

## 生活用具に使用された天然アスファルトの産地同定の試み

### The origin of bitumen used for archaeological tools at Tell Ghanem al-Ali, northern Syria

三村耕一 (MIMURA Koichi)<sup>1)</sup>・星野光雄 (HOSHINO Mitsuo)<sup>1)</sup>・  
田中 剛 (TANAKA Tsuyoshi)<sup>1)</sup>

1) 名古屋大学大学院環境学研究科

Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

#### Abstract

Two blocks of asphalt (bitumen) were found with archaeological artifacts in Tell Ghanem al-Ali by Dr. Tomoyasu Kiuchi, the University of Tokyo. The asphalt has been used as a waterproofing agent and/or adhesive material. It is interesting to know where these asphalt blocks were collected and transported from. One of the possible methods to discriminate the asphalt from various places is to compare its organic compound. Asphalt contains various organic compounds with straight chain and cyclic chain. The isotope ratios of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  of the compound also differ from sample to sample. These are effective methods to discriminate the asphalt.

We collected the natural asphalt samples from two places in the area. The one place is the asphalt mine in the Bishri Mountains. This mine locates far from Euphrates, but produces asphalt with good quality. We sampled three asphalt (T09030901~3) from natural stream bed. We also surveyed work faces of the asphalt mine in detail and sampled asphalt at the mining outcrop from top to bottom layers (T09030904~07). The other sampling place is in the 3rd terrace at Zor Shammar, 5km west of Tell Ghanem al-Ali. The asphalt formation is small and has about 50 cm thickness. The asphalt had permeated into gravel bed. One asphalt sample (T09030908) was collected from there.

These naturally occurring asphalts and two asphalt samples from Tell Ghanem al-Ali were examined their organic compound, elemental compositions and isotopic ratio at Nagoya University. Any clear chemical comparison among natural asphalts and two archeological asphalts could not found. One of the possible reason is in chemical alteration of organic compounds during handicraft processing with heat in ancient period.

#### 1. はじめに

本調査地域、ユーフラテス河畔の Tell Ghanem al-Ali は、セム系部族社会の形成を時間的・空間的に解き明かして行くフィールドの一つとして選ばれ、さまざまな考古学的調査が進められつつある。この地域の地質学的多様性と位置づけについては、桂田 (2007)、東田ほか (2008) や Hoshino *et al.* (2010) により、段丘の形成機構については、齊藤 (2009) や齊藤ほか (2010) により、テルの層位と年代については、中村ほか (2009) や Nakamura *et al.* (2010) により、放射線対比については、田中ほか (2010) によりそれぞれ研究がなされている。

この Tell Ghanem al-Ali 表層部分から東京大学の故木内智康氏らにより、2 個のアスファルト破片が採集された。近代社会に於いてアスファルトは、原油の蒸留残渣であるが、天然においても、地下

