旧大和水銀鉱山産の辰砂鉱石の微細構造

北 田 正 弘^{1,*1} 高橋平七郎^{2,*2} 桐 野 文 良³ 建 石 徹^{4,*3}

¹奈良文化財研究所埋蔵文化財センター

²北海道大学

³東京藝術大学大学院美術研究科

⁴文化庁文化財部

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 84, No. 11 (2020), pp. 352–359

© 2020 The Japan Institute of Metals and Materials

Microstructures of Cinnabar Ore Produced from Old Yamato Mercury Mine

Masahiro Kitada^{1,*1}, Heishichiro Takahashi^{2,*2}, Fumiyoshi Kirino³ and Toru Tateishi^{4,*3}

¹Center for Archaeological Operation, Nara National Research Institute for Cultural Properties, Nara 630–8577

²Hokkaido University, Sapporo 060–8628

³Graduate School of Fine Arts, Tokyo University of the Arts, Tokyo 110–8714

⁴Cultural Properties Department, Agency for Cultural Affairs, Tokyo 110–8914

There is a possibility that the cinnabar (HgS) pigment used in the *Takamatsuzuka* tumulus was dug from the old Yamato mine. To search for a key to the solution, the microstructures of a cinnabar ore produced in the old Yamato mercury mine has been investigated. The specimen was taken from an old stockpile at the mine. An X-ray diffractometer, a scanning electron microscope, a transmission electron microscope, and an energy dispersive X-ray spectrometer were used to clarify the microstructures. The ore contains HgS as the main mineral, and α -SiO₂, cristobalite (SiO₂), augite, kaolinite, albite and other minerals were detected. HgS crystals are buried in the vacant space (fissure) of the ore, and the crystals are distributed similarly to a chain of islands. The size of an α -SiO₂ hexagonal column found in the ore is 5–10 μ m. HgS contains Si, Al, and Fe as impurity. [doi:10.2320/jinstmet.J2020030]

(Received July 7, 2020; Accepted August 31, 2020; Published October 25, 2020)

Keywords: *Takamatsuzuka tumulus, cinnabar, quartz, cristobalite, augite, albite, fissure*

1. 緒 言

高松塚古墳は 7–8 世紀の古墳時代終末期に築かれた古墳とみられている。内部の壁画には辰砂¹⁾、群青²⁾、緑青³⁾、砂鉄⁴⁾、金箔⁵⁾などの絵具が使われており、これらの微細構造の概要については既に報告した。壁画に使われている絵具材料の主なものとは明らかになったが、材料の産地は不明である。これらのうち、硫化水銀 (HgS) である辰砂は古くから丹(たん)あるいは丹(に)と呼ばれ、良く知られているように、出雲風土記、万葉集などに記述がある。出雲風土記では丹生(にう)の郷と書かれているが、場所は不明である。出雲と場所は異なるが、高松塚に近い大和および伊勢国では古くから辰砂が産出したと伝えられている。万葉集(巻 7-1376)では大和(奈良県)の宇陀と書かれており、現在の宇陀市である。このほか、大和の吉野川上流、伊勢国では飯高郡丹生郷(現在の三重県多気町丹生)などにも辰砂の産地があったと伝えられている。我が国の丹生および丹の名がつく地名、辰砂

産地などの歴史的展望は「日本水銀鉱山の史的考察」として矢嶋⁶⁾によってまとめられている。

奈良県の旧宇陀郡および磯城郡では田畑に鉱石が露頭していたため、明治末から小規模の採鉱がなされ、昭和の初め(1930 年前後)に旧宇陀村を中心に(株)大和水銀鉱山(1974 年に廃鉱)により本格的な採掘が始まり、当時、月あたり 500 kg 前後の水銀が得られた。また、採鉱の際、時代が不明な古い採掘跡があったという^{7,8)}。したがって、高松塚古墳に近い宇陀地方、丹生郷などの辰砂が高松塚古墳の壁画に使用された可能性がある。これを実証するのは非常に難しいが、両者に共通する物質的な因子の有無について研究を進めている。

