

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 明治大学人文科学研究所 公開日: 2012-05-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 杉原, 重夫, 小林, 三郎 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10291/11928">http://hdl.handle.net/10291/11928</a>

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

杉原重夫 小林三郎

### 目 次

I. 研究目的 .....	(321)
II. 黒曜石の化学分析（黒曜石原石の分析） .....	(322)
III. 縄文式土器の胎土分析 .....	(359)
IV. 熱分解—ガスクロマトグラフィー/質量分析計を用いた 天然有機化合物の分析に関する研究 .....	(371)

## Basic researches on scientific analysis for the cultural properties

SUGIHARA Shigeo, KOBAYASHI Saburo

Meiji university has excavated many sites in Japan until now. A lot of archaeological remains that were found at these sites have been kept in the Archaeological Musium of the Meiji University. In the past many discussions were made on an area of origin, a distributive machinery, a technique of production and a culture area from a typology of these archeological remains (stone tools, pottery, bronze tools, iron ware). This study is intended to make clear these problems by the natural scientific analysis of the archaeological remains, in addition to the traditional methods. Thefore this study has accumulated the basic data for each analyses. This report shows the results of these analysis (1. the analysis of the obsidian by the X-Ray Spectorometry, 2. the analysis of the Jomon pottery by the X-Ray spectorometry and X-Ray deffraction, 3. the analysis of the natural organic compound by the Pyrolizer-Gas Chromatography/Mass Spectorometry).

## 《重点共同研究》

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

杉原重夫 小林三郎

## I. 研究目的

本学文学部ではこれまでに多様な文化遺産の研究に寄与してきたが、日本各地の発掘調査で収集した膨大な数の考古学的遺物は、現在本学の考古学博物館に保管されている。これらの石器・土器・青銅器・鉄器などの考古学的遺物については、これまで遺物の出土層位と形や文様等の変化を体系的に追求した形式論に基づいて、産出地や流通機構、製作技術、文化圏などが議論されてきた。1996年度に本学部で導入した「文化財の自然科学的分析システム」の各分析装置（表I-1）は、これらの考古学的資料について自然科学的すなわち物質的な側面から各種の分析を行い、人類の歴史と文化を解明する基礎データを収集しようとするものである。本研究のうちⅡ．黒曜石の化学分析は杉原重夫・中村利廣・嶋田 繁・門内政弘・大原 匠が、Ⅲ．縄文式土器の胎土分析は紺谷貴之・加藤隆明・小口英一郎が、Ⅳ．熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析計を用いた天然有機化合物の分析は宮腰哲雄・山田 篤・神谷幸男・高根沢敏が、文献調査・試料収集と全体の総括を杉原重夫・小林三

表I-1 文化財実験施設に設置されている分析装置

装置名称	メーカー・形式等	装置の使用目的など
蛍光 X 線分析装置	リガク RIX1000	元素分析による石器（黒曜石）や土器の原産地同定、遺物に付着した赤色顔料の識別、鉄器・青銅器などの産地同じ制作技術の解明。（主に非破壊分析によるが、一部ガラスビート法などによる破壊分析を行う）。
大型蛍光 X 線分析装置	リガク SYSTEM3511	
X 線回折装置	理学電機 RINT2200	土器の胎土分析による原産地同定、遺物に付着した赤色顔料の識別、遺跡における地質試料（土壌試料、関東ローム層、テフラ試料）の鉱物組成上の対比・同定。
低真空走査型電子顕微鏡 (X 線分析装置付)	日本電子 JSM-5410LV (+JED2110)	遺跡から出土した微細試料や火山灰、珪藻・花粉などの微化石試料の形状観察、X 線分析装置を用いた微細試料（火山灰や遺物の微破片）の元素分析
熱分解-ガスクロマトグラフィー- 質量分析計	横川ヒューレットパッカート HP5972A	微量有機物（遺跡から出土した漆器など）の分析と漆製品の産地同定・製作技術の解明

郎がそれぞれ担当した。

## Ⅱ. 黒曜石の化学分析（黒曜石原石の分析）

### 1. 試料の採取地点と産状

石器の産地同定を行うためにはまず初めに、石器原料となった黒曜石の各原産地の試料を採取して、それらの岩石記載学的特徴や化学組成等の比較をする必要がある。黒曜石の産出地は現在までに全国各地に数十箇所が知られている。それらのうち関東地方で石器原料として用いられているのは主に、信州系と呼ばれる長野県中部地域、伊豆諸島（主に神津島）、伊豆・箱根系と呼ばれる箱根火山・伊豆半島周辺地域、北関東の高原山などである。本研究ではこれらの関東周辺の各原産地と、北海道白滝地域において現地調査を行い、黒曜石の産状の観察をするとともに分析試料となる原石の採取を行った（試料の採取については地元の各関係機関の方々にお世話になった。また直接採取できなかった一部の試料については原石試料を提供していただいた）。

以下ではこれらの各原産地の地理的位置、黒曜石原石の産状や岩質について記載する（原産地名の後のカッコ内には各原産地の略記号を付記した）。なおこれらの原産地の諸データは表Ⅱ-1に一覧としてまとめ、図Ⅱ-1a～1kに各原産地の地点を示した。

#### (1) 信州系（長野県地域）

##### ①星糞峠（HO1）

鷹山遺跡は鷹山集落の北にある縄文草創期～縄文晩期の黒曜石採掘跡の遺跡である。地形的には鷹山断層に平行して北西―南東方向に伸びる尾根の鞍部（標高約1,470 m）に位置する。採取した黒曜石は表面の黒土中に散在していたものであるが、これらは人為的に破碎された黒曜石の削り屑で、薄く割られたものがほとんどである。黒曜石はこのほか黒土層の下位のローム層（褐色無層理の風化土）中からも産出している。なお、1994年9月に観察した際には、黒曜石片がローム層に挟まれた白色粘土層中に混在して産出するのが認められている。

##### ②男女倉Ⅰ（OM1）

男女倉の集落東側にある尾根の末端から産出する。産出場所は尾根末端の傾斜が変換する崖とその下の平坦地で、試料は後者から採取した。ここは現在畑になっており、耕作土中に小型の転石が大量に散在している。背後の崖ではところにより黒曜石の転石が密集するという。

##### ③まきが沢（OM2）

産出地は、男女倉集落の北北東約1.5 kmにある黒曜石採掘跡地（1,370 mの独立標高点のある付近）である。採掘跡の下の方の林道沿いの崖には、白色斑晶を多量に含む質の悪い黒曜石が産出する。上方の採掘跡ではズリ中に大量の黒曜石が認められ、わずかながら岩脈状に露出する部分もある。ここでは黒曜石はさきくれ状に裂けるように割れているが、斑晶は少なく下位のものに比べてやや質がよい。

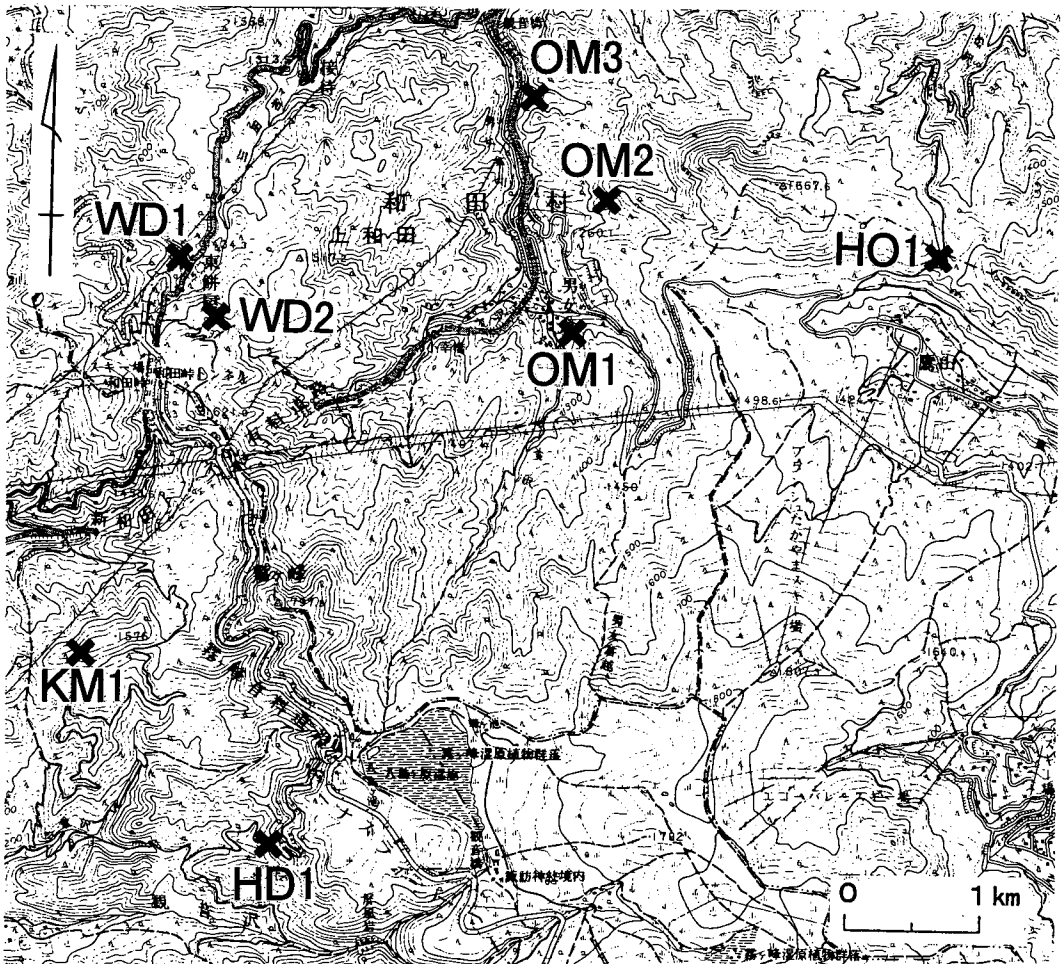
## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

表Ⅱ-1 採取試料一覧

系(地域)	記号	試料名	採取No.	採取地名	産出状況	採取者	A	B	C
信州	H01A	星黄峠	970913-1	長野県長門町鷹山遺跡	遺跡	杉原重夫・嶋田 繁	○	○	○
	OM1A	男女倉 I	970914-1	長野県和田村男女倉	遺跡	杉原重夫・嶋田 繁・大竹憲昭	○	○	○
	OM2A	男女倉まきが沢	970914-2	長野県和田村まきが沢上流パライト採掘跡	岩脈	杉原重夫・嶋田 繁・大竹憲昭	○	○	○
	OM3A	男女倉B	970914-4	長野県和田村男女倉国道142号線沿いの林道	転石	杉原重夫・嶋田 繁・大竹憲昭	○	○	○
	WD1A	和田峠小深沢	970914-5	長野県和田村小深沢	転石	杉原重夫・嶋田 繁・大竹憲昭	○	○	○
	WD2A	和田峠東餅屋	970914-6	長野県和田村東餅屋	岩脈・転石	杉原重夫・嶋田 繁・大竹憲昭	○	○	○
	KM1A	霧ヶ峰星ヶ塔	970914-7	長野県下諏訪町フォーライト鉱業(株)黒耀石採掘跡	岩脈	杉原重夫・嶋田 繁・大竹憲昭	○	○	○
	HD1A	星ヶ台	970914-8	長野県下諏訪町	遺跡	杉原重夫・嶋田 繁・大竹憲昭	○	○	○
	MG1A	麦草峠	970914-9	長野県八千穂村麦草峠国道299号線わき	転石	杉原重夫・嶋田 繁	○	○	○
箱根	HK1A	箱根畑宿	提供試料	神奈川県箱根町畑宿	転石・岩脈?	袴田和夫	○	○	○
	HK1B	箱根畑宿	提供試料	神奈川県箱根町畑宿	転石?	池谷信之		○	○
	HK1C	箱根畑宿	990222	神奈川県箱根町畑宿	転石	杉原重夫・嶋田 繁		○	○
	HK2A	箱根芦の湯	提供試料	神奈川県箱根町芦の湯	転石?	池谷信之		○	○
	HK2B	箱根芦の湯	990222	神奈川県箱根町芦の湯	転石	杉原重夫・嶋田 繁		○	○
	HK3A	箱根日金山	990223	静岡県熱海市十国峠東方(東光寺の東約0.2km)	転石	杉原重夫・嶋田 繁			
	HK4A	上多賀	提供試料	静岡県熱海市上多賀国道135号線わきの海岸	転石	池谷信之		○	○
	HK4B	上多賀	990223	静岡県熱海市上多賀国道135号線に沿う海岸	転石	杉原重夫・嶋田 繁			
	HK5A	鍛冶屋	提供試料	神奈川県湯河原町鍛冶屋	転石	池谷信之		○	○
伊豆半島	KS1A	天城柏峠	提供試料	静岡県中伊豆町柏峠	転石?	池谷信之		○	○
	KS1B	天城柏峠	990223	静岡県中伊豆町柏峠	転石	杉原重夫・嶋田 繁		○	○
	KG1A	天城カワゴ平	950610	静岡県中伊豆町筏場	火砕流中の黒耀石	杉原重夫・嶋田 繁		○	○
	KG1B	天城カワゴ平	971011	静岡県中伊豆町筏場	溶岩	嶋田 繁	○		
伊豆諸島	SK1A	式根島	971012-1	東京都新島村式根島足地山下	転石	杉原重夫・嶋田 繁	○	○	○
	KZ1A	神津島恩馳島	971013-1	東京都神津島村恩馳島沖	転石	杉原重夫・嶋田 繁	○	○	○
	KZ2A	神津島砂糠崎	971013-2	東京都神津島村砂糠崎	岩脈	杉原重夫・嶋田 繁	○	○	○
高原山	TH1A	高原山	提供試料	栃木県矢板市八方ヶ原桜川上流部	転石	石川 均		○	○

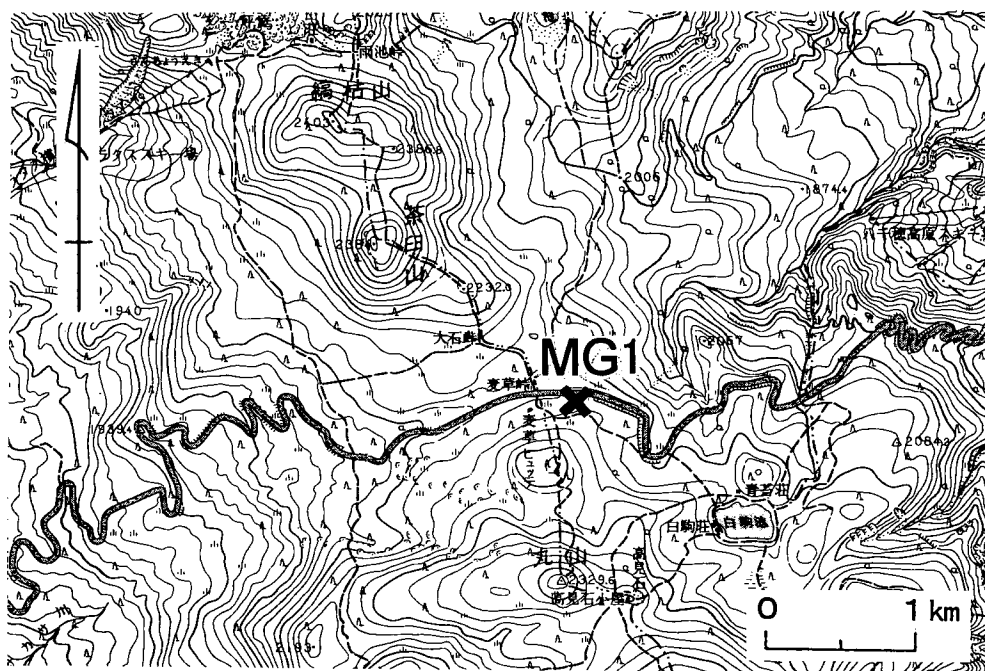
A: 定量分析を行った試料, B: 定性分析を行った試料, C: X線強度の測定を行った試料。採取者名は敬称略。

系(地域)	記号	試料名	採取No.	採取地名	産出状況	採取者	A	B	C
白滝	ST1A	幌加沢	980926-1	北海道白滝村幌加沢最上流部	谷壁崩壊堆積物中	杉原重夫・長沼孝	○	○	○
	ST2A	遠間地点	980926-2	北海道白滝村幌加沢遠間地点(木村発掘遺跡)	遺跡	杉原重夫・長沼孝	○	○	○
	ST3A	ナシハタ	980926-3	北海道白滝村十勝石沢ナシハタ	河床	杉原重夫・長沼孝	○	○	○
	ST4A	十勝石沢口	980926-4	北海道白滝村十勝石沢谷口	斜面堆積物中	杉原重夫・長沼孝	○	○	○
	ST5A	赤石山	980926-5	北海道白滝村赤石山山頂	山頂の基盤(赤色)	長沼孝	○	○	○
	ST5B	赤石山	980926-5	北海道白滝村赤石山山頂	山頂の基盤(黒色)	長沼孝	○	○	○
	ST6A	赤石山	980926-6	北海道白滝村赤石山山頂(独立標高点1147m付近)	山頂の基盤	長沼孝	○	○	○
	ST7A	八号沢	980926-7	北海道白滝村八号沢露頭	山頂の基盤	長沼孝	○	○	○
	ST8A	あじさい滝	980926-8	北海道白滝村幌加沢上流あじさい滝	斜面堆積物中	長沼孝	○	○	○
	ST9A	球顆の沢	980926-9	北海道白滝村八号沢上流(球顆の沢)	斜面堆積物中	長沼孝	○	○	○



図II-1a 信州系黒曜石の原産地(その1)  
 国土地理院発行1/5万地形図 諏訪図幅を使用。

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究



図II-1b 信州系黒曜石の原産地（その2）

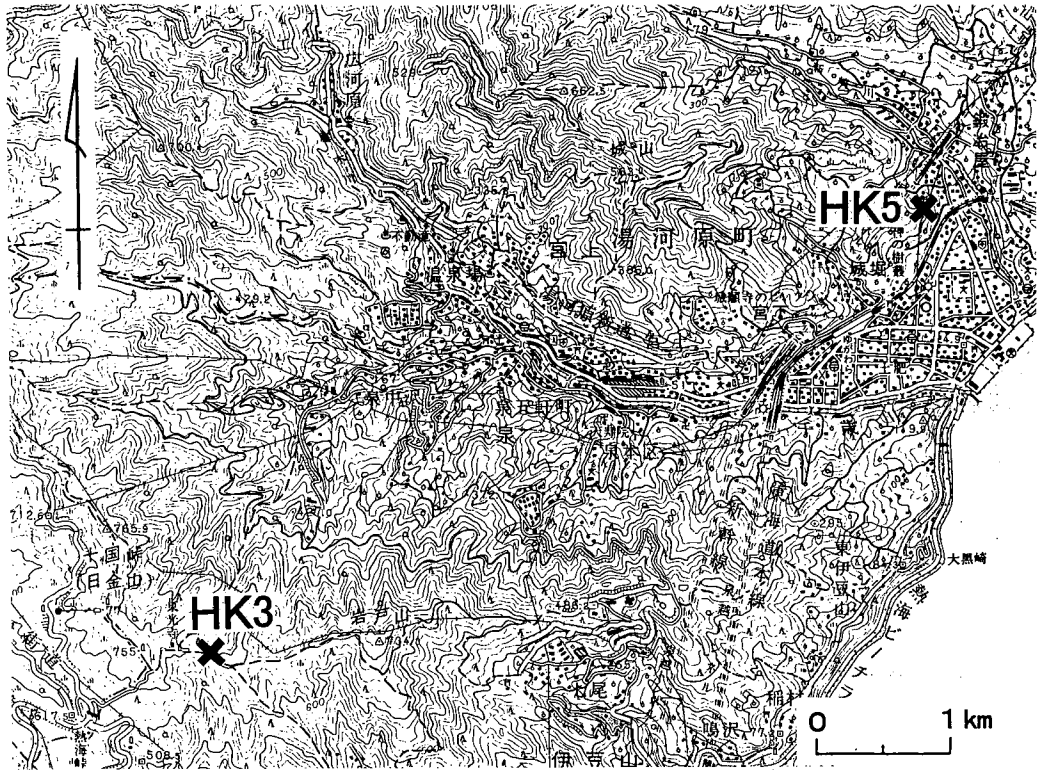
国土地理院発行 1/5 万地形図 蓼科山図幅を使用。



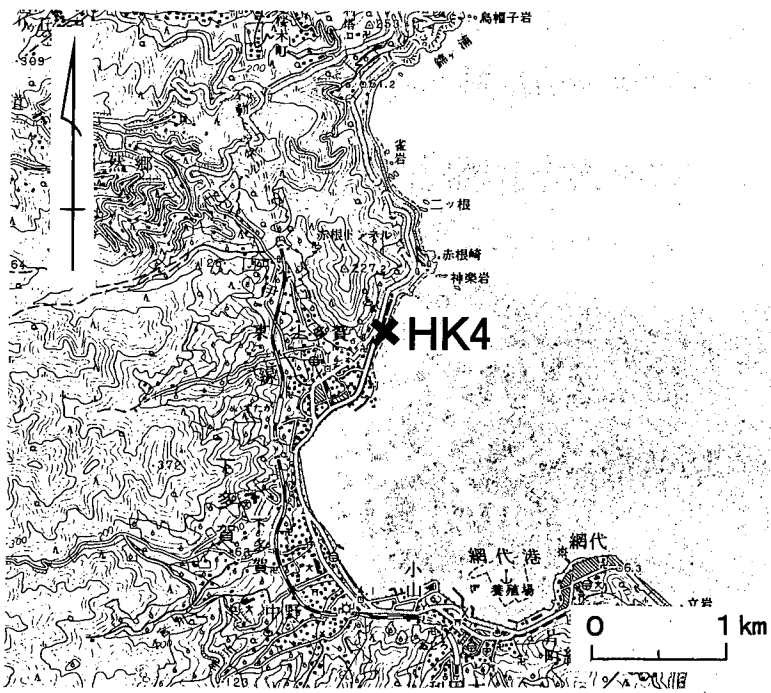
図II-1c 箱根系黒曜石の原産地（その1）

国土地理院発行 1/5 万地形図 箱根図幅を使用。



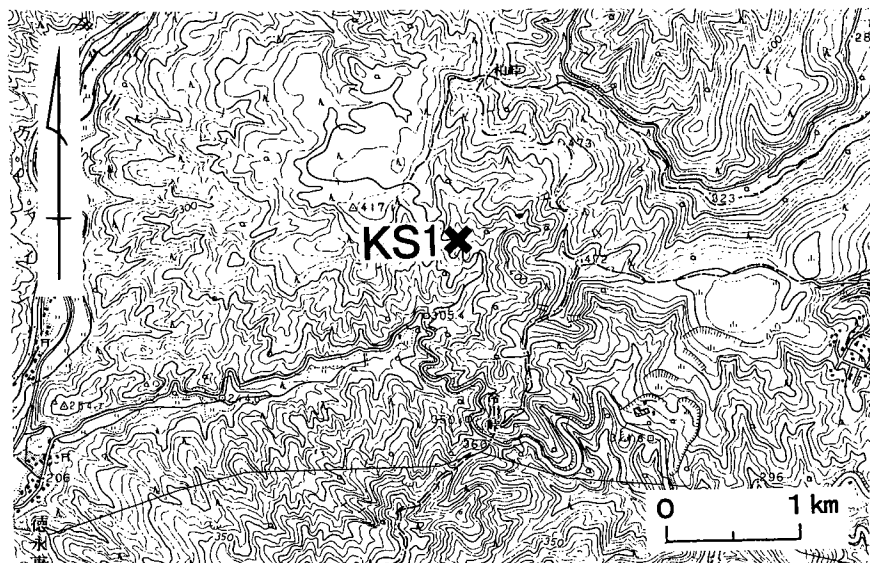


図Ⅱ-1d 箱根系黒曜石の原産地（その2）  
 国土地理院発行 1/5 万地形図 熱海図幅を使用。

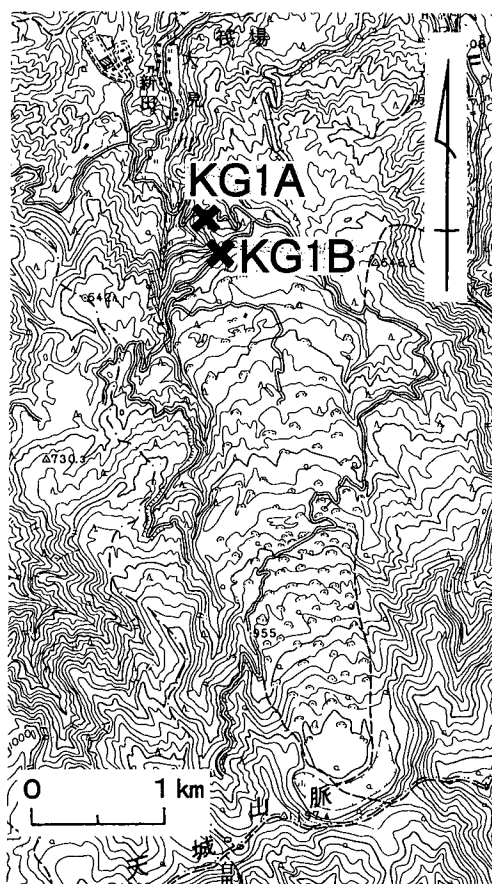


図Ⅱ-1e 箱根系黒曜石の原産地（その3）  
 国土地理院発行 1/5 万地形図 熱海図幅を使用。

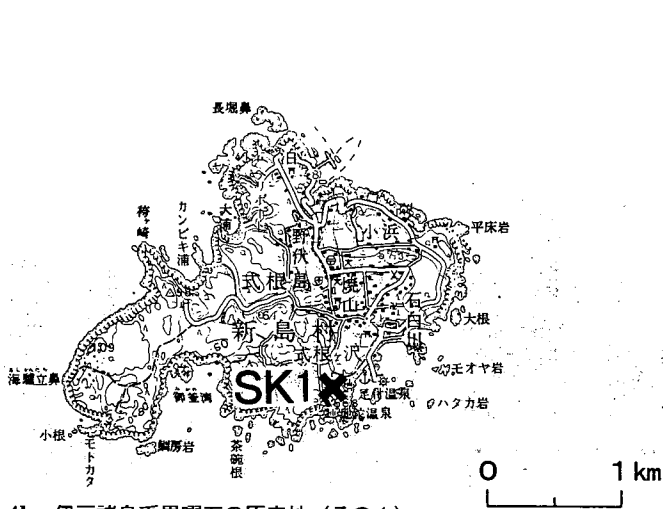
## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究



図II-1f 伊豆半島系黒曜石の原産地（その1）  
 国土地理院発行 1/5 万地形図 伊東図幅を使用。



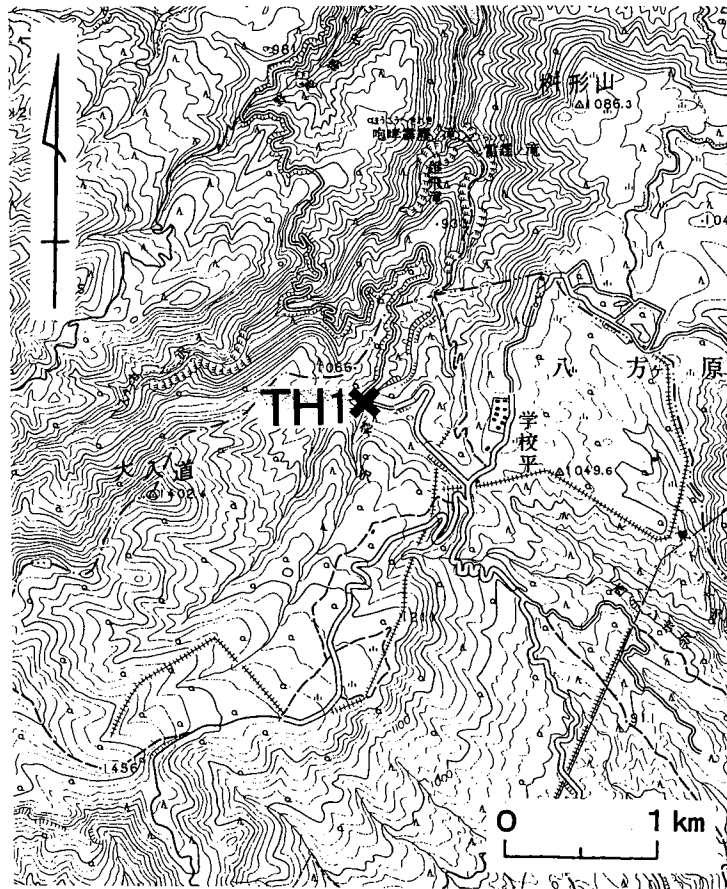
図II-1g 伊豆半島系黒曜石の原産地（その2）  
 国土地理院発行 1/5 万地形図 修善寺図幅を使用。



図II-1h 伊豆諸島系黒曜石の原産地 (その1)  
 国土地理院発行 1/5 万地形図 神津島図幅を使用。



図II-1i 伊豆諸島系黒曜石の原産地 (その2)  
 国土地理院発行 1/5 万地形図 神津島図幅を使用。



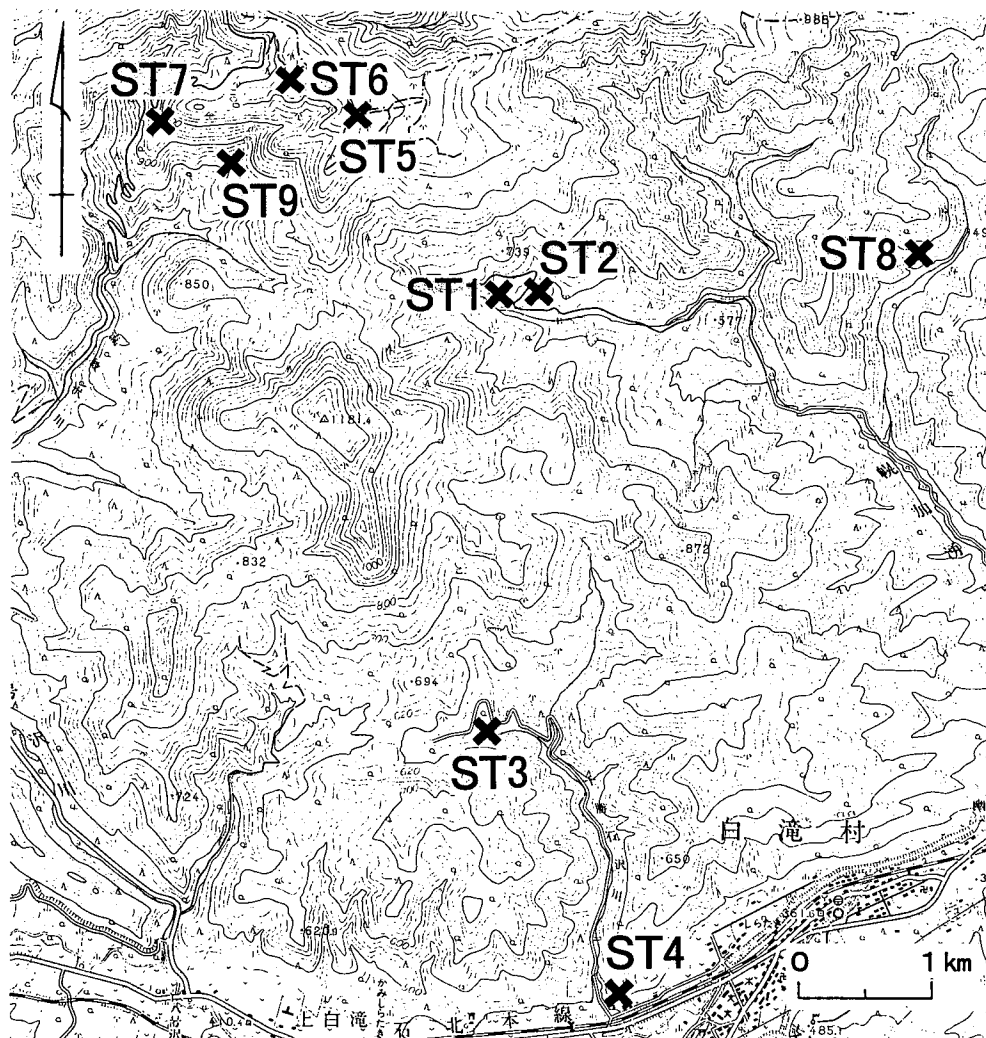
図Ⅱ-1j 高原山系黒曜石の原産地  
国土地理院発行 1/5 万地形図 塩原図幅を使用。

