

## 地質調査所における同位体希釈法 K-Ar 年代測定システムの精度向上 —質量分析計自動計測制御及びピペット方式スパイク導入法の適用—

宇都浩三\*・R. M. コンレー\*\*・平田岳史\*\*\*・内海 茂\*

UTO Kozo, CONREY Richard M. HIRATA Takafumi and UCHIUMI Shigeru(1995) Improvements of the K-Ar dating system at Geological Survey of Japan. -Introduction of computer-controlled mass-spectrometry and pipette spike reservoir-. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.46(5), p.239-249, 7figs., 1table.

**Abstract :** In order to improve the precision of K-Ar age determinations, we modified the isotopic dilution analytical system at the Geological Survey of Japan. Improvements were focused on two aspects; 1) automatic measurement using a personal computer, and 2) introduction of a bulb tracer system. Digital data acquisition in particular led to a significant improvement of the analytical results, especially for samples with low  $^{36}\text{Ar}$  intensities. We succeeded in reducing the analytical uncertainties by about 1/3 compared with the old system, and now can obtain ages with a precision of about 1% at the 65% confidence level ( $1\sigma$  uncertainty) for samples whose radiogenic  $^{40}\text{Ar}$  yields are more than 50%.

### 1. はじめに

同位体希釈法による K-Ar 年代測定法は, 1960 年代始めには確立された年代測定法として確度・精度共に高い放射年代を提供し, さまざまな地質現象の解明に貢献をしてきている。地質調査所においても, 柴田 賢がケンブリッジ大学の留学から帰国後, 国産の質量分析計を用いた年代測定システムを構築し, 日本の花こう岩及び変成岩の年代研究に大きく貢献した (Shibata, 1968)。それにより確度の高い K-Ar 年代が測定されるようになったが, 当初の質量分析計は感度も十分でなく, また超高真空を達成できる真空ポンプもなく, ましてやコンピュータ制御による自動測定など期待すべくもなく, 年代精度の向上という点は不十分で, 年代誤差は最低でも 3% は見込まれていた (Shibata, 1968; 内海・柴田, 1980)。形成年代が全く不明だった火成岩類及び変成岩類

の形成年代を明らかにするという放射年代測定法の初期の目的が達成された現在, 放射年代測定法の時間分解能を上げて地質現象をより詳細な時間スケールの中で議論することが必要とされつつある。

現在, 地質調査所において同位体希釈法に使用されている質量分析計は, 英国 VG 社の Micromass 603 型であり 1975 年に導入された。当時としては高感度の分析計ではあったが,  $^{36}\text{Ar}$  について十分な信号強度を得ることができず, 特に数百万年より若い地質試料の年代測定精度をあげる上で不十分であった。また, 測定は全て手動であり, メインアンプから出力されるアルゴン同位体信号をチャートレコーダー上に記録させ, そのチャート記録読み取りでアルゴン同位体比計測を行っていた。この方法では同位体比を 4 桁の精度で求めることは困難であった。特に  $^{36}\text{Ar}$  信号の S/N 比が悪い場合, 測定精度は著しく低下した。その後, 導入された 2 台のアルゴン用質量

\*地殻化学部

\*\*地殻化学部 (現在: ワシントン州立大学)

\*\*\*地殻化学部 (現在: 東京工業大学理学部)

Keywords: K-Ar dating, analytical technique, isotopic measurement

分析計は、100~1000倍の感度を有し、コンピュータによる自動制御が可能であるが、1台は $^{38}\text{Ar}$ スパイクを導入しないピーク値比較同位体分別補正法による100万年より若い火山岩の年代測定専用(松本ほか, 1989)に、もう1台は極微量 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代測定法の開発専用に使われている。したがって、幅広い時代の岩石試料を簡便に測定できる同位体希釈法によるK-Ar年代測定法には、導入後約20年を経過する旧型のMicromass 603型を引続き使用する必要がある。そこで、比較的安価にパーソナルコンピュータを用いた分析の自動制御ができるようになったのを機会に、まず質量分析計の出力をデジタル電圧計を介してコンピュータに取り込む自動計測を行い、更には各アルゴン同位体のピーク間のピークジャンプも自動制御で行うことを試みた。

同位体希釈法による精密なK-Ar年代測定を迅速に行うためには、岩石試料から放出されるアルゴンに対し一定量添加する $^{38}\text{Ar}$ スパイクを、簡便かつ正確に分取する必要がある。Dalrymple and Lanphere(1969)にあるようにスパイクの分取の手法として、マニフォールド方式とリザーバー方式(Dalrymple and Lanphereのbulb system)の2つがある。地質調査所では、これまで前者の方法でスパイクを準備してきた(Shibata, 1968; 内海・柴田, 1980)。この方法は、1本の親スパイクから30本の子スパイクを分取した後の取り扱いが簡便であるが、分取に手間がかかる上、1度の子スパイク分取ごとに3本のスパイクを用いてそのシリーズのスパイクの単位体積あたりの $^{38}\text{Ar}$ 濃度の定量とアルゴン同位体比測定(以上をスパイクの検定と呼ぶ)を行い、未知試料には27本しか利用できないという点で著しく非効率である。しかも、毎回のスパイク検定作業の良し悪しでそのシリーズのスパイクの精度が左右され、スパイク分取ごとに精度が変化し、長期間にわたり安定した精度を確保しづらいという欠点がある。また、年代測定の能率向上を妨げる要因にもなる。一方で、ピペットリザーバー法は、毎回のピペットバルブ操作を間違いなく行わなければならない、一度間違えると最悪の場合リザーバー内のスパイク全てを駄目にする危険性を持っているものの、リザーバー内のスパイクは指数関数的に減衰するため、分取するスパイク量を一度正確に決めてしまえば常に同じ精度でスパイクを分取することが可能である。そこで、2台のパイレックスガラス製アルゴン抽出精製装置に別々のスパイクリザーバーシステムを取り付けて、2本の高真空バルブで区切られたピペットによるスパイク分取を試みた。

