

海底熱水性重晶石の
放射非平衡年代測定

2017

岡山理科大学大学院

理学研究科

材質理学専攻

内田 乃

Abstract

The ^{226}Ra - ^{210}Pb and ^{228}Ra - ^{228}Th ages were obtained for barite crystals of 9 samples in the hydrothermal sulfide deposits collected from the Okinawa and the Southern Mariana Troughs.

Firstly, the measurement system was calibrated with standard samples which were synthesized in the present study. Pitchblende was mixed with powdered quartz to make a U standard. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was mixed with NaCl to make a Th standard. KCl was used as a K standard. It was confirmed that the U, Th and K concentrations obtained for GSJ (Geological Survey of Japan) samples (JG-1a, JG-3, JB-3, JR-1 and JA-2) are consistent with the literature values.

It was shown that ^{222}Rn , a nucleus between ^{226}Ra and ^{210}Pb , does not escape from barite crystals extracted from hydrothermal sulfide deposits, indicating that barite is a closed system for the ^{226}Ra - ^{210}Pb dating method.

For the first time, the ^{226}Ra - ^{210}Pb and the ^{228}Ra - ^{228}Th ages were systematically obtained for the samples from the Okinawa and the South Mariana Troughs. The ages show that Hakurei Site in Izena Hole field is the youngest, and Yoron Hole field, then, Hatoma Knoll field in the oldest.

Most of the ^{226}Ra - ^{210}Pb and ^{228}Ra - ^{228}Th ages are younger than ESR and U-Th ages, from the Previous Works, where this inconsistency would be explained by the mixture of the barite crystals formed by several hydrothermal events.

目次

第 1 章 自然放射能と年代測定	…	1
1.1 年代測定の必要性	…	2
1.2 初生の放射性同位体を利用した年代測定	…	2
1.3 宇宙線生成核種	…	7
1.4 非平衡年代測定法	…	9
1.5 照射効果を利用した年代測定	…	11
1.6 放射能の測定と年代測定	…	14
1.7 本論文の目的	…	15
第 2 章 半導体検出器による γ 線の分光測定	…	16
2.1 γ 線と物質の相互作用	…	17
2.2 半導体検出器	…	21
第 3 章 低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器による放射能の 校正	…	26
3.1 目的	…	27
3.2 放射平衡	…	27
3.3 試料の作成	…	28
3.4 測定結果	…	29
3.5 GSJ 標準試料の測定	…	30
3.6 まとめと結論	…	31

第4章 海底熱水性重晶石による非平衡年代測定	…	47
4.1 序論	…	48
4.2 先行研究	…	48
4.3 海底熱水性重晶石	…	49
4.4 本章の目的	…	50
4.5 重晶石を用いた非平衡年代測定	…	51
4.6 R_n の損失	…	57
4.7 年代測定の実際	…	61
4.8 結果	…	66
4.9 年代のまとめ	…	67
4.10 考察	…	69
4.11 まとめ	…	73
第5章 総括	…	74
謝辞	…	76
引用文献	…	77
参考文献	…	78
業績	…	79

Appendix

A1. 低バックグラウンド純ゲルマニウム半導体検出器による 地球化学標準試料中の放射性核種濃度の研究室間相互比較	…	90
A2. 貝化石の ESR 年代測定 (サンギラン初期人類遺跡・黄島貝塚・犬島貝塚)	…	98
A3. NaI 検出器で得られたスペクトルへの threshold technique の 適応	…	116
A4. 福島第一原子力発電所の炉心溶融と建屋爆発事故直後の岡山県 岡山市, 埼玉県さいたま市での降下物での放射能測定	…	126

第 1 章

自然放射能と年代測定

1.1 年代測定の必要性

地球、惑星の過去の環境変動を調べることは、その変動の中をどのように人類や生物が生き抜き、進化してきたか、という我々の過去を知りたいという根源的な知的好奇心のためのみではなく、将来における環境変化を予測し、いかに対応していくべきであるかを知るためにも重要な課題である。

また岩石や化石の年代が求められると、それを実際に地質学、考古学などに応用すること、及び新たな指標を用いることで気候変動や惑星形成初期の環境の再現が可能になる。

現在、年代を得るために様々な手法が開発されている。しかし、それらの手法は異なった原理に基づいており、年代として意味のある値を得るためにはそれぞれ異なった条件を満たしている必要がある。試料が測定の条件を満たして初めて正確な年代を得ることができる。

放射性同位体や放射線による照射効果を利用した年代測定法では、 ^{238}U の自発壊変反応やウラン系列・トリウム系列・ ^{40}K などによって自然界で起こる壊変反応による格子欠陥や不対電子などに分類される放射性損傷の量を測定することにより年代を算出する。

次項では、放射性同位体や照射効果を利用した年代測定の原理についていくつかの例を用いてまとめる。

1.2 初生の放射性同位体を利用した年代測定

放射壊変と時間との関係は次の式で表される。

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

ここで N は親核種のある時間 t における数であり、 λ は壊変定数である。

$t = 0$, $N = N_0$ としてこの微分方程式を解くと

$$N = N_0 \exp(-\lambda t)$$

となる。

N_0 は $t = 0$ における N の値である。壊変定数 λ は放射性核種ごとに異なった値をもつ。

T を半減期として

$$\lambda = \ln 2 / T$$

の関係がある。

一方、娘核種についてはいま放射壊変によって生成した娘核種の数を N^* で表すと、娘核種 N_2 全体の時間変化は次のように表される。

$$N^* = N_2 - N_{20}$$

N_{20} は $t = 0$ における N_2 の値である。

現在の時間 t_{20} を0として、過去に遡って時間を数える時間軸を考える。

時間 t の間に放射性娘核種 N^* が生成される数量はその間に壊変する親核種の数量に等しいので、 $N^* = N_0 - N$ で表される。よって次の式が得られる。

$$N = N_{20} + N_2 [\exp(\lambda t) - 1]$$

N と N_2 は現在の量であるので、その測定が可能である。

1.2.1 K-Ar 法

^{40}K の崩壊により生じる娘核種である ^{40}Ar を測定する。 ^{40}Ar が生じる可能性を von Weizsacker (1937)が指摘して以来、原理的には ^{40}K と崩壊性起源の ^{40}Ar の測定によってK-Ar年代測定が可能であることが知られていた。このことを実際の鉱物で Aldrich and Nier (1948)が実証した。1950年代初めにこの方法の基礎的な問題点が追及され、1950年代後半に実用化された。

^{40}K は半減期12.5億年で β 壊変により ^{40}Ca 、電子捕獲により ^{40}Ar に壊変する。

^{40}K が ^{40}Ca 及び ^{40}Ar に壊変する際の単位時間当たりの確率(壊変定数)を λ ,

β , λ_e で表すと ^{40}K としての壊変定数 λ との関係は次のようになる。

$$\lambda = \lambda_\beta + \lambda_e$$

K-Ar 年代測定法は ^{40}K と放射性起源 ^{40}Ar の組み合わせを用いて行う。 ^{40}Ar を $^{40}\text{Ar}^*$ で表すと、 ^{40}K のうちの (λ_e/λ) 倍に相当する分が ^{40}Ar に壊変するので、 $^{40}\text{Ar}^*$ と ^{40}K の間には次の式が成り立つ。

$$^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{K} \frac{\lambda_e}{\lambda} [\exp(\lambda t)] - 1$$

これより年代 t は次式で計算できる。

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{\lambda}{\lambda_e} \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{40}\text{K}} \right)$$

すなわち試料中の ^{40}K 及び $^{40}\text{Ar}^*$ を測定することで、年代 t が求められる。

自然界に存在する K の同位体は ^{39}K , ^{40}K , ^{41}K の 3 つで、それらの現在の存在比は特殊な場合を除いて一定で割合は決まっている。測定器で K を測定し、K の量から ^{40}K は計算で求められる。

$^{40}\text{Ar}^*$ は試料中の Ar 同位体比と量を質量分析装置で測定することにより求める。その際、一般的には試料中の Ar は $^{40}\text{Ar}^*$ 以外には現在の大気中の Ar の値をもった Ar のみが存在するとして、 $^{40}\text{Ar}^*$ は次式で求める。

$$^{40}\text{Ar} = (^{40}\text{Ar})_{\text{total}} - 295.5 \times (^{36}\text{Ar})_{\text{air}}$$

添え字 total は測定した Ar の全量を示し、 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{air}}$ は大気中の Ar の同位体比より 295.5 に相当する。

この仮定を用いることにより、K-Ar 法では 1 つの試料から年代数値を計算できることが大きな特徴である。K は岩石や鉱物中に普遍的に存在するので適用できる試料の種類が多く、また ^{40}K の半減期が 12.5 億年なので原理的に地球生成時から 10ka 程度までの広範囲にわたる年代測定が可能である。

1.2.2 Rb-Sr 法

^{87}Rb は半減期 488 億年で、 β 壊変により娘核種 ^{87}Sr になる。この放射壊変を用いて年代測定を行う。また、Rb は K を含む岩石や鉱物に含まれるので、Rb-Sr 年代測定法に適用できる試料の種類が多い。

親核種である ^{87}Rb は β 壊変して娘核種 ^{87}Sr になる。Rb-Sr 年代を求めるには、 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を測定する必要がある。安定同位体 ^{86}Sr によって規格化すると関係式は次のようになる。

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_i + \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \right) [\exp(\lambda_{87}t) - 1]$$

$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_i : t = 0$ における初生比

$\lambda_{87} : ^{87}\text{Rb}$ の壊変定数

同じ初生比と年代 t をもつ岩石や鉱物試料に対して $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の間では直線関係が成り立つ。

1.2.3 U-Pb 法, Th-Pb 法

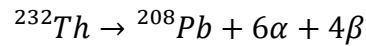
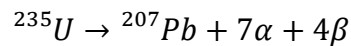
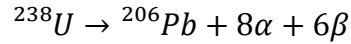
自然界には U として ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U が存在し、いずれも壊変するが、 ^{234}U は ^{238}U の中間壊変生成核種であり、 ^{238}U は最終的に ^{206}Pb , ^{235}U は ^{207}Pb に壊変する。すなわち親核種と娘核種が同じ種類の元素で成立する 2 種類の年代測定法が可能である。

Th は U と化学的に類似した部分があり Th/U は様々な地学現象を通じてそれほど大きくは変動しない。また Th の同位体としては ^{232}Th のみで、多くの中間壊変生成核種を経て最終的に ^{208}Pb に壊変する。Th-Pb 系による年代測定は U-Pb 系によるものと類似している。

^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th の半減期は、惑星系の生成年代とオーダーとしては同じで壊変系列は他の核種に比較してもっとも正確に決まっているのでそれらを用い

て得られた年代は壊変定数の不確定さからもたらされる影響が最も小さい。

U の放射性同位体として ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U が存在し, Pb としては ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb , ^{204}Pb が安定同位体として存在する。 ^{204}Pb のみが放射性起源同位体を含まない。U, Th から Pb に壊変する系は最終的には次のように示される。



ここで、それぞれに対応する壊変定数を λ_8 , λ_5 , λ_2 で表すと、これらは次のような値をもつ。

$$\lambda_8 = 0.155125 \times 10^{-9} / \text{年}$$

$$\lambda_5 = 0.98485 \times 10^{-9} / \text{年}$$

$$\lambda_2 = 0.049475 \times 10^{-9} / \text{年}$$

また現在の U 同位体比は一定と考えてよく $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$ である。

放射性起源同位体を持たない ^{204}Pb で規格化すると、

$^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$ 法

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} \right) [\exp(\lambda_8 t) - 1]$$

$^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ 法

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} \right) [\exp(\lambda_5 t) - 1]$$

$^{232}\text{Th} - ^{208}\text{Pb}$ 法

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}} \right) [\exp(\lambda_2 t) - 1]$$

となる。

ここで添え字*i*が付けられているものは年代 $t = 0$ における各同位体の初生比、その他は現在の値である。これらはアイソクロン法により年代を求めることができる。しかし実際には地表付近にさらされた岩石・鉱物中の U は変質によって失われやすく正確な ^{232}Th 量を求めることは容易ではない。また U, Th-Pb 系が地質年代を通じて完全な閉鎖系を保持していることは必ずしも多くない。

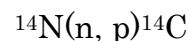
1.3 宇宙線生成核種を用いた年代測定法

娘核種の定常的な生成を用いるものは宇宙線により生成した核種を年代測定に利用する。

1.3.1 放射性炭素法

1947年に存在が確認された ^{14}C は、その直後から生物体試料を対象とする年代測定法として開発され、5-6 万年前程度までの年代をもつ試料に対して現在非常によく用いられている年代測定法である。宇宙線により大気中で作られた ^{14}C は、宇宙線の照射が一定である限り大気中における ^{14}C の量がほぼ一定となっていることを利用する。その年代の精度は ^{14}C が壊変する際に放出する微弱なベータ線をいかに精密に測定できるかにかかっている。木材の年輪や古書記録などとの比較により、その年代値を直接検証できる可能性がある。

宇宙線は絶えず地球に降り注いでいるが、その一部を構成している中性子が大気中の窒素の同位体 ^{14}N との衝突で ^{14}C を生じる。



^{14}C は半減期 5730 年でベータ壊変して再び ^{14}N になるので、宇宙線による照射の条件が一定であれば、大気中の ^{14}C は生成される量と壊変する量とが等しくなるところで一定値をとる。この C はすぐに酸素と結合して CO_2 となり、地表における炭素循環の要素となる。生物は生存している限り大気中の CO_2 と自ら

の組織を構成している C との交換を繰り返しており、生体中に含まれている ^{14}C の炭素全体に対する割合は大気と同じになっている。

生物が外界との炭素交換を行わなくなると、生体中の ^{14}C の割合は時間の経過とともに減少する。 ^{14}C の β 壊変に伴う量の時間変化は次のように表される。

$$N = N_0 \exp(-\lambda t)$$

ここでは N は定常状態における C の量である。

この式より年代 t は次のように表される。

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N}$$

この計算で用いる半減期は、Libby (1952) によってこの方法が開発された当時に定められた値である 5568 年(実際は 5700 年)を用いることになっている。また大気中の ^{14}C 濃度は 1945 年以降の原水爆実験のために発生した ^{14}C の影響や化石燃料の使用によりそれまでの値に対して大きく変化している。そのため、 ^{14}C 年代測定法に用いる ^{14}C の量は 1950 年を基準とする。年代測定値の表示も 1950 年を基準としてそれより前という意味で BP(Before Present)を年代数値の後ろに付ける。

宇宙線の照射量は極地域と赤道地域では約 4 倍も異なっているが、地球の大気循環によってその差は 2-3 年程度で均一化される。海洋の場合は 17 年程度かかるとの報告もある。

1.3.2 ^{10}Be 法, ^{26}Al 法

^{10}Be は宇宙線が大気中の窒素や酸素と衝突して生じる破砕反応により生成される。 ^{26}Al は宇宙線と大気中のアルゴンとの破砕反応によって生成される。また ^{10}Be は地表にさらされている岩石表面に宇宙線があたって、岩石中の珪素や酸素の破砕反応によっても生じる。 ^{26}Al も宇宙線による岩石中の鉄との破砕反

応やアルミニウム、珪素との核反応によっても生じる。それぞれ半減期は 150 万年及び 72 万年である。

^{10}Be 法、 ^{26}Al 法では微化石などが存在しない遠洋性堆積物、マンガン塊、氷などに対する年代測定が可能となる。しかし、 ^{26}Al は ^{10}Be に比べて少ないので試料に制約が多い。

1.4 非平衡年代測定法

放射非平衡を年代測定に用いるものは、放射壊変系列における放射平衡系からのずれを利用する。

U 系列、Th 系列における放射平衡にある状態から、堆積、侵食などのような地質的な過程によって、親核種と娘核種の間での平衡状態としての量比が乱されることがある。その結果、娘核種の量が放射平衡の状態より少なくなるか逆に過剰な状態になり、それらがもとの平衡状態に戻るまでの変化が時間の関数となるので、それを年代測定に利用することができる。

ある系に対してそれを乱す現象が生じた年代を 0 とし、それ以後はその系が各同位体に関して閉鎖系を保持していると仮定すると、娘核種 $[A_d]$ の親核種 $[A_p]$ に対する係数率の時間変化は次式で表される。

$$[A_d] = \frac{\lambda_p}{\lambda_d - \lambda_p} [A_p]_0 [\exp(-\lambda_p t) - \exp(-\lambda_d t)] + [A_d]_0 \exp(-\lambda_d t)$$

ここで、 $[A_p]_0$ 及び $[A_d]_0$ はそれぞれ親核種、娘核種の時間 $t = 0$ における係数率である。

1.4.1 U - Th 法

珊瑚や石灰石などが生成される際には、その中には U は含まれていても ^{230}Th などはほとんど含まれず、その結果としてそれまで海水中などでは平衡状態に

あった U 系列が大きく乱されることになる。しかし、 ^{230}Th は、時間の経過とともにそれぞれの親核種 ^{234}U からの壊変によって娘核種として再び生成され、数十万年後には永続平衡に至る。それに至るまでの放射能比の変化と時間との関係を利用して年代測定に用いる。

海中の生物は炭酸塩硬組織を作る際に海水中に安定な錯イオンとして溶存している U 同位体を取り込むが、Th 同位体はほとんど取り込まず、炭酸塩硬組織の生成時には U に対して Th の存在比は無視できるほど少ない。このような試料では時間の経過とともに ^{234}U の壊変によって ^{230}Th が生成され、その $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ の放射比は約 50 万年で永続平衡に到達する。 ^{238}U の半減期(4.468×10⁹ 年)は ^{230}Th の半減期(7.52×10⁴ 年)に比べてはるかに長いので、 ^{230}Th の壊変を対象とする期間ではほぼ一定と考えてよい。また、 ^{238}U と ^{234}U の間で永続平衡状態になっているときにはそれらの放射能比は 1 とみなしてよい。このような場合には、各核種の放射能比として次のような関係が成立する。

$$\frac{[^{230}\text{Th}]}{[^{238}\text{U}]} = 1 - \exp(-\lambda_{230}t)$$

ここで λ_{230} は ^{230}Th の壊変定数を表し、この式を用いて年代測定をすることができる。

1.4.2 ^{226}Ra - ^{210}Pb 法, ^{228}Ra - ^{228}Th 法

本研究では重晶石中に含まれる ^{226}Ra , ^{228}Ra の壊変を利用して年代測定をする。第 4 章で記述する。

1.5 照射効果を利用した年代測定

放射性損傷を年代測定に利用する。

自然放射線によって生成し格子欠陥や不純物に準安定な状態としてとらえられた捕獲電子は、熱的に安定であれば、地質学的時間スケール間に年代と共にその量が増加していく。ESR(電子スピン共鳴)及びルミネッセンス年代測定ではこれらの電子を観測することによって自然放射線による総被曝線量を求め、年間線量率で割ることで年代を求める(Ikeya 1993)。ここで年間線量率は試料中のU, Th, K含有量を換算係数(Guérin et al. 2011)及び、含水率、粒径、宇宙線等の補正を行い線量へ変換することで求められる。よってU, Th, Kの含有量を正確に求めることはESR年代測定法及び同様の原理に基づいて行なわれるルミネッセンス年代測定において重要なことである。

1.5.1 ESR 法

自然界に存在する各種の放射線によって通常は対電子として存在している試料中の電子の一部が弾き飛ばされて不對電子を生成する。電子は自転運動をしているので電子の周囲には磁界が生じるが、対電子の場合にはスピン方向が逆の電子同士が互いにその効果を相殺して影響が現れない。しかし、不對電子では小さな磁石としての性質が生じるようになる。このようにして生成された不對電子の大部分は 10^{-12} 秒以内に元の対電子に戻るが、一部は結晶中にあった正孔や不純物に捕らえられ安定に存在するようになり、常磁性体としての性質を示すラジカルまたはセンターを生成する。このような不對電子の量は年代とともに増加するので、その単位年代あたりの生成量が分かれば総量から年代が算出できる。

不對電子を持つ試料に一定方向の磁場をかけると不對電子のスピン方向は磁場の向きと平行か反平行のどちらかに揃い、磁場の強さに比例したエネルギー

一差を生じる(図 1.1)。このエネルギー差に相当するエネルギー差のマイクロ波を照射すると、ある磁場の強さ H_T で低いゼーマンエネルギーレベルにあった磁場と平行にスピンの電子がマイクロ波のエネルギーを吸収して反平行となり、高いゼーマンエネルギーレベルになる。

$$h\nu = g\beta H_T$$

ここで h はプランク定数、 ν はマイクロ波の周波数、 β は磁場モーメントの最小値を表す。 g は構造や電子状態に関する系に特有な定数で g 値と呼ばれ、常磁性体では1-6程度の値をとる。したがって特定の g 値をもつ信号を対象とし、ESR強度を測定することにより試料が保持している不対電子量に対応する量を得ることができる。

試料が得た総被曝線量を ESR の信号強度として、試料が1年あたりに受ける年間線量率で割ることで年代が求められる。

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

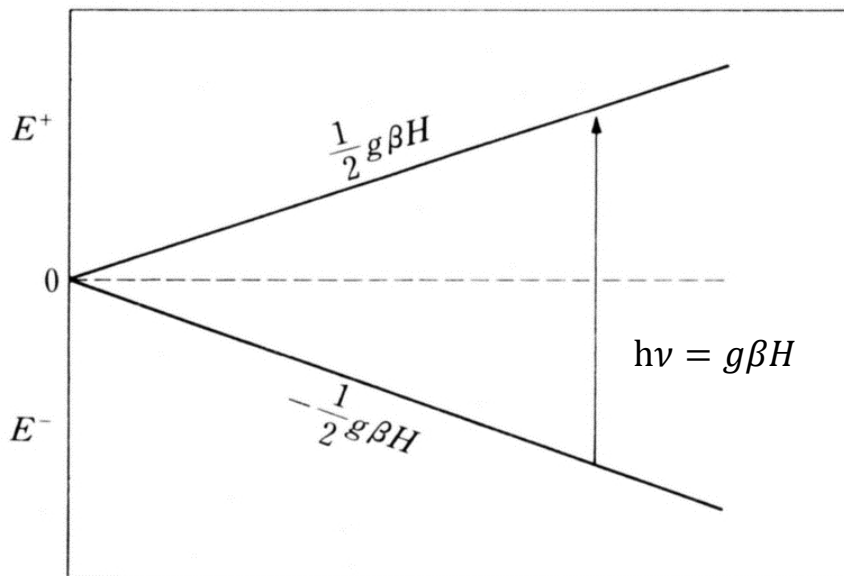


図 1.1 磁場強度に対する電子スピンのゼーマンエネルギー状態の変化

1.5.2 OSL 法, 熱ルミネッセンス法

OSL 法は天然環境中にある U 系列, Th 系列, ^{40}K などの壊変の際に発せられる放射線によって, 結晶中に生成された電子とホールが時間変化により増大することを利用する。

被曝した結晶に適切な光を当てると電子とホールは再結合しその際に電子が開放したエネルギーが光として発光する。この発光が光刺激ルミネッセンスである。ルミネッセンスを測定することで蓄積線量を求めることができる。これを年間線量率で割ることで年代が求められる。(上の式を参照)

熱ルミネッセンス法は天然環境中にある U 系列, Th 系列, ^{40}K などの壊変の際に発せられる放射線によって, 結晶中の親原子から電子が引き離される(図 1.2 (a)(b))。これらの電子は結晶中を移動している間に, もとの状態より高いエネルギーレベルで正孔や不純物などに捕らえられた捕獲電子となる(図 1.2(c))。このような結晶を加熱すると, 光子の熱振動によって捕獲電子は一度伝導体に励起されて結晶中を移動した後発光中心の成功と再結合するが, その際に発光する(図 1.2(d))。この発光が熱ルミネッセンスである。捕獲電子の総量は放射線によって照射された照射線量と比例する。これまでに試料が受けてきた放射線量を試料が 1 年当りに受ける放射線量で割ることで年代が求められる。

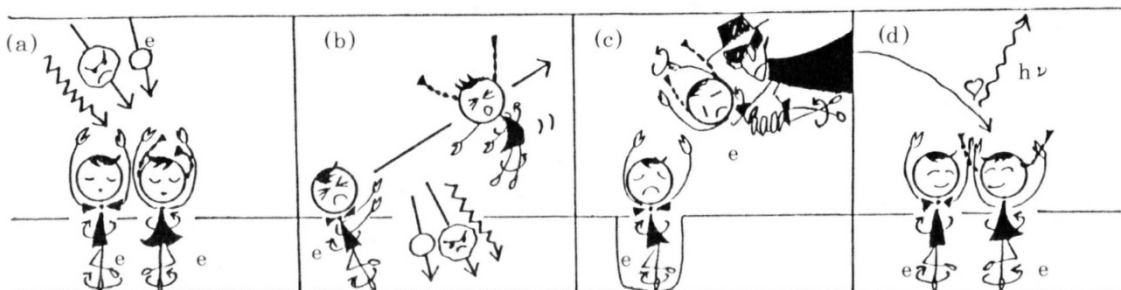


図 1.2 熱ルミネッセンスの原理

1.5.3 フィッション・トラック法

^{238}U は、 α 粒子を放出してその娘核種に壊変するが、そのうちの一部分が自然に核分裂を起こすことがある。これを自発核分裂という。鉱物や火山ガラスなどに含まれる ^{238}U が自発核分裂を起こすと、約 200MeV のエネルギーを放出し、核分裂して生じた 2 つ粒子は固体中を反対方向に移動する。その結果、固体中には約 10~20 ミクロン程度の長さの損傷が生じる。このような損傷が残るのは固体が絶縁物のときであり、その幅は約 0.01 ミクロン程度である。この自発核分裂で生じた単位体積あたりの自発核分裂フィッション・トラック密度 ρ_s は、試料の年代 t と U 濃度に比例する。その関係式は次式で表される。

$$\rho_s = f \frac{\lambda_f}{\lambda_{238}} {}^{238}\text{U} [\exp(\lambda_{238}t) - 1]$$

ここで f は、エッチングにより試料表面あたりで観察されるようになったフィッション・トラックの割合を表す。

鉱物中に存在する自発核分裂による飛跡を検出し、同一試料を原子炉の熱中性子を照射することによって ^{235}U の分裂を誘起させて、再エッチングにより飛跡を観察する。 ^{235}U の核分裂の量から ^{238}U の量も評価できるので、自然状態での自発核分裂飛跡数から年代値を求めることができる。

1.6 放射能の測定と年代測定

上記のように放射性核種やその娘核種、そして照射効果を使う年代測定法において、放射性核種の量を正確に測定することは年代を算出するに当たって重要なことである。放射能を測定する装置には質量分析を行うものと α 、 β 、 γ 線を測定する装置がある。質量分析法の原理は次のようになる。物質は化学的には原子、分子、イオン等などが数多く集まってできている。これらはいずれも質量を持っているが、これら化学物質をイオンの状態にし、その質量を測定

することにより原子量／分子量，存在量（濃度）などを明らかにするのが質量分析法である。測定時には，導入した試料をイオン源でイオン化し，気相に存在するイオンにする。イオンは，その質量／電荷比（ m/z ）によってローレンツ力による円運動の半径が異なるため，種々の原理を用いてアナライザーでその分離を行い，検出器を用いて検出する。分析量が微小な量でも可能であるが，一度測定した試料の再利用，再測定には適切でない。

γ 線を測定する装置には主に NaI シンチレーション検出器または Ge 半導体検出器が利用される。NaI 検出器は係数率が良好で比較的短時間で測定データを取得することができる。

1.7 本論文の目的

本研究では γ 線を低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器を用いて測定する。半導体検出器は試料をなるべく非破壊で測定可能な状態にすることができ，また再測定も可能である。

次章では， γ 線を測定するために必要な原理についてまとめる。

第 2 章

半導体検出器による γ 線の分光測定

本章では測定装置の原理についてまとめる。

半導体検出器による粒子または放射線の検出は、荷電二次粒子の生成に基づいており、荷電二次粒子はその後電気信号を得るために集められる。 α 及び β 粒子などの荷電粒子は検出器材料を直接イオン化及び励起させて信号を作る。しかし、 γ 光子は電荷を持っていないため、異なった型の相互作用に基づいており、検出器材料内で γ 線エネルギーを以下に示す相互作用により電子に与える。 γ 線によって励起された高エネルギーの電子は検出器媒体の電子をイオン化及び励起することによって多くの荷電対を作り、そのエネルギーを失う。ガス中における γ 線の吸収係数は小さいため、実用的な全ての γ 線検出器は固体との相互作用に基づいている。二次電子によって作られる荷電対は電子正孔対である。電子正孔対の数は γ 線と物質の一次相互作用によって作られる電子のエネルギーに比例する。検出器は適切な材料によって作られ、その材料中で電子正孔対が収集され、電子信号を得る。

2.1 γ 線と物質の相互作用

γ 線と物質の相互作用の大きさは、 γ 線エネルギーに依存する。各種材料中で γ 線エネルギーは低エネルギー領域において減弱係数が鋭く立ち上がり、広いエネルギー領域にわたって減弱係数が減少した後、高エネルギー領域において増加する。減弱係数として表された相互作用の確率は、相互作用をする物質を構成する原子の大きさに依存することから、減弱係数は高原子の物質ほど大きくなる。このことから Ge は検出器材料として適している。

減弱係数とはある特定のエネルギーにおける γ 線強度の吸収材による減少の割合である。吸収係数は γ 線が吸収材を通過した際、吸収材によって保持されるエネルギーに依存した係数である。いくつかの相互作用が γ 線の完全な吸収に影響を与えるこの結果、Ge 半導体検出器の検出領域における吸収係数は減弱

係数よりやや小さい値になる。相互作用には光電効果、コンプトン効果、電子対生成があり、 γ 線エネルギーは吸収媒体である γ 線検出器に移動される。全ての相互作用の結果として電子に移動するエネルギーは検出器によって吸収されたエネルギーに相当し、そのエネルギーは検出器の出力に関係する。

2.1.1 光電効果

γ 線はGe検出器の有感部内に入射して全エネルギーをGe原子の軌道電子に与えて、運動エネルギーをもつ高速電子を生成する(図 2.1)。この現象を光電効果と呼ぶ。光電効果による電子は運動エネルギー E_e を持って軌道から放出される。

$$E_e = E_\gamma - E_b$$

ここで、 E_γ は γ 線エネルギー、 E_b は軌道中における電子の結合エネルギーを示す。電子は E_b の過剰エネルギーを持って励起状態になり、オーグメント電子またはX線放出のどちらかによってその平衡を回復する。原子は、励起エネルギーを残された電子間内で分配することによって脱励起する。これによって、原子からさらに電子が放出されることになり、全 γ 線エネルギーのうち、さらに大きな割合のエネルギーが検出器に与えられる。光電子放出によって空孔が生じるが、これはより高位の電子の落ち込みによって満たされ、蛍光X線と呼ばれる特性X線が放出される。

スペクトル上では光電ピークとして確認される、スペクトル解析に使用する。

2.1.2 コンプトン効果

γ 線はエネルギーの一部を検出器有感部内の電子に与えてコンプトン電子を生成し、より低いエネルギーの散乱 γ 線となる(図 2.2)。反跳電子に移行するエネルギー E_e は

$$E_e = E_\gamma - E'_b$$

または

$$E_e = E_\gamma \left\{ 1 - \frac{1}{(1 + E_\gamma[1 - \cos \theta]/m_0c^2)} \right\}$$

この式の θ に異なった値を入力することにより、エネルギーの応答関数が得られる。 $\theta = 0$ すなわち、相互作用点から前方へ散乱された反跳電子の E_e はゼロになり、検出器へのエネルギー移行はない。また γ 線が後方に散乱される $\theta = 180^\circ$ では括弧内の項は1より小さくなり、 γ 線エネルギーの項に比例した分だけが反跳電子に移行される。この2つの中間の角度の散乱におけるエネルギーの移行量は2つのケースの中間値となり、全ての散乱角度において全 γ 線エネルギーより少ない量のエネルギーが検出器内で吸収される。生成するコンプトン電子のエネルギーは散乱 γ 線の散乱角に依存して相互作用のたびごとに異なるので、結果としてエネルギー分布は連続分布となる。散乱角が180度の場合、コンプトン電子は最大のエネルギーをもつ。

スペクトル上では連続スペクトルとして確認され、スペクトル解析には使用しない。

2.1.3 電子対生成

電子対生成は、光電効果及びコンプトン効果とは異なり、 γ 線と電子全体との相互作用によるものである。 γ 線エネルギーが電子の静止質量エネルギー＝1.022MeV 以上の場合には原子核の近傍のクーロン場において、 γ 線は1対の陰陽電子を生成して全エネルギーを失うことがある。電子対生成は γ 線エネルギーが1.022MeV 以上の場合に起こる相互作用であり、その確率は γ 線エネルギーが高いほど大きくなる。発生した高速陽電子は検出器内で運動エネルギーを失うと近傍の電子と結合し消滅する(図 2.3)。電子対生成直後に検出器内で吸

収される正味のエネルギー E_e は

$$E_e = E_\gamma - 1.022$$

スペクトル上では 1.022MeV で陽電子消滅放射線として確認される。

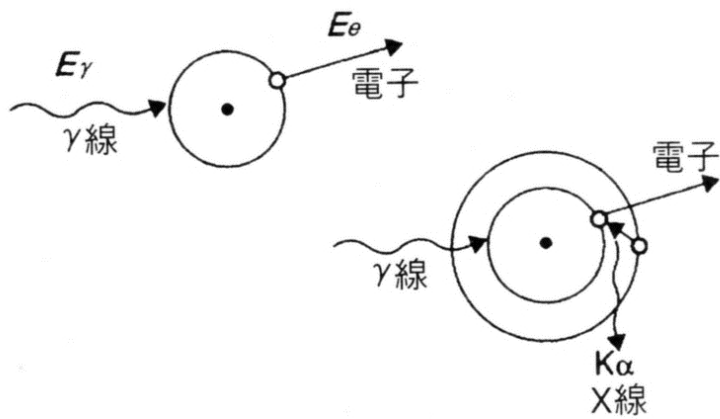


図 2.1 光電効果のメカニズム

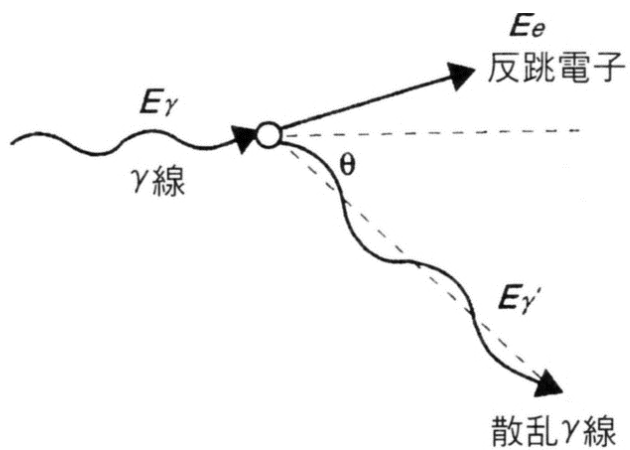


図 2.2 コンプトン効果のメカニズム

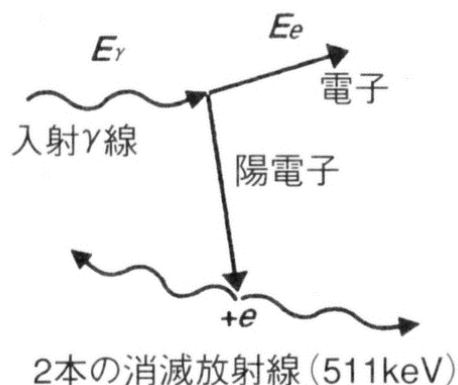


図 2.3 電子対生成のメカニズム

2.2 半導体検出器

2.2.1 Ge 半導体検出器について

非平衡年代測定を行うために、低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器を使用する。

1960年代の中頃にγ線用の半導体検出器としてリチウムドリフト型の Ge(Li) が製造・市販されるようになり、ほぼ 20 年間にわたってγ線スペクトロメトリーに広く使われてきた。しかし、液体窒素によって常時冷却しなければならない不便さや製造方法の複雑さと歩留まりの悪さ等の欠点もあり、1980 年代中頃には大手メーカーは Ge(Li)の製造を中止した。Ge(Li)の素材に較べて不純物濃度が 2 桁ほど低い HPGe が 1970 年に開発されてから、今日までの技術的進展とその普及はめざましく、現在では Ge(Li)はほとんど HPGe に置き換えられた。

