分析化学総説

誘導結合プラズマ質量分析法における元素定量及び同位体分析技術の進歩とその地球化学への応用

大野 剛^{®1}, 平田 岳史¹

Advances in elemental and isotopic analyses by ICP-mass spectrometry and their applications to geochemistry

Takeshi OHNO¹ and Takafumi HIRATA¹

¹ Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science and Technology, Tokyo Institute of Technology, O-okayama 2-12-1, Meguro-ku, Tokyo 152-8551

(Received 29 January 2004, Accepted 3 April 2004)

Mass spectrometers utilizing an atmospheric pressure inductively coupled plasma (ICP) as an ion source have been widely used for elemental and isotopic analyses of trace elements in various samples. The strength of ICP-mass spectrometer (ICP-MS) lies with the ion source that achieves high ionization efficiency for almost all elements. An extension of the capability of ICP-MS is to accept dry samples generated by a laser ablation technique (LA). The combination of LA and ICP-MS techniques has opened up a completely new field of the Earth science for which spatial resolution is required. Recently, the measurement of isotopic ratios by multiple collector-ICP-MS (MC-ICP-MS) has been described. The precision of isotopic ratios achieved by the MC-ICP-MS technique is comparable to those exhibited by the TIMS technique. Precise isotopic data obtained by the MC-ICP-MS technique have revealed that natural stable isotope fractionations of many elements heavier than S (e.g., Fe, Cu, Zn) are common on the Earth. In this paper, we review recent outstanding studies on isotope geochemistry achieved by LA-ICP-MS and MC-ICP-MS techniques.

Keywords : ICP-mass spectrometry; laser ablation technique; UV laser; multiple collector; isotopic analysis.

1 はじめに

高周波誘導結合プラズマイオン源質量分析法 (ICP-MS) は, 1980 年に Houk らによって開発された¹⁾. イオン源である ICP は高いイオン化能をもち, 周期律表のほとんどの元素について高いイオン化効率を得られ, これまで分析が困難であった元素についても高感度検出が可能となった^{2)~5)}. また, イオン源が大気圧であることから, ICP-MS の開発当初から様々な試料導入法が適用され, 溶液試料だけではなく, 固体試料, 気体試料中の微量成分分析にも応用されてきた. ICP-MS の実用化の目的の一つが, 地

球化学試料中の微量元素分析であったことから, 地球化学分野への応用も急速に進んだ. 特に地球化学では, レーザーアブレーション (laser ablation technique, LA) 法を組み合わせた固体試料の直接分析と, 多重検出器を備えた磁場型 ICP-MS (multiple collector-ICP-MS, MC-ICP-MS) を用いた同位体分析は, 従来にない全く新しい地球化学的知見を数多く提供しており, 急速に普及しつつある. そこで, 本稿では, 地球化学試料の分析において, 最近目覚ましい進歩を遂げている LA 法と, MC-ICP-MS を取り上げ, それぞれの簡単な原理と, 最新の分析応用例を紹介する.

¹ 東京工業大学大学院理工学研究科: 152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

2 LA-ICP-MS による微量元素及び同位体分析

2.1 LA 法

LA-ICP-MS では、固体試料はレーザー光によりエアロゾル化され、ICP に導入される。試料を溶液化する必要がないため、分析前処理が簡便で、ICP-MS の大きな特徴の一つである“分析の迅速性”を最大限に引き出すことができる試料導入法である。また、レーザービームを絞り込むことにより、微小試料や、固体試料のある特定部分のみの化学組成・同位体組成分析（局所分析）を行うことができる。ICP-MS の分析感度の上昇に伴い、より微小領域の微量元素に対して、正確な元素データが得られるようになった。

ICP-MS により溶液試料を分析する際には、試料溶液は、ネブライザーにより噴霧され、細かなミストとなる。生成された試料ミストは、広い粒径分布をもつため、粒径の大きなミスト（ $\sim 10 \mu\text{m}$ 以上）は、スプレーチャンバーにより除去される⁵⁾⁶⁾。スプレーチャンバー内で溶液の 90～98% が除去されるため、ネブライザーを用いた通常の溶液試料導入は、あまり効率のよい試料導入法とはいえない。これに対し LA 法では、試料導入に際して、スプレーチャンバーに相当する部分がないため {Fig. 1(a)}、試料のロスが少なく、これまで導入効率の高い試料導入法と考えられてきた。しかし、最近 10 年間の研究により、LA 法の試料導入法も、実は、溶液試料導入法と比較して、それほど高くはないことが分かってきた。

2.2 レーザーの短波長化

LA-ICP-MS における分析感度は、ICP-MS そのものの分析感度に加え、以下の 3 つの要素により大きく変化する。

- (1) レーザー照射により試料から放出される効率
- (2) 試料セルからプラズマまでの輸送効率
- (3) プラズマ内でのイオン化効率

例えば、試料の同じ部分を長時間にわたってアブレーションすると、クレーターが深くなり、クレーター底からの元素の放出効率が低下する⁷⁾。また、レーザー照射により生成された試料エアロゾルサイズが大きい場合、クレーター周辺や試料セル、輸送パイプ内に試料エアロゾルが残留し、プラズマまで輸送されない⁸⁾。更にプラズマに導入されたとしても、粒径の大きなエアロゾルは、プラズマ内で完全に原子化・イオン化されない⁸⁾⁹⁾。したがって、分析感度を向上するには、レーザーエネルギーを効率よく試料に伝搬し、試料のアブレート効率を高め、小さな試料エアロゾルを発生させることが重要となる。この目的に最も有効な手段が、波長の短い紫外線レーザーをアブレーションに適用することである。1990 年代に入ると、Nd-YAG の 4 倍高調波（波長 266 nm の紫外線）を用いた LA 法が実用

Fig. 1 Schematic diagram of laser ablation system: (a) conventional Ar carrier gas system and (b) He and Ar mixing carrier gas system

化された⁷⁾¹⁰⁾¹¹⁾。現在、266 nm レーザーは、装置が小型であり、メンテナンス性に優れることから、LA 法でのベンチマークとなっている。しかし、波長 266 nm のレーザー光でも、透明度の高い試料については、サンプリング効率が低下するうえ、試料の硬さや色などによっても、サンプリング速度（掘削速度）に違いが生じ、測定誤差が大きくなるという問題があった。また、小さなクレーター径での元素分析では、分析元素の揮発性の違いに起因する元素分別が顕著となることも明らかとなった^{7)12)~14)}。そこで、透明試料に対する安定したサンプリングと、より小さな元素分別を実現するために、レーザー光の短波長化が進められた。1997 年になると、ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）を用いた LA 法が実用化された¹⁵⁾。波長 193 nm のレーザーを用いることにより、試料に対するレーザー光の吸収効率が高まり、サンプリング時の元素分別が低減でき、更に生成する試料エアロゾルの粒径も小さくなった¹⁶⁾（Fig. 2）。これにより、信号の安定性、分析の繰り返し再現性、分析感度のすべてを大幅に改善することができた。更にアルゴンに替えて、ヘリウムをキャリアガスとして用いることにより {Fig. 1(b)}、クレーター周辺への難揮発性元素の沈着が低減できるうえ、生成されるエアロゾルの粒径が更に小さくなり、試料輸送効率の向上とプラズマ内でのイオン化効率の向上により高感度化が図れるなど、分析性能の飛躍的な改善につながった¹⁵⁾¹⁷⁾。例えば、波長 266 nm レーザーでは、キャリアガスをアルゴンからヘリウムに替えるだけで、輸送効率は 4% から 7% へと向

Fig. 2 Size distribution of sample aerosol with different laser wavelength (ref. 16)

Fig. 3 Comparison of detection limit of selected elements from 40 μm pit obtained under Ar carrier gas (pale gray) and He carrier gas (dark gray) (ref. 18)