本報告では、上にあげた2つの改良により同位体希釈法でのK-Ar年代測定の精度の飛躍的向上の結果を報

告し、地質調査所における年代測定の測定精度の客観評価を行う。

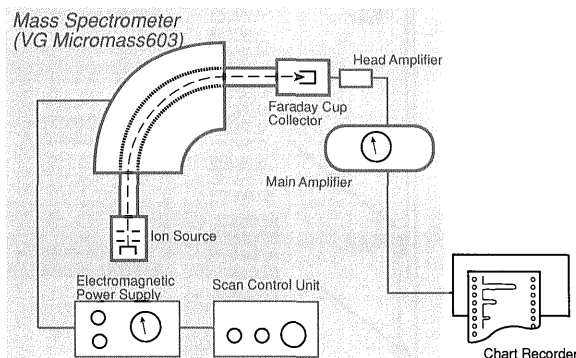
## 2. 質量分析計自動計測制御システム

これまで行っていた手動による質量分析計分析システムと、今回作成した質量分析計自動計測制御システムの概要を第1図に示す。まず、電磁石の磁場制御については、旧システムではピークスキヤニングユニットを用いて手動で電磁石電流量を変化させ、 $^{36}\text{Ar}$ 、 $^{38}\text{Ar}$ 及び $^{40}\text{Ar}$ のピークはゆっくり走査し、各ピーク間のバックグラウンドは早く走査させた。新システムでは、D/Aコンバータを介してパーソナルコンピュータから電磁石電流をコントロールし、各アルゴン同位体のピーク位置に対応する電磁石電流値までジャンプし、ピーク及びバックグラウンドのみを計測する方式に変更した。次に、コレクターに入る各同位体ビーム及びバックグラウンドを、プレアンプ及びメインアンプで増幅した後、チャートレコーダにアナログ出力させていたものを、デジタル電圧計で計測し、その信号をパーソナルコンピュータにGP-IBボードを介して取り込む方式に変更した。試料ごとに測定する $^{40}\text{Ar}$ 量が異なり、まれにコレクターをオーバーフローするほどの量が分析計に導入される可能性があるため、測定開始後まず $^{40}\text{Ar}$ を計測する必要がある。そのため、1サイクル目の測定は $^{40}\text{Ar}$ 、 $^{38}\text{Ar}$ そして $^{36}\text{Ar}$ と磁場電流を減らす方向にピークジャンプさせるが、2サイクル以降は $^{36}\text{Ar}$ から $^{40}\text{Ar}$ 方向にピークジャンプさせることとした。一般に $^{40}\text{Ar}$ 及び $^{38}\text{Ar}$ は十分S/N比の高い測定ができるが $^{36}\text{Ar}$ は信号強度が弱くS/N比が悪いため、質量数35.5及び36.5の両位置でバックグラウンドを測定しその平均を全てのアルゴン同位体についてのバックグラウンド値として、各同位体の信号電圧から差し引いた。通常同位体測定では、各ピーク、バックグラウンド位置で1.25秒の積分を5回繰返し、6サイクルの測定を行っている(第2図)。

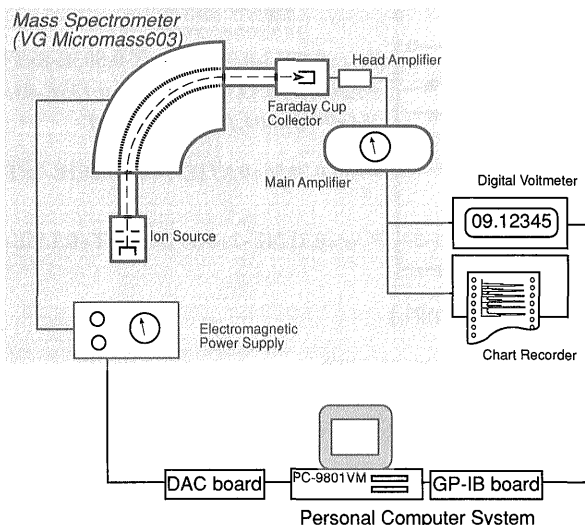
### <ピークセンターリング>

ピークジャンプ方式による同位体測定の場合、各同位体が十分平坦なピークトップを持っており、かつ毎回ピークトップの真中で測定することが精度の高い測定を実現する上で必要である。そのために、通常のピークジャンプ方式の自動制御では、電磁石の近傍に設置したホール素子を通して電磁石により発生する磁場強度を測定し、ピークジャンプした際に所定の磁場が発生しているか否かを判定し、電磁石電流にフィードバックさせる方式を取る。しかし、本システムでは、ホール素子を設置していないため、事前に設定した各同位体ピークに対応する

**a) Manual analysis (previous method)**



**b) Automatic analysis (new method)**



第1図 新旧測定システムの模式配置図

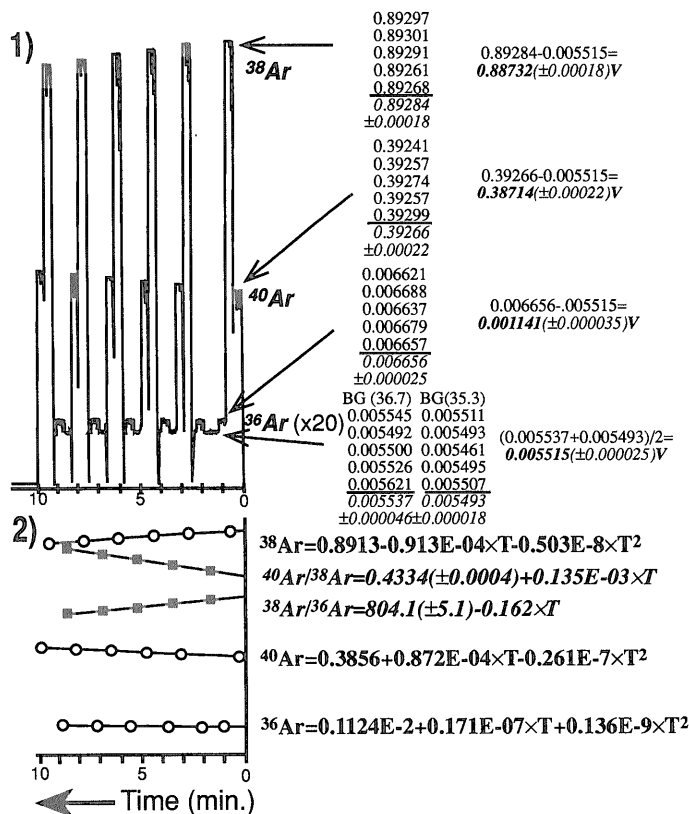
Fig. 1 Schematic diagrams showing the configurations of previous and new analytical systems

