

微量元素分析による古銭の産地同定

春山 洋一・斉藤 学

Origin identification of old coins by trace element analysis

YOICHI HARUYAMA and MANABU SAITO

要旨：蛍光 X 線法とピクシー法を用いて江戸時代の銅銭「寛永通宝」に含まれる不純物の測定を行った。蛍光 X 線法では加速電圧や計数率を変えて測定したが、微量元素分析には 50kV 加速電圧で、また、スペクトルの歪みを少なくするために計数率を低く抑えて測定する必要があった。測定された幾つかの不純物微量元素は産地同定に使える可能性がある。加速電圧 50kV の蛍光 X 線法と 3 MeV プロトン照射のピクシー法で得られた X 線スペクトルを比較した。10keV 以上の X 線エネルギー領域では蛍光 X 線の方が、10keV 以下の領域ではピクシー法の方が感度が高いことが分かった。

キーワード：産地同定、微量元素分析、蛍光 X 線、ピクシー (1999年 9 月 10 日受理)

1. 緒 言

今年(1999年)1月に最古の古銭の歴史を塗り替えた富本銭が発掘された。近年、縄文・弥生時代の遺跡の発掘が相次いでいる。1984年には神庭荒神谷における銅剣、1996年にはその近くの加茂岩倉遺跡における銅鐸の発掘など、考古学は新たな発見のラッシュの様相を見せている。これらの新たな遺跡や遺物の発掘により我が国の古代の歴史観は大きく変化しようとしている。

従来、考古学においてはこれら遺跡・遺物の鑑定は主に観察によってなされてきた。しかし、観察による方法には主観的な要因が入る余地があり、場合によっては客観的・科学的議論が難しくなることがある。大陸からの文化がどのように定着してきたのかという問いに対しては発掘された遺物の産地を特定することがポイントの一つになる。このような問題に答えるために遺物の調査に自然科学的手法を持ち込み、客観的なデータを提供しようという潮流が近年形成されつつある。

環境情報学科・環境計測グループは、従来から放射化分析や粒子励起 X 線法（ピクシー法）などの原子核物理、原子物理学の手法を用いて環境中の微量元素分析^{1,2)}を行ってきた。これらの微量元素分析法はそのまま考古学的遺物の産地同定に応用できる可能性がある。我々はこれらの機器分析を用いた遺物の産地同定の予備実験を昨年度から始めた。

本稿ではこの間の予備実験の経過を含めてその概要を報告する。我々が当面の目的として設定したことは、

(1)利用可能な元素分析法を用いて微量元素測定における「使い勝手」を評価すること、(2)産地同定の手掛かりになる元素を見出し、その感度を決定することの2点である。

目的(1)の意味するところは次のようなことである。非破壊検査による元素分析法では、蛍光 X 線分析法、ピクシー法、中性子放射化分析法等が考えられる。本学には蛍光 X 線分析装置がある。この装置はどの大学でも研究室レベルで所有し簡便に使い、通常の測定なら数分間で終了するが感度はあまり高くない。一方、ピクシー法には少なくとも 2 MV (200万ボルト)クラスの加速器が必要で、数えるほどの大学にしか施設はなく、一般に感度は高いが利用は難しい。中性子放射化分析法も感度は高いが原子炉が必要で、利用可能な施設としては全国レベルでも数カ所しかない。微量元素分析にとって一般に感度は高ければ高いほど有利ではあるが、必要な元素に対する感度・精度、時間と金額のコストを考慮して測定装置を選ばなくてはならない。一般論ではなく、実際のサンプルの測定を通して最適な装置と手法を評価することを目的としたということである。

目的(2)の意味するところは当然、測定する対象によって見出すべき微量元素は異なるのでどの微量元素を測定する必要があるかを検討するということである。考古学的な観点から測定対象として興味があるのは古代の青銅器や銅器・鉄器であろう。しかし、今回は予備実験の性格付けから①数多くの試料があり入手が容易であること、②産地・素性がわかっていること、③条件から江戸

