

レーザープローブを用いた  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年代測定法と若い年代

兵藤 博信

岡山理科大学自然科学研究所

〒700-0005 岡山市理大町 1-1

(086-256-9724, hhyodo@rins.ous.ac.jp)

## はじめに

1960年代後半 K-Ar 法から派生した  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法が同時期に発達を遂げつつあったレーザーを利用して加熱に応用されたのは 1970年代前半の比較的早い時期であった (Megrue, 1973). しかしいろいろな試料へ実用的に応用されるには測定装置, 真空装置の面での技術的釣合いを待たねばならなかった. その後のそれぞれの分野における発達とともに 1990年代になってから応用が盛んになった. 試料の微小化, 質量分析計の高感度化, 抽出系の改善が進み, さらに測定の自動化, 迅速化につながった. それにはちょうどそのころ時期を同じくしたパーソナルコンピュータの発達も深く関連している. それらの歴史的側面や細かい技術的点については McDougall and Harrison (1999)の教科書や Kelley (1995), 兵藤 他(2000)の総説を参照されたい. 基本的には, レーザー加熱法は試料のサイズという制約から 100Ma 以前の古い年代に適した手法である. しかし近年では若い年代への応用も増えつつあり, 通常的基本的適用範囲(多めに見積もっても同位体の半減期の 100 倍から 100 分の 1 程度)を遙かに超えている場合もある. ここでは簡単に原理をふり返り, 若い試料にレーザー法を適用する場合について注意点を考えてみる.

 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年代測定法

$^{40}\text{K}$  の定量を原子炉での中性子照射を行うことによって  $^{39}\text{Ar}$  の定量で置き換える  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法の年代を求める式は

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

と表される (McDougall and Harrison, 1999). ここで  $\lambda$  は  $^{40}\text{K}$  の崩壊定数  $J$  は同時に照射をされた標準年代試料から決定される照射条件を表す比例定数  $J$  値で

$$J = \frac{{}^{39}\text{Ar}_{STD}}{{}^{40}\text{Ar}_{STD}^*} [\exp(\lambda t_{STD}) - 1] \quad (2)$$

で与えられる.  ${}^{39}\text{Ar}_{STD}$ ,  ${}^{40}\text{Ar}_{STD}^*$ ,  $t_{STD}$  はそれぞれ標準試料の  ${}^{39}\text{Ar}$  量, 放射性崩壊起源  ${}^{40}\text{Ar}$  量, 年代である. 放射性崩壊起源  ${}^{40}\text{Ar}$  量は空気の混入を仮定して,

$${}^{40}\text{Ar}^* = {}^{40}\text{Ar}_m - 295.5 \times {}^{36}\text{Ar}$$

で計算される.  ${}^{40}\text{Ar}_m$  は測定された  ${}^{40}\text{Ar}$  量, 比例定数 295.5 は空気の  ${}^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  比である. すなわち放射性起源の  ${}^{40}\text{Ar}$  が蓄積する以前には大気環境があったと仮定されている.

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  を採用する主な利点としては, 1. カリウムの定量測定が不要となるため試料を小さくしても測定精度を落とさずに年代を決定でき, 測定自身も簡便化される; 2.  ${}^{39}\text{Ar}$  と  ${}^{40}\text{Ar}$  の測定が同時に行えるため, K-Ar 法ではできない段階加熱を適用して過去の熱履歴を詳細に検討することが可能になる; 3. 段階加熱が試料

ごとの拡散実験となるため拡散のパラメータを決定することが可能になる場合がある; 4. 地球大気起源の  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  比を持たない同位体分別作用を受けた岩石や隕石などの場合、アイソクロン分析を適用して  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  初期比と年代を決定できる などがある。その反面で、 $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{40}\text{Ar}$  にカルシウムやカリウムから干渉同位体が形成され(後述)、適当な条件が満たされないと年代測定には適さない場合が生じる。たとえばカルシウムを多量に含む鉱物は K-Ar 法では測定自体になら問題には起きないが、 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法では真値より補正項のほうが大きくなり、測定が不可能ではないが、誤差が大きくなりすぎて適さないことのほうが多い。もう一つの注意点としては、K-Ar 法から決定された標準年代値を使用するため、得られた年代値の絶対確度は、K-Ar 法のそれを越えることはできない。測定精度(相対精度)は格段に良くなるため、同じ照射条件下での測定に関しての比較は問題ないが、すでに報告された他の年代値との比較になると、絶対確度は標準年代試料程度(良くて1%)になる。これがしばしば勘違いされて  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法の方が正確な年代が得られると思われていることが多い。また若い年代に関して言えば K-Ar 法の方が適している場合もある(兼岡, 1988)。

