

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23510017

研究課題名(和文) 石英の格子欠陥及び結晶化度を物質移動指標として用いるための物理的基礎の確立

研究課題名(英文) Paramagnetic defects and crystallinity index as the proxies for provenance of Earth surface sediment transportation

研究代表者

豊田 新 (TOYODA, Shin)

岡山理科大学・理学部・教授

研究者番号：40207650

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：石英の格子欠陥等の物性物理学的な特性を電子スピン共鳴、熱ルミネッセンス測定によって定量化し、それを地球表層における物質移動の指標として用いることを試みた。測定手法を確立した後、日本列島への大気降下物、木津川現河床堆積物、黒部川現河床堆積物に応用した。大気降下物の年変動については、黄砂との相関がみられる地域と見られない地域が見出された。河川堆積物については流下する地域の地質との相関がみられた。

研究成果の概要(英文)：Paramagnetic defects and thermoluminescence colors were examined in order to show that those physical properties are useful as proxies of the transport of the sediment on the surface of the earth. After establishing the techniques to quantify those properties, quartz grains were examined in atmospheric depositions in Japanese Islands and in present sediment of Kizu and Kurobe rivers. The oxygen vacancies in quartz of atmospheric depositions are correlated with the number of Kosa days in Fukuoka and in Yonago, but not in Akita. The oxygen vacancies and TL colors in quartz are found to be correlated with the basement rocks of the river reaches, which is reasonable as sediments are usually formed by the weathering of the basement rocks of the river reaches.

研究分野：地球環境科学

キーワード：電子スピン共鳴 熱ルミネッセンス 石英 起源 地球表層 常磁性格子欠陥

### 1. 研究開始当初の背景

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。

申請者は、電子スピン共鳴(ESR)測定によって定量される石英中の酸素空孔、X線回折によって求められる結晶化度に注目し、これらが石英の物質移動の指標として用いられる可能性があることを示してきた。石英の酸素空孔に生成する  $E_1'$  中心の測定によって求められる花崗岩中の石英の酸素空孔(結晶中の酸素原子の欠損)が年代と相関があることを、申請者が初めて報告した。この事実を基礎に風送塵の起源が、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。これは、基盤岩が風化して風送塵の起源となる地域の基盤岩の年代差を反映してこのような解析が可能になったといえる。

### 2. 研究の目的

本研究では、これらの手法を、最近の風送塵の起源に対して応用すると共に、河川堆積物に応用する。ここで、起源地からの物質の混合で、河川の堆積物の特性を実際に説明できるかどうかを確認することが重要な課題となる。

- (1)すでに、有効な指標として用いられてきているESR測定による石英中の酸素空孔量測定の高精度化
- (2)定性的な指標として有効であることの確認ができていないTL(熱ルミネッセンス)発光測定の定量化
- (3)予備的な結果が得られている、奈良県の木津川の堆積物について上流から下流まで試料を分析し、上記の基礎的な研究によって有効と判断された指標を測定する。起源地の試料の分析とあわせて、定量的に混合割合を求めることを試みる。
- (4)別の河川として黒部川現河床堆積物について同様の研究を行い、比較検討を行う。

### 3. 研究の方法

- (1)最近数十年の大気降水物について、酸素空孔量を用いた起源地の解析を行い、以下の河川堆積物との比較検討材料とする。
- (2)木津川の試料については、研究分担者高田の写真撮影による予備的な研究により、青色及び赤色の TL 発光を示す石英の粒の数の比が上流から下流にかけて連続的に変化していることが定性的にわかっている。これを、連携研究者蜷川が開発した2次元 TL イメージング装置を用いて定量的に測定する方法を開発する。
- (3)河床物質の運搬過程が異なる河川としてより河床勾配の大きい黒部川について、同様に起源地候補の堆積物、また河川堆積物を採取し、混合割合の解析、検討を行う。

