

[21002]

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)}, 小畑直也^{B)}

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

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

^{B)} 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. To eliminate unstable part of the signals (“traps”) is one of the factors to be investigated in establishing the protocol of dating. As results of heating experiments on two Japanese tephra samples, it was found that the less stable component of the Ti-Li center can be removed by heating at 260°C. The Al center was found to be too unstable to be used for dating in these samples. The protocol must be established with considering these factors and a method to find out such thermal stabilities.

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。本研究では、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石英を用いた ESR (電子スピン共鳴) 年代測定法の手法の確立を目指す。昨年の研究において、太陽光によって ESR がブリーチ (消去) される機構について一定の成果を上げることができた。本年度は、同様の信号について熱安定性について研究を行った。

観測した ESR 信号は、Al 中心と Ti-Li 中心である。石英 (SiO_2) の Si を置き換えた Al は、1 価の陽イオンを伴って、 $[\text{AlO}_4/\text{M}]^0$ 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によって、結晶中に生成する正孔をとらえると、1 価の陽イオンは離れ、不対電子をもつ $[\text{AlO}_4]^0$ (Al 中心) が生成される。Ti は 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 $[\text{TiO}_4/\text{M}]^0$ を形成する。Li を伴った Ti-Li 中心が最もよく用いられる。

2. 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^[1,2]、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、自然はそのよ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^[3]。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ことが考えられる。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

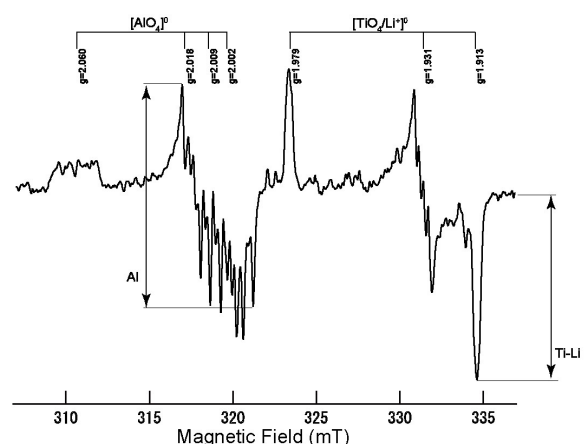


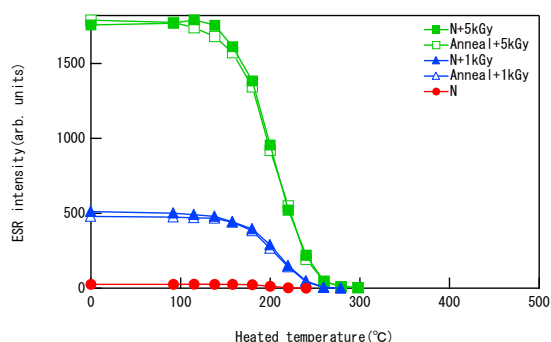
Figure 1. A typical ESR spectrum observed in quartz. The peak heights indicated by the arrows were taken as the signal intensities.

[21002]

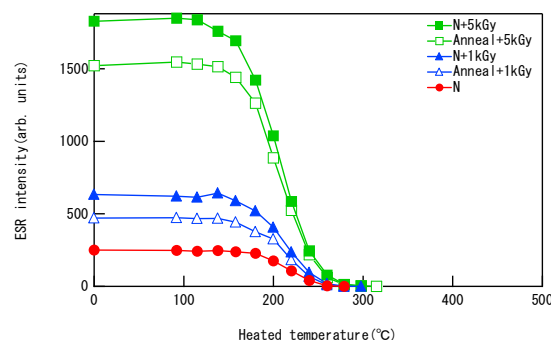
成するために、総被曝線量を正しく評価できていない可能性がある。これを避けるためには、照射の後に人為的に加熱を行い、不安定な成分を消去が必要であると考えられる^[4]。問題は、どのような条件(温度)で加熱(preheat)を行うかであるが、ルミネッセンス年代測定においては、加熱の温度を上昇させていって、温度によらず総被曝線量が一定になる条件(preheat plateau)を求めるということが一般的に行

