

[2023202017]

## 第四紀堆積物の ESR 年代測定法の確立 (2) ESR Dating of Quaternary Sediments (2)

豊田新<sup>#,A)</sup>, 小畑直也<sup>B)</sup>  
Shin Toyoda<sup>#,A)</sup>, Naoya Obata<sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> Institute of Paleontology and Geochronology, Okayama University of Science

<sup>B)</sup> Graduate School of Science, Okayama University of Science

### Abstract

ESR dating of sedimentary quartz is based on the principle that the signal is bleached by the sunlight before sedimentation. The signal of the Al center is known to have bleachable and non-bleachable components and the ages are obtained by the bleachable component, which is evaluated by exposure to light taking several hundred hours, simulating the exposure to the sun. The thermal stability of these components was investigated in the present study to find that the bleachable component is erased by heating at 300°C. This result indicates that the experimental procedure of time-consuming light exposure can be replaced by heating.

**Keyword:** electron spin resonance dating, quartz, optical bleaching, 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。これまでに、テフラにみられる ESR 信号についての熱安定性について研究を進め、その性質を明らかにして、年代測定のプロトコルの改善を図った。

今回、これらの研究成果を基礎として、堆積物の石英に ESR 年代測定を応用するための基礎実験を行った。堆積物の石英には、テフラと同様、Al 中心と Ti-Li 中心が観測される。石英 (SiO<sub>2</sub>) の Si を置き換えた Al は、1 価の陽イオンを伴って、[AlO<sub>4</sub>/M<sup>+</sup>]<sup>0</sup> 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 [AlO<sub>4</sub>]<sup>0</sup> (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 [TiO<sub>4</sub>/M<sup>+</sup>]<sup>0</sup> を形成する。Li 及び H を伴った信号がよく観測される。

Ti-Li 中心, [TiO<sub>4</sub>/Li<sup>+</sup>]<sup>0</sup>, 及び、Ti-H 中心, [TiO<sub>4</sub>/H<sup>+</sup>]<sup>0</sup>, が光の照射によって完全にブリーチするのに対し、Al 中心は一定のレベルまでには減衰しないことがよく知られている。このため、Al 中心を用いる場合には、この光によってブリーチしない成分をさし引き、ブリーチする成分のみを用いて年代を求めることが一般的に行われている<sup>[1]</sup>。ブリーチには太陽光を模したハロゲンランプを用いられることが多く、その光量に依存するが、一般的に 500 時間程度の照射を必要とする。ESR 年代測定では、人為的なガンマ線照射を行って信号の増大の様子を調べて、総被

曝線量を求めて年代を求めるという手法を取るが、最近では、人為照射によって、ブリーチしない成分も増大してしまうという報告もあり<sup>[2]</sup>、これについても考慮すると、線量応答を調べる際に、照射したすべての試料について数百時間かかるブリーチ実験を行い、ブリーチする成分、しない成分を定量する必要があることになる。本研究では、このブリーチする成分、しない成分の熱安定性について定量的に検討した。

### 2. 試料

オーストラリア、ブリスベン市内のブリスベン川の現河床堆積物を試料とした。試料を乾燥後、ふるい分けをし、100-200 μm の粒径のフラクションとした。化学処理及び重液を用いた比重分離により石英を単離した。

### 3. 実験方法

単離した石英について、そのままの試料 (natural)、400°C で 1 時間加熱して信号を消滅 (アニール) させた後に 1 kGy のガンマ線照射を行った試料、800 時間キセノンランプを照射 (ブリーチ) した試料、また同様のブリーチ後に 1 kGy のガンマ線を照射した試料を準備した。

ガンマ線照射は、量子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使用し、照射の際の線量率を 7.0 C/kg とした。

