

貝殻の熱ルミネッセンス年代測定法

—— 線 量 測 定 ——

蜷 川 清 隆

1. はじめに

貝殻の年代測定は ^{14}C 法以外に、最近ではESR法によっても可能になった。¹⁾しかし、熱ルミネッセンス(Thermoluminescence, 以下TLと略記)による年代測定法は、偽グローがあらわれるために、今まで成功していない。この報告では、貝殻の偽グローの測定の結果を示し、適当なフィルターの使用によって、偽グローを除去する方法を述べる。

2 熱ルミネッセンス年代測定法

TLによる年代測定法は、試料が天然の放射線にさらされて蓄積した吸収線量をTLで測定することによって、その年代を推定するものである。試料の吸収線量率が時間的に一定であるとき、その年代は次の式で与えられる。

$$\text{年代} = \frac{\text{試料の吸収線量}}{\text{試料の年間吸収線量}} \quad (1)$$

年間吸収線量は、その試料の1年間の吸収線量で、これは試料の置かれていた環境中のウラン系列、トリウム系列の放射性物質及びカリウムの定量を行なって推定するか、あるいは $\text{CaSO}_4(\text{Tm})$ のような感度の高いTL線量計素子を試料の置かれていた地層に埋め込んで、測定することができる。吸収線量は次のようにして決める。試料が過去に天然の放射線にさらされて蓄積した吸収線量の上に、さらに人工的に ^{60}Co の γ 線、 ^{90}Sr の β 線などの放射線を既知量、線量を変えて照射し、それぞれのTLを測定する。線量とTLの量の関係を直線で近似し、TLの量が零になる線量が吸収線量である。この方法で得られる年代は、例えば土器の場合、それが最後に高熱された時期を、また貝殻など生物の遺体の場合、その生物組織が形成された時期を与える。

試料をヒーターの上に載せ、その温度を一定の速さで上昇させていくと光を発する。その光の強度は温度とともに変化し、この光量と温度との関係を示す曲線をTLグロー曲線という。この光は

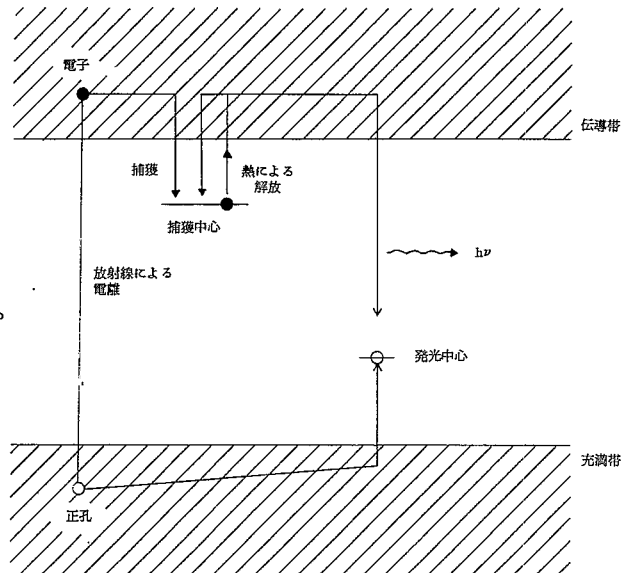
次のような過程で放出される。放射線の照射を受けた物質中の電子は電離され、伝導帯を拡散した後、捕獲中心に捕獲蓄積される。これを加熱すると捕獲されていた電子は再び伝導帯に解放され発光中心において光を放出する（第1図）。

吸収線量があまり大きくない範囲では捕獲蓄積された電子数は吸収線量に比例する為、加熱時に発光する光量は吸収線量に比例する。捕獲された電子がどの温度で解放されて発光するかは、物質にどのような準位の捕獲中心があるのかによって異なっている。

グロー曲線の形は、通常2つのタイプで代表される。その1つは1次のグロー曲線で、発光率が捕獲されている電子の数 n に比例する場合、他の1つは2次のグロー曲線で、発光率が n^2 に比例する場合である。

