

ISSN 0918-6824

The 37th Workshop on ESR Applied Metrology
第 37 回 ESR 応用計測研究会
2020 年度ルミネッセンス年代測定研究会
第 45 回日本フィッション・トラック研究会
研究発表会 講演要旨集

討論セッション (Zoom)
2021 年 2 月 20 日 (土) 13:00-17:00
発表公開期間 2 月 15 日-2 月 22 日

ESR 応用計測

第 37 卷 2021 年 3 月
Advances in ESR Applications, Vol. 37, 2021

ESR 応用計測研究会
ルミネッセンス年代測定研究会
日本フィッション・トラック研究会
2020-2021

協賛
日本電子株式会社

The 37th Workshop on ESR Applied Metrology
第 37 回 ESR 応用計測研究会
2020 年度ルミネッセンス年代測定研究会
第 45 回日本フィッション・トラック研究会
研究発表会 講演要旨集

ESR 応用計測

第 37 卷 2021 年 3 月

Advances in ESR Applications, Vol. 37, 2021

目次

巻頭言	2
原著論文	3
辻田遺跡堆積層中の風送塵の検出	4
(原之園 大一, 豊田 新, 長井 謙治, 成瀬 敏郎)	
重晶石中の鉛濃度が ESR 信号の生成効率に与える影響	9
(冨田 麻起子, 豊田 新)	
ESR tooth enamel doses of rats and mice exposed to radioactive $^{56}\text{MnO}_2$ dust	13
(Azumi Todaka, Shin Toyoda, Nariaki Fujimoto, Hitoshi Saito, Valeriy Stepanenko, Noriyuki Kawano, Nailya Chaizhunusova, Darkhan Uzbekov, Ynkar Kairkhanova, Bakhyt Ruslanova, Zhaslan Abishev, Gaukhar Amantayeva, Dariya Shabdarbaeva, Kassym Zhumadilov, Almas Azhimkhanov, Masaharu Hoshi)	
ESR 定量測定における試料管設置深度と試料量の検討	19
(小畑 直也, 豊田 新)	
研究発表会	24
プログラム	25
講演要旨	28
動画投稿のメモ	54
事務局より	55

巻頭言

初めてのオンライン研究会にあたって

昨年初めから、世界中が新型コロナウイルスの感染に翻弄される状況が続いています。大学や研究機関においても、その影響は免れることはできていません。在宅勤務を指示されたり、数多くの学会が延期やオンライン化を余儀なくされたりしてきました。

私たちの関連の学会でも、LED (Luminescence and ESR dating), EPR BioDose, Thermo といった国際会議が延期されています。一方、JpGU や AGU などのようにオンラインで開催されている学会もあります。オンラインの学会は、旅費を心配することなく自分のオフィスや自宅から簡単にアクセスできるという利点がありますが、新しく人と知り合ったり、旧知の人に久しぶりに声をかけたり、興味のある研究をしている方にふと声をかけたりということができないのが最大の欠点のように思います。また、通常の仕事の中に学会が入ってくるために、学会の発表を聴くことに集中できないことも、学会に参加したはずなのに、何となく終わってしまった、という印象になってしまう原因だと思います。一方で、自分の興味ある発表を熱心に聴いて発言をすれば、参加したのと同じような感覚が持てたこともあるので、オンラインの学会の間には、他のことをすべて排除して、学会に参加することに専念するように自分で決心すればいいのかもしれないかもしれません。そういう意味では、オンラインの学会は、どういう態度でそれに参加するのかを参加者に迫っているようにも思われます。でも、何となく聴いた発表から重要な新しい発想を得ることもあって、そういうことは、オンラインの学会では難しいし...

国際学会の開催をどうするか、といったオンラインの committee 会合では、他国の方も、オンラインよりも対面の学会が好ましいと思っているようです。いずれにせよ、今は、オンライン学会、研究会のメリットを生かせるように、私たちなりに精いっぱい努力をするしかありません。今回、岡山理科大学古生物学・年代学研究センターの主催という形を取ったため、研究会開催、参加に費用がほとんどかからなかったのもメリットです（もちろん GDP を下げる原因になっているわけですが）。

豊田 新

岡山理科大学古生物学・年代学研究センター

ESR応用計測

第37巻 2021年3月

Advances in ESR Applications, Vol.37, 2021

原著論文

辻田遺跡堆積層中の風送塵の検出 Temporal changes of aeolian dust in the sedimentary sequence at Tsujita Site

原之園大一¹、豊田 新²、長井 謙治³、成瀬 敏郎

¹岡山理科大学大学院理学研究科、

²岡山理科大学古生物学・年代学研究センター

³愛知学院大学文学部

Dichi Haranosono¹, Shin Toyoda², Kenji Nagai³, Toshiro Naruse

¹Graduate School of Okayama University of Science

²Institute of Paleontology and Geochronology, Okayama University of Science

1-1 Ridai, Kita-ku, Okayama, 700-0005, Japan

³Faculty of Literature, Aichi Gakuin University

12 Araiike, Iwasaki-cho, Nisshin, Aichi, 470-0131, Japan

(Received Jan. 20, 2021; Accepted Mar. 16, 2021)

Abstract

A series of sedimentary layers with different colors, which suggests a loess-paleosol-loess sequence, were found at Tsujita Pleistocene Archaeological site located in Yahatanishi-ku, Kitakyushu City, Fukuoka Prefecture. Concentrations of the oxygen vacancy in quartz did not reflect the amount of aeolian dust between loess and paleosol layers. Assuming a binary source of quartz and a fixed oxygen vacancy concentration for each, we estimated the variations of the contribution of the continental dust source to each layer.

Keywords

酸素空孔, 石英, 風送塵

1. はじめに

石英は地表付近に存在する代表的な鉱物の一種である。石英の電子スピン共鳴 (ESR) 測定により、 E_1' 中心を定量することで求められる酸素空孔量を用いて日本列島とその周辺域に分布する風送堆積物や海底堆積物の供給源推定が行われてきた (Toyoda and Naruse, 2002; Nagashima et al., 2007 など)。

辻田遺跡は福岡県北九州市八幡西区に位置する (図 1)。この地域は東アジア規模で見た初期人類の移動ルートを考える上で重要なフィールドであるが、これまで更新世に遡る層序についての考古学的検討に乏しかった。2016年に度東北芸術工科大学考古学研究室が主体となり、旧石器時代文化層の存否確認を目的とした再調査が行われた (長井編 2017、長井他 2017)。その結果、辻田遺跡の阿蘇 4 火砕流堆積層の上部に生痕、生活面を示すクラック等が発達する再堆積物と始良 Tn(AT)テフラが存在することが明



図 1 辻田遺跡の位置 (国土地理院、地理院地図電子国土 Web を加工)

らかとなった。また、これらの発掘調査では、辻田遺跡の公園地点の4層から、ホルンフェルスを主体とした岩片が見つかり、4層の炭化物から得られた放射性炭素年代は39から40kaを示した。このことから、岩片の帰属年代は、90から40kaの間であると推定された(長井他2018)。

風送塵の飛来する量は寒く乾燥した時期に増え、暖かく湿った時期では減少する。この遺跡で見られる堆積層は、90ka以降の連続的な堆積であるため、グローバルな氷期-間氷期のサイクルに対応した、レス(風送堆積物)・古土壌・レスの堆積が層ごとに、風送塵の量の変動として検出されることが期待できる。また、この気候変動と関連して初期人類の居住の年代を議論できる可能性もある。

これらの層序には28kaのATが検出されている(長井他2018)。最終氷期最盛期が約20kaであることからATが出土した層の上層が海洋酸素同位体ステージ2(MIS2)に対応していると仮定すれば、この層を含んで上下の層で気候変動に対応して風送塵の量が増減しているはずである。今回、中国起源の風送塵がこれらの堆積層中でどのように変動するかを調べることで上記の予測を検証することを試みた。

2. 酸素空孔量と石英の起源

石英の結晶格子の酸素が脱落し、その空孔に不対電子が存在する状態が E_1' 中心である。酸素空孔は電子が2個存在する状態がエネルギー的には安定である(Rudra and Fowler, 1987)。ケイ素がアルミニウムに置換され、ホールをとらえたアルミニウム中心から、ホールが解放され、電子を2つ持つ酸素空孔の1つの電子の電子と再結合して準安定な E_1' 中心になる(Jani et al, 1983)ため、加熱によってこの信号強度は増大する。この性質を利用して石英中の酸素空孔の量を測定する方法が提案された(Toyoda and Ikeya, 1991)。これは、十分な量のホールを生成するために200Gy以上のガンマ線を照射した後300°Cで15分加熱して E_1' 中心の信号強度を最大にして、酸素空孔量を E_1' 中心の信号強度として測定するというものである。この方法を用いて酸素空孔の熱安定性を調べたところ、室温での典型的な寿命が10億年以上であることが分かった。(Toyoda and Ikeya, 1991)。また E_1' 中心の前駆体である酸素空孔量は基盤岩の年代との間に正の相関があることが確認された(Toyoda and Hattori, 2000)。このことを用いれば、堆積物中の石英の起源となる基盤岩の年代差を利用して供給源特定が可能であると考えられた。実際にNagashima et al. (2007)では、石英の酸素空孔量とX線回折によって求められる結晶化度の値を、東アジアの砂漠地域の表層堆積物と比較することで、日本海海洋底堆積物中の石英の起源地の推定を行うことに成功している。Toyoda and Naruse (2002)では、最終氷期と完新世の日本列島付近の風送堆積物について、酸素空孔量を用いて起



図2 辻田遺跡馬場山地点周辺図
(長井編2017)

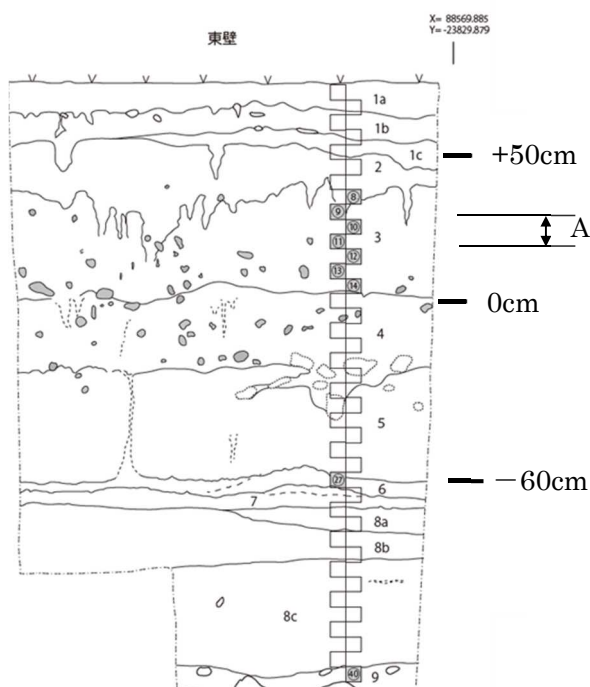


図3 馬場山地点堆積層
(長井編2017)

源地の変動の推定を行い、気候変動との対応を議論した。これらのことから、石英中の酸素空孔量は風送塵の起源によってその値が変動していることが考えられる。そのため、今回の研究においても大陸起源と、現地性(テフラ等)の酸素空孔量に差があると考えられる。つまり、酸素空孔量の値によって気候変動を議論することが可能であると考えられる。

3. 試料採取と実験方法

3.1 試料採取地点

本研究では辻田遺跡馬場山地点(図2)の試料を使用した。馬場山地点の堆積層は図3に示す通りである(長井編2017)。3層と4層の境界を高さの基準として2層から5層までを5cm幅で22点採取しその

うちの 10 点を分析に用いた。色調から、レス層が 2 層と 4 層、古土壌が 3 層、5 層が阿蘇 4 火砕流 1 次堆積物であると考えられる。また 3 層においては、中ほどの A で示す層準をピークとして AT テフラと考えられる火山ガラスが検出された (長井他 2017・2018)。

3.2 石英の抽出

試料を 60°C の乾燥機で一晩乾燥させてから試料を 212 μm 以下のものに篩い分けを行った。6M の塩酸に一晩浸し、よく水洗いをした。ストークス法を用いて抽出した、2~20 μm の粒径フラクションを濃度 40% のケイフッ化水素酸に 1 週間浸し、長石などを除去した。水洗し、乾燥させて、XRD 測定用と ESR 測定用の試料とした。ESR 測定用の試料は 2.5kGy のガンマ線照射を照射し、300°C で 15 分間加熱した。

3.3 ESR 測定

各点の試料について、岡山理科大学総合機器センターの日本電子製 ESR 測定装置 JES-PX2300 を用いて室温で測定を行った。測定条件はマイクロ波出力を 0.01mW、磁場変調幅を 0.1mT、掃引時間を 30 秒、時定数を 0.03 秒とした。測定した ESR スペクトルの例を図 4 に示す。

3.4 XRD 測定

測定試料中の石英の量を求めるため、既知量のシリコンを試薬の結晶石英と混ぜた標準試料を作成した。管電圧を 40kV、ターゲット Cu、管電流を 160mA として、4° ~60° の範囲で、各点の試料について XRD 測定を行った。シリコンの 28.4° のピークに対する、石英 26.5° のピークの積分強度比を、石英の量に対して取って検量線を作製した (図 5)。

ESR 測定を行った各試料について、シリコンが 15% になるように調整し、XRD 測定を行った。上記の石英、シリコンのピークの積分強度比を求め、検量線を用いて、それぞれの試料中の石英の含有量を求めた。

4. 結果と考察

4.1 酸素空孔量とその変動

E_1' 中心について図 4 に示した位置のピーク間の高さを信号強度として用いた。酸素空孔量について濃度既知の石英を用い、信号強度の比から、測定試料中の酸素空孔量を求めた。XRD の検量線を用いて求めた測定試料中の石英含有量を用いて、試料に含まれる石英の単位質量中の酸素空孔量を求め、 1.3×10^{15} [spin/g] を 1 ユニットとする単位に変換した (Toyoda and Naruse, 2002)。石英中の酸素空孔量を試料採取点の高さ (3 層と 4 層の境界を基準) に対して取ると、図 6 に示す結果が得られた。ESR 測定におけるくり返し測定の誤差は 2~3% 程度であり、表示したシンボルの大きさの中に収まるものである。この図からは、一定の傾向があるようには見られない。

酸素空孔量は石英のもともとの結晶年代を反映した値となる (Toyoda and Hattori, 2000)。今回のような

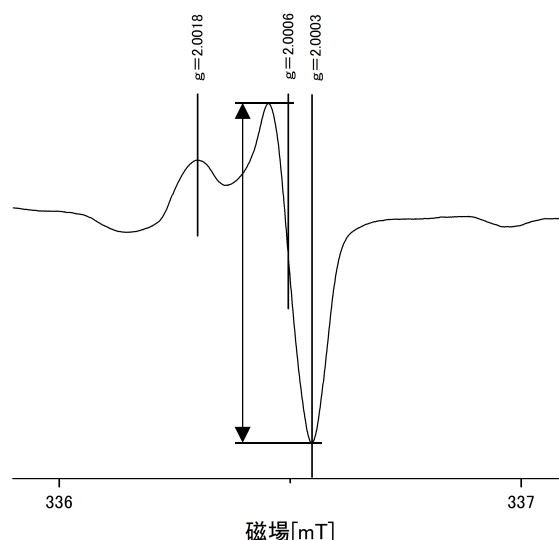


図 4 E_1' 中心の ESR 信号
馬場山地点 2 層 45~50cm
粒径 2~20 μm の試料

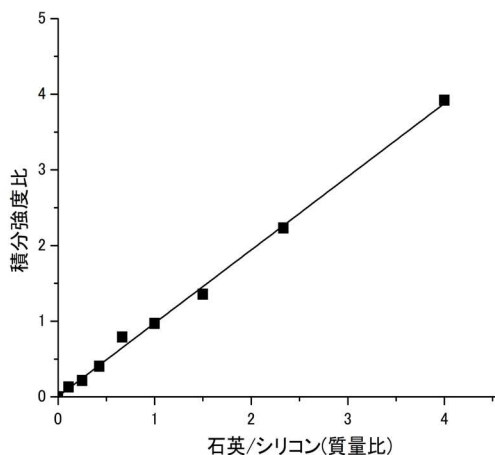


図 5 作成した検量線

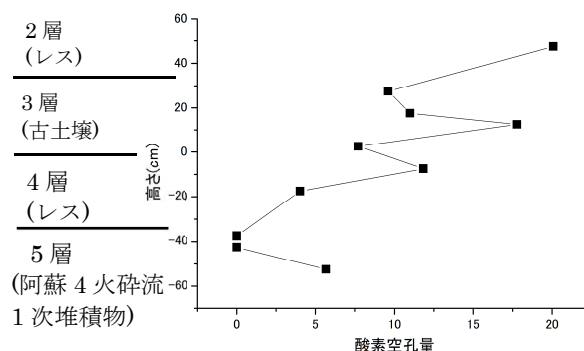


図 6 検量線を用いて求めた石英の質量の補正を行った後の 2~20 μm の石英中の酸素空孔量。
(1unit = 1.3×10^{15} spin/g)

堆積物の場合、複数の起源の石英が混合していると考えられるので、様々な起源をもつ石英の酸素空孔量の量比を反映した平均値を示す。今回の試料の場合、中国からの風送塵を反映した変動であるとすれば、中国起源の風送塵の石英の酸素空孔量、現地性の石英の酸素空孔量、そして、それらの混合割合によって、測定試料石英中の平均酸素空孔量濃度が決まる。石英の起源を中国起源の風送塵石英と、現地性の石英の2つとし、それぞれの酸素空孔量が一定であるという単純な仮定を置いた場合、測定された酸素空孔量は混合割合を相対的に示していることになる。一方、気候変動に伴って変動すると考えられるのは中国起源の風送塵の沈着量である。この場合、現地性の石英の沈着量が一定であれば、混合割合が中国起源の風送塵石英の沈着量を相対的に反映することになるが、特に九州はテフラの多い地域であり、現地性の石英の沈着量が一定であると仮定できないかもしれないと考えた。そこで今回、石英中の酸素空孔量ではなく、次のようにして求められるバルク試料中の中国起源の風送塵石英の量を議論することにした。

4.2 中国起源の風送塵の量の計算

中国起源の石英中の酸素空孔量（濃度）、現地性石英中の酸素空孔量（濃度）が既知であるという仮定を置き、それぞれの酸素空孔量を A 、及び B とする。中国起源の石英の割合を x とおけば、観測される酸素空孔量（濃度） y は次のようになる。

$$y = Ax + B(1 - x)$$

この式を解くと

$$x = \frac{y - B}{A - B}$$

が得られる。

バルクの試料質量 M 、抽出した試料質量 m 、XRD で求めた石英割合 c とすれば、大陸起源の石英質量は mcx となり、 mcx/M の値がバルク試料中の大陸起源風送塵の石英の濃度となる。

今回の研究では中国起源の風送塵石英の酸素空孔量の値を、 1.3×10^{15} spin/g を単位として $20 [2.6 \times 10^{16}$ spin/g]、現地性の石英の酸素空孔量の値を 0 と仮定することにした。これは、今回測定した酸素空孔量の値の最大の値が 20 程度、最小の値が 0 であったこと、また、Nagashima et al. (2007) で、大陸起源の石英として同様の 20 の値が報告されているためである。上記の手順に従って計算し、中国起源の風送塵石英の濃度を求めてプロットしたところ図 7 に示す結果が得られた。縦軸は深さ [cm]、横軸は風送塵起源の石英の濃度 [ppm] である。2 層、4 層では高い値を示しており、3 層では低い値を示した。

4.3 風送塵起源石英の濃度と気候変動との対応

今回、測定を行った層序では、地層の色調から 2 層、4 層がレス、3 層が古土壌と考えられる。3 層中ほどに AT が検出されることから、これより上の層が MIS2 に対応する寒冷な気候と考えられる。ま

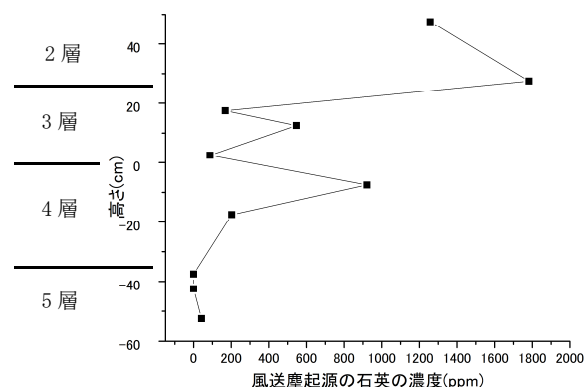


図 7 中国起源の風送塵石英の濃度の変動

た、5 層が阿蘇 4 火砕流 1 次堆積物 (85-90 ka, 町田, 新井, 2003) である。3 層が MIS3 の比較的暖かい時期、4 層を相対的に寒冷な時期であると考えれば、色調から予想されるレス-古土壌のサイクルを説明できる。なお、4 層の下の方が低い濃度を示しているが、これについては、何らかのイベントがあったか、4 層が相対的に寒冷な時期と仮定しているため 4 層の下の方は上の点と比較して温暖な気候であったと考えられる。また、風送塵のフラックスが、寒冷な時期に大きく、温暖な時期に小さくなるとすれば、今回観測された風送塵起源石英の濃度の変動とも整合的であろう。ただ、今回の層序では堆積速度が求められていないため、風送塵起源石英の濃度が直接、風送塵のフラックスに対応しているとは言えない。例えば、5 層でほとんど 0 になっているのは、風送塵のフラックスが小さかったというよりテフラの堆積速度が大きかったことが主要原因と考えられる。

一方、中国起源の風送塵石英の酸素空孔量を 20 と仮定したところにも問題がある。Nagashima et al. (2007) によれば、中国大陸の風送塵の起源として酸素空孔量が 10 程度である中国の砂漠があることも示唆されている。今回の研究のように、相対的な変動を大まかに議論するのであればよいが、例えば中国起源の風送塵のフラックスを定量的に議論するというような精密な研究を考えるのであれば、こうした点の考慮が必要になる。

5. まとめ

今回、気候変動と対応した風送塵の変動を議論するのにあたって、従来行われてきた、石英中の酸素空孔量ではなく、中国起源と考えられる風送塵石英の濃度を指標とする試みを行った。そのため、中国起源の風送塵石英と現地性の石英の酸素空孔量の値を仮定することで飛来した風送塵の量を求める方法を提案した。そしてこの方法を用いて、測定を行ったところ、レスと考えられる層で濃度が高く、古土壌と考えられる層で濃度が低いという、東アジア更

新世におけるグローバルな気候変動と整合的な結果が得られた。また、この方法は、堆積速度が求められている層序については、中国起源の風送塵石英のフラックスが議論できることになるという意味で、気候変動の研究に有用かもしれない。

謝辞

XRD 測定を行うにあたって岡山理科大学基礎理学科の小林祥一特任教授には装置の使用法やデータ解析をご教授いただきました。岡山理科大学大学院生の網本真奈氏には研究を進めるに当たって様々なアドバイスを頂きました。深くお礼申し上げます。

引用文献

- Jani, M. G, Bossoli, R .B .and Halliburton, L. E. (1983) Further characterization of the E_i center in crystalline SiO₂. Physical Review B, 27, 2285-2293.
- 町田洋, 新井房夫 (2003) 新編 火山灰アトラス, 東京大学出版会.
- 長井謙治・菊池強一・麻柄一志・成瀬敏郎・山手誠治・梅崎恵司 (2017) 「福岡県北九州市辻田遺跡の発掘調査」『考古学ジャーナル』700 : 34-35.
- 長井謙治編 (2017) 『辻田遺跡—旧石器文化層確認調査—』東北芸術工科大学東北文化研究センター.
- 長井謙治・菊池強一・麻柄一志・成瀬敏郎・山手誠治・梅崎恵司 (2018) 九州旧石器 21, 63-68.
- Nagashima, K., Tada, R., Tani, A., Toyoda, S., Sun, Y. and Y, Isozaki. (2007) Contribution of aeolian dust in Japan Sea sediments estimated from ESR signal intensity and crystallinity of quartz. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 8, Q02Q04.
- Rudra , J. k . and Fowler, W. B. (1987) Oxygen vacancy and the E₁center in crystalline SiO₂. Physical Review B, 35, 8223-8230.
- Toyoda, S. and Ikeya, M. (1991) Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of Thermal history. Geochemical Journal, 25, 437-445.
- Toyoda,S and Hattori,W. (2000) Formation and decay of the E₁'center and of its precursor. Applied Radiation and Isotopes, 52, 1351-1356.
- Toyoda,S. and Naruse,T. (2002) Eolian dust from the Asian deserts to the Japanese Islands since the last Glacial Maximum; the bases for the ESR method. Transactions, Japanese Geomorphological Union, 23, 811-820.