磁場電流にジャンプさせた際、確実にピーク中心を測定するように、毎回のピークジャンプごとにピークセンターリングを行う方式を採った。Torigoye *et al.* (1989) は、ピークの両側の1/2高の地点の電流を足して2で割った電流をピーク中心とする方式を示しているが、本システムでは微弱な<sup>36</sup>Arピークを測定する機会が多いため、大きなスパイクノイズによってピーク中心を外す可能性を恐れて、多少時間がかかるがより確実な第3図に示すような2段階のやり方を採った。すなわち、まず初めに質量数の小さいほうから大きい方向への一方ステップスキャンを行い、コレクター出力の最も大きい位置(ピークトップ)を求め、次に、ピークトップから

低マス側と高マス側への両方向ステップスキャンを行いピーク中心を求める。いずれのステップスキャンもコレクター出力がピークトップでの出力( $I_{max}$ )の90%を下回る位置まで行く。本質量分析計では十分平坦なピークトップが得られるため、この方式で確実にピーク中心を捕らえることが可能である。

<データ処理>

デジタル電圧計で各5回計測された各ピーク及びバックグラウンドの信号は、いったんコンピュータのメモリーに蓄えられ、全測定終了後、フロッピーディスクに収納される。その後、次のようなロジックで処理、解析される。まず、各測定位置での5個の計測値の単純平均値及び標



第2図 新同位体測定システムにおける自動計測制御の概要

1) チャートレコーダーによるアナログ出力およびデジタル出力値。1サイクル目の分析は $^{40}\text{Ar}$ 、 $^{38}\text{Ar}$ 、 $^{36}\text{Ar}$ の順にピークジャンプし、2サイクル目以降は逆の順で行なう。各々のピークおよびバックグラウンドにつき1.25秒積分値を5回計測する。その結果を1サイクル目について図に示し、その右側に各ピークのネット強度を1 $\sigma$ の計測誤差と共に示した。2) 各々のピーク強度及び同位体比は測定開始時点まで各々回帰計算する。強度については2次曲線で、同位体比は直線で近似を行なう。

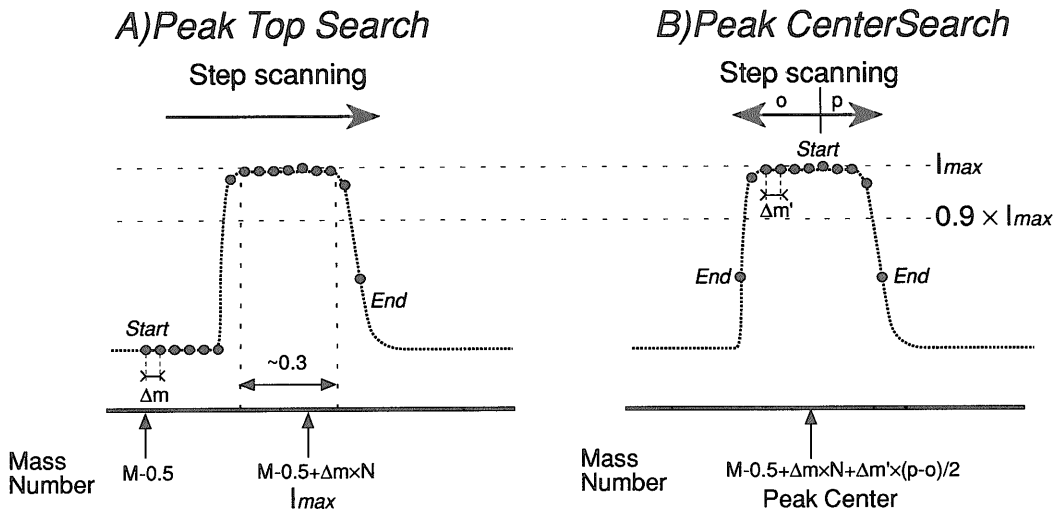
Fig. 2 Automatic peak jumping and data collection scheme of the new isotopic analytical system.

1) Analog output image on a chart recorder with some digital data. A first set of mass analyses proceeds from higher to lower masses, while 5 later sets are from lower to higher. Five data, 1.25 seconds integration each, are collected on each peak and background position, and their values are shown for the first analytical cycle. Net peak intensity for each isotope is shown to the right with the 1 $\sigma$  error. 2) Data regression for each isotope abundance and isotopic ratio back to zero time. A second degree polynomial fitting is applied for regressions of abundances, while isotopic ratios are fit with linear regressions.

準偏差 ( $\sigma$ ) を計算し、2 $\sigma$  を越えて外れる計測値の有無をチェックし、もしあればその値を外して平均値を再計算する。各ピーク平均値から2つのバックグラウンド測定値の平均を引き、ネットのピーク値を計算する。

静作動(質量分析計内を真空排気系から遮断した状態で、試料気体を分析計内に導入し測定する方式)で測定する希ガスの質量分析の場合、試料を導入して測定を開始して以後、各同位体の強度は非線形に変化する(ある場合は増加しある場合は減少する)。これは、イオン化による

試料気体が減少したり、以前に測定した同位体がメモリ効果(分析計の管壁からの脱ガス)により増加したりするからである。したがって、試料気体中の各同位体濃度は、経時変化する測定強度を測定開始時点に外挿して求める。3つのアルゴン同位体について各々非線形変化する測定強度を外挿する場合、どのようなアルゴリズムを用いて外挿するかで求められる試料導入時の強度は変わり得るため人為的な不確実性が大きくなり得る。同位体希釈法の場合、測定試料中の各々の同位体の濃度を



