

日本における辰砂鉱山鉱石のイオウ同位体比分析 Measurement of sulfur isotopes in the ore of cinnabar mine in Japan

Takeshi Minami¹, Michiaki Bunno², Setsuo Imazu³

¹ School of Science & Engineering, Kinki University,

3-4-1 Kowakae, Higashi-osaka, Osaka 577-8502, JAPAN.

² Geological Museum, Geological Survey of Japan, AIST,

1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8567, JAPAN.

³ Kyushu National Museum,

4-7-2 Ishizaka, Dazaifu, Fukuoka, 818-0118, JAPAN

(Received December 18, 2007)

Abstract

Vermillion made from cinnabar ore was used for decorating the physical remains and the inner surfaces of burial facilities in ancient times. For this purpose, we measured the ratio of sulfur isotopes in the vermillion and compared the measurements with cinnabar ore collected from four mines in Japan and China, and to try and find the source of the vermillion used in ancient times. There are many cinnabar mines in Japan. Therefore, the aim of the present study is to measure the ratio of sulfur isotope of cinnabar ore in Japanese mines and to compare the ratio with mines in China. Sulfur isotope ratios in cinnabar ore collected in north, east and center regions in Hokkaido is about -4‰ , while the ratios of $+4$ to $+9\text{‰}$ are measured in the Hidaka and south regions of Hokkaido. While the ratio of ore from the Niu mine in Mie measured -8.9‰ . While, the ratio of ore collected in the Kamio and Yamato mines in Nara are -3.0 and -3.1‰ , respectively. The ore from Tokushima mines measured -3.6 to -4.0‰ , with -5.3 to -5.8‰ from the Ehime mines, and -2.4‰ from the Kochi mines. In Kyushu, the ratios are -3.5 to -6.3 from the Oita mine, $+1.9$ from the Nagasaki mine, and -3.6 from the Kagoshima mine. From the present study, the ratio of sulfur isotopes in the cinnabar ore collected from Hokkaido mines is dependant on the mine. In contrast, the ratio in ore collected from the Niu mine shows significantly different from the ore in other mines. Therefore, it is concluded that the vermillion made from cinnabar ore collected from Niu mine can be determined from the measurement of the sulfur isotope ratio.

Key words: sulfur isotope, vermillion, cinnabar ore, Niu mine, Yamato mine.

1 はじめに

朱は最も鮮やかな紅色を呈する無機赤色顔料の一つであり、彩色や遺体の保存などの目的で古代エジプト、中国をはじめ世界各地の遺跡から出土している [1-3]。わが国でも縄文時代の赤色顔料で塗布された土器片から朱が検出されており [4]、古代より使用されていたことがうかがえる。朱は鉱物学的には辰砂 (Cinnabar) と呼ばれる硫化水銀 (HgS) の一種であり、六方晶系の結晶を示して一方向のへき開がある。硬度は 2~2.5、比重は 8.176 であ

る。同一組成を持つものに、等軸晶系の黒色を呈する metacinnabar と六方晶系の黒色を呈する hypercinnabar がある。Cinnabar の名はペルシャ語の鮮紅色を表現する“龍の血”に由来している。和名の辰砂は、中国湖南省の主な辰砂産地である辰河で採取されたものに由来すると言われている。辰砂はその鉱物学的特長である鮮やかな紅色から、ごく少量存在しても目に付きやすく、かつ高い比重より、水槌によって凝集される。すなわち古代

では、鉱脈（網状鉱床、鉱染鉱床）の露頭に近い部分や、河床の堆積物（漂砂鉱床）の中の重鉱物として採取されたと思われる。また、今日の鉱山に必要とされる一定品位の鉱石凝集の存在は、当事それほど重要ではなかったであろう。古代中国では、紀元前5世紀頃にすでに墳墓の埋葬物に朱が使用されていた。日本においては、吉野ヶ里遺跡をはじめとする紀元前後の北九州や山陰地方の遺跡から埋葬儀式に使われたと思われる朱が出土しており、その風習は古墳時代の全国の墳墓に広く伝わっている。風習が伝達された当初は、「魏志倭人伝」に記載があるように、朱そのものも中国王朝より下賜された貴重な赤色顔料であったと思われる。しかしながら朱はわが国で豊富に産出される鉱石の一つである。北海道と東北地方北部を除くと、ほとんどの辰砂鉱床は西日本の主に外帯に分布し、これらの産地は鉱山として稼業されたものを含めると約100箇所に達している。その中でも縄文時代から採取されていた三重県丹生鉱山[4]や弥生時代に稼業していたと思われる徳島

