

# 信号再生法を用いた重晶石のESR年代測定法の試み

石橋純一郎<sup>\*</sup>・富田麻起子<sup>\*\*</sup>・豊田 新<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>神戸大学海洋底探査センター

<sup>\*\*</sup>岡山理科大学大学院理学研究科応用物理学専攻

<sup>\*\*\*</sup>岡山理科大学古生物学・年代学研究センター

## 1. はじめに

鉱物資源の確保は、国家の戦略として重要である一方で、日本はこの鉱物資源に乏しいとされてきた。しかし、最近になって日本の排他的経済水域の海底に熱水域が存在することがわかり、そこに海底熱水鉱床が発見されるようになってきた。ここで、これらの海底熱水域の形成と進化を科学的に解明することは重要な課題となるが、この中で海底熱水活動の年代を求めることは重要である。

海底熱水活動の年代測定に関しては、これまでに硫化鉱物を用いたU-Th法が用いられた例がある<sup>1)</sup>ほか、硫酸塩鉱物である重晶石 (barite, BaSO<sub>4</sub>) を用いて、<sup>228</sup>Ra-<sup>228</sup>Th年代測定<sup>2)</sup>、<sup>226</sup>Ra-<sup>210</sup>Pb年代測定<sup>3)</sup>、そして電子スピン共鳴 (ESR) 年代測定が試みられている<sup>4)</sup>。重晶石はこれらのうちの3つの手法が同時に適用できる鉱物であるという意味で、大変興味深い。<sup>228</sup>Ra-<sup>228</sup>Th及び、<sup>226</sup>Ra-<sup>210</sup>Pb年代測定については、その適用範囲が娘核種の半減期によって制限され、全者でおよそ10年、後者で100年程度までであるのに対し、ESR年代測定では数年から千年以上の範囲の年代が求められる可能性がある<sup>4)</sup>。

ESR年代測定は、自然放射線によって生成され、蓄積された安定なラジカルをESRによって定量することによって行われる。ESR測定によって求められた、自然放射線による総被曝線量を年間線量率で割ることによって年代を求めるのが一般的であるが、年間線量率が変動する場合には、その積分値が総被曝線量になる年代を求めることになる。

重晶石のESR年代測定の可能性は観測される信号に線量応答が見いだされたことによってすでに指摘されていた<sup>5)</sup>が、海底熱水域の重晶石について初めて実用的に年代測定に用いられる可能性が示された<sup>6)</sup>。その後、ESR測定条件<sup>7)</sup>や熱安定性について検討がなされたほか<sup>8)</sup>、重晶石に含まれるRaから放出されるα粒子による信号の生成効率についての検討が行われ<sup>9)</sup>、また、放射非平衡による年間線量率の時間変化を考慮する方法が導入された<sup>10SA)</sup>。同時に産する硫化鉱物のU-Th年代との一致が確認され<sup>11)</sup>、沖縄海底熱水域の重晶石について組織的に年代測定が行われるようになった<sup>12)</sup>。