われている。これに従えば、石英のESR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ESR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。

a



b



c

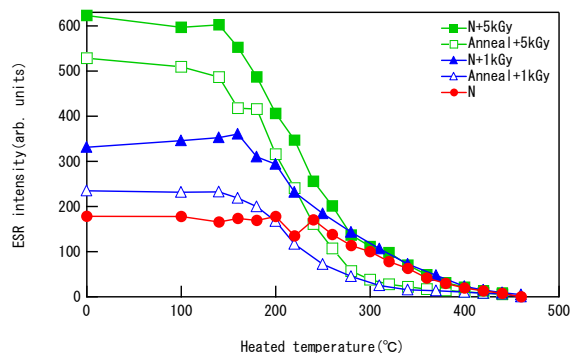
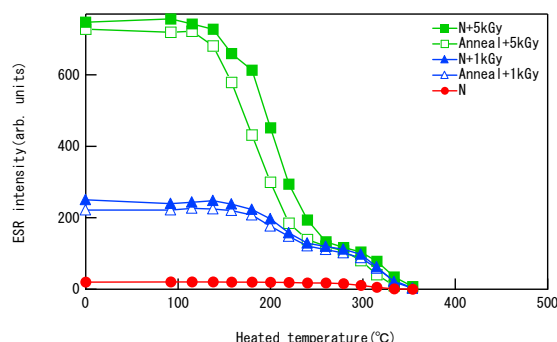


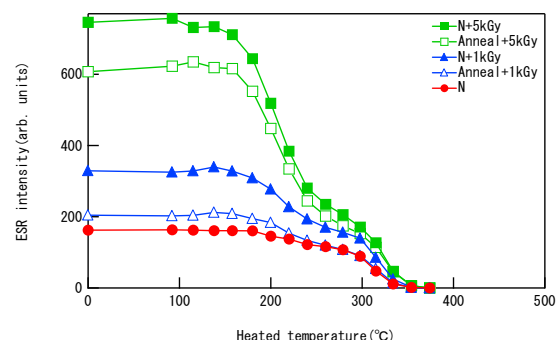
Figure 2 The signal intensities of the Al center decrease by the stepwise heating experiments.

a: A-Iw, b: Sr-T, c: Brisbane river sediment

a



b



c

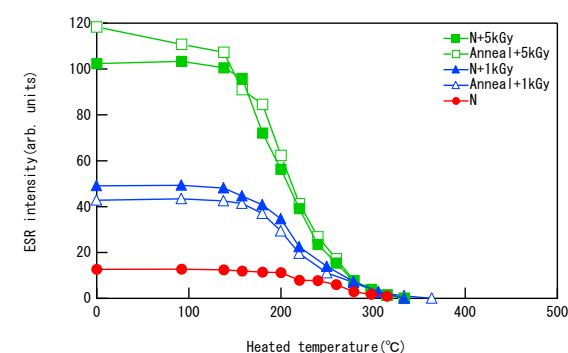


Figure 3 The signal intensities of the Ti-Li center Decrease by the stepwise heating experiments

a: A-Iw, b: Sr-T, c: Brisbane river sediment

[21002]

3. 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、Al-Li 中心の ESR 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。ESR 測定には、岡山理科大学総合機器センターの ESR 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、スキャンの時間を 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。

4. 結果と考察

4.1 信号の熱安定性の検討

観測された典型的な信号を Figure 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 Figure 1 および Figure 3 にそれぞれ示す。

Al 中心 (Figure 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 にみられるもとの信号強度の差である。A-Iw は年代が若いいため、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 (Figure 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いるように、260℃ 付近で信号強度の減少がいったん止まり、300℃ 以上で再度減少している。これは、Ti-

Li 中心に、260℃ までに消滅する熱的に不安定な成分 (低温成分) と 260℃ 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℃ 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℃ 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℃ 以下の部分では、1 kGy と 5 kGy 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。

