

## レーザー加熱による $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法 : 拡散実験とアイソクロン分析 Laser heating $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method: Diffusion experiment and isochron analysis

兵藤博信

Hironobu Hyodo

岡山理科大学自然科学研究所

Research Institute of Natural Sciences, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan  
 hyodo@rins.ous.ac.jp

### 1. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法とレーザー加熱

K-Ar 法から派生した  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法とそれにレーザー加熱を応用した場合について解説する (さらに詳しくは兼岡, 1998 や McDougall and Harrison, 1999 の教科書や Kelley, 1995 の総説を参照されたい).  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法は歴史的にみればアイスランドの物理学者 Sigurgeirsson (1962) が最も早い時期に原理の提案をしているらしい (オリジナルはアイスランド語の紀要に書かれている). 放射化用の研究用原子炉が稼働し始めたのが世界中で 1950 年代後半から 60 年代前半であるからハードウェア的部分は準備ができていた. しかし 1964 年デンマークで中性子照射が行われすべての用意が整いながら, omegatron という質量分析計が稼働しなかったため提唱した原理を確認することができなかった.

それとは独立にカリフォルニア大学バークレー校の Reynolds のグループは隕石の Xe-I 分析 (キセノロジー) で日常的に放射化した隕石の全希ガス分析を行っていた. 本来測定する必要のない質量数であるが, 中性子照射を行った隕石試料の質量数 39 の位置に  $^{39}\text{K}$  から生成された  $^{39}\text{Ar}$  が確認され (Merrihue, 1965; Merrihue and Turner, 1966), 今日の  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法の礎が築かれた. 当時はほとんど自動化されていない測定であるから, 全ての質量数を測定する労力はかなりのものである. 隕石と言う貴重な試料から全ての情報をのがさず収集しなければならないという責任感に燃えていたのかもしれない. 残念なことに大学院生だった Merrihue は,  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法の発展をみることなくワシントン山での岩登り中に転落死した. キセノロジーの創始者であり指導教官であった Reynolds は, Merrihue の結果をとり

まとめ論文を書いたにもかかわらずポストドクであった Turner を連名として自身は連名にはなっていない (小嶋, 1973). その後, 希ガスにおいての大家である Reynolds 自身はほとんど  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法の発展にかかわっていない. しかし Reynolds が見込んだとおり今日の  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法のほとんどの基礎 (主に拡散過程による解釈) は Turner によって築かれ, 隕石に関する研究や新しい測定法の開発など彼の活躍は今日まで続いている.

K-Ar 法に較べて  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法が有利になった点の一つに段階加熱が適用できるようになったことがある. 試料中のアルゴンの分布が分析できるようになったのである. 段階加熱法はそれまで希ガス分析などに用いられてきたが, 1970 年代に入って  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  段階加熱法が地球や宇宙の試料に対する応用面で多用されるようになり, 今日の発展がみられるようになった. これは月の試料が持ち帰られ始めた時期とも連動している. また Dodson (1973) によって提唱された閉止温度の解釈で, 鉱物中のアルゴン拡散の理解がすすみ, 応用面では巨大岩体や広域変成帯の熱史解析が Berger and York (1981) を始めとして行われるようになった. それに伴い異なる鉱物間や他の同位体 (U-Pb, Rb/Sr 等) を用いた年代との微妙な「ずれ」が閉止温度によって異なること (Hart, 1964) がより深く理解されるようになり, 手法・鉱物間を越えて閉止温度の基本概念の確立に寄与した.

このころの段階加熱法は電磁誘導炉カリンドバーク炉を用いて段階的に加熱し, ガラス容器にそれぞれの温度のガス試料を別々に分けとり, 後日測定する方法かタンタル炉を用いて連続的に加熱・測定を繰り返すという方法がとられた. 加熱には 1 時間ほど要した. タンタル炉を用いると

加熱・測定がほとんど休み無く連続し、加熱ステップを 10 段階も設定すると殺人的スケジュールになっていたはずである。またガラス容器を用いる場合、白鳥の首と呼ばれる繊細なガラス細工とガラスツリーとの接合が段階の数だけ必要になり、実験者はガラス細工の達人になるか専任の技官を雇うかの選択を迫られたはずである。その際でも加熱スケジュールはタンタル炉と変わらない。後に自動化が進むまでは手動による測定の労力は段階加熱の数に比例するどころでなくそれ以上であった。

