天然鉱物からの放射線誘起ルミネッセンス 現象の基礎研究とその利用

(新潟大学理学部) 橋本 哲夫

簡便な高感度フィルムを使用したカラー写真撮影により、放射線照射した火山噴出起源の石英粒子や陶磁器薄片から世界に先駆けて青色熱ルミネッセンス以外に赤色熱ルミネッセンス(RTL)特性を見出した。これらのルミネッセンス特性には、Al不純物とともに含有水分子や-OH基の放射線分解生成物であるH^oラジカルが大きな負の影響を与えていることがわかった。また、石英や長石鉱物に加熱や光照射を行うときのルミネッセンス(発光)量は、過去に被曝した放射線蓄積線量に依存しているので、ルミネッセンス年代として、数十万年より新しい年代測定や人為的被曝線量評価に利用できることを確認した。さらに、石英/長石粒子のRTL測定用に、小型X線発生装置を搭載したルミネッセンス(R&BTL/OSL/IRSL)自動測定システムを開発できた。このシステム開発により、遅れがちな我が国の放射線誘起ルミネッセンス分野の研究が進展することが期待される。本稿では、20数年にわたるルミネッセンス研究の跡をたどるとともに、現状および将来への展望をも記述する。

I. はじめに

蛍石の加熱に伴う発光(ルミネッセンス)は、一過(輝尽)性であることが古くから鉱山関係者の間で広く知られており、人類が最初に経験した熱ルミネッセンス(Thermoluminescence: TL)現象であった。自然放射線の電離作用で生成した電子のごく一部が鉱物中の格子欠陥や不純物に捉えられ蓄積する。この蓄積捕捉(捕獲)電子が加熱により解放されて、正孔(ルミネッセンスセンター)と再結合する際の発光がTLであり、蛍石以外に石英や長石など白色鉱物粒子から観測できる。石英粒子中の蓄積捕捉電子が常温で比較的長い安定性を有するため、第二次大戦後、TL測定による天然蓄積放射線の評価が可能となり、ルミネッセンス年代測定への利用開発が行われてきた¹⁻³⁾。

加熱以外に光照射による励起(刺激)により、ルミネッセンス(Optically stimulated luminescence: OSL)が観測可能であり、蓄積放射線線量評価にも有効なことが1986年、Huntleyにより見出された。このOSL現象そのものは、人工合成ルミネッセンス検出材を用いる放射線検出用イメージングプレート(IP)と同じ原理であり、天然鉱物のIP的利用に相当している⁴⁾。

高感度白黒フィルムによる鉱物粒子からのTL撮影に始まった著者らのルミネッセンス研究は、幸運なことに、我が国でのカラーフィルムの高感度化の時期と一致しており、簡便なTLカラー画像(TL color imaging: TL CI)を最初に公表できた。このTL CI観察から青色熱ルミネッセンス(Blue TL: BTL)以外に、赤色熱ルミネ

ッセンス(Red TL: RTL)石英粒子が普遍的に存在すること発見できた^{2,3,5)}。さらに、多彩なルミネッセンス特性への不純物や加熱温度の影響調査から、放射線分解生成物であるH^oラジカルの重要な役割を見出すとともに⁶⁾、RTL測定も可能な小型X線発生装置を搭載した高感度TL/OSL自動測定システムを開発できた⁷⁾。

II. 赤色 TL 石英粒子の発見

京都大学原子炉実験所から転任して数年目に当たる1980年代の始め、新潟大学が位置する砂丘砂から抽出した石英粒子を、暗室にてヒータ上に載せ加熱に伴うTLを写真撮影していた。撮影に慣れてきたころ、加熱中の石英粒子から微弱な赤色TL(RTL)の存在を確認できた。1980年代初頭はカラーフィルムの高感度化が国内メーカー間で行われており、次々に開発発売された高感度カラーフィルムでの撮影を試みた。その結果、TLカラー画像(TL CI)から、BTL粒子以外に、RTLを有する石英粒子が砂丘砂中に存在することを世界に先駆けて発表できた⁸⁾。

