

論 文

珪質頁岩の加熱処理

——剥離の性質の改善に関する実験研究——

御 堂 島 正

要旨 加熱処理を伴う石器製作に関する基礎的研究として、秋田県内で採取した3種類（A～C類）の珪質頁岩を試料とした加熱処理実験を行った。その結果、非加熱の状態では押圧剥離が困難であったものが、適切な加熱処理後には容易に行えるようになることを確認した。併せて、加熱処理後に行った剥離の表面は加熱前の剥離面にはみられない強い光沢を帯びることを確認した。試料とした珪質頁岩の場合、剥離の容易化と加熱後剥離面の光沢の有無とは関連していると考えられる。このことから、出土石器においても剥離面に強い光沢が観察される場合には、加熱処理が行われたと推定することができる。また物性の異なる3種類の珪質頁岩を適切に加熱処理するためには、異なる加熱温度・加熱時間・昇温速度が必要であることが示唆された。先史時代にもこれらの石材に加熱処理が行われていたとすれば、珪質頁岩の種類に応じた温度管理が行われていた可能性がある。また加熱による色の変化や急な温度変化に伴う破碎など各種の被熱痕跡は、加熱処理を直接示すものではないが、加熱処理の有無を知るための補助的な手掛かりになると考えられる。

1. はじめに

石器製作の際に石材の加熱処理を行って、剥離に関する性質を改善するという方法が知られている（Crabtree and Butler 1964）。剥離（主に押圧剥離の場合とされる（Sollberger and Hester 1973））に先立ち、焚き火で十分達成できるような比較的の低温（500℃以下）で一定時間加熱し、常温に戻った後に剥離すると、非加熱の状態では剥離が困難であったものが、強い力を要することなく、薄く長い剥片を剥離できるようになる（Mandeville and Flenniken 1974など）。欧米においては、1960年代からフリンント、チャート、玉髓、ジャスパーなどの石材に関して、実験研究（Crabtree and Butler 1964など）、民族誌の探索（Hester 1972など）、メカニズムの研究（Schmidt et al. 2012など）、考古資料に関する研究（Brown et al. 2009など）が行われてきた。我が国においても、欧米における加熱処理研究の紹介（御堂島1993a、大沼1998）とともに、主に玉髓製石器に関する研究が行われている（御堂島1993b・2017、早勢2007）。

日本列島において玉髓製石器が主な研究対象になってきたのは、玉髓の加熱処理が剥離に関する性質を改善するとともに、処理後に行った剥離の表面が顕著な光沢を帯びることからである。これは玉髓だけにみられる特徴ではなく、フリンント、ジャスパー、チャートなどの石材において

も、加熱処理後に剥離した面が「greasy luster」(Crabtree and Butler 1964: p.2), 「vitreous luster」(Sollberger and Hester 1973: p.182) と呼ばれるような独特の光沢を帯びることが、すでに初期の実験研究から注目されていた。熱ルミネッセンス法 (Melcher and Zimmerman 1977) や破壊靱性値測定 (Domanski and Webb 1992) などを利用した被熱の確認方法が提示されているなかで、この光沢のある剥離痕跡の確認は、肉眼でも観察可能な簡便な方法として加熱処理が行われたことを示す有力な手掛かりとなっている (Rowney and White 1997, Schmidt et al. 2013など)。玉髓の加熱処理実験 (御堂島 1993b) によれば、加熱処理前の剥離面は磨りガラス状を呈するが、加熱処理後に行つた剥離の表面は透明ガラスのような独特の光沢を有し、両者は好対照をなす。剥離痕跡単位の光沢なので、使用痕跡の微小光沢面や輝斑などと混同することではなく、実際に縄文時代の遺物にも確認されている (御堂島 1993b・2017, 加藤 2006, 早勢 2007, 斎藤 2021)。日本列島で使用された石器石材の加熱処理実験としては、数種類の頁岩でも行われており (大沼 1998)，剥離が容易になることとともに、一部の頁岩については処理後の剥離面に強い光沢が確認されている (御堂島 1998)。しかし、まだ実資料に適用するには十分とは言えない。

そこで、本稿では加熱処理を伴う石器製作に関する基礎的研究として、秋田県内で産する3種類の珪質頁岩について、加熱処理実験を行つてその効果などを観察し、若干の考察を行う。

2. 実験

(1) 方法

実験試料としたのは、吉川 (2020) の分類による3種類の珪質頁岩である⁽¹⁾。3種類 (A～C類) の説明を引用して述べる (吉川 2020: p.198)。

A類頁岩：半透明の玉髓質なもの。見た目は光沢があり、非常に硬質。

B類頁岩：珪化作用が進み、油脂光沢が剥離面全面に見られるもの。

C類頁岩：珪化作用がB類ほど進んでおらず、油脂光沢が見られない。

A類は「石器製作作業が難航するほど硬質」で、石器製作には「高い技術力を要する」。一方、B類は「硬さ・質とも石器製作と使用に最も適して」おり、「後期旧石器時代以来最も重宝された石材である」。またC類は「軟質で石器製作はしやすいが使用に対しては脆い面」があり、B類が「採集できない地域での在地石材として利用され続ける」と説明されている (吉川 2020: p.198～199)。なお、中村 (2021) の珪質頁岩に関する珪化度の分類では、5段階のうちA類頁岩はS5, B類頁岩はS4, C類頁岩はS3に相当し、A類が最も珪化度が高い。またA類は「玉髓質珪質頁岩」、B・C類は「珪質頁岩」と呼称されている⁽²⁾。

実験に用いた石材は、3種類とも秋田県三種町上岩川下砂子沢の新第三紀中新世女川層の露頭から採取したものである。採取した角礫を硬石製ハンマーで打撃して剥離した3～5cm×2～3cm程度の剥片（一部は同じハンマーを用いて整形した。）を実験試料とした。

実験は、電気炉（ISUZU Muffle Furnace Taiyou STR-11K）を使用して2回（実験1・2）実施した（実験手順は後述）。

実験1・2とも加熱処理の前後に試料の写真を撮影し、鹿角を用いた押圧剥離実験を行った。

写真撮影はオリンパス STYLUS TG-3 Toughを用い、拡大写真は同機の顕微鏡モードによる。顕微鏡観察は、実体顕微鏡（オリンパスズーム式実体顕微鏡SZ61）と落射照明型光学顕微鏡（金属顕微鏡。オリンパスコンポーネント顕微鏡BXFM-S）を用いて行った。顕微鏡写真の撮影には、（株）島津理化の顕微鏡デジタルシステム Moticam580を用いた。観察に当たっては、手の脂などを除去するためエタノールを浸した脱脂綿で試料の表面を拭き取った。掲載した写真は、実物の色合いに近づけるため、デジタル的に色調補正を行っている。また色の記述は『新版標準土色帖』（小山・竹原2014）を参考にした。

（2）実験1

a. 手順

実験1は、次のような手順で行った。

- ①試料を電気炉内に配置する。
- ②電気炉の温度を10分ごとに50℃ずつ上昇させる。
- ③350℃に達したところで2時間維持する。
- ④スイッチを切ってしばらく放置した後、電気炉の扉を開ける。
- ⑤電気炉から試料を取り出して、室温に戻す。

