

K-Ar 年代測定における誤差について

内海 茂* 柴田 賢*

UCHIUMI, S. and SHIBATA, K. (1980) Errors in K-Ar age determination. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 31 (6), p. 267-273.

Abstract: The analytical error in K-Ar age determination is calculated by combining errors in potassium analysis, measurement of argon isotopic ratios and ^{86}Ar spike calibration. The errors associated with the determination in the laboratory of the Geological Survey of Japan are estimated to be 2% for potassium analysis, 1 and 2% for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and $^{86}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ratios respectively, and 2% for spike calibration. The analytical error is related to the atmospheric argon contamination, being smaller than 4% while the contamination is less than 50%, and increases rapidly if the contamination exceeds 70%. For dating Cenozoic rocks, it is desirable to use samples with low atmospheric argon content.

要 旨

K-Ar 年代測定に伴う測定誤差は、カリウムの定量、アルゴン同位体比測定、及び ^{86}Ar スパイク検定の誤差を総合して計算される。地質調査所における測定誤差は、カリウム定量が 2%、アルゴン同位体比 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 、 $^{86}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ がそれぞれ 1% 及び 2%、 ^{86}Ar スパイク検定が 2% と見積ることができる。測定誤差は大気アルゴン混入率に関係し、これが 50% 以下の場合には誤差は 4% 以下であるが、混入率が 70% をこすと誤差は急激に大きくなる。新生代の岩石の年代測定には大気アルゴン含有量の少ない試料を選ぶことと、大気アルゴンの混入をできるだけ避けることが重要である。

1. は し が き

K-Ar 年代測定法は放射性同位体を利用する年代測定の中では、最も広く利用されている方法である。その理由は、カリウムが地殻における主要元素の一つであること、 ^{40}K の半減期が適当で長い年代範囲をカバーできること、アルゴンは不活性ガスのため微量でも測定が可能なこと、などがあげられる。測定法についても、最近における質量分析計の性能の向上と真空技術の進歩によりほぼ確立されたとみてよい。

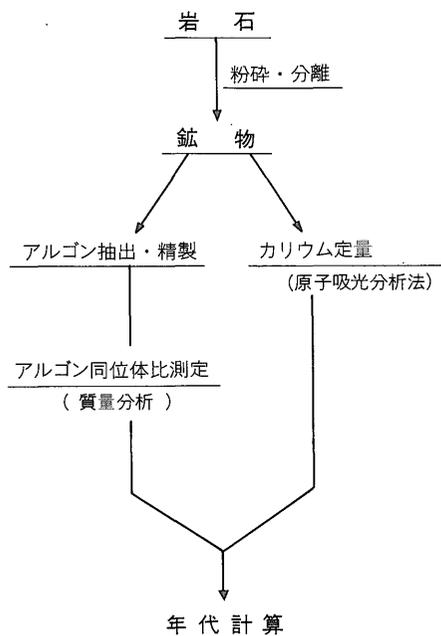
ところで、K-Ar 法で求められた年代値には、多くの場合誤差が付記されているが、その表現の方法については必ずしも統一的な見解がある訳ではない。

そこで、地質調査所で実施している測定方法にもとづ

き、測定誤差の見積りについて若干の考察を行った。

2. 測 定 方 法

地質調査所において現在行っている K-Ar 年代測定法は第 1 図のようにまとめることができる。簡単にその方法を説明する。岩石をジョークラッシャーとディスクグラインダーで粉碎し適当な粒度 (40-80 メッシュ) にそろえた後、アイソダイナミックセパレーターと重液を用いて



