

## ノート

## 千葉工業大学次世代海洋資源研究センター所有の表面電離型質量分析を用いた遺跡出土歯エナメル質の Sr 同位体比分析

金井 拓人<sup>※1</sup>・矢野 萌生<sup>※2</sup>・町田 嗣樹<sup>※2</sup>・田中えりか<sup>※3</sup>・植月 学<sup>※1</sup>

※1 帝京大学文化財研究所 ※2 千葉工業大学次世代海洋資源研究センター ※3 海洋研究開発機構

## はじめに

- I. 歯エナメル質に含まれる Sr 含有量および微量元素の確認  
II. 樹脂を用いたカラム分離条件の検討

## III. Sr 分離および同位体比分析手順

- IV. 既存の方法との比較  
おわりに

## はじめに

遺跡から出土する人や動物の出自や移動を明らかにする方法の一つとしてストロンチウム同位体比 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) 分析がある。地質中に含まれる Sr 同位体比は土地によって多様かつ固有の値を示す。植物や飲み水を経由して人や動物の体内に取り込まれた Sr の同位体比は同一の地質に生息する生物では近似した値をとるので、生息地の指標となる。このことを利用して Sr 同位体比から遺跡出土人骨や動物遺体の出自や移動を明らかにする研究が重ねられてきた (Slovak and Paytan, 2011; 日下, 2018; 覚張・米田, 2016 など)。

Sr は Ca を置換して動物の体内に固定されるため、考古遺物では出土遺体の骨や歯を対象として Sr 同位体比分析が実施される。しかし、遺跡出土動物遺体の Sr 同位体比は、土壤に埋没されて続成作用を受ける中で土壤の Sr 同位体比の影響を受けて変化することがある。続成作用の影響について、骨では土壤由来の Sr の影響が大きいものに対して、歯エナメル質では適切な洗浄により大部分を取り除くことができるとされている (Hoppe et al., 2003; 日下, 2018 など)。そのため、Sr 同位体比分析についても歯エナメル質を対象とした分析が数多く実施されている。

この Sr 同位体比の分析には、表面電離型質量分析 (TIMS) やマルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析 (MC-ICP-MS) が利用される。これらの分析にあたっては歯エナメル質などの試料から Sr だけを分離して分析に供する必要がある。考古遺物からの Sr の分離方法は研究機関によって若干差はあるが、使用する試薬や手順は概ね共通の方法があ

る (Slovak and Paytan, 2011)。

今回帝京大学文化財研究所では、千葉工業大学次世代海洋資源研究センター (ORCeNG) の協力により、試験的にウマなどの歯エナメル質の Sr 同位体比分析を実施する機会を得た。ORCeNG および国立研究開発法人海洋研究開発機構 (JAMSTEC) では主に岩石を対象に Sr 同位体比分析を用いて研究成果を上げているが、海底環境の調査のために海底に堆積した魚の歯についても Sr 同位体比分析を実施している (Tanaka et al., 2022)。この魚の歯からの Sr 分離方法を考古遺物からの Sr 分離方法を比較すると、試薬の種類は同じでも濃度が異なるなどの違いがある。帝京大学文化財研究所には遺跡出土動物遺体の Sr 同位体比分析のノウハウがないため、今回は実験機器の基本的な使い方を含めてレクチャーを受けつつ、ORCeNG および JAMSTEC で蓄積された Sr 同位体比分析のノウハウが遺跡出土動物遺体に適用可能かどうかを検討した。結論として ORCeNG および JAMSTEC の手法をそのまま遺跡出土動物遺体に適用しても Sr 同位体比分析は実施できなかったが、Sr 分離の条件について検討することで Sr 同位体比分析が実施できた。今回の方法は一般的な考古遺物からの Sr の分離方法に比べて優れた点 (サンプル量が少なく済む、手順が少なく済むなど) があるわけではなく、本ノートは分析の一例として参考にしていただくために記すものである。

## I. 歯エナメル質に含まれる Sr 含有量および微量元素の確認

ORCeNG では TIMS による岩石中の Sr 同位体比

分析のための前処理として 500 ng (最低でも 300 ng) の Sr を得ることを目標としている。そこで歯からのエナメル質のサンプリング量を決定するために、歯エナメル質に含まれる Sr 含有量を確認した。分析試料は現生ウマ、現生イノシシ、現生シカ、遺跡出土ウマ<sup>1)</sup>の 4 試料である。各試料に対して 0.1 M 酢酸緩衝液による酸クリーニングを行い、2.5 M 塩酸で溶解した。なお、酸クリーニングは覚張・米田 (2016) の手法を利用した。溶解した試料を対象に帝京大学文化財研究所所有の誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES; Thermo Fisher Scientific 社製 iCAP 7400 Duo) を用いて定量分析を行った。なお、測光方式はアキシャル測光で観測した。分析の結果、歯エナメル質 1 mg あたりの Sr 含有量は、現生ウマで 255 ng、現生イノシシで 197 ng、現生シカで 121 ng、遺跡出土ウマで 91 ng を示した。後述するカラム分離において Sr の一部が回収できないことを考慮すると、個体にもよるが 7 mg 程度の歯エナメル質が必要になると考えられる。先行研究として覚張・米田 (2016) は動物遺存体の歯エナメル質を対象とした Sr 同位体比分析のためのサンプリング量を 5 - 10 mg に設定しており、今回の結果と同程度のサンプリングを行っている。なお、遺跡出土ウマ試料に対して定性分析を実施し、微量元素として Na, Mg, Si, S, K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba が含まれていることを確認した。

