

# 石英粒子からの熱ルミネッセンス観測による 窯遺跡の被熱温度推定

橋本哲夫・小西正芳・高橋英史・市野正廣

## 1. はじめに

考古学遺跡や遺構遺物の調査研究に用いられる自然科学的手法の一つに、加熱に伴う白色絶縁性鉱物からの発光現象として知られる熱ルミネッセンス (Thermoluminescence, 以下 TL と略記) の測定があり、この TL 測定法は年代測定や産地推定に今後ともより有用性を発揮することが期待されている。

絶縁性白色鉱物で普遍的に土壌試料中に見られる石英粒子などに、自然放射線 (土壌中に含まれるウランやトリウム系列放射性核種や<sup>40</sup>Kに由来する放射線の他に宇宙線の寄与も含まれる) が作用したとき、そのエネルギーの大部分は電離 (プラスの陽イオンとマイナスの電子に分離すること) と励起に費やされ、電離の大部分はすぐに再結合して熱や光エネルギーとなって安定状態へ落ち着く。しかしながらごく一部の陽イオンと電子は準安定な状態のまま数十万年の間存在することが可能であり、地層中では準安定状態の両イオンが蓄積することになる。(MacKeever, 1985)

放射線を被曝した白色鉱物試料を太陽光で照射したりヒーター上で加熱したとき、準安定状態の両イオンが安定状態に戻ろうとする作用が働き、両イオンの再結合の結果としてルミネッセンス (蛍光) 発光が伴う。加熱したときに見られるルミネッセンスを熱ルミネッセンス (TL) と呼び、400°C までの加熱では加熱物体からの放射線が無視できるので、天然白色鉱物試料が蓄積してきた自然放射線吸収線量に比例した TL が観測できることになる。加熱により一度元の安定状態に落ち着けば再度放射線作用を受けない限り準安定状態は再生されないため、天然白色鉱物試料からの TL 量は、鉱物が生成した時以来、或いは400°C までの熱作用を受けて以来の蓄積放射線の指標となり、その場での自然放射線線量率が評価できれば被熱後の絶対年代が求まり TL 年代測定法として考古学方面で利用されている (Aitken, 1985, 橋本ら, 1989, 1990)。このような加熱に伴う TL 特性変動は逆に遺構遺物試料の被熱条件を解明できる可能性をも有している。

ここで、2つの遺跡の窯壁試料より抽出した石英粒子を用い、天然蓄積 TL の測定により、被熱範囲の特定に用いることができた。更に、石英粒子が高温での熱作用を受けた時の TL 感度の増加を基に、窯使用時の焼成温度の推定が可能となったので以下報告する。

## 2. 実験

---

新潟大学理学部化学科：〒950-21 新潟市五十嵐二の町8050

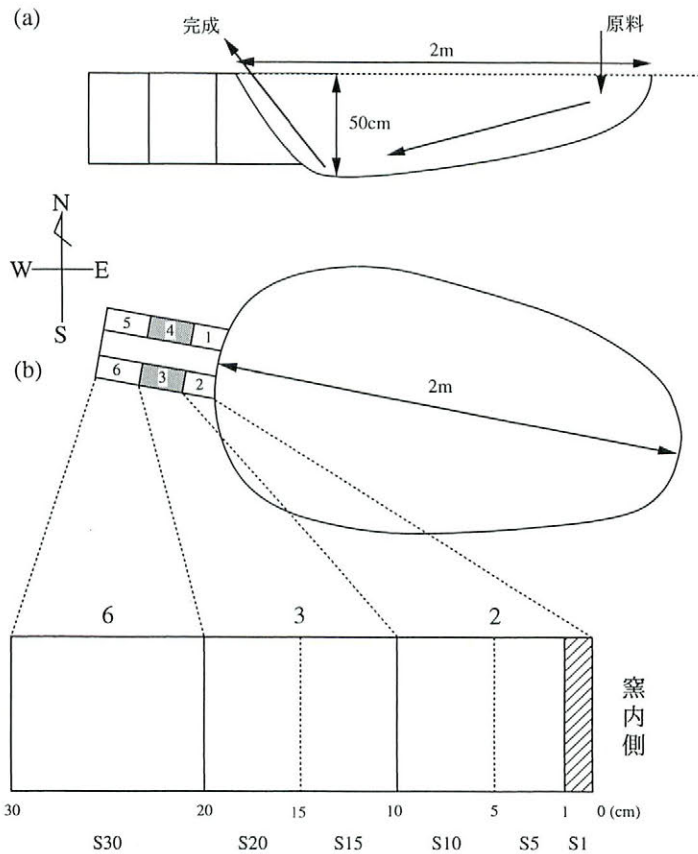


図1 大平遺跡窯跡（福島県の試料採取場所の立面図(a)と平面図(b)。原木が東側から供給され、落下しつつ焼成されたあと西側で炭化木として取り出した原始的な炭焼窯跡と考えられている。

Fig.1 Crosssectional (a) and projection view (b) of Ouhira ancient kiln site (Fukushima prefecture). Raw wood materials were presumably provided from east shallow side and the charcoals after burning were collected from west deeper side.

