

# Natural Resource Environment and Humans

# 資源環境と人類

## ■ 論文

- 長野県霧ヶ峰地域における黒曜石原産地の定量分析値に基づく化学的区分と判別法の検討  
隅田祥光・及川 穰 1

## ■ 報告

- 広島県三次市下本谷遺跡最高所地点の発掘調査  
——後期旧石器時代前半期台形様石器群の検討——  
及川 穰・下岡順直・灘 友佳・杉山歩夢・藤川 翔 15
- 神津島における黒曜石原産地の調査と菊若遺跡の石器  
堤 隆・舟木太郎・池山史華・相川壤・大野李奈・片岡生悟 33
- 非破壊蛍光 X 線分析による長和町男女倉遺跡群黒曜石遺物の原産地推定  
眞島英壽・須藤隆司 41
- ポータブル型蛍光 X 線分析装置を用いた東京都下原・富士見町遺跡の黒曜石石器の非破壊分析と原産地推定  
眞島英壽・島田和高 51

## ■ 翻訳

- ディーター・シェーファー著 アルプスの小径を越える石器時代の狩人たち  
小野 昭 63

- 黒曜石研究センター活動報告 2018 67

No.9

# 非破壊蛍光 X 線分析による 長和町男女倉遺跡群黒曜石遺物の原産地推定

眞島 英壽<sup>1\*</sup>・須藤 隆司<sup>1,2</sup>

## 要 旨

長野県長和町男女倉遺跡群の黒曜石製遺物について、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(ED-XRF)を用いた非破壊定量分析を行い、波長分散型蛍光X線分析装置(WD-XRF)による破壊分析によって求められた黒曜石原石組成との比較から、それらの原材料の原産地推定を行った。ED-XRF分析には、WD-XRFによる破壊分析によって組成を求めた黒曜石の板状試料を基準物質として使用した。WD-XRFとED-XRFによる基準試料の分析結果は、K, Ca, Ti, Fe, Rb, Sr, Y, Zrについてよい相関を見せ、これらの元素についてのED-XRF分析は信頼できると考えられる。一方、従来原産地推定に用いられてきたMnについては良い相関が得られなかった。MnO / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* vs. Rb / (Rb+Sr+Y+Zr) 図およびY/Zr vs. Sr/Zr図上での黒曜石原石組成との比較から、男女倉遺跡群の黒曜石遺物の原材料として、和田・鷹山系、星ヶ塔系、男女倉系の黒曜石が主に使われたことが判明した。また、ごく少数であるが、北八ヶ岳の黒曜石を原材料とすると考えられる遺物も認められた。

キーワード：黒曜石、原産地推定、蛍光X線分析、定量分析、男女倉遺跡群

## 1. はじめに

黒曜石遺物の製作に用いられた黒曜石原石の原産地推定は、先史人類の動態を理解する上で重要である。日本では、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (ED-XRF) を用いた非破壊分析による黒曜石遺物の原産地推定が、これまで多くの成果を上げてきた (東村 1986; 藁科・東村 1988; 明治大学学術フロンティア 2009; 望月 1997; 望月ほか 1994)。しかし、研究の発展・継続を考慮すると、いくつかの問題点が残されている (望月 2002)。例えば多数の元素を含む黒曜石のような岩石試料は、塊状・板状の標準物質が供給されていないため、非破壊 ED-XRF 分析だけでは厳密な検量線の作成ができない。このため、日本における原産地推定は特性 X 線強度を基に行われる場合が多い。これらが、研究の発展・継続の上で以下のような問題の原因となっている。

まず、一つ目は黒曜石原石データベース共有の問題で

ある。黒曜石遺物の原産地推定には、比較対象として黒曜石原石データベースの構築が必要であり、そのために膨大な努力がなされてきた。本来であれば、それら先人の築いた基盤の上に、次の世代の研究がなされるべきである。しかし、特性 X 線強度は、真空条件や X 線光学系の特性などによって、ED-XRF 装置の機種ごとにそれぞれ異なるため、特性 X 線強度ベースでは、異なる ED-XRF 装置を用いる研究室あるいは異なる分析手法との間で、原石組成データベースを共有することができない。また、板状標準物質が存在しないため、装置間での分析値の比較ができない。このため、ある機関が元素濃度によるデータベースを構築しても、他の機関がその恩恵に浴することはできない。従って、新たに遺物黒曜石の原産地推定を始めようとする研究者は、原石データベースの整備から始めなければならない。このことが、原産地推定研究の普及・発展の大きな負担となっている。二つ目は、分析結果の評価の問題である。例えば Y-K  $\alpha$  線に対する Rb-K  $\beta$  線や、Zr-K  $\alpha$  線に対する Sr-K  $\beta$  線のオー

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

2 長和町教育委員会 〒386-0602 長野県小県郡長和町長久保455

\* 責任著者：眞島英壽 (hmasima@meiji.ac.jp)

オーバーラップなど、特定 X 線強度には共存元素の影響が含まれる場合があり、適切な補正を行わないと誤差が大きくなる。補正には、組成既知試料を用いた見積もりが必要であるが、既知組成基準試料を持たない非破壊 ED-XRF 分析だけで、この作業を行うことはできない。

