

重晶石のプレドーズ効果と ESR 年代測定への影響

豊田 新・山本まりん*・石橋純一郎**

岡山理科大学古生物学・年代学研究センター

*岡山理科大学大学院理学部応用物理学科

**神戸大学海洋底探査センター

1. はじめに

海底の熱水域で生成する重晶石 (BaSO_4) は、ESR (電子スピン共鳴) を用いて実用的に年代測定が行えることが示され¹⁾、沖縄や小笠原の海底熱水域に産する重晶石の年代が求められてきた^{2,3)}。重晶石では Ba が Ra に置換するため、これが主な自然放射線源となり、年代と共に生成する SO_3^- ラジカルが鉱物中に蓄積する。このラジカル量を ESR で定量することによって、年代を求める。

他の鉱物の ESR 年代測定では、U, Th, K といった半減期の長い放射性核種が線源となっているため、鉱物が 1 年間に受ける年間線量率は一定であると考え、ESR 測定によって求められる総被曝線量を単純に年間線量率で割って年代を求める。しかし、重晶石では半減期の短い ^{226}Ra , ^{228}Ra が線源となるため、放射非平衡を考慮しなければならないが、数学的に難しい計算ではないので、放射非平衡による年間線量率の変化を考慮して積分方程式を解いて年代を求めることができる。一方、総被曝線量に関しては、自然の重晶石試料に段階的に人為ガンマ線照射を行い、信号の増大を求め、一般に飽和曲線となる線量応答を信号強度が 0 となる点に外挿する付加線量法が用いられてきた。付加線量法では、線量応答を外挿するため、総被曝線量の推定の誤差が大きく、また、線量応答が外挿で得られた曲線のように実際になっていたかどうか検証できないという欠点がある。初期にはこの付加線量法が用いられていたルミネッセンス年代測定法は、現在では完全に信号再生法に移行しており、石英の ESR 年代測定でも再生法を用いる試みが行われている⁴⁾。信号再生法は、いったん信号を加熱などによって消去し、ガンマ線照射によって信号を再生させ、自然の状態での信号強度に対応する線量を内挿によって求める方法で、推定の誤差を小さくできるほか、一般に飽和曲線とされている線量応答の関数形が、それと異なる場合にも対応できるなど、確度、精度の高い推定ができると考えられる。

この手法を重晶石の ESR 年代測定法に応用する試みを行ったところ、付加線量法と信号再生法で得られた総被曝線量の間大きな差が生じることがわかった⁵⁾。本研究では、この原因が、プレドーズにあることがわかったので報告する。再生法では加熱によって信号を消去するが、線量応答 (ガンマ線照射による信号生成の感度) が、加熱前に試料が受けた線量に依存するとい

