

原 著



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

下岡順直^{*1}, 長友恒人^{*1}

^{*1} 奈良教育大学教育学部古文化財科学研究室
630-8528 奈良市高畑町

2000年11月27日 受理

石英、長石の光励起ルミネッセンス (OSL) 現象を年代測定に応用するための基礎実験を行った。4 種類の石英と 5 種類の長石の標本試料および天然の堆積物試料を用いて、測定温度、励起光波長、プレヒート条件、アニールおよび光ブリーチの違いによるルミネッセンス強度の変化、また人為的なタイムゼロイングによるルミネッセンスの線量依存性の変化を実験的に調べた。さらに同一試料によって光ルミネッセンスを測定した後の熱ルミネッセンス測定を行った。これらの結果から、OSL 法による年代測定条件を検討した。

Key Words : optically stimulated luminescence, dating, sediments, quartz, feldspar

1. はじめに

熱ルミネッセンス (Thermoluminescence : 以下 TL) 年代測定法は、熱によってタイムゼロイングされた試料について有効な手段であり、本来、土器など閉鎖系の試料を対象として開発された手法である。1980年代以降は、テフラなど開放系の試料にも適用する試みがなされ^{1), 2)}、日本の旧石器遺跡から検出されるテフラ層の TL 年代が古地磁気年代やフィッシュントラック年代などとともに旧石器、特に前期・中期旧石器の編年に利用されるようになった³⁾。しかし、旧石器遺跡において石器が包含されている層 (文化層) のほとんどは風成または水成堆積物層であることから、文化層の年代を直接測定可能な手法の確立が求められてきた。地質試料においては、堆積物の TL 測定が試みられており、太陽光による TL 信号のタイムゼロイングが不十分であることを考慮して、測定試料を太陽光で人工的にタイムゼロイングした際の TL 強度を測定し、堆積物の TL 強度からこれを残存 TL として差し引くことによって年代を推定し

ようとした試みもある^{4), 5)}。

1980年に池谷らによって年代測定への応用の可能性が示唆された OSL (Optically Stimulated Luminescence) 現象⁶⁾は、1985年に Huntly らによって年代測定法としての有効性が確認された⁷⁾。この方法は、レスなど太陽光によってタイムゼロイングされた試料にも適用することが可能であり、遺跡文化層の年代測定にも有効な手法である。また、熱によってタイムゼロイングされた試料について、OSL 測定後に TL 測定することで両方の測定結果からデータを得ることができることが示唆された⁸⁾。

鉱物の OSL 現象は光エネルギーと熱エネルギーによって電子捕獲中心の電子が励起されて発光すると考えられているが、この過程は試料温度、励起光波長、励起光強度などに依存することが知られており⁹⁾、そのため、年代測定への応用では種々の手法が試みられている。

著者らは、1994年より OSL 年代測定法を風成または水成堆積物試料に適用することを試み、TL 年代測定と比較しながら旧石器遺跡の風成または水成堆積物層などに应用できることを

明らかにした¹⁰⁾。本論文では、石英・長石のOSL特性に関する基礎実験から得られたデータを紹介し、OSL年代測定法確立への課題を提示したい。

OSL年代測定法では、青色光、緑色光または赤外光を励起光とするが、本論文でこれらを区別する場合には、それぞれBLSL, GLRLまたはIRSLと称する。

2. 実 験

従来、著者らは石英を試料とするTL測定において、受光波長350-570nmを採用してきた³⁾。一方、火山性起源の石英のTLは、スペクトルの実測に基づいて赤色であるということを確認して赤色TL測定を行っている橋本らの報告もある¹¹⁾。OSL測定では捕獲電子の励起を光エネルギーで行うので、TL測定の場合とは異なり受光波長は励起光波長を考慮に入れて決定しなければならない。この点について、1985年以来報告されているさまざまなデータをTable 1に示した。著者らが使用したDAYBREAK製およびRISØ製のTL/OSL測定装置の測定の場合、励起光波長と受光波長は、Table 2のとおりである。