これらの問題は、波長分散型蛍光 X 線分析装置 (WD-XRF) による破壊分析と ED-XRF による非破壊分析を組み合わせることによって解決することができる。WD-XRF を用いた破壊分析では、合成試料あるいは粉体として供給される地球化学標準物質を基準試料として検量線を作ることが可能である。まず、WD-XRF による破壊分析によって組成を決定した黒曜石の平板試料を作成する。そして、それらを基準物質として ED-XRF による黒曜石遺物の非破壊定量分析を行えば、上述の分析上の問題を解決して定量値を得ることができる。黒曜石原石の組成データベースについても、WD-XRF を用いた破壊分析による定量を行えば、地球化学標準物質の定量結果を目安として、異なる研究機関でデータベースの共有を行うことができる。また、WD-XRF による定量値を用いた方が、より精度の高い黒曜石原石組成のデータベースが構築でき、精密な分析値を必要とする地球科学分野など、より広い学問分野への貢献が可能になる。

筆者らは、WD-XRF と ED-XRF を組み合わせた黒曜石遺物原産地推定の具体例として、長野県小県郡長和町の男女倉遺跡群から出土した黒曜石遺物の ED-XRF 分析と原産地推定を進めている。本稿では、これまでに明らかになった男女倉遺跡群出土遺物の化学組成の特徴と、推定される原産地について報告する。

## 2. 分析方法

黒曜石原石の分析はリガク社製 WD-XRF ZSX Primus III<sup>+</sup> で行った。検量線の作成は地球化学標準物質推奨値の不確かさに由来する誤差を避けるため、高純度試薬を調合した合成試料を基準試料として行った。検量線の作成法や印加電圧などの分析条件は Mashima (2016) に報告したとおりである。黒曜石遺物の分析は日本電子製 ED-XRF JSX-3100II で行った。まず、本装置搭載ソフトウェアによるバルク FP (ファンダメンタルパラメー

ター) 法で定量値を求めたが、そのままでは基準試料がないため不正確である。そこで、黒曜石研究センター収蔵の黒曜石について WD-XRF による破壊分析であらかじめ組成を求め、基準試料とした。そしてそれらを基準試料として、ED-XRF 測定結果と WD-XRF 測定結果を比較して補正係数を求め、得られた係数による補正後の値を定量結果とした。

図 1 に ED-XRF での FP 法による分析結果と、WD-XRF による分析結果の相関を示す。主成分元素のうち、Na から P までの原子量が小さく、測定に用いた特性 X 線エネルギーの弱い元素については、ED-XRF と WD-XRF の間により相関が得られなかった。これは、これらの元素の特性 X 線のエネルギーが接近しており (図 2 a), ED-XRF のバルク FP 法では、隣接する共存元素の特性 X 線の影響が十分に補正されていないことが原因と考えられる。しかし、K よりも原子量の大きな元素については、ED-XRF の分析結果と WD-XRF の分析結果の相関係数は 0.97 以上であり、よい相関を示した。それらの中でも Mn については、相関係数  $R^2 = 0.6851$  となり、ED-XRF と WD-XRF の間で良い相関が得られなかった。これは、測定に用いた Mn-K  $\alpha$  線と Fe-K  $\alpha$  線が接近しているため (図 2 b), 測定試料の  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  含有量に応じて Mn の高エネルギー側バックグラウンドの高さが変化するためと考えられる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  とは、岩石に含まれる  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の全てを  $\text{Fe}^{3+}$  と見なし、その酸化物として表記したものである。微量元素のうち、Rb, Sr, Zr および Nb は  $R^2 = 0.99$  以上であり、低濃度であるにも関わらず、よい精度で分析できている。Y は  $R^2 = 0.9792$  とやや精度が低い。これは、Y-K  $\alpha$  線と K  $\beta$  線がオーバーラップする Rb (図 2 c) の含有量が高く、その測定誤差の影響が大きいためと考えられる。また、Y には 1 つの同位体しか存在せず、同位体希釈法による高精度分析が行えない。このため、イットリウムについての地球化学標準物質推奨値は他の元素より不確かであると考えられる (Mashima 2016)。その結果として、バルク FP 法に用いられているイットリウムに関する理論係数 (FP) も不確かとなり、定量精度が低くなっている可能性がある。