第3図 ピークセンターリング方法の概念図

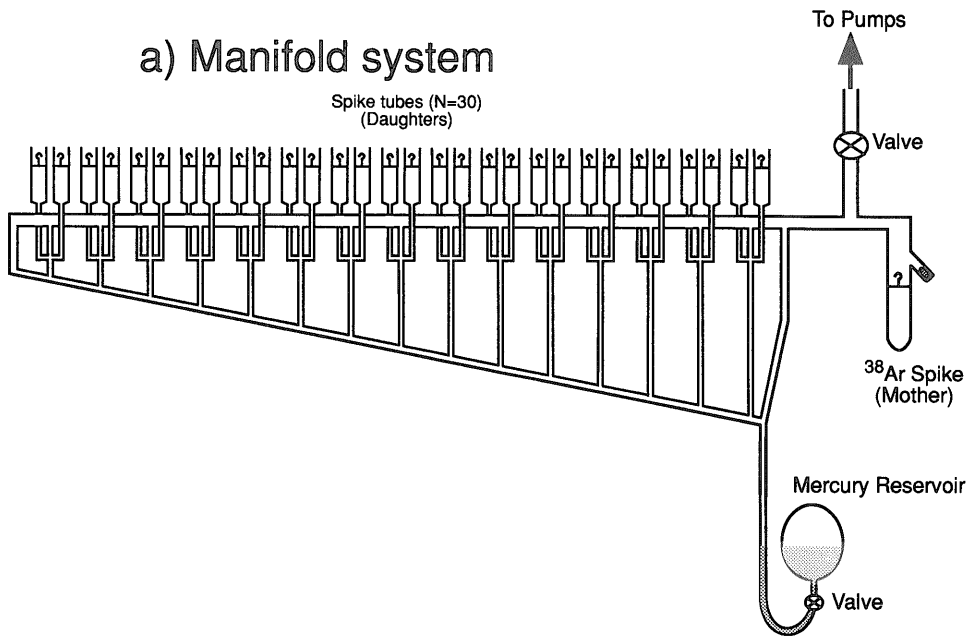
1) 目的とする同位体ピークの0.5マス下からステップスキャン(ステップ幅=Δm)を開始し, 計測値が最大強度( $I_{max}$ )の90%を下回った時点で停止する。 $I_{max}$ 時の質量数値を仮のピーク中心とする。2) 仮のピークトップから質量数の高低両方向により細かいステップスキャン(ステップ幅=Δm')を $I_{max}$ の90%を下回るまで行なう。両方向へのステップ数の差から真のピーク中心を計算する。

Fig. 3 Schematic diagrams showing the peak search method. 1) The stepwise peak scanning starts from a point 0.5 a.m.u. (atomic mass unit) smaller than the preset mass value. It terminates when the collected intensity becomes lower than 90% of the maximum value ( $I_{max}$ ). Tentative peak center is set at the mass value where  $I_{max}$  was collected. 2) Stepwise scanning is then proceeds toward lower and higher mass sides from the tentative peak center until the collected intensity fall below 90% of the  $I_{max}$ . Real peak center is thus calculated from the difference of scan steps towards higher and lower mass sides.

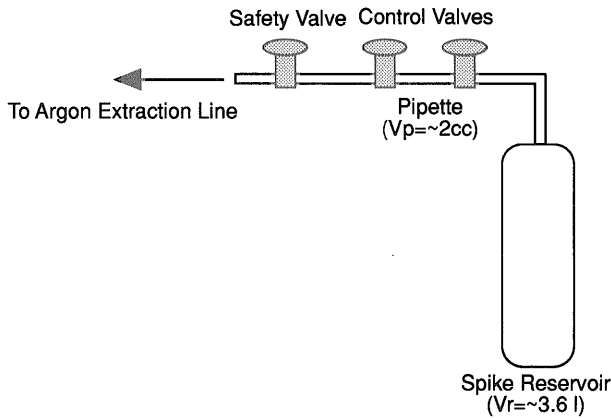
知る必要はなく, 同位体比を出来る限り正確に知ることが要求される。各々の同位体の測定強度は非線形に時間変化するが, 同位体比の変化は2つの同位体同士の非線形変化をある程度打ち消し合うため非線形性の程度が小さくなり, 多くの場合線形近似が成り立つ。そのため, 第2図に示したやり方で $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 及び $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比を計算し, それを最小二乗法を用いて測定開始時に直線回帰させ, 試料の同位体比とした。しかし, このやり方でも完全に非線形成分を打ち消すことができず, 同位体比の経時変化が線形近似から有意に外れることがある。特に, 十分S/N比の高い測定強度が得られる $^{40}\text{Ar}$ と $^{38}\text{Ar}$ の比の場合, そのずれが明確となる。その場合, 長い時間をかけて得た5個の同位体比を用いて外挿するより最初の3個もしくは4個の比を用いた方がより正確な同位体比を求めることができる。一般に $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 比については, 最初の3個あるいは4個の比を外挿させて試料の値としている。しかし,  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比については,  $^{36}\text{Ar}$ のS/N比が悪く値がばらつくことが多いため, なるべく多くの値を用いて外挿することでより信頼性の高い値を求めることとしている。

### 3. スパイクリザーバーからのピペット汲み出し方式によるスパイク分取法

既存及び改良後の $^{38}\text{Ar}$ スパイクの分取方法を模式的に第4図に示す。これまでのマニフォルド方式により1回で30個作成する測定用スパイクは, 同じ分圧を持つがガラス製アンプルの容積が各々わずかながら異なるため, 封じこめられるスパイクの量はアンプルの容積に比例する。30本のスパイクのうち1本は, 封じこめられたスパイクの $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 及び $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比の測定のために用いられ, 2本は封じこめられた $^{38}\text{Ar}$ スパイク量の定量(検定)のために用いる。したがって, 未知試料の測定に用いられるのは残りの27本である。この方式の詳細はShibata(1968), 内海・柴田(1980)に詳しい。これに対し, 新方式では事前に高真空にした約3.6リットルの容積( $V_r$ )を持つリザーバーに一定量の $^{38}\text{Ar}$ スパイクを導入する。それを2本のバルブでしきられた約2ccの容積( $V_p$ )をもつピペットを用いて分取し, それを測定用のスパイクとする方式である。この方式では, 次の式により毎回汲み出されるスパイクの量を知ることができ, 一度



b) Reservoir(bulb) system



第4図 新旧2つのスパイク分離システムの模式図

Fig. 4 Schematic diagrams showing two spike preparation systems.

