

熱および光励起ルミネセンス観測による 焼成考古遺物の蓄積放射線線量評価と 石英からの赤色熱ルミネセンス年代測定的重要性

橋本 哲夫

●キーワード：ルミネセンス年代測定 (luminescence dating), 石英・長石粒子 (quartz and feldspar grains), 赤色熱ルミネセンス (red thermoluminescence, RTL), 焼成考古遺物 (burnt archaeological relics), 単分画再現法 (single-aliquot regenerative-dose method), 光励起ルミネセンス (optically stimulated luminescence)

1. はじめに

鉱物に蓄積した放射線線量を、加熱や光照射に伴う発光 (ルミネセンス) の強度から評価することができる。これら発光現象は熱ルミネセンス (Thermoluminescence, TL) および光励起ルミネセンス (Optically stimulated luminescence, OSL) と呼ばれており、年代測定に応用されてきている (Aitken 1985, 1998 ; Bøtter-Jensen *et al.* 2003)。

これらルミネセンスによる年代測定は、数百年から数

十万年におよぶ広範囲な年代幅を有するため、考古遺物を対象とした年代測定法としても注目されている。

表 1 に 2000 年までの代表的な熱ルミネセンス年代測定の適用例をまとめておいた。この表からも読みとれるように、焼成考古遺物から抽出した石英粒子には、青色熱ルミネセンス (blue thermoluminescence, BTL) 年代測定法が当初は適用されていた。

我が国での TL 測定法は、京都大学の東村が 1963 年に広島市の被爆瓦の被曝線量測定に適用したのが最初であり、ほぼ同じ年代に奈良教育大学の市川は土器の BTL

表 1 石英粒子を主とする熱ルミネセンス年代測定の典型的適用例
Table 1 Some typical dating results using quartz grains and polymineral samples

Method	sample	Material	Age range (ka)	Authors
Blue-TL	Quartz (?)	Pottery	>1.0	Kennedy and Knopff, 1960
Blue-TL	Quartz	Pottery	12-13	Ichikawa and Nagatomo, 1978
Blue-TL	Polymineral	Under lava flows	2-100	Forman <i>et al.</i> , 1994
Blue-TL	Polymineral	Loess, Tephra	190 ± 20	Berger <i>et al.</i> , 1996
Blue-TL	Polymineral	Loess bracketing tephra	15-40	Richardson <i>et al.</i> , 1999
Red-TL	Quartz	Pumice	60-200	Hashimoto <i>et al.</i> , 1991
Red-TL	Quartz	Baked soil	8.5-9.5	Montret <i>et al.</i> , 1992
Red-TL	Quartz	Primary volcanic deposit (Ignimbrite)	300-1200	Fattahi and Stokes, 2000

This table was modified from a reference (Fattahi and Stokes, 2003)

年代測定を行っている（長友 1999）。

21 世紀に入りこのルミネセンス年代測定法が新たな展開を見せている。一つとして、ルミネセンス測定装置の進歩により、人工照射とルミネセンス測定とルミネセンス感度変化補正を繰り返し行うことで信頼度の高い年代値が期待できる単分画再現（Single aliquot regenerative dose, SAR）法の適用が実現したことである（Murray and Wintle 2000）。更に、ルミネセンス発光波長の正確な測定を基礎においたルミネセンス測定が普及し焼成考古遺物抽出の石英や長石では、赤色や遠赤色ルミネセンス源が長期間安定であり、古い考古遺物の年代測定に適していることが確認されてきたことである。

これらルミネセンス年代測定法の急速な進展には我々の研究も幾らか寄与してきた。すなわち、法規制に束縛されずかつ遮蔽の容易さの観点から SAR 法が適用可能な測定システム構築に、人工放射線源として小型 X 線発生器を搭載するとともに、石英粒子からの赤色の TL や長石粒子からの遠赤色の TL や OSL 画像を世界に先駆けて報告してきたからである。

近年の地質・地理学分野へのルミネセンス年代測定の進展は塚本（2005）により、ルミネセンスの考古学研究への導入と応用について橋本（2005）が小冊子に纏めている。ここでは、焼成考古遺物へのルミネセンス年代測定の進展状況について報告する。

2. ルミネセンス現象の基礎

鉱物など絶縁性固体からの放射線誘起ルミネセンスの単純な発生機構は、固体を構成する原子団の最外殻電子軌道が固有のエネルギー準位を構成することに由来するバンドモデルで説明するのが簡便であろう。図 1 に示すように、電子が存在するエネルギーバンドは、価電子帯と伝導帯として数 eV 以上のエネルギー幅を持つ禁制帯を挟んで存在する。天然鉱物は例外なく不純物を含んでおり不完全結晶である。その結果として、禁制帯中に不純物や結晶欠陥に由来する複数のエネルギー準位が潜在的に存在する。

この鉱物に放射線が作用して電離が生じ、数 eV 以上の電子が生成されれば、価電子帯の電子は伝導帯にまで励起される。ごく一部の電子は禁制帯中の不純物や欠陥

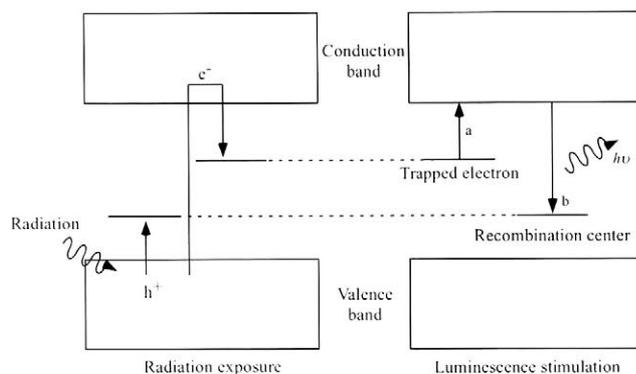


図 1 バンドモデルに基づくルミネセンス機構

Fig. 1 Luminescence mechanism based on a band-model of dielectric material

部位に捕捉され、一方正孔も同様に禁制帯中に留まりいづれも準安定な状態として存在する。この準安定な捕捉電子は、鉱物を加熱又は光で励起させることにより伝導帯を経て正孔と再結合し脱励起し基底状態へ戻る（a→b 過程）。この際、正孔が発光性（ルミネセンス）センターであるとき、それぞれ TL や OSL として観察できる。これら以外の準安定に存在できない電子や正孔はすぐに再結合し、放射線照射中に観察されるラジオルミネセンス（Radioluminescence, RL）や照射終了後に継続して発光する燐光（Phosphorescence 又は Afterglow と呼ばれる）現象を引き起こす（Chen and McKeever 1997）。

図 2(a)–(d)にルミネセンス年代測定に多用される石英粒子や薄片からの TL カラー画像（TLCI と名付けた）を示した。TLCI の多彩性は不純物元素を含む多様なルミネセンスセンターの特性を反映している。

ルミネセンス年代測定法では、光透過性を有する鉱物粒子分画として石英と長石が多用されている

3. ルミネセンス年代測定法の原理

自然界には、主たる天然放射性核種として長寿命なカリウム-40 以外にウランやトリウムを親核種とし子孫に放射性核種を従属させる壊変系列核種が存在している。これら放射性核種の壊変に伴って放出される放射線と宇宙線由来の放射線が自然放射線を構成している。

図 3 にルミネセンス年代測定法の概念図を示す（橋本 1999, 2005）。自然放射線の電離作用による捕捉電子と正孔の生成・蓄積は鉱物の生成以来続いており、その後

