

Sn同位体分析法の開発とその考古学的応用

Tin isotope analysis for an archaeological application

山崎 絵里香^{1*}, 中井 俊一², 石原 舜三³

Erika Yamazaki^{1*}, Shun'ichi Nakai², Shunso Ishihara³

¹東京工業大学大学院理工学研究科, ²東京大学地震研究所, ³産業技術総合研究所

¹Grad. Sch. of Sci. and Eng., Tokyo Tech, ²Earthquake Res. Inst., Univ. of Tokyo, ³AIST

[研究背景] 青銅器は銅 (Cu)・スズ (Sn)・鉛 (Pb) の合金によって作られ、鉄器が普及する以前にもっとも広く使用されていた金属器である。青銅器の考古化学的研究における主要なトピックスとしては、製作年代決定や産地の推定が挙げられる。さらに、青銅器はリサイクルが行われていたと考えられており、リサイクル経験の有無は産地判別にも影響を与え得るため、きわめて重要な問題といえる。

青銅器のリサイクルの検証法として、Sn同位体の利用が提案されている(Budd et al., 1995)。これは、Snが揮発性元素であり、また全元素中最多となる10もの同位体が存在し、質量数範囲が広く、青銅器を作る過程での蒸発によって観測可能な同位体分別が起こると予想されるためである。青銅器に含まれる主要元素、CuとPbもSn同様に同位体分別が起こると考えられるが、Cuは現在の分析技術では有意な同位体分別が検出されていない(Mathur et al., 2009)。またPb同位体は地域ごとにその組成が大きく変動するため、製作過程の同位体分別を検出することは困難であるとの理論予想がなされている(Mulliken and Harkins, 1921; Budd et al., 1995)。しかしながら、Pb同位体組成が地域ごとに大きな変動を示すことを利用して青銅器の産地推定が盛んに行われており(e.g. Yener et al., 1991)、Cuについても産地推定の一助となる可能性が指摘されている(Mathur et al., 2009)。青銅器のSn同位体分析はGale(1997)によって行われており、この先行研究では青銅器サンプルはいずれも標準試料に対して有意な差が無くリサイクルを受けた可能性は低いと示唆されているが、青銅器製作過程でのSn同位体分別が実験的に十分検証されていないため、他の青銅器サンプルで同位体分別が検出される可能性はある。

Sn同位体分別によってリサイクルの検証を行うためには、原料となるスズ石 (cassiterite, SnO₂) がもつSn同位体組成が地域によらず均一であるという前提が必要になる。McNaughton and Rosman (1991)は8種類のcassiteriteと金属スズ、標準物質を表面電離型質量分析計 (TIMS) によって分析し、同位体分別の検証を行った。結果として大部分のサンプルは同一の値を示したが、不確かさの範囲を超えた分別を示すサンプルが1つ存在した。また、Clayton et al.(2002)では標準試薬とcassiteriteサンプルの同位体分析が多重検出器型ICP質量分析計 (MC-ICP-MS) によって行われ、サンプルとして使用されたcassiteriteは標準試薬よりも重い同位体に富んでいることが明らかとなった。

[目的] このように、現状では報告されているcassiteriteの同位体データが少ないため、今後さらなるSn同位体データの蓄積が必要である。そこでまず、日本国内のcassiteriteを中心にSn同位体分析を試み、Sn同位体組成の変動を調べることにした。サンプルは、産業技術総合研究所の石原博士よりご提供いただいた。

[実験] まずcassiteriteサンプルをステンレス製乳鉢で碎き、メノウ乳鉢を用いてパウダーを作成した。続いて岩石パウダー約1 mgをテフロンバイアルに測り取り、ヨウ化水素酸を0.3 ml滴下した(Caley, 1932)。バイアルはテフロンボムに入れ100℃で一晩加熱した。加熱後、ヨウ化水素酸をホットプレートで80℃に加熱して乾燥させた。乾固したサンプルに対し濃塩酸を20滴 (約0.6 ml) 加えて溶解させ、超音波洗浄を行ってから上澄み液を回収した。溶け残りがなくなるまで

上の作業を繰り返し、最終的に2%硝酸溶液に希釈した。同位体分析にはMC-ICP-MS (Micromass, Isoprobe) を用い、外部補正元素としてアンチモン (Sb) を試料溶液に加えて測定を行った。また、標準物質としてSPEX社製の標準溶液を用い、bracketting法によりcassiteriteサンプルの同位体比を評価した。

[結果]予備実験の結果、ペルーのcassiteriteサンプルは標準物質に対し、単位質量当たり0.2‰の差があり、重い同位体に富んでいることが分かった。この傾向はClayton et al.(2002)の結果と調和的である。今後、日本のcassiteriteの分析を行い、得られた結果をもとに議論を行う予定である。

キーワード:スズ,同位体,青銅器

Keywords: Tin, isotope, bronze