

赤外吸収スペクトルによる琥珀の産地分析

室 賀 照 子*

1. はじめに

琥珀は古くから装身具として用いられており、我国においてもすでに石器時代の遺跡から発掘されている。¹⁾そしてそれは縄文、弥生、古墳の各時代を経て正倉院御物にも数多く見いだされている。それらは玉として、あるいはラデンに象眼されたりして、今もなお芸術的価値を保ちつゝ大切に保存されている。

著者はイランのマリーク遺跡から琥珀が発見されたことを報告し²⁾、このものはバルティック産のものであることを明らかにした。³⁾

ヨーロッパにおいては古代の交易ルートの解明の一手段として、琥珀がその対称物質に選ばれている。我国においても古代から日本各地において琥珀の玉、棗玉あるいは勾玉をはじめ種々の形として用いられている⁴⁾のでこれらの琥珀の産出地を同定し、各時代における交易の様相を明らかにすることは有意義なことと考えられる。

従来、琥珀の産地同定には琥珀酸の含有量による分類が試みられていたが、必ずしも有効な方法と云えなかった。このため Beck らは^{5~8)}この目的に赤外吸収スペクトルを適用することを提案し、これがバルチック産と非バルチック産の琥珀の識別にとくに有効であることを示した。また Savkevich と Shaks はバルチック産の琥珀の赤外吸収スペクトルについて詳細な議論を行なった。著者は日本産の琥珀について赤外吸収スペクトルによる産地同定が可能なことを報告した^{10~11)}ので、その概略について述べる。

2. 実験および結果

赤外吸収スペクトルの測定には Perkin-Elmer 521 型回折格子分光器を用い、試料は KBr 錠剤とした。

以下、産地別にそれぞれの琥珀の赤外吸収スペクトルの特徴について述べる。またこれらの代表的なものを第1図～2に示す。

* 京都女子学園，京都市東山区今熊野北日吉町 17

バルチック産：この特徴は $1250 \sim 1175 \text{ cm}^{-1}$ の水平部分とそれにつづく 1150 cm^{-1} の吸収、 1050 cm^{-1} にかけて現われる幅広い吸収、および 885 cm^{-1} の吸収、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動による 1710 cm^{-1} の強い吸収の肩として、 1640 cm^{-1} に $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動による弱い吸収であり、Beck^{5~7)}やSavkevich⁹⁾らの観察と完全に一致する。

