

弘前市中村川支流の孫産童子沢に分布する黒曜石の全岩化学組成

齋藤 岳¹⁾・島口 天¹⁾・長井 雅史²⁾・金成 太郎³⁾・杉原 重夫⁴⁾

Chemical composition of Obsidian in Magosan-douji-sawa, a branch stream of the Nakamura River,
Hirosaki City, Aomori Prefecture

Takashi SAITO, Takashi SHIMAGUCHI, Masashi NAGAI, Tarou KANNARI and Shigeo SUGIHARA

Key words 黒曜石, 岩木山系, 孫産童子沢, 蛍光 X 線分析, 定性分析, 定量分析

1 はじめに

青森県の津軽地域にはいくつかの黒曜石産地があり, 蛍光 X 線分析により「つがる市出来島」・「岩木山北麓 (つがる市森田や鱒ヶ沢町鳴沢川流域など)」・「青森市鶴ヶ坂」のものは類似した化学組成を持つことが知られている [藁科ほか (1995); 杉原・小林 (2004) など].

出来島地区と森田地区のものは, EPMA による黒曜石ガラスの化学組成分析の結果でも両者が類似した化学組成を持つことが報告されているが, 若干の CaO 値の違いから津軽 I (出来島地区の一部と森田地区の黒曜石で構成) と津軽 II (出来島地区の一部の黒曜石で構成) の 2 つの組成グループへの区分が試みられている (向井, 2005).

こうした中, 岩木山南西麓を流れる中村川上流域の乗廻橋付近の孫産童子沢でも黒曜石が採取できることが明らかになった (福田ほか, 2008). ここから採取した黒曜石原石 16 点については, 2007 年に蛍光 X 線分析法による定性分析が行われ, その結果が黒曜石産地推定にあたり「岩木山系」の一部として使用されている [齋藤ほか (2008) など].

2008 年には, 孫産童子沢の上流部で黒曜石を包含する凝灰岩の露頭を確認し, 露頭から得られた黒曜石について EPMA による黒曜石ガラスの化学組成分析を行ったところ, 上述の津軽 I や津軽 II と同一の組成のものだけでなく両者の中間的な組成のものも得られたことから, 両グループはやや組成幅の広い単一のグループを構成していることが示唆された (島口ほか, 2009).

本稿では, 2007 年に得られた乗廻橋付近の黒曜石, および 2008 年に孫産童子沢上流部の露頭から採取した黒曜石 (写真 1・2) について定性・定量分析を行い, 岩木山系を構成する出来島海岸, 鳴沢川砂防ダム, 鶴ヶ坂と対比した.

2 蛍光 X 線による化学組成分析

(1) 定性分析

黒曜石の蛍光 X 線による原産地分析においては, 通常, 遺跡から出土した遺物について非破壊での測定が要求されるため, 遺物に直接 X 線を照射する定性 (半定量) 分析が行われている. このような直接照射によって発生する蛍光 X 線の強度そのものは, 試料の状態や装置の経年変化によって変動する可能性が高い. だが, 特定元素の強度同士の比, 特にエネルギーの近い特性 X 線を測定に利用する元素同士を採った場合は, その影響は小さいと考えられている. そこで, 測定強度比をパラメータとして原産地推定をする方法が行われている.

今回の測定試料は原石であるため, 試料の前処理として, 必要に応じて新鮮な破断面または研磨面を作製し, 超音波洗浄器によるクリーニングを行った.

次に, 装置・測定条件について述べる. 蛍光 X 線の測定にはエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 JSX3201 (日本電子データム製) を用いた. X 線管球はターゲットが Rh (ロジウム) のエンドウインドウ型を使用した. 管電圧は 30kV、電流は抵抗が一定となるよう自動設定とした. X 線検出器は Si (ケイ素) /Li (リチウム) 半導体検出器を使用した. 試料室内の状態は真空雰囲気下とし, X 線照射面径は 20 mm とした. 測定時間は, 産地採取原石が 600sec, 遺跡出土試料が 300sec としており, 今回もこれにならった. 測定元素は, 主成分元素はケイ素 (Si), チタン (Ti), アルミニウム (Al), 鉄 (Fe), マンガン (Mn), カルシウム (Ca), ナトリウム (Na), カリウム (K) の計 8 元素, 微量元素はルビジウム (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 4 元素の合計 12 元素とした. また, X 線データ解析ソフトには, 明治大学文化財研究施設製; X-JSN-1.03 を使用した.

