

若い火山岩の高確度年代測定 -K-Ar 感度法 -

柳 善榮¹⁾・渡辺 梓¹⁾・兵藤 博信¹⁾・板谷 徹丸¹⁾

要旨 本小論は若い火山岩試料の代表的年代測定例を研究史に沿って紹介するとともに歴史溶岩のアルゴン同位体比分析によって初期アルゴン同位体比が大気から質量分別していることを示した。それは伝統的な K-Ar 年代測定法で得られる年代は意味を持たないことを示しているので質量分別作用を経験した火山岩の K-Ar 年代測定法を述べた。その後、2 分子拡散モデルを用いて質量分別作用における質量分別式を導くとともに、それを K-Ar 感度法による年代算出式に導入することを提案した。さらに、既存の単検出器型質量分析計及び関連装置を用いて感度法によるアルゴン同位体比測定法を述べ、具体的に質量分別作用を経験した火山岩の放射起源アルゴン量を導く計算式及び誤差算出式を提出した。

キーワード: K-Ar 年代測定法, 感度法, 第四紀, 火山岩

1. はじめに

K-Ar 年代測定法は 1950 年代中頃には実用化された (Wasserburg and Hayden, 1955)。それ以来、この方法は様々な時代の様々な変成岩類や火成岩類の地質・岩石学及び年代学に適用されてきている。放射性核種 ^{40}K の半減期が 12.5 億年と長いことから娘元素が十分に蓄積されていない若い火山岩類へこの手法を適用するには微量放射起源 ^{40}Ar の定量分析技術に格段の発展が待たれた。それでも、1960 年代の中頃には完新世の火山岩類にも適用されその有効性が議論された (Evernden and Courtis, 1965; Dalrymple, 1967)。その後、炭素 14 法との手法間比較をしつつ K-Ar 年代測定法の限界にチャレンジした研究例 (Gillot and Cornette, 1986) では 4 千年前までの測定が可能であることもわかってきた。しかし、彼らの K-Ar 法や $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法は放射起源 ^{40}Ar の算出に初期アルゴン同

位体比を大気値 ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.5$) とする“伝統的 (conventional)”手法であった。その仮定が成り立たない場合、得られる年代は意味を持たないことになる (Dalrymple, 1969)。実際に不一致年代が多く見られ、火山岩の形成などの様々な問題も提起され、新たな解析方法を考案する必要性が生じていた (板谷・長尾, 1988; 板谷・岡田, 1995)。

上の問題を検討する方法のひとつとして K-Ar 感度法がある (高岡, 1989, 高岡ほか, 1989)。高岡 (1989) 以来、主に日本の研究者は初期アルゴン同位体比異常を持つ火山岩を意識して研究を行ってきた (Itaya *et al.*, 1989; 松本ほか, 1989; Matsumoto *et al.*, 1989; Matsumoto and Kobayashi, 1995)。特に、Matsumoto and Kobayashi (1995) は御岳火山体から系統的に採集した火山岩に対して K-Ar 感度法を適用し、初期アルゴン同位体比異常を持つ場合の補正を行った。その結果は若い火山岩の K-Ar 感度法の威力を見せつけ

た。筆者等も K-Ar 感度法を若い火山岩に適用するためにトリプルコレクター搭載の新型質量分析計の開発を試みた(板谷・岡田, 1995)が、未だ、完成に至っていない。一方、K-Ar 感度法を用いた100万年より若い火山岩の年代測定が熱望されていることから、ここではスパイク ^{38}Ar を用いた経験のない既存のシングルコレクター搭載の質量分析計を使ってシステムを構築する方法を考察する。

本小論は K-Ar 感度法に焦点をあてその原理と測定法を述べる。若い火山岩試料の代表的年代測定例を研究史に沿って紹介する過程で、火山岩のアルゴン同位体が大気アルゴンのそれから質量分別作用を受けている可能性に着目する。そこで、質量分別作用を2分子拡散モデルを用いて質量分別式を導くとともに、それを K-Ar 感度法による年代算出式に導入する。

2. K-Ar 法の原理

天然に存在するカリウムには ^{39}K , ^{40}K , ^{41}K の3つの同位体があり、そのうち ^{40}K が半減期 12.5 億年の放射性同位元素である。岩石・鉱物中に含まれる ^{40}K の 89.52% が β 壊変により ^{40}Ca 、残り 10.48% が電子捕獲により ^{40}Ar にかわる。それぞれの壊変定数を λ_β , λ_e とすると時間の関数である ^{40}K と ^{40}Ar の原子数は閉鎖系において二つの微分方程式で表される。

$$d[^{40}\text{K}]/dt = -(\lambda_e + \lambda_\beta)[^{40}\text{K}] \quad (1)$$

$$d[^{40}\text{Ar}]/dt = \lambda_e[^{40}\text{K}] \quad (2)$$

初期条件 $t=0$ の時、 $^{40}\text{Ar}_0=0$ とおいて、これらの方程式を解くと次のような年代算出式が導かれる(ただし、K-Ar 年代測定法では単純に $^{40}\text{Ar}_0=0$ とはならない)。

$$t = \frac{1}{\lambda_e + \lambda_\beta} \ln \left(1 + \frac{\lambda_e + \lambda_\beta}{\lambda_e} \cdot \frac{[^{40}\text{Ar}]_p}{[^{40}\text{K}]_p} \right) \quad (3)$$

