

化学組成データの対数比解析を利用した黒曜石の原産地推定

金井拓人*・池谷信之**・保坂康夫***

●キーワード：黒曜石産地推定 (obsidian source analysis), 化学組成データ (chemical compositional data), 対数比解析 (log-ratio analysis)

1. はじめに

日本列島における黒曜石の利用は後期旧石器時代初頭に始まり, おおむね弥生時代中期末まで継続する。原産地から消費地 (遺跡) への供給方法は社会関係を鋭敏に反映して変化するので, これまで複数の産地推定法が試行され, 遺跡出土の黒曜石製石器に応用されてきた。

産地推定法のひとつに黒曜石の化学組成に注目した手法が挙げられる。この手法では黒曜石の化学組成が原産地ごとに異なることに注目し, 機器分析によって黒曜石の化学組成もしくは化学組成に類するデータを測定することで原産地を推定する。化学組成を分析する分析手法として, 中性子放射化分析 (NAA; Suzuki: 1974), 蛍光 X 線分析 (XRF; Merrick and Brown: 1984a, 鎌木ほか: 1984, 鈴木ほか: 1985), 誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS; Gratuze: 1999, Suda et al.: 2018), 走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分光分析 (SEM-EDS; Acquafredda et al.: 1999), 電子プローブマイクロアナライザー分析 (EPMA; Merrick and Brown: 1984b, 和田ほか: 2003) などが利用されてきた。これらの分析手法や黒曜石産地推定手法の変遷についてはいくつかのレビュー (小田: 2001, 大屋: 2009, 池谷: 2009, 建石: 2012) があるので参照されたい。

上記の中で XRF 分析に基づく黒曜石の産地推定では, 一次データである蛍光 X 線強度を利用する手法と, 蛍光 X 線強度から算出される元素濃度を利用する手法がある。蛍光 X 線強度を利用する手法として, 特定の蛍光 X 線強度比に注目した産地判別指標 (望月ほか: 1994) は国内では広く一般的に利用されている。しかし, 蛍光 X 線の検出感度は装置固有のものであり, 蛍光 X 線強度を利用した指標も装置固有の指標となる。そのため, 異なる分析装置間のデータを比較できないという問題点が指摘されている (大屋: 2009)。一方, 蛍光 X 線強度から装置特性を考慮して推定される元素濃度であれば, 異なる分析装置間のデータを比較することができる。元素濃度には標準試料を用いた検量線法による定量値と, 蛍光 X 線スペクトルに尤も一致するように元素濃度を推定するファンダメンタルパラメータ法 (FP 法; Criss and Birks, 1968) によって得られた半定量値があるが, どちらの元素濃度も分析条件を整えれば装置非依存の値となる。この元素濃度を束ねたデータが化学組成データであり, 化学組成データを利用して黒曜石の産地推定を行った研究も数多くなされている (Merrick and Brown: 1984a, Glascock et al.: 1998, 建石・津村: 2003, 大屋ほか: 2006, 隅田ほか: 2016)。

前述したように化学組成データには装置非依存のデータであるというメリットがあるが, 統計解析にお

* 帝京大学文化財研究所 〒406-0032 山梨県笛吹市石和町四日市場 1566-2

** 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

*** 山梨学院大学 〒400-8575 山梨県甲府市酒折 2-4-5

いてはデータの正規性を検討する必要性が指摘されている (大屋: 2009)。実際, 化学組成データには後述する定数和制約が設けられており (Aitchison: 1986), 我々が普段利用する実数の比例尺度データを対象とした統計解析を安易に適用することはできない。近年の研究では定数和制約を考慮して黒曜石の産地推定がなされている研究もあるが (Orange et al.: 2017), 定数和制約の影響を検討せずに産地推定を行っている研究も少なくない。そこで本研究では黒曜石化学組成データの統計解析方法を整理し, 化学組成データを利用した機器非依存型の黒曜石産地推定方法を新たに提案する。

2. 関東および中部地方産黒曜石の化学組成

2.1 関東および中部地方の原産地黒曜石

本研究では関東および中部地方の黒曜石原産地から主要な産出地 16ヶ所を選定し (図 1), 各産地 5 試料ずつ分析を行った。なお, 本研究では 16 の原産地のうち地理的に近い地域をグループ化するには次の名称を利用する。神津島系: 恩馳島および神津島, 伊豆・

箱根系: 柏峠, 畑宿および芦之湯, 信州系: 麦草峠, 星ヶ塔, 和田峠西, 鷹山川, 小深沢, 土屋橋西, 土屋橋南, ブドウ沢, 高松沢および牧ヶ沢下。

2.2 分析条件と結果

分析には第二著者池谷の所有するエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 SEA-2110 (SII ナノテクノロジー社製) を利用した。この XRF は Na 以降の測定が可能とされており, 本研究では主要元素を Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, 微量元素を Rb, Sr, Y, Zr とする 13 元素を対象として分析を試みた。これまで本装置を用いた分析では, 分析条件を雰囲気: 真空, 管電圧: 50 keV, 管電流: 自動設定, 照射径: 1 cm, 測定時間: 300 秒のように設定することが多かった (池谷: 2009)。しかし, 蛍光 X 線を最も有効に利用するには管電圧を励起電圧の 3~5 倍に設定することが望ましく (水渡・塩尻: 1964), 従来の管電圧は主要元素の分析では強すぎる可能性がある。そこで本研究では, はじめに主要元素の分析条件を検討するため, 次の分析条件で分析を行った。雰囲気: 真空, 管電圧:

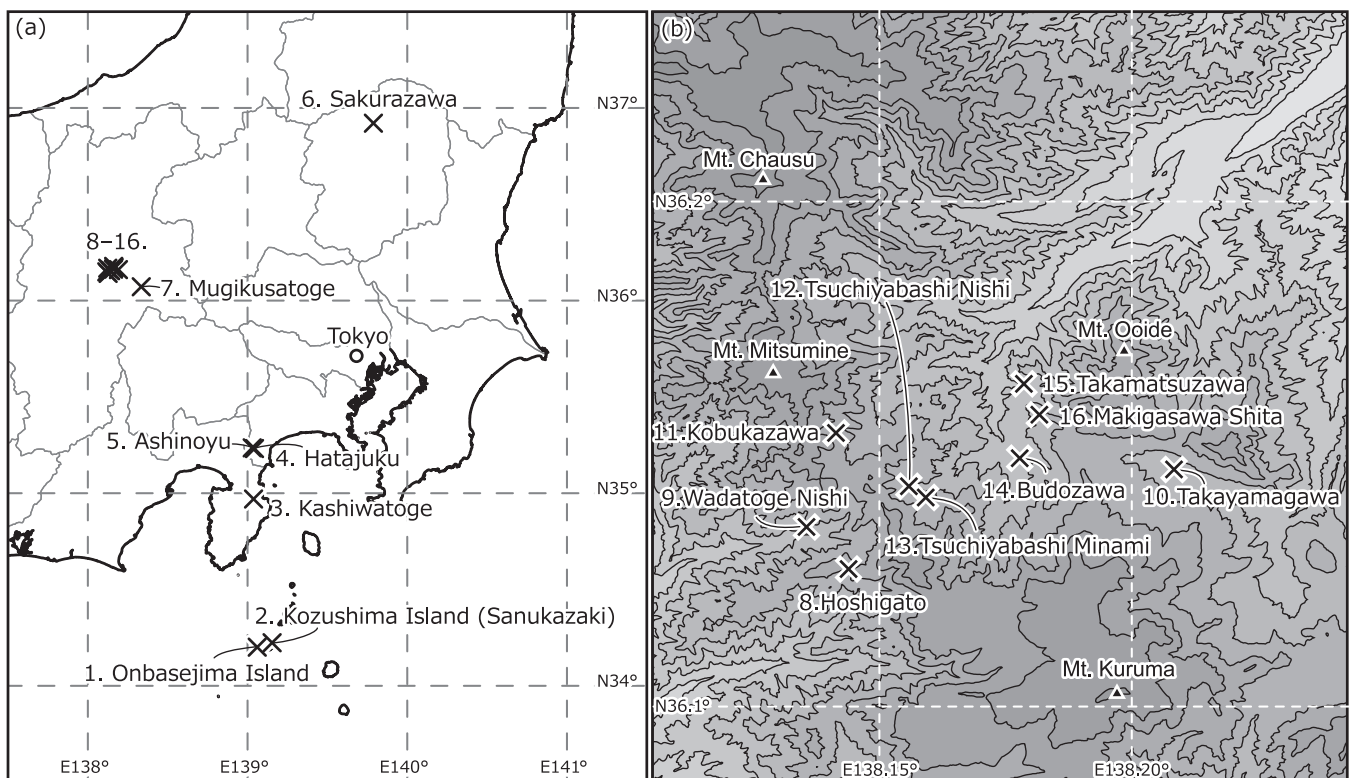


図 1 関東および中部地方の黒曜石原産地。 (a) 全体図, (b) 霧ヶ峰地域の拡大図。

Fig. 1 Locations of obsidian sources in the Kanto and the Chubu Region. (a) Overall view and (b) enlarged view of the Kirigamine area.

