

[16008]

地球環境における物質移動の指標として 石英中の常磁性格子欠陥を用いる試み (3)

Paramagnetic defects in quartz as proxies in the Earth surface processes

豊田新^{#A)}, 藤原泰誠^{A)}, 島田愛子^{B)}
Shin Toyoda ^{#A)}, Taisei Fujiwara ^{A)}, Aiko Shimada ^{B)}
^{A)} Faculty of Science, Okayama University of Science
^{B)} JEOL Resonance

Abstract

The electron spin resonance (ESR) signals in quartz were investigated for the applications of provenance of the sediments on the surface of the Earth. The signals in artificially mixed quartz samples showed the signal intensities corresponding to the mixture ratio of the original samples, indicating that, in principle, the signal should be useful in discussing the sources and the mixture ratios of the sediments. In order to search for typical examples for which the ESR signals in quartz could be applied for such studies, the variations in the numbers of oxygen vacancies and of impurity centers in quartz of the present river sediments were investigated along with the Sendai and Hino rivers. The number of oxygen vacancies decrease from upper to lower reaches in both rivers, which are consistent with the tendency that the original ages of the basement rocks are older in upper reaches and younger in lower reaches. On the other hand, impurity center did not show such a simple tendency. The change in the values along with the river flow should further be investigated to see if the inflow of the sediments originated from the tributary rivers contribute to the signal intensities.

Keyword: ESR, quartz, paramagnetic defects, provenance, river sediments

1. はじめに

1.1 背景

地球表層における堆積物の運搬は、大気循環、河川の消長といった気候変動と直接関係するだけでなく、地域のテクトニクスやそれと関連した河川争奪など、地球科学のさまざまな現象を反映している。従って、そこにある物質（堆積物）が、どのような地球科学的過程を反映して、どこから運ばれてきたかを知ることは、こうした過程を解明する上で、本質的に重要な情報を提供することになる。

こうした研究には、堆積物の粒径をはじめ、鉱物組成、全岩化学組成、希土類などの微量元素、また各種の同位体などが用いられている。筆者らは、これらの化学的な指標に加えて、電子スピン共鳴 (ESR) 測定によって定量される石英中の格子欠陥が堆積物の起源や混合を議論するために有用であることを示してきた。

1.2 石英中の常磁性格子欠陥

石英中の常磁性格子欠陥にはさまざまなものが知られており、特に電子スピン共鳴を用いた物性物理学的研究により、その原子配置を含む格子欠陥のモデルが提案されている。

組成式 SiO_2 で示される石英の結晶では、 SiO_4 をユニットとする四面体が酸素原子をお互いに共有して螺旋状につながっている。 E_1' 中心は 2 つの SiO_4 四面体の間の酸素原子が失われ、その酸素空孔に不対電子が存在する常磁性格子欠陥である^[1]。そのスペ

クトルを Fig.1 に示す。この酸素空孔の電子状態については、空孔に電子が 2 つ存在する状態、すなわち隣り合う Si 原子同士が化学結合をつくった状態が最も安定な状態であることが示されている^[2]。 E_1' 中心の ESR 信号強度は加熱によって増大することが、その発見の初期から知られていた^[3]が、これは、加熱によって結晶内で動き回るホールを、電子を 2 個もつ酸素空孔がとらえ、不対電子の状態に遷移するためであることが示された^[4]。この点を踏まえると、試料中に観測される E_1' 中心の ESR 信号強度は、その前駆体である酸素空孔の量、及びその酸素空孔のうちの常磁性になっている割合の両方に依存することになる。加熱によって消去した後、ガンマ線照射後加熱によって再生する E_1' 中心の信号強度が線量に応じて増加するが、200Gy 以上で飽和するのは、照射によって生成したホールではなく、酸素空孔の数に限りがあるためであることが示され^[5]、200Gy 以上のガンマ線照射とその後、300°C で 15 分加熱することによって酸素空孔の量を定量できると提案された^[5,6]。この手法を用いて、年代の異なる花崗岩の石英の酸素空孔量を調べたところ、数千万年から 10 億年の範囲で、年代と正の相関があることが示された^[5]。また、この酸素空孔の生成については、効率は低いがガンマ線とベータ線の照射によるものであることが示された^[7]。このことから、堆積物中の石英の酸素空孔量を調べれば大まかに結晶が生成した年代を推定できることになる。

