

研究ノート

可搬型蛍光X線分析装置TRACER 5gを用いた黒曜石の原産地推定

金 井 拓 人[※]

※ 帝京大学文化財研究所

はじめに

- I. 蛍光X線分析で得られるデータとその解析法
- II. pEDXRFを用いた黒曜石原産地推定研究
- III. TRACER 5gの機械的性能
- IV. 凹凸を持つ剥片試料の分析
- V. 蛍光X線強度比変換による原産地推定

VI. 元素濃度を利用した原産地推定

VII. 元素濃度比を利用した原産地推定

VIII. 既存の原産地判別図への適用

IX. 今後の検討課題

まとめ

はじめに

黒曜石は先史時代において石器の主要な石材であった。そのため、黒曜石の原産地推定は先史時代の人々の交流や移動を知る手段のひとつとして考古学研究を支えてきた。これまでの黒曜石原産地推定の手法は多岐にわたり、その動向については建石 (2012)、三浦ほか (2020)、大屋ほか (2020) などによる総括がある。特に非破壊分析が可能なエネルギー分散型の蛍光X線分析装置 (EDXRF) は黒曜石原産地推定に広く用いられ、最近では可搬型のEDXRF (pEDXRF) の利用も増加している。このpEDXRFは2000年代には製品化されているが、当初の装置に利用された検出器はSi-PINフォトダイオードを利用したものであった。その後2010年代になると1秒当たりのX線計測量がSi-PIN検出器の約10倍となるシリコンドリフト検出器を搭載したpEDXRFが製品化され、同時期からpEDXRFを用いた黒曜石原産地推定研究が活発化した。

国際的な黒曜石原産地推定研究の研究動向を見ると、pEDXRFのひとつとしてBRUKER社のTRACERシリーズの利用を挙げることができる (Tykot 2017, Stroth et al. 2019, Rindel et al. 2019, Vicencio et al. 2023)。このTRACERシリーズは「特定の元素 (Rb, Sr, Zr, Y, Nb, Fe, Cu, Zn) に関しては非破壊分析であっても元素濃度を定量でき、石器石材¹⁾の原産地推定をサポートする」と公表されている。通常、pEDXRFが分析結果として表示するデータは元素濃度であり、元素濃度が正確に分析できれば異なる分析装置間でのデータの比較が可能となる。言い

換えれば、異なる研究者間でのデータ比較や、地質学分野で分析された原産地黒曜石のデータを考古学や文化財科学分野で利用することが可能となる。このように特定の元素であっても非破壊分析で元素濃度が定量できる点は大きな利点であり、この利点からTRACERを利用する研究者も多い。

しかし、TRACERを利用した先行研究には2つの課題がある。ひとつは、TRACERによる軽元素の分析結果が黒曜石の原産地推定に利用できるか議論されていないことである。著者らが実施してきた中部・関東地方の黒曜石を例にしても、原子番号がFe以降の元素だけで原産地試料を区別することは困難である。軽元素を含めより多くの種類の元素が原産地推定に利用できることが望ましい。

もうひとつは資料の大小や凹凸がTRACERの分析結果にどの程度影響を与えるか、あまり議論がなされていないことである。例えばRindel et al. (2019) は、TRACERのデータ校正に利用されている試料は厚さが5～10 mm程度であることを述べ、厚さや大きさが十分でない資料については分析対象から除外している。Davis et al. (2021) はTRACERを利用した黒曜石分析における試料サイズの限界について検討を行っているが、具体的な試料サイズについては述べられていない。国内ではチップも含めた分析可能な全資料の原産地を推定する全点分析を行う研究が進められており、小型資料の原産地が推定できることが望ましい。

帝京大学文化財研究所では科学研究費助成事業基盤研究(S)「シルクロードの国際交易都市スイヤブの成立と変遷—農耕都市空間と遊牧民世界の共存

—」（JP21H04984、代表：山内和也）の採択を受け、2022年4月にTRACER 5gを導入した。当該装置を利用した黒曜石原産地推定研究はこれまでに2本の論文を発表しているが（金井ほか 2024a, 2024b）、ほかの石材や土器・須恵器・瓦などへ利用を考えればTRACER 5gの機械的性能を把握しておく必要がある。そこで本ノートでは、①TRACER 5gがAl以降の元素に対して正確に蛍光X線強度を検出する機械的性能を有しているか、②試料形状の影響を最も軽減することができるデータ解析法はどのような解析法か、について検討した結果を報告する。

I. 蛍光X線分析で得られるデータとその解析法

TRACERをはじめ多くのEDXRFで第一に表示される分析結果は元素ごとの濃度である。しかし、蛍光X線分析における一次データは蛍光X線スペクトルであり、元素ごとの濃度は蛍光X線スペクトルの解析結果である。本ノートでは解析過程も含めて得られる多様なデータに対して、そのデータが原産地推定に利用できるかを検討する。データの種類が多岐にわたるため、本論に入る前に蛍光X線分析で得られるデータとその解析方法を整理する（図1）。

まず、TRACERが分析結果として表示するデータは装置算出の元素濃度（図1-A）である。これに加えて分析の一次データである蛍光X線スペクトル（図1-H）もTRACERに保存される。研究者は蛍光X線スペクトルを解析することで研究者算出の元素濃度（図1-L）が算出できる。蛍光X線スペクトルの解析（図1-I）は表計算ソフトなどを利用する方法と、TRACER付属のPC用解析ソフトArtaxを利用する方法がある。表計算ソフトを利用して蛍光X線スペクトルを解析する場合、まずスペクトルのバックグラウンド補正を行い、次に元素ごとに固有の蛍光X線エネルギー範囲（関心領域）の蛍光X線強度を積分する。この操作によって得られるデータを元素ごとの蛍光X線強度と呼ぶ（図1-J）。TRACERには元素ごとの蛍光X線強度を表示する機能はないが、元素ごとの蛍光X線強度を表示できるEDXRFも製造されている。なお、本ノートではスペクトル解析（図1-I）にてピークの重なり補正も実施している。分析装置が元素ごとの蛍光X線強度（図1-J）を表示する機能を有する場合、この重なり補正が実

施されているか否かを確認しておく必要がある。

次に検量線を用いて元素ごとの蛍光X線強度（図1-J）を元素濃度（図1-L）に変換する。本ノートではTRACER算出の元素濃度（図1-A）と区別するため研究者算出の元素濃度（図1-L）と呼ぶ。TRACERは内部プログラムで図1-I, J, Kの解析を実施し、結果のみを装置算出の元素濃度（図1-A）として表示する。TRACERの解析と研究者の解析で利用する検量線（図1-K）が異なれば、TRACER算出の元素濃度（図1-A）と研究者算出の元素濃度（図1-L）では異なる値が算出される。また、仮にTRACER算出の元素濃度（図1-A）が真値に対して系統的な誤差を有していた場合、TRACER算出の元素濃度はより正確な元素濃度になるように補正（図1-B）することができる。この補正によって得られた元素濃度を、本ノートでは補正した「装置算出の元素濃度」（図1-C）と呼ぶ。このように元素濃度は図1-A, C, Lの3つの方法で算出することができ、これらのデータは元素濃度を利用した原産地判別図にプロットできる。

次に元素濃度（図1-A, C, L）から任意の元素を選択し、比にすることで元素濃度比が得られる。それぞれ「TRACER算出の元素濃度」の比（図1-E）、「補正した「TRACER算出の元素濃度」」の比（図1-D）、「研究者算出の元素濃度」の比（図1-M）とする。この中で「TRACER算出の元素濃度」の比（図1-E）はより正確な元素濃度比になるように補正（図1-F）することができ、得られた値を補正した「「TRACER算出の元素濃度」の比」（図1-G）と呼ぶ。さらに元素濃度比の算出にはもう一つの方法がある。まず、元素ごとの蛍光X線強度（図1-J）から任意の元素を選択し、比を取ることで「元素ごとの蛍光X線強度」の比（図1-N）を得る。そして蛍光X線強度比を元素濃度比に変換する検量線（図1-O）を用いることで、蛍光X線強度比から算出した元素濃度比（図1-P）が得られる。すなわち元素濃度比は図1-E, D, M, G, Pの5つの方法で算出することができ、これらのデータは元素濃度比を利用した原産地判別図にプロットできる。

最後に、他の分析装置用に作成された装置依存の原産地判別図にTRACERの分析結果をプロットする方法の1つを述べる。この方法ではTRACERと既存の分析装置で共通の原産地試料を分析し、異なる分析装置間の蛍光X線強度比の変換（図1-Q）を行う。

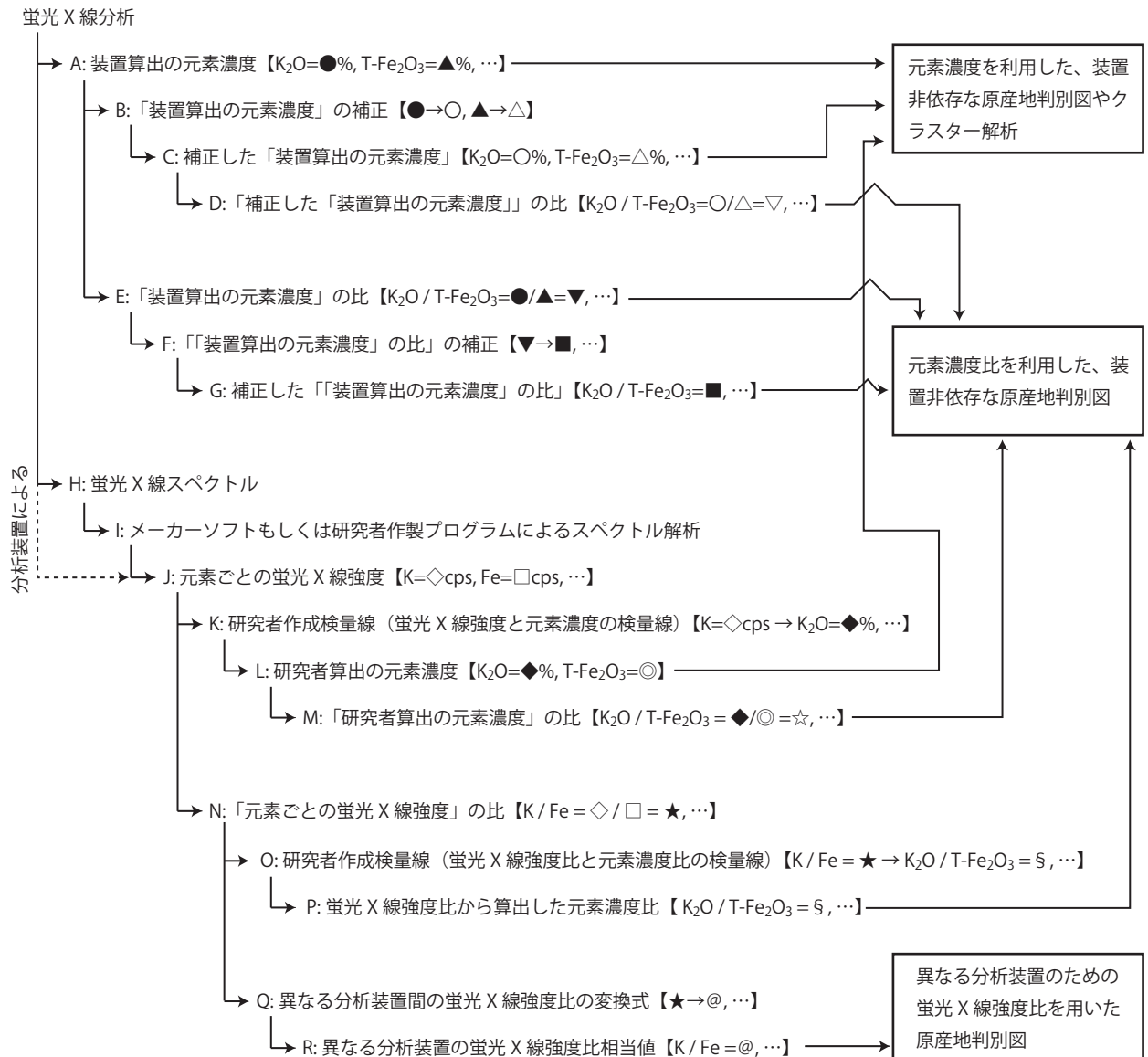


図1. 蛍光 X 線分析結果の解析手順および解析によって得られるデータ

これによりTRACERで算出した「元素ごとの蛍光 X 線強度」の比 (図1-N) を異なる分析装置の蛍光 X 線強度比相当値 (図1-R) に変換することが可能となり、異なる分析装置用に作成された原産地判別図に図1-Rのデータをプロットすることができる。

