

[22003]

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

The decay kinetics of the ESR (electron spin resonance) signals in quartz is one of the important issues for dating, especially for preheating to eliminate unstable signal components and also for checking quantitatively the thermal stability of the signal to see whether the signal being used has thermally stable enough for the dating age range in discussion. The present study investigated the decay kinetics of Al and Ti-Li centers observed in a tephra quartz by isothermal heating experiments. It was found that the decrease of the signal intensities with time is explained by combination of the first and second order decay kinetics, which is explained by a mechanism that a paramagnetic center recombines with another center having different numbers.

Keyword: electron spin resonance dating, quartz, thermal stability

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。これまでの研究において、太陽光によって ESR 信号のブリーチ (消去) に関する性質について一定の成果を上げ、昨年には、熱安定性についての研究成果を報告した。年代測定においては、熱的に不安定な成分を消去して年代を求めることが必要であること、また熱的に安定な信号を用いて年代を求める必要があるため、その消滅の性質についてより詳細に研究を進めた。

観測した ESR 信号は、Al 中心と Ti-Li 中心である。石英 (SiO₂) の Si を置き換えた Al は、1 価の陽イオンを伴って、[AlO₄M⁺]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 [AlO₄]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 [TiO₄M⁺]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. 信号の消滅の機構

ESR 信号は自然放射線によって生成し、熱活性化過程によって消滅する。熱的に不安定な信号を用いたのでは正しく年代が得られない (信号が減衰しているため、若い年代が求められてしまう) ため、環境の温度 (通常は室温) における寿命が求めようとする年代に対して十分に長いことを示す必要がある。このためには、加熱実験を行って、消滅に関するパ

ラメターの温度依存性を求め、それを示すアレニウスプロットを外挿することによって室温における寿命を求めるのが一般的である。ここで、信号の消滅の機構が問題となる。最も単純なモデルは、一次反応による消滅で、次の式で表される。

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

ここで、 N が ESR 信号を示す常磁性格子欠陥の個数、 t が時間、 λ が消滅に関する定数 (放射性核種の減衰の壊変定数に相当) である。この微分方程式の解はよく知られているように

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

であり、多くの文献で、この単純なモデルが採用され、信号の熱安定性が議論されてきた。ここで、 N_0 は、 $t = 0$ における常磁性格子欠陥の個数である。しかし、石英の常磁性格子欠陥について、消滅の過程が 2 次反応に従うことを示した例¹⁾もある。この場合、減衰は

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N^2$$

に従い、これを積分すると、

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_0} + \lambda t$$

となる。ここまでの議論でわかるように、反応次数を求めるためには、同じ温度で時間を変えて加熱 (等温加熱実験) を行い、信号強度を加熱時間に対してプロットし、その関数形を求めればよい。1 次反応であれば、片対数プロットで直線になり、2 次反応であれば、逆数に対して線形になる。

今回の研究では、詳細な加熱実験を行うことによって、この信号の消滅の機構について検討を行った。

[22003]

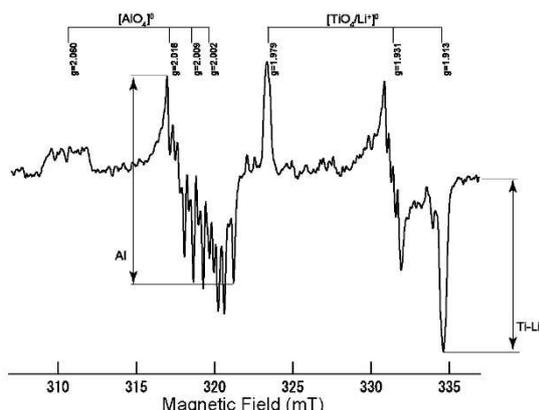


Figure 1. A typical ESR spectrum observed in quartz extracted from A-Iw tephra. The peak heights indicated by the arrows were taken as the signal intensities.

2. 実験手順

始良岩戸テフラ (A-Iw) から、塩酸による処理、重液分離、磁性分離、フッ化水素酸による処理によって 200-250 μm の粒径の石英を抽出した。量子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、およそ 100 Gy/h で約 1kGy のガンマ線を照射し、照射なしの試料と共に等温加熱実験を行った。マッフル炉を用いて 180°C と 300°C で、合計の加熱時間が 5 分から 12 時間の間になるように順に加熱を行い、各段階で ESR 測定を

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 JES-PX2300 を用いた。温度可変装置 CT-470 を用いて、液体窒素により、測定温度を 81K とし、マイクロ波出力を 5 mW、磁場変調周波数 100kHz、変調幅 0.1 mT で測定を行った。専用の石英ガラス試料管に 100 mg の粉末試料を入れ、方向依存性をならすために空洞共振器中で試料管を回転させて 5 回測定を行い、ピーク信号強度の平均を取った。

