

# 熱ルミネッセンス法による陶器の真贋判定

市川米太・長友恒人

## 1. はじめに

古陶器の贋作にかかわる問題は世界の各国で最近特に多くなってきている。日本でも今年精巧に作られた蛇の装飾のあることから重文指定を受けた縄文土器が、その部分が最近作られたものであることが陶芸家の発表でわかって重文指定が取り消された。また、昭和35年には、有名な永仁の壺事件があり、重文指定の古瀬戸の壺が昭和の作品であることがわかって、重文の古瀬戸をみな調査しなおさなければならなかった。この時は、これまで行なわれてきた美術史家の銘文様式などの肉眼鑑定の外に、熱残留磁気法や蛍光X線分析法などの自然科学的手法が使用された。その結果、永仁の壺の重文指定が解除された。この時に使用された熱残留磁気法や蛍光X線分析法が現在、自然科学的手法による古文化財研究において年代測定や産地推定などの分野で大きな成果をあげていることは興味深い。

以上述べたことは、重要文化財という一国の文化財行政にかかわる問題であるが、この外に美術品愛好家を対象にした贋作の問題がある。現在では、古代遺跡から発掘された各種の陶器には、ほとんどそれぞれの贋作があるようである。この中には陶芸家が趣味として古代の技法で作った贋作もあるが、大部分の贋作の目的とするところは、作品をその価値以上に高く買わせることにある。このような贋作者たちは、美術商の目をくらますための技法を磨く一方、使用する陶土についても注意をはらい、古代に使われた原料と同じものを使用しているといわれている。特にイタリアとメキシコでは、一つの村全体で組織的に贋作が行なわれているようである。この場合には、蛍光X線分析法による元素パターン法では真贋判定をすることはできない。

熱ルミネッセンス年代測定法は、昭和37年頃から英国のオックスフォード大学、米国ペンシルバニア大学、日本の京都大学などで研究が開始され、昭和45年頃には年代測定法の基礎が確立された。<sup>1,2)</sup> この間、オックスフォード大学の考古学、古美術史研究所は、世界をリードしてきた。この研究所のフレミングは、この方法を陶器の真贋判定に応用することを考え、ルネッサンス時代のテラコッタや唐の陶器に適用して、その有効性を実証した。<sup>3,4)</sup> 彼は最近『美術品の真贋—その科学的鑑定』という本を書き、妹尾氏の訳で共立出版社から出版されている。なお、オックスフォード大学ではサービスとして、熱ルミネッセンス法による陶器の真贋判定を行っており、ロン

ドンのオークションには陶器にその証明の付けられたものが出ている。

熱ルミネッセンス年代測定法には、数ミクロンの鉱物粒子を試料として発光させる微粒子法と100ミクロン程度の石英粒子のみを試料とする粗粒子法とがあるが、フレミングは微粒子法によって真質判定を行なっている。<sup>3)</sup>

熱ルミネッセンス測定は土器や陶器が製作されてから現在までに蓄積された放射線量を熱発光量として測定するものであり、一般的には製作年代が古いほど熱発光量が多い。現代に製作された陶器は熱発光しないので、原理的には容易に真質判定ができる。しかし、おおよその年代を求めようとする場合は年代測定と同じような手続きを取らなければならない。この場合、年代測定では土器片を粉砕して多量の試料を使用して測定できるのに対して、真質判定では陶器の破損を最少にするため、数十ミリグラム程度の粉末を採取して試料としなければならない。採取する陶器の粉末は少なれば少ない程望ましいことになる。このような観点から我々は、採取した粉末試料中の全粒径の粒子を試料とする方法で真質判定を行ない、その問題点を検討した。

## 2. 測定方法

粗粒子法による年代測定においては約30g程度の土器片から試料調整によって粒径100ミクロン程度の石英粒子を約150ミリグラム取り出して試料とする。真質判定においてはできるだけ少量の陶器粉末によって測定しなければならない。今回の試料調整法としては、まず、関東機器株式会社製のモニター7を使用し、超硬質カッターで陶器の一部分から50ミリグラム程度の粉末を採取した。次に、この粉末を試験管に入れてアセトンで洗った後、超音波洗浄器によって約5分洗浄した。これによって、鉱物粒子と粘土を分離し、水洗によって粘土部分を除去した。最後に鉱物粒子を10%のフッ化水素酸に3分間浸し、酸処理をした。これらの試料中には石英を主とする種々の粒径の鉱物粒子が含まれている。このため、この試料を均質にし熱発光曲線の再現性を良くするため、縮分器によって二分し、一方にはコバルト-60の標準線源によって、500ラドの照射をした。この照射の試料からの熱発光曲線と非照射の他方の試料からの熱発光曲線とを記録して比較した。測定法については『考古学と自然科学』の第1号と第10号に詳しいことが紹介されている。