ESR年代測定における総被曝線量の定量はこれまで通常、付加線量法 (図1) によって行われてきた。

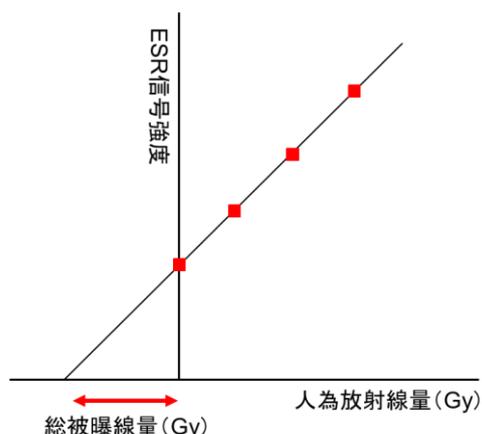


図1 付加線量法

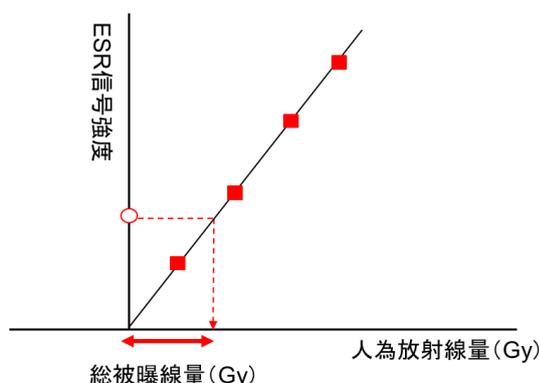


図2 信号再生法

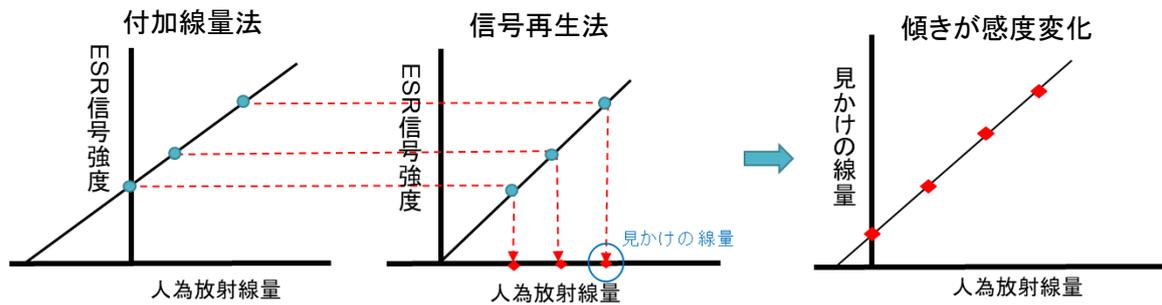


図3 再生付加線量法 (MARA)の原理

すなわち、試料に人為的に $\gamma$ 線を照射し、その吸収線量の増加に伴って増加するESR信号強度を観測することによって線量応答を求め、その直線または曲線（通常は飽和曲線）を信号強度0の点まで外挿することにより、原点までの横軸の距離として総被曝線量を求める。しかし、この付加線量法の手法は、外挿するために求める総被曝線量の誤差が大きくなるという欠点のほか、外挿部分の線量応答の関数が、線量を付加している部分の関数で推定されているという仮定が正しいと言えるかどうか、という問題もある。すなわち、若い試料で、線量の付加部分で信号が十分に増大すればおそらくその関数は正しいと考えられるが、照射による信号の増大が少なく、ほとんど飽和しているような場合には、その仮定が疑問になる場合も散見される。このような場合には、信号を一旦リセット（消去）して、照射による信号の再生を観測してその線量応答を求め、もとの信号強度に相当する線量を求めて総被曝線量とする付加線量法（図2）が適していると考えられる。この方法は、ルミネッセンス年代測定法ではすでに導入されており、SAR（single aliquot regenerative）法<sup>13)</sup>が一般的に用いられている。ただ、この手法で問題になるのは、信号をリセットする操作による信号の再生の感度に対する影響である。SAR法の場合には、同一の試料を何度もリセットして観測するため、リセットのたびごとの感度変化を一定量のテスト照射（test dose）による信号生成としてモニターする。ただ、この手法にも問題があり、それは最初のリセットによる感度変化だけはモニターできないという点である。この点を考慮した手法は、最近では一般的に使用されていないが、ルミネッセンス年代測定ではすでに開発されており、SARA（single aliquot regenerative additive）法<sup>14)</sup>といわれている。

この手法をESRに応用した、再生付加線量法（MARA, multiple aliquot regenerative additive）法が考案された<sup>15)</sup>。ここでは、通常の付加線量法と同様、小分けした試料に対して線量を付加して測定すると同時に、信号を、例えば、加熱によって消滅させた小分け試料に対して、信号再生法と同様に照射を行って線量応答を調べる。ここで、信号再生の線量応答からもと（natural）の信号に対応する線量を求めれば、信号再生法によって総被曝線量を求めたことになる。ここでは、この照射なしの試料だけでなく、付加線量法で得られたすべての信号強度について、信号再生の線量応答に相当する線量を「見かけの線量」として求める。もし、信号再生前の信号のリセット（例えば加熱）によって感度変化がなければ、これは正しい線量（naturalに付加線量を加えたもの）であるが、感度変化があれば、それは正しい線量ではないからである。そして、付加線量の際の吸収線量に対して、信号再生の線量応答を使用して求めた「見かけの線量」ととり、その傾きを感度変化として求める。もちろん、この、線量-線量プロットを外挿して横軸を切る点を総被曝線量として求めることもできるが、感度変化を用いて信号再生法によって求められた線量を補正する方が誤差は小さくなる。この手法の本質は、正しい吸収線量の差（図3左図の各点の横軸の間隔）と、求められた「見かけの線量」の差（図3中図の各点の横軸の差、図3右図の各点の縦軸の差）との比を感度変化として求めることである。