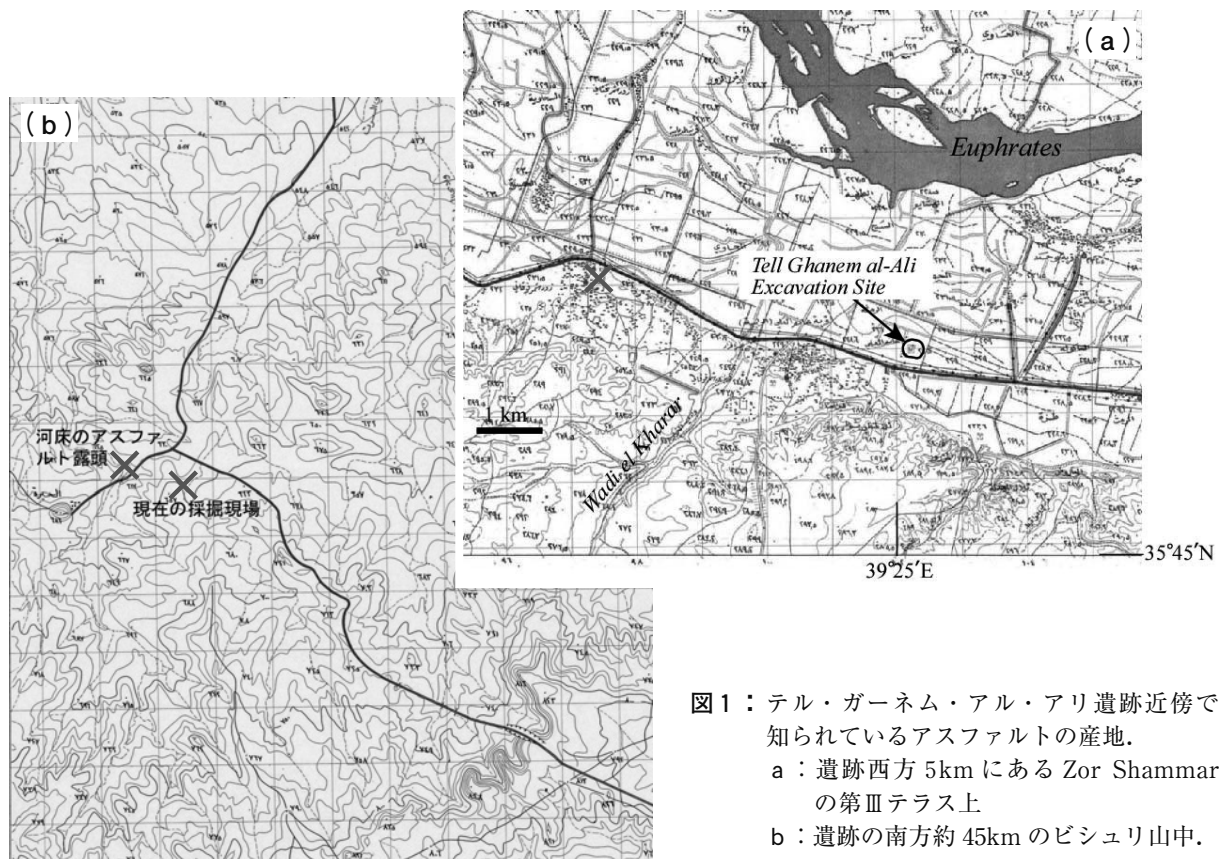


図1：テル・ガーネム・アル・アリ遺跡近傍で知られているアスファルトの産地。  
a：遺跡西方5kmにある Zor Shammar の第Ⅲテラス上  
b：遺跡の南方約45kmのビシュリ山中、