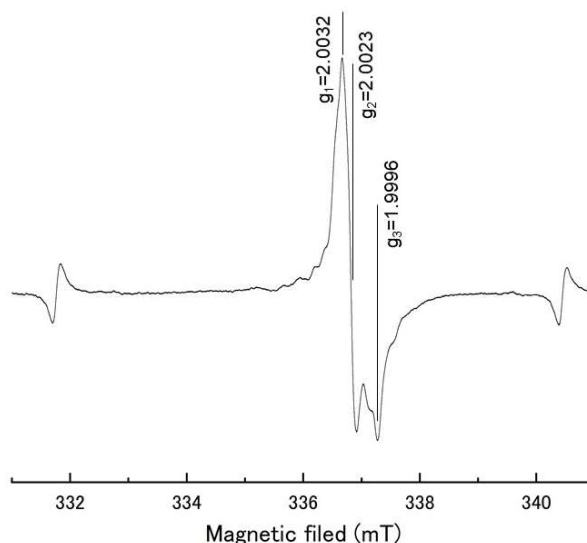


図 1 観測された重晶石の ESR スペクトル

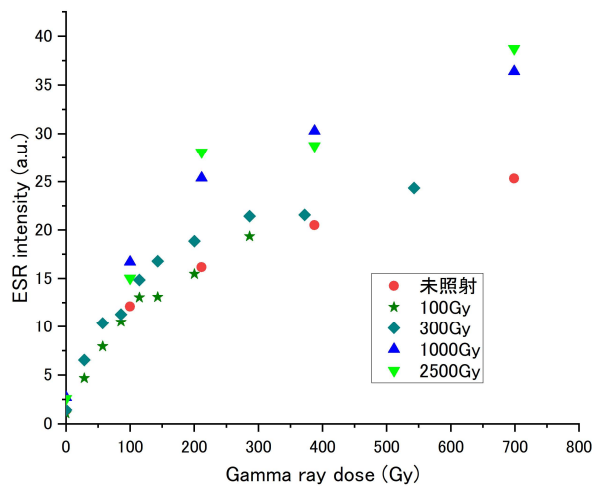


図2 試料 A に観測された SO_3^- ラジカルの信号強度の線量応答

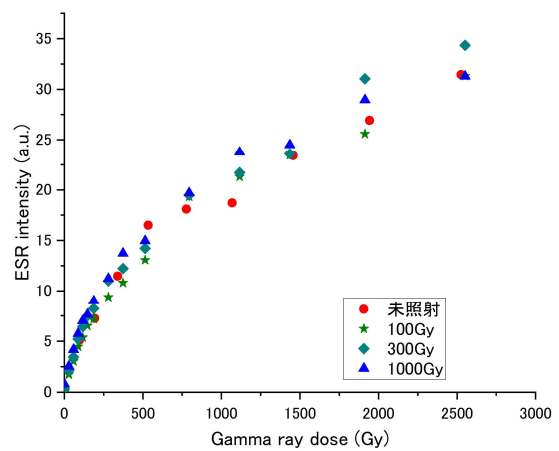


図3 試料 B に観測された SO_3^- ラジカルの信号強度の線量応答

うことである。

2. 試料及び実験手順

試料として、70-150 yr とすでに ESR 年代の求められている沖縄トラフ海底熱水域から採取された試料（試料 A）、また年代 0 と考えられる伊豆小笠原熱水域から採取した試料（試料 B）を用いた。それぞれ、100, 300, 1000 Gy のガンマ線（プレドーズ）を照射した後に 380℃ で 1 時間の加熱を行って信号をいったん消去した。照射なしで同様の処理を行った試料と共に 2500 Gy までの範囲で再度ガンマ線照射を行って、照射による SO_3^- ラジカルの生成の線量応答を調べた。ESR 測定は岡山理科大学総合機器センターの ESR 測定装置を使用した。室温でマイクロ波出力を 1 mW、100 kHz の磁場変調幅を 0.1 mT として測定を行った。

3. 結果及び議論

観測された ESR スペクトルを図 1 に示す。典型的な重晶石の SO_3^- ラジカルの粉末スペクトルが観測され、g 値が文献値⁶⁾と一致した。図 1 に示すピークの高さを信号強度とした。

照射による吸収線量と共に信号強度が増大した。試料 A 及び B の線量応答を図 2 および図 3 に示す。試料 A ではプレドーズが大きいと信号強度が大きくなっているのに対し、試料 B では線量応答がどのプレドーズでもあまり差がないように見える。それぞれの線量応答に飽和曲線を当てはめ、原点における接線の傾きの値（線量が小さい時に線量応答が直線とみな