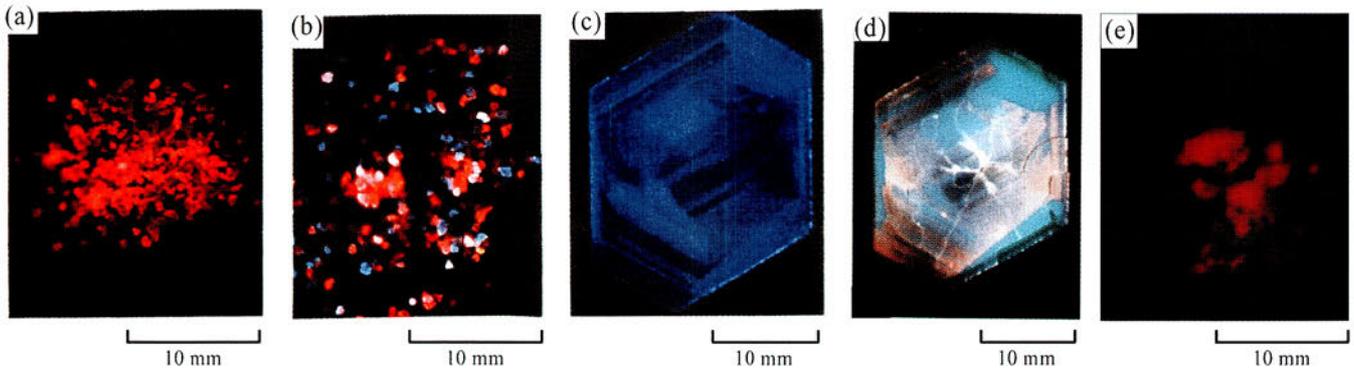


図2 ルミネセンスカラー画像

(a)火山起源石英粒子（田沢湖産），(b)新潟海岸砂からの石英粒子，(c)水晶（マダガスカル産）薄片，(d)熱処理水晶薄片（薄片(c)を1000 °Cで100 h），(e)花崗岩（福島県雫産）薄片からの赤外光励起ルミネセンス（IRSL）

(a)–(d)何れも数 kGy γ 線照射後 80-400 °C昇温中に得た TLCI

Fig.2 Luminescence color images of minerals

(a)Quartz grains (Tazawa Lake sand), (b)Quartz grains from sea-shore (Niigata), (c)Madagascar quartz crystal slice, (d) Annealed crystal slice of sample(c) for100 hr at 1000 °C, (e)IRSL-image from granite slice (Hanawa, Fukushima)

(a)–(d)TLCIs were photographed at 80-400 °C after several kGy irradiation.

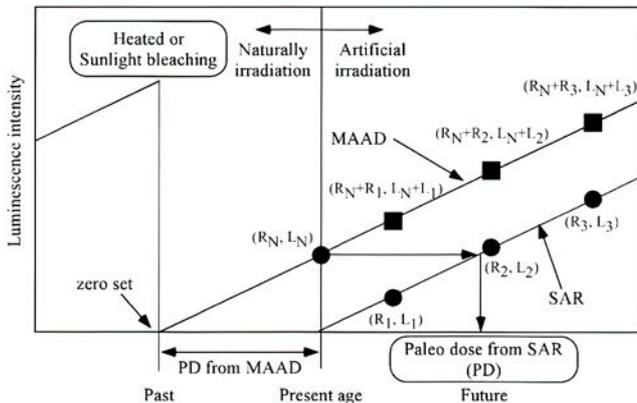


図3 多分画付加線量法 (MAAD) と単分画再現 (SAR) 法に基づくルミネセンス蓄積放射線線量 (PD) の測定

Fig.3 Determination of paleo-dose (PD) using MAAD and SAR-methods

に加熱や太陽光曝を受ければ一旦消去され（ゼロセットと呼ぶ），その後また継続することになる。このような鉱物に加熱や光照射による刺激を与え，捕捉電子を正孔と再結合させることにより TL や OSL を観測する。これらのルミネセンス強度は，ゼロセット後の経過（過去）年代と鉱物が存在した場所の自然放射線線量率（一般に年間線量（Annual dose, AD）と呼ぶ）の積である蓄積放射線線量（考古線量（Paleo dose, PD）または当量線量（Equivalent dose, ED）と呼ばれる）に比例する。したがって，ゼロセット以降の PD を，以下に述べるいずれかの方法を用いて蓄積ルミネセンス強度から求め，PD を AD で除することにより，ゼロセットとしての焼

成や太陽光曝作用以降の年代が求まる。

AD は，試料発掘箇所の土壌に含まれる放射核種の化学分析または γ 線エネルギー分光法を基に含水量を補正して得たり，試料採取現場に埋めた放射線線量計でその場測定により求める。

3.1 多分画付加線量 (MAAD) 法

未来におけるルミネセンス強度の傾向を，試料に対して人工放射線線量を付加することにより線量応答関係として求め，ルミネセンス強度ゼロに相当する線量から過去の PD を求める方法である。このため，おなじ鉱物試料から数個の試料分画を調製しこれら分画各々に異なった既知の人工放射線を照射し，これら付加放射線線量に関するルミネセンス応答関係を作成する。この線量応答関係を過去側に延長し横軸との交点（ルミネセンス強度ゼロに相当）と現時点までの線量が PD 値を与える。この方法は多分画付加線量（Multiple aliquot additive dose, MAAD）法と呼ばれ，化学分析の標準添加法に相当している。

MAAD 法では全体の試料が均一なルミネセンス特性を有していることを前提としているが，分画間や同じ鉱物粒子間のみならず一つの粒子中でさえもルミネセンス特性は不均一である（図2 (a)–(d)参照）。実験誤差を少なくするには，多くの焼成考古遺物の破壊を伴う，多量のルミネセンス測定用試料（最低でも 100mg）と多数

の分画を必要とし、分画間の重量の補正も要する。これら試料調製時間と同様に長時間に亘る測定時間を要するものの、最終結果としての年代値には常に大きな実験誤差が含まれていた。しかしながら、20世紀のルミネセンス年代測定ではこのMAAD法のみしか適用できなかった。

3.2 単分画再現 (SAR) 法の実現

この状況を改善するために、同一分画を用いて人工放射線照射とルミネセンス測定を繰り返す、単分画再現 (Single aliquot regenerative dose, SAR) 法が開発された。SAR 法の実現には、ルミネセンス測定装置内で単分画を最小の移動で、ルミネセンス測定と人工放射線照射を固定条件の基で行う必要がある。

SAR 法用にデンマークとアメリカで開発されたルミネセンス測定システムには、人工放射線照射用にβ線源 (リソ研究所製の装置では約 40mCi の Sr-90 を使用) が搭載されており、我が国ではこのβ線源を導入の許可申請手続きや、導入後の立ち入り検査や管理が今日でも煩雑である。我々はこの状況を打破するために、図4に示す独自の TL/OSL ルミネセンス自動測定システムを開発した (Hashimoto *et al.* 2002)。当システムではβ線源の代わりに小型 X 線発生器を搭載している。均一な線量分布で、様々に照射線量率を変化させることができ、かつ 10°にも及ぶダイナミック領域で放射線照射が可能となった。照射設備以外の当測定システムの特徴として