ESR 測定は、岡山理科大学総合機器センターの ESR 測定装置、JEOL PX2300 を使用した。温度可変冷却装置 CT-470 を使用し、液体窒素を用いて測定温度を 81K とした。マイクロ波の出力を 5 mW、磁場変調周波数 100 kHz、磁場変調幅 0.1 mT とし、信号の方向依存性をならすために、試料管を空洞共振器中で回転させ、各試料について 5 回測定を行って平均値とばらつきを測定した。

観測されたスペクトルのピーク値をとって、信号強度とした。ピーク値の取り方については、先行研

[2023202017]

究<sup>[3][4]</sup>に倣った。

太陽光を模したキセノンランプによるブリーチ実験を行った。ランプには SERIC SOLAX-500W を用い、ランプの下 60 cm にアルミニウムのカップに重ならないよう石英を広げてランプの光による照射（ブリーチ）を行った。明るさは 100 klx、波長は UV を含んで、300-780 nm であり、赤外の成分はフィルターで取り除いた。ブリーチの時間は 800 時間までとした。

加熱には、マッフル加熱炉を用いた。ガンマ線を照射した、また照射しない試料について、100°C から 500°C まで 20°C ごとに 15 分の段階加熱を行い、各段階で加熱後、E S R 測定をおこなって、信号強度の変化を調べた。

## 4. 結果

### 4.1 ブリーチ実験

キセノンランプによるブリーチにより、1.5 kGy のガンマ線を照射した石英試料中の ESR 信号は減少した。100 時間、また 300 時間のブリーチによって Ti-H 中心、また Ti-Li 中心の信号強度は、初期の 5% にまで減少した。Al 中心は、500 時間のブリーチの後に、32% の信号強度となり、それ以上減少しなかった。これが、これまでに知られている「ブリーチしない成分」に相当すると考えられる。

### 4.2 加熱実験

加熱によって Al 中心及び Ti 中心の信号強度は減少した。その現象のしかたが、加熱実験前の試料の前処理にどのように依存するかを調べた。

Al 中心について次のような結果となった。natural の試料については、220°C 付近から減少が始まり、440°C でほぼ消滅した。500 時間ブリーチのみをした（ガンマ線を照射しない）試料については、280°C までほとんど信号強度が変化せず、300°C 付近から減少が始まり、440°C でほぼ消滅した。ブリーチした後に 1 kGy のガンマ線を照射した試料については、200°C 付近から減少が始まり、440°C でほぼ消滅した。300°C 付近に、わずかながら一度減少の度合いが少なくなるところ（shoulder）が見て取れた。この 3 つの試料については、ブリーチのみした試料が初期の信号強度が最も小さく、ガンマ線を照射したものが最も大きい、いずれも、300°C 以上の加熱で信号強度がほぼ同じとなった。

一方、アニールした後に 1 kGy のガンマ線を照射した試料については、初期の信号強度がブリーチして 1 kGy のガンマ線を照射した試料よりも小さく、同じように 200°C 付近から減少が始まるが、300°C 付近でほぼ信号が消滅した。また、ブリーチして 1 kGy のガンマ線を照射した試料と、アニールして 1 kGy のガンマ線を照射した試料との各加熱温度における信号強度の差が、ブリーチのみした試料の信号強度の各温度における信号強度とほぼ一致した。

Ti-Li、Ti-H 中心については、どの試料についても 180°C 付近から減少が始まり、400°C ではほぼ完全に

消滅した。そして、試料の前処理の違いによって、初期の信号強度は異なるものの、減少の様子についての差異は認められなかった。

## 5. 議論

Al 中心について観測された、加熱による信号強度の減少の性質の差異については、ブリーチによって消滅する成分と消滅しない成分が、それぞれ異なる熱安定性（加熱に対する信号の減少の特性）を持っていると考えることで説明ができる。

光によってブリーチする成分が、300°C までの加熱によって消去される成分（低温成分）に、光によってブリーチしない成分が 300°C 以上の加熱で減少していく成分（高温成分）に対応していると考えられる。さらに、ガンマ線照射によって増加するのは、前者の、光によってブリーチされ、300°C 以下の加熱で消滅する低温成分である。

