

[20009]

## 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<sup>#,A)</sup>, 板谷優志<sup>A)</sup>, 藤原泰誠<sup>B)</sup>, 富田麻紀子<sup>C)</sup>, 豊田新<sup>C)</sup>,  
Jun-ichiro Ishibashi<sup>#,A)</sup>, Yushi Itatani<sup>A)</sup>, Taisei Fujiwara<sup>B)</sup>, Makiko Tomita<sup>B)</sup>, Shin Toyoda<sup>C)</sup>

<sup>A)</sup> Dept. Earth & Planetary Sciences, Faculty of Science, Kyushu University

<sup>B)</sup> Hiruzen Institute for Geology and Chronology

<sup>C)</sup> 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 some disturbance factors, such as imperfect extraction of barite. We tried to estimate their influence to the ESR dating.

**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

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中で、その科学的研究の重要性が高まっている。海底熱水活動に伴う金属元素の蓄積により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、海底資源の探査指針の立案に有用である。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。

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（電子スピン共鳴）年代測定法を適用する研究をこれまで進めてきた[1-3]。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。

重晶石は BaSO<sub>4</sub> 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。

ESR 年代測定法の原理は、結晶が形成された後に放射線の影響などで不対電子が蓄積していくのを利用する。この蓄積量を ESR スペクトルの測定によって定量し、付加線量法によって試料が形成後（採取時まで）に被った総被曝線量を推算する。一方、試料中の放射性核種を放射線測定によって定量して、年間線量率を推算する。得られた試料の総被曝線量を年間線量率で割り算することで、年代を求めることができる。

熱水鉱床で得られる重晶石は、重晶石を構成する陽イオンであるバリウム(Ba)がしばしばラジウム(Ra)に置換されるため、比較的高い含量で Ra を含ん

でいることが知られている[4]。このため、放射線によって結晶中に生成蓄積する SO<sub>3</sub>-ラジカル由来の不対電子の蓄積が効率よく進むと期待できる。また試料中の放射性核種のほとんどが重晶石に含まれる Ra であることが期待できる。このことは年間線量率の経時変化を考える際に Ra の壊変だけを考慮すれば良いことを意味しており、年代の計算を比較的簡単に行うことができる[5]。

#### 1.2 熱水域掘削コア中重晶石の ESR 測定の検討

近年、熱水活動域の海底から掘削コアが得られるようになり、年代測定研究に新しい展開が可能になった。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、これまでにはあまり見られなかった特徴が目につくようになった。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。本研究では、これらの特異な特徴を示す重晶石の測定例を蓄積し、ESR 信号と鉱物学的な面の両面から詳しく解析を進めることとした。

### 2. 実験手順

#### 2.1 試料の調整

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

[20009]

て実施された掘削調査 JM17-04 航海において採取されたものである。

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°C 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°C 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。

## 2.2 試料の化学分析

上記の抽出操作によって得られた ESR 測定試料が重晶石のみによって構成されていることを確認するため、蛍光 X 線分析（XRF）による簡易定量分析を行った。また、地質試料中の重晶石含量の定量を行うためにも、堆積物から重晶石の分離を行わずに粉末化した試料（バルク堆積物と称する）についても、同じ測定を行った。XRF 測定には、島津製作所製エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 EDX-7000 を使用した。

## 2.3 総被曝線量の評価

重晶石の総被曝線量を評価するため、付加線量法に基づく ESR 測定を行った。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。

ガンマ線照射は、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。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 - 1kGy 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。ガンマ線の線量率は 3.27 C/kg とし、未照射試料 (natural) と併せて 10 - 12 段階程度となるように線量を変えて照射した。

ESR 測定には、日本電子製 JES-PX2300 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。

## 2.3 年間線量率の評価

重晶石の年間線量率を推定するため、試料の放射線測定を行って放射性核種を定量した。抽出した重晶石を対象とした放射線測定と合わせて、バルク堆積物の放射線測定を行った。

放射線測定は、高知大学海洋コア総合研究センターの低バックグラウンド純 Ge 半導体検出器 (Princeton Gamma-Tech Instruments Inc., System 8000) を使用した。秤量した試料を NaCl と混ぜ 3.0 g としたものを、径 1cm のプラスチック製サンプル管に充填して井戸型検出器に挿入し、数時間～数日間の期間にわたり放射線測定を行った。

## 3. 結果

### 3.1 硬石膏との分離に関する検討

熱水活動域の海底下には、しばしば硬石膏に富んでいる地層が発達する。硬石膏は  $\text{CaSO}_4$  の化学式を持ち重晶石と同じ硫酸塩鉱物であるため、このような地層から得られた掘削コア試料では、重晶石の分離が問題になる場合がある。今回、抽出操作後に行う重晶石純度の確認をガンマ線照射に先立って行えなかったことがあり、硬石膏と重晶石の分離が不十分なまま照射を行ったケースとなった。その結果をもとに、重晶石の抽出が不十分であった場合の影響を以下に検討する。

図 1 に示したのは、海底下深度 64.4 mbsf より採取された掘削コアから抽出した 2 つの画分について、付加線量法における線量応答曲線を比較したものである。画分 A は硬石膏の分離が不十分であり、XRF による簡易定量で硬石膏と重晶石のモル比がほぼ 1:3 と見積もられたものである。画分 B は分離操作を慎重に行ってほぼ重晶石だけ（硬石膏は 1/100 以下）に精製できたものである。

