

第221回地質調査所研究発表会講演要旨\*

溶媒抽出分離—無炎原子吸光法による  
岩石標準試料中の Au, Ag, Pt, Pd の定量

寺島 滋

地質試料中の金(Au), 銀(Ag), 白金(Pt), パラジウム(Pd)の正確な存在量を明らかにすることは, これら元素の地球化学的挙動や資源量評価の研究で重要な課題である。

Auの定量法: 試料を王水とふっ化水素酸で分解した後希塩酸で溶解し, 不溶解物を遠心分離し, フッ化ナトリウム溶液を添加する. 1~2 mlのMIBKで抽出し, 0.6 M塩酸で洗浄した後黒鉛炉原子吸光法で測定する。

Agの定量法: 試料を硝酸と過塩素酸, ふっ化水素酸で分解した後, 希過塩素酸で溶解し, アスכולビン酸を添加し, ヨウ化ナトリウムを加え, MIBKで抽出し,

測定する。

Pt, Pdの定量法: 試料を王水とふっ化水素酸で分解し, 希塩酸で溶解する. MIBKで鉄等を抽出除去し, 水相にヨウ化カリウムを加え, 両元素のヨード錯体を0.2 mlのMIBKで抽出し, 測定する。

分析結果: いずれの元素に関しても含有量既知の標準試料を分析して良好な精度, 正確度が得られることを確認した. 貴金属類の地殻存在量を検討するため, 世界各国の岩石標準試料のうち代表的な火成岩51個を選定し, 平均値を求めてTable 1に示した. けい素, 鉄, マンガン等の平均値は文献に見られる地殻存在量と良く一致しているが, 貴金属については低い傾向があり, 今後の検討が必要である. (地殻化学部)

Keywords: gold, silver, platinum, palladium, geochemical reference sample, flameless atomic absorption spectrometry

Table 1 Crustal abundances of selected nine elements

Reference	Ag (ppb)	Au (ppb)	Pd (ppb)	Pt (ppb)	Si (%)	Fe (%)	Mn (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)
Goldschmidt(1954)	20	1	10	5	27.72	5.00	1000	40	70
Mason(1958)	100	5	10	5	27.72	5	1000	23	45
Vinogradov(1962)	70	4.3	13	-	29.5	4.65	1000	18	47
Taylor(1964)	70	4	-	-	28.15	5.63	950	25	55
Levinson(1980)	70	4	4	2	-	-	950	25	55
This study*	42	2	1	2	27.10	4.58	1030	34	35

\* Average contents of 51 igneous rock and mineral reference samples.

ICP-AES・AASを用いた炭酸塩岩の  
少量・微量成分の迅速分析

岡井貴司

炭酸塩岩石の分析には従来, JIS法ないし地質調査所化学分析法に記載された方法が多く用いられてきた. これらは滴定法・吸光度法を主体とし, 重量法・原子吸光法(AAS)を併用しており, 分析精度・正確さに優れているが, 多くの操作を必要とし, 時間と熟練を要するため, ルーチンで多数の試料を分析するには適さない。

そこで, なるべく簡単な操作で多くの成分を迅速かつ正確に定量する方法を考えた。

分析操作: HF-HNO<sub>3</sub>-GClO<sub>4</sub>で試料を分解し, 砂浴上で蒸発乾固する. HClを加えて溶解し, 水で薄めて試料溶液とし, AASによりCaO・MgO・Sr・Zn・Na・Kを, ICP発光分光法(ICP-AES)によりMgO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・Ti・Sr・Ba・Mnを定量した. SiO<sub>2</sub>は, 試料をNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>で融解し, HClに溶解して試料溶液としたものを用い, モリブデン青吸光度法で定量した. また, この融解した試料溶液は, 不純物に難溶鉱物を含む際に, ICP-AES・AAS測定用としても用いた。

ICP-AES・AASによる定量では, 検量線作成に用い

\* 平成5年2月3日本所において開催

標準溶液のマトリックスマッチングが必要であるため、3種のCaCO<sub>3</sub>高純度試薬中の不純物について調べた。Rare Metallic社製(99.999%)はアルカリ・重金属含有量は少なかったものの、Sr含有量が多く、Srに関して補正が必要であり、Nerck社製(Suprapur)は、一般に不純物含有量が多く不適当であったが、Johnson Matthey社製(Specpure)はSrもほとんど検出されず、補正なしで使用でき最も適していた。Baは従来定量が難しかったが、ICP-AESにより容易に定量できるため、近年多く定量され始めた。Baが炭酸塩岩中に多く含まれる場合、難溶性鉱物のバライト(BaSO<sub>4</sub>)として含まれることが多く、酸分解のみでは正確な値が求められない可能性が高かったため、JLs-1を用いて酸分解とアルカリ融解による比較を行った。結果、双方の定量値には大きな差は認められず、文献値等との比較でも実験室間誤差と考えて良い範囲であったため、通常は酸分解で行うこととした。GSJ・NBS・BCS発行の計6種の石灰岩・ドロマイト標準試料について分析した結果、文献値等とよく一致良好な結果が得られた。