岩石の組織を識別して年代測定を行う全く別の発想によるレーザー加熱法が 1967 年に導入された。Megrué (1967) がごくわずかな試料から希ガスを抽出する方法の一つとしてパルス発振型ルビーレーザーを採用した。しかし当時の希ガス分析装置の真空度、バックグラウンドや感度の点で測定としては困難を極めたはずである。レーザー法は K-Ar 法では別に行わなければならなかった K 分析が同一の試料から同時に可能になった  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法の特徴を活かして適用され (Megrué, 1973)、微小部分分析の可能性が具体化され、さらなる発展が期待された。タンタル炉などの加熱炉を使う実験と異なり鉍物のみを加熱するので金属や石英ガラスから出るバックグラウンド (ブランク) が極端に低減され、微量の測定に適していた。その流れを受けてニューヨーク州立大の Schaeffer *et al.* (1977) が、改善を加えようと試みたが、後述する感度が障害となって思うような結果につながらなかった。一方 York らは試料の加熱にレーザーの採用をきめ、適当なパルスレーザーの機種を選定していたが思うようなものが見つからず、結局ビームサイズは 50 ミクロン程度まで調節できる可視光 (アルゴンイオン) 連続レーザーを手に入れた。実はこれが幸いした。York らは MS10 というファラデーカップだけの二次電子増倍管もついていない小さな質量分析計を使っていた。MS10 はサイズが小さいので分解能はさほど良くはないが感度は良い機種であった。レーザーを使った分析の利点はビームを絞り込むことにより小さな領域を分析できることである反面、試料の絶対量が極端に少なくなる (100 分の 1 から 10000 分の 1)。試料は 3 次元であるから平面サイズが 10 分の 1 になると仮に同じ厚さ (深さ) としても量は 100 分の 1 になる。二次電子増倍管を装備した高感度で分解能の良い質量分析計はサイズが大きくなるのが普通である。質量分析計の内容積が大きくなると試料のガス分圧 (試料の濃度) が下がるので感度は高いものが要求される。すなわち感度・分解能を増加させようと質量分析計の容積を大きくした場合、感度の増加率が容積の増加率をかなり上回っていないと期待するほどの効果が望めない。このことは逆に感度が少々悪くても内容積の小さい質量分析計に有利に働くことを意味する。それまでの実験は感度の問題が克服できずに信頼性の低い値を得ていたのである。こうして偶然にも小さい体積の質量分析計と連続レーザーを使い、レーザービームを絞らずにやや大きめに設定 (defocus) し、数百ミクロン程度の試料サイズが測定するには微量すぎたパルスレーザーの場合の数百~数千倍となって、信頼性のある結果が得られ始めた。ただし、試料として最初に選ばれ

たのが変成岩にせよスレートだったという点は、奇妙ではある (York *et al.*, 1981)。

連続レーザーの採用により、それまで加熱炉を使用しなければならなかった標準試料やカルシウム塩等の分析がバルク分析用の加熱炉を用いずにレーザー系だけでできるようになり、また  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法の大きな特徴である段階加熱も可能になった。同時に実験を行う者は、殺人的な加熱スケジュールから解放されることになった。これはレーザー技術の発達だけによるものでなく超高真空技術・真空用材料・小型 PC (OS も含む) の発達・GPIB 装備の計測器とその標準化・プログラム言語・ソフトウェアの発達など全般的な技術の発達に依存する部分が多い。しかし手動で測定するときに使っていたお払い箱になった高感度のアナログ測定機が必ずしも劣っているということではなく、むしろ高感度を少し犠牲にするのと引き替えに PC による多量のデータ処理で精度を向上させる統計技術が可能になったおかげである。ともすると先鋭化した技術ばかりに目がいきがちではあるが、高度化技術は変化に脆く、安定性・頑丈さ (robustness)・セキュリティはむしろ単純な機器の方が高い場合があるということも注意すべきである。ノイズの多い信号を統計的に処理するより、1 桁感度のよいアナログ機器の方が S/N 比に関していえばはるかに優れている。

近年では、質量分析計の感度の改良、真空システムの改善などが進み、パルスレーザーを使って直径 20 ミクロン (深さ 50 ミクロン) 以下でも信頼の置ける年代が得られるようになった (例えば, Kelley, 1995 ; 兵藤・板谷, 2004)。測定可能な年代の限界はほとんどの場合、空気混入率の割合で決まる。紫外域パルスレーザーの加工精度は 5 ミクロン以下になってイオンプローブと同程度かそれ以上の空間分解能はあるが感度が追いついていないことがある (例えば, Sherlock *et al.*, 2005)。

前述したようにレーザー加熱には二つの全く違ったタイプのレーザーが使用できる。パルスレーザーは空間的分布を明らかにするのに有効である。岩石薄片を電子マイクロプローブ (EMP) で分析した後、組成の変化、隣り合う鉍物との関係を注意しながら、測定することができる。鉍物同士に特殊な構造的な前後関係がある場合や結晶成長の累帯構造を持つ場合などに有効である。また組成や形状の違いから起源が異なると考えられる鉍物の年代の同定に適用できる。ただしこれらの物性の違いが必ずしも年代の違いを意味するのではないことに注意せねばならない。周囲の温度が閉止温度以上に上昇したり、岩石全体が熱水による影響を受けた場合などでは岩石系全体がリセットを受けているため判別ができない場合もある。一方、熱水のチャンネルがきわめて局所的なものであれば、二つの事象の年代を区別するのが可能になる場合もある。

連続レーザーは標準年代試料やカルシウム塩等のやや大きめの試料の溶融や段階加熱を行うのに適している。ところが連続レーザー加熱を導入したほとんどの  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年代研究室では、温度測定どころか段階加熱もしていないところが多い。実はちょっとした工夫 (兵藤ほか, 1993 ; 兵藤

ほか, 1995) で測定できるのだが, 段階加熱はバルク測定で行い, レーザー加熱は時間をかせいで統計で処理するといった方法が世界的には主流になっている. むしろバルク加熱炉を置き換えたはずの連続レーザーの応用でせっかくの利点をいかさず省力化・迅速化のみとらえている研究室が多いのは残念である.

## 2. 試料準備・実験

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法の年代計算は K-Ar 法の年代式 (1) から導かれる.

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( 1 + \frac{\lambda}{\lambda_e} \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{40}\text{K}} \right) \quad (1)$$

ここで  ${}^{40}\text{Ar}^*$  は放射起源の  ${}^{40}\text{Ar}$  を示す.  $\lambda$  と  $\lambda_e$  ( $5.543, 0.581 \times 10^{-10} \text{y}^{-1}$ ) はそれぞれ  ${}^{40}\text{K}$  の崩壊定数とそのうちの電子捕獲 (全体の約 10% 程度) に関する崩壊定数である. 通常測定される  ${}^{40}\text{Ar}_m$  は大気成分  ${}^{40}\text{Ar}_{\text{air}}$  と放射起源成分に分かれるので  ${}^{40}\text{Ar}^* = {}^{40}\text{Ar}_m - {}^{40}\text{Ar}_{\text{air}}$  ( ${}^{40}\text{Ar}_{\text{air}} = 295.5 \cdot {}^{36}\text{Ar}_m$ ) という形で表される.