表1 標準試料の分析結果. 基準値は Suda et al. (2018) による.

Table 1 Results of analysis of standard samples. References cited are Suda et al. (2018) .

	JOSH-1 ($\pm 1\sigma$)		JOSA-1 ($\pm 1\sigma$)		JOO-1 ($\pm 1\sigma$)		JOR-1 ($\pm 1\sigma$)	
	This study	Reference	This study	Reference	This study	Reference	This study	Reference
<i>major elements (in wt%)</i>								
SiO ₂	78.41 \pm 0.02	78.48 \pm 0.56	78.58 \pm 0.03	78.81 \pm 0.35	78.74 \pm 0.05	78.55 \pm 0.42	77.21 \pm 0.02	77.10 \pm 0.48
TiO ₂	0.07 \pm 0.01	0.05 \pm 0.03	0.03 \pm 0.01	0.03 \pm 0.02	0.11 \pm 0.01	0.11 \pm 0.03	0.10 \pm 0.01	0.11 \pm 0.03
Al ₂ O ₃	12.90 \pm 0.13	12.91 \pm 0.15	13.17 \pm 0.12	13.02 \pm 0.17	12.61 \pm 0.20	12.54 \pm 0.10	13.51 \pm 0.08	13.71 \pm 0.14
FeO	0.53 \pm 0.00	0.52 \pm 0.17	0.49 \pm 0.00	0.50 \pm 0.10	0.49 \pm 0.01	0.72 \pm 0.11	0.89 \pm 0.01	0.89 \pm 0.11
MnO	0.05 \pm 0.00	0.05 \pm 0.05	0.06 \pm 0.00	0.06 \pm 0.05	0.05 \pm 0.00	0.05 \pm 0.03	0.06 \pm 0.00	0.06 \pm 0.05
CaO	0.50 \pm 0.02	0.47 \pm 0.08	0.43 \pm 0.01	0.44 \pm 0.03	0.82 \pm 0.01	0.84 \pm 0.03	1.44 \pm 0.02	1.44 \pm 0.05
K ₂ O	4.20 \pm 0.01	4.25 \pm 0.09	4.21 \pm 0.01	4.16 \pm 0.07	3.82 \pm 0.02	3.80 \pm 0.07	3.45 \pm 0.01	3.46 \pm 0.08
<i>trace elements (in ppm)</i>								
Rb	150 \pm 5	153 \pm 11	172 \pm 4	171 \pm 24	134 \pm 5	137 \pm 8	121 \pm 5	116 \pm 10
Sr	31.2 \pm 5.7	30.8 \pm 4.3	12.4 \pm 3.4	11.8 \pm 5.6	66.8 \pm 5.2	66.3 \pm 4.5	119 \pm 6.2	121 \pm 4.5
Y	28.1 \pm 1.5	29.1 \pm 2.1	32.3 \pm 0.8	33.8 \pm 3.3	26.4 \pm 1.5	24.3 \pm 1.8	26.7 \pm 2.3	26.4 \pm 1.4
Zr	72.4 \pm 4.4	71.3 \pm 3.9	67.3 \pm 3.5	61.9 \pm 13.3	95.4 \pm 4.3	105 \pm 38.5	127 \pm 4.8	123 \pm 5.4

15 keV, 管電流: 40 μ A, 照射径: 1 cm, 測定時間: 300 秒。その結果 Na, Mg の 2 元素については蛍光 X 線スペクトルに明瞭なピークが確認できず, 本研究では解析に利用できないと判断した。一方, Al から Fe までの主要元素については解析に十分な蛍光 X 線強度が確保されており, 測定時間を 150 秒に半減させてもその結果に大きく変化が見られないことから, 主要元素の分析条件は, 雰囲気: 真空, 電圧: 15 keV, 電流: 40 μ A, 照射径: 1 cm, 測定時間: 150 秒とした。また, 微量元素については, 雰囲気: 真空, 電圧: 50 keV, 電流: 6 μ A, 照射径: 1 cm, 測定時間: 150 秒の分析条件とした。なお, 分析に際しては測定面が試料の平坦面となるように可能な限り調整した。

本研究では定量分析のための標準試料として北海道産黒曜石 JOSH-1, JOSA-1, JOO-1, JOR-1 (Suda et al.: 2018) を利用した。この試料は黒曜石試料の標準化および国際的な共有を目的として, 2011 年 11 月に明治大学黒曜石センターにて分割された原石の一つである (明治大学黒曜石センター: 2012)。各試料 10 回ずつ分析を行い, 得られた蛍光 X 線強度 [cps] 対標準試料の酸化物濃度 [wt%] もしくは標準試料の元素濃度 [ppm] で検量線を作成した。作成した検量線を利用して求められた標準試料の化学組成データを表 1 に示す。なお, 本研究において Fe は全て FeO として算出した。JOO-1 の FeO を除けばすべての元素の平均値が Suda et al. (2018) による基準値の 1 σ 範囲内の値を示しており, 統計解析に十分な精度の定量分析が

できている。

次に, 標準試料と同様の分析条件で原産地試料の分析を各試料 3 回ずつ行い, 結果の平均値を算出した。結果を表 2 に示す。なお, 試料番号は原石を識別するための番号であり解析等における意味はない。

3. 組成データの性質と統計解析手法

3.1 組成データの性質

元素濃度などに用いられる百分率 (%) や百万分率 (ppm) のデータは組成データと呼ばれ, 組成データには総和が一定 (例えば 100%) になるという定数制約が設けられている (Aitchison: 1986)。定数制約により, 変数の数が D の組成データでは, $D - 1$ 個の変数を決めるだけで残りの 1 つの変数を一意に決定することができる。すなわち組成データの自由度は変数の数より 1 小さく, その標本空間は実空間よりも次元が 1 だけ小さい非ユークリッド空間となる (Aitchison: 1986)。この非ユークリッド空間に属するデータには, ユークリッド距離を利用した演算や統計解析を無条件に適用することはできない。例えば, 従来の研究で利用されてきた次の (1) - (3) の解析も不適切な解析となっている可能性がある。

- (1) データ間で SiO₂ [wt%] や Rb 分率 (Rb 強度 / Rb+Sr+Y+Zr 強度) [%] などの増減を議論すること。
- (2) デカルト座標系での図示。すなわち, K₂O [wt%] 対 Al₂O₃ [wt%] 図などの図示。
- (3) 正規性を前提としたパラメトリック解析。すなわ

表2 原産地黒曜石の化学組成.

Table 2 Chemical composition of obsidian samples from 16 sources in the Kanto and the Chubu region.

Location	1. Onbasejima Island					2. Kozushima Island, Sanukazaki					3. Kashiwatoge				
Sample No.	1	5	12	15	20	2	5	6	11	12	1	8	10	12	18
<i>major elements (in wt%)</i>															
SiO ₂	79.40	79.33	79.47	79.46	79.36	79.53	79.59	79.41	79.49	79.44	78.10	78.12	78.20	78.18	78.12
TiO ₂	0.11	0.11	0.11	0.10	0.11	0.11	0.10	0.09	0.11	0.09	0.16	0.14	0.15	0.14	0.15
Al ₂ O ₃	12.63	12.81	12.66	12.69	12.81	12.51	12.33	12.88	12.53	12.70	12.23	12.60	12.02	12.16	12.10
FeO	0.39	0.39	0.39	0.39	0.40	0.34	0.33	0.34	0.34	0.34	0.84	0.82	0.82	0.82	0.83
MnO	0.08	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05
CaO	0.80	0.82	0.76	0.79	0.79	0.68	0.67	0.79	0.74	0.77	1.57	1.45	1.52	1.52	1.51
K ₂ O	3.43	3.45	3.42	3.41	3.45	3.59	3.61	3.59	3.59	3.60	2.85	2.91	2.87	2.89	2.92
<i>trace elements (in ppm)</i>															
Rb	91.6	90.2	94.0	87.7	87.6	95.2	95.0	93.3	93.9	94.0	78.2	72.2	72.5	75.7	71.6
Sr	81.9	79.4	78.3	80.8	85.3	63.0	64.7	66.7	70.1	74.7	105	105	102	101	99.9
Y	28.7	28.0	25.9	26.6	28.3	27.1	30.6	26.7	25.2	27.8	31.3	31.8	32.2	31.9	30.6
Zr	83.9	82.3	82.0	79.4	82.6	74.8	70.0	71.0	68.7	74.1	203	173	199	189	179