$[^{40}\text{Ar}]_p$ と $[^{40}\text{K}]_p$ とは現在の ^{40}Ar および ^{40}K の原子数をそれぞれ表している。従って現在の ^{40}Ar と ^{40}K を定量分析することにより測定に供する試料の形成時 $t=0$ から現在までの時間 $t=T$ が算出される。 ^{40}Ar の定量は ^{38}Ar をトレーサーとして用いた同位体希釈法により質量分析計を使用して測定されるのが一般的 (Itaya *et al.*, 1991) であるが本小論では感度法を用いる(後述)。 ^{40}K については、まず試料中の K 含有量を蛍光光度法(または原子吸光法)により求め、自然界における $^{40}\text{K}/\text{K}=0.0001167$ (原子比) の値を用いて

算出する(長尾ほか, 1984; Itaya *et al.*, 1996)。

地質学分野では岩石・鉱物中の特定の元素や同位体の量を原子数で表現する習慣がないのでカリウムについては“重量%”を、アルゴンについてはガス体なので“ 10^{-8}ccSTP/g (試料 1g 中に存在するアルゴンの標準状態における体積)”という単位を使うことにしている。壊変定数は現在 $\lambda_e=0.581 \times 10^{-10}/\text{y}$, $\lambda_\beta=4.963 \times 10^{-10}/\text{y}$ が勧められている (Steiger and Jäger, 1977) ので年代算出式 (3) を整理すると次式となる。

$$t(\text{Ma}) = 1804 \ln \left(1 + 1.428 \times 10^{-4} \times \frac{[^{40}\text{Ar}^R](10^{-8}\text{ccSTP/g})}{[\text{K}](\text{wt.}\%)} \right) \quad (4)$$

100 万年より若い火山岩を取り扱う場合は年代算出式は次式のように近似される (cf. 長尾ほか, 1984)。

$$t(\text{ka}) = 258 [^{40}\text{Ar}^R]/[\text{K}] \quad (5)$$

(4) と (5) 式における $[^{40}\text{Ar}^R]$ は放射起源の ^{40}Ar を意味している。火山岩中には3つのアルゴン同位体 ^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar が必ず存在する。この内 ^{36}Ar と ^{38}Ar は放射起源ではないので大気アルゴンが混入したものと仮定する。つまり、大気アルゴンと放射起源 ^{40}Ar との2種類の混合状態を考える訳である。火山岩中の ^{36}Ar と ^{40}Ar の量をそれぞれ $[^{36}\text{Ar}^S]$ と $[^{40}\text{Ar}^S]$ とすると“伝統的 (conventional)”手法では放射起源 ^{40}Ar ($^{40}\text{Ar}^R$) の量は次式を使って算出する。

$$[^{40}\text{Ar}^R] = [^{40}\text{Ar}^S] - 295.5 [^{36}\text{Ar}^S] \quad (6)$$

(5) と (6) 式における誤差 Δt と $\Delta [^{40}\text{Ar}^R]$ は誤差伝搬の式 (脚注1) から次のように導かれる。

$$\Delta t = 258 \frac{[^{40}\text{Ar}^R]}{[\text{K}]} \left\{ \left(\frac{\Delta [^{40}\text{Ar}^R]}{[^{40}\text{Ar}^R]} \right)^2 + \left(\frac{\Delta [\text{K}]}{[\text{K}]} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (7)$$

$$\Delta [^{40}\text{Ar}^R] = \{ [^{40}\text{Ar}^S]^2 + 295.5^2 \Delta [^{36}\text{Ar}^S]^2 \}^{1/2} \quad (8)$$

ここで $\Delta [\text{K}]/[\text{K}]$ は習熟によって 0.05 (5%) 以下にすることは容易である。特に注意深く測定すれば 1% 程度まで下げることができる。 $\Delta [^{40}\text{Ar}^R]/[^{40}\text{Ar}^R]$ 項は若い火山岩の K-Ar 年代測定において最も重要な位置を占めてくる。これはアルゴンを定量するとき使用する質量分析計の精度に依存し、また分析技術にも関係している。ごく微量のアルゴン分析技術が格段に進歩している現在、火山岩自身が持っている“特性”あるいはそのばらつきが年代測定の分析精度ばかりでなく年代値そのものの絶対確度に大きな影響を与えていると言っても過言ではない。火山岩類が形成された時点におけるそれ自身が持っている初期アルゴン量や

脚注1 $z=F(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ における Δz は次式で与えられる。
 $\Delta z^2 = (\partial z/\partial x_1)^2 \Delta x_1^2 + (\partial z/\partial x_2)^2 \Delta x_2^2 + (\partial z/\partial x_3)^2 \Delta x_3^2 + \dots + (\partial z/\partial x_n)^2 \Delta x_n^2$