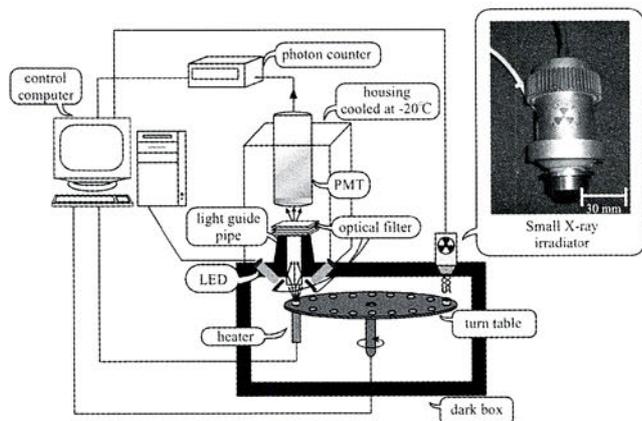


図4 ルミネセンス自動測定システム概念図と搭載した小型 X 線発生装置

Fig. 4 Conceptual diagram of automated luminescence-measuring system and a small X-ray generator installed to the system

は、RTL 測定を高感度・低バックグラウンドで行えることや OSL や RL の測定もでき、これらを組み合わせた基礎研究が可能なことが挙げられる。

SAR 法において各照射・測定毎に一定のテスト線量照射・測定操作により、ルミネセンス感度を補正し、より精度の高い年代測定法の確立を目指している。SAR の操作手順を図5に示す。自然放射線由来の蓄積ルミネセンス L_N を測定する。次いで同一分画へ X 線で一定量 R_i 放射線照射した後、捕捉電子分布を整えるためのプレヒート操作を挟み、ルミネセンス測定 L_i へと続く手順を繰り返す。これらの人工放射線線量 (再生線量とも呼ばれる) の関数として L_i をプロットすれば、図3に示した SAR 応答関係が得られる。この応答関係に L_N を内挿することにより PD が求まる。この SAR 法は標準溶液を使って校正曲線を作成して未知試料の濃度を求める通常の化学分析法に対応している。SAR 法では最低量 5 mg の調製試料を使用できれば PD の見積もりができ、再現性のチェックを考えた場合 3 分画程度の試料 (約 15mg) を用意できれば信頼性高い年代値を評価でき、

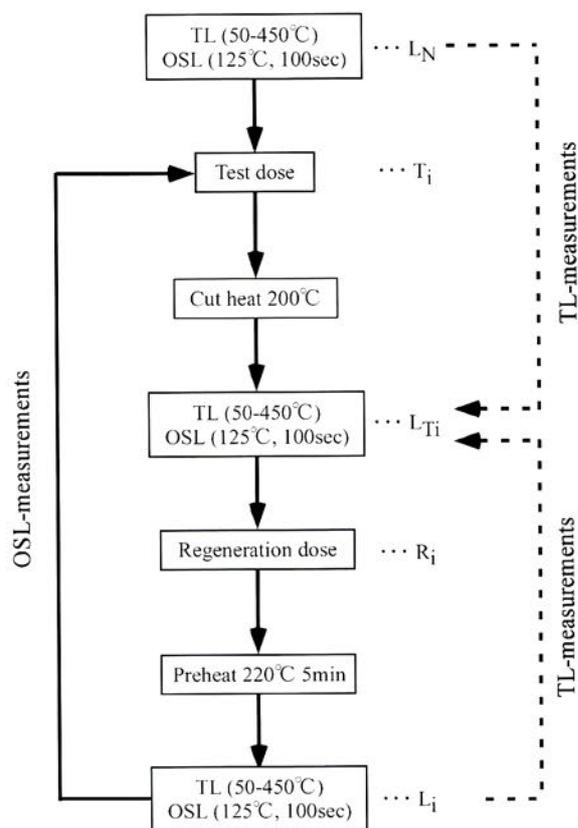


図5 単分画再現 (SAR) 法の手順

Fig. 5 Protocol of single aliquot regenerative dose (SAR) method

表2 石英試料からの3種の熱ルミネセンスの発光特性

Table 2 Emission properties of three kinds of thermoluminescence from quartz sample

TL-Emission color range	Peak photon energy (eV) (Wavelength, nm)	Luminescence under ionizing radiation	TL-peak temperature*	Useful PMT	Remarks
Red	1.8 eV (690 nm)	Seen at room temperature	325 and 375°C peak	R649 (Hamamatsu)	RTL-dating
	1.9 eV (650 nm)				
Blue	2.6 eV (475 nm)	Seen at room temperature	375°C peak	R585 (Hamamatsu) EMI 9635 Q	Slowly bleaching TL BTL-dating
	2.95 eV (420 nm)				325°C peak
Violet	3.4 eV (365 nm)	Observed below 300 K	110°C peak	R585 (Hamamatsu) EMI 9635 Q	OSL dating
	3.3 eV (380 nm)				

* These TL-peaks were obtained by applying the heating rate of 5°C/s. and showed lower peak temperatures of about 20°C at 1°C/s
This table was modified from a reference (Itoh et al., 2002)

MAAD法に比べ少量の考古遺物の破壊ですむ利点を有している。

今日のルミネセンス (TL および OSL) 年代測定研究では SAR 法以外の論文報告は国際的には認められない傾向にある。

4. TL と OSL の測定

4.1 石英からの RTL (赤色 TL) の発見

1980年代初頭に、新潟砂丘砂より抽出した石英粒子からの TL をカラー写真撮影したところ、これまでに全く報告されていなかった RTL 粒子の存在を、従来から知られていた BTL (青色 TL) 粒子とともに確認できた (図2(b)参照) (Hashimoto *et al.* 1986)。砂丘列により RTL と BTL 粒子の割合が異なっており、火山灰由来の透明な石英粒子を多く含む砂丘列に RTL 粒子が顕著であった (Hashimoto *et al.* 1987)。その後、火山噴出起源の石英粒子 (生成時に高温型石英) では RTL を示し、一方水晶や石英鉱脈・深成岩起源石英など生成時に低温型石英であった石英では BTL を示す傾向を確認できた (最近日本産の花崗岩からの石英成分からも RTL 特性や紫色を呈する VTL (紫色 TL) が見出されている)。これら特徴的な幾つかの RTL と BTL は図2(a)-(d)の TL カラー画像 (TLCI) に示しておいた。

表2に放射線照射した石英粒子由来の RTL, BTL と VTL の特性を纏めて示す。一般的には、高温側の TL ピークが長期間安定なので、低温側を図5に示したよう

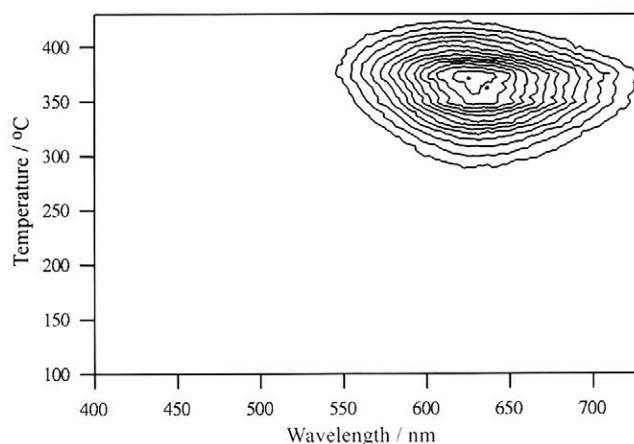


図6 熱ルミネセンススペクトルの等高線表示
試料：縄文土器片 (奥三面遺跡・アチャ平, A-5) からの抽出石英粒子, 2.7kGy 照射

Fig. 6 3-D contour map of thermoluminescence spectra
Quartz grains were extracted from lope-shape caved pottery piece (Achiyadaira, A-5) excavated in Okumiomote (Niigata) ruin.