### 4. 研究成果

- (1)石英純化の酸素空孔量測定への影響の評価

中国、黄土高原の細粒堆積物を使用し、石英抽出の各段階まで処理した試料について、2.5kGyのガンマ線照射後、300°Cで15分加熱し、ESR測定を行って酸素空孔量を求め、X線回折によって求めた石英含有量で規格化した。試料処理段階に対する規格化した酸素空孔量は図1に示すように得られた。ここで、1未処理 2酢酸処理 3クエン酸ナトリウムとヒドロサルファイドナトリウム混合処理 4過酸化水素処理 5ケイフッ化水素酸処理1日 6ケイフッ化水素酸処理3日 7ケイフッ化水素酸処理7日 までをそれぞれ順に行ったものである。石英含有量で規格化しているにもかかわらず、得られた酸素空孔量に差異があり、少なくとも1日のケイフッ化水素酸の処理まで石英の純化作業を行う必要があることがわかった。

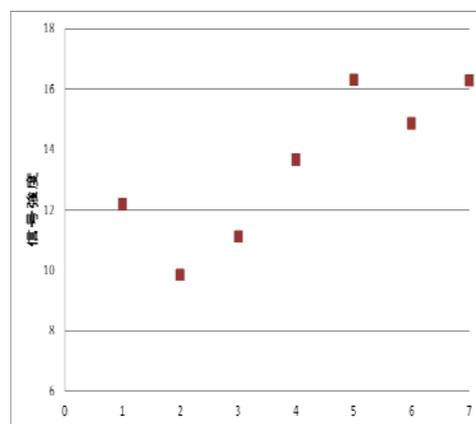


図1 試料処理の各段階ごとで得られた酸素空孔量

## (2) 日本列島大気降下物の解析

1964年から2005年間の、福岡、米子、秋田への3月及び6月の大気降下物の試料を気象研究所から提供いただき、分析を進めた。これは、各都市の気象台において、直径0.5mの円板への降下物を毎月採取したものである。試料のうち、 $16\mu\text{m}$ 以下の粒径の石英について酸素空孔量を求め、その年変化を求めたところ、3月についての年変動は図2に示すように得られた。図には、全国123か所の気象台で観測されたその月の黄砂観測日数の合計、またその都市で観測された黄砂観測日数に合わせて示した。

福岡と米子については、石英中の酸素空孔量が多い年に黄砂観測日数も多くなっているのに対し、秋田ではそのような傾向はみられず、年々減少している傾向が見られた。福岡と米子において、中国の砂漠の細粒堆積物が高い酸素空孔量を持っていることと合わせて考えれば、黄砂の観測日数と相関があることは、3月にはダストが黄砂の成分が多いこと、すなわち中国の砂漠起源の細粒堆積物が黄砂によって日本に運ばれていることを示す。秋田については、黄砂の観測日数とは相関はないが、高い酸素空孔量は中国の砂漠起源のダストが含まれていることを示している。その値が減少していることは、中国におけるダストストームの頻度の減少と関連している可能性が考えられる。本研究によって、ダストの中国から日本列島への輸送の様式が、日本列島内の場所によって異なっている可能性が示された。

(3) 木津川現河床堆積物に見られるESR信号  
奈良県・三重県・京都府を流下する木津川及びその支流の現河床堆積物中の石英について、酸素空孔量及びガンマ線照射による不純物中心の信号の生成効率を測定し、その特徴を調べた。

2012年7月及び2013年7月に、木津川流域の20地点(図2に●で示す;木津川及びその支流である川上川、服部川、室生川)で、砂サイズの現河床堆積物を採取した。石英を抽出し、 $400^\circ\text{C}$ で1時間加熱して、自然の状態で生成していた信号を消去した。照射後、各々の試料について、岡山理科大学総合機器センターのESR測定装置JES-PX2300を用いて測定を行った。

