

令和 3 年 5 月 29 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K01094

研究課題名(和文) 超微量硫黄同位体分析装置を用いた遺跡出土朱の産地推定の試み

研究課題名(英文) Attempt to estimate the source mine of vermilion excavated from archaeological sites using an ultra-trace sulfur isotope analyzer

研究代表者

南 武志 (Minami, Takeshi)

近畿大学・理工学部・非常勤講師

研究者番号：00295784

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：超微量硫黄同位体分析装置を開発し、本装置を用いて古墳時代以前の遺跡から出土した朱の産地推定を試みた。本装置では目に見える1粒の朱、すなわちおよそ5 μ g、で分析が可能である。硫黄を含まない粘着テープを朱が付着している遺物に軽く押し付けてサンプリングは終了し、朱部分を粘着テープごと切り取って分析に供する。そのため、貴重な遺物に肉眼で見える損傷は生じず、またわずかな朱が残存している場合でも分析が可能である。加えて、1粒の朱で分析できることから、産地の異なる朱を混合して1つの遺跡に用いた場合も判別可能となった。本分析法を用い、北部九州や四国などから分析依頼が殺到し、興味ある結果が得られている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1粒の朱で硫黄同位体比を測定できる超微量分析法を開発できたことで、貴重な文化財遺物を傷つけることなく、また微量しか用いられていない場合も朱の産地推定が行えるようになった。このことで、様々な文化財関係者から分析依頼を受けて朱の産地推定を行っており、その中には弥生時代の中国産朱の伝来と西日本各地への流通や、古代大和王権と国産朱の使用など、学術的にも、社会的にも貴重な結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：We have developed an ultra-trace sulphur isotope analyzing system and attempted to estimate the source mine of vermilion excavated from sites before Kofun period using this system. Sampling is completed by lightly pressing a piece of sulphur-free adhesive tape onto the vermilion-bearing artefact, and the red part was cut out with scissors together with the adhesive tape, and sulfur isotope analysis was performed. This means that it does not cause any visible damage to precious crafts and can be analyzed even with a small amount of vermilion. In addition, even if vermilion from different production areas was mixed and used in one archaeological site, it is possible to check whether the vermilion was collected from several production areas by analyzing vermilion from several points at a single site. Using this analysis method, we have received many requests for analysis from cultural property institutions, and have obtained interesting results.

研究分野：文化財科学

キーワード：産地推定 遺跡 朱 硫黄同位体分析

1. 研究開始当初の背景

遺物の流通経路を明らかにすることは、古代史を解明する上で有力な手法である。弥生時代に古代中国の影響がどのように日本にもたらされたか、また古代大和王権がどのように勢力範囲を広げていったか、興味ある謎であり解明が期待されている。その中で我々は弥生時代中期から古墳時代にかけて多くの墳墓内に朱が用いられていたことに着目し、遺跡出土朱の硫黄同位体比測定から朱の流通の解明を目指した。朱は辰砂鉱石から化学的処理を施されずに精製されている。このことは、朱の精製過程で同位体分別効果が生じていないと考えられ、辰砂鉱山鉱石と遺跡出土朱の硫黄同位体比を測定することで産地を推定することが可能と考えた。その結果、弥生時代後期の北部九州から日本海側沿岸の有力者の墳墓で中国産朱が用いられたことを明らかにしている。また、その周辺の墳墓からは奈良県大和水銀鉱山産や三重県丹生鉱山産の朱の使用が推察され、弥生時代終末期に古代大和王権の影響がそれらの地域にも広がっていたと考えられる結果を得ている。それ故、古墳時代以前の朱の流通を調べることは、古代史を明らかにする上で重要な因子になりうると考えている。しかしながら、10 mg の前後の朱が硫黄同位体分析に必要であることから、多量の朱が出土する墳墓からしかサンプリングができず、また土器などに付着した朱の分析のためには貴重な文化財に傷をつけることを覚悟してサンプリングを行わなければならなかった。すなわち、一部の墳墓から得られる朱しか分析に提供できず、遺跡出土朱の産地を推定できる硫黄同位体分析が宝の持ち腐れになっていた。そこで、前回の科学研究費で超微量硫黄同位体分析システムの開発に取り掛かり、これに成功したことから、幅広い時代の朱の硫黄同位体分析を行うこととした。

