

# Natural Resource Environment and Humans

# 資源環境と人類

## ■ 論文

- 3つの両面調整体に刻まれたエピソード  
—神子柴遺跡における黒曜石製石器のライフヒストリー分析— 堤 隆 1
- 長野県中部高地， 広原湿原周辺域に分布する黒ボク土層の意味  
佐瀬 隆・細野 衛 17
- 広原遺跡群第Ⅰ遺跡・第Ⅱ遺跡から出土の黒曜石製石器の原産地解析：  
判別プログラムの修正と判別結果 土屋美穂・隅田祥光 31
- 黒曜石採集地の推定のための自然面解析法 中村由克 43
- 広原遺跡群第Ⅰ遺跡における黒曜石をめぐる人類の行動 橋詰 潤 53
- 中部高地における後期旧石器時代前半期の黒曜石獲得をめぐる行動系：  
原産地分析の考古学的データ統合 島田和高 67

## ■ 報告

- 新潟県真人原遺跡 A, C, D 地点出土の黒曜石製石器の産地推定  
望月明彦・小野 昭 83
- 島根県隠岐諸島黒曜石原産地の調査報告(4)  
—隠岐の島町久見宮ノ尾遺跡の試掘調査と原産地踏査—  
及川 穰・隅田祥光・稲田陽介・早田 勉・粟野翔太  
岡本一馬・勝田雄大・藤井奏乃・吉村璃来 93
- ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置 Delta Premium DP-6000 による  
黒曜石の非破壊全岩化学組成分析 眞島英壽 109
- 南ドイツ早期中石器時代のポイロン文化について 小野 昭 119
- 黒曜石研究センター活動報告 2017 131

No. 8

# ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置 Delta Premium DP-6000 による黒曜石の非破壊全岩化学組成分析

眞島英壽<sup>1\*</sup>

## 要 旨

ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置 Delta Premium DP-6000 による黒曜石の全岩化学組成分析について検討を行った。波長分散型蛍光 X 線分析装置で組成決定した板状黒曜石試料についての DP-6000 による定量分析結果は、高い直線性を示し、回帰曲線の傾きと切片を用いた補正を施すことによって、波長分散型蛍光 X 線分析装置に近い分析結果が得られることが判明した。次に同一の板状黒曜石試料を用いて繰り返しの安定性について検討を行った。その結果、主成分元素並びに微量元素元素の分析結果の相対標準偏差は 0.26 % ~ 8.1 % であり、装置は、繰り返し測定中に高い安定性を示した。最後に、不定形試料の形状の影響について検討した。板状試料と比較して、不定形試料に含まれる SiO<sub>2</sub> の相対標準偏差は板状試料と比較して 39 倍に増加した。しかし、その他の主成分元素の相対標準偏差は 5.8 ~ 7.3 倍の増加に止まり、微量元素の相対標準偏差はほとんど変化しなかった。これらの検討から、DP-6000 による黒曜石製遺物の微量元素の定量分析結果を用いて、原産地推定などの考古学的考察が行えると考えられる。

キーワード：ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置、黒曜石、主成分元素、微量元素元素、相対標準偏差

## 1. はじめに

地殻の融解によって生じる流紋岩マグマの微量元素組成は基盤地質を構成する物質の影響を大きく受ける。また、マンツルの部分熔融で生じた玄武岩マグマがマグマ溜まりでの結晶分化作用によって流紋岩マグマに変化する場合も、マグマ溜まり周辺の地殻の同化作用を伴う。このため、結晶分化作用で生じた流紋岩マグマの微量元素組成も地殻物質の影響を大きく受ける。これらの理由から流紋岩マグマが固結して生じる黒曜石の微量元素組成は産地ごとに異なる場合が多い。このため、黒曜石製遺物と黒曜石原石の微量元素組成の対比によって黒曜石製遺物の原産地推定が行われてきた(藁科・東村 1988; 望月 1997; 池谷 2009; 杉原 2014; 隅田・土屋 2016 など)。

非破壊分析を基本とする黒曜石製遺物の分析には測定試料へのダメージの少ない据置のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (ED-XRF) が用いられる場合が多い(藁

科・東村 1988; 望月 1997; 池谷 2009; 杉原 2014; 隅田・土屋 2016 など)。一方、黒曜石製遺物は各地の収蔵施設に保存されており、据置型 ED-XRF 分析を行うには、装置設置施設への移動のため貸し出し許可などの諸手続が必要である。このため、学史的に重要な考古資料の中にはまだ分析されていないものがある。

近年、X 線検出器などの技術進歩に伴って、ハンドヘルド型などの可搬型蛍光 X 線分析装置の実用性が増しており、すでに考古資料などの文化財への分析事例も多数ある(早川ほか 2000; 沢田ほか 2004; 権代ほか 2013 など)。しかし、それらは含有元素の同定である定性分析に止まるものが多く、ハンドヘルド型 XRF による黒曜石製遺物の定量分析は我が国においてはまだ本格化していない。これは、我が国では大型の波長分散型蛍光 X 線分析装置 (WD-XRF) の分析精度への信頼が厚く、ハンドヘルド型 XRF の分析精度についての本格的検討がなされていないことが原因の一つと考えられる(河合 2011)。ハンドヘルド型 XRF による黒曜石の微量元素