鉱物試料に速中性子照射を行うと,  ${}^{39}\text{K}$  が  ${}^{39}\text{Ar}$  に変換される.  ${}^{40}\text{K}$  と  ${}^{39}\text{K}$  の存在比が決まっているので,  ${}^{40}\text{K}$  と  ${}^{39}\text{Ar}$  の間には一定の比例関係が成り立つ. そうすると (1) 式は,

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( 1 + J \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}} \right) \quad (2)$$

と書くことができる. ここで  $J$  は試料と同時に中性子照射した既知の標準年代試料を用いて決定する比例定数である. この  $J$  値を使うことにより, 中性子の束密度を測定し, 中性子による放射化の複雑な物理的計算をしなくても  ${}^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年代が得られるようになる. 中性子照射により  ${}^{40}\text{Ar}$  や  ${}^{39}\text{Ar}$  の測定に不必要な干渉同位体も形成されるようになる. これらの詳しい補正計算については兼岡 (1988) の解説や McDougall and Harrison (1999) の教科書に詳述されている.

(1) 式では  ${}^{40}\text{Ar}$  はアルゴンの体積測定,  ${}^{40}\text{K}$  は岩石・鉱物の湿式の化学定量が必要とされるためどちらも有効数字 4 桁以上を維持することは大変難しい. 一方 (2) 式では, 測定はアルゴン同位体のみに限られるようになり, しかも直接の体積値でなく比で決定すればよいので電流計の (相対) 精度の改善や統計処理を工夫することにより精度を向上させることが比較的容易である. また K-Ar 法では, アルゴンとカリウムの測定に用いる試料は別でなければならないが,  ${}^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法では同じ試料を用いることができるため段階加熱による脱ガス, パルスレーザーを用いた非常に微量なサンプリングであっても年代測定が可能になるという利点がある.

ここで注意しなければならないのは,  ${}^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法の利点の方にばかり目がいき, K-Ar 年代の信頼度が劣っていると勘違いしてしまうことである.  ${}^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法の相対精度 (precision) を向上させることは非常に容易であるが絶対精度 (accuracy) は標準年代試料で用いた年代値に支配

される. すなわち有効数字は相対精度では増加するが, 「K-Ar 法で決められた」  $J$  値を用いる年代値の絶対精度に関しては K-Ar 法以上に増えることはない. まして試料の統計的ばらつきを考慮せず K-Ar 法による年代値を用いていない試料の絶対年代の標準化は意味がない (例えば, Renne *et al.*, 1994). また非常に年代の若い試料などの測定には  ${}^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法では干渉同位体の生成により年代値が影響を受けるため, 試料が閉鎖系になってからの二次的な影響が予想されず, 過剰アルゴン等の問題が存在しない限り, むしろ K-Ar 法の方が適していることも忘れてはならない (板谷・長尾, 1988; 兼岡, 1988).

試料はパルスレーザーによる分析の場合, 岩石薄片を 50-100 ミクロンあるいは深さ方向に一様性が保障されるならそれよりやや厚く作成する. いずれにせよ透過顕微鏡観察が可能な範囲の厚さにする. 中性子照射の前に, 岩石鉱物学的分析・EPMA 等を完了しておく必要がある. 200°C 以上の熱を加えなければどのような測定も行える. 薄片試料は Ar 測定の前にスライドガラスからはずしてアセトンなどの溶剤で洗浄するため, 接着にはカナダバルサムかホットワックス (熱可塑性の接着剤) などの除去が容易なものを用いる. スライドガラスに貼り付けたままの薄片をダイヤモンドカッターで直径 7 ミリ以下の大きさ (正方形なら 5 ミリ角以下) に切れ目をいれて, 熱または溶剤を用いてスライドガラスからはずす. 一般的にへきかい面の接合がやや弱い雲母などからなる片岩 (schist) や結晶化の程度が低い変成岩は岩石薄片が作成できても, スライドガラスからはずす際に壊れてしまうことが多い. この問題は原因が簡単であるだけに逆に解決がかなり難しい場合が多い. また試料サイズは個々の原子炉の照射管の太さで決まるが, おおよそ 15 ミリが最大である. 測定には超高真空中に封入することになるのでスライドガラスからはずした後, 溶剤でもう一度完全な除去をおこなう.

単結晶を用いた連続レーザーによる段階加熱分析の場合 0.3-0.5 ミリサイズの鉱物粒を用いる. まれに若い試料などでは 1 ミリ近くのものを使用するが, 熱容量が極端に大きくなるため段階加熱が困難になるばかりか, 温度の不均質性の問題も生じやすい. 試料は破碎した岩石試料から水洗などによって微粉末を取り除いた後, 蒸留水・イオン水で超音波洗浄する. 通常の鉱物分離の過程では, このあとふるいにかけて磁気分離器で鉱物分離を行うが, それらの過程をとばして直接ハンドピッキングを行ってもよい. モードが 0.1% 以下の場合, 仮に鉱物分離はできても試料として十分な量が確保できないためバルク試料としては測定に適さない鉱物があるが, 実顕微鏡の視野の中にある鉱物粒が非常に特徴的なものであるならば容易に選別できるため, 測定が可能になる. 例えば mafic な岩石中に含まれる黒雲母などは通常は測定対象からはずされるが, レーザー加熱による単結晶の分析では測定が可能になる. ただし得られる結果についてはその鉱物がいつ形成されたかを良く吟味して解釈する必要がある. また磁氣的性質が同じで比重が近接することがある斜長石とカリ長石等は分離が困難な場合もあるが, ハンドピッキングではへき開面を手がか