[#]toyoda@dap.ous.ac.jp

[16008]

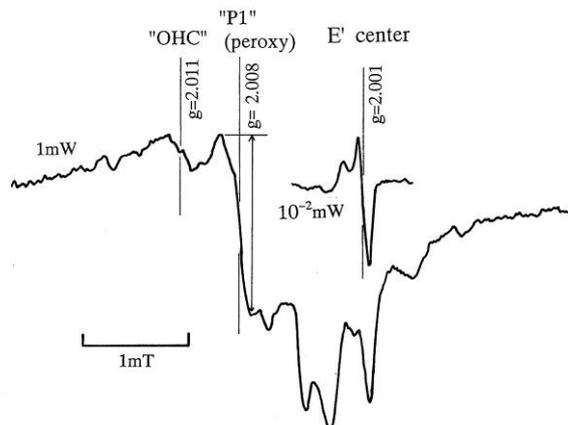


Fig. 1 A typical ESR spectrum of granitic quartz observed at room temperature.

一方、石英中の Si を置き換えた不純物が放射線によって生成したホールや電子をとらえたものを不純物中心と呼ぶ。さまざまなものが知られている^[8]が、自然の石英中に見られるものは Al 中心、Ti 中心、Ge 中心である。Si を置き換えて結合をつくると Al は最外殻の電子が 3 個であるため、電子を 1 個余分に持つことになり、負に帯電するため、結晶中に存在するアルカリイオン (H^+ , Li^+ , Na^+) を伴って安定化している。この Al は照射によってホールをとらえ、アルカリイオン (H^+ , Li^+ , Na^+) を放して準安定な状態である Al 中心, $[AlO_4]^0$ となる^[9]。Ge や Ti は Si をそのまま置き換えるが、照射によって生成した電子をとらえる。電子をとらえると負に帯電するためアルカリイオン (H^+ , Li^+ , Na^+) を伴って安定な Ge 中心、Ti 中心となる^[10,11]。観測される ESR スペクトルの例を Fig. 2 に示す。これらの不純物中心の量は、石英中のこれらの不純物の濃度に関連すると考えられ、実際に Al 中心の γ 線に対する生成効率 (単位吸収線量あたりに生成する信号強度) は石英中の Al 濃度と相関することが示されている^[12]。石英の不純物の濃度は石英の結晶生成時の化学的環境に依存するため、河川堆積物の供給源の情報を持っていることが期待される。

1.2 堆積物の起源の指標としての応用

筆者らはこれまでに、石英中の常磁性格子欠陥の、風送堆積物及び河川堆積物の起源の指標としての有用性の研究を進めてきた。

最初に、 E_1' 中心の測定によって求められる酸素空孔量が用いられた。風送塵の起源が、石英の酸素空孔を用いて議論なされ、最終氷期には現在とは異なり、中国東北部やシベリアから風送塵が供給されていたと提唱された^[13,14]。また、中国国内の風送塵の起源となりうる地域の研究も進み、石英の結晶化度を含めて 3 つ以上の供給源による混合の議論も勧められた^[15,16]。

一方、河川堆積物については、酸素空孔量だけでなく、不純物中心、また熱ルミネッセンス発光の

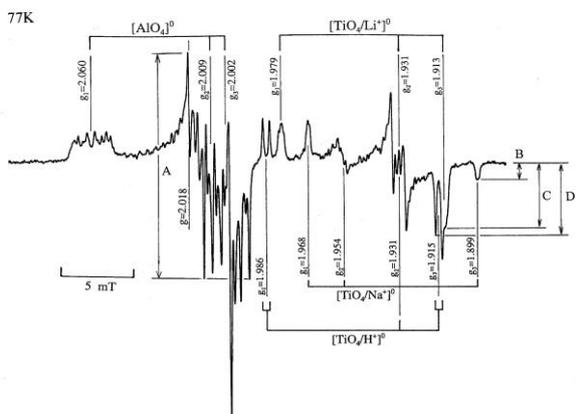


Fig. 2 A typical ESR spectrum of volcanic quartz observed at 77 K.

