

〔論文〕

## LA-ICP-MSによる石英中の微量元素分析

林 正雄\*・許 建明\*\*

Analysis of Minor Elements in Quartz Using by LA-ICP-MS

Masao HAYASHI and Jianming XU

**Abstract:** LA-ICP-MS was applied to analyze minor elements in quartz from volcanic rocks at the Unzen and the Kuju districts in Kyushu. Since the intensity of its signals varies extremely with time, an internal standard which is included with a constant amount stoichiometrically in the mineral under analysis is absolutely necessary (for example, Si in quartz). An idea of "equi-isotope concentration coefficient" was adopted. The results show that the minor elements range from several up to a few thousand ppm, and that the tetrahedral Al which substitutes Si keeps electric balances with alkaline ions of Li+Na+K.

Keywords: LA-ICP-MS, quartz, "equi-isotope-concentration coefficient".

## 1. はじめに

石英に含まれる微量化学成分については、これまで湿式化学分析法<sup>(1)</sup>・液体 ICP-MS 法<sup>(2)</sup>・放射化分析法<sup>(3)</sup>などを用いて検討されてきた。しかし、いずれも石英全体を対象とするバルク分析であり、結晶構造中に置換される成分と包有物などに含まれる不純物成分との区別が不可能であった。

本研究では、LA-ICP-MS 分析装置（誘導結合プラズマ質量分析）を用いて、石英中の微量元素の定量分析を試みた。固体を対象とする LA-ICP-MS 分析法では、アブレーションの程度によって信号強度が時間的に大幅に変化するるので、定量分析が困難であるとされてきた。しかし、石英中の Si 元素のように、化学量論的に一定量の元素が含まれる試料では、その元素を内部標準として、微量元素の含有量を定量分析することが可能である。

今回、数種の標準物質から“等同位体濃度強度係数”を求め、高精度の分析法を開発した。この手法を用いて、石英 1 粒子中の任意の数箇所を点分析することにより、結晶構造に入っている元素の含有量を測定することに成功した。

## 2. 分析試料

## 2-1 採取試料

今回の実験に用いた天然石英 8 試料は、雲仙火山地域および九重火山地域から採集・分離したものである。地層名・岩石名・採取位置は以下のとおりである。

(1) Q1981 雲仙火山野岳溶岩（両輝石黒雲母普通角閃石安山岩）。長崎県島原市南高来郡深江町（32° 44' 20" N, 130° 17' 12" E）。全岩の K-Ar 年代は (0.08 ± 0.02) Ma である<sup>(4)</sup>。

(2) Q1982 雲仙火山湯河内火砕流堆積物（角閃石安山岩～デイサイト）。長崎県島原市北有馬町（32° 41' 56" N, 130° 18' 13" E）。石英の TL 年代は (77 ± 6) ka である<sup>(5)</sup>。

\* 都市基盤デザイン工学科

\*\* 中国・湖南農業大学

(3) Q1983 雲仙火山古江火砕流堆積物(角閃石デイサイト)。長崎県島原市南高来郡深江町(32° 44' 13" N、130° 19' 02" E)。石英の TL 年代は(23±1)ka である<sup>(5)</sup>。

(4) Q1984 雲仙火山六ツ木火砕流堆積物(角閃石デイサイト)。長崎県島原市六ツ木町西(32° 47' 10" N、130° 20' 28" E)。石英の TL 年代は(4.9±0.4) ka である<sup>(5)</sup>。

(5) Q1985 雲仙火山新焼溶岩(斜方輝石黒雲母角閃石デイサイト)。長崎県島原市北千本木町西(32° 46' 55" N、130° 19' 13" E)。この試料は1792年2月に噴出した有史活動の溶岩である<sup>(6)</sup>。

(6) Q1986 雲仙火山礫石火砕流堆積物(黒雲母角閃石デイサイト)。長崎県島原市西町(32° 47' 20" N、130° 19' 20" E)。石英の TL 年代は(23±1) ka である<sup>(5)</sup>。

