

放射線損傷生成率補正による高精度ESR年代測定

High-precision ESR dating by the correction for radiation damage production rate

福地 龍郎

Tatsuro FUKUCHI

放射線損傷生成率補正による高精度 ESR 年代測定

High-precision ESR dating by the correction for radiation damage production rate

福地 龍郎¹⁾

Tatsuro FUKUCHI

Abstract

In electron spin resonance (ESR) dating, ESR age is obtained by dividing total radiation dose by annual dose. To accomplish high precision of ESR dating, the total radiation dose needs to be determined more precisely. The scattering of ESR signal intensities obtained from individual irradiated samples is caused by the difference among radiation damage production rates which individual irradiated samples have, and leads to the lowering of precision of the total radiation dose and ESR age. I have tackled high-precision ESR dating by applying the correction for radiation damage production rate to ESR signal intensities obtained from individual irradiated samples, using fossil teeth and bones of bats collected from red clay sediments in Akiyoshi cave, Yamaguchi, Japan. A CO_2^- radical center ($g=2.003$) derived from calcium phosphate minerals is detected from fossil teeth and bones of bats and regularly increases with radiation dose. After the correction for radiation damage production rate, the determination factor (R^2) of regression line for the total radiation dose obtained from the fossil teeth increases from $R^2=0.9086$ to $R^2=0.9897$ and the high precision of ESR dating is accomplished, while that obtained from the fossil bones hardly changes and the high precision is not recognized. The difference in result is attributed to the shape of fossil bones. As a result of ESR dating, the formation ages of the fossil teeth and bones are estimated at $63 \pm 9 \sim 94 \pm 22$ ka with high determination factors of $R^2=0.82-0.99$. These ESR ages are coincident with the radioactive age (7-9 ka) of Aso-4 tephra composing the red clay sediments.

Keywords: ESR, 電子スピン共鳴, 年代測定, 放射線, 放射線損傷生成率

はじめに

鉱物中に存在する空孔や不純物イオンなどの格子欠陥(点欠陥)には、自然放射線により電離された不対電子が捕獲されている。こうした格子欠陥による電子捕獲は鉱物の生成と共に始まり、鉱物中の捕獲電子の濃度は自然放射線量に比例して増大して行く。現在の捕獲電子濃度(N)と放射線量に対する捕獲電子の生成率(放射線損傷生成率:R)が分かれば、鉱物が生成以来受けてきた自然放射線の総量である総被曝線量($\text{TD}=\text{N}/\text{R}$)を求めることができる。鉱物内部及び周囲に存在している放射性元素の閉鎖系が成立している状態では、自然放射線量は時間(年代)に比例するので、鉱物が一年間に受ける自然放射線量である年間線量率(D)で総被曝線量を割れば、その鉱物の生成年代(T)が求まる($\text{T}=\text{TD}/\text{D}$)。鉱物中の捕獲電子はマイクロ波分光計である電子スピン共鳴(ESR)装置によって検出され、捕獲電子濃度はESR信号強度として表される。ESR年代測定法では、鉱物に人工放射線(ガンマ線)を繰り返し照射して得られるESR信号強度から最小二乗法で成長直線(曲線)を求め、成長直線(曲線)を外挿することにより総被曝線量を決定する。年間線量率については、鉱物内部及び周囲の地質中に含まれている放射性元素濃度(^{238}U , ^{232}Th , K_2O 等)をICP質量分析等によって定量し、放

