

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

2018

岡山理科大学大学院

理学研究科

材質理学専攻

藤原 泰誠

Abstract

The time scale of sea-floor hydrothermal activities is an important issue to clarify the processes of ore formation and on the evolution of the biological systems sustained by the chemical species arising from hydrothermal activities. For this purpose, radioactive disequilibrium dating methods such as U-Th for sulfide minerals, ^{226}Ra - ^{210}Pb and ^{228}Ra - ^{228}Th methods for hydrothermal barite have been used, while the ESR (electron spin resonance) method for barite has been proposed and developed recently.

Sulfate minerals of barite (BaSO_4) and anhydrite (CaSO_4), ESR, ^{228}Ra - ^{228}Th , and ^{226}Ra - ^{210}Pb methods were applied. Quite Ra concentrations high in barite shows overlapping of age range for ESR dating with those of these disequilibrium methods. Further, the ESR dating of barite covers the age range over 150 years up to several thousand years, filling the age gap of the maximum age limit of ^{226}Ra - ^{210}Pb method and the minimum age, down to thousand years by U-Th method.

The alpha effectiveness value (k-value) for the ESR signal due to SO_3^- in barite was revised by comparing the dose responses of the signal intensities to gamma rays and to 4 MeV He^+ ion doses in natural sea-floor hydrothermal barite samples actually used for dating. It is the most important feature of hydrothermal barite in the aspect of dose rate estimation that the only source of the radiation is internal radium. Consideration of radiation non-equilibrium of radium for ^{226}Ra and ^{228}Ra were calculated so that the dose rate can be obtained in the case of radioactive disequilibrium. ESR, ^{228}Ra - ^{228}Th , and ^{226}Ra - ^{210}Pb methods were applied to barite extracted from the sea-floor hydrothermal sulfide deposits in the Okinawa Trough

and in the Izu-Bonin Arc.

The first successful dating results were obtained for hydrothermal anhydrite using the ^{228}Ra - ^{228}Th method in the present study, being 0.6-2.5 years, where the ages consistently increase with waiting time in monthly scales. These young ages are consistent with the fact that anhydrite is unstable due to high solubility at low temperature in sea water. The ESR ages of these samples were unfortunately found to be too young to be appropriately estimated.

目次

第 1 章 序論	…	1
1.1 海底熱水活動	…	2
1.2 年代測定	…	3
1.2.1 放射非平衡年代測定	…	3
1.2.2 U-Th 法	…	7
1.2.3 重晶石のラジウムに関する非平衡年代測定	…	9
1.3 電子スピン共鳴	…	14
1.3.1 ESR 年代測定法	…	17
1.3.2 総被曝線量 D_E	…	18
1.3.3 年間線量率 D	…	20
1.3.4 欠陥生成効率 (k)	…	21
1.3.5 含水率による補正	…	22
1.4 熱水性重晶石の ESR 年代測定	…	22
1.4.1 熱水性重晶石	…	23
1.4.2 重晶石中の ESR 信号と年代測定への可能性	…	24
1.4.3 重晶石の ESR 測定条件	…	25
1.4.4 信号の熱安定性	…	26
1.4.5 熱水性重晶石の年間線量率	…	27
1.4.6 α 線の欠陥生成効率の検討	…	28
1.5 本研究の目的	…	29
第 2 章 重晶石の年代測定法を確立するための基礎実験	…	31
2.1 α 線の欠陥生成効率の再検討	…	32

2.1.1 分析試料	… 32
2.1.2 実験方法	… 33
2.1.3 結果と考察	… 35
2.1.4 まとめ	… 40
2.2 ラジウム (^{226}Ra , ^{228}Ra) の放射非平衡を考慮した年代の計算	… 40
第3章 熱水性重晶石の年代測定の熱水活動研究への適用	… 44
3.1 試料採取地 (沖縄トラフ及び伊豆・小笠原弧)	… 45
3.2 分析試料	… 48
3.3 試料の処理 (重晶石の抽出)	… 49
3.4 ESR 測定	… 52
3.4.1 熱水性重晶石に観測された信号	… 52
3.4.2 信号の線量応答	… 53
3.4.3 放射性核種の定量	… 54
3.4.4 重晶石の ESR 年代測定結果	… 54
3.5 重晶石の放射非平衡年代測定	… 55
3.6 議論	… 56
3.6.1 沖縄トラフの年代分布	… 56
3.6.2 伊豆・小笠原弧の年代分布	… 57
3.6.3 鉍石試料 (重晶石) の産状と年代	… 58
3.6.4 年代測定法による重晶石の年代値比較	… 59
3.6.5 初期の $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ 比	… 60
3.6.6 同一鉍石内の年代差	… 62
3.6.7 鉍石の薄片観察	… 66
3.7 まとめ	… 67

第4章 熱水性硬石膏の年代測定を試み	…	75
4.1 熱水性硬石膏	…	76
4.2 硬石膏の年代測定の可能性	…	76
4.3 分析試料	…	78
4.3.1 硬石膏の分離	…	80
4.4 熱水性硬石膏の ESR 測定	…	81
4.4.1 熱水性硬石膏の ESR スペクトル	…	82
4.4.2 ESR 信号の熱安定性	…	84
4.5 熱水性硬石膏の放射非平衡年代測定	…	87
4.5.1 硬石膏の ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代及び ^{228}Ra - ^{228}Th 年代	…	89
4.5.2 時間の経過による ^{228}Ra - ^{228}Th 年代の変化	…	90
4.5.3 議論	…	92
4.5 まとめ	…	92
第5章 総括	…	94
謝辞	…	96
引用文献	…	97
参考文献	…	101

第 1 章
序論

1.1 海底熱水活動

1970年代に、海底熱水活動が発見され始め、海底熱水活動の存在が明らかになった。海底熱水活動によって、地下に浸み込んだ海水がマグマにより熱せられ高温の熱水を生じる。生成された熱水は岩石との反応によって多くの元素を溶解し、熱水活動域は大量の熱とともに大量の物質を海洋へ供給する場となっている。こうした熱水活動による元素の供給の過程は、地球規模における物質循環や地質学的なタイムスケールにおける海洋環境変動（化学組成）にも影響を与えていることがわかってきた。地殻から海洋への物質移動の出口である海底熱水活動域は、高温の熱水が低温の周辺の海水によって冷却されることによって硫化物や酸化物が沈積するほか、海水中の硫酸イオンとの反応により硫酸塩鉱物が晶出する。これによって、熱水噴出孔周辺には煙突状（チムニー）あるいはマウンドのような熱水鉱石から構成される塊が蓄積していく。また、熱水噴出口周辺には豊かな生物群集が発生しており、陸上の生物の光合成に対して、その生物群集は化学合成による一次生産に依存していることが明らかになった。

地殻から海洋への物質移動の出口である海底熱水活動域は金属濃集の場であるだけでなく、熱水循環により供給される物質は化学合成生態系の栄養供給源であり、熱水活動域に生息する化学合成生態系の繁栄を支えている（e.g. Van Dover, 2000）。これらの熱水活動域に生息する化学合成生態系や沈積する熱水鉱石の量は、熱水活動によりもたらされる物質や熱に依存するため、それらの供給量及び熱水活動の寿命を見積もることは重要であると考えられ、また、熱水活動による物質の供給量を知ることは、地球化学における物質循環と長期的な環境変動を知る上で重要である。一方、海底熱水系の研究が多角的になるにつれて、その時間変化が議論のテーマになってきたこと、熱水活動の急激な変遷が観察される例が増えてきた（Cowen et al., 2004）こと、熱水鉱床の形成過程を考えると、数千年というオーダーのタイムスケールが必要になる可能性があること（Richards and Noble, 1998）、そして、熱水活動に伴う化学合成生態系の進化の議論（小島ほか, 2009）にタイムスケールが必要になってきたことなどから、海底熱水系の

年代測定の必要性が認識されるようになってきた。

1.2 年代測定

熱水活動のタイムスケールを明らかにするために、熱水活動によって熱水から沈殿・生成した鉱物を用いた年代測定の研究が進められ、海底に形成した鉱石に含まれる硫化鉱物や重晶石が用いられてきた。放射非平衡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、親核種の半減期が長いこと約 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、親核種ラジウムの減衰を利用して 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。

1.2.1 放射非平衡年代測定

放射非平衡年代測定法は、放射壊変系列における放射性核種の半減期の差を利用して、年代を測定する手法である。

U 系列、Th 系列の放射性核種はアルファ崩壊、ベータ崩壊を繰り返して壊変し、最終的に安定な鉛の同位体になる (図 1.1)。これらの核種の壊変間で、トリウム、ラジウム、ラドンなど化学的な性質の異なる放射性核種を経過する。それら核種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。

ある系に対して放射非平衡が生じた年代を 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、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 における数とし、 λ は壊変定数とする。

$t = 0$, $N = N_0$ 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 $t = 0$ における親核種 N の値である。 壊変定数 λ は放射性核種により異なる。

λ は半減期 T と、以下の関係にある。

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

また、放射壊変によって生成した娘核種の数を N_d とすると、娘核種 N_2 全体の時間変化は次のように表される。

$$N_d = N_2 - N_{20}$$

N_{20} は $t = 0$ における娘核種 N_2 の値である。

現在の時間 t_{20} を 0 とし、過去に遡って時間を数える時間軸を考える。 時間 t の間に娘核種 N_d が生成される数はその間に壊変する親核種の数に等しいので、以下の関係式で表される。

$$N_d = N_0 - N$$

これより、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。

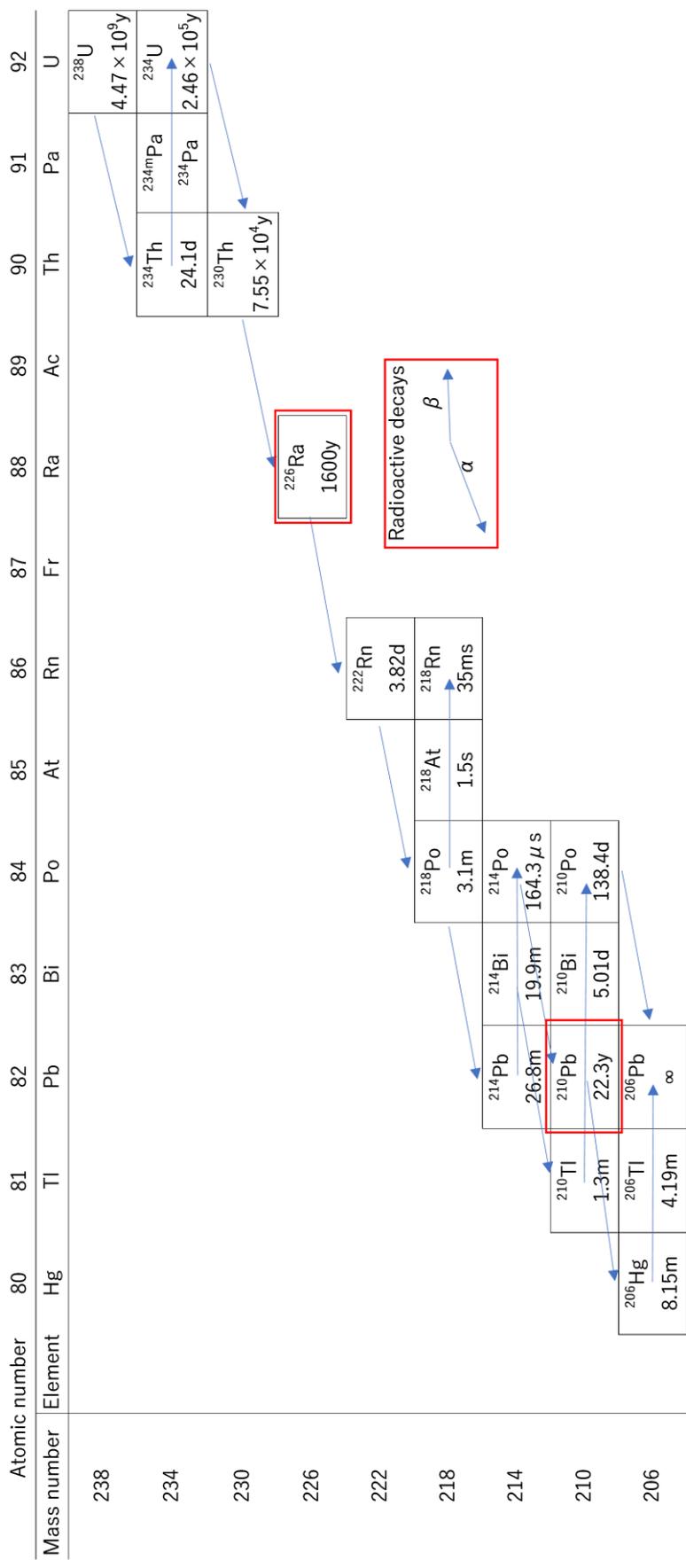


图 1.1a 放射衰变系列 (U 系列)

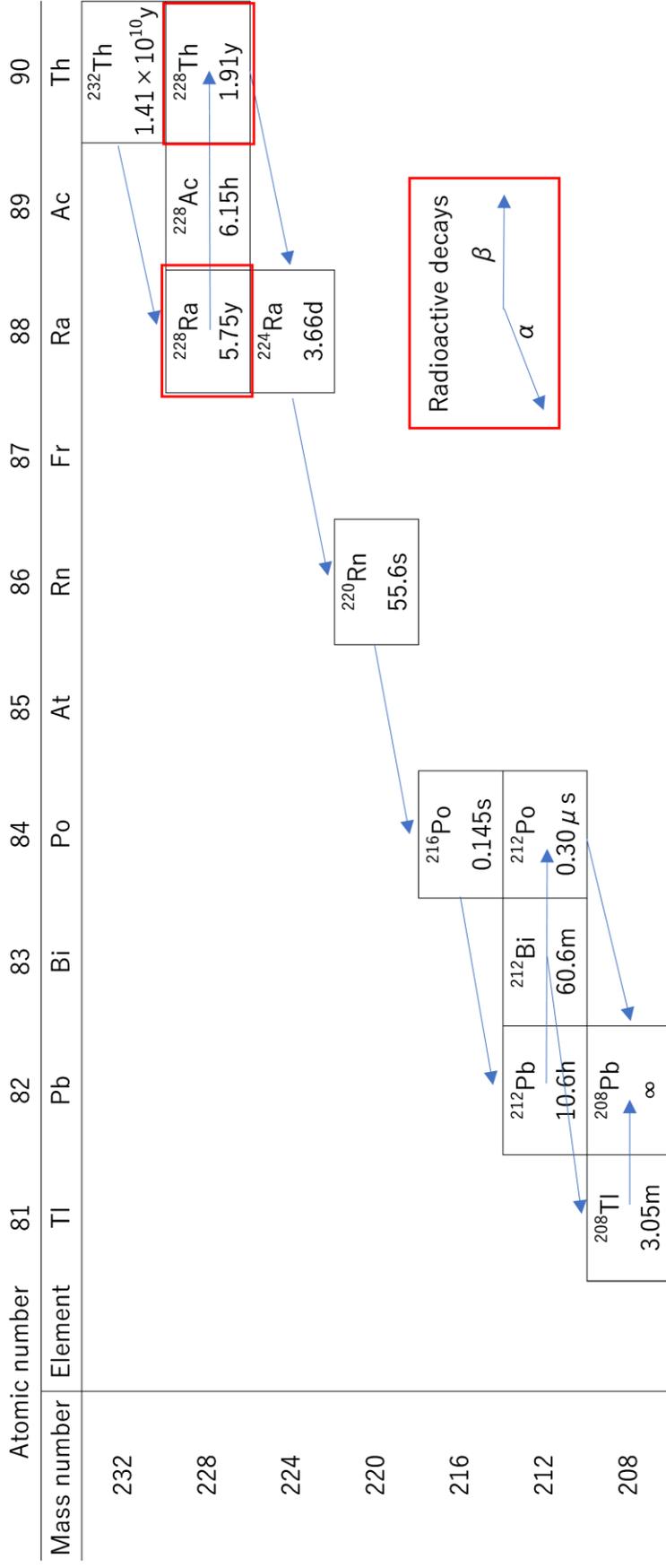


图 1.1b 放射衰变系列 (Th 系列)

1.2.2 U-Th 法

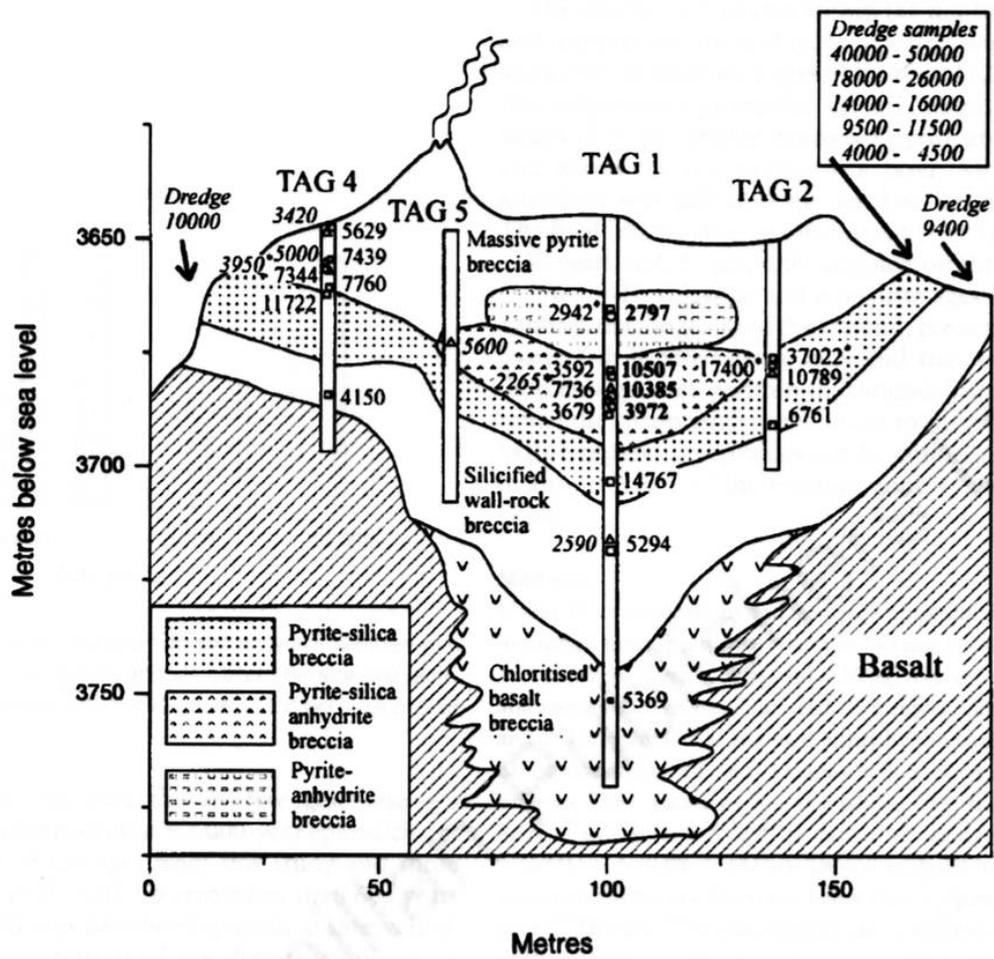
珊瑚や石灰石などで成長・生成される鉱物中には、 ^{230}Th が含まれにくく、U が含まれやすいという特徴がある。ウラン系列の核種は安定な核種に到達するまでに多くの放射性核種を辿る。 ^{238}U と比べ娘核種の半減期が圧倒的に短いことから、様々な親娘核種のペアを用いた放射非平衡年代測定に利用される。鉱物に含まれるウランが放射壊変し、壊変系列中の親核種 ^{238}U と娘核種 ^{230}Th の放射能比を利用するのが U-Th 放射非平衡年代測定である。

^{230}Th は、時間経過とともに親核種 U からの壊変によって娘核種として再び生成され、 ^{234}U と ^{230}Th では、 ^{230}Th の量が 0 になってから再び放射平衡に到達するまでには約 50 万年かかる。 ^{238}U の半減期(4.468×10^9 年)は ^{230}Th の半減期(7.52×10^4 年)に比べて圧倒的に長いので、 ^{230}Th の壊変期間ではほぼ一定と考えてよい。また、 ^{238}U と ^{234}U の間で永続平衡であればそれらの放射能比は 1 とみなしてよい。このとき、親核種と娘核種の放射能比として以下の関係が成立する。

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

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。

同様の条件が成立していることを仮定して、大西洋中部の TAG マウンドの堆積物に含まれる硫化鉱物の年代測定に U-Th 法が適用された報告がある (You and Bickle, 1998)。海底熱水起源の鉱物のいる。この報告では、図 1.2 のマウンド断面図にあるように、中層に 3 年以上を示す年代が得られ、その上下には約 3 千年の年代を示す鉱体の広がりが見られ、中層から上下に鉱化作用が時間的に広がっていったことが示唆され、このマウンドの領域内において 3 年以上持続する熱水活動の履歴が示された。



⊠ 1.2 TAG mound, Mid-Atlantic Ridge (You and Bickle, 1998)

1.2.3 重晶石のラジウムに関連する非平衡年代測定

海底熱水起源の重晶石は放射性核種のラジウムがバリウムに置換して取り込まれる。重晶石に取り込まれたラジウムの壊変を利用して、重晶石が生成されたときを $t=0$ として年代が計算される。熱水性重晶石に取り込まれたラジウムは図 1.2 の壊変系列図にあるように、U 系列では ^{226}Ra は ^{210}Pb を経て最終的に安定な娘核種に至る。

これを微分方程式で示すと、

$$\frac{dN_1}{dt} = \lambda_1 N_1$$
$$\frac{dN_2}{dt} = -\lambda_2 N_2 + \lambda_1 N_1$$

のように示せる。

ここで、

$N_1=^{226}\text{Ra}$: 放射性核種 ; 放射能($t=0$)

$N_2=^{210}\text{Pb}$: 放射性核種 ; 放射能($t=0$)

λ_1 : ^{226}Ra の壊変定数 ($4.33 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}$)

λ_2 : ^{210}Pb の壊変定数 ($3.11 \times 10^{-2} \text{ yr}^{-1}$)

数年の期間では、半減期が 1600 年の ^{226}Ra は平衡とみなせる。つまり、 ^{226}Ra の数は一定である。よって、 N_2 の初期値が 0 と仮定すると、

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

したがって、U 系列の ^{226}Ra - ^{210}Pb 法では、放射能比 $r(\text{Pb})$ は、

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

年代 t は、

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

と表される (図 1.3).

同様に Th 系列では, ^{228}Ra は ^{228}Th を経て最終的に安定な ^{208}Pb へと壊変する.

ここで,

$N_1 = ^{228}\text{Ra}$: 放射性核種 ; 放射能($t=0$)

$N_2 = ^{228}\text{Th}$: 放射性核種 ; 放射能($t=0$)

λ_1 : ^{228}Ra の壊変定数 ($1.21 \times 10^{-1} \text{ yr}^{-1}$)

λ_2 : ^{228}Th の壊変定数 ($3.62 \times 10^{-1} \text{ yr}^{-1}$)

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.

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

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

^{228}Ra - ^{228}Th 法における, 放射能比 $r(\text{Th})$ は,

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

年代 t は,

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

と表される (図 1.4).

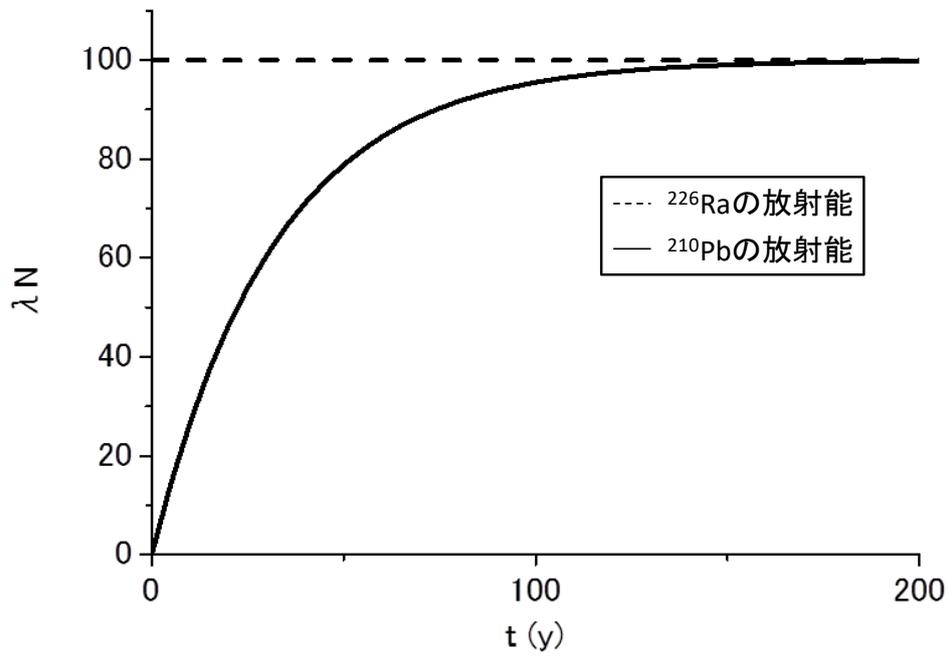


図 1.3a 時間経過による放射能 (^{226}Ra - ^{210}Pb 法)

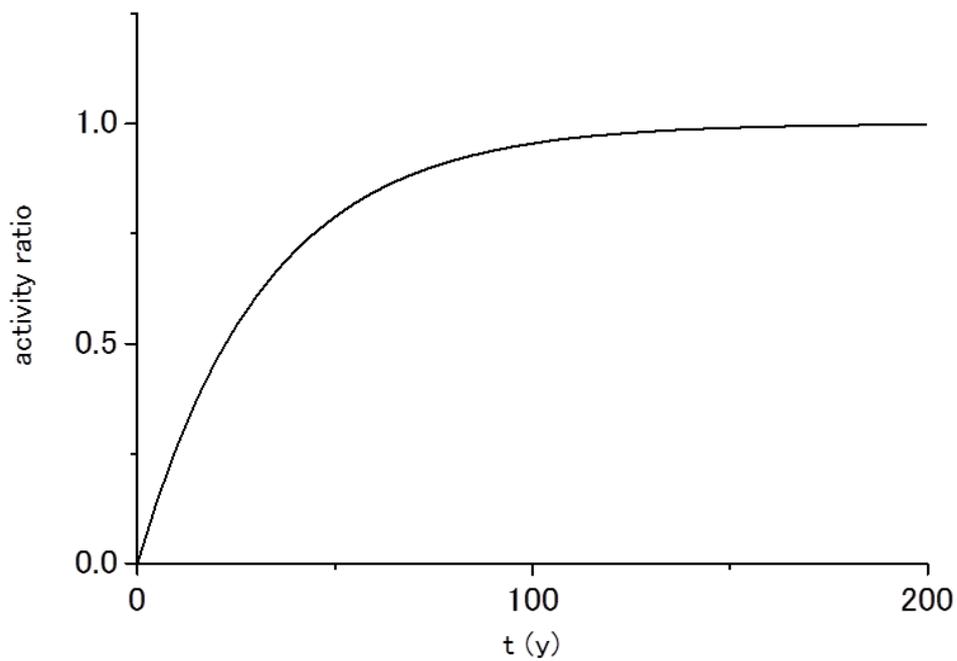


図 1.3b 放射能比と年代 (^{226}Ra - ^{210}Pb 法)

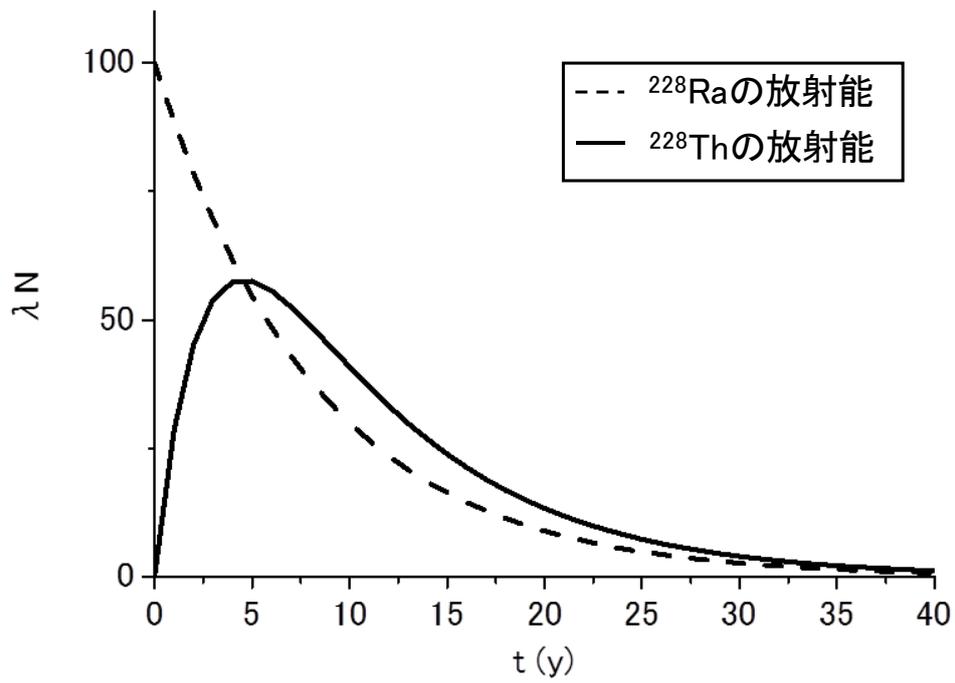


図 1.4a 時間経過による放射能 (^{228}Ra - ^{228}Th 法)

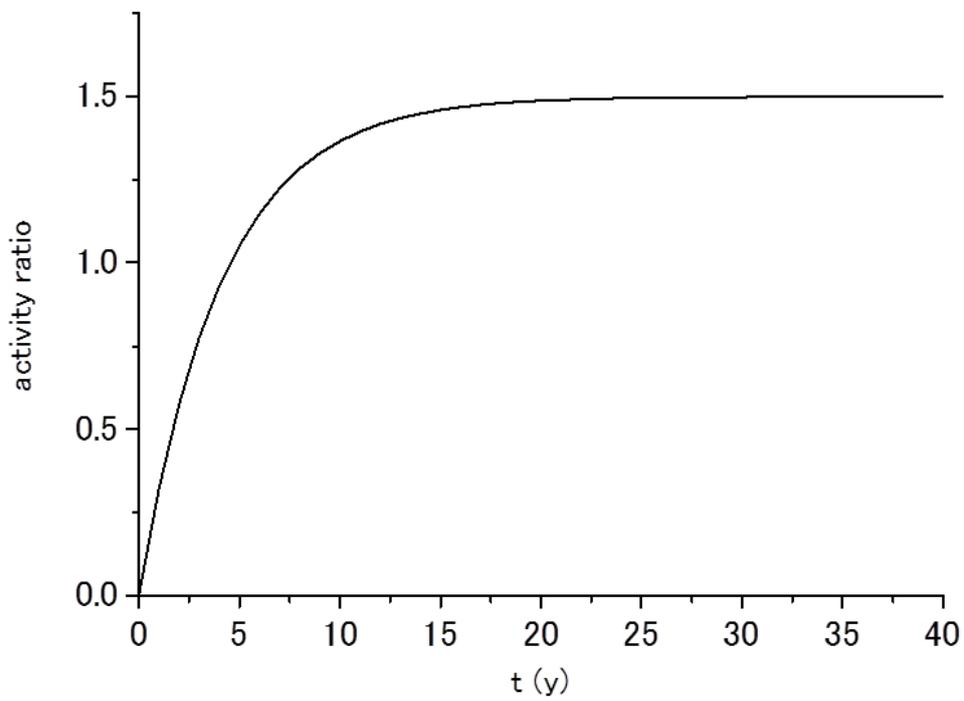


図 1.4b 放射能比と年代 (^{228}Ra - ^{228}Th 法)

重晶石の ^{228}Ra - ^{228}Th 法は、バンクーバー沖のファン・デ・フーカ海嶺から採取された重晶石が豊富なチムニー（熱水噴出孔）に適用されている(Grasty et al., 1988). この報告では、チムニーから 3~6 年の ^{228}Ra - ^{228}Th 年代が得られ、年代情報から 1 年あたり 6cm の沈積・成長していることが示された. また、 ^{226}Ra - ^{210}Pb 法は Noguchi et al., (2004) によって重晶石に適用が試みられた. この報告では、化学処理によりチムニーから重晶石を単離して、正確な生成年代測定が可能となったことが報告されている. この ^{226}Ra - ^{210}Pb 法を用いて、沖縄トラフ伊是名海穴 HAKUREI サイトから採取された重晶石チムニーの生成年代が求められ、8.1~73 年の ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代が得られている. 得られた生成年代と Sr/Ba 比からチムニーの外側に重晶石が再沈積されることが示唆され、チムニー形成に関して議論された (Noguchi et al., 2011). 重晶石の放射非平衡年代測定は、 ^{226}Ra - ^{210}Pb 法では測定時から約 150 年未満の試料であれば年代算出は可能で、 ^{228}Ra - ^{228}Th 法は、測定時から約 15 年未満の試料であれば年代算出に用いることができる.

