

黄冶唐三彩窯跡出土陶片の熱ルミネッセンス (TL) 年代測定

青木智史・出川哲朗*・長友恒人**

奈良教育大学教育学部 (古文化財科学)

(平成20年5月7日受理)

Thermoluminescence Dating of Tang Dynasty Three-color Glazed Pottery Shards from Huangye Kiln Site

Satoshi AOKI, Tetsuro DEGAWA* and Tsuneto NAGATOMO**

(Department of Education, Nara University of Education, Nara 630-8528, Japan)

(Received May 7, 2008)

Abstract

It is essentially and indispensably important for the research of ancient potteries to know the age of their manufacturing. Though the thermoluminescence method is a typical and well-used tool for estimating the age of potteries, it is not necessarily accepted by the researchers of potteries, especially those of art history. In the present work, we applied a thermoluminescence method to the shards of Tang dynasty three-color glazed pottery (Sancai, or tri-colors) which were provided by the Archaeological Institute of Henan Province. The results are consistent with the ages shown from the archaeological aspects of view. This work shows the effectiveness and validity of TL method to determine the age of ancient potteries for the researches of art histories.

Key Words : Thermoluminescence (TL),
dating method, Ceramics,
Tang Dynasty Three-color Glazed Pottery,
Huangye kiln site,
China (Henan province)

キーワード : 熱ルミネッセンス (TL),
年代測定法, 陶磁器,
唐三彩,
黄冶窯跡,
中国 (河南省)

1. はじめに

熱ルミネッセンス (Thermoluminescence ; TL) 年代測定法は、1960年代に始まった自然科学的年代測定法であり、これまで土器資料をはじめとして、陶磁器や窯・竈資料、焼土・焼石、火山灰などの被熱考古遺物の年代測定などに利用されてきた。欧米を中心に世界各国で考古遺物の数値年代評価に適用され、多くの重要な研究成果が得られている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

熱ルミネッセンス現象のメカニズムは簡潔に述べると以下ようになる。石英や長石類などの結晶性鉱物は、放射線を吸収したとき、そのエネルギーの一部が価電子帯にある電子に与えられて電子と正孔の対が生成され、電子は価電子帯から伝導帯に励起された後、電子は電子捕獲中心へ、正孔は正孔中心に捕獲され準安定状態となる。このとき電子捕獲中心が安定ならば電子はそこにとどまるため、吸収した放射線量に比例して捕獲された電子の数が增加することになる。この状態で結晶に熱エネルギーを与えると電子は励起され伝導帯を移動して正孔中心と結合し、正孔中心のエネルギー状態に依存した波長のルミネッセンスを放出する。この現象がTL現象である。例えば、陶磁器などの考古遺物が焼成や火災などの高温に曝されたとき、資料内部の石英や長石類はそれまで電子捕獲中心に蓄積してきた電子を放出し、電子捕獲中心の電子蓄積はゼロの状態になる。TL法ではこのイベントをゼロイング (ゼロセットともいう) と呼んでいる。ゼロイングの後、鉱物は再び自然放射線を吸収して電子を蓄積していくため、TL測定によって評価されるのはゼロイングから測定時まで吸収した放射線量 (蓄積線量, Paleodose ; PD) ということになる。このとき、鉱物が一年間に吸収する放射線量 (年間線量, Annual dose ; AD) を評価することができれば、蓄積線量を年間線量で除することにより被熱以降の経過年代を評価することができる。この年代値をTL年代という。つまり、陶磁器の場合、焼成以降に再加熱を被っていないければTL年代はすなわち、陶磁器の焼成年代を示すことになる。

本研究で分析対象とした唐三彩は、様々な種類のある中国陶磁の中でも特に著名なものの一つであり、国内外を問わず博物館や美術館でよく目にするものである。唐三彩は、唐時代 (7世紀後半～8世紀中葉頃を中心に) に盛んに生産された彩釉陶である。陶磁史上において唐三彩そのものは、青磁や白磁などと異なって当時の陶磁生産の主役とはいえなかったが、唐文化という国際的で多様な背景の上に成立した魅力的な陶磁器であった。唐三彩を生産した窯跡は現在までに7箇所発見されている⁽⁴⁾。本研究で測定対象とした陶片の出土した河南省黄冶窯以外で例を挙げれば、陝西省の黄堡鎮

