

熱ルミネセンスのデジタル写真撮影と Java アプリケーションを用いた色の数値化方法

Thermoluminescence digital color images and their evaluation using a Java-based application

稲垣亜矢子* 長谷部徳子** 遠藤徳孝***
伊藤一充*

Ayako Inagaki*, Noriko Hasebe**,
Noritaka Endo*** and Kazumi Ito*

2010年4月3日受付.

2010年6月19日受理.

* 金沢大学大学院自然科学研究科
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.

** 金沢大学環日本海域環境研究センター
Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa Univ.

*** 金沢大学理工学研究域自然システム学系
College of Science and Engineering, Kanazawa Univ.

Corresponding author; A. Inagaki

Abstract: Luminescence dating involves the observation of naturally accumulated radiation damage, caused by radioisotopes such as U and Th, in the form of the glow stimulated by heating or exposure to light.

The emission color of luminescence varies among samples. A thermoluminescence color image (TLCI) can be recorded using a digital camera after irradiation with gamma rays, which results in significant radiation damage, thereby enhancing the luminescence. A new application was developed to handle RGB (red-green-blue) information for each pixel. The application enables the automatic plotting of pixel data on a CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) chromaticity diagram and counting of the number of pixels within a color zone, as defined by dividing the color space into five color zones. The application helps to handle many digital TLCIs in a short time and is useful for statistical color analyses.

Key words: Thermoluminescence, color images, Java, Lake Hovsgol

はじめに

熱ルミネセンス (熱発光, thermoluminescence; TL) とは, 加熱された物質が熱放射とは別に光を放出する現象である. 電磁波や放射線などによって, 基底状態にあった電子が励起され準安定状態になる. この不安定な電子が熱により活性化して解放され, 再び基底状態に戻る際にエネルギー準位の差に相当するエネルギーを光 (ルミネセンス) として発する.

鉱物では石英や長石などの白色鉱物で確認されており, 光の量は受けた放射線量 (蓄積線量) に比例するので年代の関数となる. この特性を利用し, 一般的には石英を用いて土器などの考古資料や, 火山噴出物, 堆積物の年代が測定されている (兼岡, 1998).

鉱物の天然TL強度は非常に微弱である. そのため, 測定には光電子増倍管 (PMT) を装したTL高感度測定装置が必要であるが, 一般的にこれでは色を判別することはできない. そこで, Hashimoto et al. (1989) はX線照射により石英のTL強度を強調させ, 一般用カメラでルミネセンスカラー画像 (Thermoluminescence Color Images; TLCI) を撮影し, 簡便にTLによる石英の色認識を可能にする手法を提唱した. マンセル表色系のカラーチャートによる区分や, 国際照明委員会 (Commission Internationale de l'Éclairage; CIE) の規定したCIE表色系のCIE色度ダイアグラム上でTL色を分類し, 広域風成層とテフラに識別に成功した例もある (雁澤・窪北, 2001). フィルムに撮影された画像には石英粒子それぞれのTLが記録されるので, 個々の粒子の発光色が異なっても, 粒子ごとの発光色を識別できる特徴があり, この点は光電子増倍管を用いる手法が鉱物全体の光量しか測定できない点と比べ, 極めて優れている (雁澤・窪北, 2001).

粒子ごとの解析により, 例えば地球表層を広く覆う風成塵が大陸地殻上部のどのような岩石に由来するののかという議論 (Taylor et al., 1983 など) や, 日本に分布するローム層や風成粘土層の起源について, 新たな情報を提供することが期待できる. さらに写真をコンピュータによりデジタル画像として読み取り, パソコンによる撮影写真のTLCIスペクトル解析を行うことにより, より客観的な発光色の評価が可能である (Hashimoto et al., 1989).

TLCIをフィルムで撮影したHashimoto et al. (1989) や雁澤・窪北 (2001), およびデジタルカメラで撮影した島田ほか (2008) を参考に, 本研究ではデジタルTLCIを得た. 島田ほか (2008) では試料の放つルミネセンス色を定性的に評価するのみであったが, 本研究ではデジタルデータである利点を利用し, 画像ファイルから得られるRGBの色情報に基づいて定量的な評価を行った. そのためにCIE色度ダイアグラムを利用し, Javaアプリケーションを制作・実用して自動処理による数値化をはかった. より簡便に短時間で多くの画像データの解析を行うことで, データの統計的取り扱いが可能となった.

