

土 器 の 放 射 化 分 析

奈良教育大学 三 辻 利 一

1. 序

考古学的研究に寄与できる自然科学的方法の一つに化学分析がある。考古遺物を化学分析した結果から、その素性を知ろうとするわけである。近時、この化学分析法に種々の機器的手段がとり入れられている。これらのうち、考古遺物の分析に適した方法としては、遺物保存のためまえから、非破壊分析法か、または、ごく少量の試料があれば、分析出来るような方法が最もふさわしいと考えられる。この点から、放射化分析法が最も適当な方法の一つと考えられる。とくに、近々、開発された Ge(Li) 検出器と多チャンネル数の波高分析器を重ねて使用するならば、主成分元素のみならず、多くの微量元素についての情報が得られる。さらに、これら、多くの情報を大型電子計算器で処理すれば、非常に迅速にデータ処理が可能となる。以上のような観点から、本研究では、機器的放射化分析法によって、考古遺物を分析し、その結果を考古学的に意義付けしようとするのが目的である。分析の対象としては、多くの考古遺物のうち、数多くの元素を含み、産地分析のためには、これら元素の含有量の比較が必要となる土器が選択された。とりわけ、化学的にも、より均質に近いと思われる須恵器をとり上げて、機器的放射化分析を試みた。

2. 実 験

I 試料

主として、大阪南部窯址群出土の試料について分析を試みた。試料一覧表をTable 1に示してある。試料中、数字による区別は同じ窯址から出土したものであるが、外見上の色が異なり、また、X線回折パターンが相違することが報告されているものである。¹⁾

II 方法

これら試料は蒸留水で十分洗淨したのち、ポリエチレンの袋につつま、ハンマーで小片に割った。小片はさらに、メノールの乳鉢中でこまかく粉碎された。こうして得られた試料を乾燥器の中で、110℃で一昼夜乾燥し、恒量にしたのち、天秤で一定量を秤とり、あらかじめ、十分洗淨しておいたポリエチレンの袋に入れて中性子照射した。中性子照射は京都大学原子炉(5 MW)の気送管およ

び、水圧輸送管を使用した。ここで、種々の元素についての情報を得るために、次の3つの分析方法を試みた。

(方法-1) 試料 20~100 mg をとり、気送管(中性子束 $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$) で1分間照射した。照射試料はそのまま開封し、5 cc ナフタリンと共に、測定管に入れ、よく混和した。ナフタリンを使用したのは、粉末試料をよく混和し、測定条件を一定にするためである。 γ 線スペクトルは、Ge(Li) 検出器に4000チャンネル波高分析器を接続して測定した。

(方法-2) 試料 20~100 mg を気送管(中性子束 $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$) で1時間照射したのち、約1日間冷却した。この試料は白金ルツボに入れ、約800°Cでアルカリ融解した。ケーキは温水にとかし、さらに、1 N-HCl 溶液になるように塩酸を加えて溶解したのち、ピロリジン・ジチオカルバメート-クロロフォルム系で抽出を行った。残った水層は、酢酸アンモニウムを加えて、アンモニアで pH 5.2 に調節し、再び、ピロリジン抽出を試みた。この水層は、さらに、テノイルトリフルオロアセトン(TTA)で抽出した。こうして得られた3つの有機層について、各々、 γ 線スペクトルを測定した。

(方法-3) 試料、約20 mg を石英管中に減圧封入したものを、水圧輸送管(中性子束 $8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$) で5時間照射した。照射後は適当な時間冷却したのち、 γ 線スペクトルを測定した。以上、3つの方法で照射された試料は、いずれも、Cu, Co, Na を標準にしたモノスタンダード法により分析された。また、データ処理は京都大学原子炉の大型計算器によって行われた。

