

## Mn, Mg, Fe添加合成方解石のX線による ルミネッセンス形成効率

小形 学\*・長谷部徳子\*・福士圭介\*・藤井直樹\*\*・山川 稔\*\*

Thermoluminescence efficiency induced by X-ray  
in Mn, Mg and Fe doped synthetic calcite  
Manabu Ogata\*, Noriko Hasebe\*, Keisuke Fukushi\*,  
Naoki Fujii\*\* and Minoru Yamakawa\*\*

\* 金沢大学, Kanazawa University

\*\* 原環センター, RWMC

### はじめに

炭酸塩鉱物である方解石( $\text{CaCO}_3$ )は、様々な形態で地球上に普遍的に存在する鉱物であり、地球科学的現象や考古学研究を行うための試料として重要である。方解石の熱ルミネッセンス年代測定には、(1)方解石の年代測定法として一般的に用いられる $^{230}\text{Th}$ - $^{234}\text{U}$ 法の年代測定範囲を上回る、(2)放射性元素に乏しい試料にも適用できる、といった利点がある。

しかし方解石熱ルミネッセンスは石英熱ルミネッセンスと比較し、基礎的な理解が不十分な点が多く、近年では年代測定に用いられる例は少ない。主な問題としては方解石熱ルミネッセンスと不純物濃度の関係について理解が進んでいない事が挙げられる。方解石熱ルミネッセンス特性は不純物濃度に強く依存する事が報告されている(Medlin, 1959)が、それらの定量的な関係や、放射線の違いによる熱ルミネッセンス特性の差については考慮されていない。

これまでに、天然炭酸塩を用い化学組成を測定するとともに、各種放射線(X線,  $\alpha$ 線,  $\beta$ 線,  $\gamma$ 線)によるルミネッセンス形成効率を調査した結果、Mg, Mn, Fe濃度が発光特性に大きく寄与を与える可能性が明らかになった(小形ほか, 2014)。本研究で

は、方解石の不純物濃度と熱ルミネッセンス特性の関係を明らかにするために、微量元素濃度を調整した方解石を合成し、X線による熱ルミネッセンス特性を調べた。

### 方解石の合成

方解石合成の基礎試薬として、炭酸ナトリウムと塩化カルシウムを用いた。いくらかの微量元素を持つ方解石を合成するためにカルシウム溶液に様々な濃度で微量元素、(Mn, Mg, Fe)を添加し、合成を行った。添加する元素は1試料につき1つとした。また微量元素を添加しない方解石も合成した。合成した試料は、粉末X線回折を用いて鉱物同定を行い方解石であることを確認し、LA-ICP-MSを用いて微量元素濃度測定を行った。

無添加方解石には試薬由来のMn, Mg, Feが混入し、その濃度は以下であった: Mn-0.85 ppm, Mg-35 ppm, Fe-81 ppm.

合成方解石には試薬由来の意図していない元素が混入することが明らかになったが、各合成方解石間で混入量に大きな差はなかったため、添加元素濃度と熱ルミネッセンス特性の関係を評価する上で、混入の影響は無視できると考えられる。

方解石に添加された微量元素濃度は以下

のようになった：

-Mn: 5.3, 54, 610, 5200, 58000 ppm

-Mg: 200, 1600, 12000 ppm

-Fe: 430, 8200, 58000 ppm

### 熱ルミネッセンス測定

合成方解石の発光ピーク温度、発光量を測定した。発光ピーク温度の評価を行うために、Mn-610ppm添加方解石を用いて $T_m$ - $T_{stop}$ 法 (McKeever, 1980) を行った。また各方解石試料にX線を100Gy照射し、熱ルミネッセンス測定を行うことで発光量の評価を行った。発光量は $T_m$ - $T_{stop}$ 法で求めた各ピーク温度で測定した。

加熱速度は $1^\circ\text{C}/\text{s}$ 、測定温度は $100$ - $450^\circ\text{C}$ とした。赤色熱ルミネッセンス測定のため、受光波長域を約 $600$ - $650\text{nm}$ にする透過フィルター (R60, HOYA + IRC-65L, KENKO) を付けた光電子増倍管 (浜松フォトニクス, 受光波長域:  $300$ - $850\text{nm}$ , ピーク $420\text{nm}$ ) を使用した。

### 結果と考察

Mn-610ppm添加方解石のピーク温度、は $120$ ,  $170$ ,  $240$ ,  $280$ ,  $330$ ,  $420^\circ\text{C}$ の6つであった (図1)。低温度ピークは熱的に不安定であるため、本研究では $240$ ,  $280$ ,  $330$ ,  $420^\circ\text{C}$ の4ピークに着目し評価を行った。

各合成方解石試料の発光量を図2に示す。 $240$ ,  $280$ ,  $420^\circ\text{C}$ ピークは $100\text{ppm}$ まで、

$330^\circ\text{C}$ ピークでは $10\text{ppm}$ まで、発光量とMn濃度が相関関係を示し、それ以降は逆相関関係を示した。Fe濃度は、 $420^\circ\text{C}$ ピークを除いた全てのピークで発光量と逆相関関係を示した。また、Mg濃度と発光量についての相関は見られなかった。これらの結果より、方解石熱ルミネッセンスの発光量は、ピーク温度に関わらず、Mnはある量まではアクチベーター(発光量増加要因)として、Feはクエンチャー(発光量抑制要因)としての効果を持つことが明らかになった。

### 謝辞

本報告は経済産業省の委託事業「放射性廃棄物重要基礎技術研究調査」により実施した研究成果の一部である。またLA-ICP-MS測定の際には荒井章司教授、田村明弘氏にご協力いただいた。記して感謝する。

### 文献

- S.W.S. McKeever. (1980) On the Analysis of Complex Thermoluminescence Glow-Curves: Resolution into Individual Peaks. Phys. At. Sol. (a) 62, 331-340.
- W.L. Medlin. (1959) Thermoluminescent Properties of Calcite. The journal of chemical physics 30 (2) 451-458.
- 小形学・長谷部徳子・福士圭介・藤井直樹・山川稔・佐藤努・伊藤一充 (2014) 方解石の熱ルミネッセンス特性. フィッショントラックニュースレター, 第27号, 14-16.

