

熱ルミネッセンスによる土器の年代測定

奈良教育大学 市 川 米 太

1. 緒 言

考古学の研究分野において土器は年代推定の基準物として重要な遺物である。考古学的年代は土器の形成、紋様および出土された地層の層位によって推定された相対年代であったが、最近放射性炭素法によってその絶対年代が理学的に測定されるようになった。しかし、科学的年代測定法は常にある仮説を含んでいるものであるから、いくつかの異なった原理の上に立つ測定法を使って同一資料を測定し検討することが望ましい。また、放射性炭素法の試料になる有機物は一般に土器に含まれていないことが多く直接土器の年代を測定することが困難で、同時に出土した他の遺物を使って年代測定がなされる。このためその測定値をただちに土器の年代にすることによって種々の問題がおこってくる。

熱ルミネッセンス年代測定法は土器そのものを試料とすることができる利点を持ち、この方法によって得られた測定値を使って放射性炭素法の結果をチェックする可能性を持っている。この測定法は1953年にF. Danielsによって提議され¹⁾、この数年間に各国のグループでの研究結果が発表されてきた²⁾。我国では1962年東村の提案によって京大を中心とする研究班が構成され今日まで研究が進められてきている³⁾。

2. 測定原理

大部分の鉱物は加熱されたとき白熱する以前の温度で燐光が発輝される。この現象が熱ルミネッセンスである。鉱物内の結晶は種々の格子の乱れがあり、燐光はこの格子欠陥に捕獲されている電子が、熱を誘因として基底状態に戻るときに放射されるものである。

この捕獲電子は放射線、紫外線、機械的外力などの刺激エネルギーが結晶に与えられたとき、電子がそのエネルギーの一部を吸収して伝導帯に励起され、さらに伝導帯から格子欠陥に落ちこむことによって形成される(図1参照)。

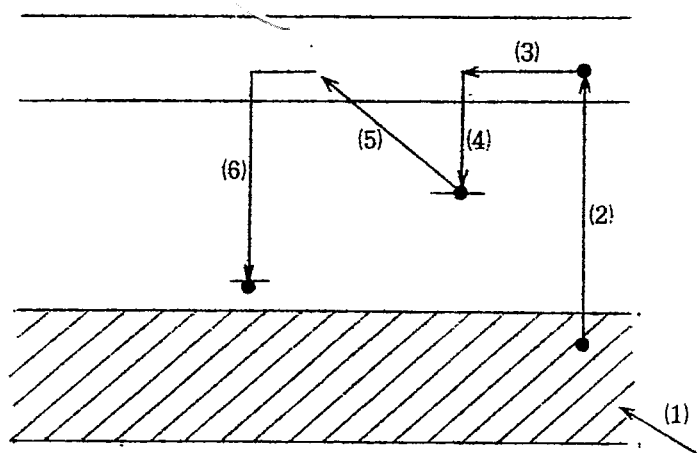


図 1 発光機構の模倣

- | | |
|--------------|-----------|
| (1) 外部刺激 | (2) 電子の励起 |
| (3) 電子の移動 | (4) 電子の捕獲 |
| (5) 捕獲電子の熱励起 | |
| (6) 発光 | |

土器は石英、長石などの結晶とともにウラニウム、トリウム、ポツタシウムなどの放射性元素を含んでいるので、土器の中には、これからの放射線によって生成された捕獲電子がたまっている。従って、土器は加熱されたとき熱ルミネッセンスの現象を示すのである。

熱ルミネッセンス年代測定法は天然の放射線が、土器が作られてから現在にいたるまでの間の効果を問題とするものであって、この効果を熱発光量の形で定量的に測定しようとするものである。従って、土器が作られる以前の放射線効果は熱発光的に零でなければならない。このためには資料が製作時に500℃以上の温度で熱処理されていなければならないが、縄文式、弥生式土器のように野外焼成されたとみられる場合も、750℃以上の温度で焼成されているのでこの点については問題はない。