#### ④男女倉 B (OM3)

国道142号線東側の小さな沢に沿う林道わきで採取した。この沢と男女倉川との合流点付近には男女倉 B 遺跡があり、男女倉産の黒曜石石器群が発見されている。今回、試料を採取した地点付近では林道を建設する際、盛土をするために上流から客土されたローム中に黒曜石の転石（小型のもの）が認められる。これらは自然の状態で産出したものではないが、この沢沿いに自然に運ばれてきた黒曜石の転石と同様に沢の上流から運ばれてきたものと解釈できる。

#### ⑤和田峠小深沢 (WD1)

和田峠に向かう国道142号線（中山道）の標高約1460 m 付近の林道沿いで採取した。この林道の上流側には東邦パーライトが最後まで採掘していた黒曜石採掘鉱跡がある。林道に敷かれている白色～灰白色のデイサイト質溶岩の岩片とともに黒曜石の転石が多数洗い出されているのが認められる。試料はこの林道沿いの転石を採取した。



図Ⅱ-1k 北海道白滝系黒曜石の原産地  
 国土地理院発行 1/5 万地形図 白滝図幅を使用。

#### ⑥和田峠東餅屋 (WD2)

産出地は、国道142号線（中山道）の和田峠トンネル北側入り口手前の林道を約500 m 入った地点にある東邦パーライトの黒曜石採掘跡である。露頭は崩壊物で半ば埋められているが、中央にかつての採掘の名残である黒曜石岩脈の切り通しが残っている。この切り通しより右側はデイサイト～流紋岩質の溶岩、左側は安山岩質溶岩となっている。このことから安山岩にデイサイト～流紋岩が貫入し、その境界で急冷された部分がガラス質になったと推定される。黒曜石は長柱状～針状に細かく裂けるように割れており、採取するときには注意が必要である。黒曜石は無斑晶のガラスであるが、今回採取した露頭中のものは灰白色のデイサイト質溶岩と互層して縞状を呈しており質は良くない。林道沿いにはしばしば質の良い転石が認められる。

## ⑦霧ヶ峰星が塔 (KM1)

産出地は国道142号線の新和田トンネル南側入り口わきの林道（関係者以外、立入禁止となっている）を約2.5 km 登った、フヨーパーライト鉱業㈱の黒曜石採掘場である。採掘中には黒曜石の岩脈が観察できるというが（調査時：1997年9月には法面開削中で観察できず）、ズリの中にも大量の黒曜石岩片が認められる。非常に良質の無斑晶のガラスからなる。なお地元の人によると透明なものはややピンク色がかっているということである（一方、和田峠産のものは紫色がかっているという）。

## ⑧星ヶ台 (HD1)

産出地は下諏訪から八島ヶ原湿原に登る旧道の標高約1480 m 付近にある。1996年に諏訪大社の御柱祭に使う材の加工場を作るために下草を切り開いたときに、黒曜石切片を大量に散在する窪地が認められたという。風倒木の根本には倒木によって掘り起こされた黒曜石片が小堆を成していることもある。黒曜石は半透明の良質な無斑晶ガラスであり、すべて人為的にかいたとみられる薄い切片からなることから、この場所も鷹山遺跡のような古代の石器工房跡である可能性が考えられる。なお道路際には黒曜石切片のみから成る崖錐が発達している。

## ⑨麦草峠 (MG1)

産出地は国道299号線の麦草峠の標識から東へ約300 m にある国道沿いの南側の崖（比高約2 m）である。ここでは黒曜石は最上部のローム中に転石として認められ、径20 cm に及ぶ大きい転石を含む。白色の斑晶をやや多く含む質の良くないものが多いが、小さな岩片（径約1 cm）には黒色で緻密なガラスからなる良質のものも少量認められる。

## (2) 伊豆諸島系

## ①神津島恩馳島 (KZ1)

恩馳島は神津島の西南西約5 km の沖合にある岩礁である。一色（1982）によると恩馳島は流紋岩からなる溶岩円頂丘の名残であり、岩体の一部に黒曜岩が挟まれているとされる。同島周辺の水深数 m の海底には良質の黒曜石の転石が多量に分布することが知られており、試験的に採取が行われている。今回は海底から採取された数点の黒曜石の転石（最大のもので径約20 cm）を入手し、試料として使用した（試料は神津島村石田史夫氏採取）。

## ②神津島砂糠崎 (KZ2)

神津島多幸湾の東端部に位置する砂糠山（標高190.2 m）は流紋岩質溶岩からなっている火山である。その周囲には海食崖が発達し、灰～白色の流紋岩質溶岩が厚さ約100 m 以上にわたって露出している。そのほぼ中央部には水平方向に伸びる厚さ数10 m の暗灰～黒色の黒曜岩のバンドが明瞭に認められる。黒曜岩質部分の表面は角礫状に破碎が進んでいるが、緻密なガラスからなり斜長石斑晶を含む。崖下の海岸ではこの黒曜岩に由来する転石も認められる。試料は主に露頭の黒曜岩部分から採取した。

## ③式根島 (SK1)

伊豆諸島起源の石器原料の黒曜石はそのほとんどが神津島産であると考えられているが、神津島に

隣接する式根島や新島でも一部で黒曜石が産出する。このうち式根島南部の足地山周辺の道路には所々に黒曜石の転石が認められる。これらの黒曜石は斜長石斑晶を多量に含む質の悪いもので、石器原材料として用いることはなかったと推定される。

### (3) 箱根系

#### ①箱根畑宿 (HK1)

畑宿集落付近の旧東海道北側の斜面には標高約500 mの等高線に沿って東京電力の林道が伸びている。黒曜石はこの林道沿いに産出する。この林道沿いでは厚さ約1 mほどの岩脈状の黒曜石がデイサイト質溶岩中に認められるという(大湧谷自然科学館の袴田和夫氏の私信による)が、今回採取した試料は林道わきのローム層や表土中に角礫状の転石として散在していたものである。これらの黒曜石は白色の斜長石斑晶を含んでいる。

#### ②箱根芦の湯 (HK2)

採取地点は国道1号線が、芦の湯集落北東の標高約760 m付近で交わる沢である。この沢の右岸側にはデイサイト質の溶岩流が認められ、その最下部が急冷されて黒曜岩となっているとされる(大湧谷自然科学館の袴田和夫氏の私信による)が、現在この溶岩流の下部は崖垂堆積物に埋積されていて黒曜岩の部分を観察することはできない。但し国道1号線より下流側の沢沿いには、角礫状の黒曜岩の転石が多数散在しており、本研究ではこの転石を採取して試料とした。

#### ③箱根日金山 (HK3)

産出地は十国峠の東約1 kmの箱根火山の外輪山の南側斜面にある。ここではデイサイト質溶岩の一部が黒曜石となっていることが久野(1952)により記載されている。本研究では東光寺の東約250 mの地点でデイサイト質溶岩を採取したが、いずれも風化が著しい。

#### ④上多賀 (HK4)

上多賀集落の東側(国道135号線の直下)の海岸は、デイサイト質の円礫を主体とする磯浜海岸となっているが、それらの円礫に混じって少量の黒曜石の転石が認められる。これらはやや円磨された亜円～亜角礫で表面は不透明な暗灰色を呈すが、内部は新鮮なガラス光沢を持つ黒曜石となっている。黒曜石中には白色の斜長石斑晶が多量に含まれている。

#### ⑤鍛冶屋 (HK5)

湯河原町鍛冶屋付近に露頭があったとされるが、その正確な位置は不明である。現在では鍛冶屋集落西側の山地斜面上(みかん畑になっている)に転石として認められる。

### (4) 伊豆半島系

#### ①柏峠 (KS1)

中伊豆と伊東市を結ぶ旧街道であった柏峠付近に露頭があったとされるが、現在では正確な地点は不明である。但し県道12号線の冷川峠手前の305.4 mの水準点から分岐する林道(関係者以外は立入禁止となっている)沿いの沢中には角礫状の黒曜石の転石が大量に分布しており、この沢の上流部に

黒曜石の供給源があると推定される。黒曜石は緻密でガラス光沢を持つが、全体的に灰色を呈すものや灰色部と黒色部が縞状に混じっているものが多く認められる。

## ②天城カワゴ平 (KG1)

天城カワゴ平火山は約3,000年前に活動した単成火山で、黒曜石岩片を多量に含む降下軽石や火砕流のほかデイサイト質の溶岩を噴出した。カワゴ平の黒曜石は形成時期が縄文時代後～晩期境界であり、また岩質も大量に斜長石斑晶を含む質の悪いものであるため、石器原料としては使用されていないが、ここでは他の黒曜石との化学組成の比較のため試料を採取した。なおここでは中伊豆町の筏場周辺の火砕流堆積物中に含まれる黒曜石片 (KG1A) と溶岩流末端が急冷されて黒曜石となっている部分 (KG1B) を試料として採取した。

## (5) 高原山系

高原山火山は開析された成層火山で、山体は主峰の釈迦ヶ岳付近から噴出した多量の溶岩流（高原溶岩・ミツモチ溶岩）と火山砕屑物に覆われる。その噴出年代は第四紀とされているが詳細は不明である。

### ①高原山八方ヶ原 (TH1)

黒曜石は高原山火山の活動末期に釈迦ヶ岳の北方の標高1,570 m 付近から噴出したミツモチ溶岩に伴う火砕物中に含まれる。試料是那賀川の支流である箒川の最上流部の鹿股川と塩原一八方ヶ原を結ぶ道路が交差するところで採取された（矢板市教育委員会、石川 均氏採取）。

## (6) 北海道白滝系

北海道紋別郡白滝村で湧別川右岸の国指定史跡「白滝遺跡群」は黒曜石の原産地にある遺跡として良く知られている。黒曜石の原石は赤石山（標高1,147 m）とその周辺の沢から採取される。

### ①幌加沢 (ST1)

幌加湧別川の上流、幌加沢の谷頭付近の河床堆積物中から採取した。黒曜石は斑晶を全く含まない。

### ②遠間地点 (ST2)

幌加沢の最上流部の左岸にある旧石器時代の遺跡（幌加沢遠間地点）周辺から採取した。黒曜石は僅かに赤味を帯びる。

### ③ナシハタ (ST3)

十勝石沢川の最上流部の河床堆積物中から採取した。黒曜石は斑晶を全く含まない。

### ④十勝石沢口 (ST4)

湧別川左岸の段丘堆積物中から採取した。黒曜石は光沢があり、斑晶を全く含まない。

### ⑤明石山 (ST5)

赤石山山頂付近の平坦面から採取した。黒曜石のうち ST5A は暗赤褐色 (5YR3/4) で黒色の斑模様があるもの、ST5B は黒色で赤色 (赤7.5R4/8) の斑模様があるものである。いずれも斑晶を全く



含まない（北海道埋蔵文化財センター，長沼 孝氏採取）。

#### ⑥赤石山（ST6）

赤石山山頂の独立標高点（1,147 m）付近から採取した。黒曜石は光沢があり斑晶を全く含まない（北海道埋蔵文化財センター，長沼 孝氏採取）。

#### ⑦八号沢（ST7）

湧別川支流の八号沢上流部にあり，流紋沢川沿いに赤石山山頂に至る山道沿いに露出する黒曜石の露頭（通称八号沢露頭）である。黒色の黒曜石には灰色の筋状模様が入る（北海道埋蔵文化財センター，長沼 孝氏採取）。

#### ⑧あじさい滝（ST8）

幌加湧別川に左岸から合流する沢沿い（アジサイ滝）から採取した。黒曜石は光沢があり斑晶を全く含まない（北海道埋蔵文化財センター，長沼 孝氏採取）。

#### ⑨球顆の沢（ST9）

八号沢上流部の八号沢露頭から東南東約500 m の地点にある露頭からの転石である。黒曜石は光沢があり斑晶を全く含まない（北海道埋蔵文化財センター，長沼 孝氏採取）。

## 2. 黒曜石の屈折率測定

黒曜石は火山ガラスからなる岩石である。火山ガラスの屈折率は化学組成の違い（主に鉄やマグネシウム）を反映するとされており，その違いは元となったマグマの履歴に由来する。このことから火山ガラスの屈折率はテフクロロジーの分野などで，給源の異なる火山噴出物の識別等に利用されている。本研究では各原産地ごとに黒曜石（火山ガラス）の屈折率の違いがあるかどうか調べるため，屈折率測定を行った（表Ⅱ-2：測定は群馬大学の新井房夫名誉教授に依頼した）。

その結果，箱根伊豆系の箱根畑宿やカワゴ平産の黒曜石は若干高い屈折率を示すものの，その他は概ね  $n=1.485-1.488$  の間に入り，各原産地間で屈折率に特徴的な違いは認められなかった。

## 3. 波長分散型蛍光 X 線分析装置による黒曜石の化学組成分析

### (1) 蛍光 X 線分析の原理と装置の概要

蛍光 X 線分析は，試料に X 線を照射することにより，試料中の原子を励起して特性 X 線を発生させ，そのスペクトルと強度から試料中に含まれる元素の種類と含有量を測定する分析法である。蛍光 X 線分析装置は特性 X 線を波長として検出するか，エネルギーとして検出するかによって波長分散型とエネルギー分散型の 2 つの方式に分かれる。波長分散型の蛍光 X 線分析装置は，発生させた特性 X 線を分光結晶で分光した後，測定をする各元素固有の X 線角度に配置された X 線検出器によって X 線強度を測定する（図Ⅱ-2）。一方，エネルギー分散型の蛍光 X 線分析装置は，発生した特性 X 線を単独の検出器で検出し，マルチチャンネル波高分析器で各エネルギーの特性 X 線を識別，多元素を同時に検出する。波長分散型は検出する元素ごとに特性の異なる複数の分光結晶や検出器系を組み込むため，機械の構造が複雑で大型となるが，分解能に優れる。エネルギー分散型は測定機器の

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

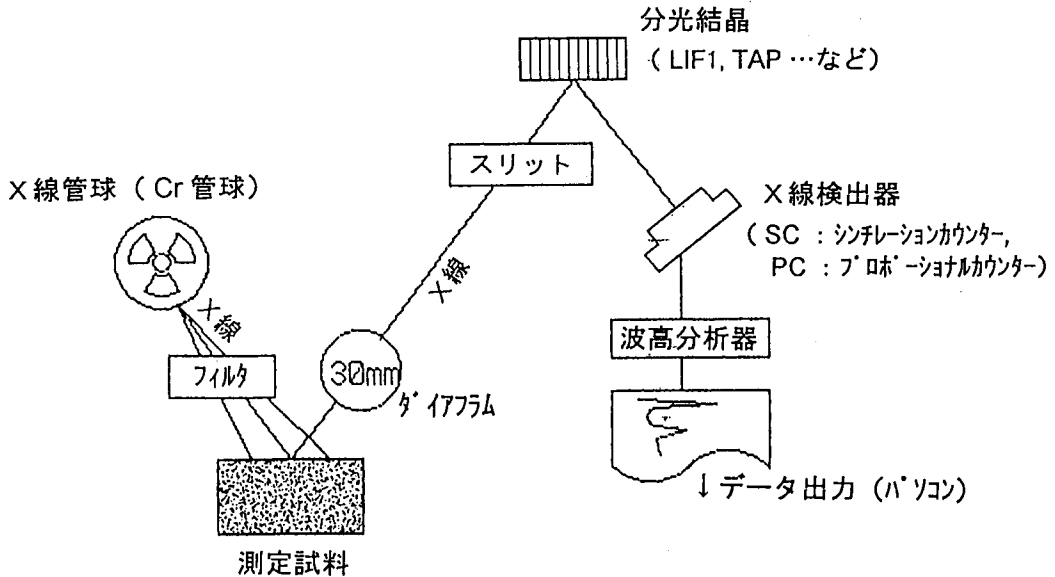
表 II-2 黒曜石原石の屈折率測定結果

	試料No.	原産地名	屈折率 n
1	HO-1	星糞峠	1.485±
2	OM-1	男女倉 I	1.485-1.487
3	OM-2	男女倉まきが沢	1.485-1.487
4	OM-3	男女倉 B	1.485-1.487
5	WD-1	和田峠小深沢	1.487±
6	WD-2	和田峠東餅屋	1.486-1.487
7	KM-1	霧ヶ峰星ヶ塔	1.486-1.488
8	HD-1	星ヶ台	1.484-1.488 (1.484-
9	MG-1	麦草峠	1.487-1.490
10	HK-1	箱根畑宿	1.493-1.495
11	KG-1A	天城カワゴ平 (火砕流堆積物中)	1.488-1.491
12	KG-1B	天城カワゴ平 (溶岩流)	1.490±
13	SK-1	式根島	1.485-1.488
14	KZ-1	神津島恩馳島	1.485-1.489
15	KZ-2	神津島砂糠崎	1.485-1.486
16	ST-1	白滝幌加沢	1.488-1.489
17	ST-2	白滝遠間地点	1.485-1.488
18	ST-3	白滝ナシハタ	1.485-1.487
19	ST-4	白滝十勝石沢口	1.485-1.486
20	ST-5A	白滝赤石山	1.486-1.490
21	ST-5B	白滝赤石山	1.485-1.488
22	ST-6	白滝赤石山	1.485-1.487
23	ST-7	白滝八号沢	1.485-1.487
24	ST-8	白滝あじさい滝	1.485-1.487
25	ST-9	白滝球顆の沢	1.485-1.486

屈折率測定は群馬大学の新井房夫名誉教授による。

構造が比較的簡単なため小型化でき、また多元素を同時に検出できるため測定時間が短くてすむ。

明治大学文化財研究施設には蛍光 X 線分析装置（リガク製 RIX1000）と、大型試料用の蛍光 X 線分析装置（リガク製 SYSTEM3511）が設置されている（図 II-3）。いずれも波長分散型の蛍光 X 線分析装置であるが、SYSTEM3511は破壊できない大きさの文化財試料を測定する専用装置で、大型の試料室（約 W61×D58×H58 cm）を備えている。一方、RIX1000は一般的な蛍光 X 線分析装置で、主に専用ホルダーに収まる小型の試料（径約 5 cm 以下）の測定に使用する。本施設では破壊できない大きな文化財試料の分析には SYSTEM3511を、また小型（通常は径 3 cm 以上、5 cm 以下）の文化財試料や、粉碎してペレットやガラスビードなどに加工した試料の分析には RIX1000を使用している。なお両装置とも専用試料ホルダーと自動試料交換器を用いて、多数の試料を自動的に効率



図II-2 波長分散型蛍光 X 線分析装置の概要

よく測定することができる (SYSTEM3511の自動試料交換機は取り外しが可能)。

本研究では、これら2台の波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いて各地の黒曜石原産地で採取した原石の化学組成分析を行った。このうち定性分析は RIX1000と SYSTEM3511の2台で行い、定量分析 (ガラスビード法) は RIX1000で行った。それぞれの装置で得られた結果から、原産地ごとの黒曜石原石の化学組成を明らかにし、その違いを比較した。

## (2) 蛍光 X 線分析装置 (RIX1000) による定性分析

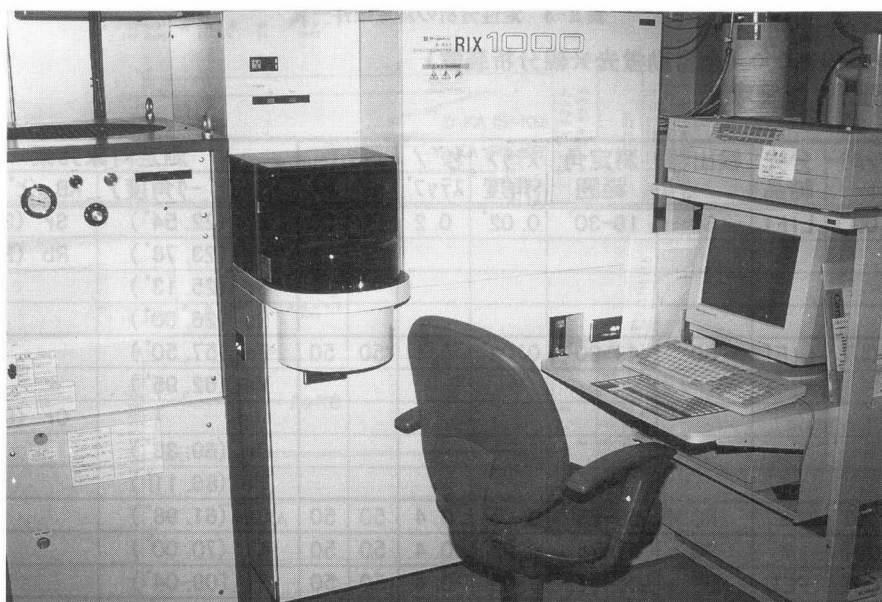
### ①試料の作成方法

採取した原石試料は水道水で洗浄した後、大きな塊状のものはハンマーで割り、さらに岩石切断機で切断して専用ホルダーに収まるように整形した。切断後水道水で洗浄し、さらに精製水で超音波洗浄した。なお各試料とも平坦な切断面を選んで測定面とした。但し星糞峠 (HO1), 男女倉 I (OM1), 星ヶ台 (HD1), 白滝遠間地点 (ST2) では岩石切断機で加工できない小型の石片しか得られなかったため、原石をそのまま測定した。これらについては原石表面のうち、できるだけ平坦で新鮮な面を選んで分析を行った (これらの試料には測定面の面積が X 線照射領域: 径約 3 cm より小さいものもある)。

### ②装置および測定条件

測定には蛍光 X 線分析装置 (RIX1000) を用いた。同装置の X 線源には Cr 管球を使用している。定性分析の測定条件は表 II-3 に示した。測定に際しては X 線の散乱などを防ぐため試料室の雰囲気真空にした。分析時の X 線管球の電圧は 50 kV, 電流値は 50 mA である。

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究



a : 蛍光 X 線分析装置 (RIX1000)

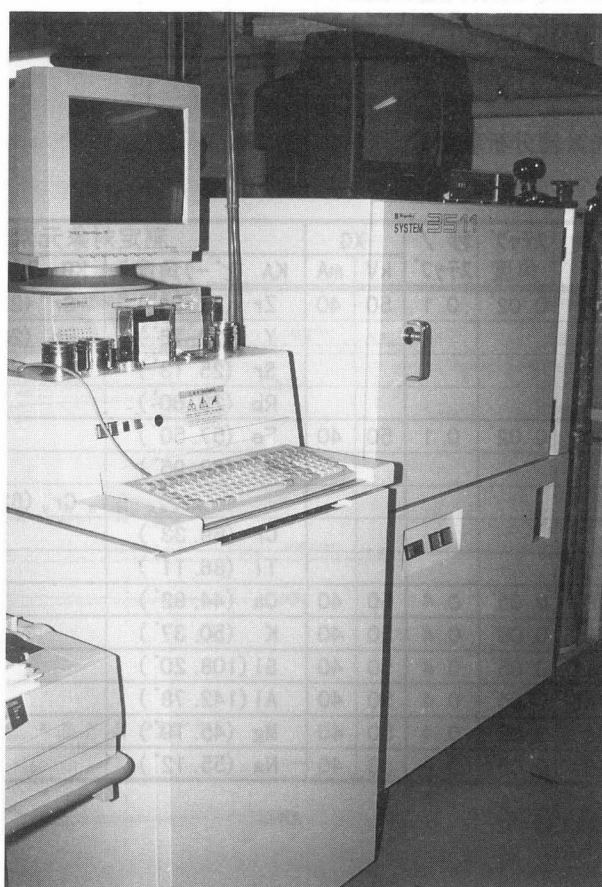
b : 大型蛍光 X 線分析装置  
(SYSTEM3511)

図 II-3 明治大学文化財研究施設の蛍光 X 線分析装置

表Ⅱ-3 定性分析の測定条件一覧

・リガク RIX1000 (全自動蛍光X線分析装置)

線源: Cr管球

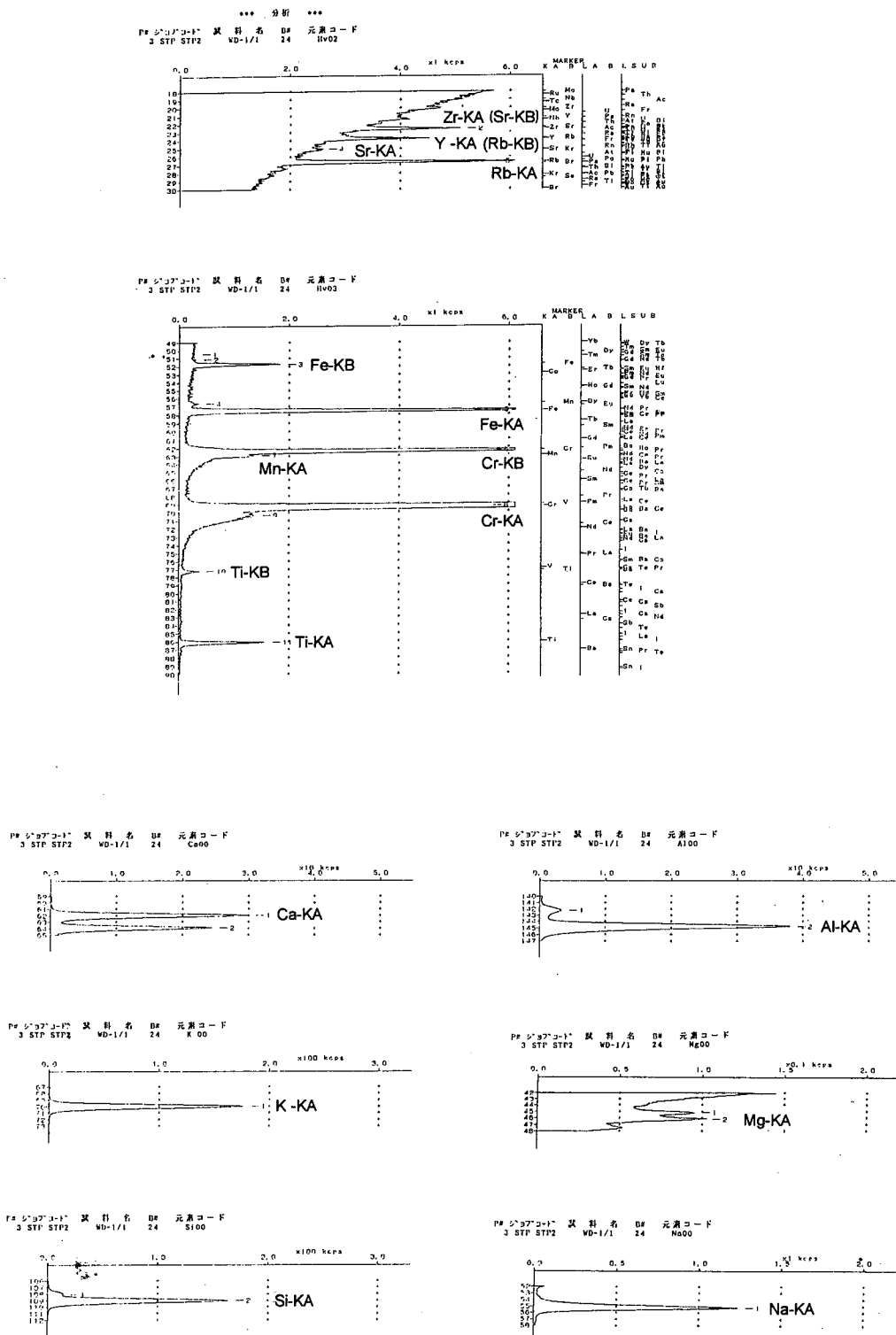
元素条件	フィルター	分光結晶	検出器	測定角範囲	ステップ角度	秒 / ステップ	XG		測定対象元素	
							kV	mA	KA (ヒーク角度)	KB (ヒーク角度)
*Hv02	OUT	LIF1	SC	18-30°	0.02°	0.2	50	50	Zr (22.54°)	Sr (22.41°)
									Y (23.78°)	Rb (23.74°)
									Sr (25.13°)	
									Rb (26.60°)	
*Hv03	OUT	LIF1	SC	49-90°	0.02°	0.1	50	50	Fe (57.50°)	
									Mn (62.95°)	
										Cr (62.37°)
									Cr (69.33°)	
									Ti (86.11°)	
*Ca00	OUT	GE	PC	59-65°	0.05°	0.4	50	50	Ca (61.98°)	
*K 00	OUT	〃	PC	67-73°	0.05°	0.4	50	50	K (70.00°)	
*Si00	OUT	PET	PC	106-112°	0.05°	0.4	50	50	Si (109.04°)	
*Al00	OUT	〃	PC	140-147°	0.05°	0.4	50	50	Al (144.61°)	
*Mg00	OUT	TAP	PC	42-48°	0.05°	1.0	50	50	Mg (45.19°)	
*Na00	OUT	〃	PC	52-58°	0.05°	1.0	50	50	Na (55.12°)	

・リガク SYSTEM3511 (大型蛍光X線分析装置)

線源: Cr管球

元素条件	フィルター	分光結晶	検出器	測定角範囲	ステップ角度	秒 / ステップ	XG		測定対象元素	
							kV	mA	KA (ヒーク角度)	KB (ヒーク角度)
*Hv31	OUT	LIF1	SC	18-28°	0.02°	0.1	50	40	Zr (22.54°)	Sr (22.41°)
									Y (23.78°)	Rb (23.74°)
									Sr (25.13°)	
									Rb (26.60°)	
*Hv32	OUT	LIF1	SC	49-90°	0.02°	0.1	50	40	Fe (57.50°)	
									Mn (62.95°)	
										Cr (62.42°)
									Cr (69.33°)	
									Ti (86.11°)	
*Ca10	OUT	EDDT	PC	42-48°	0.05°	0.4	50	40	Ca (44.92°)	
*K 10	OUT	EDDT	PC	48-53°	0.05°	0.4	50	40	K (50.37°)	
*Si10	OUT	EDDT	PC	105-111°	0.05°	0.4	50	40	Si (108.20°)	
*Al10	OUT	EDDT	PC	140-145°	0.05°	0.4	50	40	Al (142.78°)	
*Mg10	OUT	OUT	PC	42-48°	0.05°	0.4	50	40	Mg (45.19°)	
*Na10	OUT	OUT	PC	52-58°	0.05°	0.4	50	40	Na (55.12°)	

文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究



図II-4 RIX1000による定性分析のピークグラフ  
和田峠小深沢 (WD-1) の分析結果。

### ③定性分析の結果

図Ⅱ-4には測定した試料のうち、代表的な例として和田峠小深沢の黒曜石原石のX線のピークグラフを示した。各グラフの縦軸はX線検出器の測定角度、横軸は各々の角度で測定されたX線強度を示す。このグラフでは主要元素のうちFe, Mn, Ti, Ca, K, Al, Si, Mg, Naの各ピークが明瞭に表れている。また微量元素ではRb, Srなどのピークが認められる。なお、スペクトル中のCrのKA (Kアルファ) 線とKB (Kベータ) 線はほとんどがX線管球 (Cr) から発生したものと考えられる。

#### (3) 大型蛍光X線分析装置 (SYSTEM3511) による定性分析

##### ①測定試料

今回測定した試料は表Ⅱ-1に示した。採取した原石試料のうち信州系、伊豆諸島系の原石の一部である。測定にはRIX1000による定性分析で使用したものと同一の試料を用いた。

##### ②装置および測定条件

測定には大型蛍光X線分析装置 (SYSTEM3511) を用いた。RIX1000と同様にX線源はCr管球を使用している。同装置による定性分析の測定条件は表Ⅱ-3に示した。測定はX線の散乱などを防ぐため、試料室の雰囲気真空にして行った。分析時のX線管球の電圧は50 kV、電流値は40 mAである。

##### ③定性分析の結果

図Ⅱ-5は測定した試料のうち、和田峠小深沢で採取した黒曜石原石のX線のピークグラフである。SYSTEM3511による定性分析ではRIX1000による分析結果と同様に、主要元素では測定したすべての試料からFe, Mn, Ti, Ca, K, Al, Si, Mg, Naのピークが認められた。また微量元素ではRb, Srなどのピークが検出された。

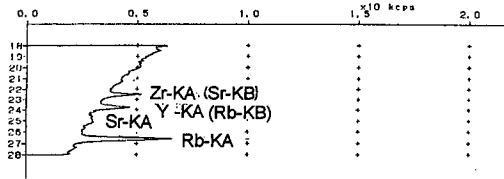
#### (4) 蛍光X線分析装置 (RIX1000) による定量分析 (ガラスビード法)

