第四紀研究における K-Ar 法の過去・現在・未来

板谷 徹丸*・岡田 利典*

カリウム-アルゴン (^{40}K - ^{40}Ar) 年代測定法が世に登場したのは 1955 年であった。放射性核種 ^{40}K の半減期が約 13 億年と長いことから、この手法の若い地質時代への適用には微量放射起源アルゴンの定量分析技術に格段の発展が待たれた。しかしながら、その 10 年後にはすでに第四紀に相当する年代にまで適用された。それは人類考古学の時代領域まで突入するものであったが、1969 年に、この手法の伝統的な測定法に致命的とも思われる欠陥が存在することが示された。そのような状況下でも、アルゴン分析技術の進歩とともに、若い地質試料への挑戦が試みられてきている。

本小論は、第四紀研究における K-Ar 年代測定法に焦点をあて、若い地質学試料の代表的年代測定例を紹介し、実際に若い火山岩試料の年代測定を経験してきた過程で、著者らが理解してきた問題点を指摘し、将来どうすれば精度および確度の高い年代測定が可能になるかについての意見を述べている。

キーワード: K-Ar 年代測定, 新型質量分析計, 同位体異常, トリプルコレクター

I. はじめに

Wasserburg and Hayden (1955) が初めてカリウム-アルゴン (K-Ar) 年代測定法を具体的に示して以来、この方法はさまざまな時代のさまざまな変成岩類や深成岩類の地質岩石学および年代学に適用されてきている。放射性核種 ^{40}K の半減期が約 13 億年と長いことから、この手法の若い火山岩類への適用には微量放射起源アルゴン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 Curtis, 1965; Dalrymple, 1967)。それは、第四紀研究でも特に人類考古学の時代領域に、K-Ar 年代測定法が適用されうること示した最初の例といえる。その後、 ^{14}C 年代測定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、4,000 年までの測定が可能であることもわかってきた。これらの研究と並行して、日本の研究者も K-Ar 年代測定法を日本島弧鮮新-更新世火山岩に適用してきた (Ozima *et al.*, 1968; Kaneoka *et al.*, 1980)。それを火山地質層序学分野で発展的に応用したのは Itaya *et al.* (1984) であった。しかし、上に述べた Evernden and Curtis (1965) 以来 Itaya *et al.* (1984) までの K-Ar 年代測

定法は、放射起源アルゴンの算出に初期アルゴン同位体比を大気値、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.5$ を仮定する“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、このことからさまざまな問題も提起されてきて、新たな解析方法を考案する必要性が生じている (板谷・長尾, 1988)。この種の基本的な問題も解決されないまま、最近では Ar-Ar 法 (原理は K-Ar 法と同じ) を用いて、更新世はおろか完新世の火山岩類の年代測定が試みはじめられている (Hu *et al.*, 1994)。世界の研究の趨勢は Ar-Ar 法に向かっているが、第四紀研究におけるその適用にはまだまだ問題がある。そこで、再度 K-Ar 法の原点にかえり、同位体比異常を持った試料の放射起源アルゴン測定のための画期的な方法を編み出す必要があると判断している。

本小論は第四紀研究における K-Ar 年代測定法に焦点をあて、若い地質学試料の代表的年代測定例を紹介する。その後で、実際に若い火山岩試料の年代測定を経験してきた過程で、われわれが理解してきた問題点を指摘し、将来どうすれば精度および確度の高い年代測定が可能になるかについての意見を述べる。

1995 年 1 月 12 日受付。1995 年 2 月 15 日受理。1994 年度日本第四紀学会大会シンポジウムにおいて講演。

* 岡山理科大学・自然科学研究所 〒700 岡山市大町 1-1。

II. K-Ar 法の原理と測定法

天然に存在するカリウムには ^{39}K , ^{40}K , ^{41}K の三つの同位体があり, そのうち ^{40}K が半減期 12.5 億年の放射性元素同位体である. 岩石鉱物中に含まれる ^{40}K の 89.5% が β 壊変により ^{40}Ca , 残り 10.5% が K-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 と 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 $t = 0$, $^{40}\text{Ar} = 0$ とおいて, これらの方程式を解くと, 次のような一般に示されている年代算出式が導かれる.