Location	4. Hatajuku					5. Ashinoyu					6. Sakurazawa				
Sample No.	1	2	3	4	5	1	4	16	19	20	1	3	8	12	17
<i>major elements (in wt%)</i>															
SiO ₂	77.41	77.19	77.35	77.30	77.10	72.89	72.79	72.88	72.85	73.32	77.83	77.82	77.77	77.82	77.68
TiO ₂	0.20	0.21	0.21	0.21	0.22	0.39	0.39	0.39	0.38	0.38	0.13	0.14	0.13	0.13	0.16
Al ₂ O ₃	12.45	12.55	12.30	12.55	12.61	14.98	15.14	14.95	15.06	14.87	12.53	12.28	12.69	12.42	12.44
FeO	1.16	1.22	1.20	1.18	1.22	2.01	2.04	2.04	2.05	1.95	0.82	0.83	0.81	0.84	0.84
MnO	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.05	0.06	0.06	0.05	0.06
CaO	1.78	1.89	1.82	1.92	1.97	3.88	3.85	3.73	3.75	3.64	1.40	1.41	1.52	1.44	1.60
K ₂ O	2.13	2.11	2.10	2.10	2.11	1.69	1.65	1.70	1.67	1.68	3.23	3.23	3.22	3.20	3.17
<i>trace elements (in ppm)</i>															
Rb	58.7	52.1	53.9	55.5	56.9	51.2	50.9	51.5	48.1	49.0	112	112	116	115	114
Sr	136	141	138	151	149	204	203	204	203	197	116	105	110	115	122
Y	31.5	30.4	32.3	31.5	30.1	28.3	25.0	26.3	26.8	25.4	30.5	31.8	31.1	33.9	33.2
Zr	154	145	145	146	151	85.2	82.5	89.4	86.7	91.6	156	157	158	152	151

Location	7. Mugikusatoge					8. Hoshigato					9. Wadatoge Nishi				
Sample No.	9	11	12	14	15	9	11	13	14	17	2	7	8	11	19
<i>major elements (in wt%)</i>															
SiO ₂	78.92	78.90	78.96	79.03	79.02	79.22	79.13	79.12	79.14	79.16	78.91	78.91	79.02	79.05	78.96
TiO ₂	0.13	0.14	0.13	0.12	0.13	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.06	0.04	0.03	0.04	0.04
Al ₂ O ₃	12.38	12.53	12.36	12.19	12.44	12.38	12.55	12.79	12.50	12.76	12.63	12.98	12.65	12.54	12.65
FeO	0.42	0.43	0.41	0.41	0.41	0.28	0.29	0.29	0.29	0.28	0.36	0.34	0.35	0.35	0.34
MnO	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08
CaO	0.70	0.71	0.68	0.68	0.68	0.47	0.46	0.46	0.46	0.47	0.50	0.49	0.45	0.47	0.49
K ₂ O	3.95	3.86	3.97	3.91	3.87	4.25	4.30	4.28	4.30	4.24	4.24	4.23	4.20	4.17	4.25
<i>trace elements (in ppm)</i>															
Rb	111	113	114	110	112	136	140	137	139	137	230	270	271	263	245
Sr	120	132	114	111	127	44.7	40.2	43.2	43.6	38.7	10.3	7.3	8.9	7.7	9.4
Y	24.7	23.4	25.6	24.2	24.2	27.8	29.6	27.6	29.6	30.3	34.1	38.9	39.2	39.0	38.4
Zr	104	116	110	99.4	108	85.9	86.2	81.4	84.3	86.5	95.1	94.9	90.0	89.2	97.6

Location	10. Takayamagawa					11. Kobukazawa					12. Tsuchiyabashi Nishi				
Sample No.	2	4	11	15	17	5	8	9	12	14	19	20	21	22	23
<i>major elements (in wt%)</i>															
SiO ₂	79.09	79.11	79.19	79.08	79.09	78.79	79.00	78.92	79.01	78.88	78.72	78.83	78.78	78.67	78.90
TiO ₂	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06	0.09	0.07	0.07	0.08	0.06
Al ₂ O ₃	12.89	12.56	12.62	12.87	12.69	12.54	12.82	12.73	12.64	12.67	12.50	12.76	12.63	12.65	12.64
FeO	0.30	0.31	0.30	0.31	0.31	0.38	0.32	0.34	0.33	0.35	0.38	0.36	0.37	0.38	0.36
MnO	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
CaO	0.46	0.49	0.47	0.45	0.47	0.68	0.51	0.56	0.50	0.61	0.57	0.55	0.55	0.59	0.53
K ₂ O	4.22	4.24	4.20	4.22	4.24	4.16	4.22	4.22	4.24	4.21	4.30	4.27	4.31	4.34	4.26
<i>trace elements (in ppm)</i>															
Rb	224	222	220	230	234	224	229	221	231	220	185	198	199	185	187
Sr	9.8	8.4	9.1	14.1	11.5	17.1	11.5	21.2	13.6	19.7	21.5	17.3	22.5	34.2	26.5
Y	37.6	36.4	34.6	36.8	37.5	34.5	34.9	35.9	38.1	36.8	29.6	31.4	31.2	31.6	29.7
Zr	96.2	91.0	90.5	92.8	89.8	91.5	92.0	104	98.9	95.0	100	104	99.9	104	93.1

表2 続き.

Table 2 Continued.

Location	13. Tsuchiyabashi Minami					14. Budozawa					15. Takamatsuzawa				
Sample No.	3	5	16	19	22	2	3	6	8	18	3	4	5	9	12
<i>major elements (in wt%)</i>															
SiO ₂	78.49	78.57	78.58	78.48	78.75	78.49	78.44	78.53	78.53	78.52	78.70	78.62	78.74	78.59	78.60
TiO ₂	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10
Al ₂ O ₃	12.61	12.61	12.67	12.82	12.37	12.65	13.01	12.84	12.91	12.85	12.31	12.67	12.33	12.59	12.77
FeO	0.38	0.38	0.38	0.41	0.38	0.40	0.38	0.38	0.40	0.40	0.40	0.39	0.38	0.41	0.39
MnO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
CaO	0.63	0.58	0.60	0.64	0.58	0.67	0.89	0.64	0.65	0.79	0.62	0.70	0.62	0.64	0.62
K ₂ O	4.51	4.45	4.39	4.37	4.33	4.38	4.30	4.39	4.31	4.24	4.29	4.28	4.31	4.31	4.33
<i>trace elements (in ppm)</i>															
Rb	160	155	157	154	157	147	140	140	149	142	155	155	158	165	165
Sr	53.3	51.9	46.5	66.0	60.5	80.7	102	68.2	72.8	81.8	49.5	68.9	54.8	54.6	54.2
Y	28.3	28.9	27.4	26.7	26.9	27.2	27.1	26.5	27.2	27.4	29.1	27.2	28.0	27.9	26.7
Zr	112	110	108	110	116	126	121	122	132	119	109	119	111	119	114

Location	16. Makigasawa Shita				
Sample No.	3	5	16	19	22
<i>major elements (in wt%)</i>					
SiO ₂	78.45	78.42	78.25	78.35	78.41
TiO ₂	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
Al ₂ O ₃	13.08	12.94	13.10	13.10	12.87
FeO	0.43	0.44	0.46	0.46	0.45
MnO	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06
CaO	0.76	0.72	0.85	0.78	0.78
K ₂ O	4.17	4.20	4.21	4.16	4.18
<i>trace elements (in ppm)</i>					
Rb	132	138	135	132	133
Sr	93.1	90.0	114	107	105
Y	25.9	26.6	26.6	26.6	26.7
Zr	139	151	154	143	144

ち, SiO₂ [wt%] 対 Al₂O₃ [wt%] の相関係数といった統計量の算出や, 正規分布を前提とするマハラノビス距離に基づく判別分析など。

3.2 組成データの統計解析手法

組成データの統計解析手法として, 単体解析および対数比解析 (Aitchison: 1986), 不変量解析 (Ohta et al.: 2011) が提案されている (太田・新井: 2006)。

