

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2019

課題番号：16K12807

研究課題名(和文)数百年から数万年の試料の年代決定をめざすアルファリコイルトラック年代測定法の開発

研究課題名(英文) Development of alpha recoil track dating for a time scale of a few hundreds to ten thousands

研究代表者

長谷部 徳子 (Hasebe, Noriko)

金沢大学・環日本海域環境研究センター・教授

研究者番号：60272944

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：鉱物中のUやThが壊変する際に、親元素が反跳することによって結晶中に傷が生じる。このリコイルトラック(ART)を利用した年代測定法の確立を目指し、年代既知試料の原子間力顕微鏡観察とU、Th濃度測定を行い、ARTの観察面へのregistration係数をARTの観察結果から仮定して年代値を計算したところ、概ね期待年代の25%程度の若い年代となった。ARTの認定基準や、年代式の吟味がさらに必要となる結果であった。またジルコン表面の波状構造をARTに起因するものと考えてアニーリング実験を実施したが、1000度1時間の加熱でも波状構造が残っておりアニーリングをうけにくい可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ウラン濃度が比較的高いジルコンでART年代測定が確立できれば、数百年～数万年オーダーの年代決定が可能になり、歴史時代の様々な考古学的、地質学的、環境学的イベントの解明に寄与できる。とくに考古学的・歴史的な火山活動やそれに関連する遺跡・遺物の年代決定や、断層運動の年代決定に加え、第四紀の年代指標となっている広域テフラの放射年代決定を行う事により、海成&湖成堆積物などを用いた歴史時代の環境変動研究のものさしの充実化にも寄与できる。

研究成果の概要(英文)：A large parent atom recoils when it emits alpha particles and leave a track in a crystal. We observed zircons from age known volcanic rocks by atomic force microscope aiming the establishment of alpha recoil track (ART) dating method. Together with uranium and thorium concentrations measured, the age was calculated with the assumed registration factor to the observed surface, that is estimated from the ART observation. The results showed the younger ages than expected. Further examination on the recognition of ART and the age equation is necessary. The annealing experiment using the wavy structure formed by dense distribution of ART on zircon surface was carried out and the results suggest the high resistivity of ART.

研究分野：Geochronology

キーワード：放射線損傷 原子間力顕微鏡 歴史火山岩

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ウラン系列の放射壊変を利用した地質試料の放射年代決定の中でも、壊変に伴い試料中に残る傷(トラック)を観察対象とするものとして、フィッシュントラック(FT)法と $\alpha$ リコイルトラック(ART)法がある。FT法は手法として完成されており、ジルコンやアパタイトなどの普遍的に存在する微量鉱物に適用され、閉鎖温度が他の放射年代測定に比して低いため、地殻上部の上昇剝刺史解明や土器の年代決定によく利用されている(Hasebe et al., 1993 など)。一方ART法はまだ開発途上で、黒雲母や金雲母などの層状ケイ酸塩のきれいな劈開面で観察された例があるのみであり(Gogen and Wagner, 2000 など)、年代決定の手法として実践的に利用された例はない(Glasmacher et al., 2003 など)。ART法とFT法を比較すると、壊変定数の違いからARTの数はFTに比して $10^6$ 倍存在する事が期待できる。ウラン濃度の高いジルコンであれば、数百年から数万年オーダーの年代決定が可能になるはずである。またFTに比して数が多いため、トラックの計数に依存する誤差を減らし精度の高い年代決定も可能である。

私たちはより古いジルコンのFT年代決定を目指して、原子間力顕微鏡(AFM)による観察法を模索してきた。このAFMによる観察を通し、ジルコンの表面に、FTによらない波状構造(振幅約6nm)を発見した。高解像度AFMでさらに観察し、その波状構造は小さいくぼみが無数にある事によるものである事を明らかにした。このくぼみがARTであれば、誰も成し遂げた人のいないジルコンART年代決定が可能となる。

### 2. 研究の目的

くぼみがARTであるかどうかを確かめるために①ウラン&トリウム濃度、及び年代の異なるジルコンを観察し、くぼみの数が年代&親元素の関数になっているかどうか確認する。②ジルコンのアニーリング実験を行い、熱に対するくぼみの挙動を明らかにする。③くぼみの計数法およびその計数に適した試料の準備法を確立し年代既知のジルコンのART年代決定を行い手法の有用性を吟味する。④年代未知試料のジルコンART年代決定に応用する。