励起光波長と受光波長の関係の他に鉱物のOSL現象を年代測定に応用するためには最適な測定条件を決定することが必要である。著者らは、そのために、OSL強度の温度依存性、OSL強度と励起光波長の関係、プレヒート処理の効果、タイムゼロイングの確認、人為的にゼロイングした試料のOSL強度の放射線量依存性と感度変化、OSL測定後のTL年代測定の可能性、の6項目に関して基礎実験を行った。

測定に用いた試料は、粒度75-150 μ mに細粒化した標本試料と天然試料から抽出した微粒子試料(粒度約1-8 μ m)である。標本試料は以下のとおりである。

試料1：石英，福島県石川郡石川町地方産

試料2：石英，京都府亀岡市稗田野町大谷鉦山産

試料3：石英，ブラジル産

試料4：煙水晶，ブラジル産

試料5：曹長石，ブラジル産(Gavanador Valadares, Minas Gerais)

試料6：曹灰長石，マダガスカル産

試料7：亜灰長石，メキシコ産

試料8：正長石，アメリカ産(Arizona Yavapai Country Hillside)

Table 1 Excitation and detection wavelengths used in OSL dating

Sample	Light Source	Excitation Wavelength (nm)	Detection Wavelength (nm)
Quartz	Ar laser	514.5	320
	Kr laser	413, 468, 531, 568, 647, 753, 799	320, 365
	Lamp+Filter	420-560	
	Dye laser	615-684	Blue-Violet
Feldspar	IR diode	880	330, 400, 570
	Xe lamp	800-1000	400
	He-Kr laser	633	330, 400, 570
	Kr laser	413, 468, 531, 568, 647, 753, 799	330, 400, 570
	Ar laser	514.5	330, 400, 570
Calcite	IR diode	950	300-450

Table 2 Excitation and detection wavelengths in the present experiments

Sample	Excitation Wavelength (nm)	Detection Wavelength (nm)
Quartz	514	300~480 ¹⁾
	470	250~400 ²⁾
Feldspar	880	310~680 ¹⁾
	830	250~400 ²⁾

¹⁾DAYBREAK 1150 ²⁾RISØ TL-DA-15

試料9: 微斜カリ長石, 福島県石川郡石川町産
各試料の前処理は, 以下のように行った。天然の堆積物試料から微粒子試料を得るための標準的な手順は長友¹²⁾を参照されたい。

(1) 標準試料を細粒化した石英試料および長石試料

万力を用いて $250\mu\text{m}$ 以下に粉碎した後, 石英は 20 % HF 1 時間処理, 長石は 5 % HF 20 分処理後, 標準篩で $75 - 150\mu\text{m}$ に粒度を整えた。

(2) 微粒子試料

水簸後, 懸濁液を 10 % H_2O_2 で 16 時間処理し, アセトン中で粒子の沈降速度の違いを利用して約 $1 - 8\mu\text{m}$ に粒度を揃えた後, 20 % HCl 1 時間処理により炭酸塩鉱物を溶解した。これを直径 10 mm のアルミ板上に沈着させた。

なお, 人工照射は ^{60}Co 線源を用い, 0.3 - 0.4 Gy/h の線量率で行った。

2・1 OSL強度の温度依存性

10 Gy の γ 線を吸収させた湖底堆積物の微粒子試料を用いて, 測定時の試料台温度を 30°C と $40 - 100^\circ\text{C}$ まで 20°C 刻みに設定して IRSL 強度の温度依存性を調べた。Fig. 1 は, $40 - 100^\circ\text{C}$ における IRSL シャインダウンを 30°C の IRSL 強度を基準として示したものである (測定には, DAYBREAK 製装置を使用した)。

IRSL 強度は, 試料台温度に依存して増加する。温度が $40 - 80^\circ\text{C}$ までの IRSL 強度は安定しているのに対して, 100°C では IRSL 強度が測定開始直後から 60 秒までは 30°C の IRSL に対して比例性がなく再現性も悪く, 不安定であった。この結果は, TL における 110°C 付近の発光に対応する電子捕獲中心が IRSL に関与していることを示唆していると解釈することができる。

2・2 OSL強度と励起光波長の関係

OSL 年代測定では, 電子捕獲中心に捕獲されている電子を光によって励起させて発光させる。通常, 励起光源として使用されるのは緑色光, 青色光と赤外光であるが, 緑色光・青色光

