

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：11101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K21644

研究課題名（和文）遺跡出土アスファルトの高精度原産地推定法の開発と先史流通システムの解明

研究課題名（英文）The development of highly accurate method for estimating the origin of Bitumen excavated from archaeological sites, and The Elucidation of prehistoric distribution systems.

研究代表者

上條 信彦（KAMIJO, NOBUHIKO）

弘前大学・人文社会科学部・教授

研究者番号：90534040

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、縄文時代の流通システムを探るうえで重要な遺跡出土アスファルトに対し、顕微鏡観察およびイオウ同位体比分析を通じて日本列島におけるアスファルト（原油）の高精度な原産地推定法を開発した。研究では、現代の油田採取試料を分析したのち、出土アスファルトとの比較を試み、産地推定が可能なることを明らかにした。

また、アスファルト生成実験を行い、混合・変質に関する検証を経た。さらに分析技術では、文化財用に数mg程度での分析法、およびアスファルトのような水溶液にできない試料に対応できるような新たな装置を開発し、あらゆるサンプルの同位体比分析を可能にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

出土アスファルトに対し、文化財への応用可能な高精度な原産地推定法の確立した点は、国内外で初である。これまで先史時代の流通論は、石材や赤色顔料の蛍光エックス線分析や同位体分析といった高精度原産地推定法が開発されつつあった。一方、アスファルトは有効な出土試料分析法が確立されていなかった。さらに、近年、アスファルト精製遺跡が見つかったことにより、これまでの秋田県槻木での採取説の再考が迫られた。本研究によって、出土アスファルトの原産地が複数あることが判明し、先史時代の天然資源利用戦略と流通の実態解明に寄与することができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have developed a highly accurate method for estimating the origin of bitumen (crude oil) in the Japanese archipelago through microscopic observation and sulfur isotope analysis of bitumen excavated from archaeological sites, which is important for investigating the distribution system of the Jomon period. In the research, after analyzing modern oil field samples, we attempted to compare them with excavated bitumen, and clarified that it is possible to estimate the production area. In addition, a bitumen generation experiment was conducted to verify mixing and alteration. Furthermore, in terms of analysis technology, we have developed a new device that can handle samples that cannot be made into an aqueous solution, such as bitumen, and a method of analyzing cultural assets with a few mg, enabling isotope ratio analysis of all samples.

研究分野：先史考古学

キーワード：原油 アスファルト 縄文時代 イオウ同位体比 原産地推定

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アスファルトは、原油中の軽質分及び潤滑油留分を取り除いた残油で、黒色粘着性の常温で半固体状の物質と定義されている(石油学会 2005)。アスファルトは、高い粘性と撥水性を有し、熱を加えると容易に融解する性質を持つため、世界的にも有史以前から接着剤、防腐剤、防水剤などに使用されてきた。考古遺跡で発掘される人類が初めて見出した接着剤である。特に産油地帯に位置するメソポタミアでは、1 万年以上前よりその利用がうかがわれ、レンガなどの大規模建築物の固定にも使われ、文明を維持するための重要な資源であった。先史時代におけるアスファルトは、原油が自然に気化した天然アスファルトを使用しており、産地が限定される。そのため、他の天然資源と同様に、天然アスファルトの流通の確保が古代国家の戦略上重要であった。現在、考古学では反射率分析などの自然科学的分析を試みたその原産地と流通ルートを巡る議論が交わされている(Connan et al. 2006 ほか)。

日本列島においても日本海沿岸を中心に産油地がある。日本でも東北地方を中心に、北は北海道の音江遺跡から南は奈良県の橿原遺跡まで広い範囲の縄文遺跡からアスファルトが出土している(安孫子 1995)。これらの分布は、産油地のない太平洋沿岸や島嶼部からも発見されることからその流通が議論されている(アスファルト研究会 2017)。

しかしながら、遺跡出土のアスファルト利用はうかがえるものの、日本列島においては、鉱床レベルの高精度な原産地推定が確立していない。海外研究や他の資源の研究に比べて、先史時代の資源開発とその利用が具体的に議論されているのに対して、アスファルト(原油)に対する研究は立ち遅れている。

