

携帯型蛍光 X線分析装置 Bruker Tracer 5i を用いた
黒曜石原産地分析法の構築

島田和高・隅田祥光

携帯型蛍光 X 線分析装置 Bruker Tracer 5i を用いた 黒曜石原産地分析法の構築

島田和高^{1*}・隅田祥光²

要 旨

本研究では、長野県中部高地黒曜石原産地および周辺地における後期旧石器時代石器群の原産地分析の推進を目的として、携帯型蛍光 X 線分析装置 (p-XRF, Bruker Tracer 5i) を用いた黒曜石原産地分析法を構築する。まず、Bruker/MURR 製 Obsidian 検量線を用いて波長分散型蛍光 X 線分析装置 (WD-XRF) による定量値が公表されている基準原石試料133点の化学組成 (Mn, Fe, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Th の濃度) を測定し、検量線の精度と正確度を検討した。その結果、検量線は測定元素の濃度レンジにそって高い精度を示したものの正確度では公表値に対する系統的ずれを生じる傾向があった。Tracer 5i で得られた濃度値と WD-XRF による化学組成グループの分類に基づき、広域から局所へと段階的に化学組成グループの絞り込みを行う方式を用いて、濃度ベースの原産地判別図を作成した。中部高地原産地の14の化学組成グループのうち11グループを明確に区分できたが、地理的に重複する産地に由来する3つのグループは分離できなかった。これらの成果を踏まえ、複雑な地理的分布を示す中部高地産黒曜石の化学組成グループが、原産地分析結果とその人類学的解析に与える影響と課題について議論した。日本の XRF 黒曜石分析の主流である測定元素の強度比ではなく、測定元素の濃度を用いた分析システムが、多様なユーザーに対して今後の黒曜石分析方法の有益な選択肢の一つとなるためには、分析システムの品質保証と透明性が求められる。

キーワード：p-XRF, 黒曜石原産地分析, 検量線, 中部高地, 旧石器時代

1. はじめに

長野県中部高地黒曜石原産地の東餅屋原産地の近傍に所在する広原湿原と広原遺跡群第 I・第 II 遺跡を対象とした考古・古環境調査 (2011年~2014年) は、後期旧石器時代における黒曜石原産地における黒曜石獲得と遺跡形成をめぐる局所的な人間行動の解明が、原産地古景観への適応行動や広域の黒曜石利用にともなう石器技術戦略をよりよく理解し、説明する手がかりになることを示した (小野ほか2016; 島田2018; 土屋・隅田2018; 橋詰2018; 中村2018)。この共同研究において原産地人間行動に関する基礎的なデータを提供する重要な役割を果たしたのが、波長分散型蛍光 X 線分析装置 (WD-XRF)

による基準原石試料の化学組成の定量と化学組成グループの分類、ならびに卓上型のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (ED-XRF) による黒曜石製遺物の全点分析による原産地判別であった (土屋・隅田2018)。後期旧石器時代から縄文時代にかけての中部高地原産地における局所的な先史人間行動とその時系列的変化の復元という課題に継続的に取り組むためには、同原産地および周辺地域に分布する多数の後期旧石器時代石器群を原産地分析する必要がある。

この目的を達成するためには、携帯型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (p-XRF) を用いた原産地分析が有効である。日本列島における黒曜石原産地の特性解析と黒曜石製遺物の原産地分析の現在の主流は、蛍光 X 線分析 (XRF) である。しかし、p-XRF を用いた黒曜

1 明治大学博物館 〒101-8301 東京千代田区神田駿河台1-1
2 長崎大学教育学部 〒852-8521 長崎県長崎市文教町1-14
* 責任著者：島田和高 (moirai3sis2@gmail.com)

石の化学分析は比較的新しい分野といえる (Lynch et al. 2016; 眞島2018; 眞島・島田2019; 金井ほか2021). 近年, 幅広い分野の文化財に対する p-XRF による成分分析は世界的な広がりを見せている (Shugar and Mass 2013). p-XRF の特徴である可搬性と簡便な大気雰囲気下でのオンサイト分析により, 装置が移動することで文化財を運搬する必要がないため, 特に国際的な研究プロジェクトにおいては卓上型の XRF に比べて研究推進に利点が多いことがその背景にある. もちろん, 依頼分析ではなく特定の研究目的に基づく国内の黒曜石製遺物の原産地分析の実施においても大きな利点である. また, p-XRF では分析化学の専門家ではないエンドユーザーが装置を操作し分析値を扱えるよう, 特性 X 線の強度を濃度 (wt. % や ppm) に変換するカスタム検量線の制作のしやすさにも配慮があり, メーカー提供の各種検量線アプリケーションやファンダメンタル・パラメーター (FP) 法を使用した定量分析を前提としている. 一方で, p-XRF 分析の黒曜石遺物への適用には, 複数のメーカーが提供する p-XRF による定量分析結果の相互の互換性の保証, および独自の基準原石試料のデータセットに基づいて制作された検量線を別のデータセットを用いて使用する場合の正確度の検証が重視されており, p-XRF を新規に導入した場合, 濃度既知の黒曜石試料で検量線をテストし, 結果を公開することが推奨されている (Martindale Johnson et al. 2021).

そこで本研究では, p-XRF である Bruker Tracer 5i を使用し, 黒曜石分析用検量線の濃度値にもとづく判別指標を用いた原産地分析法を構築する. そのためにはまず, 現状での遺物分析の主目的である中部高地原産地に加え, 地理座標をもち, かつ中性子放射化分析 (NAA), WD-XRF, レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析 (LA-ICP-MS) などにより化学分析され, 正確な定量分析値が公開されている中部・関東地方の各原産地から採取された基準原石試料を当該の p-XRF で定量する必要がある. これらの基準原石試料は, 推奨濃度が明らかにされているだけでなく, 化学組成の違いから判別図等を用いてあらかじめ離散的に分類, 区別され, その結果が地理的にマッピングされていることが理想である. この過程で, 本研究では p-XRF 検量線の精度と

正確度について検討を行い, 最終的に p-XRF 濃度を用いた判別図を作成する. その結果得られた判別図は, 従来の ED-XRF 強度比による判別図と同じく基本的に機器依存の性格を有する可能性もあるが, 基準原石試料の化学組成と実物試料が公開され共有されていれば, 第三者による分析結果の検証も可能である.