黒曜石はケイ酸, アルミナ等を主成分とするガラス質火山岩であるが, 微量元素の Rb, Sr, Y, Zr では産出地ごとの組成差がより顕著となっている. そこで上記の 4 元素に K, Fe, Mn の 3 元素を加えた計 7 元素の強度比を組み合

1) 青森県立郷土館 主任学芸主査 (〒030-0802 青森市本町二丁目 8-14)

2) 防災科学技術研究所 (〒305-0006 茨城県つくば市天王台 3-1)

3) 明治大学文化財研究施設 (〒101-8301 東京都千代田区神田駿河台 1-1) 4) 明治大学文学部 教授 (同)

わせることで、産地間の組成差から黒曜石の産地分析が行われている（望月ほか，1994；望月，1997）．これら7元素による原産地分析の有効性は，ガラスビードを用いた定量分析によっても裏付けられている（嶋野ほか，2004）．

そこで，上記した望月の判別方法に準拠することとし，原産地推定のパラメータに Rb 分率 $\{Rb \text{ 強度} \times 100 / (A=Rb \text{ 強度} + Sr \text{ 強度} + Y \text{ 強度} + Zr \text{ 強度})\}$ ，Sr 分率 $(Sr \text{ 強度} \times 100 / A)$ ，Mn 強度 $\times 100 / Fe \text{ 強度}$ ， $\log (Fe \text{ 強度} / K \text{ 強度})$ を用いて2種類の散布図（Rb 分率 vs Mn $\times 100 / Fe$ ，Sr 分率 vs $\log (Fe / K)$ ）を作製し，各原産地を推定するための判別域を決定した．

中村川上流域の乗廻橋付近（AHN1），孫産童子沢露頭（AHN2）で採取した黒曜石原石 20 点について，定性分析を行った．

（2）定量分析

蛍光 X 線法を用いて黒曜石の正確な元素分析値を得るには，内部が均質で表面形態が一様な試料を作製し，検量線法などによって定量的に分析を行うのが一般的である．そのためには，試料を粉砕してプレスしたブリケットを作成するか，もしくは溶融してガラスビードを作製する必要がある．2008 年の調査で孫産童子沢上流の露頭から得られた2点の黒曜石については，ガラスビードを作製して定量分析を行った．試料の作製，測定条件の詳細，検量線確度および測定再現性の大きさについては長井ほか（2008）を参照されたい．

まず，土壌が付着した表面部分や水和部分を取り除き，このうち約 25～100 g を岩石圧砕機，鉄製乳鉢，メノウ製ボールミルを用いて粉末化し，マッフル炉を用いて大気雰囲気下，600℃で1時間酸化させた．次いで試料 1 g と融剤（ $Li_2B_4O_7$ ）5g を電子天秤で秤量し，メノウ製乳鉢で混合した．ビード化は自動ガラスビード製作装置で行い，大気雰囲気下，1100℃で8分間溶融した．

定量分析にあたっては，明治大学文化財研究施設所管の蛍光 X 線分析装置（リガク製，RIX1000）を用いた．蛍光 X 線管球には Cr 対陰極管球を使用し，印加電圧，電流は 50kV50mA とした．

測定元素は主成分元素ではマグネシウム（Mg），リン（P）を加えた計 10 元素，微量元素ではバリウム（Ba），ニオブ（Nb），トリウム（Th），亜鉛（Zn）を加えた計 8 元素とし，合計 18 元素とした．分析結果は主要 10 成分を酸化物 wt% の形で表し，合計を 100% に規格化して SiO_2 変化図（ハーカー図）を作製した．その際，Fe 酸化物は全鉄 FeO^* とした．微量元素については規格化せず ppm で表した．