窯や醴泉坊窯、河北省の邢窯などがある⁽⁵⁾。

河南省鞏義市に位置する黄冶唐三彩窯跡は、唐三彩窯跡の中でも最も早い1957年に発見された窯跡であり、規模も大きく、生産内容も豊富であり、操業期間も長い代表的な唐三彩生産地である。中国陶磁史上でも特に重要な窯跡遺跡であるが、発見以来近年に至るまで本格的な学術調査は行われてこなかった。しかし、2002年になり国道310号線に至る連絡道路整備が計画され、連絡道路が同窯跡を通過することが判明した。これを受けて河南省文物考古研究所が国家文物局と協議を行い、同研究所を主体として鄭州市文物考古研究所および鞏義市文物保護管理所との合同調査隊が組織され、緊急に発掘調査を実施することになった。調査の結果、窯跡6基と工房跡2箇所などが検出され、陶片などの遺物も1000袋余りが出土した。また、2003年には黄冶窯跡第Ⅱ区および第Ⅲ区の発掘調査が実施されており、新たに窯跡3基、工房跡2箇所、遺物800袋余りなどが検出されている。この発掘において特に重要であるのは、初めて唐三彩焼成窯がほぼ完全な形で検出されたことであり、同時に検出された焼成具や工房などを含めた発掘調査成果によって制作工程から焼成に至る唐三彩生産の状況が明らかとされたことは極めて画期的なことである。(黄冶窯跡の発掘調査結果の詳細は発掘中間報告書等⁽⁶⁾⁽⁷⁾を参照されたい)。

黄冶窯で唐三彩が焼成されていたのは、ほぼ7世紀後半から8世紀中葉の期間と考えられており、基本的に焼成年代は明らかといえる⁽⁸⁾。従って、本研究の目的は焼成年代を明らかにすることが主ではなく、これら焼成年代がほぼ明らかな資料の年代をTL法が高確度で評価し得るかどうかを検証することにある。

現在、考古学分野ではTL法は比較的信頼性の高い年代測定法として認められているが、美術史、陶磁史の分野においては未だ十分な信頼を獲得できてはいない。そこで、美術史的に年代が明らかな資料の年代測定を実施することにより、TL法が実効性の高い年代測定法であることを示していく必要がある。本研究に先立って実施した京都・法蔵寺鳴滝乾山窯址の操業時期推定も、同様の目的によるものであった⁽⁹⁾。また、唐三彩はその知名度とは裏腹に、黄冶窯跡を除くと、制作工程や焼成技術、生産状況などに関する情報は不足しており、未発見の焼成窯の問題を含め、未だよくわかっていない点も多い。そして、唐三彩は20世紀初頭に発見されて以来、膨大な数の贋作が世に送り出されている種であり、その問題への対応は陶磁史研究にとって重要な課題の一つとなっている⁽¹⁰⁾。そのような問題の検討を行うとき、自然科学的な分析データの必要性は高く、とりわけ、もっとも基本的な情報をもたらしてくれる焼成窯出土遺物を測定対象とすることは非常に重要であると考えられる。

