# 鉱物に記録された放射線誘起欠陥の定量評価

## He<sup>+</sup>イオン照射実験による海底熱水性重晶石の ESR 年代測定における

## α線の影響評価

### Quantitative valuation of radiation-induced defects on mineral

#### The alpha effectiveness of the dating ESR signal in hydrothermal barite

#### by He<sup>+</sup>-ion implantation experiments

藤原泰誠 <sup>A)</sup>, 豊田新 <sup>A)</sup>, 西戸裕嗣 <sup>#A)</sup>, 石橋純一郎 <sup>B)</sup> Taisei Fujiwara <sup>A)</sup>, Shin Toyoda <sup>A)</sup>, Hirotsugu Nishido <sup>A)</sup>, Jun-ichiro Ishibashi <sup>B)</sup> <sup>A)</sup> Okayama University of Science <sup>B)</sup> Kyushu University

#### Abstract

As the LET of alpha particles is much larger than beta and gamma rays, causing high-density ionization, the probability of recombination which do not contribute to the generation of the ESR signal is larger, therefore, generating smaller amount of signals. The alpha effectiveness value (k-value) for the ESR (Electron Spin Resonance) 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<sup>+</sup> ion doses in natural sea-floor hydrothermal barite samples actually used for dating. Of the values obtained for a synthetic, a natural old, and a natural young samples, the one for the natural young sample is tentatively adopted, which is  $0.053\pm0.006$ , although further works are still necessary to establish this value.

Keyword: barite, alpha effectiveness, ESR dating

### 1. はじめに

本研究では、海底で形成する熱水起源の重晶石 を用いた ESR 年代測定における α 線の影響について 検討した。 重晶石 (Barite) は、 硫酸バリウム (BaSO<sub>4</sub>) を化学組成とする鉱物である。本研究で用いた熱水 性重晶石は,海底熱水系において形成される鉱物で、 熱水中のバリウム (Ba<sup>2+</sup>) と海水中の硫酸 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) と の反応によって晶出される。また、熱水中には放射 性核種であるラジウムが岩石中から多量に溶け込ん でおり、重晶石中のバリウムと置換して、重晶石中 には<sup>226</sup>Raや<sup>228</sup>Raが存在する。従って、重晶石は内 部に含まれるラジウムとその娘核種から放射線によ って被曝する。Okumura らは、SO3で起因する ESR 信号を用いて、海底熱水性重晶石の ESR 年代測定を 試みている[1]。重晶石を用いた ESR 年代測定では、 SO3 ラジカルのα線による生成効率が正確な年代決 定に重要であることが示された。海底から採取され た熱水性重晶石の ESR 年代測定を試みた報告[1,2] によると、重晶石中にはラジウムがバリウムと置換 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

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、ESR 法による重晶石を用い た年代測定に必要な要因の一つである。このために、 α線を模擬した He<sup>+</sup>イオンによる照射実験が行われ てきた。この信号の生成効率は、γ線と He<sup>+</sup>イオン照 射の吸収線量とともに増大する信号強度から得られ る直線の傾きの比から求められる。この生成効率の 比を k 値と呼び、正確な年間線量率を求める際に重 要な値である。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 k 値を採用し てきた[3]。Toyoda らは[3]、α線を模擬した He+イオ ンの照射とガンマ線照射による信号の線量応答を比 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k値:0.043±0.018 を求めた。

収線量あたりで比較すると信号の生成効率が低くな

しかしながら、吸収線量に対する ESR 信号のプロ ットが少なく、正確なα線の効果を定めるために繰 り返し照射実験を行う必要がある。また、実際に年 代測定を試みた海底熱水性重晶石を用いて、α線の 効果を検討した報告はこれまでにない。本研究では、 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