(1) 単体解析: 従来の統計学を適用せず, データの属する標本空間に即した統計量および演算を利用する方法。

(2) 対数比解析: 対数比変換により $D - 1$ 次元の標本空間内のデータを $D - 1$ 次元の実空間へ写像する方法。対数比変換により, 組成データはユークリッド空間上の実数に変換され, 従来の統計学で利用されてきた統計解析が適用できる。

(3) 不変量解析: データセット内の不変量データを用いた規格化によって絶対量変動を復元する方法。絶対量はユークリッド空間上の実数であるため, 従来の統

計解析が適用できる。

Orange et al. (2017) は黒曜石化学組成データの図示や統計解析に対数比解析を用いており, 本研究でも対数比解析を利用する。ただし, 対数比変換にはいくつかの種類があり, 変換の方法によっては定数和制約の影響が変換後のデータに引き継がれる可能性が指摘されている (太田・新井: 2006)。そこで本研究では, 定数和制約の影響を最大限取り除くために不変量解析の一部も応用する。

4. 相加対数比変換を用いた組成データ散布図の描写

4.1 相加対数比変換法と不変量検定

組成データは変数の相対的情報を束ねたデータであり, 相対的情報の解析に一般的に用いるのが比である。Aitchison (1982, 1986) は K_2O/Al_2O_3 といった組成データの比が対数正規分布になじむことに注目し, 組成データの対数比の分布としてロジスティック正規分布を導入した。この考えを応用したのが相加対数比変

換であり、相対対数比変換 (additive logratio transformation: alr) は

$$\text{alr}(x_1, x_2, \dots, x_D) = \left(\ln \frac{x_1}{x_D}, \ln \frac{x_2}{x_D}, \dots, \ln \frac{x_{D-1}}{x_D} \right)$$

で表される。組成データの対数比の分布はロジスティック正規分布に従うため、相対対数比変換後の対数比データは多変量正規分布になじみ、実空間における各種の統計解析が可能となる。すなわち、黒曜石化学組成データに関して K_2O と Al_2O_3 の関係を図示したり、統計解析を行ったりする場合、例えば $\ln(K_2O/SiO_2)$ と $\ln(Al_2O_3/SiO_2)$ のように同一の規格化成分によって規格化した上で対数を取ればよい。

Aitchison (1986) は、対数比データは順列不変性があり、どのような規格化成分を利用したとしてもデータの重要な性質は変化しないとした。しかし解析手法によっては規格化成分によって解析結果が異なってしまう可能性があり、組成データを比較する場合はデータセットの中で値の変動が小さい成分を規格化成分として利用することが推奨されている (Woronow and Love: 1990, Schedl: 1998, 太田・新井: 2006)。Woronow and Love (1990), Schedl (1998) は対数比データの正規性や相関係数を利用して2群間において規格化成分を選定する方法を提案しているが、この方法は複数産地間での化学組成データを比較する黒曜石産地分析では利用できない。そこで本研究では単一のデータセットに適用可能な、組成データ成分比の変動係数を利用した不変量検定 (Ohta et al.: 2011) を利用する。組成データ成分比の変動係数 V_{x_i/x_j} は基礎データ $\mathbf{w} = (w_1, \dots, w_D)$ と基礎データをパーセント化した組成データ $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_D)$ を用いて、

$$V_{x_i/x_j} = \frac{(V_{w_i}^2 + V_{w_j}^2 - 2\alpha_{w_j}^3 V_{w_j}^3 + 2\alpha_{w_i}^4 V_{w_i}^4 - 2r_{w_i, w_j} V_{w_i} V_{w_j})^{1/2}}{1 + V_{w_j}^2 + \alpha_{w_j}^3 V_{w_j}^3 - r_{w_i, w_j} V_{w_i} V_{w_j}}$$

と表される。ここで、 V_{w_i} は変動係数、 $\alpha_{w_i}^k$ は k 次標準化モーメント、 r_{w_i, w_j} は積率相関係数をそれぞれ示す。Ohta et al. (2011) は、(1) 不変成分が分母にあるときは分子にあるときよりも変動係数が低い値を示す性質があること (検定1)、(2) 変動係数が最も低い値を

示す成分ペアが最も不変な2つの成分である可能性があること (検定2) を利用した2つの不変量検定法を提案している。本研究ではこの不変量検定を利用して、規格化成分を決定した。

4.2 黒曜石組成データへの適用

はじめに相対対数比変換のための規格化元素推定を行った。表2で示したデータのうち SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MnO , CaO , K_2O を対象に Ohta et al. (2011) の不変量検定を行った。なお、不変量検定1は正に歪んだ分布を持つ変数が存在する場合に精度が落ち、不変量検定2は正の相関がある変数が存在する場合に精度が落ちるとされている (Ohta et al.: 2011)。そこで検定1ではデータの歪度を、検定2ではデータ間の相関をそれぞれ算出した。不変量検定1の結果を表3に、不変量検定2の結果を表4にそれぞれ示す。

検定1より $CaO > FeO > TiO_2 = Al_2O_3 = MnO > SiO_2 > K_2O$ の順で合格数が多く不変量の可能性が高い。しかし CaO , FeO , TiO_2 , Al_2O_3 は歪度が1以上

表3 不変量検定1の結果。

Table 3. The result of Test 1 for identifying the unchanging component.

Component	Acceptance number	Skewness
CaO	6	2.32
FeO	5	2.19
TiO ₂	3	2.21
Al ₂ O ₃	3	3.04
MnO	3	0.37
SiO ₂	1	-3.14
K ₂ O	0	-1.29

表4 不変量検定2の結果。

Table 4. The result of Test 2 for identifying the unchanging component.

Rank	Component	Coefficient of variation	Correlation coefficient
1	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	0.057	-0.97
2	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	0.070	-0.97
3	FeO / CaO	0.119	0.99
4	CaO / FeO	0.127	0.99
5	MnO / Al ₂ O ₃	0.139	0.58
6	Al ₂ O ₃ / MnO	0.142	0.58
7	SiO ₂ / MnO	0.165	-0.48
8	MnO / SiO ₂	0.173	-0.48
9	K ₂ O / SiO ₂	0.213	0.61
10	K ₂ O / Al ₂ O ₃	0.230	-0.58

で強く正に歪んでいるため除外すると、MnO が不変量の候補として挙げられる。検定 2 ではスコアの上位 8 組のうち、検定の精度が低下するとされる強い正の相関を持つ 3, 4 組目を除くと、不変量の候補として SiO₂, Al₂O₃, MnO が挙げられる。5, 6 組目も正の相関を示すが、この 2 組を除いても結果は変化しない。以上の検定結果より、黒曜石化学組成の相加対数比を散布図として図示する場合、規格化元素は SiO₂, Al₂O₃, MnO の中から選択すべきだと結論付けられる。ただし、MnO は黒曜石中の含有量が少なく、分析結果の有効桁数が一桁になる場合がある。MnO の有効桁数が少ない場合には、黒曜石中の含有量が多く有効桁数も確保できる SiO₂ もしくは Al₂O₃ を利用する必要がある。

図 2 に FeO 対 CaO の散布図および、SiO₂ を規格化成分とした場合の有心対数比の散布図を示す。図 2a では濃度は 0 以上の値しかとれないため、0 に近いところでデータが集中し散布図に歪みが生じている。一方図 2b では左下のデータ群はばらつきを持ってプロットできており、散布図内の歪みも是正されている。

従来の研究では黒曜石の産地推定にマハラノビス距離に基づく判別分析が利用されている例があるが(東村: 1986, 池谷: 2009), マハラノビス距離はデータの正規性を条件としているため、マハラノビス距離の算出においても図 2b のような対数比データを利用する必要がある。

5. 有心対数比変換を用いた黒曜石化学組成データの多変量解析

5.1 有心対数比変換 - 主成分分析法

相加対数比変換を用いることで、従来の判別図法で利用されてきたような元素間の関係を図示することや、その図内にユークリッド距離を前提とする確率楕円を描くことも可能となった。このように特定の元素間の関係を利用した。

判別図は視覚的に分類基準が分かりやすいが、対象とする元素の選択やその元素に乗じる係数は経験則に委ねられ、統計学的な根拠に乏しい。これらの問題を解決するためには多元素を対象とした指標づくりが必要となり、従来の研究では多変量解析のために主成分

