

New multiple ion counting-ICPMS system for Age Cytometry

New multiple ion counting-ICPMS system for Age Cytometry

*平田 岳史¹、大林 秀行¹、坂田 周平²、田中 満隆¹、服部 健太郎¹

*Takafumi Hirata¹, Hideyuki Obayashi¹, Shuhei Sakata², Michitaka Tanaka¹, Kentaro Hattori¹

1.京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻、2.東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻

1.Graduate School of Science, Kyoto University, 2.Department of Earth Science & Astronomy, The University of Tokyo

The MC-ICPMS instruments, equipped with a multiple ion counting system setup, can improve the precision of the age determination, and the data quality achieved by the LA-ICPMS technique is comparable or enhanced compared to those obtained by secondary ion mass spectrometry (SIMS). With the conventional ion counting system, the gains of the ion detectors (electron multipliers) must be calibrated regularly through the elemental analysis for standard materials. This results in elongation of the analysis time for the age determinations. To improve the long-term stability, and also to improve the accuracy of the age data, we have developed new ion counting system using Daly collector. In this study, two Daly collectors were adopted to the MC-ICPMS instrument (Nu Plasma II, Wrexham UK), and were used to measure 206-Pb and 207-Pb signals. With the Daly ion collectors, both the medium to long-term stability could be remarkably improved from 0.1%/hrs to 0.04%/hrs. Moreover, the counting loss due to dead time of the ion counting system can be corrected based on the conventional non-extendable law, and the beam sizes of greater than 10 MHz (cps) can be successfully measured by the Daly collector. With the multi-ion counting technique, the analysis time for U-Th-Pb age determinations can be significantly reduced down to 1 - 10 sec/spot, and the shorter analysis time enabling to obtain an age distribution of the zircons collected from a sample (age cytometry). This analytical approach allows to decipher the contribution of multiple geological events or multiple sources of the zircons. The "age distribution" is a useful approach to understand the geological sequence underlying the sample formation.

With shorter duration time for the laser ablation, the resulting depth of the ablation pit can be smaller than 1 μm , and therefore, age determinations from thin-layer rim of zircon crystal can be made. Schmitt (2011) reported that the U-Th-Pb age derived from the outer rim (<5 μm) of the zircon crystals can reflect the timing of overgrowth through eruption processes [Schmitt, 2011]. This means that multiple chronological information can be derived from a single zircon grain. With the shorter ablation time achieved by the MC-ICPMS system setup, precise U-Th-Pb ages can be derived from the depth of shallower than 1 μm . This technique can be applied for geochemical evolution processes within magma chambers by determining the difference between crystallization of the zircons and timing of eruption, and thus the U-Th-Pb ages obtained from the rim of zircon crystals can reflect low-temperature geological events. In this presentation, analytical capability of the multi-ion counting technique using Daly collector for the age determination will be demonstrated.

Reference

Schmitt A. K. (2011) Uranium Series Accessory Crystal Dating of Magmatic Processes, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 39, 321-349.

キーワード : High throughput age determination、Multiple collector-ICPMS、Laser Ablation、Daly ion counter、Thin layer U-Pb chronology

Keywords: High throughput age determination, Multiple collector-ICPMS, Laser Ablation, Daly ion counter, Thin layer U-Pb chronology

レーザーアブレーションICP-MS/MSとコリジョン/リアクションセル用いたジルコン局所分析法の評価
Evaluation of coupling LA-ICP-MS/MS and collision/reaction cell technique for in-situ zircon analysis

*坂田 周平¹、齋藤 弘樹²、大野 剛²

*Shuhei Sakata¹, Hiroki Saitoh², Takeshi Ohno²

1.東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻広域システム系、2.学習院大学理学部化学科

1.Department of Earth Science and Astronomy, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, 2.Department of Chemistry, Gakushuin University

レーザーアブレーションICP質量分析法 (LA-ICP-MS) は固体試料の直接分析法であり、試料の前処理が簡便なことや高感度かつ迅速な分析が可能なことなどから、地球科学分野で広く利用されている分析手法である。しかし、この手法の持つ高いイオン化能は目的元素と同時にそれ以外の元素のイオン化も引き起こしてしまう。そのため化学的分離手法を用いて目的元素のみを単離することが可能な溶液試料導入法とは異なり、レーザーアブレーション試料導入法では同重体・多原子・二価イオンからの質量スペクトル干渉に対して慎重な対応が求められる。これらの干渉を避けるためにイオン源の状態調節や質量分解能を上げるなどの調整が通常行われるが、同時に感度が低下するという問題が避けられなかった。また、同重体による干渉については低減すら難しいという実態があった。そこで、本発表では二つの四重極型質量分離部 (Q1, Q2) とコリジョン/リアクションセル (CRC) と呼ばれる装置を持つICP質量分析計を用いて、代表的なLA-ICP-MSのアプリケーションであるジルコンの年代測定および希土類元素濃度測定における質量スペクトル干渉の低減を試みた。