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

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 1 g 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なっている. ^{40}Ar は質量分析計を用いて測定される. ^{40}K においては, まず試料中の K 含有量を蛍光光度法により求め, 自然界における K 同位体比は特殊な場合を除いて一定であるとする考えから, $^{40}\text{K}/\text{K} = 0.0001167$ の値を用いて算出される. 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 Jager, 1977). 若い年代を取り扱う場合はさらに近似式が使えるので, 年代算出式は次式のように簡単になる (長尾ほか, 1984).

$$t = 0.258 \frac{^{40}\text{Ar}^R}{\text{K}} \quad (4)$$

ここで, $^{40}\text{Ar}^R$ は ^{40}K から壊変して生じた放射起源 ^{40}Ar を表している. 火山岩中には, それが形成された時点ですでに保持していたアルゴン $^{40}(\text{Ar}^I)$ も存在する. したがって, 質量分析計で測定されるアルゴン 40 の量は $^{40}\text{Ar}^R$ と $^{40}\text{Ar}^I$ が合計されたものとなる. “伝統的”な方法では, $^{40}\text{Ar}^I$ が非放射起源の ^{36}Ar 量の 295.5 (大気アルゴンの同位体比) 倍であるとして, 放射起源のアルゴン ($^{40}\text{Ar}^R$) 量を次のようにして見積もる.

$$^{40}\text{Ar}^R = ^{40}\text{Ar}^X - (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{air}} \cdot ^{36}\text{Ar}^X \quad (5)$$

ここで, $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{air}} = 295.5$ であり, $^{40}\text{Ar}^X$ と $^{36}\text{Ar}^X$ は, それぞれ試料の ^{40}Ar と ^{36}Ar 量を示す. この方法は

實際上, 特に大きな問題も生じることなく利用されてきた. しかし, 後述するように若い地質試料の場合, この点において致命的な問題が生じる.

III. 1980 年代中頃までの研究

前述したように ^{14}C 法の測定範囲までの若い地質試料に K-Ar 法が適用されたのは 1960 年代中頃であった. Dalrymple (1967) は, 当時の最高の分析技術を駆使してカリフォルニア州の完新世火山群の一つである Mono and Inyo Crater の流紋岩類の年代測定を試みた. 現在の Mono and Inyo Crater 地域付近は大太平洋プレートの沈み込み成分はゼロであり, 陸弧火山活動は生じ得ない所である. 少なくとも, 中新世以降の陸弧火山活動の証拠はない地域である. したがって, この完新世火山群は Intraplate 型であり, アルカリに富む火山岩類の活動があったことを示している. この種の火山岩類にはしばしば sanidine (K = ca. 9.0 wt%) 斑晶を含むことが多い. カリウムに富むことは K-Ar 法にとって都合がよいことになる. Dalrymple (1967) はそれに注目し, 流紋岩から分離した sanidine 斑晶の年代測定を行った. 使われた質量分析計は Reynolds 型と呼ばれているものであり, 定評があった. しかし, イオン検出器はファラディカップ (イオン検出の安定性はよいが, 感度が悪い) であったので, 分析に供された試料量は 20 g を超えるものであった. この地域の流紋岩には数ミリの斑晶があり, 比較的分離作業は容易であったことが想像されるが, 20 g とは大変な量であり, 分離作業には多大な労力が必要であった. 彼はこの地域の 11 個の溶岩ドームから, それぞれ 20 から 50 kg の岩石を採集し, 25 g 以上, 場合によっては, 複数回測定のために 50 g 以上の sanidine 斑晶を分離したことがうかがえる. このアルゴン抽出装置では 1 試料ごとにセットすることになっているはずなので, アルゴンの抽出から同位体比分析までに, 予備排気 (分析系内の真空度を高め, ブランクを低くするため) を含めると, 少なくとも 3 日はかかると思われる. Dalrymple (1967) では 22 回の試料測定がなされていることから, アルゴン測定のみで 2 か月以上かかっている計算となる (後述するように, われわれを含めた最新の質量分析装置では溶岩 1 g 程度をアルゴン測定に供しているとともに, 迅速に測定が可能である. 22 回のアルゴン測定は 1 週間程度であろう). 大変な労力を費やして測定した結果は, なかでも良質 (非放射起源アルゴンが 76%) の試料および分析条件について $7,700 \pm 400$ 年を与えた. これは火山岩に良質の最も若い K-Ar 年代を与えた最初の例であり, その後これを圧倒的に超えるデータはほとんど見られない. この種

の“伝統的（前述したように放射起源アルゴンの算出に初期アルゴン同位体比を大気の数、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.5$ を仮定する）”な K-Ar 年代測定法は、プリュヌ期における Laschanp エクスカーションの年代決定のために、火山岩の全岩試料にも適用された (Hall and York, 1978; Gillot *et al.*, 1979). 日本においてもこの種の手法は Ozima *et al.* (1968) や Kaneoka *et al.* (1980) によって鮮新—更新世島弧火山岩試料に適用された。彼らの場合も、供された試料量は 10 g を超えるものであった。

