

K-Ar年代測定におけるカリウム定量法の改良

松本 哲一*

MATSUMOTO, A. (1989) Improvement for determination of potassium in K-Ar dating. *Bull. Geol. Surv. Japan*. vol. 40 (2), p. 65-70.

Abstract : A new method has been developed for the determination of potassium concentration in rocks or minerals to minimize the error in K-Ar dating.

100-200 mg of a crushed sample was decomposed by gradual heating with HNO_3 , HF and HClO_4 , and evaporated to dryness in a platinum dish. The residue was dissolved in 10 ml of 2M HCl and diluted up to 100 g with water. An aliquot of the solution and 2 g of 1000 ppm Li solution as the internal standard material were taken in a 100 ml polyethylene bottle and diluted up to 100 g with 0.1M HCl. In these procedures, all handling in the preparation of the sample solution was carried out by weighing method instead of classical volumetric method, in which only a balance was used. Potassium content in the sample solution was determined by flame emission spectrometry, in which Li internal standard and peak integration was adopted.

To assure the accuracy and the precision of this method, potassium concentrations in sixteen GSJ and six USGS reference rock samples were determined. The values obtained were in good agreement with the recommended values and the coefficients of variation (C. V.) of the repeated analyses were less than 0.7%.

1. 緒 言

K-Ar年代測定の手順は、(1)岩石・鉱物試料からのアルゴンの抽出・精製とアルゴン同位体比測定、(2)カリウムの定量に分けられる。そこで、K-Ar年代の精度を高めるためには、アルゴン同位体比測定と同様に正確なカリウムの定量が必要である。このことは、地質調査所がK-Ar年代測定に伴う誤差の見積りに使用している、式(1)(COX and DALRYMPLE, 1967)からも明らかである。

$$\sigma_T^2 = [(\sigma_K)^2 + (\sigma_X)^2 + (\sigma_{r1})^2 \left(\frac{1}{1-A}\right)^2 + (\sigma_{r2})^2 \left(\frac{A}{1-A}\right)^2] \quad (1)$$

ここで、

- σ_T : 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
- σ_{r1} : $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 比測定に伴う誤差
- σ_{r2} : $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 比測定に伴う誤差
- A : 大気混入率

従来、地質調査所で行われてきた K-Ar 年代測定における 2 つの操作のうち、カリウムの定量法は、粉末試

*地殻化学部

料をフッ化水素酸と過塩素酸で加熱分解した後、希釈時に干渉抑制剤としてナトリウムを添加し、ナトリウム濃度 1000 ppm とした溶液を原子吸光法で定量するという手順で行われてきた。そして、この方法で、地質調査所発行の岩石標準試料 (JG-1) を 64 回繰返し測定したところ、変動係数は 1.17% であった。そこで、カリウム定量に伴う誤差 (σ_K) を 2% と見積もってきた(内海・柴田, 1980)。

一般にカリウムの定量では、原子吸光法の方が感度は高いが、バックグラウンドおよびピークの安定性は炎光光度法の方が優れている。一方、K-Ar 年代測定用の試料中のカリウム含量は、通常 0.2% (K_2O として) 以上であり、試料量が 100 mg もあれば、どちらの測定法でも十分な強度が得られる。そこで今回は測定誤差を最小限にするために、安定性に優れている炎光光度法を採用した。そして炎光光度法の安定性をより一層高めるために、リチウム内部標準法と積分法の 2 つを組み合わせ用いた。これは、干渉抑制剤としてナトリウムを添加する従来法にくらべて、より少ない内部標準物質添加量(今回はリチウム濃度 20 ppm)で共存元素の影響を打消してくれ、しかもピーク法よりも再現性が良いからである。なお今回炎光光度測定は、空気・プロパンフレームで行なっ

