

氏名・(本籍)	須 田 富士子
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2295号
学位授与年月日	平成19年1月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)地学専攻
学位論文題目	草薙層珪質頁岩製石器の地球化学的研究 (一東北地方のへら状石器の風化と変質一)
論文審査委員	(主査) 教授 藤 卷 宏 和 教授 吉 田 武 義, 塚 本 勝 男 助教授 中 村 美千彦, 北 風 嵐

## 論 文 目 次

目次	i—iv
謝辞	7
函版	9
函目次	15
表目次	17
英文抄録	i—ii
第一章 研究の背景と目的	1
1 はじめに	2
1-1 東北地方の主要石器素材岩石種は珪質頁岩である	2
1-2 石器の受ける続成作用	2
1-3 へら状石器の光沢と変色	4
1-4 本研究の目的	4
2 論文の構成	5
第二章 東北地方の石器素材岩石の薄片観察	8
1 はじめに	8
2 分析試料と方法	9
3 結果	9
3-1 草薙層珪質頁岩	9
3-2 太平洋頁岩類	10
3-3 脊梁山脈頁岩	10
3-4 考古学遺物	10
4 議論	10
4-1 考古遺物に見出された黄鉄鉱の変質層	10

4-2	石器の産地について	11
4-3	石器の製作技術と岩石	11
4-4	鑑定方法	11
5	まとめ	12
5-1	鑑定方法の有効性	12
5-2	石器の変質層の発見	12
第三章	東北地方石器素材岩石の粉末X線回折実験	18
1	はじめに	18
2	分析試料と方法	18
3	結果	18
3-1	草薙層珪質頁岩	18
3-2	太平洋頁岩類	19
3-3	脊梁山脈頁岩	19
3-4	考古学遺物	19
4	考古学遺物に対する非破壊分析	19
4-1	はじめに	19
4-2	方法	20
4-3	結果	20
5	議論	20
6	まとめ	20
第四章	珪質頁岩の溶出イオン	30
1	はじめに	30
2	研究の目的と対象遺跡	30
3	実験方法	31
4	結果	31
4-1	草薙層珪質頁岩	32
4-2	太平洋頁岩・粘板岩	32
4-3	脊梁山脈頁岩	32
5	とくに硫酸イオンの多い2試料について50mg/50cc	32
5-1	実験方法	32
5-2	結果	33
6	原子吸光分析、吸光度分析（日立Z-8200）	33
6-1	はじめに	33
6-2	10mg/50ccのFe、Mn、Znイオンの溶出	33
6-3	10mg/50ccのSiO <sub>2</sub> 、Alイオンの溶出	33
6-4	50mg/50ccのFe、Mn、Znイオンの溶出	34
6-5	50mg/50ccのSiO <sub>2</sub> 、Alイオンの溶出	34
7	水溶液試料のpH	34
8	議論	34
8-1	10mg/50ccの溶出量	34
8-2	10mg/50ccの溶出パターン	35

8-3	50mg/50cc溶出量	35
8-4	50mg/50ccの溶出パターン	35
8-3	10mg/50cc と50mg/50ccのpH	35
9	イオンのまとめ	35
9-1	溶出するイオンの特徴	36
9-2	pHと溶出メカニズム	36
9-3	石器の堆積条件と土壤中のイオン交換	36
第五章	天然の黄鉄鉱を含むオーソコーツアイト砂岩の溶出実験	51
1	はじめに	51
2	周辺の地質環境	51
3	薄片観察と粉末X線回折	52
4	溶出実験と原子吸光分析	52
5	結果と考察	53
第六章	全岩分析	59
1	はじめに	59
2	分析試料と方法	59
3	結果と解析	59
3-1	主成分	60
3-2	REE	60
4	考察	60
5	まとめ	61
第七章	まとめ	68
1	はじめに	68
2	分析結果のまとめ	68
2-1	珪質頁岩の化学的性質	68
2-2	石器の土壤中での変質	68
2-3	化学式	68
2-4	風化変質層に見られる針鉄鉱帯の厚さ	68
3	考古学遺物の変質層の解釈	69
3-1	風化変質以外の針鉄鉱帯の形成要因	69
3-2	変化を起こす埋没堆積の条件	69
4	考古学への地球化学の応用	70
第八章	各章の抄録	71
付属編		74
第九章	風化変質層の非破壊分析へむけての一考察	
東北地方のへら状石器に使われる珪質頁岩の弾性率		75
1	はじめに	75
1-1	石器に使われている岩石種	75
1-2	石器の硬さを測ろうとする人たち	76
1-3	石器の硬さは何にかかわっているか	76
1-4	本研究の目的	77

2	草薙層珪質頁岩の性質	77
3	石器素材岩石のレーザー伝搬速度測定	78
3-1	実験方法	78
3-2	結果	79
4	考察	80
4-1	密度と縦波速度の関係	80
4-2	弾性率と石器の大きさ	80
5	まとめ	81
5-1	弾性率の差と石器の大きさ	82
5-2	弾性率の差と伝達速度の違い	82
5-3	弾性率の違う二種類のへら状石器の背景	82

参考文献

I—III

## 論文内容要旨

それは鉄のにおいから始まった。大道寺遺跡から出土した石器を見ているときに私は手に何かの匂いが付いたのに気が付いた。それは水質検査薬で鉄イオンであることがわかった。いくつかのかけらを水の中に入れて、1-5ppmの鉄イオンが検出されたのだ。鉄イオンは古いかけらからは検出されなかった。古いかけらに新しい傷をつけると、再び検出された。鉄イオンは新しい珪質頁岩の中に含まれているのだ。しかしそれは、たくさんの薄片観察では見つけることができなかった。そこで、考古学遺物の鉄イオンについて、地球化学的な定量分析を試みた。考古学遺物のイオンはまだ誰も検出したことがない。私は鉄のほかにも多くのイオンが出ていると考えた。