1 明治大学黒曜石研究センター 〒386-0601 長野県小県郡長和町大門 3670-8

\* 責任著者：眞島英壽 (hmasihma@meiji.ac.jp)

分析の信頼性が実用に耐えるものであれば、従来借り出し・移動が困難だった黒曜石製遺物を収蔵施設へ向ういで分析することが容易になる。また、発掘現場でのオンサイト分析など、黒曜石製遺物分析の裾野を広げることが可能になる。そこで、ハンドヘルド型 XRF による黒曜石定量分析の分析精度について、黒曜石研究センターが有する Olympus 社製 Delta Premium DP-6000 を用いて検討を行った。本稿ではその結果について報告する。

## 2. 装置概略

検討に用いた Delta Premium には搭載する分析アプリケーションなどの仕様によっていくつかのモデルが存在するが、黒曜石研究センターが保有するのは Rh 管球を備えた DP-6000 であり、本体に搭載された定量プログラムは「Mining Plus」である。DP-6000 はハンドヘルドでの使用を基本とし、本体タッチパネルで、分析条件の選定などの操作を行う。黒曜石の分析の場合、防爆用スタンドを使用してパソコンと接続して付属のソフトウェアから操作を行っている。Mining Plus では Fe より原子量の大きな元素については管電圧 40kV、管電流 22.4  $\mu$ A で、それより原子量の小さな Mg ~ Mn については管電圧 10kV、管電流 18  $\mu$ A で測定を行う。本論文でおこなった測定では重元素の測定は 60s、軽元素の測定は 90s のライブタイムで測定を行った。1 次 X 線の照

射径は 10 mm である。

DP-6000 では大気圧条件下で測定を行うが、大気雰囲気での測定では分析試料から発生した特性 X 線は気体分子に吸収され減衰し、大気圧の影響を大きく受ける。このため DP-6000 に気圧センサーが内蔵され、大気による吸収の影響を補正している。また、大気圧下で分析を行うことの問題点として、Na の定量が行えないことが上げられる。Na は黒曜石に 4 wt. % 程度含まれる主要元素であるが、その特性 X 線のエネルギーは小さく、気体分子によって容易に吸収されるため、大気雰囲気では定量する事ができない。DP-6000 では FP (Fundamental Parameter) 法で定量計算を行うが、Na が定量されない影響について経験的方法で見積もる必要がある。一方、大気雰囲気測定するメリットは、真空条件では損傷する恐れのある脆弱試料の非破壊分析が可能なことである。また、真空室に納めることのできない大きさの試料を分析できる利点もある。

## 3. 黒曜石スラブの定量分析

蛍光 X 線による定量分析では共存元素の吸収・励起効果のために検量線の直線性が悪いことが一般である。このため岩石試料の場合、融剤を用いて 2 ~ 11 倍程度に希釈して分析することが一般的であり、黒曜石製遺物のように非破壊で希釈せずに測定することは行われな

表 1 板状試料に用いた黒曜石とサヌカイトの全岩化学組成

	Obsidian			Sanukaite	
	Hoshigato	Koshidake	Shirataki	Taku	Goshikidai
MgO (wt.%)	0.07	0.04	0.03	2.13	1.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.53	13.07	12.89	14.34	17.09
SiO <sub>2</sub>	77.7	77.38	77.71	68.13	66.51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01	0.01	0.13	0.2
K <sub>2</sub> O	4.6	4.36	4.36	3.34	2.77
CaO	0.5	0.64	0.55	3.39	3.75
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.03	0.03	0.63	0.48
MnO	0.08	0.05	0.05	0.08	0.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.59	1.01	1.12	4.3	3.81
Rb (ppm)	144	191	162	135	126
Sr	38	41	27	206	277
Y	23	21	25	13	14
Zr	77	68	71	130	212

