

レーザー融解 K-Ar 法による極微量年代測定法の開発

佐藤佳子*・熊谷英憲*・田村 肇***・川畑 博*

(2008年3月29日受付, 2008年9月30日受理)

Development of un-irradiated and un-spiked laser fusion K-Ar dating

Keiko SATO*, Hidenori KUMAGAI*,
Hajimu TAMURA*** and Hiroshi KAWABATA*

- * Institute for Research on Earth Evolution (IFREE),
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC),
2-15 Natsushima-cho, Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan
- ** Kochi Institute for Core Sample Research (KOCHI),
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC),
B 200 Monobe, Nankoku, Kochi 783-8502, Japan

Laser fusion measurement for a single grain of phenocryst or of in-situ measurement of less-abundant minerals found on thin sections is established for K-Ar dating method. For such kind of samples, Ar-Ar dating is applied widely to obtain radiometric ages because the Ar-Ar method is independent of the site difference between K and Ar in the specimen. However, Ar-Ar dating raises at least two difficulties: 1) the method requires a control area to treat radioactive samples that were irradiated with neutrons in a nuclear reactor before the analysis to produce ^{39}Ar from ^{39}K ; 2) quantities of nuclides produced by irradiation mask information about the original isotope ratios in rock and mineral samples. Consequently, detailed correction using the initial noble gas isotope ratio is inapplicable, which poses a serious problem, especially for recent samples or samples with low K concentrations, which are expected to include minute amounts of radiogenic Ar. In these cases, large uncertainty is brought to ages useless by the masking of the original isotope ratio. Herein, we report an un-irradiated and un-spiked laser fusion K-Ar dating method, with which we can analyze both Ar and K for the identical grains or positions on a thin section. This is mainly attributable to the following protocols: 1) K measurement following/after laser fusion Ar measurement applied to the retrieved single mineral grain itself; and 2) in-situ laser fusion Ar measurement applying to the epoxy resin mounted grain, where its K-content measured using EPMA. This method is expected to enable acquisition of precise radiometric ages of young lavas or of low K samples having a low $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio.

Key words: Laser fusion, K-Ar dating, in-situ analysis, single grain analysis, un-spiked, un-irradiated

1. はじめに

地球史を通じての火山活動や地殻変動等の地質現象の理解においては、それらがいつどのような順序で生じたか、時間の経過と共にどのように移り変わっていったかの記載が重要である。すなわち、時間軸を入れた議論が不可欠となる。

* 独立行政法人海洋研究開発機構, 地球内部変動研究センター
〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15
** 独立行政法人海洋研究開発機構, 高知コア研究所
〒783-8502 高知県南国市物部乙200

K-Ar 法およびその発展型としての Ar-Ar 法は、カリウムの放射壊変を利用した年代測定法である。カリウムを含む鉱物は火成岩・変成岩に普遍的に見られることから、岩石鉱物試料の年代決定に幅広く利用されている。岩石・鉱物中に含まれるカリウムのうち、0.01167%が放射性の ^{40}K である。この ^{40}K のうち約89%が ^{40}Ca に β^- 壊変し、約11%が ^{40}Ar へと電子捕獲壊変する。従って、岩石・鉱物中の ^{40}K に対する放射起源の ^{40}Ar の量の割合を知ることにより、岩石鉱物の形成年代を求めることができる(たとえば, Dalrymple and Lanphere, 1969; McDougall and Harrison, 1999; 兼岡, 1998)。この10数年で希ガス同位体質量分析計の感度と安定性は飛躍的に向上し、超高真空から極高真空を容易に得ることができるようになったため、質量分析計内のブランク(装置内壁などの真空チャンバーから放出されるガス)も、効率的に下げることができるようになった。このため、長らく技術的に難しいとされてきた歴史年代に対応するような地質現象にも精力的に年代測定が試みられるようになってきている(たとえば, Nagao *et al.*, 1996; Renne *et al.*, 1997; Orihashi *et al.*, 2004)。

年代測定に必要なアルゴンの定量分析には、しばしば既知の同位体組成を持つ「スパイク」を添加しての同位体希釈法が用いられてきた。この「スパイク」はほぼ純粋な ^{39}Ar であり、測定の際にスパイクの一定量を試料からの抽出ガスへ添加する。スパイクと試料ガスの混合ガスのアルゴン同位体比を分析することにより、スパイクのアルゴン量から試料ガスのアルゴンの同位体を定量する。一方、この「スパイク」を用いない測定が感度法(ピーク値比較法)である。標準物質(一般に定量済みの大気を用いる)の繰り返し測定で求めた質量分析装置の感度を用いて、各同位体の信号を比較し(場合によっては異なる検出期間の較正を行い)、同位体比を決定する。概して、放射起源 ^{40}Ar の定量精度は、同位体希釈法が優れているが、感度法は ^{39}Ar スパイクの管理を要しない分、簡便である。また、同位体希釈法は試料から抽出したガスの $^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}$ 比情報を損なうため、年代測定以外にアルゴン同位体情報を欲する場合には、同位体希釈法が避けられる傾向にある。

K-Ar 年代測定を行う場合、粉碎し粒度を揃えた試料の数10から数100ミリグラムをアルゴン測定に使用し、同一分画からさらに50~100ミリグラム程度を分取してカリウム分析を行い、年代を決定することが一

般的である(たとえば, Itaya *et al.*, 1984; 斎藤, 1989; Nagao *et al.*, 1996; 兼岡, 1998)。これに対して Ar-Ar 年代測定では、数十から数百ミリグラムの試料を原子炉で中性子照射し、試料中の ^{39}K を ^{39}Ar に核変換することでアルゴン同位体比の測定のみで年代が決定できる。そのためカリウムとアルゴンの試料内分布の不均一性を考えなくてもよいという利点がある(たとえば, McDougall and Harrison, 1999)。アルゴン同位体比の分析だけで年代値が求められるため、段階加熱の温度フラクション毎に年代が決定できる。そのため、年代決定できないような(試料が閉鎖温度を超える高温に再加熱されてアルゴンが散逸したり、変質によりガスを損失したりするような)二次的な影響を検出することができる。しかし、試料を放射化する際にはカルシウムや塩素より ^{36}Ar や ^{38}Ar が生成されるため、 ^{39}Ar スパイクを使用しないにもかかわらず、感度法による K-Ar 年代測定のようにアルゴン初生比を決めることが難しい(たとえば, McDougall and Harrison, 1999)。これらの欠点により Ar-Ar 法や同位体希釈法での K-Ar 年代測定法では、カリウム濃度が1%未満で10万年よりも若い年代が予想される鉱物の年代測定は困難とされている(たとえば, 高岡, 1989; 松本, 1996)。

現在、レーザー融解による K-Ar 系の年代測定という一般にレーザー融解 Ar-Ar 年代測定を指す。Ar-Ar 法では、たとえ一粒の鉱物であっても、段階加熱を行いプラトー年代の決定ができるため、通常の火成岩類のみならず海底火山試料や熱変成を受けた試料などの解析にも広く用いられている。パイオニア的なレーザー融解希ガス測定に関する研究は, Megrue (1967) による「バルク」試料を全融解してのレーザー希ガスの同位体測定であり、それを発展させた Megrue (1973) による「バルク」試料のレーザー融解 Ar-Ar 年代測定の報告まで6年を要した。今日のような段階加熱法を適用したバルク試料もしくはマルチグレイン試料に対するコンベンショナルなレーザー融解 Ar-Ar 年代測定は, York *et al.* (1981) による Kidd Creek 鉱床の粘板岩の熱史への応用がその嚆矢であり、段階加熱法によってプラトー年代を得る方法と合わせ発展してきた。また, Layer *et al.* (1987) はさらにこれを発展させ、よりブランクが少ない状況での地質年代標準試料 Hb 3 gr の「単一粒子」に対してレーザー加熱による段階加熱法による Ar-Ar 年代測定を適用し、以降今日までに単一粒子に対するレー

レーザー融解 Ar-Ar 年代測定が発達してきた。

近年発達をみたレーザー融解 Ar-Ar 法による局所分析では、試料周辺を限定的にレーザー加熱することが可能である。また、コンベンショナルな Ar-Ar 法では、分析装置内部を広範囲に加熱するために放出されるブランク量が多く含まれる。このため、局所分析におけるレーザー Ar-Ar 法では、非放射起源アルゴンの補正の影響がコンベンショナルな Ar-Ar 法よりも少ない。しかし、カリウム濃度が1%程度で1 Ma より若い年代が予想される単一鉱物粒子試料への適用では、生成された放射起源 ^{40}Ar 量が少ないため、測定される $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比が大気に近くなり、中性子照射によってカルシウムや塩素から生じた ^{36}Ar や ^{39}Ar の補正が年代値に大きく影響するようになる。また、カリウム濃度が0.5%に満たない岩石は10~20 Ma 程度であっても、同様に $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比が大気に近くなる。また、ハンレイ岩やソレイト玄武岩ではカリウムが0.1%程度と少ない場合があり、同時にカルシウムの含有量が多いこともあるため、K/Ca 比の確認が必要である。さらに、中性子照射によりカルシウムから二次的に生成されるアルゴン同位体のうち、特に ^{37}Ar 、 ^{39}Ar の補正および、 ^{37}Cl の中性子照射により二次的に生成される ^{38}Ar の補正が必要となる。

次に若い火山に関する Ar-Ar 年代測定と K-Ar 年代測定について以下で例をあげて説明する。史書に記録されるような活火山の Ar-Ar 年代測定は、Renne らのグループにより精力的に行われている。カリウムが12.7%程度あるベスピオ火山のカリ長石類のサニディン 400 mg 程度用いることで、歴史年代と対応できる2 ka 前後の年代が Ar-Ar 年代測定で決定されている (たとえば, Renne *et al.*, 1997)。Lanphere *et al.* (2007) によれば、同地域のサニディン 200 mg 程度を融解して得られた Ar-Ar 年代が U-He 年代、 ^{14}C 年代などとも調和的であることから、活火山の歴史噴火への Ar-Ar 年代測定の適用は十分に可能であると結論づけている。このときにアイソクロンから得られた初生 Ar 同位体比 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}=307\pm 1$ について、大気値 (295.5) と 2σ の範囲で異っていた。しかし、Ar-Ar 法によるプラト一年代から、Renne and Min (1998) と同様に過剰アルゴンではないと考えた。同時代に噴火したベスピオ周辺の他の火山についても高いアルゴン初生同位体比が見られることもあり、本質的にアルゴン初生同位体比が大気と異なる可能性については言及していない。

ここで、年代を古くしてしまう要因の一つとして、過剰アルゴンの存在が疑われる。試料形成時に大気以外に起源を持つ ^{40}Ar が存在したと考えられるとき、そのような ^{40}Ar を広義で「過剰アルゴン」と呼ぶ (たとえば, 兼岡, 1998)。厳密に起源が分けられる場合には Dalrymple and Lanphere (1969) により総称を外来アルゴン「extraneous Ar」と定義されており、外部に起源をもつ「excess Ar」と内部に起源を持つ「inherited Ar」に分けて定義されるが、両者の区別が必ずしも明確ではないため、本論文では過剰アルゴン (excess Ar) を用いる。

Lanphere (2000) は、歴史溶岩などへ放射化を伴う Ar-Ar 年代測定を適用する場合、アイソクロン法による初生比の確認と補正の必要性を述べている。また、石基中に含まれるガラス質あるいは細粒の試料の場合、アイソクロンから求められる初生 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比が大気値よりも低くなることもあり、このことは、照射の際の反跳 (リコイル) による ^{39}Ar の再配置の影響と解釈される (Singer and Pringle, 1996; Jourdan *et al.*, 2007)。カリウムが多い斑晶鉱物ではリコイルが比較的起きにくいと考えられるので、この効果はそれほど大きくないはずであり、前段の大気と異なる初生 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比の起源については疑問が残る。すなわち、こうした史書的な活火山活動への Ar-Ar 年代測定の適用は、試料中のカリウム含有量が多く、試料由来の放射起源 ^{40}Ar が多いと期待できる特殊な条件においても測定年代の不確実性が残る。また、Ar-Ar 年代測定では初生比が中性子照射により上書きされてしまうため、段階加熱によるアイソクロンでの初生比検討を行い、初生比が大気と異なるかどうかの判断が必要となる。しかし、局所領域を対象とした測定では段階加熱を適用することが難しく、単独の測定からは初生比の起源を議論することができないことが多い。