試料は、3種類の珪質頁岩（各1個体）から剥離した剥片6点ずつで、計18点である。電気炉の温度を徐々に上昇及び下降させたのは、急激な温度変化による試料へのダメージを避けようとしたためである。最高温度とその維持時間は、過去の実験を参考にして、十分な加熱処理が行えるように設定したものである。

b. 結果

（a）実験の状況

急激な温度上昇によるダメージを避けるため、10分ごとに50℃ずつ上昇させたが、熱破碎を回避できなかった。300℃に達した頃に電気炉内で試料に亀裂が入ったような音が数回聞こえ、350℃に上昇させる過程で多くの破裂音が聞こえた。350℃で2時間維持した後、電気炉の扉を開けたところ、試料の多くが破碎していた（図1-1）。恐らく大部分は300～350℃の昇温時に破碎したものと考えられる。冷却時の破碎はなかった。加熱により破碎したのはB類とC類頁岩試料の全点で（図1-2）、元の形状をある程度保っていた試料（元の大きさの約60%以上）は各6点のうちB・C類とも2点であった。一方、A類は3点の各1箇所に円弧状亀裂（後述）が生じたが、まったく破碎しなかった。

（b）押圧剥離実験

加熱処理後、A類試料と破碎が少なかったB・C類試料に対して、鹿角による押圧剥離を行った。A・C類は、加熱前よりも弱い力で長い剥片⁽³⁾を剥離できるようになった。C類は熱破碎した

珪質頁岩の加熱処理（御堂島 正）



1. 実験1終了時の電気炉内の状況



2. B·C類頁岩の破碎片(上端破碎片の長さ 2.0cm)



3. A類頁岩(左:加熱前, 右:加熱後・長さ 4.0cm)



4. 3右の拡大: 剥離面の状態 (写真幅約 2.4cm)



5. B類頁岩(左:加熱前, 右:加熱後・長さ 4.2cm)

6. 5右の拡大: 剥離面の状態(写真幅約 1.9cm)



7. C類頁岩(左:加熱前, 右:加熱後・長さ 4.1cm)

8. 7右の拡大: 剥離面の状態 (写真幅約 2.4cm)

図1 実験1：加熱処理前後の試料と加熱処理後に行った剥離の表面状態



1. 板状(左)と角塊状(右)破片(右上幅約1.7cm)



2. 内部から発する破断面(写真幅約2.1cm)



3. 微細な凹凸のある破断面(写真幅約2.3cm)



4. 破断面の波状縁辺(写真幅約3.7cm)



5. ポットリッド状剥落痕跡(写真幅約2.8cm)



6. ポットリッド状剥落痕跡の重複(写真幅約2.7cm)



7. 円弧状亀裂(矢印)(写真幅約1.7cm)



8. 直線状亀裂(矢印)(写真幅約1.5cm)

図2 実験1：被熱痕跡

が、剥離に関する性質の改善という点は達成できていたと言える。また、A・C類とも加熱処理後に行った剥離の表面には強い光沢が観察された（図1-4・8）。

一方、B類頁岩の押圧剥離では、押圧した部分が細かく砕けてしまい、通常のような剥片は剥離できなかった。加熱前よりも弱い力で剥離できたが、力がスムーズに伝わらず、脆く砕けやすくなっていた。これは加熱しすぎた状態と考えられ、加熱処理としては失敗であった。剥離面には微細な波状の凹凸や低いステップフレイキングが生じていた（図1-6）。

(c) 色の変化

各類の試料には次のような色の変化が認められた。なお、色の変化も広義の被熱痕跡に含まれるが、本稿では便宜的に分けて述べる。

A類は、加熱前には礫の表皮側（風化層。以下同じ。）は明褐色（7.5YR5/8）または橙色（7.5YR6/6）で、内側は灰白色（5Y7/1）またはにぶい黄橙色（10YR7/2）であったが、加熱により表皮側は暗赤色（7.5R3/4）または暗赤褐色（7.5R3/3）、内側は明赤灰色（2.5YR7/2）または赤橙色（10R6/6）になった（図1-3）。B類は、加熱前には表皮側が灰白色（7.5YR8/1）、内側は黒褐色（7.5YR3/1）であった。加熱後は、表皮側には大きな変化はなかったが、内側は黒色（N2/）となった（図1-5）。C類は、加熱前には表皮側が褐色（10YR4/6）または黄橙色（10YR5/6）、内側は褐灰色（7.5YR4/1）であったが、加熱により表皮側は黒褐色（7.5YR3/2）、内側は黒色（N1.5/）に変化した（図1-7）。

(d) 被熱痕跡

B・C類頁岩に関して、観察された被熱痕跡（破碎と試料表面のダメージを含む。）には次のようなものがあった。いずれも肉眼で観察可能なものである。

破碎片には、大別して薄く板状に剥落したもの（以下「板状破碎片」という⁽⁴⁾。）と角張った塊状のもの（以下「角塊状破碎片」という。）がある（図2-1）。破断面には、バルブ、リングなどの打撃剥離の特徴がみられない平坦なものや、内部から割れが発したとみられるもの（図2-2）、多数の微細な凹凸からなるもの（図2-3）がみられる。破断面の縁辺形状は直線状のもの（以下「直線状縁辺」という。図2-2）のほか、緩くうねるような波状を呈するもの（以下「波状縁辺」という。図2-4）がある。試料表面には、椀状に表面が剥がれ落ちたポットリッド状剥落痕跡（図2-5）、それが複数重複した状態とみられるもの（図2-6）、剥落面が多数の微細な凹凸からなるものが観察された。亀裂には、円周の一部のような形の円弧状亀裂（図2-7）と直線的に伸びる直線状亀裂（図2-8）が認められた。

(3) 実験2

a. 手順

実験1では、A類頁岩にはほとんど問題がなかったが、B・C類は熱破碎し、多くの熱によるダメージが生じた。そこで、破碎やダメージを避けるために、実験2では最高温度とその維持時間、昇温速度を変更し、次のような手順で行った。

①試料を電気炉内に配置する。②電気炉の温度を20分ごとに40℃ずつ上昇させる。③240℃に達したところで30分維持する。④さらに250℃に上昇させ、1時間維持する。⑤スイッチを切ってしばらく放置した後、電気炉の扉を開ける。⑥電気炉から試料を取り出して、室温に戻す。

試料は、A類頁岩5点、B類頁岩6点、C類頁岩5点で、計16点である。それぞれ実験1と同一個体から剥離した剥片である。実験1よりも最高温度を低くし、その維持時間を短く設定するとともに、昇温幅を狭くかつ倍の時間をかけて上昇させることとした。当初、最高温度を280℃・1時間維持として20分ごとに40℃ずつ上昇させる計画であったが、200℃付近から炉内で破裂音がしたため、その段階で③・④に変更した。冷却については、実験1の方法で問題がなかったので、同様とした。

b. 結果

(a) 実験の状況

急激な温度変化を避けるため、実験1よりも昇温速度を遅く、かつ最高温度を低く設定して実施したが、破碎は少なかったものの、やはりB・C類頁岩が破碎した。200℃に温度を上昇させた際、実際は25℃程度超過した後、温度が下がって200℃前後に落ち着くが、200℃を超えて上昇したときに炉内から破裂音が聞こえた。同様に240℃に上昇させたときも、269℃まで上昇した後、下降に転じたが、230℃辺りから上昇する過程で再び破裂音が聞こえた。この2回の破裂音が聞こえた際に破碎が起こったと考えられた。そのため、急遽当初の計画を改めて、既述のように昇温速度と最高温度の変更を行った。加熱終了後、電気炉の扉を開け、試料の破碎を確認した。冷却過程での破碎はなかった。

