K-Ar, ^{40}Ar - ^{39}Ar 法による年代測定

—— 現状と今後の見通し ——

兼 岡 一 郎*

Age Determinations by the K-Ar and ^{40}Ar - ^{39}Ar Methods

Ichiro KANEOKA

K-Ar, ^{40}Ar - ^{39}Ar 法による岩石・鉱物などの年代測定に関する現状を概括し、その問題点を指摘する。また今後の見通しについて触れる。

I. はじめに

K-Ar法による岩石・鉱物などの年代測定は、U-He法などを除き他の年代測定法に比べて相対的に早くから実用化された。1948年には ALDRICH, NIER により古いK鉱物中に放射性起源 ^{40}Ar が見いだされて、K-Ar 法による年代測定の可能性が示唆された。1950年代に入ると、高精度の質量分析計の開発、純粋な ^{39}Ar の分離が可能になったことによる同位体希釈法での Ar の定量などにより、極微量の Ar の測定がされるようになった。これに伴ない、K-Ar 法による年代測定の実用化が試みられ、一応の基礎はこの頃に確立した。1960年代に入ると各種試料のデータがだされて利用され、地質年代表や地磁気編年表の年代軸の決定に多大の貢献をしている。一方で過剰 ^{40}Ar の存在や試料変質・二次的な加熱による Ar 損失などの問題が取りあげられるようになってきた。

^{40}Ar - ^{39}Ar 法は1960年代半ば頃より試みられた方法で、用いる原理は本質的には K-Ar 法と同じである。しかし K-Ar 法におけるK定量の代りに試料を中性子照射し、試料中に含まれる ^{39}K を ^{39}Ar (半減期、約270年) に変えて、試料中の $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 比 ($^{40}\text{Ar}^*$: 放射性起源の ^{40}Ar) を測定することにより、年代を求める。この方法では Ar 同位体比の測定のみで年代値がだせることから、段階加熱法を用いることにより試料中に一部 Ar 損失があっても元の年代値を推定できるという大きい利点をもつ、この方法は、1969年後半から1970年代にかけて隕石・月の岩石の年代測定に対して大きい成功を収めて注目を浴びた。その後この方法は海洋底岩石を含む様々の試料に適用されるようになった。

他方 K-Ar による年代測定は、極微量の Ar の分析精度を上げることにより10万年以下の若い岩石の年代測定を可能にしてきている。しかしそれと共に方法論自体に伴なう種々の問題も認識され、この方法で得た年代値の意味なども十分に考えておく必要がある。ここではこうした点に留意しながら、K-Ar (^{40}Ar - ^{39}Ar) 法による年代測定の現状を概括する。

II. K-Ar 法の原理と特徴

K-Ar 法では試料中の ^{40}K (半減期、約13億年) が電子捕獲により ^{40}Ar に壊変 (壊変定数, $\lambda_e=0.581 \times 10^{-10}/\text{年}$) する割合が年代の関数であることを利用する。 ^{40}K は β 壊変により (壊変定数, $\lambda_\beta=4.962 \times 10^{-10}/\text{年}$) ^{40}Ca にも変わるが、一般的には試料中に含まれている ^{40}Ca の量が多いため、特殊の試料を除いて K-Ca 法による年代測定は実用化されていない。

* 東京大学理学部地球物理学教室 Geophysical Institute, University of Tokyo.

K-Ar 法による試料の年代 t は、次式で計算される。

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

ここで、 $\lambda = \lambda_\beta + \lambda_e$

λ , λ_e は定数なので、 ${}^{40}\text{Ar}^*$, ${}^{40}\text{K}$ を求めれば試料の年代 t が得られる。 ${}^{40}\text{Ar}^*$ は、試料中には大気 Ar 以外には、 ${}^{40}\text{Ar}^*$ のみ存在するという前提の下に質量分析計を用いて測定される。 ${}^{40}\text{K}$ は試料中の K 含有量を蛍光光度計などを用いて測定し、 ${}^{40}\text{K} = 1.167 \times 10^{-4}$ (K) の関係を用いて計算できる。