3. 結 果

3-1) 定性分析

方法-1で照射直後に得られた γ 線スペクトルを Fig 1 に示してある。 ^{27}Mg ($T_{1/2}=9.45 \text{ min}$)、 ^{28}Al ($T_{1/2}=2.27 \text{ min}$)、 ^{52}V ($T_{1/2}=3.76 \text{ min}$)、 ^{56}Mn ($T_{1/2}=2.58 \text{ hr}$)、 ^{24}Na ($T_{1/2}=15.0 \text{ hr}$) の5核種の光電ピークが観測された。この試料を約30分冷却して、再び観測した γ 線スペクトルを Fig 2 に示してある。短半減期の ^{27}Mg 、 ^{28}Al 、 ^{52}V のピークは減衰しており、 ^{24}Na 、 ^{56}Mn 、の外に、新たに、 ^{42}K の光電ピークが観測された。したがって、照射直後、 γ 線スペクトルを測定することにより、Mg, Al, V, Mn, Na の5元素が定量でき、また、約30分冷却して、 γ 線測定すれば、Kが定量できることがわかった。次に、方法-2で照射した試料は約1日冷却後、化学処理せずに測定した γ 線スペクトルでは、 ^{24}Na と ^{42}K の放射能が強いために、他の核種のピークはすべて、 ^{24}Na と ^{42}K のコンプトンピークの中にかくれて、全く観測されなかった。したがって、他の核種のピークを観測するためには試料を化学処理して、Na と K を除去することが必要となる。今回は、3段に亘って、溶媒抽出法を適用してみた。まず、1 N-HCl 溶液

より、ピロリジン抽出した有機層 γ 線スペクトルより、 ^{59}Fe の2本の光電ピークが観測され、次いで、pH 5.2でピロリジン抽出した有機層より、 ^{60}Co の2本の光電ピークが観測された。さらに、pH 5.2でTTA抽出した有機層よりは、 ^{46}Sc をはじめ、 ^{153}Sm 、 ^{141}Ce 、 ^{152}Eu 、 ^{140}La の希土類核種の光電ピークが観測された。したがって、この方法では、以上の7元素の定量が可能であることがわかった。次に、方法-3で得られた試料は、冷却して、 ^{42}K 、 ^{24}Na の放射能を十分減衰させたのち、非破壊で、他の核種のピークを観測した。2週間冷却した試料の γ 線スペクトルの一例をFig 3に示してある。Fe、Co、Sc、Sm、Ce、Eu、La、Cs、Crが定量出来ることがわかる。

3-2) 定量分析

はじめに、本法による分析値の正確度を確かめるために、NBSのNa 99、Feldsparを1分間照射した。分析した結果はTable 2に示してある。同時にこの標準試料組成より計算した含有量も示してある。実験誤差の範囲内で、実験値と計算値とは、よく一致していることがわかる。次に、本法により、土器試料を分析した結果をTable 3に示してある。分析値は土器試料1gあたりのmg数で与えてある。微量元素については、得られた分析値が少ないため、ここでは省略し、次の報告にまとめる予定である。

4. 考 察

1分間照射で得られた γ 線スペクトルは完全に理解できた。²⁾ 定量出来る元素は、Al、Mg、Mn、V、Na、Kであった。Naは、1.37 MeVのピークを使い、照射直後でも、また、冷却30分後でも定量できるが、冷却後の分析値の方が、精度は良かった。方法-2の結果については、期待していた程、多くの元素を定量できなかった。その理由として、族分離が十分に有効でなかったこと、計測時間が十分でなかったことなどが考えられる。この点については、その改良を目下検討中である。方法-3については、方法-2とほぼ、同じ結果が得られたが、これ以上、多くの元素を定量しようとするれば、さらに、計測時間を長くとり、適当な冷却時間をとらねばならない。この点を考慮すれば、今後、方法-2をとる方が良いように思う。

最後に、分析結果について一考しておこう。本来、土器の材料となる粘土鉱物には、種々の元素が含まれており、これら元素組成が産地によって異なると考えられる。ここから、産地分析が可能となるわけであるが、元素組成が大きく異ならなかった場合、相当数の分析値をもって、相関関係図をとらない限り、科学的に産地を同定することは難しいと思われる。ここに得られた数少ない分析値から、速断は危険だと思うが、次のようなことが考えられる。すなわち、各元素について、その

