

[2024202015]

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Ⅲ

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

福地龍郎^{#,A)}

Tatsuro Fukuchi^{#,A)}

^{A)} 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 (H₂O) and an aqueous solution of 10%NH₄Cl, and then investigated gamma-irradiation effect on ESR signals obtained from the hydrothermal reaction samples. As an experimental sample, I used the JCSS (Clay Science Society of Japan) clay standard specimen (Mikawa montmorillonite, JCSS-3102). After gamma-irradiation, the hydrothermally altered sample under an aqueous solution of 10%NH₄Cl shows higher radiation sensitivity of the Mo quartet signals intrinsic to smectite (montmorillonite) than the JCSS-3102 sample before hydrothermal reaction. Furthermore, the Mo quartet signals are hardly increased from the sample under pure water without the addition of NH₄⁺ ions as precursors of NH₃⁺ radicals, implying that interlayer NH₄⁺ ions are eluted from montmorillonite during the hydrothermal reaction. ESR (electron spin resonance) analyses indicate that the Mo quartet signals are attributed to ammonia (NH₃⁺) radicals rather than hydronium (H₃O⁺) radicals.

Keyword: ESR dating, hydrothermal alteration, Itoigawa-Shizuoka Tectonic Line Active Fault System, K-feldspar, montmorillonite, Mo quartet signal, 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^[1]。

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^[1-3]。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^[4]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^[5]。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 (H₃O⁺) に起因すると理論的に推定されているが^[4]、H₃O⁺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。H₃O⁺イオンと等電子的物質としては、アンモニアラジカル ($\cdot\text{NH}_3^+$) があり、熱水変質したカリ長石から $\cdot\text{NH}_3^+$ ラジカル

[2024202015]

が検出される研究例も報告されている^[6]。

そこで2022年度には、Mo 四重信号を実験的に生成するために、非破碎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、 $\cdot\text{NH}_3^+$ ラジカルの前駆体であるアンモニウムイオン（ NH_4^+ ）を純水に添加して熱水反応実験（250°C 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（ $A=2.4\text{mT}$ ）を持つ四重信号が検出されることが確認された^[7]。

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_4^+ イオンを含む熱水反応によりカリ長石中の K^+ イオンが NH_4^+ イオンと置換し、ガンマ線照射により NH_4^+ 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ると説明される。

2023年度には、Mo 四重信号がカリ長石から普遍的に検出されるかどうかを明らかにするために、国立研究開発法人産業技術総合研究所作成の地球化学標準粉末試料 JF-1（カリ長石）を用いて、熱水反応実験（250°C 2週間）を実施した。その結果、 NH_4^+ イオンを添加した熱水反応試料のみならず純水（ H_2O ）のみによる熱水反応試料からもガンマ線照射により強度比 1:3:3:1 の Mo 四重信号の検出・増大が確認されることが判明した^[8]。両熱水反応試料から計算される超微細分裂定数は $A=2.40\pm 0.02\text{mT}$ 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^[5]と整合的であることが確認された^[8]。

一方、純水（ H_2O ）による熱水反応試料から Mo 四重信号が検出・増大された理由としては、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、JF-1 試料の正長石結晶中には元々 NH_4^+ 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け出した NH_4^+ イオンが正長石を構成する K^+ イオンと置換した結果、ガンマ線照射で $\cdot\text{NH}_3^+$ ラジカルが生成・増大するようになったと説明される^[8]。

前年度までの研究結果により、天然の断層破碎帯では元々 NH_4^+ イオンが存在しなくても、断層破碎によるカリ長石の粉碎及びその後の熱水反応によって、カリ長石から NH_4^+ イオンが溶出する可能性が示唆された。活断層の断層破碎帯にはしばしばスメクタイト（モンモリロナイト）が存在しており、スメクタイトの層間中に存在する K^+ や Na^+ などの陽イオンは NH_4^+ イオンと置換することが知られている^[9]。断層破碎によってカリ長石などから溶出した NH_4^+ イオンがスメクタイトの層間陽イオンである K^+ や Na^+ イオンと置換して、天然放射線で $\cdot\text{NH}_3^+$ ラジカルが形成される可能性は十分考えられ、Mo 四重信号の原因は $\cdot\text{NH}_3^+$ ラジカルであることが示唆される。

