

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 27 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22500977

研究課題名（和文）ヨーロッパにおけるローマ帝国時代の遺跡朱の産地同定

研究課題名（英文） Identification of original sources of vermilion in antiquity of Roman Empire period in Europe

研究代表者 南 武志（MINAMI TAKESHI）

近畿大学工学部・教授

研究者番号：00295784

研究成果の概要（和文）：ヨーロッパの 11 ヶ国 29 辰砂鉱山鉱石を収集し、硫黄同位体比を測定したところ、値は鉱山に依存していた。硫黄同位体比と水銀同位体比分析の二次元グラフはその差がより鮮明であった。しかし、遺物より採取可能量は少ないので、硫黄同位体比分析だけでローマ帝国時代の朱の産地同定を試みた。ハンガリーのエブダ出土朱はトランスシルバニア産、スペインのクルニア出土朱はアルマデン鉱山産と推察した。硫黄同位体比分析は古代の朱産地同定に有効な手法であり、水銀同位体分析を組み合わせると精度を高めることができる。

研究成果の概要（英文）：Cinnabar ores from 29 mines in 11 counties in Europe were collected. And when the ratio of sulfur isotope of cinnabar ore was measured, the values were different depending on the mine. In addition, 2-D graph was made by both sulfur and mercury isotope ratios, the difference ever mine appeared more clearly. However, there was too few to measure the mercury isotope ratio, although vermilion was collected from the Roman paintings. Then, we measured the ratio of sulfur isotope of vermilion used in Roman paintings. And vermilion used in Óbuda in Hungary had been originally collected from the Transylvania area and vermilion used in Clunia in Spain had been collected from the Almaden mine in Spain. In conclusion, the analysis of sulfur isotope ratio in vermilion is an effective method to identify the original sources of vermilion used in ancient times. And it may be thought that precision increases more when combined analyses of sulfur and mercury isotopes are possible.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学

キーワード：材料分析、産地同定、硫黄同位体比分析、ローマ帝国時代、遺跡、朱

1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまで硫黄同位体分析を行う

ことにより、日本の遺跡出土朱（硫化水銀）の産地が同定できることを発表してきた。硫

黄同位体分析は、質量数 32 の硫黄と質量数 34 の硫黄の存在比を質量分析計で測定し、標準物質（隕石）と比較することである。地球惑星科学の分野では地域によって硫黄同位体の値が異なることが知られていたが、それを申請者は遺跡出土朱に応用した。その結果、古代に採掘されたと考えられる中国と日本の辰砂鉱山で硫黄同位体比が全く異なることを確認し、西日本の遺跡出土朱を分析して中国産辰砂を使用した遺跡と日本産辰砂を使用した遺跡があることを明らかにした。

鮮やかな赤色を呈する朱は日本だけでなく、古代において世界中で彩色に用いられていた。特にヨーロッパではローマ帝国の遺跡に朱で彩色された石棺やモニュメントが多数発掘されて各国の博物館に保管されており、朱に興味を持つヨーロッパの考古学者も多い。しかし、どこの辰砂鉱山鉱石が用いられたかを科学的に立証した報告はいまだない。唯一、Martin-Gil らが蛍光 X 線を使ってスペインの鉱山の元素分析パターンと遺跡朱のパターンがよく似ていることから、160km 離れた鉱山辰砂鉱石を使ったのではないかと報告しているくらいである (J. Martin-Gil et al., *Experientia* 51, 759-761, 1995)。申請者も微量元素を比較して産地同定を試みたが、母岩組成元素が遺跡朱に直接反映されることはまれであった。

そこで、ローマ帝国時代の遺跡が収集されている 2 つの機関（ハンガリー国立博物館、バルセロナ大学考古学教室）と連携して遺跡に用いられた朱の同位体比分析を試みることにした。ハンガリー国立博物館にはローマ帝国の支配下にあった時代の石棺やモニュメントが多数展示されており、そこには朱が鮮やかに彩られていた。ローマ帝国時代にはスペインのアルマーデン鉱山から辰砂鉱石が採掘されていたので、スペインからもたらされた朱でハンガリーの石棺などが彩色されていると、彼らは推測している。しかし、ローマ帝国時代にすでにトルコ、スロベニア、オーストリアの鉱山も存在しており、科学的証拠は何もない。申請者が開発した硫黄同位体分析を紹介すると非常に興味を示し、分析を希望した。一方、バルセロナ大学にはスペインのローマ帝国時代の遺物が収集されており、朱の提供を約束してくれた。

申請者はすでにスペイン、トルコ、スロベニア、オーストリアなどの主な鉱山鉱石の硫黄同位体分析を行っており、スペインアルマーデン鉱山辰砂は他のヨーロッパ鉱山辰砂と全く異なった値を示すことを確認している。そこで、ハンガリーとスペインの遺跡朱の産地同定は可能と考えた。しかしながら、硫黄同位体分析だけで朱の産地を同定するには危険性を伴う。例えば、1 つの遺跡で数サンプルしか得られない場合が多く、有機物