そして温度を一定に保った時の発光強度の変化（減衰特性）は、1次の場合

$I_0 \exp(-t/\tau)$ (τ は寿命) に従って減少し、2次の場合 $I_0 / (1+t/\tau)^2$ に従って減少していく。²⁾



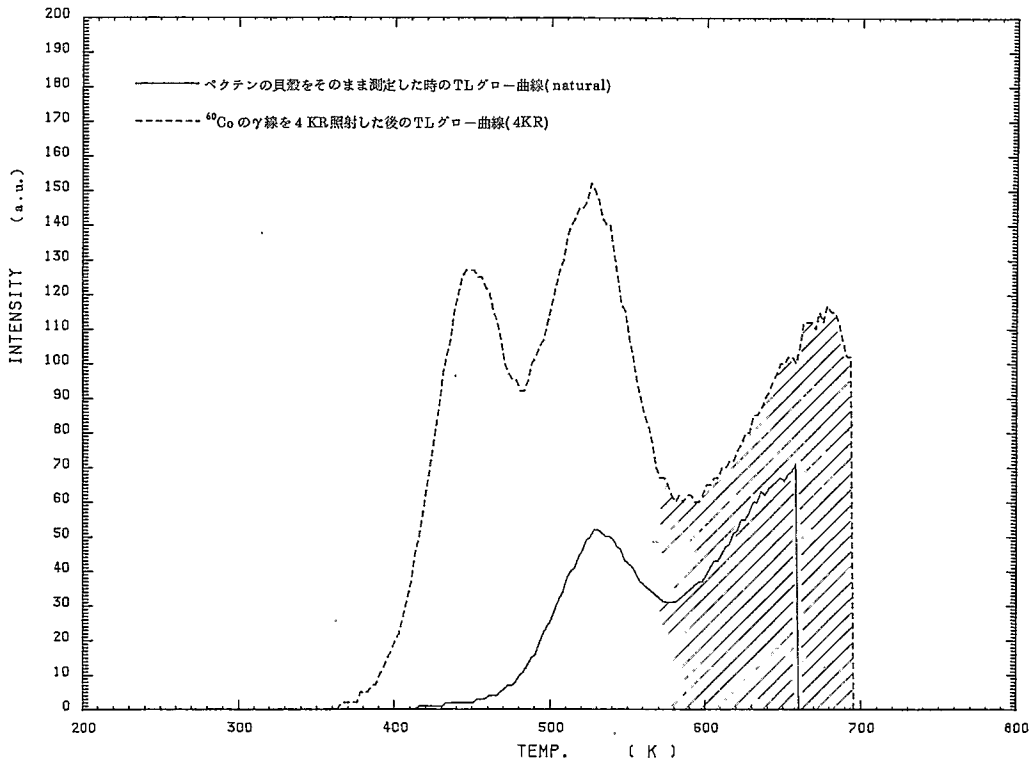
第1図 熱ルミネッセンスの起こる過程

Fig.1. Thermoluminescence process

3. 貝殻の選択及び偽グローの除去

軟体動物の単殻類、多殻類、腹足類、斧足類、掘足類、頭足類の貝殻中の CaCO_3 は、カルサイト（六方晶系）、アラゴナイト（斜方晶系）のどちらかから、又は双方によってできており、その分類学上の種によって決まっている。TL測定において、アラゴナイトは180 K、250 Kにしかグロー曲線ピークがない。³⁾ これは常温より低く年代測定に適用できない。カルサイトは350、450、500、600 K³⁾、又は350、500、600、700 K⁴⁾ などにピークがあり年代測定に適用できる。カルサイトを作る軟体動物はホタテガイやカキなど斧足類の一部の種に限られている。以下の実験では、千葉県成田層から採取したカルサイトの貝殻であるペクテン（斧足類、いたやがい科）、神奈川県下田上部層から採取した同じくカルサイトの貝殻であるクラミス（斧足類、いたやがい科）を用いた。

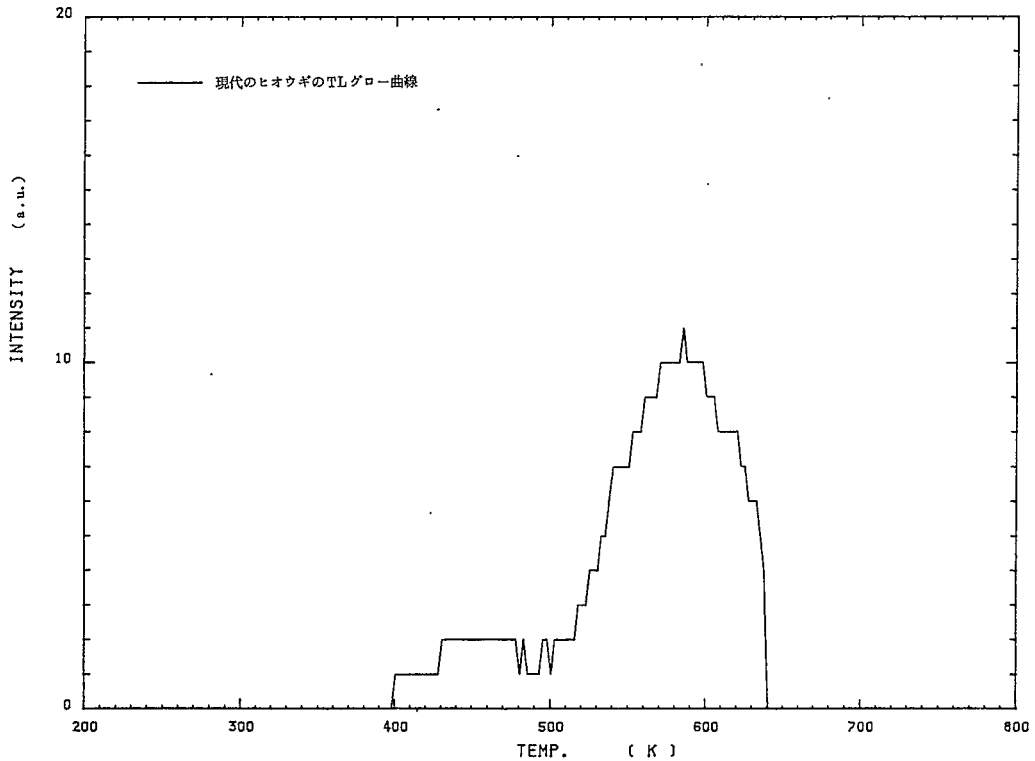
第2図はペクテンの貝殻をそのままTL測定した時（以下naturalと略記）と、人工的に ^{60}Co の γ 線を4 kR照射した時のTLグロー曲線である。4 kR照射した試料は、470 K、520 Kに特徴的なピークを有している。年代測定には520 Kのピークを使用するが、約570 K以上の温度領域



