

5 伯耆国分寺古墳出土朱の産地推定

南 武 志

概 要

伯耆国分寺古墳より出土した赤色顔料の朱(硫化水銀)について、硫黄同位体分析法で産地推定を行った。硫黄同位体分析法は、質量数 32 の硫黄と質量数 34 の硫黄の存在割合 ($\delta^{34}\text{S}\%$) を測定し、標準物質のキャニオン・ディアブロ隕石の硫化鉄に含まれる硫黄の同位体比と比較する方法である。標準物質より質量数 34 の硫黄が多い場合はプラスの $\delta^{34}\text{S}\%$ を示し、質量数 32 の硫黄が多い場合はマイナスの $\delta^{34}\text{S}\%$ が示される。その結果、伯耆国分寺古墳出土朱の $\delta^{34}\text{S}\%$ は -3.6% を示した。古代日本および古代中国の主な辰砂(朱) 鉱山鉱石の硫黄同位体分析を行った結果と比較すると、伯耆国分寺古墳出土朱は古代中国産ではなく、日本産である可能性が高く、しかも三重県丹生鉱山産ではなく、奈良県大和水銀鉱山産もしくは徳島県水井鉱山産の可能性が推定される。大和水銀鉱山産か水井鉱山産かの区別は硫黄同位体分析だけでは困難であり、鉛同位体分析を行う必要がある。鉛同位体分析にはおよそ 100 mg の朱を必要とするが、機会があれば実施してより精度の高い産地推定を行いたい。

はじめに

古代日本で用いられた金属を含む赤色顔料には、朱(硫化水銀)、ベンガラ(酸化鉄(Ⅲ))、鉛丹(四三酸化鉛)が挙げられる。この中で朱は最も赤色が鮮やかであり、例えば墳墓の中で遺体周辺部に朱が用いられ、その他の部分にベンガラを用いた例が観察されているように⁽¹⁾⁽²⁾、他の赤色顔料に比べ貴重な存在であったと思われる。朱は縄文時代にその存在が知られており、土器の彩色に用いられていた⁽³⁾。朱を埋葬儀式に用いる風習は、弥生時代中期ころから始まり、弥生時代後期から古墳時代にかけて多量の朱を用いた墳墓が西日本各地で確認されている。朱を埋葬儀式に用いる風習は紀元前 2 世紀の古代中国の馬王堆漢墓に朱が用いられていたように、古代中国よりもたらされたと思われ、遺体の防腐や邪鬼を払うなどの宗教的儀式の意を持っていた。また、朱は木棺や壁面の彩色、副葬品を用いた儀式にも用いられた。しかし、10 kg を超える多量の朱が一つの墳墓に用いられるとなると、権力の誇示に朱を用いた可能性が示唆される。『魏志倭人伝』に記載されているように朱も初期には中国より輸入されていたと思われ、その産地として古代中国の古記録から四川省、貴州省、陝西省などの中央政権の支配下にある地域から採取されていたことがうかがえる⁽⁴⁾。しかしながら朱の元となる辰砂鉱石は縄文時代から日本国内に存在することが知られており、鉱石から朱を精製する技術も習得していた⁽⁵⁾⁽⁶⁾。加えて大和政権の周辺地域に大きな辰砂鉱山が存在している⁽⁷⁾ことから、大和政権が朱を管理していた可能性が考えられる。それ故、中国産の朱を埋葬儀式に用いたか、あるいは日本産の朱を用いたかを知ることは、弥生時代後期から古墳時代の権力推移を類推する有力な手法であると考え、墳墓に用いられた朱の産地推定を行っている。

朱の産地推定法

朱の産地推定方法として我々は朱の構成成分である硫黄の同位体に着目した。硫黄は、 ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S