にプレヒート処理をして高温側のみを年代測定に使用する。

図6に縄文土器片より抽出した石英粒子からの三次元 TL スペクトルを等高線表示した。300-400°Cの高温域で620nm付近にピークを有する強いRTLを示している。これまで我々が取り扱ってきた旧石器・縄文・弥生・奈良時代の瓦片を含む焼成考古遺物からの抽出石英粒子では例外なく図6と同様に高温領域にRTLを示していた (伊庭・橋本 2006, Nakata *et al.* 2006, 橋本・玉城 2007)。焼成考古遺物では高温での加熱作用を火気使用時や土器類生成時には受けており、これらの被熱のあと

常温までの冷却速度は地下での鉱物生成よりも迅速であると言える。火山灰より抽出した石英粒子の発光も先述のように常にRTL特性を有しており、火山爆発時に生成する石英粒子が高温加熱冷却をへて精製された過程と焼成考古遺物中の石英粒子が人工的な高温加熱処理と数日以内の急速な冷却過程との間の熱履歴は類似していると言える。

我が国は火山が多いため、焼成考古遺物の原料としての粘土へのRTL石英粒子の混入は不可避である。加えて900°C以上での焼成作用によりBTL石英(熱水起源)も不純物の多い箇所が部分的にRTL化することが実験から明らかになったことから(Hashimoto *et al.* 1994), 焼成考古遺物からの抽出石英粒子は例外なくRTL特性を有している可能性がある。320°C以上の高温側のRTL線量応答性はBTL(ほぼ数十Gy)に比べて高線量(ほぼ200Gy)まで良好な直線性を有している。従って、焼成考古遺物のルミネセンス年代測定法には、スーパー直線性が無視できる数Gy以上ではRTLの適用が不可欠であるといえる。

4.2 焼成考古遺物のRTL年代測定の有効性

縄文土器の焼成温度は数百度°C以上であると言われており、焼成時に450°C以下の全てのルミネセンス源は完全にゼロセットされている。そこで、縄文土器片を用い、抽出精製した石英と長石分画を用いてゼロセット以降のPDを4種の方法で見積もり、結果を比較検討した。

焼成考古遺物として、新潟県奥三面縄文遺跡群から発掘された縄文土器片を使用した(Hashimoto *et al.* 2005, 奥三面ダム関連遺跡発掘調査報告書 1995-2002)。焼成考古遺物としての土器片などからのルミネセンス測定試料としての、石英と長石粒子試料の分析手順を図7に示す。石英粒子の抽出精製においては、土器片をおだやかに粉砕処理し、泥・有色鉱物などを除去した成分から重液分離とHF(フッ化水素酸)エッチング処理により表面層約10マイクロメータを除去した。この処理により外部からの α 線の影響を除去するとともに、石英粒子表面の透明性を増加させることができる。ここでは粒径75-150 μ mの粒子をルミネセンス測定試料とする石英粗粒子法を用いている。

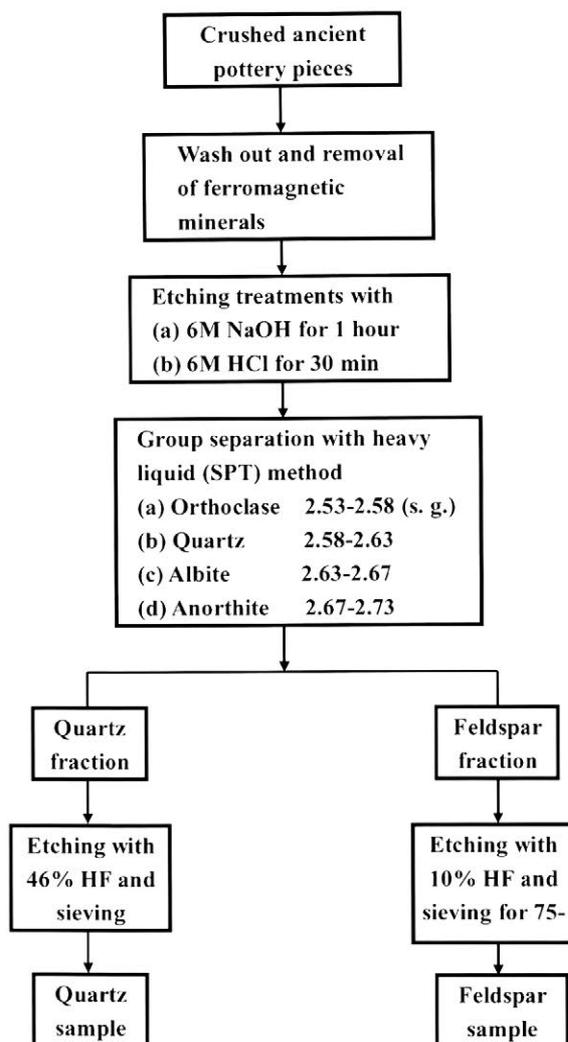


図7 熱ルミネセンス年代測定のための焼成考古遺物からの石英と長石分画の分離手順

Fig.7 Separation procedure of quartz and feldspar grain-sample fractions from burnt archaeological materials for TL-dating

全ての測定はSAR法を適用することとし、図4で示したルミネセンス自動測定システムを用いた(Hashimoto *et al.* 2002)。RTLとBTLのそれぞれの測定には、光学フィルターの組み合わせとともに、RTL測定はマルチアルカリの検出面を有する光電子増倍管を-20°Cの冷却槽に納め熱雑音を減少させた状態で測定した。BTL測定はバイアルカリ光電面を有する光電子増倍管を冷却無しで行った。その際、RTL測定のパックグラウンドとして問題になる高温部での黒体放射の寄与を減少させるため、小型化ヒータを用いるとともに、試料部位以外を黒雲母板で覆った。その結果、Fattahi and Stokes (2003)のRTL測定装置よりも最大で約2桁のパックグラウンドの減少が達成され、ルミネセンス強度の弱い、

つまり蓄積線量の少ない1300年前の奈良新薬師寺瓦試料のRTL年代測定が可能となった(Nakata *et al.* 2006)。更に、加熱体からの黒体放射由来のバックグラウンドを黒雲母板でほぼ完全に抑えることにより、径100 μ m程度の単一石英粒子のRTLも測定可能となった(Yawata and Hashimoto 2004)。

図8(a)(b)に縄文土器片(アチャ平, 土器片 A-5)から抽出した石英粒子のRTLおよびBTLグロー(発光)曲線を示す。RTLのグロー曲線では350 $^{\circ}$ C付近に高温側のピークが存在しており、照射線量にともなう増加が見られる。一方、BTLグロー曲線では330 $^{\circ}$ C付近以外に280 $^{\circ}$ C付近にも強いピークが現れており、長石粒子の混入が示唆される。グロー曲線から線量依存性の良好な温度域であるプラトー域を積算したルミネセンス強度と、照射線量との関係を示す線量応答曲線を作成することでPDを評価できた(図3参照)。

