電子スピン共鳴 (ESR) 法

池 谷 元 伺*

Electron Spin Resonance Dating

Motoji IKEYA

I. はじめに

自然界には、ウランやトリウムの変遷により生じた放射性元素が存在する。これらの放射能からのアルファ線、ベータ線やガンマ線および宇宙線によって、鉱物や化石は原子のレベルで「放射線損傷」を受けている。放射性元素の量は減衰し、半減期の10倍以上の時間が経過するとほとんどなくなってしまうが、自然放射線による損傷量は少しずつ蓄積して行く(池谷 1981, 1984)。

自然放射線による損傷量から年代値を求める方法としては、(1)フィッシュン・トラック法(核分裂片飛跡検出法)、(2)熱ルミネッセンス(TL)法がある。ここで述べる「電子スピン共鳴法(ESR)法」は、今まで年代測定の対象とならなかった鉱物や化石の自然放射線損傷を、ESRと言う物理的測定手段を用いて検出することにより、数百年から数百万年までの範囲の年代を決めることができる新しい年代測定法である。マイクロ波分光法であるESR法は、 ^{14}C -法の上限(～5万年)とK-Ar法の実際的な下限(～100万年)との間を埋める第四紀の年代測定法として定着しはじめた。貝、サンゴなどの炭酸塩化石では、 ^{14}C -年代やウラン・トリウム年代とも調和した年代値が得られている。このようにESR年代測定法は、開発と実証の段階から地質学や海洋科学での実用段階に入ったと言える。(HENNIG and GRÜN 1984; IKEYA 1985)。

II. ESR年代測定法の原理

原子核の周囲を回転している電子は、自転もしている。負に帯電した電子の自転(スピンと呼ぶ)により、円形電流が生じ、そのため周辺には磁界ができる。従って、電子スピンは小さな磁石と同じである。多くの原子や分子の電子軌道中では、電子はスピン方向が逆の電子と対を作っているため、磁氣的性質を示さない。放射線や化学反応によって対電子が電離され、単独の電子(不對電子)が生じると、電子スピンの磁性のために、電子スピン共鳴(ESR)というマイクロ波吸収分光法で検出することが可能になる。

第1図はESR法の原理を説明するイラストである。(a)では、自然放射線の α , β , γ 線が互いに逆方向に自転(スピン)している「対電子」を電離しようとしている。(b)に示すように、放射線の電離作用により、磁氣的に中性の「対電子」から「不對電子」が生じると、(c)に示す不純物などに捕獲され、「捕獲電子」が生成する。この状態で、電子スピンの小磁石によるマイクロ波の吸収を調べ、その濃度から自然放射線の被曝量、さらに、自然放射線に曝されてきた期間を求めるのがESR法である。

自然放射線損傷を利用した年代測定法として、熱ルミネッセンス(TL)法がある。この方法は、第1図(d)に示すように、試料を加熱することにより不對電子を元に戻し、再結合させた時に生じる発光量が、捕獲電子数に比例することを利用している。ESR法では、対電子を別れたままにして、磁場下のマイク

* 山口大学工業短期大学部 Technical College, Yamaguchi University, Yamaguchi.

第1図 電子スピン共鳴 (ESR) と熱ルミネッセンス (TL) 年代測定法の原理を説明するイラスト。(a)自然放射線と対電子, (b)電離, (c)不純物による捕獲, (d)加熱による電子の脱離と正孔 (ホール) との再結合による発光 (TL)。

ロ波吸収からその濃度を測定するが, TL法では, 捕獲電子を解放して再結合させる。ESR法では, 室温または低温で繰返し測定できるという利点があり, 鉱物の他に, 化石骨, 貝殻やサンゴなど, 加熱すると燃焼する生物試料も測定対象とすることができる。

