

考古学と化学の接点

東京学芸大学 大沢真澄

1. はじめに

考古学に対して化学はどのような寄与をなすことができるであろうか。考古学と化学の関係をみると、考古学において発掘、出土した資料を物質と云う面より考えれば、そこに物質を扱う科学としての化学の存在する場があることになる。考古学試料の化学的研究のうち、年代の決定(炭素-14による絶対年代、フッ素などによる相対年代)を除いた場合、主として分析化学的に取りくめる目標としては、材料物質の同定(組成)が基本であり、それにもとづく材料物質の空間的、地理的な起源(産地)、製作技術に関する諸問題などがあげられる。それにより当時の文化、社会の具体的な実態が、把握されることが期待される訳である。

考古学と化学(近代的な意味での)の接点を歴史的にさかのぼってみると、それは18世紀末のクラップロートの研究をもって嚆矢とする。ウランの発見者として名高いドイツの分析化学者クラップロート(M. H. Klaproth, 1743-1817)は、ギリシア、ローマの金属貨へい(銅およびその合金)の化学分析を行ない(1795)、古代貨へいの材質、分類の方向を与えた。また中国の貨へいや各地の出土金属器類、ローマガラスの分析も行ない、いろいろと化学的検討を加えている。彼がこの種の研究を行なったのは、考古学の祖とよばれているウィンケルマンの古代美術史(1764)出版の少し後であり、トムゼンの三時期法(1836)、ラボックの石器時代の分類(1865)など、考古学の体系的発展に寄与した業績のなされた時と比較してみてもきわめて早い時期であり、このような時代に化学的研究が開始されたことは注目すべきことといえよう。

考古学試料の化学的研究はさらに、デービー(H. Davy, 1778-1829、安全灯の発明者として、またナトリウム、カリウムなどの発見者として著名なイギリスの化学者)によって行なわれた。彼はローマやポンペイで自身で採取したローマ時代後期(1世紀)の顔料を研究し(1815)、赤色は辰砂(HgS)、鉛丹(Pb₃O₄)、赤土(鉄の酸化物);黄色は黄土、白堊(CaCO₃) - 鉛丹、白堊 - 密陀僧(PbO)の混合物;緑色は炭酸銅、炭酸銅 - 白堊の混合物;青色は青色ガラス(ケイ酸銅) - 白堊の混合物;黒や褐色は炭素、マンガン酸化物などであることを明らかにした。さらに彼は実験化学者らしく炭酸ナトリウム(15部)、フリント粉末(20部)、銅くず(3部)を融解して、青色ガラスの再現をはかっている。次いでイギリス、サセックスで発見され

たローマ時代の家の壁の顔料を、イタリアのものと同種であるとしている(1817)。

無機物質である顔料類に対して、一方有機物質であるコハクの場合、ミケーネ出土のビーズについてそのコハク酸含有量から、バルト海周辺起源のものであるとされ、遠くへだたった場所間での流通の存在と考えられた(O. Helm, 1885)。

このように初期における化学的研究をみても、現在問題とされる諸点は大体含まれていることが分る。本稿では考古学関係試料の主として微量成分元素の分析と、それにもとづく産地分析の可能性などを中心として述べてみたい。

2. 化学的方法による産地分析

考古学試料の産地を検討する場合、岩石学的方法(鉱物、特に重鉱物の組成、薄片による顕微鏡観察など)や物理的方法など諸種のアプローチがなされているが、化学的手段としてはその試料を構成する材質の成分の分析にもとづくことになる。

ある物質をとり上げたさい、その組成には何か特長的なものがあり、それからその物質の出所、来歴を知ることが可能であろうと思われる場合がある。その物質が天然の岩石、鉱物そのものであり、あるいはそれらから由来したものであるとき、その地球化学的物質の成因、来歴を特長づける特定元素の存在についての地球化学的標準元素なる概念は、近代地球化学の建設者であり卓越した研究者であったゴルトシュミット(V. M. Goldschmidt, 1888~1947)によるものである(1932)。それは地質学において地層の対比、相対年代の決定に重要な役割を示す標準化石に相当するものであり、またノダック夫妻の言によれば、牛肉の灰の微量成分の研究から、牛のいた牧場や牧草の性質、土地の特長まで推定可能であるということである。例えば、あるシェール(頁岩)が海成か陸成かを決定するために、そのホウ素、リチウム、ガリウムなどの含有量が重要な尺度になり得る場合がある(海成:陸成, B 115:44, Li 159:92, Ga 8:17 ppm)。

