

[19010]

海底熱水鉱床から得られる重晶石の ESR 年代測定の試み ESR dating of barite obtained from seafloor massive sulfide deposits

石橋純一郎^{#,A)}, 塚本成^{A)}, 板谷優志^{A)}, 藤原泰誠^{B)}, 豊田新^{C)},
Jun-ichiro Ishibashi^{#,A)}, Naru Tsukamoto^{A)}, Yushi Itatani^{A)}, Taisei Fujiwara^{B)}, Shin Toyoda^{C)}

^{A)} Dept. Earth & Planetary Sciences, Faculty of Science, Kyushu University,

^{B)} Hiruzen Institute for Geology and Chronology, ^{C)} Okayama University of Science

Abstract

ESR (electron spin resonance) dating was applied to barite included in drill core from subseafloor region of seafloor massive sulfide deposits, and to barite precipitated in ore breccia from hydrothermal mound on the seafloor. We found unusual dose response curves in some barite samples and are trying to reveal their causes.

Keyword: hydrothermal activity, drill core, dose response curve

1. はじめに

1.1 熱水性重晶石への ESR 年代測定法の適用

近年、海底熱水鉱床を将来の金属資源として考える動きが注目されている。海底熱水活動に伴って金属元素が長年にわたって蓄積し、海底熱水鉱床に至るまで発達する過程を議論することは、これを資源として利用する上で重要な科学的知見となる。海底熱水鉱床で得られる地質試料から年代情報を得ることができれば、こうした鉱床形成過程を議論する際の強い制約条件（例えば鉱床形成に必要な年数）が得られることになる。

重晶石は BaSO_4 の化学式を持つ硫酸塩鉱物で、海底熱水鉱床では普遍的に見られる鉱物である。また、金属元素を溶解する高温の熱水（いわゆる鉱液）に硫酸イオンが含まれないことから、重晶石の産出は熱水と海水の混合イベントがあったことを示すという特徴がある。さらに、重晶石はいったん形成されると安定に存在できる鉱物で、そこから得られる年代情報は確度が高いと考えられる。

重晶石の ESR 年代測定法は、重晶石を構成する陽イオンであるバリウム(Ba)を置換してラジウム(Ra)が含まれることを利用する。特に熱水性重晶石は、熱水中の Ra 濃度が海水に比べてはるかに高いために比較的高い割合で Ra を含んでいる。また、Ra-226 の半減期は 1600 年、Ra-228 の半減期 5.75 年であり、海底熱水鉱床の形成過程を議論するのに適した年代情報が得られることも期待できる。

ESR 年代測定法は、この Ra の壊変に伴い放出される放射線による重晶石の総被曝線量を、年間線量率で割り算することで年代を求めることを原理としている。総被曝線量は、放射線によって結晶中に生成蓄積する SO_3 ラジカル由来の対電子を、ESR（電子スピン共鳴）スペクトルにより定量することで見積る。年間線量率は、鉱物中の Ra を始めとする放射性核種の量を別に放射能測定することで定量して推算できる。

筆者らのグループは、海底熱水鉱床で得られる重晶石を対象に ESR 年代測定法を適用する研究をこれ

まで進めてきた^[1-4]。手法の開発研究として、諸条件の検討、線量評価のための基礎実験などを進めるほか、日本周辺の海底熱水鉱床を対象とした研究も展開している。沖縄トラフの複数の熱水活動域で採取された鉱石中の重晶石を対象とした研究では、数年から数千年といった年代情報が得られ、それぞれの熱水域の地質学的な特徴との関係から熱水活動の発達史についても議論を進めた^[5]。

1.2 熱水域掘削コア中重晶石の ESR 測定

近年の海底熱水鉱床を対象とする研究の盛り上がりを受けて、熱水活動域でも海底から掘削コアが得られるようになった。2014-2020 年に SIP（戦略的イノベーション創造プログラム）の一課題として実施された「次世代海洋資源調査技術（海のジパング計画）」のもとで、沖縄トラフの熱水活動域を対象とした海底掘削が実施され、多くの掘削コアが得られている。掘削コアは採取した地層の上下関係が明確であることから、熱水鉱床の形成史の復元を議論しやすいという研究上の利点が期待できる。