1.3 電子スピン共鳴の原理 (ESR : Electron Spin Resonance)

ESR は、物質中の不対電子を検出する測定法である。自然放射線により対電子として存在している物質中の対電子の一部が弾き飛ばされることで不対電子が生成される。電子はスピン角運動量を持っており自転しているため電子の周囲には磁界が生じるが、化学結合においては、パウリの排他原理により、互いに逆向きのスピンをもつ電子が対になって存在することで、磁気モーメントが打ち消されてしまう。しかし、不対電子においては、磁場中に置かれると量子化された磁気モーメントの向きに依存して、そのエネルギーレベルがゼーマン分裂をするため、そのエネルギーレベルの差と等しいマイクロ波を吸収し、2つのエネルギー準位間の遷移が起こる (図 1.5)。共鳴条件は、エネルギー準位間の差がマイクロ波のエネルギーに等しい時で、

$$h\nu = g\beta H$$

である。ここで、 h はプランク定数 : $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ [J} \cdot \text{s]}$, ν はマイクロ波の周波数 : $\nu \text{ [Hz]}$, β はボーア磁子 : $\beta = 9.274 \times 10^{-24} \text{ [J/T]}$, H は磁場 : $H \text{ [T]}$ とする。 g は g 値とも呼ばれる ESR 分光学における構造や電子状態に関する系に特有な因子ことである。自由電子に対して、格子欠陥やラジカル特有の分光学的因子で、軌道運動をしない孤立電子の場合に相対的補正を加えた値 $g = 2.0023$ をとるが、不対電子自身の軌道角運動量や他の電子からの影響を全て含んだ値の和として表されるため、2 に近い様々な値をとる。また、 g 値は不対電子の置かれている状態によって決まる値なので、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つため、 g 値によって不対電子の種類を同定することができる。

ESR 測定においては、試料を試料管に入れ、電磁石の間におかれたマイクロ波空洞共振器に挿入して、磁場をスキャンしマイクロ波の吸収を測定する。通常の分光法では光の周波数をスキャンするが、ESR においては、試料を挿入した空洞共振器と共振するマイクロ波の周波数を変えられないため、磁場の値を変化させる。また、検出感度を上げ

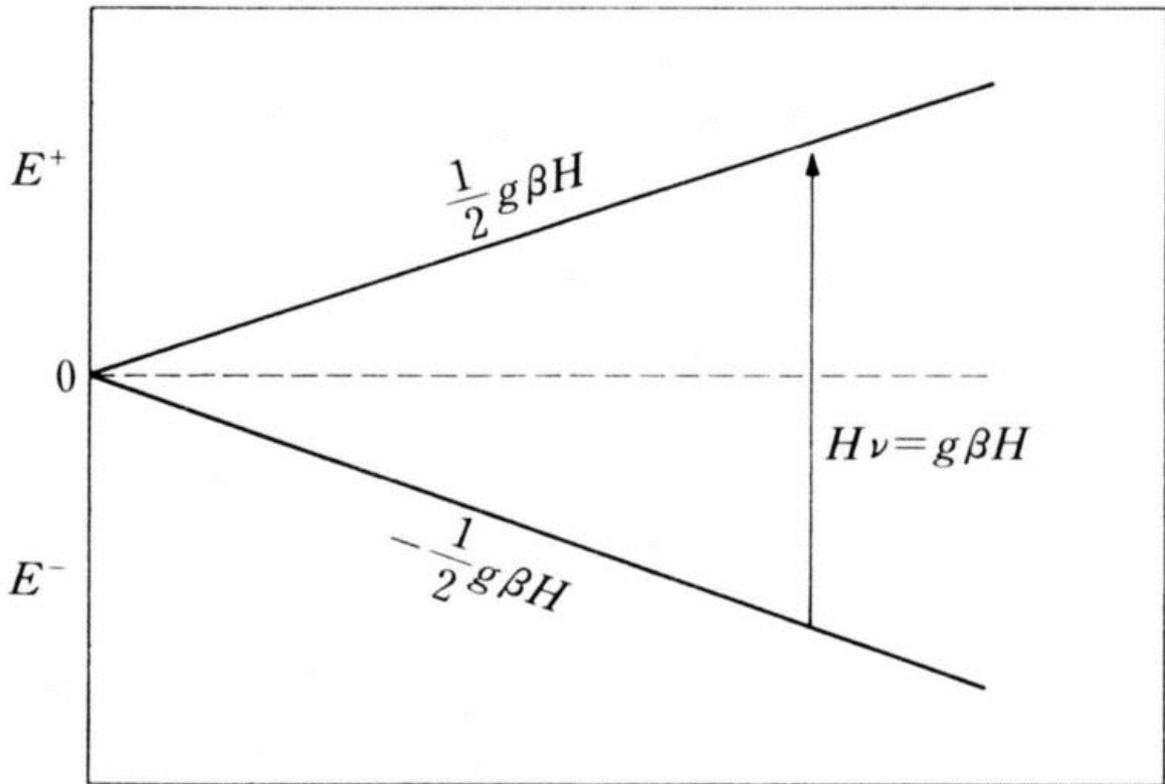


図 1.5 磁場強度に対する電子スピンのゼーマンエネルギー状態の変化

るために磁場変調を行う。これは、電磁石の磁場を高速で変動させ、この変動に追従する信号の成分のみを取り出す方法であるが、このために、記録されるスペクトルが、吸収波形の微分となる。求められる不対電子の量は、本来この微分波形を積分して吸収波形に戻しさらに吸収部分の面積を積分する必要がある。しかし、通常は、年代測定を行うような濃度の低い場合、吸収波形の形状は変化しない。スペクトルの加算性は微分操作を行っても成り立つので、微分波形であっても同様の方法で強度を測定すれば、その信号強度は不対電子のスピンの量（数）と比例することになる。

使用した ESR 装置（ホモダイナ型 ESR 装置、図 1.7）は、マイクロ波回路が比較的簡単で操作方法も単純であるうえに、感度が良好である。使用されているマイクロ波周波数 ν は 8.8~9.6GHz 帯で空洞共振器の共振周波数に設定されている。通常、200~600mW 程度の出力を有するマイクロ波発生器が使用されている。発振周波数の安定性を 1×10^{-6} 以下に保つために、磁場変調周波数 ν_M とは異なる周波数 ($\nu_{AFC} : 70\text{KH}$

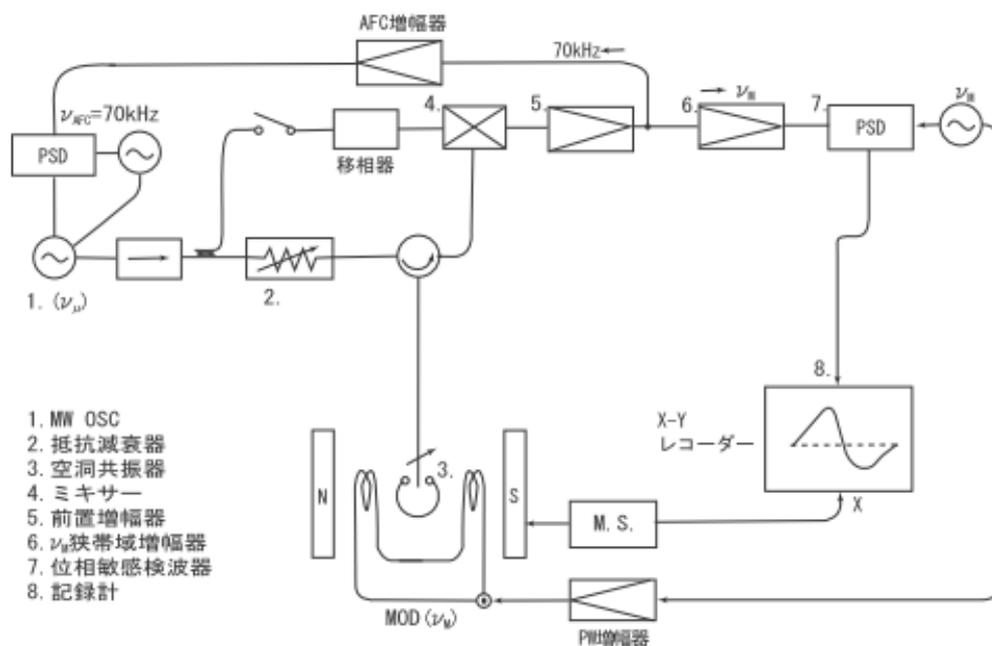


図 1.6 ESR 装置の回路構成

z) で搬送波 ν_μ は周波数変調されている。マイクロ波出力は、発振条件安定化のために挿入されている単向管 (isolator) 通過後、2 つに分岐される。主出力は図 1.6 の 2 の抵抗減衰器 (attenuator) によって目的とする電力に調整され、試料挿入部である 3 の空洞共振器 (cavity resonator) に導かれる。このときアイリス (coupling iris : 調節孔) により反射が最小になるように調整される。共振器内では、共鳴条件を満足したときエネルギーの授受が行われ、それとともにマイクロ波の反射成分中に ν_M 成分と ν_{AFC} 成分が現れる。これらは搬送波 ν_μ とともに 4 のミキサー (mixer) に導かれる。

一方、分岐した参照 (reference) マイクロ波は移相器 (phase shifter) によって、共振器からきた信号マイクロ波と位相が合うように調整される。ミキサー内のダイオードによってマイクロ波は検波され、 ν_M および ν_{AFC} のような低周波成分のみが出力として取り出され、5 の前置増幅器 (pre-amplifier) によって増幅される。5 の出力はフィルター回路によって ν_M , ν_{AFC} 各周波数に分割され、 ν_{AFC} 成分は AFC (automatic frequency control) 回路に、また ν_M 成分は分光計の ν_M 成分狭帯域増幅器で増幅される。これは 7 の位相敏感検波器 (PSD : phase sensitive detector, または lock-in-

amplifierともよばれる)によって直流に交換され、8の記録計のY軸に印加される。X軸は磁場の強さに対応する電圧によって駆動される。このようにしてESR信号が得られる。



図 1.7 ESR 装置

使用した ESR 装置

装置： 日本電子製 PX2300

発信器： ガンダイオード発振器

検波方式： ホモダインミキシング方式

基準周波数： 8.75～9.65 GHz

キャビティモード： TE₀₁₁円筒形

感度： 7×10^9 spins / 0.1 mT

(100 kHz 磁場変調)

最大磁場： 650 mT

温度可変： -170～199°C

1.3.1 ESR 年代測定法

自然放射線の電離作用による損傷を利用した年代測定法である。電離した電子の一部は格子欠陥や不純物に捕獲され、比較的安定な状態の不対電子として生成・蓄積されていく。生成・蓄積された不対電子の量を ESR 信号強度として自然放射線による総被曝線量を推定し、物質がその環境で1年あたりに浴びる線量率により年代を推定する手法が ESR 年代測定法である。ESR 法では試料の状態に影響を与えずに測定することができるので、放射線損傷という年代に関連した情報が失われることなく読み取ることができる。

この ESR 年代測定法の可能性は Zeller (1967)により示され、その後 ESR を用いて初めて鍾乳石の年代測定が行われ (Ikeya, 1975)、ESR 年代測定が実際に可能であること

• 炭酸塩	➡	鍾乳石、貝、サンゴ、有孔虫
• リン酸塩	➡	骨、歯(エナメル)
• 珪酸塩	➡	石器、火山岩や断層ガウジ(石英)
• 硫酸塩	➡	石膏

図 1.8 適用試料

が立証されてきた。これを機に、ESR 年代測定が広く第四紀をカバーするのできる年代測定法として有効であることや、測定可能な試料の種類が多いことが注目されはじめた。測定可能な試料が多いというのは、自然放射線により増加する欠陥が ESR で観測される試料であれば、原理的には年代測定が可能であるとされている。これまでに、実際に年代測定が行われている試料を図 1.8 に示す。炭酸塩を用いて ESR 年代測定法の普及が進み、考古試料の骨や、歯のエナメル質を構成するヒドロキシアパタイト、また珪酸塩鉱物は断層活動の年代測定に用いられている。

また、ESR 年代測定により求められる年代の意味は、欠陥が蓄積しはじめるときなので、年代測定に用いる試料によって異なる。サンゴや貝、有孔虫などの炭酸塩鉱物、骨や歯などのリン酸塩鉱物は骨格形成時、鍾乳石や石灰華などの炭酸塩鉱物、硫酸塩鉱物の石膏などの二次鉱物は結晶が析出したときから欠陥が蓄積されはじめる。火山噴出物や加熱された石器などの考古試料は、熱により蓄積されてきた欠陥がリセットされる。断層ガウジでは、断層運動による応力や熱によるリセットが起こる。

1.3.2 総被曝線量 D_E

物質が自然放射線を受けると、その電離作用により電子-正孔対が生成する。生成したものの多くは再結合して対電子の安定な状態に戻るが、格子欠陥や不純物によって捕獲された状態が熱的に安定であれば、時間とともに自然放射線を受け、不對電子が蓄積していくことになる。そして、この生成・蓄積した不對電子を検出することによって、

受けた自然放射線量の総量（総被曝線量）を求めることができる。

受けた放射線量に対して、この生成・蓄積する不対電子の量の割合（感度）は試料によって異なってくる。鉱物が同じであってもその生成環境が異なると感度が変わるので、通常は人為的にガンマ線を照射し、増加する不対電子の量（ESR 信号強度）を調べ、その増加量から自然放射線による総被曝線量(D_E)を推定する。

図 1.9 は、人為的に放射線を照射することにより増大する信号強度を示す。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、信号強度と被曝線量が比例するなら、

$$\frac{I_{(Q)}}{I_0} = \frac{(D_E + Q)}{D_E}$$

と書くことができる。 Q に対する二次または高次の項まで含めた式、

$$I_{(Q)} = I_0 (1 + aQ + bQ^2 + \dots)$$

で生成曲線を近似し、 $I(Q)=0$ となる Q を求めるか、または飽和曲線

$$I_{(Q)} = I_\infty (1 - \exp^{-a(Q-D_E)})$$

に合うように、最小二乗法により D_E を求める。以上の過程で検出された ESR 信号強度から年代に比例する自然放射線の総被曝線量を求めることができる。被曝線量（吸収線量）の単位はグレイ (Gy) で、これは物質 1 kg につき 1 J の仕事に相当するエネルギーが与えられるときの吸収線量をいう (1Gy=1J/kg)。

試料の総被曝線量と年間線量率が求められれば、年間線量率が一定であるとしてよければ、自然放射線による年間線量率を D (mGy/y) とすると、割り算によって次のように年代が得られる。

$$T[\text{ky}] = \frac{D_E [\text{Gy}]}{D [\text{mGy}/\text{y}]}$$

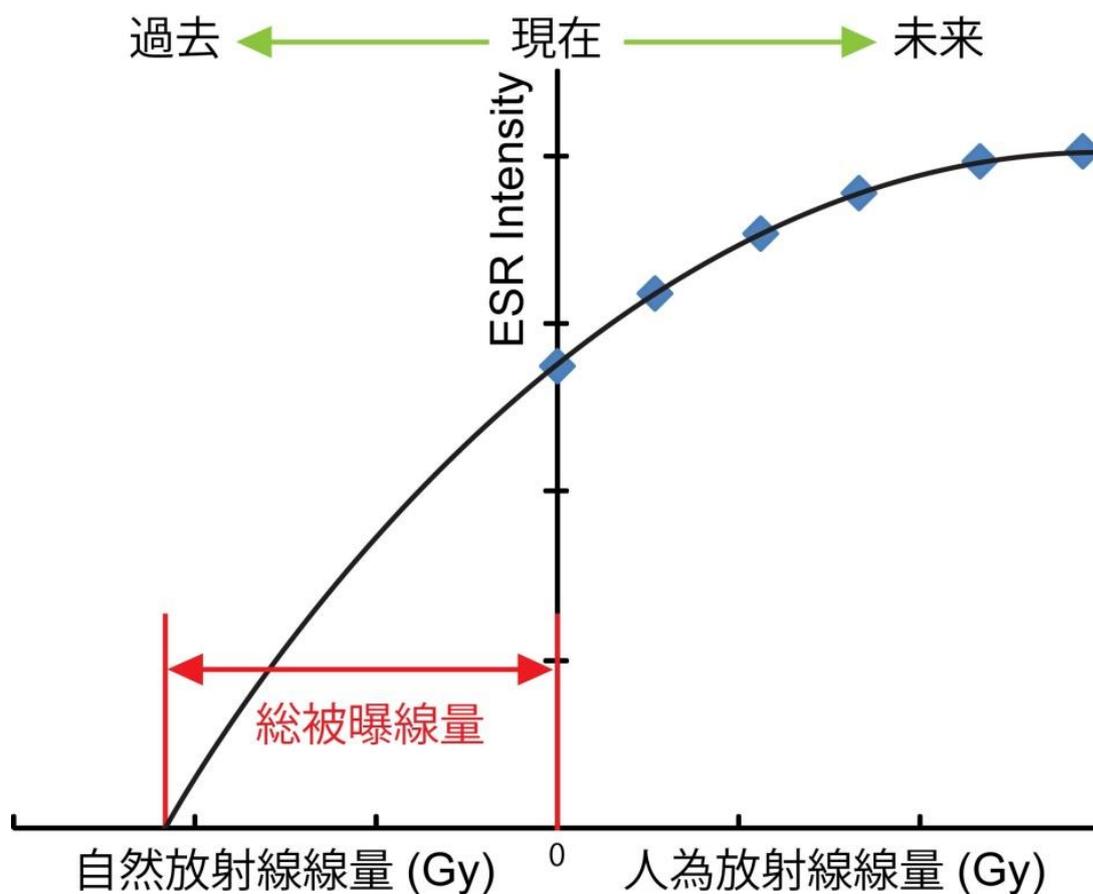


図 1.9 人為的に放射線を照射し ESR の信号強度から採取時までを受けた総被曝線量を推定

と求められる。自然放射線の線量評価には、試料の置かれた状況を考慮し、試料自身の持つ放射性元素からの α 線、 β 線、 γ 線による内部放射線と、外部から入ってくる外部放射線を考える。

1.3.3 年間線量率 D

自然放射線による損傷を利用した ESR 年代測定法における重要な課題として、自然放射線による年間線量率の評価がある。年間線量率は、試料（鉱物）がその環境中で浴びる（吸収する）放射線の量のことで、自然放射線に含まれる、ウラン、トリウム、及びその娘核種からの α 線、 β 線、 γ 線、 ^{40}K からの β 線、それに加えて宇宙線、これらの総量からなり、

$$D = kD_{\alpha} + D_{\beta} + D_{\gamma} + D_{cos}$$

と表される。

ここで、 $D\alpha$ 、 $D\beta$ 、 $D\gamma$ 、 D_{cos} はそれぞれ α 、 β 、 γ 線及び宇宙線による年間線量率であり、 k は単位線量あたりの α 線による欠陥生成効率である。放射性元素の定量のために、低バックグラウンドゲルマニウム半導体検出器を用いてU系列、Th系列および ^{40}K から放射されるガンマ線を測定し、U、Th、Kの含有量を定量する。

宇宙線の寄与は、一般的な堆積物の場合、Aitken (1998)によると、1mの深さで0.18mGy/y、1m深くなるごとに14%減少する。海水中の試料は、海水の密度に補正することで1000mの海底では海水によって遮断され、宇宙線の寄与は無視できる。

また、試料の粒径と放射線の飛程を考慮し、内部被曝量と外部被曝量を評価する。線量率は、U系列、Th系列の壊変が放射平衡か非平衡かで評価方法が異なる。試料の粒径が、無限に大きいと見なすことができる体系（無限体系）か有限体と考える体系（有限体系）かによって、 γ 線の被曝線量の評価方法が異なる。 α 線の飛程は数 μm 程度であり、有限体の試料の表面を酸処理することで、外部からの α 線の寄与を除くことができる。 β 線の飛程は $\sim 1\text{mm}$ 程度なので、0.5 $\sim 1\text{mm}$ 表面除去を行わないと、堆積層からの β 線効果が蓄積線量に加わることになる。試料部分の周囲20cm \sim 30cmが均一な同じ試料物質の場合は、試料物質から放出された放射線エネルギーがそのまま試料に吸収される無限体系と考えてよい。

1.3.4 欠陥生成効率 (k)

上式の α 線の線量率に用いる欠陥生成効率 k 値は、生成効率比のことで、ESR年代測定をはじめ、放射性核種による損傷を利用した年代測定では、自然放射線の年間線量率の正確な見積りが重要である。

α 線は重粒子線のため阻止能が大きく、その飛跡に沿って高密度に電子正孔対を生成するので、不対電子とホール（正孔）の再結合の確率が、 β 線や γ 線の場合より高く、信号の生成効率が小さくなるため、この生成効率の比を用いて α 線の線量率を算出する。

表 1.1 α 線による欠陥生成効率

試料	欠陥生成効率k値	
鍾乳石	0.052 \pm 0.006	Lyons and Brennan, 1991
珊瑚	0.05-0.15	Grün et al., 1992; Radtke et al., 1988; Ikeya and Ohmura., 1983
有孔虫	0.08-0.1 \pm 0.02	Mudelsee et al., 1992
歯のエナメル質	0.15 \pm 0.02	DeCanniere et al., 1986

これまで年代測定用試料に対して、鍾乳石や珊瑚、歯のエナメル質を用いて k 値の算出が試みられ、 $k = 0.05 - 0.15$ の値が報告されている（表 1.1）。年代測定用試料によってとりうる k 値が異なり、それぞれの試料の年間線量率を算出する際に重要なファクターとなる。

1.3.5 含水率による年間線量率の補正

試料中に海水が含まれる場合、この海水が放射線のエネルギーを吸収するため、測定の対象とする鉱石に与えられる線量が小さくなる。この時、単位質量あたりに水が吸収するエネルギーは、単位質量あたりに鉱物が吸収するエネルギーよりも大きいため以下の式によって補正を行う（Aitken, 1998）。

$$D = \frac{D_{dry}}{1 + HW}$$

ここで、 D は補正後の α 、 β 、 γ 線それぞれの年間線量率、 D_{dry} は乾燥した試料に対する計算によって上記のように求められる年間線量率、 W は試料中の水の質量を乾燥質量で割った値、 H は α 線では $H=1.50$ 、 β 線では $H=1.25$ 、 γ 線では $H=1.14$ である。

1.4 熱水性重晶石の ESR 年代測定

硫酸塩鉱物の重晶石について、ESR 年代測定法の可能性が Kasuya et al., (1991) により報告された。これにより、第四紀にあたる 1000 年～200 万年程度の広い範囲に利用されている ESR 年代測定法を用いて、海底下の熱水循環、熱水活動の時間変動を幅広

い時間スケールで評価するために、海底熱水活動により形成した重晶石に ESR 年代測定法の適用が試みられはじめた。

1.4.1 熱水性重晶石

重晶石 (Barite) は、硫酸バリウム (BaSO_4) を化学組成とする鉱物で、図 1.10 のような鉱石に含有され、海底熱水系において形成される鉱物で、四面体で構成される海水中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) と熱水中のバリウムイオン (Ba^{2+}) との反応によって晶出する。特に熱水循環系において、岩石から多量のラジウムが熱水中に溶け込んでいるため、一般に熱水性重晶石には放射性元素であるラジウムが比較的イオン半径の近いバリウムと置換して含まれる。また硫酸イオンは地下の母岩との反応や鉱物生成により、純粋な熱水中には硫酸はほとんど含まれない (McDuff and Edmond, 1982)。一方で、バリウムは、特にプレートの沈み込み域において堆積物に含まれる含水鉱物の脱水反応によって母岩となる岩石中に多く存在し、その母岩と反応することで生じる島弧や背弧海盆の熱



図 1.10 熱水噴出により形成する熱水性鉱石

水はバリウムが多く含まれる (You et al., 1996). また, 熱水中のバリウムイオン濃度は, 堆積物が乏しい中央海嶺で低く, 反対に堆積物に覆われたプレートの沈み込み域における島弧や背弧海盆で高くなる.

1.4.2 重晶石中の ESR 信号と年代測定の可能性

重晶石中に観測される信号は, Ryabov et al., (1983)によって SO_3^- 信号 (g 値: $g_1=2.0032$, $g_2=2.0023$, $g_3=1.9995$) に起因する ESR 信号と同定された. 陸上性の重晶石に, ホール中心と SO_3^- 信号が確認され, それらの信号は線量応答があることが報告された (Kasuya et al., 1991, 図 1.11). Kasuya et al., 1991 により, 重晶石中に観測される信号は熱的に安定で, 年代測定に利用できる可能性があると示された.

