

ESR年代測定と第四紀後期の貝化石への適用

下川 浩一¹⁾・今井 登²⁾

1. はじめに

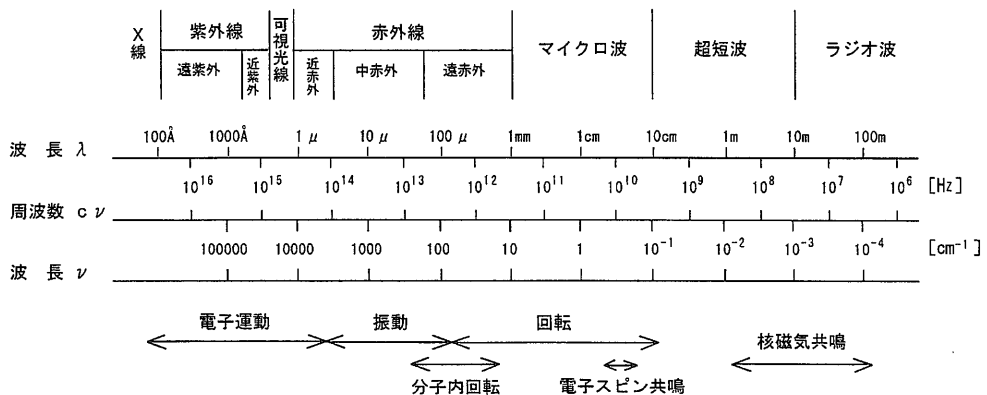
ESR年代測定法は、対象とする物質が周囲からの自然放射線を継続的に受けることにより、その中で発生した放射線損傷(格子欠陥・不対電子)の蓄積量をESRとして観測し、その信号強度から年代を求める方法である。

ESRは基本的には不対電子があればどんな物質でも観測できることから、ESR年代測定に適用できる試料は非常に広範囲である。具体的には、岩石や貝、サンゴ、鐘乳石、骨、歯、石膏などが測定対象として挙げられる。また、試料の大きさに制限はあるが、熱を加えることなく非破壊で測定できることから、同一試料をくり返し測定することにより精度を高めることができる。さらに、様々な種類のESR信号を区別することが可能なため、不純物による信号を分離して精度を高めることができるだけでなく、このようなESR信号の特徴を詳しく調べることにより、対象試料がどのような環境におかれていたかなどの情報が得られる可能性もある。

地質調査所では、第四紀後期の堆積物の年代を精度よく求めることを目的として、主に貝化石を使ったESR年代測定を行い、様々な誤差要因についての検討を行ってきた。

2. ESRの原理と測定装置

ESRとは、Electron Spin Resonance(電子スピン共鳴)の略語であり、EPR(Electron Para-magnetic Resonance, 電子常磁性共鳴)と呼ばれることもある。物質によるマイクロ波の吸収や放射といった現象のことで、分光学の一分野をなしている。第1図で見ると、可視光線の部分が本来の分光学で、電磁波の電場と物質内の電荷との相互作用によりエネルギーのやりとりを行っており、これを電気共鳴と呼ぶ。一方、電磁波の磁場と物質中の磁気双極子との相互作用によって起こるエネルギーの授受を磁気共鳴と呼び、ESR, NMR(Nuclear Magnetic Resonance, 核磁気共鳴) NQR(Nuclear Quadrupole Resonance, 核四極共鳴)などの現象が知られている。電気共鳴



第1図 電磁波の分類と分子との相互作用(石津, 1981)

1) 地質調査所 環境地質部
2) 地質調査所 地殻化学部

キーワード: ESR, 年代測定, 第四紀後期, 貝化石

にくらべて磁気共鳴は、やりとりされるエネルギーが微量であるため検出が難しく、はじめて観測されたのは、第二次世界大戦後、レーダー用エレクトロニクス技術が使えるようになってからのことである。

