

## 第7節 人骨のストロンチウム同位体分析

### 第1項 はじめに

出土人骨資料を対象とした自然科学分析の目的の一つに食性解析がある。これまで食性解析には、骨の有機成分であるコラーゲンに含まれる炭素・窒素・酸素の安定同位体比を利用する手法、あるいは骨の無機微量元素組成を利用する手法が一般的に利用されてきた。ところが、本邦の古代以降の遺跡から出土する火葬骨に関しては事情が異なる。火葬によって骨の有機成分は完全に分解されてしまうため、前者の手法は火葬骨に適用することはできない。骨の無機微量元素組成は、土壤に埋没している間に生じる続成作用の影響を強く受け変質することから、生体由来の情報と変質由来の情報を明瞭に区別することが難しい。このように、火葬骨を対象とした食性解析には手法的な制限がこれまで存在した。

近年、質量分析法の発展に伴って重元素の安定同位体比を高精度に分析することが可能となり、カルシウムやマグネシウム、亜鉛などの無機金属元素の安定同位体比が食性解析のための新たな指標として利用されつつある (eg. Heuser, 2016)。現時点の研究例は限られているものの、ストロンチウムの安定同位体比 ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) もまた生体の栄養段階を反映する新たな指標として考古科学研究に応用されている (Kundson et al., 2010)。出土骨資料に対するストロンチウム同位体分析としては、放射起源同位体比 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) を利用した生息地の推定が従来行われてきた (eg. Van der Merwe et al, 1990)。これは、長寿命の放射性核種である  $^{87}\text{Rb}$  が地質学的タイムスケールで  $^{87}\text{Sr}$  へと放射壊変することを素因として、地質・岩石ごとの  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  が異なる値を示すことを利用するものである。一方で、ストロンチウムの安定同位体比 ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) は化学反応あるいは物理反応に伴って生じる同位体分別によってその値が変化するもので、放射起源同位体比とは独立した異なる情報を得ることができる。

本研究では、立部遺跡出土の蔵骨器に埋納されていた火葬骨資料に対して、食性ならびに生息地に関する情報を取得することを目的として、骨の無機

成分である炭酸ヒドロキシアパタイトのストロンチウムの三同位体分析（放射起源同位体および安定同位体の同時分析）を行った。

### 第2項 分析試料の概要

本研究では、名古屋大学における $^{14}\text{C}$ 年代分析と試料を共用し、年代分析に用いた資料と同一骨片の分析を行った。蔵骨器内の3C層および3D層から取り上げた骨片群のうち、白色骨片、黒色骨片、砂粒混じりの黒色骨片をそれぞれ分取し、分析試料とした (表13)。分取された骨片は、クリーニングのうち瑪瑙乳鉢を用いて粉碎し、続成作用由来の二次的炭酸塩除去のため真空中で酢酸処理を行った (本章第6節第3項参照)。酢酸処理後の粉末試料から一部を分取しストロンチウム同位体分析に用いた。

表13 分析試料一覧 (List of samples)

試料名	採取位置	骨片の特徴
3CW	3C層	白色骨片
3CB	3C層	黒色骨片
3CBR	3C層	砂粒混じりの黒色骨片
3DW	3D層	白色骨片
3DB	3D層	黒色骨片
3DBR	3D層	砂粒混じりの黒色骨片

### 第3項 分析手法

ストロンチウム安定同位体分析にあたっては、従来の放射起源ストロンチウム同位体比分析手法は利用できない。これは、従来法による測定では、測定時に生じる機器的同位体分別を補正するために天然試料のストロンチウム安定同位体比は不变であるという仮定を用いるためである。本研究では、放射起源・安定Sr同位体比の高精度同時分析の為に開発された $^{84}\text{Sr}$ - $^{86}\text{Sr}$ ダブルスパイクを用いたダブルスパイク-表面電離質量分析法を用いた。

試料は、クラス1000クリーンルーム環境下で塩酸、次いで硝酸を用いて分解し溶液化した。試料溶液は二つに分画し、一方に $^{84}\text{Sr}$ - $^{86}\text{Sr}$ ダブルスパイクを適量添加、Sr resinを用いた抽出クロマトグラフィーにてそれぞれの試料分画からストロンチウムを単離精製した。コンタミネーションを避けるため、スパイク添加分画の化学処理は完全に独立した

