

明治大学黒耀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耀石の定量分析値の評価と定量分析

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 明治大学黒耀石研究センター 公開日: 2021-05-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 隅田, 祥光, 池谷, 信之 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/21659

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

隅田祥光^{1*}・池谷信之²

要 旨

明治大学黒曜石研究センターに波長分散型蛍光 X 線分析装置 (WDXRF) が2011年9月に設置され約10年が経過した。2014年2月から2020年3月に測定した流紋岩組成の標準試料 (JR-1, SRM278) と二次標準試料 (RGr) の分析値を取りまとめ、これらの精度を変動係数と変動幅から、そして正確度を標準値に対する誤差から見積もった。変動係数は、SiO₂, Al₂O₃, K₂O, P₂O₅, MnO が1.0 % 以下, T-Fe₂O₃, CaO, Na₂O が2.0 % 以下, MnO, Rb, Sr, Y, Zr が5.0 % 以下であった。変動係数が5 % を超える元素の変動幅は MgO が0.02wt%, Zn が3 ppm, Nb が2 ppm, Th が3 ppm であった。一方で、標準値に対する誤差は MgO の分析値は0.03 wt.% 程度高め, Zn の分析値は5 ppm 程度低め, Nb の分析値は0.3 ppm 程度高めの傾向が見られるが、その他の測定元素の誤差は分析値の5 % 以内であった。続いて、神津島 (観音浦・沢尻・長根)、恩馳島、東北 (湯の倉・板山)、箱根 (芦之湯・畑宿)・伊豆 (柏峠)、下呂、姫島、隠岐島後、霧ヶ峰 (高松沢)、八ヶ岳 (冷山)、壱岐 (馬立海岸)、朝鮮半島 (ペクト山)、カルパチア (ウクライナ) の黒曜石の定量分析を行なった。結果、神津島と恩馳島の黒曜石は2つの化学グループに区分できることが示され、隠岐島後の黒曜石では新たな化学グループ (SA3) が設定された。さらに、ペクト山の試料は、先行研究により定められた化学グループ PNK-1 に一致した。今後、明治大学黒曜石研究センターで実施された定量分析結果を、原石資料とともに取りまとめ、黒曜石製石器の原産地判別のためのオンラインデータベースとして公開する予定である。

キーワード：黒曜石原産地、WDXRF、定量分析、日本列島、朝鮮半島、カルパチア

1. はじめに

明治大学黒曜石研究センター (長野県長和町) は、波長分散型蛍光 X 線分析装置 (Rigaku ZSX Primus III+) が設置されて以来 (2011年9月26日～)、黒曜石を主とした岩石試料の精密定量分析を実施することが可能となった。本装置は、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (2011～2015年度) 「ヒト-資源環境系の歴史の変遷に基づく先史時代人類誌の構築」 (代表：小野 昭) にて導入され、明治大学研究・知財戦略機構国際共同研究プロジェクト (2013～2016年度) 「ユーラシア大陸における黒曜石の比較研究と試料の国際標準化」 (代表：小野 昭)、明治大学黒曜石研究センター研究連携 (2016

～2018年度) 「黒曜石原産地試料 (資料) の元素分析とアーカイブ化」 (申請：隅田祥光)、同研究連携 (2019～2021年度) 「WDX による黒曜石原産地試料の精密定量分析と EDX による半定量分析値に基づく黒曜石製石器の原産地判別法の開発」 (申請：隅田祥光) などの国内外の研究者や研究機関との共同研究に利用されてきた。また、2014年9月18～29日に開催された国内外の若手研究者のためのワークショップ (COLS International Workshop for Young Scientists, Nagawa, Nagano) (明治大学黒曜石研究センター2014) や、明治大学大学院の総合史学研究 VI の授業において、分析化学や文化財科学の教育活動にも活用されてきた。

そもそも、この波長分散型蛍光 X 線分析装置 (WDXRF) は、非破壊で黒曜石の化学分析 (元素分析) をす

1 長崎大学教育学部地学教室 〒851-2125 長崎県長崎市文教町1-14

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

* 責任著者：隅田祥光 (geosuda@gmail.com)

ることには不向きで、蛍光 X 線分析装置で黒曜石製石器の化学分析を行う場合は、通常、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDXRF) が用いられる。実際に、明治大学黒曜石研究センターには EDXRF (JEOL JSX-3100II) が設置され、研究レベルでの黒曜石製石器の原産地判別¹⁾を実施してきた (例えば、土屋・隅田 2018)。しかし、そもそも石器の原産地判別を行うためには、石材の地質学的な情報をとりまとめたデータベースが必要である。これに加えて、各地の地質学的な黒曜石の元素組成を取りまとめたライブラリが必要となる。EDXRF は石器の非破壊分析には最適であるが精密な元素組成を求める「定量分析」には適さない。すなわち、各地の黒曜石の元素組成のライブラリを構築し、それを相互検証のために研究者間で共有していくには、安定した定量分析が可能な WDXRF は欠かせない。明治大学黒曜石研究センターでは、現在、WDXRF と EDXRF を相互に利用しつつ、黒曜石原産地のライブラリづくりから黒曜石製石器の原産地判別までのシステム化を目指している (図 1)。

このように WDXRF は、EDXRF とともに明治大学黒曜石研究センターの研究教育活動の中核を担い、設置から約 10 年が経過した。この間、二度のオーバーホール (2014 年と 2019 年) を実施し、2019 年 12 月のオーバーホールの際に経年劣化に伴う管球のオイル漏れが確認され、

この装置を継続的に運用していくためにはこの管球の交換が急務となった。そして、2014 年 2 月から 2020 年 3 月までの標準試料の分析値の経年変化を確認するとともに、2014 年 2 月に立ち上げた測定ルーチン (アプリケーション名: SobMT5.0FP) の更新を行い、黒曜石原産地の未公表原石試料の定量分析を行った。

2. 測定条件の更新

黒曜石の定量分析は、2014 年 2 月に SobMT5.0FP というアプリケーション名でルーチン化された。この測定ルーチンは、SiO₂ 含有量が 57.13~75.86 wt.% の 14 種の安山岩質から流紋岩質の標準試料 (AGV-2, GSP-2, JA-1, JA-2, JA-3, JF-1, JF-2, JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1, JR-2, JR-3, JSy-1) を用い、意図的に流紋岩質組成を持つ黒曜石の定量分析に特化されている。また、標準試料の組成範囲が安山岩質から流紋岩質に限られるため検量線法ではなく、理論強度と測定強度を用いた感度曲線によるファンダメンタルパラメーター (FP) 法が採用されている (隅田 2013; 隅田・土屋 2015)。分析では、試料 0.9 g と融剤 4.5 g を混ぜ合わせた希釈率 5.0 のガラスビードを使用し、10 種の主要元素²⁾ (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, T-Fe₂O₃, MnO, MgO,

CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅) に加え、

7 種の微量元素 (Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Th) の定量分析が可能となっている。この希釈率のガラスビードを使用することにより、例えば、試料 1.8 g と融剤 3.6 g を混ぜ合わせた希釈率 2.0 のガラスビードを使用した場合に比べて、より少量の試料で定量分析ができる。さらに流紋岩質岩石においては、希釈率の高いものの方が均一なガラスビードを作製することができ、結果としてより高い正確度の主要元素の分析値が得られることが確認されている (隅田 2013)。現在、九州大学アジア

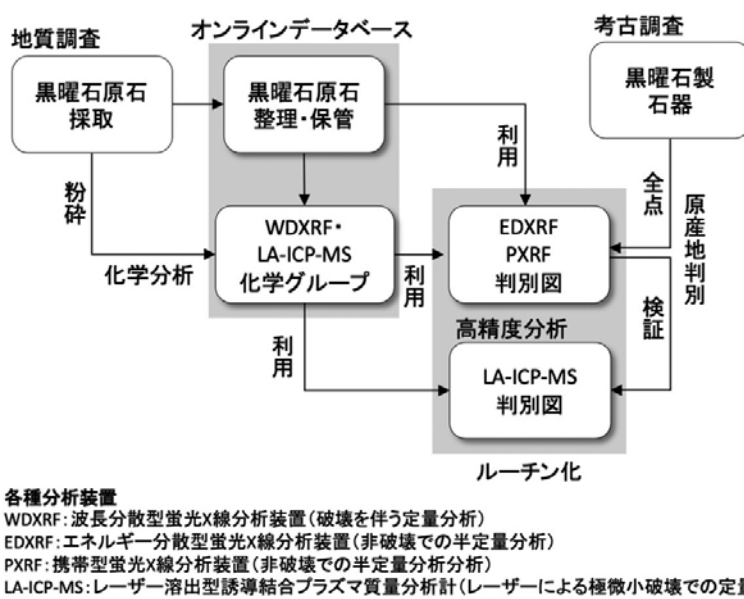


図 1 黒曜石製石器の原産地判別システムの構成

埋蔵文化財研究センターと、この希釈率5.0のガラスビードを用いたレーザー溶出型誘導結合プラズマ質量分析計(LA-ICP-MS)による希土類元素分析のルーチン化に

取り組んでいる(図1)。

2014年2月に作成した測定ルーチン(SobMT5.0FP)の更新作業を2019年12月に実施した。更新後のアプリ

表1 測定条件(SobMT5.0FP1)

Line	Overlap	Filter	Slit	Crystal	Counter	PHA (Lower-Upper)	Angle (deg)		Dwell time (s)
							Peak		
Si-K α		OUT	S4	PET	PC	100-450	109.070	10	
							BG1	106.080	4
							BG2	111.900	4
Ti-K α		OUT	S2	LiF(220)	SC	90-385	86.132	60	
							BG1	87.978	30
							BG2	84.904	30
Al-K α		OUT	S4	PET	PC	100-450	144.800	8	
							BG1	147.960	2
							BG2	139.140	2
Fe-K α		Al125	S2	LiF(220)	SC	100-345	85.716	10	
							BG1	83.080	4
Mn-K α		Al125	S2	LiF(220)	SC	105-310	62.948	60	
							BG1	62.182	30
							BG2	63.664	30
Mg-K α		OUT	S4	RX25	PC	115-410	37.956	80	
							BG1	35.990	60
							BG2	39.450	60
Ca-K α		OUT	S4	LiF(220)	PC	110-490	113.102	10	
							BG1	109.760	6
Na-K α		OUT	S4	RX25	PC	100-400	46.128	60	
							BG1	43.990	10
							BG2	48.230	10
K-K α		OUT	S4	LiF(220)	PC	100-445	136.666	10	
							BG1	129.240	6
							BG2	144.590	6
P-K α		OUT	S4	Ge	PC	155-440	141.104	80	
							BG1	137.932	60
							BG2	143.238	60
Zn-K α		Al125	S2	LiF(220)	SC	100-300	41.770	140	
							BG1	41.418	70
							BG2	42.150	70
Rb-K α		Ni40	S2	LiF(220)	SC	100-270	37.950	80	
							BG1	37.568	40
							BG2	38.866	40
Sr-K α		Ni40	S2	LiF(220)	SC	100-300	35.806	160	
							BG1	35.348	80
							BG2	36.356	80
Y-K α	Rb-K β 1	Ni40	S2	LiF(220)	SC	100-295	33.848	120	
							BG1	33.512	60
							BG2	34.298	60
Zr-K α	Sr-K β 1	Ni40	S2	LiF(220)	SC	100-300	32.048	80	
							BG1	29.950	80
							BG2	30.926	80
							BG3	31.622	80
							BG4	32.876	80
Nb-K α	Y-K β 1 Nb-L β 1	Ni40	S2	LiF(220)	SC	100-300	30.386	160	
							BG1	29.950	80
							BG2	30.926	80
							BG3	31.622	80
							BG4	32.876	80
Th-L α		Ni40	S2	LiF(220)	SC	100-290	39.224	280	
							BG1	38.882	140
							BG2	39.966	140

total (min) =54.0

ケーション名は SobMT5.0FP1 とした。ここでは、引き続き FP 法を採用し、ガラスビードの焼き直し作業を行った上で（隅田・角縁2019）、標準試料の種類や個数は全て踏襲した。また、ピークとバックグラウンドの位置の取り直しは行なったが、基本的なバックグラウンドの位置や重なり補正は全て踏襲した（表1）。さらに、これまで Sr や Nb の含有量の低い試料 (<10 ppm) は、安定したデータを得るために2回以上の繰り返し測定を行い、その平均値を分析値としていたが、これらの元素の測定時間を2倍に変更したため、全体の測定時間は43.2分から54.0分となった（表1）。この新しい測定条件で、標準試料とドリフト用試料を再測定し、基準強度の再設定、検出限界 (lld : lower limit of detection) の再計算を行った（表2）。