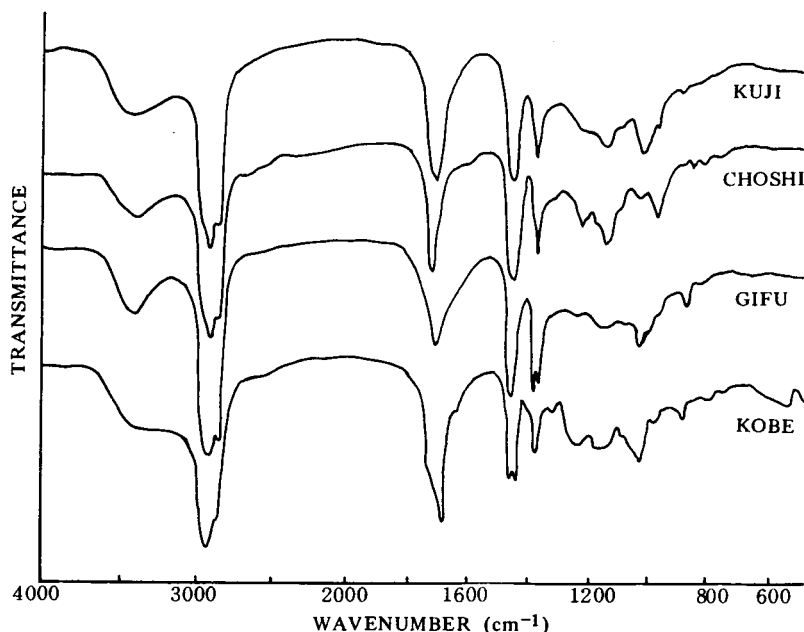


Fig. 1 Infrared absorption spectra of ambers from Japan

久慈産：岩手県久慈市大川目および夏井から産出した資料6種類（大川目Ⅰ—褐色，大川目Ⅰ—黒褐色，大川目Ⅱ，夏井，久慈Ⅰ，久慈Ⅱ）について検討した。大川目と夏井とは同一地層であるが行政区分が異なっている。スペクトルのパターンは全体としてバルチック産に似ているが，バルチック産に較べ， 1720 cm^{-1} の吸収が相対的に弱く， $1250 \sim 880 \text{ cm}^{-1}$ のスペクトルがくずれた感じになっている。 880 cm^{-1} の吸収はバルチック産のそれより弱い。またバルチック産では 1020 cm^{-1} の吸収が 1150 cm^{-1} のそれに較べて弱い，久慈産では二つの吸収が同程度の強度を示している。

銚子産：千葉県銚子市，外川，海鹿島，波止山，長崎海岸，犬吠崎，西明浦の各地から得られた9資料について検討した。これらの赤外吸収スペクトルはいずれも互に類似したパターンを示しており，バルチック産や久慈産の琥珀とは，明確に区別出来る。銚子産のスペクトルの特徴は， 1220 ， 1130 ， 1080 ， 1020 ， 970 cm^{-1} に比較的弱い一連の吸収がみられること， 880 cm^{-1} の吸収が消失していることである。

岐阜産：岐阜県瑞浪市釜戸および恵那市武並町竹折の宿産出の2資料について検討した。両者は非常によく似たスペクトルを示している。その特徴として 1700 cm^{-1} 附近の吸収が逆三角形をしていること、C—H伸縮振動による 2900 cm^{-1} 附近の吸収およびメチル基の対称変角振動による 1370 cm^{-1} 附近の吸収に明確な分裂が認められることなどが挙げられる。1240, 1150, 1040, 990 および 970 cm^{-1} に弱い吸収が現われるのもこの試料の特徴で、 885 cm^{-1} の吸収もはっきりと認められる。

神戸産：神戸市兵庫区小河産出のものである。このスペクトルでは 1690 cm^{-1} に極大をもつC=O伸縮振動の吸収の高波数側に幅広い肩がみられる。1240, 1150, 1030, 970 および 790 cm^{-1} に弱い吸収があり、 885 cm^{-1} の吸収も存在する。この資料の最大の特徴は530 および 460 cm^{-1} に非対称で非常に幅広い吸収を示すことである。

撫順産：入手経路の異なる資料について検討した。これらは互によく似たスペクトルを示し全体としては銚子産のそれに近い。しかし銚子産のスペクトルでは 970 cm^{-1} の吸収が、 1020 cm^{-1} の吸収よりかなり強いのにに対し、撫順産のそれでは2つの吸収が同程度の強さを示している。

Palmnicken, East Prusia産：全体のスペクトルの形はバルチック産のそれがくずれた感じになっているが、この試料では 885 cm^{-1} の吸収が全く認められない。