¹⁾ 山梨大学大学院総合研究部教育人間科学域

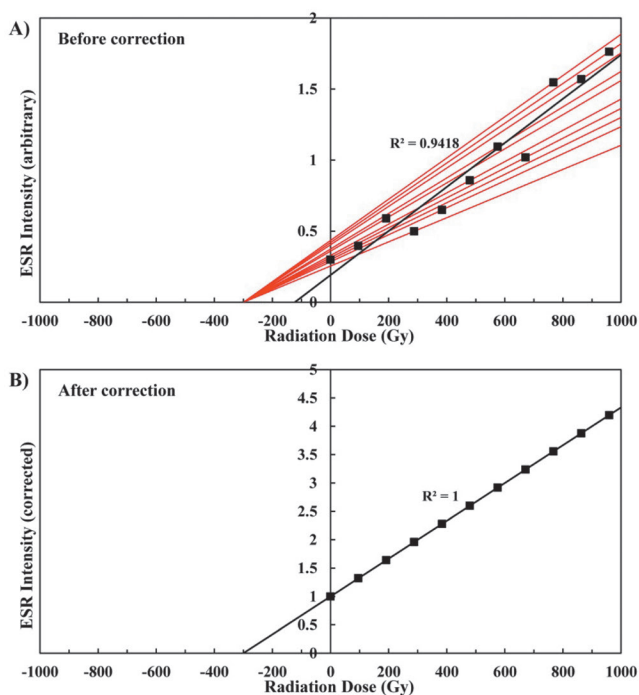


図 1 放射線損傷生成率補正前後の ESR 信号強度データと回帰直線 A) 補正前, B) 補正後 総被曝線量が 300Gy の場合を示す。■ は信号強度データ, R^2 は相関係数の 2 乗で決定係数 ($R^2 \leq 1$) を示す。黒線は信号強度データから最小二乗法により得られる回帰直線を表す。補正前の赤線の勾配は各照射試料の放射線損傷生成率を表す。

放射線換算式を用いて算出する (Adamiec and Aitken, 1998)。ESR 法は、石英や長石等の造岩鉱物の他、貝やサンゴ等の炭酸塩鉱物からなる化石の生成年代測定に適用されてきた (Ikeya, 1993)。また、断層岩中に含まれる石英や粘土鉱物の ESR 信号が断層活動時に発生する摩擦熱でリセットされることを仮定して、活断層の絶対年代測定や活動性評価にも利用されている (福地, 2004)。

ESR 法を鉱物や化石に適用する場合、人工放射線照射後に得られる ESR 信号強度が放射線量に対して規則的に増大せずにバラつき、総被曝線量の測定誤差が大きくなるのが良くある (図 1)。総被曝線量を決定する場合には、同一の試料に人工放射線を繰り返し照射して ESR 信号強度を計測し、成長直線 (曲線) を求めることが最善であるが、放射線照射施設における照射実験には手間と時間が掛かることから、年代測定用の鉱物試料を幾つかに分割して異なる線量の照射を行い、各照射試料からそれぞれ信号強度を測定して成長直線 (曲線) を求めるのが一般的である。しかし、鉱物や化石中に存在する格子欠陥濃度は鉱物粒子毎に異なっていることから、放射線損傷生成率は照射試料毎に異なっているのが普通である。生成年代が同じ鉱物粒子は理論上全て同じ総被曝線量 (図 1 A では 300Gy) を示すはずであるが、各照射試料から得られた信号強度をそのまま用いた場合、放射線損傷生成率の違いが原因で信号強度のバラツキが大きくなり、実際の総被曝線量とは異なる値が得られてしまうことがある (図 1 A では 123 ± 48 Gy)。そこで、総被曝線量を求める際に信号強度をそのまま用いるのではなく、各照射試料から得られた信号強度に放射線損傷生成率の補正を行い、補正した信号強度を用いて回帰直線を求めることにより、総被曝線量を精度良く決定できる可能性がある (図 1 B)。

総被曝線量の誤差はそのまま ESR 年代値の誤差に直結するので、ESR 年代測定の高精度化を実現するためには、精度良く総被曝線量を求めることが重要である。本研究では、コウモリ化石の歯及び骨を実験試料として、放射線損傷生成率の補正が ESR 年代測定の高精度化に効果があるかどうかを検討して

みた。放射線損傷生成率の補正により ESR 年代測定の高精度化が可能であるならば、鉱物や化石、断層の年代をこれまでより高い精度で決定できるだけでなく、小型化石のように細かく粉砕することが困難な試料や完全に鉱物分離できない試料などへの適用も期待される。

年代測定試料

本研究で使用した年代測定試料は、山口県秋吉台に分布する石灰洞の一つである『無名穴』から産出したコウモリ化石の歯及び骨であり、2009年～2011年に実施された山口大学秋吉台プロジェクト『無名穴の獣骨化石分布調査』（山口大学学術調査団）によって採取されたものである（図2）。コウモリ化石の歯や骨には、溶解を防ぐために酸やアルカリ処理は一切行わず、純水による超音波洗浄のみを繰り返し実施して年代測定試料とした。また、破壊による影響を無くすため、純水で洗浄後のコウモリ化石試料は粉砕することなく、そのまま使用した。年代測定に使用した試料の重量は、コウモリ化石の歯では0.0892～0.1057mg、骨では0.0945～0.1043mgである。化石歯の形状は長軸×短軸＝5mm×1.5mm程度でいずれも形状が揃っているのに対し、化石骨の方は長軸が5～10mm程度、短軸が1～3mm程度で様々な形状をしている。

