

令和 2 年度白滝ジオパーク研究助成報告書

東北大学大学院文学研究科 博士後期課程

青木要祐

研究課題名「ラマン分光法による黒曜石原産地分析の確立に向けた白滝黒曜石原産地の踏査」

1. 研究の背景

黒曜石は地球上の広い範囲で先史時代より石器石材として使用されてきた代表的な石材である。各原産地や露頭ごとに元素組成が異なるという黒曜石の性質を活かし、原石と遺跡出土石器の元素組成を比較することで原産地分析が行われてきた。日本における黒曜石の原産地分析のはじまりは 1886 年に発表された神保小虎(1886)による顕微鏡下での結晶構造の比較とされるが、元素組成の比較による原産地分析が開始されたのは 1960 年代後半のことである。これまでにフィッシュトラック法や中性子放射化分析法のほか、EPMA(電子プローブマイクロアナライザー)による分析などが行われてきたが、今日では XRF(蛍光 X 線分析装置)による分析が主流となっており、XRF のなかでも特に EDX(エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置)による分析は遺跡の発掘調査報告書等でも標準的に行われている。その理由として、他の方法では遺物の一部を切断ないし粉碎する破壊分析となるのに対し、EDX では非破壊で遺物を分析可能であることが挙げられる。その一方で、分析機器間での比較が難しい点など、近年では課題も挙げられている(大屋ほか 2020)。

2. 目的と方法

こうした現状を踏まえ、本研究ではラマン分光法による原産地分析の試行を最終目的とする。ラマン分光法による黒曜石原産地分析は、海外産黒曜石について有効性が確認されているものの(S, J, Kellway., et.al 2010)、日本国内の黒曜石についても適用可能かどうかの検討が必要となっている。ラマン分光法では非破壊での原産地分析が可能であり、現在国内で主要な原産地分析法として行われている蛍光 X 線分析法の代替・クロスチェックが期待できる。本分析法は確立に向けて始動した段階であり、基準とする原石試料においても採取地や原産地を明確にする必要がある。そこで、本研究では白滝黒曜石原産地の踏査・原石採取と蛍光 X 線分析装置(XRF)による分析を実施し、ラマン分光法の対象試料とすることとした。採取した原石を XRF で測定し、既に測定済みの原石データと照合することで、他原産地からの混入を除外することができる。また、分析者自ら採取を行うことで、今後他の分析方法・機器で測定を行う際にも確度の高い基準試料とすることができる。筆者は 2019 年に白滝の赤石山山頂、八号沢露頭、IK 露頭などの踏査を実施し原石試料を得ていたため、今回は未踏査であった十勝石沢露頭を対象とした。

まとめると、本研究では①十勝石沢露頭での原石採取、②ラマン分光法による原産地分析の試行を目的とし、その方法として i 十勝石沢露頭の踏査、ii 採取した原石の XRF による測定、

iiiラマン分光法による測定を行うこととした。しかし、今年度は COVID-19 の影響をうけ、予定していた北見工業大学でのラマン分光装置による測定を実施できなかった。そのため計画を変更し、今期間中は踏査及び XRF での測定までを実施、ラマン分光装置での測定は次年度以降に持ち越すこととした。

3. 十勝石沢露頭の踏査

十勝石沢露頭は遠軽町白滝に位置する(第1図)。踏査は2020年8月15日に実施し、遠軽町ジオパーク推進課の松村愉文課長にご案内いただいた。踏査中はGPS(Garmin 64scJ)でログを取得し、その経路を第2図に示した。8:40に遠軽町埋蔵文化財センターを出発し、25分ほど車で移動。その後、9:10から徒歩での移動を開始し、10:23に十勝石沢露頭へ到着した(第3図)。原石の採取を行い、10:55に露頭を出発、11:55には駐車地点へ戻ることができた。徒歩行路の往路(第2図、上の経路)は笹藪を進み(いわゆる藪漕ぎ)、復路(同、下の経路)は沢伝いに移動した。前者は1.9km、後者は2kmであったが、やはり沢伝いに移動した復路の方が移動時間は短くなっている。

