

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：32643

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K13417

研究課題名（和文）蛍光X線スペクトル用いた黒曜石産地分析のための新規解析法の開発

研究課題名（英文）Development of a new analytical method for obsidian provenance analysis using X-ray fluorescence spectra

研究代表者

三浦 麻衣子 (MIURA, Maiko)

帝京大学・付置研究所・研究員

研究者番号：80771261

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では蛍光X線分析で得られる蛍光X線スペクトルを解析の対象として、黒曜石の産地分析のための新規解析法の開発を行った。原産地黒曜石の蛍光X線スペクトルを主要元素と微量元素のピークが現れる部分で分け、それぞれ多変量解析の主成分分析を行うことで、原産地黒曜石の産地判別が可能であることを確認することができた。また、原産地黒曜石の産地分析に有効な元素を明らかにすることができた。ただし、研究当初に目標としていた原産地間の距離が近く、化学組成が類似している原産地間の判別には現段階では至っておらず、今後さらなる改良が必要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

黒曜石の産地分析は手間のかかる前処理を必要とせず、非破壊で分析が可能であることから、蛍光X線分析によって調査されることが多い。測定結果の解析は産地分析に有効と考えられる元素の蛍光X線強度や算出された半定量値を用いて行われることが多く、蛍光X線スペクトルを利用した解析方法はこれまでになかった。本研究では蛍光X線スペクトル自体を解析対象とすることで、特定の元素を選択する操作のない客観性の高い産地分析方法を示すことができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, a new analytical method for determining the provenance of obsidian was developed using X-ray fluorescence spectra as the analytical target. By dividing the X-ray fluorescence spectrum of obsidian in the area of production into regions where peaks of major and trace elements appear, and conducting principal component analysis, we confirmed that it is possible to determine the place of provenance of obsidian. We were also able to identify elements that are useful for the analysis of obsidian provenance. However, we have not yet reached our initial goal of identifying obsidian localities with similar chemical compositions. Further improvements are needed in the future.

研究分野：文化財科学

キーワード：黒曜石 産地分析 蛍光X線分析 蛍光X線スペクトル 非破壊分析

## 1. 研究開始当初の背景

先史時代に石器として利用された黒曜石は原産地ごとに化学組成が異なるため、遺跡から出土する黒曜石製石器の化学組成と原産地黒曜石の化学組成を比較することで、石器がどの産地から運ばれてきたものかがわかる。

文化財である黒曜石製石器の化学分析は非破壊的手法である蛍光 X 線分析を用いることが現在、主流となっている。手間のかかる前処理を必要とせず、資料を迅速に測定できるため、黒曜石の分析に蛍光 X 線分析が導入されてから、遺跡出土黒曜石製石器の分析事例数は飛躍的に増加した。分析事例数の増加から、先史時代の人の移動やネットワークを考える重要なツールとなっている。

蛍光 X 線分析による黒曜石の産地分析の研究事例が増加する中で、原産地の化学組成が類似していることで、産地間の判別が困難な産地が存在することが明らかになっている。一つの例として、長野県星ヶ塔産と新潟県板山産の化学組成は近い値を示す。先史時代のネットワークを考える上で、離れた二つの産地が判別できないことは、非常に大きな問題点であるといえる。また、近年は黒曜石の原産地遺跡の発掘調査が進み、黒曜石の採掘時期などが明確になってきている。原産地の状況と遺跡出土黒曜石製石器の産地分析結果を対応させることで、これまで以上に先史時代の黒曜石の流通状況を明らかにできる可能性が出てきた。

産地間の判別が困難な産地については、高精度分析法である中性子放射化分析や ICP-MS によって微量元素を測定することで判別可能という報告がある。しかし、これらの方法は、資料からサンプルを採取して分析する破壊分析法であり、手間や分析費用などを考慮すると、遺跡から多数出土する黒曜石製石器に対して適用することは難しい。

以上から、黒曜石の産地分析を行う上で①文化財資料である石器を対象とした非破壊手法であること、②類似する組成をもつ原産地の判別を可能にすること、③遺跡から多数の資料が出土するため簡便で分析費用がかさまない手法であること、を満たした分析手法を開発することが望まれる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、蛍光 X 線分析によって得られる蛍光 X 線スペクトルを利用して黒曜石産地分析のための新規解析法を開発することである。現在行われているデータの解析は、黒曜石の産地分析に有効と考えられる元素を選び、蛍光 X 線強度や算出された半定量値を用いて、プロット図を作成する方法やクラスター分析を行って類似性をみる方法である。本研究の解析対象は蛍光 X 線スペクトルであり、特定の元素を選ぶ操作がない為、より客観性の高い解析を実現できる。また、今まで見逃されていた微量な元素の情報を解析に取り入れることができ、化学組成が似ている原産地の判別も見込める可能性がある。