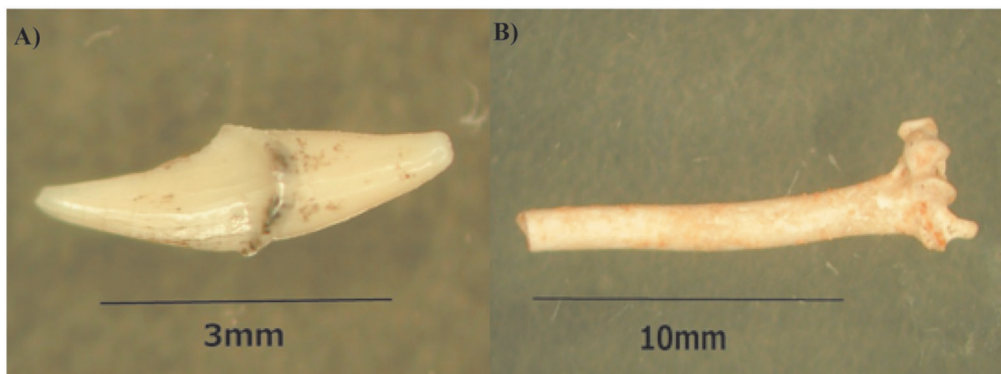


図2 ESR年代測定に使用したコウモリ化石（A：歯，B：骨）



図3 コウモリ化石と阿蘇火山起源Aso-4テフラを含む赤色粘土層

山口大学学術調査団によると、コウモリ化石はこれまで発見されていない新種のテングコウモリであり、洞窟内の赤色粘土層中でトラバーチンに挟まれるように産出していた (図 3)。コウモリ化石を含む赤色粘土層には、阿蘇火山起源の Aso-4 テフラと見られる特徴的な火山ガラスが含まれていることが判明しており、Aso-4 テフラが一旦堆積した後に洪水時に流され、洞窟内に再堆積したものであると推定される。テフラの降灰後時間 (年代) があまり経過すると、テフラの固結あるいは上載層の被覆などにより再堆積し難い状態になるので、Aso-4 テフラが再堆積したのは、降灰後それ程時間 (年代) が経過していない時期であると考えられる。Aso-4 テフラの年代は様々な放射年代測定法によって 70~90 ka (千年) 前と見積もられており、コウモリ化石の生成年代は 70~90 ka 前からそれ程時間 (年代) が経過していない時期であると推定される (町田・新井, 1992)。

コウモリ化石から検出される ESR 信号

コウモリ化石歯及び骨から検出される ESR スペクトルとガンマ線照射による ESR スペクトルの変化を図 4 に示す。ガンマ線照射は、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所コバルト 60 線源食品照射棟第 2 照射室において実施した。ガンマ線の照射線量率は、2.02 及び 3.5 C/kg/h (吸収線量率 83.02 及び 143.8 Gy/h) である。一方、ESR 測定には、山口大学機器分析センター設置 BRUKER 製電子スピン共鳴装置 (ELEXSYS E500) を使用した。ESR 測定の結果、コウモリ化石骨及び歯からはリン酸カルシウム ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) 起源の CO_2 ラジカル信号 ($g=2.003$) が検出されることが判明した (Ikeya, 1993)。いずれの試料でも CO_2 ラジカル信号はガンマ線照射により規則的に増大することが分かる。

