

令和元年9月2日現在

機関番号：84601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K12812

研究課題名（和文）ルビジウム ストロンチウム放射壊変系による出土琥珀の産地推定

研究課題名（英文）Provenance study of excavated amber by rubidium-strontium isotope system

研究代表者

植田 直見（UEDA, Naomi）

公益財団法人元興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：10193806

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：樹木から流れ出た樹脂が固化し琥珀になる際に取り込まれた土壌由来の無機元素であるルビジウム（Rb）とストロンチウム（Sr）に注目し、 87Rb - 87Sr 放射壊変系を利用して、出土琥珀の産地推定を試みた。同時にRbとSr以外の微量元素にも着目した。なお、この分析方法は琥珀に対しては今回初めて実施する。そのため、まず試料の分解方法を検討し、極量のSrに対する精度の高い同位体分析手法を最適化した後、測定を実施した。その結果、同位体比と微量元素の含有比から、一部の琥珀試料では産地毎に区別できる可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで出土琥珀の産地は主成分である有機化合物を分析することで推定されてきた。しかし、有機物は劣化しやすく、分子構造がほぼ同じ産地もあり区別がつかない場合も多かった。そこで琥珀となる樹液が固化する際に取り込まれる土壌由来の無機物の分析から産地推定ができないかと考えた。まず、ストロンチウム同位体比分析、さらに微量元素の組成比から産地推定を試みた。その結果、一部の資料では区別が可能であることがわかった。今後さらに分析を進めることでより多くの産地推定が可能となれば、日本各地で出土する琥珀の産地から当時の交易を知ることができるようになり、考古学の分野に寄与できると考える。

研究成果の概要（英文）：We tried to estimate the provenance of the excavated amber using the 87Rb - 87Sr isotope system by focusing on rubidium (Rb) and strontium (Sr) of the inorganic elements derived from the soil components taken in when the resin solidified. We also focused to trace elements besides Rb and Sr at the same time. Further, this analysis method was carried out for the first time to amber. Therefore the decomposing method of the sample was examined, and the measurement was performed after the method was optimized so as to enable highly accurate isotope analysis for the trace amount of Sr. As a result, it was found that some amber samples could be identified for each provenance from the isotope ratio and the content ratio of trace elements.

研究分野：保存科学

キーワード：出土琥珀 ルビジウム ストロンチウム 同位体比 産地推定 微量元素 質量分析

1. 研究開始当初の背景

琥珀は中生代白亜紀から新生代にかけて生育した樹木から流れ出た樹液（低分子有機化合物）が長い年月の間に高分子化したものであり、植物の種類や生成年代によって分子構造が異なることがわかっている。これまでは主成分である高分子有機化合物を比較・同定することで遺跡出土琥珀の産地推定に利用してきた。筆者はこれまでに赤外分光分析、熱分析、熱分解-ガスクロマト/質量分析などの有機物を分析する方法を用いて数多くの基礎データを蓄積し、産地推定を進めてきた。

一方、出土琥珀の産地推定は考古学の研究において、当時の交易を知るうえで重要である。特に多くの琥珀製玉類が出土する縄文時代、古墳時代の琥珀製品の産地推定では、筆者を含め玉類の研究者が様々な方法で研究を進め、多くの成果を発表してきた。しかし、琥珀の起源となる樹液の生成年代と由来する植物が同じである岩手県久慈市周辺と福島県いわき市周辺から産出する琥珀はこれまでの有機物の分析法での区別は難しく、さらに比較的生成年代が新しい岐阜県瑞浪市産琥珀は、岡山県や広島県にまたがる中国山地にも同様の分子構造を有する琥珀が産出することがわかってきた。加えて、出土琥珀は劣化により分子構造が変化することが多く、産地推定が困難となることが多かった。