本研究の目的は、その手始めとして、奈良時代の採掘遺跡があったと伝えられている旧大和水銀鉱山産の鉱石の成分および微細構造を明らかにすることで、主に電子顕微鏡で分析した結果を述べる。

2. 実 験 方 法

用いた試料は旧大和水銀鉱山の鉱石として保存されていたものである。試料の一部を Fig. 1 に示す。試料の赤い領域が HgS を含むと考えられ、このほか黄土色などの鉱物が観察

*1 東京藝術大学名誉教授 (Professor Emeritus, Tokyo University of the Arts)

*2 北海道大学名誉教授 (Professor Emeritus, Hokkaido University)

*3 現在：奈良県庁 (Present address: Nara Prefecture Government)

される。昭和5年(1930年)の辰砂鉱石のHg含有量の分析値では1.2-14.7%となっているが⁷⁾、実際に精錬された鉱石のHg含有量は平均で0.5-1.5%と言われる⁸⁾。したがって、用いた試料は外観から判断してHg含有量の高いものである。試料を機械研磨すると柔らかいHgSが流されて鉱石の凹部に埋め込まれる現象が観察されたので、観察および分析には、鉱石そのままの表面と破面を用いた。鉱石表面は分析前に洗剤を用いて軽くブラッシングし、さらに超音波洗浄した。

観察および分析にはX線回折、走査電子顕微鏡(SEM)、透過電子顕微鏡(TEM)、電子回折、エネルギー分散X線分光(EDX)を用いた。X線回折およびTEM試料には試料を粉末にして用いた。SEM観察では、試料が絶縁体に近いので、チャージアップを防ぐため、30-50 Paの雰囲気で行った。TEM試料で粉末を用いたのは、X線回折で得られなかった微量な鉱物の情報を得るためである。

3. 実験結果と考察

3.1 X線回折

粉末試料のX線回折像をFig. 2に示す。六方晶HgSのピークは明瞭である。また、 αSiO_2 のピークはHgSより低いのが明らかに存在し、HgSと αSiO_2 が主成分である。このほかにも矢印で示すような低いピークが複数あるが、鉱物の同定はできなかった。旧大和水銀鉱山の地質調査⁸⁾によれば、奈良地方を含む西南日本内帯の花崗岩を母岩とする中に辰砂脈がある。辰砂は岩石中の隙間あるいは割れ目である裂隙(れっか)に貫入した状態で存在し、鉱床は石英・辰砂脈からなると報告されている⁸⁾。したがって、X線回折で得られたように、HgSと αSiO_2 が主成分であるのは、上記の報告と一致する。ただし、鉱山の場所によって母岩である花崗岩が変質して鉱物の組成や性質が異なるといわれる。花崗岩は石英、長石類、黒雲母などの鉱物からなり、風化あるいは高温・高圧の影響を受けると一部は他のケイ酸塩に変化する。上記の特定できなかったピークは、これらのいずれかに由来するケイ酸塩とみられる。

Fig. 1 Cinnabar ore specimen from old Yamato mercury mine.

3.2 走査電子顕微鏡観察

試料表面の代表的な走査電子顕微鏡(SEM)による反射電子像をFig. 3に示す。試料表面に凹凸があるため、観察に適したできるだけ平坦な場所を選んで分析した。非常に明るい領域と暗い領域が存在する。明暗領域の割合は試料の観察場所で異なるが、Fig. 3は平均的な組織である。反射電子像であるから、明るい領域に原子番号の大きい元素が存在する。Fig. 3に示した領域の主な元素分布像をFig. 4に示す。Fig. 3の明るい領域にはHgおよびSが多く存在し、辰砂の成分であるHgSの領域である。HgSの領域以外ではSi、AlおよびOが存在する領域が広く観察されるが、SiとOに富む領域およびAl、Si、Oに富む領域に分かれている。また、Fig. 3の右下領域ではFeに富む領域がある。

上記の領域においてFig. 3のA、B、Cで示した領域の成分をEDXにより分析した。Fig. 5(A)はFig. 3の領域Aで示した明るい領域のEDXスペクトルで、主成分のHgおよびSのほかSi、Al、K、Caおよび痕跡量のNa、MgおよびFeが検出された。EDXで得られた分析値から求めたHg/S原子比は0.96である。上記の検出元素のほか、Oも検出されているので、検出されたSiなどの大半は測定領域に混在するアルミノケイ酸塩微粒子あるいは周囲のアルミノケイ酸

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of cinnabar ore specimen. Arrows indicate unknown peaks.

