

自然放射線損傷検出による年代測定

I. 骨の ESR 年代測定

池谷元伺*・三木俊克*

1 はじめに

考古学における年代測定法としては、(1)年輪、(2)放射性元素の壊変、(3)自然放射線による損傷、(4)化学反応を利用するものや、(5)地磁気のような経時変化を示す量からの推定がある。^{1~3)} (1)は「年輪年代学」として知られ、屋久杉などの研究がある。(2)の代表的なものとして「放射性炭素 (^{14}C) 法」がある。これは、生物中に取り込まれて平衡を保っている ^{14}C が、生物の死後は半減期 5570 年で減少することを利用したものである。1950 年 Libby により提案され、年代測定といえは ^{14}C -法とされるまでになった。他にも、「U-Th 法」、「K-Ar 法」など放射性元素の平衡から年代を求める方法は数多くある。(3)は、自然に存在する U-系列、Th-系列、 ^{40}K などの放射性元素から出る α 、 β 、 γ 線によって、物質の受ける放射線損傷を検出する方法である。試料を加熱した時、損傷欠陥に捕えられていた電子 (または正孔) が熱的に解放され、正孔 (または電子) と再結合したときに生じる「熱ルミネッセンス」を利用した年代測定法がよく知られている。²⁾ この他、物質中のウランの自発核分裂の飛跡を、酸などで化学処理して顕微鏡で観測する「フィッシュン・トラック法」もこの方法に入る。⁴⁾ (4)としては、黒曜石の石片などに生じる水和層の厚さ測定による年代推定や、生体中の残留有機物の施光性測定 (D-S Recarmation) による年代測定法がある。

筆者らは、秋芳洞鍾乳石や洞内生成物、洞くつ発掘物 (獣骨、歯など) の自然放射線損傷を電子スピン共鳴により調べ、年代を求めてきた。この方法は、(3)の熱ルミネッセンスやフィッシュン・トラック年代測定と同一原理に基づいている。特に骨の年代測定においては、加熱時の化学ルミネッセンスなどのため、熱ルミネッセンス法を適用することは困難であるが、電子スピン共鳴法では可能である。電子スピン共鳴法では、 ^{14}C -法の測定限界 (~5 万年) を越える古い試料でも年代決定が可能である。このため、第四紀研究の年代測定法として重要である。本報告では、骨の電子スピン共鳴年代測定の実施例を紹介する。