2. 研究の目的

遺跡より出土した赤色顔料の朱(硫化水銀)の産地を我々が開発した超微量硫黄同位体分析法によって推定する。これにより遺跡に用いられた朱が中国産なのか、日本産なのか、さらに国内産であればどの地方の辰砂鉱山由来であるのかを明らかにすることを目的とする。研究の対象は、時代としては主に弥生時代から古墳時代にかけてであり、地域は北部九州、中国地方、四国地方、および近畿地方とした。これにより、古代中国から日本に伝来したと思われる朱を埋葬施設に用いるという風習が古代日本のどの地域からどのように伝わっていったのか、また古代大和王権が朱を威信物外交手段として利用したかを考察する。

3. 研究の方法

研究の進行には遺跡出土朱の採取が必要不可欠である。ところが遺跡を管理している組織は遺跡を発掘する組織である場合がほとんどであり、都道府県の埋蔵文化財センターであったり、市町村の教育委員会であったりする。このことは、朱が観察された遺跡ごとに管理組織に問い合わせ、その許可を得て初めて採取が可能であることを意味する。すなわち、どの遺跡で朱が発見されたかを調べ、採取するにはどこに問い合わせればよいかを確認する必要がある。それから、ようやく朱が採取可能かどうかの判断をいただくこととなる。さらに、朱は遺跡の土器片などに付着した状態の場合が多く、採取時に遺物に傷などをつけるとなると管理組織から採取の許可を得ることが非常に難しい。以上より、遺跡出土朱を管理している組織および担当者を調べ、朱の硫黄同位体分析の有用性を理解してもらうこと、さらに開発した超微量硫黄同位体分析装置を用いる利点一つ目に見える傷を与えないで朱が採取できる一を説明し、1箇所ずつ協力を仰ぐ。超微量硫黄同位体分析法は1粒の朱、すなわち約5 μg の朱があれば分析が可能であり、その方法を次に説明する。硫黄を含まない粘着テープを遺物の朱付着部分に軽く押し当てて朱を採取し、サンプルとする。朱を含む箇所をテープごと切り取り、アルミカップで包んで元素分析装置のオートサンプラーに投入する。元素分析装置で生じた二酸化硫黄ガスを他のガスと分離させたのちに微量ガストラップ装置に導入し、液体窒素で二酸化硫黄ガスを固化する。固化した二酸化硫黄にヘリウムガスを用いて同位体分析用質量分析装置に一気に導入し、³²S と ³⁴S の強度を測定する。標準品の δ³⁴S‰ 値で補正して硫黄同位体比を算出し、辰砂鉱山鉱石の δ³⁴S‰ 値と比べて遺跡出土朱の産地を推定する。この結果を管理組織に返すことにより、遺跡出土朱の産地推定の有用性を認識してもらい、さらなる分析の依頼を受けて研究の発展に繋げていく。

4. 研究成果

今回得られた主な成果は以下のとおりである。

(a) 三元素同位体分析による産地推定の信頼性の向上

古墳時代以前に朱を採取したとかがえられる辰砂鉱山として、中国貴州省万山鉱山、陝西省青銅溝鉱山、三重県丹生鉱山、奈良県大和水銀鉱山、徳島県水井鉱山の5鉱山をリストアップし、辰砂鉱山鉱石を硫黄同位体分析したところ、中国産と日本産で全く異なるδ値を呈し、日本産でも丹生鉱山産と他の2鉱山産で異なった。ところが、大和水銀鉱山産と水井鉱山産鉱石の間には有意な差が認められず、硫黄同位体分析だけではどちらかの判定はできなかった。そこで、

辰砂鉱石の水銀同位体と鉛同位体分析を行ったところ、鉛同位体分析では大和水銀鉱山産と水井鉱山産で有意な差が認められた。このことから、古墳時代初期の墳墓である桜井茶臼山古墳の朱は大和水銀鉱山産と推定し、黒塚古墳および天神山古墳の朱は丹生鉱山産と推定した。このように、硫黄同位体分析だけで産地推定ができない場合、他の同位体分析と組み合わせることで推定が可能である。しかしながら、水銀と鉛同位体分析には多量の朱が必要であることから、分析が制限される。そこで、通常はごく微量の朱で分析が可能な硫黄で産地推定を試みる。