十勝石沢露頭では露頭直下から35点の小角礫(おおむね拳大以下)を採取した。これらを全て岩石カッターで2分割し、一方をXRF用、もう一方をラマン分光用とした。

4. 分析方法

XRFによる測定は佐々木繁喜氏(岩手県一関市文化財調査委員)と共同で行った。

測定には、公益財団法人岩手県南技術研究センターに設置されている上面照射型のエネルギー分散型蛍光X線分析装置(Bruker AXS社 M4 TORNADO)を使用した。この装置はX線ポリキャピラリーレンズを採用した微小部蛍光X線分析装置であるため、得られる強度が高く、25 μ mスポットサイズのもので非破壊で分析できる。

X線発生源はロジウム管球、検出器はZr半導体である。測定には径25 μ mのコリメータを用い、0.5 \times 0.5mmの範囲をカリウム(K)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ルビジウム(Rb)、ストロンチウム(Sr)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)の計9元素についてマッピングし、管電圧50kV、管電流400 μ A、大気雰囲気、測定時間は360秒で行った。

なお、今回測定した蛍光X線のうち、Ca-K α にはK-K β 、K-K α にはAr-K β 、Ti-K α にはBa-L α 、Fe-K α にはMn-K β 、Y-K α にはRb-K β 、Zr-K α にはSr-K β が互いに干渉するが、今回の分析にあたっては重なり補正を行っていない。強度の算出ではバックグラウンドを差し引き、ROI(関心領域)のカウントから積分強度(cps及びcps/eV)を求めた。

基準試料には筆者及び佐々木氏が採取した北海道各地の黒曜石原石のほか、北海道教育大学旭川校和田恵治名誉教授らからご提供いただいた原石を用いた(第1表)。測定に先立って基準試料の原石はダイヤモンドカッターで切断し、ガラス板上で1000、2000、3000番の研磨剤を用いて平滑な面が生じたものを使用した。十勝石沢露頭で今回採取した原石は、打ち欠いて露出させた新鮮面を測定した。本研究では、基準とした原石の測定を佐々木氏が、今回の踏査で得

た原石の測定を青木が実施した。

判別は望月明彦(1997)による Rb 分率【Rb 強度×100／(Rb 強度+Sr 強度+Y 強度+Zr 強度)】、Sr 分率【Sr 強度×100／(Rb 強度+Sr 強度+Y 強度+Zr 強度)】、Mn 強度×100／Fe 強度、log(Fe 強度／K 強度)からなる判別図を用いた。

5. XRF を用いた分析の成果

測定値及び判別図を第 2 表、第 4・5 図に示す。分析の結果、採取・測定した 35 点の原石は全て白滝系Ⅱに該当し、白滝系Ⅰなど他系統・群類の黒曜石の混入がないことが確認できた。白滝系Ⅱは IK 露頭やあじさいの滝露頭の実験室から構成される。判別群名の違いはあるが、他研究者の判別図でも十勝石沢露頭の実験室は同様の一群に含まれるものであり、本研究でも同様の結果が得られた。

6. まとめ

本研究では十勝石沢露頭の踏査を行い、採取した黒曜石原石を XRF で測定した。その結果、今回採取した 35 個の実験室には他産地・露頭からの混入がないことが確認でき、信頼性の高い実験室試料を得ることができた。また、本報告書ではそれらの XRF による測定値を示した。XRF を用いた黒曜石の測定は真空条件で行われることが多く、大気雰囲気での測定事例は少ない。本研究での機器・測定条件における測定値を示すことで、今後の研究に役立てば幸いである。

なお、今回採取した試料は全て二分割し、相互に試料番号を付与し識別できるようにしている。ラマン分光用の試料は測定を担当予定であった熊谷誠氏((株)ジオ・ラボ)が保管している。今期間中は COVID-19 の影響を受け、当初計画で予定していたラマン分光装置による測定はかなわなかったが、状況が改善されれば、測定を実施したい。

本研究にあたり、遠軽町ジオパーク推進課の松村愉文氏には十勝石沢露頭踏査にご同行いただいたほか、山中大志氏には踏査前の諸手続きをお取次ぎいただくなど、同課の全面的な御協力を頂いた。また、XRF での測定にあたっては岩手県南技術研究センターの手島暢彦氏にご協力いただいた。記して御礼申し上げます。

引用文献

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」『研究紀要』創刊号 株式会社東京航業研究所 pp.329-346