りに容易に選別ができることが多い。

こうして準備した試料を純度 99.999% のアルミニウム皿にのせ、上下から蓋をしたあとアルミ箔でつつみ、石英ガラス管に入れて真空封入する。試料に照射する速中性子量は  $10^{17} \sim 10^{18} \text{ n/m}^2$  程度である (Hyodo, et al., 1999)。同時に試料に照射する中性子量とその均質性をモニターするためにあらかじめ安定な年代が知られた標準年代試料を試料皿になるべく広範囲に分布させる。またカルシウムとカリウムから生じる干渉同位体の影響を計測するために  $\text{CaSi}_2$  とカリ長石 ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) ガラスを用いる。通常の実験室ではバルク測定を含め、それぞれ  $\text{CaF}_2$  と  $\text{K}_2\text{SO}_4$  が用いられているが、レーザー加熱に際してなるべく安定で低温で融けるという特質を考慮する必要がある。また中性子で放射化された際になるべく不要な放射能を生じない元素からできていることも必要な因子である。特に  $\text{CaF}_2$  や  $\text{K}_2\text{SO}_4$  は溶融にかなりの高温が必要になるにもかかわらず、可視光での吸収が低いため、可視光レーザーを用いた加熱に適していない点と分解した場合にハロゲンや硫化物を生成し、超高真空、低ブランクを達成している抽出系には適当でない。ハロゲン化合物はおそらく塩素も一部不純物として含む可能性があり、アルゴン測定では同重体の問題を引き起こすからである。これらの塩の選定・適正化については、まだ改善できる可能性が残っている。照射をした試料は 3~6 ヶ月程度の冷却期間において不要な放射能を減衰させた後、測定をおこなう。特にカルシウムを含む試料についてはそれから生じる同位体  $^{37}\text{Ar}$  (半減期約 30 日) の測定精度を下げないようになるべく 1 年以内に測定することが望ましい。アルゴン測定には希ガス用質量分析計を用いるが比較的高分解能 ( $M/\Delta M \geq 500$ ) を使用する方がよい。 $^{39}\text{Ar}$  には比較的質量数が近接した位置に炭化水素  $\text{C}_3\text{H}_3$  のピークがある。試料には炭素が含まれていないと考えられても、実際に測定する場面では試料の  $^{39}\text{Ar}$  とともに炭化水素が生じており、ゲッター材でもとりきれないことがわかっている (兵藤ほか, 2000)。分解能が低いと微量な  $^{39}\text{Ar}$  の正確な量が多めに測定されてしまう。これは他の同位体についても同様である。

試料に塩素が取り込まれている場合、水素と結合して  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ ,  $\text{H}^{37}\text{Cl}$  を形成し、それぞれ  $^{36}\text{Ar}$  と  $^{38}\text{Ar}$  の妨害同位体となる。これらもゲッター材では短時間で処理できないばかりでなく、分解能は 3000 以上を必要とするため通常の質量分析計では分離できない。試料を準備する際に十分な選別が要求される。この影響が強いかどうかは塩素の同位体  $^{37}\text{Cl}$  から中性子によって生成される  $^{38}\text{Ar}$  のピークである程度判定できる。

また  $^{35}\text{Cl}$  からは中性子照射によって  $^{36}\text{Cl}$  が生成される。 $^{36}\text{Cl}$  は半減期が 10 万年以上あるので、直接の問題は生じないがたとえば宇宙線照射を受けた隕石などが塩素を含む場合、塩素から生じた  $^{36}\text{Ar}$  を始原的なものと考えてしまう場合が起きる (Takeshima et al., 2004)。今のところ始原的成分と宇宙線照射起源の成分を区別する方法はなく塩素の存在度と宇宙線の照射量を見積もる方法から推定するしかない。

微量測定では、ガス抽出装置自身のバックグラウンド(ブランク)をなるべく低くしておく必要がある。現時点での当研究室の質量分析装置の抽出系のブランクは  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{37}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{40}\text{Ar}$  に関してそれぞれ  $7.0 \times 10^{-14}$ ,  $1.8 \times 10^{-13}$ ,  $1.7 \times 10^{-14}$ ,  $1.0 \times 10^{-13}$ ,  $5.0 \times 10^{-12}$  ccSTP である。空気混入率が高い試料つまりカリウム濃度が低い試料では、 $^{36}\text{Ar}$  の精度を上げることが、年代の誤差を小さくすることに直接寄与する。段階加熱中に放出される試料 (100-200 マイクログラム) の  $^{36}\text{Ar}$  の量は一般的に低温側が多く、おおよそ  $5 \times 10^{-15}$  から  $5 \times 10^{-14}$  ccSTP 程度である。全段階の総量でも  $10^{-13}$  のオーダーである。しかし 1 段階あたりに放出される試料の  $^{36}\text{Ar}$  量とブランクを比較するとブランクの方が大きいことがある。測定感度の限界は  $10^{-15}$  ccSTP の程度であるから (兵藤・板谷, 2004),  $^{36}\text{Ar}$  の相対精度は 10% 以上になる (場合により 50-100% ということもある)。したがって空気混入率が一定程度以上を超えると空気補正からの誤差の伝播が大きくなりすぎ計算される年代が意味を持たないほどになる。若い試料ではできる限りサイズを大きくするか、カリ長石などのカリウム濃度の高い試料を選別することが必要になる。セクター型希ガス用質量分析計は分解能が改善され、比較的感度も良くなってきているが、容積の最適化は難しい。計算すると質量分析計の測定限界ではイオン源からコレクタースリットに到達するイオンの数は 1 個/秒のレベルまで下がっている。これが前述した  $^{36}\text{Ar}$  の誤差に関連している。このような微量測定の特質を理解しないで単純に大気補正の式を適用すると大きな誤りを犯すことになる。さらに精度のよい微量測定には全く新しい発想に基づいた高分解能・高感度の両方を満たす質量分析計の開発が待たれる (Itaya et al., 2003)。

