

[21006]

熱水生成鉱物起源 ESR 信号のガンマ線照射効果と断層年代測定への応用その 3

Gamma-irradiation Effect on ESR Signals Derived from Hydrothermal Minerals and Its Application to Fault Dating Part 3

福地龍郎^{#,A)}

Tatsuro Fukuchi ^{#,A)}

^{A)} Faculty of Education, Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi

Abstract

I carried out hydrothermal reaction experiments (for 2 weeks at 250°C) under various pH conditions using the powder sample of potash feldspar extracted from the fresh Hoo-type granite distributed along the Itoigawa-Shizuoka Tectonic Line (ISTL) Active Fault System. As a result of X-ray diffraction (XRD) analysis, the XRD peaks of analcime, a kind of zeolite, were detected from the hydrothermally altered sample under an aqueous solution of 6%NaOH, and the peaks of kaolinite, a kind of clay mineral, were detected from the sample under an aqueous solution of 10%NaOH. However, no hydrothermal mineral was detected from the samples under pure water (H₂O) and an aqueous solution of 10%HCl. Moreover, as a result of ESR analysis after gamma-irradiation, an unknown ESR signal was detected from the hydrothermally altered sample under an aqueous solution of 6%NaOH, and a set of unknown ESR signals were detected from the sample under an aqueous solution of 10%NaOH. Since these unknown ESR signals regularly increase with increasing radiation dose, they may be applicable to the dating of hydrothermal alteration in faulting, that is, the absolute dating of fault movement.

Keyword: ESR dating, K-feldspar, analcime, kaolinite, hydrothermal alteration, Itoigawa-Shizuoka Tectonic Line Active Fault System

1. はじめに

1.1 研究の目的

2018 年大阪府北部の地震 (M6.1) や 2018 年北海道胆振東部地震 (M6.7) など、未知の活断層を震源とする最大震度 6 弱～7 の地震が近年頻発しており、未認定活断層の活動性評価の重要性が益々高まっている。現在、断層活動性評価法として最も活用されている上載地層法は、放射性炭素 14 法による年代測定可能な有機物が断層母岩や上載地層に含まれていない場合や有機物の年代が 6 万年よりも古い場合には適用することはできず、上載地層法以外の断層活動性評価法の開発が期待されている。

ESR 年代測定法 (ESR 法) は、断層破碎物質 (断層ガウジ) 中に含まれる鉱物の ESR 信号が断層摩擦熱によりリセットされることを前提として断層活動の絶対年代を求める断層活動性評価法であるが、地表付近では断層摩擦熱があまり上昇せず、ESR 信号のリセットが実現しないため、実際の活動年代よりも古い年代値が得られてしまうという問題点がある^[1-3]。そこで本研究 (研究期間: 令和元年度～3 年度) では、断層破碎作用に伴う熱水反応で生成される熱水生成鉱物起源の ESR 信号のガンマ照射効果を調べ、断層活動年代測定への適用の可能性を検討することを目的とする。

1.2 前年度までの研究成果

令和 2 年度 (2020 年度) には、熱水生成鉱物であるス멕タイト (あるいはモンモリロナイト) から特徴的に検出される Mo 四重信号^[4]が、糸魚川-静岡

構造線 (糸静線) の活動により破碎を受けた鳳凰型花崗岩中のカリ長石 (正長石 orthoclase) から検出されることが明らかとなった。新鮮な鳳凰型花崗岩中のカリ長石 (正長石) からは Mo 四重信号は検出されず、カリ長石 (正長石) が断層破碎作用に伴う熱水変質を受けることで Mo 四重信号が形成されるようになった可能性があることが判明した^[5]。

