

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 4 月 15 日現在

機関番号：11101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610147

研究課題名(和文)有機地質学的分析を用いた縄文遺跡出土アスファルトの原産地推定

研究課題名(英文) Identification of the origin of asphalt excavated from Jomon Period archaeological sites based on petroleum geological data

研究代表者

氏家 良博(Ujiie, Yoshihiro)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50151858

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：アスファルトは接着剤・防水剤として縄文遺跡から出土する。遺跡出土アスファルト、天然で産出するアスファルトおよび天然の原油を加熱して生成したアスファルトを石油根源岩評価法、具体的には元素組成・マセラル組成・反射率により分析した。個別の分析法の結果は試料の地理的分布と関連性がない。天然および原油由来のアスファルトの分析結果をクラスター分析にかけると、3つのクラスターに分類された。個々の遺跡出土アスファルトの値を加えてクラスター分析した結果、同じ遺跡から出土するアスファルトは同一のクラスターに分類され、天然アスファルトとその産出地に近い遺跡出土アスファルトは同じクラスターに分類されることが判明した。

研究成果の概要(英文)：Asphalts, which is archaeological bitumen as an adhesive and waterproofing agent, have been widely excavated from Jomon Period archaeological sites across northeastern Japan. Asphalt remains from 21 archaeological sites in Japan were compared by applying the elemental and maceral composition analysis and reflectance measurement techniques used in petroleum geology to source rocks. No geographical feature characteristic to a particular region was recognized in any of elemental and maceral composition analyses or reflectance measurements of asphalt samples. Cluster analysis of asphalt samples on the basis of these three variables indicated that archaeological and natural asphalt samples were divided into three clusters, the first originating from bitumen in source rocks in oil fields, the second from altered bitumen, and the third from bitumen in small oil seepages. Cluster analysis showed that several asphalt samples from a site belonged to the same cluster.

研究分野：石油地質学

キーワード：アスファルト 縄文遺跡

## 1. 研究開始当初の背景

アスファルトとは地下から汲みだした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である(石油学会、2005)。アスファルトは加熱により容易に液化することから接着剤、防水剤、防腐剤として利用されており、その歴史は 70,000 年前から始まり、世界各地の遺跡からアスファルトは出土している (Connan et al., 2006)。遺跡出土アスファルトの原産地推定は、当時の交易を解明することに繋がり、種々の研究が行われてきた。その体系的な研究は、中東地域を中心に 1980 年代から報告されており、炭素・水素・硫黄の同位体比、生物指標炭化水素であるステランとテルパンの組成比等の有機熟成指標(埋没・続成作用の程度を表す指標)を利用した地球化学的分析が実施されている (Connan and Nissenbaum, 2004 など)。日本においては、南は奈良県から北は北海道まで 147 か所の縄文遺跡からアスファルトが出土している(安孫子、1995)。その用途は、膠着性を利用し石鏃と矢柄の接着補強や割れた土器の修復に、耐水性を利用して漁労具の防水剤に利用されている。遺跡出土アスファルトの原産地としては、秋田・山形・新潟の油田が漠然と示されてきた(安孫子、1995)。小笠原正明が、化学的分析によるアスファルトの原産地推定を日本国内に取り入れ、高速液体クロマトグラフィと質量分析を応用してアスファルト中の飽和炭化水素分画と芳香族炭化水素分画の組成から東北地方の遺跡出土アスファルトの原産地推定を行ってきた(小笠原、1999; 小笠原・阿部、2007; Kato et al., 2008)。しかし、これらの研究は全て、アスファルトの原産地を現在確認可能な天然アスファルト露出地に限定しており、結果として天然アスファルトの産出地が極少数に限定され、地理的及び交易的に考えにくい原産地の推定となっている。例えば、東北地方の縄文遺跡から出土するアスファルトの原産地は 1 か所を除き全てが秋田県潟上市昭和の豊川油田と結論されている。また、東北地方の遺跡からは全く出土しない新潟県新潟市蒲ヶ沢大入産のアスファルトが、北海道の遺跡のみから出土すると推論されている (Kato et al., 2008)。確かに北海道や青森県から天然アスファルト産出の公式な報告はないが、油徴(原油のしみだし)は北海道から東北地方のグリーンタフ地域で広く認められている。縄文人が原油を加熱して人工的にアスファルトを作り、それを利用したという観点に立てば、遺跡から数百キロも離れた原産地の推定や、海峡を越えた原産地を無理して推定する必要はなくなる。