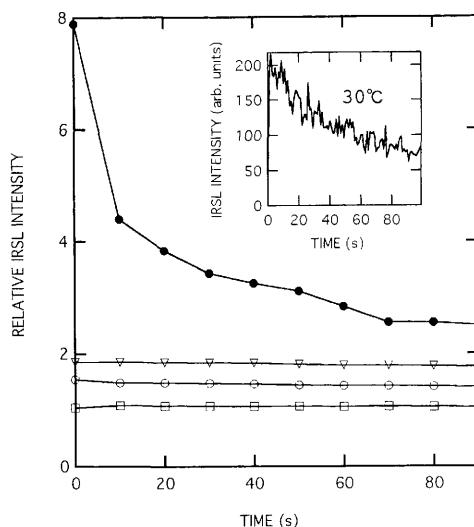


Fig. 1 Temperature dependence of OSL intensity (lake sediment).

Relative OSL intensity is the ratio of OSL to that measured at 30°C .

Temperature of the heating plate: ● 100°C , ▽ 80°C , ○ 60°C , □ 40°C

Insert is the IRSL shinedown curve at 30°C .

と赤色光はエネルギー差が大きい (約 1 eV) ので, 異なる電子捕獲中心の電子が OSL に寄与していると考えられる。このことを考慮して, 産地が異なる石英 (試料 1 - 4) と長石 (試料 7, 8, 9) を用いて, GLSL および IRSL の発光を測定するとともに, GLSL 測定後に IRSL 測定 (以下, GL-IR 測定) または IRSL 測定後に GLSL 測定 (以下, IR-GL 測定) をした場合, OSL 強度がどのような変化を示すかを調べた。500 $^\circ\text{C}$, 5 分でアニールした標準試料に 40 Gy の γ 線を吸収させ, 50°C で 1 日放置したものを試料として, DAYBREAK 製装置で測定した。

石英は BLSL または GLSL, 長石は IRSL で強く発光する。石英の IRSL は微弱であり GL-IR の発光はきわめて弱いのにに対して, GLSL と IR-GL の発光は強い。一方, 正長石と微斜長石の IRSL は強く発光し, GLSL や IR-GL でも発光することがわかった。亜灰長石は, 正長石や微斜長石と同様であるが, GLSL と IR-GL の発光がより

強い。この結果から、Table 1に示した既報のデータのように石英はIRで励起される浅い電子捕獲中心がほとんど存在しないのに対して、長石類ではIR励起に対応する浅い電子捕獲中心と緑色光で励起される深い電子捕獲中心があることがわかる。また、この実験により、亜灰長石はIRで励起される電子捕獲中心より緑色光で励起される電子捕獲中心に捕獲される電子の方が多いことがわかった。この現象がどのような種類の不純物または格子欠陥による電子捕獲中心に関係があるのかはこの実験では不明である。

2・3 プレヒート処理の効果

プレヒートは、OSL測定前に試料を一定時間加熱することにより、熱的に不安定な浅い電子捕獲中心の電子を除去するために行われる。ここでは、プレヒートの温度と保持時間を変化させて、石英と長石の最適なプレヒート条件を決定することを試みた（測定にはDAYBREAK 製装置を使用した）。

350℃で60分アニールし、50Gyの γ 線を吸収させた石英（試料3）と長石（試料6）を用い、試料台温度を石英では40℃、長石では60℃に設定してOSL測定をした。石英の典型的なTLピークは110℃、230℃および325℃付近に現れるので、これらのTLピークに関連する電子捕獲中心の電子を除去する目的で、石英は90-140℃、180-240℃および280-340℃でプレヒートをした（いずれも10℃間隔）。長石は必ずしも明瞭なTLピークがあらわれないことが多いが、2・1で示したように微粒子試料のIRSL（主として長石の発光）が100℃で不安定になる現象を考慮して、ここでは120-190℃（10℃間隔）でプレヒートを行った。各温度における保持時間は10秒、60秒、300秒の3とおりで行った。石英および長石の結果についてそれぞれFig. 2およびFig. 3に横軸にプレヒート温度、縦軸にプレヒートしないOSL強度に対するOSL強度比をプレヒート・プラトー温度領域とともに示した。

