

## 短報

## 中国貴州省と湖南省辰砂鉍石のイオウ同位体比測定

南 武志<sup>1)</sup>・今井 亮<sup>2)</sup>・豊 遙秋<sup>3)</sup>・富田克敏<sup>1)</sup>・比佐陽一郎<sup>4)</sup>・岡山真知子<sup>5)</sup>・楊 主明<sup>6)</sup>・今津節生<sup>7)</sup>

## 1. はじめに

赤色顔料の朱を葬送儀礼に用いる風習は、古代の世界各地で行われていた。特にエジプトでは、紀元前16世紀の墳墓から朱（硫化第二水銀）が発見され（Caley 1928）、スペイン（Martin-Gil et al. 1995）や中国でも紀元前の墳墓から出土している（Hao et al. 1981）。赤色は、古代において生命そのものを象徴していると考えられ、このことがインドや中国で朱を不老長寿の薬として用いる風習へと発展していった（Clarkson 1997; Mahdihassan 1984）。わが国古代の墳墓では、赤色顔料に朱やベンガラ（三酸化鉄）が用いられていたが、前者は特に頭胸部に施され、後者は埋葬施設内面に塗布されるなど、それぞれ使用目的や部位により使い分けられていたようである（本田 1988, 1995）。

日本の弥生時代の墳墓に朱が用いられ始めたのは古代中国の影響が強いと考えられているが、弥生時代中期にはその外観などから中国産と思われる辰砂鉍石そのものも、他の遺物とともに中国からもたらされていた可能性が指摘されている（本田 1997, 2002）。一方、西日本の中央構造線沿いに辰砂鉍石の産地が存在することは古くから知られていた可能性がある。伊勢周辺では縄文時代から土器の装飾などに用いられていたことが知られている（成瀬 1998; 奥 1998）。

古代日本で使用された朱はどこかの辰砂鉍石を原料としたのか、特に、朱の大量使用が顕著となる弥生時代後期から古墳時代前期に使用された大量の朱はどこからもたらされたのか、国家成立の謎と関

<sup>1)</sup> 近畿大学：〒 577-8502 東大阪市小若江 3-4-1

<sup>2)</sup> 東京大学：〒 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1（現：九州大学：〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1）

<sup>3)</sup> 地質調査総合センター 地質標本館：〒 305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1

<sup>4)</sup> 福岡市埋蔵文化財センター：〒 816-0081 福岡市博多区井相田 2-1-94

<sup>5)</sup> 徳島県埋蔵文化財センター：〒 779-0108 板野郡板野町犬伏字平山 86（現：城内内高校：〒770-0003 徳島市北田宮 1-9-30）

<sup>6)</sup> 中国科学院地質局地球物理研究所：P. O. Box 9825, Beijing, 100029, P. R. China

<sup>7)</sup> 奈良県立橿原考古学研究所：〒 634-0065 奈良県橿原市畝傍町 1 番地

キーワード：イオウ同位体 (sulfur isotope), 辰砂鉍石 (cinnabar ore), 朱 (vermilion), 貴州省 (Guizhou province), 湖南省 (Hunan province), 万山特区 (Wanshan)