## 2. 研究の目的

半固体状の石油物質であるアスファルト(土瀝青)は接着剤、防水剤、防腐剤として古代から利用されてきた。日本においては東北

地方を中心に約 150 か所の縄文遺跡からアスファルトが出土している。しかし、遺跡出土アスファルトの体系的な分析はほとんど行われておらず、その原産地推定は科学的データに基づかないものが大部分である。また、これまでの研究では、原油から人工的にアスファルトを生成した可能性を全く考慮していない。

本研究では、原油の加熱によるアスファルトの人工的生成の可能性を確かめ、さらに石油探鉱で用いる石油根源岩評価法を遺跡出土のアスファルトに適用し、天然アスファルト及び原油由来の人工アスファルトの分析値と比較して、遺跡出土アスファルトの原産地を特定しようというものである。

## 3. 研究の方法

(1) 遺跡出土アスファルトの一部は原油から人工的に作られたという可能性を検証する。

アスファルトの定義は、「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」(石油学会、2005)とされており、一般には天然に産出するものと考えられている。そこで、中東地域を対象とした Connan らの研究 (Connan and Nissenbaum, 2004; Connan et al., 2006) も、北日本を対象とした小笠原らの研究 (小笠原, 1999; 小笠原・阿部, 2007; Kato et al., 2008) も全て、遺跡出土アスファルトは現在でも確認可能な露出している天然アスファルトに由来するとの前提に基づいている。しかし、原油を加熱すると軽質分が蒸発して半固体状になることを予察的に報告者は確認している。さらに詳細な原油の加熱実験からアスファルトの人工的生成を立証し、古代人もこの様にして遺跡出土アスファルトを原油から作った可能性を示す。

(2) 遺跡出土アスファルトの原産地として、油田や油徴もその対象に含める。

従来、日本国内の縄文遺跡から出土するアスファルトは天然アスファルト産地から遠路はるばる運搬されてきたと考えられてきた(安孫子、1995; 小笠原・阿部、2007; Kato et al., 2008)。しかし、北海道の野田生遺跡や美々遺跡から出土するアスファルトが、東北地方の遺跡からは全く出土しない新潟県新潟市蒲ヶ沢大入産のアスファルトであるとの推定(小笠原・阿部、2007; Kato et al., 2008)は、縄文時代の交易ルートを考えてみると合理的とは思われない。北海道の石狩地域から勇払平野にかけては小規模ながら油田が点在しており(石油技術協会、1983)、その原油を縄文人が加熱して軽質分を除去しアスファルトを人工的に作り出し、利用していたと考えることは可能であり、自然であろう。同様に、青森県津軽地域からは 33 か所の油徴が発見されている(青森県総務部調査課、1956)。アスファルトを出土する青森県内の縄文遺跡は 50 か所にも上るが、その出土ア

スファルトの原産地を推定する場合にも油徴を無視することはできないのではないかと。(3) アスファルトの遺跡考古学的研究に石油根源岩評価法という理学的な研究手法を取り入れる。

遺跡出土アスファルトの分析結果としては、元素分析・赤外吸収等が一部の遺跡発掘報告書に記載されている(例えば、横山、1997)。しかし、体系的な分析は行われておらず、他の遺跡から出土したアスファルトとの比較検討はほとんど行われてこなかった。小笠原正明は、Connan and Nissenbaum(2004)らの化学的分析方法の一部を日本国内に取り入れ、東北地方と北海道の縄文遺跡出土アスファルトの原産地推定を高速液体クロマトグラフィと質量分析を応用して行った。具体的には、アスファルトに含まれる飽和炭化水素分画と芳香族炭化水素分画の組成に基づいて遺跡出土アスファルトの原産地推定を行った(小笠原, 1999; 小笠原・阿部, 2007; Kato et al., 2008)。しかし、一連の研究の途中で、推定の基準を「4及び5環式炭化水素」(小笠原, 1999; 小笠原ほか, 1999)から「脂肪族及び単環式から6環式炭化水素」(小笠原・阿部, 2007; Kato et al., 2008)に替えたため、結論として推定した原産地が大きく変わってしまった。