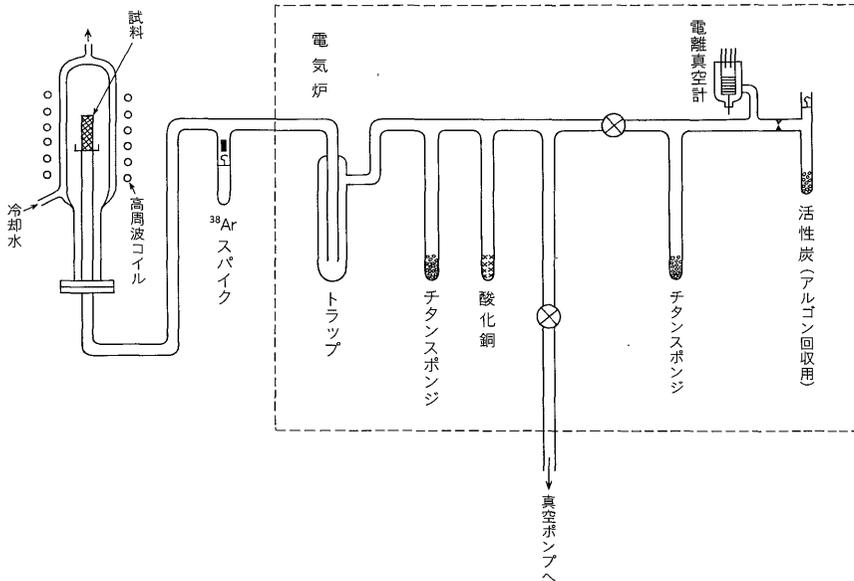
第 1 図 K-Ar 年代測定法

* 技 術 部

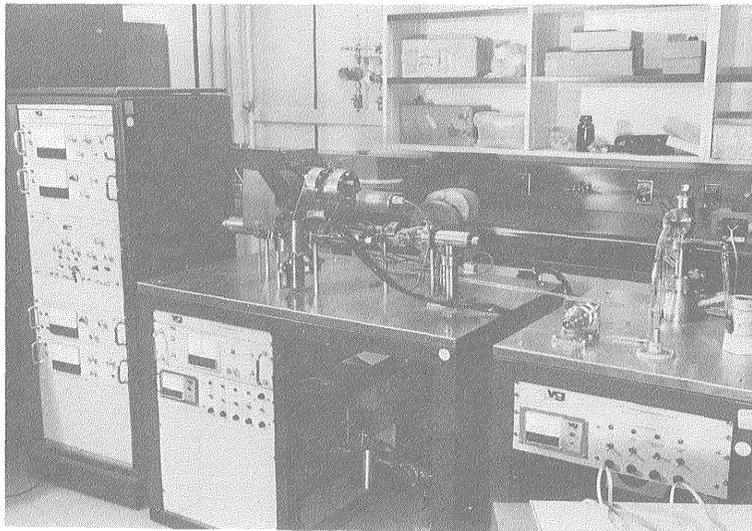
目的とする鉱物を分離する。火山岩などを全岩試料として用いる場合は、5-10メッシュにそろえる。

試料中のアルゴンの抽出・精製は石英-パイ レックス ガラス製の高真空装置 (第2図) 内で行う。試料を約

1300°Cで20分間加熱し、 ^{38}Ar スパイク¹⁾を加え、チタン スポンジと酸化銅でガスを精製し、アルゴンを回収する。アルゴン同位体比の測定は Micromass 6 型質量分析計 (第3図) を用いて、静作動方式で行う。