4.2 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 Al 中心について Figure 4 に、Ti-Li 中心について Figure 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

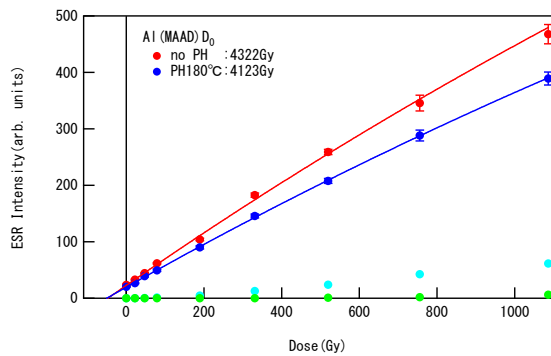
$$y = a + b(1 - e^{-cx})$$

に当てはめ、得られた曲線を実線で示した。また、 c の逆数を D_0 として図中に示している。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)^[1] 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^[6]と整合的である。

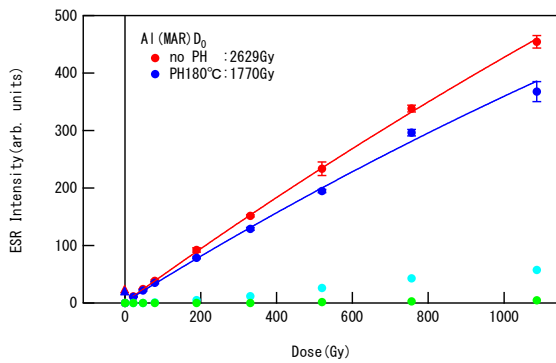
Al 中心 (Figure 4) については 240℃ 以上の加熱によって信号が小さくなってしまい、何かしらの議論のできる結果とはなっていない。Ti-Li 中心 (Figure 5) については、MAAD でも MAR でも、線量の高いところで加熱による減少が大きい。これは、低温成分が加熱によって消去されたことに伴って線量応答の様子が変化したことに対応しているが、線量の低いところでは高温成分が生成し、低温成分がほとんど生成しないのに対し、線量が高くなると低温成

[21002]

a



b



c

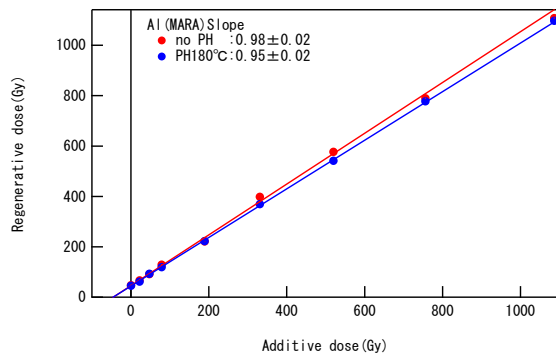


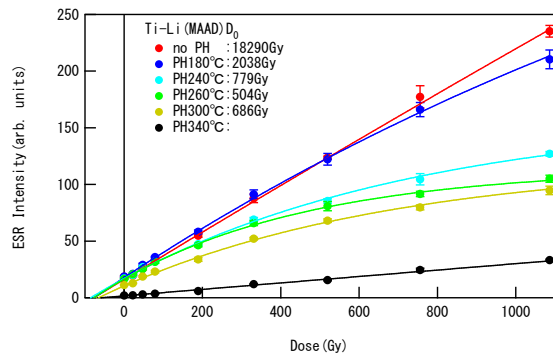
Figure 4 Dose responses of the Al center in A-Iw
a: MAAD (Additive dose method 付加線量法)
b: MAR (Regenerative method 信号再生法)
c: MARA (Regenerative additive 再生付加線量法)