神保小虎 1886 「黒曜石比較研究緒言」『人類学会報告』1-2 p.24

望月明彦 1997 「蛍光 X 線分析による中部・関東地方の黒曜石産地の判別」『X 線分析の進歩』28 pp.157-168

S, J, Kellway., et.al 2010 Assessing the viability of portable Raman spectroscopy for determining the geological source of obsidian. *Vibrational Spectroscopy*, 53-1, pp.88-96



第1図 白滝の黒曜石露頭 (google earth から作成)



第2図 踏査の経路図 (google earth から作成)



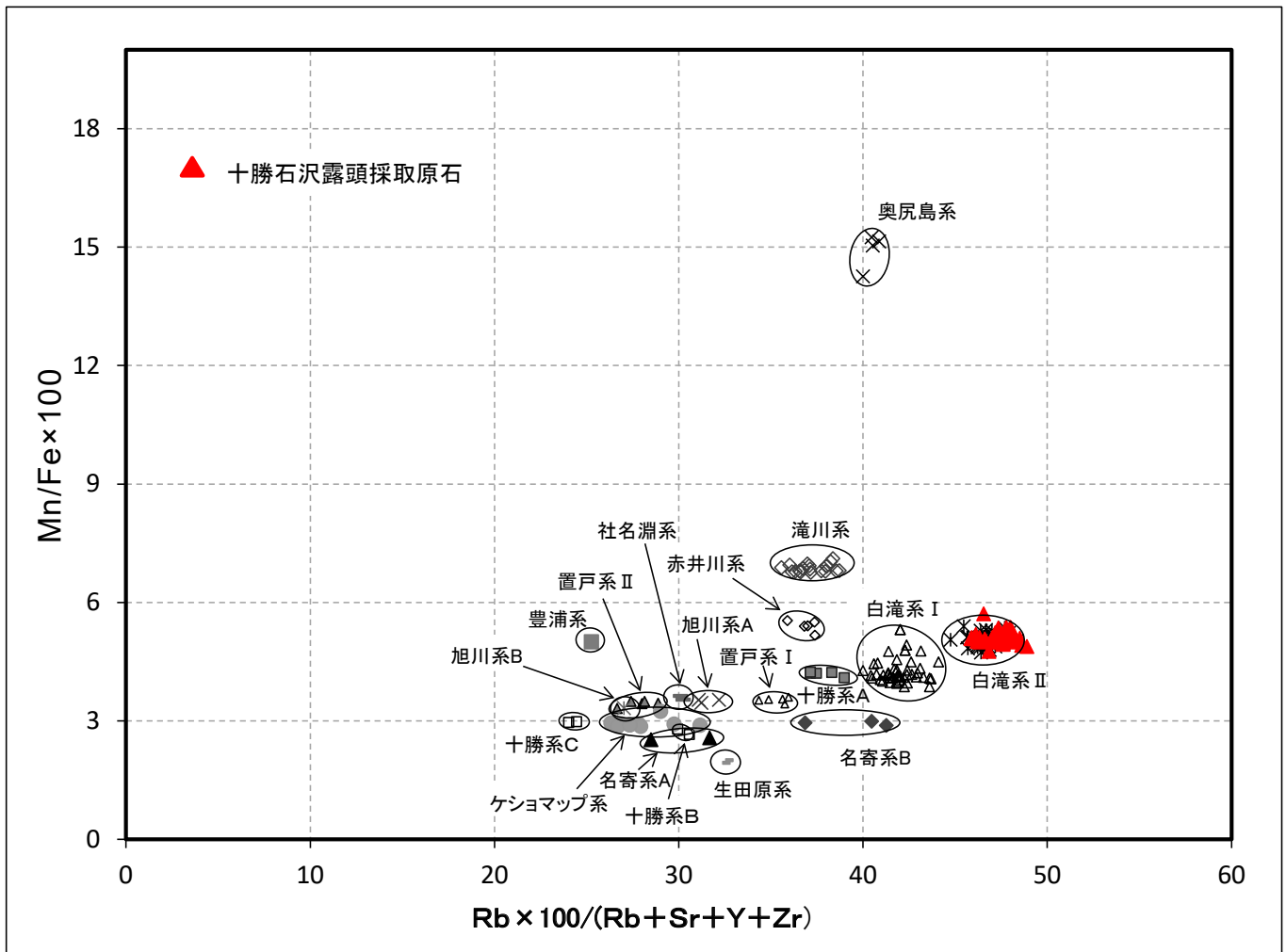