表2 基準強度と検出限界 (SobMT5.0FP1)

Elements	Sample	Std Int.	lld
SiO ₂	SRM278.1	139.03487	0.0090
TiO ₂	SRM278.1	1.13884	0.0008
Al ₂ O ₃	RGr1	31.22903	0.0079
T-Fe ₂ O ₃	RGbr1	35.63696	0.0015
MnO	RGbr1	1.96230	0.0002
MgO	RGbr1	6.52510	0.0062
CaO	RGbr1	84.03706	0.0018
Na ₂ O	SRM278.1	1.44249	0.0206
K ₂ O	SRM278.1	70.74849	0.0013
P ₂ O ₅	RGr1	0.26171	0.0006
Zn	SRM278.1	0.53097	0.125
Rb	SRM278.1	0.85176	0.555
Sr	RGbr1	2.33311	0.683
Y	RGr1	0.96068	0.056
Zr	SRM278.1	3.30982	0.258
Nb	SRM278.1	0.17432	0.748
Th	RGr1	0.10348	0.027

Std Int. : Standard intensity in kcps
 lld : lower limit of detection in wt.% for major elements and ppm for trace elements

3. 分析値の精度の評価

アプリケーション名 SobMT5.0FP や SobMT5.0FP1 による定量分析では、検出器のパルスハイトアナライザー (PHA) の調整を行なった後、ドリフト補正のための基準試料の測定を行い、その後、分析値の変動を確認するため、標準試料 (SRM278・JR-1) や二次標準試料 (RGr) の測定を行なっている。これらの分析値を確

認したのち未知試料の分析を行う。2014年2月から2020年3月までの SRM278, JR-1, RGr の分析値の変動を図2~4に示す。なお、SRM278はアメリカ国立標準技術研究所 (NIST) が発行している標準試料 (Obsidian from Clear Lake, Newberry Crater, Oregon, USA), JR-1は国立研究開発法人産業技術総合研究所 (AIST) が発行している標準試料 (信州和田峠産黒曜石) である。RGr は三橋花崗閃緑岩を用いて作製された二次標準試料であり、これまでに大阪市立大学、国立極地研究所、明治大学、愛媛大学、佐賀大学に設置の WDXRF により定量分析を実施し標準値を定めつつある (隅田ほか2010; 隅田・本吉2011; 隅田・齋藤2018; 隅田・角縁2019)。また、図2~4では、2014~2019年の分析値は SobMT5.0FP によるもの、2020年の分析値は SobMT5.0FP1 によるものである。

2014年2月から2020年3月にかけての分析値の変化を変動係数 (Coefficient of variation; 平均値に対する標準偏差の割合) と変動幅 (分析値の最大値と最小値の差) を用いて評価した (表3)。分析値の変動係数は、SiO₂, Al₂O₃, K₂O, P₂O₅, MnOが1.0%以下、T-Fe₂O₃, CaO, Na₂Oが2.0%以下、TiO₂, Rb, Sr, Y, Zrが5.0%以下である。これらの元素については常に安定した分析値が得られている。変動係数が5%を超える元素は、MgOが最大7.8%, Znが最大12.6%, Nbが最大42.0%, Thが最大9.0%であり、これらの変動幅は MgOが0.02 wt.%, Znが2.2 ppm, Nbが2.9 ppm, Thが2.2 ppmである (表3)。

明治大学黒曜石研究センター設置の WDXRF の分析値の信頼性を確保していくためには、少なくとも未知試料の分析を行う際に、これらの標準試料の分析値が表3に示す最小値と最大値の範囲内にあるか確認することが必要である。また、黒曜石の化学グループの設定や区分を行う際の分析値の精度は、これらの分析値の変動から見積もることになる。