ESRの原理については以下のように説明される。電子はつねにスピン(自転)しており、これによって電子は磁石のように振舞う。この電子の磁気モーメント M は、

$$M = -g \beta m_s$$

と表される。 β は磁気モーメントの最小単位、 m_s は電子スピンの量子数、 g は比例定数である。

物質中の電子は、本来乱雑な配向をとり、全体としては磁気モーメントをもたないが、物質を磁石に近づけると、その中の電子は磁場の方向に対して平行か反平行に配置する(第2図)。これは、スピン量子数が $m_s = -1/2$ と $m_s = 1/2$ の2つの値のみをとることにあたり、磁気モーメントは、

$$\mu_{\pm} = \pm 1/2 g \beta$$

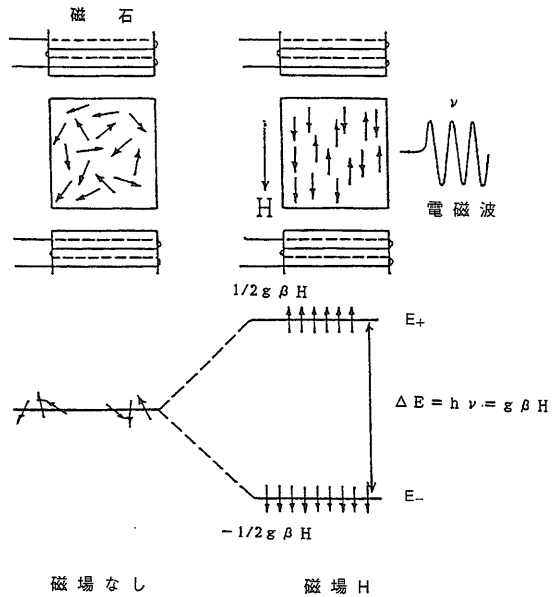
と表される。一方、磁場中におかれた電子のエネルギーは、磁場の強さを H とすると

$$E = -\mu \cdot H$$

で表されるので、 E_0 を磁場がかかっていないときの電子のエネルギーとすると、このときの電子のエネルギーは、

$$E_{\pm} = E_0 \pm 1/2 g \beta H$$

の2つのエネルギー値をとる。このように磁場がかかることにより電子が別々のエネルギー状態をとる現象をゼーマン分裂と呼ぶ。このとき、外部から2つのエネルギー値の差に等しい電磁波を与えると共鳴

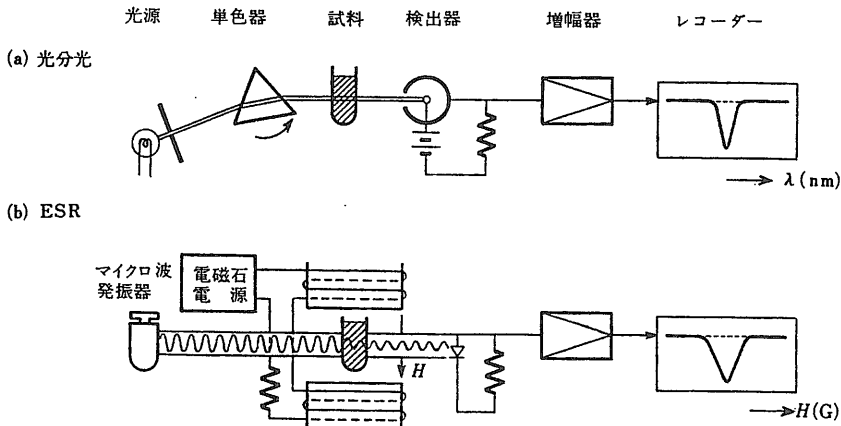


第2図 ESRの原理(今井・下川, 1988)

が起こり、電磁波が吸収され、 E_- にあった電子が励起された E_+ の状態に遷移する。すなわち共鳴条件は、

$$\Delta E = h \nu = g \beta H$$

となる。ここで $\Delta E = E_+ - E_-$ 、 h はプランクの定数で、 ν は電磁波の周波数である。実験的には、共鳴条件を満たすような周波数 ν と磁場 H をさがすことになる。 g の値は系に固有の定数であり、分子構造や電子状態を反映している。したがって g の値を求めることにより、それらの情報が得られ、信号の同定



第3図 光分光とESRの比較(栗田, 1975)

第1表 ESRの対象物質と応用例(大矢・山内, 1989)