上できる。これに対し、波長 193 nm レーザーでは、キャリアガスをアルゴンからヘリウムに替えるだけで、輸送効率率は 10% から 20% へと向上できると報告されている⁸⁾¹⁸⁾。試料エアロゾルの粒径が小さくなることにより、プラズマに対する負荷も低減できる¹⁵⁾¹⁶⁾。粒径が 0.1 μm 以上の試料エアロゾルは、プラズマ内で完全に原子化・イオン化されないが⁹⁾¹⁶⁾、より短い波長のレーザーと、ヘリウムをキャリアガスと用いることにより、試料エアロゾルの輸送効率と、プラズマ内での原子化・イオン化効率の両方が改善され検出限界を下げるができた。Fig. 3 に波長 193 nm のレーザーを用いて得られた LA-ICP-MS の検出限界 ($\mu\text{g/g}$) を示す¹⁸⁾。アルゴンの代わりにヘリウムをキャリアガスとして用いることにより、ほとんどの元素に対して検出限界が低くなっていることが分かる。

波長 193 nm の紫外線レーザーとヘリウムをキャリア

ガスに用いる方法を組み合わせることにより、生成する試料エアロゾル粒径を小さくすることが可能となった。しかし、なおも粒径の大きな試料エアロゾルは発生しており、それらの粒子がプラズマに導入されると、不安定なスパイク状の信号の原因となり、しばしば分析精度を低下させる。そこで、輸送経路に小さなチャンバーを設け、一時的にキャリアガス流量を下げるにより粒径の大きなエアロゾルを除去したり¹¹⁾¹⁷⁾¹⁹⁾、フィルターなどにより粒子を選別する¹⁶⁾などして、より安定した信号を得る工夫がなされている。粒径の大きな試料エアロゾルを除去する目的で、こうしたデバイスを設置するという事は、試料の一部を捨てることを意味しており、これは溶液試料導入法においてスプレーチャンバーを設置するのと同じことになってしまう。事実、波長 193 nm レーザーとヘリウムガスを組み合わせた方法で得られた試料導入効率 (20%) は、溶液試料の試料導入効率と大差がなく、LA 法が溶液試料導入法と比較して決して試料導入効率が高いわけではないことが分かる。しかし、これは換言すれば、大きな粒径のエアロゾルの発生を抑えることにより、更なる感度の向上が期待できることを意味している。

2.3 同位体年代学への応用

太陽系や地球が誕生して以来、現在までの 45 億年の間に、様々な地質現象が起こった。試料の年代データは、一見、個々ばらばらで、無関係に見えた世界各地の地質現象から関連を読み出し、そのなかから本質的な秩序を理解する上で不可欠な情報である²⁰⁾²¹⁾。同位体分析技術の進歩により、年代測定精度も向上し、より厳密な地質学的議論が可能となった。しかし、現在でもなお、地球形成初期の地質イベントについては不明なことが多い。この原因は、45 億年に及ぶ地球史を通じて、風化あるいは変質などの影響を受けず、地球形成当時の情報を保持している試料がほとんど残っていないことにある。したがって、地球形成初期の情報を引き出す目的には、非常に頑強で、地質年代を通して生き残った試料の分析データが重要となる。最も注目されている試料がジルコン (ZrSiO_4) と呼ばれる鉱物である。ジルコンは、化学的に安定した鉱物であり、試料分解処理の段階で、分解残渣として最後まで残る難溶性鉱物の一つである。またジルコン中には高濃度のウラン (100~10000 $\mu\text{g/g}$ 程度) が含まれており、ウランの原子核壊変現象を用いた年代測定法 (ウラン-鉛法) による正確な年代決定が可能である²²⁾²³⁾。これまでに見つかった地球最古の試料もジルコンである²⁴⁾。ジルコンの重要性は、化学的な安定性に加え、その普遍性にもある。ジルコンは、ほとんどの地質試料に含まれる“ありふれた”鉱物である。こうした特長から、ジルコンから得られた精密年代データに基づく地質学的研究は“ジルコン年代学”と呼

ばれており、様々な地質現象の解析に大きく貢献してきた²⁵⁾。

ジルコン 1 粒からウラン-鉛年代を引き出す手法としては、表面電離型質量分析法 (thermal ionization mass spectrometry, TIMS) が広く用いられてきた²⁵⁾²⁶⁾。しかし、TIMS 法ではジルコン粒子が多段階で成長した場合には、正確な年代データが得られない。また、ジルコン粒子に二次的な変性や汚染を受けた部分があった場合も、それらを避けて分析することができない。ジルコンの“新鮮な”部分のみから正確な年代データを引き出すには、局所分析法を用いた年代決定が不可欠である。1980 年代になると二次イオン質量分析法 (secondary ion mass spectrometry, SIMS) を用いた局所年代測定法が実用化された²⁵⁾²⁷⁾。オーストラリア国立大学 (ANU) は、年代測定に特化した高感度・高分解能二次イオン質量分析計 (sensitive high resolution ion microprobe の頭文字をとり、SHRIMP と呼ばれている) を開発し、ジルコン年代学の実用化と地球形成初期の地質現象の理解に多大な貢献を果たした²⁸⁾²⁹⁾。先に示した世界最古のジルコンの年代も、この SHRIMP により決定されたものである²⁴⁾。しかし、SHRIMP に代表される大型二次イオン質量分析計は、装置が高価なうえ、分析に高度な技術と熟練が必要である。更に正確な年代データを得るためには、信頼性の高い標準物質を用意する必要があり、大型 SIMS 法は、現時点では一般的な年代測定法として普及するには至っていない。また、SHRIMP により得られる年代データは、その高い分析精度ゆえに、他の分析法を用いて、その信頼性を独立に評価することができないという問題もある。こうした理由から、他の局所年代測定法の実用化が望まれていた。1990 年代に入ると、LA-ICP-MS が注目されはじめ、局所同位体分析や年代測定に応用されるようになった⁷⁾¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾。LA-ICP-MS は、SIMS と比較して装置が安価であるうえ、分析が迅速、熟練を要しない、などの特長があり、急速に普及しはじめている¹⁰⁾¹¹⁾。最近では、SHRIMP とほぼ同じクレータ径 (20 μm 程度) で、ジルコンのウラン-鉛年代を決定することも可能となった。

東京工業大学では、LA-ICP-MS 法の最大の特徴である分析の迅速性を生かして、河川たい積物中のジルコンから、地殻の形成速度を調べる試みを続けている。地球の大陸地殻がどのようにして、どのような速度で現在の姿になったかを知ることは、地球表層環境の変化、特に生命の誕生と進化を調べる上で非常に重要である。しかし、地殻の形成速度は、地球誕生後、速やかに形成され、現在の姿になったとする説 [Fig. 4(a); AM]³⁰⁾ から、地球形成時には少なく、比較的現在に近い姿に急成長したとする説 [Fig. 4(a); H&R]³¹⁾、更には、その中間の成長速度をもつとする説 [Fig. 4(a); O'N]³²⁾ まで様々であり、現在で

Fig. 4 (a) Continental growth rates proposed by Armstrong, (AM, ref. 30); Hurley and Rand, (H&R, ref. 31); O'Nions *et al.*, (O'N, ref. 32); Rino *et al.*, (RN, ref. 33), (b) The age population of detrital zircons in the river sands (ref. 33)

も最も基本的かつ未解決な問題の一つである。この地殻形成速度を調べる上で、ジルコンが重要となる。河川は、大陸中の様々な地層上を通り、その地層を平均的に削っている。削り取られた砂は、混合されながら河口へと運ばれ河川たい積物となる。したがって、河川たい積物からジルコンを抽出し、年代分布を調べれば、河川が経由してきた地層の年代分布が分かる。そこで、世界各地の河川たい積物中のジルコン年代分布を調べれば、世界の巨大大陸の (地殻) の成長速度に対して制約を与えることができる [Fig. 4(a); RN, (b)]³³⁾。この研究では、ジルコンの正確な年代分布が重要となる。統計的に十分な精度で議論を行うためには、少なくとも数千個のジルコンを分析する必要がある。この大量分析を可能にしたのが LA-ICP-MS 法である。