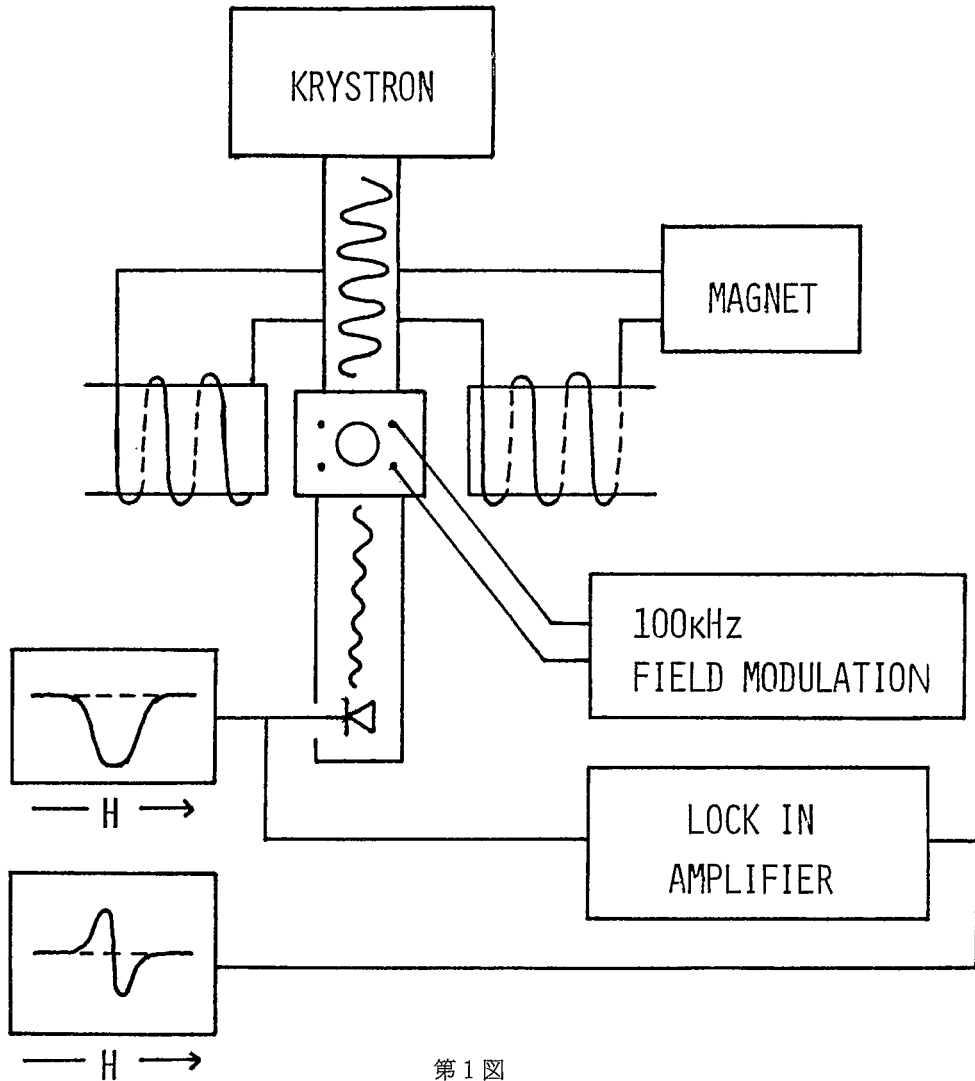
2 電子スピン共鳴年代測定法

自然放射線による損傷を利用した電子スピン共鳴 (ESR) 年代測定法については、すでにいくつ

*山口大学工業短期大学部，山口県宇部市常盤台

かの論文，解説^{5,6)}で述べたので，ここでは簡単に記す。

物質中および環境に存在する放射性元素からの自然放射線により，物質は原子のレベルで損傷を受ける。このうち，ウランの自発核分裂や α 粒子によって飛跡にそって，物質の原子構造は変化を受ける。これを酸処理し，飛跡を顕微鏡などで観測して年代を求める方法がフィッション・トラッ



第1図

Fig. 1 Electron spin resonance spectrometer. The microwave generated by a krystron or Gun diode is fed into the cavity. The magnetic field is modulated by usually 100kHz. The absorbed microwave also modulated as a result of the field modulation is amplified by a lock-in amplifier. The output of the lock-in amplifier is recorded as a derivative line of the microwave absorption as a function of the static magnetic field.

ク法である。一方、熱ルミネッセンス法では、 α , β , γ 線を含めた放射線損傷を検出する。

ESR年代測定では、熱ルミネッセンス法と同様 α , β , γ 線による放射線損傷を、磁場のもとでの欠陥によるマイクロ波吸収により検出し年代を決定する。ESRの原理図を第1図に示す。放射線損傷により生成した不対電子を持つ原子、分子は、一種の小磁石の性質を示す。この不対電子は、磁場のもとで共鳴的にマイクロ波を吸収する。したがって、マイクロ波吸収の強度から放射線損傷欠陥の濃度がわかる。

ESRの特長として、(i)測定により欠陥そのものは影響を受けず(非破壊)、同一試料で繰り返して測定できる。(ii)特別な試料処理を必要としない、(iii)熱的に安定な深いトラップの捕えられた不対電子も測れるため、熱ルミネッセンス法の適用限界よりも古い年代試料も容易に測りうる。などの利点が上げられる。また、欠陥の信号強度は常に不純物の Mn^{++} の信号強度との比をとって測定するため、測定器の変動などに気を配る必要がない。

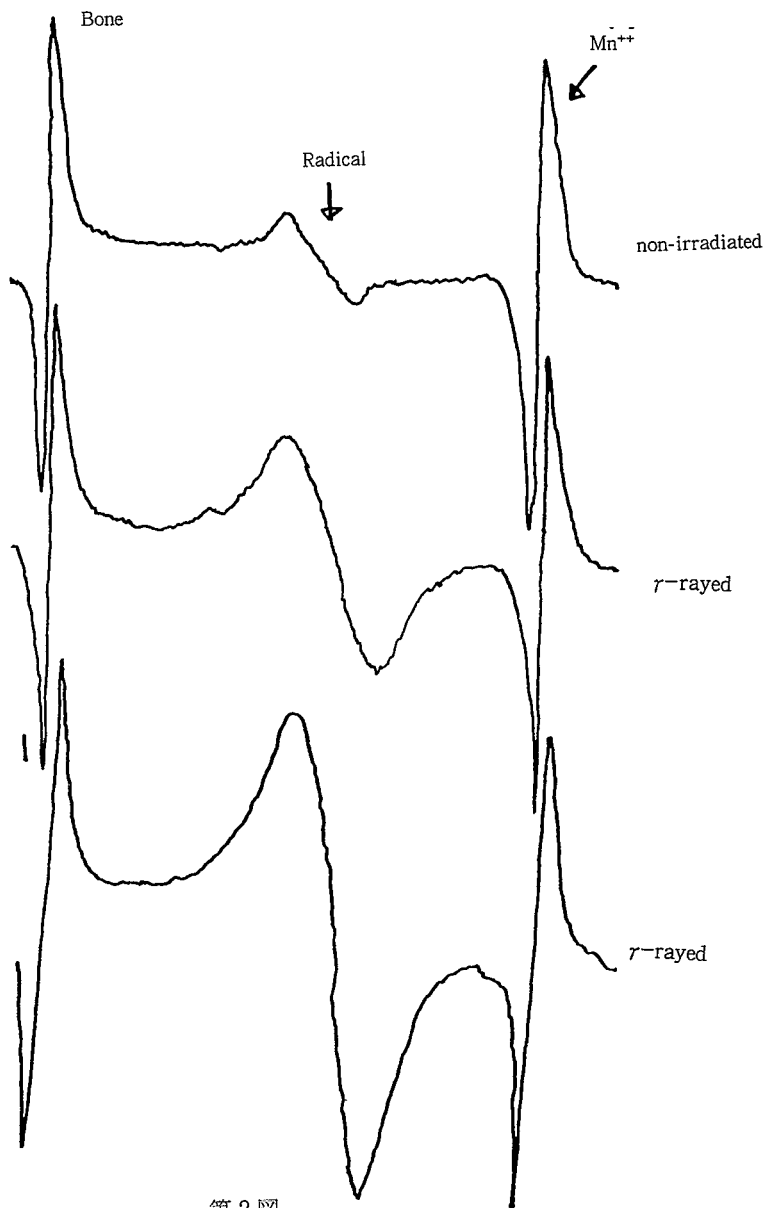
我々は、山口県秋芳洞の鍾乳石でESR年代測定が可能であることを実証し、ペトラロナ洞(ギリシャ人類学会が発掘中)洞発掘物の年代測定を行ってきた。⁹⁾ 洞くつ生成物などのカルサイト系試料については、今までの報告を参考にして頂くこととし、以下では、東大人類学教室および国立科学博物館提供による遺跡出土の獣骨のESR年代測定について述べる。ジャワ発掘調査による出土獣骨やギリシャ出土の象の歯については、別の機会に述べる。