破碎していた試料は、B・C類の全点であったが、ほぼ元の形状を保っていた試料（元の大きさの約60%以上）は、B類が6点中4点、C類は5点中5点であった。A類にはまったく破損がみられなかった。

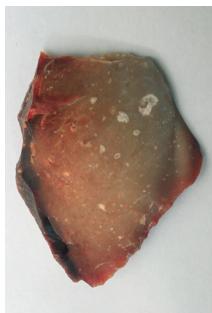
(b) 押圧剥離実験

加熱処理後の各類試料について、鹿角を用いた押圧剥離を行った。A類頁岩の場合は、非加熱の状態での押圧剥離の困難さとほとんど変わりがなく、剥離には強い力が必要で、しかも長い剥片を剥がすことが難しかった。試料縁辺の一部には光沢のある剥離痕跡がわずかに生じたが、全体的には実験1のような光沢はみられなかった（図3-2）。B類頁岩については、実験1試料のように細かく碎けることはなく、非加熱状態での押圧剥離よりも弱い力で、長い剥片を剥がすことができるようになった。B類は非加熱の状態での剥離面も油脂光沢をもっているため分かりにくいが、加熱処理後の剥離面はより強い光沢を帯びるものとなった（図3-4）。C類頁岩の場合も非加熱状態よりも弱い力で、長い剥片を剥がすことができるようになった。剥離面には光沢が観察されたが、非加熱の状態での剥離面との相違は実験1ほど顕著ではなかった（図3-6）。

(c) 色の変化

各類頁岩の色の変化は、A類の表皮側と内側、B・C類の表皮側は実験1と同様であった（図3）。

珪質頁岩の加熱処理（御堂島 正）



1. A類頁岩(左:加熱前, 右:加熱後・長さ 4.3cm)



2. 1右の拡大：剥離面の状態（写真幅約 1.7cm）



3. B類頁岩(左:加熱前, 右:加熱後・長さ 3.7cm)



4. 3右の拡大：剥離面の状態（写真幅約 1.5cm）



5. C類頁岩(左:加熱前, 右:加熱後・長さ 3.0cm)



6. 5右の拡大：剥離面の状態（写真幅約 1.5cm）



7. 板状(左)と角塊状(右)破砕片(右上:幅約 1.6cm)



8. 微細な凹凸のある剥落面（写真幅約 3.3cm）

図3 実験2：加熱処理前後の試料、加熱処理後に行った剥離の表面状態及び被熱痕跡

B類の内側は加熱前との変化は小さく、加熱後はやや黒味が増した黒褐色(7.5YR3/1)であった(図3-3)。C類の内側もやや黒味がかかったが、実験1ほどではなく、黒褐色(7.5YR3/1)となつた(図3-5)。

(d) 被熱痕跡

B・C類頁岩に観察された被熱痕跡は、次のとおりである。破碎片には板状破碎片と角塊状破碎片がみられた(図3-7)。平坦な破断面、内部から発する破断面、破断面の直線状縁辺と波状縁辺、ポットリッド状剥落痕跡、微細な凹凸のある剥落面(図3-8)、円弧状亀裂などが確認されたが、直線状亀裂はなかった。

3. 考察

(1) 加熱処理の効果

a. 剥離の性質の改善

加熱処理の効果として、剥離が容易になることが他の石材を用いたこれまでの研究で示されている。ここでいう「容易」とは、強い力を要さずに長い剥片を剥離できることである。今回試料とした3種類の珪質頁岩について、筆者が行った押圧剥離実験による非加熱と加熱処理後の剥離の難易を比較して述べる。

非加熱の状態の3種類の珪質頁岩に対して鹿角を用いた押圧剥離を行ったところ、特に困難だったのはA類頁岩で、剥離に強い力を要する一方、剥離痕跡は長く伸びず最長で5mm程度、多くは2mm以下であった。B類頁岩は3種類の中では押圧剥離が最も容易で、比較的弱い力で剥離でき、剥離も長く伸び、最長8mm程度まであった。C類頁岩はB類と同程度の力加減で剥離できたが、剥離が長く伸びず、最長6mm程度であった。換言すると、非加熱の珪質頁岩の押圧剥離は、A類は相当硬く剥離が困難である、B類は比較的弱い力で長い剥片を剥離でき、ある程度の技量があれば石鎚や石匙などの製作は可能である、C類はB類と同程度の力加減で剥離できるが、長い剥片を剥離するのは難しいということになる。

加熱処理後に同様の剥離実験を行ったところ、実験1のA類頁岩は、より弱い力で長い剥片を剥離することができるようになり、最長の剥離痕跡は16mmであった。実験2のA類頁岩はほとんど改善がみられず、強い力が必要で、長い剥片を剥離できなかつた。最長のもので7mm、多くは4mm以下であった。B類の場合は、実験1の試料は過加熱の状態となつたため、前述のとおり、剥片は脆く砕け、長い剥離ができなかつた。実験2の試料では、非加熱状態よりも弱い力で剥離が可能になり、全体に長い剥片が得られるようになった。最長は10mmであったが、その程度の長さのものを複数剥離できた。C類は実験1・2試料ともより弱い力で長い剥片が剥離できるようになったが、実験1がより改善されていた。最長の剥離痕跡は実験1試料では15mm、実験2試料では7mmであった。全体としては、B類頁岩の実験1を別にして、3種類とも加熱処理によって

表1 実験者による押圧剥離実験における試料の大きさと剥離痕跡の長さ

類別	非加熱・実験 1・2の別	試料の大きさ				剥離痕跡			
		最大長 (cm)	最大幅 (cm)	最大厚 (cm)	重さ (g)	計測数	最長 (mm)	平均長さ (mm)	標準偏差
A類	非加熱	5.2	2.4	1.4	13.2	34	7.2	5.6	0.9
	実験1	3.8	2.7	0.9	7.8	34	13.0	7.1	1.7
B類	実験2	4.1	3.0	0.9	12.5	34	8.0	5.6	1.2
	非加熱	4.0	3.8	1.4	21.5	32	13.1	7.6	2.1
C類	実験1	3.8	2.5	0.8	8.3	16	9.3	4.7	1.5
	実験2	4.2	3.4	1.4	15.7	15	8.4	6.0	1.5
C類	非加熱	4.2	3.8	1.0	10.5	35	7.2	5.2	1.2
	実験1	3.3	2.5	0.8	6.8	20	20.2	10.0	3.9
	実験2	3.5	2.3	0.9	5.3	27	12.2	6.5	2.0

※ 同時割れ（1回の剥離で複数の剥片が生じるもの）の場合は、それぞれ計測した。

剥離の性質が改善されたが、より改善されたのは実験1のA類とC類試料であった。

以上の筆者の押圧剥離実験を補強するために、同様の実験を鈴木美保氏（以下「実験者」という。）に依頼して実施した。実験者は、過去に押圧剥離による石器製作の経験を有するが、加熱処理した石材を剥離した経験はなく、本加熱処理実験にも関与していない。実験者には、加熱処理に関する実験であることと、非加熱と実験1・2の試料があることを事前に知らせたが、実験1と2の実験の状況や筆者の押圧剥離実験の結果については知らせていない。実験試料は、3種類の珪質頁岩について非加熱、実験1、実験2の試料が各1点で、計9点である。試料は長さ3.3～5.2cm、幅2.3～3.8cm、厚さ0.8～1.4cm、重さ5.3～21.5gで（表1）、おおむね方形または長方形であるが、形状や大きさはそれぞれ異なっている。実験は、石鎚や石匙の製作を想定して押圧剥離を行い、剥離の難易を比較するものである。実験者が用いた剥離具は、木製の柄の先端に径5mmほどの棒状に加工した鹿角を埋め込んだ鉛筆型のものであった。剥離の難易など実施状況についての記録とともに、なるべく長い剥片の剥離を目指し、形成された剥離痕跡の長さを計測することとした。