Fig. 3 Scanning electron micrograph of surface of cinnabar ore. Letters and squares indicate analyzed points.

Fig. 4 Elemental maps of the area shown in Fig. 3.

Fig. 5 Energy dispersive X-ray spectroscopy pattern of areas A, B, and C in Fig. 3.

塩からの信号とみられる。

次に、Fig. 3 の領域 B の EDX スペクトルを Fig. 5(B) に示す。主成分は Si, Al および O で、K および Ca などが少量含まれている。検出された成分から単純に考えるとカリ長石 (potash feldspar: 理想化学組成 KAlSi_3O_8) 系であるが、Si の含有量が多く、化学組成は大略 $\text{K}_2\text{Al}_4\text{Si}_{21}\text{O}_{60}$ である。これに似た組成の既知の化合物を探すと、 $\text{Al}_{5.57}\text{Si}_{43.82}\text{O}_{96} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ が報告されているが⁹⁾、この化合物には K が含まれず、Al/Si 原子比は前者が約 1/5、後者が約 1/7 である。したがって、カリ長石に近いアルミノケイ酸塩とみられる。Fig. 5(C) は Fig. 3 の領域 C の EDX スペクトルである。ここでは、Ca, Mg, Fe が多く、普通輝石 [augite: 一般化学組成 $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$] とみなされる。

試料の表面では Fig. 1 で示したように黄土色の領域があり、この領域の代表的な SEM (反射電子) 像を Fig. 6 に示す。像の上部の比較的明るい領域が黄土色の領域で、下部は暗い領域になっている。上部の明るい領域では、領域 A とこれより若干明るい領域 B が観察され、これらの領域の組成を分析した。Fig. 7(A) は領域 A の EDX スペクトルで、詳しい

Fig. 6 Scanning electron micrograph of the yellowish area of the specimen shown in Fig. 1. Letters and squares indicate analyzed points.

組成を Table 1 の A で示す。領域 A では Ca 濃度が最も高く、Fe, Mg, Si, Al の順に濃度が低くなる。痕跡量の Na, Mg, Mn も検出された。検出された元素と組成から、領域 A は上述の普通輝石系化合物である。

領域 B の EDX スペクトルは Fig. 7(B)のごとくで、領域 A に比較して相対的に Ca が少なく Fe が多い。そのほかの成分の濃度は Table 1 の B で示すように領域 A と同様である。反射電子像で領域 A より領域 B が明るいのは、領域 B の Fe 濃度が高いためである。また、微量元素として両者とも Mn を含んでいるので、領域 A と領域 B は組成の異なる普通輝石である。上述のように黄土色を示すのは、3 価の Fe が存在するためである。

これに対して、Fig. 6 の領域 C の EDX スペクトルは Fig. 7 (C) のように Fe, Ca, Mg は低濃度で Si と Al 濃度が高く、Table 1 の C で示すように Al : Si 原子比が 1 : 1 に近いアルミノケイ酸塩である。これに類似する化合物としては、カオリナイト [kaolinite : 理想化学組成 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]、灰長石 [anorthite : 理想化学組成 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$]、霞石 [nepheline : 理想

化学組成 $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$]、白雲母 [muscovite : 理想化学組成 $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$] がある。Al および Si 以外のアルカリおよびアルカリ土類金属元素の濃度が低いので、灰長石、霞石および白雲母の可能性は低い。また、Si 以外の元素を Al に含め、Al, Si および O 原子数比を考慮すると、化学組成はおおよそ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ となり、カオリナイトに近い組成で、他の微量元素は固溶元素とみなされる。一方、雲母類は層状化合物であり、薄片状組織が観察されることが多いが、このような像は観察されなかった。