図2：テル・ガーネム・アル・アリ遺跡西方5kmにある Zor Shammar の第Ⅲテラス上にみられるアスファルト露頭。



図3：テル・ガーネム・アル・アリ遺跡南方約45kmのビシュリ山中の河床に見られるアスファルトの天然露頭とそこからのアスファルト流出。

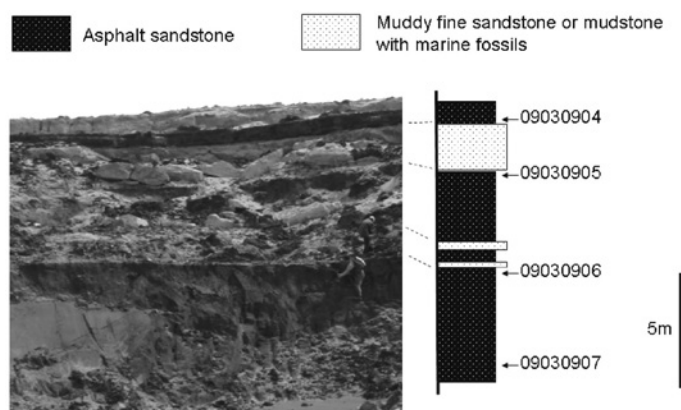


図 4：図 3 に示した天然露頭の近くで鉱山として採掘されている露頭。

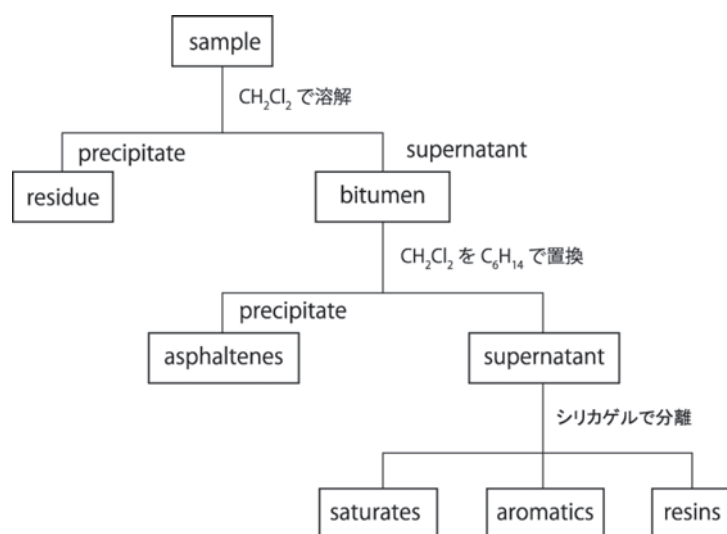


図 5：アスファルト試料分画の流れ図

表 1：ビチューメンと各画分ならびにビチューメン中の Ni, V の存在度とアスフォルティンの炭素同位体比

区 分	sample	comment	Bit (wt%)	Sat (wt%)	Aro (wt%)	Res (wt%)	Asp (wt%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	Ni (ppm)	V (ppm)
Bishri 天然アスファルト	T09030901	南河原	16.8	12.3	31.8	14.8	41.1	-28.53	955	7082
Bishri 天然アスファルト	T09030902	北河原	20.6	11.5	30.2	19.2	39.0	-28.37	819	6140
Bishri 天然アスファルト	T09030903	北 岸	18.1	13.5	33.3	18.1	35.0	-28.52	452	6553
Bishri 天然アスファルト	T09030904	最上層 (第 1 層)	14.9	14.8	35.3	17.4	32.4	-28.50	706	5805
Bishri 天然アスファルト	T09030905	第 2 層	18.0	15.6	33.0	17.2	34.2	-28.55	810	6025
Bishri 天然アスファルト	T09030906	下層の上部	20.8	16.2	34.0	16.5	33.2	-28.49	752	5947
Bishri 天然アスファルト	T09030907	第 3 層 (下層) の 下部	10.7	14.7	36.8	16.4	32.1	-28.48	918	6105
Zor Shammar 天然アスファルト	T09030908	Zor Shammar 第Ⅲテラス上	31.5	15.7	27.7	21.0	35.6	-27.64	394	2192
遺跡アスファルト (S1)	S1 (T.G.A. Sq-2)	Basket No.4 Structure No.1	20.2	3.7	2.2	11.4	82.7	-27.79	472	2238
遺跡アスファルト (S2)	S2 (Sq.2 Level 7)		18.4	3.1	1.5	11.7	83.7	-28.51	1166	5880

Bit = bitumen (in % by weight/bulk sample) ; Sat = saturated hydrocarbons in weight % of Bit ; Aro = aromatic hydrocarbons in weight % of Bit ; Res = resin in weight % of Bit ; Asp = asphaltenes in weight % of Bit ; Ni = nickel in weight ppm of Bit ; V = vanadium in weight ppm of Bit

炭素同位体は Asp を酸化銅とともに石英管に封入し、900℃で4時間加熱後、ガス精製ラインを用いて二酸化炭素を回収し、同位体比測定用質量分析計で分析した（表1）。同位体比は、PDB 標準物質との比較による $\delta$ 表記とした。

元素分析は試料、Bit、Asp に対して行い、炭素、水素、窒素、硫黄、酸素の重量%として算出した（表2）。

バイオマーカーの分析は、Sat と Aro の混合画分をガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS）を

表2：溶媒抽出前の試料、Bit、Asp の元素組成

区 分	sample	comment	C <sub>bulk</sub> (wt%)	H <sub>bulk</sub> (wt%)	N <sub>bulk</sub> (wt%)	S <sub>bulk</sub> (wt%)	O <sub>bulk</sub> (wt%)
Bishri天然アスファルト	T09030901	南河原	13.6	1.6	0.2	1.2	0.76
Bishri天然アスファルト	T09030902	北河原	15.8	1.8	0.2	1.4	1.27
Bishri天然アスファルト	T09030903	北 岸	11.8	1.4	0.2	1.1	0.74
Bishri天然アスファルト	T09030904	最上層 第1層	11.9	1.3	0.1	1.0	2.49
Bishri天然アスファルト	T09030905	第2層	14.6	1.7	0.2	1.2	0.65
Bishri天然アスファルト	T09030906	下層の上部	14.2	1.7	0.2	1.2	0.68
Bishri天然アスファルト	T09030907	第3層（下層）の下部	10.7	1.3	0.1	1.0	6.31
Zor Shammar天然アスファルト	T09030908	Zor Shammar第Ⅲテラス上	32.7	3.8	0.2	4.6	8.98
遺跡アスファルト (S1)	S1 (T.G.A. Sq-2)	Basket No.4 Structure No.1	32.1	3.0	0.5	3.9	15.0
遺跡アスファルト (S2)	S2 (Sq.2 Level 7)		25.0	2.8	0.5	2.7	4.59