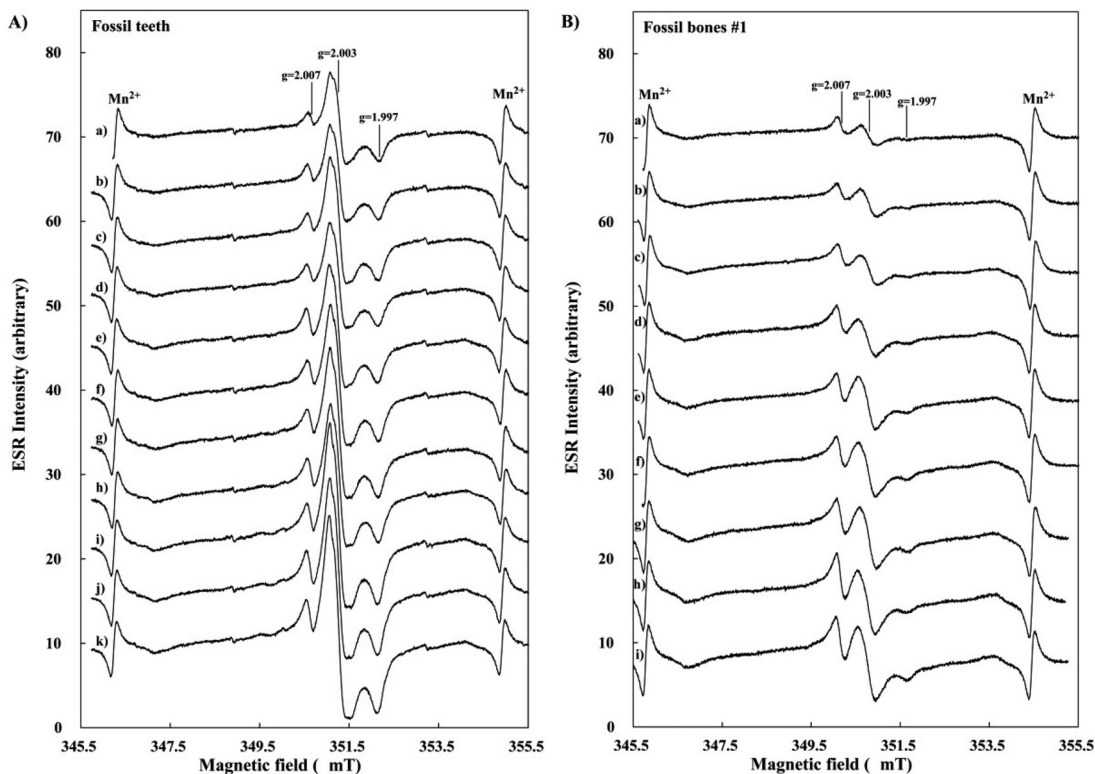


図 4 秋吉台無名穴産コウモリ化石から得られる ESR スペクトルのガンマ線照射変化 (A: 歯, B: 骨) 放射線量: a) 0 Gy, b) 96 Gy, c) 192 Gy, d) 288 Gy, e) 384 Gy, f) 480 Gy, g) 575 Gy, h) 671 Gy, i) 767 Gy, j) 863 Gy, k) 959 Gy

ESR信号強度補正

コウモリ化石歯の各照射試料から得られるESR信号のピーク長 (peak-to-peak length) を Mn^{2+} マーカのピーク長で割って規格化したものを ESR 信号強度 (任意単位) とし, 放射線量 vs 信号強度グラフ上にプロットして最小二乗法で飽和曲線に回帰した時に得られる回帰直線 (曲線) を図 5 A に示す。この回帰直線 (曲線) が, コウモリ化石歯から得られる ESR 信号の成長直線 (曲線) となる。また, 各照射試料から得られる信号強度をそれぞれ照射前の信号強度で割って放射線損傷生成率の補正をした後の信号強度 (補正後) を放射線量 vs 信号強度グラフ上にプロットして得られる回帰直線 (曲線) を図 5 B に示す。補正前後の信号強度データと回帰直線 (曲線) を比較すると, 補正前には大きかった信号強度データのバラツキが補正後には小さくなり, 回帰直線 (曲線) の決定係数も補正前の $R^2=0.9086$ から補正後の $R^2=0.9897$ へと大幅に増大していることが分かる。決定係数の増大は, 総被曝線量の信頼性が向上したことを意味している。一方, コウモリ化石骨 1 から得られる ESR 信号強度と回帰直線 (曲線) の決定係数を見ると, 信号強度のバラツキは補正前後でそれ程変わらず, 決定係数については, 補正前の $R^2=0.9707$ から補正後の $R^2=0.9658$ へと幾分減少している (図 6)。さらに, 同じコウモリ化石骨の別の試料 (コウモリ化石 2) を使用して ESR 信号強度と回帰直線 (曲線) を求めてみると, やはり信号強度のバラツキは補正前後でそれ程違いは見られず, 決定係数についても補正前の $R^2=0.8068$ から補正後の $R^2=0.8222$ へと多少増大しているが, コウモリ化石歯で見られた程の総被曝線量の信頼性の向上は認められない (図 7)。