次に、内部の構造を探るため、試料を割って破面を観察した。破面の代表的な SEM 像を Fig. 8(a) に示す。明るい領域が HgS、暗い領域はケイ酸塩などで、HgS の周囲には、暗く見える微細な結晶が存在する。中央部の HgS 破面は平坦な面と多くのステップからなり、劈開によるものである。Fig. 8 の領域 A で示した HgS 領域の EDX スペクトルを Fig. 8(b) に示す。Hg および S の高いピークのほか、Si, Al, および Fe が検出され、Fe は痕跡量である。分析領域に異物は観察されないで、これらの元素は HgS に含まれていると考えられる。Hg/S 原子比は 0.94 で、Fig. 3 領域 A で述べた値と同様に Hg 不足であり、上記の不純物は Hg に置換して存在しているものと推定される。Fig. 8 の領域における元素分布像を Fig. 9 に示す。中央の明るい領域は Hg と S よりな

Table 1 Composition of areas A-C shown in Fig. 8 (mol%).

	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	O
A	4.50	1.47	3.49	tr.	13.48	0.14	4.82	bal.
B	4.80	1.94	4.37	0.10	2.97	0.33	13.88	bal.
C	0.54	13.03	15.74	0.20	0.98	---	0.68	bal.

Fig. 7 Energy dispersive X-ray spectroscopy patterns of areas A, B, and C in Fig. 6.

Fig. 8 (a) Scanning electron micrograph of fractured surface of cinnabar ore and (b) EDX pattern of area A in (a). Letters and squares indicate analyzed points.

るが、HgS 以外の領域は Si, Al, O, および Fe などからなる。Si と O は HgS 以外の微細な結晶が存在する領域に広く分布しているが、Al は Si が分布している一部だけに存在する。Si と O の存在する領域は X 線回折で検出された αSiO_2 が主に存在し、Si, Al および O が存在する領域はアルミノケイ酸塩と考えられる。Fe は Si と Al が存在する領域に点在しており、上述の輝石類と推定される。

辰砂(HgS)以外の Si の存在する領域 [Fig. 8(a)の矩形領域 B] の拡大像を Fig. 10 に示す。Fig. 10(a)は反射電子像で、コントラストが強いので明るい HgS 以外の領域が明瞭でないが、Fig. 10(b)の 2 次電子像では HgS 以外の結晶像が明瞭に観察される。Fig. 10(a)の矩形領域の EDX スペクトルは Fig. 11 のように Si と O が主成分である。この領域は Fig. 10(b)で示すように結晶の自形が明瞭で、六角柱になっており、柱の径は 5–10 μm である。成分と形状から推定して X 線回折で検出された αSiO_2 である。Fig. 10(b)の右上の矢印で示した HgS は破面から突出している。ここでは、地となっている鉱物の裂隙に侵入した HgS が劈開せずに変形して引き抜かれた状態になっている。HgS のモース硬度は約 2.5 といわれており、比較的軟らかい化合物であることと、裂隙への侵入形状によって劈開しにくかったためであろう。また、Fig. 10(a)にみられる微細な HgS 像の一部は破面を出すために破

壊したときの破片が付着したものであるが、これは Fig. 10(a)および Fig. 10(b)の像を比較すると区別できる。たとえば、Fig. 10(a)の矢印は微小な裂隙に侵入した 1 μm 程度の HgS である。

Fig. 11 Energy dispersive X-ray spectroscopy pattern of the area indicated by the square in Fig. 10(a).

Fig. 9 Elemental maps of the area shown in Fig. 8.

Fig. 10 Scanning electron micrographs of area B in Fig. 8; (a) reflection and (b) secondary electron images.