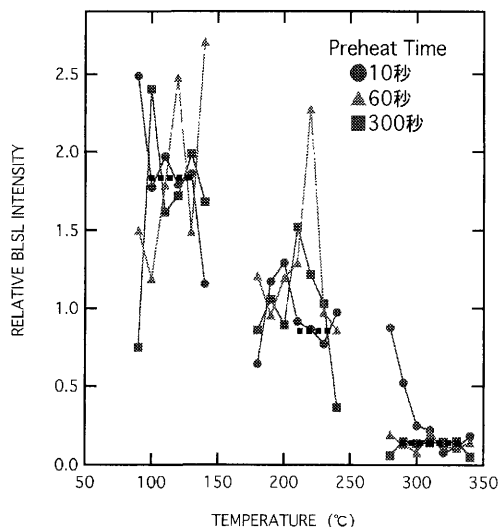


Fig. 2 Preheat plateau test (Quartz, Sample 3).
Relative BSL intensity is the ratio of BSL to that of non-preheated quartz.

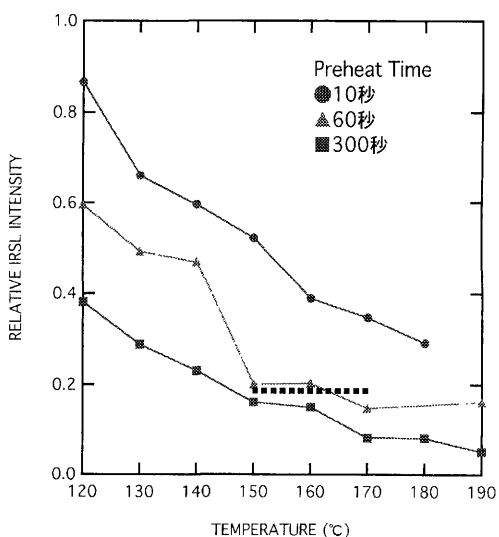


Fig. 3 Preheat plateau test (Feldspar, Sample 6).
Relative IRSL intensity is the ratio of IRSL to that of non-preheated feldspar.

2・4 タイムゼロイングの確認

Godfrey-Smithらによれば、自然界での太陽光被曝で石英は約20秒、長石は約7分で1%以下にまでOSL強度が減少するとされているが⁷⁾、自然状態でのゼロイングでは複雑な露光条件

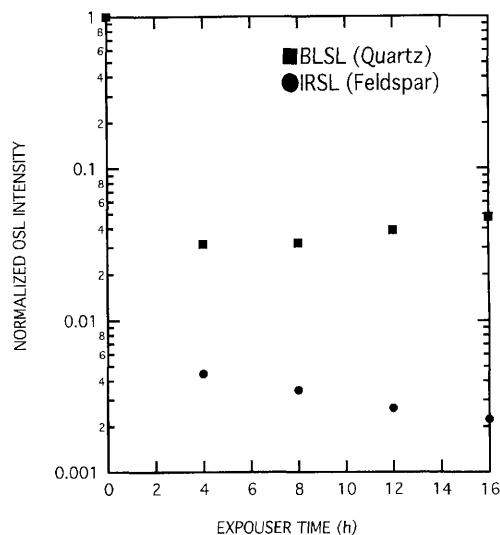


Fig. 4 Bleaching of OSL by sunlight of >2000 Lx (Quartz and Feldspar, Sample 3 and Sample 5). OSL intensity is normalized to that of non-bleached sample.

が予想されるので、まず、照度が強い季節の露光によってタイムゼロイングが完全になされるかどうかを確かめた。350℃で60分アニールし、50Gyの γ 線を吸収させた石英(試料3)と長石(試料5)を用い、7月の太陽光(20000Lx以上)に4時間、8時間、12時間、16時間露光し、プレヒートを石英の場合は120℃で10秒、長石は160℃で60秒としてRISO製装置で測定した(試料台温度は、石英40℃、長石60℃)。Fig. 4は横軸に露光時間を、縦軸にOSL強度を露光させていない試料のOSL強度との比で示した。長石のOSL強度が4時間以上の露光で1%以下に減少するのに対して、石英は3-5%程度までしか減少しなかった。