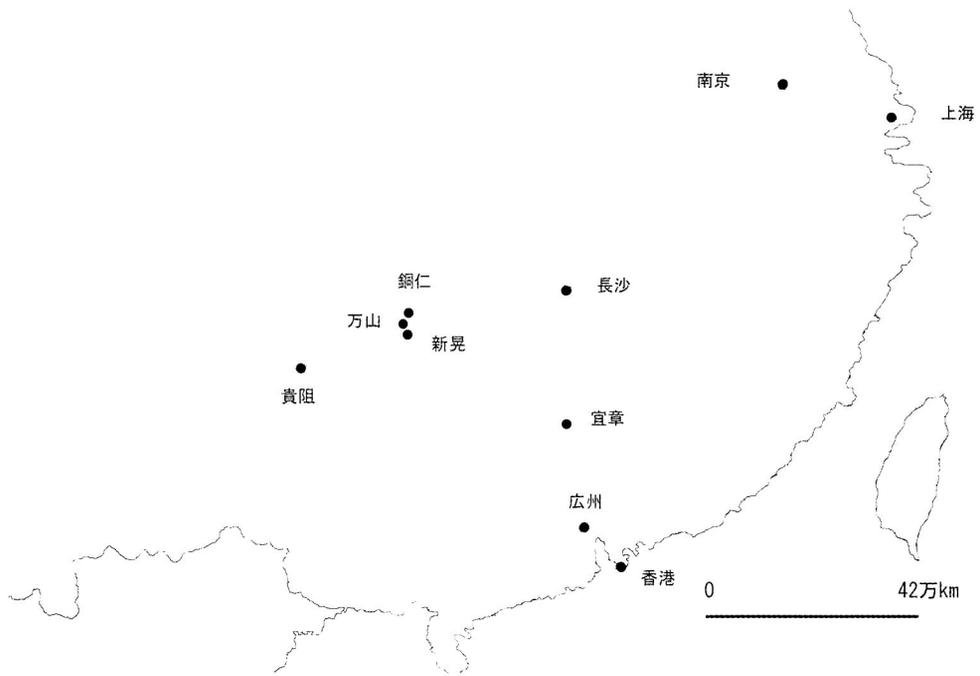


图1 中国辰砂鉍山の位置関係  
 Fig. 1 Location of each point in China



图2 万山特区第4鉍山の写真  
 Fig. 2 Photograph of No. 4 mine in Wanshan

連する重要な課題である。そこで我々はイオウ同位体比に着目して、中国産と日本産の辰砂鉱石の特徴を明らかにしようと試みた。

自然界に存在するイオウ同位体の中で、安定同位元素の $^{32}\text{S}$ はおよそ 95%、 $^{34}\text{S}$ はおよそ 4.2%を占めている。イオウ同位体比分析はこの両者の割合を標準物質としてキャニオンディアブロ隕石中のトロイライト（硫化鉄）の持つイオウ同位体比（ $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ）に対する差（ $\delta^{34}\text{S}\%$ ）で示される。 $^{34}\text{S}$ と $^{32}\text{S}$ を比較した場合、硫化物などの還元型イオウ種には $^{32}\text{S}$ が入りやすく、硫酸根などの酸化型イオウ種には $^{34}\text{S}$ が入りやすい傾向がある。標準物質に比べ $^{32}\text{S}$ に富むと $\delta^{34}\text{S}\%$ はマイナスの値となり、 $^{34}\text{S}$ に富むと $\delta^{34}\text{S}\%$ はプラスの値となる。海水は硫酸根に富み、現在の海水ではおよそ+20%を示す。一方火山性ガスは $^{32}\text{S}$ に富む亜硫酸ガスが豊富である（佐々木 1992）。このことから火山活動に伴って生じる辰砂はマイナスの値を取る可能性が高いのに対し、中国貴州省や湖南省のように太古の海であった地域の辰砂は大きくプラスの値となる可能性が示唆された。しかも、海底で長時間かけて結晶化した辰砂鉱物と水銀蒸気と亜硫酸ガスの噴出によって短時間に形成された鉱物では形状にも著しい差があることが示唆される。

## 2. 試料および測定方法

### 試料

貴州省銅仁地区地質鉱山局の案内で、銅仁市万山特区第4鉱山跡地、第5鉱山跡地、第6鉱山跡地およびGod Caveと通称される巨大な採掘洞跡を訪ね、辰砂鉱石を採取した。また、貴州省地質局第103地質大隊を訪問、当地の辰砂結晶鉱石の一部をサンプリングした。さらに湖南省では、湖南省地質博物館の協力を得て湖南省新晃地区および宜章地区の辰砂鉱石の一部をサンプリングした。これらを今回の試料とした。各々の位置関係を図1に示し、代表的な辰砂鉱山跡地（第4鉱山跡地）の写真を図2に示す。

### 測定方法

測定試料の調整はYanagisawa and Sakaiの方法（1983）に従って行った。すなわち、試料鉱石から辰砂部分を削り取り、硝酸と臭素を加えて溶解する。さらにバリウムを加えて硫酸バリウムとして固定し、真空中で五酸化バナジウムと珪酸を加えて加熱することで亜硫酸ガスを発生させ、このガス中のイオウ同位体を東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻にあるThermoFinnigan DELTAplus質量分析計で測定し、イオウ同位体比（ $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ）を算出した。これを $S_s$ とする。さらに、標準品にキャニオンディアブロ隕石のトロイライト中に含まれるイオウ同位体比（ $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ）を測定し、これを $S_T$ とする。 $\delta^{34}\text{S}\%$ は、 $(S_s - S_T) / S_T \times 1000$ で算出した。

