

石英のESR年代測定の確立に向けて

ー石英を用いたテフラの年代測定ー

小畑直也^{*}・豊田 新^{**}

^{*}岡山理科大学大学院理学研究科材質理学専攻

^{**}岡山理科大学古生物学・年代学研究センター

1. はじめに

石英は電子スピン共鳴（ESR）年代測定の対象となる鉱物の1つである。地球表層に最も普遍的に存在する鉱物の1つであるため、石英を含むさまざまな試料に適用でき、これまで、断層ガウジ¹⁾、テフラ²⁾、堆積物³⁾、フリント⁴⁾、焼成土器⁵⁾といった試料に適用されてきている。

電子スピン共鳴年代測定は、自然放射線によって鉱物中に生成した不対電子を検出することによって行われるため、年代を求めようとするそのイベントによって不対電子が消滅している必要がある。応力や加熱、太陽光の照射などの過程によって不対電子が消滅するとされているが、必ずしも完全な消滅が保証されるとは限らない。この点、テフラは消滅のメカニズムが火成活動の際の加熱であるため、他の年代測定とは異なり、不対電子の消滅は最も確かであると考えられる。こうした意味で、テフラの石英を用いた手法を確立することが、他の石英を用いたESR年代測定法の基礎となることが期待できる。

2. 石英中に見られる不対電子をもつ常磁性格子欠陥

石英中に、さまざまな常磁性格子欠陥が報告されている。そのモデルが提唱され、広く受け入れられている種も多い⁶⁾。自然の石英中に観測される信号との対応は必ずしも明確ではない場合もあるが、ここで議論するAl中心、Ti-Li中心は、単結晶を用いてg値やその異方性を求めた研究と整合的である。

石英（SiO₂）のSiをAlが置き換えると、まわりの4個のOと結合するため、負の電荷を帯びることになる。これを相殺するため、1価の陽イオンを伴って、[AlO₄/M]⁰となる（Mは1価の水素またはアルカリ元素）。γ線などの放射線照射は、結晶中に電子と正孔の対を作り、室温ではこれらが動き回ることになる。このAlがホールをとらえると、正に帯電することになるので、1価の陽イオンは離れ、不対電子をもつ[AlO₄]⁰が形成される。これがAl中心である。Tiは最外殻に電子を4個持っており、Siをそのまま置き換える。照射を受けると電子をとらえるが、負に帯電するため、1価の陽イオンを伴ってTi中心[TiO₄/M]⁰を形成する。伴う陽イオンによってg値が異なると共に、信号の形も異なるため、区別することができるが、測定しやすく、一般的に観測されるLiを伴ったTi-Li中心が最もよく用いられる。

3. 石英を用いたESR年代測定の問題点

石英に、年代測定に利用できる少なくとも2つのESR信号が存在することは、大きな利点がある。これまでも多くの研究で、熱安定性や光曝に対する安定性が異なることが示されており^{7,8)}、安定性の異なる複数の信号を用いて年代が一致すれば、年代を求めようとしているイベントにおいて信号が完全にリセットされたことを測定結果が保証することになるからである。

ところが実際には、自然はそうには単純ではなく、信号消滅の過程がもっとも単純なはずのテフラで、2つの信号から求めた年代が一致しないことが起きる場合があるのに加えて、同一の試料を用いて熱ルミネッセンス年代測定と比較した研究では、熱ルミネッセンスでは文献値と整合的な年代が得られているにもかかわらず、ESR年代が外れる事例も報告されている⁹⁾。この事例は、年代を計算する際の年間線量率ではなく、総被曝線量を求めるところにESR年代測定の問題があることを示していることになる。

こうした問題が起きる可能性の1つは、信号の熱安定性であると考えられる。不対電子をもつ常磁性格子

欠陥は準安定な状態であるため、熱活性化過程によって消滅する。同じ種類の常磁性格子欠陥であっても、熱的に安定なものと不安定なものがある可能性があり、自然の試料では不安定なものが消滅しているのに対して、付加線量法、信号再生法などでガンマ線照射を行うと不安定な成分を含めて生成するために、総被曝線量の過小評価につながることになる。これを避けるためには、照射の後に人為的に加熱を行い、不安定な成分を消去が必要であると考えられる¹⁰⁾。問題は、どのような条件(温度)で加熱(preheat)を行うかであるが、ルミネッセンス年代測定においては、加熱の温度を上昇させていって、温度によらず総被曝線量が一定になる条件(preheat plateau)を求めるというのが一般的に行われている。これに従えば、石英のE SR年代測定手順においても、温度によらず総被曝線量が一定になる条件を求める手順を導入すればよいことになる。そこで、今回の研究においては、その基礎実験として、テフラの石英と堆積物の石英にみられるE SR信号の熱安定性を組織的、定量的に比較検討することにした。

