

土器の産地問題研究における分析化学 —不均質系の分析化学—

三辻利一・犬木 努

1. はじめに

アリストテレスやプラトンが提唱した、万物は地、水、火、風の4元素からなるという元素説はギリシャ時代の自然観であるが、もう一つの考え方はデモクリトスによる万物は微小の粒子(原子)からなるという原子説である。

ギリシャ時代の哲学者たちは思弁的な考察を行ったに過ぎないが、その後、中世の錬金術の時代を経て、近世の哲学者たちは計画的に実験をすることになった。その結果、自然現象を支配する種々の法則が発見された。

1662年、ボイルが気体の圧縮実験を行って、物質は微小の粒子からなることを示唆した。1803年、ドルトンは気体の性質に関する多数の実験データをもとに、デモクリトスの考え方を踏襲し、物質はこれ以上分割できない粒子からなるという原子説を「化学哲学の新体系」の中で提唱した。そして、酸素、水素、窒素などの原子種の違いは原子の重さの違いであるとし、「原子量」の概念を提示した。

ベルセリウスは、1818年、種々の化学物質について2000回にも及ぶ分析を行った結果、多数の原子について原子量を提示した。19世紀代には、多数の元素も発見されていた。1869年、メンデレーエフはこれらの元素を原子量の増加する順位に並べると、元素の性質に周期性があることを発見し、元素の周期表を発表した。

19世紀代に自然科学は著しく発展した。自然科学の発展につれて、種々の物質中に含まれる元素の含有量を正確に測ることが必要になった。物質中に含まれる元素の含有量を正確に測る方法を開発する分野の研究が「分析化学」である。そのために、分析試料を均質系(溶液)にして、そこから試料を採取し、分析作業に入った。言い換えれば、「均質系の分析化学」である。

たとえば、岩石中には種々の元素が含まれている。岩石中の主成分元素を分析するには、岩

石の粉末試料を溶融材とともに白金ルツボ中で灼熱して溶融したのち、生成した固溶体を酸で溶解して均質溶液にして、それぞれの元素に単離したのち、天秤で重量分析を行った。古典的な岩石の元素分析法である。

20世紀に入って、電磁波に関する研究が著しく進み、物質中に含まれる元素の含有量を測る上で電磁波が活用されることになった。その結果、種々の分光分析法が開発された。発光分光分析法、蛍光X線分析法、中性子放射化分析法などである。これらの物理分析法では分析試料は固体状態のままでも分析できるが、同時多元素分析法であるという特徴がある。同時多元素分析法は岩石、粘土、土器などのように多数の元素を含む材料の分析には不可欠の分析法である。

20世紀後半には、これらの分析法に使われる測定器の開発が著しく進み、優れた機能をもつ完全自動式の分析装置が市販され、多数の試料の分析が可能となった。その結果、「分析化学」が応用分野の研究に広く活用される時代に入った。現在、岩石、粘土、土器中の主成分元素の分析には蛍光X線分析法が、微量元素の分析には中性子放射化分析法が活用されている。

自然界に広く分布する種々の物質中に含まれる元素分布を調べる研究分野が「地球化学」である。「地球化学」の研究における分析化学は試料採集を含めた作業が「分析化学」である。自然界に広く分布する物質は不均質系である場合が多い。言い換えれば、「地球化学」研究における分析化学は「不均質系の分析化学」である。「窯跡出土須恵器の分析化学的研究」も全国各地にある窯跡群から出土する須恵器を分析対象とするので、「不均質系の分析化学」ということになる。

「分析化学」が応用分野の研究に広く活用されるようになると、それぞれの応用分野におけ

る「分析化学」の考え方を整理しておくことが必要である。そうでないと、機械的に試料を分析し、得られた多数のデータを、市販されている統計学のソフトを使って機械的に処理して結論をだしてしまい、考察する余地がなくなってしまうことになる。この点に危機感をもった筆者は、改めて自らの研究における「分析化学」を考察することになった。

本論文では、「窯跡出土須恵器の地域差に関する研究」における「分析化学」について考察した結果をまとめた。

2. 均質系の分析化学

本来、「分析化学」は物質中に含まれる元素の含有量を正確に測ることを目的としている。したがって、均質系試料（溶液）を分析対象とする。しかし、同一試料から数回、試料採取し、分析しても必ずしも同じ分析値は得られない。分析値には「誤差」を伴うわけである。そのため、同じ試料を数回分析し、その平均値をとって「真の値」に代替させる。「真の値」を求めることが「分析化学」の目的である。

この考え方で応用分野の研究を行ったのが、京都大学理学部分析化学教室石橋雅義研究室による「海洋化学」研究と「陸水化学」研究である。海洋や河川、琵琶湖などの湖沼の一定の場所（定点）で採水し、濾過して均質系試料としたのち多数の元素を分析した。定点における分析値の季節変化や年周変化、また、他の定点における分析値との比較から、海洋や河川、琵琶湖などの湖沼の水の動態が研究された。

「均質系の分析化学」の考え方で、物質Bが物質Aと同じであるかどうかを検査することもできる。検査対象となる物質B中の各元素の分析値が物質Aの各元素の「真の値」のプラス、マイナス標準偏差の2倍の範囲内に入れば、検査物質Bは物質Aと同じであると判断できる。

このような考え方は土器の産地問題の研究にも応用された。野中古墳（大阪府藤井寺市）から出土した初期須恵器が朝鮮半島産の陶質土器なのか、それとも陶邑産の須恵器なのかを検討しようとした試みはこの考え方による。土器の産地問題は当初、鑑定検査の考え方で分析されたのである。現在でも、古墳出土須恵器の産地を