の4つの安定同位体を持ち、自然界におけるそれらの存在割合は95.02%、0.75%、4.21%、0.02%である。硫黄同位体分析はこの中の ^{32}S と ^{34}S の存在割合を調べる。安定同位元素は、放射性同位元素とは異なり、蒸発や拡散、pHの変化、酸化還元作用、生物への取り込みなどの因子が働くと、ごくわずかな同位体変動(これを同位体分別と呼ぶ)が生じる。地球化学の分野では硫黄同位体比は鉱物に依存せず、地域に依存していることが知られており⁽⁸⁾、火山活動で生じる亜硫酸ガスは ^{32}S の硫黄を含みやすく、また海水中には ^{34}S の硫黄が多く含まれる。その存在割合の違いは第45図の式にあらわすように、標準物質のキャニオン・ディアブロ隕石の硫化鉄に含まれる ^{32}S と ^{34}S の割合と比較して1000分の1の違いで示される。したがって、標準物質より ^{34}S の硫黄に富む場合はプラスの δ 値を示し、 ^{32}S の硫黄に富む場合はマイナスの δ 値を示す。加えて朱は辰砂鉱石を細かく砕き、赤色部分を集めてさらに細粉化したものであり、鉱山鉱石から朱として使用されるまでに合成や加工という化学的手法が用いられていないことから、遺跡から採取した朱の硫黄同位体比は原産地の硫黄同位体比を示すと考えた。

硫黄同位体分析法の開発

そこでまず朱の硫黄同位体分析法の開発から行った。硫酸バリウムを用いた硫黄同位体分析法はYanagisawa & Sakai法⁽⁹⁾が報告されていたので、朱を逆王水に溶解して臭素で酸化させて硫酸イオンを作成し、強酸性陽イオン交換樹脂に水銀イオンをトラップさせて溶出した硫酸イオンに塩化バリウム液を加え、硫酸バリウムの結晶を作成した。この結晶を乾燥させて加熱し、生じた二酸化硫黄(亜硫酸ガス)を液体窒素で冷却して固化し、これを同位体分析用質量分析装置に導入し、硫黄同位体比を求めた⁽¹⁰⁾。本法では朱として100 mg程度が必要であり、かつ結果が得られるまでかなりの熟練した労力と時間が必要である。少量の朱しか得られない場合には測定不能となってしまい、研究当初は随分貴重なサンプルを無駄にしてしまった。そこで微量の朱の測定法の開発を試みた。朱を逆王水に加熱溶解したのちに臭素を加え、硫酸イオンとしたら塩化バリウムを加えて硫酸バリウムの結晶を得、これを洗浄したのちに乾燥させて元素分析装置(vario PYRO cube)に供し、発生させた亜硫酸ガスを直接同位体分析用質量分析装置(IsoPrime 100)で分析するシステムである⁽¹¹⁾。本法では、約10 mgの朱があれば分析可能となった。しかしながら、硫黄同位体分析を用いた朱の産地推定が有効な手段であることが知られるようになると、石椀や土器に付着した朱や土壤に微量の朱が混和している場合など、さらに微量の朱で分析を行う必要が求められるようになった。そこで、南極海の氷に含まれる硫黄成分に対する超微量硫黄同位体分析法を開発し⁽¹²⁾、これを用いて朱の超微量同位体分析を行った。本法では朱を直接オートサンプラーで元素分析計に導入する。そして元素分析計で生じた亜硫酸ガスを液体窒素下で固化し、ヘリウムガスで一気に質量分析計に導入する。前法に比べて朱から硫酸バリウムを作成するという前処理を必要としないことと、また前法では生じた亜硫酸ガスを質量分析計に逐次導入して分析していたことから生成した亜硫酸ガスのほぼ1%が分析対象であったのに対し、一気に亜硫酸ガスを導入することで生成した亜硫酸ガスのほぼ全量が分析対象となった。本法

$$\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = \left(\frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

第45図 硫黄同位体比の計算式

の開発で5 nmolの朱で分析が可能となり、前法に比べおよそ1000倍の感度上昇が得られた。本法の開発に伴い粘着剤に硫黄成分が含まれていないポリエステル粘着テープ(No.31B、日東電工(株)、大阪)を用い、テープに付着した1粒の朱で分析可能であることが判明した。壁画や土器など重要な文化財を傷つけることなく軽くテープで押さえることで付着した朱で分析可能となり、今後

益々産地推定に有効な手段として用いられると思っている。さらに、1粒の朱で分析可能なことから、産地の異なる朱を混合した可能性がある場合、数カ所から採取した朱の硫黄同位体比を測定することで混合しているかどうかを判明すると推測している。