実験結果を表2に示した。要点をまとめると次のようになる。

A類は、①非加熱試料では、硬く剥離が困難である。②実験1・2とも加熱によって剥離が容易になっている。③実験2よりも実験1試料の方がより剥離しやすい。④試料の部分によって剥離の難易が異なっている。

B類は、①非加熱でも押圧剥離が可能である。②実験1試料は、剥離により粉々に碎け、まともな剥離ができない。③実験2試料は、熱ダメージのために剥離できる部分がわずかであり、加熱処理の効果は分からぬ。

表2 実験者による押圧剥離実験における経験的評価

類別	非加熱・実験 1・2の別	経験的評価
	非加熱	押圧剥離が困難（硬い）。剥離の幅が広がりやすく、末端まで抜けずに折れてしまうことが多い。
A類	実験1	非加熱試料よりも剥離しやすく、実験2試料よりもさらに剥離しやすい。試料の部分によって剥離しやすさが異なっているように感じられた（押圧面と作業面の微妙な角度の相違などの影響かも知れない）。
	実験2	非加熱試料よりも剥離しやすい（薄く剥離できる）が、実験1試料よりは劣る。試料の部分によって剥離しやすさが異なっているように感じられた（押圧面と作業面の微妙な角度の相違などの影響かも知れない）。
	非加熱	A～C類の非加熱試料の中では、押圧剥離に最も適している。押圧面と作業面の関係が良好な状態であれば剥離が可能である。
B類	実験1	剥離をすると粉々に砕けてしまい、まともな剥片は剥離できない。
	実験2	熱ダメージのため剥離できる部分がわずかであり、加熱処理の効果までは分からなかった。
	非加熱	B類と同程度の力で剥離は可能であるが、B類と比較すると押圧面が少し厚めに抉られ、剥離が長く伸びない。
C類	実験1	非加熱試料よりも剥離しやすい。押圧剥離試料の中で最も力を入れずに長い剥離が可能で、数回剥離を続けると幅が整って平行な剥離が可能になる。
	実験2	非加熱試料よりも剥離しやすい。非加熱試料と比較すると弱い力で剥離が可能であるが、実験1試料よりも剥片が折れやすく、ステップフレイキングを起こしやすい。

C類は、①非加熱試料ではB類と同程度の力で剥離は可能であるが、剥離が長く伸びない。②実験1・2試料とも加熱によって剥離が容易になっている。③実験1試料は、実験2試料よりも剥離しやすく、全試料の中で最も剥離が容易である。

これらの経験的評価は、剥離痕跡の長さによっても確認できる（表1）。A・C類の剥離痕跡では、A類実験2の「平均長さ」が非加熱試料と同じであるほかは、「最長」・「平均長さ」とも加熱処理した試料の方が長くなっている。B類は非加熱でも長い剥離が可能であることがわかり、加熱後の剥離が上手くできなかったことも示している。最も剥離が容易であるとされたC類の実験1試料では、「最長」・「平均長さ」とも全試料を通じて最も長い。

なお、B類の③の実験2試料について、実験者は加熱処理の効果が分からなかったとしている。実験者が剥離した試料は、背腹両面の半分程度に被熱痕跡（微細な凹凸のある剥落面）があるものであった。実験者が述べるように（表2）、このことが剥離できる範囲を限定してしまい、剥離の難易を判断するまでに至らなかったものと考えられる。

筆者の押圧剥離実験と比較してみると、相違点としてはA類の実験2試料の剥離が、実験1試料ほどではないが、容易になったという点がある。筆者は、ほとんど改善がみられないとしたものである。実験2は比較的低温・短時間であったことから試料によって加熱が十分ではないもの

があった可能性もあるが、押圧剥離実験の際の試料の形態や押圧面の状態、圧力の方向の微妙な違いなど個々の剥離に係る技術的側面が評価に影響していることが考えられる。また④（試料の部分によって剥離の難易が異なる）については、筆者はそのような点は気づかなかった。加熱が試料全体に及んでいなかった（むらがあった）、あるいはA類頁岩の特性ということも考えられるが、前述のような技術的側面が関連するかも知れない。

このような多少の相違はあったが、実験者と筆者の押圧剥離実験の結果は、剥離の難易度の判断、加熱処理による改善程度の認識などを含め基本的に同様であった。こうした剥離状況の評価や剥離痕跡の長さの比較は、試料の大きさや縁辺の形状、被熱痕跡の有無、製作者の技量などにも左右されるため、厳密な意味では剥離の性質の変化を示すものではない。石材は異なるが、剥離の性質の改善について客観的に示す研究があり（Mandeville and Flenniken 1974, Bleed and Meier 1980, Olausson and Larsson 1982, Domanski and Webb 1992, Domanski et al. 1994など）、これらによって加熱処理による剥離の容易化が明らかになっている。このことを踏まえると、本稿での押圧剥離実験は経験的・簡易的ではあるが、製作者個人の技量内で加熱処理による剥離の性質の改善が確認できたとひとまず考えてよいだろう。

剥離の容易化は、加工が困難であった石材による石器製作を可能または容易にするとともに、微細な加工も可能となり、手の込んだ石器や石製品を生み出すための技術的な基盤となったことが予測される。

なお、今回は押圧剥離の実験であったが、軟質ハンマーでの打撃による剥離などでも同様に剥離しやすくなると考えられる。

b. 加熱後剥離面の光沢

加熱処理後に行った剥離の剥離面（以下「加熱後剥離面」という。）は、過加熱の状態であった実験1のB類頁岩を除き、非加熱の状態での剥離面（以下「加熱前剥離面」という。）に比べてより強い光沢を帯びていた。加熱前剥離面と加熱後剥離面の表面状態を肉眼、実体顕微鏡、金属顕微鏡で観察し比較した⁽⁵⁾。

まず実験1の試料についてみる。

A類頁岩は、肉眼では加熱前剥離面は全体的には平坦であるが、表面はざらざらとした磨りガラス状を呈する。加熱後剥離面は平坦で滑らかになり、光沢を帯びて透明ガラス状である（図1-4）。これを実体顕微鏡でみると、加熱前剥離面はつや消し状の平坦面であるが、加熱後剥離面は微細で滑らかな凹凸がある強い光沢面にみえる（図4-1）。金属顕微鏡では、加熱前剥離面は全体としては平坦であるが、ごく微細な凹凸があり滑らかさはない（図4-4）。加熱後剥離面はより大きな凹凸の広がりとなり、凹凸は角張らず、滑らかである（図4-5）。

B類頁岩は、肉眼では加熱前剥離面は平坦で光沢を帯びている。加熱後剥離面は微細な凹凸や低いステップフレイキングに富む荒れた面となった（図1-6）。実体顕微鏡でも同様であるが、加熱後剥離面の凹凸はより際立っている（図4-2）。金属顕微鏡では、加熱前剥離面は低い凹凸

