

螢光X線分析法によるサヌカイト石器の原産地推定(I)

京都大学原子炉実験所 藁科哲男・東村武信

1. はじめに

原産地推定に自然科学的手段を応用して行うことは、随分行なわれている。その中で有名なものは、土器の発光分析¹⁾、黒曜石の放射化分析²⁾、フィッシュントラック法による黒曜石の原産地推定³⁾、新しいところでは、メスバウワ効果を利用して土器の原産地推定⁴⁾をしている。螢光X線法による原産地の推定の研究は、次第に発表されるようになってきている。近年、螢光X線分析装置は、エネルギー分解能の高い、半導体検出器の発展によって、非分散型で測定が容易になり、試料の形、大きさの制限がなく、測定時間も短くて一試料5分～30分であり装置もそれ程大型でなく、測定には熟練はほとんど必要なく、非破壊分析が可能である。

このシリーズの報告は、本誌五号⁵⁾、六号⁶⁾に2回報告しているが、今までの事を簡単に以下まとめる。奈良県二上山周辺7地点より採取した十数ケのサヌカイト原石から作った粉末試料の元素組成を螢光X線分析装置で測定し、それらの試料の元素組成の平均値およびバラツキを求め、他の原産地7地点(馬, 皿ヶ峰, 菰川中井谷, 小豆島皇踏山, 豊島檀山, 八山, 大串)からの原石の粉末試料と比較したが、この7地点の試料は奈良県二上山群との間に有意差があることを示し、二上山周辺産の原石と判別することが可能なことを示した。また池上遺跡より出土した、弥生時代中期～後半にかけての石器原料の粉末試料を測定し、これら遺跡の石器原料が二上山周辺より運ばれて来たものとの在来の説⁷⁾が正しい事を、この方法で確認した。このように、本誌5～6号に於いては粉末測定により、かなり確実に原産地の推定ができることを示した。

この研究の課題は貴重な遺物を損傷することなく(非破壊測定)、その原産地を推定することにある。ここで問題となってくるのは、石器の形は千差万別の形と大きさをしているということ、それに風化(石器製作時からの)が問題となってくる。そこで今回は非破壊分析で形、大きさの異なる試料を測定したとき、これらの形の変化が測定結果に及ぼす影響を明らかにし、前回の粉末の測定結果と比較し、非破壊測定へのこの方法の応用が可能なことを示した。そして今回新たに、大阪府、瓜生堂遺跡、兵庫県の田能遺跡、上ノ島遺跡、武庫の庄遺跡、勝部遺跡、加茂遺跡、岡山県の貝殻山遺跡の各遺跡からの石器破片を測定し、加茂、貝殻山の両遺跡を除いては奈良県二上山周辺からの原石を使用していると推定した。また、新たな原石の原産地として、香川県、五色台から採集した10試料について、元素組成の平均値とバラツキを求めた。

2. 測定方法

測定した試料は図1に示す。図には、すでに測定したもの以外に、未測定の原石原産地も示してある。試料としては、粉末測定と非破壊測定との2通りを行ったが、粉末試料は、サヌカイトの不純な表面を打ちかいて取り除き、新鮮な切片だけから作った100～200メッシュの粉末2grを測定した。一方非破壊測定の場合には、不純な表面を打ちかいて取り除きそのまま塊で試料としたので、形、大きさは試料それぞれ一定ではない。

測定に使用した非分散蛍光X線分析装置については本誌5号にのべたのではぶく。なお励起用 γ 線源として ^{55}Fe と ^{109}Cd 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。

