光ルミネッセンス特性とX線回折を用いた 焼成考古遺物の被熱温度推定の試み

下 岡 順 直* 高 井 康 宏** 中 村 直 子*** 中 村 大 介**** 小 林 謙 一*****

キーワード:光ルミネッセンス (OSL)、X線回折 (XRD)、焼成考古遺物、被熱温度

1. はじめに

考古遺跡において検出される窯跡や土器、瓦、焼土、 焼石など焼成された遺構や遺物(以下、焼成考古遺物と する)は、人間の活動痕跡を探る上で重要な資料である。 そのため、これら焼成考古遺物の被熱履歴を明らかにす ることで、当時の人々の焼成加熱に関する生業技術の一 端が解明されることが期待できる。

焼成考古遺物の被熱履歴、特に被熱温度を推定する手 法は、これまでメスバウアー法(富永 1981など)、古地 磁気法(畠山 2018など)、電子スピン共鳴法(Toyoda *et al.* 1993など)、X線回折分析(大沢・二宮 1983など)、 示差熱分析(梅田 1967など)など様々用いられてきた。 このような中で、第一筆者は、ルミネッセンス現象を応 用した方法(市川ほか 1979)に着目して被熱履歴を調 査してきた。ルミネッセンス法は、一般には熱ルミネッ センス(Thermoluminescence, TL)年代測定や光ルミ ネッセンス(Optically stimulated luminescence, OSL) 年代測定に用いられている(下岡 2018など)。TLや OSLは温度の関数としてルミネッセンス計測をするこ とから、石英や長石など測定対象鉱物の被熱履歴を推定 する方法としても用いることができる。

ルミネッセンスを用いた熱履歴の評価方法について は、TLグローカーブ形状法やTL感度変化法、OSL感 度変化法などがある(小畑・下岡 2015)。その中でも OSL感度変化法は、加熱が生じなければ放射線量に対 するOSL強度の感度は一定もしくは変化が小さいこと を利用した方法である(例えば、Polymeris *et al.* 2007; Rhodes 2011)。OSL感度変化法は、測定する試料の取 扱が容易で、ルミネッセンス法では取り扱いが困難な、

- *** 鹿児島大学埋蔵文化財調査センター
- **** 埼玉大学大学院人文社会科学研究科

露光している対象物についても被熱履歴の評価が可能で あることが利点の一つである(長友ほか 2003; 西村ほ か 2007)。

今回、OSL感度変化法を用いて、複数の焼成考古遺物に関する被熱温度推定を試みた。また、同じ試料でX線回折(X-ray diffraction, XRD)分析も行い、粘土鉱物が熱変性を受けて変質した鉱物や新しく生成された鉱物の有無を確認した(大沢・二宮 1983;東村 1990)。 そして、2種類の方法を用いて推定した被熱温度のデータを比較した。

測定に供した試料は、縄文土器片3試料(縄文土器片 1~3)、紀元前後1世紀頃の瓦片1試料(瓦片)、須恵 器窯壁のブロック片1試料(窯壁片)の5試料である。

2. 試料処理および測定

2-1. OSL 測定

測定前試料処理は、約180ℓxの蛍光灯下で行った。ま ず、縄文土器片1~3は乳鉢で粉砕し、また瓦片は万 力とアルミ板を用いて粉砕し、それぞれ標準ふるいで 50 μm以下の粒子のみを選別した。次に、粒度調整を行 い、約10~50 μmに揃えた。さらに、10%過酸化水素水 処理を一晩行って有機物を除去し、20%塩酸による処理 を60分間行って炭酸塩鉱物を除去した。最後に、超純水 で洗浄して50℃恒温槽で乾燥した。

窯壁片は、万力とアルミ板を用いて粉砕し、標準ふる いで50~500 μmを選別した。次に、10%過酸化水素水 処理を一晩処理と、20%塩酸で60分間処理を行った。洗 浄と乾燥後、永久磁石を用いて磁性鉱物を除去し、20% フッ酸で90分処理を行い石英に純化した。最後に、粒度

^{*} 立正大学地球環境科学部

^{**} エネコム株式会社

^{*****} 中央大学文学部



図1 OSL感度変化法による被熱温度推定の測定手順

調整を行い、75~150 µmに揃えた。以上、試料処理したものを「ナチュラル試料」とする。

「ナチュラル試料」はガラスシャーレに移し、約15~ 20 k ℓ xに設定した人工太陽システム(セリック社製 SOLAX XC-100B形)を用いて 8 時間露光処理して、 OSL信号を人為的にゼロリセットした。「ナチュラル 試料」は、露光処理のみで加熱処理無しの測定試料(以 下、「露光試料」)と、露光処理後に電気炉を用いて300~ 900℃、もしくは400~1,000℃まで100℃刻みで1時間加 熱処理を行った測定試料(以下、「加熱処理試料」)を用 意した(図1)。