4. 分析値の正確度の評価

分析値の正確度 (標準値に対する分析値の誤差) の評

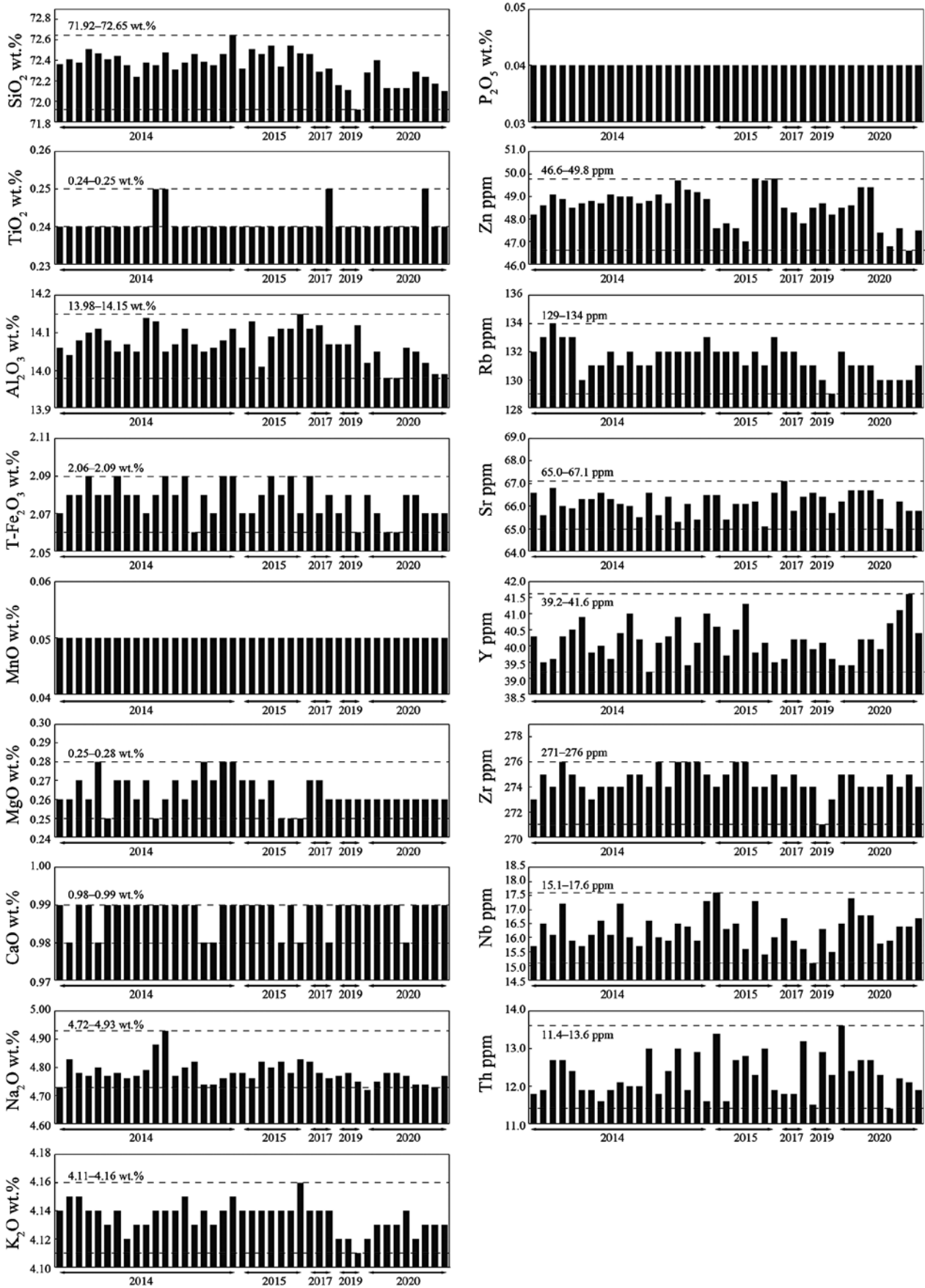


図2 標準試料 (SRM278) の分析値

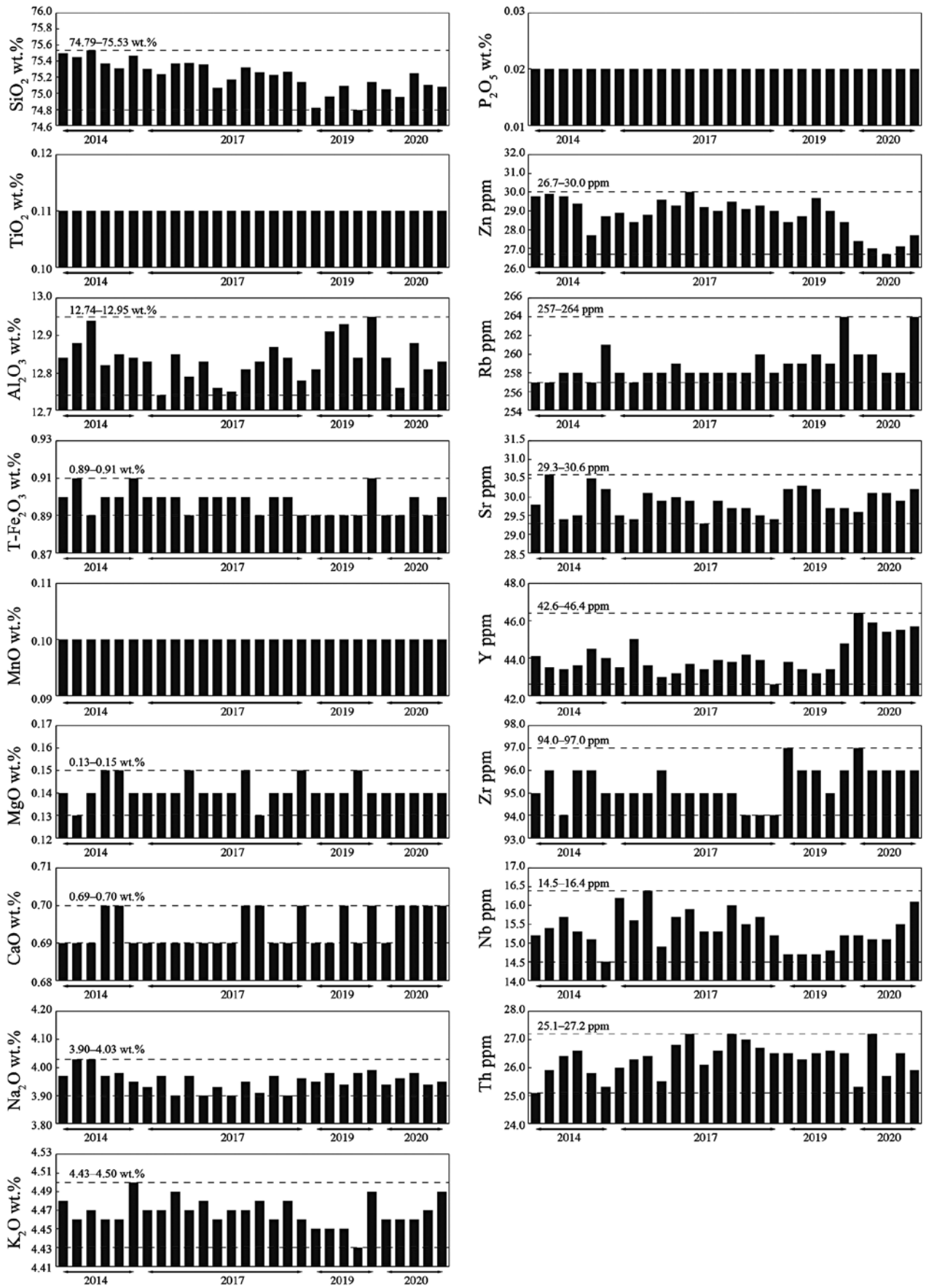


図3 標準試料 (JR-1) の分析値

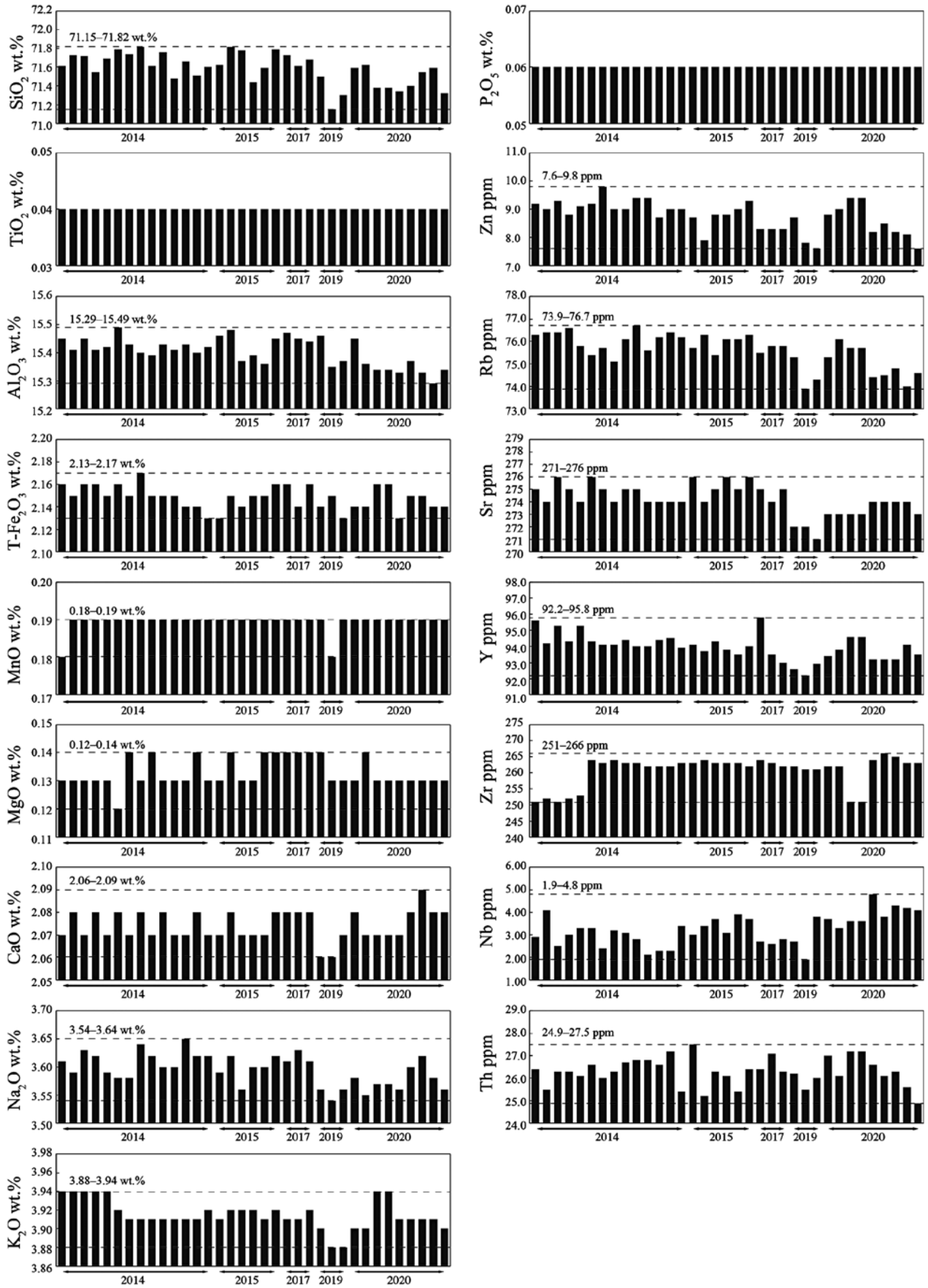


図4 二次標準試料 (RGr) の分析値

表3 標準試料・二次標準試料の標準値と分析値 (2014年2月~2020年3月)

<i>in wt.%</i>	SRM278 (n=41)						JR-1 (n=28)					
	ref.1	av	2σ	c.v.%	min	max	ref.2	av	2σ	c.v.%	min	max
SiO ₂	73.05	72.34	0.30	0.4	71.92	72.65	75.60	75.21	0.39	0.5	74.79	75.53
TiO ₂	0.25	0.24	0.01	2.5	0.24	0.25	0.11	0.11	0.00	0.0	0.11	0.11
Al ₂ O ₃	14.15	14.07	0.09	0.6	13.98	14.15	12.86	12.84	0.11	0.8	12.74	12.95
T-Fe ₂ O ₃	2.04	2.08	0.02	0.9	2.06	2.09	0.89	0.90	0.01	1.5	0.89	0.91
MnO	0.05	0.05	0.00	0.0	0.05	0.05	0.10	0.10	0.00	0.0	0.10	0.10
MgO	0.23	0.26	0.02	6.3	0.25	0.28	0.12	0.14	0.01	7.4	0.13	0.15
CaO	0.98	0.99	0.01	0.8	0.98	0.99	0.67	0.69	0.01	1.4	0.69	0.70
Na ₂ O	4.84	4.78	0.08	1.7	4.72	4.93	4.03	3.95	0.07	1.7	3.90	4.03
K ₂ O	4.16	4.14	0.02	0.5	4.11	4.16	4.42	4.47	0.03	0.7	4.43	4.50
P ₂ O ₅	0.04	0.04	0.00	0.0	0.04	0.04	0.02	0.02	0.00	0.0	0.02	0.02
<i>in ppm</i>												
Zn	54.0	48.5	1.6	3.3	46.6	49.8	30.7	28.8	1.9	6.4	26.7	30.0
Rb	128	131	2	1.6	129	134	258	259	4	1.4	257	264
Sr	63.5	66.1	1.0	1.5	65.0	67.1	29.2	29.9	0.7	2.3	29.3	30.6
Y	41.0	40.2	1.1	2.8	39.2	41.6	45.2	44.1	1.9	4.4	42.6	46.4
Zr	295	274	2	0.7	271	276	100	95.4	1.7	1.7	94.0	97.0
Nb	16.0	16.3	1.2	7.3	15.1	17.6	15.2	15.4	1.0	6.3	14.5	16.4
Th	12.4	12.3	1.1	9.0	11.4	13.6	26.8	26.3	1.2	4.4	25.1	27.2
<i>in wt.%</i>	RGr (n=35)											
	ref.3	av	2σ	c.v.%	min	max						
SiO ₂	71.74	71.58	0.33	0.5	71.15	71.82						
TiO ₂	0.04	0.04	0.00	0.0	0.04	0.04						
Al ₂ O ₃	15.50	15.40	0.10	0.7	15.29	15.49						
T-Fe ₂ O ₃	2.15	2.15	0.02	1.0	2.13	2.17						
MnO	0.19	0.19	0.00	2.5	0.18	0.19						
MgO		0.13	0.01	7.8	0.12	0.14						
CaO	2.08	2.07	0.01	0.6	2.06	2.09						
Na ₂ O	3.61	3.60	0.06	1.5	3.54	3.65						
K ₂ O	3.94	3.92	0.03	0.8	3.88	3.94						
P ₂ O ₅		0.06	0.00	0.0	0.06	0.06						
<i>in ppm</i>												
Zn		8.8	1.1	12.6	7.6	9.8						
Rb	72.9	75.6	1.5	2.0	73.9	76.7						
Sr	267	274	2	0.9	271	276						
Y	96.2	94.0	1.6	1.7	92.2	95.8						
Zr	251	261	9	3.6	251	266						
Nb		3.2	1.4	42.0	1.9	4.8						
Th		26.3	1.2	4.7	24.9	27.5						

ref.1: Potts et al. (1992); ref.2: Imai et al. (1995); ref.3: Suda and Kakubuchi (2019);
 av: Average value; c.v.: Coefficient of variation

値は、他の研究者や研究機関で分析値を共有したり、引用したりする上で必要不可欠となる。SRM278, JR-1, RGr の標準値と、2020年3月時点でのそれらの分析値の累積平均値と標準偏差(2σ)を表3と図5で比較する。SRM278の標準値はPotts et al. (1992) の値を、JR-1の標準値はImai et al. (1995) の値を、RGr の標準値は隅田・角縁 (2019) の値を使用した。なお、JR-1の標準値は吸着水 (H₂O) を含むものであるため吸着水を除いた値に再計算した。また、RGr のMgO, P₂O₅, Th の標準値は、分析機関ごとにばらつきが大きいため定められていない (隅田・角縁2019)。SRM278, JR-1, RGr の

標準値と分析値の差を見ると、SiO₂の分析値は0.5 wt.%程度やや低め、MgOの分析値は0.03 wt.%程度やや高め、Znの分析値は5 ppm程度やや低め、Nbの分析値は0.3 ppm程度やや高めの傾向がある。ただし、感度曲線の作成に使用した標準試料の測定値からは、これらの傾向は見られない。その他の元素については、おおよそ良好な正確度の高い分析値が得られ、標準値との誤差は分析値の5%以内である。

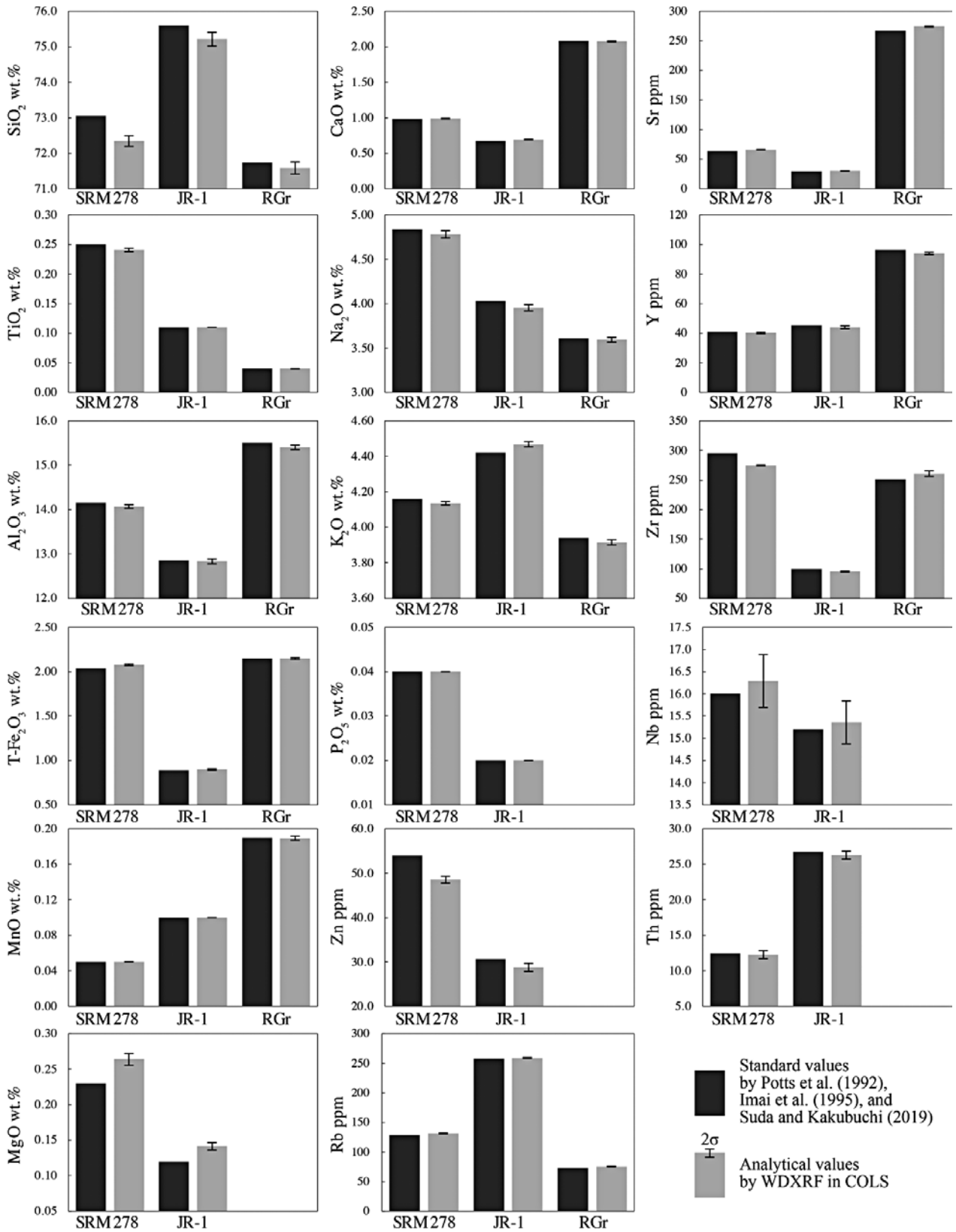


図5 標準試料と二次標準試料の標準値と分析値（累積平均値と誤差）

5. 黒曜石の定量分析

5-1 手法と試料の由来

更新後の定量分析ルーチン (SobMT5.0FP1) にて黒曜石原産地試料の定量分析を実施した。分析対象とした試料は、隅田・角縁 (2019) に従い、荒砕きしたのち実体顕微鏡下で可能な限り球類や斑晶を含まないガラスの破片を1~2gハンドピックで集め、タングステン乳鉢とアルミナ乳鉢を用いて微粉化したものを融剤と混ぜ合わせ、希釈率5.0のガラスビードにして分析を行った。これらの試料処理は、長崎大学教育学部地学教室で実施した。分析対象とした神津島 (観音浦・沢尻・長根)、恩馳島、東北 (湯の倉・板山)、箱根 (芦之湯・畑宿)・伊豆 (柏峠)、下呂、姫島、霧ヶ峰 (高松沢)、八ヶ岳 (冷山) の黒曜石は、池谷が採取または入手したものである。一方で、隠岐島後、壱岐 (馬立海岸)、朝鮮半島 (ペクト山)、カルパチア (ウクライナ) の黒曜石は、隅田が採取または入手したものである。分析対象とした日本列島の黒曜石原産地の位置を図6に、試料の産状と位置情報 (緯度経度) を付表1に示す。