このRTL石英粒子の発見は、ルミネッセンス研究分野にとってショックとなり、数回にわたるLED(第7回学会よりLuminescence and ESR Datingが、それまでのESR and TL Datingに替わって使用されている)年代測定国際学会でRTL石英粒子関係の研究は脚光を浴びてきた。このRTL特性への実験研究が、天然鉱物からのOSL(励起波長と検出波長をフィルタ弁別して放射線誘起ルミネッセンスを選択的に検出測定)現象発見の端緒ともなった。

第1図にいくつかのTL CIを示す。田沢湖の火山噴出起源の石英粒子は、(a)で見られるように、典型的なRTLパターンを示しており、一方、水晶薄片からはBTLで

Basic and Applied Studies of Radiation-Induced Luminescence from Natural Minerals: Tetsuo HASHIMOTO.

(2003年 7月16日 受理)

第1図 鉱物粒子・薄片等からの熱ルミネッセンスカラー画像(TLCI)

(a) 火山噴出起源石英粒子(田沢湖産), (b) 新潟海岸砂から抽出した石英粒子, (c) 水晶(マダガスカル産)薄片, (d) 熱処理済み水晶薄片(薄片(c)を1,000℃で100 h), (e) 磁器円板(伊万里), いずれも数 kGy 照射後に80~400℃温度上昇間暗室にて撮影

(a)

(b)

第2図 水晶薄片(マダガスカル産)からの放射線誘起カラーセンタ画像(a)とBTL画像(b)。γ線で20 kGy 照射後観測

濃淡を示す TLCI(c)パターンが普遍的に得られる(第2図(b)からも同様なBTL濃淡パターンが観察される)。ところが、新潟砂丘砂石英粒子からはBTLとRTL混合粒子からなる TLCI(b)が観察され、熱処理を施した水晶薄片(d)の一部分および陶磁器円板(e)ではRTLパターンを示しており、これら簡便な撮影に基づく TLCIパターンから定性的な TL 情報が得られることを報告できた⁵⁾。

より定量的な情報は、画像増強管を介した極微弱光のオンライン分光器による TL の3次元スペクトル等高線表示から入手できる。第3図に新潟砂丘砂から抽出した石英粒子からの等高線図を示す。赤・青2種類の混合からなる TLCI(第1図(b))とも一致しており、RTL 石英粒子は620 nm 波長域320℃付近に TL ピークを有しており、BTL 石英粒子は470 nm 波長域で200℃と300℃付近それぞれに強・弱の TL ピークを示す。天然石英はこれまで例外なく RTL と BTL の2種類のみで区別され、RTL 石英粒子は573℃(低温型から高温型への石英の相転移温度)以上で生成した高温(β)型石英に、一方、BTL 石英粒子は転位温度以下で生成した低温(α)型石英へと起源を同定できた。前者は火山爆発由来の高温からの急冷で生成された石英(生成時に高温型石英)であり、後者は花崗岩等の深成岩からの石英や熱水生成の石英(水晶)起源であり、いずれも不純物を排除しつつ十分な冷却時間を経過して生成した石英であると解釈できた。さら

第3図 新潟海岸砂より抽出した石英粒子からの TL の3次元(波長・温度・TL強度)等高線表示

石英粒子はγ線で8.7 kGy 照射し加熱しつつ高感度分光器で連続測定。

に、BTL 水晶薄片試料を人工的に加熱・冷却(1,000℃から室温まで半日程度)することにより一部分RTLに変化しており(第1図(d)参照)、陶磁器からRTLパターンのみが観察でき(第1図(e)), また焼成考古遺物から抽出した石英粒子もそのほとんどがRTL特性を有しており、RTL特性には高温加熱・急冷が関係していることを見出した。我が国は火山活動の活発な国であり、赤色TL石英粒子の普遍的な観察と調和していた^{1,5)}。

石英粒子からの青・赤色TLの熱力学的パラメータを、繰り返し昇温・等温焼変法と理論式に基づくグローカーブを実験で得たグローカーブにフィティングする方法を用い、活性化エネルギーや頻度因子から関与する捕捉電子の寿命を評価した。その結果、330℃付近の発光ではRTLの方がBTLより1桁以上安定であり、RTL測定からは数十万年程度までのルミネッセンス年代測定が適用可能と見積ることができた³⁾。

