フィッション・トラック　ニュースレター　第26号　67-70　2013年
共通テーマセッション「考古学との連携」

石英を用いたESR年代測定の現状と地球表層における物質移動研究への応用

豊田　新*・浅越光矢**・山本裕哉**・野曽原吉彦**

Current issues of ESR dating of quartz and use of ESR signals in quartz for the studies on sediment provenance

Shin Toyoda*, Mitsuya Asagoe**, Yuya Yamamoto**, and Yoshihiko Nosohara**

*岡山理科大学理学部, Department of Applied Physics, Okayama University of Science
**岡山理科大学大学院理学研究科, Graduate School of Science, Okayama University of Science

はじめに

電子スピン共鳴（ESR）は物質中の不対電子を測定する測定法である．自然放射線を受けた鉱物中に，その電離作用により電子－正孔対が生成する．格子欠陥や不純物の近くに「捕獲」された状態が熱的に安定であれば，年代と共に自然放射線を受け，不対電子が蓄積していくことになる．そしてこの蓄積した不対電子を測定することによって，受けた自然放射線の量の総量（総被曝線量）を求め，下式のように，それを自然放射線の年間線量率で割ることによってESR年代を求める．

$$\text{年代(ka)} = \frac{\text{総被曝線量 (Gy)}}{\text{年間線量率 (mGy/y)}}$$

ESR年代測定はOSL（光刺激ルミネッセンス）年代測定と原理が同じであり，放射性炭素法の年代測定の上限より古く，K-Ar法やFT法で測定が困難な2Ma程度までの年代測定ができるとされている．

鍾乳石についてESR年代測定が適用できることが見出されて（Ikeya，1975)以来，さまざまな鉱物のESR年代測定が試みられた．現在まで，実用的にESR年代測定が適用されてきている鉱物は，方解石，霰石（aragonite），ヒドロキシアパタイト，石膏，石英（Ikeya，1993)である．最近重晶石が実用的に年代測定できることが示された(Takamasa et al., 2012)．このうち，石英は地表に最も普遍的に存在する鉱物の一つであるため，断層運動，火山噴出物（テフラ），堆積物，石器として用いられるフリントなど年代測定の応用範囲が広い．

石英を用いたESR年代測定

石英を用いた最初のESR年代測定は断層の活動年代についてであった (Ikeya et al., 1982)．しかし，その後の研究においても，その主要なテーマは，断層の活動によって信号の完全なリセットが起きる地球化学的な条件 (Tanaka 1989)，そしてその完全なリセットを証明する方法である(Lee and Schwarcz, 1994)．堆積物のESR年代測定の場合も同様，太陽光にどれくらいさらされることによって信号が消滅するのか，また堆積時に完全に消滅していたことをどのように示すかが重要なテーマである (Toyoda et al., 2000)．一方，筆者らは，テフラのESR年代測定に取り組んできた．これは，テフラが火山の噴火時の加熱という，信号の消滅の機構としては最も信頼できる過程を経ていると考えたからである．実際，流紋岩の噴出年代を求めた研究では，放射性炭素年代と矛盾なく，層序と矛盾のない年代が得られた例もある (横山他, 2004)．

しかし，年代が古くなると，文献値と年代が合わなかったり，年代のばらつきが大きくなったりする傾向がみられた．Toyoda et al. (2006) では，いくつかの年代既知のテフラについて，石英の赤色TLによる年代とESR年代とを求めたところ，TL年代と文献値が合うのに，ESR年代は古い試料について年代が合わないか，ばらつくかすることがわかった．ESR年代測定の場合，求められるべき年代が得られない理由には，総被曝線量が正しく求められていないことと，年間線量率が正しく求められていないことが考えられる．この場合には，TL年代が正しく得られているので，年間線量率の推定ではなく，被曝線量の推定に問題があることがわかった．

Dose recovery Test

そこで，人為的に照射によって与えた線量を未知として，「年代測定」によってその線量が再現されて求められるかどうかのテストを行った．沼沢－芝原テフラ(Nm-Sb)，池月火砕流，姶良テフラ(A-Fm)，オーストラリア砂漠砂から抽出した石英を用い，400ºCで１時間加熱して一旦信号を消去したものを出発試料とした．これに，90，370，1400Gyを照射し，この線量が再現できるかどうかを，付加線量法，再生法，再生付加線量法によってテストした．

