

[17011]

重晶石を用いた ESR 年代測定法の開発と 海底熱水域の活動年代測定への応用

ESR Dating of Barite and its Applications to Sea Floor Hydrothermal Activities

豊田 新^{#,A)}, 藤原泰誠^{A)}, 石橋純一郎^{B)},
Shin Toyoda^{#,A)}, Taisei Fujiwara^{A)}, Jun-ichiro Ishibashi^{B)}
^{A)} Department of Applied Physics, Okayama University of Science
^{B)} Department of Earth Sciences, Kyushu University

Abstract

The method of ESR (electron spin resonance) dating was established by determining the alpha efficiency value and by developing the formula for age calculation which takes the radioactive disequilibrium in barite into account. This dating method was practically applied to barite samples formed by the sea-floor hydrothermal activities in the Okinawa Trough. The ages ranging from several years to several thousand years were systematically obtained for the first time.

Keyword: ESR, dating, barite, sea-floor hydrothermal activity

1. はじめに

1.1 海底の熱水活動

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。また、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ことがわかってきた[1]。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こと[2]、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[3]、そして、熱水活動に伴う化学合成生態系の進化の議論[4]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 海底熱水活動によって生成した鉱物の年代測定

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てきた。硫化鉱物の U-Th 法は、親核種の半減期が長い約 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 (BaSO₄) 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

[#]toyoda@dap.ous.ac.jp

度までの年代範囲で議論が行われてきた。近年、著者らは電子スピン共鳴 (ESR) 法によって重晶石の年代測定が実用的に可能であることを見出した[5]。

1.3 重晶石の年代測定

上記のように、重晶石には、Ba を置き換えて含まれる Ra の娘核種の放射非平衡を用いて、²²⁶Ra-²¹⁰Pb 年代測定と ²²⁸Ra-²²⁸Th 年代測定が可能であることに加えて、ESR 年代測定の合計 3 つの年代測定法を適用することができる。これまでの研究において、同一の重晶石試料に対してこれら 3 つの年代を求めたところ、年代が一致しない試料が少なからずあることがわかった[6]。これは、重晶石を含む熱水性沈殿物が 1 回の熱水活動ではなく、2 回以上のイベントの繰り返しによって生成したため、古い年代では親核種がすでに減衰してしまった可能性を示唆していると考えている。

本研究では、沖縄トラフや伊豆・小笠原弧の海底熱水活動によって生成した重晶石の ESR 年代測定の例を増やし、非平衡年代と合わせて、一般的に 2 回以上の複数の活動による生成によってこれらの年代の差異が定量的に説明できることを、年代シミュレーションを含めて示すと同時に、沖縄トラフや伊豆・小笠原弧における海底熱水活動の歴史を総合的に明らかにすることを目的とする。

2. 実験手順

2.1 試料

沖縄トラフ熱水活動域 (Figure 1) 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いる。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[7,8]。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

[17011]

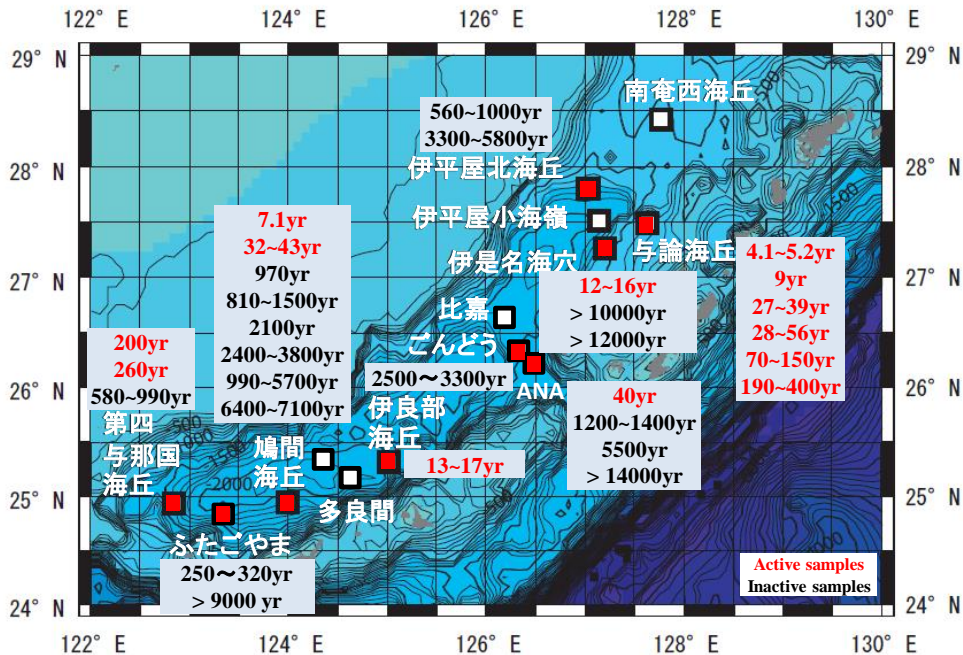


Figure 1 Locations of the sampling points and the results of ESR dating

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[9]。

本研究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) の研究船を用いた調査航海によって採取された熱水鉱石試料である。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によって、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つの熱水域から採取された鉱石試料を用いた。