各地の黒曜石原石の主要元素組成の特徴を明らかにし、各原産地間の識別を行うために、それぞれについて定量分析を行った。蛍光X線分析装置の定量分析の方法としてはガラスビード法、粉末ブリケット法などがある。ガラスビード法は粉末にした試料をホウ酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) などの融剤と混合した後、熔融・冷却して作成したガラスビード (ディスク) を測定する方法である。また粉末ブリケット法は粉末にした試料を加圧整形してペレット状にして測定する方法である (大野ほか, 1987)。これらのうちガラスビード法は試料の均一性やマトリックス効果の減少、必要な試料量が少ないことなどの利点を持つことから、本研究ではこの方法による定量分析を行った。

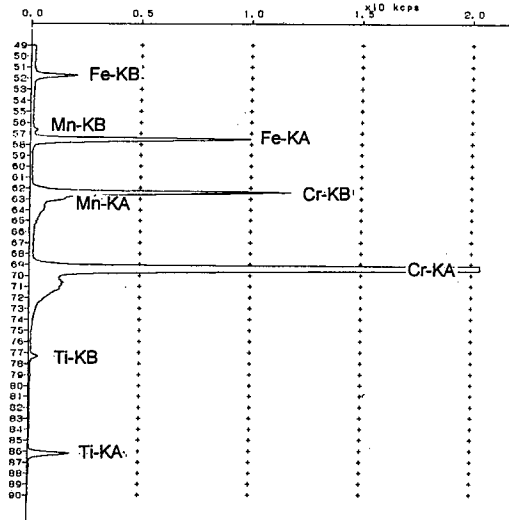
今回定量分析を行った試料は、信州系の9ヶ所と伊豆諸島系の3ヶ所、白滝系の10ヶ所、および箱根系のうち畑宿 (HK1A) と伊豆系のうちカワゴ平 (KG1B) の計24ヶ所の原産地で採取した黒曜石原石である (表Ⅱ-1)。今回はこれらの原産地1ヶ所につき1個の黒曜石原石を選び、それを粉碎して試料とした。なおここでは岩石中の斑晶を分離せずに全岩組成分析を行った。

文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

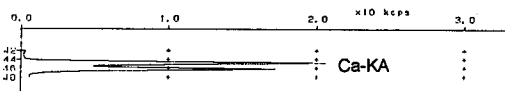
ｺｰﾄﾞ 試料名  
ob01 wd1 1999-02-20 20:03 B # = 43 EL = Hv31



ｺｰﾄﾞ 試料名  
ob01 wd1 1999-02-20 20:03 B # = 43 EL = Hv32



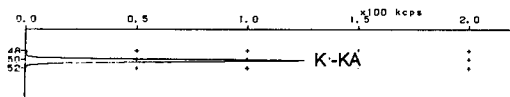
ｺｰﾄﾞ 試料名  
ob01 wd1 1999-02-20 20:03 B # = 43 EL = Ca10



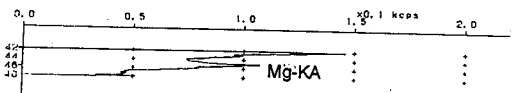
ｺｰﾄﾞ 試料名  
ob01 wd1 1999-02-20 20:03 B # = 43 EL = Al10



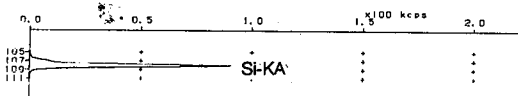
ｺｰﾄﾞ 試料名  
ob01 wd1 1999-02-20 20:03 B # = 43 EL = K 10



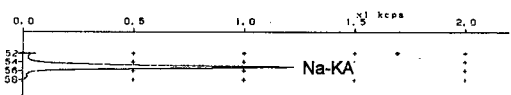
ｺｰﾄﾞ 試料名  
ob01 wd1 1999-02-20 20:03 B # = 43 EL = Mg10



ｺｰﾄﾞ 試料名  
ob01 wd1 1999-02-20 20:03 B # = 43 EL = Si10



ｺｰﾄﾞ 試料名  
ob01 wd1 1999-02-20 20:03 B # = 43 EL = Na10



図II-5 SYSTEM3511による定性分析のピークグラフ  
和田峠小深沢 (WD-1) の分析結果。



表Ⅱ-4 全自動ビードサンプラーの設定条件

	前加熱	熔融	攪拌
温度	730°C	1100°C	1100°C
時間	240秒	300秒	100秒

### ①試料（ガラスビード）の作成方法

ガラスビードの作成手順は以下の通りである。まず各黒曜石原産地につき1個の原石を選び、それぞれハンマーで粗粉碎した。粗粉碎した原石は遊星ボールミル（粉碎用容器・ボールはメノウ製のものを使用）を用いて精粉碎した。またこれらの作業で十分に細かく粉碎できなかった試料については、さらにメノウの乳鉢と乳棒を用いて手動で精粉碎した。

粉碎した試料は磁製蒸発皿、または磁性坩堝に入れて、恒温乾燥機で100°Cで約24時間乾燥し、さらにマッフル炉により400°Cで約45分間乾燥した。また融剤となるホウ酸リチウム（MERCK社製 SPECTROMELT A10）は、磁性坩堝に入れマッフル炉により700°Cで約6時間乾燥してから使用した。

以上の作業を経た試料を約0.3 g とホウ酸リチウム約3.0 g を電子天秤（島津製作所 AEG220G 型）でそれぞれ秤量し、秤量瓶中で混合した。混合した試料は、あらかじめ秤量してある白金坩堝に移してから再度秤量し、加熱前の（試料+ホウ酸リチウム）の重量を算出した。この後、白金坩堝を全自動ビードサンプラー装置（東京科学製 NT-2100型）にセットしてガラスビードを作成した。全自動ビードサンプラー装置は白金坩堝内の試料と融剤の加熱・熔融・攪拌を全自動で行う装置で、各工程の時間と温度の設定条件は表Ⅱ-4の通りである。攪拌が終了し装置が停止した後、冷却用ファンで白金坩堝ごと急冷した。冷却後、加熱前、加熱後の質量を秤量、比較して加熱時に揮発した成分の割合（欠損率）を算出した。

$$\text{欠損率} = L = (W_a - W_{gb}) / W_{gb} \times 100$$

[L: 欠損率 (%),  $W_a$ : 加熱前（試料+ホウ酸リチウム）の重量 (g),  $W_{gb}$ : 加熱後（ガラスビード）の重量 (g)]

により求め、その値が0.15%以下のガラスビードを測定に使用した。

本研究では、以上の手順でガラスビードを1試料につき5枚以上作成し、分析を行った。

### ②装置および測定条件

測定にはリガク社製波長分散型蛍光 X 線分析装置 RIX1000型を用いた。装置の概要は定性分析の項で述べた通りである。本研究では  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  の10元素について定量分析を行った（元素はすべて酸化物として算出した。また Fe についてはすべて  $Fe_2O_3$  になっているとして計算した）。各元素の測定条件は表Ⅱ-5の通りである。また定量分析の基準となる検量線については、通産省地質調査所の標準岩石試料を標準試料として用いた。使用した標準岩石試料は JB-1, JA-2, JA-3, JG-1a, JR-2, JR-3 の6種類で、玄武岩～流紋岩までの幅広い組成にわたる。これらの標準岩石試料について未知試料と同様の方法でガラスビードをつくり、各々の元

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

表II-5 RIX1000による定量分析（ガラスビード法）の測定条件

・リガク RIX1000（全自動蛍光X線分析装置）  
線源：Cr管球，50kV，50mA

（ガラスビード法）

硝酸リチウム融剤（試料：融剤比＝1：10）

標準試料：地質調査所 JB-1, JA-2, JA-3, JG-1a, JR-2, JR-3

元素名	X線 スペクトル	フィルタ	分光 結晶	検出器	PHA	PEAK	
						2θ	sec.
Fe	KA	OUT	LIF1	SC	100-300	57.50°	20
Mn	KA	IN	LIF1	SC	100-300	62.95°	80
Ti	KA	OUT	LIF1	PC	100-300	86.11°	40
Ca	KA	OUT	GE	PC	100-300	61.98°	40
K	KA	OUT	GE	PC	100-300	70.00°	40
P	KA	OUT	GE	PC	100-300	141.18°	40
Si	KA	OUT	PET	PC	100-300	109.04°	40
Al	KA	OUT	PET	PC	100-300	144.61°	40
Mg	KA	OUT	TAP	PC	100-300	45.19°	40
Na	KA	OUT	TAP	PC	100-300	55.12°	80

表II-6 地質調査所の標準岩石試料の推奨値と本研究における測定値

JB-1	n	Fe2O3	MnO	TiO2	CaO	K2O	P2O	SiO2	Al2O3	MgO	Na2O	Total
(推奨値)	-	8.99	0.153	1.32	9.25	1.43	0.255	52.37	14.53	7.71	2.77	98.78
(測定値)	5	8.75	0.153	1.30	9.23	1.44	0.258	52.46	13.35	7.61	2.84	97.39

JA-2	n	Fe2O3	MnO	TiO2	CaO	K2O	P2O	SiO2	Al2O3	MgO	Na2O	Total
(推奨値)	-	6.21	0.108	0.66	6.29	1.81	0.146	56.42	15.41	7.60	3.11	97.76
(測定値)	5	6.31	0.110	0.68	6.31	1.80	0.152	57.14	14.73	7.67	3.12	98.02

n：測定したガラスビードの枚数。

素のX線強度を測定して検量線を作成した。表II-6は検量線作成時に使用したのとは別のJB-1, JA-2のガラスビード（各5枚）を、定量分析した結果である。それぞれの測定値と地質調査所の推奨値との誤差をみると、JB-1ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で約1.1Wt%，JA-2ではSiO<sub>2</sub>で約0.7Wt%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で約1.2Wt%とやや大きい誤差がみられたがその他については概ね推奨値と一致している。

## ③未知試料の測定手順と試料中の元素組成の算出方法

以上のような試料作成法，測定条件で未知試料（各原産地の試料）の定量分析を行った。定性分析と同様に，測定時のX線管球の出力は50kV，50mAである。また未知試料の測定前にはそれぞれ標準試料の測定を行って検量線の日間誤差補正を行った。未知試料はガラスビード1枚につき1回ずつ測定を行った。RIX1000での測定は全自動で行われ，測定が終了すると得られたX線強度からガラスビード中の元素の含有量（Wt%）が自動的に算出され，プリンターに出力される。試料中の

表Ⅱ-7 黒曜石の定量分析結果

No.	Sample Name	n	Fe2O3	MnO	TiO2	CaO	K2O	P2O	SiO2	Al2O3	MgO	Na2O	Total
1	HO1A	5	0.56	0.093	0.06	0.47	4.21	0.007	77.58	11.12	0.03	3.67	97.80
			0.018	0.003	0.002	0.012	0.120	0.0011	0.096	0.377	0.007	0.111	
2	OM1A	3	0.85	0.068	0.14	0.68	5.09	0.017	75.48	11.87	0.11	3.35	97.66
			0.005	0.001	0.001	0.000	0.001	0.0012	0.146	0.043	0.016	0.038	
3	OM2A	3	0.95	0.072	0.17	0.79	4.51	0.020	75.08	12.24	0.14	3.80	97.78
			0.005	0.001	0.001	0.000	0.001	0.0010	0.017	0.021	0.008	0.018	
4	OM3A	3	0.77	0.074	0.11	0.61	4.66	0.012	75.86	11.86	0.08	3.65	97.68
			0.000	0.002	0.001	0.005	0.005	0.0005	0.086	0.013	0.006	0.043	
5	WD1A	3	0.80	0.097	0.10	0.64	4.43	0.016	77.15	12.39	0.11	3.90	99.64
			0.005	0.001	0.001	0.001	0.004	0.0005	0.717	0.108	0.011	0.017	
6	WD2A	5	0.61	0.097	0.07	0.50	4.58	0.009	75.94	12.03	0.05	3.83	97.71
			0.005	0.001	0.001	0.001	0.003	0.0009	0.135	0.016	0.006	0.031	
7	KM1A	4	0.55	0.070	0.09	0.48	4.45	0.012	76.31	11.85	0.06	3.80	97.68
			0.008	0.002	0.001	0.002	0.004	0.0004	0.232	0.063	0.004	0.014	
8	HD1A	4	0.55	0.073	0.09	0.48	4.46	0.014	76.17	11.64	0.06	3.80	97.33
			0.010	0.002	0.002	0.006	0.085	0.0005	0.065	0.179	0.007	0.060	
9	MG1A	3	0.95	0.052	0.17	0.81	3.87	0.019	76.82	12.09	0.15	3.93	98.87
			0.005	0.002	0.002	0.002	0.005	0.0000	0.576	0.106	0.001	0.051	
10	HK1A	5	2.59	0.096	0.32	1.96	1.31	0.043	74.95	11.84	0.35	4.55	98.01
			0.009	0.002	0.002	0.002	0.005	0.0008	0.103	0.032	0.015	0.018	
11	KG1B	5	2.50	0.080	0.33	2.48	2.42	0.078	72.52	13.14	0.78	3.93	98.26
			0.011	0.001	0.002	0.009	0.006	0.0007	0.249	0.033	0.008	0.051	
12	SK1A	5	0.75	0.064	0.10	0.73	3.16	0.017	75.79	12.23	0.12	4.29	97.26
			0.005	0.001	0.001	0.001	0.002	0.0007	0.055	0.031	0.002	0.036	
13	KZ1A	6	0.77	0.074	0.12	0.81	3.13	0.019	76.58	11.80	0.15	4.21	97.66
			0.005	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0013	0.091	0.013	0.005	0.025	
14	KZ2A	5	0.71	0.076	0.11	0.73	3.45	0.016	76.36	11.96	0.14	4.18	97.73
			0.000	0.001	0.001	0.001	0.003	0.0010	0.027	0.007	0.008	0.019	
15	ST1A	5	1.11	0.049	0.04	0.54	4.41	0.016	75.62	12.05	0.03	3.76	97.61
			0.000	0.001	0.001	0.000	0.005	0.0010	0.115	0.022	0.007	0.039	
16	ST2A	5	1.08	0.049	0.03	0.52	4.32	0.015	76.29	11.83	0.03	3.67	97.83
			0.000	0.001	0.001	0.004	0.004	0.0010	0.064	0.040	0.009	0.021	
17	ST3A	5	1.02	0.056	0.02	0.45	4.36	0.016	76.13	11.83	0.02	3.75	97.66
			0.004	0.001	0.000	0.001	0.003	0.0011	0.025	0.018	0.004	0.038	
18	ST4A	5	1.07	0.047	0.04	0.52	4.24	0.014	76.46	11.60	0.03	3.62	97.63
			0.005	0.001	0.000	0.001	0.004	0.0010	0.044	0.034	0.003	0.020	
19	ST5A	5	1.11	0.049	0.04	0.54	4.40	0.016	75.55	11.98	0.03	3.72	97.43
			0.000	0.001	0.000	0.002	0.004	0.0009	0.014	0.029	0.005	0.010	
20	ST5B	5	1.09	0.047	0.04	0.53	4.36	0.015	76.05	11.83	0.03	3.64	97.62
			0.005	0.001	0.001	0.002	0.003	0.0004	0.049	0.025	0.004	0.027	
21	ST6A	5	1.10	0.046	0.04	0.53	4.36	0.016	76.00	11.91	0.04	3.76	97.79
			0.001	0.001	0.000	0.003	0.031	0.0011	0.031	0.009	0.006	0.088	
22	ST7A	6	1.11	0.047	0.04	0.53	4.43	0.016	75.71	12.04	0.03	3.64	97.60
			0.006	0.001	0.001	0.000	0.005	0.0013	0.118	0.016	0.008	0.044	
23	ST8A	5	1.05	0.056	0.03	0.47	4.49	0.015	75.92	12.25	0.03	3.80	98.11
			0.000	0.002	0.000	0.003	0.001	0.0005	0.085	0.031	0.002	0.032	
24	ST9A	5	1.11	0.049	0.04	0.54	4.42	0.015	75.90	12.13	0.03	3.74	97.97
			0.000	0.001	0.001	0.001	0.003	0.0004	0.098	0.046	0.008	0.023	



各元素の含有量 (Wt%) は次の式により計算した。

$$X_{smp} = (X_{gb} \times W_{gb}) / W_{smp} \times 100$$

[ $X_{smp}$ : 試料中の元素の含有量 (Wt%),  $X_{gb}$ : ガラスビード中の元素の含有量 (Wt%),  
 $W_{gb}$ : ガラスビードの重量 (g),  $W_{smp}$ : 試料の重量 (g)]

なおここでは、ガラスビード作成中の試料の欠損率等については考慮していない。

#### ④黒曜石の全岩組成分析の結果

表Ⅱ-7には今回測定を行った黒曜石原石の定量分析の結果(平均値およびその標準偏差値)を示した。なお今回測定したガラスビードの中には、測定値のトータルが100%を2-3%越える異常な値を示すものが存在した。これはガラスビード作成時に試料が均一に混合しなかったためと考えられる。このため表Ⅱ-7にはそれらの異常なガラスビードの測定値を除いて計算した平均値とその標準偏差を示してある(表中には平均値を算出したガラスビードの枚数  $n$  を記した)。

図Ⅱ-6aはこれらの元素の分析値のうち、横軸に  $Fe_2O_3$  の含有量 (Wt%)、縦軸に  $K_2O$  の含有量 (Wt%) をとって作成したグラフである。また図Ⅱ-6bには  $Fe_2O_3$  の含有量 (Wt%) を横軸に、 $CaO$  の含有量 (Wt%) を横軸にとり作成したグラフを示した。これらのグラフ上では各原産地の黒曜石がそれぞれ分散してプロットされる。このうち箱根系 (HK1) と伊豆半島系 (KG1B) の黒曜石は、 $Fe_2O_3$  の含有量が多くいずれのグラフでも他の原産地の黒曜石とは異なる領域にプロットされる。また伊豆諸島系の黒曜石は  $K_2O$  の含有量がやや低く、信州系などの黒曜石と区別ができる。また信州系のうち麦草峠 (MG1) の黒曜石は信州系他の黒曜石に比べて  $K_2O$  に乏しいことから、両者は区別できる。一方、白滝系の黒曜石は  $K_2O-Fe_2O_3$  の相関グラフ上で、信州系の黒曜石とやや近い領域にプロットされる。しかしながら  $CaO-Fe_2O_3$  の相関グラフ (図Ⅱ-6b) では信州系の黒曜石と白滝系の黒曜石は異なるトレンドにのることから、両者の区別は可能である。

以上のように各原産地の主要元素組成を比較すると、系レベルでの原産地の識別は可能であることがわかる。特に  $K_2O-Fe_2O_3$  の相関グラフはそれぞれの原産地が異なる領域にプロットされ、黒曜石原産地の識別に有効であると考えられる。なお信州系は他の系(地域)に比べてやや広い領域にばらついてプロットされるが、その中で麦草峠 (MG1)、男女倉まきが沢 (OM-2) はやや  $Fe_2O_3$  に富む傾向がある。また白滝系内の各原産地や、伊豆諸島系内の各原産地はそれぞれ近接した領域にプロットされ、それぞれの原産地についての詳しい識別は今後の課題である。

#### (5) 非破壊試料による黒曜石の各原産地の識別

以上のようにガラスビード法による定量分析の結果、黒曜石の各原産地間には主要元素組成にそれぞれ特徴が認められ、特に  $K_2O-Fe_2O_3$  などの相関グラフでは信州系、伊豆諸島系、伊豆半島系、箱根系、白滝系など各系ごとにそれぞれ異なる領域にプロットされることから、これらの地域ごとの原産地の識別は可能であると考えられる。

しかしながら実際に石器の原産地同定を行う場合には、遺跡から出土した石器試料はすべて文化財であり粉碎することができないことから、試料はすべて非破壊で分析する必要がある。このため本研

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

究では黒曜石を粉碎せずに塊または石片の状態で測定し、得られた X 線強度を元に各原産地間の識別ができるか試みた。ここでは定性分析で得られた X 線強度と、各元素を定角測定して得られた X 線強度を用いて識別を行い、それぞれについて検討した。

## a) 定性分析で得られた X 線強度による分析

## ①測定条件

ここで用いた X 線強度は定性分析で検出された元素のうち、Fe, Mn, Ti, Ca, K, Al, Si, Mg, Na の主要元素と Zr, Y, Sr, Rb, Zn, Ni の KA 線の X 線強度である。定性分析の測定条件は表 II-3 の通りである。また分析に用いた試料は表 II-1 に示したものをを用いた。

## ② X 線強度の規格化

蛍光 X 線分析で得られる X 線強度は、測定面 (X 線の照射面) の面積や試料表面の状態 (平坦さ) により大きく影響を受けることが明らかにされている (大野ほか, 1987)。塊、あるいは石片の状態の黒曜石試料は試料表面の平坦さは不均一であるため、同一試料でも測定位置や角度を変えると得られる X 線の強度は一定しない (表 II-8a の上段)。さらに試料自体の大きさも様々であることから、測定で得られた X 線の強度をそのまま用いて各試料の化学組成の比較をすることはできない。そこで本研究では各元素について得られた X 線強度を、黒曜石の主成分である Si の X 線強度で規格化し、試料ごとの測定面の面積や平坦さに由来する X 線強度のばらつきを補正した。表 II-8 の下段は各元素の X 線の強度を Si の X 線の強度で規格化した値 (以後、Si 規格値と呼ぶ) であるが、これによると同一の原産地から採取した試料では、大きさや試料表面の状態の異なる場合にも Si 規格値はそれぞれほぼ近似することが明らかになった。このことから Si の X 線強度による規格化はそれぞれの試料の大きさや形状に由来する X 線強度の変動を補正すると考えられることから、Si 規格値は各原産地の黒曜石の化学組成の計量的な比較を行う上で有効なパラメーターとなるといえる。以下では、この Si 規格値を用いて各原産地の黒曜石の化学組成上の特徴を明らかにし、各原産地の識別を行う。

## ③結果

図 II-7 は Fe の Si 規格値 (Fe/Si) を横軸に、K, Ca の Si 規格値 (K/Si, Ca/Si) をそれぞれ縦軸にとったプロットグラフである。このうち図 II-7a は K/Si-Fe/Si の相関グラフであるが、このプロットグラフではガラスビード法による定量分析の結果 (図 II-6a, 6b) と同様に各系の黒曜石原産地はそれぞれ異なる領域に明瞭にプロットされる。このうち箱根系の各原産地の黒曜石は他の黒曜石に比べて K/Si の値が低く、他と識別できる。また箱根系の中で各原産地 (畑宿, 芦の湯, 上多賀, 鍛冶屋) を比較すると、それぞれの原産地は Fe/Si の値が異なることからそれぞれ異なる領域にプロットされる。一方信州系や白滝系の黒曜石は他の原産地の黒曜石に比べて、K/Si の値が高く Fe/Si の値は低い。信州系のうち、男女倉 I, 麦草峠は信州系の他の原産地とは離れてプロットされる。一方、信州系の他の原産地 (和田峠, 霧ヶ峰, 星糞峠など) はそれぞれ集中してプロットされ、各々識別はできない。白滝系の黒曜石は K/Si-Fe/Si の相関グラフでは信州系と領域が近接するが、Ca/Si-

表II-8 定性分析で得られた X 線強度と Si 規格値

X線強度 (kcps)

試料	信州系													
	星箕峠	男女倉I	まきが沢	男女倉B					小深沢	東餅屋	霧ヶ峰星ヶ塔		星が台	表草峠
	HO1A011	OM1A011	OM2A011	OM3A011	OM3A012	OM3A021	OM3A022	OM3A031	WD1A011	WD2A011	KM1A011	KM1A012	HD1A011	MG1A011
Zr KA	1.533	2.038	2.702	1.874	1.690	1.826	1.643	1.793	1.865	1.775	1.584	1.594	1.182	2.350
Y KA	1.601	0.927	0.917	1.098	1.158	1.193	1.139	1.009	1.840	1.662	0.912	0.977	0.968	0.553
Sr KA	-	0.617	1.762	0.682	0.633	0.554	0.691	0.729	0.252	0.000	0.750	0.742	0.547	2.229
Rb KA	3.548	2.346	2.071	2.986	2.816	3.192	3.100	2.851	4.149	4.139	2.074	2.130	1.905	1.510
Fe KA	6.251	17.508	10.198	8.900	8.644	8.666	8.555	8.442	7.991	7.113	7.009	6.671	5.786	10.497
Mn KA	0.765	0.557	0.881	0.678	0.976	0.851	0.483	0.599	0.725	0.662	0.473	0.684	0.847	0.391
Ti KA	1.172	2.011	2.907	1.911	1.759	1.912	1.971	1.864	1.481	1.202	1.649	1.476	1.535	2.855
Ga KA	21.444	26.694	43.307	31.106	27.472	30.933	30.423	29.560	28.901	25.573	24.966	22.432	21.163	40.815
K KA	147.606	142.298	174.738	179.900	155.734	171.033	174.185	170.598	175.582	174.773	172.684	158.144	150.091	148.328
Si KA	143.139	123.750	157.650	156.760	134.404	157.038	153.352	146.125	163.280	158.755	157.214	139.849	135.871	155.735
Al KA	32.565	29.621	37.266	35.899	31.856	35.740	35.437	33.783	37.161	36.136	36.346	32.288	31.447	35.202
Mg KA	0.035	0.070	0.093	0.065	0.058	0.069	0.062	0.068	0.033	0.025	0.044	0.046	0.049	0.109
Na KA	0.975	0.809	1.229	1.121	0.920	1.109	1.088	1.269	1.220	1.191	1.182	1.026	0.917	0.977
Cr KA	43.106	40.694	49.107	49.470	45.422	48.109	48.775	48.636	50.035	48.687	49.584	46.672	43.325	50.726

Si規格値 (各元素 / Si)

No.	HO1A011	OM1A011	OM2A011	OM3A011	OM3A012	OM3A021	OM3A022	OM3A031	WD1A011	WD2A011	KM1A011	KM1A012	HD1A011	MG1A011
Zr KA	0.011	0.016	0.017	0.012	0.013	0.012	0.011	0.012	0.011	0.011	0.010	0.011	0.009	0.015
Y KA	0.011	0.007	0.006	0.007	0.009	0.008	0.007	0.007	0.011	0.010	0.006	0.007	0.007	0.004
Sr KA	-	0.005	0.011	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005	0.002	0.000	0.005	0.005	0.004	0.014
Rb KA	0.025	0.019	0.013	0.019	0.021	0.020	0.020	0.020	0.025	0.026	0.013	0.015	0.014	0.010
Fe KA	0.044	0.141	0.065	0.057	0.064	0.055	0.056	0.058	0.049	0.045	0.045	0.048	0.043	0.067
Mn KA	0.005	0.005	0.006	0.004	0.007	0.005	0.003	0.004	0.004	0.004	0.003	0.005	0.006	0.003
Ti KA	0.008	0.016	0.018	0.012	0.013	0.012	0.013	0.013	0.009	0.008	0.010	0.011	0.011	0.018
Ga KA	0.150	0.216	0.275	0.198	0.204	0.197	0.198	0.202	0.177	0.161	0.159	0.160	0.156	0.262
K KA	1.031	1.150	1.108	1.148	1.159	1.089	1.136	1.167	1.075	1.101	1.098	1.131	1.105	0.952
Si KA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al KA	0.228	0.239	0.236	0.229	0.237	0.228	0.231	0.231	0.228	0.228	0.231	0.231	0.231	0.226
Mg KA	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Na KA	0.007	0.007	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007	0.009	0.007	0.008	0.008	0.007	0.007	0.006

上段は X 線強度。下段は各元素の X 線強度を Si の X 線強度で規格化した値。

## X線強度 (kcps)

試料	箱根系													
	畑宿							芦の湯				上多賀		
	HK1B011	HK1B012	HK1C011	HK1C021	HK1C031	HK1C041	HK1C051	HK2A011	HK2A021	HK2A031	HK2B011	HK2B021	HK4A011	HK4A021
Zr KA	2.774	2.404	2.574	2.746	2.721	2.880	2.579	1.774	1.989	1.945	2.018	1.843	3.120	3.153
Y KA	-	0.551	0.752	0.775	0.781	0.888	0.720	0.487	0.601	-	0.663	0.445	0.803	0.771
Sr KA	2.037	1.979	2.366	2.306	2.191	2.247	2.201	3.168	3.397	3.066	3.237	3.052	2.141	2.361
Rb KA	-	0.362	0.447	0.286	0.307	0.352	0.346	0.208	-	-	0.217	0.225	0.496	0.434
Fe KA	22.941	23.875	26.952	27.462	27.696	27.149	25.187	47.236	47.071	44.269	50.802	47.184	17.955	19.221
Mn KA	0.700	0.756	0.639	1.221	0.958	0.687	0.614	1.233	1.170	0.910	1.227	1.316	0.440	0.547
Ti KA	4.724	4.507	5.473	5.562	5.601	5.236	4.719	12.008	11.355	10.281	12.480	10.979	2.986	3.386
Ca KA	87.959	86.464	107.680	106.161	109.068	103.706	94.482	213.114	214.568	179.027	226.303	205.878	95.670	105.144
K KA	46.988	46.617	56.051	54.325	52.605	54.012	45.181	30.205	29.578	26.680	30.854	27.626	62.902	65.967
Si KA	139.075	135.091	157.570	156.185	156.215	151.363	134.749	129.447	129.353	109.054	132.094	118.480	146.164	157.762
Al KA	31.259	30.413	35.086	34.906	35.308	33.810	31.836	38.684	38.984	33.553	40.131	36.588	33.491	35.828
Mg KA	0.166	0.161	0.234	0.236	0.243	0.230	0.199	0.850	0.776	0.707	0.886	0.786	0.157	0.192
Na KA	1.249	1.256	1.389	1.378	1.363	1.336	1.137	1.389	1.373	1.168	1.372	1.322	1.227	1.344
Cr KA	48.430	45.555	52.930	52.696	51.759	50.345	48.014	51.850	53.783	44.435	52.788	50.200	49.374	50.315

## Si規格値 (各元素 / Si)

No.	HK1B011	HK1B012	HK1C011	HK1C021	HK1C031	HK1C041	HK1C051	HK2A011	HK2A021	HK2A031	HK2B011	HK2B021	HK4A011	HK4A021
Zr KA	0.020	0.018	0.016	0.018	0.017	0.019	0.019	0.014	0.015	0.018	0.015	0.016	0.021	0.020
Y KA	-	0.004	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005	0.004	0.005	-	0.005	0.004	0.005	0.005
Sr KA	0.015	0.015	0.015	0.015	0.014	0.015	0.016	0.024	0.026	0.028	0.025	0.026	0.015	0.015
Rb KA	-	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	-	-	0.002	0.002	0.003	0.003
Fe KA	0.165	0.177	0.171	0.176	0.177	0.179	0.187	0.365	0.364	0.406	0.385	0.398	0.123	0.122
Mn KA	0.005	0.006	0.004	0.008	0.006	0.005	0.005	0.010	0.009	0.008	0.009	0.011	0.003	0.003
Ti KA	0.034	0.033	0.035	0.036	0.036	0.035	0.035	0.093	0.088	0.094	0.094	0.093	0.020	0.021
Ca KA	0.632	0.640	0.683	0.680	0.698	0.685	0.701	1.646	1.659	1.642	1.713	1.738	0.655	0.666
K KA	0.338	0.345	0.356	0.348	0.337	0.357	0.335	0.233	0.229	0.245	0.234	0.233	0.430	0.418
Si KA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al KA	0.225	0.225	0.223	0.223	0.226	0.223	0.236	0.299	0.301	0.308	0.304	0.309	0.229	0.227
Mg KA	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.001	0.001
Na KA	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.011	0.011	0.011	0.010	0.011	0.008	0.009