また異なる鉱物間では、その微量成分が相違することは当然考えられることであるが、同一種類の鉱物でも、その産地によりかなり差のある場合があり、産地の推定が可能となる。岩石、鉱物を構成する成分のうち、主成分的に存在する元素よりも、微量あるいは痕跡成分として存在する元素の方が一般的に存在量の変動が大きく、地球化学的標準あるいは指標元素としての効用が大きい。火成岩などにおいては、それらの中に存在する微量成分元素の挙動は、マグマからの結晶分化過程においてイオン半径、電荷、イオン化電圧、熱力学的性質など多くの因子に支配されることになるが、その各種岩石における存在度とともに詳細な研究がなされている。一方シェール、土壌など火成岩よりの風化、移動、沈積などの二次的变化にもとづく生成物においては、その微量成分元素の挙動を決定する因子はきわめて複雑となる(イオンポテンシャル、イオン交換など)。

また、分析方法が進歩するに従い、どの物質にもあらゆる元素が存在するのではないかという可能性がでてくる。このことはレニウムの発見者ノダック夫妻（I. & W. Noddack）により、元素普存の法則として提出された。彼らとそのレニウム発見への研究において行なった、世界各地の2000個所におよぶ産地から集めた600種の鉱物（鉱物の全種類は約1800種）の分析結果にもとずいた経験的なものである。”すべての元素はすべての鉱物中に存在する”（1934）という彼らの主張は、ゴルトシュミットのいうすべての岩石においての意味で成り立つものであり、このことは地球上の物質や宇宙の元素存在度の研究からも正しいものと考えられている（超ウラン元素や一部の特殊な元素を除いて）。実際、地球上の岩石やそれに由来する物質を、ある特定の方法（例えば機器中性子放射化分析）で分析する場合、検出される元素の種類は殆ど同一であり、ただその存在量が異なる場合が多い。それ故指標元素としても、その種類に加えて存在量の範囲、地球化学的に類縁関係のある元素間の比をとるなど、多くの元素間の関係、存在パターンなどを考察することが望まれる。

考古学関係試料を材質という観点よりみると、石器類は天然の岩石そのものであり（フリント、黒曜石、安山岩、玄武岩など）、風化生成物である粘土などのいわゆる土を原料とした土器、古瓦類とともにケイ酸塩物質である。顔料に用いられている物質も大体天然の鉱物そのままの場合が多い。また金属器類もその原料の出所の問題も含めて天然の産出である（例えば鉄の場合、砂鉄、鉄鉱石の使用など）。

このように各種考古学試料の原材料である天然の物質中の元素の平均存在量についてのデータを表1に示す。表1には酸性深成岩である花崗岩、大陸地域の塩基性火山岩である玄武岩、主として粘土鉱物より成る堆積岩であるシェール（頁岩）、主として石英粒より成る堆積岩である砂岩および土壤のデータをあげた。シェールの場合、同一元素の平均の値が推定者によりかなり異なるのは個々の試料の測定値間のバラツキが大きく、その見積り方が相違するためである。このことは天然試料中の元素の存在量の平均を求める際、常に問題となることであり、例えば土壤の場合、ある元素の存在量の範囲は（後出の分析値と関係のある元素についてみると）、鉄で7000～550,000、コバルト1～40、クロム5～3000、セシウム0.3～25、ルビジウム20～600、スカンジウム10～25、トリウム0.1～1.2 ppmなどと相当の巾をもつことが分る。堆積岩や土壤のような二次的な生成物では、特に意味のある平均値を求めることには困難が伴うことが多い。

分析方法の面よりみれば、対象となる考古学関係試料の種類は、金属器および石器、土器、古瓦、ガラスなどのケイ酸塩物質、顔料として用いられている有色鉱物類、人骨、貝類のいわゆる石灰質遺物など、きわめて広範囲な組成におよび、また材質の成分のうち、主成分的な元素に着目するか、あるいは微量ないし痕跡量存在する元素を目的とするかにより、分析方法としてもそれに最適のも

表1 各種物質中の元素の平均存在量 (ppm)