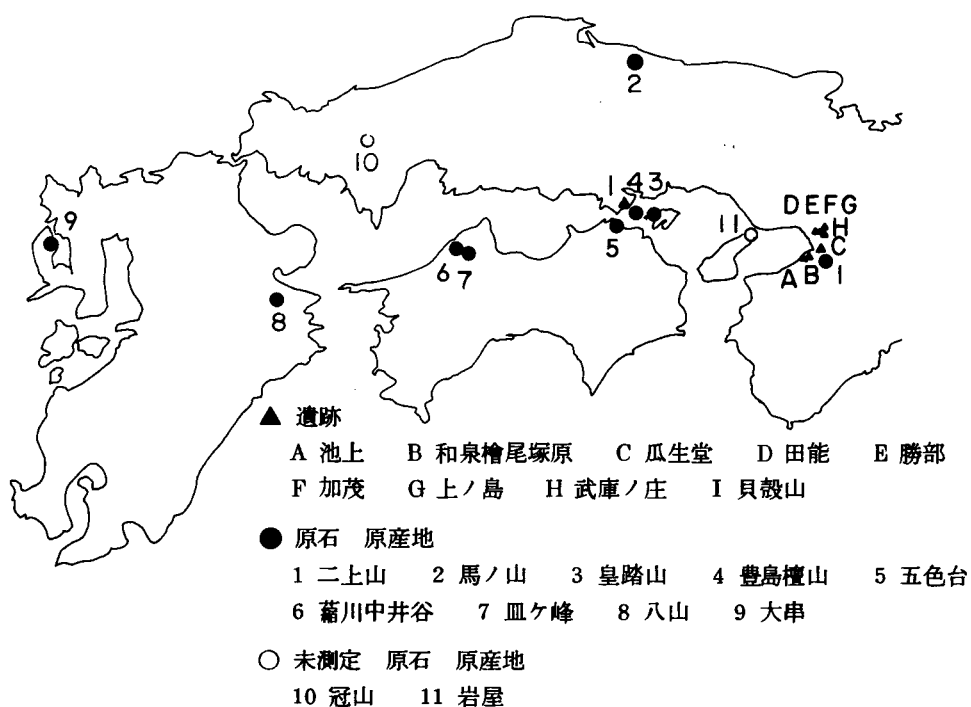


図1 サヌカイトの原産地、遺跡

3. 結果と考察

蛍光X線分析装置の励起 γ 線源に ^{55}Fe を用いてK, Ca, Tiの元素を、 ^{109}Cd を用いて、Fe,^{*}Rb, Sr

^{*} Feについては粉末試料では鉄製の器具で粉末にするため、器具からの不純物として鉄が混入するので分析からはずした。しかし、塊測定には、それらの心配がないので解析の対象として使用した。

Y, Zr の各元素を測定した。

粉末測定についての測定精度等はすでに報告し、この方法による産地推定は十分に確実なことを示した。今回は、おもに非破壊測定での測定密度を明らかにし、この方法で産地推定ができるのかどうかを、遺跡からのサヌカイト石器、および石器破片を測定して調べた。

この非破壊測定で問題になるのは、塊の試料であるから形や大きさが各試料ごとに異なることである。各試料を測定器の試料台に乗せた時、測定位置が一定せず、測定値のバラツキを生じる。このバラツキの影響を調べるために次の実験を行った。一つの大きなサヌカイト原石、これはどこを取っても含まれている元素の量は均一と仮定する。この原石から色々の形と大きさの異なった塊試料を作って測定する。この時得られた各試料間の各元素間の測定値の変動は、試料の形状の変化による影響を表わしている。図2aは、縦軸に元素の濃度に関係した量を示し、横軸に含有元素を表わしている。○印は二上山原産地の原石で、一つの大きなブロックより5片の塊試料を取りだし

て測定した結果で、同じ原石でもそれぞれの元素の測定値は一定せず、バラバラしているが分る。また×印は五色台原産地よりの一つの塊試料の測定結果で、これら×印のうちCa, Ti, Rb, Y, Zr等が、○印のそれぞれの元素の測定値の変動の中に埋れてしまっている。この状態では、産地間の元素の変動よりも試料の形状の違いにより生ずる変動の方が大きく、産地特有の元素組成を見出すことができない。しかし図2aをよく見ると、Caの測定値の大きなものは、K, Ti, …, の値もだいたい大きくなっていることが分る。そこでこれら元素の相対量を縦軸に取り、図2bを作る。ここで励起線源が⁵⁵Feで測定された元素はCa, ¹⁰⁹Cdで測定された元素はSr値を基準にして相対量を求めた。元素相対量を取ることににより、バラバラしていた量が試料の形