付加線量法は通常のESR年代測定において行われてきている方法で，複数の試料に分け，追加の照射を行い，信号の増大を直線または飽和曲線にあてはめ，信号強度0の点まで外挿することによって被曝線量を求める．これに対して，再生法では信号を加熱によって消去した後，照射を行い，生成した信号の線量応答を用いてもとの信号の強度に対応する被曝線量を求める．この場合，加熱による感度変化のため，被曝線量が正しく求められない可能性がある．そこで，それを補正する方法が再生付加線量法である(Toyoda et al.，2009)．付加線量法の信号強度を再生法で得られた線量応答にあてはめ，線量を求め，これを「みかけの線量」とする，これを照射による線量に対して取ると，感度変化がない場合には傾き１の直線となる．感度変化があれば，この傾きによって補正され，みかけの線量が0の点まで外挿することによって，被曝線量を求められる．以上の3種類の方法を試したところ，求められた線量に大きな違いはなく，再生付加線量法では付加線量法に比べて誤差が多少小さくなった．得られた被曝線量は，最初の90, 370, 1400Gyの線量を再現しているはずであるが，図1に示すように，必ずしもそのようにはならなかった．線量が高くなるとばらつきが大きくなるようにもみえるが，これらの結果から，それ以外の一定の傾向を議論するのは難しい．信号によって，あるいは線量によって再現できる，できない，という傾向は見えない．また，年代測定の結果が文献値とあうものについてはDose recovery Test の結果もよい，という傾向も見られない．ただ，今回の実験ではこのTestの前にも一度加熱をしているので，Testを含めて2回の加熱をしている．テフラであればそもそも1回加熱されているので再度の加熱による問題は起きないと仮定しているが，これらの２回の加熱による影響の可能性について評価をする必要があるかもしれない．

ESR信号をトレーサーとして用いる試み

同位体は歴史的に，当初，年代測定として利用されていたが，後にトレーサーとして，試料の起源を探るツールとして利用が始まり，大きくその応用が広がった．ESR信号についてもそのようなトレーサーとしての応用を試みた．

最初に注目したのは，石英の酸素空孔が常磁性（不対電子をもつ）となっているE1'中心である．この信号を照射後300℃で15分加熱をすることによって，石英中の酸素空孔量を定量化できることが示され (Toyoda and Ikeya, 1991)，この手法を用いたところ，花崗岩の年代と10億年までの範囲で相関があることがわかった (Toyoda and Hattori, 2000)．堆積物の石英を測定すれば，その起源となる（多くの場合）基盤岩中で，石英がそもそも結晶化した年代に対応した信号強度が得られることになる．堆積物の起源となる基盤岩に年代差があれば，それを観測することで堆積物の起源を議論することができると考えられる．