第2図 ペクテンのTLグロー曲線（斜線は偽グローの部分である）

Fig. 2. TL glow curves for the fossil Pecten (Oblique lines show the portions of the spurious glow)

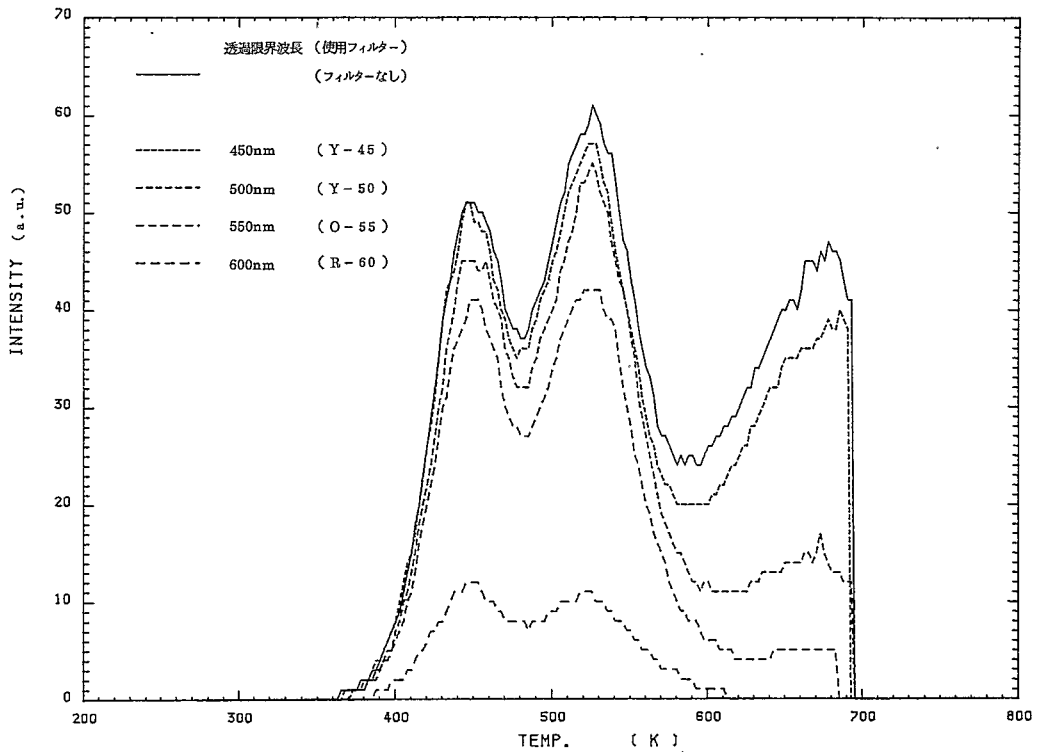
（第2図の斜線の部分）に偽グローがでて重なっていると考えられる為、そのままでは使用することはできない。約570 K以上の温度領域での発光を偽グローと見なすのは、吸収線量との相関があきらかでなく、粉碎すると増加し、酸によるエッチングによって相当部分抑制されるからである。また偽グローが生じていることは、年代的には零と考えられる現代の貝殻さえも発光することから押し量ることができる。例えば、現代のヒオウギ（斧足類、いたやがい科）のTLグロー曲線は、第3図のように放射線照射を受けていないにもかかわらず、発光している。偽グローの原因として、有機基質の酸化によるルミネッセンス、貝殻をつぶす時の圧力によって蓄えられたエネルギーの光としての解放なども考えられるが、粉碎の前でも存在していることから、何らかのガスがカルサイト表面へ吸着することによって光るルミネッセンスだと推測される。だが、はっきりした原因はわかっていない。