3 遺跡出土の獣骨のESR年代測定

第2図に、簡易型ESR、ラジックセンサーを用いて測定したペトラロナ洞出土の獣骨のESRスペクトルを示す。両側の逆位相にある Mn^{++} の信号は、ラジカル信号との相対値をとるための標準信号である。ラジックセンサーでは、相対値をパーセントで表現して、デジタルプリンターで印字する。図に示すように、人工的な γ 線照射により、骨の信号強度は着実に増加しており、放射線損傷による信号であることが明かである。この信号は400°Cの温度で、熱ルミネッセンスを伴って消える。詳細な実験は、通常のESR装置に及ばないが、簡易型ESRでは単時間に多くの試料を測定できるので、ラジックセンサーは、ESR年代測定器といえよう。最近のマイクロコンピュータの発展に沿ったESR装置で、繰り返し8回測定し、積算平均により信号強度を増している。図のように、記録計に書かせることも可能であり、 Mn^{++} との信号強度比を、3桁のデジタルでプリントもできる。

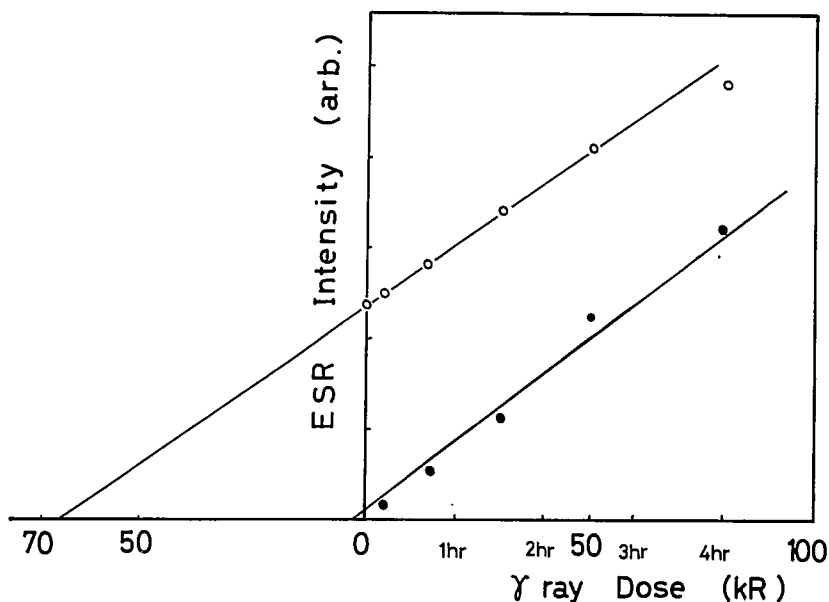
この種の測定器の発展により、ESR年代測定は、考古学者や人類学者が自ら行う時代に入った。ICやLSI(大規模集積回路)の進歩により、試料をセットすると、「この骨の年代は〇〇年±△△年です。」とESR年代測定器が年代を答える時代がそこまできている。

東大人類学教室松浦氏提供の、沖縄・山下町洞くつより発掘した鹿(キョン)の中足骨について



第 2 図

Fig. 2 Electron spin resonance spectrum of bones measured with a simplified ESR spectrometer, "Radical Sensor (JES 3000)" equipped with a micro computer. The relative signal intensity of the radicals or defects to that of the standard sample of Mn^{++} is typed out digitally. The signal averaging by the 8 times repeated measurements is made using 8 bits AD converter. The enhancement of the radical signal by γ -irradiation is shown.