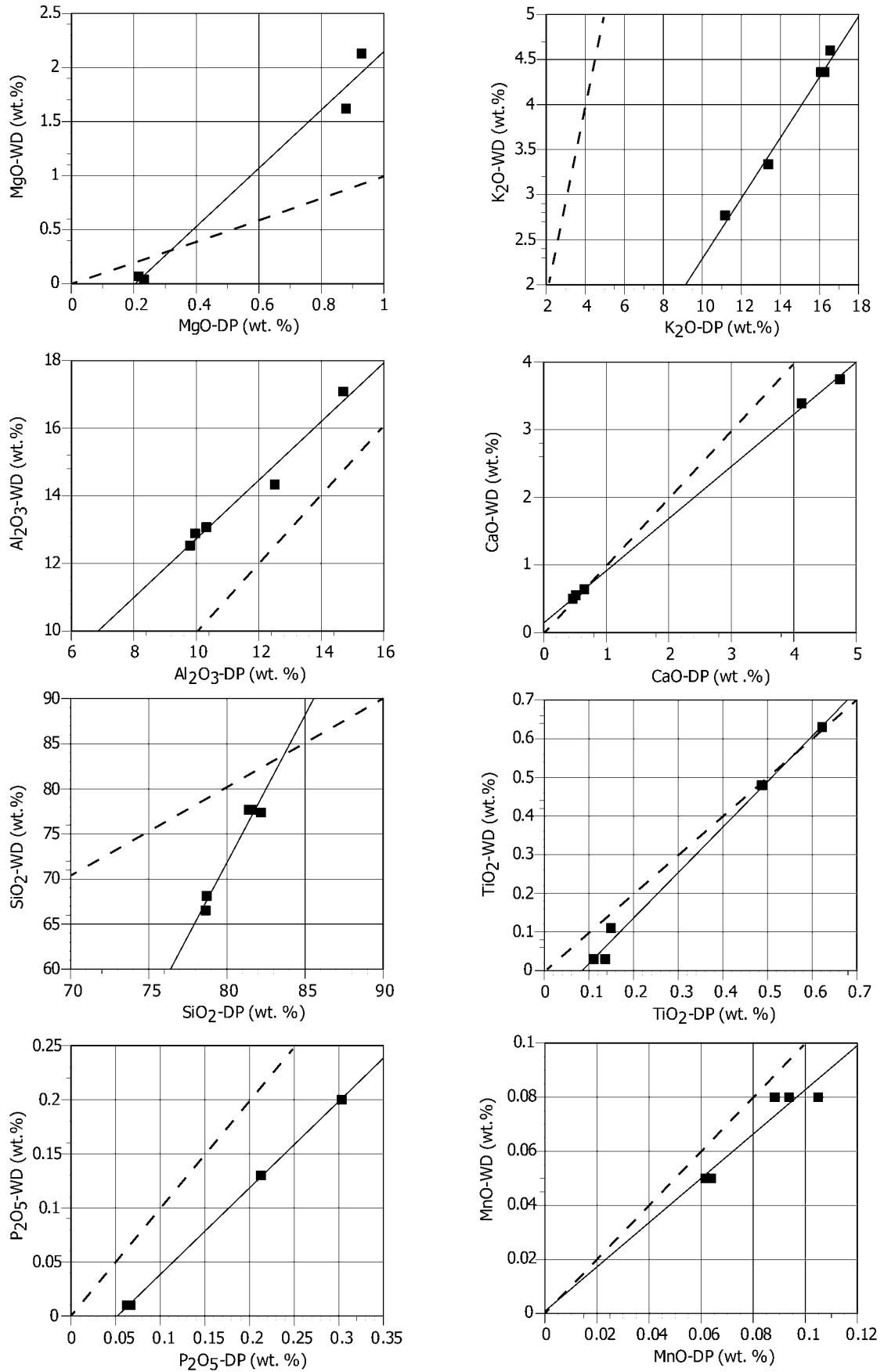


図 1 DP-6000 と WD-XRF による分析結果の比較

実線は回帰曲線を示す。系統的なずれはあるが、両者に高い直線的相関が認められる

X 軸の MM-DP は DP-6000 による分析値を、Y 軸の MM-WD は WD-XRF による分析値を表す

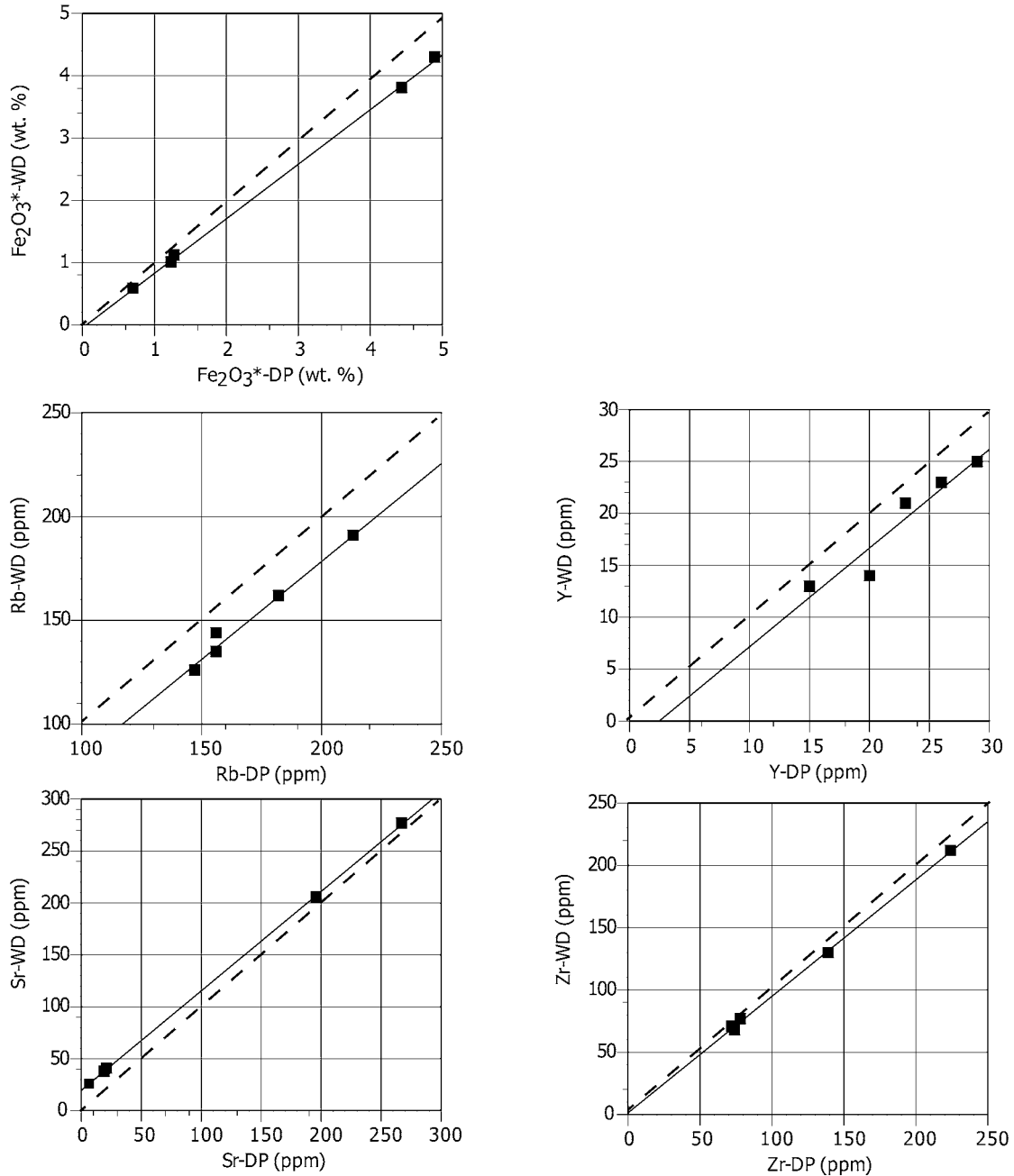


図1つづき

い。そこで、WD-XRFを使って6倍希釈ガラスビード法 (Mashima, 2016) で全岩化学組成を決定した黒曜石原石ならびにサヌカイト原石 (表1) の板状試料をDP-6000で測定し、分析結果を比較した。

分析結果を図1に示す。DP-6000による分析結果とWD-XRFで得られた組成との間には系統的なずれが認められた。例えば $K_2O$ は12 wt. %と算出されており、Naを除いて100 wt. %に換算し直した場合より遙かに高い値が得られている。これは、Mining Plusが定量計算に用いたモデル試料とバルク岩石試料との間に化学組

成や密度の違いがあり、共存元素による励起効果や測定元素自身による自己励起効果などが十分に補正しきれていないことが原因と考えられる。複数の鉱物相からなる岩石について、今回の非破壊分析のようなマクロサイズで均質な試料を得ることは極めて困難であるため、岩石の地球化学標準試料は粉末で調整され供給されている。粉末試料を加圧圧縮して成形する粉末ブリケット法により密度の高い測定試料を得ることは出来るが、それでも岩石試料の元素密度よりは小さい。このため、黒曜石原石のように高い密度を持つ岩石試料についてのキャリブ

表 2 DP-6000 と WD-XRF による分析結果の回帰曲線, 相関係数, 正確度および検出限界

element	regression curve	correlation coefficient	accuracy	detection limit
MgO (wt.%)	WD = 2.6957 * DP - 0.55492	R2 = 0.9786	0.19	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WD = 0.68005 * DP + 4.0379	R2 = 0.9684	0.38	-
SiO <sub>2</sub>	WD = 3.2741 * DP - 190.08	R2 = 0.9558	1.38	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WD = 0.79994 * DP - 0.041617	R2 = 0.9997	0.0017	0.004
K <sub>2</sub> O	WD = 0.33583 * DP - 1.0435	R2 = 0.9893	0.094	-
CaO	WD = 0.77107 * DP + 0.14767	R2 = 0.9994	0.046	-
TiO <sub>2</sub>	WD = 1.1776 * DP - 0.098614	R2 = 0.9932	0.027	0.05
MnO	WD = 0.81859 * DP + 0.00045803	R2 = 0.8984	0.0060	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	WD = 0.87586 * DP - 0.027772	R2 = 0.9995	0.047	-
Rb (ppm)	WD = 0.94359 * DP - 9.5651	R2 = 0.9783	4.4	2
Sr	WD = 0.95750 * DP + 20.094	R2 = 0.9999	1.3	1
Y	WD = 0.95051 * DP - 2.2816	R2 = 0.9066	1.9	1
Zr	WD = 0.93488 * DP + 1.8454	R2 = 0.9986	2.7	1

WD, analytical result using WD-XRF; DP, analytical result using DP-6000. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* means total iron calculated as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Detection limits are estimated from 3σ.

