

[18002]

海洋底掘削コア中の重晶石の ESR 年代測定の試み ESR dating of barite found in a core drilled at sea floor

豊田新 ^{#A)}, Man-Yin Tsang ^{B)}, 石橋純一郎 ^{C)}, 塚本成 ^{C)},
Stephen Bowden ^{D)}, 山本由弦 ^{E)}, 藤内智士 ^{F)}, 広瀬丈洋 ^{E)}
Shin Toyoda ^{#A)}, Man-Yin Tsang ^{B)}, Jun-ichiro Ishibashi ^{C)}, Naru Tsukamoto 塚本成 ^{C)},
Stephen Bowden ^{D)}, Yuzuru Yamamoto ^{E)}, Satoshi Tonai ^{F)}, Takehiro Hirose ^{E)}

^{A)} Okayama University of Science, ^{B)} University of Toronto, ^{C)} Kyushu University, ^{D)} University of Aberdeen,
^{E)} Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, ^{F)} Kochi University

Abstract

ESR (electron spin resonance) dating of barite has been shown to be useful for dating of sea-floor hydrothermal activities with barite found in the sea-floor hydrothermal mounds and in the chimneys. The method was applied to barite in a core drilled in the sea floor of Muroto region with no current hydrothermal activities. The obtained ages range 10-40 ka where deeper sample shows younger ages. As the environmental temperature increases with depth, the observed age profile may be due to the effect of the current geothermal temperature, i.e., part of the radicals in barite may be unstable and erased by the temperature. If it is the case, the obtained ages should be considered to be the youngest limit of the fluid activities, hence, possibly, tectonic activities, that formed barite crystals.

Keyword: ESR dating, barite, core

1. はじめに

1.1 重晶石の ESR 年代測定

電子スピン共鳴 (ESR) 年代測定は、鍾乳石を用いた例が最初に報告されて以来、サンゴ、化石の歯や骨、火山岩中や堆積物の石英、石膏を用いて可能であることが示されてきた。筆者らは、海底熱水域で生成する重晶石 (BaSO_4) を用いて ESR 年代測定が可能であることを初めて示した^[1]。

ESR は物質中の不対電子を検出する物理的な測定手法である。電子は磁気モーメントを持つため、磁場中で、その磁気モーメントが磁場の向きを向くエネルギーの低い状態と、逆の向きを向くエネルギーの高い状態を取ることができる (ゼーマン分裂)。マイクロ波を吸収して、エネルギーの低い状態から高い状態へ遷移するため、マイクロ波の吸収を測定することで、不対電子を測定することができる。重晶石中には、Ba を置き換えて Ra が含まれるため、この Ra から放出される放射線によって重晶石中に安定な SO_3^- ラジカルが生成する。このラジカルが年代と共に蓄積することを利用して重晶石の年代測定を行うことができる。

筆者らは、熱水性のマウンドやチムニーから採取した重晶石を用いて海底熱水活動の年代測定を行い^[2]、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 年代測定を組織的に行ってきた。また、同じ試料の重晶石に含まれるラジウムの放射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した^[2]。

1.2 海洋底コアに含まれる重晶石の年代測定

一方、熱水活動を伴わない場合にも、海洋底コア中に重晶石は生成する。本研究では、高い熱流量はあるものの、海底熱水活動域ではない室戸沖で掘削された IODP Exp370 によるコア (C0023, 水深 4776m) にみられる重晶石の ESR 年代測定を試みた。重晶石の生成は、流体の活動を示唆する。もし、この流体の活動が、この地域のテクトニックな活動と関連していれば、その活動年代を示すことになると期待される。

2. 実験手順

2.1 試料

コアの、海底下 820 m から 1010 m の部分の 4 か所から厚さ数 mm の脈状に産する重晶石を使用した。試料の採取地点を Table 1 に示す。重晶石は物理的に分離した後、硝酸、フッ化水素酸を用いて、重晶石以外の鉱物を取り除いた。