実際に ESR 年代測定へ応用したのは, マリアナトラフにおける海底熱水活動によって形成された熱水性硫化物から抽出した重晶石を用いて Okumura et al., (2010) により初めての重晶石の ESR 年代測定が試みられた. Okumura et al., (2010) では, 海底熱水活動により形成した重晶石は SO_3^- 信号のみ観測され, ESR 信号の線量応答から

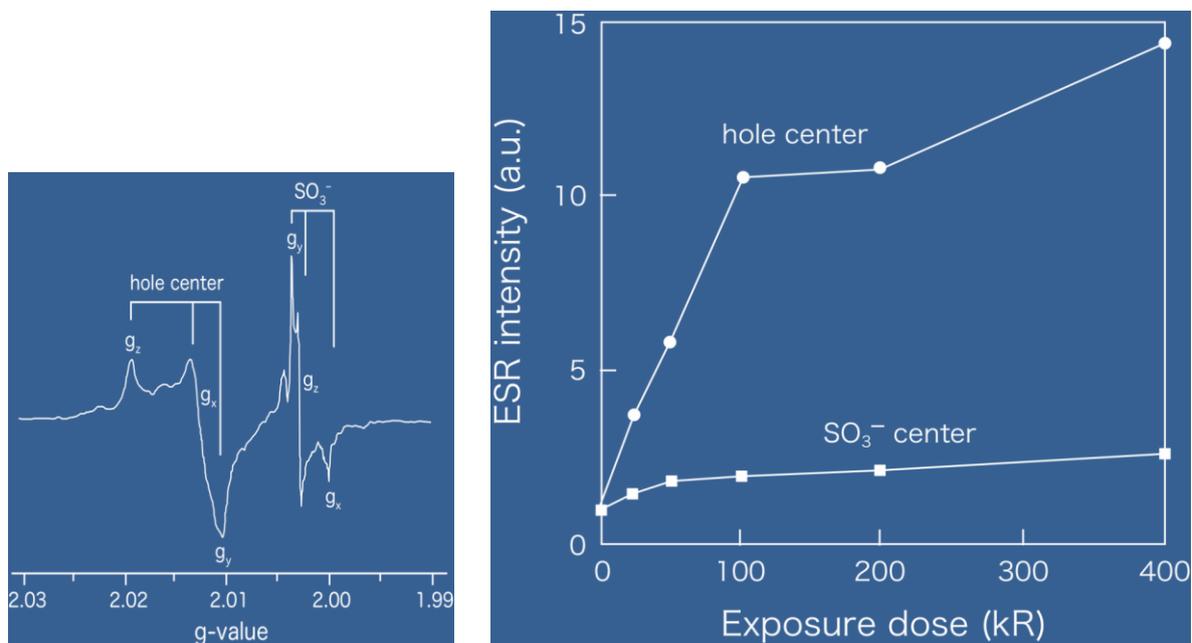


図 1.11 陸上の重晶石の ESR 信号と線量応答 (Kasuya et al., 1991)

ESR 年代測定が行われた。

1.4.3 重晶石の ESR 測定条件

ESR 信号強度は一般にマイクロ波出力の平方根に比例して増加する。しかし、ESR が観測される際に、マイクロ波の出力を上げすぎると、緩和が間に合わず、不対電子数が不足して、信号強度が小さくなる。そこで、信号の ESR 測定に最適なマイクロ波出力を求める必要があり、先行研究の Toyoda et al., (2011)では、マイクロ波の出力を 0.001mW から 10mW の間で段階的に変化させ、各段階で ESR 測定することによって調べられた。また、マイクロ波出力以外の測定条件は変えずに、磁場変調周波数 100 kHz, 磁場変調振幅 0.1 mT, 時定数 0.03 秒とし、室温にて測定が行われた。マイクロ波の出力を変化させて SO_3 の信号強度を測定したところ、1mW で測定することで最大の信号強度が得られている (図 1.12)。

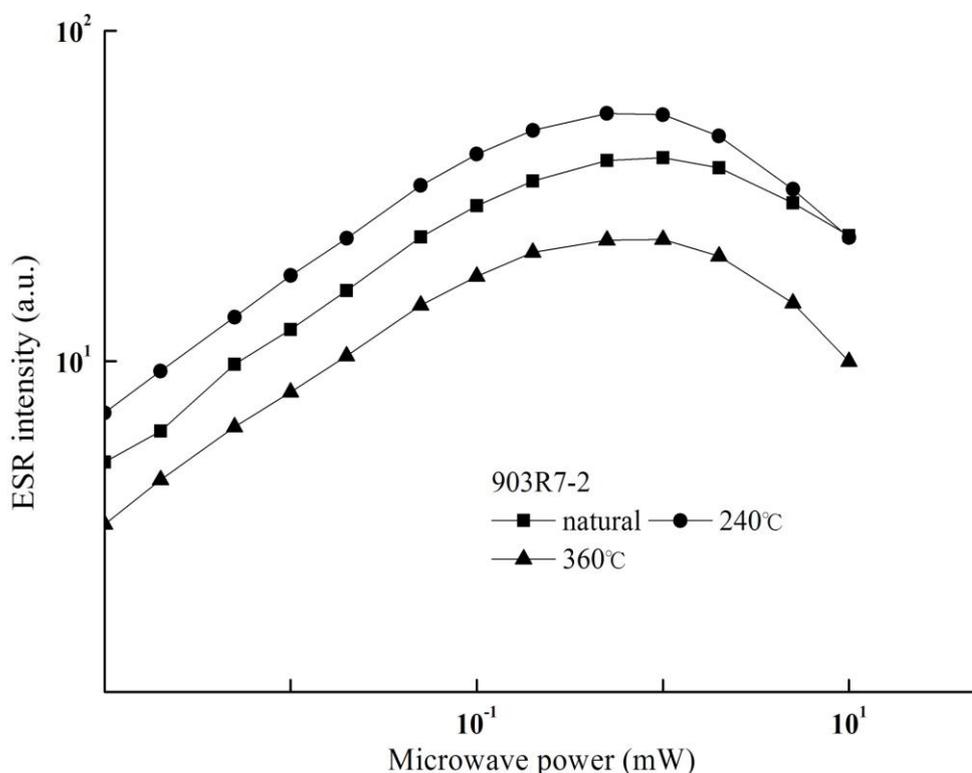


図 1.12 Toyoda et al., (2011)によるマイクロ波出力の依存性

1.4.4 信号の熱安定性

重晶石に観測される SO_3^- 信号の海底環境における熱安定性の評価について, Sato et al., (2011)により段階的な加熱実験が行われた. この加熱実験では, 同じ重晶石試料を用いて行われ, 石英ガラス管 (試料管) に入った試料は, 15 分間電気炉にて加熱され, ESR 測定し, その後, 試料管に入った試料を再度 15 分間の加熱実験が繰り返された. 等温加熱実験から得られた信号の減衰過程を一次および二次反応に従うものと仮定され, 1.01eV から 1.34eV の活性化エネルギーが算出され, 海底の温度(3°C)までアレニウスプロットの直線を外挿することで, $10^5 \sim 10^8$ 年程度の年代範囲で, SO_3^- は十分に安定であることが報告された (図 1.13).

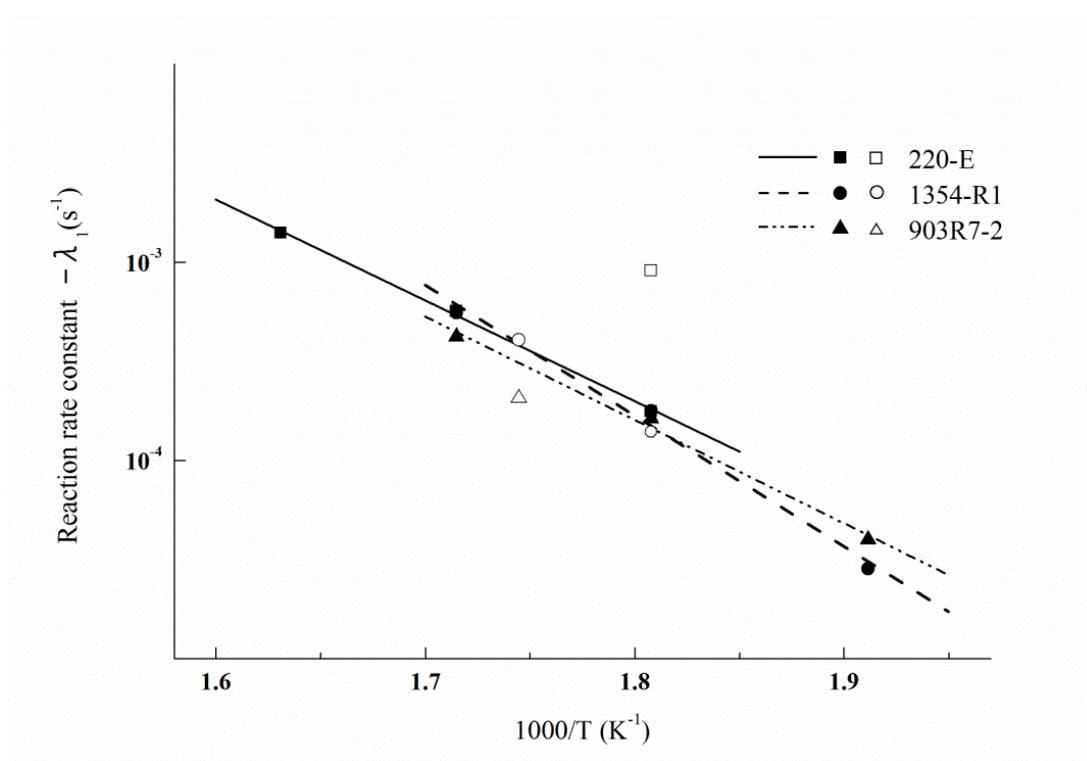


図 1.13 アレニウスプロット (Sato et al., 2011)

1.4.5 熱水性重晶石の年間線量率

重晶石中における α 線の飛程は約 $10\mu\text{m}$ である。厚さ $20\mu\text{m}$ の板状の重晶石の内部で放出された α 線は、そのエネルギーの多くを自分自身の中で失うが、重晶石から飛び出して内部エネルギーをあまり与えないものも少なくない。また、隣にある重晶石から放出された α 線が飛び込んでいてエネルギーを与える場合もある。重晶石中における β 線の飛程は 2mm 程度である。厚さ $20\mu\text{m}$ の板状の重晶石の内部で放出された β 線は、そのエネルギーの多くを自分自身に与えない。しかし、これも同様に鉱物内部に起源を持つ放射線がその鉱物自身に与えるエネルギー（内部線量）と外部に起源を持つ線量（外部線量）を別々に推定する必要がある。Okumura et al., (2010)では、鉱石中に含まれる熱水性重晶石は、バリウムと置換して重晶石に含まれる ^{226}Ra のみが放射線源であり、内部線量のエネルギーについて、分析に用いた重晶石の厚さが典型的に $20\mu\text{m}$ であったことから、無限に大きい媒体（無限媒質）を仮定した線量率の推定により、ESR年代の報告がされている(図 1.14)。

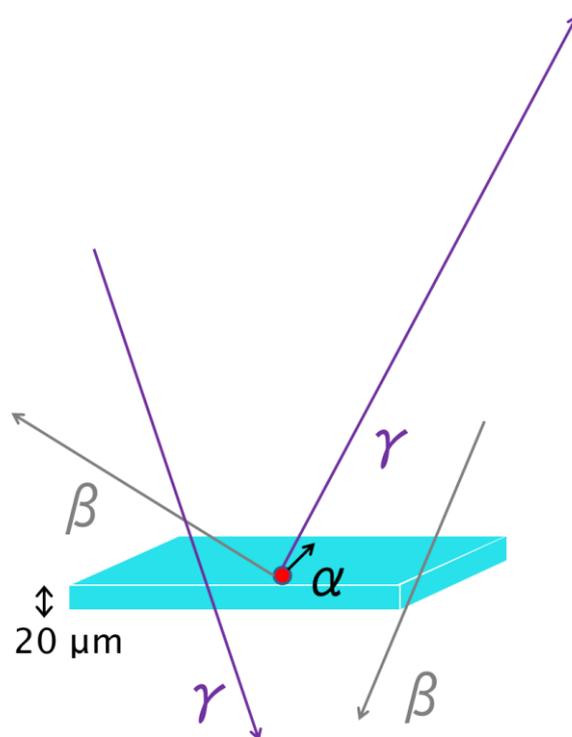


図 1.14 板状結晶の重晶石内部，外部から放射される放射線についての概念図（厚さ $20\mu\text{m}$ ）

1.4.6 α 線の欠陥生成効率の検討

熱水性重晶石の ESR 年代測定は、ESR 測定により重晶石に観測される SO_3 に起因する ESR 信号を用いて年代測定が試みられている。したがって、 α 線による欠陥の生成効率が正確な年代決定に重要である。

海底から採取された熱水性重晶石の ESR 年代測定の報告 (Okumura et al., 2010) では、重晶石はラジウムがバリウムに置換して取り込まれるため、 α 線による線量率が全体の 40~60% を占めることが明らかとなった。一般に、線エネルギー付与 (LET) の大きな α 線は、高密度でイオン化を引き起こすため、信号の生成に寄与しない再結合の確率が、 β 線や γ 線に比べて高く、単位吸収線量あたりで比較すると信号の生成効率が低

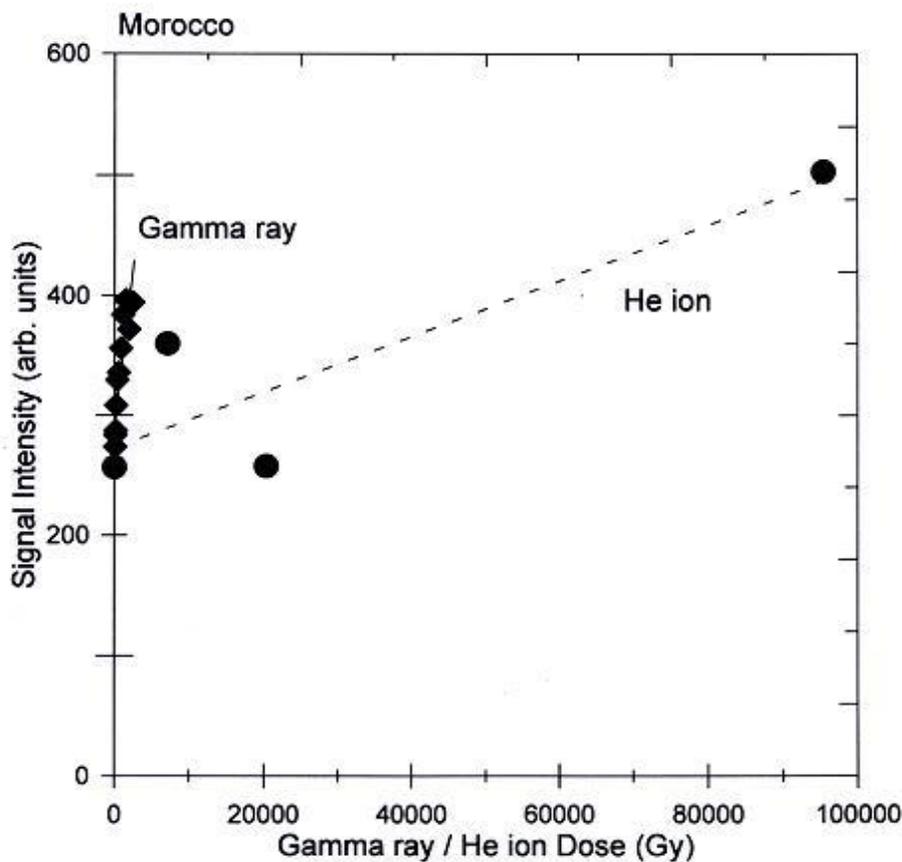


図 1.15 ガンマ線及び He イオン照射による線量応答 Toyoda et al., (2012)

くなることが知られている。このため、内部線量の大部分を占める α 線による線量に対する信号の生成効率を正確に決めることは、重晶石の ESR 年代測定法の確度向上に必要な要因の一つである。

これまで、重晶石の ESR 年代測定では、陸上の重晶石を用いて報告された欠陥生成効率が採用されてきた。Toyoda et al., 2012 では、 α 線を模擬した He+イオンの照射とガンマ線照射実験が行われてきた (図 1.15)。それぞれの照射実験によって、吸収線量とともに増大する信号強度から得られる直線の傾きを比較することにより、重晶石における α 線の効果を検討し、陸上の重晶石試料について欠陥生成効率 k 値： 0.043 ± 0.018 が算出された。

1.5 本研究の目的

ESR 年代測定結果の報告には、Grun,1992 より、明記すべき報告事項について測定条件や年間線量率の算出法、総被曝線量の近似式があげられている。上記に記した先行研究では以下の内容について検討されてきた。

まず、熱水性重晶石の ESR 測定の条件は、マイクロ波出力を変化させて SO_3^- の信号強度が最大となる出力が検討され、最適な測定条件が報告されている (Toyoda et al., 2011)。そして、重晶石に観測される SO_3^- の信号は海底の環境 (3°C) において十分に安定であることが報告されている (Sato et al., 2011)。

次に、年間線量率の算出は、重晶石中のラジウムのみが線量率に寄与することが明らかとなり、 ^{226}Ra ($T_{1/2}=1600\text{y}$) の壊変による放射平衡を仮定した線量率の算出が試みられた (Okumura et al., 2010)。また、 α 線による欠陥生成効率については、陸上の重晶石を用いた照射実験から欠陥生成効率 $k=0.043 \pm 0.018$ が報告された。(Toyoda et al., 2012)

総被曝線量 D_E の算出は、人為的にガンマ線を照射し、増加する不対電子の量から被曝線量を推定する付加線量法が採用されてきた。

しかし、重晶石の ESR 年代測定法を確立するためには、実際年代測定に用いた重晶石の α 線による欠陥生成効率の検討及び重晶石に取り込まれたラジウムは壊変により時間経過とともに線量率が変化するので、ラジウムの放射非平衡を考慮する必要があり、不可欠な項目である。

本研究では、上記の ESR 年代の算出に不可欠である点を新たに検討して、重晶石の ESR 年代測定法の確立を目指し、そして、熱水活動の時期や寿命に関する議論を展開していくことを目的とした。

4 章では、重晶石と同様に硫酸塩鉱物である硬石膏 (CaSO_4) の年代測定を試みた。これまで硬石膏を用いた年代測定の可能性は示唆されるものの、実際年代測定の開発には至っていない。海底熱水活動の正確なタイムスケールとその変遷史を議論するためには、できるだけ多くの年代測定法を用いて議論する必要がある。そこで、海底熱水活動によって沈殿・生成される主要な鉱物の一つである熱水性硬石膏を用いて、硬石膏の年代測定法を開発することを目的とした。

第2章

重晶石の年代測定法を確立するための基礎実験

2.1 α 線による欠陥生成効率の再検討

本研究では、熱水活動によって海底に形成する重晶石の ESR 年代測定における α 線による信号の生成効率について検討した。重晶石中にはバリウムに置換してラジウム (^{226}Ra や ^{228}Ra) が含有される。したがって、重晶石は内部に含有するラジウムとその娘核種から放射線による内部被曝の割合が高い。

これまでは、1章に示した、陸上に形成した重晶石の α 線の欠陥生成効率が検討され、重晶石の α 線による欠陥生成効率 $k = 0.043 \pm 0.018$ が報告された。この k 値を用いて、重晶石の ESR 年代測定が試みられてきた。しかし、吸収線量に対する ESR 信号のプロットが少なく、重晶石の ESR 年代測定法の確度向上には α 線の効果を評価するために繰り返し照射実験を行う必要がある。また、実際年代測定を試みた熱水性重晶石を用いて、 α 線の欠陥生成効率を検討し、重晶石の ESR 年代求める必要があると考えられる。そこで、海底における熱水活動により形成した熱水性鉱石に含有する重晶石を用いて、タンデム加速器によるイオンビームの基礎実験から重晶石中の α 線の挙動について明らかにしていくことで、ESR 年代測定法の正確性向上を目指した。

2.1.1 分析試料

実際年代測定した重晶石は、表 2.1 に示すように、沖縄トラフ海底熱水活動域の鳩間海丘及び伊平屋北海丘から採取された鉱石に含まれる重晶石試料で、ESR 年代が 1480 及び 6300 年を示した試料を用いた。鉱石試料から化学処理により分離した重晶石を照射用試料とした。次に、合成した重晶石は、塩化バリウム (BaCl_2) 水溶液と硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 水溶液を混合することによって、重晶石を合成した。

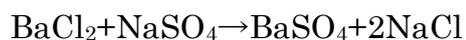


表 2.1 分析試料：実際年代測定に用いた重晶石試料

Sample No.	Site	Sampling Location		Depth(m)	Cruise No.	ESR age (year)	
		Latitude (N)	Longitude (E)				
HPD#1621R07	Hatoma Knoll	24°51.33'	123°50.33'	1499	KY14-02	1480	+190 -160
HPD#1358R03	Iheya North Knoll	27°47.46'	126°53.73'	982	NT12-06	6300	+500 -420

0.32mol/Lとした300mlの塩化バリウムおよび0.32mol/Lとした300mlの硫酸ナトリウム水溶液を室温で混合させ、硫酸バリウムを沈殿させた。これらの試料は、X線回折により重晶石であること、および蛍光X線分析により鉛が含まれていないことを確認した。

2.1.2 実験方法

ガンマ線照射実験では、上記の3種類の重晶石を照射用試料とした。そのうち、実際年代測定に用いた重晶石試料は、ESR年代測定用試料と同様に、鉍石試料から分離した重晶石の粒径100~250 μ mを用いた。さらに、メノウの乳鉢を用いて粒径75 μ m未満にし、日本原子力開発機構高崎量子応用研究所の⁶⁰Co線源により、線量率467.7Gy/hで最大約10kGyまで数段階のガンマ線照射実験を行った。

He⁺イオン照射実験に用いるためには、上記2種類の重晶石をさらに粉碎し、粒径75 μ m未満にした。重晶石中における4MeVのHe⁺イオンの飛程は約10 μ m(4.5mg/cm²)であるため、2cm四方のアルミニウム板上に、重晶石の厚さが約15 μ m(6.75mg/cm²)となるように脱イオン水中で沈着させた。アルミニウム板に重晶石試料を沈着させた厚さは、沈着前後の試料板の質量差から算出し、He⁺イオン照射用試料とした(図2.1)。

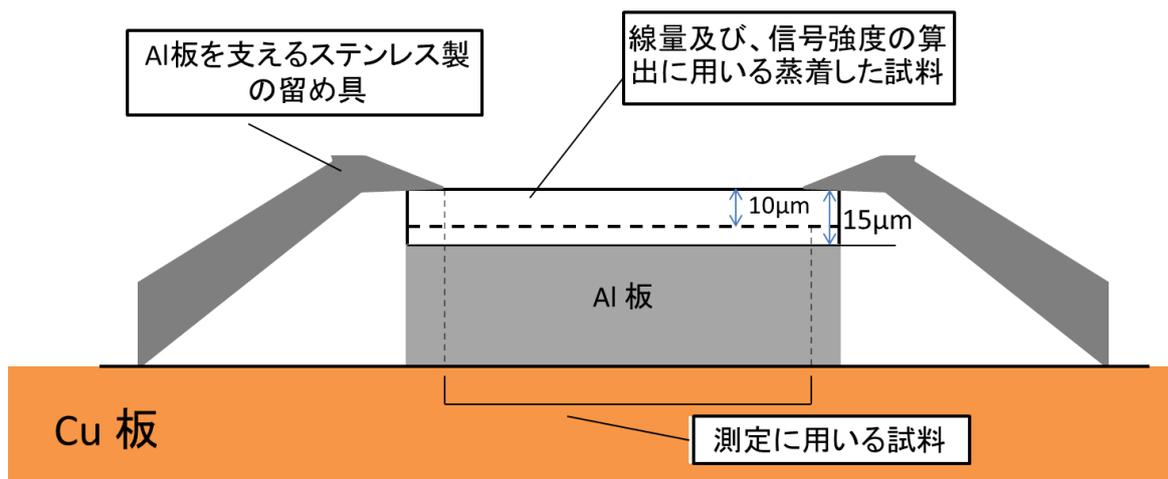


図 2.1 He⁺イオン照射用試料の断面図

He⁺イオン照射実験は、高崎量子応用研究所イオン加速器（TIARA）のタンデム加速器を用いて、真空にしたチェンバー内の回転盤に試料版を固定し実験を行った。設置した銅板に、²³⁸U 系列の壊変による α 線を模擬した約 4.0 MeV の He⁺イオンを試料に照射した（図 2.2）。ビーム条件は、2cm²あたり 4 MeV、約 200 nA、照射時間 2～80 秒で照射実験を行った。照射された He⁺イオン数は、照射電流を積分することによって、総数が $1.2 \times 10^{12} \sim 5.0 \times 10^{13}$ ions/cm² の範囲となるよう照射時間を制御した。He⁺イオン照射による吸収線量は、アルミニウム板上に沈着させた重晶石試料



図 2.2 タンデム加速器を用いた He⁺イオン照射実験

の表面を通過した He⁺イオンの全エネルギーをアルミニウム板上の重晶石試料の質量で割ることによって算出した。

これら 2 種類の重晶石試料に、上記の条件で照射実験を実施し、マイクロ波出力 1mW、磁場変調振幅 0.1mT の測定条件で、室温にて ESR 測定を行った。

2.1.3 結果と考察

合成した重晶石および年代測定用の熱水性重晶石 (HPD # 1358R03) に観察された ESR スペクトルを図 2.3 に示す。これらの粉末スペクトルに観測されたスペクトルは、1.9996, 2.0023 および 2.0031 の g 値に信号が確認できた。信号が観測されたこれらの g 値は、Ryabov et al., (1983)により報告された SO₃ラジカル: 1.9995, 2.0023 および 2.0032 と一致した。ガンマ線および He⁺イオンを照射された重晶石 (合成および天然) 試料に観察されたスペクトルの形状は本質的に同一であった。ESR 信号強度は、図 2.3 に示されたようにガンマ線および He⁺イオン照射の両方によって増大傾向が見られた。それぞれの重晶石試料の線量応答は、以下の指数関数により図 2.4 のような飽和曲線 (または飽和曲線+線形) で示された。

$$y = a + \frac{b}{c} (1 - e^{-cx})$$

He⁺イオンおよびガンマ線照射の線量応答曲線の接線の傾きの比から得られる k 値が総被曝線量とともに変化し得ることを示している。実際、3 章の表 3.2 に示すように、熱水性重晶石の年代測定における総被曝線量の範囲は、典型的には約 400Gy までである試料が多くみられている、したがって、α線による信号の生成効率として、生成時 (吸収線量ゼロ) の接線の傾き値を以下のように採用した。He⁺イオン照射の線量応答では、与えられた線量がガンマ線照射に比べはるかに大きいので、自然線量は無視することができ (図 2.4), 信号強度がゼロの点での接線の傾きとして採用した。

つまり、上式の近似における cx がゼロに近いとき b (傾き) 値の比から欠陥生成効率 k 値を算出した。

$$y = bx$$

ガンマ線照射の線量応答については、信号強度ゼロにおける接線の傾きは合成した重晶石に対して同様に採用した。しかし、天然の熱水性重晶石では自然放射線によって被曝しているため、信号強度がゼロにおける接線の傾きをガンマ線による信号の生成効率として採用し、欠陥生成効率 k 値を算出した。

得られた接線の傾き及び k 値を表 2.2 に示す、HPD # 1621R07 (より若い天然試料) では、ガンマ線照射による線量応答の傾き (信号強度ゼロ付近) と He+イオン照射による線量応答の傾きの比 ($k = \text{He+イオン照射の傾き} \div \text{ガンマ線照射の傾き}$) から、 0.053 ± 0.006 の k 値が得られ、HPD # 1358R03 (より古い天然試料) では 0.102 ± 0.022 であり、また合成した重晶石試料では 0.017 ± 0.001 となった (Fujiwara et al., 2016)。得られた k 値は、古い重晶石で最も大きく、合成した重晶石で最も小さい。ESR 年代測定において天然の重晶石を用いている限り、天然の重晶石試料から得られた値を採用する必要があると考えられる。また、本研究において、これまでに年代測定をした重晶石試料の ESR 測定で観測された線量応答は、多くの試料でより若い重晶石 (HPD # 1621R07) に観測された線量応答の傾きと同程度であった。

特に、ガンマ線照射による線量応答の現在における傾き ($x=0$) は、表 2.2 および図 2.4 に示したように、古い試料では若い試料よりも小さい傾向が見られ

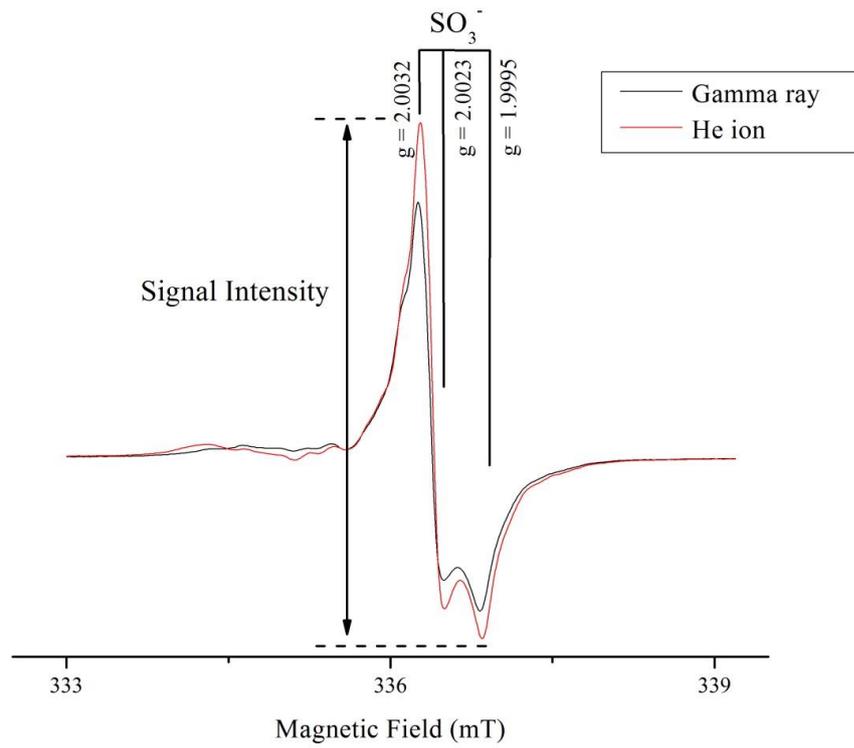


図 2.3a 合成した重晶石に観測された ESR スペクトル

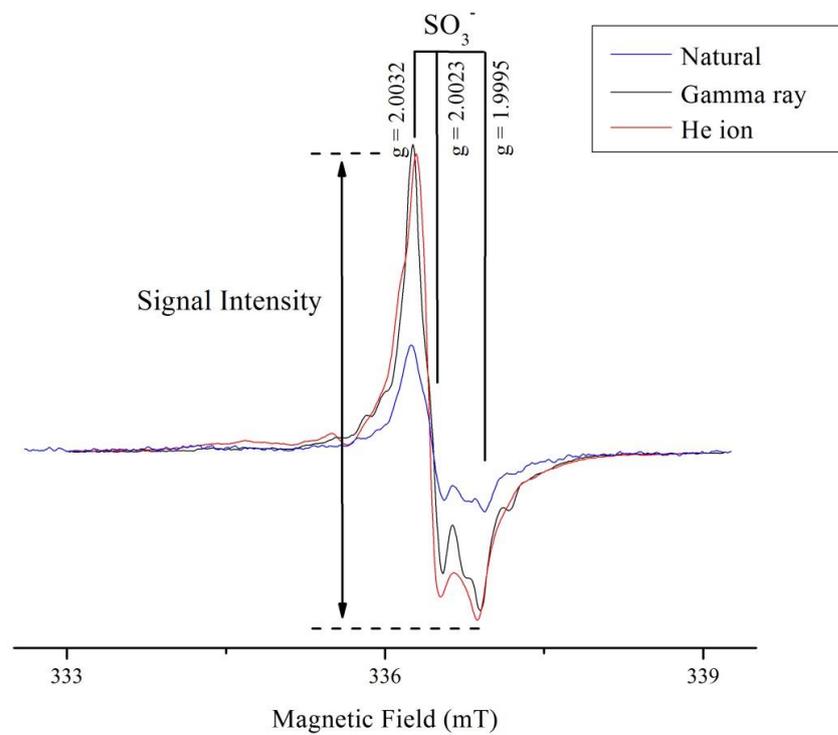


図 2.3b 天然の重晶石に観測された ESR スペクトル

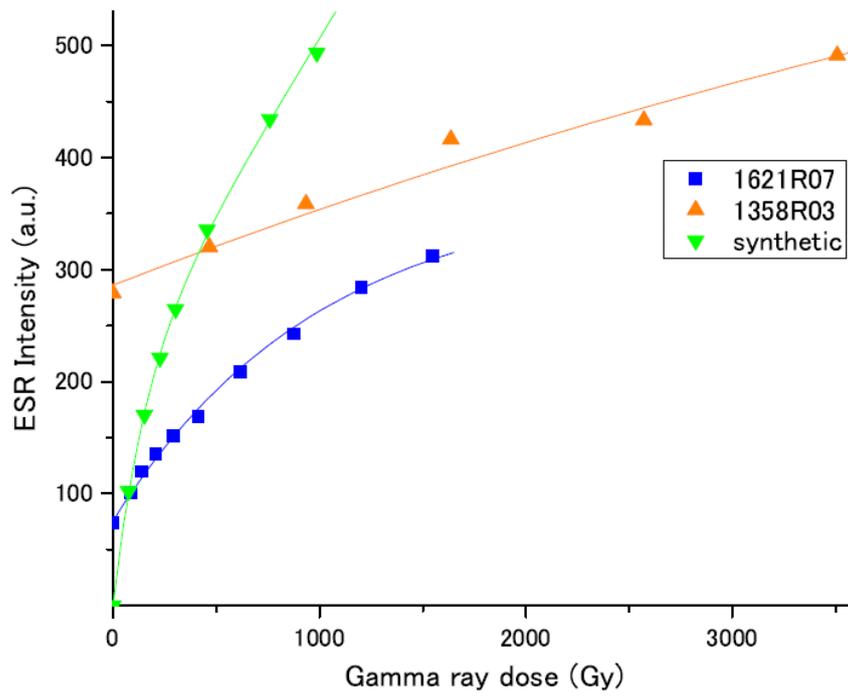


図 2.4a ガンマ線照射による ESR 信号の線量応答

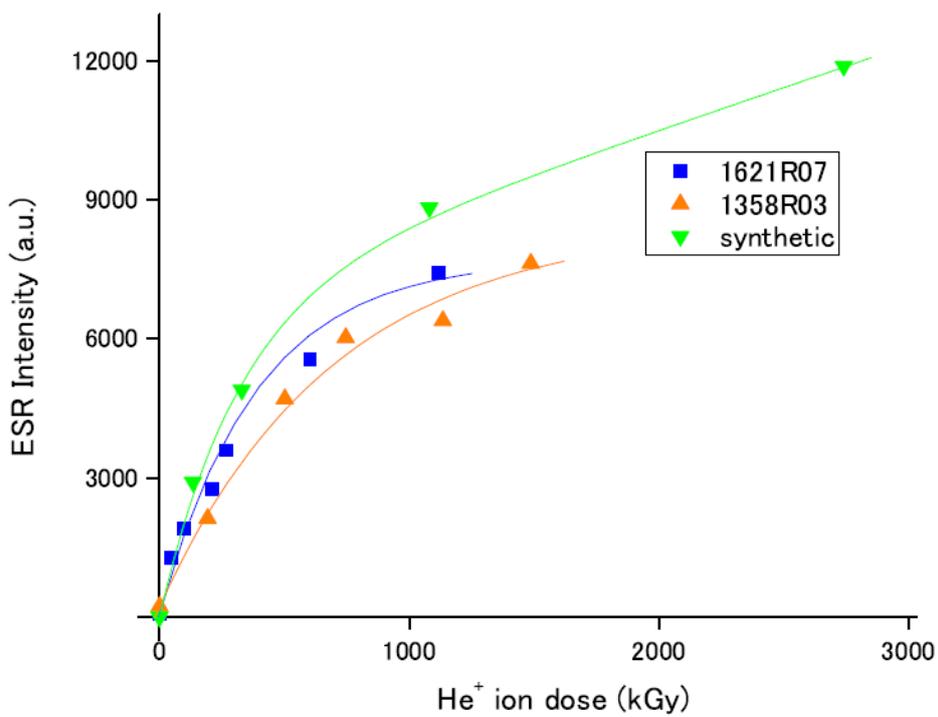


図 2.4b He+イオン照射による ESR 信号の線量応答

Sample No.	ESR age (year)	Efficiency to He ion dose (Gy ⁻¹)	Efficiency to gamma ray dose (Gy ⁻¹)	k-value
HPD#1621R07	1480 ⁺¹⁹⁰ ₋₁₆₀	0.020±0.001	0.37±0.04	0.053±0.006
HPD#1358R03	6300 ⁺⁵⁰⁰ ₋₄₂₀	0.011±0.001	0.11±0.02	0.102±0.022
Synthetic		0.022±0.001	1.28±0.07	0.017±0.001

表 2.2 両照射による線量応答の傾きと欠陥生成効率 k 値 (k 値はガンマ線照射と He⁺イオン照射の傾きから得られる)

た. これは古い試料では, すでに α 線, β 線および γ 線により線量が蓄積され ($D_E = 3240\text{Gy}$), 人為ガンマ線照射により ESR 信号として観測される欠陥が形成されない領域の差によるものであると考えられる. つまり, 古い試料ほどその領域が大きい可能性があり, 人為ガンマ線照射に対してより反応性が低いことが考えられる.