などの混在の可能性による分析値の変動や、あるいは分析する量が少ないことによるバラツキをどうするか、などがあげられる。そこで、申請者は朱に混在する微量元素や朱の形態学的観察を加えて信頼度を高める試みをしていたが、いずれも傍証でしかない。

信頼性を高めるためにはどうすればよいか。朱を構成する水銀同位体比と硫黄同位体比を組み合わせることであると、従来より申請者は考えていた。しかし、ICP-MS 装置で水銀同位体分析を行っても期待どおりの変化は認められなかった。これは、自然界の水銀同位体比変動が生物地球科学的あるいは物理的な現象で引き起こされるごくわずかな変化に限られるためであり、極めて高度な分析技術を必要としているためであった。

最近、超微量及び超少量試料の高感度分析が可能なマルチコレクタ ICP 質量分析装置 (MC-ICP-MS) に連続ガスフローが可能な還元気化試料導入装置を接続することで自然界の水銀同位体変動を明確にできる精度が得られるようになり、ようやく世界的な研究が開始されたところである。日本では共同研究者の武内がその第一人者であり、武内が使用している MC-ICP-MS 装置しか日本では水銀同位体分析ができない。そこで、武内が水銀同位体分析を行い、硫黄同位体分析と比較してヨーロッパ遺跡出土朱の産地同定を行うこととした。

2. 研究の目的

ヨーロッパの辰砂鉱山鉱石の硫黄同位体比と水銀同位体比を測定し、地域によって差があるかを確認し、さらにヨーロッパ各地に存在するローマ帝国時代の石棺やモニュメントの彩色に使用された赤色顔料の朱の同位体分析を行い、その産地を同定する。

3. 研究の方法

次の各項目を行った。

- (1) ヨーロッパの辰砂鉱山鉱石の採取
ハンガリー地質調査所の協力で収蔵辰砂鉱石を研究に用いた。
- (2) 水銀同位体比分析手法の開発
- (3) ローマ時代遺跡の赤色顔料を携帯型蛍光 X 線装置で水銀の有無を測定
ハンガリー国立博物館とバルセロナ大学考古学教室所蔵の遺物を使用
- (4) 朱が確認された遺物から朱を採取
- (5) 朱の硫黄同位体比と一部水銀同位体比の測定
- (6) 鉱山鉱石の δ 値と遺跡朱の δ 値を比較し、産地同定

これらの中で、硫黄同位体比分析法の改良と水銀同位体比分析法の開発を行ったのでこれらについて述べる。

①硫黄同位体比分析

従来、朱サンプルを逆王水（濃塩酸：濃硝酸=1：3）で溶解し、硫酸バリウムの沈殿を得たのちに亜硫酸ガスを発生させ、同位体分析用質量分析計に導入して測定していた。この方法では、約 10 mg 以上の朱サンプルが必要であった。そこで、新たに朱サンプルを直接ガス発生装置に入れ、発生した二酸化硫黄ガスを同位体分析用質量分析装置に導入する方法を用いることとした。硫黄同位体比はキャニオンディアプロ隕石を標準品とし、質量数 32 に対する質量数 34 の割合で算出した ($\delta^{34}\text{S}\%$)。新法では、硫黄として約 50 μg 存在すれば信頼できるデータが得られた。また、前法と同じサンプルを用いて測定値を比較したところ、ほぼ同じ δ 値が得られた。

②水銀同位体比分析

サンプル 10~20 mg を王水で加熱溶解したのち弱酸で希釈し、還元気化・多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置 (CV-MC-ICP/MS) を用いた水銀同位体分析システムで計測した。水銀同位体比は水銀標準液 (NIST SRM 3133) を用い、質量数 198 に対する質量数 202 の割合で算出した ($\delta^{202}\text{Hg}\%$)。

4. 研究成果

ハンガリー地質調査所からヨーロッパ 11 か国の 29 辰砂鉱山鉱石を譲り受けた。そのほとんどはそれまで存在すら知らなかったハンガリー国内やハンガリー国境のトランスシルバニア地方の鉱山であった。また、ハンガリー国立博物館が所蔵しているローマ時代の石碑断片 31 個と石柱 15 個に赤色顔料が塗布されており、携帯型蛍光 X 線測定装置を用いて赤色顔料の組成を調べたところ、石碑断片 3 個と石柱 1 個から水銀を検出した。ちなみに、4 個の石碑断片と 3 個の石柱から鉛を検出し、これらの赤色顔料は三酸化鉛であると推測した。それ以外の石碑と石柱からは鉄が検出され、酸化鉄 (III) が使われたと考える。

次に、水銀同位体比分析が辰砂鉱石の産地同定に使用できるか、測定方法を検討したところ、約 10mg の朱があれば測定可能であることが判明した。ヨーロッパの辰砂鉱山鉱石を用いて硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) と水銀同位体比 ($\delta^{202}\text{Hg}$) 分析を行い二次元グラフを作成したところ、鉱山ごとに異なるプロットを得ることができた。