不純物中心については、ガンマ線照射による吸収線量に対する信号強度をとって、その原点付近の傾き、すなわち信号のガンマ線に対する

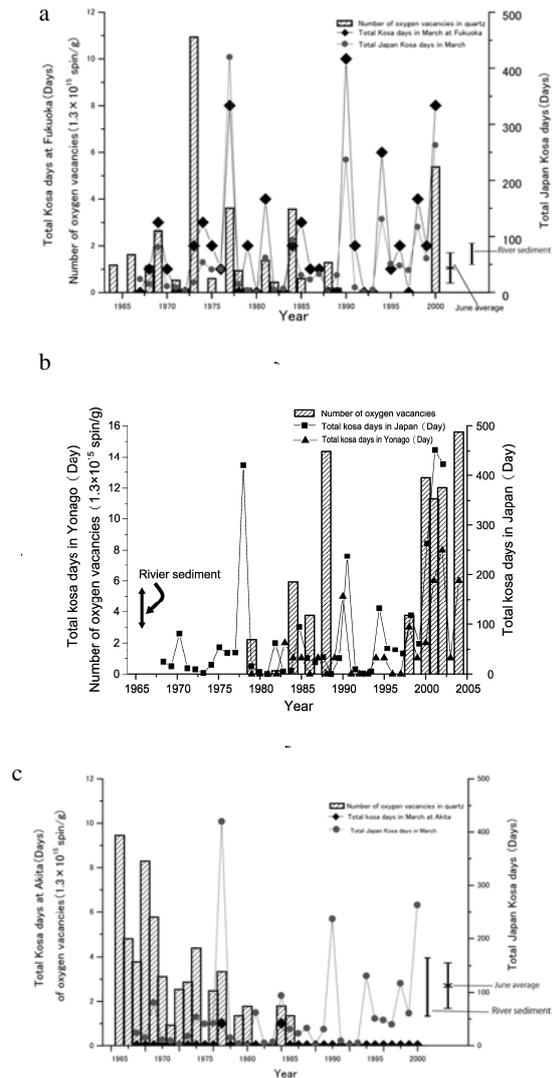


Fig. 2

図2 (a)福岡(b)米子(c)秋田で採取された3月の大気降下物中の石英の酸素空孔量の年変化。黄砂の観測日数と合わせて示した。

生成効率を求めた。

室生川の上流から下流にかけて、それぞれの不純物中心のガンマ線に対する生成効率、及び酸素空孔量を試料採取地点に対して調べた。ばらつきはあるものの、上流から下流にかけて、不純物中心の生成効率や酸素空孔量は、比較的一定の値を示している。室生川の試料は、すべての試料採取地点が室生火砕流流紋岩分布域に位置しており、最上流部をのぞき、流域の殆どが室生火砕流流紋岩分布域となっているため、周辺からの堆積物の流入があっても信号が変動しないことと対応していると考えられる。不純物中心の生成効率のばらつきは、 $1\sigma$ で7-16%、酸素空孔量では少し大きく、17-24%であった。Al中心信号の生成効率については、粒径の違いによる差異はほとんど認められないが、酸素空孔量では細粒試料の酸素

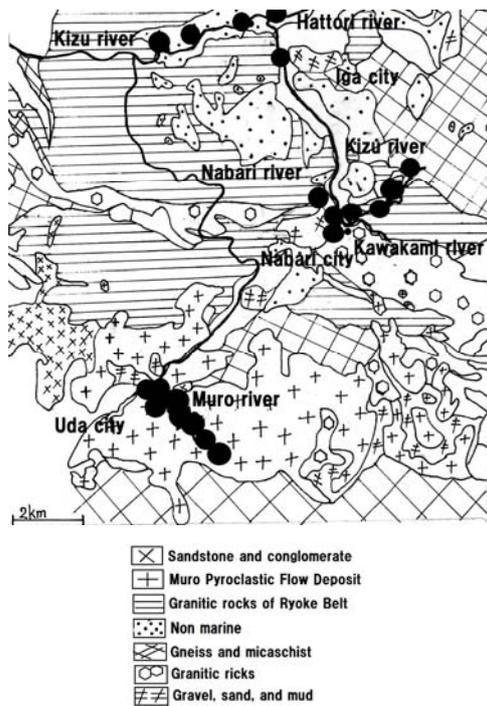


図3 木津川及びその支流での試料採取地点

空孔量が高い値を示している。これは粒径の細かいものと粗いもので起源が異なることが関係している可能性が考えられる。

室生川において観測されたこのばらつきを、現河床堆積物試料を測定した時の変動幅と考え、木津川本流の現河床堆積物については、不純物中心の生成効率や酸素空孔量がこの範囲を超えて数倍の範囲で変動していることがわかった。特徴の異なる現河床堆積物が混合することによってこの変動が起きたと考えられる。