土器片及び周辺土壌を粉碎・乾燥後、約30gをU-8容器に詰めた。この試料からの γ 線スペクトルをGe検出器を用いて測定する。自然界では長寿命の親核種が子孫核種と放射平衡状態にあると仮定することが出来るので、Th系列については子孫核種である ^{212}Pb (238keV)と、U系列については同じ系列に属する ^{214}Pb (352keV)由来の γ 線光電ピーク強度から、系列を作らない長寿命自然放射性核種である ^{40}K (1461keV)の光電ピークの強度を測定する。これらの値を元に γ 線光電ピークの検出効率や分岐比等を補正して絶対壊変数が得られる。U, Th系列に関しては、親核種のUとThの濃度をppm単位で求め、Kは K_2O 濃度(%)に換算する。石英粒子には粗粒子法(外部被曝のみ)を適用することで年間線量を評価する。外部被曝は土器片が埋まっていた土壌中の放射性核種濃度から評価し、含水率の補正は文献に従って行い、更に宇宙線の寄与を考慮してADを算出し、これらの値に基づきPD/ADより焼成以来の年代値が求まることになる。

9種類の縄文土器片について、抽出石英のRTL・BTL・OSL測定および長石粒子のIRSL(Infrared-stimulated luminescence)測定から得たPD値を表3に纏めて示す。後者のIRSLは赤外光で励起し可視光領域のルミネセンスを測定するOSLの一種である。

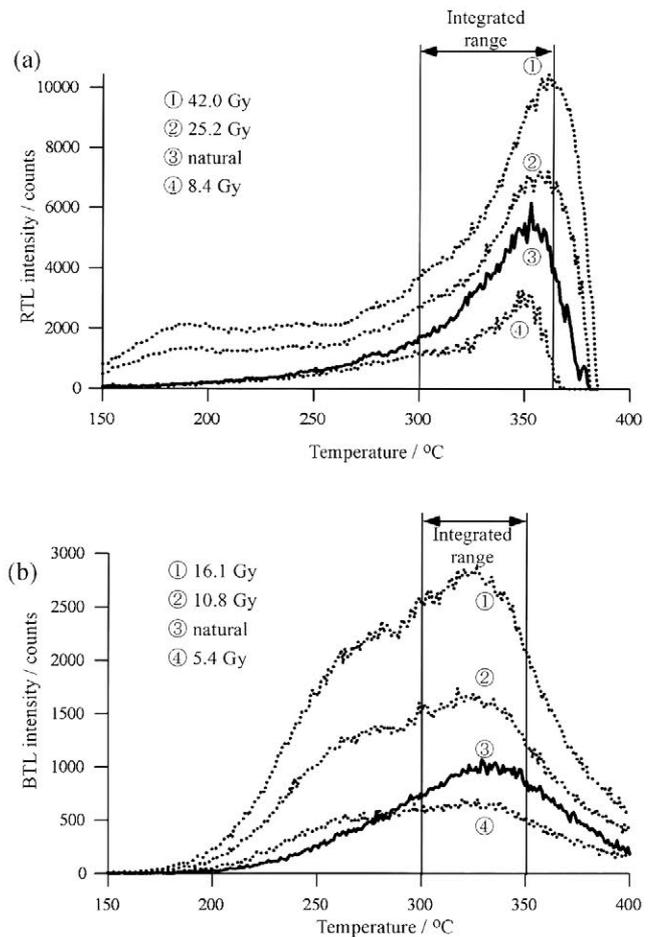


図8 照射に伴う TL グローカーブの変化
石英粒子試料は奥三面遺跡からの縄文土器片(アチャ平, A-5)より抽出した石英粒子分画を使用し、RTL(a)とBTL(b)を1 $^{\circ}$ C毎秒の昇温速度下で測定

Fig. 8 Changes of TL-glow curves from a quartz extract with artificial doses RTL(a) and BTL(b) were measured from same quartz extracts from lope-shaped pottery piece (Achiyadaira, A-5) excavated in Okumiomote (Niigata) ruin at constant heating rate of 1 $^{\circ}$ C/sec.

RTLからのPD値が全ての土器片で評価できている。しかしながら、同一土器片からの石英分画を使用しているにもかかわらず、BTLやOSL測定からはいずれもRTLよりも低いPD値が見積もられるか、あるいはPDを測定できていない。長石粒子の場合カリウム-40等を含め内部被曝も関与するので石英粒子よりも2割程度PDが高くなるべきであるにもかかわらず、長石分画のIRSL測定からはBTLやOSLよりも更に低いPD値が見積もられるにすぎない。ここでの結果から長石に固有なPDの異常フェーディング(後述)が起きていることが推定できる。結果的には、石英粒子からのRTLルミネセンス源が最も安定であることを認識できる。同様なRTL源の安定性は、広島や長崎からの被爆瓦より抽

表3 縄文土器片（奥三面遺跡出土）から抽出した石英・長石分画を用いたルミネセンス測定による蓄積放射線線量およびRTLとBTLによる評価年代値

Table 3 Comparison of naturally accumulated doses (PD) using RTL, BTL, and OSL from quartz aliquots and IRSL from feldspar ones extracted from burnt pottery pieces (lope shape caved pottery pieces from Okumiomote ruin, Niigata, Japan)

Pottery pieces	Mode of Jomon pottery or Jomon stage	Accumulated doses (Gy)				Annual dose (mGy/a)	Luminescence age (years B.P.*1)		Predicted age (years B.P.)
		RTL	BTL	OSL	IRSL		RTL	BTL	
<i>Achiyadaira</i>									
A-5	Minami-sanjuinaba	13.1 +/- 4.0	6.3 +/- 1.4	11.3 +/- 2.0	0.7 +/- 0.2	3.47 +/- 0.11	3800 +/- 1150	1800 +/- 410	4000
B-8	later period of early stage	11.6 +/- 3.3	4.4 +/- 2.2	5.6 +/- 2.2	n.d.	1.80 +/- 0.08	6400 +/- 1860	2400 +/- 1230	6000
B-10	middle period of early stage	14.8 +/- 3.5	9.3 +/- 0.8	6.3 +/- 0.8	0.2 +/- 0.1	2.18 +/- 0.09	6800 +/- 1640	4300 +/- 410	6000
B-12	early period of early stage	26.0 +/- 2.2	n.d.	n.d.	3.9 +/- 0.1	3.69 +/- 0.12	7000 +/- 630	n.d.	6000
<i>Numanosawa</i>									
A-8	Shinbo	17.3	n.d.	15.2	0.92	3.27 +/- 0.11	5300 +/- 180	n.d.	5000
A-14	Kasori-B3	14.7 +/- 2.1	13.3	n.d.	2.8 +/- 0.4	3.17 +/- 0.11	4600 +/- 670	4200 +/- 150	3500
<i>Shimozori</i>									
A-18	later period of late stage	15.0 +/- 2.4	1.47	6.9 +/- 2.0	2.0 +/- 0.2	3.44 +/- 0.11	4400 +/- 710	430 +/- 10	5000
<i>Motoyashiki</i>									
B-18	later period of late stage	12.2 +/- 1.0	n.d.	10.5 +/- 2.5	0.13	3.17 +/- 0.13	3800 +/- 360	n.d.	3500
<i>Miyasori</i>									
A-23	Hanazumi-kasou	22.7 +/- 2.9	n.d.	11.8 +/- 0.9	7.1 +/- 1.7	3.01 +/- 0.11	7500 +/- 1000	n.d.	6000
					Quartz sample	Feldspar sample	Not determined (n. d.)		
					*1 B.P. : before present (2000)				