## II. 樹脂を用いたカラム分離条件の検討

歯エナメル質には主要元素である Ca や P のほかにも前述した様々な微量元素が含まれているが、TIMS 分析では Sr のみを分離して分析に供する必要がある。様々な元素が溶存する溶液から Sr を分離する方法として、陽イオン交換樹脂を利用する方法や抽出クロマトグラフィー樹脂を利用する方法が用いられている (Slovak and Paytan, 2011)。本ノートでは、ORCeNG および JAMSTEC で利用している方法 (Tanaka et al., 2022) を参考に、陽イオン交換樹脂法と抽出クロマトグラフィー樹脂法による Sr 分離条件を検討した。なお、第 I 章ではウマ・イノシシ・シカについて Sr 含有量を確認したが、第 II 章以降で扱う試料はすべてウマ (現生および遺跡出土) の資料である。

### 2.1. 陽イオン交換樹脂による Sr の分離 (1st カラム分離)

陽イオン交換樹脂を用いた元素の分離では、試料を樹脂に吸着させ、溶出液の種類・濃度・量を調整することで目的物と非目的物とを分離する。本ノートでは Tanaka et al. (2022) を参考に 2.5M 塩酸を溶出液として用い、カラム処理に用いる溶出液の量について検討を行った。陽イオン交換樹脂は Bio-Rad 社製 AG50W-X8 200-400 mesh を利用した。

検討にはリン酸三カルシウム 7.5 mg、Rb 1000 ng、Sr 1000 ng を 2.5 M 塩酸で溶解した試料 (以下、調整試料) を用いた。この試料をカラム (室町ケミカル社製ムロマックミニカラム S) にローディングした後、2.5 M 塩酸を 1 mL 刻みで合計 11 mL 投入して溶出を行い、11 種類の試料を作製した。この試料を ICP 発光分光分析装置によって分析し、それぞれの元素の発光強度を算出した。その後、発光強度の総和に対する 11 試料の発光強度の割合を算出した (図 1)

図 1 より、Sr は 2.5M 塩酸 2 mL ではほとんど溶出せず、3 mL から 10 mL までで溶出が確認できる。Ca は 2.5M 塩酸 2 mL から 7 mL までで溶出が確認できる。すなわち、マトリックス除去に用いる塩酸の量を 2 mL とし繰り返しカラム処理を行うことで Ca と Sr の分離が可能だと考えられる。しかし、マトリックス除去に用いる塩酸の量を 2 mL とした際に除去できる Ca は 4.6 % 程度であり、歯の大部分を占める Ca を 4.6 % 除去したところで、Sr と比

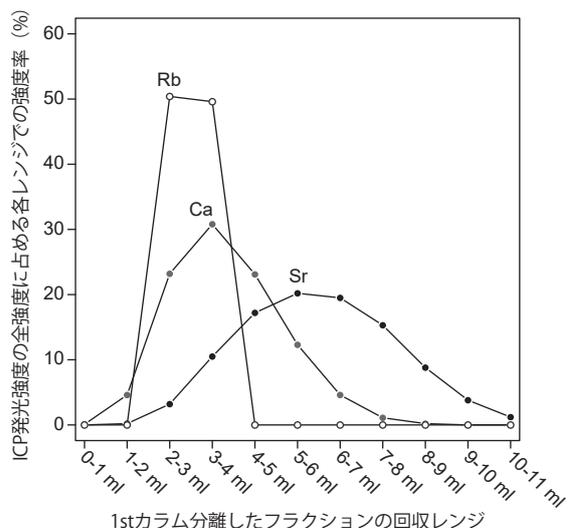


図 1. 1st カラム分離における、全フラクション (11 mL) に対する各レンジでの ICP 発光強度の割合

較して1000倍以上の重量のCaが残存することになる。

陽イオン交換樹脂はイオンの性質を利用して元素を分離するものであり、そもそもイオンの性質が似ているためにCaを置換してSrが侵入したという背景を考えれば、陽イオン交換樹脂だけのCaとSrの分離は困難だと考えられる。ただし、Caと性質が異なるイオンについては陽イオン交換樹脂法で除去できるため、陽イオン交換樹脂による処理は実施すべきだと考えられる。そのうえで、陽イオン交換樹脂でのカラム処理はSrの回収率を高めることを優先し、カラム処理に利用する塩酸のうち、2.5-10.5 mLの部分を回収することとした。この場合のSrの回収率は95%程度だと推定される。