環境下で行った。質量分析には、高知コアセンター設置の表面電離型質量分析計 (TRITON, Thermo) を使用し、試料ごとにスパイク添加分画・スパイク非添加分画の測定をそれぞれ行った。安定Sr同位体比には<sup>88</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比を用い、標準試料 (NIST 987) からのズレの千分率 (‰) として  $\delta^{88}\text{Sr}$  と表記する。本研究における  $\delta^{88}\text{Sr}$  の繰り返し分析精度は  $\pm 0.02\text{‰}$  であった。また、<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Srについても従来法と同様の補正を行い測定値とした。なお、分析手法の詳細は、Wakaki et al. (2017) を参照されたい。

#### 第4項 分析結果及び考察

##### 1. ストロンチウム同位体分析結果

立部遺跡出土人骨試料のストロンチウム三同位体分析結果を図62および図63に示す。安定ストロンチウム同位体比 (図62) および放射起源ストロンチウム同位体比 (図63) のいずれにおいても、白色骨片と黒色骨片は分析誤差を超えて有意に異なる同位体比を示し、白色骨片のストロンチウム同位体組成は系統的に高い<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比と低い  $\delta^{88}\text{Sr}$  値を示すことがわかった。

##### 2. 二次変質作用の影響評価と生体由来情報の抽出

火葬骨における色彩の差異は火葬時の被熱温度を反映し、白色の骨片は高い被熱温度を、黒色の骨片は低い被熱温度に対応していると考えられる。また、骨片の被熱温度と炭酸ヒドロキシアパタイトの結晶性には相関があり、900度程度の高い被熱温度を被った白色骨片ではアパタイトの結晶性が高いが、黒色の骨片ではアパタイトの結晶性は低い (Minami et al., 2019)。本研究で分析した試料においても、黒色骨片に比して白色骨片ではアパタイトの結晶性が高いことが確認されている (本章第6節第4項参照)。また、アパタイトの結晶性は埋没中の二次変質耐性と相関し、アパタイトの結晶性が低い黒色骨片は土壤埋没中に土壤間隙水と反応し著しい変質を被ることが示されている (Minami et al., 2019)。

本研究の白色骨片と黒色骨片の分析結果をストロンチウム三同位体図 (図64) にプロットすると、白色骨片および黒色骨片のストロンチウム同位体比の

間には直線的な相関関係が見られる。この結果は、黒色骨片の二次変質耐性が低い事実と調和的である。すなわち、黒色骨片は埋没時に土壤間隙水とストロンチウム同位体交換反応を生じてストロンチウム同位体比を変質させており、その同位体組成はもともとのストロンチウム同位体組成 (白色骨片のストロンチウム同位体組成) と間隙水のストロンチウム同位体組成との混合結果を反映していると考えられる。一方で、白色骨片はその高い変質耐性から変質の影響を受けておらず生体由来の情報を保持していると考えられる。これらの結果から、この人物の骨が持っていたであろうストロンチウム同位体比は白色骨片 (3 CW および 3 CB) の値で代表され、<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0.70892-4 および  $\delta^{88}\text{Sr} = -0.33$  であったと結論づけられる。

##### 3. ストロンチウム安定同位体比を用いた食性解析

ストロンチウム安定同位体比を用いて食性解析を行うため、これまでに文献で報告されている現生動物骨および植物のストロンチウム安定同位体データをコンパイルし (Kundson et al., 2010; Tütken et al., 2015; Andrews et al., 2016; Brazier et al., 2019)、立部遺跡火葬骨との比較を行った (図65)。岩石や土壤、河川水、地下水の  $\delta^{88}\text{Sr}$  値は、多くの場合0.15から0.40の範囲に収まる。一方で動物骨の分布は、データ数こそ多くないものの、0%程度から-0.6%の範囲に大きく広がり、栄養段階に伴って  $\delta^{88}\text{Sr}$  値の分布範囲が低下する傾向を示した。Lewisらは豚の給餌実験を行い、豚の歯のバイオアパタイトに含まれるストロンチウムの  $\delta^{88}\text{Sr}$  値が、餌のそれと比較して0.3-0.4‰低下することを示し、生物が食物を消化し体内に取り込んだのちにアパタイト骨格を生成する一連の過程でストロンチウムの同位体分別が生じていることを実証した (Lewis et al., 2017)。これらの知見から、骨及び歯のアパタイトが示す  $\delta^{88}\text{Sr}$  値は、生物の栄養段階に応じて減少していくものと考えられる。立部遺跡火葬骨の  $\delta^{88}\text{Sr}$  値は、草食哺乳類の分布域の中でも  $\delta^{88}\text{Sr}$  値が低い位置に相当する。穀物を主食としていれば基本的には草食的な食性を示すことが推測されるが、本分析の対象人物はその中でも比較的栄養段階が高い食性を持っていたことが推測される。