元素分析法で鑑定してもらいたいとして試料を提供されるのはこの考え方が残っているからであろう。しかし、産地問題の研究における分析化学はそれほど単純なものではない。

そのことを述べる前に、「均質系の分析化学」の考え方で、岩石や土器を蛍光X線分析法で定量分析する方法について述べる。通常、岩石片や土器片試料は、100メッシュ以下に粉碎され、均質化される。粉末試料は塩化ビニル製のリングを枠にして、圧縮機で高圧をかけてプレスし、錠剤試料を作成して蛍光X線分析を行う。錠剤試料は溶液試料のように均質試料ではないが、「準均質試料」として取り扱われる。

蛍光X線分析装置で観測されるのは各試料の蛍光X線強度である。蛍光X線分析の原理によると、蛍光X線強度と試料中に含まれる元素の含有量の間には比例関係がある。このことを確認するために、岩石標準試料を使って蛍光X線強度と含有量の間関係が求められる。通常、日本国通産省地質調査所から全国各地の研究機関に配布されている、20種類ほどの岩石標準試料が使用される。

図1には、観測された蛍光X線強度と岩石標準試料に含まれる各元素の含有量との間関係を示してある。良好な直線関係があることがわかる。この直線がいわゆる検量線である。この検量線をつかって、未知試料中に含まれる元素の含有量が得られる。すなわち、観測された未知試料の蛍光X線強度から、検量線をつかって、それに対応する含有量を読み取ることができる。

観測された蛍光X線強度と岩石標準試料中に含まれる含有量のデータを最小二乗法で処理すると、直線の勾配（ a ）とY切片（ b ）が求められる。その結果、検量線は $Y=aX+b$ で与えられる。Yは観測される蛍光X線強度であり、Xは求められる含有量である。この式を使って、観測された蛍光X線強度から未知試料中の各元素の含有量が求められる。これが蛍光X線分析における定量分析である。

錠剤試料が準均質系試料であるとすれば、数回の分析データから、「真の値」が求められる。鉱石の売買では鉱石中に含まれる金属の含有量を正確に把握することが必要である。「均質系の分析化学」の考え方で蛍光X線分析される。

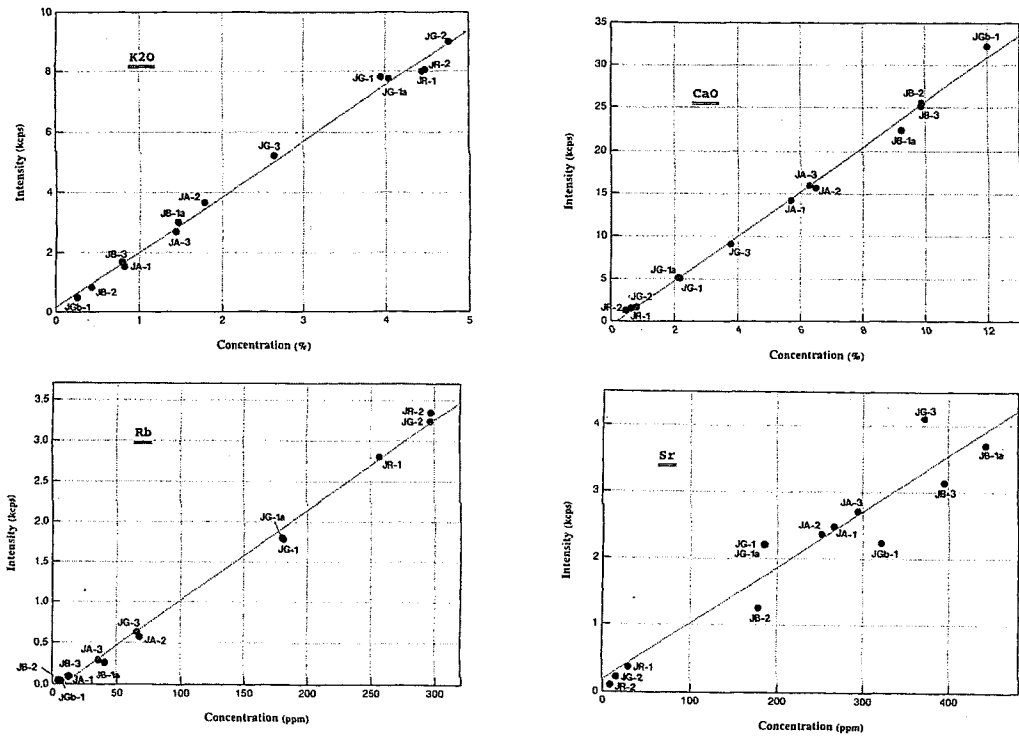


図1 「均質系の分析化学」の検量線

「均質系の分析化学」の分析対象は、均質系であることが必要条件である。

3. 不均質系の分析化学

「分析化学」の応用分野では、分析試料を採集するところから「分析化学」が始まる。

「窯跡出土須恵器の地域差に関する研究」では、分析対象は、窯跡から出土する須恵器破片である。「窯跡から出土する須恵器」という枠ができる。この「くくり」ができて初めて試料採集ができる。しかし、窯跡から大量に出土する破片をすべて分析するわけにはいかない。通常、窯跡から任意に数十点の破片を採取し、分析することになる。試料集団の各試料の分析値はばらついて分布するので、試料集団は不均質系の試料となる。この認識は重要である。

試料集団の分析データから、数理統計学の手法を使って、窯跡出土須恵器全体（母集団）が分布する範囲を推計することができる。したがって、個々の試料の分析値の「真の値」を求めることには意味がない。各試料は1回だけ測定し、その試料中に含まれる元素の含有量の「代表値」

とする。そうすると、地域差を求める研究では、何も含有量の絶対値を求める必要性はない。

観測される蛍光X線強度をそのまま、地域差の比較に使えるれば便利であるが、観測される蛍光X線強度は使用する分析装置によって異なるので、他の研究者と観測される蛍光X線強度を共有することはできない。そのため、観測される蛍光X線強度を何らかの形で普遍化しておくことが必要となる。そのために考案されたのが、「岩石標準試料、JG-1による標準化法」である。

