

[21004]

重晶石の ESR 年代測定を利用した新しい鉱床成因論の構築

A new ore forming model based on ESR dating

石橋純一郎^{#A)}, 富田麻起子^{B)}, 豊田新^{B)},
Jun-ichiro Ishibashi^{#A)}, Makiko Tomita^{B)}, Shin Toyoda^{B)}

^{A)} Kobe University, Ocean-Bottom Exploration Center

^{B)} Okayama University of Science

Abstract

ESR (electron spin resonance) dating was applied to barite precipitated in ore breccia from hydrothermal mound on the seafloor. To obtain more reliable age information of hydrothermal barite, we tried to conduct MARA (multiple aliquot regenerative additive) method.

Keyword: dose response curve, additive dose method

1. はじめに

1.1 重晶石 ESR 年代測定の鉱床成因論への貢献

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（鉱床成因モデルの構築）から、海底資源の探査指針の立案に有用な手がかりが得られる。とりわけ鉱石の年代情報は、鉱床形成に必要な年数という強い制約条件を提供できる手法である。

筆者らのグループは、海底熱水鉱床で得られる鉱石などの地質試料に含まれる重晶石（以下、熱水性重晶石と略す）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[1,2]。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。熱水性重晶石は金属元素を溶解する高温の熱水（いわゆる鉱液）と海水が混合する過程によって形成され、またいったん形成されると溶解しにくく安定に存在できる鉱物である。これらの特徴から熱水性重晶石から得られる年代情報は、海底熱水鉱床の発達に重要な鉱化作用の年代情報を提供する手法として期待できる。

1.2 重晶石 ESR 年代測定法の原理と問題点

ESR 年代測定法は、結晶が形成された後に放射線などの作用によって不対電子が蓄積していくことを利用している。熱水性の重晶石ではバリウム (Ba) がラジウム(Ra)に置換される頻度が高いことがわかっており、結晶中に生成する SO_3 ラジカル由来の不対電子が効率よく蓄積していく。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とから、年間線量率を比較的容易に見積もることができる利点もある [3]。

ESR 年代測定法では、重晶石結晶内の不対電子の蓄積量を ESR 測定により定量して、これをもとに結晶が形成した後（採取時まで）に被った総被曝線量を推算する。この際に、線量に応答して生成した不対電子に由来する ESR 信号の強度変化（＝線量応答）

は、結晶中の不純物量などによって左右されるため試料ごとに異なっている。また線量応答関数が線形になることはむしろ少ない。これは、不対電子のサイトがいったんできるとその近傍が不対電子のできにくい不感領域になるため次第に飽和に近づいていく、と説明される。そこで線量応答関数としては飽和曲線 (SSE) を考えることが多い。いずれにせよ、年代測定に必要となる総被曝線量を推算するためには、その試料の線量応答関数を決めてやる必要がある。そこで、人為的にガンマ線を照射して一連の ESR 信号強度の測定を行うことになる。

線量応答関数を求めるには、付加線量法 (additive dose method) と呼ばれる手法を採用するのが一般的である。すなわち、試料に人為的にガンマ線を照射した一連の試料の ESR 信号強度の測定値から線量応答関数を求め、これを信号強度が 0 である点まで外挿して得られた X 切片から原点までの横軸の距離として総被曝線量を求める。この手法の問題点として、線量応答関数を外挿することによって生じる不確かさがある。特に得られたデータからフィッティングして求める線量応答関数が恣意的になりやすい場合に深刻な問題となる。

そこで、こうした問題が顕著な試料に対しては、加熱などの処理で ESR 信号を一旦リセット（消去）した試料（以下、再生試料と称する）に対して、人為的にガンマ線を照射した一連の試料の ESR 信号強度の測定を行い、線量応答関数を求めるほうが妥当であると考えられる。この再生試料の線量応答関数を用いて、もとの試料が示す ESR 信号強度に相当する線量を内挿によって求めて総被曝線量とするのが SAR 法 (single aliquot regenerative) と呼ばれる手法である。この手法の問題点として、ESR 信号を再生させる前後で結晶の線量応答関数が変わらないと仮定せざるを得ない点がある。繰り返し再生を行なって線量に対する ESR 信号強度が同じであることを確認することはできるが、もとの試料でもそうであったことを保証することは厳密にはできない。

これらの点を考慮した手法として、再生付加線量 (MARA, multiple aliquot regenerative additive) が考案

[21004]

されている[4]。この手法では、無処理試料と再生試料の2セットを準備して、それぞれに人為的にガンマ線を照射して線量応答を調べる。得られた結果から、同じ ESR 信号強度が得られるために必要な照射線量を比較することで、無処理試料と再生試料の線量応答の感度の違いを求める。総被曝線量を推算する際には、再生試料に対して行った付加線量のデータからフィッティングした線量応答関数を用いるが、その際に両者の線量応答の感度の違いを補正係数として考慮することで、より信頼性の高い推定を行うものである。