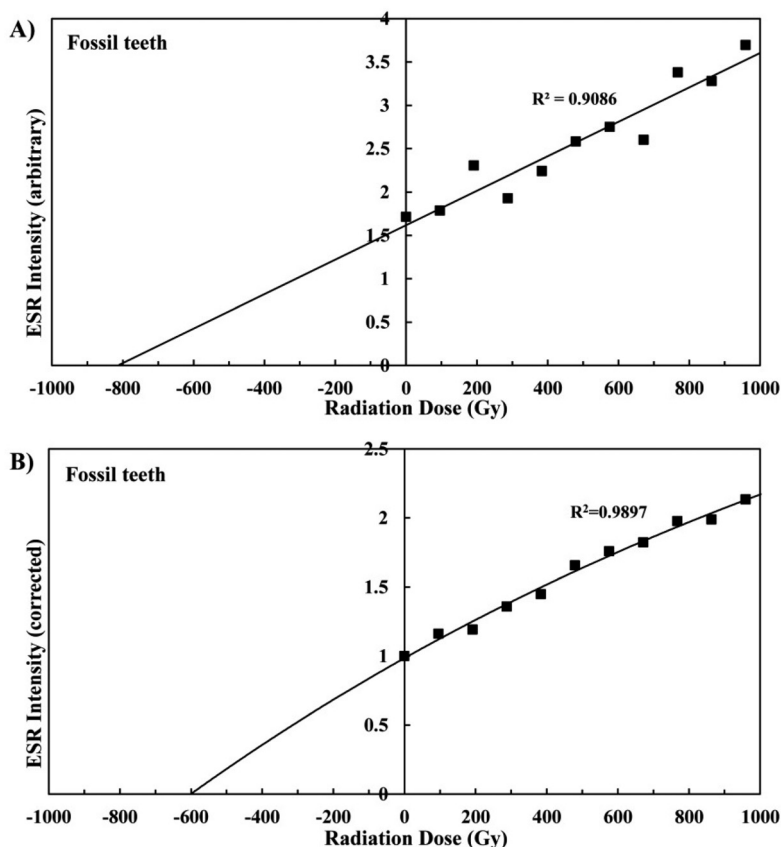


図 5 無名穴産コウモリ化石歯から得られる信号強度と回帰直線 (曲線) (A: 補正前, B: 補正後)

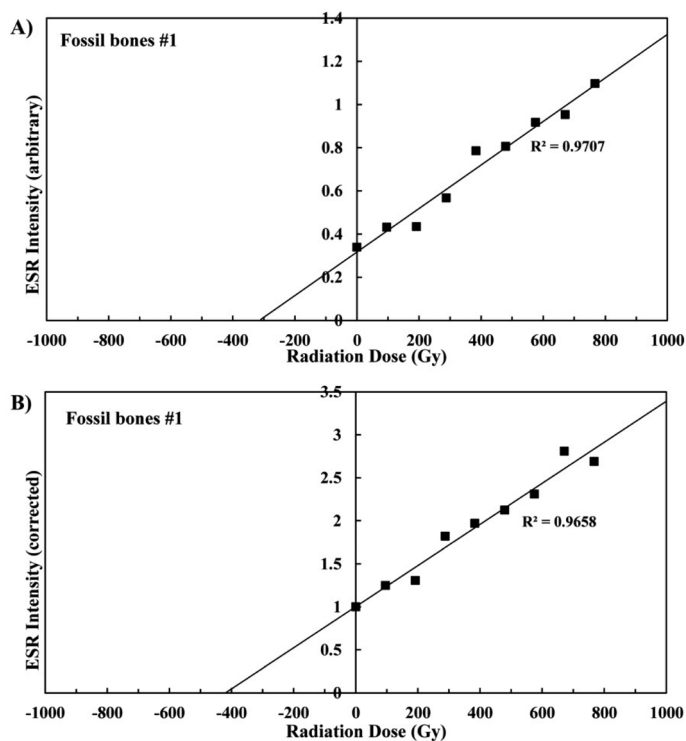


図 6 無名穴産コウモリ化石骨 1 から得られる信号強度と回帰直線 (曲線) (A: 補正前, B: 補正後)