本研究ではアスファルトの分析法として、石油根源岩評価法でより簡便で広く利用されている元素分析、マセラル組成、反射率を用い、できる限り多くのアスファルト試料を分析する。

#### 4. 研究成果

独立法人産業技術総合研究所から提供してもらった北サハリン・北海道・秋田県・山形県・新潟県の27個の原油試料、並びに報告者が所有する青森県・秋田県・新潟県の9個の原油試料、合計36個の原油試料を4~42時間、200~400で加熱してアスファルトを生成した。これらの人工アスファルトに加えて、報告者が採取した青森県・秋田県・新潟県の12個の天然アスファルト試料に対して石油根源岩評価法、すなわち元素組成・マセラル組成・反射率の分析を行った。

一例として、原油加熱によるアスファルト試料の元素組成を図1のグラフに示す。横軸は酸素対炭素の原子比、縦軸は水素対炭素の原子比で示してある。このグラフからはアスファルト試料の地理的な傾向を認めることはできない。

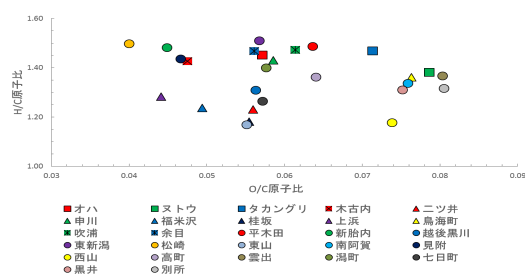


図1 原油由来のアスファルトの元素組成

次に、原油加熱によるアスファルト試料のマセラル組成を図2のグラフに示す。マセラルとは石炭の顕微鏡的構成単位体であり、本研究ではICCP(1998, 2001)及びStach et al. (1982)に基づいてマセラルを同定する。マセラルは反射率の違いから、高等植物の木質部に由来する vitrinite グループ、酸化した植物片や菌核に由来する inertinite グループ、植物の花粉・孢子・草本質に由来する liptinite グループの3つのマセラルグループに大別されており、さらに形態的特徴からそれぞれのマセラルに細分されている。

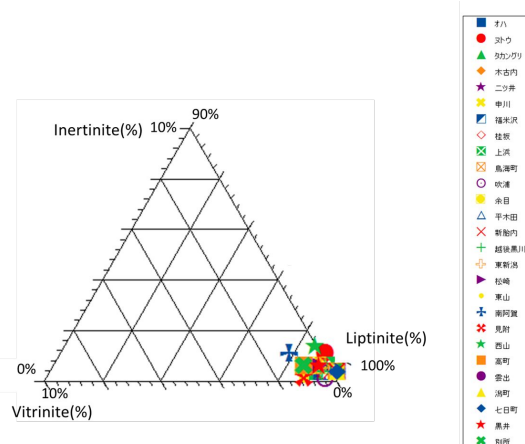


図2 原油由来のアスファルトのマセラル組成

アスファルトの主成分は一般に liptinite グループの amorphinite であり、これらの試料でも97.75%以上が amorphinite で占められている。Amorphinite は不定形質無組織で蛍光を発するマセラルで、その起源物質については詳細が不明である。図2のグラフからは地理的な傾向を認めることはできない。

原油加熱によるアスファルト試料の反射率を図3のグラフに示す。アスファルトは油浸により、その表面が変質するため、浸油をつけずに乾燥系で amorphinite を対象に反射率の測定を行う。

原油加熱により生成するアスファルト試料の amorphinite 反射率は、最小が南阿賀の4.60%で、最大が二ツ井の5.36%である(図3)。図3のグラフからは地理的な傾向を認めることはできない。

