研　究　紀　要

第　26　号

非破壊化学分析法による青森県地域の縄文石器石材の化学分析（第２報）　1～6

飯塚　義之　（台湾・中央研究院地球科学研究所）
杉野森　淳子（青森県立郷土館）
秦　光次郎　（青森県埋蔵文化財調査センター）

青森県域における玉髄等の石器石材の利用について　7～20

齋藤　岳　（青森県埋蔵文化財調査センター）

「続縄文」に関するノート　21～24

木村　高　（青森県埋蔵文化財調査センター）

米山(２)遺跡出土の烏帽子について　25～28

木村　恵理　（青森県埋蔵文化財調査センター）

２０２１.３

青森県埋蔵文化財調査センター

非破壊化学分析法による青森県地域の縄文石器石材の化学分析(第２報)

飯塚　義之*・杉野森　淳子**・秦　光次郎***

はじめに

現在の青森県を中心とした東北地方北部には、三内丸山遺跡や亀ヶ岡遺跡などに代表される縄文時代の遺跡が多く分布する。縄文時代はいうまでもなく精緻な文様をもつ土器、世界でも最も古い「ヒスイ」を用いた文化や、さらには黒曜石やアスファルト、漆を利用していたことなどでも世界に広く知られている。出土遺物の中でも石製遺物は、長年の風化に耐え、当時の情報をそのまま残す貴重な文化財である。道具や装飾品として使われていた石製遺物から得られる情報は当時の生活様式や文化を理解するのみに限らず、石材(岩石)を正しく理解することができれば、その用途や産地の推定、地域や時代間での違いを知る上で有用である。ヒスイ輝石岩(以降､本報告では「ヒスイ岩」と称する) に代表される緑色の石材は、地域の地質帯を構成している主要な岩石ではないことから、数こそ多くないにせよ目につきやすく、かつ広い範囲で利用されているため、古来より注目され研究されてきた。しかしながら表面が研磨されている磨製石斧や装身具の石材の同定は大変難しく、岩石学的に正しい記述がなされているとは言い難い。本研究では非破壊での化学分析が可能なポータブル型蛍光Ｘ線分析装置(以下､「*p*-XRF」)を石製遺物に応用し、青森県立郷土館で展示されていた縄文時代の「緑色」の石製遺物についての石材の再検討を行った。その成果の一部はすでに、郷土館研究紀要にて報告している(飯塚･杉野森､2020)。本報告は石器石材研究の第２報とし、青森県埋蔵文化財調査センター及び南部町教育委員会所蔵資料の分析結果と、東北地方北部における石器石材研究の今後の展望について述べる。

１　分析対象と分析方法

分析した緑色を呈する石製遺物は、磨製石斧３点、玉類３点、垂飾品３点(うち１点は未成品)、玦状耳飾１点、原石１点の計 11 点である(表１および図１､図２)。分析には、オックスフォード・インストルメンツ(Oxford Instruments)社製の *p*-XRF(X-Met7500)を使用した。分析対象の遺物は大気雰囲気下のまま分析用の試料台に置き、Ｘ線防御カバーで覆ったのち、下方からの試料表面へのＸ線照射を行った。照射されるＸ線ビーム径は９mmで､軽元素分析を加速電圧13kV､照射電流 45μAで４秒間、重元素分析を同40kV､10μAで１秒間とし、それを 12 回繰り返した計 60 秒間のエネルギー分散型Ｘ線スペクトル(EDS)の測定から、低元素を含む岩石・鉱物の分析に対応したMining LE-FP(パラメータ)法を用い酸化物重量パーセントを計算させ分析値とした。分析手順は、飯塚・小野(2020)、飯塚ほか(2020)に準じている。

２　緑色石材の判別方法

「緑色の石材」について、13 種類の岩石・鉱物と理想化学式を以下に示す。これらはいずれも緑色を呈する石材として石斧などの利器、装身具や象嵌の材料として先史より利用されている。