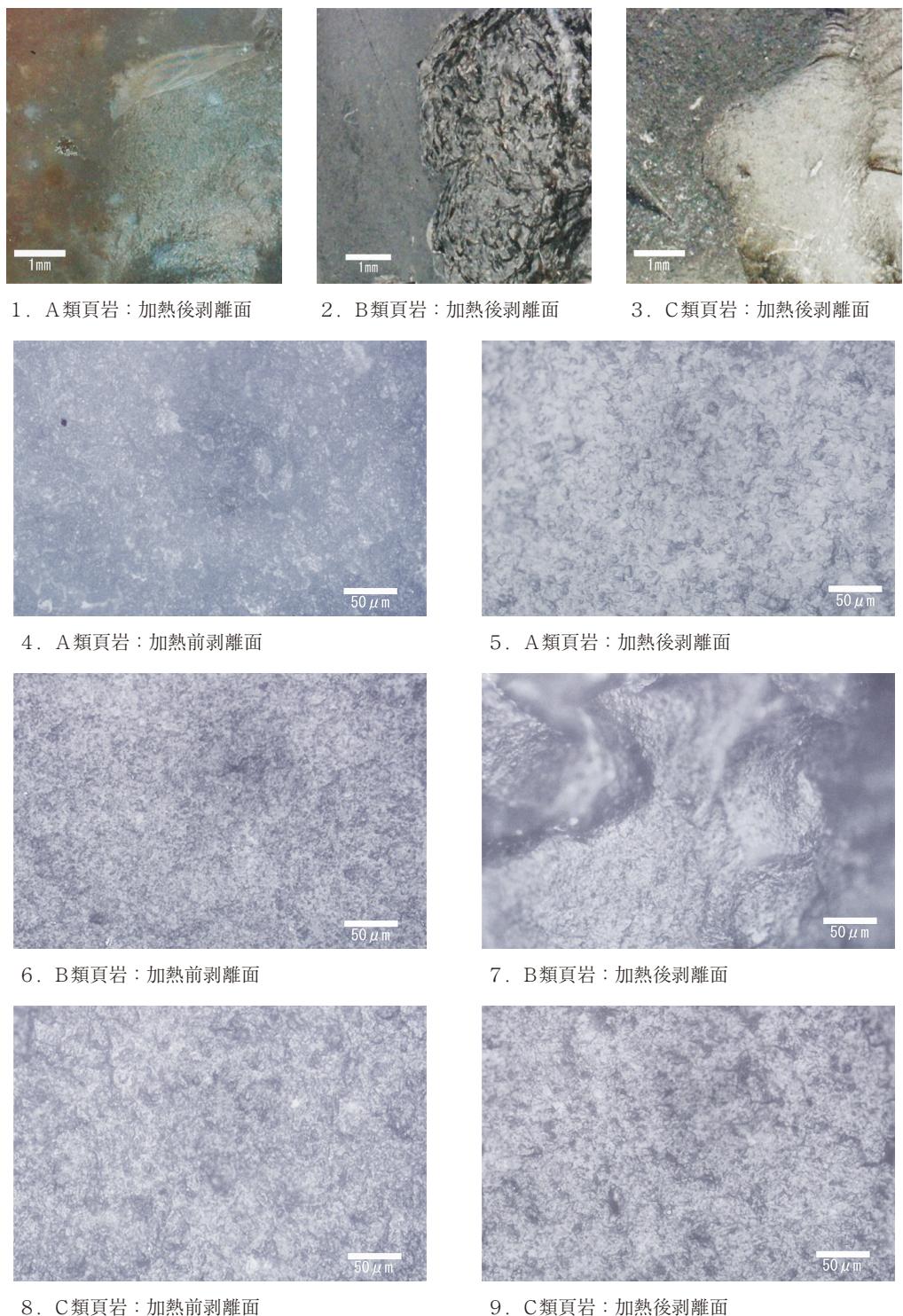


図4 実験1：各類珪質頁岩の加熱前と加熱後の剥離面（1～3：実体顕微鏡写真、4～9 金属顕微鏡写真）

で覆われた面で（図4-6），加熱後剥離面は破断した剥離面が不規則に折り重なったようにみえる（図4-7）。

C類頁岩の場合，肉眼では加熱前剥離面は平坦であるが，光沢はなくつや消し状である。加熱後剥離面は平坦で，光沢を帯びている（図1-8）。実体顕微鏡では，加熱前剥離面には微細な凹凸があり，滑らかさはないが，加熱後剥離面は平坦で滑らかな表面となっている（図4-3）。金属顕微鏡では，非加熱剥離面は小さな凹凸に覆われているが（図4-8），加熱後剥離面は全体的に凹凸が少なくなり，滑らかに広がる（図4-9）。

実験2の試料については，加熱前剥離面は実験1と同様であるため，加熱後剥離面を中心に述べる。

A類頁岩の加熱後剥離面は，肉眼では平坦にみえるが，実験1で観察されたような強い光沢はなかった（図3-2）。実体顕微鏡でも同様に，平坦にみえるが，実験1試料のような光沢はない（図5-1）。金属顕微鏡でみると，加熱前剥離面より微細な凹凸が広がっている（図5-5）。

B類頁岩は，肉眼でみると加熱前剥離面よりもやや強い光沢を帯びた面となった（図3-4）。実体顕微鏡では，加熱前剥離面よりやや滑らかで平坦な表面となっている（図5-2）。金属顕微鏡でみると，やや大きな凹凸が滑らかに広がっている（図5-7）。

C類頁岩は，肉眼では加熱前剥離面よりも平坦で滑らかな面になったが，光沢は実験1より弱い（図3-3）。実体顕微鏡では，平坦な表面ではあるが，加熱前剥離面との違いは顕著ではない（図5-3）。金属顕微鏡では，凹凸が小さくなり，やや滑らかにみえる（図5-9）。

以上のように，加熱後剥離面は，実験2の加熱不足であったA類頁岩と逆に過加熱状態となつた実験1のB類頁岩を除き，加熱前剥離面に比べて強い光沢を帯びることが確認できる。それは，恐らく剥離面がより平坦になり，または凹凸があっても滑らかに広がるために光を反射しやすくなることによると考えられる。

この加熱後剥離面が光沢を帯びるという現象と，剥離の性質の改善（容易化）との関連についてみる。A類頁岩の場合，実験1試料は押圧剥離が容易になり，加熱後剥離面に強い光沢がみられた。実験2試料では剥離の困難さはほとんど改善されなかつたが（実験者の実験では改善はみられたが，実験1ほどではなかった），光沢もほとんどみられなかつた。B類頁岩の実験2試料も剥離の容易化とともに剥離面に光沢が観察された。C類頁岩においては，実験1・2とも剥離の容易化と剥離面の光沢が確認されたが，より強い光沢がみられた実験1試料の方がやや弱い光沢であった実験2試料よりも剥離の性質が改善されていた。これらのことから，今回試料とした珪質頁岩の場合は，剥離の容易化と加熱後剥離面の光沢とは関連していると考えられる。

さらには，剥離面の光沢の強弱が剥離の容易化の程度と関連する可能性もあるが，現状では，両者の関係を客観的・定量的に示すことができていないことから，厳密に両者が相関しているとまでは言えない。両者の関連性に関する詳細は，どのように加熱が岩石の性質を変化させるのかという加熱処理のメカニズムの解明を通して明らかになると考える。