ジルコンのU-Th-Pb年代測定で測定される同位体のうち質量数204の鉛は非放射壊変起源であるためその精確な測定は年代測定の信頼性を高める上で重要である。しかしLA-ICP-MS法では質量数204の水銀も同時にイオン化されてしまうため同重体干渉が発生し、この干渉の排除は手法が登場して以来、大きな課題となっていた。本発表ではCRCに1 ml/min程度のアンモニアガスを流し水銀イオンと反応させることで、同重体干渉の低減を試みた。この際、アンモニアガスはジルコンに含まれる希土類元素のイオン (Ce⁺, Eu⁺, Yb⁺等) と反応して多原子イオンを作り鉛の同位体に干渉することが考えられる。そこでCRCの前に設置されたQ1で測定に関与する元素の同位体 (Hg, Pb, Th, U) のみを通過させるように設定した。このような装置設定で年代値が既に報告されているジルコン標準試料 (Plešovice, GJ-1) を年代測定したところ、確度・精度を維持したまま水銀の同重体干渉を100分の1以下に低減することができた。

希土類元素の多くはICP質量分析計内で周囲の酸素と結合し酸化物を生成する割合が高いことが一般に知られている。そのため、中-重希土類元素のピークに対し軽-中希土類元素の酸化物が質量スペクトル干渉を引き起こすことから、感度とのトレードオフとして酸化物の生成量を抑制したチューニング条件がしばしば使われる。本研究ではCRCに酸素ガスを流し故意に希土類元素酸化物イオンを作り出す通称マスシフトと呼ばれる手法でジルコン中の希土類元素濃度を測定した。マスシフト法では多原子・二価イオンの干渉をほぼ完全に排除可能なため、感度を最大化するチューニング条件での測定が可能であり、本研究では通常の測定条件 (酸化物生成率<1%) と比べて約10倍の感度条件 (酸化物生成率>100%) で測定を行ったところ、良い確度での定量結果が得られた。

以上より、CRCとLA-ICP-MS/MSを組み合わせることによってジルコンの年代測定・希土類元素定量分析において顕著な干渉の低減と共に感度の向上が達成可能であると考えられる。

キーワード：レーザーアブレーションICP質量分析法、ジルコン年代学、微量元素定量分析、コリジョン/リアクションセル

Keywords: LA-ICP-MS, Zircon geochronology, Trace element quantification, Collision/reaction cell

レーザーイオン化ナノ質量分析計(LIMAS)の多重周回飛行時間型質量分析計の評価

Evaluation for multi-turn time of flight mass spectrum of laser ionization mass nanoscope

*殿谷 梓¹、馬上 謙一¹、糸瀬 悟²、石原 盛男³、内野 喜一郎⁴、塚本 尚義¹*Azusa Totonani¹, Ken-ichi Bajo¹, Satoru Itose², Morio Ishihara³, Kiichiro Uchino⁴, Hisayoshi Yurimoto¹

1.北海道大学理学研究院、2.日本電子株式会社、3.大阪大学理学研究科、4.九州大学総合理工学研究院

1.Earth and Planetary System Science Department of Natural History Sciences Graduate School of Science, Hokkaido University, 2.JEOL Ltd, 3.Department of Physics, Osaka University, 4.Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

はじめに：レーザーイオン化ナノ質量分析計 (LIMAS) は、原子のトンネルイオン化を利用したスパッタ中性粒子質量分析計 (SNMS) である。この装置は、サンプルリターンミッション (はやぶさミッション (JAXA) や Genesis ミッション (NASA)) により収集された地球外物質中に含まれる太陽風起源粒子を測定するために開発された (Bajo et al., 2015)。LIMASは、液体ガリウムイオン源、ナノメートルスケールの領域をスパッタするための収差補正システム、スパッタ粒子をトンネルイオン化させるためのフェムト秒レーザーシステム、質量分離のための多重周回飛行時間型質量分析計 (MULTUM II) からなる (Ebata et al., 2012)。我々は、イオン導入光学系と MULTUM II で決定される LIMAS の質量分解能とイオン透過性を評価した。

実験手順：最初に、イオン導入光学系のイオン軌道のシミュレーションを行い、その後、各レンズの最良値を決めるための実験を行い、イオン導入光学系の最良パラメータを設定した (L1 レンズが -700 V, L2 レンズが -3300 V。1 段階目と 2 段階目のアインツェルレンズがそれぞれ -1260 V と -2700 V)。その後、²⁴Mg²⁺ イオンをもちい、LIMAS の質量分解能とイオン透過性を評価した。各周回の取得データは 1000 ショット分のデータを積算平均したデータである。最終的に、Si イオンの深さ方向分析から、LIMAS の各周回のユースフルイールドを見積もった。スパッタされたクレーター体積は、レーザー顕微鏡により測定した。