## 2.1 試料採集

本研究での試料として、2つの住居跡遺跡からの窯跡遺構から採集した。

### (1) 石太郎遺跡窯跡

富山県小杉町太閤山ランドの敷地内で発掘された7世紀奈良時代の住居跡と推定されている場所から発掘した窯跡で、須恵器製作に使用されたと推定されている。

TL実験用の試料は窯の軸線に直交する面で窯体を切り、たち切り面の北壁側試料を窯内壁から順にブロック状に分けて採集した（1992年8月試料採集）。採集した試料は二重の黒色ビニール袋に納め、太陽光の影響のないよう保存した。

### (2) 大平遺跡窯跡

福島県いわき市大平地区において、磐越自動車道の設置に関わる工事で発掘された住居跡である。1994年12月13日に大平遺跡の住居跡の下層50~70cmの位置から、図1に示すような約1.5mの半玉子

状の窯跡が発見された。底面は東西方向に深くなる傾斜を有しており、最深部は約50cmであり、炭焼き窯と考えられている。

TL測定用の試料は、図1—(b)に示したように西部分の東壁端より外側30cmまでの所であり、中央部のESR測定用試料(榊大和地質研究所使用)をはさんで6個の試料を採取した。これら6個の内、南側に位置する試料2, 3, 6についてTL測定試料とし、これらを内壁より細分化し被熱により明らかに赤色に酸化した箇所(東端より1cm)、この試料をS—1とした。以下、S—5(1~5cm)、S—10(5~10cm)、S—15(10~15cm)、S—20(15~20cm)、S—30(20~30cm)よりなる6個の試料を実験に使用した。

## 2.2 窯跡試料より石英粒子の抽出

各試料を軽く砕き、流水で泥を洗い流したあと、鉱物粒子表面に付着した土壌を除くため25℃で超音波洗浄を行った。その後、粒子のふるい分けを行い32mesh以上の粗粒子を取り除き、さらに電磁分離により有色鉱物を分離した。ついで6MのHCl溶液で上澄みが黄色に濁らなくなるまで3~4日かけて処理し、6MのNaOH溶液で1時間、その後長石類を除去するため48% HF溶液で1時間エッチング処理した。得られた石英粒子画分を十分に水洗した後、エタノール、アセトンで洗い乾燥させた。完全に乾いた後、ふるいを用いて粒径分けし、TL測定石英粒子試料には32~60mesh画分を使用した(橋本ら, 1990)。

## 2.3 熱処理

内壁より1番遠くに位置し、被熱作用を殆んど受けていないと思われるN—44(石太郎)およびS—30(大平遺跡)より抽出した石英粒子試料について、加熱処理を施し、被熱が明らかに認められるN—3およびS—1からのTL特性結果と比較検討した。

熱処理は400℃から1000℃まで100℃間隔にて各温度ごとに10~24時間電気炉を用いて行った。冷却は電気炉の電源を切り、室温までの低下にまかせ、約1日を要した。

## 2.4 熱ルミネッセンス測定

天然及び人工照射を行った石英試料約5mgをアルミパン(5mm径)に均一に分布するよう入れ精秤し、加熱装置に設置しTL測定を行った。測定器は光子計数法を基本とし1℃/秒の等速昇温で400℃まで加熱し、その間に得られるTL発光を1秒ごとに、冷却容器中に納めた光電子増倍管を備えた高感度光子計数装置(浜松ホトニクス製, C—1230)で計数した。計数値と加熱温度情報はオンラインでパーソナルコンピュータ(SHARP, MZ80B)に転送され、400℃までの加熱温度とTL測定データが終了後、データファイルとしてディスクに記録される。各データファイルからのデータを光子計数値を温度の関数として表示し、グローカーブ(発光曲線)を描かせたり、データ処理により計数値を任意の温度範囲で積算できるようになっている(Hashimoto et al., 1986)。

