

電子スピン共鳴法による熱・熱水の影響評価

水垣桂子¹

Keiko Mizugaki (2008) The assessment of influence by heat and hydrothermal water using electron spin resonance. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 59(1/2), p.109 - 116, 1 fig, 1 table.

Abstract: In order to evaluate effects of geothermal anomalies at high-level radioactive wastes disposal sites, previous studies applying electron spin resonance (ESR) measurement to various samples and objectives have been reviewed, such as low-temperature hydrothermal water, detailed analysis of paleotemperature, and spatial distribution of thermal effects. ESR measures unpaired electrons trapped at defects in mineral crystals, therefore crystallization can be regarded as initial condition as well as cooling. Some reports of ESR measurement on sinters and stalactite, which had been precipitated from hot springs and cold groundwater respectively, have been found. A few kinds of ESR signals show enhancement under heating condition to natural hydrothermal temperature, and this property had used to detailed analysis of heating temperature of archeological implements. In case that fracture zones provide paths to hydrothermal fluid, calculated ESR ages of altered country rocks are expected to be older depending on distances from fractures, that can be applied to estimate extent and intensity of thermal effects. However, no report has been found that examines long-time heating nor cooling process systematically, and such experiments are needed for this purpose.

Keywords: electron spin resonance(ESR), hydrothermal system, thermal history, thermal effect, paleotemperature

要 旨

電子スピン共鳴 (ESR) 法を熱・熱水の影響評価に適用する目的で、低温熱水活動史解析への適用可能性、ESR信号の温度特性を利用した詳細な温度推定の可能性、熱の影響範囲評価の可能性について、これまでの研究例を総括し今後の課題を抽出した。ESR法では鉱物の結晶格子欠陥を利用するため、加熱時点だけでなく結晶晶出時も出発点となり、低温熱水活動にも適用できる。測定例としては温泉沈殿物や地下水温で晶出した鍾乳石がある。ESR信号の種類によっては熱水温度程度に加熱すると増大するものがあり、これを利用して考古遺物の加熱温度を詳細に推定した例がある。また熱水の通路が断裂であれば、断裂から離れる方向に見かけ年代値が古くなるはずであり、これを利用して熱の影響範囲や程度を推定することが可能である。しかしESR信号の温度特性について系統的な長時間加熱や冷却過程の実験を行った例はなく、今後の研究が必要である。

「熱・熱水の影響評価手法に関する検討」の一環として文献調査を実施したものである。

熱水活動の空間的移動や温度変化、新規発生などの変動を予測するためには、火山噴火予測などの場合と同様に、過去の履歴を知ることが必要である。過去の履歴を調べることにより、一般的傾向及び地域特性を把握し、将来おこりうる変化を予測することが可能となる。

電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いると、冷却年代のほか、温度や継続時間もある程度の範囲で推定することが可能である。冷却年代だけでも、その空間的な広がりを明らかにすることによって熱水系の移動速度や冷却速度を推定できることは既に示した (水垣, 2004 など)。また類似の方法 (適用実績があるのは熱ルミネッセンス法) と比較したESR法の優位性についても既に示した (水垣, 2004)。

本稿ではESR法を対象として、従来よりも低温領域への適用可能性、温度推定の可能性、影響範囲評価の可能性について考察する。

1. はじめに

本研究は、高レベル放射性廃棄物の地層処分において熱・熱水活動による長期的な影響を適切に評価することを目的とし、原子力発電環境整備機構の委託研究

2. 低温熱水系への適用可能性

放射性廃棄物地層処分地の検討にあたっては、火山活動の影響が想定される地域は当然除外されるので、熱水影響評価において主に検討対象となるのは、火山

¹地圏資源環境研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Institute for Geo-Resources and Environment)

活動と直接の関連がない、比較的低温の熱水系である。熱水活動履歴に対するESR法及び類似手法の適用例は少ないが、いずれも地熱資源探査のために行われたもので主に高温熱水系が対象であり、低温熱水系については温泉沈殿物を用いた予察的研究がいくつかあるのみである。一方で基礎研究として、熱水ではなく地下水温で生成された鍾乳石などの測定例もある。これはESR法及び類似の手法が結晶格子欠陥を利用するため、加熱時点だけでなく溶液からの結晶晶出時を出発点とすることができるからである。ESR法（及び類似の手法）は、地下水温を含む低温条件への適用が可能であり、本研究の目的に適している。

2.1 常温沈殿物の研究例

常温、すなわち地下水温条件下での沈殿物の測定例として、まず鍾乳石がある。これはESR法による年代測定が試みられた最初の例でもある。鍾乳石は物質としてはカルサイト-アラゴナイトからなり、ESR信号は何種類か検出されていて（池谷, 1987; Bahain *et al.*, 1994）、その一部は CO_2^- 、 SO_2^- 、 SO_3^- のラジカルと同定された（Ikeya, 1993）。