これらの熱水域から採取された鉱石試料は、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鉱石試料は、重晶石 (barite)、黄鉄鉱 (pyrite)、閃亜鉛鉱 (sphalerite)、硫砒鉄鉱 (arsenopyrite)、方鉛鉱 (galena)、安 (砒) 四面銅鉱 (tetrahedrite)などの鉱物で構成されていた。

2.2 試料の処理

海底から採取された鉱石試料を、輪切りにしたあと、2-3cm 四方の数個のブロックに切断した。この試料をガラスビーカー内で2~3日間、脱イオン水に浸した。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、海底にお

ける含水率を算出した。次に、乳棒と乳鉢を使って砕き、約 20g をシャーレに詰め、バルクで U 系列、Th 系列の元素及び ^{40}K 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) によって測定し、放射性核種の定量を行った。

測定後、45°Cに設定したスターラー上で、粉末試料 1g 当たり約 10ml の塩酸 (12M) に 24 時間浸したあと、塩酸に対して 3 倍の量の硝酸 (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た。残った試料を 6M の塩酸や脱イオン水で洗浄、乾燥した。ポリタングステン酸ナトリウムの重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。ろ過して、乾燥させ、目視によって不純物と判定される粒をハンド・ピッキングにより除去した。抽出した重晶石試料を X 線回折によって分析し、重晶石であることを確認した。

次に、鉱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 の試料をダーラム管に入れ、ガンマ線照射を行った。量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所にて、 ^{60}Co ガンマ線源により、線量率約 3.5C/kg で、試料の吸収線量として約 10Gy~最大 10kGy の範囲となるよう約 10 段階の照射を行い、ESR 測定用試料とした。

2.3 ESR 測定

岡山理科大学総合機器センターの電子スピン共鳴測定装置 (JES-PX2300) を用いて室温にて ESR 測定を行った。測定条件として、マイクロ波出力 1mW [10]、磁場変調周波数 100 kHz、磁場変調幅 0.1mT、

[17011]

時定数 0.03 sec とした。

2.4 ガンマ線分光測定

非平衡年代測定及び年間線量率計測のためのガンマ線分光測定用試料をすでに行われている方法[11]に従って作成した。上述のように重晶石を含むバルクの鉱石試料を粉砕し、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(Canberra 社製 GC1520)を用いて、 ^{228}Ra の娘核種である ^{228}Ac (911keV)、及び ^{228}Th の娘核種である ^{212}Bi (727.2keV) のそれぞれのピークを定量し、 ^{228}Ra と ^{228}Th の放射能比を求めた。過渡平衡に至る放射非平衡の式から導かれる次式を用いて ^{228}Ra - ^{228}Th 年代を算出した。

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

ここで、

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 ($3.62 \times 10^{-1} \text{ yr}^{-1}$)

$r(\text{Th})$: ^{228}Ra に対する ^{228}Th の放射能比である。

一方、鉱石試料から分離した重晶石についてさらに粉砕した後、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 (Princeton Gamma-Tech Instruments 社製 System 8000) を用いてガンマ線分光測定を行い、 ^{226}Ra の娘核種である ^{214}Bi (610keV) と ^{210}Pb (46.5keV) のそれぞれのピークを定量し、 ^{226}Ra と ^{210}Pb の放射能比を求めた。永続平衡に至る放射非平衡の式から導かれる次式を用いて ^{226}Ra - ^{210}Pb 年代を算出した。

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

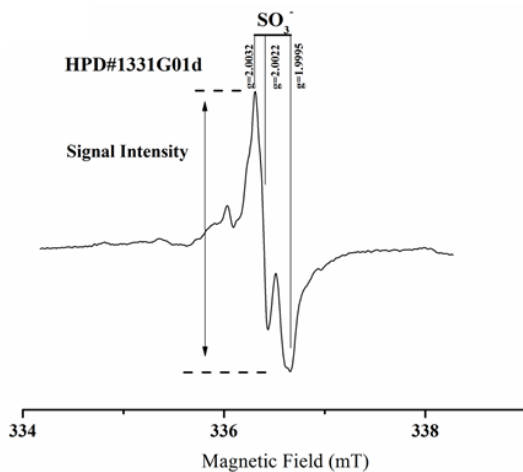


Figure 2 A typical ESR spectrum observed in barite samples.

