

## 化石骨中の微量成分に関する化学的研究(第1報) : 化石骨中のフッ素およびマンガン含有量と化石骨の 年代との関係

その他(別言語等) のタイトル	The Chemical Investigation of the Minor Constituents in the Fossil Bones (1) : The Relation between the Fluorine and Manganese Content in the Fossil Bones and Its Age
著者	下田 信男, 遠藤 信也, 井上 守明, 尾崎 博
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	4
号	3
ページ	823-830
発行年	1964-06-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3216">http://hdl.handle.net/10258/3216</a>

# 化石骨中の微量成分に関する化学的研究 (第1報)

化石骨中のフッ素およびマンガン含有量と  
化石骨の年代との関係

下田 信男 ・ 遠藤 信也\*  
井上 守明\* ・ 尾崎 博\*\*

## The Chemical Investigation of the Minor Constituents in the Fossil Bones. I

The Relation between the Fluorine and Manganese  
Content in the Fossil Bones and Its Age.

Nobuo Shimoda, Shinya Endo, Moriaki Inoue  
and Hiroshi Ozaki

### Abstract

The fluorine method which presumes the relative age of the fossil bone has been known since 1845. In this report, the authors showed that the contents of the fossil bones served to determine the age of the fossil bones and that the content of the manganese in the fossil bone served to determine the age of the fossil bones—the new method. The content of the manganese in the fossil bones is especially useful to determine the differences between the recent bones and the fossil ones. When the content of manganese and fluorine in the fossil bones was plotted for the geological and archaeological apparent age in the semi-log paper, the content of manganese and fluorine in the fossil bones increased as time lapsed.

### I. 緒 言

化石骨中のフッ素含有量についての報告は相当以前からなされている。J. Middleton<sup>1)</sup> (1845) は化石骨中のフッ素含有量は地質時代をさかのぼるにつれて増すとしており、「Bem-melen (1897) は化石骨におけるフッ素の富化が地下水中のフッ化アルカリによる  $\text{CaCO}_3$  から  $\text{CaF}_2$  への変質作用により、あるいはまたりん酸のフッ素吸着作用によって惹起されるという見解を発表し、さらに比較的新しくは Siderky (1934) が考古学的に興味のある事実として動物骨中のフッ素とりん酸との比が化石骨の年代決定に利用しうるのであることを示した<sup>2)</sup>。しかし、ВЛОХ, АМ, КОЧЕНОВ АВ (1960)<sup>6)</sup> は化石骨中のフッ素含有量は、地質年代というより、環境によるといつている。後述するが、取扱った化石骨が魚骨であったので、とくに環境的因

\* (当時) 北海道学芸大学釧路分校

\*\* 国立科学博物館 (東京)

子がうかびあがったのであろう。化石骨が埋没環境からフッ素をとりこむのであるから、環境の違った場所から出土する化石骨のフッ素含有量の多少によって、その新旧をきめようとすることは意味がなさそうに見える。しかし、ピルトダウン人とスワンカム人の場合のように、フッ素含有量が化石骨の年代を決定するのに役立つよい例がある<sup>3)</sup>。このように、同一または類似の環境から出土する化石骨の場合にはフッ素含有量を比較すればその新旧がきめられるはずである。この点については、今回の報告においても、環境の同一のものの化石骨の新旧の決定にフッ素含有量の比較が有効であることはいうまでもなく、たとえ環境が違っていても、なお、有効であろうことが示された。

はじめ、著者らは、岩手県磐井郡花泉地方において採取された化石骨ならびに現世の骨のフッ素の定量分析を行なったが、現世のものについて骨の部分によってフッ素含有量が異なり、なかには化石骨と比肩しうるものがあるが、フッ素含有量から化石骨の新旧をきめることに不安を感じた。そこで、地下水から容易に骨にとりこまれそうな元素をさがしているさい、マンガンが種々の化合物にとりこまれることに気づき、実験の結果、化石骨中のマンガン含有量が化石骨の新旧に密接に関係があることを見出したので報告する。なお、ひきつづき、フッ素およびマンガンが化石骨中に富化する機構について研究中である。