また、Fig. 5に示すように、38.5Gyを吸収させた湖底堆積物の微粒子試料を用いて11月の薄曇り(約6000Lx程度)の下で0-180秒間露光し、測定時の試料台温度を80℃に設定してDAYBREAK製装置でIRSL測定をした。180秒間露光した試料のIRSL強度は、露光していない試料と比較して約25%まで減少した。

今回の結果からは、OSL年代測定において

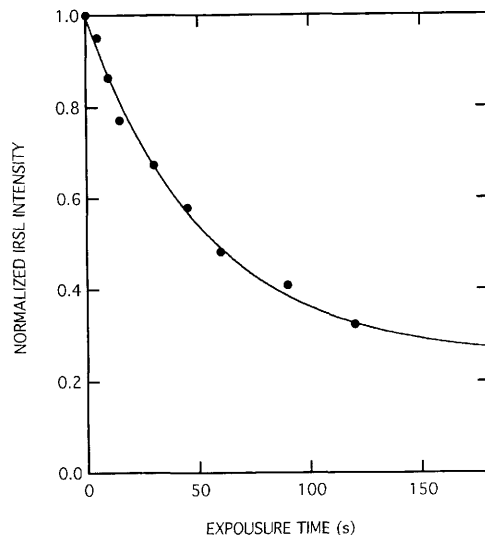


Fig. 5 Bleaching of IRSL by sunlight of ~ 6000 Lx (lake sediment). IRSL intensity is normalized to that of non-bleached sample.

料が完全にゼロイングされているかどうかについて、より慎重な検討が必要であることが示唆された。

2.5 人為的にゼロイングした試料のOSL

強度の放射線量依存性と感度変化

加熱(アニール)または露光(光ブリーチ)による人為的タイムゼロイングの条件を変えて、500℃で60分間アニールした標本試料をオリジナル試料としてFig. 6のような手順で石英と長石のOSL強度の放射線量依存性をテストした。測定はRISO製の装置で行ったが、石英(試料3)についてはプレヒート120℃(10秒)で試料台温度40℃、長石(試料5)についてはプレヒート160℃(60秒)で試料台温度60℃を採用した。測定結果をFig. 7とFig. 8に示す。石英をアニールによってゼロイングをした場合は直線性を示さないが、長石のIRSLはどのアニール条件でもほぼ直線的な線量依存性を示す。人為的ゼロイング操作をしなかった試料を基準として比べた場合、石英では空气中または窒素雰囲気

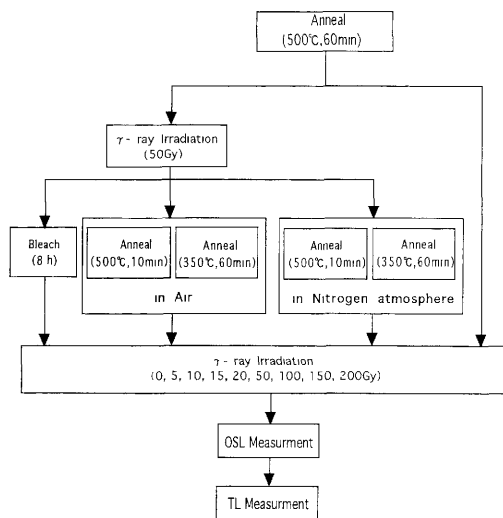


Fig. 6 Experimental procedure for the test on dose dependence of OSL and OSL-TL with different artificial zeroings.

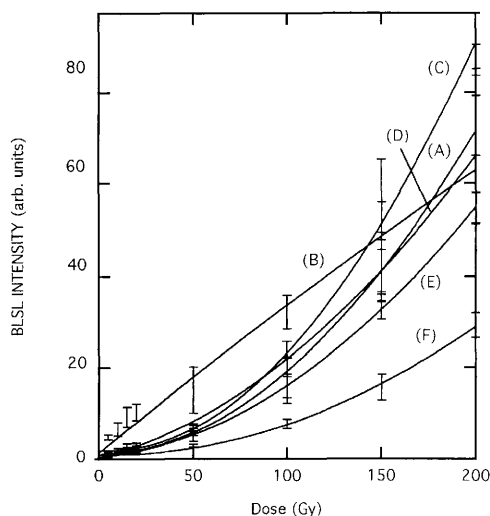


Fig. 7 Dose dependence of BLSL (Quartz, Sample 3).