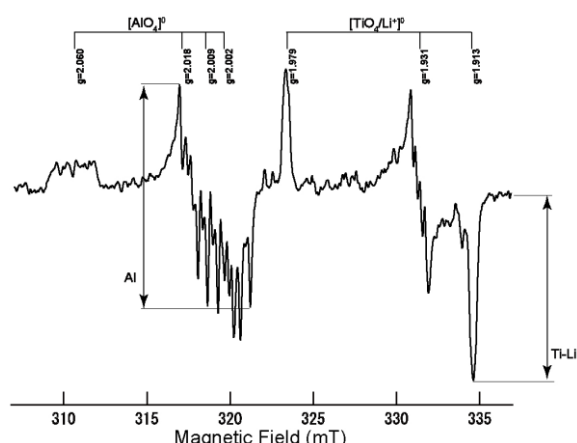


図1 石英中に観測された、典型的なE SR信号。
矢印で示すピーク高さを信号強度とした。

4. 試料と実験方法

始良岩戸テフラ (A-Iw)、白河天栄テフラ (Sr-T)、また、オーストラリア、ブリスベン市内のブリスベン川現河床堆積物から抽出した石英を用いた。

そのままの試料 (natural)、また400℃で加熱して信号を消去した試料について、1 kGy, 5 kGy の照射を行った。照射をしないものを含め、5種類の試料について、段階加熱実験(各段階の加熱時間15分)を行い、Al中心、Ti-Li中心のE SR信号を観測した。また、naturalの試料、加熱して信号を消去した試料について、1000 Gy までの範囲でガンマ線照射を行い、信号強度の線量応答を調べた。そして、それらの試料を340℃までの範囲で加熱(preheat)し、それぞれの温度での線量応答を調べた。

ガンマ線照射は、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のコバルト60ガンマ線照射施設を利用し、およそ100 Gy/h で照射を行った。E SR測定には、岡山理科大学総合機器センターのE SR測定装置 JEOL PX-2300 を使用した。温度可変装置 CT-470 を使用し、液体窒素で冷却して、およそ81K で測定を行った。マイクロ波出力を 5 mW、磁場変調周波数 100 kHz、磁場変調幅 0.1 mT、スキンの時間を 30 s、時定数 0.03 s として、信号の部分のみを繰り返しスキャンし、信号強度によって選択した拡大率で適切なS/N比になるように測定を行った。

5. 結果と考察

5-1 信号の熱安定性の検討

観測された典型的な信号を図1に示す。図に示したピーク高さを信号強度として取った。段階加熱によってAl中心、Ti-Li中心の信号強度は減少した。その様子を図2および図3に示す。

Al中心(図2)については、いずれの試料でもテフラでは280℃までの加熱で信号強度はノイズレベルになるまで減少した。naturalに照射した試料と加熱後照射した試料の信号強度の差は、naturalにみられるものとの信号強度の差である。A-Iw は年代が若いため、そのnaturalの信号強度が小さく、Sr-Tは古いため、信号強度が大きいことを反映している。一方、ブリスベン川の堆積物では400℃を越える温度まで信号が残った。また、naturalに照射した2試料に関しては、280℃以上の温度で、信号強度がnaturalとほとんど同じレベルになった一方、加熱して信号を消去した後に照射して信号を再生させた試料では300℃付近でほとんど信号が消滅している。つまり、照射によって生成した信号の熱安定性が、naturalに見られる信号より有意に低いことを示している。また、この照射によって生成した信号の熱安定性は、テフラにみられる信号の熱安定性と整合的であることが興味深い。

