

氏名・(本籍)	フジワラ タケイ 藤原 泰誠 (兵庫県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲第理111号
学位授与の日付	平成30年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当(課程博士)
学位論文題目	海底熱水性硫酸塩鉱物を用いた電子スピン共鳴及び放射非平衡年代測定の高精度化と応用
論文審査委員	主査 教授 豊田 新 副査 教授 蜷川 清隆 教授 西戸 裕嗣 教授 兵藤 博信 教授 石橋 純一郎 (九州大学理学研究院・准教授)

論文内容の要旨

申請者氏名 藤原 泰誠

論文題目

海底熱水性硫酸塩鉱物を用いた電子スピン共鳴及び放射非平衡年代測定の高精度化と応用

海底における熱水活動によって形成される熱水鉱床の形成過程や成長速度、海底熱水活動域に生息する熱水活動に依存した化学合成生態系の進化を明らかにするために、タイムスケールが重要な要因となることが報告されはじめるようになり、海底熱水活動の年代測定の必要性が認識されるようになってきた。

この年代測定法として、これまで硫化鉱物や重晶石が用いられてきた。核種の半減期の差を利用した年代測定法の1つである硫化鉱物の U-Th 法は、核種の半減期が長いことため約 100 年～40 万年の広い年代範囲に適用できることが知られている。重晶石 (BaSO_4) を用いた放射非平衡年代測定法は、親核種ラジウム²²⁶の減衰を利用した ^{226}Ra - ^{210}Pb 法、 ^{228}Ra - ^{228}Th 法により 0～150 年程度までの年代範囲で議論が行われてきた。近年では電子スピン共鳴 (ESR) 法による重晶石の年代測定が有用であることが示された。

熱水性重晶石は、海底面から噴出する熱水に含まれるバリウムイオン (Ba^{2+}) と海水中に存在している硫酸イオン (SO_4^{2-}) との反応によって形成される。熱水中には、放射性核種であるラジウム (^{226}Ra , ^{228}Ra) が多量に溶け込んでおり、重晶石中のバリウムと置換して含まれる。熱水性硬石膏も同様に、噴出する熱水によりカルシウムイオン (Ca^{2+}) と硫酸イオンが反応することで形成され、硬石膏中のカルシウムにラジウムが置換し含有される。

ESR 年代測定法は、物質が環境中で受けてきた自然放射線による損傷を不対電子の量として ESR で検出し、自然放射線による蓄積線量 (総被曝線量) を推定する。その総被曝線量と一年間にその環境

中で受ける環境放射線量（年間線量率）を用いて、ESR年代を算出する。

ここで、ESR年代測定による結果の報告において、ESR測定の測定条件、総被曝線量の推定方法、年間線量率の算出方法について記す必要があるとされている。これまでに、熱水性重晶石のESR年代測定においては、適切なマイクロ波出力や信号の熱安定性が検討され、総被曝線量の推定に付加線量法が用いられてきた。年間線量率の算出には、放射線源として重晶石中のラジウムのみ考慮され、 β 線の飛程による線量率の補正、不十分ながら求められた α 線の欠陥生成効率を用いて、ラジウムの壊変による放射平衡を仮定した算出法が試みられてきた。しかし、年間線量率の算出において、実際に年代測定をした熱水性重晶石を用いて α 線の欠陥生成効率の検討が必要である。また、放射非平衡下では年間線量率が時間とともに変化するので、半減期1600年の ^{226}Ra と5.75年の ^{228}Ra のラジウムの放射非平衡を考慮した年代算出法の開発が必要である

本論文では、海底熱水性重晶石のESR年代測定法の確立を目指し、上記の2点について検討を行い、その結果を用いて実際の熱水活動の時期や寿命に関する議論に応用していくこと、また同様に硫酸塩鉱物である硬石膏の年代算出を試みることを目的とした。

まず、 α 線の欠陥生成効率の再検討を試みた。 α 線は重い粒子線で、その飛跡にそって高密度に電子正孔対をつくるため、不対電子の再結合の確率が高くなり、 β 線や γ 線と比べて欠陥の生成効率が小さくなる。そのため、 α 線の線量率には欠陥生成効率のファクターによる補正が必要とされている。この欠陥生成効率の検討に本研究では、実際に年代測定に用いた重晶石（若く推定された試料と古い試料）及び塩化バリウム水溶液と硫酸ナトリウム水溶液を混合させて作成した合成の重晶石を用いて、 He^+ イオン照射と γ 線照射実験により欠陥生成効率の検討を試みた。両照射をした重晶石はESR測定により、照射をしていない自然の試料に観測された信号と比較して、信号強度の増大が確認できた。それぞれの信号の線量応答から得られた傾きを用いて、合成した重晶石で 0.017 ± 0.001 、実際に年代測定した重晶石では、若い試料で 0.053 ± 0.006 、古い試料で 0.102 ± 0.022 の欠陥生成効率値が得られた。これまで年代測定を試みた試料の線量応答との比較から、多くの試料で欠陥生成効率0.053が得られた試料と同程度の傾きがみられたので、現状は0.053が熱水性重晶石の欠陥生成効率として妥当ではないかと