これまでに, 中部高地原産地の霧ヶ峰地域における原産地判別群については, 複数のセットが提案されている. 男女倉遺跡群分布調査団 (1993) は, 霧ヶ峰地域に焦点を当てた24地点で採取した原石試料のマップと共通の試料にもとづく3つのラボによる化学組成分析の結果を公開している. 二宮ほか(1993)の中性子放射化分析(NAA)による定量とクラスター分析は, 上記24地点を「和田峠」, 「和田峠西」, 「星ヶ台」, 「星ヶ塔」, 「星ヶ塔 A II」, 「高松沢」の6グループに区分し, グループの多くが地理的に異なる複数の地点の試料から構成されることを指摘している. 鈴木 (1993) においても NAA による上記24地点の原石試料の元素組成を定量している. 藁科(1993)は, 既存の ED-XRF 強度比による判別群に当該原石試料の分析結果を統合することで「霧ヶ峰」, 「和田峠第一」, 「和田峠第二」, 「和田峠第三」, 「和田峠第四」, 「和田峠第五」, 「和田峠第六」, 「鷹山・和田」, 「男女倉」の判別群の区分とマップを示し (藁科1993: 図3), 霧ヶ峰地域においては一つの判別群が飛び地的に分布する場合があり, また複数の判別群の産出地分布が相互に重なり合う場合があることも明確に示した. これらの分析で使用された24地点の原石試料は等分にラボ間で分配され, 一部が和田村教育委員会でも保管されたと記載されている (森山1993) が現物は未確認である. また, 上記 NAA による測定元素は, 二宮ほか (1993) が, Na, Sc, Fe, Co, Rb, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Lu, Hf, Th であり, 鈴木 (1993) では Sc, Fe, La, Sm, Hf, Th, U である. 後述する今回の p-XRF 検量線で測定可能な元素の種類も考慮すると, これら24地点の原石試料による判別群を基準原石試料として p-XRF で今回利用することは困難である.

一方, 望月・池谷ほか (1994) が提示した ED-XRF の特性 X 線の測定強度比による独創的な黒曜石原産地の判別図法 (望月・池谷方式) は, 非破壊による黒曜石

製石器の多量分析の現在にいたる推進に大きく貢献した。望月・池谷方式による霧ヶ峰地域の判別群については、11の判別群が分類されており、須藤・池谷(2021)に判別群の地理的分布の概要が紹介されているが、基準原石試料のWD-XRFによる化学組成の公開は現状では一部に限られる(隅田・池谷2021)。また、望月・池谷方式を採用した杉原ほか(2009)では、WD-XRFによる化学組成分析を前提にED-XRF強度比で中部高地原産地の判別群を7つに最終的に分類し、WD-XRFによる化学組成は全国規模の基準原石試料のデータベースとして公表されている(長井2014)。基準原石の現物試料が利用可能であれば、今回のp-XRF分析システムに組み込めるかどうか今後検討もできる。近年では、東京航業株式会社による全国を網羅した基準原石試料のデータベースが公開された(株式会社東京航業研究所地球化学分析室編2020)。強度比を用いた望月・池谷方式による中部高地原産地の独自の判別群は暫定的な分類とされており、今後の展開が期待される。大屋ほか(2020)は、基準原石試料の採取にはじまる原産地分析法の構築全般に含まれる課題や問題点を具体的に指摘しており、本研究の分析法の構築においても大いに参考とした。

上記した二宮ほか(1993)と鈴木(1993)では、それぞれの判別群の分類にもとづいて、霧ヶ峰原産地に所在する男女倉遺跡群の試掘調査出土石器(男女倉遺跡群調査団編1993)を対象としたNAAによる黒曜石原産地分析結果を公開している。定量分析による霧ヶ峰原産地における黒曜石製遺物の原産地分析の有効性を示したと評価できるが、いずれも非破壊分析による遺物の多量分析への方法論的なその後の展開にはつながらなかった。これに対して近年、眞島・須藤(2019)では、FP法を用いてED-XRFで得られた濃度比から判別図を作成し、約1,000点の男女倉遺跡群出土石器の原産地分析結果を公開している。ここでは、基準原石試料のWD-XRF推奨値に対するFP法による測定値の相関から得られた補正係数を用いて定量結果としている。WD-XRFと卓上型のED-XRFを組み合わせることで元素濃度を用いて非破壊かつ多量の黒曜石製遺物を原産地分析する一つの方法を示したといえる。眞島(2018)と眞島・島田(2019)では、この方法をp-XRFによる原産地分析に適用して

いる。

冒頭に述べた広原遺跡群の黒曜石原産地分析が行われて以降、中部高地原産地採取の原石試料に対するWD-XRFによる一連の化学組成分析により、原石の化学組成グループの分類と判別図の作成が進められている(隅田・及川2019; 隅田・池谷2021; Suda et al. 2021)。これら基準原石試料の化学組成と位置座標のデータベース(以下、「隅田DB」とする)が公開されている。これら基準原石試料をp-XRF分析でも共有することで、広原遺跡群の原産地分析結果と基盤を共有することができ、原産地判別結果に一貫性を与えることができる。そこで本研究では、まずBruker Tracer 5iの黒曜石分析用の工場検量線を用いて、隅田DB基準原石試料のWD-XRFによる定量分析値と検量線による測定値を比較検討する。次に、隅田DBの化学組成グループの分類に基づき、p-XRFで得られた濃度値による複数の判別指標を用いて原産地判別図を作成する。そして、得られた黒曜石製遺物の判別結果と最終的に照らし合わせが行われることになる、中部高地産黒曜石の化学組成グループの地理的分布が提起する問題についても議論する。

2. 分析試料と方法

検量線の精度を検討するために測定した、隅田DB保管の基準原石試料は133点である。内訳は北海道(JOR-1: 1, JOSA-1: 1)(以上, Suda et al. 2018)、中部高地(霧ヶ峰: 110, ハヶ岳: 3)(以上, 隅田・及川2019; 隅田・池谷2021)、板山(1)、湯の倉(1)、下呂(1)、箱根(畑宿: 1, 芦ノ湯: 1)、天城(柏峠: 1)、神津島(KA-1: 6, KZ-2: 3)、姫島(観音崎: 1)、朝鮮半島(白頭山: 1)、Sardinia(Monte Arci: 1)(以上, 隅田・池谷2021)である。上記の試料については、文献以外に隅田DBのウェブサイト¹⁾においてWD-XRFの化学分析値と採取地点の座標が公開されている。これらの試料の形状は、JOR-1とJOSA-1が原石から剥離した剥片状であるほかは、原石の一面が平坦に切断・研磨された平板試料である。

Bruker Tracer 5i (RhターゲットX線管球, シ

表 1 Bruker/MURR 較正セットと隅田データベース基準原石試料における濃度レンジの比較

Table 1. Comparison of element concentration ranges between Bruker/MURR calibration set and obsidian standard samples from the obsidian source database made by Yoshimitsu Suda used in this study. Recommended values of Bruker/MURR are based on Glascock and Ferguson (2012) and Martindale Johnson et al. (2021).

Standards	N=	Mn (wt%)		Fe		Zn (ppm)		Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Th	
		Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Bruker/MURR	40	0.02	0.18	0.37	6.85	27	591	11	436	0	291	15	395	60	3066	2	640	1	83
Suda Database	133	0.03	0.12	0.44	3.34	20	95	9	385	0	331	12	61	36	240	4	72	0	32

リコンドリフト検出器)には, Missouri University Research Reactor (MURR) が NAA およびマイクロ波分解-誘導結合プラズマ質量分析 (Microwave Digestion-ICP-MS) を用いて定量した基準原石試料40点から作成された Obsidian 工場検量線 (Glascock and Ferguson 2012; Martindale Johnson et al. 2021) をあらかじめインストールしてある。この検量線作成に使われた基準原石試料には日本列島に産出する黒曜石原石は含まれていない。このアプリケーションが測定する元素は, Mn, Fe, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Th である。Mn より原子番号の小さい元素は含まれない。測定条件は, 管電圧40kV, 管電流50 μ A がアプリケーションにより自動設定され, 測定時間は180~200秒, X線照射面径は8mm, フィルターは100 μ m Cu / 25 μ m Ti / 300 μ m Al が自動で設定される。測定は大気雰囲気下で行われ, 検量線テストおよび原産地判別図作成のための基準原石試料の測定は, いずれも明治大学博物館で行った。

