



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	遺跡出土アスファルトの起源とサハリン
Author(s)	小笠原, 正明
Citation	サハリンにおけるオホーツク文化の形成と変容・消滅 : 日ロ共同シンポジウム, 5, 119-123
Issue Date	2002-02-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/73776
Type	conference paper
File Information	119-123.pdf



遺跡出土アスファルトの起源とサハリン

小笠原 正明

北海道大学高等教育機能開発総合センター

Origin of Natural Asphalt Excavated from Archeological-Site and Relevance to Sakhalin-Island

Masaaki Ogasawara

Center for Research and Development for Higher Education, Hokkaido University

Sapporo 060-0817, Japan

Abstract-Mainly in prehistoric Jomon-era in Japan, natural asphalt, nonvolatile material formed from petroleum oil penetrated up to the vicinity of the earth surface from the well, had been used as adhesive from 5500 BP to 500 AD. The petroleum oil is derived from bio-organic material accumulated in the sea or swampland which had been enclosed deep in the earth by crustal reformation. Biopolymers such as lignin, cellulose, lipid, and protein underwent various denaturing processes by heat, earth pressure, and environmental rocks, which might work as catalyst, resulting in being converted to many different compounds with extremely complicated chemical structure. Because of this complexity, the search for the origin of excavated asphalt obtained from Jomon-sites by means of chemical analysis has been unsuccessful until recently. We applied the method of heavy oil analysis to excavated asphalt and successfully classified them into several different groups. From the quantitative analysis of paraffin fraction of the oil component, we found that some of the samples could be associated to certain natural asphalt-producing sites in Japan. In this study the relevance of the asphalt samples excavated in Funadomari-site in Rebun-island to Sakhalin-island is discussed based on the results of chemical analysis.

1. はじめに

天然アスファルトは、地表付近に漏れ出した原油中の揮発性成分が失われて残った不揮発性の物質である。そのもとになっている原油は、古生代において海や湖沼などに沈積した生物有機体が、その後の地形の変化によって地中深く閉じ込められてできたものである。これらの根源生物のバイオポリマー（リグニン、セルロース、脂質、蛋白質など）は、もともと化学構造が複雑であるうえに、長い地質年代の経過とともに地熱、地圧、周囲の無機物の影響などによってさまざまな変成作用を受けている。その出土アスファルトの化学分析から産地や供給ルートを推定することは長いあいだ困難とされてきたが、90年代に北海道南茅部町豊崎N遺跡で巨大なアスファルト塊が発掘されたのを契機に、化学分析による産地同定の研究は飛躍的に進歩した（小笠原 1994, 1999a, 1999b）。

北海道や東北の縄文遺跡から出土するアスファルトのパラフィン成分の「 z 数解析」から得られた「 R 値」の分析から、新潟県周辺の試料は R 値の高い新津系統が主であり、東北地方には R 値が低い二ツ井系統とそれよりやや R 値が高い別の系統の試料が存在することが分かった。特に、二ツ井系統については、米代川と馬淵川に沿った交易ルートが推定できた。

2000年に同様の方法を北海道北端の礼文町船泊遺跡から出土した試料に応用した。これは調査者が「Ⅲ層」とした縄文時代後期中葉（約3500年前）の包含層から出土した鹿の角製離頭銚頭に付着していたものである。その結果、これまでに分析したどの試料よりも R

が高く、統計的にも新潟県産でもなく秋田産でもないことが証明された。そこで、可能性としてさらに北に位置するサハリン産ではないかと考え、サハリンの遺跡におけるアスファルトの出土状況を調査するとともに、サハリン北部において自然に湧出している石油起源のアスファルト状物質の分析を行った。

2. 実験方法

発掘試料の表面部分を取り除いて一部を元素分析のためにとっておき、一部をベンゼン-メタノール混合溶媒で抽出した。可溶分の溶媒部分を減圧蒸留で除いて乾燥したのちさらにn-ヘキサンで抽出した。ヘキサン可溶分はオイル分、不溶分はアスファルテンと呼ばれている。オイル分に含まれている溶媒を減圧蒸留で除いたあと、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) にかけた。試料注入からもっとも短い保持時間で脂肪族炭化水素 (パラフィン) 類や脂環族炭化水素 (シク値ロパラ