表 3 得られた回帰曲線によって再計算した DP6000 による黒曜石とサヌカイトの分析結果

	Obsidian						Sanukaite			
	Hoshigato		Koshidake		Shirataki		Taku		Goshikidai	
	WD	DP	WD	DP	WD	DP	WD	DP	WD	DP
MgO (wt.%)	0.07	0.03	0.04	0.07	0.03	-	2.13	1.95	1.62	1.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.53	12.55	13.07	13.00	12.89	12.69	14.34	14.89	17.09	16.80
SiO <sub>2</sub>	77.70	76.51	77.38	79.03	77.71	77.07	68.13	67.69	66.51	67.48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.13	0.13	0.2	0.20
K <sub>2</sub> O	4.6	4.51	4.36	4.41	4.36	4.35	3.34	3.45	2.77	2.70
CaO	0.5	0.51	0.64	0.65	0.55	0.54	3.39	3.33	3.75	3.80
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.08	0.03	0.03	0.03	0.06	0.63	0.63	0.48	0.48
MnO	0.08	0.08	0.05	0.05	0.05	0.05	0.08	0.07	0.08	0.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.59	0.58	1.01	1.05	1.12	1.09	4.3	4.26	3.81	3.86
Rb (ppm)	144	138	191	191	162	162	135	138	126	129
Sr	38	38	41	40	27	27	206	208	277	276
Y	23	22	21	20	25	25	13	12	14	17
Zr	77	75	68	71	71	69	130	132	212	211

WD, analytical result using WD-XRF. DP, recalculated analytical result using DP-6000. Regression curves shown Table 2 were used for recalculations.

レーションは行われておらず, 分析結果の系統的ずれが生じたと考えられる.

しかし, 回帰曲線の傾きと切片を用いて, 経験的補正を行うことによって, WD-XRF で得られたものに近い分析値を得ることが出来る. DP-6000 と WD-XRF による分析結果の回帰曲線, 相関係数, 正確度および検出限界を表 2 に示した. DP-6000 の分析結果と WD-XRF の分析結果を比較すると, 印加電圧 10kV で測定した軽元素であっても P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や CaO は相関係数が 0.999 以上あ

り, 相関が極めて高い. 一方, SiO<sub>2</sub> は回帰曲線が急勾配であり, 相関係数は 0.9558 でやや低い値である. 検出器がシリコンドリフトタイプであるため, 試料由来の Si 特性 X 線による励起によって, 検出器内で Si 特性 X 線が発生しているためかもしれないが, 詳細は不明である. また, MnO の相関係数が 0.8984 しかない. これは Mn の特性 X 線のピークと近接する Fe の特性 X 線からの影響を除去しきれていないためだと考えられる. 印加電圧 40kV で測定した重元素については, 相関係数がそ