本研究は、唐三彩をはじめとする陶磁史研究を進めていく上でTL法が果たしうる役割を模索する萌芽的研究の一つである。

2. 測定試料

測定対象としたのは河南省鞏義市黄冶唐三彩窯跡発掘調査によって出土した唐三彩陶片4資料 (Sample 1~4) である。今回、河南省文物考古研究所の格別の計らいによって分析の機会を得ることができた。これらの焼成年代は考古学的な見地から盛唐期の7世紀後半から8世紀中葉頃と推定される。黄冶窯跡遺跡は、陝西省銅川市黄堡鎮窯跡遺跡とともに窯体が検出されている数少ない生産地遺跡で、特に同遺跡では5基の窯跡が良好な状態で検出されており、唐三彩の生産状況を研究するうえで極めて重要な窯跡遺跡である。また、黄冶窯製品の特徴として他の唐三彩窯と比較して高品質の製品を生産していたことがあげられ、洛陽近郊の唐墓の出土品に黄冶窯の製品が含まれている可能性も高いと思われる。以上のことから、唐三彩研究において黄冶窯の製品の分析データの有用な基礎データとなるであろう。

3. 試料採取および試料処理

3. 1. 試料採取

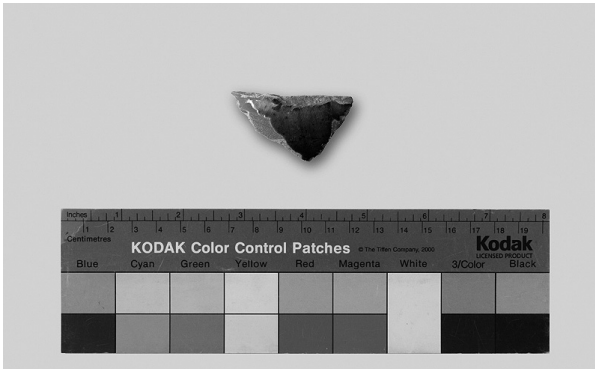


写真1 Sample 1



写真2 Sample 2



写真3 Sample 3

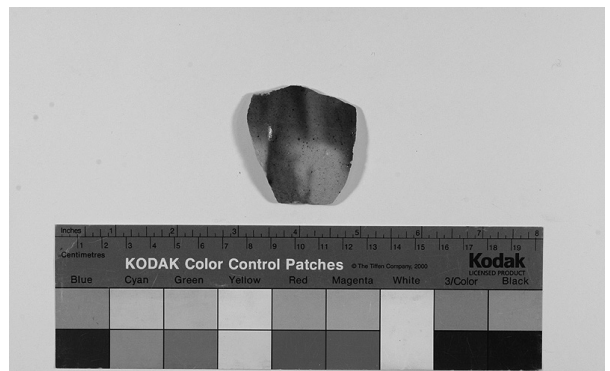


写真4 Sample 4

測定試料採取は以下の手順で行った。資料表面部分は露光により蓄積線量が減少しているため測定に用いることはできない。また、周辺土壌からの α 線および β 線の影響を除外する目的からも表面部を除去しておく必要がある。よって、暗室内(暗赤色灯下、照度1 lx以下)で表面から2mmの深さの部分までを除去した⁽¹¹⁾。作業にはミニター株式会社製の超硬カッターを用いた(以下、超硬カッター)。

今回測定対象となった陶片はいずれも貴重な考古資料であり、試料採取量は最小限にとどめなくてはならない。このため、石英粗粒子法は適用できず、比較的少量の試料で測定可能な準微粒子法⁽¹²⁾を適用した。よって、準微粒子法用の試料採取を行った。試料採取には超硬カッターを用いた。採取時に過剰な摩擦および圧力を加えないように注意しながら約350~500mgの粉末試料を採取した。採取後、200メッシュの標準篩にかけ、粒径75 μ m以下の試料を採取した。

3. 2. 試料処理

粒径75 μ m以下に粒度分けした試料を10%の過酸化水素水で16時間処理を行い、有機物の除去を行った。その後、洗浄・乾燥の後、20%の塩酸で60分間処理を行った。洗浄後、50℃の恒温槽で乾燥させた後、300メッシュの標準篩にかけて粒径50 μ m以下の試料を測定試料とした。

4. 測定

4. 1. 蓄積線量の評価

蓄積線量の測定には、DAYBREAK社製のTL/OSL自動測定装置-1150 TL SYSTEM-を使用した。用いた光学ファイバーはCorning 7-59およびSchott BG-39であり、検出波長域は350-470nmである。