一方、感度法による K-Ar 年代測定を用いて過剰 Ar の起源の一つである、マグマ起源のアルゴン同位体比を積極的に求めている例もある。Ozawa *et al.* (2006) は、ハワイ諸島の低カリウム系列の溶岩 (0.02~0.3 Ma) について、初生 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比を系統的に検討している。彼らは捕獲岩起源などの起源の異なる鉱物が試料岩石中に混在しないことを確認した上で、溶岩の年代を0.5 Ma 程度古くする過剰アルゴン (マグマ起源アルゴン) が含まれていると結論づけた。Orihashi *et al.* (2004) のように第四紀の溶岩 (0.005~1 Ma) でも高アルカリ系列の火山岩であれ

ば、より高い精度で若い年代の岩石への適用が可能となる。この際に初生 $^{40}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ 比の確認を行い、Nakai *et al.* (1993) や Matsumoto and Kobayashi (1995) などのように負の年代を生じる場合には初生 $^{40}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ 比の補正を行う必要がある(初生比補正の計算については次章参照)。

このように、アルゴン初生同位体比が大気の数値と異なる岩石や火山岩の、100万年より若い年代値を持つ岩石鉱物、カリウム濃度が低く大気の数値に近い $^{40}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ 同位体比を持つ試料に関しては、同位体希釈法や Ar-Ar 法で測定しても誤差が大きくなってしまい、正しい放射年代値を得ることが困難である。そのため、アルゴン初生同位体比の確認を行った上で過剰アルゴンの有無を判定し、より正確な年代値を決定するのが現実的である(たとえば、板谷・長尾, 1988; Matsumoto *et al.*, 1989; 松本ほか, 1989; Itaya *et al.*, 1991; Nagao *et al.*, 1996)。

本研究では、クリーンルーム内に設置した黒鉛炉を有する原子吸光装置を用いることで単一鉱物粒子に対する極微量カリウム分析を可能とした。これにより、レーザー融解によるアルゴンの定量と引き続き同一試料の極微量カリウム測定を組み合わせ、鉱物の単一粒子について感度法による極微量 K-Ar 年代測定を行う途が拓け、初生比を議論するうえで有益な情報を得る可能性が生じた。今回、アルゴン初生同位体比の検討の上、K-Ar 年代の決定が可能となったので、放射化していないマウント鉱物上の微小領域における年代測定の試みと合わせて報告する。

2. K-Ar 年代測定の原理

K-Ar 年代測定は、他の年代測定法と比較して広い適用範囲を持つ。その主な理由は、1) カリウムは一般の岩石・鉱物中に普遍的に存在すること、また、2) 閉鎖系の確立時点でのアルゴン同位体比である「初生比」を現在の大気アルゴン同位体比(もしくはその値から同位体分別によって変化した同位体比)と仮定することにより、一つの測定値($^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ 比)だけで、簡便に年代が求められることである。カリウムは岩石中では、雲母、角閃石、長石類などの鉱物に多く含まれ、このうち、天然に存在するカリウムの 0.01167% を占める ^{40}K は、放射壊変する(Dalrymple and Lanphere, 1969; McDougall and Harrison, 1999; 兼岡, 1998)。

一般に、岩石・鉱物試料の K-Ar 年代測定では試料

が冷却してから現在に至るまでに試料中に蓄積した放射起源の ^{40}Ar の量と放射壊変せずに残っている ^{40}K の量をそれぞれ独立した分析方法で定量する。 ^{40}K は、 ^{40}Ar への電子捕獲と ^{40}Ca への β^- 壊変とに枝分かれ壊変する。 ^{40}K の半減期は、 $t_{1/2} = 1.25 \times 10^9$ 年(Steiger and Jäger, 1977)であることから、年代値 t は次式から計算される。

$$t = \frac{1}{\lambda_e + \lambda_\beta} \ln \left[\frac{{}^{40}\text{Ar}_{(rad.)}}{{}^{40}\text{K}} \left(\frac{\lambda_e + \lambda_\beta}{\lambda_e} \right) + 1 \right] \quad (1-1)$$

t : K-Ar 年代

λ_e : ^{40}K から ^{40}Ar への壊変定数 ($0.581 \times 10^{-10}/\text{y}$)

λ_β : ^{40}K から ^{40}Ca の壊変定数 ($4.962 \times 10^{-10}/\text{y}$)

${}^{40}\text{Ar}_{(rad.)}$: 放射起源 ^{40}Ar の量

${}^{40}\text{K}$: ^{40}K の量

^{40}K の量は、原子吸光法、炎光光度法、蛍光 X 線分析法などで、試料中に含まれる K の全量を求めた後、その値に現在の ^{40}K の存在度(${}^{40}\text{K}/\text{K} = 0.01167\%$)を乗じて求める。一方、放射起源 ^{40}Ar の量は、試料中に含まれる ^{40}Ar の全量と $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比を希ガス質量分析計で測定し、次式により得られる。

$${}^{40}\text{Ar}_{(rad.)} = {}^{40}\text{Ar}_{(total)} (1 - R_0/R) \quad (1-2)$$

${}^{40}\text{Ar}_{(total)}$: 試料中の ^{40}Ar の全量

R_0 : 初生 $^{40}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ 比

R : 現在試料中の $^{40}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ 比

ここで、同位体分別の補正を行うため $^{38}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ をもとにして、 $^{40}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ 比の補正を行う。現在の大気に対する同位体分別は下記で計算される。

$$F = (r/r_a - 1)/2 \quad (1-3)$$

$$R_0 = R_a (1 + 4F) \quad (1-4)$$

R_a : 現在の大気の $^{40}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ 比

F : 大気同位体分別の大きさ

r_a : 現在の大気の $^{38}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ 比

r : 試料中の $^{38}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ 比

試料中の初生 $^{40}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ 比とは、試料が壊変系の閉鎖温度以下に冷却した際、即ち K-Ar 時計が動き出した時点で、系内部に取り込んだ Ar の $^{40}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ 比を意味する。通常初生同位体比は大気アルゴン同位体比に等しいと仮定され、K-Ar 年代を計算する。アルゴン初生同位体比が著しく同位体分別を起こしている、年代値の計算に大きく関わってくる場合には、大気の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 同位体比から補正する(たとえば、Matsumoto and Kobayashi, 1995)。

誤差伝播の式の導出は Nagao *et al.* (1996) に詳しいので、ここでは省略するが、年代値の誤差は下記の式から導かれる。

$$\delta_t = t [(\delta_{Ar}/Ar_{(rad.)})^2 + (\delta_i/^{40}K)^2]^{1/2} \quad (1-5)$$

$$\delta_{Ar}^2 = (\delta_x^2 + (Ac^2/(1-Ac))(\delta_R^2 + \delta_{R0}^2)) \quad (1-6)$$

$$\delta_{R0} = (2r\sigma/(2r-r_a)) \quad (1-7)$$

$$\delta F = ((2r-r_a)R_d/r_a R) \quad (1-8)$$

δ_t : K-Ar 年代誤差

δ_k : K 測定誤差

δ_{Ar} : 放射起源⁴⁰Ar の誤差

δ_x : total ⁴⁰Ar の誤差

δ_R : ⁴⁰Ar/³⁹Ar の誤差

δ_{R0} : 初生⁴⁰Ar/³⁹Ar の誤差

δ_r : ³⁸Ar/³⁹Ar の誤差

δF : 大気 Ar の同位体分別の誤差

Ac : 大気 Ar 混入率

松本 (1996; 1999), および Matsumoto and Kobayashi (1995) によれば、これまで行われてきた K-Ar 年代測定では、初生比が⁴⁰Ar/³⁹Ar = 295.5 と一意に仮定されてきたため、100 万年よりも若い岩石・鉱物試料から得られた K-Ar 年代は、火山層序と矛盾する年代を与える (まれに負の値を示す) ことがある。

また、多くの歴史溶岩の測定例について検討した結果、初生⁴⁰Ar/³⁹Ar 比の値が 295.5 より高いものも低いものも存在することから、アルゴン初生同位体比が同位体分別を受けていることを報告している。また高岡 (1989), 高岡ほか (1989) は、松本 (1996; 1999) より以前に、100 万年より若い岩石の年代測定に際し、³⁸Ar/³⁹Ar 同位体比の確認を行い、初生の⁴⁰Ar/³⁹Ar 同位体比について、同位体分別を受けていないかチェックすることの重要性を述べている。すなわち、若い岩石・鉱物の年代を正確に求めようとするならば、試料本来の同位体比から初生同位体比を確認するために、放射化せず、また、スパイクとして³⁸Ar も使用しない、感度法により年代を得ることが必要になる。

3. 感度法によるレーザー融解 K-Ar 年代測定システム

3.1 ファイバーレーザーの採用

今回、レーザー融解 K-Ar 年代測定システムで用いたレーザー発振装置 (Fig. 1) は、1990 年代に Ar-Ar 年代測定でよく使用されていたアルゴンイオンレー

ザーではなく、最近 YAG レーザーと共に他方面の分析でもよく使用されてきている比較的安価なファイバーレーザーである (JDS, Uniphase 社製 (LD) SDL-IFL 15)。励起光源としてファイバー付き Laser Diode (LD) を数個使用しており、これをバンドルして、レーザー媒質でもある光ファイバー (ダブルクラッドファイバー) に結合させている。この光ファイバーがレーザー媒体・共振器となり、光ファイバー自身からレーザーが発振される形式であるため、大きな出力を得ることができる (私信, Uniphase 社資料)。発振されたレーザー光を顕微鏡の対物レンズで集光したのち試料チャンバーに導入する (Fig. 1)。波長 1110 nm の赤外光を発振する連続レーザー光源であり、出力は最大 15 W, 最低 2 W であって、最大出力においてのみ白色鉱物の融解が可能である (Fig. 1)。レーザー発振系は、RS-232 C によってシリアル接続したパーソナルコンピュータによってその出力と発振時間とを制御することができ、同時に CCD カメラの映像をパーソナルコンピュータのビデオ出力モニターで観察しながら融解することができる。発振部は空冷でコンパクトであり、ファイバーケーブルを交換すればレーザー径を変化させることができる。通常は 750 μm のスポット径だが、ファイバーケーブルの太さを交換することと光学顕微鏡の倍率を変えることで 750 μm ~ 10 μm まで集光することが可能となっている。従って、現在対象としている試料 (粒径 100 ~ 2000 μm) の融解では、対物レンズの倍率を 5 倍, 10 倍, 20 倍と変更すること、スポット径を 750 μm から 100 ~ 400 μm へ試料に応じて変更すること、試料サイズに合わせて試料チャンバーを移動して複数回融解することなどで、対応している。

また、大出力の赤外レーザーを用いることで白色鉱物まで融解することが可能になったが、有色鉱物には過剰な融解能力となった。有色鉱物を照射した場合、最低出力の 2 W であっても瞬間的に溶融して局所的な溶融による脱ガスが発生し、その作用で試料が移動してしまうため、全体に対する十分な加熱ができなくなってしまった。そこで、有色鉱物試料の融解では、出力を 2 ~ 5 W に抑え、Thin Film Imaging Technologies 社製の ND (Neutral Density) フィルター (減光フィルターとしてレンズに入る光の量を減少させる) を三種類用いて対応している。ND フィルターは、透過率 30 ~ 40% の NGG 3, 透過率 10% の NGG 7, 透過率 2% の NGG 13 である。宇都・石塚

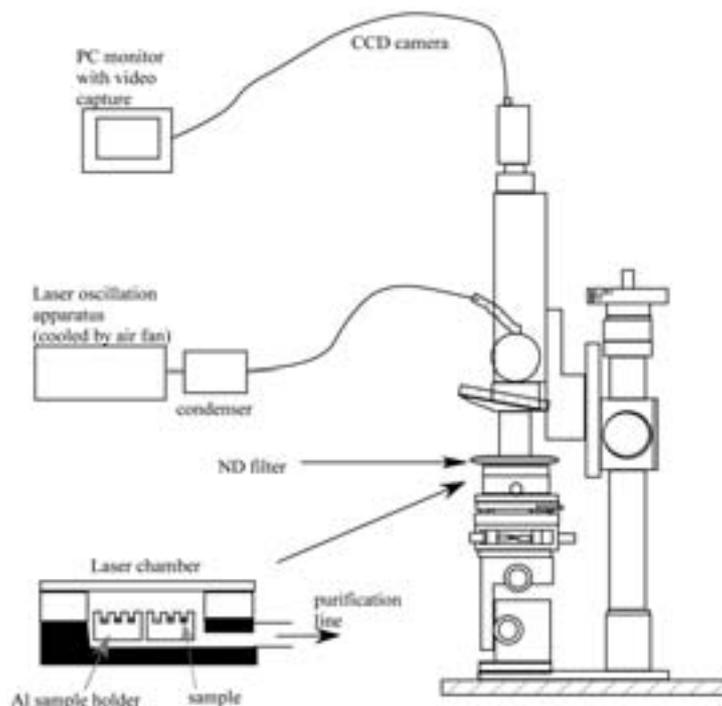


Fig. 1 Schematic diagram of laser fusion K-Ar dating apparatus with an optical fiber laser. The laser beam was introduced from laser oscillation apparatus to optical microscopic condensation lens, and the condensed beam was led into the sample in laser chamber through view-port.