モンゴル国のフブスグル湖沼堆積物を例に, 撮影結果・数

値化結果を紹介する。

実験準備

1. 試料

実験試料にはモンゴル国に位置するフブスグル湖で採取されたボーリングコアを用いた (北緯 50° 56' 52", 東経 100° 25' 28", 本誌口絵参照). HDP08 という全長 1792.5 cm コアの, 105~115 cm の部分を使用した. その部分は ¹⁴C 年代測定により, 5000BP より若く, MIS 1 の間氷期に堆積したと考えられている (Watanabe et al., 2007).

2. 薬品処理

湖沼堆積物試料は, 主に有機物, 炭酸塩鉱物, 粘土鉱物, 石英・長石類で構成されている. 薬品を使ってこれらの主要物質を順々に除去し, TL 色の変化を観察する. 薬品処理の手順は Stokes et al. (2003) を参考にした (Fig. 1).

未処理の試料約 25 g を 50 °C に設定した乾燥機に入れ, 5 時間以上乾燥させ完全に水分を飛ばしたものをステップ A (未処理試料) とする.

TLCI 用に一部分取した後, 有機物の除去を行う. ステップ A 試料 1 g に対して, 10% の H₂O₂ を 40 ml 用い, 60 °C のウォーター・バス内で 1 時間, 室温で 1 日放置する. 気体の発生がなくなったことで反応が終わったことを確認し, 残渣の溶液除去のために試料溶液を遠沈管に入れて超音波洗浄機にかけた後, 3000 rpm で 20 分間, 遠心分離器にかける. 遠沈管に沈殿した試料の上澄みの溶液を捨て, 代わりにイオン交換水を入れ再び超音波洗浄機・遠心分離器にかける. 同様に上澄みの溶液を捨て, 70 °C の乾燥機で乾燥させた後, メノウ乳鉢で軽くすり潰し, ステップ B (有機物除去試料) とする.

次に炭酸塩鉱物の除去を行う. 試料 1 g に付き 5 M の HCl を約 40 ml 用いた. 室温に置き, 気体の発生反応がなくなったら (約 1~2 日間), 先ほどと同様に試料溶液を遠沈管に入れ超音波洗浄・遠心分離を 3 回繰り返した. 乾燥させた後にすり潰し, ステップ C (炭酸塩鉱物除去試料) とする.

次に石英と長石類以外の物質を除去するために, ステップ C 試料に 40% の H₂SiF₆ を試料に被るくらい加え, 室温で 1 週間反応させる. その後同様に遠沈管に入れ超音波洗浄・遠心分離を 2 回繰り返す, 乾燥・すり潰した後にステップ D (石英と長石類以外除去試料) とする.

最後に, ステップ D 試料を石英のみにするために, 12% の HF を用いて長石類を除去する. HF は長時間反応させると長石類だけでなく石英も溶かすため, 正確に 1 時間のみ反応させる. 遠沈管に入れ, 超音波洗浄・遠心分離を 2 回行い, 乾燥・すり潰した後にステップ E 試料 (石英試料) とした.

なお, 上記の除去される物質は主要なものであり, 他の含有物質も対応する薬品処理段階で同時に除去されている. 化学反応によって新たな物質 (酸化鉄など) が生成されている可能性は否めないが, 粉末 X 線回折測定 (XRD) では確認はできなかった.

調製した試料は, それぞれ薬包紙に包んだ後にアルミホイ

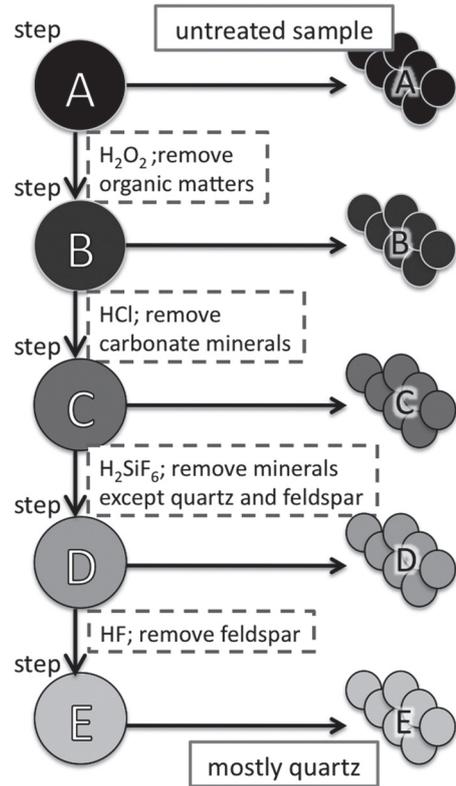


Fig. 1. Flow diagram of the chemical treatment employed in this study.