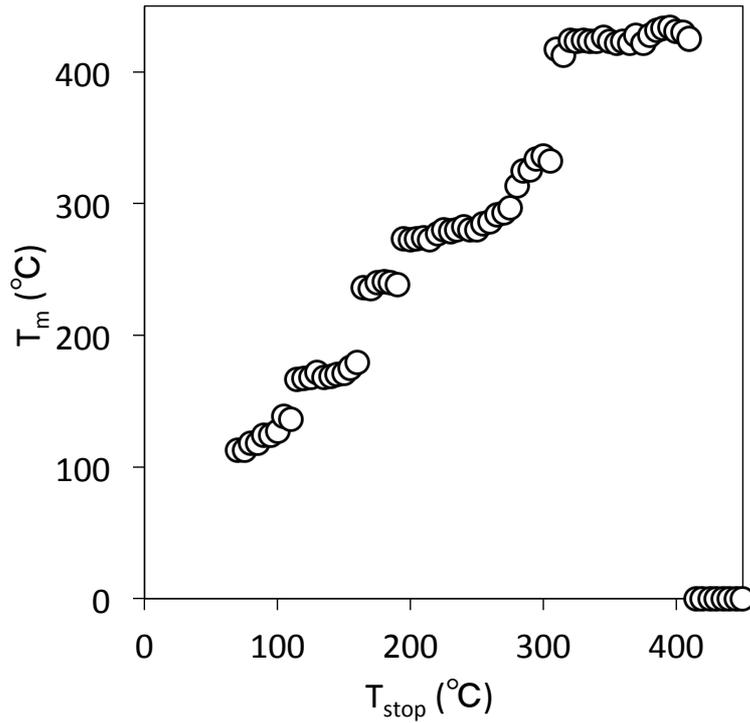


図1.  $T_m$ - $T_{stop}$ 法におけるアニーリング温度 $T_{stop}$ と初期ピーク温度 $T_m$ . 安定領域がピーク温度を示し, 120, 170, 240, 280, 330, 420°Cのピークが認められた.

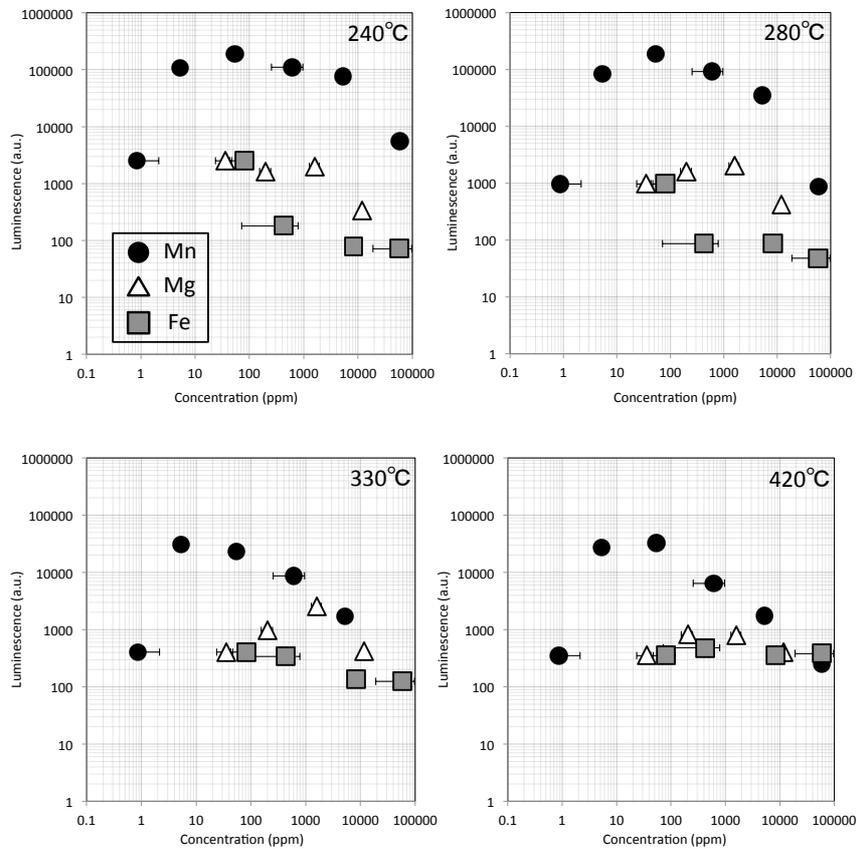


図2. 微量元素濃度と発光量. 微量元素濃度は方解石に添加した微量元素の濃度を表す. 各ピーク(240, 280, 330, 420°C)で評価を行った.