時代の銅銭—寛永通宝—をテスト試料として採用した。

測定は、手始めに本学の公大設で導入されたエネルギー分散型蛍光X線分析装置による蛍光X線分析法を用いて行った。また、奈良女子大学理学部のタンデムバンデグラフ型加速器を用いたピクシー法の予備測定も行った。将来的には本学の誘導結合発光分光装置（ICP）や波長分散型X線解析装置を用いた測定も考えている。

以下、産地同定法の自然科学的手法、蛍光X線法とピクシー法の特徴、予備実験の結果の順に述べる。

2. 産地同定の自然科学的手法

自然科学的手法の考古学への応用はかなり広い分野にわたっている。文化財科学文献データベース³⁾では研究方法に分類番号を与えており100番台を年代測定、200番台を材質分析、300番台を古環境・生活、400番台を調査法などとしている。材質分析では機器分析を用いるものが多く、203 発光分光分析、204 蛍光X線分析、205 原子吸収分析、206 放射化分析、208 EPMA、209 X線回折、210 メスバウアー法、211 赤外分光法、212 同位体分析、214 質量分析、216 光電子・オージェ電子などが上げられている。

産地同定の自然科学的手法は放射性同位体比や不純物濃度比分析によっている。これは土器や金属に含まれる同位体比や微量元素の割合が、原料産地の土質や鉱山の地質によって微妙に変化することを利用するものである。例えば、銅器、青銅器の主成分は銅と鉛である。銅は単体でも産出するが、多くは黄銅鉱（ CuFeS_2 ）などの硫化物や酸化物、炭酸塩として産出する。鉛の主な鉱石は方鉛鉱（ PbS ）で通常、銅、銀、金、亜鉛、錫、ヒ素、アンチモン等が不純物として含まれる。主成分の比は後で示すように製法、製造地によって異なる。しかし、同じ鉱石を使用しているなら、その不純物元素の濃度比はあたかも鉱石の指紋のように特定のパターンを示すと考えられる。

このような手法を用いた研究報告は、中性子放射化分析を用いた青銅器⁴⁾の鉛同位体比に関する研究や蛍光X線法を用いた須恵器⁵⁾におけるK, Ca, Rb, Srの割合の研究、石器（黒曜石やサヌカイト）に含まれる数多くの微量元素比に関する研究などが報告されている。いずれも産地同定で成果を上げているが、これらの手法は遺物の素材の産地についての知見を得るものである。自然科学的手法による産地同定は実際に製造された場所を同定するものではないことに留意が必要である。

3. 元素分析法の概略

元素分析の基本は試料を光、電子、イオンなどで照射し、試料中の原子を刺激し、試料から放射される光や2次粒子を観測するか試料に吸収される量を測定すること

にある。以下、簡単に各手法について解説する。

発光分析や吸光分析は主に可視光を用いて測定する。発光分析は試料をプラズマもしくは炎中にいれて高温にし、試料からの発光を測定する。吸光分析はその逆で試料に白色光を当てて試料に吸収される光を測定する。これらは原子中の電子の束縛エネルギーが原子に固有のエネルギーを持つことを利用する。いずれの方法も固体のままでは利用できず、試料を原子レベルにバラバラにする必要があり、酸などで溶かして噴霧するため本質的に破壊検査になる。また、可視光では最外殻電子の束縛エネルギーのわずかな違いを検出するために分光器を用いなくてはならず多元素の同時測定は難しい。

電子をプローブとして用いるものはEPMA（Electron Probe Micro Analyzer）と呼ばれている。電子線は容易に細く絞れるために、それを用いて2次元的・顕微鏡的な情報を得ることを主な目的としているが、エネルギーの高い電子を用いることで試料からのX線を測定することができる。これにより金属器中の元素分布の状態を知ることができるため、当時の鑄造技術を知る上では貴重なデータを提供している。しかし、電子は試料中で容易に散乱してしまうために深さ方向の分解能は低く、試料への侵入深さも浅いために表面付近の情報しか得られない。また、絶縁物は電子の照射によって帯電するために測定が難しい。