近年、注目されているCd等の微量重金属の定量については、マトリックスであるCa・Mgからの分離・濃縮が不可欠であり、現在は、重金属のピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム(APDC)錯体やヨウ化物をMIBKで抽出する方法が多く用いられ良好な結果が得られている。また、サンゴ等試料にきざりがあり少量で定量を行う必要がある場合、Co-APDCの沈殿にCd・Pb等を共沈させて分離する方法も行われている。

(地殻化学部)

Keywords: carbonate rocks, minor element, rapid determination

### レーザー及び溶液法を用いた 岩石のICP-MS分析

今井 登

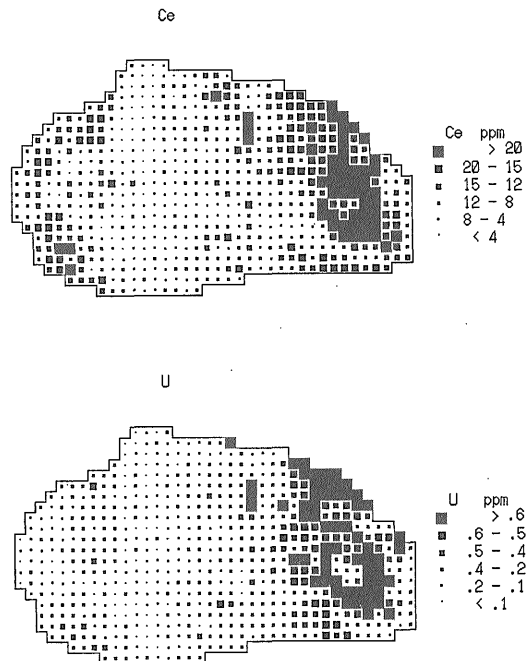
ICP質量分析法(ICP-MS)の特長は1)高感度である(ICP発光法の2~3桁高感度)、2)多元素を迅速に分析できる(50元素/数分)、3)干渉が少ないということで特に希土類元素からウラン、トリウム分析においては感度、精度、迅速性において極めて優れた方法である。

ICP-MSは試料をアルゴンプラズマ中でイオン化するICP部と導入したイオンの分析を行う質量分析計部から構成される。試料は溶液で導入する方法とNd-YAGパルスレーザーにより固体のまま直接酸化して導

入する方法がある。レーザー法ではビームを絞ることにより局所分析やマッピングを行うことができる。ICP-MSの干渉には1)空気、水、アルゴンガスによるバックグラウンド、2)同位体の重なり、3)酸化物の分子イオン、4)多価イオン、5)共存イオン、6)粘性等の物理干渉があり、分析の妨害となる。

本研究では分析法として、溶液法とレーザー法を検討した。溶液法はフッ化水素酸、塩酸、硝酸、過塩素酸、硫酸を単独またはいくつかを組み合わせて分解を行う。この方法で50~60元素を非常に精度良く分析することができた。酸で解できない鉱物等を含む試料は融解法を用いるがICP-MSではネプライザー等の目詰まりが問題となる。花崗岩中のジルコニウムや希土類元素を、あらかじめケイ素をフッ化水素酸で揮散させて除いた後融解する方法により精度良く分析することができた。

一方レーザー法を用いて鍾乳石、貝化石、ドロマイト等の分析を行った。レーザー法では試料を気化するときの蒸発量のばらつきが誤差の最大の要因となるが、本研究では試料自身を粉末化して標準試料とし、内部標準としてカルシウム(43)の信号を用いて蒸発量の変動の補正を行い20元素以上の分析を行った。第1図に貝化石中のウランの分布を示す。ここでは周辺部とちよつが



第1図 レーザーICP-MSにより求めた貝化石(カリガネエガイ、長さ2cm)中のCeとUの分布各点は0.5mm間隔で掃引した

いの部分でこれらの元素が高い濃度を示していることがわかった。1 ppm 以下のウランの分析が可能であった。

以上のように ICP-MS は高感度、高精度の分析法として今後の発展が大いに期待される。(地殻化学部)

Keywords: ICP-MS, plasma, laser, rocks

代の時空分布は、大陸地殻の形成が明らかにエピソードであることを示すがその形成イベントは少くとも約 15 Ma の活動期間をもつ。

(\*地殻化学部 \*\*オーストラリア国立大)