結果と考察：飛行時間型質量分析計の質量分解能は、飛行時間 "t" とイオンパケットの幅 "Δt" によって決定される ($R = t/2\Delta t$)。実験の結果、LIMAS の質量分解能は飛行時間 1000 μs (200 周) まで増加した。しかし、1000 μs 以降は、周回増加に比例して FWHM が増加するため、質量分解能が飽和状態になった ($R = \sim 10^5$)。FWHM の増加は、周回増加にともない、イオンパケットの到達時間のズレが大きくなったことにより生じたものであった。イオンパケットの到達時間のズレの要因として、1) イオン導入光学系内への引き込みのタイミングのズレ (Δt_{L1})、2) 加速電圧のゆらぎ (ΔU)、3) MULTUM II 内のセクター電極電圧のゆらぎ (ΔE) の 3 つがある。

この中で、飛行時間増加に伴って FWHM を変化させる因子は、 ΔU と ΔE である。実際に、電極電圧のゆらぎの実測を行った結果、 ΔE に 5 ppm のゆらぎがあることが明らかとなった。これは、質量分解能が飽和状態となった値 ($R = 10^5$) に相当する。したがって、MULTUM II 内のセクター電極電圧のゆらぎが FWHM の増加の主な要因であると考えられる。これらのゆらぎの影響を補正するために、我々は新しい質量スペクトル取得法を開発した。この新しい補正法により、FWHM は周回数にかかわらず一定となり、質量分解能は理論通りに増加した。その結果、1000 周 (飛行距離 1312 m) 時に 620,000 の質量分解能を達成した。

LIMAS のイオン透過性は 20 周を境に 2 つに分けられ、20 周までの LIMAS のイオン透過性は、60-70 % まで減衰した。20 周以降は、1 周あたりのイオン透過性が一定となった (99.96 %)。

LIMAS のユースフルイールドを見積もった結果、Si イオン 30 周 ($R = 17,000$) で 3×10^{-3} 、1000 周 ($R = 620,000$) で 2×10^{-3} となった。この値は、Cameca ims 6f の UY である 7×10^{-3} ($R = 4,000$) と同等の結果を示した (Hervig, et al 2006)。

キーワード：SNMS、TOF、レーザートンネルイオン化、質量分解能、イオン透過性、ユースフルイールド

Keywords: SNMS, TOF, laser tunneling-ionization, mass-resolving power, ion transmittance, useful yield

コンドライトの核合成起源のイッテルビウム同位体異常
Nucleosynthetic Yb isotope anomalies in chondrites

*横山 哲也¹、中原 正貴¹、深井 稜汰¹

*Tetsuya Yokoyama¹, Masaki Nakahara¹, Ryota Fukai¹

1.東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻

1.Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Recent studies on high precision isotope analyses for bulk aliquots of meteorites discovered the existence of planetary scale nucleosynthetic isotope variabilities for a variety of elements (e.g., Cr, Sr, Mo, Ru) [1-4]. By contrast, some elements (Hf, W, and Os) do not show such anomalies at the current level of analytical precision [5-7]. The processes responsible for generating the isotopic heterogeneity/homogeneity in the early Solar System are not fully resolved yet, however, two plausible models have been proposed to account for the isotopic characteristics recorded in meteorites. The first model considers nebular thermal processing which caused selective destruction of thermally weak-isotopically anomalous carriers, followed by subsequent physical separation of volatile phase and ultra-refractory components [8]. On the other hand, the injection of isotopically anomalous materials from a nearby core-collapse supernova (ccSN) and subsequent aerodynamic sorting of grains in different sizes can be an alternative possibility to cause planetary scale isotope heterogeneity [9].