X線は可視光と比べるとエネルギーが高いため半導体検出器を用いて光のエネルギーを直接測ることができる。そのために同時多元素測定が可能になるという利点がある。一旦電子を別の固体標的に当てて、そこから発生する2次X線を試料にあて、そのX線によって発生する試料原子の特性X線を測る方法は蛍光X線法と呼ばれる。これは電子を直接用いるのに比べてX線の透過力が強いことにより深くまで測定することが可能である。また、X線を使うために大気中での測定が可能であり、様々な形状の試料を測定することが出来る。最近では可搬型の蛍光X線分析装置も開発され古代エジプトの遺物調査に使われるなど改良も進んでいる。しかし、通常の蛍光X線装置からのX線は単色ではなく、X線管内で生じる制動放射X線を含み、これが測定X線のバックグラウンドを作るために微量元素についての感度はあまり期待できないといわれている。これを解消するために2次X線にフィルターをかけて単色化する方法や最近では電子蓄積リングからのシンクロトロン放射のX線を用いる方法も開発されている。

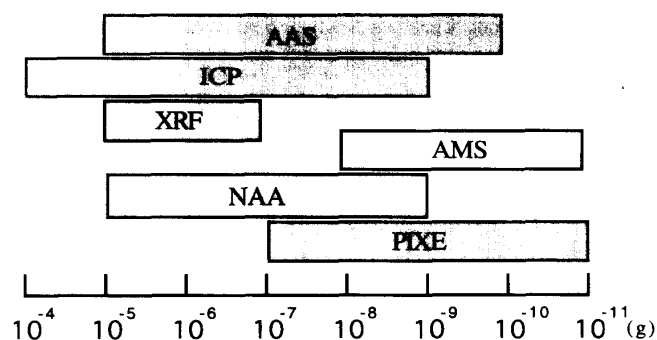
ピクシー法は高速のイオンを用いて試料原子の内殻電子を電離し、特性X線を測定するものである。この方法はイオンビームのエネルギーを制御することで内殻電子を効率的に電離することが可能で蛍光X線に比べバックグラウンドを低く押さえることができる。しかし、飛程が短く測定は表面付近に限られる。また、一般的には真空中での測定になり、測定対象に制限があるなどの欠点も

ある。ただ、後者については環境計測グループがこの数年間開発をしてきた大気中ピクシー法^{6,7)}を用いることで改善をはかれる目途がある。

原子核物理を応用したものとして中性子放射化分析法がある。これは試料に中性子を照射して核励起を起こし、そこから放射されるガンマ線を計測することで元素を同定する。ガンマ線のエネルギーが極めて高いために半導体検出器を用いた多元素同時測定が可能で、その感度も高い。また、これは同時に同位体の分布も測定できるという利点もある。一方、原子核励起の寿命が長いこと、測定には照射から数ヶ月かかること、原子炉が必要なこと、放射性同位体施設があるなどの短所もある。

考古学的遺物については貴重なものが多いために、非破壊的な検査が望ましい。その点では上に紹介した蛍光 X 線法, EPMA 法, ピクシー法と放射化分析法が有力な方法となる。破壊的な方法が許される試料の場合は質量分析と組み合わせた誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) が極めて有力になる。

参考のために、図 1 に各手法の感度を比較したものを示す。



Atomic Absorption Spectroscopy:原子吸光分析
Inductively Coupled Plasma Spectroscopy:発光分光分析
X-Ray Fluorescence Analysis:蛍光 X 線分析
Atomic Mass Spectroscopy:質量分析
Nuclear Activation Analysis:中性子放射化分析
Particle Induced X-ray Emission:粒子励起 X 線分析