土器を加熱したとき、それが放射する熱発光量は捕獲電子の数に比例し、捕獲電子の数は試料が製作時以来受けた放射線量に比例する。従って、捕獲電子の寿命が土器の年代に比較して充分長いものとすれば、熱発光量を I 、土器の吸収総量を D とすると $I = kD$ によって表わされる。 k は試料の熱ルミネッセンスに対する感受性を示す常数である。次にこの k を求めるために同一試料を標準の人工線源で照射し、そのとき試料から発輝される熱発光を I_0 とすると、 $I_0 = kD$

となる。Dは既知の線量である。かくして、土器の吸収線量は、 $D = D_0 \cdot \frac{I}{I_0}$ によって求められる。また、Dは土器自身が受ける放射線の強さを一年間あたりRとすると、 $D = CRt$ として表わされる。Cは計算から求められる常数であり、tは土器の経過時間、年令である。このようにして土器の年代は $t = \frac{D}{R} \cdot \frac{1}{C}$ として求められる。

3. 測定法

土器の示す熱発光量の測定は、磷光強度を温度の函数として表わす熱発光曲線を使うのが一般的方法である。この場合、熱発光量は発光曲線と基線によって占められる面積である。発光曲線のピークは加熱速度によって変化するが、これを一定にした場合は発光曲線の面積とピークの高さは比例する。

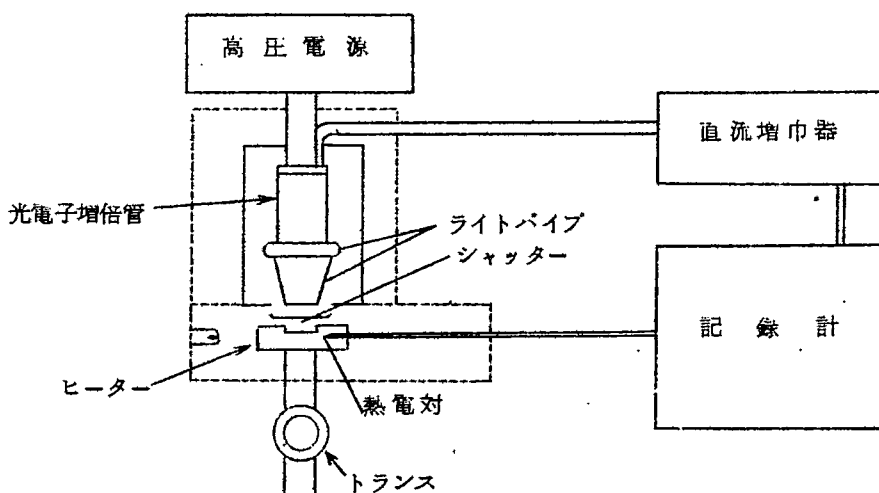


図2 熱ルミネッセンスの装置

発光曲線を記録する装置を図2に示す。

この装置の主要部分は、試料を加熱するための電気炉、試料から発輝される磷光を電流に変換するための光電子増倍管、この電流を増巾するための直流増巾器、磷光と温度を同時に記録するための2ペンレコーダーから構成されている。炉は熱板の上に銀板を置き、その上に粉末状の試料を300mgのせて加熱した。炉から出る熱輻射は赤外フィルターで遮断した。試料温度の記録は熱板の直下に入っているクロメル、アルメルの熱電対によってなされた。

4. 試料調製

熱発光量を測定するための試料は土器を粉碎し、粉末状にして使うのであるが、土器や瓦は多種多様な結晶を含んでいるうえ、結晶の大きさにも大小がある。従って、一般にこれらの試料の示す発光曲線は明確なピークを示さずに複雑な曲線になることが多い。これを単純化する方法としては、篩分けと鉱物分離の二つが考えられる。我々は原爆のガンマ線に照射された瓦を使用して広島、長崎の原爆総量を求めるのにこの方法を使った¹⁾。その結果を図3に示してある。試料の調整方法はまず瓦をメノウの乳鉢ですりつぶした後、篩にかけて100から200メッシュの均一粒度を取り出す。次にこれを水洗とアルコール洗浄して鉱物の表面の汚れを取り去った後電磁分離器にかけて白色鉱物と着色鉱物に分離するのである。図に見られるように発光に寄与しているのは主とし

