

非破壊分析法による土器の産地同定 I

長 友 恒 人

1. はじめに

考古遺物の産地をその材質に着目して自然科学的手法により同定しようとする試みは近年盛んである。例えば蛍光X線分析によるサヌカイト石器の原産地推定¹⁾は成功を収めた顕著な例である。また土器についても須恵器を試料とした放射化分析と蛍光X線分析による最近の研究²⁾は、比較的大きな地域別に産地を同定することが可能であることを強く示唆している。この他、湿式の化学分析や発光分析、原子吸光等による材質研究の報告も少なくない³⁾。

これらのうち、非破壊分析で成功しているのはいずれも石器についてのものである。サヌカイト石器をエネルギー分散型蛍光X線分析で産地推定した栗科・東村⁴⁾は非破壊(塊)測定法による原産地推定が粉末測定法と同程度の信頼度を有することを報告している。また、Stevensonら⁵⁾は波長分散型蛍光X線分析で黒曜石の非破壊分析を行ない、粉末分析との間で精度に著しい差がないことを確認している。石器についてのこれらの測定では、原石そのものが比較的均質であること、表面の形状が複雑でないこと、打ち欠いた表面を測定しているので測定面の汚染が少ないこと等が非破壊分析による産地同定を可能にしたと考えられる。

一方、土器は不均質な粘土を材料としているので、土師器のように胎土の粒子が極めて粗いものは勿論、比較的細かい須恵器中にも肉眼で十分観察できる程度の大きな鉱物粒子を含んでいることが多い。また土器の表面が必ずしも平らでなく、様々の文様や固めしめたとみられる凹凸がある等表面の状態は多様である。このように土器は分析の対象として非常に複雑な条件をもつために、その非破壊分析の結果は信頼性がないと考えられている。細かい均質な粘土を用いた土器については数10mgの胎土を削り取ったり、1cm四方の切片を作って放射化分析をした例⁶⁾もあるが、分析の精度を高める為に試料を粉末にして測定するのが一般的である。

しかし、貴重な試料の中には分析のために破壊できないものもあり、目立たない部分を削り取る等のサンプリングも許されない場合があり得る。一方、土器を産地同定の目的で材質分析する場合には、測定の精度は各産地の土器群分析値のばらつきに比べて各分析値の誤差が小さければ十分である。筆者はエネルギー分散型蛍光X線分析の最近の経験から、土器の産地同定が非破壊分析によっても可能であると考え、粉末試料の分析と並行して非破壊試料の測定を進めてきた。本稿では、粉末

* 奈良教育大学教育学部、奈良市高畑町

試料を用いた須恵器の蛍光X線分析による産地同定がその窯跡と結びつけて可能になりつつあるということを念頭において、非破壊分析による土器の産地同定の可能性を粉末試料の分析値と比較しながら検討する。(以下、試料の一部を削り取ったり、小さな穴をあける等の操作を一切行わず、試料に全く損傷を与えない完全な非破壊という意味で「非破壊」という用語を使用する。)

2. 方法

表面に自然灰釉が認められない土器片85点(土師器)の非破壊試料について、その外側表面をエネルギー分散型蛍光X線分析装置で測定して含有元素のカウント比を算出する。次に同じ試料をタングステンカーバイト製乳鉢で約150~200メッシュに粉碎し、内径20mmの塩化ビニルリングにつめて圧力15トンで加圧成型する(以下これを粉末成型試料と称す)。この試料についても非破壊試料と同様に含有元素のカウント比をとり、両者のデータを比較する。非破壊分析によるカウント比と粉末成型試料を分析して得たカウント比が1対1に対応すれば非破壊分析による産地同定も可能であると考えてよい。

窯を使用してより高温で焼成した須恵器は自然灰釉がかかっていることもあり、表面の状態が土師器とは異なるので別に検討した。

3. 測定と結果

測定はX線管励起による2次ターゲット方式のエネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いて行なった。

