

## 遺跡出土朱の起源

南 武 志\*

### Sources of Vermilion Collected from Ancient Japanese Tombs

Takeshi MINAMI\*

#### Abstract

The present study represents an attempt to determine the sources of vermilion found in ancient Japanese burial mounds prior to the emergence of the ancient Yamato dynasty. For this purpose, cinnabar ores were collected from Chinese and Japanese mines, and samples of vermilion were also collected from ancient tombs. When the vermilion collected from the tombs was studied morphologically, different particle sizes were observed. However, the particle size of the artificial vermilion was found almost same. The metal contents of cinnabar ores were different for each Japanese mine: Niu (Mie Pref.), Yamato Mercury (Nara Pref.), Sui (Tokushima Pref.), and Itomuka (Hokkaido Pref.) mines. Arsenic (As) content was highest in cinnabar ore from Niu mine; Mn and Fe contents were highest in Yamato Mercury mine; and, the Ba, Ca, Co, Cr, and Sr contents were highest in Sui mine. When analyzing the metal contents of vermilion collected from ancient tombs in Nara Prefecture, vermilion collected from Kurozuka, Kamotsuba, and Tomio-Maruyama tombs showed a high As content, and vermilion from Tenjinyama tomb showed a high Mn content. Thus, the possibility was suggested of identifying the original vermilion mine from the metal contents. However, it is difficult to set borderlines for the metal contents of vermilion to identify the source mine. So, the ratios of sulfur isotope ( $\delta^{34}\text{S}$ ) in ores and vermilion were compared. A high  $\delta^{34}\text{S}$  value of  $+22.6 \pm 3.6\%$  was found for the ore of Wanshan of Guizhou and from  $+6$  to  $+10.6\%$  for Xunyang of Shaanxi in China, as opposed to low values ranging from  $-7.3 \pm 1.9$  to  $-2.1 \pm 1.6\%$  for Japanese mines. It is thought that  $\delta^{34}\text{S}$  values are suitable for determining the sources of vermilion found in ancient tombs. In addition, high ratios from  $+7.4$  to  $+22.8\%$  were found in 1st- and 2nd-century burial sites in northern Kyushu and San'in, and lower ratios from  $-8.4$  to  $-2.0\%$  were found in burial sites of the 2nd through 6th centuries in central Japan. Therefore, powerful local chiefs living in northern Kyushu and San'in areas might have obtained vermilion through relations with China, but chiefs living in central Japan might have used vermilion collected from Japanese mines. In conclusion, the sources of vermilion collected in ancient tombs can be determined by measuring  $\delta^{34}\text{S}$  values. An additional analysis of a lead isotope ratio, for example, might also be necessary to determine the source of vermilion.

**Key words** : cinnabar ore, vermilion, sulfur isotope, metal, ancient burial mound, Niu mine, Yamato Mercury mine, Sui mine, Wanshan in Guizhou, Xunyang in Shaanxi

キーワード : 辰砂鉱石, 朱, イオウ同位体, 金属, 遺跡, 丹生鉱山, 大和水銀鉱山, 水井鉱山, 貴州省万山, 陝西省旬陽

\* 近畿大学理工学部生命科学科

\* Department of Life Sciences, School of Science & Engineering, Kinki University

本稿は2008年7月18日に行われた地学クラブ講演会の講演報告である。

## I. 序 論

朱という言葉は一般に硫化第二水銀を指すのだが、考古学関係者は水銀朱という名称を用いることがある。それは、古代に用いられた無機赤色顔料化合物に朱（硫化第二水銀）、ベンガラ（酸化第二鉄）、鉛丹（四三酸化鉛）の三種類があり、これらを厳格に区別していない場合があるからである。例えば、硫化第二水銀は、辰砂、朱砂、丹砂、丹、朱、銀朱、真朱、真赤土、水金、水銀という呼び名があり、酸化第二鉄はベンガラ、ベニガラ、鉄朱、丹、鉄丹、朱丹という別名を有する。また、四三酸化鉛も鉛丹、赤鉛、丹、光明丹、黄丹という別名がある（市毛, 1998）。さらに魏志倭人伝文中にある「真珠・鉛丹各 50 斤」という記述の真珠は硫化第二水銀（真朱）のことでありと解釈されている。ここでは硫化第二水銀を朱と呼び、以下用いる。