そこで2024年度は、スメクタイト（モンモリロナイト）試料を用いて、純水中及び NH_4^+ イオンを添加した熱水反応実験を行い、検出される ESR 信号のガンマ線照射効果について調べた。

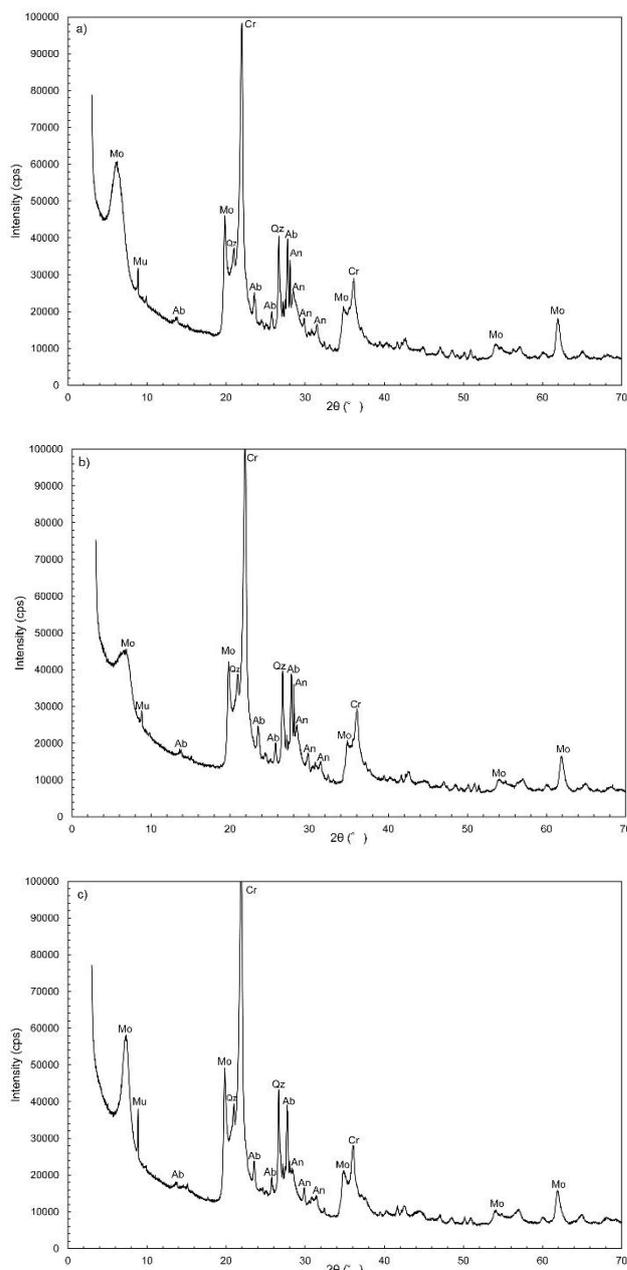


Figure 1. X-ray diffraction patterns obtained from the hydrothermally altered samples under various conditions. The heating temperature and duration are 250°C and 2 weeks, respectively. a) JCSS (the Clay Science Society of Japan) standard clay specimen (Mikawa Montmorillonite, JCSS-3102) before hydrothermal reaction, b) hydrothermally altered JCSS-3102 sample under pure H_2O , c) hydrothermally altered JCSS-3102 sample under an aqueous solution of 10% NH_4Cl . Mo: montmorillonite, Cr: cristobalite, Q: quartz, Ab: albite, An: anorthite, Mu: muscovite.