最近では、一つの測定ポイントから、ウラン-鉛年代データに加え、10 元素以上もの微量元素存在度情報を、短時間 (20 秒程度) で一度に分析することも可能となり、分析ポイントの年代データの評価 (二次的な変性を受けていないかの診断) や、試料が形成された当時のマグマの化学組成の推定などに応用されている³⁴⁾。

前述のとおり、現在の LA-ICP-MS では、プラズマまでの試料導入効率が 20% 程度、イオン源からのイオン引き

出し効率が1%程度なので、試料から検出器までの試料の導入効率は約0.2%である。一方、SIMS法では、スパッターされた試料のうち、イオン化される効率は1%程度、生成したイオンを質量分析計に取り込む効率は10%程度であるので、試料から検出器までのイオン透過効率は0.1%程度となる。つまり、試料の導入効率の上では、SIMS法とLA-ICP-MS法に大きな差はなくなっている。

局所分析だけではなく、LA-ICP-MS法は、岩石試料の全体平均化学組成分析にも応用されている。これまで、岩石試料の化学組成を調べるためには、試料を酸分解・溶液化した後に、溶液試料導入法を用いて分析してきた。しかし、岩石の中には、難溶性の鉱物（ジルコン、アパタイト、クロミタイトなどの重鉱物）が多く含まれている。これらの難溶性鉱物が分解残渣として残ると、大きな分析誤差の要因となるため、化学分解処理には、長い反応時間と、細心の注意が必要であった。そこで、岩石試料に炭酸ナトリウムなどの融剤を加え融点を下げ、試料を融解・ガラス化して“均一化”した後にLA-ICP-MSで化学組成を調べる手法がよく用いられるようになった^{35)~37)}。ガラス化の過程で、難溶性鉱物も分解・均一化することができるため、特定の元素のみが系統的に欠損する可能性が大幅に低減できる。LA-ICP-MS法により得られる分析精度は、溶液試料導入法のものに比べるとやや劣るが、難溶性鉱物の残留の可能性が小さくなるため、データの正確さについては、むしろLA法のほうが高いこともある。また、酸による分解処理や器具の洗浄に要する時間が不要な上、化学操作時における分析元素汚染のリスクも低減できる。更に実験廃棄物の量も大幅に低減できることから、最近注目を集めている。

3 MC-ICP-MSの地球化学への応用

地球化学では、試料の起源や、生成された物理化学的環境を調べるために、微量元素の同位体組成情報が重要となる（安定同位体地球化学）。また、前述のとおり、試料の年代を調べる上でも、元素の同位体組成分析が重要となる。安定同位体地球化学や、年代測定から要求される同位体分析精度は、しばしば0.01%以下となる。質量分析部に四重極質量分析計（QMS）が用いられている通常のICP-MSでは、得られる同位体分析精度は必ずしも地球化学試料の分析には十分ではない。更に高い分析精度を達成するには、複数のイオン検出器を並べ、同位体信号を同時に検出する、いわゆる多重検出方式が重要となる。1990年代になり、MC-ICP-MSが実用化され、得られる同位体分析精度は飛躍的に向上し^{38)~40)}、従来の同位体分析法のベンチマークであったTIMSに匹敵する分析精度が得られるようになってきている。現在では、ICPの高いイオン化能と分析迅速性から、MC-ICP-MSは、地球化学試料の微量元

Fig. 5 Schematic diagram of multiple collection technique applied to forward geometry Nier-Johnson double focusing mass spectrometer

素同位体分析に広く応用されるようになった。そこで本項では、まずMC-ICP-MS法の動作原理を概説した後に、MC-ICP-MSの地球化学への応用として、“重元素”を用いた安定同位体地球化学と、同位体年代測定法の2つのトピックスを取り上げる。

3・1 MC-ICP-MSによる同位体分析

イオン源でイオン化された試料はサンプリングオリフィスを通じて真空領域に導かれ、扇状磁場内でその質量に応じて分離・検出される。電位差（ V ）で加速された電荷（ e ）、質量（ m ）の荷電粒子は、磁場 B のなかに入るとローレンツ力を受け、ローレンツ力と円軌道の遠心力が釣り合った曲率（収束半径 r ）でイオンは円運動する。このときのイオンの曲率は、次式で与えられる。

$$r = \sqrt{\frac{2mV}{eB^2}} \quad (1)$$

この式から、イオンの軌道半径は、イオンの質量、エネルギー、電荷、磁場の強さによることが分かる。したがって、磁場の強さ、イオンの電荷、エネルギーが一定であれば、軌道半径はイオンの質量のみによる関数となるので、同位体を分離することができる^{5)41)~43)}。同位体分析には、この扇状磁場型質量分析計が広く用いられている。これは、質量分離されたイオンが到達する場所に、複数のイオン検出器を並べることにより、イオン信号を同時に検出する多重検出方式が実現できるためである（Fig. 5）。同位体信号を同時に検出することにより、イオン信号のふらつきに起因する分析精度の低下を最小限に抑えることができ、得られる同位体分析精度が飛躍的に向上する。この多重検出方式がICP-MSに応用され、これまで高感度同位体

Fig. 6 Schematic diagram of mass discrimination effect

分析が困難であった元素についても高精度同位体分析が可能となった⁴⁴⁾。

多重検出法により同位体分析精度は飛躍的に向上された。しかし、同位体比データの正確さ(確度)を高めるためには、質量差別効果(mass discrimination effect)の補正が不可欠である。ICP-MSでは、プラズマから分析元素イオンを真空領域に引き出す際に、プラズマを構成するアルゴンイオンも大量に抽出される。その結果、イオン引き出し領域では、イオンビーム強度が他の質量分析計の数千倍以上となり、強い空間電位効果(space charge effect)が生まれる。この強い空間電位効果により、“軽い同位体”が軌道外へとはいかれ、“重い同位体”と比較して、質量分析計内でのイオン透過効率が低下する(Fig. 6)。これは、質量分析計内での質量分別効果(mass fractionation effect)であり、特に質量差別効果と呼ばれている。質量差別効果のため、検出される信号強度比は、そのままでは同位体存在比とはならない。ICP-MSの場合、その大きな空間電位効果のために、質量差別効果は1質量差当たり1~4%(以後、%/amu)にもなり、この補正が同位体分析結果の確度(信頼性)を高める上で重要となる⁴⁵⁾⁴⁶⁾。これまで質量差別効果の補正には、内部補正法、外部補正法や、標準物質との相対的な差を議論に用いる相対法などの手法が実用化されており⁴⁷⁾、正確な同位体データが報告されるようになっている。

3・2 安定同位体地球化学への応用

3・2・1 重元素を用いた安定同位体地球化学 元素の同位体は、原子番号(陽子数)と電子殻構造が同一であるため、基本的に同じ化学的性質をもつ。しかし、化学結合を切断し、次の反応に関与するだけの状態にするためのエネルギーには、原子核の質量に応じた違いがあり、同位体間でわずかに反応性が異なる(同位体効果)^{48)~50)}。この同位体効果により、様々な物理化学反応を通じて試料構成元素の同位体組成は変化する。したがって、試料構成元素の同位体変動を精密に調べることで、試料の形成過程や

経てきた物理化学反応、更には生物学的要因の寄与を推定することができる。こうした研究には、これまで水素、炭素、窒素、酸素、硫黄などの軽元素が広く用いられてきた⁵¹⁾。これは、軽元素の同位体間の相対質量差が大きいため、試料中の同位体組成変動が大きいためである。これに対し重元素は、同位体間の相対質量差が小さいため、天然での同位体組成変動が小さく、これまで広く応用されてこなかった。しかし、MC-ICP-MSの実用化により、高精度同位体分析が可能となり、チタン⁵²⁾、クロム⁵³⁾、鉄(本文参照)、銅⁴⁶⁾⁵⁴⁾、亜鉛⁴⁶⁾⁵⁵⁾、ゲルマニウム⁵⁶⁾⁵⁷⁾、セレン⁵⁸⁾⁵⁹⁾、モリブデン⁶⁰⁾⁶¹⁾、アンチモン⁶²⁾、タリウム⁶³⁾などに対して、安定同位体地球化学としての応用研究が進められている。これらの元素の中でも特に鉄は、遷移金属元素としては比較的相対質量差が大きい、地殻での主要成分である、天然の試料中で複数の酸化数を取りうる、生体必須元素であり生命科学への応用が期待できる、などの特徴をもち、MC-ICP-MS法の実用化当初から精力的に研究されている。そこで本稿では、鉄に注目し、最新の研究成果を紹介する。