3. 測定結果

Figure 1 に観測された典型的な ESR 信号を示す。Al 中心、また Ti-Li 中心と呼ばれる信号を計測した。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 中心が最もよく観測される。

等温加熱実験の結果を Figure 2 に示す。信号強度の逆数を加熱温度に対してとってプロットしたところ、以前に報告¹⁾されているような直線にはならず、指数関数でよく説明されることがわかった。これは、次の節で議論するように、1 次反応と 2 次反応の混合のメカニズムで説明できる。

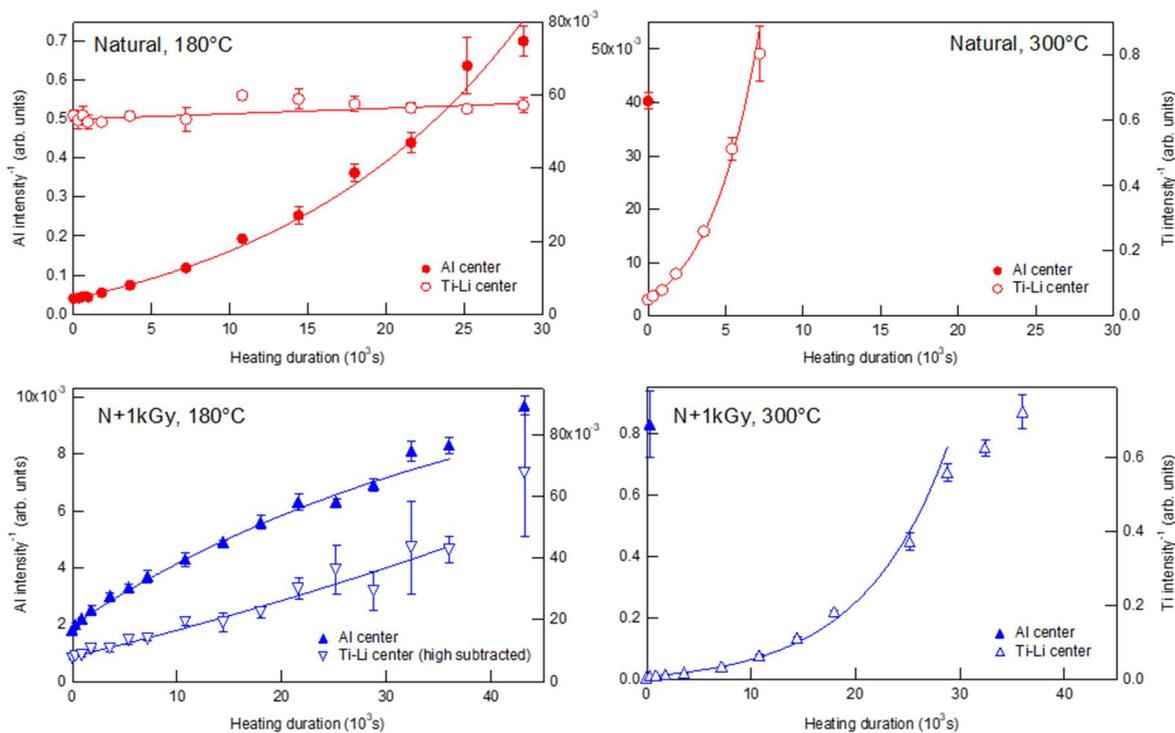


Figure 2 Results of isothermal heating experiments. The reciprocal signal intensities are well fitted by exponential curves, indicating that the decay is explained by the combination of first and second order kinetics.

[22003]

4. 信号の消滅メカニズム

次のように、信号の消滅の過程が1次反応と2次反応の混合の式で表されるとする。

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda_1 N - \lambda_2 N^2 \quad (1)$$

この微分方程式を解くのは単純ではないが、その解は、文献^[2]にあるように、

$$\frac{1}{N} = \left(\frac{1}{N_0} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) e^{\lambda_1 t} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (2)$$

となる。Figure 2 に示された結果では、ほとんどの曲線が下凸であるので、 $\lambda_1 > 0$ であることがわかるが、1kGy 照射した Al 中心では、上凸であるので、 $\lambda_1 < 0$ であることになる。これは以下のように説明できると考えられる。

今回観測している石英中の ESR 信号は、石英中の不純物が不対電子やホールを捉えて常磁性格子欠陥になったものである。これが消滅するためには、加熱によって不安定になって、これらの常磁性格子欠陥から電子やホールが放出され、他にある電子やホールの捕獲場所（トラップ）に移動して行って再結合することが必要である。あるいは、他にある電子やホールの捕獲場所（トラップ）の電子やホールが加熱によって不安定になって放出され、観測している常磁性格子欠陥のところへ来て再結合して消滅するという点も考えられる。他にある捕獲場所の電子やホールが ESR によって観測できるとは限らないという点が議論を難しくするが、いずれにせよ、再結合する相手が必要であると考えられる。