(1999)により指摘されているように、鉍物の形状によっては、試料の均一加熱が難しいため、現在のところ、段階的にレーザー出力をパソコンからの制御、もしくは、適切なNDフィルターの利用により手動調整して溶融している。段階加熱毎の同位体比測定は、ステップ数に応じた試料のサイズの選定も含め、今後の検討課題である。

3.2 希ガス精製ラインとGVI 5400での測定

希ガス精製ラインは、高知コアセンター（高知大学海洋コア総合研究センター/JAMSTEC高知コア研究所で共同運営）内のGVI社製レーザー融解用分析ラインを改造し、大気試料標準の他に国内ヘリウム同位体標準試料HESJ (Matsuda *et al.*, 2002)のリザーバーを備え、抽出精製系容積を抑えたものを使用している (Fig. 2)。この標準大気ならびにHESJの定量によって、分析装置の体積と感度の較正を行っている。また、アルゴン以外の希ガス同位体を測定できるようにするため、チャコールトラップを取り付けている (Fig. 2)。ガス精製用ゲッターポンプには体積の

小さいSAES社製のGP 10を二台使い、それぞれ200°C程度と常温とに設定して運用している。金属封止タイプを使用しているため高温での焼き出しが可能である。

レーザーを導入する試料チャンバーには窓材として、70 mmΦのKodialガラス (alkali borosilicate 7056) 製、石英ガラス製、サファイアガラス製、ジnkセレンイド製の4つを用意しており、今回の測定には300°Cでも焼き出し可能なKodialガラスの窓材の試料チャンバーを用いた。粒状の試料は、アルミのディスクに数カ所開けた2 mmΦの穴に入れ、樹脂にマウントした試料は10 mm四方に切って、アルミのディスク上に置いた。

ブランクを下げるため試料と試料チャンバーは試料交換の数時間前まで150°Cで焼き出しおき、サンプルはアルミディスクにセットしてから真空チャンバーセット前に赤外線ランプで少し暖めてから真空チャンバー内に素早くセットした。その後、試料チャンバーを120°Cで焼出しつつ、分析ラインを250°Cで5日間

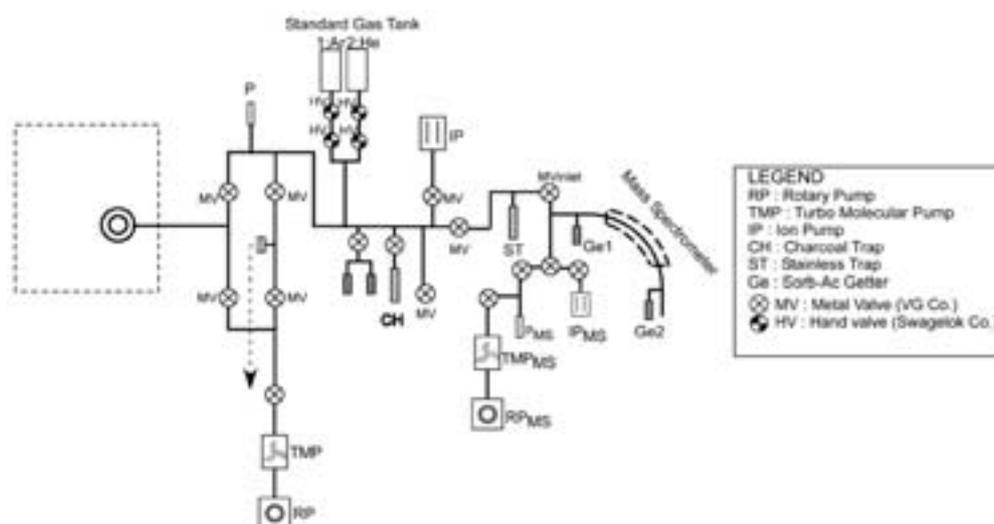


Fig. 2 Schematic diagram of the fiber laser gas extraction line and noble gas analysis system in Kochi Core Center.

Table 1a Cold blank of Laser fusion K-Ar analysis system.

sample	baking time (day)	^{40}Ar (10^{-13}ccSTP)	error (1σ)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	error (1σ)	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	error (1σ)
cold blank @	2	70	2	334	1	0.187	0.001
cold blank @	2	47	2	357	5	0.189	0.002
cold blank	5	1.00	0.08	314	3	0.186	0.016
cold blank	5	0.88	0.08	305	1	0.195	0.008

@: The values were calculated with the first series sensitivity in Table 1b.

焼き出しを行い測定に備えた。試料の種類や形状によって異なるが、試料抽出系・精製系の焼き出しにかけた時間が2日程度よりは5日程度のほうがより真空が良くなるため、試料測定時には安全規定にそって休日を除く5日間の連続焼き出しを行った (Table 1a)。

試料の種類に合わせてブランクの測定シリーズを分け、第一シリーズを単粒子測定のため、第二シリーズをマウント鉱物試料測定のため、Table 1a にまとめた。ブランク測定の前には、軽く (80°C で1時間) 試料チャンバーの焼き出しを行っているが、全体の測定時間の短縮が必要だったため、未知試料測定毎のブランク測定はできなかった。そこで、ブランクガスの量ならびに同位体比の変動をみるための測定を2~3日おきに行った。第一シリーズのブランクはサンプルチャンバーから質量分析装置までの全ガス量として ^{40}Ar について、 $4\sim 7 \times 10^{-12}\text{ccSTP}$ (STP: standard temperature and pressure) 前後であまり良くなかったが、短い焼き出しを頻繁に行ったが、2倍程度変動したものの、十分に低くならなかった。同位体比の変動

は $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比について5%程度、 $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比について5%程度となった。また、一日毎に焼き出しを繰り返した第二シリーズのブランクは、 $1 \times 10^{-13}\text{ccSTP}$ 前後で2~5%程度の変動にとどまり、同位体比に関しても $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比について2~3%程度、 $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比について2~3%程度の変動となった。これらの変動は分析誤差に含めた。実際に年代値算出に用いているブランクの値は未知試料の測定前に測定したものである。ブランクから試料の受ける影響を評価するためには、Renne *et al.* (1997), 兵藤ほか (2000) のように、一測定あるいは二測定ごとにブランクを測定し、変動するブランクがサンプルの測定時に実際に含まれると推定される量と同位体比を、ブランク測定値の時間的な変化を考慮し内挿して推定することが望ましい。しかしながら、分析に利用した全国共同利用施設である高知コアセンターの利用規定による時間的な制約もあるので、ガス抽出精製系の自動化を行い測定時間短縮・効率化を図ることを検討すべきであると考えている。

試料融解から10分で試料チャンバーを精製系から

切り離すこととし、窓材から拡散侵入する希ガスの寄与を抑えた。測定手順としてチャコールトラップに一度アルゴンよりも質量数の大きい希ガスを液体窒素でトラップした後、先にヘリウム等の軽い希ガスについて測定を行っており、アルゴン測定だけの場合には、ヘリウム等の軽いガスは排気する。その後、アルゴン等の質量数の大きい希ガスを、チャコールトラップを暖めて再精製した後に測定を行っている。

精製した試料ガスの分析には、抽出精製装置にオンラインでつながったGVI社製GVI 5400HE希ガス質量分析計を用いた。高知コアセンターの装置は二次電子増倍管を用いたイオン計数による測定が可能である。トラップカレントを400 μA にしていることによる感度の増加も期待されるため、より少ない量での測定が可能になる。この装置は検出器を2種類 (HF: ファラデーカップおよびEM: 二次電子増倍管) 用いることで広いダイナミックレンジを得ているが、Miyakawa *et al.* (2007) が指摘しているように、検出器間の感度差の較正によって同位体比の精度を若干犠牲にすることにもなる。これについては、大気標準試料による較正を測定期間中試料に先立って頻繁に行うことで対処した。また、年代測定の期間中、トラップカレントの変更による感度変更およびソースマグネットの調整は原則として行わなかった。 ^{40}Ar はHFで測定し、 ^{38}Ar と ^{36}Ar はEMで測定しており、コレクターの感度比は、 $^{36}\text{Ar}(\text{EM})/^{66}\text{Ar}(\text{HF})$ 比としてそれぞれ決定し、同位体比の計算に用いた。コレクターの感度比は、1~2ヶ月の間の短い期間内での変動は比較的少なく、 $^{40}\text{Ar}(\text{HF})/^{66}\text{Ar}(\text{EM})$ 比の変動は2%、 $^{38}\text{Ar}(\text{EM})/^{66}\text{Ar}(\text{EM})$ 比は2%の範囲内であった。

感度など測定条件はTable 1bにまとめた。HFの増幅抵抗値は $10^{11}\Omega$ である。感度の変動は、測定に関わる1~2ヶ月の短い期間では2~5%程度となっている。

Table 1b The sensitivity of laser fusion K-Ar analysis system.

		sensitivity (10^{-7}ccSTP/V)	error (1σ)	sensitivity (10^{-4}A/Torr)
first series	^{40}Ar	1.05	0.20	3
first series	^{40}Ar	1.13	0.21	3
second series	^{40}Ar	0.31	0.11	10
second series	^{40}Ar	0.14	0.07	21
second series	^{40}Ar	0.14	0.07	21

The value written in italic letters were not applied for further calculation (see text).

る。この感度は、地質年代標準試料を用い、その放射起源 ^{40}Ar 量によって、標準大気の繰り返し測定結果を較正して求めたものである。なお、標準大気サンプリングの際は湿度の低い時期に大都市圏を避け公害大気を含まないと期待される大気を郊外で採取して使用している。大気標準試料の1日に4回測定した場合の分析値の安定性については、 ^{40}Ar 量については、ほぼ一定(1~2%変動)であり、同位体比については、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比が2%以内の変動で、 $^{38}\text{Ar}/^{66}\text{Ar}$ 比の変動は1~2%以内の変動で収まっている。第二シリーズ開始直前に停電から復帰した際、第一シリーズよりよい感度を記録したが (Table 1b; 斜字体)、試料測定に入る前に変化し、第二シリーズの感度として記載した値で安定したため、標準試料・未知試料の双方の計算に使用していない。

4. 測定手順

4.1 単一粒子での測定

分離した結晶鉱物については、レーザー融解法でアルゴン定量を行ったあと、同一粒子でカリウム定量を行う手順を試みた。

単一粒子のアルゴン測定に先立って、試料導入前にウルトラマイクロ天秤 (メトラートレド製UMX 2, 下限値0.1 μg) で分析試料の重量を一粒毎に測定した後、レーザー融解希ガス分析装置で、アルゴン測定を行った。アルゴン同位体測定は、感度法により、希ガス同位体分析法に準じて行った (高岡, 1989; Matsumoto *et al.*, 1989; Matsumoto and Kobayashi, 1995)。なお、ウルトラマイクロ天秤の導入が遅れ、Table 1cの第一シリーズでは、通常精密天秤 (メトラートレド製AG 204, 下限値10 μg) で計量を行っているためSORI93 B-1, 2については有効数字の桁数が少ない。試料はレーザーによる融解スポット径100~400 μm , 対物レンズ倍率10~20倍, 出力10~15 W, 数秒~30秒の照射回数 (最大熔融時間5分) で全融解させた。黒雲母などの有色鉱物については、上述の通り3つのフィルターを使用し、レーザー照射により転がらないように工夫した。抽出したガスは、精製系で精製し、高知コアセンター内のGVI 5400質量分析計でアルゴンの同位体分析を行った。計算についてはSato *et al.* (2005a) に準じて行った。通常は大気アルゴン同位体比を用いて年代値を計算し、アルゴン初生比が大気と異なるために年代値に大きく影響を与えている場合は、大気の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 同位体比295.5

Table 1c The K-Ar age standard analysis of SORI 93 biotite.

sample	weight (mg)	K (wt%)	error (1σ)	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar total	error (1σ)	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar	error (1σ)	⁴⁰ Ar rad. (10 ⁻⁵ ccSTP/g)	error (1σ)	AC (%)	Age (Ma)	error (1σ)	applied ⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar initial	error (1σ)
First series														
SORI93B-1 +	0.012	7.02	0.140	347.6	6.4	0.1901	0.0005	2.5	0.3	88	91	13	305.2	5.7
SORI93B-2 +	0.041	6.90	0.138	357.9	2.2	0.1851	0.0007	2.5	0.2	81	93	8	290.1	1.8
Second series														
SORI93A-1 **	0.0084	7.00	0.140	340.1	0.9	0.1912	0.0005	2.6	0.1	91	92	6	308.7	0.8
SORI93A-3 **	0.0207	7.01	0.140	345.9	1.5	0.1909	0.0005	2.57	0.14	88.9	92.2	5.5	307.5	1.4
SORI93A-5 **	0.0153	7.02	0.140	339.7	2.4	0.1901	0.0005	2.57	0.20	89.8	92.2	7.4	305.2	2.1
SORI														
Uchiumi <i>et al.</i> (1989)	100	6.85	0.03					2.490	0.015		91.2	0.6		
SORI93														
Sudo <i>et al.</i> (1996)	100	6.73	0.05					2.512	0.011	12.1	92.6	0.8		

The fractionation corrections were applied to the age calculation. AC indicated the contribution of atmospheric contamination to total ⁴⁰Ar. The values were calculated using each sensitivities in Table 1b. Potassium contents were analyzed by Zeeman Atomic absorption analysis with graphite furnace.