対 象	不対電子の所在	代 表 的 応 用 例
1. 磁性体 (強磁性体, 反強磁性体, 常磁性体)	磁性イオン中の 3d, 4f 軌道	YIG, 磁気バブル記憶素子 光変換素子
2. 金 属	伝導バンド (金属表面)	アルカリ金属, Cu, Al
3. 半導体	伝導バンド, 不純物準位	グラファイト, カーボンファイバー Si, Ge, GaAs, a-Si (ダングリングボンド)
4. カラーセンター	F, U センター	アルカリハライド結晶, 石英
5. 気相のフリーラジカル	原子, 分子の軌道	H, N, O ₂ , NO, etc.
6. 錯体, 無機化合物	金属イオンの d, f 軌道	Ti ³⁺ , VO ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Gd ³⁺
7. 高分子化合物	重合系の生長ラジカル	MMA, 酢酸ビニル等
8. 有機ラジカル	非結合性軌道	DPPH, TANOL, スピンラベル剤 スピンプローブ剤
9. 有機金属	HOMO, LUMO, 伝導バンド	TTF 塩, TCNQ 塩
10. 金属酵素, 金属蛋白, 血液	金属イオン, 配位子, 結合活性酸素種	HRP, ヘモグロビン, フェレドキシ
11. ビタミン, 補酵素	ラジカル	ビタミン C, E, K, NADPH
12. 血液成分, 組織, 食品	光, 熱, 圧力損傷位置	メラニン, 過酸化脂質, 膜
13. 化石, 岩石	宇宙線損傷位置 CO ₃ ⁻	歯, 人(獣)骨, 貝, サンゴ, 石英の年代測定
14. 石炭, 石油	C [•] , COO [•] , VO ₂	石炭の風化, 石油の変性
15. 宝石 (ダイヤモンド, ルビー, 真珠)	C [•] , NO ₂ , メラニン 不純物金属イオン	宝石の品質検査
16. 炎, 燃焼ガス	ラジカル	ガス検査, 溶存ガス, 燃焼機構

が可能となる。

ESR測定装置の概念図を第3図(b)に示す。第3図(a)は比較のために示した可視光線による分光器の概念図である。ESRの測定装置は、マイクロ波発振器、電磁石、試料を入れる空洞共振器、マイクロ波検出器、信号の増幅器、およびレコーダーからなる。これらはそれぞれ、分光器における光源ランプ、単色器(プリズム)、試料、光検出器、増幅器、およびレコーダーに相当する。マイクロ波発振器から出たマイクロ波は、試料を通してマイクロ波検出器で検出され、増幅されて記録される。このとき、レコーダーと同期して、電磁石の電流値を変化させるので、ESR信号の横軸は磁場を、縦軸はマイクロ波の透過量を表す。なお、S/N比の向上を図るため、補助コイルを用いて磁場に更に弱い交流磁場を加えてESR信号を交流化しており、このため、信号はすべて微分曲線として記録される。

このように、測定は通常、磁場掃引によって行われ、周波数掃引がほとんど行われていないのは、マ

イクロ波空洞共振器に広い周波数範囲にわたって平坦な特性をもたせることが困難であるのと、精密な周波数追尾機構を加える必要があるからである。

3. ESRの対象物質と応用例

ESRは対象とする物質内に不対電子が含まれていなければ観測されない。これらは、遷移金属イオンや有機物イオンに含まれ、あるいは光や放射線の照射等様々な物理・化学的作用により物質内に発生する。これらの不対電子をもつ物質と、ESR測定による応用例としては、半導体の不純物に捕えられた不対電子をトレーサーとして使うことにより、素材研究が盛んに行われたり、ポテトチップのような油を含む乾燥食品の酸化過程で生じる不対電子の研究により、抗酸化剤の開発が進められてきたことがあげられる。また、人間の体の中で作られる過酸化脂質に含まれる不対電子は、発癌過程にも影響を与えていることが明らかにされてきている(第1表)。

4. 貝殻のESRスペクトル

第四紀には、氷河性海面変動による海進・海退が繰り返され、日本列島の地殻変動と重なって、各地にそれらの堆積物が残されている。貝化石は、しばしばそれらに包含されており、一度に多量の試料が得られ、また、分離、精製が比較的簡単であることから、年代測定の対象として適している。

第4図は、代表的な貝殻のESRスペクトルを示す。(a)は、房総半島袖ヶ浦町の下総層群清川層から産出したバカガイの仲間の貝殻で、主にアラゴナイト(別名、アラレ石)からなっており、また(b)は、房総半島木更津市の下総層群地蔵堂層中に含まれるアズマニシキガイの仲間の貝殻で、主としてカルサイト(別名、方解石)から構成される。このように、アラゴナイトとカルサイトでは、そのESRスペクトルは全く異なっている。両者とも横軸は333~340mTの磁場強度であり、右端に見られる逆位相の信号は、信号強度補正のための外部標準試料のMn²⁺である。(b)のMn²⁺信号は、貝殻に含まれる不純物によるも