## [課題番号]

Table 1 The samples for the present study. The efficiency is the slope of the tangent at the point where signal intensity is zero on the saturating exponential curve of the dose response. The k-values are obtained as the ratio of the efficiencies to He ion implantation and to the gamma ray irradiation

| Sample No.  |                      | Sampling Location |            | Cruise  | ESR age                      | Efficiency to He             | Efficiency to                |                   |
|-------------|----------------------|-------------------|------------|---------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
|             | Site                 | Latitude          | Longitude  | No.     | (year)                       | ion dose (Gv <sup>-1</sup> ) | gamma                        | k-value           |
|             |                      |                   |            |         | (year)                       | ion dose (Cly)               | ray dose (Gy <sup>-1</sup> ) |                   |
| HPD#1621R07 | Hatoma<br>Knoll      | 24°51.33'         | 123°50.33' | KY14-02 | $1480 + 190 \\ -160$         | 0.020±0.001                  | 0.37±0.04                    | 0.053±0.006       |
| HPD#1358R03 | Iheya North<br>Knoll | 27°47.46'         | 126°53.73' | NT12-06 | 6300 <sup>+500</sup><br>-420 | ) 0.011±0.001                | 0.11±0.02                    | 0.102±0.022       |
| Synthetic   |                      |                   |            |         |                              | $0.022 \pm 0.001$            | $1.28 \pm 0.07$              | $0.017 \pm 0.001$ |

オンビームの基礎実験から、重晶石中のα線の挙動 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. 試料および実験方法

イオン照射実験には、海底から採取された熱水性 重晶石および合成した重晶石を使用した。海底から 採取された重晶石は、表1に示すように、沖縄トラ フ海底熱水活動域の鳩間海丘および伊平屋北海丘か ら採取された鉱石に含まれる重晶石試料で、電子ス ピン共鳴(ESR)年代測定により1480~6300年を示 した[4]。鉱石試料から重晶石試料の抽出方法は、採 取された鉱石試料の断片を 2-3cm 四方のブロック片 に切断し、ブロック試料をタングステン製の乳棒と 乳鉢を使い、粉砕した後、約20gをシャーレに詰め、 バルクでその鉱石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 って放射性核種の定量を行った。ガンマ線計測後、 45℃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。洗浄後にフッ化水素



Figure 1. The set-up of the experiment for He+ ion implantation showing the cross section of the barite sample deposited on an aluminum plate.

酸によりシリカを除去し、乾燥後、重晶石と不純物 (化学処理により溶解したもの)を分けるため、重液を 用いて比重分離を行い、比重 4.5 をもつ重晶石を抽 出した。次に、合成した重晶石は、塩化バリウム (BaCl<sub>2</sub>)水溶液と硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)水溶液 を混合することによって、重晶石を合成した。

#### BaCl<sub>2</sub>+NaSO<sub>4</sub>→BaSO<sub>4</sub>+2NaCl

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。上記 2 種類の重晶石をさらに粉砕 し(粒径 75 $\mu$ m 未満)、2cm 四方のアルミニウム板 上に、重晶石の厚さが約 15 $\mu$ m (6.75mg/cm<sup>2</sup>)とな るように脱イオン水中で沈着させた。重晶石中にお ける 4MeV の He<sup>+</sup>イオンの飛程は約 10 $\mu$ m (4.5mg/ cm<sup>2</sup>)である(図 1)。沈着厚さは、沈着前後のアル ミニウム板の質量差から算出した。これらの重晶石 試料をイオン照射実験後に ESR 測定を行った。

He<sup>+</sup>イオン照射は、日本原子力研究開発機構高崎イ オン加速器(TIARA)のタンデム加速器を用いて、 <sup>238</sup>U 系列の壊変による α 線を模擬した約 4.0 MeV の He<sup>+</sup>イオンを試料に照射した。ビーム条件は、2cm<sup>2</sup>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<sup>+</sup>イオン数は、照射電流を 積分することによって、総数が 1.2×10<sup>12</sup> ~5.0× 10<sup>13</sup>ions/cm<sup>2</sup>の範囲となるよう照射時間を制御した。 He<sup>+</sup>イオン照射後に、試料を ESR 測定のためにアル ミニウム板から剥がした。He<sup>+</sup>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 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。また、粒径 75μm未満の重晶石を用い て高崎量子応用研究所の <sup>60</sup>Co 線源により、線量率 467.7Gy / h で最大約 10kGy までのガンマ線照射実験 を行った。ガンマ線照射または He<sup>+</sup>イオン照射後、マ イクロ波出力 1mW、磁場変調振幅 0.1mT の測定条件 [5]で、室温にて ESR 測定を行った。

## [課題番号]



Figures 2. The ESR signals observed in (a) a synthetic barite sample and (b) a natural sea-floor hydrothermal barite sample (HPD#1358R03).