## II. 分析 方法

化石骨の一定量を細粉となし、硝子玉入りの蒸留フラスコ内で18規定硫酸を用いて分解し、ケイフッ化水素酸としてフッ素を分離したのち、フッ素をスルホサリチル酸塩のフッ素イオンによる褪色を利用して定量<sup>4)</sup>した。マンガンは過マンガン酸塩として比色定量した<sup>5)</sup>。ただし、化石骨を硫酸で分解したさい、生成する硫酸カルシウムは直ちに濾別し硫酸カルシウムによるマンガンイオンの吸着はさけた。

## III. 試料および分析結果

試料は上野国立科学博物館に保管されていたものと、著者らが花泉で採取したのものを用いた。表-1から表-3に、出土地、出土した地層、骨の部分名、フッ素含有量、マンガン含有量等を示す。

表-1 化石骨および現世骨中のフッ素およびマンガン含有量

試料番号	出土地	出土地層	骨の部分名	F mg/ 100 mg	Mn mg/ 100 mg	備 考
1	香川県沖海底	洪積層	Bison Occidentalis 左下顎尖端部	2.04	1.15	暗褐色
2	花 泉	花泉層	Leptobison Fossil 右第五助骨中部稍下部	0.83	0.34	地 下 4.5 m

試料番号	出土地	出土地層	骨の部分名	F mg/ 100 mg	Mn mg/ 100 mg	備考
3	花 泉	花 泉 層	Leptobison Fossil 右腕骨上端	0.73	0.29	地 下 4.5 m
4	花 泉	花 泉 層	Leptobison Fossil 左下顎先端部	0.90	0.30	同 上
5	アメリカ	現 世	野 牛 右第五肋骨中部稍下部	0.60	0	
6	アメリカ	現 世	野 牛 右顎先端部	1.1	0	

表—2 化石骨中のフッ素およびマンガン含有量

試料番号	出土地	出土地層	骨の部分名	F mg/ 100 mg	Mn mg/ 100 mg	備考
7	花 泉	金 森 層	鹿, 下顎骨	0.77	0.22	地 下 1.5~1.8 m
8	"	"	同, 齒	0.35	0.14	"
9	"	"	鹿, 下顎骨	0.72	0.20	"
10	"	"	同, 齒	0.49	0.16	"
11	"	"	鹿, 肋骨, 先端	0.74	0.19	"
12	"	"	同, 同, 中央部	0.57	0.16	"
13	"	"	鹿, 砲骨, 先端	0.41	0.18	"
14	"	"	同, 同, 中央部	0.57	0.18	"

表—3 化石骨および現世骨中のフッ素およびマンガン含有量

試料番号	出土地	出土地層	骨の部分名	F mg/ 100 mg	Mn mg/ 100 mg	備考
15	セイロン	現 世	インド象, 下顎骨	0.04	tr.	野外に放置され ていた骨格
16	日 本	"	牛, 下顎骨	0.08	0.00	
17	"	"	イノシシ	0.10	0.00	漂白標本
18	"	"	クジラ, 脊椎骨	0.37	0.02	同上, 1945-1950間, 上野にて地表に累積
19	東京大手町	江戸時代	人, 大腿骨	0.47	0.21	
20	東京多摩川	横穴古墳	人, 上膊骨	0.09	0.00	
21	宮城県青島	縄紋時代	人, 上膊骨	0.18	0.27	地表 40~50 cm
22	伊豆大島	鹿	鹿, ?	0.83	0.03	溶岩におはれた 砂層に埋没
23	沖 縄	貝 塚	キョン, ?	1.26	0.17	
24	東京数寄屋橋	有楽町層 沖積世	イノシシ, 下顎骨	0.40	0.07	数寄屋橋ビル地 下 3 m
25	東京赤坂	ク "	クジラ, 脊椎骨	0.91	0.15	貝を含む沖積層 に埋没
26	花 泉	花 泉 層	ハナイズミモリウシ, 肋骨	1.61	0.23	地下 4.5 m
27	"	"	オオツノシカ, 腰骨, 外側	0.95	0.24	"
28	"	"	オオツノシカ, 腰骨, 内側	0.55	0.20	"
29	"	金 森 層	イノシシ, ?	0.72	0.20	"
30	千葉県木更津	成 田 層 (洪積世)	オウマン象, 下顎骨	0.96	0.52	ローム 3.5m, 砂礫層 15mにおおわれる