### 3. 段階加熱と拡散実験

実験室での試料加熱には自然界でのプロセスとは継続時間・鉱物自身の変質 (脱結晶水・構造相転移)・周囲の環境 (ドライ・ウエット, 鉱物組み合わせ) といった異なる点もあるが、段階加熱は、試料中のアルゴンガスの拡散過程を分析する上で有用な実験である。結晶中のアルゴンガスの濃度  $c$  は以下の拡散方程式で記述される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (3)$$

で与えられる。ここで拡散係数  $D$  は絶対温度  $T$  の関数として Arrhenius の実験式

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

で表現することができる。ここで  $E$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数である。(3) 式を解くときには、試料の形状と拡散半径  $a$  が必要になるが、ほとんどの形状の基本解は Crank (1975) 等に解説されている。

たとえば半径が  $a$  の等方的な球を時間  $t$  だけ加熱したときの中心から  $r$  の位置の濃度  $c$  は最初に  $c_0$  のような濃度を

初期条件にすると

$$c = c_0 \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(n\pi \frac{r}{a}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{a^2}\right) \quad (5)$$

与えられる。しかし実験では  $r$  の位置での濃度  $c$  を直接測定することはできない。そこである温度で加熱してやることで失われるアルゴンの割合  $f$  (fraction) を調べると次式で与えられる関係がある (Fechtig and Kalbitzer, 1966)。

$$f = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{a^2}\right) \quad (6)$$

これは  $f$  の値に応じて近似的に

$$f = \frac{6}{\pi^{3/2}} \left(\frac{\pi^2 Dt}{a^2}\right)^{1/2} - \left(\frac{3}{\pi^2}\right) \left(\frac{\pi^2 Dt}{a^2}\right) \quad 0 \leq f \leq 0.85 \quad (7)$$

$$f = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{a^2}\right) \quad 0.85 < f \leq 1 \quad (8)$$

と書くことができる。ここで  $f$  は  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法の場合、段階加熱実験による年代スペクトルの  $^{39}\text{Ar}$  の横軸の値に相当する。この式を  $D/a^2$  に関して表現すると、

$$\frac{D}{a^2} = \frac{2}{t\pi} \left(1 - \frac{\pi f}{6} - \sqrt{1 - \frac{\pi f}{3}}\right) \quad 0 \leq f \leq 0.85 \quad (9)$$

$$\frac{D}{a^2} = -\frac{1}{\pi^2 t} \ln\left(\frac{\pi^2}{6}(1-f)\right) \quad 0.85 < f \leq 1 \quad (10)$$

となる。グラフの縦軸に  $D/a^2$  を横軸に  $1/T$  をプロットすると図 1 のように Arrhenius の関係が求まる。グラフの傾きは  $-E/RT$  であるから活性化エネルギー  $E$  が計算され、 $y$  切片からは  $D_0/a^2$  を求めることができる。このとき拡散半径  $a$  は必ずしも結晶のサイズと一致する必要はないが、それが拡散の単位と考えられる場合はそのまま使用してよい。すなわち  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法でおこなう段階加熱実験が拡散の実験にもなっているのである。

Dodson (1973) は Arrhenius の関係式 (4) により特定の活性化エネルギーを持つ鉱物はある一定の温度以上にならない限り、拡散による濃度の式 (5) で時間の因子はべき乗で変化しない限りほとんど効かないことに気づき、近似的に設定できるある温度以下では時間が長くなっても実質上拡散が起きていないのと同じであると考え、その温度を閉止温度 (closure temperature) と名付けた。Dodson (1973) によれば閉止温度  $T_c$  は

$$T_c = \frac{R}{E \ln\left(\frac{A\tau D_0}{a^2}\right)} \quad (9)$$

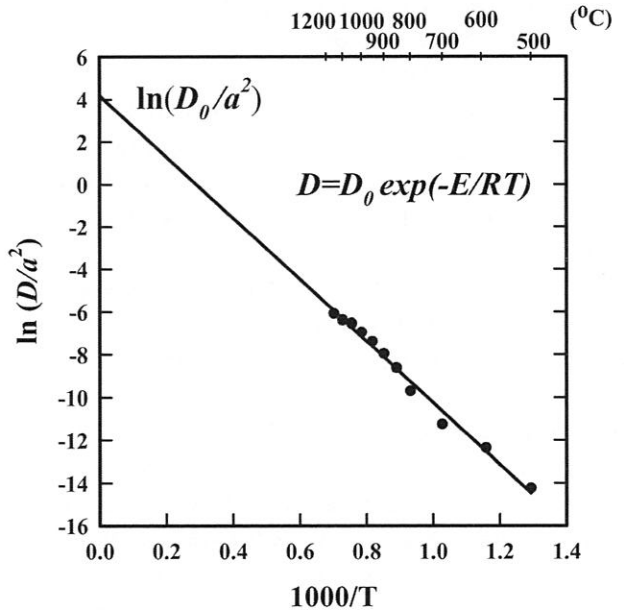


図 1. Arrhenius プロット。段階加熱実験の  $^{39}\text{Ar}$  の放出比を用いて  $D/a^2$  が計算される。グラフの傾きから活性化エネルギー  $E$ 、 $y$  切片から拡散係数  $D_0/a^2$  が求められる ( $a$  は拡散半径)。

