

[22018]

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)}, 山本まりん^{B)}, 豊田新^{B)},
Jun-ichiro Ishibashi ^{#A)}, Marin Yamamoto ^{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 regenerative method and recognized pre-dose effect in dose response of barite.

Keyword: dose response curve, hydrothermal deposits

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 BaSO₄ 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する。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 SO₃⁻ 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、まず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、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。一般に、与えた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、これを試料ごとに決定する必要がある。

線量応答関数を求める簡便な手法として付加線量法 (additive dose method) がある。これは、試料に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い、フィッティングによって得られた線量応答関数を信号強度が 0 である点まで外挿し、得られた X 切片から原点までの横軸の距離を総被曝線量として求める手法である。線量応答関数は線形になることは少なく飽和曲線 (SSE) を考えることが多いため、付加線量法では線量応答関数の外挿に由来する不確かさが大きくなる可能性がある。たとえば既に試料が受けている総被曝線量に比して小さい付加線量しか与えられない場合には、フィッティングが恣意的になり推定の信頼性が低くなる。

こうした問題を避ける手法として再生法 (regenerative method) がある。これは、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って線量応答関数を求める手法である。再生法のほうが、確度・精度ともに高い推定ができると考えられるが、この手法を適用するためには再生の前後で結晶の線量応答関数が変わらないことが前提となる。昨年度に行った検討では 3 つの試料に対して線量応答が再生することが確認された。本年度は、鉱石試料にあらかじめ人為的なガンマ線照射（プレドーズ）を行った試料に対して、再生の前後の線量応答関数の一致を確認する検討を行った。

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) の研究船を用いた潜航調査によって採取されたものである。Sample A は沖縄トラフの熱水域で熱水を噴出していた熱水噴出孔 (active chimney) から採取された試料であり、Sample B は伊豆小笠原弧の熱水域で熱水を噴出していた熱水噴出孔 (active chimney) から採取された試料である。Sample A は付加線量法により総被曝線量が 50-90 Gy と見積もられている。Sample B は付加線量法では有意な値を推算

[22018]

できないほど総被曝線量が小さい。

試料から重晶石を抽出する方法は、これまでの実験に準じた。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。

一つの鉱石試料から抽出した重晶石を分割し、100, 300, 1000 Gy のガンマ線量をプレドーズした。プレドーズしなかった重晶石とともに 380°C で 1 時間加熱し ESR 信号を消去し、再生試料とした。

2.2 ガンマ線照射と ESR 測定

再生試料のガンマ線照射は、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、10-12 段階程度となるように約 2500 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 再生前後の線量応答関数の比較

図 1 に再生試料の付加線量に対する線量応答をまとめた。プレドーズを与えなかった試料 (未照射) の線量応答を赤丸でプロットしている。Sample A ではプレドーズが大きい試料ほど、同じ線量に対する ESR 信号の強度 (=線量応答) が大きい傾向が認められた (Fig. 1A)。一方、Sample B では、プレドーズの有無や大小にかかわらず線量応答に大きな違いがあらわれなかった (Fig. 1B)。

3.2 プレドーズ効果の検討

図 1 に示した線量応答を飽和曲線でフィッティングして、原点における線量応答感度 (=SO₃⁻ ラジカル生成に起因する ESR 信号の強度増加率) を求め、与えたプレドーズ線量と比較した (図 2)。Sample B ではプレドーズの有無や大小にかかわらず線量応答に大きな違いがないのに対し、Sample A ではプレドーズが大きい試料ほど線量応答感度が大きい傾向があることがわかった。また、Sample A ではプレドーズが 0 の場合にも、再生により線量応答感度が大きくなっている。この結果は、試料採取前に天然の状態を受けた線量 (総被曝線量) がプレドーズとして効いていることを示しているのかもしれない。