試料番号	出土地	出土地層	骨の部分名	F mg/ 100 mg	Mn mg/ 100 mg	備考
31	千葉県木更津	成田層 (洪積世)	シカ, 四肢骨	2.05	0.17	ローム3.5m, 砂礫層 15mにおおわれる
32	"	"	クジラ, 脊椎骨	2.27	0.35	"
33	千葉県野田	"	クジラ, 肋骨	1.04	0.18	
34	東京文京区	東京層 (洪積世)	ナウマン象, 下顎骨	1.44	0.25	
35	静岡県佐浜	洪積世	ナウマウ象, 四肢骨	2.13	0.39	暗灰色
36	横須賀白柚山	"	ナウマン象, 下顎骨	1.47	0.25	ナウマン氏標本
37	滋賀県竜華	鮮新世又は 洪積世	東洋象	1.31	5.30	
38	岩手県水沢	鮮新世	クジラ	2.24	0.25	
39	岐阜県	中新世	不明哺乳類	2.67	0.46	

#### IV. 結果に対する考察

地下に埋没している骨が外部から種々の元素を吸着したり, また, 骨自体から元素が溶出したりして, 骨の化学組成がしだいに变化していくことは容易に考えられることであって, このことを利用して骨の新旧を知ろうとする試みがなされてきた。とくに, フッ素にかんしてはよく知られており, 報告もなされている。しかしこの方法には多くの問題がある。すなわち, 現世動物の骨の中のフッ素含有量が動物の種類によって非常に大きな差があることである。V. M. Goldschmidt の “Geochemistry”<sup>6)</sup> によると第4表のようなデータが示されている。

表—4 Fluorine Content of Animals (weight per cent)

	Min	Max	Average
man skull	—	—	0.059
man long bones	—	—	0.070
man tooth (bone)	—	—	0.055
man tooth (enamel)	—	—	0.049
7 other terrestrial mammals	0.019	6.065	0.039
5 marine mammals	0.24	0.82	0.66
8 Ferrestrial birds	0.039	0.22	0.044
11 marine birds	0.11	0.63	0.33
4 Fishes, fresh water	0.022	0.045	0.031
4 Fishes, brackish water	0.043	0.070	0.057
2 Fishes, marine water	0.14	0.43	0.28
3 Sharks	0.69	1.08	0.78
Fluorapatite (theol)	—	—	3.77
sea water*	1.4 m/gℓ		

\*

これによると、骨の中のフッ素含有量は、それが住んでいる環境および食物によって左右される。海水のように比較的フッ素含有量の多い環境に住んでいるものに多く、又、海生の動物を食用にしているものはさらに多くなっている。例えば、陸生の鳥類では0.044%に対して、海生の鳥類では、0.33%、また、海産の魚類の平均が0.28%であるのに対して、それらを常食としているサメの類は0.78%と大きな変化がある。また、この表において、人骨に関しては、各部によってかなりの差がある。このように現世動物においてさえ、その種類や一個体の骨の部分によってフッ素含有量に大きな差があることは、フッ素を用いて年代を推定する場合の大きな障害となる。すなわち、試料の選択には十分な考慮が必要である。

一方、現世動物の骨の中のマンガン含有量の考古学的応用に関する報告はない。また、現世、とくに最近の骨の中のマンガン含有量は極めて少なく、比色分析ではみとめられない。しかし、後に詳細に述べるが、著者らの行なった模式実験から、マンガンはフッ素と同様に、時間と共に化石骨中に富化されることは明らかで、化石骨中の両元素の含有量はその新旧の推定に役立つと思われるので、両元素の含有量についてあわせて考察をすすめていく。