た。これは使用した装置および実験室環境の制約にもよるが、通常用いる空気・アセチレンフレームにくらべて温度が低く、カリウムのイオン化をより防ぐことが出来るからである。しかし、わずかな風の動きによってもフレームが揺らぐ欠点もある(Potts, 1987)。

機器分析時点における測定誤差の改善のほかに、今回は溶液の希釈調製をすべて重量法で行ない、試料溶液調製時に生じる誤差を最小限にとどめた。この重量法による溶液の希釈調製とは、メスフラスコ、ホールピペットを用いずに、希釈操作の度ごとに溶液の重量を直示天秤で測定して希釈率を求める方法である(内田・平尾, 1987; 松本ほか, 1986, 1987)。

以上の方法によるカリウム定量の正確さと精密さを検定するために、K-Ar年代測定用試料のカリウム含量範囲内(K₂Oとして0.2-15%)にある地質調査所発行の16種類の岩石標準試料(火成岩シリーズ)とUSGS発行の6種類の岩石標準試料を測定した。

謝辞 今回確立したカリウム定量法によるK-Ar年代測定の精度の向上を評価するに当たり、地殻化学部同位体地学課の内海茂氏には、K-Ar年代測定用試料JG-1の黒雲母についてのアルゴン同位体比測定結果を提供していただいた。ここに記し、感謝申し上げる。

2. 装置および標準溶液

2.1 装置

炎光光度計は、コタキ製作所製炎光光度計FIP-3Dを使用した。本装置は、空気・プロパンフレームによるリチウム、ナトリウム、カリウム測定専用機であるが、リチウム内部標準法と積分法を組み合わせたナトリウム、カリウムの測定が可能である。

2.2 標準溶液

標準溶液の調製は、すべて重量法(内田・平尾, 1987; 松本ほか, 1986, 1987)で行なった。

2.2.1 カリウム 500 ppm 原液

450°Cで乾燥した、メルク社製塩化カリウム(Suprapur) 0.477 gを水で溶解し、500 gとした。

2.2.2 内部標準用リチウム 1000 ppm 原液

メルク社製炭酸リチウム(Suprapur) 5.32 gを2 M塩酸 100 mlで溶解し、さらに水を加えて1 kgとした。

2.2.3 炎光光度用カリウムスタンダード溶液

0, 2, 4, 6, 8, 10 ppmの計6種類の溶液を作ることを目標として、カリウム 500 ppm 原液を0, 1, 2, 3, 4, 5 gとり、それぞれに内部標準用リチウム 1000 ppm 原液 5 gを加え、0.1 M塩酸で250 gとした。

Table 1 Determination condition for flame emission spectrometry of potassium.

Apparatus	KOTAKI	Flame photometer FIP-3D
Fuel gas		Propane
Oxidant gas		Air
Fuel gas flow rate*		0.28 l/min (2.6 kg/cm ²)
Oxidant gas pressure*		1.2 kg/cm ²
Wave length selection		K, Li filter
Sample flow rate		3 ml/min
Integral time		10 sec

* Fuel gas flow rate and oxidant gas pressure were measured by flow meter and pressure gauge, respectively, equipped in the apparatus.

3. 実験

3.1 試料の溶解

粉末試料 100-200 mg を白金皿に秤取し、硝酸 3 ml, フッ化水素酸 5 ml, 過塩素酸 1 ml を加え、ホットプレート上で5時間100°Cで加熱分解し、その後200°Cで蒸発乾燥した。残渣に2 M塩酸 10 ml を加え、100°Cで完全溶解した。

3.2 試料溶液の希釈調製

炎光光度測定用試料溶液の希釈調製は、以下に示す(1)か(2)の方法で行なった。(1) 2 M塩酸試料溶液を 100 ml 容ポリエチレンびんに移し、水を加えて 100 g とした。この溶液の一部を別の容器に分取し、さらに内部標準用リチウム 1000 ppm 原液 2 g を加え、0.1 M塩酸で 100 g とした。(2) 2 M塩酸試料溶液を水で 100 g に希釈した時点でカリウム濃度が 5 ppm 以下になる可能性がある場合は、2 M塩酸試料溶液を 100 ml 容ポリエチレンびんに移し、さらにリチウム 1000 ppm 原液 2 g を加えた後、水で 100 g とした。