しかし、このような熱水活動域の掘削コアに含まれる重晶石を対象とした ESR 年代測定を始めてみると、これまではあまり見られなかった特徴が目につくようになった。具体的には、ESR 測定を付加線量法により行おうとしても、そもそも付加線量を与えない試料（natural 試料）において既に ESR 信号が飽和状態に近く、総被曝線量の評価が難しくなるケースである。

こうした特徴が現れる要因として、熱水活動域の海底面上で産出した鉱石とは違い、掘削コアに含まれる重晶石は海底で晶出したものであるという点が考えられる。もし、このような形成環境の違い（例えば重晶石の周囲の放射性物質の量など）が要因であることが判明すれば、本来の研究目的である鉱床形成過程を議論するための制約条件を別の観点から得られることとなり、興味深い課題である。まずは、特異な特徴を示す重晶石について、ESR 信号と鉱物学的な面の両面から詳しく解析を行う研究を進めることとした。

[19010]

2. 実験手順

2.1 試料

研究に用いる試料としては、同一の熱水活動域から採取された鉱石と掘削コアの組み合わせを対象とした。鉱石は 2016 年に JAMSTEC（海洋研究開発機構）によって実施された潜航調査 KR16-16 航海において得られたものである。掘削コアは 2017 年に JMARES（次世代海洋資源調査技術研究組合）によって実施された掘削調査 JM17-04 航海において得られたものである。

地質試料（鉱石および掘削コア）から重晶石を含む部分を選んで粉碎し、ハンドピックによって重晶石を粗く分離する。これを濃塩酸（12M）に 24 時間浸したあと、塩酸に対して 1/3 の量の濃硝酸（13M）を加え、付着している硫化鉱物を溶解させた。酸を洗浄した後 50℃ に設定した乾燥機内で一晚乾燥させた試料から、重液（ポリタングステン酸ナトリウム溶液）を用いて比重分離を行って、比重 4.5 をもつ重晶石を抽出した。抽出した重晶石を濾過して集め、50℃ に設定した乾燥機内で乾燥させたものを ESR 測定試料として用いる。ESR 測定に先立ち X 線回折法によって鉱物同定を行って、重晶石のみが抽出されていることを確認した。

2.2 ESR による総被曝線量の見積もり

総被曝線量評価のための ESR 測定を、付加線量法によって行った。付加線量法は、試料に対して段階的なガンマ線照射を行い、それに伴う ESR 信号強度の増大傾向を信号強度 0 となる点まで外挿することで、総被曝線量を推算する方法である。

2.1 で分離精製した重晶石を 80-100 mg に分取した試料を 10 個程度用意し、10Gy-10kGy 程度の範囲で 10 段階の異なる線量のガンマ線を照射した。照射には、国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 高崎量子応用研究所のコバルト 60 ガンマ線源を使用した。ガンマ線の線量率は 3.27 C/kg/h とし、未照射試料 (natural) と併せて 10 段階程度となるように線量を変えて照射した。

ESR 測定は日本電子製 JES-RE1X を使用し、室温にて信号強度を測定した。重晶石に観測される ESR 信号の測定条件は磁場変調周波数 100 kHz, 磁場変調幅 0.1mT, 時定数 0.03sec とした。

3. 結果

3.1 ESR スペクトル

掘削コア G04 の natural 試料（ガンマ線付加をしていないもの）で観測された ESR スペクトルを Figure 1 に示す。ESR スペクトルには SO_3^- と見られる g 値が $g_1=2.0032$, $g_2=2.0023$, $g_3=1.9995$ の信号が観測された。この図で両矢印により示した区間を ESR 信号強度として、3.2 の解析に用いる。