2. 研究結果

2.1 熱水反応実験

令和 3 年度 (2020 年度) は、前年度の結果を受けて、新鮮な鳳凰型花崗岩中のカリ長石 (正長石) 試料を用いた熱水反応実験 (250°C 2 週間) を各種 pH 条件の下で実施した。カリ長石 (正長石) 試料は、重液 SPT (ポリタングステン酸ナトリウム) を用いて、鳳凰型花崗岩の構成鉱物の中から密度が 2.59g/cm³ より軽いものを抽出し、乳鉢ですり潰したものを実験用試料とした。実験用試料から検出される X 線回折 (XRD) パターンを Fig.1a に示す。XRD 分析は、山梨大学機器分析センターの Rigaku 製全自動多目的 X 線回折装置 SmartLab を使用して行った。測定条件は以下の通りである。ターゲット: Cu, 電圧及び電流: 40kV 30mA, ゴニオメータ: Rigaku SmartLab (Inplane), 検出器: D/teX Ultra, 掃引速度: 2°/min., 掃引幅: 0.02°。

Fig.1a の XRD パターンには、重液分離した試料中には正長石 (Or) のピークの他に、曹長石 (Ab) と石英 (Q) のピークが検出されている。正長石 (Or) の密度は曹長石 (Ab) や石英 (Q) の密度と一部重な

[#]tfukuchi@yamanashi.ac.jp

[21006]

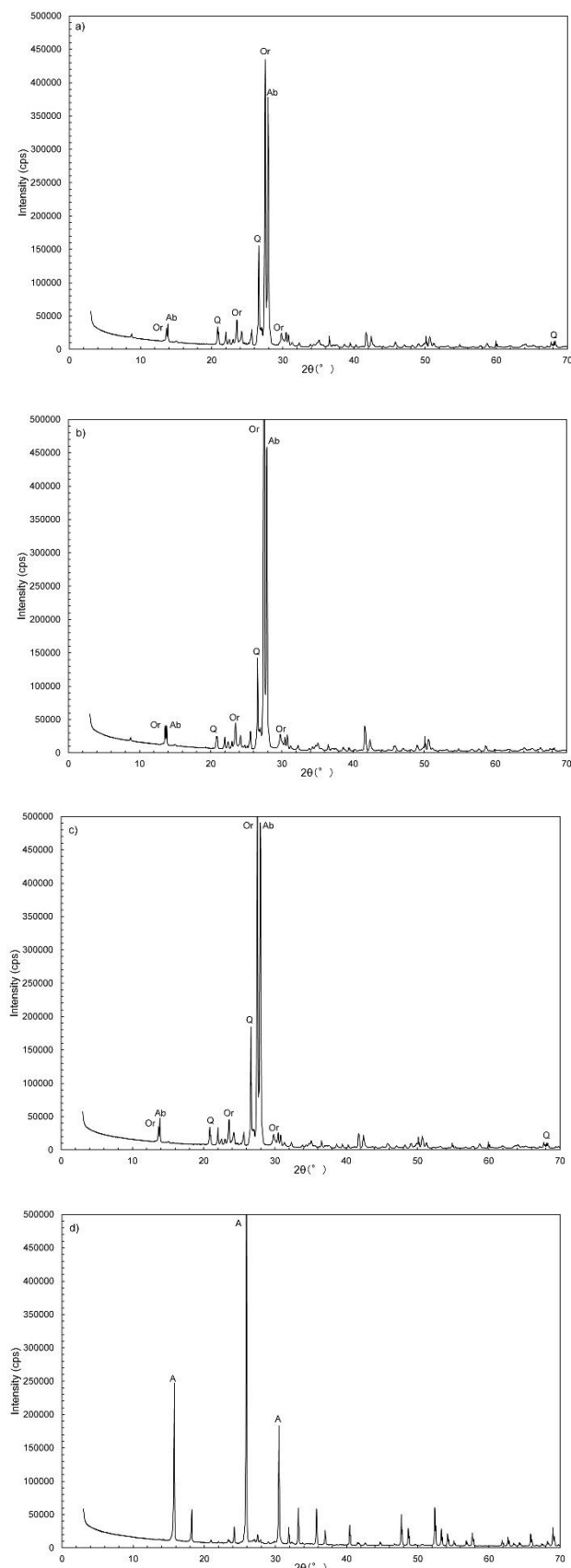


Figure 1. X-ray diffraction patterns obtained from the hydrothermally altered samples under various pH conditions. The heating temperature and duration are 250°C and 2 weeks, respectively. a) natural sample consisting mainly of potash feldspar (orthoclase) in the fresh Hoo-type granite, b) hydrothermally altered sample under pure H₂O, c) hydrothermally altered sample under an aqueous solution of 10% HCl, d) hydrothermally altered sample under an aqueous solution of 6% NaOH, e) hydrothermally altered sample under an aqueous solution of 10% NaOH. Q: quartz, Ab: albite, Or: orthoclase, A: analcime, K: kaolinite.