## X線強度 (kcps)

試料	箱根系 鍛冶屋		伊豆半島系 柏峠						伊豆諸島系 加ゴ平 式根島 恩馳島 砂糠崎				高原山系 高原山	
	HK5A011	HK5A021	KS1A011	KS1A012	KS1A021	KS1B011	KS1B021	KS1B031	KG1A011	SK1A011	KZ1A011	KZ2A011	TH1A011	TH1A012
Zr KA	3.225	3.205	3.579	3.256	3.092	3.548	3.358	3.492	2.667	1.429	1.585	1.472	2.889	2.700
Y KA	0.912	0.786	0.797	0.697	0.863	0.857	0.874	0.753	0.433	0.742	0.695	0.820	-	1.040
Sr KA	2.419	2.390	1.857	1.853	1.602	1.867	1.797	1.787	3.765	1.071	1.341	0.923	1.741	1.873
Rb KA	0.482	0.429	0.629	0.673	0.625	0.682	0.658	0.606	0.665	0.832	1.101	1.062	-	1.524
Fe KA	21.637	24.669	21.022	21.030	21.230	22.182	22.075	23.145	19.324	7.806	9.256	8.106	18.706	18.869
Mn KA	0.520	0.676	-	-	-	-	0.544	1.007	0.589	0.589	0.632	0.577	0.417	0.424
Ti KA	3.019	3.942	4.078	3.908	3.927	4.410	4.469	4.588	4.661	1.300	2.259	1.950	3.019	2.833
Ca KA	83.913	88.764	120.490	120.843	101.366	112.229	111.937	112.438	130.597	36.022	43.118	36.682	74.963	84.394
K KA	51.504	53.270	81.928	81.568	83.608	92.669	90.747	91.885	89.703	106.984	119.042	123.665	112.052	107.847
Si KA	119.094	124.223	149.700	149.236	145.197	159.800	154.028	158.505	145.638	143.374	156.295	156.591	147.098	145.553
Al KA	29.492	35.961	35.166	35.436	32.340	35.524	35.328	35.570	37.981	32.986	35.602	34.758	33.216	33.697
Mg KA	0.117	0.130	0.260	0.253	0.264	0.285	0.281	0.286	0.369	0.075	0.107	0.115	0.133	0.138
Na KA	1.123	1.011	1.122	1.122	1.068	1.133	1.122	1.145	1.143	1.194	1.260	1.095	1.080	1.046
Cr KA	45.863	44.839	45.649	44.561	47.236	51.300	50.381	50.951	49.057	43.784	49.535	49.541	47.213	47.585

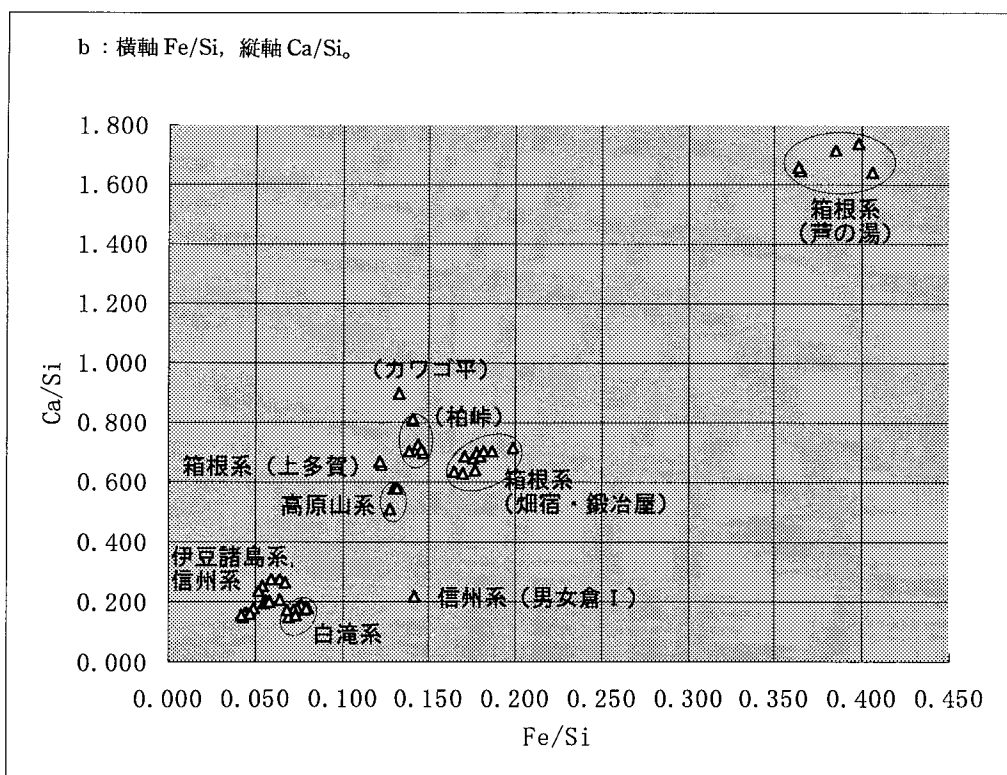
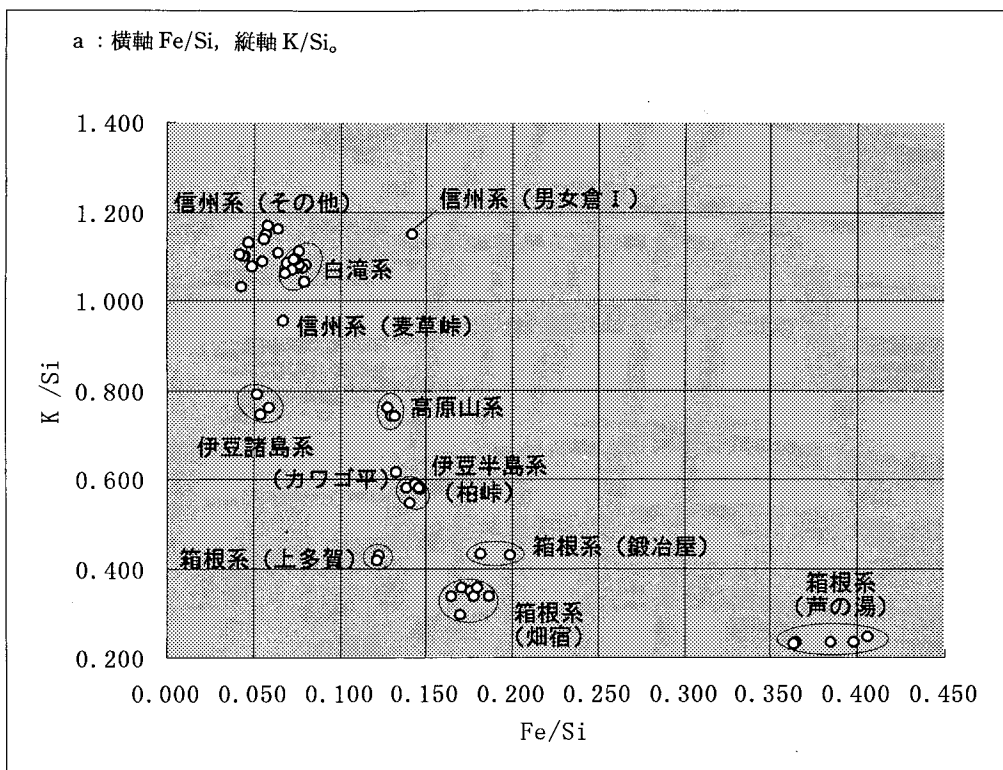
Si規格値 (各元素 / Si)														
No.	HK5A011	HK5A021	KS1A011	KS1A012	KS1A021	KS1B011	KS1B021	KS1B031	KG1A011	SK1A011	KZ1A011	KZ2A011	TH1A011	TH1A012
Zr KA	0.027	0.026	0.024	0.022	0.021	0.022	0.022	0.022	0.018	0.010	0.010	0.009	0.020	0.019
Y KA	0.008	0.006	0.005	0.005	0.006	0.005	0.006	0.005	0.003	0.005	0.004	0.005	-	0.007
Sr KA	0.020	0.019	0.012	0.012	0.011	0.012	0.012	0.011	0.026	0.007	0.009	0.006	0.012	0.013
Rb KA	0.004	0.003	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.006	0.007	0.007	-	0.010
Fe KA	0.182	0.199	0.140	0.141	0.146	0.139	0.143	0.146	0.133	0.054	0.059	0.052	0.127	0.130
Mn KA	0.004	0.005	-	-	-	-	0.004	0.006	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003
Ti KA	0.025	0.032	0.027	0.026	0.027	0.028	0.029	0.029	0.032	0.009	0.014	0.012	0.021	0.019
Ca KA	0.705	0.715	0.805	0.810	0.698	0.702	0.727	0.709	0.897	0.251	0.276	0.234	0.510	0.580
K KA	0.432	0.429	0.547	0.547	0.576	0.580	0.589	0.580	0.616	0.746	0.762	0.790	0.762	0.741
Si KA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al KA	0.248	0.289	0.235	0.237	0.223	0.222	0.229	0.224	0.261	0.230	0.228	0.222	0.226	0.232
Mg KA	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Na KA	0.009	0.008	0.007	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007	0.007

## X線強度 (kcps)

試料	白滝系											
	高原山系	観加沢	遠間地点	ナシハタ	十勝石沢口	赤石山			赤石山	八号沢	アジサイ滝	球麁の沢
	TH1A013	ST1A011	ST2A011	ST3A011	ST4A011	ST4A012	ST5A011	ST5B011	ST6A011	ST7A011	ST8A011	ST9A011
Zr KA	2.804	1.335	1.371	1.106	1.249	1.317	1.259	1.285	1.288	1.121	1.160	1.204
Y KA	0.974	1.123	0.966	1.065	1.032	1.012	1.047	1.131	1.010	0.971	1.173	0.995
Sr KA	1.795	0.552	0.397	0.000	0.516	0.465	0.458	0.446	0.514	0.580	-	0.538
Rb KA	1.525	2.383	2.314	2.730	2.411	2.160	2.391	2.442	2.247	2.401	2.717	2.265
Fe KA	19.179	12.792	12.222	11.247	12.339	12.175	11.837	11.768	11.817	12.799	11.886	11.259
Mn KA	0.521	0.480	0.390	0.403	-	0.507	0.671	0.152	0.754	0.379	0.626	0.393
Ti KA	3.145	0.697	0.703	0.451	0.722	0.726	0.719	0.747	0.731	0.624	0.508	0.677
Ca KA	84.267	27.967	26.919	24.115	28.247	27.553	28.739	28.133	28.158	28.246	24.547	27.814
K KA	107.671	171.842	166.515	176.847	174.610	173.069	171.726	173.264	174.700	168.395	176.293	173.576
Si KA	145.289	158.911	155.311	163.305	162.801	160.524	154.476	158.622	163.694	161.544	161.373	163.748
Al KA	33.103	36.700	36.194	38.096	37.898	38.027	36.012	36.779	38.063	37.456	37.689	37.993
Mg KA	0.134	0.022	0.024	-	0.021	-	0.026	0.027	0.022	-	0.019	-
Na KA	1.021	1.173	1.086	1.229	1.252	1.259	1.190	1.256	1.245	1.248	1.274	1.185
Cr KA	48.202	50.008	47.479	50.517	50.316	50.530	50.162	50.109	50.043	50.605	50.442	50.865

## Si規格値 (各元素 / Si)

No.	TH1A013	ST1A011	ST2A011	ST3A011	ST4A011	ST4A012	ST5A011	ST5B011	ST6A011	ST7A011	ST8A011	ST9A011
Zr KA	0.019	0.008	0.009	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007	0.007
Y KA	0.007	0.007	0.006	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.006	0.006	0.007	0.006
Sr KA	0.012	0.003	0.003	0.000	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	-	0.003
Rb KA	0.010	0.015	0.015	0.017	0.015	0.013	0.015	0.015	0.014	0.015	0.017	0.014
Fe KA	0.132	0.080	0.079	0.069	0.076	0.076	0.077	0.074	0.072	0.079	0.074	0.069
Mn KA	0.004	0.003	0.003	0.002	-	0.003	0.004	0.001	0.005	0.002	0.004	0.002
Ti KA	0.022	0.004	0.005	0.003	0.004	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.003	0.004
Ca KA	0.580	0.176	0.173	0.148	0.174	0.172	0.186	0.177	0.172	0.175	0.152	0.170
K KA	0.741	1.081	1.072	1.083	1.073	1.078	1.112	1.092	1.067	1.042	1.092	1.060
Si KA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al KA	0.228	0.231	0.233	0.233	0.233	0.237	0.233	0.232	0.233	0.232	0.234	0.232
Mg KA	0.001	0.0001	0.0002	-	0.0001	-	0.0002	0.0002	0.0001	-	0.0001	-
Na KA	0.007	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007



図Ⅱ-7 定性分析で得られた Si 規格値のプロットグラフ

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

Fe/Si の相関グラフではやや異なったトレンド上にプロットされる。

伊豆半島系，高原山系の各原産地は箱根系畑宿と信州系男女倉の中間の領域にそれぞれプロットされ，その他の原産地とは区別できる。また伊豆諸島系の黒曜石の Fe/Si 値は信州系のそれとほぼ同じ値を示すが，K/Si の値では前者は後者に比べて低いことから，両者は区別できる。

## b) 定角測定で得られた X 線強度による分析

## ①測定条件

以上の結果から，非破壊試料の定性分析で得られた X 線強度は各原産地の識別に有効であると考えられる。しかしながら，定性分析ではステップスキャンにより X 線強度の測定を行うため，微量元素など含有量の少ない元素については弱い X 線強度しか得られない。このため本研究では PF 法の測定モードを使用して定角測定を行い各元素について測定時間を長くしてより強い X 線強度が得られるようにした。今回は Fe, Mn, Ti, Ca, K, Al, Si, Mg, Na の主要元素について X 線 (KA 線) の強度を測定した。各元素の測定条件は定量分析 (ガラスビード法) 時と同じである (表 II-5)。なお試料は定性分析による X 線強度測定で使用したのと同じものを使用した (表 II-1)。

測定した X 線強度 (生強度) は試料の大きさや形状などの影響を受けているため，各原産地間の化学組成の比較には，定性分析のときと同様に各元素の X 線強度を黒曜石の主成分である Si の X 線強度で規格化した値を使用した。

## ②結果

表 II-9 は FP 法のモードを用いて各元素について定角分析を行って得た X 線強度値と，各元素の Si 規格値を示したものである。また図 II-8a は Fe の Si 規格値 (Fe/Si) を横軸，K の Si 規格値 (K/Si) を縦軸にとったプロットグラフ，図 II-8b は Fe の Si 規格値 (Fe/Si) を横軸，Ca の Si 規格値 (Ca/Si) を縦軸にとったプロットグラフである。これらは定性分析で得られた X 線強度を用いた場合と同様の傾向を示す。このうち図 II-8a をみると伊豆諸島系，伊豆半島系，箱根系，高原山系の各原産地はそれぞれ明瞭に識別できる。信州系と白滝系は近接しているが，Fe/Si 値は白滝の方がやや高い。また定性分析で得られた X 線強度のグラフでは識別されなかった男女倉 B (OM-3) は，図 II-8a では信州系の他の原産地と異なる領域にプロットされる。

## 4. まとめ

以上のようにガラスビード，あるいはペレットに加工しない非破壊試料 (塊状または石片状の黒曜石試料) でも，それぞれの X 線強度比から系レベルでの黒曜石原産地の識別ができることが明らかになった。また大きさや形状などの異なる試料については，各元素の X 線の強度を Si の X 線の強度で規格化することにより，それらに起因する X 線強度の差を補正することができ，各原産地間の計量的な比較が可能になることが明らかになった。今回パラメーターとして用いた X 線強度は，定性分析と各元素ごとの定角測定によってそれぞれ得たが，主要元素についてはほぼ同様な結果を得た。しかしながら定性分析では指定範囲の角度を検出器がスキャンする際に各元素について X 線強度を

表Ⅱ-9 FP法のモードによる定角測定で得られたX線強度とSi規格値

X線強度 (kcps)

Date 99-3-10

信州														箱根	
試料	鷹山遺跡	男女倉I	まきが沢	男女倉B	和田小深沢和田東餅屋 星ヶ塔 星ヶ台 麦草峠 畑宿										
No.	HO1A01	OM1A01	OM2A01	OM3A01	OM3A02	OM3A03	WD1A01	WD2A01	KM1A01	HD1A01	MG1A01	HK1B01	HK1C01	HK1C02	
Fe	5.741	17.823	10.951	9.359	8.682	8.726	8.302	7.871	7.277	5.965	11.347	21.484	28.234	28.331	
Mn	0.1657	0.1385	0.1739	0.1803	0.1668	0.1568	0.2224	0.2260	0.1827	0.1444	0.1409	0.1789	0.2178	0.2157	
Ti	0.9895	1.8168	3.1330	2.1511	1.9150	1.9801	1.5664	1.3658	1.7446	1.4205	3.1768	4.5445	5.7467	5.8084	
Ca	22.30	27.10	50.27	36.73	33.63	33.74	35.06	30.05	29.39	23.66	49.41	89.16	123.24	121.08	
K	142.60	138.14	197.62	205.37	186.81	188.33	198.44	197.31	195.50	159.71	171.08	47.72	63.33	62.58	
Si	134.39	121.20	178.27	180.49	167.99	163.34	184.23	178.92	180.64	146.84	178.72	139.81	177.73	176.69	
Al	27.414	26.400	38.293	37.027	34.553	33.667	38.595	37.242	37.694	30.792	37.257	28.959	36.480	36.261	
Mg	0.1078	0.1337	0.2110	0.1660	0.1485	0.1519	0.1282	0.1126	0.1366	0.1162	0.2263	0.2600	0.3898	0.3939	
Na	1.0683	0.9209	1.6283	1.5266	1.3556	1.5761	1.6005	1.5417	1.5666	1.1678	1.5884	1.4828	1.8480	1.8108	
Zr	3.6946	4.0406	5.9114	5.0743	4.6477	4.6160	4.9294	4.9171	4.6332	3.9102	5.6629	4.7332	5.8322	5.8206	
Y	3.3650	2.8367	3.5461	3.9043	3.5648	3.5495	4.4845	4.5316	3.6808	3.0657	3.3652	2.7171	3.3242	3.3395	
Sr	1.8606	2.3977	3.9478	2.8998	2.6350	2.6430	2.6326	2.4643	3.0163	2.5274	4.6526	3.6337	4.5016	4.4739	
Rb	4.7024	3.4936	4.0575	5.0081	4.6365	4.6046	6.2589	6.2838	4.0958	3.4176	3.4230	1.7351	2.1344	2.1325	
Zn	0.6552	0.4702	0.6211	0.5674	0.5302	0.5650	0.5785	0.5798	0.5539	0.5767	0.6350	0.6676	0.7457	0.7508	
Ni	0.2455	0.2296	0.3005	0.3116	0.2773	0.2680	0.3117	0.3075	0.3145	0.2480	0.3078	0.2625	0.2933	0.2808	

Si規格値 (各元素 / Si)														
No.	HO1A01	OM1A01	OM2A01	OM3A01	OM3A02	OM3A03	WD1A01	WD2A01	KM1A01	HD1A01	MG1A01	HK1B01	HK1C01	HK1C02
Fe	0.043	0.147	0.061	0.052	0.052	0.053	0.045	0.044	0.040	0.041	0.063	0.154	0.159	0.160
Mn	0.0012	0.0011	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0012	0.0013	0.0010	0.0010	0.0008	0.0013	0.0012	0.0012
Ti	0.007	0.015	0.018	0.012	0.011	0.012	0.009	0.008	0.010	0.010	0.018	0.033	0.032	0.033
Ca	0.166	0.224	0.282	0.204	0.200	0.207	0.190	0.168	0.163	0.161	0.276	0.638	0.693	0.685
K	1.061	1.140	1.109	1.138	1.112	1.153	1.077	1.103	1.082	1.088	0.957	0.341	0.356	0.354
Si	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al	0.204	0.218	0.215	0.205	0.206	0.206	0.209	0.208	0.209	0.210	0.208	0.207	0.205	0.205
Mg	0.0008	0.0011	0.0012	0.0009	0.0009	0.0009	0.0007	0.0006	0.0008	0.0008	0.0013	0.0019	0.0022	0.0022
Na	0.0079	0.0076	0.0091	0.0085	0.0081	0.0096	0.0087	0.0086	0.0087	0.0080	0.0089	0.0106	0.0104	0.0102
Zr	0.027	0.033	0.033	0.028	0.028	0.028	0.027	0.027	0.026	0.027	0.032	0.034	0.033	0.033
Y	0.025	0.023	0.020	0.022	0.021	0.022	0.024	0.025	0.020	0.021	0.019	0.019	0.019	0.019
Sr	0.014	0.020	0.022	0.016	0.016	0.016	0.014	0.014	0.017	0.017	0.026	0.026	0.025	0.025
Rb	0.035	0.029	0.023	0.028	0.028	0.028	0.034	0.035	0.023	0.023	0.019	0.012	0.012	0.012
Zn	0.0049	0.0039	0.0035	0.0031	0.0032	0.0035	0.0031	0.0032	0.0031	0.0039	0.0036	0.0048	0.0042	0.0042
Ni	0.0018	0.0019	0.0017	0.0017	0.0017	0.0016	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0019	0.0017	0.0016

上段はX線強度。下段は各元素のX線強度をSiのX線強度で規格化した値。

## X線強度 (kcps)

Date

試料 No.	箱根											伊豆		
	芦之湯				上多賀				鍛冶屋			柏峠		
	HK1C03	HK1C04	HK1C05	HK2A01	HK2A02	HK2B01	HK2B02	HK4A01	HK4A02	HK5A01	HK5A02	KS1A01	KS1A02	KS1B01
Fe	28.922	25.551	25.217	50.008	47.972	52.411	48.230	19.483	20.242	20.505	26.521	21.104	21.890	23.303
Mn	0.2195	0.1973	0.1968	0.3262	0.3198	0.3278	0.3171	0.1511	0.1606	0.1638	0.2074	0.1370	0.1395	0.1413
Ti	5.9347	5.2177	4.9044	12.4820	11.9180	12.9570	11.7120	3.4193	3.5407	3.0564	4.2527	4.0098	4.1518	4.7283
Ca	124.44	105.95	104.85	242.08	237.72	258.78	236.98	114.72	116.56	94.303	106.86	127.99	112.68	129.02
K	59.86	56.50	49.63	34.93	33.64	35.33	31.77	74.98	75.981	58.421	63.503	91.820	92.548	105.32
Si	176.97	156.12	149.92	146.20	142.10	149.75	137.75	177.08	180.11	138.22	147.72	163.78	159.62	181.19
Al	36.943	32.052	32.799	40.358	39.681	41.940	38.952	36.447	37.186	30.403	38.046	35.302	33.373	37.228
Mg	0.3957	0.3431	0.3288	1.1753	1.0888	1.2779	1.1405	0.2888	0.3142	0.2269	0.2484	0.3843	0.4254	0.4562
Na	1.8378	1.5802	1.4883	1.8124	1.7801	1.8117	1.7474	1.7125	1.7361	1.4587	1.4426	1.4218	1.3509	1.5341
Zr	5.5267	5.2215	5.2424	4.4218	4.3244	4.4380	4.1467	6.3245	6.3888	5.3175	6.3461	6.0516	5.9476	6.7351
Y	3.3517	2.9850	2.9576	2.7794	2.7196	2.7863	2.6230	3.2869	3.3102	2.7390	3.2538	3.0524	3.0962	3.4251
Sr	4.5047	4.0158	4.0371	5.2323	5.1870	5.3250	5.0677	4.5577	4.6419	3.9229	4.7401	3.7462	3.6924	4.0519
Rb	2.1233	1.9153	1.8811	1.7290	1.7041	1.7763	1.6439	2.3474	2.3361	1.8234	2.1886	2.2152	2.2571	2.0542
Zn	0.7454	0.6736	0.6461	0.8176	0.7991	0.8265	0.7728	0.6145	0.6184	0.5638	0.7133	0.5253	0.5401	0.6103
Ni	0.2909	0.2697	0.2531	0.2539	0.2543	0.2608	0.2449	0.2940	0.2936	0.2647	0.2693	0.2562	0.2629	0.2939

## Si規格値 (各元素 / Si)

Na.	HK1C03	HK1C04	HK1C05	HK2A01	HK2A02	HK2B01	HK2B02	HK4A01	HK4A02	HK5A01	HK5A02	KS1A01	KS1A02	KS1B01
Fe	0.163	0.164	0.168	0.342	0.338	0.350	0.350	0.110	0.112	0.148	0.180	0.129	0.137	0.129
Mn	0.0012	0.0013	0.0013	0.0022	0.0023	0.0022	0.0023	0.0009	0.0009	0.0012	0.0014	0.0008	0.0009	0.0008
Ti	0.034	0.033	0.033	0.085	0.084	0.087	0.085	0.019	0.020	0.022	0.029	0.024	0.026	0.026
Ca	0.703	0.679	0.699	1.656	1.673	1.728	1.720	0.648	0.647	0.682	0.723	0.781	0.706	0.712
K	0.338	0.362	0.331	0.239	0.237	0.236	0.231	0.423	0.422	0.423	0.430	0.561	0.580	0.581
Si	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al	0.209	0.205	0.219	0.276	0.279	0.280	0.283	0.206	0.206	0.220	0.258	0.216	0.209	0.205
Mg	0.0022	0.0022	0.0022	0.0080	0.0077	0.0085	0.0083	0.0016	0.0017	0.0016	0.0017	0.0023	0.0027	0.0025
Na	0.0104	0.0101	0.0099	0.0124	0.0125	0.0121	0.0127	0.0097	0.0096	0.0106	0.0098	0.0087	0.0085	0.0085
Zr	0.031	0.033	0.035	0.030	0.030	0.030	0.030	0.036	0.035	0.038	0.043	0.037	0.037	0.037
Y	0.019	0.019	0.020	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.018	0.020	0.022	0.019	0.019	0.019
Sr	0.025	0.026	0.027	0.036	0.037	0.036	0.037	0.026	0.026	0.028	0.032	0.023	0.023	0.022
Rb	0.012	0.012	0.013	0.012	0.012	0.012	0.012	0.013	0.013	0.013	0.015	0.014	0.014	0.011
Zn	0.0042	0.0043	0.0043	0.0056	0.0056	0.0055	0.0056	0.0035	0.0034	0.0041	0.0048	0.0032	0.0034	0.0034
Ni	0.0016	0.0017	0.0017	0.0017	0.0018	0.0017	0.0018	0.0017	0.0016	0.0019	0.0018	0.0016	0.0016	0.0016

## X線強度 (kcps)

Date		伊豆		伊豆諸島			高原山		白滝					
試料		カワゴ平	式根島	恩馳島	砂糠崎	高原山	幌加沢	遠間地点	ナシハタ	十勝石沢口	明石山	明石山	明石山	
No.	KS1B02	KG1A01	SK1A01	KZ1A01	KZ1A02	KZ2A01	TH1A01	ST1A01	ST2A01	ST3A01	ST4A01	ST5A01	ST5B01	ST6A01
Fe	23.225	19.989	8.2043	9.7509	9.1968	8.439	19.309	13.491	12.242	12.321	12.490	12.388	12.423	12.563
Mn	0.1445	0.1606	0.1586	0.1828	0.1767	0.1792	0.1366	0.1336	0.1244	0.1504	0.1331	0.1663	0.1362	0.1302
Ti	4.4883	4.9139	1.5171	2.3181	2.2020	2.0515	3.1179	0.7764	0.7419	0.5247	0.7484	0.7950	0.7951	0.7504
Ca	126.34	149.08	41.92	50.07	48.79	42.21	84.93	32.73	31.38	28.18	32.32	33.56	32.84	32.95
K	102.89	103.67	123.48	140.33	135.63	139.88	125.20	194.24	187.15	199.74	195.51	194.13	195.37	197.30
Si	177.44	164.14	160.69	181.35	171.99	177.05	168.20	180.38	173.91	184.22	182.46	175.77	178.06	183.86
Al	36.776	39.433	34.273	37.844	36.244	36.379	34.666	38.443	37.660	39.831	39.335	37.452	38.314	39.536
Mg	0.4635	0.5683	0.1653	0.2292	0.2217	0.2289	0.2517	0.1005	0.1100	0.0930	0.1013	0.1162	0.1074	0.1030
Na	1.4733	1.5080	1.6048	1.7520	1.5762	1.4685	1.3885	1.5368	1.4381	1.5929	1.6183	1.5883	1.5877	1.6177
Zr	6.6240	5.6485	4.6205	4.8357	4.6193	4.6138	5.6401	4.4327	4.1833	4.2799	4.4096	4.4621	4.4041	4.4348
Y	3.3642	3.0432	3.4208	3.4600	3.3283	3.4489	3.4174	3.7106	3.4983	3.9115	3.6857	3.7029	3.6873	3.7200
Sr	3.9876	6.1888	3.4841	3.6810	3.5818	3.3150	3.7476	2.7690	2.6182	2.4743	2.7539	2.7935	2.7509	2.7804
Rb	2.4860	2.6138	2.9940	3.0382	2.8794	3.0890	3.2187	4.3366	4.0924	4.7338	4.2806	4.3181	4.3126	4.3093
Zn	0.5995	0.5557	0.5200	0.5697	0.5319	0.5373	0.5880	0.6141	0.5653	0.6014	0.5995	0.7357	0.6027	0.6061
Ni	0.2874	0.2891	0.2894	0.3078	0.2912	0.2992	0.2738	0.2991	0.2704	0.2988	0.3027	0.4567	0.3040	0.2973

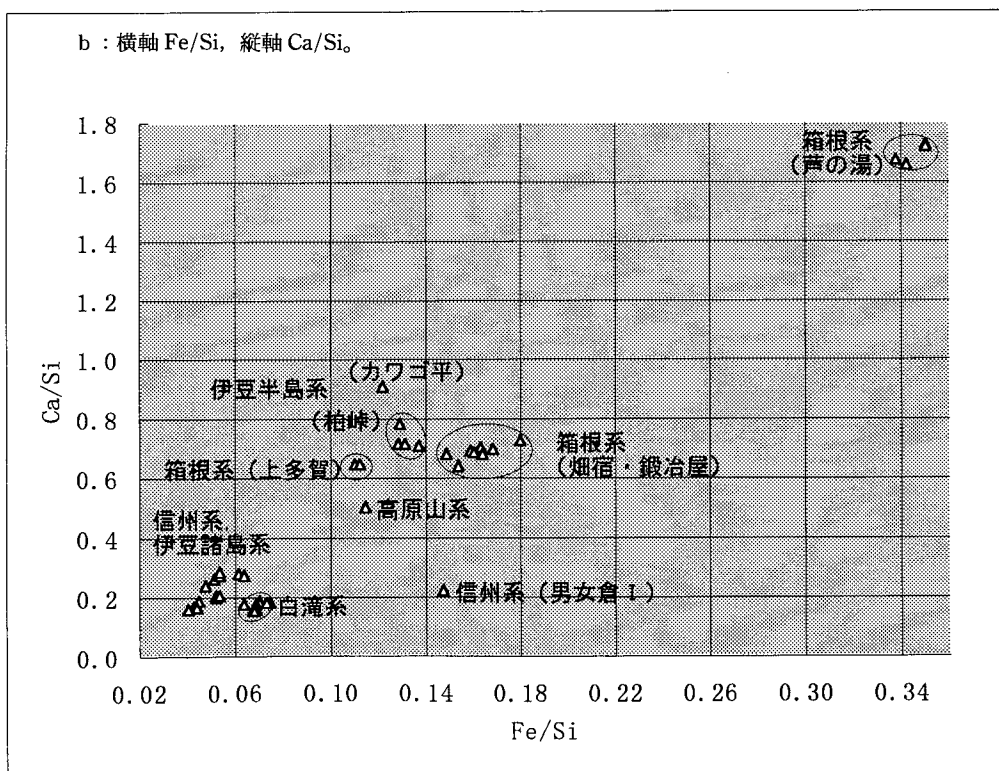
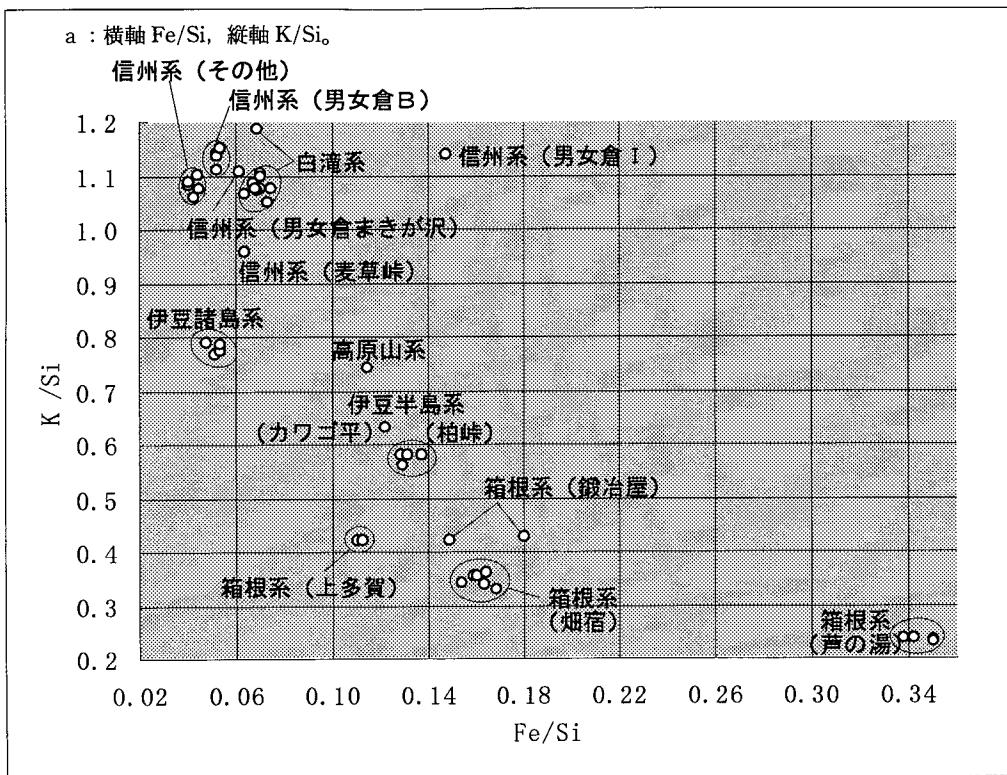
Si規格値 (各元素 / Si)														
No.	KS1B02	KG1A01	SK1A01	KZ1A01	KZ1A02	KZ2A01	TH1A01	ST1A01	ST2A01	ST3A01	ST4A01	ST5A01	ST5B01	ST6A01
Fe	0.131	0.122	0.051	0.054	0.053	0.048	0.115	0.075	0.070	0.067	0.068	0.070	0.070	0.068
Mn	0.0008	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0008	0.0007	0.0007	0.0008	0.0007	0.0009	0.0008	0.0007
Ti	0.025	0.030	0.009	0.013	0.013	0.012	0.019	0.004	0.004	0.003	0.004	0.005	0.004	0.004
Ca	0.712	0.908	0.261	0.276	0.284	0.238	0.505	0.181	0.180	0.153	0.177	0.191	0.184	0.179
K	0.580	0.632	0.768	0.774	0.789	0.790	0.744	1.077	1.076	1.084	1.072	1.104	1.097	1.073
Si	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al	0.207	0.240	0.213	0.209	0.211	0.205	0.206	0.213	0.217	0.216	0.216	0.213	0.215	0.215
Mg	0.0026	0.0035	0.0010	0.0013	0.0013	0.0013	0.0015	0.0006	0.0006	0.0005	0.0006	0.0007	0.0006	0.0006
Na	0.0083	0.0092	0.0100	0.0097	0.0092	0.0083	0.0083	0.0085	0.0083	0.0086	0.0089	0.0090	0.0089	0.0088
Zr	0.037	0.034	0.029	0.027	0.027	0.026	0.034	0.025	0.024	0.023	0.024	0.025	0.025	0.024
Y	0.019	0.019	0.021	0.019	0.019	0.019	0.020	0.021	0.020	0.021	0.020	0.021	0.021	0.020
Sr	0.022	0.038	0.022	0.020	0.021	0.019	0.022	0.015	0.015	0.013	0.015	0.016	0.015	0.015
Rb	0.014	0.016	0.019	0.017	0.017	0.017	0.019	0.024	0.024	0.026	0.023	0.025	0.024	0.023
Zn	0.0034	0.0034	0.0032	0.0031	0.0031	0.0030	0.0035	0.0034	0.0033	0.0033	0.0033	0.0042	0.0034	0.0033
Ni	0.0016	0.0018	0.0018	0.0017	0.0017	0.0017	0.0016	0.0017	0.0016	0.0016	0.0017	0.0026	0.0017	0.0016