照射なしのブリーチした試料については、300°C までの加熱で信号が減少しないので、高温成分のみになっていると考えられる。ブリーチしたため、natural ではいづらか見られた低温成分が消去され、高温成分のみが残っていると考えられる。

ブリーチ後にガンマ線を照射した試料については、300°C 以下で減少するので、ガンマ線によって低温成分が生成していることがわかる。300°C までの加熱で、ブリーチのみで照射をしていない試料の信号強度と同じになるので、照射によって生成したのは低温成分のみであることがわかる。アニールしてガンマ線を照射した試料については 300°C までに信号が消滅するので、同様に、ガンマ線照射によって低温成分のみが生成していることがわかる。また、高温成分はこの線量のガンマ線照射によっては生成していない。また、ブリーチして 1 kGy のガンマ線を照射した試料と、アニールして 1 kGy のガンマ線を照射した試料との各加熱温度における信号強度の差が、ブリーチのみした試料の信号強度の各温度における信号強度とほぼ一致したことは、ブリーチされない成分まですべて、アニールによってすべて消去され、その後のガンマ線照射によって生成した信号と、ブリーチされない成分を足し合わせれば、ブリーチ後に照射した試料を再現していることを示唆しており、ブリーチする成分が低温成分に、ブリーチしない成分が高温成分とそれぞれ同一であると考えて、整合的に説明できる。

Al 中心を用いて堆積物の石英の ESR 年代測定を行う場合には、ブリーチしない成分を差し引いて総被曝線量を求めている。これまで、この成分を定量するために数百時間のブリーチ実験を行っているが、本研究の結果は、それを 280°C 15 分の加熱によって代替できる可能性を示している。

一方、Ti-H、Ti-Li 中心については、ブリーチによっても、あるいは加熱によっても信号を消去することができ、照射によって生成する信号の性質と、natural に残っている信号との熱安定性が同じであることが示された。加熱によって感度に変化しないか

[2023202017]

どうかのチェックが必要であるが、こちらについてもブリーチを加熱で代替することができる可能性が高い。ただし、完全に消滅する温度が Al 中心の低温成分より高いため、400°C15 分の加熱とする必要がある。

## 6. まとめ

堆積物の ESR 年代測定の基礎実験として、信号の、太陽光を模したブリーチと加熱による消滅との関係を調べた。Ti-H、Ti-Li 中心についてはブリーチでも加熱でも同様に信号が消去された。Al 中心については、これまでに知られていたブリーチされる成分とされない成分が、それぞれ、300°Cまでの加熱によって消去される成分とそれ以上の加熱によって消去される成分に対応することがわかった。

この性質を用いると、年代測定の際に必要な、太陽光を模したブリーチの手順について、Al 中心については 280°C15 分、Ti-H、Ti-Li 中心については 400°C15 分の加熱で代替できる可能性が高いことがわかった。

## 引用文献

- [1] Voinchet, P., Falgueres, C., Laurent, M., Toyoda, S., Bahain, J.J., Dolo, J.M. (2003) Artificial optical bleaching of the aluminium center in quartz. Implications to ESR dating of sediments. *Quaternary Science Reviews*, 22, 1335-1338.
- [2] Timar-Gabor, A., Chruscinska, A., Benzid, K., Fitzsimmons, K.E., Begy, R., Bailey, M. (2020) Bleaching studies on Al-hole ( $[AlO_4/h]^0$ ) electron spin resonance (ESR) signal in sedimentary quartz. *Radiat. Meas.* 130, 106221.
- [3] Toyoda, S., Falguères, C., 2003. The method to represent the ESR signal intensity of the aluminum hole center in quartz for the purpose of dating, *Advances in ESR applications*. 20, 7-10.
- [4] Toyoda, S., Goff, F., 1996. Quartz in post-caldera rhyolites of Valles Caldera, New Mexico: ESR finger printing and discussion of ESR ages. *New Mexico Geological Society Guidebook, 47th Field Conference*. 303-309.