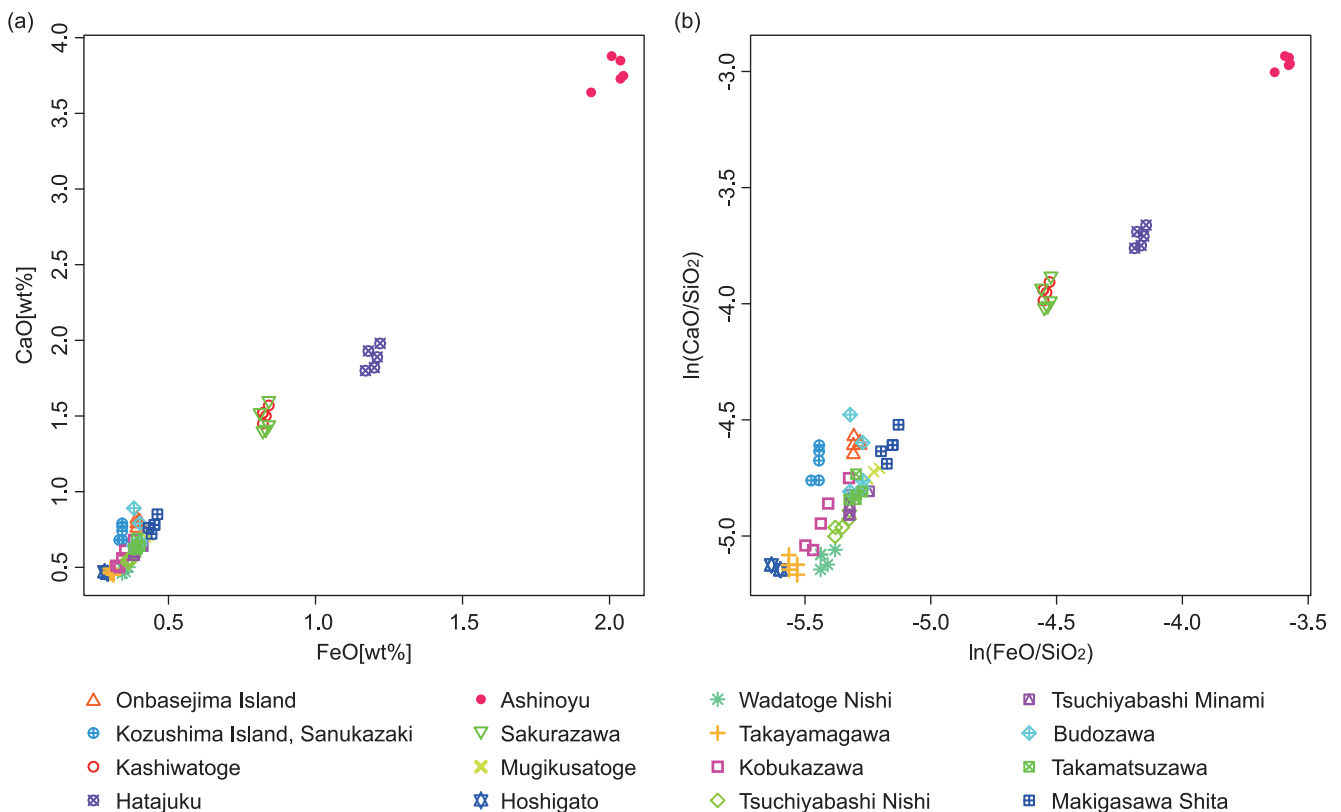


図 2 (a) FeO 対 TiO₂ 散布図および (b) その相加対数比散布図.
Fig. 2 Scatter plot of (a) FeO vs. CaO and (b) its additive log-ratio.

分析 (principal component analysis: PCA) が広く利用されてきた (Glascok et al.: 1998, Ericson and Glascok: 2004, Seccaroni et al.: 2008)。主成分分析については数多くのレビューがなされており (Bro and Smilde: 2014, Jolliffe and Cadima: 2016), 詳細はこれらの総説に委ねるが, 端的には原点の移動と軸の回転によって情報損失を最小に抑えつつデータの分散が最大となるように次元を圧縮する解析方法である。例えば Glascok et al. (1998) は黒曜石中の 21 種類の化学組成データを対象に主成分分析を行い, 第一主成分スコア対第二主成分スコアの 2 次元散布図を作成している。しかし, 主成分分析も正規分布を前提とするユークリッド空間内での統計解析であり, 組成データを主成分分析によって解析するためには対数比変換が必要となる。Aitchison (1986) はこの問題を解決するため, 有心対数比変換 (centered logratio transformation: clr) を導入した。有心対数比変換は

$$\text{clr}(x_1, x_2, \dots, x_D) = \left(\ln \frac{x_1}{g(\mathbf{x})}, \ln \frac{x_2}{g(\mathbf{x})}, \dots, \ln \frac{x_D}{g(\mathbf{x})} \right)$$

によって表される。ここで $g(\mathbf{x})$ は幾何平均

$$g(\mathbf{x}) = \left(\prod_{i=1}^D x_i \right)^{1/D}$$

である。有心対数比変換は主成分分析を前提とした写像で, 相対対数比変換とは異なり, 写像の行列表記が対称行列となる (Aitchison: 1986)。有心対数比のメリットは主成分分析によって得られた主成分の解釈が容易な点にあり, 黒曜石化学組成データの主成分分析前処理としての導入例もある (Orange et al.: 2017)。そこで本研究でも多元素を対象とする多変量解析に有心対数比変換 - 主成分分析を利用する。

5.2 黒曜石化学組成データへの適用

表 2 で示したデータセットを対象に有心対数比の主成分分析を行った。結果を表 5 に示す。第一主成分 (PC1) は Sr, CaO, TiO₂, FeO と正の相関を示し, Rb, K₂O と負の相関を示した。また, 第二主成分 (PC2) は Sr, K₂O と正の相関を示し, FeO, CaO と負の相関を示した。PC1 および PC2 はそれぞれ全分散の 81.08 % および 13.06 % を占めており, PC1 および PC2 で全分散の 94.14 % を説明できている。

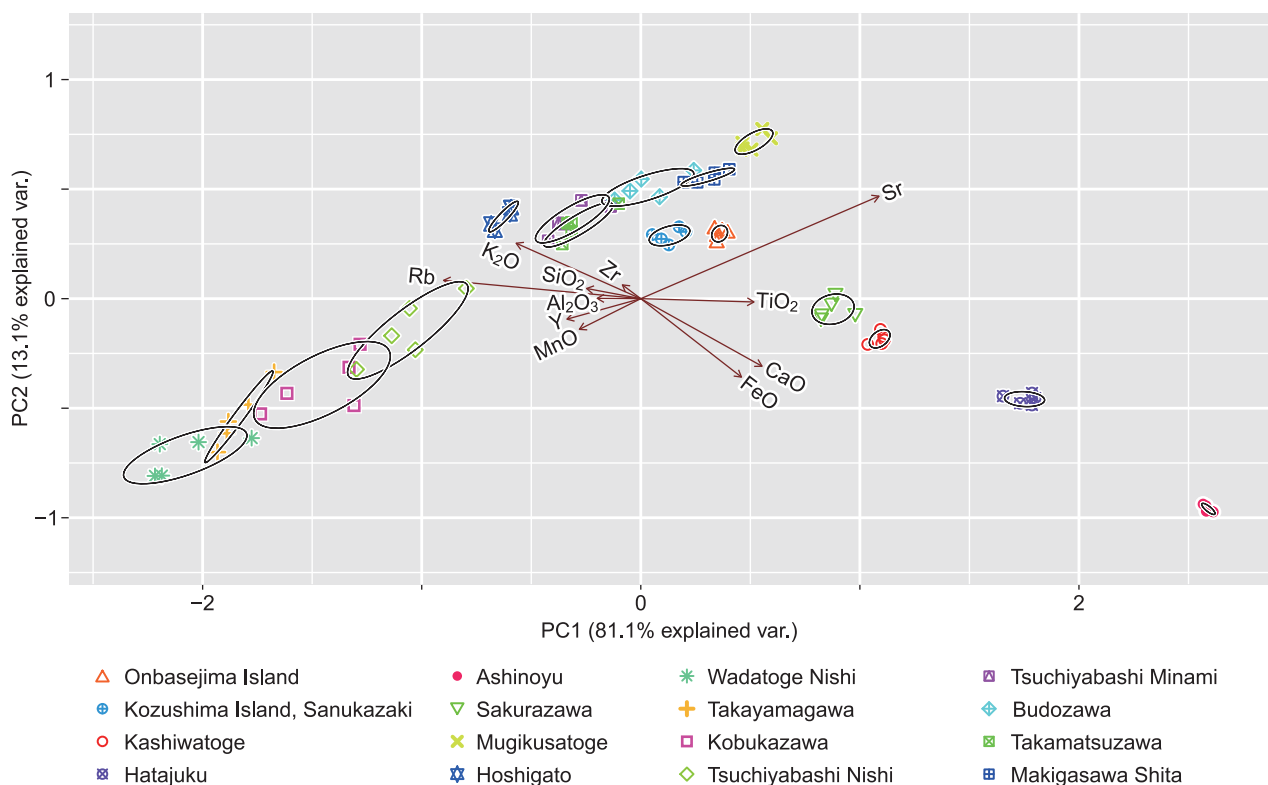


図 3 主成分分析の結果。図中の矢印は主成分負荷量の方向を示す。

Fig. 3 Principal component scores plot for chemical compositions of obsidian samples with 68% (1σ) confidence ellipse and scaled loading factors (arrows).