## 2.2. 抽出クロマトグラフィー樹脂によるSrの分離 (2nd カラム分離)

抽出クロマトグラフィー樹脂は目的とする特定の元素を選択的に吸着させる樹脂である。Srの分離に利用される抽出クロマトグラフィー樹脂としてSrレジンは知られている。Srレジンは陽イオン交換樹脂同様に溶出液の種類・濃度・量を調整し、目的物であるSrを抽出する。本検討ではTanaka et al. (2022)を参考に2.0 M 硝酸を溶出液として用い、カラム処理に用いる溶出液の量について検討を行った。SrレジンはEichrom Technologies社製Sr樹脂粒径100-150 μmを利用した。カラムにはピペットチップ(Thermo Fisher Scientific社製フィンチップ5-300 μL)を利用した。

検討のため陽イオン交換樹脂によるカラム処理を実施した調整試料を6セット作製した。それぞれの調整試料をカラムにローディングし、調整試料ごとに条件を変え2.0M硝酸0.5, 1, 2, 3, 4, 5 mLによってマトリックス除去を行った。マトリックスとして取り除いた溶液と、フラクションとして回収した溶液をICP発光分光分析装置によって分析し、フラクションに含まれるSrおよびCaの割合を算出した。その結果、マトリックス除去に2.0 M硝酸0.5 mLを利用した場合にはSrの回収率が79.9%でCaの回収率が2.7%を示し、硝酸1.0 mLを利用した場合にはSrの回収率が64.3%でCaの回収率が0.1%を示した(図2)。

図2に示すように、Srレジンを用いることでSrとCaを分離することができる。一方で、Srの回収

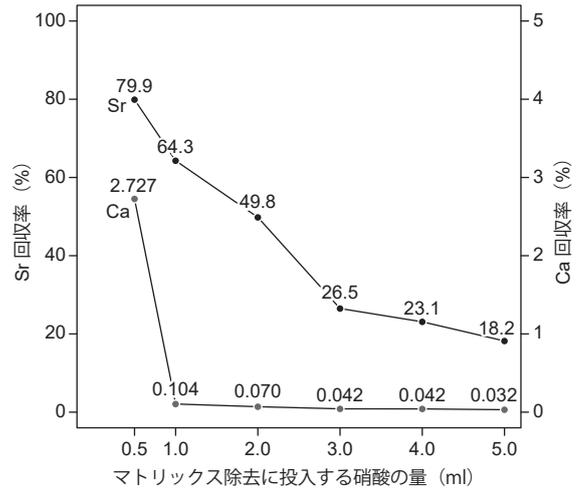


図2. 2nd カラム分離における、マトリックス除去に利用する硝酸の量とSrおよびCaの回収率の関係

率を優先しCaが若干残ることを許容するか、Caの除去を優先しSrの回収率が低下することを許容するかについて検討する必要が生じた。特にCaが残存する場合に試料をTIMS分析に供することができるか否かについては、TIMSを用いて確認する必要がある。そのためTIMS分析に基づいて2ndカラム処理条件を決定するための検討を実施した。

## 2.3. TIMS分析に基づく2ndカラム処理条件の検討

2ndカラム処理条件を決定するため、マトリックス処理に用いる2.0 M硝酸の量を0.5 mL, 1.0 mL, 1.6 mL, 2.2 mL, 2.8 mLと変化させて試料を処理し、ORCeNG所有のTIMSにて分析を行った。検討は2回に分けて実施した。それぞれの分析結果は後述することとし、ここではTIMSでの分析前処理および分析条件を記す。まず、2ndカラム処理後のSrフラクションは蒸発乾固させ、2.5 M塩酸1.5 μLにて溶解した。この溶液を、Ta活性剤1 μLを塗布したRe-シングルフィラメントに滴下し、フィラメントに1.6 Aの電流を流し試料を乾燥させた後、2.1-2.2 Aで焼き付けを行った。その後フィラメントをサンプルホイールに取り付け、TIMSに導入した。なお、Ta活性剤はTaをHF, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, 超純水の混合溶液に溶解したものであり、TIMSによるSr同位体比分析においてSrイオンの収率を増加させる役割がある。下出ほか(2019)によればTa活性剤中のHFがReフィラメント及びSrの結晶に影響を与え、Sr分子イオンピークを発生させるとされる。

ORCeNGではフィラメントへの電流を調整し<sup>88</sup>Sr

イオンビームの出力が 10 V になる条件で岩石の Sr 同位体比分析を実施している。ただし、10 V に達しない場合でも、Ta 活性剤の消耗を防ぐために電流値は最大で 3.2 A に制限して、可能な範囲内で分析を実施している。今回のエナメル試料に対する検討では、おおむね次の条件で電流を設定した。

- ①電流値が 2.0 A になるまで 200 mA/分 で電流を上げる
- ②電流値が 2.5 A になるまで 40-20 mA/分 で電流を上げる
- ③電流値が 3.0 A になるまで 20-10 mA/分 で電流を上げる
- ④電流値が 3.1 A になるまで 10 mA/分 で電流を上げる