蓄積線量の評価は、準微粒子法によるMultiple aliquot additive dose (MAAD) 法を適用した。MAAD法は、Natural試料（最終被熱時から自然放射線のみを吸収した試料）と任意の線量の放射線を照射した付加線量試料を測定し、生長曲線を作成して等価線量(Equivalence dose; ED)を評価する方法である（付加線量試料は、 ^{60}Co の γ 線の照射によって任意の線量をNatural試料に付加したもの）。本測定では1回の測定に2mgの試料を用い、各線量で5回の測定を行った。吸収した放射線量に対し試料のルミネッセンス強度が直線的に増加するならば等価線量は蓄積線量であるが、一般的に低線量領域において生長曲線の傾きは小さくなる。そこでスプラリニアリティ補正を行う。スプラリニアリティ補正值(SPR)の測定は、アニールした試料に付加線量を照射して測定する。アニール条件は350℃で60分間である。得られた補正值を等価線量に加えたものが蓄積線量である。また、等価線量評価のための積算温度領域はプラトーテストにより求めた。

4. 2. 年間線量の評価

本測定では発掘現場での直接測定が不可能であったため、年間線量の評価は間接測定法に基づいて行った。間接測定法は、放射性元素含有量を評価し、換算式を用いて年間線量を算出する方法である⁽¹³⁾。

放射線には α 線、 β 線、 γ 線、そして宇宙線が存在するが、それぞれ飛程が異なっており年間線量を評価する際には注意する必要がある。一般的に土壌中における各放射線の飛程は、 α 線が約0.1mm、 β 線が約2mm、 γ 線が約30cm程度である。試料採取に際し、表面から約2mmの深さまで除去するため、 α 線と β 線に関しては試料本体（胎土）由来の年間線量を評価すればよい。一方、 γ 線と宇宙線は飛程が長いので周辺環境由来の放射線量を評価しなければならない。よって、年間線量は α 線量および β 線量は唐三彩陶片胎土から、 γ 線量は陶片の周辺土壌から、宇宙線量については日本と同程度と仮定して0.15mGy/aを評価した。

周辺土壌中と陶片胎土中の放射性元素含有量は、低バックグラウンド鉛および無酸素銅で遮蔽した高純度ゲルマニウム検出器を用いた γ 線スペクトル法および同法を改良した「軟シリコン樹脂型を用いた年間線量評価法」により評価した⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。周辺土壌については独立行政法人産業技術研究所が提供している岩石標準試料（JG-

1a, JR-1, JA-3, JB-2, JB-3）で、陶片については日本粘土学会が提供する粘土参考試料（JCSS-3101, JCSS-3102, JCSS-5102）で較正して、U, Th, ^{40}K の含有量を評価した。含水率補正はZimmermanの補正式に従って行った⁽¹⁶⁾。

準微粒子法では、年間 α 線量、年間 β 線量、年間 γ 線量、年間宇宙線量の和が総年間線量である。準微粒子法における α 線量率に対する粒径補正は実際上必要ないことが先行研究によって示されており⁽¹²⁾、本研究では微粒子法と同様の年間線量評価を行った。

5. 結果および考察

蓄積線量の評価結果は表1に、陶片胎土中の放射線含有量と年間線量の結果は表2および表3、そして最終的に評価されたTL年代値は表4に示す。

図1～8に示したように、TLグローカーブは比較的良好なまともよく、生長曲線の線量依存性も良好であり、再現性の高い蓄積線量評価が可能であった。Sample 1～3については、生長曲線の線量依存性は直線性に優れており、最小二乗法による直線回帰により等価線量を評価し、スプラリニア補正を行って蓄積線量を評価した。一方、Sample 4については生長曲線が直線性に乏しかったため多項式回帰により蓄積線量を評価した。