同位体比にはそれぞれの成因により多様性があるらしいことは理解されてきている。その多様性が“特性”を形成していると言える。それについては後の項で詳しく述べる。

3. “伝統的”手法の問題点

上に述べた“伝統的”な K-Ar 年代計算法にはもっと深刻な別の問題がある。それは年代が比較的若い試料について初期アルゴン同位体比が大気のものでありと仮定して放射起源 ^{40}Ar を算出する方法の限界である。歴史上噴火活動時期の分かっている溶岩の分析から、冷却固結した段階で火山噴出物が保持しているアルゴン同位体比が大気のもので異なる場合があることが明らかにされた (Dalrymple, 1969)。初期アルゴン同位体比に異常 (分析精度が向上した現在では普通と思われる同位体比異常であるがここでは単に大気からのズレがあることを意味する) がある場合は上述の“伝統的”な K-Ar 年代計算法は全く意味を持たないことになる。初期アルゴン同位体比の大気からのズレが正の場合を過剰 ^{40}Ar が存在すると言う。結果として、現在噴火したにもかかわらず過去に噴火したような見かけの年代を示すことになる (脚注 2)。火山の噴火活動とは、マントルで生じたマグマが上昇し、さらに地殻内を通過し地表に到達する活動である。この時、マグマが持っているアルゴン同位体比の大気からのズレは正で“過剰 ^{40}Ar ”を持つはずである。その原因は、マントルや地殻内では ^{40}K から壊変した ^{40}Ar が脱ガスされないまま存在し、普通は過剰 ^{40}Ar 状態にあるからである (cf. Nagao and Takahashi, 1993)。マグマ中のアルゴンが周囲に拡散することを想定したとしても、そのとき生じる質量分別効果は同位体比をさらに“過剰 ^{40}Ar ”とする方向に働く。それにも関わらず、実際には多くの火山岩類は大気と同じ同位体比を持つことがわかっている。そこで地表に現れたマグマが脱ガス過程を経ながらも大気アルゴンと同位体平衡を形成すると考えられてきた。しかしながら、大気からのズレが負の場合も存在することが分析精度の向上で分かってきた。この場合、見かけの年代は負 (未来) を与える。このことは噴出火山岩類が冷却固結する過程でその同位体比が大気との平衡を常に形成するとす

る考えが誤りであることを示唆している。この種の例は特異でありマグマの発生から噴火までの過程が異常であるとする考えも模索されたが、測定例が増えるとともに、特異ではなく、島弧の火山岩類には普通に見られ (板谷・長尾, 1988; Itaya *et al.*, 1989; 松本ほか, 1989)、最近では Intraplate 型の火山岩にも見られることが分かって来た (Nakai *et al.*, 1993)。大気からのズレが負の場合は、アルゴン同位体比が大気からの質量分別をしているらしいことも分かってきた (Krummenacher, 1970; Kaneoka, 1980; Itaya *et al.*, 1989; 松本ほか, 1989)。歴史上噴火活動の記録がある火山岩類の初期アルゴン同位体比が大気からのズレを持つ事実は、過去の噴出岩類にも同様に、この種の異常を持つ場合があることを示唆している。これらの結果から、若い火山岩類に対する“伝統的”な K-Ar 年代測定法は致命的欠陥を持っていることがクローズアップされた。それでも、K-Ar 法は鮮～更新世の火山岩類に適用され、地質学的研究にかなりの業績を上げているのは取り扱った試料が幸運であったからであろう。

試料が過剰 ^{40}Ar を持つ場合の典型的な例はハワイなどのホットスポット型火山や海嶺等の海底噴火溶岩である (Dalrymple and Moore, 1968; Funkhouser *et al.*, 1968)。島弧型火山のデイサイトや流紋岩等の酸性岩溶岩類の極めて粗粒な石英や斜長石斑晶と大規模噴火による火山灰中の火山ガラスなどの十分に脱ガスしていない試料にしばしば過剰 ^{40}Ar が見られる。この場合は、試料採集と測定のための試料調製の過程でこれらの鉱物・ガラスを選別・除外することで過剰アルゴンの影響をかなりの程度軽減できる (板谷・長尾, 1988)。しかし、一般の火山岩に存在する過剰 ^{40}Ar の判定は難しい。 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法に 2 成分アイソクロン法を適用して $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 初期比を精度よく求められる場合を除き、同じ試料からの複数のフラクションについて年代測定をすることで過剰 ^{40}Ar の存在を検証できたとしても、3 成分 (複数の事象) に対してはその完全な補正法はないのが現状である。今後、検討すべき最重要課題の一つであるが、本小論では過剰 ^{40}Ar 問題はこれ以上取り扱わないことにする。大気アルゴン同位体比からの質量分別作用を経験している試料の場合はその補正が可能である。

4. 質量分別作用を経験した試料の年代測定法と測定例

火山岩のアルゴン同位体が大気アルゴンのそれから質量分別作用を受けている可能性を指摘したのは

脚注 2 ちなみにカリウム濃度の高い岩石、または空気混入率の小さい古い岩石については空気補正の年代値に占める割合が小さいためここでいう同位体比のズレはさほど問題にならない。