本年度は、これまで付加線量法で総被曝線量を推算した際に信頼性が問題となっていたいくつかの鉱石試料に対して、この再生付加線量法を適用して総被曝線量を改めて求める試みを行ったので報告する。

2. 実験手順

2.1 試料の選定と前処理

本研究で用いた試料は、海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の研究船を用いて沖縄トラフの熱水活動域で実施された調査航海において採取された。Sample A は熱水噴出を停止していた熱水噴出孔 (inactive chimney)、Sample B は採取時に熱水を噴出していた熱水噴出孔 (active chimney)、Sample C は熱水噴出孔の足元に形成されていた熱水マウンド (mound) から採取された鉱石である。これらの鉱石は、重晶石の他に黄鉄鉱、閃亜鉛鉱、硫砒鉄鉱、方鉛鉱などの鉱物で構成されていた。

試料から重晶石を抽出する前処理方法は、昨年度の実験に準じた。抽出された重晶石を粉末化しふるい分けにより粒径 100~250 μm のサイズのものを照射試料とした。一つの鉱石試料を 20 画分程度に分割し、半分は無処理のままガンマ線照射に供するセット (無処理試料) とし、残り半分を 380℃ に加熱して ESR 信号を消去した後にガンマ線照射に供するセット (再生試料) とした。

2.2 ガンマ線照射と ESR 測定

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。ガンマ線の線量率をおよそ 70 Gy/h とし、未照射試料 (natural) と併せて 10-12 段階程度となるように約 5000 Gy までの範囲で線量を変えて照射を行った。

ESR 測定には岡山理科大学総合機器センターの電子スピン共鳴装置 (JEOL PX-2300) を用いた。測定は室温で行い、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。

3. 結果と考察

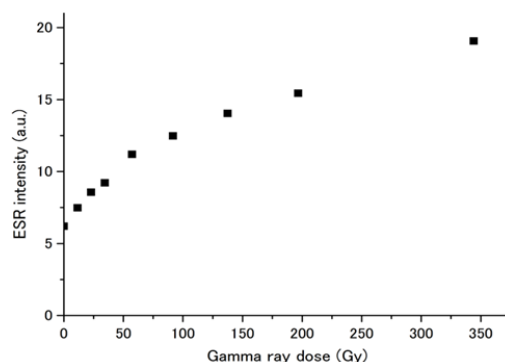
3.1 無処理試料と再生試料の線量応答の比較

3つの鉱石の無処理試料に対して、付加線量法を適用した結果を図1に示す。3つの試料すべてにおいて、人為的なガンマ線照射に対応して ESR 信号強

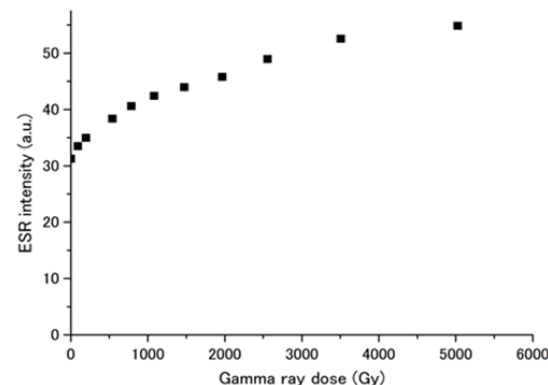
度の増大が見られた。しかし、Sample C のように未照射の試料 (natural) が大きな ESR 信号強度を示す試料では、ガンマ線照射に対応する ESR 信号強度の増大が相対的に小さい。このため、得られたデータにフィッティングをする際の恣意性が高く、この関数を ESR 信号強度=0 まで外挿して推算する総被曝線量の信頼性が低いことが明らかである。

加熱して ESR 信号強度を消去した再生試料のセットに対して付加線量法を適用した結果を図2に示す。

Sample A



Sample B



Sample C

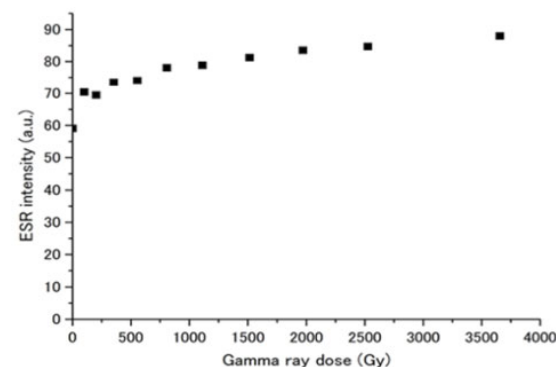


Figure1. Dose response curve of untreated samples

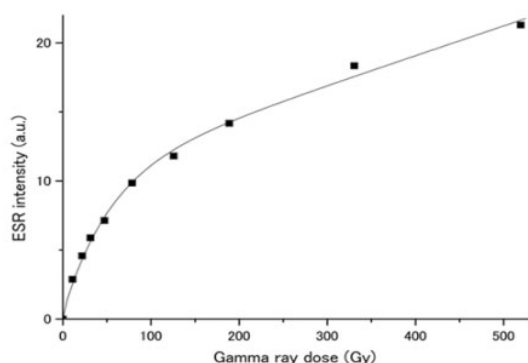
[21004]