川上川との合流点に向かって、Ti-Li、Ti-H 中心の信号の生成効率、また最も粗い粒径を除く酸素空孔量は減少している。この間で、木津川は片麻岩の地域から流れ出して領家花崗岩の地域を流れている。一方、川上川との合流点から服部川との合流点に向かっては、酸素空孔量が増大している。この間に木津川は古琵琶湖層群の非海成堆積物の地域を流れている。服部川との合流後の3点については顕著な変動の傾向は見られない。片麻岩や花崗岩など、異なる複数の基盤岩を起源とする現河床堆積物に花崗岩を起源とする現河床堆積物が混合しているかどうか、あるいはさらに別の堆積物が混合している、といった議論を行うためには、今後、候補となる基盤岩、河床堆積物などをより詳細に分析する必要がある。

次に、合流による現河床堆積物の混合を定量的に議論できるかどうかについて検討を行っ

た。もし、a という信号強度をもった堆積物と b という信号強度をもった堆積物が、x 及び 1-x のそれぞれの割合で混合し、c という信号強度になったとすれば、

$$c = ax + b(1-x)$$

表.1 ESR 信号強度より求められた木津川と支流の堆積物の混合割合(%) A: 0.5-1mm, B: 0.25-0.5 mm, C: 0.075-0.25 mm

	粒径		
	A	B	C
Al center			
木津川	29	-26	60
川上川	71	126	40
Ti-Li center			
木津川	11	7	28
川上川	89	93	72
Ti-H center			
木津川	60	-7	42
川上川	40	107	58
Oxygen vacancy			
木津川	6	-2	45
川上川	94	102	55
	粒径		
	A	B	C
Al center			
木津川	n.c.	n.c.	110
服部川	n.c.	n.c.	-10
Ti-Li center			
木津川	5	n.m.	98
服部川	95	n.m.	2
Ti-H center			
木津川	-28	n.m.	91
服部川	128	n.m.	9
Oxygen vacancy			
木津川	124	-9	156
服部川	-24	109	-56

n.c. : not calculated

n.m. : not measured

という関係式が成り立つ。a, b, c の値を測定すれば、x の値を求めることができる。結果を表1

に示す。

(4)黒部川現河床堆積物に見られる ESR 信号  
富山県を流下する黒部川及びその支流の現河床堆積物中の石英について、酸素空孔量及び TL(熱ルミネッセンス)発光色測定し、その特徴を調べ、流路に沿った特徴の変化について考察した。

2012 年、2013 年、及び 2014 年それぞれ 9 月に、黒部川流域の各地点(図 4 の●)で、砂サイズの現河床堆積物を採取した。石英を抽出し、400°C で 1 時間加熱して、自然の状態で生成していた信号を消去した。

加熱した試料に対して 800Gy 及び 2.5kGy のガンマ線照射を行った。後者の試料について 300°C で 15 分加熱した後に室温で ESR 測定を行った。800Gy の試料について、時間分解熱ル