もし、この再結合の相手が、観測している常磁性格子欠陥のすぐ近くにあり、特定の相手とのみ再結合するとすると、その事象は確率的に起き、1次反応で説明することができる。つまり、常磁性格子欠陥とそれと再結合するペアが N 個あって、それが確率的に消滅していくということである。

次に、もし、その再結合の相手が近くに存在する特定のものではなく、離れていて、どれとでも再結合できる可能性があるとする。この場合に、もし、議論している常磁性格子欠陥と再結合の相手とが同数あり、その数がどちらも N 個であれば、再結合の確率は N^2 に比例することになるので、2次反応になる。

さらに、議論している常磁性格子欠陥と再結合の相手の数が異なり、それぞれ、 N 個と M 個であるとする。すると、再結合の確率は、その積に比例するので、微分方程式は、

$$\frac{dN}{dt} = -c NM \quad (3)$$

となる^[2]。 c は単位時間あたりの再結合の確率である。ここで、その初期 ($t = 0$) の値が、それぞれ、 N_0 個と M_0 個であるとする、 N と M は独立ではない。再結合によって消滅（減少）した数がそれぞれ等しいので、

$$N_0 - N = M_0 - M$$

という関係がある。この関係式から M を (3) 式に代

入して消去すると、

$$\frac{dN}{dt} = -c(M_0 - N_0)N - cN^2 \quad (4)$$

となる。ここで、

$$\lambda_1 = c(M_0 - N_0) \quad (5)$$

$$\lambda_2 = c$$

とおくと、(4) 式は (1) 式に帰着する。(5) 式の関係から、 λ_1 と λ_2 の間には、

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{1}{M_0 - N_0} \quad (6)$$

という関係が成り立っていることがわかる。

(3) 式で、 $c > 0$ であることは明らかであるので、 $\lambda_2 > 0$ である。しかし、 $M_0 < N_0$ であれば、 $\lambda_1 < 0$ 、 $M_0 > N_0$ であれば、 $\lambda_1 > 0$ となるので、 λ_1 は、正負どちらの値を取ることもあり得る。試料によって、あるいは照射の線量によって、 M_0 や N_0 の値は異なる可能性は高いので、従って、(2) 式で表される等温加熱の実験による信号の減衰の曲線は、上凸にも下凸にもなり得るということになる。

5. まとめと今後の課題

今回、詳細な加熱実験を行うことによって、石英の常磁性格子欠陥の加熱による減衰を、1次反応と2次反応の混合から予想される関数形で説明できることを示した。またこのような関数形となる常磁性格子欠陥の消滅過程のモデルを提示することができた。次には、反応の定数の温度依存性を求め、アレニウスプロットによって、室温における寿命（あるいは熱安定性）を定量的に議論することが課題となる。この場合、(6) 式に示すように、2つの減衰のパラメータ、 λ_1 と λ_2 は独立ではないため、各温度で時間のかかる等温加熱実験を行う必要がないことが次のようにしてわかる。

再結合は熱活性化過程によって起きるため、その確率のパラメータ c の温度依存性は、

$$c = c_0 e^{-\frac{E}{k_b T}}$$

と表される。ここで、 c_0 は温度無限大における再結合の確率、 k_b はボルツマン定数、 T は温度 (K)、 E は活性化エネルギーである。つまり、(1) 式におけるパラメータ、 λ_1 と λ_2 は(6) 式からわかるように、同じ活性化エネルギーを持っている。つまり、

$$\lambda_1 = \lambda_{10} e^{-\frac{E}{k_b T}}$$

$$\lambda_2 = \lambda_{20} e^{-\frac{E}{k_b T}}$$

であるため、

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{1}{M_0 - N_0} = \frac{\lambda_{20}}{\lambda_{10}} \quad (7)$$

[22003]

である。これを (2) 式に入れると、

$$\frac{1}{N} = \left(\frac{1}{N_0} + \frac{\lambda_{20}}{\lambda_{10}} \right) e^{\lambda_1 t} - \frac{\lambda_{20}}{\lambda_{10}} \quad (8)$$

となる。(7) 式からわかるように、これは、試料ごとに (例えば線量によって) 異なるかもしれないが、試料が同じであれば同一の値を取るはずである。ただ、この値は、Figure 2 に示されるような等温加熱実験を一度は行って求めなければならない。しかし、これが求められれば、(8) 式を使えば、同一試料を用いる限り、加熱時間が 1 段階だけである、段階加熱実験によって、各温度における λ_1 を求めることができるはずである。そして、アレニウスプロットから活性化エネルギー等を求め、それを外挿することによって室温における寿命等の議論ができることが期待できる。

引用文献

- [1] S. Toyoda and M. Ikeya, “Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history”, *Geochemical Journal* 25, 437-445, 1991.
- [2] F. Sato, S. Toyoda, D. Banerjee, J. Ishibashi, “Thermal stability of ESR signals in hydrothermal barites”, *Radiation Measurements*, 46, 866-870, 2011.