図 1 各種分析法の感度比較

4. 予備実験及びその結果

予備実験として、産地の分かっている江戸時代の銅銭一寛永通宝を用い、これらを蛍光 X 線法とピクシー法で元素分析を行った。

測定に使用した試料の一覧を表 1 に示す。試料は産地と寛永通宝の文字の特徴とで分類されている。一部につ

いては製造場所も分かっている。物理的なサイズは直径 22mm から 25.35mm, 厚み 0.9mm から 1.4mm, 質量約 2g から約 4g の範囲であった。京都銭及び秋田銭は測定値のばらつきを見るために複数の試料を用意したが、その他の試料は一個だけであり、この表の数値がその産地の銅銭を代表するものではない。また、一般にサイズについては铸造用の型を作り直すたびに小さくなるとされているし、質量は大きさに依存するのでこの値は単なる参考値にすぎない。密度まで求めれば主成分の比率に関する情報になる可能性があるが、それは微量元素分析という本稿の目的から逸れるので行わなかった。

表 1 試料一覧

産地	製造場所	識別名	直径(mm)	厚み*(mm)	質量(g)
秋田		中字降水	23.20	1.40	3.6677
仙台		異書長通	24.45	1.20	3.4911
佐渡		背狭佐	24.00	1.05	2.9497
足尾		小字背足	22.00	0.90	2.0793
日光		正字	22.30	0.95	2.2372
江戸	亀井戸	正字小文	25.35	1.30	4.1379
京都 1	横大路	退永	24.00	1.20	3.2445
京都 2	十万坪	小目宝	24.10	1.05	2.9547
難波		中縁	24.60	1.30	3.6156
和歌山		狭穿大字	23.85	0.90	2.5964
長崎		背長	23.20	1.10	2.7328

*厚みは縁の厚み

試料は今後様々な測定に用いることを予定しているために、まずは、購入した状態のまま表面をアセトン洗浄するだけで測定に供した。

蛍光 X 線法には本学のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (セイコー社, SEA2010) を使用した。この装置は X 線発生部の電圧が 15kV と 50kV に切替可能で、X 線管には Rh ターゲットを使用している。X 線の検出器には Mn-K α の 5.9keV の X 線に対し公称分解能 165eV, 有感面積 12mm² のリチウム拡散型シリコン半導体検出器 Si (Li) を装備しており、X 線入射窓には 10 μ m ベリリウム窓を使用している。これは簡便な卓上装置であり、単色化フィルターの装着や、散乱角の調整、検出器の変更などはできない仕様になっている。

測定には比較の目的を除いて 50kV の X 線を用いた。この X 線がどの深さまで測定しているのかを評価する。試料中で X 線は弾性散乱, 非弾性散乱 (コンプトン散乱), 光電効果による吸収などで減衰する。吸収は X 線エネルギー, 吸収原子および原子数に比例するから、厚さ x を透過した X 線の減衰は

$$I(x) = I_0 \exp\left(-\sigma_{tot} \cdot \frac{N}{A} \cdot \rho x\right)$$

で与えられる。ここで、 σ_{tot} は光減衰の全断面積 (cm²/atom) で、 N はアボガドロ数、 A は原子量 (g/mol), ρ は密度 (g/cm³), x は厚さ (cm) である。

