

出土琥珀の分析

琥珀は新生代第三紀の松柏科植物の樹脂が、地中で化石化したもので、その平均的な組成は $C_{40}H_{64}O_4$ でコハク酸などの樹脂酸を含む非晶質の有機化合物である。

周知のように琥珀は国内では縄文時代以降、考古学遺物として各地で出土しており、素材としてばかりでなく、装飾品のように加工されたものも多い。本研究による平城宮や藤原宮遺跡の発掘に際しても、琥珀の玉、あるいは小さい破片が多く出土しており、さらに国内各地からの出土品琥珀についての材質分析依頼も多い。

ところで、これまで国内では琥珀の材質や劣化状態、あるいは産地推定に関する科学的研究は殆ど行われていないのが現状である。しかし、最近の分析機器の進歩に伴い、きわめて少量の試料で非破壊分析に近い条件で材質分析が行える条件が整ってきたので、遺物処理研究室では顕微赤外分析法、三次元蛍光分析法などを用いて、出土琥珀に関する総合的な知見を得る目的で検討を開始した。

まず顕微赤外分析 (FT-IR) について説明する。試料を低倍率の実体顕微鏡下で観察しながら微量な試料を採取し、金属台上でプレスして薄層約数百 μm^2 位とし、透過法で赤外スペクトルを測定した。

琥珀の赤外吸収スペクトルで主要ピークは次のとおりである。

- 1) 約 $1160cm^{-1}$: コハク酸エステル基
- 2) 約 $1710-40cm^{-1}$ の幅広いバンド: エステルとカルボン酸
- 3) 約 $3040, 1640, 885cm^{-1}$: エクソメチレン基
- 4) 約 $1025cm^{-1}$: エステル化していないヒドロキシル基 (アクシャルヒドロキシメチレン)
- 5) 約 $2900-2800cm^{-1}$: メチレン基
- 6) 約 $3400cm^{-1}$: ヒドロキシル基

古代から、国内での琥珀の産地として特に岩手県久慈市地域は著名であるので、まず、久慈地域内の色々な箇所から採取された試料を比較検討した。

各地産の琥珀の赤外吸収パターンはいずれも類似しており、赤外スペクトルのみで産地推定を正確に行うのは困難なことが分かった。特に約 $1400cm^{-1}$ 以下の低エネルギー

一部分では環境要因によりパターン (特に吸収強度) が変化することが多いので、産地推定には慎重を期さなくてはならない。

平城宮遺跡の出土琥珀については、上に述べた官能基の中で2)、5)による吸収が強いのが特色で、赤外スペクトルが久慈地域のものとは少し異なるように見えた。そこで、琥珀は紫外線照射により蛍光を発するので蛍光分析法を用いてさらに比較検討を加えた。三次元蛍光スペクトルの測定装置を使用し、非破壊法で各試料について蛍光強度が極大となる励起波長、蛍光波長を求めた。グラフ上で縦軸に励起波長、横軸に蛍光波長を目盛ると、蛍光の生じる領域は、あたかも地図の等高線のように現され、一番蛍光の強い領域が山の頂上部に相当する。久慈産琥珀は励起波長が $470\sim 480nm$ 、蛍光波長が $515\sim 525nm$ である試料が多い。しかし、相対蛍光強度は試料によりかなりばらつきがある。

久慈 (碁石) 産の試料については新しい断面と既存の表面とで蛍光スペクトルを比較した。新しい断面では新規に励起波長 $335, 440nm$ 、蛍光極大波長 $415, 505nm$ にそれぞれ蛍光が生じ、二カ所に蛍光極大領域を生じたが、蛍光強度は既存の表面のほうが強かった。

平城宮遺跡出土品の黒色琥珀では相対蛍光強度が $7\sim 10$ と低く、赤色琥珀では励起波長 $395nm$ 、蛍光極大 $445nm$ で蛍光強度が 95 と強いことがわかった。

現在までのまとめとして、同じ久慈地域の琥珀でも地域内の産出地によって赤外吸収スペクトルに差異がある。したがって、少なくとも「久慈 (宇部) 産」というように基準とした試料の久慈地域内の採取地名をつけるべきである。また、琥珀は同一試料でも表面の劣化状況の違いなどにより、赤外スペクトルの低波数側で差異がある。琥珀の蛍光は国内外の各地の試料とも、蛍光強度が最大となる励起波長、蛍光波長に著しい相違はない。しかし、蛍光強度は試料によってかなりばらつきがあり、これは琥珀の共役二重結合を持つ成分の含有量の差異を反映していると考えられる。

以上の結果から、現時点で平城宮出土琥珀の産地はまだ推定できない。しかし、久慈産の琥珀とは物性が少し異なっているといえる。出土琥珀の産地推定についてはさらに詳細な検討が必要である。

(佐藤昌憲、高妻洋成、肥塚隆保/埋蔵文化財センター)