Ytterbium is an intriguing element which would provide a strong constraint on the origin of planetary scale isotope anomalies in the Solar System. The $T_{50\%}$ for Yb (1487 K) is lower than those of the other heavy-REEs (1659 K) and is comparable to that of Sr. Therefore, the thermal processing would lead to heterogeneous Yb isotope distribution in the Solar System, whereas the injection of a nearby ccSN would not generate r -nuclides of Yb. Here we report preliminary results on Yb isotope compositions in one ordinary chondrite (Olivenza, LL5) and one rumuruti chondrite (NWA 753, R3.9). The Yb isotope ratios for meteorite samples are reported as μ Yb notations which represent the parts per 10^6 deviations from the terrestrial isotope ratios. The ordinary and rumuruti chondrites possess large negative anomalies for $\mu^{168}\text{Yb}$ (-2500 ppm on average) and $\mu^{170}\text{Yb}$ (-130 ppm on average) exceeding analytical uncertainties of the standard material, whereas the $\mu^{171}\text{Yb}$, $\mu^{173}\text{Yb}$, and $\mu^{176}\text{Yb}$ values are indistinguishable from the terrestrial component. The patterns of μ Yb for the chondrites are not consistent with that representing the deficit of s -process nuclides relative to the terrestrial component. Therefore, the negative anomalies in $\mu^{168}\text{Yb}$ and $\mu^{170}\text{Yb}$ are attributed either to the deficit of p -process nuclides relative to the terrestrial component, or to the analytical artifact due to the overcorrection of interferences from ^{168}Er and ^{170}Er . By contrast, the absence of anomalies for $\mu^{171}\text{Yb}$, $\mu^{173}\text{Yb}$, and $\mu^{176}\text{Yb}$ is consistent with the marginal isotope anomalies in ordinary chondrites for Mo and Ru isotopes synthesized by the s - and r -processes, which are significantly smaller than those observed in carbonaceous chondrites and iron meteorites [3-4].
References: [1] Trinquier, A. et al. (2009) *Science* 324, 374. [2] Yokoyama, T. et al. (2015) *EPSL* 416, 46. [3] Burkhardt, C. et al. (2011) *EPSL* 312, 390. [4] Fischer-Gödde, M. et al. (2015) *GCA* 168, 151. [5] Akram, W. et al. (2013) *ApJ* 777, 169. [6] Yokoyama, T. et al. (2010) *EPSL* 291, 48. [7] Burkhardt, C. et al. (2012) *EPSL* 357-358, 298. [8] Yokoyama, T. and Walker, R.J. (2016) *RiMG* 81, 107. [9] Dauphas, N. et al. (2010) *ApJ* 720, 1577.

キーワード：同位体異常、コンドライト、イッテルビウム

Keywords: isotope anomalies, chondrite, Yb

超高分解能質量分析計「MULTUM」を用いた希ガス(Ne)のオンサイト測定法の開発

Development of on-site neon measurement system using a portable ultra-high resolution mass spectrometer (MULTUM)

*中山 典子¹、古谷 浩志²、角野 浩史³、豊田 岐聡⁴

*Noriko Nakayama¹, Hiroshi Furutani², Hirochika Sumino³, Michisato Toyoda⁴

1.東大・大海研、2.阪大・院・理学研究科（現 阪大科学機器リノベーション・工作支援センター）、3.東大・院・総合文化研究科、4.阪大・院・理学研究科

1.Atmosphere and Ocean Research Institute, University of Tokyo, 2.Graduate School of Science, Osaka University (Now at Center for Scientific Instrument Renovation and Manufacturing Support, Osaka University), 3.Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo, 4.Graduate School of Science, Osaka University

Dissolved noble gases (He, Ne, Ar, Kr, and Xe) in seawater are chemically inert and their variations are thus solely responsible for physical processes such as temperature change, diapycnal mixing, and mixing of water masses. Since different noble gases have different temperature dependence on diffusivity and solubility, the noble gases show different responses even to the same physical forcing, which make us possible to quantitatively estimate how much physical processes the water mass experienced in the past through the simultaneous measurements and subsequent comparison of the observed noble gas concentrations.

Present measurement of dissolved noble gases requires a comprehensive purification and separation of each noble gases from sample gases extracted from seawater (*e.g.*, Sano and Takahata, 2005, Stanley, et al., 2009) to avoid that residual atmospheric gases interfere subsequent mass spectrometric quantification of the target trace noble gases using a quadruple mass spectrometer (QMS) with a low mass resolution. The pretreatment system is quite large and complicate for its field operation and it is practically impossible to conduct the purification and quantification on-site along with seawater sampling. Water samples, then need to be brought back to a land-based laboratory. The taking seawater samples back to the land-based laboratory without suffering contamination of highly permeable atmospheric noble gases requires to store the samples in copper tubes with the both ends fully squashed and completely sealed, which is quite cumbersome and requires man power. Such time-consuming and labor-intensive sampling and pretreatment in both field and laboratory have limited available number of samplings and measurements, and subsequently resulted in a quite limited number of observed data of noble gases in water environments.