本ノートでは図1-A, C, Lの3つの元素濃度と、図1-E, D, M, G, Pの5つの元素濃度比を用いて黒曜石の原産地推定を行い、それぞれのデータがどの程度の正確さをもって原産地を推定できるか評価する。また、その原産地推定結果の正確さを確認するため、装置依存データであるが異なる分析装置の蛍光 X 線強度比相当値 (図1-R) を用いた原産地推定結果も利用する。

II. pEDXRF を用いた黒曜石原産地推定研究

pEDXRFを利用するメリットとして、①据置型装置の試料室に入らない大型資料が分析できること、②移動が困難な資料を管理施設から持ち出さずに分析できること、③真空雰囲気が必要としない分、据置型装置より分析時間が短いこと、の3つが挙げられる。

pEDXRFでの分析例として三浦ほか (2011) は東京都練馬区天祖神社東遺跡出土の黒曜石大型石核の原産地を推定している。具体的にはpEDXRFが半定量値として算出したFe、Ca、K、Mn、Sr、Rbの

濃度を用い、原産地試料と出土資料を一括したクラスター分析によって出土資料の原産地を推定している。すなわち原産地試料と出土資料を同一のpEDXRFで分析する方法を採用しており、他の分析装置で得られた元素濃度との比較については三浦ほか（2020）で「黒曜石の主成分元素である軽元素が精度よく測定できない可搬型装置から得られるデータは黒曜石の正確な元素組成を示したものでないことに留意しなければならない」と述べている。

一方、pEDXRFが算出した出土資料の元素濃度を他の分析装置で分析された原産地試料の元素濃度と比較して黒曜石の原産地を推定する研究もある。安間ほか（2019）はイラク国北部Jarmo遺跡およびトルコ国南東部Hasankeyf遺跡出土黒曜石を対象に、資料を保管する博物館にpEDXRFを持ち込んで分析を実施している。分析で得られたZrおよびSrの濃度（図1-Aに相当）を、アナトリア地方およびアルメニア地方に産出する黒曜石の化学組成データベースのZrおよびSrの濃度と比較して、出土資料の原産地を2地域に絞り込んでいる。その後、出土資料のみを対象としたFe - Mn濃度散布図で2つのクラスターに分離し、それぞれのクラスターの原産地を推定している。

ファーガソンほか（2012、2014a、2014b）は北海道常呂郡置戸町雄勝嘉藤2遺跡、勇払郡厚真町上幌内モイ遺跡、帯広市南町2遺跡出土黒曜石を対象にpEDXRF分析を実施している。比較のための原産地試料は中性子放射化分析によって元素濃度が決定され（Ferguson et al. 2014）、この原産地試料の元素濃度と出土資料を対象としたpEDXRFが算出した元素濃度（図1-Aに相当）を比較することで原産地推定が行われている。比較に利用された元素はRb、Sr、Zrである。出土資料の元素濃度は原産地試料の元素濃度の信頼区間を外れてプロットされるものが多いが、原産地試料の分布と出土資料の分布で分散の方向が一致していることに基づいて出土資料の原産地が推定できるとした。なお、ファーガソンほか（2012）は出土資料の元素濃度がばらつく要因として、資料の小ささ（1 cm以下）および薄さ（1 mm以下）を挙げている。そのため一部の資料では中性子放射化分析も併用して原産地が推定されている。Ferguson et al.（2014）は、黒曜石原産地推定にはすべての試料をXRFによって分析し、次にその結果を裏付けるために中性子放射化分析を行う多元的手法によるア

プローチが有効であると述べた。

島田（2023）は波長分散型XRF（WDXRF）とpEDXRFでの黒曜石分析結果を比較し、WDXRFによる分析データで作成した原産地判別図にpEDXRF分析のデータをプロットする原産地推定を実施している。島田（2023）は複数の黒曜石を平面に加工し、その資料をWDXRFとpEDXRFで分析することでpEDXRFが算出する元素濃度（図1-A）の正確度を検討している。その結果、分析対象とした元素ではpEDXRFのデータとWDXRFのデータが強い相関を示し、pEDXRFのデータをWDXRFのデータに近づけるために補正を行うことができるとした（この補正は図1-Bに相当）。また、FeやYではpEDXRFのデータを補正なしでWDXRFのデータと直接比較できることが示されている。さらに島田（2023）は、pEDXRFで分析した出土資料のデータを補正し、補正されたデータ（図1-C）ならびに補正されたデータの比（図1-D）を用いて出土資料の原産地推定を実施している。

このように、pEDXRFを用いた黒曜石原産地推定研究は近年活発に行われており、帝京大学文化財研究所に設置したTRACER 5gの性能を確認することは、今後pEDXRFの導入を検討する場合などにおいて重要な基礎研究になると考えられる。

Ⅲ．TRACER 5g の機械的性能

本章ではTRACER 5gがAl以降の元素に対して十分な正確さで蛍光X線強度を検出する機械的性能を有するかについて確認する。分析にはGeo Miningモードを利用する。Geo Miningモードは管電圧を15 kV、30 kV、50 kVと切り替えることでMg以降の元素を分析できる分析モードとして設計されている。しかし黒曜石資料の分析では含有量が少ないこともあり、蛍光X線スペクトルでMgのピークを確認することはできなかった。そのためAl以降の元素について検討する。初期設定の分析時間は3つの管電圧ともに30秒であるが、本ノートでは軽元素を分析する15 kVの分析時間のみ50秒と長めに設定した。その他の条件として、フィラメント電流は自動設定、大気雰囲気、照射径は8 mmとした。

機械的性能の精度および正確度は、元素濃度既知の試料を分析し、蛍光X線強度と元素濃度の間で高い相関係数が得られるかどうか（質の高い検量

線（図1-K）を作れるかどうか）で評価できる。本ノートでは、国立研究開発法人産業技術総合研究所によって配布されている12種類の岩石標準試料（JA-1a、JA-2、JA-3、JB-2、JB-3、JG-1、JG-2、JG-3、JGb-1、JR-1、JR-2、JR-3）から1：5希釈ガラスビードを作製し、検量線を作成した。対象元素は、Al、Si、K、Ca、Ti、Mn、Fe、Rb、Sr、Y、Zrとし、Al～Feは管電圧15 kVでのスペクトルから、Rb～Zrは50 kVでのスペクトルから蛍光X線強度（図1-J）を算出した。ピークの重なり補正はK（重なる元素Ar）、Ca（K）、Mn（Cr）、Fe（Mn）、Y（Rb）、Zr（Sr）を対象として補正を行い、補正に必要な $K\beta/K\alpha$ 値はMcNab and Sandborg（1984）およびKahoul et al.（2014）の値を利用した。なお本ノートではFeについては全Feを3価（ $T-Fe_2O_3$ ）で表す。

分析によって得られた元素ごとの蛍光X線強度（図1-J）と産総研標準試料の濃度推奨値（Imai et al. 1995）の相関係数は次の通りである。 Al_2O_3 ：0.9899、 SiO_2 ：0.9990、 K_2O ：0.9996、 CaO ：0.9999、 TiO_2 ：0.9989、 MnO ：0.9954、 $T-Fe_2O_3$ ：0.9982、Rb：0.9947、Sr：0.9958、Y：0.9961、Zr：0.9996。一般的に、蛍光X線分析で算出された元素濃度を装置非依存の定量値と評価するためには、蛍光X線強度（図1-J）と濃度推奨値の相関係数 r が $r > 0.985$ （有効数字二桁で $r \geq 0.99$ ）であることが求められる。分析結果を確認すると、蛍光X線強度（図1-J）と濃度推奨値は相関係数 $r > 0.985$ と高い相関を示しており、TRACER 5gは精度・正確度ともに定量分析に十分な機械性能を有していると判断できる。

IV. 凹凸を持つ剥片試料の分析

1. 解析の考え方

Ⅲ章の検討でTRACER 5gの機械的性能を確認することができた。しかし出土資料ではガラスビードのような平坦面を分析面に設置することはほとんど不可能である。本章では元素濃度既知の黒曜石剥片を分析し、算出される元素濃度（図1-A, C, L）の正確度と、「TRACER 5g算出の元素濃度」の補正（図1-B）の有効性について評価する。分析に利用した黒曜石剥片は明治大学黒曜石研究センターが所有する国内13地点（白滝、置戸、高原山、浅間山、男女倉、蓼科、諏訪、鍛冶屋、天城、神津島、腰岳、隠岐）で採取されたこぶし大の原石を円礫および鹿角を用

いて剥離した試料である。剥片試料の大きさは試料によって異なるが、厚さ1 mm以上、大きさ1 cm四方以上という大きさを確保した。なお、それぞれの原石からは剥片試料と粉末試料を作製している。粉末試料については1:5希釈ガラスビードを作製し、一次標準試料である産総研岩石標準試料を用いたガラスビードの検量線によって元素濃度を推定している（金井ほか 2022）。このガラスビードを用いて推定した元素濃度の値を剥片試料の元素濃度（二次標準値）として利用した。²⁾

分析試料が凹凸を持つことの問題点のひとつとして、試料とXRFの間に空気の層が生じることが挙げられる。空気によるX線の減衰率はHubbell and Seltzer（1996）などによる報告があり、AlやSiの蛍光X線は空気1 mmで約10 %減衰する。一方で原子番号がKまで大きくなれば、空気1 mmでの蛍光X線の減衰率は約1.6 %まで低くなる。黒曜石資料の分析でも空気による蛍光X線の減衰が想定されるため、本節以降ではK以降の原子番号を持つ元素を対象として議論を進める。