(7) Q690ka 玖珠層群中部層溶岩(石英含有普通角閃石黒雲母デイサイト)。大分県玖珠郡九重町宝泉寺(33° 11' 05" N、131° 10' 53" E)。全岩の K-Ar 年代は(0.69±0.08) Ma である<sup>(7)</sup>。

(8) Q1723 九重火山飯田軽石流(黒雲母普通角閃石デイサイト質火砕流)。大分県玖珠郡宝泉寺(33° 11' 11" N、131° 09' 52" E)。C-14 年代は32.3ka より古いとされている<sup>(8)</sup>。

## 2-2 石英の分離および処理方法

採集した岩石は、それぞれ約 1kg で、以下の方法によって石英を分離・精製した。

(1) 岩石と水を入れたステンレス鉢中で直径 5mm 以下に粉砕する。

(2) 自動乳鉢(日陶科学 ALM-200)に、約 200g の岩石粒子と水を入れ、約 10 分間粉砕する。

(3) 16 および 30 メッシュのフルイを用い、直径 0.5 ~ 1.0mm の粒子を回収する。

(4) 100°C 以下で乾燥させ、ハンド磁石で磁性鉱物を除去する。

(5) ピッキング法により、石英粒子を抽出する。

(6) 石英粒子をテフロン容器に入れ、ドラフトチャンバー中で、室温の 48%HF 溶液で 1 時間処理し、表面の付着物を溶解させる。この化学処理の間に、石英の表面が約 0.025mm 溶解する。

(7) ホウ酸の飽和溶液で中和したのち、HCl (1:1) 溶液で 10 分間処理する。

(8) 蒸留水で洗浄後、100°C 以下で乾燥させる。

## 3. LA-ICP-MS 分析

### 3-1 LA-ICP-MS 分析装置

分析に用いた装置は、横河アナリティカルシステムズ(株)製の ICP 質量分析装置 HP4500 型である。レーザーアブレーションシステムは、同社の LSX100 で、Nd-YAG レーザー( $\lambda=266\text{nm}$ )を装着している。出力は 0.1~4mJ で、一点固定・ラスタ・デプスプロファイルなどの分析が可能である。

図-1 に LA-ICP-MS の装置の概略を示している。石英などの固体試料は、アルゴンのプラズマ中で Nd-YAG のパルスレーザーを試料に照射することによりイオン化され、インターフェイスを通して四重極質量分析計に導入され分析が行われる。

### 3-2 ICP-MS の特長

ICP-MS 分析法は、以下のようなすぐれた特長を数多く持っている。

(1) 感度が非常に高い。ICP-AES と比べて検出下限が 3~4 桁低く、ほとんどの元素の検出下限が ppt レベルである。

(2) 多元素同時分析が可能である。全成分の定性分析が約 2 分で行える。しかも ppb レベルの元素の同定が可能である。20 成分の定量においても、試料置換時間をいれてもわずか数分程度である。

(3) スペクトル干渉が少ない。スペクトルがシャープであり、定性におけるピークの同定が容易である。

(4) 試料導入法が多様である。液体はもちろんのこと、ICP-AES (Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) や AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) で用いられている導入法に加え、固体を直接分析できる。

(5) 同位体測定ができる。同位体希釈法という正確度の高い分析に使用でき、安定同位体をトレーサとして利用できる。

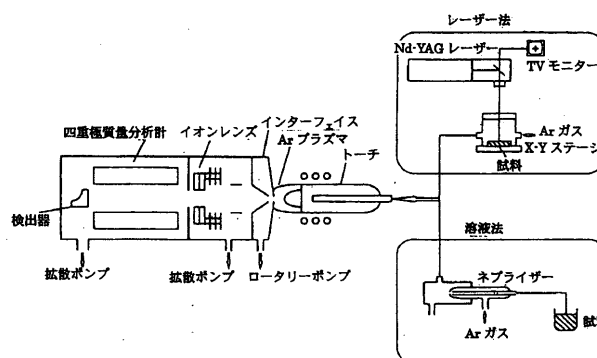


Fig. 1 Block diagram of LA-ICP-MS

Table 1. List of standard materials for determining "equi-isotope concentration coefficient"