3つの試料すべてにおいて、加熱により線量応答が再生することが確認された。線量応答関数として、単純な飽和曲線を考えると得られた結果をすべて説明するのが難しいことから、線形関数と飽和関数を結合した関数 (SSE+LN) を採用してフィッティングすることにした。

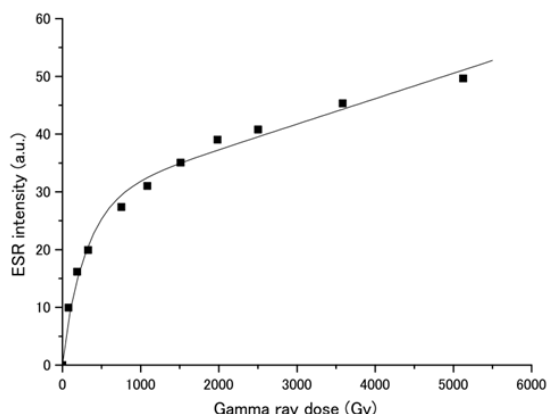
3.2 総被曝線量の推定

先に述べたように、今回測定を行った重晶石の線

Sample A



Sample B



Sample C

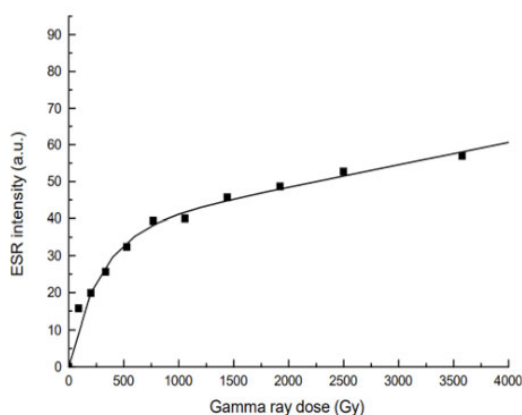


Figure 2 Dose response curve of regenerated samples

量応答曲線は単純な関数であらわせないことから、一つの感度補正係数を求めて補正するという従来の再生付加線量法の考え方では、無処理試料の総被曝線量が尤らしくできないことが予想される。そこで改良法として、感度補正係数（線量応答関数の Y 軸の拡大率にあたる）と総被曝線量（線量応答関数の X 軸のシフト量にあたる）の2つのパラメータを変化させて、無処理試料の付加線量法のデータと再生試料の付加線量法のデータを同時にうまく説明できる最尤値を求めることにした。

3つの鉍石試料に対して求められた感度補正係数と総被曝線量を表1にまとめた。この2つのパラメータを介してフィッティングしたところ、Sample A, Sample B は良好であったが Sample C では、すべてのデータを説明できていなかった。

Table 1. Comparison of estimations of equivalent dose by three methods

Sample ID	MARA method (Gy)	Sensitivity correction factor	SAR method (Gy)	Additive dose method (Gy)
A	37	1.01	41	72
B	773	1.10	1100	2100
C	5400	1.03	-	1800

3.3 考察

表1に、付加線量法 (Additive dose) および単純な信号再生法 (SAR)、によって推算された総被曝線量を合わせて示し、本研究で行った再生付加線量法 (MARA) で得られた値と比較した。再生付加線量法と信号再生法で得られた総被曝線量には大きな相違がなく、熱水性重晶石の加熱処理により再生して付加線量法を適用する手法の有効性について裏付けを得たと考えることができる。また一般的な付加線量法では外挿の際に古い年代が得られやすい傾向があることが示唆された。

参考文献

- [1] T. Okumura et al., ESR Dating of marine barites in chimneys deposited from hydrothermal vents. *Geochronometria*, 37, 57-61, 2010.
- [2] S. Toyoda et al., ESR dating of barite in sulphide deposits formed by the sea-floor hydrothermal activities, *Radiation Protection Dosimetry* 159, 203-211, 2014.
- [3] T. Fujiwara et al., ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits in the Okinawa Trough, In "Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems; TAIGA Concept", Springer, Tokyo, Chap. 29, pp. 369-386, 2015.
- [4] S. Toyoda, H. Miura, H. Tissoux, H., Signal regeneration in ESR dating of tephra with quartz. *Radiation Measurements*, 44, 483-487, 2009.