重晶石中の鉛濃度がESR信号の生成効率に与える影響

Lead concentration affecting the ESR signal formation efficiency in barite

富田麻起子^{1*}, 豊田新²Makiko Tomita¹, Shin Toyoda²¹岡山理科大学大学院理学研究科²岡山理科大学古生物学・年代学研究センター¹Graduate School of Science, Okayama University of Science²Institute of Paleontology and Geochronology, Okayama University of Science

(Received Jan. 20, 2021; Accepted Mar. 16, 2021)

Abstract

The effect of Pb concentration in barite (BaSO_4) on the formation of SO_3^- radical is evaluated using electron spin resonance (ESR) while the effect of Sr concentration was previously studied by Kyogoku et al. (2018). The efficiency of forming SO_3^- radical by γ -rays was found to be about half, in Pb-doped barite, of that in barite without doping, and to be constant with increasing the concentration up to $\sim 0.1\text{wt}\%$. Since the Pb concentration added by decay of Ra, which is common in barite in sea-floor hydrothermal barite, is very low, the change of the formation efficiency during geological time scale would be almost negligible, therefore no effect on ESR dating of barite.

Keywords

barite, Pb concentration

1. はじめに

硫酸塩鉱物に属する重晶石 (Barite: BaSO_4) のうち、海底熱水性の重晶石は熱水中のバリウムイオン (Ba^{2+}) と海中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) との反応により晶出する。電子スピン共鳴 (ESR) 年代測定に用いられる可能性が指摘され (Kasuya et al., 1991) ていたが、 SO_3^- の信号を用いて実用的に海底熱水活動の年代測定に有用であることが示された (Okumura et al., 2010)。熱水中には放射性核種であるラジウムが岩石から多量に溶け込んでおり、バリウムと置換して重晶石中に ^{226}Ra や ^{228}Ra が存在する。これらのラジウムが年間線量率を与える線源となっており、他の核種の寄与は無視できる (Okumura et al., 2010)。

この後、沖縄海底熱水域の熱水活動によって産出する硫化堆積物に含まれる重晶石を用いて、実際に系統だった年代測定が行われるようになった。測定条件や熱安定性などの検証が行われ (Sato et al., 2011; Toyoda et al., 2011; Toyoda et al., 2012; Toyoda et al., 2014)、実用的な年代測定が行われるようになった。その中でFujiwara et al. (2016) はガンマ線照射によるESR信号の線量応答の結果から、試料の年代が古くなるにつれ線量応答の傾きが小さくなることを示した。この試料依存性については、重晶石の形成に関する化学的、物理的条件によるものと述べている。

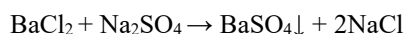
天然の重晶石と合成の重晶石との差異の原因とし

て、含まれる不純物元素の種類と量比が考えられるとして、京極ら (2018) は重晶石に不純物として含まれるSrの効果調べ、Sr濃度の増加によって、人為γ線照射によるSO₃ラジカルの生成効率が減少することを報告した。重晶石は天青石 (Celestite: SrSO₄)、硫酸鉛鉱 (Anglesite: PbSO₄) と固溶体をつくるため、Srと共にPbは重晶石に多く含まれやすい元素である。また、海底熱水性重晶石にはRaが多く含まれることが多く、このRaは壊変するとPbになる。もし、年代と共に増加するPbによって信号の生成効率が変化していくというようなことがあれば、年代測定手法を根本的に見直さなければならないことになる。そこで、本研究では合成の重晶石を用いて、ESR信号の生成効率に対するPbの含有量の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料合成

重晶石である硫酸バリウムの溶解度が低いことを利用して、以下の化学反応によって、塩化バリウム (BaCl₂) および硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) の水溶液を混合させ、硫酸バリウムを析出させた。



まず、塩化バリウムと塩化鉛 (PbCl₂) との混合水溶液 (0.02 mol/L) を作成した。そして、そこに同量の硫酸化ナトリウム水溶液 (0.02 mol/L) を加えた。水溶液はすぐに白濁し、重晶石が析出した。重晶石が析出した混合水溶液を濾過し、水洗いした後、乾燥させ粉末を得た。Table 1 に示すように、塩化バリウムと、塩化鉛の混合比を変化させたほか、塩化鉛のみを使用することで、硫酸鉛鉱も合成した (試料 I)。Pb を仕込んだ試料 (試料 B から試料 H) については X 線回折法 (XRD) の測定によって硫酸鉛鉱の成分は含まれず、すべて重晶石であることを確認した。特に試料 H については、2 番目に強度の大きい回折線について重晶石では 42.5°、硫酸鉛鉱では 44.6°となるピークが中間の 42.9°の位置になってお

Table 1 Synthesized barite and anglesite.

Sample	Pb/(Ba+Pb) (mol ratio) in solution
A	0
B	1.1×10 ⁻⁶
C	3.2×10 ⁻⁶
D	1.1×10 ⁻⁵
E	1.1×10 ⁻⁴
F	3.2×10 ⁻⁴
G	1.1×10 ⁻³
H	2.8×10 ⁻¹
I	1

り、42.5°と 44.6°のピークは見られず、固溶体が生成したことがわかる。このことから、Pb を微量仕込んだ他の合成試料についても、重晶石と硫酸鉛鉱の混合物ではなく、Pb を含んだ重晶石が生成したことが期待できる。

重晶石中への Pb の分配係数が 0.1 である (一國, 1975) とすれば、試料 C で 3 ppm、試料 G で 950 ppm (どちらも質量比) の Pb を含んでいることになる。

2.2 ガンマ線照射

ガンマ線照射用に調製した粉末試料をそれぞれ約 100 mg ずつ用意し、ガラスのバイアルに入れた。その後、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所において、⁶⁰Co 線源を用いて、照射線量率 2.94 C/kg h 及び 6.92 C/kg h で、吸収線量 5070 Gy までの範囲で 7 段階のガンマ線照射を行った。

2.3 ESR測定

岡山理科大学総合機器センターの電子スピン共鳴測定装置 (JEOL PX-2300) を用いて ESR測定を室温下にて行った。測定条件はマイクロ波の出力 1 mW、磁場変調周波数 100 kHz、磁場変調幅 0.1 mT、時定数 0.03 secとした。

3. 実験方法

3.1 測定された ESR スペクトル

合成した重晶石に観察された ESR スペクトルを Fig. 1 に示す。これらの粉末スペクトルに観察されたスペクトルのうち $g_x = 1.9988$, $g_y = 2.0024$ および $g_z = 2.0019$ の g 値は従来から報告のある値 (Ryabov et al., 1983) とほぼ一致し、SO₃によるものと考えられる。またホール中心と推測される信号も観測された。今回の測定では高磁場側に SO₃ラジカルとは異なる信号が観測され、この信号は天然の重晶石でも時折観測されているが、その起源は不明である。一方、硫酸鉛鉱のスペクトル中に、信号強度は小さいが重晶石の SO₃信号と g 値の近いほぼ同様の信号 (ただし、 $g = 1.9977, 2.0014, 2.0023$) が確認された。

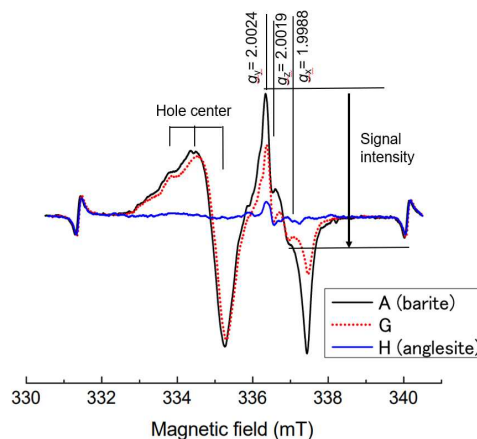


Fig. 1. Observed ESR spectra (556 Gy).

信号強度については、Fig. 1に示す、 SO_3^- ラジカルの部分のピーク値を計測した。

3.2 線量応答

ガンマ線照射によって得られたそれぞれの試料の信号強度の線量応答を Fig. 2 に示す。各試料の線量応答に飽和曲線を当てはめた。

線量応答曲線の原点における接線の傾きを信号の生成効率としてとった時の、Pb 濃度との関係を Fig. 3 に示す。実際の海底熱水性重晶石の年代測定においては、多くの試料で蓄積線量が数百 Gy 以下となる (京極ら, 2018)。したがって、線量応答における飽和の影響はそれほど大きくないため、信号の生成効率としてこの値を用いることは妥当である。

Fig. 3 に示されるように、Pb 濃度によって信号の生成効率に違いが認められた。ばらつきのある部分もあるため確定的な議論は難しいが、Pb 濃度と共に生成効率が単調減少していくというより、Pb が ppm オーダーで含まれると生成効率が半分程度となり、

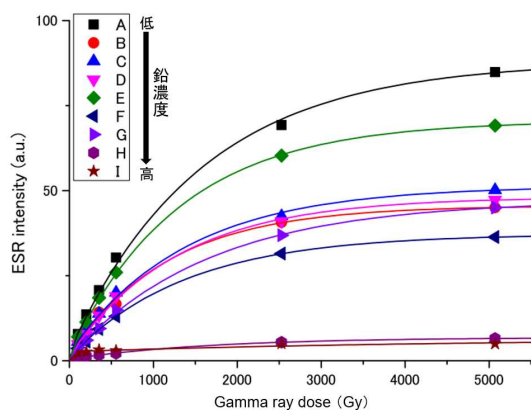


Fig. 2. Dose response of the SO_3^- radical intensity to gamma ray dose.

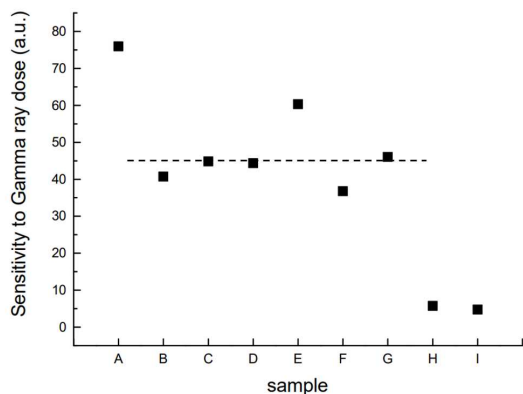


Fig. 3. Pb concentration dependence of the formation efficiency.

その濃度が増加しても、値はほぼ一定になっていると見るのがいいように思われる。Pb が ppm オーダーで含まれる硫酸塩鉱との固溶体 (試料 H)、硫酸塩鉱 (試料 I) では生成効率は低い。

Sr が含まれると SO_3^- ラジカルの生成効率が下がる (京極ら, 2018) 原因として考えられる過程が不明であるのと同様、今回の実験でも、Pb が含まれるとラジカルの生成効率が低下する原因は今のところ不明である。合成速度の依存性、溶液の濃度依存性、結晶の大きさによる差異等、より詳細な実験を重ねて生成効率の低下の原因を探る必要があるのかもしれない。

海底熱水性重晶石中に含まれる ^{226}Ra の典型的な値として 56 Bq/g (Fujiwara et al., 2015) をとるとする。この Ra がすべて ^{206}Pb に壊変したとして計算すると、重晶石中に増加する ^{206}Pb は 1.4 ppb となる。初期に重晶石中に全く鉛が含まれていない場合を除いて、つまり、結晶の生成時に数 ppm の Pb が含まれていれば、今回の実験結果からすると、Ra の壊変によって増加した Pb によって SO_3^- ラジカルの生成効率が途中で変化するという影響が生じる可能性は低いと考えられる。すると、Fujiwara et al. (2016) で見られた、年代の古い試料で生成効率が低くなる、という現象は、測定した試料でたまたま見られた、単なる結晶生成時の Pb や Sr の量の差異を反映したものであるということになるが、更なる検討が必要であろう。

今回の実験で、熱水性重晶石に通常観測される SO_3^- ラジカルの高磁場側に観測された未知の信号については、研究が必要であろう。同様の合成方法を用いているにもかかわらず、京極ら (2018) では観測されていないことは不思議である。また、今回のスペクトルほど大きくはないが、この高磁場側の信号は、海底熱水性重晶石に見られることがある。

4. まとめ

不純物として Pb を添加した重晶石を合成し、ガンマ線照射の線量応答から Pb 濃度依存性を調べたところ、Pb が含まれると SO_3^- ラジカルの生成効率が低下すること、またその効率は Pb 濃度が増加してもあまり変化しないようであることが見いだされた。 ^{226}Ra が壊変した際の重晶石中の Pb の増加は 1 ppm 未満であるため、壊変による Pb 量は ESR 年代測定へほとんど影響しないと考えられる。

謝辞

本研究におけるガンマ線照射は日本原子力研究開発機構・量子科学技術研究開発機構施設利用共同研究 (20004) によって行われた。

References

- 一國雅巳 (1975) 黒鉛液の化学モデル, 岩石鉱物鉱床学会誌, 70, 71-78.
- Fujiwara, T., Toyoda, S., Uchida, A., Ishibashi, J., Nakai,

- S., and Takamasa, A. (2015) ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits in the Okinawa Trough. In Ishibashi, J., Okino, K., and Sunamura, M. eds., *Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems; TAIGA Concept*, Springer, Tokyo, 369-386
- Fujiwara, T., Toyoda, S., Uchida, A., Nishido, H., and Ishibashi, J. (2016) The alpha effectiveness of the dating ESR signal in barite: possible dependence with age, *Geochronometria*, 43, 174-178.
- Kasuya, M., Kato, M., Ikeya, M. (1991) ESR signals of natural barite (BaSO_4) crystals: possible application to geochronology. In *Essay in Geology, Prof. Nakagawa Commemorative Volume*, 95-98.
- 京極恒友, 豊田新, 藤原泰誠, 西戸裕嗣 (2018) 重晶石に含まれるストロンチウム濃度が与えるK値への影響, *ESR 応用計測*, 34, 4-7.
- Okumura, T., Toyoda, S., Sato, F., Uchida, A., Ishibashi, J., Nakai, S. (2010) ESR Dating of marine barites in chimneys deposited from hydrothermal vents. *Geochronometria*, 37, 57-61.
- Ryabov, I. D., Bershov, L. V., Speranskiy, A.V., Ganeev, I. G. (1983) Electron paramagnetic resonance of PO_3^{2-} and SO_3^- radicals in barite. *Physics and Chemistry of Minerals* 10, 21-26.
- Sato, F., Toyoda, S., Banerjee, D., Ishibashi, J. (2011) Thermal stability of ESR signals in hydrothermal barites. *Radiation Measurements*, 46, 866-870.
- Toyoda, S., Fujiwara, T., Uchida, A., Ishibashi, J., Nakai, S., Takamasa, A. (2014) ESR dating of barite in sulfide deposits formed by the sea floor hydrothermal activities. *Radiation Protection Dosimetry* 159, 203-211.
- Toyoda, S., Sato, F., Banerjee, D., Ishibashi, J. (2011) Characteristics of the radiation induced ESR signals in barite, *Advances in ESR applications*, 27, 4-6.
- Toyoda, S., Sato, F., Nishido, H., Kayama, M., Ishibashi, J. (2012) The alpha effectiveness of the dating ESR signal in barite, *Radiation Measurements*, 47, 900-902.

ESR tooth enamel doses of rats and mice exposed to radioactive $^{56}\text{MnO}_2$ dust

Azumi Todaka¹, Shin Toyoda^{2*}, Nariaki Fujimoto³, Hitoshi Saito⁴, Valeriy Stepanenko⁵, Noriyuki Kawano⁶, Nailya Chaizhunosova⁷, Darkhan Uzbekov⁷, Ynkar Kairkhanova⁷, Bakhyt Ruslanova⁷, Zhaslan Abishev⁷, Gaukhar Amantayeva⁷, Dariya Shabdarbaeva⁷, Kassym Zhumadilov⁸, Almas Azhimkhanov⁹, Masaharu Hoshi⁶

¹Graduate School of Science, Okayama University of Science, Japan

²Institute of Paleontology and Geochronology, Okayama University of Science, Japan

³Research Institute for Radiation Biology and Medicine, Hiroshima University, Japan

⁴Ibaraki Prefectural University of Health Science, Japan

⁵Medical Radiological Research Center named after A. F. Tsyb, national Medical Research Radiological Center of the Health ministry of the Russian Federation, Russian Federation

⁶The Center for Peace, Hiroshima University, Japan

⁷Semey State Medical University, Kazakhstan

⁸Eurasian National University, Kazakhstan

⁹National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kazakhstan

(Received Jan. 20, 2021; Accepted Mar.16, 2021)

Abstract

The tooth enamel doses of the rats and mice experimentally exposed to $^{56}\text{MnO}_2$ dust were investigated by electron spin resonance (ESR). Although the obtained doses have large variations, the doses were estimated to be 0.25 to 3.9 Gy. The results would indicate that β ray emitters adsorbed on the surface of the tooth or tissue possibly give locally concentrated doses and that the doses can be inhomogeneous. This can be the cases of radiation accidents involving exposure to radioactive dust, such as atomic bomb survivors.

Key words

ESR dosimetry, tooth enamel, β ray exposure

1. Introduction

The method of electron spin resonance (ESR) retrospective dosimetry of extracted human teeth has been established (ISO, 2020; Fattibene and Callens, 2010; Toyoda, 2019), based on the principle that stable CO_2^- radicals are created by radiation in proportion to its absorbed dose in tooth enamel made of hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Several studies indicated that mammal tooth enamel is also useful as it is also made of hydroxyapatite. The dose responses of the signal intensity of the radical were confirmed for cattle, mice (Toyoda et al., 2003), deer (Klevezal et al., 1999), boison, moo, bear, fox (Serezenkov et al., 1996), and rodent (Kahn et al., 2003). The method of ESR dosimetry with mammal teeth has recently been applied practically to boar (Harshman et al., 2018) and to cattle (Toyoda et al., 2019; Todaka et al., 2020) exposed to radiation from the radioactive nuclei

released by Fukushima Dai-ichi Power Plants accident in 2011.

In the present study, the doses given to teeth of rats and mice were investigated after they were exposed experimentally to radioactive $^{56}\text{MnO}_2$ dust where ^{56}Mn has a half-life of 2.6 hours and emits the maximum β ray energy of 2.85 MeV (56%). The experiments were aimed primarily to study the health effects to rats and mice in order to follow the preliminary results by Shichijo et al. (2017) finding the pathological radiation damages in the lung of rats exposed to radioactive MnO_2 powder.

Tooth enamel ESR doses given by radiation accidents is usually considered as the external doses. It would be interesting what doses are obtained in such cases of radiation exposure involving radioactive dust, which have been overlooked in studies on radiation accidents, but were actually the cases just after the atomic bomb

explosions at Hiroshima and Nagasaki.

2. Radioactive ⁵⁶Mn dust immersion experiments

Three sets of dust immersion experiments (A, B, and C) were performed at National Nuclear Center, Kazakhstan, as summarized in Table 1. Each set is composed of several experiments where 8 or 9 rats or 14 or 19 mice were placed in an acrylic box with a dimension 44 cm × 35 cm × 25 cm as conditions shown in Table 1. Rats and mice were 10 weeks old at the time of the experiments. The MnO₂ powder with the grain size of 2-15 μm (median 6 μm) was activated by thermal neutrons with varying fluences of 1.2×10¹⁴ to 1.2×10¹⁵ n/cm² at Baikal-1 nuclear reactor of the National Nuclear Center located in the Semipalatinsk nuclear test site. An aliquot of 100 mg of MnO₂ powder activated with a fluence of 4.0×10¹⁴ n/cm² has 2.74×10⁶ Bq of ⁵⁶Mn. In each exposure experiment, 100 mg of the activated MnO₂ powder (actually dust) was blown into the box from the inlet at the center bottom of the box. After 1 hour, the rats and mice were moved to other cages in three groups to breed for different durations up to 70 days. Other groups of the rats and mice were also exposed to MnO₂ powder without activation, indicated by “Cold”, and with no exposure by “Control” (Table 1).

Additional groups of rats and mice were exposed to γ rays of 2.0 Gy from ⁶⁰Co, indicated by “Co”, which is for the exposed control in order to compare the effects with the above radioactive ⁵⁶MnO₂ exposure. For our tooth enamel dosimetry, the dose value of 2.0 Gy should be obtained for these samples.

The duration of breeding after exposure was varied for pathological studies. The difference in the breeding duration was ignored in the present study, considering just as multiple samples because the given dose does not depend on the breeding durations.

3. Samples and experimental procedures

The molar teeth, each mouse or rat having 12 in total,

Table 1 Experimental set-ups of the ⁵⁶MnO₂ immersion experiments.

Exp.	Rats/Mice	Set-up	Neutron fluence or γ ray dose
A	Winsters rats (male)	Mn-1	4.0×10 ¹⁴ n/cm ²
		Mn-2	8.0×10 ¹⁴ n/cm ²
		Mn-3	1.2×10 ¹⁵ n/cm ²
		Co	2.0 Gy (γ ray)
		Cold	No activation
		Control	
B	C57BL mice (male)	Mn-0.3	1.2×10 ¹⁴ n/cm ²
		Mn-1	4.0×10 ¹⁴ n/cm ²
		Mn-3	1.2×10 ¹⁵ n/cm ²
		Co	2.0 Gy (γ ray)
		Cold	No activation
		Control	
C	C57BL, Balb/c mice (male)	Mn-1	4.0×10 ¹⁴ n/cm ²
		Mn-3	1.2×10 ¹⁵ n/cm ²
		Co	2.0 Gy (γ ray)
		Cold	No activation
			Control

were examined in the present study. After extracting teeth from the jaw, they were soaked in a 20 % KOH solution at 60°C for 2 hours with ultrasonic. After rinsing and drying, the samples were examined under the microscope. These procedures were repeated when remaining dentin was observed.