筆者が使っている完全自動式の蛍光X線分析装置では、50試料が同時に搭載できる自動試料交換器が装置本体に連結されている。このうち2個が標準試料である。一つはエネルギー軸を調整するための標準試料である。他の一つは定量分析のための標準試料であり、通常、岩石標準試料、JG-1が使用される。残る48試料が分析試料である。

通常、筆者が測定する元素はNa、K、Ca、Fe、Rb、Srの6元素である。6元素の測定時間は6～7分である。測定された各元素の蛍光

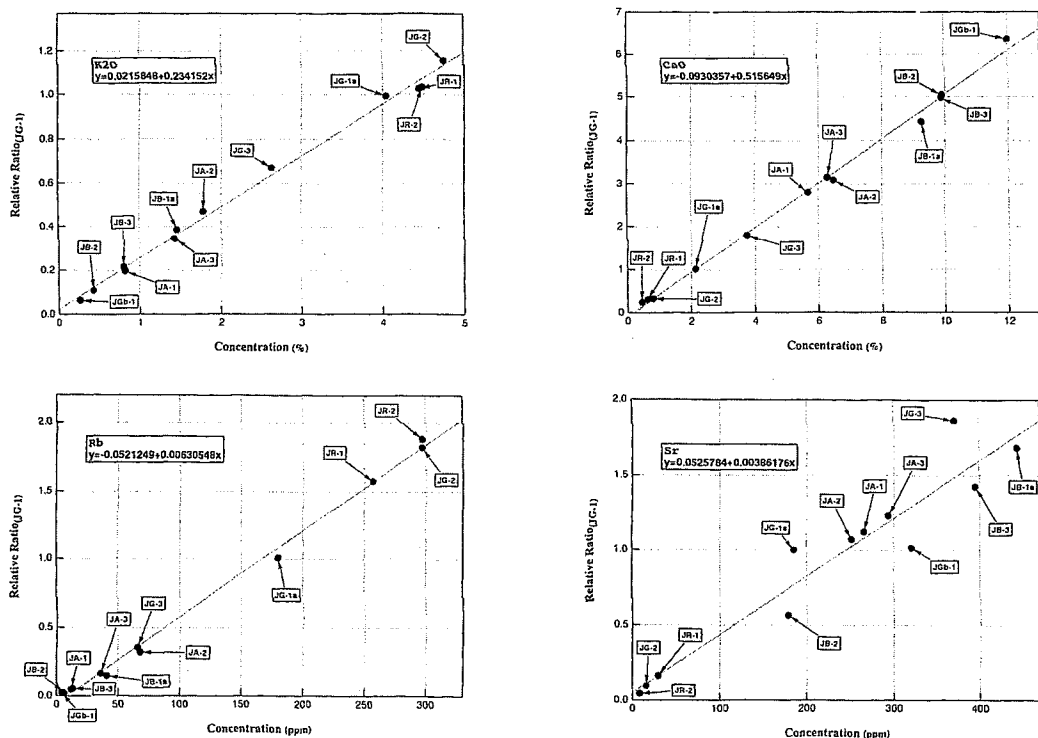


図2 「不均質系の分析化学」の検量線

X線強度は同じ日に測定されたJG-1の各元素の蛍光X線強度で標準化される。岩石標準試料、JG-1はケイ酸塩の分析に広く使用されている標準試料であるので、「JG-1による標準化値」は普遍化された分析値として使用できる。

標準化法をとると、大量の試料の分析データ処理が簡素化されるだけでなく、分析値を2次元分布図にプロットし、地域差を比較する上にも便利である。さらに、分析値が標準化されているので、統計計算をする上にも便利である。含有量の絶対値を出しているとき、主成分元素と微量元素の分析値の桁数が違い、統計計算をするには、その時点で標準化しなければならないという不便さがある。

図2には、蛍光X線強度をJG-1で標準化した値と含有量との関係を示す。図1と同様に、良好な直線性があることがわかる。図1の縦軸（観測された蛍光X線強度）を共通の一定数（同じ日に測定されたJG-1の各元素の蛍光X線強度）で割っただけであるので、蛍光X線強度と含有量との比例性は保存されており、

図1と類似した検量線が得られるのは当然である。

窯跡出土須恵器の地域差に関する研究では膨大な量の試料の分析処理が必要であり、「JG-1による標準化法」は不可欠である。言い換えれば、図2は「不均質系の分析化学」における定量分析が可能であることを示している。もし、絶対値が必要であれば、図2の検量線をつかってJG-1による標準化値から絶対値に変換することもできる。

しかし、土器の地域差に関する研究では、JG-1による標準化値のほうがはるかに便利である。JG-1は群馬県産の花崗岩であり、K-Ca、Rb-Srの両分布図で「花崗岩類のベルト帯」の中央付近に分布し、全国各地の花崗岩類の分析データと比較する上にも便利である。さらに、K、Ca、Rb、Srは岩石が化学的風化を受ける過程で流出する元素であるから、窯跡出土須恵器の分析値はJG-1による標準化値にして1以下である。母岩の分析値と対比する上にも便利である。

「JG-1による標準化法」は窯跡出土須恵

器の地域差に関する研究のみならず、花崗岩類の地域差に関する研究でも有効な方法である。窯跡出土須恵器の分析化学的研究には「不均質系の分析化学」の考え方が不可欠である。

4. 窯跡出土須恵器の地域差

土器の蛍光X線スペクトルをみると、岩石同様、多数の元素が含まれていることがわかる。これらの元素の中から、地域差を示す元素を見つけ出さなければならない。地域差を示す元素がなければ、はじめから、この研究は成り立たないからである。