## X線強度 (kcps)

Date				
白滝				
試料	八号沢	アジノ沢	球瀬の沢	
No.	ST7A01	ST8A01	ST8A02	ST9A01
Fe	13.274	11.452	11.370	11.731
Mn	0.1329	0.1458	0.1395	0.1328
Ti	0.7655	0.5499	0.5034	0.7576
Ca	33.07	26.51	25.53	32.61
K	190.48	197.96	180.51	196.21
Si	181.48	166.55	167.71	183.70
Al	38.956	36.440	36.807	39.506
Mg	0.1002	0.0994	0.0879	0.1021
Na	1.6053	1.1693	1.4857	1.5763
Zr	4.4697	4.2380	3.9751	4.3968
Y	3.7236	3.8445	3.6126	3.6988
Sr	2.7904	2.4583	2.2808	2.7668
Rb	4.3063	4.6611	4.3553	4.3309
Zn	0.6176	0.5906	0.5531	0.5947
Ni	0.2970	0.2858	0.2776	0.2986

Si規格値 (各元素 / Si)				
No.	ST7A01	ST8A01	ST8A02	ST9A01
Fe	0.073	0.069	0.068	0.064
Mn	0.0007	0.0009	0.0008	0.0007
Ti	0.004	0.003	0.003	0.004
Ca	0.182	0.159	0.152	0.178
K	1.050	1.189	1.076	1.068
Si	1	1	1	1
Al	0.215	0.219	0.219	0.215
Mg	0.0006	0.0006	0.0005	0.0006
Na	0.0088	0.0070	0.0089	0.0086
Zr	0.025	0.025	0.024	0.024
Y	0.021	0.023	0.022	0.020
Sr	0.015	0.015	0.014	0.015
Rb	0.024	0.028	0.026	0.024
Zn	0.0034	0.0035	0.0033	0.0032
Ni	0.0016	0.0017	0.0017	0.0016





図II-8 FP法のモードによる定角測定で得られたSi規格値のプロットグラフ

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

測定しているため、特に含有量の小さい微量元素の測定精度が低くなる傾向がある。一方、後者では各元素ごとの X 線強度は各元素固有の測定角で長時間行うため、定性分析に比べてより精度良く X 線強度を測定でき、しかもトータルの測定時間は後者の方が短くできる。

以上のように、定性分析、定量分析、非破壊試料による X 線強度を用いた分析により、各原産地の原石の化学組成は系（地域）ごとに大きく異なり、それらを識別することが可能であることが明らかになった。しかしながら今回は、定量分析では 1 原産地について 1 点、定性分析などによる非破壊の分析では 1 原産地について 1～数点の試料しか分析を行っておらず、各原産地内で成分にどのくらいばらつきがあるかなどについては明らかにできていない。今後は各原産地につきより多くの試料の測定を行い、各原産地の黒曜石原石の化学組成上の特性を詳細に明らかにしていく必要がある。それにより各地で発見されている黒曜石製石器の原産地推定のための基礎的データを蓄積すると同時に、同一系（地域）内の原産地の詳細な識別についても検討していきたいと考えている。

### Ⅲ. 縄文式土器の胎土分析（産地同定と制作技術の解明）

#### 1. はじめに

土器の産地同定には蛍光 X 線法を用いた方法が知られている。蛍光 X 線法により元素分析を行いそれぞれの元素間の関係より産地同定を行う方法である。蛍光 X 線が元素組成を調べる装置であるのに対し、X 線回折装置は結晶情報を得るための装置である。

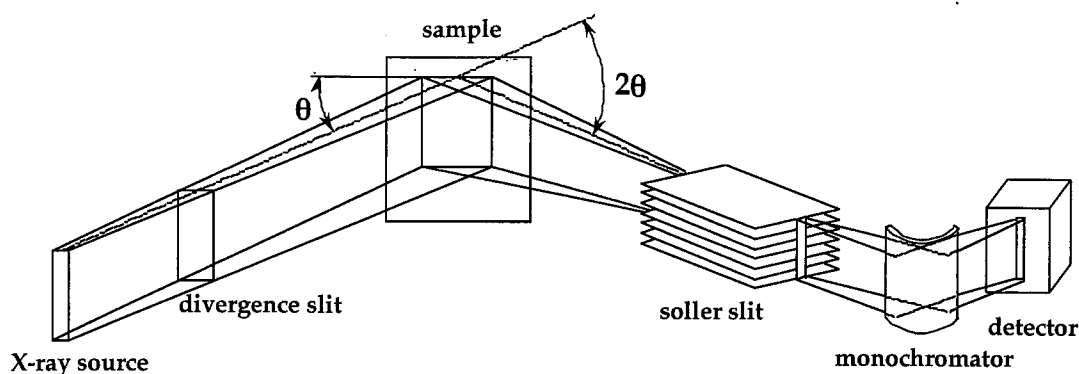
X 線回折図形からは、非破壊かつ簡便にその物質の同定や定量が出来る。今回は X 線回折装置を用いて土壌と土器の定性分析を行ったので報告する。また、蛍光 X 線装置を用いて千葉県堀之内貝塚出土土器と長野県村東遺跡出土土器との比較を行ったので報告する。

#### 2. 新型自動 X 線回折装置による分析

X 線は物体により散乱され、物体を構成する原子が規則正しく並んでおり、各原子によって散乱される X 線の位相がよくそろって互いに強めあう場合に回折線が観測される。この原理を利用し、様々な結晶についての情報を得る様にしたものが X 線回折計である。X 線を照射し、その回折図形を測定することにより、非破壊かつ簡便にその物質の同定や定量が出来る。その光学系は図Ⅲ-1 のようになる。用いられる試料は金属、無機化合物、合金、岩石鉱物、有機化合物、ポリマー、生体材料など何でも良い。X 線回折法を用いた例としては、例えば、火山から噴出した溶岩に含まれる化合物の同定や、その溶岩の変遷、工業的に用いられる例としてはプリンターに用いられる感光剤の結晶形態の同定やセメント中の成分の分析など、様々な用途に用いられている。今回はこの X 線回折装置を用いて赤土及び土器についての定性分析を行った。

#### 3. 蛍光 X 線装置による分析

X 線回折装置が様々な結晶についての情報を得る装置であるのに対し、蛍光 X 線装置はその物質



図Ⅲ-1 X線回折装置の概要図

にどんな元素が含まれているかを測定する装置である。今までには三辻（1993）により須恵器の産地同定などが行われている。今回は参考として村東及び堀之内の土器について測定を行いその結果を考察した。

#### 4. 操作方法

##### (1) 装置及び測定条件

X線回折には理学 RINT2200 X線回折装置にグラファイトモノクロメーター及びシンチレーションカウンタを取り付けた物を用いた。測定条件は連続測定で、スキャンスピードは  $2^\circ/\text{min}$ 、ステップ幅は  $0.01^\circ$ 、測定範囲は  $15^\circ \sim 45^\circ$  である。

蛍光 X線スペクトルは理学 SYSTEM3511で測定した。測定条件は X線発生部がクロム管球、電圧 50 K $\nu$ 、電流 30 mA、照射径 30 mm、測定した元素は Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe の 9 元素である。

##### (2) 試料

試料には、駿河台の A 地区のローム層及び比較のため中華人民共和国（新疆ウイグル自治区）五道林の土壌（レス）、及び堀之内貝塚出土土器を用いた。それぞれの試料をメノウ乳鉢でおよそ 1 時間精粉碎したものを X線回折測定に供した。また、土器については、まず、粗粉碎を行いその一部を顕微鏡観察した。残りの粗粉碎粉末をメノウ乳鉢でおよそ 1 時間精粉碎し、それを X線回折測定用の試料として用いた。土器を粉碎せずに測定できるかを調べるために比較的表面が平らであった土器については粉碎する前にそのまま X線回折測定に供し、粉碎した物の回折図形との比較を行った。土器片の他には土器の原料となったと考えられる粘土塊及びそれを焼いた焼成粘土塊も分析し、土器片の分析結果と比較した。また、産地の異なる土器における差異を見るために堀之内貝塚出土土器の他に長野県岡谷市山の手目切遺跡より産出した中期勝坂式の土器及び千葉県佐倉市江原台遺跡産の後加曾利 B 式の土器についても同様の測定を行い比較した。

次に、縄文時代早期後半土器が豊富に出土した長野県長野市村東遺跡の資料を借用し、型式学的分

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

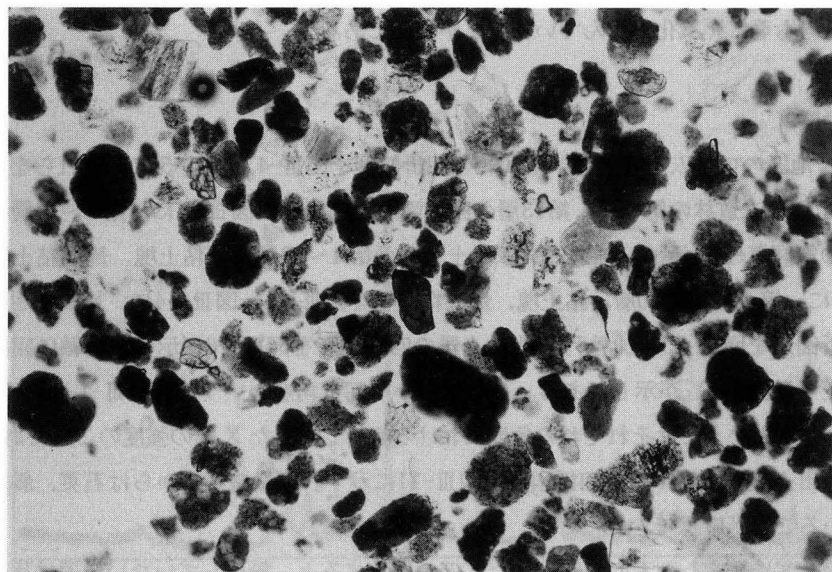
析による分類と胎土中の主成分化学組成が対応関係を有するどうか蛍光 X 線法で測定を行った。分析を行うにあたって、早期後半土器の文様表出・調製技法と胎土の特徴から A~E 群の 5 群に分け、さらに胎土の細かな違いによって、A・B 群をそれぞれ 2 細分した。A 群は本遺跡で最も主体となる一群であり、仮に「在地系」とした。この胎土は雲母・石英が多く含む点が特徴的である。雲母が石英よりも多い一群を A-1 群、石英が雲母よりも多い一群を A-2 群とした。B 群は形式学的検討から仮に「非在地系」と想定した。胎土の特徴は白色粒子と輝石が多いものを B-1 群。また砂粒が少なく胎土が緻密なものを B-2 群とした。C 群は胎土に結晶片岩を多く含むもの、D 群は灰褐色粒子を含むという特徴をもつ。E 群は灰白色の中大粒子を含みことで分類した。尚、D 群については試料数が少ないため分析対象から除外した。

## 5. 鉱物顕微鏡における土器中の鉱物の観察

試料はメノウ乳鉢で粗粉碎した後、水道水で超音波洗浄をし、乾燥させた。

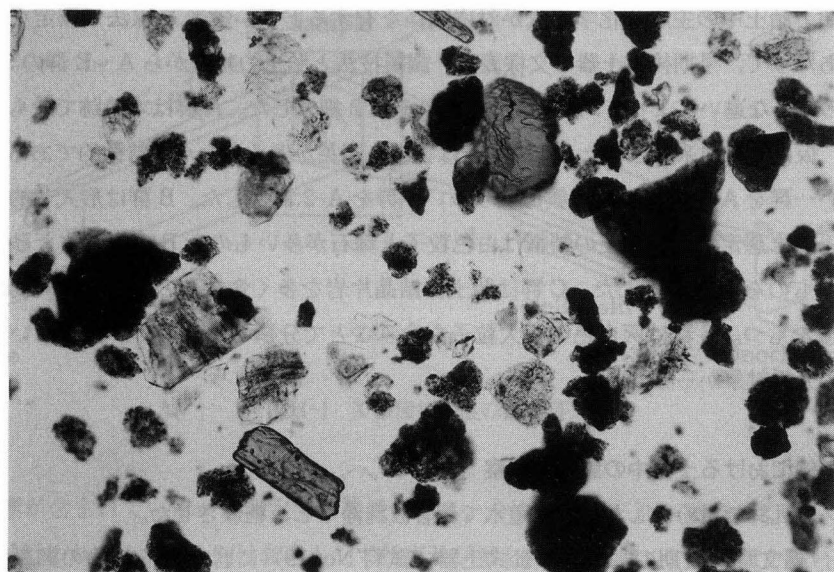
図Ⅲ-2 は、縄文時代後期の加曾利 BⅢ式土器（試料 No. 19）に含まれる鉱物の顕微鏡写真である。鉱物粒は風化が進んで不透明鉱物となったものが多く、また円磨されて自形を失っている。含まれている鉱物の大部分は斜長石で、他に石英や輝石（シソ輝石）をわずかに含む。

図Ⅲ-3 は、縄文時代後期の堀之内 I 式土器（試料 No. 8）中に含まれる鉱物の顕微鏡写真である。こちらも鉱物粒は円磨され、風化が進んでいる。主な鉱物粒は斜長石であるが、スライド中には輝石（シソ輝石）も認められる。



0 0.2mm

図Ⅲ-2 土器の胎土の顕微鏡写真（加曾利 BⅢ式土器：試料 No. 19）



0 0.2mm

図Ⅲ-3 土器の胎土の顕微鏡写真（堀之内Ⅰ式土器：試料 No. 8）

（鉱物粒子の大きさは0.01-0.02 mm）。

いずれの試料も著しく風化が進んでいることが特徴である。

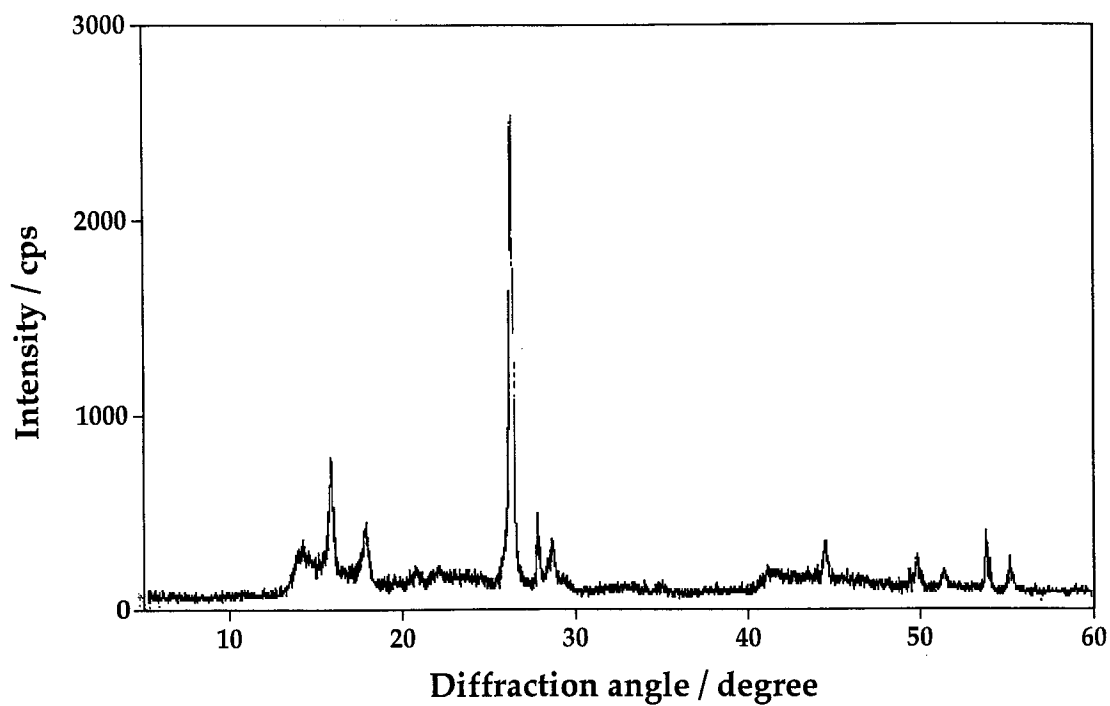
## 6. 結果と考察

駿河台のA地区のロームの第46相、第50相の回折図形を図Ⅲ-4、図Ⅲ-5に、それらを並べたものを図Ⅲ-6に示す。五道林の第1層、第13層の回折図形を図Ⅲ-7、図Ⅲ-8に、第1~13層の回折図形を並べたものを図Ⅲ-9に示す。堀之内貝塚出土土器の第1~10層及び粘土塊、焼成粘土塊の回折図形を図Ⅲ-10に、第1層、第10層、粘土塊、焼成粘土塊を図Ⅲ-11~図Ⅲ-14に、比較に用いた勝坂式の土器の回折図形を図Ⅲ-15、加曾利B式の土器の回折図形を図Ⅲ-16に示す。横軸に回折角度、縦軸に回折強度（単位 cps）が示してある。ここにおいて回折角度というのは図Ⅲ-1における角度  $2\theta$  の事であり、強度というのはそれぞれの角度における回折してきた X 線の強度のことである。

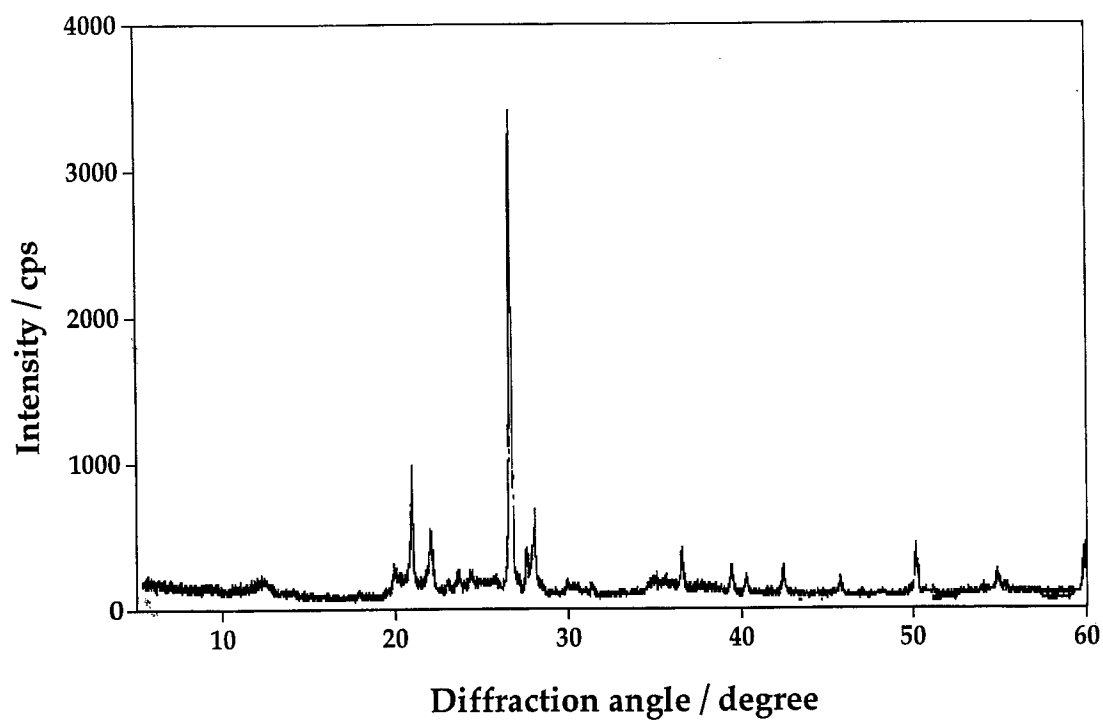
堀之内貝塚出土土器の第1層の回折図形を図Ⅲ-11に示す。顕微鏡写真からは石英、斜長石、輝石が含まれていることが確認できた。

土器を粉砕せずに測定したものと粉砕したものの比較すると、粉砕していない土器は比較的平らなものを選んだとはいえ、湾曲していたり凹凸があったりするため、回折図形のピーク位置に誤差が生じた。さらに、回折強度も粉砕したものに比べて著しく小さく、粉砕した方が結晶相の同定には適していた。

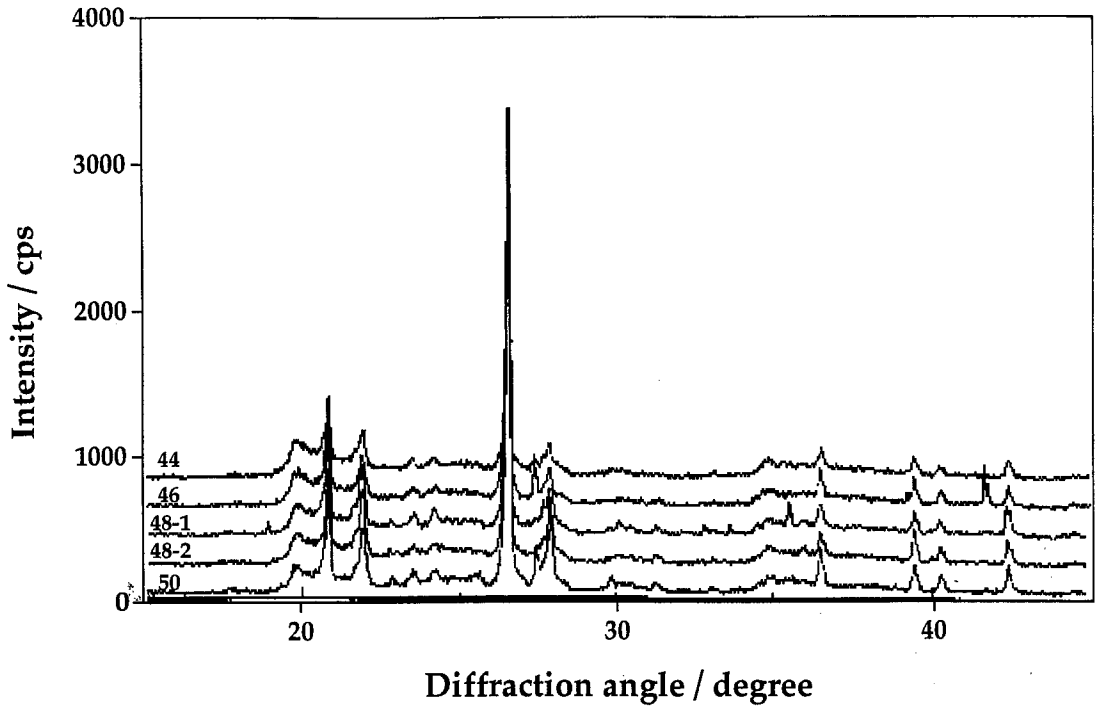
## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究