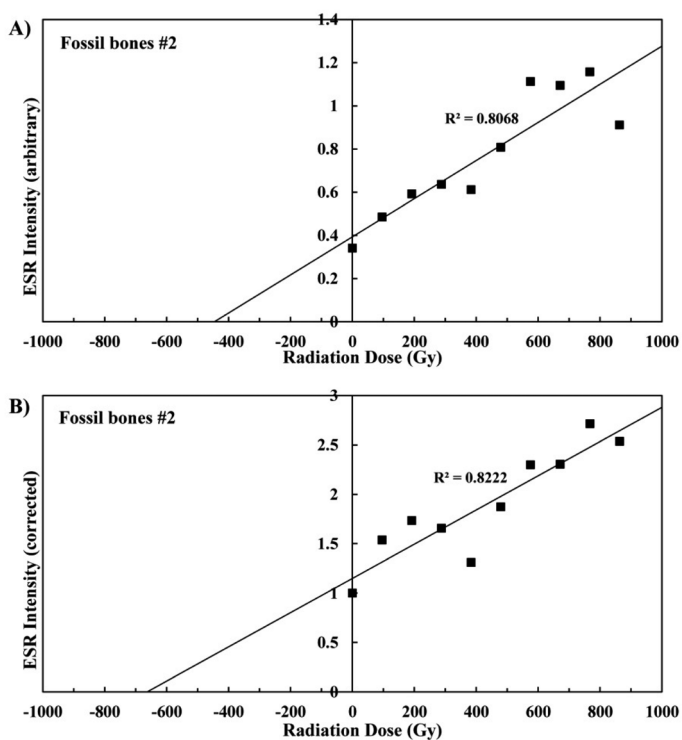


図 7 無名穴産コウモリ化石骨 2 から得られる信号強度と回帰直線 (曲線) (A: 補正前, B: 補正後)

表1 秋吉台無名穴産コウモリ化石から得られる年間線量率 (D), 総被曝線量 (TD) 及び ESR 年代値とそれらの誤差 σ_D : D値の誤差 (1σ), σ_{TD} : TD値の誤差 (1σ), σ_{AGE} : ESR 年代値の誤差 (1σ). コウモリ化石歯及び骨の放射性元素濃度は, 化石試料の内部 (上段) と外部 (下段) を示す (Fukuchi & Imai, 1998参照)。

Sample	g-value	^{232}Th (ppm)	^{238}U (ppm)	K_2O (%)	D (Gy/ka)	$\pm\sigma_D$ (Gy/ka)	TD (Gy)	$\pm\sigma_{TD}$ (Gy)	ESR age (ka)	$\pm\sigma_{AGE}$ (ka)	R^2 (%)
Fossil bat teeth	2.003	0.1211 11.729	11.997 4.0440	0.0104 0.9468	7.7733	0.8279	600.89	28.04	77.30	8.99	98.97
Fossil bones#1	2.003	0.0952 11.729	9.9746 4.0440	0.0074 0.9468	6.6640	0.6894	419.53	44.08	62.95	9.28	96.58
Fossil bones#2	2.003	0.1328 14.042	10.975 1.6179	0.0092 1.0626	7.0781	0.7580	663.14	137.76	93.69	21.90	82.22