3.2 ESR 信号の線量応答曲線

試料に付加した線量とそれに対応した ESR 信号強度の関係をプロットした ESR 信号の線量応答曲線を

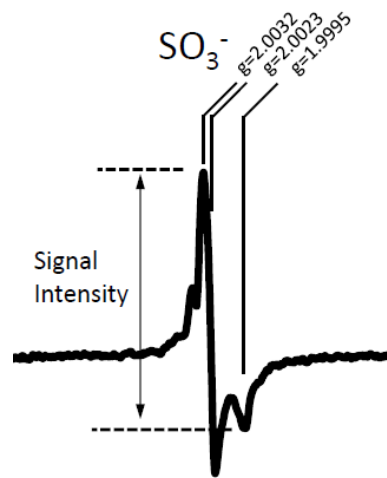


Figure 1. A Typical ESR spectrum of barite collected from drill core beneath the active hydrothermal field.

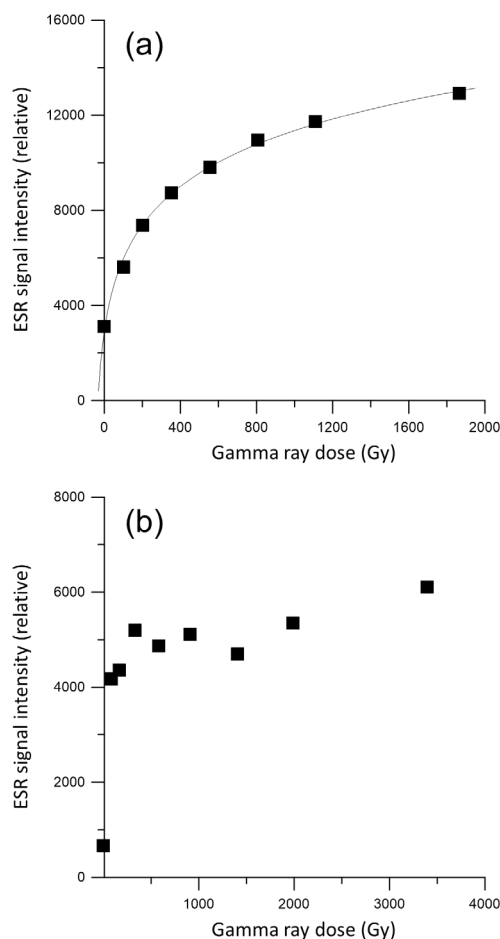


Figure 2. Typical dose response curves of the SO_3^- signal intensity for (a) barite included in drill core G06 from subseafloor region of seafloor massive sulfide deposits, and (b) barite precipitated in ore breccia R03 from hydrothermal mound on the seafloor.

[19010]

Figure 2 に示した。(a)で示した掘削コア G06 の重晶石の ESR 測定では、ガンマ線量に対応した信号強度の増加を飽和曲線で近似することができ、これを ESR 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することができた。一方(b)で示した鉍石 R03 の重晶石の ESR 測定では、ガンマ線量に対応した信号強度の増加があまり見られない特徴があった。

3.3 今後の展望

本年度の研究結果から、熱水活動域の掘削コアから得られる重晶石がすべて ESR 信号に飽和する重晶石とは限らないことがわかった。ここでは示していないが、同一の地点から得られた掘削コアで一方でのみ ESR 信号の飽和が観察された例もあった。また、逆に鉍石中の重晶石から飽和現象と思われる傾向を示す重晶石も見つかってきている。これらの結果から、当初考えていた海底下での晶出がこの特異的な特徴の要因となっているという仮説は妥当ではないと考えられる。今後は、ESR 信号の変化について詳細な解析を行うとともに、試料の鉍物学的解析を平行して行い、このような特徴があらわれる重晶石に共通する要因を考えていきたい。

参考文献

- [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] S. Toyoda, et al., Characteristics of the radiation induced ESR signals in barite, *Advances in ESR applications*, 27, 4-6, 2011.
- [3] 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.
- [4] J. Ishibashi et al., Dating of Hydrothermal Mineralization in Active Hydrothermal Fields in the Southern Mariana Trough, In, In, J. Ishibashi, K. Okino, M. Sunamura, eds., *Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems; TAIGA Concept*, Springer, Tokyo, Chap. 23, pp. 289-300, 2015.
- [5] 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.