県水井鉱山[5]など、紀元前後にはすでにいくつかの国内辰砂鉱山の存在が知られていた。そこで、遺跡出土朱の産地推定を行うための分析方法の確立を我々は試みている。その中で朱を構成するイオウの同位体比分析が有効である可能性が示唆され、中国貴州省産辰砂鉱石は+22.6‰を、三重県丹生鉱山産辰砂鉱石は-7.3‰、奈良県大和水銀鉱山産辰砂鉱石は-2.1‰と、鉱山ごとに異なった値を示した[6,7]。そこで遺跡出土朱のイオウ同位体比を分析したところ、2世紀から6世紀の大和地方の古墳から三重県丹生鉱山産あるいは奈良県大和水銀鉱山産と思われる朱の存在が確認された。加えて紀元前後の北九州から山陰地方の主な遺跡より中国辰砂鉱山産と思われる値を示す朱を確認した[7]。しかしながら朱を埋葬儀式に用いたと思われる遺跡は日本国中に存在しており、しかもいたるところに辰砂鉱山が存在することから、日本全国の主な辰砂鉱山朱のイオウ同位体比分析を行い、今後測定が望まれる各地遺跡朱の産地推定に役立てることが可能かを検討した。

Table 1: 日本の水銀鉱山および辰砂の産地

鉱山名	所在地	母岩組成等
北海道		
北海水銀鉱山	宗谷支庁中頓別町	石灰石・漂砂
北見鉱山	宗谷支庁中頓別町	網状脈・漂砂
舟橋鉱山	宗谷支庁中頓別町	漂砂
中興鉱山	宗谷支庁西興部町	網状脈
生長鉱山	宗谷支庁興部町	網状脈
龍昇殿鉱山	宗谷支庁紋別市	網状脈・漂砂
ウツツ（北見）鉱山	宗谷支庁紋別市	網状脈
和訓別鉱山	宗谷支庁紋別市	網状脈
鴻ノ舞鉱山	宗谷支庁紋別市	金銀鉱脈
ハナ土鉱山	宗谷支庁紋別市	鉱染鉱脈
立牛鉱山	宗谷支庁紋別市	鉱染鉱脈・粘土脈
伊那牛鉱山	宗谷支庁紋別市	金銀鉱脈・漂砂
八木鉱山	網走支庁遠軽町	漂砂
佐上水銀鉱山	網走支庁佐呂間町	網状脈
瑞穂鉱山	網走支庁佐呂間町	網状脈
峰栄鉱山	網走支庁佐呂間町	網状脈・漂砂
旭野鉱山	網走支庁生田原町	網状脈
常呂鉱山	網走支庁佐呂間町	網状脈
栄鉱山	網走支庁佐呂間町	網状脈
北ノ王鉱山	網走支庁生田原町	金銀鉱脈
卯原内鉱山	網走市	網状脈
上渚滑鉱山	網走市	網状脈
奥東鉱山	網走市	網状脈
置戸鉱山	網走支庁置戸町	網状脈
二幸水銀鉱山	網走支庁置戸町	網状脈