ESR年代測定結果

放射線損傷生成率補正を行ってコウモリ化石歯及び骨から得られた総被曝線量を用いて, ESR 年代値を算出してみた。ESR 年代値を計算する際に, コウモリ化石が産出した赤色粘土層の含水比とラドン損失はゼロであると仮定し, α 線損傷生成効率 k は, コウモリ化石歯及び骨共に $k=0.15\pm 0.02$ とした (Ikeya, 1993)。また, コウモリ化石試料の内部及び周囲の地層中に含まれる ^{238}U , ^{232}Th 及び K_2O 濃度は, 産業技術総合研究所地質調査総合センターの ICP-AES 及び MS により決定し, Adamiec & Aitken (1998) の放射線量換算表を用いて年間線量率を計算した。表1には, 各試料から求めた年間線量率, 総被曝線量及びESR年代値とそれらの誤差 (1σ) を示す。表からも分かるように, コウモリ化石歯及び骨からは, $63\pm 9\sim 94\pm 22$ ka という誤差範囲内で一致する年代値が得られており, 決定係数もコウモリ化石歯や骨の一部では96%以上の高い値を示していることから, 年代値の信頼性は非常に高いと考えられる。コウモリ化石が産出した『無名穴』は, 過去にも何度か洞窟調査が実施されており (山口大学洞窟研究会, 1966; 1979), これらの調査や2009年~2011年に実施された学術調査によると, コウモリ化石を含む赤色粘土層は阿蘇火山起源の Aso-4 テフラと考えられる火山灰を特徴的に含んでいることが判明している。上述したように, コウモリ化石の生成年代は, 放射年代測定法により求められた Aso-4 テフラの年代である 70~90 ka 前以降でそれ程時間 (年代) が経過していない時期と推定されるので, 今回コウモリ化石歯及び骨から得られた ESR 年代値 ($63\pm 9\sim 94\pm 22$ ka) とは一致している。

考察及び結論

今回, 放射線生成率補正を行うことにより, コウモリ化石歯からは決定係数の著しい増大が認められ, ESR年代値の高精度化に成功したと言える。一方, コウモリ化石骨からは, 化石歯のように決定係数の増大は見られず, 放射線生成率補正の効果は認められなかった。この原因としては, 年代測定に用いた試料の形状にあると考えられる。図2に示すように, 年代測定に使用した化石歯はいずれも長軸×短軸が5 mm×1.5mm程度の形状が揃ったものであったのに対し, 化石骨の方は長軸が5~10mm程度, 短軸が1~3 mm程度で形状が全く揃っていなかった。ESR 測定では, 外部磁場の下に置かれた空洞共振器の内部で試料にマイクロ波を吸収させて磁気共鳴現象を発生させるが, マイクロ波吸収量は空洞共振器内における吸収の中心から離れると三角関数的に減少して行く。従って, 長さが5 mm程度の試料であればそれ程マイクロ波吸収量に違いは見られないが, 10mm位まで長くなると, マイクロ波吸収

量の違いが大きくなり、ESR 信号強度のバラツキが生じてしまうと考えられる。今回の研究では、コウモリ化石を全く破壊することなく実験に使用したが、ESR 年代測定の高精度化を実現するためには、測定試料の形状をマイクロ波吸収量の違いが見られない程度まで小さく揃える必要がある。

謝辞

本研究において使用したコウモリ化石は、『山口大学秋吉台プロジェクト：無名穴の獣骨化石分布調査』（山口大学洞窟調査団）において採取されたものである。産業技術総合研究所の今井登氏には、放射性元素の ICP 分析をして頂いた。また、本研究は日本原子力研究開発機構施設利用共同研究として実施したものである。ガンマ線照射では、高崎量子応用研究所の八木紀彦氏並びに山縣諒平氏、大学開放研究室の大工原和子氏に大変お世話になった。以上の方々に深く感謝する次第である。

引用文献

- G. Adamiec & M. Aitken (1998) *Ancient TL*, Vol.16, p.37-50.
- 福地龍郎 (2004) ESR法による断層活動年代測定—その原理と実践—. 深田研ライブラリー, No.63, 45pp.
- T. Fukuchi & N. Imai (1998) *In: Parnell, J. (ed.) Dating and Duration of Fluid Flow and Fluid-Rock Interaction. Geological Society, London Special Publications*, Vol.144, p.261-277.
- M. Ikeya (1993) *New Applications of Electron Spin Resonance-Dating, Dosimetry and Microscopy*. World Scientific, 500pp.
- 町田洋・新井房夫 (1992) 火山灰アトラス [日本列島とその周辺]. 東京大学出版会, 276pp.
- 山口大学洞窟研究会 (1966) 無名穴, 石灰洞報告書. 第7集, 3-4.
- 山口大学洞窟研究会 (1979) 石灰洞報告書. 第19集, 38pp.