

[17013]

鉱物に記録された放射線誘起欠陥の定量評価

He⁺イオン照射実験による重晶石中のストロンチウム濃度が与える k 値への影響評価

Quantitative evaluation of radiation-induced defects on minerals

Strontium concentration dependence of the k value in barite by He⁺ ion implantation

京極恒友*^{A)}, 豊田新^{A)}, 藤原泰誠^{A)}, 西戸裕嗣^{#B)}

Koyu Kyogoku^{A)}, Shin Toyoda^{A)}, Taisei Fujiwara^{A)}, Hirotsugu Nishido^{B)}

^{A)} Department of Applied Physics, ^{B)} Department of Biosphere-Geosphere Science, Okayama University of Science

Abstract

The alpha effectiveness denoted as k value, the amount of the signal intensity induced by alpha particles relative to that by gamma rays, is an important factor in electron spin resonance (ESR) dating of hydrothermal barite (BaSO₄). A series of synthetic barite with varying Sr concentration were irradiated with gamma rays and implanted with He ions which simulate the alpha particles. It is found that k value increases with Sr concentration in barite. In ESR dating of barite, it would be necessary to check the concentrations of the impurities in regard of the k values.

Keyword: barite, ESR, He⁺ ion implantation

1. はじめに

重晶石(barite: BaSO₄)は、以前より電子スピン共鳴(ESR)年代測定が可能な鉱物であると指摘されていたが^[1]、実用的には、観測される SO₃の信号を用いて海底の熱水活動の年代測定に有用であることが初めて示された^[2]。測定条件や熱安定性の検証がなされ^{[3][4]}、Ba を置き換えて含まれる Ra が放射線の線源であることを踏まえ年間線量率を求める試みがなされた^[5]。これにより、沖縄海底熱水域に熱水活動によって産する硫化物堆積に含まれる重晶石を用いて、実際に系統だった年代測定が行われるようになった^[6]。年間線量率の推定においては、重晶石に含まれる Ra が線源であるため、α線による ESR 信号の生成効率の、γ線による生成効率に対する比が重要な指標となる。これは、k 値と呼ばれる。陸上の重晶石を対象にした He イオン及びγ線照射実験の結果から、この値として 0.043±0.018 が得られた^[7]。一方、ここで行われたイオン照射実験では比較的ばらつきが大きかったこともあり、この値には問題があるとして、合成ならびに海底熱水活動によって生成した実際に年代測定に調製された重晶石試料を用いて照射実験を行った結果、新たに k 値として 0.053±0.006 が求められ、この値の使用が推奨された^[8]。また、合成重晶石は、自然の重晶石に比べ有意に低い 0.017±0.001 という k 値を示すが、この差の理由は明らかでない。

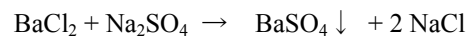
自然の重晶石と合成の重晶石との差異として、含まれる不純物の種類と量比が考えられる。ここでは、重晶石の不純物として最も含まれやすいと考えられ

る、同じアルカリ土類金属元素である Sr の含有量の影響について、合成の重晶石を用いて k 値について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料合成

重晶石である硫酸バリウムの溶解度が低いことを利用して、次の化学反応を考慮し、塩化バリウムおよび硫酸ナトリウムの水溶液を混合することによって重晶石を合成した。



Sr を含む重晶石の合成は、塩化バリウムと所定量の塩化ストロンチウム(SrCl₂)の混合溶液を作成し、それに硫酸ナトリウム水溶液を加えることで行った。白濁した溶液を濾別し、水洗した後乾燥させて白色の粉末を得た。塩化ストロンチウムの量を変えることで、表 1 に示すように、40000 ppm までの 9 段階の重晶石試料を合成した。また、同様の方法で参照試料として天青石(celestite: SrSO₄)である硫酸ストロンチウムを合成した。

ストロンチウムを添加した上記の硫酸バリウムの試料は、X 線回析法による測定の結果から、天青石成分は含まれず、すべて重晶石であることを確認した。

[17013]

No.	Sr concentration (ppm)	k value
1	0	0.006 ± 0.001
2	0.10	0.010 ± 0.001
3	5.30	0.007 ± 0.001
4	55.0	0.008 ± 0.001
5	529	0.009 ± 0.001
6	2100	0.011 ± 0.001
7	10100	0.012 ± 0.001
8	20100	0.014 ± 0.001
9	40700	0.017 ± 0.001

Table 1 Sr concentrations in synthetic barite and k values.