正確度の評価には二次標準値とpEDXRF分析によって得られた元素濃度の絶対平均パーセント誤差（MAPE）を利用する。MAPEは0に近いほど正確と評価でき、 $MAPE < 10$ で高い予測精度、 $10 \leq MAPE < 20$ で良好な予測精度と評価される。定量分析では $MAPE < 10$ が求められる場合が多いが、MAPEは元素濃度の絶対値が小さい元素を多く含むほど大きくなる傾向がある。そういった場合では誤差の絶対値を評価する二乗平均平方根誤差を利用することが適切な場合があるが、本ノートではMAPEを利用して各元素の正確度を大観する。

2. 凹凸の影響の評価

はじめに、TRACERが算出する元素濃度（図1-A）のMAPEを確認する（表1）。TRACER 5g算出の元素濃度（図1-A）ではすべての元素で $MAPE > 10$ を示す。すなわち、剥片試料ではTRACER 5g算出の元素濃度は定量値として扱うことができる正確度を有していないと評価できる。

次に、研究者算出の元素濃度（図1-L）のMAPEを確認する（表1）。 TiO_2 を除けば研究者算出の元素濃度（図1-L）はTRACER 5g算出の元素濃度（図1-A）よりも低いMAPEを示している。一方で、定量値の基準となる相関係数 $r > 0.985$ および $MAPE <$

表 1. 黒曜石剥片の分析とデータ解析によって得られる元素濃度の比較（MAPE は絶対平均パーセント誤差）

	K ₂ O [wt%]				CaO [wt%]				TiO ₂ [wt%]			
	二次標準値	Tracer算出※A	Tracer算出の補正※C	研究者算出※L	二次標準値	Tracer算出※A	Tracer算出の補正※C	研究者算出※L	二次標準値	Tracer算出※A	Tracer算出の補正※C	研究者算出※L
白滝	4.38	4.41	4.66	4.62	0.53	0.44	0.41	0.46	0.04	0.05	0.01	0.03
置戸	4.16	3.29	3.68	3.84	0.90	0.53	0.58	0.69	0.11	0.08	0.13	0.13
高原山	3.02	2.11	2.66	2.78	1.64	0.95	1.38	1.30	0.20	0.10	0.21	0.19
浅間山	2.36	1.41	2.05	2.09	2.75	1.89	3.13	3.11	0.41	0.15	0.37	0.39
男女倉	4.59	3.74	4.08	4.19	0.80	0.55	0.63	0.65	0.18	0.10	0.19	0.18
蓼科	4.18	4.39	4.64	4.50	0.73	0.68	0.87	0.92	0.15	0.12	0.27	0.26
星ヶ塔	4.52	4.58	4.80	4.79	0.48	0.44	0.41	0.37	0.09	0.07	0.10	0.08
箱根	1.59	1.38	2.02	1.97	2.10	1.34	2.11	2.22	0.24	0.11	0.25	0.25
天城	2.35	1.28	1.93	1.93	2.16	1.22	1.88	1.82	0.27	0.11	0.23	0.22
神津島	3.17	3.38	3.76	3.65	0.91	0.66	0.84	0.87	0.12	0.08	0.13	0.17
隠岐	5.12	5.01	5.17	5.11	0.53	0.69	0.89	0.83	0.12	0.07	0.11	0.08
腰岳	4.49	4.16	4.44	4.43	0.62	0.76	1.01	0.92	0.03	0.03	-0.06	-0.05
変換誤差			±0.46	±0.39			±0.44	±0.42			±0.07	±0.07
相関係数			0.941	0.960			0.948	0.953			0.910	0.910
MAPE		15.9	11.4	9.5		28.1	24.4	22.4		37.7	43.9	41.8

	MnO [wt%]				T-Fe ₂ O ₃ [wt%]				Rb [ppm]			
	二次標準値	Tracer算出※A	Tracer算出の補正※C	研究者算出※L	二次標準値	Tracer算出※A	Tracer算出の補正※C	研究者算出※L	二次標準値	Tracer算出※A	Tracer算出の補正※C	研究者算出※L
白滝	0.053	0.036	0.048	0.052	1.15	0.66	1.12	1.02	157	130	154	161
置戸	0.038	0.025	0.023	0.030	1.06	0.59	0.98	0.93	144	121	142	126
高原山	0.058	0.033	0.041	0.042	1.97	0.96	1.77	1.69	94	89	105	88
浅間山	0.070	0.038	0.051	0.041	2.33	1.09	2.05	1.87	64	50	60	54
男女倉	0.073	0.046	0.069	0.073	0.97	0.53	0.84	0.79	138	117	138	128
蓼科	0.051	0.044	0.066	0.060	0.90	0.60	1.00	1.08	99	90	106	118
星ヶ塔	0.079	0.047	0.072	0.091	0.60	0.39	0.55	0.51	147	121	143	150
箱根	0.089	0.053	0.085	0.083	2.42	1.31	2.53	2.64	30	23	28	32
天城	0.052	0.057	0.094	0.076	2.35	1.23	2.37	2.41	41	25	31	32
神津島	0.080	0.061	0.104	0.096	0.81	0.53	0.84	0.92	61	57	68	79
隠岐	0.061	0.042	0.060	0.059	1.92	1.21	2.33	2.50	214	188	221	221
腰岳	0.047	0.033	0.041	0.049	1.04	0.67	1.14	1.17	190	155	182	190
変換誤差			±0.016	±0.014			±0.22	±0.33			±10	±16
相関係数			0.655	0.732			0.967	0.927			0.993	0.982
MAPE		31.7	23.0	17.3		42.2	8.7	14.9		16.7	6.8	10.5

	Sr [ppm]				Y [ppm]				Zr [ppm]			
	二次標準値	Tracer算出※A	Tracer算出の補正※C	研究者算出※L	二次標準値	Tracer算出※A	Tracer算出の補正※C	研究者算出※L	二次標準値	Tracer算出※A	Tracer算出の補正※C	研究者算出※L
白滝	27	4	42	29	28.0	10.3	11.6	30.5	75	49	65	81
置戸	78	34	80	61	19.3	20.7	35.1	17.1	107	80	112	96
高原山	121	79	135	104	48.0	39.7	78.3	42.5	153	123	176	143
浅間山	231	212	298	223	30.4	30.7	57.8	22.2	170	126	181	150
男女倉	112	42	89	92	18.3	16.3	25.3	16.3	144	103	147	138
蓼科	128	13	53	149	15.4	4.7	-1.2	9.5	107	68	94	125
星ヶ塔	41	11	52	44	26.8	13.3	18.5	30.0	85	54	73	89
箱根	172	73	128	170	40.9	26.3	48.0	45.0	176	143	207	183
天城	121	97	157	154	54.2	30.7	57.8	34.5	206	139	201	174
神津島	81	6	46	93	33.0	6.5	2.9	29.8	73	49	66	93
隠岐	6	1	39	0	54.9	18.7	30.6	80.2	350	226	331	373
腰岳	49	9	49	48	12.5	12.7	16.9	24.0	74	50	67	75
変換誤差			±67	±23			±17.7	±17.4			±27	±35
相関係数			0.854	0.971			0.605	0.801			0.982	0.979
MAPE		62.6	71.3	19.2		37.2	55.5	26.1		29.9	9.4	9.8

※A 図1-Aに相当するデータ

※C 図1-Cに相当するデータ

※L 図1-Lに相当するデータ

10を満たす元素はない。すなわち、研究者算出の元素濃度（図1-L）はTRACER 5g算出の元素濃度（図1-A）よりも高い正確度を有するものの、定量値として扱うことができる正確度は有していないと評価できる。

最後に、補正した「TRACER 5g算出の元素濃度」（図1-C）のMAPEを確認する（表1）。補正した「TRACER 5g算出の元素濃度」（図1-C）とTRACER 5g算出の元素濃度（図1-A）のMAPEを比較すると、 TiO_2 、Sr、Yについては補正を行わない方が正確度が高いと評価できる。島田（2023）は平面に加工した試料での検討からTRACER 5g算出の元素濃度の補正（図1-B）は有効と評価しているが、本ノートによる剥片試料での検討結果では補正が有効な元素（ K_2O 、CaO、MnO、 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 、Rb、Zr）とそうでない元素（ TiO_2 、Sr、Y）に分けられた。補正が有効な元素の中でRbは定量値の基準となる相関係数 $r > 0.985$ および $\text{MAPE} < 10$ を満たすことが確認できる。そのため、Rbについては厚さ（ $> 1 \text{ mm}$ ）および大きさ（ $> 1 \text{ cm}$ 四方）が確保できる資料では補正した「TRACER 5g算出の元素濃度」（図1-C）を定量値として扱うことができると評価できる。

以上をまとめると、剥片試料の分析によって推定される元素濃度は、ほとんどの元素の元素濃度で他の分析装置の分析結果と比較可能な定量値としては扱えないと評価できる。

ところで、研究者作成検量線（図1-K）や「装置算出の元素濃度」の補正に用いる検量線（図1-B）に対しては検量線の95%信頼区間を算出することができる。この95%信頼区間を用いると検量線を用いてデータを変換した際の変換誤差を推定することができる（表2）。例えば、 K_2O では補正した「TRACER 5g算出の元素濃度」（図1-C）に対して変換誤差として最大 $\pm 0.46 \text{ wt\%}$ が付与される。仮に元素濃度を用いた原産地判別図において原産地試料と剥片試料のプロットが重なったとしても、誤差の影響で偶然プロットが重なった可能性を否定できないことになる。

一方で極端な例にはなるが、 K_2O 濃度が $1.5 \text{ wt\%}$ と $4.5 \text{ wt\%}$ のように大きく異なる2つの原産地の試料から作製した剥片が存在した場合、 $\pm 0.46 \text{ wt\%}$ という変換誤差を考慮しても2つの原産地試料は重複することなく区別できる。そのため、特に海外での研究のように離れた地域で全く異なる化学組成を持

つ黒曜石を比較するのであれば、これまで議論してきた3つの元素濃度（図1-A, C, L）は、定量値として利用できなくとも原産地推定には利用できる。

そこで次章以降では、出土資料を対象とした分析によってTRACER 5g算出の元素濃度（図1-A）、補正した「TRACER 5g算出の元素濃度」（図1-C）、研究者算出の元素濃度（図1-L）が黒曜石の原産地推定に利用できるかを検討する。

V. 蛍光X線強度比変換による原産地推定

1. 分析資料の概要

分析対象とした資料は東京都八王子市の日向四谷遺跡と山梨県山梨市の八王子遺跡から出土した黒曜石製石器である。これらの資料を中部・関東地方の主要な黒曜石原産地の原石（表2）と比較して原産地を推定した。

八王子遺跡は山梨県山梨市小原西に所在する。縄文時代中期後葉の曾利式期の集落跡で、堅穴住居跡3軒、土坑5基、旧流路跡を検出した（ミサワホーム甲信株式会社ほか 2023）。分析資料は遺構外出土資料も含む発掘区全体から出土した資料全点で171点である。資料の最大重量は 18.0 g 、最小重量は 0.1 g である。

日向四谷遺跡は東京都八王子市梶田町に所在する（株式会社武蔵文化財研究所 2017）。縄文時代前期中葉～後半の、黒浜から諸磯a式期の住居址のうちJ1住の黒曜石資料全点（32点）を分析した。資料の最大重量は 4.5 g 、最小重量は 0.1 g である。