ピペットとりザーバーの容積比 ( $\delta$ ) 及びりザーバー内に最初にあったスパイク量 ( $V_0$ ) がわかれば、理想的にはその後いっさい汲み出される  $^{38}\text{Ar}$  スパイクの濃度を検定する必要がない。しかし、ピペットの容積のわずかなずれなどが積算されると実際汲み出される量と計算される量が次第にずれる可能性があり、数十回に一度は標準鉱物試料を用いて汲み出される  $^{38}\text{Ar}$  スパイクの検定を行

う必要がある。

$$V = V_0 \cdot \delta^N \quad \dots (1)$$

ここで  $V$  :  $N$  回目に汲み出される  $^{38}\text{Ar}$  スパイクの量

$V_0$  : 最初に汲み出された  $^{38}\text{Ar}$  スパイク量

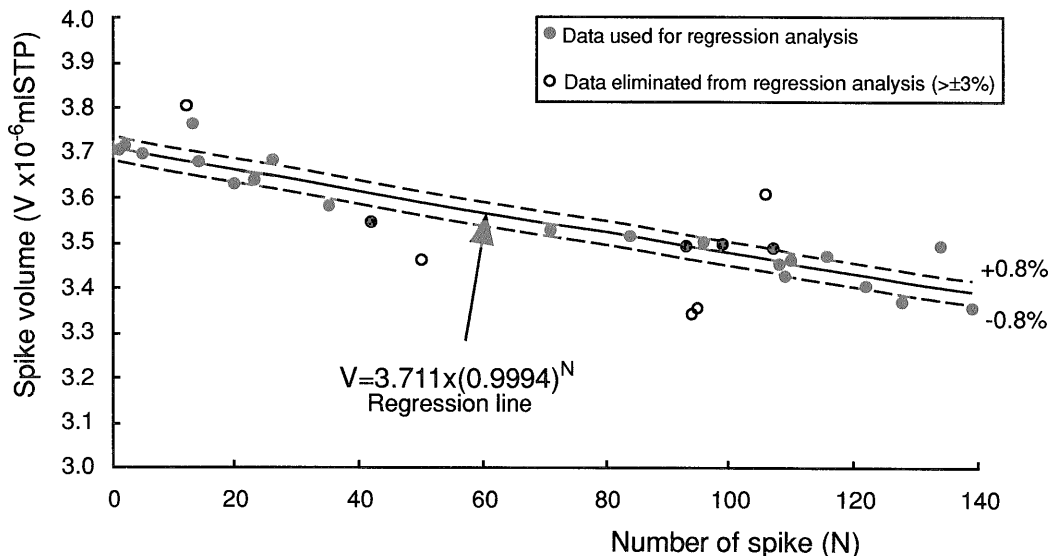
$\delta$  : ピペットとりザーバーの容積比,

$$= V_p / (V_p + V_r)$$

我々は、ピペットとりザーバーの容積を正確に測定する

ことで $\delta$ の値を求めることをせず、実際に繰返し $^{38}\text{Ar}$ スパイクをピペット汲み出しすることでその対数的減衰変化を知り、求めることとした。前述のようにピペット及びリザーバーの容積は各々約2ccと3.61で $\delta$ は0.9994と大まかに分かっており、10回程度の汲み出しでは分取されるスパイクの減衰量は0.2%と小さく、正確に $\delta$ を知るには分取されるスパイクの量が数%を越えて減少するまですなわち100回以上汲み出す必要がある。しかし、そのようにして実際の汲み出し作業の平均値として決定することで、そのスパイクシステムの減衰率を実証的に確認することができ、その後の減少を確実に計算することが可能となった。 $V_0$ についても同様の過程で正確に求めることができる。現在、我々が使用している2つのアルゴン抽出精製ライン(R-及びG-ライン)のうち、より長期間にわたり現スパイク分取方式を採用しているR-ラインについてのスパイクの減衰曲線を第5図に示す。幾つか大きく外れる点を除き、スパイクの定量値は指数関数的に減少している。減衰曲線の計算は、まず全ての測定値を用い最小二乗法による指数関数回帰近似を

行った。その上で回帰曲線から3%以上外れる分析値(第5図の白丸)を除外して再度回帰計算を行い最終的な減衰曲線とした。この回帰計算において個々の測定値の誤差の重み付けは行わなかった。その結果、 $V_0=3.711 \times 10^{-6}\text{mlSTP}$ 、 $\delta=0.9994$ という値が得られた。 $\delta$ については、前述した値、すなわち最初で設計されたピペットとリザーバーの体積の比により推定される値と一致しており、かつ約140回という十分な量の減衰を待って求められた値であり、この有効数字で正確に求められていると判断される。一方、 $V_0$ については、今後、未知試料の測定の間適宜標準鉱物を測定することでチェックを行い、著しい外挿を行わない予定である。その理由は、一度何かの拍子でリザーバーに残っているスパイクの量が無視できない量失われると、それ以降汲み出されるスパイクの量は、その時点新たな0回目として別な指数関数減少を行い、その前の時点で求められた減衰曲線による外挿が成り立たなくなるからである。しかし $\delta$ については今後定数として扱ってよいと考えられるので、今後は $V_0$ のみを変数とする回帰計算を実施すればよい。い



第5図 リザーバー法によるスパイク検定方法

地質調査所の標準年代鉱物である沢入黒雲母( $^{40}\text{Ar}_{rad}=24.9 \times 10^{-6}\text{mlSTP/g}$ )を用いてピペット1回の汲み出しで取り出されるスパイク量の計算を行なう。スパイク量はピペット操作の回数(N)が増えるに従い指数関数的に減少する。回帰曲線から3%以上離れる点を取り除いて回帰計算を行ないスパイク量の見積りを行なった。スパイク検定に関する誤差は0.8%と見積もった。

Fig. 5 Spike calibration for the reservoir (bulb) system. Sori biotite, GSJ in-house standard mineral ( $^{40}\text{Ar}_{rad}=24.9 \times 10^{-6}\text{mlSTP/g}$ ) was used to calibrate the amount of spike taken for one shot of pipette operation. The amount of spike decreases exponentially with the increasing N (number of pipette operation). Some data which deviated more than 3% from the regression line were eliminated from the spike calibration. Relative uncertainty of  $\pm 0.8\%$  is estimated for the spike calibration.