	(1) 花崗岩	(2) 玄武岩	(3) シェール*	(4) シェール	(5) 土壌	(6) 砂岩
Si	323000	240000	238000	73000	330000	368000
Al	77000	88000	80000	80000	71000	25000
Fe	27000	86000	47000	47200	38000	9800
Ca	16000	67000	25000	22100	13700	39100
Na	28000	19000	6600	9600	6300	3300
Mg	1600	45000	13400	15000	5000	7000
K	33000	8300	23000	26600	14000	10700
Ti	2300	9000	4500	4600	5000	1500
P	700	1400	770	700	650	170
Mn	400	1500	850	850	850	XO**
Li	30	10	60	66	30	15
B	15	5	100	100	10	35
F	850	400	500	740	200	270
Sc	5	38	10	13	7	1
V	20	250	130	130	100	20
Cr	4	200	100	90	100	35
Co	1	48	20	19	8	0.3
Ni	0.5	150	95	68	40	2
Cu	10	100	57	45	20	X
Zn	40	100	80	95	50	16
As	1.5	2	6.6	13	6	1
Rb	150	30	140	140	100	60
Sr	285	465	450	300	300	20
Zr	180	150	200	160	300	220
Mo	2	1	2	2.6	2	0.2
Cd	0.2	0.2	0.3	0.3	0.06	0.0X
In	0.1	0.1	0.05	0.1	—	0.0X
Sn	3	1	6	6.0	10	0X
Sb	0.2	0.2	1.5	1.5	—	0.0X
Cs	5	1	5	5	6	0X
Ba	600	250	580	580	500	X0
La	40	10	40	92	30	30
Ce	87	48	50	59	50	92
Sm	9.4	5.3	6.5	6.4	—	10
Eu	1.5	0.8	1	1.0	—	1.6
Dy	6.7	3.8	4.5	4.6	—	7.2
Ho	1.9	1.1	1	1.2	—	2.0
Yb	3.8	2.1	3	2.6	—	4.0
Lu	1.1	0.6	0.7	0.7	—	1.2
Hf	4	2	6	2.8	6	3.9
W	2	1	2	1.8	—	1.6
Hg	0.08	0.08	0.4	0.4	0.03	0.03
Pb	20	5	20	20	10	7
Th	17	2.2	11	12	5	1.7
U	4.8	0.6	3.2	3.7	1	0.45

* 粘土を含む

** Xはオーダーの推定

- (1), (2) は S. R. Taylor (1964) による。(3) は A. P. Vinogradov (1962) による。K. B. Krauskopf, "Introduction to Geochemistry", p. 638. McGraw-Hill Book Co., New York, 1967。
- (4), (6) は K. K. Turekian, K. H. Wedepohl (1961) による。B. メイスン, 松井・一 国訳, "一般地球化学", p. 218. 岩波書店, 1970。
- (5) は Bowen による。太田直一, 化学教育, 20, 182 (1972)。

のをえらばなければならない。また分析し得る試料の量が少なく、原形を破壊せずに、しかもできるだけ多くの元素の分析が望まれる場合が多い。

諸種の分析法のうち、適用範囲が広くこれら試料の分析に適している発光分光分析法、原子吸光分析法、X線蛍光分析法、中性子放射化分析法について、比較をしたのが表2である。

これらの方法のうち、中性子放射化分析法は微量分析法としての地位は現在確立された観があり、考古学方面のみならず宇宙、地球化学的分野においても広く用いられている方法である。筆者らはこの方法を用いて、月の石(アポロ 11, 12号試料)を始めとして、諸種岩石類の分析を行なってきたが、この方法の特長は通常の方法と異なり、中性子により人工的に原子核変化を行なうて、生成する人工放射能の測定にもとづくものである。それ故検出の感度が高く、また多くの元素に対しても適用が可能である。さらにゲルマニウム(リチウムドリフト型)半導体検出器を用いてのガンマ線スペクトルの解析によれば、多くの元素が同時に、しかも非破壊的(中性子照射後、化学的分離処理を行わなないという意味での)分析が可能となる、きわめて有力な方法である。この方式は機器中性子放射化分析とよばれるものである。

表 2 分析方法の比較*

	発光分光分析法	原子吸光分析法	X線蛍光分析法	中性子放射化分析法
試料量 (被破壊)	5 ~ 100 mg	10 ~ 100 mg	非破壊あるいは 100 mg ~ 2 g	非破壊あるいは 50 ~ 100 mg
適用部位	全体	全体	表面	全体
定量範囲	100 ppm ~ 10 %	10 ppm ~ 10 %	5 ppm ~ 100 %	1 ppm ~ 100 %
分析可能な 元素	30 ~ 40 元素 (主に金属元素)	30 ~ 40 元素 (主に金属元素)	原子番号 22 以上 (空気), 12 以上 (真空) の 元素	40 ~ 50 元素
正確度	± 10 %	± 2 %	± 2 ~ ± 5 %	± 2 ~ ± 5 %
操作	手動, 写真測定	手動, 1 元素毎	記録, 試料交換 自動化	記録, 試料交換 自動化
適用	黒曜石, 土器・ 陶磁器類, 青銅, ガラス	フリント, 青銅	黒曜石, 土器・ 陶磁器類, 貨へい, ガラス・釉薬・ファイヤ ンス, 顔料	黒曜石・フリント, 土器・陶磁器類, 貨へい, ガラス・ファイ ヤンス

* M. S. Tite, "Methods of Physical Examination in Archaeology", p. 259, Seminar Press, London, 1972.