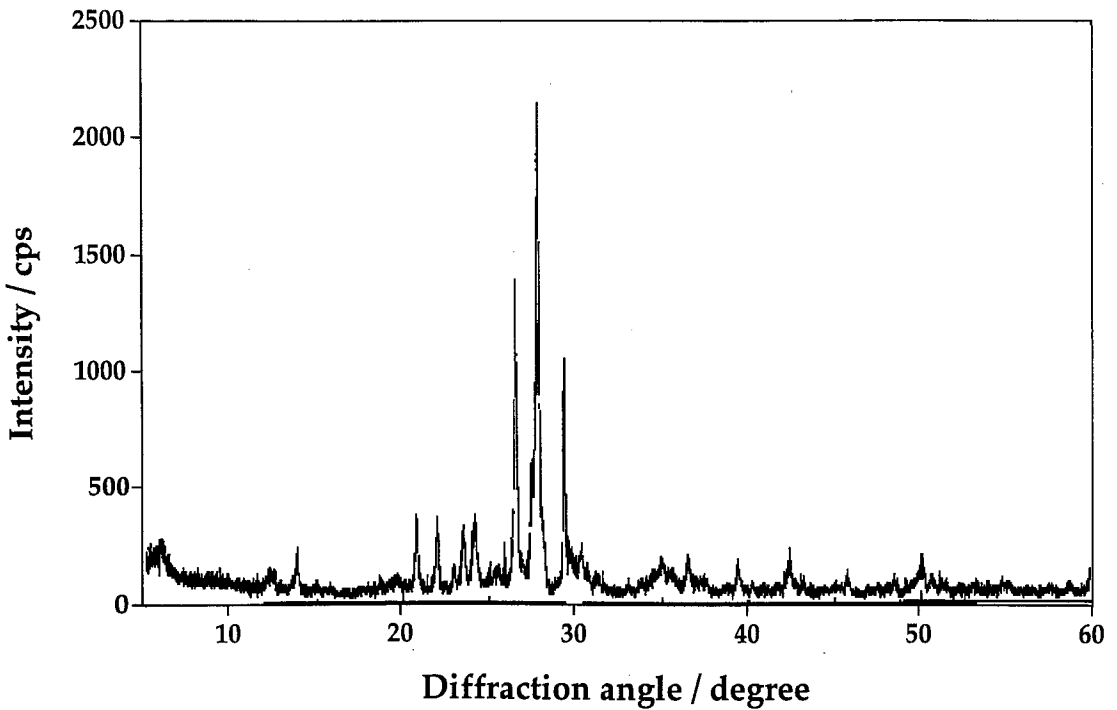
図III-4 関東ローム層 (試料 No. 46) の X 線回折図形



図III-5 関東ローム層 (試料 No. 50) の X 線回折図形

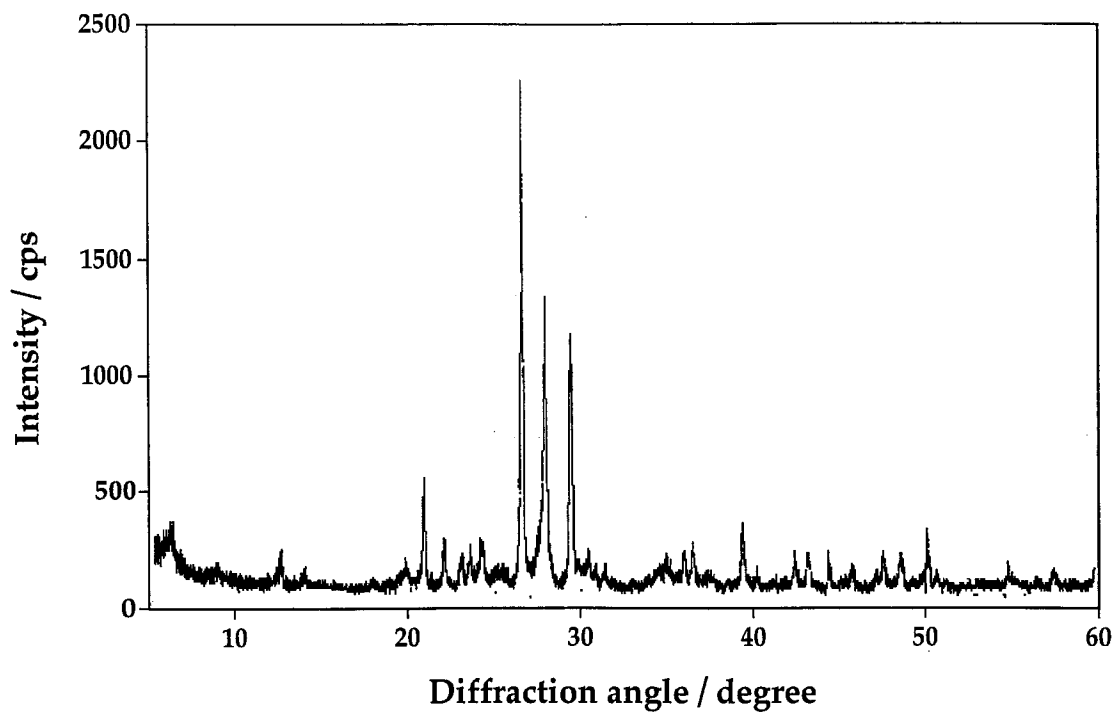


図Ⅲ-6 層位毎にみた関東ローム層の X 線回折図形の相違

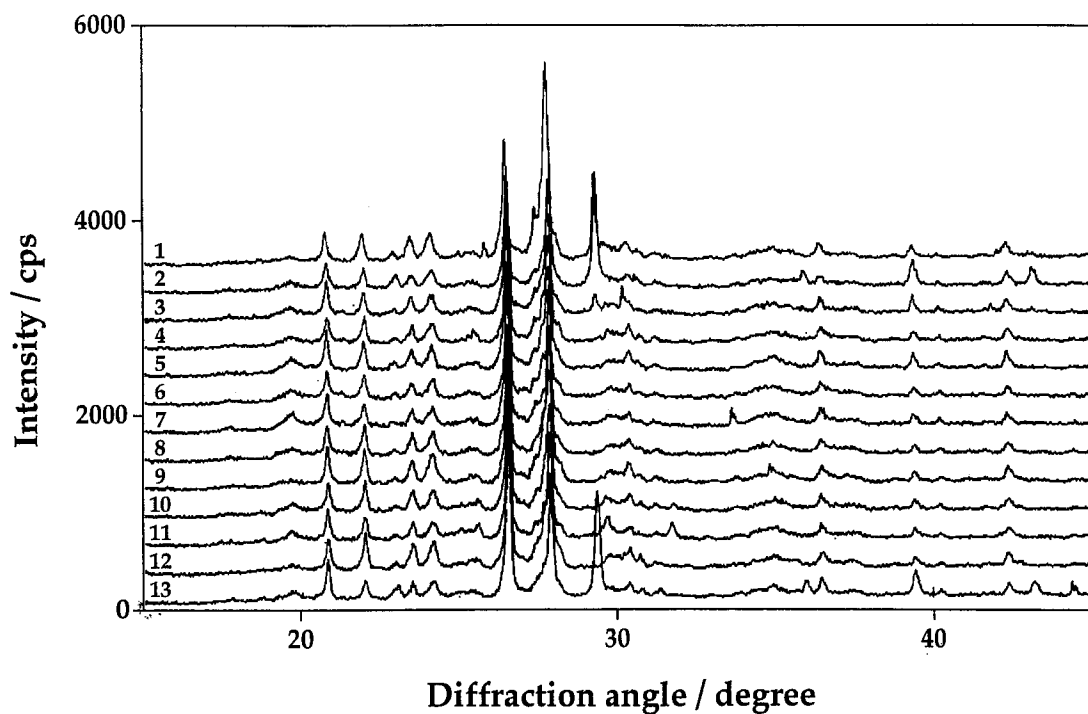


図Ⅲ-7 レス (五道林-I) の X 線回折図形

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

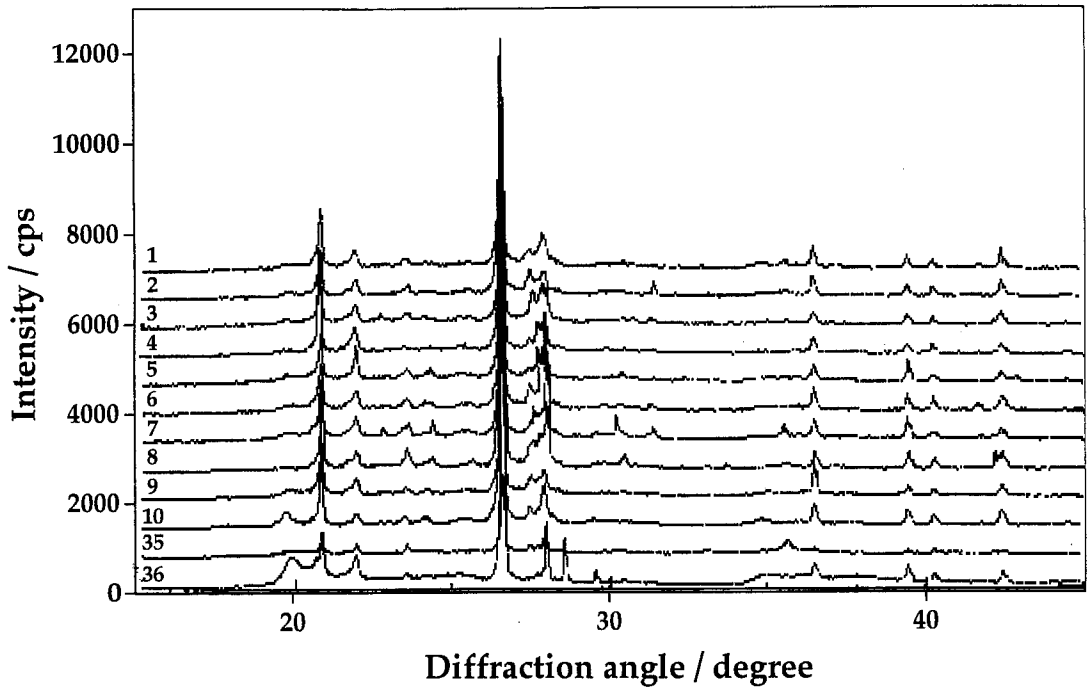


図Ⅲ-8 レス（五道林-13）のX線回折図形

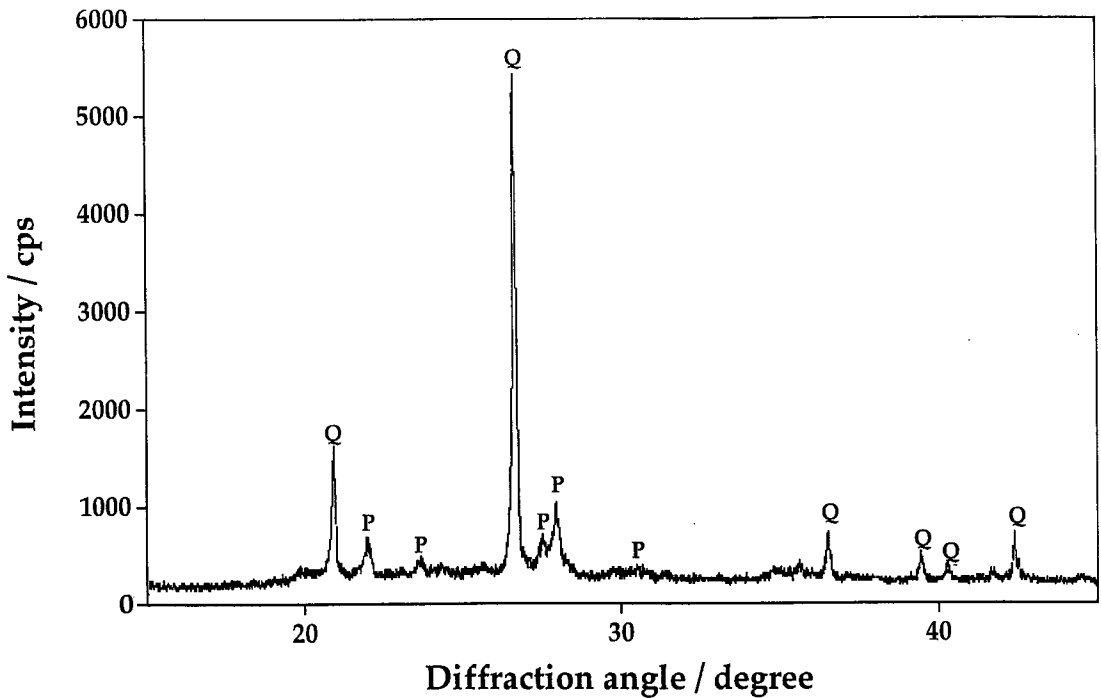


図Ⅲ-9 層位毎にみたレスのX線回折図形の相違



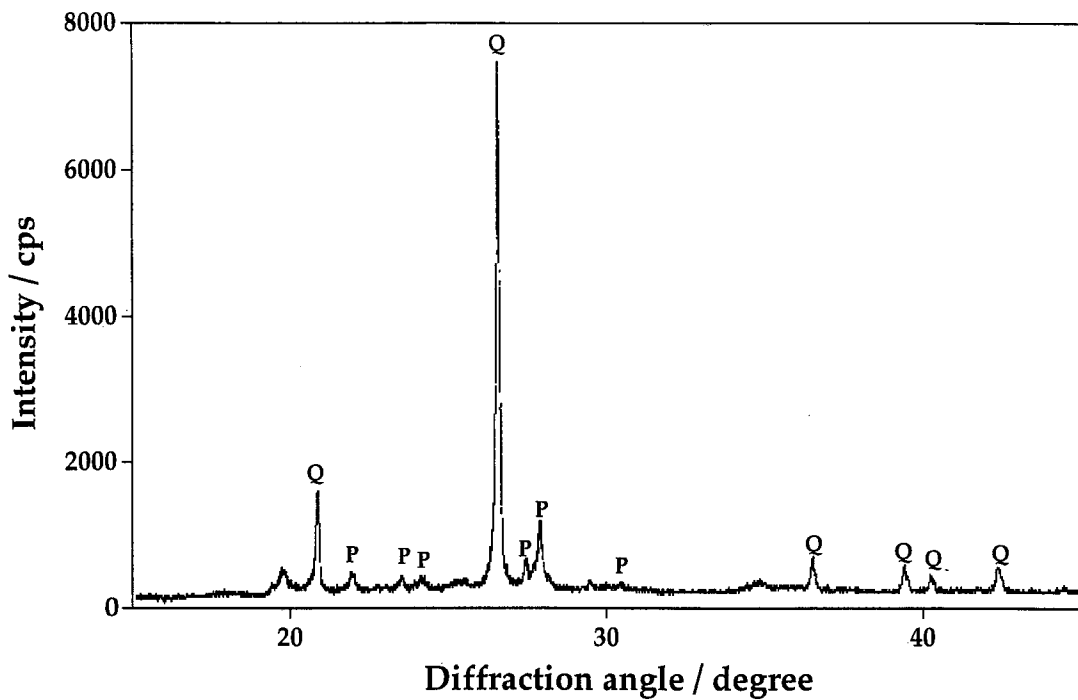


図Ⅲ-10 土器の胎土の X 線回折図形

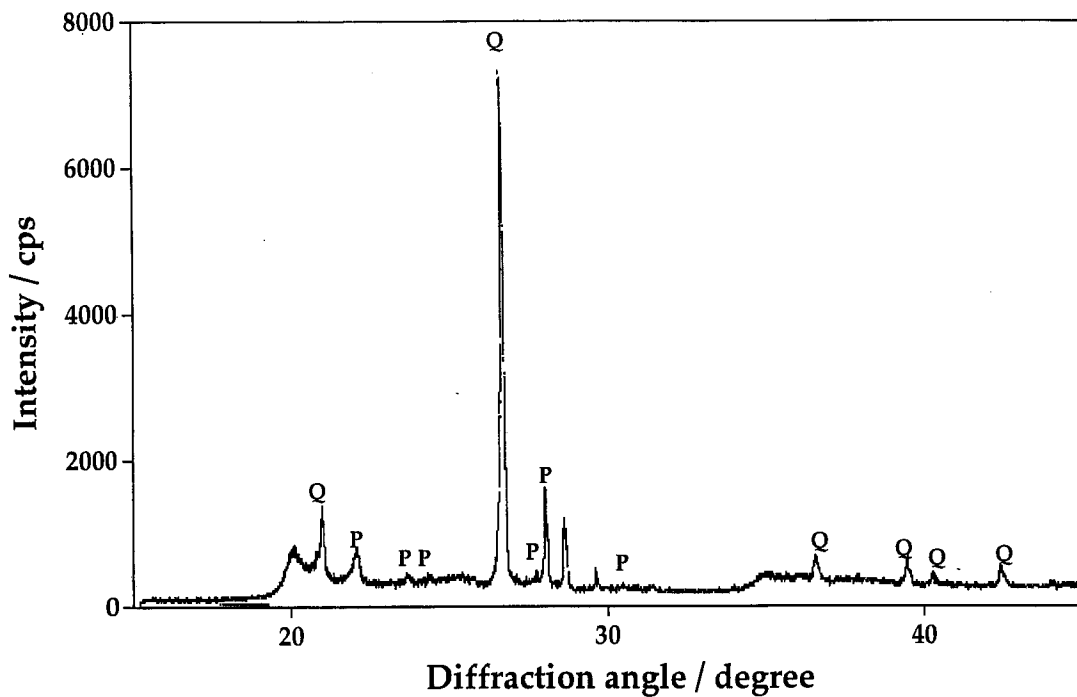


図Ⅲ-11 土器（堀之内-1）の胎土の X 線回折図形

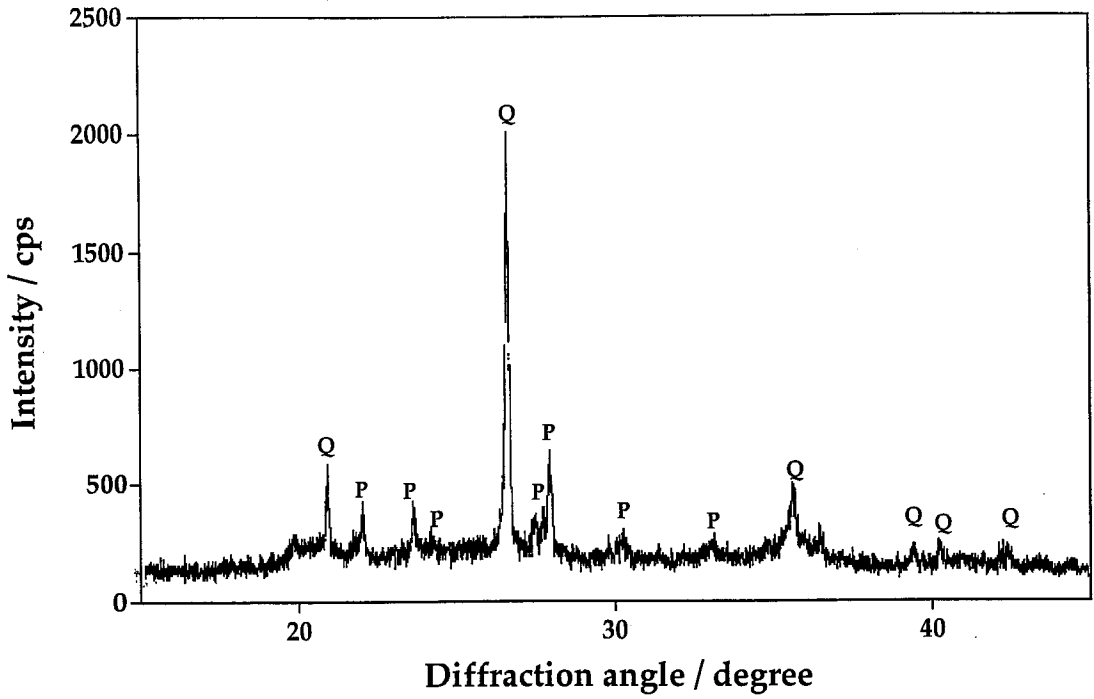
## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究



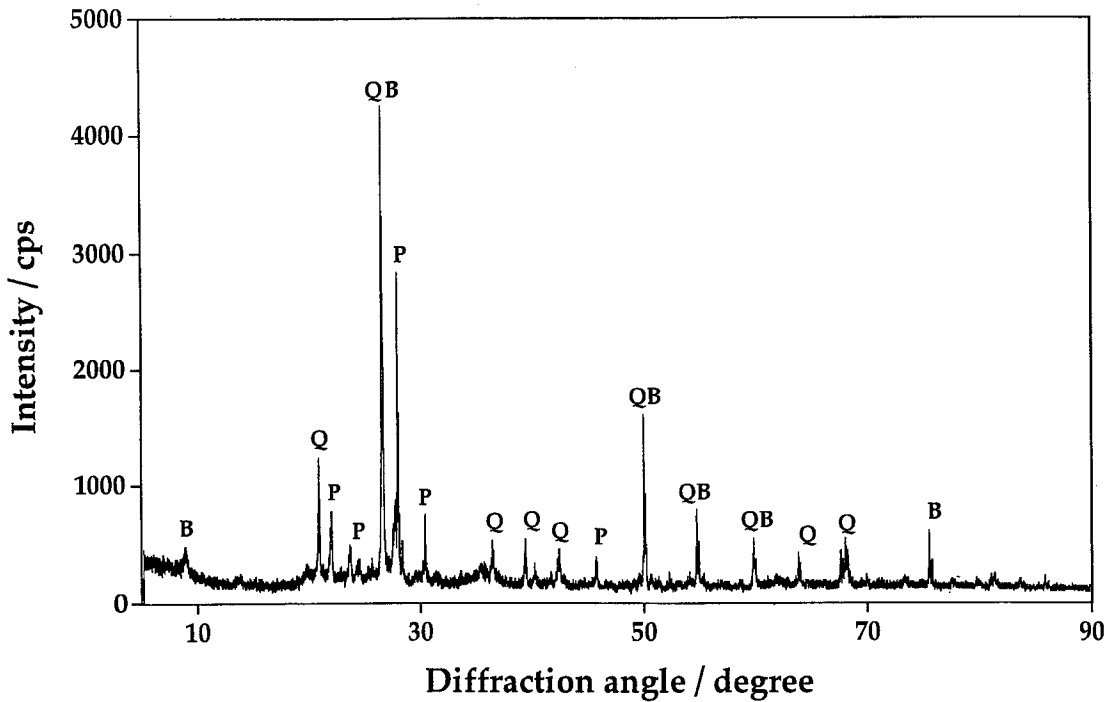
図Ⅲ-12 土器（堀之内-10）の胎土の X 線回折図形



図Ⅲ-13 粘土塊（堀之内-36）の胎土の X 線回折図形

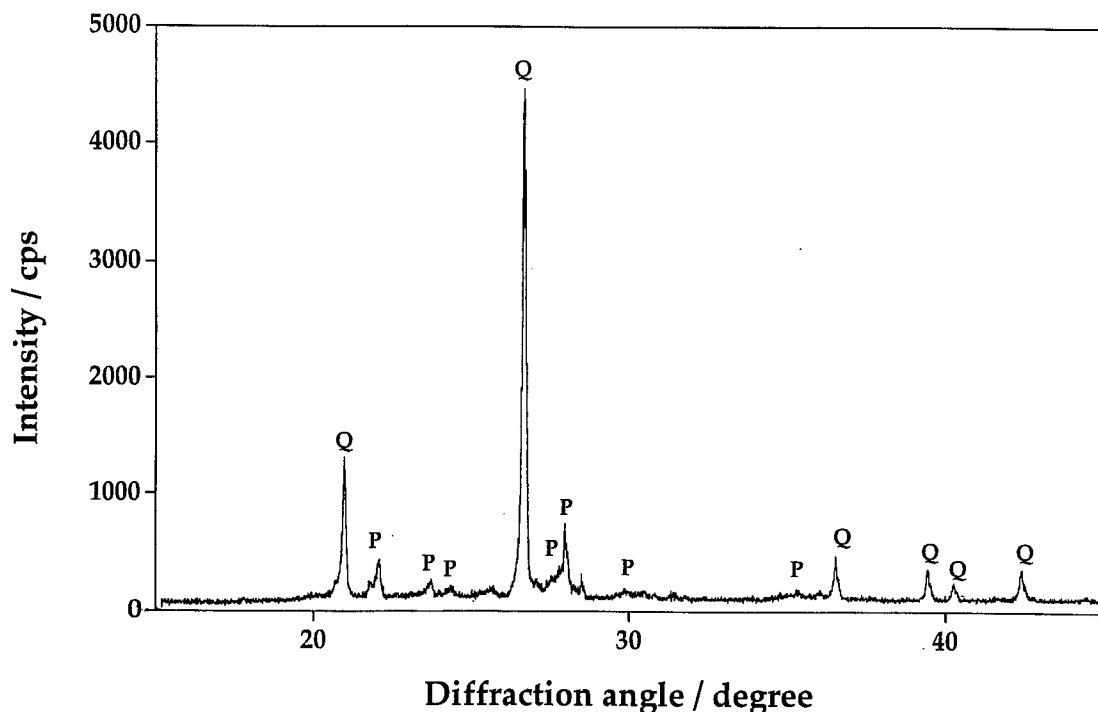


図Ⅲ-14 焼成粘土塊（堀之内-35）の胎土の X 線回折図形



図Ⅲ-15 土器（岡谷市 遺跡出土）の胎土の X 線回折図形

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究



図Ⅲ-16 土器（加曾利貝塚出土）の胎土のX線回折図形

さて、堀之内貝塚出土土器の回折図形からは石英（quartz）と斜長石（plagioclase）が含まれていることがわかった。粘土塊及び焼成粘土塊の回折図形と堀之内貝塚出土土器の回折図形を比較してみるとその図形にほとんど違いがないことがわかる。

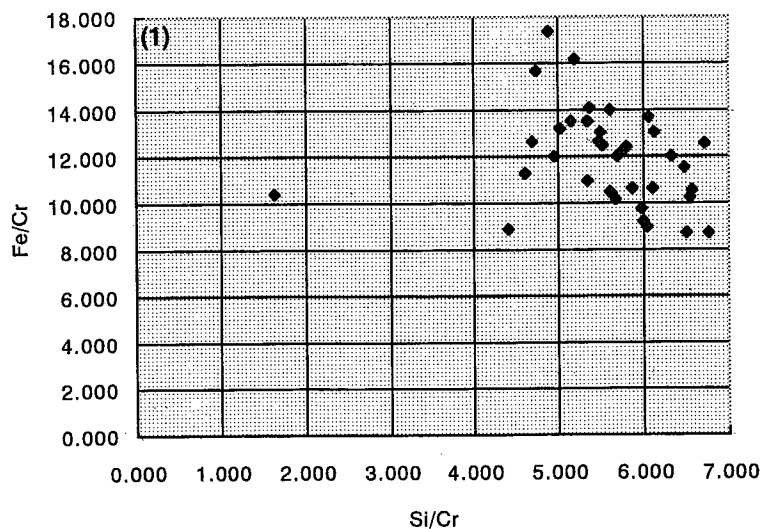
次に、ロームの各層についての回折図形は、堀之内貝塚出土土器の回折図形とほぼ同様であった。つまり、堀之内貝塚出土土器と関東ローム層の赤土の構成物質はほぼ同様のものであると考えられる。

五道林について見てみると、やはりこの回折図形からも石英、及び、斜長石のピークが見られた。個の斜長石は格子面間隔と強度比から Anorthite rich なものと考えられる。

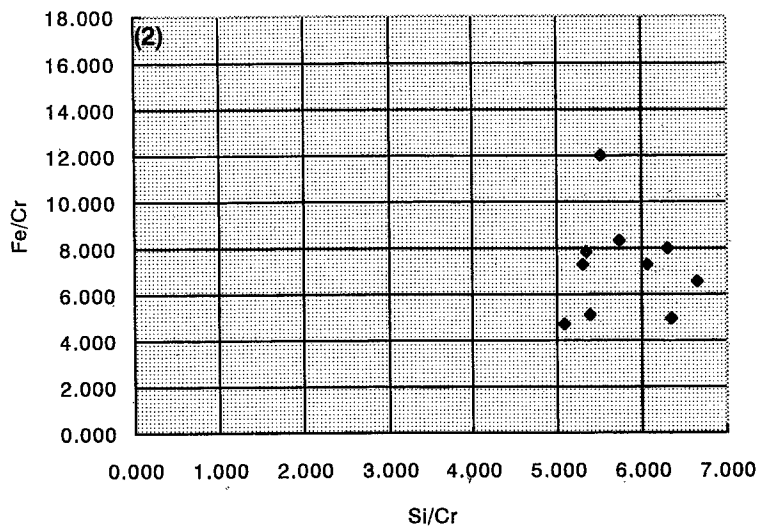
比較として測定した長野県岡谷市山の手目切遺跡より産出した中期勝坂式の土器及び千葉県佐倉市江原台遺跡産の後期加曾利 B 式の土器について考察してみよう。両者ともにローム、五道林、堀之内貝塚同様石英及び斜長石のピークが見受けられた。しかし、勝坂式の土器においては黒雲母（biotite）のピークが見られた。つまり、千葉県を産地にする堀之内貝塚及び江原台遺跡産の土器には含まれていなかった黒雲母が含まれていることがわかる。ロームにも黒雲母は含まれていなかったことから、山の手目切遺跡の土器に用いられた粘土塊もしくは作成する際に混合された川砂に黒雲母が含まれていたのではないかと考えられる。

図Ⅲ-17に村東及び堀之内の蛍光 X 線法による測定結果を示す。ともに横軸に Si/Cr、縦軸に Fe/Cr をとってある。これを見ると村東遺跡内、堀之内貝塚内でそれぞれの土器の胎土の化学組成には

(1)村東遺跡出土の土器



(2)堀之内貝塚出土の土器



図Ⅲ-17 土器の胎土の Si/Cr-Fe/Cr プロットグラフ

差異は見られないが、村東遺跡と堀之内貝塚を比較するとその分布に異なる傾向が見られた。

## Ⅳ. 熱分解—ガスクロマトグラフィー/質量分析計を用いた天然有機化合物の分析に関する研究

### 1. はじめに

有機化合物からなる古い文化財や出土物を科学的に分析してそれらがどのような材料・材質からできているか、またその成分・組成を調べることが大変重要になってきた。しかし有機化合物からなる古い文化財や出土物を非破壊で分析することは極めて難しい。そのため微量な試料から有機化合物の構造や性質を調べる分析手段が必要になる。我々がこれまで漆の合成や性質を明らかにするために熱分解—ガスクロマトグラフィー/質量分析法を検討してきた。本方法は極めて微量な試料から多くの化学構造に関わる情報を得ることができる。そこで本研究の分析手段としてこの方法を応用することにした。本学文学部に文化財研究施設ができ、そこに本装置が設置されたことから、この装置を利用して代表的な天然有機化合物の分析データを収集することを目的に研究を行った。分析試料としては古くから利用されてきた天然の有機材料である漆、油、蠟、膠、松脂及び糖類を選び検討した。そこで得られた結果と代表的な分析データを以下にまとめた。

### 2. 熱分解—ガスクロマトグラフィー/質量分析法

#### (1) 熱分解—ガスクロマトグラフィー/質量分析法について

本研究は主として高分子化合物の分析手段として開発された方法である。有機溶媒に可溶性試料の分析には多くの分析手法が適応できるが溶媒に不溶性固体試料の場合は分析手段が限られてくる。このような固体試料の分析に本方法は特に有効である。また本方法は極めて微量な試料で分析が可能であり、特別な前処理が不用で、短時間で分析ができること、化学構造に関する情報量が多いこと及び分析の再現性が高いなどの特徴がある。このようなことから我々は有機溶媒に不溶性漆を分析する手段としてこの方法を研究してきた。しかしながら古くから利用されてきた多くの天然有機材料を本方法で分析し解析した分析例が少ないため、まず分析データの収集が必要であった。そこで天然有機材料を本方法で分析して、その成分・組成を明らかにする検討を行った。

#### (2) 分析装置

本装置は熱分解装置、ガスクロマトグラフ、質量分析装置及びデータ処理装置からなっている。これらの装置図と写真を図Ⅳ-1に示した。

##### 熱分解装置 (写真番号1の装置)

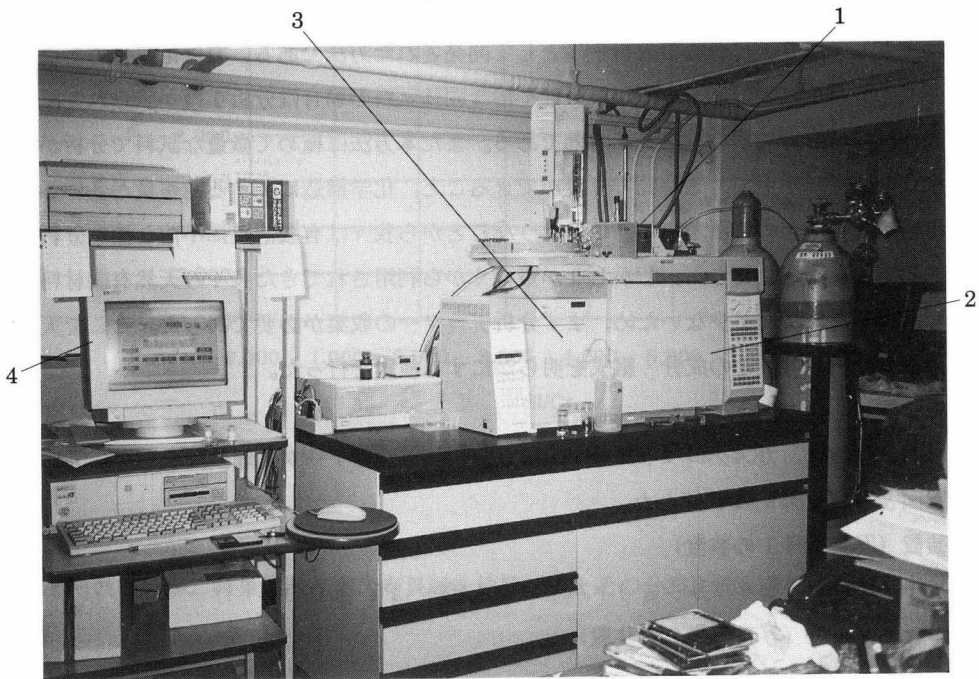
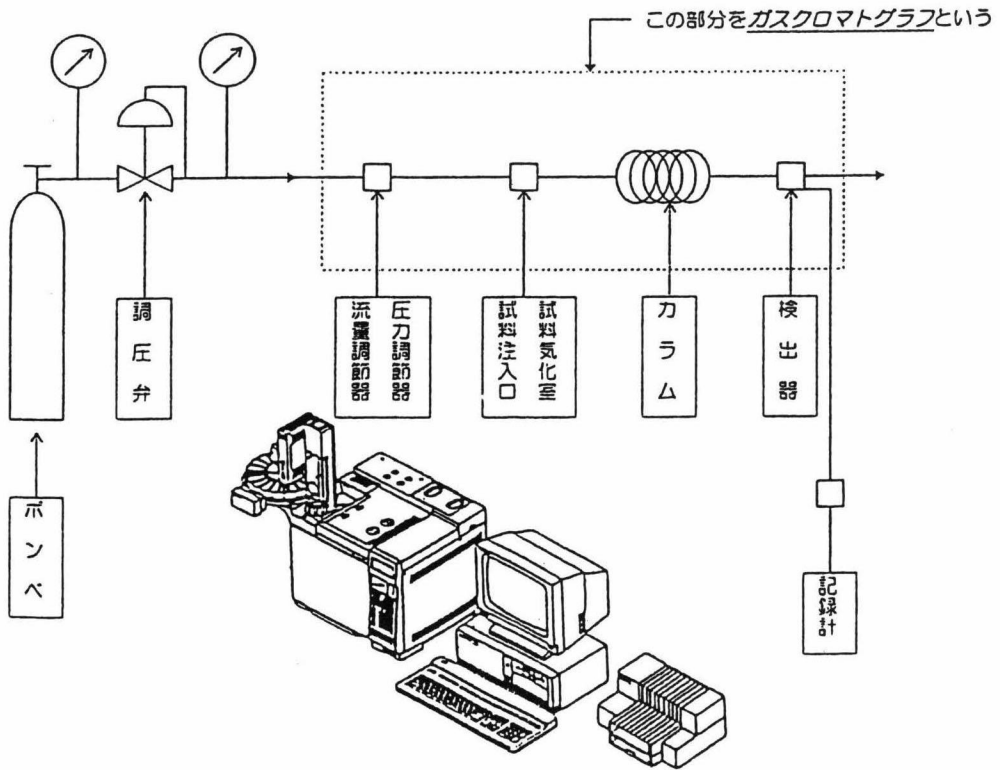
フロンティアラボ社製ダブルショットパイロライザー PY-2010D

##### ガスクロマトグラフ (写真番号2の装置)

HP社製ガスクロマトグラフ HP6890

##### 質量分析装置 (写真番号3の装置)

HP社製マススペクトロメーター HP5972A



1: 熱分解装置 2: ガスクロマトグラフィー 3: 質量分析計 4: データ処理装置

図N-1 熱分解—ガスクロマトグラフィー/質量分析装置図と写真

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

データ処理装置 (写真番号 4 の装置)

HPG1701A

キャピラリーカラム

Ultra alloy PY-1 (100%メチルシリコン)

30 m × 0.25 mm I.D.