イトムカ鉱山	網走支庁留辺蘂町	網状脈
保盛鉱山	網走支庁留辺蘂町	網状脈
天塩水銀鉱山	上川支庁美深町	網状脈
幌加内鉱山	空知支庁幌加内町	網状脈・漂砂
愛別水銀鉱山	上川支庁愛別町	網状脈・漂砂
愛山溪鉱山	上川支庁上川町	網状脈・漂砂
米飯鉱山	上川支庁上川町	網状脈
十勝鉱山	十勝支庁上士幌町	網状脈
湯ノ沢鉱山	旭川市	鉱脈鉱床
ユーヤンベツ鉱山	十勝支庁鹿追町	網状脈
三石鉱山	日高支庁三石町	鉱脈鉱床
西舎水銀鉱山	日高支庁浦河町	鉱脈鉱床
日高水銀（様似）鉱山	日高支庁様似町	鉱脈鉱床
豊浦（胆振水銀）鉱山	胆振支庁虻田町	網状脈
虻田鉱山	胆振支庁虻田町	褐鉄鉱鉱床
明治鉱山	後志支庁赤井川町	金銀銅鉱脈
大江鉱山	後志支庁大江町	マンガン鉱脈
八雲鉱山	渡島支庁八雲町	マンガン鉱脈
恵山	渡島支庁恵山町	火山硫気孔
青森		
竹館鉱山	南津軽郡竹館村	網状脈
碓ヶ関鉱山	南津軽郡碓ヶ関村	鉱脈鉱床
岩手		
蛭子館鉱山	遠野市	含金石英脈・漂砂
金田一	二戸市	流紋岩
岩手鉱山	岩手郡松尾村	硫化鉄鉱床
世田米鉱山	陸前高田市	含金石英脈
秋田		
八征	北秋田郡早口村	漂砂
埼玉		
岩井沢鉱山	飯能市	マンガン鉱脈
浦山鉱山	秩父市	マンガン鉱脈
長野		
地藏鉱山	北安曇郡小谷村	含金網状脈
岐阜		
徳山鉱山	揖斐郡前橋村	石英脈
愛知		
津具鉱山	北設楽郡津具村	金銀アンチモニー脈
三重		
佐奈鉱山	多気郡多気町	鉱染鉱脈
丹生鉱山	多気郡勢和村	鉱染鉱脈
滋賀		
久間多賀鉱山	大津市	マンガン鉱脈
大阪		
千早鉱山	南河内郡千早村	鉱脈鉱床
奈良		
小松鉱山	宇陀郡菟田野町	鉱脈鉱床
大和水銀鉱山	宇陀郡菟田野町	鉱脈鉱床
東郷水銀鉱山	宇陀郡菟田野町	鉱脈鉱床
駒帰（神生）鉱山	宇陀郡菟田野町	鉱脈鉱床
多武峰（針道）鉱山	桜井市	網状脈
飯盛塚	桜井市	網状脈
大蔵（栗野）鉱山	宇陀郡大宇陀町	網状脈

神戸（本郷）鉾山	宇陀郡大宇陀町	網状脈
藤井鉾山	宇陀郡大宇陀町	網状脈
黒木及び大東	宇陀郡大宇陀町	網状脈
岩清水	宇陀郡大宇陀町	網状脈
塩家鉾山	御所市	網状脈
和歌山		
和佐水銀鉾山	日高郡川辺町	網状脈
龍神鉾山	日高郡龍神町	マンガン鉾脈
岡山		
和気（藤野）水銀鉾山	和気郡吉永村	蠟石鉾床
山口		
阿川鉾山	豊浦郡豊北町	網状脈
徳島		
由岐水銀鉾山	阿南市	マンガン鉾脈
水井鉾山	阿南市	石灰岩・チャート
愛媛		
双葉（日吉）鉾山	北宇和郡日吉村	石灰岩・チャート
五良津山	宇摩郡土居町	変成岩
市ノ川鉾山	西条市	輝安鉾脈
古宮鉾山	上浮穴郡久万町	マンガン鉾脈
野村鉾山	東宇和郡野村町	マンガン鉾脈
丸野（出合）鉾山	東宇和郡野村町	マンガン鉾脈
三宝鉾山	伊予郡中山町	マンガン鉾脈
土居鉾山	伊予郡城川町	マンガン鉾脈
高知		
穴内鉾山	長岡郡大豊町	マンガン鉾脈
白滝鉾山	長岡郡本山町	塊状硫化鉄鉾床
久保（葦生）鉾山	香美郡物部村	マンガン鉾脈
五台山	高知市	マンガン鉾脈
長崎		
相ノ浦鉾山	佐世保市	鉾染鉾床
波佐見鉾山	東彼杵郡波佐見町	金銀石英脈
熊本		
馬石		
子鶴鉾山	球磨郡五木村	鉾染鉾床
大分	球磨郡五木村	マンガン鉾脈
今市鉾山	大分郡野津原村	鉾染鉾床
立安鉾山	大分郡野津原村	鉾染鉾床
別所鉾山	別府市	金銀鉾脈
丹生鉾山	大分市	鉾染鉾脈
戸沢鉾山	大分市	鉾染鉾脈
鶴望鉾山	佐伯市	鉾染鉾脈
大分鉾山	佐伯市	鉾染鉾脈
若山鉾山	大野郡三重町	ニッケル鉾床
宮崎		
大祇鉾山	西臼杵郡五ヶ瀬村	マンガン鉾脈
湊浦	南那珂郡	不明
鹿児島		
大口鉾山	大口市	金銀石英脈