定量分析は乗廻橋付近の黒曜石 3 点，孫産童子沢上流部の露頭から採取した 2 点，及び出来島海岸，鳴沢川砂防ダム，鶴ヶ坂の各 1 点の計 8 点について行った．

3 分析結果

定性分析結果を表 1，図 1 に示す．AHN1，AHN2 とともに，岩木山系とされる黒曜石グループのデータに合致している．

定量分析結果を表 2，図 2 に示す．図 2 では，孫産童子沢上流の露頭から得られた黒曜石や孫産童子沢の乗廻橋付近から採取した黒曜石は，出来島海岸，鳴沢川砂防ダム，鶴ヶ坂の黒曜石と一定の範囲によくまとまり合致している．詳細に見ると， SiO_2 ， Al_2O_3 や Na_2O など値がやや分散しているが，これらは蛍光 X 線分析法では比較的分析誤差の大きい元素であるので，有意に異なるとはいえない．よって，孫産童子沢で採取される黒曜石は，出来島海岸・鳴沢川砂防ダム・鶴ヶ坂の黒曜石と同じものである可能性が極めて高いと言える．



写真1 孫産童子沢上流の黒曜石を含む凝灰岩
（四角で囲まれた範囲の2つの黒曜石が写真2）



写真2 凝灰岩に含まれる黒曜石

表1 乗廻橋付近の孫産童子沢から採取した黒曜石の定性分析結果

試料	採取地	K	Mn	Fe	Rb	Sr	Y	Zr	Rb分率	Sr分率	Zr分率	Mn×100/Fe	Log(Fe/K)
AHN1-001	乗廻橋付近	68638	13555	100842	4675	4441	2790	4368	28.7	27.3	26.8	13.4	0.167
AHN1-002	乗廻橋付近	67681	13108	99396	5063	5206	3115	3720	29.6	30.4	21.8	13.2	0.167
AHN1-003	乗廻橋付近	71993	13885	104178	5142	5406	2939	4956	27.9	29.3	26.9	13.3	0.160
AHN1-004	乗廻橋付近	69243	13298	100251	4999	4734	2897	3907	30.2	28.6	23.6	13.3	0.161
AHN1-005	乗廻橋付近	71611	13594	104640	4909	4849	2783	4373	29.0	28.7	25.9	13.0	0.165
AHN1-006	乗廻橋付近	69998	13555	102294	4397	4231	2578	4173	28.6	27.5	27.1	13.3	0.165
AHN1-007	乗廻橋付近	72968	14212	105663	4583	4749	3073	4423	27.2	28.2	26.3	13.5	0.161
AHN1-008	乗廻橋付近	69729	13313	100819	4964	4637	2869	4268	29.7	27.7	25.5	13.2	0.160
AHN1-009	乗廻橋付近	72487	14043	104173	4659	4568	2646	4283	28.8	28.3	26.5	13.5	0.157
AHN1-010	乗廻橋付近	68588	13205	101852	4952	5738	2895	4823	26.9	31.2	26.2	13.0	0.172
AHN1-011	乗廻橋付近	69035	13283	99356	4493	4698	2719	4408	27.5	28.8	27.0	13.4	0.158
AHN1-012	乗廻橋付近	70773	13829	103405	5329	5182	2740	4465	30.1	29.2	25.2	13.4	0.165
AHN1-013	乗廻橋付近	72480	13560	103329	4571	4888	3051	3920	27.8	29.7	23.9	13.1	0.154
AHN1-014	乗廻橋付近	70773	13130	101401	4920	4805	2823	4304	29.2	28.5	25.5	12.9	0.156
AHN1-017	乗廻橋付近	75164	14180	109221	5759	5138	3703	4153	30.7	27.4	22.1	13.0	0.162
AHN1-018	乗廻橋付近	71096	13874	106363	4993	5738	2871	4508	27.6	31.7	24.9	13.0	0.175
AHN2-001	孫産童子沢露頭	76494	14503	108825	4494	4627	2759	4522	27.4	28.2	27.6	13.3	0.153
AHN2-002	孫産童子沢露頭	85813	16402	123535	4942	5276	3246	4704	27.2	29.0	25.9	13.3	0.158
AHN2-003	孫産童子沢露頭	77495	14438	107023	5213	4910	2854	4494	29.8	28.1	25.7	13.5	0.140
AHN2-004	孫産童子沢露頭	74127	14375	107603	4879	5422	2886	4227	28.0	31.1	24.3	13.4	0.162