2.2 照射のための試料の準備

γ 線照射用に調製した乾燥粉末試料を、それぞれ約 100 mg ずつ用意した。He イオン照射用の試料は、再度脱イオン水中に分散させ、1 cm×2 cm で厚さ 2 mm のアルミニウム板上に重晶石の厚さが約 15 μ m となるように沈着させた。沈着の厚さは、乾燥させた後に質量を測定し、沈着前後のアルミニウム板の質量差から算出した。

2.3 γ 線照射

ガラスのバイアルに入れた試料を、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所において、 ^{60}Co 線源を用いて、約 140 Gy/h の線量率で 1660 Gy までの範囲で 8 段階の γ 線照射を行った。

2.4 He イオン照射

アルミニウム板上に沈着させた重晶石の粉末試料に対して、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のタンデムイオン加速装置を用いて 4 MeV に加速した He^+ イオンを照射した。2 回に分けて照射実験を行った。1 回目は 2 cm² あたり電流量 25~29 nA、照射時間 16~133 秒、2 回目は、2 cm² あたり電流量 80~120 nA、照射時間 5~38 秒で照射を行った。

He イオン照射による吸収線量を次のように求めた。重晶石中における 4 MeV の He イオンの飛程は 10 μ m であるので、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は、厚さ約 15 μ m の沈着した試料内ですべて吸収されていると仮定した。測定に使用した試料の範囲の面積を、試料の写真から画像処理ソフトによって求め、その面積を通過した He イオンのエネルギーを、10 μ m 分の重晶石の質量で割って吸収線量とした。

2.5 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(JEOL PX-2300)を用いて室温で ESR 測定を

行った。測定条件として、マイクロ波の出力 1 mW、磁場変調周波数 100 kHz、磁場変調幅 0.1 mT、時定数 0.03 sec とした。

信号強度は、図 1 に示すスペクトルのピーク値を Mn マーカーのピーク値および測定に用いた質量で除することによって求めた。He イオン照射を行った試料については、上記の He イオンが吸収された深さまでの範囲の質量を、測定に用いた質量として信号強度を算出した。

3. 結果と考察

3.1 測定された ESR スペクトル

測定によって得られた典型的なスペクトルを図 1 に示す。信号の g 値は従来から報告のある値^[9]に一致し、 SO_3^- によると考えられる。 γ 線を照射した試料と He イオンを照射した試料とでは、信号パターンに差異はほとんど見られない。低磁場側に微弱な信号が検出され、これはホール中心に帰属できると推察された。ホール中心に起因する信号は、海底熱水性重晶石からは検出されず^[6]、陸上の重晶石に観測されている^[1]。しかし、今回計測された信号は、先行研究で観測されたホール中心の信号と異なり、その起源は不明である。

γ 線照射を行った天青石に見られる ESR 信号は、重晶石の信号とは全く異なっており、Sr を含む重晶石に天青石のスペクトルは見られない。このことは Sr をドープした重晶石に天青石が含まれていないという X 線回折分析結果と整合的である。

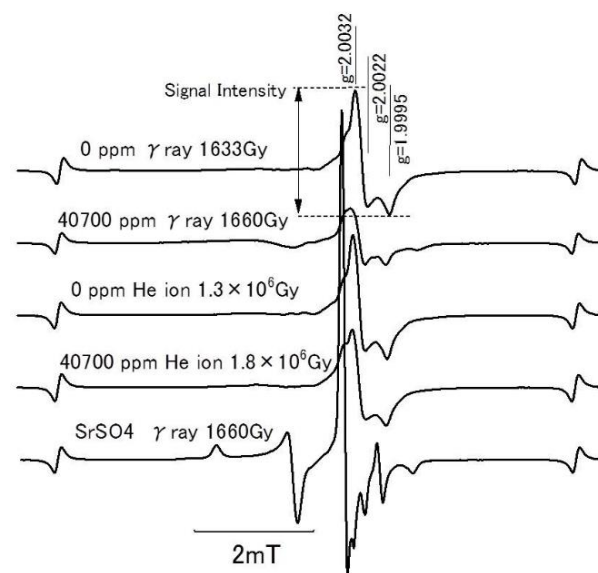


Fig. 1 ESR spectra obtained from Sr-doped barite.

