

E S R (電子スピン共鳴) の利用

— 産地分析と年代測定への可能性 —

京都大学原子炉実験所 東 村 武 信

E S Rとは、主として固体(時には液体)の中の、不対電子の状態を測定する方法である。この現象が発見されたのはちょうど25年前であるが、10年ほど前からE S Rを使った研究の数が急速に増すと同時に、思いがけない分野にまで応用されるようになってきた。

E S Rで測れる不対電子とは、大別して3種類に分れる。第1は、遊離基のように、分子の破片とでもいった不安定な — したがって化学反応を起し易い — ものであり、触媒反応、光反応、放射線反応などの反応の機構を研究するのに、E S Rが有力な武器になっている。第2は、普通の状態で不対電子を持っている物質(常磁性物質)で、3価の鉄、クロム、2価の銅、マンガンや、その他Al, Ti, 白金族、稀土類元素にE S Rにかかるものがある。そして、これらのイオンを含む結晶の構造や変態の解析や、イオンの電子状態の研究に用いられ、最近では、生物に重要な鉄化合物であるヘム蛋白の状態の研究まで行われている。不対電子の第3類は、結晶の結晶格子のひずみ(格子欠陥)に捕えられた電子(捕捉電子)である。E S Rは、このいわゆる色中心の構造に詳しい情報を与えてくれる。

物理や化学の分野でなく、もっと他の分野にE S Rを利用しようと考えた場合、上の、第2類と第3類との不対電子が利用できるのではなからうか。すなわち、主として鉄族元素の定量分析と、そのイオン価状態の分析、それに、捕捉電子の定量測定とである。

ここで、考古学およびその周辺の分野への応用に限って考えてみると、普通に我々が物理や化学の実験をやっていく場合とは違ったことが一つある。それは、試料が、与えられたものであるということである。物理の実験では、しるべたい性質のみを抽出しやすいように実験を計画し、他の条件をできるだけ簡便化した試料を作って測定するのが常道である。そうしなければ、しるべやうとする性質とは別の原因から誤差が誘起され、測定値がバラツクからである。ところが、考古試料を対象にする場合は、このように純化された試料を用意するということは不可能であって、与えられた試料についてしるべやうしていくことしかできない。ある一つの測定法を開拓していこうというような

段階では、このことはとりわけ重要であって、とにかくいろいろな試料についてその測定を行ない、測定値の法則性をしらべていくようにせざるを得ない。このためには、多数の試料についてのテスト測定が始めの段階として必要であり、測定の手続きができるだけ簡便でなければ、研究は事実上、遂行できない。