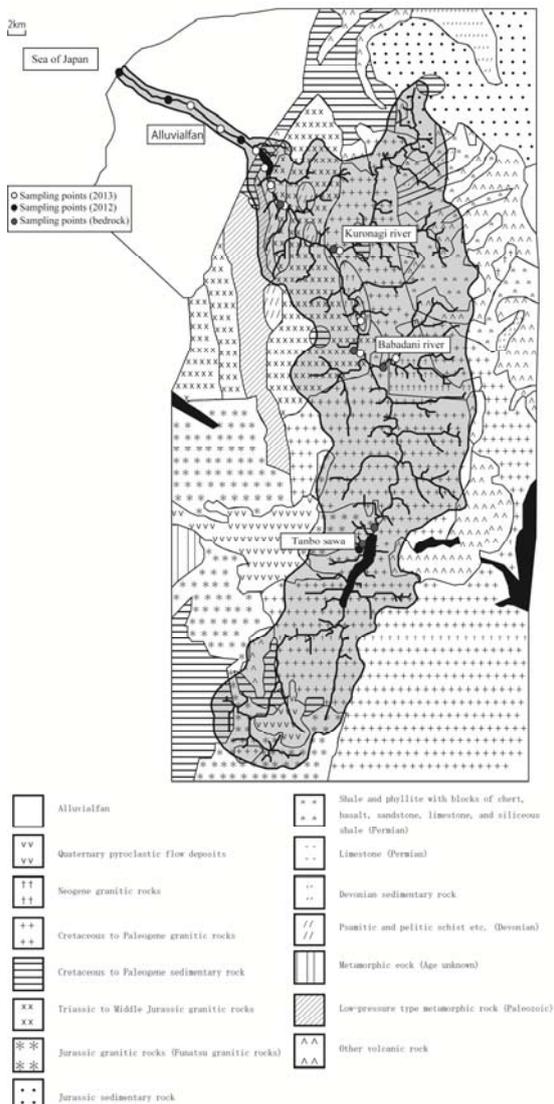


図 4 黒部川流域の地質図と試料採取地点

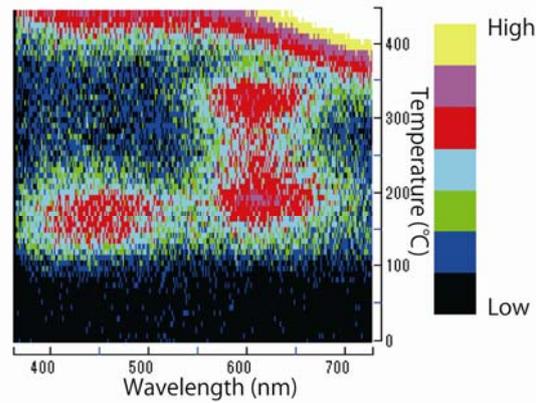


図 5 時間分解熱ルミネッセンス分光測定の実例

ミネッセンス分光測定システムを用い、昇温速度 0.5°C/s とした 400°C までの加熱の各温度で分光測定を行った。この熱ルミネッセンス分光測定の結果の一例を図 5 に示す。横軸に発光波長、縦軸に温度を取り、色で発光の強度を示している。220°C までの低温で 450nm 付近の青色、630nm 付近の赤色の発光が見られ、330°C 付近の高温に赤色の発光が見られた。それぞれの発光領域のカウント数を合計することにより、TL 発光色を定量的に求めることに成功した。

黒部川現河床堆積物及び流域の岩石から抽出した石英について、測定を行い、河口からの距離として流路にわたっての変化を調べた。大まかには、両方の赤色発光は下流にいくに従って減少するのに対して、青色発光が増加する傾向にあった。低温青色発光量に対する高温赤色発光量の比を、河口からの距離の関数として示すと、上記の傾向を反映してこの比は上流で高く、下流で低くなっている。流域の岩石についても、上流の地域でこの比が高く、下流で低いことから、流域の岩石が風化して河川堆積物となり、川の流れで運ばれてくるとすれば大まかにこの傾向を説明することができる。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 10 件)

- ① S. Toyoda (in press) Paramagnetic lattice defects in quartz for applications to ESR dating, Quaternary Geochronology. 査読有
- ② S. Toyoda, K. Nagashima, and Y. Yamamoto (in press) ESR signals in quartz: applications to provenance research - a review, Quaternary International. 査読有
- ③ 野曾原 吉彦, 豊田 新, 高田 将志, 島田