Ⅲ. ルミネッセンス特性と不純物の関係

放射線誘起ルミネッセンス特性はSiO₂マトリックス材に含まれる賦活剤としての不純物原子や格子欠陥の性質を反映している。ゾル・ゲル法で微量不純物を添加して合成石英ガラスを作製し、ルミネッセンス特性への影響を調べた。その結果、不純物をドーブしない純粋な合成石英ガラスからはTLは全く観察されず、AlとNaを添加した石英ガラスからは不純物濃度に依存したBTL強度が得られた。

この結果に反して、天然石英(水晶)試料からのAlとNa不純物濃度(Al: 数ppmから150ppm程度, Na濃度はAlのはほぼ1/3と一定している⁸⁾)とBTL強度は逆相関を示しており、石英でのルミネッセンスを含めた放射線誘起現象がAlやNa不純物濃度のみでは整合性良い解釈はできなかった。

中性子放射化分析やEPMA(電子プローブマイクロアナライザ)で検出できない石英中の不純物として、含有水分子や-OH基を顕微赤外線分光器で調べた。その結果、第4図に示すように、Al-OH(3,378 cm⁻¹吸収ピーク)由来のマッピングパターンは、BTL(第2図(b))や水分子由来の-OH吸収パターン、さらにはカラーセンタ濃度の濃淡パターン(第2図(a))とは逆相関を示していた。EPMAパターンからのAl不純物濃度と-OH濃度は正の相関を有していたことから、放射線誘起現象にAlと-OH不純物が互いに関わりを持つことがわかる。天然石英を低温下(液体窒素温度)でγ線照射後、低温測定したESRスペクトルからは、-OHや水分子の放射線分解生成物としてのH⁰(水素原子)ラジカルとAl正孔センターが、いずれもAl濃度に正の相関を持って検出された。これらのことから、Al不純物付近に存在していた水分子や-OH基の放射線作用で生成したH⁰ラジカルが、-150℃以上では石英中を動くことが可能

第4図 水晶薄片(マダガスカル産)からの赤外線吸収Al-OHのマッピング
マッピングは第2図の正方面abcを走査して得た

となり、BTLをもたらずAl正孔センタと再結合しセンタ濃度を減少させるため、Al濃度と放射線誘起現象は逆相関を示すと解釈できた⁹⁾。合成石英ガラスを使用する光通信用のガラスファイバ線では、-OH基は微量存在していてもAl不純物が全く含有されてないため、自然放射線由来のカラーセンタによる経時変化が無視できるのであろう。

Ⅳ. 考古遺物の年代測定や産地分析

第5図に示すように、鉱物生成や焼成作用・太陽光光曝によりルミネッセンス源がゼロセットされ、その後、天然放射線や宇宙線が再び作用し、ルミネッセンス源を蓄積する。この蓄積ルミネッセンスの強さは経過年代とその場での環境放射線線量に対応する。未来へのルミネッセンス増加を予測するために数種の年代相当の放射線線量(放射性核種の化学分析またはγ線スペクトロメトリーや試料採取現場で線量測定器で求める)で人工的

第5図 ルミネッセンス年代測定原理の概念図

に照射する。照射試料からのルミネッセンス強度を相当年代値に対してプロットし、これらを通る直線を過去側に延長してルミネッセンス強度ゼロの横軸との交点が、ゼロセット時以来の年代を与えることになる¹⁾。

このルミネッセンス年代測定法としては現在、TL と OSL 測定法が開発されており、鉱物試料としては考古学遺物などから抽出した石英と長石粗粒子や微粒子が用いられている。近年、同じ石英や長石粒子試料分画を用いて照射とルミネッセンス測定を繰り返す、単分画再現 (Single Aliquot Regenerative Dose: SAR) 法の適用が信頼性高い結果が得られている。