年代測定とは直接関係ないが、希ガスを使った地球化学研究分野があり (例えば Ozima and Podosek, 1983), 希ガス研究者らによって、地球および地球外物質の希ガス同位体分析 (アルゴンを含む) がなされていた。特に, Takaoka (1976) によって開発された低ブランクのメタル製希ガス用質量分析システムは、岩石や鉱物あるいは天然および温泉ガスの希ガス分析にさかんに使われていた (例えば Takaoka and Ozima, 1978; Nagao *et al.*, 1979; Kaneoka and Takaoka, 1980). そのシステムを踏まえた上で、さらに高感度低ブランクの希ガス用質量分析計および関連装置が岡山理科大学の長尾と緒方によって開発・製作された。そのころ、著者の一人である板谷が彼らの協力をもとに、阿蘇火山の系統的な K-Ar 年代測定を試みた (Itaya *et al.*, 1984). 供した試料量は約 1 g 程度であったが、10 万年ぐらいの年代の溶岩類を 2~3 万年の違いがあれば区別できることを Itaya *et al.* (1984) が初めて明らかにした。このときのアルゴン分析技術がアルゴン用新型質量分析計 (Itaya *et al.*, 1991) となって、その後も日本やニュージーランドの鮮新—更新世火山岩類の年代測定に適用され、島弧火山活動の成因に貢献してきている (例えば Shimizu and Itaya, 1993; Smith *et al.*, 1993). 板谷・長尾 (1988) が阿蘇火山のカリウムに富む流紋岩 ($K=3.64 \text{ wt}\%$) に 2.3 ± 1.2 万年を、Nagao *et al.* (1991) がトルコの第四紀火山のトラキ安山岩 ($K=3.11 \text{ wt}\%$) に 1.30 ± 0.16 万年を与えたのも、同じ分析技術によっている。

最近の質量分析装置によるアルゴン測定では、イオン検出部に二次電子増倍管を用いており、ファラディカップに比較して検出感度が一万倍以上よくなっている。そのことが測定に供する試料量を格段に下げることができた要因である。二次電子増倍管によるイオン検出にはそのような長所があるかわりに、質量分析計の質量差別効果が大きくなる欠点を持っており、わずかな同位体比異常の検出が難しくなる。若い火山岩のアルゴン同位体比測定では、大気からのわずかのズレを正確に測定する必要がある。その意味では、二次電子増倍管の使用はマイナス要因となる。年代測定研究者は、それぞれ欠点を補

う独自の工夫をしながら、アルゴン測定を行っているのが現状である (例えば Itaya *et al.*, 1991). いかに若い火山岩の年代測定を正確に行うことができるかに焦点を当てた場合、現在でも Dalrymple (1967) の技術を大幅に超えることはないであろう。Gillot and Cornette (1986) が用いた分析技術も、本質は変わっていない。現在までのアルゴン分析技術を普通の島弧安山岩類に適用した場合の“伝統的”な K-Ar 年代測定法では、試料が良質であっても、信頼度の限界は数万年までであろう (板谷・長尾, 1988).

IV. “伝統的”手法の問題点

上に述べた“伝統的”な K-Ar 年代計算法には別なもっと深刻な問題がある。初期アルゴン同位体比が大気のそれと同じであるとして、放射起源アルゴンを算出する方法 (原理の項参照) が根本的に問題となる。それは火山噴出物が冷却固結した段階で、それ自体が保持しているアルゴン同位体比が大気のそれと異なる場合があることが歴史上噴火活動のわかっている溶岩のアルゴン同位体比測定から明らかにされたからである (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、ここでは単に大気の数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 年代計算法ではまったく意味を持たないことになる。その具体例を図 1 に示している。図 1 に示されている歴史上噴火活動が記録された火山岩類の放射起源のアルゴンはゼロになるはずなのに、“伝統的”な K-Ar 年代測定ではそうはならないことを示している。初期アルゴン同位体比の大気の数からのズレが正の場合を、過剰アルゴンが存在するという。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みかけの年代を示すことにな

図 1 歴史上溶岩のみかけ上の年代頻度分布図

Fig. 1 Frequency distribution of apparent ages of historical lavas by the conventional K-Ar method

Data are from Dalrymple (1969), Itaya *et al.* (1984) and Matsumoto *et al.* (1989).