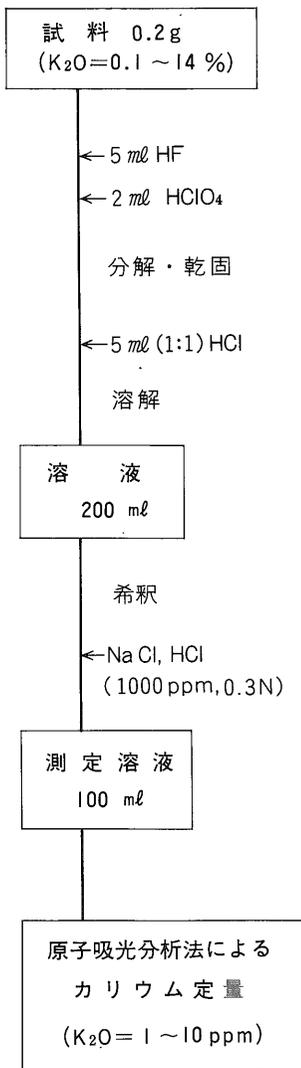


第2図 アルゴン抽出・精製装置



第3図 Micromass 6 型質量分析計
右から、試料導入部、分析管部、電源部

¹⁾ 同位体希釈法によって ^{40}Ar の量を求めるために加える一種のトレーサーで、ほとんど純粋の ^{38}Ar からなる。



第4図 カリウムの定量法

カリウムの定量は原子吸光分析法を用いて行っており、第4図にその概要を示した。

K-Ar 年代を計算するための一般式は

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

である。ただし、 t は年代、 λ_e 及び λ_β はそれぞれ ^{40}K の K 電子捕獲及び β^- 崩壊による壊変定数である。さらに、 $^{40}\text{Ar rad}$ 及び ^{40}K はそれぞれ試料中で ^{40}K の壊変で生じた ^{40}Ar (Radiogenic ^{40}Ar) 及び ^{40}K の原子数である。年代測定実験によって求められるものは、最終的にはこの $^{40}\text{Ar rad}$ と ^{40}K である。

^{40}K の壊変定数 λ_e 及び λ_β については、地質調査所では IUGS Subcommittee on Geochronology が1977年に勧告した新しい定数、すなわち、 $\lambda_e = 0.581 \times 10^{-10}/\text{y}$ 及び $\lambda_\beta = 4.962 \times 10^{-10}/\text{y}$ (STEIGER and JÄGER, 1977) を用いている。 ^{40}K の存在量 $^{40}\text{K}/\text{K}$ は同時に勧告された値 0.01167 atom% を用いている。これらの定数による K-Ar 年代値は、1978年まで使用していた古い定数、すなわち $\lambda_e = 0.584 \times 10^{-10}/\text{y}$ 、 $\lambda_\beta = 4.72 \times 10^{-10}/\text{y}$ 及び $^{40}\text{K}/\text{K} = 0.0119$ atom% を用いて計算した値と比較して、顕生時代の年代値について約 2% 大きくなる。くわしくは柴田ほか (1979) を参照されたい。

3. 測定誤差の内容

K-Ar 年代値に伴う誤差として表現される値は、通常測定に伴う誤差 (測定誤差あるいは分析誤差) を意味している。その他の誤差例えば壊変定数に伴う誤差等は考慮しない。しかし $\lambda_e = 0.581 \times 10^{-10}/\text{y}$ には 1% 程度の誤差が見込まれることを、一応知っておく必要がある。

さて、測定誤差と呼ばれるものの中には、精度 (Accuracy) と精度 (Precision) に関係した誤差があり、これらを区別してとりあつかわなければならない。精度は測定値が真の値にどれほど近いかを示す尺度であり、K-Ar 年代測定においては、 ^{38}Ar スパイク量の検定と、カリウム標準物質の分析の正確さが直接関係する。一方、精度は再現性すなわち同一試料をくり返し測定した場合のばらつきの程度を示す尺度であり、K-Ar 法では ^{38}Ar スパイクの検定、アルゴン同位体比測定及びカリウム定量がそれぞれ関係してくる。

精度に関係した測定誤差の見積りについては、Cox and DALRYMPLE (1967) による次式が広く使われている。

$$\sigma \cong \left[(\sigma_k)^2 + (\sigma_x)^2 + (\sigma_{^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}}^2) \left(\frac{1}{r} \right)^2 + (\sigma_{^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}}^2) \left(\frac{1-r}{r} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

ここで、

- σ : K-Ar 年代測定に伴う誤差
- σ_k : カリウム定量の誤差
- σ_x : ^{38}Ar スパイク検定の誤差
- $\sigma_{^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}}$: $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 比測定に伴う誤差
- $\sigma_{^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}}$: $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 比測定に伴う誤差
- r : Radiogenic ^{40}Ar の割合

式(2)の σ は具体的には標準偏差として表現され、また変動係数 (CV%) で示されることが多い。 $\sigma_{^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}}$ 、 $\sigma_{^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}}$ は質量分析計によるアルゴン同位体比測定に伴う誤差である。地質調査所においても(2)式を使って誤差の見積りを行っているので、次に測定例を示しながら考察を行う。