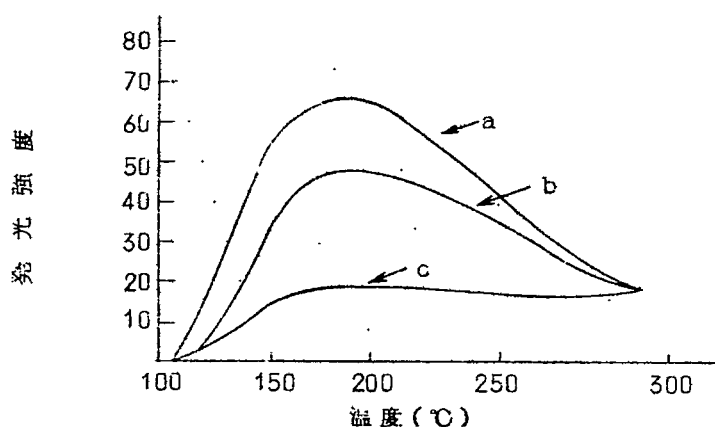


図3 被爆瓦の熱ルミネッセンス

- a 白色鉱物部分
- b 未分離試料
- c 着色鉱物部分

て白色鉱物部分であり、この中の鉱物は石英・長石などである。従ってこの部分の試料を抽出して使用することによって、発光の感度を良くすることが期待できる。

この試料調整の方法を弥生式土器に応用した結果を図4に示した。この図のaの曲線は発光後の試料を ^{60}Co ガンマ線($1.5 \times 10^3 \text{ r/min}$)によって $1 \times 10^3 \text{ r}$ 照射した試料からのものである。aの曲線とbの曲線の比較において、低温側の部分でbの発光強度が低い。これは、低温度の発光に寄与する捕獲電子の寿命が高温度のそれに比較して短いことによるものである。この部分では照射による蓄積と常温での減衰がおこっているのである。高温部分では両者の曲線はほぼ相似形となり、この部分の発光に寄与する捕獲電子の寿命は土器年代にたえ得ることを示してい

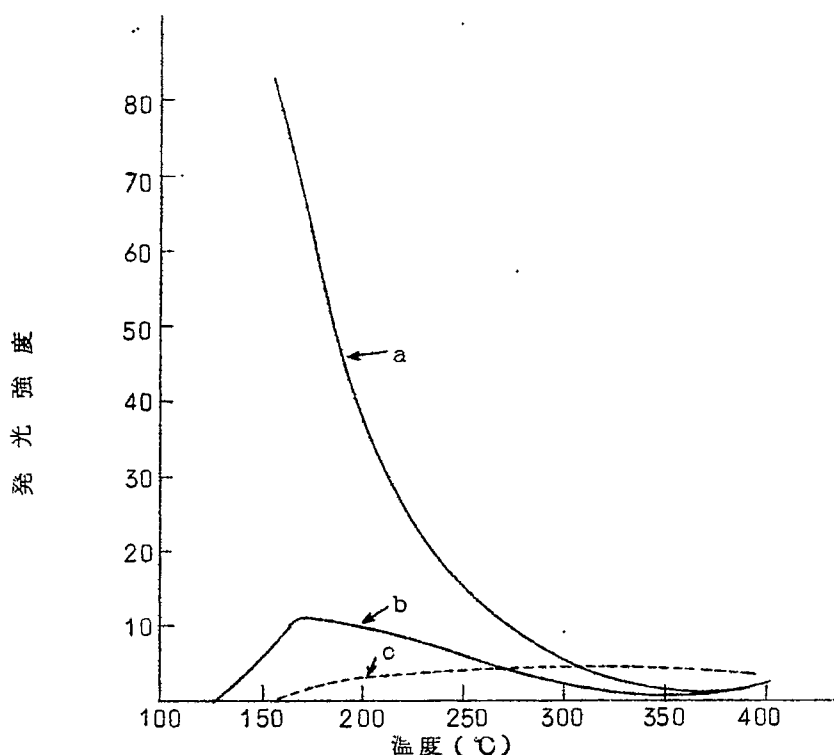


図4 弥生式土器の熱ルミネッセンス

- a 白色鉱物部分にガンマー照射
- b 白色鉱物部分
- c 着色鉱物部分

る。従ってこの部分の熱発光量を求めることによって、土器の吸収線量を求めることができる。C曲線の場合は低温側においてはその感度の故に低く、高温側では表面効果、酸素効果などのために高い。このためこの試料から吸収線量を求めることは困難である。以上の結果から、土器中の白色鉱物を抽出しその熱発光量から吸収線量を求めてその年代を測定できることが確かめられた。しかし縄文式土器のあるものは白色鉱物の粒子の表面が有機物によって汚染されているため、これによる高温部分の発光曲線の変形がみられた。これらの資料についてはM. J. Aitken によって採用された窒素中で試料を加熱する方法が必要である。