2. 研究の目的

日本列島におけるアスファルト(原油)の高精度な原産地推定法を開発し、先史時代の天然資源利用戦略と流通の実態解明に寄与する

申請者はこれまで、先史時代の資源利用とその加工技術についての研究を推進してきた。そのなかで、東アジアにおける縄文時代の特殊性として、堅果類・編物・漆といった高度な植物加工技術と、その背景にある天然資源利用戦略が考えられた(上條 2015)。天然資源の利用戦略としては黒曜石・ヒスイなどの石材、水銀朱やベンガラなどの赤色顔料、接着剤としてのアスファルトなどの流通が議論されている。そのなかで、蛍光エックス線分析や同位体分析により石材や赤色顔料の流通については原産地推定の高精度な推定法が開発されつつある。一方、アスファルトについては、その利用が明治期には知られていたものの、出土量すら不明であった。さらに、新潟県・秋田県の遺跡からアスファルトの精製具とみられる資料が見つかったことにより、従来推定されてきた天然アスファルト産地として有名な秋田県榎木以外に原産地があり、かつ原油を気化させてアスファルトを作り出していたことが明らかになった。これによりアスファルト流通の解明には、産油地全体を含めた高精度なアスファルト産地の推定法の確立が重要となってきた。そこで申請者は、弘前大学大学院理工学研究科と合同で、青森県を中心に東北地方・北海道の縄文遺跡から出土するアスファルトについて、その分析結果を用いた原産地推定を行った(氏家・上條ほか 2014・2015)。さらに、申請者は石油資源開発の佐々木栄一氏や、理化学的分析手法に詳しい分担者の南ら他分野の研究者と意見交換を行った結果、原油標本提供への協力と新たな研究法の共同開発について快諾を得たことにより融合的研究の道筋ができた。

3. 研究の方法

(1) 研究体制

本研究は、有機地質学・地球化学・考古学の学際的視点で、下記、出土アスファルトと産地(油田)のバックデータ集積を、各分析の豊富な経験と研究実績を有するチームで取り組んだ。

(2) 研究の方法

①遺跡出土アスファルトの記録・観察・形状分析、各産地試料の収集、機関との調整による所蔵考古資料の集成、原油からのアスファルト生成実験

②各油田試料および、遺跡出土アスファルトに対する微量のイオウ同位体比分析による高精度産地推定技術の開発

以上の各油田試料、遺跡出土アスファルトを収集し、顕微鏡観察、イオウ同位体比分析の2つの分析法の総合的な検討によって、微量かつ高精度な遺跡出土アスファルトの産地法を開発する。

有機地質学では、アスファルト(原油)は炭化水素類に属し、長時間の化学反応「有機熟成」の結果、有機化合物、ケロジェンを形成する(Tissot and Welte 1984)。この過程における有機物の性質を元素組成、熱履歴を反射率分析で知ることができ、来歴が異なる油田を比較するのに有効である。地球化学においては、ケロジェンから熱分解で原油が生成される場合、同位体分別が起こる。さらに各油田の炭素同位体(重川 1985)、イオウ同位体比分析(加藤ほか 2005)などが試みられており、日本列島における有効性が指摘されている。例えば、起源の異なる本州と北海道の原油では、飽和と芳香族の炭素同位体組成の関係が異なる(Waseda and Nishita 1998)。各油田標本の分析は液体・固体双方で実施し、原油からのアスファルト生成実験から揮発成分などの変化も検討する。

本研究で採用したイオウ同位体比分析では、文化財である出土アスファルトにも対応できるように、朱の産地推定で用いられている方法を応用し、微量分析を実現した(Minami T.ほか2005)。採取試料量は1 mm角程度である。分析方法は、酸素(高純度)共存下で燃焼させ、酸化反応管(酸化タンゲステン)と還元管(純銅)で、硫黄成分を二酸化硫黄として調整し、精製カラムで分離しIsoPrime100へ導き、同位体分析を行った。なお、遺跡数の多い北海道や青森県、秋田県、山形県、新潟県では地元自治体の許可や研究者の協力を得て標本採取した。

4. 研究成果

I 各年度の詳細

(1) 令和元年度

①遺跡出土アスファルトの記録・観察・形状分析、各産地試料の収集、機関との調整による所蔵考古資料の集成、原油からのアスファルト生成実験

本年度は秋田県・岩手県・長野県の自治体の協力を得て、出土資料の観察、形状分析を行ったほか、試料採取を実施した。また産業技術総合研究所地質調査総合センター・東京大学総合研究博物館といった3機関の協力を得て採取した試料約30サンプルでアスファルト生成実験を行った。そのほか、漆を混合した状態での変質を知るために実験を行った。

