

# 微量元素分析による寛永通宝の分類

春 山 洋 一・齊 藤 学

## Classification of Japanese Old Coin “Kan’ei Tuho” by means of elemental analysis

YOICHI HARUYAMA and MANABU SAITO

**要 旨：**微量元素分析を用いた江戸時代の銅銭—寛永通宝—の産地同定を試みている。寛永通宝はコインの表に書かれた4つの文字の字体や大きさ等の特徴で良く分類されている。しかしながら、銅銭の産地が確定しているものは比較的少ない。近世以前の金属遺物に含まれている不純物は鉱石由来と考えられることから、銅銭に含まれる不純物を調べることで産地もしくは原材料を供給した鉱山を同定できる可能性があると考えている。

銅銭中の微量元素分布パターンを存在を調べるために産地が判明している11種の新寛永通宝についてピクシー法による元素分布測定を行った。測定は奈良女子大学のタンデム・バンデグラフ加速器で2.5 MeVのプロトンビームを用いて行った。寛永通宝の主成分は銅(60~90%)、鉛(40~10%)である。微量元素の測定のためには銅からの大量のX線を除く必要がある。コバルトフォイルを用いたアブゾーバーを用い、銅のKX線を3桁程度減衰させた。その結果、20種類以上の元素成分を観測することができた。解析は未だ不十分ではあるが、産地に特徴的な元素分布パターンがあることが判明した。11種類の元素を指標として、産地間の相関係数を求め比較した。相関係数は0.3から1.0の間で、同一産地のものについてはほぼ1に近い相関係数が得られた。相関係数による分類に加えて微量元素の出現パターンを組み合わせることで産地を特定できる可能性がある。

(2002年9月9日受理)

**キーワード：**ピクシー、微量元素分析、産地同定、寛永通宝

### 1. 緒 言

金属遺物の産地を決定することは考古学においては重要である。金属製品の製作には鉱石の採掘、精錬、加工が伴うことから、産地の同定は当時の交易や技術を知る上で多くの手掛かりを与えると期待される。近年は、元素分析などの自然科学的技法を用いて、様々な考古遺物の産地を確定する試みが行われている。黒曜石や須恵器などについては特徴的な幾つかの元素比を調べることで産地もしくは原料の産地同定が行われている<sup>1)</sup>。金属遺物については後世における再利用の可能性があることから、元素分析による産地同定は専ら古代の遺物に限定さ

れている。例えば、正倉院に保存されている銅鏡についてはヒ素などの不純物含有量により、中国産、国産の分類が可能であることが示されている<sup>2)</sup>。再利用に伴う元素比の変化に依存しない方法として、同位体比を用いる方法<sup>3)</sup>があり、青銅器の鉛同位体比の研究によれば中世以降の鉛はほぼ国産であることが示されている。しかしながら、最近では元素分析の手法で近世の銅銭の分析も試みられ始めている<sup>4,5)</sup>。

今回我々は、従来難しいとされてきた金属遺物の元素分析による産地同定の可能性を探るため、産地が判明している江戸時代の銅銭—寛永通宝—を用いてピクシー法による微量元素分析を行い、解析を試みた。

寛永通宝は江戸時代（1603～1868）の銅銭であり、寛永年間（1624～1643）に初めて铸造され、表面に「寛」「永」「通」「寶」の4文字がかかっていることから寛永通宝と呼ばれた。その後、江戸時代を通して200年以上作られているが、呼称は寛永通宝のままであった。寛永通宝は製造年代によって古寛永通宝と新寛永通宝に分類される。古寛永通宝は寛永年間の1636年から20年余り製造されており、12の産地が知られているが、産地が確定しているものは少ない。産地とされている場所に炉の遺構が発見されていないとか、従来産地とされていた場所以外から製造途中と見られる半製品が発見されるなど、古寛永通宝の産地は未だに不明な点が多い。

新寛永通宝は寛文年間（1661～1672）に铸造が再開され、その後江戸末期までの約200年間に作られたものをいう。古寛永と新寛永の識別は字体上の特徴で行われており、「寶」の貝の下が「ス」となっているものが古寛永、「ハ」となっているものが新寛永である。新寛永通宝は30箇所以上で铸造されており、古寛永通宝に比べると産地や製造年代が確定しているものが多い。

この報告では測定の結果とその予備的な解析状況を報告する。測定された11産地の銅銭から得られた X 線スペクトルは産地により特徴的なパターンを示した。特徴を定量化するために幾つかの元素について産地間の相関係数を用いた。相関係数と微量元素の出現パターンからほぼ産地を特定できる可能性がある。