2. 蛍光X線強度比の変換を用いた原産地推定

蛍光X線強度が試料形状の影響を受けるとい問題に対し、従来の研究は原産地判別指標に蛍光X線強度比を用いることで問題の解決をはかってきた。例えば蛍光X線強度を用いた $\text{Mn}/\text{Fe} \times 100$ という指標の場合、試料形状によるFe強度とMn強度の減衰率が一定であれば $(\text{Mn} \times \text{試料形状による減衰}) / (\text{Fe} \times \text{試料形状による減衰}) \times 100$ の値は $\text{Mn} / \text{Fe} \times 100$ の値と等しくなるという考え方である。この考え方を利用して作成された指標が望月ほか（1994）による4つの原産地判別指標（① $\text{Mn} / \text{Fe} \times 100$ 、② $\log (\text{Fe} / \text{K})$ 、③ $\text{Rb分率} = \text{Rb} / (\text{Rb} + \text{Sr} + \text{Y} + \text{Zr}) \times 100$ 、④ $\text{Sr分率} = \text{Sr} / (\text{Rb} + \text{Sr} + \text{Y} + \text{Zr}) \times 100$ ）であり、「元素ごとの蛍光X線強度」の比（図1-N）

表2. 中部および関東地方の黒曜石原産地と化学組成に基づく判別群

エリア	判別群	記号	産出地*1
和田（WD）	フヨウライト	WDHY	和田峠西・丁字御領・古峠
	鷹山	WDTY	鷹山・鷹山川・東餅屋・丁字御領・和田峠西・小深沢・土屋橋北
	小深沢	WDKB	小深沢・東餅屋・土屋橋北・鷲ヶ峰・古峠・丁字御領
	土屋橋北	WDTK	土屋橋北・土屋橋東・和田峠西・鷲ヶ峰・小深沢
	土屋橋西	WDTN	土屋橋西・土屋橋東・和田峠西・高松沢
	土屋橋南	WDTM	土屋橋東・土屋橋西・高松沢
	古峠	WDHT	古峠
和田（WO）	高松沢	WOTM	高松沢・土屋橋東・土屋橋南・牧ヶ沢上・本沢下
	ブドウ沢	WOBD	ブドウ沢・本沢下・高松沢・牧ヶ沢上・ウツギ沢
	牧ヶ沢	WOMS	牧ヶ沢下・土屋橋西
諏訪	星ヶ台	SWHD	星ヶ塔・星ヶ台・水月公園・東俣・ウツギ沢
蓼科	冷山	TSTY	冷山・麦草峠・麦草峠東・双子池・渋ノ沢
	双子山	TSHG	双子池
天城	柏峠	AGKT	柏峠
箱根	畑宿	HNHJ	畑宿
	鍛冶屋	HNKJ	鍛冶屋
	上多賀	HNKT	上多賀
	芦之湯	HNAY	芦之湯
神津島	恩馳島	KZOB	恩馳島・観音浦・長浜・沢尻湾
	砂糠崎	KZSN	砂糠崎・長浜
高原山	甘湯沢	THAY	高原山（露頭）・甘湯沢・桜沢上流
下呂	下呂	GERO	下呂

*1出現率の稀な（おおむね5%以下）産出地については省略した

を利用した原産地推定に広く利用されている。

金井ほか（2021）はpEDXRF（DELTA Premium DP-4000; Innov-X Systems 社製）と据置型EDXRF（SEA-2110; SII ナノテクノロジー社製）で共通の試料を分析し、pEDXRFで得られた原産地判別指標の値を据置型EDXRFの原産地判別指標相当値（図1-R）に変換できることを報告している。この原産地判別指標の変換がTRACER 5gでも有効かを確認する。本ノートではTRACER 5gと据置型EDXRFのJSX-3100RII（日本電子社製）でのデータ変換について検討する。なお、JSX-3100RIIに合わせてピークの重なり補正を実施しないデータを利用した。

TRACER 5gとJSX-3100RIIの分析で算出された原産地判別指標（図1-N）の相関係数 r は次の通りである。 $\text{Mn}/\text{Fe} \times 100 : 0.9985$ 、 $\log(\text{Fe}/\text{K}) : 0.9997$ 、 Rb 分率：0.9997、 Sr 分率：0.9996。どの指標でも $r > 0.998$ という非常に強い相関関係が確認できる。すなわち、両者の原産地判別指標の回帰直線（図1-Q）を用いることで、TRACER 5g算出のデータをJSX-3100RIIのデータ相当値（図1-R）に変換することができる。そして、変換されたデータをJSX-3100RII用の原産地判別図にプロットすることで出土資料の

原産地が推定できる。

上記の方法で日向四谷遺跡および八王子遺跡の出土資料の原産地を推定した（図2）。前述したようにTRACER 5gのデータから算出した原産地判別指標とJSX-3100RIIのデータから算出した原産地判別指標は $r > 0.998$ を示し、4章で確認してきた「装置算出の元素濃度」の補正（図1-B）や研究者作成検量線（図1-K）よりも強い相関を示す。そのため、図2で示した原産地推定結果を推定すべき原産地推定結果の基準とし、次章では元素濃度（図1-A, C, L）による原産地推定結果を評価する。

VI. 元素濃度を利用した原産地推定

1. 解析の考え方と原産地判別図の作成

改めて黒曜石原産地推定に元素濃度を利用する利点を確認すると、分析装置や分析者に依存せずにデータを共有、利用することができることが利点であった。最近では東京航業研究所地球化学分析室（2020）によるカタログなど原産地試料の化学組成の収集や公開も進められている。また、長崎大学の隅田祥光氏は科学研究費助成研究「国際的黒曜石研

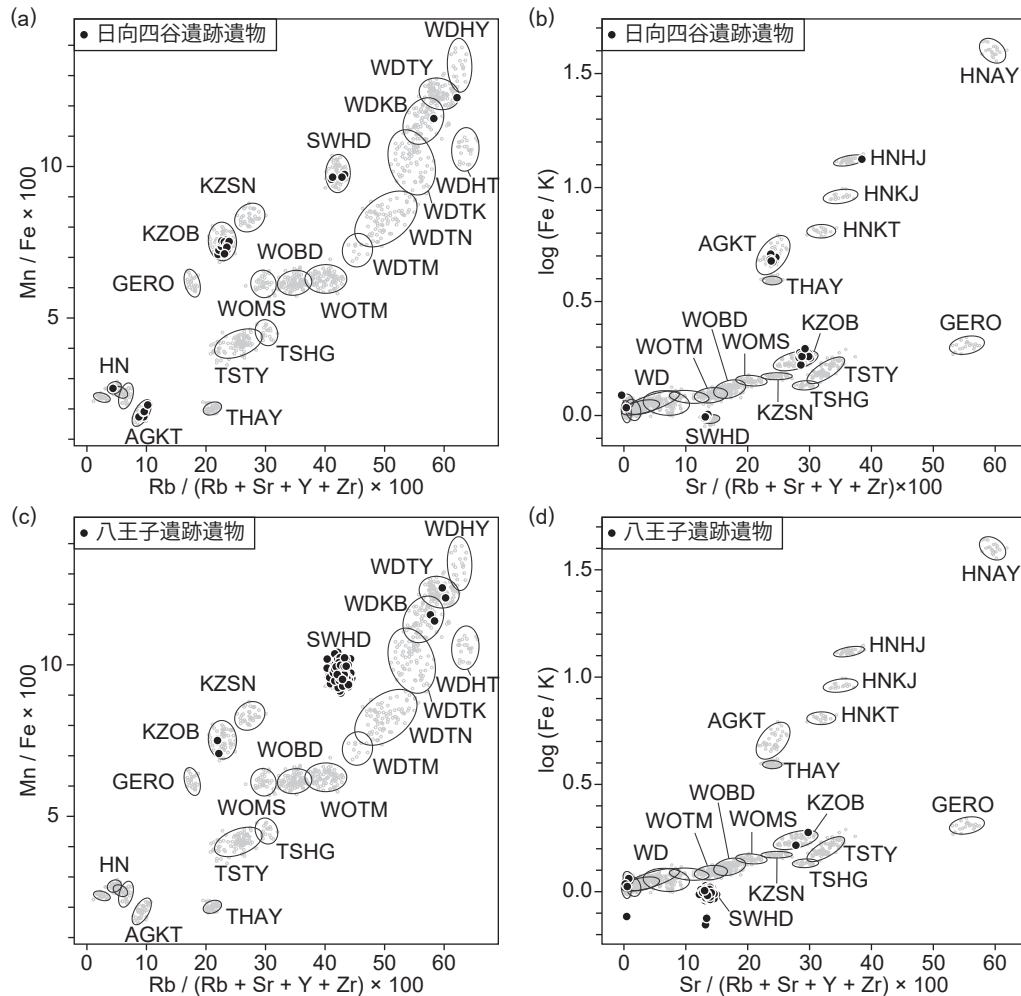


図2. 変換された蛍光X線強度比 (図1-R) による黒曜石原産地推定結果 (a・b: 日向四谷遺跡出土遺物のRb分率図およびSr分率図へのプロット, c・d: 八王子遺跡出土遺物のRb分率図およびSr分率図へのプロット)

究拠点 (ハブ) の構築: 黒曜石原産地判別法の国際標準の導入と新展開」においてWDXRFや誘導結合プラズマ質量分析法を利用して原産地試料の化学組成データベース作成を進めている。このように原産地産黒曜石の化学組成の整備は今後と進展していくと考えられ、我々はこれらの貴重な研究成果を利用することが可能になると考えられる。

本章ではTRACER 5gが算出する元素濃度の解析方法について検討するが、元素濃度を利用する利点であるデータの装置非依存性についても検討するために、原産地試料の元素濃度については前述した隅田祥光氏が公開しているデータを利用する。利用するデータの詳細は隅田・及川 (2019)、Suda et al. (2021)、隅田・池谷 (2021) を参照されたい。ただし、和田エリア産黒曜石の化学組成グループの分類は、表2で示した池谷 (2009) の分類とSuda et

al. (2021) の分類では分類方法が異なる。本ノートでは池谷 (2009) による和田 (WD) エリアと和田 (WO) エリアのすべてを和田エリア (WD・WO) として一括して扱う。本ノートの執筆時に公開されている中部・関東地方のデータはWD・WOが89点、SWHDが22点、TSTYが3点、HNAYが1点、HNHJが4点、AGKTが4点、KZOBが9点、KZSNが3点、THAYが2点である。

本ノートで解析対象とする元素濃度は K_2O 、 CaO 、 TiO_2 、 MnO 、 $T-Fe_2O_3$ 、 Rb 、 Sr 、 Y 、 Zr の9種類であり、この中から2つを選択する方法は36通りとなる。36通りすべての原産地判別図を比較し、最もよく出土資料の原産地を推定できる原産地判別図として $CaO - Rb$ 図を示す (図3)。図3aは隅田祥光氏が公開しているデータによる原産地判別図であり、図3b-dは図3aにTRACER 5gを利用して得られた元素

