

SGC053-06

会場:304

時間:5月26日 09:45-10:00

カシテライトのスズ同位体分析法開発とその考古学的応用 Development of tin isotopic analysis for cassiterite and its archaeological application

山崎 絵里香^{1*}, 中井 俊一²

Erika Yamazaki^{1*}, Shun'ichi Nakai²

¹ 東京工業大学大学院, ² 東京大学地震研究所

¹Tokyo Institute of Technology, ²ERI, Tokyo University

[研究背景] 青銅器は銅 (Cu)・スズ (Sn)・鉛 (Pb) の合金であり、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、製作年代決定や原料の産地推定が挙げられる。産地推定に関しては、地域ごとに大きな変動を示す Pb 同位体組成が利用されている (e.g. Brill and Wampler, 1965)。ところが、Pb 同位体による産地推定には、異なる地域の原材料が混合された場合、青銅器の Pb 同位体組成は原料の同位体組成とは一致しないという問題点が指摘されている。さらに、青銅器の中にはリサイクルを経験した物もあると考えられるが、リサイクルの際にも原料の混合が起こり得る。つまり、Pb 同位体は原料の産地推定の有用なトレーサーであるが、すべての試料に適用するには問題があるといえる。

そこで、Sn 同位体による青銅器のリサイクル検証が提案された (Budd et al., 1995a)。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、青銅器製作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。青銅器の主成分、Cu と Pb にも同位体分別が起こると考えられるが、Cu に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 同位体に関しては、同位体分別は起こり得るが、地域ごとの同位体組成変動に比べて無視できると結論付けられている (Barnes et al., 1978; Budd et al., 1995b)。Sn 同位体を用いた青銅器のリサイクル検証によって、限定的ではあるが原材料の混合された可能性を評価できる。すなわち、Pb に加え Sn を用いることでより適切な産地推定が可能になると考えられる。

青銅器の Sn 同位体分析は Gale (1997) によって行われた。試料にはいずれも有意な差が無いためリサイクルを受けた可能性は低いと示唆されているが、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Sn 同位体分別が実験的に十分検証されていないため、他の青銅器で同位体分別が検出される可能性はある。実際、中国から出土した青銅器の予察分析では、Sn 同位体比の変動が確認された (Nakai, unpublished)。

しかしながら、Sn 同位体を用いてリサイクル検証を行うためには、原料となるスズ石 (cassiterite) 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。近年、Haustein et al. (2010) により cassiterite のまとまった Sn 同位体データが報告され、過去最大となる有意な同位体組成変動 (約 0.6 ‰) が観測された。

[目的] 天然の Sn 同位体組成変動が確認されたものの、cassiterite の分析例は未だ少なく、前処理を含め分析法は統一されていない。正確な分析値を得るために、まずは信頼性の高い分析手法を確立する必要がある。そこで本研究では、cassiterite の Sn 同位体分析手法を確立し、事例研究として日本国内の cassiterite を中心に Sn 同位体分析を試みた。試料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 をステンレス製乳鉢で砕き、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°C 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°C 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 0.6 ml 加えて溶解させ、上澄み液を回収した。以上の作業を繰り返した上で溶け残りが見られる場合には、フッ化水素酸および過塩素酸を滴下し加熱することで分解を行った。最終的に得られた分解溶液は抽出クロマトグラフィーを利用して Sn を他元素から分離し (Yi et al., 1995)、回収された溶液は微量のフッ化水素酸を含む 2% 硝酸溶液で希釈した。同位体分析には MC-ICP-MS (Micromass, Isoprobe) を使い、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、standard-sample bracketing 法により cassiterite の同位体比を評価した。

[結果] 分析の結果、本研究で用いた cassiterite 試料にも有意な Sn 同位体組成変動が観測された。日本国内の cassiterite には単位質量あたり最大 0.16 ‰ の変動が確認され、いずれの試料も質量に依存した同位体分別を受けていることが分かった。予察分析で確認された青銅器の Sn 同位体比変動は約 0.7 ‰ であることから、今回の結果は Sn 同位体によるリサイクル検証の可能性を示唆する。

キーワード: スズ, 安定同位体, カシテライト, ICP-MS, 考古学

Keywords: tin, stable isotope, cassiterite, ICP-MS, archaeology