測定は, 各試料の平面で複数回実施しているが, 実際の遺物分析での測定条件と近い状態で検証するため, 検量線テストには133試料を連続して1回測定したデータセットを用いた。分析結果は, 各元素についての WD-XRF の公表値 (x 軸) と p-XRF で測定した濃度値 (y 軸) との散布図で示し, 相関の統計値から検量線の正確度と精度を検討した。ただし, Ga は隅田 DB に公表値がないため除外した。加えて, 基準原石試料の一つである JOR-1 (留辺薬産黒曜石, Suda et al. 2018) について繰り返し測定を行い, 測定値のばらつき (精度) を検討した。なお, 公表値が MnO と T-Fe₂O₃ の酸化物で示されている場合はそれらはそれぞれ Mn と Fe の元素濃度に換算して用いた。

Obsidian 工場検量線の作成に使用された Bruker/

MURR 基準原石試料と今回測定した隅田 DB におけるそれぞれの化学組成のレンジを表 1 に示して比較した。今回使用した隅田 DB 各元素の濃度レンジは全て, Bruker/MURR の較正レンジに収まるかやや上回る (Sr) 程度であることを確認できる。全体に Bruker/MURR セットのほうがレンジが広く, 検量線作成にあたって較正可能な濃度レンジをできるだけ広げようとした意図がうかがえる。

3. 分析結果

図1に WD-XRF と p-XRF の測定結果をプロットした。また表 2 に相関の統計を要約した。まず, 主要元素の Mn と Fe では, 相関係数からいずれも両者の相関は強いと評価できる。しかし, 回帰直線では Mn の回帰係数が0.87であり, 低濃度側で公表値に近いが, 高濃度側では公表値から下方へのずれが系統的に認められる。Fe の回帰係数は0.99で試料数の少ない高濃度側でも測定値は公表値付近にまとまっている。次に, 微量元素について, 相関係数からはいずれも両者は強い相関を示しているといえる。特に Y, Zr, Th では回帰直線の回帰係数が1に近い。そのうち Zr は, 低濃度から高濃度側にかけて全般に公表値から下方へ系統的にずれる傾向がある。ほかに Zn では高濃度側で, Nb では低濃度側でそれぞれ公表値から上方へのずれが系統的に認められるが, これは測定した基準原石試料の濃度レンジの偏りが反映しているかもしれない。最後に, Rb と Sr はともに高濃度側で公表値から下方への系統的なずれを示している。Rb は回帰係数0.91となり微量元素の中では系統的なずれの幅が大きい。表 2 には回帰直線に対する残差標

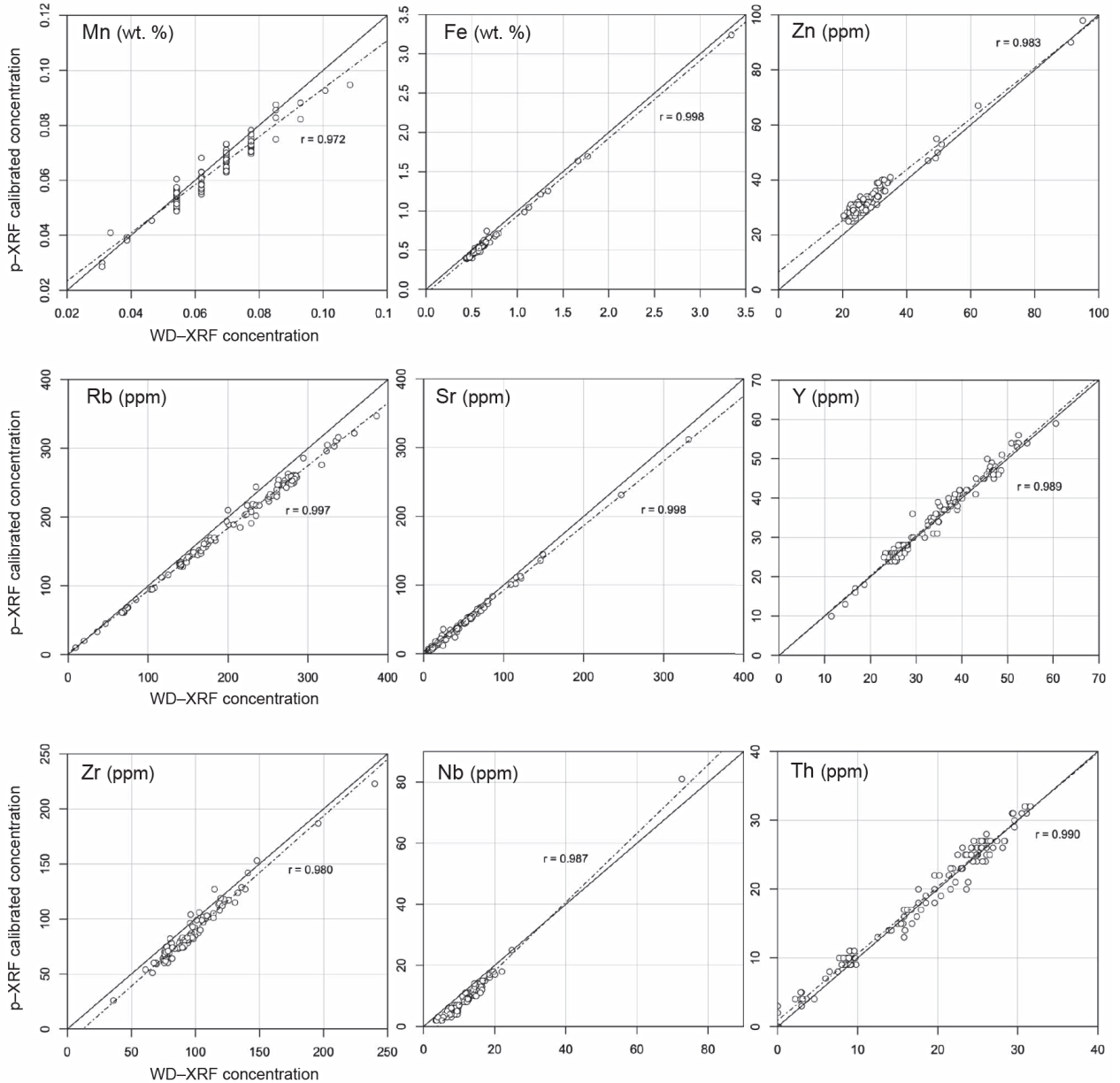


図1 WD-XRF 濃度と p-XRF 濃度 (Bruker/MURR 検量線) の相関

Figure 1. WD-XRF concentration versus p-XRF calibrated concentration (Bruker/MURR calibration). $N=133$. Solid line: $y = x$. Dashed line: regression line (least-squares method). r : Regression coefficient. WD-XRF concentration of Mn and Fe used in the plots were converted from values of MnO and T-Fe₂O₃ by oxide factors.

表2 WD-XRF 濃度と p-XRF 濃度 (Tracer 5i) の相関統計の要約

Table 2. Summary of correlation between WD-XRF concentration and p-XRF concentration (Tracer 5i).