る。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。この活動で、本来マグマが持っているアルゴン同位体比は大気からのズレは正で“過剰アルゴン同位体比”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 が存在し、普通は過剰アルゴン状態にあるからである(Nagao and Takahashi, 1993)。マグマ中のアルゴンが周囲に飛散することを仮定したとしても、そのとき生じる質量分別効果は同位体比をさらに“過剰アルゴン”とする方向に働く。それにもかかわらず、多くの火山岩類が大気と同じ同位体比を持つことは、地表に表れたマグマは脱ガス過程を得ながらも大気アルゴンと同位体平衡を形成したと研究者は考えてきた。現在でもそう考えている研究者は多い。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わかってきた(図1)。この場合、みかけの年代は負(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形成するとする考えは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、むしろ特異ではなく、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わかってきた(Nakai *et al.*, 1993)。この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わかってきた(Itaya *et al.*, 1989; 松本ほか, 1989)。このように、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ったことを示唆している。これらの結果から、“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。特に、若い火山岩類の場合はその影響は甚大であり、とても第四紀研究に貢献できるものではなくなってしまう。それでも、K-Ar 法は鮮新-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。もし、微妙な議論(例: プリュンヌ期における Laschamp エクスカーションの年代決定)では、大問題となることは必然である。

試料が過剰アルゴン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きわ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にも、過剰アルゴンは見られる。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アルゴンの判定は難しい。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アルゴンの存在を検証できたとしても、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であるが、本小論ではこの問題はこれ以上取り扱わないことにする。大気からの質量分別を経験している試料の場合はその補正が可能である。

V. 質量分別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している可能性を指摘したのは、Krummenacher (1970)であった。Kaneoka (1980)はそれを希ガス一般に生じるとした。最近、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が松本ほか(1989)によって最新の注意を払って測定された(図2)。火山岩類のアルゴン同位体は、大気からの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

図2 歴史溶岩アルゴン同位体比

Fig. 2 Argon isotopic ratios of historical lavas in Japan
All samples except for one are plotted on the mass fractionation line (see text).

After Matsumoto *et al.* (1989).

いる(図2)。ほとんどの分析値が質量分別線上にプロットされていて、それはあまりにも理想的な結果でわかりやすいことから、この図を採用した。注目すべきは、軽い同位体が優勢に減少する方向には質量分別していないことである。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。単に図2にあるような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報告した。ここでは、その補正方法の概略を述べる。図2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 も ^{36}Ar も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2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アルゴンが計算される。この場合の数式の取り扱いは次の章で述べる。

質量分別した火山岩試料の年代測定には、それ自体が持っている三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。たとえ ^{38}Ar スパイクの使用をやめたとしても、今までスパイクを使用してきた質量分析計では ^{38}Ar スパイクのメモリー効果のために、正確な同位体比を測定できない。したがって、本来の目的である希ガス研究用質量分析計を用いて三つのアルゴン同位体を測定する必要がある。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および同位体比をものさしとして、質量分析計の安定性の範囲内で試料のアルゴン量および同位体比を測定する。それは、大気中のアルゴン量やその存在比は世界どこでも同じであることを基本にしている。

使用する大気の絶対量を正確に測ることは容易であるので、標準アルゴンの量および同位体比を準備することも容易である(長尾・板谷, 1988; Itaya *et al.*, 1991)。この方法の最大の長所は、世界共通の誰もが手に入れることができる標準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) 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、具体的に質量分別した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いえる。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いえよう。現在のところ、Nakai *et al.* (1993) の方法が世界最高水準に位置するであろう。それは共同研究者である岡山大学地球内部研究センターの長尾が世界最高水準の希ガス用質量分析計と希ガス分析に関する豊富な経験と第一級の分析技術を持っているからである。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(詳しくは後述)。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。Nakai *et al.* (1993) の結果では、 $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ の測定誤差は 0.2~0.4% であり、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ のそれは 0.1~0.2% であった。結果として、同一試料(K=2.74 wt.%) の2回測定の年代は 0.7 ± 0.7 と 1.4 ± 0.7 万年であった。彼らが使用している質量分析計は、シングルコレクター方式(マグネットの磁場の大きさを変えることで順次三つの同位体を検出し、測定する方法であり、各同位体測定に時間間隙がある)を用いているので、いかに高度な分析技術を持っていたとしても、おのずと精度の向上には限界があることを示唆している。

VI. 新しい装置の試作研究と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究極的に最も重要な点は、マルチコレクターによるすべての同位体の同時分析である。このために、三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ている。現在のところ、この種の希ガス用質量分析計は世界には1台も存在しないし、販売されてもいない。つまり独自で開発しなければならないのである。幸い文部省の科学研究費試験研究 A (平成3年~5年) および B (平成6年~7年) が採

択され、上記質量分析計および関連装置の試作研究を実施している。現在、ほぼ完成間近であり、一部の成果は IGC92 京都大会ですでに報告した (Okada *et al.*, 1992)。