2 材料および測定方法

測定に用いた辰砂鉱山鉱石は、北海道15箇所、青森1箇所、西日本各地20箇所の鉱山より、産業技術総合研究所地質博物館に長年寄贈あるいは収集された鉱石の一部を地質標本館の承諾を得て用いた。表1に日本全国の辰砂鉱山所在地とその母岩組成を述べる。辰砂鉱石より赤色を含む部分を取り出し、さらに細かく砕いた後に赤色部分を実体顕微鏡下で分け、およそ10~50mgをイオウ同位体比分析に供した。

イオウ同位体比分析方法 硫化水銀(I I)は難溶性であることから、最適溶解方法を検討した。その結果、硫化水銀100mgを溶解するためには逆王水(硝酸:塩酸=3:1)5mlを加えホットプレート上で加熱溶解すると、水銀は溶解してイオウは非結晶性凝塊物となることがわかった。こ

の溶液に臭素2~3滴を加えて加熱すると、イオウも酸化されイオンとなり溶解した。このとき塩化水銀(I I)とみられる白色結晶状沈殿物が析出したが、水100mlを加えると溶解したことから本方法を以後の実験で用いることとした。上記方法で溶解されたイオウを含む溶液を、陽イオン交換樹脂に通して素通りした陰イオンだけを採取し、塩化バリウムを加えて硫酸バリウムの沈殿物を得た。ここからYanagisawa & Sakai法[8]で二酸化イオウを分取した。 ^{32}S と ^{34}S の存在割合をイオウ同位体分析用質量分析装置(Finnigan Delta S/EA 1108, Thermo Electron Co., Germany)を用いて測定した。得られた値($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$)は標準物質(Canyon Diablo meteorite)の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ に対する割合で表した($\delta^{34}\text{S}\text{‰}$)。

3 結果

表2に、国内36箇所の辰砂鉱山鉱石のイオウ同位体比分析の結果を示す。北海道では道央地方とその北側の辰砂鉱山では、マイナスの値を呈する鉱山が多く存在していた。一方、日高地方および道南地方にもいくつかの辰砂鉱山が存在しており、プラスの値を示した。日本最大の辰砂鉱山として知られるイトムカ鉱山は採取できた16鉱石の値にバラツキが少なくマイナスの値を示した。愛知県津具鉱山鉱石は三重県丹生鉱山鉱石の値とよく似たマイナス値を呈したが、岐阜県徳山鉱山

鉱石は全く異なりプラス値を示した。三重県丹生鉱山鉱石と、奈良県の辰砂鉱山(神生鉱山と大和水銀鉱山)鉱石および徳島県辰砂鉱山(水井鉱山と由岐鉱山)鉱石の間には有意差があり、丹生鉱山鉱石は大きくマイナスの値を示した。また、愛媛県と高知県の辰砂鉱山は徳島県の鉱山とよく似た値を示した。加えて九州地方では、大分県と鹿児島県の鉱山は四国地方の鉱山とよく似た値が示されたが、長崎県波佐見鉱山はプラスの値を呈した。