4. 測定誤差の見積り

式(1)の各々の σ について誤差(標準偏差)の見積りをを行った結果を以下に示す。

1) σ_k カリウムの定量は通常1回に約10個の試料を同時に処理をしているが、その中に必ず地質調査所で作成した地球化学的標準試料 JG-1 を入れている。ここ7年間に行った JG-1 の分析結果をヒストグラムに示したのが第5図である。図でみられるように K_2O (%) の分析値は正規分布に近く、64個の平均値と標準偏差は $(3.948 \pm 0.046)\%$ であり; 変動係数(CV) は1.17%である。ところで ANDO *et al.* (1975) の集計によれば、JG-1 の K_2O 含有量についての44機関の分析値の平均と標準偏差は $(3.96 \pm 0.094)\%$ であり、CV は2.36%である。当研究室の結果は平均値が集計値とほぼ一致し、標準偏差は約半分である。このことからカリウム定量の確度についても1%以下と推定される。

以上の結果から、地質調査所ではカリウム定量に伴う

誤差 σ_k を2%と見積っている。

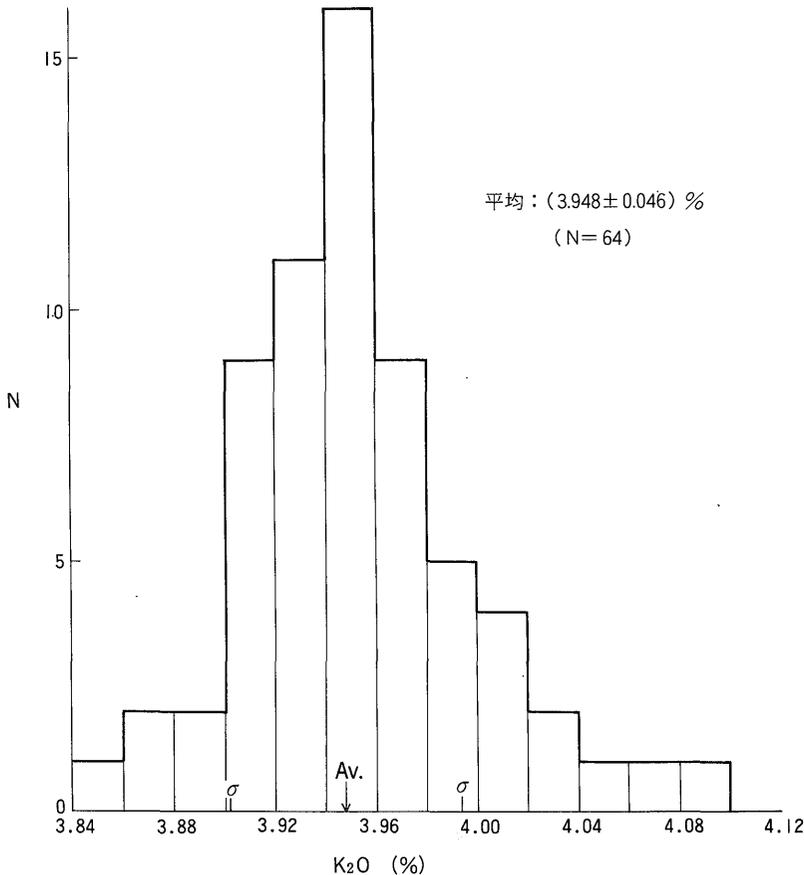
2) σ_x ^{38}Ar スパイク量の検定には、

(i) 一定量の大气アルゴン

(ii) Radiogenic ^{40}Ar 含有量のわかっている鉱物

を用いて行うのが普通である。(ii)の目的のために P-207 という白雲母が標準鉱物として米国地質調査所で作成され世界に配布された。LANPHERE and DALRYMPLE (1967) の集計によれば、この P-207 の ^{40}Ar rad 含有量は64個の平均として $(1.260 \pm 0.024) \times 10^{-9}$ moles/g [$(2.824 \pm 0.054) \times 10^{-5}$ ml STP/g] であり、CV は1.90%である。