## 3. 測定結果および考察

### 1) 日本の古代土器についての予備テスト

予備テストとして、年代のわかっている古墳時代の須恵器片、弥生後期の土器片および縄文後期の土器片から約50ミリグラムの粉末を採取した。この粉末を上記の試料調整法によって試料を作製し、それぞれの熱発光曲線を記録した。熱発光曲線は、試料を窒素雰囲気中で室温から500℃まで加熱することによって得られる。空気中では化学ルミネッセンスが現われるので窒素中で加熱する

のであるが、試料を充分精選できない真質判定では特に高純度の窒素を使用する必要がある。

図1、図2、図3にそれらの熱発光曲線が示してある。図において、Nの曲線は調整して得られた試料そのままのものを加熱した時の自然熱発光曲線で、土器が焼成されてから現在まで受けてきた自然放射線によるものである。N+500 Rの曲線は試料に500ラドのコバルト60のガンマ線を照射した後、これを加熱して熱発光させたもので、自然熱発光に500ラドの人工のガンマ線照射による熱発光が加わったものである。したがって、Nの曲線とN+500 Rの曲線の間隔が500ラドに相当するので、Nの曲線から土器が受けてきた放射線量を評価することができる。B.G.は白熱によるバックグラウンドである。熱ルミネッセンス年代測定においては、これらの熱発光曲線から土器の受けてきた蓄積線量を求め、これを土器が1年間に受ける年間線量で割ることによって年代が測定できる。今回の真質判定においては、年代測定の場合のように試料調整によって100ミクロン程度の粒径の石英粒子を取り出すことはできず、少量の試料に含まれているすべての鉱物粒子を試料としているので、熱発光曲線の再現性は悪く、正確な蓄積線量は求めることはできない。また、真質テストの陶器については、年間線量も正確な評価のできないことが多いので精度の高い年代は求められないが、真質判定ではその目的上、高い精度は要求されない。

図1の古墳時代の須恵器について、熱発光量が減衰していない約350℃付近で蓄積線量を求めると約350ラドとなる。一応、この土器の年間線量を0.25ラドと仮定すると年代は1400 B.P.となる。

図2の弥生後期の土器については、蓄積線量が550ラドとして求められ、年間線量を前と同様に0.25ラドと仮定すると年代は2200 B.P.となる。

図3の縄文後期の土器については、蓄積線量が1000ラドとして求められ、年間線量を0.25ラドと仮定すると年代は4000 B.P.となる。0.25ラドと仮定した年間線量は、関西地方における土中の自然放射線量の平均値に近いものである。以上で求めた古代土器の年代は年代測定で求められた年代と大きな相違はなく、50ミリグラムの陶器の粉末試料でも真質判定が要求する程度の誤差範囲内

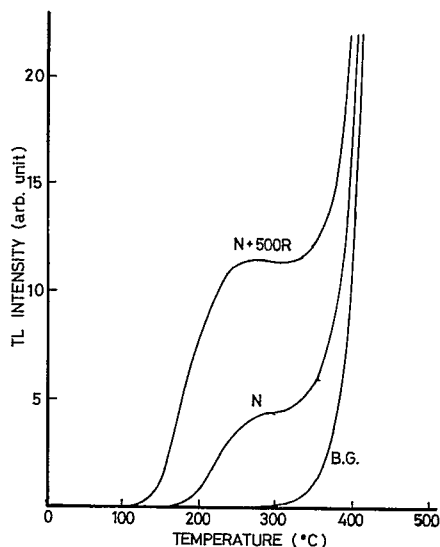


図1 須恵器の熱発光曲線

N：自然熱発光 N+500 R：自然熱発光に500ラドの人工照射の熱発光が加わったもの。

Fig. 1. TL glow curves for Sueki

N：natural glow,

N+500 R：glow for natural plus 500 Rad induced dose.