* : 定性分析値はcount

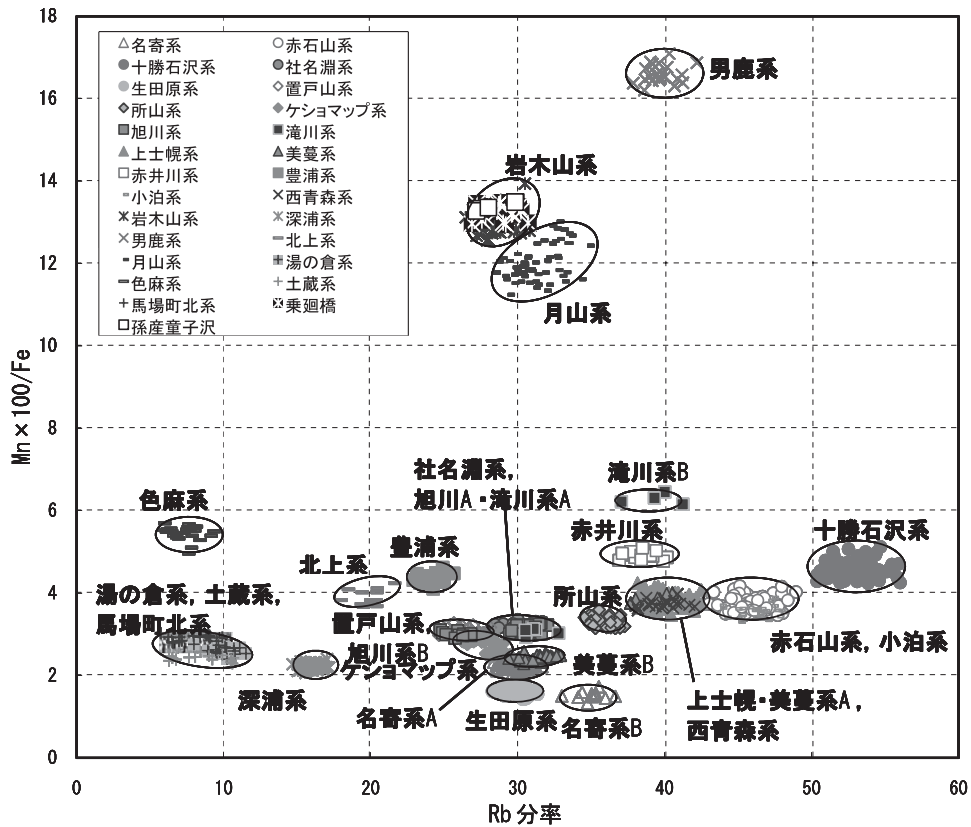


図1-1 定性分析結果(Rb分率)