っているの、重液によって完全に分離することは困難である。

重液分離したカリ長石の powder 試料 (Fig.1a) を用いて、各種 pH 条件下で実施した熱水反応実験 (250°C 2 週間) 後の各試料の XRD パターンを Fig.1b ~ e に示す。純水 (H₂O) (Fig.1b) 及び 10% HCl 水溶液 (Fig.1c) による熱水反応後の試料からは、熱水反応前の試料と同様の XRD パターンが検出されている。これに対して、6% NaOH 水溶液 (Fig.1d) 及び 10% NaOH 水溶液 (Fig.1e) による熱水反応後の試料では、正長石 (Or) 及び曹長石 (Ab) のピークが殆ど消滅し、代わりに方沸石 (analcime, A) とカオリナイト (kaolinite, K) のピークが検出されることが明らかとなった。

方沸石はアルカリ変質帯で生成されることが知られており^[6]、カリ長石 (KAlSi₃O₈) を構成する Al イオンが NaOH と反応して Na[Al(OH)₄] が形成され、さらに方沸石 (Na[AlSi₂O₆] · H₂O) が生成されたと考えられる。一方、カオリナイトは一般的には酸性変質帯で生成されたと考えられているが^[6]、Al イオンと NaOH の反応では水素が生成されることが知られており (2Al + 2NaOH + 6H₂O → 2Na[Al(OH)₄] + 3H₂)、Al イオンと NaOH の反応が進行して水溶液がアルカリ性から酸性に変化したため、酸性環境下でカオリナイトが生成されたと推定される。

2.2 ガンマ線照射による ESR スペクトルの変化

各種熱水反応実験前後の試料にガンマ照射を行い、各試料から検出される ESR スペクトルの変化を調べた結果を Fig.2 ~ 6 に示す。ガンマ線照射は、高崎量

[21006]

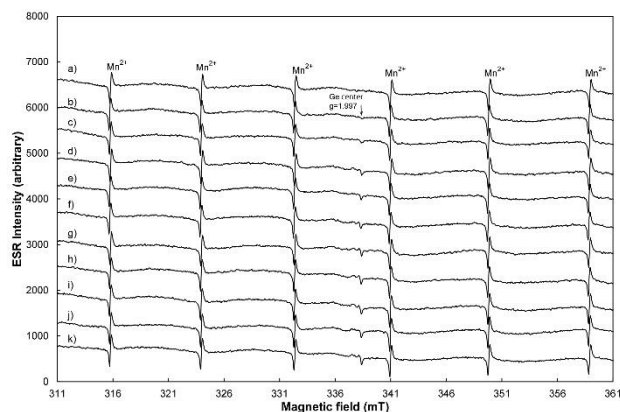


Figure 2. ESR spectra obtained from the natural sample consisting mainly of fresh potash feldspar (orthoclase). a) 0 kGy, b) 0.278 kGy, c) 0.556 kGy, d) 0.834 kGy, e) 1.111 kGy, f) 1.389 kGy, g) 1.667 kGy, h) 1.945 kGy, i) 2.223 kGy, j) 2.501 kGy, k) 2.778 kGy.