+; The grains were weighed by a normal balance of which detection limit is 10 μg.

** ; The grains were weighed by a micro-weight balance of which detection limit is 0.1 μg.

と仮定した場合の年代もあわせて求め、比較検討している。カリウム濃度が0.5%に満たない岩石では同位体補正の必要な場合が多い。K₂O=2%の際の同位体補正のある年代と大気中の⁴⁰Ar/³⁶Ar 同位体比295.5で松本 (1999) がその年代差について推定しているが、カリウムが少ない場合は生成する放射起源⁴⁰Ar 量が少ないため、若い岩石と同様、単に年代差が初生比補正済みの年代値と補正無しの年代値とでは大きくなる (式1-3, 1-4参照)。今回は, Orihashi *et al.* (2004) よりカリウム濃度の低い試料も対象としているため、初生比の大気同位体組成からの差違が2σより少ない場合についても検討している。

カリウム測定では、希ガス同位体測定後の試料を一粒ずつ回収したのち、カリウム定量を行った。試料重量の秤量についてはレーザー融解後の試料を、一部は通常の天秤で秤量したが (Table 1c の SORI93 B-1, 2), 他は感度の高いウルトラマイクロ天秤で試料を秤量した (Table 1c の SORI93 A-1, 3, 5および Table 2)。その後, Sato *et al.* (2005b) のカリウム分析手法の順に従い、クリーンルーム内でカリウム測定溶液を作成し、溶液濃度を0.01 ppm から0.001 ppm の範囲に調整後、黒鉛炉で原子化し、日立製ゼーマン型原子吸光分析測定装置 (Z-5010) にてカリウム濃度を測定した。カリウム測定溶液の作成は、クリーンスーツを着用し、class 10000のクリーンルーム内で行った。低ブランクを実現するため、関東化学製のUP 過塩素酸、UP フッ酸、UP 塩酸と超純水 (ミリQ 水) を用いて試料を蒸発・溶解・乾固、0.2 N の塩酸溶液とする。マトリックス効果も懸念されるので、

溶液濃度が0.01 ppm から0.001 ppm の範囲となるよう、2 ml 溶液中の岩石重量が数マイクログラムになるように調整した。ブランク内のカリウム濃度を抑えるために、塩化セシウム緩衝剤やリチウム内標準の添加は行っていない。Itaya *et al.* (1996) や Sato *et al.* (2005b) が述べているように、塩化セシウムによるイオン化緩衝もしくはリチウム内標準によりカリウムの信号が相対的に増加するために、ブランクレベルのカリウム濃度も増加してしまう。そこで, Itaya *et al.* (1996) の結果にも示されているように低カリウム分析においてはこれらを添加しない方がよい。上記の試料溶液調製法を含めて、カリウムの測定法は, Sato *et al.* (2005b) に準ずるが、測定がフレーム法による励起でない点、黒鉛炉によるカリウムの原子化の方法と溶液調製の段階での希釈率が異なる。カリウム測定の誤差は、溶液の繰り返し測定での再現性から相対誤差として見積もっている。

ここで、単一粒子でのレーザー融解時に、レーザー加熱により揮発性元素であるカリウムが散逸する可能性があるため、地質年代標準試料を用いて確認を行った (Table 1c, Table 2)。カリウム濃度の粒子毎の多少の不均一は認められたが、標準試料のカリウム分析のデータ (Table 1c と Table 2) が文献値と比べて系統的に低くなっていないため、カリウムの融解による散逸は少ないと考えられる。

4.2 鉱物マウント試料での測定

鉱物マウント試料のカリウム濃度を EPMA で測定した後、同分析点をレーザーで加熱融解しアルゴンの定量を行う手順を試みた。まず、岩石をタングステン

Table 2 The K-Ar age results of geological age standard analyses.

sample	weight (mg)	K (wt%)	error (1 σ)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ total	error (1 σ)	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	error (1 σ)	^{40}Ar rad. (10 $^{-5}$ ccSTP/g)	error (1 σ)	AC (%)	Age (Ma)	error (1 σ)	applied $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ initial	error (1 σ)
EB-1-1 *	0.0164	6.94	0.14	352.5	1.6	0.1929	0.0005	2.529	0.140	89.0	91.6	5.4	313.7	1.4
EB-1-3 *	0.0330	6.95	0.14	334.9	2.4	0.1905	0.0005	2.532	0.241	91.5	91.6	8.9	306.6	2.2
EB-1 a		6.71	0.07					2.440	0.008		91.5	1.5		
EB-1 (Ar-Ar) a2											91.6	0.5		
SORI93 g		6.73	0.05					2.512	0.011	12.1	92.6	0.8		
BERN4b-1 *	0.0144	7.93	0.16	344.5	12.7	0.1898	0.0005	0.524	0.148	88.4	17.0	4.9	304.4	11.2
BERN4b-2 *	0.0195	7.87	0.16	346.2	2.8	0.1904	0.0005	0.532	0.040	88.4	17.3	1.6	306.2	2.5
BERN4b b		7.89	0.02					0.515	0.010	14.7-20.9	16.9	0.3		
BERN4b c1		7.94	0.10					0.533			17.3	0.2		
HD-B1-2 *	0.0613	7.99	0.16	341.4	2.0	0.1905	0.0006	0.788	0.055	89.8	25.3	2.2	306.6	1.8
HD-B1-3 *	0.1224	7.97	0.16	391.5	6.4	0.1893	0.0005	0.784	0.046	77.3	25.2	1.9	302.8	4.9
HD-B1 c2	200-500	7.99	0.02					0.772	0.007		24.7	0.3		
FC3-1 *	0.0207	7.64	0.15	349.4	0.3	0.1903	0.0005	0.825	0.035	87.5	27.7	1.8	305.7	0.3
FC3-3 *	0.0168	7.71	0.15	327.3	0.7	0.1935	0.0006	0.834	0.193	96.4	27.7	6.5	315.7	0.7
FC3 d	0.0436			3258	0.98	0.1859	0.0004	0.815	0.013	9.1	28.1	0.5		
FC3 d	0.0393			1879	0.16	0.1825	0.0003	0.836	0.013	15.7	28.9	0.5		
FC3 b		8.90	0.04					0.790	0.014	11.4-16.1	27.5	0.5		
FC3 e		8.92						0.847		34.6-48.1	28.1	1.1		
FC3 f											27.5	0.2		

AC indicated the contribution of atmospheric contamination to total ^{40}Ar .

*; The fractionation corrections were applied to the age calculation. Potassium contents were analyzed by Zeeman Atomic absorption analysis with graphite furnace. The grains were weighed by a micro-weight balance of which detection limit was 0.1 μg . The values were calculated with the second series sensitivity in Table 1b.

a and a2; EB-1 (JG-1) biotite in ERI, University of Tokyo (Iwata, 1997).

b; Matsumoto *et al.* (1989)

c1; McDougall and Harrison (1999), Flisch (1982)

c2; McDougall and Harrison (1999)

d; Sudo (1996)

e; Uchiimi *et al.* (1989)

f; Uto *et al.* (1997)

g; Sudo *et al.* (1998)

カーバイトの乳鉢で破碎し、60~120メッシュで揃えたものから、マグネットセパレータを用いて鉱物を選別した。これより、変質していない新鮮な単結晶試料をハンドピックし、変質部を避けるため、2%の硝酸でリーチングを行った後、アセトンおよび超純水（ミリQ水）で超音波洗浄し、120°Cで乾燥し試料として用いた。

次に60~120メッシュに揃えた400~200 μm 径の斜長石を2 mm 厚のペトロキシ樹脂上に直接マウントした。これにより、試料表面への吸着の抑制と、スライドガラスを使用した場合に見られるガラスと樹脂の結合部へのレーザーの集光の防止を図った。その後、鏡面研磨、カーボンコーティングを行った後、JAMSTEC 横須賀本部の電子プローブマイクロアナライザ（JEOL 製 JXA-8800 ; EPMA）を用いて、主要元素組成分析の一環としてカリウム濃度を定量した。分析条件は加速電圧15 kV、照射電流15 nA、測定時間はピーク位置で20秒、バックグラウンド位置

で10秒とした（Shukuno, 2003）。この測定条件下でカリウムのX線強度の低下はないことが確かめられている。補正にはZAF法を用いた。カリウムの相対誤差に対する参照値として、斜長石とサニディンの繰り返し測定の結果は、それぞれ、 $\text{K}_2\text{O}(\%) = 0.21 \pm 0.02$ ($N=25, 1\sigma$) および $\text{K}_2\text{O}(\%) = 13.6 \pm 0.5$ ($N=15, 1\sigma$) である。

EPMA測定後の試料を軽く研磨し、カーボンコーティングを除去した。その後、エタノールでの超音波洗浄、ミリQ水での洗浄の後、120°Cで24時間乾燥させた。レーザー融解用超高真空チャンバー内にセットして、120°Cで5日間焼出しを行った。ペトロキシ樹脂はエポキシ系樹脂の中でも赤外レーザー光の透過性がよく、硬化時に100°C前後の比較的高温で加熱するため他の樹脂に比べ真空中でのガス放出が少ない。実際に、レーザーを照射して樹脂を加熱してみたところ、10分以内であればほとんど融解せず、樹脂を溶融させた場合のブランク測定においても同位体比

が大気のアルゴン同位体比と同じであった。アルゴン同位体測定は、前節の単一粒子測定に準じて行った。融解した部分の質量は、試料の形状体積を顕微鏡で拡大観察して測った後、鉍物の比重を用いて計算した。読み取り誤差の程度は5%程度と見積もっている。

5. レーザー融解 K-Ar 年代測定結果とその考察

5.1 分析ブランクと大気の定量

レーザー融解 K-Ar 測定において、試料チャンバーそのものに起因するコールドブランクの値と求められた感度とを Table 1a, b にまとめた。質量差別 (mass discrimination) の日変化は2%以下であることを標準大気の繰り返し測定から確認して、定量計算に用いている。レーザー融解 K-Ar 年代測定分析ラインは、抽出・精製系の内部容積が1000 cc 程度で、質量分析計 GVI 5400 の内容積約2000 cc に対して、2分の1に留まっていることから、試料から抽出されるアルゴン量がコンベンショナル測定より2桁以上少ないにもかかわらず、同程度のアルゴン信号強度を得ることができた (Table 1 a; 1b, Tamura *et al.*, 2005; Sato *et al.*, 2005a)。ブランクレベルに関して、第二シリーズについてはコンベンショナルな K-Ar 年代測定のホットブランクと同程度に抑えることができているが、コンベンショナルな測定ではブランクを下げるための焼き出しの時間は通常1~2昼夜であるのに対し、レーザー測定では2~5日間に及んだ (Table 1a)。ブランクの変動はガス量として5%程度変動し、 1×10^{-13} ccSTP 程度であり、試料のアルゴン測定に際し抽出された全アルゴンガス量に対して1桁低いと判断された。ルーチン分析として行うためには、 ^{40}Ar ブランク量が、 1×10^{-14} ccSTP 程度に下がり、変動が少なくなればブランク放出ガスが試料の測定誤差に与える影響が減少するので望ましいと考える。真空チャンバー内に試料がない時には未知試料測定と同等の15分程度の封止時間で ^{40}Ar のガス量は 1×10^{-14} ccSTP 程度まで下がることは確認しており、試料からの放出ガスの寄与も疑われる。今回の場合、標準試料あるいは鉍物のマウントに使用した樹脂などからの放出ガスが多く、焼き出しの後圧力が安定するまでに1日程度を要した。