元素 Element	相関係数 r	決定係数 r^2	回帰直線 Regression line	残差標準偏差 RSD (DF=2)	測定精度 Error 3 σ
Mn (wt.%)	0.972	0.945	$pXRF = 0.87 * WDX + 0.006$	0.003	0.004
Fe	0.998	0.996	$pXRF = 0.99 * WDX - 0.050$	0.020	0.009
Zn (ppm)	0.983	0.965	$pXRF = 0.93 * WDX + 6.6$	1.8	4.1
Rb	0.997	0.993	$pXRF = 0.91 * WDX + 2.3$	6.0	3.8
Sr	0.998	0.996	$pXRF = 0.94 * WDX - 1.7$	2.7	1.4
Y	0.989	0.978	$pXRF = 1.01 * WDX - 0.02$	1.5	1.9
Zr	0.980	0.961	$pXRF = 1.03 * WDX - 12.6$	1.2	2.2
Nb	0.987	0.974	$pXRF = 1.13 * WDX - 4.3$	1.2	2.4
Th	0.990	0.980	$pXRF = 0.97 * WDX + 0.9$	1.2	1.8

RSD= residual standard deviation

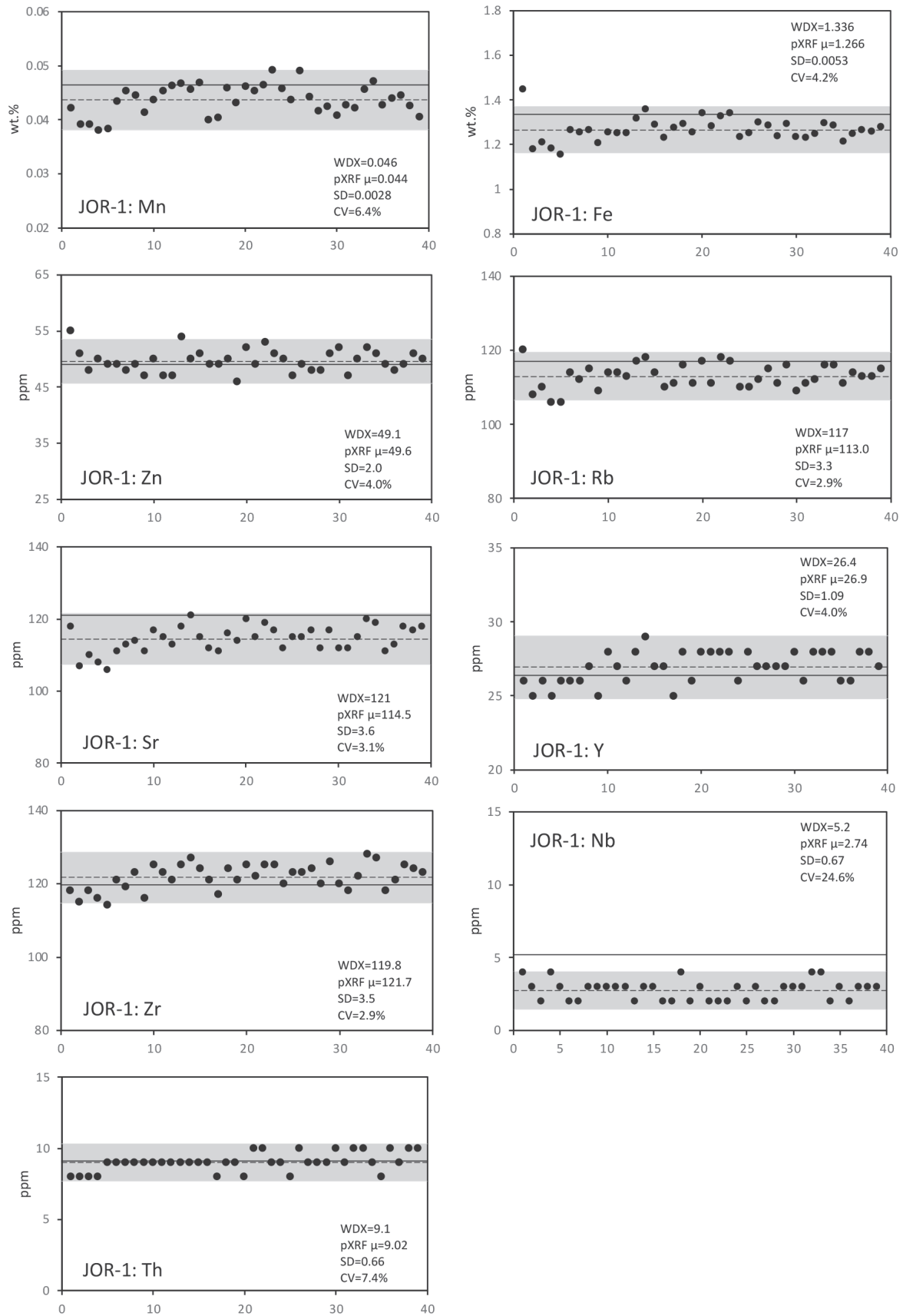


図2 JOR-1基準原石試料 (Rubeshibe, Suda et al. 2018) の繰り返し測定結果

Figure 2. Results of repeat assays on JOR-1 standard (Rubeshibe in Hokkaido, Suda et al. 2018) using p-XRF (Tracer 5i). Solid line: WD-XRF concentration. Dashed line: Average of p-XRF concentration. Gray shaded area: 95% confidence interval of p-XRF average.

準偏差と装置の測定誤差の平均も示した。概ね測定値の残差のばらつきは、測定誤差の範囲に収まるといえるが、Fe と Rb では測定誤差以上のばらつきが認められる。

図 2 には、JOR-1 を用いた 39 回の繰り返し測定の結果を元素ごとに示した。JOR-1 は打割された剥片状の試料である。測定は遺物という主要剥離面に相当するコンベックスな面を選び、装置のウィンドウを水平に見たときにウィンドウと試料との間に空隙が生じにくい姿勢で測定している。実際の遺物黒曜石の分析でも頻繁に生じる状態を再現した。測定は 3 ヶ月程度の期間、温度変化が少ない室内で断続的に実施しており、図 2 を見る限り測定値は概ね平均の 95% 信頼区間に収まり、顕著なドリフトは発生していないと評価できる。また、装置のアプリケーションが 1 回の測定ごとに自動で較正チェックを行なっているが、現状で問題は発生していない。相対標準偏差 (1σ) は Nb を除いて 10% 以下 (2.9% ~ 7.4%, 平均 4.4%) であり繰り返しによる測定値は安定していると評価できる。なお、Nb では 24.6% を示すが、これは平均が 2.7 ppm と検出限界に近く、標準偏差 0.67 に対して相対標準偏差が大きく算出されることによる。