分析値のばらつきより、適当なグループに分類し、そこへ、各試料をあてはめてみた。Table 4 に、その結果を示してある。それによると、G-1, G-2 と G-3, また、R-1 と R-2, M-1 と M-2 は、常に同じグループに分類されることがわかった。つまり、同じ窯址から出土した土器の元素組成は大体似ているということである。このことは、Na/K 比をとってみても、理解出来る。したがって、これらは、外観の色や、X線のパターンが異なっているだけということになり、この違いは、同じ窯の中での焼成温度の相違に起因すると考えられる。また、香川県カメヤキ谷産の R 試料はアルカリ (Na と K) の含有量が他の土器に比べて著しく多く、この点がこの土器の特徴である。また、カシハラ下明寺遺跡出土の Z 試料は Al の含有量が他のものに比べて若干、少ないのが特徴である。また、大阪南部窯址出土の G, D, E, M 試料を比べてみると、元素組成が少しづつ、異なっており、一応、別産地の粘土を使った土器と考えられる。以上が、はじめて試みた土器の放射化分析による産地分析の結果であるが、産地分析をするための指標元素が何であるか、まだ、十分に解らず、また、多くの元素について、その含有量を比較するにしても、相関関係をとる程、多くの分析値がそろっておらず、産地分析の方法論において、多くの問題点があることを痛感した。

参 考 文 献

- 1) 高橋 誠一 「古代手工業の歴史地理学的考察」一窯業を中心として—
史林, 54巻5号 79~125 (1971)
- 2) F. Adams, R. Dams. Applied Gamma-Ray Spectrometry, A Compilation
of Gamma-Ray Spectra (Germanium Detector) (1970)

Table 1 須恵器試料一覧表 ¹⁾

試料番号	出土地名	製作時期
G・1, G・2, G・3	和泉市 (大ノ池西)	I期前 ~ 中
D	和泉市 (和泉55号)	I期前 ~ 中
E	堺市 (美木多中山)	I期前 ~ 中
M・1, M・2	和泉市 (梨本口)	V 期
R・1, R・2	香川県 (カメヤキ谷)	
Z	カシハラ (下明寺遺跡)	

Table 2 NBS 標準試料による分析値の正確度
(mg / 試料 1 g)

	定 量 値	計 算 値
Na	48.64 ± 2.96	45.99
K	45.52 ± 11.32	43.17
Al	112.3 ± 7.65	108.49

Table 3 須 恵 器 の 分 析 値 (mg / 試料 1 g)

	G・1	G・2	G・3	D	E	M・1	M・2	R・1	R・2	Z
Na	5.75	4.35	4.68	2.77	11.30	6.53	3.19	5.18	14.4	3.72
K	—	18.80	10.40	17.39	11.89	20.50	14.24	25.20	48.50	19.61
Al	97.3	93.7	—	167.2	87.0	100.0	82.9	111.0	99.0	74.9
Mn	0.11	0.11	—	0.28	0.49	0.15	0.09	0.19	0.14	0.24
V	0.11	0.11	—	0.17	0.12	0.11	0.12	0.06	0.09	0.10
Fe	53.2	—	—	33.7	24.7	—	37.4	—	—	14.2
Co	0.033	—	—	0.008	0.041	—	0.004	—	—	0.004
Sc	0.015	0.012	—	0.011	0.013	—	0.013	—	—	0.008

Table 4

須恵器の産地分析の考察

Na	< 9mg	D, Z, G・1, ・2, ・3, M・1, ・2
	> 9	R・1, ・2, E
K	< 25mg	G・2, ・3, E, D, M・2, ・1, Z
	> 25	R・1, ・2
Al	< 80mg	Z
	> 80	D, E, M・1, ・2, R・1, ・2, G・1, ・2
Mn	< 0.3mg	G・1, ・2, M・1, ・2, R・1, ・2, Z, D
	> 0.3	E
V	< 0.1mg	R・1, ・2
	0.11~ 0.12	G・1, ・2, E, M・1, ・2, Z
	> 0.15	D