半導体検出器とは逆電圧をかけた P-N 接合ダイオードの空乏層に放射線が入射すると、電子-正孔対が生成する(図 3.4)。これが電極へと引き寄せられパルス電流として計測され、このときのパルスの波高が放射線のエネルギーに比例することから、放射線のエネルギーを知ることができる。光電効果によって検出されるガンマ線は一定のエネルギーを持っているので核種の同定に使用でき

る。それぞれのエネルギーの γ 線をカウントする。

Ge 半導体検出器は天然・人工放射性核種は海洋におけるトレーサーや堆積物の年代測定などに幅広く利用されている。核種の定量は、核種が放出する放射線を計測することで行われるが、なかでもガンマ線スペクトロメトリーによる定量方法は、試料の前処理時に化学的な処理を必要としないため、容易に分析ができるという特徴がある。

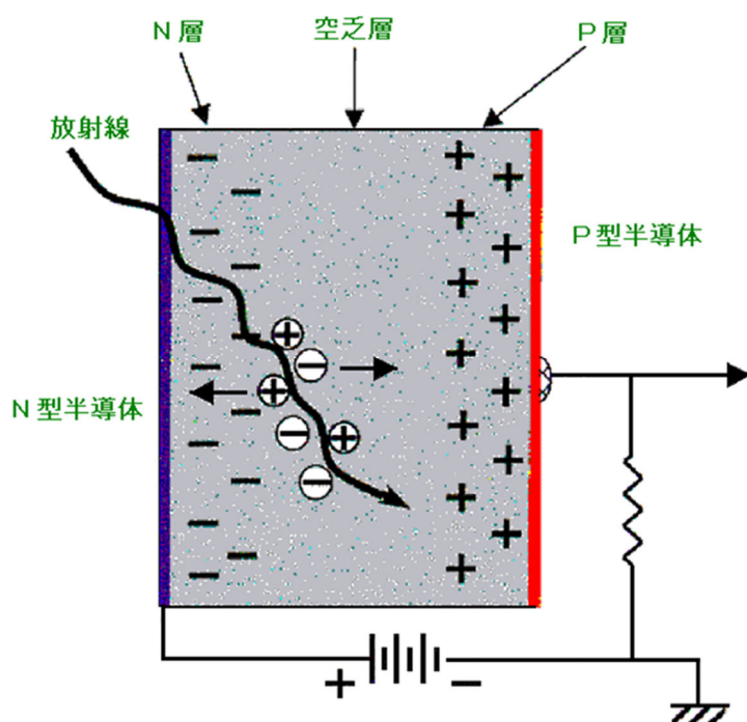


図 3.4 半導体検出器の動作原理(P-N 接合)

2.2.2 Ge 半導体検出器の構成

Ge 半導体検出器は検出器結晶中で発生した電荷を収集するため、ゲルマニウムの結晶内部の全領域を空乏層にするのに必要な印加電圧をかける。前置増幅器の出力信号が γ 線エネルギーに比例した波高で確認される。主増幅器で波高分析器の変換機に適した波形と大きさに変え、波高分析器で波高値別に収集記憶し、データ処理を行う(図 3.5)。

検出器が冷却されていない状態で電圧をかけると、結晶に大きな漏れ電流が流れ、前置増幅器を損傷するので行ってはならない。

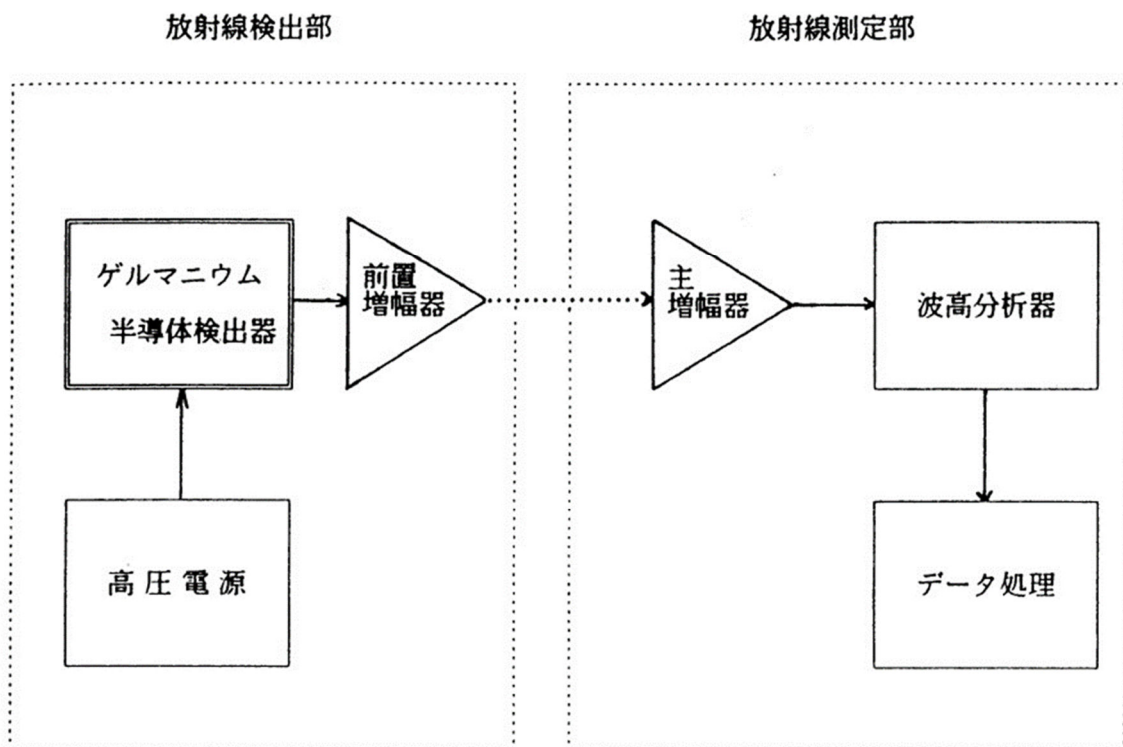


図2.5 Ge半導体検出器の構成

2.2.3 Ge 半導体検出器による測定で得られる γ 線スペクトル

Ge 半導体検出器による測定では図 2.6 に示されるスペクトルが確認できる。

検出器内で光電効果による相互作用が起こった場合、全 γ 線エネルギーは放出される光電子とオージェ電子間に分配され、 γ 線は完全に吸収される。光電効果によって相互作用する全ての γ 線は、その全エネルギーを検出器に伝える。 γ 線は全て同一エネルギーであるため、同一の検出器応答が得られる。

コンプトン効果では、最初の相互作用によって反跳電子が放出され、続いて散乱 γ 線がさらにコンプトン効果を起こして反跳電子を放出する。個々の連続した散乱の後、散乱 γ 線はより低エネルギーになる。結果的にエネルギーは低くなり、必然的に光電効果によって吸収され、残された γ 線エネルギーは光電子に移行される。このため、 γ 線の全エネルギーは多数の反跳電子と光電子間に分配される。これらの相互作用の時間間隔は、どのような検出器の電荷収集時間よりも非常に短く、事実上すべての一次電子は一瞬にして放出される。最終的に光電効果によって吸収されるまでに起こるコンプトン効果の数は、各 γ 線の事象間で一定ではないが、いずれの場合においても全 γ 線エネルギーが検出器内で高エネルギーの一次電子に移行される。この場合も、同一エネルギーの全ての γ 線に対して、一定の検出器応答が得られると予想できる。

電子対生成の場合は、 γ 線の全エネルギーが検出器に移行される。この場合、全 γ 線エネルギーは最初の相互作用が起こった場所で生成される電子と陽電子間に等量に分配される。陽電子は熱運動状態か、またはその近くまで減速されたとき、電子と対消滅し、2本の 511keV の消滅光子を放出する。

X 線や e^- 、 e^+ などが外へ逃げると正しいエネルギーが測定できない。

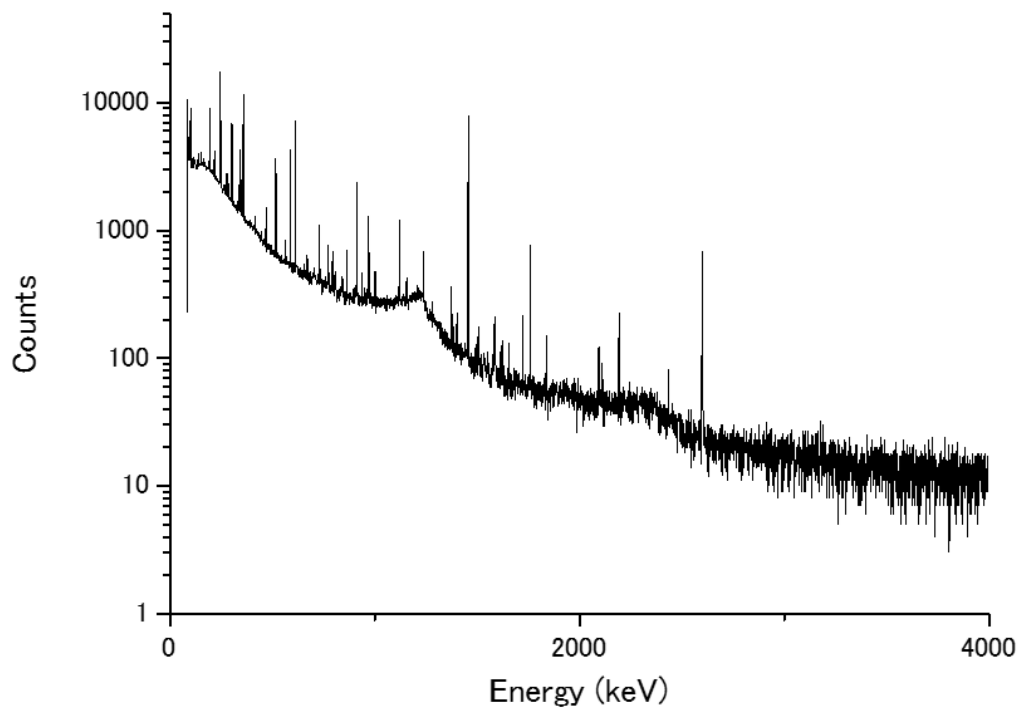


図 2.6 γ 線スペクトル(JG-1a)

第3章

低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器による放射能の校正

3.1 目的

精度の高い定量性を獲得するため、濃度既知の U, Th, K の標準試料を作成する。そしてさらに、濃度既知の岩石標準試料を測定することで検出器の信頼性を確認する。本章では、国立研究開発法人産業技術総合研究所地質調査総合センター(GSJ)の地球科学標準物質(GSJ Geochemical Reference samples)を用いて U, Th, K の定量を行った。

3.2 放射平衡

放射能測定 of 標準試料に使用する材料及び測定に用いる試料は放射平衡を仮定している。放射平衡とは、放射性崩壊の系列に属する特定の核種に注目するとき、親核種の崩壊によって生成する原子核数とそれ自身の崩壊によって減少する数が等しいことで、その結果、この核種の存在量は普遍となる状態のことである。

3.2.1 U 濃度測定用標準試料

U の標準試料として使用するために、原生代の時代のコンゴ共和国シンゴロブエ高山ピッチブレンドを使用した。東京大学地震研究所の中井教授によって質量分析装置でこのピッチブレンド中の U の濃度を測定したところ 59.3%であった。このピッチブレンドを NaCl と SiO₂ にそれぞれ混ぜて薄め 46~186ppm になるように試料を作成した(表 3.1)。²³⁸U は半減期 4.468×10^9 yで原生代は約 25 億年前~約 5 億 4,200 万年前であるので十分に古く、²³⁸U 系列で次に半減期の大きい核種の ²²⁶Ra(半減期： 1.600×10^8 y)は放射平衡に達していると考えてよい。

3.2.2 Th 濃度測定用標準試料

Th の標準試料として使用するために、硝酸トリウム四水和物とされている試

料を使用した。U と同じようにまず、東京大学地震研究所の中井教授によって質量分析装置でこの硝酸トリウム四水和物中の Th を測定したところ 39.66%であった。この硝酸トリウム四水和物を NaCl に混ぜて薄め 69~294ppm になるように試料を作成した(表 3.2)。 ^{232}Th は半減期 $1.405 \times 10^{10}\text{y}$ で次に半減期が大きい核種は ^{228}Ra (半減期 : 5.75y)である。この試料は生成年代が定かではないが、後述のように GSJ 試料を標準試料とした場合の測定結果から放射平衡に達していることは明らかである。

3.2.3 K 濃度測定用標準試料

KCl の標準試料として使用するために、KCl の試薬を使用した。KCl は K_2O 含有量として換算すると、63.2%である(表 3.3)。 ^{40}K は半減期 $1.248 \times 10^9\text{y}$ である。

3.2.4 GSJ 標準試料

GSJ 岩石標準試料については JG-1a・JB-3・JR-1・JG-3・JA-2 を使用した(図 3.1, 表 3.4)。これらの試料中の化学組成は吸光光度分析方法(Colorimetry, Photometry, Spectrophotometry)・蛍光定量法(Fluorimetry)・ γ 線分光分析(Gamma Counting)・ICP 質量分析法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)・機器中性子放射化分析(Instrumental Neutron Activation Analysis)・放射化分析(Neutron Activation Analysis)・NT・放射化分析(Radiochemical Neutron Activation Analysis)・蛍光 X線(X-ray Fluorescence)などの方法によって求められ Imai et al.(1995)によって示されている。

3.3 試料の作成

プレス機で圧縮した粉末試料 20g を、プラスチックシャーレに入れポリエス

テルの袋で2重密閉し10日間放置した(図3.2)。 ^{222}Rn は半減期3.824日であるため、粉碎によって ^{222}Rn が放出されたとしても、密封されて10日経てば、ほぼ放射平衡に達していると考えてよい。その後、キャンベラ製の低バックグラウンド純Ge半導体検出器(GC12520)に入れU標準試料は半日、Th標準試料は2日間、K標準試料は1日、GSJ試料は14日間の測定を行った。

3.4 測定結果

3.4.1 U標準試料の測定

U標準試料の γ 線スペクトルを図3.3に示す。

ピッチブレンドを使用して作成したUの標準試料の ^{226}Ra (186keV), ^{214}Pb (295, 352 keV), ^{214}Bi (610, 1120, 1765keV)のピークのカウント数は、濃度に比例しており、最小二乗法によって得られた直線と誤差の範囲で一致した(図3.4-9)。混ぜるのに使用した材料であるNaCl及び SiO_2 でカウント数に違いは見られなかったため、混合した材料によるマトリックス効果はない。今後、最小二乗法で得られた直線に乗っていた110ppmの試料を標準試料として使用することとした。

3.4.2 Th標準試料の測定

Th標準試料の γ 線スペクトルを図3.10に示す。

硝酸トリウム四水和物を使用して作成したThの標準試料の ^{212}Pb (239, 300 keV), ^{228}Ac (338, 911, 969 keV), ^{208}Tl (583, 2614 keV), ^{212}Bi (727.2keV)のピークのカウント数は、Uと同じように濃度に比例しており、最小二乗法によって得られた直線と誤差の範囲で一致した(図3.11-18)。今後、最小二乗法で得られた直線に乗っていた125ppmの試料を標準試料として使用することとした。

3.4.3 K 標準試料の測定

K 標準試料の γ 線スペクトルを図 3.19 に示す。

3.5 GSJ 標準試料の測定

3.5.2 試料の分析

GSJ 標準試料の γ 線スペクトルを図 3.20 に示す。

測定後、得られた γ 線スペクトルから、 ^{238}U の娘核種である ^{214}Pb (295 , 352 keV) , ^{214}Bi (610 , 1120 , 1765keV) , ^{232}Th の娘核種である ^{212}Pb (239 , 300 keV) , ^{228}Ac (338 , 911 , 969 keV) , ^{208}Tl (583 , 2614 keV) , ^{212}Bi (727.2keV) , ^{40}K (1460keV) のピーク部分(表 3.5)のチャンネルにおけるカウント数を金沢大学理学部放射化学講座作成の γ 線解析ソフト SPECanal (<http://rcwww.kek.jp/hmatsu/specanal/>)を使用して合算したものよりピーク面積を求め、標準試料との比較から U, Th, K の濃度を求めた。放射平衡を仮定すると各ピーク部分のチャンネルにおけるカウント数から得られた濃度が一定となった。各ピークのカウント数から放射平衡を仮定して求めた U, Th 濃度の例を図 3.21, 図 3.22 に示す。いくつかの娘核種が確認される U 系列, Th 系列については各ピークから求められた濃度を算出し平均した。この際に、明らかに異なる濃度については平均から外した。

3.5.3 U 濃度の測定

GSJ サンプルの U 濃度の測定結果を表 3.6, 図 3.23 に示す。横軸は公表されている文献値で縦軸は測定値で点線は傾き 1 の直線である。JR-1 以外は文献値に近い値が得られた。

3.5.4 Th 濃度の測定

GSJ サンプルの Th 濃度の測定結果を表 3.6, 図 3.24 に示す。JR-1 は少しづれ

ているが誤差の範囲で一致している。それ以外はよく一致した。

このことは、標準試料の作製に使用した硝酸トリウム四水和物の放射平衡を意味する。

3.5.4 K₂O 濃度の測定

GSJ サンプルの K₂O 濃度の測定結果を表 3.6, 図 3.25 に示す。標準試料は作成した K 標準試料を使用した。JR-1 以外は文献値に近い値が得られた。

3.6 まとめと結論

GSJ の岩石標準試料によるでは JR-1 以外は誤差の範囲で一致した。

JR-1 については, Imai et al (1995)で確認すると γ 線分光測定器で測定した値は本実験と同じ傾向を示すことが確認できた。

以上より, 正確に U, Th, K が測定できるようになったといえる。U の標準試料として今後は SiO₂ で作成された 110ppm の試料を使用すること, Th の標準試料として NaCl で作成された 125ppm の試料を使用すること, K₂O の標準試料として KCl を使用することとした。

表 3.1 U 測定用標準試料

試料名	総質量(g)	ピッチブレンド 質量(mg)	濃度(ppm)
NaCl	20.47044	0.00	0.00
NaCl 50	19.99173	1.73	51.3
NaCl 100	20.00282	2.82	83.6
NaCl 300	19.97626	6.26	186
SiO ₂	20.00849	0.00	0.00
SiO ₂ 50	20.00158	1.58	46.8
SiO ₂ 100	20.00371	3.71	110
SiO ₂ 300	20.02606	6.06	179

表 3.2 Th 測定用標準試料

試料名	総質量(g)	硝酸トリウム質量 (mg)	Th 濃度(ppm)
Th 75	20.04466	3.50	69.3
Th 150	20.07936	6.33	125
Th 300	20.09802	14.91	294

表 3.3 K₂O 測定用標準試料

試料名	総質量(g)	K ₂ O としての 換算質量(g)	K ₂ O 濃度(%)
KCl	20.04	12.66	63.18

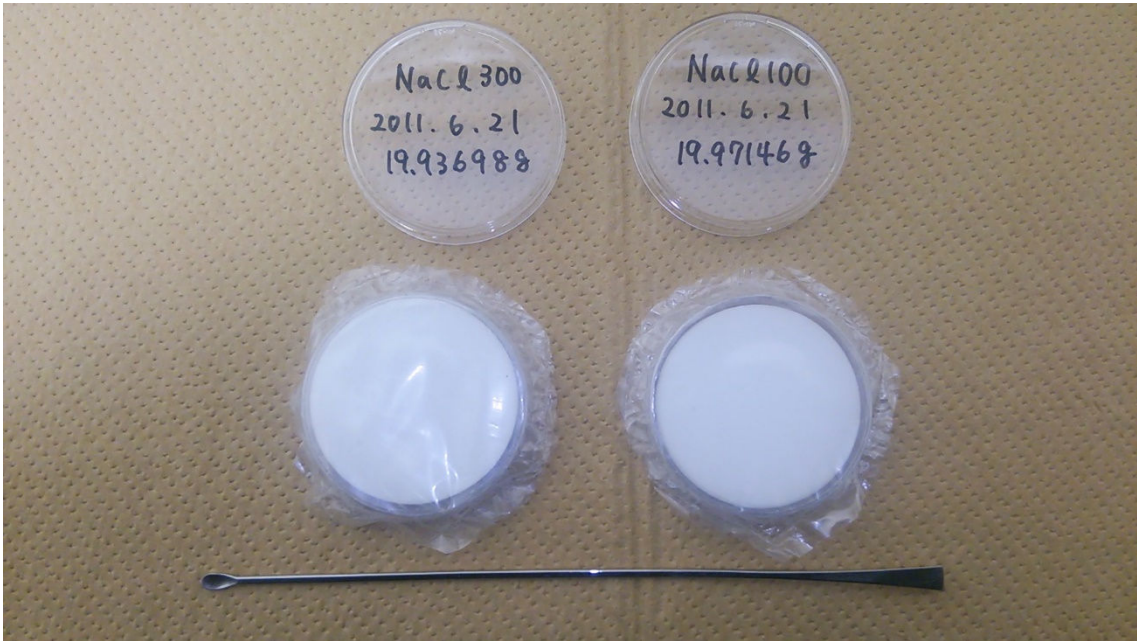


図 3.2 作成した試料

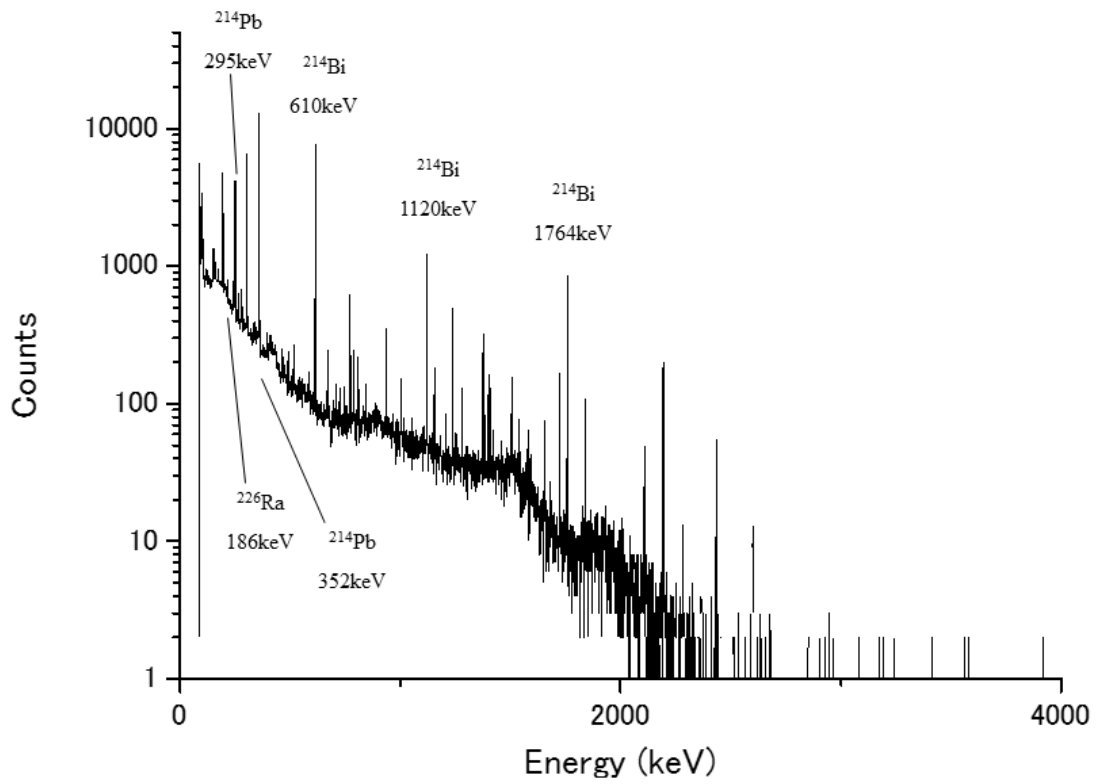


図 3.3 γ 線スペクトル(U : 110ppm)

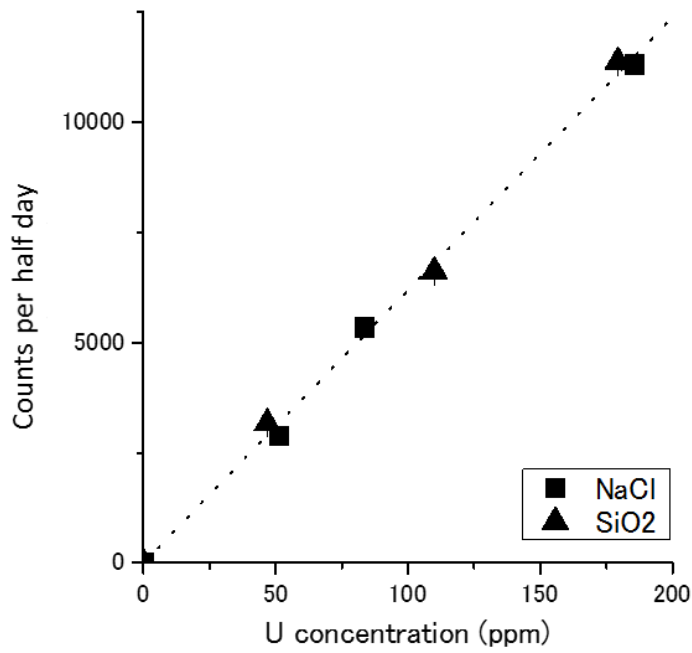


図 3.4 作成した U 標準試料の 186keV(²²⁶Ra)のピークのカウント数

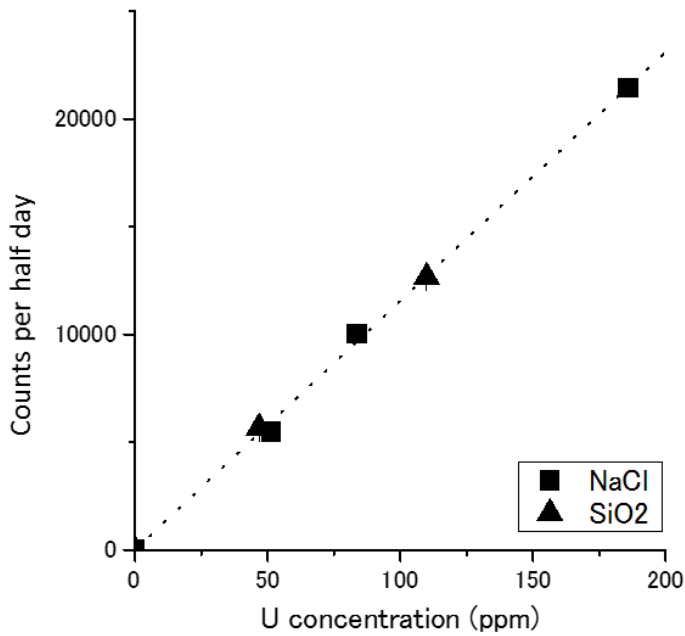


図 3.5 作成した U 標準試料の 295keV(²¹⁴Pb)のピークのカウント数

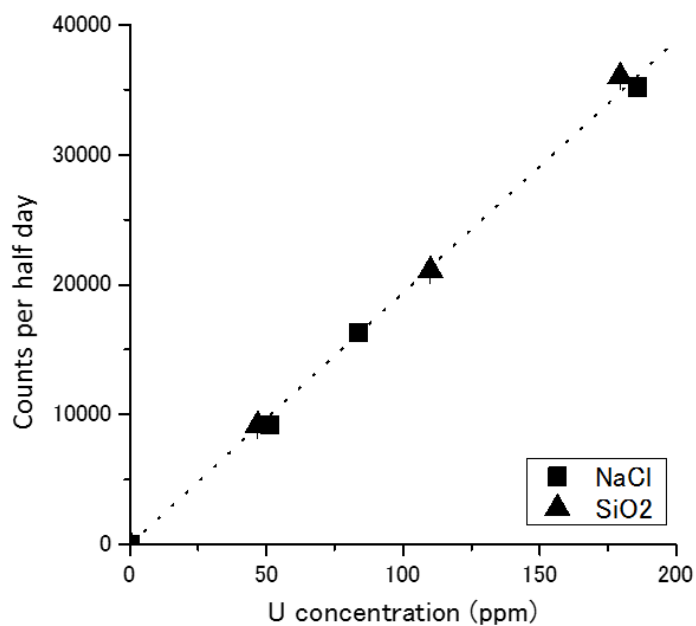


図 3.6 作成した U 標準試料の 352keV(²¹⁴Pb)のピークのカウント数

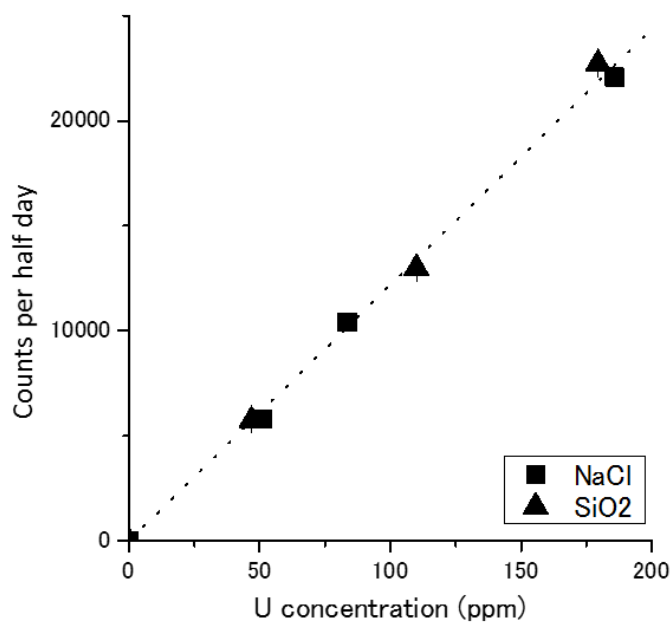


図 3.7 作成した U 標準試料の 609keV(²¹⁴Bi)のピークのカウント数

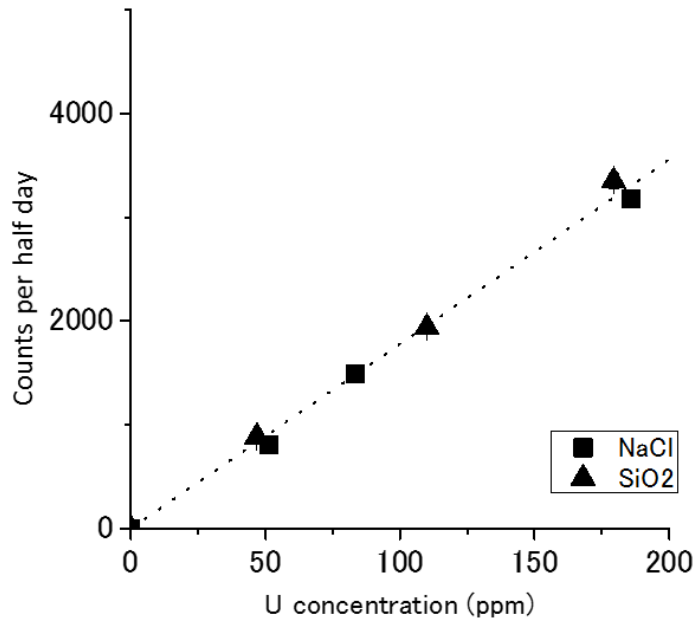


図 3.8 作成した U 標準試料の 1120keV(²¹⁴Bi)のピークのカウント数

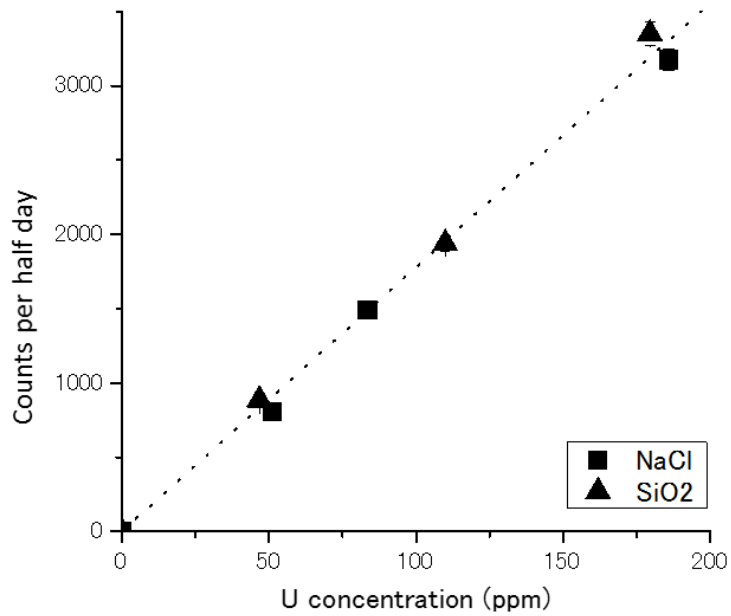


図 3.9 作成した U 標準試料の 1765keV(²¹⁴Bi)のピークのカウント数

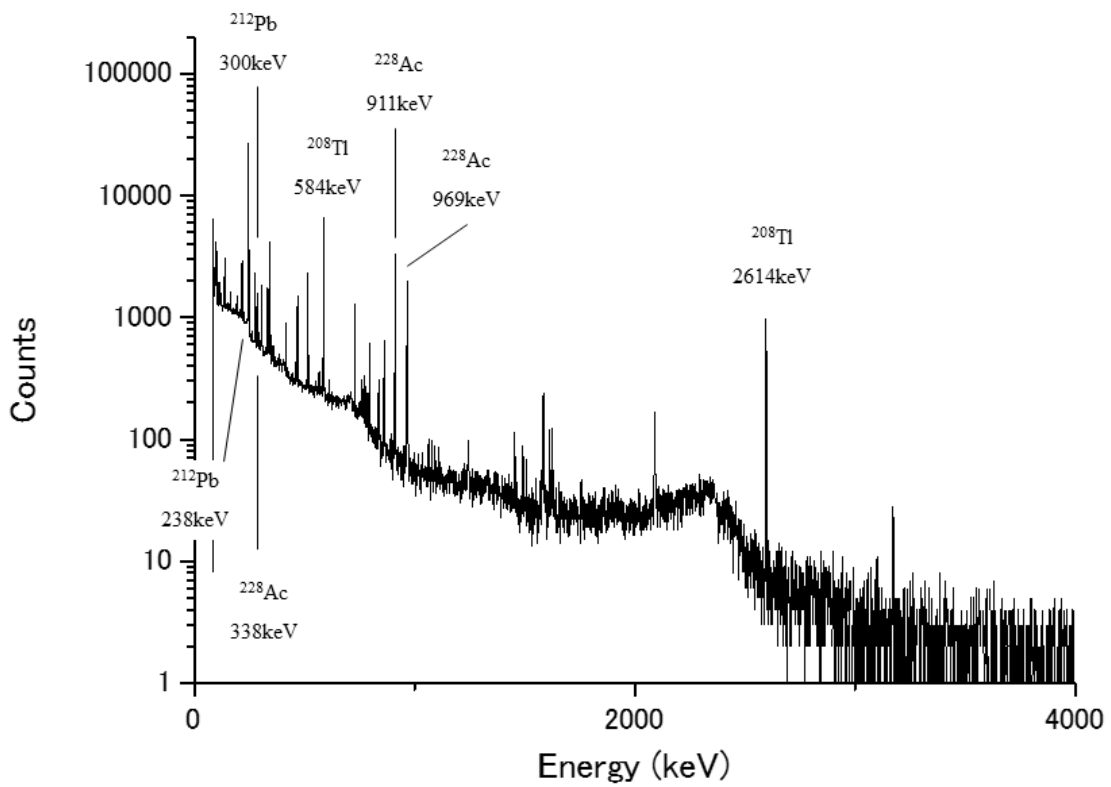


図 3.10 γ 線スペクトル(Th125ppm)