3.3 カリウムの定量

炎光光度計によるカリウムの定量の概略を次に示す。まず、カリウム 0 ppm スタンダード溶液を炎光光度計で Table 1 の条件で発光させ、共存させた一定量のリチウム (20 ppm) の光強度を 10 秒間積分し、基準カウント数とした。そしてスタンダードおよび試料溶液を同様に測定し、リチウムのカウント数が基準値に達すると、カリウムの光強度の積分も終了させた。このようにして得られたスタンダード溶液のカリウムのカウント数と濃度の関係は、2-10 ppm の間では相関係数 $r = 0.9999$ と充分に直線性が保たれており、この検量線を基準に試料溶液のカリウム濃度を求めた。

3.4 測定結果の処理方法

内部標準法では、常に一定量の内部標準物質を添加しなければならない。しかし今回採用した重量法では、試

Table 2 Preparation of potassium standard solution.

Standard No.	K stock* ¹ sol. (g)	Li stock* ² sol. (g)	Final sol. (g)	K Conc. (ppm)	Li Conc. (ppm)	f ₁ * ³ (ppm/ppm)	Cor.K Conc. (ppm)
0	0	4.9832	249.6094	0	19.96	—	0
2	0.9838	4.9738	249.2366	2.002	19.95	1.001	2.004
4	1.9590	4.9972	251.8706	3.945	19.84	1.006	3.969
6	2.9404	4.9998	251.7043	5.925	19.86	1.005	5.955
8	3.9571	4.9936	250.7241	8.005	19.91	1.003	8.029
10	4.9061	4.9862	249.3864	9.978	19.99	0.9985	9.963

*¹ K concentration in K stock solution is 507.2 ppm.*² Li concentration in Li stock solution is 999.8 ppm.*³ f₁=Li (K, 0 ppm)/Li Conc. (Li (K, 0 ppm)=19.96 ppm)

Li (K, 0 ppm) means Li concentration in the standard solution, in which K concentration is 0 ppm.

Table 3 Potassium concentrations in reference rock samples.

Sample Name	Sample Wt.(mg)	Final sol.(g)	Dil. fact. (g/g)	Li conc. (ppm)	f ₂ * ¹ (ppm/ppm)	FE* ² (ppm)	Cor. FE (ppm)	K total (μg)	K Conc. (%)	K ₂ O Conc. (%)	
W-1	106.55	99.8980	—	20.03	1.004	5.653	5.673	566.7	0.5318	0.6408	
	143.01	99.7905	1.495	20.08	1.006	5.055	5.085	758.6	0.5305	0.6393	
	194.80	99.2434	2.134	20.00	1.002	4.892	4.902	1038	0.5329	0.6421	
									Av.	0.532	0.641
JA-2	106.11	99.5807	2.960	20.10	1.007	5.245	5.282	1557	1.467	1.768	
	148.53	98.0240	4.302	20.15	1.010	5.130	5.181	2185	1.471	1.773	
	193.77	99.0998	5.339	19.94	0.9990	5.390	5.385	2849	1.470	1.771	
									Av.	1.47	1.77

*¹ f₂=Li Conc./Li (K, 0 ppm) (Li(K, 0 ppm)=19.96)*² K concentration in the solution determined by flame emission spectrometry.