4. 議論と結論

前節までの結果に基づくと Bruker/MURR 製の Obsidian 検量線による隅田 DB 基準原石試料の測定濃度は、相関係数の平均が 0.988 となることから強い相関を全体に示している。測定値は、各元素濃度のレンジにそって一貫して高い精度を持つものの正確度については公表値から系統的ずれを生じる傾向がある、と評価できる。Mn と Rb については他の元素より高濃度側で系統的ずれが相対的に大きいため、黒曜石製遺物の測定および原産地判別の際には留意すべきである。Tracer 5 シリーズでは、本研究で用いた検量線で Bruker/MURR 基準原石試料とは別のセットを測定した場合、標準偏差に収まる程度の推奨値からの系統的ずれが発生することが Martindale Johnson et al. (2021) でも指摘されている。

これまで Bruker/MURR 製 Obsidian 検量線による測定結果について評価してきた。ここでは Tracer 5i で得

られた隅田 DB 基準原石試料の元素濃度から黒曜石製遺物の原産地判別に使用する判別図を作成する。中部高地原産地の判別は、Suda et al. (2021) に示された化学組成グループを用いて行う (図 3)。従って遺物の原産地判別結果は、図 3 に示された基準原石試料の分布に還元される。またその他地域の化学組成グループについても、公開された基準原石試料の位置座標に還元されることになる。黒曜石原産地分析は、この作業を経ることで人類的な人間行動の解析へ判別結果を提供することができる。

p-XRF 化学組成グループの原産地判別図は、Suda et al. (2021) で提示された中部高地原産地の化学組成グループの分類に使用された判別指標と判別図を基本とし、p-XRF 分析で利用できるように抜粋・改修した。判別図作成に使用した基準原石資料は、まず検量線テストに用いた 133 点から朝鮮半島 (白頭山: 1), Sardinia (Monte Arci: 1) を除き、次に WD-XRF による化学組成は隅田 DB では 2021 年 11 月現在公開されていないが、同じデータベースに属する箱根 (畑宿: 1), 天城 (柏峠: 1), 神津島 (観音浦: 1, 長浜: 2), 高原山 (甘湯沢: 2) の基準原石試料を Tracer 5i で測定し、暫定的に判別図に追加したことにより合計 138 点となった。

中部高地原産地のうち霧ヶ峰産黒曜石の一部の化学組成グループがマグマトレンドにそって離散的でなく連続的な値を示す傾向 (隅田・及川 2019) と、本研究で明らかとなった p-XRF 濃度の WD-XRF 公表値に対する系統的ずれ、また回帰直線上のばらつきを考慮し、広域の判別から局地的な判別へと段階的にスライドしながら化学組成グループの絞り込みを行う形式で p-XRF 濃度値に基づく判別図 (ver. Late 2021) を作成した (図 4)。また、実際の黒曜石遺物の測定で得られる化学組成グループごとのデータセットには、石器の形状や剥離面の構成による凹凸、表面の風化状態によって、Tracer 5i で今回得られた化学組成グループごとのデータセットよりも大きな数値のばらつきが、ほぼ確実に発生すると予想される。そこで、138 点を連続して測定した 2 つのデータセットを用いて、基準原石試料の化学組成グループごとの測定値のばらつきを判別図にそのまま反映した。

判別図 1【日本列島】: 散布図 $0.001 \times \text{Zr} / \text{Mn}$ versus

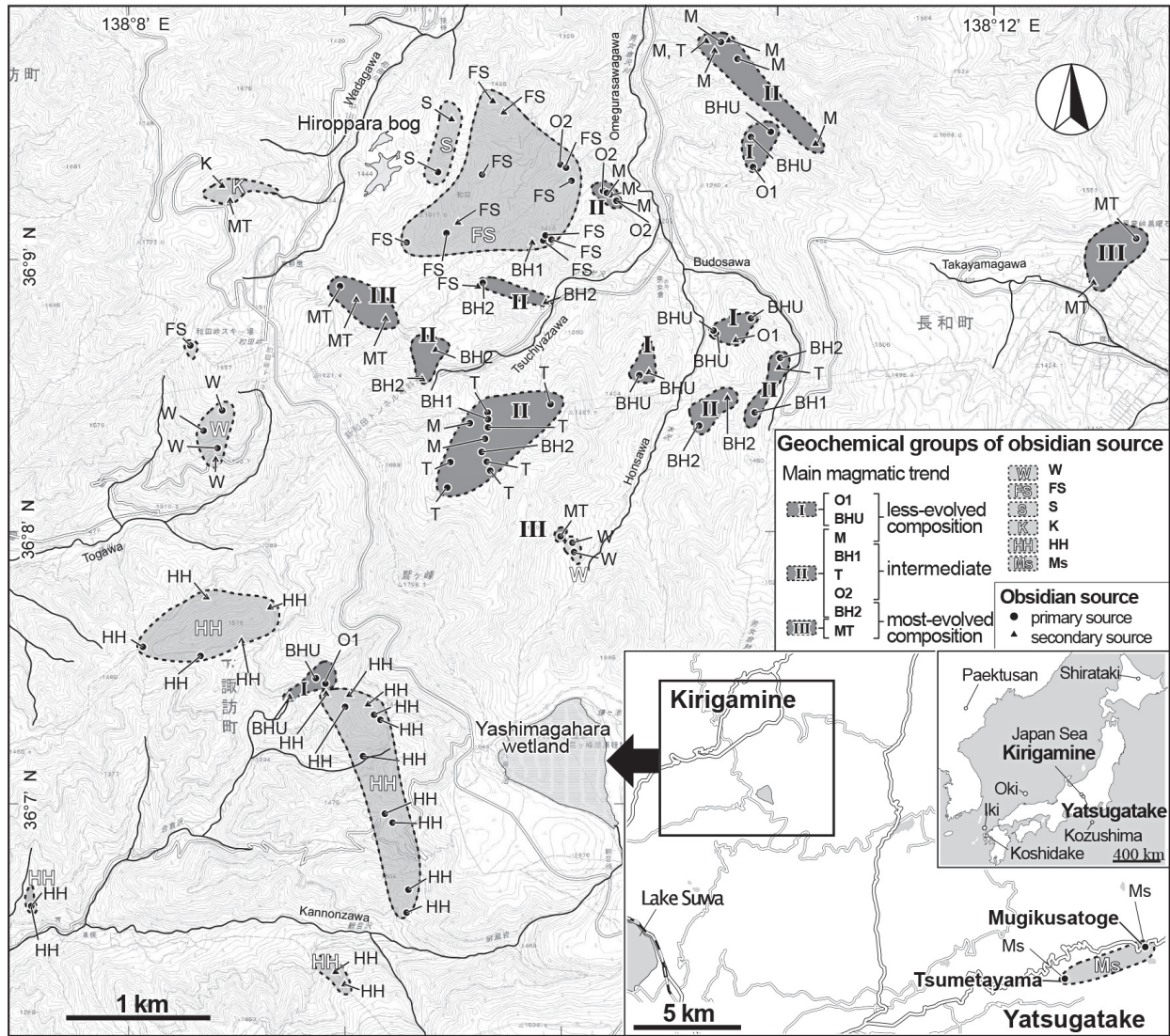


図3 中部高地黒曜石原産地における化学組成グループの分布 (Suda et al. 2021より作成)

Figure 3. Map showing distribution of geochemical groups of standards distinguished by WD-XRF in the Central Highlands (modified after Suda et al. 2021). WD-XRF could identified 14 geochemical groups, including one group of Yatsugatake (Ms) (Suda et al. 2021). Abbreviations of geochemical groups are described in Figure 4.