熱処理を施した石英粒子試料については、X線(N—3試料の場合8.7kGy)およびγ線(S—1試料の場合1kGy)人工照射し、約2週間放置後TL測定を行った。



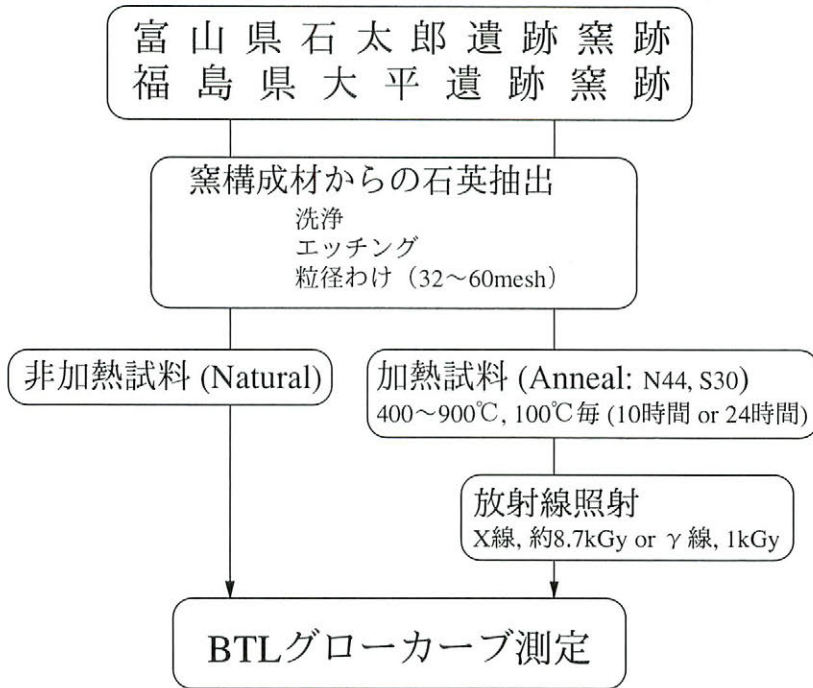


図2 窯跡壁材試料からの石英粒子の抽出および加熱処理ありなしのTL測定手順

Fig.2 Experimental procedure of quartz grain extraction from ancient kiln material and of TL-measurements with and without annealing treatments.

TL カラー写真観察の結果, 今回の石英粒子試料いずれからも, 赤色領域発光の TL は極く弱く無視できる程度であり, 青色発光 (BTL) が顕著であったので, 青色フィルターと赤外カットフィルター及び青色域に感度の良い光電子増倍管 (浜松ホトニクス製, R585S) を組み合わせて使用した。これら TL 測定までの操作手順を図2にまとめておいた (Hashimoto et al, 1987, 1995, 橋本ら, 1990)。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 自然放射線由来のグローカーブ (発光曲線)

天然放射線由来の抽出石英粒子から得た青色 TL (BTL) のグローカーブを図3, 4に示す。温度上昇に伴う発光はいずれの曲線も150°C付近から強まっており, 230~240°Cにピークを与えた後, N-26を除いて, 徐々に減衰し400°Cまで発光を維持したままである。石太郎試料からは, N-3~N-14までの試料はほぼ完全に TL グローカーブは見られず, N-26付近までも顕著な TL の減少が見られる。

一方, 図4の大平試料では, 内壁面から離れたS-10からS-30までの各試料はほぼ同一のグローカーブを描いており, 石太郎試料と同様に, ほぼ250°C付近にグローピークを示している。しかしながら内壁面に近くなるS-5とS-1は明らかに熱作用を受けており, 発光の減少がグローカーブから確

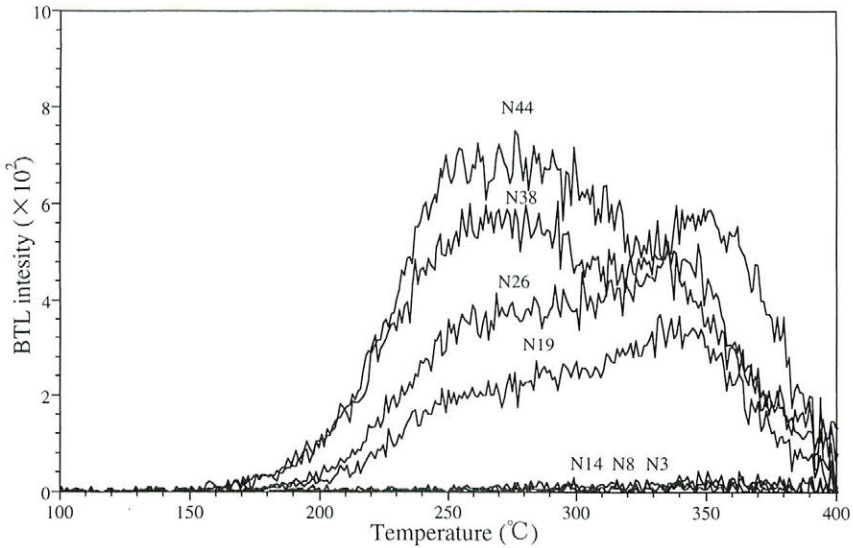


図3 石太郎窯跡(富山県)より抽出した石英粒子からの天然青色熱ルミネッセンス(BTL)グローカーブ  
 Fig.3 Glowcurves of naturally accumulated blue-TL from quartz grain extracts from Ishitarou (Toyama prefecture) kiln wall.