そこで新たな視点から産地推定ができないかと考え、琥珀に含まれる有機物以外の微量元素に着目した。近年、文化財としての漆製品や発掘された人骨などに含まれるストロンチウム（以下 Sr）の同位体比分析から漆や人類の生育地や生育環境の推定が行われてきた。琥珀は漆と同じように樹木から流れ出た樹液を起源にしていることから同様の方法を用いて産地毎のグルーピングが出来ないかと考えた。

これまで、琥珀の科学的な分析は全て有機物を対象としてきた。今回、琥珀が固化する際に取り込まれた土壌由来の無機元素に初めて着目した。そのため、琥珀中の無機元素についてはほとんど先行研究がない。また、琥珀の生成年代が数千万年前から数億年前と非常に古いためルビジウム（以下 Rb）の放射壊変が影響することも考慮する必要があった。そこで分析方法の開発も含め Sr、Rb 以外の微量元素にも着目し、同位体比分析による産地推定の研究を進める必要があった。

2. 研究の目的

主成分が高分子有機化合物である出土琥珀の産地推定はこれまで主成分の有機物を分析する方法で進めてきた。しかし、分子構造が同じ久慈市といわき市産および瑞浪市と奈義町、三次市、高梁市の場合、さらに劣化により分子構造が変化した琥珀の場合ではこれまでの分析方法では区別がつかないことが分かってきた。そこで琥珀中に含まれる微量元素の中で近年文化財の産地推定に利用され始めたストロンチウム（Sr）同位体比分析に着目した。この方法を用いてこれまで困難であった出土琥珀の産地を推定する方法を確立することを最終目的とした。これまで難しかった劣化した琥珀や分子構造が似た琥珀について産地推定が可能になれば古代の交易を研究するためのより精度の高い有益な情報を考古学の分野に提供できる。具体的には最終目的に向けて以下のような項目について順次研究を進めた。

(1) 分析手法の確立

同位体比分析を琥珀に適用するのは初めての試みであるため、まず精度の高い分析が実施できるように分析手法を検討した。特に、極微量の無機元素を琥珀の主成分である有機物を除去し、精度良く単離する方法の確立を目指す。

(2) Sr 同位体比分析により得られた数値の適切な取り扱い

同位体分析から得られた数値が産地推定にとって意味のあるものかどうかを確かめる。まず、現存の琥珀産地から産出した琥珀（以下標準琥珀）を使用し産地毎の特性と産地間に差が見られるかを検討する。

(3) 琥珀中の無機元素の微量元素分析

Sr と Rb 以外の微量元素についてそれぞれの含有量を測定し産地推定に繋がる元素間の組成比を検討する。

(4) 分析結果から求める産地推定

出土琥珀の分析から得られた結果を標準琥珀と比較し産地の推定が可能であるかを判断する。

3. 研究の方法

琥珀が固化する際に取り込まれた土壌由来の無機元素である Rb と Sr に注目し、 ^{87}Rb - ^{87}Sr 放射壊変系を利用した琥珀の産地推定を試みた。同時に Rb と Sr 以外の微量元素にも着目し含有量を測定した。この分析方法は琥珀に対しては今回初めて実施するため、試料の分解方法や極微量の Sr に対する精度の高い同位体分析手法の最適化を試みた。以下に使用した資料の情報と研究方法をまとめた。

(1) 分析試料

分析に使用した標準琥珀と出土琥珀を以下に示す。標準琥珀は産出地や含有地層、生成年代を表 1 にまとめた。

出土琥珀は縄文時代の遺跡出土琥珀として長野県岡谷市梨久保遺跡出土琥珀（垂飾玉）を、古墳時代の遺跡出土琥珀として静岡県袋井市団子塚古墳出土琥珀（棗玉）の 2 点を使用した。これらは細片に割れておりその一部を分析に使用した。

表 1. 標準琥珀の含有地層と生成年代

所在地	地層	生成年代 (単位: 万年前)	地質年代
山口県宇部市	下片倉層	3,000	新生代古第三紀漸新世
岐阜県瑞浪市	釜戸層	1,600	新生代新第三紀中新世中期
千葉県銚子市	銚子層群	13,000-11,000	中生代白亜紀中期
福島県いわき市	双葉層群	8,900-8,300	中生代白亜紀後期
岩手県久慈市	久慈層群	8,900-8,300	中生代白亜紀後期
ロシアカリーニングラード州		5,500-4,000	新生代古第三紀始新世