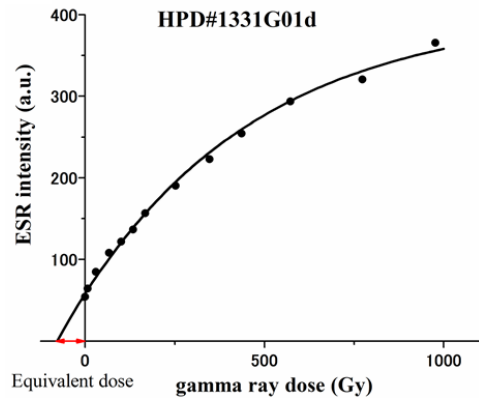


Figure 3 A typical dose response of the SO_3^- signal in barite

ここで、

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

$r(\text{Pb})$: ^{226}Ra に対する ^{210}Pb の放射能比である。

3. 結果と議論

3.1 ESR 信号

重晶石の試料中に観測された典型的な ESR スペクトルを Figure 2 に示す。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、2.0031, 2.0023, 1.9995 と求められた。これらの値は、すでに報告されている、 SO_3^- と同定された信号の g 値、2.0032, 2.0023, 1.9995 [12] とよく一致した。

Figure 2 に示すピークの高さを信号強度として測定し、以下の処理を行った。

3.2 線量応答

重晶石に観測された SO_3^- 信号はガンマ線照射による吸収線量とともに増大した。典型的な線量応答を Figure 3 に示す。ガンマ線照射により増大した信号の信号強度の線量応答に飽和曲線をあてはめ、その飽和曲線を信号強度が 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。

3.3 ESR 年代の算出

自然放射線による年間線量率が一定であれば、上記で求められた被曝線量を年間線量率によって割ることによって年代が求められる。しかし、本研究で用いた重晶石はラジウムの娘核種による放射非平衡のため、年間線量率は一定ではない。放射非平衡を考慮すると、試料の年代 T と総被曝線量 D_E の間には次の関係がある[6]。

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

[17011]

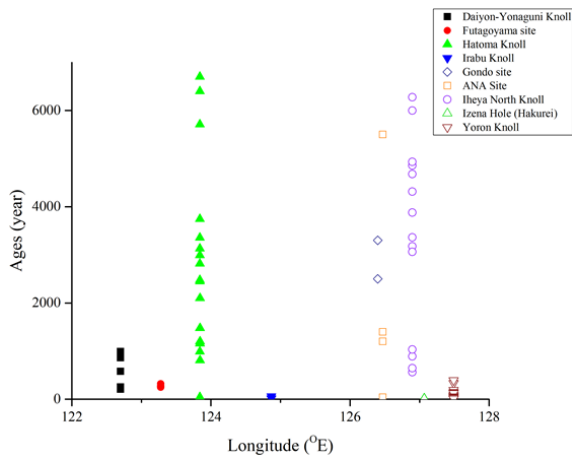


Figure 4 Geographical distributions of the ESR ages

ここで、

- 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
- λ_3 : ^{228}Ra の壊変定数
- λ_4 : ^{228}Th の壊変定数

である。 Q_i は、放射性核種の量を年間線量率に変換する係数であり、放射性核種が試料に与えるエネルギーに相当する。この変換係数は壊変系列中の各放射性核種について計算されており[文献]、これらの値をもとに、 Q_1 は ^{226}Ra から ^{210}Pb の前まで、 Q_2 は ^{210}Pb 以降、 Q_3 は ^{228}Ra から ^{228}Th の前まで、 Q_4 は ^{228}Th 以降について合計して求めた値を使用した。この方程式は非線形であるため、ニュートン法を用いて近似的に数値計算を行うことにより、求められた D_E に対する T の値を求めた。

3.5 沖縄海底熱水域の重晶石の ESR 年代

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、Figure 1 に示した。採取時に周辺で熱水噴出の見られた試料から得られた年代値を赤字で、熱水噴出の見られない試料から得られた年代値を黒字で示す。周辺で熱水噴出のある試料では年代が若く、周辺に熱水噴出のない試料では古い年代が得られた。

試料の ESR 年代の地理的な分布を Figure 4 に示す。熱水域ごとに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、与論海丘の熱水域で若く、鳩間海丘及び伊平屋北海丘で古く、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、ふたごやまサイトにおいても 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有る。本研究で得られたこれらの ESR 年代から、沖縄トラフにおいては少なくとも数千年も前から熱水活動続いてきていることが明らかとなった。

放射性核種の検出との関連についても調べた。試料採取地点周辺で熱水が噴出しているアクティブチムニーの試料について、十数年という若い年代を示した若い試料には、半減期 5.75 年の ^{228}Ra が検出さ