②各油田試料および、遺跡出土アスファルトに対する微量のイオウ同位体比分析による高精度産地推定技術の開発

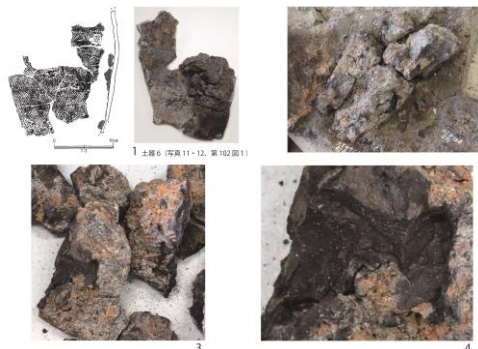


写真 遺跡出土アスファルト精製土器

地球化学では、ケロジェンから熱分解で原油が生成する場合、同位体分別が起こる。イオウ同位体比でも同じ状況が考えられ、多様な生成過程が指摘される日本列島でも有効な分析法とみられる。さらに単なる分析法の定着だけでなく、非破壊が望ましい文化財にも適用できるように0.1mgの微量かつ水溶液にできない試料でも対応できるように開発し、あらゆるサンプルの同位体比分析を可能にする。分析感度として、0.1mg程度のアスファルト試料の分析を目指した。本年度は分担者がいる理化学研究所において、同じく微量なイオウ同位体産地推定法を開発する朱の分析と合わせて、装置を改良した。その結果、まずは朱において有効な方法が開発でき、これをもとに原油にも応用可能なことが確かめられた。標本は液体・固体双方で実施し、原油からのアスファルト生成実験などから揮発成分などの変化も検討した。成果については文化財科学会で発表し、その有効性について意見交換した。



写真 アスファルト精製実験

(2) 令和2年度

①遺跡出土アスファルトの記録・観察・形状分析、各産地試料の収集、機関との調整による所蔵考古資料の集成

本年度は北海道・福島県・群馬県・新潟県の自治体の協力を得て、出土資料の観察、形状分析を行ったほか、試料採取を実施した。

②各油田試料および、遺跡出土アスファルトに対する微量のイオウ同位体比分析による高精度産地推定技術の開発

引き続き分析精度を上げる方法を開発した。本年度は新型コロナウイルスの影響により、分析の開始が遅延したものの、分担者がいる理化学研究所において改良した装置による分析を推進した。その結果、これまで収集した出土アスファルトの微量試料によるイオウ同位体比のデータ収集に成功した。さらに油田試料と比較した結果、整合的なデータが出ており、本分析法が出土アスファルトの産地推定に有効であることが判明した。

京都大学・九州大学の協力により、国内油田原油標本20点を採取した。これにより出土アスファルトの分析データの評価に不可欠な国内の主要油田標本の拡充ができた。成果については日本文化財科学会で発表した。

(3) 令和3年度

①遺跡出土アスファルトの記録・観察・形状分析、各産地試料の収集、機関との調整による所蔵考古資料の集成

本年度は横浜市埋蔵文化財センター、山形県埋蔵文化財センター、秋田県立博物館、大仙市教育委員会、北秋田市教育委員会の協力を得て、出土資料の観察、形状分析を行ったほか、試料採取を実施した。下記②の通り、これまでの装置開発によって超微量試料でも分析が可能となった。これによって、アスファルト塊だけでなく、石鏃や土偶、石製品の接着剤として塗布された微量な試料でも文化財的に重要な箇所を残しつつ分析できるようになった。そこで、サンプル数の多

い山形・秋田県域の分析を進め、本研究で得られている知見に対し量的な安定性を確保することで、実証性の高い議論ができるようにした。横浜市の出土アスファルトは、アスファルトであることが確認された資料集積を行った現在、最も南限に位置する。特異な出土状態であることから、本資料を評価することが関東地方との交流を探るうえでも重要と判断される。原油サンプルの提供については、金沢大学と北海道大学の博物館に打診を行った。この作業の結果、原油サンプルを保管する大学については、現状ほぼ全て情報や試料の提供が完了した。