考えられる。

次に、ラジウムの壊変により、年間線量は一定でないためラジウムの放射非平衡を仮定する必要があると考えた。本研究では、分析試料のガンマ線計測から Th 系列の ^{228}Ra が検出されたので、U 系列と Th 系列ともに、親核種の壊変により生成する娘核種のそれぞれの線量率を合算したラジウムの放射非平衡を仮定した。これらの点に関して、年間線量率の時間変化についての式を導き、重晶石の ESR 年代の算出を行う計算方法を新たに開発した。

分析試料は、沖縄トラフ及び伊豆・小笠原の熱水活動域において、海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の研究船を用いた熱水活動域の調査航海において採取された熱水鉱石試料である。こうした航海において採取された熱水鉱石試料は、採取時に熱水が噴出していなかったチムニーや、熱水を噴出しているチムニー、マウンド試料など様々な熱水性鉱石試料を分析に用いた。

熱水性鉱石に含有する重晶石は、乳鉢で緩やかに砕いた後、化学処理によって重晶石以外の構成鉱物を溶解させ、重晶石を分離した。抽出した重晶石を原子力研究所において、 ^{60}Co 線源を用いてガンマ線照射を行い、ESR 測定をした。観測された ESR 信号は γ 線照射による吸収線量とともに増大した。同じ試料について、低バックグラウンド半導体検出器によって放射性核種の定量を行い、試料の年間線量率から、ESR 年代を算出した。

沖縄トラフ及び伊豆・小笠原弧から得られた重晶石の ESR 年代は、約 4 年～10000 年の年代幅を持ちました。これにより、数年～数百年の若い年代軸にも ESR 年代が適用できることが明らかになった。沖縄トラフでは、U-Th 法の適用が困難との報告がされており、ESR 年代測定法によって初めて組織的な海底熱水域の年代測定が可能となった。これにより、0～150 年までの範囲に適用できる重晶石の ^{226}Ra - ^{210}Pb 法、 ^{228}Ra - ^{228}Th 法との比較が可能となり、一度の熱水噴出により鉱石が形成したのではなく、複数回の熱水噴出が存在していたことが年代情報から示すことができた。また、鉱石試料の薄片観察から、結晶の大きさの異なる重晶石が散見でき、生成年代が違ふと考えられる重晶石が混合していることが考えられ、年代情報からの考察と同様の解釈が示せ、海底熱水鉱床の形成過程を復元できる可能性が示唆された。

次に、重晶石と同じ硫酸塩鉱物のひとつである硬石膏の年代測定において、ESR法と放射非平衡年代測定法により年代の算出を試みた。硬石膏は、形成されつつあるチムニーに含有しており、硫化鉱物や重晶石と同様に、熱水活動域にできる主要な鉱物で、低温の海水に接し温度が低下すると可溶性を持つが、熱水活動域に普遍的に形成し重晶石よりも普遍的に形成される。しかし、これまで熱水性硬石膏の年代測定に至った報告はなく、こうした硬石膏の年代測定が可能となれば、ほかの鉱物の年代やその年代法と組みあわせることで、熱水活動の変遷史をより詳細に議論できる可能性があると考えた。

本研究において、 ^{228}Ra - ^{228}Th 法により、熱水性硬石膏の生成年代をはじめ算出することができた。得られた ^{228}Ra - ^{228}Th 年代は0.6年～2.5年と若く、硬石膏は海水に可溶性のため、得られた年代と溶解度（速度）との関連について議論が必要であると考えられるが、熱水性硬石膏の年代測定が ^{228}Ra - ^{228}Th 法により可能となった。また、数か月ごとに同じ試料を用いたガンマ線測定により、経過時間によって得られる年代も同様の増加が見られたことから、得られる ^{228}Ra - ^{228}Th 年代は整合的であることが示された。