*台湾・中央研究院地球科学研究所　**青森県立郷土館　***青森県埋蔵文化財調査センター

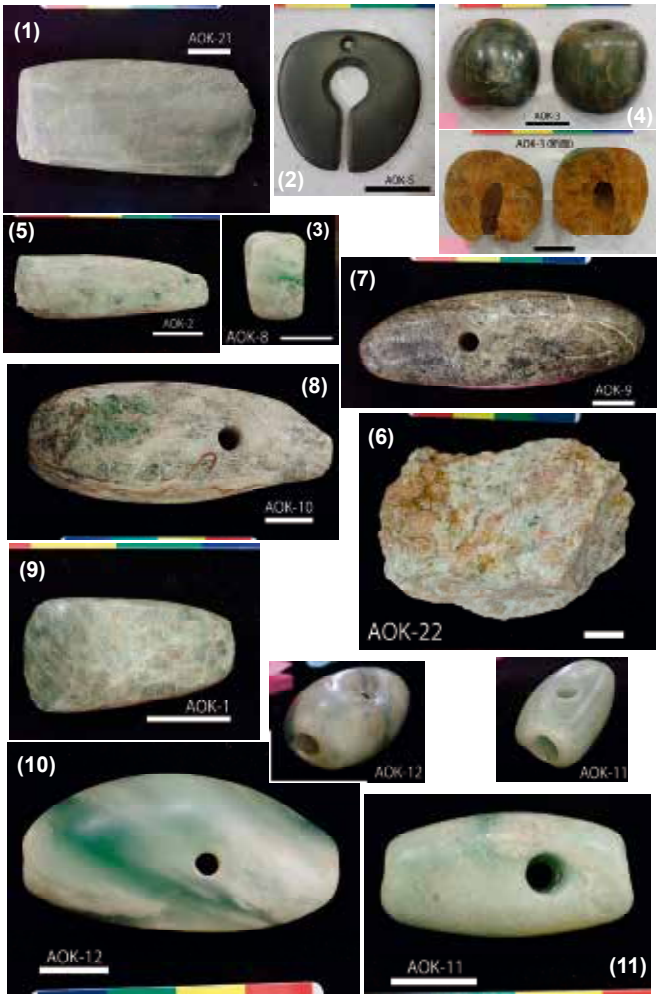

図１　分析対象資料
各番号は表１を参照のこと。各スケールバーは2cm

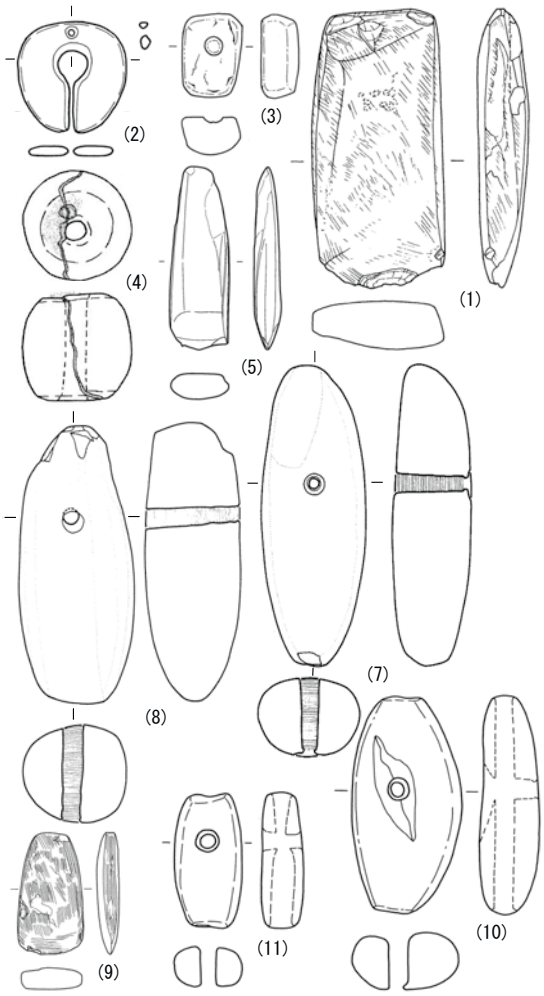

図２　実測図
(No)は整理番号。(6)は図なし。図スケール３分の１

表１　分析資料一覧表

整理番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
分析番号	AOK-21	AOK-5	AOK-8	AOK-3	AOK-2	AOK-22	AOK-9	AOK-10	AOK-1	AOK-11	AOK-12
縄文時代時期	草創期	前期～中期	中期				後期				
			初頭	前葉	中葉	後半	前葉				
種類	磨製石斧	玦状耳飾り	垂飾未製品	大珠	磨製石斧	原石	大珠(黒)	大珠(白)	磨製石斧	垂飾品(大)	垂飾品(小)
遺跡名	櫛引	館野	餅ノ沢	笹ノ沢 (3)	鬼川辺 (3)	近野	一ノ渡		中平	上尾駮 (2)	
所在地	八戸市	南部町	鰺ヶ沢町	八戸市	西目屋村	青森市	黒石市		青森市	六ケ所村	
色相	薄緑色	深緑色	薄緑色	緑色	緑色	薄緑色	薄緑色(斑)	薄緑色(斑)	緑色	薄緑色	薄緑色(斑)
報告書記載石材	緑色細粒凝灰岩	緑色ホルンフェルス	ヒスイ岩	軟玉	硬玉	ヒスイ岩	ヒスイ岩	ヒスイ岩	蛇紋岩	ヒスイ岩	ヒスイ岩
長, 幅, 厚 (cm)	11, 5.2, 2.0	4.3, 4.3, 0.3	3.2, 2.3, 1.4	4.3, 4.2, 4.2	7.3, 2.4, 1.0	10.5, 7.3, 6.9	11.9, 4.2, 3.1	11, 4.6, 3.8	4.8, 2.6, 0.9	8.6, 4.4, 2.3	5.3, 2.8, 1.7
重さ (g)	206.2	16	26.4	112.4	31.1	847.2	278	336	19.8	147	45
備考	使用痕あり	穿孔穴	穿孔穴（未貫通）	穿孔穴、埋積時に植物による自然の割れ	側面擦切り、使用痕あり	未加工	穿孔穴	穿孔穴	側面擦切り、使用痕あり	穿孔穴（縦・横）	穿孔穴（縦・横）
出土位置	遺構外	４号土坑底面	捨て場	遺構外	６号住居跡	谷	遺構外	遺構外	遺構外	遺構外	遺構外