第3図

Fig. 3 The enhancement of the radical signal by the artificial γ -irradiation for bones. The archaeological dose can be obtained by fitting the experimental data to the Eq.(1). Bat bones in a cave at Akiyoshi.

詳細な実験を行った。単純なラジカル信号を示すものもあるが、骨によっては、幅広い信号が存在するものや、さらに付着有機物や鉄、マンガン、ウランなどの吸着イオンまたは骨に含まれている常磁性イオンの信号が観測されるものもある。

第3図に、骨を ^{60}Co からの γ 線で照射した時のESR信号強度の増大を、照射線量の関数として示す。 γ 線照射により、上述の骨中のラジカルに相当するESR信号強度は、ほぼ直線的に増大する。自然の状態ですべて試料が被曝していた自然放射線量を、熱ルミネッセンス年代測定では、「考古学的線量(Archaeological Dose)と名づけている。この線量をA radとすると、さらに人工的に放射線を照射して、D radの被曝を受けたときの欠陥濃度 C_D は

$$C_D = C_0(1 + D/A), \quad (1)$$

と表わされる。第3図の測定結果を(1)式に最小自乗近似することにより、考古学的線量Aが求められる。この例ではA=65 kradになる。

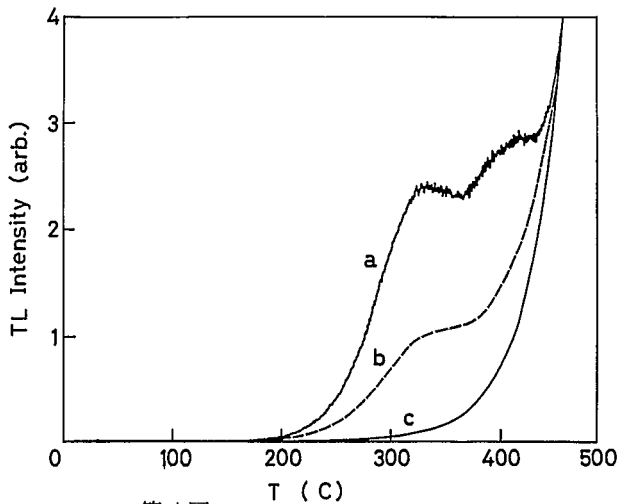
このような手法は、熱ルミネッセンス法と同じであり、欠陥濃度をESRで検出しただけにすぎない。しかしながら、骨、歯などの生物試料の熱ルミネッセンスでは、試料の加熱に伴う化学ルミネッセンスや試料を粉碎した時に生じる欠陥によるトリボルミネッセンスのため、年代測定が困

難である。その点室温のまま、試料処理のほとんど不要な ESR は、特に生物試料では有利である。^{**} 参考までに、骨の熱ルミネッセンスグロー曲線を第 4 図に示す。ESR 信号強度の熱的安定性の実験から、骨中のラジカルは 400°C 程度まで安定であり、欠陥がつぶれるのは 400°C の熱ルミネッセンスピークに対応している。途中の温度に現れる熱ルミネッセンスピークは骨に依存しており、化学ルミネッセンスによるものである。ESR でも、化学ルミネッセンスが生じる温度から g 値、すなわち信号の出現する磁場強度が自然放射線損傷によるラジカルのもととは異なる信号が観測される。骨およびアパタイト中の欠陥同定については、別の機会に詳しく述べる。

4 年間被曝線量の推定

熱ルミネッセンス法でも、ESR 法でも、 γ 線照射などにより人工的に欠陥濃度を増大することにより、試料の現在までの被曝線量を求める。年代を求めるためには、rad の単位で求めた考古学的線量を年間被曝線量率を用いて、年代に換算する必要がある。以下に骨の年間被曝線量率の評価について大まかに述べる。