与えられる。ここで  $A$  は形状因子で球、平板等で拡散の解から決まる値 (たとえば球なら 55, 円柱 27, 平板 8.7) をもっている。 $\tau$  は、

$$\tau = \frac{R}{E} \frac{d(T^{-1})}{dt} = -\frac{RT_c^2}{E} \left(\frac{dT}{dt}\right)^{-1} \quad (10)$$

で決まる時定数である。これらをひとつにまとめると、

$$T_c = \frac{R}{E} \left[ \ln\left(-\frac{ART_c^2 D_0}{Ea^2 T}\right) \right]^{-1} \quad (11)$$

(11) 式は冷却速度  $T$  を仮定し、ある適当な  $T_c$  を右辺に代入すると、2~3 回の繰り返して収束して一定の  $T_c$  の値が得られる。

雲母類のように加熱のかなり低温の段階から結晶水が逃げて結晶構造が大きく変わるものや長石類のように 700°C 前後で構造相転移をおこすものなどについては成り立たない。しかしそれらが起きる以前の低い温度での段階加熱実験のデータは使用してよい。つまり段階加熱実験からそれぞれの個別の鉱物の閉止温度が計算できることになる。にもかかわらずこの方法は一般的にあまり行われていない。それにはいくつかの理由があるが、レーザー加熱の場合は温度が測定できないというのが大きな理由の一つになっていることがある。しかしこれは赤外放射による温度測定法が普及していないだけの問題であることは前述した。

実際の応用面では年代を使用する地質研究者が、閉止温度はすでに鉱物別に一定に決まっていると思込んでいる場合が多い。閉止温度は表 1 に示すように、温度の幅をもっている。これには拡散現象を理解する必要がある。たとえば拡散係数  $D_0$ 、活性化エネルギー  $E$ 、拡散半径  $a$ 、が決まっているとしよう。しかし、造山帯、変成帯や花崗岩パソリスなどの巨大岩体に対しては、同じ鉱物であっても冷却速度が異なる。

また拡散の理論は、プラトーの解釈に一定の制限を与える。一般的に段階加熱から得られた年代スペクトルはプラトーを示せばその年代がすなわち地質学的冷却年代を意味すると考えられている。Turner (1968) は隕石の脱ガス過程を考察し、鉱物が部分脱ガスを受けると  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法でたとえプラトーが得られても、その年代が真の値から若くなることを指摘している。鉱物の拡散の形状が等方的(球)か異方的(円柱、平板)に大きく依存するが、球の場合で、プラトーの部分が全体のおおよそ 60%以上(脱ガスの割合にして 20%以下)ないと真の年代とはかなりかけ離れた値を得ることになる。

表 1. 活性化エネルギーを 50kcal/mol, 拡散定数  $D_0/a^2$  を 20000 として計算した冷却速度に対する閉止温度の変化。冷却速度は百万年あたりに対する温度の変化を示す。やや現実的でない値もあるが、冷却速度の 1 桁の上昇変化に対して 30°C前後の上昇がみられる。すなわち閉止温度には幅があり、鉱物によってその値が変わる。

cooling rate (K/Ma)	closure temperature (°C)
1	258
10	285
100	316
1000	349

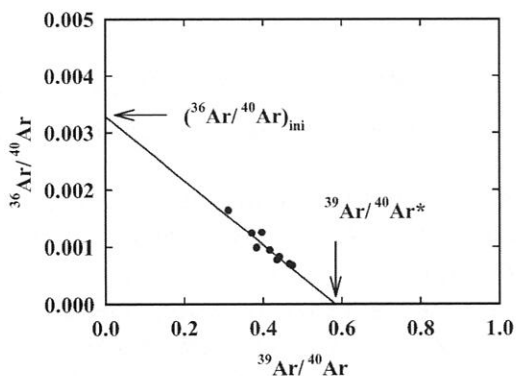


図 2. 逆アイソクロンプロット。x 切片から年代値に必要な  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$  比, y 切片から  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  初期比が求まる。初期比が大気の数値と異なる場合や大気以外の成分が混入している場合に有効な方法である。

#### 4. アイソクロン法

通常の方法では各段階の年代を計算するときに大気起源の  $^{40}\text{Ar}$  を  $295.5 \cdot ^{36}\text{Ar}$  として計算する。しかしこれは、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  比が 295.5 の時だけに成り立つ方法である。鉱物がアルゴンの拡散に対して閉鎖系になって K-Ar 時計が動き出したときに捕獲された初期アルゴンの  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  比が大気の数値でない場合、仮定が崩れることになる。これを克服するために、アイソクロン法を適用することができる。ここでは通常アイソクロン法でなく、レーザー加熱法を使用する場合の解釈に適している逆アイソクロン法あるいは相関図 (correlation diagram) とよばれる方法について解説する。

