

[22015]

# 熱水変質鉱物起源の ESR 信号のガンマ線照射効果と断層年代測定への応用 Gamma-irradiation Effect on ESR Signals Derived from Hydrothermally Altered Minerals and Its Application to Fault Dating

福地龍郎<sup>#,A)</sup>

Tatsuro Fukuchi <sup>#,A)</sup>

<sup>A)</sup> Faculty of Education, Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi

## Abstract

In order to develop a technique for the assessment of fault activity using the age of hydrothermally altered minerals in fault rocks, I carried out hydrothermal reaction experiments (for 2 weeks at 250°C) under an aqueous solution of 10%NH<sub>4</sub>Cl showing a weak alkaline (pH4.7). As the experimental sample, I used the powder of fresh K-feldspar extracted from the Hoo-type granite at the Hakushu fault outcrop of the Itoigawa-Shizuoka Tectonic Line active fault system. After gamma-irradiation, the hydrothermally altered sample under the aqueous solution of 10%NH<sub>4</sub>Cl gave the Mo quartet signals, which are intrinsic to smectite (montmorillonite). ESR (electron spin resonance) analyses indicate that the Mo quartet signals are attributed to the ammonia (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) radical. Hydrothermal reactions involving NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions may lead to the substitution of K<sup>+</sup> or Na<sup>+</sup> ions in K-feldspar with NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions, and then gamma-irradiation may result in the knock-on of H atoms in NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions, implying the generation of the NH<sub>3</sub><sup>+</sup> radical. Since the Mo quartet signals increase with increasing radiation dose, they are applicable to the determination of the age of hydrothermal alteration associated with faulting or to the determination of the age of a past fault movement.

**Keyword:** ESR dating, hydrothermal alteration, Itoigawa-Shizuoka Tectonic Line Active Fault System, K-feldspar, smectite, ammonia radical

## 1. はじめに

### 1.1 研究の目的

2018 年北海道胆振東部地震 (M6.7) など、活断層と認定されていない未知の断層を震源とする被害地震が近年頻発しており、原発の高レベル放射性廃棄物地層処分の問題とも関連して、未認定活断層の活動性評価の重要性が高まっている。断層活動性評価法として一般的に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 万年を超える場合には適用できないため、上載地層法以外の断層活動性評価法の開発と精度の向上が期待されている。

ESR 年代測定法 (ESR 法) は、断層岩に含まれる鉱物中の ESR 信号が断層破碎に伴い発生する摩擦熱でリセットされることを仮定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、摩擦熱があまり上昇しない地表付近では ESR 信号のリセットが実現せず、実際の活動年代よりも古い年代値が得られてしまう問題がある<sup>[1-3]</sup>。通常、断層破碎帯には地下水が浸透しており、断層破碎時には破碎帯内の鉱物は熱水変質を受けると考えられ、熱水変質作用で新たに生成される ESR 信号を利用して熱水変質年代を求めれば、ESR 信号のリセットを仮定することなく、断層活動年代を決定できる可能性がある。そこで本研究 (研究期間: 令和 4 年度~6 年度) では、断層破碎に伴う熱水変質作用で生成される 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研究目的とする。

### 1.2 これまでの研究成果

熱水生成鉱物であるスメクタイト (あるいはモンモリロナイト) からは年代測定に利用できる固有の Mo 四重信号が検出されることが知られている<sup>[4]</sup>が、糸魚川-静岡構造線 (糸静線) の国界橋露頭から採取された破碎花崗岩中の熱水変質カリ長石 (正長石) から Mo 四重信号が検出されることが最近明らかになった<sup>[5]</sup>。同露頭から別に採取された非破碎花崗岩中に含まれる新鮮なカリ長石 (正長石) からは Mo 四重信号は検出されず、カリ長石 (正長石) が糸静線の断層破碎に伴う熱水変質作用を受け、Mo 四重信号が形成されるようになったと推定される。

Mo 四重信号を実験的に生成するために、新鮮なカリ長石 (正長石) を試料として、熱水反応実験 (250°C 2 週間) を様々な pH 条件下で実施した結果、純水 (H<sub>2</sub>O) 及び 10% HCl 水溶液による熱水反応後の試料からは熱水反応前の試料と比べて特に変化は認められず、また 6% 及び 10% NaOH 水溶液による熱水反応後の試料からは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) が検出されたが、Mo 四重信号は生成されなかった<sup>[6]</sup>。