蛍光X線による非破壊分析では、ひとつひとつ形状が異なる試料を対象としてその表面に極めて近い部分のみ(元素によって異なるが高々0.5mm程度)を測定するので、いくつかの点に留意しなければならない。測定表面に大きな鉱物粒子が含まれていたり、埋蔵地の土などの付着物があれば分析値はその土器の特質を正しく反映しない。試料表面の幾何学的条件、例えば貝殻やへらなどの道具でつけた文様の小さな凹凸や曲面の部分、によっては正しい分析値が得られない場合がある。また焼成中にある特定の元素が表面に近い部分に析出したり、埋蔵中に溶解した物質が浸透することもあり得るであろう。このような条件で含有元素の絶対量を求めたり微量成分を精度よく分析することは意味がないので、解析には各元素のカウント比を採用した。使用したのは6元素であり、K/Ca, Si/K, Fe/Rb, Fe/Sr, Rb/Srのカウント比を用いた。

非破壊試料の測定では表面の不均質性を少しでも補う為に検出器のコリメーターの大きさを変えて検出面積を粉末成型試料測定の場合より約40%大きくした(最大検出範囲は直径約20mm)が、それに伴ってX線管の励起条件と測定時間を変えた。測定条件を変えたことによる分析値への影響を成型した標準試料(JG-1)を用いて調べた。各元素のカウント比は各々の測定条件下で第1表

第1表 種々の測定条件下での標準試料のカウント比
Counting rates of a standard sample under some
measuring conditions

Measuring condition	K/Ca	Si/K	Fe/Rb	Fe/Sr	Rb/Sr	Remarks
40kV- 5mA, 300sec Ti target, Vac.	1.261 ±0.012	0.358 ±0.008	/	/	/	a
40kV-10mA, 400sec Ti target, Vac.	1.274 ±0.018	0.360 ±0.008	/	/	/	b
40kV- 5mA, 300sec Mo target, Air	/	/	3.276 ±0.083	2.455 ±0.083	0.750 ±0.027	a
40kV-20mA, 300sec Mo target, Air	/	/	3.197 ±0.096	2.413 ±0.081	0.755 ±0.019	b

標準試料として JG-1 の粉末成型試料を使用。

A powdered & pressed sample of JG-1 was used as a standard.

a ; 非破壊試料分析の条件

measuring condition for non-destructive samples.

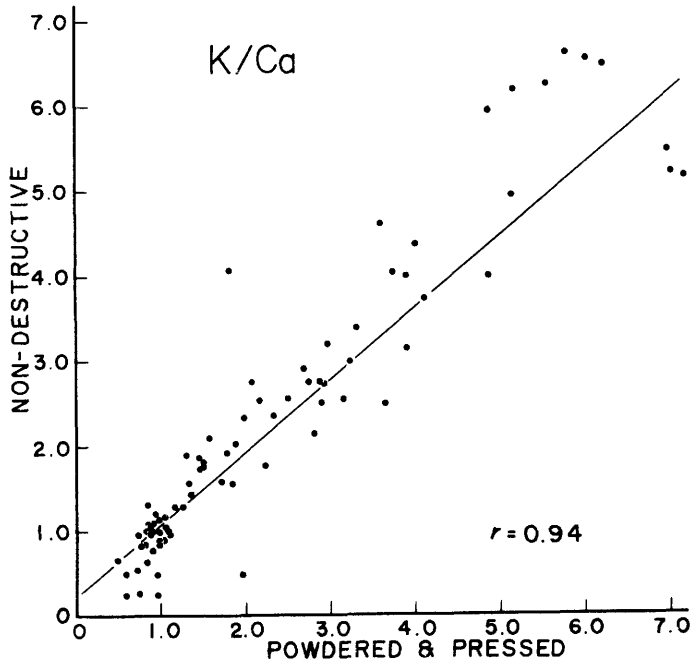
b ; 粉末成型試料分析の条件

measuring condition for powdered & pressed samples.

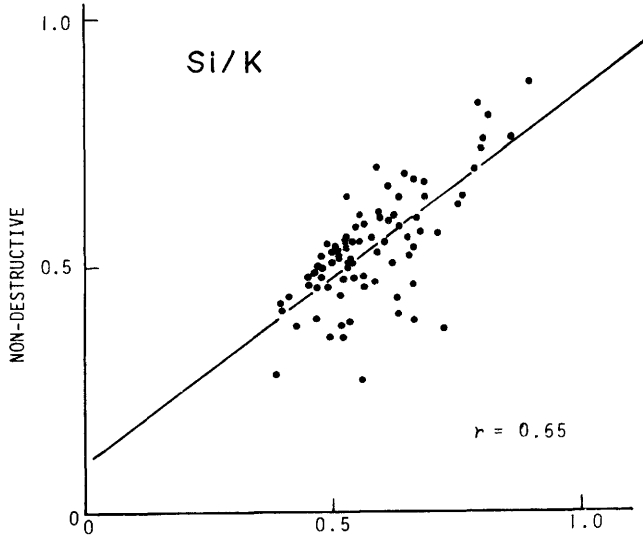
のようになったが、これにより測定条件の違いは誤差（標準偏差）の範囲で分析値に影響を及ぼさないことが判る。