2. 研究結果

2.1 熱水反応実験

今回熱水反応実験に使用した試料は、日本粘土学

[2024202015]

会から頒布されている標準粘土試料である三川モンモリロナイト (JCSS-3102) である。JCSS-3102 試料を用いて、純水 (H₂O) 中及び NH₄⁺イオンを添加した熱水反応実験 (250°C 2 週間) を実施し、ガンマ線照射効果について調べた。NH₄⁺イオンの添加剤としては、10%塩化アンモニウム (NH₄Cl) 水溶液を用いた。また、純水中及び NH₄⁺イオンを添加した試料との比較のために、熱水反応前の JCSS-3102 試料のガンマ線照射効果についても調べた。なお、純水 (H₂O) と 10% NH₄Cl 水溶液の水素イオン濃度指数 (pH) はそれぞれ pH7.08 と pH4.56 であった。

熱水反応前後の各 JCSS-3102 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 JCSS-3102 試料 (Fig.1a), 純水 (H₂O) のみによる熱水反応 (250°C 2 週間) 後の試料 (Fig.1b) 及び NH₄⁺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、モンモリロナイト (Mo) 以外に、クリストバライト (Cr) の大きなピークが検出されており、その他、曹長石 (Ab) 及び灰長石 (An), 石英 (Qz), 白雲母 (Mu) のピークも検出されている。これらの含有鉱物の組み合わせは、日本粘土学会が公表している JCSS-3102 試料の XRD データとほぼ同じである^[10]。

熱水反応前後の 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 (Fig.1) が、熱水反応前に 2θ=6.2° (d=14.3Å) 付近にあったモンモリロナイトの (001) 面のピークが、純水中での熱水反応後には 2θ=6.7° (d=13.2Å) 付近にシフトし、NH₄⁺イオンを添加した熱水反応後には 2θ=7.4° (d=12.0Å) 付近にシフトしているのが分かる (Fig.2)。膨潤性のあるモンモリロナイト (001) 面のピークシフトは、純水中及び NH₄⁺イオンを添加した熱水反応時にそれぞれ層間水の移動があったことを示しており、層間水の移動に伴ってモンモリロナイトの層間陽イオンである K⁺や Na⁺イオンの流出と H₃O⁺イオンや NH₄⁺イオンの置換が起こっていると考えられる。

2.2 ガンマ線照射効果

熱水反応前の JCSS-3102 試料, 純水 (H₂O) のみによる熱水反応後の試料及び NH₄⁺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.3~5 にそれぞれ示す。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、線量率 5.12 C/kg/h で実施した。ESR 測定には、山梨大学機器分析センターの日本電子製電子スピン共鳴装置 (JES-FA300) 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 5 mW, 変調磁場: 100 kHz 0.05 mT, 応答時間: 0.03 s, 磁場掃引速度: 1 min./scan, コンピュータ積算回数 3 回。