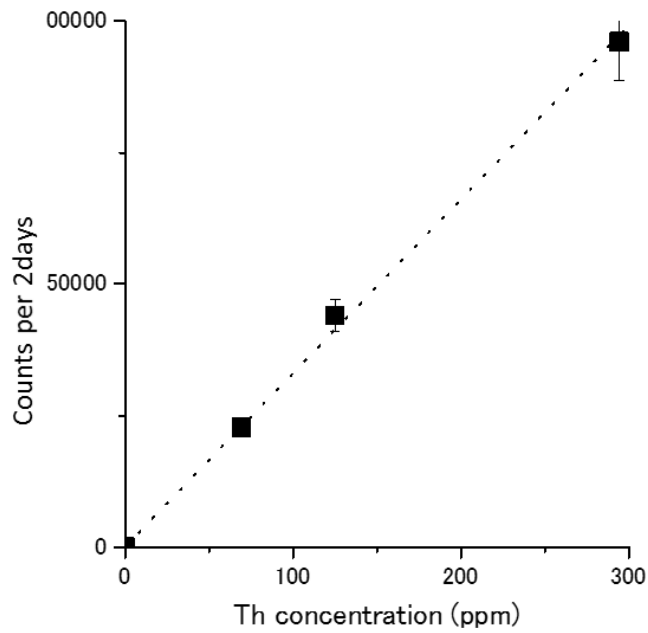


図 3.11 作成した Th 標準試料の 239keV(^{212}Pb)のピークのカウント数

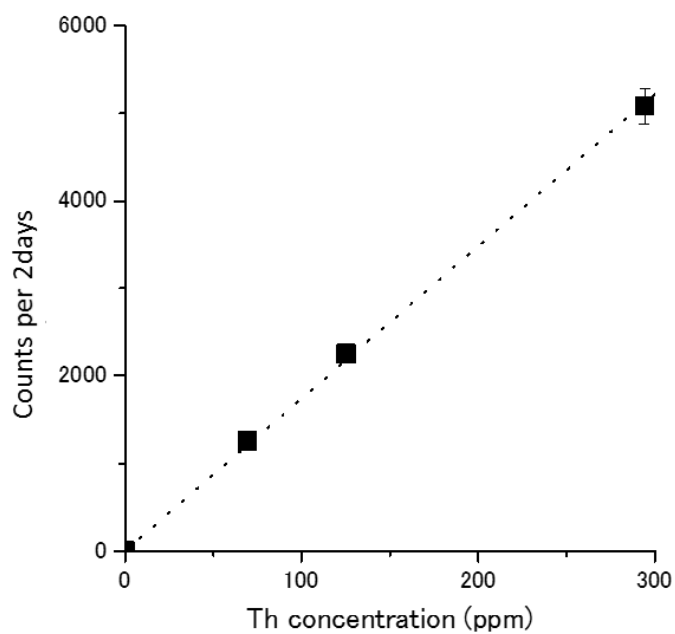


図 3.12 作成した Th 標準試料の 300keV(^{212}Pb)のピークのカウント数

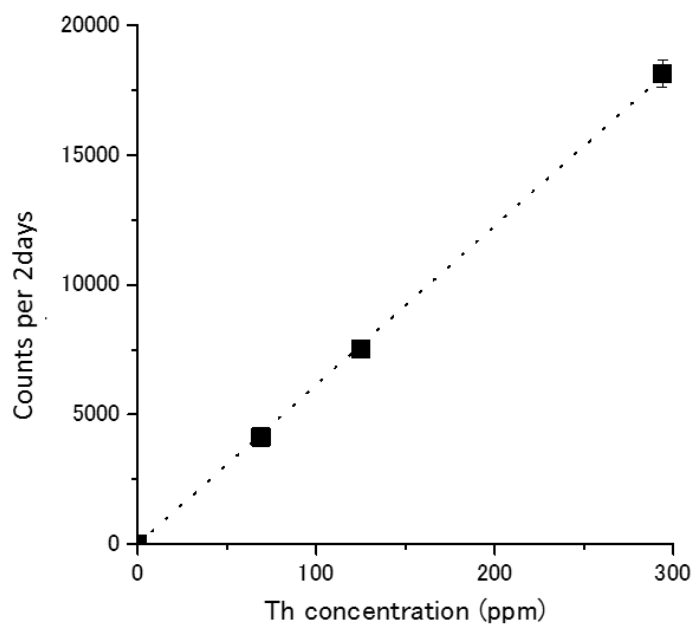


図 3.13 作成した Th 標準試料の 338keV(^{228}Ac)のピークのカウント数

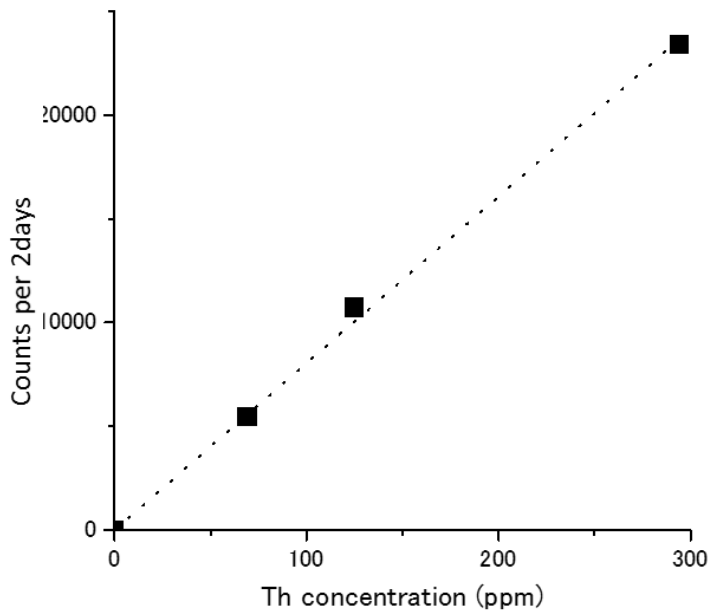


図 3.14 作成した Th 標準試料の 583keV(^{208}Tl)のピークのカウント数

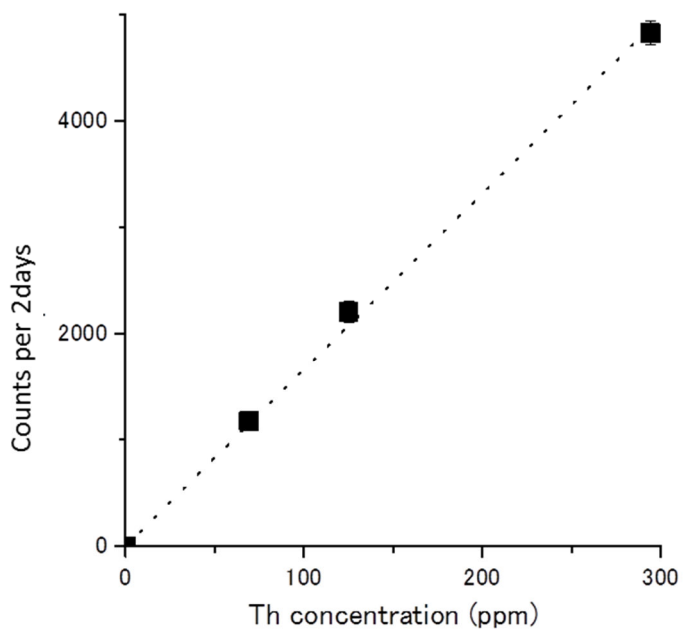


図 3.15 作成した Th 標準試料の 727keV(^{212}Bi)のピークのカウント数

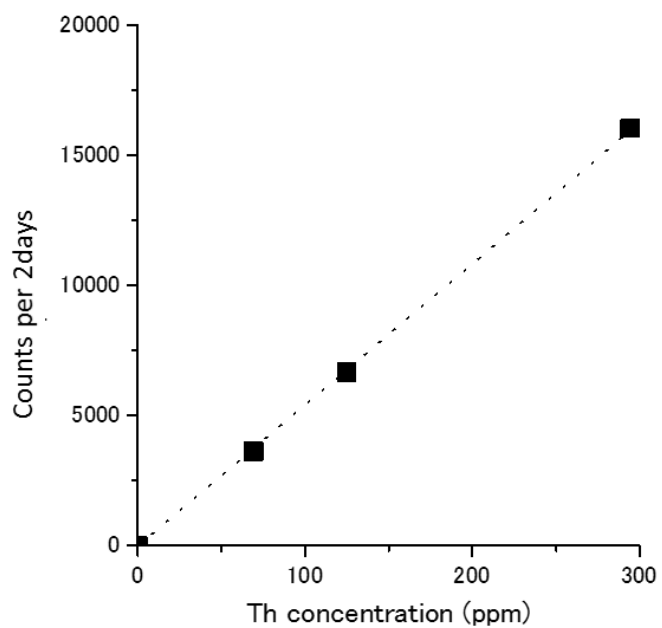


図 3.16 作成した Th 標準試料の 911keV(^{228}Ac)のピークのカウント数

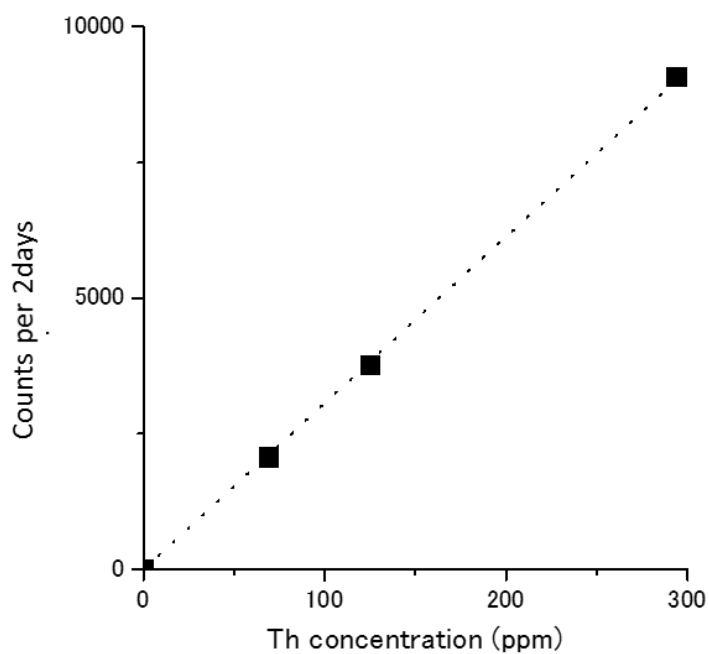


図 3.17 作成した Th 標準試料の 969keV(^{228}Ac)のピークのカウント数

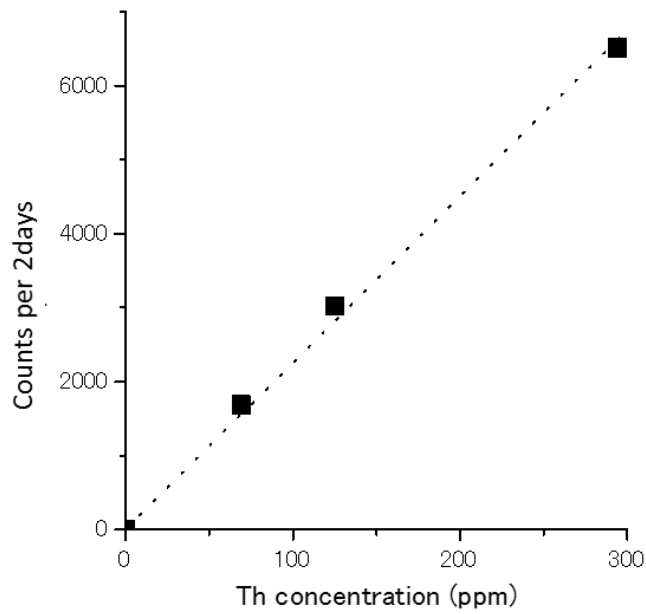


図 3.18 作成した Th 標準試料の 2614keV(^{208}Tl)のピークのカウント数

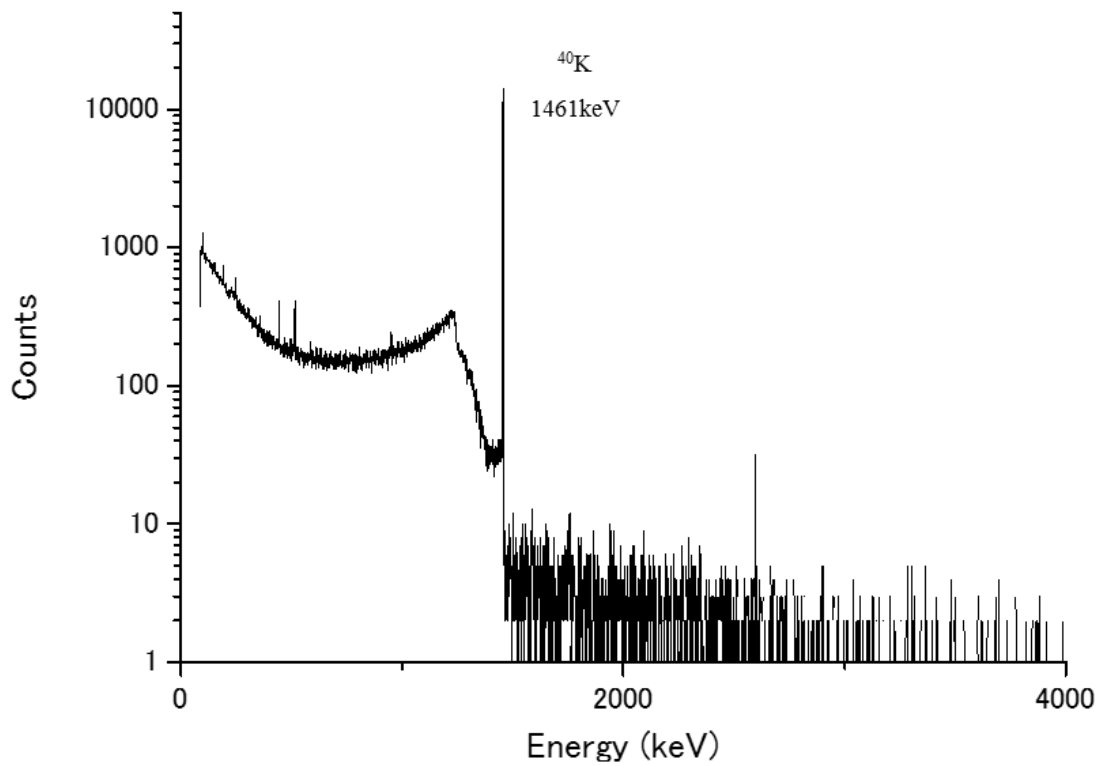


図 3.19 γ 線スペクトル(KCl)

表 3.5 測定に使用した γ 線ピークのエネルギー(keV)とその核種と放出率(%)

U 系列(keV)			Th 系列(keV)			K(keV)		
核種	γ 線	放出率	核種	γ 線	放出率	核種	γ 線	放出率
^{226}Ra	186.10	3.50	^{212}Pb	238.632	43.3	^{40}K	1460.830	10.67
^{214}Pb	295.213	18.5	^{212}Pb	300.087	3.28			
^{214}Pb	351.921	35.8	^{228}Ac	338.322	11.3			
^{214}Bi	609.312	44.8	^{208}Tl	583.191	84.5			
^{214}Bi	1120.287	14.8	^{212}Bi	727.330	6.58			
^{214}Bi	1764.494	15.36	^{228}Ac	911.205	26.6			
			^{228}Ac	968.971	16.2			
			^{208}Tl	2614.533	99.16			

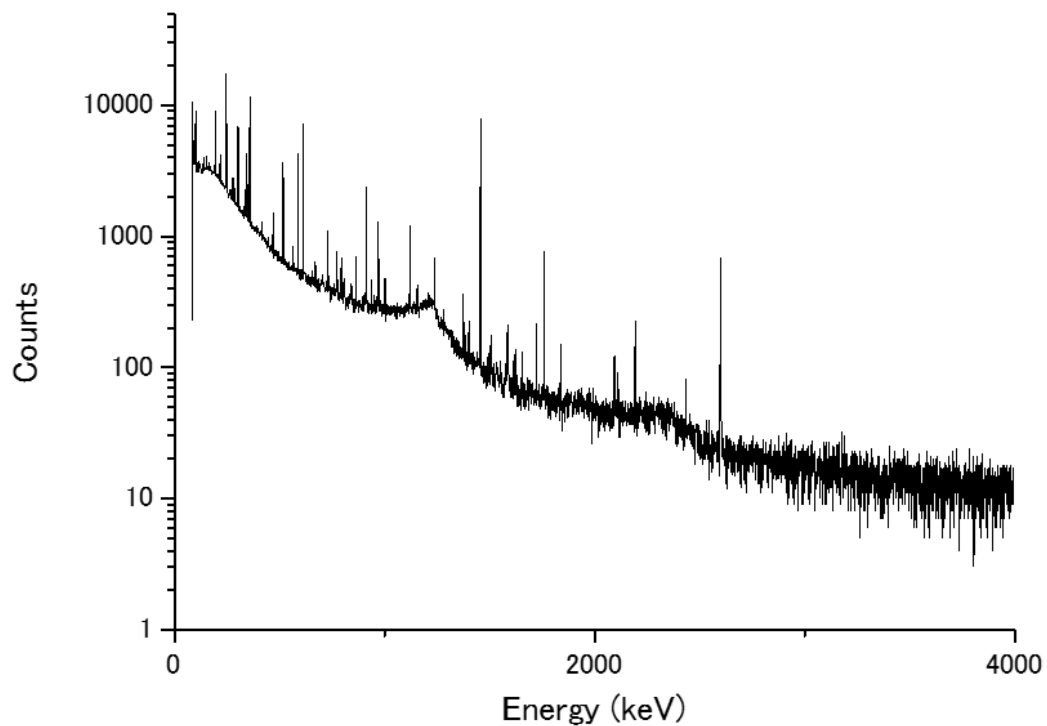


図 3.20 低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器による測定で得られた γ 線スペクトル(JG-1a)

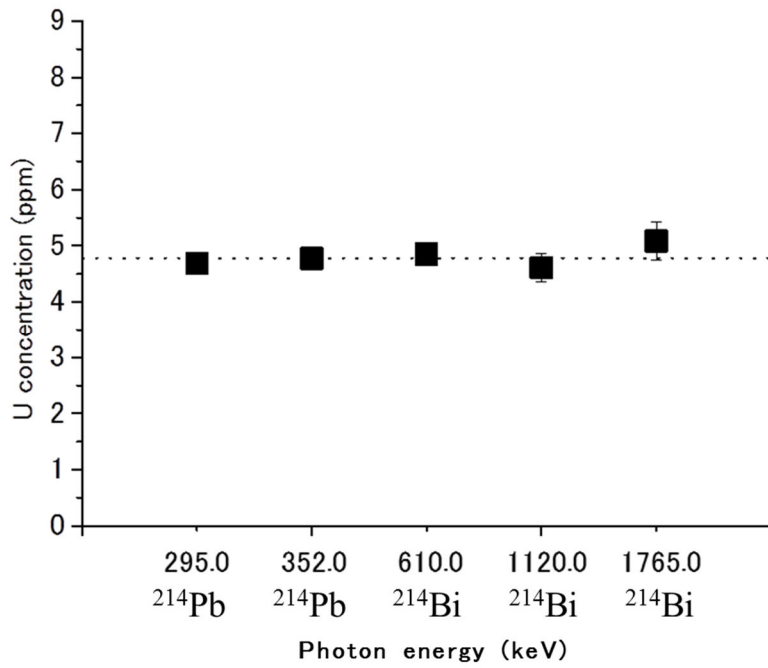


図 3.21 各ピークのカウント数から放射平衡を仮定して求めた U 濃度の例 (JG-1a)

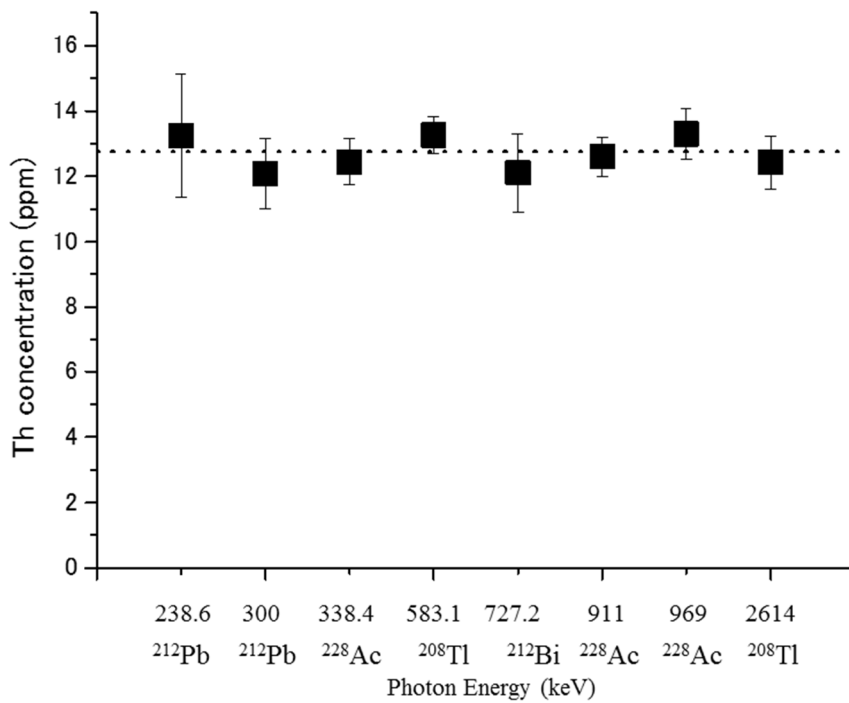


図 3.22 各ピークのカウント数から放射平衡を仮定して求めた Th 濃度の例 (JG-1a)

表 3.6 GSJ 標準試料の文献値(Imai et al., 1995)と測定値

	U(ppm)		Th(ppm)		K ₂ O(%)	
	文献値	測定値	文献値	測定値	文献値	測定値
JG-1a	4.69	4.78±0.10	12.8	13.60±0.49	3.96	4.04±0.09
JB-3	0.48	0.57±0.05	1.27	1.39±0.31	0.78	0.81±0.03
JR-1	8.88	7.80±0.22	26.7	28.68±0.59	4.41	4.55±0.06
JG-3	2.21	2.21±0.00	8.28	5.17±0.32	2.64	1.91±0.03
JA-2	2.21	1.95±0.08	5.03	8.72±0.31	1.81	2.74±0.03

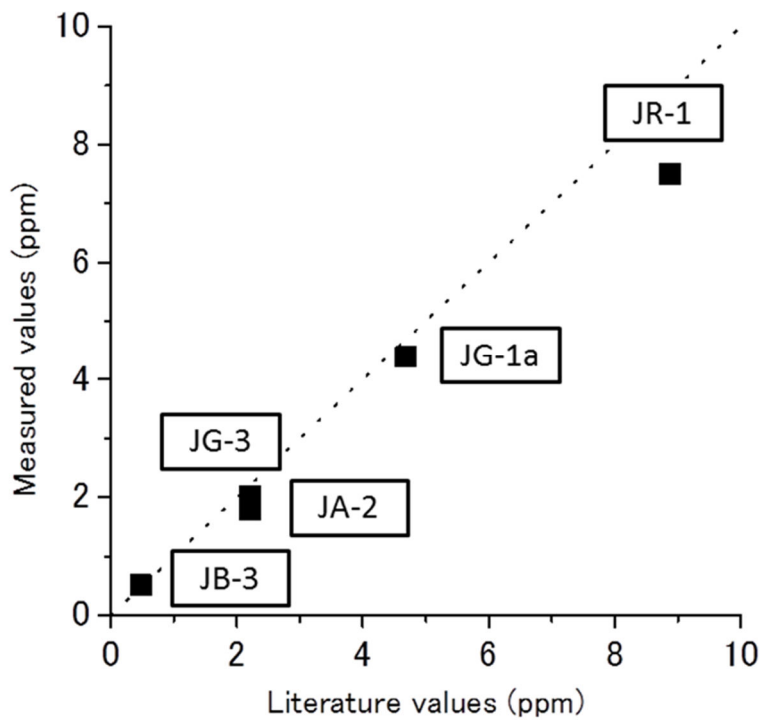


図 3.23 GSJ 試料の U 濃度測定結果

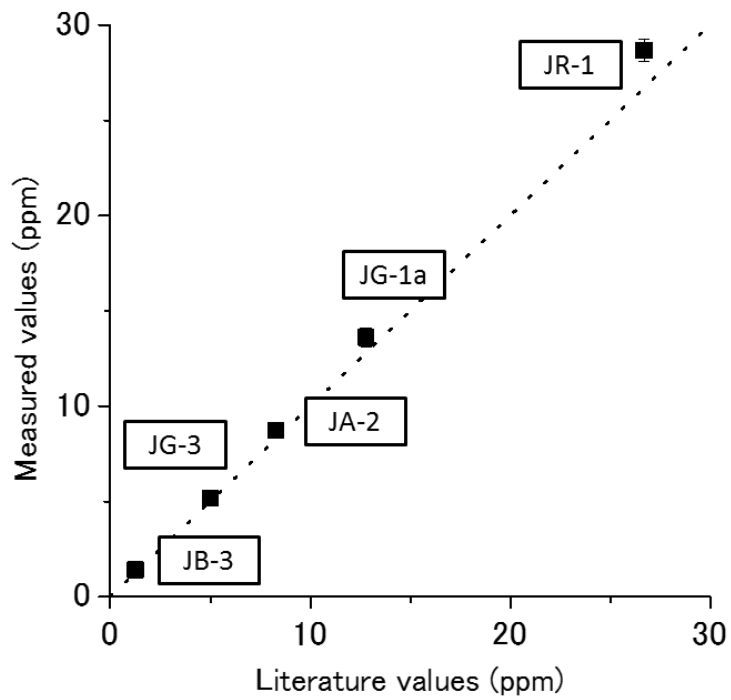


図 3.24 GSJ 試料の Th 濃度測定結果

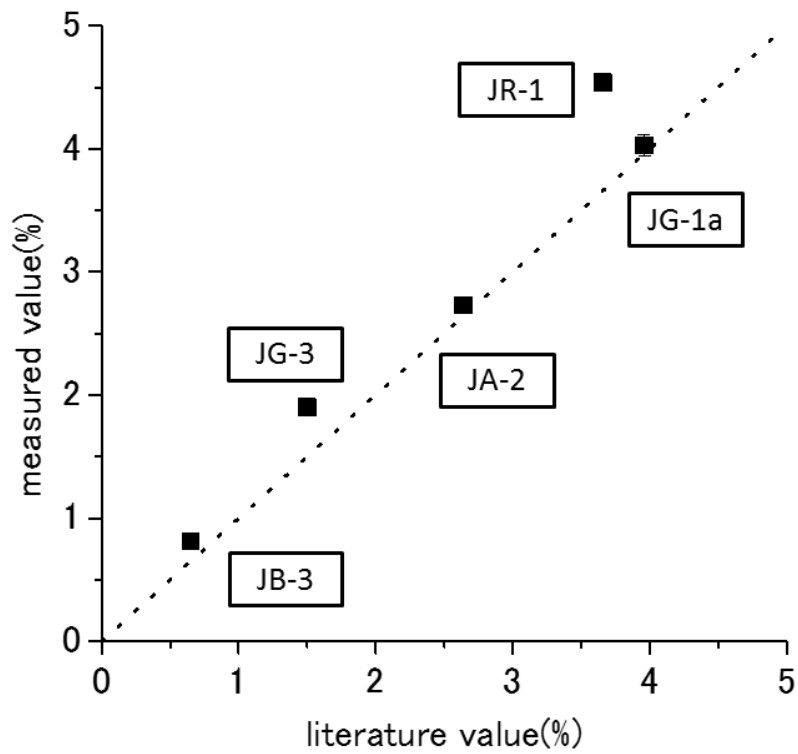


図 3.25 GSJ 試料の K₂O 濃度測定結果

第4章

海底熱水性重晶石による非平衡年代測定

4.1 序論

海底熱水活動による海底地殻内から海洋への物質循環や化学物質をエネルギー源とする生態系の進化や海底熱水鉱床の形成を解明するために熱水活動の時間変動の詳細を明らかにすることは重要な課題である。

海底熱水活動の年代測定に適用可能な年代測定法には、適用範囲 15 年未満の重晶石を使用する ^{228}Ra - ^{228}Th 法、適用範囲 150 年未満の重晶石を使用する ^{226}Ra - ^{210}Pb 法、適用範囲数年から数千年の重晶石を使用する ESR 法、適用範囲数千年から数十万年の硫化物を使用する ^{238}U - ^{230}Th 法がある。

4.2 先行研究

先行研究のひとつとしては北大西洋中央海嶺の TAG mound(図 4.1)について硫化物に ^{238}U - ^{230}Th 法を適用したところ、中層の真ん中付近が古くその上下の年代が真ん中より若い年代が得られた(You et al, 1998)。

これは真ん中付近で硬化作用が始まって上下に広がっていったことが示されている。

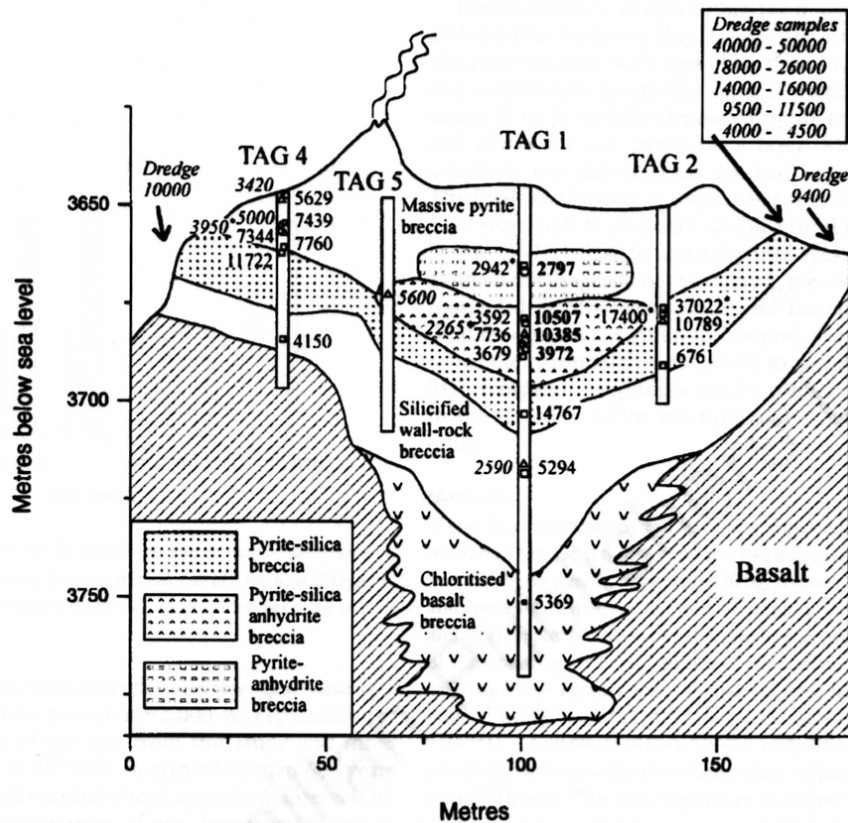


図 4.1 TAG mound の成長の様子(You et al, 1998)

4.3 海底熱水性重晶石

熱水性重晶石(BaSO_4)は、主に熱水中のバリウムイオンと海水中の硫酸イオンとの反応によって生じ、母岩にバリウム含有量が多い背弧海盆や島弧性海山の熱水活動域に多く産出する鉱物である(図 4.2)。

重晶石中には放射性核種の ^{226}Ra (半減期 1600 年)や ^{228}Ra (半減期 5.75 年)が選択的に含まれている。

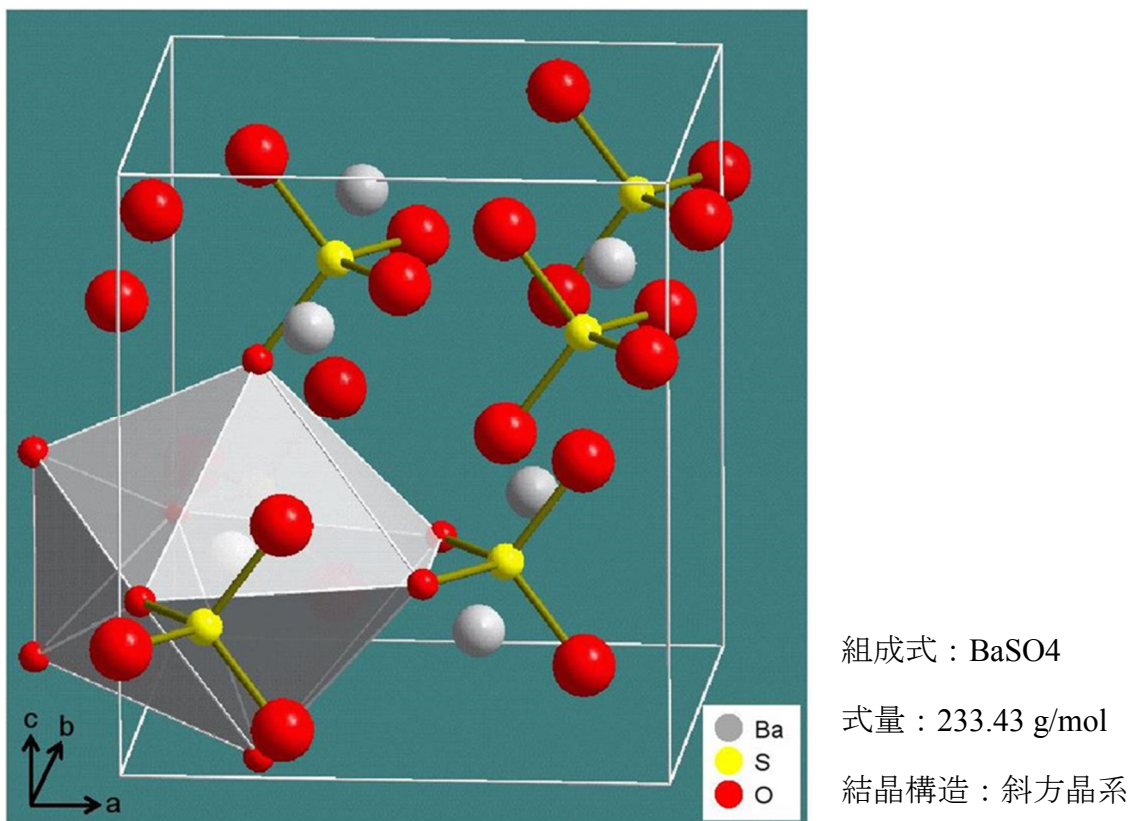


図 4.2 重晶石の結晶構造

4.4 本章の目的

本章は ESR 年代測定法で年代算出に使用した重晶石と同じ試料を用いて非平衡年代測定を行い、得られた年代を比較する。過去に同じ海域で得られた試料から異なる年代測定法を用いて年代を確認した例はあるが、全く同じ試料を用いて ESR 年代測定と非平衡年代測定で得られた年代を比較した例はない。

本章では ^{228}Ra - ^{228}Th , ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代測定法で得られた年代と ESR, U-Th 年代測定法で得られた値とを比較する。

4.5 重晶石を用いた非平衡年代測定

4.5.1 非平衡年代測定の原理

放射非平衡年代測定の原理は放射壊変系列で表される親核種から様々な放射性核種を経て最終的な安定の娘核種に至る過程で、親核種に比べて娘核種の半減期が短いことから、様々な親娘核種のペアを用いた年代測定に利用される。

放射平衡に至るまでの時間は、各核種の濃度から求めることができ、重晶石が生成された瞬間を $t=0$ として年代が計算される。

重晶石は ^{226}Ra を選択的に結晶中に取り込む。 ^{226}Ra は ^{210}Pb を経て最終的な安定の娘核種に至る(図 4.3)。これを微分方程式で表すと

$$\frac{dN_1}{dt} = \lambda_1 N_1$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\lambda_2 N_2 + \lambda_1 N_1$$

$$N_1: {}^{226}\text{Ra}$$

$$N_2: {}^{210}\text{Pb}$$

$$\lambda_1: {}^{226}\text{Ra}, \quad 4.33 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1} \quad (T_{1/2} = 1600\text{y})$$

$$\lambda_2: {}^{210}\text{Pb}, \quad 3.11 \times 10^{-2} \text{ yr}^{-1} \quad (T_{1/2} = 22.3\text{y})$$

数年の期間では、半減期が 1600 年の ^{226}Ra の減少は無視することができる。

つまり、 ^{226}Ra の数は一定である。

よって N_2 は次のように表す。

N_2 の初期値は 0 であると仮定すると

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1 (1 - e^{-\lambda_2 t})$$

したがって放射能比 r_{pb} は次のように表される(図 4.4)。

$$r_{pb} = \frac{\lambda_2 N_2}{\lambda_1 N_1} = 1 - e^{-\lambda_2 t}$$

年代 t は

$$t = -\frac{1}{\lambda_2} \ln(1 - r_{Pb})$$

で算出される(図 4.5)。

同様に、重晶石は ^{228}Ra を結晶中に取り込む。 ^{228}Ra が壊変していく際に ^{228}Th を経て ^{228}Th も壊変していく(図 4.6)。上式より、

$$N_1: ^{228}\text{Ra}$$

$$N_2: ^{228}\text{Th}$$

$$\lambda_1: ^{228}\text{Ra}, \quad 1.21 \times 10^{-1} \text{ yr}^{-1} \quad (T_{1/2} = 5.75\text{y})$$

$$\lambda_2: ^{228}\text{Th}, \quad 3.62 \times 10^{-1} \text{ yr}^{-1} \quad (T_{1/2} = 1.912\text{y})$$