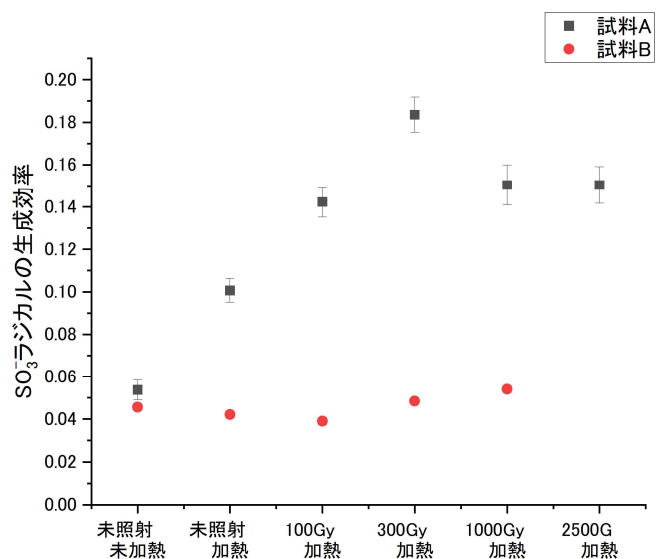


図4 プレドーズによる信号の生成効率の変化

せる範囲における感度に相当)をそれぞれ求めた。その結果を図4に示す。試料Aでは、感度がプレドーズに対して増大するのに対し、試料Bでは感度にほとんど差がないことがわかる。この結果は、試料によって線量応答のプレドーズ効果に差があることを示している。

線量応答のプレドーズ効果があると、信号再生法によって総被曝線量を正しく求められないことになる。これは、プレドーズが0である場合の自然の状態における線量応答と、自然放射線によって線量を受けた後に試料を加熱して信号を消去し、ガンマ線を照射して求められる線量応答が異なるからである。すなわち、前者が付加線量法、後者が信号再生法に相当し、感度が異なるため、後者において原理的に正しく総被曝線量が求められないことになる。今回の実験で、試料Aでは感度が上昇しているのでも、信号再生法では総被曝線量を過小評価することになるが、この傾向は、先行研究⁵⁾において、再生法によって求められた総被曝線量が付加線量法によって求められた総被曝線量より小さいという結果と整合的である。

4. 粒径によるプレドーズ効果の差異

伊豆小笠原熱水域から採取された別の重晶石試料について、粒径による感度の差異を調べた。重晶石の抽出過程でふるい分けを行い、125から250 μm の試料を試料C、250から500 μm の試料を試料C'とした。加熱をしない場合とした場合に得られた感度を図5に示す。試料Cで感度はあまり変化しないのに対し、試料C'では加熱によって感度が大きく変化している。上記の試料AとBの結果を考慮すると、この差は自然放射線による線量がプレドーズとして機能した可能性が考えられる。重晶石では主な放射線源が自分自身のもつRaであるため、粒径が大きい方が自然放射線の線量が高くなる。このように考えれば、試料C'ではプレドーズが大きいために感度が加熱によって上昇したと考えられるかもしれない。

5. プレドーズ効果の原因と年代測定

現時点で、プレドーズ効果の現象は確認できたが、その原因は不明である。可能性としては次のようなことが考えられるかもしれない。

5-1 不純物

重晶石(BaSO_4)は天青石(SrSO_4)、硫酸鉛鉱(PbSO_4)と固溶体をつくることから、重晶石中のBaを置き換えて、SrやPbを含むことが知られている。こうした不純物や微量の不純物が影響して、ここで観測された感度の差異の効果を生じている可能性が考えられる。合成実験により、信号そのものが不純物によって影響を受けるという結果も得られているので、こうした点を含めて、今後合成実験を行って調べていくという方向性が考えられる。また、実際の海底熱水性重晶石について、不純物濃度を分析し、プレドーズ効果との相関を調べることもできるであろう。