もちろん P-207 の Radiogenic ^{40}Ar 含有量を求めるためには、一定量のアルゴンか別の標準鉱物が必要であるが、P-207 以上に世界的に広く利用された標準鉱物はない。従って、P-207 の分析には一定量のアルゴンを用いている場合が大半である。当研究室もかつてボンベのアルゴンを用いて P-207 の Radiogenic ^{40}Ar を測定し、 $(1.258 \pm 0.005) \times 10^{-9}$ moles/g (N = 3) という値を LANPHERE and DALRYMPLE (1967) に報告した。なお、



第5図 JG-1 の K_2O 分析結果のヒストグラム

P-207はすでに配布しつくされてしまった。

地質調査所では実験開始ときに、JG-1 を作成した原岩 (沢入花崗閃緑岩) から黒雲母を分離・精製し、32-42 mesh にそろえたものを室内実験用標準鉱物として使用している。この黒雲母の Radiogenic ^{40}Ar 含有量は P-207及び一定量のアルゴンで検定した ^{38}Ar スパイクを用いて逆測定し、 $(2.490 \pm 0.015) \times 10^{-5}$ ml STP/g という値であることがわかっている。

第1表にはこの黒雲母を用いて ^{38}Ar スパイク量の検定を行ったうち、最近の結果を示したものである。1シリーズの検定で30本の ^{38}Ar スパイク管が作られ、そのうちの2, 3本を検定に使用する。各シリーズで量が少しづつちがうのは分離装置の全体の容積が少しづつちがうためである。また、シリーズ25は別系統のスパイクから分離したもので、量も他とは全く異なる。この結果からスパイク検定の精度はほぼ1%以下におさえられることがわかる。なお26シリーズ全部の変動係数 (CV) の平均は0.58%である。

以上の結果を総合して、スパイク検定の誤差 σ_x は2%と推定している。

3) $\sigma_{\frac{40}{38}}, \sigma_{\frac{36}{38}}$ 質量分析計によるアルゴン同位体比 $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$, $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ の測定誤差は毎回の測定に伴って計算できるので、一般的な見積りはかなり正確にできる。 $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 比並びに $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 比は共に1回の測定で各々約10個の比をとるが、その標準偏差は $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 比が0.5%以下、 $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 比が0.5-2%である。 $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 比の誤差が大きいのは ^{36}Ar のピークが ^{38}Ar , ^{40}Ar に比べて2ケタ小さく、ノイズが相対的に大きく影響するためである。ただ幸いなことに ^{36}Ar のピークが小さいということは大気アルゴンの混入率が少ないという事でもあり、この場合は後述するように $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 比に伴う誤差の影響は少なくなる。

アルゴン同位体比測定の確度については、大気アルゴンの $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比が295.5であることから、この比をくり

第1表 ^{38}Ar スパイクの検定結果

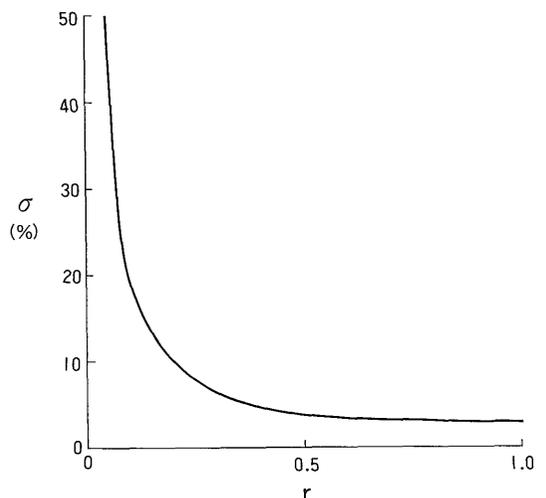
Ser. No.	^{38}Ar (10^{-6} ml/ml)	平均	σ	CV (%)
20	0.4116, 0.4174	0.4145	41	0.99
21	0.4337, 0.4334, 0.4314	0.4328	13	0.30
22	0.4293, 0.4321, 0.4432, 0.4387	0.4358	63	1.45
23	0.4420, 0.4441	0.4431	15	0.34
24	0.4560, 0.4504	0.4532	40	0.88
25	2.132, 2.110	2.121	16	0.75
26	0.4182, 0.4250, 0.4202	0.4211	35	0.83