分光測定も含めて研究が行われるようになった。木津川^[17]、黒部川^[18]について、地域の地質との大まかに対応すること、また支流からの流入の影響が示された。最終的な目的として、河川堆積物の供給源、及びそれらの供給源からの供給を定量的に議論することを考えるのであれば、その前提として、信号の異なる堆積物を運ぶ 2 つの河川の合流地点の前で、それらの堆積物の混合が定量的に議論できなければならない。ところが、これを試みたところ、複数の信号を用いた場合に、必ずしも整合的な結果が得られない現象がみられた^[19]。

1.3 石英の混合実験及び議論に適する河川の探索

そこで、本研究では、信号の異なる 2 種類の河川堆積物の石英を人為的に混合し、実際に信号強度がその混合割合を再現したものになるかどうかという、基礎的な点に立ち戻って実験を行った。

また、河川堆積物は供給起源となる地質が多く、供給源を尽くすことが難しいことが、単純な議論の障害となっていると考えられる。そこで、流路が短く地質がなるべく単純な日本海側の河川として、千

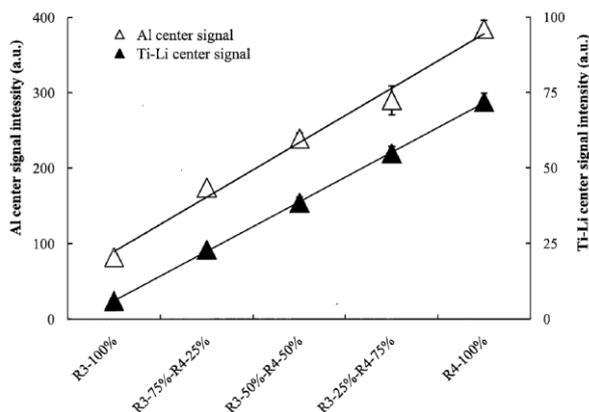


Fig. 3 Results of artificially mixed experiments. The ESR signals show the intensities that correspond to the actual mixture ratios.

[16008]

代川と日野川について流路にわたる石英の ESR 信号の変化を調べた。

2. 実験手順

2.1 試料

人為混合実験のために、奈良県の木津川流域に産する信楽花崗岩及び室生火砕流から抽出した石英を用いた。

鳥取県の千代川及び日野川の現河床堆積物を河口から上流 30km 程度の距離まで 10 地点程度で採取を行った。

2.2 石英の抽出

岩石は粉碎した後、また河川堆積物については乾燥させた後、ふるい分けをし、0.25-0.5 及び 0.5-1 mm のフラクションについて、塩酸、重液、磁選、フッ化水素酸の処理によって石英を抽出した。

2.3 ガンマ線照射

抽出した石英の試料について、100 mg ずつに分包し、ガンマ線照射を行った。ガンマ線照射には量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所、コバルト 60 ガンマ線照射施設を用い、線量率を約 100 Gy/h とした。酸素空孔量測定用の試料については、2.5 kGy 照射した後、300°C で 15 分加熱し、 E_1' 中心の信号強度が最大になる条件とした。不純物中心を測定する試料については、照射前に 400°C で 1 時間加熱し、自然の状態でもっている信号を消去しておいて 400Gy の照射を行った。

2.4 ESR 測定

ESR 測定には、岡山理科大学総合機器センターの日本電子製 ESR 測定装置 PX-2300 を使用した。

E_1' 中心の測定については室温で、マイクロ波の出力を 0.01 mW、Ge 中心については室温でマイクロ波出力を 5 mW とした。Al 中心、Ti 中心については液体窒素デューワーを用いて 77 K で行い、マイクロ波出力を 5 mW とした。磁場変調はいずれも周波数を 100 kHz、変調幅を 0.1 mT とした。得られた信号のピーク高さを信号強度として計測した。

3. 結果と議論

3.1 人為混合実験

人為混合実験の結果を Fig. 3 に示す。横軸に混合比率、縦軸に信号強度を取ると、それぞれの点は直線に乗っていることがわかる。これにより、それぞれの信号強度を持つ 2 つの石英の成分が混合したときには、その割合に応じた信号強度を示し、また、混合したもとの成分が既知であれば、その信号強度から混合割合を算出できることがわかった。このことは、石英の ESR 信号を用いて堆積物の混合割合を算出するという方法は、原理的には機能し、自然の河川でそれが期待通りの結果を示さない場合は、手法そのものではなく、試料の側にその原因があると言えることがわかった。