現在の結果に基づいて, これまで年代測定した多くの試料に観測された線量応答と同程度の傾きが得られた若い天然試料について得られた k 値: 0.053 ± 0.006 が採用されるべきであり, この k 値は以前に報告された値 0.043 ± 0.018 (Toyoda et al., 2012) よりも 19% 高い値となった. この値を用いると, ESR 年代は約 10% 若い年代値を示すが, 現状, この差は地質学的解釈に影響を及ぼさない差である. 本研究において, 得られた値が実際に年代測定に用いた熱水性鉱石から抽出された重晶石試料を用いて得られたこと, He⁺イオン照射による信号の再現性において, 以前 (Toyoda et al., 2012) の値より妥当であると考えられる.

しかしながら, 現在の若い天然の試料 HPD # 1621R07 の k 値が他の熱水起源の試料において再現可能であることを確認するために, さらなる研究が必要である. 合成した重晶石における He⁺イオンの吸収線量に対する傾きは, 表 2.2 に示すように若い天然試料と一致しているが, ガンマ線の吸収線量に対する値は, より若い天然試料よりも合成した重晶石でより高く, k 値が小さく算出された. 重晶石では, He⁺イオン,

つまり α 線の線量応答は比較的一致しているが、 γ 線に対するものは試料依存が見られ、これはおそらく重晶石の形成に関する化学的及び物理的条件によるものであろう。こうした依存性を調べるためには、様々な年代を示す他の天然試料に対して、 He^+ イオン、ガンマ線の線量応答を観察する必要がある。

2.1.4 まとめ

α 線の欠陥生成効率 k 値は、ガンマ線照射実験及び He^+ イオン照射実験により合成した重晶石と年代測定に用いた重晶石試料に対して検討した。重晶石に観測された SO_3^- ラジカルに起因する ESR 信号の He^+ イオン照射に対する線量応答は、Toyoda et al. (2012) よりも高い再現性で観測できた。現状、より若い天然の重晶石試料 (約 1500 年) について得られた 0.053 ± 0.006 の値を k 値として採用し、重晶石の ESR 年代は算出されるべきである。しかし、本研究ではこの k 値はおそらく年代、つまり試料に依存することが明らかとなったため、 k 値についてのさらなる研究は依然として必要であると考えられる。

2.2 ラジウム (^{226}Ra , ^{228}Ra) の放射非平衡を考慮した年代の計算

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し、ESR 年代を算出する式を導出した。また、熱水性重晶石の線量率の算出において、放射線源が重晶石に含まれるラジウムだけが寄与すると報告されている (Okumura et al., 2010)。しかし、Okumura et al., (2010) で用いられている年間線量率は現在の値で非平衡が考慮されていない。古い試料に関しては過去にはラジウム濃度が高く、年間線量率が大きかったことを考慮して、 ^{226}Ra (半減期 ; 1600 年) と ^{228}Ra (半減期 ; 5.75 年) を用いて補正する必要がある。

年間線量率は以下のように、ラジウムとその壊変により生成する娘核種の濃度から算出した。線量率を算出するための U, Th, ^{40}K の濃度に対する変換係数は、Guérin

et al., (2011)により示された最新の線量率変換係数をもとにして、放射性核種の壊変により放出されたエネルギーから、 ^{226}Ra および ^{228}Ra の線量率変換係数を計算した。Guérin et al., (2011)に示された壊変核種のそれぞれのエネルギーを合計することにより、濃度から線量率へと換算した（表 2.3）。

表 2.3 Guerin et al., (2011)をもとに算出した線量率変換係数

^{226}Ra - ^{210}Tl			
(mGy/y)	D_α	D_β	D_γ
1Bq/gあたりの ^{226}Ra	120.9	4.789	8.703
仮想的に放射平衡にある 1ppmあたりの ^{238}U	1.505	0.0596	0.1083
^{210}Pb - ^{206}Pb			
(mGy/y)	D_α	D_β	D_γ
1Bq/gあたりの ^{226}Ra	26.76	2.138	0.0241
仮想的に放射平衡にある 1ppmあたりの ^{238}U	0.333	0.0266	0.0003
^{228}Ra - ^{228}Ac			
(mGy/y)	D_α	D_β	D_γ
1Bq/gあたりの ^{228}Ra	0	2.177	4.353
仮想的に放射平衡にある 1ppmあたりの ^{232}Th	0	0.0088	0.0176
^{228}Th - ^{208}Pb			
(mGy/y)	D_α	D_β	D_γ
1Bq/gあたりの ^{228}Ra	162.1	4.600	7.470
仮想的に放射平衡にある 1ppmあたりの ^{232}Th	0.6554	0.0186	0.0302

線量率が時間と共に変化する場合、ESR 測定によって得られた総被曝線量 D_E は、時間依存線量率 $D(t)$ を年代 0 から T までの積分によって以下のように表される。

$$D_E = \int_0^T D(t) dt \quad (1)$$

^{226}Ra の壊変による線量率は、

$$D(t) = D_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

のように示される (Toyoda et al., 2014)。ここで、 λ は壊変定数、 D_0 は重晶石が形成した $t=0$ における線量率とする。この (2) 式は、200 年以上を示す年代に対して有用である。しかし、Th 系列の ^{228}Ra が検出されるようなより若い試料では、 ^{228}Ra の壊変による寄与が考慮されるべきである。

ここで、 N_1 が ^{226}Ra または、 ^{228}Ra の原子数、そして、 N_2 がそれぞれの壊変系列の 2 番目に長い半減期を持つ娘核種 (^{210}Pb または ^{228}Th) の原子数としたとき、

$$N_1 = N_{10} e^{-\lambda_1 t} \quad (3)$$

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (4)$$

と記述できる。ここで、 N_{10} は親核種の最初の数、 λ_1 と λ_2 は親と娘核種のそれぞれの壊変定数、そして、仮定として、重晶石の生成時にラジウムは含まれているが娘核種は含まれていないとする。

既知の現在の原子数を N_{1p} として記述すると、

$$N_{1p} = N_{10} e^{-\lambda_1 T} \quad (5)$$

となる。そして、T は試料の年代で、式 (3) と (4) は

$$N_1 = N_{1p} e^{\lambda_1 (T-t)} \quad (6)$$

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{1p} e^{\lambda_1 T} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (7)$$

それぞれ、(6) と (7) 式として書ける。線量率 $D(t)$ は、親と娘核種により与えられるのでその合算の、

$$D(t) = Q_1 \lambda_1 N_1(t) + Q_2 \lambda_2 N_2(t) \quad (8)$$

として書ける。ここで、 Q_1 と Q_2 は壊変系列において、2 番目に長い半減期を持つ娘核種までの放射線による線量率の変換係数と、それらの娘核種以下から安定状態になるまでの線量率の変換係数とする (表 2.3)。

(6) と (7), (8) 式から

$$D(t) = \lambda_1 N_{1p} e^{\lambda_1 T} \left\{ e^{-\lambda_1 t} \left(Q_1 + Q_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) - Q_2 e^{-\lambda_2 t} \right\}. \quad (9)$$

と書ける。そして U 系列、Th 系列ともに (9) 式を 0 から T まで積分し、

$$D_E(T) = \lambda_1 N_{1p} e^{\lambda_1 T} \left\{ \frac{1}{\lambda_1} \left(Q_1 + Q_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) (1 - e^{-\lambda_1 T}) - \frac{Q_2}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 T}) \right\} \\ + \lambda_3 N_{3p} e^{\lambda_3 T} \left\{ \frac{1}{\lambda_3} \left(Q_3 + Q_4 \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_3} \right) (1 - e^{-\lambda_3 T}) - \frac{Q_4}{\lambda_4} (1 - e^{-\lambda_4 T}) \right\}$$

— (10)

となる。現在の放射能 (λN) を計測することで ESR 年代が算出できる。以上 2 章の、U 系列及び Th 系列からの線量率を合計し、(10) 式に、現在のラジウムの放射能 ($\lambda_1 N_1$) 用いて、年代 T が算出できる。

第 3 章

熱水性重晶石の年代測定の熱水活動研究への適用

3.1 試料採取地（沖縄トラフ及び伊豆・小笠原弧）

沖縄トラフ熱水活動域（図 3.1a）は、沖縄本島の西側、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、長さ約 1,000 km、幅約 200 km の細長い海底の窪みが見られ、フィリピン海プレートがユーラシアプレートの下に沈み込むことによって形成された背弧海盆である（Sibuet et al., 1995; Letouzey and Kimura, 1986）。沖縄トラフは地質学的背景の違いから北部－中部－南部の 3 つに分けられて考えられており、沖縄トラフの火成活動の特徴として塩基性の玄武岩と酸性の流紋岩が共存するバイモーダルな火成活動があげられる（Shinjo and Kato, 2000）。

第四与那国海丘は、北緯 24° 50′ ，東経 122° 42′ の南部沖縄トラフの西端に位置し、2000 年に発見されて以降、数十ものブラックスモーカーやクリアスモーカーの噴出が確認されている（e.g. Konno et al., 2006）。活動的な熱水活動域は大きく北部と南部の 2 つのエリアに分かれ広がっており、北部ではチムニーの数が多く、最大で 10m にまで成長したチムニーが確認されている。北部に比べ南部では比較的新しいチムニーが確認されている（木下ほか, 2001）。水深は 1300-1400m で、Tiger Chimney (328°C), Lion Chimney (326°C), Swallow Chimney (320°C), Crystal Chimney (220°C), Mosquito Chimney (162°C) と呼ばれる 5 つの熱水噴出域がある（Suzuki et al., 2008）。実際に、KY14-02 航海においてこの熱水域では、Tiger Chimney 周辺でフランジチムニーや熱水最高温度 317°C を計測した新たな熱水採取候補地点を発見した。

鳩間海丘は、北緯 24° 51′ ，東経 123° 50′ に位置している。1999 年のしんかい 2000 による潜航調査によって山頂部のカルデラ内で発見され、300°C を超える熱水が活発に噴出し、熱水噴出域の周辺にはシンカイヒバリガイ類やゴエモンコシオリエビ、オハラエビ類、シンカイコシオリエビ類などが優占する生物群集が高密度に生息する。また、チムニーは透明な熱水を噴出するアクティブチムニーの他に、熱水噴出を終えたチムニーも多く存在する（渡辺, 1999）。また、噴出する熱水の化学組成は単一の熱水端成分と底層海水との混合であり、鳩間海丘の熱水地帯で噴出している熱水は同一の熱水帯水層

を起源としていることが示された（中野ほか，2001）。

伊良部海丘は，沖縄トラフの北緯 $25^{\circ} 14'$ ，東経 $124^{\circ} 52'$ に位置し，沖縄トラフ熱水活動域で最も深い熱水系の一つとして、宮古島北西沖・八重山海底地溝の東端に位置する（水深約 1700～2000 m）。もとは八重山グラブと呼ばれており，琉球弧の火山列とトラフ内の中軸部におけるマグマ活動列とが単純な 1 本の中央地溝ではなく，交差して分けられているとされ，3 つの火山性の海丘が確認されている（松本ほか，2001）。

伊平屋北海丘は，北緯 $27^{\circ} 47'$ ，東経 $126^{\circ} 53'$ に位置し，沖縄トラフ中軸には拡大軸に相当する地溝が分布しており，水深は約 1000m ほどである。1995 年に，高さ 10～15m を越える Endeavor-type のチムニーである NEC, North Big Chimney (NBC), Central Big Chimney (CBC) を含む 7 つの大きな熱水マウンドが発見された（Glasby and Notsu, 2003）。熱水活動は大陸縁の背弧海盆で起こり，有機物が豊富な厚い堆積物がある。堆積物が多く存在する熱水域の熱水では堆積物に関与しない熱水に比べ，高い $\text{CH}_4/{}^3\text{He}$ 比が観測され，噴出する熱水は高アルカリ度で硫化水素やメタン濃度の高い地球化学的特徴がある（Ishibashi et al., 1995）。

伊是名海穴は，北緯 $27^{\circ} 14'$ ，東経 $127^{\circ} 3'$ の中部沖縄トラフに位置する。北方の伊平屋海嶺の東北東－西南西の構造と，多くの小さな断層群からなる北西－南東方向の構造が発達し，これらの構造運動により複雑な地塁・地溝構造が形成されている。1988 年に日独共同調査によって JADE サイトにおいて海底熱水活動が発見され，その後，有人潜航艇を含む多数の調査が実施された。これにより，堆積物に関与する熱水は有機物分解によるアルカリ度の増加などが報告されている（Gamo et al., 1991）。JADE サイトは伊是名海穴の北東斜面に位置し，その後の調査により延長部の伊是名海穴南部の HAKUREI サイトに熱水活動域が確認され，チムニーや複数のマウンドが存在し，その周辺には化学合成生態系が観測されている。

与論海丘は，沖縄トラフの北緯 $27^{\circ} 29'$ ，東経 $127^{\circ} 32'$ に位置し，水深は約 600m である。与論海丘海域は，沖縄トラフで最も水深の浅い熱水系の一つであり，NT10-16

調査海域図

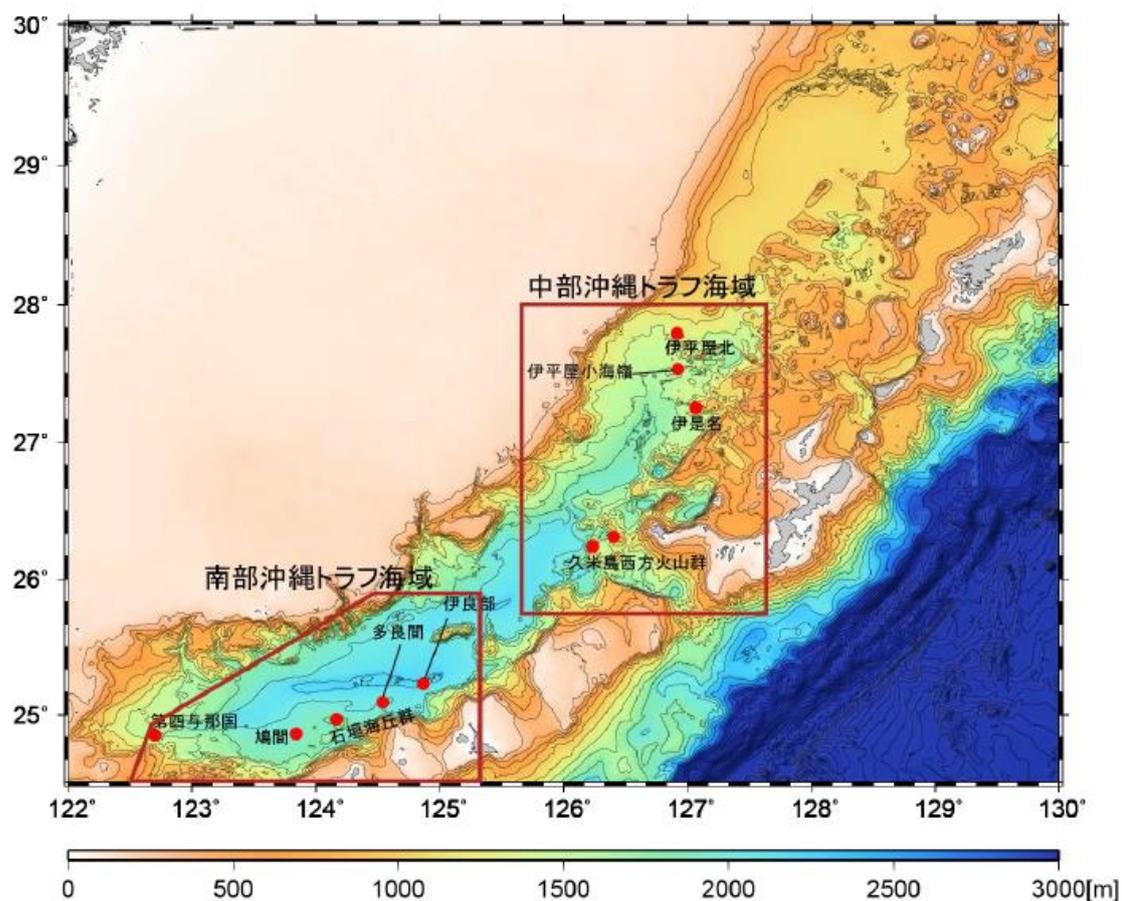


図 3.1a 沖縄トラフ熱水活動域

航海において新規熱水サイトが発見され、熱水の最高温度 247°Cを計測している。

また、伊豆・小笠原弧はフィリピン海プレートの東縁部に位置し、火山フロントの七島—硫黄島海嶺を中心に西側の七島海嶺と東側の小笠原海嶺とからなる（図 3.1b）。

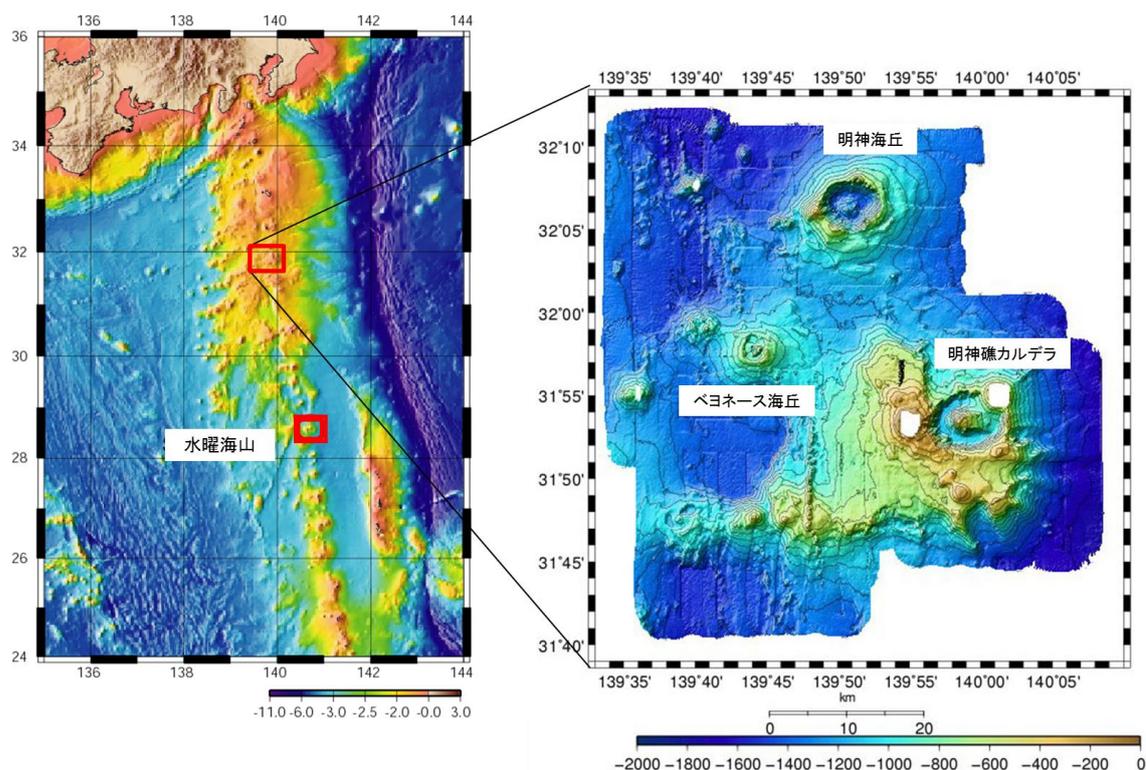


図 3.1b 沖縄トラフ熱水活動域

3.2 分析試料

本論文で年代測定に用いた試料（表 3.1 及び表 3.2）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。沖縄トラフでは、NT01-05, NT02-07 航海において、しんかい 2000 によって、YK04-05 航海において、しんかい 6000 によって、NT11-15, NT11-20, NT12-06, KY14-02 航海において、ハイパードルフィン 3000 によって、また KR15-16, KR16-16 航海において、かいこう Mk-IV により、第四与那国海丘、ふたごやま site, 鳩間海丘, 伊良部海丘, ごんどう site, ANA site, 伊平屋北海丘, 伊是名海穴, 与論海穴の 9 つの熱水域で採取された鉱石試料を用いた。

また、伊豆・小笠原弧の熱水活動域では、NT13-09 航海により明神海丘と明神礁カルデラから採取された鉱石試料で、明神海丘カルデラ内から採取された鉱石試料は、最高

温度 262°Cを示す熱水噴出の見られるチムニー試料と熱水噴出の見られないチムニーから採取された試料である（水深：1249m）．明神礁カルデラから採取された鉍石試料は、カルデラ内の中央火口丘西麓（水深：795m）に形成したフランジチムニーの試料を用いた．

これらの熱水域から採取された鉍石試料は、採取時に熱水噴出をしていなかったチムニー（inactive chimney）や、熱水噴出をしているチムニー（active chimney）、マウンドのように沈積・形成されたものである．海底から採取された鉍石試料は、重晶石(barite)、黄鉄鉍(pyrite)、閃亜鉛鉍(sphalerite)、砒鉄鉍(arsenopyrite)、方鉛鉍(galena)、安(砒)四面銅鉍(tetrahedrite)などの鉍物で構成されていた．

3.3 試料の処理（重晶石の抽出）

HPD#1331G01 試料を例として、重晶石の抽出手順を図 3.2 に示す．海底から採取されたチムニー試料を、輪切りにしたあと、図 3.3 のように 2-3cm 四方の数個のブロックに切断（a～f）した．含水率を算出するため、ブロックに切断した試料を実験室において、ガラスビーカー内で 2～3 日間、脱イオン水に十分に浸した．試料内部に脱イオン水を十分に浸透させ、含水試料と乾燥後の試料の質量を計測した．次に、ブロックに切断した試料をタングステン製の乳棒と乳鉢を使い鉍石を軽く砕き、粉碎した後、約 20g をシャーレに詰め、バルクでその鉍石の U 系列、Th 系列、⁴⁰K の元素から放射されるガンマ線を低バックグラウンド Ge 半導体ガンマ線分光装置(CANBEREA 製, GC1520)により放射性核種の定量を行った．測定後、45°C設定のスターラー上で、粉末試料 1g 当たり約 10ml の塩酸（12M）で 24 時間浸したあと、残った塩酸に対して 1：3（＝硝酸：塩酸）の量の硝酸（13M）によって硫化物を溶解させた．上記の混酸を捨て、洗浄後にフッ化水素酸によりシリカを除去し、溶け残った重晶石を 6M の塩酸や脱イオン水で洗浄、乾燥後に、重晶石とそれ以外の構成鉍物を分離するため、重液（Sodium Polytungstate (Na₆(H₂W₁₂O₄₀)・H₂O)を溶かした水溶液）を用いて比重分離を行い、比

重 4.5 をもつ重晶石を分離した。比重分離を行った重晶石をろ過し、乾燥させ、不純物はハンド・ピッキングにより除去した。ハンド・ピッキング後、抽出した試料を X 線回折(XRD: X-ray diffraction)による測定を行い、抽出した試料が重晶石であることを確認した。

次に、鉍石試料から抽出した重晶石の質量を測った後、ふるい分けし、粒径 100～250 μm の重晶石をダーラム管に入れ（ただし、重晶石の含有量が少ない試料に関してはこの限りではない）、ガンマ線照射用試料とした。ガンマ線照射は、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所にて、 ^{60}Co 線源により約 10Gy～最大 10kGy の範囲で約 10 段階の照射実験を行い、ESR 測定用試料とした。

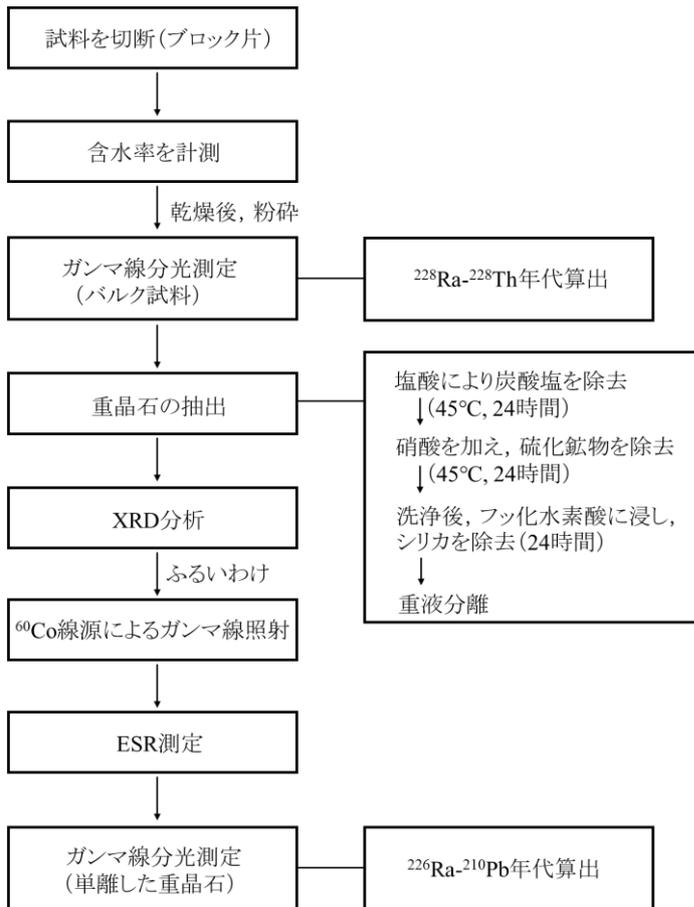


図 3.2 重晶石の抽出と実験手順



図 3.3 チムニー鉍石を層ごとに切断 (HPD#1331G01)

3.4 ESR 測定

ガンマ線照射後の分離した重晶石を用いて、岡山理科大学総合機器センターの電子スピン共鳴測定装置 (JES-PX2300) を用いて室温にて測定した。ESR 信号強度は一般にマイクロ波出力の平方根に比例して増加する。ESR 測定により重晶石に観測される信号の最適なマイクロ波出力が報告され (Toyoda et al., 2011), 重晶石では 1mW まで ESR 信号強度が増大するので, 妨害する信号がない限りは, 1mW で測定することで最大の信号強度を得ることができる。よって, 測定条件は, マイクロ波出力 1mW, 磁場変調周波数 100 kHz, 磁場変調幅 0.1mT, 時定数 0.03 sec とした。

3.4.1 熱水性重晶石に観測された信号

本研究では, 図 3.4 に示したようなスペクトルが重晶石に観測された。HPD#1331G01 試料に観測された信号は, 本研究で測定に使用した重晶石試料において同様な信号が確