Here we introduce a new method for the direct measurement of atmospheric neon concentration without cumbersome pretreatment and sampling treatment by combining multi-turn time of flight mass spectrometer (MULTUM) and a simple cryo-gas trap as a preliminary stage of the development for the online analysis of dissolved noble gases. The ultra-high mass resolution of the MULTUM (10000~30000) compared to that of ordinary QMS (100~500) allows our Ne⁺ (m/z 19.9919) ion detection to be free from interference ions, such as H₂¹⁸O⁺ and HF⁺ (m/z 20.0057 and 20.0151, respectively) which have close m/z to that of Ne⁺ (Fig. 1) and cannot be detected separately with commonly used QMS. Prior to the ultra-high resolution mass spectrometric analysis, most of the major atmospheric gases (*e.g.*, N₂, O₂, Ar and CO₂) were removed by a cryo-gas trapping to avoid a saturation effect during ionization in the mass spectrometer and further optimize the mass spectrometer for the detection of trace Ne⁺ ion. Such a simple and compact pretreatment system, compared to the ordinary large and complicated one, enables us to bring the pretreatment system to the field and conduct on-site analysis of Ne.

As a test case, atmospheric Ne was analyzed by directly injecting 0.5~5 cm³ of atmospheric air

into the developed system. Atmospheric Ne (18 ppmv) was successfully measured in every 10 minutes by simply injecting sample atmospheric air into the system (Fig. 1-2). An obtained good linearity between injected air volume and Ne^+ ion peak (Fig. 2) shows that the simple cryo-gas trap also can work as a pre-concentrator, which is another advantage for trace gas analysis. The preliminary result shows that the developed method can be applied for the continuous and direct measurement of dissolved Ne and other noble gases with further modification.

キーワード：MULTUM、溶存希ガス、現場測定、超高分解能質量分析

Keywords: MULTUM, dissolved noble gas, on-site measurement, ultra-high resolution mass spectrometry

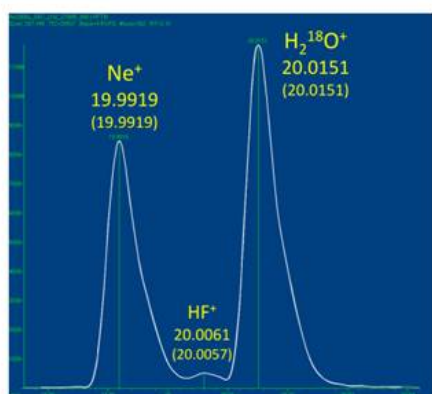


Fig. 1. The high resolution mass spectrum of an atmospheric air sample (m/z 19.19 ~ 21.19) obtained derived from obtained mass chromatogram using MULTUM. The high mass resolution ensured separate detection of Ne^+ (m/z 19.9919) ion from interference ions, such as HF^+ (m/z 20.0057) and $\text{H}_2^{18}\text{O}^+$ (m/z 20.0151).

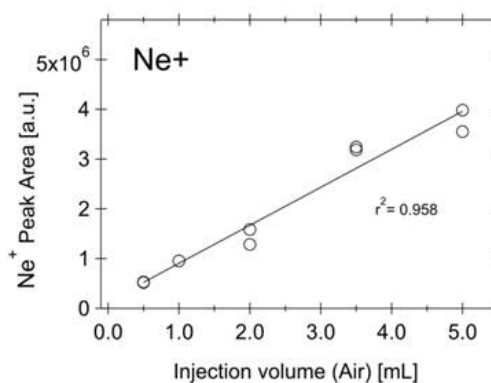


Fig. 2. The relationship between injected volume of atmospheric air samples and the Ne^+ ion peak area obtained using a simple cryo-gas trapping system. A good linear relationship was obtained between the analytical ion peak and injection volume over a range of 0.5–5mL ($r^2 = 0.958$).

マジュロ環礁の堆積物の起源と人為的影響の評価

Formation Processes and Anthropogenic Influences for Sediments in Majuro Atoll

*伊藤 理彩¹、山口 徹²、大森 貴之³、米田 穰³、武藤 俊¹、多田 隆治¹、高橋 嘉夫¹

*Lisa Ito¹, Toru Yamaguchi², Takayuki OMORI³, Minoru YONEDA³, Shun Muto¹, Ryuji Tada¹, Yoshio Takahashi¹

1.東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻、2.慶応義塾大学文学部、3.東京大学総合研究博物館

1.Department of Earth and Planetary Science, School of Science, The University of Tokyo, 2.The Faculty of Letters, Keio University, 3.The University Museum, The University of Tokyo

Atolls only 1~3 m above sea level are vulnerable to natural disasters and climate change. In spite of such conditions, people have lived in the Majuro Atoll in Marshall Islands for more than 2000 years (Yamaguchi et al., 2009). The life styles in this island have changed dramatically by the modernization. For example, the use of motor vehicles has been increased. Especially in an isolated island, sediments originally composed of coral gravel and foraminifera are easily affected by human activities such as cultivation of crops and well for drink water etc. Therefore, condition of sediments could be proper index of human impact. In particular, when they use modern industrial products, heavy metals contained in the products can be emitted and accumulated in the sediments. However, the influence of these contaminants on the reef island remains unclear. In this study, we focus on the changes of physico-chemical conditions of soil depending on the depth according to time series variation in Majuro and Arno Atolls, since atolls can be an appropriate model site to evaluate anthropogenic impacts.