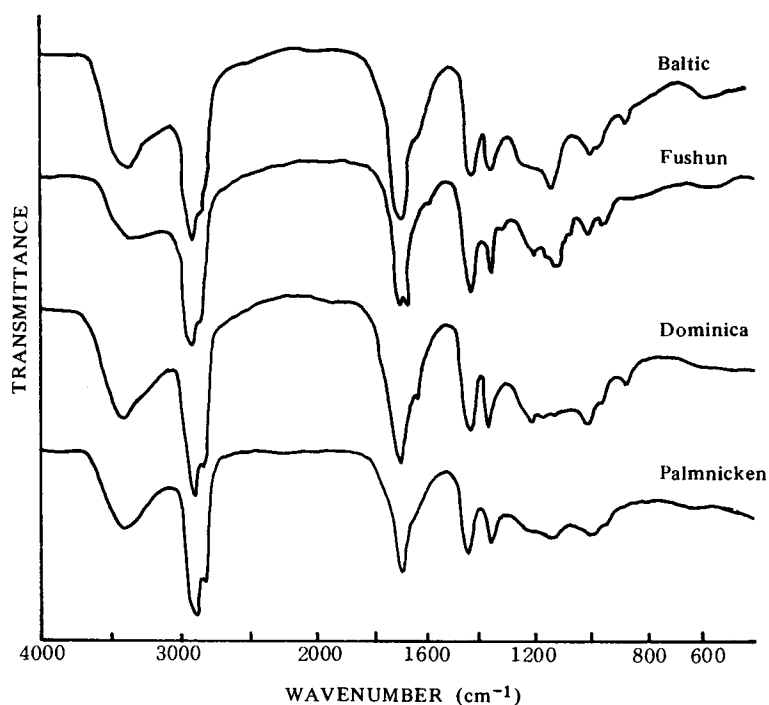


Fig. 2 Infrared absorption spectra of ambers from foreign land

Dominica産： 1030 および 885 cm^{-1} の吸収など、バルチック産のスペクトルに似ているが、 1230 cm^{-1} に幅広い吸収が現われる点で異なっている。

New Zealand産： この資料の特徴は、3090、1640 および 885 cm^{-1} にいずれも不飽和結合に関係した吸収がかなり強く現われていることである。また 1230、1150 および 1020 cm^{-1} にみられる幅広い吸収の強度もかなり大きい。

Retinite, Dalmatia, Yugoslavia産： 以上の琥珀のスペクトルとはかなり異った様子を示している。1700、 1600 cm^{-1} に2つの極大を示す幅広い吸収、1000～1050 および 530、 470 cm^{-1} に現われる比較的強い吸収がこのスペクトルの特徴である。これは久慈産の琥珀が特に薰陸(くんろく)と呼ばれレチナイトだとする説があるが、琥珀とレチナイトは明らかに異なったスペクトルを示すことより、久慈産のものは琥珀である事が証明される。

3. 発掘資料の同定

以上述べてきた地質学的琥珀の特徴をもとにして、発掘資料の産地同定を行う。

考古学資料として長池古墳、東大寺山古墳群出土のものについて述べる。長池古墳は京都府城陽市富野荘上の芝にあり、古墳時代後期中葉を降るものと推定される不整な前方後円墳である。琥珀は棗玉やその破片が出土した。また東大寺山古墳群は奈良県天理市樺本東大寺山にあり、この12号墳から出土したものを用いた。この古墳は横穴式石室墳で6世紀中頃のものとして推定されている。琥珀は丸玉が出土しており、天理大学舎関恕博士は首飾りに使用されたものと考えておられる。¹²⁾ この古墳群からは数個の琥珀が出土しており、その産地同定を行ったが¹⁰⁾ その中から3資料についての赤外吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。

長池古墳および東大寺山古墳の3資料は何れもよく似たスペクトルを示し、しかもこれらは久慈産の特徴をすべてそなえている事より、久慈産出のものと同定出来る。このことは古墳時代においてすでに東北の久慈と、京都府あるいは奈良県といった近畿地方と交易があった事を示すものである。

我国における琥珀の産出地は非常に少く、しかも古代にあっては採掘技術や、工具が発達していないため、琥珀の入手は露頭にあらわれているものや、標着してくるものに限られて、更に産地は限定されてしまう。そしてそれらが交易に交易を重ねて、日本全土に拡がって行ったものと考えられる。特に久慈は埋蔵量も我国内では比較的多く、その質も他に比べて良質のものであったために古代から珍重されたのであろう。

今後共更に琥珀についての研究を重ね、各時代において、どのような経路で琥珀が各地に伝播して行ったのか、日本におけるアンバー・ルートを是非解明してゆきたいと考えている。

