# 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 II Gamma-irradiation Effect on ESR Signals Derived from Hydrothermally Altered Minerals and Its Application to Fault Dating II

福地龍郎#,A)

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

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

#### Abstract

For the purpose of the assessment of fault activity using the age of hydrothermally altered minerals in a fault zone, I carried out hydrothermal reaction experiments (for 2 weeks at 250°C) under pure water (H<sub>2</sub>O) and an aqueous solution of 10%NH<sub>4</sub>Cl, and then investigated gamma-irradiation effect on ESR signals obtained from the hydrothermal reaction samples. As an experimental sample, I used the GSJ standard geochemical sample JF-1 (powder K-feldspar). After gamma-irradiation, the hydrothermally altered sample under an aqueous solution of 10%NH<sub>4</sub>Cl gives the Mo quartet signals intrinsic to smectite (montmorillonite), which often exists in active fault zones. ESR (electron spin resonance) analyses indicate that the Mo quartet signals are attributed to ammonia (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) radicals. Furthermore, the Mo quartet signals are detected even from the sample under pure water without the addition of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>ions as precursors of NH<sub>3</sub><sup>+</sup> radicals, implying that NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions eluted from K-feldspar were replaced with K<sup>+</sup> ions in K-feldspar during the hydrothermal reaction. This suggests that NH<sub>4</sub><sup>+</sup>ions eluted from K-feldspar by shearing in a fault zone may be replaced with interlayer cations such as K<sup>+</sup> or Na<sup>+</sup> ions in smectite (montmorillonite) during a hydrothermal reaction subsequent to the shearing.

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)や 2024 年能 登半島地震(M7.6)など,活動履歴が良く分かって いない未認定活断層を震源とする被害地震が近年頻 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。断層活動性評価では上載地層法 が通常用いられているが,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中に含ま れていない場合や放射性炭素14法の適用限界であ る6万年を超える場合には適用できない。

一方,原発で発生する高レベル放射性廃棄物の地 層処分問題に関連して,原発耐震設計上考慮すべき 活断層の認定基準が 2011 年東北地方太平洋沖地震 (M9.0)後に見直され,後期更新世の最終間氷期に 相当する酸素同位体ステージ MIS5e(約12万年~13 万年前)以降に活動した断層を将来活動する可能性 のある活断層とし,MIS5e以降の活動が判断できな い場合には,約40万年前以降まで遡って調査するこ とになった。このため,13万年~40万年前(中期更 新世)に活動した活断層の年代測定が重要となるが, ESR 年代測定法(ESR 法)は中期更新世~完新世ま で適用可能な年代測定法である<sup>[1]</sup>。

ESR 法は、断層岩に含まれる鉱物中の ESR 信号が 断層破砕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、摩擦熱が殆ど上昇しない地表付 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という問題 がある<sup>[1-3]</sup>。一般に,断層破砕帯には地下水が浸透し ており,破砕帯内の鉱物は断層活動時に破砕作用を 被る際に熱水変質を受けると考えられる。従って, 断層破砕時に新たに生成される熱水変質鉱物起源の ESR 信号を利用して熱水変質年代を求めることによ り,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:2022年度~2024年度)では,断層破砕 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 四重信号(Mo四重信号)が検出されることが知られ ている<sup>(4)</sup>が,糸魚川一静岡構造線(糸静線)の国界橋 露頭から採取された破砕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 明らかになった<sup>[5]</sup>。同露頭から別に採取された非破 砕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) が糸静線の断層破砕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( $H_3O^+$ )に起因すると理論的 に推定されており<sup>[4]</sup>、 $H_3O^+$ 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。 $H_3O^+$ イオンと等電

## [2023202010]

子的物質としては、アンモニアラジカル(・NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) があり、熱水変質したカリ長石から・NH<sub>3</sub><sup>+</sup>ラジカル が検出される研究例も報告されている<sup>[6]</sup>。

そこで、Mo 四重信号を実験的に生成するために、 非破砕花崗岩から抽出した新鮮なカリ長石(正長石) を試料として、・NH<sub>3</sub><sup>+</sup>ラジカルの前駆体であるアン モニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)を純水に添加して熱水反応 実験(250℃2週間)を実施し、熱水反応後の試料の ガンマ線照射効果について調べた。その結果、熱水 反応後の試料からは、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 出されることが確認された<sup>[7]</sup>。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、・NH<sub>3</sub><sup>+</sup>ラジカ ルが生成されると説明される。