### レーザー加熱法

レーザーを用いる方法は2通りあり、それぞれに特徴がある。パルスレーザーを用いる方法(図1)は薄片あるいは研磨片を作成し、点分析を行う手法(いわゆるレーザープローブ)で鉱物中の特定の位置に記録されたアルゴンの拡散現象をとらえる。もう一つの方法は鉱物粒(通常100 - 500ミクロン程度)を連続レーザーの出力調整によって段階的に加熱する従来の炉を使用した加熱方法の延長線上にある方法である(図2, 兵藤他, 1994)。500ミクロン以上の鉱物粒でも同様のことは行えるが、安定な温度の制御にはかなり大出力のレーザーを必要とするので現実的には、500ミクロン程度となる。温度の測定には赤外放射温度計を用いるため一部の研究室で採用されている炭酸ガスレーザーのような赤外波長のものでは詳細な温度モニターは困難になる。

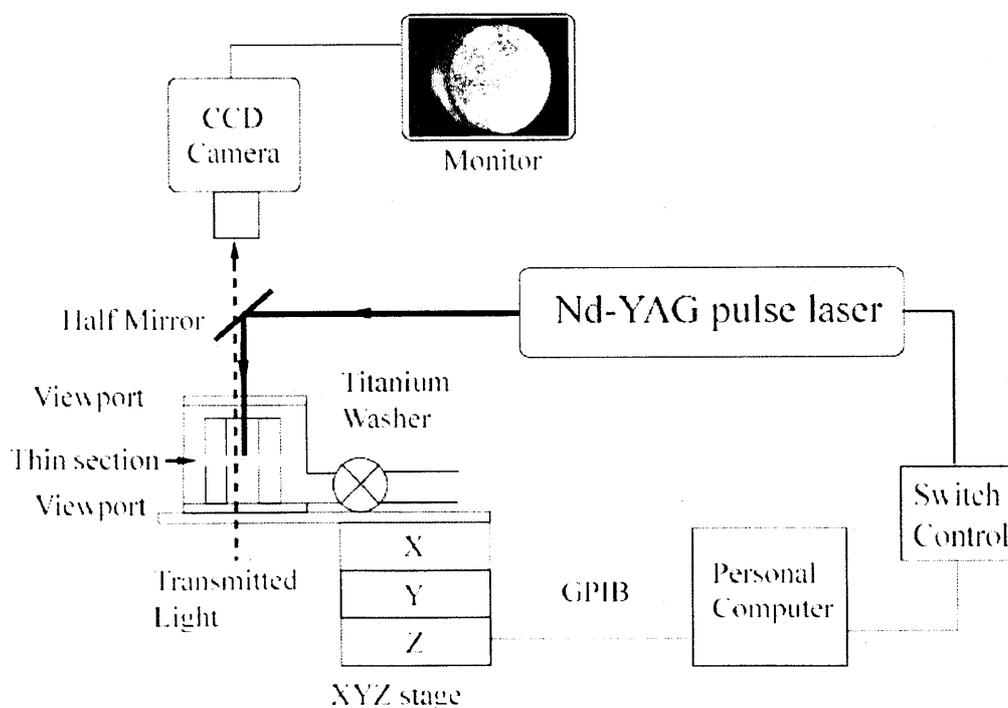


図1 パルスレーザーを用いた点分析年代測定システム。透過光観察を行いながら、レーザーを照射する。通常厚さ50-100ミクロンの薄片を用いる。穿孔される孔の直径が20ミクロンでは1パルスあたりの試料の質量は約50ナノグラムとなる。