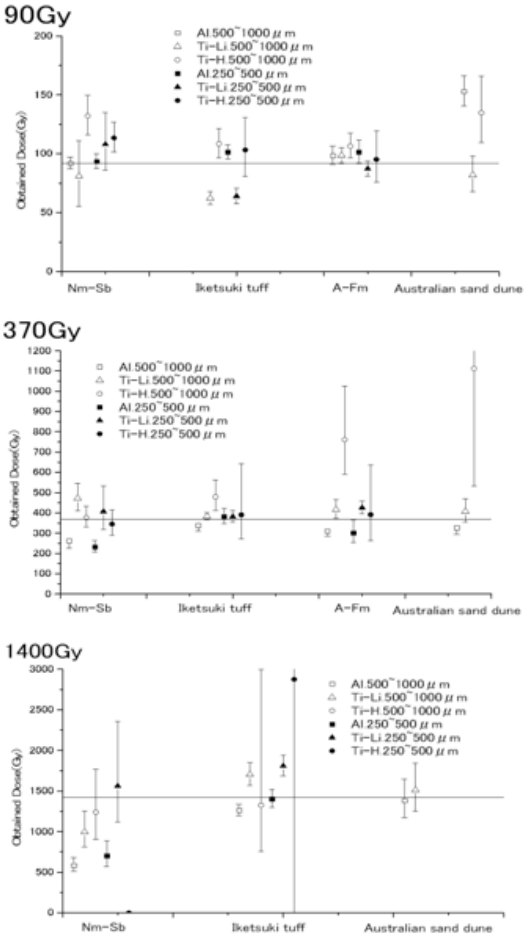

図１　テフラ等の石英を用いたESR信号のDose recovery Test の結果

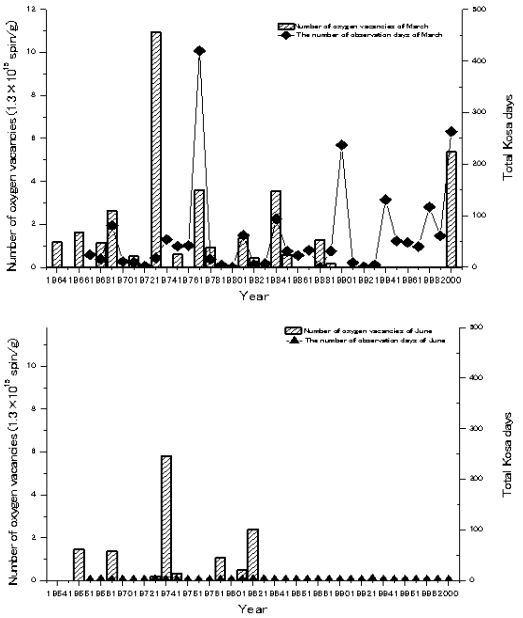

図2 福岡で採取された大気降下物に含まれる石英中の酸素空孔量のESR測定結果．上図（３月）では黄砂の観測日数との相関がみられる．下図（６月）はバックグラウンドとして考えられる．

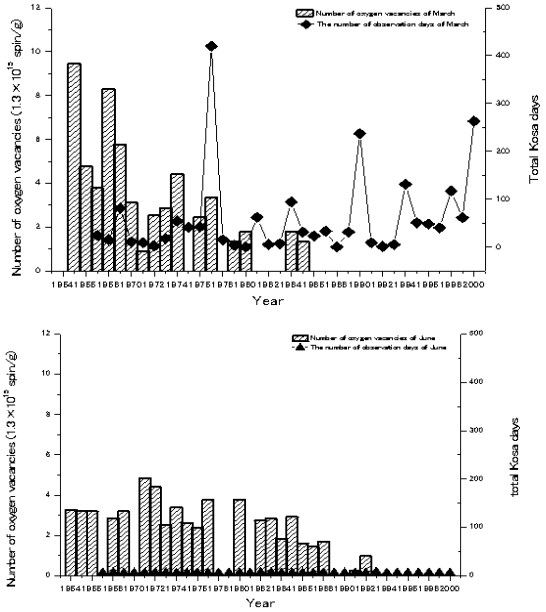

図3　秋田で採取された大気降下物に含まれる石英中の酸素空孔量のESR測定結果．上図（３月）では下図（６月）のバックグラウンドと考えるべき値を越えて高い値があるが，黄砂観測日数との相関はなく，徐々に減少している．

日本列島のMIS1と2の風成堆積物中の石英を測定したところその酸素空孔量は，MIS1の堆積物は中国の黄土高原の試料の値と一致した．MIS2については，日本の南の堆積物はMIS1あるいは黄土高原の値に一致するが，北の試料についてはそれよりも値が大きい，すなわち年代が古い，という結果が得られた (Toyoda and Naruse, 2002)．これを1つの指標として用い，石英の結晶化度をもう１つの指標として用いることによって，日本海堆積物の起源を，ゴビ砂漠，タクラマカン砂漠，日本列島細屑物の３つの混合割合を定量的に求め，気候変動との関連を議論することに成功している (Nagashima et al., 2007).

最近の中国内陸部の乾燥化等と対応して日本に飛来する黄砂の起源の変動を求められる可能性について検討した．福岡及び秋田の気象台で１カ月ごとに採取された大気降下物の1964年から2000年の間の試料を提供いただき，4-16μmの石英を抽出してESRで分析を行った．図2（福岡）及び図3（秋田）中の棒グラフに観測された酸素空孔量を示す (Yamamoto et al., in press). データが示されていない年は，試料の量が不足で，測定できなかったものである．折れ線は，全国の気象台における視認によるその月の黄砂の観測日の合計である．それぞれ６月の酸素空孔量は現地性の細粒堆積物によるバックグラウンドとして考慮されるべき値である．３月の値はこのバックグラウンドの値を越えて高く，中国の砂漠起源の降下物が飛来したことを示唆している．福岡では黄砂の観測日数と相関があるのは，福岡が西に位置していて黄砂の直接の影響を受けているためだと考えられる．一方，秋田についての値の減少は，中国におけるダストストームの発生頻度の減少 (Zhu et al., 2008) と関連しているように思われる．黄砂は日本列島全体に影響を及ぼしていることは衛星画像から明らかであるが，場所によってその堆積のモードが異なっていることを示している．