経験的に試料を多くセットした場合や含水鉍物を多く含む場合などに、吸着ガスもしくは試料からの放出ガスが多くなることが分かっている。今回は試料の数が多く、含水鉍物である黒雲母が中心であったことも

あり、今後は試料の種類によって数量を変える、試料の洗浄法を工夫するなどの、真空チャンバーに導入する際の工夫が必要であると考えられる。またこのような、レーザーを用いたアルゴン測定に関して、ブランクレベルの低減については、Renne らのグループのように測定前に試料ホルダーを前もって薄い硝酸溶液等で超音波洗浄する (たとえば, Jourdan *et al.*, 2007)、宇都らのグループのように分析前に弱いレーザーを当てる (たとえば, 宇都・石塚, 1996) などの方策が考えられる。今後は、このようなブランクの低減に加えて、ルーチン分析に耐えるよう、真空度向上のための焼き出しについて時間、温度、焼き出し手順など工夫していきたいと考えている。さらに、ヘリウムや他の希ガスのブランクを下げることをすでに実現している、Nagao and Abe (1994)、Nakamura *et al.* (1999)、Sumino *et al.* (2008)などを参考にし、サンプルチャンバーの構造やアルミホルダーの形状などに改良を加え、ブランクレベルを下げて測定できるように対処していきたいと考えている。

5.2 標準試料 SORI93による感度決定

K-Ar 年代測定、Ar-Ar 年代測定で標準試料としてよく用いられている黒雲母は、 K_2O に富み CaO に乏しい黒色の平板状の鉍物であり、レーザー融解法での結晶1粒子毎の年代決定に適している。レーザー融解 K-Ar 年代測定精度と感度の確認のためいくつかの標準試料について行った測定結果を表に示した (Table 1c)。

この感度決定に際し使用した SORI93母岩である沢入花崗岩から分離してつくられたものである (Sudo, 1996, Sudo *et al.*, 1998)。Sudo *et al.* (1998) は、同じ沢入花崗岩から作成された標準試料である SORI, JG-1の黒雲母と同様に見られるように SORI93の黒雲母も、粒子サイズによってカリウムの濃度が異なるため、利用に際して注意が必要であると指摘している。従って、Sudo *et al.* (1998) の作成した標準試料、SORI93は他の沢入系の標準試料と異なり、粒径が大きく不均質の少ない黒雲母である。しかし、粒子サイズによるカリウム濃度の不均質をさけるため、測定後の試料を再度回収してカリウムの再測定が必要と考え、標準試料の測定に際し、アルゴンを測定した試料を再回収してカリウムの再測定を行う方法を採用した (Table 1c)。結果として得られた年代値は、文献値と誤差の範囲内で矛盾がないので、改善すべき点は多々あるものの、SORI93も比較的信頼できる値が得

られたものと考えている。

アルゴンの抽出は、1粒子毎に段階的に出力をあげ全融解にて行った。ここでは、SORI93を Sudo *et al.* (1996) と同様に感度法での K-Ar 年代測定の際の質量分析計の感度決定に用いた。得られた⁴⁰Ar/⁶⁶Ar 比が大気の値に近かったため同位体分別補正が必要か検討したところ、³⁸Ar/⁶⁶Ar 比が大気の数値0.1869 (Nier, 1950) より有意に異なっていたため、初生比について同位体分別の補正をしている。本来このような古い試料では、初生比に大気⁴⁰Ar/⁶⁶Ar=295.5を仮定しても、影響が少ないはずであるが、試料の量が少ないために、試料に吸着しているなど、試料に由来しないアルゴンの寄与が大きくなっている可能性がある。また、今回誤差が大きくなった原因は、試料の量が十分でないためにガス量が不十分であったこと、ブランクの測定誤差、感度決定の際の測定誤差などの誤差の集積の可能性が高い。今後は、1) 測定前に赤外線ランプで暖める、2) 測定前に弱いレーザービームを当てるなどの改善をし、3) 試料として重量が10倍程(粒子径200~300 μm)の粒子を選び、4) チャンバーの洗浄、5) チャンバーの再設計なども工夫し、測定ごとの大気吸着による大気混入率の増加分を下げる工夫が必要であると考え。

5.3 その他の標準試料数種の K-Ar 分析

粒径50~300 μm、重量1~30 μgの標準試料を用いて、1粒子を全融解する方式で測定を行った (Table 2)。SORI93 (Table 1) と同様に感度法で測定し、得られた⁴⁰Ar/⁶⁶Ar 比が大気の数値に近かったため年代値に関し同位体分別の補正をしている。特に年代の異なる複数の黒雲母試料について、これまで報告されてきた K-Ar 年代測定値と矛盾がないかどうか、同一標準試料中の複数粒子のアルゴン同位体比と年代値の再現性について検討した。Table 2は、SORI93黒雲母、Bern 4B 黒雲母、HD-B1黒雲母、EB-1 (東大地震研 JG-1) 黒雲母に関する年代測定結果である。測定誤差を低減するために、カリウム測定について Sato *et al.* (2005b) から改善した点は、1) 同一溶液を数回繰り返し測定して、相対誤差を減らし、2) 黒鉛炉で原子化することで感度を高めた点である。計算された年代誤差が大きなものとなったが中央値としてはこれまで報告された誤差範囲内で矛盾がない。また同位体比、年代共に再現性もよい。即ち、誤差の大きさに関して課題が残るものの、測定値として問題は認められない。そのため、レーザー融解後の単一粒子試

料を再回収して K 分析を行い、K-Ar 年代測定を行うこの方法は、有用であると思われる。

5.4 鉱物マウント試料での未知試料の年代測定

小豆島の皇踏山の高 Mg 安山岩 (HMA) は、中新世に噴出した溶岩で、領家帯の花崗岩を貫いて噴出している (Tatsumi *et al.*, 2006)。今回、その中でも基盤岩に接していない HMA について試料採集を行った。この試料は、すでに、Tatsumi *et al.* (2001) によって層序年代が求められている。この HMA は、MgO > 12 wt% (SiO₂, 53~54%) で、微斑晶として主にカンラン石、輝石を含み、長石としては石基斜長石のほか、捕獲結晶と考えられる他形長石が認められる。この HMA から、50 kg の粉碎石基中に粒子量 1 g 程度含まれる石基長石類を石基から分離して測定試料とした。60~120メッシュに揃えた HMA 中の石基と石基斜長石を分離して、それぞれ測定を試みた。それぞれの試料は変質部を避けるため、2%の硝酸でリーチングを行っている。

一般的に、長石はマフィック岩・シリック岩を問わず幅広い種類の岩石に認められるため、レーザー融解 K-Ar 測定法の広い応用が期待できると考えられる。今回は安山岩中の石基と石基斜長石とで年代値の矛盾がないかどうかの判定を行い、また、捕獲結晶と関連する分離した石基長石が過剰 Ar を含むかどうかを確認するため、レーザー融解 K-Ar 法とコンベンショナルな年代測定とを行った。年代値に対し誤解を避けるため、ここではレーザー溶融による年代を単粒子年代、コンベンショナルな年代測定によるものをバルク年代として区別して議論する。

単離濃集結晶についてコンベンショナルな年代測定を試みたところ、白濁した斜長石粒子の混在する1試料 (OTO2002 PL) と、比較的透明度が高い斜長石2試料 (OTO2002 PL 1, 2) とで、それぞれ、14.6 ± 0.4 Ma, 13.1 ± 0.4 Ma, 12.8 ± 0.5 Ma というバルク斜長石年代が得られた (Table 3)。

コンベンショナルな K-Ar 法でのバルク石基年代 (OTO2002 matrix) は13.3 ± 0.3 Ma であり、同位体希釈法での K-Ar 年代測定による同層序のバルク年代12.8 ± 0.3 Ma (Tatsumi *et al.*, 2001) と誤差範囲で一致していた。この試料のカリウム濃度に関しては、Tatsumi *et al.* (2006) で述べられているように、新鮮な SD-249の K₂O = 2.11%、少し変質したガラスを石基に含む OTO-1の K₂O = 1.80%のようにカリウム濃度の変化があることが知られているため、バルク

Table 3 The single grain analyses of K-Ar age by peak height comparison method of plagioclases in high magnesian andesite (OTO 2002), Shodo-shima.

sample	weight (mg)	K (wt%)	error (1σ)	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar (1σ)	error (1σ)	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar (1σ)	error (1σ)	⁴⁰ Ar rad. (10 ⁷ ccSTP/g)	error (1σ)	AC (%)	Age (Ma)	error (1σ)	applied ⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar initial	error (1σ)	
laser fusion K-Ar age															
PL-28, 60-120#	+;@ plagioclase	0.0210	0.35	0.02	369.1	1.2	0.1887	0.0005	1.75 1.89	0.06 0.04	81.5 80.0	12.8 13.9	0.8 * 0.8 **	301.0 295.5	1.6
PL-40, 60-120#	+;@ plagioclase	0.0212	0.25	0.01	337.2	1.2	0.1851	0.0005	1.63 1.25	0.13 0.09	86.0 87.7	16.8 12.9	1.6 * 1.2 **	290.0 295.5	1.1
PL-30, 60-120#	+;@ plagioclase-x	0.00099	0.26	0.01	325	2	0.177	0.0006	4.2 1.7	0.3 0.2	82 92	42 17	4 * 2 **	266.5 295.5	2
Conventional K-Ar age by peak height comparison method (Yokosuka HQ, JAMSTEC)															
OTO2002 matrix	groundmass	21.9	1.396	0.034	610.3	5.3	0.1866	0.0017	7.202	0.019	50.1	13.3	0.3 *	294.5	5.5
OTO2002 PL 1		21.9	0.133	0.003	407.0	1.5	0.1863	0.0064	0.678	0.002	72.6	13.1	0.4 **	295.5	
OTO2002 PL 2	plagioclase	25.0	0.225	0.004	382.7	3.9	0.1868	0.0019	1.120	0.038	77.2	12.8	0.5 **	295.5	
OTO2002 xenocryst mixed PL	plagioclase	35.8	0.178	0.004	370.9	1.7	0.1863	0.0008	1.007	0.018	79.7	14.6	0.4 **	295.5	
Reference age of OTO lava (spiked method)															
SD-305 (aphyric andesite)	# bulk	1.74	0.04	-	-	-	-	-	8.67	0.11	19.2	12.8	0.3	-	-
SD-249 (high-Mg andesite)	# bulk	1.84	0.04	-	-	-	-	-	8.16	0.10	11.2	12.8	0.3	-	-
SD-812 (high-Mg andesite)	# bulk	1.80	0.04	-	-	-	-	-	8.97	0.10	10.5	12.8	0.3	-	-

AC indicated the contribution of atmospheric contamination to total ⁴⁰Ar. Bold ages were applied for discussion.

#; The reference age of OTO lava was analyzed by spiked method of K-Ar dating (Tatsumi *et al.*, 2001).

+; The grain weights were calculated from approximate volume of grain and mineral density.

*; The fractionation corrections were applied to the age calculation.

@; The values were calculated from the first series sensitivity in Table 1b.

**; Initial atmospheric Ar ratio, (⁴⁰Ar/³⁶Ar = 295.5; Steiger and Jäger, 1977, ³⁸Ar/³⁶Ar = 0.1869; Nier, 1950) were assumed for age calculation.