## 2. 測定

### 2-1. 試料

測定に用いた新寛永通宝は産地が確定しているものを選び、コインショップで購入した。今回測定に用いた銅銭は11産地で、少なくとも1産地当たり2枚以上とした。銅銭は産地によって大分類された後、更に文字の特徴によって細かく細分されている。この小分類は膨大な数にのぼるので、今回は同一の細分類の試料をもってその産地を代表するものとした。測定した試料の産地を列挙すると、北から仙台銭、足尾銭、日光銭、十万坪銭（江戸）、文銭（江戸）、小梅銭（江戸）、横大路銭（京都）、難波銭、長崎銭である。このうち十万坪銭は元文期と享保期のものが知られており、これは別のものとして数えている。図1に日本地図と今回測定に使った銅銭の産地を示す。

銅銭のサイズは産地により様々であるが、典型的には直径24mm、厚さ1mm、質量3gである。

銅銭の保存状況は良く、表面汚染は目視では目立たない程度であった。一般に地中に埋蔵されていたものは表面が汚染されており、イオンビームの飛程 $100\mu\text{m}$ 程度を考慮すると、表面研磨などの処理が必要であるが、今回の試料に関しては、前処理はアセトンによる超音波洗浄のみとした。

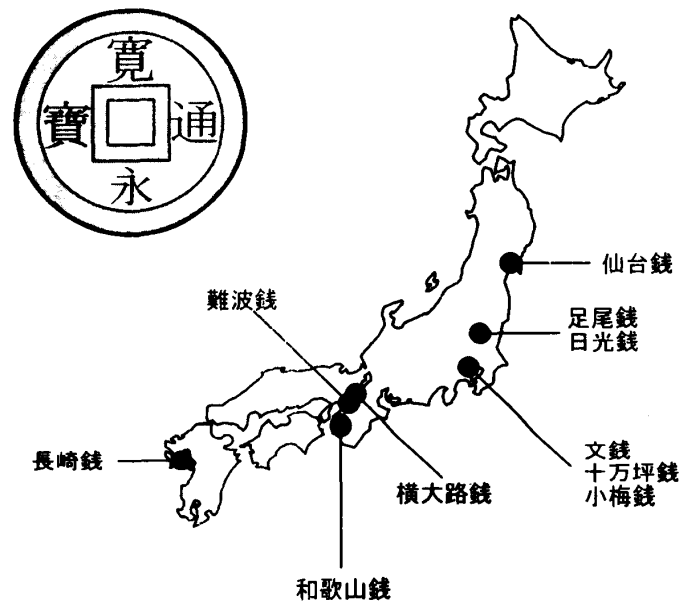


図1 寛永通宝のおもて面の概観および測定に使用した寛永通宝の産地図。

### 2-2. 測定

微量元素測定はピクシー法を用いた。ピクシー法の測定は奈良女子大学理学部のタンデム型バンデグラフ加速器で行った。照射には2.5MeVのプロトンビームを用いた。ビームは試料直前約10cmに置かれたモリブデン製のコリメータで2mm $\phi$ に絞った。ビーム径は試料サイズに比べると十分に小さいので、コイン中の元素分布の不均一性を調べるために、一つのコインの両側、「通」字部と「寶」字部を照射した。

試料の銅銭をアルミニウム製の板に導電性両面テープで固定し、この板を遠隔操作出来る回転試料台に装着した。装置上の不具合から試料に照射した電流量を直接測定することは出来なかった。電流量の測定は散乱槽下流に置かれたファラデーカップを用い、試料測定の前後に電流を測定して評価した。ファラデーカップには100Vのバイアス電圧をかけ、2次電子を抑えた。測定中のビーム電流の変化は標的で発生するX線の総量をモニターし、測定中に電流量がほぼ一定であることを確かめた。試料に照射した電流量は20nAであった。

発生したX線はピュアゲルマニウム検出器 (ORTEC: IGLET-X-06135) で測定した。エネルギー分解能は鉄のKX線に対して200eV程度であった。銅銭の主成分は銅(60～90%)及び鉛(40～10%)である。微量元素を効率よく観測するためには大量に発生する銅のX線を減衰させることが必須である。そのために20 $\mu\text{m}$ のコバルト薄膜と15 $\mu\text{m}$ のバナジウム薄膜を組み合わせた吸収材を検出器の前に置き、銅のK殻X線をほぼ1000分の1に低減した。このX線吸収材の設定については前報に述べてある<sup>6)</sup>。コバルト吸収端を用い銅のKX線を吸収させ、その際に発生するコバルトのKX線をバナジウムの吸