今回、この手法を、重晶石のESR年代測定法における総被曝線量の測定に適用することにより、より信頼性の高い重晶石のESR年代測定法を開発することを試みた。

## 2. 実験手順

### 2-1 試料

本研究で用いた試料は、沖縄トラフの熱水活動域において、海洋研究開発機構（JAMSTEC）の研究船を用い

た熱水活動域の調査航海において採取された熱水鉱石試料である。すでにESR年代が得られている<sup>12)</sup> NT11-20 #1333G06 (Yoron, ESR年代: 70-150 yr)、KR16-16 #722R03 (Gondo, ESR年代: 2500-3300 yr) と年代の得られていないKM18-08C #81 R01 (伊江山) の計3試料を用いた。採取された鉱石試料は、採取時に熱水噴出をしていなかったチムニー (inactive chimney)、熱水噴出をしているチムニー (active chimney)、及び沈積・形成されたマウンドである。これらの鉱石試料は、重晶石、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱、硫砒鉄鉱、方鉛鉱などの鉱物で構成されていた。

## 2-2 試料処理

鉱石試料を切断した後、タングステン製の乳棒と乳鉢を用いて鉱石を軽く砕いた。粉碎後、45℃設定のスターラー上で、粉末試料1 g当たり約10 mlの塩酸 (12 M) で24時間浸し炭酸塩を溶解し、残った塩酸に対して1:3

(=硝酸:塩酸)の量の硝酸 (13 M) によって硫化物を溶解させた。上記の混酸を捨て、洗浄後にフッ化水素酸によりシリカを除去し、溶け残った重晶石を6 Mの塩酸や脱イオン水で洗浄・乾燥させた。乾燥後に重晶石とそれ以外の構成鉱物を分離するため、重液 (Sodium Polytungstate,  $\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を溶かした水溶液を用いて比重分離を行い、比重4.5以上のフラクションを分離した。比重分離を行った試料をろ過、乾燥させ、不純物はハンドピッキングにより除去した。X線回折 (XRD:X-ray diffraction) による測定を行い、抽出した試料が重晶石であることを確認した。

抽出した重晶石の質量を測った後、ふるい分けを行って粒径100~250  $\mu\text{m}$ のサイズのものを得た。ただ、抽出できた重晶石の量が少ない場合はすべての試料を使用した。この後、試料を分け、未加熱のものとは380~500℃で加熱してESR信号を消去した試料を用意した。ダーラム管にさらに小分けして入れ、 $\gamma$ 線照射用試料とした。

$\gamma$ 線照射には、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所の<sup>60</sup>Co線源を用いた。線量率をおよそ70 Gy/hとし、約5000 Gyまでの範囲で約10段階の照射を行った。

## 2-3 ESR測定

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) を利用した。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 ESRスペクトル

得られたESRスペクトルの一例を図4に示す。3軸異方性のあるスペクトルであり、g値は、 $\text{SO}_3^-$ ラジカルと報告されている文献値<sup>16)</sup>と一致した。この図に示す、ピーク高さを信号強度としてとった。

### 3-2 付加線量法、信号再生法による線量応答

得られた線量応答を図5及び図6に示す。

いずれの試料についても付加線量法で信号強度は増大した。年代が古くなるにつれ、照射前 (natural) の信号強度が大きくなる一方で、照射による信号強度の増大は相対的に小さくなった。特に伊江山の試料については、付加線量法で被曝線量を求めるときに単に直線を当てはめるのか、飽和曲線を当てはめるのかについて客観的な判断は難しい。

加熱によって、いずれの試料についても信号が消去され、照射によって信号が再生した。再生した信号の線量応答については、消去のための加熱温度によって多少の差があり、温度を上昇させるにつれて同じ線量