3-1. 粉末成型試料との比較

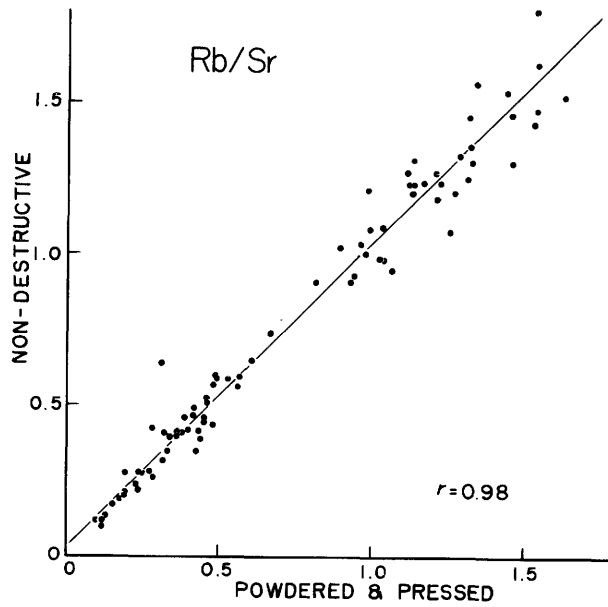
同一土器片について非破壊測定と粉末成型試料測定を行ない、含有元素のそれぞれのカウント比の相関を調べた。その一部を第1図～第3図に示す。Si/Kの相関はあまり良くない（Siに起因するものであるがその理由は今のところ不明）が、全体として両者の相関は極めて強い。個々の試料については非破壊分析値と粉末成型分析値の隔りが大きいものもある。このような試料の表面を顕微鏡観察（倍率×10～×40）すると、K, Ca, Siを含むカウント比の対応が悪い場合、表面に黒く光沢のあるタール状の物質（カーボンと思われる）が付着していることが多く、いわゆる黒色土器では外側の全表面に0.1～0.5mm程度の層を成している。原子番号の小さい元素の蛍光X線の一部がこの物質に吸収される為このような結果を生じると考えられる。参考の為に同じ土器片の内側表面を分析したところ、どの試料も粉末成型試料の分析値に近い値を示した。また、表面には石英・長石・角閃石・雲母その他の鉱物粒子、あるいは鉄を含む物質が酸化したとみられる褐色の粒子やしみが多数観察されたが、非破壊分析と粉末成型分析の結果が一致する多数の土器片についても同様に観察されたので、特に大きな粒子を含まない限りこの点は問題がないと考えられる。測定



第1図 非破壊分析値と粉末成型試料分析値の相関 (K/Ca)
 r ; 相関係数
 Correlation between analytical results K/Ca of
 non-destructive and powdered & pressed samples.
 r ; A coefficient of correlation.



第2図 非破壊分析値と粉末成型試料分析値の相関 (Si/K)
 r ; 相関係数
 Correlation between analytical results Si/K of
 non-destructive and powdered & pressed samples.
 r ; A coefficient of correlation.



第3図 非破壊分析値と粉末成型試料分析値の相関 (Rb/Sr)
 r ; 相関係数
 Correlation between analytical results Rb/Sr of
 non-destructive and powdered & pressed samples.
 r ; A coefficient of correlation.

第2表 非破壊試料分析値が粉末試料分析値の $\pm 10\%$, $\pm 20\%$ 以内
 である試料の割合及び相関係数

Percentage of non-destructive samples of which analytical values
 are within $\pm 10\%$ and $\pm 20\%$ of those of powdered & pressed
 samples, and coefficients of correlation