外部の年間線量率を求めるため、重晶石の脈の外側のバルク試料を 3g 程度使用した。

2.2 ESR による総被曝線量

得られた重晶石を粉末にし、石英ガラスの試料管に封入して ESR 測定を行った。ESR 測定には岡山理科大学総合機器センター ESR 測定装置 (JES-PX2300) を用いた。マイクロ波出力を 1mW、磁場変調周波数 100kHz、磁場変調幅 0.1mT とした^[3]。Mn マーカーを入れて、磁場掃引幅を 5mT とし、1 回あたり 30 秒で掃引した。信号強度に応じて拡大率を調整し、雑音小さくなるよう掃引回数を調整した。

測定後、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所コバルト 60 ガンマ線照射施設において、試料

[18002]

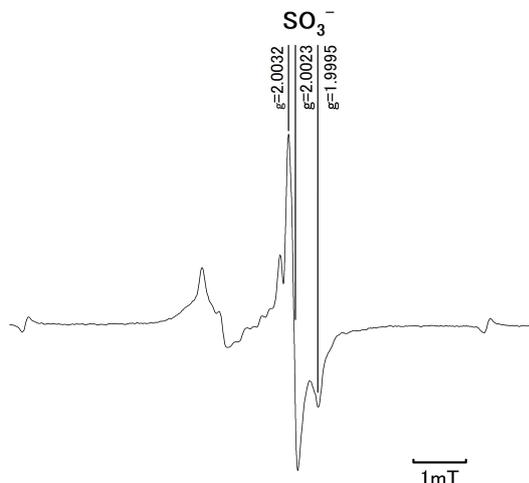


Figure 1 A typical ESR spectrum of barite.

に対して、100 Gy/h 程度で、50-800 Gy のガンマ線照射を行った。得られた試料の量が少なかったため、ESR 測定とガンマ線照射を繰り返し、必要な線量応答が得られるように工夫した。

2.3 年間線量率の測定

試料に与えられてきた自然放射線の線量率を求めするため、その源となる自然放射性核種の定量を、低バックグラウンドガンマ線分光法により行った。外部線量については、重晶石脈外側のバルクの試料を用い、内部線量については ESR 測定に使用した重晶石試料を用いた。Ge 半導体ガンマ線分光装置は高知大学海洋コア研究センターの井戸型の検出器を用い、測定時間を 24 時間から 72 時間とした。

U 濃度既知のウラン鉱石、また硝酸トリウムをそれぞれ混ぜ込んだ NaCl、そして KCl を標準試料として各核種のピーク面積を比較し、U, Th, K の量を定量した。U, Th, K 濃度から、求められている変換係数^[4]を用いて、年間線量率を算出した。

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 1 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

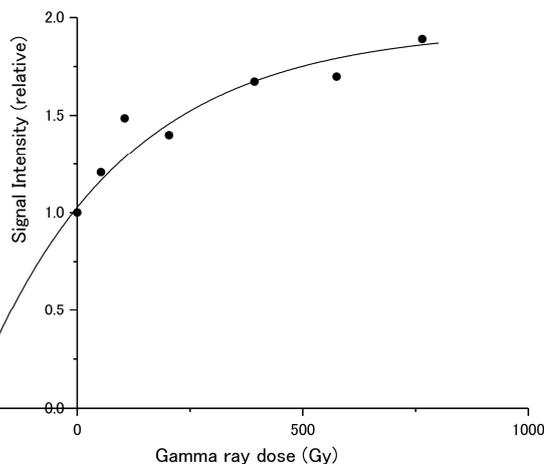


Figure 2 A typical dose response of the SO_3^- signal intensity.

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^[5] とよく一致した。

Figure 1 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 2 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として、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を求めた。ここで、重晶石を 5mm の平板と仮定し、 α 粒子及び β 線の内部成分と、外側の堆積物からの β 線と γ 線の寄与を考慮した。

重晶石の場合、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く、放射非平衡を本来は考慮しなければならない。今回の重晶石については放射平衡が確認できなかったため、Ra を親核種とする放射平衡が成り立っていると仮定した。

Table 1 The depths of the samples, equivalent doses, concentrations of radioactive elements, annual doses, and obtained ages.