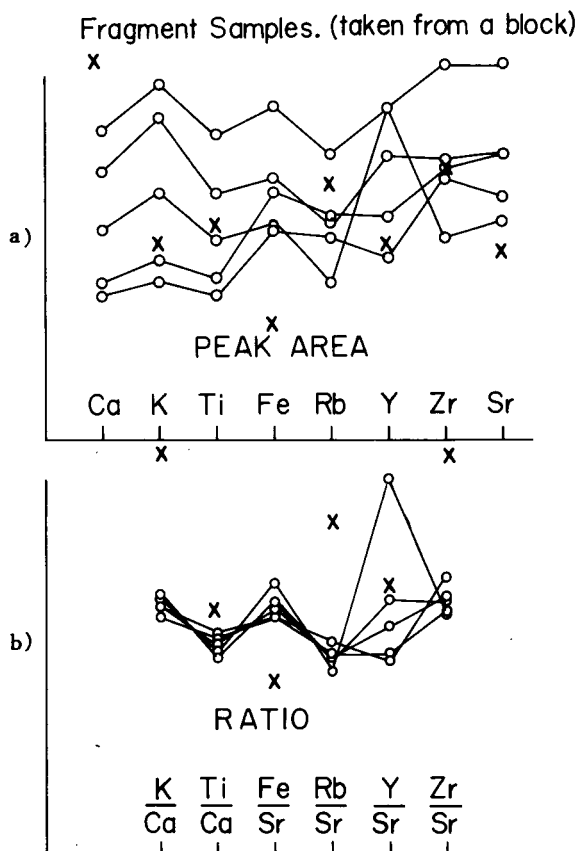


図2 一原石(二上山産)から5破片を取り出し測定した。形の違いによるバラツキ(a), それらの相対量を取ったときのバラツキ(b)。

状による変化および測定位置による影響が打ち消されていることがわかる。そして見事に、二上山試料群と五色台試料とが分離されている。Y/Srの相対量のところで、五色台、二上山、両サヌカイトが区別できないのは、サヌカイト原石のYの含有量が少ないため測定精度が1000秒測定では十分得られなかったからである。

表1には、粉末にした二上山周辺の試料(8地点14ケ)と、それに対応した塊の二上山周辺の試料、それに二上山周辺の一地点から得た一つの大きなブロックから切り出した10ケの試料(図2に5ケを示した)についてそれぞれの元素相対量の平均値とそのバラツキを示してある。この3者の各元素の相対量を取った時、K/Ca, Ti/Ca, Fe/Sr, Rb/Sr, Y/Sr, Zr/Srのうちどの項の元素比に対しても試料の形の違いによる影響が打ち消されていることがわかる。また、それぞれの元素相対量のバラツキ(標準偏差)は、粉末試料も塊もほぼ同じ程度(Y/Srは測定精度が良くない)である。このことは、非破壊測定法で原産地推定を行なったとき、粉末測定法と同じ程度の信頼度がおけることを示している。

表1 二上山原産地からのサヌカイトの粉末測定と非破壊(塊)測定の比較

試料の形		K/Ca $\bar{X}_i \pm \sigma$	Ti/Ca $\bar{X}_i \pm \sigma$	Fe/Sr $\bar{X}_i \pm \sigma$	Rb/Sr $\bar{X}_i \pm \sigma$	Y/Sr $\bar{X}_i \pm \sigma$	Zr/Sr $\bar{X}_i \pm \sigma$
A	粉末試験 (14試料)	0.282 ± 0.008	0.234 ± 0.005		0.232 ± 0.015	0.051 ± 0.011	0.547 ± 0.042
B	塊試料 (14試料)	0.284 ± 0.008	0.239 ± 0.007	4.85 ± 0.30	0.226 ± 0.016	0.059 ± 0.024	0.563 ± 0.035
C	塊試料 (同一サヌカイトより10試料)	0.286 ± 0.009	0.243 ± 0.009	5.33 ± 0.30	0.235 ± 0.012	0.059 ± 0.022	0.595 ± 0.028