出した石英粒子からも確認されている (Hashimoto *et al.* 2006a)。

これらの結果を踏まえてPD (RTLとBTL) を使ったRTLとBTL年代値を表3に記しておいた。このRTLからの年代値が地層の層序関係と土器片の文様様式から予想される年代値 (奥三面ダム関連遺跡発掘調査報告書 1995-2002, および新潟県埋蔵文化センターの高橋保雄氏からの御教示による) と一致していることがわかる。このことは、石英粒子からのRTL年代測定が現在一番信頼性の高いルミネセンス年代測定法である確たる証拠になっている。

RTL現象発見と年代測定への適用が進んだ2000年代以前のPD値は全て石英粒子のBTL測定から見積もられていた。表3からも予想できるように、従来のBTL年代値は実際の年代値よりも若く見積もられている可能性が高い。RTL年代測定値が高い信頼性を有するのは、RTL検出波長領域に長石からの波長領域 (青色TL, 遠赤色TL) との重なりがほとんどなく、純粋に石英粒子からのRTLに基づくためであろう。一方、BTL測定では、図8(b)でも見られたように長石の混入の可能性が避けられず、長石からのBTLは石英よりも著しく明

るため、ごく僅かの混入でもBTL年代値に大きな影響を与えており信頼性を低下させていると考えられる。

その時代の先端の自然科学的手法で得られた文献値としてのBTL年代値が、ここで開発されたRTLによる年代値と合わなくなる可能性が高いと考えられる。今後、これ迄に報告された草創期縄文土器を初めとするBTL年代値は発光特性をスペクトル確認の後、再度年代測定する必要もあるであろう。先行していた研究結果が、科学の進歩に伴って新たな成果と入れ代わって行くことは文化財科学研究者にとっては非情にも見えるが、常に真実を追い求める科学研究の立場からは致し方ないことかも知れない。先人の多くの研究なしに、今日の成果も存在しないことも事実なのだから。

4.3 OSL年代測定

石英粒子へ青色発光ダイオード (B-LED, 470nmに発光ピークを有する) からの青色光を照射することにより、OSLが400nm以下の短波長域に検出される。このルミネセンス (OSL又はB-OSLと略記) が近年盛んに研究されている。図2のルミネセンス自動測定システムに組み込んだOSL検出部位を図9に示す。測定試料を

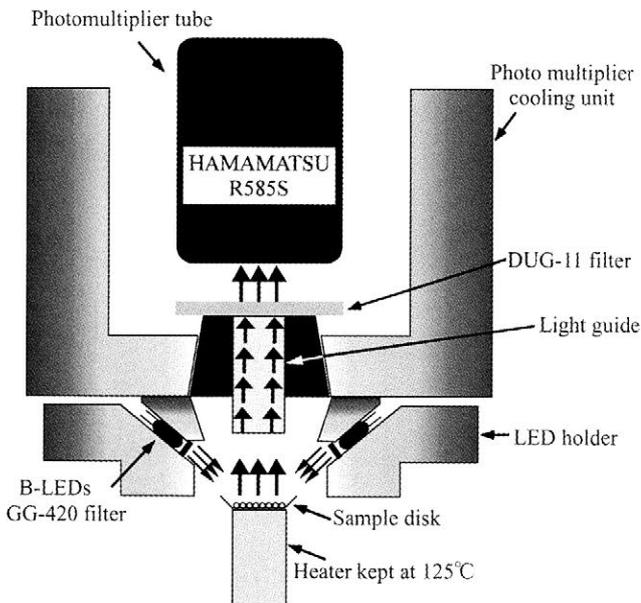


図9 OSL 検出部分の拡大図
IRSL 測定には青色 LED を赤外 LED に取り替えるとともに、光電子増倍管やガラスフィルタも検出波長領域に適したものとす。
Fig. 9 An OSL-detection part in the automatic luminescence measuring system
For IRSL-measurement, B-LED was replaced with infrared-LED together with suitable PMT and glass filter combinations.

125°Cに保った状態で（IRSL 測定でも同様）LED 光が照射され、LED の先端部と光電子増倍管の直前においた光学フィルターとの組み合わせから、青色光励起中の紫色ルミネセンスのみを選択的に検出測定できる。

縄文土器由来の石英粒子試料からの OSL の減衰曲線を図 10 に示す。B-LED 光の照射開始直後に最大の OSL 強度を与え照射時間に伴う急速な OSL 強度の壊変が続いている。一旦減衰した OSL は放射線照射により再現可能であることから、OSL による PD 評価の可能性が見出された。励起光照射時間に依存したこの OSL 壊変曲線は励起光照射直後の発光である速い成分・中程度の成分・遅い成分などの複数の成分に分離でき（Bøtter-Jensen *et al.* 2003）、速い壊変成分（一般的には 1 秒以内）のみが PD 評価やそれに基づく OSL 年代測定に用いられている。

しかしながら OSL 測定は、測定前加熱・測定や照射・測定操作の繰り返しによる OSL 感度の変化が TL に比べて大きく、一定量のテスト放射線線量を照射することで、OSL 感度の変化を補正する必要がある。従って、実験手順が複雑となり、図 2 に示したような自動ルミネ

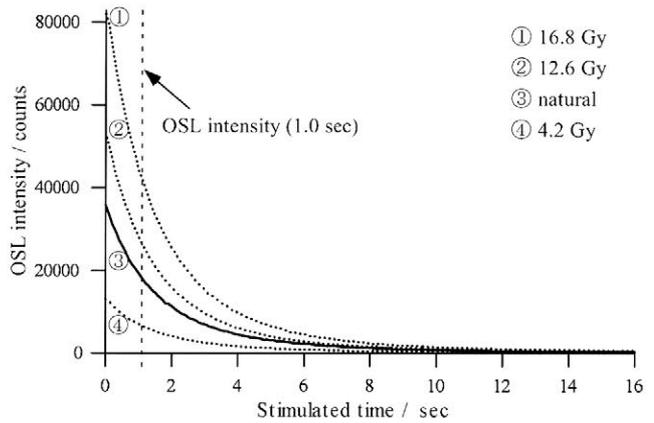


図 10 照射に伴う石英抽出分画からの OSL の減衰曲線の変化
石英粒子試料は図 7 と同じもので、LED (470nm にピークを有する) からの発光を励起に使用した。線量応答性は最初の 1 秒間の OSL を積算して使用。
Fig. 10 Changes of OSL-shine down curves of a quartz extract with applied doses
Quartz was extracted from from lope-shaped pottery piece excavated in Okumiomote (Niigata) ruin.

センス測定システムの構築なしには OSL 年代測定は不可能であった。

特記すべき事として、日本・インドネシアやヴェトナムなど火山灰起源からの石英試料では、励起光を一旦止めてから再度 LED 光照射を行う時に、不連続な OSL の再発光（レキュパレーション）現象が顕著に認められる。このような石英試料では OSL 線量応答性と再現性が不良である場合が多く未解決の問題が多いことが分かってきている。後述のように含有水を含めた不純物が OSL 現象にも大きな影響を与えている可能性がある。しかしながら、レス（黄土）など第四紀堆積物のルミネセンス年代測定として、堆積時における太陽光曝のゼロセットを用いた OSL 年代測定以外の現在のところ有望な方法がないため、新たな展開が期待されている（塚本 2005）。¹⁾

5. 長石からの赤色域ルミネセンス測定

長石粒子からのルミネセンスは石英粒子に比較して 1 桁以上の高感度（明るいルミネセンス現象）を示すものの、捕捉電子がトンネリングにより正孔と再結合してしまい、短期間に PD が異常に減少する（Bøtter-Jensen *et al.* 2003）。これは異常フェーディング（Anomalous fading）現象と呼ばれ、長石は線量測定に適してないと考えられてきた。ところが、680~780nm の遠赤色