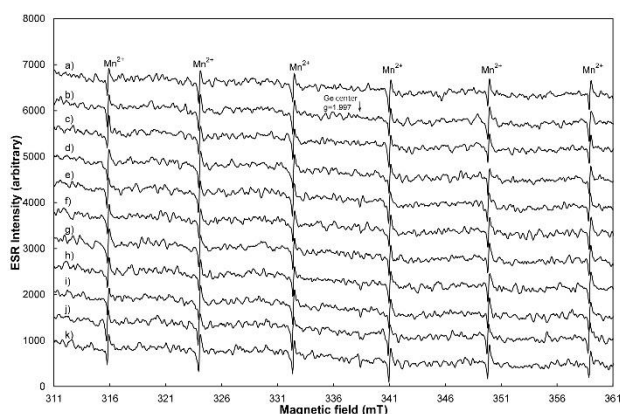


Figure 3. ESR spectra obtained from the hydrothermally altered sample under pure H₂O. a) 0 kGy, b) 0.278 kGy, c) 0.556 kGy, d) 0.834 kGy, e) 1.111 kGy, f) 1.389 kGy, g) 1.667 kGy, h) 1.945 kGy, i) 2.223 kGy, j) 2.501 kGy, k) 2.778 kGy.

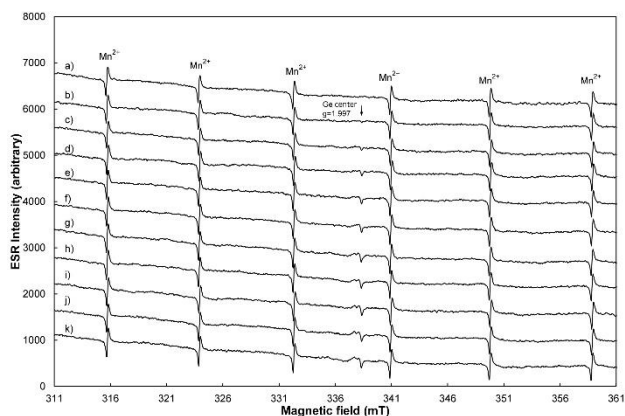


Figure 4. ESR spectra obtained from the hydrothermally altered sample under an aqueous solution of 10% HCl. a) 0 kGy, b) 0.317 kGy, c) 0.635 kGy, d) 0.952 kGy, e) 1.269 kGy, f) 1.586 kGy, g) 1.904 kGy, h) 2.221 kGy, i) 2.538 kGy, j) 2.856 kGy, k) 3.173 kGy.

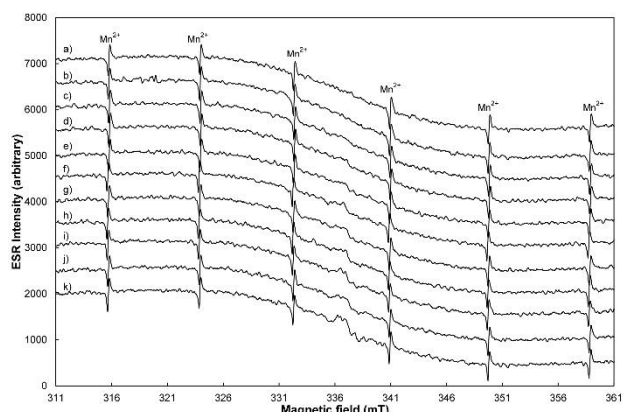


Figure 5. ESR spectra obtained from the hydrothermally altered sample under an aqueous solution of 6% NaOH. a) 0 kGy, b) 0.278 kGy, c) 0.556 kGy, d) 0.834 kGy, e) 1.111 kGy, f) 1.389 kGy, g) 1.667 kGy, h) 1.945 kGy, i) 2.223 kGy, j) 2.501 kGy, k) 2.778 kGy.