All of 12 molars from each rat were used as one sample because the mass of each tooth was too little to observe any ESR signal. As for mice, after the enamel of all teeth of a mouse was combined, the ESR signal was checked. The samples with a largely tilted baseline (see descriptions in Section 4.1) were excluded from analysis. Those with less tilted baseline, about 5 to 6 mice of the same experimental condition (including the breeding duration), were further combined and used as one sample (see Tables 2b and c).

ESR measurements were performed with an ESR spectrometer, JES-PX2300 at Okayama University of Science, with the following measurement conditions; a microwave power of 2 mW, a modulation frequency of 100 kHz, a modulation amplitude of 0.2 mT, same as recommended for human tooth enamel (Zhumadilov et al., 2005), and a sweeping magnetic field range of 10 mT with the center field at 335.7 mT, a sweeping duration of 30 s/scan, and time constant of 0.03 sec. The scan was repeated 40 times to average the noise and 3 measurements were done for a sample with shaking the sample tube between the measurements.

The additive dose method is applied to the samples to obtain the retrospective doses. As the mass of a sample of the rat and mouse tooth enamel in the present study was typically 10 mg, cycles of γ ray irradiation and following ESR measurements were repeated for a sample, more than

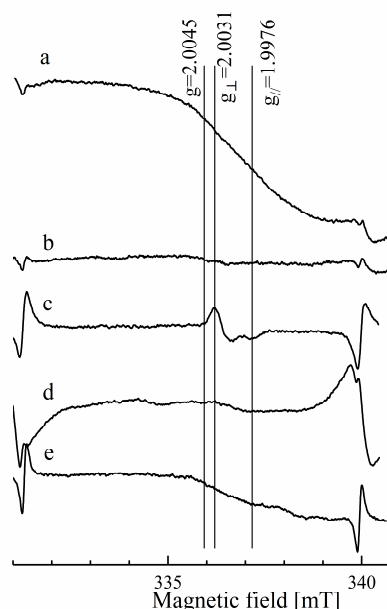


Fig. 1 Typical ESR spectra observed in rats. a) a control sample 6-13, with a curved tilted baseline, excluded from the analysis, b) 6-09 with no irradiation, c) 6-09 with an additional γ ray dose of 9.3 Gy, d) 4-08 without additional dose, e) 2-08 without additional dose. Mouse tooth enamel showed spectra similar as rats shown above.

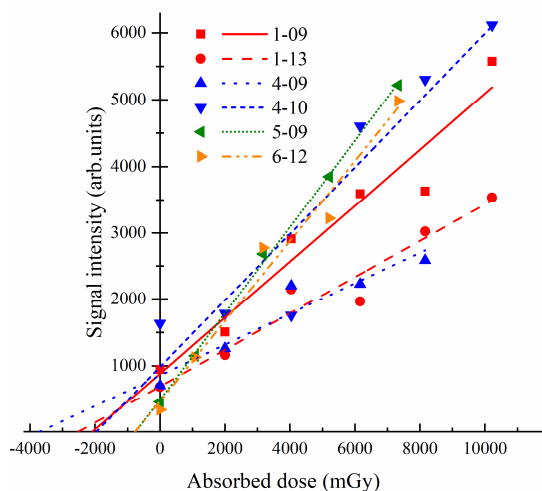


Fig. 2 Typical dose responses of the dosimetric CO₂⁻ signal intensity observed in rat tooth enamel.

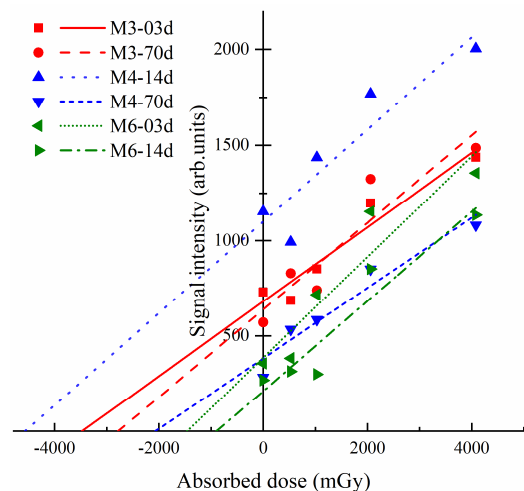


Fig. 3 Typical dose responses of the dosimetric CO₂⁻ signal intensity observed in mouse tooth enamel.

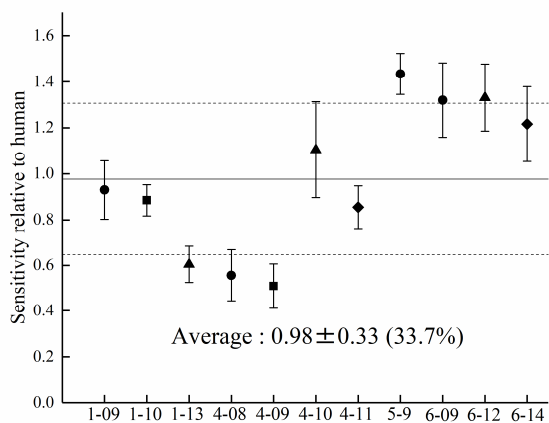


Fig. 4 The sensitivities (the slope of the dose response line) of the dosimetric CO₂⁻ signal observed in rat tooth enamel, relative to that of human tooth enamel.

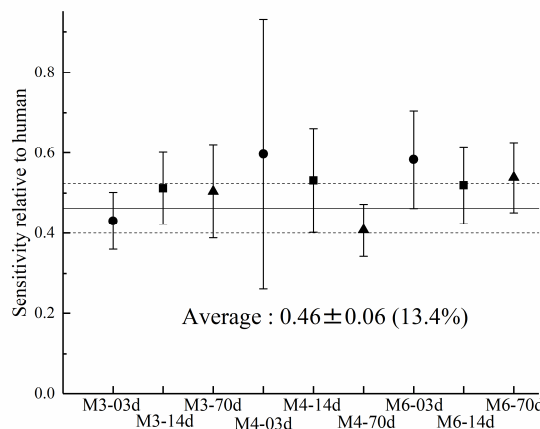


Fig. 5 The sensitivities (the slope of the dose response line) of the dosimetric CO₂⁻ signal observed in mouse tooth enamel, relative to that of human tooth enamel.

3 times, to obtain the dose response of the dosimetric signal. The γ ray irradiation was done at Takasaki Advanced Radiation Research Institute of National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, with an exposure rate of 0.03 C/kg·h (1.0 Gy/h), up to cumulative doses of 4 or 10 Gy.

The obtained ESR spectra were processed with a computer program, New-ER (Ivannikov et al., 2001), to extract the dosimetric signal component due to CO₂⁻ radical and to have its signal intensity.

4. Results and Discussions

4.1 ESR spectra

Typical obtained ESR spectra in rat tooth enamel are shown in Fig. 1 where mouse enamel showed similar spectra. Some samples show a tilted curved baseline (Fig. 1a). Although a dosimetric signal component appears after irradiation, fitting and deconvolution of the ESR spectra were not possible with New-ER which has a function to correct a linear baseline. Most probably some transition metals or other radicals with an intense and broad signal

contained in tooth enamel would cause this problematic baseline as was seen in the spectrum scanning a wider field range. In the present study, such samples (both rats and mice) were excluded from the analysis.

Measurements in the following were made on the samples having less tilted curved baselines. Even for these samples, the evaluation of the signal intensity was difficult as the dosimetric signal is hardly recognized (Fig. 1d, e). This would be due to two reasons that the sample mass was small (typically 10 mg) and that the observed spectra had still tilted curved baselines even after excluding those with largely tilted baselines.

4.2 Dose response

The typical dose responses of the dosimetric CO₂⁻ radical signal intensity obtained by New-ER are shown in Fig. 2 (rats, Experiment A) and in Fig. 3 (mice, Experiment B, C) where the fitting of the lines by the least square method is not very good as human tooth enamel and cattle tooth enamel (e.g. Toyoda et al., 2003). This would most probably be because of the difficulties in evaluating the dosimetric signal intensities described above.

Table 2a Results of the obtained doses for Experiment A (rats). The rats were dissected 2 months after the exposure. The column “set up” corresponds to the experimental conditions in Table 1.

Set up	Sample number	Estimated Dose (mGy)	Set up	Sample number	Estimated Dose (mGy)
Mn-1	3-08	1090 ⁺⁸⁰ ₋₉₀	Co	4-08	3400 ⁺³⁹⁰ ₋₃₆₀
	3-09	1960 ⁺²⁰⁰ ₋₁₉₀		4-09	3020 ⁺⁴²⁰ ₋₃₈₀
	3-10	3180 ⁺³²⁰ ₋₂₉₀		4-10	3600 ⁺³¹⁰ ₋₂₉₀
	3-11	1230 ⁺⁸⁰ ₋₈₀		4-11	2120 ⁺²²⁰ ₋₂₁₀
	3-12	680 ⁺⁵⁰ ₋₅₀		4-12	3140 ⁺³⁷⁰ ₋₃₂₀
	3-13	2740 ⁺⁴⁶⁰ ₋₄₁₀		4-13	3400 ⁺²⁹⁰ ₋₂₇₀
Mn-2	2-08	1970 ⁺³⁸⁰ ₋₃₄₀	Cold	5-09	700 ⁺⁷⁰ ₋₇₀
	2-09	1720 ⁺¹⁵⁰ ₋₁₄₀		5-11	1530 ⁺¹³⁰ ₋₁₃₀
	2-10	3810 ⁺⁴⁴⁰ ₋₄₀₀		5-12	2210 ⁺⁴²⁰ ₋₃₆₀
Mn-3	1-09	1350 ⁺¹⁹⁰ ₋₁₈₀		5-14	480 ⁺⁸⁰ ₋₈₀
	1-10	1080 ⁺¹³⁰ ₋₁₃₀	Control	6-09	460 ⁺⁵⁰ ₋₅₀
	1-13	2290 ⁺²⁹⁰ ₋₂₇₀		6-12	670 ⁺¹⁰⁰ ₋₁₀₀
	1-14	1610 ⁺¹⁵⁰ ₋₁₄₀		6-14	530 ⁺¹¹⁰ ₋₁₀₀

Table 2b Results of the obtained doses for Experiment B (mice). The duration between exposure and dissection is indicated by the latter digits in the sample numbers; 03d corresponds to 3 days, 14d to 14 days, and 70d to 70days. The column “set up” corresponds to the experimental conditions in Table 1.

Set up	Sample number	Number of mice	Estimated Dose (mGy)	Set up	Sample number	Number of mice	Estimated Dose (mGy)
Mn-0.3	M1-03d	5	3090 ⁺¹⁷⁶⁰ ₋₉₃₀	Co	M4-03d	4	4740 ⁺⁶⁹⁰ ₋₆₀₀
	M1-14d	5	3120 ⁺¹⁵³⁰ ₋₈₁₀		M4-14d	4	5260 ⁺¹⁰¹⁰ ₋₈₃₀
	M1-70d	5	1120 ⁺³⁴⁰ ₋₂₅₀		M4-70d	5	1770 ⁺¹¹⁰ ₋₁₁₀
Mn-1	M2-03d	5	2410 ⁺³²⁰ ₋₂₈₀	Cold	M5-14d	5	4250 ⁺²⁸⁷⁰ ₋₁₃₆₀
	M2-70d	5	1860 ⁺²²⁰ ₋₂₀₀		M6-03d	5	1450 ⁺¹⁴⁰ ₋₁₃₀
Mn-3	M3-03d	5	2840 ⁺⁵⁹⁰ ₋₄₈₀	Control	M6-14d	4	490 ⁺¹⁰⁰ ₋₉₀
	M3-14d	5	2580 ⁺⁴⁹⁰ ₋₄₁₀		M6-70d	6	1330 ⁺⁹⁰ ₋₉₀
	M3-70d	5	1850 ⁺³²⁰ ₋₂₈₀				

Table 2c Results of the obtained doses for Experiment C (mice). The duration between exposure and dissection is indicated by the latter digits in the sample numbers; 03d corresponds to 3 days, 14d to 14 days, and 70d to 70days. The column “set up” corresponds to the experimental conditions in Table 1.

Set up	Sample number	Number of mice	Estimated Dose (mGy)	Set up	Sample number	Number of mice	Estimated Dose (mGy)
Mn-1	B1-03d	5	4560 ⁺⁹⁹⁰ ₋₇₇₀	Co	C3-03d	5	3070 ⁺³³⁰ ₋₂₉₀
Mn-3	C2-03d	5	1800 ⁺¹⁵⁰ ₋₁₄₀		C3-65d	5	2470 ⁺³⁹⁰ ₋₃₂₀
		C2-65d	6	1080 ⁺¹²⁰ ₋₁₁₀		B5-65d	6
Co	B3-03d	4	2800 ⁺³⁶⁰ ₋₃₂₀	Control	C5-03d	5	710 ⁺⁶⁰ ₋₅₀
	B3-65d	2	2160 ⁺²⁰⁰ ₋₁₈₀		C5-65d	6	930 ⁺¹⁶⁰ ₋₁₄₀

Table 3 Summary of the averaged values. Results for non-radioactive MnO₂ exposure (Cold in Table 1) were considered as control and were combined with results for no exposure (Control in Table 1). The column “set up” corresponds to the experimental conditions in Table 1.

Experiment	Set up	rat/mouse	Averaged Dose (mGy)	Difference from the control (mGy)
A	Mn-1	rat	1810±990	870±1200
	Mn-2		2500±1140	1560±1320
	Mn-3		1580±520	640±850
	Co		3110±530	2170±850
	Cold/Control		940±670	
B	Mn-0.3	mouse	2440±1150	550±1990
	Mn-1		2140±390	250±1680
	Mn-3		2420±510	540±1710
	Co		3920±1890	2030±2490
	Cold/Control		1890±1630	
C	Mn-1	mouse	4560±880	3890±920
	Mn-3		1440±510	770±580
	Co		2620±400	1950±490
	Cold/Control		670±280	

As the data points scatter much as in Figs. 2 and 3, it would be an issue that fitting lines to the obtained dose response is appropriate. However, in the present study, lines were tentatively fitted to the dose responses assuming the linear dose response as Toyoda et al. (2003) showed a linear dose response in this dose range on mouse tooth enamel.

The sensitivities of the dosimetric signal, i.e., the slopes of the line fitted to the dose response are shown in Fig. 4 (rats) and in Fig. 5 (mice). The sensitivities vary much for rats (33.7 %) while averaged value is quite uniform (13.4 %) but each value has a quite large statistical error for mice. This would probably because the measurements were done for each rat while tooth enamel of several mice were mixed together, therefore, the sensitivity variations may have been averaged.

4.3 Estimated doses

The doses given to the tooth enamel were obtained by the additive dose method. The lines fitted to the dose responses shown in Figs. 2 and 3 were extrapolated to the zero ordinate to obtain the retrospective doses. The estimated doses are shown in Tables 2 where the statistical errors are quite large ranging 10 to more than 50 % because of the scattering of the points in the dose responses. The estimated dose values themselves also have large variation for the same experimental conditions. When the estimated dose values shown in Tables 2 are averaged for the same experimental set ups, the results are shown in Table 3. The obtained dose values for those with no experimental doses (Cold and Control) are not negligible. As the sensitivities to dose (the slopes in the dose response) of these samples are not statistically different from other samples (Figs. 2 and 3), most probably the “signal intensities” of these no-dose samples before irradiation would be artifact, i.e., the “dosimetric signal” intensities would have been superficially obtained. If this is the case, the actual doses given by the present exposure experiments should be obtained by subtracting these superficial doses.

Although the statistical errors are large, the results that

the averaged estimated dose values for the samples with γ ray irradiation are close to 2 Gy, which is the value for the exposed control, would be encouraging. It would imply that the values obtained for the samples with radioactive ⁵⁶MnO₂ immersion can be meaningful.

It is difficult to discuss the reasons for the scattering in the estimated doses shown in Tables 2 and 3. One reason should be the small sample masses used in the present experiments and tilted curved baselines in the spectra that would cause errors in estimating of the dosimetric signal intensities by New-ER. Another possible reason might be that the doses actually varied due to inhomogeneous deposition of the radioactive dust.

In spite of such difficulties in reasoning the scatter of the data, the results shown in Table 3 would indicate that the doses of several hundred mGy to several Gy might possibly have been given to the tooth enamel of rats and mice by the radioactive ⁵⁶MnO₂ immersion experiments. As the γ ray doses measured during with glass dosimeters were around 10 mGy, the above values estimated from tooth enamel would have been given mostly by β rays. It is possible that fine MnO₂ powder particles with radioactive ⁵⁶MnO₂ adsorb on the surface of the teeth at the time of injection. It is possible that it also happens when they lick their skins for grooming where the radioactive dust is adsorbed. It is hard to estimate the contribution from licking, therefore, it is questionable how the above results apply to human at the time of atomic bomb explosion. However, when the results are simply applied, the locally concentrated doses to human organs due to the radioactive dust could be one order of magnitude smaller than the present values, as the neutron fluence at the time of Hiroshima atomic bomb was estimated to be 1.1×10^{13} n/cm² at 1 m above the ground of epicenter (Kerr et al., 1987), about one order of magnitude smaller than the present experiments.

5. Summary

ESR tooth enamel dosimetry is potentially useful in estimating the external doses given to rats and mice. The doses of 0.25 to 3.89 Gy were possibly given by β rays to

tooth enamel of rats and mice in the radioactive $^{56}\text{MnO}_2$ immersion experiments although the values have large statistical errors. Further studies with larger mass of enamel with no curved baselines are necessary to confirm the accurate doses and to investigate how inhomogeneously the radioactive dust is deposited.

Ethics Committee Approval

Ethics committee approval was received for this study from the Animal Experiment Ethics Committee of Semey Medical University, Semey Kazakhstan.

Acknowledgements

The present work was supported by JSPS KAKENHI, Grant numbers, 26257501 (April 2014-March 2018) and 19H01149 (April 2020-March 2024) and by the Inter-University Program for the Common Use of the Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) Facilities, Japan, Grant number, 19004 and 20004.

References

- Fattibene, P. and Callens, F. (2010) EPR dosimetry with tooth enamel: A review, *Applied Radiation and Isotopes*, 68, 2033-2116.
- Harshman, A., Toyoda, S., Johnson, T. (2018) Suitability of Japanese Wild Boar Tooth Enamel for Use as an Electron Spin Resonance Dosimeter, *Radiation Measurements*, 116, 46-50.
- ISO (2020) Radiological protection – Minimum criteria for electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy for retrospective dosimetry of ionizing radiation – Part 2: Ex vivo human tooth enamel dosimetry, International standard, ISO 13304-2.
- Ivannikov, A. I., Skvortsov, V. G., Stepanenko, V. F., Tikunov, D. D., Takada, J., and Hoshi, M. (2001) EPR tooth enamel dosimetry: optimization of the automated spectra deconvolution routine, *Health Physics*, 81, 124-137.
- Kerr G. D., Pace J. V., III, Mendelsohn E., Loewe E., Kaul, D. C., Dolatshahi F., Egbert S. D., Gritzner M., Scott W. H., Jr., Marcum J., Kosako T., Kanda K. (1987) Transport of initial radiations on air over ground, US-Japan Joint Workshop for Reassessment of Atomic Bomb Radiation Dosimetry in Hiroshima and Nagasaki, Vol. 1, Chapter 3, p.88.
- Khan, R. F. H., Rink, W. J., Boreham, D. R. (2003) Biophysical dose measurement using electron paramagnetic resonance in rodent teeth, *Applied Radiation and Isotopes*, 59, 189-196.
- Klevezal, G., Serezhenkov, V., & Bakhur, A. (1999) Relationships between ESR-evaluated doses estimated from enamel and activity of radionuclides in bone and teeth of reindeer, *Applied Radiation and Isotopes*, 50, 567-572.
- Serezhenkov, V., Moroz, I., Klevezal, G., & Vanin, A. (1996). Estimation of Accumulated Dose of Radiation by the Method of ESR-spectrometry of Dental Enamel of Mammals, *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 1321-1328.
- Shichijo, K., Fujimoto, N., Rakhypbekov, T., Stepanenko, V., Chaizhunusova, N., Uzbekov, D., Saimova, A., Kairkhanova, T., Sayakenov, N., Shabdarbaeva, D., Aukenov, N., Azimkhanov, A., Kolbayenkov, A., Zhumadilov, K., Nakajima, M., Hoshi, M. (2017) Internal exposure to neutron activated ^{56}Mn dioxide powder in Wistar rats – Part 2: Pathological effects, *Radiation and Environmental Biophysics*, 56, 55-61.
- Todaka, A., Toyoda, S., Natsuhori, M., Okada, K., Sato, I., Sato, H., Sasaki, J. (2020) ESR assessment of tooth enamel dose from cattle bred in areas contaminated due to the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident, *Radiation Measurements*, 136, 106357.
- Toyoda, S. (2019) Recent Issues in X-Band ESR Tooth Enamel Dosimetry, In, Ed. A. K. Shukla, *Electron Spin Resonance Spectroscopy in Medicine*, pp.135-151, Springer Singapore.
- Toyoda, S., Tanizawa, H., Romanyukha, A. A., Miyazawa, C., Hoshi, M., Ueda, Y., Nitta, Y. (2003) Gamma ray dose response of ESR signals in tooth enamel of cows and mice in comparison with human teeth, *Radiation Measurements*, 37, 341-346.
- Toyoda, S., Murahashi, M., Natsuhori, M., Ito, S., Ivannikov, A., Todaka, A. (2019) Retrospective ESR reconstruction of cattle tooth enamel doses from the radioactive nuclei released by the accident of Fukushima Dai-ichi atomic power plants, *Radiation Protection Dosimetry, Radiation Protection Dosimetry*, 186, 48-53.
- Zhumadilov, K., Ivannikov, A., Skvortsov, V., Stepanenko, V., Zhumadilov, Z., Endo, S., Tanaka, K., Hoshi, M. (2005) Tooth enamel EPR dosimetry: optimization of EPR spectra recording parameters and effect of sample mass on spectral sensitivity, *Journal of Radiation Research*, 46, 435-442.

ESR定量測定における試料管設置深度と試料量の検討

Optimal sample tube setting depth and sample volume for quantitative ESR measurement

小畑直也¹, 豊田 新²

¹ 岡山理科大学大学院理学研究科

² 岡山理科大学古生物学・年代学研究センター

Naoya Obata¹, Shin Toyoda²

¹ Graduate school of science, Okayama University of Science, Okayama, Japan

² Institute of Paleontology and Geochronology, Okayama University of Science, Okayama, Japan

(Received Jan. 22, 2021; Accepted Mar. 31, 2021)

Abstract

日本電子製ESR測定装置に温度可変装置ES-CT470を装着したESR測定の際の測定装置への試料管設置深度と試料管に充填すべき試料量を検討した。DPPHを用いた試料管設置深度の検討により、193-194 mmに設置した場合が最も良い感度で測定できると分かった。また、試料管に充填する試料の量は、用途ごとに揃えるべきであることが再確認でき、慣例的に用いていた100-200 mgの試料充填量は適当な量であったことを、100-200 μm の石英を用いて確認した。

The optimal sample setting position and sample volume were investigated for ESR measurement on temperature controlled ES-CT-470 by examining. The sample position dependence of the intensity of DPPH. The best intensities were found to be at 193-194 mm. The sample height dependence for quartz of 100-200 μm was investigated to found appropriate sample height in the tube to be 100-200 mg.