ここでは、新型質量分析計およびその関連装置の概略を紹介し、それを用いた感度法によるアルゴン測定をすれば、1 万年より若い火山岩の確度の高い年代測定が可能

図 3 新型質量分析計の概略図

Fig. 3 Outline of new mass spectrometric system, which are composed of a sample chamber, a Nd-YAG laser and infrared radiation thermometer system for sample gas extraction, a purification line, a standard gas line, a mass spectrometer and an ultra-high vacuum pumping system

図 4 新型質量分析計の制御系の概略図

Fig. 4 Block diagram of electrical and computer control systems of the new mass spectrometric systems

であることを述べる。1 万年より若い火山岩の年代測定は、すでに Dalrymple (1967) や Gillot and Cornette (1986) によってなされた。その意味ではまったく新しい見えないように見えるが、彼らの時代とは根本的に異なる視点でとらえていることで、より高い信頼度を持っていると確信している。

図 3 と図 4 は現在開発中のトリプルコレクターを搭載した新型質量分析計の概念図である。この新型質量分析計の基本設計における考え方は Itaya *et al.* (1991) が報告した質量分析計と同じである。それは低ブランクで、かつ高感度でありながら分解能を下げず、同位体比測定精度を格段に向上させる点である。そのために、質量分析計は斜入出斜型の扇型磁場単収束型で、三つのアルゴン同位体を同時測定するためのトリプルコレクターを採用している。Itaya *et al.* (1991) の段階では ^{38}Ar スパイクを用いた同位体希釈法を採用したため、シングルコレクターによる同位体測定を便宜的に選んだ。その方が迅速に、かつそれほど精度を下げずに測定できると判断したからであった。今回は、感度法を用いるため、理想的なトリプルコレクターが採用できることになっている。イオン光学系の半径は Itaya *et al.* (1991) の場合 (15 cm) より大きくて 20 cm とした。設計上、フラットピークを得た場合の分解能は $M/dM=300$ となっている。現段階では最良条件を模索中であり、スリット幅を狭くし

ているため、フラットピークを得ていない。その反面、光学系が最良条件には至っていないが、図 5 に示すように分解能は $M/dM=400$ 程度となっている。この場合のトリプルコレクターによる同時分析は、固定磁場を用いることができない。それはフラットピークを得ていないためである。図 6 に見られるように、三つのアル

図 5 大気アルゴンとブランクのスペクトル

Fig. 5 Spectrum for air (1×10^{-8} ccSTP) and blank run around argon 36, 38 and 40 peaks in slow scanning, suggesting that the resolution M/dM is about 400 (see text)

図 6 大気アルゴンの同時分析スペクトル

^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar のピーク付近のみをくり返している。

Fig. 6 Argon spectrum simultaneously obtained by the three collector system around the peak tops of three argon isotopes of air (5×10^{-8} ccSTP) in repeated up and down scanning for magnetic field intensity

ゴンピークが同時に得られるような調整をした後で、ピーク付近で磁場をわずかに変化させる方法をとっている。図6では時間差があるように見えるが、ペンレコーダーの機構上の問題でそうなって見えるだけで、三つのピークは完全に同期している。実際はコンピューターによる操作と計測を行っている(図4)ので、ペンレコーダーで読み取る操作がなくて、より格段に精度が高くなっている。

この新型質量分析計および関連装置は、微量試料あるいは鉱物の微小領域の希ガス測定のためのもっているので、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。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のできる長所を持っている。そのために、試料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。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できる。また、レーザー加熱時の試料温度も測定できるし、レーザーの出力を制御することで温度制御もできるようになっている。温度は200°Cから1,500°Cまでを相対精度±2°C以内で制御できる技術を持っている(兵藤ほか, 1993)。現在は、確度を高めることと、さらに測定温度制御範囲を広げる工夫をしている。この技術はわれわれが知る限りにおいて、世界でわれわれを含めて2例しかない。

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。われわれが開発してきた新型質量分析計を用いた感度法の概略を以下に述べる。取り扱う火山岩試料は質量分別を経験しているものを前提にしている。

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もる式を変形したのが次式である。

$$\text{Ar}^R = ((^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_x - (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_P) \cdot ^{36}\text{Ar}^x \quad (6)$$

この場合の $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_x$ は、試料のアルゴン同位体比である。質量分析計は個々の同位体の絶対量を測定するより、同位対比を測定するほうが格段に精度が高い特徴を持っている。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結果である。 $^{36}\text{Ar}^x$ はアルゴン36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決めることが必要であ

る。この場合はアルゴン36をリファレンスとしてその量を求めることになる。アルゴン40をリ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 $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_x$ を測定することで、次の式で得られる。

$$(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_P = \frac{2(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_x \cdot 295.5/0.188 - 295.5}{1} \quad (7)$$