Ikeya (1975) は山口県秋芳洞の鍾乳石を、表面から中心部まで14個に分けてESR測定を実施し、信号強度が表面ではゼロであるが中心部に向かって増加することを報告した。これは内側ほど放射線を多量に浴びた、すなわち形成年代が古いということを示しており、鍾乳石が中心部から外側に向かって層状に成長することと整合的である。また中心部の“ストロー”と呼ばれる部分は、そのすぐ外側よりもESR信号強度が明らかに小さく、“ストロー”部分は鍾乳石の形成初期には空洞であって後から充填されるという観察事実と一致した。ただしESR信号強度の増加率は一定ではなく、気候変動や季節変動などの影響で年間線量が変動したものと推定される。そのため、この論文では年代値そのものの算出には至っていない。Miki and Ikeya (1978) は秋芳洞の別の鍾乳石について同様の測定を行い、暫定的に見積もった年間線量から最も古い部分の年代を約5.5万年と算出した。

Kundu *et al.* (2005) はギリシャの活断層の断層面に析出していた方解石のESR測定を行った。断層面にこのような鉱物が析出している例はあまりないが、岩盤が石灰岩であることから、その成分が雨水や地下水により溶解・析出したものと考えられ、溶解-析出プロセスとしては鍾乳石に近い。析出した方解石からは、岩盤には無い有機物及び NO_3^{2-} 、また岩盤と共通する SO_3^- のESR信号が検出された。このうち SO_3^- の信号を使って被曝線量を決定した。地表に露出していた年数や土壌に覆われていた年数がわからないため正確な年間線量は不明であるが、平均的に1 mGy/年として計

算すると、約5,600年となった。

他に常温で生成された鉱物の測定例として、蒸発岩（Chen *et al.*, 1988; Ikeya and Kai, 1988）、サンゴなど炭酸塩質の化石（木庭・中田, 1981; 牧野ほか, 1984など）がある。Ikeya (1993) はサンゴ（鉱物はアラゴナイト）から、鍾乳石のカルサイトと同様の CO_2^- 、 SO_2^- 、 SO_3^- のESR信号を検出した。またBahain *et al.* (1994) はサンゴと貝殻のカルサイト及びアラゴナイトを測定していくつかのESR信号を検出し、サンゴと鍾乳石であまり差がないことを報告した。

鍾乳石の実績からみて、適切な測定試料を選択すれば、少なくとも相対年代測定法としては実用に耐えると考えられる。

2.2 温泉沈殿物の研究例

100℃以下の温泉から沈殿したものとしては、石英-非晶質シリカ、カルサイト-アラゴナイトの測定例があるが、数は少ない。

Grün *et al.* (1988) はスペイン産トラバーチン（カルサイト）についてESR年代とウラン系列年代を測定し、誤差が大きいながらも両者はおおよそ一致すること、ウラン系列年代は開放系になっているためESR年代よりも精度が悪いことを報告した。得られた年代は2,000年～26万年である。

Chen *et al.* (1993) はチベット産シンターのESR測定及び加熱実験を行い、オパール（非晶質）と微結晶石英ではESR信号の温度特性が大きく異なることを報告した。非晶質シリカのESR信号は、微結晶石英の信号よりも明らかに低温で消滅する。得られた年代は1万年～50万年で、露頭での上下関係と矛盾しない。

Engine *et al.* (1999) はトルコ産トラバーチン（カルサイト）のESR測定及び加熱実験を行い、200℃で消滅する信号と400℃で消滅する信号の2種類を報告した。このうち200℃で消滅する信号を用いて、約100万年の年代値を算出した。

ここで注意しなければならないのは、ESR信号の減衰・消滅条件は温度と時間の関数であり、高温なら短時間で消滅するが、低温でも長時間継続すれば消滅することである（Ikeya, 1983）。室内での加熱実験時間は通例15分～1時間で、長くても1年程度が現実的な限界であろうから、地質時代に比べると短時間で消滅・消滅過程を見ていると考えてよい。一方、自然現象である熱水活動は、1,000年以上前に発見された温泉がいまだに湧出していることから見ても、1,000年あるいはそれ以上のタイムスケールを持つと考えられる。したがって、温泉など比較的低温であっても測定試料に熱的影響を与えている可能性がある場合、試料のESR信号の減衰や消滅が起こった温度は、加熱実験結果よりも低かったと考えるべきであろう。このことは、この

ような試料のESR年代値の解釈には注意が必要であることを意味すると同時に、15分程度の加熱実験におけるESR信号消滅温度よりも低温の熱水活動の痕跡を検出することを意味する。それだけでなく、あるESR信号が完全に消滅してはいないが減衰していると判断される(より高温で消滅するESR信号から算出される年代より明らかに若い年代を示す)場合、その試料が過去に加熱された温度は室内実験での信号消滅温度よりも低かったことが確実である。すなわち過去の熱水温度の上限を確定することができる。