Keywords

ESR, 温度可変装置, 設置深度, 充填量, 石英

1. はじめに

電子スピン共鳴 (Electron spin resonance ; ESR) 年代測定法及び線量計測法は、自然放射線あるいは人為放射線によって生成された不対電子が、結晶中の格子欠陥や不純物中心に準安定的に捕らえられることを利用している。同様の現象を利用するルミネセンス法では、捕らえられた不対電子の量を加熱または露光によって励起した際に生じる光の強度とし

て検出するが、ESR 法は磁場中に置かれた試料によるマイクロ波の吸収量から不対電子の量を測定する。ESR 測定は、外径 5 mm の高純度石英製試料管に充填した試料を、ESR 測定装置の電磁石の間に位置する空洞共振器に挿入して行う。ESR 測定によって得られるスペクトルからは g 値や波高を読み取り、波高を測定時の ESR 信号の増幅率と試料の質量で規格化することにより g 値から同定した ESR 中心の信

号強度を得る。この ESR 強度は、線量応答曲線作製のための各測定の際の試料設置、測定温度の調整、マイクロ波の調整、検出感度の補正、試料の方向依存の補正などを適切に行わなければ測定誤差が大きくなる要因となり得る。このうちマイクロ波や温度条件の詳細な検討は島田・豊田 (2004) の例がある。

測定試料の設置の注意点は装置の取扱説明書に記載されており、設置深度は空洞共振器との位置関係を基に決定されている。空洞共振器は発振器から発生したマイクロ波が共振する部位であり、TE₀₁₁モード円筒型空洞共振器では円筒の軸上に高周波磁界成分が集中する。マイクロ波の磁界成分が集中する位置に試料を設置することにより最適な感度での測定が可能となる。一般的な ESR 装置での試料管設置深度は装置付属のサンプルゲージに記された位置に調整するが、温度可変装置 ES-CT470 を装着した ESR 装置の場合は、方向依存性検討用に装着する目盛りの記されたゴニオメータの下部から 197 mm の位置とすることが推奨されている (日本電子, 2000)。最適な感度となる位置は装置ごとに多少の変化があることが想定されるため、試料管設置深度は装置ごとに確認する必要がある。

また、測定試料の充填量は可測定範囲の 43.5 mm をすべて充たす高さ約 44 mm とすることが推奨されている (日本電子, 2000)。試料の質量が少ない場合はこの限りではなく、その際に複数の試料での比較を行う場合は試料量を揃えること、粉末試料の場合は充填後に試料管の底を軽くたたきなどして試料密度を高くすることも推奨されている。試料管への充填量と信号強度の関係を検討した Iwasaki et al. (1990) によると粒径を 500-840 μm に調整した人の歯のエナメル質の場合、300 mg までは信号強度と重量の間に直線関係があるとされている。試料管へのエナメル質の充填高さの計測が困難であったため試料重量で検討されているが、推奨量よりも少ない試料量で測定する有意性が示されている。また、福地 (2015) は、出土した形状を保ったままのコウモリ化石の歯と骨を用いた ESR 年代測定において、照射前の信号強度を用いた放射線損傷生成率で補正した信号強度が化石骨でばらついた結果を、試料形状の不揃いによる空洞共振器内でのマイクロ波吸収量の違いと考察している。試料管への試料の充填高さや充填密度が ESR 測定精度に影響することが示されている。一方、石英など比較的細粒の鉱物を用いた付加線量法における年代測定の際は慣例的に 100-200 mg 程度を試料管に充填することが多い (豊田, 1998)。使用できる試料の量に応じて調整は可能であるが、総被ばく線量評価の際の線量応答曲線作成には 10 ステップ程度の照射段階が推奨されている (Grün and Brumby, 1994) ことから、実用的な範囲での最適な試料充填量を検討することは意義深い。

以上のように測定試料の設置や試料の充填量につ

いては検討の余地がある。より高精度での測定が可能であれば、年代の若い試料や量の限られる試料への適用や誤差を小さくすることが期待できるため、より高精度の測定に供するための試料の設置条件と試料の充填量を検討した。

2. 実験

2.1 DPPH による測定

温度可変装置 ES-CT470 を装着した ESR 装置での空洞共振器内の信号感度分布を検討した。試料には有機フリーラジカルを持つ粉末状のジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) を外径 5 mm の標準試料管に 1 mg 充填したものを使用し、空洞共振器への試料管設置深度を 165 mm から 225 mm まで 1 mm ごとに変更して信号強度を測定した (図 1)。この時の DPPH の試料管内での高さは約 1 mm であった。なお、装置に設置する試料管は、TE₀₁₁モード円筒型空洞共振器の円筒の軸と平行に挿入されるよう設計されているため、微量 DPPH による測定で得られる信号強度は、空洞共振器内の感度分布を示すと考えられる。一般的に、検出感度は測定試料と同時に Mn マーカーを測定し、信号強度を規格化することで行われる。この時補正される検出感度は、挿入した試料および試料管による誘電損失の差に起因するものだが、今回用いた DPPH は微量であったため、測定ごとの誘電損失の差は少ないと考え、Mn マーカーによる補正は実施しなかった。ESR 測定は、岡山理科大学総合機器センターの日本電子製 JES-PX2300 を使用した。本装置では、挿入デューワーまたは温度可変装置を選択した低温測定が可能であるが、本実験では温度可変装置 ES-CT470 を装着した状態で使用した。DPPH の測定は X バンドのマイクロ波で室温にて、マイクロ波出力 1 mW、磁場掃引幅 5 mT、掃引時間 30 秒、磁場変調周波数 100 kHz、磁場変調幅 0.1 mT、時定数 0.03 秒で行った。



図 1 試料設置位置の調整 サンプルゲージの印を試料管への充填高さの中心に合わせる。

2.2 石英による測定

試料管に充填する試料の量を変えた時の信号強度の変化を観察した。試料はオーストラリアのブリスベン川から採取した堆積物から抽出した石英を用いた。試料は塩酸処理、磁気分離、重液分離、HF処理の後に粒径100-200 μm の範囲にふるい分けた。赤外光ルミネッセンス (IRSL) 測定を行い、長石によるシャインダウンカーブを示さなかったことから、石英に純化できていると判断した。試料採取および処理は露光した状態で行ったものであり、得られる信号強度は完全にブリーチされずに残っている信号強度である。充填した石英の量は、10 mg, 30 mg, 50 から150 mgまでの10 mgずつ, 170 mg, 190 mg, 300 から1000 mgまでの100 mgずつとし、それぞれ試料管中での高さも計測した。なお、複数の試料管を使用したため、試料の充填高さは試料管の内径の個体差に影響されていることが想定される。石英のESR測定は測定温度81.5Kにて、マイクロ波出力5 mW, 磁場掃引幅15 mT, 掃引時間30秒, 磁場変調周波数100 kHz, 磁場変調幅0.1 mT, 時定数0.03秒の条件で、方向依存性を軽減するため試料管を30°ずつ回転させながら合計5回測定した。得られたスペクトルから、Al中心, Ti-Li中心, Ti-H中心の信号強度を求めた (Toyoda and Falgueres, 2003)。Ti-Li中心の信号と重なるため、Mnマーカは測定しなかった。

3. 結果と考察

3.1 試料管設置深度の検討

図2はDPPH設置深度の変化に対する信号強度分布である。信号強度は深度が193-194 mmの場合に最大となり、そこから離れるにつれて減少した。最大強度の98%以上となるのは約192-196 mmの範囲であった。試料管に充填する試料量を4 mm以内とし、試料充填高さの中心を最大強度となる位置に設置すれば試料量によるばらつきは無視できる程度になることが示唆される。また、最大強度の位置から22 mm 離れると信号強度は1%程度となった。これは、装置の可測定範囲43.5 mm (日本電子, 2000) と矛盾しない。なお厳密には、試料管の設置深度を大きくするにつれて誘電損失が大きくなるため、検出感度が低下することになる。この影響については後に議論するが、この感度の差はとりあえず無視できるとした。

図2から、実際の試料の測定における試料管設置深度のずれの影響を検討した。実際の試料の測定では試料管に充填した試料の高さがあるため、試料の信号強度は図2の強度をある範囲で積算したもので模擬した。異なる積算範囲における、それぞれの最大強度の98%以下となる最大強度位置からの距離を表1に示す。この距離は最大強度を中心とする周囲20 mmの強度を多項式でフィッティングして得た近似曲線の式から計算した。いずれも最大強度位置の

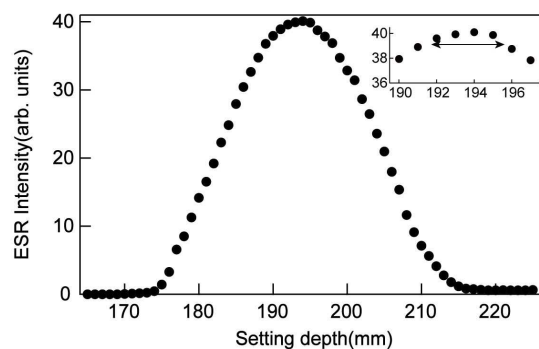


図2 装置への試料管設置深度ごとの信号強度分布。測定にはDPPHを使用した。

表1 異なる積算範囲において最大強度の位置から信号強度が98%となる距離。

積算範囲 (mm)	最大強度の位置から98%となる点の		幅(mm)
	距離(mm)		
1	-2.3	+1.6	3.8
5	-1.4	+2.6	4.0
10	-1.7	+2.1	3.8
20	-1.9	+2.2	4.1
30	-2.1	+2.7	4.8
40	-4.0	+5.0	9.0

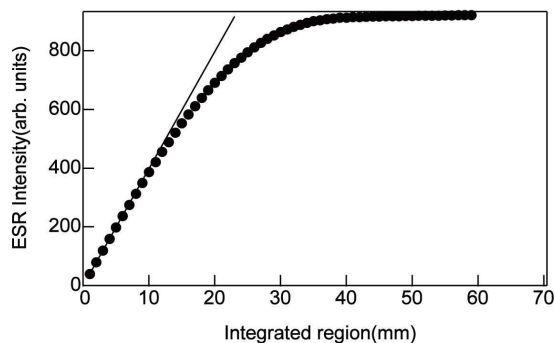


図3 積算範囲を変更した場合のDPPHの信号強度。最大強度の位置から1 mm ずつ増加させた。

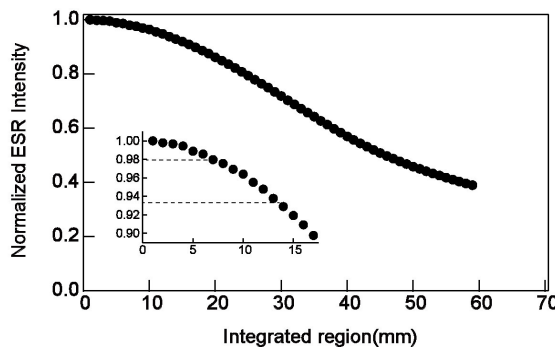


図4 積算範囲で除した時のDPPHの信号強度。1 mmの強度で規格化した。

周囲 3.8 mm 以内, すなわち試料管設置深度 193-194 mm から試料充填高さの中心が約 2 mm 以上離れなければ強度は最大値の 98%以内となることが分かった. 試料管設置深度の位置合わせが僅かにずれた程度では測定結果への影響が少ないと考えられる.

3.2 試料充填量の検討

図 2 の信号強度の分布から, 実際の試料の測定における試料管中の試料充填高さを積算範囲で模擬し, 試料充填量を検討した. 最大感度位置の 194 mm を中心として 1 mm ずつ積算範囲を増加させた時の信号強度の変化を図 3 に示す. 図 2 で強度の減少が少なかった 1-4 mm の範囲で直線フィッティングしたところ, 信号強度は約 10 mm までは積算範囲に応じて概ね直線的に増加するが, 以降増加は緩やかとなり, 約 40 mm 以降は変化しなかった. これは感度が数%以下となる位置に積算範囲が到達したため, 積算範囲の増加が信号強度に反映されなくなったためと考えられる. 積算範囲は実際の試料では試料充填量に相当するため, 試料管への試料充填は, 信号強度の増加が見られなくなる 40 mm よりも少なくすべきであることが示唆された.

図 4 は図 3 の強度を積算範囲幅で除した, すなわち, 実際の試料の測定における質量あたりの信号強度に相当する強度とした後, 1 mm の場合の強度で規格化した信号強度である. 1 mm の場合が最も大きく, 積算範囲が増すごとに信号強度は減少した. 感度分布からの検討では, 積算範囲, すなわち試料充填量で規格化しても厳密には強度は一定とならないことが分かった. 試料管に充填する試料の高さの違いによる信号強度の変化を防ぐため, 同一試料群での強度比較や線量応答曲線作成は同程度の試料量で行うべきことが再確認された.

以上の DPPH による感度分布で検討したことを 100-200 μm の石英で確認した. 図 5 は 100-200 μm の石英を標準試料管に入れた時の試料充填高さである. 標準試料管の底部は丸く封じられているため切片を持つが, 試料充填高さは直線的に増加した. 近似直線からのばらつきは試料管の内径の差によるものと考えられる. 推奨されている試料量は 43.5 mm 以上であるが, この時の試料量は約 650 mg となり, 年代測定の際の線量応答曲線作成に推奨されている 10 ステップ程度の照射段階 (Grün and Brumby, 1994) の量を確保するには 6.5 g 以上必要となるため現実的ではない. なお, 年代測定で慣例的に用いている 100-200 mg は 7-13.5 mm に相当する.

図 6 は信号増幅率で規格化した信号強度である. Al 中心, Ti-Li 中心, Ti-H 中心の 3 信号とも信号強度は試料充填高さに応じて直線的に増加するが, 徐々に傾きが小さくなり, 約 40 mm 以降は変化しなかった. これに各 ESR 中心の 26 mm の信号強度に合うよう定数倍した DPPH の信号強度を重ねるとよ

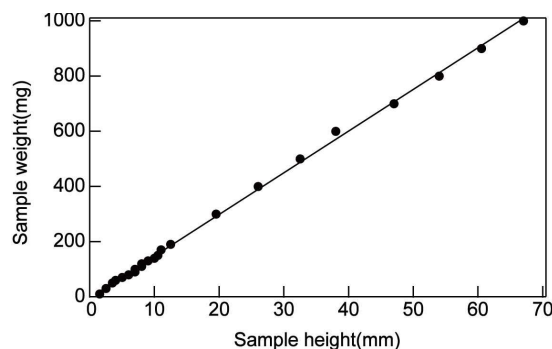


図 5 100-200 μm の石英の標準試料管中での試料充填高さ. 10 mg では 1.5mm であり, 1000 mg では 67 mm となる.

く一致し, 実際の試料での信号強度の変化は, 感度分布に従うことが確認できた. 人の歯のエナメル質を用いて同様の検討を行った Iwasaki et al. (1990)

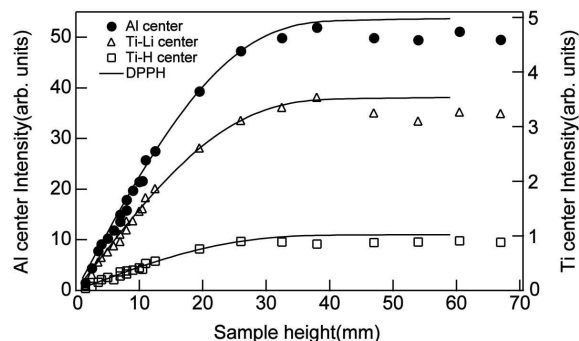


図 6 ピーク波高を信号増幅率で規格化した Al, Ti-Li, Ti-H 中心の信号強度. 各中心の強度に合わせた DPPH の強度もプロットした.

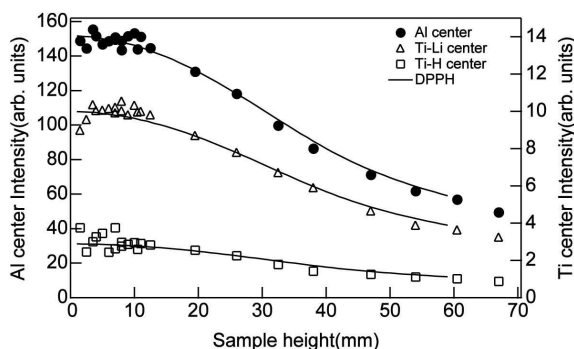


図 7 信号増幅率と試料質量で規格化した Al, Ti-Li, Ti-H 中心の信号強度. 各中心の強度に合わせた DPPH の強度もプロットした.

では 300 mg までは直線的に増加することを確認している. 300 mg の 100-200 μm の石英の充填高さは約 20 mm に相当するが, この時の粒径は 500-840 μm であり, 100-200 μm の石英と比べると充填密度は小さかったと考えられることから, エナメル質での充填

高さは 300 mg の 100-200 μm の石英の充填高さ約 20 mm よりも大きかったことが想定され、今回の結果と矛盾しない。

図 7 は信号増幅率と試料質量で規格化した信号強度である。各信号の 26 mm の試料充填高さでの信号強度に合うよう定数倍した DPPH の信号強度を重ねている。10 数 mm までは石英の信号強度がばらつくものの、全体的な傾向は DPPH による感度分布と同様の傾向を示した。10 数 mm 程度の試料充填量では感度の違いによる信号強度の変化は相対的に少ないが、実際の試料でも、同一試料群の強度を比較する場合は同程度の試料量とすべきことが確認できた。また、10 数 mm までのばらつきは、信号ごとの強度の大小に一定の傾向が無く、2 桁程度強度が異なる Al 中心と Ti-H 中心でも同程度のばらつきであったことから、空洞共振器内の感度の違い以外の要因であったと考えられる。なお、石英と DPPH の強度を重ねるために一致させた 26 mm より試料高さが大きい場合は石英の信号強度が DPPH を下回り、試料高さが小さい場合は石英の信号強度が DPPH を上回っており、完全には一致しなかった。これは充填した石英の量の増加に伴う空洞共振器内での誘電損失の増加によるものと考えられ、空洞共振器内の感度分布以外にも誘電損失による感度変化も考慮すべきと考えられる。

試料の粒径による充填密度や試料管の内径によって多少のばらつきが想定されるものの、比較的細粒の鉱物での総被ばく線量評価で慣例的に用いている 100-200 mg の試料充填質量は、100-200 μm の石英では 7-13.5 mm の試料充填高さに相当し、試料充填高さに対して直線的に信号強度が増加する範囲であることと、試料充填高さで規格化した強度も最大値の 10%以内であることから、感度を大きく損なわない適当な範囲であると考えられる。ただし、試料管に充填する試料の高さの違いによる信号強度の変化を極力防ぐため、検討する用途ごとに同程度の試料量で測定を行うべきである。図 4 をフィッティングして得た近似曲線の式から計算すると、100-200 μm の石英において試料量による信号強度の誤差を 1%以内で測定するには、7 mm の試料充填高さ（充填質量 100 mg）の場合は 5.0 -8.9 mm すなわち約 72-130 mg 程度、13.5 mm の試料充填高さ（充填質量 200 mg）の場合は 12.4-14.5 mm すなわち約 184-214 mg 程度としなければならない。

4. まとめ

ESR 測定の際の試料管設置深度と試料管に充填すべき試料量を検討した。試料管設置深度は DPPH などを用いて事前に確認することで装置ごとに最適な感度での測定が可能となり、今回使用した装置では装置の取扱説明書と僅かに異なり、193-194 mm であった。試料管設置の際の位置合わせは、約 2 mm 以

内では測定結果への影響が少ないと考えられる。また、試料の充填高さは用途ごとに揃えるべきであることが再確認できた。

References

- Grün, R. and Brumby, S. (1994) The assessment of errors in past radiation doses extrapolated from ESR/TL dose-response data. *Radiation Measurements*, **23**, 307-315.
- 福地龍郎 (2015) 放射線損傷生成率補正による高精度 ESR 年代測定. 山梨大学教育人間科学部紀要, **17**, 211-218.
- Iwasaki, M., Miyazawa, C. and Shimano, T. (1990) Relation between the weight of human tooth enamel and the CO_3^{3-} signal intensity on the ESR dosimetry. *Ohu university dental journal*, **17**, 95-100.
- 日本電子 (2000) JES-FA シリーズ電子スピン共鳴装置取扱説明書.
- 島田愛子・豊田新 (2004) 石英の不純物中心の ESR 測定に適切な温度及びマイクロ波の条件. *ESR 応用計測*, **21**, 13-16.
- 豊田新 (1998) 石英中の常磁性格子欠陥の熱安定性の研究による ESR 年代測定の基礎の確立. *地球化学*, **32**, 127-137.
- Toyoda, S. and Falgueres, 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 Application*, **20**, 7-10.

ESR 応用計測研究会
ルミネッセンス年代測定研究会
フィッシュン・トラック研究会
2020 年度 合同研究会

プログラム

オンライン開催

討論セッション

2021 年 2 月 20 日 (土) 13:00-17:00

発表公開期間 2 月 15 日-2 月 22 日

主催

岡山理科大学古生物学・年代学研究センター

ESR 応用計測研究会

ルミネッセンス年代測定研究会

フィッシュン・トラック研究会

13:00 開会にあたって 豊田新 (岡山理大)

討論セッション1 座長 伊藤久敏 13:05-14:15

福田将真(原子力機構), 末岡茂(原子力機構), 菅野瑞穂(原子力機構), Barry Kohn(メルボルン大), 田上高広(京都大)

ジルコン(U-Th)/He法の年代標準試料の探求: 仁左平デイスaitにおける年代学的検討

中嶋徹(京都大) 熱史逆解析による大陸衝突帯における高度変成岩ナップの削剥プロセスへの制約: 東ネパールヒマラヤにおける例

伊藤久敏(電力中央研究所) 黒部川花崗岩体: 傾動隆起した岩体それとも再生ドーム?