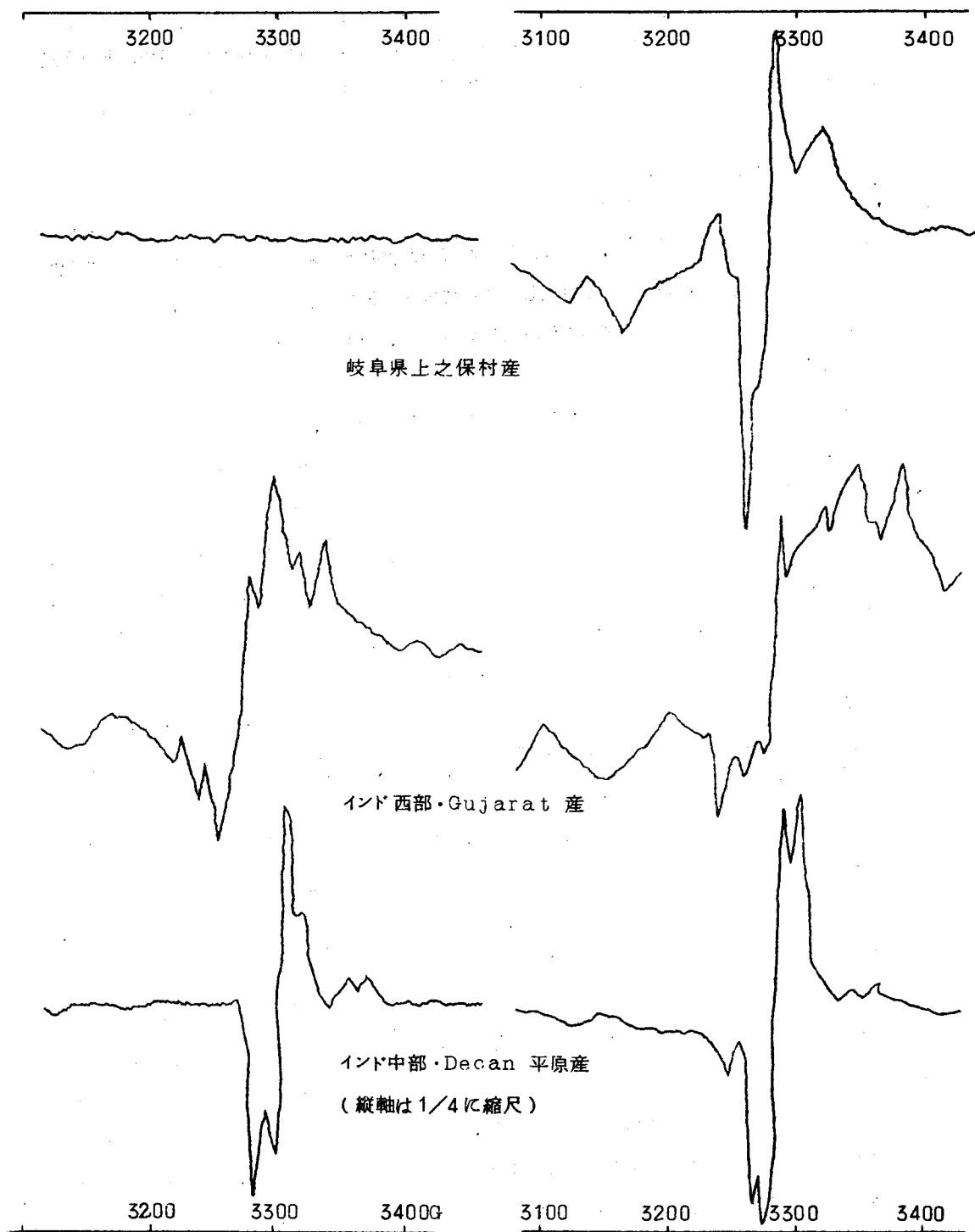
ところで、ESR測定は近頃、至って簡単になってきた。十年前までは、市販の製品はその測定精度、感度の向上に第一の目標をおいてきたが、一応、充分なものが作れるようになったので、ここ十年ほどは、操作を簡単に、動作を安定に、そしてまた、装置を小型にといった点に重点が置かれてきて、最近の装置では、机一つにのせられるくらい小さくなり、スイッチを押すと自動的に磁場の強さが変化していった（ESR信号の強さは、磁場の強さとともに、不対電子の種類に応じた特徴的な変化をする。そこで、磁場の強さを変えて信号強度を描いたものを、ESRスペクトルと称する）、ESRスペクトルを記録紙の上に勝手に描いてくれるようになっている。測定に必要な試料の量は、豆粒位でいって、全くの素人でも操作できて、10分ないし1時間くらいでスペクトルが測定できる。

考古試料の元素分析、とりわけ微量成分の分析を行って、産地を判定しようとする方法は、最近、いろいろ行われるようになった。本紙の第一号に紹介した北米黒曜石尖頭器の放射化分析（NaとMn）、エーゲ海地方の採色土器の発光分析（Ti, Mn, Cr, Fe, Mg, Ca, Al, Na）などは、その成功例であって、¹⁾ 後者は、その後も調査が続けられているようである。ESR分析によりこの種の研究が行われた例は筆者はまだ耳にしないが、試してみる価値はあるだろう。