Mo 四重信号の起源については、g 値及び超微細分裂定数に基づいて、スメクタイトの層間中に存在するヒドロニウムイオン (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) に起因すると理論的に推定されている<sup>[4]</sup>が、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>イオンと同じ電子配置と同じ構造を持つ等電子的物質であれば、同様の四重信号が検出される可能性がある。H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>イオンと等電子的物質としては、アンモニアラジカル (•NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)

[22015]

が知られており、実際に熱水変質したカリ長石から・ $\text{NH}_3^+$ ラジカルが検出される例が報告されている<sup>[7]</sup>。

そこで今回、新鮮なカリ長石（正長石）を試料として、 $\cdot\text{NH}_3^+$ ラジカルの前駆体であるアンモニウムイオン（ $\text{NH}_4^+$ ）を純水に添加して熱水反応実験を実施し、熱水反応後の試料のガンマ線照射効果を調べたので、結果について報告する。

## 2. 研究結果

### 2.1 熱水反応実験

今回の熱水反応実験（250℃ 2週間）に用いた試料は、以前用いたものと同じ糸静線国界橋露頭から採取された非破碎の鳳凰型花崗岩中に含まれる新鮮なカリ長石で（正長石）で、重液 SPT（ポリタングステン酸ナトリウム）を用いて $<2.59\text{g/cm}^3$  のものを抽出し、乳鉢ですり潰したものを実験試料とした<sup>[6]</sup>。熱水反応実験では、純水に  $\text{NH}_4^+$ イオンを添加するために、10%塩化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ）水溶液を用いた。なお、 $\text{NH}_4^+$ イオンを添加する前の純水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）の水素イオン濃度指数（pH）は pH6.2 であったのに対して、10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液は pH4.7 で弱酸性を示した。

熱水反応前後の試料から得られる X 線回折（XRD）パターンを Fig.1 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.1 には、比較のために、熱水反応前のカリ長石試料 (Fig.1a) と純水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）による熱水反応後（250℃ 2週間）の試料 (Fig.1b) から得られる XRD パターンを示してある<sup>[6]</sup>。 $\text{NH}_4^+$ イオンを添加した熱水反応後の XRD パターン (Fig.1c) を見ると、正長石 (Or) のピークの外に、曹長石 (Ab) と石英 (Q) のピークが検出されており、熱水反応前及び純水による熱水反応後の試料から得られる XRD パターンとほとんど同じであることが分かる。なお、XRD チャート中には正長石 (Or) のピークの外、曹長石 (Ab) と石英 (Q) のピークが検出されているが、これらの鉱物の密度が一部重なっており、重液で完全に分離することは困難である。

### 2.2 ガンマ線照射による ESR スペクトルの変化

$\text{NH}_4^+$ イオンを添加した熱水反応実験後の試料にガンマ照射を行い、検出される ESR スペクトルのガンマ線照射効果を調べたので、その結果について熱水反応前の試料 (Fig.1a) 及び純水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）による熱水反応後の試料 (Fig.1b) と共に示す (Figs.2~4)。ガンマ線照射は、高崎量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 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：