### 2.3.1. 検討 (i)

はじめに遺跡出土ウマの試料を用い、2nd カラムのマトリックス除去に用いる硝酸の量を 0.5 mL にした試料 1 点 (A) と 1.0 mL にした試料 (B・C) を比較した。この時の電流設定は前述した手順③の段階までとし、電流値 3.0 A の際の  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力と  $^{40}\text{Ca}$  イオンビーム出力を確認した。

試料 A および C は電流値 3.0 A で  $^{40}\text{Ca}$  のイオンビーム出力が  $^{88}\text{Sr}$  のイオンビーム出力を上回り、 $^{88}\text{Sr}$  のイオンビーム出力は同位体比分析が実施できない値 (試料 A: 0.07 V、試料 C: 0.11 V) を示した。

試料 B は電流値 3.0 A で  $^{88}\text{Sr}$  のイオンビーム出力が  $^{40}\text{Ca}$  のイオンビーム出力を上回る 5.2 V を示した。そのため  $^{88}\text{Sr}$  のイオンビーム出力が 5.2 V の条件で  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  測定を実施した。分析は 10 回を 1 ブロックとして 10 ブロック (合計 100 回) 実施し、その平均値と誤差を算出した。試料 B の  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  は  $0.737232 \pm 0.000004$  を示した。誤差のオーダーは  $10^{-6}$  であり、議論に利用できる精度で分析値を得ることができた。

試料 A および C は Sr のイオンビーム出力が非常に低く、共通の現象として電流値 3.0 A において  $^{40}\text{Ca}$  のイオンビーム出力が  $^{88}\text{Sr}$  のイオンビーム出力を上回ることが確認できた。そこで、Ca が Sr のイオン化を阻害していることを前提に、2nd カラムのマトリックス除去に利用する硝酸を増やし、より Ca を除去した試料について TIMS 分析の可否を検討した。

### 2.3.2. 検討 (ii)

遺跡出土ウマおよび現生ウマから合計 24.9 mg の

エナメル質を採取し、酸クリーニング後に全エナメル質を 2.5 M 塩酸 4 mL で溶解した。その後 1 mL ずつ 4 試料に分け、1st カラム処理を行った。さらに 2nd カラムのマトリックス除去に用いる硝酸の量を 1.0 mL (試料 D)、1.6 mL (試料 E)、2.2 mL (試料 F)、2.8 mL (試料 G) で行った試料を作製し、前述の①から④の手順で TIMS の電流値をコントロールしながら 3.0 A および 3.1 A での  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力と  $^{40}\text{Ca}$  イオンビーム出力を確認した。すべての試料において電流値 3.0 A での  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力は  $^{40}\text{Ca}$  イオンビーム出力を上回った。電流値 3.1 A では目標値である  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力 = 10 V には届かないものの、3.0 V 以上という分析可能な出力を示した。そこですべての試料を対象に  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  分析を実施した。

試料 D は電流値が 3.1 A の状態で  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力が 3.0 V に達したタイミングで分析を実施した。その結果  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.707526 \pm 0.000006$  の値を示し、分析終了時にも  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力は 3.0 V を維持した。

試料 E は電流値が 3.1 A の状態で  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力が 3.0 V に達したタイミングで分析を実施した。その結果  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.707529 \pm 0.000004$  の値を示し、分析終了時にも  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力は 3.0 V を維持した。

試料 F は電流値が 3.1 A の状態で  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力が 6.8 V を示したため、この条件で分析を実施した。その結果  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.707529 \pm 0.000004$  の値を示し、今回の分析の中では最小の誤差を示した。一方で、分析中にフィラメント上の Sr が消費され、分析終了時の  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力は 1.2 V まで低下した。

試料 G は電流値が 3.1 A の状態で  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力が 6.6 V を示した。前述した試料 F では分析中に Sr の消耗がみられたため、Sr の消耗を抑えるために電流を下げ、 $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力が 5.0 V まで下がった状態で分析を実施した。その結果  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.707526 \pm 0.000005$  の値が得られた。試料 G も試料 F 同様に分析中にフィラメント上の Sr が消費され、分析終了時の  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力は 2.0 V まで低下した。ただし、低下量は試料 F より少ないことが確認できた。

これまでの検討 (ii) の結果から、検討した範囲では 2nd カラム処理に用いる硝酸の量を増やした方が

フィラメントへの電流値 3.0 A の条件において  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力が高くなる傾向が確認できた。検討(i)において  $^{40}\text{Ca}$  イオンビーム出力が高い試料で  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力が上がらなかったことを考慮すると、Ca の存在は Sr のイオン化を阻害する要因になっていると判断できる。そのため 2nd カラムにおいては Sr の収率を高くすることも重要ではあるが、Ca を適切に除去することを優先すべきだと考えられる。次に、検討(ii)において 4 試料の  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  は誤差範囲で一致した。このことから検討した範囲においては 2nd カラム処理において Sr の収率が異なっても同位体分別が起こらないことが確認できた。以上の内容を総合的に評価すると、分析に供するエナメル質の量が 6.2 mg 程度であれば 2nd カラム分離に用いる硝酸の量は 2.0 - 2.5 mL 程度にすべきだと考えられる。