また連続レーザーは標準年代試料による  $J$  値の決定やカリウム、カルシウム塩による干渉同位体の係数決定のためにバルク用の炉を置かない実験室には必要となる。ビームを数 10 ミクロン程度に絞れるタイプのものであれば、擬似的にパルスレーザーの様に使用することもできる。ただしワット数としてははるかに低くなるために穿孔の形状はクレーター状になる。

レーザーを用いることで得られる新たな点はそれぞれの方法でやや異なるが、ひとまとめにすれば試料の微小化による分析精度の向上である。それに伴いごく少量しかない貴重な試料を扱った測定や個別の鉱物粒ごとの拡散過程が分析できるようになり、分離鉱物の純度が確保されるようになった。また技術的側面も大幅に改善され、大量の試料を短時間に処理することが可能である。注意すべき点としてあまりに小さい試料を扱っているため、得られた結果が局所的な影響を強く反映していないことを吟味する必要がある。

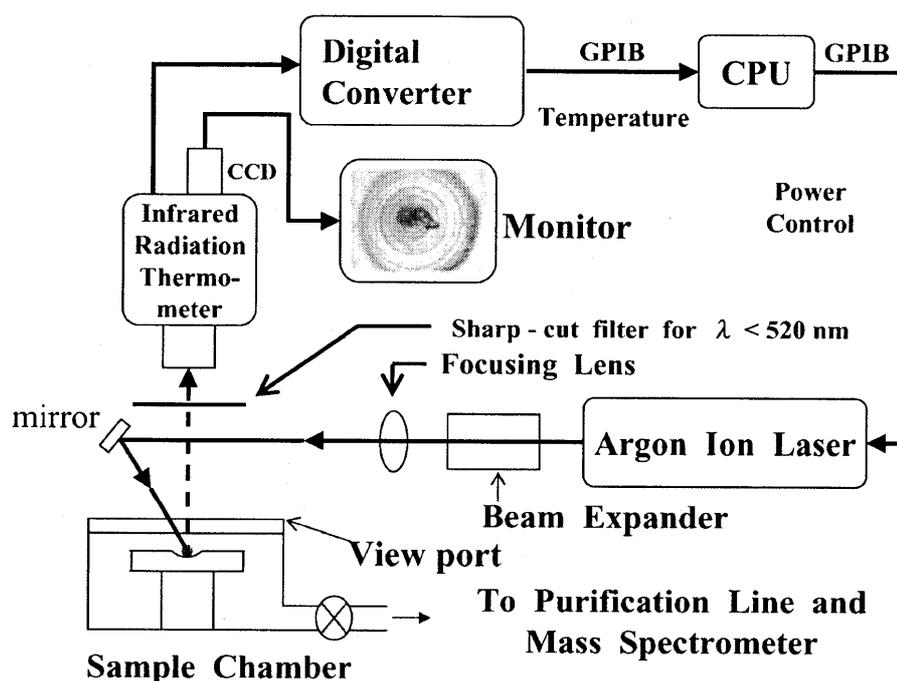


図 2 連続レーザーを用いた段階加熱レーザー加熱システム。レーザーの出力は温度計の値をパーソナルコンピュータにフィードバックさせることにより所定の温度で一定時間加熱される。