Rb / Y では、「中部高地」の化学組成グループとそれ以外を大きく分離する。なお、今回作成した判別図1と2では「神津島」はKZ-1とKZ-2(隅田・池谷2021)を分離せず一括して示している。「中部高地」という大きな括りで判別された遺物試料は、次に判別図2に展開される。なお、JOSA-1(あじさいの滝)と「板山」は、判別図1では「中部高地」と重複する。

判別図2【中部・関東】: 散布図 Rb (ppm) versus Sr / Y では、「中部高地」と本州中央部の各原産地の化学組成グループを分離するとともに、「中部高地」から「霧ヶ峰」HH(星ヶ塔・星ヶ台)と「八ヶ岳」Ms(麦草峠・冷山)をそれぞれ分離することができる。HH以

外の「霧ヶ峰」を判別図3に展開する。判別図2ではJOSA-1は「中部高地」から分離される。「板山」はこのバージョンの判別図では中部高地から分離できない。なお、JOR-1ないしJOSA-1は、実際の遺物測定の際に測定値の品質チェックのため数回/日で測定を行い、遺物の分析結果とともに判別図にプロットする。

判別図3【霧ヶ峰】: 散布図 Rb (ppm) versus Sr (ppm) には、判別図2にもとづいて「霧ヶ峰」の化学組成グループを展開する。マグマトrendを構成する化学組成グループは、判別図3でも相互に重複する傾向がある。そこで、より結晶分化が進んだ化学組成を有するMT(東餅屋・鷹山)、BH2(ツチャ沢・本沢)、O2(男女倉左岸)、

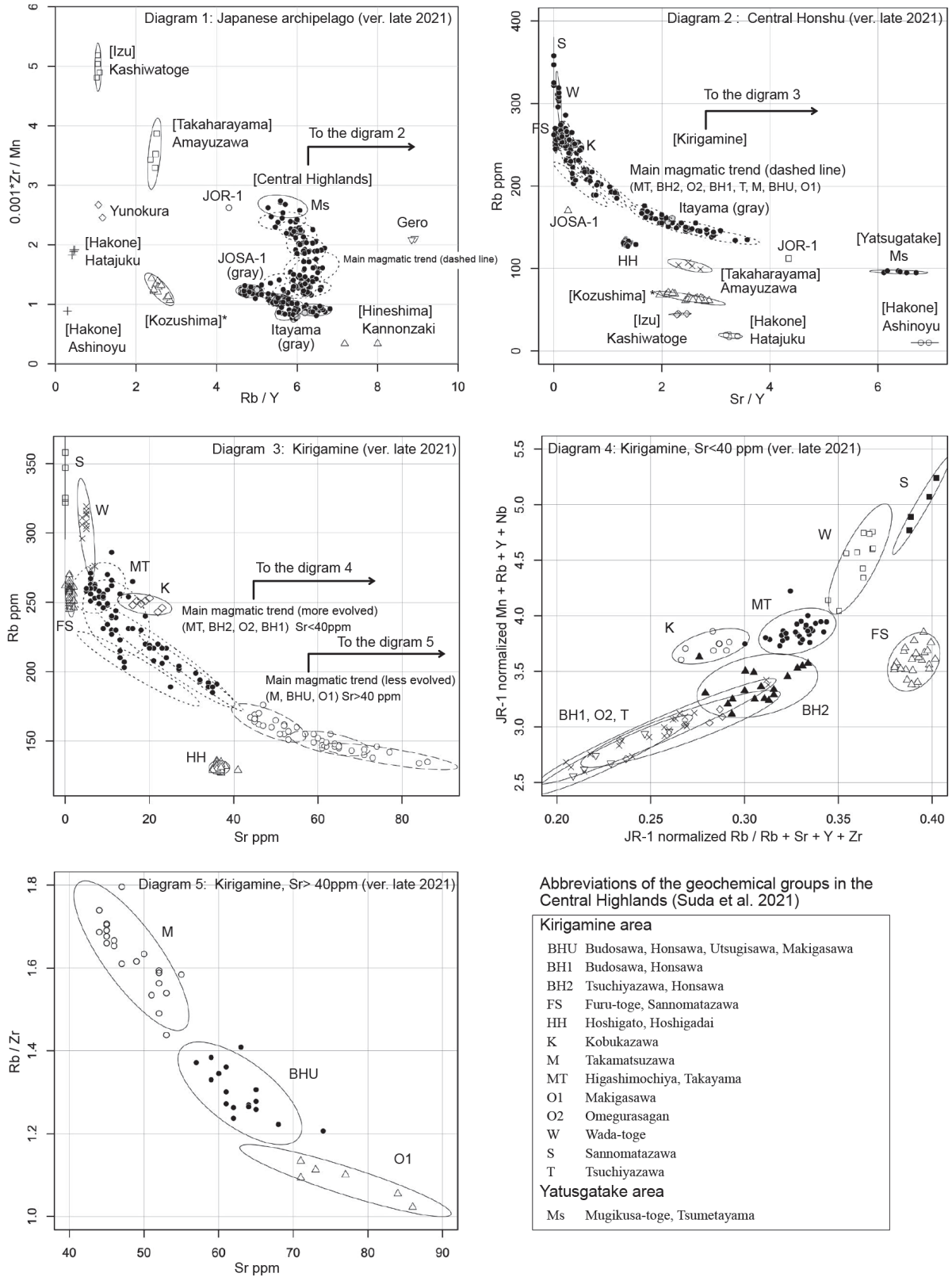


図4 p-XRF (Tracer 5i) による原産地判別図 (ver. Late 2021)

Figure 4. Geochemical discrimination diagrams for sourcing obsidian artifacts by p-XRF (Tracer 5i). Chemical signatures applied to these plots were based on Suda et al. (2021). The sourcing of artifacts proceeds by steps from the diagram 1 to 5. Ellipses are 95% confidence for the diagrams 1, 2, and 3 and 90% confidence for the diagrams 4 and 5.

BH1 (ブドウ沢・本沢) と、それ以外の M (高松沢), BHU (ブドウ沢・本沢・ウツギ沢・牧ヶ沢), O1 (牧ヶ沢) を x 軸の Sr の濃度を基準に $Sr < 40\text{ppm}$ と $Sr > 40\text{ppm}$ で分離する。S (三ノ又沢), W (和田峠), FS (古峠・三ノ又沢), K (小深沢) は、場合によりこの判別図で分離することもできる。 $Sr < 40\text{ppm}$ の遺物試料を判別図 4 へ、また $Sr > 40\text{ppm}$ の遺物試料は判別図 5 へ展開する。

判別図 4【霧ヶ峰, $Sr < 40\text{ppm}$ 】: 散布図 JR-1 normalized Mn + Rb + Y + Nb versus JR-1 normalized Rb / Rb + Sr + Y + Zr では、JR-1 (Imai et al. 1995) で各元素の数値を規準化した指標を用いて、S, W, MT, K, FS, BH2 を分離することができる。ただし、BH2 と判別図 4 においても重複する BH1, O2, T のまともは、分離できない場合がある。また、上記の BH1, O2, T は、今回作成した判別図ではこれ以上分離できない。

判別図 5【霧ヶ峰, $Sr > 40\text{ppm}$ 】: 散布図 Rb / Zr versus Sr (ppm) では、M, BHU, O1 を分離することができる。