分がより多く生成することを示している。

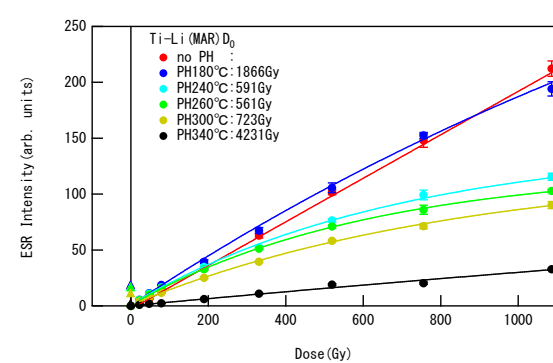
4.3 被曝線量推定に対する preheating の効果

Figure 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、当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、当てはめた直線が x 軸を切る点の原点からの距離としてそれぞれ

a



b



c

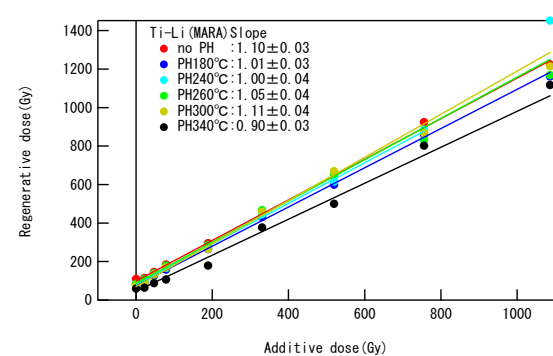
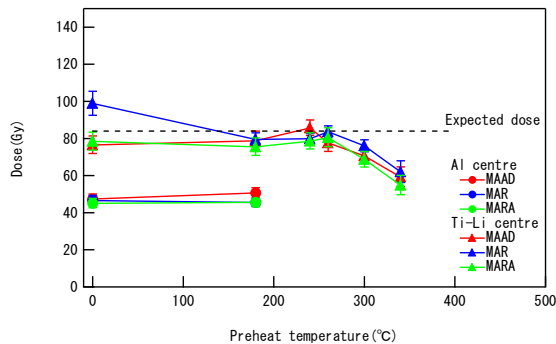


Figure 5 Dose responses of the Ti-Li center in A-Iw
a: MAAD (Additive dose method 付加線量法)
b: MAR (Regenerative method 信号再生法)
c: MARA (Regenerative additive 再生付加線量法)

求め、それを加熱 (preheat) の温度の関数として示すと Figure 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、

[21002]

a



b

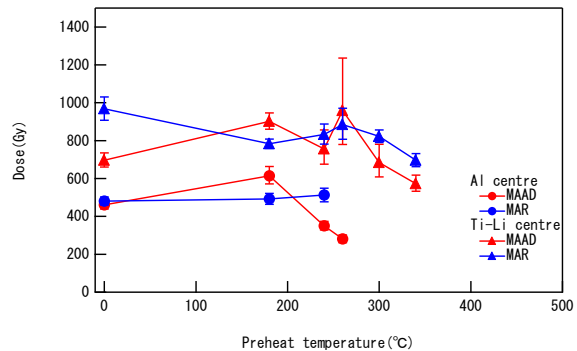


Figure 6 The change in the equivalent doses with preheating temperatures, a: Al-Iw, b: Sr-T

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。

Al 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 Ti-Li 中心から求めた総被曝線量より有意に低い値となった。Ti-Li 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。Figure 5 で、MAR では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 Ti-Li 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、総被曝線量が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 T L 年代から推定される総被曝線量を Figure 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、Al 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 Al 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。

Figure 2 に示すように、Al 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、Figure 6 に示される、総被曝線量の推定値に対して preheat の効果があり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。

