点の茶褐色土層から、1970年4月15日出土。マッチ大の大きさ、26.6 gr.、弥生式文化中期。

A溝: 弥生式文化、中期後半。

E溝: 弥生式文化、中期前半。

なお、No.44と45の測定面をひっくり返して、No.46、47を得た。また、No.40、41、48、49、同一試料からいろいろの形を作りだして測定した。

## 文 献

- 1) 佐原 真, 考古学研究 16, No.4 107 (1970), 17, No.1 93 (1970), 17, No.2 86 (1970), 17, No.4 81 (1971),

- 18, No.1 53 (1971), 18, No.2 70 (1971), 18, No.3 87 (1971),  
18, No.4 89 (1972) 19, No.1 79 (1971)
- 2) H. W. Catling, A. E. Blin-Stoyle, E. E. Richard, *Archaeometry*, 4, 31  
(1961) ; H. W. Catling, *ibid.*, 6, 1 (1963) ; H. W. Catling, A. E. Blin-  
Stoyle, E. E. Richard, *Annual of the British School at Athens*, 58,  
94 (1963) ; H. W. Catling, A. Millet, *Archaeometry*, 8, 3 (1965), 9,  
92 (1966), 10, 70 (1967), 11, 3 (1968)
- 3) I. Perlman, F. Asaro, *ibid.*, 11, 21 (1969)
- 4) D. P. Stevenson, F. H. Stoss, R. F. Heizer, *Archaeometry* 13 17  
(1971) ; M. Picon, M. Vichy, E. Meille, *Archaeometry* 13,2 (1971) ; E. T.  
F. Schweizer, *Archaeometry* 15,1 (1973)
- 5) 藁科哲男, 考古学と自然科学 5, 69 (1972)
- 6) 第2阪和国道内遺跡, 発掘調査報告書