骨の埋没環境中、これら元素の含有量が場所によって異なることがあるが、同一地域あるいは似かよった環境のもとに出土する化石骨の場合には問題にならない。また、異なる環境で出土した化石骨の場合にも、その化石骨中のフッ素およびマンガン含有量と地質学的、考古学的推定年代\*を片対数(または両対数グラフ)にプロットすると第1図のような線がえがかれるので、全般的傾向として、フッ素およびマンガン含有量をもって、化石骨の新旧を比較することができるといっても差支えない。

さて、表-1、試料番号1~6のうち、2、3、4は花泉地方の花泉層から出土したもので、5および6はアメリカより輸入した現世の骨格標本から試料を採取したものである。花泉の化石とこの現世の骨格では、フッ素含有量に明瞭な差はないが、マンガン含有量では明瞭な差が認められる。表-3における結果も同様である。マンガン含有量をみれば、現世骨と化石骨とははっきり区別することができると思う。

表-2では、花泉地方で花泉層を不整合におおう金森層に含まれる試料を示した。地下1.5~1.8mの腐植質泥砂層の下部に埋没し、下位の花泉層と同系統の地下水に飽和の状態に浸されていたものである。この地下水のpH、

フッ素含有量およびマンガン含有量を表-5に示す。ここで採取した化石骨のフッ素含有量およびマンガン含有量を化石骨の部分について比較した。フッ素およびマンガン含有量

表-5 花泉の地下水の pH, フッ素含有量, マンガン含有量

pH	8.2
フッ素含有量 mg/ℓ	0.1 mg/ℓ
マンガン含有量 mg/ℓ	0.02 mg/ℓ

\* これを横軸としたが、化石骨の新しいものから順次に左から右へ並べて年代の順とした。

は、骨の内部よりも表面に多く、長い骨では中央部よりも、多孔質の露出している両端部分に多い。この事実は網走モヨロ貝塚で出土した鳥骨においても認められた。No. 7~14までは、同一の時日に、同一層から、採取したものの分析結果で、骨の各部分を考慮してフッ素およびマンガン含有量を比較するとバラツキの少ない値を示している。特に、マンガンの分析値が一定している。

表-6 網走モヨロ貝塚の鳥骨中のフッ素およびマンガン含有量

	F mg/100 mg	Mn mg/100 mg
中 央 部	0.07	0.00
先 端 部	0.14	0.00

表-3は、出土地、出土環境の異なる化石骨についての分析結果である。このような化石骨の分析結果は、それらの新旧の決定に役立つのかのように考えられるが、フッ素とマンガンとの含有量と地質学的、考古学的推定年代を片対数（もしくは両対数）グラフにプロットすると、図-1のようになり、両元素とも年代の古さに向うに従い次第に増加し、これらの元素の含有量の決定が化石骨の新旧の判定に役立つことを示している。もしこれらの骨が同じ環境にあ

