

研究成果報告書

近畿大学理工学部生命科学科

助教授 南 武志

共同研究者：日下部 実

共同研究期間：平成 15 年 8 月 26 日～8 月 30 日

辰砂鉱石中の硫化水銀に含まれるイオウ同位体比分析

硫化水銀は古より「朱」と呼ばれており、深紅の色調から貴重な赤色顔料として使用されてきた。古代日本では、遺体に直接ふりかけたり周囲の壁や床に撒く風習があったことが、弥生時代から古墳時代の遺跡から見受けられる。この時期は、中国からいろいろな風習を取り入れていた時期に重なり、また古代大和王朝政権が確立する時期にも重なる。しかも朱が用いられていた遺跡の多くは当時の王墓と考えられている。このことから当時としては貴重だった朱の産地を推定できれば、古代大和政権の成り立ちを知る上で興味ある結果が得られると推察する。辰砂鉱石の主成分である朱すなわち硫化水銀は、他の元素を取り込みにくい性質がある。したがって朱の産地推定には産地ごとの水銀かイオウの違いを調べる必要があり、イオウ同位体比を調べるに至った。今回の目的は、イオウ同位体比測定の方法を設定することである。

実験材料

試薬特級硫化水銀 (II) をナカライテスク株式会社より購入した。また比較試料として、北海道龍昇殿鉱山から採取された辰砂鉱石 (64-04-01-1) を用いた。

実験方法と結果

1. 抽出方法の検討

硫化水銀 (I I) は難溶性であることから、最適溶解方法を検討した。その結果、硫化水銀 100 mg を溶解するに、逆王水 (硝酸 : 塩酸 = 3 : 1) 5 ml を加えホットプレート上で加熱溶解すると、水銀は溶解してイオウは非結晶性凝塊物となることがわかった。そこで臭素 2～3 滴を加え、加熱するとイオウも酸化されイオンとなり溶解した。このとき塩化水銀 (I I) とみられる白色結晶状沈殿物が析出したが、水 100 ml を加えると溶解した。図 1 に方法を図示する。

2. 再現性

上記方法で溶解されたイオウを含む溶液を、陽イオン交換樹脂に通して素通りした陰イオンだけを採取し、塩化バリウムを加えて硫酸バリウムの沈殿物を得た。ここから Yanagisawa & Sakai 法で二酸化イオウを分取し、質量分析計で分析した。その結果を表 1 に示す。

考察

硫化水銀を溶解する方法をいくつか試したが、逆王水を使うことがもっとも有効であった。その理由は、使用量が少量ですむことと、数分で溶解することである。しかしながら非結晶性のイオウと思われる物質が生成したが、これは臭素を添加することにより、溶解することができた。この時、塩化水銀 (II) と思われる結晶が析出したが、水を加えることにより溶解し、分析に支障は与えなかった。本方法で溶解して得られたイオウ成分の同位体比を調べたところ、良好な再現性が得られたことから、本方法は硫化水銀中のイオウ同位体比を分析するための最適な方法であると推察する。今後、本方法を用いて辰砂鉱石中のイオウ同位体比を分析し、日本各地の辰砂鉱山のイオウ同位体比分布を調べる予定である。