表2に示した陶片胎土の放射性元素含有量の評価結果は、「軟シリコン樹脂型を用いた年間線量評価法」を採用して評価した。同法の信頼性は、これまでにも検証を行い確認してきているが、本研究においても結果の正当性を検討しておく必要はある。黄冶窯跡出土唐三彩の胎土分析は中国において実施されており、雷勇らによる中性子放射化分析の結果が公表されている。彼らは36試料の黄冶窯跡出土唐三彩陶片の分析を実施し、21元素（Fe, Na, K, Ce, Nd, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, Sc, Cr, Co, Rb, Cs, Ba, La, Sm, U）について含有量を評価した⁽¹⁷⁾。このうち本研究と関連するのはK, ThおよびUの含有量であり、それぞれ平均値は $1.92 \pm 0.31\%$ 、 25.9 ± 2.3 ppm、 5.52 ± 0.64 ppmと評価されている。本研究における分析結果の中央値平均は、それぞれ $2.05 \pm 0.30\%$ 、 24.67 ± 4.57 ppm、 4.88 ± 1.04 ppmであり、両者の結果は調和的といえる。よって、本研究で評価した陶片胎土中の放射性元素含有量は信頼できるものであると判断した。また、周辺土壌由来の年間 γ 線量を表3に示したが、これらの値は、1973年にFlemingが博物館などが所蔵する41点の唐墓出土陶磁の付着土を分析した際の年間 γ 線量平均値 1.5 ± 0.2 mGy/a（このうち年間宇宙線量として 0.14 mGy/aを仮定している）と整合的であり興味深い⁽¹⁸⁾。Flemingは、唐墓出土陶磁の付着土から評価した年間線量がよくまとまる理由として、河南省や陝西省

が黄土地帯という近似する地理的条件であることに原因があるとしている。その考え方を無条件に受け入れることには慎重であるべきだが、少なくとも本研究の結果と矛盾するものではない。これは、Flemingの示した周辺環境由来の年間線量が仮定値として有用なものである可能性を示しており、唐三彩をTL法による真贋判定対象とする場合に重要な指標となると考えられる。

以上の蓄積線量と年間線量の評価結果から、Sample 1~4のTL年代値は表4に示したように、それぞれ1340±250年前、1290±240年前、1220±250年前、1300±300年前となり、いずれも7世紀後半~8世紀の年代を示しており考古学的な年代観とよく整合する。4試料の平均TL年代値は1288±131年前であり、黄冶唐三彩窯の操業年代として確度の高い年代値が評価されたといえる。

今回得られた黄冶窯跡出土唐三彩陶片のTL分析の結果によって、TL法が陶磁史研究における焼成年代推定にとって実効的なツールとなる可能性を示したといえるであろう。黄冶窯跡出土唐三彩陶片がTL年代測定の対象となったのは今回が初めてであり、本研究はある意味でTL法の実効性の試金石であった。本研究の成果を受け、新たに河南省文物考古研究所から20点の黄冶窯跡出土陶片（二彩、三彩、および白磁）の分析の機会を与えられ、現在順次測定を実施している。これまでのところ本研究成果と矛盾のない結果が得られており、本研究と併せて検討することで唐三彩研究の発展に寄与しうる重要な成果を提供できるであろう。TL年代測定法の陶磁史研究に対する実効性を確立するためには、さらにデータを蓄積して検討を継続することが必要であると考えられる。

表1 蓄積線量の評価結果

Sample No	ED (Gy)	SPR (Gy)	PD (Gy)
Sample 1	7.97±0.61	3.72±1.78	11.68±1.88
Sample 2	3.98±0.72	5.88±1.52	9.86±1.68
Sample 3	5.10±0.59	3.54±1.51	8.63±1.62
Sample 4	7.86±1.78	-	7.86±1.78

表2 陶片胎土中の放射性元素含有量

Sample No	K (%)	Th (ppm)	U (ppm)
Sample 1	2.33±0.18	30.16±2.40	6.31±0.95
Sample 2	2.28±0.13	24.42±2.72	4.98±0.84
Sample 3	1.88±0.13	25.11±2.57	4.22±0.77
Sample 4	1.71±0.13	18.98±2.76	4.01±0.82