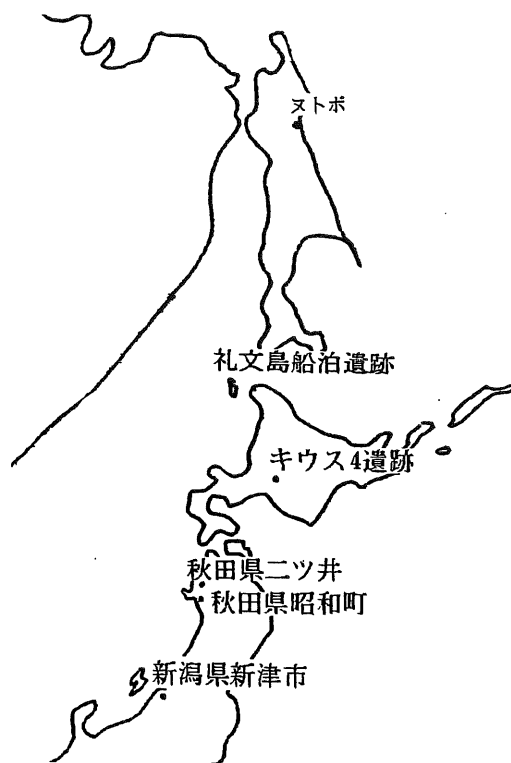


図1 アスファルト産地と遺跡

フィン) 類などの飽和炭化水素部分 (フラクションP) のピークが現れ、次いでベンゼン環を1個持つ炭化水素すなわち1環芳香族部分 (フラクションM), さらに2個を有する2環芳香族部分 (フラクションD), 3個以上を有する多環芳香族成分などのピークが一部重なって現れた。最後に、HPLCのカラムをクロロフォルムで洗浄して、極性化合物部分を分離した。このようにして、それぞれの部分を分割することができた。フラクションPまたはフラクションMを分取してFI型質量分析 (マス) スペクトルにかけると、それぞれの成分のマスパターンが求められた。

3. マススペクトルのZ数解析

出土アスファルトのオイル分のフラクションPのマススペクトルを比較した。その結果、北日本各地で発掘されたアスファルト試料のスペクトルは、数種類のパターンに分類できることがわかったので、さらにZ数解析による産地推定を試みた。Z数とは、炭化水素の一般式を C_nH_{2n+z} と表した時の z のことで、パラフィン系炭化水素からの水素の不足数に相当し、分子構造中に不飽和結合を持たないときはナフテン環の数のみに依存する。実測のスペクトルを、 $z=2$ から $z=-10$ まで2つおきの7つの成分スペクトルに分割してみたところ、スペクトルの形を特徴づけているのは、 $z=-6$ と $z=-8$ であることがわかった。 $z=-6$ と $z=-8$ の成分はそれぞれ重質油のバイオマーカーとして知られているステラン類およびホパン類を含むものなので、この結果は妥当である。実測のマススペクトルについて、 $M/z=300-600$ の範囲で $z=-6$ と $z=-8$ のスペクトル強度の比をとって、これをR値と名付けて産地推定のための指標とした。

4. 東日本のアスファルトの産地分析の概要

このような分析の結果、秋田県米代川・岩手県馬淵川の2河川、およびその支流域にあ

表1 天然アスファルトのパラフィン成分のR値

県名	遺跡及び原産地名	R 値	新潟県新津市試料 に対する相対偏差	秋田県二ツ井試料 に対する相対偏差
秋田	秋田県二ツ井駒形地区	0.632±0.036	-3.386	-
新潟	新潟県新津市大入地区	0.837±0.060	-	5.275
ロシア	ヌトボ 一回目	0.688	-2.453	1.555
	二回目	0.592	-4.048	-1.092
	三回目	0.630	-3.426	-0.060
	四回目	0.682	-2.566	1.368
北海道	礼文島船泊遺跡B10-16Ⅲ②	1.051	3.547	11.514
	礼文島船泊遺跡C17-13 V	1.038	3.328	11.150
	礼文島船泊遺跡C6-8Ⅲ	1.250	6.832	16.965
	キウス4A ア1	0.772	-1.072	3.847
	キウス4A ア3	0.695	-2.344	1.736
	キウス4A ア4	0.742	-1.565	3.028
	キウス4A ア5	0.667	-2.802	0.976
	キウス4A ア6	0.738	-1.628	2.924
	キウス4B①No1	0.648	-3.121	0.446
	キウス4B①No2	0.622	-3.554	-0.272
	キウス4B②	0.641	-3.234	0.258
	キウス4B③	0.777	-0.986	3.990
	キウス4B④	0.678	-2.624	1.271
	キウス4B⑤	0.611	-3.730	-0.565
	キウス4B⑥	0.731	-1.754	2.715
	キウス4B⑦	0.641	-3.237	0.254
秋田	昭和町豊川油田	0.645	-3.171	0.362
	No2	0.717	-1.977	2.344
	No3	0.646	-3.153	0.393
	No4	0.718	-1.958	2.376
	昭和町②	0.720	-1.924	2.433
		0.719	-1.941	2.405