区 分	sample	comment	C <sub>Bit</sub> (wt%)	H <sub>Bit</sub> (wt%)	N <sub>Bit</sub> (wt%)	S <sub>Bit</sub> (wt%)	O <sub>Bit</sub> (wt%)
Bishri天然アスファルト	T09030901	南河原	79.2	9.1	1.0	6.5	3.67
Bishri天然アスファルト	T09030902	北河原	75.5	8.6	0.8	5.9	3.32
Bishri天然アスファルト	T09030903	北 岸	80.0	9.2	1.0	7.2	3.01
Bishri天然アスファルト	T09030904	最上層 第1層	80.4	9.3	1.0	6.1	3.11
Bishri天然アスファルト	T09030905	第2層	80.0	9.2	1.0	6.9	2.59
Bishri天然アスファルト	T09030906	下層の上部	79.5	9.2	1.0	6.6	2.41
Bishri天然アスファルト	T09030907	第3層（下層）の下部	79.2	9.1	1.0	6.3	2.55
Zor Shammar天然アスファルト	T09030908	Zor Shammar第Ⅲテラス上	79.7	8.8	0.6	6.5	2.58
遺跡アスファルト (S1)	S1 (T.G.A. Sq-2)	Basket No.4 Structure No.1	66.7	6.9	0.5	7.5	7.18
遺跡アスファルト (S2)	S2 (Sq.2 Level 7)		70.4	7.7	0.9	5.6	7.8

区 分	sample	comment	C <sub>Asp</sub> (wt%)	H <sub>Asp</sub> (wt%)	N <sub>Asp</sub> (wt%)	S <sub>Asp</sub> (wt%)	O <sub>Asp</sub> (wt%)
Bishri天然アスファルト	T09030901	南河原	77.8	7.4	1.6	8.0	2.57
Bishri天然アスファルト	T09030902	北河原	75.4	7.3	1.5	7.8	3.33
Bishri天然アスファルト	T09030903	北 岸	74.8	7.1	1.6	7.9	2.71
Bishri天然アスファルト	T09030904	最上層 第1層	76.6	7.3	1.7	7.2	3.56
Bishri天然アスファルト	T09030905	第2層	76.2	7.3	1.6	6.7	2.77
Bishri天然アスファルト	T09030906	下層の上部	75.0	7.2	1.6	8.2	2.91
Bishri天然アスファルト	T09030907	第3層（下層）の下部	78.5	7.4	1.8	8.3	3.52
Zor Shammar天然アスファルト	T09030908	Zor Shammar第Ⅲテラス上	78.1	7.0	1.1	8.8	3.12
遺跡アスファルト (S1)	S1 (T.G.A. Sq-2)	Basket No.4 Structure No.1	67.8	6.5	0.6	8.4	7.84
遺跡アスファルト (S2)	S2 (Sq.2 Level 7)		69.1	7.0	1.0	6.6	7.92

下付き文字の bulk, Bit, Asp は、それぞれ、抽出前の試料、bitumen、asphaltenesを表している。単位は、重量%で表示してある。

用いておこなった。表3にはそれぞれのバイオマーカーに特徴的な質量電荷比 ( $m/z$ ) で得られたクロマトグラムのピーク面積を掲載した。なお、バイオマーカーの省略記号は Connan and Nishiaki (2003) に準じた。

表3：試料中のバイオマーカー

区 分	sample	コメント	23/3	24/4	Ts	Tm	C30 $\alpha\beta$ H	GCRN	C27S-diasterane
Bishri 天然アスファルト	T09030901	南河原	61495	4694	6369	25429	81336	9000	3190
Bishri 天然アスファルト	T09030902	北河原	294775	25779	32973	150065	390347	48223	12387
Bishri 天然アスファルト	T09030903	北 岸	52213	2985	4116	23399	57304	6157	1806
Bishri 天然アスファルト	T09030904	最上層 第1層	243990	23226	26217	121158	300696	37075	12008
Bishri 天然アスファルト	T09030905	第2層	413670	31843	51154	227175	168081	61601	20742
Bishri 天然アスファルト	T09030906	下層の上部	250943	28214	30116	136270	89124	42534	17007
Bishri 天然アスファルト	T09030907	第3層 (下層) の下部	39372	3153	3968	15100	51683	4267	2249
Zor Shammar 天然アスファルト	T09030908	Zor Shammar 第Ⅲテラス上	1424	557	13622	39870	166508	27876	1014
遺跡アスファルト (S1)	S1 (T.G.A. Sq-2)	Basket No.4 Structure No.1	172249	21407	199487	1882450	4674028	629614	13275
遺跡アスファルト (S2)	S2 (Sq.2 Level 7)		1073680	116182	170166	865030	3118322	302138	35267