返し測定することにより見積ることができる。当研究室の質量分析計による $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比の測定結果は常に295.5の1%以内に入ることがわかっている。

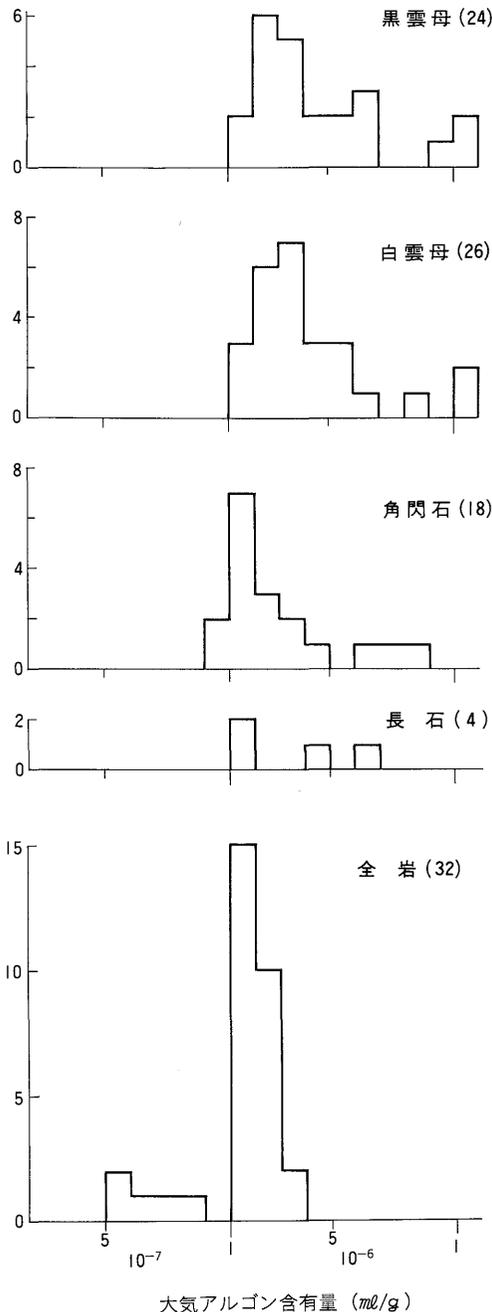
以上のことから、K-Ar 年代測定に伴う誤差の見積りでは、 $\sigma_{\frac{40}{38}}$ を1%、 $\sigma_{\frac{36}{38}}$ を2%として計算している。

このようにして見積った σ_k (2%), σ_x (2%), $\sigma_{\frac{40}{38}}$ (1%) 及び $\sigma_{\frac{36}{38}}$ (2%) を(2式)に入れて σ を計算し、 r との関係を示したのが第6図である。この図から明らかなように、K-Ar 年代測定法においては、Radiogenic ^{40}Ar の割合が高いほど、いいかえれば大気アルゴンの混入率 (1-r) が低いほど測定誤差が小さい。大気アルゴンの混入率が50%までは誤差は4%以下におさえられるが、混入率が50%をこすと次第に大きくなり、80%では9.9%、90%では21%となる。さらに混入率が95%ではその誤差が43%にも達し、細心の注意をはらって測定を行っても精度のよい結果を得ることはできない。

このように、大気アルゴン混入率が測定誤差に関係してくるため、K-Ar 法ではできるだけ大気アルゴンの混入をさけるようにつとめなければならない。これはとくに Radiogenic ^{40}Ar の量が少なくなる新生代の岩石について重要である。そのためには、一つは岩石あるいは鉱物のうち、なるべく大気アルゴン含有量の少ないものを選ぶことである。第7図は我々が測定した岩石・鉱物の大気アルゴン含有量を鉱物別にヒストグラムにしたものである。この図から、雲母類はその含有量が多く、これに対して長石や全岩は少ないことがわかる。この傾向は一般的に知られていることであり (例えば DALRYMPLE