で年代が求められることがわかった。

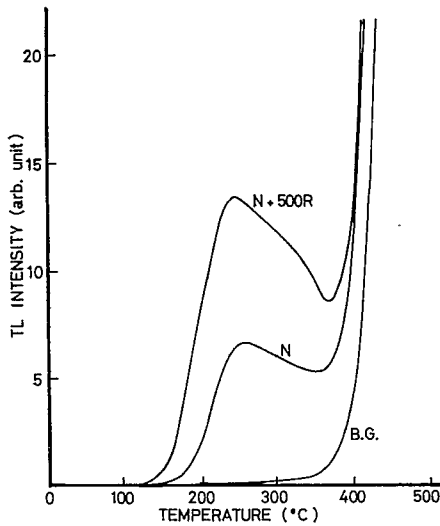


図2 弥生後期の土器の熱発光曲線

N : 自然熱発光 N + 500 R : 自然熱発光 + 500 ラド分の熱発光

Fig. 2. TL glow curves for Yayoi pottery.

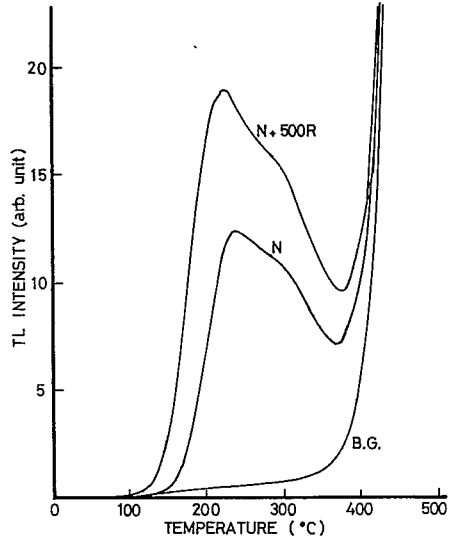


図3 縄文後期の土器の熱発光曲線

N : 自然熱発光 N + 500 R : 自然熱発光 + 500 ラド分の熱発光

Fig. 3. TL glow curves for Late Jomon pottery

## 2) 真贋判定の事例

このような予備テストの上に立って、著者の知人の美術愛好家の所有する陶器について真贋判定を行なった。陶器は古代メキシコの硬質壺一点とタイのバンチェンで発掘された陶器数点とである。試料は陳列中に見えないような陶器の底や縁の内側の部分から削り取った約50ミリグラムの陶器粉末であった。

図4はメキシコの硬質壺の熱発光曲線である。図においては、自然熱発光曲線Nは、N+500Rに比較して非常に小さく、バックグラウンドの曲線とほとんど同じである。これは、蓄積線量が数ラド程度以下であることを示し、現代作られた贋作であると判定される。

図5、図6はバンチェンの陶器の代表的な熱発光曲線である。図5の熱発光曲線から求めたこの陶器の蓄積線量は230ラドである。図6の熱発光曲線から求めたこの陶器の蓄積線量は1130ラドである。この二つの限界が同一遺跡から発掘されたものであることから、もし陶器の胎土が同じであると仮定すると、後者は前者より5倍古いことになる。このようにして、今回の実験で陶器が現代に作られた贋作であるかどうか、おおよその年代がどれくらいのものであるかなどを判定できるこ

とが明らかになった。採取する陶器粉末の量については、50ミリグラムは標準的な量であって、年代測定の場合と同じように石英粒子などを多量に含む陶器では20ミリグラムで充分であり、粘土成分の多い陶器については100ミリグラム以上の粉末量が必要であった。必要とする陶器粉末の量は、粉末を偏光顕微鏡で観察し、結晶性鉱物の含有量を推定することによって大体的見当をつけることができた。