5. 資 料

実験に使用した資料は京大考古学教室の御好意によって呈供されたものである。表1に示されているように縄文、弥生、古墳、飛鳥時代の600 A.D. から7300 B.C. にわたるものである。

試料番号	出 土 地	試 料	年 代
1	夏 島 (神奈川)	縄 文 土 器	7300B.C
2	小島島 (香 川)	"	7000B.C
3	北白川 (京 都)	"	4000B.C
4	赤穂原 (神奈川)	"	2700B.C
5	曾 谷 (千 葉)	"	1800B.C
6	滋賀里 (滋 賀)	"	1000B.C
7	杉 田 (神奈川)	"	700B.C
8	神 足 (京 都)	弥 生 土 器	200B.C
9	天神山 (大 阪)	"	100A.D
10	平 塚 (奈 良)	"	300A.D
11	石 山 (三 重)	埴 輪	400A.D
12	桂 塚 (大 阪)	"	500A.D
13	飛 鳥 (奈 良)	瓦	600A.D

表1 試 料

また、これらの土器の化学分析の結果を表2に示した。この分析は大阪大の田窪氏によるものである。

試料番号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Loss	全 量	有 機 物
2	635.2	17.55	4.74	1.08	0.64	20.4	1.53	3.35	2.37	Tr.	0.01	3.97	100.82	0.18
3	60.98	22.67	3.00	1.70	0.42	0.65	0.45	2.33	0.51	Tr.	0.41	7.48	100.60	0.86
6	55.06	24.82	5.14	1.44	0.48	1.90	1.08	2.07	0.54	0.01	0.44	7.91	100.98	0.27
8	65.84	21.29	3.01	0.30	0.40	0.68	0.47	2.60	0.63	Tr.	0.23	5.35	100.80	0.15
9	70.04	21.07	3.54	0.58	0.50	0.42	0.66	1.98	0.63	Tr.	0.03	1.43	100.86	0.02
10	63.92	20.82	4.70	0.65	0.81	1.13	0.98	2.11	0.62	0.04	0.04	5.06	100.88	0.08
11	53.30	24.62	5.73	1.43	0.78	1.56	1.43	2.11	0.39	0.88	2.90	8.09	100.78	Tr.
12	67.46	21.11	4.18	1.30	0.54	0.62	0.83	1.42	0.48	Tr.	0.02	2.90	100.86	0.14
13	56.64	23.93	8.84	1.45	2.17	3.44	1.08	1.18	0.85	0.05	0.01	1.15	100.79	Tr.

表2 土器の科学分析表

6. 結 果

熱発光量の測定には上記の試料調整法と筆素法を使った。校正用の人工綿源としては ^{60}Co のガンマー線を使った。図5にはこれらのデーターの中の代表的なものとして紙2の資料についての結果を示してある。試料の吸収量は発光量と照射線量が比例関係にあるので、天然試料からの発