第6図 Radiogenic ^{40}Ar の割合 (r) と測定誤差 (σ) との関係



第7図 岩石・鉱物の大気アルゴン含有量
カッコ内の数字は試料数

and LANPHERE, 1969, p. 192), 若い岩石ではサニディンが最適の鉱物であり, 場合によっては黒雲母より火山岩の全岩試料の方がよいことがある。

もう一つは, 抽出装置から入る大気アルゴンをできる

だけへらすことである。しかし, これは最近の真空技術を利用すれば, それほど困難なことではなく, 10^{-7} Torr以下の真空度は比較的容易に得られる。また岩石・鉱物の脱ガスも大切であるが, 200°C 以上での焼出しは Radiogenic ^{40}Ar をにがすおそれもあるので行えない。いずれにせよ岩石・鉱物に含まれる大気アルゴンを, Radiogenic ^{40}Ar をにがすことなく除くことは不可能であり, このため, 前述のように鉱物ごとにある量の大気アルゴンが含まれる。

ところで, このようにして求めた K-Ar 年代測定に伴う測定誤差 (式(2)の σ) は, そのまま年代値に伴う誤差とはならないという点を指摘しておく。それは, 式(1)で t が $^{40}\text{Ar rad}/^{40}\text{K}$ の対数の関係にあるためであり, σ が 5% の場合, 10, 100, 500, 1000, 2500 m. y. の年代値に対する誤差はそれぞれ, ± 5 , ± 5 , ± 4.4 , ± 3.9 , $\pm 3.1\%$ となる。すなわち古い岩石程誤差は少なくなるということになる。しかし顕生時代の年代値に対しては, σ の値をそのまま年代値の誤差と考えても, ほとんどさしつかえない。

最後に, このようにして見積りをした測定誤差が, 実際の年代測定結果の誤差とあうかどうかをみきわめる必要がある。これには, 同一試料を何度も測定して得られた年代値の標準偏差をみればよい。しかし我々の所では同一試料を多数回測定した例はない。ただ, 2回測定はよく行っており, その結果から経験的に得たことは, ほぼ8割の場合に測定値が誤差の範囲内で一致しているということである。誤差を標準偏差という形で表わした場合には, くり返し行った測定の結果が誤差範囲内に入る確率が約 $2/3$ であるということと, 我々の測定では誤差をやや大きめに見積っているということから, 8割が一致するという事は, 誤差の見積りがほぼ妥当であることを示すものであろう。時々誤差の範囲を大きくはずれた結果が得られることがあるが, この場合は抽出中に試料がこぼれたとか, アルゴンの精製が不良だったとか, あるいは試料が不均質なため, などという特別の原因によるものと考えられる。

文 献

ANDO, A., KURASAWA, H. and UCHIUMI, S. (1975) Evaluation of Rb, Sr, K and Na contents of the GSJ JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 26, p. 335-348.

COX, A. and DALRYMPLE, G. B. (1967) Statistical analysis of geomagnetic reversal data and

- the precision of potassium-argon dating. *Jour. Geophys. Res.*, vol. 72, p. 2603-2614.
- DALRYMPLE, G. B. and LANPHERE, M. A. (1969) *Potassium-argon dating*. Freeman, San Francisco, 258p.
- LANPHERE, M. A. and DALRYMPLE, G. B. (1967) K-Ar and Rb-Sr measurements on P-207, the U.S.G.S. interlaboratory standard muscovite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 31, p. 1091-1094.
- 柴田 賢・内海 茂・中川忠夫 (1979) K-Ar 年代測定結果—1. 地調月報, vol. 30, p. 675-686.
- STEIGER, R. H. and JÄGER, E. (1977) Subcommission on Geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Letters*, vol. 36, p. 359-362.

(受付: 1980年1月30日; 受理: 1980年2月12日)