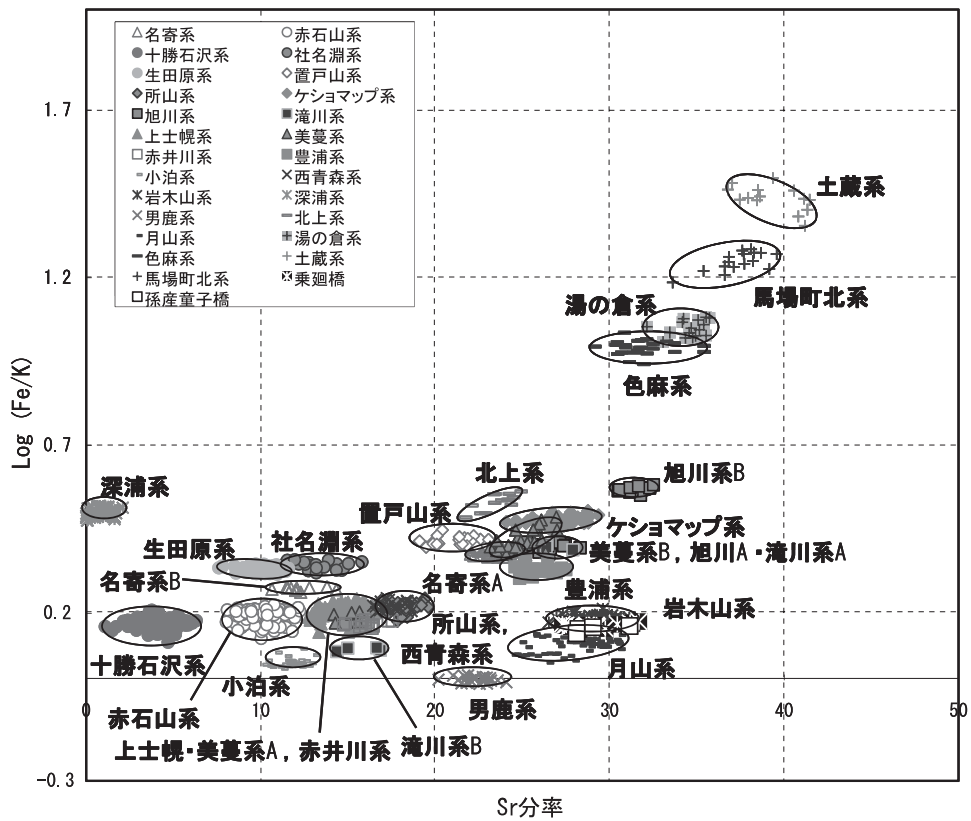
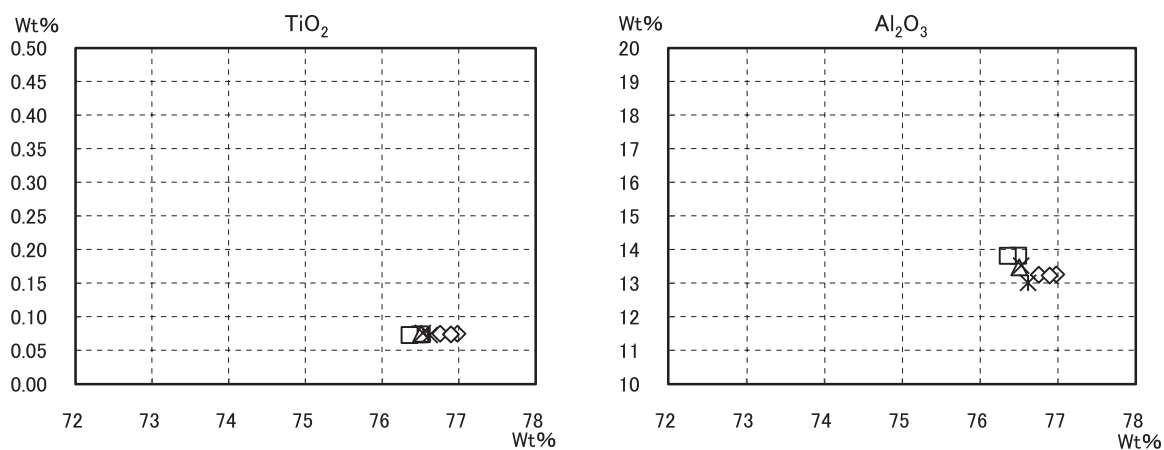


図1-2 定性分析結果(Sr分率)