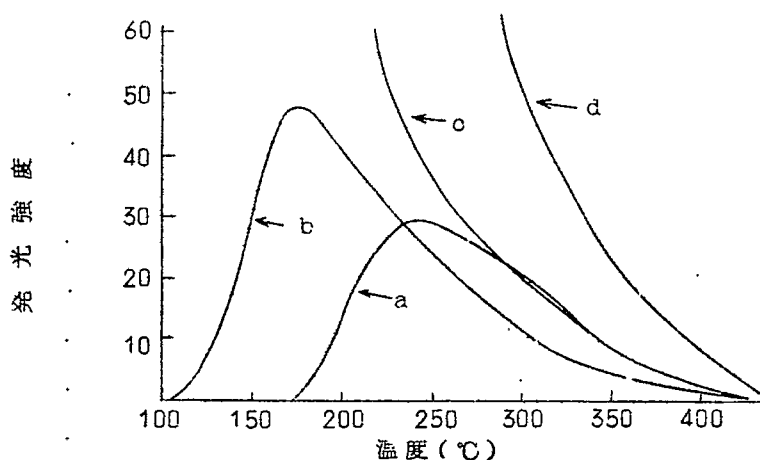


図5 資料紙2の発光曲線

- a 天然試料
- b $3 \times 10^3 \text{ r}$. 照射の試料
- c $5 \times 10^3 \text{ r}$. 照射の試料
- d 天然試料に $5 \times 10^3 \text{ r}$. を照射した試料

光曲線と既知線照射の試料からの発光曲線との比較から得られる。ただし、この場合前に述べたように天然試料からの低温側の発光強度については減衰を考慮にいれなければならない。20年以前の照射線量を測定した原線量の場合は200°C以上の発光曲線が減衰をしていないことを示した。土器についてはその経過時間はこれよりもはるかに長い。従って、図のaとcの発光曲線にみられるように両者が相似形となる温度は230°C以上の部分である。この部分の発光量から吸収線量が求められるのである。

土器の年代を測定するにあたって必要なもう一つの条件は土器自身が照射される放射線の強さである。この天然放射線は、土器自身が持つ放射能によるものと、外部に起因するものに大別される。前者は土器の胎土中に含まれるウラン系列元素の α 線、 β 線、 γ 線、トリウム系列元素の α 線、 β 線、 γ 線カリウム40の β 線である。後者は周辺部の地盤、土に含まれている天然放射

性物質から発せられるものと、宇宙線によるものとから成っている。今参考のために火成岩中の放射性物質の平均濃度を表3に示した。表によると熱発光に寄与する放射線は土器中の α 線と β

	±1グラム中の濃度 (単位グラム)	α 線 ((RAD/year)	β 線 (RAD/year)	γ 線 (RAL/year)	全放射線
ウランウム系列	3.6×10^{-6}	0.86	0.156	0.050	1.07
トリウム系列	1.2×10^{-5}	0.91	0.094	0.075	1.08
カリウム (^{40}K)	8.1×10^{-6}		0.50	0.071	0.57
宇宙線				0.03	
全量		1.77	0.75	0.203	
		2.52 RAD/year			

米 B. Hultqvist; Kungl. Svenska Vetenskapskademiens Handlingar, Fiarde Serien band 6 Nr 3

表3 火成岩中での天然放射線吸収線量

線の放射能が92%を占め、宇宙線及び地殻の γ 線の影響は8%以下であることが認められる。

従って、今回の実験では試験的に放射線の強さとして、資料の α 線の放射線を低バックグラウンドシンチレーションカウンターで測定した。以上の測定結果を表4に示してある。

試料番号	年 代	等価線量: D (RAD)	α 線計率: R (Counts/hour)	D/R
1	7300 B.C.	3000 ± 300	5.0 ± 0.8	600 ± 113
2	7000 B.C.	5100 ± 300	10.3 ± 1.0	495 ± 54
3	4000 B.C.	2400 ± 200	5.6 ± 0.7	428 ± 64
4	2700 B.C.	3300 ± 200	11.3 ± 1.1	292 ± 34
5	1800 B.C.	1400 ± 150	5.1 ± 0.7	275 ± 42
6	1000 B.C.	1600 ± 200	55.0 ± 2.3	29 ± 4
7	700 B.C.	1300 ± 200	8.4 ± 0.8	155 ± 28
8	200 B.C.	2000 ± 200	17.2 ± 1.5	116 ± 15
9	100 A.D.	1000 ± 200	8.0 ± 0.7	125 ± 17
10	300 A.D.	900 ± 100	20.7 ± 1.5	46 ± 6
11	400 A.D.	800 ± 50	21.1 ± 1.6	38 ± 4
12	500 A.D.	410 ± 70	23.0 ± 1.6	18 ± 3
13	600 A.D.	350 ± 20	6.5 ± 0.7	54 ± 7