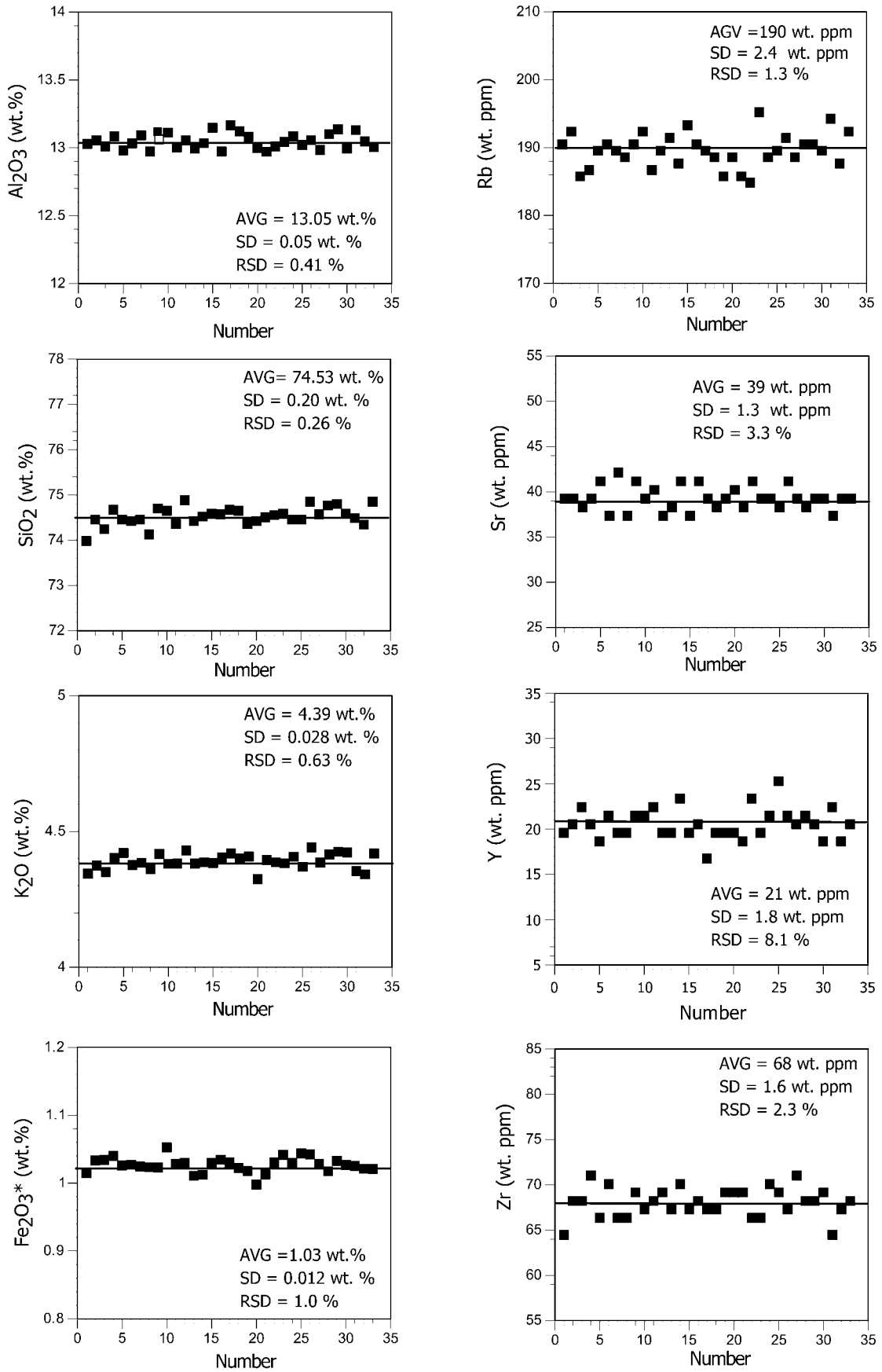


図2 DP-6000による腰岳産黒曜石板状試料の33回繰り返し分析の結果  
 AVG, SD, RSDはそれぞれ、平均値、標準偏差、相対標準偏差をそれぞれ表す

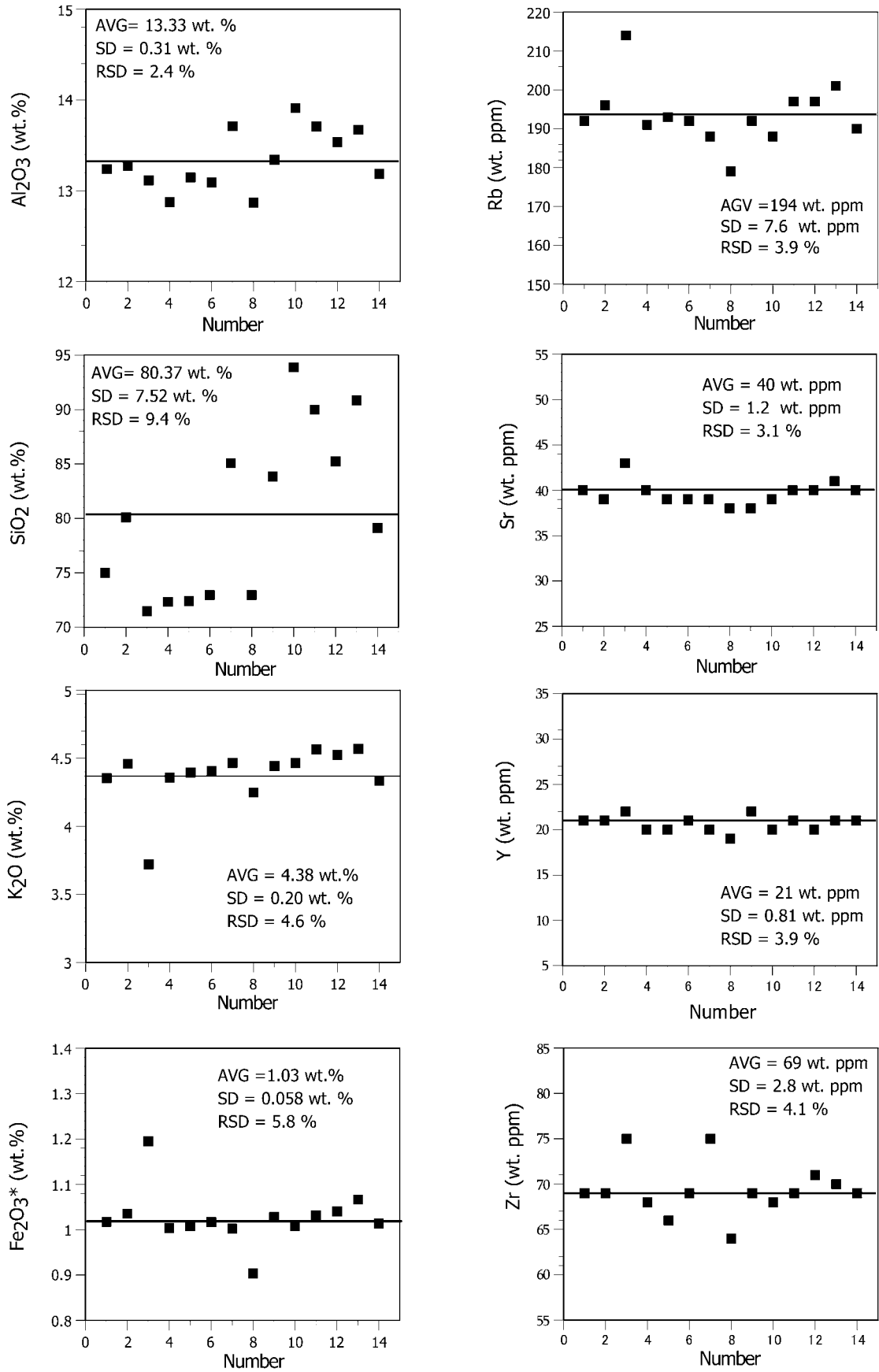


図3 DP-6000 による腰岳産黒曜石の複数不定形試料についての分析結果  
 AVG, SD, RSD はそれぞれ、平均値、標準偏差、相対標準偏差をそれぞれ表す



れぞれ  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  (0.9995), Sr (0.9999), Zr (0.9986) と高い相関性が認められた。Rb の相関係数 (0.9783) はやや低い。これは Rb-K  $\alpha$  線に近接する Sr-K  $\alpha$  線の影響を除去しきれていないためと考えられる。また Y の相関係数 (0.9066) も低い。これも Y-K  $\alpha$  線に近接する Sr-K  $\alpha$  線の影響と考えられる。現段階でも平面試料では、Y 以外の微量元素については、信頼性の高い分析が可能である。得られた回帰曲線を使って再計算した DP-6000 による分析結果を表 3 に示した。補正の結果した DP-6000 による分析結果は WD-XRF によるものとよく一致する。

#### 4. 繰り返し測定の安定性

DP-6000 で同一試料を繰り返し測定した時の分析値のばらつきについて、腰岳産黒曜石原石から切り出し研磨したスラブを用いて検討を行った。図 2 に示すように、33 回の繰り返し測定で分析値の系統的なドリフトは認められなかった。相対標準偏差 ( $1\sigma$ ) は 0.26% から 8.1% であり、エネルギー分散型検出器を用いる XRF としては十分な値であると考えられる。