Ti-Li中心(図3)については、また別の特徴がみられた。照射したテフラの試料にはっきり表れて

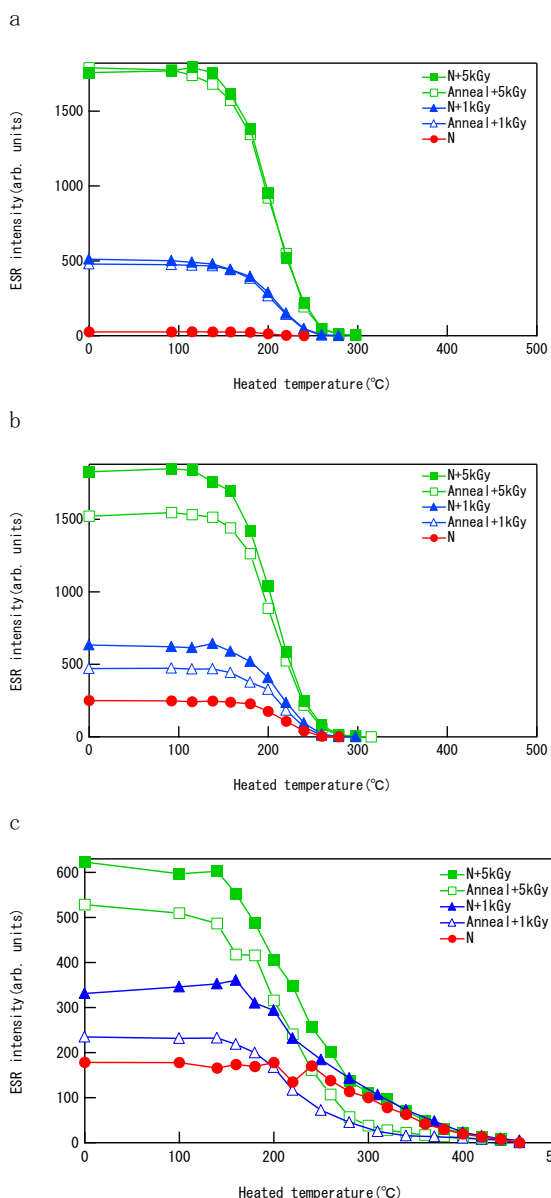


図2 段階加熱によるAl中心の信号強度の減衰
a: A-Iw, b: Sr-T, c: プリスベン川堆積物

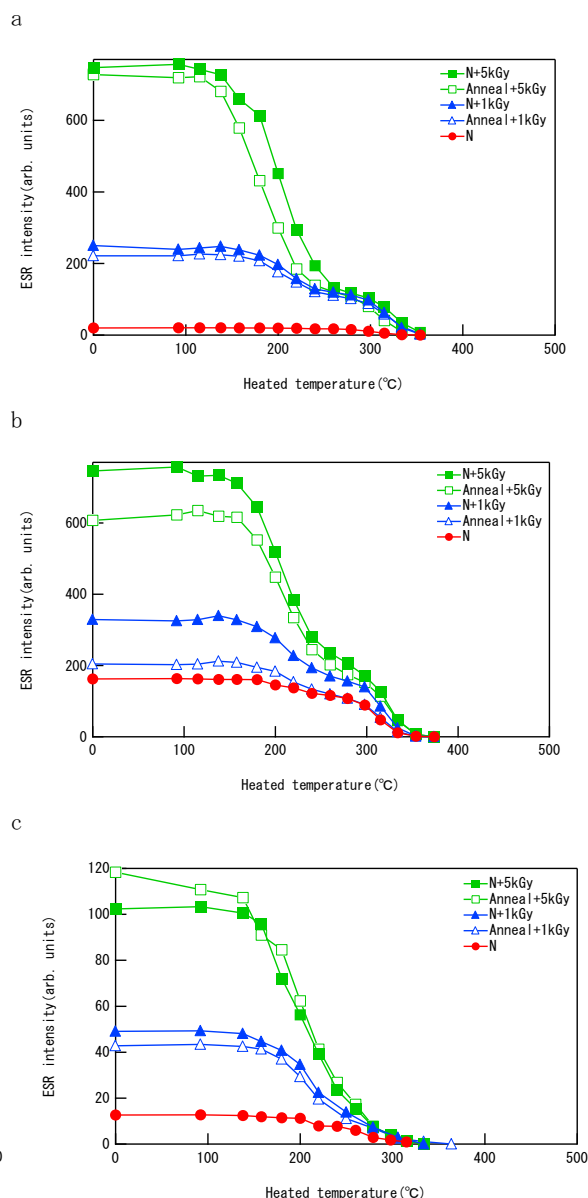


図3 段階加熱によるTi-Li中心の信号強度の減衰
a: A-Iw, b: Sr-T, c: プリスベン川堆積物

いるように、260°C付近で信号強度の減少がいったん止まり、300°C以上で再度減少している。これは、Ti-Li中心に、260°Cまでに消滅する熱的に不安定な成分（低温成分）と260°Cまで安定な成分（高温成分）があることを示唆する。低温成分が減少し始める180°C以下の部分では、naturalと照射した試料との信号強度の差はnaturalの信号強度分に相当しているように見える一方で、260°C以上の高温の成分が残る領域ではその差はnaturalより小さくなっているように見える。また、低温成分が減少し始める180°C以下の部分では、1kGyと5kGyで大きな差があるのに、高温成分ではほとんど差がない。このことは、低温成分と高温成分の線量応答が異なっており、高温成分の方が低い線量で飽和することを示唆している。そしてこのことは、高線量では低温成分が多く生成するが、高温成分はほとんど生成しないことを示していることになる。一方、河川堆積物の石英では、このような2段階の減少の様子ははっきりとは見えない。また、テフラより低い温度でノイズレベルまで信号強度が減少しているように見える。