濃度データをプロットしたものである。

図3bはTRACER 5g算出の元素濃度（図1-A）を利用した原産地判別図である。出土資料のデータは推定すべき原産地のデータの近くにはプロットされるものの、CaOとRbともに原産地試料のデータより低い値を示す傾向がある。そのため、SWHDと推定されるべき資料はSWHDとTSTYの原産地試料の間にプロットされている。原産地試料のデータを試料形状の影響を受けないデータとするならば、出土資料のCaOおよびRbは試料形状の影響を受けて濃度が低めに算出されると考えられる。

図3cはTRACER 5gが算出する元素濃度データに対する補正（図1-B）を行い、補正した「TRACER 5g算出の元素濃度」（図1-C）をプロットした原産地判別図である。図3cでは図3bと比較して出土資料のデータが推定すべき原産地試料の値に近づいてい

ることが確認できる。一方でこの補正（図1-B）は、低く見積もられた濃度の値を本来の濃度に近づけるために値を増加させる処理であり、試料形状によるデータのばらつきも同様に増加させてしまう。そのため、図3cではSWHDと推定されるべき資料が図3bよりも判別図内の横方向に広がってプロットされ、WD・WOの原産地試料と重複している。

図3dは剥片試料を利用して作成した検量線（図1-K）を利用して算出した研究者算出の元素濃度（図1-L）の原産地判別図である。この検量線を利用しても、出土資料の形状の影響は解消されることはなく、SWHDと推定されるべき資料がWD・WOの原産地試料と重複している。

2. 考察

以上のように、図1-A, C, Lのどの元素濃度でも試

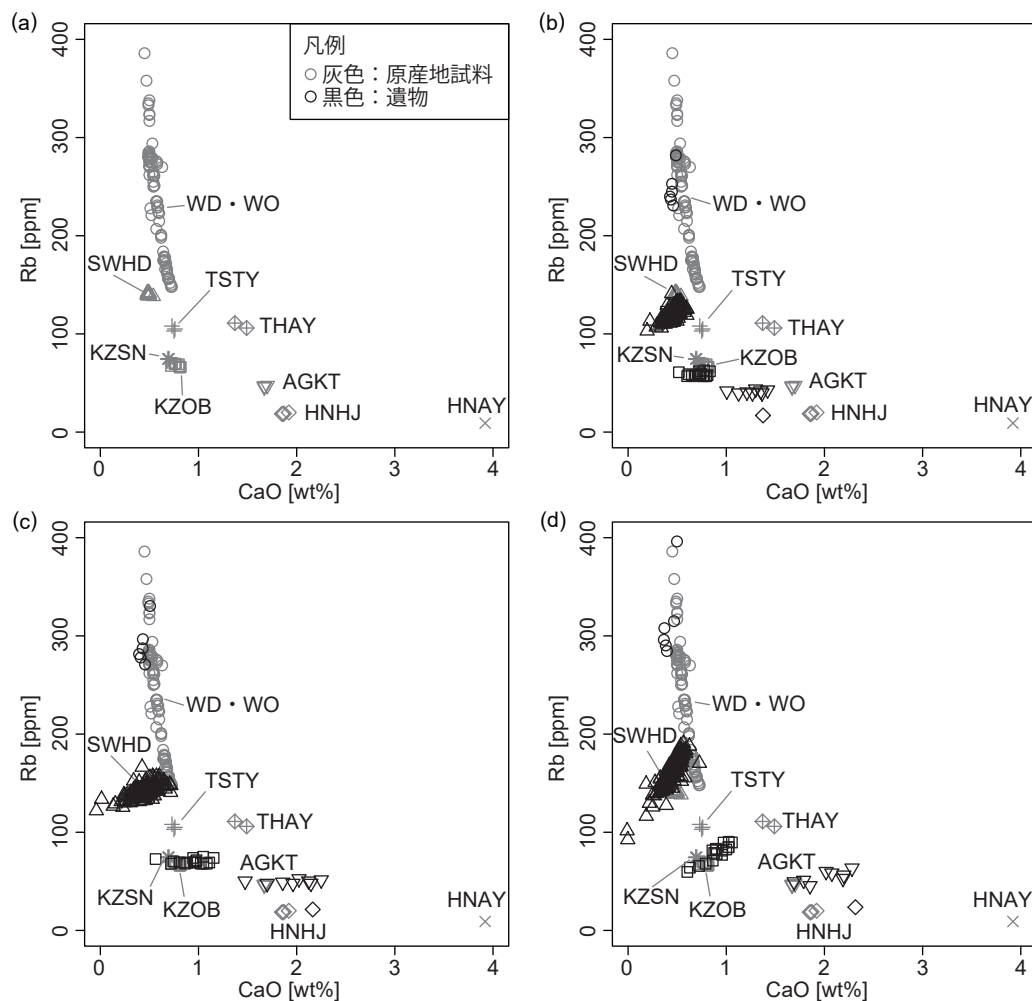


図3. 元素濃度を利用した原産地判別図 (a) と TRACER 5g による分析結果を用いて算出した元素濃度データのプロット (b: TRACER 5g 算出の元素濃度 (図1-A), c: 補正された「TRACER 5g 算出の元素濃度」(図1-C), d: 研究者算出の元素濃度 (図1-L))

料形状の影響で算出される元素濃度が変化し、従来のように原産地試料と出土資料のプロットが原産地判別図上で重なることに基づいた原産地推定は困難である。一方で、図3の共通点として、出土資料および推定すべき原産地試料が直線のトレンドを有することが指摘できる。原産地試料を試料形状の影響のない試料と考えれば、出土資料が持つ直線のトレンドに重なる原産地試料があれば、その原産地を出土資料の原産地と考えることができる。

この考え方に基づいて原産地推定を行うと、図3b, c, dで共通する結果として、SWHDと推定されるべき資料がSWHDかWD・WOに、AGKTと推定されるべき資料がAGKTに、HNHJと推定されるべき資料がHNHJに推定される。WD・WOと推定されるべき資料については原産地試料が原産地判別図で上下方向のトレンドを有し、出土資料を一括して直線のトレンドを作成することが適切でないため議論できない。KZOBと推定されるべき資料については図3b, cではKZOBもしくはKZSNの神津島エリアに推定されるが、図3dでは出土資料のトレンド上にTHAYの原産地試料も位置しており、KZOBかKZSNかTHAYと推定される。このように原産地試料と出土資料によって形成される直線のトレンドによって出土資料の原産地を推定することができる。そのため、原産地判別図には複数の原産地が同一直線のトレンドを形成しない元素の組み合わせを利用することが望ましい。

以上をまとめると、元素濃度を利用した原産地判別図では元素濃度が試料形状の影響で変化するため、基本的には濃度の値を比較する方法では原産地を推定できないと評価できる。例外として、異なる原産地間で特定の元素の濃度が大きく異なっている場合が考えられるが、本ノートでは扱ったすべての原産地を判別図上で大きく離すことができる元素の組み合わせは存在しなかった。ただし、元素濃度を利用した原産地判別図においても、原産地試料と出土資料によって形成される直線のトレンドを利用することで出土資料の原産地を推定することは可能である。

Ⅶ. 元素濃度比を利用した原産地推定

1. 解析の考え方

Ⅵ章では、試料形状の影響を受けるため元素濃度

の比較に基づく原産地推定は困難だと結論付けた。そこで本章では、試料形状の影響を最も軽減することができるデータ解析法はどのような解析法かについて検討する。

V章2節で述べたように、蛍光X線強度（図1-J）は蛍光X線強度比（図1-N）に変換することで試料形状の影響を軽減させることができる。元素濃度（図1-A, C, L）についても比にすることで試料形状の影響が軽減できるかを検討する。ただし、元素濃度のような組成データ（変数が0以上かつ変数の総和が一定のデータ）を比にする際には考慮しなければならない点が二点存在する。

第一に、同じ元素濃度の組み合わせでも、どちらの元素を分母として選択するべきかという問題がある。仮に $K_2O : CaO = 1 : 2$ というデータがあった場合、 $K_2O / CaO = 0.5$ 、 $CaO / K_2O = 2$ となり基準（ $K_2O = CaO$ ）となる1からの距離が異なる。この問題は対数を取ることで解決することができ（Aitchison 1986）、前述の値は $\ln(K_2O / CaO) = -0.693$ 、 $\ln(CaO / K_2O) = 0.693$ で基準となる $\ln(1) = 0$ からの距離が等しくなる。そのため、元素濃度比を利用した原産地判別図の中での距離を議論するためには、元素濃度比の対数を原産地判別指標にする必要がある。

第二に、対数を利用する場合0という値の扱いが問題となる。0は対数にすることができず、また、比にする場合に0で除算することもできない。そのため、分析値が0を有する場合、その元素は元素濃度比を用いた原産地判別図に利用することはできない。八王子遺跡および日向四谷遺跡の資料203点のうち、TRACER 5g算出の元素濃度（図1-A）に0 wt%を含む元素と資料点数はRbが3点、Srが149点、Yが86点、Zrが1点である。これは資料の大半を占める信州系のSWHDおよびWD・WO黒曜石でSr濃度が少ないためである。さらに試料形状によって元素濃度が低く見積もられるため、特にSrでは0 wt%の資料の数が増加していると考えられる。すなわち、TRACER 5g算出の元素濃度（図1-A）を利用するならば、中部・関東地方の黒曜石の原産地を推定する原産地判別図にはSrとYを利用することは適切ではないと評価できる。

以上の問題点を踏まえた上で、35通りすべての原産地判別図を比較し、見た目上最もよく出土資料の原産地を推定できる原産地判別図として $\ln(K_2O / CaO)$ 対 $\ln(MnO / Rb)$ 図を採用した（図4a）。この

図4aで示した原産地試料のデータは図3a同様に隅田祥光氏が公開しているデータである。

この原産地判別図に5つの異なる方法で算出した元素濃度比（図1-D, E, M, G, P）をプロットした（図4b-f）。図4b-dにプロットした元素濃度比はⅦ章までに議論してきた図1-A, C, Lの元素濃度の比である。図4eには補正した「装置算出の元素濃度」の比（図1-G）をプロットした。この値は「TRACER 5g算出の元素濃度」の比（図1-E）を変換することで算出する。この変換が可能かを確認するため、元素濃度既知の黒曜石剥片を用いてTRACER 5gが算出する元素濃度の比（図1-E）と二次標準値の比の関係を確認する。相関係数 r は K_2O / CaO で $r = 0.991$ 、 MnO / Rb で $r = 0.996$ が得られており、「TRACER 5g算出の元素濃度」の比（図1-E）は補正した「装置算出の元素濃度」の比（図1-G）に変換可能だと評価できる。

最後に、図4fに蛍光X線強度比から算出した元素

濃度比（図1-P）をプロットした。この元素濃度比を用いる方法は、元素濃度を算出することはできないが試料形状の影響の軽減には有効という位置づけで金井ほか（2022）で提案した方法である。元素濃度既知の黒曜石剥片を用いて「元素ごとの蛍光X線強度」の比（図1-N）と二次標準値の比の関係を確認する。 K 強度 / Ca 強度と K_2O 濃度 / CaO 濃度では相関係数 $r = 0.991$ が、 MnO 強度 / Rb 強度と MnO 濃度 / Rb 濃度では $r = 0.993$ が得られた。すなわち「元素ごとの蛍光X線強度」の比（図1-N）は元素濃度比（図1-P）に変換することができる。