N_2 の初期値が 0 であると仮定すると、 N_{10} は ^{228}Ra の初期値である。

$$N_1 = N_{10} e^{-\lambda_1 t}$$

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

放射能比 r_{Th} は次のように表される(図 4.7)。

$$r_{Th} = \frac{\lambda_2 N_2}{\lambda_1 N_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (1 - e^{(\lambda_1 - \lambda_2)t})$$

年代 t は

$$t = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \left(1 - \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2} r_{Th} \right)$$

で算出される(図 4.8)。

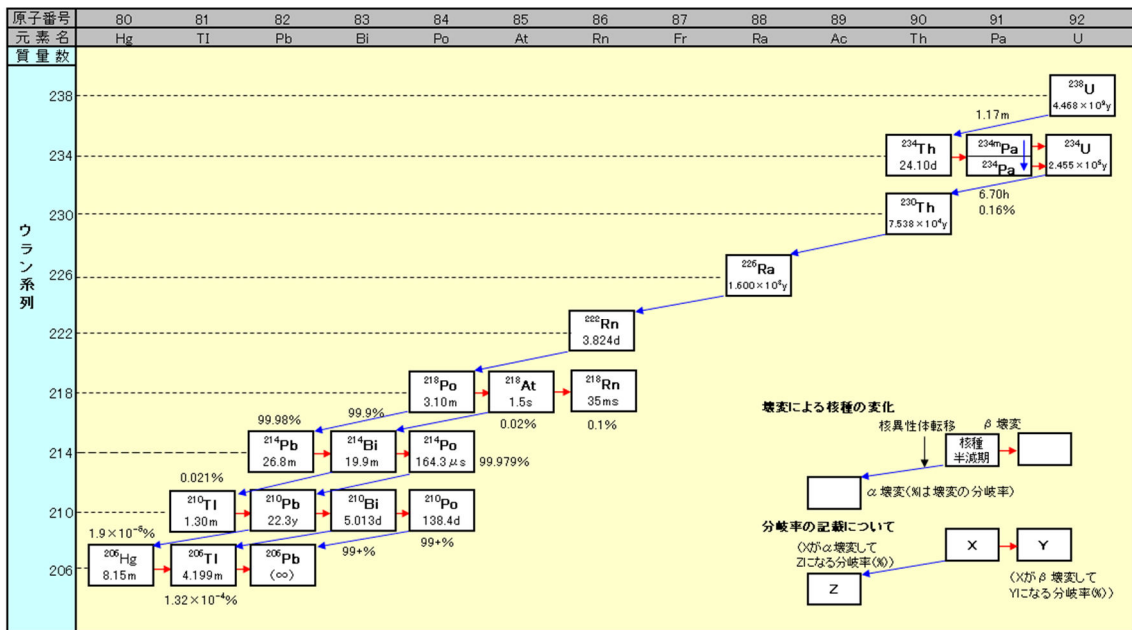


図 4.3 ウラン系列壊変系列図

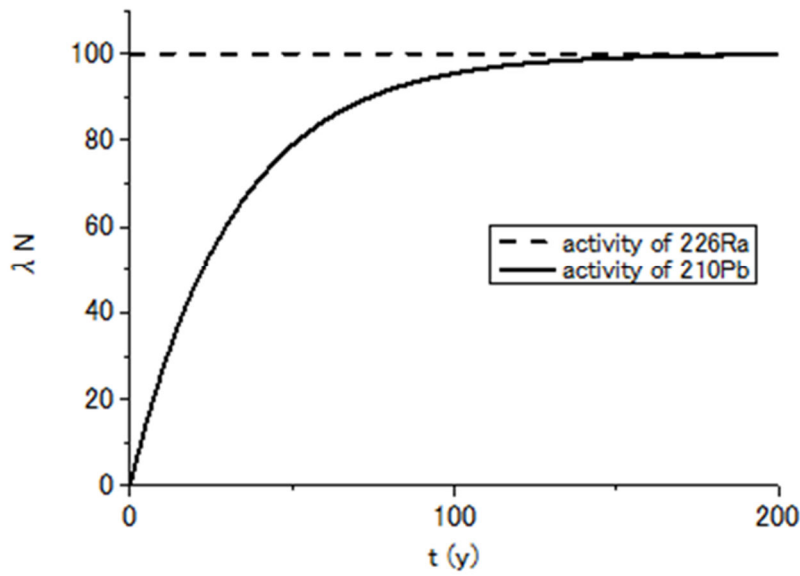


図 4.4 ^{226}Ra - ^{210}Pb 放射能の時間変化

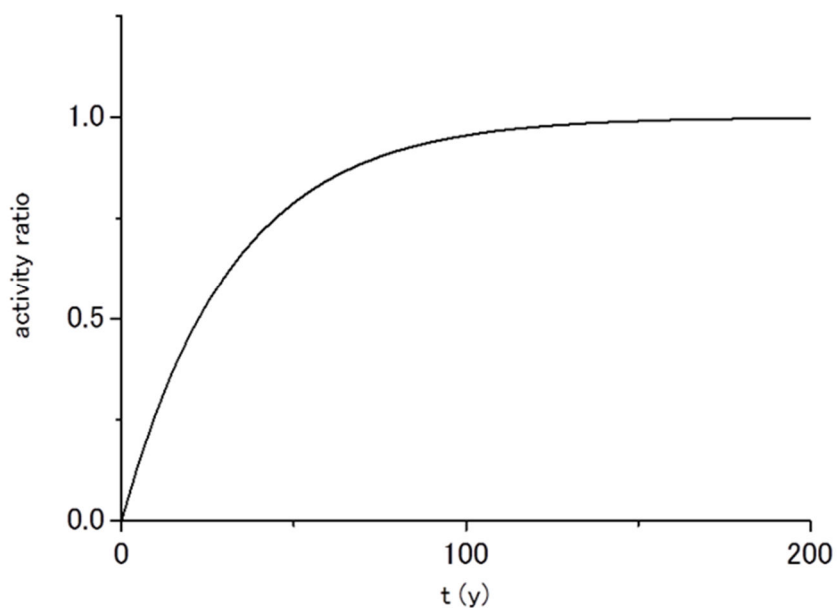


図 4.5 ^{226}Ra - ^{210}Pb 放射能比の時間変化

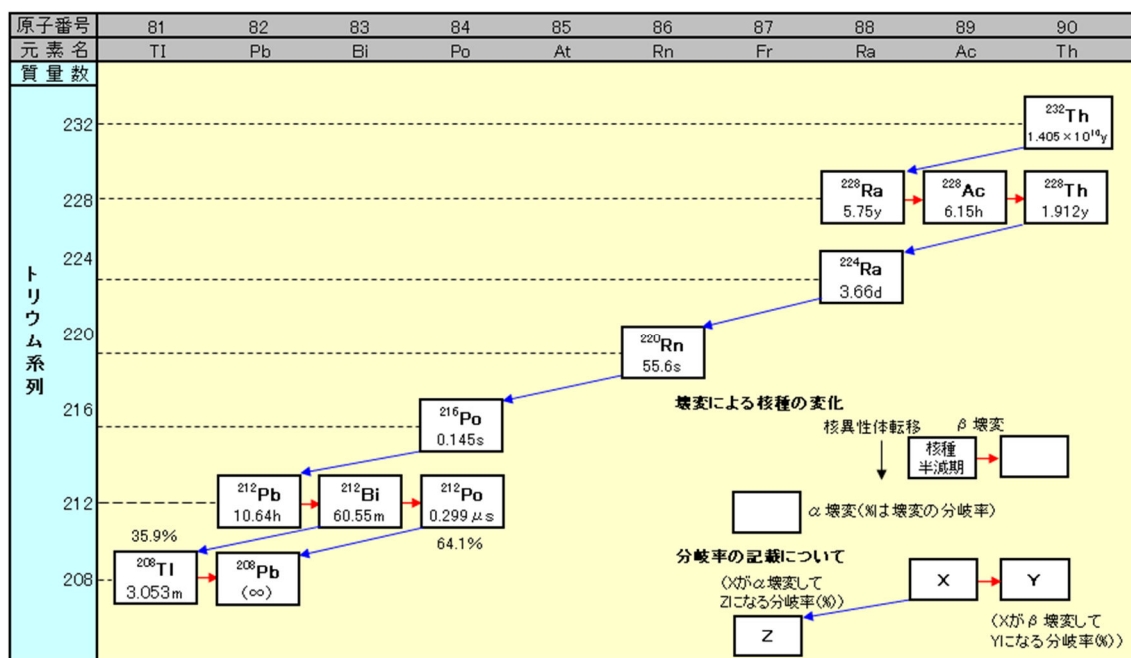


図 4.6 トリウム系列壊変系列図

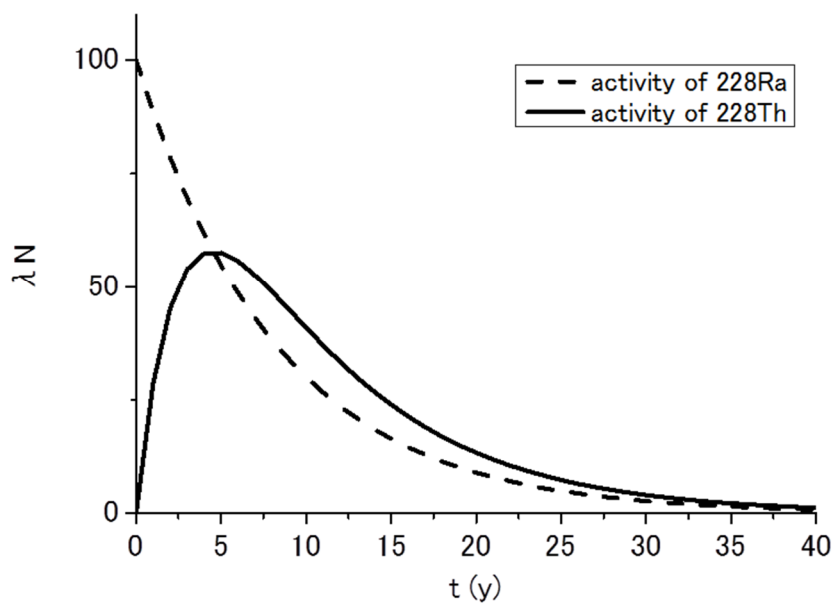


図 4.7 ^{228}Ra - ^{218}Th 放射能の時間変化

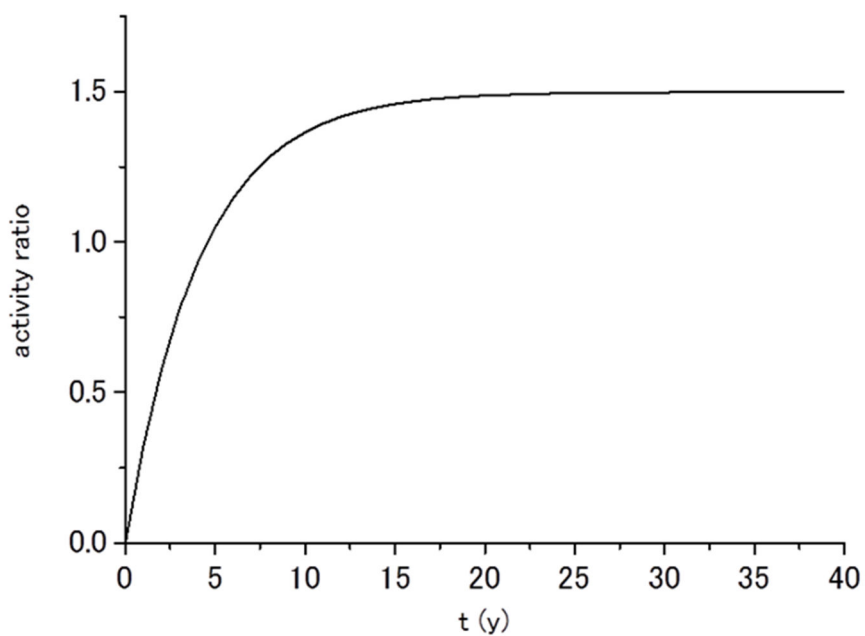


図 4.8 ^{228}Ra - ^{218}Th 放射能比の時間変化

4.2.2 非平衡年代測定を用いた先行研究

重晶石を用いた ^{228}Ra - ^{228}Th 年代測定法は Grasty et al.(1988)によってされている。ファン・デ・フーカ海嶺(Juan de Fuca Ridge : 太平洋北東部, バンクーバー沖に発達する中央海嶺)の熱水噴出孔は 1 年間で 6 センチ成長していることが確認されている。 ^{228}Ra - ^{228}Th 年代は 3-6 年という結果が得られている。

また, ^{228}Ra - ^{228}Th , ^{226}Ra - ^{210}Pb 測定が Noguchi et al. (2004)によって重晶石を用いた沖縄トラフの測定がなされている。この研究では ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代測定法は重晶石を化学処理して, 測定に用いることが重要であるとされている。沖縄トラフの伊是名凹地と伊平屋北部海丘で ^{228}Ra - ^{228}Th 年代は 5-15 年以上, ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代では 5-90 年とされている。

ESR 年代は Okumura et al.(2010)が初めて測定した。マリアナ海溝は 300-470 年と沖縄トラフの伊是名海穴は 3620-5670 年とされている。

そして Takamasa et al.(2013)で、硫化物を用いた U-Th 法と重晶石を用いた ESR 法の年代を比較している。

マリアナ海溝のアーケアンサイトでは 2 つの年代測定法で得られた年代はだいたい同じ値を示す(図 4.9)。

以上の先行研究の問題は測定した試料数が少ないことと、組織的な試料採取が行われていない点である。

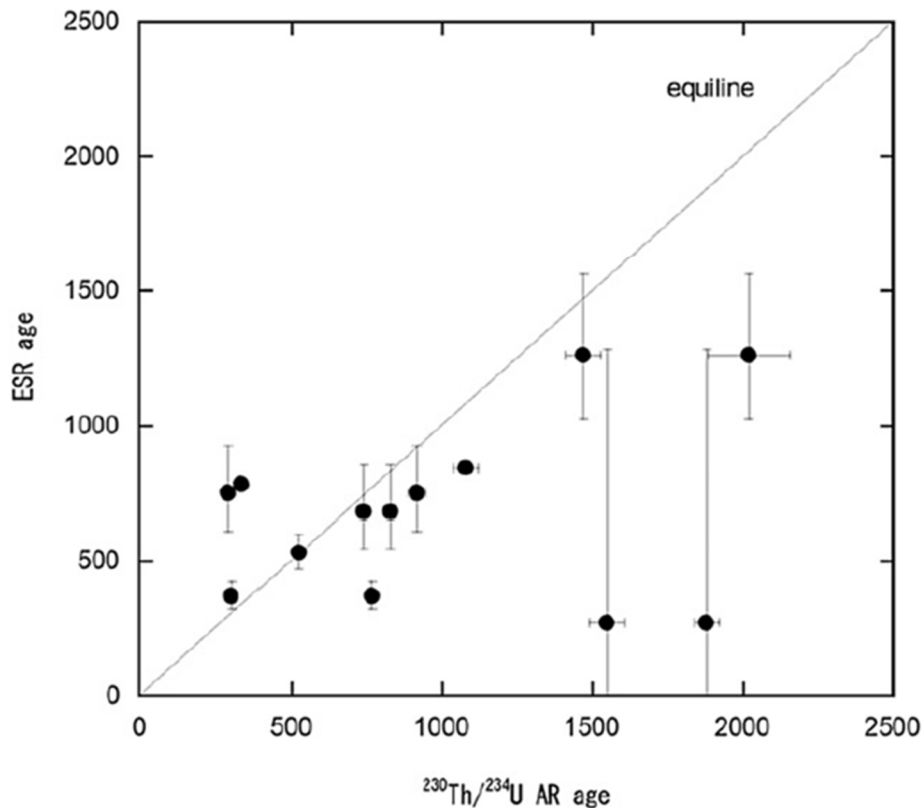


図 4.9 ESR 年代と $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 年代の比較(Takamasa et al, 2013)

4.6 Rn の損失

4.6.1 Rn 損失の可能性

上記の非平衡年代では、試料の閉鎖系が仮定されている。ところが、陸上の石油鉱床で産出する重晶石について、結晶からラドンが損失しているという報告がある (White and Rood, 2001)。この報告によると、重晶石に含まれるウラン系列の核種(Ba を置き換えて ^{226}Ra を初期に取り込む)が、 ^{222}Rn を経て、最終の安定核種 ^{206}Pb に壊変していく間に、試料によって結晶から 3% から 20% の ^{222}Rn を失っている。この報告の実験では ^{214}Pb ピーク(295keV, 352keV), ^{214}Bi ピーク(610keV)を定量している。 ^{214}Pb や ^{214}Bi は ^{226}Ra に比べて半減期が十分に短いので読み替えが可能である。

もし、同様に海底の熱水性重晶石からも ^{222}Rn の損失があるとすれば、閉鎖系を仮定している ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代測定法や、ESR 年代測定法の年間線量率計測の再検討が必要となる。そこで、海底の熱水性重晶石について ^{222}Rn の損失を定量することを試みた。

4.6.2 Rn 損失実験用容器と試料

Rn 損失実験用容器として直径 100mm, 長さ 20mm の肉厚のステンレスパイプの上下に 1.5mm のアルミニウム板を取り付け、間に O リングをはさむことによって密閉できる容器を製作した(図 4.10)。

試料はマリアナトラフから得られた単離した粉末の重晶石(903R7-2)を使用した。

4.6.3 実験方法

片側のふたを開放した状態で岡山理科大学の低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器(EGP-100-10R (INTERTECHNIQUE))を用いてガンマ線分光測定を 24 時間行い、 ^{214}Pb ピーク(295keV), ^{214}Bi ピーク(610keV)を定量した。White and Rood の実験では ^{214}Pb ピーク(352keV)も使用しているが、本研究に使用した検出器では安定して確認されないため除外した。

24 時間後ふたを取り付け密閉状態にして、同様の測定を 24 時間ごとに 9 日間繰り返しピーク強度の時間変化を確認した。

4.6.4 測定結果

測定結果を図 4.11 に示す。

横軸は経過日数で縦軸は放射能である。0 日はふたを開けた状態で 24 時間測定した。その後ふたを閉めて 9 日間測定した。核種ごとに違いがないか ^{226}Ra の

娘核種である ^{214}Pb と ^{214}Bi の 2 つのピークで確認した。核種ごとの違いはなく放射能に時間変化はなく一定であることが確認できた。

図 4.11 で表される点線及び破線は ^{222}Rn がすべて損失していた場合, activity of ^{222}Rn で示される線で放射能は増えていく。

これは下記の式で表される。

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_{10} (1 - e^{-\lambda_2 t})$$

N_1 : ^{226}Ra

N_2 : ^{222}Rn

λ_1 : ^{226}Ra , $4.33 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}$ ($T_{1/2} = 1.600 \times 10^8 \text{ y}$)

λ_2 : ^{222}Rn , 0.18 dr^{-1} ($T_{1/2} = 3.8235 \text{ d}$)



図 4.10 Rn 損失実験用容器

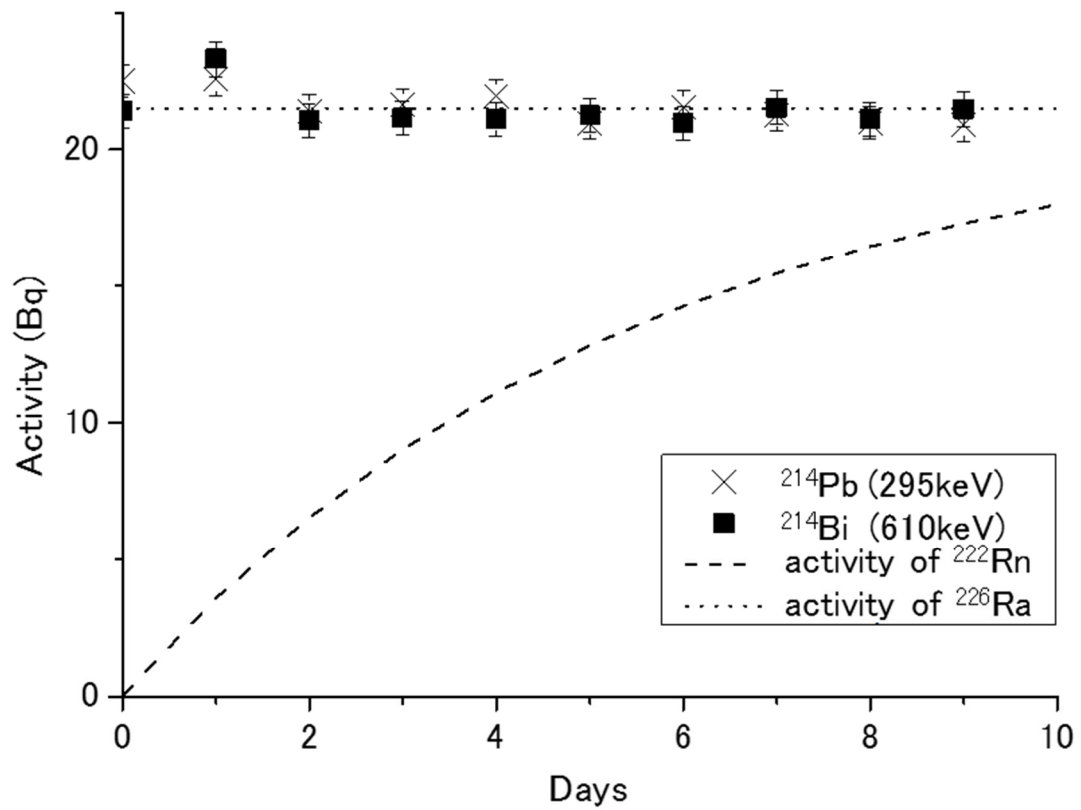


図 4.11 経過日数と放射能

4.3.5 結論

上記より海洋熱水性重晶石から ^{222}Rn は失われていないことが示された。これにより、閉鎖系を仮定している ^{226}Ra - ^{210}Pb 法が適用可能なことが確認できた。

4.7 年代測定の実際

4.7.1 試料採取

深海の熱水活動域で採取した硫化物の堆積物を使用した。試料採取地は沖縄トラフの鳩間海丘、伊是名海穴、与論海丘、マリアナトラフの水深 600～3000m の地点である。試料採取地と深さを表 4.1 に示す。

沖縄トラフ

沖縄トラフ(図 4.12)は、琉球海溝及び琉球列島の背後に位置し、九州と台湾北部を結ぶ海域に広がっており、フィリピン海プレートがユーラシアプレートに沈み込むことによって生じた背弧海盆である。本研究では鳩間海丘、伊是名海穴、与論海丘についての熱水活動域で 2011 年に海洋開発機構(JAMSTEC) の研究船を用いた調査航海、航海番号 NT11-20 の Remote Operation Vehicle (ROV) Hyper - Delphine を使用して採取した硫化物の堆積物を使用した。

マリアナトラフ

マリアナトラフ(図 4.13)は、北西太平洋のマリアナ諸島の東、北緯 11 度 21 分、東経 142 度 12 分に位置する、世界で最も深い海溝である。太平洋プレートはこのマリアナ海溝においてフィリピン海プレートの下にもぐりこんでいる

2005 年に同じく海洋開発機構(JAMSTEC) の研究船を用いた調査航海、航海番号 YK05-09 航海で SHINKAI6500 を使用して採取した硫化物の堆積物を使用した。

表 4.1 試料採取地

Sample No	cruise	Latitude	Longitude	Depth (m)
Okinawa Trough				
Yoron Hole				
HPD#1333G06	NT11-20	27° 29'383 N	127° 32'001 E	591
HPD#1333G05	NT11-20	27° 29'383 N	127° 32'001 E	591
HPD#1333G03	NT11-20	27° 29'328 N	127° 32'123 E	580
HPD#1333G07	NT11-20	27° 29'383 N	127° 32'001 E	591
HPD#1333G08	NT11-20	27° 29'383 N	127° 32'001 E	591
HPD#1333G11	NT11-20	27° 29'425 N	127° 31'995 E	566
Hatoma Knoll				
HPD#1331G01	NT11-20	24° 51'451 N	123° 50'478 E	1499
HPD#1331G07	NT11-20	24° 51'520 N	123° 50'559 E	1490
Hakurei Site in Izena Hole				
HPD#1313G05	NT11-20	27° 14'858 N	127° 3'962 E	1613
Southern Mariana Trough				
Archaean Site				
903R7-2	YK05-09	12° 56'3625 N	143° 37'9000 E	2974

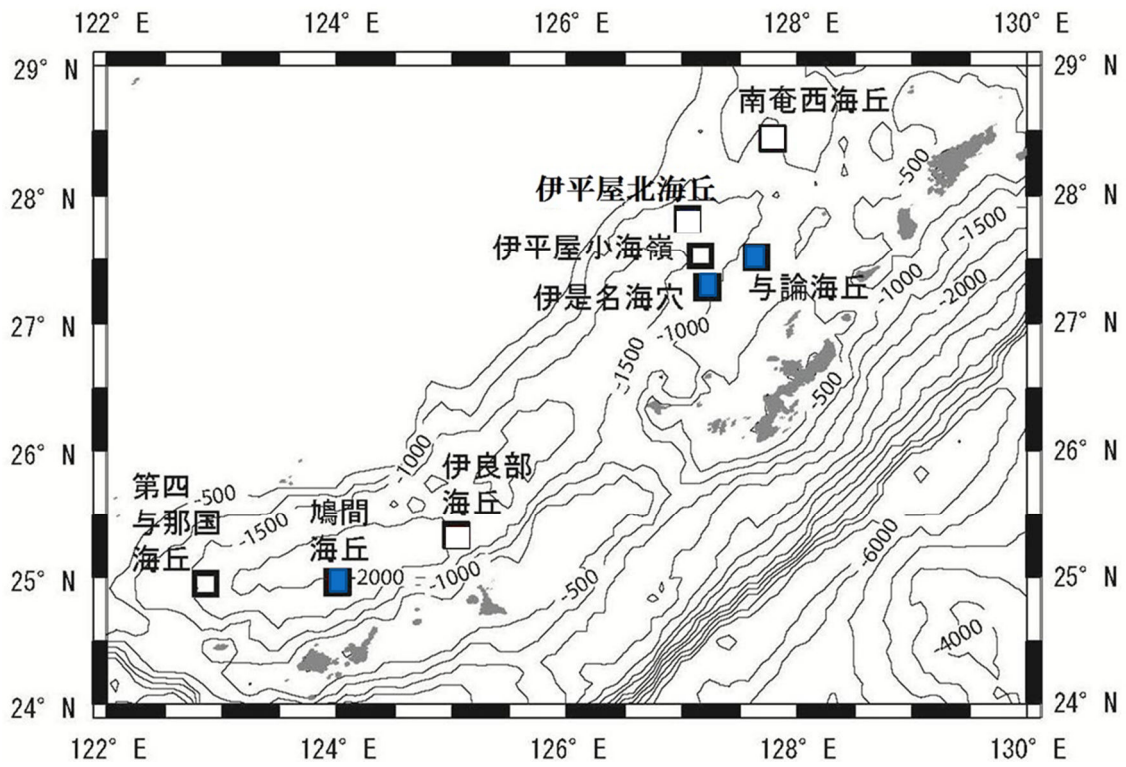


図 4.12 沖縄トラフ

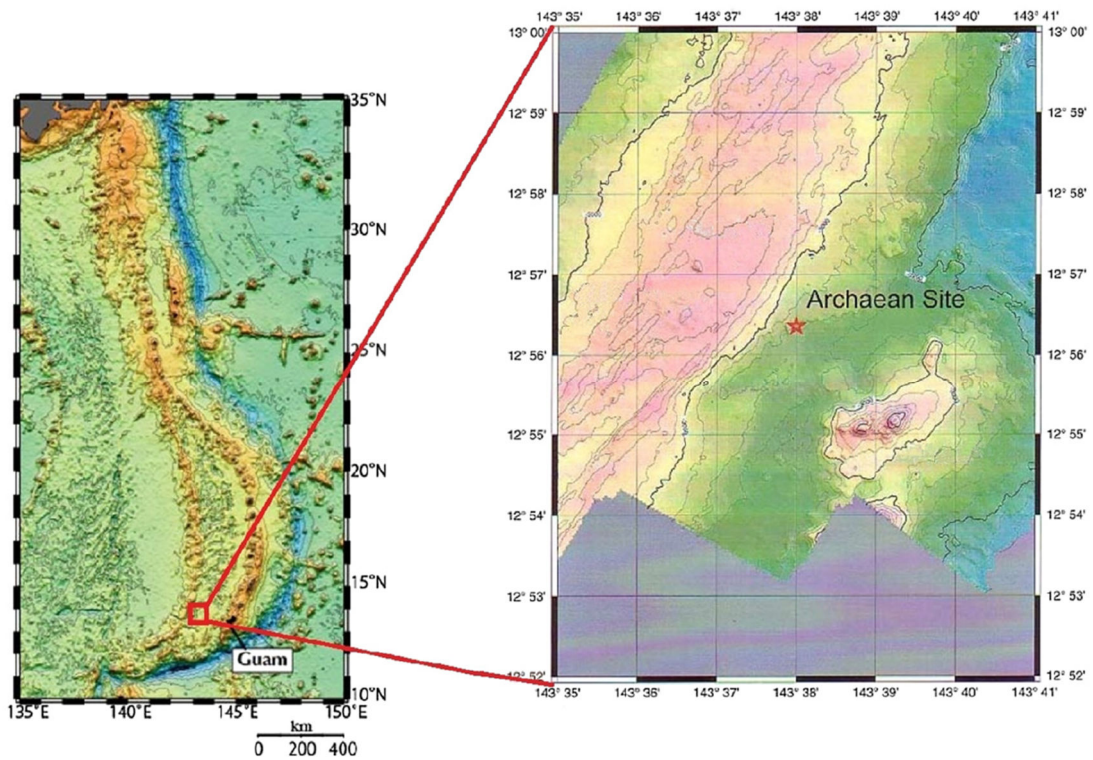


図 4.13 マリアナ海峡

4.4.2 実験方法

実験方法の手順を図 4.14 に示す。重晶石を含むバルク試料 20g 程度をプラスチックシャーレに入れポリエステルの袋で 2 重密閉した。いくつかの試料については単離した重晶石試料を粉砕して NaCl と混ぜて 20g 程度としてプラスチックシャーレに入れポリエステルの袋で 2 重密閉した。岡山理科大学の低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器(GC1520 (CANBERRA))に入れガンマ線分光測定を行い、 ^{228}Ra と ^{228}Th の娘核種である ^{228}Ac (911keV) , ^{212}Bi (727.2keV)ピークを定量して ^{228}Ra - ^{228}Th 年代を算出した。第 3 章で作成した Th125 を標準試料として用いた。

次に単離した重晶石試料を粉砕して NaCl と混ぜて 3g くらいとし、プラスチック製サンプルびんにいれ蓋を閉めた。高知大学海洋コア総合研究センターにて低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器(System 8000 (Princeton Gamma-Tech Instruments Inc.))に入れガンマ線分光測定を行い、 ^{210}Pb (46.5keV)と ^{222}Rn の娘核種である ^{214}Bi ピーク(610keV)を定量して、 ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代を算出した。U を 59.3% 含むピッチブレンドを NaCl に混ぜて 971.62ppm とした試料を、標準試料として作成した。

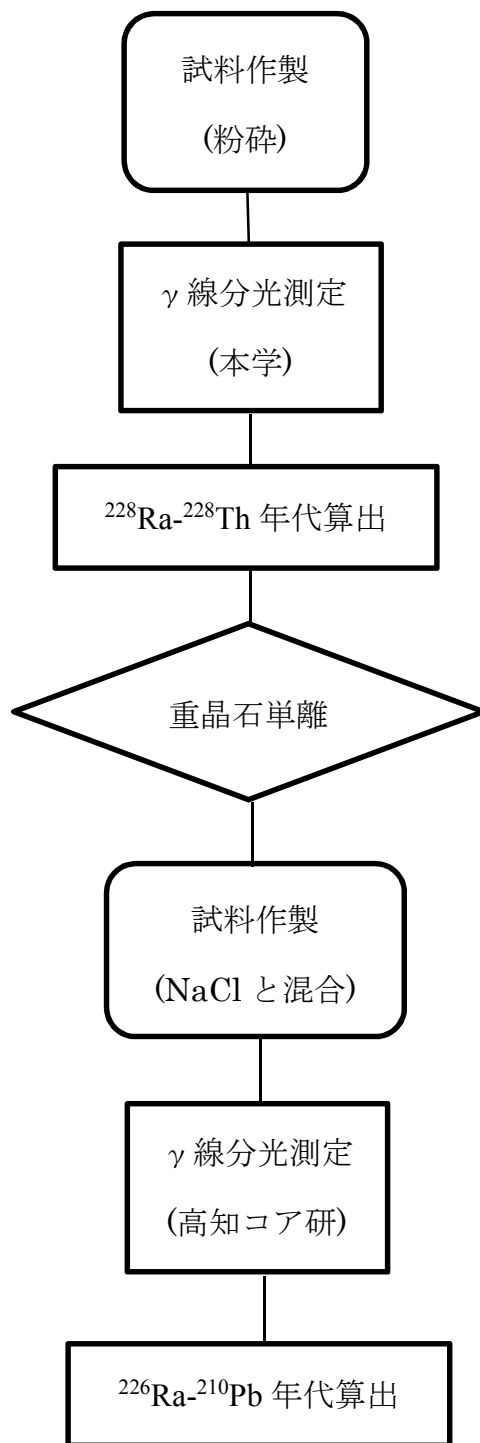


図 4.14 実験方法のフローチャート

4.8 結果

年代の一覧を表 4.2 に示す。

4.8.1 鳩間海丘

1331G01 の 3 試料について、 ^{228}Th 、 ^{228}Ra ともにピークは見られなかった。 ^{210}Pb 、 ^{226}Ra はピークの確認はできたが放射平衡に達していた。ESR 年代で古い値が得られていることから年代が得られなかったことについて整合性がある。

1331G07 の試料については ESR 年代測定では 23 年 ^{228}Ra - ^{228}Th 年代では 5.3 年と ESR 年代のほうが古い結果が得られた。

4.8.2 与論海丘

1331G06 については ^{226}Ra - ^{210}Pb 、 ^{228}Ra - ^{228}Th について年代が得られたが、 ^{228}Ra - ^{228}Th 、 ^{226}Ra - ^{210}Pb 、ESR 年代の順に若い結果が得られた。

1333G05 については ^{228}Th 、 ^{228}Ra のピークは確認できなかった。 ^{226}Ra - ^{210}Pb については同じような年代が得られたが、ESR 年代のほうが古い結果が得られた。

1333G03 については ^{226}Ra - ^{210}Pb 、 ^{228}Ra - ^{228}Th 、ESR 年代について同じような結果が得られた。若い年代のものについては 3 つの年代が一致している。

1333G07、G08、G11 については ^{228}Ra - ^{228}Th 、 ^{226}Ra - ^{210}Pb 、ESR 年代の順に若い結果が得られた。

表 4.2* のついた試料は単離した重晶石を粉砕して NaCl に混ぜた試料である。バルク試料とは誤差の範囲で一致している。よって、 ^{228}Ra - ^{228}Th 年代測定では重晶石を単離する必要はないことがわかった。

4.8.3 伊是名海穴

1313G05 については 3 つの測定方法で誤差の範囲で一致した。

4.8.4 マリアナトラフ

903R7-2-3 については ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代は平衡に達して確認できなかった。ESR 年代(Takamasa et al, 2013)が 1650 年を示していることから整合性がある。903R7-2-8, 903R7-2-9 については年代は算出されたが、ESR 年代のほうが古い年代が得られた。

4.9 年代のまとめ

多くの試料について年代は、ESR・U-Th 年代測定法で得られた年代より非平衡年代測定法で得られた年代の方が若い。また ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代測定法で得られた年代の方が ^{228}Ra - ^{228}Th 年代測定法で得られた年代より古い傾向が確認できた(図 4.15)。