3・2・2 MC-ICP-MSによる鉄同位体分析 鉄は、質量数54(5.85%)、56(91.75%)、57(2.12%)、58(0.28%)の4つの安定同位体から成る(括弧内は同位体存在度)⁶⁴⁾。MC-ICP-MSを用いて、正確な鉄同位体比を分析するためには、次の2つの問題を解決しなければならない。

まず初めは、スペクトル干渉の問題である。鉄同位体比を分析する際、⁵⁴Feは⁵⁴Cr、⁴⁰Ar¹⁴N、⁵⁶Feは⁴⁰Ar¹⁶O、⁵⁷Feは⁴⁰Ar¹⁶O¹H、⁵⁸Feは⁵⁸Niによりそれぞれ質量スペクトル干渉を受ける。クロムやニッケルなどの同重体信号は、同位体分析を行う前にイオン交換分離法などで取り除くことが可能である。しかし、⁴⁰Ar¹⁴N、⁴⁰Ar¹⁶O、⁴⁰Ar¹⁶O¹Hは、プラズマ源として用いているアルゴンと溶媒や大気からくる水素、窒素、酸素に由来する分子イオンであり、分析前処理で取り除くことができない。そこで、こうした分子イオン干渉を低減するために、脱溶媒試料導入法⁶⁵⁾やレーザー試料導入法⁶⁶⁾などが用いられている。また、コリジョンセル(あるいはリアクションセル)を用い、質量分析計内で分子イオンを分解する方法⁶⁷⁾や、高分解能モードで、妨害信号を鉄同位体から分離する方法なども適用されている⁶⁸⁾。

次に問題となるのが質量差別効果である。MC-ICP-MSでは、鉄に対して3~4%/amu程度の大きな質量差別効果が現れる。このため、正確な鉄同位体組成データを得るには質量差別効果の補正が不可欠である。MC-ICP-MSでは、質量分析計内の測定条件を変えないかぎり、質量差別効果の経時変化は小さいため、試料の分析の前後に同位体標準物質を測定し、両者の比較により同位体組成のわずかな変化を検出することができる(相対法)。鉄同位体の場合、ベルギーにあるIRMM(institute for reference materi-

Fig. 7 An example of matrix effect, plot of measured $\delta^{56}\text{Fe}$ versus $\delta^{57}\text{Fe}$ values, ○: Analytical solution prepared by simple solvent extraction technique; ●: Analytical solution prepared by anion exchange chromatography

als and measurements) の第 14 番目の標準物質 (IRMM-014) が参照物質として用いられ, 次式で示すような相対差 (千分率, ‰) で表記される。

$$\delta^{56}\text{Fe} = [({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{sample}} / ({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014}} - 1] \times 1,000 \quad (2)$$

$$\delta^{57}\text{Fe} = [({}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{sample}} / ({}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014}} - 1] \times 1,000 \quad (3)$$

IRMM-014 を参照物質として用いることにより, 研究室間の鉄同位体比データを直接比較することが可能である。しかし相対法では, 標準物質と分析試料との間で, 質量差別効果が同一でなければならない。例えば, 試料の化学組成が異なり, マトリックス効果により同位体差別効果の程度に違いが生じると, δ 値は意味をなさない。例を Fig. 7 に示す。ここでは, マトリックスとして高濃度の有機化合物 (主としてタンパク質) を含む試料を MC-ICP-MS により鉄同位体比を分析した。マトリックス組成に違いがある場合, 得られる同位体データが大きく変動することが分かる⁶⁹⁾。マトリックス組成の違いに応じて, 質量差別効果変動すると, 同じ同位体組成をもつにもかかわらず, 見掛け上同位体組成が変動しているように観測されてしまう。このような測定上の問題を解決する上では, 目的元素の質量に近い同位体比既知の元素 (鉄の場合はニッケルや銅) を添加し, その同位体組成変化を調べることも有効となる⁷⁰⁾。試料前処理と標準物質でマトリックス組成を合わせることも原理的には可能であるが, 複雑なマトリックス組成をもつ試料の場合には, 現実的ではない。

鉄同位体を安定同位体地球化学に応用する最初の試みは Beard らにより行われた⁷¹⁾。彼らは, 地球や月の火成岩には鉄同位体組成に大きな変動がないのに対し, しま (縞) 状鉄鉱床や鉄マンガン団塊などたい積物の一部には, 有意

Fig. 8 $\delta^{56}\text{Fe}$ versus $\delta^{57}\text{Fe}$ values for terrestrial igneous rocks (●, ref. 67) and meteorites (○, ref. 72.) plotted on ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ - ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ three isotopes diagram

な変動があることを見いだした。更に彼らは, バクテリアによって還元された鉄が軽い同位体組成になっていることを発見し, 先に示した天然での鉄同位体組成変動の原因が, 主として生命活動によりもたらされたと結論づけた。これは, 鉄の同位体組成が新たなバイオマーカー (bio-marker) となりうる可能性を示唆している⁷¹⁾。彼らの研究を皮切りに, 地球化学の新しいトレーサーとして鉄同位体が研究され始めた。

3・2・3 鉄の同位体分別機構 鉄は太陽系内でも主要元素の一つである。太陽系が形成された初期の様子を調べる目的で, 地球外物質 (いん石) 中の鉄同位体組成が調べられた。原子核が合成された条件により, その同位体組成が大きく変動する。しかし, いん石中に含まれる鉄同位体組成は, 1 本の同位体分別曲線上にプロットされ, 同位体的には, 一つの起源物質からの同位体分別反応で説明できる。これは, 太陽系形成初期に鉄が十分に混合され, 同位体的に均質化されたことを示唆している⁷²⁾。また, コンドライトに普遍的に含まれるコンドリユール (chondrule) も同位体分別曲線上にプロットされている (Fig. 8, ○)。これは, 試料形成時の高温の時期に, 鉄が蒸発あるいは凝縮された可能性を示唆している⁷²⁾。一方, 海洋地殻や大陸地殻を構成する様々な種類の火成岩中の鉄同位体組成は, 0.1‰/amu 程度の小さな変動しか報告されていない⁶⁷⁾ (Fig. 8, ●)。この違いは, 地球形成初期もしくは, ジャイアントインパクト時などの加熱イベントの際, 地球の鉄同位体組成が十分に同位体的に均一化され, 更に火成活動などの高温での分化過程で同位体分別を受けなかったことが原因であると考えられている。

火成岩では鉄同位体組成は変動していなかったが, たい積岩については, 鉄同位体組成が 1‰/amu 程度変動することが報告されている。始生代後期から原生代前期に形成された縞状鉄鉱床中の鉄同位体比は, -1.3‰/amu から 0.5‰/amu の同位体組成変動を示している⁶⁷⁾。また北大西

Fig. 9 Fe isotopic variations in different natural samples; (Igneous rocks, ref. 67; Meteorites, ref. 72; Fe-Mn nodules, ref. 73; Banded iron formation, ref. 67; Plant samples and Animal samples, ref. 74)

洋海底から採取された鉄マンガン団塊には、600 万年前 (-0.5‰/amu) から現在 (0‰/amu) にかけて系統的な変動があることが報告されている⁷³⁾。これらの鉄同位体比の変動については、生物学的作用や、沈殿、溶解といった無機化学反応の影響などが原因であると提唱されているが、現時点では研究者によって解釈が異なっている。