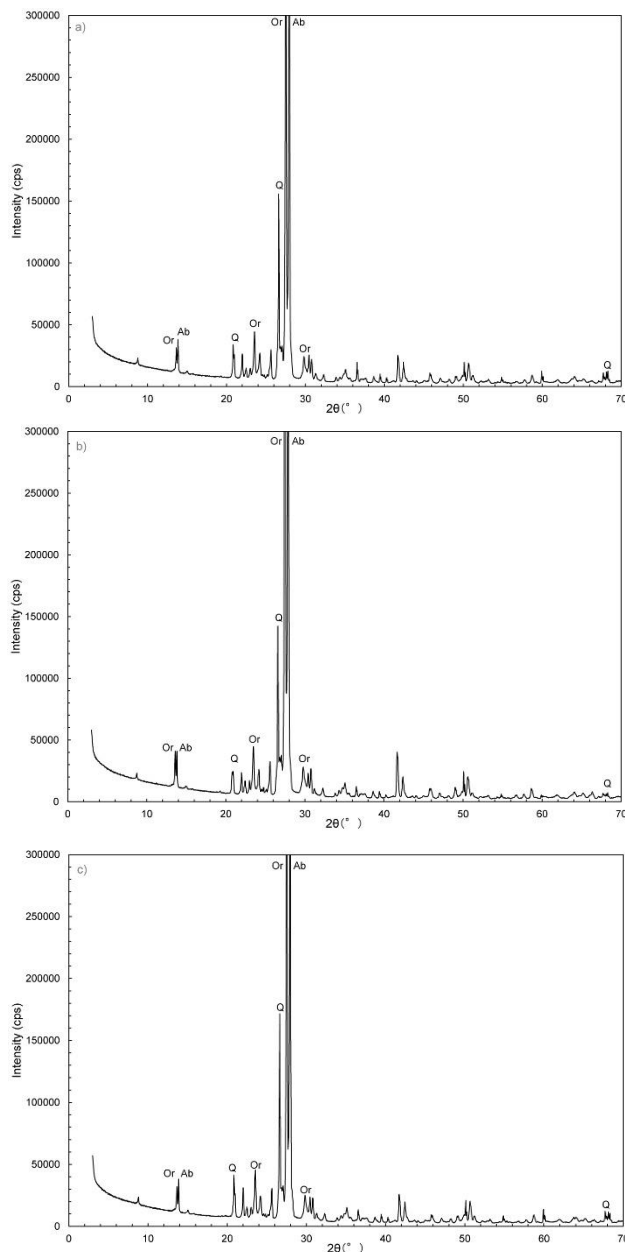


Figure 1. X-ray diffraction patterns obtained from the hydrothermally altered samples under various conditions. The heating temperature and duration are 250℃ and 2 weeks, respectively. a) natural sample consisting mainly of potash feldspar (orthoclase) in the fresh Hoo-type granite, b) hydrothermally altered sample under pure  $\text{H}_2\text{O}$ , c) hydrothermally altered sample under an aqueous solution of 10% $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Q: quartz, Ab: albite, Or: orthoclase. Figs.1a and 1b were cited from Fukuchi (2022)<sup>[6]</sup>.

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。

熱水反応前の試料及び純水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）による熱水反応後の試料から検出される ESR スペクトルを見ると、ガンマ線照射により Mo 四重信号は検出されることが分かる (Figs.2 and 3)。一方、 $\text{NH}_4^+$ イオンを添

[22015]

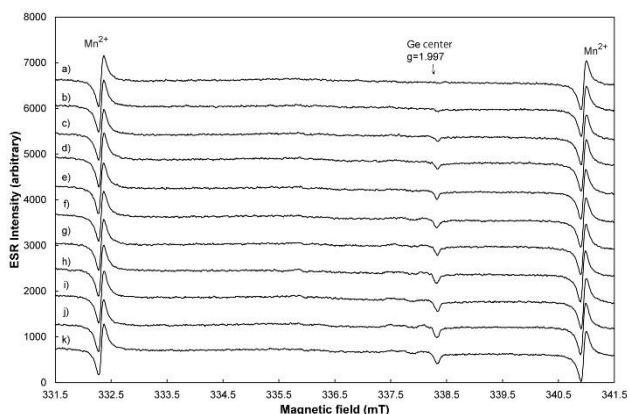


Figure 2. ESR spectra obtained from the natural sample consisting mainly of fresh potash feldspar (orthoclase). a) 0 kGy, b) 0.278 kGy, c) 0.556 kGy, d) 0.834 kGy, e) 1.111 kGy, f) 1.389 kGy, g) 1.667 kGy, h) 1.945 kGy, i) 2.223 kGy, j) 2.501 kGy, k) 2.778 kGy.

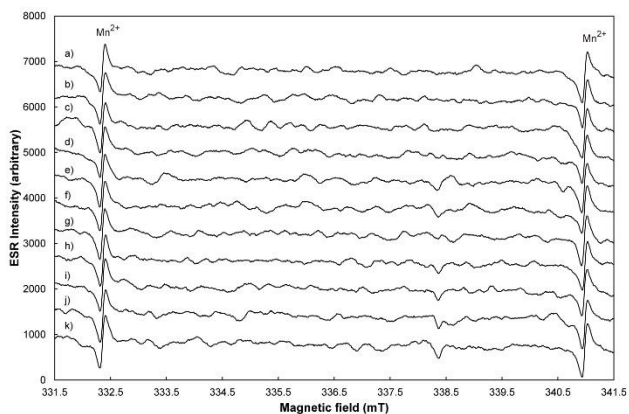


Figure 3. ESR spectra obtained from the hydrothermally altered potash feldspar sample under pure H<sub>2</sub>O. a) 0 kGy, b) 0.278 kGy, c) 0.556 kGy, d) 0.834 kGy, e) 1.111 kGy, f) 1.389 kGy, g) 1.667 kGy, h) 1.945 kGy, i) 2.223 kGy, j) 2.501 kGy, k) 2.778 kGy.