4 考察

弥生時代中期の吉野ヶ里遺跡墳丘墓を初めとし、弥生時代後期の奴国中心地域である比恵遺跡群および伊都国中心地域の三雲遺跡群などでは、多量の朱が埋葬施設から出土している[9]。さらに2世紀後半の出雲国の西谷3号墳や吉備国の楯築遺跡でも多量の朱が出土している[10]。こうした朱の大量使用は巨大な古墳が築かれる3世紀前半の大和地方でも出土しており、鏡や剣などの豪華な副葬品とともに遺体表面や床・壁などが朱で真っ赤に施され、当時の祭祀に朱が重要な役割を果たしていたことが推察される。しかも遺体周辺は朱を用いているがさらに外側はベンガラ(酸化鉄)を用いているという、同じ赤色でも朱とベンガラの使い分けが行われていたことから、朱が貴重な存在であったことが伺える[11]。さらに埋葬施設に朱を用いるという風習が、大和政権誕生の前後に重なることから、当時の権力推移および流通経路を知る上で格好の研究材料であると考えられる。

我々は、出土朱の産地推定方法の確立を試みている。産地推定方法として、朱の結晶構造の違いや、含有微量成分の違いをまず調べてみた。その結果、辰砂に多量の砒素が含有されている場合、辰砂鉱石に鶏冠石を伴う三重県丹生鉱山産の可能性が高いことが推定されたが、確実な考察が出来なかった。それは、結晶内に他元素を取り込まず、硫化水銀から組成変化を起こさないという、辰砂の鉱物学的特性による。そこで次に、朱の構成成分であるイオウの同位体比測定を試みた。Ishiharaら[12]は、西日本外帯のイオウ含有金属鉱床のイオウ同位体比を調べ、標準鉱石の値よりマイナスの値を外帯金属鉱床鉱石が示すことを明らかにしているように、イオウ同位体の中で ^{32}S は軽い元素であり、硫化水素や二酸化硫黄の形で火山性ガスに多く含まれる特性がある。これに対し、 ^{34}S は重く、硫酸のような化合物となって海水に溶けていることが多い。従って朱(硫化水銀)が形成されると

Table 2: 日本辰砂鉱山鉱石のイオウ同位体比

都道府県	鉱山	個数	イオウ同位体比 ($\delta^{34}\text{S}\text{‰}$)		
北海道	生長鉱山	1	-4.95		
	龍昇殿鉱山	30	-0.79	±	4.34
	ウツツ鉱山	4	-7.42	±	2.12
	常呂鉱山	7	-1.39	±	1.90
	北ノ王鉱山	2	1.99		
	卯内原鉱山	1	-4.18		
	イトムカ鉱山	16	-4.93	±	1.37
	天塩水銀鉱山	1	-4.50		
	幌加内鉱山	1	9.47		
	ユーヤンベツ鉱山	1	6.43		
	三石鉱山	1	-1.03		
	西舎鉱山	1	2.87		
	様似鉱山	4	6.36	±	9.34
	明治鉱山	5	9.22	±	10.36
青森	碓ヶ関鉱山	1	-20.87		
愛知	津具鉱山	2	-7.50		
岐阜	徳山鉱山	2	7.13		
三重	丹生鉱山	30	-8.88	±	2.69
奈良	神生鉱山	33	-2.96	±	3.14
	大和水銀鉱山		65 -3.13	±	3.47
大阪	千早水銀鉱山		1 3.43		
和歌山	和佐鉱山	1	-8.24		
岡山	和気鉱山	1	-6.20		
徳島	由岐鉱山	5	-3.96	±	2.49
	水井鉱山	9	-3.63	±	4.47
愛媛	下川明間鉱山		1 -5.80		
	日吉鉱山	3	-5.30	±	4.28
高知	穴内鉱山	2	-2.42		
長崎	波佐見鉱山		2 1.87		
大分	鶴望鉱山	1	-6.30		
	大分水銀鉱山		2 -3.46		
鹿児島	大口鉱山	1	-3.60		
			mean	±	SD