表3 年間線量の評価結果

Sample No	Annual α dose rate	Annual β dose rate	Annual γ dose rate	Annual Cosmic-ray dose rate	Total annual dose rate
Sample 1	3.98±0.13	3.39±0.74	1.35±0.05	0.15	8.72±0.75
Sample 2	3.19±0.10	3.00±0.59	1.33±0.15	0.15	7.67±0.62
Sample 3	3.02±0.10	2.63±0.55	1.33±0.14	0.15	7.14±0.58
Sample 4	2.40±0.19	2.21±0.13	1.28±0.15	0.15	6.04±0.27

mGy / a

表4 TL年代値の評価結果

Sample No	PD (Gy)	AD (mGy/a)	TL Age (before 2007)
Sample 1	11.68±1.88	8.72±0.75	1340±250
Sample 2	9.86±1.68	7.67±0.62	1290±240
Sample 3	8.63±1.62	7.14±0.58	1220±250
Sample 4	7.86±1.78	6.04±0.27	1300±300

Average of TL Age : 1288±131

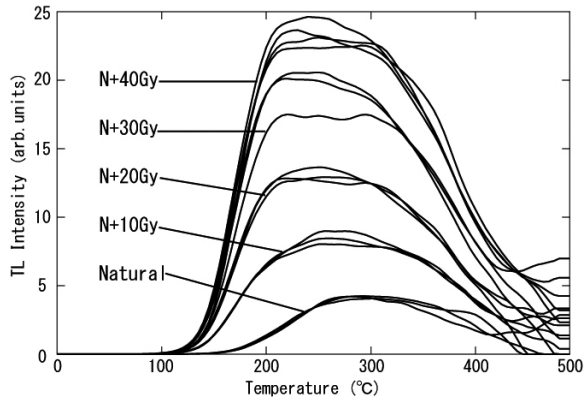


図1 Sample 1のTLグローカーブ

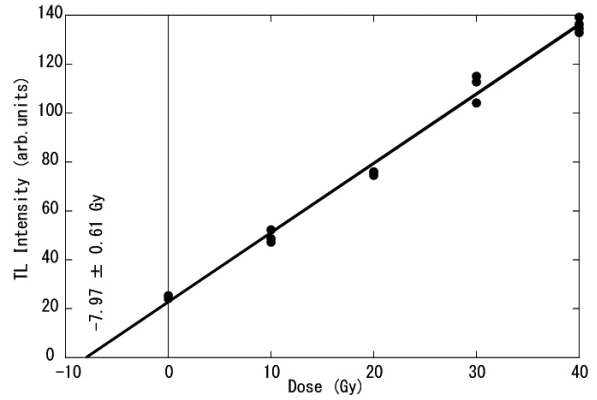


図2 Sample 1の生長曲線 (積算範囲: 280- 305°C)

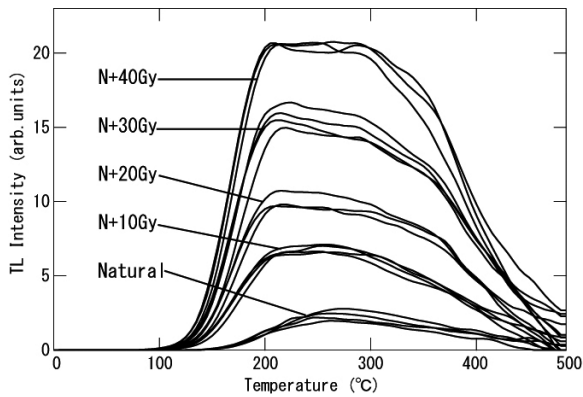


図3 Sample 2のTLグローカーブ

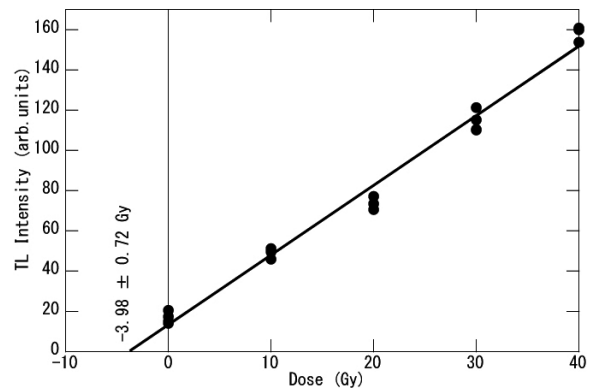


図4 Sample 2の生長曲線 (積算範囲: 285- 320°C)