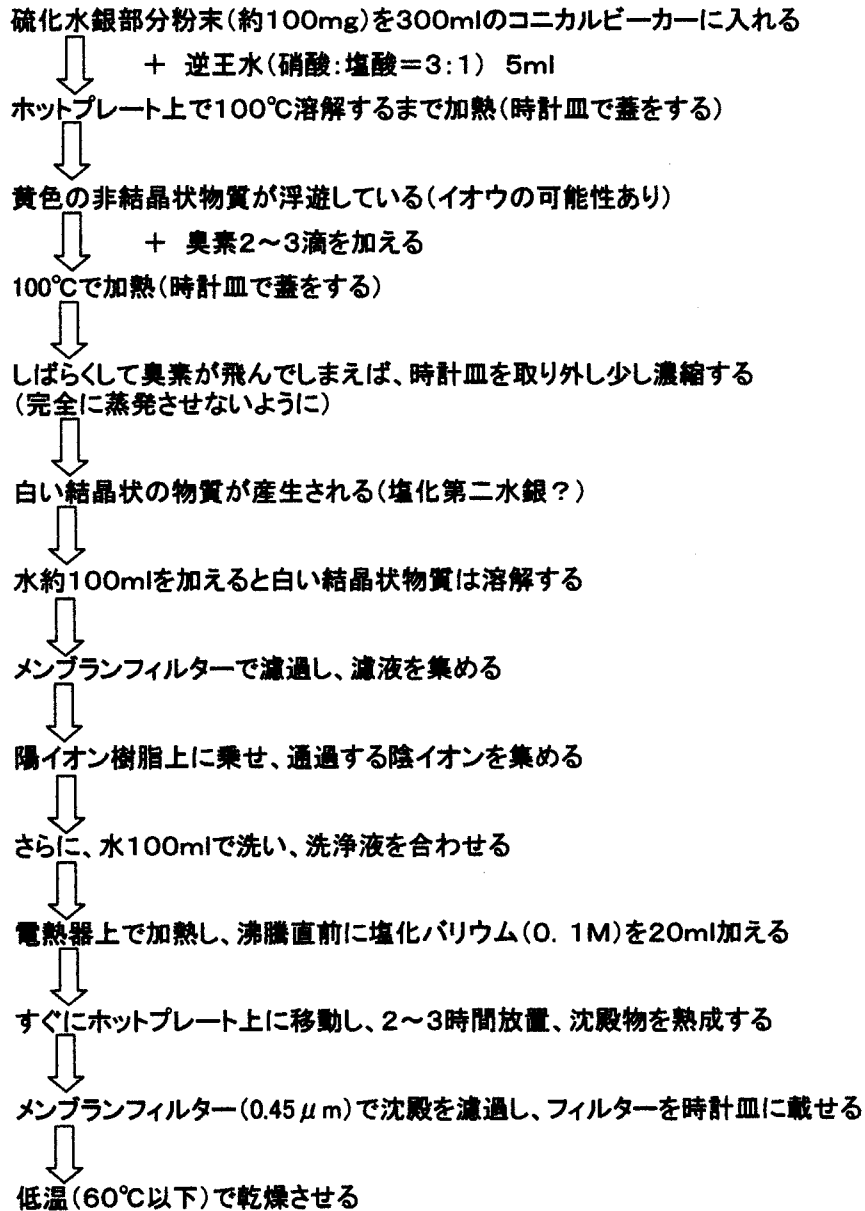


図1 辰砂鉱物中のイオウ同位体比分析用試料調整方法

表1 イオウ同位体比分析における再現性

K8:龍昇殿(62-04-01-1)99.0mgを王水20mlで溶解	K8,K9,K11,K12のサンプルは王水で溶解したが、非結晶性イオウ凝塊が溶けずに残ってしまった	K8	+3.494
K9:標準試料105.2mgを王水20mlで溶解		K9	-1.156
K11:標準試料109.0mgを王水7.5mlで溶解		K11	-1.894
K12:標準試料112.6mgを王水10mlで溶解		K12	-1.824
K18:標準試料105.1mgを逆王水5mlで溶解	K18,K19のサンプルは逆王水で溶解した。	K18	-2.161
K19:龍昇殿(62-04-01-1)100.7mgを逆王水5mlで溶解	非結晶性イオウ凝塊が溶けずに残ってしまったが、硝酸35mlと臭素2mlを加えて溶かし、さらに水で100mlとし、すべて溶解した。	K19	+3.763
K21:標準試料100.3mgに逆王水5ml加え加熱、さらに臭素0.5ml加えた		K21	-2.11
K22:標準試料114.0mgに逆王水5ml加え加熱、さらに臭素0.5ml加えた		K22	-1.911
K23:龍昇殿(62-04-01-1)115.4mgに逆王水5mlを加え加熱、さらに臭素0.5mlを加えた	K21,22,23は水100mlを加えると、すべて溶解した	K23	+3.388