第3図 現代のヒオウギのTLグロー曲線

Fig. 3. A TL glow curve for the modern *Chlamys nobilis*

しかし、重要な点は偽グローと真のグローとは発光スペクトルが異なることである。第4、5図は、4 kR 照射したペクテンと、ヒオウギを試料として、色ガラスフィルターを用いて、透過限界波長を変えた時の TL グロー曲線の変化を測定したものである。第6図は、使用した色ガラスフィルターの分光透過率曲線である。第4図のペクテンの470 K、520 Kのピークは、550 ~ 600 nmの波長領域で主として発光しているのに対して、570 K以上の温度領域では、450 ~ 500 nmの波長領域で主として発光している。またヒオウギでは580 nmより短い波長で発光している。このことから、O-58のフィルターを使用すると偽グローが除去できることがわかる。このフィルターでの偽グローの除去は、酸によるエッチングでの除去よりも大きい。ヒオウギの場合、酢酸によるエッチングでは偽グローを50%程度しか除去できなかったが、フィルターでは100%除去できる。また、ペクテンではエッチングによって相当除去することができるが、フィルター使用に比べて劣っている。フィルターO-58を使用したペクテンのnatural, 4 kRのTLグロー曲線は第7図のよう



第4図 色ガラスフィルターを用いて、透過限界波長を変えた時のTLグロー曲線の変化(4 kR 照射したペクテン)

Fig. 4. TL glow curves measured using various color filter glasses (the fossil Pecten exposed by 4 kR)

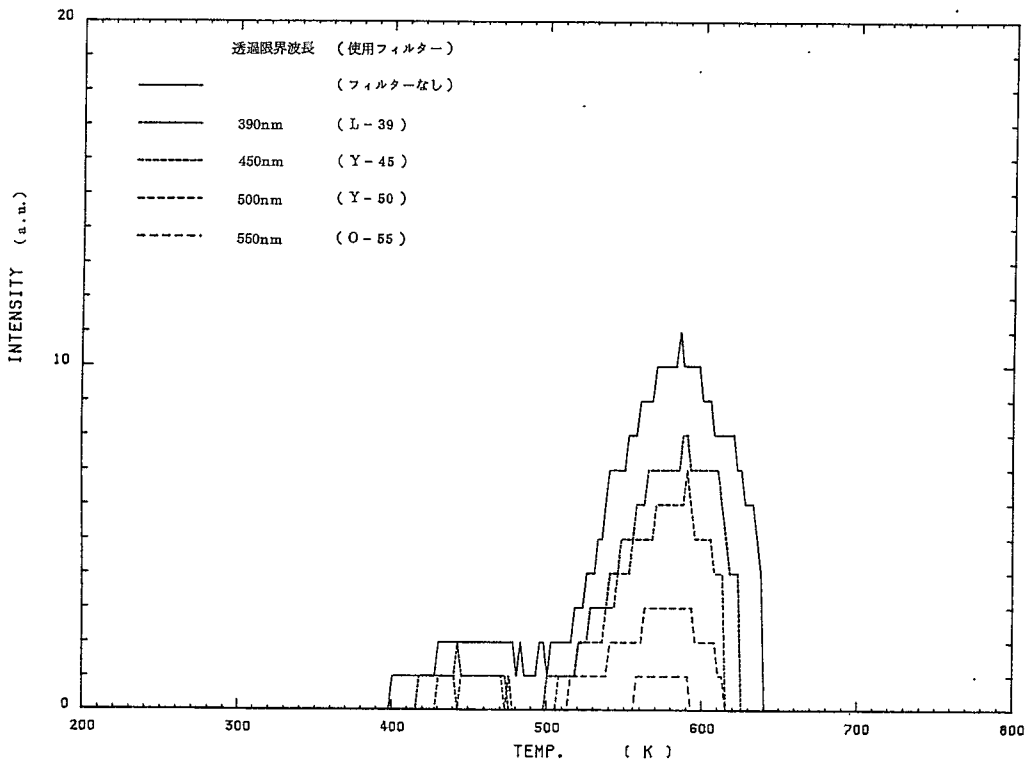
になる。これによって、真に放射線に依存するTLグロー曲線を得ることができると考えられる。以下の実験ではフィルターO-58を使用して測定を行なった。

4. ピーク分離及び線量測定

第7図からもわかるように、 ^{60}Co の γ 線を人工的に照射すると、520 K以外に470 Kの準位のピークがでてくる。TLグロー曲線はこれらの準位のグローの和であるから、計算によって分離を行なう必要がある。まず測定されたTLグロー曲線を分解する為に、各ピークの減衰特性を測定した。第8図は、4 kR 照射したペクテンの温度を435 Kに保った時の発光強度の時間変化である。この減衰曲線を函数 $I_0 \exp(-t/\tau)$ と $I_0/(1+t/\tau)^2$ にテイラー級数逐次近似法で近似した。結