### 3. 研究の方法

これまでの光学顕微鏡や原子間力顕微鏡(AFM)によるFTの計数の経験に基づくと、観察(計数)に適したARTの面密度として、例えば $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の範囲で数個から数十個であることが望ましいと考えられる。年代式に利用するのは体積あたりのART数(体積密度)であり、面密度と体積密度の関係を明らかにするためにはARTのサイズがどれくらいであるかを調べる必要がある。ジルコン中のARTのサイズは現時点では分かっておらず、本申請で明らかにすべき主たる目的のひとつであるが、予察的な結果に基づき、半径 $10\text{nm}$ の球状と仮定してどのような年代、ウラン濃度、トリウム濃度の場合に、どれくらいの面密度を期待できるかを計算し、年代既知試料の選定を行う。それら試料からジルコンを分離し、試料調整の上AFMで観察を行う。またウランとトリウム濃度の測定し、仮年代を計算することによって、観察したくぼみがARTと判定して良いかどうか、まだ年代式が有効であるかどうかを判別する。またこれらくぼみが放射線損傷によるものであれば、アニーリングによって消失すると考えられるので、アニーリング実験も実施する。

### 4. 研究成果

年代既知試料として、白山火山(約58ka)、入戸火砕流(約25-29ka)、十和田八戸(約13ka)、鬱陵隠岐(約10ka)、鬼界アカホヤ(約7ka)、白頭山(約10世紀)、雲仙火山(約20a)を選定し、鉱物分離によりジルコンの抽出を試みた。しかし十和田八戸(約13ka)、鬼界アカホヤ(約7ka)、白頭山(約10世紀)からはジルコンが産出せず、テスト試料としては不適だった。

ジルコンが得られたものについて、テフロンへの埋め込み、NaOH:KOH=1:1の共融液でエッチングを行いAFMによる観察を行い、またLA-ICP-MSによるU、Th濃度の分析を行った。ART年代式には、観察面へのregistration factorとしてARTのサイズが必要である。エッチング後のARTの深さから直径約20nmの球として年代を以下の式により計算した。

$$t = \frac{\rho_a}{T \cdot \left\{ {}^{238}\text{U}_a \cdot \left( {}^{238}\lambda + {}^{235}\lambda \cdot I + {}^{232}\lambda \cdot \left[ \frac{\text{Th}}{\text{U}} \right]_s \right) \right\}}$$

ここでtは年代、 $\rho_a$ はART密度、Tはregistration factor、 ${}^{238}\text{U}_a$ は ${}^{238}\text{U}$ 濃度、 $\lambda$ はそれぞれの同位体の壊変定数、Iはウランの同位体比、 $\left[ \frac{\text{Th}}{\text{U}} \right]_s$ はウランとトリウム濃度の比である。その結果は概ね期待年代の25%程度の若い年代となった。この年代測定結果から逆に考えると、registration factorとしてエッチング後の観察ARTサイズを採用したが、実際にはエッチング前のサイズで考えるべきである。エッチング前のサイズは未知であるが、この結果から逆算すると、そのサイズは5nmの球として見積れるかもしれない。

また ART の深さと直径のサイズの傾向を調べると、概ね ART 認定のクライテリアとした深さ 10nm、直径  $0.5\mu\text{m}$  を通る直線上にのった。直線に沿ったばらつきはエッチングの程度を反映していると思われる。一方直線から外れたものもあり、ART ではない、例えば inclusion による etch pit を計測している可能性も否めない。今後の本研究の展開として、やはり人工的に ART を発生させる方法を考案して観察する必要がある。

またアニーリング実験については、年代既知試料での ART 認定が難航したことから、古い試料における波状構造の動向に注目した実験を行なった。約 30Ma の古い試料では表面をどのように平滑にしても、エッチングを施すと表層が 10-20 ナノの深さの波状構造を示す。一方第四紀の若い試料では、この波状構造は存在せず、無理に認定してもせいぜい 1~3 ナノ程度の振幅しか示さない(図 1)。そこでこの深い波状構造は ART が多数あることによって形成されていると考えられる。これを 600 度、および 1000 度で 1 時間アニーリングしたところ、1000 度でアニーリングしたものの方が浅い波状構造を示したものの、第四紀のものほど浅くはなかった。またアニーリングなしのものと試料との比較では、誤差を考えると有意に浅くなったと言えるかどうかははっきりしない結果であった。したがって ART のアニーリングには 1000 度以上の高温が必要である可能性があると考えた。

また試料調整において、ジルコンをテフロンに埋め込んで諸々の実験に供していたが、テフロンが静電気を帯びやすいことが、AFM 観察にマイナスの効果をもたらすことがわかってきた。そこでスライドガラスへの樹脂による貼り付けなどの埋め込み法の吟味、エッチング剤の吟味、エッチング温度の吟味を行い、テフロンを利用しない試料調整法を提案した。その結果広く使われている NaOH:KOH=1:1 共融液より低温でエッチングが可能な KOH:NaOH:LiOH=14:6:1 共融液を利用すれば、スライドガラスに通常の樹脂で固定したジルコンのエッチングが可能であることがわかった。

