フィッション・トラック　ニュースレター　第29号　16-19　2016年

原子間力顕微鏡による入戸火砕流ジルコンの観察

早坂　怜*・長谷部徳子*・松木篤*・福間剛士*・田村明弘*

Observation of zircon from Aira-Ito pyroclastic flow by atomic force microscope

Rei Hayasaka*, Noriko Hasebe*, Atsushi Matsuki*, Takeshi Fukuma* and Akihiro Tamura*

* 金沢大学, Kanazawa University

はじめに

地球科学の分野において年代値は過去の現象に対して時間軸を与える最も基礎的なデータの一つである．現在信頼性の高い数値年代測定法とされているのは放射性核種の崩壊を利用して得られる「放射年代」である．そのうち放射壊変で生じた損傷を利用するものとしてFission Track (FT) 法やAlpha Recoil Track (ART) 法が挙げられる．ARTは^{238}Uやその娘核種（^{234}Uや^{230}Th等）がα崩壊をする際に生じた運動エネルギーにより，残った原子核がその反動で動き残す損傷のことをいう．ART法はα崩壊によって生じるART数が時間に比例することを用い，ART数とウラン・トリウム濃度を測定することで年代値を算出する方法である．ジルコンにおけるART法ではウラン・トリウム濃度により異なるが，おおよそ数百から数万年前の年代測定が可能になる．またジルコンは火山噴出物中に存在する鉱物であるため，これにより比較的新しい火山噴出物の年代測定が可能になる．^{14}C法などの従来利用されてきた年代測定法と併用することでクロスチェックにも貢献できると期待される．

ARTはFTよりも非常に小さいことから光学顕微鏡での観察が困難であったが，ナノオーダーの高い分解能を持つ原子間力顕微鏡 (AFM) を用いることで観察が可能となった．Ito (2014) ならびに小坂ほか (2015) ではジルコンにおいてFTとは明らかに異なるARTらしきトラックが確認された．小坂ほか（2015）では実際にAFMを用いて年代値5万8000年のジルコン (HKS08) のART数の計測ならびにART密度の導出を行ったが，年代値から期待されるART密度より少ないという結果となった．ART法の確立には多くの課題が残されている．

研究手法

本研究では姶良入戸火砕流中のジルコン(ITO)を新たな試料として用いて小坂ほか(2015)の手法を踏襲しARTの観察を行う．町田・新井 (1992) によると本試料は約2.2～2.5万年の年代値を持つ．併せて小坂ほか(2015) でトラック密度を求めたジルコン(HKS08)中のウラン濃度の測定をLA-ICP-MSにて行い小坂ほか (2015) の結果を再考する．

実験と考察

新マウント材の開発

小坂ほか（2015）のジルコン＋テフロンシートのサンプルでは静電気の発生によりAFM測定そのものができない事態がまま起こった．ジルコン単体ではスムーズに測定ができるのに対しテフロンシート単体では測定が難しかった．このことから測定成功

率を下げる要因はテフロンシートにあると判断し，これに代わる新素材の開発を試みた．そこでカーボンペーストと光硬化接着剤を混合したマウント材を作成しそこにジルコン(ITO)を埋め込んだ．加熱テスト，研磨，AFM観察はいずれも成功したが，エッチング（230℃，KOH 0.5mol+NaOH 0.5mol）においてマウント材が溶けてしまった．次に別のエッチング液（常温，46%HF）にてエッチングを試みた．エッチング時間は15s，24h，48hとした．15sでは変化はなかったが24hから表面がもろくなり，48hに至ってはピンセットでつまむだけで崩れてしまった．複数回かつ長時間のエッチングを想定した場合，このマウント材はエッチングに不向きである．結論として光硬化接着剤は耐エッチングの点で問題が残るという結果となった．

ウラン・トリウム濃度測定 (HKS08)

ジルコン（HKS08）のART数とウラン濃度が対応するかを確認すべく，LA-ICP-MS (レーザー径：20 μm，照射頻度：5回/s，照射時間：12s）にてウラン・トリウム濃度を測定した．単一粒子中のA，B，Cの3箇所を測定した結果，Aではウラン濃度152.9 ppm，トリウム濃度86.5 ppm，Bでは211.9 ppm，178.3 ppm，Cでは265.5 ppm，209.8 ppmとなった．またジルコン内のウラン・トリウム濃度のばらつきも確認できた．小坂ほか (2015) のART密度とB点のウラン・トリウム値を利用して年代値を計算したところ1万4000年となり，期待値よりかなり若い年代値となった．

AFM観察(ITO)