最近のパルスレーザー技術の進歩は著しく、空間分解能 5 ミクロン程度を UV レーザー、エキシマレーザーで作り出すことが容易になった (Kelley, et al., 1994)。直径 5 ミクロン、深さが 10 ミクロン程度のサンプリングをおこなった場合、1 パルスは試料の量にして 0.6 ナノグラム程度にしかならない。言葉をかえて言えば仮に標準的な量の大气 ( $10^6 \text{ ccSTP/g}$  程度) が鉱物に取り込まれていたとしても  $^{40}\text{Ar}$  量でわずか  $6 \times 10^{-16} \text{ ccSTP}$  (およそ  $3 \times 10^{-20}$  モル = 20000 個程度のアルゴン原子) ということになる。通常感度が比較的良好な質量分析計では感度限界が  $10^{-14} - 10^{-15} \text{ ccSTP}$  ( $5 \times 10^{-19} - 10^{-20}$  モル) 程度であるから、どんなに感度のよい質量分析計であっても空気起源の  $^{40}\text{Ar}$  さえ感知できない。ましてやその 300 分の 1 しか存在しない  $^{36}\text{Ar}$  (原子数にして 100 個以下) は測定できない。しかし白亜紀以前の試料では放射性起源  $^{40}\text{Ar}$  を  $10^4 \text{ ccSTP/g}$  程度以上含む試料も存在するので、ある程度の信頼性をもった年代を測定することが可能になってくる。その様な場合でも  $^{36}\text{Ar}$  の測定になると、精度がやや怪しくなる。通常それでも問題がほとんどないのは、空気混入率が 1% を切ることで  $^{36}\text{Ar}$  測定の精度がどうであっても最終結果に殆ど影響しないためである。このような点において一般に「古い」試料のほうがレーザー法には適していることになる。

こうした高空間分解能パルスレーザーを使用する場合試料の絶対量が不足する。これを解決するには試料の量を増やすか超高感度質量分析計を開発する方法が考えられる。後者の方法は、現実的に困難であるため、通常は5-10個の点の集合を1サンプルとして扱う方法がとられている(Kelley *et al.*, 1994)。その場合サンプリングされた複数の点の起源が同じであるということが必要条件になる。通常鉱物あるいは拡散の境界に沿って平行にサンプリングをするのが一般的である。近年になって従来の検知側の感度を上げる方法とは異なる発想で質量分析計自体の小型化をはかった高分解能で高感度の質量分析計が注目されつつあり(Itaya *et al.*, 2003)、応用が待たれる。

我々の実験室のパルスレーザー(YAG)を用いて到達できる空間分解能は約20ミクロン(直径)である。50ミクロンの薄片を仮定すると試料サイズにして約50ナノグラム(図3)、 $^{40}\text{Ar}$ は大気成分であれば $5 \times 10^{-14} \text{ccSTP}$ (およそ $2.5 \times 10^{-18}$ モル)程度になる。この値は感度の良い希ガス質量分析計の限界感度より一桁多い程度である。しかし古い試料(数100Ma)であれば放射性起源 $^{40}\text{Ar}$ は空気の100倍程度存在するので、1%程度の誤差で測定をすることが可能になる(図3, 表1)。

### E5(muscovite)

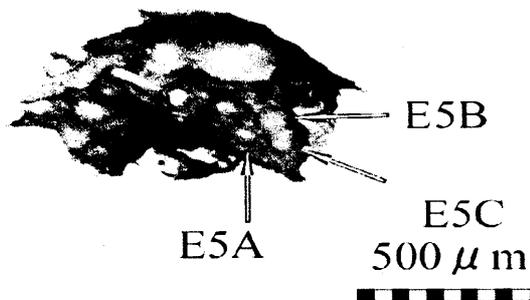


図3 Port Macquarie, SE Australia 産青色片岩中の白雲母片に対して行った $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ レーザープローブ点分析年代測定。右下の3点の大きさは約20ミクロン(兵藤他, 2004)。

表1 白雲母片から得られた点分析 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代(兵藤他, 2004)

Sample	AGE (Ma)	ERROR
E5A	441	9
E5B	445	10
E5C	433	13

### レーザー法の若い試料への適用

K-Ar法を用いた若い年代の測定は早い時期からテストされ、Dalrymple (1967)によるMono Cratorのsanidine(約7000年)やGillot and Cornette (1986)が行った4000年という測定がある。Dalrympleの研究では、測定感度の制約から1回の測定につき25グラムもの試料が使われている。その後電子増倍管を用いて感度が改善されたため今日ではそれほど多量の試料は必要としない。ただし電子増倍管を用いることにより、mass discrimination(質量弁別作用)が強調されておきる可能性がある。その係数のずれが大きい場合、空気混入率が95%を越えるような試料(図4, 板谷・長尾)を取り扱うと補正係数の影響も大きくなっていく。そのような場合には感度を犠牲にしても電子増倍管を用いない方がよいという考え方もある。

松本 他 (1989) は放射性起源 $^{40}\text{Ar}$ がほとんど蓄積していない沈み込み帯に沿って形成される若い火山岩の年代測定を行い、mass fractionation(質量分別作用)が起きることを報告している。これが起きた場合、K-Ar

法では  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  比を測定して、その空気の比 0.187 からのずれを  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  比に分配して補正する方法をとる場合がある(感度法). このような場合,  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$  という仮定が崩れるためルーチンの  $^{38}\text{Ar}$  スパイク法で測定を行っている研究室では対応しきれないことになる.