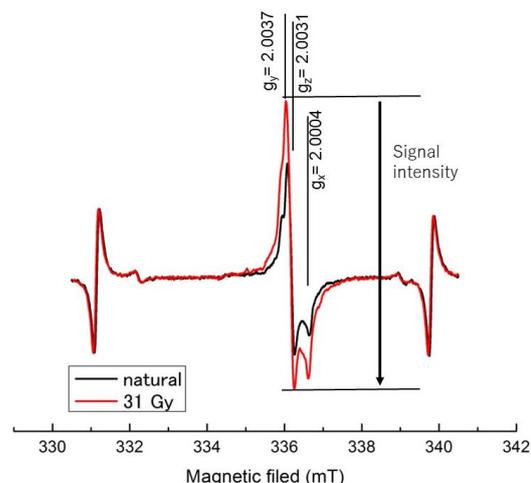


図4 観測されたESRスペクトルの例 (Yoron)

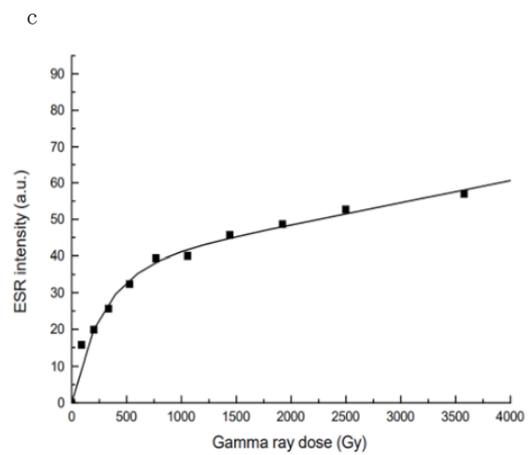
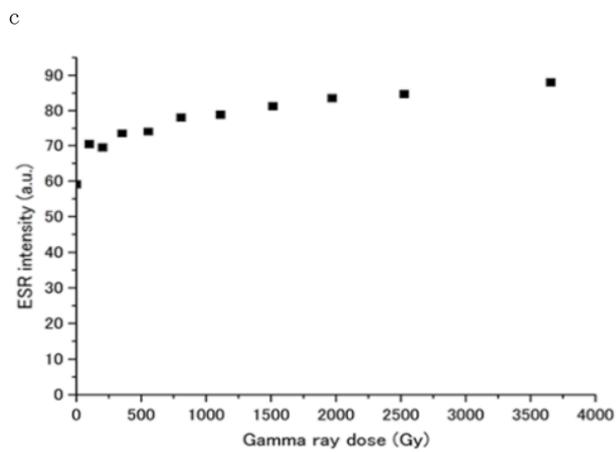
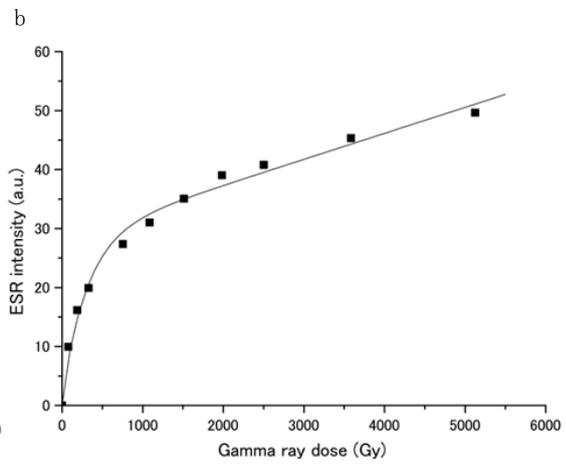
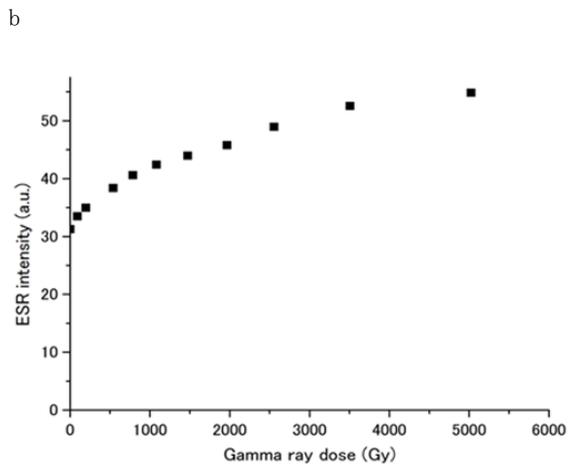
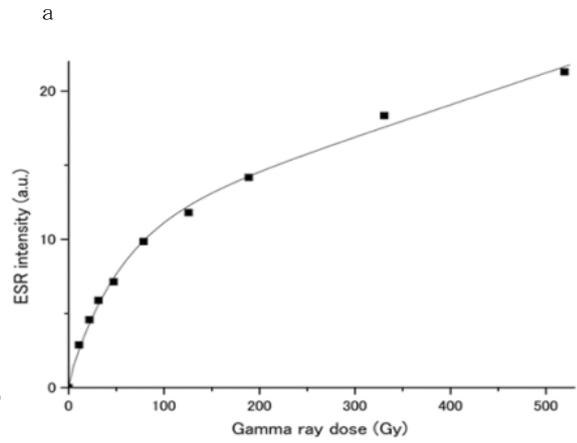
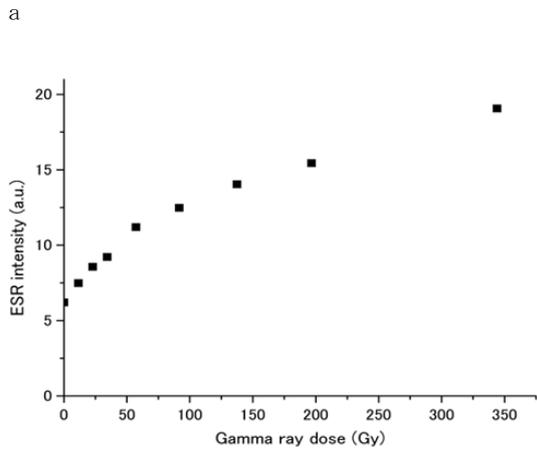