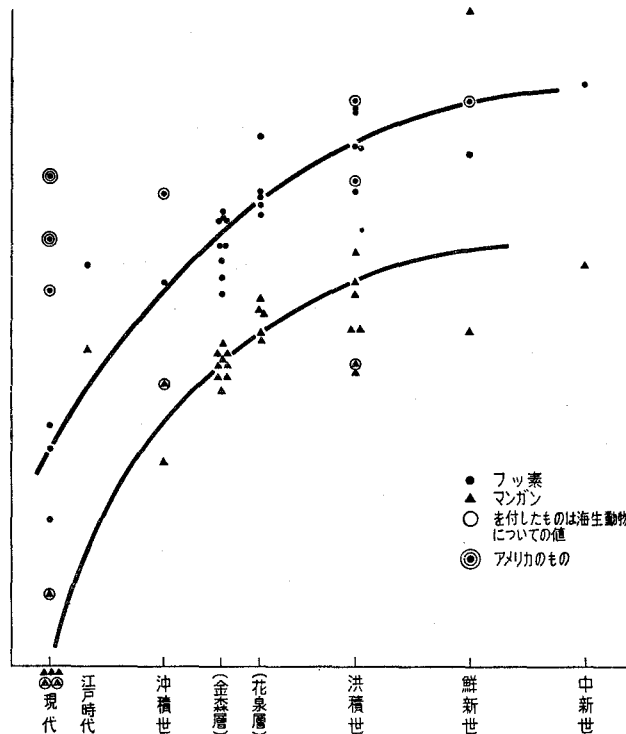


図 - 1

\* 試料13と14の間では、この関係が逆になっているが、骨の断面の性質による表。面が多孔質のものでは、滑面の部分より、とりこまれる元素の量が多い。

ったならば、そして化石骨の同じ部分の分析値を用いたならば、もっとスムーズなカーブがえがかれるような分析値となったであろう。

なお、花泉地方の地層の層序<sup>7)</sup>は表-7のようであるが、花泉層より出土したものと、それよりも新しい金森層から出土したものとをフッ素とマンガンの含有量から区別することができそうである。花泉層より出土した化石骨 No. 2~4, 26~28 では、

フッ素含有量は 0.73\*~1.61%、マンガ含有量は 0.23\*\*~0.34% であるのに対し、金森層から出土した試料 No. 7~14 および 29 では、フッ素含有量は 0.35~0.77%、マンガ含有量は 0.14~0.22% となっており、両層から出土する化石骨は、フッ素およびマンガ含有量の多少によって、ある程度区別することができる。

なお、表-3において、海生動物の化石骨は、現世、洪積世と推定されるものにあつて、それぞれ、同時代と推定される陸生の動物の化石骨より、フッ素含有量が多い傾向があることが示されているが、このことは、フッ素含有量によって化石骨の新旧を推定するうえに、埋没条件とともに考慮しなければならないことである。

また、試料番号 19 のものは、江戸時代のものとして推定されているが、フッ素含有量、マンガ含有量ともに多く、出土状況の検討を要すると思う。

#### IV. 結 論

化石骨中のフッ素含有量をもととして、化石骨の新旧をきめようとする試みがなされ、よい結果をもたらした場合もあったが、あまり古くない化石骨では、そのフッ素含有量に大差がなくよい結果が得られなかったことも報告されている。全回の著者らの研究では、化石骨のフッ素含有量を対数にとり、化石骨相互について比較すると、大して古くなくても化石骨の新旧の決定に役立つことがわかった。しかし、その動物の生前および死後の環境により同一動物体骨でもその出土する場所により、骨の種類(頭がい骨、顎骨等)により、また骨の表面か内部かによって、フッ素含有量が異なっているため、フッ素含有量による化石骨の新旧の決定にはかなり慎重を要することがわかった。著者らはフッ素によるほか、化石骨のマンガ含有量を比較することにより、化石骨の新旧をきめることができることを見出した。

\*, \*\* オオツノシカの腰骨の値は、いずれも内側部の値は、外側との比較上定量した値で、化石骨相互の比較には、外側の値を採用した。

表-7 花泉地方の地層

時 代		層
第 四 紀	現 世	金 森 層
	更 新 世	花 泉 層
新 第 三 紀	鮮 新 世	金 沢 層
		油 島 層
	中 新 世	有 賀 層
		下 黒 沢 層



## 文 献

- 1) 科学技術文献速報 (地球の化学): Vol. 4, No. 10, 5307077.
- 2) 浜口・立本: 人類学雑誌, ZZLX 1-2, 1950.
- 3) 鈴木 尚: 日本人の骨, 岩波新書.
- 4) 本誌投稿中
- 5) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 3rd. Ed., p. 293 (Interscience, (1950).
- 6) V. M. Goldschmidt: "Geochemistry" p. 398-408 (Oxford press 1954).
- 7) 植田・岩井・尾崎: 国立科学博物館 (東京), 研究報告, 第 50 号.