#### 4. 放射起源ストロンチウム同位体比を利用した生息地の推定

骨のアパタイトが示す放射起源ストロンチウム同位体比は、分析対象となった人物が晩年に食べた食物のストロンチウム同位体比の平均値を反映していると考えられる。立部遺跡近傍地域の地質データ、特に土壤交換態の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比と火葬骨の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比を比較することで、遺跡の近傍で晩年を過ごしたかどうかを判別できる可能性がある。しかし、残念ながら分析の段階で遺跡の現地調査は終了しており、対照資料としての立部遺跡の地山土が入手できず、解析を行うことはできなかった。

#### 第5項 まとめ

本研究では、立部遺跡出土の火葬骨試料に対してストロンチウムの三同位体分析を行った。アパタイトの結晶性が低い黒色の骨片では、埋没時の続成変質によってストロンチウム同位体比が変化しており、生体由来の情報が失われていることがわかった。このようなデータを無批判に解析に用いると間違った結論に到達するため、注意が必要である。一方で、アパタイトの結晶性が高い白色骨片は十分に生体由来の情報を保持していると考えられる。白色骨片のストロンチウム安定同位体比を利用した食性解析からは、草食的ではあるがその中では比較的高い食性が推定された。放射起源ストロンチウム同位体比を利用した生息地の推定には、骨試料の分析だけでは十分でなく、地質データの取得が必要不可欠である。対象地域が路頭に乏しい平野部や都市部である場合には、岩石・土壤試料の採取が困難であることが多いため、可能であれば遺跡調査の段階で特に地山土を採取・保存しておくことが望ましい。

#### 【参考文献】

1. Andrews M. G., Jacobson A. D., Lehn G. O., Horton T. W. and Craw C. (2016) Radiogenic and stable Sr isotope ratios ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) as tracers of riverine cation sources and biogeochemical cycling in the Milford Sound region of Fiordland, New Zealand. *Geochim. Cosmochim. Acta* 173, 284-303.
2. Brazier J.-M., Schmitt A.-D., Pelt E., Lemarchand D., Gangloff S., Tacail T. and Balter V. (2019) Determination of Radiogenic  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and Stable  $\delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{SRM987}}$  Isotope Values of Thirteen Mineral, Vegetal and Animal Reference Materials by DS-TIMS. *Geostandards Geoanalytical Res.* 44, 331-348.
3. Heuser A. (2016) Biomedical application of Ca stable isotopes. In *Calcium stable isotope geochemistry* (eds. Gussone N., Schmitt A.-D., Heuser A., Wombacher F., Dietzel M., Tipper E. and Schiller M.) . Springer-Verlag, Berlin, pp.247-260.
4. Knudson K. J., Williams H. M., Buikstra J. E., Tomczak P. D., Gordon G. W. and Anbar A. D. (2010) Introducing  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  analysis in archaeology: a demonstration of the utility of strontium isotope fractionation in paleodietary studies. *J. Archaeol. Sci.* 37, 2352-2364.
5. Van der Merwe N. J., Lee-Thorp J. A., Thackeray J. F., Hall-Martin A., Kruger F. J., Coetze H., Bell R. H. V. and Lindeque M. (1990) Source-area determination of elephant ivory by isotopic analysis. *Nature* 346, 744-746.
6. Minami M., Mukumoto H., Wakaki S. and Nakamura T. (2019) Effect of crystallinity of apatite in cremated bone on carbon exchanges during burial and reliability of radiocarbon dating. *Radiocarbon* 61, 1823-1834.
7. Wakaki S., Obata H., Tazoe H. and Ishikawa T. (2017) Precise and accurate analysis of deep and surface seawater Sr stable isotopic composition by double-spike thermal ionization mass spectrometry. *Geochem. J.* 51, 227-239.
8. J. Lewis, A. W. G. Pike, C. D. Coath & R. P. Evershed (2017) Strontium concentration, radiogenic ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) and stable ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ) strontium isotope systematics in a controlled feeding study. *Sci. Tech. Archaeol. Res.* 3, 45-57.
9. Tütken T., Held P., Herrmann S. and Galer S. J. G. (2015) Combined  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in bones and teeth: A toolbox for diet and habitat reconstruction. Goldschmidt conference, Prague, 16th-21st August, Abstract Nr. 2566.