3. 国分寺古瓦, 土器, 黒曜石の組成

機器中性子放射化分析法により, 各地国分寺あるいは尼寺の古瓦, 縄文, 弥生土器および黒曜石(今回は現在採取可能なもので, 考古学的遺物ではない)試料の分析を行なった。定量した元素は鉄, スカンジウム, クロム, コバルト, ルビジウム, セシウム, ハフニウム, トリウム, セリウム, ユーロピウムおよびイッテルビウムである。これら諸元素は比較的長寿命の半減期をもつものであり, また比較的短寿命の核種の測定にもとづくナトリウム, カリウム, チタン, マンガン, アルミニウム, バナジウム, マグネシウム, ランタン, サマリウム, レテシウムなどについては, 現在検討中である。

試料の中性子照射は立教大原子力研究所の TRIGA II 型原子炉および日本原子力研究所の JRR-2 原子炉で行なった。用いた試料の量は 20 ~ 100 mg である。定量のさいの比較標準としては, 地質調査所より配布されている標準岩石 JB-1 および JG-1 を用い, またそれらにより分

析値の信頼性を検討した。

分析に用いた試料は、水にて洗浄、純水にて数回浸漬、超音波洗浄を行ない、110℃乾燥後ステンレス・スチール製鉢およびメノウ乳鉢にて細粉とした。古瓦試料の場合、なるべく大きなものをえらび、表層部を岩石用ダイヤモンド・カッターにて切り、表面汚染を除去するようにした(切断面はSiC紙にてみがき、器具からの汚染をさけた)。以上の処理においては、重金属の汚染は認められなかった。古瓦試料で外観的に不均一な構造や色相を示す場合は、歯科技工用ドリルでダイヤモンド刃により微小部位を採取し、分析に供したがクロム、コバルトの汚染が認められたので、アランダム製およびタングステン・カーバイド製刃を現在用いている。また土器の場合、焼成の差による部分別の検討も行なった。いずれの試料も、放射化分析を行なうとともに、X線回析によりその鉱物組成を検討し、また、古瓦、黒曜石は薄片の岩石顕微鏡による観察、検討も行なっている。

奈良時代、地方文化の中心と関係の深い国分寺の場合、分析した古瓦試料は武蔵国分寺(Mと略称)9個、常陸国分尼寺(H)10個、上野国分寺(K)4個、陸奥国分寺(Mu)2個である。いずれも表面採集した布目瓦である。分析結果のうち代表的なものを表3~5に示す。表3の最初の分析例には、主として計数誤差にもとづく誤差を示してある。武蔵と常陸の場合は各元素につきその存在量の範囲を示し(表3, 4), また試料数が少ないが一応その母集団平均を求めてみたのが表6で

表3 武蔵国分寺古瓦の組成 (ppm, Feは%)

	M-1	M-2	M-6R	M-9	M-13	範囲(試料数 9)
Fe(%)	3.70 ± 0.03	3.1	4.4	3.3	3.5	3.1 ~ 4.8
Sc	26.1 ± 0.1	19.7	14.6	13.7	30.1	13.7 ~ 32.5
Cr	114 ± 2	64	—	77	66	57 ~ 114(7)
Co	17.5 ± 0.2	11.8	—	16.4	10.2	10.2 ~ 17.5(5)
Rb	—*	—	54 ± 10	—	—	
Cs	5.5 ± 0.3	4.8	4.0	6.0	4.4	2.1 ~ 6.0
Hf	5.2 ± 0.3	3.5	4.4	4.9	4.0	3.2 ~ 5.7
Th	10 ± 1	7.3	8.2	12	7.1	6.5 ~ 12
Ce	50 ± 1	33	72	64	39	33 ~ 75
Eu	1.21 ± 0.05	0.82	0.96	0.79	0.78	0.47 ~ 1.51
Yb	3.6 ± 0.4	2.2	1.3	1.3	1.1	1.1 ~ 3.6

* 未定量

表4 常陸国分尼寺古瓦の組成 (ppm, Feは%)

	H-2	H-3	H-4D	H-7	H-8	範囲(試料数10)
Fe(%)	1.9	2.1	1.9	3.5	2.1	1.8 ~ 3.5
Sc	17.3	16.3	16.0	21.0	13.4	13.4 ~ 21.0
Cr	47	62	44	26	32	26 ~ 62
Co	8.8	10.0	11.1	12.4	11.4	9.8 ~ 12.4
Rb	—	—	—	42	—	
Cs	4.5	5.2	4.9	6.8	2.6	2.6 ~ 6.8
Hf	4.7	6.1	7.4	44	5.6	4.4 ~ 7.4
Th	9.2	9.2	10	11	11	7.6 ~ 12
Ce	61	59	64	58	59	51 ~ 116 (9)
Eu	1.10	1.06	1.15	1.24	0.97	0.65 ~ 1.28
Yb	2.0	1.6	2.3	2.4	1.5	1.4 ~ 2.5