ESR信号が消滅する温度-時間条件については理論式が立てられており(Ikeya, 1983)、温度か時間の一方がわかれば他方を計算することができる。時間を知る方法は年代測定以外にないため、温度について流体包有物や鉱物組み合わせなど別の方法で推定できれば、時間を算出することが可能となる。最も単純なケースを考えると、あるESR信号が過去の加熱により消滅していた場合に、別の方法で温度を推定し、そこから消滅条件として算出される時間は、その温度の継続時間の最小値を与えることになる。

ここで測定対象とする試料やESR信号の種類を選択にも注意が必要である。短時間の加熱実験により低温で消滅する信号は、常温でも不対電子が少しずつ解放され、比較的短い時間で消滅するため、地質年代測定法として実用的ではない。理論上は、15分加熱実験において200℃以下で消滅するESR信号は、常温での寿命が100年程度となり、このあたりが実用下限であろう。

3. 詳細な古地温推定の可能性

これまでに知られているESR信号の温度特性には大きく分けて2種類ある。最もよく調べられている石英のESR信号には、加熱すると単純に減衰するものと、いったん増加してから減衰するものがある(Toyoda and Ikeya, 1991b; Duttine *et al.*, 2005)。後者を利用して考古遺物の加熱温度を詳細に推定した研究例があり(Toyoda *et al.*, 1993)、同様の手法を熱水活動履歴に応用することも理論的には可能であるが、まだ研究例はない。ここではESR信号の温度特性そのものを利用して過去の熱水系温度の推定精度を上げる方法について検討する。

3.1 ESR信号の温度特性

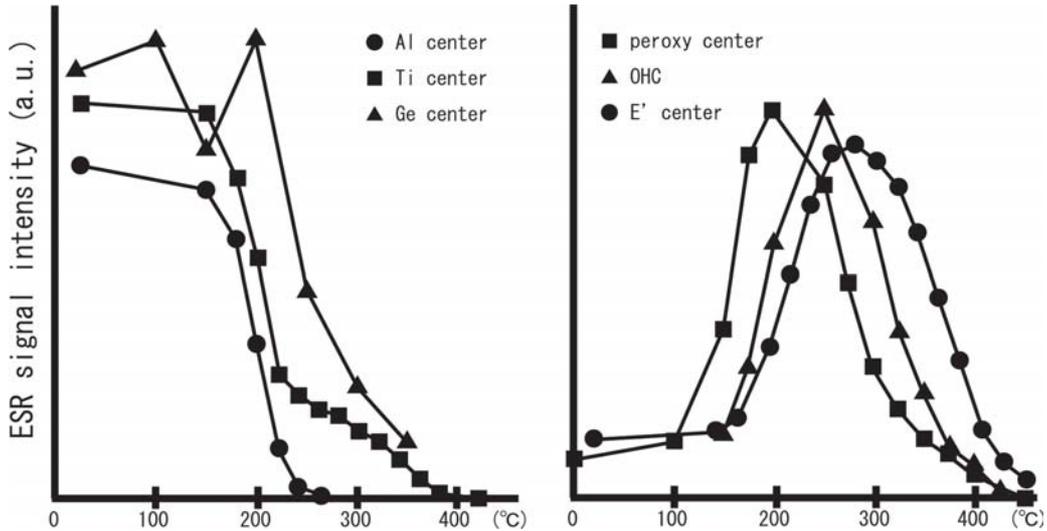
石英のESR信号のうち、Siを置換するAl, Ti, Geなどの不純物中心の信号は、加熱に従って減衰する。Ti中心信号は減衰温度の異なる複数の成分からなることが報告されている(Toyoda *et al.*, 1995)が、加熱によって増加した例はない。一方、E', peroxy, OHCなどの酸素に関係する格子欠陥中心は、等時加熱実験に

よってある温度まではESR信号強度が増加し、それ以上の温度になると減衰し消滅する(Toyoda and Ikeya, 1991b; Duttine *et al.*, 2005)。すなわち、このような格子欠陥中心ではESR信号強度がピークとなる温度があり、ピーク温度及び消滅温度は格子欠陥中心の種類によって異なる。これまでに知られているESR信号の加熱実験結果を第1図に示した。