Dating of each depth was conducted by radiocarbon (¹⁴C) measurement for foraminifera using accelerator mass spectrometry (AMS) and Bayesian age-depth Models. X-ray fluorescence (XRF) and Inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analyses were conducted to measure the elements in each layer. X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis was also done to examine the detailed chemical form. Also microbeam X-ray Computed Tomography (CT) was used to estimate porosity of foraminifera at different depths.

Dating results showed that rapid sedimentation was likely to occur in each island in atoll in the early stage of the formation. The concentration of toxic elements such as Zn, Cu, and Pb increased sharply around 50 cm depth that are considered to be emitted after the original sedimentation of biological remains such as coral gravel and foraminifera. This result correlated with that of total organic carbon (TOC) from the same depth. The concentration of rare earth elements (REEs) also increased around the same depth and negative cerium anomaly became smaller at shallower depth. However, only Mg increased as the depth increased or as the porosity of foraminifera decreased. XRD analysis showed that magnesian calcite has decreased in the upper layer of the sediments, which suggested the selective dissolution of Mg from magnesian calcite near the surface. Bulk and μ -XAFS analyses showed that (i) Zn exists as Zn-rich particles such as ZnO and ZnS, which are considered to be a tire wear and (ii) chemical species of Fe is ferrihydrite. Taking them into consideration, adsorption of heavy metals on ferrihydrite and/or humic substances inhibit release of heavy metals to aqueous phase even though the atoll was made of porous materials, where water easily flows out from the island by rainfall or tide. XAFS analysis also revealed that aluminum is present either as kaolinite or muscovite. These results show contribution of terrigenous material.

The original sediments of atolls is CaCO₃ contained in biological remains without heavy metals. Therefore, atolls can be appropriate model site to examine the chemical form and amount of elements emitted by anthropogenic effects and to assess the impact of modernization as our studies.

キーワード：有孔虫、X線吸収微細構造、人為的影響、環礁、マーシャル諸島

Keywords: Foraminifera, X-ray Absorption Fine Structure, anthropogenic effects, atoll, Marshall Island

法科学応用を目的とした火山ガラスの微量元素分析による地域特性化の試み

The regional characterization of volcanic glass shards for the forensic science by trace element analysis

*野上 哲平¹、阿部 善也¹、中井 泉¹*Teppei Nogami¹, Yoshinari Abe¹, IZUMI NAKAI¹

1.東京理科大学大学院 総合化学研究科

1.Tokyo University of Science Graduate School of Chemical Sciences and Technology

本研究では土砂試料の法科学的起源推定を目的として、土砂中に含まれる火山ガラスの微量元素分析を行った。土砂は地表全体に広く分布し、無意識のうちに衣服や靴に付着するため、科学捜査において場所と人とを結びつける微細証拠物件として重要視される。我々は全国3024か所で採取された河川堆積物を用いて、法科学応用を目的とした日本全国土砂データベースの開発を行っている¹⁾。これまでに、地質的特徴を反映しやすい土砂中の重鉍物・重元素組成に着目してきたが、より詳細な地域特性化を実現するための新しい指標として、土砂に含まれる火山ガラスに着目した。火山ガラスはマグマが急冷されることで生成する非晶質の火山砕屑物であり、世界有数の火山大国である日本において広域に分布することから、日本全国で指標として用いることができると期待される。また、その火山ガラスの化学組成は噴火前のマグマの残余流体の組成を強く反映し給源火山ごとに異なるため、化学組成に着目することで地域特性化が行えると考えられる。先行研究²⁾では、火山ガラスの主成分組成をEPMAを用いて分析することでテフラの層序同定が行われており、地質学に大きく貢献している。本研究では、火山ガラス1粒子ごとに微量元素組成を分析するために、数十 μm の微小固体の微量元素分析が可能なレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法(LA-ICP-MS)を導入し、その有用性を検証した。

本研究で用いた分析試料は、関東地方のFig. 1に示す採取地で採取された試料A~Dの4点である。試料AおよびBは荒川の堆積物であり、法科学土砂データベース構築用の河川堆積物3024点から選出されたものである。重元素および重鉍物組成からでは、これら2地点の土砂を区別することができなかった。試料CおよびDは本研究で採取した土壌試料であり、試料Cは浅間山の火山灰、試料Dは富士山・箱根山の火山灰を含む。これらの試料に対して、篩分けにより粒径を125 μm 以下に揃えた後、比重2.4の重液分離で重鉍物を除去し、樹脂包埋後に表面を研磨した。偏光顕微鏡による観察と顕微ラマン分光法を併用して、LA-ICP-MSによる微量元素分析用に、各試料について50粒ずつ火山ガラスを同定した。装置は四重極型ICP-MS Agilent 7500cにLA装置UP213を接続したものをを用いた。組成のばらつきを考慮し、1粒子内の3箇所を分析した。測定元素は先行研究において火山ガラスによるテフラの識別に有効であるとされる12元素(Li, B, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Tb, Yb, Th, U)を対象とした³⁾。