南沙樹(京都大), 長田充弘, 末岡茂, 福田将真(JAEA), 梶田侑弥(京都大), 小北康弘, 横山立憲, 鏡味沙耶(JAEA), 田上高広(京都大)

ジルコン U-Pb 年代測定による谷川岳地域に露出する中新世~鮮新世花崗閃緑岩の貫入年代の推定

梶田侑弥(京大), 末岡茂, 福田将真, 横山立憲, 鏡味沙耶, 長田充弘(JAEA), 田上高広(京大)
アパタイトフィッション・トラック熱年代学に基づく北上山地の削剥史の推定

梶田侑弥, 南沙樹, 田上高広(京大)

アパタイトフィッション・トラック年代測定における#4000SiC 耐水研磨紙の利用

中島大輝, 長谷部徳子, 山田記大, 横山明彦(金沢大)

ジルコンのアルファリコイルトラック年代測定に向けた取り組み: アメリシウム線源の吟味

伊藤陽平, 田村明弘, 長谷部徳子(金沢大)

レーザーパラメータが LA-ICP-MS 分析結果に及ぼす影響

大平寛人(島根大) 隠岐島後の郡層の凝灰岩に含まれるジルコンの結晶形態について

討論セッション2 座長 田村亨・高田将志 14:25-15:30

林崎涼(電力中央研究所)

Risø TL/OSL reader の改修と Risø・Lexsyg 両装置の OSL 測定で求められた等価線量の比較

高田将志(奈良女子大) プレドーズ法と関係する各種試料の TL 信号

小畑直也, 小原井梨花, 豊田新(岡山理大) 石英の ESR 熱安定性とブリーチ特性

田村亨(産業技術総合研究所), 木田梨沙子, 門脇誠二(名古屋大)

死海地溝帯南部における後期更新世湖・河川堆積物の pIRIR 年代

下岡順直(立正大), Jaafar Jotheri(Al-Qadisiyah Univ.), 安間了(徳島大)

三ヶ月型砂丘堆積物のルミネッセンス年代測定(速報)

五十嵐雄大(金沢大), Uyangaa Udaanjargal, 國分陽子, 渡邊隆広, 長谷川精, Niiden Ichinnorov, 勝田長貴, Davaadorj Davaasuren, 長谷部徳子

モンゴル Valley of the Gobi Lakes における第四紀後期堆積物の OSL と放射性炭素年代測定とハンガイ山脈における氷河後退への示唆

原之園大一, 豊田新(岡山理大) 長井謙治(愛知学院大)
萩平遺跡から出土した礫群の被熱推定と年代測定

冨田麻起子 豊田新 西戸裕嗣(岡山理大) 重晶石中の鉛濃度が CL 発光に与える影響

討論セッション 3 座長 豊田新・谷篤史 15:40-16:35

山口一郎(国立保健医療科学院), 中井康博, 三宅実(香川大), 廣田誠子, クリーゼル ゴンザレス, 保田浩志(広島大), 井上一彦(鶴見大)
人の臼歯を対象にした L band 電子スピン共鳴法を用いた線量測定法における歯の幾何学的な条件が及ぼす影響

戸高安曇, 豊田新, 館萌々子(岡山理大), 島崎達也(熊本大), 岡壽崇(日本原子力研究開発機構), 山口一郎(国立保健医療科学院), 井上一彦(鶴見大), 保田浩志, 廣田誠子(広島大), 谷篤史(神戸大), 三宅実(香川大), 水野秀之(量子科学技術研究開発機構), 星正治(広島大)
人の歯のエナメル質の標準試料作成に向けて—試料処理方法による信号生成効率の比較—

小林稜, 小島響, 谷篤史(神戸大)
大阪湾近傍の花崗岩に含まれる石英の ESR 信号の評価～沖ノ瀬の砂の起源の特定に向けて～

三輪 泰大, 谷篤史(神戸大)
TBAB と TBPB セミクラスレートハイドレートにおける ESR スペクトルの違いについて

横山優花, 磯谷舟佑(神戸大), 西戸裕嗣(岡山理大), 谷篤史(神戸大)
等温アニーリング実験による γ 線を照射した千葉石に含まれる有機ラジカル種の ESR 観察

磯谷舟佑, 横山優花(神戸大), 西戸裕嗣(岡山理大), 谷篤史(神戸大)
千葉石にみられる二つの有機ラジカルの挙動について

山中千博, 村山純平, 瀧上駿(大阪大), 橋爪光(茨城大) 月の沙漠に水を求めて

開会にあたって 山中千博 (大阪大)

各発表持ち時間7分 (フラッシュトーク3分+討論4分)

講演要旨

ジルコン(U-Th)/He 法の年代標準試料の探求：
仁左平デイサイトにおける年代学的検討
Exploration of the age standard for zircon (U-Th)/He method:
Chronometric investigations of the Nisatai Dacite

福田将真（原子力機構）・末岡 茂（原子力機構）・菅野瑞穂（原子力機構）・
Barry Kohn（メルボルン大）・田上高広（京大）
Shoma Fukuda (JAEA) Shigeru Sueoka (JAEA) Mizuho Kanno (JAEA)
Barry Kohn (Melbourne Univ.) Takahiro Tagami (Kyoto Univ.)

本講演では、ジルコン(U-Th)/He 法（以下、ZHe 法）における年代標準試料の確立を目的として、その候補である仁左平デイサイトを対象とした年代分析の結果を報告する。

He 法は、実用化された熱年代法の中では閉鎖温度が低い部類であるため、地殻浅部から地球表層における、比較的低温の熱イベント（例えば、隆起・削剥や断層運動など）の推定に応用される（Ault et al., 2019, Tectonics）。一方で、He 法には年代標準試料が十分に整備されていないという課題があり、対象鉱物が共通する FT 法の標準試料が転用されているのが現状である。しかし、He 年代は親核種の濃度の不均質や放射線損傷、鉱物の化学組成など複数の要因によりばらつくため（Wildman et al., 2016, Tectonics）、FT 法の標準ジルコンでも ZHe 法の標準試料として適切とは限らない。年代標準試料は未知試料の年代値の信頼性を担保する重要な役割を持つため、早急な整備が望まれる。

本研究では、ZHe 法の年代標準試料として仁左平デイサイトに注目した。仁左平デイサイトは、岩手県二戸市周辺に分布する中新世流紋岩質凝灰岩であり、これまで黒雲母の K-Ar 法、ZFT 法、ZrU-Pb 法などの複数の年代学的検討が進められてきた（Tagami et al., 1995, Geochim. Jour.; Sudo et al., 1996, Mem. Fac. Sci. Kyoto Univ; Hasebe et al., 2013, Isl. Arc）。これらの手法は閉鎖温度が異なるにも関わらず、22~21 Ma 付近に年代が集中するため、標準試料の要件の一つ（急冷試料）を満たしている可能性が高い。

本研究では年代標準試料としての適性の検討のため、複数の年代測定（ZHe 法、ZrU-Pb 法、ZFT 法、AFT 法）および化学分析（元素マッピング等）を実施した。本講演では主に、JAEA・東濃地科学センターとメルボルン大学で実施した ZHe 年代測定の結果を報告する。結果として、東濃における ZHe 年代の加重平均は 20.7 ± 0.2 Ma（以降、誤差範囲は 2σ 表示）、メルボルン大学では 23.1 ± 0.6 Ma が得られ、どちらも既報値の 22~21 Ma と有意差のある結果となった。ただし、全単粒子年代を合算すると、 21.5 ± 0.2 Ma と整合的である。一方で、単粒子年代のばらつきは広く（15~40 Ma）、鉱物内の U や Th のゾーニングの影響が考えられるが、詳細な原因の究明は今後の課題である。

結論として、単粒子年代のばらつきにより、仁左平デイサイトは ZHe 法の年代標準試料としての適性は低い可能性が確認された。今後は ZHe 年代標準試料の新たな候補として、Buluk Tuff や歌長流紋岩などを対象とした同様の検討を予定している。

【謝辞】本報告は経済産業省資源エネルギー庁委託事業「令和 2 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業（地質環境長期安定性評価技術高度化開発）」の成果の一部である。

熱史逆解析による大陸衝突帯における高度変成岩ナップの削剥プロセスへの制約：東ネパールヒマラヤにおける例

Denudation process of high-grade metamorphic nappe in a continental collision zone constrained by thermochronological inverse analysis: an example from eastern Nepalese Himalaya

中嶋徹 (京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻)

Toru Nakajima (Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Kyoto University)

本研究は、東ネパールに分布する高度変成岩ナップ(Higher Himalayan Crystallines nappe: HHC ナップ)に対して、フィッショソ・トラック(FT)年代測定および FT 長解析をもとにした熱史逆解析法を適用し、HHC ナップの冷却史を高時間分解能で明らかにした。また thermokinematic モデルを用いた HHC ナップの熱史のフォワードモデリングを行うことで、東ネパールにおける HHC ナップの冷却過程と削剥過程の対応関係を明らかにした。これらの結果を複合することで、ヒマラヤの上部地殻における高度変成岩類の削剥の主営力となるテクトニクスの様式を制約した。

東ネパールで新たに得られた 17 試料のジルコン FT 年代は、 5.4 ± 0.3 Ma から 11.4 ± 0.7 Ma であり、アパタイト FT 年代は 4.8 ± 0.7 Ma から 10.4 ± 0.9 Ma であった。熱史逆解析ではジルコン、アパタイトの FT 長データに基づき 8 つの試料の t - T path を制約することに成功した。それらの結果から HHC ナップの 350°C 以下の温度領域における 9 Ma 以降の冷却史は以下の 2 つの特徴をもつことが明らかになった。1) HHC ナップは 250 – 350°C の温度領域で徐冷($<30^{\circ}\text{C}/\text{Myr}$)したのち、約 100°C まで急冷($\sim 150^{\circ}\text{C}/\text{Myr}$)し、その後再度徐冷した(GRG 冷却)。2) 各地点が経験した急冷の時期は、北方の地域から採取された試料ほど遅い傾向にある(急冷の北方若年化)。

次に、thermokinematic モデルを用いて以下の 3 つの削剥史を再現し、FT 年代・ t - T path の順計算結果を東ネパールで得られた実際の FT 年代・ t - T path と比較した。①プレート境界断層(MHT)の活動に伴い、HHC と下位の堆積岩類が一体となってオーバースラストするとともに削剥される。②MHT のジャンプに伴いデュープレックス構造が発達し、デュープレックス直上が強い削剥を受ける。③MHT から分岐する断層の活動に伴い、2 Ma 以降に高山帯が急速にオーバースラスト・削剥される。その結果①の削剥史を再現したモデルのうち、MHT が flat-ramp-flat 構造を示すモデルで、東ネパールで観察された FT 年代・ t - T path の特徴を最もよく再現する結果が得られた。一方②や③の削剥史を再現するモデルでは GRG 冷却や急冷の北方若年化は生じなかった。以上の結果から、HHC ナップの冷却過程は MHT の活動に伴う HHC ナップのオーバースラスト・削剥過程を強く反映していることが明らかになった。また、HHC ナップの t - T path が示す GRG 冷却や急冷時期の北方若年化といった特徴は、東ネパールの MHT が flat-ramp-flat 構造を示すこと、およびその形状が 9 Ma 以降安定であることを示唆する。東ネパールにおける削剥速度やその南北分布パターンは、9 Ma 以降大きく変化していない可能性が高いことが明らかとなった。

Email: torunakajima@kueps.kyoto-u.ac.jp

黒部川花崗岩体： 傾動隆起した岩体それとも再生ドーム？ Kurobegawa Granite: a tilted and uplifted block or a resurgent dome?

伊藤久敏（電力中央研究所）

Hisatoshi Ito (Central Research Institute of Electric Power Industry)

北アルプスに分布する黒部川花崗岩体と滝谷花崗閃緑岩体は、世界で最も若い地表に露出するプルトンである[1][2]。原山[3]は、両岩体の生成後に、プレートの東西圧縮により、両岩体が傾動隆起したとしている。特に、黒部川花崗岩体は東側に 80 度回転したとしている。今回、この点についての私見を述べたい。また、黒部川花崗岩体は、それと接する爺ヶ岳火山岩類と火山・深成複合岩体をなしている。黒部川花崗岩体の生成から現在の姿になるまでの過程を明らかにすることは、高レベル放射性廃棄物地層処分や火山防災を検討する上でも重要と考えられる。ここでは、黒部川花崗岩と爺ヶ岳火山岩を対象に実施したジルコンの U-Pb 年代測定、全岩の主要・微量元素分析、ジルコンの微量元素分析の結果を示し、黒部川花崗岩体の成り立ちを考察した。結論として、黒部川花崗岩体は、プレートの圧縮による傾動隆起岩体とするよりも、再生ドームによる隆起・浸食により、現在の姿になったと考える方が合理的であることを述べる。主な根拠は次の通りである。

黒部川花崗岩体は、概ね 1.4~0.8 Ma のジルコン U-Pb 年代を示す。このうち、最若年代は岩体西縁の中央部(十字峡~下廊下付近)と岩体の北西縁付近(祖母谷温泉付近)の 2 箇所から得られた。両地点では地熱兆候があり、マグマ活動が最近まで続いたことと符合する。但し、岩体の南西縁(黒部ダム付近)からは 0.8 Ma が得られておらず、北西縁の母岩(10 Ma の花崗岩)と接する黒部川花崗岩は 1.0 Ma であり、最若年代を示さない。黒部川花崗岩体が、プレート運動により東側に傾動隆起したのであれば、岩体の最深部に相当する岩体西縁は一様に最若年代を示すことが期待されるがそうではない。また、プレート運動により、局所的に、黒部川花崗岩体分布域のみが 80 度傾動するメカニズムは考えにくい。一方、約 1.5 Ma に爺ヶ岳火山岩類を噴出した大規模噴火の後に生成した再生ドームが黒部川花崗岩であるとする、カルデラの縁辺に局所的に最若年代を示す箇所があっても不思議ではない。再生ドームの隆起速度として、インドネシアのトバカルデラでは、700 m/33,000 y が報告されており[4]、再生ドームによる隆起のみでも黒部川花崗岩体が地表に露出する現在の地形を形成することは十分可能と思われる。

References:

- [1] Harayama (1992) *Geology*, 20, 657-660. [2] Ito et al. (2013) *Sci. Rep.* 3, 1306. [3] 原山 智 (2015) *地質雑*, 121, 293-308. [4] de Silva et al. (2015) *Front. Earth Sci.* 3, Article 25.

E-mail: ito_hisa@criepi.denken.or.jp

**ジルコン U-Pb 年代測定による
谷川岳地域に露出する中新世～鮮新世花崗閃緑岩の貫入年代の推定
Estimation of intrusion ages in the Miocene-Pliocene granodiorite
around the Tanigawa-dake based on zircon U-Pb dating**

南 沙樹 (京都大), 長田 充弘, 末岡 茂, 福田 将真 (JAEA), 梶田 侑弥 (京都大),
小北 康弘, 横山 立憲, 鏡味 沙耶 (JAEA), 田上 高広 (京都大)
Saki MINAMI (Kyoto Univ), Mitsuhiro NAGATA, Shigeru SUEOKA,
Shoma FUKUDA (JAEA), Yuya KAJITA (Kyoto Univ), Yasuhiro OGITA,
Tatsunori YOKOYAMA, Saya KAGAMI (JAEA), Takahiro TAGAMI (Kyoto Univ)

花崗岩は一般的に地下数 km～数十 km で形成されるため、数 Ma の若い花崗岩が露出している地域では極めて速い隆起・削剥が起きていると考えられる。これらの若い花崗岩体の分布は世界的にはプレート収束境界に集中している [1]。日本国内では、北アルプスの飛騨山脈や南部フォッサマグナの丹沢山地からジルコン U-Pb 年代で数 Ma より若い花崗岩が報告されている [2, 3]。また、花崗岩のフィッション・トラック (FT) 法、(U-Th) /He 法などの閉鎖温度の低い熱年代学的手法の結果からも、これらの地域で極めて速い隆起・削剥が起きている可能性がある [4, 5]。本研究の対象地域である谷川岳周辺は、黒雲母 K-Ar 法や全岩 Rb-Sr 法などの年代学的研究により花崗閃緑岩の岩体 (谷川岳岩体: [6]) の形成時期が中新世から鮮新世頃と推定されているが、明確な貫入年代の報告はなされていない。

本研究では、若い貫入岩体である谷川岳花崗閃緑岩 (東側岩体 1 地点と西側岩体 2 地点) と被貫入側の後期白亜紀みなかみ花崗閃緑岩 (1 地点) を採取し、レーザーアブレーション試料導入による誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICP-MS) によりジルコンの U-Pb 同位体分析を行った。結果として、貫入した東側岩体では 3.95 ± 0.14 Ma, 西側岩体では 3.19 ± 0.15 Ma, 3.32 ± 0.15 Ma, みなかみ花崗閃緑岩は 109.3 ± 3.2 Ma のコンコーディア年代を得た (いずれも誤差の範囲は 2σ)。みなかみ花崗閃緑岩で得られた年代は、付近の後期白亜紀花崗岩のジルコン U-Pb 年代が 107–93 Ma [7] であることと整合的である。谷川岳花崗閃緑岩で得られた年代はいずれも、先行研究による同一岩体において報告されている黒雲母 K-Ar 年代 [6], およびジルコン FT 年代 [8] よりも古い。この年代差は、閉鎖温度の違いを反映した整合的な結果である。これらの結果より、谷川岳花崗閃緑岩の貫入年代は 4~3Ma と結論付けた。ただし、西側岩体と東側岩体で U-Pb 年代値を比較すると、 2σ の誤差範囲で有意に異なる。したがって東側岩体が約 400 万年前に貫入し、その後 70–100 万年程度の後には西側岩体が貫入したと推定される。今後は、測定地点数の累加や閉鎖温度の低い熱年代法 (FT 法など) の適用、花崗岩の定置深度を推定する Al-in-Hbl 地質温度圧力計を用いて貫入以降の隆起・削剥史を解明する予定である。

References: [1] Harayama (1992); *Geology*, 20, 657-660, [2] Ito et al., (2013); *Sci. Rep.* 3:1306, [3] Tani et al., (2010); *Geology*; 38, 215-218 [4] Ito & Tanaka (1999); *Jour. Geol. Soc. Japan*, 105, 241-246, [5] Yamada & Tagami (2008); *Jour. Geophys. Res.*, 113, B03402, [6] 佐藤 (2016) 群馬県立自然史博物館研究報告., 20, 85-104, [7] Wakasugi et al.(2020); *Geochem. Jour.*, 54, 203- 220, [8] 大平ほか(1999); *FTNL*, 12, 61-63.

アパタイトフィッション・トラック熱年代学に基づく

北上山地の削剥史の推定

Estimation of denudation history of the Kitakami Mountains

based on apatite fission-track thermochronology

梶田侑弥 (京大)、末岡茂、福田将真、横山立憲、鏡味沙耶、長田充弘 (JAEA)、
田上高広 (京大)

Yuya Kajita (Kyoto Univ.), Shigeru Sueoka, Shoma Fukuda, Tatsunori Yokoyama,
Saya Kagami, Mitsuhiro Nagata (JAEA), Takahiro Tagami (Kyoto Univ.)

東北日本弧前弧域では、日本海溝に沈み込む太平洋プレートの影響を強く反映すると考えられる。この前弧域では、海溝型地震を介した弾性歪の蓄積と開放のプロセスによって、脊梁山地や背弧域では見られない時間スケールに依存する垂直変動が考えられている[1]。しかし、地質学的時間スケールについては定量的に議論がなされているわけではない。したがって、地質学的スケールの隆起・削剥データに基づく、前弧域の詳細な隆起・削剥史の推定が重要となる。本研究では熱年代学を用いて北上山地の削剥史の推定を試みた。北上山地において採取した白亜紀花崗岩類を対象にアパタイトフィッション・トラック (AFT) 法とジルコンウラン-鉛 (Zr U-Pb) 法を適用した。加えて、過去の火山活動の中心とされる、北上山地東縁の浄土ヶ浜に分布する古第三紀流紋岩類において、熱影響評価を目的として火成活動の時期を推定するために、Zr U-Pb 法による年代学的検討も行った。

結果として、156.8~70.3 Ma の AFT 年代、117.3 Ma と 122.7 Ma の Zr U-Pb 年代が得られた。また、浄土ヶ浜の古第三紀流紋岩については、44.3 Ma の Zr U-Pb 年代が得られた。これらのデータおよび先行研究の結果を総合し、北上山地の隆起・削剥史の検討を行った。本研究および先行研究で得られた AFT 年代と AHe 年代を東経に対してプロットしたところ、AFT 年代からは西方への若返り、AHe 年代からは山地全域で一様（もしくは東方への若返り）という空間的傾向が観察された。この傾向は火山フロントの移動[2]に伴う熱影響の可能性が考えられるが、浄土ヶ浜での火成活動が 44 Ma ごろに起きたと仮定すれば、周辺の白亜紀花崗岩の年代値も東に向かって若返ると期待される。北上山地で得られている AHe・AFT 年代からはこのような結果は得られず、火山フロントの移動に伴う熱イベントの影響は無視できると考えられる。したがって、北上山地の地温勾配が一様かつ、年代値の西方若化が山地の隆起・削剥によるものとする、およそ 120-90 Ma までは東部で平均削剥速度が比較的速く、約 90 Ma 以降東西で一様（もしくは東側が速い）といった削剥史が復元できる。この削剥史は白亜紀火山岩類の分布が主に東部にまとまっており、西部では見られないという地質学的な特徴と整合的である。今後の課題として、①追加分析による各年代データの精度や確度の向上、②分析地点数の増加、③より閉鎖温度の低い熱年代計 (ESR 法など) の適用、などが挙げられる。

References: [1] 池田ほか (2012) 地質学雑誌, 118, 294-312 [2] Yoshida et al. (2001) *Tohoku Geophys. Jour.* 36, 131-150

【謝辞】本報告は経済産業省資源エネルギー庁委託事業「平成 30 年~令和 2 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に
関する技術開発事業 (地質環境長期安定性評価技術高度化開発)」の成果の一部である。

E-mail: ce1e5tine2.165t0ne@gmail.com

アパタイトフィッシュン・トラック年代測定における
#4000SiC 耐水研磨紙の利用
Use of #4000SiC grinding sheet in the procedure of polishing in
fission-track dating

梶田侑弥、南 沙樹、田上高広 (京大)
Yuya Kajita, Saki Minami, Takahiro Tagami (Kyoto Univ.)