図5 未加熱 (natural) 試料の線量応答  
a: Yoron, b: Gondo, c: 伊江山

図6 加熱後、信号再生の線量応答  
a: Yoron, b: Gondo, c: 伊江山

に対する信号強度が小さい（すなわち感度が減少している）ように見受けられた。今回、以下では380℃によ加熱結果のみを議論する。

これまでの重晶石のESR年代測定の研究において、あてはめに飽和曲線（single saturating exponential, SSE）が用いられてきた。信号を作ることのできる“サイト”の数に限りがある、あるいはいったん信号ができるとそのまわり

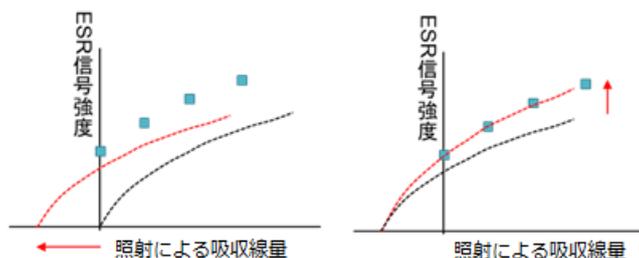


図7 改良再生付加線量法の原理

りでは信号ができない不感領域ができる<sup>17)</sup>といった理論に基づいては、従来この関数形が使われてきたが、最近では、歯のエナメルや石英の線量応答について、2つの飽和曲線（double saturating exponential, DSE）や、飽和曲線に直線を加えたもの（SSE+LN）が用いられる研究もある<sup>18)</sup>。今回得られた信号強度の線量応答は、飽和曲線に直線を加えたものに近く見えるため、この関数を当てはめてみたところ（図6）、飽和曲線よりも当てはめがうまくいくことがわかった。

### 3-3 改良再生付加線量法の考案

次のステップは、この信号再生の線量応答を用いて再生付加線量法を適用し、加熱による信号生成効率の変化を補正して年代を求めることであるが、これまでの再生付加線量法は、線量応答が直線である場合に適用できる。飽和曲線の場合にこれを適用した例もあるが<sup>19)</sup>、多少の問題が起きた原因として、線量応答が直線の場合にしか適用できないものを飽和曲線に適用したことが考えられるかもしれない。求めたいのは総被曝線量であるが、これは、付加線量法による線量応答と、再生法による線量応答を比較したときの横軸のシフト量に対応する。これに対して、感度変化は信号強度である縦軸の拡大率に対応する。線量応答が直線の場合には、縦軸の変化量（拡大率）を横軸の変化割合として校正することが可能で、これがSARA、MARAの原理となっている。しかし、SARA、MARAでは、横軸のシフト量、縦軸の拡大率を求めている、というのがそもそもの本質であるので、この2つをパラメータとして、改良再生付加線量法として、今回の付加線量法による線量応答と再生法による線量応答を重ね合わせることを試みた（図7）。