コンパイルされたデータ⁸⁾から読みとると 15keV 及び

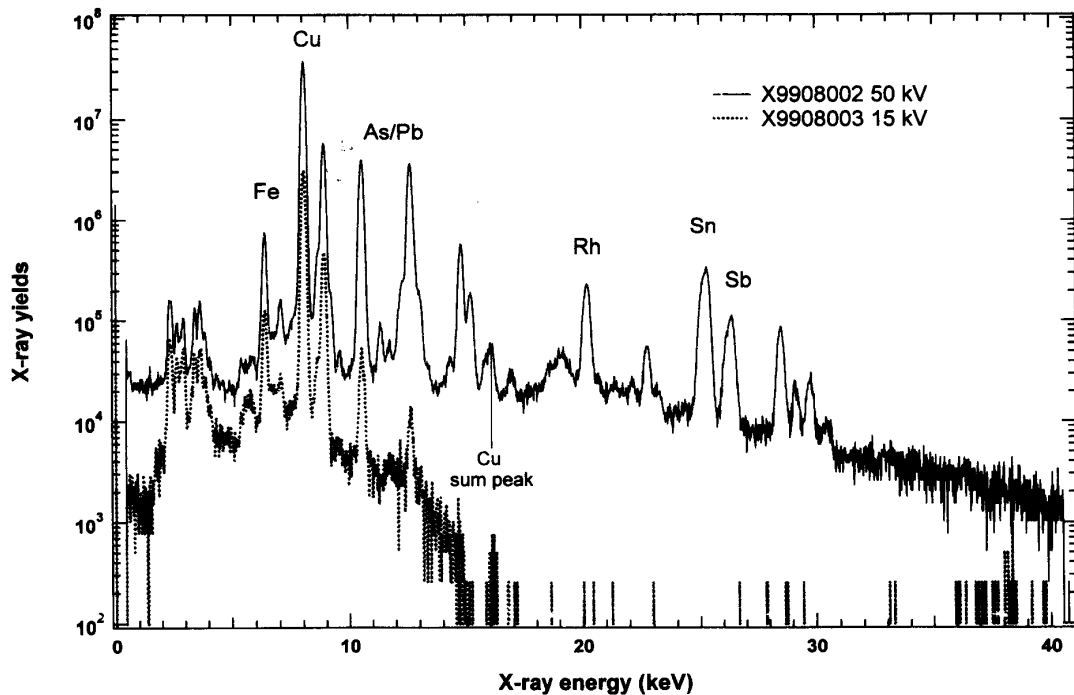


図2 発生 X 線の電子加速電圧依存

加速電圧以外は同じ条件で測定した蛍光 X 線装置のスペクトル (実線 50kV、破線 15kV)。主要な元素には記号をふってある。16keV 付近のピークは銅の X 線が同時に検出器に入ることによるサムピーク。ロジウムは X 線管の標的からのものである。

表2 照射位置による濃度分布の違い

Sample	29 Cu	82 Pb	20 Ca	26 Fe	31 Ga	33 As	50 Sn	51 Sb	76 Os	81 Th
元素濃度 (%)										
佐渡 (寛)	58.630	26.603	1.295	1.867	0.536	0.848	3.989	1.500	0.200	2.202
佐渡 (永)	55.009	33.274	0.556	1.087	0.639	1.062	3.853	1.367	0.000	2.609
佐渡 (通)	53.011	34.380	0.501	1.839	0.679	0.927	4.075	1.562	0.554	2.473
佐渡 (宝)	52.060	35.359	1.493	1.718	0.668	0.981	4.153	ND	0.773	2.711
銅に対する比率										
佐渡 (寛)	1.000	0.454	0.022	0.032	0.009	0.014	0.068	0.026	0.003	0.038
佐渡 (永)	1.000	0.605	0.010	0.020	0.012	0.019	0.070	0.025	0.000	0.047
佐渡 (通)	1.000	0.649	0.009	0.035	0.013	0.017	0.077	0.029	0.010	0.047
佐渡 (宝)	1.000	0.679	0.029	0.033	0.013	0.019	0.080	ND	0.015	0.052
鉛に対する比率										
佐渡 (寛)	2.204	1.000	0.049	0.070	0.020	0.032	0.150	0.056	0.008	0.083
佐渡 (永)	1.653	1.000	0.017	0.033	0.019	0.032	0.116	0.041	0.000	0.078
佐渡 (通)	1.542	1.000	0.015	0.053	0.020	0.027	0.119	0.045	0.016	0.072
佐渡 (宝)	1.472	1.000	0.042	0.049	0.019	0.028	0.117	ND	0.022	0.077

50keV の X 線が銅中で50%に減衰する厚さはほぼ10 μm 、250 μm であり、10%に減衰する厚さはそれぞれ32 μm 、1000 μm 程度である。銅銭の厚みはほぼ1 mm であるから、50kV の加速電圧を用いるとこの装置では表面側に重みはあるがほぼ試料全体を見られることがわかる。ほぼ試料全体が見られることは当時の鑄造技術の低さを考慮すると重要なポイントになる。