放射起源アルゴン量が計算されれば、式(4)に代入することで、年代が算出される。

ここで問題としているのは、感度法で試料中の ^{36}Ar 絶対量を見積もることにある。図3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ビペットにとり、精製した後、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アルゴン36の強度を測定する。そのときの強度(I_{36A} , A)と標準ガス中のアルゴン36の絶対量(A_n , cm³STP)から質量分析計の感度(S_{36A} , A/cm³STP)を以下の式を使って見積もる。

$$S_{36A}(\text{A/cm}^3\text{STP}) = I_{36A}(\text{A})/A_n(\text{cm}^3\text{STP}) \quad (8)$$

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アルゴン36の強度(I_{36X} , A)を測定する。アルゴン36の絶対量($^{36}\text{Ar}^x$, cm³STP/g)は次式で得られる。

$$^{36}\text{Ar}^x(\text{cm}^3\text{STP/g}) = \frac{I_{36X}(\text{A})/S_{36A}(\text{A/cm}^3\text{STP})}{W(\text{g})} \quad (9)$$

ここで、Wは試料の重量である。

原理の項や本章でも、アルゴン測定の数式の取り扱いの概略を述べたが、意識的に誤差論を省いてきた。それは本小論では必ずしも本質ではないと判断したこともあるが、ページ数を増やすことを避ける目的もあった。アルゴン測定における一般の誤差論は長尾・板谷(1988)で詳しく記述しているので、それを参照してもらいたい。ここでは、初歩的な段階でも理解できる程度の誤差について述べる。今まで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。例えば式(6)の誤差は次のようになる。

$$\left(\frac{d(^{40}\text{Ar}^R)}{(^{40}\text{Ar}^R)}\right)^2 = \left(\frac{d(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_x}{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_x - (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_P}\right)^2 + \left(\frac{d(^{36}\text{Ar}^x)}{^{36}\text{Ar}^x}\right)^2 \quad (10)$$

表1 2つの質量分析計による大気アルゴン同位体比測定誤差とその比較

Table 1 Analytical errors in taking a set of spectrum for atmospheric argon by two different mass spectrometric systems

Mass spectrometer (HIRU) with single collector		
	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
C53-11 (7sets)	0.187 ± 0.002 1.0%	295.5 ± 0.6 0.2%
C53-17 (7sets)	0.187 ± 0.003 1.4%	295.5 ± 2.8 1.0%
New mass spectrometer with triple collector		
	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
C-28 (34sets)	0.187 ± 0.0003 0.1%	295.5 ± 0.3 0.1%
C-29 (50sets)	0.187 ± 0.0002 0.1%	295.5 ± 0.3 0.1%

ここでは、 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_p$ を定数として扱った。この式で、右辺の第二項はアルゴン 36 の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。若い地質試料というのはこの差が非常に小さいことは容易に想像できる。分子の部分をつきと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わかるであろう。つまり、いか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となる。表1は従来から使ってきたシングルコレクターを採用した質量分析計 (HIRU by Itaya *et al.*, 1991) とトリプルコレクターを搭載した新型質量分析計による同位体比測定誤差を比較している。いずれも大気値に補正してある。前者の場合はアルゴン測定に熟練が必要であることから、測定者によって誤差も大きく異なる。後者の場合は、測定にそれほど熟練が必要としないようになっていることもあるが、分析誤差は格段に小さく安定していることがわかる。前者の装置で、同位体希釈法を用いて流紋岩類の年代約 2 万年を 50% の誤差で測定した経緯がある (板谷・長尾, 1988)。後者の場合では、感度法ではあるが、質量分別を経験した試料でも格段に精度の高い年代測定ができることが、表1から理解できるであろう。

マルチコレクターさえ採用すれば、Ar-Ar 法も若い地質試料に十分適用できるのであろうか。著者はそれについて否定的にとらえている。正確な年代を得るには、火山岩試料自体が持っている特有の同位体異常を検出し、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 Ar-Ar 法は人工的に同位体異常をつくる作業であり、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。Ar-Ar 段階加熱法によって得られる同位体相関図 (みかけのアイソクロン) が初性同位体比と年代が同時に決定できるとする考えを若い火山岩に適用するのは正しくないと考えられる。この問題は後日詳しく議論したい。