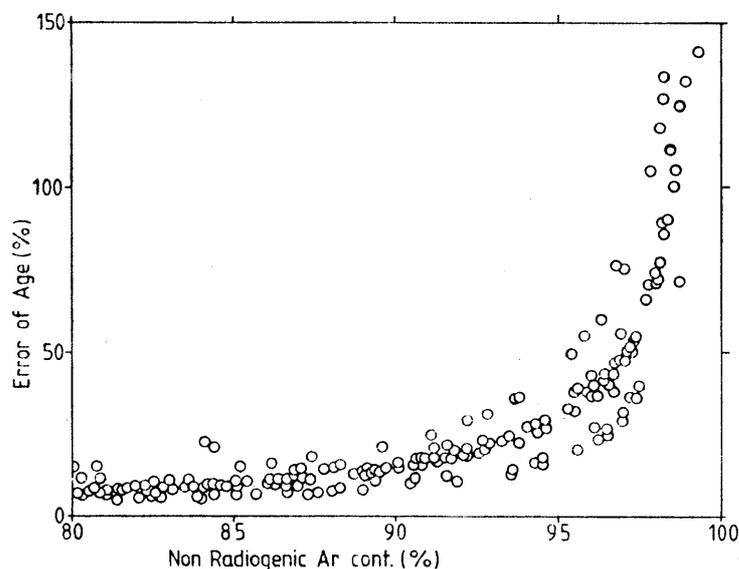
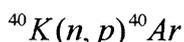
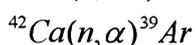
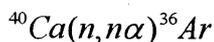


図4 非放射性起源  $^{40}\text{Ar}$  の割合(空気混入率)に対する K-Ar 法での誤差の割合.  
95%程度を境に急激に誤差が増加する (板谷・長尾, 1988).

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法では以下に示すような中性子照射中の反応でカルシウムの同位体から  $^{36}\text{Ar}$  と  $^{39}\text{Ar}$  が付随的に生成される. また  $^{40}\text{Ar}$  も  $^{40}\text{K}$  から生成される.



これらの係数は余り大きく変動することはない, また通常の利用範囲の年代ではこれらの補正による影響が強くなることはほとんどないためその原子炉特有の値を一度決定してしまえばほぼ定数として扱うことができる. しかし空気混入率が 95% を越える状況 (図 4) では  $^{36}\text{Ar}$  補正や  $^{40}\text{Ar}$  補正は決して小さな項ではなくなり, 個々の照射実験において精細に決定していく必要がある. このような面においては  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法のほうが利点があるとは必ずしも言えない.

しかしながら近年  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  が若い試料にも適用され, 完新世や更新世を測定した報告もある (Hu *et al.*, 1994; Renne *et al.*, 1997). こうした場合かなり多量の試料を使用するため高空間分解能のパルスレーザーではなく, ビームを太く(defocus)した連続レーザーを用いている. これらの研究に用いられた試料はカリウム含有量の非常に高い(10 wt%以上) sanidine に限って用いられていることをみてもわかるように適用範囲にはある程度の制約がある. つまりカリウム含有量の低い角閃石やカルシウムをある程度含んだ斜長石に対して同じような結果が期待できるとは限らない.