朱は深紅色をしており、古代の主な遺跡をみるとほぼ全世界で使用されていたと考えられる（Caley, 1928; Martin-Gil *et al.*, 1995; Clarkson, 1997）。朱は血の色、太陽の色として尊ばれ、朱を埋葬儀式に用いる風習は紀元前の古代中国ですで行われていた（Hao *et al.*, 1981; Science Museums of China）。古代日本において葬祭儀式に朱を用いる風習は吉野ヶ里遺跡をはじめとして、北九州地方や山陰各地の弥生後期遺跡で観察される（本田, 1988; 佐賀県教育委員会, 2003）が、これは中国よりもたらされた風習と思われる（本田, 2002）。加えて弥生時代後期から古墳時代にかけて徳島県周辺や近畿地方の古墳から多量の朱が出土している。この風習は比較的大規模な墳墓に多いことから、埋葬遺体の腐敗防止というより権力の誇示に使用していた可能性が示唆される。朱は当初中国からもたらされたと考えられる。しかし、日本でも朱で彩色された縄文土器が三重県丹生鉱山周辺や北海道美々遺跡から出土しており（成瀬, 1998; 奥, 1998; 北海道埋蔵文化財センター, 2007）、徳島県若杉山遺跡は弥生時代の辰砂採掘跡と考えられている（岡山, 1998）。このように弥生時代後期には当然国内産朱の存在が知

られ、利用していたことがうかがえる。加えて遺体周辺は貴重な朱を用い、周囲の壁などはベンガラを用いるという、同じ赤色顔料である朱とベンガラを使い分けしている埋葬施設もあり（本田, 1988, 1995）、朱を貴重なものとして扱っていたことが示唆される。多量の朱を埋葬施設に用いた時期が日本の古代統一国家成立時期の前後に相当することから、朱の産地同定から当時の日本国内の権力推移の一端が見えてくると考え、本研究に取り掛かった。

## II. 古代中国および日本の辰砂鉱山

中国の辰砂鉱床は、その 90% 以上は炭酸塩岩型水銀鉱床であると報告されている（He and Zeng, 1992）。中国辰砂鉱床を分類すると、①揚子江上流鉱床区：長江上流に位置する貴州省・湖南省西部・四川省東部にまたがる地域。②崑崙-泰嶺鉱床区：青海省南部・甘粛省・陝西省にまたがる地域。③三江鉱床区：金沙江・瀾滄江・怒江の三江が関与する四川省西部と雲南省西部にまたがる地域。④華南鉱床区：広西自治区・広東省・湖南省東部にまたがる地域の 4 つに分けられる（He and Zeng, 1992）。古代中国の文献調査によると、この中で揚子江上流鉱床区は 1 世紀から 3 世紀に開発されていた（後漢書・郡国志、華陽國志・巴志・漢中志・蜀志）。また、陝西省旬陽青銅溝地区は秦時代に開発されていたとの報告がある（佚名, 2008）。そこで両地域を訪問してサンプルを採取した。貴州省銅仁市万山特区産辰砂鉱石は、中期カンブリア紀の層理の明瞭な苦灰岩、泥質苦灰岩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、または双晶をなしている（南ほか, 2004）。実際、当地域の辰砂鉱石は鉱石標本にできる大きな結晶状辰砂で形成され、細粒朱を作り出すことは容易であったと思われる。陝西省旬陽青銅溝地区には現在でも稼働中の辰砂鉱山があり、直接辰砂鉱石を採取することができた。辰砂鉱石は、デボン紀から二疊期の泥質岩、苦灰岩、千枚岩などの中に粗

粒な結晶が産出していた。

一方、日本の辰砂鉱山は北海道と中央構造線沿いに分かれる(堀・高瀬, 1955)。その中でも古代日本において三重県丹生鉱山周辺、徳島県水井鉱山周辺で縄文時代から弥生時代の朱が付着した石臼や石杵が出土していることから、これらの鉱山から朱が精製されたと思われる(奥, 1997)。また古代大和政権に近い大和水銀鉱山も当時開発されていた可能性のある鉱山と考え、今回の研究対象とした。北海道においても朱の使用と辰砂鉱山の存在が知られている(北海道埋蔵文化財センター, 2007)が、今回の研究対象である西日本遺跡出土朱の時代背景と地理的条件から、北海道の朱を当時用いた可能性は低いと考えている。