### 2. 研究結果

#### 2.1 熱水反応実験

前年度までの実験結果から Mo 四重信号の起源 は・NH<sub>3</sub><sup>+</sup>ラジカルである可能性が明らかとなった。 2023 年度は、・NH<sub>3</sub><sup>+</sup>ラジカルが熱水変質カリ長石 から普遍的に生成されるかどうかを確認するため に、国立研究開発法人産業技術総合研究所が作製し ている地球化学標準粉末試料 JF-1(カリ長石)を用 いて、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンを添加した熱水反応実験(250℃2 週間)を実施し、ガンマ線照射効果について調べた。

NH<sub>4</sub>+イオンの添加剤としては、10%塩化アンモニ ウム (NH<sub>4</sub>Cl) 水溶液を用いた。また、NH<sub>4</sub>+イオンを 添加した試料との比較のために、熱水反応前の JF-1 試料と純水 (H<sub>2</sub>O) のみによる熱水反応後の JF-1 試 料のガンマ線照射効果についても調べた。なお、純 水 (H<sub>2</sub>O) と 10% NH<sub>4</sub>Cl 水溶液の水素イオン濃度指 数 (pH) はそれぞれ pH7.32 と pH4.70 であった。

熱水反応前後の各 JF-1 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°。

熱水反応前の JF-1 試料 (Fig.1a),純水 (H<sub>2</sub>O)の みによる熱水反応 (250°C 2週間)後の試料 (Fig.1b) 及び NH<sub>4</sub>+イオンを添加した熱水反応 (250°C 2週間) 後の試料 (Fig.1c)の XRD パターンを見ると,主に 正長石 (Or)のピークが検出されており,その他, 曹長石 (Ab)と石英 (Q)の少量のピークも検出され ているが,これら3つの試料から得られる XRD パタ ーンは基本的に同じであることが分かる。また,NH<sub>4</sub>+ イオンを添加した熱水反応試料 (Fig.1c)では,2 $\theta$ =8.5°付近に熱水反応により生成されたイライト (IL)と考えられる弱いピークが検出されている。



Figure 1. X-ray diffraction patterns obtained from the hydrothermally altered samples under various conditions. The heating temperature and duration are 250°C and 2 weeks, respectively. a) GSJ geochemical standard sample (JF-1), b) hydrothermally altered JF-1 sample under pure H<sub>2</sub>O, c) hydrothermally altered JF-1 sample under an aqueous solution of 10%NH<sub>4</sub>Cl. Q: quartz, Ab: albite, Or: orthoclase, IL: illite.

#### 2.2 ガンマ線照射による ESR スペクトルの変化

熱水反応前の JF-1 試料,純水(H<sub>2</sub>O)のみによる 熱水反応後の試料及び NH4<sup>+</sup>イオンを添加した熱水 反応後の試料にガンマ照射を実施した時に検出され る ESR スペクトルを Figs.2~4 に示す。ガンマ線照射 は,高崎量子応用研究所照射第1棟1セルにおいて,

## [2023202010]

線量率 6.86 C/kg/h 及び 6.68 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 JF-1 試料から検出される ESR ス ペクトルを見ると、ガンマ線未照射の状態でも微 弱な Mo 四重信号 (A~D信号) が検出されるが、 ガンマ線照射によって信号強度は殆ど増大しない ことが分かる (Fig.2)。これに対して、純水 (H<sub>2</sub>O) のみによる熱水反応試料では、ガンマ線照射前に は ESR 信号は検出されないが、ガンマ線照射前に り強度比 1:3:3:1 の Mo 四重信号が出現し、照射量 と共に増大して行くことが分かる (Fig.3)。さらに、 NH4<sup>+</sup>イオンを添加した熱水反応試料では、純水

(H<sub>2</sub>O)のみによる熱水反応試料(Fig.3)と同様, ガンマ線照射前には ESR 信号は何も検出されず, ガンマ線照射により強度比 1:3:3:1 の Mo 四重信号 が検出されるが,純水(H<sub>2</sub>O)のみによる熱水反応 試料よりも信号の放射線感度が高く,信号強度は 2倍以上に増大していることが分かる(Fig.4)。