	M3	M5	M6	M8	M11	M12	GT1	GT2	BCR126A	SRM76a	SRM78a	SRM610	SRM612
	Jadeite	K-Feldspar	Fayalite	Wollastonite	Forsterite	Enstatite	Glass	Glass	Glass	Glass	Glass	Glass	Glass
Li <sub>2</sub> O(%)									0.495	0.042	0.12		
Na <sub>2</sub> O(%)	15.10	7.07				0.10	18.8	0.08	3.58	0.07	0.078	14.0	14.0
MgO(%)	0.10			0.15	50.83	34.75	5.40	5.40	0.512	0.52	0.70	2.0	2.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	25.10	20.44				2.60	0.02	0.02	0.128	38.70	71.70	72.0	72.0
SiO <sub>2</sub> (%)	59.40	65.11	29.49	50.94	39.85	55.53	66.3	66.1	57.80	54.90	19.40	12.0	12.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)										0.12	1.30	461.0	64.0
K <sub>2</sub> O(%)		5.62					0.05	19.0	10.00	1.33	1.22	437.0	50.1
CaO(%)		0.98		48.00	0.09	0.46	9.10	9.20	1.033	0.22	0.11	485.0	39.6
TiO <sub>2</sub> (%)					0.07	0.14				2.03	3.22	458.0	51.0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)						0.44						458.7	38.8
MnO(%)				0.09	0.14	0.14						515.5	78.4
FeO(%)	0.13	0.13	70.51	0.11	8.77	5.56						41.0	41.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)							0.01	0.01	0.0055	1.60	1.20	426.0	38.57
NiO(%)						0.10						457.2	37.79
ZnO(%)						0.10			1.020			461.5	37.38
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)								0.01					
SrO(%)									0.29	0.037	0.25		
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)									0.29				
BaO(%)									1.036				
PbO(%)									23.98				

Table 2. Minor elements in quartz (ppm) determined using LA-ICP-MS.

Data	Q1981 Nodake					Q1982 Yugauchi					Q1983 Furue					Q1984 Mutsugi				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Li	18	18	23	28	20	28	18	16	16	38	22	18	27	19	20	18	28	12	22	22
Na	3	3	11	16	3	34	1	2	1	4	29	42	6	3	120	24	21	10	10	10
K	29	23	1	8	31	9	0	90	34	1	91	9	8	10	5	15	1	1	1	1
B	1	1	1	1	8	1	6	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mg	49	5	16	20	54	89	9	79	4	21	41	55	30	4	43	7	9	5	9	5
Ca	188	191	185	178	870	750	789	801	802	704	814	906	180	172	184	183	174	165	165	165
Mn	10	2	29	8	0	5	0	3	8	5	2	1	4	1	1	2	1	1	1	1
As	1	1	2	7	63	4	0	58	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cu	10	2	1	1	12	14	36	39	1	1	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al	105	225	81	99	189	150	201	199	88	175	228	112	74	64	82	81	64	199	199	199
Ti	162	124	141	114	208	113	198	210	90	177	220	107	103	89	100	161	57	109	109	109
Fe	162	15	2351	322	311	336	319	291	752	149	56	71	170	14	1	62	15	10	10	10
Ge	13	1	48	54	122	54	120	131	1	1	11	1	1	7	1	7	1	7	1	7
P	31	1	38	1	0	58	1	53	135	1	11	5	11	20	22	17	1	6	6	6
S	1	309	421	89	0	173	1916	0	66	1	1	61	42	69	55	1	13	15	15	15