Krummenacher (1970) であった。Kaneoka (1980) はそれが希ガス一般に生じるとした。松本ほか (1989) は日本における歴史上噴火の記録のある溶岩類のアルゴン同位体比を細心の注意を払って測定した。その結果、アルゴン同位体は大気値から重い同位体が優勢に減少する方向に質量分別作用をしていることが分かった。このことは質量分別作用がどうして生じるかの成因論やそもそも火山岩の成因にも関係する情報であるがここでは深く立ち入らないことにする。単に質量分別作用を経験した火山岩が過去においても生じていたとして話を進める。

Itaya *et al.* (1984) はこのような質量分別を経験した火山岩の年代測定には独立に $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比を測定する必要性を指摘した。そして、板谷・長尾 (1988) は具体的にその補正方法を提案した。ここでは、その補正方法の概略を述べる。図 1 にはその方法を理解するための補助的な作図をしている。白四角が現在の同位体を示している。その火山岩が過去に質量分別作用を経験して形成されたとすると、そのときから ^{40}K が壊変して生じる ^{40}Ar が逐次蓄積していくため、同位体組成は上に向かって ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比が増加する方向) 変化していくはずである。ここで、 ^{38}Ar と ^{36}Ar は非放射起源アルゴンなのでその比は時間に関係なく不変である。それは現在の火山岩試料の $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比を独立に測定することで図 1 から初期 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比が推定されることを意味する。K-Ar 法の原理の項で述べたように、放射起源のアルゴン量を求めるのに初

生 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比を大気値 295.5 を使った。この場合、その値を使えば負 (未来) の年代を示すことは明らかである。ここではその値を使わずに上に述べた推定値を使えば正しい放射起源の ^{40}Ar が計算される。

質量分別作用を受けたアルゴンを含む火山岩試料の年代測定にはそれ自身が持っている 3 つのアルゴン同位体、 ^{40}Ar 、 ^{38}Ar 、 ^{36}Ar を測定する必要がある。そのために、従来のアルゴン測定のような ^{38}Ar スパイクを用いた同位体希釈法では不可能である。このとき利用する測定法が感度法である (詳しくは後述)。この方法は以前から希ガス研究者が使ってきた方法である。それは、校正された大気中のアルゴンの量及び同位体比を物差しとして質量分析計の安定性の範囲内で試料のアルゴン量及び同位体比を測定する。この方法の最大の特徴は世界共通の誰もが手に入れることができる大気を使うことにある。

高岡ほか (1989) はこの感度法を用いて蔵王火山岩の年代を系統的に測定し、その方法の優れた点を強調した。Matsumoto *et al.*, (1989) と Matsumoto and Kobayashi (1995) は日本の島弧火山岩について、Nakai *et al.* (1993) は中国雲南省西部の Intraplate 型火山岩について、具体的に質量分別作用を受けたアルゴンを含む試料の年代測定を行った。ここに来て、質量分別した火山岩類の確度の高い年代測定方法は確立したと言える。この種の研究はいまのところ日本のみで行われているように見える。日本が最先端を進んでいると言えよう。前述したように質量分別を経験した火山岩類の年代測定には独立に $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比を測定し初期アルゴン同位体比の補正をする必要がある。この過程で分析誤差が大きくなる。したがって、 $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ と $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比の測定誤差をできるだけ小さくする必要がある。

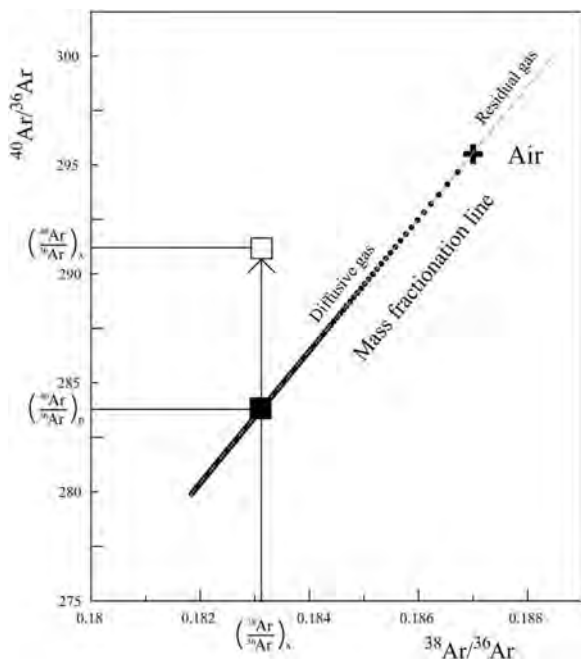


図 1 質量分別線。初生アルゴン同位体比の質量分別補正については本文参照。

5. 質量分別作用の数理的取り扱い

2 種類の質量の異なる不活性元素同位体 (他の元素との反応に乏しい) が存在する系があるとき、その系から元素が拡散する場合は軽い同位体元素が優勢に拡散していく。従って、残った系には重い同位体元素が濃集することになる。このときの残った系における重い同位体濃集ファクター R に対して Aston (1933) は 2 分子モデルを用いて次の (9) 式を与えた。

$$R = \frac{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)_r}{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)_u} = \frac{m_2 + m_1}{m_2 - m_1} \sqrt{\frac{V_u}{V_r}} = F^{-(m_2 - m_1)/(m_2 + m_1)} \quad (9)$$

m : 同位体の質量 [m₂ > m₁]
 n : 原子数 (モル数)
 f : V_r/V_o (V_o: 初期の体積 V_r: 拡散後の残った体積)