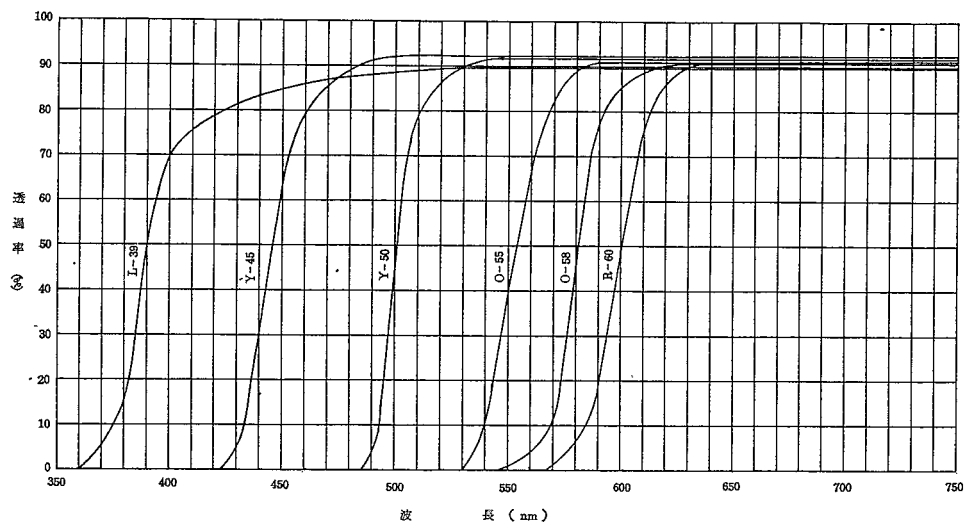
果はそれぞれ図中の破線である。これより、470 Kの準位の発光は2次のグロー曲線であると考えられる。同様に第9図は、同じ試料をさらに535 Kに上げ、一定に保った時の発光強度の時間変化である。この曲線を470 Kと同様に近似すると、それぞれ図中の破線となった。この結果、520 Kの準位も2次のグロー曲線であると考えられる。

このことから、バクテンのnaturalのTLグロー曲線を520 Kの準位の2次のグロー曲線から出来ていると近似し、4 kRのTLグロー曲線を470 Kと520 Kの2つの準位による2次グロー曲線の和からできていると仮定して近似すると(補参照)、実験値と良い一致をみた(第7図)。クラミスについても、同様に良い一致をみた。



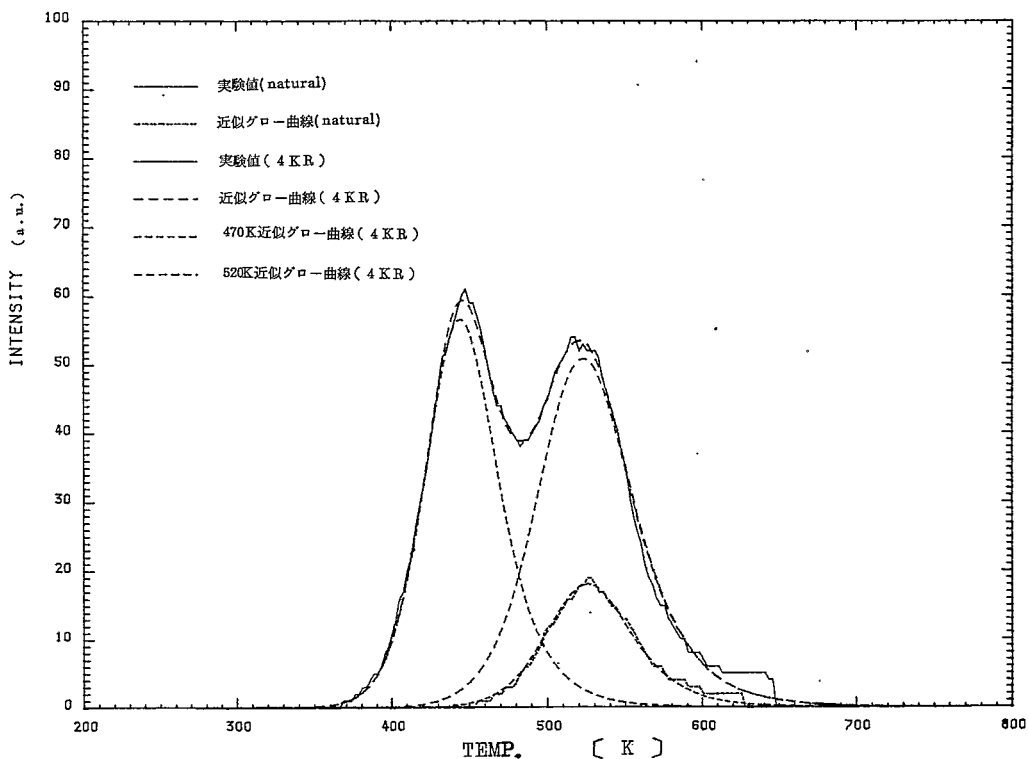
第5図 色ガラスフィルターを用いて、透過限界波長を変えた時のTLグロー曲線の変化(現代のヒオウギ)

Fig. 5. TL glow curves measured using various color filter glasses (the modern *Chlamys nobilis*)