表2 岩木山系黒曜石の全岩化学組成

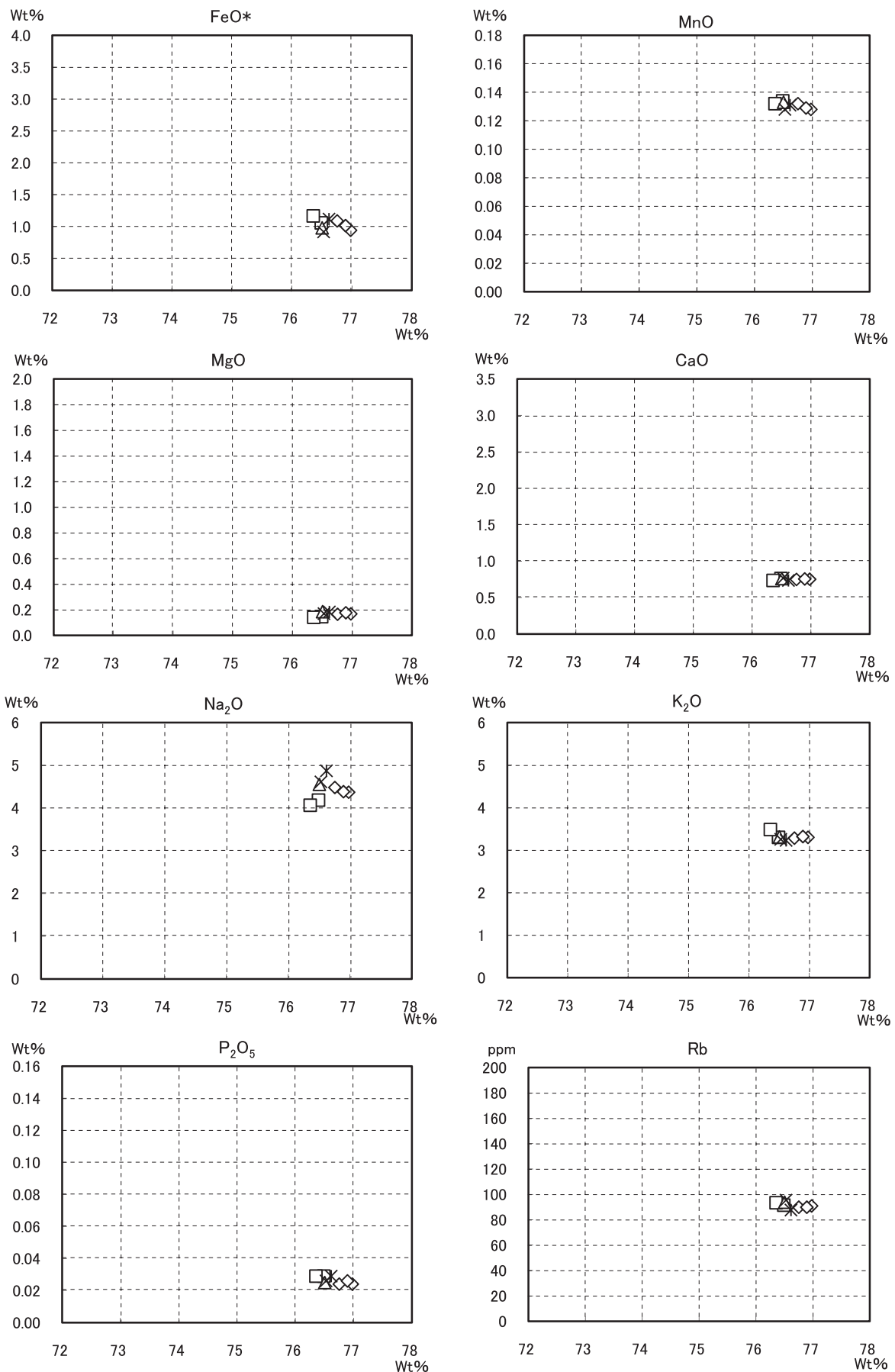
元 素	乗廻橋	乗廻橋	乗廻橋	孫産童子沢	孫産童子沢	出来島海岸	鳴沢川砂防ダム	鶴ヶ坂
(wt%)								
SiO ₂	75.97	76.07	76.14	75.30	75.45	75.97	75.81	75.86
TiO ₂	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07
Al ₂ O ₃	13.09	13.13	13.10	13.61	13.65	13.38	13.40	12.89
FeO*	0.93	1.08	1.01	1.04	1.15	0.97	0.91	1.11
MnO	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
MgO	0.16	0.16	0.17	0.14	0.14	0.18	0.17	0.18
CaO	0.74	0.74	0.75	0.75	0.73	0.75	0.76	0.73
Na ₂ O	4.31	4.44	4.34	4.12	4.02	4.52	4.57	4.82
K ₂ O	3.26	3.25	3.29	3.25	3.44	3.29	3.22	3.20
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03
total	98.69	99.11	99.03	98.44	98.82	99.30	99.06	99.02
(ppm)								
Rb	91	90	90	91	93	94	95	88
Sr	91	91	92	95	91	95	92	90
Ba	1127	1124	1119	1112	1126	1141	1143	1102
Y	24	25	25	30	22	25	22	27
Zr	55	54	58	54	53	58	58	56
Nb	13	13	14	13	10	11	11	9
Th	<5.2	<5.2	<5.2	6	<5.2	7	7	<5.2
Zn	34	32	35	29	27	33	34	29