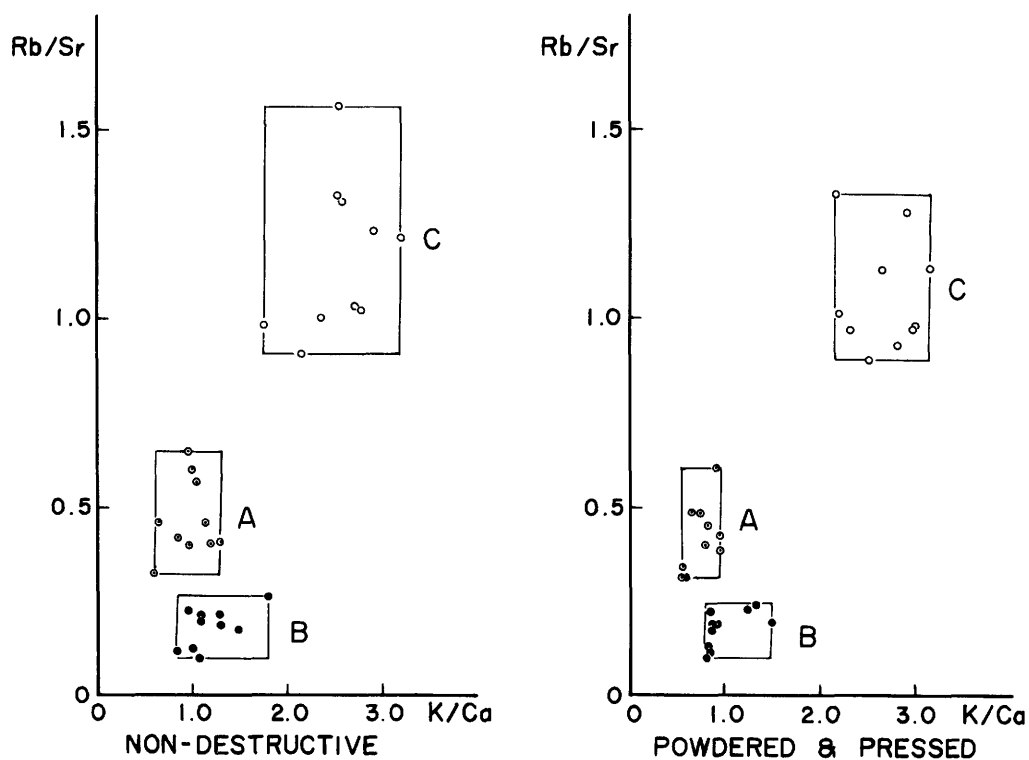
	K/Ca	Si/K	Fe/Rb	Fe/Sr	Sr/Rb
$0.90 \leq X < 1.10$ (%)	35.3	63.5	38.8	31.8	57.6
$0.80 \leq X < 1.20$ (%)	61.2	83.5	71.8	72.9	91.8
Correlation coefficient	0.94	0.65	0.87	0.96	0.98

X : $\frac{\text{K/Ca (non-destructive)}}{\text{K/Ca (powdered \& pressed)}}$ $\frac{\text{Si/k (non-destructive)}}{\text{Si/k (powdered \& pressed), etc.}}$