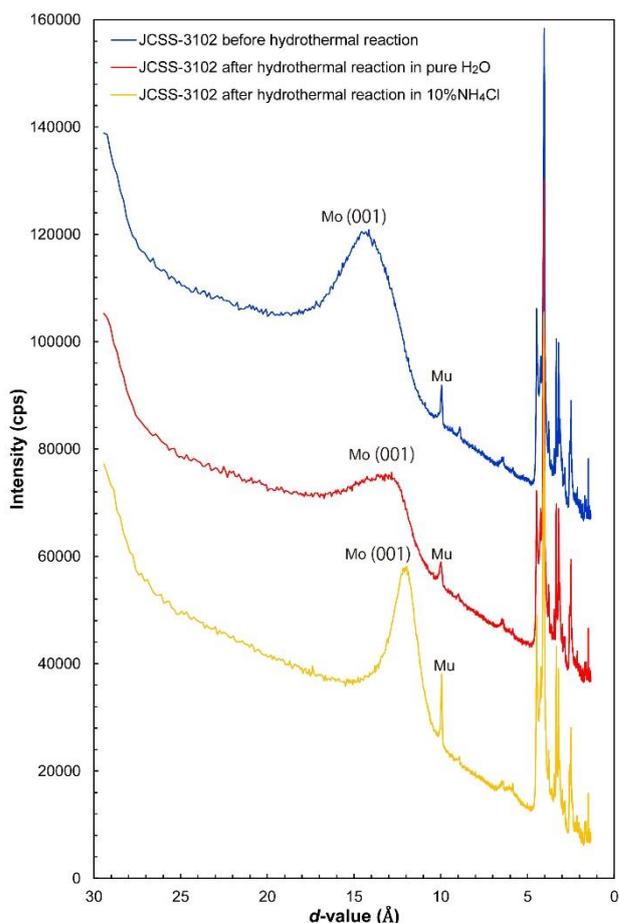


Figure 2. Comparison of the (001) peaks of montmorillonite in X-ray diffraction patterns obtained from the hydrothermally altered samples under various conditions. The heating temperature and duration are 250°C and 2 weeks, respectively. Mo: montmorillonite, Mu: muscovite.

熱水反応前の JCSS-3102 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) が検出されているが、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.3)。これに対して、純水 (H₂O) のみによる熱水反応試料では、ガンマ線照射前には ESR 信号は検出されず、ガンマ線照射によって強度比 1:3:3:1 の Mo 四重信号がわずかに出現するが、熱水反応前の試料よりも信号強度が小さくなっていることが分かる (Fig.4)。

一方、NH₄⁺イオンを添加した熱水反応試料では、ガンマ線照射前と 1~3 時間照射後の試料からは不規則な常磁性信号が検出され、Mo 四重信号の有無が判読できなかった (Fig.5)。これらの不規則な常磁性信号は、熱水反応によりモンモリロナイトの層間から流出した陽イオン (K⁺や Na⁺イオン) や H⁺イオンが電子を捕獲して常磁性となり、ESR 信号が検出されるようになったと考えられる。4~10 時間照射後の試料では、不規則な常磁性信号は検出されず、強度比 1:3:3:1 の Mo 四重信号が検出された。また、ガンマ線照射によって規則的に増大し、熱水反応前

[2024202015]

の JCSS-3102 試料や純水 (H₂O) 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なっていることが判明した (Fig.5)。

3. 考察及び結論

日本粘土学会標準粘土試料である三川モンモリロナイト (JCSS-3102) を用いて、純水 (H₂O) のみ及び NH₄⁺イオンを添加した熱水反応実験を実施した結果、NH₄⁺イオンを添加した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、熱水反応前の JCSS-3102 試料よりも放射線感度が増大していることが判明した。NH₄⁺イオンを添加した熱水反応試料から計算される超微細分裂定数は A=2.41±0.01mT であり、JCSS-3102 試料や地球化学標準粉末試料 JF-1 (カリ長石) から得られる結果⁸⁾と整合的であることが確認された。

これに対して、純水 (H₂O) のみによる熱水反応後にガンマ線照射した試料からは非常に微弱な Mo 四重信号が検出され、熱水反応により Mo 四重信号の放射線感度が減少していることが明らかとなった。これらの結果は、モンモリロナイト試料から検出される Mo 四重信号は、層間に存在する H₃O⁺ラジカルに起因するというよりは、層間陽イオンと置換した NH₄⁺イオンから放射線損傷で生成する・NH₃⁺ラジカルであると結論される。

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。また、ESR 測定では、山梨大学機器分析センターの勝又まさ代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] 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
- [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.

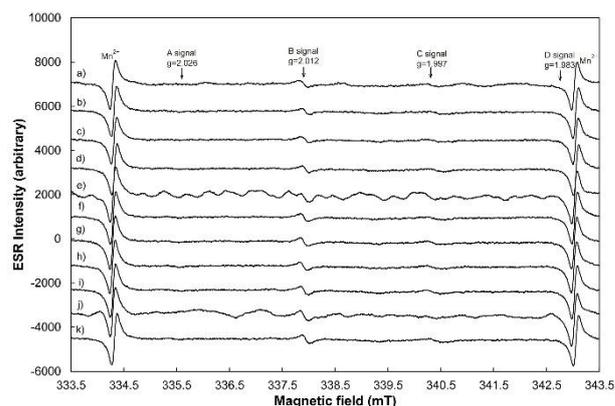


Figure 3. ESR spectra obtained from the JCSS standard clay specimen (Mikawa montmorillonite, JCSS-3102) before hydrothermal reaction. a) a) 0 kGy, b) 0.210 kGy, c) 0.421 kGy, d) 0.631 kGy, e) 0.842 kGy, f) 1.052 kGy, g) 1.263 kGy, h) 1.473 kGy, i) 1.683 kGy, j) 1.894 kGy, k) 2.104 kGy.