5-2 preheat による線量応答の変化

試料に γ 線を照射すると、信号は増大した。その様子をA-IwのA1中心について図4に、Ti-Li中心について図5に示す。照射後に加熱をしないでそのまま測定した場合、340℃までの範囲の各温度で加熱(preheating)をして測定した場合についてそれぞれの図に示している。これを、照射前に加熱していないnaturalの試料の場合を MAAD (multiple aliquot additive dose)、加熱して信号を消去してから照射を行って信号を再生させた場合を MAR (multiple aliquot regenerative) として示している。MARにおいて、線量0の点の三角のシンボルは、naturalの信号強度を示している。また、線量応答を飽和曲線

$$y = a + b(1 - e^{-cx})$$

に当てはめ、得られた曲線を実線で示した。また、 b の逆数を D_0 として図中に示している。

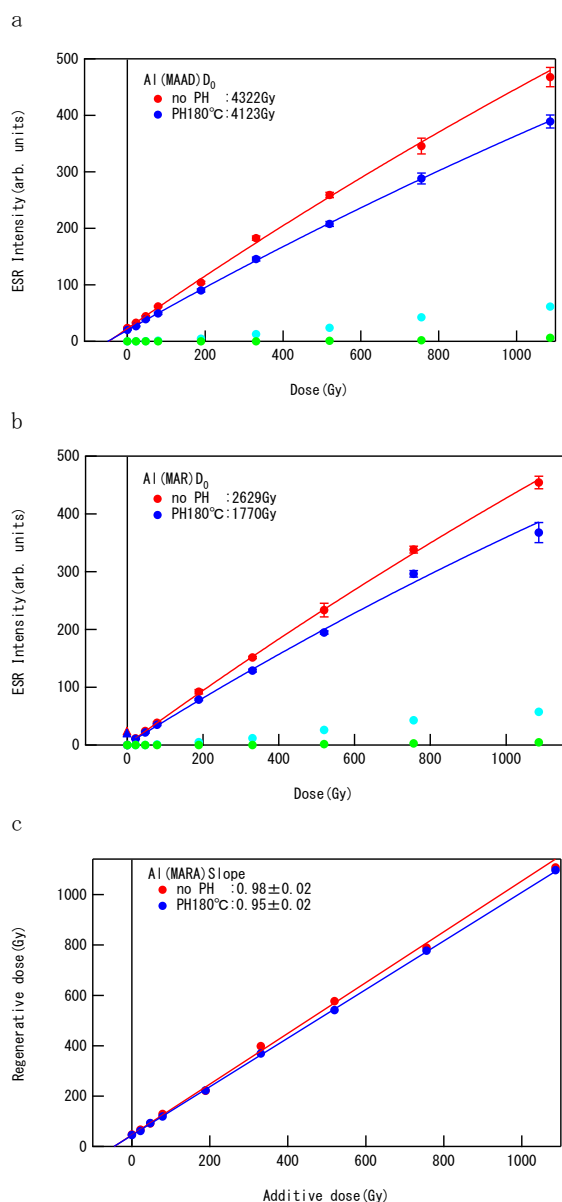


図4 A-Iw のA1中心についての線量応答

a: MAAD (付加線量法) b: MAR (信号再生法)
c: MARA (再生付加線量法)