2. 原産地推定結果と考察

はじめに図4bと図3bを比較する。図3bではKZOBやAGKTと推定されるべき資料で直線のトレンドが確認できるが、図4bでは直線のトレンドは確認できず、おおむね同心円状の分布を示す。このことから元素濃度比を利用した原産地判別指標は、試料形状

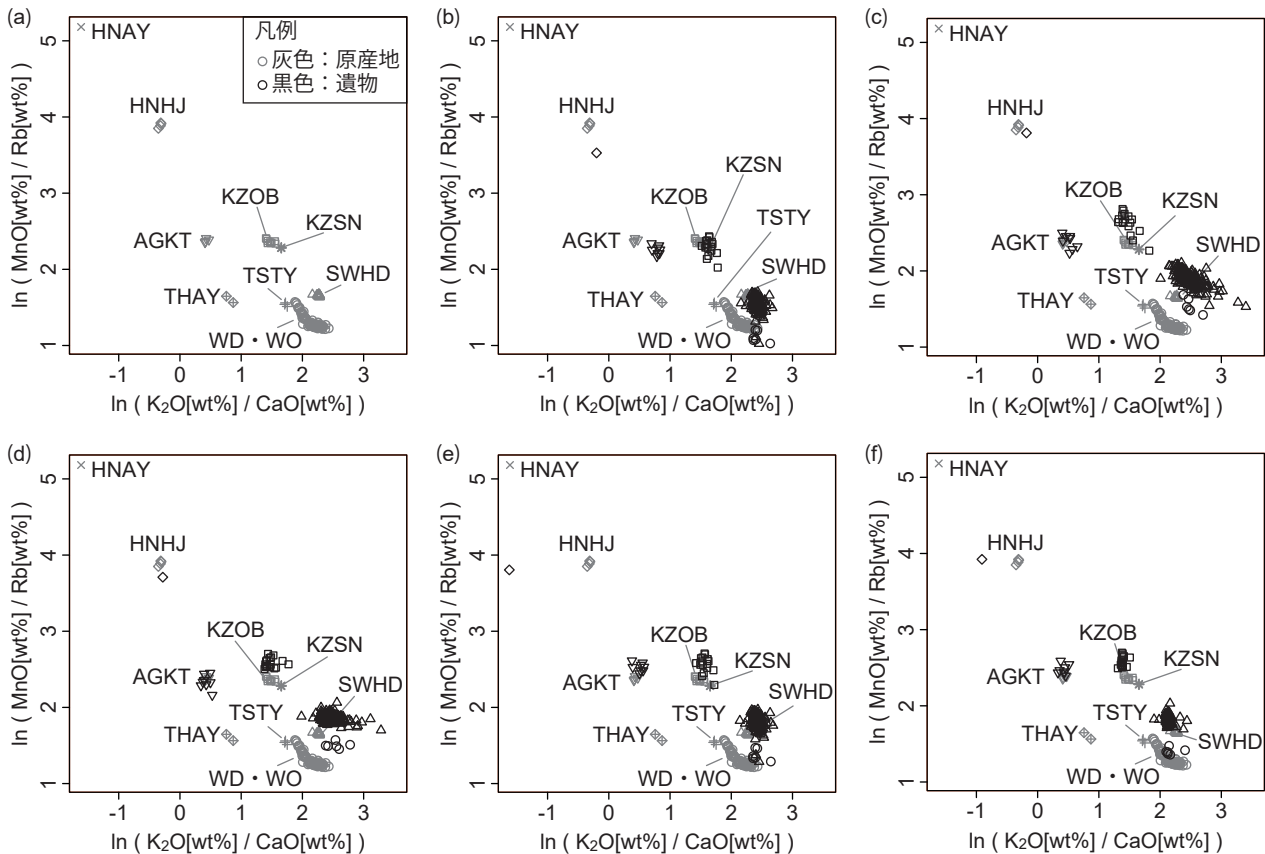


図4. 元素濃度比を利用した原産地判別図 (a) と TRACER 5g による分析結果を用いて算出した元素濃度比データのプロット (b:「TRACER 算出の元素濃度」の比 (図1-E), c:「補正した「TRACER 算出の元素濃度」」の比 (図1-D), d:「研究者算出の元素濃度」の比 (図1-M), e:補正した「TRACER 算出の元素濃度」の比 (図1-G), f: 蛍光X線強度比から算出した元素濃度比 (図1-P))

による原産地判別図上のばらつきを軽減させる効果があると言える。一方で、比を用いても元素濃度の正確さは変わらないため、出土資料と原産地試料のデータは重ならず、SWHDと推定されるべき資料はSWHDとWD・WOの間にプロットされている。

次に「補正した「TRACER 5g算出の元素濃度」の比（図1-D）を用いた図4cを確認する。HNHJやAGKTと推定されるべき資料で図4bよりも出土資料と原産地試料のデータが近づいているが、SWHDやWD・WOでは $\ln(\text{MnO} / \text{Rb})$ の方向で補正が過度に行われている。

次に「研究者算出の元素濃度」の比（図1-M）を用いた図4dについて確認する。図4dは図4b同様に試料形状による原産地判別図上のばらつきが軽減されている。しかし、出土資料と原産地試料のデータは重なっておらず、WD・WOと推定されるべき資料はWD・WOの原産地試料よりSWHDの原産地試料に近い位置にプロットされている。

次に補正した「「TRACER 5g算出の元素濃度」の比」（図1-G）を用いた図4eを確認する。元素濃度を補正してから比にした図4cと比較して、試料形状による原産地判別図上のばらつきが小さくなっている。また、出土資料と原産地試料のデータの距離もHNHJを除けば近い値を示す。このことから、TRACER 5g算出の元素濃度（図1-A）を経由してデータを解析するならば、補正した「「TRACER 5g算出の元素濃度」の比」（図1-G）を利用することが最も適していると考えられる。

最後に蛍光X線強度比から算出した元素濃度比（図1-P）を用いた図4fを確認する。図4の中で出土資料と原産地試料のデータの差が最も少なく、すべての出土資料で推定されるべき原産地を原産地として推定できる。

以上をまとめると、研究目的②の試料形状の影響を最も軽減することができるデータ解析法は、蛍光X線強度比から算出した元素濃度比（図1-P、図4f）を利用する解析方法だと結論付けられる。なお、煩雑な解析を避けTRACER 5gが算出した元素濃度（図1-A）を利用する場合は、補正した「TRACER 5g算出の元素濃度」の比（図1-G、図4e）を算出する解析方法が最適だと考えられる。

Ⅷ. 既存の原産地判別図への適用

1. 解析の考え方

これまでの検討により、TRACER 5gを用いた分析においても蛍光X線強度比から算出した元素濃度比（図1-P）が最も試料形状の影響を軽減できることが確認できた。最後に、金井ほか（2022）で作成した中部・関東地方の黒曜石原産地判別図に本ノートで蛍光X線強度比から算出した元素濃度比（図1-P）のデータをプロットし、原産地推定結果の正確さを確認する。この原産地判別図は明治大学黒曜石研究センターが所有する約1,000点の原産地原石を据置型EDXRFで分析して作成した判別図であり、蛍光X線強度比から元素濃度比を算出する方法で算出された元素濃度（図1-P）を使用して作成した図であるため、図3のような元素濃度による原産地判別図は作成されていない。

金井ほか（2022）が利用した元素濃度比の組み合わせは① $\text{K}_2\text{O} / \text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 、② $\text{MnO} / \text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 、③ $\text{Rb} / \text{T-Fe}_2\text{O}_3$ である。二次標準試料の蛍光X線強度比と二次標準値の比との関係を図5a-cに示す。図5a-cより両者の間には強い相関が確認でき、この回帰直線を用いることで蛍光X線強度比から元素濃度比を推定することができる。ただし、不定形試料から得られた蛍光X線強度比と元素濃度比が直線的な関係を示すことは経験的にしか説明できておらず、曲線で近似することや元素濃度比が小さい場合と大きい場合で異なる回帰直線を用いることが適切な可能性もある。図4eに示した原産地判別図で原産地試料とその原産地に推定されるべき資料の差を確認すると、 $\ln(\text{MnO} / \text{Rb})$ では値の大きいHNHJで誤差が小さく、値の小さいSWHDやWD・WOで誤差が大きくなっている。この誤差の大小は元素濃度比の小さい側と大きい側の2つに分けて回帰直線を作成することで解消できる可能性がある。

そこで本ノートでは元素濃度比の小さい側と大きい側の2つに分けて回帰直線を作成した（図5）。なお、元素濃度比の小さい側は原点を通ることを条件とした。原産地判別図を図6に示す。八王子遺跡の資料は信州系と推定されるべき資料を多く有するが、図6bでは信州系の原産地であるWDエリア、WOエリア、SWHDのデータが密集している。そのため、八王子遺跡の資料のうちK ZOBの2点を除いた資料の結果をWDエリア、WOエリア、SWHD

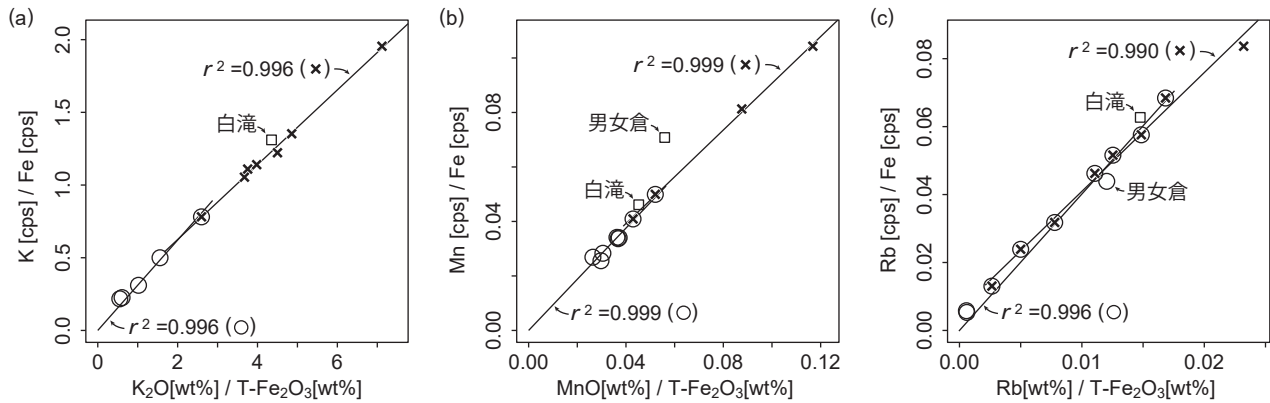


図5. 蛍光X線強度比（図1-N）と二次標準値の比の関係（ r^2 は○および×のデータを用いた2つの回帰直線の決定係数を示し、□はどちらの回帰直線の算出でも除外したデータを示す）