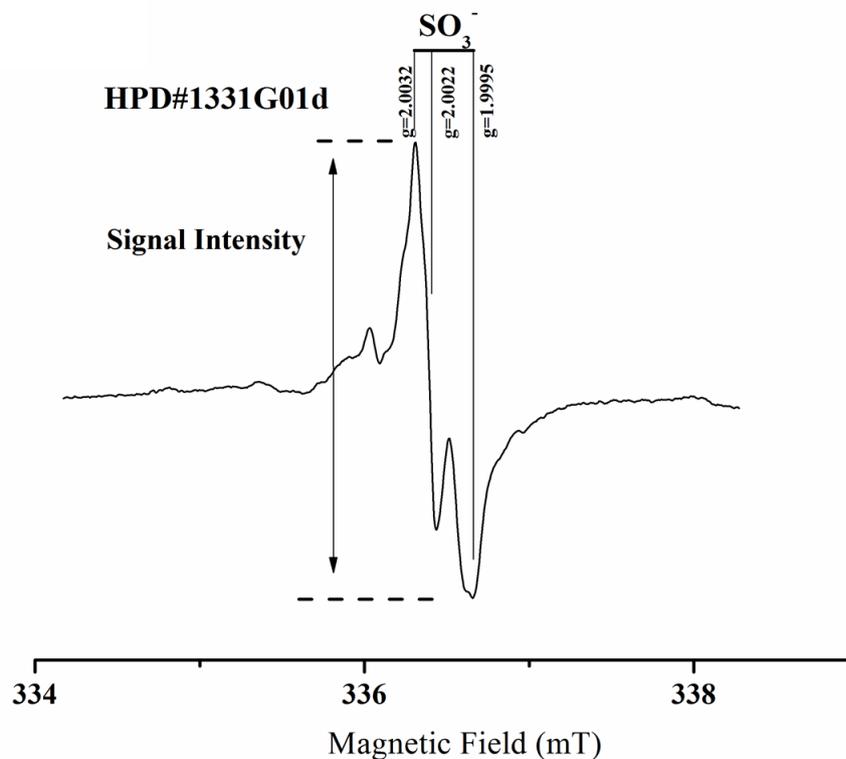


図 3.4 熱水性重晶石に観測される典型的な信号 (HPD#1331G01)

認された。この信号は、3軸異方性の g 値を持つ信号の粉末スペクトルと考えられ、その g 値の主値は、スペクトルより、2.0031, 2.0023, 1.9995 と読みとれる。これらの値は、Ryabov et al., (1983)で報告されている、 SO_3 と同定された、2.0032, 2.0023, 1.9995 の g 値を持つ信号とよく一致している。

3.4.2 信号の線量応答

重晶石に観測された ESR 信号はガンマ線照射による吸収線量とともに増大傾向がみられ、図 3.5 に示したような線量に対する信号の飽和曲線が得られた。総被曝線量の推定は付加線量法により、ガンマ線照射により増大する信号の信号強度が 0 の点まで外挿することによって自然放射線による総被曝線量を推定した。本研究で、ESR 測定により推定された総被曝線量をそれぞれ表 3.1 に示す。

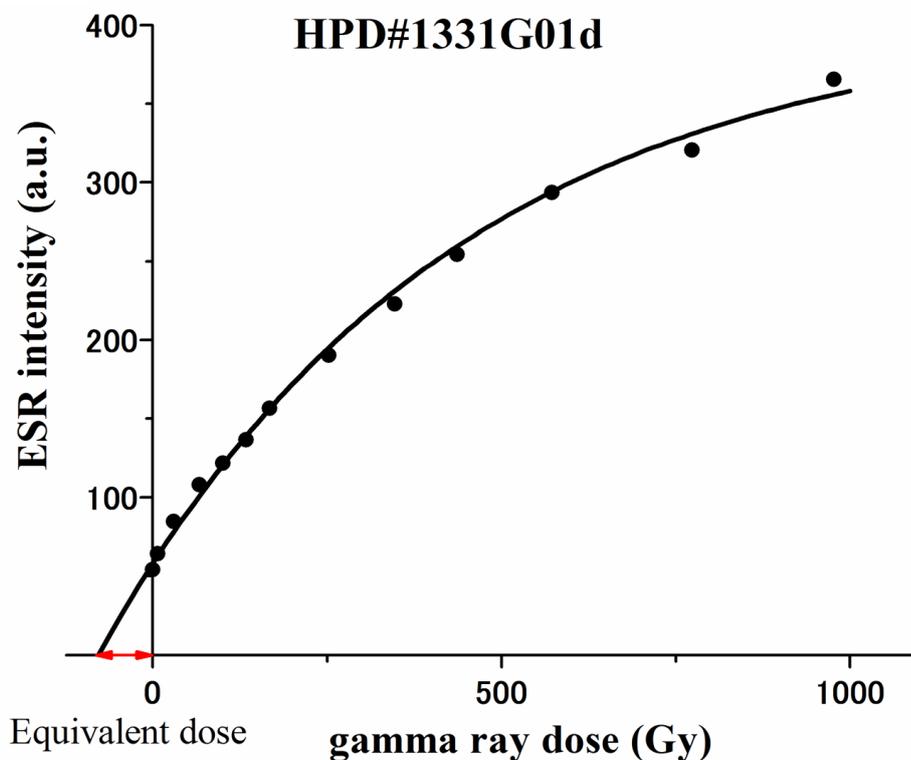


図 3.5 人為的なガンマ線照射に対する信号強度の応答

3.4.3 放射性核種の定量

重晶石の年間線量率は、2章で示した本研究で新たに検討した、 α 線の欠陥生成効率 k 値の算出及びラジウムの放射非平衡を仮定した線量率の算出を踏まえて、海底における重晶石の年間線量率を推定した（表 3.3）。

バルク試料のガンマ線測定による放射性核種の定量にから算出された濃度をもとに、 ^{226}Ra 濃度は、 ^{214}Bi (609, 1120, 1765 keV)と ^{214}Pb (295 and 352 keV)を放射平衡が既知のウラン濃度によりある標準的なウラン試料と比較したピークのカウントから得られ、また、アクティブチムニーから得られた鉱石試料からは Th 系列の ^{228}Ra が検出された。 ^{228}Ra 濃度は、 ^{228}Ac (338, 911, 969 keV) (Yonezawa et al., 2002) に対して、ピークのカウントから得られた。このラジウム濃度から、2章の表 2.4 に示した Guerin et al., (2011)をもとに算出した線量率変換係数を用いて、ラジウム由来の α , β , γ 線の線量率を2章(8)式よりそれぞれ算出した。放射性核種の定量により得られた現在の濃度からラジウムの放射非平衡を考慮して、それぞれ ESR 年代を算出した（表 3.3）。

3.4.4 重晶石の ESR 年代測定結果

本研究において、沖縄トラフ及び伊豆・小笠原弧から採取された鉱石に含まれる重晶石から得られた ESR 年代は、約 4 年～10000 年の年代幅であった（表 3.3, 表 3.4）。得られた ESR 年代の誤差は、総被曝線量の推定における応答曲線の最小二乗法により算出した。放射性核種の定量により、 ^{228}Ra が検出され数年～数十年の比較的若い年代軸にも ESR 年代が適用できるようになった。

^{228}Ra が検出された試料では、HPD#1331G07 から得られた 56 年がもっと古い年代を示した。Toyoda et al., (2016)より活動を停止したデッドチムニーの試料では ^{228}Ra の半減期 5.75 年から 50 年より古い試料では Ge 半導体検出器によるガンマ線測定では検出限界となることが報告されている。

重晶石の ESR 年代測定における上限は、信号の熱安定性に関しては数十万年以上で

安定の傾向にあると報告されている(Sato et al., 2012). しかし, 10000 年以上の年代が推定された試料ではガンマ線照射による信号の増大が小さく, ESR 信号の線量応答の外挿による総被曝線量の推定は正確でないと考えられる.

また, ^{226}Ra の半減期: 1600 年から 6000 年以上を示す試料に含有される ^{226}Ra は時間経過により減衰し検出限界以下となることから, 重晶石の ESR 年代測定法は 6000 年以上の年代は正確に推定されない可能性があるとして報告されている (Toyoda et al., 2016). したがって, これら被曝線量の飽和及びラジウムの減衰を考慮し, 本研究で得られた ESR 年代は, 約 4 年~6000 年の年代について議論をした.

本研究で, 重晶石の ESR 年代測定法が 100 年までの比較的若い年代に適用できることが明らかとなったので, 重晶石の放射非平衡年代測定法と比較を試みた.

3.5 重晶石の放射非平衡年代測定

本研究における分析試料は Uchida et al., (2015) に従い作成した. 海底から採取された鉍石試料を粉砕し, 重晶石を含む粉末上のバルク試料 20g 程度をプラスチックシャーレに充填し, ポリ製の袋で 2 重に密閉した. 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))を用いてガンマ線分光測定により, ^{228}Ra と ^{228}Th の娘核種である ^{228}Ac (911keV), ^{212}Bi (727.2keV)のそれぞれのピークを定量して, ^{228}Ra と ^{228}Th の放射能比から ^{228}Ra - ^{228}Th 年代を算出した. 次に鉍石試料から分離した重晶石をさらに粉砕して NaCl と混ぜ約 3g とし, プラスチック製サンプル管に充填し分析試料とした. 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.))を用いてガンマ線分光測定を行い, ^{226}Ra (^{222}Rn) の娘核種である ^{214}Bi ピーク(610keV) と ^{210}Pb (46.5keV) を定量して, ^{226}Ra と ^{210}Pb の放射能比から ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代を算出した. 以上の, 重晶石を用いて ^{228}Ra - ^{228}Th 法と ^{226}Ra - ^{210}Pb 法の 2 つの放射非平衡年代を算出し, 重晶石の ESR 年代との比較を試みた.

沖縄トラフから採取された重晶石の ^{228}Ra - ^{228}Th 年代及び ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代を表 3.3 に示し、伊豆・小笠原弧から採取された重晶石の ^{228}Ra - ^{228}Th 年代及び ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代を表 3.4 に示した。ESR 測定に用いた試料と同様の試料を用いて、放射非平衡年代を算出した。

3.6 議論

3.6.1 沖縄トラフの年代分布

試料が採取された沖縄トラフ熱水活動域の地図上に得られた ESR 年代を若い順に列挙し、図 3.6 に示した。図 3.6 では、採取時に熱水噴出の見られた試料から得られた年代値は赤字で、熱水噴出の見られない試料から得られた年代値は黒字で示す。得られた ESR 年代をもとに、試料の採取地域との地理的な年代分布を検討した (図 3.7)。熱水域

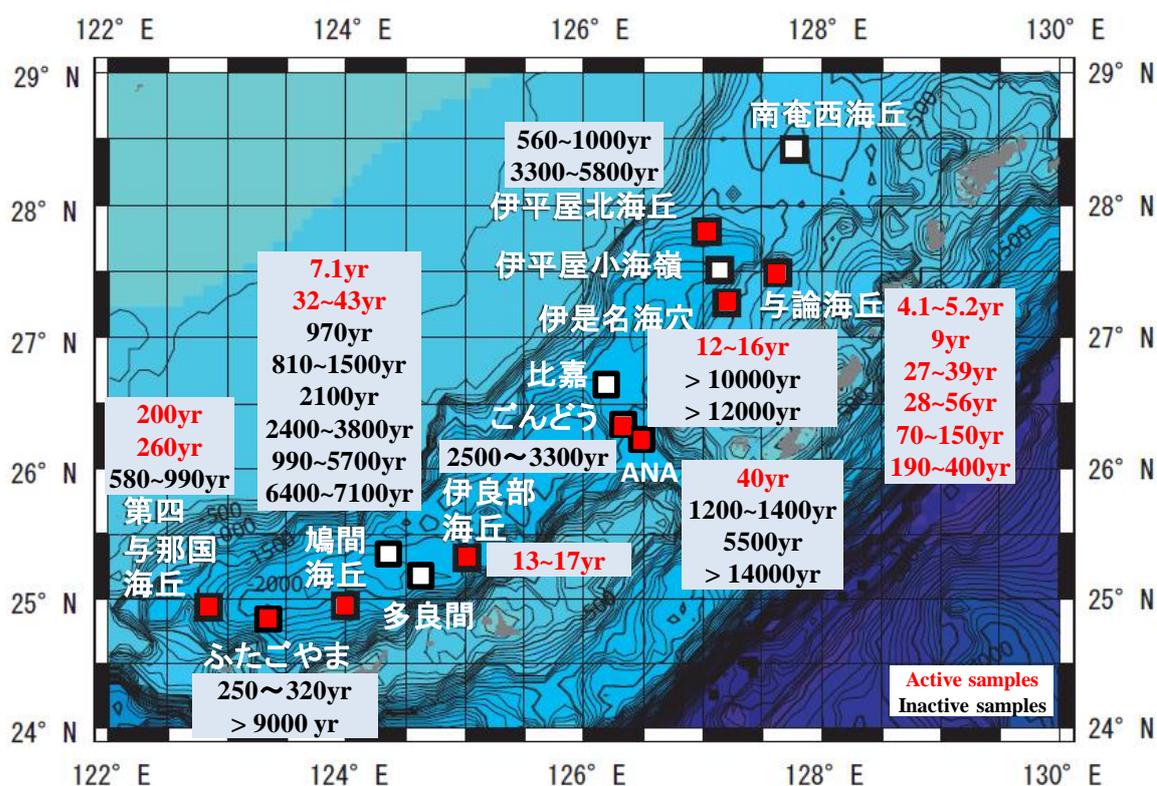


図 3.6 沖縄トラフから採取された重晶石の ESR 年代

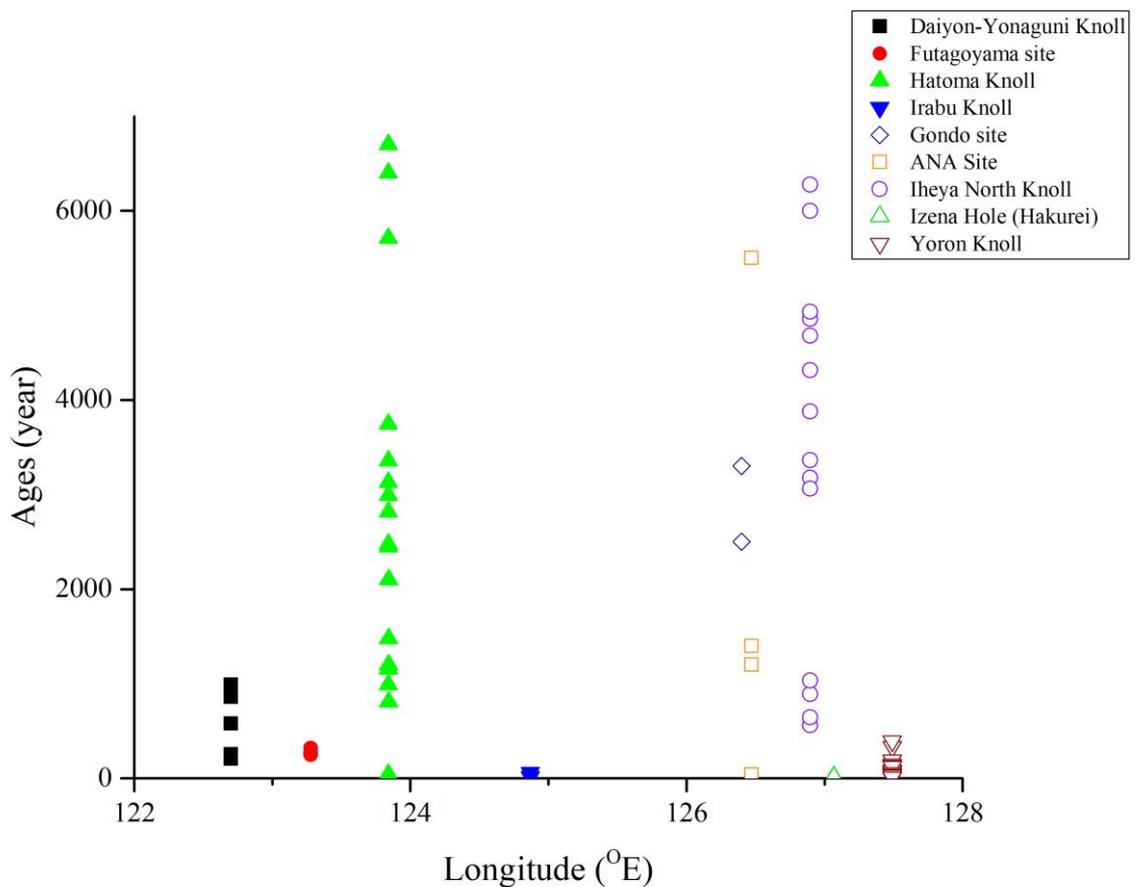


図 3.7 沖縄トラフの ESR 年代分布

ごとの得られた ESR 年代のもっとも古く推定された年代値を比較すると、伊良部海丘、与論海丘の熱水域が若く、鳩間海丘及び伊平屋北海丘の試料から ESR 年代の上限と考えられる 6000 年を示した。伊是名海穴 (Hakurei site) や ANA site, ふたごやまサイトでは ESR 年代の上限を超える年代が示唆され、沖縄トラフでは最も古くから活動している熱水域の可能性がある。得られた ESR 年代から、何千年も前から活動があったことが明らかとなった。

3.6.2 伊豆・小笠原弧の年代分布

伊豆・小笠原弧の熱水域から採取された鉍石試料の ESR 年代を地図上に示した (図

3.8). 伊豆・小笠原弧から採取された鉱石の年代を重晶石の ESR 年代測定より初めて求めることができた. 明神海丘から採取された HPD#1520R01 試料は, 採取時に熱水噴出の見られなかった試料で, 1000 年を示す ESR 年代が得られ, 伊豆・小笠原弧で最も古い年代を示した. 明神礁カルデラから採取された HPD#1518R02 試料は, チムニー全体から熱水の揺らぎが観測され, 伊豆小笠原弧で最も若い年代を示した.

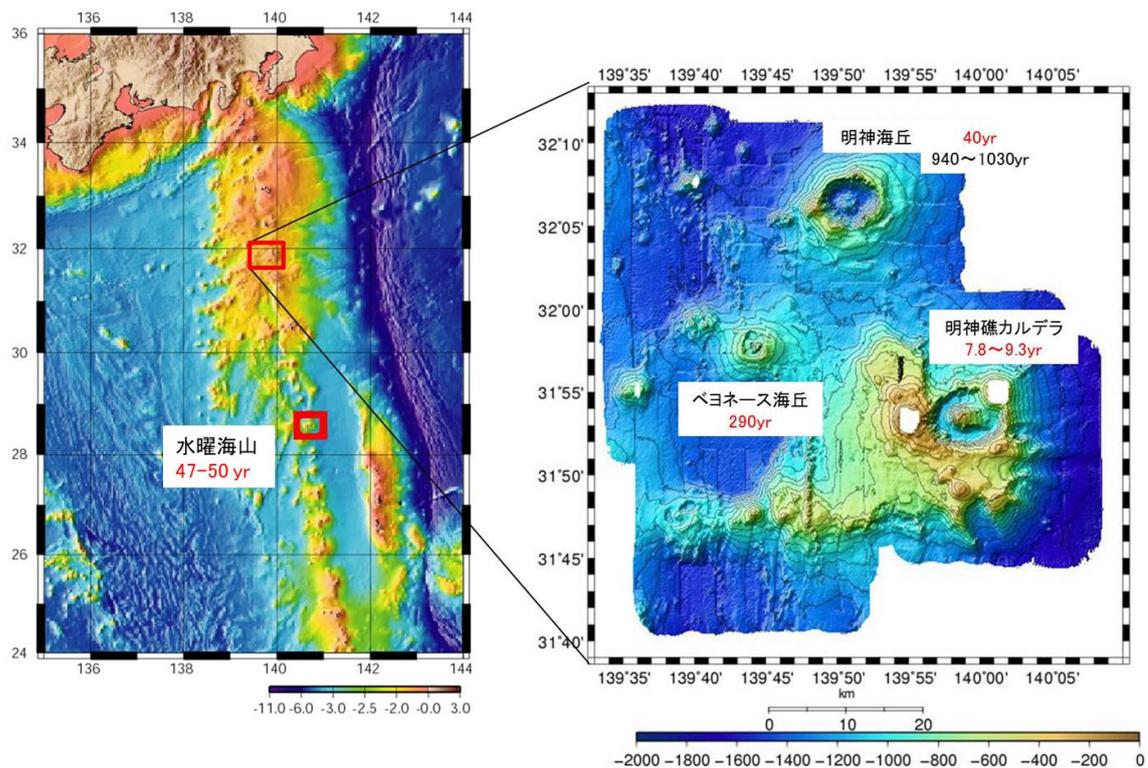


図 3.8 伊豆・小笠原弧から採取された重晶石の ESR 年代

3.6.3 鉱石試料（重晶石）の産状と年代

図 3.6 に示した年代値の赤字と黒字の表記は産状の違いによるもので, 伊是名海穴 (Hakurei site) から採取された鉱石試料を例として, 図 3.6 に黒字で年代を示した HPD#1329G01 試料は, 採取時に熱水噴出の見られない堆積物に埋没した鉱石試料で, ESR 年代の上限を超える古い年代が示唆された. 図 3.6 中に赤字で年代示した

HPD#1329 G01
10,000-14,000 yr.

堆積物に埋没した
鉍石



HD#1313 G05
12-16 yr.

熱水を噴出する
チムニー

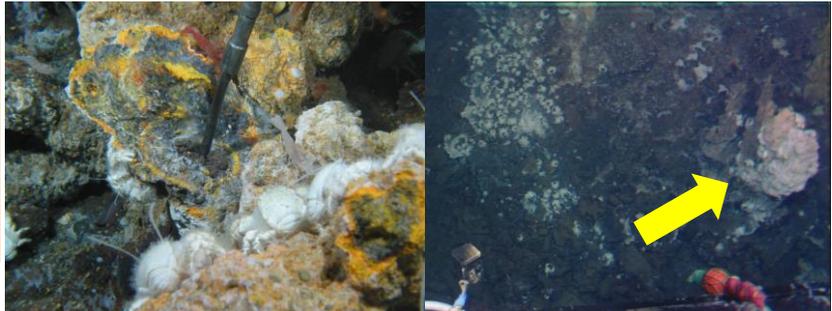


図 3.9 鉍石の産状と ESR 年代

HPD#1313G05 は、熱水が噴出しているアクティブチムニーの試料であり、十数年という若い年代を示した(図 3.9)。こうした若い試料には、半減期 5.75 年をもつ ^{228}Ra の核種が検出され、 ^{228}Ra の核種が含まれる鉍石の ESR 年代を初めて求めることができ、ESR 年代はかなり若い年代幅にも適用できることが明らかとなった。本研究では、赤字で示したアクティブ試料から得られた年代範囲は 4.1~400 年で、黒字で示した活動を終えたデッド試料から得られた年代範囲は 250~7100 年であった。

3.6.4 年代測定法による重晶石の年代値比較

得られた ESR 年代を、重晶石中に含有したラジウムの放射壊変を利用した放射非平衡による年代測定法の結果と比較を試みた。

表 3.3 の沖縄トラフから採取された重晶石の年代測定結果から ESR 年代と ^{226}Pb - ^{210}Pb 年代、 ^{228}Ra - ^{228}Th 年代の比較をするため、3 つの手法により年代値の比較できるものを抜粋し図 3.10 に示した。図 3.10 より、3 つの年代法で得られた年代がほぼ一致している試料と、得られた年代に差のある試料があるが、一般に ESR 年代より放射非

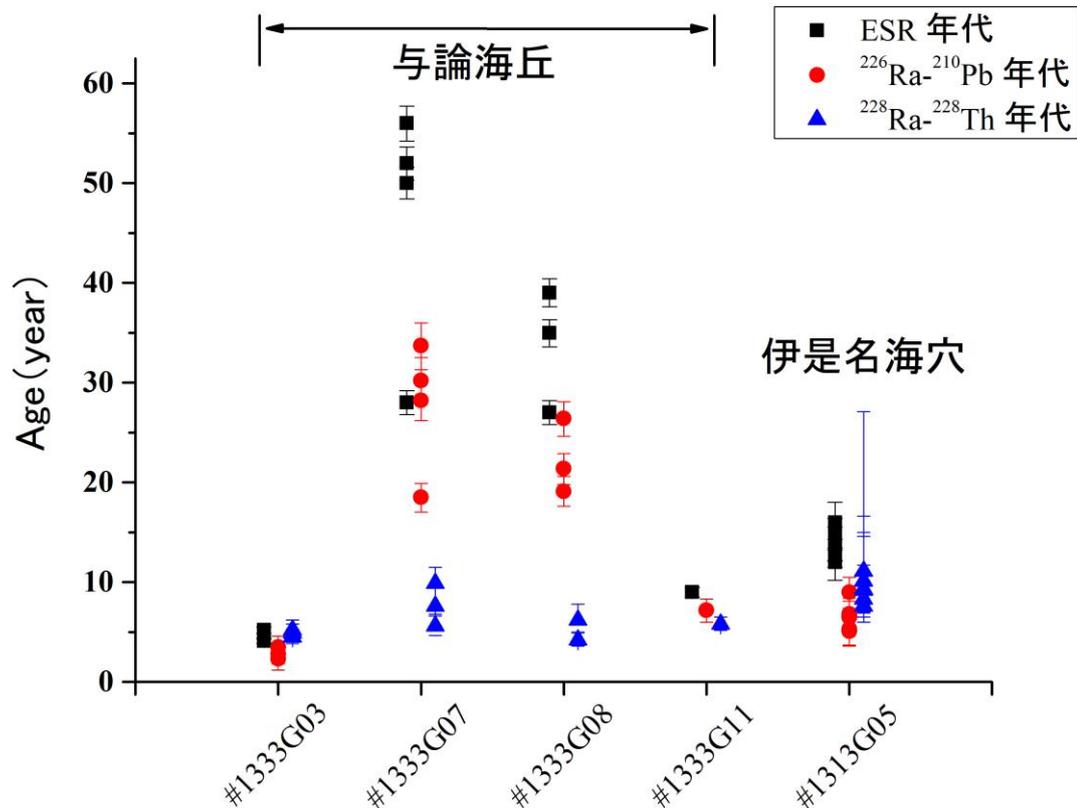


図 3.10 同一試料での ESR 年代と放射非平衡年代の分布

平衡年代の方が若く，放射非平衡年代は $^{226}\text{Pb}/^{210}\text{Pb}$ 年代よりも $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ 年代の方が若い年代が得られた傾向にあることがわかる．これは，複数の年代の異なる熱水イベントによって鉱石が海底で生成した，様々な年代を持つ重晶石が混合しているとすれば説明できる．ESR 法の場合は，試料が自然放射線によって被曝し，生成・蓄積した不對電子を測定しているので，様々な熱水イベントの年代を持つ重晶石の混合割合で平均した年代になると考えられるのに対し，放射非平衡年代については，親核種である ^{226}Ra や ^{228}Ra が減衰してしまうと，その系の年代が考慮されなくなり，半減期の短い親核種を用いた年代法ほど年代が若く算出されてしまうと考えられる．得られた結果の傾向はこれと調和的であった．

3.6.5 初期の $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ 比

沖縄トラフと伊豆・小笠原弧から採取された鉱石試料の放射性核種の定量により、現在のラジウム濃度が沖縄トラフから採取された鉱石試料に比べ、伊豆小笠原弧から採取された鉱石試料では低い傾向で示された。そこで、それぞれの熱水域で採取された重晶石中のバリウムに対する置換した初期のラジウム量の比較を試みた。

バリウムに対する置換した初期のラジウム量は、放射性核種の定量によって算出された現在における ^{226}Ra 濃度（表 3.3 及び表 3.4）を用いて、半減期：1600 年で減衰する ^{226}Ra を得られた ESR 年代により補正した。そして、鉱石試料に含有する重晶石の質量からバリウムの原子数を算出し、それぞれの試料における $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ 比を求めた（図 3.11）。

沖縄トラフから採取された重晶石中のラジウム (^{226}Ra) の原子数比は、 $0.5\sim 23\times 10^{-10}$ を示し、伊豆・小笠原弧から採取された重晶石中のラジウム (^{226}Ra) の原子数比は、

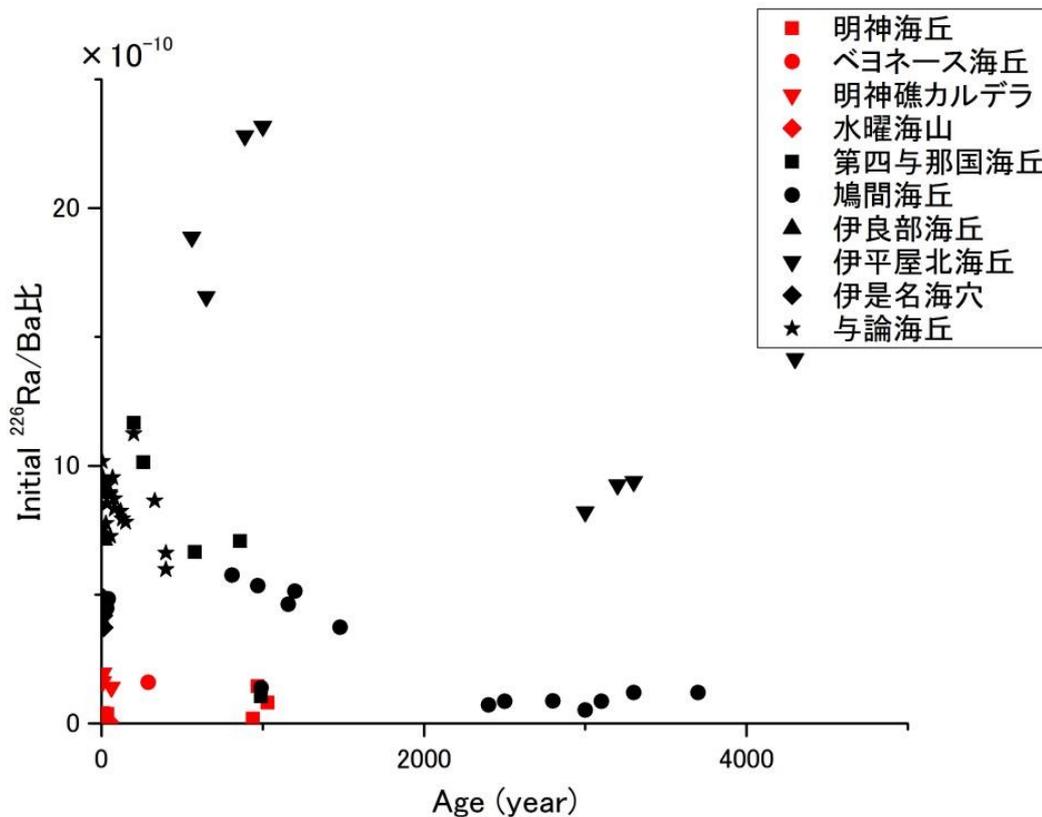


図 3.11 沖縄トラフ及び伊豆・小笠原弧から採取された重晶石中の $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ 比