この方面への資料として、筆者のところで測ったデータを2つ紹介してみる。まだほんの予備的なものであって、結論はもちろん得られていない。

第1図は螢石のESRスペクトルである。各段の左側が、採取したままのスペクトルであって、不純物イオンによるものである。上之保の螢石からは殆んど何の信号も見えず、不純物含有量が少ないらしい。Gujarat産のものには多くのピークがあり、いろいろの不純物が含まれているらしい。Decan産のものはもっと信号が強いが、詳しく見ると、Gujaratのスペクトルと同じ位置に出ているピークと、Gujaratには存在しないピークとがある。これらのピークが、どのイオンに起因するのかはまだ解析していないが、この3試料でのスペクトルの差異は非常に大きいことが明瞭である。

この試料にガンマ線を照射したものが、各段の右側のスペクトルである。照射すると、前記の、捕捉電子が生じて、このスペクトルが今迄のものに加え合わされる。また、時には、不純物イオンが、捕捉電子によって中和されて、今迄のピークが消失することも起る。この捕捉電子の性質はま



第1図 螢石粉末のESRスペクトル

左側：天然

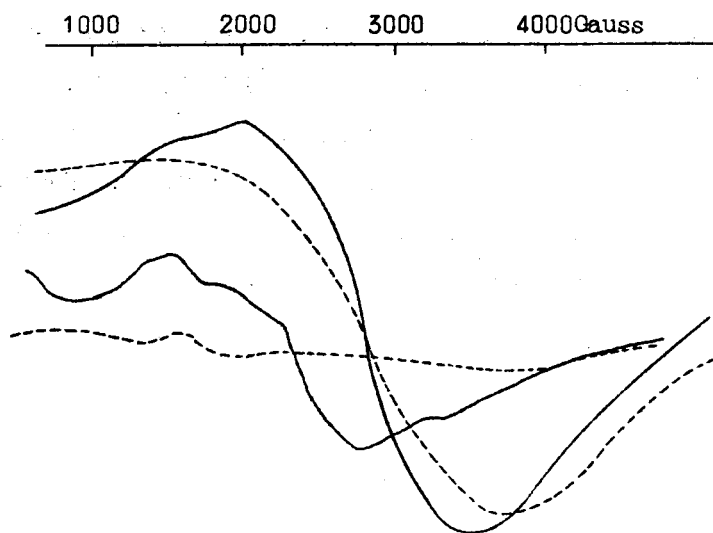
右側：それにガンマ線200M RAD照射

た、試料の中にあった格子欠陥の種類によって違っているので、産地によってそのスペクトルが違っていることが予想されたが、事実、図に現れているように大きな差違があった。

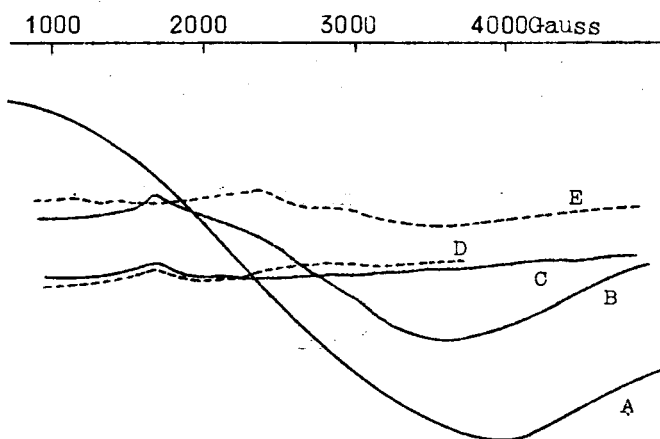
この方法による産地分析の可能性は、もっと多くの地方産のものについてこんなデーターを揃えねば何とも言えない。以上の測定は、実は、他の研究の時に行ったものをぬき出して来たのであるが、産地分析の見地からやり直してみるのも面白いであろう。この試料を少し加熱してやると、不純物イオンの酸化状態が変わったり、また、内包されていた放射線損傷（長年月にわたって天然の放射線にさらされていた結果のもの）が回復したりしてスペクトルの形が変化するが、その模様もまた産地によって変わるはずである。試料を低温にして測ると、常温では出なかった不純物イオンのスペクトルも現われる。