を対象とした原産地判別図にプロットする（図6c）。なお、図6に示した判別図の楕円（95%確率楕円）は、原産地試料の平均値が示す値を推定した際にそのうち95%が当該領域内に入るという領域を表している。ある原産地の95%確率楕円内にプロットされた資料は当該原産地を原産地候補として持つ可能性が高いと判断できるが、95%確率楕円内にプロットされなかった資料でもその原産地の可能性がなくなるわけではない。本ノートでは、従来の研究同様に特定の原産地の95%確率楕円内にプロットされた資料の原産地を当該原産地として扱った。また、95%確率楕円からわずかに外れてプロットされた場合でも、他の原産地の95%確率楕円と明確に区別できるような場合は最も近い原産地を原産地とした。なお、WDエリアおよびWOエリアについては、細分化した判別群（表3）ではなくWDエリアおよびWOエリアとして原産地が推定できるかを評価した。

2. 原産地推定結果とその評価

日向四谷遺跡では、判別不可を除く30点中30点で図2a, bでの原産地推定結果と図6aでの原産地推定結果が一致した。八王子遺跡では判別不可を除く166点中162点で図2c, dでの原産地推定結果と図6b, cでの原産地推定結果が一致した。一致しなかった4点のうち3点は図2cではSWHDと推定されたが、図6cで判別不可となった。一致しなかった残りの1点は図2dでWDTYと推定されたが図6cで判別不可と推定された。以上のように判別不可の数は増えているものの、ほとんどの資料で図2の原産地推定結果と図6の原産地推定結果が一致した。

ただし、八王子遺跡の資料では図6bのみを用いて

原産地を推定すると、SWHDもしくは判別不可と推定されるべき資料の3点がWDエリアと推定される。この理由として、図6bは中部・関東地方の黒曜石が持つ元素濃度比の分散を最大化する判別図であり、広い視点で見ればWDエリアもSWHDも信州系というまとまりをもつことになる。そのため分析誤差がエリアやさらに細かい判別群での推定結果に与える影響も大きくなる。一方図6cはWDエリア・WOエリア・SWHDに限定して分散を最大化した判別図であり、分析誤差の影響は図6bと比較すると小さくなる。そのためWDエリアとSWHDの区別においては図6cのような原産地を限定した判別図を用いる必要がある。

このように、複数の元素濃度比を原産地判別指標に用いた原産地判別図では、特定の元素濃度比が誤って算出されても、データが特定の原産地の95%確率楕円内にプロットされる場合がある。特に熱を受ける際に燃料材の植物灰が付着することでKやRbが増加する可能性が指摘されており（小村 2003, 青木・佐々木 2023）、黒曜石本来の元素濃度とは異なる値が出土資料から得られるケースは稀なことではない。黒曜石の原産地推定において化学組成を利用する方法は確かに強力な方法のひとつであるが、資料の観察と合わせて結果の妥当性を判断することは不可欠である。また、その他の対策として、複数の原産地判別図を用いて原産地推定結果に矛盾がないかを確認することが考えられる。

以上をまとめると、TRACER 5gの蛍光X線強度比から算出した元素濃度比（図1-P）でも、金井ほか（2022）が据置型XRFを用いて作成した元素濃度比を用いた原産地判別図を利用できることが確認さ

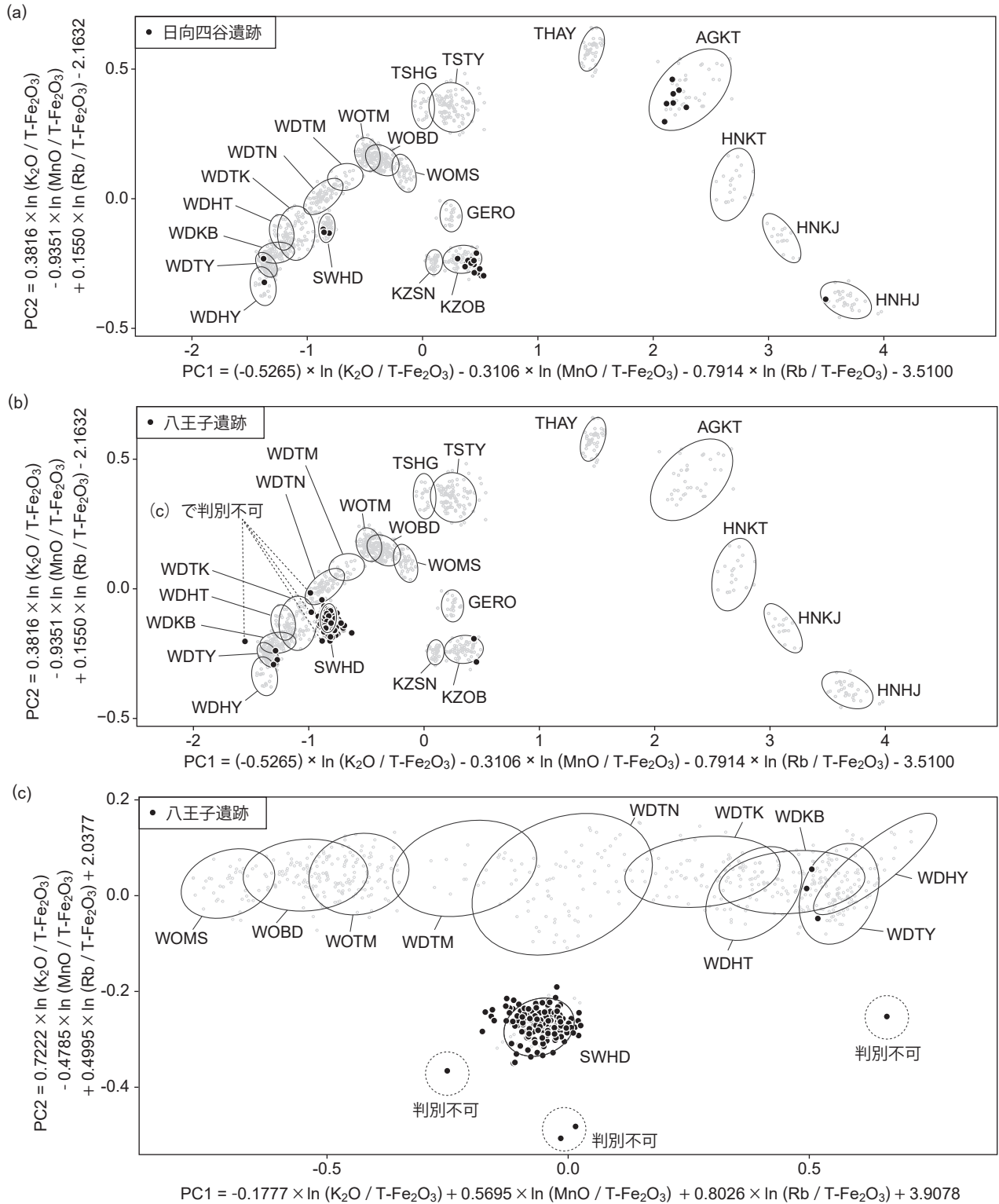


図6. 元素濃度比の主成分分析を利用した原産地判別図(金井ほか 2022)と出土資料の原産地推定結果(a, b: 中部・関東地方の原産地原石を利用した原産地判別図, c: 信州系黒曜石の原産地原石を利用した原産地判別図)

れた。特に、据置型装置では確認できなかった大気
 雰囲気下での分析結果が装置非依存な原産地判別図
 に利用できることを明らかにした点は本ノートの成

果と言える。ただし、中部・関東地方の黒曜石を対
 象とする場合、広域の原産地を対象とした原産地判
 別図(図6b)のみで原産地を推定すると結果を誤る

可能性がある。特に信州系については信州系のみを対象とした原産地判別図（図6c）を作成して、広域の原産地を対象とした原産地判別図による原産地推定結果を確認する必要がある。

IX. 今後の検討課題

本ノートではTRACER 5gという特定の分析装置を対象とした検討の結果を示した。とは言えpEDXRFを利用した黒曜石の化学組成分析の正確性に関する検討であり、特に資料形状の影響について検討したことになる。資料形状の影響を軽減させる方法として、本ノートではデータ解析による方法を検討したが、その他にはより最適な分析条件を検討する方法も考えられる。

今回の分析ではX線の照射径を8mmとしたが、TRACER 5gではコリメーターを利用することで照射径を3mmに絞ることができる。不定形の資料で照射径8mmと3mmでどちらの方が平坦面を確保しやすいかを考えれば、照射径3mmの方が平坦面を確保することが容易と考えられる。一方、コリメーターは照射するX線の一部を遮ることで照射径を絞る構造であるため、単位時間あたりに資料に照射されるX線の量が減少してしまう。コリメーターを使用しても原産地推定の解析に利用できる蛍光X線強度を得られるのか、そして資料形状の影響を軽減できるのかについては検討の余地がある。

もうひとつの課題として、風化によって化学組成が変化した資料の取り扱いがあげられる。XRFを用いた化学組成分析でどれだけ正確な元素濃度を推定することができたとしても、分析試料の化学組成が風化等により初成的な化学組成から変化していれば原産地判別図を用いた原産地推定は困難である。剥離面を持たない原石の原産地が風化によって推定できないというケースは珍しくなく、黒曜石重量での原産地組成を議論する際に影響を無視できないという問題は現実には存在している。

この問題の解決策はいくつかの方法が考えられるが、ひとつとしては風化の影響を受けにくい元素を利用した判別指標を利用することが考えられる。別の方法としては、特定の元素濃度を用いることで黒曜石の風化度を評価し、風化度に応じた原産地判別図を作成することが考えられる。例えば堆積学の分野ではCIA（Chemical Index of Alteration; Nesbitt and

Young 1982）などの風化指標が利用されており、このような研究が参考となろう。

また、黒曜石の風化については、黒曜石が表面から水（水分子）を吸収して形成される水和層（中沢2023）の存在も指摘できる。水和層では一部の成分が溶脱して化学組成が変化する可能性がある。ただし、水和層は加工によって剥離された面を持つ黒曜石が埋蔵されることで形成される層であるため、地質スケールでみれば短期間のうちに形成される層と言える。経験的には黒曜石水和層の存在を考慮せずに出土遺物の原産地推定を行っても結果に与える影響はほとんどない。これは、水和層による黒曜石の化学組成変化の幅よりもひとつの黒曜石原産地から採取される複数の黒曜石原石群がもつ化学組成の幅の方が大きいということだと考えられる。水和層は初成的な化学組成を変化させる要因にはなるため、その変化量を検討することは今後必要となる可能性がある。

まとめ

本ノートではTRACER 5gを用いた黒曜石資料の原産地推定について、①TRACER 5gがAl以降の元素に対して正確に蛍光X線強度を検出する機械的性能を有しているか、②試料形状の影響を最も軽減することができるデータ解析法はどのような解析法か、について検討し、次の結果を得た。

① TRACER 5gはAl以降の元素に対して正確に蛍光X線強度を検出する機械的性能を有している。試料をガラスビード化すれば蛍光X線強度（図1-J）と標準試料の元素濃度の相関係数 $r > 0.985$ の検量線が作成でき、定量分析が可能である。

② 試料が凹凸を持つ場合、定量値と言える正確度の元素濃度はほとんどの元素で算出することはできなかった。すなわち従来のように原産地試料の分布と出土資料のデータが原産地判別図上で重なることは期待できない。一方で、原産地試料と出土資料は原産地判別図上で直線のトレンドを形成するため、このトレンドを用いることで出土資料の原産地を推定することができる。このトレンドを用いる方法では補正した「TRACER算出の元素濃度」（図1-C）が最もよく出土資料の原産地を推定できた。なお、このトレンドを用いる方法では多数の判別図を組み合わせて原産地を絞り込んでいく方法が有効で