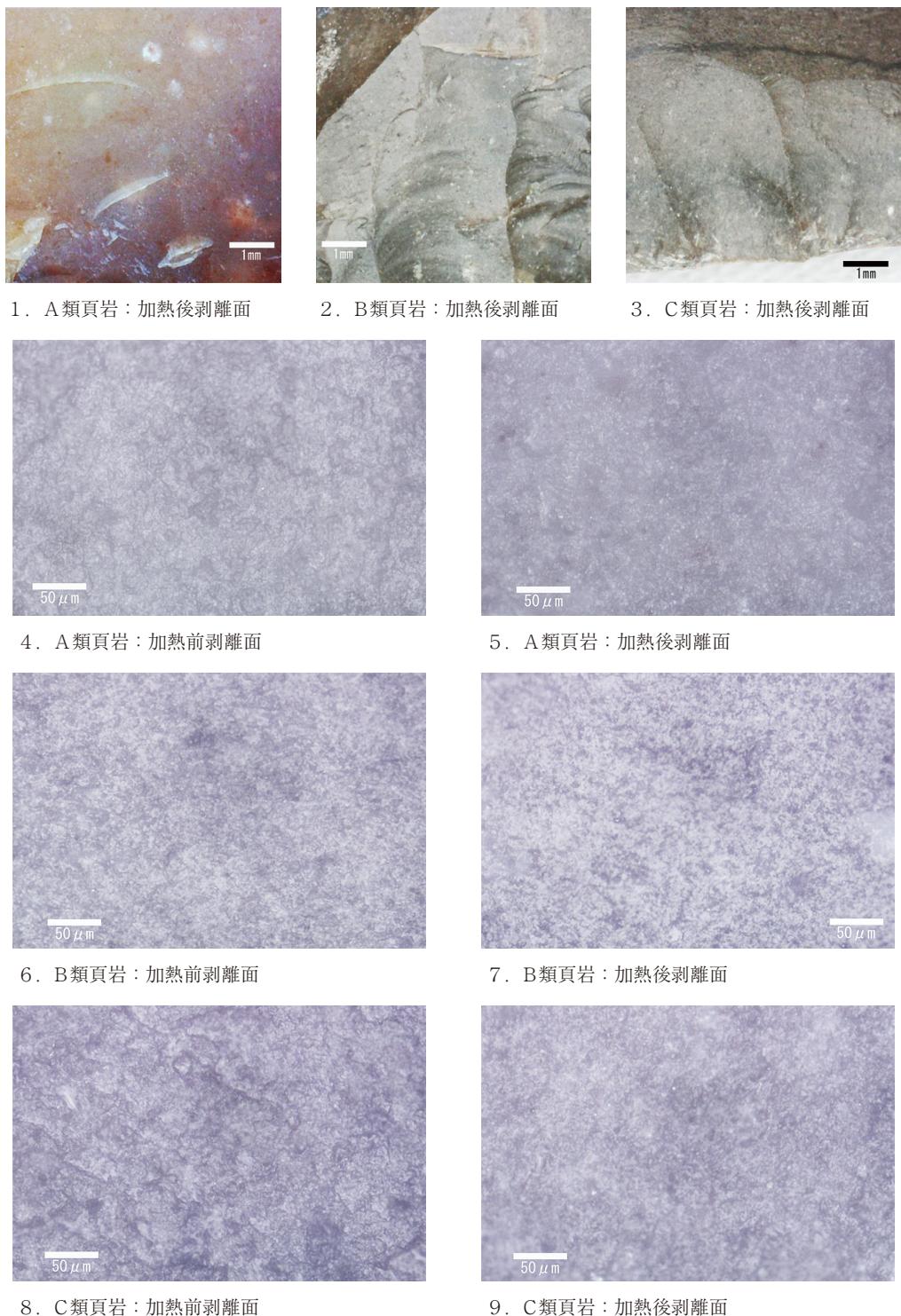


図5 実験2：各類珪質頁岩の加熱前と加熱後の剥離面（1～3：実体顕微鏡写真、4～9 金属顕微鏡写真）

したがって、出土石器においても、試料と同様の強い光沢のある剥離面を手掛かりとして、加熱処理が行われたことを推定することができると考えられる。ただし、光沢が強いかどうかは相対的なものなので、1点の石器に光沢のある加熱後剥離面と光沢のない加熱前剥離面（例えば、素材剥片の剥離面など）がコントラストをなして併存しているなど、光沢の程度を比較できる場合に推定はより確実になる。

発掘調査報告書などにおいて、1点の石器に剥離痕跡表面の光沢の程度が異なるものがみられる場合、「二重パティナ」として記述されることがある。刃部再生など時間差のあるリダクションの結果として、あるいは埋没環境の相違などによって、風化度の異なった真に「二重パティナ」の場合もあり得るが、加熱処理前と後の剥離面である可能性もある。加熱後剥離面の光沢がどのようなものかをあらかじめ認識したうえで、判断することが必要である。

また、加熱処理された石器は、非加熱状態での石器製作よりも、加熱処理というコストを余分にかけているものである。加えて、剥離の容易化によって熟達した製作者は技量を十分発揮できることになり、さらには強い光沢をもつ剥離面は通常の石材にはみられない特別なものとみなされたかもしれない。このような加熱処理した石器に係る「投資」と製作技術上・外観上の「特別さ」が、機能とは別の価値を石器に与えていた可能性も考えておく必要があるだろう。

c. 色の変化

加熱による効果として、各類試料に色の変化が観察された。各類またはその表皮側・内側で相違はあるが、全体としては赤色化または黒色化であった。赤色化は試料に含まれている鉄が酸化したものであり (Purdy 1974)、黒色化は還元状態で熱せられたことによる (Rowlett et al. 1974) と推測される。色の変化は被熱を知るための重要な手掛かりであるが、明瞭な変化がなかつたり、風化の影響により不明瞭になったりすることもあるため、被熱したものに必ず色の変化が認められるということでもない。

A類頁岩について、実験1と実験2では色の変化において同様であったが、加熱後の押圧剥離は実験1の試料の方がより容易になっていた。またB・C類に関しては、実験1では両者ともより強い色の変化（黒色化）がみられたが、B類頁岩の場合は過加熱で脆くなり、C類頁岩の場合は適度な改善がなされていた。一方、実験2では両者ともやや黒味が増した黒褐色に変化したが、B類は改善がみられ、C類は実験1ほどには改善されていなかった。これらのことからみると、熱による色の変化と剥離の性質の改善には直接的な関係がないと推定される。

(2) 各類珪質頁岩と適切な加熱処理

実験1では300~350°C、実験2では200°Cからと230°Cからの昇温時にB・C類頁岩が破碎した。破碎の原因是急な温度上昇であり、熱が伝わる電気炉の炉床板に試料を直接置いたことにもあると考えられる。一方でA類頁岩は、両実験とも試料が破碎することではなく、被熱痕跡もごくわずかであった。この相違の原因としては、次のようなことが考えられる。

岩石の熱破碎は、高温度に加熱されたときの岩石自体の内部構造の変化（石英の転移、炭酸カルシウムの熱分解など）と、熱衝撃によって発生する熱応力が主因とされる（外尾1968、外尾・高島1968）。本実験の熱破碎は、加熱温度からみて後者が該当すると考えられ、表面と内部との温度差から発生した熱応力によって引き起こされた可能性がある。その場合、岩石の熱伝導率や線膨張係数が関連し、熱伝導率が低く線膨張係数が大きい岩石ほど発生熱応力が大きく、破碎しやすい。今回の各類試料がどの程度の熱伝導率と線膨張係数を有するか不明であるが、それぞれの物性の相違が熱破碎に関与していると考えられる。また、破碎とは別に、実験1のB類頁岩は加熱しすぎた状態となり、脆く砕けやすくなつた。これも当該頁岩の物性によるものと推測されるが、原因は明らかではない。