表中下線部は相対偏差3以上のものを示す。対応する産地のものではないとみなせる

る伊勢堂岱、川口、君成田、寺久保の各遺跡出土の試料のうちで二ツ井産ではないと言えるものは一つもないことがわかった（小笠原 1999a, 1999b）。一方、同じ北東北出土の試料でも、秋田県の潟前遺跡や岩手県の塩ヶ森遺跡出土のものは相対偏差が大きく、二ツ井産である可能性はほとんどなかった。さらに、馬淵川の河口から三陸海岸を南に100キロほど下った岩手県山田町の沢田Ⅰ遺跡出土の試料は駒形の試料に非常に近かった。しかし、さらに南の内陸部にある相ノ沢遺跡出土の試料は別系統であった。米代川と馬淵川をつなぐラインは、縄文前期・中期の代表的な土器形式である大木式と円筒式を区別する南北の境界線であり、その後も日本海側と太平洋側をつなぐ重要な交易ルートであったことを考えれば、駒形産アスファルトがこのルートをたどって三陸沿岸まで運ばれたと考えるのは妥当だろう。

5. 船泊遺跡出土のアスファルトのR値

表1に、礼文町船泊遺跡出土のアスファルト試料のR値を、他の試料のデータとともに示した。産地である新潟県大入遺跡および秋田県二ツ井駒形産の試料のR値からの相対偏差も示している。相対偏差とは、産地の試料のR値の平均値と各遺跡出土試料のR値との差をとり、それを産地試料の標準偏差で割って得られたもので、それぞれの産地の試料か

らの隔たりを示すものである。

これらの結果と比較すると、船泊遺跡出土のアスファルト試料は特異である。R 値がいずれも 1 を越えており、そのうちの 1 つは 1.25 にも達している。これまでに日本国内で得られたアスファルト試料の R 値は、0.64- 0.95 の範囲に入っており、1 を越えた例は他にない。このことから、現時点では船泊遺跡出土のアスファルトは日本国内の既知の産地から来たものでも無いと言える。

6. サハリンの天然アスファルト

サハリンの遺跡から出土した天然アスファルトについては報告がない。サハリン大学のアレキサンドル・ヴァシレフスキー教授の研究室に所蔵されている出土石器や土器片にも、調査した範囲ではアスファルトの痕跡を見出すことができなかった。一方、サハリン北部およびその沿岸は、石油や天然ガスの埋蔵地として良く知られており、現在盛んに開発が進められている。ヴァシレフスキー教授によると、図 1 に示したヌトボ地域には天然アスファルトの湧出地があり、容易に採取が可能であるという。そこで同氏に依頼して、同地の試料を採取し、分析を行った。図 2 にこのようにして得られたヌトボの試料のオイル成分のマススペクトルと、それを z 数ごとに分割したスペクトルを示した。比較のため、秋田産のアスファルトでもっとも良く調査されている二ツ井産の試料と、新潟の黒川油田から採取した原油試料についても示した。また、ヌトボの「アスファルト試料」と黒川油田の原油試料から得られた R 値を表 1 に示した。

図 2 において、 z 値ごとに分割したスペクトルを比較すると、 z が -6 より小さい範囲では大きな違いがないが、 z が 2 から -4 の範囲では、ヌトボと黒川油田の試料は良く似ており、いずれもスペクトルの積分値が二ツ井試料に比べて著しく大きい。すなわち、パラフィン成分に関する限り、ヌトボの試料はむしろ原油に近いことが分かる。一方、表 1 の R 値を比較すると、ヌトボの試料はむしろ二ツ井の試料に近い値を示しているが、原油とアスファルトの R 値は相関はもともと低いから、これは意味のある結果ではない。

7. 今の段階での結論

サハリンでは、北海道の縄文時代に相当する時代までの遺跡から天然アスファルトが出土したという報告は無く、先史時代の産地についての情報も得られていない。現在、天然アスファルトの湧出値として知られているヌトボの試料を分析した結果によると、この試料はパラフィン成分に関する限り原油に近いものであり、天然アスファルトとは言えないことが分かった。従って、今の段階では、船泊遺跡から出土した天然アスファルトとサハリンとの関係は無いと結論せざるを得ない。しかし、サハリンの先史時代および古代の天然アスファルトに関する研究は緒についたばかりであり、この結論はあくまでも暫定的なものである。

