

[20004]

第四紀堆積物の ESR 年代測定法の確立

ESR Dating of Quaternary Sediments

豊田新^{#A)}, 小原井梨花^{B)}, 小畑直也^{C)}

Shin Toyoda^{#A)}, Rinka Kobara^{B)}, Naoya Obata^{C)}

^{A)} Institute of Paleontology and Geochronology, Okayama University of Science

^{B)} Faculty of Science, Okayama University of Science

^{C)} Graduate School of Science, Okayama University of Science

Abstract

ESR (electron spin resonance) dating of quartz is one of the most promising methods in dating quaternary sediments. In the previous works, the bleachable component of Al center was utilized after subtracting the non-bleachable component, which is obtained by the bleaching experiment. While previously this non-bleachable component has been assumed not to increase with age, hence, the natural radiation, it was found, in the present study, that it actually formed by the gamma ray irradiation although the rate is quite small. Probably, the bleachable component repeats the cycles of formation and bleaching during the fluvial cycles of sedimentation and transportation while the non-bleachable component is just accumulated by the natural radiation.

Keyword: ESR dating, quartz, sediment, paramagnetic lattice defect

1. はじめに

堆積物は地球表層のあらゆるところに存在する基礎的な物質であり、その年代を求めることは、環境変動や過去の人類の活動の歴史を「記載する」ための基本的で、最も重要な課題の一つである。第四紀にかかわる年代測定には、さまざまな方法がある。このうち、石英、長石を用いた光刺激ルミネッセンス (OSL) 年代測定法は、近年めざましい進展を遂げ、放射性炭素法の測定限界の 5 万年を越え、20 万年程度までの堆積物の年代測定が行えるようになったが、第四紀全体の年代範囲にはまだ不足である。石英を用いた熱ルミネッセンス (TL) 法はより広い年代測定範囲をもつが、テフラ、火山岩にしか用いることができない。一方、石英を用いた ESR (電子スピン共鳴) 年代測定法は、普遍的に堆積物中に存在する石英に適用可能で、測定可能な年代範囲が OSL 年代測定の測定限界を越え、第四紀全体にわたる可能性が指摘されている (数千年–2Ma) 点で、年代測定法として大きな魅力がある。しかしながら、地史的な事象の解明に応用するという点では、ESR 年代測定が十分な信頼性を有する測定法として確立しているとは言い難い。これは、堆積物の ESR 年代測定に関する物理的な基礎研究が不足しているために、手法の正しさに疑義があること、また、他の年代測定手法との相互比較研究が不足しているために、求められた年代が信頼できるかどうかかわからないという問題による。

ESR 年代測定は、OSL、TL 年代測定と同様、自然放射線によって生成した電子やホールが、不純物や格子欠陥に関連したトラップに準安定な状態としてとらえられ、年代と共に蓄積していくことをその原理とする。これらの年代測定では、試料にみられる自然の状態での信号を計測し、人為照射によって生

成する信号強度と比較することによって自然放射線による蓄積被曝線量を計測する。そして、試料に含まれる放射性核種の定量などから別に求めた年間線量率でその被曝線量を割って年代を算出するという手順をとる。ESR 年代測定の問題は、後者の年間線量率ではなく、前者の (a) 被曝線量を「正しく」求めるところにあることがわかっている (文献 1, Toyoda et al., 2006)。また、非火山性堆積物の ESR 年代測定においては、これに加えて、(b) 堆積時に、太陽光によって完全に信号が消去されていることを実験的に保証することが必要となる。

本研究では、加熱実験、また太陽光を模した光照射 (ブリーチ) によって石英中の ESR 信号の性質を明らかにし、上記 (a)(b) が保証され、(a) 正しく年代を得るための実験手順及び正しく得られていると判断できる判断基準を求めること、そして、OSL 年代と比較することによって、(b) 実際の堆積物試料について年代が正しく得られていることを示して堆積物の ESR 年代測定の手法を確立すること、そして、実際に海成段丘堆積物に応用してその有用性を確認することを目的とする。