全鉄FeO+Fe₂O₃をFeO*の形で表した。検出下限以下の場合には不等号をつけて表示した。検量線確度・検出下限の値は長井ほか(2008)を参照。



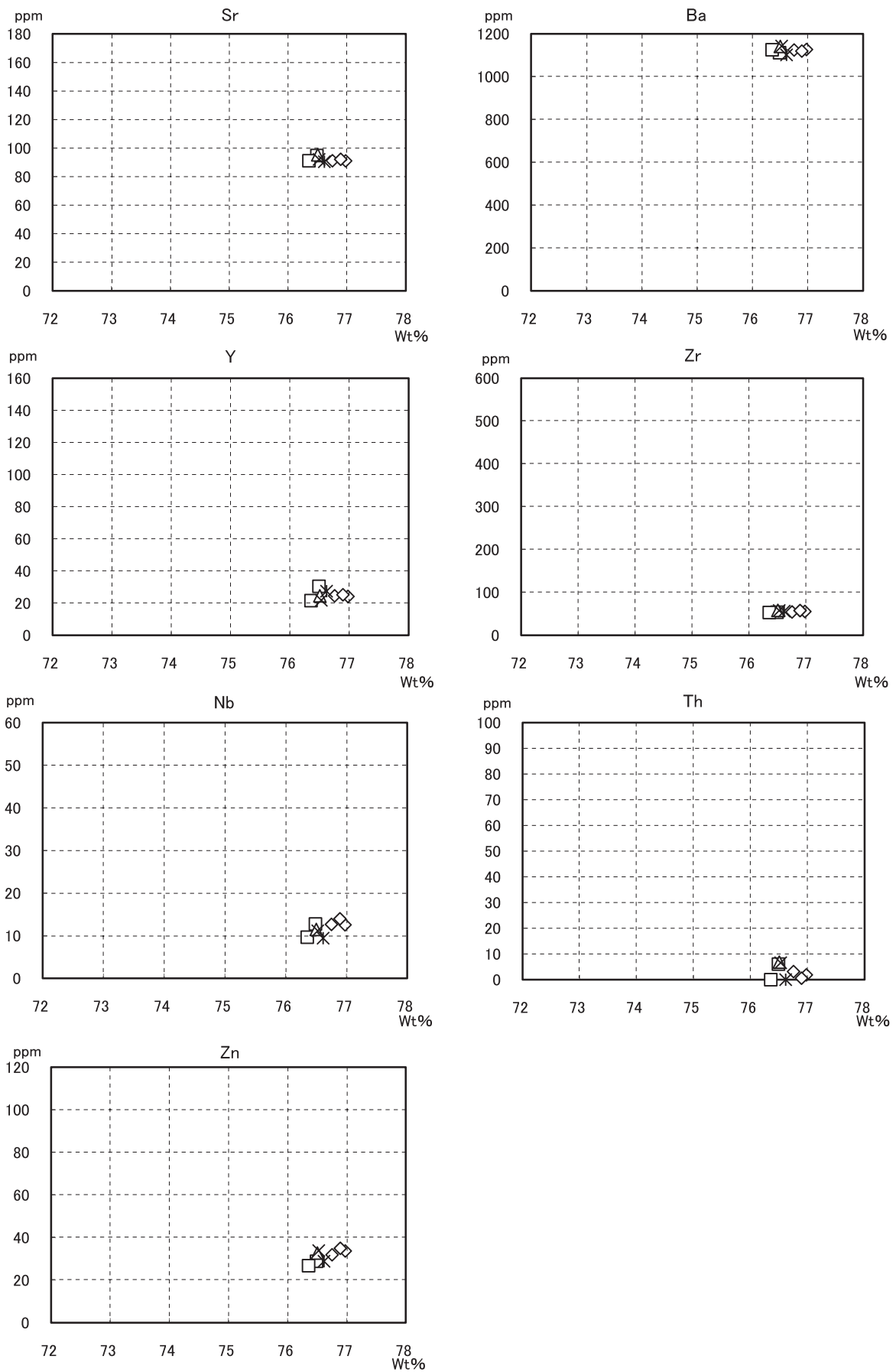
【凡例】◇乗廻橋 □孫産童子沢 △出来島海岸 ×鳴沢川砂防ダム *鶴ヶ坂

図2-1 岩木山系黒曜石の SiO₂ 変化図(横軸はすべて SiO₂、縦軸は表題にある元素)