一方、生物試料中の鉄同位体組成は、 -1.7‰/amu から -0.1‰/amu 変動しており、植物、動物それぞれ、岩石試料と比較して鉄は“軽く”なっている。食物連鎖に従って鉄の軽い同位体が濃集することが指摘されており、鉄の用途、代謝経路などに対して新しい知見が得られるものと期待できる⁶⁹⁾⁷⁰⁾⁷⁴⁾⁷⁵⁾。これまで報告されている代表的な同位体分別の結果を Fig. 9 にまとめる。

同位体分別機構を解明し、地球化学の新しいトレーサーとして利用していくためには、天然試料の分析と並行してどのような過程あるいは反応で、どの程度の同位体分別が起こるのかを理解することが重要である。これまで、微生物培養や無機化学反応などの実験的手法を用いて同位体効果の研究が行われてきた。

生命活動による同位体効果は、炭素や窒素などの研究からも示されているように、天然試料における同位体組成変化を理解する上で重要である⁵⁰⁾⁵¹⁾。こうした背景から、様々なバクテリアを培養し、バクテリアが起こす同位体分別を実験的に調べる研究も進められている。Beard らは、鉄還元バクテリアにフェリハイドライト (FeOOH) 中の鉄を異化的に還元させる実験を行った。この実験では、鉄還元バクテリアによって還元された鉄が 0.7‰/amu 軽い同位体組成になっていることが明らかになった⁷¹⁾。またそのほかに、シデロフォア合成バクテリアやアゾトバクテリアなどについても、体内に取り込んだ鉄が 0.5‰/

amu , 0.4‰/amu ほど軽い同位体組成に変動していることが実験的に示された⁷⁵⁾⁷⁶⁾。一方、マグネタイト合成バクテリアは、同位体分別をほとんど起こさないことも報告されている⁷⁷⁾。このような培養実験による研究が進めば、微化石中の鉄同位体比から、生物種の痕跡を同定する、いわゆるバイオマーカーとしての活用も期待できる。

しかし、生体内でどのような機構で鉄同位体比が分別を受けたかはまだ明らかにはなっていない。生体反応は幾つもの素反応から成っているため、そのどこで大きな同位体分別が起こっているかを理解するためには、実験室内で様々な反応系での同位体分別実験を積み重ねる必要がある。Anbar らは、陰イオン樹脂を用いイオン交換反応を利用した同位体分別実験を行った。彼らは、イオン交換樹脂に 3 価の鉄を FeCl_4^- として吸着させた後に、濃度の低い塩酸により鉄を徐々に樹脂から溶離させると、重い同位体を選択的に溶離してくるのを見いだし、天然での鉄同位体比の大きな変動は、必ずしも生物が関与しているわけではないと主張した⁷⁸⁾。

更に Kim らは、天然の化学反応において重要な酸化還元反応における鉄の同位体効果の研究を行った。彼らは、陰イオン交換樹脂を用い、3 価の鉄を樹脂に吸着させた後に、チタンを還元剤として用い、2 価の鉄を選択的に溶離させた。この実験により、2 価の鉄に軽い同位体が濃集していることを示した⁷⁹⁾。また Johnson らは沈殿反応を利用した酸化還元反応における同位体分別実験を行った。2 価と 3 価の鉄が共存する溶液に、炭酸ナトリウムを加えることにより液性をアルカリ性にする事で、3 価の鉄のみを沈殿させた。この実験により酸化還元反応における鉄同位体分別係数は、 1.4‰/amu という大きな値が得られた⁸⁰⁾。これらの実験から、鉄の大きな同位体分別の原因の一つが、酸化還元反応である可能性が示唆された。このほかに、天然における溶解反応や沈殿反応を模した同位体分別実験なども報告されている⁷⁶⁾⁸¹⁾。これまでに報告されている代表的な同位体分別実験の結果を Fig. 10 にまとめた。

地球化学試料の同位体分別が、平衡論的現象に起因するものなのか、あるいは速度論的現象に起因するものなのかを区別できれば、試料形成に対して強い制約条件を提供できる。一般に同位体分別は、平衡論的過程・速度論的過程のいずれも質量に依存する同位体効果となって現れるが、3 同位体プロット上では、回帰直線の傾きが違ってくる⁸²⁾⁸³⁾。つまり、3 同位体プロット (three isotope diagram) を用いて平衡論的過程・速度論的過程を区別することが可能である。その原理を以下に説明する。

今、同位体が 3 つある元素を ^m1M , ^m2M , ^m3M ($m1 < m2 < m3$) としたとき、 ^m1M と ^m2M の平衡における同位体分別係数 (α) は式 (4) で表される (ただし、 h はプ

Fig. 10 Isotopic effect of $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ through biotic and abiotic reactions; (Magnetotactic Bacteria, ref. 77; Siderophore Bacteria, ref. 76; Fe-reducing Bacteria, ref. 71; Anion exchange, ref. 78; Precipitation, ref. 81; Redox reaction, ref. 80)

ランク定数, c は光の速度, k はボルツマン定数, T は温度, Δa は原子間の力の定数の差を表す)⁴⁸⁾.

$$\ln \alpha_{2/1} = \frac{1}{24} \left(\frac{hc}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) \Delta a \quad (4)$$

^{m1}M と ^{m3}M にも, 同様の式が成り立つので, ^{m1}M と ^{m2}M , ^{m1}M と ^{m3}M の同位体分別係数 $\alpha_{2/1}$, $\alpha_{3/1}$ は式(5), 式(6)を満たす.

$$\frac{\ln \alpha_{2/1}}{\ln \alpha_{3/1}} = \frac{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right)}{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_3} \right)} \quad (5)$$

$$\alpha_{2/1} = (\alpha_{3/1})^{\left(\frac{\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}}{\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_3}} \right)} \quad (6)$$

これに対して速度論的同位体効果は, 同位体間の運動速度の違いに起因する同位体効果で, その同位体分別係数はそれぞれの同位体の平均速度 v に比例する. したがって, ^{m1}M と ^{m2}M , ^{m1}M と ^{m3}M の $\alpha_{2/1}$, $\alpha_{3/1}$ は式(7), 式(8)を満たす.

$$\frac{\ln \alpha_{2/1}}{\ln \alpha_{3/1}} = \frac{\ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)}{\ln \left(\frac{v_3}{v_1} \right)} = \frac{\ln \left(\frac{m_1}{m_2} \right)}{\ln \left(\frac{m_1}{m_3} \right)} \quad (7)$$

Fig. 11 (a) Difference in slope of isotopic fractionation line between the equilibrium and kinetic process, (b) represents enlarged scale of the same diagram

$$\alpha_{2/1} = (\alpha_{3/1})^{\frac{\ln \left(\frac{m_1}{m_2} \right)}{\ln \left(\frac{m_1}{m_3} \right)}} \quad (8)$$

式(6)及び式(8)を δ 値に換算すると式(9)となる.

$$\delta_{2/1} = 1000 \times \left[\left(1 + \frac{\delta_{3/1}}{1000} \right)^\beta - 1 \right] \quad (9)$$

ただし, 平衡論的同位体効果の場合,

$$\beta = \frac{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right)}{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_3} \right)} \quad (10)$$

また, 速度論的同位体効果の場合,

$$\beta = \frac{\ln \left(\frac{m_1}{m_2} \right)}{\ln \left(\frac{m_1}{m_3} \right)} \quad (11)$$

となる.