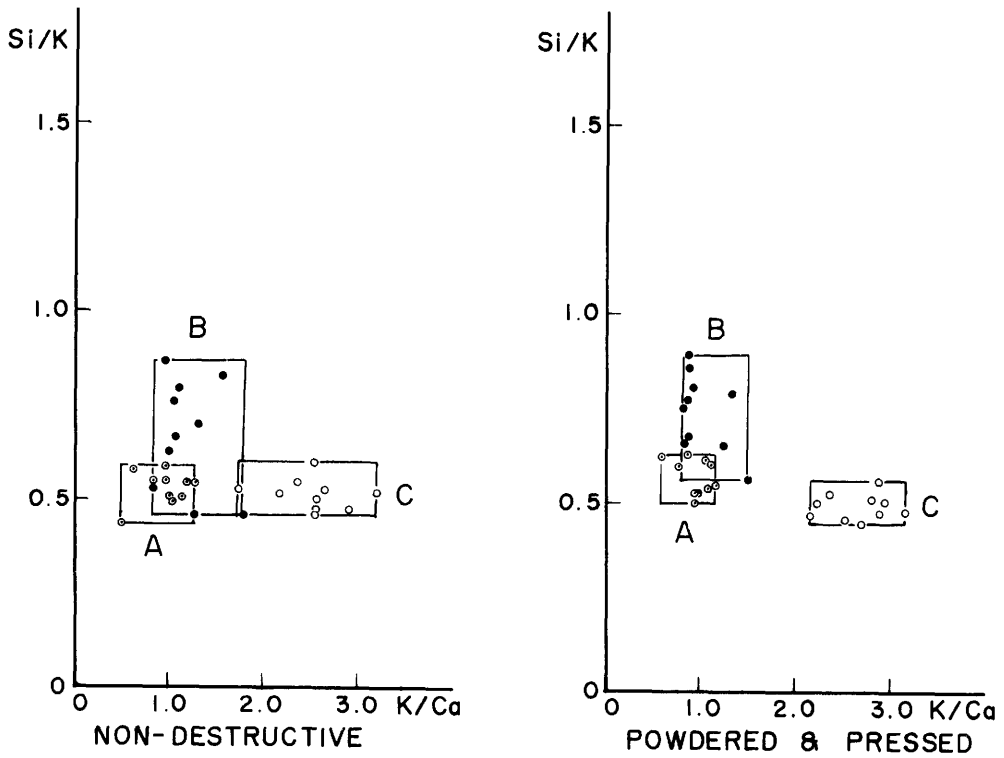
面の形状の影響及び須恵器については後述する。

非破壊試料分析値と粉末成型試料分析値の対応の割合と相関係数を第2表に掲げた。相関係数はSi/Kを除いて極めて大きな値であるが、これは非破壊分析値が粉末成型試料を用いた分析結果と同じ傾向をもち、各土器片の特徴を反映するものであることを示している。

次に2次元分布図で非破壊分析の結果と粉末成型分析の結果を比較した。粉末成型分析の結果が適当なまとまりを示す3つの試料群A、B、C（互いに異なる遺跡から選んだ各10点）を選び、同一試料について非破壊分析の結果を2次元分布図にプロットした。結果の一部を第4図と第5図に示す。また各群に属する試料についてカウント比の平均値と標準偏差を第3表に掲げた。これらの図表から非破壊分析値の分布の拡がりはいくらか大きくなるが、各群の判別を不可能にする程度ではないことが判る。また蛍光X線のエネルギーが比較的大きいRbとSrが産地同定に有効であることが期待できる。



第4図 試料群A、B、Cについての非破壊分析と粉末成型試料分析の2次元分布 (K/Ca - Rb/Sr)
Distribution of the analytical results of non-destructive and powdered & pressed samples from the sites A, B and C.



第5図 試料群A, B, Cについての非破壊分析と粉末成型試料分析の2次元分布 (K/Ca-Si/K)
Distribution of the analytical results of non-destructive and powdered & pressed samples from the sites A, B and C.

第3表 A, B, C群の試料についてカウント比の平均値と標準偏差
Mean values and standard deviations of counting rates
for samples in the groups A, B and C

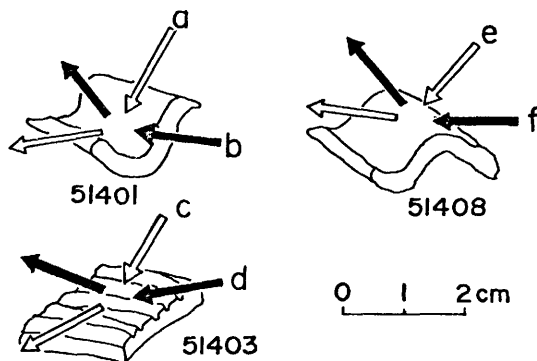
		K/Ca	Si/K	Fe/Rb	Fe/Sr	Rb/Sr
Group A	a	0.96 ± 0.23	0.53 ± 0.05	15.37 ± 5.03	6.88 ± 1.07	0.47 ± 0.10
	b	0.96 ± 0.17	0.57 ± 0.05	18.41 ± 4.75	7.49 ± 1.20	0.42 ± 0.09
Group B	a	1.20 ± 0.28	0.67 ± 0.14	12.94 ± 4.03	2.60 ± 1.25	0.20 ± 0.06
	b	1.02 ± 0.24	0.74 ± 0.10	13.07 ± 2.40	2.39 ± 0.86	0.18 ± 0.05
Group C	a	2.54 ± 0.37	0.52 ± 0.04	16.19 ± 4.32	19.30 ± 7.66	1.16 ± 0.19
	b	2.68 ± 0.33	0.49 ± 0.03	15.45 ± 4.40	16.79 ± 6.29	1.06 ± 0.14

a ; 非破壊試料
Non-destructive samples.

b ; 粉末成型試料
Powdered & pressed samples.