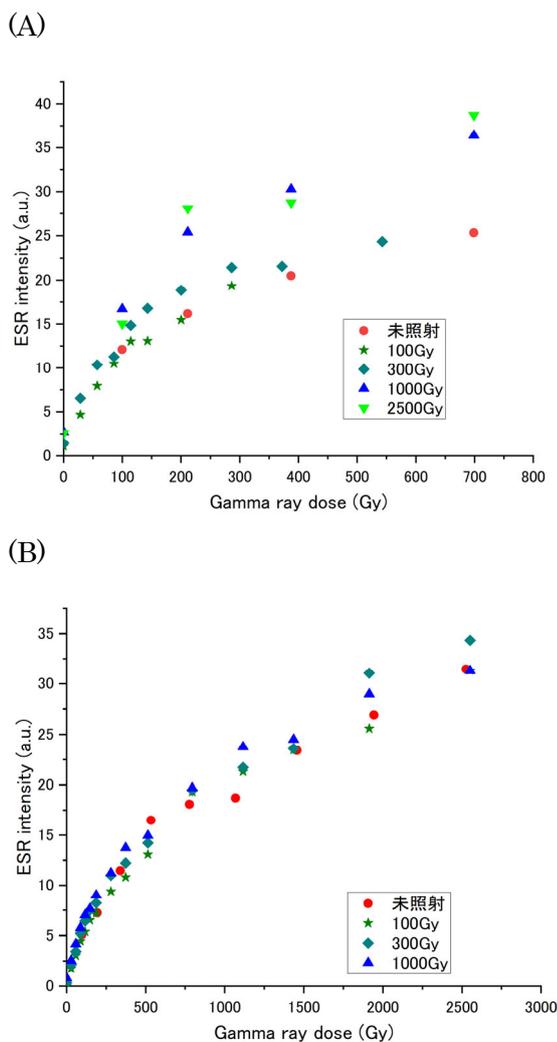


Figure 1.
Comparison of dose response curves.
(A) Sample A, (B) Sample B

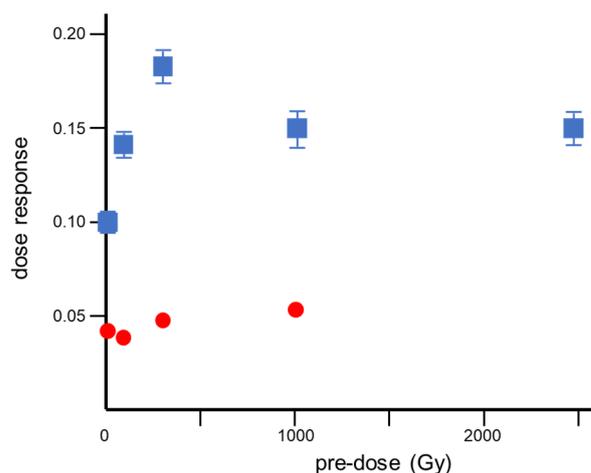


Figure 2.
Relationship between the pre-dose and dose response.
(blue squares: Sample A, red circles: Sample B)

[22018]

3.3 考察

本年度の検討により、プレドーズ効果を見逃して再生法による総被曝線量の推定を行うことはできないことが明らかになった。以下にプレドーズ効果の要因を検討してみた。

まず考えられるのは、重晶石 (BaSO_4) の陽イオンである Ba を Sr, Pb などが置換する効果である。重晶石は天青石 (SrSO_4) や硫酸鉛鉱 (PbSO_4) と固溶体をつくることから、このような置換は普遍的に起こると期待できる。こうした異なるイオン半径の陽イオンとの置換は結晶構造をゆがめるので、格子欠陥や不対電子の生成の線量応答に影響する可能性がある。また、こうした置換あるいは不純物の取り込み量は、結晶成長の速度や結晶が生成する環境によって大きく左右されると考えられるので、試料ごとにこうした影響が異なると考えられる。

別の要因として、Ra が放射壊変する際のアルファ線の効果が増える。アルファ線は線阻止能（単位長さあたりに結晶に与えるエネルギー量）がベータ線やガンマ線に比べてかなり大きい。このため、ミクロなスケールでは格子欠陥や不対電子の生成に対する効果がガンマ線とは異なる可能性が考えられる。すると、人為的にガンマ線を照射する一連の測定で得られる線量応答曲線は、天然環境下における重晶石の被曝を十分に再現できていない可能性がある。

今後は、プレドーズ効果定量的に捉えるための実験的検討及び考察の必要がある。

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.