これを次の手順で行った。

- 1) 信号再生法による線量応答に、飽和曲線に直線を加えた関数（SSE+LN）を当てはめる。
- 2) この関数が、付加線量法のデータ点に最もよくあてはまるように関数のx軸のシフト量、y軸の拡大率を求める。
- 3) x軸のシフト量を総被曝線量とする。

### 3-4 改良再生付加線量法による総被曝線量の推定

今回分析を行った3試料についてこの改良再生付加線量法を適用した結果を図7に示す。これによって求められた総被曝線量を、従来の飽和曲線を用いて付加線量法、信号再生法によって求めた結果と比較したところ、表1のようになった。

表1 従来の付加線量法、信号再生法、そして、今回新たに用いた改良再生付加線量法によって求められた各試料の総被曝線量

	付加線量法 (飽和曲線)		信号再生法 (飽和曲線)		改良再生付加 線量法	感度補正
yoron	72	+20 -14	41	+7 -6	37	1.01
gondo	2100	+1090 -550	1100	+110 -90	773	1.10
伊江山	1800	980 -470	-	-	5400	1.03

Yoron, Gondo の 2 試料については、それなりに信頼できそうな総被曝線量が求められているように見える一方で、伊江山については何とも言えないというのが結論であろう。従来の付加線量法による被曝線量が小さくなっているのは、照射前の試料の信号強度が他に比べて小さくなっていることに原因があると考えられる。これを無視するのであれば、再生法による線量応答はほぼ直線になってしまい、縦軸の補正の任意性と合わせれば、被曝線量を決められないことになる。ただ、加熱による感度変化が非常に小さいことが、Yoron, Gondo から言えるのであれば、図7cに示されたフィッティングはそれなりに正しいかもしれないという議論も不可能ではない。いずれにせよ、確定的な議論は不可能であろう。

得られた総被曝線量に関しては、Yoron, Gondo では従来の方法より小さくなっている。もし、これが正しいのであれば、重晶石の ESR 年代測定に関して従来のデータの見直しが必要になるのかもしれない。

### 3-5 線量再現テスト

今回考案した、改良再生付加線量法の信頼性をチェックするために線量再現テスト (Dose recovery test) を行った。これは、試料にあらかじめ与えておいた線量が正しく求められるかどうかをテストするものである。

今回、最も若く、総被曝線量が小さい、Yoron の試料に、1000 Gy, 2500 Gy の線量のガンマ線を照射し、これを “natural” の試料とした。これに対して、付加線量法、信号再生法の手順を適用し、改良再生付加線量法を適用して従来の手法と結果を比較した。表 1 に示されている結果から、Yoron の試料については、自然に与えられている線量が最大でも 70Gy 程度であると考えられるので、1000 Gy, 2500 Gy に対してはそれなりに無視できると考えた。

得られた結果を図 8 及び表 2 に示す。図 8 に示されたプロットでは、どちらの線量に対しても、うまくフィッティングができてるように見え、感度変化もきわめて小さいことがわかる。しかし、得られた線量は、1000 Gy に対して 610 Gy, 2500 Gy に対して 1900 Gy と、正しく再現できているとは言い難い結果となってしまった。

### 3-6 考察

今回、重晶石の ESR 測定において、信号再生法を導入して、より信頼性の高い総被曝線量を求める手法を提案した。年代が古くない 2 試料に関しては、それなりに総被曝線量が得られているように見えるが、線