Sample	Depth (mbsf)	barite		Surrounding sediment			D_E (Gy)	Dose rate (mGy/y)	Age (ka)
		Ra*	U (ppm)	Th (ppm)	K_2O (%)				
77R1	821	29.3±14.1	1.88±0.30	8.14±0.89	3.16±0.17	∞	6.63	∞	
86R2	891	19.9±1.0	1.98±0.30	9.21±0.87	3.28±0.18	172 ⁺¹⁰² ₋₆₀	5.09	34 ⁺²⁰ ₋₉	
94R7	977	23.3±6.3	2.08±0.40	8.83±0.92	3.51±0.17	242 ⁺¹¹¹ ₋₄₈	5.75	42 ⁺¹⁹ ₋₁₀	
98R1	1010	14.1±0.4	1.36±0.12	8.66±0.49	2.92±0.17	32.8 ^{+2.4} _{-2.3}	3.87	8.5±0.6	

*The concentration of Ra is denoted as U in ppm with hypothetical radioactive equilibrium.

[18002]

こうした意味では、年代は最大年代となる。求められた年代を Table 1 に示す。

3.4 深さ-年代プロファイル

深さに対して得られた年代をプロットすると、Figure 3 のようになった。

得られた年代は最深部で若く、それより上の層で大きい値となった。77R1 についてはガンマ線照射によって信号強度が増加しなかったため、年代を求めることができなかった。

コアの各試料採取深度における現在の温度は、100°C前後であり、深部ほど温度が高くなっている。1つの可能性はラジカルの寿命のために、放射線による生成と消滅が平衡に達しており、それを反映して深度と共に年代が若くなっていることである。この場合、重晶石の生成年代は得られた年代よりも古いことは確かであるが、実際の年代の記録は消滅していることになる。

一方、ラジカルの寿命がこれらの温度においても十分に安定である場合には、得られた年代は実際に意味のある重晶石の生成年代ということになる。加熱実験による重晶石中の SO_3^- ラジカルの加熱実験は行われた例^[6]がある。この結果からすると、100°C程度に地質学的時間試料が置かれていたとすると、そもそも信号が消滅してしまい、自然放射線があってもほとんど生成しないことが予想される。今後、加熱実験によって、ラジカルの寿命を再評価する必要があるかもしれない。

3.5 今後の課題

重晶石の SO_3^- ラジカルの熱安定性を再度評価することが必要であろう。また、重晶石はこうしたコアの試料に見いだされる例は少なくない。測定例を増やし、流体包有物による温度推定などとも組み合わせ、どのようなメカニズムで ESR 信号が生成、消滅しているのかを検討していく必要がある。

引用文献

- [1] A. Takamasa, et al., U-Th radioactive disequilibrium and ESR dating of a barite-containing sulfide crust from South Mariana Trough, *Quaternary Geochronology*, 15, 38-46, 2013.
- [2] T. Fujiwara et al., 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, 2015.
- [3] S. Toyoda, et al., Characteristics of the radiation induced ESR signals in barite, *Advances in ESR applications*, 27, 4-6, 2011.
- [4] S. Toyoda et al., ESR dating of barite in sulphide deposits formed by the sea-floor hydrothermal activities, *Radiation Protection Dosimetry* 159(1-4), 203-211, 2014.
- [5] 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.
- [6] F. Sato et al., Thermal stability of ESR signals in hydrothermal barites, *Radiation Measurements*, 46 (9),

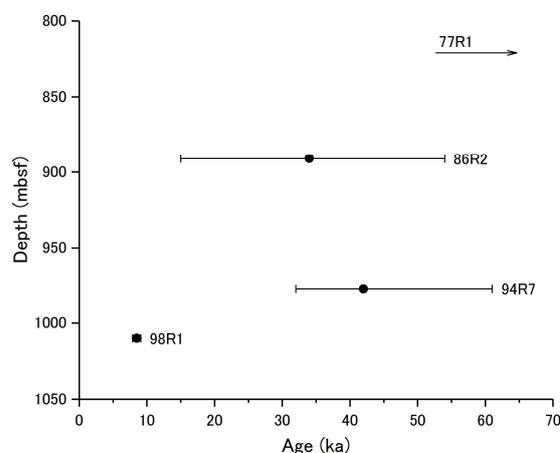


Figure 3 The depth profile of the ESR ages obtained in the present study.

866-870, 2011.