東北地方の主要石器素材は草薙珪質頁岩である。わたしは石器から出ている物質が何か、どのように溶出しているのか、そのメカニズムを知りたいと思った。鉄イオンの量が、石器の年代に関係しているかもしれないと考えたのだ。最初に薄片と粉末X線回折で構成鉱物を明らかにするための岩石学的な分析をした。この地方の最もよく使われている珪質頁岩は、中新世草薙層が源岩である。

鉄にかかわる鉱物は偏光顕微鏡では発見できなかった。しかし不透明鉱物の同定のために研磨薄片を作って観察したところ、黄鉄鉱が含まれていることがわかった。X線チャートでも少し現れていた。同じ黄鉄鉱は石器の薄片にも見えなかった。そこで研磨薄片を作って観察したところ、黄鉄鉱の外側に針鉄鉱の境界線が観察された。この線は何か？

イオンクロマトグラフィーと他のいくつかの実験によって、鉄イオンと硫酸イオンは黄鉄鉱から出ていることがわかった。私の研究では、たった10mgの草薙層の粉試料から最大4ppmの硫酸イオンと0.1ppmの鉄イオンが出ている。黄鉄鉱は $FeS_2$ なので硫酸イオンが分解すると水溶液は酸性になる。酸性になると鉄は酸化して黄鉄鉱は針鉄鉱 $Fe_3O_4(OH)$ に変わる。

この境界は風化層をしめしている。

黄鉄鉱は微小なので薄片からは見出せないが、鉄イオンは見地可能なパラメーターになるだろう。草薙頁岩には、微小な黄鉄鉱が散在している。鉄イオンの評価は相対年代を示すかもしれない。モデル試料は大道寺遺跡であるので、少なくとも10000年以内に形成されたことになる。針鉄鉱の境界線は8000年ほどを示している。ゆえに、石器の持つ茶色や黄色い部分は、正確には風化層を示していない。針鉄鉱の線が本当の風化層である。黄鉄鉱の部分は、自然の堆積岩としての続成作用を受けたものである。

これらの結果を天然と比較した。宮城県北西部に位置する細倉鉱山は1987年に閉山した著名な鉱脈型鉛・亜鉛鉱山である。河川には周辺の地層に接する雨水や地下水が流れ込むことから、鉱山周辺地質の地球化学的な情報が含まれていると考えられる。細倉鉱山周辺の鉛川には赤化礫があり、そのなかには硫化鉱物が結晶化していることが判明した。

イオン交換は、自然のなかで見られる現象である。赤い礫は硫化鉱物が水に接してイオン交換を行い、おもに硫酸イオンを溶出して鉄硫化鉱物が生成し、鉄鉱物が酸化したために赤いのである。

そこで、この礫から水中に分離されるイオンをイオンクロマトグラフィーで調べたところ、硫酸イオンをはじめとするいくつかのイオンが検出された。この岩石はオーソコーツアイト砂岩ですべての石英は清澄であり、硫化鉱物の生成は、鉱化や熱水作用とは無関係であった。

天然の事例では、細倉鉱山周辺では、胚胎層の金属や溶液の影響を受けた地層が、雨水や地下水に接したことによって各種イオンが遊離した。イオンは川に運ばれて永い年月の間に周辺の砂岩中に硫化鉱物を生じたと考えられる。

環境の循環は同じ効果を石器表面にも及ぼした。ゆえに石器中の硫化鉱物も土壤中で長い年月、水の影響による変質を受けた。鉄鉱物は酸化した結果である。石器表面の針鉄鉱ゾーンは硫化鉱物が変質作用を受けた結果である。

わたしは地球化学的分析で石器の続成作用を発見したのだ。針鉄鉱帯が石器の薄片で見つかったのである。針鉄鉱は黄鉄鉱が変化したものだった。これは考古学上の初めての発見である。本研究は風化と鉄イオンの関係を明らかにするために行われた。その結果、真実の風化層とその形成メカニズムを解明することができた。

## 論文審査の結果の要旨

須田富士子は石器がどのくらい埋もれたままの状態であったかを見積もる方法を考案し、これをほぼ実用的な段階にする事に成功している。この方法の適用は、堆積岩起源である石器に限られるが、石器が作られた時代の相対的な年代の尺度を作る事が出来る。すなわち堆積岩起源の石器には多かれ少なかれ黄鉄鉱という鉱物が見られ、それが風化によって針鉄鉱という鉱物に変化する。一種の変質又は続成作用というべきものであるが、これは岩石とそれが埋もれていた環境が同じならば、地域に関わらずほぼ一定である。この単純な規則性を見つけ出し、石器の周囲の針鉄鉱の層の厚さから、相対年代を判断できる事を示した。東北南部で石器として用いられた岩石は、ほとんど堆積岩であり、その種類も3種類しかない事から、須田の発見した考古学的又は地質学的方法は極めて重要であり、その結果は高く評価されている。しかし、この方法で得られるのは、あくまで相対年代であり、埋もれていた環境が大きく違えば利用できないなどの問題点は残っている。しかし、そのような問題点はあるものの、須田の得た結果は重要で、年代とは関わりのない所でも大きな役割を果たし得る。たとえば、故意に捏造された石器などは10年や20年埋もれていても針鉄鉱の層は形成されないことから、真贋の区別が可能な場合があるという点なども高く評価されている。さらに、須田は研究生として入学以来、これまで学位論文と直接関係のある論文9編を発表しており、この点についても、十分な業績がある。

以上のように、須田は独立して研究を続ける能力が十分にあり、博士(理学)の学位を授与するに相当すると判断される。したがって、その提出論文を博士(理学)の学位論文として合格と認める。