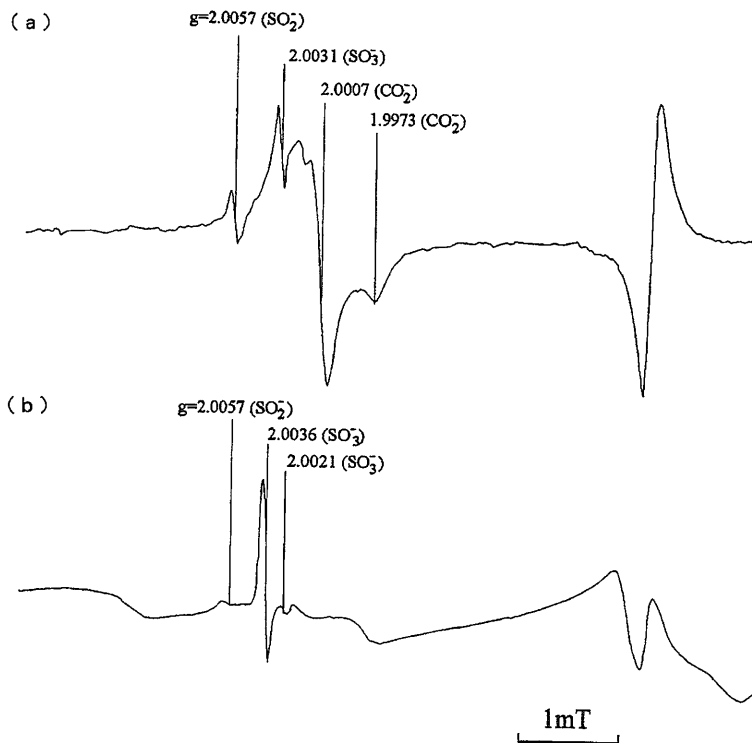
のと重合しており、カルサイトの貝殻ではこのように貝殻にMn²⁺が含まれるので、信号のベースラインに影響を与えるとともに、標準試料による信号強度補正を困難にしている。

これらのESR信号は、結晶格子を作っているCO₃²⁻がCO²⁻となって不対電子を捕捉したものや、炭素原子をイオウ原子が置換したSO²⁻やSO³⁻、さらに結晶格子間の不純物によるもので、後の2つは不純物中心と呼ばれている。

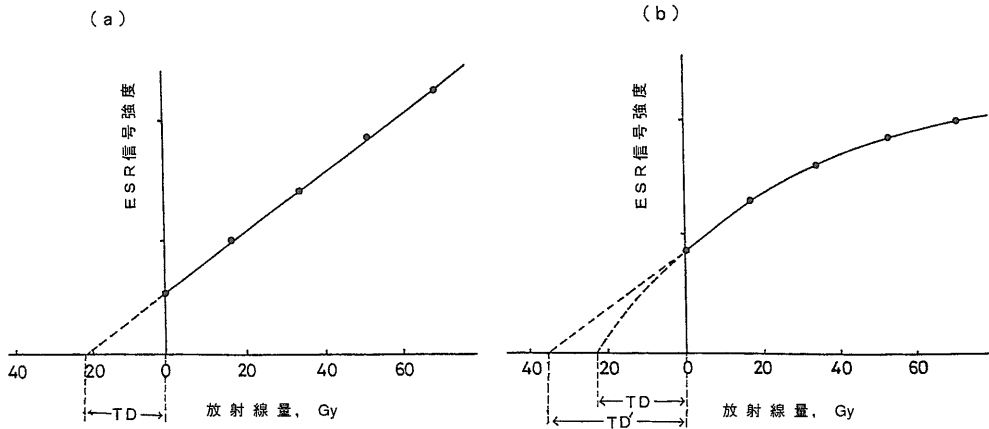
5. ESR年代測定の原理

ESR信号の中には、試料の年代に比例してその強度が増加しているものが認められる。また、そのような信号の元となっている不対電子は、γ線などの自然放射線によって増加することも知られている。そこで、ESRの信号強度が、過去に継続的に自然放射線を受けることにより蓄積されてきた不対電子の総量である総被曝線量TDを表すと考えると、

$$\text{ESR年代値} = \text{TD} / \text{D}$$



第4図 貝殻のESRスペクトル。a: 房総半島清川層中のバカガイ, b: 房総半島地蔵堂層中のアズマニシキガイ。



第5図 総被曝線量(TD)の求め方(今井・下川, 1988)