以下では⁸⁹Yと⁹⁰Zrの2元素に着目した特性化を行う。関東地方のテフラは北緯36度(Fig. 1参照)を境に北部は浅間山・榛名山、南部は富士山・箱根山を起源とする火山灰が支配しているとされる⁴⁾。Fig. 2に、試料C, D中の火山ガラスの⁸⁹Yと⁹⁰ZrのICP-MSの強度(²⁹Si強度によって規格化)をプロットしたものを示す。Fig. 2から分かるように、試料C, D中の火山ガラスには異なる組成的傾向があり、分散分析からも有意水準 $\alpha=0.01$ で試料Cのプロット群(グループN)と試料Dのプロット群(グループS)の間に有意差が確認された。浅間山は富士山・箱根山に比べて火山フロントよりも西側に位置しており、マグマ溜まりから火口までの距離が長く、マグマの結晶分化作用が進行していると考えられる。そのため、造岩鉍物の結晶に入り込みにくい不適合元素がより濃集することから、試料C中の火山ガラスには不適合元素であるYおよびZrが多く含まれたものと考えられる。試料C, D中の火山ガラスの⁸⁹Yと⁹⁰Zrの規格化強度を用いて両グループを判別する式を構築し、試料A, B中の火山ガラスへと適用した。その結果、試料Aの85.4%がグループNに、試料Bの75.9%がグループSに判別された。この結果は、鉍物・重元素組成で特性化できない2地点の河川堆積物について、火山ガラスの微量元素組成を用いることで識別できることを示している。以上より、本研究によって土砂データベースの新しい指標としての火山ガラスの有用性が実証された。

1)W.S.K. Bong *et al.*, *Forensic Science International*, 6372 1-17 (2012)2)青木 かおりら, *地質調査研究報告*, 57, 239-258, (2006).

- 3)Seiji Maruyama, *et al.*, *Quaternary International*, 30, 1-14 (2015)
- 4)関東ローム研究グループ, 関東ローム-その起源と性状, 築地書店, (1965)

キーワード：火山ガラス
 Keywords: volcanic glass

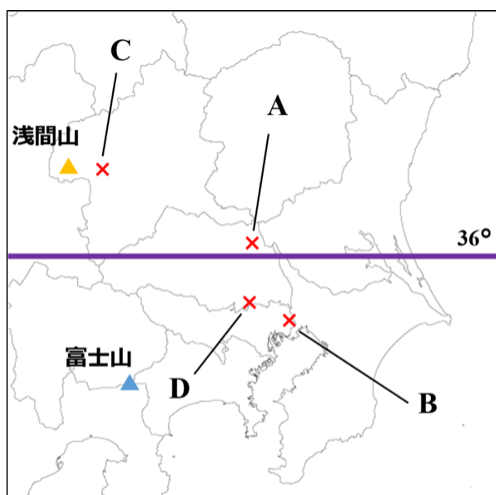


Fig. 1 土砂採取地

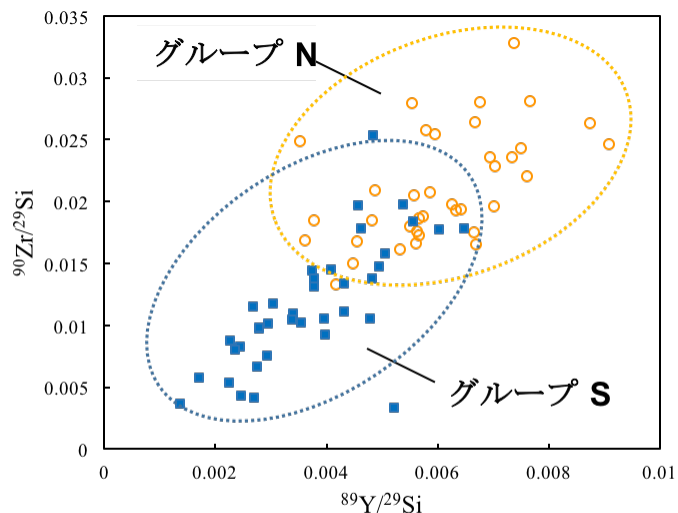


Fig. 2 試料C, Dの比較

競争配位子平衡CSV法を用いた海水中の銅有機錯体に関する研究—多重検出窓を使って—
Speciation of Cu in seawater by using CLE-CSV with multi-detection windows