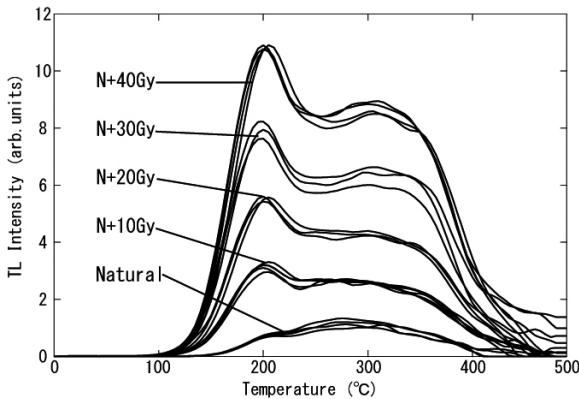


図5 Sample 3のTLグローカーブ

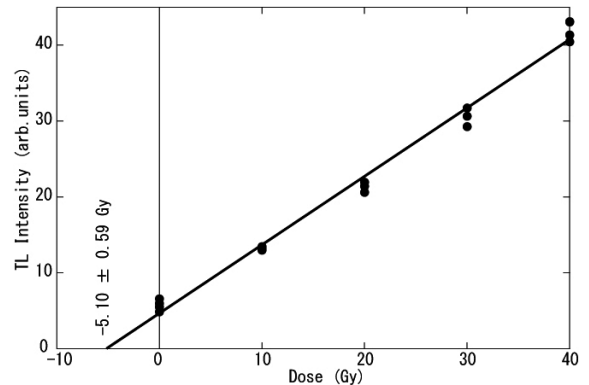


図6 Sample 3の生長曲線 (積算範囲: 265-285°C)

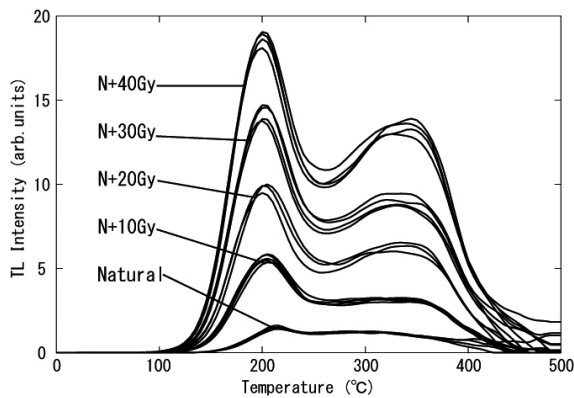


図7 Sample 4のTLグローカーブ

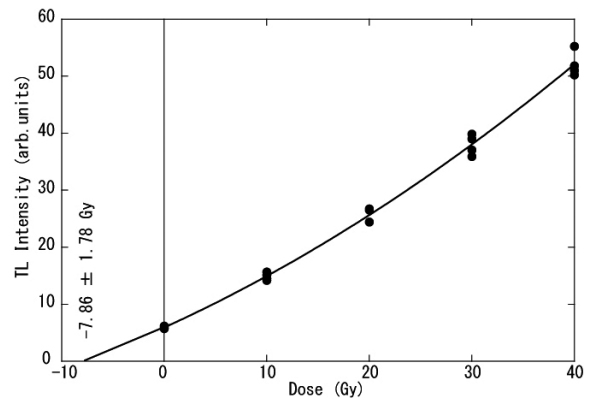


図8 Sample 4の生長曲線 (積算範囲: 260-280°C)