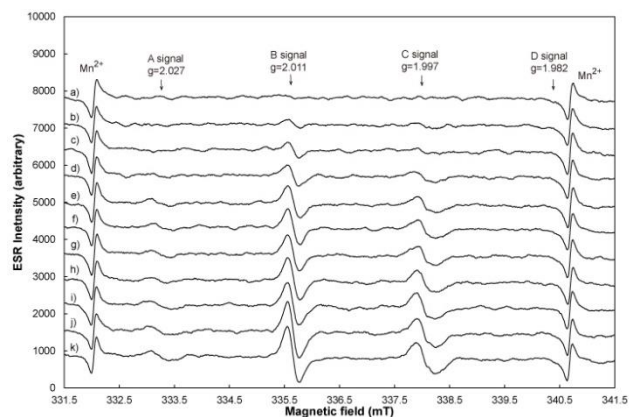


Figure 4. ESR spectra obtained from the hydrothermally altered potash feldspar sample under an aqueous solution of 10% NH<sub>4</sub>Cl. a) 0 kGy, b) 0.313 kGy, c) 0.626 kGy, d) 0.938 kGy, e) 1.251 kGy, f) 1.56 kGy, g) 1.877 kGy, h) 2.190 kGy, i) 2.502 kGy, j) 2.815 kGy, k) 3.128 kGy.

加した熱水反応実験後の試料からは、ガンマ線照射により Mo 四重信号が検出されることが明らかとなった (Fig.4)。なお、熱水反応前の試料からは、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.2) が、これは試料中に混在している少量の石英試料から検出されたと考えられる。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。

### 3. 考察及び結論

今回、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンを添加した熱水反応実験後の試料から天然の熱水変質カリ長石から検出される強度比 1:3:3:1 の Mo 四重信号と同じ g 値及び超微細分裂定数 (A=2.4mT) を持つ四重信号が検出された。熱水変質カリ長石から Mo 四重信号が検出されるメカニズムとしては、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンを含む熱水反応によりカリ長石中の K<sup>+</sup>イオンが NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンと置換し、ガンマ線照射により NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの H 原子が叩き出されて、 $\cdot\text{NH}_3^+$ ラジカルが生成されたと説明される。

Mo 四重信号はガンマ線照射により規則的に増大することから、断層破碎作用に伴う熱水変質作用の年代測定、すなわち断層活動の年代測定に利用可能であると考えられる。Mo 四重信号から得られる年代は、最新断層活動年代ではなく、過去の一活動年代を示すことになるが、最新活動年代でなくても、更新世中期 (78~12.6 万年前) 以降の活動年代が得られれば、断層活動性評価に十分利用できると考えられる。

一方、Mo 四重信号は、スメクタイト (モンモリロナイト) から検出されることが知られている<sup>[4]</sup>が、カリ長石中の K<sup>+</sup>イオンが NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンと置換することで Mo 四重信号の前駆体が形成されるとすれば、スメクタイトの層間中に存在する K<sup>+</sup>や Na<sup>+</sup>などの陽イオンが NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンと置換する可能性は十分高いと考えられる。今後、スメクタイト試料を用いて、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンを添加した熱水反応実験後を行い、このことを検証する必要がある。また、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの添加剤として、今回は弱酸性の塩化アンモニウム (NH<sub>4</sub>Cl) を用いたが、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンを含む別の添加剤を用いた時でも Mo 四重信号が検出されるかどうかについて今後検証する必要がある。

### 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.*

[22015]

- [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] 福地龍郎 (2022) 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. 2021 年度日本原子力研究開発機構・量子科学技術研究開発機構施設利用共同研究一般研究成果報告書, 21006.
- [7] H. Sasaoka, C. Yamanaka & M. Ikeya (1996) Is the quartet due to  $^1\text{CH}_3$  and  $^1\text{C}_2\text{H}_5$  or  $^1\text{NH}_3^+$  in alkali feldspars? *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 11/12, 1415-1417.