### 3. 実験

#### (1) 試料

分析試料には次のものを用いた。

漆は、日本産、ベトナム産及びミャンマー産の漆樹液をそれぞれガラス版に塗布し、乾燥・硬化させたものを剝離して、3年経過したものを分析に用いた。

植物性油脂は、亜麻仁油、桐油及び荏の油に紫外線を照射し、それぞれ硬化させ固めた膜を分析に用いた。

漆蠟、蜜蠟、膠、松脂及びブドウ糖は市販品を特別に処理することなく分析に用いた。

#### (2) 分析条件

熱分解温度	500°C, 12 sec
イオン化電圧	70 eV
オープン温度	40→280°C, 20°C/min
注入口温度	250°C
インターフェイス温度	280°C
イオン化室温度	180°C
カラム流量, ヘリウム	1.0 ml/min

### 4. 結果と考察

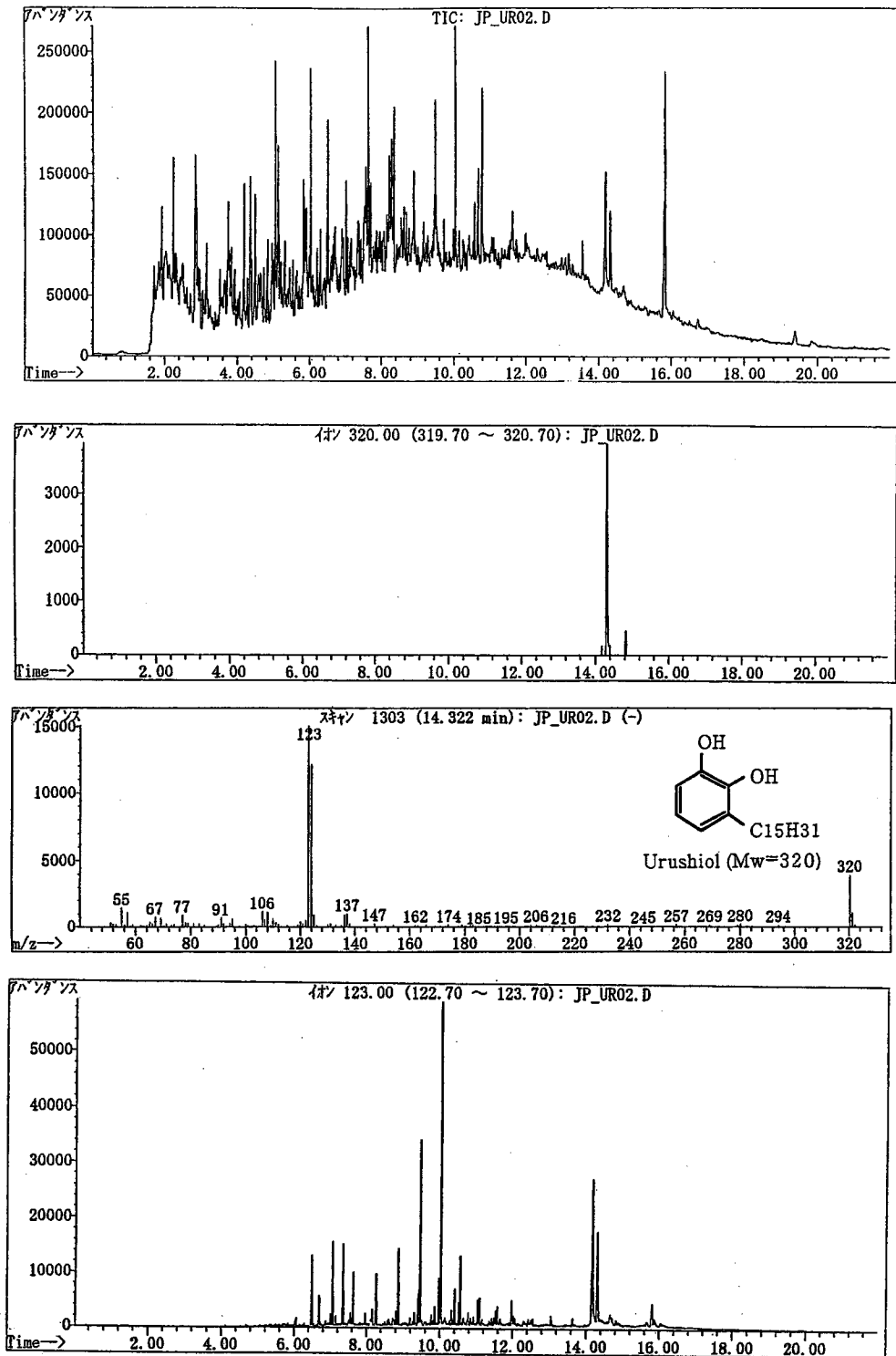
#### (1) 漆の分析

漆は古くから塗料や接着剤として利用されてきた。漆の成分は脂質、多糖、糖蛋白及び酵素から成る複合的な天然の材料である。実用的な塗料として利用されてきたアジアの漆には3種類のものが知られている。そこでこの3種類の漆樹液から調製した漆膜を熱分解一ガスクロマトグラフィー/質量分析法でそれぞれ分析した。

日本産漆膜を500°Cで熱分解して得られたパイログラム (全イオンクロマトグラム, TIC), 日本産漆の特徴的な脂質成分であるウルシオール分子量320に相当する  $m/z$ 320の質量クロマトグラム及びウルシオールの質量スペクトルを図IV-2に、主な熱分解生成物を図IV-3に示した。図IV-2及び図IV-3から明らかなように日本産漆膜から特徴的な脂質成分であるウルシオールが確認された。

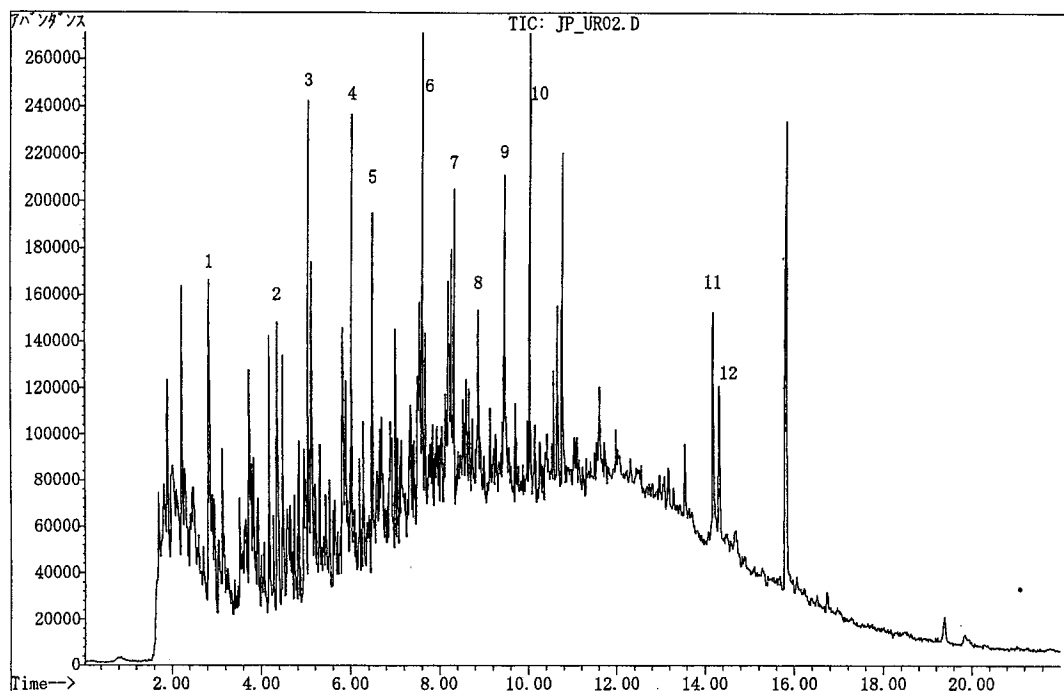
ベトナム産漆膜を500°Cで熱分解して得られた主な熱分解生成物を図IV-4に示した。また日本産漆の特徴的な脂質成分であるウルシオールとベトナム産漆の特徴的な脂質成分であるラッコール (分子





図Ⅳ-2 日本産漆膜の分析結果

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究



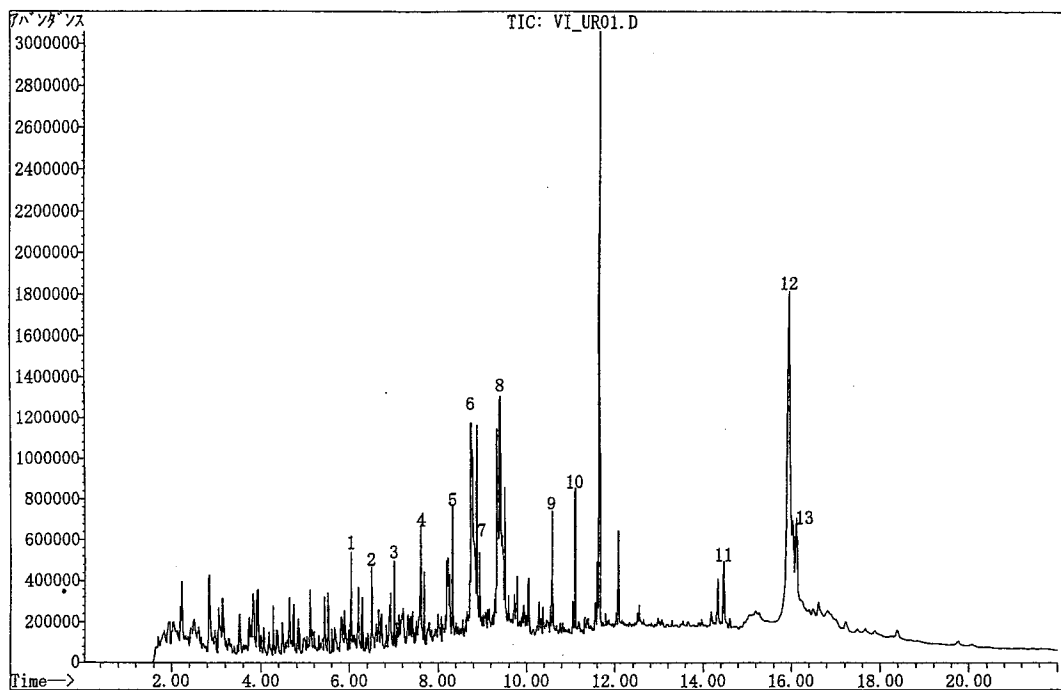
PeakNo.	Retention time(min.)	Compound	MW	Ident.*
1	2.828	Toluene	92	d, m
2	4.352	Phenol	94	d, m
3	5.043	Acetophenone	120	d, m
4	6.019	Catechol	110	d, m
5	6.491	3-Methylcatechol	124	d, m
6	7.621	Tetradecene	196	d, m
7	8.334	Pentadecane	212	d, m
8	8.871	3-Pentylcatechol	180	m
9	9.463	3-Hexylcatechol	194	m, r
10	10.034	3-Heptylcatechol	208	m, r
11	14.179	Monoenylurushiol	318	m
12	14.322	Urushiol	320	m, r

\* Identification by : d, Database ; m, Elmass spectra ; r, Retention time of authentic samples

図Ⅳ-3 日本産漆膜の主な熱分解生成物

量348)の質量スペクトルを図Ⅳ-5に示した。図Ⅳ-4及び図Ⅳ-5から明らかなようにベトナム産漆膜から特徴的な脂質成分であるラッコールが確認された。

ミャンマー産漆膜を500°Cで熱分解して得られた主な熱分解生成物を図Ⅳ-6に示した。またミャンマー産漆の特徴的な脂質成分であるチチオールの分子量348および $\omega$ -フェニルアルキルカテコールやフェノールの分子量(310, 326, 338, 354)に相当するm/z348, 310, 326, 338, 354の質量クロマト

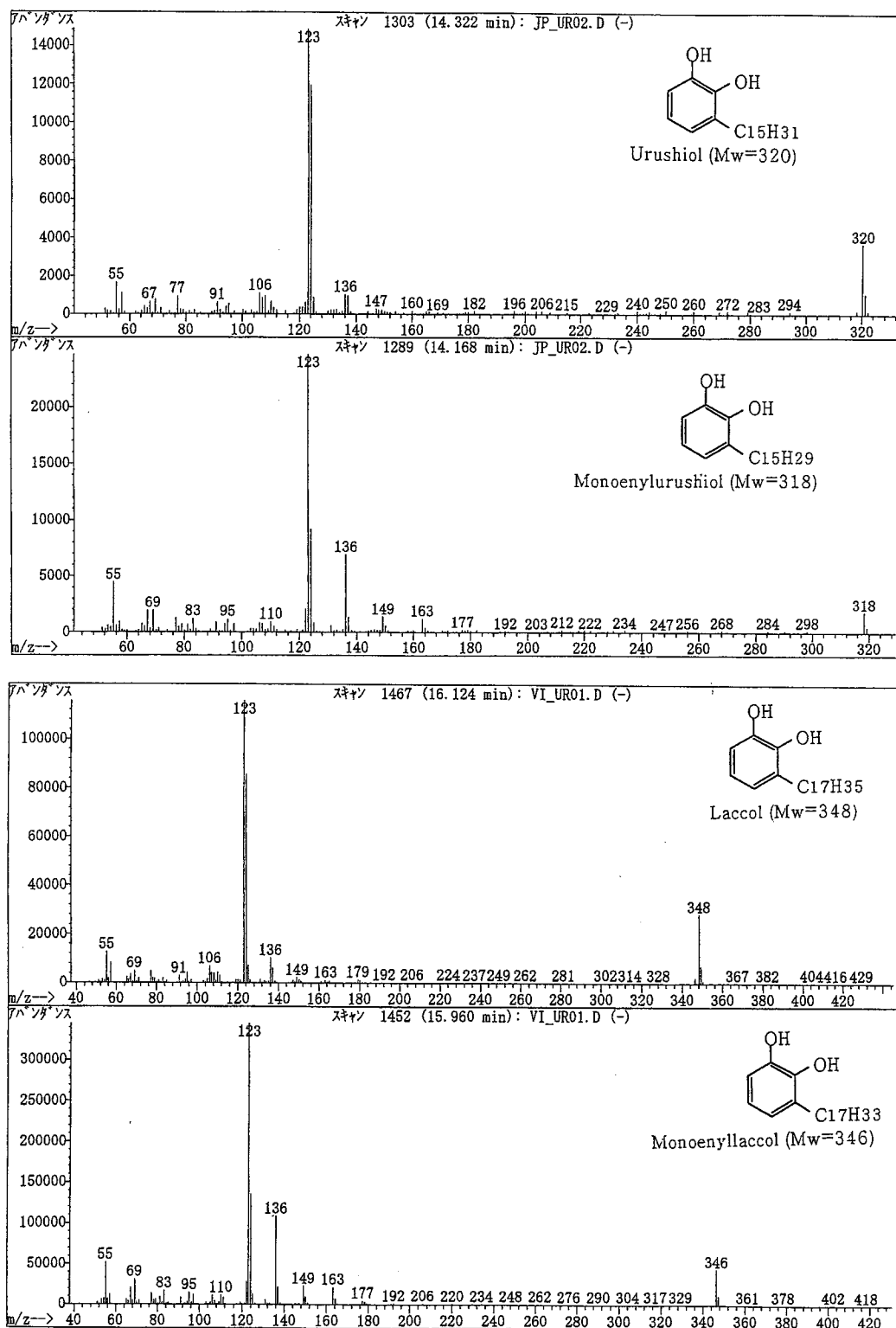


PeakNo.	Retention time(min.)	Compound	MW	Ident.*
1	6.043	Catechol	110	d, m
2	6.504	3-Methylcatechol	124	d, m
3	7.008	Tridecane	184	d, m
4	7.623	Tetradecene	196	d, m
5	8.336	Pentadecane	212	d, m
6	8.753	Hexadecadiene	222	d, m
7	8.939	Hexadecene	224	d, m
8	9.400	Heptadecene	238	d, m
9	10.585	3-Octylcatechol	222	m
10	11.100	3-Nonylcatechol	236	m
11	14.479	3-Heptadecenylphenol	330	m
12	15.971	Monoenylaccol	346	m
13	16.124	Laccol	348	m

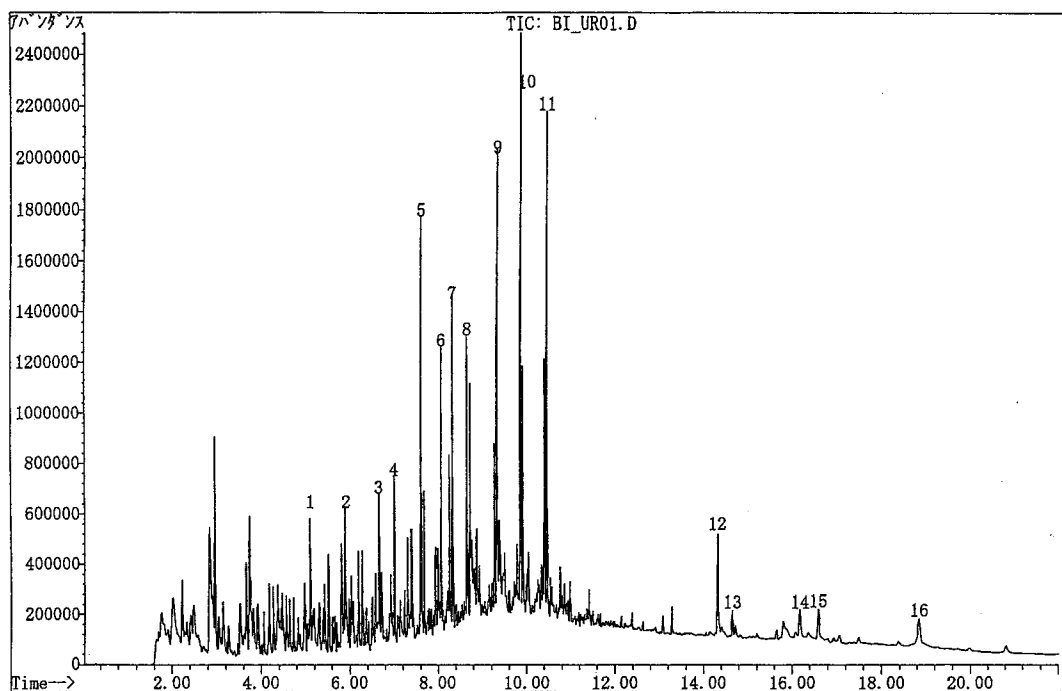
\* Identification by : d, Database ; m, Elmass spectra ; r, Retention time of authentic samples

図N-4 ベトナム産漆膜の主な熱分解生成物

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究



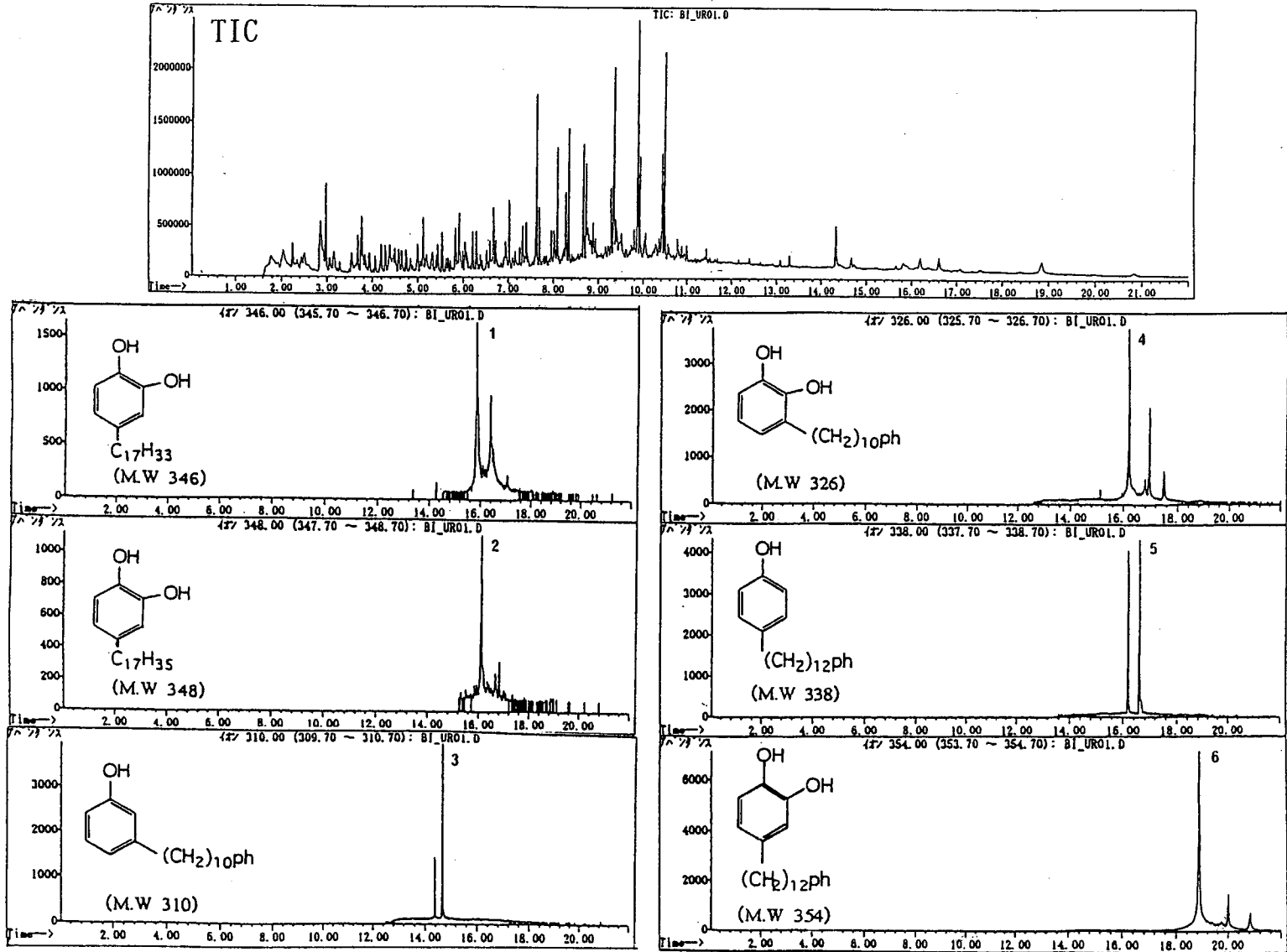
図N-5 ウルシオールとラッコールの質量スペクトル



PeakNo.	Retention time(min.)	Compound	MW	Ident.*
1	5.107	Butylbenzene	134	d, m
2	5.908	Pentylbenzene	148	d, m
3	6.664	Hexylbenzene	162	d, m
4	7.005	Tridecane	184	d, m
5	7.619	Tetradecene	196	d, m
6	8.080	Octenylbenzene	188	d, m
7	8.332	Pentadecane	212	d, m
8	8.661	Nonenylbenzene	202	d, m
9	9.341	Decylbenzene	218	d, m
10	9.868	Undecenylbenzene	230	d, m
11	10.471	Dodecylbenzene	246	d, m
12	14.332	Urushiol	320	m
13	14.662	Phenyldecylphenol	310	m
14	16.186	3-Phenyldecylcatechol	326	m
15	16.603	Phenyldodecylphenol	338	m
16	18.852	3-Phenyldodecylcatechol	354	m

\* Identification by : d, Database ; m, Elmass spectra ; r, Retention time of authentic samples

図IV-6 ミャンマー産漆膜の主な熱分解生成物



図IV-7 チチオール類の質量クロマトグラム

グラム及びチチオール及び $\omega$ -フェニルアルキルカテコールやフェノールの質量スペクトルを図Ⅳ-7に示した。図Ⅳ-6及び図Ⅳ-7から明らかなようにミャンマー産漆膜から特徴的な脂質成分であるチチオール類が確認された。

以上のようにアジアの3種類の漆塗膜を本方法で分析するとその樹液に特有な成分であるウルシオール、ラッコールあるいはチチオール類が漆膜の熱分解生成物から検出された。この結果は漆の同定や種類の推定する際有用な構造情報として利用することができる。そこで我々はこれらの結果をもとに出土漆や歴史的な漆工芸品の分析について検討中である。

### (2) 油脂の分析

油脂の利用は非常に古く、食用から灯用としてまた塗料として用いられてきた。油脂は脂肪酸とグリセリンからなるグリセライドである。古い油脂あるいは油脂を含む材料は空気中の酸素の影響で重合し、高分子化合物になっている場合が多い。そこで亜麻仁油、桐油及び荏の油に紫外線を照射し、硬化させて膜を調製した。分析にはこれらの膜を用いた。亜麻仁油、桐油及び荏の油から調製した膜を500°Cで熱分解して得られたパイログラム (TIC), グリセライドの構成成分である脂肪酸は熱で分解して酢酸 (分子量60) から高級脂肪酸のパルミチン酸 (分子量256) やステアリン酸 (分子量284) になる。そこで酢酸の分子量に相当する  $m/z60$  の質量クロマトグラム及びパルミチン酸 (C16), ステアリン酸 (C18) の質量スペクトルを図Ⅳ-8~10にそれぞれ示した。その結果いずれの熱分解生成物からも脂肪酸類が確認された。その中には油脂の構成成分である高級脂肪酸の C16のパルミチン酸 (分子量256) や C18のステアリン酸 (分子量284) が含まれていた。

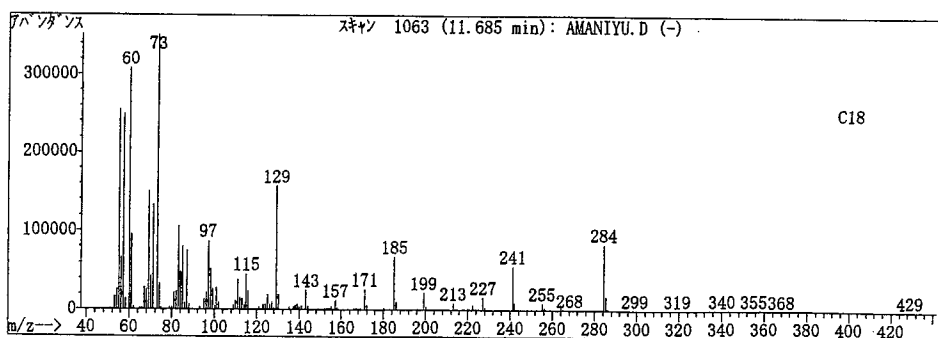
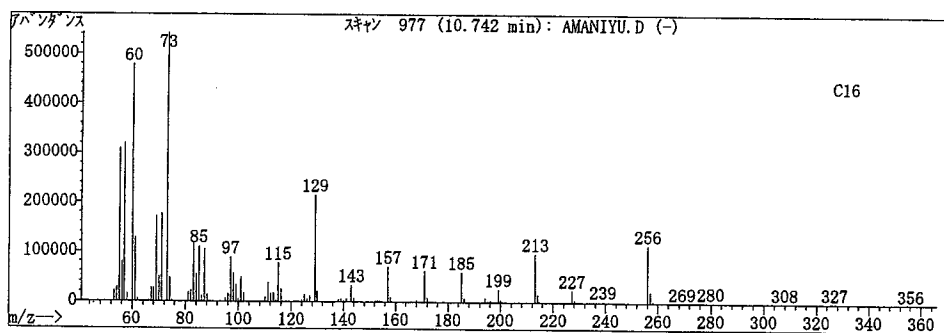
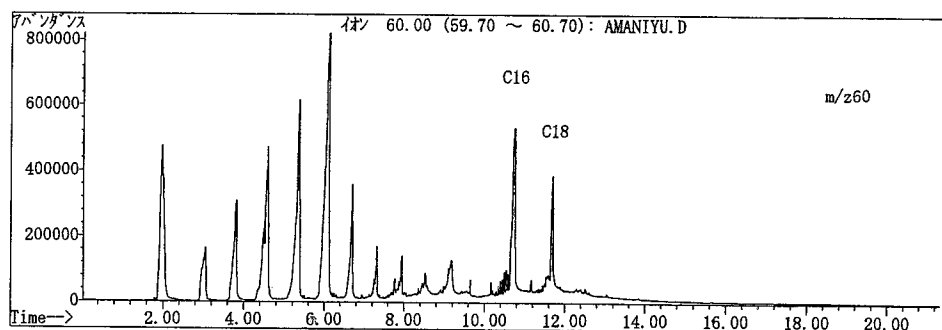
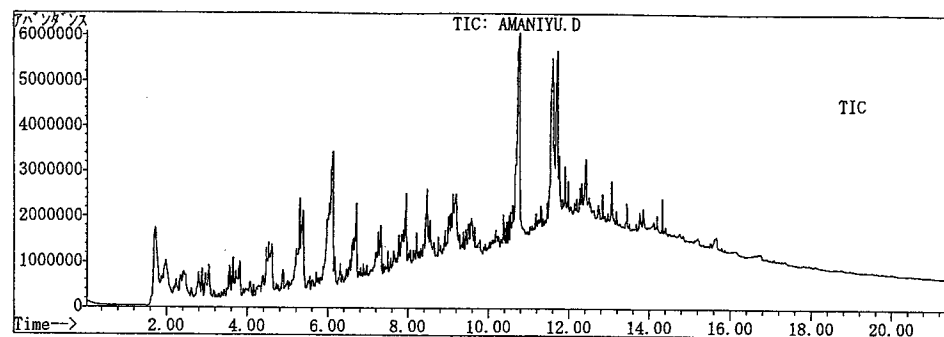
以上のように亜麻仁油、桐油及び荏の油を酸化重合させた油脂を本分析法で熱分解して得られた生成物の中に C16のパルミチン酸や C18のステアリン酸などの脂肪酸類が認められた。その結果から油の存在を確認する手段として本方法を利用できることが分かった。油の成分・組成にはそれぞれ特徴があるので油の種類を特定するには構成脂肪酸の組成分析を併用する必要があると考えている。

### (3) 蠟の分析

蠟燭ははぜの実や漆の実から得られる蠟で作られる。これらの蠟の主な成分も脂肪酸とグリセリンからなるグリセライドである。たとえば漆蠟を500°Cで熱分解して得られたパイログラム (TIC), グリセライドの熱分解生成物である酢酸の分子量60に相当する  $m/z60$  の質量クロマトグラム, C16のパルミチン酸 (分子量256) 及び2塩基酸の質量スペクトルを図Ⅳ-11に示した。図から明らかなように油脂と同様に各種脂肪酸が確認された。以上のように本方法を用いて漆蠟を分析したところグリセライドの構成成分である C2 の酢酸から C18の脂肪酸類が確認された。これは油脂の分析結果とよく似た結果であった。しかし漆蠟にはジャパン酸など特有な2塩基酸類が存在することが知られている。本方法でもこのようなジャパン酸などの2塩基酸類が存在することが確認されたことから植物性油脂とは容易に区別できることも分かった。

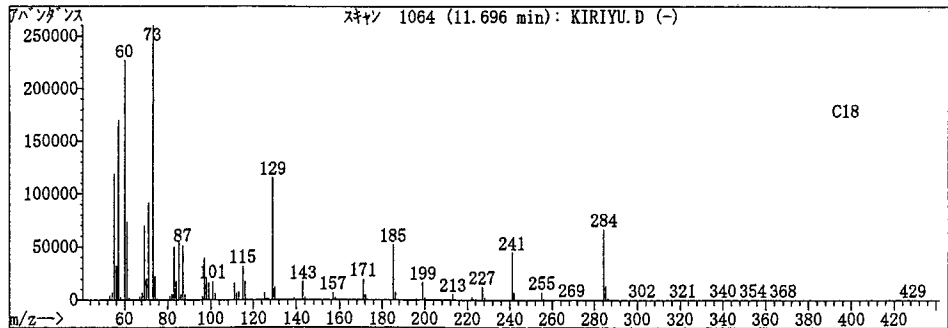
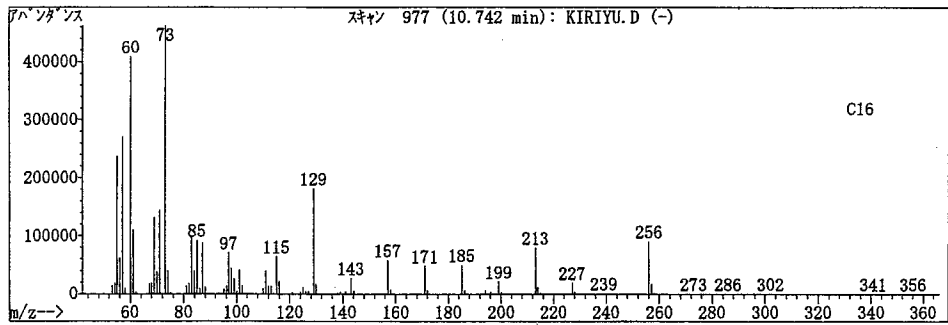
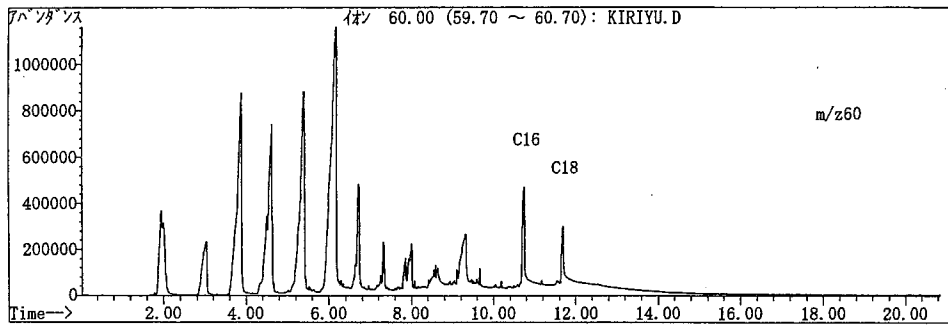
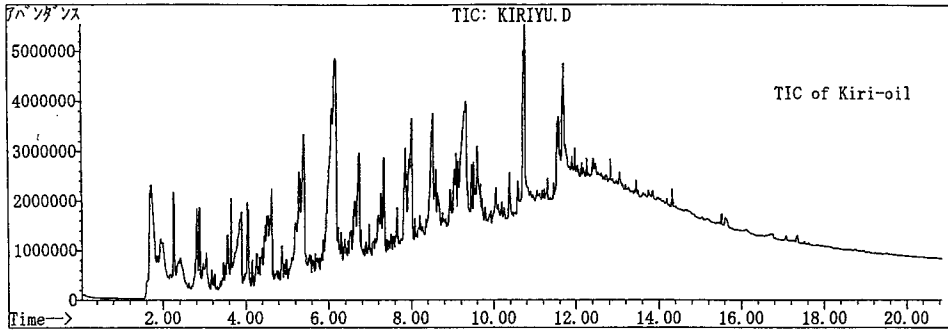
また蜜蠟を同様な方法で分析した。蜜蠟はグリセライドと高級炭化水素から成る混合物であることが知られている。そこで熱分解生成物の質量クロマトグラム, ブチル基 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) に相当する  $m/z57$  と酢酸に相当する  $m/z60$  を図Ⅳ-12に示した。その結果, 高級炭化水素類と脂肪酸類が確認された。