謝 辞

本研究で測定対象とした黄冶窯跡出土唐三彩陶片は中国河南省文物考古研究所から試料採取の機会を得たものである。この場を借りて同研究所の孫新民所長、郭木森研究員、両先生に感謝の意を表したい。

本研究は、平成18年度 科学研究費補助金 萌芽研究『唐三彩を例として陶磁器の熱ルミネッセンス法による制作年代の推定のための基礎的研究』（平成18年度、課題番号：17652019）によるものである。

参考文献

- (1) Kennedy, G. C. and Knopff, L (1960) Dating by thermoluminescence, *Archaeology*, 13, pp.147-148.
- (2) Ichikawa, Yoneta (1965) Dating Ancient ceramics by Thermoluminescence, *Bulletin of institute for chemical research, Kyoto University*, vol.43, No.1, pp.1-6.
- (3) Ichikawa, Y., Nagatomo, T. and Hagihara, N. (1978) Thermoluminescent dating of Jomon pattern pottery from Taishaku valley, *Archaeometry*, vol. 20, PART 2, pp.171-176.
- (4) 田辺征夫 (2006) 黄冶唐三彩窯の考古新発見, 奈良文化財研究所史料73冊, 独立行政法人文化財研究所.
- (5) 出川哲朗 (2004) 河南省出土の唐三彩, 洛陽の夢 唐三彩展 展覧会図録, 朝日新聞社, 大広, pp.156-162.
- (6) 孫新民, 郭木森 (2003) 河南鞏義黄冶唐三彩窯址発掘の主要収獲, 中国古陶瓷研究, 第九輯.
- (7) 河南省文物考古研究所, 中国文物研究所, 日本奈良文化財研究所 (2005) 黄冶窯考古新発見, 大象出版社.
- (8) 鄭州市文物考古研究所 編著 (2005) 河南唐三彩与唐青花, 中国・鄭州考古 八, 科学出版社.
- (9) 青木智史, 長友恒人 (2007) 熱ルミネッセンス年代測定法を用いた法蔵寺鳴滝乾山窯の操業時期推定, *東洋陶磁*, 第三十六号, pp.27-37.
- (10) 青木智史, 出川哲朗, 長友恒人 (2007) 唐三彩研究におけるTL法を用いた多角的アプローチ, *日本情報考古学会講演論文集 (第23回大会)*, Vol3, pp.7-14.
- (11) 長友恒人 (1999) ルミネッセンス法, 考古学のための年代測定入門, 古今書房, pp59-76.
- (12) 長友恒人, 下岡順直, 小林由弥 (2004) ルミネッセンス年代測定における年間 α 線量の粒径依存性の検討と準微粒子法への適用, *奈良教育大学紀要*, 第53巻 第2号, pp.11-16.
- (13) Aitken, M.J (1985) *Thermoluminescence Dating*. Academic Press.
- (14) 長友恒人, 青木智史 (2002) 年間線量評価の改良による陶磁器真贋判定法の高精度化, *日本文化財科学会第19回大会研究発表要旨集*, pp.30-31.
- (15) 青木智史, 長友恒人 (2003) 軟シリコン樹脂型を用いた年間線量評価法の陶磁器真贋判定に関する有効性の検証, *日本文化財科学会第20回研究発表要旨集*, pp.204-205.
- (16) Zimmerman, D. W (1971) Thermoluminescent dating using fine grains from pottery, *Archaeometry*, vol. 13, PART 1, pp.29-52.
- (17) 雷勇, 馮松林, 馮向前, 張松林, 廖永民 (2005) 河南黄冶窯唐三彩的中子活化分析与産地の初步研究, *河南唐三彩与唐青花*, 中国・鄭州考古 八, 科学出版社, pp.478-484.
- (18) Fleming, S.J (1973) Thermoluminescence and glaze studies of a group of T'ang Dynasty ceramic tomb goods, *Archaeometry*, Volume 15, PART 1, pp.31-52.