(b) 弥生時代中期以降の北部九州の墳墓で用いられた朱の産地推定

弥生時代中期以降の北部九州の墳墓から出土した朱の産地推定を行ったところ、福岡県の大板井遺跡、安徳台遺跡、泊熊野遺跡など多数の遺跡で中国産と推定される朱の使用が観察された。この傾向は古墳時代前期の一貴山銚子塚古墳でも観察されたが、津古生掛古墳や山の鼻一号墳などその周辺の古墳では国内産朱の使用が推定された。このことは、弥生時代中期以降に墳墓に朱を用いるという古代中国の影響が北部九州一帯に広がり、古墳時代に入っても沿岸地域には中国の影響を有している権力者がいる一方、内陸部には古代大和王権を背景とした勢力が影響力を強めていたことが朱の産地推定から推測される。

(c) 香川県の弥生時代遺跡で用いられた朱の産地推定

香川県の古墳時代以前の17の遺跡から出土した遺物付着朱の硫黄同位体分析を行った。縄文時代の1遺跡と弥生時代の集落遺跡14箇所から土器や石杵や磨石に付着した朱が観察されたことから、弥生時代以前の香川県は朱の精製地あるいは中間貯蔵地として存在していたと思われる。その中でも旧練兵場遺跡遺物からのみ中国産と思われる朱が測定された。このことは同遺跡の重要性を示しているだけでなく、瀬戸内を通り畿内へと朱がもたらされた可能性を示唆している。また、1つの土器から硫黄同位体比が異なった朱が観察されたことから、異なった産地の朱が香川県で集積された可能性が示唆された。