### III. 朱の分析

朱の産地を同定するため、顕微鏡観察、微量元素分析、およびイオウ同位体比分析を試みた。

#### 1) 顕微鏡観察

遺跡出土朱を顕微鏡で観察すると、粒子サイズの異なる朱が観察された。しかも朱粒子に混ざって石英などもみられた。人造朱を購入してこれを観察すると、粒子径はほぼ同じであった。SEM-EPMA (Scanning Electron Microscope - Electron Probe Micro Analyzer) を用いて遺跡出土朱の組成を調べたところ、水銀とイオウの分布は重なるが、Al, Ca, Si, および Mg は水銀と重ならなかった。以上より、天然朱か人造朱の違い鑑別に顕微鏡観察も一手法であり、遺跡出土朱の粒子径が揃ってかつ不純物がない場合、人造朱の可能性が高いといえる。しかし、貴州省産朱のような結晶性の高い朱もあり、はたしてそれだけで人造朱の可能性が否定できるか疑問である。

#### 2) 微量元素分析

朱そのものに取り込まれる微量元素は少ないことが SEM-EPMA の結果から示唆されたが、特に古代において朱を精製する段階で母岩成分を完全に除去できないと考え、ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) および ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) を用いた微量元素分析を行った。

辰砂鉱石の赤色部分を削り取り実体顕微鏡下でできるだけ朱部分だけを分離し、逆王水(濃塩酸:濃硝酸 = 1:3)を加えて溶解後に測定した。朱産地比較を三重県丹生鉱山産、奈良県大和水銀鉱山産、徳島県水井鉱山産、および比較対象に北海道イトムカ鉱山産で行ったところ、As 含量は丹生鉱山産が他の3鉱山より有意に高く、Mn と Fe 含量は大和水銀鉱山産が、Ba, Ca, Co, Cr, Sr 含量は水井鉱山産が他の鉱山産より有意に高い値を示した。これを元素間の2次元グラフで表示したところ、Fe-As グラフでは丹生産とそれ以外で、Ca-Fe グラフでは水井産とそれ以外で区分が可能であった。中国貴州省産朱は各種微量元素をほとんど含んでいなかった。次に周辺土壌の混入をほとんど含まずに採取できた大和地方の古墳出土朱の微量元素分析を同様に行ったところ、黒塚古墳、鴨津波遺跡、富雄丸山古墳出土朱は砒素含量が高く、天神山古墳出土朱はマンガン含量が高い結果が得られた。砒素含量が高い黒塚古墳などは三重県丹生鉱山産の使用が、天神山古墳出土朱は奈良県大和水銀鉱山産の使用が考えられた。しかしながら極端に含量が異なっていれば微量元素含量から産地同定も可能であるが、どれだけ多量に含有しているから特定の鉱山産であると線引きできるか不明であり、微量元素含量の違いだけで産地同定は無理と判断した。

#### 3) イオウ同位体比分析

鉱物中のイオウ同位体比が中国産と日本産あるいは日本国内でも異なることが報告されている(Chen, 1983; He and Zeng, 1992; Ishihara *et al.*, 2000)。そこで、朱に含まれるイオウ成分に着目し、イオウ同位体比分析が産地同定に使えないかを検討した。イオウ同位体比分析は<sup>32</sup>S に対する<sup>34</sup>S の割合を標準物質(キャニオン・ディアプロ隕石に含まれる硫化鉄)のイオウ同位体比と比較する方法である。古代において辰砂鉱石の採取は地表に露出した部分で行っていた可能性が高いが、現在の鉱石は地中深くから採掘されたものであり、現在の鉱石の分析データが当時の値を示すかという疑問があった。そこで、一つの鉱脈でイオウ同位体比に違いがあるかを、産総研地質標本

館に保管されていた採取鉍区があきらかな大和水銀鉍山鉍石を用いて分析したところ、地下 90 m の東西鉍区および地下 30 m の東西鉍区で  $-1.10 \sim -1.50\%$  の範囲に含まれた。同じ鉍脈であれば地表付近と地下深くで採取された鉍石の間に違いはないと考え、鉍山間のイオウ同位体比比較をおこなった。三重県丹生鉍山産辰砂鉍石朱は  $-8.82 \pm 2.27\%$ 、徳島県水井鉍山産朱は  $-4.56 \pm 3.86\%$ 、奈良県大和水銀鉍山朱は  $-2.24 \pm 5.75\%$  を示した。一方、中国貴州省産朱は  $+23.92 \pm 4.49\%$ 、陝西省産朱は  $+6 \sim +10.6\%$  であった（南ほか, 2004; 南ほか, 2008）。