式(9)により鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ 及び $\delta^{57}\text{Fe}$ を用い, 3 同位体プロットを書くと Fig. 11 のようになる. この図から, 平衡

論的過程と速度論的過程では、同位体分別ラインの傾きに違いがあることが分かる。鉄同位体分析精度を高めることができれば、試料中の鉄同位体分別が、平衡論的反應によるものなのか、あるいは、速度論的反應によるものなのかを区別することが可能である。しかし、現時点では両者を区別するのに十分な同位体分析精度は得られていない、今後の同位体分析技術の向上を待たねばならない。

3.3 同位体年代測定法

MC-ICP-MS 法のもう一つの重要な応用研究に、高精度年代決定がある。前項で、四重極質量分析計を用いたジルコン年代学を紹介した。しかし、他の多くの年代測定法では、娘核種の組成変動が小さく、正確な年代データを得るためには、更に精度の高い同位体分析が必要となる。MC-ICP-MS 法の開発により、これまでに実用化できなかった年代測定法が適用可能となり、新しい年代学的議論が始まっている。ここでは、MC-ICP-MS の開発当初から精力的に実用化が試みられているハフニウム-タングステン年代測定法に焦点を当て、最近の成果を紹介する。なお、MC-ICP-MS を用いた他の年代測定例については、Halliday らによる優れたレビューがあるので参考されたい⁴⁴⁾。

3.3.1 ハフニウム-タングステン年代測定法の原理

ハフニウム-タングステン年代測定法は、不安定な同位体¹⁸²Hfが半減期900万年で¹⁸²Wに壊変する原子核壊変現象を利用した年代測定法である〔Fig. 12(a)〕。ハフニウムが親石性元素(lithophile)であるのに対し、タングステンが親鉄性元素(siderophile)であることから、金属相とケイ酸塩相の分離、例えば、天体でのコア-マントル分離(核形成)に関する年代情報を提供する。これまでに幾つかの放射壊変年代測定法が実用化されているが、ケイ酸塩相と金属相の分離に関する直接的な年代データを提供する年代測定法は、ハフニウム-タングステン法のみである。

ハフニウム-タングステン法による年代決定では、娘核種である¹⁸²Wの同位体組成変動を調べる〔Fig. 12(b)〕。一般に、試料中の¹⁸²Wの絶対量(原子数)の変化を精密に調べるのは難しいため、同位体壊変の付加を受けない¹⁸³W(あるいは¹⁸⁴W)との比(¹⁸²W/¹⁸³W同位体比)の変化を調べる。

$$\left(\frac{{}^{182}\text{W}}{{}^{183}\text{W}}\right) = \left(\frac{{}^{182}\text{W}}{{}^{183}\text{W}}\right)_0 + (1 - e^{-\lambda t}) \left(\frac{{}^{182}\text{Hf}}{{}^{183}\text{W}}\right) \quad (12)$$

ここで、 λ は¹⁸²Hfの壊変定数である。

この式より、Hf/W比が高い試料ほど、¹⁸²W/¹⁸³Wの増加が早く、逆にHf/W比が低い試料ほど、¹⁸²W/¹⁸³Wの増加が遅くなる。太陽系の平均的なHf/W存在比をもった試料は、Fig. 12(c)の太線で示された増加曲線(同位体

Fig. 12 Principle of Hf-W isotope geochronometer

成長曲線)を描く。ある時点(☆印)で、ケイ酸塩相と金属相が分離した場合、ケイ酸塩相では、Hf/W比が高くなるため、¹⁸²W/¹⁸³Wの増加率は大きくなり、高い¹⁸²W/¹⁸³W比をとる。また逆に、金属相では、Hf/W比がほとんどゼロとなるので、¹⁸²W/¹⁸³Wの増加は止まり、¹⁸²W/¹⁸³W同位体比は変化しない。したがって、¹⁸²W/¹⁸³W同位体比を正確に測定することにより、天体内部でケイ酸塩相(マントル)と金属相(核)が分離したタイミングに関する時間的情報を引き出すことができる。

太陽系や地球が形成された当時が存在していた¹⁸²Hfは少量(¹⁸²Hf/¹⁸⁰Hf $\sim 10^{-4}$)であったため、その放射壊変による¹⁸²Wの生成量も非常にわずかなものである。多くの試料で、¹⁸²W/¹⁸³W比の変動は、0.02%程度であり、正確なハフニウム-タングステン年代測定を行うためには、高精度な¹⁸²W/¹⁸³W比分析が不可欠である。1990年代初頭には、高精度タングステン同位体分析には、負イオン表面電離型質量分析計(negative-TIMS, N-TIMS)が用いられていた。この手法ではタングステンを、W⁺正イオンとしてではなく、WO₃⁻という負イオンとして取り出し、質量分析する。N-TIMS法はタングステンのほか、レニウムやオスミウムといったイオン化ポテンシャルの高い元素の高感度同位体分析に用いられている^{84)~86)}。しかし、N-TIMS法でもタングステンの高精度同位体分析を行う上で μg 以上のタングステンが必要であり、分析感度が十分とはいえない。これに対してICP-MSでは、タングステンは、95%以上のイオン化効率でW⁺正イオンとなり、高感度質量分析が可能である^{2)~4)}。Hallidayらの研究グループは、MC-

Fig. 13 Isotopic ratios of $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$ for several geochemical samples (ref. 90)

ICP-MS の実用化当初から高精度タングステン同位体分析が続いている。彼らの研究では、100 ng 以下のタングステンから、0.005% 程度の分析精度が得られている⁸⁷⁾。そして、様々な地球化学試料に対して、正確な $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$ 比を分析し、地球化学的研究を推進してきた⁸⁸⁾⁸⁹⁾。彼らの研究成果から、地球がいん石の集積により成長する様子に関して興味深い知見が得られた。現在、その解釈を巡って様々な議論が交わされているので、次項で紹介したい。

3.3.2 地球形成初期の核・マントル進化 これまでに様々な岩石・いん石試料のタングステン同位体分析が行われている^{90)~92)}。これまでに報告されているデータをまとめたものを Fig. 13 に示す。炭素質コンドライトと呼ばれるいん石は、最も未分化ないん石の一つであり、太陽系の化学組成を代表した試料と考えられている。タングステン同位体は、この炭素質いん石を基準にして表示される。同位体比の変化は小さいので、一般に ϵ 表示が用いられる。

$$\epsilon^{182}\text{W} = \{ (^{182}\text{W}/^{183}\text{W})_{\text{sample}} / (^{182}\text{W}/^{183}\text{W})_{\text{chondrite}} - 1 \} \times 10000 \quad (13)$$

コンドライトは太陽系の平均的な Hf/W 比で成長するため、タングステン同位体比の ϵ 値はゼロとなる(定義による)。これに対し、ケイ酸塩相-金属相の分離におけるケイ酸塩相に相当するエコンドライトでは ϵ 値は +20~30 となり、太陽系の平均的な値よりも高くなっている。一方、ケイ酸塩相-金属相の分離において金属相に相当する鉄いん石は、 ϵ 値が -2 程度を示しており、太陽系の平均的な値より低くなっていることが分かる。月や火星を起源とするいん石についても、+2~+8 の値を示しており、月や火星のケイ酸塩相(地殻やマントル)がエコンドライトと同じ正の値をもっていることが分かる。地球上の岩石

についても幾つか分析されているが、いずれも ϵ 値として +2 の値を持っている。これらの試料が、地球のマントルのタングステン同位体比を反映したものであると仮定すると、地球も月や火星、いん石と同様に、地球形成のごく初期にケイ酸塩相(マントル)と金属相(核)が分離したことを示している(あまり遅くなると ^{182}Hf が壊変し尽くしてしまい、同位体成長しなくなってしまうため)。しかし、もう少し注意深く ϵ 値を比較してみると、エコンドライトは +20~30、月は +2~+8、火星は +2~+5 程度であるのに対し、地球は +2 程度の変動しか見られない。なぜ地球の値が他の天体と比較して高い値をもたないのだろうか。実は、これが地球の形成過程に対して興味深い知見を提供する。