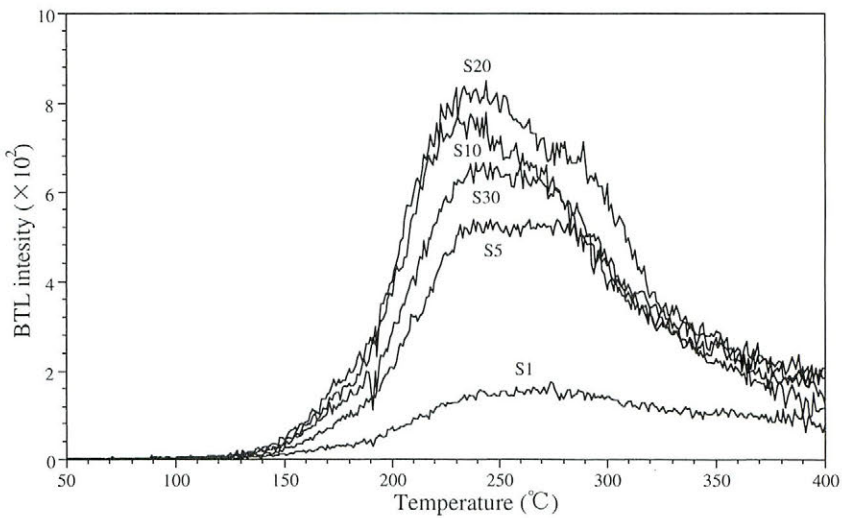


図4 大平窯跡(福島県)より抽出した石英粒子からの天然青色熱ルミネッセンス(BTL)グローカーブ  
 Fig.4 Glowcurves of naturally accumulated blue-TL from quartz grain extracts from Ouhira (Fukushima prefecture) kiln wall.

認できる。S-5のグローカーブにおいて約290°C以上の発光関係(高温側テーリング部位)がS-10以上のテーリングとほぼ一致していることから、S-5試料が得られた壁面より1~5cmの部位は300°C以上まで温度が上昇していなかったことを示唆している。一方、S-1からは全温度域にわたってTLのグローカーブの減少が観察されている。このことはS-1試料が窯内壁表面部位を含んでお

り、この試料が被熱により赤色酸化しており熱作用の影響を強く受けていることと一致している。両方のグローカーブの比較結果から石太郎遺跡窯のほうが被熱の作用がより強かったことが示唆される。

図5と6に各グローカーブのピークをはさむ40°Cの領域の積算発光値を窯跡壁表面からの距離に対してプロットした結果を示す。これらの結果から、石太郎遺跡の方が被熱作用が40cm以上深くまで及んでいることが容易に確認できる。一方、大平試料では内壁面からほぼ数cm以内は窯使用時の加熱温

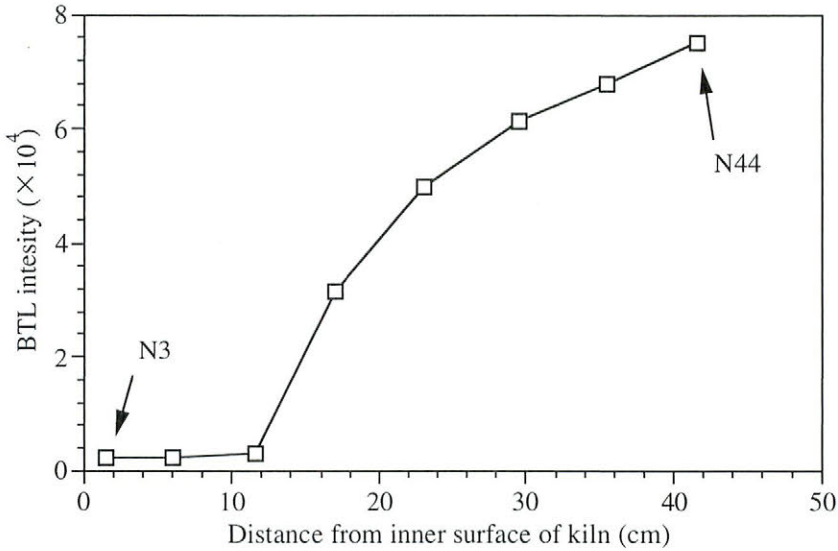


図5 石太郎窯跡の最内壁からの距離に関する天然BTL積算強度の変化  
 Fig.5 Changes of integrated natural BTL intensities as a function of distance from the most inner kiln surface of Ishitarou kiln.