今回の測定は室温が一定の室内で行っており、そのような条件では装置の安定性は高いと言える。室温が一定以上変化すると、搭載ソフトウェアからキャリブレーションを行うように促され、温度変化の影響を受けないようにソフト側で工夫されている。

#### 5. 試料形態の影響評価

実際の黒曜石製遺物の測定表面は、平面ではなく様々な形態を有しており、平面試料基準としたときの試料面の高さが試料ごとに異なる。この試料高さの違いは得られる特性 X 線強度に影響を与えるため、補正が必要である。そこで、腰岳産黒曜石原石をハンマーで割り、得られた複数の岩片表面の測定を行った。その結果を図 3 に示す。不定形試料では主成分元素のうち  $\text{SiO}_2$  の相対標準偏差が 9.4 % であり、平板試料と比較して 36 倍と非常に大きくなっている。その他の主成分元素である  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  は 5.8 ~ 7.3 倍の相対標準偏差の

増加である。なぜ  $\text{SiO}_2$  の相対標準偏差だけが極端に増加することについての原因はまだ解明できていない。微量元素である Rb, Sr, Y, Zr については 3.1 ~ 4.1% の相対標準偏差であり、平板試料と比較して大きな増加は認められなかった。これは微量元素の特性 X 線のエネルギーが大きく、大気による減衰を受けにくいことと、DP-6000 ではレイリー散乱などを使って試料高さなど、試料形態の影響が補正されているためと考えられる。一方、 $\text{SiO}_2$  以外の主成分元素については微量元素よりやや大きな相対標準偏差の増加が認められる。これは、大気による特性 X 線の減衰などの効果が十分に除去できていないためと考えられる。主成分元素組成を原産地推定などの考察に用いる場合には、このことを考慮しておく必要がある。