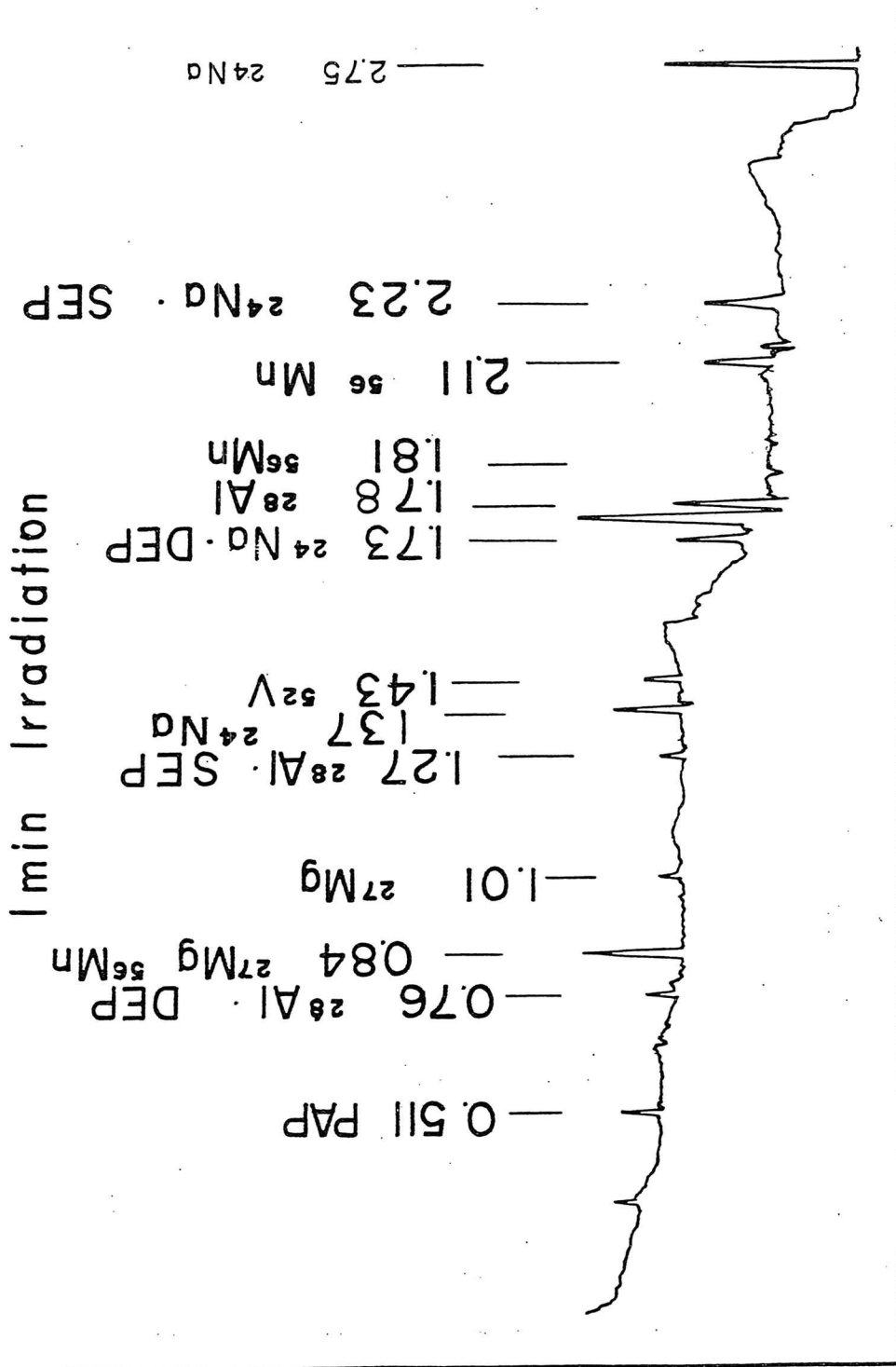


Fig. 1 γ ray Spectrum 1