また、特に試料表面のダメージに関しては、岩石に含まれる水分量が関与している可能性がある。B・C類は、A類よりも珪化が進んでいない、すなわち粒子間の間隙が玉髄で十分充填されていない（中村2021）ことから、粒子間の間隙に水が多く含まれている（構成物質である粘土鉱物やガラスにも含まれている可能性がある）。急な温度上昇によって急激に水分が蒸発したため、その圧力が岩石にダメージを与えたと推定される（Schmidt et al. 2012・2013, Halbrucker et al. 2021）。特にポットリッド状剥落痕跡は急激な温度の上昇によって形成されるとされ（Purdy 1975）、このことをよく示すものであろう。

実際、C類頁岩は、採取後雨水などの影響がない室内で保管していたが、2ヶ月以上経っているにも関わらず、礫から剥離した剥片の中心部には染みが現れてすぐに消えた。これは岩石に物理的に含まれる水が、剥離されて外気にさらされ、急速に蒸発したものと考えられる。それだけ間隙があることを示しており、内部にはこのとき蒸発した水以外にも含まれているとみられる。B類頁岩の場合は、そのように肉眼で感知できるほど顕著ではないが、恐らく統成作用による間隙への玉髄の充填が十分ではないため、比較的多くの水を含んでいるのかも知れない。一方、A類頁岩の場合は玉髄の充填が進み、固結度も大きいこともある、含まれる水が少ないため、熱ダメージが生じなかつたと推定される。なお、実験1と実験2において試料の破碎温度帯が相違する原因については、実験1で破裂音を聞き漏らしている可能性や、試料の含水量と昇温速度が関連する可能性があるが、不明である。

実験1・2を通してみて、A類頁岩の場合は、ある程度昇温速度が速くても、また最高温度やその維持時間が長くても適切な加熱処理が可能である。逆に、実験2のように最高温度が低く、その維持時間が短い場合には、十分な加熱処理が行えない。一方、B・C類の場合は、急激な温度変化による熱ダメージを避けるためには、徐々に内部の水分を蒸発させ、表面と内部との間に大きな温度差が生じないように熱を内部まで伝える必要がある。そのためには、実験2よりもさらにゆっくりと加熱する、あるいはこれまでの加熱処理実験（例えば、Griffiths et al. 1987など）でしばしば行われているように砂の中に埋め込んで間接的に加熱するなどの措置が必要である。またB類は、実験1のように350°Cで2時間維持すると過加熱となり、石器製作には適さなくなつたこ

とから、実験2のように最高温度250°Cで1時間維持程度（もう少し長時間が良いかも知れない）の低温・短時間での処理が適当である。

これらのことからみると、同じ珪質頁岩であってもA～C類頁岩は、その物性の相違に従い、適切な加熱処理のためには異なる方法が必要である。すなわち、A類頁岩は比較的高温・長時間（実験では350°C・2時間程度）の加熱処理が必要であるが、熱破碎に対しては強く、昇温速度はあまり気にしなくて良い。B類頁岩は高温・長時間では過加熱となり、比較的低温・短時間（実験では250°C・1時間程度）の加熱処理が適当で、昇温速度は遅くする。C類頁岩は、比較的低温・短時間でもある程度加熱処理は可能であるが、比較的高温・長時間でより良く処理でき、昇温速度は遅くする必要がある。

もし先史時代において、これら3種類の珪質頁岩を用いて加熱処理を伴う石器製作が行われたとすれば、それぞれ熱破碎を避けて適切な加熱処理を行うために、異なる温度管理がなされていた可能性がある。また押圧剥離実験では、B類頁岩は非加熱でも押圧剥離が相当程度可能であったが、A・C類頁岩は困難であった。B類は旧石器時代から使用されてきた石材であり、縄文時代の押圧剥離で製作された石器の場合でも非加熱で行われたことも考えられる。一方、A・C類頁岩を用いて押圧剥離で望み通りの石器を製作するためには、加熱処理を行うことが有用である。このことからみると、縄文時代におけるA・C類頁岩の地域的な利用開始と加熱処理の採用とが関連していることが予想できる。

(3) 被熱痕跡

実験1・2ではB・C類頁岩が加熱によって破碎し、試料に様々な被熱痕跡が形成された。

破碎片には板状破碎片と角塊状破碎片がみられたが、どちらも次に述べるような特有の破断面により形成されている。これらの破碎片は、打撃剥離や押圧剥離など通常の石器製作では生じないものである。バルブ・リングなどがなく剥離方向が不明で平坦な破断面、内部から割れが開始された破断面、微細な凹凸のある破断面、破断面の波状縁辺、微細な凹凸のある剥落面、ポットリッド状剥落痕跡などは、被熱を示す痕跡である（図2、図3-7・8）。亀裂については、直線状亀裂は他の要因でも形成される可能性があるが、円弧状亀裂はポットリッド状剥落の開始段階の亀裂である可能性があり、被熱を示す痕跡と考えられる。

このような被熱痕跡が石器・剥片類に確認されれば、それが熱を受けたものであると判断できる。それらは、山火事など意図しない被熱によるものかも知れないが、意図的な加熱処理の過程で生じたものかも知れない。被熱痕跡を有する剥片や破碎片などが炉内や焼土中から出土する場合には、加熱処理の最中に石材が急激な温度変化によって破碎し、またはダメージを受け、そのままそこに残された、あるいは焼土と一緒に廃棄された状況を示している可能性も考える必要がある。実験では、A類頁岩は温度変化に強く、B・C類は熱ダメージを受けやすかった。このことから、出土資料においても同様の傾向が表れているかも知れない。一方で、加熱処理に当たって

熱によるダメージを軽減するため、民族誌でみられたように炉の下の土に埋め込んだり (Hester 1972)，実験例のように燃焼後の灰の中に入れたり (Griffiths et al. 1987) して間接的に加熱する方法がとられていたことも考えられる。石器の加熱処理の具体的方法の解明の観点から、そのような出土事例の探求と発見が期待される。

4. おわりに

加熱処理を伴う石器製作に関する基礎的研究として、秋田県内で採取した3種類 (A～C類) の珪質頁岩について加熱処理実験を行い、その効果・変化を確認し、いくつかの考察を行った。

その結果、適切な加熱処理を行えば、3種類の珪質頁岩の剥離に関する性質が改善され、非加熱の状態では押圧剥離が困難であったものが、加熱処理後には容易になることを確認した。併せて、加熱処理後に行った剥離の表面は加熱前の剥離面にはみられない強い光沢を帯びることも確認した。試料とした珪質頁岩の場合は、剥離の容易化と加熱後剥離面の強い光沢とが関連していると考えられた。このことから出土石器の剥離面における光沢の有無の観察によって、加熱処理が行われたかどうかを推定することができる。また3種類の珪質頁岩について適切な加熱処理を行うためには、恐らくその物性により、加熱温度・加熱時間・昇温速度が異なることが示唆された。先史時代にもこれらの石材に加熱処理が行われていたとすれば、珪質頁岩の種類に応じた温度管理が行われていた可能性がある。また色の変化や急激な温度変化に伴う破碎など各種の被熱痕跡は、加熱処理そのものを示すものではないが、加熱処理の有無を知る補助的な手掛かりとなると考えられた。