Keywords: SHRIMP, U-Pb age, Southrest Japan, Ryoike granite

## SHRIMP 型 2 次イオン質量分析計による 白亜紀花崗岩の U-Pb 年代測定

中島 隆\*・I. S. Williams\*\*

オーストラリア国立大学で開発・製作された SHRIMP (Seusitive High Resolution Ion Micro Probe) は、現在世界で唯一、約 30  $\mu$  程度の U-Pb 年代を測定できる SIMS (2 次イオン質量分析計) であり、世界最古の年代を示したカナダ北部のアキスタ片麻岩 (Bowring *et al.*, 1989, Geology) など、これまで数多くの業績をあげている。

この SHRIMP を用いて、西南日本の領家花崗岩及び山陽帯花崗岩のジルコンの U-Pb 年代を測定した。これらは、後期中生代ユーラシア大陸東縁で広域的におこったコルディレラ型造山運動の産物であり当時の大陸の地殻断面の浅部と深部にそれぞれ相当すると考えられる。両花崗岩類は K-Ar 及び Rb-Sr の黒雲母年代ではほぼ同じで、300°C 以下の冷却プロセスを共有していたと考えられるが、領家花崗岩類の形成年代に関してこれまで十分な情報がなく、この地殻形成史を考える上でのネックになっていた。

本研究では中部地方において領家花崗岩類から天竜峡花崗閃緑岩、山陽帯花崗岩類から苗木花崗岩を選び、ジルコンを分離して SHRIMP 年代測定を行った。白亜紀の U-Pb 年代測定では、放射性  $^{207}\text{Pb}$  に対して common Pb の混入による  $^{207}\text{Pb}$  の寄与が大きいため、 $^{207}\text{Pb}$  の補正を加えた  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  年代を採用した。

結果は、両試料ともいくつかの grain で inheritance age を与えるが、大部分の年代は明瞭なクラスターを形成する。その値は天竜峡花崗閃緑岩が  $86.1 \pm 1.4$  Ma、苗木花崗岩が  $71.3 \pm 1.6$  Ma (誤差はいずれも  $2\sigma$ ) であり、これらは各岩石の形成年代と考えられる。領家花崗岩類の形成年代は山陽帯花崗岩類よりも古い可能性がある。測定した両岩石は、共に 64-66 Ma の K-Ar 黒雲母年代をもっている (柴田ほか, 1979; 山田ほか, 1992, 共に地調月報)、領家花崗岩類の方が crustal residence time が長いことを意味する。西南日本の花崗岩類の年

## 酵素反応を利用して海底熱水活動を探る

三田直樹

海底熱水活動域では、重金属硫化物から構成される「ブラックスモーカー」が熱水を勢い良く噴出し続けており、現世の黒鉱床として地球科学の分野から注目されている。しかも硫化水素や高濃度の金属イオンを含んだ熱水噴出部の周辺では、熱水中の各種還元型化合物をエネルギー源とする硫酸化細菌等の化学合成細菌を第 1 次生産者とするチューブウォームなどの「深海熱水系に特有な生物群集」の存在も知られてきたことから、生物科学の分野からも脚光を浴びている。

しかし、従来から地球化学的な指標とされてきた堆積物中の重金属濃度や、海水中のガスおよび重金属濃度の分布などは、船上における迅速な測定が困難だったため、新たな探査指標の開発が期待されていた。

熱水活動海域は、貧栄養で微生物現存量の少ない一般の深海域とは異なり、濃密な微生物バイオマスが存在する。そこで、演者らは熱水海域の微生物現存量に着目し、微生物バイオマスの指標である LPS (リポ多糖, Lipopolysaccharide) を用いて船上で迅速・簡便かつ超高感度に熱水ブルームの検出を行う「酵素反応を利用した海底熱水活動の新探査法」を開発したので報告する。

海洋細菌は主としてグラム陰性細菌で占められており、その固有の構成成分である LPS は細胞表層に存在する。LPS の測定にはカプトガニの血球抽出物(酵素群)と Boc-Lue-Gly-Arg-pNA (発色性成分を結合させた合成アミノ酸基質で、無色)の混合試薬を用い、酵素反応によって LPS 量に比例して生じた加水分解物の pNA (p-nitroaniline, 黄色)をジアゾ化し、アゾ色素(紫色)の吸光度から海水中の LPS 濃度を測定した。本法によって 0.1~5 ng/ml の LPS が約 1 時間で定量でき、反応時間を調整することで、より低濃度(約 0.005 ng/ml)と高濃度(約 40 ng/ml)の領域を定量できるので、効率的な測定が行なえる。