ルで覆い, 以後光曝をしないようにした.

3. 放射線照射

京都大学原子炉実験所の ⁶⁰Co 由来のガンマ線源を利用し, 試料にガンマ線照射を行った. 蓄積された線量によっても TL 色が異なるという報告もある (Hashimoto et al., 1987) ので, 完全に飽和させるために 36 kGy を照射した.

不安定なサイトに由来する発光のフェーディング効果を考慮し, 暗室内で約 1 ヶ月保管した後 TL 撮影を行った.

撮影方法

TLCI の撮影装置は加熱部 (ホットプレート) と, その真上に取り付けたカメラ (Fig. 2) からなる. 一般に市販されているデジタル一眼レフカメラ (Canon EOS Kiss Digital N) に近接撮影用のマクロレンズ (Canon EF 50 mm f/2.5 Compact-Macro) を取り付け使用した. カメラの設定は, 色空間を Adobe RGB, ISO 感度を 100 にした. ISO 感度はカメラの性能上 1400 まで上げることが可能だが, 感度が高すぎると撮影写真にノイズが多く入ってしまい正確な撮影ができないと考えたため, 標準的な値である 100 の値を採用した.

撮影は暗室内で以下の手順で行う. 直径約 10 mm のアルミ製の皿に約 10~30 mg の試料をできるだけ均質に広げる. これを設定温度 (230 °C) まで昇温させた加熱部 (ホットプレート) 上に置くと同時にカメラのシャッターを 30 秒間解放

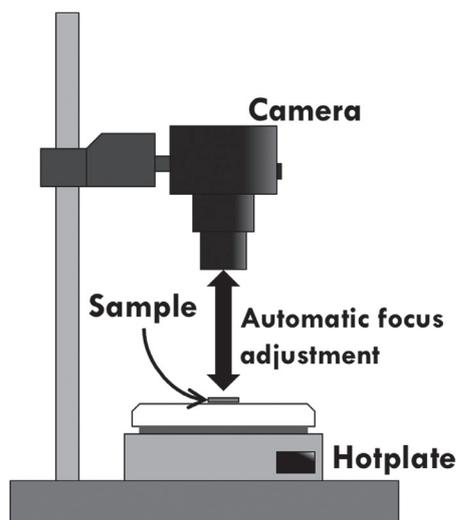


Fig. 2. TL CI (thermoluminescence color image) photography device set up in a darkroom. A digital single-lens reflex camera with a macro lens is placed over the hot plate, on which a disc of sample is heated. When the sample is placed on the hot plate with a temperature fixed at 230 °C, the shutter of the camera is released for 30 seconds to record luminescence emission.

し、TL CI を得る（口絵参照）。実験は各ステップ A～E 試料において最低 12 回ずつ撮影を行った。

色の数値化

1. 数値化手順

撮影されたルミネセンスの写真の色を定量的・数値的に扱うために、CIE 表色系（CIE color system）を用いた（雁澤・窪北, 2001; 本誌口絵参照）。まず撮影されたデジタル写真の必要な部分（試料皿の部分）のトリミングを行う。範囲は約 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ で、 800×800 ピクセルの電子データとして記録される。各ピクセルの色は、 R , G , B （赤、緑、青の可視光三原色）データとしてそれぞれ $0 \sim 255$ の 256 階調の値で読み込まれる。しかし、この光の三原色（赤、緑、青）の足し合わせだけでは人間の可視光領域に表現できない波長帯（係数に負の値を許可することで可能となる）があり取り扱いくいので、 R , G , B の値を CIE による次の式を用いて X , Y , Z 値に変換する。

$$\begin{aligned} X &= 2.7689 R + 1.7517 G + 1.1302 B \\ Y &= R + 4.5907 G + 0.0601 B \\ Z &= 0.0565 G + 5.5943 B \end{aligned}$$

その後、次式を用いて x - y の二次元平面座標値に換算し、CIE 色度ダイアグラム上にプロットする。

$$\begin{aligned} x &= X / (X + Y + Z) \\ y &= Y / (X + Y + Z) \end{aligned}$$

CIE 色度ダイアグラム上では、短波長から長波長にかけて青、緑、黄、橙、赤が連続的に表示される。本論では先行研究にならい、青 (B , $450 \leq B \leq 495 \text{ nm}$), 緑 (G , $495 < G \leq 565 \text{ nm}$), 黄 (Y , $565 < Y \leq 580 \text{ nm}$), 赤 (R , $580 < R \leq 700 \text{ nm}$) および、純紫軌跡線と標準白色光間の区域 (gap) の 5 つの領域に区分し（口絵参照）、ピクセルがどの領域に属するか分類する。