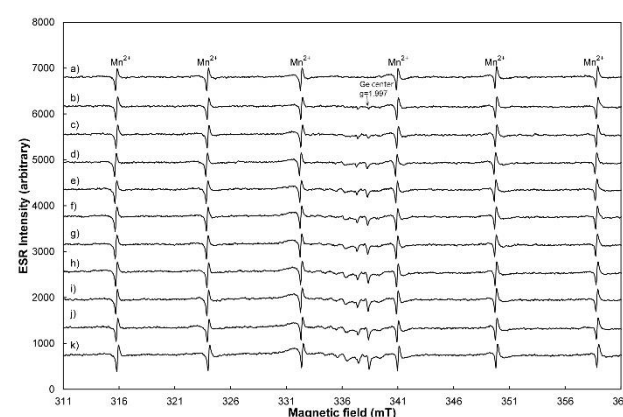


Figure 6. ESR spectra obtained from the hydrothermally altered sample under an aqueous solution of 10% NaOH. a) 0 kGy, b) 0.317 kGy, c) 0.635 kGy, d) 0.952 kGy, e) 1.269 kGy, f) 1.586 kGy, g) 1.904 kGy, h) 2.221 kGy, i) 2.538 kGy, j) 2.856 kGy, k) 3.173 kGy.

子応用研究所食品照射棟2セル及び照射第1棟1セルにおいて、それぞれ線量率 6.76 C/kg/h 及び 7.61–7.72 C/kg/h で実施した。ESR 測定には、山梨大学大学院総合研究部教育学域科学教育講座福地研究室の日本電子製電子スピン共鳴装置 (JEOL RE3X) を使用した。測定条件は以下の通りである。測定温度: RT (室温), マイクロ波周波数: 9.44 GHz, マイクロ波出力 1 mW, 変調磁場: 100 kHz 0.05 mT, 応答時間: 0.3 s, 磁場掃引速度: 8 min./scan, コンピュータ積算回数 3 回。

熱水反応前のカリ長石試料 (Fig.1a) から検出される ESR スペクトルを見ると、ガンマ線照射前には Mo 四重信号を始め、特に信号は検出されていないことが分かる (Fig.2a)。一方、ガンマ線照射後のスペクトルからは、石英を構成する Si イオンが Ge イオンと置換して電子を捕獲することにより出現する Ge 中心 (g=1.997) が検出されている (Fig.2b~k)。こ

[21006]

れは、カリ長石試料に混在している少量の石英試料から検出されたものと思われる。一般に Ge 中心は天然では検出されず、年代測定に用いる場合には注意が必要である。

次に、純水 (H_2O) による熱水反応試料 (Fig.1b) から検出される ESR スペクトルを見ると、熱水反応により不純物イオン起源と思われる無数の微弱な常磁性信号が検出されているが、ガンマ線照射により石英の Ge 中心が検出された他は、特に変化は認められないことが分かる (Fig.3)。

10% HCl 水溶液による熱水反応試料 (Fig.1c) から検出される ESR スペクトルでは、酸化鉄 (Fe^{3+}) の影響^[7]によると思われるベースラインの傾きが認められたが、ガンマ線照射により石英の Ge 中心が検出された他は、熱水反応前の試料 (Fig.1a) と同様、特に変化は認められなかった (Fig.4)。

一方、6% NaOH 水溶液による熱水反応試料 (Fig.1d) から検出される ESR スペクトルを見ると、酸化鉄 (Fe^{3+}) の影響^[7]によると思われるベースラインの傾きに加えて、不純物イオン起源と思われる無数の微弱な常磁性信号が検出された他、ガンマ線照射により磁場の中心部 (6 本の Mn^{2+} マーカの内の 3 本目と 4 本目の間) に線幅の広い未知の ESR 信号が検出された (Fig.5)。

さらに、10% NaOH 水溶液による熱水反応試料 (Fig.1e) から検出される ESR スペクトルを見ると、6% NaOH 水溶液による熱水反応試料の ESR スペクトルとは大きく異なり、ベースラインの傾きは殆ど認められず、不純物イオン起源と思われる無数の小さい常磁性信号も検出されなかった (Fig.6)。さらに、ガンマ線照射により石英の Ge 中心が検出された他、Mo 四重信号とは異なる複数の ESR 信号からなる信号群が磁場の中心部 (6 本の Mn^{2+} マーカの内の 3 本目と 4 本目の間) に検出された。