出典	263集 図160-1	119集 図140-400	278集 図280-29	372集 図260-2613	541集 図69-2	418集 口絵写真	79集 図158-2	79集 図158-1	474集 図164-3	115集 図494-1	115集 図494-2

※AOK-5は南部町所蔵：それ以外は青森県埋蔵文化財調査センター所蔵

<u>珪酸塩鉱物</u>
（無水）
石英質緑色岩類、碧玉、玉髄など（quartz, chalcedony：SiO_2）白色～薄緑色
灰クロムザクロ石（uvarovite: $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$）緑色
灰長石（anorthite：$CaAl_2Si_2O_8$）白色～緑色
正長石、カリ長石、アマゾナイト（orthoclase：$KAlSi_3O_8$）白色～青緑色
単斜輝石（clinopyroxene: $Ca[Mg,Fe]Si_2O_6$）緑色
*ヒスイ岩　Jadeitite（後述）白色～緑色
ヒスイ輝石～オンファス輝石（jadeite-omphacite:
$NaAlSi_2O_6$ ～ $[Ca,Na][Mg,Fe^{2+},Al,Cr,Fe^{3+}]Si_2O_6$）白色～緑色
（含水鉱物）
蛇紋石（serpentine：$[Mg,Fe]_3[Si_2O_5][OH]_4$）暗緑色～緑色
滑石（talc：$[Mg,Fe]_6[Si_8O_{20}][OH]_4$　白色～緑色
緑泥石（chlorite：$[Mg,Fe,Al]_{12}[(Si,Al)_8O_{20}][OH]_{16}$　暗緑色～緑色
*ネフライト　Nephrite（後述）白色～緑色
透閃石～緑閃石（tremolite-actinolite：$Ca_2[Mg,Fe]_5Si_8O_{22}[OH]_2$）白色～緑色
白雲母（muscovite：$K_2Al[Si_6Al_2O_{20}][OH]_4$）白色～まれに緑色
<u>炭酸塩鉱物</u>
孔雀石（malachite：$Cu_2[OH]_2CO_3$）緑色
<u>リン酸塩鉱物</u>
トルコ石（turquoise：$CuAl_6[PO_4]_4[OH]_8 \cdot 4H_2O$）緑色～青緑色　　（*印は岩石名）