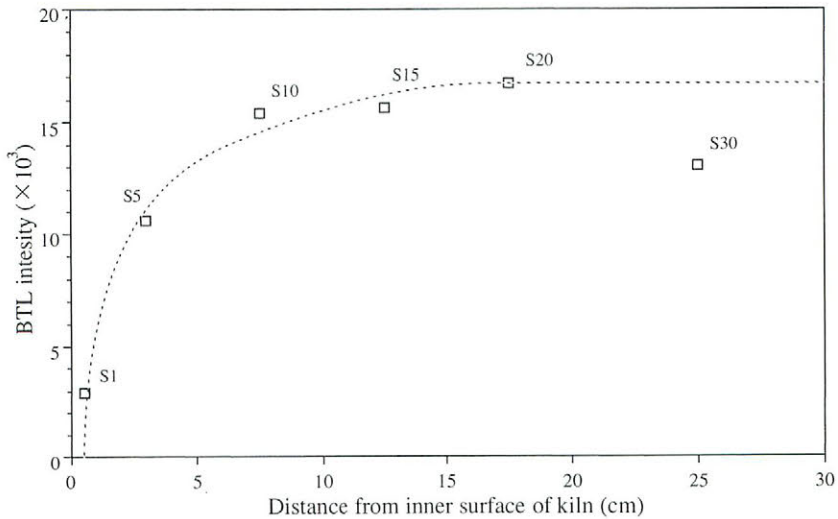


図6 大平窯跡の最内壁からの距離に関する天然BTL積算強度の変化  
 Fig.6 Changes of integrated natural BTL intensities as a function of distance from the most inner kiln surface of Ouhira kiln.

度の影響を受けていたことがわかる。このことから石太郎遺跡窯跡の被熱の影響が顕著であり大平遺跡窯より高温で使用しており、窯壁面への被熱作用に明らかな差異をもたらしたと推定できた。

### 3.2 熱処理による石英粒子の TL 特性変化を用いた被熱温度推定

石太郎窯跡試料の内壁部位十数cmまでは、窯使用時には TL が完全に消去される400°C以上の被熱作用が示唆された。一方、大平炭焼窯内壁の窯使用時の温度は、前節で述べたように、S-1 試料の TL グローカーブが被熱の影響を反映しており、S-5 では約300°Cまでしか温度上昇がなかったと推察できた。

最近、我々の研究室で石英片の熱処理に伴い、BTL 増感効果と BTL 特性を有する石英片の一部がRTL 特性へと変化する興味深い現象を確認している (Hashimoto et al., 1994)。これらの実験結果を遺跡の被熱温度条件推定に利用することを考え<sup>2)</sup>、人工的に石英粒子の熱処理を行った。これらの熱処理ありなしの石英粒子に対して人工的に一定量の X 線および  $\gamma$  線を照射し、得たグローカーブをもとに TL 感度の増感効果を利用して窯使用温度を推定することにした。

石太郎窯跡からの N-44 石英粒子試料について各温度での熱処理後、X 線を 8.7kGy 照射して得たグローカーブを図 7 に示す。石英粒子の熱処理温度の上昇に伴い特に 250~370°C 領域の高温側グローカーブの増加が著しいことがわかる。石太郎遺跡試料からは明らかに熱作用に伴う TL 強度の増加が起こっており、その増加も熱処理温度が高くなるにつれほぼ直線的なものとなっている。このことは、熱処理に伴い石英粒子中に深い捕捉電子位置が増加することを意味しており、熱処理温度上昇による

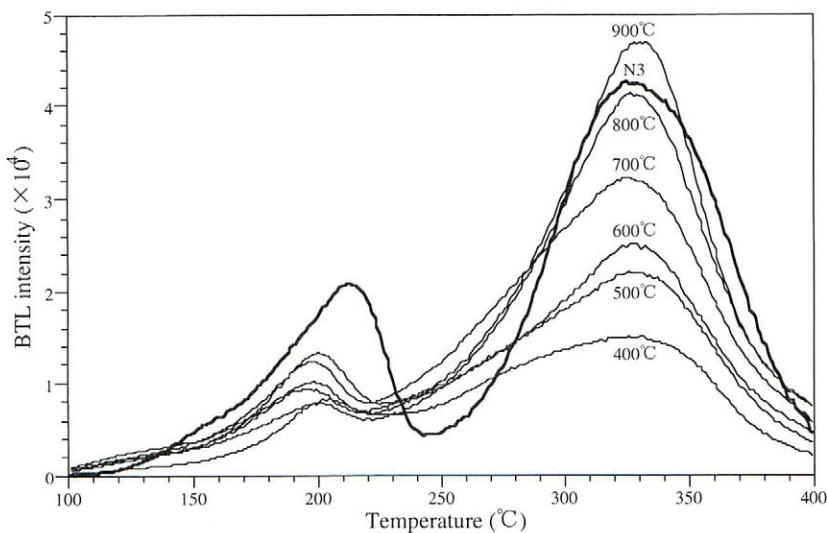


図 7 熱処理を施した石英粒子(石太郎窯跡, N-44)からのBTLグローカーブの変化。各温度での熱処理は空気中で50時間行い、約一日間の電気炉の冷却のあと、TL測定の前にX線を8.7kGy照射した。

Fig.7 Changes of BTL glowcurves from quartz grain extracts (Ishitarou kiln) after annealing treatment. The thermal annealing treatment was carried out for 50 hours in each temperature and followed by cooling for about one day and BTLs were measured after artificial exposure (X-ray of 8.7 kGy).