一方, Kaneoka (1994) は拡散先でのファクター R' に対して次の近似式 (10) を与えた.

$$R' = \frac{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)_d}{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)_o} = \frac{1-RF}{1-F} \quad (10)$$

我々は (10) 式を用いて, ³⁸Ar/³⁶Ar 比と ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比の関係を導いた. それには先ず二つの R' を考える.

$$R'_{40/38} = \frac{\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}}\right)_d}{\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}}\right)_o} \quad R'_{40/36} = \frac{\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_d}{\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_o}$$

上の二式から ³⁸Ar/³⁶Ar 比と F の関係式を導くと式 (11) となる.

$$\frac{R'_{40/36}}{R'_{40/38}} = \frac{\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_d}{\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}}\right)_o} = \frac{\left(\frac{^{36}\text{Ar}_o}{^{36}\text{Ar}_d}\right)}{\left(\frac{^{38}\text{Ar}_o}{^{38}\text{Ar}_d}\right)} = \frac{^{36}\text{Ar}_o \cdot ^{38}\text{Ar}_d}{^{38}\text{Ar}_o \cdot ^{36}\text{Ar}_d} = \left(\frac{^{36}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}}\right)_o \cdot \left(\frac{^{38}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_d$$

$$\left(\frac{^{36}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}}\right)_o \cdot \left(\frac{^{38}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_d = \frac{1-R_{40/36}F}{1-F} = \frac{1-F^{-(40-36)/(40+36)} \cdot F}{1-F^{-(40-38)/(40+38)} \cdot F} = \frac{1-F^{0.947}}{1-F^{0.974}}$$

$$\left(\frac{^{38}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_d = \frac{1-F^{0.947}}{1-F^{0.974}} \times \left(\frac{^{38}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_o \quad (11)$$

⁴⁰Ar/³⁶Ar 比と F の関係式は式 (12) となる.

$$\frac{\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_d}{\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_o} = \frac{1-RF}{1-F} = \frac{1-F^{0.947}}{1-F}$$

$$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_d = \frac{1-F^{0.947}}{1-F} \times \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_o \quad (12)$$

(11) 式と (12) 式から分かるように ³⁸Ar/³⁶Ar 比と ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比はそれぞれ F の関数である. それぞれに適当な F を与え ³⁸Ar/³⁶Ar 比と ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比を計算した結果の一部を表 1 に示す. 多くの ³⁸Ar/³⁶Ar 比と ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比のデータセットから最小自乗法を用いて, 一次式と二次式の近似式を導いた. その結果が次のようになる.

$$y = 3032x - 271.3 \quad (13)$$

$$y = -1322x^2 + 3518x - 316.1 \quad (14)$$

x は ³⁸Ar/³⁶Ar 比であり, y は ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比である. 表 1 の ³⁸Ar/³⁶Ar 比を式 (13) と (14) に与えて得た ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比も示してある. その結果は一次式より二次式から得られる ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比の方が良い近似値であることが分かる. もし質量分別線の式を選ぶとすると二次の近似式 (14) を選択すべきであろう.

表 1 代表的 F 値に対する ³⁸Ar/³⁶Ar 比と ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比. 表の ³⁸Ar/³⁶Ar 比を式 (13) と (14) に与えて得た ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比も示してある.

F	(³⁸ Ar/ ³⁶ Ar) _d	(⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar) _d	一次式	二次式
0.999	0.18182	279.85	279.97	279.84
0.99	0.18184	279.92	280.04	279.90
0.9	0.18207	280.61	280.74	280.60
0.8	0.18235	281.44	281.57	281.43
0.7	0.18264	282.34	282.48	282.34
0.6	0.18297	283.34	283.47	283.34
0.5	0.18334	284.44	284.58	284.44
0.4	0.18375	285.70	285.83	285.70
0.3	0.18423	287.16	287.29	287.15
0.2	0.18481	288.92	289.05	288.91
0.1	0.18558	291.24	291.36	291.23
0.01	0.18672	294.67	294.83	294.68
0.001	0.18695	295.37	295.54	295.40

6. 感度法によるアルゴン測定

同位体比の分析精度の向上で最も有効な方法はマルチコレクターによる全ての同位体の同時分析である。このために3つのアルゴン同位体を同時に分析するトリプルコレクターを搭載した新型質量分析計の開発を岡山理科大学で進めた (Okada *et al.*, 1992 ; 板谷・岡田, 1995)。しかし、様々なトラブルが発生し開発は中断している。一方、近年になりマルチコレクター搭載の希ガス用質量分析計は企業ベースで開発されてきている (Ott, 2008)。将来、再度トリプルコレクター搭載質量分析計の開発を再開するかも知れないが、本小論では既存の単検出器型質量分析計及び関連装置を用いて感度法を構築することにする。