くつかの測定値が回帰曲線から3%を越えて大きくはずれる理由は何故か現在のところ不明であるが、ピペットバルブの閉め方のわずかな差によりピペットの体積が有意に変化し、結果的に汲み出されるスパイクの量が変わるためではないかと推量される。もし、そうだとするとこの点については、将来的に改善する必要があると考えている。

#### 4. 新システムによる年代測定精度の見積り

K-Ar年代測定においては、測定年代の誤差に関して一般的にCox and Dalrymple(1967)の計算式が用いられる。すなわち、

$$\sigma_t = [(\sigma_K)^2 + (\sigma_x)^2 + (\sigma_{40}^{40})^2 / r^2 + (\sigma_{38}^{38})^2 (1-r)^2 / r^2]^{1/2} \dots\dots (2)$$

ここで  $\sigma_t$ : 年代値の相対誤差

$\sigma_K$ : K<sub>2</sub>O 分析の相対誤差

$\sigma_x$ : スパイク検定の誤差

$\sigma_{40}^{40}$ : <sup>40</sup>Ar/<sup>38</sup>Ar 比測定の相対誤差

$\sigma_{38}^{38}$ : <sup>38</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar 比測定の相対誤差

r: 測定試料中の放射起源<sup>40</sup>Arの全<sup>40</sup>Arに対する割合

である。従来のマニホールド方式で<sup>38</sup>Arスパイクを準備し、マニュアル操作によりチャートレコーダーに出力させる方式での年代測定においては、 $\sigma_x = 2\%$ 、 $\sigma_{40}^{40} = 1\%$ 、 $\sigma_{38}^{38} = 2\%$ と各々見積もっていた(内海・柴田, 1980)。また、 $\sigma_K$ については、原子吸光光度計により容量法で測定していた時は2%と見積もっていたが、現在の炎光光度計を用いた重量法による測定では0.5%と見積もっている(松本, 1989)。新システムにより新たに $\sigma_x$ 、 $\sigma_{40}^{40}$ 及び $\sigma_{38}^{38}$ の見積りを行った。

< $\sigma_x$ : スパイク検定の誤差>

ピペットにより汲み出される実際の<sup>38</sup>Arスパイクの量が前章の式により計算される値とどれくらいの精度で一致しているかは、標準鉱物試料を用いて繰返し定量されたスパイクの濃度が、計算上得られる減衰曲線にどれだけ一致しているかを調べることで知ることができる。すなわち、第5図にプロットされている各スパイク定量結果が、それらのデータを用いて最小二乗法近似により計算された指数関数からどれだけ分散しているかを調べた。前述のようにいくつか3%を越えて近似曲線を外れるデータがあるが、多くのデータについては近似曲線からのずれは1%以内である(第5図)。スパイク検定に関する相対誤差は次の式により計算した。

$$\sigma_x = [1/(N-2) \sum d_y^2]^{1/2} \dots\dots (3)$$

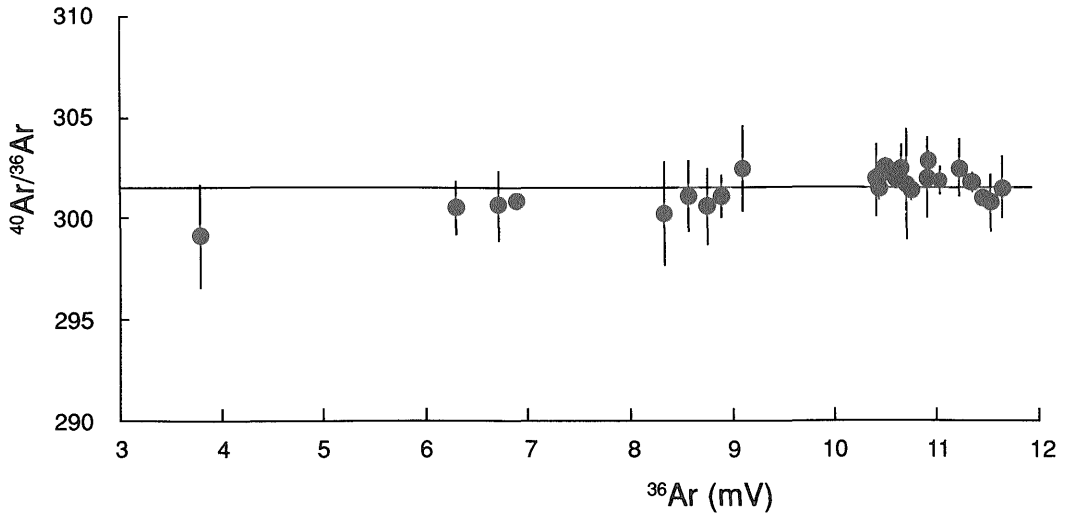
ここで N: スパイクの定量回数

$d_y$ : 各測定値の近似曲線からの相対的ずれ  
結果として、24回の測定相対標準偏差として0.72%という値を得た。ここでは、多少の安全を見て $\sigma_x = 0.8\%$ と推定する。

< $\sigma_{40}^{40}$ 、 $\sigma_{38}^{38}$ : <sup>40</sup>Ar/<sup>38</sup>Ar比及び<sup>38</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比測定の相対誤差>