OSL測定は、立正大学に設置してあるOSL/TL自動 測定装置NRL-99-OSTL2-KU(下岡ほか 2015)を用いて 行った。「露光試料」と「加熱処理試料」は、小型X線 管球(下岡ほか 2015)を用いて10 Gy照射後、OSL測定 をした(図1)。縄文土器片1~3と瓦片のOSL測定条 件は、励起波長890±30 nm、検出波長350~600 nm(半 値幅)とし、160℃で60秒間プレヒート(測定前の加熱 処理)後、測定温度60℃で100秒間行った(下岡・長友 2001)。窯壁片のOSL測定条件は、励起波長465±15 nm、 検出波長280~370 nm(半値幅)とし、220℃で60秒間プ レヒート後、測定温度125℃で100秒間行った(下岡・長 友 2001)。OSL測定条件が異なるのは、前者は長石が測 定対象であり、後者は石英が測定対象のためである。

2-2. XRD分析

XRD分析は、粉末回折法により全岩分析と定方位分 析(無処理、エチレングリコール処理)を行った。試料 調整は、すべての試料で均一になるようにメノウ乳鉢で 丹念に粉砕し、試料を風乾した後、必要量を取り分けX 線分析用試料とした。分析試料は、全岩粉末試料と定方 位試料の2種類を以下の手順で作成した。窯壁片は試料 の量が少なかったため、全岩分析のみ行った。

全岩粉末試料では、十分乾燥した試料を、配向しない ようにガラスホルダーに充填し分析を行った。

定方位試料では、試料を蒸留水中で攪拌と分散をさ せ、水簸により2µm以下の粘土粒子を分離した後、遠 心分離機で濃集させて回収した。この懸濁試料をスライ ドガラスにペースト後、風乾し、配向させた状態で分析 を行った。なお、定方位試料は、スメクタイトなどの膨 潤性鉱物が存在したときに同定するために、風乾したま まの状態(無処理)とエチレングリコール処理を行った ものの2段階で実施した。

XRD分析には、Rigaku製MiniFlex600の装置を用いた。全岩粉末試料および石英標準試料に対する分析条件は、X線管球に銅の特性X線K α を用い、管電圧40 kV、管電流15 mA、走査範囲2~62°、サンプリング幅0.01°、走査速度20°/分とした。定方位試料に対する分析条件は、X線管球に銅の特性X線K α を用い、管電圧40 kV、管電流15 mA、走査範囲2~40°、サンプリング幅0.02°、走査速度10°/分とした。

3. 結果

3-1. OSL 測定結果

各試料についてOSL測定後に、40~80秒間のOSL 強度をそれぞれ積算し、「加熱処理試料」のOSL強度 を「露光試料」のOSL強度で規格化した。測定した試 料ごとに段階加熱によるOSL感度変化の結果を図2に 示す。その結果、縄文土器片1は、800℃まではOSL強 度は1を下回るが、900℃ではOSL強度が1を超えた。 縄文土器片2は、500℃まではOSL強度は1を下回る が、600℃ではOSL強度がほぼ1で、700℃以上でOSL 強度が1を超えた。縄文土器片3は、600℃まではOSL 強度は1を下回るが、700℃ではOSL強度がほぼ1で、 800℃以上でOSL強度が1を超えた。瓦片は、700℃ま ではOSL強度は1を下回るが、800℃以上でOSL強度が 1を超えた。窯壁片は、1,000℃までOSL強度は1を下 回るか、ほぼ1であった。

OSL感度変化法による被熱温度推定では、次の方法 で被熱温度を推定する。過去の被熱温度をT₀、電気炉 による加熱処理温度をT₁とする。同一試料で同じ被ば く放射線量のとき、電気炉による加熱処理温度が過去