本研究では沖縄トラフの重晶石は鳩間海丘>与論海丘>伊是名海丘と古い。

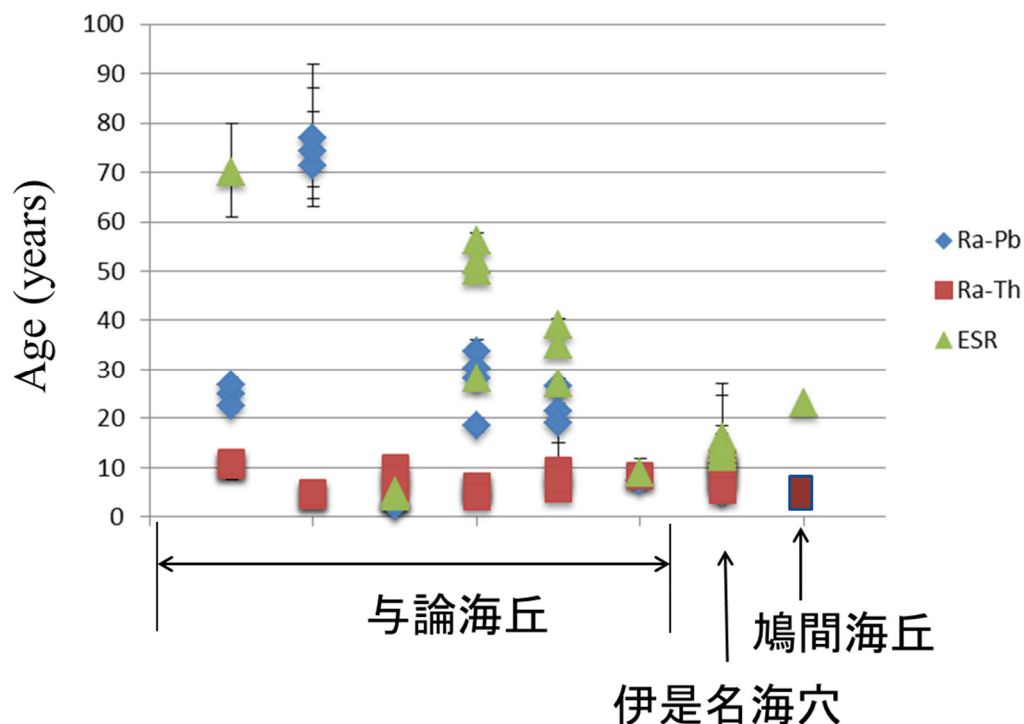


図 4.15 沖縄トラフの年代の比較

表 4.2 年代測定の一覧(拡大予定)

	^{210}Pb (Bq/g)	^{226}Ra (Bq/g)	Activity ratio of ^{210}Pb to ^{226}Ra	^{226}Ra - ^{210}Pb age(y)	^{228}Th (Bq/g)	^{228}Ra (Bq/g)	Activity ratio of ^{228}Th to ^{228}Ra	^{228}Ra - ^{228}Th age(y)	ESR age* (y)	U-Th age (y)
Okinawa Trough										
Yoron Hole										
HPD#1333G06	b	11.5±0.47	21.3±0.23	0.54±0.02	24.9 ^{+1.7} _{-1.6}	5.39±0.43	3.90±0.16	1.38±0.12	10.5 ^{+0.0} _{-3.0}	70 ⁺¹⁰ ₋₉
	d	11.0±0.48	21.9±0.24	0.50±0.02	22.6 ^{+1.5} _{-1.4}	3.91±0.32	2.82±0.12	1.39±0.13	10.8 ^{+0.0} _{-3.2}	150 ⁺³⁰ ₋₂₃
	f	12.3±0.49	21.9±0.24	0.56±0.02	26.7 ^{+1.8} _{-1.7}	1.49±0.13	1.07±0.05	1.39±0.14	11.0 ^{+0.0} _{-3.4}	120 ⁺²¹ ₋₁₇
HPD#1333G05	a	19.5±0.66	21.9±0.27	0.89±0.03	71.4 ^{+1.1} _{-8.2}			nd.		330 ⁺⁶⁰ ₋₄₅
	b	15.0±0.53	16.7±0.22	0.90±0.03	74.2 ^{+1.3} _{-9.4}			nd.		400 ⁺⁶⁶ ₋₅₁
	d	16.1±0.57	17.8±0.23	0.91±0.03	77.0 ^{+1.5} _{-1.0}			nd.		200 ⁺³⁰ ₋₂₄
HPD#1333G03	a	2.34±1.05	34.2±0.45	0.07±0.03	2.3 ^{+1.1} _{-1.0}	65.0±5.01	65.4±2.60	0.99±0.09	4.5 ^{+0.77} _{-0.65}	4.6 ^{+0.29} _{-0.27}
	a***			nm		63.1±5.07	64.0±2.94	0.98±0.09	4.4 ^{+0.81} _{-0.67}	
	b	3.67±1.07	35.2±0.46	0.10±0.03	3.5 ^{+1.1}	56.1±4.30	53.9±2.12	1.04±0.09	4.9 ^{+0.90} _{-0.74}	4.1 ^{+0.27} _{-0.26}
	c	3.05±1.05	36.3±0.46	0.08±0.03	2.8 ^{+1.0}	57.8±4.41	54.1±2.13	1.06±0.09	5.2 ^{+0.99} _{-0.80}	5.2 ^{+0.31} _{-0.30}
HPD#1333G07	a	22.1±0.83	34.0±0.40	0.65±0.03	33.7 ^{+2.4} _{-2.3}	0.78±0.08	0.57±0.03	1.36±0.17	9.9 ^{+0.0} _{-3.3}	50 ^{+1.6} _{-1.6}
	b	20.6±0.82	33.8±0.40	0.61±0.03	30.2 ^{+2.1} _{-2.3}	0.82±0.08	0.65±0.04	1.26±0.15	7.6 ^{+0.9} _{-2.0}	52 ^{+1.7} _{-1.6}
	c	19.0±0.78	32.5±0.39	0.58±0.02	28.2 ^{+2.0} _{-1.9}	0.65±0.06	0.52±0.03	1.26±0.15	7.6 ^{+0.9} _{-2.0}	56 ^{+1.8} _{-1.7}
	d	14.7±0.83	33.7±0.41	0.44±0.03	18.5 ^{+1.5} _{-1.4}	10.2±0.79	9.15±0.37	1.11±0.10	5.6 ^{+1.2} _{-0.93}	28 ^{+1.2} _{-1.2}
HPD#1333G08	a	20.1±0.85	36.0±0.42	0.56±0.02	26.4 ^{+1.8} _{-1.7}	3.00±0.26	2.58±0.11	1.16±0.11	6.2 ^{+1.6} _{-1.2}	39 ^{+1.4} _{-1.4}
	b	15.5±0.77	32.0±0.39	0.49±0.02	21.4 ^{+1.6} _{-1.5}	4.37±0.35	3.74±0.15	1.17±0.11	6.2 ^{+1.6} _{-1.2}	35 ^{+1.3} _{-1.3}
	c	13.8±0.77	30.8±0.38	0.45±0.03	19.1 ^{+1.5}	12.5±1.04	13.1±0.52	0.96±0.09	4.2 ^{+0.7} _{-0.62}	27 ^{+1.2} _{-1.2}
HPD#1333G11	a	7.34±1.04	36.6±0.48	0.20±0.03	7.2 ^{+1.2} _{-1.1}	47.3±1.64	42.0±1.67	1.13±0.06	5.8 ^{+0.71} _{-0.61}	9 ^{+0.51} _{-0.49}
Hatoma Knoll										
HPD#1331G01	b	1.37±0.23	1.09±0.08	1.25±0.23	—			nd.		3300 ⁺⁷¹⁰ ₋₆₀₀
	d	1.23±0.25	1.20±0.08	1.02±0.22	—			nd.		2400 ⁺³⁰⁰ ₋₂₈₀
	f	1.90±0.31	1.85±0.10	1.02±0.18	—			nd.		2500 ⁺³⁸⁰ ₋₃₄₀
HPD#1331G07				nm		15.7±1.25	14.6±0.58	1.08±0.10	5.3 ^{+1.1} _{-0.85}	23 ^{+1.6} _{-1.5}
Hakurei Site of Izena Hole										
HPD#1313G05	g	3.35±0.75	18.3±0.31	0.18±0.04	6.5 ^{+1.7} _{-1.6}	20.5±1.61	15.3±0.62	1.34±0.12	9.3 ^{+5.7} _{-2.3}	14 ^{+1.9} _{-1.5}
	i	2.65±0.73	17.3±0.30	0.15±0.04	5.3 ^{+1.6}	24.0±1.85	19.1±0.77	1.26±0.11	7.6 ^{+2.5} _{-1.6}	12 ^{+1.8} _{-1.4}
	j	2.67±0.72	18.1±0.30	0.15±0.04	5.1 ^{+1.5}	21.6±1.67	16.6±0.67	1.30±0.11	8.3 ^{+3.4} _{-1.8}	16 ^{+2.6} _{-2.0}
	k	3.34±0.71	18.0±0.29	0.19±0.04	6.6 ^{+1.6} _{-1.5}	17.3±0.60	12.4±0.51	1.40±0.07	11.1 ^{+5.5} _{-2.3}	15 ^{+1.8} _{-1.4}
	l	3.39±0.73	17.7±0.30	0.19±0.04	6.8 ^{+1.7} _{-1.6}	17.6±1.40	13.2±0.54	1.34±0.12	9.2 ^{+5.4} _{-2.3}	13 ^{+1.5} _{-1.3}
	l***			nm		22.3±2.08	16.5±0.83	1.35±0.14	9.6 ^{+1.5} _{-2.8}	
	m	4.68±0.68	19.1±0.29	0.24±0.04	9 ^{+1.6} _{-1.5}	17.0±1.41	12.4±0.50	1.37±0.13	10.1 ^{+1.7} _{-2.8}	14 ^{+1.8} _{-1.5}
Southern Mariana Trough										
Archaean										
903R7-2	3	31.8±0.87	30.4±0.33	1.04±0.03	—			nd.		1650 ^{+340**} ₋₂₈₀
	8	27.5±0.78	28.8±0.31	0.95±0.03	99.7 ⁺³³ ₋₁₆			nd.		780 ^{+90**} ₋₈₀
	9	30.8±0.84	34.1±0.35	0.90±0.03	75.1 ⁺¹⁰ _{-7.7}			nd.		370 ^{+50**} ₋₅₀

4.10 考察

4.10.1 測定方法の違いについて

ESR 年代と非平衡年代の違いについては、ESR 年代は、試料平均の総被曝線量を年間線量率で割ることで年代を算出している。よって、異なる年代の試料が混ざっていた場合、それらを平均した年代となることが考えられる。非平衡年代測定法については、異なる年代の試料が混ざっていた場合、若い年代の試料のほうが、寄与が大きくなることが考えられる。

4.10.2 BSE 像

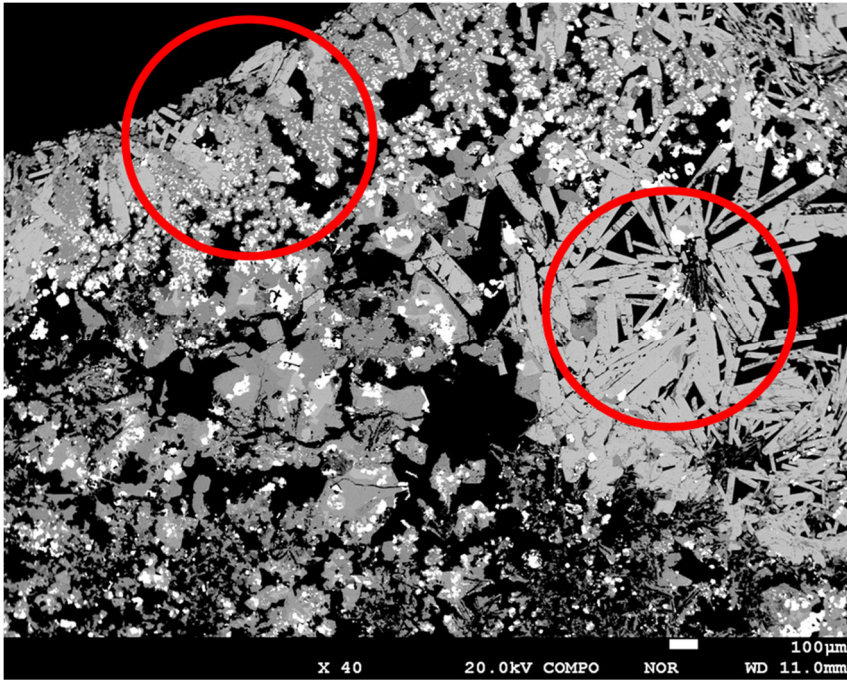
SEM によって得られた BSE 像(図 4.16)での確認により、産状の異なる重晶石が混ざっていることは明らかである。よって、年代の違うものが混ざっている可能性が考えられる。

年代の一致した若い試料は 1 回の熱水活動でできた試料であると考えられる。古い試料については 2 回以上の熱水活動でできた試料である可能性がある。

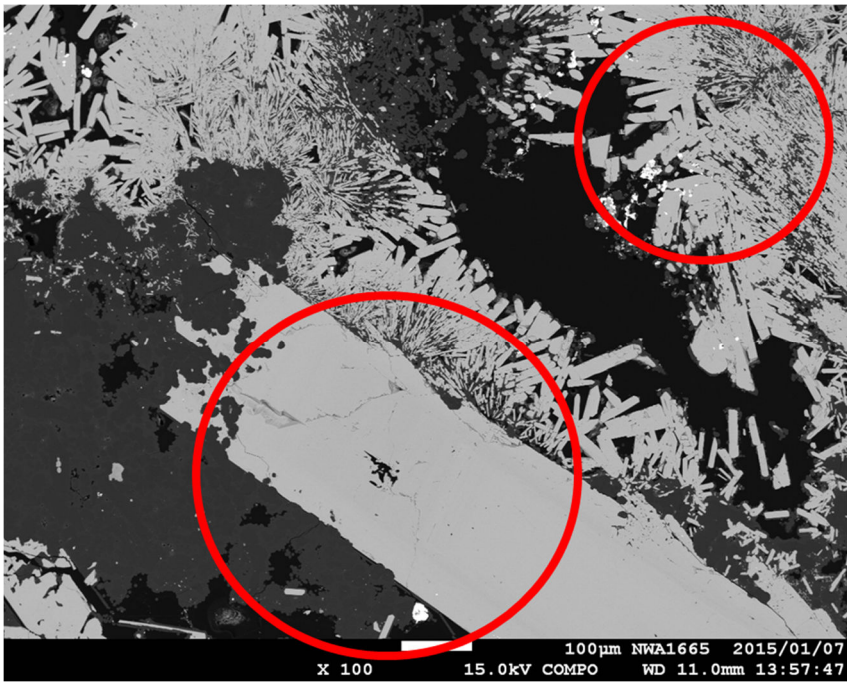
年代の一致していない試料の BSE 像を図 4.17 に示す。

年代のだいたい一致している試料の BSE 像を図 4.18 に示す。

どちらの試料も重晶石の形が違うが、1333G03c についてはどちらかの量が少なく、量比が効いていない可能性が考えられる。



☒ 4.16 HPD#1331G03d



Ra-Pb	21.4	+1.6 -1.5
Ra-Th	6.2	+1.6 -1.2
ESR	35	+1.4 -1.3

☒ 4.17 HPD#1333G08b

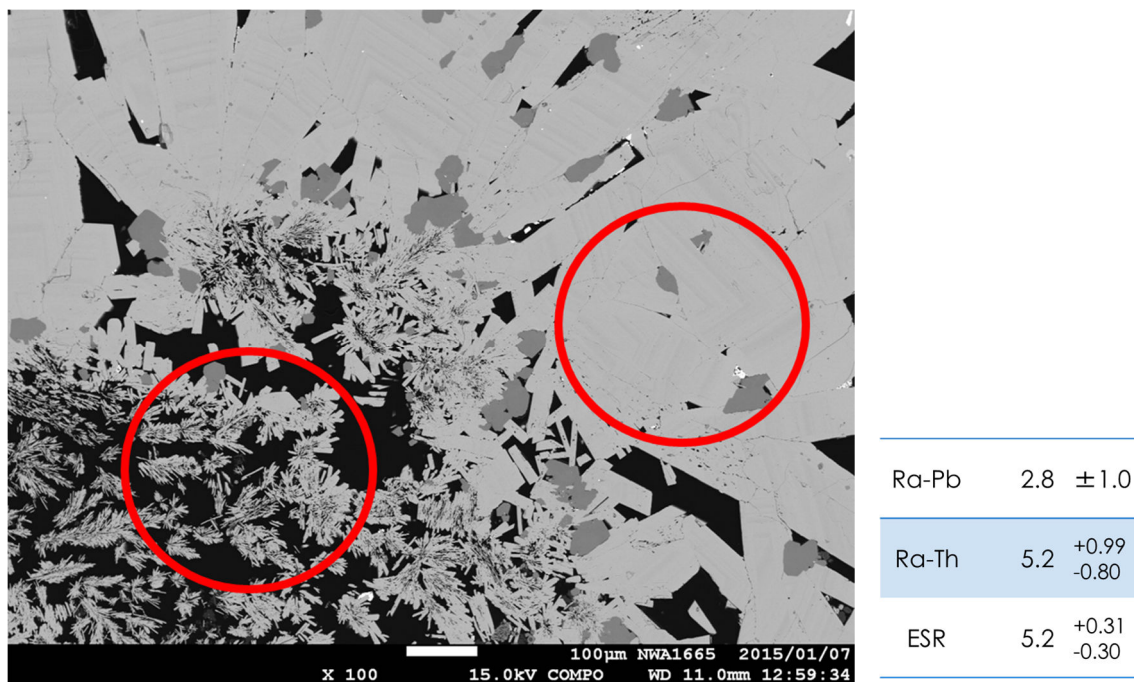


図 4.18 HPD#1333G03c

4.7.3 異なった年代の試料の混合

4.7.3.1 異なる試料が 50%ずつ 2 種類混ざっていると仮定した場合

年代の異なる試料が 50%ずつ 2 種類混ざっていると仮定した場合、若い試料を 5 年古い試料を 1000 年とすると ESR 年代測定法では平均された 503 年という値が、 ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代測定法では 2 種類の試料が寄与するので 21 年という値となり、 ^{228}Ra - ^{228}Th については 1000 年の試料は親も娘もなくなって寄与しないので 5 年という結果が得られる。このように非平衡年代測定法の場合は若い試料の寄与が大きい(図 4.19)。

与論海丘(HPD#1333G07a)の試料について、90 年と 10 年の試料が 50%ずつ混ざっていると仮定すると、計算で ^{228}Ra - ^{228}Th 年代は 10 年、 ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代は 29 年、ESR 年代は 50 年となる(表 4.3)。実際の測定で得られた値とは誤差の範囲でだいたい一致した。

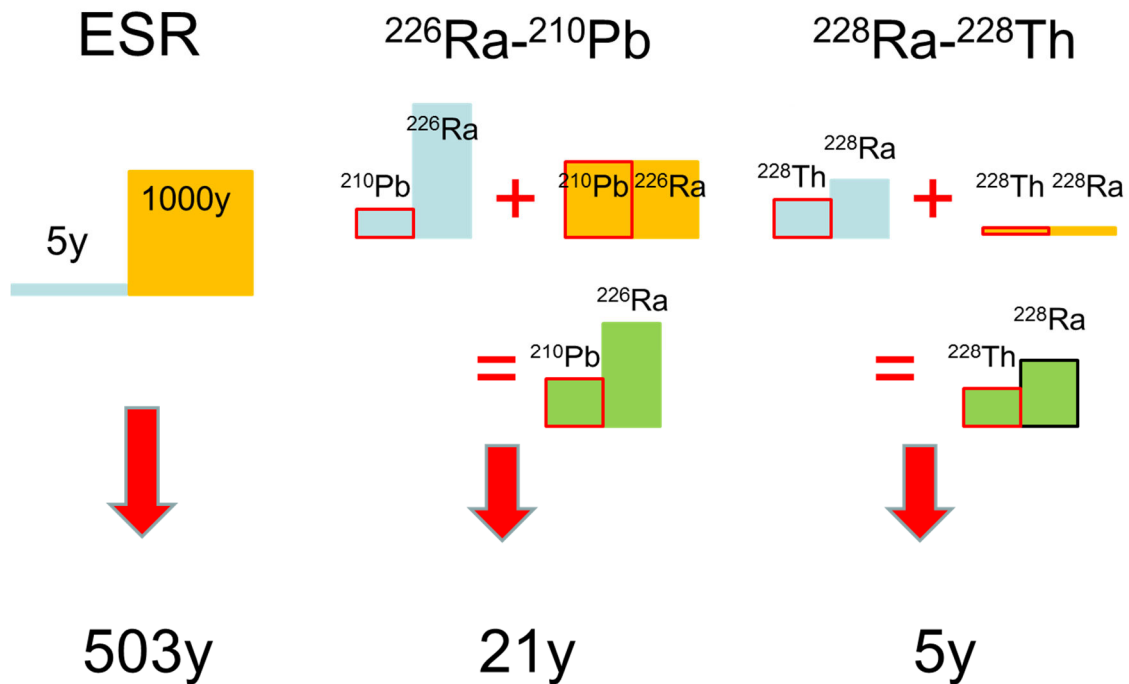


図 4.19 年代の異なる試料が 50%ずつ 2 種類混ざっていると仮定する

表 4.3 与論海丘(HPD#1333G07a)の分析

	計算値	測定値
^{228}Ra - ^{228}Th	10	9.9 ^{+∞} -1.1
^{226}Ra - ^{210}Pb	29	33.7 ^{+2.4} -2.3
ESR	50	50 ^{+1.6} -1.6

4.11 まとめ

海底熱水活動について系統的に年代を求めた。

沖縄トラフの与論海丘については ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代は 2.3~77 年, ^{228}Ra - ^{228}Th 年代は 4.2~11 年であった。鳩間海丘は ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代は 2.3~77 年, ^{228}Ra - ^{228}Th 年代は 4.2~11 年であった。 ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代は得られなかった, ^{228}Ra - ^{228}Th 年代は 5.3~∞年であった。伊是名海穴は ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代は 5.1~9 年, ^{228}Ra - ^{228}Th 年代は 7.6~11 年であった。

以上より非平衡年代測定法の有効性を確認できた。

本研究は初めて ^{226}Ra - ^{210}Pb , ^{228}Ra - ^{228}Th , ESR 年代測定法で得られた年代を比べた。

^{226}Ra - ^{210}Pb , ^{228}Ra - ^{228}Th , ESR 年代測定法で得られた年代を比べると ^{228}Ra - ^{228}Th , ^{226}Ra - ^{210}Pb , ESR 年代の順に古くなる試料については異なる年代の試料が混ざっているとすれば年代を説明できることがわかった。

第 5 章
総括

5.1 低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器の定量システムの構築

標準試料の作成を行った。

ピッチブレンドを SiO_2 と混合して U 標準試料を、硝酸トリウム四水和物を NaCl と混合して Th 標準試料を作製した。そして KCl 試薬を固めて K 標準試料を作製した。

また、GSJ 岩石標準試料を使用して信頼性を確認した。

5.2 海底熱水性重晶石の ^{226}Ra - ^{210}Pb , ^{228}Ra - ^{228}Th 年代測定

^{226}Ra - ^{210}Pb 年代測定法を適用するために ^{222}Rn の損失がないことを確認した。

組織的に沖縄トラフとマリアナトラフの硫化物に含まれる重晶石の年代を算出した。

ESR 年代測定法と組み合わせることで熱水活動が一度でないものがあることがわかり、その活動史を復元できる可能性があることを示した。

謝辞

本研究を進めるに当たり、学部生の頃から丁寧にご指導頂いた岡山理科大学豊田新教授に謝意を申し上げます。

同じく岡山理科大学の蜷川清隆教授・西戸裕嗣教授・板谷徹丸教授そして九州大学の石橋純一郎准教授には、本学位論文の審査過程において多くの有益なご助言をいただきました。

本研究のために岡山理科大学の西戸裕嗣教授に国立研究開発法人産業技術研究所地質調査総合センターの岩石標準試料のいくつかと U 標準試料作成のためのコンゴ共和国シンゴロブエ高山ピッチブレンドを提供していただきました。

また、U, Th 標準試料作成のために U, Th 含有量を東京大学地震研究所の中井俊一教授に質量分析装置で測定していただきました。

それから、高知大学で井戸型半導体検出器を共同利用で使わせていただきました。村山雅史教授を始めとする海洋コア総合研究センターの皆様には大変お世話になりました。

この場を持って感謝の意を表します。

私を支えてくださった豊田研究室の全ての皆様に感謝いたします。特に、藤原泰誠さん、佐藤文寛さん、島田あづみさんには試料作成や分析で大変お世話になりました。

最後に、今まで自由に過ごすことを許してくれた家族に感謝いたします。

引用文献

- Aldrich, L.T. and Nier, A.O. (1948) Argon-40 in potassium minerals, *Phys. Rev*, 74, 876-877
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A. (1995) 1994 Compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ Geochemical reference samples, "Igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, 19, 135-213.
- Grasty, R. D., Smith, C. W., Franklin, J. M., Jonasson, I. R. (1988) RADIOACTIVE ORPHANS IN BARITE-RICH CHIMNEYS, AXIAL CALDERA, JUAN DE FUCA RIDGE, *Canadian Mineralogist*, 26, 627-63
- Guérin, G., Mercier, N., Adamiec, G. (2011) Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL*, 29-1, 5-8
- Lalou, C., Reyss, J. L., and Bricet, E. (1993a) Actinide-series disequilibrium as a tool to establish the chronology of deep-sea hydrothermal activity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 1221-1231
- Libby, W. F. (1952) *Radiocarbon Dating*, Univ. Chicago Press, 124pp
- Noguchi, T., Arasaki, H., Oomori, T., Takada, J. (2004) Age determination of submarine hydrothermal barite deposits by the $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ method. *BUNSEKI KAGAKU*. 53, 1009-1013 (in Japanese with English abstract).
- Noguchi, T., Shinjo, R., Ito, M., Takada, J., Oomori, T. (2011) Barite geochemistry from hydrothermal chimneys of the Okinawa Trough: insight into chimney formation and fluid/sediment interaction. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 106, 26-35.
- Okumura, T. Toyoda, S. Sato, F. Uchida, A. Ishibashi, J. and Nakai S. (2010) ESR dating of marine barite in chimneys deposited from hydrothermal vents, *Geochronometria*, 37, 57-61, DOI:10.2478/v10003-010-0091-z.

- Takamasa, A., Nakai, S., Sato, F., Toyoda, S., Banerjee, D., Ishibashi, J. (2013) U-Th radioactive disequilibrium and ESR dating of a barite-containing sulfide crust from South Mariana Trough, *Quaternary Geochronology*. 15, 38-46.
- 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.
- Von Weizacker, C. F. (1937) Uber die Moglichkeit eines dualen Betazerfalls von Kalium, *Phys. Z.*, 38, 623-624
- White, G. J., Rood, A. S. (2001) Radon emanation from NORM-contaminated pipe scale and soil at petroleum industry sites, *Journal of Environmental Radioactivity*, 54, 401-413.

参考文献

- Gilmore, G., Hemingway, J D. (2002) 「実用ガンマ線測定ハンドブック」米沢仲四郎ほか訳, 日刊工業新聞社.
- 池谷元伺 (1987) 「ESR (電子スピン共鳴) 年代測定」アイオニクス株式会社.
- 兼岡一郎 (1991) 「年代測定概論」東京大学出版会
- 文部科学省 (1992) 「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」日本分析センター

・ 学術論文

- S. Toyoda, T. Fujiwara, A. Uchida, J. Ishibashi (in press) ESR dating of sea-floor hydrothermal barite : Contribution of ^{228}Ra to the accumulated dose, *Geochronometria*.
- T. Fujiwara, S. Toyoda, A. Uchida, H. Nishido and J. Ishibashi (in press) The alpha effectiveness of the dating ESR signal in barite: a revision, *Geochronometria*.
- J. Ishibashi, K. Shimada, F. Sato, A. Uchida, S. Toyoda, A. Takamasa, S. Nakai, H. Hyodo, K. Sato, H. Kumagai, and K. Ikehata (2015) Dating of hydrothermal mineralization in active hydrothermal fields in the Southern Mariana Trough, In, J. Ishibashi, K. Okino, M. Sunamura, eds., *Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems; TAIGA Concept*, Springer, Tokyo, Chap. 23, pp. 289-300, doi: 10.1007/978-4-431-54865-2_23.
- T. Fujiwara, S. Toyoda, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Nakai, A. Takamasa (2015) ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits in the Okinawa Trough, In, J. Ishibashi, K. Okino, M. Sunamura, eds., *Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems; TAIGA Concept*, Springer, Tokyo, Chap. 29, pp. 369-386, doi : 10.1007/978-4-431-54865-2_29.
- A. Uchida, S. Toyoda, J. Ishibashi, S. Nakai (2015) ^{226}Ra - ^{210}Pb and ^{228}Ra - ^{228}Th dating of barite in submarine hydrothermal sulfide deposits collected at the Okinawa Trough and the Southern Mariana Trough, In, J. Ishibashi, K. Okino, M. Sunamura, eds., *Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems; TAIGA Concept*, Springer, Tokyo, Chap. 47, pp. 607-615, doi:10.1007/978-4-431-54865-2_47.
- V. Varma, S. Toyoda, Y. Isono, A. Uchida, D. Banerjee, A. K. Singhvi, J. Ishibashi (2015) OSL dating of sea floor sediments at the Okinawa Trough, In, J. Ishibashi,

- K. Okino, M. Sunamura, eds., *Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems*; TAIGA Concept, Springer, Tokyo, Chap. 48, pp. 617-620, doi: 10.1007/978-4-431-54865-2_48.
- S. Toyoda, F. Sato, A. Uchida, J. Ishibashi (2015) Immediate change of radiation doses from hydrothermal deposits, In, J. Ishibashi, K. Okino, M. Sunamura, eds., *Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems*; TAIGA Concept, Springer, Tokyo, Chap. 49, pp. 621-624, doi: 10.1007/978-4-431-54865-2_49.
- S. Toyoda, T. Fujiwara, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Nakai, A. Takamasa (2014) ESR dating of barite in sulphide deposits formed by the sea-floor hydrothermal activities, *Radiation Protection Dosimetry* 159(1-4), 203–211, doi:10.1093/rpd/ncu136.
- 内田乃, 豊田新, H. Tissoux, C. Falguères, 蛭川清隆, D. Miallier (2014) Threshold 法を用いたアロカ社製 NaI(Tl)シンチレーション検出器による年間線量率の測定, *ESR 応用計測*, 30, 12-15. A. Uchida, S. Toyoda, H. Tissoux, C. Falguères, K. Ninagawa, D. Miallier (2014) Dose rate estimation by Aloka NaI scintillation gamma ray spectrometer using the Threshold Technique, *Advances in ESR Applications*, 30, 12-15.
- 豊田新, 内田乃, 高橋真由美 (2012) 屋外のふき取りによって検出された福島第一原子力発電所事故に伴うさいたま市民家への降下放射能, *Proceedings of the 13th Workshop on Environmental Radioactivity*, KEK Proceedings 2012-6, 87-92.
- T. Okumura, S. Toyoda, F. Sato, A. Uchida, J. Ishibashi, and S. Nakai (2010) ESR dating of marine barite in chimneys deposited from hydrothermal vents, *Geochronometria*, 37, 57-61, doi:10.2478/v10003-010-0091-z.

内田乃, 豊田新, H. Tissoux, C. Falgueres, 蜷川清隆 (2009) 低バックグラウンド純ゲルマニウム半導体検出器による地球化学標準試料中の放射性核種濃度の研究室間相互比較, ESR 応用計測, 第 25 巻 2009 年 3 月, pp4-6 / A. Uchida, S. Toyoda, H. Tissoux, C. Falgueres, and K. Ninagawa, Inter-laboratory comparison of the concentrations of radioactive nuclei in geochemical standards by low background pure germanium gamma ray detectors, Advances in ESR Applications, 25, 4-6.

・学会発表

T. Fujiwara, S. Toyoda, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Totsuka, K. Shimada, S. Nakai (p) Dating of barite and anhydrite in sea-floor hydrothermal deposits in the Okinawa Trough, 2016 AGU Fall Meeting, Dec. 12-16, 2016, San Francisco, USA.

藤原泰成, 豊田新, 内田乃, 石橋純一郎, 野崎達生 (p) 伊豆・小笠原弧から採取された熱水性鉱石に含まれる重晶石の年代測定, 2016 年度 日本地球化学会年会, 2016 年 9 月 14-16 日, 大阪市立大学, 大阪.

T. Fujiwara, S. Toyoda, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Totsuka, K. Shimada, S. Nakai (p) Radioactive disequilibrium and ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal deposits of the Okinawa Trough, Goldschmidt 2016, June 26-July 1, 2016, Pacifico Yokohama, Yokohama.

S. Totsuka, J. Ishibashi, T. Fujiwara, A. Uchida, S. Toyoda, T. Nozaki (p) Mineralogical and Geochemical study of hydrothermal deposits, a new dating technique, Goldschmidt 2016, June 26-July 1, 2016, Pacifico Yokohama, Yokohama.

S. Toyoda, T. Fujiwara, A. Uchida, J. Ishibashi (p) ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal deposits a new dating technique, Goldschmidt 2016, June 26-July 1, 2016, Pacifico Yokohama, Yokohama.

藤原泰誠, 豊田新, 内田乃, 西戸裕嗣, 石橋純一郎 (o) 重晶石を用いた ESR 年代測定における SO_3^- ラジカルの α 線による生成効率, 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 2016 年 5 月 22-26 日, 幕張メッセ国際会議場, 千葉.

藤原泰誠, 豊田新, 内田乃, 西戸裕嗣, 石橋純一郎 (o) 海底熱水性重晶石における SO_3^- ラジカルの α 線による生成効率, ESR 応用計測研究会・第 40 回フイッション・トラック研究会・ルミネッセンス年代測定研究会 合同研究会, 2016 年 3 月 4 日-6 日, しいのき迎賓館, 金沢, 石川.

藤原泰誠, 豊田新, 内田乃, 石橋純一郎 (p) 熱水起源の硬石膏を用いた年代測定の試み, ブルーアース 2016, 2016 年 3 月 8-9 日, 東京海洋大学, 東京.

藤原泰誠, 豊田新, 内田乃, 石橋純一郎, 戸塚修平, 島田和彦 (o) 沖縄トラフ熱水域の重晶石を用いた ESR 及び放射非平衡による年代測定, 東京大学大気海洋研究所共同利用研究集会 海底拡大/収束と海底資源の形成過程 InterRidge-Japan 研究集会, 2015 年 12 月 3-4 日, 東京大学大気海洋研究所, 千葉

S. Toyoda, T. Fujiwara, A. Uchida, J. Ishibashi, (o) ESR dating of sea-floor hydrothermal barite: Contribution of ^{228}Ra to the dose rate, 4th Asia Pacific luminescence and electron spin resonance dating conference, APLED 2015, Nov. 22-28, 2015, The University of Adelaide, South Australia, Australia.

T. Fujiwara, S. Toyoda, A. Uchida, H. Nishido, J. Ishibashi, (o) The alpha effectiveness of the ESR dating signal in hydrothermal barite, 4th Asia Pacific luminescence and electron spin resonance dating conference, APLED 2015, Nov. 22-28, 2015, The University of Adelaide, South Australia, Australia.

T. Fujiwara, S. Toyoda, A. Uchida, J. Ishibashi, (o) ESR dating of hydrothermal anhydrite: the first trial, 4th Asia Pacific luminescence and electron spin resonance dating

conference, APLED 2015, Nov. 22-28, 2015, The University of Adelaide, South Australia, Australia.

藤原泰誠, 豊田新, 内田乃, 石橋 純一郎 (p) 熱水起源の硬石膏の年代測定を試み, 2015 年度地球化学会, 2015 年 9 月 16-18 日, 横浜国立大学, 神奈川.

