

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Development of Sn isotope analysis for geochemical and archaeological application
著者(和文)	山崎絵里香
Author(English)	Erika Yamazaki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9397号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:横山 哲也,綱川 秀夫,丸山 茂徳,高橋 栄一,野村 英子,中井 俊一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9397号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)

論 文 要 旨 (和文2000字程度)

(Summary)

報告番号	乙 第	号	氏 名	山崎 絵里香
------	-----	---	-----	--------

(要 旨) 錫 (Sn) は融点が低いため、合金材料として利用されることが多く、青銅の主成分として知られている。青銅器はSnと銅 (Cu) ・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。したがって、古代の金属利用について考える上で青銅器は非常に重要なものである。本研究は考古学的な応用を目指したものであるが、青銅器の考古化学的研究における主要なトピックスの1つとして、原料産地の推定が挙げられる。これは、どの地域の原料が使用されたかを明らかにすることにより、青銅器が製作された当時の交易について科学的な制約を加えることができるという点で大きな意義のある研究課題である。この産地判別のトレーサーとして使われるのが同位体組成であり、現にPb同位体を用いたPb原料の産地判別が広く行われている。Pb鉱床の同位体組成は地質時代や場所によって大きく異なるため、鉱床ごとの同位体組成が区別可能であり、考古遺物と鉱石の同位体組成を比較することにより産地判別が可能になっている。近年はPbだけでなく他の元素についても同位体による産地判別の試みが行われており、CuやAg、Sn等についての報告がある。なかでもSn同位体は産地判別だけでなく鑄造時の同位体組成変動を利用したリサイクルのトレーサーとしての可能性が提唱されているが、技術開発とデータの蓄積が不十分であるため、本研究でこれに取り組んだ。

本研究ではまず、Sn鉱石と青銅器に対するSn同位体分析法開発を行った。Sn鉱石は分解が難しく、また、同位体分析に際してはSnをあらかじめ他元素から単離する必要があるが、十分な回収率が得られないという問題を抱えていた。そこで我々は、鉱石の分解にはヨウ化水素酸を、Snの分離にはTRU樹脂を用い、同位体分析には多重検出器型ICP質量分析計を利用することにより、分析方法として確立した。続いて、天然の同位体組成変動について検証を行うため、日本、中国、タイ、およびマレーシアで産出したカシテライトについて同位体分析を行った。同位体組成変動の評価方法としては、試料と標準物質の同位体比の差を1000分率として表したデルタ (δ) 値 (単位: パーミル、‰) を用いた。本研究で用いた同位体比の組み合わせは、 $^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ である。日本と中国のカシテライトについては、 $^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ に最大で0.78 ‰の変動が観測され、アジア地域のスズ鉱石に有意なSn同位体組成変動が存在することが示されたが、この変動はHaustein et al. (2010)によるヨーロッパ地域のカシテライトについての報告よりも小さい。カシテライトのSn同位体組成は、いずれの試料についても質量に依存した同位体分別を受けていたが、天然におけるSn同位体組成変動の原因特定は今後の研究が必要である。

次に、青銅器鑄造時のSn同位体組成変動について検証を行った。SnとCuのビーズを用いて実験的に青銅のブロックを作成し、原料であるビーズと青銅ブロックの同位体分析を行った。原料のビーズは、均質な同位体組成を持つと評価した。鑄造された青銅ブロックは表層部、中心部、底部の3か所から試料を採取し、分析を行った。各部位の同位体組成は、表層部ほど重い同位体に富む傾向にあることが分

かった。この結果は鑄造時に同位体分別が起こることを示唆している。高温で溶かされた青銅は、鑄型に流し込まれた際に開口部から一部が蒸発すると考えられ、蒸発の過程でSn同位体の分別が起きた可能性がある。軽い同位体が選択的に蒸発するため、表層部は重い同位体に富む組成となるはずであり、鑄造された青銅ブロック内における同位体組成変動は蒸発過程における同位体分別によって解釈できる。しかしながら、鑄造時の同位体組成変動の大きさは限定的であり、対して天然の鉱石には有意な変動が見られたことから、Sn同位体は産地判別のトレーサーとなり得ることが示唆された。

最後に、考古遺物のSn同位体分析を行い、Sn同位体を用いた原料起源の推定を試みた。試料は中国出土の青銅器および古銭である。青銅器は0.41 ‰ ($\delta^{124/120}\text{Sn}$) の変動を示した一方、古銭は分析の不確かさの範囲内で均一な同位体組成を持つことが示された。青銅器に見られた同位体組成の変動は、中国のカシテライトが持つSn同位体組成の範囲内であり、鑄造時の分別は無視できるため、いずれの青銅器に対しても中国のSn鉱石が使用された可能性がある。同様に、古銭の同位体組成も中国のカシテライトの変動の範囲内の値を示したことから、中国国内の鉱石を用いて制作された可能性が示唆される。

本研究において、Snは天然において有意な同位体組成変動を示し、鑄造過程における変動は限定的であることが明らかになった。したがって、Sn同位体は原料の産地判別に有用であることが示された。

(論文博士)

論 文 要 旨 (英 文)

(300語程度)

報告番号	乙 第	号	氏 名	山崎 絵里香
<p>(要 旨)</p> <p>Tin is a major components of bronze artifacts and it is one of the oldest metals which human used for time immemorial. Isotope analysis has been expected as a provenancing tracer, such as Pb. To estimate the raw material of metals, we have to measure isotopic composition of ores and artifacts. However there is no sufficient data of Sn isotope ratios for Sn ores mostly due to the analytical difficulties.</p> <p>Firstly, we developed Sn isotope analysis for Sn ore, cassiterite and bronze artifacts. We established sample preparation method such as decomposition of cassiterite and purification of Sn from sample matrices. In addition, we also developed a method of isotope analysis of Sn by using MC-ICP-MS.</p> <p>We investigated Sn isotopic variation for cassiterites yielded in Japan, China, Thailand, and Malaysia. Significant variations were confirmed in cassiterites from Japan and China. Subsequently, we evaluated Sn isotope fractionation in the metallurgical process by casting experiment. As a result, it was found that the extent of variation was limited. Therefore, based on the results of cassiterites and casted bronze block, we concluded that Sn isotopes could be used as a tracer for provenancing Sn metals in bronze products.</p> <p>Finally, we analyzed ancient bronze artifacts and old coins excavated in China. Tin isotopic ratios of both bronze artifacts and old coins were within the variation of cassiterites from China. These results were consistent with the idea that cassiterites in China were utilized as raw materials of these archaeological samples. Furthermore, we found that one bronze artifact excavated in Beijing had the same Sn isotopic composition with cassiterite from Dulong deposit in Yunnan. Therefore we would like to point out a possibility that there was a cultural contact between these two regions at the period when the artifact was manufactured.</p>				