海底熱水活動の知られる伊豆・小笠原周辺海域、マリ

アナトラフ、沖縄トラフを対象として、白嶺丸による研究航海で本法の検討を行なった。その結果、熱水活動のない一般海域の表層海水中のLPS濃度は4~6 ng/mlであるが、水深が増加するのに従って著しく低下し、1,000 m以深の海水中では海底付近まで0.2~0.3 ng/mlとほぼ一定であった。これに対して、熱水噴出部を中心とした熱水活動域の鉛直および水平方向のLPS分布は、噴出部の直上で最も高く(2 ng/ml以上)、熱水ブルームの流れに乗って次第に拡散して行くことが判明した。また、熱水噴出部直上のLPS濃度と微生物バイオマスの指導の一つであるP-DNA(懸濁態DNA)の鉛直濃度分布は非常に良く一致し、LPS濃度が熱水海域の微生物バイオマスを反映していることが明らかにされた。この熱水海域の微生物バイオマスは熱水生態系を支えている化学合成細菌等の微生物群集の存在を示すものと思われる。

以上のことから、海水中のLPS濃度は熱水活動域探索と指標となり、熱水活動の予想される海域においてグリッドをきって、鉛直及び垂直方向の海水中のLPS濃度分布を迅速測定することで、熱水ブルームをキャッチして噴出域を絞ることができるだろう。(地殻化学部)

Keyword: Submarine hydrothermal activity, prospect, biomass, micro-organism, bacteria, DNA, lipopolysaccharide, LPS, horseshoe crab, Limulus test, enzyme

### 微量環境試料の放射能測定による 堆積速度と核種移行

金井 豊

放射性核種の微細な分布を知ることは、これらの核種の微視的な地球化学的挙動を明らかにする上で不可欠である。従来、ゲルマニウム半導体検出器は環境試料の $\gamma$ 線計測に広く利用されているが、放射能レベルが低くしかも試料が少量の場合には検出効率の高い井戸型のGe検出器が効果的である。この井戸型のGe検出器(セイコーEG & G ORTEC社型GWL-140230-S)の特性とその測定例について報告した。

効果的な放射能測定には、試料についての条件を除くと(1)検出効率が高い、(2)バックグラウンドが低い、(3)測定時間が長い等の条件が重要になる。井戸型のGe検出器のピーク効率は、同軸型のそれと比べて一桁ほど高い。ウラン・トリウム系列の核種を用いて、試料の高さとピーク効率の関係を調べ、試料の高さが高いほどピーク

効率は減少することを明らかにした。15 mmから43 mmの間ではほぼ直線的に減少し、40 mmを越えるあたりでは減少傾向が小さくなった。検出効率を高さの関数として表示するとき、ピーク効率は15 mmから43 mmまで直線的に変化しているので高さの一次式で近似することを試みた。その結果、高さ24 mmにおける効率に対する相対変化率は、 $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{234}\text{Th}$ が1 mmあたり-2%程度、そのほかは約-1%前後の減少率で、試料の自己吸収による減少効果が大きいことを使っている。

バックグラウンドの低減のためには鉛の遮蔽体を用いるのが一般的である。本研究においては、新たな遮蔽体の構築は困難なため既成の鉛10 cm厚の遮蔽体を利用し、内部にラドンの娘核種からの影響を除くため窒素ガスを循環することにした。鉛15 cm厚にすることで連続スペクトルのバックグラウンドは低下し、特に500 keVより低いエネルギー領域でその効果は大きいことが明らかになった。

ほぼ均質な砂質堆積物中で放射能異常の見られた岐阜県御嵩樋ガ洞露頭で縦横に試料採取し、本法によりウラン系列核種の分布状況を明らかにした。また、諏訪湖のボーリングコアを分割して得た各深度の試料0.6 gから4 g程度を用いて測定を行い、 $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ の放射能の変化から平均堆積速度を約7 mm/yと見積もることができた。(地殻化学部)

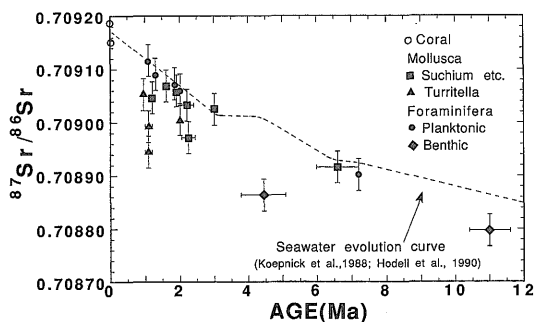
Keywords: radioactivity, well-type Ge detector, small amount of sample, deposition rate, radionuclide migration

### 表面電離型質量分析計による海成炭酸塩中の Sr同位体比の精密測定

上岡 晃・柴田 賢

Srはその平均滞留時間の長さから、海洋中で充分均一化されていると考えられている。近年、有孔虫化石などの海成炭酸塩の分析により、海水中のSr同位体比の地質時代を通じての変化が明かになってきた。特に第三紀以降、海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は、ほぼ単調に増加しており、これを利用する層序決定の有用性が指摘されている。

本研究では、第三紀~第四紀の層序が確立された地域(静岡県の掛川層群、石川県の大桑層など)から得られた各種の化石につき、Sr同位体比を測定し、海水のSr同位体進化曲線と比較、日本産化石へのSr同位体層序決定の適用可能性を考察した。



第1図 海成炭酸塩のSr同位体比

試料 2 mg~300 mg 程度 (Sr 量は数  $\mu\text{g}$  以上) を 5 M 酢酸で溶解, 陽イオン交換法により Sr を分離抽出した. 測定は, 表面電離型質量分析計 (VG SECTOR) を用い, 3つの検出器によるダイナミック方式で行った.