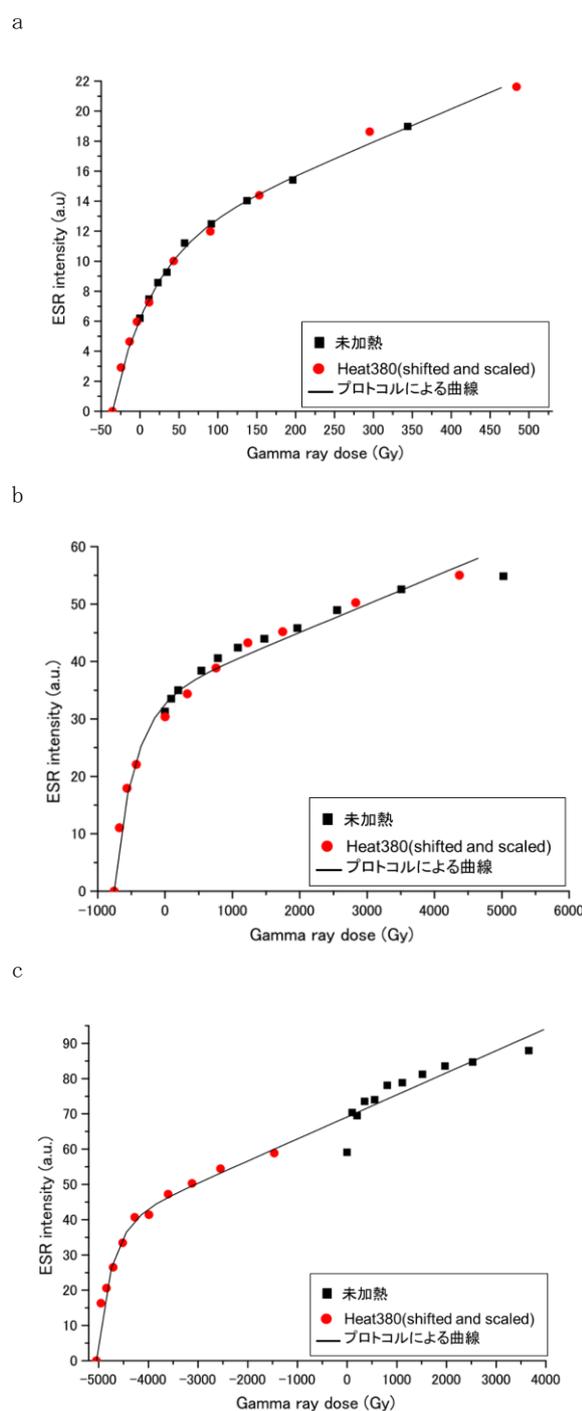


図 8 各試料に改良再生付加線量法を適用した結果  
a: Yoron, b: Gondo, c: 伊江山

表2 線量再現実験 (Dose recovery test) の結果

	付加線量法 (飽和曲線)	信号再生法 (飽和曲線)	改良再生付加 線量法	感度補正
1000Gy照射した試料	2200 <sup>+500</sup> -340	840 <sup>+80</sup> -70	610	1.03
2500Gy照射した試料	4900 <sup>+3500</sup> -1400	1700 <sup>+140</sup> -120	1900	1.01

量再現テストの結果が良いとは言えず、この手法を推奨できるという結論には至らなかったと考える。

この手法の1つの問題点は、現在のところ誤差を評価できないところにある。誤差が評価できれば、線量再現実験で得られた線量が、そもそも誤差の範囲に入ってしまうのかもしれない。また、もう一つの問題は、フィッティングに選んだ関数である。飽和曲線と線形の和を今回選択したが、これが正しくない可能性もある。つまり、必ずしもうまくフィッティングしていない、再生法による線量応答にあてはめた関数を、付加線量法の線量応答の点に当てはめている、という点である。関数を当てはめないで、点の集合として傾向を再現できるかどうか、といった手法が可能であればその方がいいのかもしれない。

もう一つは、線量再現実験をさらに低い線量で行ってみる必要があると考えられる。今回改良した手法は、線量応答が飽和し始める付近のカーブをうまく当てはめられると信頼性の高い結果になると考えられるが、今回のテストで用いた1000 Gyがこのためには少し高い線量であった可能性もある。

#### 4. まとめ

重晶石のESR年代測定の手法を改良し、求められる総被曝線量の信頼性を向上させるために、改良再生付加線量法を考案した。100年程度までの若い試料(2試料)に関しては、この手法が機能するように見えるが、1000年を超えるような試料については、本手法でも信頼性の高い年代を求めるのは難しいかもしれない。ただ、線量再現実験が成功したとは言えない状況であり、様々な要因をより詳細に検討していく必要がある。