これらの線量応答曲線を比較すると、画分 A のほうが同じ付加線量に対する ESR 信号強度の増加量が明らかに小さいことがわかる。この差は、画分 A には重晶石だけでなく硬石膏が含まれていることを反映して、ガンマ線照射に対する応答が小さくなっていることを示唆する。硬石膏の硫酸塩では、 $\text{SO}_3$ -ラジカル由来の対電子の蓄積が進まないため、あるいは蓄積した対電子に対応する ESR スペクトルが重晶石のものとは異なる g 値を示すためにこの測定では見えてこないため、といった要因を考えることができる。

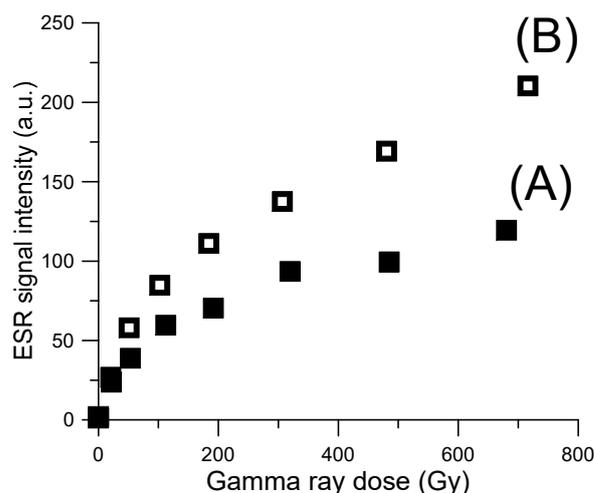


Figure 1. Comparison of dose response curve between (A) anhydrite-included fraction (closed square) and (B) well-purified barite fraction (open square).

[20009]

Table 1. Results of Gamma Ray Measurements

sample depth (mbsf)	barite content (wt%)	<sup>226</sup> Ra in barite (Bq/g)	<sup>226</sup> Ra in bulk sediment (Bq/g)
54.1	3.2	0.70 ± 0.01	0.17 ± 0.02
55.1	5.8	3.30 ± 0.04	0.77 ± 0.06
59.0	15.7	1.77 ± 0.05	0.46 ± 0.04
64.4	37.6	0.093 ± 0.007	0.17 ± 0.02

### 3.2 掘削コア中重晶石中の Ra 放射能

図 1 に示した付加線量法による線量応答曲線からは、総被曝線量が 1-2 Gy と推算される。掘削コア中の重晶石が、鉱石試料に比べて低い総被曝線量を示すことは 2019 年度の本報告書でも報告したが、これほど低い総被曝線量を示す試料は、これまでに見られたことがなかった。その要因として、まず重晶石が含む Ra の含量が極めて低いことが考えられる。もしそうでない場合は、何らかの要因で不対電子の蓄積が進行しない、あるいはリセットされてしまった可能性を検討する必要がある。

この問題を検討するために、表 1 に 4 つの異なる深度から採取された掘削コア試料について、放射線測定によって定量された <sup>226</sup>Ra の放射能をまとめた。付加線量法を行うために抽出した重晶石の測定結果と掘削コア堆積物を粉末にしたバルク堆積物の測定結果を XRF によって簡易定量したバルク堆積物中の重晶石含量と合わせて示している。

重晶石含量が 15.7wt% と高い 59.0 mbsf から採取された堆積物では、重晶石中の Ra 放射能と重晶石含量を掛け合わせると、堆積物の Ra 放射能の半分以上を占めていることがわかる。しかし、重晶石含量が 10wt% よりも低い 54.1 mbsf および 55.1 mbsf の試料では、そういった関係が成立しておらず、重晶石中の <sup>226</sup>Ra 以外にも堆積物内に放射性核種が多く存在していることが推定できる。実際にこの表には示していないがトリウム系列の放射性核種の存在も同定されている。

さらに表 1 で明らかなように、図 1 に示した 64.4 mbsf の堆積物は、重晶石中の Ra 放射能が極めて低い。もともと掘削コアから得られた重晶石の Ra 放射能をマウンド鉱石から得られた重晶石の Ra 放射能<sup>④</sup>と比べると 1 桁ぐらい低いことが多いが、この深度の重晶石は他に比べて放射能が 1/5~1/10 しかない特異的な重晶石であることがわかった。従って、この試料が示した総被曝線量が低いという特徴は、周囲の放射線源が他の深度に比べて著しく低いという要因によるものであり、特に不対電子のリセットなどは起こっていないということが確認できた。

このように Ra による置換が起こっていない重晶石が多量に形成されていることが見つかったことは、

熱水が関与しない環境下で重晶石が形成されたことを示唆する。しかし、わずか数 m の深度の違いの中で重晶石の形成環境の大きな違いを考えるのは容易ではない。重晶石の鉱物学的な特徴などと合わせて今後検討して行きたい。

以上、本研究による掘削コアから抽出した重晶石を対象とした研究によって、ESR 年代測定法を適用する際に 1.1 で述べた「試料中の放射性核種のほとんどが重晶石に含まれる Ra であること」という前提条件が期待できない例が明らかになってきた。このような重晶石の年間線量率をどのように推算していくかについても検討が必要である。

### 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] 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.
- [5] S. Toyoda et al., ESR dating of sea-floor hydrothermal barite: contribution of <sup>228</sup>Ra to the accumulated dose. *Geochronometria*, 43, 201-206.