区 分	sample	コメント	C27 $\alpha\beta$ R	C27 $\alpha\beta$ S	C28 $\alpha\beta$ R	C28 $\alpha\beta$ S	C29 $\alpha\beta$ R	C29 $\alpha\beta$ S	C29 $\alpha\alpha\alpha$ R
Bishri 天然アスファルト	T09030901	南河原	11158	10406	13798	4351	9505	25370	2096
Bishri 天然アスファルト	T09030902	北河原	12199	7211	15972	8607	32194	73347	10528
Bishri 天然アスファルト	T09030903	北 岸	9997	9779	15547	3527	14953	21685	766
Bishri 天然アスファルト	T09030904	最上層 第1層	5428	4101	14010	9380	8540	66877	15662
Bishri 天然アスファルト	T09030905	第2層	11639	6604	24850	15236	12695	130712	33121
Bishri 天然アスファルト	T09030906	下層の上部	11727	6138	27252	11624	4815	150000	32075
Bishri 天然アスファルト	T09030907	第3層 (下層) の下部	2335	1415	3519	2048	1688	11000	1875
Zor Shammar 天然アスファルト	T09030908	Zor Shammar 第Ⅲテラス上	3305	2648	4206	2582	11124	10445	1506
遺跡アスファルト (S1)	S1 (T.G.A. Sq-2)	Basket No.4 Structure No.1	193708	159410	218620	159324	445437	329943	16048
遺跡アスファルト (S2)	S2 (Sq.2 Level 7)		39891	16263	18347	81287	198047	109778	25510

区 分	sample	コメント	C27 $\alpha\beta\beta$ R+S	C28 $\alpha\beta\beta$ R+S	C29 $\alpha\beta\beta$ R+S	GCRN/C30 $\alpha\beta$ H	Ts/Tm	27Sdia/29 $\alpha\alpha\alpha$ R	23/3 / 24/4
Bishri 天然アスファルト	T09030901	南河原	28.91	24.33	46.76	0.11	0.25	1.52	13.10
Bishri 天然アスファルト	T09030902	北河原	12.98	16.44	70.58	0.12	0.22	1.18	11.43
Bishri 天然アスファルト	T09030903	北 岸	26.20	25.27	48.53	0.11	0.18	2.36	17.49
Bishri 天然アスファルト	T09030904	最上層 第1層	8.80	21.59	69.61	0.12	0.22	0.77	10.51
Bishri 天然アスファルト	T09030905	第2層	9.04	19.87	71.09	0.37	0.23	0.63	12.99
Bishri 天然アスファルト	T09030906	下層の上部	8.44	18.38	73.18	0.48	0.22	0.53	8.89
Bishri 天然アスファルト	T09030907	第3層 (下層) の下部	17.04	25.30	57.66	0.08	0.26	1.20	12.49
Zor Shammar 天然アスファルト	T09030908	Zor Shammar 第Ⅲテラス上	17.35	19.78	62.87	0.17	0.34	0.67	2.56
遺跡アスファルト (S1)	S1 (T.G.A.Sq-2)	Basket No.4 Structure No.1	23.44	25.09	51.47	0.13	0.11	0.83	8.05
遺跡アスファルト (S2)	S2 (Sq.2 Level 7)		12.11	21.49	66.40	0.10	0.20	1.38	9.24

物質名の略記号は Connan and Nishiaki (2003) に準じた。

#### 4. 分析結果および考察

Bit から得られた画分 Sat + Aro, Res, Asp を頂点とする三角プロット (図 6) では, 遺跡アスファルト試料は Asp に富んだ領域にプロットされた。この領域は, 過去に報告されている遺跡アスファルト試料の領域 (Connan and Nishiaki, 2003) 類似している。それに対し, 天然アスファルト試料は, わずかに Res が少ないが Sat + Aro, Res, Asp の 3 画分ともほぼ同程度の存在度を示し, 遺跡試料とは大きく異なった領域にプロットされた。この結果から, 1. 天然アスファルト試料が遺跡試料とは全く無関係である, 2. この天然アスファルト試料を原料としてはいるが, 使用段階で何らかの加工 (たとえば熱加工) をしたため遺跡試料とは大きく異なる特徴を持つに至った, という 2 つの可能性が考えられる。