【凡例】◇乗廻橋 □孫産童子沢 △出来島海岸 ×鳴沢川砂防ダム *鶴ヶ坂

図2-2 岩木山系黒曜石の SiO₂ 変化図(横軸はすべてSiO₂、縦軸は表題にある元素)



【凡例】◇乗廻橋 □孫産童子沢 △出来島海岸 ×鳴沢川砂防ダム *鶴ヶ坂

図2-3 岩木山系黒曜石の SiO₂ 変化図(横軸はすべてSiO₂、縦軸は表題にある元素)

4 おわりに

中村川上流域の孫産童子沢の黒曜石の蛍光X線による分析結果は、定性・定量のいずれの分析においても岩木山系の黒曜石と極めて類似した組成を示し、EPMAによるガラスの化学組成分析による推定（島口ほか，2009）と同様の結果となった。異なる分析手法とのクロスチェックで同様の結果が得られた意義は大きい。ただし本報告の結果に比べてEPMAでの結果（島口ほか，2009）は全体的にSiO₂に富み、Al₂O₃、FeO*、MgOやCaOに乏しい傾向にある。これは、今回の分析は岩石全体を平均化した化学組成、いわゆる全岩化学組成であるのに対して、EPMAではガラス部分の平均化学組成を求めていることに起因すると思われる。黒曜石が完全にガラスからなる岩石であるならばガラスの組成と全岩化学組成は一致するが、実際の黒曜石では多少なりとも結晶が晶出している。岩石の結晶化が進むほど、ガラスは結晶に集まる性質の元素に乏しく、結晶に集まらない性質の元素には富んでゆくため、全岩化学組成とは組成に差が生じることになる。今回得られた全岩化学組成のマグマのなかに長石類や苦鉄質鉱物が晶出して、残りの液体部分が急冷してガラスになったとすれば、EPMAの結果との差が一応説明可能である。向井ほか（2005）は出来島地区・森田地区の黒曜石中に斜長石微晶やグロビュライト等の不透明な晶子が存在することを記載しており、以上のような推定と概ね調和的である。

謝 辞

本稿を執筆するにあたり、青森県立郷土館前副館長の福田友之氏のご教示・ご協力を得たほか、東北森林管理局の津軽森林管理署には調査地への入林に便宜をはかっていただいた。感謝します。

引用文献

- 福田友之・齋藤岳・島口天（2008）青森県弘前市中村川上流域の黒曜石産地。青森県立郷土館調査研究年報，32，9-10。
- 向井正幸（2005）青森県津軽地方から産出する黒曜石ガラスの化学組成。旭川市博物館研究報告，11，21-30。
- 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，28，157-168。
- 望月明彦・池谷信行・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BBV層の原産地推定から—。静岡県考古学研究，26，1-24。
- 長井雅史・嶋野岳人・杉原重夫（2008）蛍光X線分析装置による火成岩の主成分・微量成分の定量分析ルーチンの作成とその評価—石器石材の産地推定に関する基礎的研究—。明治大学博物館研究報告，13，69-80。
- 齋藤 岳・杉原重夫・金成太郎・大田陽介（2008）青森県ムシリ遺跡・十腰内（2）遺跡出土黒曜石製遺物の産地推定。青森県立郷土館調査研究年報，32，11-14。
- 島口 天・齋藤 岳・柴 正敏（2009）弘前市中村川支流の孫産童子沢に分布する凝灰岩産黒曜石。青森県立郷土館研究紀要，33，35-38。
- 嶋野岳人・石原園子・長井雅史・鈴木尚史・杉原重夫（2004）波長分散型蛍光X線分析装置による日本全国の黒曜石全岩定量分析。日本文化財科学会第21回大会研究発表要旨集，140-141。
- 杉原重夫・小林三郎（2004）考古遺物の自然科学的分析に関する研究。明治大学人文科学研究所紀要，55，1-83。
- 藁科哲男・東村武信（1995）青森県田小屋野貝塚、ニッ森貝塚、石神遺跡出土の黒曜石製遺物の原材産地分析。「木造町田小屋野貝塚」，青森県立郷土館，77-84。