石基年代については初生比の補正を行っている。本試料は変質部を取り除くためにリーチングを行ったため、また、全岩試料としてのカリウム濃度が“Kwt%”に換算したとき OTO-1と同様の試料であったため、カリウムの値は矛盾がないと判断された。一方、比較的透明度が高い斜長石2試料 (OTO2002PL1, 2; それぞれ13.1±0.4 Ma, 12.8±0.5 Ma) のバルク年代とも誤差の範囲で一致していたが、白濁した斜長石粒子の混在する単離濃集結晶の年代 (OTO 2002 PL) は14.6±0.4 Maとは異なっていた (Table 3; Fig. 3a)。このように HMA から準備した単離濃集結晶中にはマグマから晶出した結晶のほかに、捕獲結晶が混在する可能性があり、それらからの過剰アルゴンの影響が示唆されたことから、粒子毎に年代測定を試みた。EPMA でカリウム含有量を測定した粒子から、透明度の比較的高い粒子 (PL-28) と、透明度が中程度の粒子 (PL-40)、包有物等を含む透明度の低い粒子 (PL-30) の計3粒子を選んで年代測定を試みた。

レーザー融解 K-Ar 年代測定の結果を Fig. 3a; b, Table 3に示す。Fig. 3a に示すように、初生比補正をした場合、PL-28, PL-40, PL-30に関しては、それぞれ12.8±0.8 Ma, 16.8±1.1 Ma, 42±4 Ma となり、

PL-28のみが Tatsumi *et al.* (2001) とは、誤差の範囲で矛盾しない値となる (Fig. 3a)。また、Fig. 3b の同位体分別直線より破線矢印のアルゴンの増分が放射起源アルゴンもしくは、過剰アルゴンとなり、それぞれの³⁸Ar/³⁶Ar比が大気の数より2σ以上離れている場合、年代値に対し初生比補正をすることが望ましい。ここで、初生比の補正を行わなければ、PL-28, PL-40, PL-30それぞれの年代は、13.9±0.8 Ma, 12.9±0.8 Ma, 17±2 Ma と求まり、さらに PL-40はバルク年代と矛盾がなく、また K-Ar 年代や同位体希釈法での K-Ar 年代とも矛盾しないようにみえる (Table 3; Tatsumi *et al.*, 2001)。しかしながら、いずれの粒子でもカリウム含有量は0.5%以下と少ない上、大気の³⁸Ar/³⁶Ar比と2σの範囲で一致しないため、初生比補正を施した年代値 (PL-28, 12.8±0.8 Ma; PL-40, 16.8±1.1 Ma) がより確からしいものと考えられる。ただし、PL-30粒子については、用いた試料重量が他の2つに比べて1/20と少ないので、抽出ガスは⁴⁰Arとして10⁻¹²ccSTP, ³⁶Arとしては10⁻¹⁴ccSTP程度に過ぎず、ブランクレベルに近い。また、推定された初生³⁸Ar/³⁶Ar比も0.177で大気組成から大きく離れた値となっている。従って、初生比補正に用いる³⁸Ar/³⁶Ar比測定値の信頼性に疑問が残るの

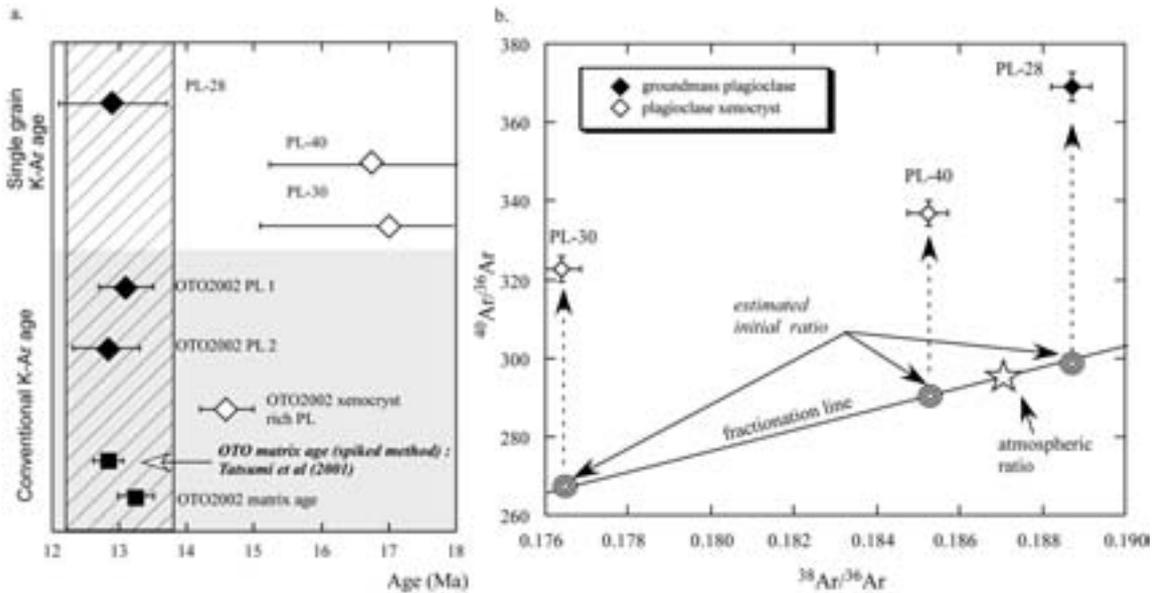


Fig. 3 a. The OTO plagioclase ages by single grain laser fusion and conventional method. ◆; closed diamonds were plagioclase. ◇; open diamonds were plagioclase xenocryst or xenocryst-rich plagioclase grains. ■; closed squares were matrices (groundmass). The laser fusion age of PL-28 clear plagioclase was consistent with those obtained by conventional method within the analytical uncertainty. The ages of semi-clear and un-clear plagioclase, respectively, PL-40 and PL-30 grains were not consistent with the ages by conventional method in banded area. The banded area was averaged age of OTO lava flow with 68% confidence limit estimated with “t” distribution.
 b. Ar isotope ratios and estimated initial compositions. The estimated initial isotope composition was to lie on the calculated fractionation line (Kaneoka, 1980; 1994) that intersects the atmospheric composition (☆). Dashed arrows indicated the $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ shift by contribution either radiogenic ingrowths or non-atmospheric Ar.

で、あえて、下限値として補正無し年代 17 ± 2 Ma を採用する (Table 3; Fig. 3a)。

Kaneoka and Aramaki (1971), Kaneoka (1980), Sumino *et al.* (2008) で指摘されているように斜長石にはしばしば過剰アルゴンが含まれているので、年代決定の際には、同位体分別に基づく初生比の補正とは別に、初生同位体比の確認が必要になる。上に述べたように PL-40, PL-30 は Tatsumi *et al.* (2001) の石基年代よりも大きな年代値となっており、過剰アルゴンを含むために年代が古くなっている可能性がある。逆に、PL-28 については Tatsumi *et al.* (2001) の石基年代と良く一致している。

地質学的な意義を考える上では、同一の溶岩から採取された試料の複数から年代値のばらつきを検定し、t 分布を仮定した加重平均で求めた年代を層序年代とすることができる (Fig. 3a の斜線範囲; 誤差は t 分

布の 1σ を仮定、たとえば、吉澤, 1989)。一般に年代値の検定に際しては正規分布を仮定し、斎藤 (1989) の検定式を用いる方法もあるが、今回は同一の実験室の同一装置による年代値の加重平均値ではないため、斎藤 (1989) に示されるような年代の検定式は用いていない。とはいえ、それらの誤差を考慮しても捕獲結晶の多い斜長石 (Table 3; OTO2002 xenocryst rich plagioclase) の年代値に関して、有意に異なる年代であることが分かる (Fig. 3a の斜線範囲外)。今回の測定においても、透明度が中程度の PL-40 と透明度の低い PL-30 は、 16.8 ± 1.1 Ma (補正あり), 17 ± 2 Ma (補正なし) となり、Tatsumi *et al.* (2001) の石基年代の 12.8 ± 0.3 Ma とは全く一致せず、層序の平均年代とも矛盾している。

初生 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 同位体比が大気値よりも大きければ、過剰アルゴンが存在する可能性がある。初生

$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 同位体比が同位体分別を受けている場合でも同じ傾向が現れることがあるが、その場合増加の程度は $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比から推定される $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比が大気の組成からの同位体分別直線と矛盾しない値となる (Fig. 3b)。PL-30および PL-40は同位体分別を想定した初生比補正を行ってもなお石基年代と一致していない。そこで、層序平均年代の計算に用いた試料の初生同位体比と、古い年代を示した PL-30, PL-40の初生同位体比を改めて検討する。

K-Ar 法では、同一環境で同じ時に生成された試料は、過剰アルゴンや二次的な変質などによるアルゴン損失がない限り、 $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 図上でアイソクロン (等年代線) を作って推定することができる (Fig. 4)。このようにして得られたアイソクロンの切片が初生 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 同位体比を示すが、これは試料形成時の同位体分別以外の要因を織り込んだものである。 $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 図は、本来、二次的な温度圧力の影響を受けにくいアイソクロン年代値の検討に用いる。しかし、各試料がアイソクロン上に分布するかどうかでアイソクロン年代の前提となる同一環境で生成されたかどうかを判定することも可能である (たとえば, Faure, 1986; Faure and Mensing, 2005)。このような検討は深成岩や変成岩の年代測定の際に用いられるが、ここでは PL-30と PL-40が他の試料と同一の環境で生成されたのかどうかをこの方法により判定し、その上で初生比と過剰アルゴンの検討を行う。

石基および斜長石の層序年代の計算に用いた Fig. 3a の斜線部の4つの年代測定値とすべての単粒子斜長石年代測定値から $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ 比と $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比からアイソクロンを得た (Fig. 4)。この層序全体のアルゴン初生同位体比として重み付き最小二乗法による近似を行うと $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=296.8\pm 4.1$ という比が得られる。ここには過剰アルゴンが示唆された PL-30, PL-40試料も含まれているが、データが持つ誤差が大きいため、アイソクロン決定での影響は大きくない。これは、大気アルゴン同位体比とは有意には異なるから、年代決定の際の仮定である閉鎖系に移行の際にほぼ大気と同じ同位体比になったという条件を満たしていると考えられる。このことから、層準として認められる溶岩の総体 (PL-28を含む) として、溶岩の固化の際にマグマ起源の過剰 ^{40}Ar を有意に保持した可能性は少ないものと推定される。

一方で、古い年代を示す、PL-40と PL-30のみで $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 相関直線を引くと、その初生比は

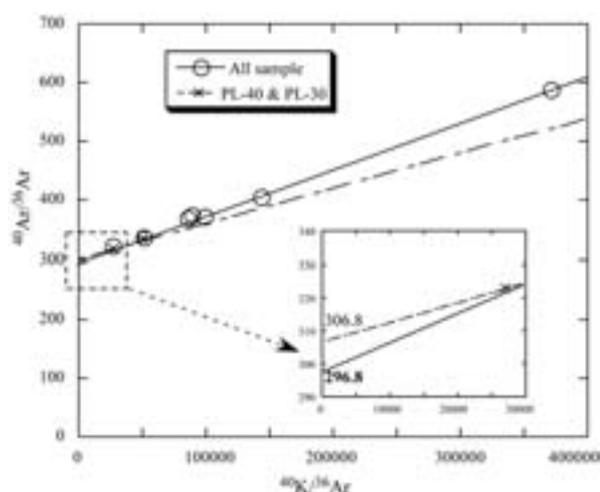


Fig. 4 The estimated K-Ar isochron and calculated initial Ar ratio of all OTO lava samples. ○; open circles were all K-Ar dated samples. The solid line was shown the estimated isochron of all samples in Table 3. ×; closed squares were PL-40 and PL-30 samples. The broken line was shown the estimated regression line of PL-40 and PL-30. The dotted square was redrawn to a macrograph, which was shown estimated initial $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios. The estimated initial $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios calculated from these lines are 296.8 and 306.8, respectively.