不純物中心信号の消滅条件は2.2で述べたとおり温度と時間の関数である。ピーク温度をもつ信号についても同様に、長期間の加熱が続けばピーク温度が低温側にシフトするなど温度特性が変化する可能性が考えられるが、長期間の系統的な加熱実験例はなく、その点の議論ができる段階にない。また、自然状態では熱水の温度は徐々に低下すると考えられるが、これまでの実験例は同一試料の加熱温度を段階的に上げていくか、同一試料をいくつかに分けてそれぞれ別の温度で加熱したもので、温度を下げていく実験例はまったく見つからなかった。自然状態では長期間の冷却過程でいろいろな記録が残されるのであるから、それに近い条件での加熱実験が今後は必要であろう。もちろん地質年代のような長期間の加熱実験は不可能なので、最長数か月~1年程度の段階的加熱実験を行って外挿するしかない。ただし熱水系の冷却時間は、花崗岩の冷却時間(Toyoda and Ikeya, 1991b)などに比べればはるかに短いと考えられるので、実際には無視できるかもしれない。まだそうした議論の材料となる実験例はないので、今後の系統的な実験が待たれる。

これまでの加熱実験の対象はほとんどが石英のE'中心であり、その中ではピーク温度が300℃となる結果が多いが、300℃から大きくずれるピーク温度も報告されている。ピーク温度が異なる原因は、測定器の精度など測定条件や実験条件なのか、試料の種類の違いなのか、あるいは他の原因があるのか、現時点では不明である。それは実験方法が系統的でない、試料数が少ない、文献の記載が不十分である、などの理由による。不純物中心については花崗岩と火山岩の石英で温度特性が異なるとの報告がある(Toyoda *et al.*, 1995)。また、花崗岩の石英斑晶でも岩体が違うと不純物中心信号の温度特性が試料によって異なることが報告された(豊田ほか, 2007)。ESR法によって過去の温度を推定する場合は、試料ごとに加熱実験を行って温度特性を確認する必要がありそうである。

これまでのE'中心信号の加熱実験結果を第1表に示した。加熱時間は15分から1時間程度までは実験結果に影響しないとされている(Toyoda *et al.*, 1993)。この中で明らかにピーク温度の低いものが2例ある。Falguères *et al.* (1994)は16時間の加熱で240℃のピーク温度を報告しており、ピーク温度が低いのは加熱時間が長いためとも考えられる。しかしこの試料は



第1図 石英を15～60分間加熱した場合の各ESR信号強度の変化。Shimokawa and Imai(1987), Toyoda and Ikeya(1991b), Toyoda et al.(1995), Duttine et al.(2005)による。

Fig. 1 Thermal response of ESR signals in quartz under heating time of 15 - 60 minutes. After Shimokawa and Imai(1987), Toyoda and Ikeya(1991b), Toyoda et al.(1995) and Duttine et al.(2005).

マグマ水蒸気爆発堆積物の石英で、数Maより新しい石英には存在しないとされる (Toyoda et al., 1993) E' 中心信号を約100 kaの噴火による噴出物から検出しており、本質物質ではない古い石英粒子の混入または信号の同定を誤っていた可能性が疑われる。Chen et al. (1997) は砂岩の石英粒子を対象として60分加熱実験を行い、E' のピーク温度250 °C、消滅温度400 °Cを報告した。一方、Ye et al. (2001) は同じく砂岩の石英粒子の60分加熱実験を行い、試料によってE' ピーク温度が300 °Cと350 °Cの2種類があることを報告し、この違いは石英の原岩の違いに起因するのではないかと考察している。このような堆積岩の石英粒子を用いる場合、原岩の異なる石英が混合している可能性が高く、したがってESR信号の温度特性も石英粒子ごとに異なる可能性があり、実用性には疑問がある。

長時間の加熱実験はまだ例が少ない上に、実験条件や試料が系統的でない。Falguères et al. (1994) は加熱時間を変えた等温加熱実験を行い、305 °C 16時間の加熱によりE' 中心信号強度が約3分の1に減衰することを報告しているが、試料は原岩不明の砂丘砂であり、短時間加熱実験でのピーク温度も記載されていない。Porat and Schwarcz (1995) は最長41日の加熱実験を行ったが、肝心の結果が記載されていない。また100 °Cで14日間加熱した結果、E' 中心信号強度は40%減少したと報告しているが、これが本当にE' 中心信号かどうかという点にも疑問が持たれている (Toyoda and Schwarcz, 1997; 豊田, 1999)。Skinner and Rudolph (1996) はプリントを350 °C 24時間加熱した結果、E' 中心信号は減衰するが50%以上残っていることを報告

しているが、同じ試料を短時間加熱した場合のピーク温度は記載されていない。Chen et al. (1997) は砂岩の石英粒子を90 °Cで1週間加熱したところ、E' 中心信号強度が5～10%増加したと報告したが、石英粒子の原岩が不明である点と、Porat and Schwarcz (1995) と同様に本物のE' 中心信号であるかどうか問題であろう。