- 愛子 (2014) 木津川堆積物及びその起源地岩石の石英中にみられるESR信号の特徴, ESR応用計測, 30, 4-11. 査読有
- ④K. Nagashima, R. Tada, S. Toyoda (2013) Westerly jet-East Asian summer monsoon connection during the Holocene, Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 14, 5041-5053. 査読有
- ⑤Y. Yamamoto, S. Toyoda, K. Nagashima, Y. Igarashi and R. Tada (2013) Investigation of the temporal change of the sources of Aeolian dust delivered to East Asia using electron spin resonance signals in quartz, Geochronometria, 40(4), 355-359. 査読有
- ⑥Shimada, A., Takada, M. and Toyoda, S. (2013) Characteristics of ESR signals and TLCLs of quartz included in various source rocks and sediments in Japan: a clue to sediment provenance. Geochronometria, 40(4), 334-340. 査読有
- ⑦長島佳菜, 豊田新 (2012) 風成塵から眺めた古気候研究, エアロゾル研究, 27(3), 284-291. 査読無
- ⑧S. Toyoda (2011) The E<sub>1</sub>' center in natural quartz: Its formation and applications to dating and provenance researches, Geochronometria, 38(3), 242-248. 査読有
- ⑨K. Nagashima, R. Tada, A. Tani, Y. Sun, Y. Isozaki, S. Toyoda, H. Hasegawa (2011) Millennial-scale oscillations of the westerly jet path during the last glacial period, Journal of Asian Earth Sciences, 40, 1214-1220. 査読有
- ⑩M. Asagoe, S. Toyoda, P. Voinchet, C. Falguères, H. Tissoux, T. Suzuki, D. Banerjee (2011) ESR dating of tephra with dose recovery test for impurity centers in quartz, Quaternary International. 査読有

[学会発表](計 49 件)

- ① S. Toyoda (invited) Quantitative analysis with ESR signals and TL colors in quartz for mixture and provenance of river sediments, International Conference on Luminescence and Applications (ICLA2015), Feb. 9-12, 2015, PES University, Bangalore, India.
- ② S. Toyoda, M. Asagoe, T. Fujiwara, Y. Nakagawa (invited) ESR of quartz, barite and hydroxyapatite: Applications to dating and retrospective dosimetry, International Conference on Luminescence and ESR dosimetry

(LumiDoz8), Aug. 27-29, 2014, Ankara University, Ankara, Turkey.

- ③S. Toyoda (invited) Quartz ESR signals for dating and for other applications, 14th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance, July 6-11, 2014, New Residence Hall of McGill, Montréal, Canada.
- ④Y. Nosohara, S. Toyoda, M. Takada, A. Shimada, Y. Masanori, Signatures of ESR signals and TL observed in quartz of Kizu river sediments and in host rocks, 2013 AGU (American Geophysical Union) Fall Meeting, Dec. 9-13, 2013, Moscone Convention Center, San Francisco, CA, USA.
- ⑤豊田新, 石英を用いた ESR 年代測定の現状と地球表層における物質移動研究への応用, 第 37 回フィッシュン・トラック研究会, 2013 年 2 月 23 日~24 日, 筑波大学, つくば. (招待)
- ⑥Y. Yamamoto, S. Toyoda, K. Nagashima, Y. Isozaki, R. Tada, Y. Igarashi, Temporal change of the sources of aeolian dust delivered to East Asia revealed by electron spin resonance signals in quartz, 13th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, July. 10-14, 2011, Toruń, Poland.
- ⑦豊田新, 高田将志, 年代測定と地球惑星科学におけるルミネッセンスと ESR, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 2011 年 5 月 22 日(日) -27 日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.

他 42 件

6. 研究組織

(1)研究代表者

豊田 新 (TOYODA, Shin)  
岡山理科大学・理学部・教授  
研究者番号:40207650

(2)研究分担者

多田 隆治 (TADA, Ryuji)  
東京大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号:30143366

高田 将志 (TAKADA, Masashi)  
奈良女子大学・文学部・教授  
研究者番号:60273827

西戸 裕嗣 (NISHIDO, Hirotsugu)  
岡山理科大学・生物地球学部・教授  
研究者番号:30140487

(3)連携研究者

蜷川 清隆 (NINAGAWA, Kiyotaka)  
岡山理科大学・理学部・教授  
研究者番号:80098590