5-2 分析対象とした黒曜石の産状

5-2-1 神津島と恩馳島の原産地

神津島は伊豆諸島を構成する島の一つで、そこから西南西約4kmの恩馳島とともにいくつかの黒曜石原産地が存在する。また、神津島 (砂糠崎; さぬかざき) の黒曜石から 0.17 ± 0.06 Ma、恩馳島の黒曜石から 0.11 ± 0.06 Maのフィッシュントラック (FT) 年代が報告されている (杉原編2014)。分析対象とした黒曜石は、神津島の観音浦 (No. 1・2)・沢尻 (No. 3・4)・砂糠崎 (No. 5・6)・長根 (No. 7) から採取したものと、恩馳島 (No. 8・9) で採取したものである (図6)。

観音浦は、神津島の東側の海岸に位置し、近年確認された黒曜石原産地である。この海岸沿いには、拳大程度までの黒曜石の円礫が点在し、その陸側の崖に1km以上にわたる黒曜石溶岩の露頭が連続する。海岸で採取される黒曜石はこの露頭を供給源とし水磨されたものと

考えられる。沢尻は、神津島の西部の沢尻湾の北側に位置し、ここに黒曜石の礫を含む凝灰岩の露頭が存在する。黒曜石の多くは破砕しやすく石器製作には適していない石材であるが、良質のものは海岸沿いで水磨を受け人頭大までの円礫として存在する。

砂糠崎は、神津島の東側から南東に向けて突き出した岬で、その中腹に流紋岩に挟まれた黒曜石の溶岩流が約800mにわたって連続する。分析試料はこの岬の西側根元の海岸で採取し、この溶岩流に由来するものと判断できる。長根は、砂糠崎の岬の北側の海岸に位置し、ここには拳大程度までの黒曜石の円礫が分布している。この黒曜石は、砂糠崎の東側崖面の黒曜石溶岩流の露頭から供給されたと考えられるが、砂糠崎のものとは比べて気泡と白色の斑晶が比較的少ない特徴がある。恩馳島は、南北2つの岩礁からなり、その東側の海底に板状節理を特徴とする黒曜石溶岩が存在する。さらにその周囲にはこの溶岩から供給された円礫が大量に分布している。神津島内では最も良質でかつ大量の黒曜石が露出する。神津島や恩馳島で採取し分析を行った黒曜石は、いずれも海岸で採取した円礫であるが、供給源となる露頭が明瞭であることから、全て原地性³⁾として扱うことにした。

5-2-2 東北 (湯の倉・板山) の原産地

分析対象とした東北地方の黒曜石は湯の倉 (No. 10) と板山 (No. 11) である (図6)。湯の倉は、宮城県加美郡加美町 (かみまち) を流れる田川から、その支流となる岩谷沢をさらに800~1000m遡ったあたりに位置する。この岩谷沢には鮮新世後期の酸性凝灰岩層が露出し (大沢ほか1987)、その中に黒曜石の礫が含まれる。分析対象とした黒曜石は、この露頭に由来することが明確であることから原地性に分類した。板山は、新潟県新発田市街の南東に位置する秋葉山の北西側斜面に位置する。ここに広がる牧場やその牧草地に掘られた側溝などで、比較的広範囲に径3~4cm程度の垂角礫状の黒曜石が採取できる。これらの黒曜石の供給源となる露頭は確認できないが、秋葉山周辺には中新世中期のデイサイト~流紋岩質溶岩や火砕岩が広く分布する (高橋ほか2010)。板山の黒曜石はこれらの地域から河川や土石流

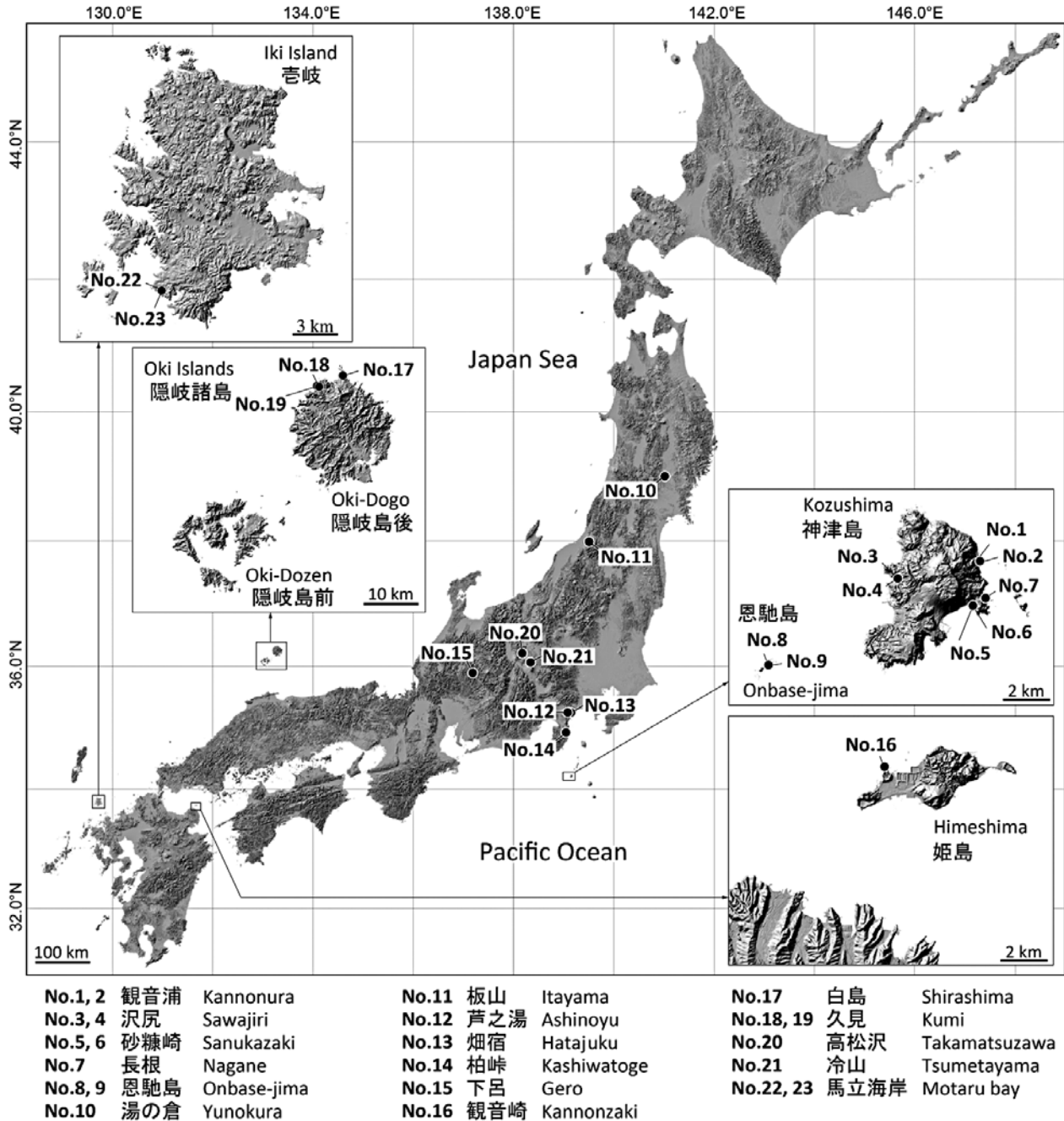


図6 分析対象とした日本列島の黒曜石原産地

等によって運ばれてきたものと判断されるため異地性³⁾に分類した。

5-2-3 箱根と伊豆の原産地

分析対象とした箱根地域の黒曜石は芦之湯 (No. 12) と畑宿 (No. 13) である (図6)。芦之湯は神奈川県箱根町にあり、芦之湯温泉郷近くから流れ出た蛇骨川が国道1号線と交差するあたりに位置する。長井ほか(2011)

により、その蛇骨川の標高790 m 地点において黒曜石を含むアグルチネート⁴⁾の露頭が報告されている。分析試料は蛇骨川の標高720 m 地点付近で採取したものであり、黒曜石を含む露頭から直接採取されたものではないが原地性²⁾のものと分類する。

畑宿は、芦之湯から南東へ約1.6 km 離れた神奈川県箱根町に位置する。長井ほか (2011) によると、この地域の発電所送水管点検路沿いに、最大直径20 cm の黒

曜石の礫を含む白色流紋岩質の軽石質凝灰岩層がある。分析対象とした黒曜石もこれと同様の露頭より採取した角礫から亜角礫状のものであり原地性に分類する。黒曜石の分布範囲は、畑宿集落北西の須雲川支流にかかる堰堤付近を南側の起点とし、北東方向へ約1.5 kmの範囲に及ぶ。

さらに、分析対象とした伊豆地域の黒曜石は静岡県伊豆市の柏峠 (No. 14) のもので、ここでは狩野川支流となる冷川を遡った標高430 m付近の山体に黒曜石が産出する。特に、旧柏峠トンネルの旧中伊豆町側の出口付近から南側にかけての約300 mの範囲に分布を認めることができ、表面が強く風化した小角礫が密集して分布する場所もある。ここには中期更新世のデイサイト～流紋岩質マグマの活動により形成された溶岩流が小規模ながら存在し、その溶岩流中に黒曜石が認められる。この地域の黒曜石は、このような溶岩流に由来するものと限定できるため原地性に分類する。この柏峠の黒曜石から 0.76 ± 0.03 Ma の全岩 K-Ar 年代が報告されている (杉原編2014)。

5-2-4 下呂の原産地

下呂 (No. 15) の黒曜石原産地は、岐阜県下呂市に位置し、旧石器時代から弥生時代まで継続的に石材として用いられた下呂石の産地として知られている (斎藤1993)。この下呂石は、乳白質でガラス質な火山岩で、外見上、デイサイトや安山岩とも呼ばれることもあるが、二酸化ケイ素の含有量が74.5～75.0 wt.% (杉原編2014) であり、一般的な黒曜石と同様、岩石学的には流紋岩に分類される。この下呂石は下呂市街東側に位置する後期更新世に活動した湯ヶ峰火山に由来し、湯ヶ峰の山腹からその東側を流れる乗政川、さらに飛騨川まで転石が供給されている。分析試料は乗政温泉北側の乗政川河床で採取したもので供給源から500 mほど離れているため異地性に分類した。

5-2-5 姫島の原産地

姫島 (No. 16) は大分県国東半島の沖合約4 kmにあり、その北西部に突き出した観音崎一帯に分布する中期更新世の城山火山の流紋岩溶岩中に、黒曜石が塊状と

なって含まれている。また、これを供給源とする円礫～亜角礫がこの海岸に大量に分布する。分析対象とした黒曜石はこの海岸で採取したものであるが、供給源が明確であることから原地性に分類した。この他の姫島の黒曜石原産地として、西端部の追崎海岸、東部の両瀬海岸、東端部の稲積海岸が知られ、いずれも灰色～乳白色の色調を特徴とし、四国地方、中国地方、九州地方の後期旧～弥生時代にかけての遺跡から、この色調を有する石器が多数報告されている (下森2008)。