測定結果を層序学的年代に対してプロットしたものを, 第1図に示す. 破線で示した海水の Sr 同位体比進化曲線と比較すると, 浮遊性有孔虫や二枚貝 (Glycymeris, Amussiopecten) 及び巻き貝 (Suchium) の一部は, よく合っていることがわかる. これに対し, 底生有孔虫や巻き貝のうち Turritella や, Suchium の一部は, 明かに海水より低い同位体比を示している.

このようなずれは, 堆積後の変質よりもむしろ, 棲息環境の違いを反映している可能性がある. すなわち, 底生のは, 海底堆積物の間隙水から拡散によって底層水に供給される, 海水と異なった同位体比を持つ Sr を取り込んで成長したのではないかと考えられる. 現在の海底堆積物の間隙水については, 海水よりも低い Sr 同位体比を持つものが報告されており, 上記を支持する.

以上より, Sr 同位体比による層序決定のためには, 試料を充分吟味する必要があること, また, Sr 同位体比から棲息環境に関する情報が得られる可能性のあることがわかった. (地殻化学部)

Keywords:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , seawater, Foraminifera, Mollusca, thermal ionization mass spectrometry)

## 中性子放射化分析法による鉱物の微量成分分析

富樫茂子・上岡 晃

地質調査所では1987年に地球化学図に作成するために中性子放射化分析を導入して以来約6000試料の分析を行ってきた. 中性子放射化分析は多試料の多元素迅速

分析という利点の他に述べるような利点があり, 少量の鉱物の微量成分分析に適している.

1. 非破壊であり, 難溶性鉱物も分析可能. 2. マトリックス効果がほとんどなく, 多種の鉱物・岩石・試薬を一つの検量線で測れる. 3. 少量 (mg オーダー, 場合によってはサブ mg) の試料の測定が可能. 4. Cs, REE, Hf, Ta, Sc, Cr など岩石成因論に取って重要な元素を精度良く分析できる.

鉱物の微量成分分析は, 鉱物相の間の元素の分配を用いた様々な地質現象の解明に重要である. これまでも, 鉱物の元素分配は測定されてきているものの, 地質学的プロセスを定量的に解明するには不十分である. それは, 鉱物の分配係数が温度圧力化学組成などへ依存性することや, 鉱物に含まれ難い液相濃集元素の分配が明らかにされていないことなどによるものであり, 様々なケースの測定データが求められている. 採用された分配係数の値は, 成因モデルの評価の可否に大きな影響を与えることを考えると, 様々な条件下での鉱物の元素分配の解明は極めて重要な課題である.

現在, 本法を用いて, マントルの部分溶解の際の元素分配, マグマの結晶化における元素分配, カルボナド (ダイヤモンド) の起源, 高圧実験の反応生成物の元素分配解明の研究を実施しており, さらに, 隕石を対象とした低バックグラウンドの分析法に取り組みつつある. これらの研究は将来 SIMS が導入されたときの基礎研究としても重である. (地殻化学部)

Keywords: INAA, PARTITION, TRACE ELEMENT, MINERAL

## 共鳴核反応法による鉱物表面の深さ方向の水素濃度プロファイリング

藤本光一郎

鉱物表面の水素を含む化学種の分析は, 風化や変質など水/岩石反応の機構を解明するための最も直接的な方法の一つであるが, その手法は極めて限られる. 本研究では天然のオリビン結晶 ( $\text{Mg}_{1.82}\text{Fe}_{0.18}\text{SiO}_4$ ) を温度 (25°C から 800°C) 圧力や溶液の pH を変化させて水溶液処理を行ない, その表面の水素濃度の深さ方向のプロファイルを共鳴核反応法で分析した. さらに, X線光電子分光法 (XPS) も用いて水素の存在状態や表面での反応機構を考察した.