表5 上野(K)および陸奥(Mu)国分寺古瓦の組成 (ppm, Feは%)

	K-1	K-2	Mu-1	Mu-2
Fe(%)	3.2	3.1	3.3	4.1
Sc	18.2	20.7	16.9	18.1
Cr	50	99	—	—
Co	7.8	13.0	—	—
Rb	—	—	70	—
Cs	6.3	5.2	4.4	4.2
Hf	4.1	4.1	4.2	7.3
Th	10	7.3	5.4	9.2
Ce	41	51	34	42
Eu	0.86	0.68	0.76	0.90
Yb	1.3	1.6	1.5	2.2

表6 母集団平均の推定* (ppm, Feは%)

	M			H		
Fe (%)	3.9	± 0.5	(9)**	2.5	± 0.4	(10)
Sc	21.9	± 5.3	(9)	16.5	± 1.0	(10)
Cr	78	± 26	(5)	44	± 10	(7)
Co	14.1	± 3.8	(5)	10.3	± 0.8	(7)
Cs	4.2	± 1.0	(9)	4.3	± 0.9	(10)
Hf	4.3	± 0.6	(9)	5.8	± 0.7	(10)
Th	8.3	± 1.3	(9)	10.0	± 1.0	(10)
Ce	57	± 16	(9)	63	± 18	(10)
Eu	0.91	± 0.27	(9)	1.04	± 0.14	(10)
Yb	1.7	± 0.7	(9)	2.0	± 0.3	(10)

* 95%信頼限界

** 用いたデータ数

ある。存在量の面からは鉄、スカンジウム、ハフニウムなどにおいて両地域間での有意の差は認められるようであるが、その存在量の分散の様子は図1~3(スカンジウム、ハフニウムおよびユーロピウム)にみられるように、かなりの程度重なっており、存在量のみから単純に地域の区分を試みるのは無理である。またスカンジウム、ユーロピウムその他にみられるように、武蔵の試料において元素の存在量の範囲が大きいのは、武蔵国分寺の場合、瓦の供給源としての瓦窯が東京都南多摩郡から埼玉県入間郡、比企郡、大里郡、熊谷市、児玉郡におよび22箇所発見されているので、その瓦窯の多様性に対応するものとも考えられる。この

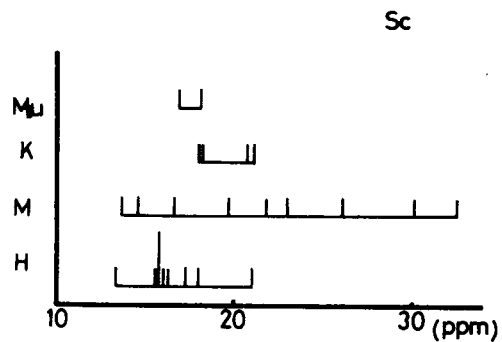


図1 スカンジウムの分布(国分寺瓦)

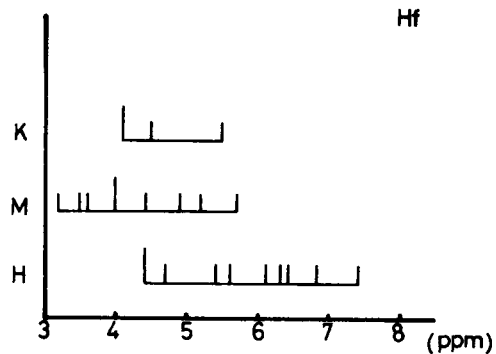


図2 ハフニウムの分布(国分寺瓦)

ことは瓦の供給源が文字瓦などによって考察されているのに対し、微産地分析的な寄与が期待されるものである（文字瓦などでも、同一窯から複数の郡名のものが見出されており、問題は複雑である）。また元素間の存在比の関係のうち、スカンジウム/鉄と鉄/ユーロピウム間の場合について示したのが図4である。武蔵の試料はかなりバラツキを示すが、常陸のものはある領域内に入る傾向があるように思われ、また上野も試料数が少ないが、ある範囲へのまとまりを示唆するようである。以上のことより、国分寺造営にさいしては各地毎に造瓦を行ない、武蔵では瓦窯数が多く、常陸、上野では比較的少数の瓦窯で行なったものと考えられる。瓦や土器のようにもともと複雑な粘土質物質を材料とした試料の場合、定量的に議論をすすめるためには多数の試料について、多数の元素をはじめとしてその他多くの因子を含む多変量解析によることが望まれる。