レーザー加熱法では、一般的に  $^{40}\text{Ar}$  の相対誤差は比較的小さいが、 $^{36}\text{Ar}$  の相対誤差は元々の量が少なく感度の限界に近い場合が多いため 10%以上になることもある。そこでアイソクロンを通常の  $^{36}\text{Ar}$  を分母にとった形でグラフを作ると、誤差の割合が巨大なグラフであるばかりか、本来  $^{40}\text{Ar}$  や  $^{39}\text{Ar}$  の安定なガス放出が予想される高温でのグラフは逆に大気成分の  $^{36}\text{Ar}$  の放出が少ないために、見かけの誤差が大きくなる。また分布の領域(比の範囲)も広くなるためスケールの問題で一つのグラフ上では一部のデータが近接しすぎて表現しにくくなる。しかし  $^{40}\text{Ar}$  を分母にとれば見かけの誤差は小さくでき、アイソクロンに乗っているかどうかの判定が容易になる(図 2)。

逆アイソクロン図の y 軸には  $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  をとり、x 軸には  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  をとる。放射起源以外の  $^{40}\text{Ar}$  の成分を  $^{40}\text{Ar}_{ini}$  としよう。また  $^{40}\text{Ar}_{ini} = a \cdot ^{36}\text{Ar}$  ( $a$  は比例定数) とする。このときプロットに使用するそれぞれの同位体には干渉同位体 (Ca, K によるもの) 以外の補正は加えない。そうすると y 軸の値は

$$\begin{aligned} \frac{^{36}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}} &= \frac{^{36}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}_{ini} + ^{40}\text{Ar}^*} = \frac{^{36}\text{Ar}}{a \cdot ^{36}\text{Ar} + ^{40}\text{Ar}^*} \\ &= \frac{1}{a} \frac{1}{\frac{^{40}\text{Ar}^*}{a \cdot ^{36}\text{Ar}} + 1} = \frac{1}{a} \frac{1}{\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} + 1} \end{aligned}$$

と表現することができる。ここで放射起源の  $^{40}\text{Ar}$  はすべて  $^{40}\text{K}$  から生成されているから  $^{40}\text{Ar}^* = b \cdot ^{39}\text{Ar}$  の関係が成り立つので

$$\begin{aligned} \frac{^{36}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}} &= \frac{1}{a} \frac{1}{1 + \frac{b \cdot ^{39}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}} \\ &= \left( \frac{^{36}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}} \right)_{ini} \left[ 1 - \left( \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} \right) \frac{^{39}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}} \right] \end{aligned}$$

の関係が得られる。すなわち逆アイソクロンは傾きが  $-b/a$  で y 切片が  $1/a$  の直線になる。年代値は x 切片の逆数  $b \cdot ^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$  から計算され、そのときの  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  初期比は y 切片の逆数  $a$  と求まる。この方法によれば、初期比が大気成分の数値以外であっても計算できるばかりでなく、2 成分以上であっても捕獲された温度領域が異なれば、それぞれの初期比と年代を分離することが可能になる場合もある(例えば, Heizler and Harrison, 1988)。

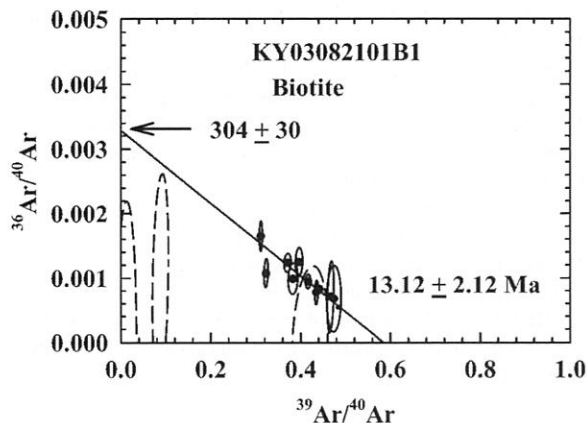


図 3. ケニア, カピロンド地溝帯の軽石から採取された黒雲母の逆アイソクロンプロット. 楕円は誤差を示す. 誤差の楕円が破線で示されたデータは計算に使用していない.  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  初期比はほぼ空気のそれを示している. 年代スペクトルでは段階加熱の低温部にやや過剰アルゴン成分が含まれていることがわかった. 誤差はやや大きいのが主に  $^{36}\text{Ar}$  の測定誤差に起因している.

図 3 にアフリカ地溝帯の軽石から採取された黒雲母に対して行った段階加熱のデータの逆アイソクロン図の例を示す. 比較的若い 10Ma 付近という年代であっても,  $^{36}\text{Ar}$  の測定に十分な感度があればレーザーによる段階加熱測定が可能であることを示している.

## 5. まとめ

1990 年代以降広まったレーザー加熱を用いた  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法はバルク測定では分析不可能であった領域に踏み込み, 多くの新しい結果・情報を導き出しつつある. 一方, それに付随する問題点を理解することなく誤った結論を導く場合もある. 年代測定技術が高度化すれば, 試料を提供する地質研究者が直接の測定場面から遠ざかるため, コミュニケーションがさらに必要になる. また年代研究者の間でさえ, レーザー加熱法を単なる技術の改善ととらえて省力化にのみ視点が向いている場合が少なくない.

SHRIMP や他の放射性同位体を用いた方法は閉止温度が比較的高く, 岩石の初期の年代を記録していることが多い. それに比べて  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法の娘元素の Ar は岩石形成後の温度の変化に対してある程度敏感である. 別の見方をすれば, 前出の同位体に比べ, 2 次的な事象を記録することが容易に起こりやすい. またカリウムという比較的多くの鉱物に含まれる元素を用いることで同じ岩石中で鉱物を選んでそれらの変化をみることもできる. 特に地域の冷却史において閉止温度の組み合わせにより比較的低温部にわたって広く考察することが可能になる.