(1) 式で計算された年代 t が、試料の生成年代として意味をもつためには以下の要件を満たす必要がある。(a) $t = 0$ で ${}^{40}\text{Ar}^* = 0$, (b) $t > 0$ で ${}^{40}\text{K}$ の壊変により ${}^{40}\text{Ar}^*$ が生成される以外には、K および Ar の試料への出入りはない (閉鎖系の条件), (c) $t = 0$ で試料中に含まれる Ar は、現在の大気 Ar と同じ同位体組成をもつ。(d) 試料中では、K は均一に分布。

新鮮な細粒の結晶質の火山岩などは、上記の条件をかなりよく満たすが、堆積岩などは (a) が満足されている保証がない。枕状溶岩のガラス部分では、(a) ないし (c) に対しては保証されない。また先カンブリア時代等の古い試料においては、大気 Ar の組成そのものが現在とは異なっている可能性があり、大気 Ar の混入率が大きい時には (c) が問題となろう。

K を含む岩石・鉱物等は自然界に広く存在する。そのために K-Ar 法が適用できる試料の種類は多い。また試料 1 個で年代値が得られることも大きな特徴である。火山岩類は全岩として用いられることが多い。鉱物としては K を多く含む雲母やアルカリ長石 (特にサニディン) などがよく用いられるが、細粒の斜長石などでも年代測定が可能である。普通角閃石は非常に Ar 保持がよいので、二次的な加熱の影響が少しある場合などに元の試料の生成年代を知るために有効である。変成年代を求めるには、変成の際に生じた二次鉱物を用いる。堆積年代の推定には、堆積の際に生成されたとみられる海緑石やイライトなどが用いられている。しかしこれらの鉱物の Ar 保持についての信頼性の評価は、まだ研究者間で意見が分かっている。

K-Ar 法の年代測定としての欠点は、試料変質や二次的な加熱によって Ar 損失が生じやすく、得られた年代値が実際より若い年代を与えることが少なくないことである。また枕状溶岩のガラス部分のように急冷された試料や、地下深部で固結した大きい斑晶中には過剰 ${}^{40}\text{Ar}^*$ が含まれるので、実際より古い値を与える。従って地学的に意味のある K-Ar 年代を得るためには、用いる試料の十分な吟味を必要とする。このためには、肉眼、顕微鏡下での観察や $\text{H}_2\text{O} (+)$ 含有量などによる風化度のチェックなどを行なうが、いずれも経験的な要素が多く、もっと客観的な規準を確立することが望まれる。

III. ^{40}Ar - ^{39}Ar 法の登場とその発展

K-Ar 法における Ar 損失による年代の若返りは、 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法の開発によってある程度までその欠点を補なうことを可能にした。この方法では、前述したように K の定量の代りに速中性子照射された試料中で ^{39}K から生じる ^{39}Ar を利用して、次の式で年代 t が計算される。

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

ここで J は中性子照射の条件を反映する量で次のように書き表わされる。 J の値は K-Ar 法で年代 t_m の分っている試料を同一条件で年代未知試料と共に中性子照射し、その $({}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar})_m$ 比を求めて決める。

$$J = \frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \frac{{}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}} \cdot \frac{{}^{39}\text{Ar}}{{}^{39}\text{K}} = \frac{e^{\lambda t_m} - 1}{({}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar})_m} \quad (3)$$

* 試料形成時 ($t = 0$) に、試料中に含まれる大気 Ar 以外の ${}^{40}\text{Ar}$ を過剰 ${}^{40}\text{Ar}$ (Excess ${}^{40}\text{Ar}$) と呼ぶ。過剰 ${}^{40}\text{Ar}$ は見かけ上放射性起源 ${}^{40}\text{Ar}^*$ と区別できず、これを含む試料は (a) の条件を満たさない。