表4 試料のD/R

このようにして求められた年代に比例する D/R の値を考古学年代に対してプロットしたものが図6である。この考古学年代の中、史前史の時代に属するものは放射性炭素法によって決定された年代を基準として推定されたものである。

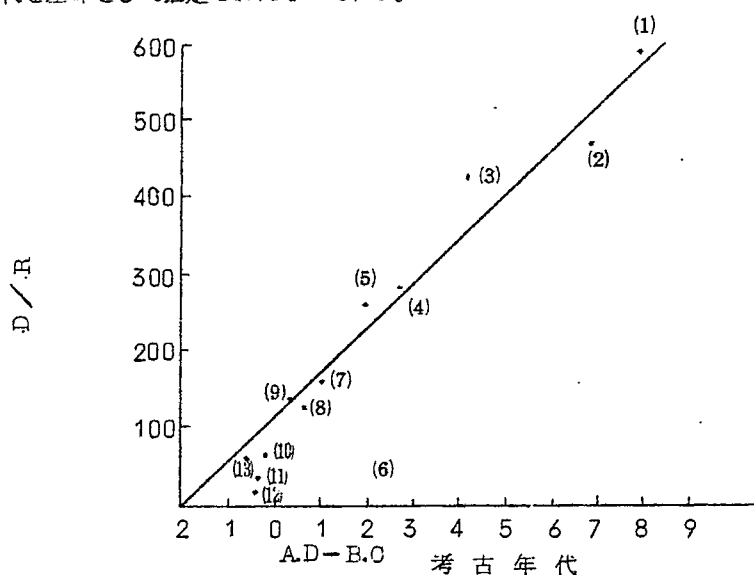


図6 考古学年代に対する D/R

図6に示されているように、13個の資料について求めた相対年代を表わす D/R の値は大体考古学年代と直線関係にあることが認められた。しかし、No. 6, No. 10, No. 11, No. 12の資料のように胎土中の放射能の強い資料は、直線から下方に大きくずれる傾向を示した。これは熱発光に寄与する天然の放射線の主要部分を α 線によるものと仮定したこととその原因があると考えられる。

7. 結 言

熱ルミネッセンス年代測定は大別して、熱発光量を測定してその吸収量を測定する実験と、土器が照射される天然放射線の強さを測定する実験とに分けられる。

土器の発輝する熱発光は一般に非常に弱いものであるが、我々は上記の装置と試料調整方法によって、今回使用した資料についてはそれを測定することができた。しかし、もっと若い年代の資料や放射線に対する感受性をもっと低い資料については、さらに装置の感度を高める改良や測定法の改善が必要であると考えられる。

土器の発光に効果的な放射線の強さを測定することは、土器を構成する結晶の多様性や放射線源の多様性に原因する種々の問題を含んでいる。今回の実験で認められたように、試料が吸収す

る年線量率を α 線の測定だけで決定することには問題がある。 β 線や γ 線の捕電子形成への寄与も考慮されなければならないであろう。現在、硫酸カルシウムの結晶を使って熱ルミネッセンス線量測定法で年線量率を測定する方法を検討中である。

文 献

- 1) F.Daniels, C.A. Boyd and D.F.Saunders: Science 117 (1953) 343
- 2) M.S.Tite and J.Wain: Archaeometry 5 (1962) 53;
M.J.Aitken, M.S. Tite and J.Reid : Nature 202 (1964) 1032; M. S. Tite: Archaeometry 9 (1966) 155; E.K. Ralph and M.C.Hann: Nature 210 (1966) 245; F.Rainey and E.K. Ralph: Science 153 (1966) 1481
- 3) 市川: 奈良学芸大学紀要 11 (1963) 55, Y.Ichikawa: Bull. Instit Chemical Research, Kyoto Univ 43 (1965) 1; 45 (1967) 63; T.Higashimura, Y.Ichikawa and T.Sidei: Thermoluminescence of Geological Materials edited by D.J. McDougall, Academic Press (1968) P.441; 東村, 四手井: 日本物理学会誌 23 (1968) 730
- 4) Y.Ichikawa, T.Higashimura and T.Sidei: Health Physics 12 (1966) 395