3-2 測定面の形状の影響

非破壊分析の結果に無視できない影響を与えると予想される因子のひとつは測定面の形状である。これは、例えば凹凸があることによって測定面から検出器までの距離が異なる等の幾何学的条件の違いが個々の元素から放出される蛍光X線の検出効率に差を生じさせると考えられるからである。測定結果に影響を及ぼす恐れがある試料の形状を大別すればひとつは文様のような小さな凹凸であり、他は大きく彎曲した曲面である。実際に測定したのは第6図のような形状をもつ土器片である。測定の結果は第4表のとおりであり、Feを含むカウント比を除けば幾何学的条件に大きく左右されないようであるが、さらに詳細に検討しなければならない。



第6図 測定面の形状の影響を調べる為に使用した土器片の例

注) 矢印は励起X線の入射方向と蛍光X線の検出方向を示す。

Typical pottery sherds used for test of the effect of surface geometry.
Arrows indicate the directions of incident X ray and X ray fluorescence detected.

第4表 各カウント比に対する測定面の形状の影響
Effect of surface geometry

	K/Ca	Si/K	Fe/Rb	Fe/Sr	Rb/Sr	
51401	*	1.590	0.636	8.495	4.722	0.556
	a	1.745	0.745	10.493	4.856	0.463
	b	2.047	0.631	8.868	4.742	0.535
51403	*	1.768	0.558	8.703	3.051	0.351
	c	1.802	0.555	11.955	4.158	0.348
	d	1.776	0.557	9.569	3.512	0.367
51408	*	1.293	0.698	9.932	1.904	0.192
	e	1.230	0.791	11.472	2.489	0.217
	f	1.123	0.793	11.752	2.281	0.194

* ; 比較的平らな表面
Comparatively flat surface.

a, b, …… , f ; 第6図に示したX線の入射及び検出方向
X-ray directions indicated in Fig. 6.

3-3 表面付着物の影響

K, Ca, Si 等原子番号が小さい元素に対して土器表面に付着したタール状の物質がその分析値に影響を及ぼすことは既に3-1に述べた通りである。ここでは、その他の付着物として埋蔵地の土の影響を検討した。古代土器は技法が未熟な為、胎土が不均質であり空隙があって粗いものが多い。発掘した土器は一度洗浄してあるが、表面の小さな凹部に土が付着しているものも少なくない。そこで土が付着している土器片20点を2遺跡から選んで、そのまま非破壊分析した値と改めて十分に洗浄・乾燥した後に分析した値の比を取り、その平均値と標準偏差を第5表に示す。当然表面は出来るだけ十分に洗浄することが望ましいが、土が付着していることによって結果が著しく変るといふことはない。

第5表 試料表面の凹部に付着した土の影響
Effect of site soil attached to the sample surface

	K/Ca	Si/K	Fe/Rb	Fe/Sr	Rb/Sr
$\frac{x'}{x} \pm \sigma$	0.971 ± 0.119	0.974 ± 0.101	0.947 ± 0.157	0.993 ± 0.149	1.050 ± 0.071

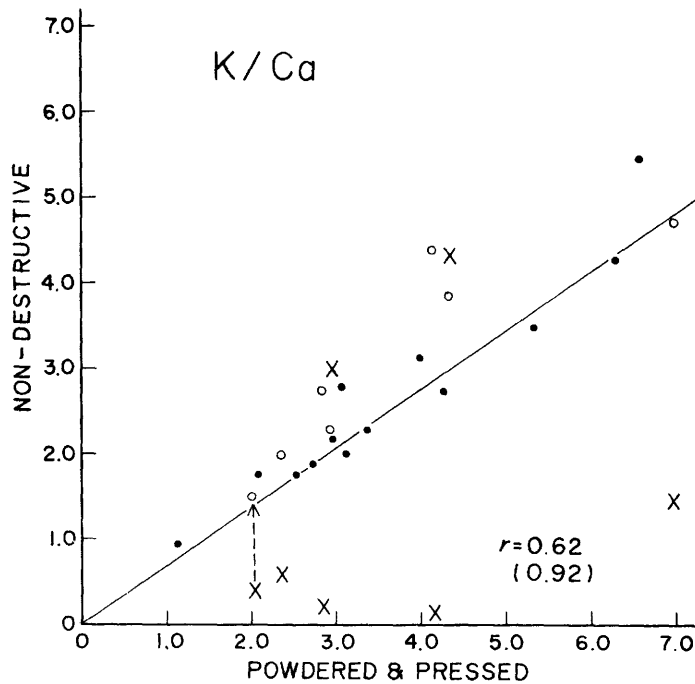
x' ; 土が付着した表面のカウント比
Counting rate before cleaning.

x ; 再洗浄した表面のカウント比
Counting rate after cleaning.