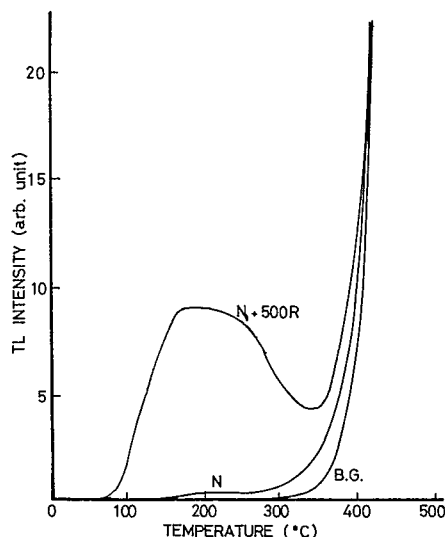


図4 メキシコの硬質壺（贋作）の熱発光曲線

Fig. 4. TL glow curves for Mexican pottery ( forgery )

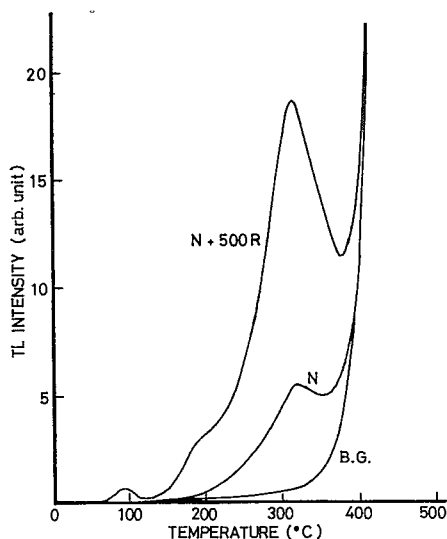


図5 バンチェンの陶器の熱発光曲線

Fig. 5. TL glow curves for pottery from Ban-Chiang

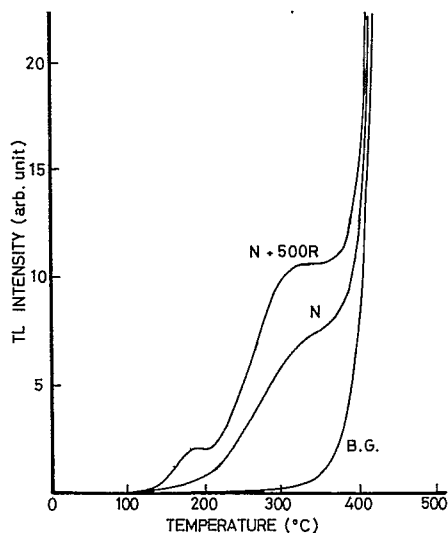


図6 バンチェンの陶器の熱発光曲線

Fig. 6. TL glow curves for pottery from Ban-Chiang.

#### 4. 問題点について

以上に述べたように、今回の実験において少量の陶土粉末によって陶器の真質の判定ができることが明らかになった。しかし、この間に真質の判定を誤らせる要因のあることも見出された。その一つは、陶器の焼成温度が陶器のある部分で 500℃以上の温度まで上っていないために起る熱発光である。このことは、土器の年代測定においても、縄文土器のような焼成温度の低い土器について、稀に見られる現象である。この場合には、350℃付近の熱発光強度が土器の焼成時に零になっていないため、それらの年代は異常に古い値を示す。

図7は最近、縄文土器の製作技法を模して作った土器を、野外焼成法で焼き上げた肉厚の模造縄文土器からの熱発光曲線である。この土器の外側の部分から採取した粉末試料については、図4の自然発光曲線と同じように、ほとんど熱発光せず、現代の作であることを示した。しかし土器の底部から採取した粉末試料は、図7に示された自然発光曲線Nに見られるように、300℃を超える部分において、N+500Rの人工熱発光曲線とほとんど同じ熱発光強度を示した。このことは、この土器の底部が充分焼成されていないことを意味している。したがって、真質判定において、焼成温度の低い陶器については特に注意が払われなければならない。また同様な意味において、土器に付着した土は充分に取り除いた後に試料を採取しなければならない。

第二には、年代測定では同一の粒径の石英粒子を試料とするが、真質判定で試料の量が制限されているため、多種の鉱物粒子の混合物を試料とするために起る問題である。放射線量に対する熱発光効率は、石英においてもその起源によって異なるが、特に長石は多種の長石があり、それらの熱発光効率は種類によって100倍程度の差を示す。測定前に、試料は縮分器によって2分割されるわけであるが、特に熱発光効率の良い鉱物が少量含まれている場合は類似の熱発光曲線を示さないことがある。図8にこのような場合の例が示してある。自然熱発光曲線のNと、人工熱発光曲線のN+500Rが高温部においても類似の形を示していない。このような時は、おおよその年代を判定することのできないのは勿論、真質の判定をすることも危険である。