(far-red, FR) 領域のルミネセンスには異常フェーディングが影響しないとの報告があり、FR-TL や赤外光励起遠赤色ルミネセンス (FR-IRSL) 測定が行われてきている (Visocekas and Zink 1999; Hashimoto *et al.* 2003a)。長石粒子の FR-IRSL と石英粒子のルミネセンス測定からの蓄積線量 (先述のように原理的には長石は内部放射線被曝なので石英粒子より PD は大きな値となる。) との比較が興味を持たれている。

FR-IRSL 測定では図 9 での B-LED の代わりに IR-LED (880nm 或いは 940nm に発光ピーク) を取り付け、光電子増倍管の前に IR カットフィルターをおいて測定する。図 2 (e) は IR-LED で照射した花崗岩薄片の長石部位からの放射線照射由来の FR-IRSL カラー写真である。視覚的に長石部位からの強い遠赤外発光 (FR-IRSL) が確認できる (Hashimoto *et al.* 2003a)。

しかしながら、何れの IR-LED の刺激光においても、LED 光照射に伴う高いバックグランドを避けることはできない。この状況を改善するため、最近 IR-LED をパルス状に多数回照射し、パルス間に現れるルミネセンス (この場合は燐光) を測定するパルスルミネセンス測定法が開発されてきている (Bøtter-Jensen 2003)。

6. ルミネセンス特性と不純物の関係

石英や長石からの放射線誘起ルミネセンス特性は、含まれる不純物元素や格子欠陥由来の発光源 (ルミネセンスセンター) の性質を反映している。

天然石英 (水晶) 薄片試料では、Al 濃度分布と TLCI での BTL 強度分布は逆相関を示していた (Hashimoto *et al.* 1997)。更に、石英の産地と状態により Al 不純物濃度とルミネセンス強度の相関は全くない場合も多くみられた。そこで第三の不純物の関与を探ったところ、顕微赤外分光から得た Al-OH 濃度のパターン (図 11(a)) は含有水分子とともにカラーセンターの濃淡 (図 11(b)) や BTL パターンと逆相関を示していた (Hashimoto *et al.* 2003b)。これらの結果から OH 基からの放射線分解ラジカル (H^0) がルミネセンス現象に負に働くことを確認できた (Hashimoto *et al.* 2003b, 2006b)。すなわち、天然鉱物の放射線誘起現象 (TL や OSL 等) では包含水分子や OH 濃度がルミネセンスに大きく影響を

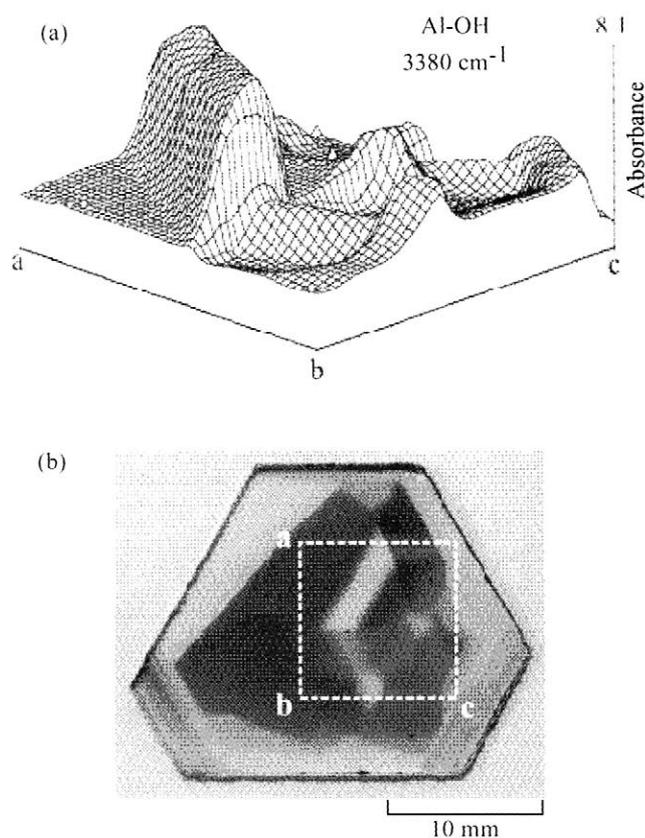


図 11 顕微赤外分光による水晶薄片からの Al-OH の吸収のマップ表示(a)と放射線誘起カラーセンター (着色) のパターン(b) (a)は(b)図の正方形 (a, b, c) 部位の走査から得た。

Fig. 11 A mapping expression of AlOH(a) from IR-scanning absorption spectra and color center distribution on a quartz rock slice
Microscopic FT-IR scanning was performed in the fixed area indicated in(b)

及ぼしていると解釈できた。

ルミネセンス現象に関与する電子は、電子親和性を有する元素である Ge・Ti 不純物や結晶欠陥部位に捕捉されていると考えられている。ルミネセンスセンターとしては、BTL には Al センター $[AlO_4/h^+]$ が、一方 RTL には加熱急冷で生成した非架橋酸素正孔センター (non-bridging oxygen hole center, NBOHC) の関与が示唆されている (Fattahi and Stokes 2003)。

7. おわりに

RTL 石英粒子の発見以来 20 年余りが経過し、焼成遺物からの抽出石英粒子や火山性石英では例外なく RTL 特性を有していることが明らかとなってきた。線量応答性も高線量まで良好であり、光曝の影響も少ないことから、RTL 年代測定法が焼成考古遺物や焼石・窯跡など

に大変有効であることが分かってきた。

一方、RTL以外のルミネセンス測定や長石粒子のIRSL測定に基づくルミネセンス蓄積線量評価の結果は、RTLからのそれよりも低い値を与えることが多く見られた。従って、焼成考古遺物の年代測定にはSAR法を用いた石英粒子からのRTL年代測定法が一番適していると結論づけることができた。

我が国で最初に開発されたRTL年代測定法が今後とも国内で十分に活用されるように、考古学者のご協力をお願いしたい。

謝 辞

TLCIによるRTL石英粒子の発見やその特性の解明やルミネセンス年代測定への利用研究は、新潟大学での私の30年余りの研究・教育生活の主要な部分を占めています。この間、私の研究室に籍を置かれた卒研究生や大学院生は数十人に及びます。これらの若い人々の、柔軟な発想と労苦を惜しまない実験・その纏めや議論を伴った考察への多大なる寄与無しにはここにまとめ上げた成

果は得られなかったでありましょう。各位に深く感謝致します。

新たな自動ルミネセンス測定システムの開発に当たっては学生・大学院生以外に、(株)ゼットコスモス社の伊藤茂樹社長に一方ならぬお世話になりました。記して感謝申し上げます。奥三面ダム関連遺跡からの縄文土器片の提供並びに資料の提供頂いた新潟県埋蔵文化センターの高橋保雄様に深く感謝いたします。

更に、本論文作成に関しては大学院研究生の竹内昭洋博士と博士課程院生の八幡 崇さんに特別な協力を得ました。また、研究費用の大部分は文部科学省科学研究費補助金 (No. 14340231 および No. 17500691) に依りました。これら関係者の方々に深く感謝いたします。

註

- 1) C-14年代測定では、精々4-5万年程度までが限界である。第四紀で重要な数十万年から5万年程度の年代測定法が欠落しており、OSL年代測定がこの年代範囲に適用可能と考えられている。