表5 主成分分析の結果.

Table 5 The results of principal component analysis.

	PC1	PC2	PC3
SiO ₂	-0.134	0.063	-0.118
TiO ₂	0.280	-0.020	-0.253
Al ₂ O ₃	-0.108	0.002	-0.216
FeO	0.249	-0.484	0.191
MnO	-0.152	-0.189	-0.460
CaO	0.300	-0.417	0.044
K ₂ O	-0.309	0.342	-0.034
Rb	-0.488	0.113	0.075
Sr	0.590	0.632	-0.051
Y	-0.183	-0.126	0.038
Zr	-0.046	0.085	0.784
Origin shift	1.359	1.722	3.275
Eigen value	1.513	0.244	0.068
Variance explained	81.08	13.06	3.63
Cumulative variance	81.08	94.14	97.77

各データのPC1スコア対PC2スコアの散布図(バイプロット図)を図3に示す。ここで各データを囲む楕円は母集団の68%(1σ)確率楕円である。図中の矢印は主成分負荷量を示し、例えばCaOやFeOの多いデータは図の右下にプロットされ、MnOやYの多いデータは図の左下にプロットされる。すなわち、図の右側にプロットされる伊豆・箱根系の黒曜石は図の左側にプロットされる信州系や神津島系の黒曜石に比べTiO₂、CaO、FeOが相対的に多く、Rb、K₂O、Al₂O₃、SiO₂が相対的に少ないと判断できる。

このバイプロット図に石器などの産地未知資料のデータをプロットすることで産地推定を行うことができる。具体例として、恩馳島の試料1のデータをプロットする場合の計算手順を示す。まず11元素の幾何平均g(x)は

$$\sqrt[11]{79.40 \times 0.11 \times 12.63 \times \dots \times 0.00287 \times 0.00839} = 0.194$$

と求められる。このときppmデータは10⁻⁴倍して%データに変換する。次に有心対数比変換を行い、

有心対数比

$$\left(\ln \frac{79.40}{0.194}, \ln \frac{0.11}{0.194}, \ln \frac{12.63}{0.194}, \dots, \ln \frac{0.00287}{0.194}, \ln \frac{0.00839}{0.194} \right) =$$

(6.013, -0.569, 4.174, ..., -4.215, -3.143)を得る。得られた有心対数比にPC1負荷量を乗じ、主成分分析に伴う原点の移動量を差し引いて総和を求めると、PC1スコアとして、 $-0.134 \times 6.013 + 0.280 \times (-0.569) - 0.108 \times 4.174 + \dots - 0.183 \times (-4.215) - 0.046 \times (-3.143) + 1.359 = 0.348$ が得られる。同様にPC2スコアとして、

$0.063 \times 6.013 - 0.020 \times (-0.569) + 0.002 \times 4.174 + \dots - 0.126 \times (-4.215) - 0.085 \times (-3.143) + 1.722 = 0.287$ が得られる。このようにPC1スコアおよびPC2スコアを求めることでバイプロット図上にデータをプロットすることができ、バイプロット図を判別図として利用することで、産地未知資料の産地推定が可能となる。

5.3 対話的操作を用いた産地推定

前述したように主成分分析はデータの分散を最大化させる多変量解析であり、分析対象とするデータセットを変えれば結果も変化する。言い換えると対象となるデータを対話的に選択することで、より詳細な産地推定が可能となる。このような対話的操作は、特にデータをグループ化する操作において対話的クラスタリング(interactive clustering)として広く導入されている(Wan et al.: 2004, 北村ほか: 2016)。

対話的操作のひとつの手法として、分析対象とする原産地の種類を対話的に限定していく方法が挙げられる。この方法では、はじめに関東および中部地方産全原産地試料を対象とした判別図を作成し、その判別図上に未知試料のデータをプロットする。その結果として伊豆・箱根系や神津島系が産地の候補から外れた場合、全原産地試料データから伊豆・箱根系と神津島系

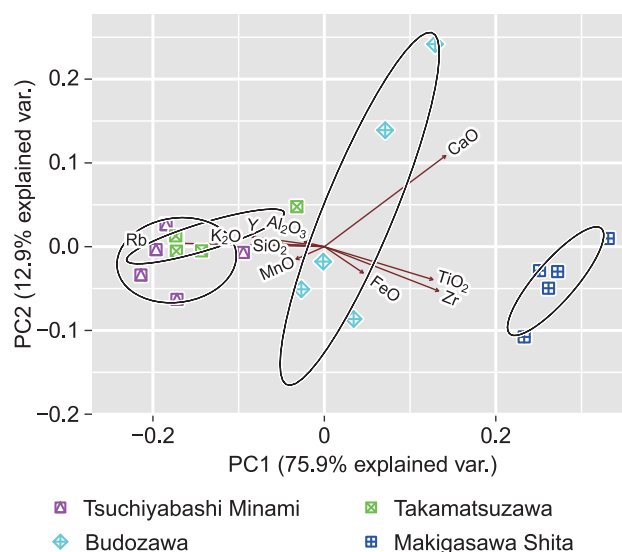


図4 対話的主成分分析の結果。図中の矢印は主成分負荷量の方向を示す。

Fig. 4 Principal component scores plot for chemical compositions of obsidian samples with 68%(1σ) confidence ellipse and scaled loading factors (arrows).

のデータを取り除いた新しいデータセットを作成し、新しいデータセットを対象とした主成分分析によって新しい判別図を作成する。そしてこの新しい判別図上に再度未知試料のデータをプロットして産地を推定する。上記の手順を繰り返すことで産地を限定することができる。

対話的操作のもうひとつの手法として、分析対象とする成分を限定する方法が挙げられる。この方法は、FeO, K₂O, Rb といった特定の成分のみを利用して主成分分析を行う方法である。この手法は岩石の化学的特徴を記述することを目的とする岩石学の視点では適切な解析手法とは言い難いが、黒曜石の産地推定を目的として割り切れば有効な手段である。例えば、図3のバイプロット図では信州系黒曜石の確率楕円の長軸が右上から左下方向にそろっており、主成分負荷量を見ると Sr の固有ベクトル方向と一致する。すなわち、信州系黒曜石は産地内で Sr のばらつきが大きいことが考えられ、Sr を除いて主成分分析を行うことで産地推定に有利な指標を得られる可能性がある。

上記の対話的分析の導入例として、土屋橋南、ブドウ沢、高松沢、牧ヶ沢下のみを対象とし、かつ Sr を除いたデータセットを対象とした主成分分析の結果を示す(表6, 図4)。図4では牧ヶ沢下のグループ、ブドウ沢のグループ、土屋橋南・高松沢のグループと3つのグループに分離できている。対話的分析を導入し

表6 対話的主成分分析の結果。

Table 6 The results of interactive principal component analysis.