と表すことができる。ここでDは自然放射線により1年間に生ずる不対電子の量であり、年間線量と呼ぶ。

一般的に、同じ強さの放射線を照射しても、ESR信号強度の増え方は個々の試料毎に異なる。そこで、ESR信号強度からTDを求めるためには、試料の放射線に対する感度を見積る必要がある。つまり、人工的に一定量の放射線を試料に照射し、そのときの信号強度の増加率から逆に総被曝線量を求める。第5図はこれを模式的に示したもので、(a)のようにγ線照射により信号強度が直線的に増加する場合は、その直線をX軸との交点まで外挿することによりTDを求める。また、貝化石などでは、信号が直線的に増加せず、飽和曲線

$$I = I_{MAX} [1 - \exp\{-a(Q + TD)\}]$$

(Q: γ線照射量, I: 信号強度, I_{MAX}: 信号の飽和値, a: 定数)に回帰してTDを求める。このとき、外挿による誤差を小さくするために、照射線量をTDに

比べて大きくとるようにする必要がある。

6. 年間線量

年間線量を求める方法には、化学分析により試料のU, Th, Kの含有量を求め、それらから1年間に放射されるα, β, γ線の線量を計算によって求め、これに宇宙線量を加える方法と、熱ルミネッセンス線量計を試料採取地点に半年～1年間埋めて実測する方法の2つがある。

化学分析による方法では、径数十cmの範囲の試料を、なるべく均質になるように採取し、含水率を測定した後、UとThはγ線スペクトロスコープ、放射化分析、ICP発光・質量分析、湿式分析等により、またKは原子吸光法により分析する。分析値よりBELL (1979)の表をもとに年間線量への換算を行う。

熱ルミネッセンス線量計による測定では、試料採取地点で深さ約50cmの穴を掘り、底部にγ線測定素子を入れた塩化ビニール管を埋設し、半年～1年

第2表 年間線量の比較 (Shimokawa et al., 1992). D_γ: 化学分析による計算値 (宇宙線の寄与を含む), D: 現地測定結果.

試料採取地	層準	U ppm	Th ppm	K ₂ O %	含水率 %	D _γ mGy/y	D mGy/y
6. 横浜市新羽	下末吉層上部	2.0	3.7	1.05	6.4	0.789	0.731
平塚市琵琶	吉沢層	1.6	1.0	0.50	24.4	0.462	0.457
〃 土屋	吉沢ローム	0.2	0.6	0.72	29.5	0.347	0.340
秦野市境原	土屋ローム	0.3	1.0	0.19	19.8	0.294	0.315
平塚市土屋	早田ローム	0.4	2.1	0.31	20.0	0.372	0.376
大磯町虫窪	下田上部層	3.9	2.6	1.27	8.0	0.972	0.875
〃	下田上部層	0.4	0.9	0.88	36.3	0.391	0.381
9. 大磯町虫窪	下田下部層	2.6	3.0	1.35	11.1	0.849	0.716

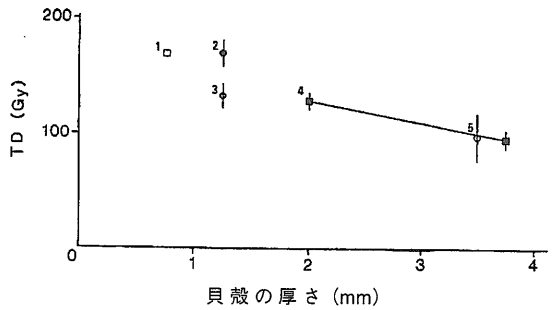
後に素子を回収して計測する。

第2表は、実際に8ヵ所の露頭において、化学分析と現地測定の2つの方法で、 γ 線による年間線量を比較したものである。化学分析では、含水率による補正を行い、宇宙線量として0.25mGy/yを加えた値を示した。これによると、両者はよい一致を示し宇宙線量が妥当な値であることがわかる。