## 3. 結果および考察

図3に、典型的な万山地区の辰砂鉱石と大和水銀鉱山の辰砂鉱石を示す。万山地域とこの地域に接

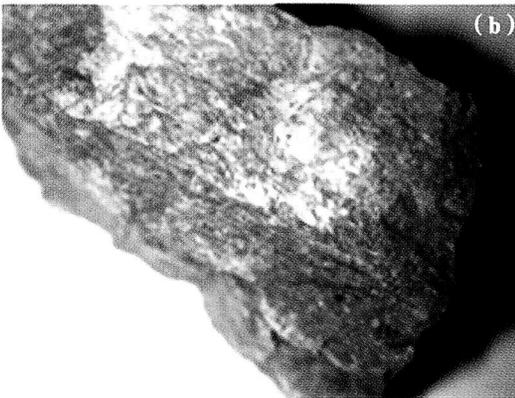
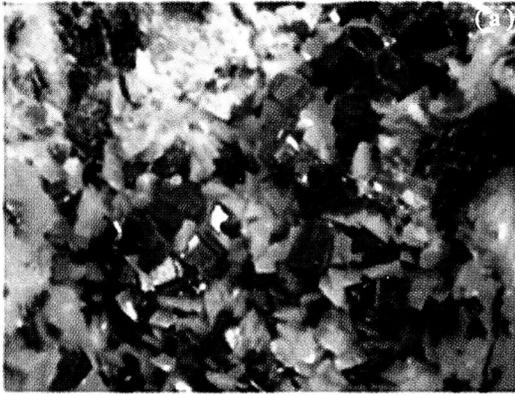


図3 辰砂鉱石の写真  
 (a) 万山特区産辰砂鉱石 (b) 大和水銀鉱山産辰砂  
 鉱石  
 Fig. 3 Photograph of cinnabar ore  
 (a) collected from Wanshan mine. (b) collected from  
 Yamato Suigin mine.

する湖南省新晃地域は古くから水銀の鉱物である辰砂を産することで知られ、この地域を源流とする辰水では砂状のこの鉱物を辰砂と呼び、薬品や顔料として利用していた歴史がある。辰砂を含む鉱床は、この地域に広く分布する古生代カンブリア紀の苦灰石、石灰岩中に胚胎する。万山地域では、中部カンブリア紀の層理の明瞭な苦灰石、泥質苦灰石中に数ミリから数センチの脈状苦灰石、石英に伴って紅色の単一結晶粒やその集合として産出し、脈の空隙では苦灰石や石英の結晶上に1センチから2センチの自形の板状又は、双晶をなす。このように美しく大型の結晶として産出する例は世界でもこの地域に限られたもので、博物館の展示には欠かせないものである。万山、岩屋坪鉱床で産出したものは“朱砂王”と呼ばれる64.5×35×37 (mm) の巨大な結晶を産出した。鉱床の成因については、はっきりせず、関連する火成岩が鉱床周辺にないこと、カンブリア紀の一定の層準に鉱床が存在すること、明瞭な鉱脈型を示さず鉱床の濃集部は全体的には数メートルから数10メートルの塊状を示すように見える。このことから、水銀や硫黄は苦灰岩類の堆積時にすでに濃集していたもので、その後の続成作用によ

て辰砂が生成したといういわゆる同成説的な考え方が強く支持されている (Junping et al 1989)。一方、大和水銀鉱山の辰砂鉱石は火山活動により生成された可能性が高く、硫化水銀の微結晶粉末が母岩のいたるところに入り込んだ形の鉱脈型鉱床から採取されたと考えられる。すなわち、中国貴州省および湖南省の辰砂鉱石は、日本やヨーロッパ、北アメリカに広く分布する鉱脈型の水銀鉱床と大きく異なっている。また生成した辰砂も、日本の辰砂鉱石では細粒緻密な結晶の集合として脈を形成しているのに対し、貴州省および湖南省の辰砂鉱石は単独の大型結晶を産出している違いがある。