既存の装置は微量試料あるいは鉱物の微小領域の希ガス測定の目的をも持っているため、試料の加熱とガス抽出にはレーザー照射方式を採用している (図2)。レーザー照射方式では、レーザーによる試料のみを加熱することができるので、通電加熱型の炉を用いるより格段にブランクを下げる長所を持っている。そのために、試料の量を格段に減らすことができるとともに、ガス精製系も格段に小さくできる。むしろ、そのような目的のためにレーザー照射方式を採用した面もある。この方式では、火山岩から分離した斑晶鉱物粒や石基の微量でアルゴン測定が可

能である。火山岩を構成する斑晶鉱物や石基間で同位体非平衡がある場合等の検討ができるので、年代測定の信頼度をより高めることが可能となる。レーザーの安定性、試料自身の温度に対する放射率安定性が確保できればレーザー加熱時の試料温度は200℃から1,500℃までを相対精度±2℃以内で制御できる (兵藤ほか, 1993)。各鉱物の温度放射率特性を把握することによる温度の絶対精度の向上と測定温度範囲の拡大が今後に残された課題である。

若い火山岩のK-Ar年代測定ではアルゴンの定量分析に感度法を用いるのが最良であることは上で述べた。既存希ガス質量分析計を用いた感度法を以下に述べる。

原理の項で述べたように、測定試料の放射起源アルゴン量を見積る式を変形したのが次式である。

$$[{}^{40}\text{Ar}^{\text{R}}] = \{({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{x}} - ({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{p}}\} \cdot [{}^{36}\text{Ar}^{\text{X}}] \quad (15)$$

この場合の $({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{x}}$ は試料のアルゴン同位体比である。質量分析計のような測定では個々の同位体の絶対量より同位対比を決定するほうが格段に精度高くなる特徴がある。式を変形する過程で絶対量の項をできるだけ減らす工夫をした理由はそこにある。 $[{}^{36}\text{Ar}^{\text{X}}]$ は試料 ${}^{36}\text{Ar}$ の絶対量を示している (年代測定には必ずリファレンスとなるアルゴン同位体の絶対量を定めることが必要である。この場合は ${}^{36}\text{Ar}$ をリファレンスとしてその量を求めることになる。 ${}^{40}\text{Ar}$ をリ

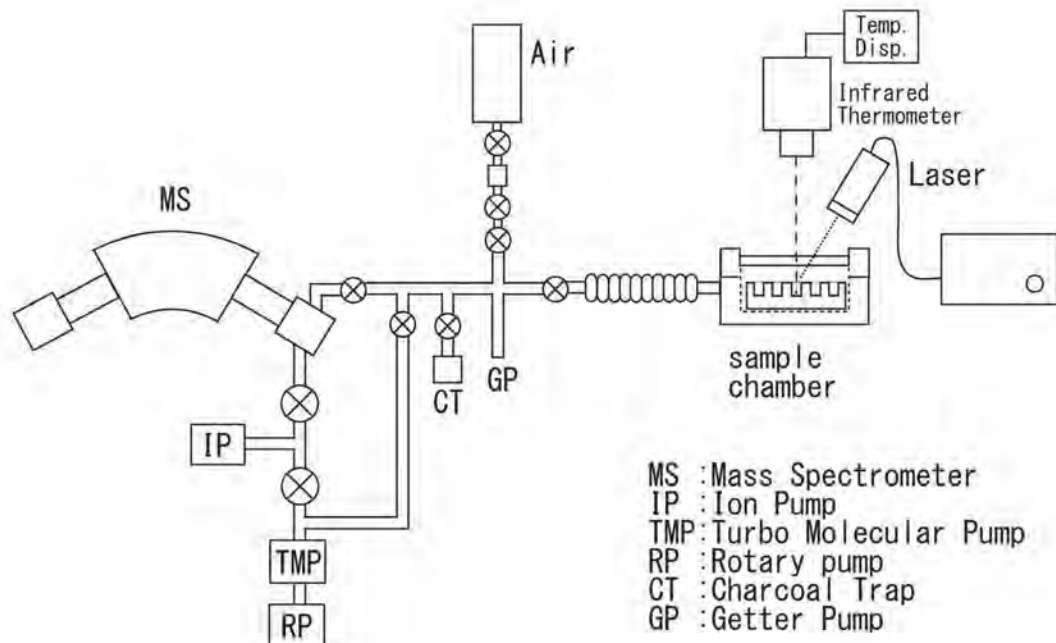


図2 質量分析装置の概略。

ファレンスにとってもよいが計算式が変わってくる)。 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_p$ は初生アルゴン同位体比である。この値は独立に試料の $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_x$ 比を測定することで近似式 (14) から得られる。しかし、我々は装置をコントロールしているパソコンの年代算出式に新たなプログラムを追加してより正しい $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_p$ を推定することにしている。それは (11) 式の左辺に測定された $(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_x$ 比を代入し、適当な F 値を与え、左辺と右辺が等しくなる F 値を探す。その F 値を (12) 式に代入し、 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_d$ を計算しそれを $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_p$ とする。このように (15) 式を用いて放射起源アルゴン量が計算されれば、前述した (5) 式に代入することで年代が算出される。