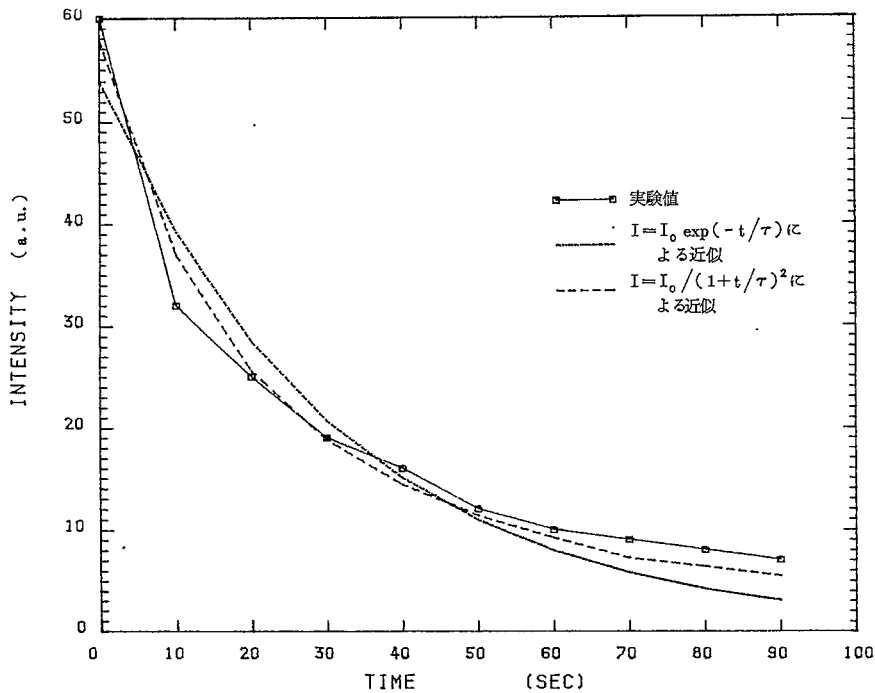
第6図 色ガラスフィルターの分光透過率曲線

Fig. 6. Spectral transmittance curves of color filter glasses



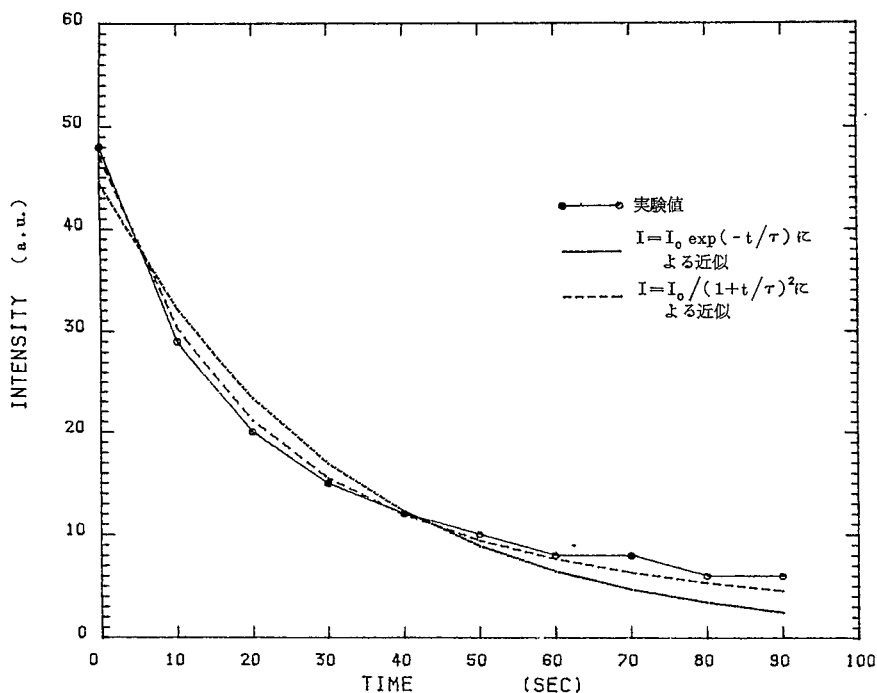
第7図 色ガラスフィルター O-58 を用いた時の TL グロー曲線とテイラー逐次近似法によって近似したグロー曲線 (ペクテン)

Fig. 7. TL glow curves measured using the color filter glass O-58 and approximated TL glow curves (the fossil Pecten)