SAR 法を用いた RTL 年代測定法は著者の研究室で初めて試みられ、人類学的にも重要な数十万年から100年程度までをカバーする幅広い絶対年代測定法として認められてきている。実際に、この RTL 年代測定法を、新潟県柏崎市ナウマンゾウ化石骨や縄文式土器片・須恵器窯跡に適用し、地質学者や考古学者が地層や文様の様式などから推定した年代と調和した年代値を得ることができた。

捕捉電子の励起を光照射によって行い、励起光を除去した波長域で放射線由来のルミネッセンスを測定する OSL 年代測定法は、考古学や人類活動の第四紀と関連深い堆積層の年代測定に適していることから、注目されている。

これらルミネッセンス年代測定の適用範囲としては、100年程度から数十万年までと広いダイナミックレンジを有しており、特に¹⁴C 年代測定が不正確になる5万年以上の年代測定法として期待されている。

TL や OSL 測定は、天然蓄積線量のみならず、JCO の臨界事故や広島原爆由来の人為的な被曝線量評価にも有用であった。

放射線照射直後の燐光としてのアフターグロー (afterglow: AG) も、照射後できるだけ早く暗袋中で市販のネガカラーフィルムの感光面に押し当てることにより、簡便にアフターグローカラー画像 (AGCI) を得ることができる。

数地域から採取した古墳時代の須恵器片からの X 線

第6図 須恵器片より得た AGCI のカラー画像解析を用いた古窯の群分けと古墳出土須恵器片

照射由来の AGCI には、原料である粘土に含まれる長石の細粒子から多彩な AG が観察され、須恵器の産地ごとに異なった発光色パターン分布を示した。AGCI 撮影フィルムをもとにカラー画像解析を行った結果、第6図に示すように、須恵器古窯ごとに群分けが可能であり、須恵器の伝播を探る新たな方法として使えることがわかった。実際に新潟県六日町市の飯綱山古墳群 (5 世紀後半) の10号古墳から出土した須恵器片は、AGCI パターンからは大阪府堺市の陶器古窯群に属しており、形式や文様から予想されていた結果と一致しており、考古遺物の産地や伝播に関する情報を探ることができた¹⁰⁾。

V. ルミネッセンス自動測定システム開発

実際には、自然界の放射線作用により、鉱物粒子中に蓄積した捕捉電子や正孔由来の極微弱な TL や OSL・IRSL (赤外光励起ルミネッセンス) を高信頼度で検出・測定する必要がある。考古学試料では特に測定鉱物試料は少なくすみ、かつ未来を予測する人工放射線照射も簡便に行えることが望ましい。そこで、人工放射線照射による (未来への) ルミネッセンス応答性を調べるため、放射性同位体 (RI) 線源の代わりに小型 X 線発生器を搭載したルミネッセンス自動測定システムを開発した。第7図に今回開発したルミネッセンス (TL/OSL) 自動測定システムの概念図を示す。

RTL を含む TL・OSL 測定のため、加熱体としてセラミックヒータ (32 W × 4 本 = 120 W 程度の出力とする) を組み合わせクラスヒータとして使用することで、通常の100 V 電源使用と温度制御を可能とした。

一方、OSL 測定には、石英と長石の両試料の適用を目指し、前者は青色の LED (日亜化学製, NSPB 500 S, 470 nm の青色域にピーク) により励起光を照射し、後者は赤外線 (IR) LED (浜松ホトニクス社製, L 2690-02, 890 nm または L 2388-01, 940 nm にピーク) による励起光を照射することとした。石英試料からの青色光励起 OSL 測定では、400 nm よりも短波長側のルミネッセンスを適当な光学フィルタで選択測定した。一方、長石試

第7図 TL/OSL 両用ルミネッセンス自動測定新システムの概念図

第8図 石英粒子 RTL グローカーブ(a)と OSL 壊変曲線(b)
新ルミネッセンス自動測定器システムを使用し、新薬師寺瓦
からの抽出石英粒子に SAR 法を適用