ここで問題になるのは感度法で試料中の ^{36}Ar 絶対量を見積ることである。図 2 で見られる標準ガスタンクには校正された大気が準備されている。その一部をバルブの操作でガスピペットにとり精製した後でその大気アルゴンの同位体比を質量分析計で測定する。それは試料ガスの同位体補正をするためである (Itaya *et al.*, 1991)。また、リファレンスとなる ^{36}Ar の強度を測定する。その時の強度 $I_{36A}(A)$ と標準ガス中の ^{36}Ar の絶対量 $An(\text{ccSTP})$ から質量分析計の感度 $S_{36A}(A/\text{ccSTP})$ を以下の式を使って見積る。

$$S_{36A}(A/\text{ccSTP}) = I_{36A}(A)/An(\text{ccSTP}) \quad (16)$$

次に、試料から抽出したアルゴンガスの同位体比 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}, ^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})$ とリファレンスとした ^{36}Ar の強度 $I_{36X}(A)$ を測定する。 ^{36}Ar の絶対量 $[^{36}\text{Ar}^X](\text{ccSTP/g})$ は次式で得られる。

$$[^{36}\text{Ar}^X](\text{ccSTP/g}) = I_{36X}(A)/S_{36A}(A/\text{ccSTP})/W(g) \quad (17)$$

ここで、W は試料の重量である。

今迄に繰り返し述べてきたように、若い地質試料の年代測定ではアルゴン同位体比測定精度が重要である。例えば、(15) 式の誤差は次のようになる。

$$\left(\frac{\Delta\left[\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right]}{\left[\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right]}\right)^2 = \left(\frac{\Delta\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_x}{\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_x - \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\left[\frac{^{36}\text{Ar}^X}{^{36}\text{Ar}^X}\right]}{\left[\frac{^{36}\text{Ar}^X}{^{36}\text{Ar}^X}\right]}\right)^2 \quad (18)$$

ここでは、簡単のために $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_p$ を定数として扱った。この式で、右辺の第二項は試料の ^{36}Ar 絶対量の測定誤差である。感度法では一般に悪くても 10% 以下である。普通は数%であろう。第一項の分母は同位体比の差である。若い地質試料の場合、この差が非常に小さいことは容易に想像できる。分子の部分ができるだけ小さくしない限り全体の誤差は小さくならな

いことが分かるであろう。つまり、如何に同位体比の分析誤差を小さくするかが若い地質試料の測定に重要かが分かる。

マルチコレクターさえ採用すれば $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法も若い地質試料に十分適用できるかという問題については、著者等是否定的に捉えている。正確な年代を得るには、火山岩試料自身が持っている特有の同位体比異常を検出しその補正法を考えることが先決である。その点から考えると、試料に中性子を照射する $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法は人工的に同位体比異常を作る作業を含む手法である。特に ^{40}Ar が ^{40}K から生成されるので誤差をできるだけ小さくしたい項にさらに誤差を増やす操作を行うことになる。むしろ複雑さを助長するだけであって、マイナス要素が大きすぎると考えられる。最近では $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法を用いて歴史に記録された火山活動年代 (イタリア・ヴェスビオスの AD79 噴火) をサニディン斑晶で試みられている (Renne *et al.*, 1997; Lanphere *et al.*, 2007)。Renne *et al.* (1997) にはアイソクロン法が適用され成功したことが報告されている。しかしこのような方法は一般的でなく、既知の試料に対しての報告はあっても、年代未知試料に対して適用されて成功したという例はほとんど無い。また実用性の面からも巨大サニディンを含む岩石試料がいつも手に入ることはない。このような点から $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 段階加熱法によって得られる同位体相関図 (見かけのアイソクロン) を用いて初生同位体比と年代とを同時に決定する方法は ^{36}Ar 測定の高精度化 (1% 以下) という壁を越えられない限り若い火山岩に適用するのは適当でないと考えている。

若い火山岩の高精度 K-Ar 年代測定を期待するならば、“伝統的”な K-Ar 法を検討、批判する努力をしなければならない。著者等はそれに取り組みつつあるがこの伝統的手法からの逸脱が非常に難しいことを残念ながら自ら体現している。今後、早急に試みなければならないのは歴史溶岩類の構成斑晶鉱物や石基部分のアルゴンのみならず希ガス全般の特徴を明らかにすることであろう。それによってマグマの発生から斑晶鉱物の結晶化を得てマグマの噴出冷却過程におけるアルゴンの挙動が明らかになり、新たにより信頼度の高い K-Ar 法が確立されることであろう。

文献

- Aston, F. W. (1933) Mass-Spectra and Isotopes, London Edward Arnold & Co., 248p.
- Dalrymple, C. B. (1967) Potassium-Argon ages of recent rhyolites of the Mono and Inyo Craters, California. *Earth and Planetary Science Letters*,