収端で吸収させている。このために、コバルトより原子番号の小さな原子からの X 線は吸収端によるスペクトルの歪みを受けること、及び、低エネルギー X 線の強度がフォイル中で急激に減衰するため測定は難しくなった。

### 3. 結果及び考察

測定したピクシースペクトルの解析はピクシー用に開発されたソフトウェア PIXAN-PC を用いた。今回の測定では、チタン、バナジウム、クロム、コバルト、マン

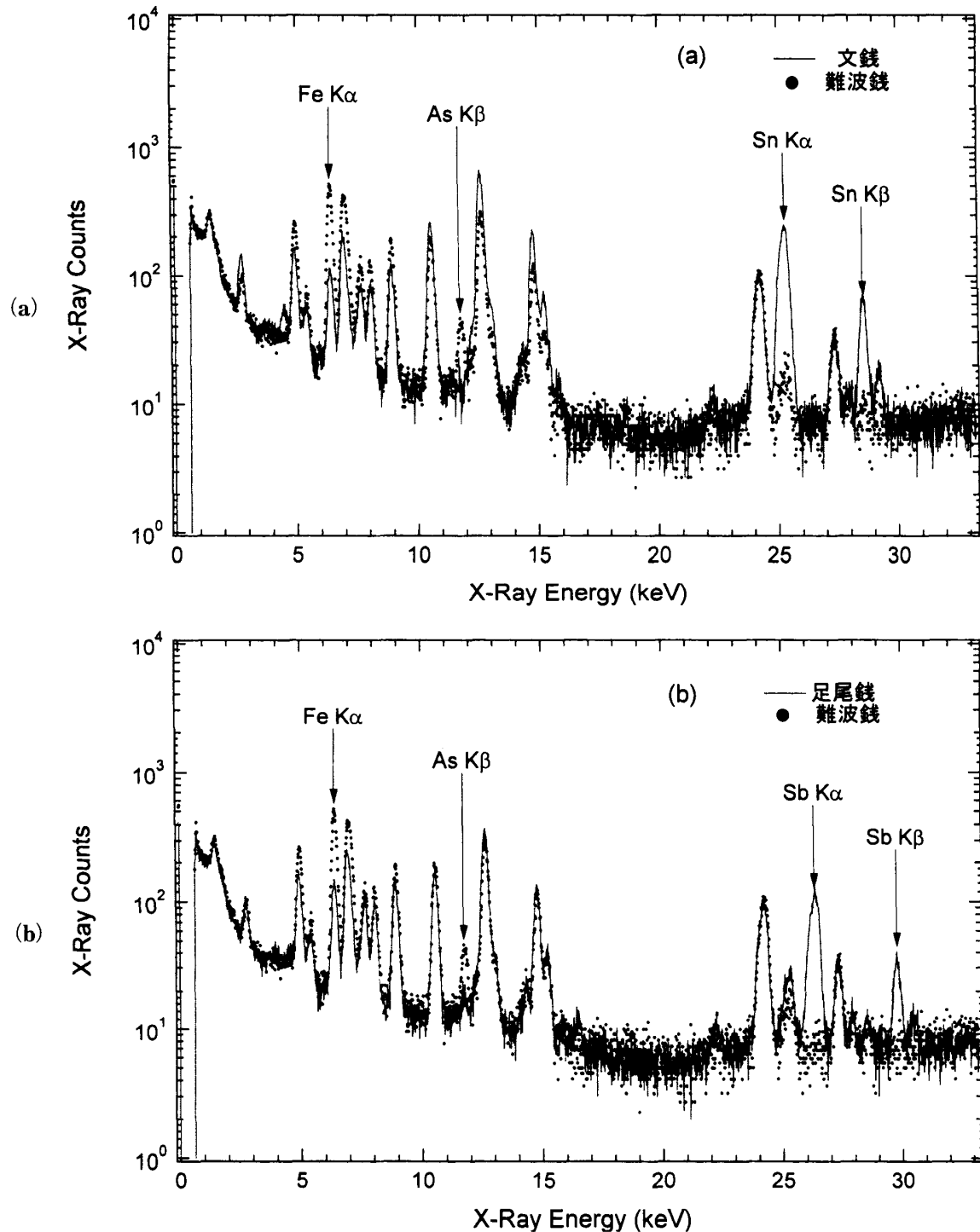


図2 (a) 文銭と難波銭の X 線スペクトルの比較。難波銭は文銭に比べて、鉄の含有量が多く、スズが少ない。また、文銭からヒ素は検出されていない。

(b) 足尾銭と難波銭の X 線スペクトルの比較。足尾銭からは多量のアンチモンが検出された。

ガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、ストロンチウム、モリブデン、ジルコニウム、銀、カドミウム、インジウム、錫、アンチモン、金、水銀、鉛の各元素が検出された。バナジウムとコバルトは X 線吸収材由来のものが多いため試料中に含まれる量の評価は極めて困難である。また、インジウムについては標的を変えても照射量に比例したカウントが得られたことから、銅銭中に含まれるとは考えられない。散乱ビームによる真空槽由来もしくは検出器由来と考えられる。

測定されたスペクトルは産地によって特徴的な元素分布を示すように見える。図 2 (a) に文銭と難波銭のスペクトルを比較して示す。図から明らかなように鉄、ヒ素、スズのピークに明らかな差異が見取れる。同様に図 2 (b) には足尾銭と難波銭を比較したものである。アンチモンの有無で両者は明確に区別が付けられる。これらのスペクトルの相違が意味を持つためには、銅銭中の元素分布が均一でコインを代表するスペクトルが存在すること、また、同一産地の銅銭が同じような元素分布を示すことが必要条件となる。