謝辞 この研究にご協力いただいたサハリン大学のアレキサンドル・ヴァシレフスキー教授、北海道大学大学院工学研究科の宮尾晃氏に感謝します。

参考文献

- 小笠原正明・阿部千春・前川靖明・横山 晋 (1994) 「豊崎 N 遺跡出土の天然アスファルト塊」『考古学ジャーナル』 373 号：pp. 25-29
- 小笠原正明 (1999a) 「縄文時代の交易—アスファルトがたどった道」『化学』 9 月号：pp. 28-30
- 小笠原正明 (1999b) 「アスファルトの化学分析と原産地」『考古学ジャーナル』 452 号：pp. 2-5

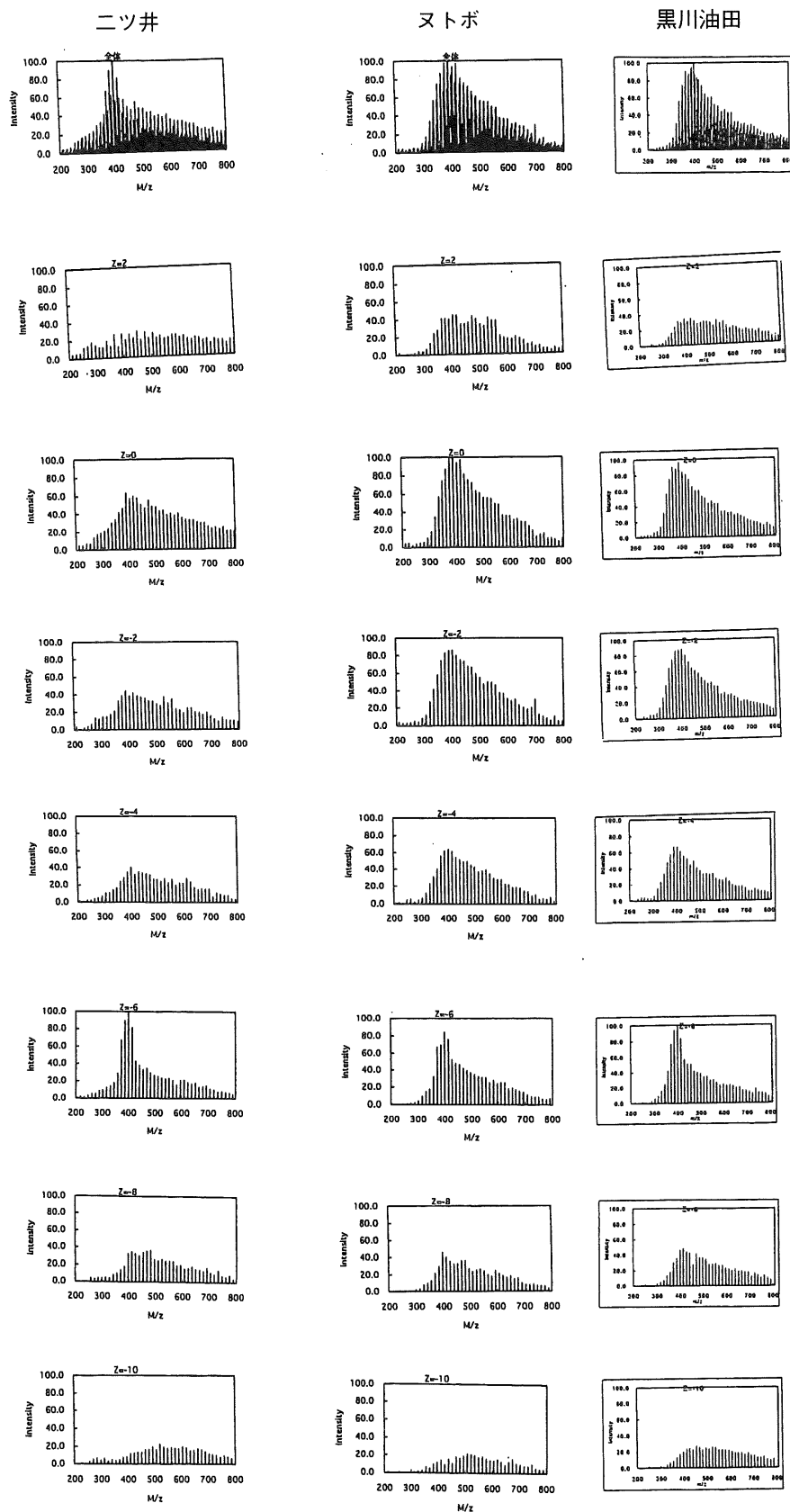


図2 パラフィン成分のRI マススペクトル (一番上の行のスペクトル)。上から2 番目以下はそれぞれの z 数で分割したもので、上から $z = 2$ で2 つおきに $z = -10$ まで。