②各油田試料および、遺跡出土アスファルトに対する微量のイオウ同位体比分析による高精度産地推定技術の開発

本研究では、第二段階として分析法の定着だけでなく、非破壊が望ましい文化財にも適用できるように 0.1mg の微量かつ水溶液にできない試料でも対応できるように開発してきた。昨年度の研究成果により分析感度として、0.1mg 程度のアスファルト試料でも分析が運用できるようになった。そこで昨年度に引き続き、出土アスファルトと油田試料と比較した結果、整合的なデータが出ており、本分析法が出土アスファルトの産地推定に有効であることを確認した。

(4) 令和 4 年度

昨年度以来、新型コロナウイルス拡大の影響により、調査機関の要請により実地調査を見合わせた。また分析機器類の使用が困難な期間が生じた。そこで本年度は、研究期間を延長し、調査ができなかったり、分析が遅れたりした資料を中心に分析を行った。

昨年度に引き続き、埋蔵文化財調査機関所蔵遺跡出土アスファルトの記録・観察・形状分析を実施した。これまで北海道・青森・岩手・宮城・福島・新潟の資料調査をほぼ終えたが、秋田・山形の資料が不足していた。また、長野や神奈川、奈良など点的に所在する出土アスファルト南限について情報が不足していた。①の資料調査はほぼ終えていたが、データ解析やイオウ同位体比分析が未着手であった。そのため今年度は特に横浜市埋蔵文化財センター、山形県埋蔵文化財センター、秋田県立博物館、大仙市教育委員会、北秋田市教育委員会の協力を得て試料採取を実施した試料に対し、同じく昨年度改良した分析装置を用いて、分析を実施した。

また、原油サンプルの提供を受けた九州大学と京都大学の試料 20 点余を分析し、比較用のバックデータを蓄積した。これにより、全国の大学が保管する原油試料のうち提供可能なものはほぼデータが揃ったことになる。

上記、原油標本と出土アスファルトのイオウ同位体比を比較した結果、原油標本と、その周辺で出土したアスファルトとは、ほぼ整合的なデータが出ており、本分析法が出土アスファルトの産地推定に有効であることを確認した。山形のデータが揃ったため、これを応用し、山形県杉沢 C 遺跡出土アスファルトを分析した。その結果、鳥海山麓域でアスファルト精製が行われていたことが判明し、山形県域で初めてアスファルト流通の実態が明らかとなった。

II まとめ

(1) 油田採取標本の分析結果

イオウ同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) は標準物質の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比に対し ^{34}S が多いときプラスの δ 値が得られ、 ^{32}S が多いときマイナスの δ 値が得られる。今回測定した 53 試料は $-17.99\text{‰}\sim+11.65\text{‰}$ の幅広い δ 値が得られ、A ($+11.0\sim+9.0\text{‰}$)、B ($+8.5\sim+7.0\text{‰}$)、C ($+7.0\sim+4.0\text{‰}$)、D ($+4.0\sim+2.0\text{‰}$)、E ($+2.0\sim0\text{‰}$)、F ($-0.5\sim-17.0\text{‰}$) の 6 つのグループに分けられた ($p<0.05$)。各グループの地域をみると、A はサハリン・新潟、B はサハリン・新潟、C はサハリン・新潟・秋田、D は北海道・山形・新潟、E は北海道・秋田・山形、F は北海道、青森・秋田の油田である。全体的にはサハリンと新潟では δ 値が重く (プラス側にシフト)、北海道・青森・秋田では軽い (マイナス側にシフト) という地理的傾斜が見出せる。詳しくみると、北海道では道北と道南、秋田では県南と男鹿半島・県北でそれぞれ 2 つのまとまりが見いだせる。また新潟では黒川・平木田など下越および別所・黒井など上越と、新津・西山など中越で同じく 2 つのまとまりがある。このような地域的なまとまりは、原油の根源岩の質 (堆積環境) の違いを反映するという加藤・梶原ら (1997) の結果と整合する。例えば、新潟は阿賀沖から見附油田へと重くなる傾向とされるが (加藤・梶原ほか 1997)、本結果でも阿賀 (グループ C: $+5.88\text{‰}$)、見附 (グループ B: $+7.88\text{‰}$) という違いが認められる。また、油井や保管機関による差は小さく、グループの範囲を超えない。性状の差をみると、グループ内の変化にとどまり、液体・固体間での変異は小さい。