フランスのグループの先行研究では [2]、石英中の Si を置き換えた Al が放射線によって生成した電気的なホールをとらえた Al 中心 ($[AlO_4]^0$) を用いるのが適切とされた。しかし、Al 中心には、太陽光によって消滅する成分と消滅しない成分があるため、測定試料の Al 中心の信号強度について、ブリーチ実験によって求めた消滅しない成分の信号強度を差し引き、消滅する成分の信号強度のみを用いて年代測定を行うことが適切であると提案されている。

令和 2 年度に、本研究においては、この消滅しない成分が、そもそものようにして生成するのかを次のようにして調べた。

[20004]

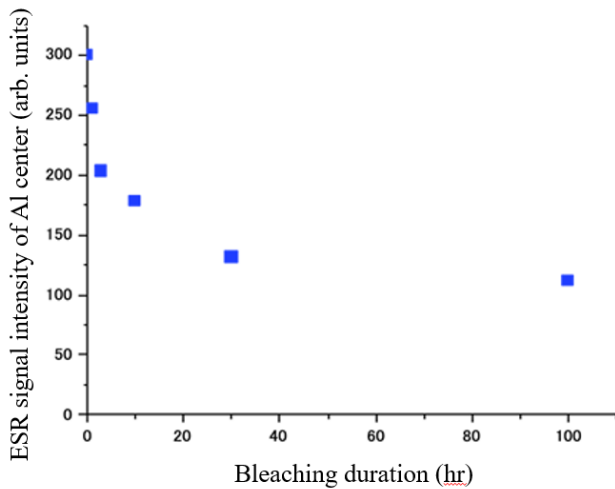


Figure 1 Decay of the Al center signal intensity with bleaching by the simulated solar light (halogen lamp).

2. 実験手順

オーストラリア、ブリスベン川の現河床堆積物から抽出した石英を用いて、次の実験を行った。

最初に、人工太陽照明灯（ハロゲンランプ）を用いて試料の石英に光を照射し、信号強度の減少を調べた。そして、信号強度が減少しなくなる（すなわち光によって消滅しない成分のみが残る）照射時間を求めた。

次に、試料を加熱し、Al 中心の信号強度をすべて消滅させた。加熱温度による差異があるかどうかを調べるため、400℃及び 600℃でそれぞれ 1 時間加熱した試料を準備した。

量研科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所コバルト 60 ガンマ線照射施設において、この石英の試料に約 80 kGy までのガンマ線照射を行った。

試料を、岡山理科大学総合機器センターの日本電子製電子スピン共鳴測定装置 JES-PX2300 を用いて電子スピン共鳴（ESR）測定を行い、81K における測定で Al 中心の信号強度を求めた。その後、人工太陽照明灯によって光によるブリーチを 100 時間行い、Al 中心の光によって消滅する成分を消去して再度 ESR 測定を行って Al 中心の信号強度を求めた。

3. 結果

2.1 人工太陽照明灯による Al 中心の減少

Figure 1 に示すように、人工太陽照明灯による照射に対して石英の Al 中心の信号強度が減少した。減少のしかたは時間と共に緩やかになり、100 時間程度でほとんど減少しなくなった。この結果から、100 時間の照射（ブリーチ）により、光によって消滅しない Al 中心の成分の信号強度を求めることができることがわかった。

2.2 光によって消滅しない成分の生成

400℃また 600℃で 1 時間加熱することにより、ど

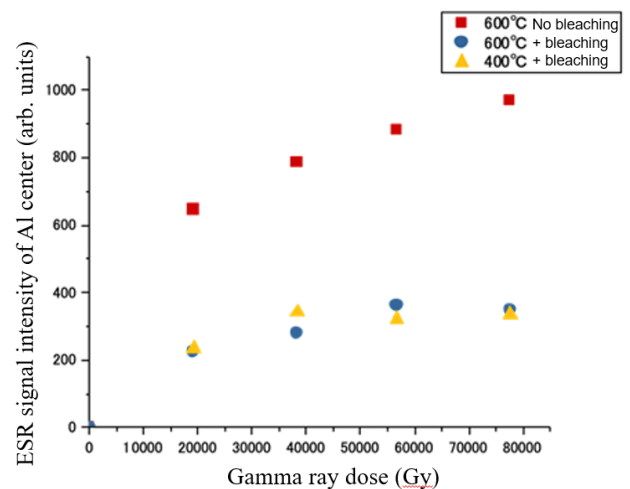


Figure 2 Observed dose response of the Al center signal intensity. The non-bleachable component (after bleaching) increases with dose.