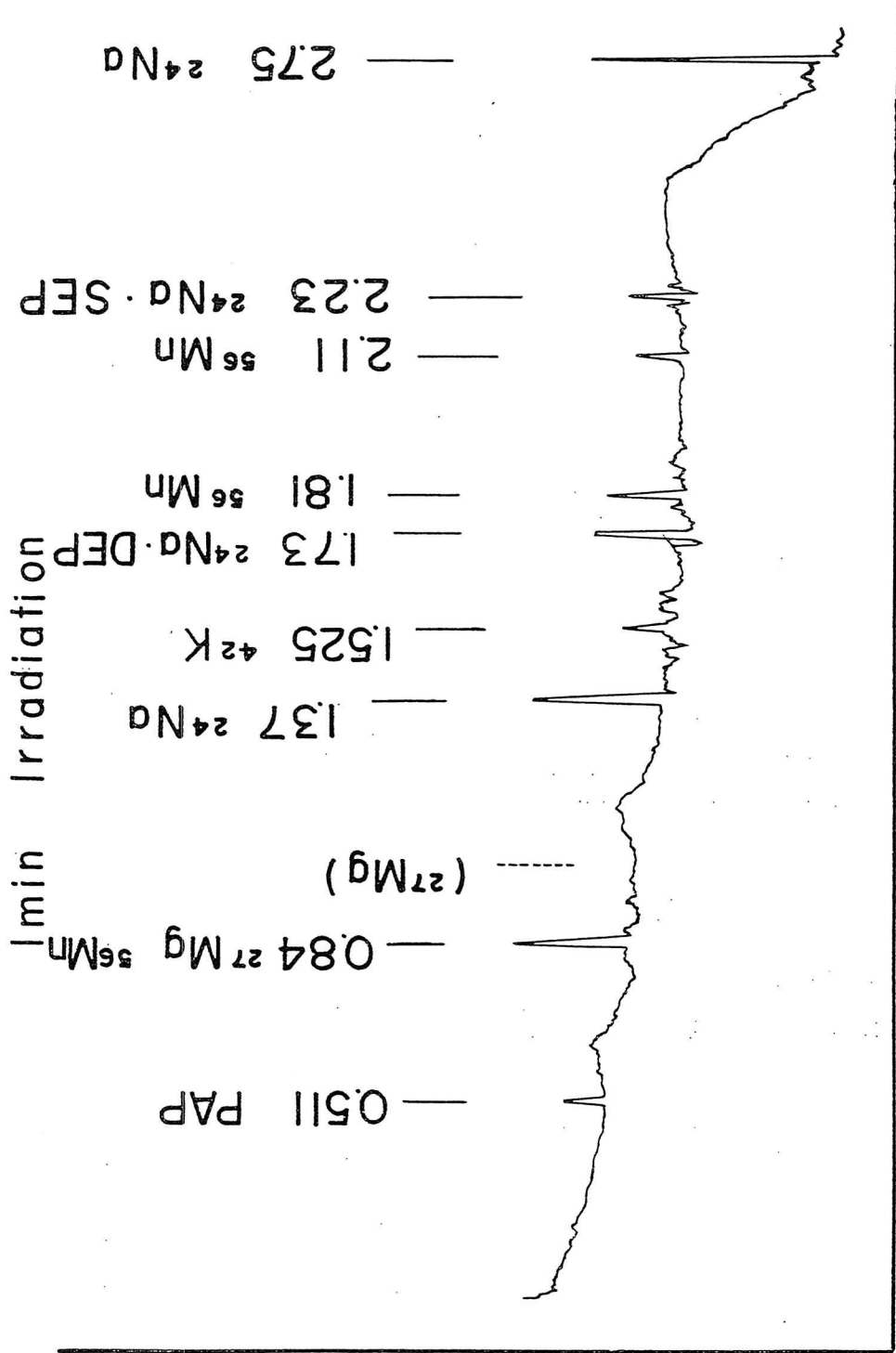


Fig. 2 γ ray Spectrum 2

5 hr Irradiation