加速電圧15kV と50kV としたときの佐渡銭から得られた X 線スペクトルを比較のために図2に示す。測定

時間は1800秒、ビーム径10mm、電子電流1 μA で測定系の不感時間はそれぞれ1%、9%程度であった。ビーム径が試料表面の一部しかカバーできないのと、中央に孔が開いていることから照射位置は寛永通宝の「寛」の文字付近に固定した。

横軸は X 線エネルギーに対応し、縦軸は対数目盛の X 線のカウントである。大きなピークについては幾つか元素名を記してある。図から明らかなように15kV の加速電圧では発生する X 線の最大エネルギーは15keV で急激に減少している。16keV 付近に見えるピークは銅の

K-X線のサムピークである。加速電圧50kVの方はスズやアンチモンなどエネルギーの高いK-X線を検出している一方、縦軸のスケールに見られるように高いバックグラウンドを形成している。以上を考慮して、今回の目的の微量元素測定には加速電圧50kVを採用した。

元素濃度比率から産地同定ができるためにはコイン内での局所的な濃度の不均一性が問題になる。これをチェックするために同一コインの異なる部位で測定した。使用したサンプルは佐渡銭である。測定時間が短かったこと及びプログラムの解析の不確かさから表示されている元素については若干疑問があるが、ほぼ全てのサンプルから得られた元素の濃度及び各元素の銅と鉛に対する比率を表2に示した。濃度の絶対値は測定の誤差を評価していないので確かなことはいえないが、EPMAを用いた青銅器中の鉛は小さな結晶として点在することが分かっている。そのばらつきを考慮すると同一コイン中でもこの程度の濃度の違いは起こりうると考えられる。その意味では同一コイン内の濃度差は校正可能ではほぼ同一と見なせる。不純物元素のうちGa, As, Sn, Sb, Thと見なされたものは濃度比が安定しており、金属鉱石由来の不純物と考えられる。それ以外の元素は部位によるばらつきが大きく製造後についたものと考えられる。

5. 結 果

5. 1. 蛍光 X 線分析

装置に付随して供給されているスペクトル解析プログラムは定性と定量分析に対応して元素同定と濃度計算を半自動でおこなうように作られている。しかし、幾つか測定パラメータを変更して測定してみるとこの解析は信頼できないことがわかった。信頼できる値を確定するためには解析プログラムを作成する必要がある。しかし、現時点では解析が間に合わないために比較的信頼できそうな元素について装置の解析プログラムの値を一覧にして表3に示す。

銅銭の寛永通宝の主成分は銅と鉛である。鉛は融点を下げるために入れたものと考えられる。その他の成分はアルミニウム、カリウム、カルシウム、鉄、ニッケル、

砒素、銀、錫、オスmium、トリウム、ビスマスであった。表3では試料すべての元素濃度が0.1%以下のものについては省略した。除外した元素はナトリウム、リン、スカンジウム、チタン、クロム、マンガン、セレン、ルビジウム、亜鉛、カドミウム、ヨウ素、セシウム、タンタルである。これらは特定のサンプルにのみ定性分析にかかるもの、定性分析にはかかるが定量分析時に濃度がでないものなどである。特定のサンプルにのみ存在するような元素の存在は産地同定の立場からは歓迎すべきものであるが現状では解析ルーチンに疑問があるので今回の報告からは除外する。

表から一般的に言えることは産地によって主成分の銅と鉛、錫の比がかなり異なることである。銅比率の低い方では京都横大路銭の58%、高い方では京都十万坪銭の89%とばらついている。同じ京都銭であっても横大路銭と十万坪銭で大きく銅比率が異なるのは興味深い。この結果は、当時は普遍的な製造法が普及していたのではなく、技術者集団や産地に特有の原料混合比が使われていたことを示唆していると思われる。