E' 中心以外の酸素格子欠陥に関する信号については実測例が少ないが、peroxy中心信号のピーク温度は200 °C (Tani et al., 1997; Duttine et al., 2005)、OHC信号のピーク温度は250 °C (Duttine et al., 2005) との報告がある。

石英以外には、斜長石についてAl及びTi中心信号が同定され、石英と同様の温度特性が報告されている (Toyoda and Ikeya, 1991a)。またカルサイトについても同様に加熱によって増加する信号と増加しない信号があることが報告されている (Yokoyama et al., 1988; Engin et al., 1999)。

3.2 考古遺物の加熱温度推定

過去の加熱温度を推定した例として、考古遺物を対象としたものがある。考古遺物であれば、過去の加熱原因は土器焼成や焚き火・火事と推定されるから、加熱時間は数時間 - 数日で、実験で再現できる範囲である。ただし温度は熱水系よりもかなり高い場合が多いと考えられる。

Toyoda et al. (1993) は、チャートで作られた石器のE' 中心信号を利用して過去の加熱温度を詳細に推定した。まず試料採取時の状態でE' 中心信号強度を測定

第1表 石英のE'中心信号の加熱実験結果一覧.

Table 1 List of reports on heating experiments with E' center signal of quartz.

Reference	sample	time	peak temp.	anneal. temp	notice
Jani <i>et al.</i> (1983)	synthetic Qz	15 min.	300 °C	425 °C	
Toyoda and Ikeya(1991a)	tephra Qz	15 min.	300 °C		
Toyoda and Ikeya(1991b)	granite Qz	15 min.	300 °C	440 °C	
Chen <i>et al.</i> (1993)	sinter	30 min.	300 °C	460 °C	
Falguères <i>et al.</i> (1994)	tephra Qz	16 hr.	240 °C	400 °C	*
Imai <i>et al.</i> (1994)	chert	15 min.	350 °C	450 °C	
Chen <i>et al.</i> (1997)	sandstone Qz	60 min.	250 °C	400 °C	*
Bartoll <i>et al.</i> (2001)	granite Qz	15 min.	300 °C	500 °C	
Bartoll <i>et al.</i> (2001)	fault gouge	15 min.	300 °C	500 °C	
Ye <i>et al.</i> (2001)	sandstone Qz	60 min.	300 °C	450 °C	*
Ye <i>et al.</i> (2001)	sandstone Qz	60 min.	350 °C	450 °C	*
Bartoll <i>et al.</i> (2002)	granite Qz	15 min.	330 °C	450 °C	
Duttine <i>et al.</i> (2005)	flint	20 min.	300 °C	450 °C	

notice *:origin unknown

しておく。試料の一部を取って加熱してE'中心信号を消去したのち、段階加熱により第1図のような温度特性グラフを得る。採取時試料をピーク温度に加熱して、E'中心信号強度が増えれば過去の加熱温度はピーク温度以下、増えなければピーク温度以上であったと判断される。温度特性の再現性は良いので、採取時試料のE'中心信号強度を温度特性グラフにあてはめることにより、かなり正確な温度が推定できる。

peroxy中心など他のESR信号を利用した温度推定の例は見つからないが、原理的にはE'中心と同様に使えるはずである。ただしperoxy中心はピーク温度が200°C前後(Duttine *et al.*, 2005)と低いので、常温での寿命が短いかもしれない。単純に減衰する信号ではないためIkeya(1983)の理論式は当てはまらないと思われる、これも適切な試料を用いた系統的な加熱実験が必要であろう。

3.3 古地温推定

考古遺物と同じ方法で熱水による古地温の上限を推定することが可能である。ピーク温度がE'中心では約300°C、peroxy中心では約200°Cと、熱水程度の温度であることは都合が良い。どちらか一方でも検出されれば3.2に述べた方法で古地温の上限を決定することができ、不純物中心も含め複数のESR信号が検出できれば更に温度や時間を絞り込むことが可能となる。ただし3.1で述べたとおり加熱時間が長期間にわたると温度特性が変わる可能性があるため、それを確認するための長時間加熱実験が急務である。

E'中心信号は、その元となる酸素空格子自体が多量の放射線被爆によって生成される(Toyoda *et al.*, 1996;

Toyoda and Hattori, 2000)ため、原岩が若すぎると、それ以外の条件が揃っても検出されない。花崗岩であれば検出される古さであることが多いが、第四紀の火山岩からはまず検出できないので、注意して試料を選ぶ必要がある。一方、peroxy中心は非晶質領域にあるとされるが、火成岩等でも非晶質領域がないわけではなく、特に熱水変質岩の場合は熱水による溶解・沈殿が起こるため非晶質シリカが存在することが多い。例えば秋田県の川原毛変質帯では、実際に珪化変質した凝灰岩から明瞭なperoxy中心信号が検出された(水垣, 2004)。