Jの値が得られれば、中性子照射された試料の年代 t は、 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比を求めて(2)から計算できる。即ちこの方法では Ar 同位体比のみから年代値が計算できるので、用いる試料の絶対量が未知でも t の値が得られる。同位体比測定なので Arなどを定量するより精度は高く、用いる試料の量も少なくてすむ。K, Arの分布の不均一性の影響を受けることが少ない。これらの利点に加えて、段階加熱法を併用することにより、試料から一部放射性起源 $^{40}\text{Ar}^*$ が失なわれていても、元の生成年代が推定できるという特徴を有する。この方法では $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比の値のみから年代値が求められる。ゆえに試料からの脱ガス温度を変えて異なった Ar 捕獲位置にあった成分は異なった温度段階で脱ガスさせてやることにより、二次的な影響を受けにくい安定な捕獲位置に保持されている成分のみをとりだしてその年代を計算できる。一般にはこうした成分は高温部分で脱ガスする。即ち、岩石・鉱物試料などが二次的な加熱を受けて放射性起源 $^{40}\text{Ar}^*$ の一部を失なった場合、K-Ar法では実際より若い年代を与える。しかし ^{40}Ar - ^{39}Ar 法では高温で脱ガスされる成分をみてやれば、生成年代が推定できる。その他の場合も含めて、 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代パターンとして予想されるものを第1図に示す。横軸は全体に対して各温度段階で脱ガスされた ^{39}Ar の割合をとることが多い。

第1図 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代パターン.

この方法は、1963年頃に既に Iceland の研究者によって原理的な面が試みられていたが、注目を浴びたのは、隕石や月の岩石の年代測定結果 (例, MERRIHUE and TURNER 1966; TURNER 1970) が他の年代測定法による年代値と一致する信頼性のある値を与えたことによる。この方法は更に海洋底岩石や過剰 ^{40}Ar を含む地球深部岩石などにも適用され、(例, OZIMA and SAITO 1973; KANEOKA 1974), 海洋底岩石の生成年代や、過剰 ^{40}Ar の試料中の捕獲位置の推定などに大きい成果を挙げてきている。

第2図にその1例を示す。この試料はインド、デカン高原北部に位置する Osam Hill からの流紋岩岩脈から採取され、他の玄武岩などとともに ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代が求められた (KANEOKA 1980)。第2図に見られるように、低温部でやや若い年代を示すが、高温部では $68.3 \pm 1.2 \text{ Ma}$ の年代値を示し、第2図の右側でみられるアイソクロンの示す年代 $68.8 \pm 1.3 \text{ Ma}$ と測定精度内で一致する値を示す。通常の K-Ar 年代に相当する値は 64.2 Ma となり、この試料の一部から放射起源 $^{40}\text{Ar}^*$ が失なわれていることを示唆

第2図 インド、デカン高原北部 Osam Hill からの流紋岩岩脈試料に対する ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代。左側の 800-1000°C 部分の年代は 68.3 ± 1.2 Ma 右側のアイソクロン年代は 68.8 ± 1.3 Ma を与える (KANEOKA 1980)。

している。

^{40}Ar - ^{39}Ar 法で厄介な点は、試料の中性子照射の際につくられる Ar 同位体が ^{39}K からの ^{39}Ar のみでなく、 ^{40}K からつくられる ^{40}Ar 、Ca 同位体からつくられる ^{36}Ar 、 ^{37}Ar 、 ^{39}Ar などがあり、これらの補正が必要なことである。Ca からつくられる Ar 同位体の補正に対しては、 ^{37}Ar (半減期、約35日) を基準として用いるので、試料の中性子照射後1年以上経つと ^{37}Ar は元の 1/1,000 以下になり、補正が困難となる。これらの補正は K/Ca 比の小さい試料では無視できない。また年代値が若い試料に対してもその影響が大きい。このことが若い火山岩試料に対して、 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法の適用を妨げる一因となっている。

IV. K-Ar, ^{40}Ar - ^{39}Ar 法の測定精度と年代適用範囲

K-Ar, ^{40}Ar - ^{39}Ar 法により得られた年代値には、K, $^{40}\text{Ar}^*$ の定量ないし $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比の測定の際の測定精度を標準偏差で表わしたものを基準として計算された測定誤差が、一般的にはつけられている。(例、COX and DALRYMPLE 1967)。この際には、 ^{40}K の壊変定数に伴う不確定さは含まれない。現在使用されている ^{40}K の壊変定数は、1976年オーストラリアの Sydney で開催された万国地質会議の際に開かれた年代測定に使用される放射性同位体の壊変定数に関する討論会後に、統一使用を勧告された値である (STEIGER and JÄGER 1977)。これらの壊変定数を用いて計算された年代値は、それ以前に用いられていた壊変定数により計算された K-Ar 年代値に対し、顕生累代では最大約2%大きく、45億年前では逆に約2%小さい値を与える。このように壊変定数の不確定さに伴う年代値のずれは必ずしも無視できないので、異なった年代測定法によって得られた年代値の細かい数値の比較には、十分の吟味を要する。しかし ^{40}K の壊変定数に関する限り、その値が現在の値から数%以上も大きく変わる可能性は少ない。