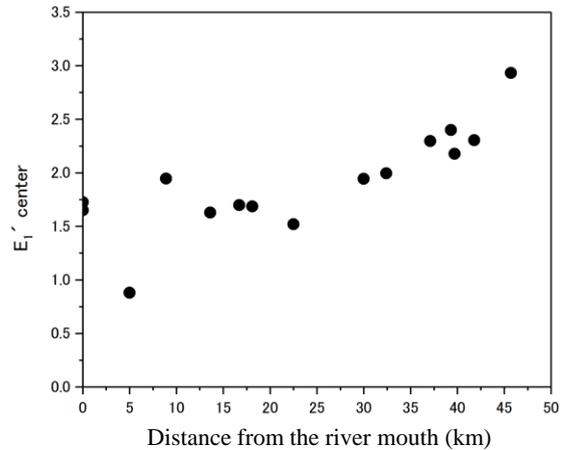


Fig. 4 The number of oxygen vacancies measured as the intensity of the E_1' center in quartz of Sendai River sediments as a function of the distance from the river mouth.

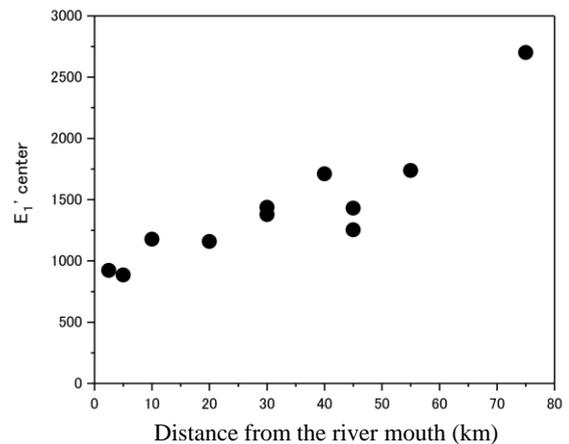


Fig. 5 The number of oxygen vacancies measured as the intensity of the E_1' center in quartz of Hino River sediments as a function of the distance from the river mouth.

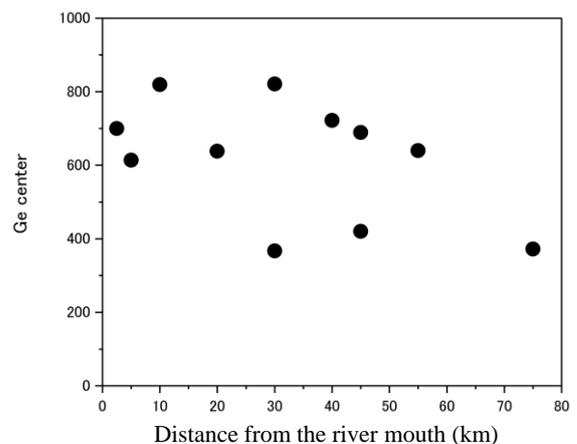


Fig. 6 The ESR signal intensity of the Ge center in quartz of Hino River sediments as a function of the distance from the river mouth.

[16008]

3.2 千代川及び日野川の現河床堆積物

千代川、及び日野川の河川堆積物の ESR 測定の結果を Fig. 4、Fig. 5、Fig. 6 に示す。酸素空孔量については両河川とも上流から下流にかけて信号強度が単調に減少していることがわかる。これは全体として、南から北に向けて、河川が流下する地層の年代が若くなっていくことと対応していると考えられ、黒部川^[18]のように複雑でなく、より単純であると考えられる。一方、不純物中心については、このように単調に減少しているのではなく、ばらつきの大きい結果となった。これは Fig. 3 に示されるように、人為的な混合実験ではこのようなばらつきがないことから、これは試料中の信号強度が実際にこのように変動しており、ばらつきであればそれは、測定の問題ではなく、試料のばらつき、あるいは不均一性のためであると考えられる。