このように、今回の判別図では、中部高地原産地のうち BH2, BH1, O2, T が分離できない。しかし図 3 が示すように、これら化学組成グループの地図上の位置は男女倉谷一帯の狭い範囲に限定されており (図 3 の II を参照)、地理的にも分離できないため、そのための考古学的な不利益は小さいといえる。

しかしより重要なのは、Suda et al. (2021) で 13 の化学組成グループに分類される霧ヶ峰産黒曜石は、図 3 が示すように、化学組成グループの実質的な地理的な分布の観点からは、位置座標が重複や近接することにより飛び地的に分布する 8 つのグループに再編されることである。このことは、原産地での黒曜石獲得をめぐるローカルな人間行動の解析に対して少なからぬ影響を与える。例えば、冒頭に述べた広原遺跡群第 I 遺跡と第 II 遺跡は、東餅屋原産地に近接しており、同原産地に由来する原石は遺跡付近を流れる和田川流域にも分布している。化学組成グループとしての MT は、この東餅屋と男女倉谷を挟んで直線距離で約 5km 離れた鷹山 (星糞峠) に離れて分布している (図 3)。こうしたとき、男女倉谷一

帯の黒曜石利用率がごく僅かであったことなどから、広原 I・II で検出された MT 製の石器群は遺跡に近接した東餅屋に由来すると判断した (島田 2018; 橋詰 2018)。しかしながら、もし原産地分析では区別できない星糞峠由来の石器が広原 I・II に含まれているならば、これらの遺跡形成をめぐる原産地人間行動の解釈には補足修正が必要になるだろう。

霧ヶ峰一帯で生じている原産地判別群の複雑な分布状況は、すでに二宮ほか (1993) や藁科 (1993) で指摘されていることはすでに述べた。中村 (2021) は、MT が原産地分析で細分できない場合でも、晶子形態を比較することで東餅屋と鷹山の分離が可能であると報告しており、上記した広原 I・II のいわば MT 問題を検証することができる方法として有望である。一方、図 3 で星ヶ塔と星ヶ台に広域に分布する HH については、二宮ほか (1993) が NAA により星ヶ塔と星ヶ台を分離しており、建石・二宮 (2013) も NAA と ICP 発光分光分析 (ICP-AES) により Cs や Hf の濃度の違いにより分離が可能であると示唆している。これらの取り組みと ED-XRF による多量遺物の原産地分析とその結果の双方が、具体的にどのように連携できるかは課題であるが、目的や必要に応じて多様な手法を並行して用いる XRF 原産地分析という今後の方向性を示しているといえる。

5. 今後の課題

本研究によって Bruker Tracer 5i の Bruker/MURR Obsidian 検量線を用いた黒曜石原産地分析法を構築することができた。しかし、今回作成した判別図 ver. Late 2021 では、一部の中部高地原産地の化学組成グループを分離することができなかった。これに関連して、金井ほか (2021) は K より原子番号の小さい元素の大気雰囲気下での測定には X 線の減衰が顕著に影響することを指摘しているが、より有効な判別指標が使えるように Ti, Ca, K などの軽元素を p-XRF でも測定できるカスタム検量線の作成を今後の課題としたい。また、中部高地以外の判別可能な原産地のレンジを拡張するため、今後も継続して化学組成を明らかにした基準原石試

料を判別図に追加する必要がある。

これまでに、本研究で構築した方法を用いて後期旧石器時代の諏訪市雪不知（藤森・中村1964）、同茶臼山（藤森・戸沢1962）、同八島（戸沢1958）の各遺跡出土石器群を分析しており、これらの原産地分析結果は別に報告する（島田2022）。

本研究では、現在の黒曜石原産地分析法の主流である強度比に対して化学組成を用いた手法を展開した。これは、どちらの手法が優れているかという問題ではなく、分析する側とデータを利用する側の双方の環境や必要性に応じて分析方法を選択できることが重要と思われる。エンドユーザーが化学分析の専門家による補助を受けずに p-XRF 分析を行う場合、測定結果が wt. % や ppm の数値で得られるならば、強度分析よりも幅広い分野のユーザーにとっては分かりやすいともいえる。一方、日本列島の緻密な黒曜石原産地分析とその人類学的解析を国際誌で発信するためには、濃度値ベースの論文作成が必要条件となる場合が多いという現状もある。また、基準原石試料データベースが十分に整備され共有されれば、各地のエンドユーザーが独自に原産地分析を行うことも容易になるだろう。複数のエンドユーザーが同じデータベースを参照して化学組成に基づいた分析を行うことで、相互の判別結果の比較や異なる分析対象の判別結果を統合してデータを共同利用することも可能となる。こうした選択肢を提供できる研究環境が生じるためには、基準原石試料の化学組成と地理座標のデータベースの構築と公開、ED-XRF による定量法の確立、原産地判別図の作成と適用限界の把握、そして原産地判別結果の地理座標への還元という要素から構成される一貫した分析システムの品質保証と透明性の確保が重要になると思われる。

なお、本研究で検量線テストと判別図作成に用いた測定値の一覧データは、著者（島田）の researchmap サイトで公開している²⁾。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費基盤 (B) 19H01345 による研究成果の一部である。本論文の内容は、2名の無名査読者により改善されました。記して感謝の意を表します。

註

- 1) <https://sites.google.com/view/obsidian/home>（最終参照日：2022年1月10日）
- 2) <https://researchmap.jp/kazushima> の「資料公開」メニューからダウンロードできる。