骨は、土中でウランなどを吸着することが知られている。フッ素の吸着によるハイドロアパタイト



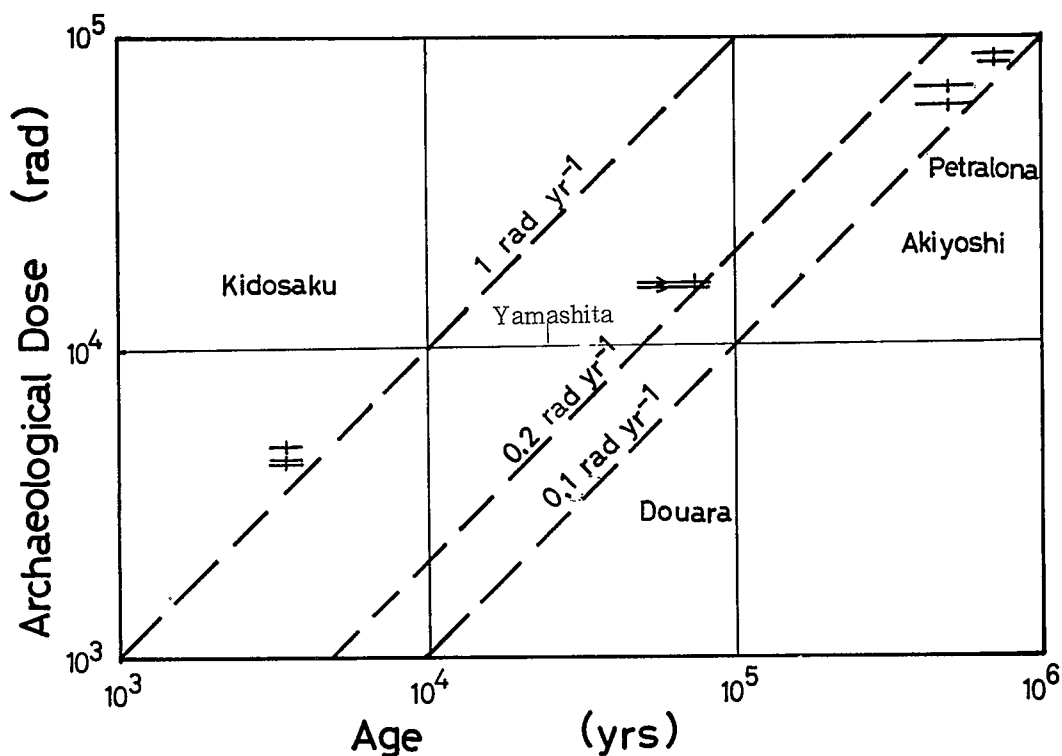
第 4 図

Fig. 4 Thermoluminescence glow curves of a bone (a), natural apatite (b) and thermal radiation (c). Some bones give fictitious TL due to chemical reactions and tribothermoluminescence. The TL peak around 400°C is associated with the ESR signal of the radical in bones. In some young bones, fictitious TL due to chemiluminescence and triboluminescence cause TL dating unpracticable.

^{**} Georgia 大学での ESR 年代測定セミナーの後、Georgia 大学のグループは、インディアンのミイラを ESR で年代測定したいとのことであった。

トからフロロアパタイトへの変化から、年代を推定する方法があるくらいで、この吸着作用、すなわちウラン蓄積過程のため、年間被曝線量率の評価は、大きな研究課題である。恐竜の化石には1000 ppm 程度にまでウランが蓄積しているとの報告もあり、一般に古い骨ほどウランの蓄積量が多い傾向がある。したがって、年間線量率は、時間的に変動してきたと考えられ、考古学的線量が年代に比例するのは、ウランの蓄積が年代に比べ短時間で起こり、飽和している場合のみである。我々は、種々の年代の骨中のウラン濃度と欠陥濃度とを調べているが、ここでは、既知の年代の骨の考古学的線量から逆に年間被曝線量率を推定してみた。

第5図に骨の考古学的線量と推定年代値との関係を示す。試料は、骨周辺の環境が比較的同一と思われる洞くつ内の骨を用いて、考古学的線量を求めた。洞くつ生成物のU, Th, Kの濃度は一般的に低く、そのESR年代測定では、年間被曝線量率は0.1~0.2 rad/yrである。第5図に、参考までに0.1, 0.2, 1.0 rad/yrの直線を示した。ペトラロナ洞(ギリシャ, ~70万年, 獣骨), 秋吉台洞くつ(~50万年, コウモリ骨), ドウアラ洞(シリア, 4.5~7.5万年, 獣骨およびダチョウの



第5図

Fig. 5 Comparison of the archaeological dose of several bones with the known ages. Bones in a calcite cave can be dated with the annual dose of 0.1 - 0.2 rad/yr.

卵, 国立科学博物館提供), 沖縄山下町洞くつ (~2.3万年, キョン骨) および木戸作貝塚 (~3000年, 獣骨) の結果を図中に示した。木戸作貝塚を除くと, 0.1~0.2rad/yr の範囲に入るようである。木戸作貝塚の骨は腐葉土中にあったとのことで, そのため大きな考古学的線量を与えるのかも知れない。

この他, 東大人類学教室より提供されたジャワ発掘獣骨についても, 高濃度ウランのため ~1rad/yr 程度の考古学的線量を得ており, 埋蔵位置の環境が大きく影響すると考えられる。