VII. ま と め

第四紀研究の時代領域に K-Ar 法が応用されたのは、K-Ar 法の歴史から見るといたって古い。それは Evernden and Curtis (1965) に始まり、Dalrymple (1967) の段階で完全に ^{14}C 法の年代領域に入っているからである。しかし、その直後に“伝統的”な K-Ar 法には致命的な欠陥があるらしいことが、Dalrymple (1969) による歴史溶岩のアルゴン同位体比測定から示された。その後、多くの研究者はそのことを意識しながらも K-Ar 法を用いて、鮮新-更新世の火山岩類の年代測定をしてきた。それは、地質学の領域でまだまだ K-Ar 法がある意味で有効であることが経験的に示されたからである。そのような取り扱いが長くなるにつれ、またアルゴン分析精度の向上と分析が簡易になるにつれ、基本的問題点を忘れて年代測定の範囲が更新世後期から完新世までの領域まで進められてきた。その結果、当然ながら年代の不一致が多く見られるようになってきた。一部の研究者はその不一致について真剣に対処をしてきた。しかしながら多くの研究者は、いまだ数値で現われる放射年代を安易に利用している。もし第四紀研究に K-Ar 法を正確に適用したいならば、“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。著者らはそれに取り組みつたあるが、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。

謝辞 本小論の記述の一部は文部省科学研究費 (試験研究A: No. 03504003および試験研究B: No. 06554022) による研究が基礎となっている。その基礎研究は多くの研究協力者に負っている。特に、岡山大学長尾敬介教授には質量分析計の設計に関する助言を受け、岡山理科大学兵藤博信博士には装置の開発にさまざまな応援をしていただいた。クラーク高校本庄慶樹教諭にはコンピューターソフトプログラムの開発に協力していただいた。また、アユミ工業 (株) の技術者のうち、三木康成氏 (平成

3年と4年当時)には設計の段階から装置全体の組み上げまで具体的に協力していただいた。ここに感謝の意を述べる。

引用文献

- Dalrymple, C. B. (1967) Potassium - Argon ages of recent rhyolites of the Mono and Inyo Craters, California. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 3: 289-298
- Dalrymple, C. B. (1969) $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ analyses of historical lava flows. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 6: 47-55
- Dalrymple, C. B. and Moore, J. G. (1968) Argon 40 excess in submarine pillow basalts from Kilauea volcano, Hawaii. *Science*, 161: 1132-1135
- Evernden, J.F. and Courtis, G.H. (1965) The potassium-argon dating of Cenozoic rocks in East Africa and Italy. *Curr. Anthropol.*, 6: 343-364
- Funkhouser, J. G., Fisher, D. E. and Bonatti, E. (1968) Excess argon in deep-sea rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 5: 98-100
- Gillot, P.Y., Labeyrie, J., Laj, C., Vallandas, G., Guerin, G., Poupeau, G. and Delibrias, G. (1979) Age of the Laschamp paleomagnetic excursion revisited. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 42: 444-450
- 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 Geol. (Isotope Geo. Sec.)*, 59: 205-222
- Hall, C. M. and York, D. (1978) K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ age of the Laschamp geomagnetic polarity reversal. *Nature*, 274: 462-464
- Hu, Q., Smith, P. E., Evensen, N. M. and York, D. (1994) Lasing in the Holocene: extending the ^{40}Ar - ^{39}Ar laser probe method into the ^{14}C age range. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 123: 331-336
- 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。岡山理大蒜山研報告, 19: 53-60
- Itaya, T., Nagao, K., Nishido, H. and Ogata, K. (1984) K-Ar age determination of Late Pleistocene volcanic rocks. *Jour. Geol. Soc. 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, 29: 143-161
- Itaya, T., Okada, T., Onoe, T. and Isshiki, N. (1989) K-Ar ages of the Middle Pleistocene Takahara Volcano, central Japan, and argon release processes in cooling lava. *Mass Spectroscopy*, 37(6): 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. *Mineral. Jour.*, 15(5): 203-221
- Kaneoka, I. (1980) Rare gas isotopes and mass fractionation; an indicator of gas transport into or from a magma. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 48: 284-292
- Kaneoka, I. and Takaoka, N. (1980) Rare gas isotopes in Hawaiian Ultramafic nodules and volcanic rocks: constraint on genetic relationships. *Science*, 208: 1366-1368
- Kaneoka, I., Mehnert, H., Zashu, S. and Kawachi, S. (1980) Pleistocene volcanic activities in the Fossa Magna region, central Japan — K-Ar age studies of the Yatsugatake volcanic chain. *Geochem. Jour.*, 14: 249-257
- Krummenacher, D. (1970) Isotopic composition of argon in modern surface volcanic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 8: 109-117
- 松本一郎・宇都浩三・柴田 賢 (1989) 歴史溶岩のアルゴン同位体比。 *Mass Spectroscopy*, 37(6): 353-363
- Matsumoto, I., Uto, K. and Shibata, K. (1989) K-Ar dating by peak comparison method — New technique applicable to rocks younger than 0.5 Ma —. *Bull. Geo. Sur. Japan*, 40: 565-579
- Nagao, K., Takaoka, N. and Matsubayashi, O. (1979) Isotopic anomalies of rare gases in the Nigorikawa geothermal area, Hokkaido, Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 44: 82-90
- 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。岡山理大蒜山研報, 9: 19-38
- 長尾敬介・板谷徹丸 (1988) K-Ar 法による年代測定。地質学論集, 29: 5-21
- Nagao, K., Ogata, A., Miura, Y., Matsuda, J.-I. and Akimoto, S.-I. (1991) Highly reproducible 13 and 17 ka K-Ar ages of two volcanic rocks. *Geochem. J.*, 25: 447-451
- 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. *Geochem. J.*, 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. *Bull. Volcanol. Soc. Japan*, 38(5): 167-171
- Okada, T., Hyodo, H. and Itaya, T. (1992) Argon isotope analysis by newly developed mass spectrometer with triple collectors. *29th IGC Abstract*: 632
- Ozima, M., Kaneoka, I., Kono, M., Kinoshita, H., Kinoshita, H., Kobayashi, K., Ohnaka, Y., Nagata, T. and Aramaki, S. (1968) Paleomagnetism and K-Ar ages of successive lava flows (3) — Hanamagari and Kirizumi andesites, Gunma Prefecture, Japan. *Jour. Geomag. Geoelect.*, 20: 101-105
- Ozima, M. and Podosek, F. A. (1983) *Noble gas geochemistry*. 367 p, Cambridge Univ. Press
- Shimizu, S. and Itaya, T. (1993) Plio-Pleistocene arc-volcanism controlled by two overlapping subducted plates, central Japan. *Tectonophysics*, 225: 139-154
- Smith, Ian E.M., Okada, T., Itaya, T. and Black, P.M. (1993) Age relationships and tectonic implications of late Cenozoic basaltic volcanism in Northland, New Zealand. *N.Z. Jour. Geol. Geophys.*, 36: 385-393
- Steiger, R.H. and Jäger, E. (1977) Subcommission on