古代に採取されたとと思われる辰砂鉍山鉍石の硫黄同位体比

まず古代に朱の収集を行ったと思われる辰砂鉍山を類推した。日本および中国にはどちらも100カ所以上の辰砂鉍山が存在している。その中で古代において朱を収集したと思われる鉍山は日本でも中国でもそれほど多く存在していたとは思われない。そこで次の条件を満たす鉍山を探索した。①古記録や遺跡から朱を収集あるいは精製していたと推定できる鉍山。②露頭付近に鉍石が存在する鉍山。③多量の鉍石が存在する鉍山。この三条件を満たす辰砂鉍山として、日本では三重県丹生鉍山、奈良県大和水銀鉍山、徳島県水井鉍山、北海道日高地方の鉍山が、中国では陝西省旬阻郡と貴州省万山特区がリストアップされた。このうち北海道日高地方の鉍山は縄文時代に朱を採取して土器の彩色に用いたが、弥生時代中期から古墳時代の西日本の墳墓に北海道の影響は認めにくいと考え、産地推定の対象より省いた。鉍山鉍石の硫黄同位体分析結果では、丹生鉍山鉍石で $-7.3 \pm 1.9 \%$ 、大和水銀鉍山鉍石で $-2.1 \pm 1.6 \%$ 、水井鉍山鉍石で $-2.4 \pm 1.4 \%$ 、貴州省万山特区鉍石で $+22.6 \pm 3.6 \%$ 、陝西省旬阻郡鉍石で $+10.5 \pm 0.1 \%$ という平均値と標準偏差が得られ、日本産と中国産で明らかに異なり、日本産でも丹生鉍山産は他の2つの鉍山産と有意に異なる δ 値を得た⁽¹²⁾。次に、今日分析に供せられる辰砂鉍石は地下深くの場所より採取された鉍石を用いており、古代において地表近くより採取された鉍石と類似の硫黄同位体比が得られるかを確かめるため、一つの鉍山で深さおよび場所が異なった箇所より採取した鉍石を用いて δ 値を比較したところ、いずれも類似の δ 値を示した⁽¹⁰⁾。このことは一つの鉍脈であれば地下深くから採取しても地表付近から採取した鉍石と類似の δ 値を示す可能性が高いと推察し、近年採取された鉍石を測定した硫黄同位体比は地表付近より採取された古代の鉍山鉍石の δ 値を反映していると推測した。

遺跡出土朱の硫黄同位体比

先に述べた超微量硫黄同位体分析法を用いて伯耆国分寺古墳出土朱の同位体比を求めたところ、 -3.6% の δ 値を得た。伯耆国分寺古墳は、鳥取県倉吉市国府の国府川左岸の沖積地微高地に築造された古墳時代前期の前方後円墳であり、三角縁神獣鏡を含む中国鏡が出土した西日本日本海側における重要な古墳と考えられている。西日本の日本海沿岸には弥生時代後期の有力な豪族の墳墓が点在している。第10表⁽¹³⁾に示すように、その硫黄同位体比からは中国産の朱と思

第10表 弥生時代後期から古墳時代の日本海沿岸の墳墓出土朱の硫黄同位体比

Modern Prefecture	Burial mound	Period	Sulfur isotope ratio ($\delta^{34}\text{S}\%$)
Fukuoka	Tateishi	Late of Yayoi	$+9.7 \pm 2.0$ (3)
Fukuoka	Ihara-yarimizo No. 6	Late of Yayoi	$+8.4 \pm 1.5$ (2)
Shimane	Nishidani No. 3, Site 1	Decline of Yayoi	$+9.0 \pm 1.1$ (2)
Tottori	Kagodani-Monjyodani No. 1	Late of Yayoi	$+7.8 \pm 2.7$ (2)
Kyoto	Oburo-minami No. 1	Decline of Yayoi	$+8.5 \pm 1.6$ (2)
Fukui	Obayama No. 30	Decline of Yayoi	$+6.1 \pm 0.7$ (3)
Shimane	Sawashimo No. 6, Site 1	End of Yayoi	
	(Foot part)		$+3.5 \pm 1.2$ (4)
	(Head - body part)		-1.8 ± 0.6 (16)
Shimane	Fujina-Otani III No. 1, Site 2	Decline of Yayoi	-5.2 (1)
Shimane	Anyoji No. 1, Site 2	End of Yayoi	-4.8 (1)
Kyoto	Akasaka-Imai	End of Yayoi	-7.1 ± 1.4 (5)
Kyoto	Ota-minami No. 5, Site 1	End of Yayoi	-4.9 ± 0.9 (2)
Tottori	Katsurami No. 2	Early of Kofun	-5.9 ± 3.0 (2)
Fukui	Hananotani No. 1	Early of Kofun	-3.4 ± 0.6 (3)