前者については、鉛の偏析に代表される元素分布の不均一性が問題となる。銅と鉛の合金を作ると、鉛は銅中に均一に溶けずに数ミクロンの塊として存在することが知られている。このことを確かめるために幾つかのコインについて、京大工学部原子核工学の走査型電子顕微鏡を用いて表面での元素分布を測定した。鉛の偏析は認められたが、そのサイズはおおよそ  $1\ \mu\text{m}$  から  $10\ \mu\text{m}$  で、偏析塊は比較的均一に分布してい

ることが確かめられた。今回のビーム径はこの鉛の偏析のサイズに比べれば十分大きく、偏析塊の分布がほぼ一様だったことを考え合わせると、測定された鉛の分布はコインの平均的な濃度を代表していると考えて良い。その他の元素の分布については、同一コインの「通」字部と「寶」字部でのスペクトルを比較して判断した。図 3 に十万坪銭の測定結果を示す。「通」字部のスペクトルを実線で、「寶」字部のスペクトルを黒丸で示した。主な元素からの X 線を矢印で示してある。スペクトルの一致はきわめてよく場所による依存は認められない。この測定結果から各元素について平均濃度を定義できるものと考ええる。また、深さ方向の不均一性を調べるために、一つのコインを斜めにコインの中央部まで削りだして、スペクトルを比較した。測定されたコインについては表面と内部とのスペクトルの相違は認められなかった。以上の結果から、図 2 で示したスペクトルの違いは産地の違いによる可能性が高いと思われる。

産地によるスペクトルの違いを定量化するには、各元素の濃度を求め、濃度空間における距離を基準にしたクラスター分析を行うことが一般的であろう。しかし、今回の測定では①照射電流量が正確に求められていないために絶対濃度が確定できないこと、②用いた試料数が少ないために産地に特徴的な元素を確定することが難しいこと、により上記の手法は使えない。そこで、今回は観測されたスペクトルから求められる各元素の相対的な濃度を用いた相関係数による分析を行うこととした。