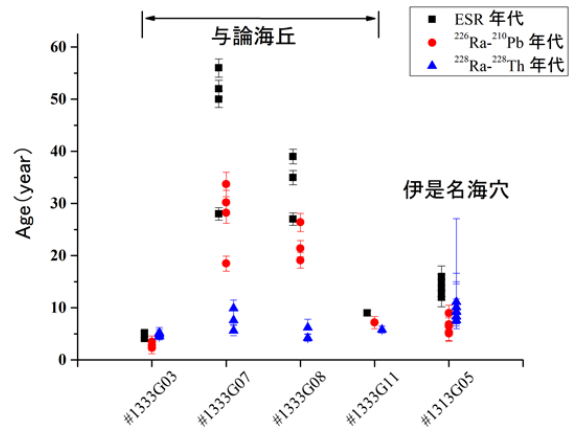


Figure 5 Comparison of the ESR, ^{226}Pb - ^{210}Pb , and ^{228}Ra - ^{228}Th ages.

れた。年代が古くなれば、半減期の短い ^{228}Ra は検出されなくなると考えられ、実際に ESR 年代の古い試料では検出されていないので、総合的な結果が得られている。一方で、このことは、年代が古くて ^{228}Ra が検出されていなくても、初期には ^{228}Ra が試料中に含まれていた可能性を示唆する。

3.6 放射非平衡年代との比較

得られた ESR 年代と、重晶石中のラジウム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。今回の研究で取り組んだ沖縄トラフから採取された重晶石の年代測定結果について、ESR 年代、 ^{226}Pb - ^{210}Pb 年代、 ^{228}Ra - ^{228}Th 年代の 3 つの手法により年代値の比較できるものを抜粋し、Figure 5 に示した。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。年代に差がある場合、一般に ESR 年代が最も古く、その次に ^{226}Pb - ^{210}Pb 年代、そして ^{228}Ra - ^{228}Th 年代が最も若くなる傾向にある。

これは、すでに報告された結果[11]と整合的であり、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・蓄積した不対電子を測定しているため、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。

一方、もしこのモデルが正しいのであれば、これらの年代差を用いて、これらを整合的に説明できる重晶石の生成モデル (鉱石の成長モデル) を構築できる可能性がある。つまり、もし 2 回のイベントによって生成したのであれば、それぞれのイベントの年代そして、その生成割合を求めることができることになる。これは、今後の課題である。

[17011]

4. まとめと今後の課題

これまで、まったく推定することのできていなかった、沖縄海底熱水域の海底熱水活動の年代を、ESR 年代測定法を用いて、初めて組織的に求めることができた。周辺に熱水噴出のある地域では十数年という若い年代が得られ、これらの試料中に半減期の短い ^{228}Ra が検出されることと整合的であった。一方、古い年代では年代測定の上限と考えられ約 6000 年を超える年代が得られ、この地域では過去数千年にわたって継続的に熱水活動が続いてきたことがわかった。また、これまでのところ、年代の分布についての地理的な特徴があるという結果にはなっていない。

重晶石は同一の試料について、ESR 年代測定、 ^{226}Pb - ^{210}Pb 及び ^{228}Ra - ^{228}Th 年代測定という 3 つの手法を同時に適用できる特性をもっている。古い年代を示す試料について、これらの年代測定結果が一致しないという結果が得られており、これは複数の熱水活動イベントによって鉱石が生成したことで説明できると考えられるが、今後、これを用いた成長モデルを構築することが課題である。

一方、日本周辺には他にも海底熱水活動域が存在し、こうした地域の熱水活動の年代を求めていくことも必要である。

引用文献

- [1] Van Dover, C. L. (2000) The ecology of deep-sea hydrothermal vents. Princeton University Press, New Jersey, p. 424.
- [2] 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, Wilcock, W. S. D., Delongs, E. F., Kelley, D. S., Barros, J. A. and Cary S. C. eds., The Subseafloor Biosphere at Mid-oceanic Ridges, Geophysical Monograph, AGU, 144, 227-243.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Toyoda, S., Fujiwara, T., Uchida, A., Ishibashi, J., Nakai, S., Takamasa, A. (2014) ESR dating of barite in sulfide deposits formed by the sea floor hydrothermal activities. Radiat. Protec. Dosim., 159, 203-211.
- [6] Fujiwara, T., Toyoda, S., Uchida, A., Ishibashi, J., Nakai, S., Takamasa, A. (2015) ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits in the Okinawa Trough, In, J. Ishibashi, K. Okino, M. Sunamura, eds., Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems; TAIGA Concept, Springer, Tokyo, Chap. 29, pp. 369-386.
- [7] 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-arc Basins: Tectonics and Magmatism., 343-379, Plenum, New York.
- [8] Letouzey, J., Kimura, M. (1986) The Okinawa Trough: genesis of a back-arc basin developing along a continental margin. Tectonophysics., 125, 209-230.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Uchida, A., Toyoda, S., Ishibashi, J., Nakai, S. (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.
- [12] 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.