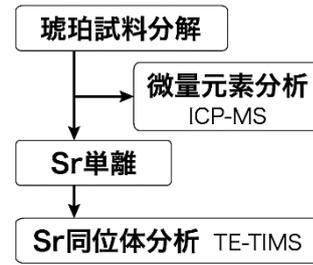


図 1. 試料調整の工程

(2) 資料の調整方法

多量に含まれる有機物の分解方法について以下の 2 通りの方法を検討した。実験の流れを図 1 に示す。

① 乾式法

酸素プラズマによる灰化の後、希塩酸、濃硝酸により有機物を分解した。1 回に使用する試料の量や燃焼台の素材など様々な条件を検討した。

② 湿式法

試料を濃硝酸に溶解し、過酸化水素を加え加熱することで分解させた。

(3) ストロンチウム同位体分析方法

Sr 同位体分析は極微量 (1-10ng) の Sr に対して行い、表面電離型質量分析計 (以下 TIMS) (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製: Thermo TRITON) を使用した。

まず国内における現存の琥珀産出地から採取した標準琥珀の Sr と Rb の含有量を Sr 同位体比とともに測定し、それぞれの同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ と $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$) を求め、標準琥珀の産出地ごとの数値を比較し、区別できるか検討した。さらに、出土琥珀についても同様の条件で分析を実施した。

(4) 微量元素の分析方法

Sr 同位体比分析と同時に Sr と Rb 以外の微量元素の含有量を測定した。微量元素分析には有機物を分解して得られた試料溶液の 1/30 を用い、誘導結合プラズマ質量分析計 (以下 ICP-MS) (アジレント・テクノロジー株式会社製: Agilent 7700) を使用し、Sr および Rb を含む微量元素の定量分析を実施した。無機元素の含有比から産地毎でグルーピングができないかを検討した。

4. 研究成果

(1) 試料の調整方法

構成成分のほとんどが有機物である琥珀から有機物を分解させ、取り除き得られた土壌由来の無機元素を取り出す分解方法として乾式による実験と湿式による実験を試みた。乾式法は酸素プラズマによる灰化の後、希塩酸、濃硝酸により分解、湿式法は濃硝酸に溶解し過酸化水素を加え加熱することで分解させた。両者の方法では乾式法では Sr の操作ブランクが高いことおよび試料のロスが大きいこと、湿式法では多量の試料の扱いにくさと試料のロスが生じ得ることがわかった。

現時点では湿式法が定量性では優れていたため、本研究ではこの方法で資料を分解させた。分解後、図 1 に示した工程に沿って、微量元素濃度測定を実施し、その後 Sr を単離し同位体測定を行った。今回の分析の結果、1~30 mgの琥珀には 1~10ng の Sr が含まれることがわかった。

(2) 分析結果と考察

① Sr 同位体分析

^{87}Rb - ^{87}Sr 同位体系の分析結果を図 2 (左右) に示す。その結果、国内産の琥珀は、Rb-Sr 図上で産地ごとにそれぞれまとまった分布を示すことがわかった。産地ごとの分布域は部分的に重なるものの、瑞浪・ロシアなど一部の産地の試料は、他と明瞭に異なる分布域をもつことがわかった。今回の結果から、Sr 同位体比だけでは国内産の琥珀は明瞭な区別が難しいことがわかったが、 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比を組み合わせて一部の試料 (瑞浪、ロシア) は区別ができる可能性があることもわかった。

② 微量元素分析

微量元素分析の結果から Sr・Rb 以外の微量元素組成比を併用することで産地推定の精度が上がる可能性が導けた。検出された微量元素は数多くあるため、現時点では産地推定に適した元素を決定するまでには至っていないが一例として図 4 に示した微量元素の組成比 (La/Lu と Al/Ca)