分析に用いた ED-XRF では、分析対象の化学組成範囲

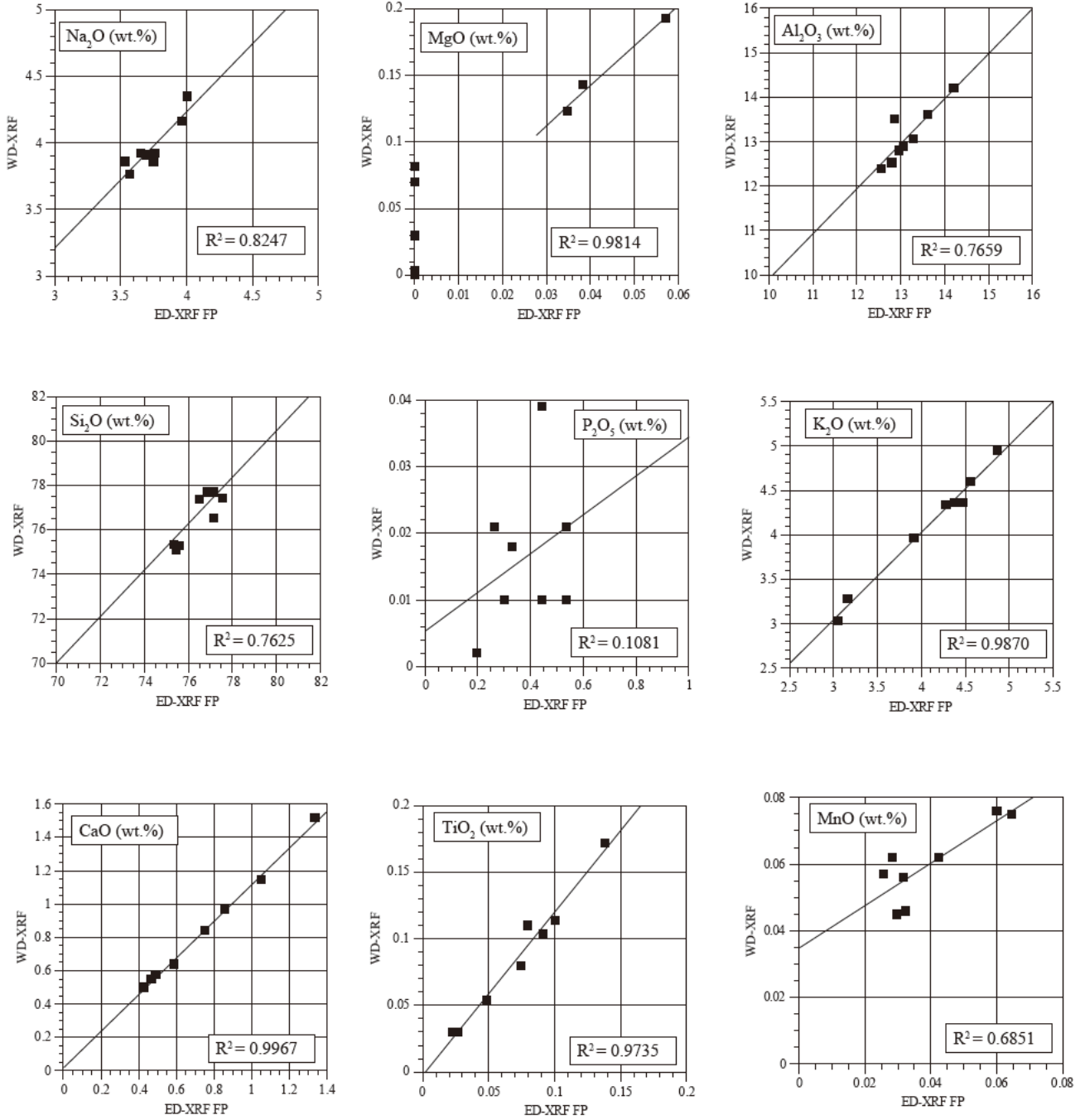


図 1a 基準黒曜石試料についての ED-XRF と WD-XRF の分析値の相関

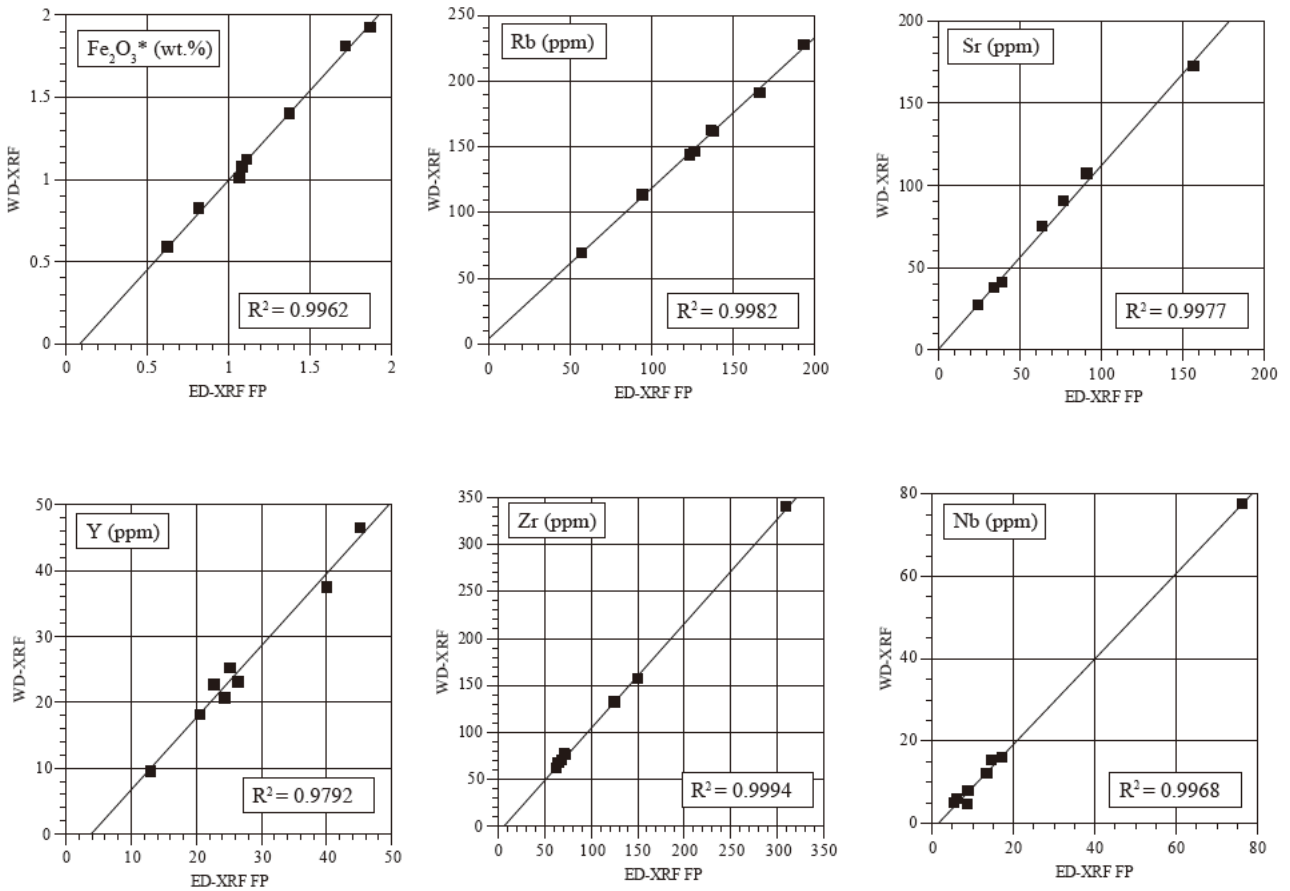


図 1b 基準黒曜石試料についての ED-XRF と WD-XRF の分析値の相関

に適合させた経験的検量線法での分析も可能である。経験的検量線法では、搭載ソフトウェアを用いることによって、バックグラウンド設定や共存元素効果の除去をバルク FP 法より緻密に行うことが可能である。今後より精度の高い分析を行うには、経験的検量線法を試してみる必要がある。

### 3. 男女倉遺跡群と分析資料の概略

今回分析した遺物が発掘された男女倉遺跡群は、黒曜石原石産地である霧ヶ峰地域の長野県小県郡長和町和田男女倉地区に位置する旧石器時代の遺跡群である。同遺跡群の発掘は、児玉司農武氏の発見を端緒とし、1957年から1960年にかけて、5次に渡って信州ローム研究会を中心として行われた（信州ローム研究会 1972）。同遺跡群発掘調査資料は、長く信州大学医学部第二解剖学教室

に保管されていたが、2014年から長和町教育委員会が保管することとなり、同教育委員会ならびに黒曜石研究センターで、再評価・研究を行っている（須藤 2018）。本研究はその一環として行ったものである。

### 4. 測定結果

これまでに得られた約 1000 個の男女倉遺跡群出土黒曜石遺物と本州中央部の黒曜石原石組成について、MnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*、Sr、Y、Zr、Nb を Rb に対してプロットした（図 3）。比較のため WD-XRF による黒曜石原石の化学組成もプロットした。プロットした原石組成には、霧ヶ峰地域における黒曜石原石の分布と化学組成を調査した隅田・及川（2019）の結果も含まれている。隅田・及川（2019）は JR-1 などの地球化学標準物質を基準物質とした検量線を用いて定量を行ったが、この方法には地球化学標準