また、年間線量は、貝殻に実効的に作用したと考えられる線量についてのみ評価する必要がある。 α 線については飛程が数 μ m程度で、前処理で貝殻の表面を削っているの、その影響は考慮しなくてもよいが、 β 線は数mmの飛程があり無視できない。第6図は、一層準の化石床の貝化石について、種類毎のTDと貝殻の厚さとの関係を示したものである。これによると、貝殻の厚さが増すとTDが減少する傾向がみえる。すなわち、 β 線の影響が小さくなっていることを意味している。従って、貝殻の厚さに応じた β 線の減衰を考慮に入れる必要がある。

7. 年代測定結果および考察

第3表は、房総半島や神奈川県の下末吉台地（横浜市）と大磯丘陵および宮崎県の都於郡・仲間原台地の後期更新統の貝化石のESR年代測定値を、TD、年間線量計算のための化学分析値、含水率、貝殻の厚さとともに示したものである。右端の推定年代値は、ブリュンヌー松山境界や広域火山灰の年代値をもとに、堆積速度一定と仮定して算出したもので



第6図 TDと貝殻の厚さとの関係 (Shimokawa et al.,1992)。

横浜市の下末吉層中の貝化石(1:トリガイ, 2:キオロシヒメアサリ, 3:カガミガイ, 4:ミヤオオノガイ, 5:エゾヌノメアサリ)。

ある。これによると、ESR年代値はやや古くなる傾向がみられる。貝殻自体に含まれるU, Th, Kを分析してみると、横浜市と宮崎県西都市の岩爪の試料に含まれるUの含有量が特に高くなっている(第4表)。これは、両者とも粗粒砂層中に含まれており、間隙水の移動しやすさが貝殻内部へのウランの吸着を促進したのではないかと考えられる。第7図は、貝殻の断面を横断する測線に沿った分析点毎にレーザー気化ICP質量分析法によってウラン濃度を測定したもので、Aが横浜市のオオノガイ、Bは男鹿半島安田・潟西層のエゾタマキガイである。これをみると、貝殻の表面からウランが吸着されているのがわかる。このように、粗粒堆積物に挟在する貝化石は、その殻の表層へのウランの吸着により内部被曝を受けて

第3表 ESR年代測定結果 (Shimokawa et al.,1992)

試料採取地	層準	貝化石名	TD (Gy)	U (ppm)	Th (ppm)	K ₂ O (%)	含水率 (%)	貝殻の厚さ (mm)	D (mGy/y)	ESR年代 (ka)	推定年代
1. 木更津市桜井	木下層	Fulvia mutica	234 ± 23	1.6	3.5	1.2	18.9	0.4	1.21	193 ± 19	120
2. 袖ヶ浦町大鳥	清川層	Mactra sulcataria	254 ± 30	0.8	3.9	1.3	20.6	1.3	0.86	295 ± 35	230
3. " 米田	上泉層	Fulvia mutica	429 ± 41	1.2	4.0	1.5	21.1	0.4	1.27	338 ± 32	270
4. 木更津市宿	藪層	Glycymeris yessoensis	347 ± 24	2.2	3.9	1.2	5.6	3.0	1.02	340 ± 24	320
5. 木更津市地蔵	地蔵堂層	Glycymeris pilsbryi	355 ± 44	1.7	1.3	0.7	11.0	1.2	0.76	467 ± 58	400
6. 横浜市新羽	下末吉層	Mya oonogai	107 ± 13	2.0	3.7	1.1	6.4	2.3	0.97	110 ± 13	110
		Phacosoma japonicum	132 ± 11					1.3	1.09	121 ± 10	
		Callithaca adamsi	98 ± 25					3.5	0.92	106 ± 27	
		Fulvia mutica	168					0.8	1.21	139	
		Ruditrapos variegatio	169 ± 17					1.3	1.09	155 ± 16	
7. 西都市岩爪	通山浜層	Phacosoma Sp.	284 ± 13	1.7	7.2	2.3	21.2	1.5	1.37	208 ± 10	130
		Chama japonica	185					1.5	1.37	135	
		Trapezium lirotum	183					0.8	1.60	115	
8. 西都市高屋	通山浜層	Seleme cordiformis	218 ± 13	2.5	7.2	2.3	17.4	0.8	1.80	121 ± 7	130
		Gafrarium divaricatum	201 ± 24					1.8	1.52	133 ± 16	
		Cyclina sinensis	197 ± 38					2.8	1.39	142 ± 28	
		Saxdomus purpuratus	196 ± 23					1.8	1.50	131 ± 15	
9. 大磯町虫窪	下田下部	Glycymeris albolineat	316 ± 19	2.6	3.0	1.4	11.1	3.8	0.99	319 ± 19	400