各グラフ内の温度範囲は、推定した被熱温度を表す。 須恵器窯壁片の500℃データは無し。

の被熱温度を超えない時、すなわち $T_0 > T_1$ もしくは $T_0 = T_1$ の場合、「露光試料」のOSL強度に対して「加 熱処理試料」のOSL強度の感度変化はほとんど生じな い、もしくは小さい。これに対して、電気炉による加 熱処理温度が過去の被熱温度を超えた時、すなわち T_0 $< T_1$ の場合、OSL強度は感度変化を生じ、「露光試料」 に対して「加熱処理試料」は系統的に変化する。そこ で、OSL強度が「露光試料」とほぼ同じで一定に維持 された後にOSL強度が増加へ変化する温度に着目する と、過去の被熱温度はOSL強度の感度が増加へ変化す る温度付近であると推定できる。つまり、OSL強度が 低温側からみて感度の増加変化を起こし、かつ、「露光 試料」のOSL強度を超える(例えば、図2の縦軸で1 を超える)最初の変化点付近を被熱温度として推定する。

この判定方法を用いて、被熱温度を推定した。その結 果、縄文土器片1では約800~900℃程度、縄文土器片2 では約500~600℃程度、縄文土器片3では約600~700℃ 程度、瓦片では約700~800℃程度、窯壁片では約1,000℃ 以上に被熱した可能性が示された(図2)。

3-2. XRD分析結果

各試料のXRDパターンを、図3および図4に示す。鉱 物種の同定には、JCPDS(Joint committee on powder diffraction standards)が刊行しているX線粉末回折デー タファイルを参照した。また、全岩分析における構成鉱 物量の算出には、地熱地帯における変質帯調査において 変質鉱物の量を半定量的に把握する手法として用いられ る石英指数(林 1979)を適用した。各試料で検出され た鉱物の石英指数を、表1にまとめた。また、定方位分 析結果も併せて表1に示した。各試料のXRD分析結果 を以下にまとめる。

縄文土器片1の全岩分析では、石英が石英指数17.7で 主として検出され、長石の石英指数は1.9と少量であっ た。クリストバライトおよび角閃石の石英指数は、それ ぞれ0.6と0.2で微量含まれていた。縄文土器片1におい ては、これらに加え、雲母が石英指数0.2と検出された。 定方位分析でイライトが検出されなかったことから、雲 母は白雲母や黒雲母など、初生的に生成した比較的粗粒 なものであると推定される。定方位分析においては、粘 土鉱物由来のピークは検出されなかった。以上より、縄 文土器片1では、角閃石が全岩分析で検出されたことか ら、土器胎土として、凝灰岩など火山性のものが用いら れた可能性がある。また、粘土鉱物が検出されなかった ことから、粘土鉱物が完全に非晶質化する高温で焼成さ れたと推定される。

縄文土器片2の全岩分析では、石英が石英指数21.3で 主として検出され、長石の石英指数は0.8と微量検出さ れた。クリストバライトおよび角閃石の石英指数は、そ れぞれ0.7と0.2で微量含まれていた。定方位分析にお いては、粘土鉱物は検出されず、石英のみが検出され た。以上より、縄文土器片2では、角閃石が検出された ことから、縄文土器片1と同様に土器胎土として、凝



図3 全岩分析による XRD パターン



光ルミネッセンス特性とX線回折を用いた焼成考古遺物の被熱温度推定の試み(下岡・高井・中村(直)・中村(大)・小林)

	全岩分析(石英指数)							定方位分析					
試 料	クリスト バライト	石英	長石	角閃石	雲母	半非晶質 粘土鉱物	ムライト	クリスト バライト	石英	長石	イライト	半非晶質 粘土鉱物	備考
縄文土 器片1	0.6	17.7	1.9	0.2	0.2	_	_	_	_	_	_	_	定 方 位 分 析 で ピークは検出さ れなかった
縄文土 器片 2	0.7	21.3	0.8	0.2	_	_	_	_	0	_	_	_	_
縄文土 器片3	_	19.7	2.3	_	_	0.5	_	_	0	_	_	_	_
瓦片	_	8.4	2.2	_	0.6	-	_	-	-	_	0	_	-
窯壁片	_	18.7	0.6	_	-	_	0.2						_

表1 X線回折分析測定結果

灰岩など火山性のものが用いられた可能性がある。ま
 た、粘土鉱物が検出されなかったことから、粘土鉱物が
 完全に非晶質化する高温で焼成されたと推定される。

縄文土器片3の全岩分析では、石英が石英指数19.7で 主として検出され、長石の石英指数は2.3と少量含まれ ていた。また、19.8°付近にピークが認められ、これは その位置と形状からメタカオリンなどの半非晶質の粘土 鉱物と推定された。定方位分析は縄文土器片2と同様に、 粘土鉱物は検出されず石英のみが認められた。全岩分析 において、半非晶質の粘土鉱物のものと推定されるピー クが観察されたが、定方位分析において、半非晶質粘土 鉱物は底面反射のピークが消滅していることから積層方 向の規則性は失われているが、全岩分析において19.8° 付近にピークが認められることから層内の結晶構造があ る程度維持されていると考えられ、完全に非晶質化する 程の熱は被っていないと推定される。