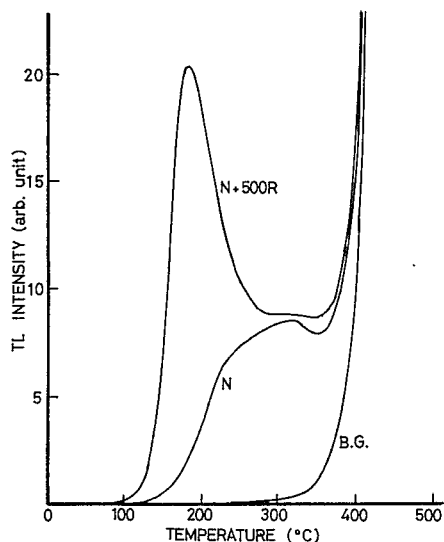


図7 模造した縄文土器の底部（低温焼成部分）からの試料の熱発光曲線

Fig. 7. TL glow curves for the sample from the bottom of an imitated Jomon pottery (fired at low temperature)

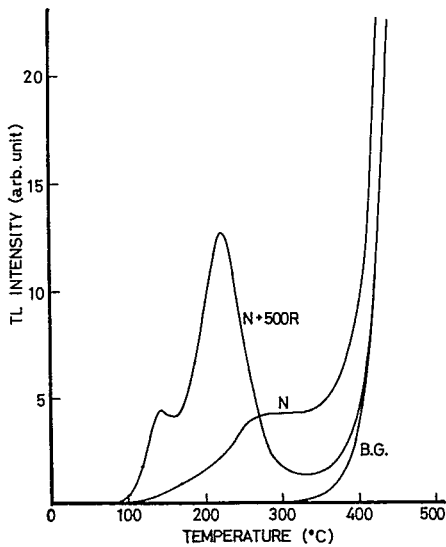


図8 自然熱発光曲線の形と人工照射熱発光曲線の形が相似にならない場合の熱発光曲線

Fig. 8. TL glow curves in which the pattern of radiation-induced TL disagrees with that of natural glow curve.

## 5. おわりに

以上に述べてきたように、陶器から20ミリグラムから50ミリグラム程度の陶土粉末を採取し、アセトンによる洗浄、HFによる酸処理によって試料を作成して、真贋判定のことができることが明らかになった。しかしまた、陶器の焼成温度、鉱物組成などについて十分な注意を払わなければ、真贋の判定を誤まるおそれのあることも認められた。

## 参 考 文 献

- 1) 市川米太(1968)熱ルミネッセンス法による土器の年代測定. 考古学と自然科学 1 : 10-19
- 2) 市川米太(1977)帝釈峽遺跡出土土器の熱ルミネッセンス年代測定. 考古学と自然科学 10 : 1 - 10.
- 3) S.J.Fleming, H.M.Moss and A.Joseph (1970) Thermoluminescence authenticity testing of some 'Six Dynasties' figures. Archaeometry. 12 : 57 - 66
- 4) S.J.Fleming and D.Stoneham (1973) Thermoluminescent authenticity study and dating of Renaissance Terracottas. Archaeometry 15 : 239 - 248

## Thermoluminescence Authenticity Testing of Ancient Ceramics

Yoneta ICHIKAWA and Tsuneto NAGATOMO

Department of Physics, Nara University of Education, Nara

The principle and technique of authenticity testing of ancient ceramic art objects are the same as those of thermoluminescence dating of pottery. But the technique must be modified with the limitation of sample size. In the present testing, powder sample of approximately 50 mg obtained by drilling with a tungsten carbide drill was used. The grains were washed with acetone in a test tube put into a ultrasonic washing machine and treated with diluted HF for 3 minutes. After these treatments the thermoluminescence of the grain samples was observed.

The testings of authenticity were made for Japanese ancient ceramics of known age and a Mexican ceramic and Ban-Chaing potteries of unknown age. Results of the present investigation show that the thermoluminescence is very powerful for judgement of authenticity of ceramic art objects.