最後に TIMS での分析条件について、試料 F および G では分析中に Sr の消耗が見られ、 $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力を 5.0 V 出すための電流値では 100 回の分析で同レベルのイオンビーム出力を維持することができなかった。一方で試料 D および E では、100 回の分析を実施しても  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力を 3.0 V に保つことができる程度に Sr 消費を抑えることができている。このことから今回対象とした TIMS で動物遺存エナメル質の  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  分析を実施する際には、 $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力が 3.0 V になるように最終的な電流値を調整し分析を実施することを設定条件としたい。

### III. Sr 分離および同位体比分析手順

最後に、サンプリングから TIMS での分析に至るまでの一連の資料処理および分析条件をまとめる。

#### 3.1. 試料サンプリング

- ① タングステンカーバイト製ドリルを用いて、動物遺存体の歯エナメル質を 6 - 10 mg 採取する

#### 3.2. 酸クリーニング

- ① 採取したエナメル質粉末の重量を測定し、マイクロチューブに移す
- ② 0.1 M 酢酸緩衝液 1 mL を加え、攪拌した後に 15 分間静置する
- ③ 2000×g で 5 分間遠心分離し、上清液を廃棄する

- ④ 0.1 M 酢酸緩衝液 1 mL を加え、攪拌した後に 15 分間静置する
- ⑤ 2000×g で 5 分間遠心分離し、上清液を廃棄する
- ⑥ 超純水 1 mL を加え、攪拌した後に 15 分間静置する
- ⑦ 2000×g で 5 分間遠心分離し、上清液を廃棄する
- ⑧ 超純水 1 mL を加え、攪拌した後に 15 分間静置する
- ⑨ 2000×g で 5 分間遠心分離し、上清液を廃棄する
- ⑩ 2.5 M 塩酸 1 mL を加えて溶解し、溶液ボトルに移す
- ⑪ 80℃ のヒーターで一晩加熱し、試料を蒸発乾固させる
- ⑫ 2.5 M 塩酸 1 mL を加えて溶解し、カラム分離用試料溶液とする

#### 3.3. 1st カラム分離

- ① カラムには 8 mL カラム (室町ケミカル社製 ムロマックミニカラム S) を用い、超純水で洗浄した陽イオン交換樹脂 (Bio-Rad 社製, AG50W-X8, 200-400 mesh) 2mL を充填する
- ② 6 M 塩酸 7.0 mL、超純水 1 mL によりカラムを洗浄する
- ③ 2.5 M 塩酸 1 mL によりコンディショニング (雰囲気調整) を行う
- ④ 試料溶液 1 mL をカラムにローディングする
- ⑤ 2.5 M 塩酸 2.5 mL によるマトリックス除去を行い、溶出液は廃棄する (図 3)
- ⑥ 2.5 M 塩酸 8 mL により Sr フラクシオンを回収する
- ⑦ Sr フラクシオンを 80℃ のヒーターで 12 時間加熱し、試料を蒸発乾固させる



図3. 1st カラム分離におけるマトリックス除去の様子

- ⑧ 13 M 硝酸 1mL を加えて溶解する
- ⑨ 80℃のヒーターで12時間加熱し、試料を蒸発乾固させる
- ⑩ 6 M 硝酸 50  $\mu$ L を加えて溶解し、2nd カラム分離用試料溶液とする

### 3.4. 2nd カラム分離

- ① カラムには超純水で洗浄したピペットチップ (Thermo Scientific 社製フィンチップ 5-300  $\mu$ L) を用い、超純水で洗浄した石英ウールを充填する
- ② 超純水で洗浄した Sr レジン (Eichrom Technologies 社製, Sr 樹脂, 粒径 100-150  $\mu$ m) 100  $\mu$ L を充填する
- ③ 超純水 0.9 mL および 0.05 M 硝酸 150  $\mu$ L によりカラムを洗浄する
- ④ 2.0 M 硝酸 100  $\mu$ L によるコンディショニングを行う
- ⑤ 試料溶液 50  $\mu$ L をカラムにローディングする
- ⑥ 2.0 M 硝酸 2.5 mL によるマトリックス除去を行い、溶出液は廃棄する
- ⑦ 0.05 M 硝酸 1.5 mL により Sr フラクションを回収する (図 4)
- ⑧ 80℃のヒーターで12時間加熱し、試料を蒸発乾固させる

### 3.5. TIMS での分析 (ORCeNG 所有の TIMS の場合)

- ① Sr フラクションを 2.5 M 塩酸 1.5  $\mu$ L により溶解する
- ② Re- シングルフィラメントに Ta 活性剤を塗布し、サンプルローディングデバイスのプログラムに従ってフィラメントに電流を流すことで Ta 活性剤を乾固させる
- ③ Ta 活性剤の上に試料溶液を滴下する