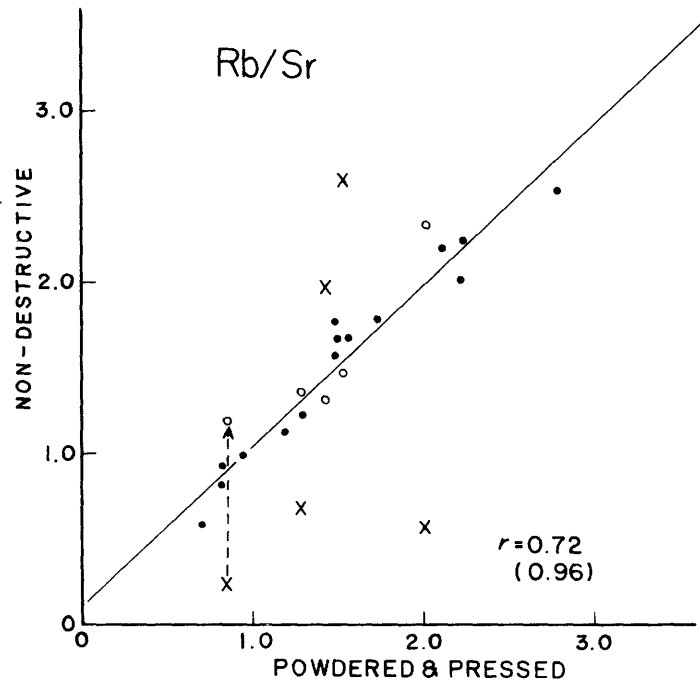
3-4 土師器と須恵器

以上は土師器について検討した結果であるが、窯を用いてより高温の還元状態で焼成した須恵器は表面がより稠密でいわゆる灰かぶりや自然灰釉がある等、表面の状態が土師器とは異なることを考慮して別に同様の方法で調べた。

須恵器20点を測定して得た非破壊分析と粉末成型分析のカウント比の相関図の一部を第7図と第8図に示す。図中×印で示した試料は分析値の一致が極めて悪いが、これは測定面に灰釉様の物質が付着している為である。これらの試料について灰釉の少ない部分または内側表面を選んで再測定したところ、分析値は○印で示したように粉末成型試料の分析値に近くなった。このように須恵器では、測定に際して表面の状態に細心の注意を要するが、その点を除けば土師器の場合と基本的に変らない。



第7図 須恵器についての非破壊分析値と粉末成型試料分析値の相関(K/Ca)
 ○印は対応の悪い試料(×印)について表面状態の良好な部分を再測定した値。
 r ; 相関係数, ()内は再測定した分析値を使用して計算した値
 Correlation between analytical results K/Ca of non-destructive and powdered & pressed samples for Sueki.
 ○; Improved data by measuring the surface of better condition for samples shown by ×.
 r ; A coefficient of correlation (in the parenthesis the coefficient is shown using improved analytical data).



第8図 須恵器についての非破壊分析値と粉末成型試料分析値の相関(Rb/Sr)
 ○印, ×印, r 及び()内の数値の意味は第7図に同じ。
 Correlation between analytical results Rb/Sr of non-destructive and powdered & pressed samples for Sueki.
 ○, ×, r and (); see the footnotes in Fig. 7.

4. 結 論

以上の結果によって次の事柄が結論づけられる。

非破壊分析の結果は粉末成型分析の結果と非常に強い相関を示し、土器の材質の特徴を正しく反映する。

2次元分布図でひとつの群のばらつきは非破壊分析の方がいくらか大きいですが、今回の測定からみて、それは産地同定を不可能にする程ではない。

非破壊分析値が粉末成型分析値と大きく隔たることがある。その主な原因は、土師器では表面に付着した黒色の物質（カーボンであろう）であり、原子番号の小さな元素の測定値が見かけ上小さくなる。須恵器の場合、今回の分析では自然灰釉とみられる灰色の物質によってCa, Srの測定値が大きくなった（どの元素に影響するかは灰釉の種類によって異なると考えられる）。このような部分を避けて測定すれば粉末成型試料の分析値に近い値が得られる。