フィッシュン・トラック (FT) 年代測定は ^{238}U の自発核分裂の際に固体中に残される線状損傷 (FT) を利用する年代測定手法である。FT は本来、電子顕微鏡等を用いなければ観察できないが、化学処理 (エッチング) によって光学顕微鏡で観察可能となる。年代は光学顕微鏡下で計数された FT 数から計算されるが、その特性上、観察面の確保が重要となる。そのため各 laboratory でルーティン化された研磨手順が存在する。従来、京都大学でのアパタイト FT 法における研磨手順は、まず #1200SiC 耐水研磨紙 (粒度 13 μm) により 4π 面を確保した後に、15 μm 、2.5 μm のダイヤモンドペースト (DP) 研磨を行い観察面を仕上げる。しかし、15 μm の DP は #1200SiC 耐水研磨紙の傷を完全に消すためには時間が掛かってしまい、また 15 μm の DP の研磨盤は劣化しやすく、粒子によっては研磨効率を大きく引き下げてしまう要因となっていた。そこで今回 15 μm DP の代わりに 4000SiC 耐水研磨紙 (粒度 5 μm) を用いて実験を行った。

#4000SiC 耐水研磨紙を用いて手動で研磨した場合、およそ 750~1000 往復程度で従来の 15 μm DP 研磨後と同程度またはより傷が小さい結果となった。また卓上回転盤を用いて研磨した場合、15 μm DP に要する時間よりも早く研磨が完了した。おそらく SiC 耐水研磨紙の研磨効率が DP よりも大きく、研磨に有する時間が少なくて済むと考えられる。AFT 法の年代標準試料として知られる Durango Apatite (参考年代: $31.4 \pm 0.5 \text{ Ma}$ (2σ) [1]) についても #4000SiC 耐水研磨紙を用いて研磨したマウントの FT の計数を行ったところ $0.16 \times 10^6 / \text{cm}^2$ のトラック密度が得られた。これは従来の研磨方法で得られた値 ($0.13 \sim 0.16 \times 10^6$) と整合的で、#4000 耐水研磨紙を用いた研磨に問題が無いことを示す。年代値は 29.2 ± 4.7 (2σ) Ma となり、参考年代と一致する。また FT の実験初心者である学部生を対象に比較を行ったところ、同時間内で #4000SiC 耐水研磨紙を用いた方が研磨の仕上がりが明瞭に良かった。以上のことから #4000SiC 耐水研磨紙は従来の研磨方式に掛かる時間を少なくすると考えられる。また研磨傷が小さいことから、耐水研磨紙を利用せず DP 研磨のみを行っている laboratory でも、#4000SiC 耐水研磨紙の導入は十分可能であると推定される。

今のところ #4000 耐水研磨紙の劣化は見られないが、今後使用し続けることでどの程度で劣化するのか検討することは必須である。

References:

- [1] Green (1985) Isotope Geoscience section, 58(1-2), 1-22

E-mail: ce1e5tine2.165t0ne@gmail.com

ジルコンのアルファリコイルトラック年代測定に向けた取り組み:アメリシウム線源の吟味

Towards the zircon alpha recoil track dating: Test of americium radiation source

中島大輝・長谷部徳子・山田記大・横山明彦(金沢大学)

Taiki Nakashima, Noriko Hasebe, Norihiro Yamada, and Akihiko Yokoyama
(Kanazawa University)

1.はじめに

地球科学において年代値は過去の現象に対し時間軸を与える最も基礎的なデータの一つである。放射壊変を利用した年代測定法のひとつに、アルファ壊変時に親核種が反跳して形成される放射線損傷を利用するアルファリコイルトラック法(ART 法)がある。

早坂ほか(2018)では、ジルコンで ART 年代測定を行っている。しかし、年代既知のジルコンで ART を数え、年代測定を行ったところ、期待される年代よりも若く見積もられた。その原因として、ART の認定の不正確さによる ART 数の過小評価や ART の形成過程が不明なため経過時間に比例して ART が増加しているのかどうか分からないことが考えられる。そのことを確認するためには、ジルコンに人工的に ART を発生させ、観察することが必要である。本研究では ART が時間とともに増加するか確認する最初のステップとして、鉱物に人工的に ART を作る方法を確立することを目的とする。

2.人工的な ART の発生

^{252}Cf を利用した実験(Hashimoto et al., 1980)では、白雲母に人工的に ART を発生させることに成功しているが、 ^{252}Cf はアルファ壊変だけでなく、自発核分裂するため、スパッタリング現象により周辺を汚染してしまう危険がある。そこで本研究では ^{241}Am を利用して、同様の実験が可能であるか検証した。線源としては、金沢大学アイソトープ理工研究施設所蔵の 3MBq の線源と、 ^{241}Am 溶液から金属板に電着させたものの二つを使用した。その後、線源の上に真空下で照射したい試料をのせ、一定時間放置し、エッチングを行って ART ができているかを確認する。今回は照射試料として、白雲母を用いて観察を行った。1mm 四方 20 カ所観察し、トラックを計数し平均をとった。

3.結果と考察

様々な照射パターンで行ったが、照射なしの白雲母とトラックの個数に大きな変化は見られなかった。変化が見られなかった原因として、3MBq のアメリシウム線源は線源部が 1~2 μm の金・パラジウムで覆われているため、娘核種が試料方向へ飛び出すのを妨げている可能性がある。また、作成した電着板は付着したアメリシウム濃度が低かったことが原因であると考えられる。電着板作成後、実験器具にアメリシウムが大量に残っていた。このことから、より濃度の高い電着板を作成できるように検討していく必要がある。

References:

- [1] 早坂ほか(2018) フィッショントラックニュースレター, 31, 20-22
- [2] Hashimoto et al. (1980) Nucl. Tracks, 4, 263-269

レーザーパラメータが LA-ICP-MS 分析結果に及ぼす影響

Effect of Laser Parameters on LA-ICP-MS Analysis

伊藤陽平・田村明弘・長谷部徳子（金沢大学）
Yohei Ito, Akihiro Tamura, Noriko Hasebe (Kanazawa University)

一般的に LA-ICP-MS は、(1) 試料エアロゾル生成のためのレーザーアブレーション、(2) エアロゾルの輸送、(3) ICP トーチ内のエアロゾルのイオン化の 3 つの段階の組み合わせから構成されている。試料の分析結果の確度および精度は、それら LA-ICP-MS プロセスの各段階の最適化、および粒径や調製方法などの試料の状態に依存している。金沢大学ではこれまでエキシマレーザー（波長 193nm）を利用していたが、装置の老朽化に伴い YAG レーザーを導入した。本研究では YAG レーザー（波長 213nm）への変更に伴い、LA-ICP-MS 測定結果がどのように影響を受けるか評価するために、レーザーアブレーション段階でのレーザーパラメータの影響の理解に焦点を置き、単一結晶試料および粉末試料ペレットのそれぞれでレーザースポットサイズ、フルエンス、レペティションレートを変更した LA-ICP-MS 分析を行なった。ICP-MS 分析は Agilent 7500s で行なった。また粉末試料の LA-ICP-MS 分析に圧縮ペレットを利用した場合、広いスポットサイズや高いレペティションレートなどのペレットへの衝撃が大きいレーザー設定では 3 回程度の分析でペレットの破損が確認された。そこで、先行研究の報告例は少ないが、複数回の分析が可能な強度を保有する LA-ICP-MS 分析用の樹脂タブレットが、粉末試料の分析に利用可能かの調査を行った。

LA-ICP-MS 分析で得られた各元素シグナルは外部標準・内部標準を用いてキャリブレーションを行い濃度に換算した。単一粒子試料の Durango アパタイトと 3F ジルコン、粉末試料の BCR-2 と JA-2 を分析試料として使用し、LA-ICP-MS 分析結果にレーザーパラメータが及ぼす影響を調査した。ウラン濃度を調整したシリカゲルペレットの分析からペレット分析確度を確認した。レーザーの設定は、単一結晶試料ではスポットサイズ 15~30 μm 、レペティションレート 3~8 Hz、フルエンス 4~12 J/cm² で変更した値で 7 つの設定を準備し、粉末試料ペレットではフルエンス 6~8 J/cm² で一定としてスポットサイズ 100~200 μm 、レペティションレート 5,10 Hz で変更した 4 つの設定を適用し分析を行った。単一結晶試料では広いスポットサイズと高いレペティションレートが、8 J/cm² 程度のフルエンスのレーザー設定では、比較的精度と確度がともに高い分析に繋がった。粉末試料ペレットではエキシマレーザーより、マトリックス効果の影響を受けやすく、適切な内部・外部標準を使用する必要があった。スポットサイズは 175 μm 程度であること、また強度を考慮してレペティションレートを設定することが質の高い分析に繋がった。樹脂タブレットは、樹脂からのシグナル強度への影響は誤差の範囲内ほどの小ささであった。またタブレット同士のキュリブレーションから確度が改善されることが示された。

E-mail: youhei.039_904@icloud.com

隠岐島後の郡層の凝灰岩に含まれるジルコンの結晶形態について

Zircon crystal morphology of tuff samples from Kori Formation, Oki-Dogo Island, Shimane prefecture

大平寛人 (島根大学・総合理工学部)

Ohira Hiroto (Department of Earth Science, Shimane University)

ジルコンの結晶形態の記載方法はいくつか報告されている。国内では比較的簡易で定量的な方法として林 (1990) による方法があり、関東地方の凝灰岩の対比などに適用した例がある (例えば高橋・林, 1991)。能美ほか (1997) はこの方法に準拠してジルコン結晶形態の指数を求め、Pupin (1980) の指数に変換して表記する方法を提案した。また年代測定の際の異質粒子除去にも適用している (能美ほか, 1998)。今回、島根県に分布する火砕岩の年代測定を行う過程で、試料に含まれるジルコンの結晶形態を Pupin (1980) の方法に従って検討したので報告する。対象とした試料は隠岐島後に分布する郡層の凝灰岩 (小路凝灰岩) で約 19Ma の FT 年代が得られている。なお島根半島に分布する古浦層に挟在する凝灰岩 (t4) についても比較した。

Pupin (1980) はジルコンの柱面における {100} と {110} の割合、および錘面における {211} と {101} の割合 (一部は {301}) にもとづいて結晶形態を 64 タイプに区分している。今回はジルコンをスライドグラスに並べ、上述したいくつかの結晶面の投影面積を直接計測してジルコンのタイプ分けを行った。その際、柱面の幅については観察面側 (上側) とスライドグラス側 (下側) で測定した。

小路凝灰岩に含まれるジルコン 30 粒子について測定した結果は、タイプ S23 が 12 粒で最も多く、残りは全て S23 と隣り合うタイプ (S24, S22, J3, S18, S18, S19) に区分された。そのため Pupin (1980) の分類図では比較的集中しているように見える。この凝灰岩は鏡下で斜長石、石英、黒雲母のほか、多量のガラス片 (Y 字状や平板状、スポンジ状) を含み、異質岩片を含まない均質な組織を呈する。このような組織とも関連しジルコンの結晶形態も比較的集中すると考えられる。それに対して島根半島の古浦層に挟在する火砕岩 (t4) に含まれるジルコンは、S7, S4, S12, S17, S2, S11, S13, S19, S20, S24, P2, P3 の計 12 タイプからなり、Pupin (1980) の分類図ではかなりばらついた印象を受ける。また小路凝灰岩に特徴的な S23 タイプのジルコンはこの試料には全く含まれないことがわかった。この試料は、鉍物片として石英、斜長石、変質した矩形の有色鉍物を含み、そのほか安山岩片 (ごくまれに花こう岩片) を含み火山ガラス片には乏しい特徴がある。そのような組織も含まれるジルコンの結晶形態の多様性に関連すると思われる。

文献

- 林 正雄 (1990) 地質学雑, 96, 117-123.
能美洋介・弘原海清・升本眞二 (1997) 情報地質, 8, 149-155.
能美洋介・升本眞二・塩野清治・弘原海清 (1998) 情報地質, 9, 65-72.
Pupin J.P. (1980) Contrib. Mineral. Petrol., 73, 207-220.
高橋雅樹・林正雄 (1991) 地質学雑誌, 97, 451-459.

E-mail: ohira@riko.shimane-u.ac.jp

Risø TL/OSL reader の改修と

Risø ・ Lexsyg 両装置の OSL 測定で求められた等価線量の比較 Risø TL/OSL reader refurbishment and a comparison of equivalent doses determined in OSL measurements using Risø/Lexsyg readers

林崎 涼 (電力中央研究所)

Ryo Hayashizaki (Central Research Institute of Electric Power Industry)

電力中央研究所にある Risø TL/OSL Reader は 1997 年製で、導入当時のモデルは TL/OSL-DA-15 である。2018 年に光源を交換し、長石測定用の光学フィルター (BG-3・BG-39) と β 線源を追加することに加えて、Controller を最新のものに更新した。しかしながら、Risø TL/OSL Reader の本体は導入時のままであった。2020 年の中旬に加熱エレメントより異音が発生するとともに、ステンレスディスクが折れ曲がる事態が発生した。デンマーク Risø 研究所の技術者による指示で、加熱エレメントと基盤の状況を確認したところ、両方とも修理が必要ながることが分かった。Risø TL/OSL Reader 本体の基盤は古いものであるため、部品がないことなどから修理は困難であり、かつ修理できたとしてもこの古い基盤は単粒子測定装置などには対応しない。そこで、加熱エレメントの修理に加えて、基盤の更新も含めた Risø TL/OSL Reader 本体の改修を Risø 研究所に依頼した。Risø TL/OSL Reader の改修は、基本的にデンマークの Risø 研究所で実施することになっている。そのため、Risø TL/OSL Reader をデンマークの Risø 研究所に送り、改修と加熱エレメントの修理を行った。本発表では、Risø TL/OSL Reader の改修・修理のための輸出入の手続きや費用、修理までに要した期間、日本の税関で発生した問題などについて報告する。

電力中央研究所では、新たにドイツ Freiberg 社製の Lexsyg Smart を導入した (Richter et al. 2015)。Risø 研究所の TL/OSL Reader と Freiberg 社製の Lexsyg シリーズを用いた石英の OSL 年代測定結果は一致しており (Lomax et al. 2014)、両装置による OSL 測定結果にほとんど差はないと考えられている。しかしながら、両装置では僅かに光源・光学フィルターの波長が違うことに加えて、加熱エレメントに起因する Thermal Lag に差異が存在する。また、アルカリ長石の OSL 測定結果を比較した例は多くない。そこで、基盤を最新のものに改修した Risø TL/OSL Reader と、Lexsyg Research・Lexsyg Smart において OSL 測定を実施し、各装置で測定結果に差異があるのかの確認を行った。本発表では、研究所間の OSL 年代測定結果を比較するために配布されている、等価線量が既知の石英試料 (Murray et al. 2015) の測定結果と、北海道静狩湿原基底にある砂質堆積物中のカリ長石の測定結果について報告する。

References:

Richter et al. 2015. *Geochronometria* 42, 202-209.

Lomax et al. 2014. *Geochronometria* 41, 327-333.

Murray et al. 2015. *Radiation Measurements* 81, 32-38.

E-mail: hayashizaki3769@criepi.denken.or.jp

プレドーズ法と関係する各種試料の TL 信号 Thermoluminescence signals of various materials related to pre-dose methods

高田将志 (奈良女子大)
TAKADA Masashi (Nara Women's Univ.)

常温～400℃までにみられる TL 信号強度は、石英粒子が過去に浴びた放射線量と相関を有する場合があることから、TL は被ばく線量評価や各種の年代測定に用いられてきた (Aitken, 1985)。また石英粒子の 325℃TL 信号の一部は、緑～青色の励起光による紫色光～紫外線の発光現象 (光ルミネッセンス optically stimulated luminescence; 以下 OSL ; Huntley et al, 1985; Aitken, 1998; Murray and Wintle, 2003) と関連が深いことも知られており、OSL 年代測定法は、堆積物の堆積年代を推定する手法として広く用いられるようになってきた。OSL 年代測定と関連して、OSL 信号の測定後、短時間のうちに OSL 信号が回復する現象も知られており (recuperation)、この現象が 110℃TL 信号や 325℃TL 信号を生み出すトラップからの電子の移動が関係していることが明らかにされている (Aitken, 1998; Chen et al., 2000)。

TL や OSL を利用した年代測定では、低吸収線量相当の放射線照射に対して感度が良いことを利用して、110℃TL 信号を、等価吸収線量に対する信号強度の変化 (感度変化) を監視する指標として用いることがある (たとえば Wintle, 1997; Chen et al., 2000 など)。また、プレ・ドーズ法 (Fleming, 1973; 市川・長友, 1985; Nagatomo et al., 1988) では、土器など比較的若い年代の試料を対象とした年代測定や、放射線被ばく線量測定に用いられることもある。本研究では、低吸収線量相当の放射線照射によって検出可能な各種試料のプレ・ドーズ法と関係する TL 信号の挙動について検討する。

References:

- [1] Aitken, M.J. (1985): *Thermoluminescence dating*. Academic Press.
- [2] Aitken, M.J. (1998): *An introduction to Optical dating*. Oxford Science Publ.
- [3] Chen, G., Li, S.-H. and Murray, A. S. (2000): Study of the 110°C TL peak sensitivity in optical dating of quartz. *Radiation Measurements*, 32, 641-645.
- [4] Fleming, S.J. (1973): The pre-dose technique: a new thermoluminescent dating method. *Archaeometry*, 15, 13-30.
- [5] Huntley, D. J., Godfrey-Smith, D. I. and Thewalt, M. L. (1985): Optical dating of sediments. *Nature*, 313, 105-107.
- [6] 市川米太・長友恒人 (1985) : 熱ルミネッセンス法による原爆ガンマ線量の測定. 放射線生物研究, 20, 283-295.
- [7] Nagatomo, T., Ichikawa, Y. and Ishii, H. (1988): Thermoluminescence dosimetry of γ rays from the atomic bomb at Hiroshima using the predose technique. *Radiation Research*, 113, 227-234.
- [8] Murray A.S. and Wintle, A.G. (2003): The single aliquot regenerative dose protocol: potential for improvements in reliability. *Radiation Measurements*, 32, 57-73.
- [9] Wintle, A. G. (1997): Luminescence dating: Laboratory procedures and protocols. *Radiation Measurements*, 27, 769-817.

E-mail: takada@cc.nara-wu.ac.jp

起源の異なる石英の Al 中心と Ti 中心の熱安定性 Thermal stabilities of the Al and Ti centers in quartz of various origins

小畑直也・豊田 新 (岡山理科大学)

Naoya Obata · Shin Toyoda (Okayama University of science)

Al 中心と Ti 中心 (特に Ti-Li, Ti-H) は石英の主要な ESR 中心であり, これらの中心からの ESR 信号はそれぞれ熱安定性が異なることが分かっている. 年代測定では, トラップされた不対電子の寿命が求めようとする年代よりも十分に長いことが求められ, Al 中心と Ti 中心については通常これは満足される. 熱安定性の差は, 熱によるリセットの程度が問題となる断層試料の場合には, ESR 中心ごとのリセットの程度の指標に用いることが提案されており, この他にも試料ごとに異なる熱安定性の違いは, 再生法で総被ばく線量を評価する際の感度変化の少ないリセット条件の指標や, より安定な信号のみを得るためのプレヒート条件の指標となることが期待される.

このように試料の熱安定性を理解しておくことは, 正確な ESR 年代を得るために重要であるものの, 系統的に理解するにはデータが不足している. そこで, 起源の異なるいくつかの石英の熱安定性を検討するために, 事前の加熱や照射の条件を変えた等時加熱実験を行った. 現在までに測定を終えた試料は, オーストラリア・ブリスベン川の砂と始良岩戸テフラから抽出した 100-200 μm の石英である. 事前の加熱処理なし, 400°C または 600°C の加熱であらかじめ信号をリセットした試料それぞれについて, 約 1000 Gy または約 5000 Gy の照射を行った後, Toyoda and Ikeya (1991) を参考に Al, Ti-Li, Ti-H 中心の信号がノイズレベルとなるまで 20-30°C 間隔での段階加熱と, ESR 測定を繰り返した.

ブリスベン川と始良岩戸テフラの結果を比較すると, 両試料とも 360°C で Ti 中心の信号はノイズレベルとなるものの, ブリスベン川の石英では Al 中心の信号強度が 240°C 付近から徐々に減衰したのに対し, 始良岩戸テフラの石英では 180°C 付近から急激に減衰し, 240°C でノイズレベルとなった. Al 中心の信号が減衰し始める温度と完全にリセットされる温度に大きな違いが認められた. また, ブリスベン川の石英では, 同じ線量を照射したにもかかわらず事前に 400°C でアニールした試料よりも 600°C でアニールした試料の Al 中心の信号強度が小さく, ノイズレベルとなる温度も低くなった. このことは, 600°C での加熱ではホールをトラップする Al 中心の前駆体が消滅することを示唆している. Al 中心については照射による信号強度の増加と加熱による減少だけを観察するのではなく, 前駆体の生成と消滅を考慮することが必要な可能性があり, 更なるデータの追加が必要である.

References:

Toyoda and Ikeya (1991) *Geochemical Journal*, 25, 437-445.

E-mail: s20rd01on@ous.jp

死海地溝帯南部における後期更新世湖・河川堆積物の pIRIR 年代
pIRIR ages of Late Pleistocene lacustrine to fluvial deposits
at the southern Jordan Rift Valley

田村 亨 (産業技術総合研究所)・木田梨沙子・門脇誠二 (名古屋大学)
Toru Tamura (AIST), Risako Kida, Seiji Kadowaki (Nagoya University)

ヨルダンの死海地溝帯の東縁, Wadi Gharandar には, 中部旧石器遺跡が点在している. この地域は現在, 極乾燥の砂漠環境だが, Wadi Gharandar には浅い湖から河川の堆積物からなる段丘が観察される. これらの地層と地形は, この場所がかつて水資源に豊富であったことを示し, 中部旧石器から上部旧石器時代にかけての人類の移動や生態を検討する上で貴重な地質記録である. Wadi Gharandar の段丘は基盤岩で囲まれた東西 600 m, 南北 400 m 程度の狭い範囲に限られ, 地震などによる地滑りで水の流れがせき止められた所に土砂が堆積して形成したと考えられる. この地層から採取した 4 点の堆積物試料に対して長石 pIRIR 年代を測定した. 下位より 71 ± 6 ka, 70 ± 7 ka, 57 ± 5 ka, 81 ± 7 ka と若干の逆転があるものの, 一貫して中部旧石器時代の終盤の年代が得られた. 先行研究では同じ地点より, 70 ka から 125 ka の石英 OSL 年代を報告しているが, この地域の石英の OSL 特性は年代測定に不適で, 本研究の pIRIR 年代の方が信頼性は高いと考えられる. これらの pIRIR 年代は, 近傍の中部旧石器遺跡の年代と重なり, 当時の人類が Wadi Gharandar の湖や河川の水を頼りに当地に立ち寄りたり定住したりしていた可能性を示している.

三ヶ月型砂丘堆積物のルミネッセンス年代測定（速報）
Preliminary report of Luminescence dating
of Barchan dune deposits near an Archeological site

○下岡順直（立正大）・Jaafar Jotheri（Al-Qadisiyah Univ.）・安間 了（徳島大）
Y. Shitaoka (Rissho Univ.), J. Jotheri (Al-Qadisiyah Univ.), R. Anma (Tokushima Univ.)