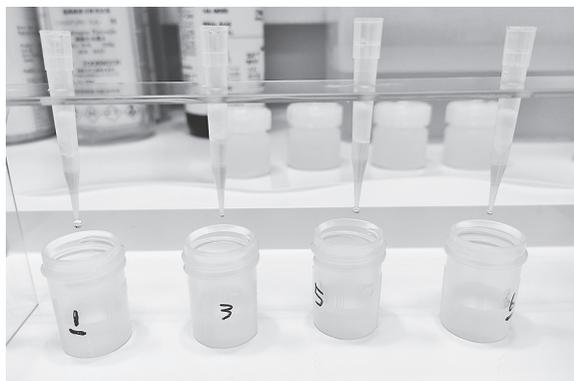


図4. 2nd カラム処理におけるフラクション回収の様子

- ④ サンプルローディングデバイスのプログラムに従ってフィラメントに電流を流し (電流値は、2.3. 節参照)、試料を乾固後、焼き付ける
- ⑤ フィラメントをサンプルホイールに取り付け、TIMS に導入する
- ⑥ 電流値が 2.0 A になるまで 200 mA/ 分で電流値を上昇させる
- ⑦ 電流値が 2.5 A になるまで 40 - 20 mA/ 分で電流値を上昇させる
- ⑧ 電流値が 3.0 A になるまで、もしくは  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力が 3.0 V になるまで 20 - 10 mA/ 分で電流値を上昇させる
- ⑨ 電流値が 3.1 A になるまで、もしくは  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力が 3.0 V になるまで 10 mA/ 分で電流値を上昇させる
- ⑩  $^{88}\text{Sr}$  イオンビーム出力が 3.0 V に達する、もしくは電流値が 3.1 A に達したら測定を開始する

## IV. 既存の方法との比較

考古遺物を対象とした Sr 同位体比分析では使用する分析装置や前処理方法はさまざまであるが、それらの手法も含め考古学における Sr 同位体比の応用については Slovak and Paytan (2011) などによる集約がある。

生体由来の Sr と土壌からの続成作用由来の Sr を分離する酸クリーニングについて、手法は様々であるが基本は酸と超純水による洗浄である。Sillen (1986) およびその改良法が広く用いられるほか、Sillen (1986) よりも酸による資料の消失が少なく済む Knudson et al. (2004) の手法などがある。

Sr 分離には陽イオン交換樹脂を用いる方法と Sr レジンを用いる方法がある。陽イオン交換樹脂を用いる方法として、Francisci et al. (2020) はヒトの骨および歯、動物の歯に対し Li et al. (2014) に基づいて AG50W-X12 を用いる方法を採用している。また、Evans et al. (2019) は動物の歯に対し Birck et al. (1986) に基づいて AG50W-X8 を用いている。Kusaka et al. (2009) はヒトの歯に対し AG50W-X8 を用いている。

一方で Sr レジンを用いて Sr の分離を行っている研究も多い。Sr レジンによる元素の分配係数を算出した Horwitz et al. (1992) によると、Sr レジンによるマトリックス除去は 3.0 M 硝酸の場合に分

配効果が最大になる (図5)。そのため多くの研究で3.0 M 硝酸によるマトリックス除去が実施されている: Whelton et al. (2018; ヒトの歯)、Bendrey et al. (2009; ウマの歯)、Frei and Price (2012; 動物の歯や顎骨)。しかし、Sr レジンを用いた Sr 分離に3.0 M 硝酸以外を用いる研究もある。Gerling (2015) はヒトの骨および歯に対し3.0 M 硝酸および7.0 M 硝酸による Sr 分離を行っている。Ventresca Miller et al. (2021) はヒトの歯に対して、Taylor et al. (2021) や Albizuri et al. (2019) はウマの歯に対して Pin et al. (1994) に基づいて2.0 M 硝酸を利用している。Sharpe et al. (2022) はヒトおよび動物の歯に対して Pin and Bassin (1992) に基づいて3.5 M 硝酸を利用している。また Chau et al. (2017) は考古遺物ではなく現生ウマの尻尾であるが4.0 M 硝酸を利用して Sr 分離を行っている。以上のように3.0 M 程度の硝酸であれば Sr レジンを用いて Sr が分離できることが先行研究によって示されている。なお、詳細な条件は記載がないが、AG50W-X12 と Sr レジンを併用して Sr を分離する研究も存在する (Wang et al., 2006; ヒトの歯、動物の骨)。

図5に示したように Sr 分離に用いる硝酸の酸性度が上がると Sr 以外の元素も分配係数が上昇する (Sr レジンにより多くトラップされる) 場合がある (Horwitz et al., 1992)。ここで、Sr レジンを用いたカラム分離後のマトリックスからさらに別の元素を抽出して分析に供することを想定すると、Sr レジンに対する Sr 以外の元素の分配係数が増加するこ