第3図 十勝石沢露頭（筆者撮影）

第1表 基準試料とした原石試料

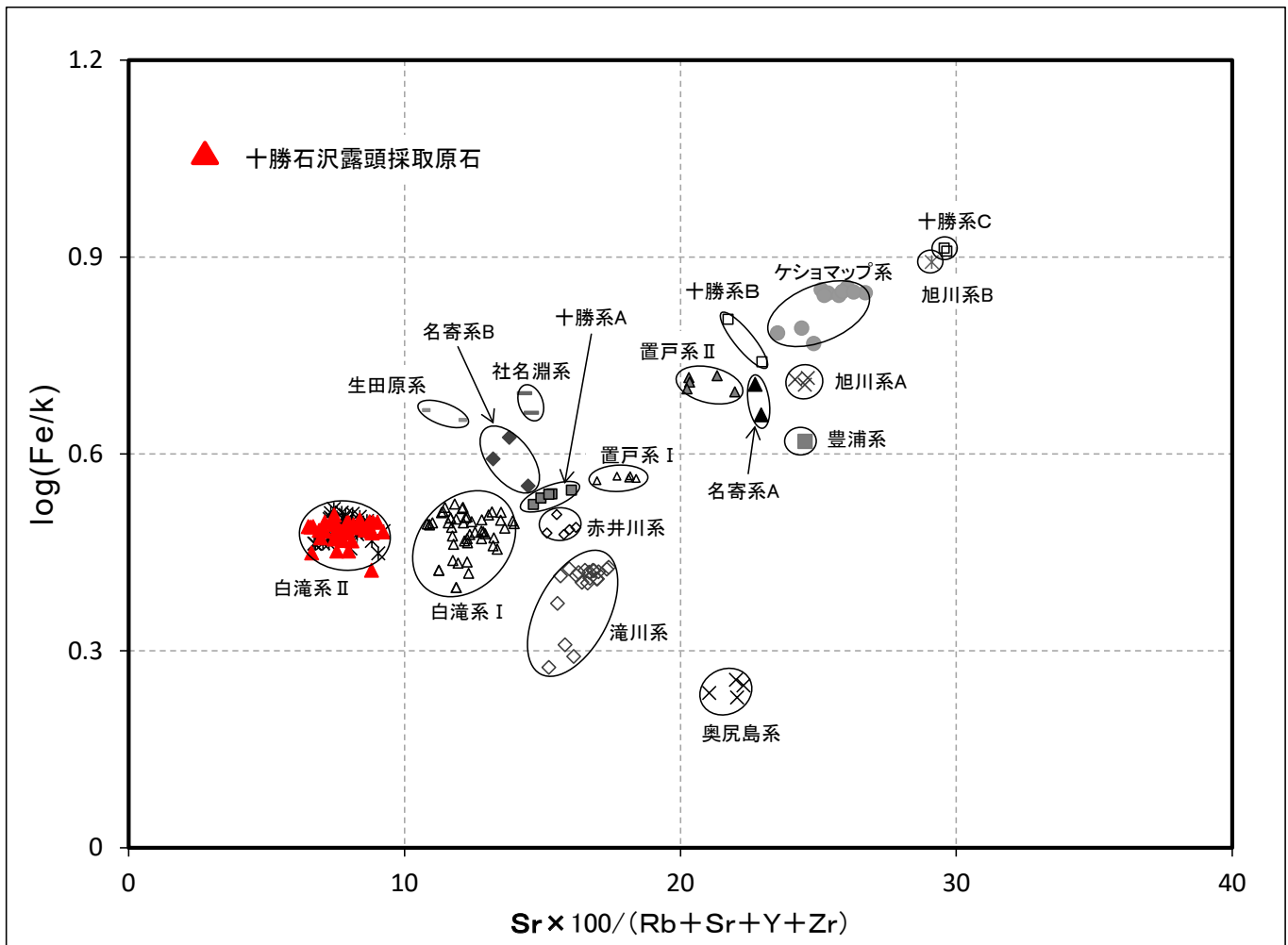
系	群類	原石採取地（測定点数）
名寄系	A	名寄（2）
	B	忠烈布（1）
白滝系	I	白滝1147m峰（40）、 八号沢露頭（10）
	II	白滝872m峰（19）、 IK露頭（15）、 あじさいの滝露頭（12）
置戸系	I	所山（5）
	II	置戸山（5）
十勝系	A	清水谷（5）
	B	清水谷（2）
	C	清水谷（2）
赤井川系		土木沢（5）
奥尻島系		奥尻島（4）
豊浦系		豊浦（1）
旭川系	A	旭川（3）
	B	近文台（1）
ケシヨマップ系		留辺蘂（9）、丸瀬布（2）
生田原系		生田原（2）
社名淵系		遠軽（1）
滝川系		滝川（20）