石英中に見られるESR信号には，酸素空孔に関連したE1'中心のほかに，照射によって生成する不純物中心 (Al中心，Ti中心，Ge中心) がある．これらは，石英中に微量に含まれる不純物の濃度と関連していると考えられ，石英の起源によって不純物の濃度が異なれば，それを区別して混合の議論が可能になると考えられる．木津川堆積物について，定性的に議論ができたという報告 (島田, 2008) があり，現在定量的な議論に向けて研究を進めている．いくつかの支流について，支流ごとに信号強度の相対比を特徴化することに成功している．

まとめ

石英を用いた年代測定の現状とトレーサーとしての新しい応用についてまとめた．年代測定については困難があるが取り組む価値のある課題である．一方，トレーサーとしての応用についてはその発展が期待される．

文献

Ikeya, M., 1975, Dating of stalactite by electron paramagnetic resonance, Nature, 255, pp. 48-50.

Ikeya, M., 1993, New applications of electron spin resonance, dating, dosimetry and microscopy, World Scientific, Singapore, 500p.

Ikeya, M., Miki, T. and Tanaka, K. (1982) Dating of a fault by electron spin resonance on intrafault materials, Science, 215, pp.1392-1393.

Lee, H.-K. and Schwarcz, H.P., 1994, Lee H – K, Schwarcz HP, 1994. Criteria for complete zeroing of ESR signals during faulting of the San Gabriel fault zone, southern California. Tectonophysics, 35, pp. 317-337.

Nagashima, K., Tada, R., Tani, A., Toyoda, S., Sun, Y. and Isozaki, Y., 2007. Contribution of Aeolian dust in Japan Sea sediments estimated from ESR signal intensity and crystallinity ofquartz. Geochemistry Geophysics Geosystems , 8, Q02Q04, doi:10, 029/2006GC001364.

島田愛子, 2008, 堆積物の供給起源推定に向けた石英粒子の電子スピン共鳴（ＥＳＲ）信号と熱ルミネッセンスカラー画像（ＴＬＣＩ）特性の解明, 奈良女子大学博士論文.

Takamasa, A., Nakai, S., Sato, F., Toyoda, S., Banerjee, D., Ishibashi, J., 2013, U-Th radioactive disequilibrium and ESR dating of a barite-containing sulfide crust from South Mariana Trough, Quaternary Geochronology, 15, pp. 38-46.

Tanaka, K., 1989, Dating of fault movement by ESR method – basis and application, Ph. D. Thesis, University of Kyushu, Japan.

Toyoda, S. and Hattori, W., 2000. Formation and decay of the E1' center and of its precursor. Appl. Radiat. Isot., 47, pp. 1351-1356.

Toyoda, S. and Ikeya, M., 1991, Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for the ESR dating of thermal history, Geochem. Jour., 25, pp. 437-445.

Toyoda, S., Miura, H. and Tissoux, H., 2009, Signal regeneration in ESR dating of tephra with quartz, Radiat. Meas., 44, pp. 483-487.

Toyoda, S. and Naruse, T., 2002. Eolian dust from the Asian deserts to Japanese Islands since the lost Glacial Maximum; the basis for the ESR method, Transactions, Japanese Geomorphological Union 23, pp. 811-820.

Toyoda, S., Tsukamoto, S., Hameau, S., Usui, H., Suzuki, T., 2006, Dating of Japanese Quaternary tephras by ESR and Luminescence methods, Quaternary Geochronology, 1, pp. 320-326.

Toyoda, S., Voinchet, P., Falgueres, C., Dolo, J. M. and Laurent, M., 2000, Bleaching of ESR signals by the sunlight: a laboratory experiment for establishing the ESR dating of sediments, Appl. Radiat. Isot., 52, pp. 1357-1362.

Zhu, C., Wang, B. and Qian, W., 2008, Why do dust storms decrease in northern China concurrently with the recent global warming? Geophys. Res. Lett., 35, L18702

Yamamoto, Y., Toyoda, S., Nagasima, K., Igarashi, Y. and Tada, R. (in press) Investigation of the temporal change of the sources of Aeolian dust delivered to East Asia using electron spin resonance signals in quartz, Geochronometria.

横山正・島田愛子・梅村崇志・豊田新（2004）神津島流紋岩質単成火山群のＥＳＲ年代，火山, 49, pp. 23-32.