3.2 線量応答

γ 線及び He イオン照射による SO_3^- の信号強度の典型的な線量応答を図 2a 及び 2b に示す。 γ 線照射による線量応答については飽和曲線と直線の足し合わせによって当てはめ、He イオン照射による信号の線量応答は飽和曲線によって当てはめた。

[17013]

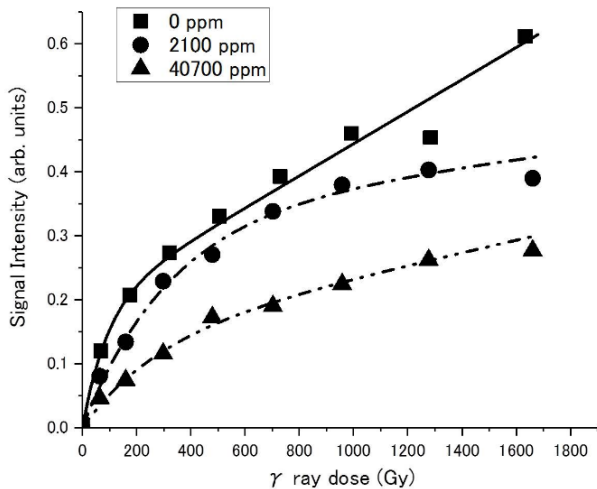


Fig. 2a Dose response of SO_3^- signals in ESR spectra of Sr-doped barite induced by γ ray.

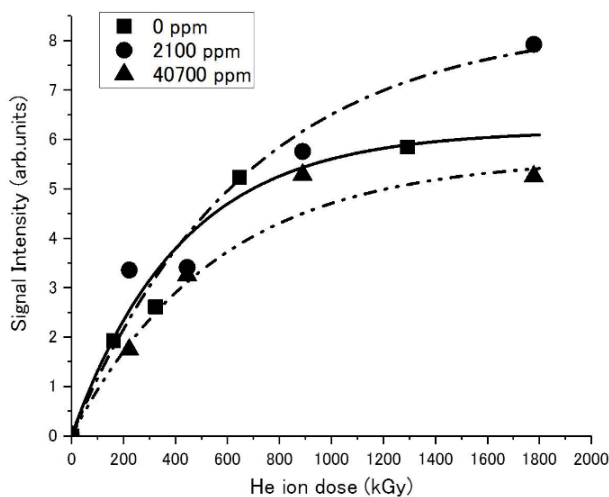


Fig. 2a Dose response of SO_3^- signals in ESR spectra of Sr-doped barite implanted by He ion.

Sr 濃度によって線量応答に違いが認められた。線量応答曲線の原点における接線の傾き（飽和曲線において変数がごく小さい時に近似できる直線の傾き）を信号の生成効率として求めた。実際の海底熱水性重晶石の年代測定においては、多くの試料で被曝線量が数 100 Gy 以下となる。したがって、線量応答における飽和の影響はそれほど大きくないため、信号の生成効率としてこの値を議論することは妥当である。このようにして求めた信号の生成効率の Sr 濃度依存性を図 3 に示す。Sr 濃度の増加に伴って、 γ 線照射および He イオン照射ともに生成効率は全体に小さくなるように見えるが、Sr 濃度の低い領域では変動が大きく、全体を通して一定の傾向を示しているとは言えない。Sr 濃度に対する生成効率の応答は、He イオン照射よりも γ 線照射による効果の方が大きくなる。

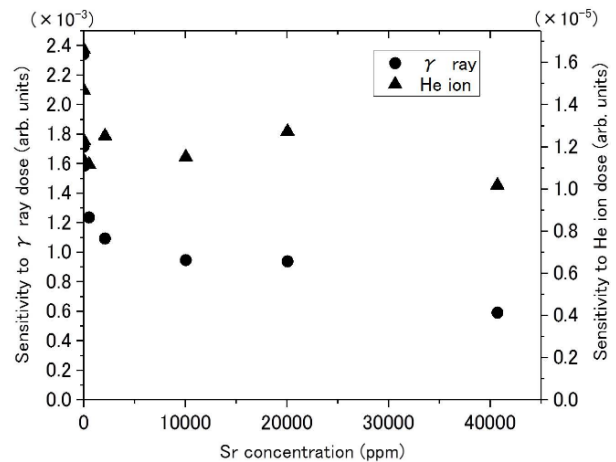


Fig. 3 Dependence of Sr concentration in barite on SO_3^- generation efficiency induced by γ ray and implanted by He ion.