我々の研究室で成功した「若い」年代の例としては, ケニア, カピロンド地溝帯のフォノライト溶岩中の黒雲母を段階加熱した結果である(図 5a, b). この結果では MSWD 値はあまりよくないが, アイソクロンも定義され, プラト年代とも一致している. 試料のサイズは 500 ミクロン程度でありやや大きめのカリウム濃度が高い黒雲母

である。試料には低温部に過剰アルゴンがみられ、その影響を取り除いた年代は K-Ar 年代の相当する全融年代よりもやや若い年代が得られる。この傾向は同じ岩石から採取されたアノーソクレスでもみられる。こういう場合には過剰アルゴンの部分を取り除くという  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  の特質が活かされている。このような測定で精度を決めるのはほとんど  $^{36}\text{Ar}$  測定であるといつてよい。

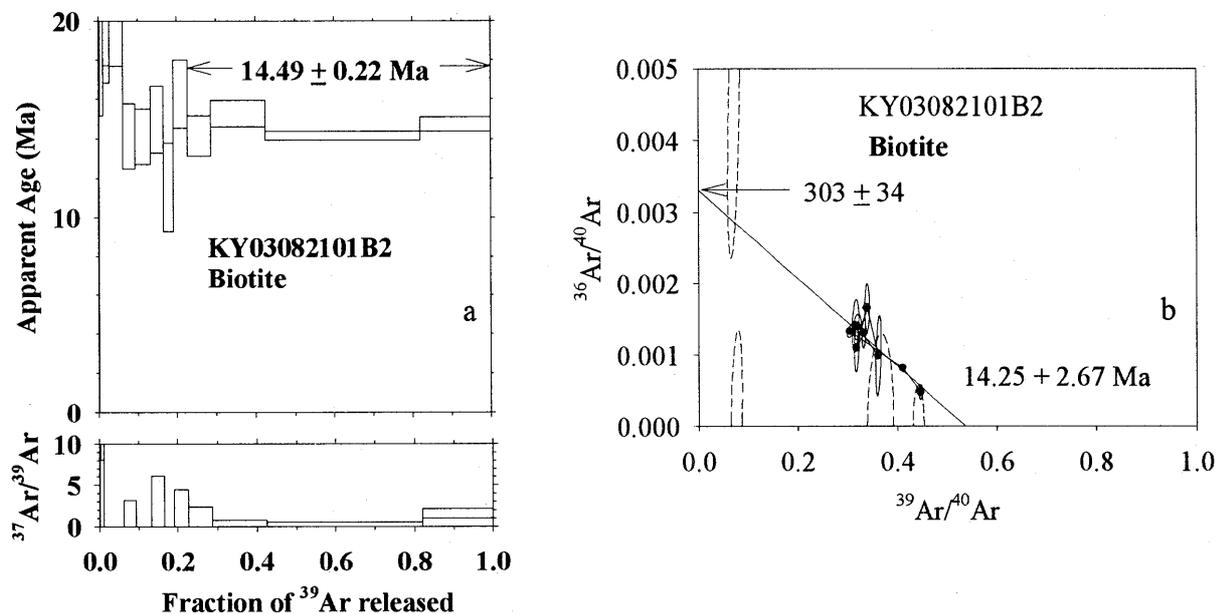


図 5a ケニア、カビロンド地溝帯フォノライト溶岩中の黒雲母  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年代スペクトルと  $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  (Ca/K)比。低温部に K-Ar 法では分離できない過剰なアルゴンがみられる。  
 5b アイソクロン図。点線で示した誤差楕円はアイソクロンの計算に含まれない。

## まとめ

レーザー加熱  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法には二つの異なるレーザーを用いる方法がある。そのうち若い年代の測定に適しているのは、微小試料としては「やや大きめ」の試料が処理できる連続レーザーを用いた方法である。試料の微小化により精細な分析が可能になった反面それが測定対象を制限することにもなっている。

ある程度のカリウム濃度さえあれば、試料の年代が 10Ma を越えていれば試料のサイズを極端に小さくしない (<100 ミクロン) 限り、段階加熱法の適用も無理なくできるようになってきた。報告された年代が若い (<1 Ma) 試料の中には 2000 年を下回る場合 (Vesuvius 火山) もあるが、(目標とする年代がわかっている) 非常に特殊な条件下で行われた場合であり、実用的にルーチンとして手法が応用される段階には至ってはいないとみるべきであろう。