	PC1	PC2	PC3
SiO ₂	-0.165	0.024	-0.009
TiO ₂	0.394	-0.296	-0.018
Al ₂ O ₃	-0.073	0.042	-0.068
FeO	0.141	-0.237	0.238
MnO	-0.103	-0.113	-0.839
CaO	0.440	0.819	0.036
K ₂ O	-0.252	0.037	-0.065
Rb	-0.532	0.031	0.414
Sr	-	-	-
Y	-0.264	0.092	-0.088
Zr	0.414	-0.399	0.223
Origin shift	0.167	-2.215	1.392
Eigen value	0.035	0.006	0.003
Variance explained	75.86	12.90	5.59
Cumulative variance	75.86	88.76	94.35

ても原産地試料のクラスタリングが困難な場合もあるが、図3と図4を比較すると、対話的分析によってより詳細な産地分析が可能になっていると判断できる。

6. 議論

6.1 従来の判別図との比較

従来の研究で広く用いられた判別図として Rb, Sr, Y, Zr, Fe, Mn の蛍光 X 線強度を利用した Rb 分率図(図5a)が知られている。そこで、化学組成データを利用して Rb 分率図を再現し、Rb [ppm] / (Rb [ppm] + Sr [ppm] + Y [ppm] + Zr [ppm]) 対 MnO [wt%] / FeO [wt%] という散布図を作成する(図5b)。さらに、相加対数比データを利用した $\ln(Rb / Al_2O_3)$ 対 $-\ln(FeO / Al_2O_3)$ の散布図を作成する(図5c)。ここで各図内に描写した 1 σ (68%) 確率楕円は、各軸を構成する二つの指標が直交し、さらにデータの分布が正規分布に従うと仮定した場合の確率楕円である。図5cにおいて FeO の相加対数比にマイナスを乗じているが、これは Rb 分率図と視覚的に比較しやすくするための操作である。

はじめに、視覚的な判別図としての視点から図5の散布図を比較する。3つの散布図を見ると、伊豆・箱根系の黒曜石は信州系の黒曜石に比べて、相対的に Rb が少なく Fe が多いという特徴がすべての図から読み取れる。すなわち、判別図法においては蛍光 X 線強度と化学組成のどちらも解析用データとして利用することができ、従来の Rb 分率図などを利用して産地推定がなされてきた結果が信頼性を失うわけではない。一方で、化学組成データは機器依存性がなく、蛍光 X 線強度よりも汎用性が高いデータであるので、今後は化学組成を利用した判別図を利用した産地推定が試行されるべきであろう。

次に、従来の研究で用いられてきた判別分析などの統計処理が適用できるかどうかを確認する。仮に産地内での黒曜石化学組成のばらつきが産地によらず一定であるとするならば、統計処理が可能な指標を利用した判別図上では、どの産地の確率楕円も同じ大きさで描かれるはずである。Rb [cps] / (Rb [cps] + Sr [cps] + Y [cps] + Zr [cps]) や、MnO [wt%] / FeO [wt%] といっ

た指標にユークリッド距離を前提とする統計解析が適用できないことはすでに述べたが、そのことは判別図からも確認でき、図 5 a, b では図の左下のデータの方が右上のデータよりも確率楕円が小さく描かれる傾向を示す。一方、正規性の成立する図 5c では図 5a, b のように図の左下で確率楕円が小さくなる傾向は確認できない。すなわち、従来の Rb 分率や Sr 分率の値を利用した判別分析の結果については再考の余地があ

り、判別分析には正規性が確保されたデータおよび指標を利用する必要がある。

上記の検討結果をふまえ、各判別図の特徴をまとめる。蛍光 X 線強度を利用した Rb 分率図 (図 5a) は、視覚による産地推定が可能であるが機器依存性がある。組成データを利用した Rb 分率図 (図 5b) は視覚による産地推定が可能で機器依存性もない。相加対数比散布図 (図 5c) は視覚による産地推定と統計解析に

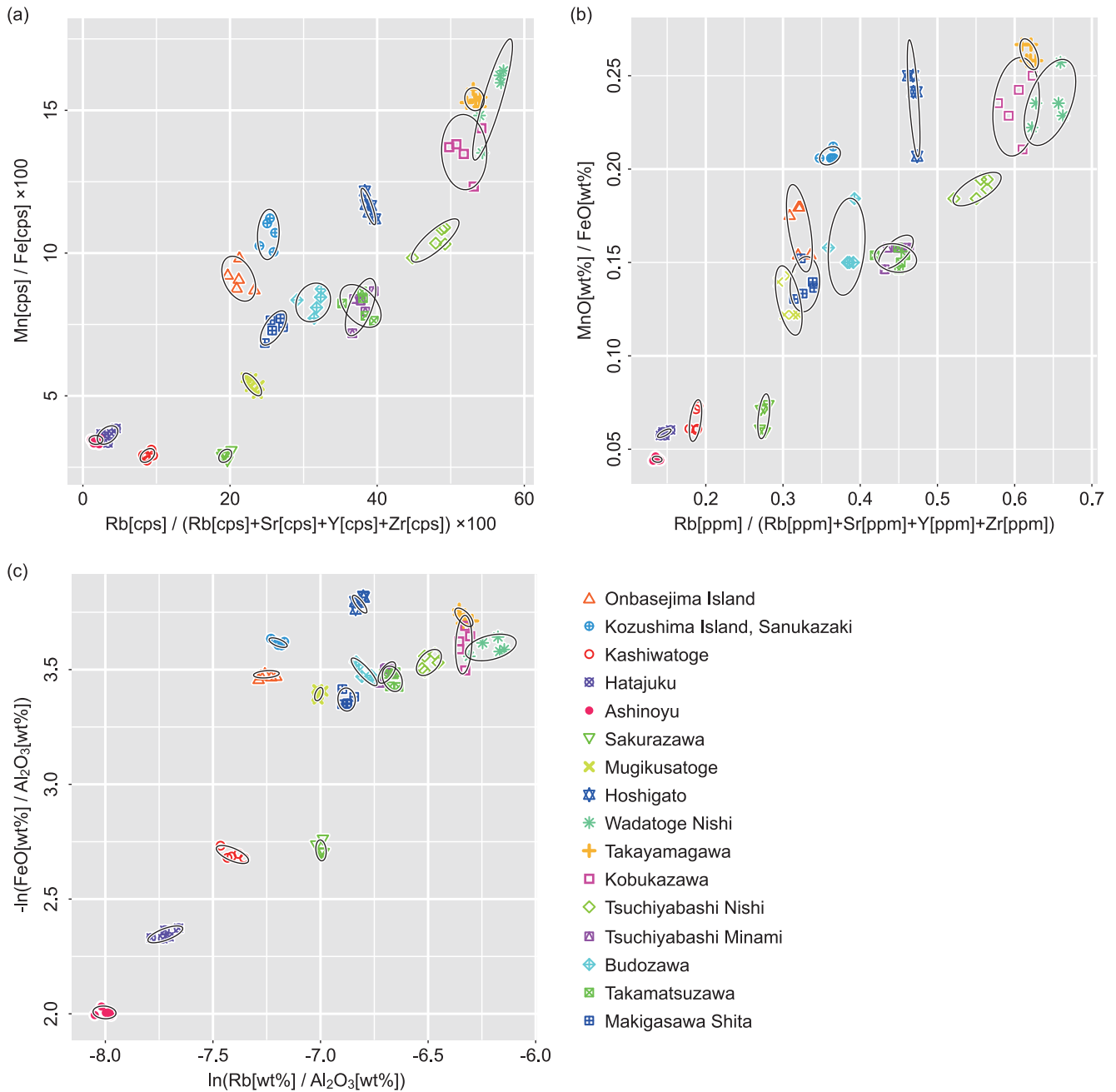


図 5 Rb および Fe に注目した産地判別図。 (a) 蛍光 X 線強度を利用した従来の Rb 分率図, (b) 化学組成データを利用した Rb 分率図, (c) 相加対数比を利用した散布図。

Fig. 5 An origin identification diagram focusing on Fe and Rb with 68% (1σ) confidence ellipse. (a) Diagram using conventional indicators, (b) diagram using conventional indicators reconstructed by compositional data, (c) diagram using additive log-ratio method.