イラクのDhi-Qar 県 Alrifaiy から西へ 15 km、ジョカ Jokha の南東 6 km の半砂漠地帯に位置する Umm Al-Aqarib は、メソポタミアの古代都市遺跡である。現在は、当該地域気候の乾燥化に伴い、砂丘に覆われている。

Umm Al-Aqarib を覆っている砂丘は、航空写真で確認すると、三ヶ月型（バルハン）砂丘の形状をしている。バルハン砂丘はその形状より、北西風によって南東の方向に移動していることがわかる。今回、遺跡近傍で 3ヶ所のバルハン砂丘 ($D_1 \sim D_3$ 地点) から、風上側 (B_1 と B_2) と風下側 (F_1) で砂丘堆積物を採取し、ルミネッセンス法を用いてその堆積年代を推定した。

砂丘堆積物からは、100 μm 程度の石英鉱物を抽出した。これを光ルミネッセンス (OSL) 測定したところ、OSL 信号は fast component がほとんど観察できなかった。そこで、光ではブリーチできない熱ルミネッセンス (TL) 信号 (residual TL : 残存 TL) を差し引くことで堆積年代を求める Total bleach-TL 法で蓄積線量を見積もった。TL 測定は、multiple grain による付加線量法を使用した。TL の検出波長は、蓄積線量が大変小さいことが予想されたので、380~550 nm (半値幅) とした。Residual TL は、セリック社製人工太陽システムを用いて 8 時間照射後に TL 測定して評価した。年間線量は、砂丘堆積物から放出される放射性同位元素 (U, Th, K) 濃度から見積もった。

TL 年代測定の結果、3 地点ともに、風上側の一部と風下側の試料について、抽出した石英の TL 強度は Residual TL 強度と同じ、もしくは小さく、蓄積線量はほぼ 0 Gy であった。このことから、砂丘は現在も活発に動いていることがわかった。ただし、3 地点とも風上側の 1ヶ所ずつで、蓄積線量が 0.23~0.31 Gy と見積もられた。これら測定データは、TL 測定自体が multiple grain によるものなので粒子ごとの TL 信号のばらつきが大きいことも考慮する必要があるものの、試料のゼロリセットが不完全であったか、得られた年代の時期に砂の移動速度が今よりも少しゆっくりだったものが溜まったか、もしくは砂丘形成に意義ある年代を示している可能性の余地もある。今後、考察を深めていきたい。

今後の課題としては、本研究試料の石英 OSL は fast component が卓越しないものの、Total bleach-TL 法で測定した結果、試料の蓄積線量は 0 Gy であることがわかっているので、石英の OSL を再検討し、繰り返し測定による OSL 信号の回復現象がどのくらい生じるのか観察を試みたい。また、砂丘砂には長石鉱物も含まれており、残り試料を用いて長石の pIRIR 測定も試みてみたいと現在試行中である。

E-mail: shitaoka.yorinao@rissho-univ.jp

モンゴル Valley of the Gobi Lakes における第四紀後期堆積物の OSL
と放射性炭素年代測定とハンガイ山脈における氷河後退への示唆
OSL and radiocarbon chronology of Late Quaternary sediments
from Valley of the Gobi Lakes, Mongolia and implication to the
glacier retreat in Khangai mountain range

五十嵐雄大 (金沢大学)・Uyangaa Udaanjargal, 國分陽子・渡邊隆広・長谷川精・
Niiden Ichinnorov・勝田長貴・Davaadorj Davaasuren・長谷部徳子
Yudai Igarashi (Kanazawa Univ.), Uyangaa Udaanjargal, Yoko Kokubu, Takahiro
Watanabe, Hitoshi Hasegawa, Niiden Ichinnorov, Nagayoshi Katsuta, Davaadorj
Davaasuren, Noriko Hasebe

オルゴイ湖はモンゴル中南部「Valley of the Gobi Lakes」と呼ばれる湖が集中している谷に存在し、この地域の湖の主な水供給源であるハンガイ山脈の麓に位置する湖である。本研究では、オルゴイ湖で掘削された長尺コアに石英、カリ長石を対象とした光励起ルミネッセンス（以下 OSL）年代測定と堆積物 TOC、植物残査、貝化石を対象とした放射性炭素（以下 ^{14}C ）年代測定を適用し、年代の比較・検討を行うことでオルゴイ湖における連続的な時間的情報を提供する。

OSL 年代測定用サンプルは 17OLG02 から一定間隔で 7 点を採取し、測定対象鉱物である石英とカリ長石を分離した。波長 470 nm 青色励起光による石英の Blue-OSL, 830 nm 赤外励起によるカリ長石の Infrared stimulated luminescence（以下 IRSL）で年代測定を行なった。 ^{14}C 年代測定用サンプルは、17OLG01, 17OLG02 両コアから TOC 8 点、植物残査 6 点、貝化石 3 点を採取し、JAEA 東濃地科学センターおよび加速器分析研究所で加速器質量分析計（AMS）により年代測定を行なった。暦年代校正曲線は Intcal20(Reimer et al.,2020)を参照した。

石英 OSL 年代は $0.6 \pm 0.1 \text{ ka}$ から $10.7 \pm 2.5 \text{ ka}$ の範囲、カリ長石の IRSL は、 $1.1 \pm 0.1 \text{ ka}$ から $52.9 \pm 5.0 \text{ ka}$ の範囲の値が得られた。 ^{14}C 年代は、 1.4 ka から 48.6 ka の値が得られた。TOC の年代は、深度約 40 cm から深度約 400 cm にかけて年代の逆転があったが、貝化石および植物残査の年代は同一の線型的な増加傾向を示していた。本研究では、深度 $750 \pm 2 \text{ cm}$ の同一層で 3 点の植物残査を測定しており、それらの年代、および $\delta^{13}\text{C}$ はよく一致していた。以上より、 ^{14}C 年代軸の信頼性は高いと考えられる。カリ長石 IRSL と ^{14}C 年代を比較すると、深度 580 cm, 870 cm, 1050 cm の IRSL 年代は誤差範囲内で ^{14}C 年代と整合的であった。石英 OSL 年代はそれらとは不一致な若い年代を示した。 ^{14}C の校正年代を、確率密度分布として示し、R パッケージ Bchron (Parnell et al., 2008)を用いて、年代—深度モデルを作成した。ITRAX XRF スキャンによって測定された地球化学的データおよび堆積物特性より、融解水流入イベントが示唆された層があり、それらは湖底より 550-560 cm, 850-860 cm の深度であった。これら長尺コアの分析結果の変動に年代軸を与え、オルゴイ湖での環境変動記録を議論する。

E-mail: igarashi1012@stu.kanazawa-u.ac.jp

萩平遺跡から出土した礫群の被熱推定と年代測定 Heating and dating of gravels excavated at Hagihira site

原之園 大一, 豊田 新 (岡山理科大学) 長井謙治 (愛知学院大学)

D.Haranosono, S.Toyoda (Okayama University of Science)

K.Nagai (Aichi Gakuin University)

萩平遺跡は愛知県新城市川路萩平に位置する 1 万年程前の遺跡である。この遺跡から 2019 年度の調査で礫群が出土した。出土した礫は外観から人為的な被熱があったと思われる。礫の岩石に含まれる石英を用いて ESR による被熱推定と年代測定を試みた。

遺跡の土層図を図 1 に示す。5 層から採取された資料 No20, 21, 55 の 3 試料、4 層から採取された資料 No57, 2152 の 2 試料の計 5 試料を用いた。

被熱推定については、切断し粉碎した試料をそのまま ESR 測定を行った。資料 No21 については被熱温度に差異があるか調べるために試料の内部と外部の 2 片を測定した。測定後、同じ試料を 300°C で 15 分加熱してから再度測定し、さらに 2500Gy のガンマ線を照射し、300°C で 15 分加熱して測定を行った。年代測定には試料を切断した後 250 μ m~75 μ m の粒径に分別して石英を抽出するための化学処理を行い、0,100,200,300,700,1000,2500Gy のガンマ線を照射し、ESR 測定を行った。

被熱推定では室温測定で E₁ 中心のスペクトルを観測した。資料 No20, 21(内部と外部)、57 については自然の状態で ESR 測定で信号が得られた。そのため石英中に酸素空孔が存在しているため加熱をされていない、もしくは 600°C 以下の温度で加熱をされたと考えられる。資料 No55, No2152 は 2500Gy のガンマ線を照射した後も信号が検出できなかった。試料の岩石が若いという可能性もあるが、おそらくこれらの試料では 600°C 以上の温度で加熱され酸素空孔が消滅したと考えられる。

年代測定では低温測定で Al 中心及び Ti-Li 中心のスペクトルを観測した。それらの信号強度の線量応答から総被曝線量を得た。なお、資料 No2152 は石英の抽出ができなかったため年代測定を行えなかった。年間線量率については、フッ化水素酸を用いて石英の表面を溶解したため、アルファ線の寄与を無視し、ベータ線量は礫内部の線量を用いた。ガンマ線量には礫内部と礫群周辺土壌のガンマ線量の平均値を使用した。

資料 No20, 21, 57 は 100ka 程度の年代を示し、資料 No55 は Al 中心で 40ka, Ti-Li 中心で 20ka の年代を示した。資料 No55 は 5 層に帰属する礫群であることから Ti-Li 中心の年代は整合性のある年代である。被熱推定の結果で資料 No55 は高温で焼かれていることからこの礫はこの年代に焼かれたと考えられる。その他の試料については被熱推定の結果から加熱されていないもしくは低い温度での加熱という結果が得られていることから、加熱が不十分で信号がリセットされず、古い年代を示したと考えると整合性のある説明となる。

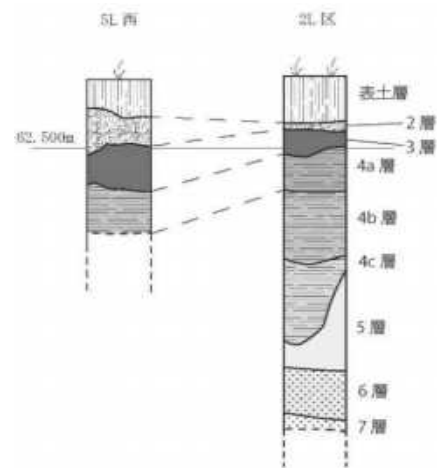


図 1 萩平遺跡の土層図^[1]

References:

- [1] 長井謙治編 2020『愛知県新城市川路萩平遺跡A地点隣接地の発掘記録6』(愛知学院大学考古学発掘調査報告 29) 愛知学院大学文学部歴史学科, 4 頁

重晶石中の鉛濃度が CL 発光に与える影響

CL emission in barite affected by lead concentration

富田麻起子 豊田新 西戸裕嗣 (岡山理科大学)
Makiko Tomita and Shin Toyoda
and Hirotugu Nishido (Okayama University of Science)

硫酸塩鉱物に属する重晶石(Barite: BaSO_4)は熱水鉱床や二次鉱床、堆積鉱床などで産出し、不純物元素としてストロンチウムや鉛を含む。放射線ルミネッセンス(RL)と X 線ルミネッセンスを用いた先行研究では、鉛が発光中心の 1 つであることが示された (Guft et al.,1985)。今回用いるカソードルミネッセンス(CL)は物質に電子線を照射した際に生じる発光現象であり、色や強度、スペクトルピークなどの CL 特性は、物質中の不純物と結晶固有の構造欠陥に依存する。本研究ではカソードルミネッセンスを用い、重晶石中の鉛濃度と CL 強度の関係を明らかにすることを目的とした。

対象試料として産地を異にする計 25 個の天然の重晶石と鉛の濃度を段階的に変化させた合成重晶石を用いた。合成重晶石は硝酸バリウム($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)および硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)、硝酸鉛($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)の水溶液を混合させ、鉛を含む重晶石の合成を行った。

CL スペクトルは走査型電子顕微鏡 (JEOL:JEM-5410) と回折格子分光器 (Oxford: Mono CL2) を組み込んだ SEM-CL を使用し、波長範囲 300-800 nm で分光された CL を光電子増倍管 (PMT) によるフォトカウンティングによって測定を行った。測定データはすべて、標準光源を用いて回折格子および光電子増倍管 (PMT) の感度補正を施した。

測定したスペクトルを解析した結果、一部の天然重晶石および合成重晶石で 350-400 nm (UV-青色領域) 付近のブロードな発光が確認された。

天然の重晶石を EPMA および MA-ICP-MS を用いて化学分析を行った結果、CL 発光を示す試料は鉛を最大 27.8 wt% 含むことが分かった。

天然の重晶石の Pb 濃度と CL 発光強度の関係を調べたところ、5000ppm までは強度が増加し、それ以上では濃度消光が発生することが分かった (図 1)。同様の傾向は合成の重晶石でも観察された。今回の測定から、Pb 濃度は重晶石の CL 発光の発現および強度に影響を与えていると考えられる。

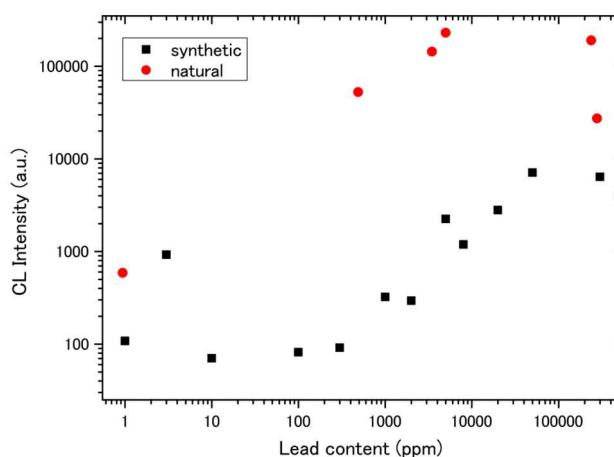


図 1 Pb 濃度と CL 発光強度の関係

[1] Gaft, et al., (1985), Phys and Chemistry of minerals, 11, 255-260.

E-mail: s20pm02tm@ous.jp

人の臼歯を対象にした L band 電子スピン共鳴法を用いた線量測定法における歯の幾何学的な条件が及ぼす影響

Influence of tooth geometry on L band electron paramagnetic resonance dosimetry using human molars

山口一郎（国立保健医療科学院）中井康博・三宅実（香川大学）廣田誠子・クリーゼル ゴンザレス・保田浩志（広島大学）井上一彦（鶴見大学）

I. Yamaguchi (NIPH) Y. Nakai, M. Miyake (Kagawa Univ.) Chryzel Angelica Gonzales. Yasuda, S. Hirota, (Hiroshima Univ.) K. Inoue (Tsurumi Dental Univ.)

人の歯を用いた EPR（電子スピン共鳴）線量計測は、広島・長崎の原爆被爆者の線量評価にも応用されてきている。モバイル化された *in vivo* tooth EPR dosimetry 装置は、米国ダートマス大学の Geisel School of Medicine で開発されたもので[1]、サーフェスコイル型リゾネータは北大で開発されたものも使用可能となっている[2]。

この方法は、核災害や大規模な放射線被曝事故等における緊急被ばく医療のトリアージにも利用が可能だと考えられ、緊急被ばく医療が必要とされるような事故発生に労働者が巻き込まれた際に、トリアージのための線量評価にも用いることが考えられる。

また、これまで被災動物だけでなく、放射線診断を含む放射線診療を受けた患者や放射線診療従事者でも信号が検出され、事後的な線量評価にも用いられると考えられる。

本測定法では試料として用いる歯のエナメル質の厚みが信号の大きさに影響をあたることが確認されているが[3]、より簡易的に計測できる変数として歯の幾何学的な条件と信号との関係を検証し、歯の厚みが信号と関係することを確認した。

今後、放射線に曝露した方々にも幅広くご協力をいただき、線量推計の質の検証を進めることができると考えている。

EPR (electron paramagnetic resonance) tooth dosimetry has been applied to the dosimetry of atomic bomb survivors in Hiroshima and Nagasaki. A mobile *in vivo* tooth EPR dosimetry device has been developed at the Geisel School of Medicine, Dartmouth College, USA [1], and a surface coil-type resonator developed at Hokkaido University is also available [2].

This method is considered to be applicable to triage for emergency medical care when workers are involved in an accident where emergency medical care is required such as a nuclear accident and a large-scale radiation exposure accident. In addition, the signals are detected not only in the affected animals but also in patients who have undergone radiological treatment, including radiological diagnosis, and a medical worker who has engaged with interventional radiology, and are considered to be useful for post-event dose assessment.

In this method, it has been confirmed that the thickness of the tooth enamel affects the magnitude of the signal [3], adding that the relationship between the geometric conditions of the tooth and the signal was examined as variables that can be measured more simply, and it was confirmed that the thickness of the tooth is related to the signal.

In the future, we hope to obtain a wide range of people who have been exposed to radiation to further validate the quality of this dosimetry.

References: [1] Miyake et al., Appl. Radiat. Isot. 52, 1031-1038, 2000

[2] Hirata et al., J Magn Reson.190,124-134, 2008

[3] Umakoshi et al., Health Phys. 113, 262-270, 2017

E-mail: yamaguchi.i.aa@niph.go.jp

人の歯のエナメル質の標準試料作成に向けて
－試料処理方法による信号生成効率の比較－
Preparation of national standard human tooth enamel
- Comparison of dosimetric signal formation efficiency -

戸高安曇・豊田新・館萌々子（岡山理科大学）島崎達也（熊本大学）岡壽崇（日本原子力研究開発機構）山口一郎（国立保健医療科学院）井上一彦（鶴見大学）保田浩志・廣田誠子（広島大学）谷篤史（神戸大学）三宅実（香川大学）水野秀之（量子科学技術研究開発機構）星正治（広島大学）

A. Todaka, S. Toyoda, M. Tachi (Okayama Univ. of Science) T. Shimazaki (Kumamoto Univ.) T. Oka (Japan Atomic Energy Agency) I. Yamaguchi (National Institute of Public Health) K. Inoue (Tsurumi Univ.) H. Yasuda, S. Hirota, (Hiroshima Univ.) A. Tani (Kobe Univ.) M. Miyake (Kagawa Univ.) H. Mizuno (QST)
M. Hoshi (Hiroshima Univ.)

人の歯を用いた ESR（電子スピン共鳴）線量計測は、広島原爆による被曝者について、初めて実用的に行われた¹⁾。その後、さまざまな研究を経て国際標準²⁾が作成されるなど、現在では確立された手法として実用化されてきた。現在、人の歯を用いた ESR 線量計測では、標準試料を用いたキャリブレーション法を用いるのが通例であり、世界各国の線量計測を行う研究室は、それぞれ独自の標準試料を準備している。しかし、これはある意味では線量計測手順が「標準化」されているとは言えない。そこで、今回国内で共通の標準試料を作成することを計画した。ただ、このためには、歯のエナメルの抽出の過程で、作業を行った研究室毎に感度に差が生じないことが必要である。このために、国内5つの研究室で歯のエナメルの調製を行い、吸収線量に対する感度の比較を行ったところ、手法に起因すると考えられる差異は認められなかった。

今後、各研究室でエナメルの抽出作業を行い、それを全部混合することによって平均化し、ガンマ線の標準照射を行って、標準試料のセットを作成する予定である。また、同時に、線量未知の試料を作成して、標準試料と一緒に計測をして相互比較を行う。線量計測の技術を確認することで、国内の一定の研究室どこにおいても、標準化された、歯のエナメルの ESR 線量計測が可能になる態勢とできればと考えている。

References:

- [1] Ikeya et al., Jpn. J. Appl. Phys. 23, L699-701, 1984.
- [2] ISO 13304-1, 2013.

大阪湾近傍の花崗岩に含まれる石英の ESR 信号の評価 ～沖ノ瀬の砂の起源の特定に向けて～

Study on ESR signals of quartz in granite around Osaka Bay to evaluate the origin of Okinose quartz sand

小林稜, 小島響, 谷篤史 (神戸大学 人間発達環境学研究所)

Ryo Kobayashi, Hibiki Kojima, Atsushi Tani

Graduate School of Human Development and Environment, Kobe University

大阪湾は瀬戸内海北東部に位置する海域である。明石海峡から東南方向 12 km (淡路島東方沖) には、水深 25-45 m と周辺海域と比較して浅い沖ノ瀬と呼ばれる浅瀬が存在し、海底表層には波長 20-100 m のサンドウェーブが観測されている¹。サンドウェーブ形成の要因となる潮流や残差流などの流動特性についての研究がシミュレーションにより行われているなか², サンドウェーブの数年にわたる観察ではその移動は認められず、沖ノ瀬に堆積している砂がいつどのように移動してきたのかは明らかにされていない。沖ノ瀬に堆積している砂の大部分が石英であることから、大阪湾近傍の花崗岩および花崗閃緑岩に含まれる石英が起源ではないかと予想される。石英の ESR 信号から起源推定を行った研究³があることを参考に、本研究ではその起源を特定する試みとして、沖ノ瀬の砂と花崗岩や花崗閃緑岩に含まれる石英の ESR を測定し、その ESR 信号強度を比べることによって沖ノ瀬に堆積している砂の起源に迫ることができるかを議論した。

大阪湾近傍の花崗岩および花崗閃緑岩を六甲地域 (6 試料), 加古川流域 (2 試料), 淡路島 (8 試料) から採取した。ハンドクラッシャーを用いて破碎し、粒径 500-1000 μm のものを 10 wt% HCl に浸し一晩静置した。洗浄後、30 wt% H_2O_2 に漬け再び一晩静置し、乾燥後にネオジム磁石で磁性鉱物を取り除いた。さらに、40 wt% HF に漬け 2 時間処理を行った。また、沖ノ瀬の砂は 2018 年に実施された深江丸による海洋調査で採取したのを用い、同様の処理を行った。処理後の試料に常温で γ 線を 9 kGy 照射し、X バンド (9 GHz) ESR 分光器を用いて ESR 測定を行った。77 K での測定では、掃引時間 4 min, 時定数 0.03 s, 磁場変調 0.1 mT (100 kHz), マイクロ波強度 1 mW とした。これに加え、室温でも ESR 測定を行った。また、XRD によりすべての試料はおもに石英であることを確認した。

沖ノ瀬の砂と花崗岩帯の石英の 77 K での ESR 測定から、いずれの試料でも Al 中心と Ti-Li 中心の信号がみられた。また、試料によって Al 中心に比べ Ti-Li 中心の強度が変わっていることが分かった。そこで、その強度比を試料間で比較したところ (Figure 1), 沖ノ瀬の砂の Ti-Li 中心 / Al 中心の比 3.2 に対し、淡路島の 1 試料 (野島花崗閃緑岩) をのぞき、いずれの地域でも同程度またはそれより大きい値となった。このことは、多様な起源を持つ可能性がある沖ノ瀬堆積物の砂には Ti-Li 中心 / Al 中心の比の大きな試料 (布引花崗閃緑岩や加古川流域の花崗岩類) の混入している割合は小さいことを示唆している。詳細を議論していくためには試料の採取地を増やしていく必要はあるが、今回の結果からは、淡路島中部の洲本地域を起源とする洲本花崗閃緑岩、淡路島北部を起源とする岩屋花崗岩、神戸市六甲地域を起源とする六甲花崗岩が沖ノ瀬の砂の主な供給源ではないかと考えられる。発表では、常温での測定結果についても紹介し、議論する。

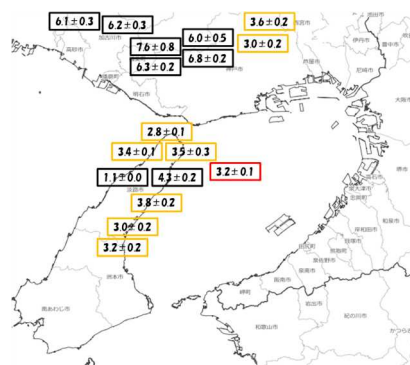


Figure 1. Ti-Li 中心/Al 中心の ESR 信号強度比の値と試料の採取地点。

References

- [1] 八島邦夫 (1992) 水路部技報, 10, 79-89.
- [2] Uchiyama *et al.* (2018) Marine Pollution Bulletin, 130, 40-54.
- [3] Shimada *et al.* (2018) Geochronometria, 43, 155-161.

E-mail: 190d407d@stu.kobe-u.ac.jp

TBAB と TBPB セミクラスレートハイドレートにおける ESR スペクトルの違いについて

Differences in ESR spectra of TBAB and TBPB semi-clathrate hydrates

三輪 泰大, 谷篤史 (神戸大学 人間発達環境学研究科)

Yasuhiro Miwa¹, Atsushi Tani¹

¹Graduate School of Human Development and Environment, Kobe University

セミクラスレートハイドレートは, tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB, C₁₆H₃₆BrN) や tetra-*n*-butylphosphonium bromide (TBPB, C₁₆H₃₆BrP) に代表される塩と水からなる物質のうち, 陽イオンが水分子ネットワークにより包接され, ホスト分子である水分子の一部がゲスト物質により置換されたカゴ構造を持つ水素結合性物質である. 空のカゴを持つことからガス貯蔵媒体としての利用が検討され, 貯蔵効率の改善が求められている. これまでにゲスト物質によりガス包蔵量に違いがあることが報告され, その差異については結晶構造による可能性が示唆されている[1]. 一方で, 貯蔵効率の改善に関しては元のカゴ構造のままでは頭打ちの状態であり, ゲスト物質とカゴ構造を形成する水分子との内部での相互作用やカゴ構造に何らかの変化を及ぼす反応を理解することで, より隙間の空いた構造を生み出すことが可能となる. また, これまでのガスハイドレートへの γ 線照射の研究からゲスト分子とホストの水分子が反応することは確認されているが, その量は限定的で貯蔵空間の増大は見込めない. そこで, 積極的に OH ラジカルを生成し, より多くのホスト分子をゲスト分子と反応させることを目論み, H₂O₂ を添加したハイドレートの利用を考えている. 本研究では, H₂O₂ を添加した TBAB/TBPB ハイドレートに γ 線照射を行い, ゲスト物質による差異と H₂O₂ 添加の有無による生成するラジカル種の比較を ESR 法により行った.