Late of Yayoi: start of A.D. 1st C to beginning of 3rd C, Decline of Yayoi: early of A.D. 2nd C to middle of 2nd C, End of Yayoi: end of A.D. 2nd C to beginning of 3rd C, Early of Kofun: middle of A.D. 3rd C to late of 4th C, mean \pm S.D. (number)

われる δ 値が観察されており、鳥根県の西谷 3 号墓や鳥取県の紙子谷門上谷 1 号墓も中国産朱の使用が考えられる。ところが、弥生時代終末期や古墳時代になると中国産朱を使用したと思われる墳墓の近くで日本産朱と推定される墳墓が出現している。しかもその産地として三重県丹生鉦山や奈良県大和水銀鉦山が考えられる。加えて、鳥根県の沢下遺跡では遺体頭部部分と足下部分に用いられた朱の δ 値が異なっていた（第 10 表）。このことは、当時の権力者がどこの産地の朱を用いるべきか、考えながら使った可能性が指摘される。以上のことを考慮すると、今回測定した伯耆国分寺古墳出土朱は大和政権の影響を受け、奈良県大和水銀鉦山産の朱を用いた可能性が高いと推察するが、硫黄同位体分析では大和水銀鉦山産と徳島県水井鉦山産の区別ができない。今後、奈良県産と徳島県産朱の区別が可能な朱に含まれている鉛同位体を測定し、より精度の高い産地推定を行いたい。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 26242016 の助成を受けたものです。また、本研究に当たり硫黄を含まないポリエステル粘着テープをご教示くださいました(株)ニトムズ 寺田愛氏に深謝いたします。

引用文献

- (1) 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』62, pp.39-46.
- (2) 本田光子 1995「古墳時代の赤色顔料」『考古学と自然科学』31-32, pp.63-79.
- (3) 河野摩耶・南 武志・根岸 洋・市川健夫 2014「是川遺跡・風張遺跡出土の土器付着赤色顔料の成分分析と同位体分析」『八戸市埋蔵文化財センター是川縄文館研究紀要』pp.10-17.
- (4) 南 武志 2018「中国および朝鮮半島における古代の朱産地」『文化財科学』77, pp.47-55.
- (5) 奥 義次 1998「縄文時代の赤色含量Ⅲ—伊勢における朱の開発をめぐる」『考古学ジャーナル』438, pp.17-18.
- (6) 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』438, pp.19-23.
- (7) 南 武志・豊 遙秋・今津節生 2008「日本における辰砂鉦山鉦石のイオウ同位体比分析」『近畿大学理工学総合研究所 研究報告』20, pp.41-48.
- (8) Ishihara, S., Sasaki, A., Minagawa, T., Bunno, M., Shishido, A. and Tanaka, R.2000「Paired sulfur isotope belts. Late cenozoic ore deposits of southwest Japan」『地質調査所月報』51, pp.283-297.
- (9) 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, pp.985-987.
- (10) 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, pp.79-84.
- (11) Kawano, M., Tsutsui, A., Minami, T. 2015「Preparation method of barium sulfate from mercuric sulfide for sulfur isotope ratio measurement」『Annual Reports by Research Institute for Science and Technology in Kinki University』27, pp.49-54.
- (12) 南 武志 2016「考古学資料の産地推定法としての同位体分析の応用—倉敷市王墓山女男岩遺跡出土の朱の産地についての考察—」『倉敷考古館研究集報』第 22 号, pp.52-55.
- (13) 南 武志・河野麻耶・古川 登・高橋和也・武内章記・今津節生 2013「硫黄同位体分析による西日本日本海沿岸の弥生時代後期から古墳時代の墳墓における朱の産地同定の試み」『地球化学』47, pp.237-243.