III. 測定方法

1. 放射線的人為的照射

自然放射線により生じた捕獲電子の不放電子数すなわち ESR 信号強度は, 試料が受けてきた自然放射線の総被曝線量 (TD) に比例している。従って, TD を放射線エネルギーの吸収線量グレイ (Gy) ($1\text{Gy} = 1\text{J/kg} = 100\text{rad}$) で表わすと, 年間の自然放射線の線量率, $D(\text{mGy/y})$ が一定であるなら,

$$T(\text{Ky}) = \text{TD}(\text{Gy}) / D(\text{mGy/y}) \quad (1)$$

から年代値 $T(\text{Ky})$ が求められる。

実験的に TD 値を求めるためには, 試料に人工的に放射線を線量 $Q(\text{Gy})$ 照射して, 信号強度 I_0 から $I(Q)$ に増加させる。被曝線量と信号強度が比例していると,

$$I(Q)/I_0 = (\text{TD} + Q) / \text{TD} \quad (2)$$

または,

$$I(Q) = I_0(1 + Q/\text{TD}) \quad (3)$$

と書けるので, 第2図(a)に示すように, 信号強度の直線の増大を外挿することにより TD 値を求めることができる。TD は地質学線量 (GD) とも呼ぶべき集積放射線量であり, 考古年代測定分野では, 考古線量 (AD) と呼ばれている。ESR 年代測定法では, 統一的呼称として, 自然放射線の総線量 (TD) と呼んでいる。実験により得られる量は人為放射線にも依存するので, 等価線量 (ED) とも呼ぶ。

2. 待ち時間方式

自然放射線の年間線量率を評価することなく, 直接年代値を求める方法として, ESR 信号強度の微弱的な増加量を検出する「経時変化追跡方式」が考えられる。現在の信号強度を I_0 とし, 時間 t 経過後の信号強度を $I(t)$ とすると, 年代値と信号強度が比例すれば,

$$I(t)/I_0 = (T + t)/T \quad (4)$$

と (2) 式と同様に表される。この式は,

$$I(t) = I_0(1 + t/T) \quad (5)$$

と表すことができ, (3) 式に対応する。放射線的人為的照射という一種の「タイムマシン」を利用し, 未来の信号強度 $I(Q)$ に進めることにより 過去の被曝線量 TD を得ているのが第2図 (b) である。この方式は, 時の流れを利用する「待ち時間方式」と言えよう。

この方式は, 待ち時間を「日」の単位としても, $T = 10^3$ 年で $t/T < 10^{-6}$ 以下になる。デジタル方式

で6桁精度で測定できたと仮定しても、地質学試料では実際的ではない。第2図(b)は、解剖したウサギの毛皮に生じた過酸化脂肪ラジカルのESR信号強度増大から、その死亡年月日を求める例である。ポテトチップスなどの食品劣化のESR信号など、「化学反応を利用したESR年代測定」として、考古学や法医学、食品化学でしか現時点では利用できない。

第2図 (a)人為的ガンマ線照射によるESR信号強度の増大。秋芳洞鐘乳石の例、総被曝線量(TD)が求まる。(b)待ち時間方式による年代値の直接決定、ウサギの皮における過酸化脂肪ラジカルの生成。

第3図 バルバドス島の段丘サンゴのESRスペクトル(a)と、人為照射による信号強度の増大(b)。

IV. 海洋地理

1. 段丘サンゴの年代

海水面準位の変動や島の隆起を調べる海洋地理の分野では、段丘の貝殻化石やサンゴの年代が求められている。第3図(a)は、段丘年代の標準として引用されるカリブ海バルバドス島の段丘サンゴのESRスペクトルである。ESRスペクトルは、通常、マイクロ波吸収を磁場の関数として微分形で記録する。実験的には、信号強度として信号の振幅をとる。図中A, B, C, Dで示したように、いくつかの信号が生じるのは、自然放射線により生じた不対電子が、種々の不純物や格子欠陥に捕獲されるためである。図に示すように、放射線的人為的照射により増大するESR信号を用いて、(3)式よりTD値を求める。

サンゴは、その骨格を形成する時に、ウランを取込むが、 ^{230}Th などの娘核種は取込まない。このため、年間線量率は、娘核種が生じて放射平衡に達するまでは一定ではない。ウラン・トリウム(イオニウム)年代測定法は、 ^{230}Th と ^{234}U の放射能比 $P(t) = [^{230}\text{Th}] / [^{234}\text{U}]$ から年代値を求める方法であり、ウラン・ウラン法 ($r(t) = [^{234}\text{U}] / [^{238}\text{U}]$) と共にサンゴの年代測定に利用されている。