#### 引用文献

- 1) You, C. F., Bickle, M. J., (1998) Evolution of an active sea-floor massive sulphide deposit, *Nature*, 394, 668-671
- 2) Grasty, R. D., Smith, C. W., Franklin, J. M., Jonasson, I. R. (1988) Radioactive orphans in barite-rich chimneys, Axial Caldera, Juan de Fuca Ridge, *Canadian mineralogist*, 26, 627-633.
- 3) Noguchi, T., Shinjo, R., Ito, M., Takada, J., Oomori, T., 2011. Barite geochemistry from hydrothermal chimneys of the Okinawa Trough: insight into chimney formation and fluid/sediment interaction. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 106, 26-35.
- 4) Toyoda, S., Fujiwara, T., Uchida, A., Ishibashi, J., Nakai, S., Takamasa, A. (2014) ESR dating of barite in sulfide deposits formed by the sea floor hydrothermal activities. *Radiation Protection Dosimetry* 159, 203-211.
- 5) Kasuya, M., Kato, M., Ikeya, M. (1991) ESR signals of natural barite (BaSO<sub>4</sub>) crystals: possible application to geochronology. In *Essay in Geology, Prof. Nakagawa Commemorative Volume*, 95-98.
- 6) Okumura, T., Toyoda, S., Sato, F., Uchida, A., Ishibashi, J., Nakai, S. (2010) ESR Dating of marine barites in chimneys deposited from hydrothermal vents. *Geochronometria*, 37, 57-61.
- 7) Toyoda, S., Sato, F., Banerjee, D., Ishibashi, J. (2011) Characteristics of the radiation induced ESR signals in barite, *Advances in ESR applications*, 27, 4-6.
- 8) Sato, F., Toyoda, S., Banerjee, D., Ishibashi, J. (2011) Thermal stability of ESR signals in hydrothermal barites. *Radiation Measurements*, 46, 866-870.
- 9) Fujiwara, T., Toyoda, S., Uchida, A., Nishido, H., and Ishibashi, J. (2016) The alpha effectiveness of the dating ESR signal in barite: possible dependence with age, *Geochronometria*, 43, 174-178.
- 10) Fujiwara, T., Toyoda, S., Uchida, A., Ishibashi, J., Nakai, S., and Takamasa, A. (2015) ESR dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits in the Okinawa Trough. In *Ishibashi, J., Okino, K., and Sunamura, M. eds., Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems; TAIGA Concept*, Springer, Tokyo, 369-386
- 11) A. Takamasa, S. Nakai, F. Sato, S. Toyoda, D. Banerjee, J. Ishibashi (2013) U-Th radioactive disequilibrium and ESR dating of a barite-containing sulfide crust from South Mariana Trough, *Quaternary Geochronology*. 15, 38-46
- 12) 藤原泰誠 (2018) 海底熱水性硫酸塩鉱物を用いた電子スピン共鳴及び放射非平衡年代測定の高精度化と応用, 岡山理科大学学位論文

- 13) Murray, A. S., Wintle, A. G. (2000) Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol, *Radiation Measurements*, 32, 57-73.
- 14) Meidahl, V., Botter-Jensen, L. (1994) Luminescence dating of archaeological materials using a new technique based on single aliquot measurements, *Quaternary Science Reviews*, 7, 551-554.
- 15) Toyoda, S., Miura, H., Tissoux, H., 2009. Signal regeneration in ESR dating of tephra with quartz. *Radiation Measurements*, 44, 483-487.
- 16) Ryabov, I. D., Bershov, L. V., Speranskiy, A.V., Ganeev, I. G. (1983) Electron paramagnetic resonance of PO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> radicals in barite. *Physics and Chemistry of Minerals* 10, 21-26.
- 17) 池谷元伺 (1987) ESR (電子スピン共鳴) 年代測定 アイオニクス株式会社
- 18) Duval, M., Sancho, C., Calle, M., Guilarte, V., Pena-Monne, J. L. (2015) On the interest of using the multiple center approach in ESR dating of optically bleached quartz grains: Some examples from the Early Pleistocene terraces of the Alcanadre River (Ebro basin, Spain), *Quaternary Geochronology*, 29, 58-69.