料溶液の希釈調製の際、各溶液の添加量を目標値に一致させる努力はせずに、目標値になるべく近くするだけで、その重量を正確に読取るようにしている。そのため、添加したリチウム 20 ppm 附近ではリチウム濃度とカウント数が比例関係のあるものと仮定して、Table 2 と 3 に示したような各溶液濃度に対する補正を行なった。すなわち、スタンダード溶液の真のカリウム濃度 (K Conc.) にファクター (f₁)=(K 0 ppm スタンダード溶液中の Li 濃度)/(各スタンダード溶液中の Li 濃度)を掛け、それを定量時に用いるスタンダード溶液の見かけのカリウム濃度 (Cor. K Conc.) とした。次に、このスタンダードの見かけのカリウム濃度を基準として求めた試料溶液の見かけのカリウム濃度 (FE) にファクター (f₂)=(各試料溶液中の Li 濃度)/(K 0 ppm スタンダード溶液中の Li 濃度)を掛けて、試料溶液の真のカリウム濃度 (Cor. FE) を求めた。

以上のようにして求めた試料溶液のカリウム濃度に最終溶液重量と希釈率を掛け、カリウムの絶対量 (K total) を求めた。そして、このカリウムの絶対量を試料

重量で割って試料のカリウム含量を求めた。

なお、実際にリチウム 20 ppm 附近でリチウム濃度とカウント数が比例関係になっていることを確認するために以下の操作を行なった。すなわち、リチウム添加量を 18 と 22 ppm としたカリウムスタンダード溶液 (2-10 ppm) を調製し、上記の補正 (f₁) を行なった後に、見かけのカリウム濃度とカウント数の関係を調べた。その結果、各値はリチウム添加量 20 ppm のスタンダード溶液と同一直線上に相関係数 r = 0.9999 でプロットされた。よって、リチウム添加量が 18-22 ppm の範囲内では、リチウム濃度とカウント数は比例関係にあるものとみなした。

4. 結果

4.1 岩石標準試料のカリウム含量

K-Ar 年代測定用試料のカリウム含量範囲内にある地質調査所および USGS 発行の計 22 種類の岩石標準試料の測定結果を Table 4 に示す。

測定は、1 試料につき 100-200 mg の範囲で重量を変

Table 4 Comparison of the potassium concentrations in reference rock samples.

Sample	K ₂ O concentration, %	
	This work* ¹	Literature value* ²
AGV-1	2.92 ± 0.01	2.90 ± 0.10
BCR-1	1.71 ± 0.01	1.69 ± 0.08
G-1	5.58 ± 0.01	5.48 ± 0.14
G-2	4.52 ± 0.01	4.49 ± 0.14
GSP-1	5.53 ± 0.01	5.51 ± 0.14
W-1	0.641 ± 0.002	0.639 ± 0.041
JG-1	3.99 ± 0.02	3.97 ± 0.058
JG-1a	4.03 ± 0.02	4.01 ± 0.068
JG-2	4.73 ± 0.02	4.72 ± 0.048
JG-3	2.62 ± 0.01	2.63 ± 0.039
JR-1	4.46 ± 0.02	4.41 ± 0.112
JR-2	4.51 ± 0.01	4.45 ± 0.103
JA-1	0.770 ± 0.002	0.775 ± 0.037
JA-2	1.77 ± 0.01	1.80 ± 0.040
JA-3	1.41 ± 0.01	1.41 ± 0.026
JB-1	1.42 ± 0.01	1.43 ± 0.051
JB-1a	1.40 ± 0.01	1.42 ± 0.033
JB-2	0.415 ± 0.002	0.418 ± 0.013
JB-3	0.774 ± 0.002	0.778 ± 0.028
JGb-1	0.230 ± 0.001	0.240 ± 0.012
JF-1	9.99 ± 0.03	10.07 ± 0.022
JF-2	13.07 ± 0.03	13.11 ± 0.087

*¹ Errors were indicated by 1 S. D.