5-2-6 隠岐島後の原産地

隠岐島後は、島根半島から北へ約40 kmの沖合に位置し、島の南東部、南西部、北西部で、それぞれ津井 (さい)、加茂、久見と呼ばれる黒曜石原産地が知られている (隠岐の島町教育委員会2017)。隠岐島後の黒曜石は、隅田ほか (2016) や Suda et al. (in press) にて、いくつかの定量分析結果と化学グループが示されているが、ここで分析対象とした黒曜石は、2017年8月の調査の際に、新たな地点で採取した未公表のものである。採取地点は、島の北端の白島半島 (No. 17) と、北西部の久見 (No. 18・19) である (図6)。白島半島のもは崖錐中の礫ではあるが、近傍の北端まで続く林道沿いで黒曜石の小礫を含む重栖層相当の礫層が確認されることから原地性とした。久見のものは、いずれも崖錐中の礫であり、周囲に露頭もなく供給源が明確でないため異地性とした。この隠岐島後 (久見) の黒曜石から 4.5 ± 0.4 Ma の FT 年代が報告されている (杉原編2014)。

5-2-7 霧ヶ峰と八ヶ岳の原産地

高松沢 (No. 20) は、信州霧ヶ峰地域の長野県長和町の男女倉沢川から東に伸びる支流の一つである。この高松沢では上流に向かって河床や斜面に多数の黒曜石の礫が散在し、特に下流域には直径数十センチに及ぶ黒曜石の原石が散在する。黒曜石は微小な球顆を多く含むものと、球顆が少なく非常にガラス質な灰色の筋状の構造を持つものがあり、ここで分析を行った試料は球顆の少ない黒曜石である。また、採取した試料はこの高松沢の下流域の崖錐、もしくは土石流堆積物中の礫であるが、表層に散在している原石の大きさや量から原地性に近いも

のと判断した。この高松沢下流の黒曜石からは 0.72 ± 0.08 Ma の FT 年代が報告されている (杉原編2014)。

冷山 (No. 21) の黒曜石原産地は、長野県茅野市北東の八ヶ岳の冷山頂上 (2193 m) から西に 1 km あまり西側に下った山腹にあり、標高1780~1820 m にわたり黒曜石溶岩が露出する。分析対象とした黒曜石は、この露頭近傍の表層に散在していたものであり原地性と判断した。冷山の黒曜石は白色の球顆がやや多く、細かい気泡がふくまれる特徴を持ち、この特徴は同じ八ヶ岳に位置する麦草峠や双子池のもの共通する (明治大学古文化財研究所2009)。冷山の黒曜石からは 0.27 ± 0.01 Ma の全岩 K-Ar 年代値が報告されている (杉原編2014)。

5-2-8 沓岐の原産地

沓岐 (No. 22・23) は、佐賀県の東松浦半島から約 15 km の沖合にあり (図6)、ここには隠岐島後の黒曜石の化学組成と類似したアルカリ流紋岩に相当の黒曜石が産出する (隅田ほか2018)。主要な黒曜石原産地は、島の北東部 (芦辺町箱崎本村触)、南東部 (石田町南触~郷ノ浦町平人触)、南西部 (郷ノ浦町坪触) に位置し、これらの3つの地域で採取される黒曜石は、それぞれ異なった化学組成を有することが確認されている (隅田ほか2018)。分析対象とした黒曜石は、江口ほか (2018) で報告された島の南西部 (郷ノ浦町坪触) に位置する馬立 (もうたる) 海岸で採取したものである。この海岸で採取される黒曜石は供給源が明確ではないため異地性とした。

5-2-9 朝鮮半島 (ペクト山) の原産地

ペクト山 (白頭山) は、朝鮮半島の最北部に位置し、約20万年前から西暦1024年にかけて活動した活火山である (Kim 2014 : Appendix)。このペクト山の黒曜石は、後期旧石器時代から石器石材として朝鮮半島からロシア沿海州かけて広く流通しただけでなく (Kuzmin et al. 2002 ; Chang and Kim 2018)、近代には工業用として採掘されものが日本国内にも流通していたとされる。ここで分析を行った試料は、島根県隠岐の島町の八幡黒曜石店で保管されていたものであり詳細な採取位置や産状は不明である。

5-2-10 カルパチアの原産地

東ヨーロッパのカルパチア盆地のスロバキア、ハンガリー、ウクライナには、それぞれ Carpathian 1, Carpathian 2, Carpathian 3 と区分される黒曜石原産地が分布する (例えば, Dobosi 2011)。分析対象とした黒曜石は、Carpathian 3 に相当するウクライナ東部のザカルパッチャ州 (Zakarpatska Oblast) のロコソボ (Rokosovo) で採取したもので、Suda et al. (2014) により、それらの黒曜石の産状、記載岩石学的特徴、主要元素組成が報告されている。分析した3点の試料のうち2点 (20229-1・20230-1 ; 付表1) は道路沿いの斜面の表層で採取した異地性のもので、残りの1点 (20239-1 ; 付表1) は火砕流堆積物 (火砕岩) 中の円礫で現地性のものである。

5-3 定量分析結果

5-3-1 神津島, 恩馳島, 東北, 箱根, 伊豆の黒曜石

神津島と恩馳島の9試料 (No. 1~9) の黒曜石のうち、神津島の砂糠崎と長根の黒曜石 (No. 5~7) は、その他の神津島と恩馳島の黒曜石に比べて、T- Fe_2O_3 , Sr, Zr にやや乏しく Rb にやや富む傾向が見られる (表4)。両者は Rb/Sr 比⁴⁾ でより明瞭に区分でき、砂糠崎と長根のものが1.258~1.270 に対し、その他のものは0.886~0.993 である。ここでは、より高い Rb/Sr 比をもつ砂糠崎と長根の黒曜石を化学グループ KZ-2 とし、その他の神津島と恩馳島の黒曜石を化学グループ KZ-1 とした (表4)。また、神津島と恩馳島の黒曜石の MnO, Y, Nb の含有量は、ほぼ同じであることから (MnO : 0.07 wt.%, Y : 25.4~26.8 ppm, Nb : 6.7~7.7 ppm)、これらの元素を指標に、日本列島における神津島と恩馳島の黒曜石原産地を区別することができる可能性がある。

東北 (湯の倉・板山)、箱根 (芦之湯・畑宿)、伊豆 (柏峠) の黒曜石 (No. 10~14 ; 表5) の分析値を比較する。芦之湯のもの (No. 12) は SiO_2 (67.88 wt.%) が一般的な黒曜石としてはやや乏しく、著しく Rb (9.1 ppm) に乏しい特徴が見られる。また、T- Fe_2O_3 (4.78 wt.%) や CaO (3.92 wt.%) が一般的な流紋岩質な黒曜石よりも著しく富む特徴も見られる。湯の倉 (No. 10) と畑宿

表4 神津島と恩馳島の黒曜石の定量分析値

No.	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
Sample	2889-1	2889-2	2890-1	2890-2	2891-1	2891-2	2894-1
Source	Kozushima Kannonura	Kozushima Kannonura	Kozushima Sawajiri	Kozushima Sawajiri	Kozushima Sanukazaki	Kozushima Sanukazaki	Kozushima Nagane
Chem group	KZ-1	KZ-1	KZ-1	KZ-1	KZ-2	KZ-2	KZ-2
<i>in wt.%</i>							
SiO ₂	76.82	76.93	76.88	76.77	76.86	76.67	76.51
TiO ₂	0.13	0.12	0.13	0.12	0.11	0.11	0.11
Al ₂ O ₃	12.61	12.62	12.58	12.59	12.69	12.58	12.61
T-Fe ₂ O ₃	0.85	0.81	0.83	0.82	0.74	0.74	0.75
MnO	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
MgO	0.16	0.17	0.16	0.16	0.14	0.14	0.14
CaO	0.76	0.76	0.73	0.77	0.70	0.69	0.69
Na ₂ O	4.35	4.37	4.30	4.39	4.27	4.24	4.25
K ₂ O	3.39	3.35	3.47	3.35	3.64	3.62	3.62
P ₂ O ₅	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
total	99.17	99.22	99.18	99.07	99.24	98.88	98.77
<i>in ppm</i>							
Zn	23.5	24.1	23.2	23.3	20.7	21.9	20.4
Rb	69.7	69.1	70.5	69.3	74.6	74.8	74.1
Sr	70.2	70.9	66.9	71.8	59.3	58.9	58.5
Y	25.6	25.7	25.4	25.4	26.2	25.8	26.8
Zr	83.8	81.1	82.1	80.2	69.7	69.4	67.5
Nb	7.3	7.2	7.1	7.2	6.9	7.7	7.8
Th	2.9	2.9	3.6	3.1	3.0	3.0	2.9
Rb/Sr	0.993	0.975	1.054	0.965	1.258	1.270	1.267

No.	No.8	No.9		
Sample	2892-1	2892-2		
Source	Onbasejima	Onbasejima		
Chem group	KZ-1	KZ-1	KZ-1 (n=6)	KZ-2 (n=3)
<i>in wt.%</i>				
SiO ₂	76.70	76.54	76.74 ± 0.20	76.69 ± 0.17
TiO ₂	0.12	0.12	0.13 ± 0.01	0.11 ± 0.00
Al ₂ O ₃	12.63	12.59	12.61 ± 0.03	12.64 ± 0.05
T-Fe ₂ O ₃	0.83	0.83	0.83 ± 0.02	0.75 ± 0.01
MnO	0.07	0.07	0.07 ± 0.00	0.07 ± 0.00
MgO	0.16	0.17	0.17 ± 0.01	0.14 ± 0.00
CaO	0.80	0.80	0.77 ± 0.04	0.70 ± 0.01
Na ₂ O	4.38	4.35	4.35 ± 0.04	4.26 ± 0.01
K ₂ O	3.35	3.35	3.41 ± 0.06	3.63 ± 0.01
P ₂ O ₅	0.03	0.02	0.025 ± 0.005	0.02 ± 0.00
total	99.07	98.84		
<i>in ppm</i>				
Zn	23.3	23.4	23.7 ± 0.5	21.2 ± 0.8
Rb	69.1	67.1	68.8 ± 1.7	74.5 ± 0.4
Sr	74.7	75.7	71.3 ± 4.4	58.9 ± 0.4
Y	25.5	26.0	25.7 ± 0.3	26.3 ± 0.5
Zr	77.6	78.6	80.7 ± 3.1	68.6 ± 1.1
Nb	7.3	6.7	7.0 ± 0.3	7.4 ± 0.5
Th	4.6	2.2	3.4 ± 1.2	3.0 ± 0.1
Rb/Sr	0.925	0.886	0.970 ± 0.084	1.264 ± 0.006

gray fields indicate the indicators for chemical classification

(No. 13) の黒曜石は、比較的、類似した化学組成を有するが、湯の倉のものの方が畑宿のものよりも Zn と Y に富み、TiO₂ と Rb に乏しいことから、Zn/Rb 比を用いて湯の倉 (1.35) と畑宿 (3.12) を明瞭に区分することができる。さらに、この Zn/Rb 比で、芦之湯 (10.45)、

板山 (0.16)、柏峠 (0.71) を区分することも可能であるが、その他の霧ヶ峰 (0.07~0.24)、八ヶ岳 (0.27~0.30)、神津島・恩馳島 (0.28~0.35) も含めた区分はできない。

表5 東北・箱根・伊豆・下呂・姫島の黒曜石の定量分析値

No.	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16
Sample	2881-1	2882-1	2886-1	2887-1	2888-1	2885-1	2893-1
Source	Tohoku Unokura	Tohoku Itayama	Hakone Ashinou	Hakone Hatajuku	Izu Kashiwatoge	Gero	Himeshima Kannonzaki
<i>in wt.%</i>							
SiO ₂	74.67	75.21	67.88	75.50	76.30	74.03	74.37
TiO ₂	0.18	0.07	0.69	0.31	0.22	0.14	0.01
Al ₂ O ₃	13.12	12.91	14.76	12.42	12.13	13.98	14.56
T-Fe ₂ O ₃	2.38	0.73	4.78	2.53	1.79	1.13	1.08
MnO	0.08	0.09	0.16	0.09	0.05	0.08	0.10
MgO	0.27	0.09	1.15	0.34	0.25	0.23	0.09
CaO	2.29	0.70	3.92	1.92	1.70	1.64	0.51
Na ₂ O	4.36	3.69	4.92	4.71	3.91	3.92	4.39
K ₂ O	1.55	4.63	0.78	1.35	2.56	3.68	3.84
P ₂ O ₅	0.03	0.02	0.18	0.05	0.02	0.04	0.12
total	98.93	98.14	99.22	99.22	98.93	98.87	99.07
<i>in ppm</i>							
Zn	49.4	27.2	95.1	62.3	33.0	46.7	49.7
Rb	36.5	170	9.1	20.0	46.6	125	85.0
Sr	149	62.6	247	146	109	331	60.2
Y	31.3	26.0	35.0	41.0	43.0	14.5	11.5
Zr	148	61.1	96.4	141	196	115	36.0
Nb	5.5	9.4	3.5	3.7	4.0	9.9	14.3
Th	0.1	8.9	<lld	<lld	<lld	9.0	<lld