通常の火山岩中の K の定量の精度を1%前後ないしそれ以下におさえることは、特別に難しいわけではない。 $^{40}\text{Ar}^*$ の定量も、大気 Ar の混入率が50%以下で年代値としても数10 Ma より古い場合ならば、1%以下におさえることも可能である。即ち条件さえ整えば、K-Ar 年代の測定誤差を1%前後とすることができる。また ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代としても、条件が整えば1%以下の不確定さで年代を求めることが可能で

ある。しかし大気 Ar 混入率が80~90%を越えると測定精度は急激に減少し、95%前後の大気 Ar 混入率の試料では10~20%前後の測定誤差がつく。これらはいずれも実験に伴う不確定さであって、実際には用いた試料の不完全さに起因する測定値と地学現象の年代とのずれの方が大きい場合が多い。

測定し得る年代範囲としては、古い方に対しては試料の条件さえ整えば46億年まで可能である。実際、隕石や月の岩石などでも K-Ar 年代としても30~40億年の値を示すものが多く、 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代としては44~45億年の年代値を与える隕石が多い。一方若い方の年代としては、K含有量の高いサニディンを用いて数千年から1万年程度の K-Ar 年代測定を試みた例がある (DALRYMPLE 1968)。K含有量1%程度の火山岩では、10万年程度の試料の K-Ar 年代測定が行なわれ、K含有量が更に多く大気 Ar 混入率がそれ程悪くならない試料では、10万年以下の試料の年代測定も可能であろう。しかし測定精度そのものもかなり悪くなり、微量の過剰 ^{40}Ar の存在の影響も大きくなるので、数万年程度までが現状では限度と言える。

100 万年より若い年代の試料では、放射性起源 $^{40}\text{Ar}^*$ の量が 10^{-8} ~ $10^{-9}\text{cm}^3\text{STP/g}$ と非常に少なくなるので、一般には段階加熱法を用いた ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代測定は困難である。しかし感度の良い質量分析計を用いてサニディンなどを利用することにより、数10万年程度の試料の ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代測定も可能となってきた。しかし新鮮な試料が得やすく、二次的な Ar 損失の可能性が相対的に少ない若い年代の試料に対しては、 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法により得られる年代のもつ長所よりは、実験の煩雑さに伴う短所の方が目立つ。即ち目的、試料の状況などに応じて、K-Ar、 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法など各々の利点を十分に生かして利用することが肝要である。

V. 我が国における K-Ar 年代測定

我が国における K-Ar 年代測定は、1960年代半ばより、東北大、東大、地質調査所において始められた。東北大が日本の花崗岩、地質調査所が第三紀・中生代の火成岩を中心に年代測定をしたのに対し、東大では古地磁気の年代軸確立のために主として第三紀後半より第四紀の玄武岩類を中心とした年代測定が試みられた。日本では火山岩が多く、その年代測定のためには K-Ar 法が最適であるので、研究者の年代データの要望が多い。にも関わらず、K-Ar 年代測定を行ない得る機関は1970年代にはいっても増加せず、かえって東北大では研究者が定年退官されたことにより、年代測定が行なわれなくなった。そのため、米国の年代測定業者に年代測定を依頼する我が国の研究者の数も増加した。1980年代にはいって、従来希ガス研究を中心としてきた山形大、岡山理科大でも K-Ar 年代測定を試みるようになり、漸く K-Ar 年代測定を行ない得る研究機関が増加した。また三菱金属中央研究所でも、英国製の装置一式を購入して、K-Ar 年代測定を始めた。これらの機関のうち、現在 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法を行っているのは東大のみで、山形大が準備中である。しかしこれらの研究機関のみでは、現在の年代データの需要に対しては全く不十分である。また、いずれの研究機関でも、若手研究者の育成という点で十分な体制がとれておらず、このことが我が国のこの分野における最大の問題であろう。