質量分析計による試料の同位体比測定の精度を知るには、以下の2通りの方法が考えられる。ひとつは個々の試料の測定における測定誤差の見積りであり、もうひとつは同一試料を繰返し測定しプールされたデータの標準偏差からの推定(pooled estimate: プール推定)である。前者の場合、前章で触れた5セットの同位体比を用いた最小二乗法による直線近似の不確かさを見積もることで求められる。これは、個々の測定ごとにデータの分散や経時変化がわずかなりとも異なるので、外挿により求められる試料の同位体比の精度(precision)を客観的に判断する材料を提供できるメリットがある。しかし、そのようにして求められた同位体比が試料の本当の同位体比にどれだけ近いのか、すなわち確度(accuracy)については何の情報も提供しない。そこで、一般的には後者のやり方で確度を含めた同位体比測定の誤差が見積られる。希ガスの同位体比分析においては、希釈した空気を繰返し測定することで同位体比の測定確度が推定される(Cox and Dalrymple, 1967; 内海・柴田, 1980)。空気アルゴン同位体比は、<sup>40</sup>Arが99.5%、<sup>38</sup>Arが0.01%、<sup>36</sup>Arが0.5%(Nier, 1950)であり、濃縮した<sup>38</sup>Arスパイクを繰返し測定する同位体希釈法用の質量分析計では、メモリー効果により空気中の<sup>40</sup>Ar/<sup>38</sup>Ar比及び<sup>38</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比を正確に測定することはできない。そのため、<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比の繰返し測定結果を見ることで<sup>40</sup>Ar/<sup>38</sup>Ar比及び<sup>38</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比の測定精度を推定している。一般的に、同位体希釈法では測定する<sup>40</sup>Arとほぼ同量程度の<sup>38</sup>Arを添加するのが理想的であり(Dalrymple and Lanphere, 1969)、年代測定試料の<sup>40</sup>Ar/<sup>38</sup>Ar比は0.1程度から20程度、<sup>38</sup>Ar/<sup>36</sup>Arは100程度から2000程度の範囲に入るように調整される。空気中の<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比は295.5であるので、その比の繰返し測定1σは $\sigma_{40}^{40}$ とほぼ同じと考えて良い。一方、<sup>40</sup>Ar/<sup>38</sup>Ar比については、両同位体とも<sup>36</sup>Arに比べて十分にS/N比の高いピークを測定していることから<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比より常に精度良く測れるため、 $\sigma_{40}^{40}$ については空気中の<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比の1σよりはるかに小さいと推定されている(Cox and Dalrymple, 1967; 内海・柴田, 1980)。第6図に約1年間に測定された標準空気の繰返し測定結果を示す。一般に、質量分析計は同じ測定試料を測定しても、その測定同位体比はわずかながら変化する





第6図 大気アルゴンの測定 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比と $^{36}\text{Ar}$ 強度の関係

縦棒は $1\sigma$ の誤差を示す。測定 $^{36}\text{Ar}$ 強度が減少するに従い測定 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比の誤差は増大するが、誤差の範囲で平均値に一致する。

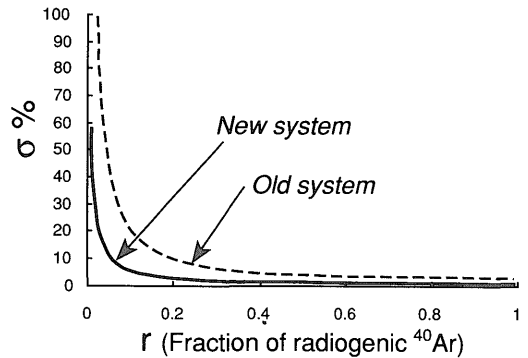
Fig. 6. Relationship between  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ratios of atmospheric argon and their  $^{36}\text{Ar}$  intensities. Vertical bars show the uncertainties of  $1\sigma$ . Even though analytical errors increase with the decreasing intensities of  $^{36}\text{Ar}$  signals, calculated  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ratios agree with the overall average within analytical uncertainties.

質量差別 (Mass discrimination) 効果が知られる。したがって、質量差別効果の補正を行っていない第6図の値は、繰返し測定の $1\sigma$ の最大値を示していると考えてよい。前述のように、未知試料の $^{36}\text{Ar}$ は、S/N比の低い状態で測定されるので、測定する空気の変えて、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比の繰返し測定精度を検討した。十分な出力が得られる状態で測定した20個の測定の結果は $300.0 \pm 0.2$ でありその相対誤差は0.3%である。一方、 $^{36}\text{Ar}$ の濃度が低くなると $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比の測定精度は明確に悪くなる。しかし、測定値そのものは常に個々の測定で推定される誤差の範囲内で一致する(第6図)。この結果から、 $\sigma_{38}^{40}$ については0.3%、 $\sigma_{38}^{36}$ については0.5%は、最低限あるものと推定される。

以上の結果から、個々の同位体比測定の最小二乗法によるフィッティングの誤差が $\sigma_{38}^{40}$ については0.3%、 $\sigma_{38}^{36}$ については0.5%を越える場合のみその誤差を採用することとし、通常はプール誤差としての0.3%と0.5%を最小の誤差として採用することとした。

### 5. 年代測定精度の向上—内海・柴田(1980)との比較—

これまで明らかにしてきたように、新システムにより個々の誤差を小さくすることができた。最後に、それら



の集積として測定年代値の誤差がどれだけ小さくなった  
第7図 放射起源 $^{40}\text{Ar}$ の割合を関数としたK-Ar年代誤差の変化図

新(実線)・旧(破線)の測定システムで得られる誤差の最小値を示す。

Fig. 7. Percentage standard deviation in a K-Ar age as a function of the fraction of radiogenic argon. Two lines are shown for minimum values both for old (broken line) and new (solid line) systems.

かを示す。(2)式からも分かるように年代値の誤差は、全 $^{40}\text{Ar}$ に対する放射起源 $^{40}\text{Ar}$ の割合(r)の関数である。Cox and Dalrymple(1967)にならってrを横軸にとって、旧システムと本システムの標準的な年代誤差の違い

第1表 草津白根火山の安山岩溶岩(洞口溶岩)を例とした新旧システム間のK-Ar年代値の比較  
 同じ露頭で採取された別の試料についての金子ほか(1989)の年代を比較のために示した。

Table 1. Comparison of K-Ar ages between old and new systems for an andesite (Horaguchi lava) from Kusatsu-Shirane volcano. The age for a lava taken from the same outcrop by Kaneko et al.(1989) is also shown for a comparison.