そこで、 $P(t)$ と $r(t)$ を用いて、時間 t に依存する年間線量率 $D(t)$ を評価すると、

$$D(t) = D_{38} + D_{34} \cdot r(t) + D_{30} P(t) r(t) \quad (6)$$

となる。ここで、 D_{38} と D_{34} は ^{238}U 1ppmと放射平衡下にある $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{U}$ および ^{234}U の年間線量率、 D_{30} は ^{230}Th から ^{206}Pb までの壊変による年間線量率である。従って、 ^{238}U 濃度を C_u とすると、ウランによる被曝線量は、年間線量率を積分し、

$$TD(t) = C_u \int_0^t D(t) dt \quad (7)$$

となる。 α , β , γ 線の各々についてTD値を計算し、 α 線の欠陥生成効率を k とすると、

$$TD = kTD_\alpha + TD_\beta + TD_\gamma \quad (8)$$

と表わされる。第4図は、このようにして計算したTD値と年代値の理論曲線である。実験によって求めたTD値(TD_I , TD_{II} , TD_{III})と一致する段丘年代(T_I , T_{II} , T_{III})をグラフから求めることができる。

バルバドス島の段丘I, II, IIIの年代値は地質学者が考えた値とよく一致する。琉球列島の喜界島の段丘サンゴも、完新世の数千年から高位段丘の50万年までの値を得ており、イオニウム法の年代値のみで議論されてきた喜界島の地理、海水面変動に、ESRの立場から新しい知見を与えることになるだろう。フィリピンプレート上にある南、北大東島、他の琉球列島、ニューギニアなどの段丘サンゴの年代も求められ、ESR法は ^{14}C -法に劣らない実用的な年代測定法になりつつある。

2. 貝殻化石

貝殻化石のESR年代値も、サンゴと同様に求めることができる。ただ、貝殻中のウラン濃度は著しく低く、地層からの γ 線線量がTD値に大きく寄与する。このため、TD値は、外部放射線線量率を D_{ex} とすると、

$$TD = kTD_\alpha + TD_\beta + D_{ex} \cdot T \quad (9)$$

と表わされる。能登半島の平床と宇治貝層のESR年代が求められており(IKEYA and OKIMURA 1981; IKEYA 1985)、方法論的には確立したと言える。

3. 深海底堆積物

深海底堆積物の研究では、有孔虫微化石の年代(SATO 1982)や地球科学の立場からの報告(竹内 1984)がある。深海底では ^{230}Th の初期取込みを考慮に入れる必要がある。

V. 地層と断層の年代

1. 地熱評価、火山灰

八丁原地熱地帯のボーリング試料のESR年代が、地熱温度の評価方法として提案され(池谷 1984;

IKEYA 1985), 電力中央研究所地質研究所によって, 黒部の地熱地帯調査に利用されている。種々の地熱温度での格子欠陥の寿命を考慮して年代を求め, 逆に地熱温度の時間的変動を評価する方法は, 地熱熱源評価に欠かせぬ手法となるだろう。

火山灰や火砕流の ESR 年代値を, 石英粒子中の不純物である Al^{3+} や Ti^{3+} または Ge^{4+} などの不純物と関連した電子中心の濃度から求めることが可能である (SHIMOKAWA *et al.* 1985)。 Fe^{3+} や Mn^{2+} などの常磁性不純物の ESR スペクトルから, 概略の熱履歴を推察することもできる。

2. 堆積層の年代

粒径の小さい石英粒子中の格子欠陥は, 太陽光に曝されることにより, その電子が脱捕獲される。太陽光ブリーチ (退色) と呼ばれるこの機構によって, 「放射線損傷の時計」の目盛がゼロにセットされ, その後を受けた TD 値を評価すれば, 年代値が求められる。ソ連からのこの仮説は, 最近, TL 年代測定で詳しく検討され, 堆積層の年代やサンドチューンの年代測定に利用されている。TL 法で開発された手法をそのまま ESR で用いることは, 原理的に可能であり, 太陽光ブリーチの仮説の下に堆積層の ESR 年代測定の研究が, 光で退色しやすい Al や Ge に関連した ESR 信号を用いて試みられている。