### 3. 考察及び結論

国立研究開発法人産業技術総合研究所の地球化学 標準試料 JF-1(長石)を用いて、純水(H<sub>2</sub>O)のみ及 びNH4<sup>+</sup>イオンを添加した熱水反応実験を実施し、熱 水反応後にガンマ線照射した試料からは強度比 1:3:3:1の Mo四重信号が検出された。また、両熱水 反応試料から計算される超微細分裂定数はA=2.40± 0.02mT であり、糸静線国界橋露頭から採取される花 崗岩中の熱水変質カリ長石(正長石)から得られる 結果<sup>[5]</sup>と整合的であることが確認された。

熱水反応後のJF-1 試料から Mo 四重信号が検出さ れるメカニズムとしては、NH4<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 NH4<sup>+</sup>イオンと置 換し、ガンマ線照射により NH4<sup>+</sup>イオンの H 原子が叩 き出されて、・NH3<sup>+</sup>ラジカルが生成されたと説明さ れるが、今回の熱水反応実験では、NH4<sup>+</sup>イオンを添 加していない、純水 (H<sub>2</sub>O)のみによる熱水反応試料 からも Mo 信号の検出・増大が認められた。これは、 熱水反応前の JF-1 試料から微弱な Mo 四重信号が検 出されることからも分かるように(Fig.2)、JF-1 試 料の正長石結晶中には元々NH4<sup>+</sup>イオンが含まれてお り、熱水反応によって正長石結晶から溶液中に溶け 出した NH4<sup>+</sup>イオンが正長石を構成する K<sup>+</sup>イオンと 置換した結果、ガンマ線照射で・NH3<sup>+</sup>ラジカルが生 成・増大するようになったと説明される。

このことは、天然の断層破砕帯に元々NH4+イオン が存在しなくても、断層破砕によるカリ長石の粉砕 及びその後の熱水反応によって、カリ長石から NH4+ イオンが溶出する可能性を示唆している。活断層の 断層破砕帯にはしばしばスメクタイト(モンモリロ ナイト)が存在しているが、スメクタイトの層間中



Figure 2. ESR spectra obtained from the GSJ geochemical standard feldspar (JF-1) without heating. a) 0 kGy, b) 0.282 kGy, c) 0.564 kGy, d) 0.846 kGy, e) 1.128 kGy, f) 1.410 kGy, g) 1.692 kGy, h) 1.974 kGy, i) 2.256 kGy, j) 2.538 kGy, k) 2.820 kGy.







Figure 4. ESR spectra obtained from the hydrothermally altered GSJ geochemical standard feldspar (JF-1) under an aqueous solution of 10%NH<sub>4</sub>Cl. a) 0 kGy, b) 0.275 kGy, c) 0.549 kGy, d) 0.824 kGy, e) 1.098 kGy, f) 1.373 kGy, g) 1.647 kGy, h) 1.922 kGy, i) 2.196 kGy, j) 2.471 kGy, k) 2.745 kGy.

# [2023202010]

に存在する K<sup>+</sup>や Na<sup>+</sup>などの陽イオンは NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン と置換可能であることが知られている<sup>[8]</sup>。従って,断 層破砕によりカリ長石などから溶出した NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオ ンがスメクタイトの層間陽イオンである K<sup>+</sup>や Na<sup>+</sup>イ オンと置換することにより, Mo 四重信号が形成され る可能性は十分考えられる。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予定である。

### 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,野澤樹氏,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

- 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―糸魚川ー静岡構造線活断層 系を例として―. RADIOISOTOPES, Vol.70, p.131-145. doi: 10.3769/radioisotopes.70.131
- [2] 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.
- [3] 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.
- [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] H. Sasaoka, C. Yamanaka & M. Ikeya (1996) Is the quartet due to /CH3 and /C2H5 or /NH3+ in alkali feldspars? Applied Radiation and Isotopes, 47, 11/12, 1415-1417.
- [7] 福地龍郎(2023)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.2022
  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, 22015.
- [8] 日本粘土学会編(1987)粘土ハンドブック第二版, 1354pp.