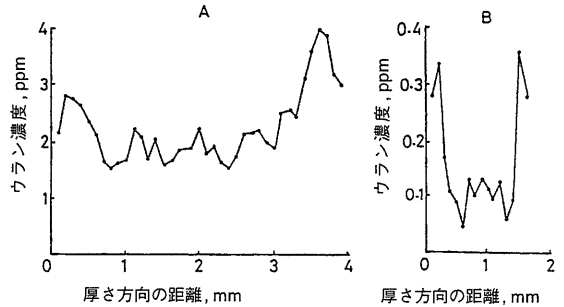
第4表 貝殻中のU, Th, K₂O含有量 (Shimokawa et al., 1992)

試料採取地	貝化石名	U (ppm)	Th (ppm)	K ₂ O (%)
6. 横浜市新羽	Mya oonogai (3.75mm)	1.1	0.0	0.04
	(1.25mm)	1.8	0.0	0.03
	Callithaca adamsi	3.0	0.0	0.01
	Fulnia mutica	3.3	0.0	0.00
	Ruditrapos var.	5.0	0.0	0.05
7. 西都市岩爪	Phacosoma Sp.	1.3	0.1	0.02
	Chama japonica	4.5	0.0	0.03
	Trapezium lirotum	2.7	0.0	0.00
8. 西都市高屋	Semele cordiformis	0.0	0.0	0.03
	Gafrarium (1.25mm)	0.2	0.0	0.04
	divaricatu (2.25mm)	0.0	0.0	0.00
	Cyclina sinensis	0.0	0.0	0.04
	Saxdomus purpuratus	0.3	0.0	0.04
9. 大磯町虫窪	Glycymeris M-1	0.2	0.0	0.03
	albolineat M-2	0.2	0.0	0.00
	M-3	0.2	0.0	0.01
	S	0.2	0.0	0.01
	C-1	0.3	0.0	0.05
	C-2	0.3	0.0	0.00

おり、その影響は酸による表面のエッチング等では除去するのが困難であると考えられる。

8. まとめ

第四紀後期の堆積物の年代測定に有効な手法として、貝化石を対象としたESR年代測定法についての検討を行った。その結果、年間線量の評価にあたって、宇宙線の考慮、周囲の堆積物の含水率による補正、および貝殻の厚さによるβ線減衰補正を行えば、他の手法で求められた推定年代と矛盾しない精度の良い年代測定が可能であることが明らかとなった。しかしながら、周囲の堆積物が粗粒で間隙率が高い場合、しばしば貝殻内部へのウランの吸着がみられ、非常に大きな年代値のばらつきの原因となっている。この影響は、貝殻表層のエッチングによっては取り除くことが難しい。



第7図 貝殻の厚さとウラン濃度 (Imai and Shimokawa, 1993).

a: 横浜市の下末吉層中のオオノガイ, b: 男鹿半島の安田・潟西層中のエゾタマキガイ。

参考文献

- Ikeya, M. (1993): New applications of electron spin resonance. World Scientific Publishing, 500p.
- 今井 登・下川浩一 (1988): ESR年代測定法. 地質学論集, 29, 59-72.
- Imai, N. and Shimokawa, K. (1993): ESR ages and trace elements in a fossil mollusc shell. Applied Radiation and Isotopes, 44, 161-165.
- 石津和彦 (1981): 実用ESR入門. 講談社, 318p.
- 栗田雄喜生 (1975): 電子スピン共鳴入門. 講談社, 174p.
- 大矢博昭・山内 淳 (1989): 電子スピン共鳴. 廣済堂, 302p.
- Shimokawa, K., Imai, N., Nakazato, H., and Mizuno, K. (1992): ESR dating of fossil shells in the Middle to Upper Pleistocene strata in Japan. Quaternary Science Reviews, 11, 219-224.

SHIMOKAWA Koichi and IMAI Noboru (1996): ESR dating and application to fossil shells in the Late Quaternary.

<受付: 1996年5月17日>