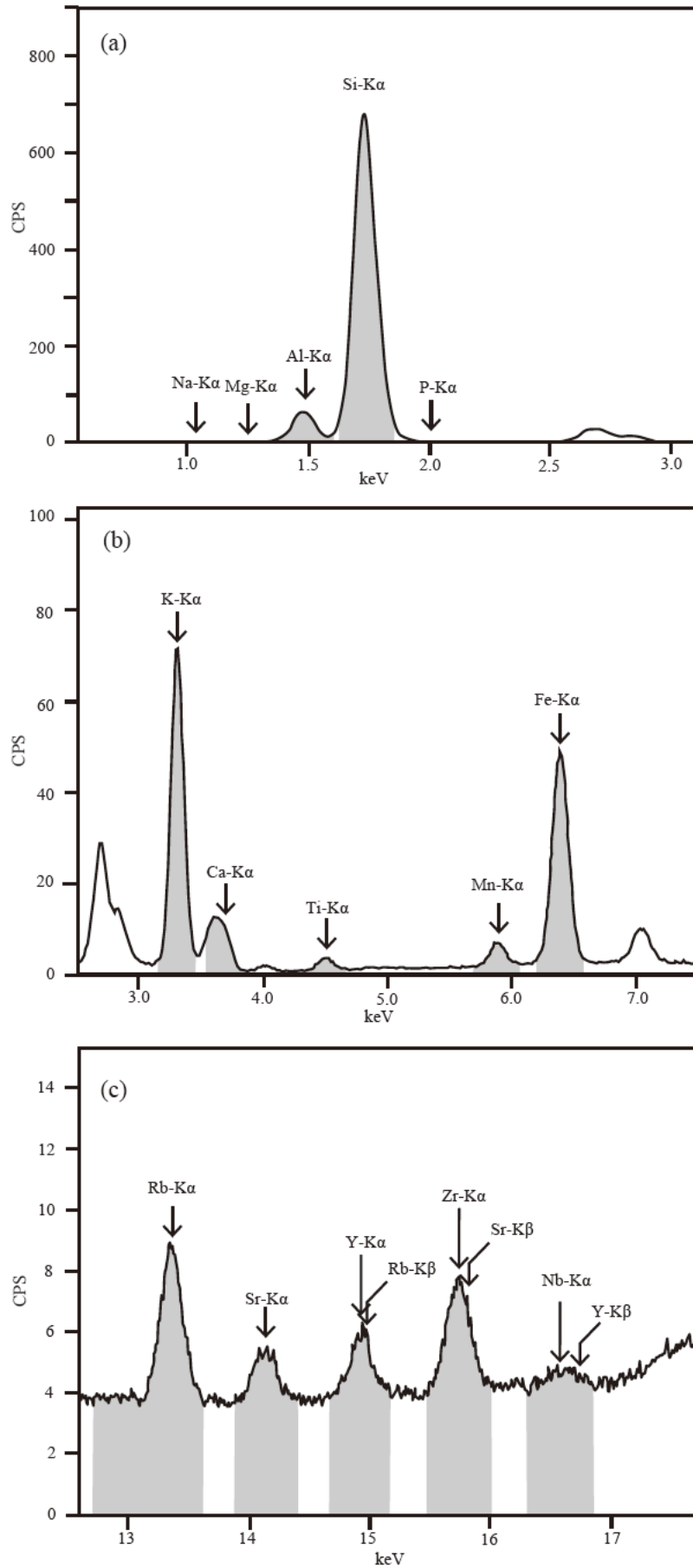


図2 ED-XRF分析の対象とした元素の特性 X 線のスペクトル分布

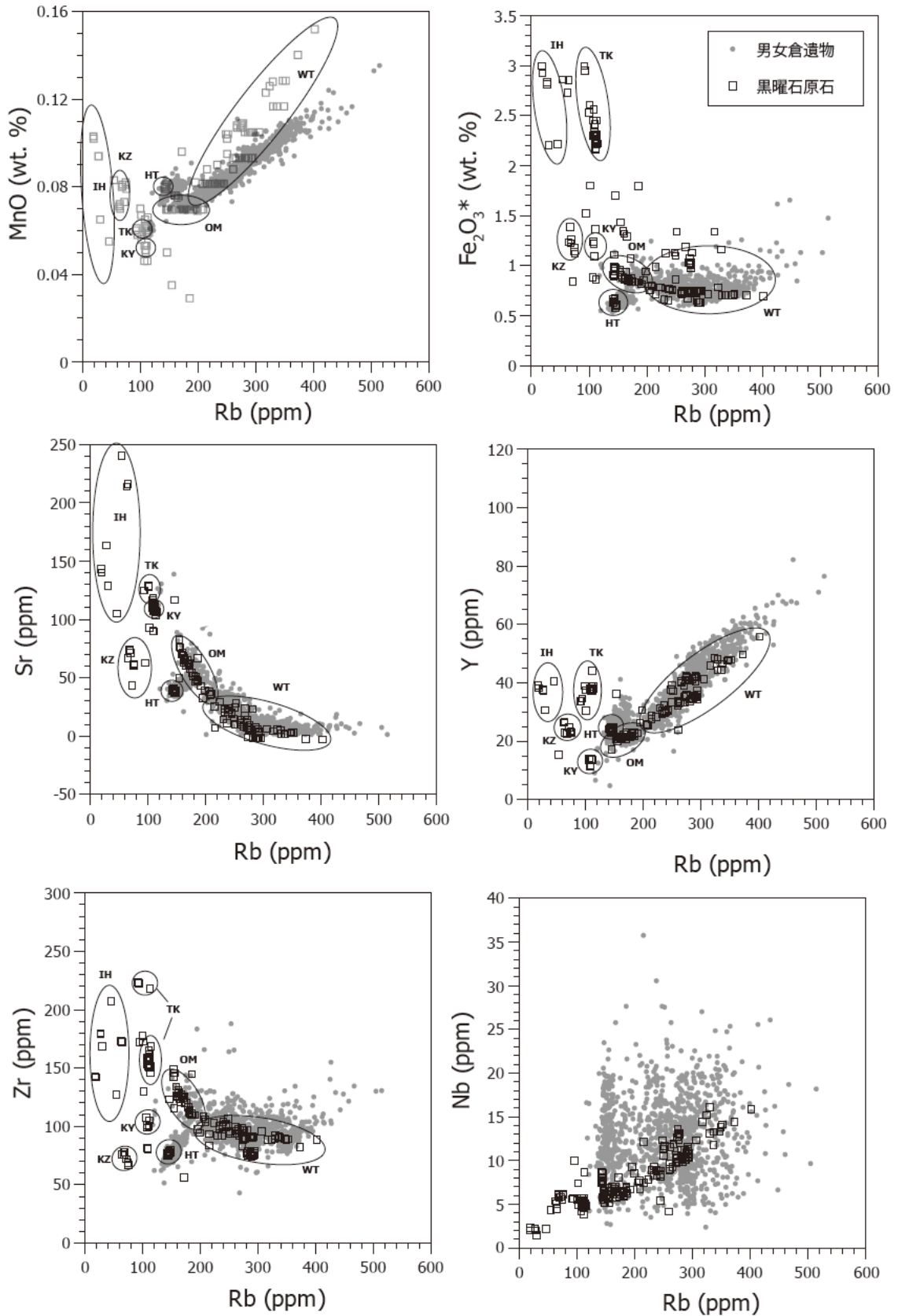


図3 男女倉遺跡群遺物の分析結果

黒曜石原石組成は隅田・及川 (2019), 眞島 (未公表) による。原産地略号: IH 伊豆箱根, KZ 神津島, TK 高原山, KY 北八ヶ岳, HT 星ヶ塔・星ヶ台, OM 男女倉, WT 和田・鷹山。実線楕円はそれぞれの原産地の組成範囲を示す。

物質の推奨値の不確かさによる系統誤差が含まれる。この問題を避けるため、本研究における WD-XRF 分析では高純度試薬を調合して作成した合成試料を検量線作成に使っている (Mashima 2016)。両者の系統的ずれを補正するため、隅田・及川 (2019) と同じ方法の隅田・土屋 (2015) による地球化学標準物質についての定量値と Mashima (2016) による定量値を用いて、隅田・及川 (2019) の定量値を合成試料法相当のものに再計算した上で、図にプロットした。

分析結果を見ると、同程度 Rb を含む試料を比較した場合、 $\text{MnO}=0.08$  wt.% 以上では、黒曜石石器の MnO が黒曜石原石のものよりも低い傾向がある。一方、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  については、黒曜石石器と黒曜石原石のトレンドは良く一致している。このことから、黒曜石石器の MnO 分析値が原石のものより系統的に低いのは、MnO 検量線固有の問題であると考えられる。板状標準試料の分析で、ED-XRF と WD-XRF による回帰曲線の相関係数は低く、基準試料の MnO 値は 0.08 wt.% 以下である (図 1)。このため、回帰曲線の傾きが理想的なものより小さく、外挿領域である  $\text{MnO} > 0.08$  wt.% で、定量値が低く算出さ