第2表 十勝石沢露頭採取原石試料の測定値

採取地	試料 番号	K (cps)	Ca (cps)	Ti (cps)	Mn (cps)	Fe (cps)	Rb (cps)	Sr (cps)	Y (cps)	Zr (cps)	Nb (cps)	判別結果
十勝石沢露頭	1a	232126	51378	5784	36284	721349	20549	3656	6388	13447	1971	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	2a	194671	40906	4721	30861	615492	18287	3179	5753	10744	1565	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	3a	202333	43600	4866	31760	624148	18368	3097	5952	11566	1931	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	4a	223179	48167	5471	34429	688595	19400	2708	6333	12031	1840	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	5a	187295	39783	4637	29583	587025	17353	2626	5433	11517	1590	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	6a	239621	49856	6211	35822	752142	18565	3464	6451	11156	1777	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	7a	280575	58234	6518	41485	794247	22602	3747	7064	13602	1891	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	8a	205857	42049	4893	32258	644955	18881	3551	6371	11287	1518	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	9a	181623	38344	4388	28984	553234	16463	2412	5564	10462	1953	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	10a	172688	36579	4435	27404	535599	16049	2997	5521	10076	1780	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	11a	196152	40629	4720	29760	593299	16388	2582	5151	10115	1452	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	12a	200584	42638	4895	30834	588540	19140	3239	6082	11561	1802	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	13a	209705	44598	4857	32697	651206	18542	3268	6388	11931	1457	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	14a	170550	36169	4299	26686	514668	15237	2916	5234	9652	1381	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	15a	212578	45220	5235	32666	644496	19722	3634	6248	11666	1705	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	16a	161076	34336	3650	24739	491158	14459	2594	4481	8729	1140	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	17a	206438	43508	5040	32054	641766	18228	3313	6171	11630	2231	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	18a	197557	41231	5078	31217	614046	18069	2930	6295	11978	1724	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	19a	187339	38210	4283	28055	567673	17359	3367	5567	10193	1588	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	20a	213174	45551	5105	33749	654890	19624	3084	6276	11736	1480	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	21a	190036	40751	4326	28776	503410	16637	3144	5526	10431	1352	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	22a	190732	39347	4660	29555	582003	16258	2704	5220	9955	960	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	23a	190705	39726	4680	30058	580971	17299	2573	5825	10881	1187	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	24a	193231	41073	4524	30602	593976	17657	3143	6027	10548	1663	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	25a	212582	45979	4895	31789	624894	16328	2763	5418	11096	1472	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	26a	147829	29426	3706	22546	455961	12976	1774	4152	8350	1343	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	27a	168956	35042	4350	27039	529130	16037	2716	5153	10203	1661	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	28a	183349	37569	4452	29102	541683	16247	2523	5418	9672	1259	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	29a	204122	43318	4920	31746	646016	18189	2777	5035	11427	1562	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	30a	195076	40901	4662	29291	578402	16810	2446	5516	10388	1755	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	31a	235261	47851	5880	36683	735510	19687	3281	6392	12158	1540	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	32a	158631	32614	3808	25627	478578	14272	2372	4662	8839	1638	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	33a	171994	35091	4211	27280	539386	16461	3212	5639	10297	1491	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	34a	196672	40394	4560	29902	556857	17918	2829	5682	11082	1483	白滝系Ⅱ
十勝石沢露頭	35a	204853	44700	4832	31588	622945	18259	3004	6291	11622	1376	白滝系Ⅱ



第4図 十勝石沢露頭採取試料の判別図1 (Rb 分率)



第5図 十勝石沢露頭採取試料の判別図2 (Sr 分率)