まず、窯跡出土須恵器の蛍光X線スペクトルが比較された。同じ窯跡群の各窯跡から出土する須恵器の蛍光X線スペクトルは類似しているが、異なる地域の窯跡群出土須恵器の蛍光X線スペクトルではRbとSrのピークの高さが逆転することが観測された。さらに、KとCaのピークの高さは逆転することはなかったが、ピークの高さの比は大きく変動した。このデータから、主成分元素KとCa、微量元素RbとSrが地域差を示す元素であるとして選択された。

地域差の比較は数値で表すよりも、2次元分布図上での比較の方が目に見える形で表示できるので便利である。この時点で、主成分元素同士を組ませたK-Ca分布図と、微量元素同士を組み合わせたRb-Sr分布図が採用されることになった。

1基の窯跡、または、一つの窯跡群で採集された試料集団は両分布図上でまとまって分布することが示された。例外はなかった。この結果、1基の窯跡または一つの窯跡群出土須恵器全体がそれぞれ、「母集団」として把握されることになった。そして、「母集団」から任意に選択された「試料集団」が分析され、両分布図上で地域差が比較されることになった。

その後、全国各地の窯跡出土須恵器が大量に分析され、両分布図上で地域差が比較された結果、窯跡群出土須恵器には地域差があることが実証され、これら4因子を中核にして、須恵器産地推定法の開発への道が開かれることになった。須恵器産地推定法については別の論文を参照されたい。

大量の窯跡出土須恵器試料を分析処理できた

のは、分析値の表示法として、「JG-1による標準化法」が採用されたからである。「均質系の分析化学」の考え方で絶対量を求めていたら、これほど大量の試料の分析処理はできず、地域差が発見されていなかったかもしれない。また、須恵器には窯跡または窯跡群という「くくり」があるので、試料採集もでき、地域差の比較が可能であった。

窯跡が残っていない縄文土器、弥生土器などには「くくり」とするものがないので、地域差の比較研究は困難である。窯跡が残っていない土器の産地問題の研究には、分析結果が有意に比較できるように、何らかの形で「くくり」を見つけ出さなければならない。

たとえば、埴輪は基本的には在地産と考えられる。そうすると、一つの古墳群内で作られた埴輪胎土は両分布図での分布が類似している可能性がある。このことを実験データで確認できれば、「古墳群」という「くくり」ができ、他の地域の古墳群出土埴輪胎土との比較から、埴輪胎土の地域差に関する研究を進めることができる。

このように、応用分野の研究では試料採集をする段階を含めて分析化学（「不均質系の分析化学」）であると考えることが必要である。

5. 花崗岩類の地域差

窯跡群出土須恵器が両分布図上で窯跡や窯跡群ごとにまとまって分布し、他の地域の窯跡群出土須恵器との間に地域差があることが実証された段階で、なぜ、両分布図上で地域差があるのか、言い換えれば、地域差の原因は何なのかという問題を解決しなければならなくなった。

当然、窯跡群の後背地の地質を構成する岩石の分析が考えられた。窯跡群の後背地の地質を構成する岩石は花崗岩系の岩石である場合が多い。花崗岩系の岩石は日本列島の地質の基盤を構成する岩石でもある。しかし、花崗岩系岩石の地域差に関する研究はこれまで行われていない。試料採集の方法も提示されていない。

花崗岩系の岩石の地域差に関する研究には、須恵器窯跡（群）のように、「くくり」となるものが必要である。「くくり」がないと、有意な試料採集ができない。花崗岩系の岩石試料を