ちらの温度においても Al 中心の信号強度は全部消滅する（ノイズレベルにまで減少する）ことが確認できた。

ガンマ線を照射すると Al 中心の信号が再生し、それをさらに 100 時間ブリーチしたところ信号が減少した。これらの信号強度の線量応答を調べたところ、Figure 2 に示す結果が得られた。加熱によってすべての Al 中心が消滅した試料であるが、ガンマ線照射によって信号が再生した。そして、それを人工太陽照明灯によってブリーチしたところほぼ 3 分の 1 程度に減少した。そして、その強度には最初の加熱の温度は関係しない。Figure 1 に示された先の実験結果から、残った信号は光によって消滅しない成分であることから、20 kGy 以上のガンマ線照射によって、光によって消滅しない Al 中心の成分が生成したことが示された。

これまでの、堆積物の ESR 年代測定の先行研究においては、この光によって消滅しない Al 中心の信号の成分は自然放射線によって増大しないことが仮定されてきた。しかし、今回の実験により、放射線によって、光によって消滅する成分だけでなく、消滅しない成分も生成することが示された。上記の仮定が成立していないことを示す結果となった。

ただ、通常、年代測定を行う場合、問題としている放射線の吸収線量は 2 kGy 程度以下である。このような場合には、付加線量法によって総被曝線量を求める際のガンマ線照射によって、Al 中心の光によって消滅しない成分の生成は限られた量であり、年代測定結果にほとんど影響しない可能性は高い。この影響の程度については今後、確認をする実験が必要である。

一方、ESR スペクトルからは全く区別のできない Al 中心の信号であるのに、光によって消滅する、しないという性質の差異が生まれるのは不思議である。今回の実験によってその差異の原因はまだ確認でき

[20004]

ていない。Al 中心は Si を置き換えた Al がホールをとらえた状態であるので、他の電子トラップから電子が供給されて消滅するが、その電子トラップに光によって不安定になるもの、ならないものがある、という可能性は考えられる。

しかし、今回の実験結果から、Al 中心に光で消滅しない成分が生成した要因として、大きな線量のガンマ線照射（長い年代における自然放射線による照射）によるものである可能性が高いことがわかった。すなわち、河川性の堆積物は、供給源の岩石が風化して細粒になって河川によって運ばれてくるが、この間に幾度となく繰り返される堆積、運搬のサイクルで、光によって消滅する成分は（運搬の際に太陽光にさらされて）消滅、（堆積すると光が遮断され、自然放射線による）生成を繰り返すことになるのに対して、消滅しない成分はこの間にずっと蓄積し続けると考えられる。

4. 今後の課題

2020 年度の研究によって、Al 中心の生成に関して一定の知見を得ることができた。今後、当初の予定に従って、実際の試料について、Al 中心の光で消滅する信号の成分と合わせて、石英中の Si を置き換えた Ti が電子をとらえ、 H^+ を伴う Ti-H 中心、 Li^+ を伴う Ti-Li 中心という、ブリーチに対する特性の異なる 3 つの信号の測定を行う。もし、堆積時に完全に信号がブリーチしていればどの信号を用いても年代が一致する一方、不完全ならばブリーチしにくい信号を用いた年代は古くなって一致しないはずである。複数の信号を用いて年代値が一致することで堆積時の信号の完全な消滅を保証するという、申請者の提案 (Multiple center criterion, 文献 2, Toyoda et al., 2000) の有用性を確認することによって、堆積物の ESR 年代測定の手法を確立することを目指す。

引用文献

- [1] S. Toyoda, et al., *Quaternary Geochronology*, 1, 320-326, 2006.
- [2] P. Voinchet et al., *Quaternaire*, 15, 135-141, 2004.
- [3] S. Toyoda et al., *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 1357-1362, 2000.