き、火山帯で形成される場合と、海水中でじっくりと形成される場合でイオウ同位体比が異なることが考えられた。日本全国の辰砂鉱山鉱石のイオウ同位体比分布を明らかにする考えから測定を行ったところ、表2に示すように北海道辰砂鉱山は鉱山ごとにバラツキが大きく、イオウ同位体比分析だけで判断することは困難な場合が多いことがわかった。北海道では火山活動が活発であっただけでなく、土地隆起と海水侵食も活発に行われていたと思われる。一方、古代日本の主な朱産地である三重県丹生鉱山と徳島県水井鉱山および奈良県大和水銀鉱山の間には有意差があり、丹生産かどうかを区別することが可能であった。この結果は、九州産辰砂と丹生産辰砂でも比較可能と考える。弥生時代から古墳時代にかけての西日本各地の支配者階級の墳墓から出土した朱を我々が分析したところ、イオウ同位体比が大きくプラス値に傾き、中国貴州省辰砂鉱山産とよく似た値を示

す朱と、マイナスの値を示して三重県丹生鉱山産とよく似た値を示す朱の存在を明らかにした[7]。我々はすでに一つの鉱山鉱脈において深さなどが異なってもイオウ同位体比に違いは少ないことを明らかにしている[7]。このことから、古代では露頭部分付近から採取された朱を用いていたと思われるが、地中深くから採掘している現在の鉱山鉱石のイオウ同位体比分析の結果はそれほど変わらないと考えられる。今回の結果より、丹生産辰砂鉱石は日本の他鉱山鉱石とイオウ同位体比の値が大きく異なっていた。丹生鉱山は縄文時代から朱の採掘が行われていたことから、弥生時代および古墳時代も朱が採掘されていたと考えられる。古代における一大辰砂鉱石採取鉱山である丹生鉱山産のイオウ同位体比が他鉱山と異なることは貴重なデータであり、今後遺跡から出土する朱の産地推定に役立つと考える。

謝辞

本研究は科学研究費を用いて行った。また、貴重な辰砂鉱石の使用を許可下さいました地質標本館に深謝いたします。

References

- [1] Caley, E.R. (1928) Mercury and its compounds in ancient times. *J. Chem. Edu.* 5: 419-424.
- [2] Martin-Gil, J., Martin-Gil, F.J., Delibes-de-Castro, G., Zapatero-Magdaleno, P., Sarabia-Herrero, F.J. (1995) The first known use of vermillion. *Experientia* 51: 759-761.
- [3] Hao, Q. (1981) The Yin ruins and the tomb of Fu Hao: Out of China's Earth, *Archeological Discoveries in the People's Republic of China* (Hao, Q., Heyi, C. and Suichu, R. eds.) Harry N. Abrams, Inc. (New York & China Pictorial) pp9-28.
- [4] 奥義次 (1998) 縄文時代の赤色顔料 III -伊勢における朱の開発をめぐって- 考古学ジャーナル No. 438, 17-18.
- [5] 岡山真知子 (1998) 弥生時代の水銀朱の生産と流通 -若杉山遺跡を中心として- 考古学ジャーナル No. 438, 19-23.
- [6] Minami, T., Imai, A., Bunno, M., Tomita, K., Hisa, Y., Okayama, M., Yang, Z., Imazu, S. (2004) Measurement of sulfur isotope in the cinnabar ore of Guizhou and Funan Provinces in China. *Archaeology Natural Science* 46: 67-74.
- [7] Minami, T., Imai, A., Bunno, M., Kawakami, K., Imazu, S. (2005) Using sulfur isotopes to determine the sources of vermillion in ancient burial mounds in Japan. *Geoarchaeology* 20: 79-84.
- [8] Yanagisawa, F., Sakai, H. (1983) Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements. *Analytical Chemistry* 55: 985-987.
- [9] 本田光子 (1988) 弥生時代の墳墓出土赤色顔料 -北九州地方にみられる使用と変遷- 九州考古学 No. 62, 39-46.

- [10] 上田健夫 (1985) 墳墓の中の赤色鉱物 京都大学教養部地学報告 No. 20, 71-79.
- [11] 本田光子 (1995) 古墳時代の赤色顔料 考古学と自然科学 No. 31-32. 63-79.
- [12] Ishihara, S., Sasaki, A., Minagawa, T., Bunno, M., Shishido, A., Tanaka, R. (2000) Paired sulfur isotopic belts: Late cenozoic ore deposits of southwest Japan. 地質調査所月報 51: 283-297.