植物細胞の補強材または過剰物質として珪化物 ($SiO_2 \cdot nH_2O$) のプラントオパール年代測定も試みられた。風により運ばれる数ミクロンのプラントオパールの年代から堆積層の年代も求められるであろう。

3. 断層の活動年代

断層破砕帯や断層粘土中の石英粒子は, 強いストレスで破砕されて細粒化している。断層活動の際には, 局所的に高い熱が発生するとの推測や, 破砕に伴う格子欠陥 (転位など) の導入による電子中心の消滅の実験結果から, 断層粘土中の石英粒子の ESR 年代値は断層活動の年代値であるという仮説 (IKEYA *et al.* 1982) と, 跡津川断層についての実験結果が報告された。 SiO_2 中に E' 中心 (O^{2-} の空格子に電子が捕獲された点欠陥) から求めた ESR 年代値は, 断層面において一番小さくなっている。六甲断層をはじめ種々の断層での追実験において, 同様な結果が得られている。この他 SiO_2 中の Al, Ti, Ge に関連した信号

第4図 ウラン系列非平衡を考慮したTDの理論曲線から求めた段丘サンゴの年代, バルバドス段丘I, II, IIIの年代が, 各々のTD値を用いてグラフから求まる。図中の直線, $D \times T$ は, 放射平衡を仮定して得た年間線量率D, による被曝線量であり, 実際は ^{230}Th 以下の娘核種が遅れて生じるため, 理論曲線のようになる。

も年代測定に用いられている。

VI. む す び

段丘サンゴの例を中心に、ESR年代測定法について紹介した。ESR法に対する地質学者の印象はまだ懐疑的であるとのことであるが、サンゴや貝殻化石では ^{13}C -法やイオニウム法に劣らない実用的な方法として確立されたと言える。ESR法の対象となる試料は増加しており、短時間で簡単に測定できるために、地質学者自身による年代測定が可能である。また、装置の自動化により、安価で手軽な年代測定法として広く普及すると期待される。第1回ESR年代測定国際シンポジウムが、さる9月1～4日山口県宇部市と秋吉台で開催され、外国人17名を含む100名近い参加者があった。このことからESR法の今後に寄せる期待が世界的に大きいことがうかがえる。なお本シンポジウムの詳細については稿を改めて紹介したい。

文 献

- HENNIG, G. J. and GRÜN, R. (1984) : ESR dating in Quaternary geology. *Quat. Sci. Rev.*, **2**, 157-238.
- IKEYA, M. (1975) : Dating a stalactite with paramagnetic resonance. *Nature* **255**, 48-50.
- 池谷元伺 (1981) : 概論 : ESR年代測定法. 地球, **3** (No.32) 468-477. (本号はESR年代測定特集として他に8編掲載).
- (1984) : 概論 : 続ESR年代測定. 地球, **6** (No.58), 212-217 (本号は続ESR年代測定特集として他に11編掲載).
- IKEYA, M. (1985) : Electron spin resonance ; Dating method of pleistocene deposits and their problems. In *Geoscience Canada Reprint Series 2*, Chapt. 9, RUTTER, N.W. (ed.), 71-87.
- IKEYA, M. and OHMURA, K. (1981) : Dating of fossil shells with electron spin resonance. *J. Geol.*, **89**, 247-250.
- Miki, T. and Tanaka, K. (1982) : Dating of a fault by ESR of intrafault materials. *Science* **215**, 117-130.
- SATO, T. (1982) : ESR dating of planktonic foraminifera. *Nature* **300**, 518-521.
- SHIMOKAWA, K., IMAI, N. and HIROTA, M. (1985) : ESR dating of volcanic ash. *Nature* **862**, 81-83.
- 竹内 章 (1984) : 南西太平洋の海洋古環境とテクトニクス. 科学, **54**, 156-165.