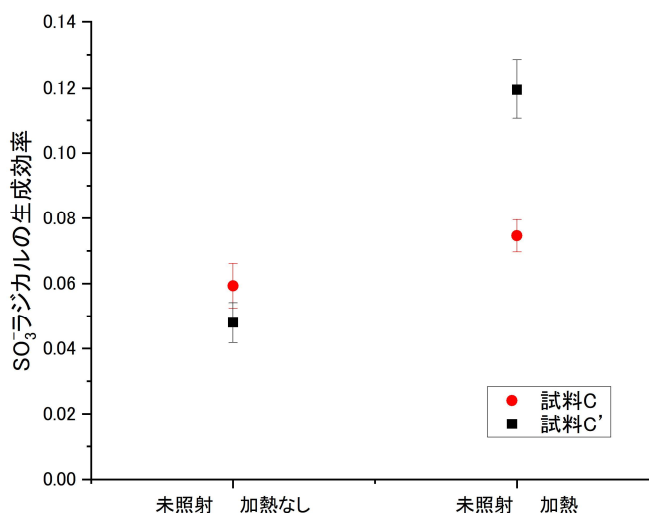


図5 線量応答の加熱による変化の粒径による差異 C: 125-250 μm , C': 250-500 μm

5-2 アルファ線の効果

重晶石が含む Ra が主な放射線源であるため、アルファ線による線量は非常に大きい。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、LET）がベータ線、ガンマ線より大きく、その照射効果として考えると、ミクロなスケールでは格子欠陥の生成に対する効果が異なる可能性は考えられる。これが C と C' でプレドーズ効果が異なる原因となっている可能性は考えられるかもしれない。また、通常の年代測定の手順ではガンマ線を照射するため、アルファ線の効果が、ベータ線、ガンマ線と異なるのであれば、ガンマ線ではこれを再現できていない可能性もある。He イオン照射などを行ってこれらの点をチェックする必要があるだろう。

5-3 年代測定手順の検討

プレドーズ効果が確認されたため、残念ながら、重晶石の ESR 年代測定において信号再生法をすぐに使用することはできない。もし、使用できるとすれば、プレドーズ効果がないか、無視できる場合で、プレドーズ効果のない試料、あるいはプレドーズが小さい若い試料ということになる。そもそも、信号再生法が有用になる可能性があるのは、古くて信号強度が線量に対して飽和してきており、人為照射によって信号があまり増加せず、付加線量法による信号強度の外挿の信頼性の低い試料なので、この点に関しても信号再生法の有用性に関して厳しい可能性は高い。しかし、若い試料について誤差が小さくできるという点では意味があるかもしれないし、またプレドーズ効果がない試料であることが確認できるのであれば有用であろう。

6. まとめ

重晶石の ESR 年代測定法に信号再生法を適用することを考えて、加熱による感度変化を調べたところ、プレドーズ効果があることが見いだされた。現時点でその原因はわからず、この効果に試料による差異があることがわかった。現時点で信号再生法を使用することは勧められないが、現象そのものが興味深く、合成実験や試料の不純物濃度の測定などのデータを積み上げる意味はあると考えられる。

引用文献

- 1) 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.
- 2) Fujiwara, T., Toyoda, S., Uchida, A., Ishibashi, J., Nakai, S., and Takamasa, A. (2015) Subseafloor Biosphere Linked to Global Hydrothermal Systems; TAIGA Concept, Springer, Tokyo, 369-386.
- 3) Fujiwara, T. (2018), Ph.D Thesis, Okayama University of Science.
- 4) Tsukamoto, S. Toyoda, S. Tani, A., Oppermann, F. (2015) Single aliquot regenerative dose method for ESR dating using X-ray irradiation and preheat, *Radiation Measurements*, 81, 9-15.
- 5) 豊田新, 富田麻起子, 廣田誠子 信号再生法を用いた重晶石の ESR 年代測定の有用性と課題, 日本地球惑星科学連合 2022 年大会, 2022 年 5 月 22 日-6 月 3 日, 幕張/オンライン.
- 6) Ryabov, I. D., Bershov, L. V., Speranskiy, A. V., Ganeev, I. G. (1983). Electron paramagnetic resonance of PO_3^{2-} and SO_3^- radicals in anhydrite, celestite and barite: the hyperfine structure and dynamics. *Physics and Chemistry of Minerals*, 10, 21-26.