瓦片の全岩分析では、石英が石英指数8.4で主として 検出され、長石の石英指数は2.2と少量含まれていた。 そのほか、雲母が石英指数0.6と微量含まれていた。定 方位分析では、イライトが検出された。よって、定方位 分析の結果から、雲母は主にイライトと推定される。一 般的に、500~800℃程度で非晶質化するとされる粘土鉱 物が明瞭に残存しているため、この瓦片はイライトが非 晶質化しない温度以下で焼成されたと推定される。

窯壁片の全岩分析では、石英が石英指数18.7で主とし て検出され、長石およびムライトの石英指数は、それぞ れ0.6と0.2で微量含まれていた。この試料では、生成温 度が1,000℃程度のムライトが検出されたことから、そ れ以上の熱を被っていると推定される(鐘ヶ江 2007)。

4. 考察

5種類の焼成考古遺物について、OSL感度変化法と XRD分析の2種類の方法を用いて推定した被熱温度 データの比較を試みた。

縄文土器片1~3は、OSL感度変化法を用いた被熱 温度推定において、500~900℃程度の被熱があったと推 定された。また、XRD分析の結果では、縄文土器片で は粘土鉱物が検出されなかったことから、粘土鉱物が非 晶質化する程度の温度で焼成されたと推定された。これ ら両手法間で、見解に矛盾はない。

瓦片は、OSL感度変化法による被熱温度推定では700~ 800℃程度の被熱とされた。これに対し、XRD分析では イライトが検出されたことから、イライトが非晶質化し ない温度までしか加熱されていない。これらの見解にも 矛盾はない。

窯壁片では、OSL感度変化法による被熱温度推定に より約1,000℃以上の被熱とされ、XRD分析でもムライ トが検出されたことから1,000℃以上の熱を被っている ことがわかった。

以上、5種類の焼成考古遺物について、OSL感度変 化法とXRD分析の2種類の方法による被熱温度データ を比較した。そして、この両手法間の結果に、良い一致 がみられた。今後は、OSL感度変化法やXRD分析を用 いて、さらに被熱温度データを蓄積しつつ、これまでに 得られている文献上のさまざまな温度情報との比較検証 も行っていきたいと考える。

OSL感度変化法は、現時点では100℃刻みでの被熱温 度の推定が可能になった。その一方で、XRD分析では、 熱変性を受けて変質した鉱物や新しく生成された鉱物 の有無による大まかな温度がわかった。本研究より、こ の両手法の間では、互いのデータの裏付けデータとして 補完し合うことができた。このことから、第一筆者が試 みているOSL感度変化法による被熱温度推定を行うに あたっては、XRD分析などの手法による被熱温度デー タの確認作業も随時踏まえていくべきであろう。これは、 図2に示した各温度におけるOSL強度の計測誤差評価 にも関わることである。事例を増やしながらデータの考 察を深めることで、焼成考古遺物に関する被熱温度推定 法の確度をさらに向上させることが期待できる。

5. まとめ

OSL 感度変化法とXRD分析を用いて被熱温度推定を 行った。5種類の焼成考古遺物の被熱温度について両手 法間で比較を行い、整合性ある結果を得ることができた。 今後も、複数の手法を用いて比較を行いながら、焼成考 古遺物の被熱温度推定を継続し、当時の人々の生業技術 の一端を解明する被熱温度データの蓄積を行っていき たい。

謝辞

本稿をまとめるにあたって、ハイデルベルク大学古代 学センター考古学部門の篠藤マリア先生と岡山理科大学 大学院の小畑直也氏には、有意義なご助言をそれぞれい ただきました。また、匿名査読者からのコメントにより、 本稿は改善されました。記して、感謝申し上げます。

本研究には、日本学術振興会科研費基盤研究(C) 21K00974、基盤研究(B) 18H00744、基盤研究(A) 22H00019、基盤研究(A) 15H01902のそれぞれ一部を 使用した。

引用文献

- 畠山唯達(2018)須恵器窯床断面の岩石磁気学的研究.日本 文化財科学会第35回大会研究発表要旨集,366-367.
- 林 正雄 (1979) 地熱井コア・スライムの定量記載. 地熱学 会誌, 1, 103-116.
- 東村武信(1990)『改訂 考古学と物理化学』学生社, 212p.
- 市川米太・平岡隆彦・寺井善貴(1979)熱ルミネッセンス法 による土器の焼成温度の推定. 古文化財教育研究報告, 8, 19-23.