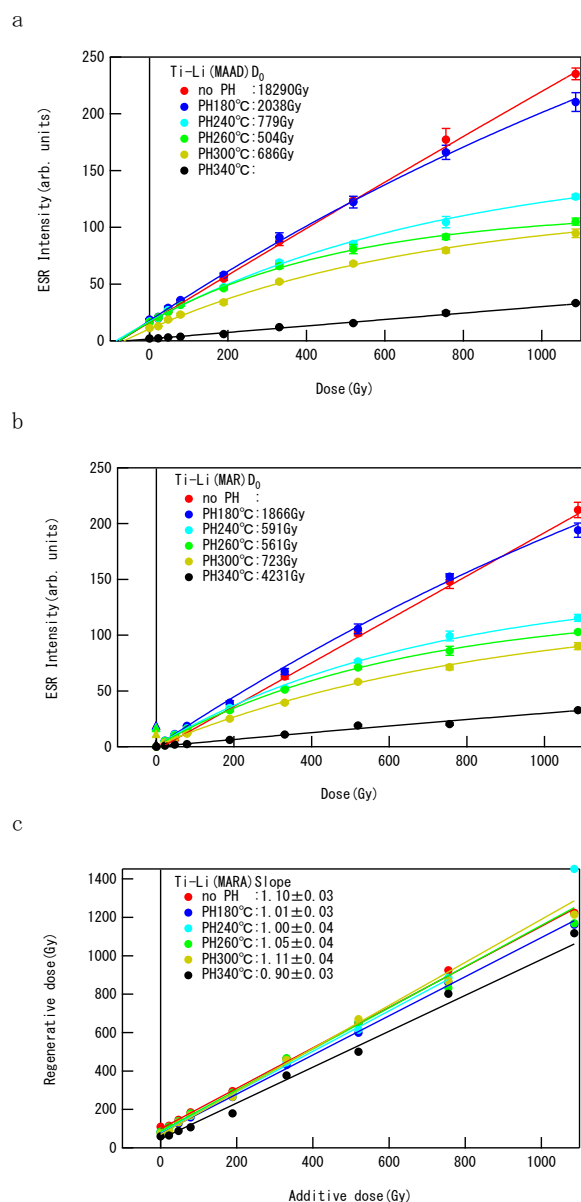


図5 A-Iw のTi-Li中心についての線量応答

a: MAAD (付加線量法) b: MAR (信号再生法)
c: MARA (再生付加線量法)

MAADの各点の信号強度に対応する、MARによって求められた曲線上の線量(x座標)を「見かけの線量」としてy軸にとり、MAADにおける線量をx軸に取った図を MARA (multiple aliquot regenerative additive)¹¹⁾ として示す。この図の傾き(図中のslope)が加熱による信号生成の感度変化を示し、1であれば感度変化がないことを示す。ほとんど0.9から1.1の範囲にあり、感度変化は無視できることを示している。この結果は他のテフラについての同様の研究¹²⁾と整合的である。

A 1 中心(図4)については240℃以上の加熱によって信号が小さくなってしまい、何かしらの議論のできる結果とはなっていない。T i - L i 中心(図5)については、MAAD でも MAR でも、線量の高いところで加熱による減少が大きい。これは、低温成分が加熱によって消去されたことに伴って線量応答の様子が変化したことに対応しているが、線量の低いところでは高温成分が生成し、低温成分がほとんど生成しないのに対し、線量が高くなると低温成分がより多く生成することを示している。