3.3 透過電子顕微鏡観察

上述のように、辰砂以外の鉱物として αSiO_2 、および幾つかのアルミノケイ酸塩が試料に含まれている。上記の観察では捉えられなかった鉱物を探索するため、試料を粉末にして、透過電子顕微鏡(TEM)で観察した。粉末試料のTEM像の代表例をFig. 12に示す。帯状の像は支持膜で、不定形の像が試料の微粉末である。粒子像を大別すると、暗い粒子と明るい粒子が観察される。TEM像では粉末の厚さおよび結晶方位によって明暗の差が生ずるので、明暗だけから化合物を判別することはできない。Fig. 13(a)はFig. 12の矩形領域を拡大した像である。円で示した暗い粒子領域の制限視野電子回折図形をFig. 13(a)の中に挿入した。リング状および斑点がみられ、これから求めた面間隔(有効数字は2桁)の中で0.34 nm, 0.29 nm, 0.21 nm, 0.17 nmは六方晶 $\text{HgS}^{10)}$ のそれぞれ{001}, {102}, {110}および{113}に一致する。その他はケイ酸塩などに由来するものとみられる。

次に、Fig. 13(a)の円形領域のEDXスペクトルをFig. 13(b)に示す。主成分はHgとSで、これらのほかにSi, Al,

Fig. 12 Typical transmission electron micrograph of powdered specimen. The square indicates the analyzed area.

Oなどが検出された。したがって、非常に暗い粒子は HgS である。 HgS 領域は観察中に電子線照射によって次第に明るさを増し、最終的にHgとSが検出されなくなる。これは、 HgS が昇華したためである。一般に、辰砂鉱石からHgを精錬するには、空气中で加熱・酸化してHgと SO_2 に分離し、気体のHgを冷却塔を通して液体を得るが^{7,11)}、無酸素中では約580℃で昇華するといわれている¹²⁾。真空中では、これより低い温度で昇華するものと推定される。

辰砂以外のケイ酸塩とみなされる粒子のTEM像と円で示した領域の制限視野電子回折図形をFig. 14に示す。回折図形は複数の結晶粒子からの回折図形である。得られた面間隔のうち0.37 nm, 0.28 nm, 0.25 nm, 0.24 nmは曹長石[albite: 理想化学組成 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$]¹³⁾のそれぞれ{012}, {112}, {113}および{131}の面間隔に一致する。Fig. 15はアルミノケイ酸塩粒子の結晶格子像(a)とその一部をフーリエ変換によって再生した格子像(b)で、測定した面間隔は0.38 nmおよび0.31 nmで、曹長石の{101}および{002}に一致する。

また、Fig. 16(a)は図中に挿入した粒子のTEM像の円で示す領域のEDXスペクトルであり、Alを0.6 mol%含む SiO_2 組成の粒子である。Fig. 16(b)はこの領域の制限視野電子回折図形である。これを解析した結果、 αSiO_2 ではなく、高温

Fig. 14 Transmission electron micrograph of the silicate area and the electron diffraction pattern of the circle area.

Fig. 13 (a) Enlarged transmission electron micrograph of powdered specimen indicated by the square in Fig. 12 and (b) EDX pattern of the circle area in (a).

型のクリストバライト(cristobalite)^{14,15)}であった。クリストバライトはAlなどを少量含み、1470–1730℃で安定に存在し、これ以下の温度でも準安定で火成岩に含まれる¹⁶⁾。実験的には、約1600℃からSiO₂組成の試料を空冷するとクリ

ストバライトが得られる¹⁴⁾。したがって、溶岩が冷却されたときに生成したものとみられる。Fig. 17は上記とは異なる粒子のTEM像と電子回折図形である。円領域のEDXスペクトルはFig. 15と同様にSiと極少量のAlからなる。電

Fig. 15 (a) Lattice image of albite and (b) Fourier transformed image.

Fig. 16 (a) Energy dispersive X-ray spectroscopy pattern of the grain superimposed on the figure, and (b) electron diffraction pattern of the circle area in (a).

Fig. 17 Transmission electron micrograph of the silicon oxide grain and the electron diffraction pattern of the circle area.

Fig. 18 Transmission electron micrograph (TEM) of powdered specimen and elemental maps of Fe, Cr, Ti, Si, and Al.