図 7, 8, 9 は Bit 中のバイオマーカー成分間の相関をとったものである。図 7 は  $C27\alpha\beta$  と  $C28\alpha\beta$  と  $C29\alpha\beta$  の三角プロット, 図 8 は (GCRN/ $C30\alpha\beta$ H) と (Ts/Tm), 図 9 は ( $27Sdia/29\alpha\alpha\alpha R$ ) と ( $23/3/24/4$ ) のプロットである。これらの図には, 図 5 に示されたようなアスファルト試料と遺跡試料の間の大きな違いは見られない。

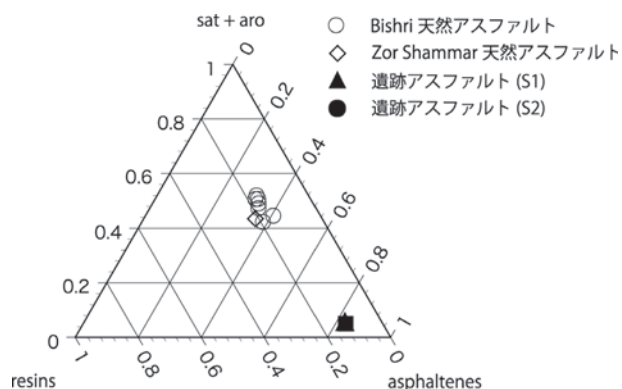


図 6 : Bit から得られた画分 Sat + Aro, Res, Asp を頂点とする三角プロット

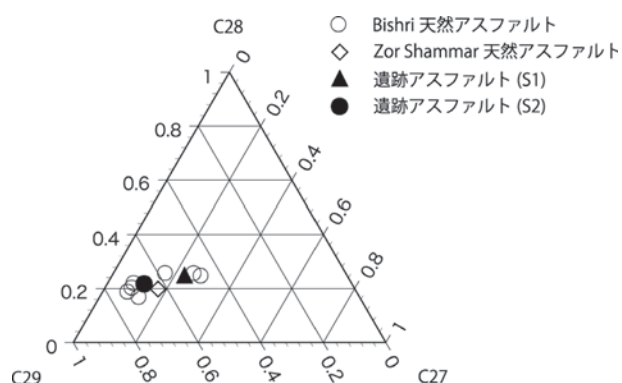


図 7 : ステラン ( $C27\alpha\beta$ ,  $C28\alpha\beta$ ,  $C29\alpha\beta$ ) の三角プロット  
 $C27\alpha\beta$  :  $C27\alpha\beta R + S$ ,  $C28\alpha\beta$  :  $C29\alpha\beta R + S$ ,  
 $C29\alpha\beta$  :  $C29\alpha\beta R + S$

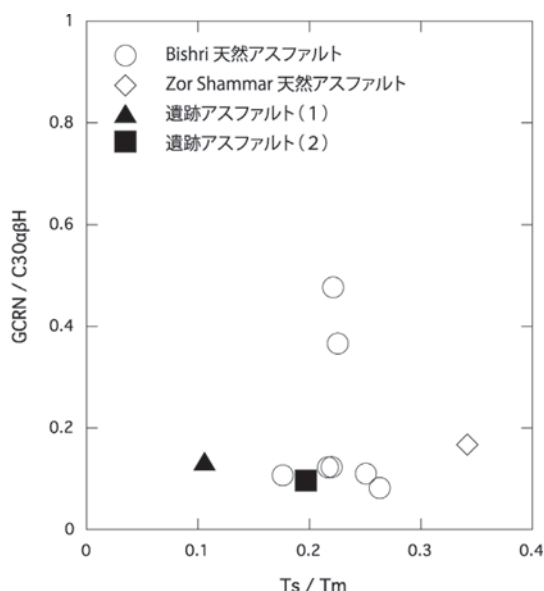


図 8 : テルパン (GCRN/ $C30\alpha\beta$ H, Ts/Tm) のプロット  
 GCRN : Gammacerane ;  $C30\alpha\beta$ H :  $17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopane ; Ts :  $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopane ; Tm :  $17\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopane

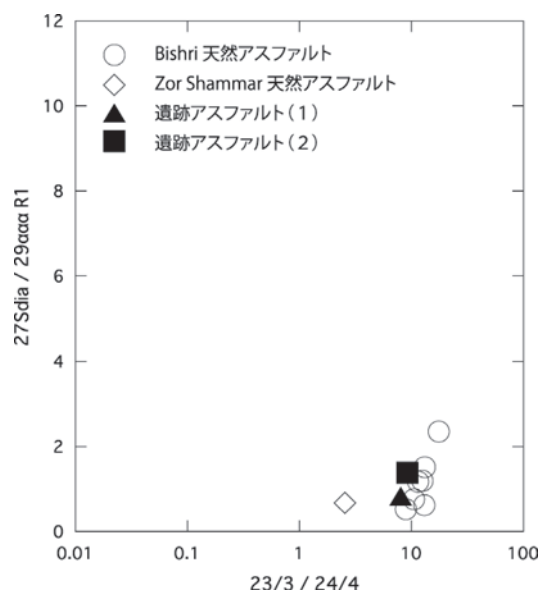


図 9 : ステラン ( $27Sdia/29\alpha\alpha\alpha R$ ) とテルパン ( $23/3/24/4$ ) のプロット  
 $27Sdia$  :  $C27S$ -diasterane ;  $29\alpha\alpha\alpha R$  :  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$ -20R-24ethylcholestane,  $23/3$  :  $C23$  tricyclopolyprenane,  $24/4$  :  $C2417$ , 21-secohopane

図 10 は Asp の炭素同位体比に対してバイオマーカーの比をプロットしたものである。この図において、炭素同位体比が試料間で大きく違っているように見える。しかし、炭素同位体比を示した横軸はかなりスケールを拡大したものであり、この図中での違いはそれほど本質的なものとは思えない。実際、Connan and Nishiaki (2003) に取り上げられている遺跡試料もこの程度のばらつきを示している。

図 11 は Bit 中の Ni と V の関係をプロットしたものである。Ni と V は原油やアスファルトの原料となったプランクトンが体内に持っていた金属と考えられている。アスファルトの Ni/V 比はそのプランクトンの種類や存在度の違いによって変化する可能性があるので測定した。このグラフでは一本の直線上にデータがプロットされているように見える。つまり、試料の Ni/V 比はすべて、ほぼ同じと考えることができる。