- 鐘ヶ江賢二(2007)胎土分析から推測する土器焼成技術と焼 成温度との関連性-弥生土器と韓半島系土器の比較研究-. 大手前大学史学研究所編『土器研究の新視点〜縄文から弥 生時代を中心とした土器生産・焼成と食・調理〜』六一書 房,283-304.
- 長友恒人・西村誠治・柴田昌児(2003)TL/ESR測定による 被熱変形した弥生土器の被熱温度推定.日本文化財科学会 第20回大会研究発表要旨集,74-75.
- 西村誠治・長友恒人・鐘ヶ江賢二・長友朋子(2007) IRSL 法による弥生土器の被熱温度推定.日本文化財科学会第24 回大会研究発表要旨集, 36-37.
- 小畑直也・下岡順直(2015)ルミネッセンス法による被熱履 歴推定の概要.地質技術, 5, 29-35.
- 大沢真澄・二宮修治(1983)胎土の組成と焼成温度.加藤晋 平・小林達雄・藤本 強編『縄文文化の研究』5,雄山閣 出版, 20-46.
- Polymeris, G.S., Sakalis, A., Papadopoulou, D., Dallas, G., Kitis, G. and Tsirliganis, N.C. (2007) Firing temperature of pottery using TL and OSL techniques. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 580, 747-750.
- Rhodes, E.J. (2011) Optically stimulated Luminescence Dating of sediments over the Past 200,000 years. Annual review of Earth and Planetary Science, 39, 461-488.
- 下岡順直・長友恒人(2001)石英・長石を試料とした光励起 ルミネッセンス年代測定法の基礎研究. Radioisotopes, 50, 381-389.
- 下岡順直・波多野智・田邊和明・森美比古・青木智史・阪江 修(2015) OSL/TL 自動測定装置 NRL-99-OSTL2-KU の設計 製作とX線管球の線量率較正.地球環境研究, 17, 107-110.
- 下岡順直(2018)熱ルミネッセンス,光ルミネッセンス,電 子スピン共鳴年代測定法を利用した文化財科学研究.考古 学と自然科学,76,37-55.
- 富永 健(1981) 遺物の製作技法をさぐる メスバウアー分
 光法. 馬淵久夫・富永 健編『考古学のための化学10章』
 東京大学出版会, 179-200.
- Toyoda, S., Ikeya, M., Dunnell, R.C. and McCutcheon, P.T. (1993) The use of electron spin resonance (ESR) for the determination of prehistoric lithic heat treatment. Applied Radiation and Isotopes, 44, 227-231.
- 梅田甲子郎(1967)日本古代土器の熱的性質について(その 1).奈良教育大学紀要, 15, 61-67.

Assessing firing temperatures for archeological burned materials using optically stimulated luminescence property and X-ray diffraction

SHITAOKA Yorinao*, TAKAI Yasuhiro**, NAKAMURA Naoko*** NAKAMURA Daisuke****, KOBAYASHI Ken'ichi*****

* Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University
 ** Enecom Co. Ltd.
 *** Kagoshima University
 **** Saitama University
 ***** Chuo University

Abstract :

Firing temperatures of archeological burned materials were estimated using sensitivity changes of optically stimulated luminescence (OSL) and using X-ray diffraction (XRD) analysis. If no heating occurs, then the OSL intensity does not change the OSL sensitivity to the radiation dose. This OSL characteristic is used for firing temperature estimation. Subsequent XRD analysis confirmed the presence or absence of altered or newly formed clay minerals that have undergone thermal denaturation. For bulk analysis and oriented analysis, XRD was performed using powder diffraction. Firing temperature estimation using OSL sensitivity change method for three pieces of pottery of the Jomon period in Japan yielded results within ca. 500–900°C. The XRD pattern by bulk analysis and oriented analysis of the three pottery pieces indicate that clay minerals were not detected or altered to low-crystalline clay minerals. The firing temperature estimate obtained using the OSL sensitivity change method for the roof tile was ca. 700–800°C. The XRD pattern obtained by oriented analysis of the roof tile revealed the existence of illite. The firing temperature estimate using the OSL sensitivity change method for the ancient kiln wall piece was over 1,000°C. The XRD pattern obtained using bulk analysis of the ancient kiln wall piece revealed the existence of mullite. These temperatures inferred from using the two methods show good agreement.

Key words : optically stimulated luminescence (OSL), X-ray diffraction (XRD), archeological burned material, firing temperature