加熱により増加する信号を利用して詳細な古地温が推定できれば、他の信号が熱水活動によって完全に消滅したかどうか判断でき、年代値の信頼性も増す。ここで温度-時間条件の単純な不純物中心信号から年代値が算出できれば、熱水系が最高温度を維持した期間の最小値及び冷却年代がわかることになる。ただし熱水活動は花崗岩体のような単純冷却ではなく、活動中や冷却途中でも温度が上下したり、部分的に再活動したりする場合がある。複数の信号測定を組み合わせる、流体包有物均質化温度など他の指標と組み合わせる、などの方法で温度や年代値の精度を上げて詳細な熱史解析を行うことが望ましい。

4. 影響範囲の評価

これまで地熱資源に関する多数の研究によって、熱水の貯留部や通路はほとんど断裂系であることが明らかになっている。加熱によるESR信号強度の変化を利用すれば、過去の熱水活動の年代や温度だけでなく、

熱の影響範囲（断裂からの距離）やその程度を推定することも理論的には可能であるが、まだ研究例はない。ここではESR信号の特性や類似研究例に基づいて、熱の影響範囲を推定する手法を検討する。

4.1 ESR法を用いた断層活動の研究例

ESR法を利用した類似の研究例として、断層活動の影響を調べた報告がある。田中ほか（1981）は断層粘土に含まれる石英粒子のESR信号が他よりも極端に減衰していることを報告した。また大村ほか（1981）は断層破砕帯及びその近傍で試料を採取しESRを測定したところ、破砕帯中央部から少なくとも10 m程度までは原岩年代より著しく若返っており、破砕帯中央部から離れるに従ってESR信号強度が増大するという結果を得た。これらの結果は断層運動（応力）またはその際に発生する摩擦熱によってESR信号が減衰または消滅したこと、その影響程度は断層面からの距離に応じて減少することを示していると推定された。

断層活動の評価は、熱水活動の影響と切り離しても重要なものであり、活断層の断層粘土などを対象としたESR年代測定が多数行われた時期もあったが、その後は下火となっている。その主な理由は試料選択及びESR信号消滅条件評価の困難さにあると思われる。当初は断層運動の応力により不対電子が解放されると考えられ、断層粘土（に含まれる石英粒子）のESR年代は断層が最後に活動した年代を示すという仮定で測定が行われた。しかしその結果が地質学的な証拠と整合的でない場合が複数あり、このような試料の取り扱いの困難さが明らかとなった。断層活動時の応力を正確に見積もるのは難しく、断層運動によって石英粒子のESR信号が完全に消滅するのかどうかは明確でない。また、石英粒子の粒径や断層粘土内での位置などにより応力の影響する程度も異なる（森山ほか、1984; Buhay *et al.*, 1988）。最近では摩擦熱のみによってESR信号が消滅したと考えることが可能なシェードタキライトに含まれる石英粒子の測定例があり（豊田ほか、2001; 島田ほか、2003）、また消滅条件を正確に評価するための摩擦実験（宇佐美ほか、2005）など、精度を上げた基礎研究が行われ始めたところである。

4.2 ESR法を用いた熱の影響範囲評価の可能性

熱水の貯留部や通路が断裂系であれば、断層活動の影響と同様に、熱の影響も断裂からの距離と相関があると予想できる。この場合、ESR信号強度に影響する要因は熱だけであるから、応力の場合よりも条件としては単純で再現実験も容易である。当然ながら熱の影響はESR信号強度の変化として検出され、石英の不純物中心信号では母岩よりも減衰、酸素に関係する格子欠陥中心の信号は増大または減衰しているはずである。

年代値として見た場合、断裂充填物または直近の物質の年代値が最後の熱水活動の年代ということになり、断裂から離れるにつれて熱水活動時の加熱温度が低くなるので見かけ年代値は古くなるはずである。その見かけ年代値は、年代としては意味をもたないが、熱の影響の程度を示している。すなわち母岩年代に対する若返りの程度から相対的に熱の影響を評価することができる。少なくとも若返りのまったく認められない部分と断裂との距離から熱の影響範囲を確定することが可能であり、2種類以上の信号が検出できれば2.3に述べた方法で温度や継続時間をある程度絞り込める可能性がある。

水垣（2005）では、影響範囲まではわかっていないが、地形的リニアメントの部分だけが大幅に若返っていることが明らかになり、熱水の通路となった断裂の検出に成功した。若返りの程度が明らかに異なる試料の採取位置との距離は約200 mである。すなわち最後の熱水活動の影響範囲は断裂から200 m以内であったということになる。この200 m間では測定に適した試料が採取できなかっただけで、実際には影響範囲はもっと狭いと予想され、今後は適切な試料を用いた詳細な解析が期待される。