引用文献

- 藤森栄一・中村竜雄 1964「霧ヶ峰雪不知遺跡の石器文化」『考古学雑誌』50(2): 21-38
- 藤森栄一・戸沢充則 1962「茶臼山石器文化」『考古学集刊』4(4): 1-20
- Glascok, M. D., and Ferguson, J. R. 2012 *Report on the analysis of obsidian source samples by multiple analytical methods*. Archaeometry Lab, University of Missouri Research Reactor Center, Columbia, MO. https://www.researchgate.net/publication/236850163_Report_on_the_Analysis_of_Obsidian_Source_Samples_by_Multiple_Analytical_Methods (参照：2022年11月15日)
- 橋詰 潤 2018「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」『資源環境と人類』8: 53-66
- Imai, N., Terashima, S., Itoh S., and Ando, A. 1995 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochemical Journal* 29: 91-95.
- 株式会社東京航業研究所地球化学分析室編 2020「日本の黒曜石」『研究紀要』1: 1-328, 株式会社東京航業研究所
- 金井拓人・池谷信之・保坂康夫 2021「pXRF を用いた黒曜石原産地推定の実用化と甲府盆地東部における縄文時代前期後半の黒曜石利用」『帝京大学文化財研究所研究報告』20: 147-173
- Lynch, S. C., Locock, A. J., Duke, M. J. M., and Weber, A. W. 2016 Evaluating the applicability of portable-XRF for the characterization of Hokkaido Obsidian sources: a comparison with INAA, ICP-MS and EPMA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 309: 257-265.
- Martindale Johnson, L. R., Ferguson, J. R., Freund, K. P., Drake, L. and Duke, D. 2021 Evaluating obsidian calibration sets with portable X-Ray fluorescence (EDXRF) instruments. *Journal of Archaeological Science: Reports* 39. 103126.
- 眞島英壽 2018「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」『資源環境と人類』8: 109-118
- 眞島英壽・島田和高 2019「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」『資源環境と人類』9: 51-62
- 眞島英壽・須藤隆司 2019「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」『資源環境と人類』9: 41-50
- 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 BBV 層の原産地推定から一』『静岡県考古学研究会』26 : 1-24
- 森山公一 1993「資料群の選択」『黒曜石原産地遺跡分布調査報告書(和田峠・男女倉谷)Ⅲ』, pp.174-177, 長野, 和田村教育委員会
- 中村由克 2018「黒曜石採集地の推定のための自然面解析法」『資源環境と人類』8 : 43-51
- 中村由克 2021「黒曜石の顕微鏡観察, 晶子形態にもとづく原産地推定の可能性」『黒曜石研究の新動向—原産地推定法をめぐる一』, pp.6-9, 明治大学黒曜石研究センター (Web 配信版)
- 長井雅史 2014「全岩化学組成」『日本における黒曜石の産状と理化学的分析—資料集—』, pp.43-35, 東京, 明治大学文学部
- 二宮修治・網干 守・大沢眞澄 1993「男女倉遺跡群詳細分布調査における黒曜石資料の原産地推定—機器中性子放射化分析による微量元素存在量からの検討—」『黒曜石原産地遺跡分布調査報告書(和田峠・男女倉谷)Ⅲ』, pp.178-202, 長野, 和田村教育委員会
- 男女倉遺跡群分布調査団編 1993『長野県黒曜石原産地遺跡分布調査報告書(和田峠・男女倉谷)Ⅲ』, 241p., 長野, 和田村教育委員会
- 小野 昭・鳥田和高・橋詰 潤・吉田明弘・公文富士夫編 2016『長野県中部高地における先史時代人類誌—広原遺跡群第1次~第3次調査報告書—』, 343p., 明治大学黒曜石研究センター資料・報告集1, 長野, 明治大学黒曜石研究センター
- 大屋道則・坂下貴則・琢磨清公 2020「黒曜石の産地推定とは何か」『研究紀要』1 : 329-346, 株式会社東京航業研究所
- 鳥田和高 2018「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—」『資源環境と人類』8 : 67-82
- 鳥田和高 2022「中部高地黒曜石原産地および周辺地における後期旧石器時代石器群の p-XRF を用いた原産地分析—雪不知遺跡, 茶白山遺跡, 八島遺跡—」『資源環境と人類』12 : 121-131
- Shugar, A. N. and Mass, J. L. (eds.) 2013 *Handheld XRF for Art and Archaeology*. 473p., Leuven, Leuven University Press.
- Suda, Y., Adachi, T., Shimada, K. and Osanai, Y. 2021 Archaeological significance and chemical characterization of the obsidian source in Kirigamine, central Japan: Methodology for provenance analysis of obsidian artefacts using XRF and LA-ICP-MS. *Journal of Archaeological Science* 129. 105377.
- Suda, Y., Grebennikov A. V., Kuzmin Y. V., Glascock, M. D., Wada, K., Ferguson, J. R., Kim, J. C., Popov, V. K., Rasskazov, S. V., Yasnyginai, T. A., Saito, N., Takehara, H., Carter, T., Kasztovszky, Z., Biró, K. T. and Ono A. 2018 Inter-laboratory validation of the WDXRF, EDXRF, ICP-MS, NAA and PGAA analytical techniques and geochemical characterisation of obsidian sources in northeast Hokkaido Island, Japan. *Journal of Archaeological Science: Reports* 17: 379-392.
- 隅田祥光・池谷信之 2021「明治大学黒曜石研究センター設置の波長分散型蛍光 X 線分析装置による黒曜石の定量分析値の評価と定量分析」『資源環境と人類』11 : 1-23
- 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
- 杉原重夫・長井雅史・柴田 徹・壇原 徹・岩野英樹 2009「霧ヶ峰・北八ヶ岳産黒曜石の記載岩石学的・岩石化学的検討とフィッシュン・トラック年代—黒曜石製造物の原産地推定法に関する基礎的研究—」『駿台史学』136 : 57-109
- 須藤隆司・池谷信之 2021「信州黒曜石原産地における原石獲得行動—男女倉遺跡群再整理経過報告2—」『資源環境と人類』11 : 79-11
- 鈴木正男 1993「黒曜石の分析」『黒曜石原産地遺跡分布調査報告書(和田峠・男女倉谷)Ⅲ』, pp.203-217, 長野, 和田村教育委員会
- 建石 徹・二宮修治 2013「長野県産黒曜石の産地分析における課題と展望—諏訪産地群内部の分類を中心として—」『考古学ジャーナル』637 : 11-15
- 戸沢充則 1958「長野県八島遺跡における石器群の研究—古い様相をもつポイントのインダストリー—」『駿台史学』8 : 66-97
- 土屋美穂・隅田祥光 2018「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—」『資源環境と人類』8 : 31-42
- 藁科哲男 1993「男女倉遺跡出土の黒曜石製遺物の石材原産地」『黒曜石原産地遺跡分布調査報告書(和田峠・男女倉谷)Ⅲ』, pp.218-231, 長野, 和田村教育委員会

Building an analytical system for sourcing obsidian artifacts by portable XRF (Bruker Tracer 5i)

Kazutaka Shimada^{1*} and Yoshimitsu Suda²

Abstract

This study built an analytical system of obsidian sourcing by portable XRF (p-XRF, Bruker Tracer 5i) to facilitate analysis of a large quantity of artifacts from the Upper Palaeolithic in and around obsidian sources of the Central Highlands, central Japan. First, accuracy and precision of Bruker/MURR factory installed calibration was evaluated using a set of geological obsidian standards that the obsidian source database compiled by Yoshimitsu Suda has already published their chemical compositions by WD-XRF analysis. The results of test indicated that calibrated concentration of elements showed consistent precision along the concentration ranges of each element, though systematic error showing over- or underrepresentation with respect to recommended values occurred. On the basis of element concentrations obtained by Tracer 5i and obsidian geochemical groups defined by Suda et al. (2021), geochemical discrimination diagrams for sourcing obsidian artifacts were prepared. These diagrams could definitely distinguish 11 geochemical groups from 14 groups in the Central Highlands, but three groups derived from geographically overlapped sources were not able to be separated by the current version of diagrams. To be sure, the intensity-based ED-XRF analysis has been a mainstream of current obsidian study in Japan, but the concentration-based ED-XRF obsidian study regardless of instrument types has great potential to become one of beneficial options for a wide range of users. For this reason, it is required that all process of the concentration-based analytical method comprised of known samples or standards, calibration, discrimination, and mapping is disclosed so that transparency and quality of the method is ensured.

Keywords: handheld portable XRF, obsidian sourcing, calibration curve, Central Highlands, Japanese obsidian

(Received 11 December 2021/ Accepted 22 January 2022)

¹ Meiji University Museum, Meiji University, 1-1 Kanda-Surugadai, Chiyoda Ward, Tokyo 101-8301, Japan

² Faculty of Education, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan

* Corresponding author: Kazutaka Shimada (moirai3sis2@gmail.com)