蛍光 X 線スペクトルを利用した黒曜石の産地分析法はこれまでに例がなく、従来は化学組成が類似している原産地の黒曜石の判別を目指す場合は高精度分析法に目が向けられてきた。簡便に非破壊で分析することのできる蛍光 X 線分析による測定結果を最大限に活用して解析する本研究の手法が確立できれば、黒曜石の産地分析に大きく貢献できると考える。

## 3. 研究の方法

日本国内の主要産地の黒曜石を対象とし、蛍光 X 線スペクトルを多変量解析の主成分分析によって解析する。蛍光 X 線スペクトルは数値化して解析に利用する。解析には統計解析ソフト「R」を使用する。

## 4. 研究成果

### (1) 可搬型蛍光 X 線分析装置による新規解析法の検討

分析装置はエネルギー分散型可搬型蛍光 X 線分析装置、Innov-X Systems DELTA PREMIUM DP-4000 を使用した。分析モードは 2 Beam Mining Plus である。東日本の主要産地の原産地黒曜石を分析対象とし、非破壊で測定を行った。

本装置で得られた蛍光 X 線スペクトルの例を図 1 に示す。図 1 から蛍光 X 線エネルギー 10 keV を境としてバックグラウンドに差があることから、10 keV までと 10 keV 以降でピークが確認できる 13~16.2keV までの 2 つに分けて解析した。10 keV までは主要元素、13~16.2 keV は微量元素の蛍光 X 線スペクトルに該当する。蛍光 X 線スペクトル

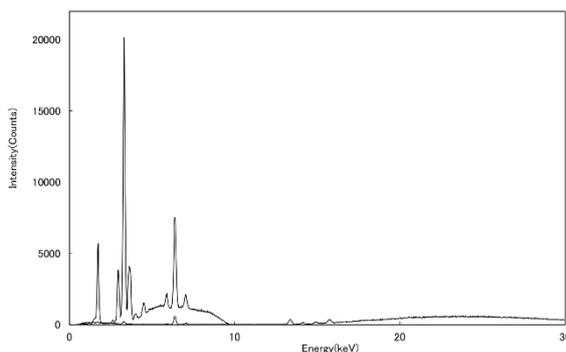


図 1. 可搬型蛍光 X 線分析装置で得られた蛍光 X 線スペクトルの例

ルのデータは規格化して利用した。

原産地黒曜石間で分散が大きい蛍光 X 線スペクトルのピークの位置を確認したところ、主要元素は Si、K、Ca、Ti、Mn、Fe であり、微量元素では Rb、Sr、Y、Zr であることが確認できた。特に主要元素では K、Fe、Ca が、微量元素では Rb、Sr、Zr が原産地間の分散が大きくなる元素であることがわかった (図 2、3)。蛍光 X 線スペクトルを見る限り、これらの元素が分析対象とした原産地黒曜石の判別に有効な元素であるということを示している。

図 4、5 は主成分分析結果の散布図である、図 4 は 10keV までの主要元素を、図 5 は 13~16.2keV の微量元素を対象としたスペクトルから得られた結果である。図内の矢印は主成分負荷量を表す。図 4 の主要元素のスペクトルを利用した散布図では産地ごとにおおよそプロットがまとまっているが、プロットの広がりが大きい傾向が認められる。図 5 の微量元素の散布図でも主要元素と同様に産地ごとにプロットがまとまった。そして、そのまとまりは主要元素よりも明確に産地間の差を示しており、長野県星ヶ塔産と新潟県板山産が明確に判別できている点は成果である。主要元素と微量元素の両図の主成分分析結果を利用することで、おおよその黒曜石の原産地推定は可能であることが判明したが、研究の目的とした化学組成が類似する原産地間 (特に信州の各原産地間) の識別までは現状では至っていない。