2 weeks Cooling

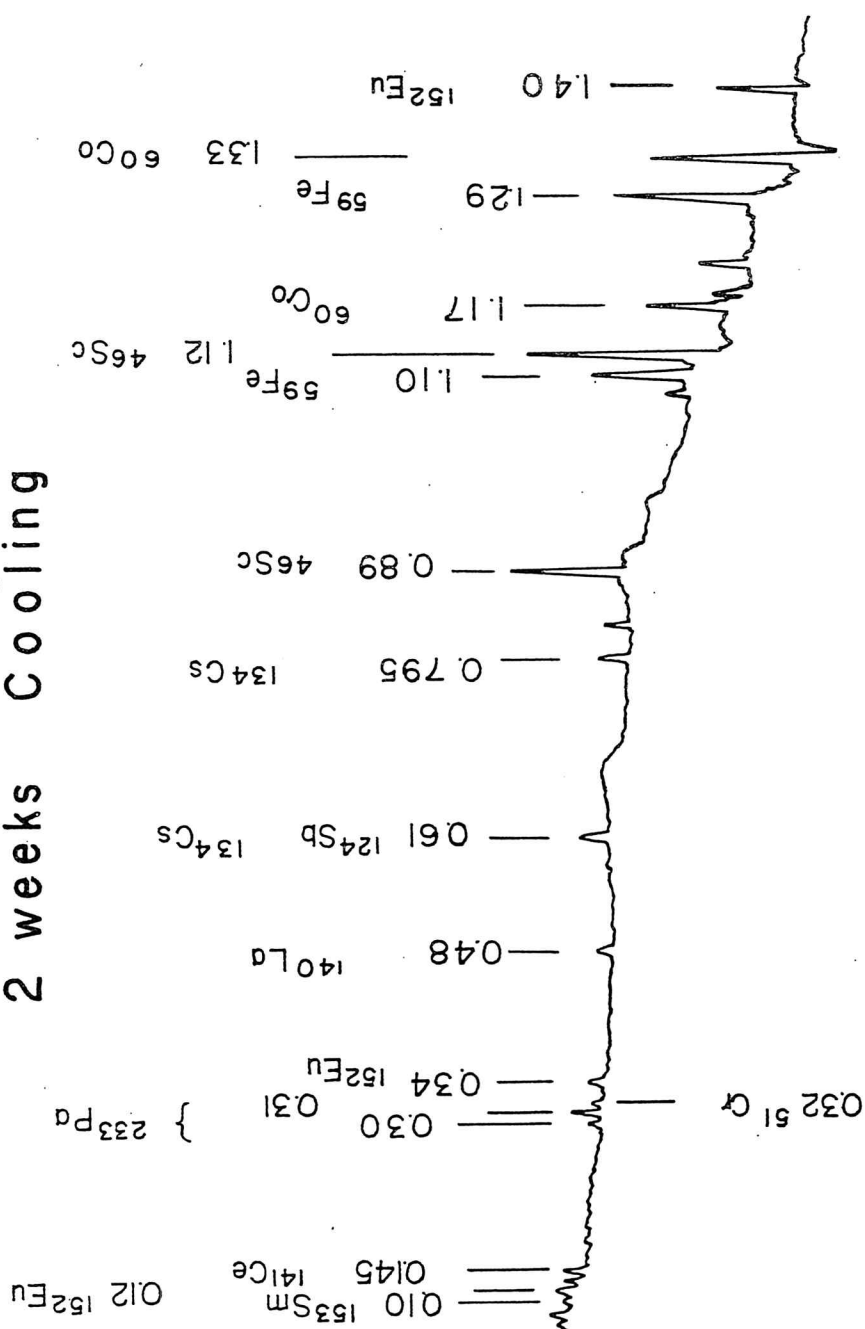


Fig. 3 γ ray Spectrum 3