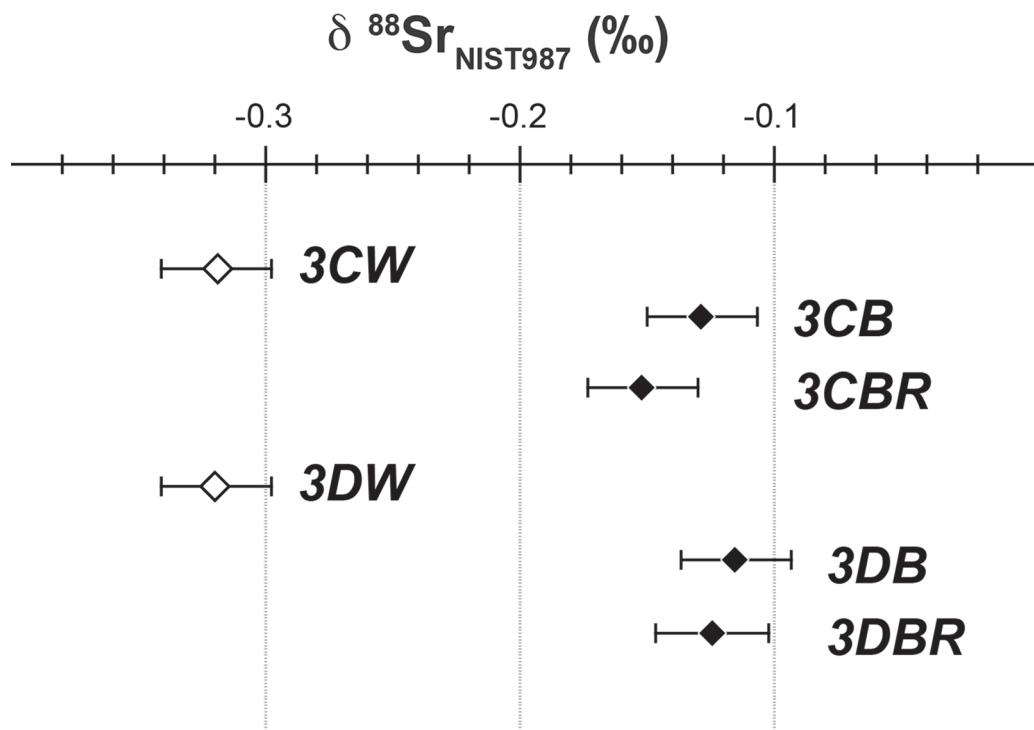


図 62 火葬骨試料の安定ストロンチウム同位体分析結果

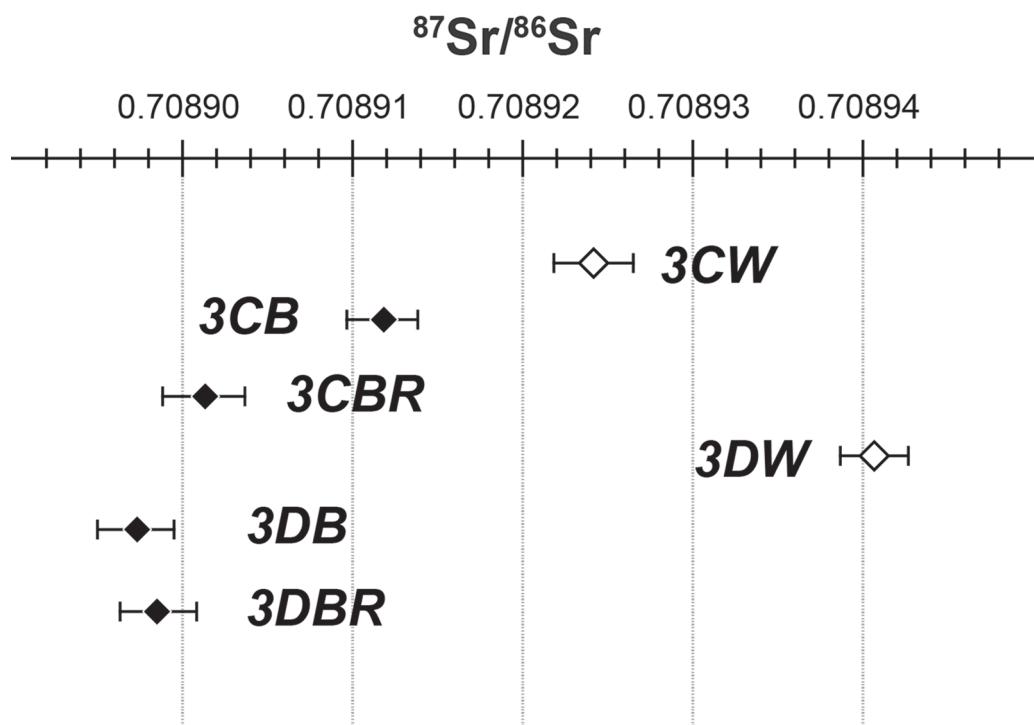


図 63 火葬骨試料の放射起源ストロンチウム同位体