3.3 k 値

γ 線に対する α 線による信号生成率の比 k を、上記のそれぞれの信号生成効率の比、すなわち、 γ 線照射による線量応答（飽和曲線+線形）と He イオン照射による線量応答（飽和曲線）の原点における接線の傾きの比とし算出した。その結果を表 1、及びその Sr 濃度依存性を図 4 に示す。

Sr 濃度が低いところでは変動が大きいものの、2000 ppm 以上では Sr 濃度が高くなるにしたがい k 値の増加傾向が見られた。これは、He イオン照射による線量応答では Sr 濃度依存性が小さいのに対し、 γ 線照射による線量応答においては、Sr 濃度が上昇するにつれて生成効率がおおよそ全体として減少していくこと（図 3）と調和的である。

今回得られた k 値は、0.006~0.0017 の範囲の値をとり、先行研究^[8]と比較すると、天然の海底熱水域の重晶石試料を用いて得られた k 値 0.053 ± 0.006 よりかなり低くなった。不純物が含まれることにより k 値が増加する理由は、今回の実験結果のみから考察することは難しいが、例えば、不純物が不対電子や正孔をとらえ準安定な準位をつくり、 γ 線の電離作用によって生成した電子や正孔を競合してとらえるために、 SO_3^- の生成効率が低下するようなプロセスが考えられるかもしれない。この場合、線エネルギー付与(LET)が大きくて局所的に非常に高密度に電子-正孔対を生成するような α 線や He イオンの照射では、十分に電子や正孔があるために競合の程度は低く、不純物濃度による生成効率の差に現れない、と考えることもできる。

今回の実験において、Sr 濃度が最大の試料から得られた k 値は、天然の重晶石に対して求められている値^[8]よりも小さい。天然の重晶石試料には Sr 以外の不純物も含まれている可能性はあり、Sr 以外の不純物による影響のために k 値が高くなっているも考えられる。一方、Sr を含まない合成の重晶石におい

[17013]

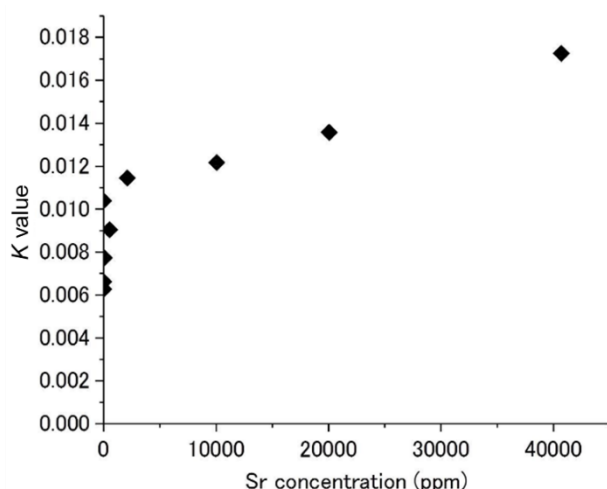


Fig. 4 Dependence of Sr concentration in barite on k values obtained from Sr-doped barite by He ion implantation experiments.

て、 k 値が先行研究の値^[8]と一致しなかったことから、再現性を含め、今後も研究を継続する必要がある。

4. まとめ

不純物として Sr 濃度をドーピングした重晶石を合成し、 γ 線照射および He イオン照射の線量応答から k 値の Sr 濃度依存性を求めた。この結果は、Sr 濃度に対して k 値が増加する傾向を示した。

従来の研究では、天然の重晶石に対して得られた k 値が試料によって異なる理由として、試料の年代を挙げているが^[8]、今回の実験結果からは不純物濃度によって差異が生じる可能性を示している。重晶石の ESR 年代測定においては、不純物の特定とその濃度を定量することが重要であろう。

引用文献

- [1] Kasuya M, Kato M, Ikeya M, 1991. ESR signals of natural barite (BaSO_4) crystals: possible application to geochronology. In Essay in Geology, Prof. Nakagawa Commemorative Volume, p.95-98.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Sato F, Toyoda S, Banerjee D, Ishibashi J, 2011. Thermal stability of ESR signals in hydrothermal barites. *Radiation Measurements*, 46, 866-870.
- [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. *Radiation Protection Dosimetry* 159, 203-211.
- [6] 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

- [7] 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.
- [8] 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*, 43, 174-178.
- [9] Ryabov ID, Bershov LV, Speranskiy AV, Ganeev IG, 1983. Electron paramagnetic resonance of PO_3^{2-} and SO_3^- radicals in barite. *Physics and Chemistry of Minerals* 10, 21-26.