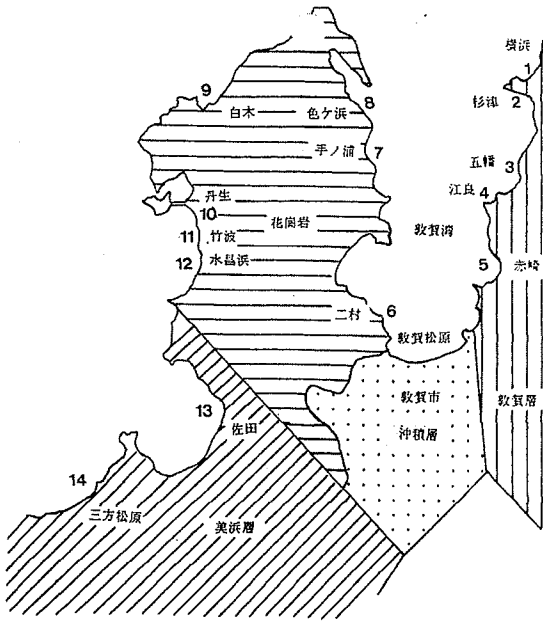


図3 敦賀半島の砂浜のビーチサンド採集地点

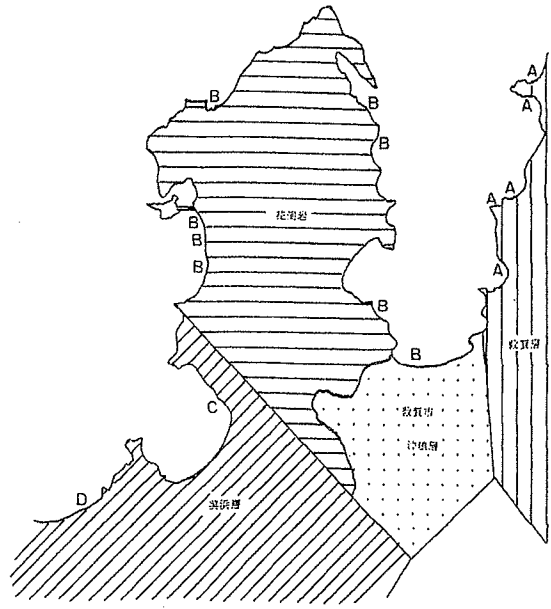


図5 敦賀半島の砂浜のビーチサンドの分類

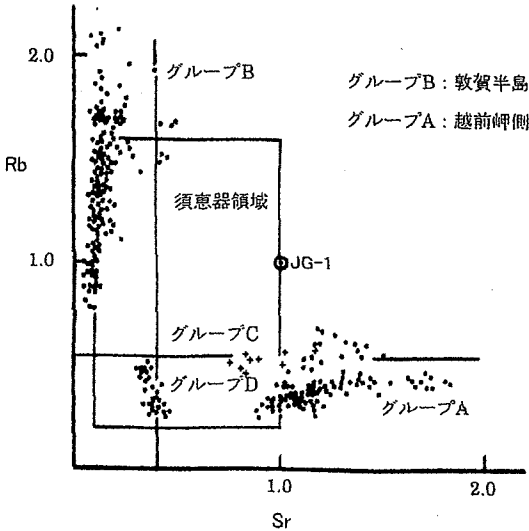


図4 敦賀半島の砂浜のビーチサンドのRb-Sr分布図

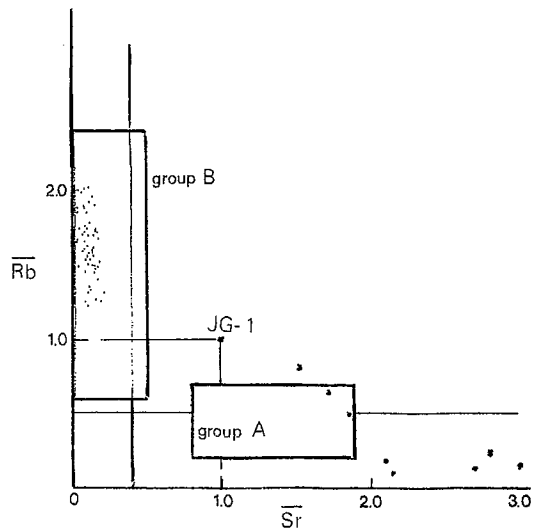


図6 敦賀半島の露頭の岩石のRb-Sr分布図

任意に採集して分析しても、分析値には意味がないことになる。岩石の地域差に関する研究では、「くくり」をどのようにして求めるか、言い換えれば、花崗岩系の岩石の試料採集法を考えなければならない。

このとき、砂浜のビーチサンドを試験的に分析することを考えた。一つの砂浜が1基の窯跡のように、一つの「くくり」となり、一つの砂浜のビーチサンド全体が一つの母集団として把

握できる。そうすると、一つの砂浜から、任意に多数のビーチサンド試料を採集し分析すれば、他の砂浜のビーチサンドとの地域差が両分布図上で比較できる。こうした考え方で、一つの砂浜から任意に多数のビーチサンド試料を採集し、分析することを計画した。

そのフィールドとして、福井県敦賀市の敦賀半島が対象として取り上げられた。敦賀半島にはいくつも砂浜があり、さらに、対岸の越前岬

にかけてもいくつもの砂浜がある。しかも、外見上、敦賀半島の砂浜のビーチサンドは白色であるが、越前岬側の砂浜のビーチサンドは黒色味を帯びていた。両者の間には大きな地域差があることも期待された。

図3には、ビーチサンドの採集地点を示してある。No. 1からNo.14までの14地点の砂浜でビーチサンドを採集した。No. 6からNo.12までが敦賀半島の砂浜であり、No. 1からNo. 5までが対岸の越前岬側の砂浜である。

図4には、敦賀半島のビーチサンドのRb-Sr分布図を示してある。一つの砂浜のビーチサンドはRb-Sr分布図上ではまとまって分布したが、敦賀半島の他の場所の砂浜で採集したビーチサンドも類似したところに分布し、敦賀半島のビーチサンド(図4のグループB)としてまとまって分布することが示された。敦賀半島の砂浜のビーチサンドは同じ岩石に由来することを示した。

他方、越前岬側の砂浜のビーチサンドも図4のグループAとしてまとまって分布し、グループBとは対照的にRbが少なく、逆に、Srが多い特徴をもつことがわかった。敦賀半島の砂浜のビーチサンドとは別の岩石に由来するビーチサンドであることを示している。敦賀半島と対岸の越前岬側の砂浜のビーチサンドは両分布図でA、Bの2群に分類された。

分類結果を試料採集場所ごとに示したのが図5である。敦賀半島の砂浜のビーチサンドはすべてグループBであり、越前岬側の砂浜のビーチサンドはすべてグループAである。このデータは敦賀半島と越前岬側はそれぞれ、同一の別岩石でできていることを示している。

ここで、砂浜の背後にある露頭の岩石の岩片試料も採集し、分析した。岩片試料の分析結果は図6に示してある。

敦賀半島の露頭で採集した岩片試料は、砂浜のビーチサンドと同じB群領域に分布し、K、Ca、Rb、Srの4因子からみて、露頭の岩石は砂浜のビーチサンドと同じであることがわかった。このことは海岸の露頭の岩石が荒波に浸蝕され、破碎されて生成した砂が堆積して砂浜ができたことを示唆している。

一方、対岸の越前岬側は、土壌や粘土で厚く

覆われており、岩石の露頭は少ない。数ヶ所の露頭で採集した岩石の分析値も図6にプロットしてあるが、ビーチサンドA群領域の右端の領域に分布しており、敦賀半島の花崗岩とは全く異なる化学特性をもつ別の岩石(砂岩、粘板岩)であることを示している。