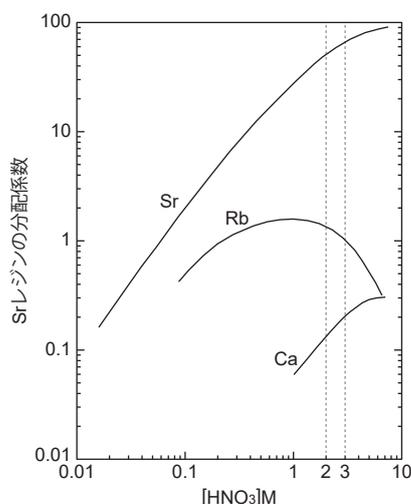


図5. 硝酸の酸性度 (M) に対する Sr レジンの分配係数 (Horwitz et al. (1992) の図1をもとに作成)

と避けつつ、Sr 同位体比分析を実施できる Sr を確保することが最良の方法となる。岩石・鉱物を対象とした研究であるが、Pin et al. (1994) は Nd 同位体比を、Miyazaki et al. (2018) は Nd および Hf 同位体比分析 (元素分離の詳細は Takahashi et al., 2009などを参照) を Sr 同位体比分析に加えて実施している。これらの研究では2.0 M 硝酸を用いて Sr レジンによるマトリックス除去を実施しており、ORCeNG および JAMSTEC でも同一試料から Sr および Nd の同位体比を分析するために2.0 M 硝酸を使用している。

今回は ORCeNG の分析装置を利用して歯エナメルの Sr 同位体比分析を実施するため、分配効果が最大となる3.0 M 硝酸ではなく ORCeNG および JAMSTEC の手法である2.0 M 硝酸を利用する方法を採用した。Sr 同位体比分析のみを実施する場合は3.0 M 硝酸を利用する方がより効率が良くサンプリング量を減らせる可能性があるが、今回の検討で2.0 M 硝酸によっても Sr 分離が実施できることを改めて示すことができたことは、今後マトリックスとして除去した溶液を用いて Sr 以外の元素の同位体比を分析するなど研究を広げていく際の参考になると考えられる。

## おわりに

本ノートでは、千葉工業大学次世代海洋資源研究センターが所有する TIMS を用いて動物遺存体の歯エナメル質の Sr 同位体比分析を実施するために、分析前処理および分析条件について検討した。その結果、TIMS での分析において Ca が Sr のイオンビーム出力に影響を与えることが確認できた。そこで歯エナメル質から Ca を除去して Sr を分離する方法として、陽イオン交換樹脂法と抽出クロマトグラフィー樹脂法を検討し、それぞれの方法における処理方法を決定した。