5-3 被曝線量推定に対するpreheatingの効果

図4及び5から総被曝線量を求めた。付加線量法(MAAD)では、当てはめた飽和曲線がx軸を切る点の原点からの距離として、信号再生法(MAR)では、naturalの信号強度に対応する、あてはめた飽和曲線の信号強度に対応する線量(x座標)として、また、再生付加線量法(MARA)では、あてはめた直線がx軸を切る点の原点からの距離としてそれぞれ求め、それを加熱(preheat)の温度の関数として示すと図6のようになった。この図で、総被曝線量が加熱温度に対して一定となるところが、ルミネッセンス年代測定法におけるpreheat plateauに相当する。一般的な考え方としては、naturalの試料については不安定な成分が含まれないが、照射した試料については不安定な成分が含まれるため、preheat がなければ、線量応答直線の傾きが大きくなり、線量を過小評価してしまう。Preheat を行うことによって、安定な成分のみで線量応答を作ることができ、preheat に伴って推定される総被曝線量は大きくなって、ある温度範囲ではそれが一定になる、ということになる。

A 1 中心から求めた総被曝線量は、A-Iwについても、Sr-TについてもT i - L i 中心から求めた総被曝線量より有意に低い値となった。T i - L i 中心から求めた総被曝線量は、MARの未加熱を除いて、加熱温度の増大に伴って、260℃に向かってわずかに増大しているが、有意であるようには見えない。ほぼ一定値のように見え、MAAD, MAR, MARA で有意な差が見られてはいない。つまり、MARの未加熱を除いて、preheat による差異がみられないように見える。

一方、未加熱のMARで線量が大きく得られた原因であるが、次のようなことが原因として考えられる。図5で、MARではっきり見られるように、180℃の加熱によってグラフの中ほどの線量範囲で未加熱よりも信号が大きくなっていることがわかる。これは、加熱によって結晶中で電子が動き回り、Siを置換したTiの近くにとらえられてT i - L i 中心が増大した可能性が考えられる。このような過程は自然の環境下でも起きているはずであり、そうであれば、naturalの試料についてはこの過程が起きた後の信号強度を観測していることになる。従って、この過程をシミュレートしない状態で総被曝線量を求めたため、こちらでは総被曝線量を過大評価してしまったことになる。

このことからすれば、照射を行った試料に対して、自然に起きているのと同様の熱活性化過程を経ること

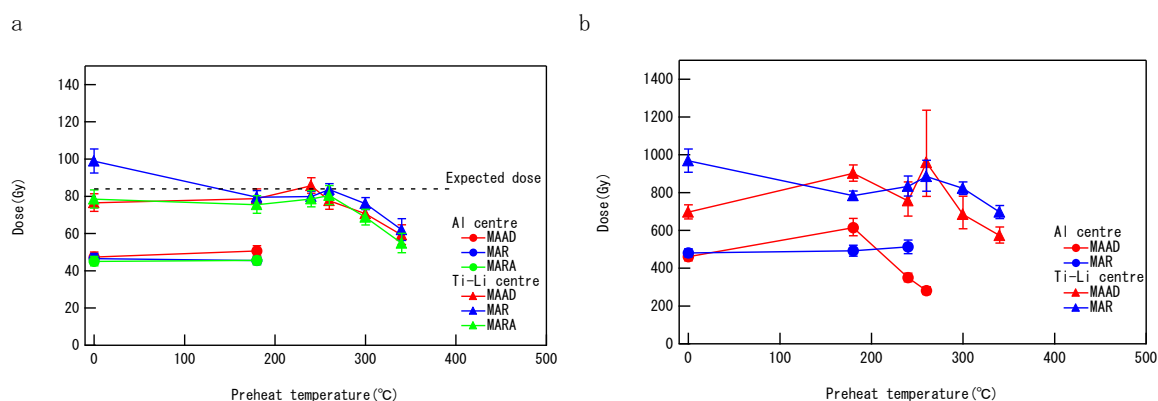


図6 加熱による総被曝線量の変化 a: A-Iw, b: Sr-T

で、「正しく」線量応答をシミュレートすることが必要であると言えるであろう。であるとすれば、見かけ上、preheatingに対して、総被曝線量に変動しないとしても、preheat を行って総被曝線量を求めるのが「正しい」方法であるということになる。