こうして、1ヶ所の露頭の岩石全体を「母集団」とすることによって、露頭から任意に多数の岩片試料を採集して分析し、他の露頭の岩片試料の分析値と比較することができる。数ヶ所の露頭の岩石試料の両分布図における分布が類似していれば、これらをまとめて一つの地域(敦賀半島)の岩石は同一の岩石であると考えることができる。敦賀半島を構成する岩石は同一の花崗岩であると考えられた。こうして、敦賀半島の花崗岩全体が一つの母集団として把握することができる。

このような研究過程をへて、地球化学試料の地域差に関する研究は、砂浜のビーチサンドから露頭の岩石へ、さらに、一つの半島を構成する岩石全体へと拡張され、岩石の分析作業への道が開かれることになった。

なお、Fe因子を図7に比較してある。敦賀半島の砂浜のビーチサンドに比べて、対岸の越前岬側の砂浜のビーチサンドにはFe量が多いことがわかる。これが敦賀半島の砂浜のビーチサンドが白色系であるのに対して、越前岬側の砂浜のビーチサンドが黒色を帯びている理由である。Fe因子も地域差を示すことが示されている。

日本列島の地質の基盤は花崗岩系の岩石から構成されているので、全国各地の露頭の花崗岩系岩石の試料を採集しなければならないが、この作業は容易ではない。大学の先輩で、全国各地で地磁気を測定していた故伊藤晴明氏(当時島根大学教授)と広岡公夫氏(当時富山大学教授)が全国各地で採取した多数の花崗岩の岩片試料を保管していることを知り、試料を提供していただいた。

敦賀半島の数ヶ所の露頭で採取された岩石は両分布図で同じところに分布したことから、敦賀半島全体が同じ花崗岩から構成されていると考えられたが、地質図をみると、敦賀半島は同じ花崗岩から成り立っていることが確かめられ

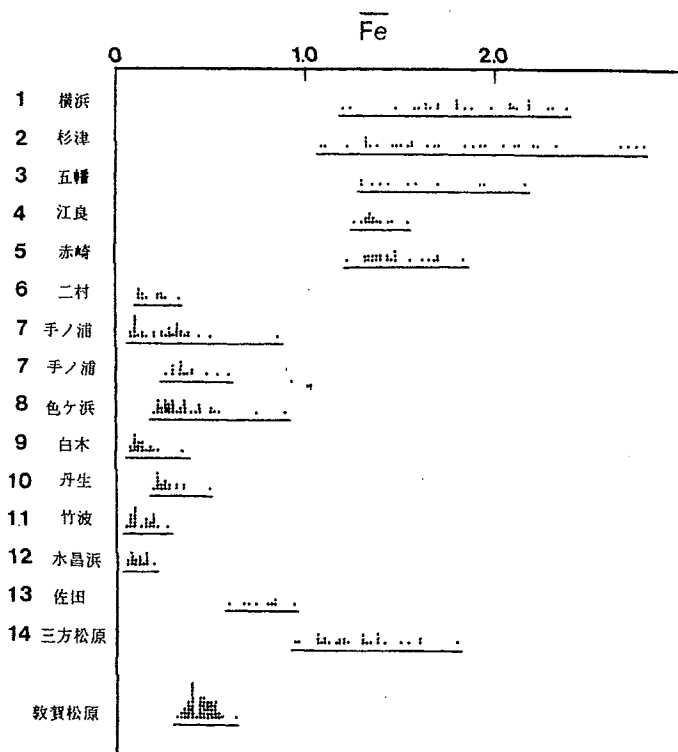


図7 教賀半島の砂浜のビーチサンドのFe因子の比較

る。そうすると、一つの山を構成する岩石も同じ岩石から成り立っている可能性がある。

このことを確認するには、一つの山の数ヶ所の露頭から岩石試料を採取し、分析することである。近畿地方には花崗岩系の岩石でできた山が多い。北部の比良山、中部の比叡山・六甲山・笠置山・生駒山、南部の葛城・金剛山などである。

これらの山の数ヶ所の露頭で採取した試料のK-Ca分布図を図8に、Rb-Sr分布図を図9に示す。一つの山の岩石はばらついて分布するものの、まとまって分布しており、同一の岩石から構成されていることがわかる。しかし、山によっては分布位置が異なる。言い換えれば、近畿地方の花崗岩類にも地域差があることが実証されたわけである。さらに、近畿地方の花崗岩類の分析データ全体を眺めると、KとCa、RbとSrが逆相関状に分布していることが注目された。このことを全国各地の花崗岩類についても確かめなければならない。

6. 地域差の原因

窯跡群出土須恵器のみならず、日本列島の地質の基盤を構成する花崗岩類にも地域差があることが実証されたが、一体、その原因は何なのだろうか？ この原因が究明されない限り、土器の産地問題の研究を前に進めることはできない。この原因を解明する手がかりがあった。

全国各地の花崗岩類が両分布図で「花崗岩類のベルト帯」にまとまって分布することが注目された。「花崗岩類のベルト帯」はK (Rb) とCa (Sr) が逆相関の関係にあることがわかる。なぜ、KとCa、RbとSrが逆相関の関係をもって「花崗岩類のベルト帯」を形成するのだろうか？ この疑問の中に花崗岩類の地域差の原因が秘められていると推察した。

一方、花崗岩類を構成する鉱物を見ると、主成分鉱物は石英 (SiO₂) と長石類 (斜長石とカリ長石) であり、副成分鉱物は雲母、角閃石などの鉄化合物である。このうち、KとCaを主成分元素として含む主成分鉱物は長石類 (斜長石とカリ長石) である。長石類が花崗岩類の