遺跡出土のアスファルト試料の amorphinite 反射率は、一般に原油加熱により生成するアスファルト試料の値より高く、

5.30%から 5.71%である。

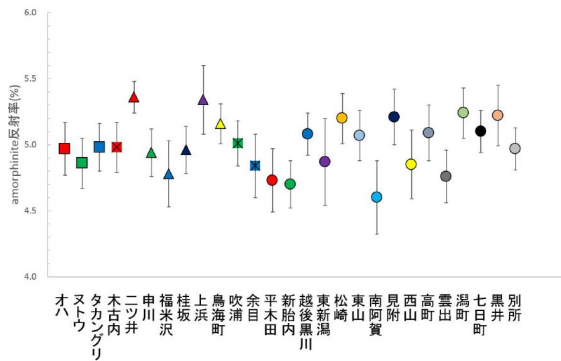


図3 原油由来のアスファルトの反射率

アスファルト鉱の amorphinite 反射率は 7.37%と全試料中最大の値を示す。Amorphinite 反射率は有機熟成が進むほど値が大きくなるので、アスファルト鉱は最も有機熟成が進んでいると考えられる。

個別の分析法の結果からは天然アスファルト試料の地理的特徴を認めることはできない。そこで、原油加熱によるアスファルト試料と天然のアスファルト試料の分析データをクラスター分析にかけた。元素分析の結果から求めた水素対炭素原子比と酸素対炭素原子比、マセラル分類から求めた vitrinite 対 liptinite 比と inertinite 対 liptinite 比、amorphinite 反射率の値を、元素組成:マセラル組成:反射率=1:1:1 になるように変数に重みを加えてクラスター分析にかけた(図4)。

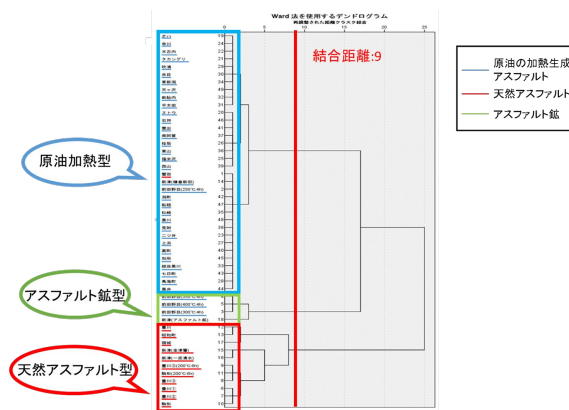


図4 天然及び原油加熱アスファルトのクラスター分析

結合距離 9 を基準にすると、3つのクラスターに分類される。主に原油の加熱生成アスファルト試料から構成されるクラスターを「原油加熱型」、主に天然アスファルト試料から構成されるクラスターを「天然アスファルト型」、アスファルト鉱と 300 以上で加熱された原油の加熱生成アスファルト試料から構成されるクラスターを「アスファルト鉱型」と命名する。原油加熱によるアスファルト試料と天然のアスファルト試料のクラスター分析結果の中に遺跡出土アスファルト

試料のデータを一つだけ追加して、どのクラスターに所属するかを、全ての遺跡から出土するアスファルト試料について個々に調べた。その結果、同一遺跡から出土する複数のアスファルト試料は年代が異なっても同一のクラスターに所属すること、天然アスファルトの産出地点付近の遺跡では「天然アスファルト型」が多いことが判明した。

<引用文献>

安孫子昭二、アスファルト、加藤晋平・小林達雄・藤本強編集、縄文文化の研究 8 社会・文化、雄山閣、1995、205-222  
青森県総務部調査課、青森県石油露頭調査報告書、青森県、1956、29

Connan J. and Nissenbaum A., The organic geochemistry of Hasbeya asphalt (Lebanon): comparison with asphalts from the Dead Sea and Iraq, Organic Geochemistry, 35, 2004, 775-789

Connan J., Nissenbaum A., Imbus K., Zumberge J. and Macko S., Asphalt in iron age excavations from the Philistine Tel Miqne-Ekrin city (Israel) Origin and trade routes, Organic Geochemistry 37, 2006, 1768-1786