$\bar{X}_i$: 平均値 σ : 標準偏差

AとB: 14ケのサヌカイト原石を8地点より採集して測定

C: 大きな1ケのブロックより切り出して測定

表2は、今回新たに測定した五色台群の原石の平均値と標準偏差を、粉末材料と塊試料について示したものである。例えば塊試料のK/Caの値を、この表の五色台群と表1の二上山群とで比較すると、その差は $0.548 - 0.284 = 0.264$ も離れている。この数だと意味が良くわからない。そこでこれを二上山の標準偏差0.008で除してやると $264 \div 0.008 = 33$ となり、五色台のK/Caの値は二上山より 33σ (相対偏差)も離れている。この値は統計的に意味がでてきて、この値から二上山群に属する確率が求まる。他の元素相対量についても同じことをすると、Y/Srを除いては 4σ 以上離れているのでこの両群は区別することが可能で、この両者からの原石を用いた石器に関しては、

表 2 五色台原産地の粉末測定と非破壊（塊）測定の平均値と標準偏差

試料の形		K/Ca $\bar{X}_i \pm \sigma$	Ti/Ca $\bar{X}_i \pm \sigma$	Fe/Sr $\bar{X}_i \pm \sigma$	Rb/Sr $\bar{X}_i \pm \sigma$	Y/Sr $\bar{X}_i \pm \sigma$	Zr/Sr $\bar{X}_i \pm \sigma$
D	粉末試料 (試料)	0.536 ± 0.014	0.278 ± 0.005		0.385 ± 0.029	0.044 ± 0.029	0.941 ± 0.040
	塊試料 (10試料)	0.548 ± 0.012	0.287 ± 0.013	3.70 ± 0.22	0.359 ± 0.022	0.049 ± 0.023	1.086 ± 0.091

$\bar{X}_i$: 平均値 σ : 標準偏差
DとEは10ケのサヌカイト原石とそれぞれ同一のものを測定した

産地推定ができる。

表3に池上、瓜生堂、田能、上ノ島、武庫ノ庄、勝部、加茂、貝殻山それぞれの遺跡からの試料の非破壊測定によって得られた結果を示す。表中の数値は、それぞれの元素相対量が、二上山群の元素相対量（表1のB欄）からどれだけずれているかを、二上山群の標準偏差を単位として表したものである。すなわち

$$\text{相対偏差} = \frac{(\text{各試料の元素相対量}) - (\text{二上山周辺群のその平均値})}{(\text{二上山周辺群の標準偏差})}$$

が表3の数値である。統計理論によれば、二上山の原石から作られた遺物を100ケ測定したならば、この数値が±2.0以内のものは95ケであり、±3.0以内のものは99.7ケである、すなわち二上山周辺に属するものならば±3.0以上の値を示すことは非常にまれであると言える。

例えば表3の中の池上1-4の試料はK/Ca=0.1, Ti/Ca=0.4, Fe/Sr=-1.7, Rb/Sr=0.6, Y/Sr=0.2, Zr/Sr=0.4を示し、これらが二上山群に属するものであると推定することができる。しかし池上4-2の試料については、これも粉末試料であるがK/Ca=2.1, Ti/Ca=-0.3, Fe/Sr=-1.7, Y/Sr=-0.5, Zr/Sr=-0.9となり±2.0を越える値を示す元素比がある。これら両者の試料の「どちらが」「どれだけ」二上山群から離れているかということを数量的に考えることはできない。そこでこれらを総合的に処理することを試みてみた。いわゆる多変量解析と呼ばれるもので、そのうちの一つの方法としてマハラノビスの距離 D^2 ⁸⁾を求めた。これは表3の最後の列に示している。この D^2 の値は小さい程二上山群に属する確率は高くなる。 D^2 は χ^2 分布に従うのであるが、自由度が判定に使用した元素比の数から1を引いた数となり、今の場合6-1=5となり、