れたものと考えられる。しかし、その他の Rb に対する  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$ , Sr, Y, Zr のプロット図上では、黒曜石遺物の分析値は比較的幅の狭い分布を示し、原石の組成ともよく重なり合っており、これらの元素の定量値は信頼できると考えられる。Nb については、原石と比較して黒曜石遺物の組成範囲は、非常に幅広く、ぼやけた分布を示した。測定に用いた ED-XRF によるパルク FP 法は、Nb の分析結果については信頼できないといえる。

## 5. 原産地推定

男女倉遺跡群出土石器に用いられた黒曜石の原産地を推定するため、まず従来用いられて来たのと同様な  $\text{MnO} / \text{Fe}_2\text{O}_3^*$  vs.  $\text{Rb} / (\text{Rb} + \text{Sr} + \text{Y} + \text{Zr})$  図に分析結果をプロットした (図 4a)。今回の分析ではこの図に用いられる MnO の定量にまだ問題が残されている。また Rb は水和層の発達や、風化作用で移動しやすい元素であり、最も Rb にとむ原石 ( $\text{Rb} = 400$  ppm) 以上の Rb が算出される石器もあった ( $\text{Rb} = 500$  ppm)。そこで、これらの元素を用いない、 $\text{Y} / \text{Zr}$  vs.  $\text{Sr} / \text{Zr}$  図にも分析結果をプロッ