以上、重晶石のESR年代測定について、 α 線の欠陥生成効率とラジウムの放射非平衡を仮定した年代算出法の2点について改めて検討し、年代測定法として精度の向上ができ、重晶石のESR年代測定法を確立することができた。U-Th法が適用できない沖縄トラフにおいて、重晶石のESR年代測定法によって組織的な年代測定が可能となり、約4年～10000年のESR年代が得られた。本研究で、ESR年代は100年以下の比較的若い年代幅にも適用できることが明らかとなり、重晶石の放射非平衡年代との比較が可能となった。また、硬石膏の年代測定について、 ^{228}Ra - ^{228}Th 法により初めて硬石膏の年代算出に成功し、0.6年～2.5年の年代が得られた。本研究によって、重晶石のESR年代がより広い範囲に適用できることが明らかとなり、重晶石の放射非平衡年代や硫化鉱物のU-Th年代、そして硬石膏の生成年代を組み合わせることで、熱水活動の変遷史についてより詳細に議論が発展できる可能性が見いだせた。

発 表 論 文 :

T. Fujiwara, S. Toyoda, A. Uchida, J. Ishibashi (2017) Thermal stability of ESR signals in hydrothermal anhydrite, *Advances in ESR Applications* 33, 9-13.

S. Toyoda, T. Fujiwara, A. Uchida and J. Ishibashi (2016) ESR dating of sea-floor hydrothermal barite : Contribution of ^{228}Ra to the accumulated dose, *Geochronometria* 43 (2016), 201-206.

T. Fujiwara, S. Toyoda, A. Uchida, H. Nishido and J. Ishibashi (2016) The alpha effectiveness of the dating ESR signal in barite: possible dependence with age, *Geochronometria* 43 (2016), 174-178.

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, 369–386.

S. Toyoda, T. Fujiwara, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Nakai, A. Takamasa (2014) ESR dating of barite in sulfide deposits formed by the sea floor hydrothermal activities. *Radiat. Prot. Dosimetry* 159, 203–211.

豊田新, 藤原泰誠, 石橋純一郎, 中井俊一, 賞雅朝子 (2013) 海底熱水性重晶石の ESR 年代測定, 月刊地球号外, 62, 73-84.

審査結果の要旨

本論文では、海底熱水性重晶石の ESR（電子スピン共鳴）年代測定、及び海底熱水性硬石膏の放射非平衡年代測定を行った。重晶石の ESR 年代測定においては、手法として検討が不十分であった、 α 線による信号生成効率、及びラジウムの放射非平衡を考慮した年代算出法の 2 つの点について測定法の改善を行い、これらの検討の結果を踏まえて、沖縄海底熱水域に産する熱水性重晶石の年代を世界に先駆けて初めて求めた。また、同様に海底熱水域に産する硬石膏を用いた ESR 及び放射非平衡年代測定を初めて試み、世界で初めて放射非平衡年代測定に成功した。海底熱水活動の年代測定は、島嶼にある火山帯の火成活動の歴史を求められるという地球科学的側面のほか、海底と海水の間の物質循環、これらの熱水域にある生態系の進化、海底資源の評価のために重要である。

一連の研究の中で、合成の重晶石及び年代測定に実際に用いた海底熱水性重晶石を用いて、 α 線を模擬した He イオン照射、及び γ 線照射実験を行い、その結果を解析して、重晶石中に α 線によって生じる SO_3^- の信号の効率の、 γ 線照射に対する比を求めた。このことによって、重晶石内部の Ra 及びその娘核種による信号生成を正確に考慮することができるようになった。次に、Th 系列の Ra がこれまで年間線量率において考慮されていなかったが、これを放射非平衡まで考慮して年代を算出する計算手法を開発した。これら 2 点をもって、重晶石の ESR 年代測定手法を確立し、これを適用して沖縄海底熱水域及び伊豆・小笠原海底熱水域のから採取された鉱石に含まれる重晶石の年代を求め、初めて組織的にこれらの地域の年代を明らかにした。

また、同じく硫酸塩鉱物である硬石膏の ESR 及び放射非平衡年代測定を試みた。ESR 年代測定に関しては、基礎的な実験を行って年代測定に用いられることを確認したが、分析した試料は若すぎて、実際に年代は求められなかった。一方、Ra の非平衡年代測定について初めて成功し、年代を求めることができた。

本論文が学術的な価値をもつと認められること、これらの一連の研究を行う際に必要とされる高度な知識、技術を習得していること、手法の実験的また理論的問題点を工夫して解決する能力を持っていること、一連の研究成果について英文、和文で学術論文を執筆し、国内学会、国際学会で発表していること、社会において有用となる学識、倫理観を持っていると判断されること等、学位授与の基準を満たしていることを確認した。

また、これらの点をすべて整理した上で、順序立てて学位論文を執筆し、公聴会において発表を行い、質問に対する受け答えを適切に行うことができた。

以上により、最終試験に合格と判断し、学位を授与するのにふさわしいと認める。