今後、石材の物性と適切な加熱処理との関係など基礎的な研究がさらに必要であるが、併せて今回の結果をもとに実際の考古資料に関する研究を進める必要がある。

なお、本論文に関して、開示すべき利益相反事項はない。

謝辞

石材の採取にあたっては小林克氏と吉川耕太郎氏（秋田県埋蔵文化財センター）、電気炉の使用については山下浩之氏（神奈川県立生命の星・地球博物館）に多大なご協力をいただいた。中村由克氏（下仁田町自然史館）には珪質頁岩の分類と光沢度の測定について、河尻清和氏（相模原市立博物館）には岩石の熱破碎についてご教示いただいた。鈴木美保氏（東京大学総合研究博物館）には押圧剥離実験にご協力いただいた。また小林克氏・吉川耕太郎氏・鈴木美保氏には草稿をお読みいただき、有益なご助言を賜った。以上の方々に厚くお礼申し上げる次第である。

註

- (1) 試料の分類は、吉川耕太郎氏のご教示による。
- (2) 分類の対応関係は、実体顕微鏡観察をもとにした中村由克氏のご教示による。
- (3) 押圧剥離による剥離物には「碎片」または「チップ」と呼ぶべきものもあるが、本稿ではすべて「剥片」として記述する。
- (4) 板状破碎片は、試料の表面から熱衝撃で剥がれ落ちたものほとんどであり、その意味で意図的な剥離による「剥片」と区別して「剥落片」とも呼びうるものである。本稿では、後述のポットリッド状剥落痕跡から剥落したものも含め、板状破碎片という。
- (5) 中村由克氏に依頼し、堀場製作所製のハンディ光沢計グロスチェックIG-331で光沢度を測定したところ、一部試料では光沢度の反応があったが、ほとんどは測定不可であった。光沢計のセンサーの大きさに対して測定対象の剥離面が狭いことと平坦ではないことが影響しているようである。

引用文献

- 大沼克彦 1998 「日本旧石器時代の細石刃製作用岩石加熱処理に関する研究」『日本旧石器時代の細石刃製作用岩石加熱処理に関する研究 平成8年度～平成9年度科学研究費補助金（萌芽的研究）研究成果報告書』大沼克彦（編），5-32頁
- 加藤 学 2006 「妙高山麓における縄文時代中期前葉の玉髓製小型石錐」古代119：1-23
- 小山正忠・竹原秀雄 2014 『新版標準土色帖 37版』日本色研事業
- 齋藤 岳 2021 「青森県域における玉髓等の石器石材の利用について」青森県埋蔵文化財調査センター研究紀要26：7-20
- 中村由克 2021 「珪質頁岩石材产地推定のための解析法：秋田県地蔵田遺跡出土石器を例として」旧石器研究17：157-167
- 早勢加菜 2007 「縄文時代における加熱処理石器製作技術の研究：新潟県域の玉髓製石器の観察を通して」新潟考古18：127-151
- 外尾善次郎 1968 「岩石の熱破碎に関する基礎研究」日本鉱業会誌84（966）：1497-1503
- 外尾善次郎・高島啓行 1968 「高温度における岩石の強度に関する研究（第1報）：岩石の熱破壊工法の基礎研究」日本鉱業会誌84（966）：1071-1076
- 御堂島 正 1993a 「石器製作における加熱処理」『二十一世紀への考古学』櫻井清彦先生古稀記念論文集，3-14頁，雄山閣
- 御堂島 正 1993b 「加熱処理による石器製作：日本国内の事例と実験的研究」考古学雑誌79（1）：1-18
- 御堂島 正 1998 「硬質頁岩の加熱処理」『日本旧石器時代の細石刃製作用岩石加熱処理に関する研究 平成8年度～平成9年度科学研究費補助金（萌芽的研究）研究成果報告書』大沼克彦（編），33-42頁
- 御堂島 正 2017 「石器の加熱処理と小瀬ヶ沢洞窟の石器」『山本暉久先生古稀記念論集 二十一世紀考古学の現在』山本暉久（編），267-276頁，六一書房
- 吉川耕太郎 2020 「珪質頁岩原産地」『考古調査ハンドブック20 縄文石器提要』大工原豊・長田友也・建石徹（編），197-204頁，ニューサイエンス社
- Bleed, P. and M. Meier 1980 An objective test of the effects of heat treatment of flakable stone. *American Antiquity* 45: 502-507.
- Brown, K. S., C. W. Marean, A. I. R. Herries, Z. Jacobs, C. Tribolo, D. Braun, D. L. Roberts, M. C. Meyer, and J. Bernatchez 2009 Fire as an engineering tool of early modern humans. *Science* 325 (5942):

859–862.

- Crabtree, D. E and B. R. Butler 1964 Notes on experiments in flint knapping: 1, Heat treatment of silica materials. *Tebiwa* 7: 1–6.
- Domanski, M. and J. A. Webb 1992 Effects of treatment on siliceous rocks used in prehistoric lithic technology. *Journal of Archaeological Science* 19: 601–614.
- Domanski, M., J. A. Webb and J. Boland 1994 Mechanical properties of stone artifact materials and the effect of heat treatment. *Archaeometry* 36 (2): 177–208.
- Griffiths, D. R., C. A. Bergman, C. G. Clayton, K. Ohnuma, G. V. Robins and N. J. Seeley 1987 Experimental investigation of the heat treatment of flint. In: Sieveking, G. De. G. and M. H. Newcomer (eds.) *The Human Uses of Flint and Chert*: 43–52.
- Halbrucker, É., G. Fiers, H. Vandendriessche, T. De Kock, V. Cnudde, P. Crombé 2021 Burning flint: An experimental approach to study the effect of fire on flint tools. *Journal of Archaeological Science: Reports* 36: 1–14.
- Hester, T. R. 1972 Ethnographic evidence for the thermal alteration of siliceous stone. *Tebiwa* 15 (2): 63–65.
- Mandeville, M. D. and J. J. Flenniken 1974 A comparison of the flaking qualities of Nehawka chert before and after the thermal pretreatment. *Plains Anthropologist* 19: 146–148.
- Melcher, C. L. and D. W. Zimmerman 1977 Thermoluminescence determination of prehistoric heat treatment of chert artifacts. *Science* 197: 1359–1362.
- Olausson, D. S. and L. Larsson 1982 Testing for the presence of thermal pretreatment of flint in the Mesolithic and Neolithic of Sweden. *Journal of Archaeological Science* 9: 275–285.
- Purdy, B. A. 1975 Fractures for the Archaeologist. In: Swanson, E. H. (ed.) *Lithic Technology: Making and Using Stone Tools*: 133–141. Mouton: The Hague.
- Rowney, M. and J. P. White 1997 Detecting heat treatment on silcrete: Experiments with methods. *Journal of Archaeological Science* 24: 649–657.
- Schmidt, P., G. Porraz, A. Slodczyk, L. Bellot-gurlet, W. Archer and C. E. Miller 2013 Heat treatment in the South African Middle Stone Age: Temperature induced transformations of silcrete and their technological implications. *Journal of Archaeological Science* 40: 3519–3531.
- Schmidt, P., S. Masse, G. Laurent, A. Slodczyk, E. Le Bourhis, C. Perrenoud, J. Livage and F. Fröhlich 2012 Crystallographic and structural transformations of sedimentary chalcedony in flint upon heat treatment. *Journal of Archaeological Science* 39: 135–144.
- Sollberger, J. B. and T. R. Hester 1973 Some additional data on the thermal alteration of siliceous stone. *Bulletin of the Oklahoma Anthropological Society* 21: 181–185.

(大正大学 〒170-8470 東京都豊島区西巣鴨3-20-1)