0.05~2.0×10⁻¹⁰ を示した。2000 年未満の試料について比較すると、熱水域ごとで特徴があることがわかった。沖縄トラフに比べ、伊豆・小笠原弧では 1 ケタほど低い値となった。また、伊平屋北海丘から採取された試料では、²²⁶Ra/Ba 比が特に大きく示された。マグマにより熱せられた海水により、岩石からラジウムが溶け出し、熱水となって海底面から噴出するまでの距離に依存している可能性がある。熱水中の ²²⁶Ra/Ba 比との比較が必要であると考えられる。

3.6.6 同一鉱石内の年代差

ESR 年代測定結果より、同一鉱石内の年代分布について、海底面に形成するチムニーから得られた年代情報をもとにチムニーの形成過程を考察した。伊平屋北海丘から採取されたデッドチムニー試料 (HPD#1358R03) を図 3.12a のように輪切りに切り出し、さらに数ブロックに切り分け、同一鉱石内の年代分布の観察をした。この試料はガンマ線照射による ESR 信号の増大が小さく、採取した時点における ESR 信号が飽和傾向で観測されたため、付加線量法による総被曝線量は誤差が大きく推定された。よって、年代値は約 20% の誤差で算出された。HPD#1358R03 試料の同一鉱石内の年代は誤差の範囲で一致し、大きな年代差が見られなかった。表 3.3 に示したように、図 3.12b~e の試料から得られた ESR 年代は、同一鉱石内における年代に差のある試料も見られたが多くの試料では比較的一致した年代を示した。

同一鉱石内の年代分布の差が小さいのは、重晶石がチムニー内部の隙間を埋めていくように沈殿し成長していくことから、異なる年代の熱水イベントが混合していることが考えられる。また、ESR 年代は重晶石が生成したときから、試料を採取したときまでのラジウムにより生成される不対電子の蓄積を測定しているため、平均した年代が ESR 法によって得られる。

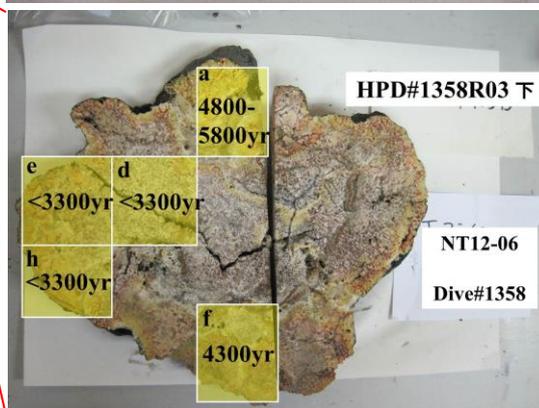
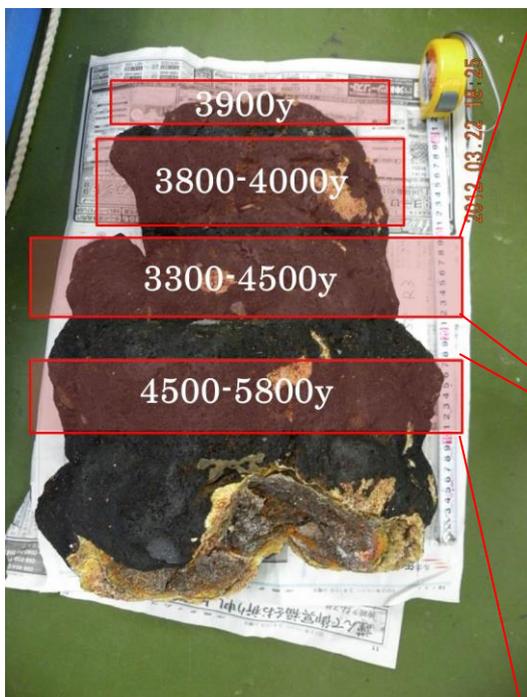


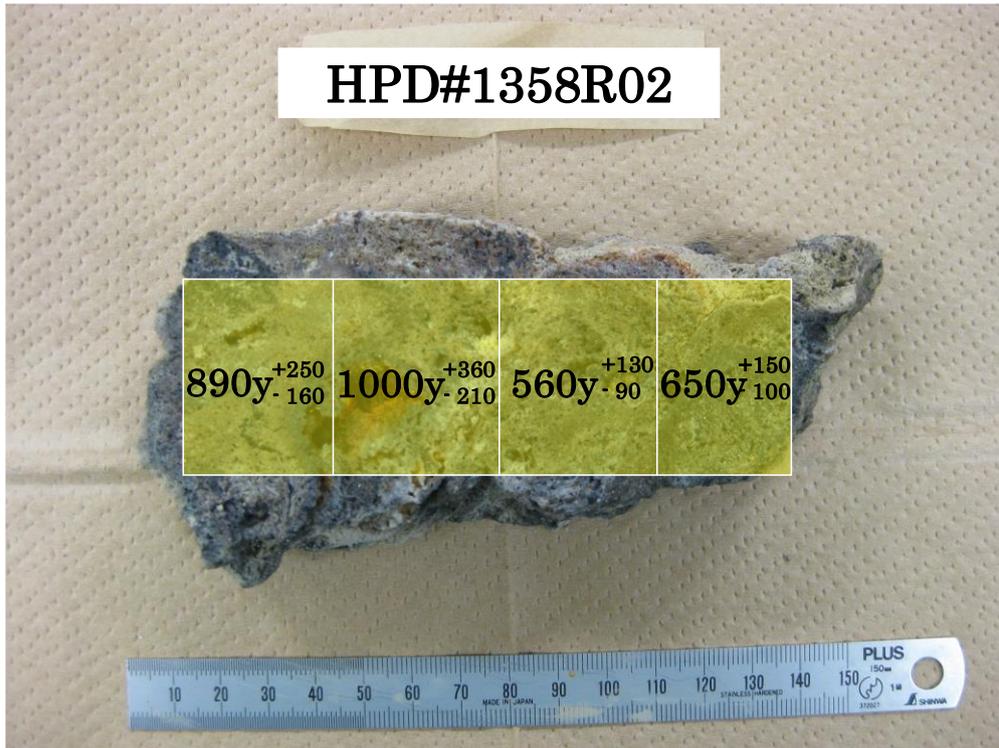
図 3.12a HPD#1358R03 (伊平屋北海丘) の ESR 年分布



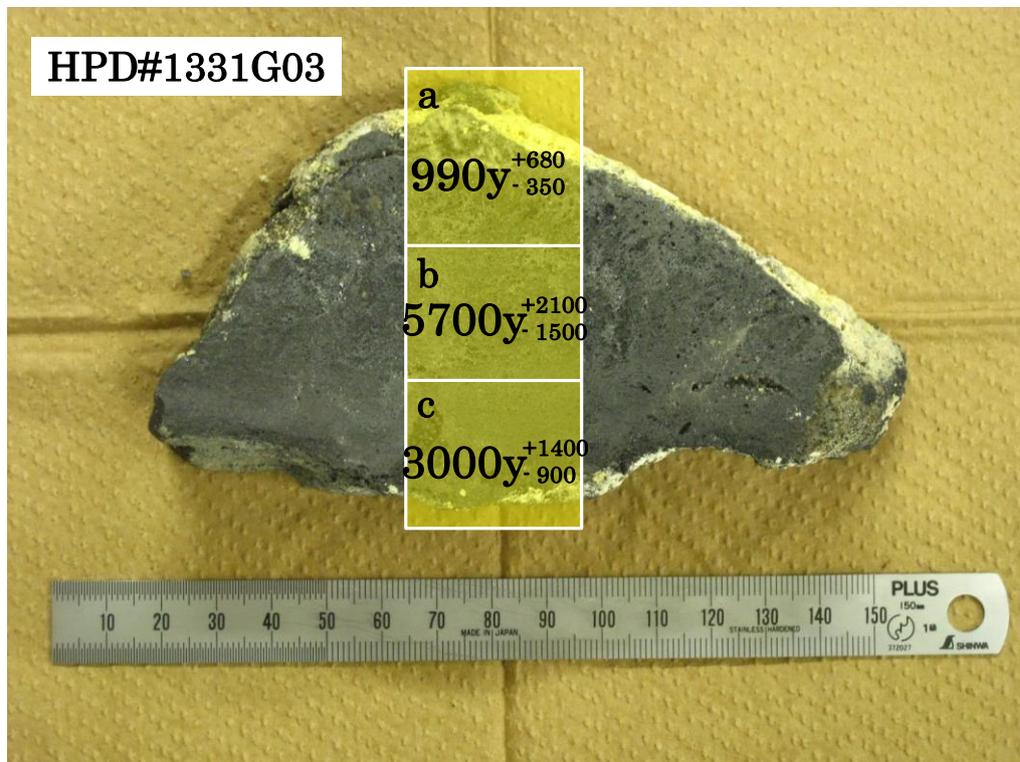
☒ 3.12b HPD#1313G05



☒ 3.12c HPD#1333G07



☒ 3.12d HPD#1358R02



☒ 3.12e HPD#1331G03

3.6.3 鉍石の薄片観察

年代測定法により同一鉍石から得られた年代に差が見られたことから、走査型電子顕微鏡により鉍石の薄片観察を行った(図 3.13, 図 3.14). 図 3.13 に示した BSE 像から、2-3cm 四方の領域内でも結晶の大きさから生成年代が違うと考えられる重晶石が様々な試料で散見できた. よって、この領域内でも年代の異なるイベントによる成長(混合)があった可能性は高いことが考えられる. 鉍石の BSE 像からも、結晶の大きさと生成年代の異なる重晶石が混合している可能性が示唆され、海底面において熱水噴出により形成するチムニーはある方向に成長したのではなく、チムニーの隙間を埋めていくように成長が進んだ可能性が年代情報及び薄片観察から考えられる.

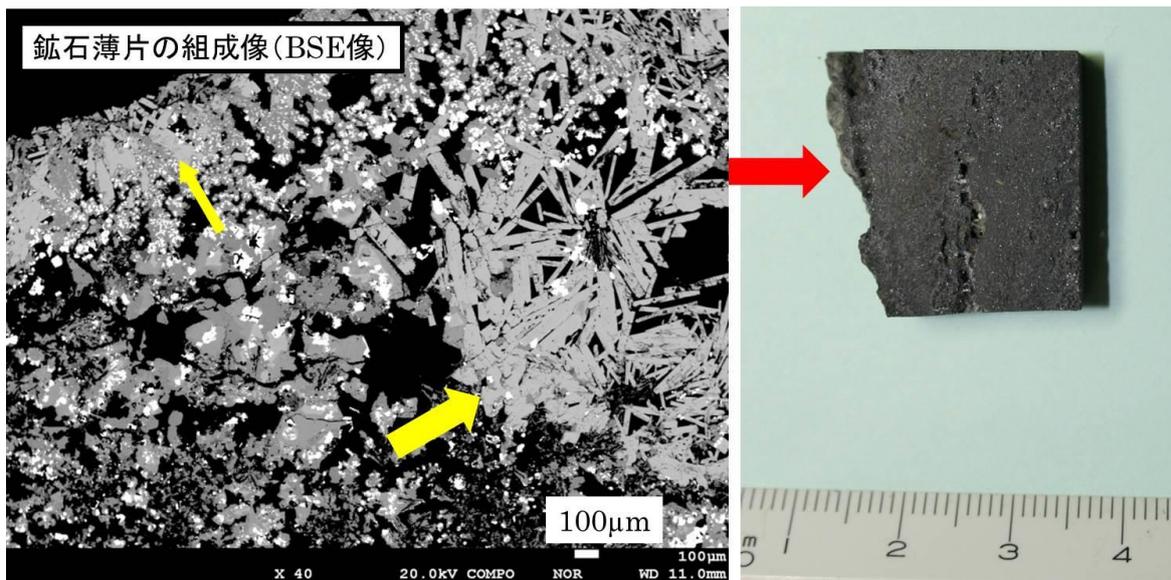


図 3.13 鉍石の薄片観察 (HPD#1329G01)

3.7 まとめ

重晶石の ESR 年代測定により、初めて組織的に沖縄トラフの年代測定をすることができ、重晶石の ESR 年代測定法が有用であることを示せた。得られた ESR 年代から、古いものでは何千年以上も前から活動があったことが明らかとなった。沖縄トラフではこれまで、9つの熱水噴出域から採取された鉍石試料に対して年代が得られ、熱水域の時間軸を比較する指標となった。伊豆・小笠原弧では、熱水活動によって形成された鉍石の年代が初めて得られ、沖縄トラフから採取された鉍石試料の $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ 比よりも低くなる傾向にあることが分かった。

また、重晶石の ESR 年代は新たに数年から数百年の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をすることが可能となった。そして、重晶石の放射非平衡年代測定が適用できない 100 年以上の範囲に有用である。重晶石から得られた年代情報と鉍石の薄片観察から、熱水噴出により海底で形成するチムニーは隙間を埋めていくように成長し、ある一定方向に成長しないことが明らかとなった。

表 3.1 沖縄トラフから採取された鉱石試料

Sample No.	Sampling position		Depth (m)	Sampling Date	Cruise ID	Sampling tool	Description
	Latitude (N)	Longitude (E)					
第四与那国海丘 2K1267L1	24°50.934'	122°42.012'	1366	2001/5/16	NT01-05	SHINKAI2000	active chimney
2K1267L2	24°50.934'	122°42.012'	1366	2001/5/16	NT01-05	SHINKAI2000	active chimney
818-S-01	24°50.893''	122°42.020'	1376	2004/5/28	YK04-05	SHINKAI6500	active chimney
ふたごやまサイト KIV#717R03	24°52.039'	123°18.448'	1281	2016/11/21	KR16-16	KAIKO Mk-IV	inactive chimney
KIV#717R04	24°52.049'	123°18.515'	1295	2016/11/22	KR16-16	KAIKO Mk-IV	inactive chimney
鳩間海丘 2K1353R2	24°51.455'	123°50.477'	1488	2002/5/28	NT02-07	SHINKAI2000	active chimney
HPD#1331G01	24°51.450'	123°50.478'	1499	2011/10/8	NT11-20	Hyper Dolphyn	inactive chimney
HPD#1331G03	24°51.477'	123°50.508'	1477	2011/10/8	NT11-20	Hyper Dolphyn	sulfide mound
HPD#1331G07	24°51.520'	123°50.559'	1490	2011/10/8	NT11-20	Hyper Dolphyn	active chimney
HPD1621R03	24°51.488'	123°50.465'	1495	2014/2/3	KY14-02	Hyper Dolphyn	active chimney
HPD1621R06	24°51.550'	123°50.465'	1530	2014/2/3	KY14-02	Hyper Dolphyn	inactive chimney
HPD1621R07	24°51.549'	123°50.554'	1499	2014/2/3	KY14-02	Hyper Dolphyn	inactive chimney
伊良部海丘 HPD1624R04	25°13.764'	124°52.176'	1638	2014/2/7	KY14-02	Hyper Dolphyn	active chimney
ごんどうサイト KIV#722R03	26°18.406'	126°24.954'	1417	2016/12/1	KR16-16	KAIKO Mk-IV	inactive chimney
ANA サイト KIV#673R01	26°17.174'	126°28.220'	1082	2015/11/5	KR15-16	KAIKO Mk-IV	inactive chimney
KIV#673R03	26°17.388'	126°28.256'	1075	2015/11/5	KR15-16	KAIKO Mk-IV	inactive chimney
伊平屋北海丘 HD#1358R2	27°47.438'	126°53.736'	990	2012/3/21	NT12-06	Hyper Dolphyn	sulfide mound
HD#1358R3	27°47.460'	126°53.730'	982	2012/3/21	NT12-06	Hyper Dolphyn	inactive chimney
伊是名海穴 HPD#1313G05	27°14.856'	127°03.962'	1613	2011/8/22	NT11-20	Hyper Dolphyn	active chimney
HPD#1329G01	27°14.838'	127°04.093'	1620	2011/10/5	NT11-20	Hyper Dolphyn	inactive chimney
HPD#1329G03	27°14.815'	127°03.093'	1617	2011/10/5	NT11-20	Hyper Dolphyn	inactive chimney
与論海穴 HPD#1333G03	27°29.328'	127°32.124'	580	2011/10/10	NT11-20	Hyper Dolphyn	active chimney
HPD#1333G05	27°29.382'	127°32.004'	591	2011/10/10	NT11-20	Hyper Dolphyn	active chimney
HPD#1333G06	27°29.382'	127°32.004'	591	2011/10/10	NT11-20	Hyper Dolphyn	active chimney
HPD#1333G07	27°29.382'	127°32.004'	591	2011/10/10	NT11-20	Hyper Dolphyn	active chimney
HPD#1333G08	27°29.382'	127°32.004'	591	2011/10/10	NT11-20	Hyper Dolphyn	active chimney
HPD#1333G11	27°29.424'	127°31.998'	566	2011/10/10	NT11-20	Hyper Dolphyn	active chimney

表 3.2 伊豆・小笠原弧から採取された鉱石試料

Sample No.	Sampling position		Depth (m)	Sampling Date	Cruise ID	Sampling tool	Description
	Latitude (N)	Longitude (E)					
明神海丘 HPD#613R01	32°06.312'	139°52.146'	1314	2006/11/23	NT06-21	Hyper Dolphyn	active chimney
HPD#1519R02	32°06.222'	139°52.047'	1251	2013/4/26	NT13-09	Hyper Dolphyn	active chimney
HPD#1519R03	32°06.222'	139°52.047'	1249	2013/4/26	NT13-09	Hyper Dolphyn	active chimney
HPD#1520R01	32°06.199'	139°52.082'	1235	2013/4/27	NT13-09	Hyper Dolphyn	inactive chimney
ベヨネース海丘 HPD#1649R03	31°57.426'	139°44.742'	772	2014/4/15	KR14-06	Hyper Dolphyn	active mound ore
明神礁カルデラ HPD#1518R02	31°53.042'	139°58.220'	795	2013/4/24	NT13-09	Hyper Dolphyn	active chimney
水曜海山 HPD#676R07	28°34.284'	140°38.670'	1388	2007/5/18	NT07-08	Hyper Dolphyn	active ore
HPD#677R02	28°34.266'	140°38.610'	1385	2007/5/19	NT07-08	Hyper Dolphyn	active ore
HPD#677R03	28°34.284'	140°38.628'	1385	2007/5/19	NT07-08	Hyper Dolphyn	active ore
HPD#678R02	28°34.302'	140°38.592'	1384	2007/5/20	NT07-08	Hyper Dolphyn	active ore
HPD#679R03	28°34.284'	140°38.682'	1389	2007/5/24	NT07-08	Hyper Dolphyn	active ore

表 3.3 沖繩トラフから採取された重晶石の年代測定結果

Sample No.	barite (%)	²²⁶ Ra (Bq/g)	²²⁸ Ra (Bq/g)	線量率 (mGy/y)			総被曝線量 (Gy)	ESR 年代 (yr)	放射能比 ²¹⁰ Pb/ ²²⁶ Ra	²²⁶ Ra- ²¹⁰ Pb (yr)	放射能比 ²²⁸ Th/ ²²⁸ Ra	²²⁸ Ra- ²²⁸ Th (yr)	
				D α	D β	D γ							Dtotal
第四与那国海丘 818-S-01													
	a	44.0	18.5	n.d.	182	119	124	424	280 +40/-30	580 +75/-60	0.78±0.06	51 +4.0/-3.8	n.d.
	b	3.95	2.56	n.d.	220	33.1	16.5	269	330 +90/-60	990 +210/-150	nm.	nm.	n.d.
c	40.9	17.6	n.d.	180	112	116	408	420 +180/-150	860 +330/-280	0.75±0.03	45±3.5	n.d.	
2K1267L1	58.3	36.6	n.d.	340	264	278	882	230 +40/-30	200 +40/-30	0.75±0.03	45±3.2	n.d.	
2K1267L2	58.4	30.2	n.d.	280	217	229	727	280 +60/-50	260 +70/-50	0.79±0.09	58 +6.0/-4.4	n.d.	
ふたごやまサイト KIV#717R03													
	a	69.4	20.6	1.06	175	127	140	442	110 +15/-10	250 +20/-10	nm.	nm.	1.40±0.13
	b	71.3	18.9	0.81	162	119	131	413	110 +20/-15	250 +30/-20	nm.	nm.	1.50±0.15
	c	65.4	18.5	0.94	176	122	134	431	140 +20/-15	320 +35/-20	nm.	nm.	1.41±0.15
	d	70.2	18.0	1.06	166	120	132	417	100 +15/-10	250 +20/-10	nm.	nm.	1.40±0.14
	e	76.0	21.0	0.90	174	133	147	455	130 +30/-20	280 +30/-20	nm.	nm.	1.41±0.14
KIV#717R04	c	59.2	0.5	n.d.	5.08	3.45	3.51	12.04	>2000	>10000	nm.	nm.	n.d.
	f	37.8	0.3	n.d.	4.42	2.21	2.15	8.78	>2000	>11000	nm.	nm.	n.d.
鳩間海丘 HPD#1331G01													
	a	85.3	0.773	n.d.	5.47	5.42	5.87	16.8	160 +20/-15	3700 +880/-750	nm.	nm.	n.d.
	b	82.9	0.925	n.d.	6.68	6.50	7.03	20.2	150 +20/-15	3300 +710/-600	1.25±0.23	—	n.d.
	c	84.8	0.858	n.d.	6.09	6.01	6.51	18.6	100 +9.4/-8.2	2800 +510/-450	nm.	nm.	n.d.
	d	82.9	0.831	n.d.	6.00	5.84	6.31	18.1	80.0 +6.3/5.6	2400 +300/-280	1.02±0.22	—	n.d.
	e	71.5	0.735	n.d.	5.88	5.21	5.58	16.7	110 +10/-8.7	3100 +550/-480	nm.	nm.	n.d.
HPD#1331G03	f	56.6	0.977	n.d.	9.28	7.05	7.42	23.8	110 +9.5/-8.3	2500 +380/-340	1.02±0.18	—	n.d.
	a	13.1	3.14	n.d.	105	29.1	23.8	158	200 +130/-60	990 +680/-350	1.02±0.18	—	n.d.
	b	9.89	0.122	n.d.	5.31	1.23	0.93	7.47	190 +90/-50	5700 +2100/-1500	1.10±0.25	—	n.d.
c	10.6	0.489	n.d.	20.0	4.83	3.71	28.5	180 +75/-40	3000 +1400/-900	1.05±0.22	—	n.d.	

表 3.3 continued

Sample No.	barite (%)	²²⁶ Ra (Bq/g)	²²⁸ Ra (Bq/g)	線量率 (mGy/y)			総被曝線量 (Gy)	ESR 年代 (yr)	放射能比 ²¹⁰ Pb/ ²²⁶ Ra	²²⁶ Ra- ²¹⁰ Pb (yr)	放射能比 ²²⁸ Th/ ²²⁸ Ra	²²⁸ Ra- ²²⁸ Th (yr)
				D α	D β	D γ						
HPD#1331G07	60.8	13.3	14.8	266	166	199	7.33 +0.50/-0.47	7.05 +0.44/-0.42	nm.	nm.	1.08±0.10	5.3+1.1/-0.9
HPD#1621R02	77.1	7.2	n.d.	55.5	45.2	47.0	510 +70/-60	2100 +200/-150	nm.	nm.	n.d.	n.d.
HPD#1621R03	70.0	16.8	1.02	109.3	82.4	93.0	20 +1.6/-1.5	35.2 +0.9/-0.9	0.51±0.03	23±2.2	1.27±0.12	7.8 +3.2/-1.8
a	61.4	15.6	0.897	94	66.0	74.3	18 +1.5/-1.4	32.9 +1.0/-1.1	0.50±0.03	22±2.1	1.40±0.14	—
b	39.5	16.2	0.910	81	43.9	48	20 +1.5/-1.4	31.7 +1.0/-1.1	0.47±0.03	21±1.9	1.42±0.14	—
c	35.8	16.8	0.941	15.3	40.2	50.1	26 +2.2/-2.0	42.8 +0.9/-0.9	0.49±0.03	22±1.9	1.36±0.14	—
HPD#1621R06	59.3	0.544	n.d.	3.33	2.77	3.00	310 +50/-40	6400 +880/-750	1.10±0.25	—	n.d.	n.d.
下b外	54.5	0.445	n.d.	2.91	2.28	2.45	360 +50/-41	7100 +710/-600	1.05±0.19	—	n.d.	n.d.
下b内	33.0	0.285	n.d.	2.79	1.55	1.57	240 +30/-20	6700 +510/-450	1.03±0.10	—	n.d.	n.d.
全体b	64.7	7.30	n.d.	62.7	52.1	55.4	260 +50/-40	1480 +190/-160	0.88±0.07	69 +27/-15	n.d.	n.d.
HPD1621R07	61.5	14.8	n.d.	132	106	112	240 +40/-30	810 +110/-90	0.68±0.06	37 +7.3/-5.9	n.d.	n.d.
a	58.3	10.1	n.d.	93.9	72.8	76.8	300 +50/-40	1160 +140/-120	0.70±0.06	39 +7.0/-5.8	n.d.	n.d.
b	55.2	10.3	n.d.	100	74.7	78.4	390 +90/-60	1200 +160/-130	0.80±0.06	52 +11/-8.4	n.d.	n.d.
c	78.0	12.0	n.d.	90.2	84.6	91.1	320 +50/-40	970 +117/-97.8	0.79±0.09	58 +6.8/-5.8	n.d.	n.d.
d	75.3	25.0	8.61	129	125	138	15 +1.1/-1.0	15.1 +0.7/-0.6	0.31±0.03	12±1.0	1.5	—
2K1353R2	68.9	25.8	9.00	127	117	130	13 +0.9/-0.9	13.9 +0.6/-0.7	0.31±0.04	12±1.1	1.5	—
伊良部海丘	69.0	25.5	7.81	125	116	128	14 +1.0/-0.9	16.5 +0.7/-0.8	0.30±0.02	11±0.9	1.5	—
HPD1624R04	57.9	14.7	n.d.	119	82	84	2000 +300/-200	3300 +500/-400	nm.	nm.	n.d.	n.d.
a	79.4	17.5	n.d.	99	85	90	1200 +150/-100	2500 +300/-200	nm.	nm.	n.d.	n.d.
ごんどうサイト	85.8	19.7	n.d.	106	109	121	660 +300/-160	1400 +500/-300	1.02±0.22	—	n.d.	n.d.
KIV#722R03	86.4	20.7	n.d.	115	119	131	600 +200/-170	1200 +300/-200	1.02±0.20	—	n.d.	n.d.
a	84.1	21.5	n.d.	122	124	136	760 +500/-280	1400 +600/-300	1.11±0.33	—	n.d.	n.d.
b	55.4	0.2	n.d.	0.90	0.91	1.00	>4000	>14000	1.20±0.30	—	n.d.	n.d.
d												
ANA サイト												
KIV#673R01												
a												
c												
d												
KIV#673R03												

表 3.3 continued

Sample No.	barite (%)	²²⁶ Ra (Bq/g)	²²⁸ Ra (Bq/g)	線量率 (mGy/y)				ESR 年代 (yr)	放射能比 ²¹⁰ Pb/ ²²⁶ Ra	²²⁶ Ra- ²¹⁰ Pb (yr)	放射能比 ²²⁸ Th/ ²²⁸ Ra	²²⁸ Ra- ²²⁸ Th (yr)
				D α	D β	D γ	Dtotal					
伊平屋北海丘 HD#1358R2	65.8	55.9	n.d.	409	352	378	1139	890 +250/-160	0.88±0.04	70 +11/-10	n.d.	n.d.
	60.2	53.5	n.d.	406	331	354	1091	1000 +360/-210	0.78±0.06	56 +5.8/-4.5	n.d.	n.d.
	44.4	52.8	n.d.	514	340	353	1207	560 +130/-90	0.80±0.06	59 +6.3/-4.8	n.d.	n.d.
	43.5	44.7	n.d.	458	297	307	1062	650 +150/-100	0.94±0.07	82 +15/-10	n.d.	n.d.
HD#1358R3	70.2	7.84	n.d.	63.5	55.6	59.5	179	3200 +620/-430	1.20±0.31	—	n.d.	n.d.
	83.1	7.27	n.d.	52.3	51.0	55.2	159	3000 +970/-560	1.03±0.29	—	n.d.	n.d.
	80.3	7.33	n.d.	54.0	51.6	55.7	161	3300 +1100/-620	1.21±0.30	—	n.d.	n.d.
	77.8	7.35	n.d.	55.4	51.8	55.8	163	4300 +1500/-930	1.20±0.23	—	n.d.	n.d.
伊是名海穴 HPD#1313G05	49.0	15.4	16.9	310	205.7	263	779	14 +1.9/-1.5	0.18±0.04	6.5 +1.7/-1.6	1.34±0.12	9.3 +5.7/-2.3
	71.4	17.1	20.9	277	235	312	824	12 +1.8/-1.4	0.15±0.04	5.3±1.6	1.26±0.11	7.6 +2.5/-1.6
	70.9	16.8	18.4	262	221	291	774	16 +2.6/-2.0	0.15±0.04	5.1±1.5	1.30±0.11	8.3 +3.4/-1.8
	54.3	13.1	13.5	245	173.4	222.0	640	15 +1.8/-1.4	0.19±0.04	6.6 +1.6/-1.5	1.40±0.07	11 +5.5/-2.3
	65.0	14.7	14.6	239	190.9	247	677	13 +1.5/-1.3	0.19±0.04	6.8 +1.7/-1.6	1.34±0.12	9.2 +5.4/-2.3
	61.1	16.5	13.9	259	199	253	712	14 +1.8/-1.5	0.24±0.04	9.0 +1.6/-1.5	1.37±0.13	10 +1.7/-2.8
	7.79	0.147	n.d.	7.96	1.60	1.09	10.6	10000 +460/-400	nm.	nm.	n.d.	n.d.
	8.01	0.218	n.d.	11.5	2.34	1.61	15.4	>12000	nm.	nm.	n.d.	n.d.
	10.9	0.286	n.d.	11.0	2.73	2.11	15.8	>13000	nm.	nm.	n.d.	n.d.
	15.3	0.410	n.d.	11.3	3.56	3.03	17.9	>13000	nm.	nm.	n.d.	n.d.
	14.0	0.175	n.d.	5.23	1.55	1.29	8.07	>4000	1.15±0.30	—	n.d.	n.d.
	6.29	0.099	n.d.	6.64	1.18	0.733	8.55	>6000	1.10±0.11	—	n.d.	n.d.
	5.49	0.103	n.d.	7.87	1.30	0.757	9.92	>4000	1.19±0.20	—	n.d.	n.d.
4.96	0.081	n.d.	6.83	1.07	0.595	8.50	>4000	1.10±0.20	—	n.d.	n.d.	
25.0	0.242	n.d.	4.08	1.89	1.79	7.76	>8000	1.02±0.14	—	n.d.	n.d.	