- geochronology convention on the use of decay constants in geochronology and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 36 : 359-362
- Takaoka, N. (1976) A low blank, metal system for rare-gas analysis. *Mass Spectroscopy*, 24 : 73-86
- Takaoka, N. and Ozima, M. (1978) Rare gas isotopic compositions in diamonds. E. C. Alexander, Jr. and M. Ozima (eds.) *Terrestrial rare gases* : 68-70
- 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. *地質雑*, 95 : 157-170
- Wasserburg, G.J. and Hayden, R.J. (1955) $A^{40}\text{-K}^{40}$ dating. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7 : 51-60

Past, Present and Future of the K-Ar Method for Quaternary Research

Tetsumaru Itaya* and Toshinori Okada*

Since Wasserburg and Hayden (1955) who first applied the K-Ar method to geologic samples, the method has been commonly used in geology, petrology and chronology of metamorphic and igneous rocks, and is still powerful in radiometric dating of geologic samples. In the middle of the 1960's, the method was applied to the age range of ^{14}C method (eg. Dalrymple, 1967). This pioneering work on dating of young rocks seemed to make the method applicable well to an age range for Quaternary research. However, two years later, Dalrymple (1969) analyzed argon isotopes of historical lavas and revealed that the initial argon isotopic ratio of rocks is not always the same value as that of atmospheric argon. This strongly suggests that the conventional K-Ar method is no more valid for dating of the Pleistocene — Holocene rocks.

Though it was revealed that the conventional K-Ar method was not always valid for the Quaternary Research, many geologists have used the conventional K-Ar age data in their own research projects. Some data were useful in geology but others have shown disagreement

with geology, having fostered the geologist's suspicion on the validity of the radiometric dating method. In such a case, chronologist maintaining dating facility is not always in fault, and geologist, who is familiar in field occurrence of rocks, also should feel the responsibility. It should be rather essential that they cooperate to find any new methods and/or techniques to give reliable age results.

In the course of search for the K-Ar method (technique) applicable to the Quaternary research, we have understood that one of the most convenient and best techniques available for argon analysis of rocks with unusual primary isotopic ratios is to adopt a newly developing mass spectrometer with a three collector system by using a peak height comparison method. When the new mass spectrometer and the associated systems, which nobody has ever tried to build so far, are completed, it is possible to date ordinary volcanic rocks of ten thousands years old with a high precision and reliability. This approach makes for the K-Ar method to contribute to the Quaternary Research.

* Research Institute of Natural Sciences, Okayama University of Science. 1-1 Ridai-cho, Okayama, 700.