ESR 年代測定の立場からは, ジャワ獣骨のように古い骨で, 線量率も高い方が, ESR 信号の対雑音比 (S/N 比) が良く, 年代を求めやすい。いずれにせよ, 洞くつ内部では, 鍾乳石などの洞くつ生成物と同様に, 0.1~0.2rad/yr は妥当な値であろう。今後は, この値を, ウランの取り込み過程も考慮して, 精度よく決めていくとともに, 別に述べるように自然放射線による欠陥の生成増大を時々刻々と高精度に求めていく「デジタル ESR 年代測定」を進める。自然の時間経過による欠陥増大を求めるこの方法により, 測定者は, 考古学的線量を rad の単位で得るのではなく, 直接に年代を得ることができる。たとえば, 千年古い試料は, 1ヶ月で4桁目, 1年で3桁目の欠陥濃度が増大していく。

従来の ESR 年代測定や TL 年代測定では人工的に D rad 照射した時の欠陥濃度 $C(D)$ は, 自然のままの試料の欠陥濃度 C_0 と考古学的線量 A を用いて, (1)式に示したように,

$$C(D) = C_0 \left(1 + \frac{D}{A} \right)$$

と表わしてきた。新しい年代測定法では, 初期に測定した欠陥濃度 C_0 と, 七年後再測定した濃度 $C(t)$ との間には, 試料年代を T とすると

$$C(t) = C_0 \left(1 + \frac{t}{T} \right) \quad (2)$$

が成立すると仮定する。こうして, $C(t)$ を精度よく求めれば, 年代が求まる。一般に t/T は, 10^{-3} 以下であるため, デジタル ESR で $C(t)$ を 4~5 桁の精度で求める必要がある。これは, 今後の年代測定法であり, 詳しくは稿を改めて述べることにする。

〔付記〕 ESR 年代測定対象試料

ESR 年代測定は, まだ広く定着した方法でないが, 世界各国でも ESR 年代測定を利用する試みが最近なされており, 今後, さらに発展するものと考えられる。ここに, ESR 年代測定対象試料について簡単に記す。

対象試料

著者らの研究室で過去年代測定を行った試料は, (1)CaCO₃系試料(洞くつの床, 鍾乳石, 石筍,

骨に付着した石灰分)、(2)獣骨、鳥骨、魚骨、歯などのアパタイト系材料、などである。適用年代範囲は、 $10^3\sim 10^6$ 年である。この範囲より若い試料もしくは古い試料については、過去測定した例がないだけであって、この範囲以外での年代が判っている試料の提供により、さらに適用限界を決めていきたい。

試料の必要量

年代にも依存するが、概ね10 mm×5 mm×5 mm程度の破片もしくは相当量の粉末で充分である。また熱ルミネッセンス法と同様に、埋まっていた状況などの情報が必要である。

考古学者、人類学者への希望として、年代、素状のわかった骨の提供を期待している。骨片をお借りし、測定後そのまま返却することも可能である。

謝 辞

骨試料の提供をいただいた国立科学博物館赤沢氏、東大人類学教室松浦氏、秋吉台科学博物館庫本氏に感謝する。なお、この研究は科研費「古文化財」(昭和51～53年度)の補助のもとに行なわれたものである。ESR測定は、京大原子炉共同利用、名大工学部施設を利用して行なった。年代測定用簡易型ESR装置「ラジックセンサー (JES-3000 S)は、山田科学振興財団の助成金(昭和53年度)により購入した。協力頂いた共同利用関係者、日本電子技術開発部、及び山田財団に感謝する。