Data	Q1985 Shinyake				Q1986 Kureishi baru				Q690 kusu				Q1723 Handa				
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	5
Li	18	22	21	25	21	22	22	17	10	15	15	18	8	8	9	20	1
Na	22	47	26	948	8	93	22	14	24	8	82	95	3	1	2	22	29
K	1	1	5	42	8	11	4	1	2	8	18	51	89	90	86	1	4
B	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3
Mg	25	17	7	28	139	10	7	149	8	25	295	148	88	90	87	10	34
Ca	160	807	158	784	585	452	161	156	182	180	934	861	1260	942	894	164	157
Mn	1	6	1	1	2	1	1	5	1	4	3	7	4	3	1	2	1
As	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cu	1	10	1	1	1	1	1	17	1	2	2	6	2	1	1	1	52
Al	130	115	65	193	166	85	101	91	43	46	89	142	82	206	384	89	220
Ti	167	114	197	120	99	93	83	105	41	65	108	167	80	379	212	169	203
Fe	1	38	26	41	80	245	212	195	1	81	105	94	76	33	132	249	156
Ge	2	1	1	2	7	1	14	1	9	1	8	12	8	1	1	52	186
P	8	9	12	28	1	14	6	9	10	27	1	34	21	7	8	23	167
S	2	1	13	82	1	82	126	48	1	62	1	129	78	90	575	501	482

### 3-3 器機の長期安定性

機器は雰囲気の変化や機器自体の変化により、強度が経時的に変化する。そこで、機器を長時間連続で使用した時の装置の測定精度の安定性を調べた。その方法は、1時間ごとに標準試料を測定し、Si に対する各元素の強度比の時間変化を調べたものである。各元素の強度比の相対誤差は、Na で 6.1%、Al で 3.0%、K で 14%、Ca で 4.5% であった。

### 3-4 器機の短期間安定性

LA-ICP-MS 分析法では、幾つかの試料を短期間の間に測定して、試料間の強度比を基に濃度を決定する。測定試料間の強度比が測定中に安定している必要があるため、1測定時間である約 1 時間の安定性について検討を行った。各元素の相対誤差は、Na で 2.7%、Al で 2.3%、K で 6.0%、Ca で 3.4% であり、長時間の安定性に比べやや精度が向上する。この結果、内部標準法を用いる場合には、器機の安定性精度としては十分と判断した。

### 3-5 実験条件

種々の予備実験から、LA-ICP-MS 分析法の実験条件を以下のように設定した。

(1) 分析パターン	デプス・プロファイル
(2) Z 深さ	0.01 mm
(3) 速度	0.001 mm/min
(4) エネルギーレベル	3.5 mJ
(5) 周波数	20 Hz
(6) パワー	1300 W
(7) Ar キャリアガス流量	1.23 l/min

## 4. データ解析法

### 4-1 “等同位体濃度強度係数”

“等同位体濃度強度係数”は、全元素の信号強度が全濃度範囲において比例すると仮定したとき、2種類の同位体元素が等量含まれている仮想的な試料における信号強度比と定義される。

固体物質を直接分析する LA-ICP-MS 法は、信号強度の時間変化が激しいので、化学量論的に一定量含まれる元素あるいは同位体（本論では石英中の<sup>29</sup>Si）を内部標準として用いる必要がある。そのうえ、元素濃度が既知である標準物質を数種類用意し、元素間の“等同位体濃度強度係数”をあらかじめ求めておくことが不可欠である。

実際には、“等同位体濃度強度係数 ( $k$ )”は、表-1の標準試料中の標準元素の重量濃度 ( $Wst$ ) と  $k$  を求める元素の重量濃度 ( $Wsa$ )、標準同位体元素の存在比 ( $Ast$ )、 $k$  を求める同位体元素の存在比 ( $Asa$ )、標準同位体元素の信号強度 ( $Ist$ )、 $k$  を求める同位体元素の信号強度 ( $Isa$ )

から求められる。

$$K = \frac{Wst}{Wsa} \times \frac{Ast}{Asa} \times \frac{Isa}{Ist}$$

本実験で得られた“等同位体濃度強度係数”は、石英中の<sup>29</sup>Si を標準同位体元素として、<sup>7</sup>Li=10.06、<sup>23</sup>Na=7.382、<sup>24</sup>Mg=2.403、<sup>27</sup>Al=4.471、<sup>39</sup>K=6.759、<sup>44</sup>Ca=4.372、<sup>47</sup>Ti=2.842、<sup>55</sup>Mn=2.692、<sup>57</sup>Fe=2.201、<sup>60</sup>Ni=1.488、<sup>232</sup>Th=0.3997、<sup>238</sup>U=0.5640 である。