VI. 残された問題と今後の見通し

K-Ar、 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法は他の年代測定法に比べて相対的に開発の歴史も古く、一応その基礎は確立している。しかし測定された年代値の信頼性の向上のためには、測定精度ばかりでなく、試料自体がこれらの方法に適したものであることを適確に判断する必要がある。この点に関して、現在は肉眼、顕微鏡観察、 $\text{H}_2\text{O}(+)$ 含有量の多少などによる変質度の判定など、かなり主観的な要素も多くはいっている。この点に関してもっと定量的な基準を設けることが、今後の課題となる。また ^{40}Ar - ^{39}Ar 法によって得た年代パターンにしても、第1図に示されるようになるとは限らない。この方法は更に多くの応用面が考えられるので、年代パターンに対する物理的解釈が鮮明になるような基礎的な実験も必要である。

K-Ar (^{40}Ar - ^{39}Ar) 法では、1 個の試料のみで年代値がだせるが、その値が地学現象と対応している保

証はない。その意味で可能な限り複数の試料を用いたり他の地学的情報との比較検討が必要であり、柴田らが行なっているように同一試料に対して Rb-Sr 年代を求めて比較する (例, SHIBATA and ADACHI 1972) というのも大切である。この点に関して、単に測定精度のみではなく、得られた年代の地学現象との対応まで含めた信頼性の基準を確立することが望まれる。

極微量の Ar 測定の点では、質量分析計の感度・安定性の向上、複数コレクターなどの採用などにより、少ない試料 (0.1g 以下) で非常に若い年代 (10 万年以下) の岩石等も測定可能となろう。しかし一方で微量の過剰 ^{40}Ar の存在や、大気 Ar 混入率の増加、Ar の同位体分別効果などが年代値に大きい影響を与える可能性がある。結局 K-Ar (^{40}Ar - ^{39}Ar) 法による若い試料の年代測定に対しては、試料自体がこの方法で要求されている条件を満足していることを保証する、客観的な判断の基準の確立が急務である。

また堆積年代、変成年代の推定のために最適の試料の種類、処理の仕方などは、この方法に残されている大きな課題と言えよう。即ち、K-Ar (^{40}Ar - ^{39}Ar) 法による年代測定は、10 万年前後から地球の生成年代 (約 46 億年) までの広い年代範囲の試料を対象とすることができ、汎用性も極めて高い。しかしまだ多くの基礎的な問題が残されているというのが現状である。

引用文献

- ALDRICH, L. T. and NIER, A. O. (1948) : Argon 40 in potassium minerals. *Phys. Rev.*, **74**, 876-877.
- COX, A. and DALRYMPLE, G. B. (1967) : Statistical analysis of geomagnetic reversal data and the precision of potassium argon dating. *J. Geophys. Res.*, **72**, 2603-2614.
- DALRYMPLE, G. B. (1968) : Potassium-argon ages of recent rhyolites of the Mono and Inyo Craters, California. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **3**, 289-298.
- KANEOKA, I. (1974) : Investigation of excess argon in ultramafic rocks from the Kola Peninsula by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method. *Earth Planet Sci. Lett.*, **32**, 145-156.
- (1980) : $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating on volcanic rocks of the Deccan Traps, India. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **46**, 233-243.
- MERRIHUE, C. M. and TURNER, G. (1966) : Potassium-argon dating by activation with fast neutrons. *J. Geophys. Res.*, **71**, 1852-1857.
- OZIMA, M. and SAITO, K. (1973) : ^{40}Ar - ^{39}Ar stepwise degassing experiments on some submarine rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **20**, 77-87.
- SHIBATA, K. and ADACHI, M. (1972) : Rb-Sr and K-Ar geochronology of metamorphic rocks in the Kamiaso conglomerate, Central Japan. *J. Geol. Soc. Japan*. **78**, 265-271.
- STEIGER, R. H. and JÄGER, E. (1977) : Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **36**, 359-362.
- TURNER, G. (1970) : Argon-40/Argon-39 dating of lunar rock samples. *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, **2**, 1665-1684.