それぞれの石材は、硬度や靭性など物性的な違いがあるだけでなく、化学的にも違いがあり、特にケイ素（Si）、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、カリウム（K）、鉄（Fe）の６元素によって大まかに石材を分類することができる。石材判別の概略を示すフローチャートを図３に示す。図に示したように上記の石材は６元素の有無によって判別が可能である。この中で孔雀石とトルコ石は銅（Cu）を含む鉱物であり、他のケイ酸塩鉱物と異なるが、これらは銅やリンの存在の有無で他と明瞭に区別することができる。 *p*-XRF 分析で検出不能のナトリウムが含まれるヒスイ岩をいかに判別するかは、飯塚ほか（2020）に詳しい解説があるのでそちらを参照いただきたい。

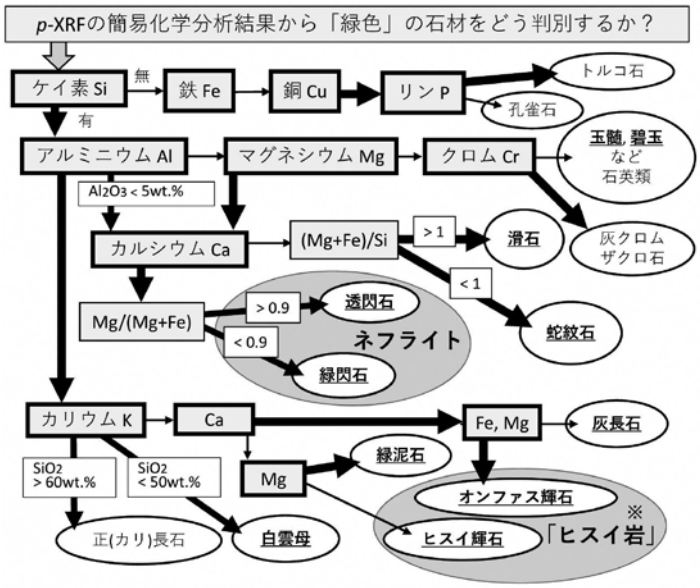

図３　緑色石材の判別フローチャート

<u>太矢印</u>はその元素を含有すること、<u>細矢印</u>は、含まないか、ごく微量含むことを示す。※単斜輝石とオンファス輝石の判別をどうするか？　前者については、酸化カルシウム（CaO）値がおおむね20～25wt.%程度であり、またアルミナ（酸化アルミニウム:Al_2O_3）値も、8wt.%を越えることはない。また Si/Al 値が、4を大きく上回ることによっても判別できる。ただし、単斜輝石で製作された石斧、装飾品は先史時代にはほぼ存在しない。下線を付した石材（鉱物）は、これまでに東北地方（縄文時代）で確認したものを示す（飯塚・杉野森 2020、飯塚・小野 2020）。

図３では示していないが、ナトリウムが検出不能な *p*-XRF 分析では、シリカとアルミナから構成される白色の葉蝋石（ヨウロウセキ pyrophyllite）$Al_2Si_4O_{10}[OH]_2$ と、不純物を含まない白色のヒスイ輝石とを区別することは難しい。しかし、葉蝋石のモース硬度(H)は1 ～ 2、比重(D)は2.6 ～ 2.9、ヒスイ輝石の H:6 ～ 6.5、D:3.2 ～ 3.4 と比して、柔らかく軽いため、見た目の判断が可能である。また多くの場合、ヒスイ岩製の石製品は、カルシウムや鉄、マグネシウムを含むことから葉蝋石と区別できる（飯塚・小野 2020:142、飯塚ほか 2020:42)。青森県立郷土館所蔵の葉蝋石製の玦状耳飾は、SEM-EDS 法による定量分析によって、石材同定が行われている（飯塚・杉野森 2020)。葉蝋石製の装身具は、東北地方の縄文時代前期にその存在が認められ、今後も石材調査が必要であると考えている。