以上のように、超微量硫黄同位体分析が可能となったことから、遺物に付着したわずかな朱でも産地推定が可能となり、様々な施設から分析依頼が殺到した。今後、朱の産地推定から古代史の謎がさらに解明されると期待している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Minami Takeshi, Hatanaka Kousuke, Motizuki Yuko, Nakai Yoichi, Takahashi Kazuya	4. 巻 28
2. 論文標題 A method of collecting trace amounts of vermilion from artifacts for source estimation by sulfur isotope (^{34}S) analysis: Use of sulfur-free adhesive tape to minimize damage to the artifact body during sampling	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Archaeological Science: Reports	6. 最初と最後の頁 102027 ~ 102027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jasrep.2019.102027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 南 武志	4. 巻 18
2. 論文標題 伯耆国分寺古墳出土朱の産地推定	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 伯耆国分寺古墳の研究-島根大学考古学研究室調査報告書	6. 最初と最後の頁 71-74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 河野摩耶、南 武志	4. 巻 79
2. 論文標題 朱の硫黄同位体分析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 須玖岡本遺跡6-岡本地区20次調査の報告-	6. 最初と最後の頁 53-54
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 南 武志、高橋和也	4. 巻 39
2. 論文標題 京田遺跡4区出土遺物付着水銀朱の硫黄同位体分析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 京田遺跡4区 出雲市の文化財報告	6. 最初と最後の頁 165-168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 河野摩耶、南 武志、岡部裕俊	4. 巻 14
2. 論文標題 糸島地方における弥生～古墳時代の赤色顔料 墳墓における朱の使い分けを中心に	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 伊都国歴史博物館紀要	6. 最初と最後の頁 1-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 河野摩耶、南 武志	4. 巻 52
2. 論文標題 小竹1号墳の赤色顔料について	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 遺跡	6. 最初と最後の頁 123-125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsantini Evanthia, Minami Takeshi, Takahashi Kazuya, Ontiveros Miguel ?ngel Cau	4. 巻 18
2. 論文標題 Analysis of sulphur isotopes to identify the origin of cinnabar in the Roman wall paintings from Badalona (Spain)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Archaeological Science: Reports	6. 最初と最後の頁 300 ~ 307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jasrep.2018.01.032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 河野摩耶・高橋和也・今津節生・南 武志	4. 巻 142
2. 論文標題 福岡県安徳台遺跡群における朱の使い分けについて	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 古代	6. 最初と最後の頁 97-103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 南 武志	4. 巻 77
2. 論文標題 中国および朝鮮半島における古代の朱産地	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 文化財科学	6. 最初と最後の頁 47-55
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 今津節生、南 武志	4. 巻 1
2. 論文標題 黒塚古墳出土朱の産地推定	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 黒塚古墳の研究	6. 最初と最後の頁 354-355
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 南 武志	4. 巻 18
2. 論文標題 伯耆国分寺古墳出土朱の産地推定	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 伯耆国分寺古墳の研究-島根大学考古学研究室調査報告書	6. 最初と最後の頁 71-74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 河野摩耶、南 武志	4. 巻 79
2. 論文標題 朱の硫黄同位体分析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 春日市文化財調査報告書	6. 最初と最後の頁 53-54
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazuya Takahashi Yoichi Nakai Yuko Motizuki Toshiyuki Ino Shigeru Ito Satoru B. Ohkubo Takeshi Minami Yuichi Takaku Yoshitaka Yamaguchi Miho Tanaka Hideaki Motoyama	4. 巻 32
2. 論文標題 High sensitivity sulfur isotopic measurements for Antarctic ice core analyses	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Rapid Communications in Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 1991-1998
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/rcm.8275	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Minami Takeshi, Takeuchi Akinori, Imazu Setsuo, Okuyama Masayoshi, Higashikage Yu, Mizuno Toshinori, Okabayashi Kosaku, Takahashi Kazuya	4. 巻 37
2. 論文標題 Identification of source mine using sulfur, mercury, and lead isotope analyses of vermilion used in three representative tombs from Kofun period in Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Archaeological Science: Reports	6. 最初と最後の頁 102970 ~ 102970
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jasrep.2021.102970	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 南武志、高橋和也、藤田淳、池田征弘	4. 巻 13
2. 論文標題 硫黄同位体分析による兵庫県 of 遺跡出土朱の産地推定	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 兵庫県立考古博物館研究紀要	6. 最初と最後の頁 53-58
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsantini Evanthia, Minami Takeshi, Cau Ontiveros Miguel Angel, Takahashi Kazuya, Melgarejo Joan Carles	4. 巻 11
2. 論文標題 Sulfur Isotope Analysis to Examine the Provenance of Cinnabar Used in Wall Paintings in the Roman domus Aviny? (Barcelona)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 6 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min11010006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 今津節生、南武志	4. 巻 183
2. 論文標題 島の山古墳出土朱の産地推定	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 奈良県文化財調査報告書	6. 最初と最後の頁 125-127
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 南武志、高橋和也	4. 巻 35
2. 論文標題 与呂木古墳から出土した頭蓋骨付着朱の硫黄同位体分析	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 三木市文化研究資料	6. 最初と最後の頁 35-39
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 高橋 和也、南 武志、幡中 光輔
2. 発表標題 遺跡から出土する水銀朱に対する極微量硫黄同位体比分析と産地同定の試み
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 南 武志、高橋和也
2. 発表標題 超微量硫黄同位体分析法を用いた弥生時代遺跡出土土器付着朱 の産地推定
3. 学会等名 第36回日本文化財科学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上條信彦、南武志、高橋和也
2. 発表標題 イオウ同位体比分析による出土アスファルトの原産地推定
3. 学会等名 第36回日本文化財科学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi Minami, Kazuo Takahashi, Evanthia Tsantini, Miguel ´ngel Cau Ontiveros
2. 発表標題 Development of ultra-trace sulfur isotope analysis and its application to mural painting vermilion
3. 学会等名 the Colloquium Spectroscopicum Internationale XLI (CSIXLI) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 南 武志、高橋和也
2. 発表標題 超微量硫黄同位体分析法の開発と考古学資料分析への応用
3. 学会等名 日本文化財科学会第35回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上山晶子、南武志
2. 発表標題 伯耆国分寺古墳の赤色顔料
3. 学会等名 シンポジウム 伯耆国分寺古墳とその時代 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Takahashi, K. Hatanaka, T. Minami
2. 発表標題 A non-destructive method for collecting trace amounts of vermilion from artifacts for source estimation by sulfur isotope (³⁴ S) analysis
3. 学会等名 China-Japan-Korea joint symposium on Analytical Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	高橋 和也 (Takahashi Kazuya)	国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器科学研究センター・特別嘱託研究員	
	(70221356)	(82401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
スペイン	バルセロナ大学		