料では IR-LED からの赤外光で励起し、可視光域 (IRSL と呼ばれる) または赤色域のルミネッセンスが測定できる仕様とした⁷⁾。

第8図に本測定システムを用い、新薬師寺瓦から抽出した石英粒子に SAR 法を適用して得た RTL グローカーブ(a)と OSL 壊変曲線(b)を示す。これらの実験曲線からルミネッセンス線量応答曲線を作成し、瓦の焼成以降の蓄積被曝線量を見積もることができた。さらに、瓦中の放射性核種の γ 線スペクトル測定結果と宇宙線から見積もった年間被曝線量を使用し、ほぼ創建以来の経過年数に一致した年代値を評価できた。

Ⅵ. ルミネッセンス研究の最近の話題と今後

1990年代の初頭に、中村修二教授が開発した青色発光の LED (発光ダイオード、日亜化学(株))からの 470 nm にピークを有する光が、石英粒子の OSL 測定のための励起(刺激)光として最適であり、今日広く使われている。一方、ルミネッセンス感度が高い長石粒子は、IRSL 測定に基づいた年代測定の発展が期待されており、常温での自然減衰(フェディング)が無視できる赤色域の IRSL や RTL の利用が有望視されており、現在その方向に向けての開発が進んでいる¹⁰⁾。また、旧石器など考古遺物の捏造問題を解決するには、上述の OSL 測定が最も役立つと考え、発掘現場での測定を目指したルミネッセンス測定器の小型化にも取り組んでいる。

20世紀に物質科学が急速に進進したため、その分野を専門とする理科系の人々と、文科系や一般の人々との間に齟齬を来しており、その溝の拡大傾向は終息する気配が見られない。21世紀の重要な学問分野の一つとして、この溝を埋める文理融合型の研究分野が位置することは確かであろう。考古遺物のルミネッセンス年代評価等の研究は文理融合型研究の自然科学分野からのアプローチとして注目されてきている。これらに加えて、学生・生徒や原子力施設周辺部の人々を含めた公衆への放射線や原子力エネルギーのリタラシー教育にもルミネッセンス研究手法や成果は役立つであろう。

ここでの成果は、修論・卒論研究等のため研究室に在席された院生・学部生・研究生および測定システム製作を手伝って頂いた企業の方々のご協力の賜であります。

関係者の方々に記して深く感謝申し上げます。

－参考文献－

- 1) 橋本哲夫, さまざまな年代測定・判定法, (6)ルミネッセンス法シリーズ「考古学と自然科学」第四巻年代測定学・地球科学, 同成社, 84~98(1999).
- 2) 橋本哲夫, ぶんせき, 296(1994).
- 3) 橋本哲夫, 応用物理, **62**, 584(1993).
- 4) 橋本哲夫, *Radioisotopes*, **50**, 147(2001).
- 5) 橋本哲夫, 放射線, **26**, 25(2000).
- 6) T. Hashimoto, *et al.*, *Radiat Meas.*, **33**, 431(2001).
- 7) T. Hashimoto, *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**, 108(2002).
- 8) T. Hashimoto, *et al.*, *Radiat. Meas.*, **26**, 233(1996).
- 9) T. Hashimoto, *et al.*, *Radiat. Meas.*, **27**, 243(1997); **37**, 479(2003).
- 10) T. Hashimoto, *et al.*, *Ancient TL*, **18**, 5(2000).
- 11) T. Hashimoto, *et al.*, *Ancient TL*, **21**, 1(2003).

著者紹介

橋本 哲夫(はしもと・てつお)

1964年金沢大学理学部化学科卒, 66年同大学院理学研究科修士課程修了。京都大学原子炉実験所助手。75年新潟大学理学部化学科助教授を経て87年同教授現在に至る。専門は、放射化学・環境放射能・放射線計測・ルミネッセンス応用学。「鉱物を用いた放射線誘起ルミネッセンス現象の新研究法開発と考古遺物研究への応用」により平成14年度日本原子力学会賞学術業績賞を受賞, 国立歴史民族博物館兼任教授、原子力学会関東甲越支部新潟支局長, 原子力安全委員会・環境放射線モニタリング中央評価分科会副委員長, 新潟県原子力発電所周辺環境監視評価会議委員などを現在務める。