- (A) Original (B) Bleach : 8 h
 (C) Anneal : 500 °C, 10 min in air
 (D) Anneal : 350 °C, 60 min in air
 (E) Anneal : 500 °C, 10 min in nitrogen atmosphere
 (F) Anneal : 350 °C, 60 min in nitrogen atmosphere.

500 °C, 10 分, 長石は窒素雰囲気、500 °C, 10 分または 350 °C, 60 分のアニールが比較的再現性がよいが、20 - 30 % の感度変化を生じる。石英

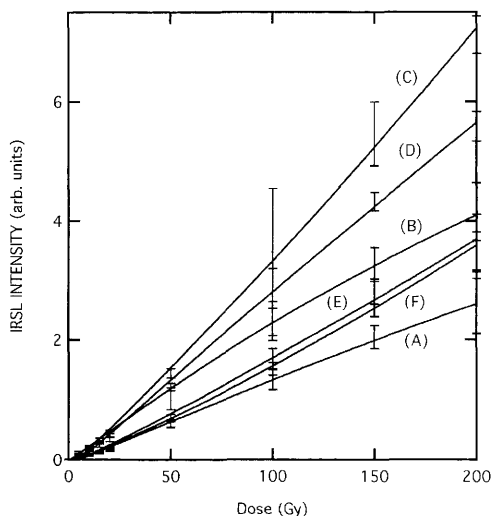


Fig. 8 Dose dependence of IRSL (Feldspar, Sample 5).

- (A) Original (B) Bleach : 8 h
 (C) Anneal : 500 °C, 10 min in air
 (D) Anneal : 350 °C, 60 min in air
 (E) Anneal : 500 °C, 10 min in nitrogen atmosphere
 (F) Anneal : 350 °C, 60 min in nitrogen atmosphere.

の場合、空气中で 350 °C, 60 分のアニールは感度変化が少ないが、線量依存性がオリジナル試料のそれとは微妙に異なる。また、アニール後の OSL は低線量域においてスプラニア現象を起こすのに対して、光ブリーチ後の OSL はわずかにサブリンニア現象を生じる傾向がみられた。

2・6 OSL 測定後の TL 年代測定の可能性 — OSL 測定後の TL 強度の放射線量依存性 —

OSL 測定した試料を TL 測定 (以下 OSL-TL 測定) して、OSL-TL 強度の放射線量依存性を、2・5 と同じ条件でアニールした試料と光ブリーチした試料について RISØ 製装置で測定した。この実験は、OSL と TL では異なる電子捕獲中心の電子が励起されることから、同一試料で OSL 年代測定と TL 年代測定が可能であるかどうかを確かめる目的で行った。結果を Fig. 9 と Fig. 10 に示す。

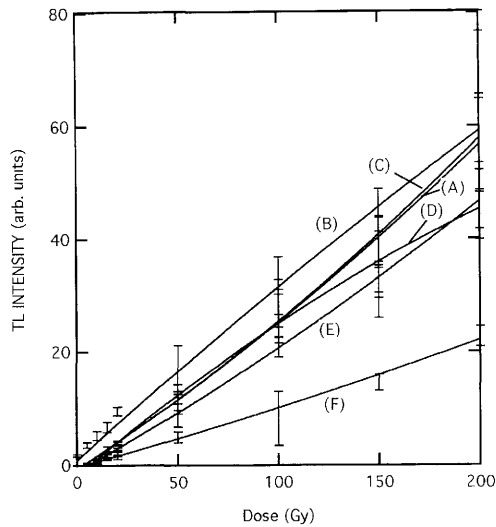


Fig. 9 Dose dependence of BLSL-TL (Quartz, Sample 3).

- (A) Original (B) Bleach : 8 h
 (C) Anneal : 500 °C, 10 min in air
 (D) Anneal : 350 °C, 60 min in air
 (E) Anneal : 500 °C, 10 min in nitrogen atmosphere
 (F) Anneal : 350 °C, 60 min in nitrogen atmosphere.