Halliday らは、地球のマントルの $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$ 比が低いのは、地球の集積速度(成長速度)が遅いためであると考えた⁹⁰⁾。集積が遅いと、地球に降り注ぐ物質に、 ^{182}Hf が生き残っておらず、集積した際に、ケイ酸塩相と金属相の分離が起こっても、その後に $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$ 比が増加できない。しかし、Yin らは、地球のマントルの $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$ 比が他の天体ほど高い値をもたないことについて、地球の遅い集積を加味する必要はないと主張した⁹³⁾。月は、地球集積の最終段階で火星サイズ以上の天体が衝突(ジャイアントインパクト)して形成されたと考えられている。Yin らは、このジャイアントインパクトにより地球のマントルと核のタングステンが完全に混合され、タングステン同位体はいったん太陽系の値に均一化されると考えた [Fig. 12(d)]。この場合、 $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$ 同位体比はリセットされてしまうため、その後は、+2 ϵ 程度しか高くならない。Yin らが提唱するモデルが成立するためには、ジャイアントインパクト時に地球内部のタングステン同位体比が完全に均一化できるかどうかにかかっており、現在、数値シミュレーション等による物質循環過程から混合の規模が推定されている。また、その一方で、よりマントル深部に起源をもつ試料のタングステン同位体分析も行われている。これまでに見つかった試料は +2 ϵ 程度であるが、まだ全マントル規模で $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$ 比が均一になったとはいえず、特に試料入手が難しいマントル深部では、別の値を持っている可能性もあるからである。地球内部での $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$ 比分布を調べれば、現在とは違った地球集積の描像が描ける可能性も残っている。ハフニウム-タングステン年代測定法による研究のだいご味は、地球化学だけではなく、地質、分析化学、地球物理学など、多様な専門分野の研究者が取り組み、お互いに議論できる点にある。ハフニウム-タングステン年代データから、様々な研究者が様々な観点から制約条件を提示し、それにより地球の誕生と内部進化が明らかになっていくものと期待できる。

4 おわりに

本稿では、LA-ICP-MS法とMC-ICP-MS法による地球化学の最新の研究成果を紹介した。地球化学では、元素濃度や同位体組成など、試料から様々な情報を取り出し、それらの“物質的証拠”に基づき議論を進めることが多い。したがって、いかに新しい制約条件を引き出すかは、分析法の進歩に強く依存する。例えば、スイス連邦工科大学のHallidayの研究グループは、既に次世代のICP-MSとして高分解能型MC-ICP-MSの実用化を進めている。5 m四方以上もあるこの装置では、質量分解能5000においても、分析感度の低下はほとんどない。また、検出器ごとにスリットを調整できるため、同位体ごとに質量分解能を調整できるという機能も合わせ持っている。今後の成果が期待できる装置である。

今から10年前、既にICP-MSは成熟期を迎えつつあるといわれてきた。しかし、その後もICP-MSは進歩し続け、現在なおその分析性能は向上し続けている。これまでの10年間は、アプリケーションの多様化が進んだことから、ICP-MSにとって更なる飛躍への第一歩としての10年であったともいえる。

本稿をまとめるに当たって、日ごろから数多く貴重な助言をいただいているR. W. Nesbitt博士（英国サウザンプトン大学）、木村純一博士（島根大学）、千葉百子博士（順天堂大学）、篠原厚子博士（順天堂大学）、折橋裕二博士（東京大学）、谷水雅治博士（固体地球統合フロンティア研究システム）、浅田陽一氏（東京工業大学）、飯塚 毅氏（東京工業大学）、李野修士氏（東京工業大学）に感謝致します。また、本稿を書く機会を与えてくださった田尾博明博士（産業技術総合研究所）に感謝致します。これらの研究は、文部科学省科学研究費及び行政対応特別研究による研究助成を受けて行われた。

文 献

- 1) R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray, C. E. Taylor: *Anal. Chem.*, **52**, 2283 (1980).
- 2) 川口広司, 中原武利編: “プラズマイオン源質量分析”, (1994), (学会出版センター).
- 3) K. K. Falkner, G. P. Klinkhammer, C. A. Ungerer, D. M. Christie: *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **23**, 409 (1995).
- 4) H. Niu, R. S. Houk: *Spectrochim. Acta, Part B*, **51**, 779 (1996).
- 5) 久保田正明監訳: “誘導結合プラズマ質量分析法”, (1998), (化学工業日報社); A. Montaser (Ed.): “Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, (1998), (Wiley-VCH, New York).
- 6) B. L. Sharp: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 613 (1988).
- 7) T. Hirata, R. W. Nesbitt: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2491 (1995).
- 8) I. Horn, M. Guillon, D. Günther: *Appl. Surf. Sci.*, **182**, 91 (2001).
- 9) R. S. Houk, R. K. Winge, X. Chen: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **12**, 1139 (1997).
- 10) I. Horn, R. L. Rudnick, W. F. McDonough: *Chem. Geol.*, **167**, 405 (2000).
- 11) M. Tiepolo, P. Bottazzi, M. Palenzona, R. Vannucci: *The Canad. Mineral.*, **41**, 259 (2003).
- 12) R. Feng, N. Machado, J. N. Ludden: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 3479 (1993).
- 13) B. J. Fryer, S. E. Jackson, P. Longerich: *Chem. Geol.*, **109**, 1 (1993).
- 14) 平田岳史: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **53**, 491 (2004).
- 15) D. Güther, R. Frischknecht, C. A. Heinrich, H. J. Kahlert: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 939 (1997).
- 16) M. Guillon, D. Günther: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**, 831 (2002).
- 17) S. M. Eggins, L. P. J. Kinsley, J. M. G. Shelley: *Appl. Surf. Sci.*, **129**, 278 (1998).
- 18) D. Günther, C. A. Heinrich: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 1369 (1999).
- 19) T. Hirata: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**, 204 (2002).
- 20) C. J. Allegre, G. Manhès, C. Gopel: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1445 (1995).
- 21) C. Lewis: “The Dating Game: One Man’s Search for the Age of the Earth”, (2000), (Cambridge Univ. Press, Cambridge).
- 22) A. P. Dickin: “Radiogenic Isotope Geology”, (1995), (Cambridge Univ. Press, Cambridge).
- 23) 兼岡一郎: “年代測定概論”, (1998), (東京大学出版会).
- 24) S. A. Wilde, J. W. Valley, W. H. Peck, C. M. Graham: *Nature*, **409**, 175 (2001).
- 25) 牧嶋明夫, 中村栄三: 岩鉱, **88**, 499 (1993).
- 26) B. Kober: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **96**, 63 (1986).
- 27) 日高 洋, 佐野有司: 地球化学, **31**, 1 (1997).
- 28) W. Compston, D. O. Froude, T. R. Ireland, P. D. Kinny, I. S. Williams, I. R. Williams, J. S. Myers: *Nature*, **317**, 559 (1985).
- 29) W. Compston, R. T. Pidgeon: *Nature*, **321**, 766 (1986).
- 30) R. L. Armstrong: *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A301**, 443 (1981).
- 31) P. M. Hurley, J. R. Rand: *Science*, **164**, 1229 (1969).
- 32) R. K. O’Nions, N. M. Evensen, P. J. Hamilton: *J. Geophys. Res.*, **84**, 6091 (1979).
- 33) S. Rino, T. Komiya, B. F. Windley, I. Katayama, A. Motoki, T. Hirata: *Phys. Earth Planet. Inter.*, in press.
- 34) T. Iizuka, T. Hirata: *Geochim. J.*, in press.
- 35) R. W. Nesbitt, T. Hirata, I. B. Butler, J. A. Milton: *Geostand. Newslett.*, **20**, 231 (1997).
- 36) D. Günther, A. V. Quadt, R. Wirz, H. Cousin, V. J. Dietrich: *Mikrochim. Acta*, **136**, 101 (2001).
- 37) Y. Orihashi, T. Hirata: *Geochem. J.*, **37**, 401 (2003).
- 38) A. J. Walder, P. A. Freedman: *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 571 (1992).
- 39) A. J. Walder, I. Platzner, P. A. Freedman: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 19 (1993).
- 40) A. J. Walder, N. Furuta: *Anal. Sci.*, **9**, 675 (1993).
- 41) P. J. Potts: “A Hand Book of Silicate Rock Analysis”, (1987), (Blackie, New York).
- 42) F. Adams, R. Gijbels, R. V. Grieken: “Inorganic Mass Spectrometry”, (1988), (Wiley Interscience, New York).
- 43) J. R. Laeter: “Applications of Inorganic Mass Spectrometry”, (2001), (John Wiley & Sons, New York).
- 44) A. N. Halliday, D. C. Lee, J. N. Christensen, M. Rehkäper, W. Yi, X. Luo, C. M. Hall, C. J. Ballentine, T. Petke, C. Sterling: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 919 (1998).