水素の分析には東京大学原子力研究総合センターのタ

ンデム型イオン加速装置を用いた。加速された $^{15}\text{N}^{++}$ のイオンビームと試料中の水素が $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha)^{12}\text{C}$ という核反応を起こし、その結果生じる $\gamma$ 線の強度によって試料中の水素濃度を知ることができる。また、その反応が6.385 MeVで共鳴を起こす性質を利用し、深さ方向の濃度プロファイルが非破壊で得られる。水素の検出限界はおおよそ単分子層の1/10に相当し、深さ方向の分解能は約20 nmである。測定の結果、表面近傍で原子数にしておよそSiに匹敵する水素の濃集が見られたが、その深さは純水で処理した場合は温度依存性を示さず、25°Cから800°Cまで、20 nm以下であった。一方25°Cで酸性溶液で処理した場合は200 nmまで水素の取り込みが見られたのに対し、アルカリ溶液で処理した場合20 nm以下であった。

XPSの結果から酸性条件では約10 nmの深さまで相対的にSiに富んでMgが溶脱しており、中性条件では顕著な変化は見られなかった。逆にアルカリ条件では約10 nmの深さまでSi溶脱し、Mgに富む傾向が見られた。溶脱の深さはアルカリ条件ではおよそ水素の取り込む深さと一致したが、酸性の場合には水素の浸透に相当する深さのmgの溶脱は検出できなかった。前者の場合はピークの化学シフトからMg, Siは水酸化物であると考えられるので、水素はOHの形で存在すると推定される。一方後者の場合は水素がHとしてMgを交代する形で存在するだけでなく、分子状の水としても存在していることが示唆される。

以上のことから表面近傍に濃集する水素は、処理条件によって $\text{H}_2\text{O}$ やOH, H等の様々な化学種として存在することが示された。また、オリビンの溶解を律速する過程は、酸性領域ではSiの脱離、アルカリ領域ではMg等の脱離、溶液のpHによって異なることが予想される。

(地殻熱部)

Keywords: dissolution, surface reaction, kinetics

## 局所同位体分析の試み～SIMSに どこまで近づけるか

平田岳史

太陽系を構成している物質がどのようにして合成され(元素合成過程及び生成された物理化学的環境)。どのような機構で我々の太陽系まで運ばれ(運搬・移送過程)、そしてそれらの物質がどの程度まで太陽系星雲と混合・平均化されたかを考える上で、決定的な制約条件となるの

が隕石に含まれる微量元素の同位体組成である。太陽系物質の進化過程については、高温の原始太陽系星雲の冷却に伴い、熱力学的平衡に従い固体物質に凝縮するとする“平衡凝縮モデル”により一旦は説明づけられたか見えた。しかし、隕石中の高温凝縮物中の微量元素同位体組成は、このエレガントな平衡凝縮モデルを否定した。隕石中の微量元素同位体が描く太陽系進化過程像は、太陽系が決して閉じた系ではなく、よりダイナミックな物質循環を経てきたものであることを強く示唆している。

隕石に見られる同位体組成の“異常”は、その原因が原始太陽系星雲の不均一性(蒸発に至らなかった高温鉱物等の存在)であろうと、二次的な太陽系外からの打ち込み(spiking)であろうと、試料の微小部分に見られるものである。従って、分析領域を小さく絞り込むことにより、観測される同位体組成の変動はより顕著に現れる。局所部分の同位体分析には、二次イオン質量分析計(SIMS)が広く用いられてきたが、最近のレーザーサンプリング技術の進歩により、他の質量分析法による局所同位体分析も可能となってきている。ここでは、2種の質量分析計にレーザーサンプリング法を応用し、局所同位体分析を試みた。

### A) 表面電離型質量分析法(TIMMS)

TIMMSは、多くの元素において最も同位体検出感度が高い質量分析法である。その高い感度を利用して、微量の試料から高い精度で同位体分析を行なうことが可能である。本研究では、所内シーズ研究(隕石による惑星核形成過程の研究)において開発した四重極質量分析計ベースの表面電離型質量分析計(GeoQuad 29)を用い、レーザーサンプリング法(Nd-YAG, fundamental beam)を用いて100  $\mu\text{m}$ サイズの領域からの元素(ストロンチウム)を採取し、同位体分析を行なうことができた。

### B) 高周波誘導結合プラズマイオン源質量分析法(ICP-MS)

レーザーサンプリング法を応用したICP-MS (Laser Ablation-ICP-MS)の最大の特長は、その試料処理能力の高さにある。固体試料を真空容器内に導入する必要が無いので、試料交換が迅速に行なえる。また、SIMSと異なりサンプリングと分析元素のイオン化を独立に行なうため、定量性が高く、分析に熟練を要しない。本研究では、20～60  $\mu\text{m}$ に絞り込んだレーザー(Nd-YAG, fundamental)を試料に照射し、隕石中の水銀及びジルコン中のウラン(存在度～300 ppm)・トリウムを検出に成功した。

現在の所、レーザーサンプリングにより得られる空間分解能(水平面及び深さ方向の分解能)は、イオンビーム

を用いた SIMS に比較して1桁以上劣る。しかし、最近では、レーザーを用いて5 $\mu$ 程度のサンプリングに成功した例も報告されている。従って、試料と元素をうまく選び出すことにより、SIMS でなくとも十分に興味深い分析は可能であると言える(SIMS でなければ分析とは何か、という質問に対する回答は、ここ数年で大きく変化したというのが筆者の感想である)。