日本産の黒曜石について測ってみたものが第2図である。これは、鈴木正男・渡辺直経氏の御好意により、同氏らが苦労して採集された試料をいただいて測ったものである。下側は、北海道から九州に至る各地の産を測ったもののうちの一部であって、かなり複雑な差異がある。スペクトルCとDとは、この図では似ているが、拡大して測ると、小さいピークの存否でかなり違っている。A、B、Eでは、4000 Gauss が谷になっている非常に広いピークは、C、Dでは見られないし、1600 Gauss の小さいピークは、AとEとは存在しない。このように、各地の黒曜石は違ったスペクトルを示しているが、と言って直ちに、産地の推定に利用できるとは限らない。上側の図は、長野県和田峠一带の各地点から採取した黒曜石のスペクトルであって、同じ地域でも露頭が異なるとこんなにも違ったスペクトルになっている。これら和田峠一带から産出される試料は、鈴木氏のウラン分析のデーターからは、何れも、同じ性質を示すものである。²⁾ 黒曜石は硝子質であるため、あまりにも多量の不純物を含み、とりわけ、鉄族元素が多いらしく、ESRスペクトル全域にわたって大きな山があるから、微量不純物が測りにくい。前述の螢石の場合の、わりときれいなスペクトルと比べると、非常に分析しにくく、あまり見通しは明るくない。考古遺物の分析には、結晶質の材料に注目して進む行きかたをとるのが有利であろうと思われる。

捕捉電子をESRで測って、ESR年代測定をしようといった試みも始まっている。原理は熱ルミネッセンス年代測定と全く同じである。試料が、天然放射線の照射によって試料の中にたまってきた捕捉電子の量を、ESRで測るものである。長年月に亘って安定に存在する捕捉電子は、一般には、深いトラップに捕えられているものであるが、熱ルミネッセンスで測る場合には、深いものほど測りにくくなる。（グロー曲線の山が高い温度のところになり、そこでは、黒体輻射のバックグラウンドが大きくなって、熱ルミネッセンスを測れなくなる）ところが、ESRは、トラップの深さには無関係に測定できる。また、熱ルミネッセンスの場合には、試料が、黒っぽいものである



和田峠黒曜石



各地の黒曜石

A: 牟田, B: 赤井川, C: 隠岐
D: 梁浦, E: 下湯川

第二図 黒曜石のESR

とルミネッセンスが吸収されて弱くなってしまうか、ESRはそんなことは一向構わない。こういった利点を考えると、ESRは年代測定にも利用できる筈である。しかし、今のところ、感度の点でESRはまだ、熱ルミネッセンスにとっても及んでない。試料によっても異なるが、二桁ばかりESRの方が劣っているようである。このため、ESRの年代測定は、地質年代で先づ試みられ、Zircon, Apatite, Dolomite, Limestone につき、その基礎段階での研究が行われていて、熱履歴も対象になっている。³⁾ 6880 B.P.の炉についてESRが測られ、年代信号は得られたが、非常に弱くて、まだ定量的にものを言えるまで至っていない。⁴⁾

引用文献

- 1) 東村武信：考古学と自然科学 第1号，55（1968）。
- 2) 鈴木正男：人類学雑誌 78 50（1969）；
同：科学 39 622（1969）；同：第四紀研究 8 123（1970）；
- 3) E. J. Zeller: "Thermoluminescence of Geological Materials"
edited by D. J. McDougall. (Academic Press, 1968)
p. 271~9.
- 4) D. W. McMorris : Nature 222 870~1 (1969).