をプロットしたグラフでは Sr 同位体比と相関がある可能性を示唆する結果となった。

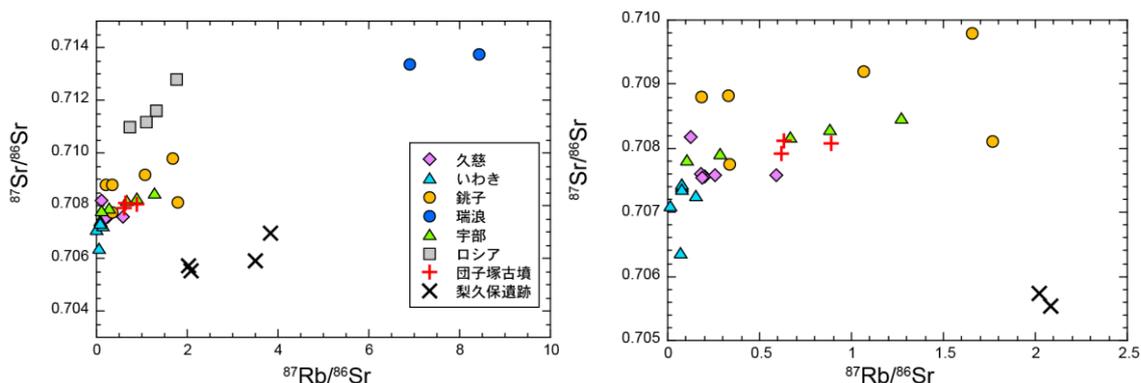


図 2. Rb-Sr 同位体系の分析結果 (右図: 左図の一部を拡大)

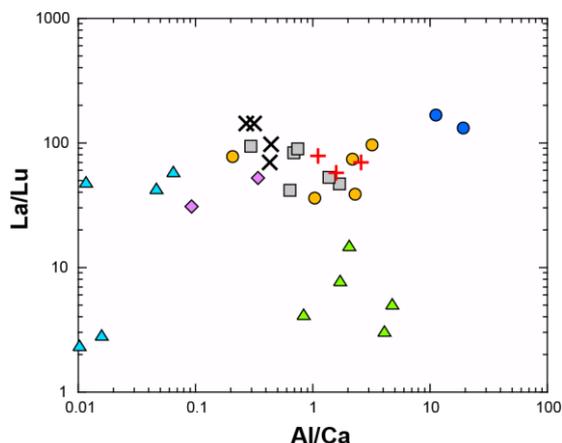


図 3. 琥珀中の微量元素組成

(3) 今後の課題

今回、琥珀に対して初めて無機元素を対象とした分析を実施し産地推定を試みた。その結果、Sr 同位体分析だけでは判断が難しい可能性が得られた。今後は、①産地判別に利用できる微量元素組成比を特定する、②標準琥珀と出土琥珀の無機元素の組成の違いなどを検討する必要があると考えた。

今後さらに多くのデータを蓄積し、無機元素の分析から産地推定の可能性を探り、有機物から推定した結果とも比較することで、より精度の高い産地推定法を確立したい。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (1 件)

植田直見、若木重行、谷水雅治、ストロンチウム同位体分析による出土琥珀の産地推定、日本文化財科学会第 36 回大会 (2019)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

研究代表者氏名：植田直見 ローマ字氏名：UEDA, Naomi
 所属研究機関名：公益財団元興寺文化財研究所 部局名：研究部
 職名：研究員 研究者番号：10193806

(2) 研究分担者

研究分担者氏名：若木重行 ローマ字氏名：WAKAKI, Shigeyuki
 所属研究機関名：国立研究開発法人海洋研究開発機構 部局名：高知コア研究所
 職名：技術研究員 研究者番号：50548188

研究分担者氏名：谷水雅治 ローマ字氏名：TANIMIZU, Masaharu
 所属研究機関名：関西学院大学 部局名：理工学部
 職名：教授 研究者番号：20373459