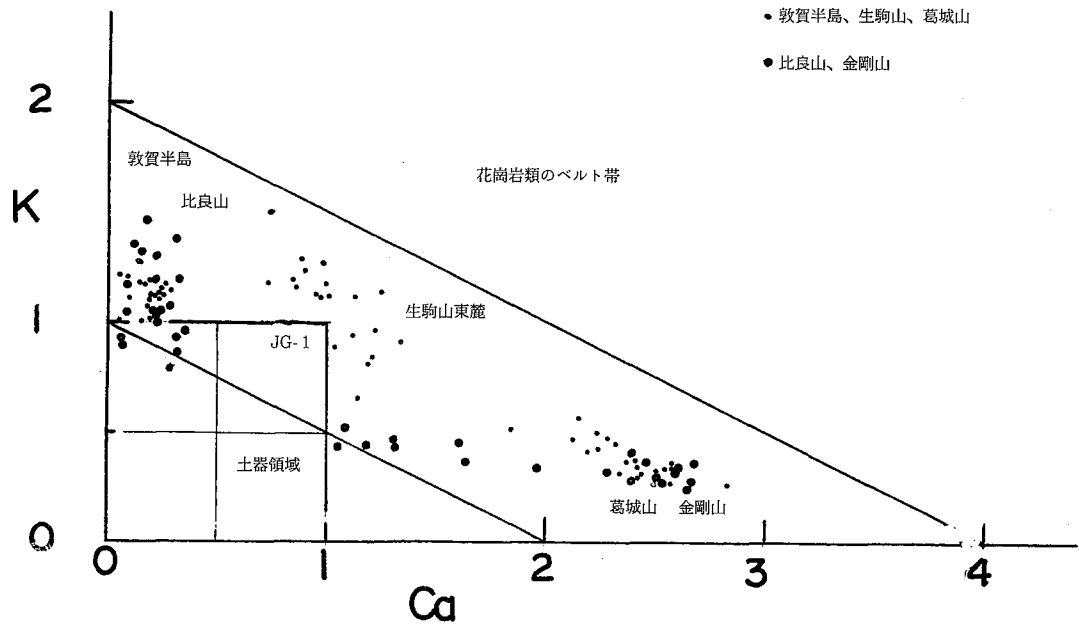


図8 近畿地方の花崗岩類のK-Ca分布図

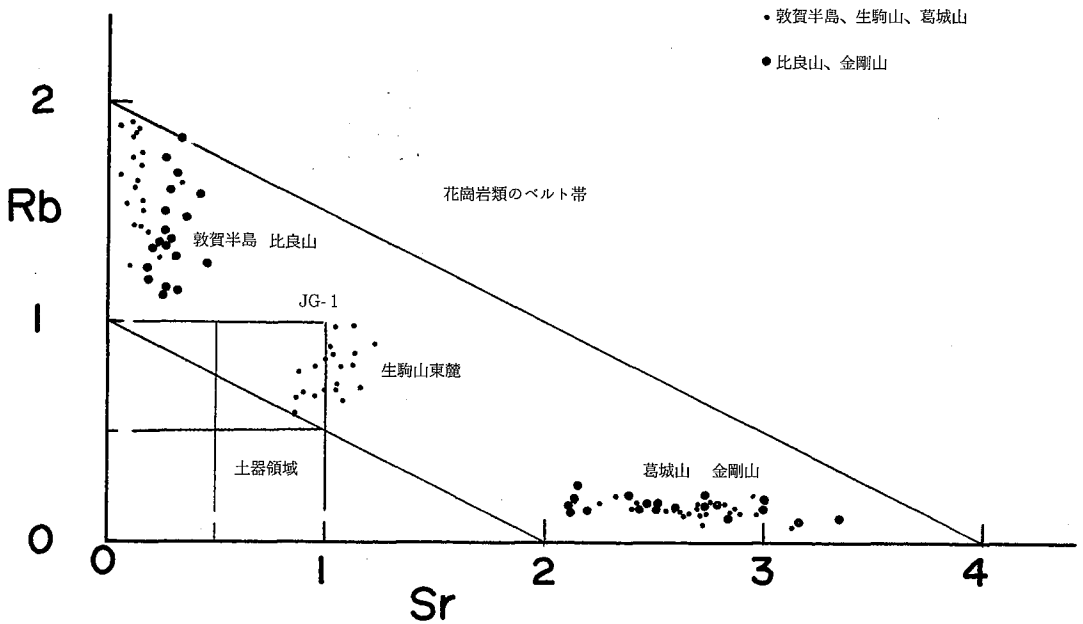


図9 近畿地方の花崗岩類のRb-Sr分布図

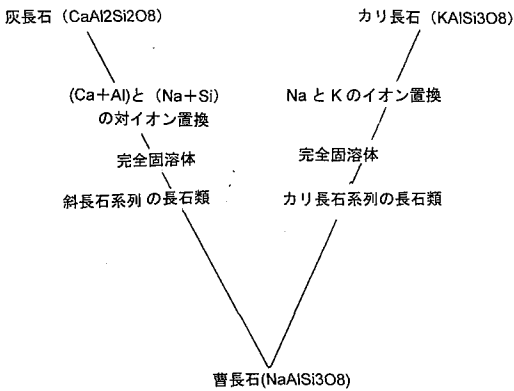


図10 イオン置換による3長石の関係

地域差の原因であることが考えられた。

次の問題は、「花崗岩類のベルト帯」がKとCaが逆相関の関係にあることをどう説明するのかである。

岩石学の教科書によると、岩石を構成する長石は灰長石、曹長石とカリ長石の3長石である。灰長石と曹長石の間には(Ca+Al)イオンと(Na+Si)イオンの組み合わせでイオン置換は起こる(図10)。このイオン置換によってできる種々の組成をもつ完全固溶体が「斜長石系列の長石」である。また、曹長石とカリ長石間にはNaイオンとKイオンのイオン置換が起こる。このイオン置換によってできる種々の組成をもつ完全固溶体が「カリ長石系列の長石」である。斜長石系列の長石類とカリ長石系列の長石類が混ざって花崗岩類を構成しているわけである。カリ長石系列の長石類が多い岩石が「花崗岩」であり、斜長石系列の長石類が多い岩石が「花崗閃緑岩」である。中間の組成を持つ岩石には名称は付けられていない。