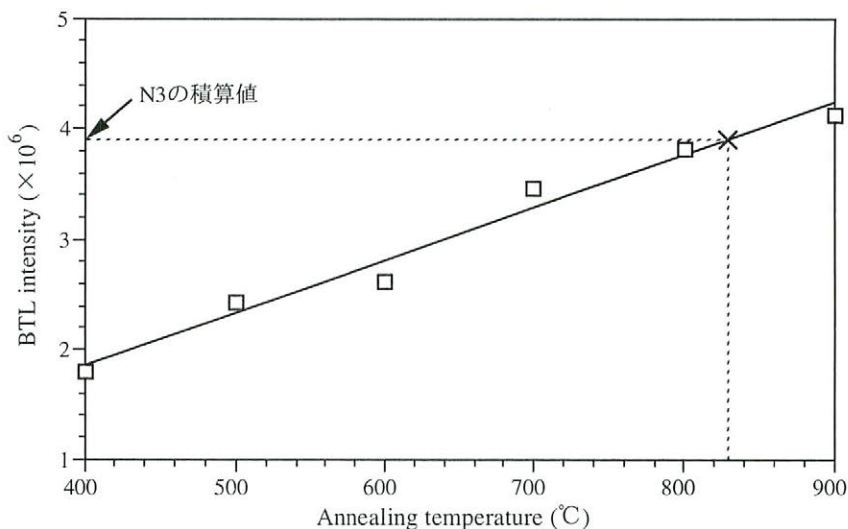


図8 熱処理石英粒子（石太郎窯跡、N-44）のBTL積算値の熱処理温度依存性  
 Fig.8 Dependence of integrated BTL intensities from quartz grain extracts (Ishitarou N-44) on the annealing temperatures.

構造変化や脱ガス現象などで石英粒子に大きな歪が生じたことを示唆している（Hashimoto et al., 1996）。この図上にN-3 試料から抽出した石英粒子の人工照射由来のグローカーブを付け加えてある。最内壁のN-3 試料からの石英粒子は熱処理温度に由来する明らかな TL 増感効果を示しており、高温域ピークのグローカーブ比較から800°C以上の熱処理に相当した結果を与えている<sup>3)</sup>。

これらのグローカーブをもとに、220～245°Cの高温領域を積算した値を熱処理温度に対してプロットした結果を図8に示す。この図からも熱処理温度上昇に伴う直線的なBTLの増感傾向が確認できた。これらの実験結果の直線上にN-3 試料からの値を点線により示し一致した。ここでの結果はN-3 試料を採集した窯内壁3 cmまでの平均的な被熱温度を示しており、更に熱作用を受けた石英粒子試料のTL増感効果が経過年代とともに元の感度へ戻ることも考えられたことから総合的に判断すると、石太郎遺跡窯使用時の最内壁は900～1000°Cにまで及んだと推定できる。

大平遺跡窯抽出石英試料からの人工照射に伴うグローカーブ結果を図9に示す。図4の天然BTLグローカーブ（S-1）と比較するとS-1 試料ではシャープな低温側ピークが165°C付近に現れており、200°C以上の高温側では250°C付近までプラトー値を保ったあと徐々に減衰している。この高温側グローカーブの強度とともに、高温側への減衰傾向は図4での天然BTLとほぼ同じである。図9の結果は、S-1での窯使用時の被熱影響が著しくないとの前節での結果と一致している。

次に被熱作用のなかったと思われる大平遺跡からのS-30に対し400°Cから1000°Cまでの100°Cごとに上昇させた7種の温度条件下で24時間熱処理を施した各試料に、人工的に1 kGyのγ線を照射して得たグローカーブの結果を図10に示す。高温側と低温側の大平遺跡は図10上で、低温側（160°C付近にピークあり）と高温側（300°C付近）のピークの2種が、熱処理温度の上昇に伴って現れている。全体的には低温側ピーク値の方が高い値を保ちつつ、熱処理温度に伴い高温側が上昇してきている。