5-3-2 下呂と姫島の乳白質黒曜石

岐阜県下呂と大分県姫島の実産地は、直線で約550 km 離れた場所に位置しているが、いずれも乳白質であり、外観上の区別は難しい。岐阜県下呂 (No. 15) と大分県姫島 (No. 16; 観音崎) の黒曜石の分析結果を表5に示す。まず、これらの黒曜石は、しばしば外観上の特徴から安山岩質と呼ばれることもあるが先行研究による公表値 (杉原編2014) と同様、SiO₂の分析値は74 wt.% で流紋岩質である。また、下呂と姫島の黒曜石の化学組成を比較すると、姫島のものの方がTiO₂, Sr, Zrに著しく乏しい特徴がみられる。さらに、姫島の黒曜石は、TiO₂が著しく低濃度 (0.01 wt.%) であり、杉原編 (2014) による日本列島全体の黒曜石の化学組成の公表値を見ても、このTiO₂の含有量で姫島 (観音崎) の黒曜石を特徴づけることができる。

5-3-3 隠岐島後の黒曜石

隠岐島後の黒曜石は、アルカリ岩と非アルカリ岩 (例えば, Irvine and Barager 1971) に区分でき、アルカリ岩のものは非アルカリ岩のものに比べK₂Oに富み (>5.57 wt.%), SiO₂に乏しい (<72.53 wt.%) 特徴がある (表6)。さらに、アルカリ岩は5つの化学グルー

プ (AL1~AL5) に、非アルカリ岩は2つ化学グループ (SA1・SA2) に区分される (隅田ほか2018; Suda et al. in press)。分析対象とした3つの黒曜石は、いずれもSiO₂の含有量が74.21 wt.% 以上で、K₂Oの含有量が5.22 wt.% 以下で非アルカリ岩に区分される。また、非アルカリ岩の化学グループのSA1とSA2はTiO₂とZrの含有量で区分でき、久見で採取したNo. 19の黒曜石のTiO₂ (0.12 wt.%) とZr (315 ppm) のそれぞれの含有量はSA2に一致する。その他の元素組成を比較してもNo. 19の試料はSA2に区分できると言える。一方で、白島海岸で採取したNo. 17と、久見で採取したNo. 19の黒曜石は、SA1とSA2に比べてCaOに乏しく (0.27~0.28 wt.%), Zrに富む (426~486 ppm) 特徴がある。さらに、アルカリ岩のAL1~AL5と比較しても、同様にCaOに乏しくZrに富む特徴が見られる。すなわち、ここで分析したNo. 17とNo. 18の試料は、先行研究により定められたどの化学グループにも属せず、新たなSA3という化学グループとして区分した (表6)。

5-3-4 霧ヶ峰と八ヶ岳の黒曜石

霧ヶ峰と八ヶ岳の黒曜石は、霧ヶ峰の黒曜石の方がSrに乏しく (<86.4 ppm), Yに富む (>23.3 ppm)

表6 隠岐島後（白島・久見）の黒曜石の定量分析値

Locality	Shirashima			Kumi		
	No.17	No.18	No.19	Chemical group by Suda et al. (in press)		
Sample	2331-1	2339-1	2342-1	SA1 (n=7)	SA2 (n=12)	AL1-5 (n=12)
Chem group	SA3*	SA3*	SA2			
<i>in wt. %</i>						
SiO ₂	75.39	75.64	74.21	74.68 ± 0.29	74.80 ± 0.23	72.02 ± 0.51
TiO ₂	0.10	0.11	0.12	0.15 ± 0.00	0.12 ± 0.00	0.21 ± 0.04
Al ₂ O ₃	12.00	11.90	12.76	12.82 ± 0.09	12.75 ± 0.03	14.08 ± 0.38
T-Fe ₂ O ₃	1.78	1.88	1.96	2.12 ± 0.06	1.97 ± 0.01	2.24 ± 0.15
MnO	0.04	0.04	0.06	0.06 ± 0.00	0.06 ± 0.00	0.06 ± 0.01
MgO	0.03	0.03	0.03	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.13 ± 0.06
CaO	0.28	0.27	0.56	0.59 ± 0.01	0.58 ± 0.01	0.72 ± 0.03
Na ₂ O	4.33	4.53	4.22	4.23 ± 0.05	4.21 ± 0.02	4.34 ± 0.14
K ₂ O	5.08	4.73	5.22	5.17 ± 0.04	5.12 ± 0.05	5.79 ± 0.22
P ₂ O ₅	0.004	0.004	0.01	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.01
total	99.03	99.13	99.15			
<i>in ppm</i>						
Zn	173	159	77.8	83.0 ± 0.8	78.8 ± 0.9	62.2 ± 8.6
Rb	309	280	228	217 ± 3	224 ± 5	201.5 ± 5.5
Sr	0.8	0.3	1.4	1.1 ± 0.3	2.1 ± 1.4	8.8 ± 6.9
Y	79.9	76.0	52.8	51.1 ± 0.8	51.2 ± 0.6	39.3 ± 5.5
Zr	426	486	315	398.5 ± 22.5	317.5 ± 4.5	381 ± 30
Nb	116	110	74.1	77.1 ± 1.0	78.8 ± 0.8	60.3 ± 10.9
Th	26.0	25.7	23.9	26.6 ± 0.8	26.6 ± 0.9	23 ± 1.8

* : chemical group newly defined in this study.
gray fields indicate the indicators for chemical classification

特徴が見られ、Sr/Y比は、霧ヶ峰のものが0.02~3.47に対し、八ヶ岳のものは6.89と6.95である（隅田・及川2019）。分析対象とした黒曜石のSr/Y比は、霧ヶ峰（No. 20；高松沢）が0.97で、八ヶ岳（No. 21；冷山）が6.52である。隅田・及川（2019）が定めた八ヶ岳の黒曜石の化学グループ（Ms）は、2点の分析値しかないため、ここで分析した試料も加えて、今後、この化学グループ Ms の化学組成と基準試料を充実させていく必要がある。

一方で、霧ヶ峰の黒曜石は、既に98点の定量分析値が報告され、特にSrの含有量は1.0~86.4 ppmまでの広い範囲を示し、このSrの含有量を主な指標として13種の化学グループが定められている（隅田・及川2019）。分析対象とした霧ヶ峰の高松沢で採取した黒曜石（No. 20）のSrの含有量は31.5 ppmであり、この化学組成一致する化学グループはTとO2である（表7）。化学グループTとO2は、さらにT-Fe₂O₃とZrの含有量で区分することができ、分析対象とした黒曜石のこれらの化学組成は、化学グループTに一致する。この高松沢の流域は、化学グループM（Sr：46.7~61.2 ppm）の産地であり、さらに化学グループTも産

することがすでに示されている（隅田・及川2019）。この地域には後期旧石器から縄文時代に至る遺跡が数多く報告されており（男女倉遺跡群分布調査団1993）、今後、考古学的な発掘調査で得られた原石も含めた、高松沢の黒曜石の種類についての詳細な検討を行う必要がある。

5-3-5 壱岐の黒曜石

長崎県壱岐の黒曜石は、いずれもアルカリ岩に相当し、隅田ほか（2018）により3つの化学グループが定められGroup 1, Group 2, Group 3と示されている。ここでは、今後、日本列島全体の黒曜石原産地の化学グループを定めていくために、それらをそれぞれIKI-1, IKI-2, IKI-3と新たに呼ぶことにした（表8）。これらの化学グループの組成範囲と分析対象とした馬立海岸の黒曜石（No. 22・No. 23）の化学組成を比較すると、馬立海岸の黒曜石はIKI-3の化学グループに相当することがわかる。このIKI-3に相当する黒曜石は、馬立海岸から南東方向に直線で約760 m離れた、郷ノ浦町坪触の梅津湾において火砕岩中の礫として産し、これらの地域の黒曜石を特徴づける化学グループであると窺える。

表7 霧ヶ峰（高松沢）と八ヶ岳（冷山）の黒曜石の定量分析値

Locality No. Sample	Takamatsuzawa			Tsumetayama	Chemical group by Suda and Oyokawa (2019)
	No.20 2883-1	Chemical group by Suda and Oyokawa (2019)		No.21 2884-1	
Chem group	T	T (n=9)	O2 (n=3)	Ms	Ms (n=2)
<i>in wt.%</i>					
SiO ₂	76.20	77.00 ± 0.68	76.61 ± 0.3	76.25	76.86 ± 0.31
TiO ₂	0.11	0.11 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.16	0.16 ± 0.01
Al ₂ O ₃	12.57	12.69 ± 0.13	12.62 ± 0.06	12.44	12.4 ± 0.05
T-Fe ₂ O ₃	0.82	0.82 ± 0.02	0.73 ± 0.03	0.94	0.92 ± 0.01
MnO	0.08	0.08 ± 0.00	0.08 ± 0.00	0.05	0.05 ± 0.00
MgO	0.10	0.08 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.15	0.15 ± 0.00
CaO	0.60	0.59 ± 0.02	0.54 ± 0.03	0.76	0.74 ± 0.01
Na ₂ O	3.78	3.71 ± 0.13	3.85 ± 0.02	3.93	3.92 ± 0.02
K ₂ O	4.94	5.07 ± 0.21	4.85 ± 0.04	4.21	4.21 ± 0.00
P ₂ O ₅	0.01	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.02	0.02 ± 0.00
total	99.21			98.91	
<i>in ppm</i>					
Zn	25.1	26.2 ± 0.6	29.2 ± 1.5	31.0	30.4 ± 0.8
Rb	223	225 ± 10	217.5 ± 10.5	105	105.5 ± 2.5
Sr	31.5	27.9 ± 5.4	22.1 ± 7.0	122	115.5 ± 0.5
Y	32.6	33.4 ± 1.5	34.4 ± 1.8	18.7	16.7 ± 0.0
Zr	97.8	98.0 ± 2.1	90.3 ± 0.8	109	102 ± 1
Nb	12.4	12.1 ± 0.6	11.9 ± 1.0	7.8	6.4 ± 0.3
Th	20.2	22.7 ± 1.1	20.4 ± 1.9	6.0	7.0 ± 0.5

gray fields indicate the indicators for chemical classification

表8 虻岐（馬立海岸）の黒曜石の定量分析値

Locality No. Sample	Motaru bay		Chemical group by Suda et al. (2018)		
	No.22 2644-1	No.23 2645-1	IKI-1 (n=8)	IKI-2 (n=5)	IKI-3 (n=4)
Chem group	IKI-3	IKI-3			
<i>in wt.%</i>					
SiO ₂	72.35	72.25	76.07 ± 0.19	71.93 ± 0.17	72.3 ± 0.18
TiO ₂	0.11	0.11	0.07 ± 0.00	0.13 ± 0.00	0.11 ± 0.00
Al ₂ O ₃	13.93	13.85	12.51 ± 0.03	14.18 ± 0.04	13.95 ± 0.05
T-Fe ₂ O ₃	1.89	1.89	1.04 ± 0.01	2.15 ± 0.01	1.89 ± 0.01
MnO	0.08	0.08	0.05 ± 0.00	0.09 ± 0.00	0.08 ± 0.00
MgO	0.07	0.07	0.06 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.07 ± 0.00
CaO	0.61	0.62	0.49 ± 0.01	0.64 ± 0.00	0.62 ± 0.01
Na ₂ O	4.86	4.81	4.04 ± 0.04	5.04 ± 0.02	4.73 ± 0.14
K ₂ O	5.23	5.27	4.81 ± 0.03	5.22 ± 0.01	5.35 ± 0.24
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00
total	99.14	98.96			
<i>in ppm</i>					
Zn	80.7	79.8	33.8 ± 0.4	102 ± 0	80.8 ± 0.3
Rb	190	192	294 ± 2	209 ± 1	185 ± 1
Sr	6.7	7.1	4.4 ± 0.6	4.4 ± 0.4	7.6 ± 0.2
Y	45.5	46.1	41.4 ± 0.8	59.5 ± 0.7	45.0 ± 0.8
Zr	252	255	101.0 ± 2.1	295 ± 2	249 ± 4
Nb	75.0	75.8	66.6 ± 0.5	102 ± 1	81.4 ± 0.9
Th	19.1	18.4	44.9 ± 1.0	22.3 ± 0.8	20.7 ± 0.3

gray fields indicate the indicators for chemical classification

5-3-6 朝鮮半島（ペクト山）の黒曜石

ペクト山は朝鮮半島における最も主要な黒曜石原産地で、PNK-1, PNK-2, PNK-3の3つの化学グループが定められ (e.g., Popov et al. 2019), ペクト山に由来す