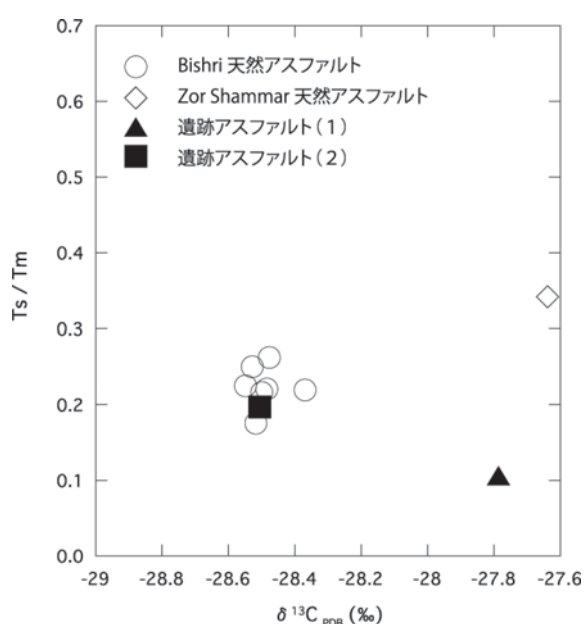


図 10：テルパンと Asp の炭素同位体比のプロット

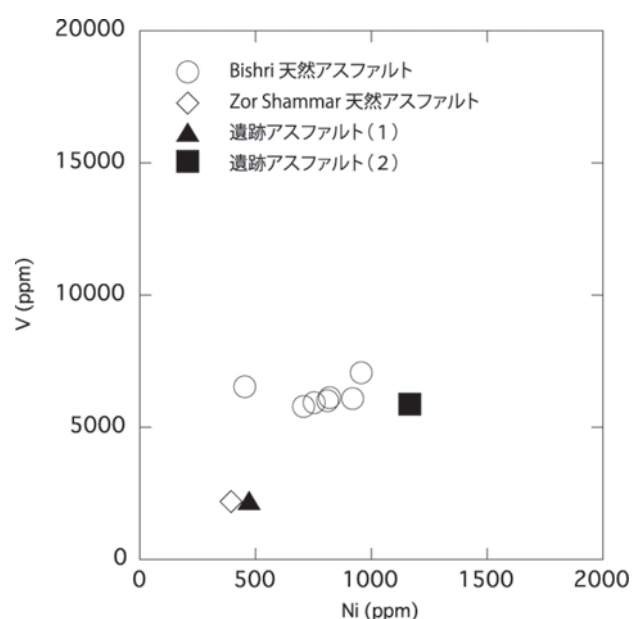


図 11：Bit 中の Ni と V のプロット

以上の図 7 から図 11 においては、今回調べた天然アスファルトと遺跡アスファルトの関係を明確にすることはできなかった。今後、遺跡試料の分析データ数を増やし、より広範囲から採集した天然アスファルトの分析データと比較検討することが必要であろう。

## 謝 辞

シリア考古庁の Bassam Jamous 博士，Michel Al-Maqdissi 博士，Anas Al Khabour 博士，およびラッカ博物館の Mohamad Sarhan 館長，研究員の Ayham Al Fahry 氏，Ibrahim Khalil 氏，Nawras Mohamad 氏，Ahmed Sultan 氏を始めとする学芸員各位には，調査に際し多大なる便宜を図っていただいた。本研究は，文部科学省科学研究費補助金（特定領域研究・計画研究（No.17063005））によって実施されたものである。領域代表者の国士舘大学大沼克彦教授はじめ，研究分担者の年代測定総合研究センター中村俊夫教授，博物館の吉田英一教授，東田和弘准教授ならびに連携研究者の名城大学齊藤毅准教授のご助言に深く感謝する。

## 文 献

- Connan, J. and Nishiaki, Y. (2003) The bituminous mixtures of Tell Kosak Shamali on the Upper Euphrates (Syria) from the Early Ubaid to the Post-Ubaid. Chap. 18 of *Tell Kosak Shamali*. Ed. by Nishiaki, Y. and Matsutani, T. **UMUT Monograph 2**, The University Museum, The University of Tokyo.
- Hoshino, M., Tanaka, T., Nakamura, T., Yoshida, H., Saito, T., Katsurada, Y., Aoki, Y. and Oho, S. (2010) Geological and chronological study in the Bishri region. *AL-RĀFIDĀN*, **Special issue**, 9-20.
- 桂田祐介 (2007) ビシュリ山地北部およびユーフラテス河中流域周辺の地質環境：ASTER 画像による地質判読と 2007 年度現地調査の速報。文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究「セム系部族社会の形成」*Newsletter*, **8**, 1-4.
- 中村俊夫・星野光雄・田中 剛・吉田英一・齋藤 毅・東田和弘・桂田祐介・青木義幸・於保 俊・太田友子 (2009) シリア Tell Ghanem al-Ali 遺跡発掘試料及びその周辺地域の段丘堆積物試料の  $^{14}\text{C}$  年代。「名古屋大学加速器質量分析計業績報告書」, **20**, 103-111.
- Nakamura, T., Hoshino, M., Tanaka, T., Yoshida, H., Saito, T., Tsukada, K., Katsurada, Y., Aoki, Y., Ohta, T., Hasegawa, A., Kiuchi, T., Ohnuma, K., Al Khabour, A. and Al Maqdissi, M. (2010) Early Bronze age strata at Tell Ghanem Al-Ali along the Middle Euphrates in Syria: A preliminary report of  $^{14}\text{C}$  dating results. *Radiocarbon*, **52**, 383-392.
- 齋藤 毅 (2009) Tell Ghanem al-Ali 周辺に発達する河成段丘。文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究「セム系部族社会の形成」*Newsletter*, **16**, 10-15,
- 齋藤 毅 (2010) シリア・ラッカ県, Tell Ghanem al-Ali 周辺に発達する河成段丘。名古屋大学博物館報告, **26**, 13-20.
- 田中 剛・於保 俊・桂田祐介 (2010) 天然放射線をもちいたガーネム・アリ遺跡の土壌対比。名古屋大学博物館報告, **26**, 59-70.
- 東田和弘・星野光雄・齋藤 毅・桂田祐介・吉田英一・田中 剛・中村俊夫 (2008) テル・ガーネム・アル・アリ遺跡周辺の地質：文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究「セム系部族社会の形成」*Newsletter*, **12**, 1-6.

(2010 年 10 月 15 日受付)