中国貴州省・湖南省の辰砂鉱石のイオウ同位体比を、表1に示す。貴州省銅仁市万山特区の4箇所の鉱山跡地から採取した辰砂鉱石および辰砂結晶鉱石中のイオウ同位体比は、+20%を超える値を示しており、このことは標準品に比べはるかに多量の<sup>34</sup>Sを含んでいることを示している。また万山特区に隣接する新晃地区から採取された辰砂鉱石も万山特区の鉱石に比べ低い値であったが+10%を超

表1. 中国貴州省・湖南省辰砂鉱石のイオウ同位体比

Table 1. Ratio of sulfur isotope in cinnabar ore of mines in Guizhou and Hunan provinces in China

				$\delta^{34}\text{S} \text{ ‰}$
貴州省	銅仁市	万山地区	第4 鉱山跡地	25.1-27.6
貴州省	銅仁市	万山地区	第5 鉱山跡地	21.3-23.4
貴州省	銅仁市	万山地区	第6 鉱山跡地	24.5-28.1
貴州省	銅仁市	万山地区	God Cave	25.0
貴州省	銅仁市	地鉱局辰砂標品		21.5
湖南省	地質博物館所蔵	宜章鉱山		25.7
湖南省	地質博物館所蔵	新晃汞鉱		12.2

える値を示し、さらに同地区から直線距離でおよそ 42 万 km 離れている宜章地区の辰砂鉱石でも +20‰ を超える値が検出されたことから、貴州省および湖南省の非常に広範囲にわたってイオウ同位体比がプラスの値を示していると推察される。同地域は、太古の昔は海底であったことが貴州珊瑚の化石などから明らかにされているが、イオウ同位体比の値からも海洋堆積物の特徴的な値を示しており、このことが裏付けられる。これらの結果から、古代中国の一大辰砂鉱石産地であった貴州省と湖南省にまたがる地域は<sup>34</sup>S に富む朱を産出したと推定される。

万山特区では 2001 年に最後の辰砂鉱山が閉鎖され、現在では公に稼動している鉱山はない。しかしながら民間人が採掘した結晶性の高い辰砂鉱石が、いまだに世界中の鉱物関係者の間で売買されている。われわれも湖南省の省都である長沙で業者に接触したが、いまだに良質の辰砂鉱石がそれほどそれほど深い坑道を掘らないで採掘できることを伺わせる発言を得ている。これらの鉱石の産地は推定でしか得られないのでここには記載していないが、万山特区鉱石と良く似たプラスの値であった。

#### 4. まとめ

中国における辰砂鉱石の大産地である貴州省と湖南省の広範囲にまたがる地域に存在する辰砂鉱山より採掘された朱は、イオウ同位体比の測定結果から標準品の隕石が有するイオウ同位体比に比べ大きくプラスに傾く値を示しており、<sup>34</sup>S に富んでいることが明らかになった。この地域の辰砂鉱石が<sup>34</sup>S に富む原因として、海底であった太古の時代に海水に含まれる硫酸根の影響を強くうけて形成されたと考えられる。したがって、火山活動に伴って生じた日本産辰砂とはイオウ同位体比に明らかな差があることが推定できる。

現在、多くの日本産辰砂鉱石のイオウ同位体比についても分析を進めており、近く分析結果を提示する予定である。しかし、中国にも火山活動に伴って生じたマイナスの値を示す辰砂鉱石の存在がある。また、水銀とイオウを合成した場合には原料となるイオウの同位体比が反映されるなど、同位体比の測定だけでは辰砂の産地を推定できない不確定要素もある。今後、各地の辰砂のイオウ同位体比を測定すると共に、遺跡から発見される朱の結晶状態、母岩の影響による微量元素の存在を含めて研

究を進めてゆきたい。

## 謝辞

本論文を作成するにあたり中国貴州省万山特区の鉍山を案内し、また貴州省地鉍局第103地質大隊に陳列保管している標品を見学させていただいた貴州省銅仁地区地質鉍山局の許偉忠 局長、また湖南省での地質博物館および文物考古研究所訪問をアレンジし、貴重なサンプルを見学させていただいた湖南省文物考古研究所の顧海濱資料部主任、さらに馬王堆漢墓を含め貴重な考古資料を余すところなく見学する機会を与えてくださった中国考古学会常務理事・湖南省考古学会理事長 何介鈞先生、湖南省文物考古研究所 袁家榮所長以下湖南省文物考古研究所の職員の皆様に感謝いたします。加えて大和水銀鉍山の辰砂鉍石を一部供与下さりました、地質調査総合センター・地質標本館に深謝いたします。本研究は文部科学省科学研究費の補助を得て行った研究の一環であり、ここに謝意を表します。