5. まとめ

過去の熱水活動の温度や継続時間など熱履歴を解析する目的にはESR法が有効であり、地下水温を含む低温熱水活動履歴の検出・解析、詳細な温度推定、熱の影響範囲・程度の評価が可能である。これまでに石英及び炭酸塩岩への適用実績がある。しかし実用的な解析を行うにはまだ解決すべき問題が残っており、なるべく自然状態に近づけた長期間の加熱実験や冷却過程を再現する実験を行ってESR信号の温度特性を明らかにする必要がある。

文献

- Bahain, J. J., Yokoyama, Y., Masaoudi, H., Falguères, C. and Laurent, M. (1994) Thermal behaviour of ESR signals observed in various natural carbonates. *Quat. Geochronol.*, **13**, 671-674.
- Bartoll, J., Rink, W. J. and Schwarcz, H. P. (2001) ESR signals from clusters of iron ions as indicators of the thermal history of fault gouge. *Appl. Magn. Reson.*, **20**, 519-530.
- Bartoll, J., Schwarcz, H. P. and Rink, W. J. (2002) ESR of E' centres in unstrained geological quartz grains. *Appl. Radiat. Isot.*, **57**, 491-496.
- Buhay, W. M., Schwarcz, H. P. and Grün, R. (1988)

- ESR dating of fault gouge: the effect of grain size. *Quat. Sci. Rev.*, **7**, 515-522.
- Chen, Y., Lu, J., Head, J., Arakel, A. V. and Jacobson, G. (1988) ^{14}C and ESR dating of calcrete and gypcrete cores from the Amadeus Basin, Northern Territory, Australia. *Quat. Sci. Rev.*, **7**, 447-453.
- Chen, Y., Gao, J. and Feng, J. (1993) ESR dating of geysers from intermittent geyser sites on the Tibetan Plateau. *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 207-213.
- Chen, Y., Feng, J., Gao, J. and Grün, R. (1997) Investigation of the potential use of ESR signals in quartz for palaeothermometry. *Quat. Sci. Rev.*, **16**, 495-499.
- Duttine, M., Guibert, P., Perraut, A., Lahaye, C., Bechtel, F. and Villeneuve, G. (2005) Effects of thermal treatment on TL and EPR of flints and their importance in TL-dating: application to French Mousterian sites of Les Forets (Dordogne) and Jiboui (Drome). *Rad. Meas.*, **39**, 375-385.
- Engin, B., Guven, O. and Koksall, F. (1999) Electron spin resonance age determination of a travertine sample from the southwestern part of Turkey. *Appl. Radiat. Isot.*, **51**, 689-699.
- Falguères, C., Miallier, D., Sanzelle, S., Fain, J., Laurent, M., Montret, M., Pilleyre, T. and Bahain, J. J. (1994) Potential use of the E' center as an indicator of initial resetting in TL/ESR dating of volcanic materials. *Quat. Geochronol.*, **13**, 619-623.
- Grün, R., Schwarcz, H. P., Ford, D. C. and Hentsch, B. (1988) ESR dating of spring deposited travertines. *Quat. Sci. Rev.*, **7**, 429-432.
- Ikeya, M. (1975) Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance. *Nature*, **255**, 48-50.
- Ikeya, M. (1983) ESR Studies of Geothermal Boring Cores at Hachobara Power Station. *Jap. J. Appl. Phys.*, **22**, L763-L765.
- 池谷元伺 (1987) ESR (電子スピン共鳴) 年代測定. アイオニクス, 東京, 210pp.
- Ikeya, M. (1993) *New Applications of electron spin resonance*. World Scientific Publ., Singapore, 500pp.
- Ikeya, M. and Kai, A. (1988) ESR dating of saline sediments using NaHCO_3 and NaCl . *Quat. Sci. Rev.*, **7**, 471-475.
- Imai, N., Shimokawa, K. and Yamamoto, M. (1994) ESR study of radiation centers and thermal behaviour in chert. *Quat. Geochronol.*, **13**, 641-645.
- Jani, M.G., Bossoli, R.B. and Halliburton, L.E. (1982) Further characterization of the E' center in crystalline SiO_2 . *Phys. Rev. B.*, **27**, 2285-2293.
- 木庭元晴・中田 高 (1981) 琉球石灰岩の ESR 年代測定に関する予備的研究. 月刊地球, **3**, 491-498.
- Kundu, H. K., Sato, H., Ganas, A. and Ikeya, M. (2005) ESR studies on calcite encrustation on Fli neotectonic fault, Greece. *Appl. Magn. Reson.*, **29**, 185-194.
- 牧野一成・中田 高・三木俊克・池谷元伺・木庭元晴 (1984) 完新世離水サンゴ礁のデジタル ESR 計測による年代. 月刊地球, **6**, 227-230.
- Miki, T. and Ikeya, M. (1978) Thermoluminescence and ESR dating of Akiyoshi stalactite. *Jp. J. Appl. Phys.*, **17**, 1703-1704.
- 水垣桂子 (2004) 放射年代測定法を用いた地熱系の長期変動解析. 地調研報, **55**, 431-438.
- 水垣桂子 (2005) ESR で見えた川原毛地域の冷却年代および冷却以前の加熱・断裂構造. 日本地熱学会平成 17 年学術講演会要旨, A08.
- 森山昭雄・池谷元伺・松田時彦 (1984) 三河山地における活断層の ESR 年代. 月刊地球, **6**, 258-262.
- 大村一夫・桜本勇治・豊蔵 勇・辻 喜弘・山戸武史・池谷元伺 (1981) 電子スピン共鳴法による断層の活動時期測定の試み. 月刊地球, **3**, 510-516.
- Porat, N. and Schwarcz, H.P. (1995) Problems in determining lifetimes of ESR signals in natural and burned flint by isothermal annealing. *Radiat. Meas.*, **24**, 161-167.
- 島田愛子・豊田 新・高木秀雄・在田一則 (2003) シュードタキライトによる ESR 年代測定. 地球惑星科学関連学会 2003 年合同大会, Q142-P004.
- Shimokawa, K. and Imai, N. (1987) Simultaneous determination of alteration and eruption ages of volcanic rocks by electron spin resonance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 115-119.
- Skinner, A. R. and Rudolph, M. N. (1996) The use of the E' signal in flint for ESR dating. *Appl. Radiat. Isot.*, **47**, 1399-1404.
- 田中和広・金折裕司・宮腰勝義・池谷元伺・三木俊克 (1981) 電子スピン共鳴測定法による跡津川断層の活動年代測定の試み. 月刊地球, **3**, 505-509.
- Tani, A., Bartoll, J., Ikeya, M., Komura, K., Kajiwara, H., Fujimura, S., Kamada, T. and Yokoyama, Y. (1997) ESR study on thermal history and dating of a stone tool. *Appl. Magn. Reson.*, **13**, 561-569.
- 豊田 新 (1999) 石英を用いた第四紀試料の ESR 年代測定. 月刊地球, 号外 No.26, 95-102.