このように中国産朱と日本産朱であきらかに異なる値を示したことから、遺跡出土朱のイオウ同位体比分析を行った。弥生時代後期から晩期にかけての北九州（福岡県春日立石遺跡など）、山陰（島根県出雲西谷墳丘墓、鳥取県紙子谷門上谷 1 号墓）、丹後（京都府大風呂南遺跡）の王墓とみられる遺跡より出土した朱に、中国陝西省産辰砂のイオウ同位体比と一致する値が観察された（Minami *et al.*, 2005）。一方、徳島県の弥生時代後期から古墳時代にかけて、遺跡出土朱は中国産朱のようなプラスの値を示すものではなく、水井鉍山産、大和水銀鉍山産、あるいは丹生鉍山産と推定された。奈良県の古墳出土朱も中国産を示す値は観察されず、大和水銀鉍山産か丹生鉍山産を使用したと推察する。

興味深い例として、丹後地方ではほぼ同じ時代の王墓遺跡と推定されている大風呂南遺跡と赤坂今井墳丘墓から出土した朱を比較したところ、中国陝西省産朱が出土した大風呂南遺跡に対して赤坂今井墳丘墓はあきらかに丹生鉍山産朱の値を示した。さらに出雲地方では出雲西谷墳丘墓を含め 10 の遺跡出土朱を比較したところ、陝西省産を示したのは出雲西谷墳丘墓出土朱のみであった。他の 9 遺跡のうち 8 遺跡は大和水銀鉍山産か丹生鉍山産を示した（南, 2006）。出雲西谷墳丘墓と同時代でしかも同じ四隅突出型墳丘墓の出雲沢下遺跡では、頭部と思われる部分から採取した朱と足元と思われる部分から採取した朱では値が異なり、しかも両者とも出雲西谷墳丘墓出土朱とも

異なっていた。加えて、出雲西谷と覇権を争ったと推定されている吉備（岡山県）楯築遺跡出土朱も  $+0.5 \sim +2.1\%$  を示した。 $-0.5 \sim +5\%$  を示す朱を産出する日本および中国の辰砂鉍山は今回の中にはみられなかったことから、人造朱を用いたか、あるいはいくつかの産地の朱を混合した可能性が示唆された。顕微鏡観察によると人造朱の可能性は低いと思われ、混合した可能性が高いと考える。

次に人造朱のイオウ同位体比を検討した。中国および日本の 4 社製品のイオウ同位体比を調べたところ、値は 4 社とも異なっていた。しかし各社の製品間におけるイオウ同位体比はほぼ同じであった。用いたイオウ原材料の違いが反映されたと考える。また、色の違いを出すために粒子径を変えたり、カドミウムなどの添加が観察された。

#### IV. まとめ

遺跡出土朱の産地同定のため、朱の形態学的観察、混在微量元素分析、イオウ同位体比分析を行った。イオウ同位体比分析の結果、中国産辰砂鉍石と日本産辰砂鉍石にあきらかな違いが認められ、弥生時代後期の王墓と推定される北九州から丹後にかけての遺跡から出土した朱に中国陝西省産朱が用いられていた可能性が示唆された。一方、大和地方の遺跡出土朱は中国産でなかった。日本産であっても丹生鉍山産かそれ以外で区別することは可能であるが、産地の異なる朱を混合して使用していたり、人造朱を用いていた場合、イオウ同位体比分析だけでは推定不可能と考える。形態学的観察や微量元素分析などを組み合わせて考察する必要がある。

奈良県櫻井市にある纏向遺跡には箸墓古墳やホケノ山古墳があり、近くには黒塚古墳や天神山古墳など多くの古墳が存在する。この纏向遺跡では、山陰系・北陸系・吉備系・駿河系・尾張系など各地の土器が出土しており、権力がここに集中していたことがうかがえる（奈良県立橿原考古学研究所附属博物館, 1999）。大和政権が帰属した地方豪族に朱を送った可能性があり、中央集権国

家の成立に朱がかかわっていたと想像すると非常に楽しい。今後、イオウ同位体比分析だけでなく他の分析方法を掛け合わせ、より信頼性の高い産地同定方法を確立したいと考えている。