る黒曜石製石器の多くはPNK-1かPNK-2に区分される (Chang and Kim 2018)。これら3つの化学グループは、Rb と Zr の含有量で区分が可能で、特にPNK-2のZrの含有量は1000 ppm を超え (1430~1961 ppm), 朝鮮

表9 ペクト山 (Paektusan) の黒曜石の定量分析値

Analysis	This study: WDXRF	ref. 1: NAA			ref. 2: LA-ICP-MS		ref. 3: LA-ICP-MS			
		PNK-1	PNK-2	PNK-3	PNK-1	PNK-2	PNK-1	PNK-2	PNK-3	PNK-3
Chem group										
<i>in wt.%</i>										
SiO ₂	74.04									
TiO ₂	0.13				0.12	0.30				
Al ₂ O ₃	12.97	12.77 ± 0.91	10.92 ± 1.1	15.47 ± 0.47						
T-Fe ₂ O ₃	1.61	1.54 ± 0.03	4.23 ± 0.14	5.29 ± 0.09	1.12	4.31				
MnO	0.04	0.04 ± 0.00	0.11 ± 0.03	0.13 ± 0.00	0.04	0.13				
MgO	0.09									
CaO	0.55									
Na ₂ O	4.17	4.14 ± 0.12	5.12 ± 0.31	5.62 ± 0.15						
K ₂ O	5.25	5.05 ± 0.34	4.69 ± 0.37	5.43 ± 0.10						
P ₂ O ₅	0.01									
total	98.86									
<i>in ppm</i>										
Zn	91.3	111 ± 138	245 ± 9	139 ± 15	95.2	284				
Rb	239	236 ± 9	302 ± 28	132 ± 5	226	307	226	352	133	111
Sr	32.1	28 ± 6	<5	<5	20.1	1.1	28.0	3.8	16.0	29.8
Y	52.1				42.2	96.2				
Zr	240	251 ± 12	1430 ± 313	506 ± 19	201	1483	260	1961	600	507
Nb	72.6				83.7	169				
Th	22.5	27.5 ± 0.9	33.8 ± 7.8	5.2 ± 0.5						

ref. 1 : Popov et al. (2019) ; ref. 2 : Chan and Kim (2018) ; ref. 3 : Kim (2014) ; NAA : neutron activation analysis

半島から日本列島にかけて産出する黒曜石の中で、突出して Zr に富む特徴がある (表9)。分析対象とした黒曜石の採取地点や産状は不明であるが、分析値だけを比較すると Rb が 236 ppm, Zr が 236 ppm で PNK-1 の公表値の範囲にあり、その他の元素の化学組成を比較しても PNK-1 に類似する (表9)。ペクト山の黒曜石は、韓国やロシアでの実施された ICP-MS 分析による定量分析値が多く公表されていることから、今後、この試料を ICP-MS で分析し、希土類元素も含めて PNK-1 に相当するものか、さらに確認できれば、特に九州や中国地方の遺跡から発掘された黒曜石製石器の原産地判別を行う際の PNK-1 の基準試料として利用できる可能性がある。

5-3-7 カルパチア (ウクライナ) の黒曜石

WDXRF による定量分析を行った 3 点の Carpathian 3 の黒曜石の分析値を表10に示す。さらに、ハンガリー科学アカデミーエネルギー研究所 (Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences) での即発ガンマ線分析 (PGAA : Prompt Gamma-ray Activation Analysis) による Carpathian 3 の公表値 (Kasztovszky et al. 2008 ; 2019) を表10に示す。この PGAA は黒曜石を非破壊で化学分析できるため、カル

パチア盆地の Carpathian 1~3 の黒曜石は、特にこの手法による多くの分析値が公表されている。ここで報告する Carpathian 3 の WDXRF と PGAA による分析値の比較は主要元素に限られるが、WDXRF による分析値は、PGAA による分析値の範囲内である。現在、

表10 カルパチア (Carpathian 3) の黒曜石の定量分析値

Analysis	This study : WDXRF			ref.1 : PGAA	ref. 2 : PGAA
	20229-1	20230-1	20239-1		
<i>in wt.%</i>					
SiO ₂	70.90	70.66	70.97	72.6	70.6-72.6
TiO ₂	0.22	0.24	0.22	0.221	0.210-0.260
Al ₂ O ₃	14.53	14.59	14.42	13.5	13.5-15.3
T-Fe ₂ O ₃	2.90	3.00	2.83	2.72	2.72-3.09
MnO	0.07	0.07	0.07	0.07	0.074-0.091
MgO	0.35	0.39	0.32	<lld	
CaO	2.28	2.38	2.22	2.17	2.17-2.45
Na ₂ O	3.75	3.73	3.76	3.92	3.16-4.30
K ₂ O	3.83	3.79	3.86	4.13	3.81-4.00
P ₂ O ₅	0.06	0.06	0.06		
total	98.89	98.91	98.73		
<i>in ppm</i>					
Zn	53.3	53.6	54.1		
Rb	160	159	162		
Sr	201	205	199		
Y	26.7	26.7	27.0		
Zr	203	200	203		
Nb	12.3	12.8	12.4		
Th	11.5	11.6	13.0		

ref.1 : Kasztovszky et al. (2008) ; ref.2 : Kasztovszky et al. (2019) ; PGAA : prompt gamma activation analysis

Carpathian 3においては、EDXRF や PXRF を用いた黒曜石製石器の原産地判別が実施されつつあり(例えば, Hughes and Ryzhov 2018), WDXRF による定量分析値はこれらの手法での原産地判別の基礎データとして重要であろう。

6. まとめ

花崗岩類の化学組成に基づく形成場の判別図上に(Pearce et al. 1984), 隠岐島後, 壱岐, ペクト山の黒曜石の公表値(Chan and Kim 2018)と分析値を, その他の地域の黒曜石の分析値とともにプロットした(図7)。なお, ペクト山のPNK-3はNbの公表値がないためPNK-1とPNK-2のみを示している。

隠岐島後, 壱岐, ペクト山の黒曜石は, いずれもプレート内型の花崗岩(with-in-plate granite)の組成領域にプロットされ, その他の地域の黒曜石はすべて, 火山弧型の花崗岩(volcanic arc granite)の組成領域にプロットされる。先行研究による公表値(杉原編2014)を参照しても, プレート内型の花崗岩の化学組成を持つ黒曜石の産出は, 日本列島から朝鮮半島ではこれら三つの原産地に限られる。すなわち, Nb+Yの含有量が83 ppm以上, またはNbの含有量が49 ppm以上の黒曜石は, その全てが隠岐島後, 壱岐, ペクト山のいずれ

かを原産地とするものであると窺える。さらに, これらの中でZrの含有量が異常に高い1000 ppmを超えるものはPNK-2に限られる(表9)。Sr含有量は, PNK-1(20.1~32.7 ppm)の方が, 隠岐島後や壱岐のもの(0.7~15.6 ppm)に比べて高い(表6・8・9)。MnO/T-Fe₂O₃比は, 壱岐(4.19~4.85)の方が, 隠岐島後(2.30~3.03)よりも高い(表6・8)。すなわち, まず始めに黒曜石のNb+YやNbの含有量で, これらのプレート内型の黒曜石を特定できれば, さらにZrの含有量, Srの含有量, Mn/Fe比を用いてプレート内型の壱岐, 隠岐, ペクト山の黒曜石を, それぞれ特定することが可能である。

このようなプレート内型の花崗岩組成を持った黒曜石が産する原産地は壱岐, 隠岐島後, ペクト山に限られ, その他の日本列島の黒曜石原産地の黒曜石の化学組成は, いずれも火山弧型に相当する。今後, この火山弧型の黒曜石原産地を効果的に区分できる指標を特定し, またいくつかの判別図を段階的に用い, 徐々に地域を絞りながら最終的な原産地を特定していく手法で, より信頼性が高く効率的な黒曜石製石器の原産地判別ができると考えている。

7. 今後の課題

現在, 一般的な定量分析に迫る精度や正確度で, 卓上型のEDXRFやハンディー型のXRF(PXRF)による半定量分析が可能になりつつある。この進歩をより効果的に考古学の研究の進展に反映させていくためにも, 引き続き, WDXRFによる定量分析に基づいた化学グループの区分と判別指標の特定を行い, これらの成果をEDXRFによる半定量分析に基づいた黒曜石製石器の原産地判別の実践に反映させる必要がある(図1)。同時に, EDXRFによる原産地判別の結果の中には, より確証的なデータが必要不可欠な場合がしばしばある。このような重要物に対応するためにも顕微鏡スケールでの微小破壊でEDXRFやPXRFよりも高精度で正確な分析が可能なLA-ICP-MSによる原産地判別法のルーチン化も, 同時に進めていく必要がある(図1)。

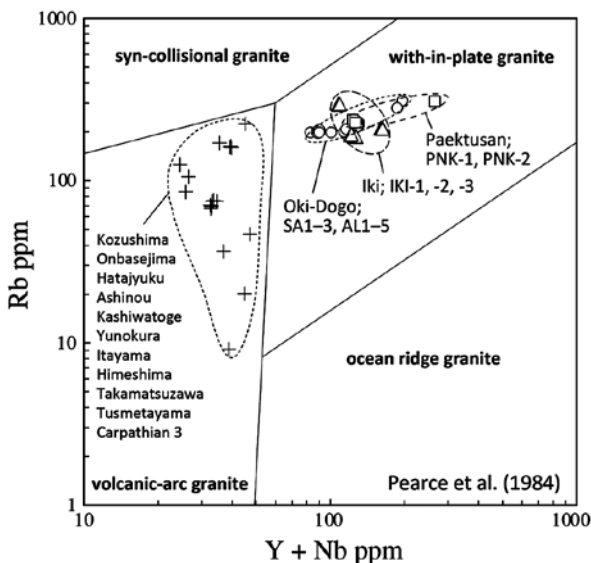


図7 花崗岩の形成場に基づく分類図と黒曜石の化学組成

明治大学黒曜石研究センターでは、2011年に WDXRF が設置されて以来、黒曜石の定量分析とともに黒曜石の原産地試料の収集と管理の問題についても取り組んできた。現在、数百点に及ぶ採取した黒曜石原石試料は、EDXRF や PXRF で簡便に利用できるように加工した状態で、原産地ごとにパッケージ化し、WDXRF の定量分析値とともにデータベース化し、2021年度中にオンラインで公開する予定である（図1）。

註

- 1) 日本の考古学における「原産地」という語には「産地」を意味する場合と「由来」を意味する場合があるように思われる。例えば、黒曜石原産地という語は、地質学的な黒曜石の「産地」を意味し、一方で、黒曜石製石器の原産地という語句は、黒曜石という石器石材の「由来」を意味している。英語では、地質学的な産地は「source」であり、一方で石器の由来は「provenance」となる。このため、原産地という語の英訳や、英語の source の和訳には注意が必要である。さらに英語の「sourcing」は、Cambridge Dictionaryによると the act of getting something, especially products or materials, from a particular place と説明され、すなわち「sourcing study」とは人類の石器石材の獲得活動（procurement）に関する研究を意味することになる。
- 2) 蛍光 X 線分析による岩石試料の定量分析では、慣例的に主要元素は酸化物で示し、その合計値が100 wt.% に近いことを示すことになっている。また、鉄は3価の酸化物 (T-Fe₂O₃) の合計で示し、2 価の鉄 (FeO) と 3 価の鉄 (Fe₂O₃) をそれぞれ示す場合は、他の手法（湿式法など）で分析した値が用いられる。
- 3) 隅田・土屋（2015）では黒曜石原産地や採取した黒曜石の原石を「原地性」と「異地性」のものに区別した。地質学における原地性とは、化石・岩石・堆積物について、それらが存在している場で形成されたことを示し、異地性とは、それらが現在存在している場と異なる場で形成されたことを示す用語である（新版地学事典編集委員会1996）。隅田・土屋（2015）では、人類活動以前に形成された地質学的な露頭に産する黒曜石については全て「原地性」とし、人類活動以降に自然攪乱や人工攪乱を受けた可能性があるものは「異地性」として区別した。すなわち、後期更新世以前の地層や岩石中の黒曜石は、碎屑性礫岩や火砕岩中の礫であっても全て原地性とした。また、考古学において国際的に使用される primary source は現地性原産地に、secondary source は異地性原産地に相当するものとした。
- 4) 火口付近で堆積した溶結構造をもった火砕堆積物のこと（新版地学事典編集委員会1996）。