謝辞：丸文株式会社分析研究室・高久雄一氏及び増田公彦氏には、Laser Ablation-ICP-MS による分析に全面的にご協力いただいた。ここで感謝いたします。

(地殻化学部)

Keywords: Isotope Cosmochemistry, Meteoritics, Laser Sampling, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS)

## Laser Probe Techniques in Stable Isotope Geochemistry

Don Elsenheimer

New laser probe techniques permit accurate isotope analyses of individual mineral grains or parts of grains, with a spatial resolution of 100–800  $\mu\text{m}$  and precision better than 0.2‰ (1  $\sigma$ ) for  $\delta^{18}\text{O}$  in silicates and oxides and  $\delta^{34}\text{S}$  in sulfides. Nearly as precise results have been obtained for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in carbonates. The laser point heat source minimizes sample size requirements (0.1–1 mg), while *in situ* and thin-sawblade sampling allows analysis of fine-grained intergrowths and core-rim traverses. Other advantages of the technique are: 1) ability to analyze refractory minerals (i.e.  $\delta^{18}\text{O}$  in garnet, staurolite); 2) rapid rate (15 minutes per analysis and 20–30 analyses per day in some laboratories); 3) simple sample preparation; and 4) low startup and operating costs, in comparison with ion microprobe techniques.

The utility of the laser probe technique is illustrated in the analysis of  $\delta^{18}\text{O}$  in quartz and feldspar in hydrothermally altered granite. Two samples 10 m apart from the Maol na Gainmhich Epigranite Isle of Skye, Scotland, are similar petrographically, yet display very different  $\delta^{18}\text{O}$  zonation patterns. SK1 has heterogeneous quartz

( $\delta^{18}\text{O}=1.8$  to 8.2‰,  $n=30$ ), with intragranular gradients of  $\delta^{18}\text{O}$  as great as 5‰/mm, and individually homogeneous grains ( $\pm 0.2\%$ , 1  $\sigma$ ) of turbid K-feldspar which also display a large range of values ( $\delta^{18}\text{O}=-1.7\%$  to  $-7.3\%$ ,  $n=18$ ). Gradients of  $>11\%$ /mm were measured in this sample. In contrast, SK4 has homogeneous quartz ( $\delta^{18}\text{O}=5.7\pm 0.3$ ,  $n=14$ , one outlier at 4.1) and a heterogeneous turbid K-feldspar phenocryst ( $\delta^{18}\text{O}=-3.3\%$  to  $-6.9\%$ ,  $n=9$ ). Isotopic heterogeneity in quartz correlates with the degree of chlorite alteration in adjacent hornblende. While average values of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}}$  differ by 1.2‰ ( $\delta^{18}\text{O}=4.5$  SK1, 5.7 SK4), similar average values of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{K-feldspar}}$  are displayed ( $\delta^{18}\text{O}=-5.8$  SK1,  $-5.3$  SK4). Isotopic heterogeneity revealed by the laser microprobe in single grains quartz and feldspar is greater than the entire range displayed by conventional analysis of five samples collected across the pluton, although average values obtained by laser microprobe are identical to average bulk values. The marked differences in quartz and feldspar zonation between the two samples demonstrate that fluid flow and isotopic exchange was highly heterogeneous on both the outcrop scale (10 m) and the grain boundary scale ( $<1$  mm). Results from studies of other geologic environments further confirm the importance of this technique in obtaining new geochemical insights into the creation and chemical modification of the earth's crust.

## References

- Sharp (1990) *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 54, p. 1353–1357.
- Chamberlain and Conrad (1991) *Science*, vol. 254, p. 403–406.
- Sharp (1992) *Chem. Geo.*, vol. 101, p. 3–19.
- Elsenheimer and Valley (1992) *Chem. Geo.*, vol. 101, p. 21–42.
- Elsenheimer and Valley (1993) *Geochim Cosmochim Acta*, in press.
- Kohn *et al.* (1993) *Amer. Mineral.*, in press.
- Kelley and Fallick (1990) *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 54, p. 883–888.
- Crowe *et al.* (1990) *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 54, p. 2075–2092.
- Smalley *et al.* (1989) *Sed. Geol.*, vol. 65, p. 211–

221.

Smalley *et al.* (1992) *Chem. Geo.*, vol. 101, p. 53-61.

Forester and Taylor (1977) *Amer. J. Sci.*, vol. 277, p. 136-177.

Crowe and Valley (1992) *Chem. Geo.*, vol. 101, p. 63-70.

Conrad and Chamberlain (1992) *Geology*, vol. 20, p. 812-816.