藤原泰誠, 豊田新, 内田乃, 石橋純一郎, 戸塚修平, 島田和彦, 中井俊一, 賞雅朝子 (o) 沖縄トラフ海底熱水域の鉱石中重晶石の ESR 及び放射非平衡による年代測定の比較 日本地球惑星科学連合 2015 年大会 2015 年 5 月 24-28 日 幕張メッセ国際会議場, 千葉

藤原泰誠, 内田乃, 豊田新, 石橋純一郎, 戸塚修平, 島田和彦, 中井俊一, 賞雅朝子, 沖縄トラフ海底熱水域の海底熱水性鉱石中の重晶石の ESR と放射非平衡を用いた年代測定法の比較, ブルーアース 2015, 2015 年 3 月 19-20 日, 東京海洋大学

藤原泰誠, 内田乃, 豊田新, 石橋純一郎, 戸塚修平, 島田和彦, 中井俊一, 賞雅朝子, 沖縄トラフ海底熱水域の海底熱水性鉱石中の重晶石の ESR と放射非平衡を用いた年代測定法の比較, 平成 26 年度第 39 回フィッション・トラック研究会・ESR 応用計測研究会・ルミネッセンス研究会合同研究会, 2015 年 2 月 27 日-3 月 1 日, 山形大学.

S. Toyoda, T. Fujiwara, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Nakai, A. Takamasa (p) ESR, ^{226}Ra - ^{210}Pb , and ^{228}Ra - ^{228}Th dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits in the Okinawa Trough, 21st General Meeting of the International Mineralogical Association (IMA2014) Sep. 1-5, 2014, Sandton Convention Center, Sandton, South Africa.

T. Fujiwara, S. Toyoda, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Nakai, A. Takamasa (p) ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits in comparison with ^{226}Ra - ^{210}Pb and ^{228}Ra - ^{228}Th ages, 14th International Conference on

Luminescence and Electron Spin Resonance, July 6-11, 2014, New Residence Hall of McGill, Montréal, Canada.

石橋純一郎, 賞雅朝子, 中井俊一, 佐藤文寛, 藤原泰誠, 内田乃, 豊田新, 熊谷英憲 (o) 海底熱水鉱床の熱水性鉱石へ適用する年代決定法の開発, 資源地質学会第 64 回年会学術講演会, 2014 年 6 月 25-27 日, 東京大学.

T. Fujiwara, S. Toyoda, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Nakai, A. Takamasa (p) ESR, ^{226}Ra - ^{210}Pb and ^{228}Ra - ^{228}Th dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits in the Okinawa Trough, Goldschmidt California 2014, June 8-13, 2014, Sacramento Convention Center, Sacramento, CA, USA.

藤原泰誠, 豊田新, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一, 賞雅朝子 (o) 沖縄トラフ海底熱水域の熱水性鉱石中の重晶石の ESR 及び放射非平衡による年代測定 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 2014 年 4 月 27 日-5 月 2 日, パシフィコ横浜, 横浜.

豊田新, 内田乃, 石橋純一郎, 沖縄トラフ海底熱水域の硫化物鉱石中の重晶石の放射非平衡年代測定 (o) 平成 25 年度高知大学海洋コア総合研究センター 共同利用・共同研究成果発表会, 2014 年 3 月 10-11 日, 高知大学, 高知.

藤原泰誠, 内田乃, 豊田新, 石橋純一郎, 中井俊一, 賞雅朝子 (p) 沖縄トラフ海底熱水域の熱水性鉱石中の重晶石の ESR 及び放射非平衡による年代測定, ブルーアース 2014, 2014 年 2 月 19-20 日, 東京海洋大学, 東京. (若手奨励賞受賞)

藤原泰誠, 内田乃, 豊田新, 石橋純一郎, 中井俊一, 賞雅朝子 (o) 沖縄トラフ海底熱水域の熱水性鉱石中の重晶石の ESR 年代測定, 第 30 回 ESR 応用計測研究会・2013 年度ルミネッセンス年代測定研究会・第 38 回フィッション・トラック研究会, 2014 年 2 月 16-18 日, 伏尾温泉, 大阪.

T. Fujiwara, S. Toyoda, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Nakai, A. Takamasa (o) ESR dating

of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits at Okinawa Trough, 2013 AGU (American Geophysical Union) Fall Meeting, Dec. 9-13, 2013, Moscone Convention Center, San Francisco, CA, USA.

藤原泰誠, 豊田新, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一, 賞雅朝子 (o) 沖縄トラフ海底熱水域の熱水性鉍石中の重晶石の ESR 年代測定, 日本地球化学会 2013 年度年会, 2013 年 9 月 11-13 日, 筑波大学, つくば.

藤原泰誠, 豊田新, 石橋純一郎, 中井俊一, 内田乃, 賞雅朝子 (p) 海底熱水域の熱水性鉍石中の重晶石の ESR 年代測定, 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, 2013 年 5 月 19-24 日, 幕張メッセ国際会議場, 千葉. / T. Fujiwara, S. Toyoda, J. Ishibashi, S. Nakai, A. Uchida, A. Takamasa, ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits, Japan Geoscience Union Meeting 2013, May 19-24, 2013, Makuhari Messe, Chiba.

S. Toyoda, T. Fujiwara, J. Ishibashi, Y. Isono, A. Uchida, A. Takamasa, S. Nakai, (o) ESR dating of barite: practical applications to submarine hydrothermal sulfide depositions in Okinawa and in South Mariana, in comparison with U-Th ages: BIODOSE2013, Mar. 24-28, 2013, Holiday Inn Leiden, Leiden, Netherlands.

藤原泰誠, 豊田新, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一, 賞雅朝子 (p) 沖縄トラフ海底熱水域の熱水性鉍石中の重晶石の ESR 年代測定, ブルーアース 2013, 2013 年 3 月 14-15 日, 東京海洋大学, 東京.

A. Uchida, S. Toyoda, J. Ishibashi (p) Radon loss from barite in submarine hydrothermal sulfide deposits: 2012 AGU (American Geophysical Union) Fall Meeting, Dec. 3-7, 2012, Moscone Convention Center, San Francisco, CA, USA.

S. Toyoda, T. Fujiwara, J. Ishibashi, Y. Isono, A. Uchida, A. Takamasa, S. Nakai (p) ESR dating of submarine hydrothermal activities using barite in sulfide

deposition: 2012 AGU (American Geophysical Union) Fall Meeting, Dec. 3-7, 2012, Moscone Convention Center, San Francisco, CA, USA.

T. Fujiwara, S. Toyoda, A. Uchida (p) ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits taken from Okinawa Trough: 3rd Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating including non-dating applications, Nov. 18-22, 2012, Okayama University of Science, Okayama, Japan.

A. Uchida, S. Toyoda, H. Tissoux, C. Falguères, K. Ninagawa (p) Intercomparison of gamma ray dose rates calculated from U, Th, K concentrations and those measured by a NaI detector: 3rd Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating including non-dating applications, Nov. 18-22, 2012, Okayama University of Science, Okayama, Japan.

豊田新, 藤原泰誠, 磯野祐輔, 佐藤文寛, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一, 賞雅朝子 (o) 海底熱水域の硫化物に含まれる重晶石の ESR 年代測定 / ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits, 2012 年度 日本地球化学会第 59 回年会, 2012 年 9 月 11-13 日, 九州大学, 福岡.

藤原泰誠, 豊田新, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一, 賞雅朝子 (p) 沖縄トラフ海底熱水域の硫化物中の重晶石の ESR 年代測定 / ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits from Okinawa Trough, 2012 年度 日本地球化学会第 59 回年会, 2012 年 9 月 11-13 日, 九州大学, 福岡.

豊田新, 佐藤文寛, 金光真弘, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一, 賞雅朝子 (o) 海底熱水性重晶石の ESR 年代測定の方法と課題, 日本地球惑星科学連合 2012 年大会, 2012 年 5 月 20-25 日, 幕張メッセ国際会議場, 千葉. / S. Toyoda, F. Sato, M. Kanamitsu, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Nakai, A. Takamasa, The method and issues of ESR dating of hydrothermal barite, Japan Geoscience

Union Meeting 2012.

豊田新, 内田乃, 高橋真由美 (o) 屋外のふき取りによって検出された福島第一原子力発電事故に伴うさいたま市民家への降下放射能, 第 13 回「環境放射能」研究会, 2012 年 2 月 27-29 日, 高エネルギー加速器研究機構, 茨城.

内田乃, 佐藤文寛, 豊田新, 石橋純一郎 (p) 海底熱水性重晶石からのラドンの損失, ブルーアース 2012, 2012 年 2 月 22-23 日, 東京海洋大学, 東京.

佐藤文寛, 金光真弘, 豊田新, 内田乃, 賞雅朝子, 中井俊一, 石橋純一郎 (o) 海底熱水性重晶石を用いた ESR 年代測定, InterRidge-Japan 研究集会「海底拡大系の総合研究」, 2011 年 11 月 1-2 日, 東京大学大気海洋研究所講堂, 千葉.

A. Uchida, S. Toyoda, H. Tissoux, C. Falguères, K. Ninagawa (p) Intercomparison of gamma ray doses calculated from U, Th, K, concentrations and those measured by a NaI detector, 13th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, July 10-14, 2011, Toruń, Poland.

F. Sato, S. Toyoda, D. Banerjee, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Nakai, A. Takamasa (p) The ESR measurements and dating of deep sea hydrothermal barite, 13th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, July 10-14, 2011, Toruń, Poland.

佐藤文寛, 豊田新, Debabrata Banerjee, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一, 賞雅朝子 (p) 海底熱水活動による熱水沈殿物の ESR 年代測定, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 2011 年 5 月 22-27 日, 幕張メッセ国際会議場, 千葉.

佐藤文寛, 豊田新, 奥村輔, D. Banerjee, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一 (p) 海底熱水性重晶石を用いた ESR 年代測定と信号の熱安定性, ブルーアース' 11, 2011 年 3 月 7-8 日, 東京海洋大学, 東京.

内田乃, 豊田新, エレン・ティス, クリストフ・ファルゲー, 蛭川清隆 (p) NaI 検

出器による年間線量率の研究室間相互比較 / Inter comparison of gamma ray doses calculated from U, Th, K contents and measured by NaI detector, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23-28 日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.

浅越光矢, 豊田新, 鈴木毅彦, 内田乃, クリストフ・ファルゲー, ピエール・ボワ
ンシェ, エレン・ティス (p) 複分画信号再生付加線量法を用いた石英の
ESR 年代測定 / ESR dating of quartz with Multiple Aliquot Regenerative
Additive Dose method, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23
-28 日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.

豊田新, 奥村輔, 佐藤文寛, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一, 千葉仁 (o) 重晶石
を用いた深海熱水活動の ESR 年代測定 / ESR dating of hydrothermal
barites of the sea floor, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23
-28 日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.

佐藤文寛, 奥村輔, 内田乃, 豊田新, 石橋純一郎, 中井俊一 (o) 海底熱水性重晶
石を用いた ESR 年代測定, 第 26 回 ESR 応用計測研究会/2009 年度ルミネ
ッセンス年代測定研究会, 2010 年 3 月 5-6 日, 函館五島軒.

浅越光矢, 豊田新, 内田乃, C. Falgueres, P. Voinchet, H. Tissoux, 鈴木毅彦 (o) 複
分画信号再生付加線量法による石英の ESR 年代測定, 第 26 回 ESR 応用
計測研究会/2009 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2010 年 3 月 5-6 日,
函館五島軒.

内田乃, 豊田新, H. Tissoux, C. Falgueres, 蛭川清隆 (o) 低バックグラウンド純 Ge
半導体検出器と NaI 検出器による年間線量率の研究室間相互比較, 第 26
回 ESR 応用計測研究会/2009 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2010 年
3 月 5-6 日, 函館五島軒.

T. Okumura, F. Sato, A. Uchida, S. Toyoda, J. Ishibashi, and S. Nakai (o) ESR signals in

marine barite and its application to dating, Second Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating (APLED-2), Nov. 12-15, 2009, Physical Research Laboratory, Ahmedabad, India.

A. Uchida, S. Toyoda, H. Tissoux, C. Falgueres, K. Ninagawa (p) Inter comparison of gamma ray doses calculated from U, Th, K contents and measured by NaI detector, Second Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating (APLED-2), Nov. 12-15, 2009, Physical Research Laboratory, Ahmedabad, India.

奥村輔, 佐藤文寛, 内田乃, 豊田新, 石橋純一郎, 中井俊一 (o) 海底熱水性重晶石の ESR 年代測定の実現に向けて, 2009 年度日本地球化学会第 56 回年会, 2009 年 9 月 15-17 日、広島大学, 広島.

内田乃, 豊田新, H. Tissoux, C. Falgueres, 蛭川清隆 (p) 岩石標準試料中の放射性核種定量の研究室間相互比較, 2009 年度日本地球化学会第 56 回年会, 2009 年 9 月 15-17 日、広島大学, 広島.

内田乃, 豊田新, H. Tissoux, C. Falgueres, 蛭川清隆 (p) 年間線量率測定の実験室間相互比較 / A. Uchida, S. Toyoda, H. Tissoux, C. Falgueres and K. Ninagawa, Inter-laboratory comparison of the concentrations of radioactive nuclei, 第 25 回 ESR 応用計測研究会-2008 年度ルミネッセンス年代測定研究会/The 25th Workshop on ESR Applied Metrology, 2009 年 3 月 2-4 日, 浜松アクトシテイ, 静岡.

内田乃, 豊田新 (p) 古い貝化石の ESR 年代測定の試み, 第 24 回 ESR 応用計測研究会 / 2007 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2008 年 2 月 29 日-3 月 2 日, 奈良女子大学, 奈良.

Appendix

学位論文研究テーマを探す過程で様々なテーマについてチャレンジした。

また、第3章でも扱ったが、低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器の校正を様々な角度から試みた。

論文の構成上入れることができなかったテーマもたくさんある。

しかしながら、その研究の過程で学位論文研究についての学術的な基礎が身についた。

以後は Appendix として、取り組んだいくつかのテーマについて記述する。

A1. 低バックグラウンド純ゲルマニウム半導体検出器による
地球化学標準試料中の放射性核種濃度の研究室間相互比較

1. はじめに

自然放射線によって生成し格子欠陥や不純物に準安定な状態としてとらえられた捕獲電子は、熱的に安定であれば、地質学的時間スケール間に年代と共にその量が増加していく。ESR(電子スピン共鳴)及びルミネッセンス年代測定ではこれらの電子を観測することによって自然放射線による総被曝線量を求め、年間線量率で割ることで年代を求める(Ikeya 1993)。ここで年間線量率は試料中の U, Th, K 含有量を換算係数(Adamiec and Aitken 1998)及び、含水率, 粒径, 宇宙線等の補正を行い線量へ変換することで求められる。よって U, Th, K の含有量を正確に求めることは ESR 年代測定法及び同様の原理に基づいて行なわれるルミネッセンス年代測定において重要なことである。しかし、研究室間の相互比較によって U, Th, K の測定の妥当性を議論した例はない。本論文では、独立行政法人産業技術総合研究所(産総研)の岩石標準試料を用いて U, Th, K の定量性の研究室間相互比較を行った。

2. 試料

粉末で提供された産総研の岩石標準試料 JG-1a(花崗閃緑岩(1984)群馬県沢入)・JB-3(玄武岩(1983)山梨県鳴沢村(富士山))・JR-1(流紋岩(1982)長野県和田峠(北))・JB-1b(玄武岩(1996)長崎県佐世保)・JG-3(花崗閃緑岩(1986)島根県三刀屋)・JA-2(安山岩(1985)香川県坂出市(さぬき石))を使用した。これらの試料中の ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析計)によって求められた化学組成は Imai et al.(1995)によってコンパイルされている。

3. 測定

(1)岡山理科大学(OUS)における測定

粉末の試料 20g をプレス機で圧縮し(直径 50 mm, 厚さ 7 mm), カプセルに入れ, ポリエステルの袋で 2 重密閉し, ラドンの放射平衡のため 14 日間放置した。10cm 厚の鉛ブロックで遮蔽された純ゲルマニウム半導体ガンマ線分光装置 (CANBERRA, 2002C) に入れ 14 日間測定を行った。測定後, 得られた γ 線スペクトルから, ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{212}Pb , ^{228}Ac , ^{208}Tl , ^{212}Bi , ^{208}Tl , ^{40}K のピーク面積をカウント数の合算により求め (金沢大学理学部放射化学講座提供 SPECanal を使用), バックグラウンドの計測(14 日間)のカウントを引き, JG-1a 中の Imai et al.(1995)による濃度を基準としてその測定結果との比較から U, Th, K の濃度を求めた。JG-1a を基準とする妥当性については後に検討する。U, Th については各核種から濃度を求めて図 A1.1 のようなグラフを得た。この段階で明らかに外れているものはバックグラウンドが重なっている可能性が考えられるので除外し, 誤差の逆数の二乗で重みをつけて平均をとり濃度を得た。

(2) フランス国立自然史博物館(IPH)における測定

粉末の試料 100g を, 円形のプラスチックのカプセルに入れ 20 日以上放置した。5cm の鉄と 10-20cm の鉛ブロックで遮蔽された ORTEC 製 25% 相対効率の純ゲルマニウム半導体検出器を用いて約 4 日間測定を行った。9.3% の Th を含む thorite 及び化石骨から作成した 78dpm/g 及び 260dpm/g の U を含む試料を標準試料として用いた。スペクトルからカウント数を求めるために “GXIPHD2” というプログラムを用いた。

U は 67.7keV(^{230}Th)と 92.4keV 及び 92.8keV(^{234}Th) , Th は 583.1keV(^{208}Tl), K は 1461.0keV(^{40}K)のピークを用いて濃度を得た。

4. 結果と議論

各研究室で得られた測定結果を ICP-MS によって求められた Imai et al.(1995)の値と比較した(表 A1.2, 図 A1.2~4)。直線は文献値と測定値が一致した場合を示し

ている。JB-1b についてはいくつか参考値があったため、グラフ上では中間の値を標準とし上限と下限の値を誤差として示した。

U については、JR-1 を除いて文献値とほぼ一致している。測定誤差をこえて、JA-2 などで IPH の測定値が高めに出ている。IPH の JR-1 についてはエネルギーピーク 67.7keV(^{230}Th)と 92.4keV 及び 92.8keV (^{234}Th)から求めた U と 186.0keV(^{226}Ra)から求めた放射平衡を仮定したときの U、また 352.0keV(^{214}Pb)から求めた放射平衡を仮定したときの U の量がほぼ一致していたことから、非平衡に問題があるわけではないと考えてよい。文献値に問題がある可能性のほか、研究室間でも一致していない点からも、さらなる検討が必要である。

Th, K はほぼ一致した結果となっているが、Th の値について IPH でいくらかのばらつきがみられる。OUS では複数のピークでばらつきがある(図 A1.1)のでそのばらつきを誤差として評価して平均をとっているのに対し、IPH では 1 つの核種のみを使用していることによるのかもしれない。

今回 JG-1a の文献値を基準として他の試料の U, Th, K 濃度を求めた。しかし、JG-1a を特別扱いをする理由はなく他の試料の値を基準に用いてもよい。他の試料の文献値をそれぞれ基準として、測定値—文献値の相関を調べたところ、JG-1a を用いた場合に相関係数が U の場合 0.9961, Th の場合 0.9776, K の場合 0.9930 と 1 に最も近く、JG-1a が望ましいことがわかった。

5. まとめ

年間線量率を求めるための U, Th, K の定量について研究室間相互比較を行なった。文献値とよい一致をみた試料もあったが、文献値の検討など必要な試料(JR-1)があった。また、より詳細な検討を必要とする測定結果もあった。参加研究室を増やし、また NaI, TLD による γ 線線量の比較など分析結果の向上に向けて研究が必要である。

表 A1.1 OUS で測定に使用した γ 線ピークのエネルギーとその核種

U系列(keV)		Th系列(keV)		K(keV)	
R-226	186.0	Pb-212	300.0	K-40	1461.0
Pb-214	242.0	Ac-228	338.4		
Bi-214	610.0	Tl-208	583.1		
Bi-214	1120.0	Bi-212	727.2		
Bi-214	1765.0	Ac-228	911.0		
		Ac-228	969.0		
		Tl-208	2614.0		

表 A1.2 測定結果と文献値との比較

	U (ppm)			Th (ppm)			K (%)		
	文献値*	OUS	IPH	文献値*	OUS	IPH	文献値*	OUS	IPH
JG-1a	4.69	————	4.88±0.12	12.8	————	12.08±0.18	3.29	————	3.63±0.02
JB-3	0.48	0.56±0.09	0.66±0.19	1.27	1.32±0.27	0.51±0.47	0.65	0.66±0.03	0.67±0.03
JR-1	8.88	7.72±0.70	6.70±0.13	26.7	25.5±1.45	24.0±0.07	3.66	3.67±0.10	4.00±0.03
JB-1b	1.30-2.1	1.33±0.06	1.68±0.09	13-8.34	9.43±0.38	8.31±0.16	1.32	1.14±0.03	1.18±0.02
JG-3	2.21	2.21±0.05	2.62±0.18	8.28	8.23±0.51	5.87±0.46	2.19	2.23±0.04	2.50±0.04
JA-2	2.21	1.95±0.09	2.98±0.14	5.03	4.89±0.26	3.36±0.36	1.50	1.55±0.03	1.66±0.03

*Imai et al. (1995)

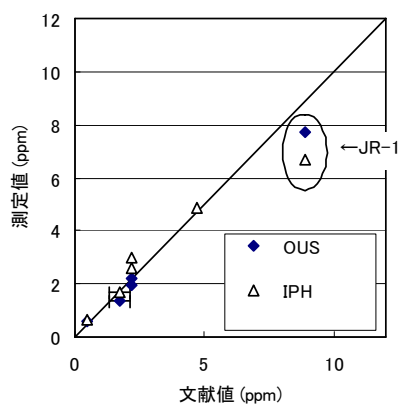


図 A1.1 U 濃度についての測定結果と文献値との比較

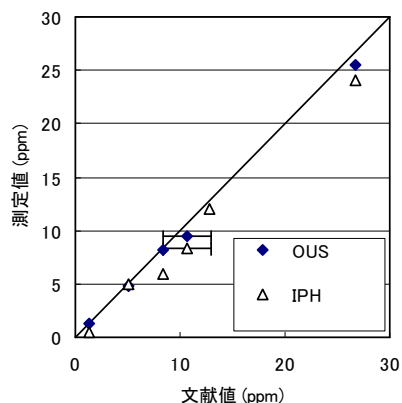


図 A1.2 Th 濃度についての測定結果と文献値との比較

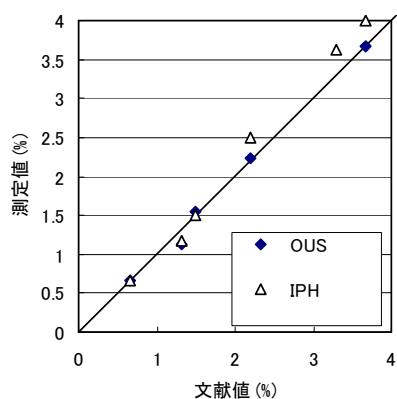


図 A1.3 K₂O 濃度についての測定結果と文献値との比較

参考文献

Adamiec and Aitken (1998) Dose-rate conversion factors , 16, 2,37-50, Ancient TL.

Ikeya, M. (1993)New Applications of Electron Spin Resonance. Singapore: World Scientific.

Imai, N. Terashima, S. Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series", Geostandards Newsletter, 19, 135-213.

A2. 貝化石の ESR 年代測定
(サンギラン初期人類遺跡・黄島貝塚・犬島貝塚)

1 序論

1.1 はじめに

地層に埋もれた貝化石のように、ある一時代に地球上の広い範囲に繁栄し短い期間に絶滅して他の種にとって変わられた生物化石は、時代を決める指標として古生物学で細かく分類されて、地層の層序を決定することに重要な役割を果たしている。また、現在の試料と比較して環境変化を推測することにおいても意味を持っている。貝化石の年代測定においては、1940年代の後半から50年代の前半にかけてアメリカ合衆国シカゴ大学のリビーが開発した ^{14}C 年代測定法が使用されてきた。

1981年に貝化石の研究が Radtke, Ikeya, Ohmura らによって始められた。 D_E (総被曝線量)はさまざまな方法で見積もられ、観測される信号 g の使用の選択に関する意見の相違が発生した。Molokov と Hutt そして Hutt 他によって1985年にアラゴナイト殻の貝化石は $g=2.0058, 2.0032, 2.0020, 2.0012$ および 1.9976 で5つの線を ESR スペクトルで示すことが確認されている。そのすべてが異なった D_E の結果をもたらした。Molokov と Hutt(1985)が信号 $g=2.0020$ の使用を推薦したが、Radtke(1985)他はそれには耐熱性がなかったのを示して信号 $g=2.0014$ を推薦した。信号 $g=2.0010$ は Tsuji 他(1985)によって使用された。Kai and Ikeya,(1989);Huang et al., Peng et al.,(1989)などのいくつかのグループが使用する信号を $g=2.0006-2.0010$ に決めた。Barabas(1992)他は高いマイクロ波パワーでは信号 $g=2.0006$ を使用するという考えを紹介した。Grun(1989)は、信号 $g= 2.0020$ からの効果を排除することができるように信号 $g=2.0014$ の使用を勧めた。Yoshida(1996)によって詳細に研究されたことによると(1996)calcitic 殻には、かなり複雑なスペクトルがある。Ninagawa 他(1985)は、calcitic の殻を計測するのに信号 $g= 2.0004$ を使用した。Bahain(1995)は U-uptake モデルと U-series 計測を使用する軟体動物殻の ESR 計測の困難に関して報告した。他方では、Schellmann と Radtke(1997)は、アルゼンチンとチリの沿岸地域の海洋から出土した貝殻の ESR 計測の結果が 125ka を示し neotectonic 運動を定量化すると報告した。それらの証拠は、時代が酸素同位元素ステージ 5 より古い状態で aragonitic 軟体動物殻の最大の年代測定の限界は下側に達しているのを示し、より高いところでは、ステージ 7 を示す。現在、貝化石の ESR 測定では信号 g は Ikeya(1993)の $g=2.0057, 2.0031, 2.0007, 1.9973$ の 2.0007 を採用している。ESR 年代測定法においては新しいものと古すぎるものは測ることができない。試料の年代が古すぎると測る対象である不対電子が飽和し、新しいものは格子欠陥が十分に生成されていないので、測定して

も信頼性に欠けるからである。

本論文では、放射性炭素測定法で $BP8400 \pm 350$ 年と言われている新しいものである牛窓の黄島貝塚と、古いものである 200 万年前のインドネシアのサンギラン初期人類遺跡の海成層から出土した貝化石を測定することで、ESR で貝化石を測定できる範囲を調べた。

1.2 ESR の原理

ESR (electron spin resonance : 電子スピン共鳴) は、物質中の不対電子が静磁場中でマイクロ波を吸収する性質を利用して、不対電子を検出する手法である。この現象は 1945 年に見出され (Zavoisky, 1945) て以来、遷移金属の電子状態や常磁性格子欠陥の構造の研究に用いられてきただけでなく、有機物のラジカルの同定などの有機化学の分野においても多くの成果を挙げてきた。

不対電子が磁場中に置かれると、磁場の方向を z 軸として、スピン電子数 S_z は $1/2$ または $-1/2$ のどちらかの状態をとることができ、磁場によるエネルギーは $g\beta HS_z$ となる。古典的に見れば、電子は回転する円電流の性質を持つので、小さな磁石とみなすことができ、その磁気モーメントは磁場中で磁場に平行、半平行のどちらかの状態をとる。ここで、この 2 つのエネルギー準位間の遷移がおきる。これが電子スピン共鳴である。共鳴条件は、エネルギー準位の差がマイクロ波のエネルギーに等しいことであり、 $h\nu = g\beta H$ である。ここで、 h : プランク定数、 ν : マイクロ波の周波数、 β : ボーア磁子 ($9.274 \times 10^{-24} \text{J/T}$)、 H : 磁場の強度である。 g は g 値と呼ばれ、不対電子の置かれている状態によって決まる値で、自由電子の場合は、2.0023 である。一般に、ある常磁性格子欠陥やラジカルは、その欠陥やラジカル固有の値を持ち、この値は測定に用いられるマイクロ波の発振周波数に無関係なので、格子欠陥やラジカルの種類を特定するのにこの g 値が用いられる。

年代測定に用いる試料は、100~200mg 程度の粉末を内径 4mm 外径 5mm の石英の試験管に入れて測定を行う。格子欠陥のモデルを調べるときには単結晶を用いることが多いが、結晶軸の向きを揃えるのに手間がかかり、何段階か照射して測定する場合には信号強度の再現性の問題もあるので、粉末の試料を用いた。



図 A2.1 ESR 測定装置

1.3 ESR 測定装置

ESR 測定装置について図 A2.A2.1 に示す。

1.4 ESR 年代測定の原理

自然放射線を受けると，物質中で対になっている電子が電離し，一部が格子欠陥や不純物に準安定な状態としてとらえられる。この状態が熱的に安定であれば，地質学的時間スケール間に年代に比例してその量が増加していくことになる。年代を求める際には，自然放射線による ESR 信号の生成をシミュレートし，その生成効率を求めるために人為γ線照射を行う。そして，照射後 ESR 信号を測定して信号の増加を飽和曲線に当てはめ，その曲線を信号強度 0 の点まで外挿して（図 A2.2）自然放射線の総被曝線量を求める。信号を生成する前駆体（格子欠陥，不純物など）の量が有限であるため，あるいは，不対電子が生成したために近くに不対電子が生成できない不感領域のために，高線量領域ではその増加は飽和曲線に従うとされている。格子欠陥は周辺格子に歪みを伴っているため，欠陥や不純物の近接位置での新しい欠陥の生成効率は異なる。格子欠陥や不純物の歪みを中心とする円内で生じた電離または格子欠陥は安定化されない。格子欠陥の寿命を τ ，放射線によって生じる格子欠陥またはラジカルの濃度を N ，単位時間当たりのラジカル生成率を a ，物質中の原子の数を N_0 ，1 個の電子スピンの周辺の b 個の格子位置が不感領域に入るとすると線量を $Q = Dt$ (mGy/y) とし

となる。 $Q = -D_E$ で $N = 0$ とおくと

$$N = (N_0/b)[1 - \exp(-(ab/N_0)(Q + D_E))] \quad (1)$$

となる。 $(Q + D_E) \ll N_0/ab$ の時は

$$\frac{dN}{dQ} = a(N_0 - bN)/N_0 \quad (2)$$

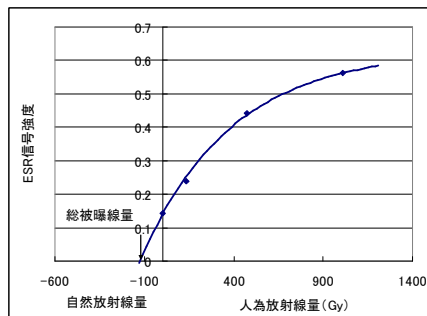


図 A2.2 放射線付加照射方式

$$N = a(Q + D_E) = aD_E(1 + Q/D_E) \quad (3)$$

である。

人為的に放射線を線量 Q だけ照射して信号強度が I_0 から $I(Q)$ になったとすると

$$I(Q) = I_0(1 - e^{-a(Q - D_E)}) \quad (4)$$

Q : 人為放射線量, D_E : 総被曝線量

年間線量率の評価は年代を決定するために重要な値である。年間線量率は試料中の U, Th, K 含有量を純 Ge 半導体検出器を用いて測定し, 換算係数を用いて線量へ変換する。 γ 線スペクトルから U, Th, K の含有量を求める。よって U, Th, K の含有量を求めることは ESR 年代測定法において重要なことである。

こうして得られた総被曝線量を年間線量率で割ることで年代が求められる。

$$\text{年代(y)} = \frac{\text{総被曝線量 } D_E(\text{Gy})}{\text{年間線量率 } D(\text{Gy/y})} \quad (5)$$

1.5 ESR 年代測定の範囲

一般的に ESR 年代測定法の適用範囲は数千年から 200 万年までとされている。下限は試料の放射線に対する感度, 測定装置の感度で決まる。上限は, その不對電子の状態の熱安定性, 及び, 飽和する放射線量による。常磁性格子欠陥は結晶中で準安定な状態であるため, 熱擾乱を受けると反磁性の状態に戻ってしまう。格子欠陥やラジカルの寿命は, 単純な熱活性化過程で損傷回復の反応が起こるとすると,

$$1/\tau = \nu_0 \exp(-E/kT)$$

と書ける。 τ は絶対温度 T (°K) での欠陥の寿命, ν_0 は固体または分子の固有振動数である。 k はボルツマン係数, E は活性化エネルギーである。試料を一定の温度に保ち, ESR 信号強度の減衰を測定する等温焼鈍実験を行うと信号強度 $I(t)$ は

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$$

と書けるので, 温度 T での寿命 τ が求められる。

式より低温でも十分に長い時間が経てば同様のことが起きる。

1.6 貝化石に見られる ESR 信号

1.6.1 貝化石を用いた ESR 年代測定法

炭酸カリウム (CaCO_3) を無機質成分とする貝化石は, アラゴナイト (あられ石) またはカルサイト (方解石) の無機質成分に加えて, コンチオリンと呼ぶ蛋白質が含まれている。有機物と CaCO_3 微結晶が織りなす自然の造形物が貝殻といえる。

図 A2.3 に貝化石の ESR スペクトルを示す。ESR 信号 (g 値) は A: SO_2^- (free rotation), B: SO_3^- (isotropic), C: CO_2^- (free rotation), D: CO_2^- (orthorhombic) である (Ikeya. 1993)。貝化石の年代測定においては信号 C: 2.0007 を用いて年代測定を行っている。これは、マイクロ波電力を 100~200mW まで増大させると A と C の信号強度は増大するが、B はすぐに飽和してしまう。若い貝化石では、相対的に C よりも B の振幅が大きい場合もあるが ESR の線幅を考えると C の強度の方が大きいので C を使用する。

2 低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器による年代測定用試料中の放射性核種の定量

2.1 序論

この実験で、低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器の補正を行いたい。

2.1.1 低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器の原理

逆電圧をかけた P-N 接合の空乏層に放射線が入射すると、電子・正孔対が生成される。これが電極へと引き寄せられパルス電流として計測される。 γ 線スペクトルの例を図 A2.4 に示す。このときのパルスの波高から放射線のエネルギーが分かる。マルチチャンネルアナライザーを用いて特定のエネルギーの γ 線のカウント数を測定する。

2.1.2 測定装置について

装置については図 A2.5 に示す。

2.2 定量性の校正の実験

2.2.1 試料

試料は産総研の岩石標準試料 JG-1a・JG-3・JB-1b・JA-2・JB-3(全て火成岩)を使用した。標準試料は U, K は金沢大学提供の標準試料 (U:995ppm, KCl:52.8%, 20.0009g) を用い, Th は JG-1a (Th:12.8ppm, 10.002g) を用いた。

試料の採取場所は図 A2.6 に示す。

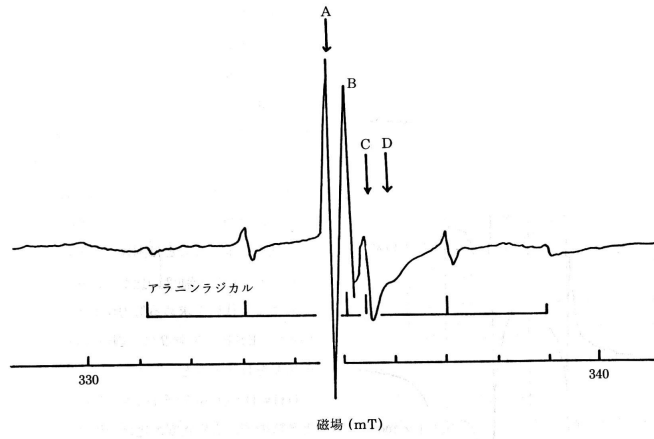
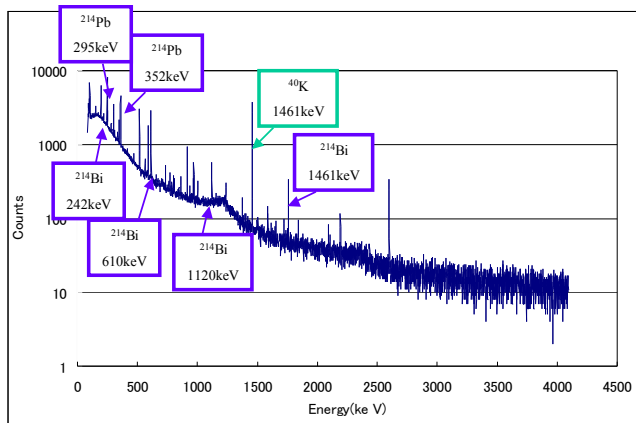
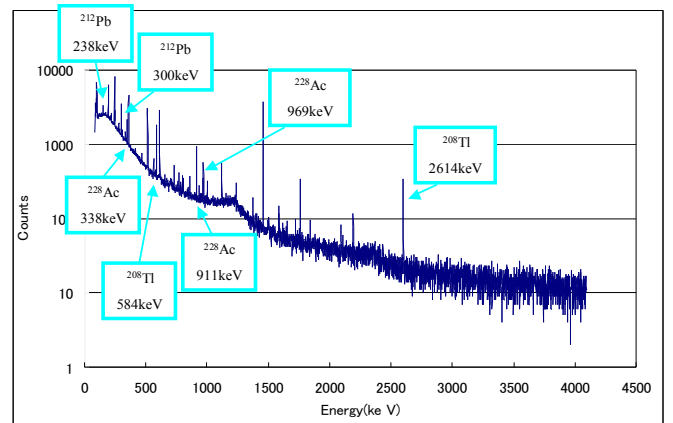