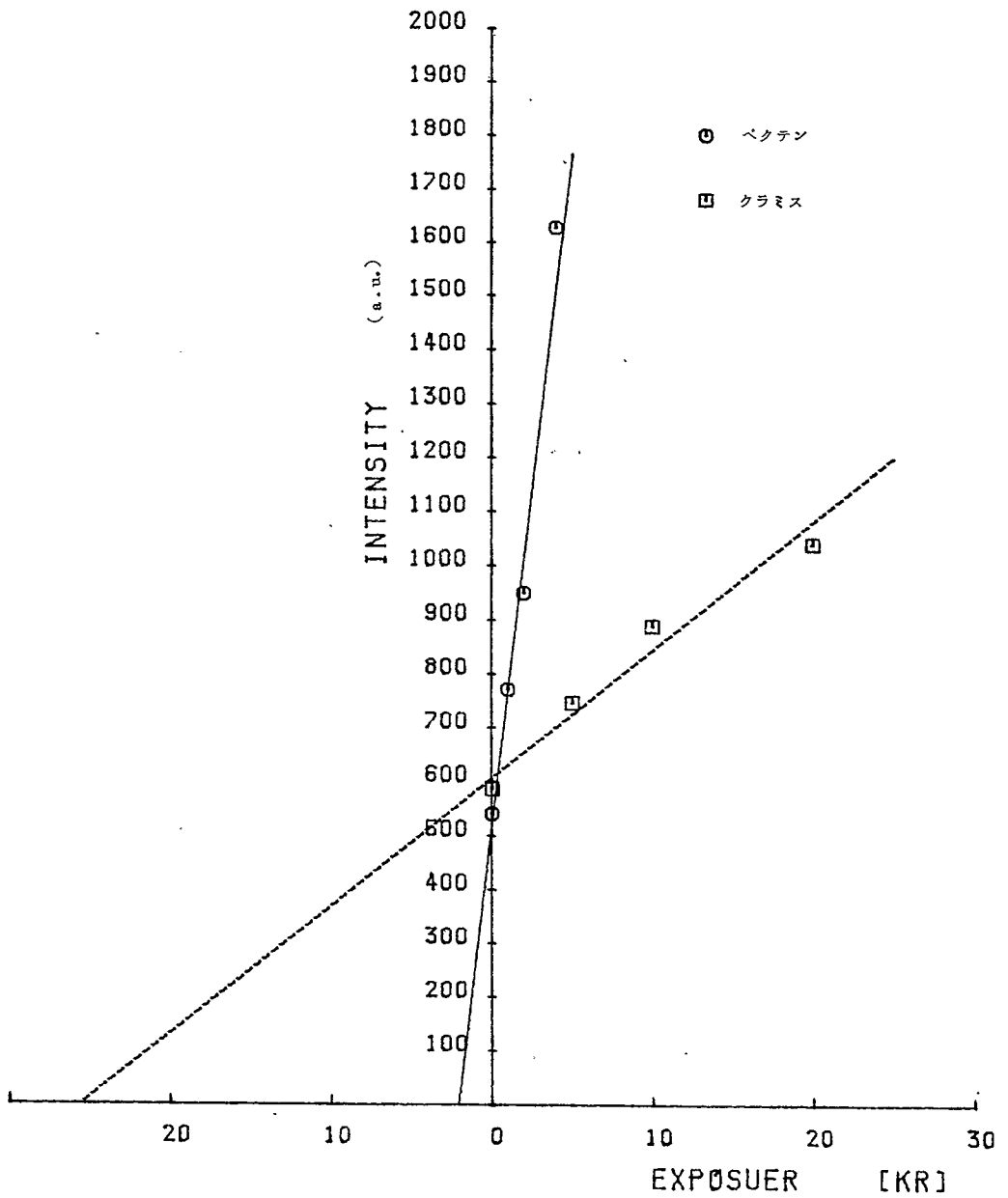
第 8 図 435 K における発光強度の減衰曲線及び近似曲線 (4 kR 照射したペクテン)

Fig. 8. A decay curve of the emission intensity at 435K and approximated curves (the fossil Pecten exposed by 4 kR)



第 9 図 535 K における発光強度の減衰曲線及び近似曲線 (4 kR 照射したペクテン)

Fig. 9. A decay curve of the emission intensity at 535K and approximated curves (the fossil pecten exposed by 4 kR)



第10図 ^{60}Co の γ 線照射によるクラミス、ペクテンの 520 K 準位の TL の量の成長

Fig. 10. Growthes of the integral values of approximated glow curves with 520K peak for the fossil Chlamys and Pecten by irradiation with gamma radiation from ^{60}Co

貝殻の吸収線量測定の為、ペクテンには ^{60}Co の γ 線を 1, 2, 4 kR 照射し、クラミスには ^{60}Co の γ 線を 5, 10, 20 kR 照射した。これらの試料と natural の試料の TL を測定し、上と同様な方法で、照射した試料については、グロー曲線を 470 K と 520 K の 2 つの 2 次グロー曲線の和で近似し、natural の試料については、グロー曲線を 520 K の 2 次のグロー曲線として近似した。純粋な 520 K 準位による TL の量を算出する為、分離した 520 K ピークの近似曲線の積分値を求めた。 ^{60}Co の γ 線の照射線量を横軸にとって、この積分値をプロットしたのが第 10 図である。試料が過去に蓄積した線量は、最小自乗法で近似した直線が横軸と交わる点となる。これより、ペクテンの吸収線量は $1.8 \pm 0.2 \text{ krad}$ 、クラミス $23 \pm 3 \text{ krad}$ となった。(ただし、この計算では吸収線量 = $0.88 \times$ 照射線量としている)

5. 検 討

ペクテンを採取した成田層は、神奈川県下では吉沢層に対応していると考えられ、クラミスを採取した下田上部層に比べて新しい地層である。ペクテンの吸収線量がクラミスに比べて小さいのは、この事を裏づけているものと考えられる。年間吸収線量を $100 \text{ mrad} / \text{year}$ と仮定すると、ペクテンは 18 ± 2 千年、クラミスは 23 ± 3 万年と推定される。