次に土器試料の場合、分析を行なったのは11個である。そのうちの代表例を表7に示す。試料(1)～(5)は東北大清水氏提供によるものであり、(6)、

(7) 試料は参考のためにあげたものである。縄文、弥生土器は国分寺の瓦や須恵器などと異なり専門の工人によるものでなく、当時の生活環境の近くで原料を採取し製作を行なったものと考えられているが（特にすぐれた材料を採取したのではなく）、それならば広域的にみて原材料の組成に

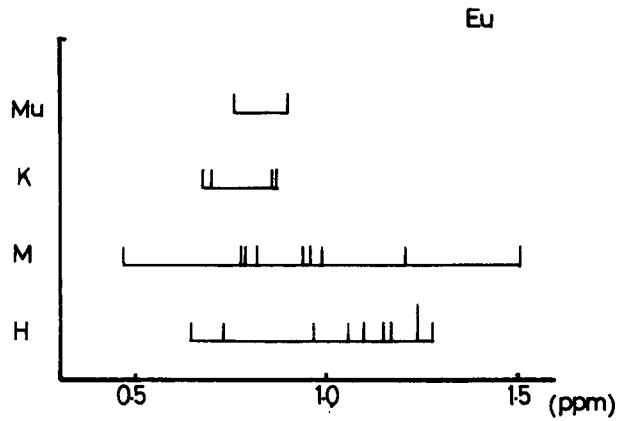


図3 ユーロピウムの分布（国分寺瓦）

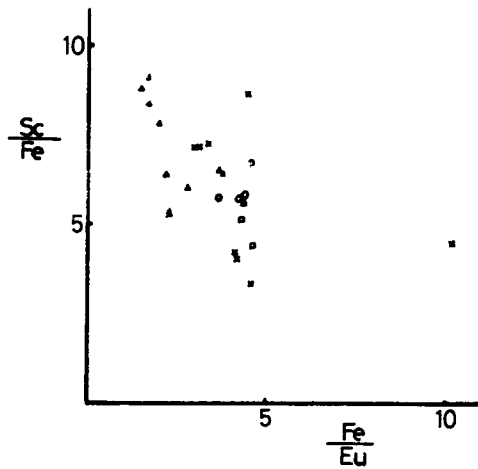


図4 分類の一例（国分寺瓦）

- △ H
- × M
- K
- Mu

はかなりのバラツキがあり、せまい地域では比較的変動が少ないと思われる。

表7 土器の組成 (ppm, Feは%)

	(1) J-1	(2) J-2	(3) J-3	(4) J-5	(5) Y-6	(6) J'-1R	(7) J'-3
Fe (%)	4.7	3.0	2.3	3.0	3.6	5.8	4.2
Sc	14.6	14.4	13.1	8.8	7.2	22.6	20.6
Cr	30	27	21	25	26	41	-
Co	6.7	6.6	2.7	4.6	5.9	18.5	-
Rb	59	110	84	110	96	-	-
Cs	2.3	6.9	3.8	7.1	8.1	2.5	4.3
Hf	3.6	2.7	4.2	5.8	5.4	4.6	5.4
Th	11	17	15	10	8.4	5.6	8.1
Ce	43	78	53	43	34	43	50
Eu	0.42	1.36	1.10	0.62	0.47	0.78	0.84
Yb	1.3	2.1	1.9	1.6	1.9	1.3	1.5
Fe/Co	0.70	0.45	0.87	0.66	0.60	0.31	
Rb/Cs	26	16	22	16	12		
Th/Hf	3.1	6.3	3.6	1.7	1.6	1.2	1.5
Ce/Eu	102	57	48	69	72	55	60
Yb/Eu	3.1	1.5	1.7	2.6	4.0	1.7	1.8
Ce/Th	3.8	4.6	3.4	4.2	4.0	7.6	6.2
Sc/Hf	4.1	5.3	3.1	1.5	1.3	4.9	3.8

- (1) 香川県詫間町荒神遺跡, 縄文中期, 船元式
 (2) " " 船越遺跡, " "
 (3) " " 西浜遺跡, " "
 (4) 広島県東城町寄倉遺跡, 4層。縄文晩期
 (5) " " 観音堂遺跡, 3層。弥生前期
 (6)(7) 小金井市栗山遺跡, 縄文中期, 東京学芸大考古学研究所試料。