これら3長石間のイオン置換の全過程の両端にあるCaイオンとKイオンの間には逆相関の関係が生じるわけである。種々の花崗岩類には斜長石系列の長石類とカリ長石系列の長石類が種々の割合で混ざっているため、花崗岩類は「花崗岩類のベルト帯」を形成することになったと考えられた。直線ではなく、帯状に広がって分布したのは自然界における物質の不均質性が原因である。

また、微量元素RbとSrは化学的性質とイオン半径がそれぞれ主成分元素KとCaに類似し

ているので、長石の結晶格子でKとCaが配置されている格子点に入れ替わって、微量元素RbとSrが一定に割合で配置されたので、KとRb、CaとSrはそれぞれ、正の相関性をもつことになったと考えられる。実験データでも実証されている。その結果、Rb-Sr分布図でも、「花崗岩類のベルト帯」が形成されることになったと解釈された。このように考えると、花崗岩類の地域差の原因は長石類であることが容易に理解できる。

一方、岩石が化学的風化を受ける過程で、水に溶けやすいNa、K、Caなどは溶けて流出する。その結果、風化生成物である粘土、粘土を素材とした土器に含まれる、これらの元素の分析値はJG-1の標準化値にして1以下となる。

全国各地の窯跡出土須恵器は、両分布図で1以下の領域にまとまって分布し、「土器領域」を形成することが示された。通常、「土器領域」は四つの象限に分割される。そうすると、後背地に花崗岩をもつ窯跡群出土須恵器は「土器領域」の第II象限から第III象限にかけて分布し、花崗閃緑岩をもつ窯跡群出土須恵器が第IV象限から第III象限にかけて分布した。

このことは、窯跡群出土須恵器の化学特性は、後背地の地質を構成する岩石の化学特性に対応することを示している。つまり、窯跡群出土須恵器の地域差の原因も、花崗岩類の地域差同様、母岩の長石類が残渣鉱物として粘土(土器)中に残っていたことが原因であると考えられた。

さらに、全国の窯跡群から出土した、膨大な量の須恵器の分析データは「土器領域」の第II象限から第III象限を経て第IV象限へと双曲線状に分布した。この分布の仕方の説明に、鉱物の「風化の難易度」の違いが使われた。Caを含む灰長石はKを含むカリ長石よりも風化を受けやすいと教科書に書かれている。K-Ca分布図で「花崗岩類のベルト帯」に分布した花崗岩類は化学的風化を受けてK、Caが一様に減少するのではなく、横軸のCa(斜長石)の風化が縦軸のK(カリ長石)の風化に比べて速いため、直線状のベルト帯が折れて双曲線状に分布するようになったと解釈された。この結果、母岩を構成した長石類が残渣鉱物として粘土(土器)に残り、窯跡群出土須恵器の地域差の原因となっ

たと理解されることになった。

こうして、花崗岩類のみならず、窯跡群出土須恵器の地域差の原因も母岩を構成した長石類であることがわかると、窯跡が残っていない縄文土器や弥生土器、土師器の場合も、長石系因子を組み合わせたK-Ca、Rb-Sr分布図で地域差を表せるはずである。このことは窯跡が少し残っている埴輪や土師器で実証されている。そうすると、長石系4因子を中核にして、窯跡が残っていない軟質土器の伝播に関する研究も可能となる。

今後、岩石のみならず、土壌、粘土、粘土を素材とした土器類の地域差に関する研究には、長石類が重要な役割を果たすことになるであろう。

7. おわりに

岩石のみならず、粘土を素材とした土器類の地域差の原因は長石類であり、地域差を表示するK-Ca、Rb-Srの両分布図は「地域差を認識する」上ではきわめて重要な役割をもつことが明らかになった。

土器の産地問題の研究を進めるには、膨大な量の地域差に関する基礎データの集積が不可欠である。そして、この分析作業を進める背景にある考え方が「不均質系の分析化学」である。「分析化学」の応用分野で分析作業を遂行するには、「応用分野における分析化学」に対する考え方をきちんと整理しておくことが必要であ

る。この認識は重要である。

この基礎データなくして、遺跡から出土した土器を分析しただけでは産地推定することは不可能である。鑑定や検査的な考え方では到底、土器の産地の研究はできないのである。研究者として、心に刻んでおくべきことである。

参考文献（刊行順）

- 三辻利一・圓尾好宏・山本成顕・高林俊顕1985「敦賀半島ビーチサンドの分析化学的研究」『X線分析の進歩』第16集、アグネ技術センター
- 三辻利一・伊藤晴明・広岡広夫・杉直樹・黒瀬雄士・浅井向輝2000「K、Ca、Rb、Sr因子からみた花崗岩類の地域差」『X線分析の進歩』第31集、アグネ技術センター
- 三辻利一・松井敏也2002「K、Ca、Rb、Sr因子による須恵器窯跡の分類」『X線分析の進歩』第33集、アグネ技術センター
- 三辻利一2010「長石系因子からみた近畿地方の花崗岩類、土壌および窯跡出土須恵器の胎土」『志学台考古』第10号、大阪大谷大学文化財学科
- 三辻利一2013『新しい土器の考古学』同成社
- 三辻利一・中國聡・平川ひろみ2013「土器遺物の考古学的研究」『分析化学』第62巻第2号、日本分析化学会
- 三辻利一・犬木努2017「野中古墳出土初期須恵器の蛍光X線分析」『志学台考古』第17号、大阪大谷大学歴史文化学科