(2) 遺跡出土アスファルトへの応用と先史の流通

イオウ同位体 $\delta^{34}\text{S}$ において $-16.48\sim+10.33$ の幅広い数値が得られた。この点で、少なくともアスファルトの産地が複数あることは確実である。 δ 値が最も重いのは、松ヶ崎 (八戸市) である。 $\delta^{34}\text{S}$ の重さと試料数をみると原油の結果をふまえ、A~F の 6 つのグループに分けたが、ほぼ整合的である。各グループは、例えば C は、北海道道央、青森、秋田北部~横手盆地、岩手、D は北海道道南、秋田、下越、宮城、福島、E は北海道道央、秋田県央、下越・中越、F は青森、秋田中部・南部、新潟、群馬、長野の遺跡が多い。

油田標本と油田近くにある遺跡を比較すると、鳥野上岱 (A: 9.66) と二ツ井油田 (B: 6.57)、大畑台 (D: -2.77) と船越油田 (D: -5.17)、大沢谷内 (B: 5.44) と新津油田 (B: 5.06) (カッコは $\delta^{34}\text{S}$ の重量平均) で、近似する。最も、 δ 値が軽い六反田南 (糸魚川市) は上越地域の油田に類似する。例えば、新潟は阿賀沖から見附油田へと重くなる傾向にあり (加藤・梶原ほか 1997)、

④の場合、新津より海側の産油地が考えられる。

このように、各油田で得られたイオウ同位体比のデータは、出土アスファルトでも整合的な値が得られた。また、イオウ同位体比分析法を用いた産地推定は、微量でも有効な値を示す。以上、本研究によって、当初目的としていた出土アスファルトのイオウ同位体比微量分析法の開発は、ほぼ達成できたとみられる。今後の更なる出土資料への応用が期待される。

出土アスファルトの 分析結果

イオウ同位体 $\delta^{34}\text{S}$ において-16.48～
10.33の幅広い数値が得られた。
⇒少なくともアスファルトの産地が複数
あることは確実

原油の結果をふまえ、6つのグループに分けた。

- A (+11.0～+9.0‰)
- B (+8.5～+7.0‰)
- C (+7.0～+4.0‰)
- D (+4.0～+2.0‰)
- E (+2.0～0‰)
- F (0～-17.0‰)

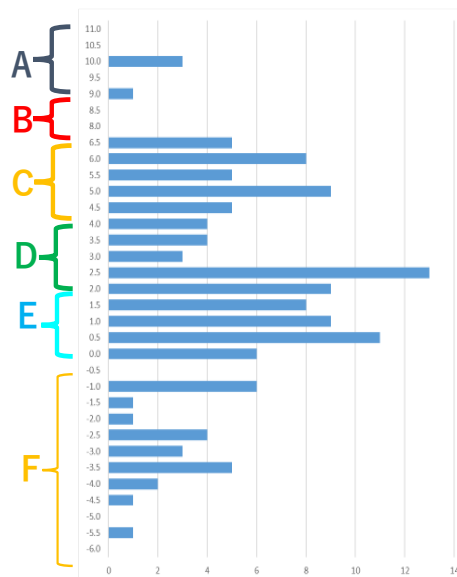


図 遺跡出土アスファルトのイオウ同位体比分析の結果 縦軸： $\delta^{34}\text{S}$ 、横軸：標本数

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 上條信彦, 高橋和也	4. 巻 3
2. 論文標題 アスファルト	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 石川原遺跡	6. 最初と最後の頁 120-125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 上條信彦, 高橋和也	4. 巻 246
2. 論文標題 アスファルト分析	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 山形県埋蔵文化財センター調査報告書 (杉沢C遺跡第1・2次発掘調査報告書)	6. 最初と最後の頁 208-210
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 上條信彦
2. 発表標題 アスファルトの産地推定その後
3. 学会等名 第3回 物流・交流を考える会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上條 信彦, 高橋 和也, 南 武志
2. 発表標題 イオウ同位体比分析による列島産アスファルトの原産地推定
3. 学会等名 日本文化財科学会第37回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上條信彦, 南武志, 高橋和也
2. 発表標題 イオウ同位体比分析による出土アスファルトの原産地推定
3. 学会等名 日本文化財科学会第36回大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

弘前大学北日本考古学研究センター https://human.hirosaki-u.ac.jp/kitanihon/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高橋 和也 (Takahashi Kazuya) (70221356)	国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器科学研究センター・特別嘱託研究員 (82401)	
研究分担者	南 武志 (MINAMI Takeshi) (00295784)	奈良県立医科大学・医学部・研究員 (24601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------