- 45) T. Hirata: *The Analyst*, **121**, 1407, (1996).
- 46) C. L. Maréchal, P. Telouk, F. Albarède: *Chem. Geol.*, **158**, 251 (1999).
- 47) 平田岳史: ふんせき (*Bunseki*), **2002**, 152.
- 48) J. Bigeleisen, M. G. Mayer: *J. Chem. Phys.*, **15**, 261 (1947).
- 49) J. Hoefs: “*Stable Isotope Geochemistry*”, (1996), (Springer-Verlag, Berlin).
- 50) 酒井 均, 松久幸敬: “安定同位体地球化学”, (1996), (東京大学出版会).
- 51) 上田真吾: ふんせき (*Bunseki*), **2002**, 212.
- 52) X. K. Zhu, A. Makishima, Y. Guo, N. S. Belshaw, R. K. O’Nions: *Int. J. Mass Spectrom.*, **220**, 21 (2002).
- 53) A. S. Ellis, T. M. Johnson, T. D. Bullen: *Science*, **295**, 2060 (2002).
- 54) X. K. Zhu, R. K. O’Nions, Y. Guo, N. S. Belshaw, D. Rickard: *Chem. Geol.*, **163**, 139 (2000).
- 55) S. Pichat, C. Douchet, F. Albarède: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **210**, 167 (2003).
- 56) T. Hirata: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 4439 (1997).
- 57) A. Galy, C. Pomies, J. A. Day, O. S. Pokrovsky, J. Schott: *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 115 (2003).
- 58) T. M. Johnson, T. D. Bullen, P. T. Zawislanski: *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2075 (2000).
- 59) O. Rouxel, J. Ludden, J. Carignan, L. Marin, Y. Fouquet: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 3191 (2002).
- 60) J. Baring, G. L. Arnold, A. D. Anbar: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **193**, 447 (2001).
- 61) C. Siebert, T. F. Nägler, F. von Blanckenburg, J. D. Kramers: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **211**, 159 (2003).
- 62) O. Rouxel, L. Ludden, Y. Fouquet: *Chem. Geol.*, **200**, 25 (2003).
- 63) M. Rehkämper, M. Frank, J. R. Hein, D. Porcelli, A. Halliday, J. Ingri, V. Liebetrau: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **197**, 65 (2002).
- 64) P. D. P. Taylor, R. Maeck, P. Debievre: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **121**, 111 (1992).
- 65) Belshaw, X. K. Zhu, Y. Guo, R. K. O’Nions: *Int. J. Mass Spectrom.*, **197**, 191 (2000).
- 66) T. Hirata, T. Ohno: *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 487 (2001).
- 67) B. L. Beard, C. M. Johnson, J. L. Skulan, K. H. Nealson, L. Cox, H. Sun: *Chem. Geol.*, **195**, 87 (2003).
- 68) S. Weyer, J. Schwieters: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **226**, 355 (2003).
- 69) T. Ohno, A. Shinohara, I. Kohge, M. Chiba, T. Hirata: *Anal. Sci.*, **20**, 617 (2004).
- 70) A. Stenberg, D. Malinovsky, I. Rodushkin, H. Andrén, C. Pontér, B. Öhlander, D. C. Baxter: *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 23 (2003).
- 71) B. L. Beard, C. M. Johnson, L. Cox, H. Sun, K. H. Nealson, C. Aguilar: *Science*, **285**, 1889 (1999).
- 72) X. K. Zhu, Y. Guo, R. K. O’Nions, E. D. Young, R. D. Ash: *Nature*, **412**, 311 (2001).
- 73) X. K. Zhu, R. K. O’Nions, Y. Guo, B. C. Reynolds: *Science*, **287**, 2000 (2000).
- 74) T. Walczyk, F. von Blanckenburg: *Science*, **295**, 2065 (2002).
- 75) X. K. Zhu, Guo Y., R. J. P. Williams, R. K. O’Nions, A. Matthews, N. S. Belshaw, G. W. Canters, E. C. de Waal, U. Weser, B. K. Burgess, B. Salvato: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **200**, 47 (2002).
- 76) S. L. Brantley, L. Liermann, T. D. Bullen: *Geology*, **29**, 535 (2001).
- 77) K. W. Mandernack, D. A. Bazylinski, W. C. Shanks, T. D. Bullen: *Science*, **285**, 1892 (1999).
- 78) A. D. Anbar, J. E. Roe, J. Barling, K. H. Nealson: *Science*, **288**, 126, (2000).
- 79) S. H. Kim, M. Aida, M. Nomura, R. M. Nur, Y. Fujii: *J. Ion Exchange*, **11**, 26 (2000).
- 80) C. M. Johnson, J. L. Skulan, B. L. Beard, H. Sun, K. H. Nealson, P. S. Braterman: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **195**, 141 (2002).
- 81) T. D. Bullen, A. F. White, C. W. Childs, D. V. Vivit, M. S. Schulz: *Geology*, **29**, 699 (2001).
- 82) Y. Matsuhisa, J. R. Goldsmith, R. N. Clayton: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 173 (1978).
- 83) E. D. Young, A. Galy, H. Nagahara: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 1095 (2001).
- 84) R. A. Creaser, D. A. Papanastassiou, G. J. Wasserburg: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 397 (1991).
- 85) C. L. Harper, S. B. Jacobsen: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 1131 (1996).
- 86) M. F. Horan, M. I. Smoliar, R. J. Walker: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 545 (1998).
- 87) A. N. Halliday, D. C. Lee, J. N. Christensen, A. J. Walder, P. A. Freedman, C. E. Jones, C. M. Hall, W. Yi, D. Teagle: *Int. J. Mass Spec. In Proc.*, **146/147**, 21 (1995).
- 88) D. C. Lee, A. N. Halliday: *Nature*, **378**, 771 (1995).
- 89) A. N. Halliday, M. Rehkämper, D. C. Lee, W. Yi: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **142**, 75 (1996).
- 90) A. N. Halliday, D. C. Lee, S. B. Jacobsen: “*Origin of the Earth and Moon*”, Edited by R. M. Canup, K. Righter, p. 45 (2000), (Arizona Univ. Press, Tucson).
- 91) G. Quitte, J. L. Birck, C. J. Allegre: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **184**, 83 (2000).
- 92) G. Quitte, J. L. Birck, F. Capmas, C. J. Allegre: *Geostan. Newslett.*, **26**, 149 (2002).
- 93) Q. Yin, S. B. Jacobsen, K. Yamashita, J. Bllchert-Toft, P. Télouk, F. Albarède: *Nature*, **418**, 949 (2002).

要 旨

高周波誘導結合プラズマイオン源質量分析法 (ICP-MS) は最も高感度かつ迅速な微量元素分析法の一つとなっている。また、イオン源が大気圧であることから、様々な試料導入法の適用が可能であり、溶液試料だけではなく、固体試料、気体試料中の微量元素分析にも応用されている。特にレーザーアブレーション法を用いた固体試料導入法は、レーザー技術の急速な進歩もあり、分析空間分解能や分析精度が飛躍的に向上し、地球化学試料の分析にはなくてはならない手法となっている。また、多重検出器を備えた磁場型 ICP-MS (MC-ICP-MS) の実用化により、鉄、銅、亜鉛といった原子番号の大きな元素に対しても、高精度同位体分析が可能となり、その結果、地球化学への応用が進んでいる。そこで本稿では、最近目覚ましい進歩を遂げたレーザーアブレーション法と、MC-ICP-MS を取り上げ、その動作原理と最新の分析応用例を紹介する。