火山起源の岩石や変成岩の流体包有物や塩素成分を含む鉱物試料は、 $^{36}\text{Ar}$  の測定の妨げになる  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  成分を生成することが多く、若い年代の測定に不可欠な「正確な」空気混入率の決定に重大な影響を及ぼす。特にレーザー加熱用に設定されたクリーンな抽出精製系に塩素が混入するとやっかいな問題を起こすことがあるので「若い」年代試料を測定するときには、詳しい吟味を行うことが必要になってくる。この点でもバルク試料と異なり試料が微小化した分だけより詳細に試料の検討に時間を使うことができるようになったと考えるべきであろう。

## 参考文献

- Dalrymple, G.B. (1967) Potassium-argon ages of recent rhyolites of the Mono and Inyo Crators, California. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **3**, 289-298.
- 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.
- Hu, Q., Smith, P.E., Evensen, N.M. and York, D. (1994) Lasing in the Holocene: extending the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  laser probe method in to the  $^{14}\text{C}$  age range. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **123**, 331-336.
- 兵藤博信・松田高明・福井志郎・板谷徹丸 (1994) レーザー一段階加熱による単結晶鉍物  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年代測定. 岡山理科大学自然科学研究所研究報告 No.20, 63-67.
- 兵藤博信・板谷徹丸・松田高明 (2000) レーザーマイクロプローブ  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年代測定. *地学雑誌*, **109**, 827-835.
- 兵藤博信・板谷徹丸 (2004) パルスレーザーを用いた岩石薄片微細組織のアルゴン同位体分析と測定限界. 岡山理科大学自然科学研究所研究報告 第 30 号, 25-30.
- 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. 人類紀の年代測定 *地質学論集*第 29 号, 143-161.
- Itaya, T., Okada, T., Hyodo, H., Endo, Y. and Tomiyama, H. (2003) New type of gas mass spectrometer for K-Ar (Ar-Ar) dating -a preliminary report-. *Bull. Res. Inst. Nat. Sci.Okayama, Univ. Sci.*, **29**, 57-64.
- 兼岡一郎(1988)  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法による火山岩類の年代測定 - 地球科学への応用 - 人類紀の年代測定 *地質学論集*第 29 号, 163-175.
- Kelley S. P., Arnaud, N.O. and Turner, S.P. (1994) An ultraviolet laser probe  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  extraction technique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 3519-3525.
- Kelley S.P. (1995) The laser microprobe Ar-Ar technique of dating, in Potts *et al.* (eds), *Microprobe techniques in the Earth Sciences*, McGraw and Hill, Cambridge, 327-356.
- 松本哲一・宇都浩三・柴田賢 (1989) 歴史溶岩のアルゴン同位対比 -若い火山岩のカリウム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 and Harrison, T.M. (1999) *Geochronology and thermochronology by the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  method*, Oxford Univ. Press, pp269.
- Megrue, G.H. (1973) Spatial distribution of  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ages in lunar breccia 14301. *J. Geophys. Res.*, **78**, 3216-3221.
- Renne, P.R., Sharp, W.D., Deino, A.L., 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.

# Laser probe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating method and its application to young ages

Hironobu Hyodo

Research Institute of Natural Sciences

Okayama University of Science

1-1 Ridai-cho, Okayama, 700-0005, Japan

Tel. +81-86-256-9724, e-mail [hhyodo@rins.ous.ac.jp](mailto:hhyodo@rins.ous.ac.jp)

## Abstract

Laser probe  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating method can be divided into two types of applications. A pulse laser performs a pin point (5 microns) analysis on a thin section. A continuous laser can carry out step heating on a single grain. When it comes to an application to young aged rocks, the 5-microns sample size by a pulse laser is too little to be detected. Depending on its application conditions, a minimum limit for a pulse laser may range from 10 Ma to 100 Ma. Successful step heating data was obtained in a order of 10 Ma on a single grain biotite. A key to the further improvement in determining young ages by the laser method is a precise measurement of  $^{36}\text{Ar}$  after choosing a sample with a low atmospheric component (*i.e.* a high potassium content). This can be simply approached by making a sample size larger, partly losing the advantage using a laser.