TBAB および TBPB ハイドレートは 40 wt% TBAB 水溶液と 37 wt% TBPB 水溶液を-20°C に静置することによりそれぞれ作製した. H₂O₂ を含む TBAB/TBPB ハイドレートも合わせて作製した. 試料を液体窒素に浸した 77 K で, ⁶⁰Co 線源の γ 線 (44.8 Gy/h) により 6 時間照射を行った. 照射後, 試料を ESR 試料管に入れ測定を行った. 計測には, Xバンド (9 GHz) ESR 分光器を用い, 磁場変調は 100 kHz, 0.1 mT, マイクロ波強度は 1 mW とし, 120-276 K の範囲で昇温測定と Xe ランプ照射による光退色の確認を行った.

γ 線照射後の TBAB ハイドレートは濃青色に, TBPB ハイドレートは青色に変化した. また, TBAB ハイドレートに対して光照射を行うと照射時間の経過とともに無色に変化し, 光退色が確認された. 図 1 (a-c) に γ 線照射後のスペクトル, 光退色時のスペクトルおよびその 2 つの差スペクトルを示した. 差スペクトルでは, 中央部分に相対的に大きな 1 組の信号が確認された. この変化はアミン系ゲスト分子のハイドレートに対する γ 線照射時にも見られる変化[2]であり, 水和電子が捕捉されていることに基づくと考えられる. また, 図 1 (a) に示した γ 線照射後のスペクトルでは 5 組の信号が確認された. この信号は, γ 線照射した TBAB 塩で見られる *n*-ブチルラジカル[3] とよく似た信号であったが, 強度比が違うことも確認できた. その理由については現在考察中である. さらに, ゲスト物質間で色の差異が見られた点について ESR スペクトルでは, 分裂幅に違いがあることが分かった. このことから, 水分子ネットワークに対するゲスト物質の動きに違いがあると考えられる. 発表では, H₂O₂ 添加の有無による反応の差異についても比較を行う.

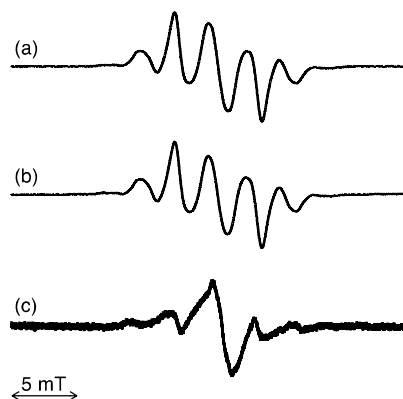


図 1 (a) γ 線照射後の TBAB ハイドレート (b) 光退色スペクトル (c) (b)-(a)の差スペクトル

[1] H. Hashimoto et al. (2017) *Scientific Reports* 7, 17216. [2] A. Tani et al. (2014) *The Journal of Physical Chemistry B*, 118, 13409-13413. [3] E. J. Burrell (1960) *The Journal of Chemical Physics*, 32, 955.

等温アニーリング実験による
 γ 線を照射した千葉石に含まれる有機ラジカル種の ESR 観察
Isothermal annealing ESR observation of organic radical species
in gamma-irradiated chibaite

横山優花¹, 磯谷舟佑¹, 西戸裕嗣², 谷篤史¹

(1 神戸大学 人間発達環境学研究科, 2 岡山理科大学 生物地球学部)

Yuka Yokoyama¹, Shusuke Isogai¹, Hirotsugu Nishido², Atsushi Tani¹

¹ Graduate school of Human Development and Environment, Kobe University

² Faculty of Biosphere-Geosphere Science, Okayama University of Science

ホスト分子がゲスト分子を包接している化合物を包接化合物といい、身近なところでは医薬品等に使用されている。メタンハイドレートで有名なガスハイドレートも包接化合物であり、水分子がカゴ状構造を形成し、ゲスト分子である低分子有機化合物がそのカゴの中に取り込まれ、結晶となっている。このような包接化合物の物性には、ゲスト-ホスト分子間だけでなく、ゲスト分子間の相互作用が反映される。ゲスト分子間相互作用の例として、 γ 線照射したガスハイドレートでは、生成されたラジカル種とゲスト分子の間で水素原子が授受される「水素原子移動現象」が確認されており、その活性化エネルギーが求められている(e.g. Ohgaki *et al.*, 2008)。しかし、水素原子移動現象の詳しいメカニズム、特にダイナミクスは明らかになっていない。そこで、ケイ酸がガスハイドレートと同様の構造を形成するシリカクラスレートの千葉石(Momma *et al.*, 2011)に着目した。ガスハイドレート (H₂O 骨格) とシリカクラスレート (SiO₂ 骨格) ではカゴ状構造の硬さが違うため、水素原子移動現象へ与える影響が異なると推察される。千葉石中におけるラジカル種を介した水素原子移動現象の観察からそのダイナミクスを調べ、ガスハイドレートと比較することでクラスレート構造の物理化学的性質について議論を進めることを考えている。これまで、千葉石における水素原子移動現象の有無を確認するために、等時アニーリング実験を行って千葉石中のラジカル量の変動を調べてきた。その結果、ラジカル種により増加・減少する温度域が大きく異なっていること、また、各温度で増加傾向がみられるラジカルが存在する一方で、減少傾向がみられるラジカルも存在することがわかった。このことから、千葉石中で水素原子移動現象が起こっている可能性は高いと考えられる。

本研究では、各温度域でどのような反応が千葉石中で起こっているのか考察するために、千葉石中のラジカル量の時間変化を調べた。等時アニーリング実験で特にラジカル量の変化が大きくみられた 200, 230, 260 K で等温アニーリング実験を行ったところ、200 K と 260 K では水素原子の量が減少し、*tert*-ブチルラジカルの量が増加する様子が確認できた。この結果から、水素原子がイソブタンから水素を引き抜き、水素分子と *tert*-ブチルラジカルが生成される反応(Lin *et al.*, 2017)が千葉石中で起こっているのではないかと考えている。今回の発表では温度上昇に伴う千葉石中の反応の変化についても考察する予定である。

E-mail: 203d415d@stu.kobe-u.ac.jp

千葉石にみられる二つの有機ラジカルの挙動について

Behavior of two organic radicals in chibaite

磯谷舟佑¹, 横山優花¹, 西戸裕嗣², 谷篤史¹ (¹神戸大, ²岡山理科大)

Shusuke Isogai¹, Yuka Yokoyama¹, Hirotsugu Nishido², Atsushi Tani¹

¹ Graduate School of Human Development and Environment, Kobe University, Japan

² Faculty of Biosphere-Geosphere Science, Okayama University of Science, Japan

千葉石とは、二酸化ケイ素(SiO₂)がかご状の結晶構造(シリカクラスレート)を形成し、そのかごの中に炭化水素などのガス分子を包接している化合物である[1]。千葉石は天然のガスハイドレート(メタンハイドレートなど)と同様の包接化合物である。天然のガスハイドレートの構造 I 型にあたる結晶構造をもつメラノフロジャイトのみ天然で発見されていたが、2011 年に構造 II 型にあたる結晶構造をもつ千葉石の論文[1]が発表された。構造 I 型に比べて大きいかご(十六面体)を持つ構造 II 型の千葉石には、メタンやエタンに加えて、プロパンやイソブタンといった大きな炭化水素ガスも包接されている。千葉石は、千葉県南房総市荒川の前期中新世の海底堆積層群を高角に切るような石英脈から発見された。石英脈から発見されたことから堆積岩層の形成の後に千葉石は生成されたと考えられているが、千葉石の生成年代についてはよく分かっていない。千葉石には天然の試料にメチルラジカルや *tert*-ブチルラジカルなどのラジカル種が残存していることが示されている。これらの有機ラジカルを用いて千葉石の ESR 年代測定ができるかもしれない。これまでの研究でメチルラジカルは約 300℃までは加熱しても千葉石中に残存すること、温度域によってラジカル量が増減することが分かってきた。本研究では、各温度によるラジカル量の増減の詳細を明らかにすることを目的とし、千葉石の等時アニーリング実験と等温アニーリング実験を行った。

千葉石を乳鉢で砕き、 γ 線照射試料(100–500 Gy 照射)と未照射試料を準備した。それぞれ小型電気炉を用いて試料を 150–420℃の範囲で 30℃ずつ昇温させ、それぞれ 15 分間ずつ加熱する等時アニーリング実験をし、ESR 測定を行った。また、別の試料を用いてラジカル量が増減する温度域で等温アニーリング実験を行った。計測には、X バンド(9 GHz)ESR 分光器を用いた。磁場変調は 100 kHz, 0.1 mT, マイクロ波強度は 1 mW で測定した。

今回は有機ラジカルとしてメチルラジカルと *tert*-ブチルラジカルが常温で観測される試料を用いた。等時アニーリング実験に関しては、メチルラジカルの量は 180–240℃で一旦減少、240–300℃で増加した後、300℃からは減少し消失、*tert*-ブチルラジカルの量は 180–240℃で増加した後、240℃からは減少した。二つのラジカル種の量は 180–300℃の温度域で逆の相関を示していることが分かった。発表では、これらのラジカルの量の関係を明らかにするためのこの温度域での等温アニーリング実験の結果も紹介し、生成年代の推定にこれらのラジカル種を用いることができるかについて議論する。

[1] K. Momma *et al.* (2011) *Nature Comm.*, 2, 196.

月極域探査にむけたレーザー水同位体分析法の開発

大阪大学大学院理学研究科 山中千博、村山純平、瀧上駿
茨城大学理学部 橋爪光、レーザー総研 染川智弘

月の砂漠に水を求めて

20世紀の初め、スウェーデンの地理学者 Hedin (Sven Anders Hedin) が、タクラマカン砂漠を調査し、さまよえる湖「ロプノール」を発見した。井上靖の小説「楼蘭」の元になったエピソードである。月も長らく、砂漠のように水のない天体であると思われてきた。実際、20世紀半ばのアポロ計画で採取された月岩石試料の初期分析では、米国 Pasadena の地球水の混入によって月面水の判別はできなかった。その後精密分析により、一部の鉱物やガラスの中に水が発見され^{[1][2]}、これらは月マントル中に存在した、「内部水を含む試料」が時間を経て表面に現れたもの、と推測されている。さらに、近年、リモートセンシング技術の発達により、月の極域表面には微量の水が存在することが示されている^[3]。

宇宙機搭載可能な装置として、レーザー同位体分析法は、装備が軽量に構成されるので有用である。レーザー法は、同位体分子ごとによって吸収波長がわずかに異なることを利用して測定物質の数密度決定や同位体分析を行う手法であり、既に地上では、半導体レーザーを用いた微量水分計測や軽ガスの同位体測定法が普及している。現在、我々は惑星科学的に意味ある精度を保ちつつ、宇宙機搭載用の軽量かつ堅牢なレーザー微量水・同位体分析装置を実用化することを目的として研究開発を行っている。水分子を構成する安定な水素同位体はDとHの2種類で、蒸発時などにその質量同位体分別効果が大きいことが知られている。一方、月面に供給される水素原子は、太陽風（極端なH rich）であるか、あるいは隕石や彗星によって持ち込まれるDを含有した氷・鉱物と考えられる。

同位体の異常度は、地球の標準海水からの偏差： δ 値で評価され、

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ [‰]} \quad \text{パーミル単位} \quad \text{ただし } R = \text{微量同位体量} / \text{主同位体量}$$

である。より詳細には、酸素同位体 ^{16}O と ^{17}O 、 ^{18}O を用いて、それぞれの δ 値をとることで、質量分別作用と太陽系における起源の違いを区別できる。太陽系物質の同位体濃度を考慮すると、水素同位体では 10‰、酸素同位体の起源を区別するためにおよそ 1‰の精度が要求される。

月面における同位体測定法

狭帯域の近・中赤外レーザーを用いたレーザー同位体分析装置としては、多重反射ヘリオットセルを用いた TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer)法があり、さらに現在では、反射率 99.99%以上の鏡で構成された光共振セルを用いたさまざまな手法 (Cavity Enhanced Spectroscopy: CES) が開発されている。一般に、測定物質ガスは共振器内に導入され、共振により km 以上に長大化した光路長を利用し、わずかな吸収係数を持つ吸収線にレーザーを同調して測定するものである。なかでも CRDS (Cavity Ring down Spectroscopy) 法は、80年代から開発された CES のルーツ的な手法で、我々は宇宙機搭載用の小型 CRDS 装置の開発を進めてきた。図 1 に、CRDS 法の原理を示す。CRDS 法では共振を利用するため、共振器 (キャビティ) 長をレーザー半波長の整数倍にする必要がある。これでは、透過できる波長は、共振器の自由スペクトル幅 (FSR) で定まってしまうため、レーザー波長を掃引するだけでは、吸収スペクトルをとらえられない。よって共振器長を同時に変調させる必要があり、このため piezo素子やその他の機構が用いられる。CRDS 法の特徴は、共振に達した瞬間にレーザーを遮断することで、そこからの透過光の時間減衰を計測することで、目的物質の吸収量に換算できることである。つまり通常の吸収分光法のように、入射/透過光を測定する必要はない。

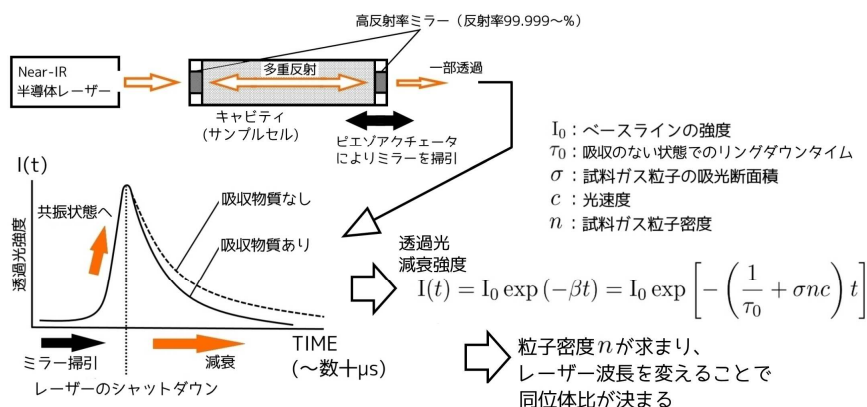


図1 CRDS装置の概略

惑星探査に用いるためには、装置サイズやペイロードに大きな制限がかかる。長さ50cmのCRDSは、当然サイズの縮小を余儀なくされる。市販のCES装置(CRDSやICOS法)は、すべて地球環境下で動作させる前提で用いられ、装置に連続的に気体をフローさせながら測定を行っている。しかし月面は高真空であり、2週間ごとに訪れる昼夜の温度差は激しい。得られる水は極めて微量であって、完全な閉鎖系で測定することが必要である。また、月面極域では昼間の太陽光は水平かつ、探査器片側方向から照射されることになり、その温度アンバランスを補うための電力の確保も問題となる。

以上のような問題を整理、解決するには、月面環境と含有水分量の想定を十分正確にすることと、用いる電力と断熱性を正しく踏まえた装置設計が必要であり、そのためには数ある水同位体吸収線の中から、月面の水同位体計測に最適な波長を選択し、ある程度の環境変動にも対応する正確な同位体比検量技術を確認することが必要である。図2に開発された小型CRDSのプロトタイプと分析装置を示す。これをベースにさらなる開発を進めている。

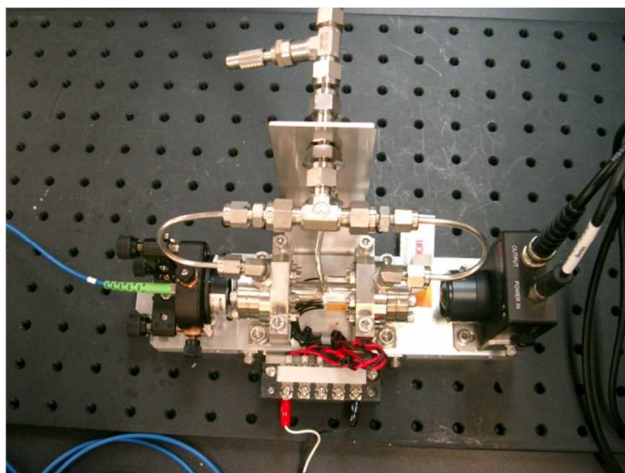


図4 左図: JST-JAXA 宇宙探査イノベーションハブ(2016-2019)にて開発された共振器長5cmの小型CRDS装置: ((株)神栄テクノロジー、産総研、阪大、茨城大、鹿児島大)、右図: 小型CRDS法による水同位体測定装置

Reference

- (1) Saal, et al., *Nature* **454**, 192 (2008)
- (2) Saal et al., *Science* **340**, 1317 (2013)
- (3) Honniball, et al., *Nature Astronomy* (2020) doi.org/10.1038/s41550-020-01222-x

オンライン会議メモ

1. 発表・討論方法

- (1) 発表者は、発表の動画を作成し、You Tube に各自でアップロードする。
- (2) 発表者は、3-4 枚程度のフラッシュトーク用のスライドを作成し、事前に送付しておく。
- (3) 参加者は討論セッションの前までに、発表動画を視聴しておく。
- (4) ZOOM を使用して討論セッションを開催する。
- (5) 討論セッションでは、3分程度の各フラッシュトークの後討論を行う。参加者はチャット等で質問を送付し、質問をもとに議論を行う。

2020 年度合同研究会web サイト <http://dinosaur.ous.ac.jp/ipg/project/esram37.html>

動画の作成方法

1. Power Point で作成する方法

- (1) 説明するスライド画面を表示する (2) メニューの挿入 右の方のオーディオを選択
- (3) 赤丸を押して録音スタート 青四角で終了 (4) すべてのスライドについてオーディオを挿入
- (5) mp4 を選択して保存 (時間がかかります) (6) mp4 ファイルが作成されていることを確認

2. Zoom を使用する方法

Zoom を使用し、「マイ個人ミーティング」で、参加者なし、画面共有でパワーポイント等の画面を表示して発表を行う。この時に録画をしておく。終了後、mp4 ファイルが作成されていることを確認。Power Point にオーディオを挿入する方法ではポインタを表示できないが、Zoom ではそれができる利点がある。

You Tube への動画をアップロード

1. You Tube アカウントの作成

- (1) <https://www.youtube.com> へアクセス (2) 右上ログインをクリック (3) Google アカウントでログイン (ない場合には作成が必要) (4) You Tube 画面に戻るので、右上のご自身のアイコンをクリック
- (5) 出てくるメニューの一番上「チャンネルの作成」をクリック (6) 「始める」をクリック、自分の名前を使うの「選択」をクリック

2. 動画ファイルを You Tube へアップロード

- (1) 右上の右から4つ目、「作成」のアイコンをクリック (2) 「動画のアップロード」を選択、(詳細をクリック の場合があります) (3) 「ファイルを選択」をクリックしてパソコンの中のファイルを選択
- (4) 必要があればタイトルを変更 (5) 「動画リンク」の URL を記録 (視聴者はこの URL にアクセスすることになる) (6) 下へスクロールし、いいえ子供向けではありません を選択
- (7) 次へ をクリック (2回) (8) 公開設定 「限定公開」を選択することを推奨
- (9) 保存 をクリック このあと動画の処理が終わるのを待つ

3. 15 分以上の動画の場合

- (1) You Tube のご自身のホーム画面で右上のご自身のアイコンをクリック
- (2) 「チャンネル」を選択 (3) 右上のご自身のアイコンをクリックし、「設定」を選択
- (4) 「チャンネルのステータスと機能」をクリック (5) スマートフォンによる確認が必要な機能 をクリックし、電話番号を入力し、SMS によるコードを受け取って、入力すると、この機能が有効になる。
- (注) 15 分以上の動画の場合は、この機能を有効にしてから動画ファイルをアップロードしてください。

ESR 応用計測研究会事務局より

2019末からのコロナ渦のもと、皆様大変な日々をお過ごしのことと存じます。当合同研究会においても、当初2020年中に予定しておりました、つくば・産総研での研究会開催は取りやめと相成りましたが、岡山理大の豊田さんのご尽力でZoomによるオンライン開催を行うことができました。関係された皆様のご尽力に感謝致します。オンラインでも例年に違わぬご参加、熱心な御議論いただいた皆様に厚く感謝申し上げます。

当研究会は、株式会社 JEOL RESONANCE様からの開催協賛を頂いております。ご支援のほど、御礼申し上げます。なお、本冊子は、研究会開催後の2021年3月31日の発刊です。

(1) メーリングリスト

ESR 応用計測研究会および、ルミネッセンス年代測定研究会は、同じメーリングリストサーバーを運用しています。esram-lumi@ml.esram.sunnyday.jp が会員宛メールです。参加ご希望の方は、cyamanaka@ess.sci.osaka-u.ac.jp にメールをお送りください。

(2) 運用

研究会開催費に関しては、原則研究会開催時に参加者から頂く形式です。研究会の個人年会費はございません。

(3) ESR 応用計測研究会誌のオンライン化

<http://esram.sunnyday.jp/index.html> 以下に PDFを掲載予定。

(4) 原著論文の投稿

原著論文は査読制をとっています。研究会の会誌はISSN 番号も保有しております。年に1回の出版ですが、迅速な出版、あるいはジャーナルに掲載しきれないデータ集、卒論や修論などのエッセンスなどの記録に是非ご利用ください。なお、投稿料は無料です。また、本会誌はESRを含む基本的にあらゆる計測を対象としていますので、FTやルミネッセンス関連の投稿も歓迎いたします。

The 37th Workshop on ESR Applied Metrology

第 37 回 ESR 応用計測研究会

2020 年度ルミネッセンス年代測定研究会

第 45 回フィッション・トラック研究会 合同研究会

日程: 2020 年 2 月 20 日 (土) ON LINE

発表公開期間 (youtube) 2月15日 - 2月22日

山中 千博 (阪大)、豊田 新(岡山理大)、谷篤史(神戸大)

ESR 応用計測 第 37 卷 *Advances in ESR Applications*, 37, 2021

発行所 ESR 応用計測研究会

事務局 〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1

大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻 F216

発行人 山中 千博

発行日 令和 3 年 (2021 年) 3 月 31 日 (PDF)

JES-X3 series



電子スピン共鳴装置

JES-X310 / X320 / X330

低雑音Gunn発振器を改良し
従来より高感度化を実現しました。

電子の挙動を間接・直接的に
評価できる分析機器です。

年代測定から化学分析まで行えます。



ESRの適応対象