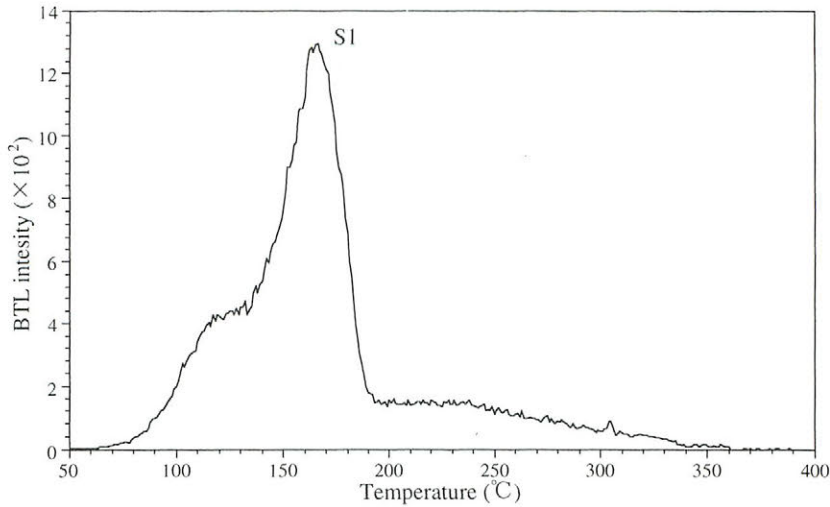


図9 大平窯跡最内側壁 (S-1) より抽出した石英粒子の $\gamma$ 線照射 (1 kGy) 後のBTLグローカーブ  
 Fig.9 BTL-glowcurve of quartz grain extracts from the most inner surface of Ouhira kiln (S-1) after artificial  $\gamma$ -ray irradiation (1 kGy).

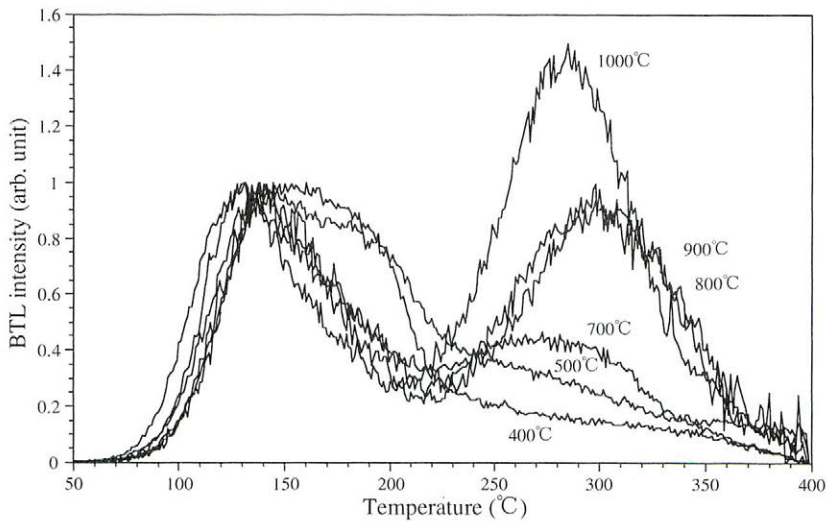


図10 熱処理を施した石英粒子 (大平窯跡、N-44) からのBTLグローカーブの変化。各温度での熱処理は空气中で24時間行い、約一日間の電気炉の冷却のあと、TL測定の前に $\gamma$ 線を1 kGy照射した。  
 Fig.10 Changes of BTL glowcurves from quartz grain extracts (Ouhira kiln) after annealing treatment. The thermal annealing treatment was carried out for 24 hours in each temperature and followed by cooling for about one day BTLs were measured after artificial exposure ( $\gamma$ -ray of 1kGy).

1000°Cの熱処理の場合は高温側の方が低温側より強度を強くしている。図9と図10のグローカーブの比較から、図9でのS-1試料からの165°C付近の低温ピークは図10での全ての熱処理後に現れた160°C付近へのピークシフトに対応しており、S-1試料が400°C以上の熱作用を窯使用時に受けていたことを支持する結果である。しかしながら、図10での500°C以上の熱処理では明らかな高温(300°C)

ピークの突出成長が見られ、S-1 試料からの高温域での結果とは一致していない。

500°C と 400°C の熱処理試料からの高温域グローカーブの方がむしろ S-1 試料の高温域の結果と一致している。

これらのグローカーブの一致と S-5 試料においての天然 TL・グローカーブが 300°C 付近まで被熱作用を受けた結果を与えていたことから考えて、大平遺跡の窯跡西側内壁部分はほぼ 400~500°C 前後と見積られた。

#### 4. まとめ

2ヶ所の遺構窯跡から得た壁材から抽出した石英粒子試料を用い、天然 TL と熱処理を施した時の TL 増感効果を利用して、使用時の熱影響の範囲と使用温度が推定できた。

石太郎窯跡の場合、壁の深さ方向が約 30cm まで明らかな熱作用に由来する TL の現象が見られ、一方大平窯跡では最内壁のみが温度の影響を示していた。熱処理に伴う TL 増感効果をもとに窯使用時の温度を見積ったところ、石太郎窯では 830°C 以上であり、大平窯では 400~500°C であったとの結果を得た。

ここで提案した石英粒子からの TL 観測を利用した遺構遺跡の被熱温度推定の新しい実験手法は、遺跡の炉跡や焼け跡や製鉄・青銅の炉跡、土器や埴輪製作での温度推定等のみならず、TL 年代測定法と組み合わせることにより考古学上での被熱関連事項や事件の情報取得へ広く利用される可能性を秘めている。