## 謝 辞

本研究を始めるためには二つの大きな関門があった。一つは全国の辰砂鉱山鉱石を収集することであり、もう一つは遺跡出土朱の収集である。この二つがクリアされない限り、本研究はスタートすらできなかった。幸いにも辰砂鉱山鉱石は産総研地質標本館の豊 遙秋前館長のご好意で保管サンプルの一部を使わせていただけた。また、本研究スタート当初からの共同研究者である今津節生榎原考古学研究所総括研究員（現九州国立博物館環境保全室長）の協力で大和地方の主な遺跡出土朱が分析できた。その後、各県市町の埋蔵文化財調査センターの協力が得られ、本研究を順調に進めることができた。ここに関係者の皆様にお礼申し上げます。

## 文 献

- Caley, E.R. (1928): Mercury and its compounds in ancient times. *Journal of Chemical Education*, **5**, 419-424.
- Chen, C. (1983): Lead and sulfur isotope studies of the stratabound polymetallic deposits in China. *Mineral Deposits*, **2**, 79-87.
- 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. in *Archeological Discoveries in the People's Republic of China* edited by Hao, Q., Heyi, C. and Suichu, R., Harry N Abrams, Inc (NY & China Pictorial), 9-28.
- He, L. and Zeng, R. (1992): Mercury Deposits of China. in *Mineral Deposits of China. Vol. 2, Chapter 7* edited by The Editorial Committee of Mineral Deposits of China, Chinese Geological Publishing House, Beijing, 100-149.
- 北海道埋蔵文化財センター編 (2007): 遺跡が語る北海道の歴史.
- 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**, 39-46.
- 本田光子 (1995): 古墳時代の赤色顔料. *考古学と自然科学*, **31-32**, 63-79.
- 本田光子 (2002): 朱から見た弥生時代の国際交流. 日本文化財科学会編: 考古科学の最前線—博多湾沿岸をめぐる国際交流—. 9-14.
- 堀 純郎・高瀬 博 (1955): 水銀鉱. 工業技術院地質調査所編: 日本鉱産誌 (B 第 1-a) 各論 主として金属原料となる鉱石—金・銀その他—. 132-154.
- 市毛 勲 (1998): II. 日本古代の朱 第一章 朱の種類. 新版 朱の考古学, 雄山閣出版, 42-48.
- Ishihara, S., Sasaki, A., Minagawa, T., Bunno, M., Shishido, A. and Tanaka, R. (2000): Paired sulfur isotopic belts: Late Cenozoic ore deposits of southwest Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **51**, 283-297.
- 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 vermillion. *Experientia*, **51**, 759-761.
- 南 武志 (2006): 出雲市西谷墳丘墓出土赤色顔料の分析. 鳥根県出雲市教育委員会編: 西谷墳墓群—平成 14 年～ 16 年度発掘調査報告書. 157-160.
- 南 武志・今井 亮・豊 遙秋・富田克敏・比佐陽一郎・岡山真知子・楊 主明・今津節生 (2004): 中国貴州省と湖南省辰砂鉱石のイオウ同位体比測定. *考古学と自然科学*, **46**, 67-74.
- Minami, T., Imai, A., Bunno, M., Kawakami, K. and Imazu, S. (2005): Using sulfur isotopes to determine the sources of vermillion in ancient burial mounds in Japan. *Geoarchaeology*, **20**, 79-84.
- 南 武志・豊 遙秋・今津節生 (2008): 日本における辰砂鉱山鉱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**, 41-48.
- 奈良県立榎原考古学研究所附属博物館編 (1999): 大和の考古学.
- 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*, **438**, 10-14.
- 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**, 19-23.
- 奥 義次 (1997): ここまでわかった日本の先史時代. 角川書店.
- 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**, 17-18.
- 佐賀県教育委員会編 (2003): 弥生時代の吉野ヶ里—集落の誕生から終焉まで—. 佐賀県教育委員会.
- Science Museums of China ed: 古代鉱物顔料.  
[http://www.kepu.net.cn/gb/civilization/china-silk/silk\\_techinc/200207080002.html](http://www.kepu.net.cn/gb/civilization/china-silk/silk_techinc/200207080002.html) [Cited 2008/7/28].
- 佚名 (2008): 揭密句阳采都与秦始皇陵地宫水银之谜.  
<http://www.xynews.gov.cn/Article/xwsd/200708/3458.htm> [Cited 2008/7/28].