表 3.3 continued

Sample No.	barite (%)	²²⁶ Ra (Bq/g)	²²⁸ Ra (Bq/g)	線量率 (mGy/y)			總放射線量 (Gy)	ESR 年代 (yr)	放射能比 ²¹⁰ Pb/ ²²⁶ Ra	²²⁶ Ra- ²¹⁰ Pb (yr)	放射能比 ²²⁸ Th/ ²²⁸ Ra	²²⁸ Ra- ²²⁸ Th (yr)
				D α	D β	D γ						
HPD#1333G03 与論海穴	79.5	35.8	64.5	643	584	811	2038	4.6 +0.29/-0.27	0.07±0.03	2.3 +1.1/-1.0	0.99±0.09	4.5 +0.8/-0.7
	66.4	31.4	54.5	699	556	755	2010	4.1 +0.27/-0.26	0.10±0.03	3.5±1.1	1.04±0.09	4.9 +0.9/-0.7
	68.4	32.1	55.7	676	552	752	1979	5.2 +0.31/-0.30	0.08±0.03	2.8±1.0	1.06±0.09	5.2 +1.0/-0.8
HPD#1333G05	75.0	26.0	n.d.	201	184	198	583	330 +60/-45	0.89±0.03	71.4 +11/-8.2	n.d.	n.d.
	70.1	19.4	n.d.	157	138	147	443	400 +66/-51	0.90±0.03	74.2 +13/-9.4	n.d.	n.d.
	72.2	17.5	n.d.	139	124	133	396	400 +60/-48	nm.	nm.	n.d.	n.d.
	73.0	36.2	n.d.	285	256	275	817	200 +30/-24	0.91±0.03	77.0 +15/-10	n.d.	n.d.
HPD#1333G06	83.8	29.0	n.d.	208	204	221	633	80 +12/-10	nm.	nm.	n.d.	n.d.
	89.4	33.3	n.d.	228	233	253	714	70 +10/-9	0.54±0.02	24.9 +1.7/-1.6	n.d.	n.d.
	87.2	30.4	n.d.	212	213	231	656	80 +12/-10	nm.	nm.	n.d.	n.d.
	81.0	26.9	n.d.	197	189	204	590	150 +30/-23	0.50±0.02	22.6 +1.5/-1.4	n.d.	n.d.
	82.5	27.4	n.d.	198	193	208	599	130 +25/-19	nm.	nm.	n.d.	n.d.
	82.9	28.5	n.d.	206	200	217	623	120 +21/-17	0.56±0.02	26.7 +1.8/-1.7	n.d.	n.d.
HPD#1333G07	63.9	31.0	0.621	246	206	222	673	50 +1.6/-1.6	0.65±0.03	33.7 +2.4/-2.3	1.36±0.17	9.9 +∞/-3.3
	67.5	30.4	0.702	236	204	221	661	52 +1.7/-1.6	0.61±0.03	30.2 +2.1/-2.3	1.26±0.15	7.6 +3.9/-2.0
	68.8	24.1	0.557	184	161	175	521	56 +1.8/-1.7	0.58±0.02	28.2 +2.0/-1.9	1.26±0.15	7.6 +3.9/-2.1
	78.2	32.1	9.43	273	256	305	833	28 +1.2/-1.2	0.44±0.03	18.5 +1.5/-1.4	1.11±0.10	5.6 +1.2/-1.0
HPD#1333G08	70.1	32.2	2.64	261	229	254	744	39 +1.4/-1.4	0.56±0.02	26.4 +1.8/-1.7	1.16±0.11	6.2 +1.6/-1.2
	66.1	29.6	4.03	263	222	250	735	35 +1.4/-1.3	0.49±0.02	21.4 +1.6/-1.5	1.17±0.11	6.2 +1.6/-1.2
	59.1	27.1	12.5	320	247	298	865	27 +1.2/-1.2	0.45±0.03	19.1±1.0	0.96±0.09	4.2 +0.7/-0.6
HPD#1333G11	67.5	33.6	42.7	521	432	579	1532	9.0 +0.51/-0.49	0.20±0.03	7.2 +1.2/-1.1	1.13±0.06	5.8 +0.7/-0.6

n.d. : not detected

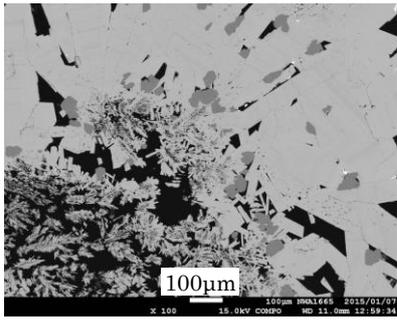
— : radioactive equilibria

nm. : not measured

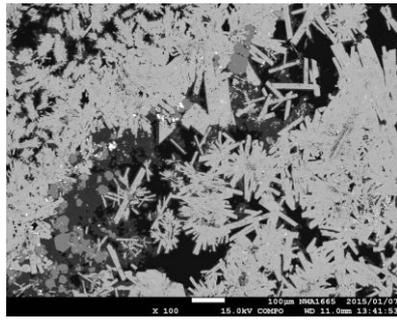
表 3.4 伊豆・小笠原弧から採取された重晶石の年代測定結果

Sample	^{226}Ra (Bq/g)	^{228}Ra (Bq/g)	ESR age (yr)	(\pm) (%)	$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio	^{226}Ra - ^{210}Pb age (yr)	(\pm) (%)	$^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ activity ratio	^{228}Ra - ^{228}Th age (yr)	(\pm) (%)
明神海丘	HPD#1519R02	1.3	1.4	nd.	nd.	nd.	0.81	3.2	12	
	HPD#1519R03	1.4	0.26	36.4	0.9	63	-	-		
	HPD#613R01	6.6	3.0	nd.	nd.	nd.	1.36	10	30	
	HPD#1520R01	2.1	nd.	940-1030	0.7-0.8	42-54		nd.		
ベヨネース海丘	HPD#1649R03	5.0	nd.	290	0.14	4.8		nd.		
明神礁カルデラ	HPD#1518R02	5.8	3.6	7.8-9.3	0.17-0.85	5.8-61	1.16-1.18	6.1-6.4	15	
水曜海山	HPD#676R07	0.18	0.17	47.6	0.65	33	1.23	7.1	16	
	HPD#677R02	0.17	0.60	<10	0.21	7.6	1.44	13.4	35	
	HPD#677R03	0.15	0.93	nd.	0.21	7.6	1.37	10.3	30	
	HPD#678R02	0.33	0.17	50.3	5.16		1.23	7.1	16	
	HPD#679R03	0.22	0.17	<20	0.25	9.2	1.23	7.1	12	

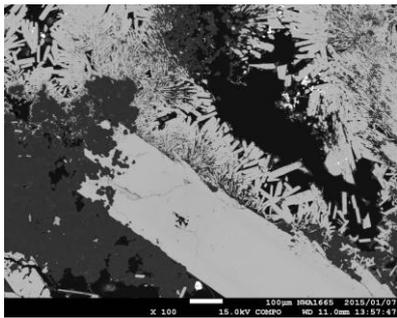
nd: not detected, nm: not measure, - : radioactive equilibrium,



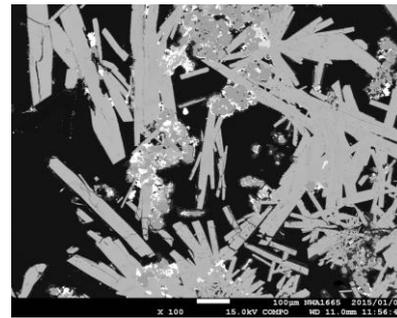
HPD#1333G03



HPD#1333G08A

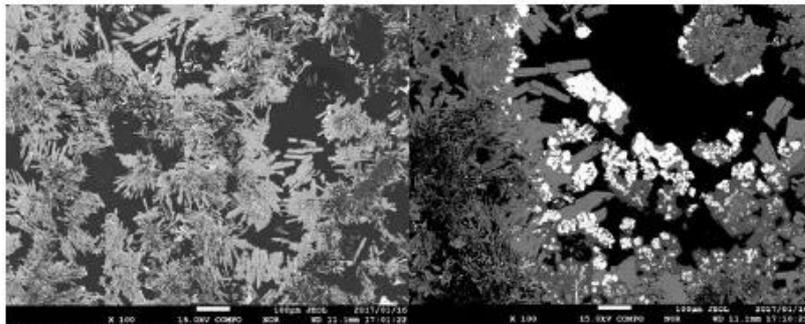


HPD#1333G08B

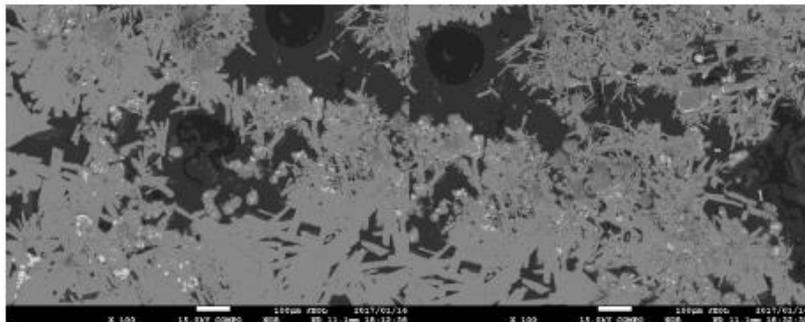


6K#818-S-01

図 3.14a BSE 像：沖縄トラフから採取された鉱石



BSE 像 ; HPD#1518R02



BSE 像 ; HPD#1520R01

図 3.14b BSE 像：伊豆・小笠原弧から採取された鉱石

第 4 章

熱水性硬石膏の年代測定を試み

4.1 熱水性硬石膏

硬石膏 (CaSO_4) は、海底熱水活動によって形成される主要な鉱物の一つである。熱水性硬石膏は、海底面から噴出する熱水と海水の混合することで、カルシウムイオン (Ca^{2+}) と硫酸イオンが反応し形成される。同じ硫酸塩鉱物の重晶石に比べると、重晶石よりも普遍的に形成され、海水中にもカルシウムイオンが含まれているため掘削コア試料などにも広く分布して形成される。しかし、こうして形成される硬石膏は温度とともに溶解度が変化し、高温で沈殿し低温で溶解する性質を持つ。重晶石は海底面上には形成されるが掘削コア試料中にはほとんど見られない。また、硬石膏も重晶石と同様、硬石膏中のカルシウムにラジウムが置換して選択的に含有される性質がある。

海底熱水活動の正確なタイムスケールとその変遷史を議論するためには、できるだけ多くの年代測定法を用いて議論する必要がある。海底熱水活動により形成した熱水性硬石膏の年代測定が可能となれば、海底に形成した異なる鉱物の年代やその手法との比較が可能となる。また、掘削コア試料中の硬石膏の年代測定が可能となれば、海水の浸透時期や熱水履歴に関する議論に発展することが考えられる。しかしながら、これまでに熱水性硬石膏を用いた年代測定の開発には至っていない。

4.2 硬石膏の年代測定の可能性

硬石膏も重晶石と同様に、含有するラジウムからの放射線によって欠陥が生成され蓄積していく。Ikeya, (1993)では、ESR法により、ガンマ線照射した硬石膏において、ホール中心に SO_4 ラジカルに起因する信号と電子中心の SO_3 の信号が報告され、これらのラジカルに関する加熱実験の結果が報告された (図 4.1 及び、表 4.1)。また、蒸発岩や合成した硬石膏中を用いて、ホール中心及び電子中心において観測された信号を表 4.1 に示す。しかし、これまで実際に硬石膏の ESR 年代の算出及び、観測された信号の定量的な熱安定性の評価の報告はない。

本論文では、カルシウムに置換して硬石膏中にラジウムが含有された鉱石試料を用い

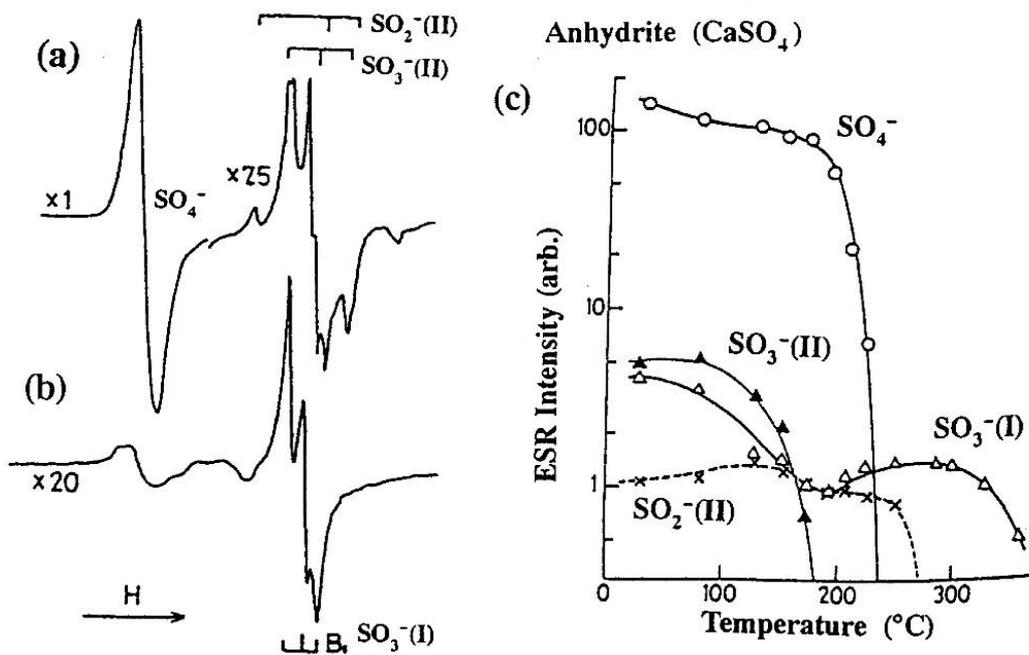


Figure 7.2 ESR spectra of γ -irradiated anhydrite powder containing (a) 0.2% and (b) 0.01% alkali. (c) Isochronal annealing of the signals.

図 4.1 硬石膏に見られる信号とその加熱実験 (Ikeya, 1993)

表 4.1 硬石膏及び重晶石に観測された ESR 信号とその g 値

Defects	g_1	g_2	g_3	Minerals	Reference
electron center					
	2.0026	2.0021	1.9982	Anhydrite	present study
$\text{SO}_3^{\cdot-}$	2.0041	2.0039	2.0022	Anhydrite	Ryabov et al., 1983
	2.0031	2.0024	1.9995	Barite	Ryabov et al., 1983
	2.0036	2.0028	2.0001	Barite	Kasuya et al., 1991
	2.0031	2.0023	1.9995	Barite	Toyoda et al., 2014
hole center					
	2.0158	2.0126	2.0114	Anhydrite	present study
	2.0191	2.0127	2.0103	Barite	Kasuya et al., 1991
$\text{SO}_4^{\cdot-}$	$g_{\parallel} = 2.011, g_{\perp} = 2.012$			Anhydrite	Huzimura, 1979

て、ESR 年代測定法と ^{226}Ra - ^{210}Pb および ^{228}Ra - ^{228}Th 法により年代算出を試みた。ま

た、低温の海水に可溶性熱水性硬石膏の溶解速度とそのタイムスケールについても議論する。

4.3 分析試料

KY14-02, KR15-16 の海底熱水域の航海及び IODP331 による掘削航海において、沖縄トラフから採取された鉱石に含まれる硬石膏を分析試料とした (図 4.2 及び図 4.3). 赤く記した4つのサイトから採取されたチムニー, とコアの試料である (図 4.4, 表 4.2). このような熱水噴出の見られるチムニーから採取された試料は, 硬石膏のほかに閃亜鉛鉱や自然硫黄が見られた (HPD#1623R03). こちらのチムニー試料は, 表面にヒ素が見られた程度で, 内部は硬石膏のみで構成されていた. また, 硬石膏は熱水噴出の初期に形成し, 低温の海水と接し温度が下がると溶ける性質があるため, こうした活動中のチ

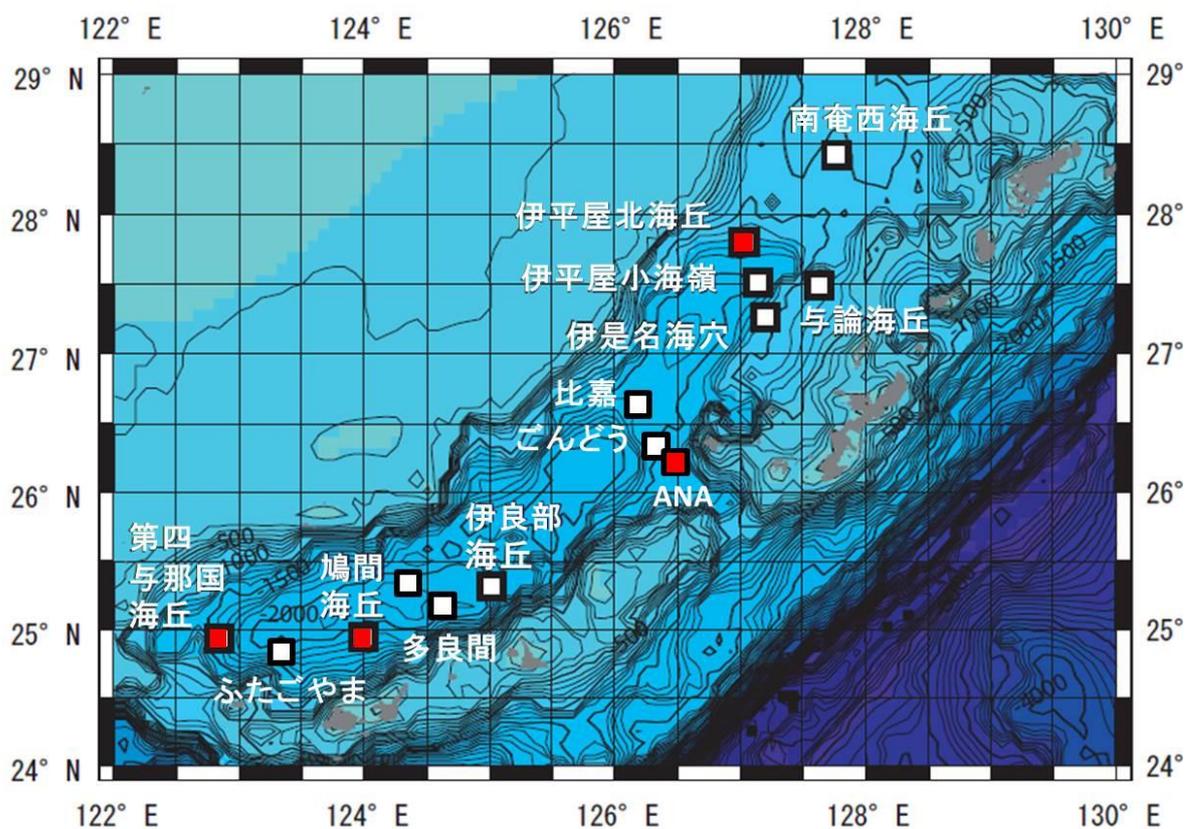


図 4.2 熱水性硬石膏の採取地点

海底での鉱石試料採取



重晶石の結晶構造 (CaSO₄)

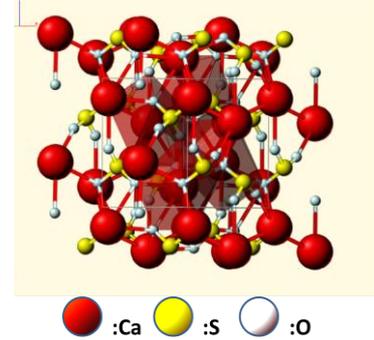


図 4.3 硬石膏の採取風景と結晶構造

表 4.2 分析試料の採取地

Sample	Sampling position		Depth m	Sampling date yyyy/mm/dd	Locality	Description	Cruise ID
	Latitude (N)	Longitude (E)					
#1001-5	24°51.488'	123°50.468'	1469	2007/03	Hatoma Knoll	Chimney	YK07-04
HPD#1621R04	24°51.488'	123°50.465'	1495	2014/02/03	Hatoma Knoll	Chimney	KY14-02
HPD#1623R03	24°50.883'	122°42.017'	1373	2014/02/06	Daiyon Yonaguni Knoll	Chimney	KY14-02
KIV#673R02	26°17.388'	126°28.256'	1075	2015/11/05	ANA site	Chimney	KR15-16
C0013C	27°47.831'	126°57.799'	1035m (12.5mbfs)	2010/09/11	Iheya North Knoll	Sediment (core)	IODP331

ムニーには多くみられるが、活動を停止したチムニーでは確認できていない。本研究では、活動しているチムニーに形成している硬石膏を分析試料とした。

4.3.1 硬石膏の分離

図 4.4 のような鉱石試料から硬石膏を取り出して分析に用いた。しかし、硬石膏は低温の海水に可溶なため、化学処理をせずに試料から硬石膏を削り取り、分析試料とした。取り出した硬石膏を粉砕し、Ge 半導体検出器を用いてガンマ線分光により試料中の放射性核種の定量を行った。放射性核種の定量から、硬石膏中にラジウムが検出され、検出されたラジウム濃度は、海底から採取された鉱石を構成する硫化鉱物などからの放射能（約 5ppm）に比べ十分に高い濃度（約 1 ~ 5Bq/g）であった。

そして、重晶石と同様に硬石膏に含まれる放射性核種はラジウムであり、その壊変を利用して ^{226}Ra - ^{210}Pb 法及び ^{228}Ra - ^{228}Th 法により生成年代の算出を試み

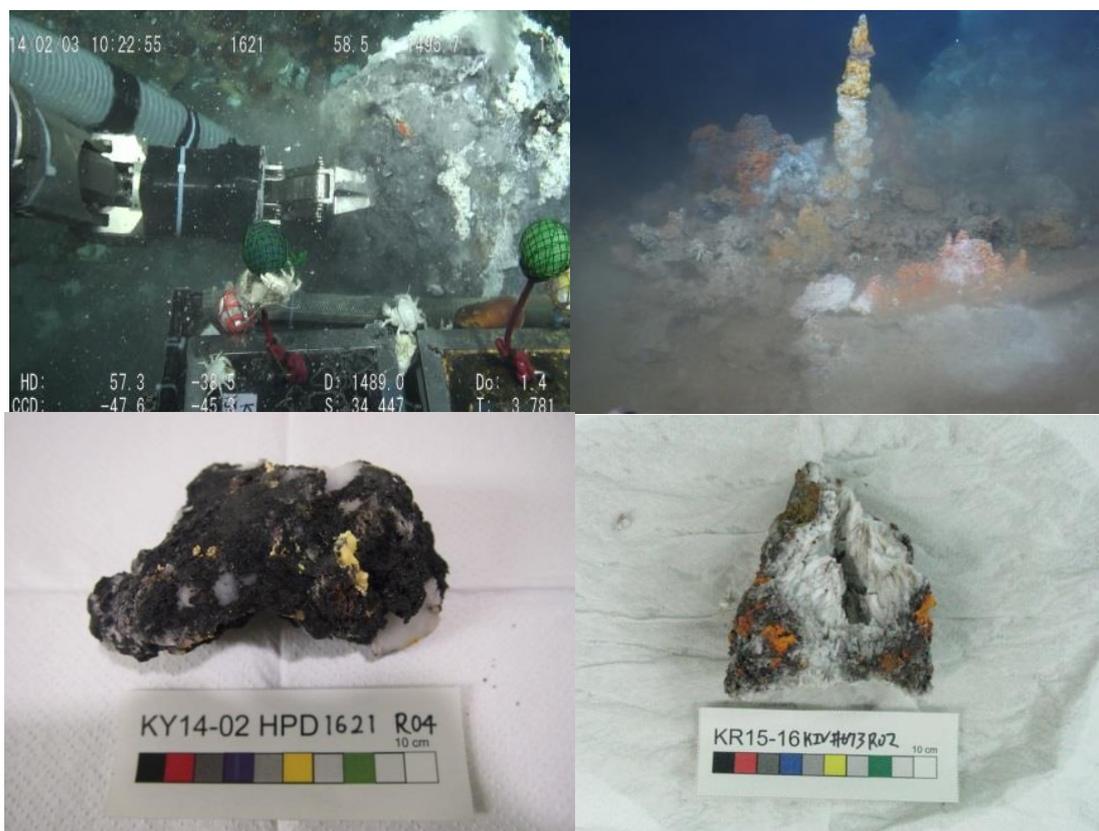


図 4.4 採取風景と熱水性硬石膏

た。また、ガンマ線計測後の同じ試料について、粒径 100~250 μm 試料を原研にて ^{60}Co 線源を用いてガンマ線照射を行い、ESR 測定用試料とした。

4.4 熱水性硬石膏の ESR 測定

図 4.5 に観測された ESR スペクトルを示す。ESR 測定の条件は、マイクロ波の出力 1 mW, 磁場変調周波数 100 kHz, 磁場変調振幅 0.1 mT, 時定数 0.03 秒とし、室温にて測定した。黒線の実線と破線で示したスペクトルが ESR 測定により熱水性硬石膏に観測されたスペクトルで、熱水性重晶石に観測されたスペクトルを赤線で示す。照射をしていない天然の硬石膏試料では、ESR 信号が観測されなかったが、ガンマ線照射した硬石膏ではホール中心側と電子中心側に信号が観測された。これまで、7 試料の熱水性硬石膏について ESR 測定を試みたが、すべての天然試料において信号が観測できなかった。また、ガンマ線照射した試料では、ホール中心側及び電子中心側に観測された信号は、それぞれ同じ g 値に信号が確認できた (表 4.1)。しかし、先行研究において硬石膏に観測された信号の g 値と比較すると (Ryabov et al., 1983, Huzimura, 1979), それぞれ異なった g 値を示し、また、図 4.5 で示した赤線の重晶石に観測されたスペクトルと似た線形ではあったが、重晶石中に観測された SO_3^- の g 値ともわずかに差が見られた (表 4.1)。そのため本研究では、熱水性硬石膏に観測された ESR 信号はホール中心及び電子中心とした。現状、硬石膏において観測されたこれらの信号が先行研究と異なる g 値に観測されたことは、硬石膏の産状によるものか、

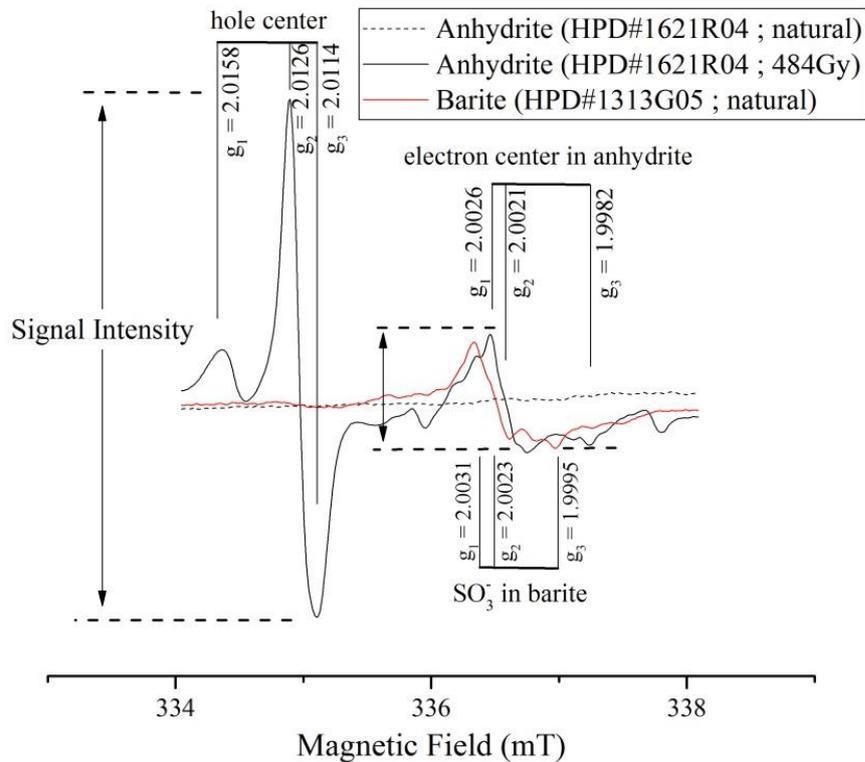


図 4.5 硬石膏(Anhydrite)及び重晶石(Barite)に観測された ESR 信号

硬石膏に含まれる不純物に起因するものなのかは明らかとなっていない。

4.4.1 熱水性硬石膏の ESR 年代測定

本研究で観測されたホール及び電子中心の信号は γ 線の吸収線量の増加とともに信号強度が増大することが確認できた (図 4.6)。しかし、ガンマ線を照射していない自然の試料における硬石膏の信号は観測できなかったため、熱水性硬石膏の ESR 年代は実質ゼロを示した。

天然試料で信号が観測されず、ESR 年代の算出には至らなかったが、ホール中心と電子中心側の信号において、天然試料に観測されたそれぞれのノイズレ

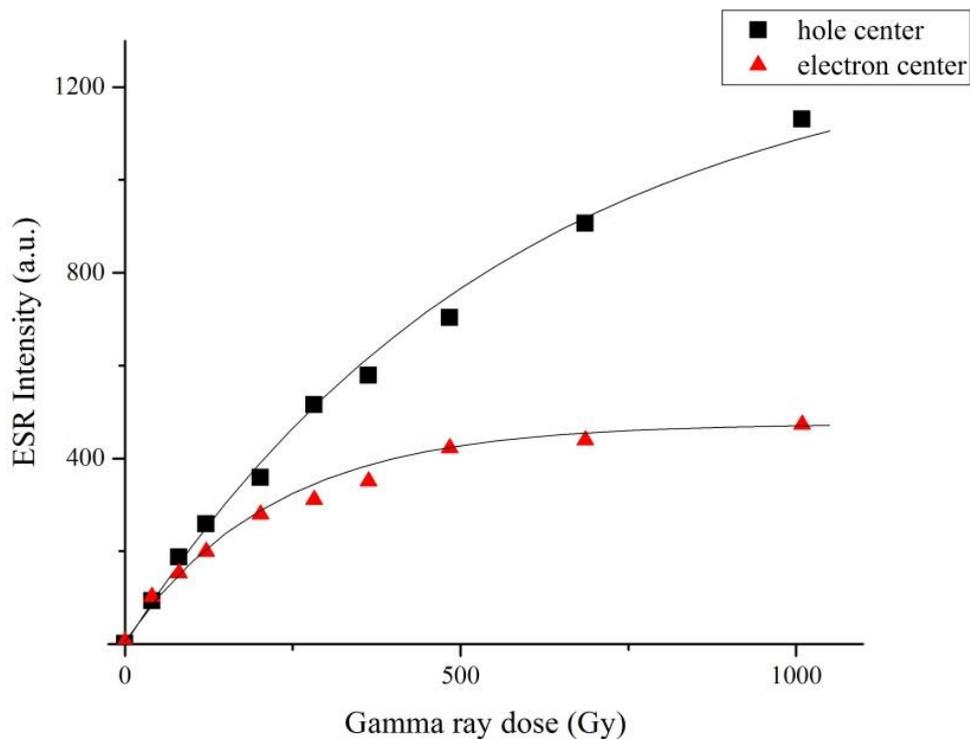


図 4.6 吸収線量に対する ESR 信号強度(HPD#1621R04；吸収線量 484Gy)