TL 測定では、照射した試料のグロー曲線と natural のグロー曲線の各温度での比をとり、その値が一定になる領域を吸収線量測定に使用する(プラトーチェック)。今回の測定においてもプラトーチェックを行なったが、一定になる場合と、ならない場合があった。これは、520 K のピークの高温側領域の出力が急激に小さくなって誤差が大きくなること、また 520 K のピーク温度が線量の増加とともに低温側にずれていく為と考えられる。後者は試料の TL 準位についての特性を表わしていると思われ、この場合プラトーチェックは厳しい条件であると考えられる。

また、今回の吸収線量測定にはエッチングを行なった試料を用いなかったが、偽グロー除去をより確かにする為には、エッチングを行なった試料で、フィルターを使用して測定した方が良いと考えられる。

6. 結 び

以上の結果、貝殻の吸収線量を TL 法で測定するには、次の方法で行なえばよいと考えられる。

1. カルサイトの貝殻を選択する。
2. 偽グロー除去の為、試料を酸によってエッチングし、TL 測定にはフィルター O-58 を使用する。
3. TL グロー曲線を 2 次のグロー曲線で近似する。吸収線量測定時の TL の量には、520 K の分離した近似曲線の積分値を用いる。

7. 謝 辞

本研究に用いました貝化石の採取に当っては、日本大学文理学部 関本勝久助手、藤根久氏、小山修司氏にお世話になりました。TL測定装置製作には、大阪市立大学理学部 三尾野重義助手に御指導いただきました。また、本研究を進めるのにあたり、京都大学理学部 長谷川博一教授に有意義な討論、示唆を与えていただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

最後に、測定ならびに解析に協力していただきました、木村好雄君、藤原則幸君をはじめ、岡山理科大学 大亀研究室の学生諸君に深く感謝いたします。

補

2次のグロー曲線は、次のようにして求めることができる。²⁾ 準位の深さをEとすると

$$E = 1.7627 \frac{k T^* T^{\dagger}}{|T^* - T^{\dagger}|}$$

である。ここで、kはボルツマン定数、 T^* はグロー曲線のピーク温度、 T^{\dagger} はグロー曲線がピークの半分になる時の温度(半値温度)である。さらに

$$u^* = \frac{E}{k T^*}, \quad u = \frac{E}{k T}$$

とおくと、グロー曲線の各温度Tでの強度I(T)は

$$I(T) = A \frac{4 \exp(u^* - u)}{[2 - F(u^*, u)]^2}$$

となる。ここで、

$$F(u^*, u) = (u^*)^2 \exp(u^*) \left[\frac{\exp(-u^*)}{u^*} - \frac{\exp(-u)}{u} + \int_u^{u^*} \frac{\exp(-t)}{t} dt \right]$$

である。

ここでの近似もテイラー級数逐次近似法で行なった。ピーク温度 T^* 、半値温度 T^{\dagger} 、ピーク強度Aをパラメーターとして、各温度TにおけるI(T)を上記の式より計算し、実験値との誤差を調べ、 T^* 、 T^{\dagger} 、Aを修正し、収束するまでくりかえし近似を行なった。

参 考 文 献

- 1) Motoji Ikeya (1982) A new dating method of electron spin resonance (ESR): cross checks with other methods of dating, Abstracts fifth international conference on Geochronology cosmochronology Isotope Geology: 159—160
- 2) P. J. Kelly & M. J. Laubitz (1967) On the analysis of glow curve, Can. J. Phys., **45**: 311—321
- 3) W. L. Medlin (1968) The Nature of Traps and Emission Centers in Thermoluminescent Rock Materials. Thermoluminescence of Geological Materials : 193—223
- 4) 池谷元何 (1976) 鍾乳洞の電子スピン共鳴年代測定, 固体物理 **11** : 591—595

Thermoluminescence Dating Method for Fossil Shells

— absorbed dose measurements —

Kiyotaka NINAGAWA

Department of Applied Physics, Okayama University of Science,
Ridai-cho, Okayama

Calcium carbonate in the shell takes two types of crystal structure. One type is calcite and the other is aragonite. Aragonite shell has not any thermoluminescence glow peak grown by irradiation above the room temperature. On the other hand, calcite shell has some peaks grown by irradiation above the room temperature. Then calcite shell is available for the thermoluminescence (TL) dating.

But the calcite shell shows a spurious glow. In this work, it was revealed that the emission spectrum of the spurious glow is different from that of the true glow. Therefore the color filter glass O-58 was useful for eliminating the spurious glow.

The true glow has two peaks at 470 and 520K. From the decay curves of emission intensity at fixed temperatures, it was clarified that the emission mechanism of these two glow peaks is explained by the second-order kinetics and the TL glow curve can be well fitted to the approximated curve by the summation of two second-order TL glow curves. The integral values of approximated glow curves with 520K peak were used to estimate absorbed doses.