- 3, 289-298.
- Dalrymple, C. B. and Moore, J. G. (1968) Argon 40 excess in Submarine pillow basalts from Kilauea volcano, Hawaii. *Science*, **161**, 1132-1135.
- Dalrymple, C. B. (1969) $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ analyses of historical lava flows. *Earth and Planetary Science Letters*, **6**, 47-55.
- Evernden, J. F. and Curtis, G. H. (1965) The potassium-argon dating of Cenozoic rocks in East Africa and Italy. *Current Anthropology*, **6**, 343-364.
- Funkhouser, J. G., Fisher, D. E. and Bonatti, E. (1968) Excess argon in deep-sea rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **5**, 98-100.
- Gillot, P. Y. and Cornette, Y. (1986) The Cassinot technique for potassium-argon dating, precision and accuracy: examples from the late Pleistocene to recent volcanics from southern Italy. *Chemical Geology* (Isotope Geosc. Sect.), **59**, 205-222.
- 兵藤博信・岡田利典・松田高明・板谷徹丸 (1993) レーザーを用いた段階加熱による単結晶鉍物からのアルゴンガスの抽出. 岡山理科大学蒜山研究所研究報告, no. 19, 53-60.
- Itaya, T., Nagao, K., Nishido, H. and Ogata, K. (1984) K-Ar age determination of Late Pleistocene volcanic rocks. *Journal of the Geological Society of Japan*, **90**, 899-909.
- 板谷徹丸・長尾敬介 (1988) 100 万年より若い火山岩の K-Ar 年代測定. 地質学論集, no. 29, 143-161.
- Itaya, T., Okada, T., Onoe, T. and Isshiki, N. (1989) K-Ar ages of the Middle Pliocene Takahara Volcano, central Japan, and argon release processes in cooling lava. *Mass Spectroscopy*, **37**, 365-374.
- Itaya, T., Nagao, K., Inoue, K., Honjou, Y., Okada, T. and Ogata, A. (1991) Argon isotope analysis by a newly developed mass spectrometric system for K-Ar dating. *Mineralogical Journal*, **15**, 203-221.
- 板谷徹丸・岡田利典 (1995) 第四紀研究における K-Ar 法の過去・現在・未来. 第四紀研究, **34**, 249-259.
- Itaya, T., Doi, M. and Ohira, T. (1996) Very low potassium analysis by flame photometry using ultra low blank chemical lines: an application of K-Ar method to ophiolites. *Geochemical Journal*, **30**, 31-39.
- Kaneoka, I. (1980) Rare gas isotopes and mass fractionation; an indicator of gas transport into or from a magma. *Earth and Planetary Science Letters*, **48**, 284-292.
- Kaneoka, I. (1994) The effect of water on noble gas signatures of volcanic materials. In: *Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry* (ed. Matsuda, J), 205-215.
- Krummenacher, D. (1970) Isotopic composition of argon in modern surface volcanic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **8**, 109-117.
- Lanphere, M., Champion, D., Melluso, L., Morra, V., Perrotta, A., Scarpata, C., Tedesco, D. and Calvert, A. (2007) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of the AD79 eruption of Vesuvius, Italy. *Bulletin of Volcanology* **69**, 259-263.
- 松本哲一・宇都浩三・柴田 賢 (1989) 歴史溶岩のアルゴン同位体比 - 若い火山岩の K-Ar 年代測定における初生値補正の重要性 -. 質量分析, **37**, 353-363.
- Matsumoto, A., Uto, K. and Shibata, K. (1989) K-Ar dating by peak comparison method - New technique applicable to rocks younger than 0.5Ma-. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **40**, 565-579.
- Matsumoto, A. and Kobayashi, T. (1995) K-Ar age determination of late Quaternary volcanic rocks using the "mass fractionation correction procedure": application to the Younger Ontake Volcano, central Japan. *Chemical Geology*, **125**, 123-135.
- 長尾敬介・西戸裕嗣・板谷徹丸・緒方惟一 (1984) K-Ar 法による年代測定. 岡山理科大学蒜山研究所研究報告, no. 9, 19-38.
- Nagao, K. and Takahashi, E. (1993) Noble gases in the wedge mantle and lower crust: an inference from the isotopic analyses of mantle xenoliths from Oki-Dogo and Ichinomegata, Japan. *Geochemical Journal*, **27**, 233-244
- Nakai, S-I., Xu, S., Wakita, H., Hujii, N., Nagao, K., Orihashi, Y., Wang, X., Chen, J. and Liao, Z. (1993) K-Ar ages of young volcanic rocks from Tengchong area, western Yunnan, China. *Bulletin of the Volcanological Society of Japan*,

- 38, 167-171.
- Okada, T., Hyodo, H. and Itaya, T. (1992) Argon isotope analysis by newly developed mass spectrometer with triple collectors. 29th IGC (Kyoto) Abstract, 632.
- Ott, U. (2008) Multiple ion Counting for Noble gas Mass Spectrometry. American Geophysical Union Fall meeting 2008, V13A-2078 abstract.
- Renne, P. R., Sharp, W. D., Deino, A. L., Orsi, G. and Civetta, L. (1997) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating into the historical realm: Calibration against Pliny the Younger. *Science*, **277**, 1279-1280.
- Steiger, R. H. and Jäger, E. (1977) Subcommittee on geochronology: convention on the use decay constants in geo and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, **36**, 359-362.
- 高岡宣雄 (1989) 百万年より若い火山岩の K-Ar 年代測定における問題点. 質量分析, **37**, 343-351.
- 高岡宣雄・今野幸一・大場与志男・今田 正 (1989) 蔵王火山溶岩の年代. 地質学雑誌, **95**, 157-170.
- Wasserburg, G. J. and Hayden, R. J. (1955) A40-K40 dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **7**, 51-60.