*小畑 元¹、黄 国宏¹、金 泰辰¹、蒲生 俊敬¹

*Hajime Obata¹, Kuo Hong Wang¹, Taejin Kim¹, Toshitaka Gamo¹

1. 東京大学大気海洋研究所

1. Atmosphere and Ocean Research Institute, University of Tokyo

海水中の銅は植物プランクトンにとって必須の元素であるが、水和したフリーの銅イオン濃度が高い場合、毒性を示すことが知られている。しかし、海水中で銅は99.9%以上が有機錯体を形成するため、実際に植物プランクトンに対する毒性は抑えられている。このように生物の成育に密接に関わるため、海水中での銅の存在状態を明らかにすることは重要な課題である。

海水中の銅の存在状態に関する研究では、高感度なカソーディックストリッピングボルタンメトリー(CSV)が最もよく使われている。CSV法では、サリチルアルドキシム(SA)を人工配位子として添加することによって、海水中の銅を測定することが出来る(Campos and van den Berg, 1994)。海水中の天然の有機配位子の濃度と条件安定度定数を求めるためには、海水に既知量の銅を添加して反応する銅をCSV法で測定する「金属滴定法」が一般的に用いられている。この方法では、人工配位子SAと天然の有機配位子が銅との錯生成反応を競うことになるため、「競争配位子平衡(CLE)-CSV法」とも呼ばれている。

このような手法の開発によって海水中の銅の存在状態に関する研究は大きく進展してきたが、問題点も指摘されている。例えば、同じCLE-CSV法を用いて同じ海域で研究を行っても、研究グループによって異なる結果が得られるという点である。このような食い違いの原因の一つとして挙げられるのが、検出窓(Detection Window)の問題である。海水中のどの安定度の有機配位子を検出できるかは、添加する人工配位子の種類と濃度のパラメーター(検出窓)に依存する。これまでの研究では1種類の検出窓がよく用いられてきたが、天然の複数種の有機配位子を研究するには、複数の検出窓で金属滴定を行う必要がある。そこで、本研究では複数の検出窓のCLE-CSV法を用いて、海水中の銅の存在状態を検討した。

<方法>

海水試料は新青丸KS-15-6次研究航海(2015年6月25日~7月6日)において、東シナ海、沖縄トラフ、琉球海溝で採取した。X型ニスキン採水器により海水を採取した後、クリーンコンテナラボにおいて試料を濾過した。海水は孔径0.2 mmのカプセルフィルターにより濾過した。全銅濃度測定用の海水試料は高純度塩酸を添加してpH 1.8以下とし、CLE-CSV法用の海水試料は冷凍し、陸上の実験室に持ち帰った。

全銅濃度測定用試料は紫外線照射後、SAを用いたCSV法により測定した(Campos and van den Berg, 1994)。CLE-CSV法用試料は4°Cで解凍し、分析を行った。この海水試料は10個のテフロン容器に分注後、ホウ酸緩衝溶液と既知量の銅を加え2時間後にSAを添加した。これらの試料を一晩放置した後、CSV法により測定した。SAを1 mMとなるように調整した場合、5 mMとなるように調整した場合という2種類の試料を用意し、測定を行った。得られた結果はRuzic/van den Berg線形法によって解析し、有機配位子濃度と条件安定度定数を得た。

<結果と考察>

東シナ海における溶存態の全銅濃度は0.82 -4.7 nMの範囲であり、揚子江の影響を受けた低塩分海域で濃度の高い傾向が得られた。また、CLE-CSV法による測定の結果、条件安定度定数(K)が $\log K = 13 -14.1$ (強いリガンド), 11.7 -12.2(弱いリガンド)という2種類の配位子を検出できた。それぞれ添加するSAの濃度を1 mM, 5 mMとすることにより、明瞭な結果を得ることが可能となった。これらの有機配位子の条件安定度定数はこれまでの他の海域での報告値と同レベルであり、2種類の検出窓を使うことによって、より詳しい有機配位子の測定が可能となった。弱いリガンド濃度は25.6 -47.6 nMと比較的変動の少ない値となったが、強いリガンドは3.6 -11.2 nMと海域によって大きく変化することも明らかになった。生物生産の高い海域において、強いリガンド濃度が高くなっている可能性が考えられる。

<引用文献>

Campos, M.L.A.M., and van den Berg, C.M.G., 1994. Determination of copper complexation in sea water

by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldehyde. *Anal. Chim. Acta*, 284, 481-496.

キーワード：海洋、銅、有機配位子

Keywords: ocean, Cu, organic ligand