本研究は JSPS 科研費 22H00722 (代表: 植月学)、21H04984 (代表: 山内和也) の助成を受けた。

## 註

- 1) 千葉県松戸市にて採集。時期不明。

## 参考文献

- 覚張隆史・米田穰, 2016 「006 第5章 ストロンチウム同位体分析に基づく移入馬の推定」奈良文化財研究所研究報告 17 pp. 53-62
- 日下宗一郎 2018 『古人骨を測る—同位体人類学序説』 京都大学学術出版会
- 下出凌也・宮崎 隆・若木重行・鈴木勝彦・高貝慶隆 2019 「Ta アクチベーターにより発生する多原子分子が表面電離型質量分析計のSr分析に与える影響 ～イオン収率とX線解析プロファイルの観点より～」 2019年度日本地球化学会第66回年会講演要旨集 p.82
- Albizuri, S., Valenzuela-Lamas, S., Bosch, S., Fernandez, M. and López-Cacherio, F.J., 2019 "Equid use and provision during the Early Iron Age in Can Roqueta (NE Iberian Peninsula) . Zooarchaeological study and first strontium isotope result ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) " *Journal of Archaeological Science: Reports* 26, 101907
- Bendrey, R., Hayes, T.E. and Palmer, M.R., 2009 "Patterns of Iron Age horse supply: An analysis of strontium isotope ratios in teeth" *Archaeometry* 51 pp.140-150
- Brick, J.L., 1986 "Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: Application to Rb-Sr chronology" *Chemical Geology* 56 pp.73-83
- Chau, T.H., Tipple, B.J., Hu, L., Fernandez, D.P., Cerling, T.E., Ehleringer, J.R. and Chesson, L.A., 2017 "Reconstruction of travel history using coupled  $\delta^{18}\text{O}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  measurements of hair" *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 31 pp.583-589
- Evans, J., Pearson, M.P., Madgwick, R., Sloane, H. and Albarella, U., 2019 "Strontium and oxygen isotope evidence for the origin and movement of cattle at Late Neolithic Durrington Walls, UK" *Archaeological and Anthropological Sciences* 11 pp.5181-5197
- Francisci, G., Micarelli, I., Iacumin, P., Castorina, F., Vincenzo, F.D., Matteo, M.D., Giostra, C., Manzi, G. and Tafuri, m.A., 2020 "Strontium and oxygen isotopes as indicators of Longobards mobility in Italy: an investigation at Povegliano Veronese" *Scientific Reports* 10, 11678
- Frei, K.M. and Price, T.D., 2012 "Strontium isotopes and human mobility in prehistoric Denmark" *Archaeological and Anthropological Sciences* 4 pp.103-114
- Gerling, C., 2015 "A multi-isotopic pilot study of the burial mound of Boyanovo" *Præhistorische Zeitschrift* 90 pp.172-184
- Hoppe, K.A., Koch, P.L., Furutani, T.T., 2003 "Assessing the preservation of biogenic strontium in fossil bones and tooth enamel." *International Journal of Osteoarchaeology*, 13 pp.20-28.
- Horwitz, E.P., Chiarizia, R. and Dietz, M.L., 1992 "A novel strontium selective extraction chromatographic resin" *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10 pp.313-336
- Knudson, K.J., Price, T.D., Buikstra, J.E. and Bloom, D.E., 2004 "The use of strontium isotope analysis to investigate Tiwanaku migration and mortuary ritual in Bolivia and Peru" *Archaeometry* 46 pp.5-18
- Kusaka, S., Ando, A., Nakano, T., Yumoto, T., Ishimaru, E., Yoneda, M., Hyodo, F. and Katayama, K., 2009 "A strontium isotope analysis on the relationship between ritual tooth ablation and migration among the Jomon people in Japan" *Journal of Archaeological Science*, 36 pp.2289-2297
- Li, C.F., Guo, J.H., Yang, Y.H., Chu, Z.Y. and Wang, X.C., 2014 "Single-step separation scheme and high-precision isotopic ratios analysis of Sr-Nd-Hf in silicate materials" *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 pp.1467-1476
- Miyazaki, T., Hany, T., Kimura, J., Senda, R., Vaglarov, B.S., Chang, Q., Hirahara, Y., Takahashi, T., Kawabata, H. and Sato, T., 2018 "Clinopyroxene and bulk rock Sr-Nd-Hf-Pb isotope compositions of Raivavae ocean island basalts: Does clinopyroxene record early stage magma chamber processes?" *Chemical Geology* 482 pp.18-31
- Pin, C. and Bassin, C., 1992 "Evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geological materials" *Analytica Chimica Acta*, 269, 249-255
- Pin, C., Briot, D., Bassin, C. and Poitrasson, F., 1994 "Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography" *Analytica Chimica Acta*, 298 pp.209-217
- Sillen, A., 1986 "Biogenic and diagenic Sr/Ca in plio-pleistocene fossils of the Omo Shungura formation" *Paleobiology*, 12 pp.311-323
- Slovak, N.M. and Paytan, A., 2011 "Applications of Sr Isotopes in Archaeology" in: M. Baskaran (ed.) , *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Advances in Isotope Geochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Sharp, A.E., Arroyo, B., Wright, L.E., Ajú, G., Estrada, J., Kamenov, G.D., Serech, E. and Zavodny, E., 2022 "Comparison of human and faunal enamel isotopes reveals diverse paleodiet and exchange patterns at the highland Maya Site of Kaminaljuyu, Guatemala" *Archaeological and Anthropological Sciences*, 14, 29
- Takahashi, T., Hirahara, Y., Miyazaki, T., Vaglarov, B.S., Chang, Q., Kimura, J.-I. and Tatsumi, Y., 2009 "Precise determination of Sr isotope ratios in igneous rock samples and application to micro-analysis of plagioclase phenocrysts" *JAMSTEC Report of Research and Development, Special Issue: 59-64.*
- Tanaka, E., Yasukawa, K., Nakamura, K., Ohta, J., Miyazaki, T., Vaglarov, B. S., Machida, S., Fujinaga, K., Iwamori, H. and Kato, Y., 2022 "Secular variations in provenance of sedimentary components in the western North Pacific Ocean constrained by Sr isotopic features of deep-sea sediments" *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 23, e2021GC009729.

- Taylor, W., Hart, I., Jones, E., Brenner-Coltrain, J., Thompson Jobe, J., Britt, B., McDonald, H.G., Li, Y., Zhang, C. and Roberts, P., 2021 "Interdisciplinary Analysis of the Lehi Horse: Implications for Early Historic Horse Cultures of the North American West. *American Antiquity*" 86 pp.465-485
- Ventresca Miller, A.R., Johnson, J., Makhortykh, S., Gerling, C., Litvinova, L., Andrukh, S., Toshev, G., Zech, J., le Roux, P., Makarewicz, C., Boivin, N. and Roberts, P., 2021 "Re-evaluating Scythian lifeways: Isotopic analysis of diet and mobility in Iron Age Ukraine" *PLoS ONE* 16, e0245996
- Wang, X., Tang, Z., Wu, J., Wu, X., Wu, Y. and Zhou, X., 2016 "Strontium isotope evidence for a highly mobile population on the Pamir Plateau 2500 years ago" *Scientific Reports* 6, 35162
- Whelton, H.L., Lewis, J., Halstead, P., Isaakidou, V., Triantaphyllou, S., Tzevelekidi, V., Kotsakis, K. and Evershed, R.P., 2018 "Strontium isotope evidence for human mobility in the Neolithic of northern Greece" *Journal of Archaeological Science: Reports* 20 pp.768-774