図 A2.3 貝化石の ESR スペクトル (アラゴナイト)



γ線スペクトル(U系列, ^{40}K)



γ線スペクトル(Th系列)

図 A2.4 純 Ge 半導体検出器による測定例



図 A2.5 低バックグラウンド Ge 半導体検出器

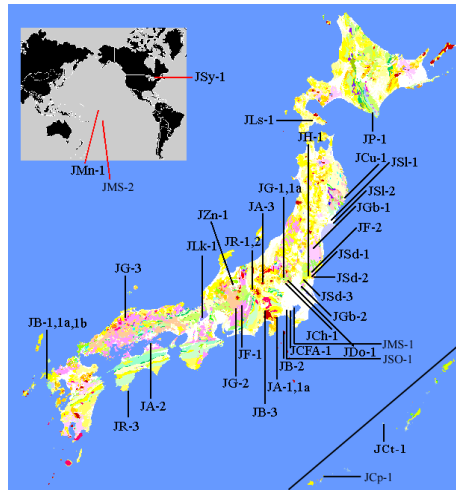


図 A2.6 試料の採取場所

2.2.2 試料処理

粉末で提供された。試料をプレス機で圧縮し、カプセルに入れ、ポリエステル
の袋で2重密閉し、ラドンの放射平衡のため10日間放置した。

2.2.3 測定

検出器に入れ10日間測定を行った。測定後、得られた γ 線スペクトルから、
 ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{212}Pb , ^{228}Ac , ^{208}Tl , ^{212}Bi , ^{208}Ti , ^{40}K のピーク部分のチャンネル
(表 A2.1)におけるカウント数を合算したものよりピーク面積を求め(SPECAnal
を使用)、標準試料との比較からU, Th, Kの濃度を求めた。標準試料としては、
U, Kは金沢大学提供の標準試料(U:995ppm, KCl:52.8%, 20.0009g)を用い、
ThはJG-1a(Th:12.8ppm, 10.002g)を用いた。得られた試料のU, Th, Kの
測定値の濃度を、文献値(表 A2.2)(N. Imai et al., 1995)と比較した。

2.3 結果

定量性の校正の実験においては表2のような結果を得た。参考値が産総研の値(N.
Imai et al. (1995))で測定値・誤差は得られた値である。

JB-1bについては参考値から著しく外れていたため今後除外する。

標準値は産総研の参考値一覧を使用し、今回の測定値と比較したところ図 A2.7-9
の結果を得た。点が測定値で直線は参考値と測定値が一致した場合を示している。

2.4 結論

Thについては測定試料のJG-1aを使用していることもあり文献値から遜色ない
ように思われるが、U・K₂Oについてはいくつか文献値から違う点がある。岩石標
準試料の文献値に問題がある可能性がある。違う研究室間の相互比較を通して、
文献値の信頼性を確認する必要があるように思われる。

表 A2.1 エネルギーと試料の対応

	U		Th					K
	Pb-214	Bi-214	Pb-212	Ac-228	Tl-208	Bi-212	Tl-208	K-40
keV	242.0	610.0	300.0	911.0	583.1	727.2	583.1	1461.0

表 A2.2 測定値と文献値

試料名	U(ppm)			Th(ppm)			K(%)		
	文献値	測定値	誤差	文献値	測定値	誤差	文献値	測定値	誤差
JG-1a	4.69	6.60	0.12	12.8	12.80	0.00	3.29	3.81	0.05
JG-3	2.21	2.85	0.01	8.28	7.57	0.44	2.19	2.45	0.03
JB-1b	1.30-2.1	10.15	0.10	13-8.34	24.42	0.84	1.32	3.95	0.05
JA-2	2.21	2.39	0.03	5.03	4.11	0.25	1.5	1.55	0.03
JB-3	0.48	0.80	0.05	1.27	1.14	0.13	0.65	0.73	0.02

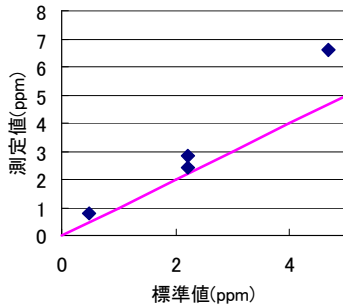


図 A2.7 U の測定結果

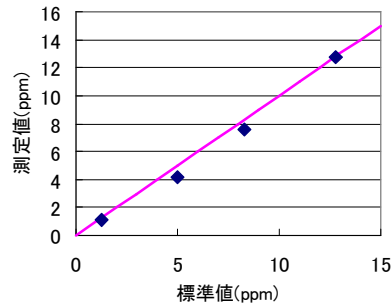


図 A2.8 Th の測定結果

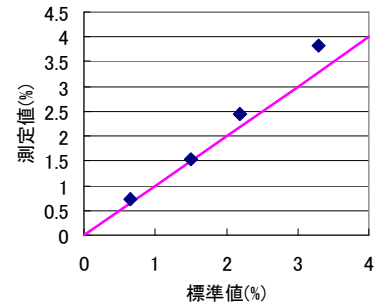


図 A2.9 K₂O の測定結果

3 黄島貝塚とサンギラン初期人類遺跡の ESR 年代測定

3.1 序論

黄島貝塚から出土したハイガイ・ヤマトシジミ，インドネシアのサンギラン初期人類遺跡の海成層から出土したカキ・巻貝・二枚貝を使用した。

3.1.1 黄島貝塚

黄島は岡山県瀬戸内市牛窓町牛窓に位置する牛窓港から南東約 3km 離れた周囲約 4km，面積約 0.6k m²の小島で，黄島貝塚は押型文土器と無文土器が共に出土する縄文時代早期の貝塚であり，貝塚の貝層がハイガイを主とする上層とヤマトシジミを主とする下層に分かれている。また，貝層を構成する主な貝が淡水と海水が混じる所に住む汽水性のヤマトシジミから遠浅の泥・砂地に住む鹹水性のハイガイに変わることから，黄島周辺の環境変化が推測できる遺跡としても注目されている。

3.1.2 サンギラン初期人類遺跡

サンギラン初期人類遺跡は、インドネシアのジャワ島の東側中央あたりにあるソロという町の近くにあり、ジャワ原人や脊椎動物の化石が多く発見されている。この地域の更新統は全体的にドーム状の構造をしていて、ドームの中央に古い地層が露出し外側に新しい地層が分布しているので、古い地層から新しい地層まで見ることができる。古い地層からの層序は、泥層やマールからなるカリーベン累層、主に泥層からなるプッチャンガン累層、砂層からなるカブー累層、火山碎屑層からなるノトポロ累層となっていて下位から上位に海成層、汽水層、淡水層となり堆積環境が変化している。カブー累層から人類化石が発掘されることから層序年代を特定することは人類発生と進化の謎を解く重要な意味を持っている。本研究では海成層から出土した貝化石を使用して年代を特定した。

3.2 実験（総被曝線量）

3.2.1 試料

貝化石の主な主成分はカルサイトかアラゴナイトであるが、アラゴナイトは時間が経つにつれてカルサイトへ変質していくため、X線回折装置（RAD-RB）で成分分析を行い、変質が起こっていないかを確認した。この実験においてはカキがカルサイト、ヤマトシジミ・ハイガイ・巻貝・二枚貝はアラゴナイトである。X線回折装置は粉碎した試料をプレパラートに乗せ、測定した。X線回折装置による実験より、どの試料も変質してはいなかった。測定したスペクトルを図A2.10-14に示す。アラゴナイト・カルサイトを判定したピークについては表A2.3に示す。

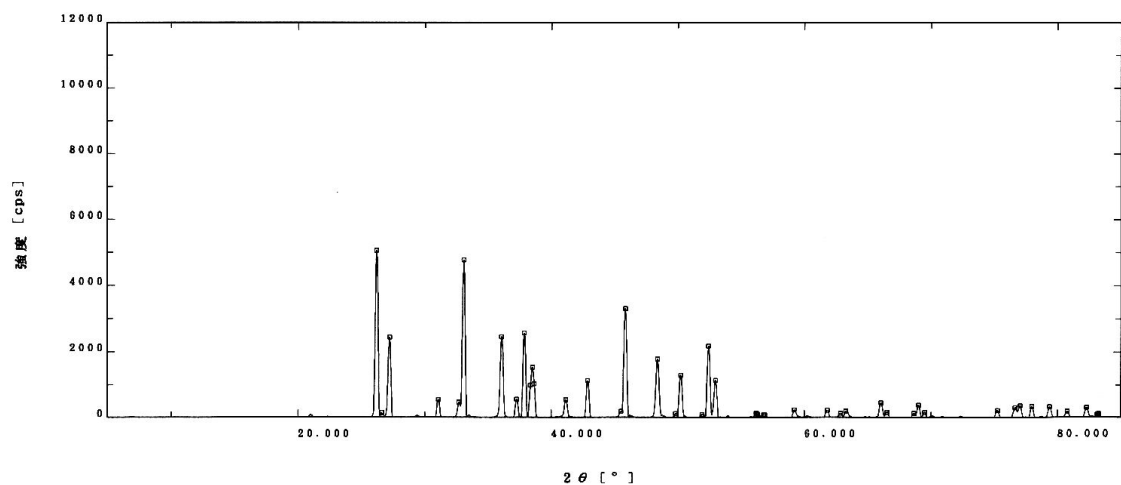


図 A2.10 黄島貝塚のヤマトシジミの X 線回折スペクトル

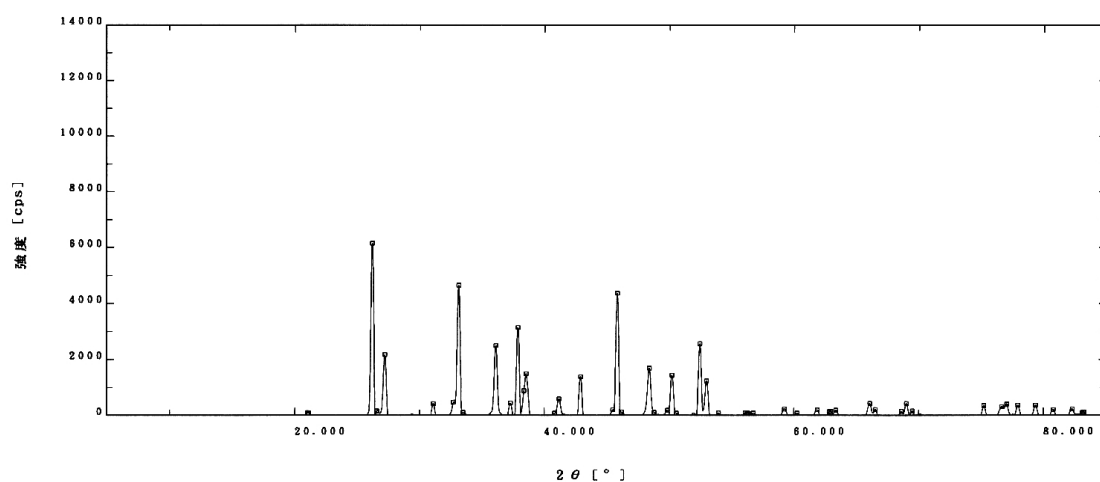


図 A2.11 黄島貝塚のハイガイの X 線回折スペクトル

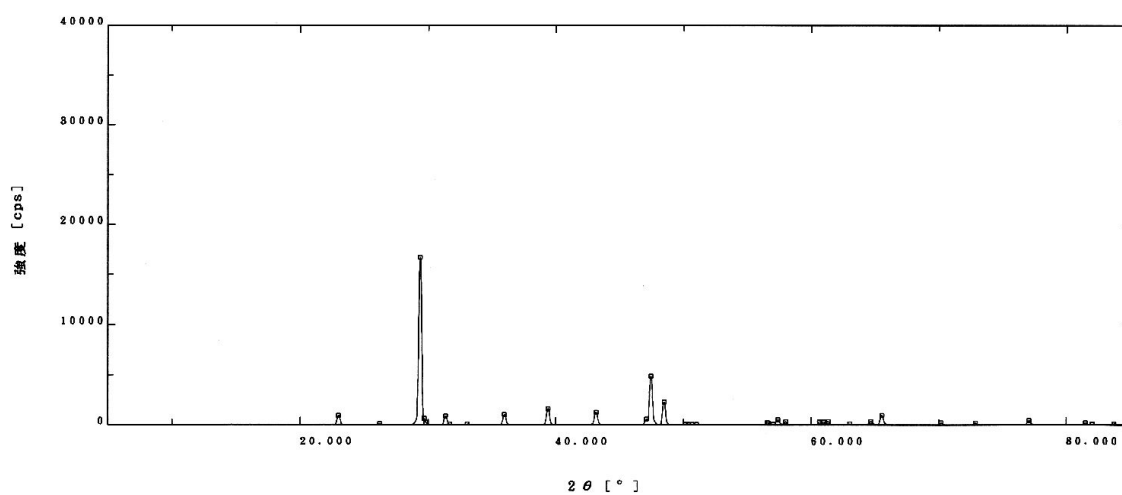


図 A2.12 サンギラン初期人類遺跡のカキの X 線回折スペクトル

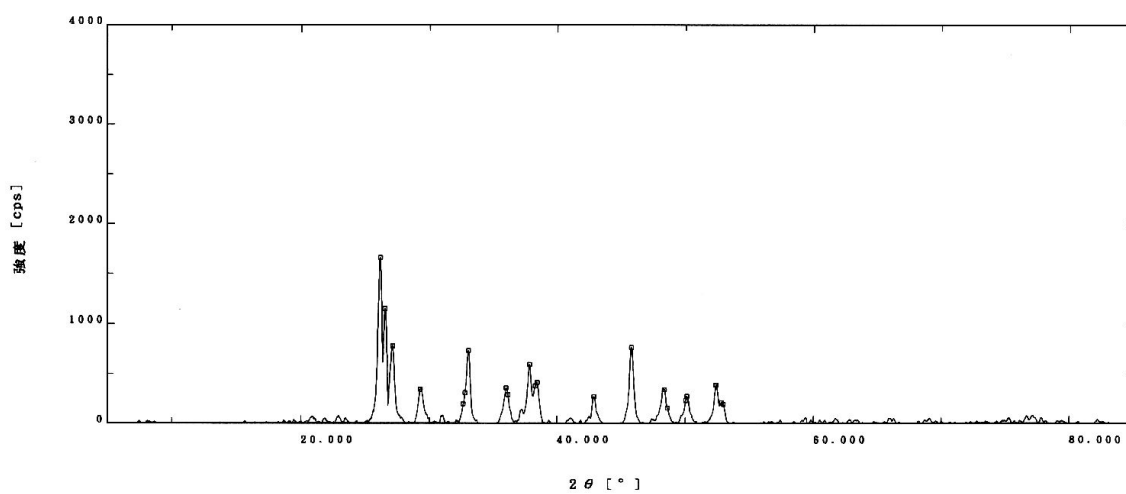


図 A2.13 サンギラン初期人類遺跡の巻貝の X 線回折スペクトル

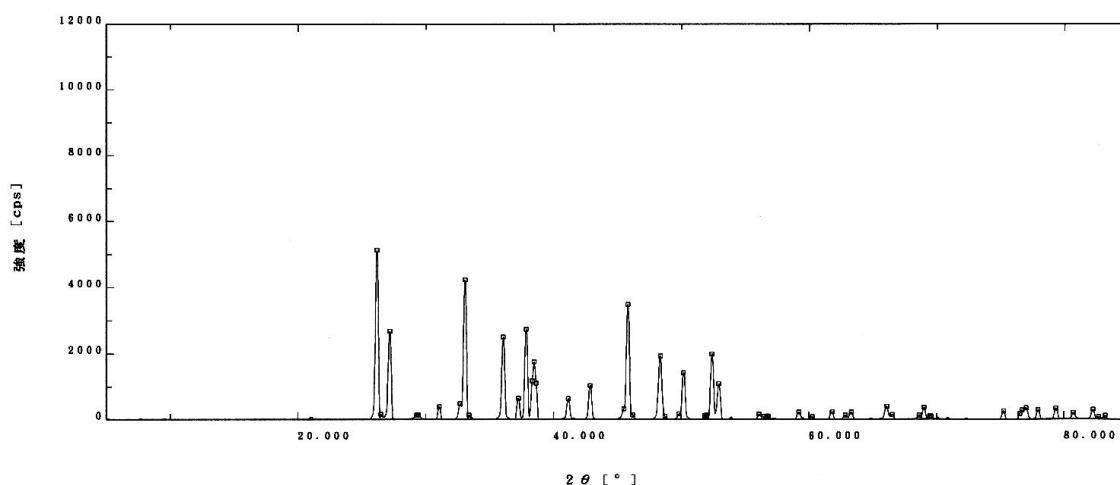


図 A2.14 サンギラン初期人類遺跡の二枚貝の X 線回折スペクトル

表 A2.3 X 線回折装置まとめ

場所	黄島貝塚		サンギラン人類初期遺跡		
	ヤマトシジミ	ハイガイ	カキ	巻貝	二枚貝
ピーク(2θ)	26.180	26.200	29.360	26.160	26.160
結晶	アラゴナイト	アラゴナイト	カルサイト	アラゴナイト	アラゴナイト

3.2.2 試料処理

貝を洗浄し、乳鉢に入れ 100 μm ~ 500 μm の大きさに砕き、0.1N の HCl 液に浸し貝殻表面の色がついた所を除去し、0.1g ずつに分けて線量を変えて γ 線を照射し、ESR で測定した。

3.2.3 照射

黄島貝塚の試料については 0.015 ~ 0.300C/kg まで 8 段階に分けて照射した。

サンギラン初期人類遺跡の試料については 1 ~ 52C/kg まで 8 段階に分けて照射した。(C/kg → Gy : ×33.7)

3.2.4 測定

照射した試料をガラス管に入れて黄島貝塚についてはマイクロ波出力 : 5mW, 磁場挿引幅 : ±5mT, 挿引時間 30 秒, 応答時間 : 0.03 秒, 磁場変調幅 : 0.100mT, サンギラン初期人類遺跡についてはマイクロ波出力 : 2mW, 磁場挿引幅 : ±5mT, 挿引時間 30 秒, 応答時間 : 0.03 秒, 磁場変調幅 : 0.100mT, 測定した。図 A2.15-19 が ESR 測定の例である。

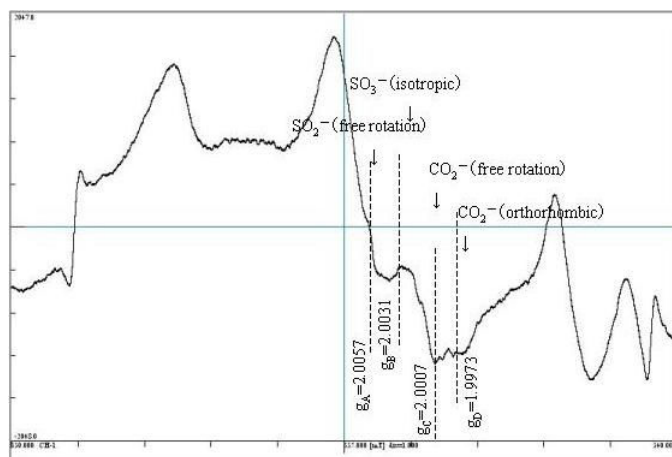


図 A2.15 黄島貝塚のヤマトシジミの ESR スペクトル(0.5Gy)

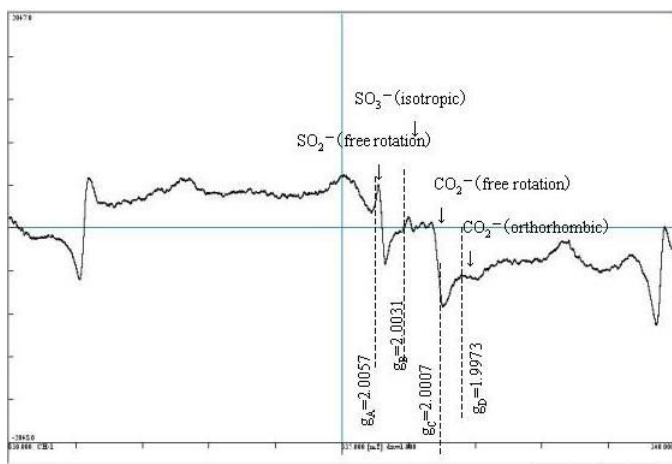


図 A2.16 黄島貝塚のハイガイの ESR スペクトル(0.5Gy)

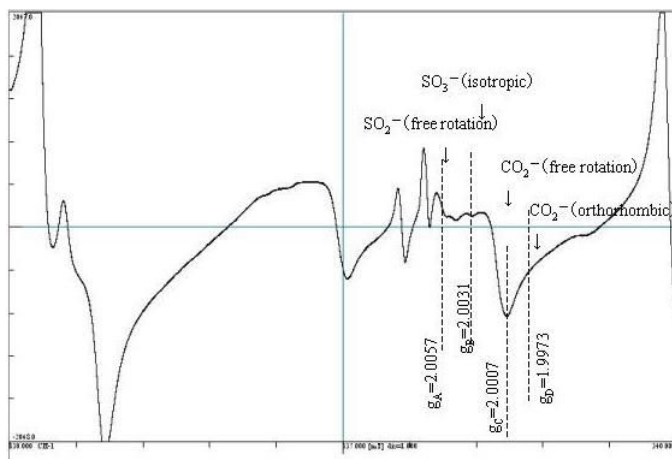


図 A2.17 サンギラン初期人類遺跡のカキの ESR スペクトル(34Gy)

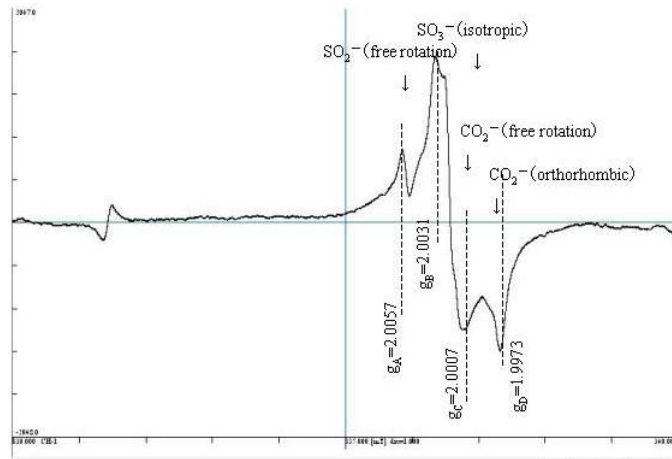


図 A2.18 サンギラン初期人類遺跡の巻貝の ESR スペクトル(34Gy)

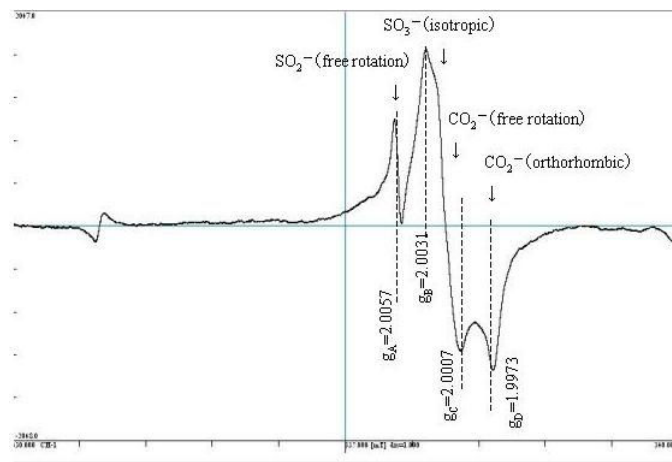


図 A2.19 サンギラン初期人類遺跡の二枚貝の ESR スペクトル(34Gy)

3.2.5 測定結果

図 A2.20-24 のような線量応答を得た。総被曝線量はハイガイ 25Gy・ヤマトシジミ 14Gy・カキ 967Gy・巻貝 126Gy・二枚貝 318Gy という結果が得られた。(表 A2.4)

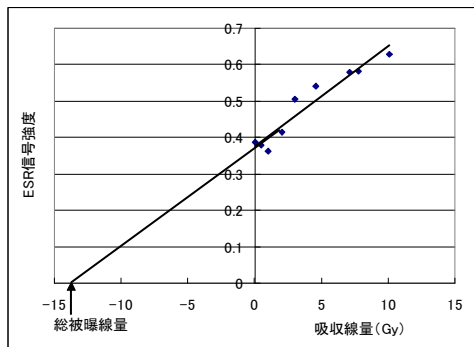


図 A2.20 黄島貝塚のヤマトシジミの線量応

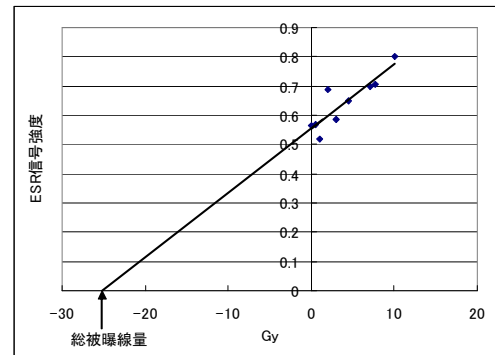


図 A2.21 黄島貝塚のハイガイの線量

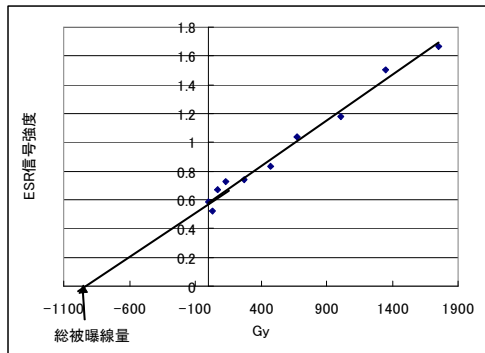


図 A2.22 サンギランのカキの線量

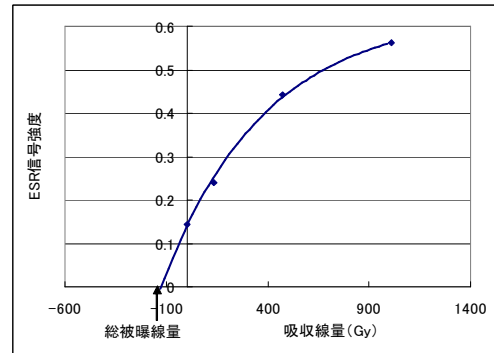


図 A2.23 サンギランの巻貝の線量応

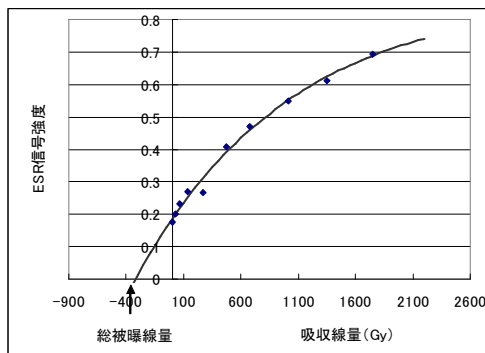


図 A2.24 サンギランの二枚貝の線量

表 A2.4 総被曝線量まとめ

場所	黄島貝塚		サンギラン人類初期遺跡		
	ヤマトシジミ	ハイガイ	カキ	巻貝	二枚貝
総被曝線量	14Gy	25Gy	967Gy	126Gy	318Gy

3.3 実験（年間線量率）

3.3.1 試料

3.2.1 の貝化石を含む堆積物を使用した。

3.3.2 試料処理

堆積物を粉碎し，それをプレス機で圧縮し，カプセルに入れ，ポリエステルの袋で2重密閉し，7日間放置した。質量は黄島貝塚のものが20.001g，サンギラン初期人類遺跡が20.005gである。

3.3.3 測定

測定後，得られた γ 線スペクトルから， ^{214}Pb ， ^{214}Bi ， ^{212}Pb ， ^{228}Ac ， ^{208}Tl ， ^{212}Bi ， ^{208}Tl ， ^{40}K のピーク部分のチャンネルにおけるカウント数を合算したものよりピーク面積を求め，標準試料との比較からU，Th，Kの濃度を求め，Adamiec and Aitken(1998)の値を用い年間線量率へ換算する。そして， β 線による粒径補正，含水量による水分補正（Aitken 1985），内部線量，宇宙線による補正を行った。

年間線量率をD， β 線， γ 線，宇宙線のそれぞれの年間線量率を D_β ， D_γ ， D_{cos} とすると、

$$D = D_\beta + D_\gamma + D_{\text{cos}}$$

である。

3.3.4 測定結果

黄島貝塚についてはU:3.13ppm，Th:12.66ppm，K:2.09%，含水率3.22%という結果が得られたので年間線量率は1.9mGy/yである。インドネシアのサンギラン初期人類遺跡については，U:2.83ppm，Th:7.13ppm，K:1.16%，含水率7.29%という結果が得られたので年間線量率は1.2mGy/yである。（表A2.5）

3.4 結果

黄島の貝化石についてはハイガイ10ka（ka=1000年）・シジミ7ka，インドネシアの貝化石についてはカキ800ka・巻貝100ka・二枚貝260kaという結果が得られた。

表 A2.5 3.3.4 測定結果一覧

	U(ppm)	Th(ppm)	K(%)	含水率(%)	年間線量率(mGy/y)
黄島貝塚	3.13	12.66	2.09	3.22	1.9
サンギラン人類初期遺跡	2.83	7.13	1.16	7.29	1.2

3.5 考察

黄島貝塚については、放射性炭素測定法で得られた値と矛盾はしていないように思われる。しかし、総被曝線量が吸収線量よりも大きいのでさらに照射して求める被曝線量の精度を上げる必要がある。サンギラン初期人類遺跡については海成層が約 200 万年の層と言われているので大きくずれている。これは試料の対電子がその寿命のために飽和している可能性が考えられる。この場合、総被曝線量は

$$D_E = D\tau(1 - e^{-T/\tau})$$

D_E : 総被曝線量 D : 年間線量率 τ : 格子欠陥の寿命 T : 年代

と表される。平衡状態の場合($T/\tau \rightarrow \infty$)は、年代が τ を表すのでカキの信号の寿命が巻貝・二枚貝よりも長く、古い時代の年代測定に適している可能性が考えられるが、詳細は加熱実験を行って検討しなければならない。

4 引用文献

- Bahain, J.-J., Yokoyama, Y., Falgueres, C. and Bibron, R. 1995 『Datation par resonance de spin electronique de carbonates marins Quaternaires.』 Quaternaire 6, 13-19
- Barabas, M., Bach, A., Mudelsee, M. and Mangini, A. 1992 『General properties of the paramagnetic center at $g=2.0006$ in carbonates.』 Quat. Sci. Rev. 11, 165-171.
- Grun, R. 1989 『Electron spin resonance dating.』 Quat. Int. 1, 1045-1056.
- Huang, P. H., Liang, R. Y., Jin, S. H., Peng, Z. C. and Rutter, N. W. 1989 『Study on accumulated dose in littoral shells of Argentina.』 Appl. Radiat. Isot. 40, 1119-1122.
- Hutt, G., Molodkov, A., Kessel, H. and Raukas, A. 1985 『ESR dating of subfossil Holocene shells in Estonia.』 Nucl. Tracks Radiat. Meas. 10, 891-898.
- Motoji Ikeya 1993 『ELECTRON SPIN RESONANCE』 World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd P.180
- Ikeya, M. and Ohmura, K 1981 『Dating of fossil shells with electron spin resonance』 J.Geol.89,247-251.
- Kai, A. and Ikeya, M. 1989 『ESR study of fossil shells in sediments at Hamana lake.』 Appl. Radiat. Isot. 40, 1139-1142.

- Ninagawa,K., Yamamoto,I., Yamashita, Y., Wada,T., Sakai,H. and Fujii,T.. 1985
『Comparison of ESR with TL for fossil calcite shells..』 In: ESR Dating and
Dosimetry,pp.175-180. Ionics, Tokyo.
- Molodkov,A. and Hutt,G. 1985 『ESR dating of subfossil shells』 Some
refinements. In: ESR dating and Dosimetry(eds Ikeya,M. and Miki,T)
pp.145-155 Ionics, Tokyo.
- Radtke, U., Hennig, G. J., Linke, W. and Mungersdorf, J. 1981 『Th/U and
ESR-dating of fossil shells in Pleistocene marine terraces (Northern Latium
Central Italy)』 Quaternaria 23, 37-50.
- Radtke, U., Mangini, A. and Grun, R. 1985 『ESR dating of fossil marine
shells.』 Nucl. Tracks Radiat. Meas. 10, 879-884.
- Schellmann,G. and Radtke, U. 1997 『Electron spin resonance techniques
applied to mollusk shells from South America and implications for palaeo
sea-level curve.』 Quat. Geochronm 16, 465-475.
- Tsuji, Y., Sakuramoto, Y., Iwasaki, E., Ishigushu,. M and Ohmura, K. 1985
『Ages of pelecypod shells of the last interglacial Shimosueyoshi stage by
electron spin resonance.』 In: ESR Dating and Dosimetry,pp.87-92. Ionics,
Tokyo.
- Yoshida, H. 1996 『Quaternary dating studies using ESR signals,with emphasis
on shell, coral, tooth enamel and quartz.』 Ph. D. thesis, Australian National
University, Canberra, Australia.
- Zavoisky E. 1945 『Spin-magnetic resonance in paramagnetic』 J.Phys.
USSR.9. 211-245.