石英（試料3）では、空気中で500℃、10分アニールした試料はオリジナルの試料と同様の線量依存性を示した。石英をその他の条件でアニールした試料はアニールしない試料より強度が小さくなる傾向を示すが、OSL-TL測定によって付加線量法または再現法による年代測定が可能であると考えられる。一方、長石（試料5）をアニールした試料は強度が大きくなり、全体としてサブリンアの傾向を示すので、再現法による年代測定が適当であろう。

一方、光ブリーチした試料のOSL-TL測定では、石英と長石のいずれも γ 線照射量が0 Gyにおいて残存TLが確認されたことから（Fig. 9およびFig. 10）、年代測定への応用には風成または水成堆積物試料のTL年代測定と同様の追加実験を必要とすると考えられる。

2・7 OSL 測定条件の設定と年代測定への応用

以上の実験結果から、測定時の試料台温度、

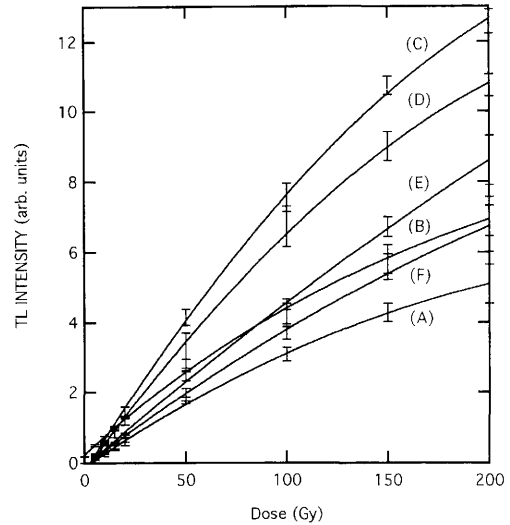


Fig. 10 Dose dependence of IRSL-TL (Feldspar, Sample 5).

- (A) Original (B) Bleach : 8 h
 (C) Anneal : 500 °C, 10 min in air
 (D) Anneal : 350 °C, 60 min in air
 (E) Anneal : 500 °C, 10 min in nitrogen atmosphere
 (F) Anneal : 350 °C, 60 min in nitrogen atmosphere.

プレヒート条件について標準的なOSL測定条件をTable 3のように設定することが適当であると判断した。年代測定において、付加線量法で測定して直線フィッティングによる解析をする場合にはアニールが必要であるが、アニールによる感度変化を最小におさえるためには、石英では500℃、10分（空气中または窒素雰囲気）と長石では500℃、10分または350℃、60分（いずれも窒素雰囲気）が望ましい。

年代測定のために使用する遺跡の風成または水成堆積物層の鉱物試料はその成因や含有する不純物によってOSL感度が異なり、年代によって吸収線量にも幅があるので、実際の測定ではTable 3に示した条件を手直しすることは当然あり得る。たとえば、前期旧石器遺跡の試料のように吸収線量が数100 Gyと予想される試料の測定ではOSL強度が大きいので、試料台温度は室温で測定することができるであろう。タイムゼロイングが完全になされているかどうか

Table 3 Optimum condition for OSL dating

Sample	Measuring Temperature (°C)	Preheat (°C(s))
Quartz	40	120 (10)
Feldspar	60	160 (60)

かということ、およびOSL感度の変化に関しては個々の試料についてチェックすることが必要である。また、テフラなどの被熱試料はOSL法とTL法を併用することができるが、風成または水成堆積物試料のOSL-TL測定では従来と同様に残存TLの定量が必要となる。

3. 結 論

考古遺跡において風成または水成堆積物試料の文化層の年代測定を石英または長石のOSL現象を利用して決定することを前提にして、OSL強度の温度依存性、OSL強度と励起光波長の関係、プレヒート処理の効果、タイムゼロイングの確認、人為的にゼロイングした試料のOSL強度の放射線量依存性と感度変化およびOSL測定後のTL年代測定の可能性に関する基礎的な実験を行った。その結果に基づいて標準的な測定条件を決定した。

OSL年代測定法は、今まで理化学的な方法がなかった風成または水成堆積物試料である考古遺跡の文化層や第四系堆積物の年代を直接決定する方法として有効であると考えられる。