## 文献

- 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る－考古学ジャーナル, No.438, 17-17.
- 佐々木 昭 (1992) 水と硫黄の起源：地球科学 14－地球の資源／地表の開発（佐々木 昭, 石原舜三, 関陽太郎編）, 岩波書店, 東京, 45-54.
- 成瀬正和 (1998) 縄文時代の赤色顔料Ⅰ－赤彩土器－, 考古学ジャーナル, No.438, 10-14.
- 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』第62号, 39-46
- 本田光子 (1995) 古墳時代の赤色顔料『考古学と自然科学』第31. 32号（合併号）63-79
- 本田光子 (1997) 比恵遺跡第57次調査出土の辰砂について, 「比恵遺跡群24」福岡市埋蔵文化財調査報告書第530集。101-104
- 本田光子 (2002) 朱から見た弥生時代の国際交流, 「考古科学の最前線－博多湾沿岸をめぐる国際交流－」日本文化財科学会 9-14
- Caley, E. R. (1928) Mercury and its compounds in ancient times. J. Chem. Edu., 5 : 419-424.
- Clarkson, T. W. (1997) The toxicology of mercury. Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences, 34 : 369-403.
- 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), pp 9-28.
- Junping, Y. and Ping, L. (1989) Geological features and genesis of the mercury deposits of

Guizhou Province : Geology of Mercury Deposits of Guizhou Province (Hu, H., Xiong, Z. and Bai, T. eds.) Geological Publishing House (Beijing), pp 1 -56.

Mahdihassan, S. (1984) Tan, cinnabar, as drug of longevity prior to alchemy. *Am. J. Chinese Med.*, 12 : 50-54.

Martin-Gil, J., Martin-Gil, F. J., Delibes-de-Castro, G., Zapatero-Magdalen, P., and Sarabia-Herrero, F. J. (1995) The first known use of vermilion. *Experientia*, 51 : 759-761.

Yanagisawa, F. and Sakai, H. (1983) Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentaoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements. *Anal. Chem.*, 55 : 985-987.

(2003年3月14日受付, 2003年11月6日受理)

## Measurement of sulfur isotope in the cinnabar ore of Guizhou and Funan Provinces in China

Takeshi MINAMI<sup>1)</sup>, Akira IMAI<sup>2)</sup>, Michiaki BUNNO<sup>3)</sup>, Katsutoshi TOMITA<sup>1)</sup>,  
Yoichiro HISA<sup>4)</sup>, Machiko OKAYAMA<sup>5)</sup>, Zhuming YANG<sup>6)</sup> and Setsuo IMAZU<sup>7)</sup>

1) Kinki University, 3-4-1 Kowakae, Higashi-osaka, Osaka 577-8502, Japan.

2) University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan.

(Present address: Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan)

3) Geological Museum, Geological Survey of Japan, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8567, Japan.

4) Fukuoka City Archaeological Center, 2-1-94 Isoda, Hakata-ku,  
Fukuoka 816-0081, Japan.

5) Tokushima Archaeological Properties Center, 86 Aza-Hirayama,  
Inubuse, Itano-cho, Itano county, Tokushima 779-0108, Japan.

(Present address: Johnouchi High School, 1-9-30 Kita-tamiya, Tokushima 770-0003, Japan)

6) Institute of Geology & Geophysics, Chinese Academy of Sciences,  
P. O. Box 9825, Beijing 100029, P. R. China

7) Kashihara Archaeological Institute, 1 Unebi-cho, Kashihara, Nara 634-0065, Japan.

The ratio of sulfur isotope in cinnabar ore obtained from the mines of Guizhou and Funan provinces was about +20 ‰, and the cinnabar was formed crystal on the limestone. Those places were under the sea in old times. From the above findings, it is speculated that the cinnabar mine in both provinces was layered over limestone and the sulfur isotope reflected the composition of the sea in earlier times. On the contrary, most of cinnabar mines in Japan were made by volcanic activity and powdered cinnabar was formed in the ore. From the present study, the ratio of sulfur isotope in the cinnabar ore of Japanese mines maybe differ from the Chinese one. Further investigations are required to understand the difference.