2. アプリケーションについて

上記の各ピクセルの色の数値化を全ピクセルに対して行うために、Java を用いてアプリケーションを作成した。Java は、米国サン・マイクロシステム社によって開発が始められた、プラットフォーム (OS) に依存しないプログラミング言語であり、その開発環境は無償で入手可能である。ソースコードを配布したり、広く共有する意味で、どの OS 上でもコンパイル・実行可能な Java は便利である。アプリケーションの概要は以下の通りである。まず、Java に用意されている PixelGrabber メソッド (関数) を用いて画像データを配列に格納する。この時点で各ピクセルに対して RGB3 色のデータがセットになっているが、色ごとの値を取り出し、上で述べた式に従って x , y 値を計算する。続いて、各画像で得られた 64 万ピクセルの色情報に基づき、前述の CIE 色度ダイアグラムにおける青、緑、黄、赤および gap (純紫軌跡線と標準白色光の間) の 5 つの領域に入るピクセルを計数する。最後に、結果をテキスト形式のファイルとして書き出す。

このアプリケーションのソースコードは筆者の所属研究室ホームページ (<http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/chronology/>) よりダウンロード可能である。

3. 数値化結果

各ステップにつき 12 試料のルミネセンスカラー画像を撮影し（ステップ E のみ 13 枚）、それぞれ数値化を行った。その結果を積み上げ棒グラフとして Fig. 3 に示す。ピクセル総数が、各ステップでカウントされた最大値・最小値をとった試料を除いた 10 試料（ステップ E のみ 11 試料）分の実験値を平均化し、カウントされたピクセル総数に対するそれぞれの色の比率を円グラフで示す。

各ステップで試料ごとに値のばらつきは見られたものの、色の比率やカウントされたピクセル数にはステップの特徴が表れている。ステップ A から B での変化は、発光量が増加しているが色の比率に大きな変化は見られず、これは主に非結晶鉱物でルミネセンス現象を伴わない有機物が除去されているためであると考えられる。炭酸塩鉱物が主に除去されたステップ C は、発光量が大幅に減少し、赤、黄の発光がなくなった。このことから、炭酸塩鉱物が顕著に赤や黄色に発光していたことが分かる。石英・長石類以外の鉱物を除去したステップ D や、石英のみになるステップ E では、石英由来と考えられる青色の比率が高くなっている。