KA No	K <sub>2</sub> O (wt%)	<sup>40</sup> Ar <sub>rad</sub> (10 <sup>-6</sup> mlSTP/g)	大気混入率 (%)	年代 (Ma)
Old System	1.61, 1.65	0.0200	86.4	0.38 ± 0.29
705				0.71 ± 0.31
712				0.68 ± 0.37
728		0.57 ± 0.18		
New System		0.0162	75.4	0.31 ± 0.03
1215*				0.35 ± 0.02
2278	0.29 ± 0.02			
2292	0.32 ± 0.02			
Kaneko et al. KSN-15	1.72 ± 0.08**	0.0204 ± 0.07	75.5	0.37 ± 0.03

\* This datum was taken by the digital voltmeter but the scanning control was done manually using the scan control unit.  
 In addition, the <sup>39</sup>Ar spike was prepared by the older manifold system.

\*\* Converted from Kwt% in the original paper.

を第7図に示した。本システムの採用による年代誤差の改善を見るために、 $\sigma_k$ については旧システムについても0.5%と松本(1989)の値を採り、それ以外を内海・柴田(1980)の値を採った。rが0.5以上においては、誤差が約3分の1に減少し、rが0.05以下になると旧システムでは有意の年代が得られなかったのに対し、新システムではrが0.05でも誤差は12%と十分な精度で測定できるようになったことが示される。

実際の測定例を第1表に示す。これは、草津白根火山の一溶岩流(洞口溶岩)を両システムで繰返し測定した結果である。この試料は、第四紀後半の火山岩としては大気混入率が80%前後と小さく、本来ならば旧システムにおいても第7図に示すように誤差10%程度で年代が求まるはずである。しかし、大気混入率が小さいということはすなわち岩石中の<sup>36</sup>Ar量も少ないことを意味しており、実際の分析において<sup>36</sup>Arのピークは著しく小さくそのS/N比は極めて悪い。そのため、チャートレコーダー上の記録を目視で読みとる旧システムでは精度良く<sup>38</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比を求めることが出来ず、結果として計算された年代の信頼性は著しく小さかった。一方、新システムにおいては、出力をデジタル電圧計を通してコンピュータに取り込むため、S/N比が悪くともベースライン及びピークトップが安定しているため、ピーク、バックグラウンドとも5秒間づつ積分することで安定した精度の良いデータとして取り込むことが出来る。したがって、求められる<sup>38</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比の精度も良く、結果として年代

値の精度が著しく向上した。この溶岩については、同じ露頭から採取されたと思われる試料について金子ほか(1989)によって報告されている。今回の年代は、岡山理科大学において測定された金子ほか(1989)の年代と比較しても測定精度の上で遜色がなく、お互いの1 $\sigma$ の測定誤差を考慮すれば大きな矛盾は無い。

## 6. ま と め

今回作成した、パーソナルコンピュータとデジタル電圧計の導入により、ピークジャンプ法によるアルゴン同位体の自動計測制御システム及び<sup>38</sup>Arスパイクのリザーバーからのピペット汲み出しシステムは、十分年代測定の精度向上に貢献した。測定試料を2分しカリウムと<sup>40</sup>Arの濃度定量を別々に行うというK-Ar年代測定法は、両定量法の誤差として0.5%が現実的な限界であり、その相乗平均としての年代誤差を0.7%より小さくすることは実質的にあまり意味をなさない。今回、最小誤差を0.9%まで下げることができ、原理上の限界にほぼ近付けることができたので、百万年より若い地質試料やごく少量の試料の測定は別として、より高感度の質量分析計は必要とせず、現有の質量分析計で十分精度の高いK-Ar年代を今後も生産可能なシステムを構築できたと結論づけられる。今後、高精度の質量分析計を用いた極微量試料の精密な<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar年代測定法が導入されても、同位体希釈法によるK-Ar年代測定法は、十分に確立した年代測定法として今後も広く地球科学現象の解明に簡

便に使い続けられると期待される。その意味で、稼働後20年を経た低感度の質量分析計をリフレッシュさせたことの意味は大きい。

謝辞 本研究は、柴田 賢元地殻化学部長 (現名古屋大学教授) が地質調査所で築き上げられた K-Ar 年代測定システムを発展させたものであり、研究開始の初期においてご指導を頂いた。また、著者の一人 (RMC) は、工業技術院招聘研究員 (A I S T フェロー) として来日中に基礎実験を行った。来日及び滞在に当り、工業技術院国際研究課、地質調査所国際協力室及び A I S T 国際研究交流センターの皆様にお世話になった。記してお礼申し上げる。

#### 文 献

Cox, A. and Dalrymple, G.B. (1967) Statistical analysis of geomagnetic reversal data and the precision of potassium-argon dating. *J. Geophys. Res.*, vol.72, p.2603-2614.

Dalrymple, G.B. and Lanphere, M.A. (1969) *Potassium-argon dating*. Freeman, San Francisco, 258 p.

金子隆之・清水 智・板谷徹丸(1989) K-Ar 年代

から見た信越高原地域の火山活動。岩鉱, vol.84, p.211-225.

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。地調月報, vol.40, p.65-70.

Nier, A.O. (1950) A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Phys.Rev.*, vol.77, p.789-793.

Shibata, K. (1968) K-Ar age determinations on granitic and metamorphic rocks in Japan. *Geol.Surv.Japan Report*, No.227, p.1-73.

Torigoye, N., Nishimura, H. and Shima, M. (1989) An attempt for the precise isotopic analysis: Modification of a compact type mass spectrometer. *Mass Spectroscopy*, vol.37, p.33-60.

内海 茂・柴田 賢(1980) K-Ar 年代測定における誤差について。地調月報, vol.31, p.267-273.

(受付:1995年2月15日;受理:1995年4月24日)