- 豊田 新・高見弦太・高木秀雄・在田一則(2001) シュードタキライトのESR年代測定. 地球惑星科学関連学会2001年合同大会, Gr-001.
- Toyoda, S. and Ikeya, M. (1991a) ESR dating of quartz and plagioclase from volcanic ashes using E₁, Al and Ti Centers. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **18**, 179-184.
- Toyoda, S. and Ikeya, M. (1991b) Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history. *Geochem. J.*, **25**, 437-445.
- Toyoda, S. and Schwarcz, H. P. (1997) The hazard of the counterfeit E₁ signal in quartz to the ESR dating of fault movement. *Quat. Sci. Rev.*, **16**, 483-486.
- Toyoda, S. and Hattori, W. (2000) Formation and decay of the E₁' center and of its precursor. *Appl. Radiat. Isot.*, **52**, 1351-1356.
- Toyoda, S., Ikeya, M., Dunnell, R. C. and McCutcheon, P. T. (1993) The use of electron spin resonance (ESR) for the determination of prehistoric lithic heat-treatment. *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 227-232.
- Toyoda, S., Goff, F., Ikeda, S. and Ikeya, M. (1995) ESR dating of quartz phenocrysts in the El Cajete and Battleship Rock Members of Valles Rhyolite, Valles Caldera, New Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **67**, 29-40.
- Toyoda, S., Rink, J. W., Schwarcz, H. P. and Ikeya, M. (1996) Formation of E₁' precursors in quartz: applications to dosimetry and dating. *Appl. Radiat. Isot.*, **47**, 1393-1398.
- 豊田 新・雲 康輔・Ngo Thanh X.・板谷徹丸(2007) ヒマラヤ, ラダックバソリスの冷却と上昇. 日本地球惑星科学連合2007年大会, G123-002.
- 宇佐美輝朗・豊田 新・溝口一生・嶋本利彦・廣瀬丈洋(2005) 高速摩擦実験におけるESR信号の減衰: 震源における温度推定と断層のESR年代測定. 地球惑星科学関連学会2005年合同大会, J064-P008.
- Ye, Y., Diao, S., Wu, X., Chen, X. and Gao, J. (2001) Thermodynamical behavior of E' centers in quartz from sediments: Potential for paleothermometry and geochronometry. *Appl. Magn. Reson.*, **20**, 301-306.
- Yokoyama, Y., Bibron, R. and Leger, C. (1988) ESR dating of palaeolithic calcite: a comparison between powder and monocrystal spectra with thermal annealing. *Quat. Sci. Rev.*, **7**, 433-438.

(受付: 2008年1月30日; 受理: 2008年2月7日)