ベルの信号強度から ESR 年代の最大値の推定を試みた。硬石膏の年間線量率は、ガンマ線計測によって試料中の放射性核種の定量を行った。ノイズレベルの強度から推定された ESR 年代の上限を表 4.3 に示す。ただ、実際に天然試料の信号強度がノイズレベル以下であるため ESR 年代はゼロをとる。ここで、ESR 年代がゼロを示す理由として考えられるのは、放射線により硬石膏中に生成した不対電子が海底の環境において不安定であるためか、推定された最大年代のようなタイムスケールでは ESR で検出できるほどの不対電子が生成し蓄積していない可能性が考えられる。したがって、海底における熱水性硬石膏の ESR 信号の熱安定性を評価するために加熱実験を行った。

表 4.3 熱水性硬石膏の ESR 年代測定結果

Sample ID	^{226}Ra (Bq/g)	^{228}Ra (Bq/g)	Equivalent dose (Gy)		Dose rate (mGy/y)	Age (yr)	
			hole center	electron center		hole center	electron center
HPD#1621R04	2.25 ± 0.02	6.01 ± 1.30	< 0.25	< 2.70	262	< 0.98	< 10
HPD#1623R03	10.3 ± 0.16	0.22 ± 0.06	< 1.07	< 5.93	258	< 1.0	< 23

4.4.2 ESR 信号の熱安定性

硬石膏に観測された ESR 信号の熱安定性を検討するため加熱実験を行った。用いた試料は、鳩間海丘から採取された熱水性硬石膏 (HPD#1621R04) で、原子力研究所にて ^{60}Co 線源によりガンマ線照射 (吸収線量 484Gy) した試料である。段階的な加熱実験は、同試料 (照射した硬石膏) を用いて行った。石英ガラス管 (試料管) に充填した試料は、70°C から 240°C まで 15 分間電気炉にて加熱

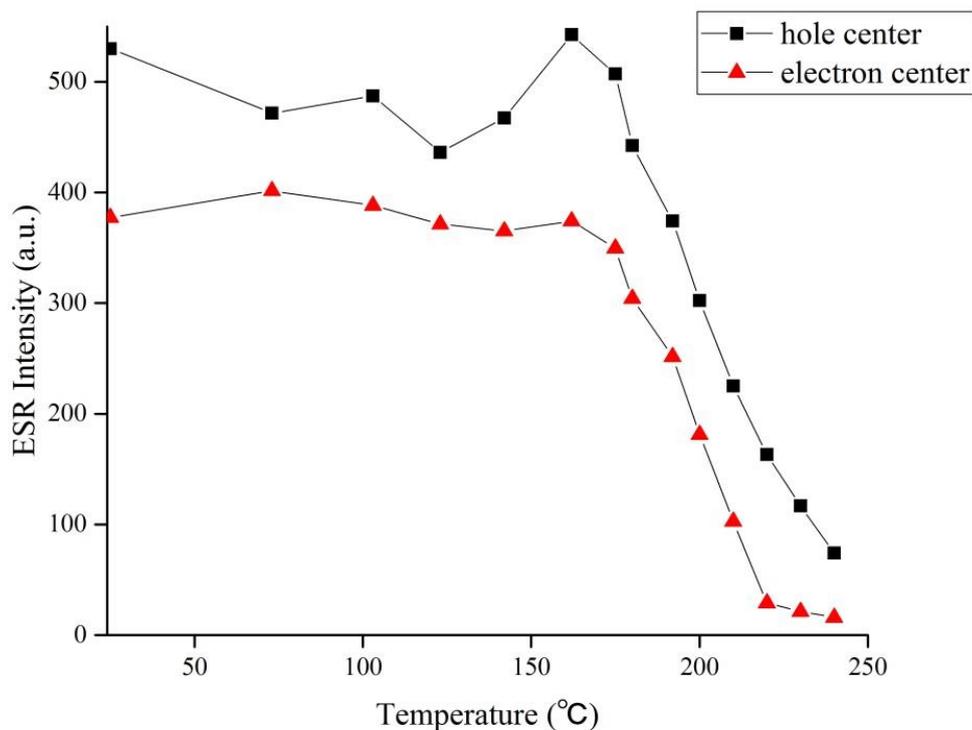


図 4.7 等時加熱実験による硬石膏の ESR 信号強度(HPD#1621R04; 吸収線量 484Gy)

され、その後 ESR 測定した。測定後、試料管に入った試料を再度 15 分間加熱した。このように、加熱と ESR 測定を繰り返して行った。硬石膏に観測された ESR 信号の信号強度の加熱による減衰を、図 4.8 に示す。図 4.8 を見ると、ESR 信号は、ホール中心及び電子中心ともに約 170°C で減少しはじめ、電子中心は約 220°C までにはほぼ消滅し、ホール中心は約 240°C でほぼ消滅し信号はノイズレベルの強度となった。

ESR 信号の減衰を一次反応と仮定して、信号強度を I とすると $I = I_0 e^{-\lambda t}$ より、

$$\lambda = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{I}{I_0} \right]$$

上式より速度定数 λ を求め、信号が減衰している部分を用いて Arrhenius Plot (図 4.8) を作成した。Arrhenius plot に近似曲線を充て、その近似曲線の傾きを用いて、活性化エネルギーを求めた(表 4.4)。さらに、図 4.8 で海底の温度(3°C)での λ を求め、寿命 t を求めた(表 4.4)。海底の温度約 3°C において、電子中心は約 40 万年、ホール中心は 0.3 年の寿命を持つ。このことにより、硬石膏に観測される電子中心の信号は海底において十分に安定で、ホール中心の信号は不安定であることがわかった。熱安定性からは観測された電子中心の信号を用いての ESR 年代測定は可能なはずである。

よって、熱水性硬石膏の ESR 年代がゼロを示すのは、硬石膏の生成年代が若すぎて、ESR で検出できるほどの欠陥が蓄積していない可能性が大きい。

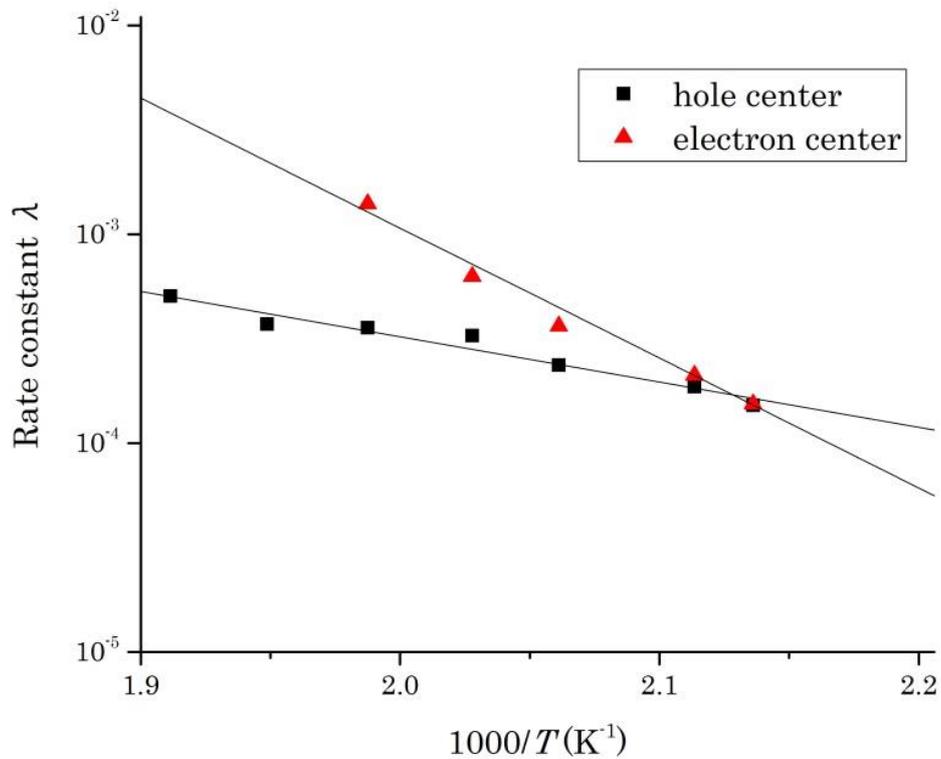


図 4.8 電子中心及びホール中心の Arrhenius plot (HPD#1621R04；吸収線量 484Gy)

表 4.4 活性化エネルギーと寿命

	活性化エネルギー E [eV]	3°Cにおける寿命 t [yr]	100°Cにおける寿命 t [yr]	300°Cにおける寿命 t [yr]
電子中心	1.24±0.05	3.6 × 10 ⁵	0.50	7.6 × 10 ⁻⁷
ホール中心	0.43±0.04	0.33	2.9 × 10 ⁻³	2.7 × 10 ⁻⁵

4.5 熱水性硬石膏の放射非平衡年代測定

次に、硬石膏に含有されるラジウムの壊変を利用した放射非平衡年代測定による年代算出を試みた。硬石膏に含有するラジウムはガンマ線測定による放射性核種の定量から、重晶石と同様 ^{226}Ra 及び ^{228}Ra を親核種として含有していることが分かった。1章の重晶石の放射非平衡年代測定と同様に ^{226}Ra - ^{210}Pb 法及び ^{228}Ra - ^{228}Th 法により熱水性硬石膏の年代算出を試みた。

海底から採取された鉍石試料を粉砕し、硬石膏を含むバルク試料約 20g にした試料をプラスチックシャーレに充填した。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。

また、鉍石試料から物理的に単離した硬石膏を粉砕し、NaCl と混ぜて約 3g とし、プラスチック製サンプル瓶に充填した。高知大学海洋コア総合研究センターにおい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.))を用いてガンマ線測定を行い、 ^{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。表 4.5 にその結果を示す。

表 4.5 熱水性硬石膏の ESR 年代測定結果

Sample	^{226}Ra (Bq/g)	^{228}Ra (Bq/g)	ESR age (yr)	$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio	$^{226}\text{Ra}-^{210}\text{Pb}$ age (yr)	Measurement date yyyy/mm/dd	$^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ activity ratio	$^{228}\text{Ra}-^{228}\text{Th}$ age (yr)	Measurement date yyyy/mm/dd
#1001-5	0.20	0.02	nd.	3.9	-	2015/10/21	nd.	nd.	2015/08/06
HPD#1621R04	2.3	0.02	1.3	0	0	2015/10/20	0.68	2.5 +0.3 -0.3	2015/06/18
HPD#1623R03	10.3	0.2	0.06	31	-	2014/12/10	0.57	2.0 +0.5 -0.5	2014/11/12
KIV#673R02	0.2	0.02	0.02	0	0	2016/06/24	0.20	0.58 +0.08 -0.08	2016/02/18
C0013C	1.5	0.08	nd.	0.20	7.3	2015/10/23	nd.	nd.	2015/08/08

nd. : not detected, - : radioactive equilibrium

4.5.1 硬石膏の ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代及び ^{228}Ra - ^{228}Th 年代

#1001-5 試料は、 ^{228}Th , ^{228}Ra と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能比が 1 を超えたため年代は算出できなかった。

HPD#1621R04 試料は、 ^{228}Th , ^{228}Ra とともにピークが見られ、 ^{226}Ra のピークは確認はできたが娘核種の ^{210}Pb は検出できなかった。そのため、 ^{228}Ra - ^{228}Th 法で約 2.5 年の年代が得られたが、 ^{226}Ra - ^{210}Pb 法は年代が得られなかった。

HPD#1623R03 試料は、 ^{228}Th , ^{228}Ra とともにピークは見られ、 ^{210}Pb , ^{226}Ra もピークの確認はできた。 ^{228}Ra - ^{228}Th 法で 2.0 年の年代が得られた。 ^{226}Ra - ^{210}Pb 法では、 Pb/Ra の放射能比が 1 を大きく超え年代算出できなかった。

KIV673R02 試料は、 ^{228}Th , ^{228}Ra とともにピークが見られ、 ^{226}Ra のピークは確認はできたが娘核種の ^{210}Pb は検出できなかった。そのため、 ^{228}Ra - ^{228}Th 法で約 0.6 年の年代が得られたが、 ^{226}Ra - ^{210}Pb 法は年代が得られなかった。

C0013C 試料は、 ^{228}Th , ^{228}Ra と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ので、 ^{226}Ra - ^{210}Pb 法により 7.3 年の年代が得られた。

^{228}Ra - ^{228}Th 法により 0.6 年から 2.5 年とかなり若い年代が得られ、熱水性硬石膏の年代を初めて求めることができた。また、 ^{228}Ra より上の ^{232}Th などの濃度は、東京大学の質量分析装置 (MC-ICP-MS) を用いて、 ^{232}Th の定量分析を行い、ラジウムの濃度に比べると Th 濃度は無視できる量であることがわかった。

^{226}Ra - ^{210}Pb 法では、C0013C の掘削コア試料のみから年代が得られた。 ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代が 0 年と得られた試料は、親核種の ^{226}Ra は検出できたが、娘核種の

^{210}Pb は検出されなかった。こうした試料は、 ^{228}Ra - ^{228}Th 法により得られた年代ではガンマ線測定により娘核種の定量ができるほど、 ^{210}Pb が生成していないと考えられる。また、放射能比が 1 を超えている試料は初期にすでに ^{210}Pb が混入していると考えられる。このことにより、現状では、硬石膏の ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代は過大評価されている可能性が考えられるため、 ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代は最大年代を示すことになる。

また、本研究で得られた ^{228}Ra - ^{228}Th 年代から、ESR 測定において、天然試料のノイズ強度から推定した最大年代よりも小さく、整合的な結果となった。

4.4.2 時間の経過による ^{228}Ra - ^{228}Th 年代の変化

^{228}Ra - ^{228}Th 法により、約 0.6 年と得られた KIV # 673R02 試料について、実際の時間経過による年代の変化を観察した。プラスチックシャーレに 18.0g の硬石膏試料を充填し、測定試とした。最初のガンマ線測定から、1 ヶ月、3 ヶ月、7 ヶ月、10 ヶ月後に同じ試料を用いて繰り返し測定を行った。

経過時間によって得られる年代も増加傾向がみられた (表 4.6)。経過時間に対する放射能比のグラフに得られる年代をプロットした (図 4.9)。実際の経過時間に対する放射能比は ^{228}Ra - ^{228}Th 法により得られる年代の線上に示された。したがって、最初に求めた年代が正しければ、その後の測定による年代も、経過時間を戻すと、約 0.6 年を示すため整合的であるといえる。この硬石膏チムニーは採取 3 ヶ月後に測定をしたので、2015 年 8 月に生成したことが示唆される。

表 4.6 実際の経過時間と ^{228}Ra - ^{228}Th 年代 (KIV#673R02)

Measurement date	yyyy/mm/dd	^{226}Ra	^{228}Ra	$^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$	^{228}Ra - ^{228}Th age
		(Bq/g)	(Bq/g)	activity ratio	age (yr)
1 st measurement	2016/03/02	0.21	0.79	0.20±0.03	0.61±0.08
1 month later	2016/04/01	0.21	0.77	0.22±0.02	0.69±0.08
3 month later	2016/06/01	0.21	0.75	0.30±0.03	0.90±0.11
7 month later	2016/09/27	0.20	0.71	0.37±0.04	1.21±0.16
10 month later	2017/01/10	0.29	0.98	0.42±0.04	1.37±0.17

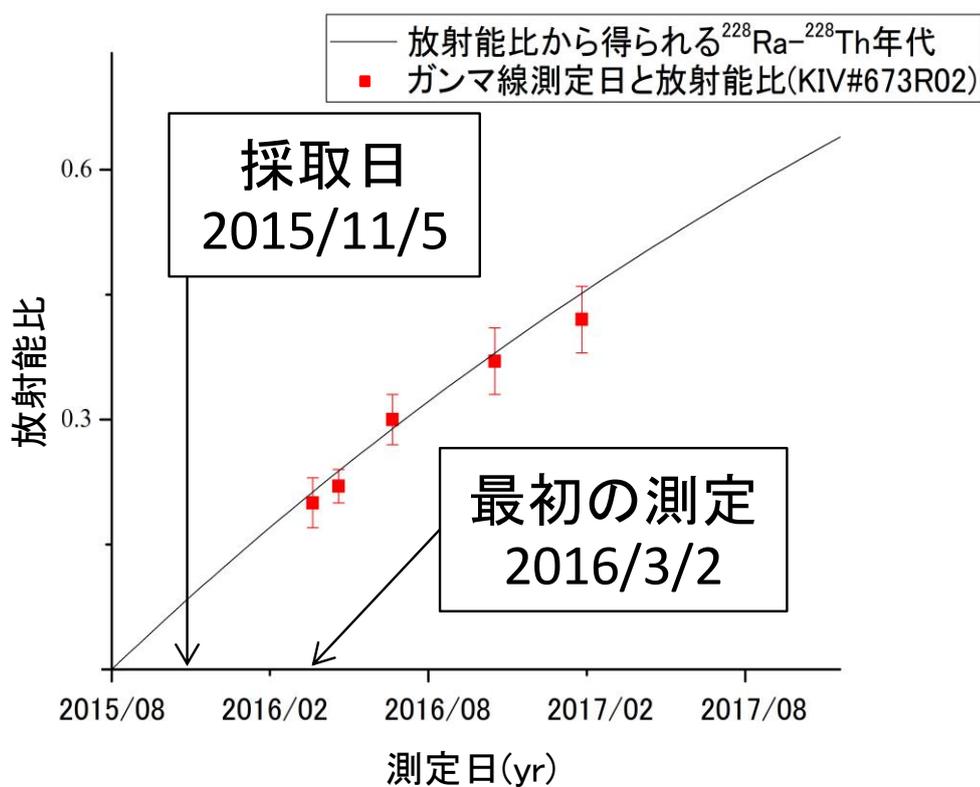


図 4.9 放射能比と経過時間

4.4.3 議論

硬石膏は高温における溶解度は小さいが温度が低下すると溶解度が大きくなることが報告されている (Bock, E., 1961). この報告では, 水や塩化ナトリウム, H_2SO_4 などの溶液中における合成硬石膏の溶解度が検討され, 水溶液の温度低下とともに溶解度が大きくなることが示された. また, Blount and Dickson, (1969)より塩分濃度の増大で硬石膏の溶解度が増大することも報告されている. これらのことから, 海水において温度が低下した硬石膏は安定して存在できず, 活動を停止したチムニーにはあまり見られないことが考えられる. これは, 硬石膏の年代が極めて若く算出されたことと一致している. このような, 低温の海水に接し温度が低下すると可溶性を持った硬石膏の年代測定により, 同様に熱水噴出により生成する鉱物の年代との比較により海底における熱水噴出の活動時期の詳細を明らかにできるかもしれない.

4.5 まとめ

本研究で, ^{228}Ra - ^{228}Th 法により, 熱水性硬石膏の年代をはじめて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 年とかなり若い年代を示し, 経過時間により得られる年代は時間とともに増大傾向がみられ, 得られる年代も整合的であった. ^{226}Ra - ^{210}Pb 法では, 放射能比が 1 を超える試料も見られ, 壊変によって生成した以外の鉛の定量が必要であり, 現状, 得られる年代は最大年代を示す.

ESR 法では, 天然試料の信号強度がノイズレベル以下のため, 得られた ESR

年代は実質ゼロであったが、年代測定に用いる電子中心の信号は、熱的に十分安定であることが分かった。また、放射非平衡年代測定から得られたようなタイムスケールでは、ESR 測定により検出できるほどの欠陥が蓄積していないと考えられ、ESR 年代測定には試料が若すぎることが考えられる。硬石膏は低温の海水に可溶なため、得られた年代が若く示されたことは溶解度とは整合的ではあるが、溶解度（速度）との関連についてさらに議論が必要である。長期で、低温の海水と接していない硬石膏が採取できれば ESR 年代が算出できる可能性がある。

第 5 章

総括

5.1 重晶石の ESR 年代測定法の高精度化と応用

重晶石の ESR 年代測定法の確度向上のため、実際に年代測定した重晶石における α 線の欠陥生成効率 k 値を算出、ラジウムの放射非平衡を新たに考慮することにより、年代測定法を確立した。

そして、それを応用して沖縄トラフの鉍石試料を用いて、初めて組織的な年代測定ができ、得られる年代はより広い範囲に適用が可能となった。したがって、重晶石の放射非平衡年代との比較ができ、放射非平衡年代測定法が適用できない 100 年以上の年代範囲に有用となった。

5.2 硬石膏の年代測定

硬石膏に関しては、 ^{228}Ra - ^{228}Th 法において、硬石膏の年代を初めて求めることができた。よって、重晶石などのほかの鉍物の年代と比較が可能となった。しかし、ESR で観測される電子中心の信号は海底環境で十分に安定であることは明らかとなったが、天然試料の信号が観測できないため ESR 年代は得られなかった。ESR 測定には試料が若すぎると考えられ、天然試料のノイズ強度から推定した ESR 年代の上限よりも小さく、 ^{228}Ra - ^{228}Th 年代の測定結果と整合的であった。

謝辞

本研究を進めるにあたって、指導教員の豊田新先生には博士課程までの6年間の長きにわたり、懇切丁寧なご指導とご鞭撻をいただきました。ありがとうございます。また、岡山理科大学理学部応用物理学科 蜷川清隆先生ならびに岡山理科大学生物地球学部生物地球学科の西戸裕嗣先生には研究に関して多大なるご指導ご鞭撻いただき、深く感謝しております。また、九州大学理学部地球惑星科学部門の石橋純一郎先生からは多くの助言をいただくとともに、本論文を査読していただき、大変感謝しております。

東京大学の中井俊一先生には Th 濃度の測定をする上で、多くのご指導と、議論をしていただいたことに大変感謝しております。

海洋研究開発機構の熊谷英憲さんには、沖縄トラフ熱水活動域の調査航海に乗船をお取り計らいいただき、また熱水域のガンマ線計測実験にはご指導ご鞭撻いただきました。大変感謝しております。岡山理科大学白石純先生には XRF 分析をご指導いただいた。岡山理科大学小林祥一先生には XRD の測定方法のご指導をいただいた。ここに深く感謝いたします。6年の間に、豊田先生のもとでともに研究を進めてきた、先輩方、後輩の皆さんお世話になりました。ここに感謝します。最後に、これまで私をあたたく応援してくれた家族、励ましてもらった多くの友人に心から感謝します。

引用文献

- Aitken, M.J. (1998) An introduction to optical dating, Oxford University Press, New York, 267pp
- Blount, C.W. and Dickson, F.W. (1969) The solubility of anhydrite. (CaSO₄) in NaCl-H₂O from 100 to 450 C and 1 to 1000 bars. *Geo- chim. Cosmochim. Acta* 33 (2): 227–245.
- Bock, E., (1961) On the solubility of anhydrous calcium sulfate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25°C, 30°C, 40°C and 50°C. *Can. J. Chem.* 39, 1746–1751.
- Cowen, J.P., Baker, E.T. and Embley, R.W. (2004) Detection of and response to mid-ocean ridge magmatic events: Implications for the subsurface biosphere. in *The Subseafloor Biosphere at Mid-oceanic Ridges* edited by Wilcock, W.S.D., Delongs, E.F., Kelley, D.S., Barros, J.A. and Cary S.C., Geophysical Monograph, AGU, 144, 227-243.
- Gamo, T., Sakai, H., Kim, E.-S., Shitashima, K. and Ishibashi, J. (1991) High alkalinity due to sulfate reduction in the CLAM hydrothermal field, Okinawa Trough. *Earth Planet. Sci. Lett.* 107, 328–338.
- Glasby, G.P. and Notsu, K. (2003) Submarine hydrothermal mineralization in the Okinawa Trough, SW of Japan: an overview. *Ore Geol. Rev.* 23, 299–339.
- Grasty, R. L., C. W. Smith, J. M. Franklin, and I. R. Jonasson (1988) Radioactive orphans in barite-rich chimneys, Axial Caldera, Juan de Fuca Ridge: *Can. Mineral.* 26, 627-636.
- Grün, R., (1989) Electron spin resonance dating. *Quaternary International* 1, 65-109.
- Grün, R., (1992) Suggestions for minimum requirements for reporting ESR age estimates. *Ancient TL*, 10: 37-41

- Guérin, G., N. Mercier, G. Adamiec, (2011) Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL*, 29, 5-8.
- Ikeya, M. (1975) Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance. *Nature*, 225,48–50.
- Ikeya, M. (1993) New applications of electron spin resonance. World Scientific, Singapore.
- Ishibashi, J., Sano, Y., Wakita, H., Gamo, T., Tsutsumi, M. and Sakai, H. (1995) Helium and carbon geochemistry of hydrothermal fluids from the Mid-Okinawa Trough back arc basin, southwest of Japan. *Chem. Geol.* 123, 1–15.
- Huzimura, R. (1979) *Japanese Journal of Applied Physics*, 18, 2031-2032.
- Kasuya, M., M. Kato, and M. Ikeya, (1991) ESR signals of natural barite (BaSO₄) crystals: possible application to geochronology. In *Essay in Geology, Prof. Nakagawa Commemorative Volume*: 95-98.
- 木下正高, 加賀谷一茶, 館川恵子, J.C.Sibuet, C.S.Lee, 松本剛, YK00-06Leg 2 航海乗船研究者一同“沖縄トラフ石垣第四与那国海丘北方域の熱水地帯マッピング”, 第17回しんかいシンポジウム予稿集, 103~104 (2001)
- Konno U, Tsunogai U, Nakagawa F, Nakaseama M, Ishibashi J, Nunoura T & Nakamura K (2006) Liquid CO₂ venting on the seafloor: Yonaguni Knoll IV hydrothermal system, Okinawa Trough. *Geophys Res Lett* 33: L16607.
- 小島茂明, 渡部裕美, 藤倉克則 (2009) 化学合成生物群集の進化生態に基づく熱水活動史の推定. *地学雑誌* 118, 1174-1185.
- Letouzey, J., Kimura, M. (1986) The Okinawa Trough: genesis of a back-arc basin developing along a continental margin. *Tectonophys.*, 125, 209-230
- McDuff RE, Edmond JM (1982) On the fate of sulfate during hydrothermal circulation at midocean ridges. *Earth and Planetary Science Letters* 57, 117–132.

- 中野綾子, 松村美奈子, 石橋純一郎 (2001) 南部沖縄トラフ・鳩間海丘における熱水の化学組成. JAMSTEC深海研究18号 : 139-144.
- Noguchi, T., R. Shinjo, M. Ito, J. Takada, T. Oomori, (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., S. Toyoda, F. Sato, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Nakai, (2010) ESR Dating of marine barites in chimneys deposited from hydrothermal vents. *Geochronometria*, 37, 57-61.
- Richards, J. P. and Noble, S. R. (1998) Application of radiogenic isotope systems to the timing and origin of hydrothermal processes, in *Techniques in Hydrothermal Ore Deposits Geology*, Society of Economic Geologists, Inc., *Review of Economic Geology*, 10, 195-234.
- Ryabov, I.D., Bershov, L.V., Speranskiy, A.V., Ganeev, I.G., (1983) Electron paramagnetic resonance of PO_3^{2-} and SO_3^- radicals in barite. *Physics and Chemistry of Minerals* 10, 21-26.
- Sato, F., S. Toyoda, D. Banerjee, J. Ishibashi, (2011) Thermal stability of ESR signals in hydrothermal barites, *Radiation Measurements*, 46, 866-870.
- Sibuet, J.-C., Hsu, S.-K., Shyu, C.T., Liu, C.S. (1995) Structural and kinematic evolutions of the Okinawa Trough back-arc basin. In Taylor, B. (Ed), *Back^ark Basins: Tectonics and Magmatism.*, 343-379, Plenum, New York
- Shinjo, R., Kato, Y. (2000) Geochemical constraints on the origin of bimodal magmatism at the Okinawa Trough, an incipient back-arc basin, *Lithos*, 54, 117-137.
- Suzuki R, Ishibashi J, Nakaseama M, Konno U, Tsunogai U, Gena K & Chiba H

- (2008) Diverse range of mineralization induced by phase separation of hydrothermal fluid: a case study of the Yonaguni Knoll IV hydrothermal field in the Okinawa Trough
- Toyoda, S., F. Sato, D. Banerjee, J. Ishibashi, (2011) Characteristics of the Radiation Induced ESR Signals in Barite, *Advances in ESR applications*, 27, 4-6.
- Toyoda, S., F. Sato, H. Nishido, M. Kayama, J. Ishibashi, (2012) The alpha effectiveness of the dating ESR signal in barite, *Radiation Measurements*, 47,900-902.
- Toyoda, S., 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. Protec. Dosim.*
- Toyoda S., 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.
- Uchida A., 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.
- You, C.F., Castillo, P.R., Gieskes, J.M., and Spivack, A.J., (1996) Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones: *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 140, 41-52.
- You, C.F., M.J. Bickle, (1998) Evolution of an active sea-floor massive sulphide deposit, *Nature* 394, 668-671.

Van Dover, C.L., (2000) The ecology of deep-sea hydrothermal vents. Princeton University Press, New Jersey, p424

渡辺一樹, (1999) 沖縄トラフ南部, 鳩間海丘の海底熱水活動. 第 16 回しんかいシンポジウム, 29-30.

Zeller, P. W. Levy, and P. L. Mattern, (1967) Geological dating by electron spin resonance: Proceedings of the Symposium on Radioactive Dating and Low-Level Counting. International Atomic Energy Agency (Vienna), pp. 531-540

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.