International Committee for Coal and Organic Petrology, The new vitrinite classification (ICCP System 1994), Fuel, 77, 1998, 349-358

International Committee for Coal and Organic Petrology, The new inertinite classification (ICCP System 1994), Fuel, 80, 2001, 459-471

Kato K., Miyano A., Ito J., Soga N. and Ogasawara M., The search for the origin of bitumen excavated from archaeological sites in the northernmost island in Japan by means of statistical analysis of FI-MS data, Archeometry, 50, 2008, 1018-1033

小笠原正明、アスファルトの化学分析と原産地、考古学ジャーナル、452、1999、2-5

小笠原正明・阿部千春、天然アスファルトの利用と供給、小杉康・谷口康浩・西田泰民・水ノ江和同・山野健一編集；縄文時代の考古学 6 ものづくり 道具製作の技術と組織、同成社、2007、256-267  
小笠原正明・櫻田隆・能登谷宣康、ニツ井町富根字駒形不動沢地内のアスファルト産出地について、秋田県埋蔵文化財センター研究紀要、14、1999、50-57  
石油学会、石油辞典 第2版、丸善、2005、74

Stach E., Mackowsky M.-TH., Teichmüller M., Taylor G.H., Chandra D. and Teichmüller R., Stach's Textbook of

Coal Petrology (third revised and enlarged edition) . Gebrüder Borntraeger , Berlin, 1982, 535  
Xiao Xianming, Wilkins R. W. T., Liu Zufa and Fu Jiamo, A preliminary investigation of the optical properties of asphaltene and their application to source rock evaluation., Organic geochemistry, 28, 1988, 669-676  
横山ゆかり、天然アスファルト状物質の分析、青森県埋蔵文化財調査センター編集、青森県埋蔵文化財調査報告書 第207集 実吉遺跡、1997、84-90

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 1 件)

氏家良博、相澤武宏、川村啓一郎、安田創、上條信彦、石油地質学からみた遺跡出土アスファルトの原産地推定、考古学と自然科学、査読有、67 卷、2015、47-56

### 〔学会発表〕(計 6 件)

氏家良博、川村啓一郎、安田創、上條信彦、石油地質学からみた遺跡出土アスファルトの原産地推定、第 30 回日本文化財科学会、招待講演、2013,7,6、弘前大学創立 50 周年記念会館(青森県弘前市)

相澤武宏、川村啓一郎、伊藤秀平、布施辰弥、上條信彦、氏家良博、石油根源岩評価を応用した遺跡出土アスファルトの原産地推定、第 31 回日本有機地球化学会、2013,8,19、倉敷市芸文館(岡山県倉敷市)

氏家良博、アスファルトの石油地質学的分析と原産地推定、立命館大学グローバル・イノベーション研究機構拠点形成型 G-RIGO 研究プログラム、“年縞を軸とした環太平洋文明拠点” 函館シンポジウム「環太平洋の文明拠点：津軽海峡圏の縄文文化」、招待講演、2014,3,2、函館市縄文文化交流センター(北海道函館市)

氏家良博、渡邊世梨華、相澤武宏、上條信彦、縄文遺跡出土アスファルトの原産地推定、石油技術協会平成 26 年度春季講演会、2014,6,5、朱鷺メッセ(新潟県新潟市)

氏家良博、上條信彦、遺跡出土アスファルトの原産地を探る、地学団体研究会第 68 回総会、2014,8,23、佐賀大学文化教育学部(佐賀県佐賀市)

氏家良博、原田くるみ、濱田夏樹、マセラルの色から反射率を推定する ビトリナイトの場合、第 32 回日本有機地球化

学会、2014,11,7、ニューウェルシティー湯河原(静岡県熱海市)

### 〔図書〕(計 1 件)

氏家良博、アスファルトの石油地質学的分析と原産地推定、安田喜憲・阿部千春編集、雄山閣、環太平洋文明叢書 1 津軽海峡圏の縄文文化、2015、111-124

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

氏家 良博 (UJIE Yoshihiro)

弘前大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号 : 50151858