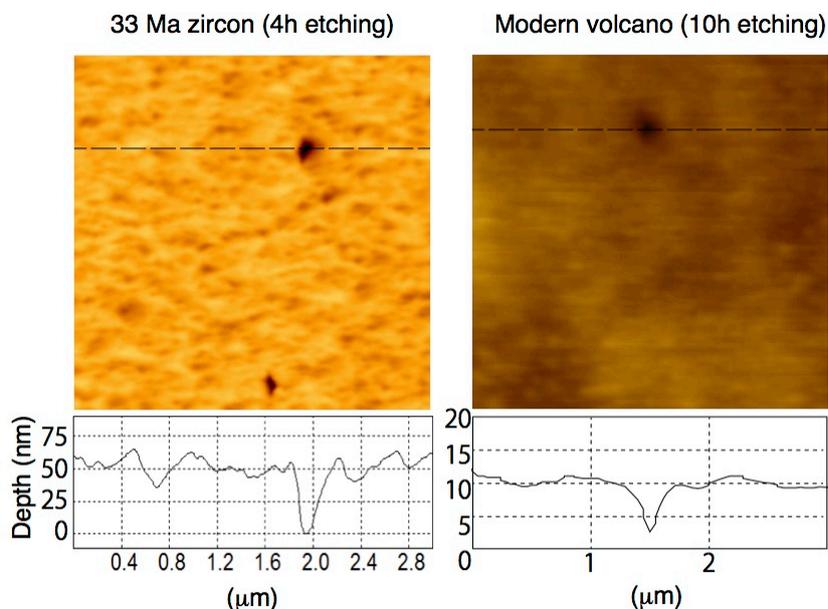


図 1. 古いジルコンと新しいジルコンの原子間力顕微鏡観察結果の例( $3\mu\text{m}$  四方)。古いジルコンの深くぼみはフィッシュトラックである、表層に多量にある浅いくぼみがアルファリコイルトラックと考えられる。一方若いジルコンのくぼみはアルファリコイルトラックだと思われる。それ以外の場所では表層は平滑である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 早坂 怜・長谷部徳子・松木篤・福間剛士・田村明弘	4. 巻 31
2. 論文標題 原子間力顕微鏡を用いたジルコンの リコイルトラック年代測定	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 フィッション・トラック ニュースレター	6. 最初と最後の頁 20-22
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 早坂 怜・長谷部徳子・松木篤・福間剛士・田村明弘	4. 巻 30
2. 論文標題 原子間力顕微鏡によるジルコンの リコイルトラックの観察	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 フィッション・トラック ニュースレター	6. 最初と最後の頁 20-21
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 早坂 怜・長谷部徳子・松木篤・福間剛士・田村明弘	4. 巻 29
2. 論文標題 原子間力顕微鏡による入戸火砕流ジルコンの観察	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 フィッション・トラック ニュースレター	6. 最初と最後の頁 16-19
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Noriko Hasebe, Rei Hayasaka, Akihiro Tamura, Ayumi Kozaka, Atsushi Matsuki
2. 発表標題 Attempt to date zircon by alpha recoil track observation
3. 学会等名 Thermo2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷部 徳子、早坂 怜、小坂 明弓、松木 篤
2. 発表標題 ジルコン リコイル年代測定に向けた取り組み
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2018年大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 早坂怜・長谷部徳子・長谷部徳子・松木篤・福間剛士・田村明弘
2. 発表標題 原子間力顕微鏡を用いたジルコンの リコイルトラック年代測定
3. 学会等名 第34 回ESR 応用計測研究会・2017 年度ルミネッセンス年代測定研究会・第42 回フィッション・トラック研究会合同研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hayasaka R., Hasebe N., Matsuki A., Fukuma T., Tamura A.
2. 発表標題 Atomic force microscope observation for establishing Alpha Recoil Track method on zircon
3. 学会等名 The 14th International Workshop on Present Earth Surface Processes and Long-Term Environmental Changes in East Eurasia (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 早坂怜・長谷部徳子・松木篤・福間剛士・田村明弘
2. 発表標題 原子間力顕微鏡を用いたジルコンにおけるアルファリコイルトラック法確立に向けた観察
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2016年大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 早坂 怜・長谷部 徳子・松木 篤・福間 剛士・田村 明弘
2. 発表標題 第四紀火山岩の リコイルトラック年代測定
3. 学会等名 第33 回ESR 応用計測研究会・2016 年度ルミネッセンス年代測定研究会・第41 回フィッション・トラック研究会合同研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Rei Hayasaka, Noriko Hasebe, Atsushi Matsuki, Takeshi Fukuma, Akihiro Tamura
2. 発表標題 Observation of zircon by atomic force microscope for establishing alpha recoil track method
3. 学会等名 13th East Eurasia International Workshop (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 小山 博晃・長谷部 徳子
2. 発表標題 ジルコンの薄片エッチングをめざした試み
3. 学会等名 第36 回ESR 応用計測研究会・2019年度ルミネッセンス年代測定研究会・第44回フィッション・トラック研究会合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroaki Koyama, Noriko Hasebe
2. 発表標題 Thin section etching of zircon for micro thermochronology by fission track method: A trial
3. 学会等名 JpGU-AGU 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

長谷部研究室  
<http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/chronology/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----