表3 非破壊測定による二上山原産地からの相対偏差とマハラノビスの距離

注 遺跡名および試料番号	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Sr	Rb/Sr	Y/Sr	Zr/Sr	二上山群からの マハラノビス距離 D^2
池 上 1-3	2.0	-0.5	-1.1	0.1	3.7	0.3	19.3
" 1-4	0.1	0.4	-1.7	0.6	0.2	0.4	4.8
" 4-2	2.1	-0.3	2.6	-1.7	-0.5	-0.9	24.0
" 4-2'	3.9	-1.3	-3.9	-1.7	-0.2	0.2	71.6
" 5-1	0.8	-1.9	-2.0	0.1	-0.1	2.2	34.8
" 6-1	-1.8	-1.3	-3.0	0.2	-0.5	4.0	48.2
瓜生堂 1	-1.5	-1.5	-0.8	-0.5	0.1	-1.3	8.2
" 2	-0.1	0.2	-1.8	-2.2	-0.4	-0.6	13.1
" 3	-1.2	-0.3	-0.7	3.1	0.0	-0.6	14.9
田 能 1	-2.4	-2.2	1.1	3.7	-0.1	1.0	22.7
" 2	-1.2	-0.7	0.6	-0.9	1.2	-1.3	11.4
" 3	-1.6	-1.2	-1.7	0.6	-0.4	0.2	8.5
上ノ島 1	-0.5	-0.2	-0.9	3.0	-0.4	-0.5	13.6
武庫ノ庄 1	0.1	0.7	-0.1	2.7	-0.3	1.7	8.8
勝 部 1	-1.4	-0.4	-0.9	-0.2	2.2	-1.7	19.0
加 茂 1	24.4	-1.2	0.6	8.0	3.8	16.2	1480
貝殻山 1-1	40.2	10.9	1.1	5.0	-0.1	14.0	2580
" 1-2	49.0	6.5	0.3	10.0	-0.7	14.2	4120
" 1-3	24.9	1.2		6.8	1.1	14.5	
" 1-3'	47.4	2.8	-0.4	7.1	-0.9	11.6	2200

3', 2': 表面が風化したままのもの

たとえば、 $D^2=28$ ならば、確率が0.001%で二上山周辺産であるということができる。

表3において、池上1-3、1-4、4-2の3試料は石器製作時の破片と思われるもので、風化面を割り除いたもので、相対偏差は±2.0にほとんど入っており、マハラノビスの距離も比較的近く、これらが二上山周辺産であると推定できる。また、池上4-2'は石器破片で風化面（石器製作時からの風化）を持っており、5-1、6-1はそれぞれ石器で表面はやはり風化している。これらの試料はただ水洗しただけのものを測定した。上記の3試料に比較すると、相対偏差値、マハラノビスの距離の値共に少し大きくなっているが、風化の事を考えると、マハラノビスの距離は $D^2=80$ ぐらいまで二上山周辺産と言うのが妥当であろう。瓜生堂、田能、上ノ島、武庫ノ庄、勝部それぞれの遺跡からの石器製作時の破片は、すべて二上山周辺の原石を使用するものであると推定される。

加茂遺跡の試料については、地図上の距離は田能、勝部、上ノ島、武庫ノ庄からそれ程離れては

いないのであるが、測定結果は、二上山周辺産でないと推定された。

貝殻山遺跡に関しては、二上山産でないことは、相対偏差、マハラノビスの距離から明らかである。

表4に五色台群を母集団として貝殻山が五色台群に属する確率を求めた。しかし、貝殻山遺跡の石器原石が五色台産の原石であると言うことはできない。粉末測定の結果も同様の結論が得られている。しかし、四国の香川県には、五色台以外に、国分寺町、金山、城山等のサヌカイトの原産地があり、これらとの比較が今後の課題となる。

表4 非破壊測定による五色台原産地からの相対偏差とマハラノビスの距離

遺跡名および試料番号	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Sr	Rb/Sr	Y/Sr	Zr/Sr	五色台群からのマハラノビス距離 D^2
貝 殻 山 1-1	6.1	2.2	6.7	-2.4	0.3	-0.4	1062
1-2	12.3	-0.2	4.7	1.3	-0.3	-0.4	1101
1-3	11.2	-2.2	4.5	-0.9	-0.5	-1.4	1648
1-3'	-4.8	-3.1		-1.1	1.5	-0.3	