子回折図形の斑点は少ないが、これらから求めた面間隔は 0.34 nm, 0.26 nm, 0.21 nm, 0.13 nm であり、これらは SiO_2 組成であるコーサイト (coesite)¹⁷⁾ のそれぞれ {130}, {132}, {331}, {370} の面間隔に相当する。コーサイトは高温・高圧下で生ずる特異な二酸化ケイ素であり、今後精査が必要である。

以上のように、主成分の HgS のほかに、ケイ酸塩を構成する Si, Al, Fe, Mg, K, Ca, Na, Mn が検出されたが、これら以外に含まれる元素を探した。その結果、Cr と Ti を含む酸化物粒子が観察された。Fig. 18 はその一例で、TEM 像と Fe, Cr, Ti, Si および Al の分布像を示す。矢印 A で示す粒子は Fe と Cr に富む Fe-Cr-O 系である。一方、矢印 B で示す粒子には Fe と Ti が多く含まれる Fe-Ti-O 系である。また、矢印 C で示す粒子は Al に富む酸化物である。このように、鉱石中には種々の元素を含む酸化物が混在する。

4. ま と め

高松塚古墳に近い奈良地方の旧大和水銀鉱山産の水銀(辰砂)鉱石について、鉱石に含まれる鉱物の成分、元素分布、結晶構造などの微細構造を分析した。 HgS には Si, Al などの不純物が少量含まれている。ケイ酸塩鉱物としては、 αSiO_2 、クリストバライト型 SiO_2 、曹長石、普通輝石、などが検出された。このほか、Cr, Ti などを含む酸化物も認められた。今後、高松塚古墳に使われた辰砂顔料の不純物などを詳しく調べて比較研究する計画である。

本研究を進めるにあたり、走査電子顕微鏡観察でご協力戴いた(株)日立ハイテクの坂上万里氏、塩野正道氏、谷友樹氏、吉原真衣氏に深謝する。

文 献

- 1) M. Kitada, Y. Kohzuma, T. Koezuka and T. Tateishi: J. Japan Inst. Met. Mater. **79** (2015) 64-70.
- 2) M. Okuyama, M. Kitada and A. Yanagida: Bulletin of Archaeological Inst. of Kashihara, "Koukogaku Ronkou" **38** (2015) 2-6.
- 3) M. Kitada, M. Okuyama and A. Yanagida: Bulletin of Archaeological Inst. of Kashihara, "Koukogaku Ronkou" **38** (2015) 14-18.
- 4) M. Kitada, Y. Kohzuma, T. Koezuka and T. Tateishi: J. Japan Inst. Met. Mater. **79** (2015) 71-75.
- 5) M. Kitada, M. Okuyama and A. Yanagida: Bulletin of Report of Archaeological Inst. of Kashihara, "Seiryu" **146** (2016) 4-7.
- 6) S. Yajima: J. Geography **72** (1963) 178-188.
- 7) I. Murai: Journal of the Mining Institute of Japan **47** (1931) 1163-1175.
- 8) F. Kishimoto: Monthly Report of Geological Survey of Japan **11** vol.4 (1953) 9-14.
- 9) J.B. Parise, D.R. Corbin, L. Abrams and D.E. Cox: Acta Cryst. C **40** (1984) 1493-1497.
- 10) A. Wernner, H.D. Hochheimer, K. Strössner and A. Jayaraman: Phys. Rev. B **28** (1983) 3330-3334.
- 11) M. Watanabe *et al.* (ed.): *Refining of Nonferrous Metals*, (The Japan Institute of Metals, 1956) pp. 83-84.
- 12) S. Nagakura: *Fifth edition Iwanami Dictionary of Physics and Chemistry*, (Iwanami Shoten, Tokyo, 1998) p. 675.
- 13) M.W. Phillips, P.H. Ribbe and A.A. Pinkerton: Acta Cryst. C **45** (1989) 542-545.
- 14) W. Wang-Ng, H. Murdie, B. Paretzkin and C. Hubbard: Powder Diffr. **3** (1988) 253.
- 15) A.B. Belonoshko, L.S. Dubrovinsky and N.A. Dubrovinsky: Amer. Mineral. **81** (1996) 785-788.
- 16) S. Nagakura: *Fifth edition Iwanami Dictionary of Physics and Chemistry*, (Iwanami Shoten, Tokyo, 1998) p. 378.
- 17) L. Levien and C.T. Prewitt: Amer. Mineral. **66** (1981) 324-333.