比較的濃度が高いものについても濃度比に違いが見られることから、より詳細な分析により産地同定が可能になるものと考えられる。

3. 2. ピクシー法

ピクシー法には奈良女子大学のタンデム型バンデグラフ加速器を用いた。プローブには3 MeVのプロトンビームを、X線の検出にはピュアゲルマニウム検出器(IGLET-X-06135-S)を用いた。検出器の公称分解能はMn-K α 線に対して135eV、有感面積 $\sim 24\text{mm}^2$ である。X線入射窓はベリリウム製で $25.4\mu\text{m}$ 厚である。また、試料からの散乱プロトンを防ぐために $60\mu\text{m}$ のマイラーのアブゾーバーを検出器の直前においた。試料はアルミ製の試料ホルダーに導電テープで貼り付けた。真空槽の真空は $1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 以下で、電流量は1nA以下、測定時間は1サンプルあたり15分とした。

ピクシー法測定による元素濃度解析はまだ終わっていないので、蛍光X線法との比較をするにとどめる。図

表3 元素濃度一覧(%)

原子番号	29	82	13	19	20	26	28	33	47	50	51	76	81	83
Sample	Cu	Pb	Al	K	Ca	Fe	Ni	As	Ag	Sn	Sb	Os	Th	Bi
秋 田	63.06	27.74	ND	ND	0.75	1.84	ND	0.87	ND	1.68	ND	ND	1.86	2.07
仙 台	75.86	17.33	0.37	ND	0.27	0.45	ND	0.17	0.03	3.91	ND	0.34	1.13	ND
佐 渡	60.19	26.98	0.20	ND	0.32	1.71	0.06	0.68	ND	4.32	1.55	ND	1.88	1.99
足 尾	83.88	8.88	0.26	0.26	ND	1.17	ND	0.47	0.08	0.54	3.48	0.39	0.58	ND
日 光	84.10	10.26	0.37	ND	0.13	0.70	0.18	0.50	0.06	1.71	ND	0.54	0.65	0.76
江 戸	64.19	22.26	ND	ND	0.44	0.55	0.08	ND	0.10	8.67	ND	0.49	1.47	1.66
京都1	58.22	25.07	ND	ND	1.70	2.52	0.08	3.20	0.07	4.52	ND	1.03	1.56	1.93
京都2	89.22	4.82	0.49	0.59	0.62	1.23	ND	0.84	0.03	0.04	1.05	0.72	0.24	ND
難 波	65.59	24.92	0.13	0.54	0.52	2.30	ND	1.84	0.05	ND	ND	0.49	1.60	1.93
和歌山	85.80	7.46	0.40	ND	0.29	0.86	ND	0.00	0.06	1.86	2.75	ND	0.50	ND
長 崎	70.59	14.88	0.00	0.35	0.19	3.56	ND	7.87	0.05	0.29	1.20	ND	1.01	ND