*² ADNO *et al.*, 1988; GLADNEY and BURNS, 1983

え、最低5回独立して行ない、その平均値と標準偏差を求めた。なお、炎光光度法で測定する試料溶液のカリウム濃度は、ほぼ5 ppm になるように希釈した。カリウム含量の低い JB-2 と JGb-1 についても、測定濃度が 2 ppm 以上 (JB-2, 3.4-6 ppm; JGb-1, 1.9-3.8 ppm) で測定した。

Table 4 で示すように本法により求めた各岩石標準試料のカリウム含量と参考値 (ANDO *et al.*, 1988; GLADNEY and BURNS, 1983) を比較すると、きわめて良い一致を示している。ただし JGb-1 の測定値は、他の試料にくらべて幾分参考値からずれているが、これは JGb-1 の参考値 (Ando *et al.*, 1988) のデータ数が、他の値よりも少なく、しかも、ばらつきが大きいので、参考値そのものの信頼性に問題があると考えられる。

一方、各試料の変動係数は、最大 0.7% (JB-1, JB-1a, JA-3) であった。そして JG-1 の変動係数 0.50% は、従来法で 64 回繰返し測定して求めた 1.17% (内海・柴田,

Talbe 5 K₂O concentration in the basaltic rock (84 MY 214 AKO 32-60 mesh)

Sample Weight	K ₂ O Conc.
100.9 (mg)	0.546 (%)
101.6 (mg)	0.550 (%)
102.0 (mg)	0.547 (%)
103.7 (mg)	0.549 (%)
105.0 (mg)	0.547 (%)
Average	0.548 (%)
150.0 (mg)	0.547 (%)
150.4 (mg)	0.547 (%)
152.7 (mg)	0.547 (%)
Average	0.547 (%)
200.2 (mg)	0.547 (%)
200.4 (mg)	0.549 (%)
Average	0.548 (%)
Total average	0.548 (%)

1980) の半分以下であった。よって、通常のカリウム含量が 0.2-15% (K₂O として) である K-Ar 年代測定用試料については、試料重量 100-200 mg で本法に従い、酸分解・希釈調製・炎光光度測定を行なえば、充分な正確さと精度でカリウム含量を求められる。

4.2 共存元素の影響

共存元素量の増加による測定値のばらつきを、カリウム含量の比較的少ない三宅島 1983 年噴出の溶岩を用いて調べた。これは、試料重量 100, 150, 200 mg について、それぞれ酸分解後、同じ量のリチウム内部標準溶液と水を加え 100 g とし、それぞれカリウム含量を求め比較する方法で行なった(各測定溶液中のカリウム濃度はほぼ 4.5, 6.8, 9 ppm)。Table 5 にそれぞれについて独立に複数回測定した結果を示す。これより、各試料重量の測定値に有意の差は見られず、カリウム濃度と共存元素量が 1.5-2 倍になっても、本法では測定値に影響を受けないものと考えられる。よって、今後のルーチン測定における希釈の段階で目標とするカリウム濃度 5 ppm に対して、実際の濃度が 10 ppm の溶液を調製しても充分正確な測定が出来るものと考えられる。逆に、5 ppm より薄い溶液を調製した場合でも、JG-1 について最終試料溶液のカリウム濃度を 2, 3, 4 ppm と希釈率を変化させて、それぞれ測定してみたところ、いずれも通常のカリウム濃度 5 ppm の値と有意の差が見られなかったことより、2 ppm までは正確な測定が出来るものと考えられる。

4.3 K-Ar 年代の精度への影響

今回確立したカリウムの定量法を用いて K-Ar 年代測

Table 6 Analytical error of K-Ar dating in the K-Ar standard sample (JG-1, biotite)

	K ₂ O (%)	σ_K (%)	⁴⁰ Ar _(rad.) *1 (X 10 ⁻⁶ ml STP/g)	A*2 (%)	Age (Ma)	σ_T (%)
This work	8.25±0.03	0.38			91.3±2.1	2.31
Previous method	8.16±0.16	2.00	2.49±0.06	6.98	92.2±2.8	3.03

*1 $\sigma_K=2$, $\sigma_{r1}=1$ and $\sigma_{r2}=2$ were used (UCHIMI, personal communication)