## 3. 結果と考察

合成した重晶石および天然の熱水性重晶石(HPD #1358R03)に観察された ESR スペクトルを図2に 示す。主要なg値は、これらの粉末スペクトルから、 1.9996, 2.0023 および 2.0031 であった (Ryabov によ る SO<sub>3</sub>-ラジカル[6]; 1.9995, 2.0023 および 2.0032)。 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る。ESR 信号強度は、図3に示 されたように、ガンマ線および He<sup>+</sup>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、飽和曲線(または飽和曲線+線形) を示し、He<sup>+</sup>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、熱水 性重晶石の年代測定における総被曝線量の範囲は低 く、典型的には約400Gyまでである試料が多くみら れている[2]。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<sup>+</sup>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



Figures 3. Dose responses of the ESR intensity of  $SO_3^-$  signal to (a) gamma ray and (b) He<sup>+</sup> ion implantation doses.

き(図 3)、原点(線量0)の接線の傾きとして採用 した。ガンマ線照射の線量応答について、原点にお 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ので、原点付近での接 戦の傾きをガンマ線による信号の生成効率として採 用し、k値を算出した。得られた接線の傾き及びk値 を表1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(原点付 近)とHe<sup>+</sup>イオン照射による線量応答の傾きの比(k =He<sup>+</sup>イオン照射の傾き÷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。

得られた k 値は、古い重晶石で最も大きく、合成 した重晶石では最も小さい。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、He<sup>+</sup>イオン照射およびガンマ線照射の線量応答 の傾きは、表1および図3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た。古い [課題番号]

試料ではすでに  $\alpha$ 線、 $\beta$ 線および  $\gamma$ 線により線量 が蓄積され ( $D_{\rm E}$  = 3240Gy)、人為ガンマ線照射によ って、ESR 信号が形成される領域は、若い試料より も小さい可能性があり、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、若い天然試料について得られた k 値: 0.053  $\pm$ 0.006 は、若い試料(典型的には1500 年まで)に採用されるべきであり、この k 値は、以前に報告された k 値: 0.043  $\pm$ 0.018 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<sup>+</sup>イオン照射による信号の再現性において、Toyodaら[3]により得られた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

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1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値が小さく産出された。重晶石では、He<sup>+</sup>イオン、つまり  $\alpha$ 線の線量応答は比較的一致しているが、 $\beta$ 線及び  $\gamma$ 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<sup>+</sup>イオン、ガンマ線の線量応答を観察する必要がある。

#### 4. まとめ

 $\alpha$ 線の生成効率値は、4MeVのHe<sup>+</sup>イオン照射および3つの重晶石試料へのガンマ線照射実験によって調べた。得られたSO<sub>3</sub>-ラジカルに起因するESR信号のHe<sup>+</sup>イオン線量に対する線量応答は、Toyodaら[3]よって報告されたk値よりも妥当である。現状、若い天然の重晶石試料について得られた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、1500年までの若い試料についてはこのk値を採用する必要があると考えられる。k値についてのさらなる研究は依然として必要である。

### 参考文献

- Okumura T., Toyoda S., Sato F., Uchida A., Ishibashi J., Nakai S., 2010. ESR Dating of marine barites in chimneys deposited from hydrothermal vents. Geochronometria, 37, 57-61.
- [2] Fujiwara T., Toyoda S., Uchida A., Ishibashi J., Nakai S. and Takamasa A., 2015. ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits in the Okinawa Trough. In Ishibashi, J., Okino, K. and Sunamura, M. eds.,

Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems; TAIGA Concept, Springer, Tokyo, 369-386.

- [3] Toyoda S., Sato F., Nishido H., Kayama M., Ishibashi J., 2012. The alpha effectiveness of the dating ESR signal in barite, Radiation Measurements, 47,900-902.
- [4] Fujiwara T., Toyoda S., Uchida A., Nishido H., and Ishibashi J., 2016. The alpha effectiveness of the dating ESR signal in barite: possible dependence with age, Geochronometria.
- [5] Toyoda S., Sato F., Banerjee D., Ishibashi J., 2011. Characteristics of the Radiation Induced ESR Signals in Barite, Advances in ESR applications, 27, 4-6
- [6] Ryabov I.D., Bershov L.V., Speranskiy A.V., Ganeev I.G., 1983. Electron paramagnetic resonance of PO32- and SO3radicals in barite. Physics and Chemistry of Minerals 10, 21-26.