$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=306.8$ の値を示し、全試料から求めた全体の初生比 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=296.8$ と異なっている。すなわち、PL-40, PL-30試料については見かけの年代を古くしている要因として、若干の過剰アルゴンが認められる。今回の単粒子年代測定ではこのような小さな過剰アルゴンでも放射起源 ^{40}Ar に比較的大きく響いた可能性がある。また、Kaneoka and Aramaki (1971), Kaneoka (1980), Sumino *et al.* (2008) が斜長石中の過剰アルゴンを指摘しているように、今回のような単粒子での斜長石の年代においては非常に注意が必要であることが分かる。

以上のように、アイソクロンから初生比を求めることで (Faure, 1986; Faure and Mensing, 2005), 溶岩中の異質成分を検出することができた。しかし、過剰アルゴンの起源についての検討には、過剰アルゴンと同起源であることが多いヘリウムなどの希ガス成分と共に議論する必要がある。従って、ヘリウム等の希ガスを逃がしにくい斑晶や捕獲結晶などの鉱物 (カンラン石, 輝石, 角閃石など) を用いて検討する必要がある。

あるが (Lippolt and Weigel, 1988; Trull *et al.*, 1991; Patterson *et al.*, 1994), 斜長石や石基はヘリウムを損失しやすい鉱物のため、これ以上の検討は難しい。これらについては、今後の課題としたい。

5.5 レーザー融解 K-Ar の年代測定と誤差に関する問題

K-Ar 年代計算において、誤差の検討は大きな課題の一つである。2.1節の測定原理で示したように、多くの測定誤差が伝播したのとして年代の誤差が導かれる。松本ほか (1989), 高岡 (1989), Nagao *et al.* (1996) などが既に示しているように、若い試料では放射起源⁴⁰Ar の量が少ないため、アルゴン分析に起因する誤差の影響がより大きい。本研究では、カリウム濃度が0.5%に満たない試料を用いており、試料より抽出・測定されたアルゴン同位体比が大気に近いので、若い試料と同様にアルゴン分析に起因する誤差は重要である。特に大きな問題となってくるのは、測定時のブランク、試料中の大気混入率、試料の計量に関する誤差 (重量測定をしている場合には2%程度、形状の体積と比重で計算している場合は読み取り誤差として5%程度) である。ブランク補正の影響については Table 1a に示したとおり、宇都・石塚 (1996) のような Ar-Ar 年代測定と同程度であり、他の研究グループの例 (たとえば, Uto *et al.*, 1997; Renne *et al.*, 1998; Lanphere, 2000) と比較しても、若干の工夫を行えば試料の測定について問題ないと考えられる。

単一粒子試料による地質学的年代標準試料の測定では、ウルトラマイクロ天秤を用いる際には特に静電気防止対策に留意し、秤量者自身をアースして帯電を防止した。今後の応用にあたっては、未知試料重量を10倍程度 (粒子の直径を3倍程度の500 μm 程度) にすることができれば、計量誤差も小さくなり、アルゴン同位体の測定精度も向上するため、単一粒子試料に対してアルゴンとカリウムの測定を行うことの利点が大きく活かされてくるものと考えられる。このほか作業において注意を払ったこととして、試料の極小さにより、導入および回収が困難なおそれがあったが、空調機を止め、人の出入りの少ないところで、試料の導入と取り出しを行う工夫が有効であった。

樹脂マウント試料の場合は、融解した部位の3D形状が平板になっていることから、融解した部分にはエネルギーが平均化してあたっていると推定できる。また、樹脂にはレーザーが吸収され難いため、今回用いた試料の場合には、その影響はおおむね無視できると

考えたものである。従って試料重量推定のための3D形状推定においても、樹脂部分については無視してよいと判断した。もちろん、三次元的な融解痕の形状を詳しく解析できるレーザー深度測定装置などを用いれば、この誤差を抑制することができると考えられる。Sumino *et al.* (2008) の指摘した周囲の隣接部位からのガスの放出については、本研究で隣接部位は岩石ではないとはいえ、樹脂から相当量のガスが試料の融解に伴い放出されないとは言いきれない。しかし、今回用いた樹脂については、予備レーザー融解実験をした場合には放出ガスが大気組成であったこと、試料融解の際には試料融解の目視と同時に直ちにレーザー発振を止めたことなどから、最低限に抑えられており、かつ、大気混入率に上乘せされて計測されたものと考えられる。従って、初生比を大気の組成に等しいとみなすことができる場合は、樹脂でマウントすることによる問題はないと考える。ただし、樹脂に由来するガスが同位体比の解釈に影響してしまうこともありうるため、より不確実性をさけるために、樹脂でマウントすることの是非も含めて、本手法の適用限界については今後さらに検討しなければならない。

Matsumoto and Kobayashi (1995) が歴史溶岩について示したように、溶岩中の⁴⁰Ar/⁶⁶Ar, ³⁸Ar/⁶⁶Ar 同位体比は大気と平衡になる過程で、少なからず同位体分別の影響を受けることは避けられないであろう。従って³⁸Ar/⁶⁶Ar 同位体比を含めた初生比の検討は必要なのであるが、高岡 (1989), 松本 (1996) で論じた若い火山の例のように、そうした同位体分別は大気のアルゴン同位体比に近い同位体組成を有する火山岩であるほど、計算される補正年代値には分析誤差ばかりでなく、³⁸Ar/⁶⁶Ar 同位体比の誤差が大きく影響することになる。年代値の精度を高めるためには、³⁸Ar/⁶⁶Ar 同位体比を精度よく求め、正しく評価することが必要である。

カリウムの定量誤差は一般に相対誤差として表され、地質学標準試料の推奨値からの変動を繰り返し測定による誤差に加味して用いる (たとえば, 松本ほか, 1989; 斎藤, 1989)。従って、溶液調整にさえ注意すれば、測定装置の感度が安定しない場合を除き、誤差が大きくなることは原理的には避けられる。今回試みたような1粒子でのカリウム測定においても、測定溶液濃度を0.01~0.001 ppm 程度に調整し、黒鉛炉で原子化したことで、通常の原子吸光装置による低カリウム試料の分析手法を適用することで測定が可能と

なった。このため、誤差の検討については、通常の相対誤差の考え方が適用できる。

これに反し、EPMA 測定では、カリウムの少ない鉱物の場合には測定限界に近づくため、測定誤差が大きくなってしまいう傾向がある。今後、精度良く K_2O を測定するには、1) カリウムの検出感度が最大 (X線強度とピーク/バックグラウンドの比の積が最大) となるような加速電圧の下で電子線電流を強めてより強い X線信号強度を得る、2) カリウムを含むアルカリ元素の X線強度が減少しない範囲で測定時間を長くする必要があると考えられる。なお、カリウムの多い鉱物を対象にするならば、測定誤差も原子吸光法と同程度の5%程度に収まるので、Sudo *et al.* (1998) に準じてカリウムの多い鉱物に限って複数回測定するのであれば、誤差の軽減に特に有効となろう。

以上から、レーザー融解 K-Ar 年代測定においては、アルゴン測定に起因する誤差がより大きく年代値に対して影響すると結論できる。また、未知試料ではカリウム濃度が低いので誤差が大きく、標準試料ではカリウムもアルゴンも多いため誤差が小さくなった。さらに試料に由来しない大気アルゴンの寄与を今の半分以下から10分の1程度にできれば、より精度の高い年代値が得られると期待できる。

5.6 同位体比と年代値からの変質・変成の検討の可能性と展望

宇都 (1993)、宇都・石塚 (1996, 1999) において述べられているように、斜長石は火成岩ではもっともありふれた鉱物であり、少なからず K_2O を含んでいる。従って、斜長石1粒子の年代測定をできるだけ若い地質試料まで可能にすることは技術的に重要な課題の一つである。もし、第四紀後半の試料までが測定可能になれば、幅広い地質現象の解明に役立つことは充分予想できる。しかし、一般に斜長石試料は、マグマ起源の過剰アルゴンの担い手と考えられることも多く、Kaneoka and Aramaki (1971)、Hanyu and Kaneoka (1997)、Layer and Gardner (2001)、Sumino *et al.* (2008) で示されているように、薄片鑑定をもとにインクルージョンの少ない鉱物を選ぶことが非常に重要とされる。

本研究で応用例として測定した斜長石試料は、Ar-Ar 年代測定のように放射化しなかったため、こうしたマグマ溶融時・火山噴出時などのイベントの解明に役立つ情報を初生同位体比として保持している可能性がある。あえて放射化せずに測定したことで、年

代値を議論するうえで同位体分別と過剰アルゴンの影響を区別して議論することができた。もちろん、Ar-Ar 年代測定のように変質変成の直接的な鍵となる、段階加熱によるプラト一年代は得られず、温度や K/Ca 比などのサイト毎のアルゴン保持程度の差違を用いた検討はできない。しかし、複数粒子の測定をより簡易にできることから、FT 法のように岩体中の地質学的な二次的な影響による年代のばらつきなどの統計的な検討を可能とし、岩石・鉱物のアルゴン初生同位体比をむしろよく検討できるのではないかと考えられる。また、変成岩や深成岩などでは、 $^{40}K/^{66}Ar-^{40}Ar/^{36}Ar$ アイソクロンによる初生比の検討、鉱物のアイソクロン年代と熱史とも合わせて検討することで、マクロなイベントである外来岩石鉱物の捕獲 (すなわち既に存在していた地殻物質の同化)、二次的な要因による変質・変成など初生比を変化させた現象の特定へも応用できるだろう。ただし Ar-Ar 年代測定と異なり、単一試料のみでプラト一年代と Ar-Ar アイソクロンから、過剰アルゴンや変質の区別を議論することはできないので、目的による年代測定法の選択が必要である。

すでに Ar-Ar 年代測定でも薄片状の試料を用いることで年代マッピングが可能となっているが (たとえば、兵藤ほか, 2000)、大気に近いアルゴン同位体比を持つ火山岩や初生同位体比の検討が必要な場合には向いていない。従って、薄片の EPMA によるカリウム分析と今回試みたアルゴン分析を共に用いれば、レーザーによる K-Ar 年代測定と他の希ガス同位体分析とが同時に行えることになり、Sumino *et al.* (2008) のように斑晶中の同位体解析や、岩石中の年代と希ガス同位体の空間分布などへの応用が可能となろう。さらには、Sato *et al.* (投稿中) のように仮想断層作製実験により作製した厚片を測定することで、断層による摩擦発熱においても、熱源である摩擦面からの距離によりガスの量と希ガス同位体組成が変わるかなどの、局所的な組成の評価が可能となる。そのような岩石の微小領域の熱史解析などにも役立つと考えられる。

現在、日本での Ar-Ar 年代測定を取り巻く環境としては実験用原子炉の停止が相次いでいることから非常に厳しいものがある。FT 法に対する U-He 年代測定法のように、レーザー Ar-Ar 年代測定を補完するものとして、レーザー K-Ar 年代測定が測定法として確立されるならば、地質体の熱史の解析や岩石の脱ガ

ス評価など幅広い応用の途が拓けるであろう。この方法は若い岩石や初生比の明らかに異なる岩石、また、カリウムの少ない鉱物等の解析に対応し得るので、より詳細な年代決定にも有用となる。Ar-Ar年代測定に比して、K-Ar年代測定では、変質や変成現象への年代的解析はほとんどできないとされてきたが、マグマ起源成分や地殻物質の混入のよい指標となる ^4He をアルゴン同位体とともに測定し、ヘリウムが逃げにくく、カリウムの比較的多い角閃石などで実例を蓄積し、He/Ar比や、アルゴン同位体初生比などと併せて検討することで、年代値の確からしさ、数値年代推定の前提となる閉鎖系の成立過程の解析も可能にできると期待している。現段階では、アルゴンの測定ブランクを下げるためのさらなる工夫を必要とする。今後は段階加熱の検討なども含め発展させていきたい。

6. ま と め

放射化の必要のないレーザー融解 K-Ar 法について、単粒子の年代測定と鉱物粒子を樹脂でマウントし、感度法による年代測定を試みた。

K-Ar年代測定用の標準試料 SORI93の年代測定結果は誤差範囲で Sudo *et al.* (1998)の文献値と一致し、国際標準試料についても文献値と矛盾のない年代を示した。重量測定の精度と確度は放射起源 ^{40}Ar の定量、ひいては年代値の誤差に特に影響する。そのため、アルゴン同位体比の測定精度向上と、大気アルゴンの寄与をいかに小さくして、アルゴン同位体比の大気からのずれを検出し易くするかが重要となる。その対策として、1) 測定前に試料を赤外線ランプで暖めることが有効であったが、それに加えて、2) 測定前に弱いレーザービームを試料に当てるなどの改善をし、3) 試料の重量を10倍程(粒子径200~300 μm)に作成し、4) チャンバーの洗浄、5) チャンバーの再設計なども考慮し、測定ごとの大気吸着による大気混入率の増加分を下げる工夫が必要である。また、粒子毎のカリウム濃度と放射起源 ^{40}Ar 量ともにばらつきの少ない標準試料が必要である。

微小単一鉱物試料の年代を得るためには、アルゴンを測定した後のガラス化した単粒子を再回収しての黒鉛炉での原子化を用いた低ブランク法による原子吸光分析と EPMA の繰り返し測定が有効であった。さらに詳細な年代を得るためには、累帯構造やメルト由来のインクルージョンの少ない試料を吟味することがカリウム分析に関して有効だと考えられる。

詳細な年代の検討のために、層序年代の統計解析、深成岩や変成岩の冷却史を検討するための複数鉱物によるアイソクロンによる年代値や初生比検討を行うことで、レーザー K-Ar 年代測定による未知試料の年代について質的な検討を今後発展させていきたいと考えている。

