

粘土鉱物の低温熱ルミネッセンス

Low temperature thermoluminescence of clay minerals

西戸 裕嗣[1], 池永 勝[2], 蜷川 清隆[3], 坂本 尚史[2]

Hirotsugu Nishido[1], Masaru Ikenaga[2], Kiyotaka Ninagawa[3], Takabumi Sakamoto[4]

[1] 岡山理大・自然研, [2] 岡山理大・理, [3] 岡山理大

[1] Res. Inst. Nat. Sci., Okayama Univ. Sci., [2] Fac. Sci., Okayama Univ. Sci., [3] Applied Phys. Okayama Univ. of Science, [4] Faculty of Sci., Okayama Univ. Sci.

主要な粘土鉱物の低温熱ルミネッセンス(TL)を測定した。天然 TL および電子線誘起 TL において顕著な発光は認められなかった。X線誘起 TL においては、ディッカイト、カオリナイトのグローカーブは、-70~-80 に大きなピークを示し、常温でもかなりな TL 発光が認められた。セピオライトは、145、225 に鋭いグローピークを持つ。セリサイト、モンモリロナイトの TL は、微弱である。TL 発光に寄与する遊離電子がトラップされる電子捕獲中心のエネルギーレベルが浅いため、常温付近においてトラップから離脱し励起する電子の割合が高く、捕獲電子の寿命が短いことを示唆する。これは、TL 法による粘土鉱物の年代測定がきわめて難しいことを意味する。

粘土の熱ルミネッセンス(TL)は、主に土器の製作年代を求める目的で胎土を測定した例が多く、その場合には含有されている石英や長石の TL を測ったものであり、粘土鉱物それ自身を対象にした測定の報告はほとんどない。今回、主要な粘土鉱物について天然 TL、電子線誘起 TL および X 線誘起 TL の測定を行った。

<試料および測定方法>

日本粘土学会参考粘土試料のうち関白産カオリナイト、勝光山ディッカイト、月布産モンモリロナイト、鍋山産セリサイトの4点、ならびに葛生産セピオライト1点を測定試料に選んだ。鍋山セリサイトは、微量に含まれる炭酸塩鉱物から TL 発現の可能性があるため、酸処理により炭酸塩鉱物を分解除去した。

試料約 4mg をステンレス製試料容器にとり、加圧形成して径 5mm の円盤状にし、これを加熱台に装着した。加熱は、コンピュータ制御により液体窒素温度から 450 までほぼリニアに温度上昇可能であり、その平均昇温速度は 30 /min であった。非放射線誘起 TL の抑制のため窒素ガス雰囲気中で加熱し、黒体輻射など試料以外の発光は絞りで遮蔽した。TL の強度はきわめて微弱なため、マルチアルカリ型光電子増倍管(浜松ホトニクス R550)を用いフォトンカウンティングにより計測した。また、CL-SEM を利用し、微小部(数 100 μm 径)からの TL 測定も試みた。電子線誘起では SEM による 15KV, 10nA および冷対陰極による 15KV, 0.5mA、また X 線誘起には 40KV, 20mA の線源を用いた。

<結果および考察>

測定した TL から再加熱により得られる黒体輻射に起因する非放射線誘起 TL を差し引き強度補正し、TL 強度を温度の関数として表したグロ - カ - ブを求めた。

天然 TL は、ディッカイトでは 90~100、セリサイトでは 240~260、セピオライトでは 250~260 をピーク温度とするブロードなグロ - カ - ブを示し、微弱な発光しか認められなかった。また、電子線誘起 TL においてもセリサイトで約 180、セピオライトで約 270、モンモリロナイトで約 240 をピークとする弱くブロードなグロ - カ - ブは得られたが、顕著な発光を示すものではない。

X線誘起 TL においては、各試料から TL 発光が観測された。ディッカイトは、-70 を最高強度とする鋭く大きなピークを持つグローピークを示し、100 にも比較的大きなピークが認められる。カオリナイトも -85 に鋭く大きなピークを有する。これら 2 試料は、常温においてもかなりな発光がある。セピオライトのグローカーブは、-75、35、145、255 に比較的鋭いピークを持つ。モンモリロナイトは、50~60 付近に大きくブロードな、また -20 と 240 には小さくブロードなピークを示す。セリサイトは、微弱な TL 発光しか認められなかった。

照射エネルギーの高い X 線誘起 TL においては比較的強い発光が認められたが、天然 TL および電子線誘起 TL では僅かにしか発光しない。このことは、TL 発光に寄与する遊離電子がトラップされる電子捕獲中心のエネルギーレベルが浅いため、常温付近においてトラップから離脱し励起する電子の割合が高く、捕獲電子の寿命が短いことを示唆する。したがって、粘土鉱物の生成場所あるいは堆積場所での地温上昇、粉碎による摩擦熱や試料処理のための加熱などの効果により、TL は大きな影響を受けると考えられる。これらの結果は、TL 法による粘土鉱物の年代測定はきわめて難しいことを意味するが、セピオライトの高温側側のグロ - ピ - ク(約 250)などを用いれば可能かもしれない。また、TL を粘土鉱物の熱履歴を解明する手段として利用したり、カソ - ドルミネッセンス(CL)の結果との比較により CL 強度の温度効果や格子欠陥についての情報を TL から得られると期待される。

CL-SEM を用いた微小部分からの TL 測定は、分光器の感度が高いことから各種グロ - ピ - クの検出に有利である。しかし、真空中での加熱のため試料粒子間のガスによる熱伝導が期待できず再現性のある TL デ - タが得られていない。現在さらに検討中である。