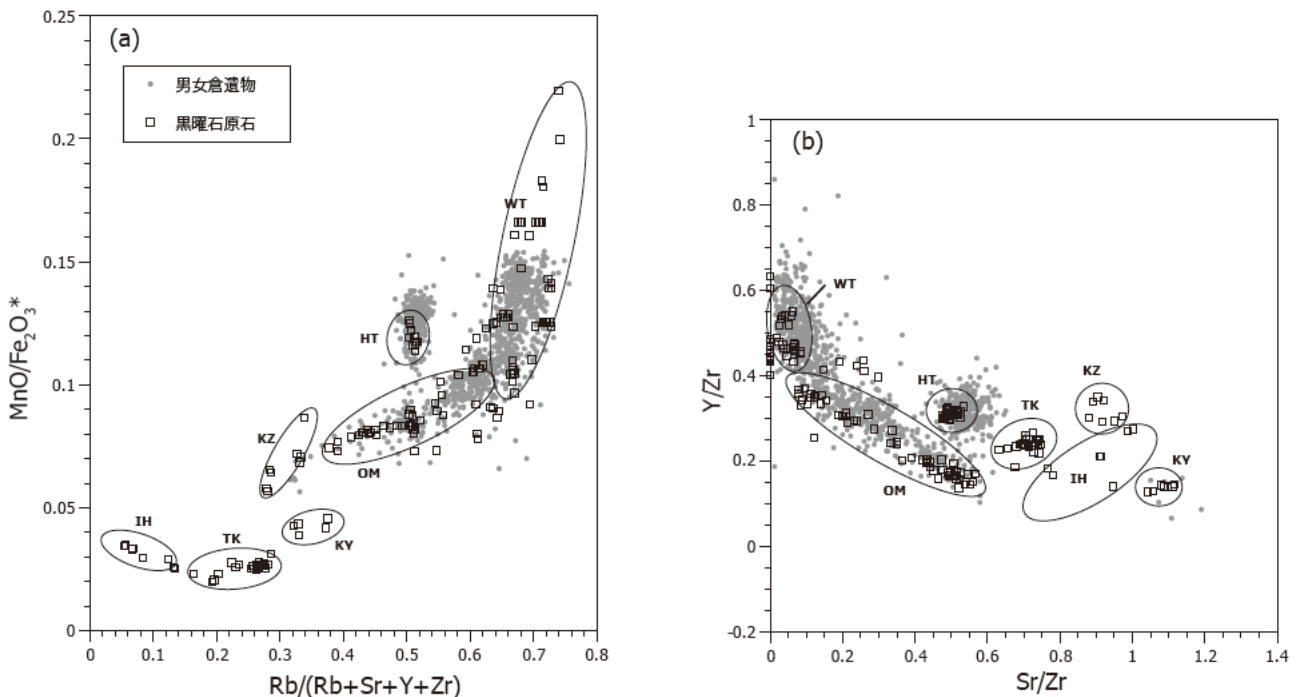


図 4 定量分析値に基づく原産地推定

(a)  $\text{MnO} / \text{Fe}_2\text{O}_3^*$  vs.  $\text{Rb} / (\text{Rb} + \text{Sr} + \text{Y} + \text{Zr})$  図, (b)  $\text{Y} / \text{Zr}$  vs.  $\text{Sr} / \text{Zr}$  図。黒曜石原石組成は隅田・及川 (2019), 眞島 (未公表) による。原産地略号は図 3 に同じ。



トした(図4b)。二つの図上で、黒曜石原石組成と黒曜石遺物組成を比較すると、原石組成が線状分布などの狭い組成範囲を示すのに対して、遺物組成は原石組成を中心として、ぼやけた組成分布を示している。この原因として、遺物黒曜石の形状と風化作用の影響が考えられる。遺物表面は平面ではなく凹凸があるため、測定面とX線管球・検出器の距離は試料ごとにまちまちで、定量誤差の原因となる。遺物表面が凸面で、X線管球・検出器との距離が平面基準試料より近ければ、定量値は過剰になり、凹面で距離が平面基準試料より遠ければ、定量値は過少となる。分析に用いたED-XRFのソフトウェアは散乱X線(バックグラウンド)を用いて形状効果のある程度補正している。また、それぞれの元素の特性X線エネルギーが同じであれば、元素濃度比を用いることによって、形状効果は取り除くことができる。しかし、実際にはエネルギーは元素ごとに異なっており、完全に取り除くことはできない。男女倉遺跡群遺物は加工の初期段階の原石に近いものが多く、表面の曲率が大きい。これらの理由から、形状効果の補正が十分でない可能性がある。また、男女倉遺跡群は高標高地域の傾斜地に位置し、雪解け水などによって土壌水分の多い環境にある。このため、土壌中での地下水との相互作用によって、大きな元素移動を被っている可能性がある。これらの影響については、まだ十分な評価ができていない。

MnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* vs. Rb/(Rb+Sr+Y+Zr) 図上で、男女倉遺跡群遺物はRb/(Rb+Sr+Y+Zr) > 0.3の領域にプロットされ、ほとんどのものは、霧ヶ峰地域のいわゆる和田・鷹山系(WT)、男女倉系(OM)および星ヶ塔系(HT)の黒曜石原石と組成がオーバーラップしている。それぞれの黒曜石原産地のより詳細な位置は隅田・及川(2019)が示している。Rb/(Rb+Sr+Y+Zr) = 0.3付近の遺物はMnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* = 0.5 - 0.75であり、神津島産に近い場所にプロットされる。しかし、Rbに対してMnOとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*をプロットした場合は、北八ヶ岳産(KY)により近い場所にプロットされる。上述の通り、MnOの定量がまだ不正確なため、このプロットだけで原産地を推定することはできない。

精度良く定量できた元素のみを使ったY/Zr vs. Sr/Zr図でも、ほとんどの遺物の組成は和田・鷹山系(WT)、男

女倉系(OM)および星ヶ塔系(HT)の黒曜石原石と組成がオーバーラップしている。これらの原産地はMnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* vs. Rb/(Rb+Sr+Y+Zr)図からの推定と一致している。同図で神津島産に近いMnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*を示した石器は、Sr/Zr > 1.0かつY/Zr < 0.2であり、Sr/Zr < 1.0かつY/Zr > 0.2の神津島産と明らかに異なる特徴を示した。これらの石器の特徴は北八ヶ岳(冷山・麦草峠)産黒曜石と近似している。上述したとおり、本研究におけるMnOの定量は十分な信頼性が得られていない。また、MnやFeよりも原子量の大きなYやZrの方が風化作用による移動の程度も小さいと考えられる。従って、これらの石器の原料は北八ヶ岳産と考えられる。以上から、今回分析した男女倉遺跡群の遺物の原料は和田・鷹山系、男女倉系、星ヶ塔系および北八ヶ岳系の黒曜石であると推定される。