謝 辞

本論は、奈良教育大学古文化財科学研究室における過去5年間のデータの一部分をまとめたものである。測定は小野佐詠子、小松久美、寺坂さと江、西村隆之、間谷美由貴諸氏によるものである。また、測定の一部は奈良女子大学高田将志助教授にご協力いただいた。これらの方々に感謝申し上げます。

本研究は科学研究費「光励起によるルミネッセンス年代測定法の開発と応用」(平成6, 7年度: 課題番号 06834004)「ルミネッセンスを利

用した新しい手法による第四系堆積物の年代測定」(平成8, 9年度: 課題番号 08680188)「遺跡の文化層の絶対年代を決定する光ルミネッセンス年代測定法の確立」(平成10, 11年度: 課題番号10680175)によるものであり、測定装置の設置には(株)古環境研究所の援助を受けた。

文 献

- 1) Guerin, G. and Valldas, G. : Thermoluminescence dating of volcanic plagioclase. *Nature*, **286**, 697-699 (1980)
- 2) Ichikawa, Y., Hagihara, N. and Nagatomo, T. : Dating of pyroclastic flow deposits by means of the quartz inclusion method, *PACT* **6**, 409-416 (1982)
- 3) Nagatomo, T., Kajiwarra, H., Fujimura, S., Kamada, T. and Yokoyama, Y. : Luminescence dating of tephra from paleolithic sites in Japan (from 10 ka to 500 ka) *Radiat. Prot. Dosim.*, **84** (1-4), 489-494 (1999)
- 4) Aitken, M. J. : "Thermoluminescence Dating", Academic Press (1985)
- 5) Tatum, S. H., Nagatomo, T., Sengupta, D., Watanabe, S., Barreto, A. M. F. and Suguio, K. : Thermoluminescence dating of eolian sediments from Sao Francisco river, State of Bahia, Brazil, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **146**, 285-295 (1998)
- 6) Ugumori, T. and Ileya, M. : Luminescence of CaCO₃ under N₂ laser excitation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 459-465 (1980)
- 7) Huntly, D. J., Godfrey-Smith, D. I. and Thewalt, M. L. W. : Optical dating of sediments, *Nature*, **313**, 105-107 (1985)
- 8) Godfrey-Smith, D. I., Huntly, D. J. and Chen, W. H. : Optical dating studies of quartz and feldspar sediment extracts, *Quat. Sci. Rev.*, **7**, 373-380 (1988)
- 9) McKeever, S. W. S., Botter-Jensen, L., Agersnap Larsen, N. and Duller, G. A. T. : Temperature dependence of OSL decay curves: experimental and theoretical aspects, *Radiat. Meas.*, **27** (2), 161-170 (1997)
- 10) 長友恒人, 北代陽子, 佐野陽子, 梶原洋, 藤村新一, 鎌田俊昭, 横山裕平, 柳田俊雄: 前期・中期旧石器遺跡の光ルミネッセンス年代測定, 日本文化財科学会第17回大会, 12-13 (2000)
- 11) Hashimoto, T., Hayashi, A., Yokosaka, K., Koyanagi, K. and Kimura, K. : Red and blue colouration of thermoluminescence from natural quartz sands, *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **11**, 229-235 (1986)

- 12) 長友恒人: “ルミネッセンス法, 考古学のための年代測定学入門”, pp. 59-76 古今書院 (1999)

Abstract

Studies on OSL of Quartz and Feldspar for Dating of Sediments

Yorinao SHITAOKA and Tsuneto NAGATOMO

Department of Archaeological Science, Faculty of Education,
Nara University of Education,
Takabatake-cho, Nara-shi 630-8528, Japan

Optically stimulated luminescence (OSL) of quartz, feldspar and fine grain minerals was investigated with the intention of establishing the optimum condition for the OSL dating of geological and archaeological sediments. Four quartzes, five feldspars and natural sediments were used for the OSL measurements stimulated with green and infra-red lights. The tests were focused on the temperature dependence of OSL intensities, the preheat-plateau tests, the effects of annealing and bleaching on zeroing and sensitivity changes and the thermoluminescence intensity of OSL-measured samples.

(Received November 27, 2000)