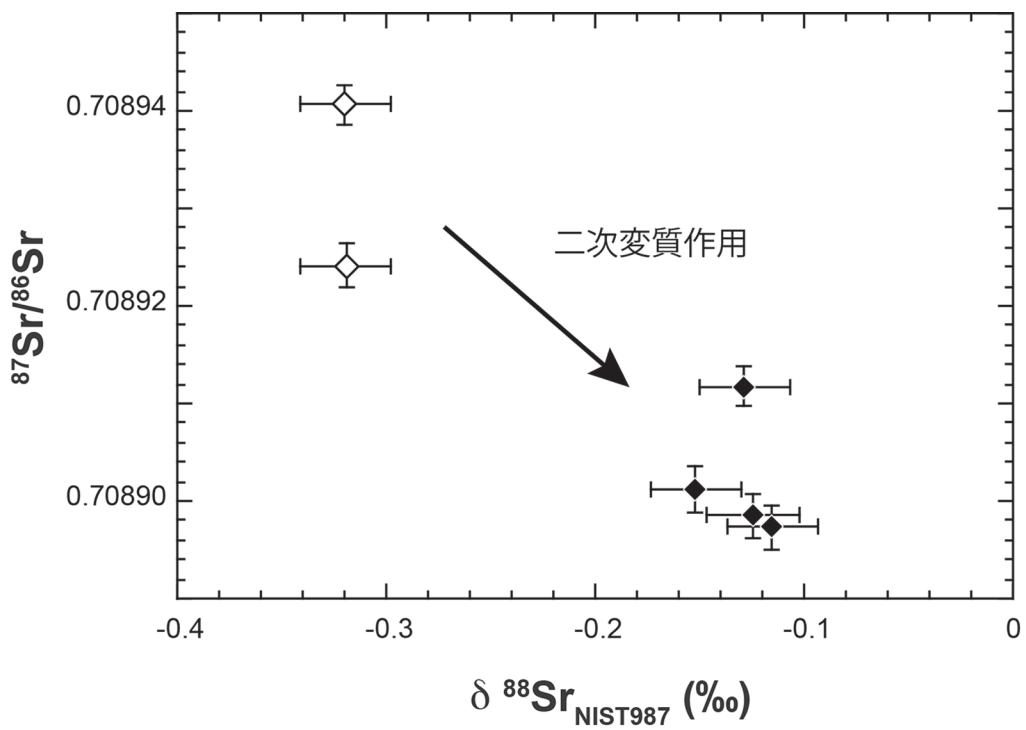


図 64 火葬骨試料のストロンチウム三同位体図

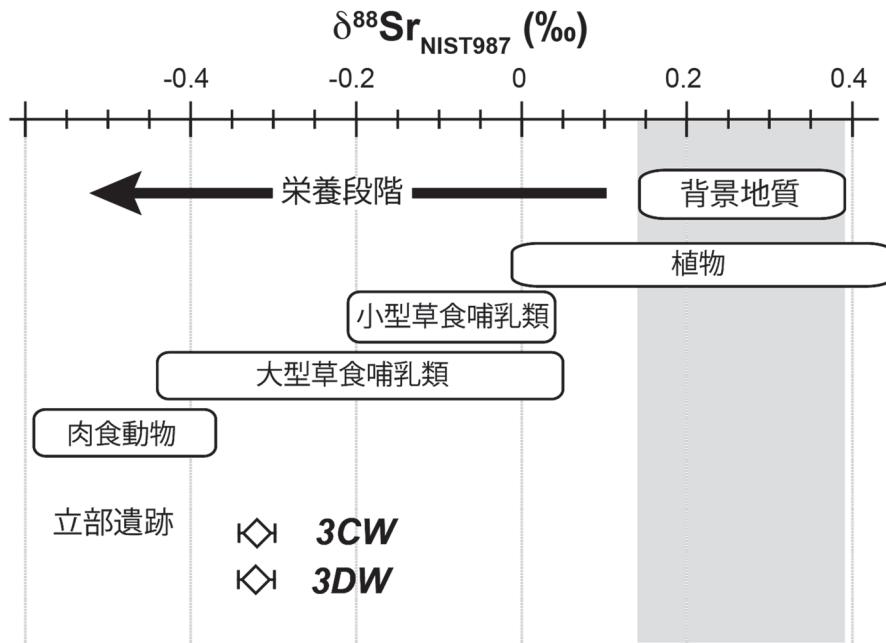


図 65 安定ストロンチウム同位体を利用した食性解析