## 6. まとめ

本稿ではED-XRFによる全岩化学分析に基づく、男女倉遺跡群出土黒曜石遺物の原産地推定の予察的結果について報告した。従来、ED-XRFは黒曜石遺物の非破壊分析に、WD-XRFは黒曜石原石の破壊分析に用いられて来たが、両者のデータが組み合わせられ用いられることはなかった。本研究は両手法による分析結果を結びつけた初めての事例である。男女倉遺跡群の黒曜石遺物には、和田・鷹山、星ヶ塔、男女倉周辺地域、北八ヶ岳に産する黒曜石が原料として使われていたことが明らかとなった。今後、原石標本と男女倉遺物の間で流理構造の有無や色調など岩相比較を行うとともに、黒曜石遺物の風化の程度や形態が化学分析値に与える影響を検討し、より詳細な原産地推定を行う予定である。また、本研究ではED-XRFのバルクFP法によるMnの定量に問題が残された。ED-XRF分析についてもWD-XRFと同様な経験的検量線法を導入することによって、MnOなどの定量精度の向上も試みる予定である。

## 謝辞

本論文の内容は、池谷信之博士からのコメントによって改善された。また本研究の実施に際し、一部にJSPS科研費基盤研究 (C) 「先史人類動態解明の鍵としての黒曜石分析」(18K01092: 代表 眞島英壽) を充てた。記して謝意を表します。

## 引用文献

- 東村武信 1986 「石器産地推定法」『大河』7: 89-96
- 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.
- 明治大学学術フロンティア推進事業事務局 2009 「蛍光X線分析装置による黒曜石製遺物の原産地推定—基礎データ集〈1〉—」294p., 東京, 明治大学故文化財研究所
- 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: 157-168.
- 望月明彦 2002 「黒曜石分析科学の現状と展望」『黒曜石文化研究』1: 95-102

- 望月明彦・池谷信之・小林克次・武藤由里 1994 「遺跡内における黒曜石製石器の原産地別分布について—沼津市土手上遺跡BB V層の原産地推定から—」『静岡県考古学研究』26: 1-24
- 信州ローム研究会 1972 『男女倉—黒曜石原産地帯における先土器文化石器群—』19p. (16図版), 松本, 信州大学医学部第二解剖学教室.
- 隅田祥光・及川穰 2019 「長野県霧ヶ峰地域における黒曜石原産地の定量分析値に基づく化学的区分と判別法の検討」『資源環境と人類』9: 1-14
- 隅田祥光・土屋美穂 2015 「長野県霧ヶ峰地域における黒曜石原産地試料の元素分析と広原遺跡群の黒曜石製石器の原産地解析 (予報)」『資源環境と人類』5: 65-81
- 須藤隆司 2018 「男女倉遺跡群分析の新視点」『第20回長野県旧石器研究交流会/シンポジウム 神子柴系石器群とはなにか?』堤隆編pp.22-25, 御代田町, ハケ岳旧石器研究グループ
- 藁科哲男・東村武信 1988 「石器原材の産地分析」『鎌木義昌先生古稀記念論集 考古学と関連科学』pp. 447-491, 鎌木義昌先生古稀記念論文集刊行会

(2019年1月12日受付／2019年3月20日受理)

# Sourcing for obsidian artifacts excavated from the Omega sites at Nagawa town in Nagano prefecture with nondestructive ED-XRF analysis

Hidehisa Mashima<sup>1\*</sup> and Takashi Suto<sup>1,2</sup>

## Abstract

Nondestructive compositional analyses with an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (ED-XRF) were carried out for 1,069 pieces of obsidian artifacts excavated from the Omega sites at Nagawa town in Nagano prefecture, Japan. Several slabs of obsidians, whose compositions were determined using a flux fuse method with wave dispersive X-ray fluorescence spectrometer (WD-XRF), were used as standards for ED-XRF analyses. Analytical results of the standards using ED-XRF showed good correlations with those using WD-XRF for K, Ca, Ti, Fe, Rb, Sr, Y and Zr. They, however, did not show a good correlation for Mn which is one of the elements used for the sourcing of law materials of obsidian artifacts in Japan. The Omega artifacts were compared with law stones on the  $MnO / Fe_2O_3^*$  vs.  $Rb / (Rb + Sr + Y + Zr)$  diagram and the  $Y/Zr$  vs  $Sr/Zr$  diagram. Compositional features indicate that the law materials of the Omega artifacts would have been collected from the Wada-Takayama area, the Hoshigato area and the Omega area. High  $Sr / Y$  and low  $Y / Zr$  features of a few artifacts also indicate that their law materials would have been collected from the northern Yatsugatake area.

**Keywords:** obsidian, sourcing, XRF, quantitative analysis, the Omega sites

(Received 12th January 2019 / Accepted 18th March 2019)

---

1 Center for Obsidian and Lithic Studies, Meiji University, 3670-8 Daimon, Nagawa, Nagano 386-0601, Japan

2 The education board of Nagawa Town, 455 Nagakubo, Nagawa, Nagano 386-0602, Japan

\* Corresponding author: H. Mashima (hmashima@meiji.ac.jp)