別の試料においても同様の結果が得られるのかを調べるべく，新たに姶良入戸火砕流

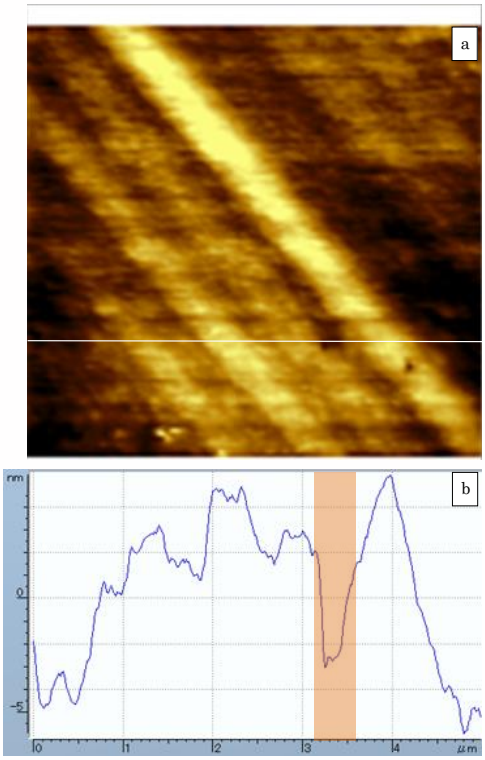

図1. ITO3のa:AFM画像(5 μm×5 μm)およびb:その白線部の断面図を示しグラフ中の影がARTにあたる．それぞれのX軸は共通である．

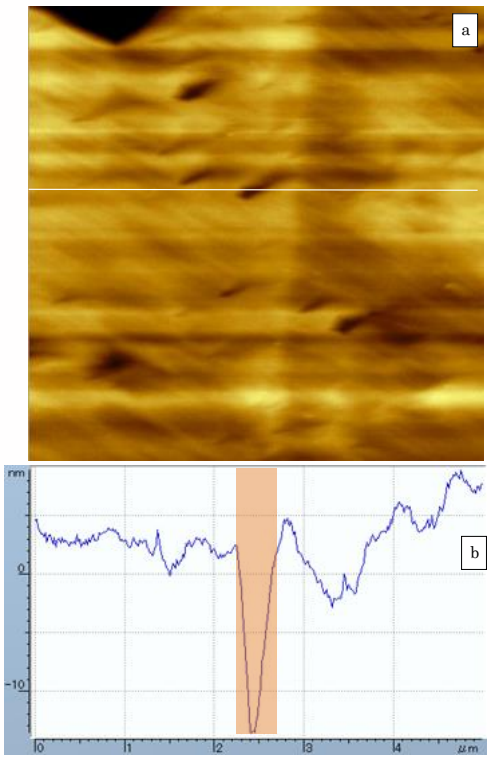

図2. ITO5のa:AFM画像(5 μm×5μm)およびb:その白線部の断面図を示しグラフ中の影がARTにあたる．それぞれのX軸は共通である．

表1. 10時間エッチングを施した各ITO試料のART密度および推定される年代値.

試料	測定面積(μm²)	ART数(個)	ART密度(個/μm²)	年代値(ka)
ITO1	900	1	0.001	0.1
ITO2	575	8	0.014	1.7
ITO3	525	15	0.029	3.5
ITO5	615	35	0.057	6.8
ITO6	775	90	0.116	13.9
ITO7	833	5	0.006	0.7
合計	4223	154	0.036	4.3

のジルコン（ITO）をテフロンシートにマウントし，研磨と10時間エッチングを行いAFMにて観察を行った．小坂ほか (2015) に倣い測定間隔は0.016 μm，ARTの認定基準はIto (2014) より直径約0.5 μm，深さ約10 nmの凹とした．ITO中の6つのジルコンをそれぞれITO1，ITO2，ITO3，ITO5，ITO6，ITO7としそれぞれ観察，測定を行った (図1, 2).

観察の結果，ITO1ではトラック密度0.001個/μm² (測定面積：900 μm²，トラック数：1個)，ITO2ではトラック密度0.014個/μm² (測定面積：575 μm²，トラック数：8個)，ITO3ではトラック密度0.029個/μm² (測定面積：525 μm²，トラック数：15個)，ITO5ではトラック密度0.057個/μm² (測定面積：615 μm²，トラック数：35個)，ITO6ではトラック密度0.116個/μm² (測定面積：775 μm²，トラック数：90個)，ITO7ではトラック密度0.006個/μm² (測定面積：833 μm²，トラック数：5個)という結果が得られた．本研究ではITOから新たに10個のジルコンを選出し，LA-ICP-MSにてウラン・トリウム濃度を測定しその平均濃度をITOの持つ濃度とした．結果として用いた6つのジルコンではいずれもITOが持つとされる年代値よりも若い年代を示すという結果となった (表1).

ジルコン表面にはART基準に満たない小さな凹が存在しており，これらがARTであると想定し ARTの直径を0.1~0.5 μm，深さを3~10 nmと改め試験的に年代値を見積もった．観察はITO7にて行い，観察されたART数は5個から209個へと大幅に増加しそれに伴いARTトラック密度も0.354個/μm²と増加した．ここから年代値を推定したところ年代値は約14.1万年となり，今度は年代値がかなり古めに出てしまうという結果となった．

まとめ

本研究ならびに小坂ほか (2015) の結果からART密度から導出した年代値はサンプルの年代値より若くなる傾向があることが分かった．この原因としてARTサイズ基準や使用した年代式に誤りがあることが考えられ，今後見直しなどを行う必要がある．また本研究にて観察された凹は長時間の段階エッチングを通じて挙動を観察しART法の確立へと繋げていきたい．また，合わせて年代既知のサンプルでも同様に観察を行い考察を深めていく．ART観察をスムーズに行うためにも引き続きテフロンに代わる新マウント材の探索も行う必要がある．

引用文献

Ito，K．(2014) Improvement and development of dating methods using

radiation damage for reconstructing Quaternary volcanic history. Ph.D Thesis, Kanazawa University.
小坂明弓, 長谷部徳子, 松木 篤, 伊藤健太郎（2015）原子間力顕微鏡を用いたジルコン中のアルファリコイルトラック観察の試み．フィッション・トラックニュースレター, 28, 13-15.
町田洋，新井房夫（1992）火山灰アトラス[日本列島とその周辺], 東京大学出版社.