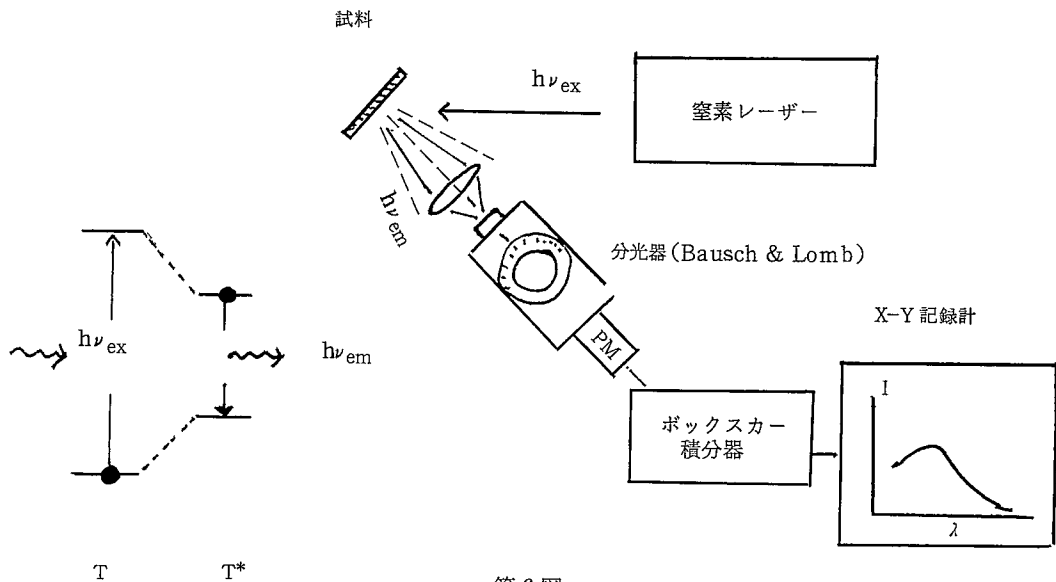
Ⅱ. レーザー励起発光年代測定

池谷元伺*, 鵜久森正毅*

1 まえがき

自然放射線による格子欠陥を検出する物理的主段として「電子スピン共鳴 (ESR)」を用いたのがESR年代測定であるが、他の物理的手段を用いた年代測定も可能である。「熱ルミネッセンス (TL)」も欠陥検出の一手段であり、これと類似の方法として「エキソ電子放出 (EE)」があり、その年代測定への応用を試みてきた。しかしながら、表面状態の変化などでバラツキが多く、エキソ電子放出年代測定はまだ確立していない。ここに述べる「レーザー励起発行」を用いた方法は、カルサイト (CaCO_3 、鍾乳石など)で始めた我々の新しい年代測定法であり、ここにその原理を簡単に紹介する。

* 山口大学工業短期大学部、山口県宇部市常盤台



第6図

Fig. 6 Experimental arrangement of laser light-induced luminescence measurement. The trap in the ground state is excited by the laser light $h\nu_{ex}$ into the excited state T^* . The luminescence from T^* is proportional to the number of traps.

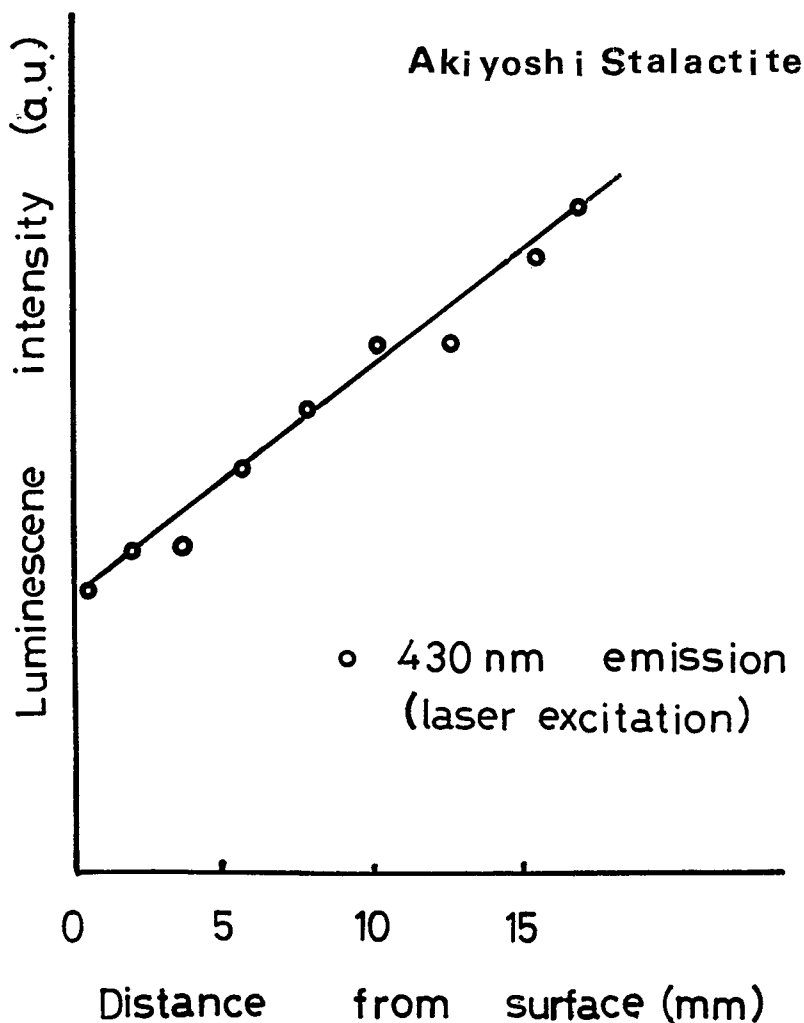
2 レーザー励起発光年代測定 の原理

第6図に、レーザー励起発光測定装置図を示す。紫外レーザーとして窒素レーザー (337 nm) を用いて結晶を励起し、生じる発光のスペクトルを測定する。発光は弱いので、強力なレーザーパルス光で繰り返し励起し、ボックスカー積分器で積算することにより雑音成分を少なくする。