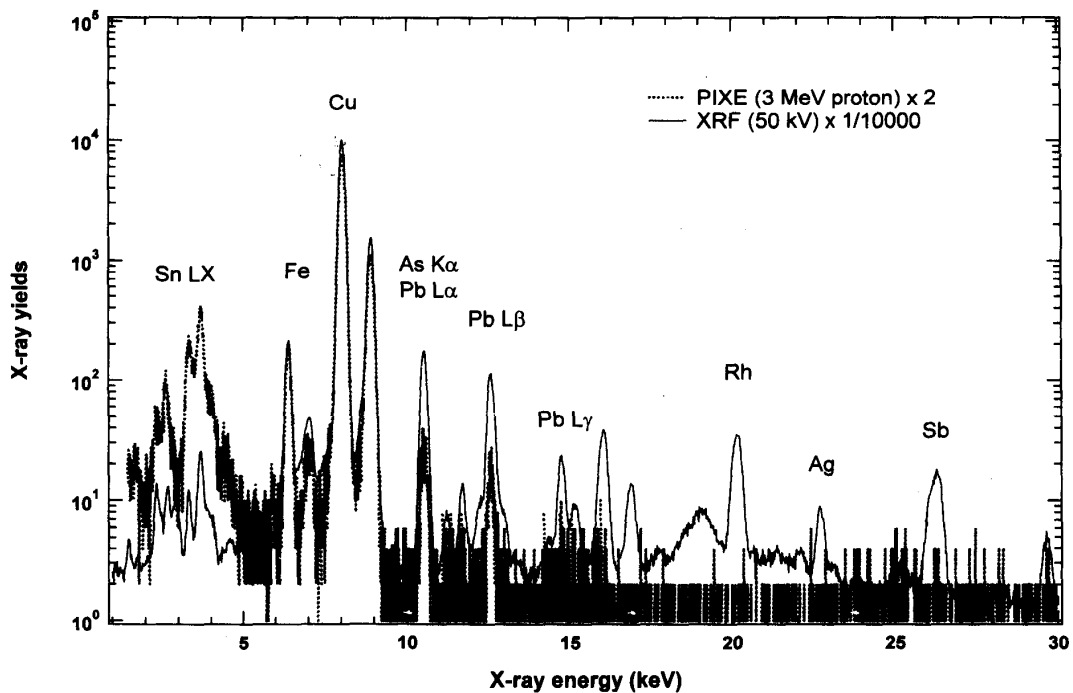


図3 蛍光X線とピクシー法によるX線スペクトルの比較

蛍光X線(実線)は50kV、ピクシー(点線)は3 MeVのプロトンビームを用いた。銅のピークが一致するようにスケールしてある。銅よりも高いエネルギーで蛍光X線、低い法でピクシーの感度が高い。

3にスペクトルを比較したものを示す。

比較のために図では蛍光X線のデータを1/10000倍に、ピクシーのデータを2倍にして銅のピークで高さをほぼそろえてある。幾つかの代表的な元素はピーク付近に記号で示してある。蛍光X線スペクトルでロジウム(Rh)のピークとその下にブロードなピークが見えているのはX線管からのものである。スケールから分かるように蛍光X線のバックグラウンドはピクシーに比べて4桁ほど高い。しかし、バックグラウンドの高さにも関わらず、K-X線のピークははっきりしている。低エネルギー側ではピクシーの感度が高いが、高エネルギー側でのピクシーの感度はかなり低い。測定時間は蛍光X線の方がピクシーに比べて2倍ほど長くとっているが縦軸は対数目盛であり、時間差以上にピーク強度が観測されている。これは3 MeVのプロトンでは原子番号の大きな原子のK殻を蛍光X線ほど電離できていないことを示す。従って、低エネルギー側(LX線)での元素同定の難しさを考慮すると、通常のピクシー法での測定より簡易な蛍光X線の方が使い勝手がよいという結論になる。

今後、X線の定量ルーチンの精度を上げることで、元素分析による産地同定を確実なものにするとともに、ICPやシンクロトロン放射光、放射化分析なども含めた総合的な分析手法の評価を行う予定である。

謝 辞

蛍光X線装置の使用に際しては農学部生物資源学科の山田助教授に便宜をはかって頂いた。また、ピクシー測定には奈良女子大学理学部物理学科の坂本教授に加速器利用の便宜をはかって頂き、小川助教授、土田助手には加速器の運転、計測系の調整などでお世話になった。また、本学科3回生の三谷、宗田、山本諸氏には測定及び解析に協力を頂いた。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 青木敦, 京府大学報(理学・生活科学)第23号, (1972) P.39-43
- 2) 青木敦, 春山洋一, 片山幸二, 吉田紘二, 京府大学報(理学・生活科学)第36号, (1985) P.55-59
- 3) <http://www.nacsis.ac.jp/ir/dbmember/bunkazai-j.html>
- 4) 馬淵久夫「鉛同位体比による青銅器原料産地の推定」, (新しい研究法は考古学になにをもたらしたか, クバプロ, 1995) pp.250
- 5) 三辻利一「土器の産地推定」, (同上) pp.265
- 6) M.Tomita *et al*, IJ. PIXE 2 (1995), 57-63
- 7) Y.Haruyama, M.Saito and K.Yoshida, IJ.PIXE 6 (1996) 263-268
- 8) M.Rimini: Ion Beam Handbook for Material Analysis (Academic Press,1977) p.435