謝 辞

本研究の初期段階において、巽好幸博士、鈴木勝彦博士、羽生毅博士、兵藤博信教授に特にご助言いただいた。また、本研究で分析測定を進めるにあたり、JAMSTECの地球内部変動研究センターの方々和高知コア研究所、高知大学海洋コア総合研究センターの方々に賜ったご助力に感謝の意を表す。本研究で標準大気の較正に使用した年代測定標準試料 SORI93は、周藤正史博士、田上高広教授、宇都浩三博士、角井朝昭博士にご提供いただいたものである。斜長石の分離においては檀原徹氏をはじめとする京都フィッシュントラックの方々にご助力いただいた。カリウム測定に用いたクリーンルームの立ち上げ時には、西尾嘉朗博士および篠塚一典博士に特にご協力いただいた。角野浩史博士、兼岡一郎東京大学名誉教授による詳細かつ建設的な査読により本稿は飛躍的に改善された。本研究の初期および後期段階において岩田尚能博士にご助言いただいた。ここに記して感謝の意を表す。

本研究は科学研究費若手研究(B)の「希ガス同位体による断層破碎岩の摩擦溶融生成年代の若返りメカニズムの解明」(課題番号40359196)のための微小領域測定技術開発として一部を使用して行われた。

引用文献

- Dalrymple, G. B. and Lanphere, M. A. (1969) Potassium-Argon Dating - Principles, Techniques and Application to Geochronology. In: *A series of books in geology* (ed. J. Gilluly and A. O. Woodford), U. S. Geological Survey, pp. 258.
- Faure, G. (1986) *Principles of Isotope Geology, second edition*. John Wiley, New York, pp. 589.
- Faure, G. and Mensing, T. M. (2005) The K-Ar method. In: *Isotopes - Principles and Applications - , third edition*, John Wiley, New York, 113-143.
- Flisch, M. (1982) Potassium-argon analysis. In: *Nu-*

- merical dating in stratigraphy* (eds. S. Odin Gilles, John Wiley & Sons), Chichester, United Kingdom, 151–158.
- Hanyu, T. and Kaneoka, I. (1997) Magmatic processes revealed by noble gas signatures; the case of Unzen Volcano, Japan. *Geochemical Journal* **31**, 395–405.
- 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⁴⁰Ar/³⁹Ar年代測定. 地学雑誌, **109**, 827–835.
- 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.
- 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., 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.
- 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.
- Iwata, N. (1997) Geochronological study of the Decan volcanism by the ⁴⁰Ar-³⁹Ar method. *University of Tokyo, Doctor Thesis*, pp. 168.
- Jourdan, F., Renne, P. R. and Reimold, W. U. (2007) The problem of inherited ⁴⁰Ar* in dating impact glass by the ⁴⁰Ar/³⁹Ar method: Evidence from the Tswaing impact crater (South Africa). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1214–1231.
- 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.
- 兼岡一郎 (1998) 年代測定概論. 東京大学出版会, pp. 315.
- Kaneoka, I. (1994) The effect of water on noble gas signatures of volcanic materials. In: *Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry* (ed. J. Matsuda), Terra Scientific Publishing, 205–215.
- Kaneoka, I. and Aramaki, S. (1971) K-Ar age of plagioclase from a Kita-Matsuura basalt and the reliability of plagioclase K-Ar age. *Journal of the Geological Society of Japan* **77**, 389–392.
- Lanphere, M. (2000) Comparison of conventional K-Ar and ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of young mafic volcanic rocks. *Quaternary Research* **53**, 294–301.
- Lanphere, M., Champion, D., Melluso, L., Morra, V., Perrotta, A., Scarpati, C., Tedesco, D. and Calvert, A. (2007) ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages of the AD 79 eruption of Vesuvius, Italy. *Bulletin of Volcanology* **69**, 259–263.
- Layer, P. W. and Gardner, J. E. (2001) Excess argon in Mount St. Helens plagioclase as a recorder of magmatic processes. *Geophysical Research Letters* **28**, 4279–4282.
- Layer, P. W., Hall, C. M. and York, D. (1987) The derivation of ⁴⁰Ar/³⁹Ar age spectra of single grains of hornblende and biotite by laser step-heating. *Geophysical Research Letters* **14**, 757–760.
- Lippolt, H. and Weigel, E. (1988) ⁴He diffusion in ⁴⁰Ar-retentive minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1449–1458.
- Matsuda, J., Matsumoto, T., Sumino, H., Nagao, K., Yamamoto, J., Miura, Y., Kaneoka I., Takahata, N. and Sano, Y. (2002) The ³He/⁴He ratio of the new internal He Standard of Japan (HESJ). *Geochemical Journal* **36**, 191–195.
- 松本哲一 (1989) K-Ar 年代測定におけるカリウム定量法の改良. 地質調査所月報, **40**, 65–70.
- 松本哲一 (1996) 若い火山岩の K-Ar 年代測定—初生比補正とその応用例—. 地質ニュース, **501**, 12–17.
- 松本哲一 (1999) 第四紀後期火山岩の K-Ar 年代測定. 月刊地球, **26**, 50–55.
- 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.
- Matsumoto, A., Uto, K. and Shibata, K. (1989) K-Ar dating by peak comparison method; new tech-

- nique applicable to rocks younger than 0.5 Ma. *Bulletin of the Geological Survey of Japan* **40**, 565–579.
- 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.
- McDougall, I. and Harrison, T. M. (1999) *Geochronology and thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method, 2nd edition*. Oxford University Press, pp. 269.
- Megrue, G. H. (1967) Isotope analysis of rare gases with a laser microprobe. *Science* **157**, 1555–1556.
- Megrue, G. H. (1973) Spatial distribution of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages in Lunar Breccia 14301. *Journal of Geophysical Research* **78**, 3216–3221.
- Miyakawa, C., Matsumoto, T. and Matsuda, J. (2007) The effect of the collector in the precise measurement of argon isotopic ratios. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan* **55**, 378–380.
- Nagao, K. and Abe, T. (1994) Application of laser to spot analysis of noble gases in primitive meteorite. *Journal of the Mass spectrometry Society of Japan* **42**, 35–48.
- Nagao, K., Ogata, A., Miura, Y. N. and Yamaguchi, K. (1996) Ar isotope analysis for K-Ar dating using two modified - VG 5400 mass spectrometers - I: Isotope dilution method. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan* **44**, 39–61.
- Nakai, S., Xu, S., Wakita, H., Fujii, N., Nagao, K., Orihashi, Y., Wang, X., Chen, J. and Liao, Z. (1993) K-Ar ages of young volcanic rocks from Tengchong area. *Bulletin of the Volcanological Society of Japan* **38**, 167–171.
- Nakamura, T., Nagao, K. and Takaoka, N. (1999) Microdistribution of primordial noble gases in CM chondrites determined by in situ laser microprobe analysis: Decipherment of nebular processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 241–255.
- Nier, A. O. (1950) A determination of the relative abundance of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. *Physics Review* **77**, 789–793.
- Orihashi, Y., Naranjo, J. A., Motoki, A., Sumino, H., Hirata, D., Anma, R. and Nagao, K. (2004) Quaternary volcanic activity of Hudson and Lautaro volcanoes, Chilean Patagonia: new constraints from K-Ar ages. *Revista Geologica de Chile* **31**, 207–224.
- Ozawa, A., Tagami, T. and Kamata, H. (2006) Argon isotopic composition of some Hawaiian historical lavas. *Chemical Geology* **226**, 66–72.
- Patterson, D. B., Honda, M. and McDougall, I. (1994) Noble gases in mafic phenocrysts and xenoliths from New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4411–4427.
- Renne, P., Sharp, W., Deino, A., 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.
- Renne, P. R. and Min, K. (1998) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the 79 AD eruption of Vesuvius: An ab initio basis for improving accuracy in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Mineralogical Magazine* **62 A**, 1255–1256.
- 斎藤和男 (1989) 限界に挑戦する年代測定技術—K-Ar 法を例にして—。資源・素材学会誌, **105**, 1139–1146.
- Sato, K., Tamura, H., Kumagai, K. and Hanyu, T. (2005a) Application of K-Ar dating system to be performed by new noble gas mass spectrometry and its calibration from standard air analysis. In: *IFREE Report for 2003-2004, Frontier Research on Earth Evolution* **2**, pp. 6.
- Sato, K., Tamura, H., Nishio, Y., Kumagai, K. and Hanyu, T. (2005b) Application of K-Ar dating performed by new technique of ultra low potassium analysis with new Zeeman atomic absorption photometry in clean room laboratory. In: *IFREE Report for 2003-2004, Frontier Research on Earth Evolution* **2**, pp. 6.
- Sato, K., Kumagai, H., Hirose, T., Tamura, H., Mizoguchi, K. and Shimamoto, T. (submitted) Experimental study for noble gas release and exchange under high-speed frictional melting. *Chemical Geology special issue*.

- Singer, B. S. and Pringle, M. S. (1996) Age and duration of the Matuyama-Brunhes geomagnetic polarity reversal from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ incremental heating analyses of lavas. *Earth and Planetary Science Letters* **139**, 47–61.
- Shukuno, H. (2003) Quantitative analysis of rock-forming minerals and volcanic glasses by electron probe microanalyzer. In: *IFREE Report for 2001-2002, Frontier Research on Earth Evolution* **1**, 129–134.
- Steiger, R. H. and Jäger, E. (1977) Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constant in Geo- and Cosmochronology. *Earth Planetary Science Letters* **36**, 359–362.
- Sudo, M. (1996) The K-Ar geochronology of young volcanic rocks: system calibration and application to a Quaternary independent group of monogenetic volcanoes. *Kyoto University, Doctor Thesis*, pp. 111.
- Sudo, M., Tagami, T., Sato, K., Hasebe, N. and Nishimura, S. (1996) Calibration of a new analytical system for the K-Ar dating method and analytical results of K-Ar age known samples. *Memoirs of the Faculty of Science, Kyoto University, Series of Geology and Mineralogy* **58**, 21–40.
- Sudo, M., Uto, K., Anno, K., Ishizuka, O. and Uchiumi, S. (1998) SORI 93 biotite: A new mineral standard for K-Ar dating. *Geochemical Journal* **32**, 49–58.
- Sumino, H., Ikehata, K., Shimizu, A., Nagao, K. and Nakada, S. (2008) Magmatic processes of Unzen volcano revealed by excess argon distribution in zero-age plagioclase phenocrysts. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, doi:org/10.1016/j.jvolgeores.2008.03.027.
- 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 K-Ar 年代測定. 地質学雑誌, **95**, 157–170.
- Tamura, H., Sato, K., Hanyu, T. and Kumagai, H. (2005) Noble gas isotope analysis system: design and implementation. In: *IFREE Report for 2003-2004, Frontier Research on Earth Evolution* **2**, pp. 5.
- Tatsumi, Y., Ishikawa, N., Anno, K., Ishizaka, K. and Itaya, T. (2001) Tectonic setting of high-Mg andesite magmatism in the SW Japan arc: K-Ar chronology of the Setouchi volcanic belt. *Geophysical Journal International* **144**, 625–631.
- Tatsumi, Y., Suzuki, T., Kawabata, H., Sato, K., Miyazaki, T., Chang, Q., Takahashi, T., Tani, K., Shibata, T. and Yoshikawa, M. (2006) The petrology and geochemistry of Oto-Zan composite lava flow on Shodo-Shima Island, SW Japan: Remelting of a solidified high-Mg andesite magma. *Journal of Petrology* **47**, 595–629.
- Trull, T. W., Kurz, M. D. and Jenkins, W. J. (1991) Diffusion of cosmogenic ^3He in olivine and quartz: implications for surface exposure dating. *Earth and Planetary Science Letters* **103**, 241–256.
- 内海茂, 宇都浩三, 柴田賢 (1989) 岩石標準試料の K-Ar 年代. 質量分析, **37**, 375–381.
- 宇都浩三 (1993) 極微量 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代測定にむけて—斜長石一粒の精密年代測定法を目指す—. 地質ニュース, **461**, 32–39.
- 宇都浩三, 石塚治 (1996) レーザー融解による極微量 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代測定法の開発. 地質ニュース, **504**, 7–18.
- 宇都浩三, 石塚治 (1999) レーザー加熱 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代測定による火山活動史の解明. 地球化学, **33**, 141–154.
- Uto, K., Ishizuka, O., Matsumoto, A., Kamioka, H. and Togashi, S. (1997) Laser-fusion $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating system of the Geological Survey of Japan: System outline and preliminary results. *Bulletin of the Geological Survey of Japan* **46**, 23–46.
- York, D., Hall, C. M., 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**, 1196–1138.
- 吉澤康和 (1989) 新しい誤差論, 実験データ解析法. 共立出版, pp. 261.