5 参考文献

- 池谷元伺 1987 『ESR（電子スピン共鳴）年代測定』 アイオニクス株式会社
- 鈴木公雄 2005 『考古学入門』 東京大学出版会
- 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』
- W.J.RINK 1997 『ELECTRON SPIN RESONANCE DATING AND ESR
APPLICATION IN QUATERNARY SCIENCE AND ARCHAEOLOGY』
Radiation Measurements Vol.27 No.5-6 PP.988-989

A3 Threshold 法を用いたアロカ社製 NaI(Tl)シンチレーション
検出器による年間線量率の測定

1. はじめに

ESR (電子スピン共鳴) 及びルミネッセンス年代測定では, 求められた総被曝線量を年間線量率で割ることで年代を求める (Ikeya 1993)。年間線量率は, 試料中の U, Th, K 含有量に対して換算係数 (Guérin et al., 2011) を用い, 含水率, 粒径, 宇宙線等の補正を行い線量へ変換することで求められるほか, γ 線の線量率については, 実測によって求めることもできる。不均質な試料採取場所では, 飛程の小さい α , β 線の線量率を上記の方法によって計算し, 飛程の大きい γ 線の線量を実測によって求めることが適当であると考えられる。

γ 線の線量の実測には, 可搬型の NaI(Tl)シンチレーション検出器を用いることができる。これによって得られる分解能の低い γ 線スペクトルから U, Th, K の含有量を求める試みもなされているが, スペクトルから直接年間線量率を計算することができれば, より簡便である。

アロカ社は, NaI(Tl)シンチレーション検出器に付属してこの目的に使用できる, Unfolding 法, G(E)関数法によるソフトウェアを提供している。一方, ESR 及びルミネッセンス年代測定における年間線量率測定への応用を目的とした Threshold 法(後述)が提案され, 有効であることが示されている。

本論文では, この Threshold 法が, アロカ社製 NaI(Tl)シンチレーション検出器に同様に有効に用いることができることを示す。この方法によって得られた年間線量率を, 付属の Unfolding 法, G(E)関数法を用いたソフトウェアによって求められた値と, また, 低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器によって得られた U, Th, K の濃度から求めた年間線量率と比較して議論する。

2. γ 線スペクトルからの年間線量率計算方法

次の 3 つの計算方法を使用した。Unfolding 法, G(E)関数法はアロカ社によって装置に付属してソフトウェアが提供されたものである。

2.1 Unfolding 法

NaI(Tl)シンチレーション検出器によって測定される単一のエネルギーの γ 線スペクトルを求め、これをレスポンスマトリックス関数とする。検出器によって測定されたスペクトルをレスポンスマトリックス関数でデコンボリューションして、入射スペクトルを求める。そして、求められた入射スペクトルに線量の換算係数を乗じることにより線量を求める方法である(文部科学省, 1990)。

2.2 G(E) 関数法

NaI 検出器で測定されたスペクトルは、種々の過程を経たのちに検出されているため、もとの γ 線スペクトルとは異なるが、検出器中に与えたエネルギーという観点からは同じである、と考える。各エネルギーごとに、そのカウント数に、線量を求めるために決められた関数 $G(E)$ を乗じ、合計することによって線量を求める。 $G(E)$ 関数は NaI 検出器の寸法により定められている(文部科学省, 1990)。

2.3 Threshold 法

Løvborg and Kirkegaard (1974) は、NaI(Tl) シンチレーション検出器による放射能の測定において、得られたスペクトルのある Threshold (370keV) 以上のカウント数が、核種と関係なく、線量率と比例することを見出した。ある NaI(Tl) シンチレーション検出器について、この Threshold の値が求められ、カウント数が年間線量率に関係づけられれば、核種に無関係に年間線量率を求めることができることになる。この考え方のもとに、Murray et al. (1978) は、既知の U, Th, K を混ぜ込んだコンクリートブロックを測定し、その値として 450keV を求めた。同様に、Mercier and Falguères (2007) は、Threshold 法が、キャンベラ製 NaI シンチレーション検出器 (Inspector 1000) で得られたスペクトルに有効であることを示した。Threshold の値は 320keV, カウント効率は 53.7 counts/1ksec/ 1μ Gy/y と求められた。

3. 測定方法

3.1 測定装置

アロカ社製 NaI(Tl)シンチレーションガンマ線分光装置(Aloka, JSM-102)を使用した。この装置は検出器の口径 3 インチで 240 チャンネルからなり、測定できる最大の γ 線エネルギーが 3.6MeV となるように設定した。

3.2 試料と測定

オックスフォード大学に設置されている、キャリブレーション用の各辺 50cm、中央に直径 10cm の穴のあいた 4 つのコンクリートブロック (U ブロック, Th ブロック, K ブロック, バックグラウンドブロック)をそれぞれ 30 分間測定した。U ブロックの U 濃度は 116.8ppm, Th ブロックの Th 濃度は 125.7ppm, これに含まれる U 濃度は 4.8ppm, K ブロックの K 濃度は 5.71%である(Rhodes and Schwenninger, 2007)。

Université Blaise Pascal に設置してある 1m 程度の花崗岩, 安山岩にそれぞれ直径 10cm 深さ 20cm の穴をあけて 30 分間測定した。

岡山理科大学に設置の大窪花崗岩を組み合わせで作成した各辺 1m のブロックの中心にあいた 10cm \times 10cm 深さ 50cm の空間で 30 分間測定した。

岡山理科大学に設置の日本原子力研究開発機構製作の人形峠製レンガを組み合わせで作成した各辺 1m のブロックの中心にあいた 15cm \times 15cm 深さ 50cm の空間で 30 分間測定した。

倉敷市徳芳の倉敷鉦山跡の熱水変質岩にあいた直径 1.7m, 深さ 56m の横穴の奥にビニール袋を巻いた NaI シンチレーション検出器を置き 30 分間測定した。

3.3 試料中の U, Th, K 濃度の定量

粉碎した安山岩, 花崗岩等の試料の 20g をプレス機で圧縮し, 直径 50 mm, 厚さ 7 mm のプラスチックシャーレに入れた。ポリエステルの袋で 2 重密閉し, ラ

ドンの放射平衡のため 10 日以上放置した。

10cm 厚の鉛ブロックで遮蔽された低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器 (CANBERRA, GC1520) に入れ 7 日間ガンマ線スペクトルを計測した。測定後、得られた γ 線スペクトルから、 ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{212}Pb , ^{228}Ac , ^{208}Tl , ^{212}Bi , ^{208}Tl , ^{40}K のピーク面積をカウント数の合算により求め (金沢大学理学部放射化学講座提供 SPECanal を使用), バックグラウンドの計測(14 日間)のカウントを引き, JG-3 を標準試料として, Imai et al. (1995) による濃度を用いて各核種のピークカウントとの比較から U, Th, K の濃度を求めた。

4. 結果と考察

NaI シンチレーション検出器による測定で, 図 A3.1.a, 図 A3.1.b に例を示すようなガンマ線スペクトルが得られた。Mercier and Falguères (2007) に従って, 次の計算を行った。

オックスフォード大学のキャリブレーションコンクリートブロックを測定して得られたスペクトルについて, バックグラウンドブロックを測定して得られたスペクトルを差し引いた。Th ブロックを測定して得られたスペクトルについては, U ブロックを測定して得られたスペクトルを使用して U の寄与分をさらに差し引き, Th のみのスペクトルを得た。そして, それぞれのスペクトルを, 既知の U, Th, K 量でそれぞれ割り, さらに, 年間線量換算係数 (Guérin et al., 2011) のガンマ線についての係数で割って, U, Th, K のいずれについても, 1 mGy に対応するそれぞれのスペクトルを得た。

それぞれのスペクトルの, 全部で 240 あるチャンネルについて, そのチャンネル以上の高エネルギー側のチャンネルのカウント数をすべて加算した積分スペクトルを図 A3.2a のように得た。図 A3.2b に示されるように, この U, Th, K について得られた 3 つの積分スペクトルは, 第 41 チャンネル (615 keV) でその積分カウント値が一致し, その値は 153549 ± 3948 であった。すなわち, 41 チャン

ンネル以上の高エネルギー側のカウント数を合計すれば、核種に関係なく、すなわちこれらの核種が任意の割合で混じっていても、30分の測定に対して153549カウントが1mGy/yに対応することになる。

以上のように、Threshold法はAloka社製のJSM-102において問題なく使用できることがわかった。また交点より得られたThresholdの値は615keV、カウント効率は85.3 counts/1 ksec/1 μ Gy/yとなった。Mercier and Falguères (2007) のInspector 1000についてのThresholdの値は320keV、カウント効率は53.7 counts/1ksec/1 μ Gy/yであることから、アロカ社製JSM-102の方が感度がよい。

このThresholdの値とカウント効率を使用して、花崗岩、安山岩等を測定して得られた年間線量率の結果を表A3.1に示す。また、同様にThreshold法を使用して、キャンベラ社Inspector 1000によるガンマ線スペクトルから求めた年間線量率を表1にまとめた。

次に、アロカ社NaI(Tl)シンチレーション検出器 (JSM-102)に付属のソフトウェアを使用して、Unfolding法、G(E)関数法による年間線量率を求めた。また、各試料の低バックグラウンド純Ge半導体ガンマ線分光装置を用いて得られたU, Th, Kの濃度(表A3.2)からGuérin et al. (2011)の換算係数を用いて年間線量率を計算した。これらの結果を表1に示す。

Université Blaise Pascalの安山岩と花崗岩については、Threshold法によって求められた値が、Aloka社、Canberra社両方のNaI(Tl)検出器について5%以内で一致したが、U, Th, Kの濃度から計算した値が安山岩でやや大きく、花崗岩では20%程度大きくなった。大窪花崗岩、倉敷鉦山変質岩については、Unfolding法、Threshold法、U, Th, Kの濃度から計算した値が5%以内で一致した。G(E)関数法による値は系統的に他の方法で得た値より小さくなった。人形峠製レンガについては、濃度の不均一性の可能性があるものの方法によるばらつきが大きく、10%程度の差異が見られた。今回の測定からだけでは、どの測定法がよりガンマ

線の線量率をより正確に測定できるかについて判断することはできない。繰り返し測定による再現性のチェックやルミネッセンス線量計による測定との比較が今後必要であろう。

5. まとめ

Aloka 社製 NaI(Tl)シンチレーションガンマ線検出装置によって得られた γ 線スペクトルに、Threshold 法が適用可能であることが示された。岩石の年間線量率を他の計算法、他の装置、また U, Th, K の濃度からの計算値と比較したところ、おおよそ 5-10%の範囲で一致することがわかった。より正確な年間線量率の測定のために、測定例を増やして検討することが必要である。

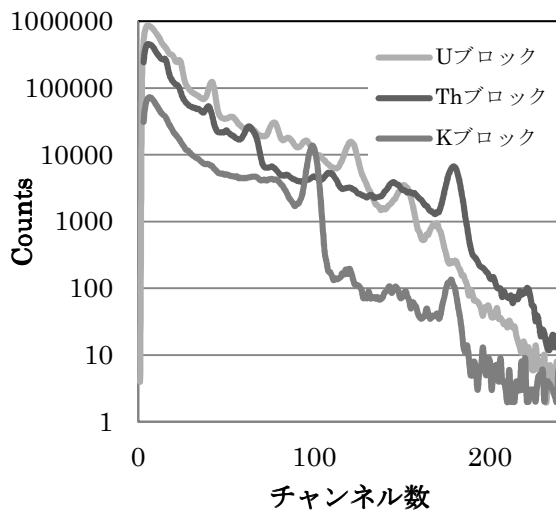


図 A3.1a オックスフォード大学のキャリブレーションブロックの測定結果

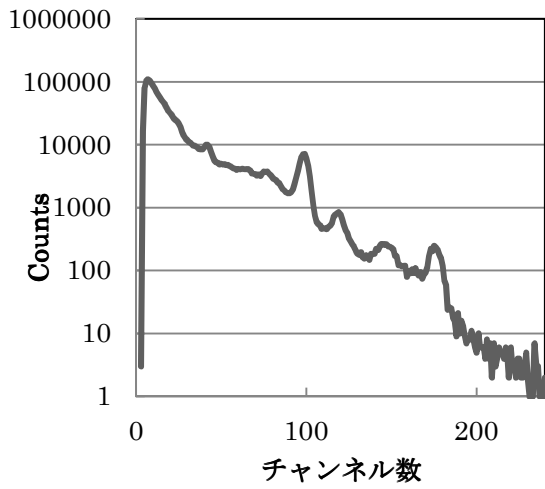


図 A3.1b Université Blaise Pascal の花崗岩の測定結果

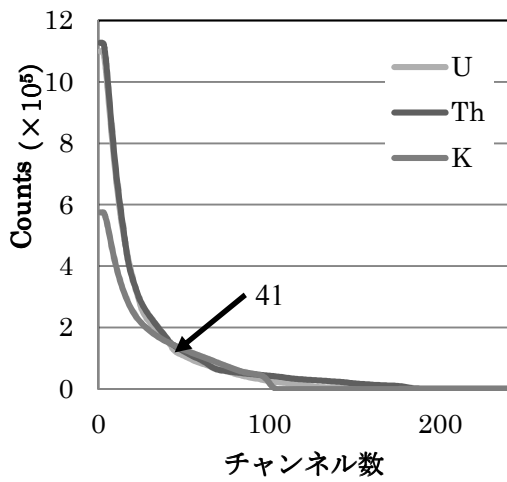


図 A3.2a Threshold 法による Aloka 社製 JSM-102 の積算スペクトル

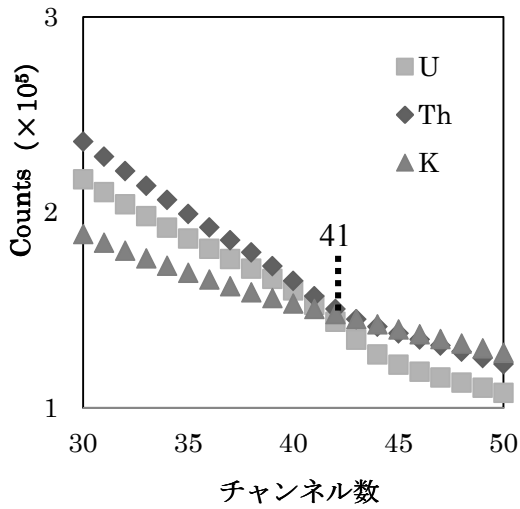


図 A3.2b 図 A3.2a の拡大

表 A3.1 得られた年間線量率 (mGy/y)

	Aloka JSM-102			Canberra Inspector1000	from U, Th, K concentrations
	G(E)	UNF	Threshold	Threshold	
安山岩	0.81	0.93	0.94	0.98~0.99	1.02
花崗岩	1.56	1.79	1.87	1.80	2.33
大窪花崗岩	1.84	2.10	2.17	---	2.10
人形峠レンガ	4.13	4.72	3.94	---	4.55
倉敷鉱山	1.56	1.78	1.76	---	1.75

表 A3.2 U, Th, K の濃度

	U (ppm)	Th (ppm)	K ₂ O (%)
安山岩	1.61 ± 0.04	5.90 ± 0.45	1.58 ± 0.04
花崗岩	8.64 ± 0.20	4.48 ± 0.18	4.44 ± 0.07
大窪花崗岩	3.40 ± 0.03	13.87 ± 0.50	4.02 ± 0.06
人形峠レンガ	26.85 ± 0.45	15.51 ± 1.13	2.66 ± 0.06
倉敷鉱山	2.78 ± 0.10	11.94 ± 0.61	3.44 ± 0.06

引用文献

- Guérin, G., Mercier, N., Adamiec, G. (2011) Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL*, 29, 5-8.
- Ikeya, M. (1993) *New Applications of Electron Spin Resonance*. Singapore: World Scientific.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A. (1995) 1994 Compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ Geochemical reference samples, "Igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, 19, 135-213.
- Løvborg, L. and Kirkegaard, P. (1974). Response of 3" x 3" NaI(Tl) detectors to terrestrial gamma radiation. *Nuclear Instruments and Methods*, 121, 239-251.
- Mercier, N. and Falguères, C. (2007) Field gamma dose-rate measurement with a NaI(Tl) detector: re-evaluation of the "threshold" technique. *Ancient TL*, 25, 1-4.
- Murray, A. S., Bowman, S. G. E. and Aitken, M. J. (1978). Evaluation of the gamma dose-rate contribution. *PACT* 2, 84-96.
- Rhodes, E. and Schwenninger, J-L. (2007) Dose rates and radioisotope concentrations in the concrete calibration blocks at Oxford. *Ancient TL*, 25, 5-8.
- 文部科学省(1990)『空間 γ 線スペクトル測定法』財団法人日本分析センター

A4. 福島第一原子力発電所の炉心溶融と建屋爆発事故直後の
埼玉県さいたま市での降下物での放射能測定

1. はじめに

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震に伴って起きた、福島第一原子力発電所の事故に伴い、多量の放射性核種が環境中に放出された。それらの総量については議論があり、例えば ^{133}Xe で $1.53 \times 10^{19}\text{Bq}$ [1], ^{137}Cs で $3.66 \times 10^{16}\text{Bq}$, また、 ^{131}I で $1.3 \times 10^{17}\text{Bq}$ 、 ^{137}Cs で $1.1 \times 10^{16}\text{Bq}$ [2]あるいは ^{131}I で $1.6 \times 10^{17}\text{Bq}$ 、 ^{137}Cs で $1.5 \times 10^{16}\text{Bq}$ 、 ^{134}Cs で $1.8 \times 10^{16}\text{Bq}$ [3]などいくつかの報告がある[4, 5]。一方、それらの核種は、陸上に堆積、また、海上へ流入した[6-8]。このうち、陸上への堆積に関しては、核種が放出された当時、またその直後の気象条件が大きな影響を及ぼした[9]。これらの核種の一部は、福島第一原子力発電所周辺だけでなく、風に運ばれて関東地方一帯にも飛来した。様々な地点において、これらの核種を分析し、降下量を定量するとともにその時間変化を測定することは、核種からの放射線が人の健康に与える可能性のある影響を評価するためだけでなく、その事故の様相の解明と共に、核種の運搬過程、またその分別を議論するためにも重要である。こうした目的のためにエアロゾルの測定なども既に行われている[9]が、その地点は限られており、こうした測定に供する試料採取のためには専用の装置が必要となる。本研究では、さいたま市の民家に蓄積した放射性核種を紙タオルによってふき取ることにより、その時間変化を測定した。この方法では、沈着した核種の全てがふき取れるとは限らない上、雨と共に降下した核種が流れ去ってしまっても測定できないという問題はそもそも予測できたが、市民のレベルで簡便に行えるこうした採取方法で上記の課題にどの程度寄与できるかについて見当した。

2. 測定方法

埼玉県さいたま市見沼区(福島第一原子力発電所から南西190km)の民家の郵便受けの屋根に堆積した降下物を15cm×35cmの範囲について週1回濡れた紙

タオルでふき取りをした。また車の表面を 20cm×30cm の範囲で同様にふき取った。採取された塵のついた紙タオルをポリ袋にいれ、そのポリ袋ごと岡山理科大学設置の 10cm の鉛でシールドした、低バックグラウンド Ge 半導体 γ 線分光器(EPG 800-10-R, 800keV まで)によって 20 時間測定した。測定は採取後 28 から 167 時間の間に開始した。測定されたガンマ線のエネルギーから核種を同定した。校正用 ^{137}Cs 線源及び ^{133}Ba 線源を用いて、検出効率のエネルギー依存性を求め、それぞれ γ 線の放出率を考慮[10, 11]して各核種の定量を行った。各核種の半減期を考慮して、試料採取地点の核種量を求めた。

3. 測定結果と考察

3月15日に車のボンネットから採取した降下物の γ 線スペクトルを図 A4.1 に示す。 ^{137}Cs 、 ^{136}Cs 、 ^{134}Cs 、 ^{132}I 、 ^{131}I 、 ^{129}Te 、 ^{132}Te 、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ のピークが確認された。測定結果の一部を表 A4.1 にまとめた。郵便受け上で採取された主な核種の量の変化を図 A4.2 に示す。Cs を除く核種は時間と共に減少し、30 日後にはほとんど観測されなくなった。一方、 ^{134}Cs と ^{137}Cs は、直後よりも 2 週間後の方が採取された核種の量が多かった。また、その後は Cs も減少するが、5月11日にピークが見られた。図 A4.3 に示される車のボンネット上で採取された核種の量に関しても、直後よりも 1 週間後の方が多くなっており、同様の傾向が観測されている。ただ車のボンネット上の 2 週間後、郵便受けの 1 週間後を測定していないので、1 週間後と 2 週間後のどちらが多かったかについては議論することができない。一方、他の核種については急速に減少している。また 3月15日の時点で比較すると、車のボンネット上は郵便受けの 2.5 倍から 9 倍程度の濃度となっている。 ^{137}Cs と ^{131}I の比を取ると図 A4.4 のようになる。 ^{131}I の半減期が 8.04 日であるが、それよりもはるかに大きく減少している。

これらの特徴が観測された原因として、福島第一原子力発電所からの核種放

出のイベントにより放出された核種の量と量比の差異、それと対応した風による運搬過程、さらには降雨の際の科学的な分別といったことが考えられる。

3月14日以前には、1号機の建屋の爆発、2号機からのベント、3号機からのベント(2回)、3号機建屋の爆発があり、15日に2号機からのベント、2号機での爆発、そして4号機で火災が発生している。16日には4号機の再度の火災、3号機からの白煙と続いており[12]、放出源の差異ということならば4号機の火災以降との差を見ているのかもしれない。

関東地方への核種の飛来に関しては、気象条件と関連して、3月15日と3月20日との2回、飛来のイベントがあったことが数値計算からも示されている[9]。そして、これらのピークと一致したエアロゾル中の核種の増大が筑波の気象研究所で観測されており[9]、本研究の測定結果と整合的である。しかし、つくばで採取されたエアロゾル中では本研究で観測されたほど ^{137}Cs と ^{131}I の比の差は大きくない。事故後3月15日までにはさいたま市では降雨がなかったため、15日に採取したダストは乾いた粒子の形で沈着したものであるのに対し、22日以降の採取ダストは、16日以降の降雨に関連して地上に降下したものを含めて観測したためによる差異が現れている可能性は高い。 ^{134}Cs と ^{137}Cs が一致して変動していることは(図A4.2, A4.3)、こうした化学的な分別を示唆するが、一方で2週間後までで ^{136}Cs は ^{134}Cs 、 ^{137}Cs と同じ挙動をしておらず、発生源で核種構成に差異があった可能性も残る。

図A4.5にさいたま県が観測した、さいたま市における毎日の降下物中の ^{137}Cs と ^{131}I の放射能[13]を上記の観測期間に合わせて合計したものを示す。降下したものが全て沈着されて本研究で採取されたと仮定した場合の値である。18日後(3月29日)のデータがグラフに入っていないが、 ^{137}Cs で 2930Bq/m^2 、 ^{131}I で 67700Bq/m^2 である。本研究での観測値は、埼玉県の実測値の1/10程度になっている。また、その蛍光も一致しているとは言えない。本研究で5月11日に見ら

れる Cs のピークは直前の降雨の影響が考えられるが、これに対応するピークは埼玉県の観測では得られていない。

このように観測方法や観測場所が異なる場合に、定量的に実際の効果量を議論することは簡単ではないことがわかった。実際、本研究でも車のボンネットと郵便ポストの屋根は空間的に数 m 離れただけであるにもかかわらず、濃度には数倍の違いがあった。また当初から懸念されたように、本研究の場合は全てふき取られていない可能性や、沈着した乾いたダストが吹き飛ばされた可能性、雨による沈着では流れていってしまった可能性などもある。しかし、本測定では、つくばで採取されたエアロゾル中の核種と一致した傾向の時間変動、5月11日に見られる降雨と関連した変動も観測されたことから、このふき取りという方法によって、降下量の定量には問題はあるものの、相対的な時間変動やローカルな環境における地点間の比較については一定の知見が得られる可能性があることがわかった。

緊急時に、放射性核種の降下の実態を細かい空間的スケールで把握することは、それによる被曝線量を正確に推定するために重要なことであるが、正確な測定には本格的な採取設備を必要とする。今回のような広範囲の汚染という状況を考えれば、市民のレベルで簡単に核種を採取できる方法の開発は重要である。今回採用した屋外の一定の場所のふき取りという方法は、一定のマニュアルがあれば専門知識を必ずしも必要としない方法であるが、その測定値が実際の降下量と正確にはどのように対応するのかについて、またよりよい簡便な方法の開発については今後の課題である。

4. まとめ

さいたま市見沼区の民家の郵便ポストの屋根と車のボンネットのふき取りにより、福島大一元視力発電所事故に伴って飛来した降下物中の放射能の定量を

試みた。種々の問題があり、正確な降下量の定量はできなかったが、2回の飛来ピークが同定でき、核種の構成が異なっていたことがわかった。この差異の原因がはっきりと特定はできなかったが、放出源だけでなく、飛来する間の化学分別などにより降下する核種構成が変動することが示された。本研究では自治体の測定開始(3月19日)より早く、測定が開始でき、 ^{137}Cs 、 ^{136}Cs 、 ^{134}Cs 、 ^{132}I 、 ^{131}I 、 ^{129}Te 、 ^{132}Te 、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ といった核種が検出された。

表 A4.1 測定結果の一部(Bq/m^2)と核種の半減期

Date in 2011	sample	^{132}Te	^{131}I	^{134}Cs	^{136}Cs	^{137}Cs
		78.2h	8.04d	2.06y	13.1d	30.0y
Mar. 15	Mail box	147	717	26	15	29
Mar. 15	Car hood	456	919	107	40	120
Mar. 22	Car hood	134	277	126	22	144
Mar. 29	Mail box	4	17	63	8	70
Apr. 26	Mail box	n. d.	n. d.	10	n. d.	12
May 11	Mail box	n. d.	n. d.	18	n. d.	20
Jun. 22	Mail box	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	1

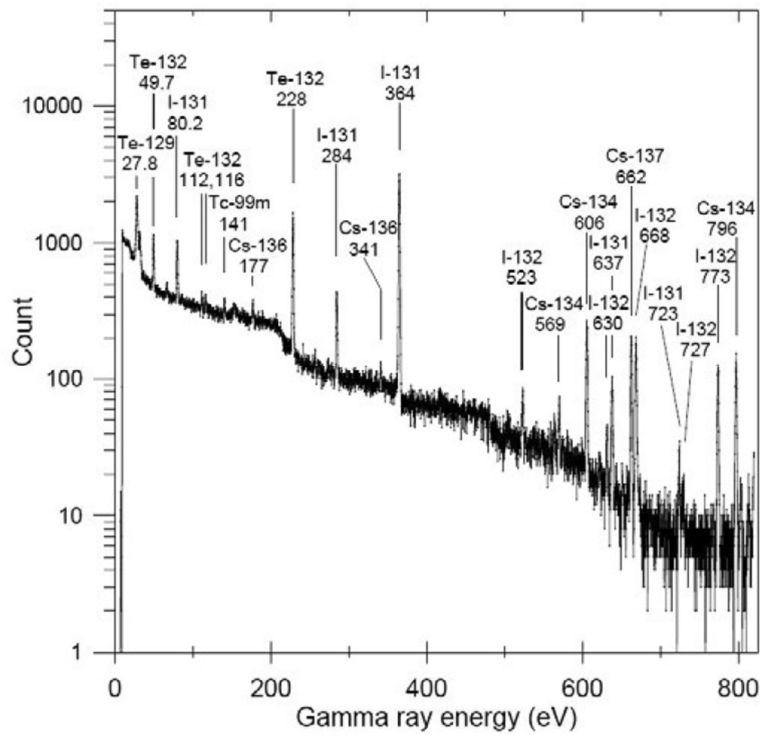


図 A4.1 車のボンネットから採取した降水物の γ 線スペクトル(3月15日)

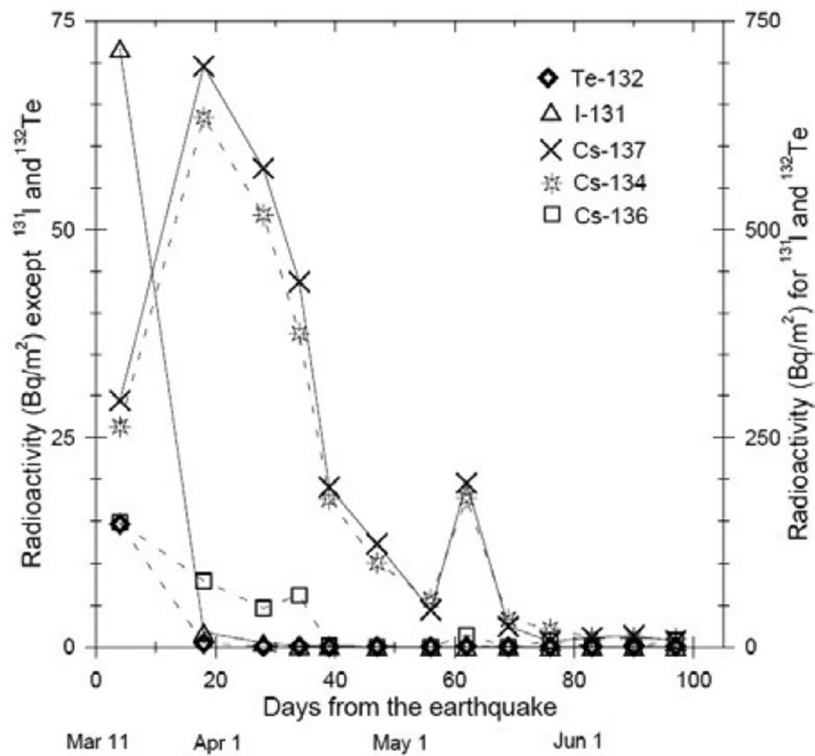


図 A4.2 郵便受け上で採取された主な核種の量の变化

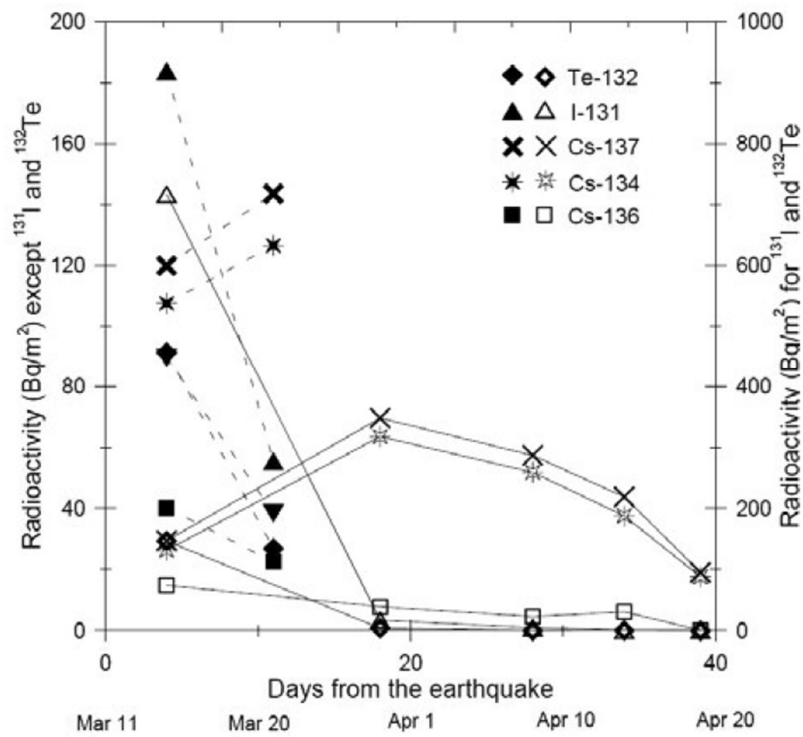


図 A.4.3 車のボンネット上で採取された主な核種の量の変化

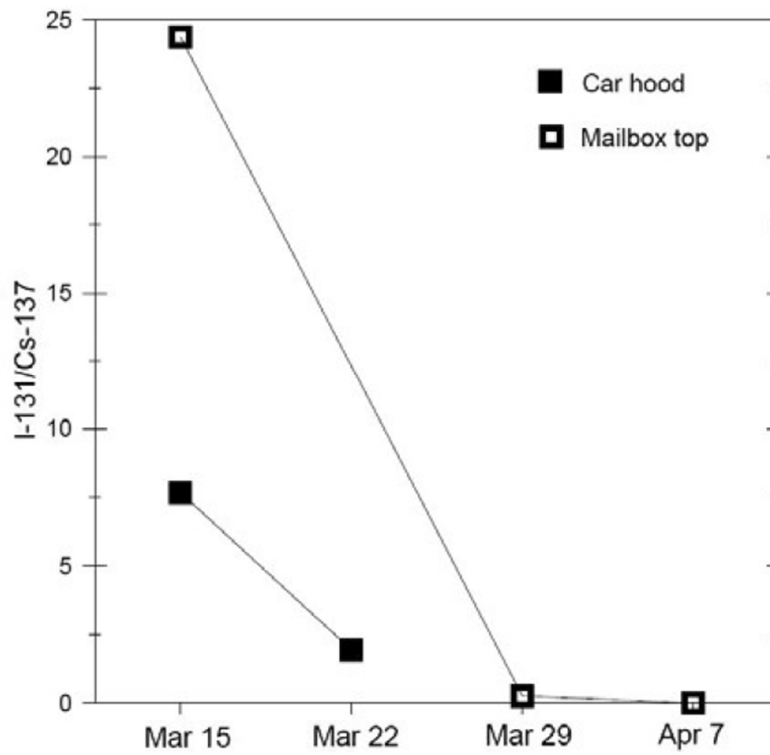


図 A.4.4 ¹³⁷Cs と ¹³¹I の放射能比

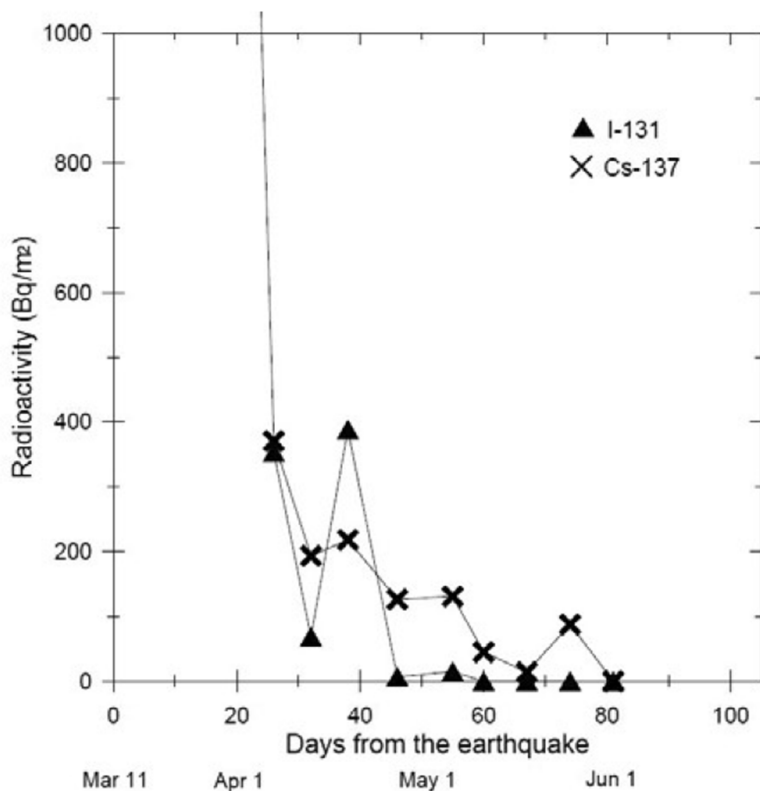


図 A4.5 さいたま市における降下物中の ^{137}Cs と ^{131}I の放射能を測定期間に合わせて合計

引用文献

- [1] Stohl, A., Seibert, P., Wotawa, G., Arnold, D., Burkhart, J. F., Eckhardt, S., Tapia, C., Vargas, A., and Yasunari, T. J. Xenon-133 and caesium-137 releases into the atmosphere from the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant: determination of the source term, atmospheric dispersion, and deposition. *Atoms. Chem. Phys.*, 12, 2313-2343, 2012.
- [2] (独)日本電子研究開発機構、「福島第一原子力発電所事故に伴う ^{131}I と ^{137}Cs の大気放出量に関する試算(Ⅱ)－3月12日から15日までの放出率の再推定－」、第63回原子力安全委員会資料第5号、2011年8月
- [3] 原子力災害対策本部、添付資料IV-2、「東京電力株式会社福島第一原子力発電所の事故に係る1号機、2号機および3号機の炉心の状態に関する評価クロス

チェック解析、原子力安全に関する IAEA 閣僚会議に対する日本国政府の報告書
－東京電力福島原子力発電所の事故について－」、2011 年 6 月

[4] Chino, M., Nakayama, H., Nagai, H., Terada, H., Katata, G., and Yamazawa, H.
Preliminary estimation of release amounts of ^{131}I and ^{137}Cs accidentally discharged
from the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant into the atmosphere. *Jour. Nuc. Sci.*
Tech., 48, 1129-1134, 2011

[5] Yasunari, T., Stohl, A., Hayano, R. S., Burkhard, J. F., Eckhardt, S., and Yasunari, T.
Cesium-137 deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima
nuclear accident. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108, 19530-19534, 2011.

[6] 日本学術会議東日本大震災復興支援委員会放射能対策分科会. 放射能対策の
新たな一歩を踏み出すために－事実の科学的探索に基づく行動－. 日本学術会
議, 2012.

[7] 山澤弘実, 平尾茂一. 福島第一原発事故の大気を介した環境影響 環境影響
の全体像把握に向けた一歩. *日本原子力学会誌*, 53, 179-483, 2011

[8] 文部科学省 EOC の環境モニタリング班, 福島第一原子力発電所周辺放射線
量分布マップ作成プロジェクト
http://radioactivity.mext.go.jp/ja/contents/6000/5043/24/11555_0830.pdf

[9] 環境における人工放射能の研究, 気象研究所地球科学研究部環境・応用気象
研究部, 2012

[10] 村上悠紀雄, 團野皓文, 小林昌敏編. 放射線データブック. 地人書館, 1972.

[11] Firestone, R. B., and Shirley, V. S. eds. *Table of Isotopes*, 8th ed. John Wiley &
Sons.

[12] <http://agora.ex.nii.ac.jp/earthquake/201103-eastjapan/radiation/timeline>

[13] <http://www.pref.saitama.lg.jp/page/housyasenryou.html>