レーザー励起発光は、トラップ (又は欠陥) を強い光で励起して、その励起状態から、もとの基底状態にもどる際に生じる発光を測定する。TLでは、熱でトラップから電子を解放して、ホール型の捕獲中心と再結合させて生じる再結合発光を利用するため、一度測定すると、トラップは破壊されてしまう。光励起では、トラップは励起されるだけであり、生じる発光は励起光より通常長波長の発光が観測される。(励起光と発光の光子エネルギーの差をストークス・シフトという。) 励起光の強度が著しく強くない範囲では、発光強度は欠陥濃度に比例するため、年代測定に利用できる。

励起光は、トラップの励起状態への遷移を可能にする波長である必要があり、すべての考古学的遺物でこの発光を観測できるのではない。筆者らの行っているカルサイトでは295 nmと350 nmに幅の広い欠陥の光吸収があるため、窒素レーザー光 (337 nm) 励起で発光が生じ、年代測定が可能になる。種々の材料でこの種の年代測定法を開発するためには、色素レーザーを用いて励起光の波長を変え、骨、土器、石器等について発光を調べる必要がある。黒曜石の予備実験では、水和層の存在により、発光強度が増大することを観測しており、水和層研究との対応づけを進めている。

第7図に、鍾乳石の表面からの位置の関数として、窒素レーザー励起発光の強度を示す。発光の物理的過程については、別に詳述する。⁷⁾ ESRで求めた年代と同様に、新しい表面近くでは欠陥濃度が低いため、発光強度も低く、古い内側ほど発光強度が強くなっていることが明かである。熱ルミネッセンスでは、粒径や酸処理といった複雑な処理が必要だが、ある種の欠陥のみ励起するレーザー励起発光法では、熱を加えないので繰り返し測定でき、非破壊的に相対的年代決定が可能である。大理石や彫刻の非破壊的年代測定法として有望であろう。年間の欠陥生成率が問題になるが、人工



第7図

Fig. 7 N₂-laser light-induced luminescence intensity of a stalactite as a function of the distance from the objects surface. The older inside portion has the highest intensity of the 430nm emission. The intensity is proportional to the concentration of defects similar to the ESR method.

的放射線照射により考古学的線量を求める TL 法と類似の方法を採用すればよい。この他、新しい「デジタル ESR 年代測定法」と同様に、自然のまま t 年 ($t = 0.01 \sim 1$) 放置して、増大していく欠陥濃度を励起発光強度で読みとり、 $I(T+t) = I(T) (1+t/T)$ の式にあてはめて、直接年代を求める方法も有望である。色素レーザーを用いた他の考古学材料の研究が望まれる。

レーザー励起発光測定装置は、筆者の一人に（鶴久森）に与えられた「仁科奨励金」により製作したものである。黒曜石試料を提供頂いた近堂祐弘氏に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 木越邦彦 (1978) 「年代を測る —— 放射性炭素法」中公新書
- 2) M. J. Aitken (1974): *Physics and Archaeology*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford.
- 3) 東村武信・市川米太 (1978)
熱ルミネッセンス年代測定 —— 土器の年代測定 日本原子力学会誌, 20: 224—228.
- 4) R. L. Fleisher, P. B. Price and R. M. Walker (1975): *Nuclear Tracks in Solids*, University of California Press, Berkley.
- 5) M. Ikeya (1975): Dating a Stalactite with Paramagnetic Resonance, *NATURE*, 255: 48—50.
M. Ikeya (1978): Electron Spin Resonance Dating as a Method of Dating, *Archaeometry*, 20: 147—158.
池谷元伺, (1978), 物理学と洞くつ学 —— 電子スピン共鳴年代測定 ——, 日本物理学会誌, 33: 918—920.
- 6) M. Ikeya and A. N. Poulianos (1979): ESR Age of the Trace of Fire at Petralona, *J. Anthropology*, 6: 44—47.
- 7) T. Ugumori and M. Ikeya: Luminescence of CaCO_3 under N_2 Laser Excitation and Application to Archaeological Dating, *Jpn. J. Appl. Phys.*

**Dating with Lattice Defects Produced by Natural Radiation:
ESR Dating of Bones**

by

Mtoji IKEYA and Toshikatsu MIKI

Technical College, Yamaguchi University, Ube, Yamaguchi, 755.

A method of dating known as electron spin resonance (ESR), which utilizes the lattice defects produced by natural radiation, was applied to the dating of animal bones excavated from several sites. The archaeological dose, that is the total dose of the natural radiation that has affected the material, was determined and compared with the expected ages obtained by other methods. The ESR ages agree fairly well with the ages reported by archaeologists, assuming an annual radiation dose of 0.1 - 0.2 rad/yr for bones from calcite caves and 1 rad/yr for bones recovered from open sites or shellmounds.

**Dating with Lattice Defects Produced by Natural Radiation:
II. Laser-induced Luminescence Dating**

by

Motoji IKEYA and Tadaki UGUMORI

Technical College, Yamaguchi University, Ube, Yamaguchi, 755.

Luminescence of defects in an excited state induced by intense laser light has been utilized to date a stalactite. The principle of the method and its possible application to archaeological materials are described briefly.