4. まとめと今後の課題

以上の測定結果をまとめると、原理的には、石英の ESR 信号強度を調べることによって、堆積物の起源地からの混合割合を推定できるが、実際の河川においては、少数の起源地からの単純な混合である、というわけではなく、自然の複雑さによって、これまでの現河床堆積物のばらつきが生じたということがわかった。流路の短い河川は、期待された通り、より単純な信号変動を示すことがわかったが、それでもなお、不純物中心については変動が大きいように思われる。今後、こうしたばらつきを越えた大きな変動によって大きなスケールで堆積物の供給源が議論できる、あるいは逆により詳細な調査によって、小さなスケールではあるが詳細に議論できる、といった両方向での研究を進めることが、河川堆積物の起源地の解明とその混合を議論する上での方向性となると考えられる。

参考文献

- [1] F. J. Feigl et al., Oxygen vacancy model for the E_1' center in SiO_2 , *Solid State Communications*, 14, 225-229, 1974.
- [2] J. K. Rudra and W. B. Fowler, Oxygen vacancy and the E_1' center in crystalline SiO_2 , *Physical Review B*, 35, 8223-8230, 1987.
- [3] R. A. Weeks and C. M. Nelson, Trapped electrons in irradiated quartz and silica: II. Electron spin resonance, *Journal of American Ceramic Society*, 43, 399-404, 1960.
- [4] M. G. Jani et al., Further characterization of the E_1' center in SiO_2 , *Physical Review B*, 27, 2285-2293, 1983.
- [5] S. Toyoda and W. Hattori, Formation and decay of the E_1' center and of its precursor, *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 1351-1356, 2000.
- [6] S. Toyoda and M. Ikeya, Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history, *Geochemical Journal*, 25, 437-445, 1991.
- [7] S. Toyoda et al., Spin-spin relaxation times of the E_1' center in quartz with and without irradiation: implications for the formation process of the oxygen vacancies in nature, *Radiation Measurements*, 39, 503-508, 2005.
- [8] J. A. Weil, A review of electron spin spectroscopy and its

- applications to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz, *Physics and Chemistry of Minerals*, 10, 149-165, 1984.
- [9] M. C. M. O'Brien, The structure of the colour centers in smoky quartz, *Proceedings of the Royal Society A*, 231, 404-414, 1955.
- [10] J. H. Anderson and J. A. Weil, Paramagnetic resonance absorption of color centers in germanium-doped quartz, *Journal of Chemical Physics*, 31, 427-434, 1959.
- [11] P. M. Wright et al., Titanium color centers in rose quartz, *Nature*, 197, 246-248, 1963.
- [12] T. Usami et al., Characterization of the E_1' center in quartz: Role of aluminum hole centers and oxygen vacancies, *Physica B: Condensed Matter*, 404, 3819-3823, 2009.
- [13] Y. Ono et al., Origin and derived courses of eolian dust quartz deposited during marine isotope stage 2 in East Asia, suggested by ESR signal intensity, *Global Planetary Change*, 18, 129-135, 1998.
- [14] S. Toyoda and T. Naruse, Eolian dust from the Asian deserts to the Japanese Islands since the Last Glacial Maximum: the basis for the ESR method, *Transactions, Japanese Geomorphological Union*, 23, 811-820, 2002.
- [15] K. Nagashima et al., Contribution of Aeolian dust in Japan Sea sediments estimated from ESR signal intensity and crystallinity of quartz, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8, Q02Q04, 2007.
- [16] Y. Sun et al., Tracing the provenance of fine-grained dust deposited on the central Chinese Loess Plateau, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L01804, 2008.
- [17] 島田愛子, 堆積物の供給起源推定に向けた石英粒子の電子スピン共鳴(ESR)信号と熱ルミネッセンスカラー画像(TLCL)特性の解明, 奈良女子大学学位論文, 2008.
- [18] M. Yoshida et al., TL and ESR signals in quartz of Kurobe River Sediments, *Advances in ESR Applications*, 32, 4-10, 2016.
- [19] 野曾原吉彦 他, 現河床堆積物に含まれる石英の ESR 信号特性 —木津川流域を対象として—, *ESR 応用計測*, 30, 4-11, 2014.