#### 5. 謝 辞

富山県石太郎遺跡窯跡試料の発掘は富山県埋蔵文化センターが行ったものであり、当試料を提供して頂いた富山大学理学部広岡公夫教授・酒井英男教授、ならびに関係者各位にこの場を借りて感謝する次第である。また福島県大平遺跡窯跡試料に関しては財団法人いわき市教育文化事業団のもとの発掘調査の際に入手したもので、試料発掘の際にお世話になった(株)大和地質研究所の大村一夫博士・斎藤裕二氏、ならびにいわき市教育文化事業団の関係者各位に感謝する。

実験での X 線照射に関しては新潟大学工学部の加藤皓一教授・皆川齊技官に、 $\gamma$  線照射に関しては京都大学原子炉実験所の藁科哲男博士と松下録治技官にお世話になった。なお、本研究の研究費の一部は文部省科学研究費補助金 (No.0653068) に依った。この場を借りて関係者の方々に深く感謝する次第である。

#### 参 考 文 献

橋本哲夫・葉葦久尚・田辺和泉・坂井正・高橋敏 (1989) 石英粒子の赤色域の熱蛍光測定によるナウマン象化石関連地層の年代測定. 地球科学 23, 35-47.

- 橋本哲夫・小嶋素志・坂井正 (1990) 石英粒子からの赤色域熱蛍光測定による旧石器関連地層の年代測定について. 考古学と自然科学 23, 13-25.
- Aitken M. J. (1985), "Thermoluminescence dating", Academic Press, London.
- Hashimoto. T., Koyanagi. A, Takahasi. K, Kimura. K, Hayashi. Y. (1987) A computer controlled thermoluminescence reader with a ceramic heating plate, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 102, 455-464.
- Hashimoto. T., Yokosaka. K, Habuki. H. (1987) Emission properties of thermoluminescence from natural quartz-Blue and Red TL-response to absorbed dose., *Nuclear Tracks Radiat. Measur.*, 13, 57-66.
- Hashimoto T., Kojima M., Shirai N., Ichino M. (1993) Activation energies from blue- and red-TL of quartz grains and mean lives of trapped electrons related to natural red-TL; *Nucl. Tracks Radiat. Measur.*, 21, 217-223.
- Hashimoto T., Notoya S., Ojima T., Hoteida M. (1995) Optically stimulated luminescence (OSL) and some other luminescence images from granite slices exposed with radiations: *Radiat. Measur.*, 24, 227-237.
- Hashimoto T., Sakaue S., Ojima T., Notoya S., Konishi M. (1996) Changes of luminescence colour images from quartz slices accompanied with thermal annealing treatment. *Radiat. Measur.*, 25, 1-10.
- Mckeever S. M. S. (1985) "Thermoluminescence of solids", Cambridge University Press, Cambridge.

#### 注

- 1) 予備実験から, N-44石英粒子試料を用いての800°Cでの熱処理時間の変化にともなう BTL の増感効果は, ほぼ数時間から百数十時間の範囲では一定であることを確認している。
- 2) ここでの BTL の利用の他, 加熱処理条件に依存した RTL/BTL 比の変化も被熱温度推定に使用でき, この面からの基礎研究を行っている。
- 3) 熱力学的パラメーターの一つである捕捉された電子位置の深さの指標である励起エネルギー準位 E の測定を行ったところ, 内壁試料 N-3 や800°C以上で熱処理した試料で300°C以上の TL ピークに明らかな熱作用に由来する E 値の増加が見いだされた。この結果も高温での熱作用に伴い石英粒子中に深い電子捕捉位置が生じていることを支持している (Hashimoto et al., 1993)。



## Paleotemperature Estimation of Ancient Kilns Using Thermoluminescence Measurements From Quartz Grains

T. Hashimoto, M. Konishi, E. Takahashi, and M. Ichino

Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University,  
Ikarashi-nincho, Niigata, 950-21, Japan

[Abstract]

Coarse quartz grains (32~60 mesh fraction), extracted from wall soils compositing of ancient kilns, have been followed to the both measurements of naturally accumulated thermoluminescence (TL) and artificially induced TL by exposing known amounts of X- or  $\gamma$ -rays. All TLs were measured in the region of blue TL emission (BTL). From the naturally accumulated BTL-intensities, it was found that the distance from the all inner surface up to 30cm depth was influenced thermally in the Ishitarou kiln site (Toyama prefecture) whereas the most inner wall surface (up to 3cm depth) was slightly affected to thermal effects in the case of Ouhira kiln site (Fukushima prefecture).

Subsequently, the TL-sensitization effects including TL-glowcurve shape were studied by comparing the BTL-intensities of thermally annealed quartz grains beyond 400°C with those of original quartz ones after the irradiation of known doses. The TL-sensitization results of the most inner walls were conveniently utilized for the paleotemperature estimation of the kilns; the Ishitarou kiln was suggested to be used beyond 830°C, while the Ouhira kiln had been operated in about 400~500°C. The present new method of paleotemperature estimation has been discussed from aspects of TL-property changes associated with thermal annealing of quartzes and further applications of the TL-technique have been suggested.