そこでハンガリー国立博物館所蔵の石碑から採取した朱を用いて硫黄同位体比と水銀同位体比分析を試みたが、石碑や石柱からはわずかな量のサンプルした採取できず硫黄同位体比分析だけが可能であった。その結果、+18.7‰ という $\delta^{34}\text{S}$ 値が得られた。

表 1. ヨーロッパの辰砂鉱山

Country	Mining Place
Austria	Eisenerz
	Erzberg
	Szalonak
Croatia	Csabar
Hungary	Budapest, Roka-hill
	Istvanhuta
	Lajosfalva
	Mogyoroska, Koplalo-tanya
	Pilisszentlelek, Voros-ut
	Rudabanya
Sarospatok, Botko-mine	
Italy	Monteamiata
Romania	Babojahill
	Gyrovasarhely
	Kapnikbanya
Serbia	Avala
Slovakia	Alsosajo
	Csumtava
	Dobsina
	Golnicbanya
	Kormocbanya
	Rudnany
	Selmechbanya
Varanno	
Slovenia	Idria
Spain	Almaden
Turkey	Cirakman
Ukraine	Nikitowka
	Rosztoka

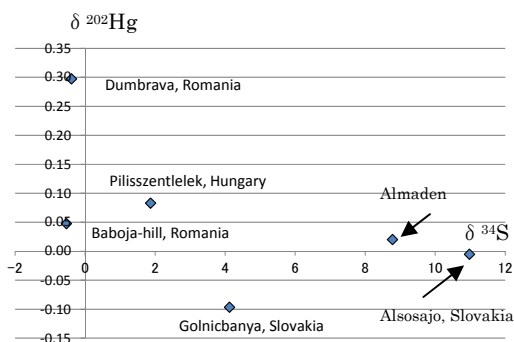


図 1. ヨーロッパの辰砂鉱山鉱石の硫黄同位体比と水銀同位体比の二次元グラフ

辰砂鉱石では、ハンガリーの Rudabanya 鉱山鉱石は+14.7‰の δ 値を示し、スペインの Almaden 鉱山鉱石は+8.8‰であった。それ故、スペインの Almaden 鉱山鉱石を使用していないと推察した。Rudabanya 鉱山はハンガリーとスロバキアの国境のいわゆるトランスシルバニア地方に存在し、+11.0‰を示したスロバキアの Alsosajo 鉱山とも近い (表 1、図 1)。ハンガリーでは紀元前 4700-4500 年ころの線形陶器文化時代にすでに朱が用いられていたことから、トランスシルバニア地方由来の朱が使用された可能性が高い。

一方、スペインのローマ帝国時代の 2 つの遺跡 (Burgos 地方の Clunia と Catalonia 地方の Baetulo) から出土した遺物から採取し

表 2. 辰砂鉱山鉱石の硫黄同位体比

Mine	Country	mean	SD	(n)
Almaden	Spain	+8.78	± 1.20	(9)
Monteamiat	Italy	-0.97	± 0.51	(2)
Erzberg	Austria	+0.65	± 3.47	(3)
Idria	Slovenia	-1.33	± 0.50	(6)
Rudnany	Slovakia	-1.60	± 0.16	(2)

$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$

Baetulo の遺物からは+13.1±2.7‰の δ 値が得られた。これは Almaden 鉱山鉱石が+8.8±1.2‰を示した (表 2) ことから、Almaden 鉱山由来の辰砂鉱石が使用された可能性が高いと推察した。

以上の結果から、ローマ帝国時代の遺跡から出土した朱の産地同定は硫黄同位体比分析で可能であった。しかし、わずか 1 サンプルからその遺跡で使用された朱の産地を同定することに危険を伴う。水銀同位体比分析も産地によって δ 値が異なる結果が得られたことから、硫黄同位体比分析と水銀同位体比分析を組合せた分析を行い、信頼性の高い朱の産地同定を今後行っていきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

南 武志、武内章記、アンドラ モルゴス、バリント ペテルディ、イストヴァン サホ、ゾルト ムラフ (2012) ハンガリー国立博物館所蔵ローマ時代遺物に使用されていた赤色顔料—朱—の産地推定. 日本文化財科学会第 29 回大会 6 月 23 日～24 日 (京都)

Takeshi Minami, Balint Peterdi, Miguel Angel Cau (2013) Identification of original sources of vermilion in antiquity using sulfur isotope ratio analysis. Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVIII June 16-21, Tromsø, Norway.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南 武志 (MINAMI TAKESHI)
近畿大学・理工学部・教授
研究者番号：00295784

(2) 研究分担者

武内章記 (TAKEUCHI AKINORI)
国立環境研究所・科学環境研究領域・研究員
研究者番号：10469744