今回非破壊による測定のうち、形の変化による測定値の変動をいかに処理するかを検討してきた。これは元素の相対量を用いることによりこれらの問題は解決された。また、マハラノビス距離 D^2 を用いた判別は非常に厳密なもので、現在の所、母集団としては十数試料しかないので精度はよろしくない。風化面を除いた試料については $D^2 = 30$ 以内の値を示すもの。また、風化面のある試料についてはその2～3倍以内の値を示すもの。それぞれを二上山産であると一応の目安を決めた。しかし、この判定の精度を上げるには、母集団としてはやはり50ヶ以上を測定し、元素の数も増ねばならない。この他今後の問題としては、風化のことである池上遺跡の石器2点と、石器破片1点の風化面を測定した。この風化は弥生時代からのものと考えられるが風化の度合も少ないもので、二上山周辺産と推測できた。風化することにより、どの元素がどの程度化学変化をして流出してしまう。または増すかを、蛍光X線分析法で明にする必要がある。これらを解決することによって、出土石器を破壊することなく、真の意味での非破壊測定が可能になる。

謝 辞

試料を採取および蒐集するにあたって、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、瓜生堂遺跡、四手井晴子氏、田能遺跡・福井英治氏、岡山大学・小野昭氏の御尽力を得た。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，溝畑朗氏のお世話になった。紙上，諸氏に深い感謝を捧げたい。

註

池上1-3と池上1-4は，M062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。

池上4-2は，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。池上4-2'は風化面を持つ同じ出土地点である。

池上5-1は，KP54地点の茶褐色土層から1970年5月10日出土。14.9 gr. 弥生式文化中期。

池上6-1は，JY58地点の茶褐色土層から1970年4月15日出土。26.6 gr. 弥生式文化中期。瓜生堂1, 2, 3は弥生式文化中期。

田能1は6D地区のS-6地点のケ1層より出土。弥生文化中期中頃，第3様式。

田能2は，5L地区の黒色2層より出土。弥生式文化中期。

田能3は，表採により得られたものである。

上ノ島1は，上ノ島遺跡より出土したもので弥生式文化前期のものと思われる。

武庫ノ庄1は，武庫ノ庄遺跡より出土。弥生式文化中期。

勝部1は，勝部遺跡より出土。弥生式文化前期中頃～中期。

加茂1は，加茂遺跡より出土。弥生式文化中期。

貝殻山1-1，貝殻山遺跡K-14地点（2号住居址）より出土。弥生式文化中期後半。

貝殻山1-2，K-9地点（1号住居址）より出土。弥生式文化中期後半。

貝殻山1-3，J-12地点（2号住居址）より出土。弥生式文化中期後半。

参 考 文 献

- 1) 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).
- 2) I. Perlman, F. Asaro, *ibid.*, 11, 21 (1969).
- 3) M. Suzuki J. Faculty of Science, the Univ. of Tokyo Sec. V, Vol. 4, 241～318, 395～469.

- 4) J. Hess, I. Perlman *Archaeometry* 16, 137 (1974).
- 5) 藁科哲男, 考古学と自然科学 5, 69 (1972)
- 6) 藁科哲男, 東村武信, 考古学と自然科学 6, 33 (1973)
- 7) 第2 阪和国道内遺跡, 発掘調査報告書
- 8) 後藤昌司「多変量データの解析法」科学情報社

Sourcing of Sanukite Stone Implements by X-ray Fluorescence Analysis

by

Tetsuo WARASHINA and Takenobu HIGASHIMURA

Research Reactor Institute, Kyoto University

Both of powder analysis and non-destructive analysis of original sanukite stones and sanukite implements were carried out by means of an X-ray fluorescence spectrometer of non-dispersive type. Fluorescence peaks of eight minor elements (K, Ca, Ti, Fe, Rb, Zr, Y and Sr) were obtained and ratios of peaks were used as indices of characteristics of the samples. Original stones taken from eight different sources in Western Japan showed large inter-source deviations of these ratios among them compared with intra-source standard deviation. Non-destructive analysis was carried out by the similar procedure and the effect of different shapes of the samples on these ratios was sufficiently small for the allocation. Sanukite implements excavated in seven archaeological sites were analyzed without destruction and all of them but one sample was allocated to their sources.