A-IwのTL年代から推定される総被曝線量を図6に破線で示した。これに合う、という観点からは、Ti-Li中心から求めた総被曝線量が正しく、A1中心から求めた総被曝線量は過小評価していることになる。この原因として考えられるのは信号の熱安定性である。本研究では信号の寿命を求めるという定量的な評価を行っていないが、少なくとも本研究で調べた2つの日本のテフラではA1中心は熱的に不安定なために総被曝線量を過小評価してしまった可能性が考えられる。

図2に示すように、A1中心は15分の加熱で280℃までに消滅している。この温度で消滅する信号が年代測定に使用できないのであれば、Ti-Li中心の低温成分はやはり年代測定に使用できないということになる。そう考えれば、低温成分を除去し、高温成分のみで年代測定を行うべきであるということになり、低温成分が除去される260℃で preheat を行うのがよい、ということになる。

そうすると、図6に示される、総被曝線量の推定値に対して preheat の効果が見られないという結果についての説明が必要となる。低い線量で飽和が始まる高温成分と、高い線量まで応答する低温成分が合計されることにより、たまたま総被曝線量の推定値が似た値になった、ということになるのかもしれない。これについては、別の試料を分析して検証する等の必要があると考えられる。

6. 高線量照射の経験の影響

図7及び8は数千万年分の自然放射線に相当する 96 kGy のガンマ線を照射した試料に生成した信号の

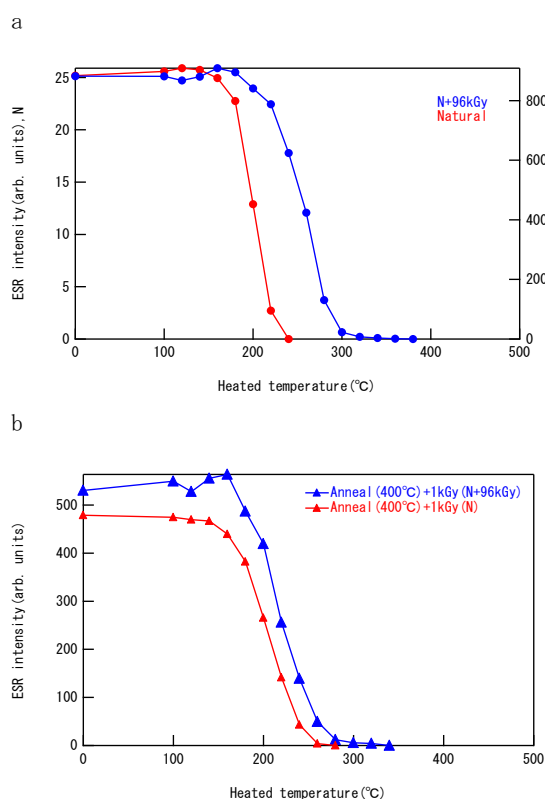


図7 A-Iw に96 kGy を照射した場合のA1中心の段階加熱実験での信号の減少
a: 照射のみをした場合 b: 照射後加熱し信号を消去し再度照射して信号を再生させた場合。

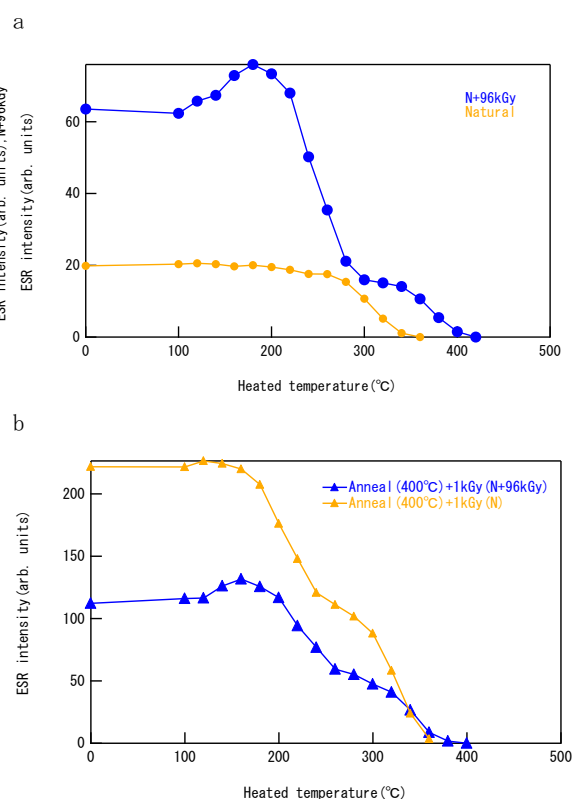


図8 A-Iw に96 kGy を照射した場合のTi-Li中心の段階加熱実験での信号の減少
a: 照射のみをした場合 b: 照射後加熱し信号を消去し再度照射して信号を再生させた場合。