分析試料は地理的にみて、香川県、広島県、関東とわたっており、しかも各々が比較的せまい区域である。時代的には広島県の試料が縄文晩期から弥生前期におよんでいる。試料数が少なく、一般的論議は困難であるが、元素の存在量においてはスカンジウム、コバルトなどに広い地域性が見

られるようであり、また(4)、(5)試料では各元素の存在量が比較的類似しており、これはまた各元素間の比の値からも支持される。このことは(4)、(5)試料は時代的に差はあるけれども、近接した地域で比較的類似した場所で原料を採取したのではないかという可能性を示唆するものと思われる。類似した場所での原料採取という仮定は、(6)、(7)試料の場合にも弱い認められるかも知れないと考えられる。なお、古瓦、土器類の焼成温度の検討もX線回折により行なっている。

表8 黒曜石の組成 (ppm, Feは%)

	(1) OH-1	(2) OH-2	(3) OW-1	(4) OW-2	(5) OW-4	(6) OT-1	(7) OT-R	(8) OO-P	(9) O-16
Fe (%)	0.87	0.85	0.58	0.58	0.72	0.88	1.2	0.50	1.15
Sc	1.04	1.06	4.22	4.18	1.98	3.14	2.77	2.05	4.0
Cr	13	10	-	-	5	-	-	8	<2
Co	0.25	0.28	-	0.22	0.40	0.46	0.55	0.28	1.3
Rb	108	110	263	272	118	216	180	237	128
Cs	3.2	3.1	17.4	19.4	9.6	12.4	10.2	13.0	3.5
Hf	1.8	1.7	4.8	4.9	3.9	2.9	3.0	2.2	8.6
Th	3.5	3.6	20	18	8.3	12	12	15	13
Ce	13	15	41	52	39	48	35	-	82
Eu	0.17	0.17	0.20	0.19	0.63	0.13	0.29	0.48	0.42
Yb	1.0	1.2	3.2	-	-	-	2.6	1.6	5.2
Rb/Cs	34	35	15	14	12	17	18	18	37
Th/Hf	1.9	2.1	4.1	3.7	2.1	4.0	3.8	6.6	1.5
Hf/Fe	2.1	2.0	8.3	8.4	5.4	3.3	2.5	4.4	7.5

(1) (2) 大分県姫島

(3) (4) (5) 長野県和田峠

(6) 北海道十勝

(7) " " (赤色部を含む)

(8) " 奥尻島(真珠岩)

(9) アメリカ、オレゴン州。G.E.Gordon et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 369 (1968)

黒曜石の場合、分析例9個を表8に示す。ただし試料(9)は参考のためのオレゴン州産出のものである。他の試料はいずれも現在、現地で採取したものであり、実際の出土品に対する予備的な

意味である。古代における物資の流通、交易、文化圏の交流を考えるさい、黒曜石のように産地が限定されしかも石器として実用上有意義なものを指標として用いることはきわめて有効な方法である。わが国においても晶子形態やウラン含有量にもとづく研究がなされているが、微量元素元素よりのアプローチもきわめて有効と思われ、とくにそのマグマから一次的に生成した物質という点で土器類などとは異なる地球化学的面からの関心もたれる問題である。

ここでも試料数が少ないという難点はあるが、元素の存在量という点からみても、姫島、和田峠（OW-4は若干相違している）、十勝の各群には明白な差が認められる。とくに鉄、スカンジウム、コバルト、ルビジウム、セシウム、ハフニウム、トリウム、セリウムなどの値を適宜組合せたり、またそれらの比を考慮に入れば地域差の区分はかなりはっきりしたものになるであろう。トリウムとセシウム、トリウムとハフニウム、ルビジウム/セシウムとハフニウム/鉄との関係をそれぞれ図5、6、7に示す。各図においてみられる通り、大体各群に分類され元素によるアプローチも満足すべきものと思われる。しかしながら和田

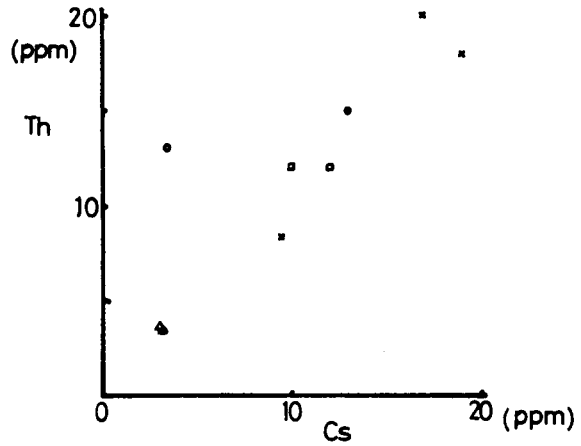


図5 トリウムとセシウムの関係（黒曜石）

- | | | | |
|---|-----|---|-------|
| △ | 姫島 | ● | 奥尻島 |
| × | 和田峠 | ○ | オレゴン州 |
| □ | 十勝 | | |