### 4-2 “濃度変換係数”

各元素の含有量 ( $C$ ) は、“等同位体濃度強度係数 ( $k$ )”、標準同位体元素の信号強度 ( $Ist$ )、濃度を求める同位体元素の信号強度 ( $Isa$ )、分析試料中の標準元素の濃度 ( $Wst$ )、分析対象の同位体元素の存在比 ( $Asa$ ) から次式によって求められる。ただし、 $Wst$  と  $C$  は同一単位とする。(2) 式の係数 ( $k$ ) を“濃度変換係数”と定義する。

$$C = k \times \frac{Isa}{Ist} = \frac{Wst}{K} \times \frac{Ast}{Asa} \times \frac{Isa}{Ist}$$

したがって、濃度変換係数 ( $k$ ) が分かると、強度比からただちに重量濃度が求まる。

## 5. 分析結果および考察

### 5-1 分析結果

LA-ICP-MS の分析結果を表-2に示している。火山岩石英中の微量元素の含有量は、Li=1~38 ppm、Na=0~948 ppm、K=0~124 ppm、B=0~8 ppm、Mg=4~295 ppm、Ca=156~1260 ppm、Mn=0~29 ppm、As=0~63 ppm、Cu=1~52 ppm、Al=43~384 ppm、Ti=57~379 ppm、Fe=1~2351 ppm、Ge=1~186 ppm、P=0~167 ppm、S=0~1916 ppm である。

各測点間で、濃度がほぼ類似している Li、B、Al などは石英の結晶構造中に取り込まれていると考えられる。一方、Fe や S のように、濃度のばらつきが大きい元素は、極端に濃度が高い場合には不純物を捕捉している可能性がある。したがって、これらの元素類については、低濃度の集中する値を採用した。

## 5-2. 置換イオン

図-2は、シリコン100万原子に対する四面体置換Alイオン数を横軸に、縦軸にアルカリイオン数をプロットしたものである。同図には、既報値のデータ<sup>(2)</sup>も含めている。Al:Li+NaあるいはAl:Li+Na+Kは、ほぼ1:1の比例関係を示し、電荷のバランスをとっていると考えられる。

石英構造中のSiの一部は、AlとともにLiで交代されていることが指摘されている<sup>(9)</sup>。スイスアルプスからの石英のAlの原子数比はNa+K+Liと同じである<sup>(10)</sup>。珪化岩からの石英中のLi, NaとKの合計は、Alよりも少ないので、かなりの量の水素が推定される<sup>(11)</sup>。中国地方の蠟石鉱床産石英の微量元素について、LAM-ICP-MS法およびEPMA法で分析した結果によると、LiとAlの含有量が産状に大きく依存し、珪化岩中の石英は最高1.6%ものAlを含んでいる<sup>(2)</sup>。

今回の分析データからは、Al:Li, Al:Li+Na, Al:Li+Na+Kの中で、いずれが電荷をバランスしているのか明確に判別できない。しかし、四面体を置換したAlイオンとアルカリが直線性を示す事実は、今回のLA-ICP-MS分析法による分析値の精度がよいことをも同時に証明している。さらに、今回分析を行った石英中の微量元素の中で、Al・Ge・Tiの含有量とガンマ線を人工照射したESR信号とが高い相関を示した<sup>(12)</sup>。これらの事実は、今回のLA-ICP-MS分析法の妥当性を指示している。