本研究を行うにあたり、種々資料を御提供戴きました数多くの先生方に感謝致します。

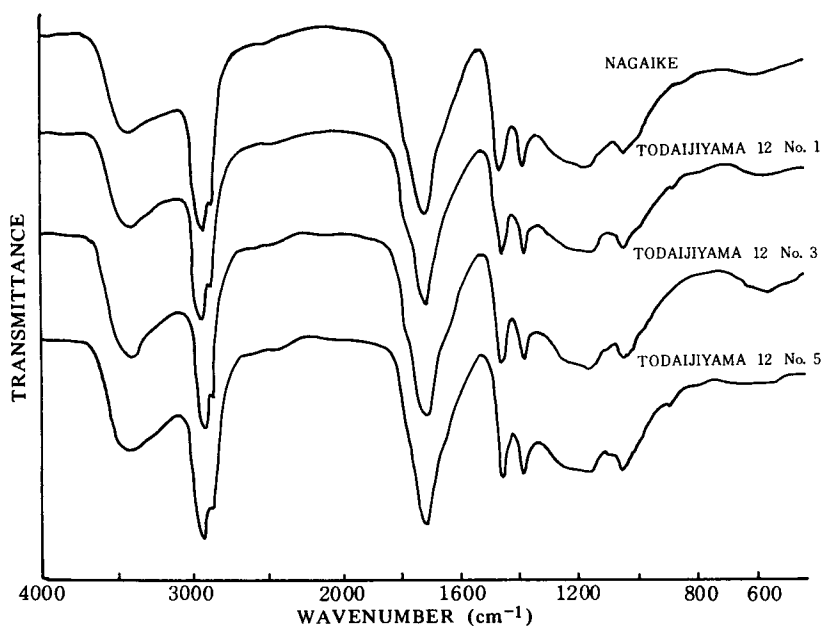


Fig. 3 Infrared absorption spectra of ambers from Old tomb in Japan

参 考 文 献

- 1) 野口義麿“考古学雑誌” 38 65 (1952)
- 2) T. MUROGA, *Bull. Jap. Stud. History of Science* 9 99 (1970)
- 3) T. MUROGA, C. W. Beck *ibid* 11 99 (1972)
- 4) 室賀照子“科学史研究” 118 II-15 89 (1976)
- 5) C. W. Beck, *Archaeometry* 23 7 (1970)
- 6) C. W. Beck, E. Wilber, S. Meret, D. Kossove, K. Kermani *ibid* 8 96 (1965)
- 7) C. W. Beck, E. Wilber, S. Meret, *Nature* 201 256 (1964)
- 8) J. Langenkein, C. W. Beck, *Science* 149 52 (1965)
- 9) S. S. Savkevich, U. A. Shaks, *Zr. Prikl. Khim* 37 930, 1120 (1964)
- 10) 藤永太郎, 竹中亨, 室賀照子“日化” 9 1653 (1974)
- 11) 藤永太郎, 竹中亨, 室賀照子“分析化学”(投稿中)
- 12) 金関恕, 私信

THE ORIGIN OF THE ARCHAEOLOGICAL AMBER IN JAPAN

— Studied by Infrared Spectra —

Teruko MUROGA

There are many archaeological amber objects found in Europe and some attempts have been made to determine the provenance of these ambers. In Japan, a few beads have been excavated from old tomb, but the provenances of these ambers are not known.

The aim of the present work is to investigate the course of cultural exchange through the interpretation of the results obtained by infrared spectroscopy of archaeological amber products excavated in Japan.

Geological specimens, the origins of which are well known, were collected from Kuji, Chōshi, Gifu, Kobe, Fushun, New Zealand, Palmnicken, Dominica and Dalmatia.

Archaeological amber samples of unknown origin were excavated from Nagaike Old Tomb in Kyoto and Todaijiyama Old Tomb in Nara.

The infrared spectrum of individual ambers shows characteristic pattern depending upon its provenance; The samples vary considerably in color and were obtained in different ways, but nevertheless, the spectra of amber from the same provenance show the same pattern. Therefore the author strongly suggest that the best means of determination of the provenance of amber artifacts is to record the full spectrum of infrared absorption and to compare with that of geological standard samples.

The archaeological amber samples from Nagaike Old Tomb and Todaijiyama Old Tomb were found to have the same provenance : Kuji in Iwate prefecture.

From these results, it is concluded that there were trade links between Kinki district and Tohoku district at the Tumulus period.