5. 高線量照射の経験の影響

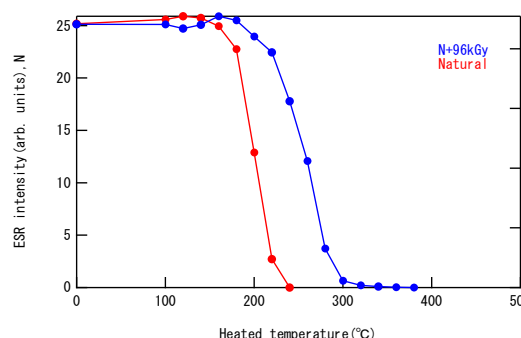
Figure 7 及び 8 は数千万年分の自然放射線に相当する 96 kGy のガンマ線を照射した試料に生成した信号の段階加熱実験の結果を照射しない試料と比較して示したものである。Al 中心についてはより高温まで信号が残っていることがわかる。Ti-Li 中心についても同様の傾向が見られるが、natural の試料について低温成分がないことを考えると、本質的には Figure 2 と同じ結果となっている。

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、Figure 8 に示す結果を得た。興味深いことに、Al 中心がより熱的に安定になっていることがわかる。また、Ti-Li 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、Al 中心に

[21002]

a



b

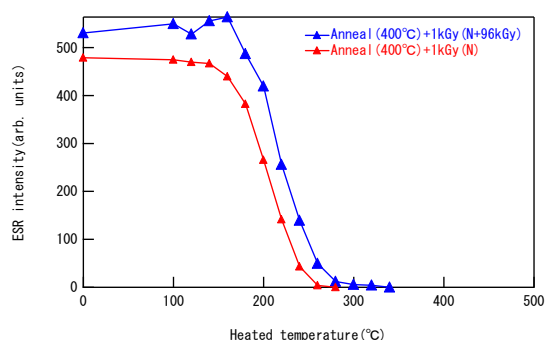


Figure 7 The intensity of the Al center decreases on stepwise heating experiments in A-Iw after a gamma ray dose of 96 kGy.
a: natural + irradiation (1 kGy)
b: irradiation to 95 kGy + heating + irradiation (1 kGy)

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。

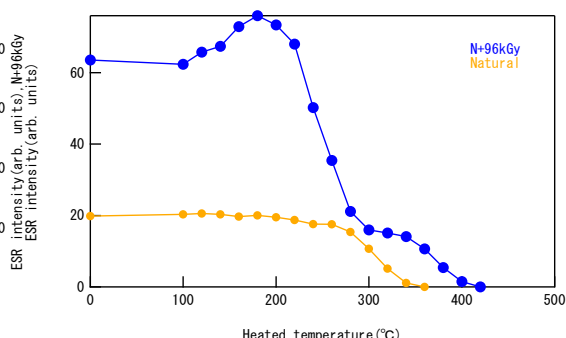
6. まとめ

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 Al 中心、Ti-Li 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、Al 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。Ti-Li 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] 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.

a



b

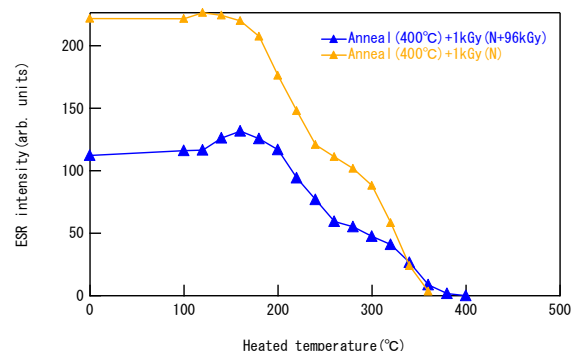


Figure 8 The intensity of the Ti-Li center decreases on stepwise heating experiments in A-Iw after a gamma ray dose of 96 kGy.
a: natural + irradiation (1 kGy)
b: irradiation to 95 kGy + heating + irradiation (1 kGy)

- [2] 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.
- [3] Toyoda, S., Tsukamoto, S., Hameau, S., Usui, H., Suzuki, T. (2006) Dating of Japanese Quaternary tephra by ESR and Luminescence methods, *Quaternary Geochronology*, 1, 320-326.
- [4] 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.
- [5] Toyoda, S., Miura, H., Tissoux, H. (2009) Signal regeneration in ESR dating of tephra with quartz, *Radiation Measurements*, 44, 483-487.
- [6] 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.