基づく判別分析が可能で機器依存性もないが、対象元素は2種類に制限される。有心対数比-主成分分析スコア図(図3)は視覚による産地推定と統計解析に基づく判別分析が可能で、機器依存性も対象元素数の制約もないが、計算過程が複雑である。

今後の課題として、黒曜石の産地推定に適した元素の特定と、その元素の組成データを利用したよりシンプルな判別指標の作成が挙げられる。産地推定に適した元素の条件は、原産地内で値の差が小さい、原産地間で値の差が大きい、可搬型XRFを用いた大気雰囲気での測定でも統計解析可能な精度の値が得られるなどである。

7. まとめ

本研究では化学組成データを利用した黒曜石産地推定法として、相加対数比変換を用いた判別図作成法と、有心対数比変換-主成分分析法を用いた判別図作成法を提案した。従来の黒曜石産地推定には、判別図が機械固有の図であることや、マハラノビス距離を用いた判別分析でデータの正規性が確保されていないことな

どの問題があったが、これらの問題点は本研究で提案した判別図作成法および統計解析手法を適用することで解決できる。相加対数比変換を用いて判別図を作成する場合、不変量検定の結果から、今回対象とした原産地試料ではSiO₂、Al₂O₃、MnOが規格化成分として適していることを明らかにした。有心対数比変換-主成分分析法では、解析と教師データの選択を対話的に行うことでより詳細な産地推定が可能となることが明らかになった。これら対数比解析の導入により、装置非依存型の統計解析が可能となり、原産地試料を持たない研究者でも黒曜石の産地推定を行うことが可能となる。

謝辞

本研究にあたり、帝京大学文化財研究所の三浦麻衣子氏には標準試料のデータ解釈に際してご助言いただいた。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大幅に改善された。以上の方々に厚く御礼申し上げます。

文献

- 池谷信之 2009「黒曜石原産地推定法」『黒曜石考古学』新泉社 pp.10-37
- 太田 亨・新井宏嘉 2006「組成データ解析の問題点とその解決方法」地質学雑誌 112 pp. 173-187
- 大屋道則 2009「最新の分析手法」月刊考古学ジャーナル 585 pp. 5-8
- 大屋道則・西井幸雄・上野真由美・亀田直美・国武貞克・島立桂・田村隆・望月明彦 2006「石器材料及び石器の理化学的分析値(1)-XRFによる黒曜岩分析値(2005年度)-」財団法人埼玉県埋蔵文化財調査事業団研究紀要 21
- 小田静夫 2001「黒曜石石器の研究動向」PALYNO 4 pp. 3-15
- 鎌木義昌・東村武信・藁科哲男・三宅 寛 1984「黒曜石,サヌカイト製石器の産地推定による古文化交流の研究」古文化財編集委員会(編)『古文化財の自然科学的研究』同朋舎 pp. 333-359
- 北村侑也・高間康史・梶並和記 2016「グルーピング操作に基づく対制約一括生成手法」人工知能学会論文誌 31 pp. 1-9
- 水渡英二・塩尻詢 1964「X線分析」日本ゴム協会誌 37 pp.875-895
- 鈴木正男・金山喜昭・青木豊・戸村健児 1985「神奈川県相模原市橋本遺跡の黒曜石分析」旧石器考古学 30 pp. 113-117
- 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 pp. 73-86.

- 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
- 建石 徹・津村宏臣 2003「黒曜石資料の原産地推定とその空間的展開に関する予察－千葉県域の縄文時代中期資料を中心として－」Archeo-Clio 4 pp. 1-13.
- 東村武信 1986『考古学ライブラリー 47 石器産地推定法』ニューサイエンス社 89p
- 明治大学黒曜石センター 2012『明治大学黒曜石研究センターニューズレター』1 中沢印刷 4p
- 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
- 和田恵治・向井正幸・武田 修 2003「EPMA による黒曜石ガラスの主成分化学組成 - 遺跡出土黒曜石の産地特定：常呂川河口遺跡の例 -」北海道教育大学大雪山自然教育研究施設研究報告 37 pp. 59-70
- Aitchison, J. 1982 “The statistical analysis of compositional data (with discussion)” Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology) 44, pp.39-177
- Aitchison, J. 1986 ed. “The statistical analysis of compositional data” Chapman and Hall, London, 416p
- Acquafredda, P., Andriani, T., Lorenzoni, S. and Zanettin, E. 1999 “Chemical characterization of obsidians from different Mediterranean sources by non-destructive SEM-EDS analytical method” Journal of Archaeological Science 26 pp.315-325
- Bro, R. and Smilde, A. K. 2014 “Principal component analysis” Analytical Methods 6 pp.2812-2831
- Criss, J.W. and Birks, L.S. 1968 “Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters” Analytical Chemistry 40 pp.1080-1086
- Ericson, J.E. and Glascock, M.D. 2004 “Subsource characterization: Obsidian utilization of subsources of the Coso volcanic field, Coso Junction, California, USA” Geoarchaeology: An International Journal 19 pp.779-805
- Glascock, M.D., Braswell, G.E. and Cobean, R.H. 1998 “A systematic approach to obsidian source characterization” In M.S. Shackley (ED.) , Archaeological Obsidian Studies, New York, Plenum Press. pp.15-65
- Gratuze, B. 1999 “Obsidian Characterization by Laser Ablation ICP-MS and its Application to Prehistoric Trade in the Mediterranean and the Near East: Sources and Distribution of Obsidian within the Aegean and Anatolia” Journal of Archaeological Science 26 pp.869-881
- Jolliffe, I. T. and Cadima, J. 2016 “Principal component analysis: a review and recent developments” Philosophical Transactions of the Royal Society A 374 20150202.
- Merrick H.V. and Brown, F.H. 1984a “Obsidian sources and patterns of source utilization in Kenya and northern Tanzania: some initial findings” The African Archaeological Review 2 pp.129-152.
- Merrick H.V. and Brown, F.H. 1984b “Rapid chemical characterization of obsidian artifacts by electron microprobe analysis” Archaeometry 26 pp. 230-236
- Ohta, T., Arai, H. and Noda, A. 2011 pp. “Identification of the unchanging reference component of compositional data from the properties of the coefficient of variation” Mathematical Geosciences 43 pp.421-434.
- Orange, M., Bourdonnec, F.L., Bellot-Gurlet, L., Lugliè, C., Dubernet, S., Bressy-Leandri, C., Scheffrs, A. and Joannes-Boyau, R. 2017 “On sourcing obsidian assemblages from the Mediterranean area: analytical strategies for their exhaustive geochemical characterization” Journal of Archaeological Science:

Reports 12 pp.834–844.

- Schedl, A. 1998 “Log ratio methods for establishing a reference frame for chemical change” *The Journal of Geology*, 106, pp.211–228.
- Seccaroni, C. Volante, N., Rosada, A., Ambrosone, L., Bufalo, G. and Avino, P. 2008 “Identification of provenance of obsidian samples analyzing elemental composition by INAA” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 278 pp. 277–282.
- Suda, Y., Grebennikov, A.V., Kuzmin, Y.V., Glascock, M.D., Wada, K., Ferguson, J.R., Kim, J.C., Popov, V.K., Rasskazov, S.V., Yasnygina, T.A., Saito, N., Takehara, H., Carter, T., Kasztovszky, Z., Biró, K.T. and Ono, A. 2018 “Inter-laboratory validation of the WDXRF, EDXRF, ICP-MS, NAA and PGAA analytical techniques and geochemical characterisation of obsidian sources in northeast Hokkaido Island, Japan” *Journal of Archaeological Science: Reports* 17 pp.379–392
- Suzuki, M. 1974 “Chronology of prehistoric human activity in Kanto, Japan, Part II - Time-space analysis of obsidian transportation” *Journal of the Faculty of Science*, 4, pp. 395–469.
- Wan, X. F., Bridges, S.M. and Boyle, J. A. 2004 “Revealing gene transcription and translation initiation patterns in archaea, using an interactive clustering model” *Extremophiles* 8 pp.291–299
- Woronow, A. and Love, K.M. 1990 “Quantifying and testing differences among means of compositional data suites” *Mathematical Geosciences* 22 pp.837–852

(2018年7月4日受付, 2018年11月13日受理)

Obsidian source identification by log-ratio analysis of chemical compositional data

Takuto Kanai*, Nobuyuki Ikeya**, Yasuo Hosaka***

*Research institute of cultural properties, Teikyo University, 1566-2 Yokkaichiba, Isawa-cho, Fuefuki-shi, Yamanashi, 406-0032, Japan

**Meiji university Center for Obsidian and Lithic Studies, 3670-8, Daimon, Nagawa-machi, Chiisagata-gun, Nagano, 386-0601, Japan

***Yamanashi Gakuin University, 2-4-5 Sakaori, Kofu-shi, Yamanashi, 400-8575, Japan

The chemical compositions of obsidian samples provide important information for identifying the archaeological source. However, appropriate statistical analyses of chemical compositional data have not been sufficiently discussed. This paper summarizes a statistical method for analyzing chemical compositional data and introduces a log-ratio analysis to evaluate the chemical composition of obsidian. The additive log-ratio transformation can be used to create a diagram for the identification of sample origins based on specific chemical components. Tests for the identification of stable reference components indicated that SiO₂, Al₂O₃, and MnO are suitable for normalization. The combination of the centered log-ratio transformation and principal component analysis could be used to create an origin identification diagram for multivariate compositional data. Moreover, interactive operation allowed more detailed identification of the obsidian source. By using these log-ratio transformations, statistical analyses of device-independent chemical compositional data are possible. In other words, it is possible to identify the obsidian source at research institutions that do not possess source samples.