ある。本ノートにより今まで利用されてこなかった軽元素も利用できることが明らかになり、原産地推定結果の正確さ向上に寄与する成果を得た。

試料形状の影響を最も軽減できたデータは蛍光X線強度比から算出した元素濃度比（図1-P）であった。この方法は金井ほか（2022）が据置型EDXRFを用いて開発した方法であるが、TRACER 5gでも利用できることが明らかになった。特に、据置型装置では確認できなかった大気雰囲気下での分析結果が利用できる点が確認できたのが本ノートの成果である。一方で、WDエリア原産地の細分については蛍光X線強度比の変換値を用いた原産地判別図とは異なる結果が得られ、この手法ではWDエリアについては細分された判別群の推定は困難と言える。

以上の検討により、これまで装置非依存データとして利用されてこなかった軽元素についても解析方法次第では原産地推定に利用できることが明らかとなった。本ノートがTRACER 5gを含むpEDXRFによる黒曜石原産地推定研究の基礎研究になれば幸いである。

謝辞

本研究はJSPS科研費JP20K13237（代表：金井拓人）・JP21H00599（代表：池谷信之）・JP21H04984（代表：山内和也）の助成を受けた。日向四谷遺跡の資料の分析では八王子市教育委員会生涯学習スポーツ部文化財課の堀部湧子氏および村山修氏、身延大学の保坂康夫博士にご協力いただいた。八王子遺跡の資料の分析では公益財団法人山梨文化財研究所の望月秀和氏にご協力いただいた。2名の匿名の査読者には適切なコメントをいただき本稿は改善された。特に、分析や解析によって得られた値の名称や本稿内での説明方法、今後の課題等について重要なコメントをいただいた。以上の方に御礼申し上げる。

註

- 1) Bruker社のWEBサイトには「The TRACER 5 handheld-XRF by Bruker Nano Analytics provides a tool tailored for non-destructive analysis in almost any environment – on-site, in a collections space, or in the lab. The TRACER 5 allows quantification of the primary trace elements of importance for obsidian sourcing, such as rubidium (Rb), strontium (Sr), zirconium (Zr), yttrium (Y), and niobium (Nb). Fe (iron), copper (Cu), zinc (Zn), as well as any additional minor

and major elements that may help assign artifacts to probable sources of raw materials.」と記され、ページ内で掲載された元素が定量できると記されている。（<https://www.bruker.com/ja/applications/academia-materials-science/art-conservation-archaeology/archaeology-and-archaeometry/obsidian-and-stone-sourcing-keys-to-prehistoric-trade-networks.html>（2023年12月2日閲覧））

- 2) 一次標準試料は国家機関や学会などによって製作され、様々な研究者によって分析された化学組成データが推奨値として公表されている。一次標準試料は一般に市販されており、基本的にだれもが利用できる環境が整えられている。二次標準試料は一次標準試料を利用して化学組成を推定した試料を指し、検量線の作成や分析装置の精度の確認などに利用される。
- 3) 隅田祥光氏による原産地産黒曜石の化学組成データベースはWEBサイト（<https://sites.google.com/view/obsidian/home>）にて公開されており、誰でもその化学組成データを利用することができる。（2024年12月26日閲覧）

引用文献

- 青木要祐・佐々木繁喜 2023「山形県湯の花遺跡出土黒曜石製石器の原産地分析とその含意」『文化財科学』86 pp.1-15
- 安間了・前田修・常木晃 2019「イラク国北部Qalat Said Ahmadian出土の黒曜石製石器の化学組成と原産地推定」『都市文明の本質:古代西アジアにおける都市の発生と変容の学際研究 研究成果報告2018年度』pp. 149-154
- 池谷信之 2009『黒曜石考古学 原産地推定が明らかにする社会構造とその変化』新泉社 306p
- 大屋道則・坂下貴則・宅間清公 2020「黒曜石の産地推定とは何か」東京航業研究所研究紀要 1 pp. 329-346
- 金井拓人・池谷信之・隅田祥光 2022「エネルギー分散型蛍光X線分析を用いた非破壊かつ装置非依存式の黒曜石原産地推定」文化財科学 85 pp. 1-14
- 金井拓人・池谷信之・保坂康夫 2021「pXRFを用いた黒曜石原産地推定の実用化と甲府盆地東部における縄文時代前期後半の黒曜石利用」『帝京大学文化財研究所研究報告』20 pp.147-173
- 金井拓人・保坂康夫・池谷信之 2024a「八ヶ岳南麓から八王子西部地域における縄文時代前期後半の黒曜石供給」『帝京大学文化財研究所研究報告』22 pp. 115-133
- 金井拓人・保坂康夫・池谷信之 2024b「山梨県内釜無川中流域の縄文時代前期2遺跡における黒曜石原産地推定とその位置づけ」『資源環境と人類』14 pp. 77-87
- 株式会社武蔵文化財研究所 2017『東京都八王子市日向四谷遺跡』合同会社グランエースト 53p
- 小村美代子 2003「付編 長者ヶ平遺跡ほか出土黒曜石の原産地推定」佐渡・越後文化交流史研究 3 pp. 59-66
- 島田和高 2023「中間スケールにおける先史時代人類による中部高地黒曜石原産地利用」資源環境と人類 13 pp. 1-15

- 隅田祥光・池谷信之 2021「明治大学黒曜石研究センター設置の波長分散型蛍光X線分析装置による黒曜石の定量分析値の評価と定量分析」『資源環境と人類』11 pp. 1-23
- 隅田祥光・及川 穰 2019「長野県霧ヶ峰地域における黒曜石原産地の定量分析値に基づく化学的区分と判別法の検討」『資源環境と人類』9 pp. 1-14
- 建石 徹 2012「黒曜石の縄文石器の産地分析と流通」季刊考古学 119 pp. 71-78
- 中沢祐一 2023「黒曜石水と層法：現状と課題」『季刊考古学 別冊』42 pp. 20-23
- ファーマンソン, ジェフリー・出穂雅実・尾田識好・中沢祐一・山原敏朗 2014a「G. 北海道帯広市南町 2 遺跡スポット 3 の黒曜石遺物の蛍光X線分析」『黒曜石の流通と消費からみた環日本海北部地域における更新世人類社会の形成と変容（Ⅱ）』東京大学常呂実習施設研究報告第12集 pp. 97-102
- ファーマンソン, ジェフリー・グラスコック, マイケル・出穂雅実 2012「F-1. 黒曜石遺物の蛍光X線分析および放射化分析」『黒曜石の流通と消費からみた環日本海北部地域における更新世人類社会の形成と変容（Ⅰ）』東京大学常呂実習施設研究報告第10集 pp. 125-131
- ファーマンソン, ジェフリー・グラスコック, マイケル・出穂雅実・尾田識好・赤井文人・中沢祐一・佐藤宏之 2014b「E. 北海道勇払郡厚真町上幌内モイ遺跡旧石器地点出土黒曜石遺物の蛍光X線分析および放射化分析」『黒曜石の流通と消費からみた環日本海北部地域における更新世人類社会の形成と変容（Ⅱ）』東京大学常呂実習施設研究報告第12集 pp. 75-83
- 三浦麻衣子・宇田川滋正・建石徹・二宮修治 2011「4. 天祖神社東遺跡出土黒曜石の産地分析」『埋蔵文化財報告26 平成22年度（2010年度）』練馬区教育委員会 pp. 27-32
- 三浦麻衣子・建石 徹・二宮修治 2020「最近の黒曜石産地分析の動向」文化財科学 80 pp. 51-62
- ミサワホーム甲信株式会社・山梨市教育委員会・公益財団法人山梨文化財研究所 2023『八王子遺跡』山梨市教育委員会 66p
- 望月明彦・池谷信之・小林克次・武藤由里 1994「遺跡内における黒曜石製石器の原産地別分布について—沼津市土手上遺跡 BB V層の原産地推定から—」静岡県考古学研究 26 pp. 1-24
- Aitchison, J. 1986 ed. "The statistical analysis of compositional data" Chapman and Hall, London, 416p
- Davis, M., Johnson, L. M., Carpenter, E., Drake, L. and Duke, D. 2021 "Very Small Rocks: Exploring Specimen Size Limits in Trace-Element Analysis of Obsidian Flaked Stone with Portable XRF" Presented at The 86th Annual Meeting of the Society for American Archaeology, tDAR id: 467474
- Ferguson, J. R., Glascock, M. D., Izuho, M., Mukai, M., Wada, K. and Sato, H. 2014 "Multi-method characterization of obsidian source compositional groups in Hokkaido Island (Japan)" In Ono, A., Suda, Y. and Glascock, M. D. (eds.) "Methodological Issues of Obsidian Provenance Studies and the Standardization of Geologic Obsidian" B.A.R. International Series, Oxford pp. 13-32
- Hubbell, J. H. and Seltzer, S. M., 1996 "Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest" NIST Standard Reference Database 126. Last Update to Data Content: July 2004. DOI: <https://dx.doi.org/10.18434/T4D01F>
- Imai, N., Terashima, S., Itoh S. and Ando, A. 1995 "1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series"" Geochemical Journal 29 pp. 91-95
- Rindel, D. D., Perez, S. I., Barberena, R., MacDonald, B. L. and Glascock, M. D. 2019 "Sources of obsidian artefacts, exchange networks and landscape use in Auca Mahuida (Neuquén, north-western Patagonia)" Archaeometry 62 pp. 1-21
- Kahoul, A., Kup Aylikci, N., Aylikci, V., Deghfel, B., Kasri, Y. and Nekkab, M. 2014 "New procedure calculation of photon-induced K β /K α intensity ratios for elements 16S to 92U" Journal of Radiation Research and Applied Sciences 7 pp. 346-362
- McNab, J. and Sandborg, A. 1984 "The EDAX editor. Interactive Periodic Table of Elements" AMETEK Inc. 14. p. 37
- Nesbitt, H.W. and Young, G.M. 1982 "Early Proterozoic Climates and Plate Motions Inferred from Major Element Chemistry of Lutites" Nature, 299 pp. 715-717.
- Stroth, L., Otto, R., James T. Daniels Jr, J. T. and Braswell, G. E. 2019 "Statistical artifacts: Critical approaches to the analysis of obsidian artifacts by portable X-ray fluorescence" Journal of Archaeological Science: Reports 24 pp. 738-747
- Suda, Y., Adachi, T., Shimada, K. and Osanai, Y. 2021 "Archaeological significance and chemical characterization of the obsidian source in Kirigamine, central Japan: Methodology for provenance analysis of obsidian artefacts using XRF and LA-ICP-MS" Journal of Archaeological Science 129 105377
- Tykot, R. H. 2017 "A Decade of Portable (Hand-Held) X-Ray Fluorescence Spectrometer Analysis of Obsidian in the Mediterranean: Many Advantages and Few Limitations" MRS Advances 2 pp. 1769-1784
- Vicencio, A. G., López Corral, A., Mitrani, A., Arciniega, A. and Carballo, D. M. 2023 "Characterisation of obsidian subsurface variability at El Paredón, Mexico" Archaeometry 65 pp. 1215-1231