*2 Fraction of atmospheric Ar

定を行なった場合、年代測定に伴う誤差 (σ_T) が、従来法(内海・柴田, 1980)にくらべて、どの程度改善されたかを K-Ar 年代測定用標準試料 JG-1 の黒雲母で調べた。結果を Table 6 に示す。ここで、本法によるカリウム定量の誤差 (σ_K) は、4 回の繰返し測定より求めた変動係数 0.38% を、従来法では、通常測定(繰返し測定をしない)の際に見積っている 2% を採用した。またアルゴン同位体比測定における、放射性起源の ⁴⁰Ar 量 (2.4×10^{-5} ml STP/g)、大気混入率 6.98%、各測定誤差 ($\sigma_K=1$, $\sigma_{r1}=1$, $\sigma_{r2}=2$) は、内海(私信)による測定結果を用いた。これらの値を式(1)へ代入して求めた σ_T は、今回確立したカリウム定量を行なった場合の方が、従来法よりも 24% 少なかった。

式(1)において大気混入率が少なくなると、第 3 項と第 4 項の値が減少し、 σ_T に対する σ_K の影響力はさらに増加する。よって、大気混入率が JG-1 の黒雲母より低い試料(6.98%以下)では、今回のカリウム定量法の改善により、さらに大きな年代の精度の向上を期待することができる。一方、第四紀火山岩のような通常の大気混入率が 80% を超える試料では、逆に式(1)の第 3 項と第 4 項の値が σ_K にくらべて非常に大きくなり、 σ_K の改善による年代の精度の向上は、ほとんど生じない。今後、このような試料の年代の精度を向上させるためには、もう一方のアルゴン同位体比測定の精度を向上させることが必要である。

5. ま と め

K-Ar 年代測定用試料に今回確立したカリウムの定量法を用いれば、従来法(内海・柴田, 1980)よりさらに精度の良い測定が可能であることが分かった。

今回確立したカリウムの定量法によって、K-Ar 年代測定に伴う誤差 (σ_T) が、どの程度改善されたかを K-Ar 年代測定用標準試料 JG-1 の黒雲母(大気混入率 6.98%)で調べたところ、従来法にくらべて 24% 減少することが分かった。このように大気混入率の比較的少ない試料に対しては、今回確立したカリウム定量法を用いることによって、K-Ar 年代測定の精度を向上させることができ

るが、第四紀火山岩のような通常の大気混入率が 80% を超える試料では、 σ_K の改善による年代の精度の向上は、ほとんど生じない。大気混入率の高い試料について年代の精度を向上させるには、今後アルゴン同位体比測定の精度の向上が必要である。

文 献

- ANDO, A., MITA, N. and MATSUMOTO, A. (1989) 1987 compilation of K₂O concentrations in seventeen GSJ rock reference samples, "Igneous rock series". *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 40(1), p. 19-45.
- 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.
- GLADNEY, E. S. and BURNS, C. E. (1983) 1982 compilation of elemental concentrations in eleven United States Geological Survey rock standards. *Geostandard Newsletter*, vol. 7, p. 3-226.
- 松本哲一・平尾良光・岩崎公俊・福田悦子・花見英俊・奈良志伸・木村 幹 (1986) 炭素炉原子吸光法による環境試料中の鉛の定量. 分析化学, vol. 35, p. 590-597.
- ・斎藤裕子・平尾良光・木村 幹 (1987) 炭素炉原子吸光法による標準岩石中の鉛の定量. 分析化学, vol. 37, p. 112-115.
- POTTS, P. J. (1987) *A handbook of silicate rock analysis*. Blackie, Glasgow, p. 112-117.
- 内田哲男・平尾良光 (1987) 重量法による定容(溶液調製の高精度化). *ぶんせき*, p. 93-96.
- 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.

内海 茂 私信.

(受付:1988年9月8日;受理:1988年10月21日)