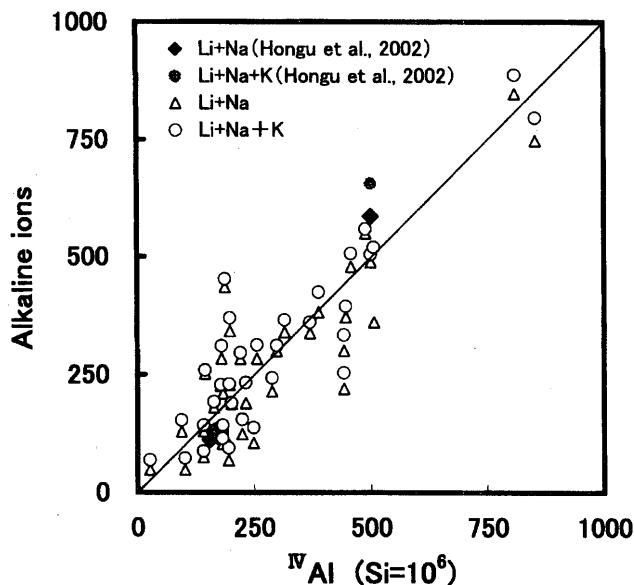


Fig. 2. Number of alkaline ions and Al in quartz.

## 6. まとめ

LA-ICP-MS分析法により固体試料の分析法を確立し、雲仙火山岩類・九重火山岩類から分離した石英に含まれる微量元素について、LA-ICP-MSを用いて分析した結果、以下のことが明らかになった。

(1) LA-ICP-MS分析法では、アブレーションの程度によって、信号強度が著しく変動するので、化学量論的に一定量含まれる元素(石英中のSi)を内部標準として使用する必要がある。

(2) 標準物質について測定された信号強度比が全濃度範囲において比例すると仮定した“等同位体濃度強度係数”を用いて、定量分析法を確立した。

(3) 火山岩石英中には、Alが約100 ppm, Liが10~30 ppm, Naが30~30 ppm, Kが30~30 ppm, Caが150~800 ppm含まれていることが明らかになった。

(4) 石英中のSiを置換したAlイオンとアルカリイオン(Li+Na+K)が、1:1の比例関係を示し、電荷のバランスをとっていることが分かった。

(5) 石英中のAl・Ti・Geの含有量とESR信号強度との間に強い相関性があり、今回分析値の妥当性が証明された。

## 引用文献

- (1) Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1963) Rock-Forming Minerals. IV Framework Silicates. 179-230. Longmans (London).
- (2) Hong, H., (2002) High Al contents in quartz and hydrothermal alteration of the 'Roseki' deposits in the Mitsuishi district, Southwest Japan. *Jour. Mineral and Petrol. Sci.*, 97, 168-176.
- (3) Hashimoto, T., Hayashi, Y., Koyanagi, A., Yokosaka, K. and Kimura, K. (1986a) Red and blue colouration of thermoluminescence from natural quartz sand. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 11, 229-235.
- (4) Watanabe, K., Hoshizumi, H. and Itaya, T. (1993) K-Ar ages of Unzen volcano in Kyushu, Japan-with some aspects of geology of Mayu-yama-. *Mem. Fac. Educ. Kumamoto Univ.*, 42, 35-41.
- (5) 島雄隆・高島勲・渡辺公一郎・井沢英二 (1999) 火山岩類の熱ルミネセンス年代測定の精度検証. *岩鉱*, 94, 109-119.

- (6) 渡辺一徳・星住英夫(1995) 雲仙火山地質図. 地質調査所.
- (7) 宇都浩三・須藤茂 (1985) 豊肥地熱地域の火山岩の K-Ar 年代. 地調報告, 264, 65-83.
- (8) 松本征夫・林正雄・山崎達雄 (1970) 九重火山飯田軽石流の<sup>14</sup>C年代. 地球科学, 24, 190-191.
- (9) Smith, J. V. and Steele, I. M. (1984) Chemical substitution in silica polymorphs. Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte, 3, 137-144.
- (10) Perkins, W. T., Pearce, N. J. G. and Jeffries, T. E. (1992) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: A new technique for the determination of trace and ultra-trace elements in silicates. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 475-482.
- (11) Bambauer, H. U. (1961) Spurenelementgehalte und  $\gamma$ -Farbzentren in Quartz aus Zerrklueften der Schweizer Alpen. Schweiz. Mineralogische und Petrologische Mitteilungen, 41, 335-369.
- (12) 進野勇・許建明・磯部幸 (2003) 二酸化ケイ素試薬の ESR シグナルを用いた中レベルの線量測定. 岩石鉱物科学, 32, 211-218.