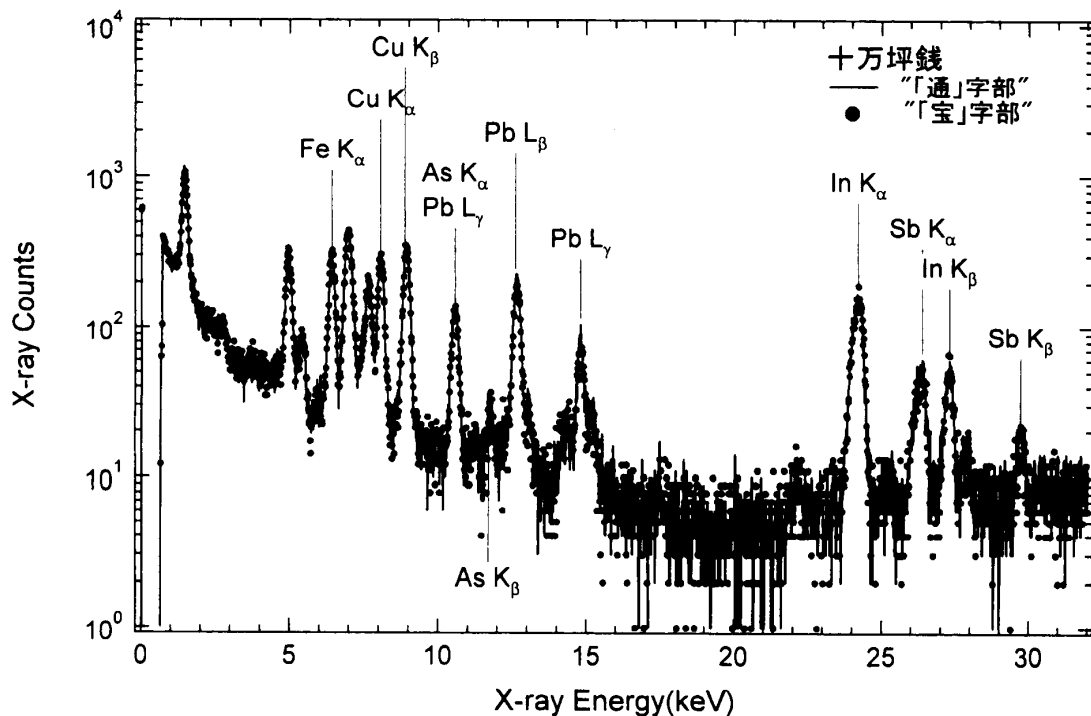


図 3 銅銭中の元素分布の場所依存。寛永通宝の「通」字部（実線）と「寶」字部（黒丸）を照射して得られた X 線スペクトルの比較。主な元素からの X 線を矢印で示してある。スペクトルの一致はきわめてよく場所による依存は認められない。



さいことは興味深い。

このように、相関係数を求めることで、元素分布に共通な特徴をもつものを分類することが可能になる。また、容易に分かるようにこの相関係数に寄与するのは濃度の高い元素成分で、微量元素はあまり寄与しない。つまり、微量だが、特定の産地にしか含まれないような元素が存在したとしてもこの係数には反映しないことになる。そのような視点から上の分類を見直すと、①のグループ内では、横大路銭は高いヒ素濃度、難波銭は低いスズ濃度、日光銭は高い鉛・スズ濃度に特徴があることが見て取れる。同様に②のグループ内では、文銭は高いスズ濃度、仙台銭は高い鉄・スズ濃度、長崎銭は高いヒ素濃度、和歌山銭と足尾銭は高いスズ・アンチモン濃度で区別されることが分かる。

以上の結果から、今回測定した11の産地については、相関係数で大きく分類し、更に微量元素の出現パターンを調べることでほぼ産地を特定できることが分かる。

#### 4. まとめ

江戸時代の古銭「寛永通宝」をピクシー法で分析した。コバルトとバナジウムの複合フィルターを用いることで銅の X 線を減少させ、微量元素を効率よく測定することに成功した。フィルターをかけて測定したスペクトルから得られた元素から11種類を選び、その X 線カウントとともに相関係数を求めた。相関係数0.9を基準にして分類したところ、特徴的な元素分布をもつ幾つかのグループに分類することができた。微量元素のパターンを含めて精査すると各産地をほぼ特定できることが分かった。

#### 謝 辞

奈良女子大学理学部物理学科の坂本教授、小川助教授、土田助手には加速器利用の便宜をはかって頂いた。特に土田助手には加速器の操作及び計測系の整備を含めてお世話になった。また、京都大学工学部原子核工学の吉田助手には走査型電子顕微鏡の測定の便宜をはかって頂き、操作の手ほどきをして頂いた。また、今回の測定に当たり、当研究室の4回生だった山本理恵、室谷路子、三谷雅輝、宗田隆弘の諸氏に多大の貢献をして貰った。ここに記して感謝する。

#### 参考文献

- 1) 三辻利一「土器の産地推定」, (新しい研究法は考古学になにをもたらしただか, クバプロ, 1995) pp.265
- 2) private communication, 第1回 X 線考古学国際シンポジウム (2002, 東京)
- 3) 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だか, クバプロ, 1995) pp.250
- 4) T. Saito, T. Takahashi and Yuichi Nishikawa, IMES Discussion Paper Series, No.98-E-13 (1998) 1.
- 5) T. Saito, T. Takahashi and Yuichi Nishikawa, IMES Discussion Paper Series, No.2000-J-1 (2000) 1.
- 6) 春山洋一, 斉藤学, 京府大学報 (人間環境学・農学) 第52号, (2000) P.23-28