土器表面の鉱物粒子や酸化した鉄等は特に大きなもの（直径約1mm以上）でない限り分析結果に影響を与えない。

測定面はできるだけ平面に近いことが望ましい。

測定面に付着した土は、十分に洗浄することが望ましいが、分析値への影響は著しくない。

須恵器の非破壊分析では、土師器の場合に比べて表面状態による分析値への影響が大きい。しかし、それは測定前に表面を十分に観察することにより最小限に抑えることができる。

以上の事からエネルギー分散型蛍光X線分析法による土器の非破壊試料の産地同定は、粉末成型試料の同定より多少精度が悪くなるが、表面の状態に十分注意を払えば可能であると期待できる。実際に応用して有効であるかどうかの結論を得る為には、多数の非破壊試料を粉末成型試料と比較しながら分析する必要がある。試料としては、焼成した窯跡が明らかな須恵器、あるいは測定面の状態の複雑さを避ける意味では、他の地方からの移入がないとみられる遺跡の土師器が好ましい。また表面の状態と形状が分析値にどのような影響を与えるかをより厳密に検討し、その影響を最小限にする為には如何にすべきかという事も今後の検討課題である。

謝 辞

試料の収集にあたって、奈良県立橿原考古学研究所の石原博信氏をはじめ、一宮市史編纂室および三重県・名張市・岡山県の各教育委員会の方々に多大の御協力をいただいた。ここに深く謝意を表する

参 考 文 献

- 1) 藁科哲男・東村武信（1975）蛍光X線分析法によるサヌカイト石器の原産地推定（Ⅱ）. 考古

- 学と自然科学, 8 : 61-70.
- 藁科哲男・東村武信・鎌木義昌 (1977) 同上 (Ⅲ). 同上, 10 : 53-81.
- 2) 三辻利一 (1976) 須恵器の放射化分析. 考古学と自然科学, 9 : 65-76.
- 三辻利一・武内孝之・中村浩・桂川秀嗣・平賀章三・梅本秀樹 (1976) 須恵器産地分析に関する基礎研究第一報. 奈良教育大学古文化財教育研究報告, 5 : 17-38.
- 三辻利一・武内孝之・平賀章三・桂川秀嗣・藤井敏治・梅本秀樹 (1976) 同上第二報. 同上, 5 : 39-48.
- 三辻利一・赤阪賀世子・小池進・工藤雅樹・渡辺泰伸 (1977) 陸前出土土師器, および須恵系土器のケイ光 X 線分析 (I). 同上, 6 : 17-30.
- 3) 山崎一雄 (1969) 陶器の釉薬および胎土の化学的研究. 考古学と自然科学, 2 : 22-27.
- 安田博幸・湯本美和子・青園泰子・則近薫 (1976) 纏向遺跡出土土器の胎土の化学分析. 纏向, 400-405.
- 等々
- 4) D. P. Stevenson, F. H. Stross and R. F. Heizer (1971): An evaluation of x-ray fluorescence analysis as a method for correlating obsidian artifacts with source location. *Archaeometry*, 13: 17 - 25.
- F. H. Stross, D. P. Stevenson, J. R. Weaver and G. Wyld (1971): Analysis of American obsidians by x-ray fluorescence and neutron activation analysis. *Science and Archaeology*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, England, pp 210 - 221.
- 5) Edward V. Sayre, Lui-Weung Chan and Jeremy A. Sabloff (1971): High-resolution gamma ray spectroscopic analysis of Mayan Fine Orange pottery. *ibid.* pp 165 - 181.

Sourcing of Ancient Pottery by Non-Destructive Analysis I

Tsuneto NAGATOMO

Department of Physics, Nara University of Education

The non-destructive analysis of ancient pottery sherds (Haji and Sue) were done by means of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. The results were compared with those obtained by destructive (powdered and pressed) analyses of the same

samples. The carbon and natural glaze attached to the vessel surfaces had significant effects on the analytical data, but these effects were minimized by measuring the surface of optimum condition. The effect of surface geometry of the pottery was also examined.

Non-destructive analysis by X-ray fluorescence spectrometry is expected to be useful for the sourcing of ancient pottery, assuming that sourcing them would have been possible by using powdered samples.