#### 6. まとめ

ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置 Delta Premium DP-6000 を用いた黒曜石の非破壊分析について検討を行った。DP-6000 では黒曜石の主成分元素の一つである Na の定量を行うことができない。また、工場出荷のデフォルトの状態では、黒曜石の非破壊分析で正しい分析値を得ることはできなかった。しかし、黒曜石原石の板状原石試料の分析結果は波長分散型蛍光 X 線分析装置を使いガラスビード法で得られた分析結果と直線状の関係を示す。それらの回帰曲線を使って DP-6000 で得られた分析値を補正することによって、妥当性のある分析値を得ることが可能である。同一試料についての繰り返し変動を確認したところ、微量元素でも数 % 程度の相対標準偏差であり、装置の安定性が高いことが示された。また、同一試料をハンマーで割った不定形試料の場合、 $\text{SiO}_2$  分析値の相対標準偏差は大きく増加したが、原産地推定に用いる微量元素の相対標準偏差はほとんど変化しなかった。以上の検討結果から、DP-6000 で得られた微量元素などの定量分析結果を用いて、黒曜石製遺物の原産地推定などの考古学的考察を行うことが可能であると考えられる。分析値の不確かさは主に大気による特性 X 線の吸収とシリコンドリフト型検出器の分解能の不足によるものである。定量分析の対象である黒曜石

の組成範囲は限られているので、今後、経験的補正を行うことによって、検出器分解能の不足をある程度補うことができると考えられる。

#### 謝辞

本研究は 2017 年度明治大学新領域創成型研究の助成を受けたものである。本論の内容は、匿名の査読者と編集担当の橋詰潤特任准教授（明治大学黒曜石研究センター）のコメントによって改善された。記して感謝いたします。

#### 引用文献

- 権代絃志・真道洋子・川床陸夫・中井 泉 2013 「ポータブル X 線分析装置によるイスラム時代の黄濁釉陶器の考古化学的研究」『分析化学』62：143-154
- 早川 泰弘・平尾 良光・三浦 定俊・四辻 秀紀、徳川・義崇 2000 「ポータブル蛍光 X 線分析装置による国宝源氏物語絵巻の顔料分析」『保存科学』39：1-14
- 池谷信之 2009 『黒曜石考古学 原産地推定が明らかにする社会構造と変化』309p., 東京, 新泉社
- 河合 潤 2011 「ハンディー型蛍光 X 線元素センサー」『材料と環境』60：512-517
- Mashima, H. 2016 XRF analyses of major and trace elements in silicate rocks calibrated with synthetic standard samples. *Natural Resource Environment and Humans* 6: 39-50.
- 望月明彦 1997 「蛍光 X 線分析による中部・関東地方の黒曜石産地の判別」『X 線分析の進歩』28：158-168
- 沢田貴史・保倉明子・山田祥子・中井 泉・真道洋子 2004 「ポータブル蛍光 X 線分析装置を用いるシナイ半島出土ガラスのその場分析と化学組成による特性化」『分析化学』53：153-160
- 隅田祥光・土屋美穂 2016 「長野県霧ヶ峰地域における広原遺跡群出土の黒曜石製石器の原産地解析」『長野県中部高地における先史時代人類史：明治大学黒曜石研究センター資料・報告集 1』小野 昭・島田和高・橋詰 潤・吉田明弘・公文富士夫編, pp.197-219, 長野, 明治大学黒曜石研究センター
- 杉原重夫編 2014 『蛍光 X 線分析による黒曜石製遺物の原産地推定 - 〈基礎データ集 3〉 -』170p., 東京, 明治大学文学部
- 藁科哲男・東村武信 1988 「石器原材の産地分析」『考古学と関連科学：鎌木義昌先生古稀記念論集』pp.447-491, 岡山, 鎌木義昌先生古稀記念論文集刊行会

(2017 年 12 月 16 日受付 / 2018 年 3 月 3 日受理)

# **Nondestructive analyses of bulk rock compositions of obsidian using a handheld XRF Delta Premium DP-6000**

Hidehisa Mashima <sup>1\*</sup>

## **Abstract**

This study examines the accuracy and precision of the analyses of major and trace elements in obsidian samples using a Delta Premium DP-6000 hand-held X-ray fluorescence spectrometer (XRF). Results from the DP-6000 correlate directly with those from wavelength dispersive XRF for plain obsidian samples. This finding suggests additional correction using these results to get more accurate analytical result. Repetitive analyses of a plain obsidian sample show relative standard deviations (RSDs) of 0.26% to 8.1% for major and trace elements, indicating that DP-6000 is stable. The RSDs of major elements in irregular-form samples are one digit larger than those of a plain sample. However, the RSDs for trace elements (e.g. Rb, Y and Zr) in irregular samples mimic those in a plain sample. The results suggest that quantitative analyses using DP-6000 could be applied for archaeological inquiries such as locating sources of obsidian.

**Keywords:** Handheld XRF, obsidian, major element, trace element, relative standard deviation

(Received 16 December 2017 / Accepted 3 March 2018)

---

<sup>1</sup> Center for Obsidian and Lithic Studies, Meiji University, 3670-8 Daimon, Nagawa-Town, Nagano 386-0601, Japan  
\* Corresponding author: H. Mashima (hmashima@meiji.ac.jp)