参考文献

- 伊庭 剛・橋本哲夫 2006「焼成考古遺物から抽出した石英粒子を用いた赤色熱ルミネセンス (RTL) 年代測定 - 炉跡から出土する焼石を用いた熱ルミネセンス年代測定 -」『国立歴史民俗博物館研究報告』印刷中
- 長友恒人 1999「考古学のための年代測定学入門」(長友編) pp.58-60 古今書院
- 橋本哲夫 1999「さまざまな年代測定・判定方法, (6) ルミネセンス法」『考古学と自然科学④』pp.84-98 同成社
- 橋本哲夫 2005「ルミネセンス (発光) で探る古代情報」『ブックレット新潟大学』新潟日報事業社
- 橋本哲夫・玉城美津穂 2007「平城京跡より出土した瓦片から抽出した石英分画への赤色熱ルミネセンス年代測定の有用性と石英と長石抽出分画の熱ルミネセンス感度の比較」*Radioisotopes* 印刷中
- 塚本すみ子 2005「ルミネセンス年代測定法の最近の進歩 - 適用年代の拡大と石英のOSL成分について -」『地質学雑誌』111 pp.643-653
- 『奥三面ダム関連遺跡発掘調査報告書』IV-XV 1995-2002
- Aitken, M. J. 1985 *Thermoluminescence Dating*, Academic Press, London
- Aitken, M. J. 1998 *Introduction to Optical Dating*, Oxford University Press
- Botter-Jensen, M. J., S. W. S. McKeever, and A. G. Wintle 2003 *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*, Elsevier, Amsterdam
- Chen, R. and S. W. S. McKeever 1997 *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, World

Scientific, London

- Fattahi, M. and S. Stokes 2003 Dating volcanic and related sediments by luminescence methods: a review, *Earth-Science Reviews*, 1280, pp.1-36
- Hashimoto, T., Y. Hayashi, K. Yokosaka, A. Koyanagi, and K. Kimura 1986 Red and blue colouration of thermoluminescence from natural quartz sands, *Nuclear Tracks Radiat. Meas.*, 11, pp.229-235
- Hashimoto, T., K. Yokosaka, and H. Habuki 1987 Emission properties of thermoluminescence from natural quartz-Blue and red TL-response to absorbed dose, *Nuclear Tracks Radiat. Meas.*, 13, pp.57-66
- Hashimoto, T., S. Sakaue, M. Ichino, and H. Aoki 1994 Dependence of TL-property changes of natural quartzes on aluminium contents accompanied by thermal annealing treatment, *Radiat. Meas.*, 23, pp.293-299
- Hashimoto, T., H. Katayama, H. Sakaue, H. Hase, T. Arimura, and T. Ojima 1997 Dependence of some radiation-induced phenomena from natural quartz on hydroxyl-impurity contents, *Radiat. Meas.* 27, pp.243-250
- Hashimoto, T., T. Nakagawa, D. G. Hong, and M. Takano 2002 An automated system for both red/blue thermo-luminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) measurement, *J. Nucl. Sci. Technol.* 39, pp.108-109
- Hashimoto, T., H. Usuda, N. Mitamura, and T. Yawata 2003a Imaging and measurement of red-infrared stimulated luminescence (R-IRSL) from feldspar samples, *Ancient TL*, 21, pp.1-6
- Hashimoto, T., T. Yamaguchi, H. Fujita, and Y. Yanagawa 2003b Comparison of infrared spectrometric characteristics of Al-OH impurities and thermoluminescence patterns in natural quartz slices at temperatures below 0 °C, *Radiat. Meas.*, 37, pp.479-485
- Hashimoto, T., T. Yawata, and M. Takano 2005 Comparison of naturally accumulated radiation-doses between RTL, BTL, OSL, and IRSL using white minerals from archaeological burnt materials and usefulness of RTL-dating from quartz extracts, *Geochemical J.*, 39, pp.201-212
- Hashimoto, T., H. Fujita, H. Sakaue, Y. Nakata and S. Nomura 2006a Comparison of accumulated doses in quartz and feldspar extracts from atomic bomb-exposed roof tiles using several luminescence-methods, *Radiat. Meas.*, 41 pp.1015-1019
- Hashimoto, T., T. Yamaguchi, Y. Tajika, A. Takeuchi, and T. Yawata 2006b Behavior of TL-glowcurves for natural quartz samples from liquid-nitrogen temperature up to room temperature, *Radiat. Meas.*, 41, pp.671-676
- Itoh, N., D. Stoneham, and A. M. Stoneham, A. M. 2002 Ionic and electronic processes in quartz: Mechanisms of thermoluminescence and optically stimulated luminescence, *J. Appl. Phys.*, 92, pp.5036-5044
- Ichikawa, Y. and T. Nagatomo 1978 Thermoluminescence dating of burnt sand stones from Senpukuji Cave, *PACT*, 2, pp.174-179
- Kennedy K. J. and L. Knopff 1960 Dating by thermoluminescence, *Archaeology*, 13, pp.147-148
- Murray, A. S. and A. G. Wintle 2000 Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol, *Radiat. Meas.*, 32, pp.57-73

- Nakata, Y., M. Tamaki, and T. Hashimoto 2006 Red-thermoluminescence dating using quartz grains extracted from an archaeological roof-tile in Japan, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, in press
- Visoccas, R. and A. Zink 1999 Use of the far red TL emission band of alkali feldspars for dosimetry and dating, *Quart. Sci. Rev.*, 18, pp.271-278
- Yawata, T. and T. Hashimoto 2004 Identification of the volcanic quartz origins from dune sand using a single grain RTL-measurement, *Quart. Sci. Rev.*, 23, pp.1183-1186

(2006年7月13日受付, 2006年11月22日受理)

Comparison of Naturally Accumulated Doses (Paleo-dose) for Burnt Archaeological Materials Using Thermoluminescence (TL) and Optically Stimulated Luminescence (OSL) from Mineral Extracts and Effectiveness of Red-thermoluminescence (RTL) Dating from Quartz Extracts

Tetsuo HASHIMOTO

Faculty of Science, Niigata University, Ikarashi-ninomachi, Niigata City, Niigata, 950-2181, Japan

The paleo-dose estimation methods have been improved greatly over the last several years as follows: One is a justification of detection window in wavelength based on accurate spectroscopy of luminescence phenomena using sensitive on-line spectrometry. Another is development of measuring instrumental system preferable for a single aliquot regenerative dose (SAR) technique, which is most reliable protocol for OSL (optically stimulated luminescence)-dating. Recently, a new automated luminescence measuring system, which is installed with a small X-ray generator instead of radioisotope irradiator, has been constructed for the red-thermoluminescence (RTL) measurement from quartz extracts of burnt archaeological materials by the SAR method in our laboratory. Four kinds of luminescence measurements, involving RTL, BTL, OSL for quartz extracts and IRSL for feldspar aliquot, were applied to determine paleo-doses of burnt archaeological (Joumon) pottery pieces. Consequently, the highest PD-values from RTL of quartz fractions resulted in the individual RTL-ages in concordant with the predicted ages from lope shape caved patterns, although all other PD-values showed small values due to unstable sources of luminescence. Subsequently, the inverse correlation between BTL and AlOH-contents was found within quartz grains, probably owing to erasing effects hydrogen radicals, which were produced from radiolysis of OH-group in quartz. Such effects from various contents of impurities was considered to cause different sensitivities of luminescence in archaeological minerals.