測定に付随する問題点や限界を十分理解した上でレーザーの特質である微小解析をいかして, わずかに残存する貴重な試料やマイクロな視点でしかみることのできない地球科学の新たな問題の解決に役立てることが重要である.

## 文 献

- Berger, G. W. and York, D. (1981) Geothermometry from dating experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 795-811.
- Crank, J. (1975) The mathematics of diffusion, 2<sup>nd</sup> ed. Clarendon Press, Oxford, 414p.
- Dodson, M. H. (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **40**, 259-274.
- Fechtig, H. and Kalbitzer, S. (1966) The diffusion of argon in potassium bearing solids. In: *Potassium-argon dating* (eds. Schaeffer, O. A. and Zähringer, J.), 68-107, Springer-Verlag, New York.
- Hart, S. R. (1964) The petrology and isotopic-mineral age relations of a contact zone in the Front Range, Colorado. *Journal of Geology*, **72**, 493-525.
- Heizler, M. T. and Harrison, T. M. (1988) Multiple trapped argon isotope components revealed by  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  isochron analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 1295-1303.
- 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鉱物からのアルゴンガスの抽出. 岡山理科大学火山研究所研究報告, no. 19, 53-60.
- 兵藤博信・板谷徹丸・松田高明 (1995) レーザー加熱法における微小鉱物の温度測定とその精度. 岡山理科大学自然科学研究所研究報告, no. 21, 1-6.
- Hyodo, H., Kim, S. W., Itaya, T. and Matsuda, T. (1999) Homogeneity of neutron flux during irradiation for  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age dating in the research reactor at Kyoto University. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*, **94**, 329-337.
- 兵藤博信・板谷徹丸・松田高明 (2000) レーザーマイクロプローブ  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年代測定法. 地学雑誌, **109**, 827-835.
- 兵藤博信・板谷徹丸 (2004) パルスレーザーを用いた岩石薄片微細組織のアルゴン同位体分析と測定限界. 岡山理科大学自然科学研究所研究報告, no. 30, 25-29.
- 板谷徹丸・長尾敏夫 (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., Hyodo, H., Endo, Y. and Tomiyama, H. (2003) New type of gas mass spectrometer for K-Ar (Ar-Ar) dating—a preliminary report—. *The Bulletin of Research Institute of Natural Sciences, Okayama University of Science*, **29**, 57-63.
- 兼岡一郎 (1988)  $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$  法による年代測定—基礎とその問題点—. 地質学論集, no. 29, 23-36.
- 兼岡一郎 (1998) 年代測定概論. 東京大学出版会, 315p.
- Kelley, S.P. (1995) Ar-Ar dating by laser microprobe. In: *Microprobe techniques in earth sciences* (eds. Potts, P. J., Bowles, J. F. W., Reed, S. J. B. and Cave, M. R.), 327-358, Chapman and Hall, London.
- McDougall, I and Harrison, T. M. (1999) Geochronology and thermochronology by the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  method. Oxford University Press, Oxford, 269p.
- Megrué, G. H. (1967) Isotopic analysis of rare gases with a laser microprobe. *Science*, **157**, 1555-1556.
- Megrué, G. H. (1973) Spatial distribution of  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ages in lunar breccia 14301. *Journal of Geophysical Research*, **78**, 3216-3221.
- Merrihue, C. (1965) Trace-element determinations and potassium-argon dating by mass spectroscopy of neutron-irradiated samples. *Transactions - American Geophysical Union*, **46**, 125 (Abstract).
- Merrihue, C. and Turner, G. (1966) Potassium-argon dating by activation with fast neutrons. *Journal of Geophysical Research*, **71**, 2852-2857.
- 小嶋稔 (1973) 地球はいつ生まれたか—地球年代学入門—東京大学出版会 UP 選書, 201p.

- Renne, P. R., Deino, A. L., Walter, R. C., Turrin, B. D., Swisher, C. C., Becker, T. A., Curtis, G. H., Sharp, W. D. and Jaouni, A.-R. (1994) Intercalibration of astronomical and radioisotopic time. *Geology*, **22**, 783-786.
- Schaeffer, O. A., Müller, H. W. and Grove, T. L. (1977) Laser  $^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$  study of Apollo 17 basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta, Suppl.* 8 (Proceedings of the Eighth Lunar Science Conference), 1489-1499.
- Sherlock, S., Lucks, T., Kelley, S. P. and Barnicoat, A. (2005) A high resolution record of multiple diagenetic events: Ultraviolet laser microprobe Ar/Ar analysis of zoned K-feldspar overgrowths. *Earth and Planetary Science Letters*, **238**, 329-341.
- Sigurgeirsson, T. (1962) Age dating of young basalts with the potassium-argon method (in Icelandic). *Unpublished report Physics Laboratory Report*, University of Iceland (English translation by L. Kristjansson, University of Iceland, 1973), 9.
- Takeshima, Y., Tsujimori, T. and Hyodo, H. (2004) Electron-microprobe analyses of Allende chondrules and CAIs: Implication to the argon isotope study of carbonaceous chondrite. *Bulletin Research Institute of Natural Sciences, Okayama University of Science*, no. 30, 51-60.
- Turner, G. (1968) The distribution of potassium and argon in chondrites. In: *Origin and distribution of the elements* (ed. Ahrens, L. H.), 387-398, Pergamon Press.
- York, D., Hall, C. H., Yanase, Y., Hanes, J. A. and Kenyon, W. J. (1981)  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of terrestrial minerals with a continuous laser. *Geophysical Research Letters*, **8**, 1136-1138.