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究



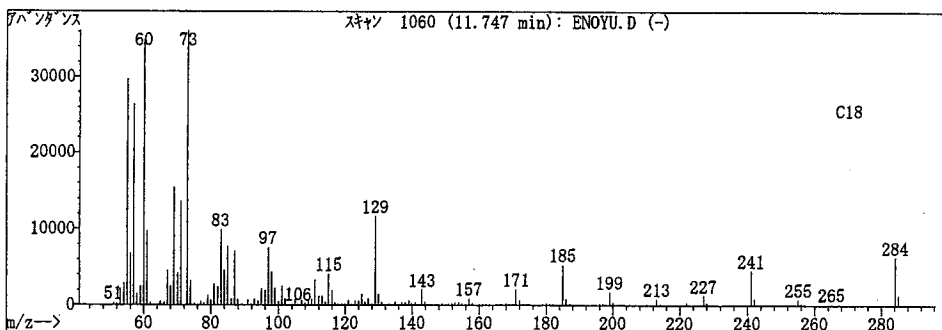
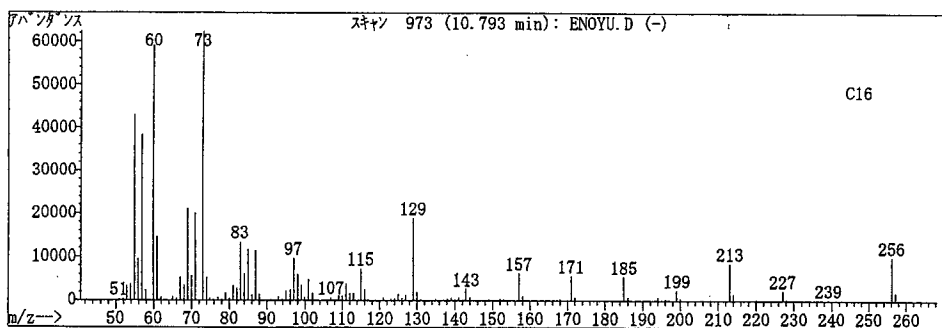
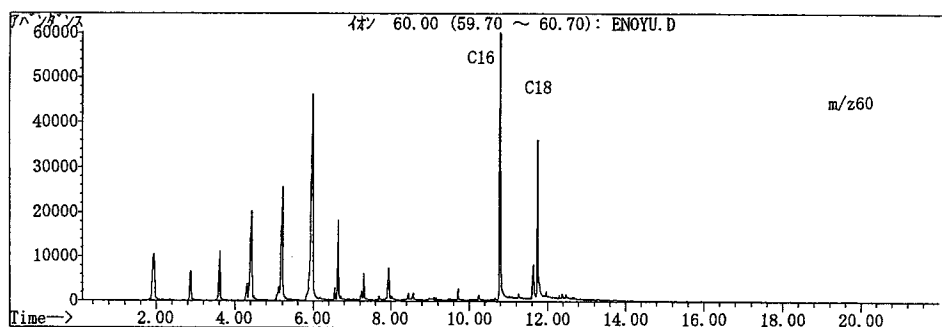
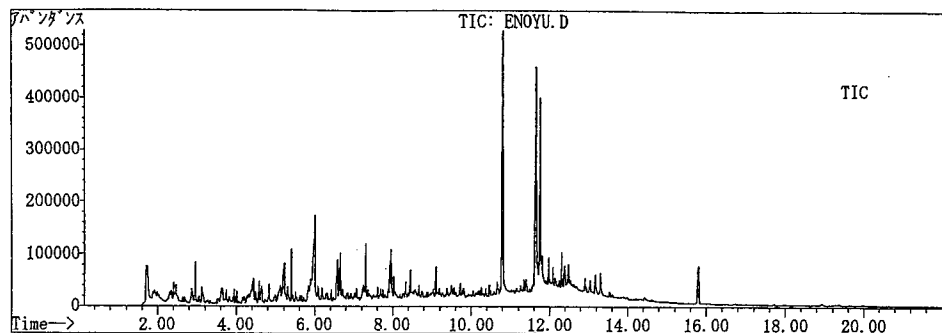
図N-8 亜麻仁油の分析結果



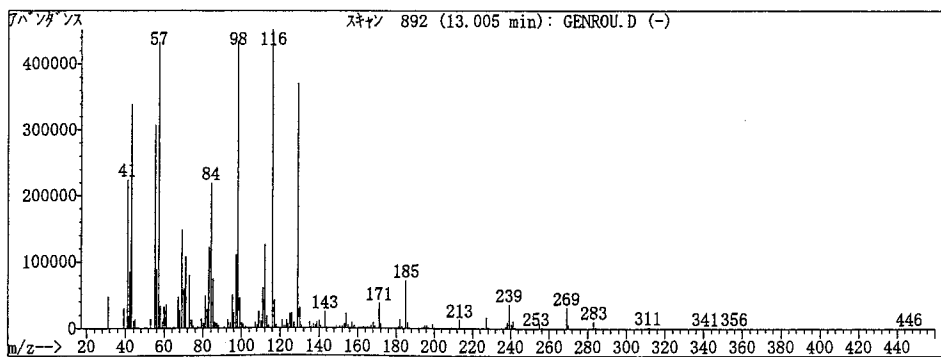
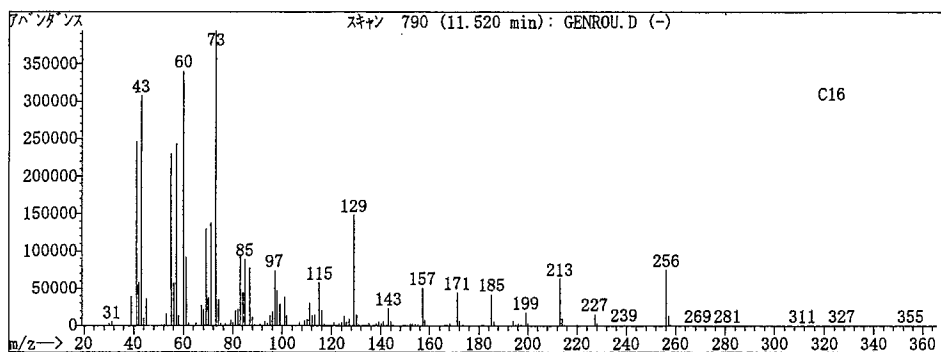
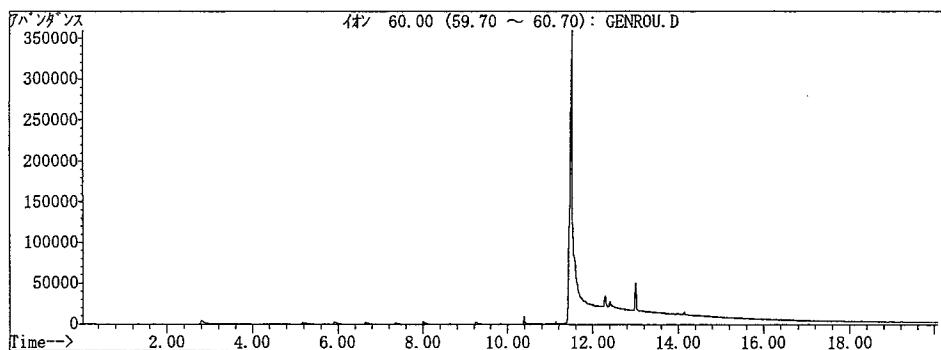
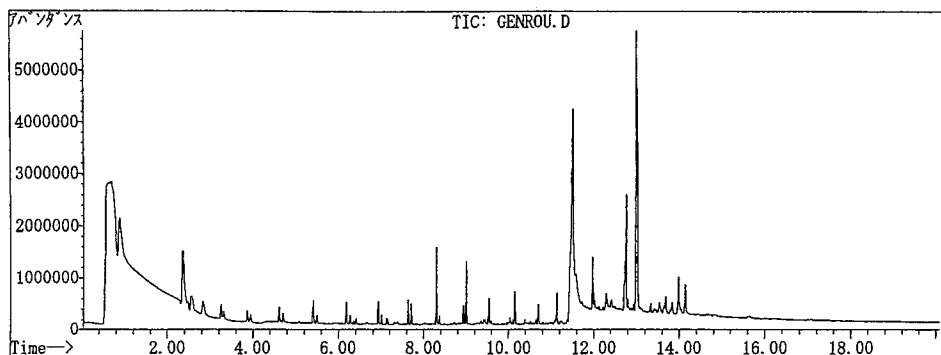


図N-9 桐油の分析結果

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

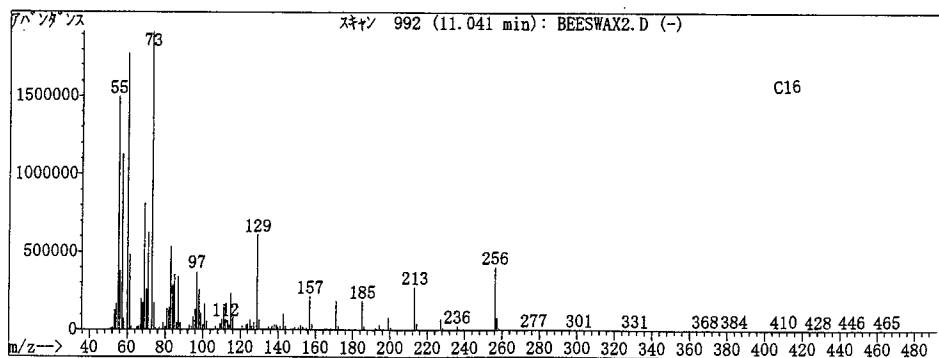
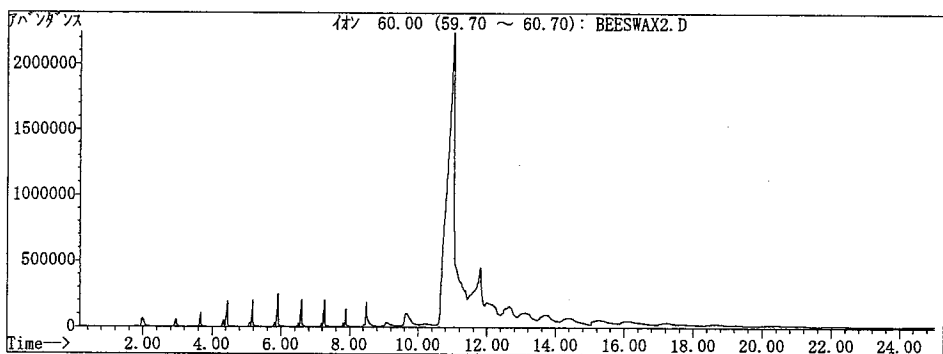
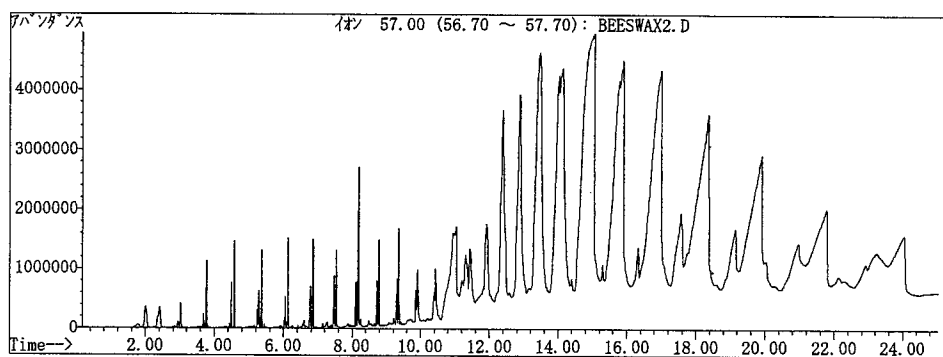
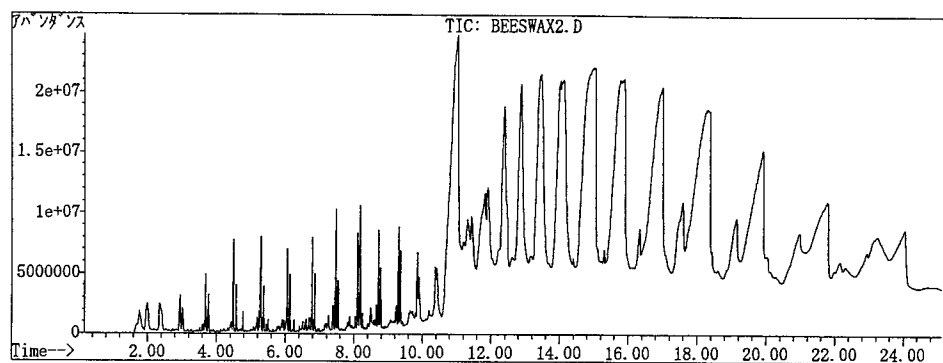


図N-10 荏の油の分析結果



図N-11 漆蠟の分析結果

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究



図IV-12 密蝋の分析結果

以上のように本方法で蠟を分析したところ特徴的な化合物をそれぞれ確認することができた。

#### (4) 松脂の分析

松脂は塗料や添加剤などに添加され利用されてきた。松脂の主成分はアビエチン酸である。松脂を500°Cで熱分解して得られたパイログラム (TIC), アビエチン酸の分子量 (302) に相当する  $m/z$ 302及び標準のアビエチン酸の質量スペクトルで特徴的なフラグメントイオンである  $m/z$ 287が確認されることからこの  $m/z$ 287の質量クロマトグラムを図IV-13に示した。以上のように本方法を用いて松脂を分析したところアビエチン酸が確認された。その結果から松脂はアビエチン酸の存在を確認する事で分析が可能である。

#### (5) 膠の分析

膠は接着剤, 塗料, 増量剤として利用されてきた。膠を500°Cで熱分解して得られたパイログラム (TIC), 主要な熱分解生成物とその質量スペクトルを図IV-14に示した。膠はたんぱく質で有り, 主としてコラーゲンであるが処理過程で加水分解を受けて水溶性になる。図IV-14に示した化合物はたんぱく質の熱分解によって生じた生成物で有ると考えている。

以上のように本方法を用いて膠を分析したところ特徴的な熱分解生成物が確認された。この化合物の存在をしらべることで膠も分析が可能であると考えている。

#### (6) 柿渋の分析

柿渋は主として防水剤, 塗料あるいは処理剤として利用されてきた。柿渋の主要な成分はタンニンである。そこで柿渋とタンニンを500°Cで熱分解して得られたパイログラム (TIC) を図IV-15に示した。この熱分解生成物には各種カテコール類が確認された。またタンニンを熱分解して得られる生成物には  $C_6H_6O_3$  (分子量) のピロカテコールのような多価フェノール類が確認された (図IV-15)。柿渋の熱分解生成物から各種フェノール類が, タンニンの熱分解生成物からはピロガロールのような多価フェノール類が確認されたことからこの種の熱分解はかなり複雑であるため更なる検討が必要であることがわかった。

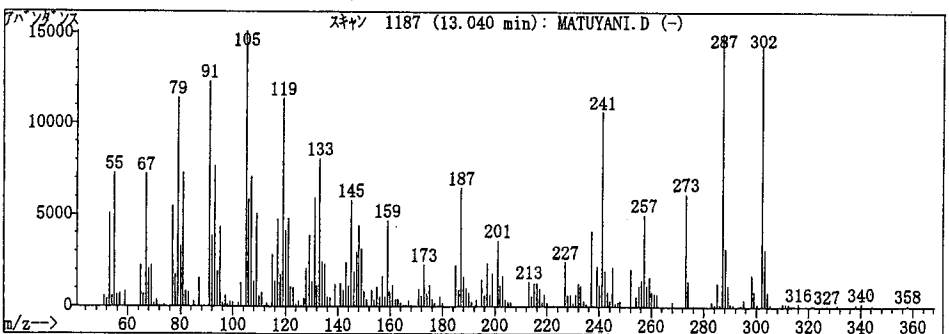
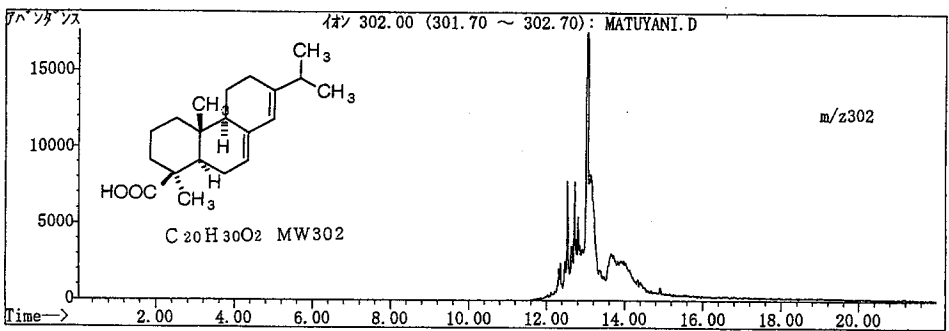
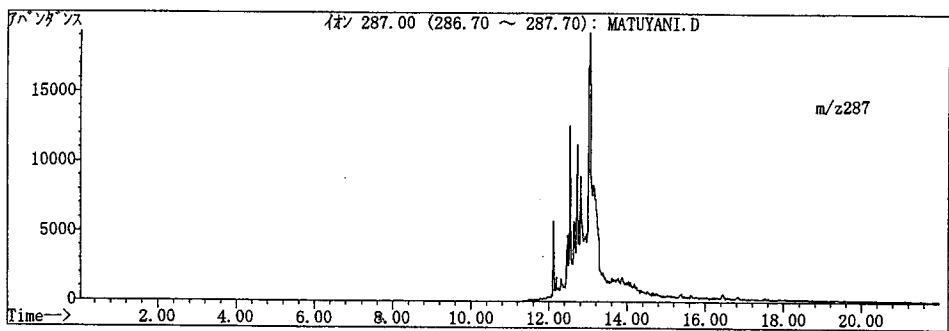
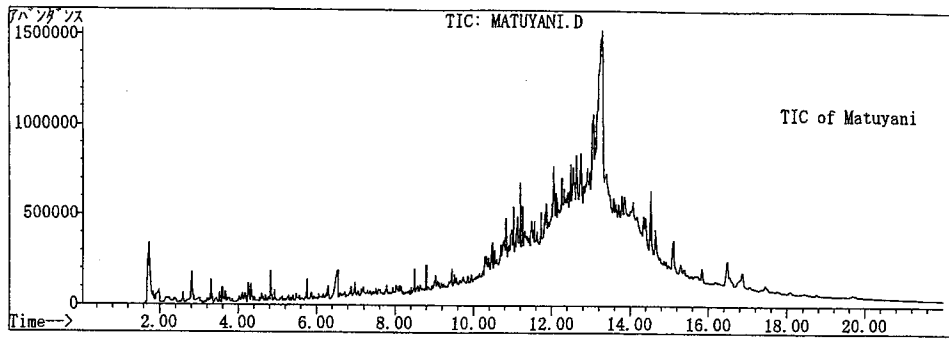
#### (7) 糖類の分析

天然繊維や穀物など多くの糖類は単糖を構成単位とする高分子化合物である。そこで単糖のうちブドウ糖を500°Cで熱分解して得られたパイログラム (TIC) とブドウ糖の熱分解で得られた主要な生成物を図IV-16に示した。ブドウ糖は熱で脱水環化反応が進行し, ブドウ糖の1, 6-や1, 4-の脱水糖, 更に脱水反応が進行してフラン化合物が生成していることが確認された。そこでこのような糖の脱水糖やフラン化合物の存在を調べる事で糖類あるいは天然繊維や穀物などの糖を構成単位とする高分子化合物の分析に応用できると考えている。

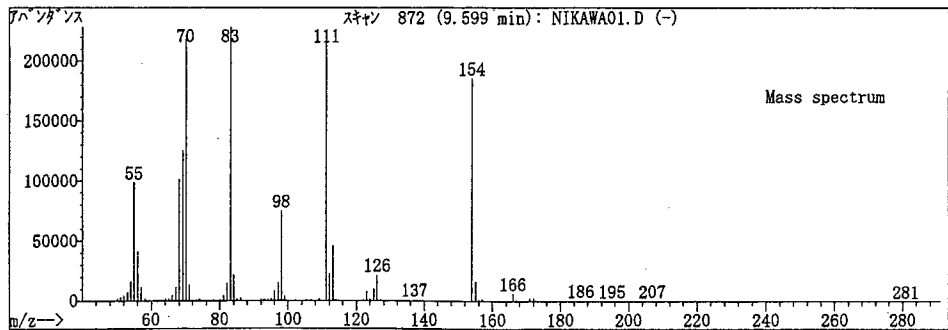
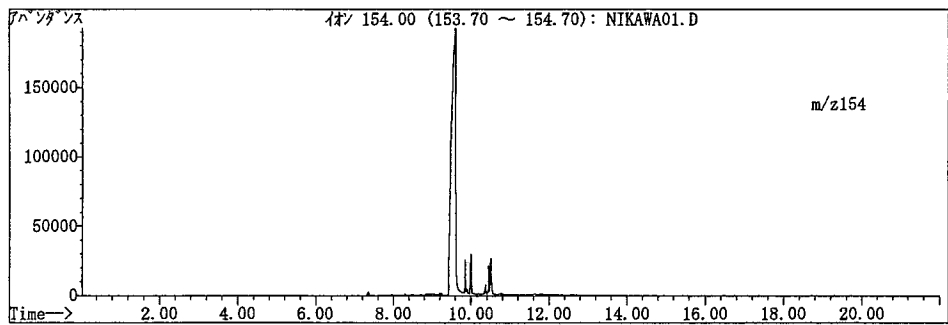
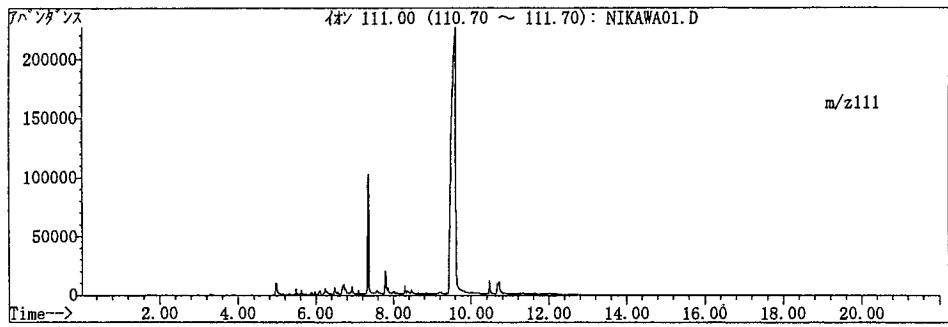
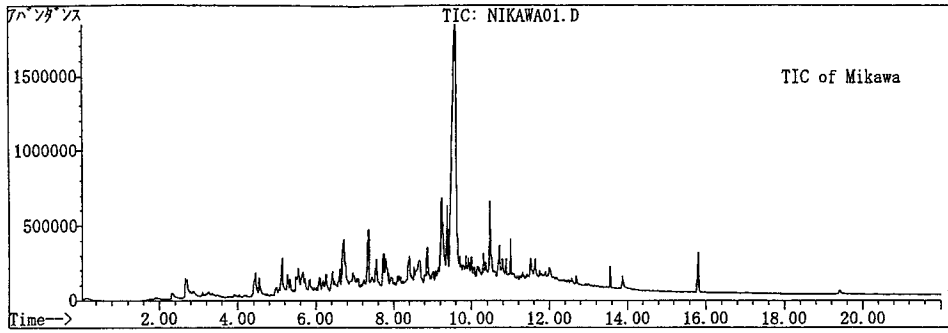
## 5. まとめ

古くから用いられてきた天然の有機材料である漆, 植物性油脂, 蠟燭, 膠, 松脂及び糖類などを熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析計でそれぞれ分析した。その結果それぞれの有機材料に特有な構成成分が, 熱分解生成物中から確認された。このように有機材料の成分・組成と熱分解生成物の

文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

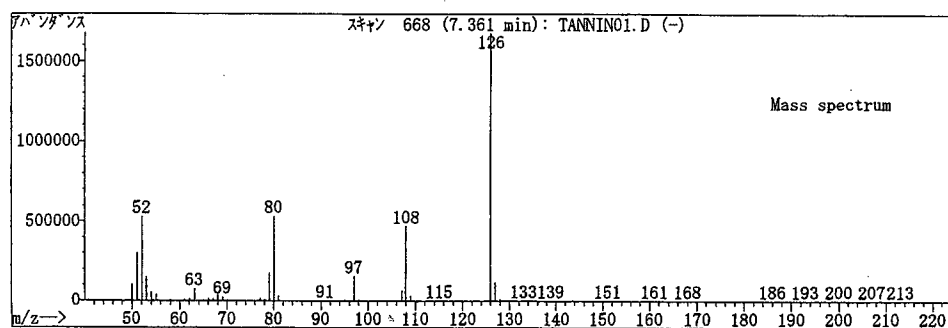
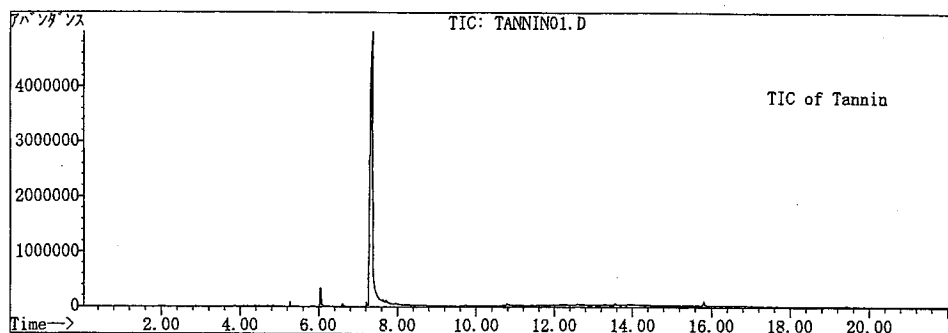
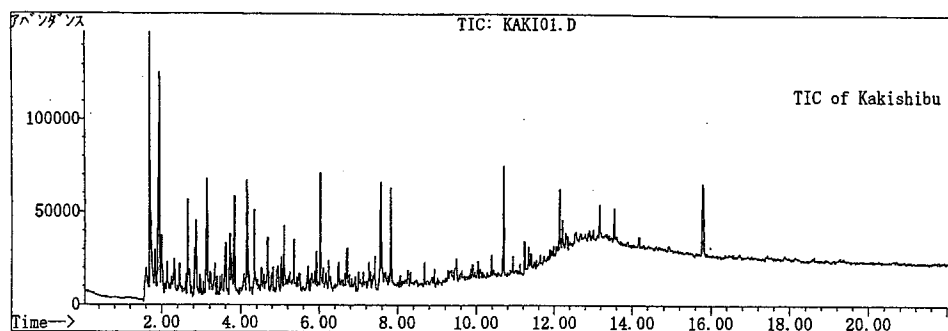


図N-13 松脂の分析結果



図N-14 膠の分析結果

## 文化財の自然科学的分析に関する基礎的研究

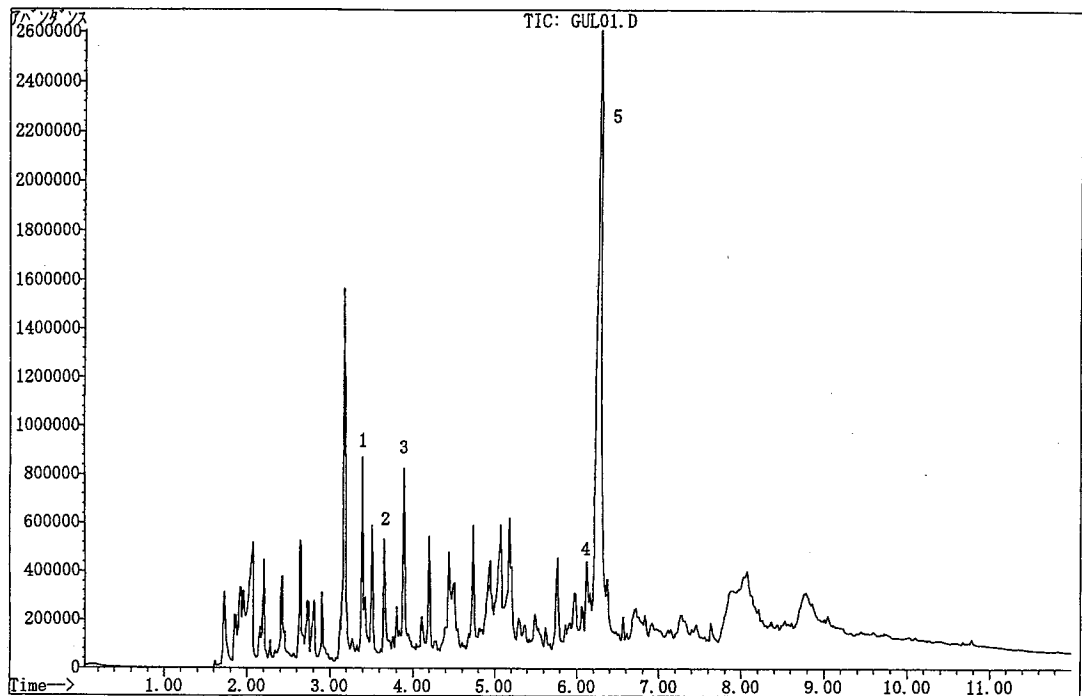


関係を詳細に調べてその関連を探ることが重要である。本方法による熱分解生成物の基礎的な分析データを多く蓄積すれば、有機材料からなる文化財や出土品を分析して用いられた材料の同定や種類を推定することが可能になると考えている。

## 〔謝辞〕

本研究を行うにあたり以下の方々にお世話になりました。厚く御礼申し上げます。  
新井房夫氏（群馬大学名誉教授）、大竹憲昭氏（長野県埋蔵文化財センター）、望月明彦氏（沼津高等専門学校）、池谷信之氏（沼津市教育委員会）、袴田和夫氏（大湧谷自然科学館）、土谷文治氏（神津島村教育委員会）、石田史夫氏（神津島村在住）、石川 均氏（矢板市教育委員会）、長沼 孝氏（北海道埋蔵文化財センター）、堀越正行氏（市川市考古学博物館）





PeakNo.	Retention time(min.)	Compound	MW	Ident.*
1	3.397	2-Furanmethanol	98	d, m
2	3.660	2(5H)-Furanone	84	d, m
3	3.891	5-Methyl-2(3H)-furanone	98	d, m
4	6.118	5-Methylfurfural	110	d, m
5	6.294	5-Hydroxymethylfurfural	126	d, m, r

\* Identification by : d, Database ; m, EI mass spectra ; r, Retention time of authentic samples

図N-16 ブドウ糖の分析結果

#### 【参考文献】

一色直記 (1982) 神津島地域の地質。地質調査所, 75p.

大野勝美・川瀬 晃・中村利廣 (1987) X線分析法。260p., 共立出版。

久野 久 (1952) 7万5千分の1地質図幅〔熱海〕および同説明書。141p., 地質調査所。

新村典康, 宮腰哲雄 (1998) 熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析法による漆膜の分析。塗装工学, 33(4) ~33(8).

(すぎはら・しげお 文学部教授)

(こばやし・さぶろう 文学部教授)