Sharp *et al.* (1992) *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol. 112, p. 358-370.

(Geochemistry Department)

Keywords: microanalysis, stable isotopes, isotope zonation, laser

## SIMS による高感度・高分解能安定同位体比分析

森下祐一

二次イオン質量分析法(SIMS)は、他の分析法に比べて高感度であり、空間分解能も極めて高い。分析法や分析装置の詳細については、地質ニュースの450号(1992年2月号)にまとめられている(例えば、平田ほか, 1992や森下, 1992)。SIMSでは、スパッタリングで得られる試料の二次イオンを質量分析するため、非常に高感度であり、かつ本質的に同位体比分析に向いている。

二重収束のセクター型質量分析計を装備したSIMSは高い質量分解能を持ち、目的とするイオンと妨害イオンを分離して測定することができる。検出器に二次電子増倍管を用いてイオンカウンティングを行えば、高感度同位体比測定が可能である。一方、分析に用いる一次イオンビームは径1 $\mu\text{m}$ 程度に絞ることができるので空間分解能が高く、極微小領域の(同位体)分析ができる。また、深さ方向の空間分解能は更に高く、精密なdepth profileを得ることができる。この特徴を生かして鉱物中の元素拡散が精密に測定されてきており、火成岩体の熱史研究や放射年代の解釈に寄与する拡散キネティクス研究がSIMSを用いて行われている。

米国におけるSIMSを用いた地球科学研究の一部は地質ニュース450号で紹介されているが、欧州における研究も盛んである。英国ではEdinburgh, Manchester, Cambridgeの各大学でSIMSを用いた研究が行われている。Edinburghでは大学のスタッフの他に全国の研

究者に門戸を開いており、現在計38人がSIMSを使って珪酸塩鉱物中の微量元素分析やダイヤモンドの炭素同位体分析等を行っている。Cambridge大学のO'Nions研究室では巨大なSIMSを開発することにより超高感度で極めて高い質量分解能を実現し、ガーネット中の径10 $\mu\text{m}$ 程度のモナズ石インクルージョンの鉛-鉛法放射年代の測定を可能にした(未公表資料)。また、二重収束型質量分析管に静電場セクターを一つ追加することにより $^{10}\text{Be}$ の測定を可能にし、 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比を正確に求められるようにした(O'Nions *et al.*, in prep.)。

フランスでは、SIMSのトップメーカーであるCAMECA社において超高感度・超高分解能SIMSの2号機が製作されている。汎用型SIMSの大半は半導体産業にあるが、超高感度・超高分解能SIMSの1号機(UCLAに納入済み)と2号機(NancyにCRNS/CRPGに導入される予定)は共に地球科学分野での研究に使われる事になっている。Cambridgeにある超高感度・超高分解能SIMSと併せて考えると、超高感度・超高分解能という特性が地球科学分野における研究にとって特に重要であることが分かる。スウェーデンにおいても、局所放射年代測定を主な目的として1-2年後に超高感度・超高分解能SIMSを導入する計画があるとのことであり、SIMSを用いた研究が今後急速に増加し、内容的にも大きな進展をもたらすことが期待されている。(鉱物資源部)

Keywords: secondary ion mass spectrometry, SIMS, high sensitivity analysis, high spatial resolution analysis

## ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)による原油・石油根源岩中の微量有機化合物の分析

金子信行\*・坂田 将\*\*

地質調査所で使用しているHewlett-Packard社製ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS, HP5890A=5970B)の原理と石油地球化学における応用例について説明した。

GC-MSは、ガスクロマトグラフの検出器として四重極型の質量分析計を用いたもので、GCで分離された有機化合物に加速電子を衝突させて化合物を壊し、生じたフラグメントイオンをマスフィルターで選択して、エレクトロマルチプライヤーで検出する分析機器である。MSのキャリブレーション、GCの温度コントロール、データの取得法及びデータ処理をコンピューターで行う



ことができ、非常に扱いやすくなっている。データの取り方は2種類あり、SCAN METHODでは、構造解析に役立つマス・スペクトルを得ることができ、一方SIM (Selected Ion Monitoring) METHODは、定量的ためのマスフラグメントグラムを得るのに適していて、ルーチン分析に使われる。

原油や石油根源岩中に含まれるバイオマーカーと呼ばれる化合物は、含有量は微量ではあるが、特定質量数の

フラグメントを生成するために、GC-MSを用いることにより容易に分析できる。石油地球化学では、バイオマーカーの異性化、芳香族化、クラッキングを利用して熟成度評価を行い、またバイオマーカーの組成から起源有機物や堆積環境を推定し、原油—原油、原油—石油根源岩の対比に役立っている。（\*燃料資源部 \*\*地殻化学部）

Keywords: gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS), petroleum geochemistry, biomarker