段階加熱実験の結果を照射しない試料と比較して示したものである。A 1 中心についてはより高温まで信号が残っていることがわかる。T i — L i 中心についても同様の傾向が見られるが、naturalの試料について低温成分がないことを考えると、本質的には図 2 と同じ結果となっている。

一方、96 kGy 照射した後に、400℃で加熱して信号を消去し、さらにその試料に γ 線を照射した試料について、96 kGy の照射がない試料を同様に加熱して照射した場合と熱安定性を比較したところ、図 8 に示す結果を得た。興味深いことに、A 1 中心がより熱的に安定になっていることがわかる。また、T i — L i 中心については感度が低下している。

これらの結果は、ブリスベン川の河川堆積物の石英にみられる信号の熱安定性が、テフラと異なる理由を説明するかもしれない。少なくとも、A 1 中心については、古い大線量を経験した石英を含むことで高温まで信号が安定になっている可能性が高いと考えられる。

7. まとめ

日本のテフラ 2 試料とブリスベン川河川堆積物の石英について、観測される A 1 中心、T i — L i 中心の熱安定性を、naturalと照射した試料について比較し、年代測定プロトコルの適当性を検討した。日本のテフラについては、A 1 中心を用いた場合には年代を過小評価している可能性が高いことがわかった。T i — L i 中心については、照射によって熱的に不安定な成分が生成することがわかった。Preheat の効果は小さいものの、原理的には preheat を行って、高温まで安定な成分を用いて年代測定を行うのが適切であろう。

引用文献

- 1) Ikeya, M., Miki, T., Tanaka, K. (1982) Dating of a fault by electron spin resonance on intrafault materials, *Science*, 215, 1392-1393.
- 2) Imai, N., Shimokawa, K., Hirota, M. (1985) ESR dating of volcanic ash, *Nature*, 314, 81-83.
- 3) Yokoyama, Y., Falguères, C., Quaegebeur, J. P. (1985) ESR dating of quartz from quaternary sediments: first attempt. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 10, 921-928.
- 4) Porat, N., Schwarcz, H. P., Valladas, H., Bar-Yosef, O., Vandermeersch, B. (1994) Electron spin resonance dating of burned flint from Kebara cave, Israel, *Geoarchaeology*, 9, 393-407.
- 5) Bartoll, J., Ikeya, M. (1997) ESR dating of pottery: a trial, *Applied Radiation and Isotopes*, 48, 7, 981-984.
- 6) Weil, J. A. (1984) 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.
- 7) Toyoda, S., Ikeya, M. (1991) Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history, *Geochemical Journal*, 25, 437-445.
- 8) Toyoda, S., Voinchet, P., Falguères, C., Dolo, J. M., Laurent, M. (2000) Bleaching of ESR signals by the sunlight: a laboratory experiment for establishing the ESR dating of sediments, *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 1357-1362.
- 9) Toyoda, S., Tsukamoto, S., Hameau, S., Usui, H., Suzuki, T. (2006) Dating of Japanese Quaternary tephras by ESR and Luminescence methods, *Quaternary Geochronology*, 1, 320-326.
- 10) Tsukamoto, S., Toyoda, S., Tani, A., Oppermann, F. (2015) Single aliquot regenerative dose method for ESR dating using X-ray irradiation and preheat, *Radiation Measurements*, 81, 9-15.
- 11) Toyoda, S., Miura, H., Tissoux, H. (2009) Signal regeneration in ESR dating of tephra with quartz, *Radiation Measurements*, 44, 483-487.
- 12) Asagoe, M., Toyoda, S. (2016) ESR dating of volcanic quartz with impurity centers : comparison of regeneration protocols and dose recovery tests, *Advances in ESR Applications*, 32, 11-18.