謝辞

本研究は、明治大学黒曜石研究センター研究連携「WDXによる黒曜石原産地試料の精密定量分析と、EDXによる半定量分析値に基づく黒曜石製石器の原産地判別法の開発（2019年12月16日～2022年3月31日）」に基づいて実施した。また、JSPS 科研費（19K01128, 19K21651）の助成を受けたものである。

引用文献

- Chan, Y. and Kim, J. C. 2018 Provenance of obsidian artifacts from the Wolseongdong Paleolithic site, Korea, and its archaeological implications. *Quaternary International* 467:360-368.
- Dobosi, V. T. 2011 Obsidian use in the Palaeolithic in Hungary and adjoining areas. *Natural Resource Environment and Humans* 1:83-95.
- 江口幸希・木樽 柁・滝川和遥・森 進 2018「長崎県壱岐市馬立（もうたる）海岸の研究」『島の科学』55:43-57
- Hughes, R. E. and Ryzhov, S. M. 2018 Trace Element Characterization of Obsidian from the Transcarpathian Ukraine. *Journal of Archaeological Science: Reports* 19:619-624.
- Irvine, T. N. and Baragar, W.R.A. 1971 A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Science* 8:523-548.
- 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.
- Kasztovszky, Z., Biró, K. T. and Marko, A. 2008 Cold neutron prompt gamma activation analysis -A non-destructive method for characterization of high silica content chipped stone tools and raw materials. *Archaeometry* 50:12-29.
- Kasztovszky, Z., Biró, K. T., Nagy-Korodi, I., Sztáncsuj, S. J., Hágó, A., Szilágyi, V., Maróti, B., Berecki, S. and Mirea, P. 2019 Provenance study on prehistoric obsidian objects found in Romania (Eastern Carpathian Basin and its neighbouring regions) using Prompt Gamma Activation Analysis. *Quaternary International* 510:76-87.
- Kim, J. C. 2014 The Paektusan volcano source and geochemical analysis of archaeological obsidians in Korea, in: Ono, A., Glascock, M. D., Kuzmin, Y. V. and Suda, Y. (Eds.), *Methodological Issues for Characterisation and Provenance Studies of Obsidian in Northeast Asia. BAR International Series* 2620. Oxford, Archaeopress, pp.85-93.
- Kuzmin, Y. V., Popov, V. K., Glascock, M. D. and Shackley, M. S. 2002 Sources of archaeological volcanic glass in the Primorye (Maritime) Province, Russian Far East. *Archaeometry* 44:505-515.
- 明治大学古文化財研究所 2009「蛍光 X 線分析装置による黒

- 曜石製遺物の原産地推定—基礎データ集 <1>—」296p.,
 明治大学古文化財研究所
- 明治大学黒曜石研究センター 2014「黒曜石研究センター活動報告2014」『資源環境と人類』4:139-171
- 長井雅史・荻津 達・柴田 徹・杉原重夫 2011「箱根地域産黒曜石の記載岩石学的・岩石化学的検討」『黒曜石製遺物の原産地推定法に関する基礎的研究, 第4冊, 環境史と人類』, 杉原重夫編, pp.67-89. 東京, 明治大学学術フロンティア
- 隠岐の島町教育委員会 2017『久見高丸遺跡』, 119p., 島根, 隠岐の島町教育委員会・島根県古代文化センター
- 男女倉遺跡群分布調査団 1993『長野県黒曜石原産地遺跡分布調査報告書3』, 262p., 和田村教育委員会
- 大沢あつし・三村弘二・久保和也・広島俊男・村田泰章 1987『20万分の1地質図幅「仙台」』, 1p., 地質調査所
- Pearce, J. A., Harris, N. B. W. and Tindle, A. G. 1984 Trace Element Discrimination Diagrams for the Tectonic Interpretation of Granitic Rocks. *Journal of Petrology* 25:956-983
- Popov, V. K., Kuzmin, Y. V., Grebennikov, A. V., Glascock, M. D., Kim, J. C., Oppenheimer, C., Budnitskiy, S. Y., Hong, M. Y. and Kim, J. Y. 2019 The “puzzle” of the primary obsidian source in the region of Paektusan (China/DPR Korea). *Quaternary International* 519:192-199.
- Potts, P. J., Tindle, A. G. and Webb, P. C. 1992 *Geochemical reference material composition: rocks, minerals, sediments, soils, carbonates, refractories and ores used in research and industry*, 313p., Caithness (UK), Whittles Publishing.
- 斎藤基生 1993「下呂石—飛騨川・木曾川水系における転石のあり方—」『愛知県女子短期大学研究紀要人文編』26: 139-157
- 下森弘之 2008「姫島産黒曜石の流通とそのシステム—姫島産黒曜石の分布からの考察—」『黒曜石文化研究』3: 121-133
- 新版地学事典編集委員会 1996『地学辞典新版』, 1443p., 平凡社
- 隅田祥光 2013「波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いた珪酸塩岩中の主要元素の定量分析法の確立」『資源環境と人類』3:31-45
- 隅田祥光・本吉洋一 2011「蛍光 X 線分析装置を用いた低希釈ガラスビード法による珪酸塩岩中の主要, 微量, 希土類元素の定量分析」『南極資料』55:93-108
- 隅田祥光・土屋美穂 2015「長野県霧ヶ峰地域における黒曜石原産地試料の元素分析と広原遺跡群の黒曜石製石器の原産地解析 (予報)」『資源環境と人類』5:65-82
- 隅田祥光・齊藤 哲 2018「波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いた低希釈ガラスビードによる珪酸塩岩中の主要・微量元素分析」『愛媛大学理学部紀要』21:1-11
- 隅田祥光・及川 穰 2019「長野県霧ヶ峰地域における黒曜石原産地の定量分析値に基づく化学的区分と判別法の検討」『資源環境と人類』9:1-14
- 隅田祥光・角縁 進 2019「長崎大学教育学部における岩石試料の教材化に向けた波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いた定量分析の試料処理法」『長崎大学教育学部紀要』5:217-229
- 隅田祥光・奥平敬元・古山勝彦 2010「低希釈ガラスビード法による蛍光 X 線分析装置 (RIX-2100) を用いた珪酸塩岩中の主成分・微量成分の定量分析」『MAGMA』92: 21-39
- Suda, Y., Yamada, M., Ryzhov, S. and Stepanchuk, V. 2014 Preliminary report on obsidian petrography from the Transcarpathian region in Ukraine. *Natural Resource Environment and Humans* 4:21-37.
- 隅田祥光・稲田陽介・亀井淳志・及川 穰 2016「島根県隠岐島後における黒曜石の全岩化学組成～黒曜石製石器の原産地解析システムの構築に向けて～」『資源環境と人類』6:73-78
- 隅田祥光・亀井淳志・川道 寛・及川 穰・稲田陽介・栗野翔太 2018「長崎県壱岐と島根県隠岐島後の黒曜石の化学的特徴の類似性と原産地判別法についての検討」『旧石器研究』14:83-108
- Suda, Y., Inata, Y., Kamei, A. and Oyokawa, M. in press Chemical discrimination and classification of obsidian from the Oki source for provenance studies of obsidian artefacts in the circum-Japan Sea region. *Prehistoric archaeological series of the Hungarian National Museum, IPH (Inventaria Praehistorica Hungariae)*.
- 杉原重夫編 2014『日本における黒曜石の産状と理化学的分析, 第2冊, 明治大学文化財研究施設における黒曜石研究』, 75p., 東京, 明治大学文学部
- 高橋 浩・柳沢幸夫・山元孝広・ト部厚志・内野隆之・工藤 崇・高木哲一・駒澤正夫 2010『20万分の1地質図幅 新潟 (第2版)』, 1p., 地質調査総合センター
- 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

付表 1 分析対象とした日本列島とカルパチアの黒曜石のまとめ

No.	Sample	Chem group	Source		Occurrence	Long (°N)	Lat (°E)
No.1	2889-1	KZ-1	Kozushima	Kannonura	primary(surface)	34.22436	139.17103
No.2	2889-2	KZ-1	Kozushima	Kannonura	primary(surface)	34.22436	139.17103
No.3	2890-1	KZ-1	Kozushima	Sawajiri	primary(surface)	34.21887	139.13276
No.4	2890-2	KZ-1	Kozushima	Sawajiri	primary(surface)	34.21887	139.13276
No.5	2891-1	KZ-2	Kozushima	Sanukazaki	primary(surface)	34.20944	139.17056
No.6	2891-2	KZ-2	Kozushima	Sanukazaki	primary(surface)	34.20944	139.17056
No.7	2894-1	KZ-2	Kozushima	Nagane	primary(surface)	34.21139	139.17389
No.8	2892-1	KZ-1	Onbasejima		primary(surface)	34.18639	139.07750
No.9	2892-2	KZ-1	Onbasejima		primary(surface)	34.18639	139.07750
No.10	2881-1		Tohoku	Unokura	primary(surface)	38.63892	140.70450
No.11	2882-1		Tohoku	Itayama	secondary	37.90185	139.41458
No.12	2886-1		Hakone	Ashinou	primary(surface)	35.22139	139.04611
No.13	2887-1		Hakone	Hatajuku	primary(surface)	35.21778	139.06028
No.14	2888-1		Izu	Kashiwatoge	primary(surface)	34.95583	139.05444
No.15	2885-1		Gifu	Gero	secondary	35.80558	137.29423
No.16	2893-1		Himeshima	Kannonzaki	primary(surface)	33.73126	131.64255
No.17	2331-1	SA3	Oki-Dogo	Shirashima	primary(surface)	36.33868	133.28345
No.18	2339-1	SA3	Oki-Dogo	Kumi	secondary	36.32154	133.23442
No.19	2342-1	SA2	Oki-Dogo	Kumi	secondary	36.32197	133.23246
No.20	2883-1	T	Kirigamine	Takamatsuzawa	primary(surface)	36.16389	138.17861
No.21	2884-1	Ms	Yatugatake	Tsumetayama	primary(surface)	36.04231	138.31718
No.22	2644-1	IKI-3	Iki	Motaru bay	secondary	33.72579	129.68405
No.23	2645-1	IKI-3	Iki	Motaru bay	secondary	33.72689	129.68423
	20229-1	Carpathian3	Zakarpatska	Rokosovo	secondary	48.22826	23.19027
	20230-1	Carpathian3	Zakarpatska	Rokosovo	secondary	48.22967	23.18628
	20239-1	Carpathian3	Zakarpatska	Rokosovo	primary(outcrop)	48.23829	23.18453

Precision, accuracy and quantitative analyses of geologic obsidian by WDXRF in the Center for Obsidian and Lithic Studies (COLS), Meiji University

Yoshimitsu Suda ^{1*} and Nobuyuki Ikeya ²

Abstract

Quantitative analysis of geological obsidian by wave-dispersive X-ray fluorescence spectrometer (WDXRF) had been performed at the Center for Obsidian and Lithic Studies (COLS), Meiji University since 2011. Using the quantitative data from three standard samples of rhyolitic compositions (SRM278, JR-1 and RGr) analyzed from 2014 to 2020, we evaluated the precision and accuracy of the quantitative data of obsidian by the WDXRF analysis. In addition, we newly performed the quantitative analysis of geologic obsidian from Kozushima, Onbasejima, Yunokura, Itayama, Ashinou, Hatajuku, Gero, Himeshima, Oki-Dogo, Kirigamine (Takamatsuzawa), Yatsugatake (Tsumetayama), Iki, Paektusan and Carpathian (Ukraine) sources by the WDXRF method. We are now compiling the quantitative data of geological obsidian yielded in the COLS laboratory, together with the obsidian specimens and their detail localities and occurrences. These will be opened as an online database to utilize the provenance study of obsidian artifacts for archaeological studies.

Keywords: obsidian source, WDXRF, quantitative analysis, Japanese archipelago, Korean peninsula, Carpathian

(Received 17 December 2020 / Accepted 13 January 2021)

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

² Center for Obsidian and Lithic Studies, Meiji University, 3670-8 Daimon, Nagawa-cho, Chiisagata-gun, Nagano 386-0601, Japan

* Corresponding author: Y. Suda (geosuda@gmail.com)