まとめ

市販されているデジタルカメラを用い、TL CI を簡便に得ることに成功した。この画像を利用すれば、TL 年代測定時

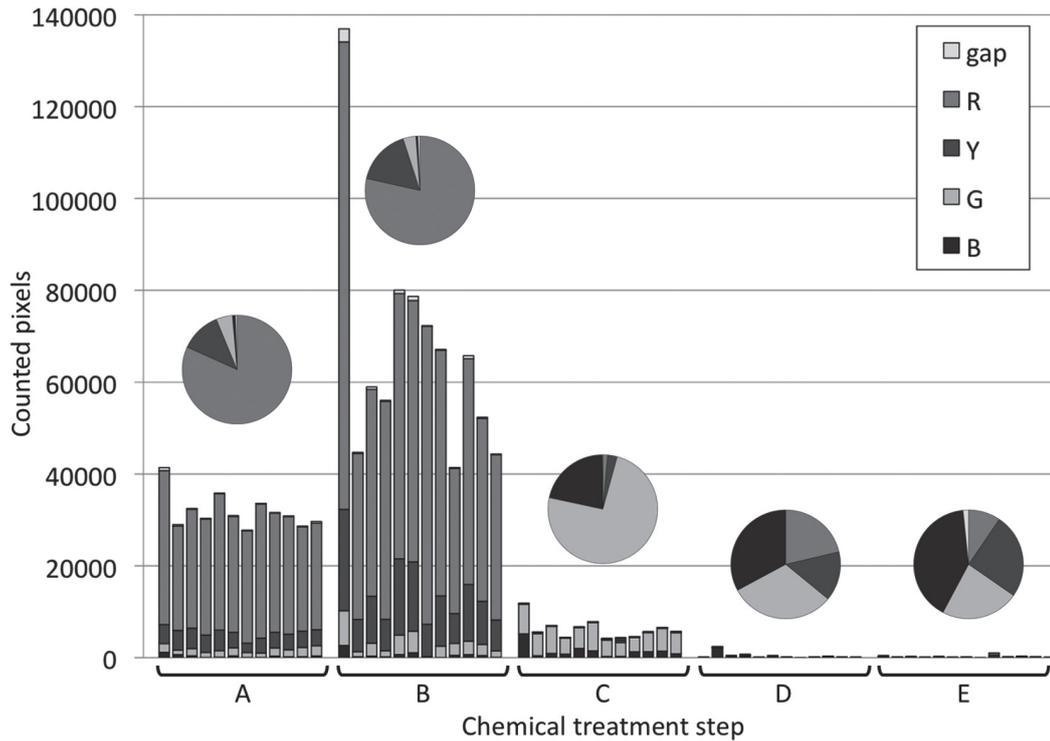


Fig. 3. Results of color evaluation for TLCIs (thermoluminescence color images) for sediment from Lake Hovsgol. The columns show the number of counted pixels of each aliquot; circles show the color ratio. The increase in the number of pixels from step A to step B was caused by the removal of organic matter that does not emit luminescence. In step C, all color emissions (except for blue and green) show a decrease, indicating that the carbonate minerals removed in step C emitted red and yellow luminescence. In steps D and E, blue is dominant, indicating emissions from quartz or feldspar.

に光電子増倍管に取り付ける適切な光学フィルタを簡単に選択できる。薬品処理によるステップごとの含有鉱物の除去によって、鉱物が特有のTL色を持ち、TLCIがそれらを捉えることができるという事実も明らかとなった。

また、TLCIの色の数値変化を自動処理するJavaアプリケーションを制作・実用することによって、撮影写真のTL色の客観的な評価が可能となり、分析をより簡便に、短時間で行える。加えて、このプログラムはTLCIの以外の画像の色解析にも用いることができ、汎用性が高い。

本研究手法には誤差や再現性の問題は残るが、今後改良を進めることによって、有効かつ単純で経済的な手法になりうるということがわかった。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、試料に関して、日本、モンゴル、韓国、ロシアの国際プロジェクト参加者、とくに金沢大学柏谷健二教授、福本寛人氏、湯本仁亨氏にお世話になった。γ線照射は京都大学原子炉実験所で行い、中野幸廣氏にご協力いただいた。TL写真の撮影について、北海道教育大学の雁澤好博教授にご教示いただいた。大阪大学・谷 篤史氏および島根大学・大平寛人氏からは本稿に対し適切なコメントを頂いた。以上の方々に心から感謝申し上げる。

引用文献

雁澤好博・窪北耕治 (Ganzawa, Y. and Kubokita, K.), 2001, 石英のカラー画像 (TLCI) と画像解析 (TLCI-CIA) による風成粘土層の期限推定. 第四紀研究 (*Quatern. Res.*), **40**, 403-413.

Hashimoto, T., Yokosaka, K. and Habuki, H., 1987, Emission properties of thermoluminescence from natural quartz-blue and red TL response to absorbed dose. *Nucl. Tracks*, **13**, 57-66.

Hashimoto, T., Yokosaka, K., Habuki, H. and Hayashi, Y., 1989, Provenance search of dune sands using thermoluminescence colour images (TLCIs) from quartz grains. *Nucl. Tracks*, **16**, 3-10.

兼岡一郎 (Kaneoka, I.), 1998, 年代測定概論 [*Numerical Dating*]*. 東京大学出版会 (Univ. Tokyo Press), 38p.

島田愛子・高田将志・豊田 新 (Shimada, A., Takada, M. and Toyoda, S.), 2008, 異なる火山噴出物から見る石英のESR信号・TLCI特性. ESR応用計測 (*Advances in ESR Applications. Japan*), **26**, 20.

Stokes, S., Ingram, S., Aitken, M. J., Sirocko, F., Anderson, R. and Leuschner, D., 2003, Alternative chronologies for Late Quaternary (Last Interglacial-Holocene) deep sea sediments via optical dating of silt-sized quartz. *Quatern. Sci. Rev.*, **22**, 925-941.

Taylor, S. R., McLennan, S. M. and McCulloch, M.T., 1983, Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1897-1905.

Watanabe, T., Nakamura, T. and Kawai, T., 2007, Radiocarbon dating of sediments from large continental lakes (Lakes Baikal, Hovsgol and Erhel). *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B259**, 565-570.

*English translation from the original written in Japanese.