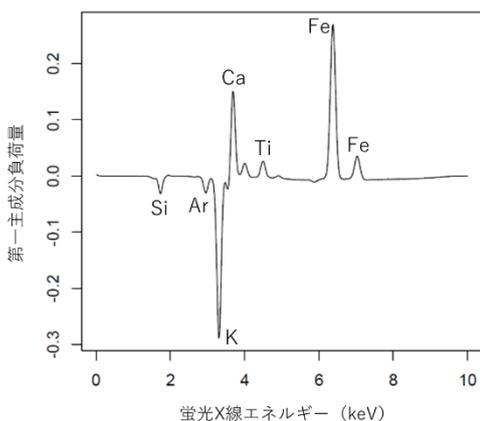


図 2. 主要元素の第 1 主成分軸

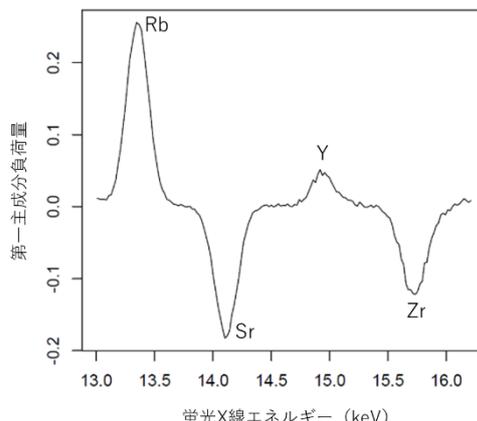


図 3. 微量元素の第 1 主成分軸

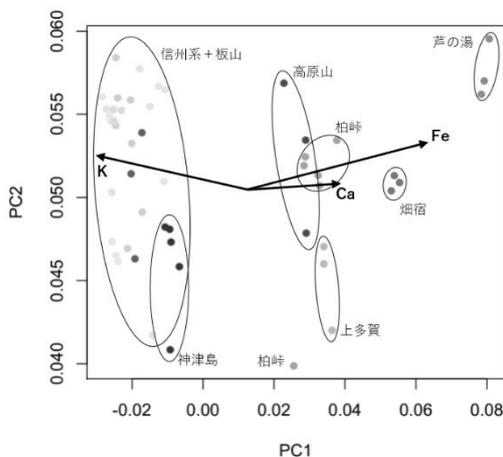


図 4. 主要元素の主成分分析結果 (三浦 2023)

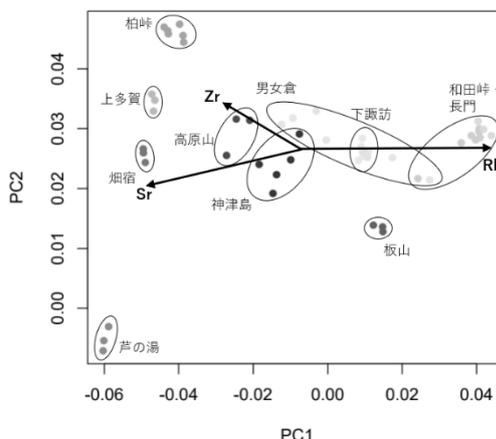


図 5. 微量元素の主成分分析結果 (三浦 2023)

### (2) 原産地黒曜石の定量分析結果からみた新規解析法の整合性の検証

可搬型蛍光 X 線分析装置で分析対象とした原産地黒曜石について ICP 発光分光分析装置で定量分析を行い、得られた定量分析結果を変数として、蛍光 X 線スペクトルと同様に主成分分析を行い、整合性の検証を行った。分析装置は ICP-OES、Agilent Technologies 製 720SE, 5100UbV を使用した。測定元素は Na<sub>2</sub>O、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO、TiO<sub>2</sub>、MnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sr、Zr、Y である。SiO<sub>2</sub> の濃度は主要元素の合計値を 100 から差し引き参考値とした。

定量分析結果を変数として、主要元素と微量元素に分け、主成分分析を行った結果、主要元素では SiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、微量元素では Sr、Zr が原産地間の分散に有効な元素であることが判明した。Al は可搬型蛍光 X 線装置では検出が難しい元素であるが、原産地間の分散に有効とされた Al 以外の元素は可搬型蛍光 X 線分析装置の蛍光 X 線スペクトルを解析した際と同じ元素であり、整合性がとれていると考えられる。

### (3) 据置型蛍光 X 線分析装置による新規解析法の検討

新規解析法の装置依存性、化学組成が近似する原産地間の判別の可能性を検証することを目的として、据置型の蛍光 X 線分析装置で得られた原産地黒曜石データについても主成分分析を

行い、検討を行った。分析装置は微小部エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置、日立ハイテク・サイエンス社製 SEA5120S であり、試料室雰囲気は大気で測定を行った結果を利用する。

主成分分析は蛍光 X 線エネルギー 10 keV まで（主要元素）と 13~16.2KeV（微量元素）に分け、蛍光 X 線スペクトルのデータは規格化して解析した。産地間の分散に関わるピークの位置は主要元素で Si、K、Ca、Ti、Fe であり、微量元素では Rb、Sr、Y であった。特に分散が大きくなる元素は主要元素で Fe、K、Ca、微量元素では Rb、Sr であった。主要元素、微量元素の両方の主成分分析結果を利用することで、可搬型蛍光 X 線分析装置と同等の産地推定が可能であることが明らかとなった。また、可搬型装置では微量元素の主成分分析結果が主要元素よりも明確に産地間の差を示していたが、据置型装置では主要元素の主成分分析結果の方がより産地間の差を示した。

#### （4）遺跡出土黒曜石製石器の産地分析結果のデータ収集

本研究期間には新型コロナウイルス感染症の影響で行動に制限がされた時期が含まれるため、その間にインターネット上などで遺跡出土黒曜石製石器の産地分析結果のデータ収集を実施した。主に東北地方と九州地方についてデータ収集を行い、133 件の報告を収集することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 三浦 麻衣子、建石 徹、二宮 修治	4. 巻 第80号
2. 論文標題 最近の黒曜石産地分析の動向	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 文化財科学	6. 最初と最後の頁 29～43
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 三浦 麻衣子	4. 巻 61
2. 論文標題 蛍光X線スペクトルを用いた黒曜石産地分析の試み	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 山梨文化財研究所報	6. 最初と最後の頁 5～6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------