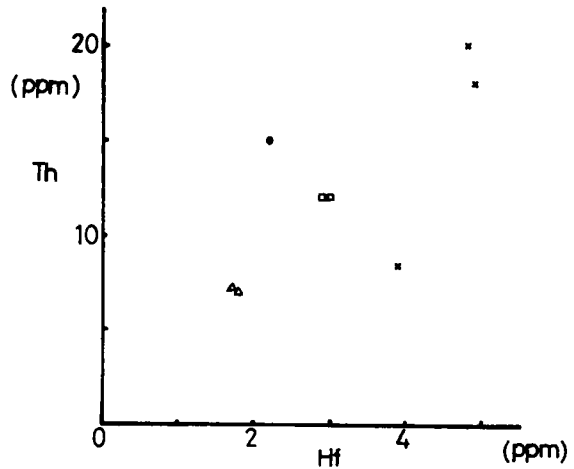


図6 トリウムとハフニウムの関係（黒曜石）

峠群において、やや変則的な挙動を示している OW-4 試料が、奥尻島 OO-P 試料とともにトリウムとセシウムの関係図(図5)において、きれいに直線上に配列されていることは、これら元素の存在量が地域性の指標であるというよりも、マグマの結晶分化のある時期に対応するものではないかという推定も可能であろうと思われる。もしそうならば、少数元素の存在量から産地分析を行なう危険性も考慮すべき問題となるであろう。

(本稿に記した研究の詳細は別報の予定である。)

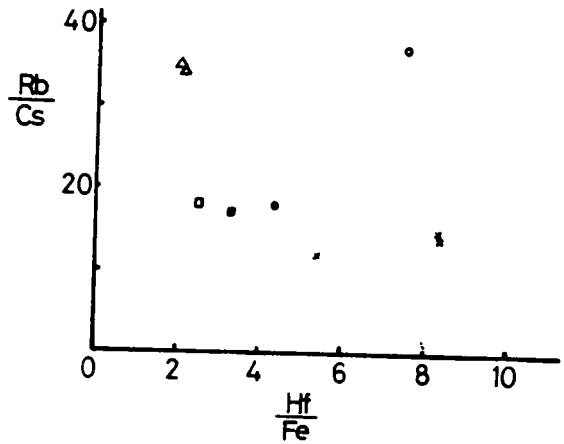


図7 分類の一例 (黒曜石)

参 考 文 献

一般的なもの:

重松恒信, 考古学と自然科学, 3号, 29 (1970).

山崎一雄, 化学教育, 20, 353 (1972).

大沢真澄, 化学教育, 20, 369 (1972).

M. S. Tite, "Methods of Physical Examination in Archaeology", Seminar Press, London, 1972.

I. Perlman, F. Asaro, H. V. Michel, Ann. Rev. Nucl. Sci., 1972, p. 383.

沢田正昭, 考古学研究, 19, 92 (1973).

産地分析:

東村武信, 考古学と自然科学, 1号, 55 (1968); 化学教育, 20, 408 (1972).

市川米太, 考古学と自然科学, 4号, 8 (1971).

藁科哲男, 考古学と自然科学, 5号, 69 (1972).

地球化学:

岩崎岩次, "地球化学概説", 大日本図書, 1953.

B. メイソン, 松井, 一国訳, “一般地球化学”, 岩波書店, 1970.

一国雅巳, “無機地球化学”, 培風館 1972.

放射化分析:

戸村健児, 科学の実験, 24, 843 (1973).

G. E. Gordon et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 369 (1968).

I. Perlman, F. Asaro, Archaeometry, 11, 21 (1969).

日下 譲, “放射化分析”, 共立出版, 1973.

武内孝之, 考古学と自然科学, 5号, 47 (1972).

古瓦, 土器:

大川 清, “武蔵国分寺古瓦埴文字考”, 小宮山書店, 1958.

田窪 宏, 梅田甲子郎, 考古学と自然科学, 2号, 28 (1969).

安田博幸, 考古学と自然科学, 4号, 33 (1971).

三辻利一, 考古学と自然科学, 5号, 59 (1972).

G. Harbottle, Archaeometry, 12, 23 (1970).

黒曜石:

鈴木正男, 第4紀研究, 9, 1 (1970).

B. R. Kowalski et al., Anal. Chem., 44, 2176 (1972).

H. R. Bowman et al., Archaeometry, 15, 123 (1973).