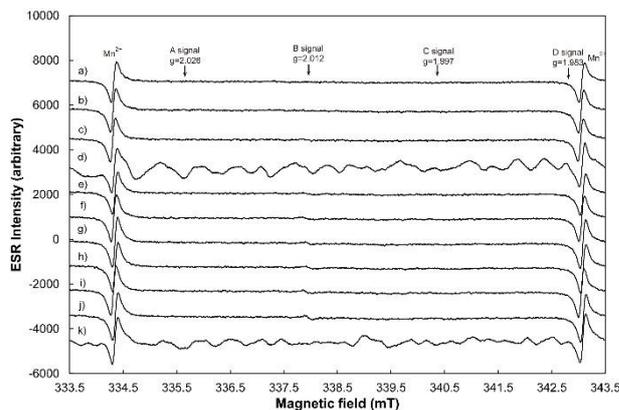


Figure 4. ESR spectra obtained from the hydrothermally altered JCSS standard clay specimen (JCSS-3102) under pure H₂O. a) 0 kGy, b) 0.210 kGy, c) 0.421 kGy, d) 0.631 kGy, e) 0.842 kGy, f) 1.052 kGy, g) 1.263 kGy, h) 1.473 kGy, i) 1.683 kGy, j) 1.894 kGy, k) 2.104 kGy.

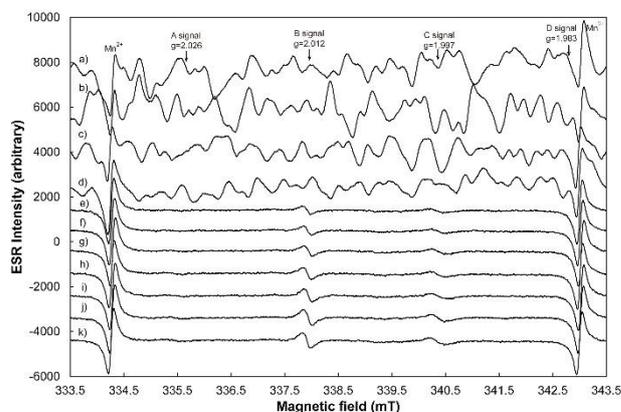


Figure 5. ESR spectra obtained from the hydrothermally altered JCSS standard clay specimen (JCSS-3102) under an aqueous solution of 10%NH₄Cl. a) 0 kGy, b) 0.210 kGy, c) 0.421 kGy, d) 0.631 kGy, e) 0.842 kGy, f) 1.052 kGy, g) 1.263 kGy, h) 1.473 kGy, i) 1.683 kGy, j) 1.894 kGy, k) 2.104 kGy.

[2024202015]

- [6] H. Sasaoka, C. Yamanaka & M. Ikeya (1996) Is the quartet due to $/\text{CH}_3$ and $/\text{C}_2\text{H}_5$ or $/\text{NH}_3^+$ in alkali feldspars? *Applied Radiation and Isotopes*, Vol.47, Nos.11/12, p.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] 福地龍郎 (2024) 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. 2023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, 2023202010.
- [9] 日本粘土学会編 (1987) 粘土ハンドブック 第二版, 1354pp.
- [10] 宮脇律郎・佐野貴司・大橋文彦・鈴木正哉・小暮敏博・奥村大河・亀田 純・梅染卓也・佐藤 努・千野大輔・弘山郁織・山田裕久・田村堅志・森本和也・上原誠一郎・八田珠郎 (2010) 日本粘土学会参考試料の分析・評価. *粘土科学*, 第 48 巻, 第 4 号, p.158-198.