3. 考察及び結論

6% NaOH 水溶液による熱水反応試料の XRD パターン (Fig.1d) を見ると、石英のピークが殆ど消滅している。これは、6% NaOH 水溶液のアルカリ性環境下における熱水反応で、まずカリ長石 (KAlSi_3O_8) を構成する Al イオンと NaOH が反応して $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ が形成され、次に $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ が石英 (SiO_2) と反応して方沸石が形成されたため、石英が消滅したと推定される。なお、この試料から検出された線幅の広い未知の信号が方沸石 (A) 起源の信号かどうかは、現時点では不明である。今後、方沸石から検出される ESR 信号を詳しく調べ、比較検討する必要がある。

一方、10% NaOH 水溶液による熱水反応試料の XRD パターン (Fig.1e) を見ると、カオリナイト (K) が検出されているが、カオリナイトから通常検出される ESR 信号は線幅がずっと大きく、高線量のガンマ線照射によって検出されることが知られており^[4]、この試料から検出される ESR 信号群とは特徴が著しく異なっている。また、XRD パターンを見ると、正長石 (Or) のピークは殆ど消滅しているが、曹長石

(Ab) のピークは残っていることから、熱水変質した曹長石に由来する信号である可能性もある。今後、熱水変質を受けた曹長石から検出される ESR 信号についても詳しく検討する必要がある。

今回、新鮮な鳳凰型花崗岩中のカリ長石 (正長石) 試料を用いた熱水反応実験 (250°C 2 週間) を各種 pH 条件の下で実施した結果、6%及び 10% NaOH 水溶液による熱水反応で、自然界に存在する熱水生成鉱物である方沸石及びカオリナイトが生成され、それぞれ未知の ESR 信号 (群) が検出された。これら未知の信号はガンマ線照射で規則的に増大することから、断層作用による熱水反応の年代測定、即ち断層活動の絶対年代測定に利用可能であると考えられる。

一方、Mo 四重信号については今回の熱水反応実験では生成されなかった。また、熱水変質カリ長石 (正長石) 起源の Mo 四重信号とモンモリロナイト起源の Mo 四重信号との関係についても未解決のままである。今後、pH や温度、加熱時間などの反応条件を様々に変化させる等、熱水反応実験に更に工夫を加えて実施する必要がある。

4. 謝辞

本研究で実施したガンマ線照射では、高崎量子応用研究所の島田明彦氏、放射線利用振興協会の八木紀彦氏、下山昌宏氏、春山咲子氏、相澤和成氏、遠藤大介氏、大学開放研究室の川畑道子氏に大変お世話になった。以上の方々に深く感謝する。

参考文献

- [1] T. Fukuchi & N. Imai (1998) In: Parnell, J. (ed.) Dating and Duration of Fluid Flow and Fluid-Rock Interaction. Geological Society, London, Special Publications, Vol.144, p.261-277.
- [2] 福地龍郎 (2004) ESR 法による断層活動年代測定—その原理と実践—. 深田研ライブラリー, No.63, 45pp.
- [3] 福地龍郎 (2021) ESR 法による活断層の絶対年代測定と活動性評価—糸魚川—静岡構造線活断層系を例として—. RADIOISOTOPES, Vol.70, p.131-145. doi: 10.3769/radioisotopes.70.131
- [4] T. Fukuchi (1996) Quartet ESR signals detected from natural clay minerals and their applicability to radiation dosimetry and dating. Jpn. J. Appl. Phys., Vol.35, p.1977-1982.
- [5] T. Fukuchi (2022) Gamma-irradiation effect on ESR signals derived from hydrothermally altered minerals and its application to fault dating. QST Takasaki Annual Report 2020, 1-41, p.66.
- [6] 吉村尚久編 (2004) 粘土鉱物と変質作用. 地学双書 32, 地学団体研究会, 293pp.
- [7] T. Fukuchi (2012) ESR techniques for the detection of seismic frictional heat. In: D'Amico Sebastiano (ed.) Earthquake Research and Analysis: Seismology, Seismotectonics and Earthquake Geology. InTech-Open Access Publisher, Chapter 16, p.285-308.