表２ ポータブルXRF法による非破壊化学分析結果

整理番号	1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	11
分析番号	AOK-21	AOK-5	AOK-8	AOK-3	AOK-2	AOK-22	AOK-9	AOK-10		AOK-1	AOK-11	AOK-12
遺跡名	櫛引	館野	餅ノ沢	笹ノ沢 (3)	鬼川辺 (3)	近野	一ノ渡			中平	上尾駮 (2)	
種類	磨製石斧	玦状耳飾	垂飾未製品	大珠	磨製石斧	原石	大珠(黒)	大珠(白)		磨製石斧	垂飾品(大)	垂飾品(小)
石材名	アオトラ石	安山岩	ヒスイ岩	ネフライト	ネフライト	ヒスイ岩	ヒスイ岩	ヒスイ岩		ネフライト	ヒスイ岩	ヒスイ岩
主要鉱物	―	―	ヒスイ輝石	緑閃石	透閃石	ヒスイ輝石	ヒスイ輝石	オンファス輝石		緑閃石	オンファス輝石	オンファス輝石
wt.%	*Aotora*	Andesite	Jadeite	Actinolite	Tremolite	Jadeite	Jadeite	Omphacite		Actinolite	Omphacite	Omphacite
SiO_2	46.9	58.1	66.1	55.1	56.7	70.0	64.1	57.6	62.3	54.1	66.9	66.7
TiO_2	0.7	0.5	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
Al_2O_3	11.4	12.4	27.6	2.4	1.4	20.7	27.3	21.4	23.8	4.6	24.8	26.0
Cr_2O_3	0.2	0.1		0.1	0.1			0.1		0.1		
FeO	12.7	10.3	0.4	5.2	3.6	1.7	0.9	1.5	1.6	7.0	1.0	0.9
MnO	0.3	0.1		0.1	0.1					0.1		
MgO	13.4	7.4		24.3	23.9					20.4		
CaO	9.4	6.1	1.4	7.9	9.4	2.4	1.7	12.8	4.9	8.7	2.8	2.1
*Na_2O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K_2O						0.8	1.2	1.0	2.6			
Total	95.0	95.1	95.5	95.2	95.2	95.7	95.3	94.5	95.3	95.1	95.6	95.7
O＝			12	23	23	12	12	12	12	23	12	12
Si			4.34	7.74	7.91	4.63	4.27	4.06	4.26	7.67	4.42	4.39
Ti			0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Al			2.14	0.41	0.23	1.61	2.15	1.77	1.92	0.77	1.93	2.01
Cr			0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Fe^{2+}			0.02	0.61	0.42	0.10	0.05	0.09	0.09	0.82	0.06	0.05
Mn			0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Mg			0.00	5.07	4.97	0.00	0.00	0.00	0.00	4.31	0.00	0.00
Ca			0.10	1.19	1.41	0.17	0.12	0.96	0.36	1.32	0.20	0.15
*Na			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K			0.00	0.00	0.00	0.07	0.10	0.09	0.23	0.00	0.00	0.00
total			6.59	15.05	14.96	6.58	6.69	6.98	6.86	14.92	6.61	6.60
Mg/(Mg+Fe)				0.89	0.92					0.84		
Si/Al			2.03			2.87	1.99	2.29	2.22		2.29	2.18
色相	薄緑色	深緑色	薄緑色	緑色	緑色	薄緑色	薄緑色	緑色	白色	緑色	薄緑色	薄緑色

****p*-XRF(Oxford Instruments: Xmet-7500)による分析：大気下の分析ではNa（ナトリウム）は測定できない．したがってNaを含むヒスイ岩（ヒスイ輝石～オンファス輝石）、安山岩、アオトラ石の分析値は参考として表示する．Analytical results from Jadeitites, Andeite and Aotora are shown as reference values because *p*-XRF is not able to detect Na under atmosphere.**

３　分析結果

肉眼観察と *p*-XRF 分析結果より、ネフライト３点、ヒスイ岩６点、安山岩質火山岩、そしていわゆる「アオトラ石」を１点ずつ判別した。*p*-XRF で得たそれぞれの分析値は表２に示す。大気雰囲気下での *p*-XRF の分析では、ナトリウム以下の軽元素の分析ができない。したがって、ネフライト以外の分析値は、参考値として示す。

分析で判別された石材について、以下に地質学的な所見を述べる。

ヒスイ岩は、ヒスイ輝石が 90％以上を占める単鉱岩（単一の鉱物から構成される岩石）で、岩石学では「ヒスイ輝石岩：jadeitite」と称する。化学的に純粋なヒスイ輝石は白色を呈するが、「固溶