

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13905

研究課題名(和文) LIBS-ICPMSタンデムシステムを用いた固体地質試料の多元素同時定量法の開発

研究課題名(英文) Development of analytical method for quantitative determination of multi-elements in geological samples by LIBS-ICPMS tandem system

研究代表者

石川 晃 (Ishikawa, Akira)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：20524507

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では固体未知試料の元素組成を迅速に得る方法として、レーザー誘起ブレイクダウン分光分析法(LIBS)とレーザーアブレーションICP質量分析法(LA-ICPMS)を組み合わせたタンデムシステムを用い、様々な地質試料中の主要-微量-揮発性元素を同時定量する分析手法開発を試みた。本実験の結果、現有のシステムでは(1)粉末を加圧成形した試料のアブレーション、(2)H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>濃度の同時分析は困難であることが判明したが、(3)ガラス化した試料の主要-微量元素濃度を迅速に測定する手法に対しては有用性が高いことがわかり、変成岩、蛇紋岩、各種堆積岩などを対象とした地球化学的研究へ応用を進めている。

研究成果の概要(英文)：Simultaneous laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and laser-ablation ICP mass spectrometry (LA-ICPMS) measurements were attempted to develop a simple analytical method for quantitative determination of whole-rock major, trace and volatile element concentration in geological materials. The method is potentially useful for rapid but quantitative evaluation of whole-rock compositions by multi-spot analyses on pressed powder pellets or cross-sections of rocks comprised of variable mixture of hydrous silicate, carbonate and phosphate minerals. However, present study revealed that simultaneous measurements of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and other elements in heterogeneous samples were difficult to perform on pressed powder pellets or cross-sections with the use of 213nm Nd:YAG laser and single channel detector. Whereas, the LIBS-ICPMS tandem system can be applied for rapid determinations of major, minor and trace element concentrations in the fused-glass beads (rock powder + lithium tetraborate).

研究分野：固体地球化学

キーワード：LIBS ICPMS 主要元素 微量元素 揮発性元素

### 1. 研究開始当初の背景

分析前処理技術や測定機器性能の進歩に伴い、物質科学的研究における地球化学的解析の役割は年々高まっている。とりわけ、誘導結合プラズマ分析装置(ICPMS)の普及と感度・安定性の向上は、微量元素分析をごく一般的なものとし、地質学、岩石学、鉱物学などの固体地球科学分野の研究手法に大きな変革をもたらした。一方、天然岩石試料を構成する主要元素や特に揮発性元素の定量分析には、それぞれ異なる試料前処理法・測定法が必要となり(図1) 未知試料の全岩化学組成(主要+微量+揮発性元素)を各研究者が大量に取得することは未だ困難な状況にある。

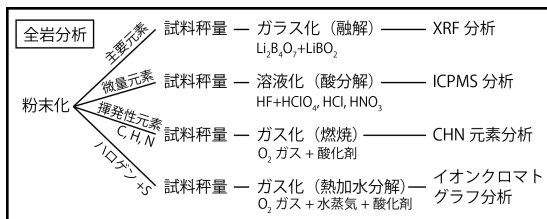


図1. 典型的な全岩化学組成分析のフローチャート

### 2. 研究の目的

本研究では固体未知試料の元素組成を迅速に得る方法として、惑星探査への応用が急速に進んでいるレーザー誘起ブレイクダウン分光分析法(LIBS)と地球化学分野で既に汎用的なレーザーアブレーション ICP 質量分析法(LA-ICPMS)を組み合わせたタンデムシステムを用い、様々な地質試料中の主要-微量元素を揮発性元素と同時定量する分析手法開発を試みる(図2)。

測定物質へのパルスレーザー照射により生成するプラズマを分光分析する LIBS は、微量金属元素の検出限界は ICPMS に劣るが、一般的な ICPMS 分析や蛍光 X 線(XRF)分析では測定不可能あるいは難しい軽元素や揮発性元素が検出できるため、ICPMS と相補的關係にある分析法といえる。ただし LIBS の定量分析は黎明期にあり、地質試料に対する定量正確度や検出限界の報告例は特定の実験条件に限られる。そこで本研究では、代表的な標準ガラス、鉱物、岩石試料を対象に主要元素と揮発性元素に関する LIBS と LA-ICPMS の最適分析条件と定量可能性を元素毎に調べる。さらには、含水珪酸塩鉱物や炭酸塩鉱物を様々な割合で含む堆積岩試料の多元素同時定量分析に応用することで、現時点における LIBS-ICPMS タンデムシステムの実用性を評価する。

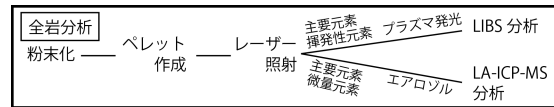


図2. LIBS と LA-ICPMS タンデムシステムによる全岩化学組成分析のフローチャート

### 3. 研究の方法

本研究では、東京大学駒場キャンパスに設置されている LIBS 装置 (Applied Spectra 社 J200) およびファラデー検出器を備えた磁場型 ICPMS 分析装置 (Thermo Scientific 社 Element XR) を用いた。駒場設置の J200 は、Nd:YAG 固体レーザー、試料セル(ガス流量調整器つき) ツェルニ・ターナー型分光器、ICCD 検出器から構成されている(図3)。多くの LIBS 分析アプリケーションでは、高いシグナルを得る目的で波長 1024nm の基本波が広く用いられている一方、本研究ではアブレーション時の熱影響を極力抑制し、ICPMS による微量元素分析に適う条件が必須なため、波長 213nm の第 5 高調波を用いた。また、試料セルには He ガスを 1.0 L/min で流した条件に絞って実験を行なった。一方で全岩濃度定量分析が目的であるため、アブレーション領域や形状について制限は与えていない。

分析条件の最適化や定量確度の評価は、標準岩石試料(粉末及び岩片)、先行研究により高精度データが既得されている各種無水珪酸塩鉱物(ざくろ石、単斜輝石、斜方輝石)や珪酸塩ガラス試料、合成実験により微量元素(白金族元素、Re、Cr、Mo、W、Cu、Co、Ge)が均質に注入された Fe-Ni 合金試料を対象に、(1)LA-ICP-MS による主要元素-微量元素同時定量分析及び、(2)LIBS スペクトルの採取について独立した実験を行った。これらの実験結果から、ICP-MS による主要-微量元素の定量と LIBS による H<sub>2</sub>O や CO<sub>2</sub> 濃度の定量を同時に行える分析手法を探索した。

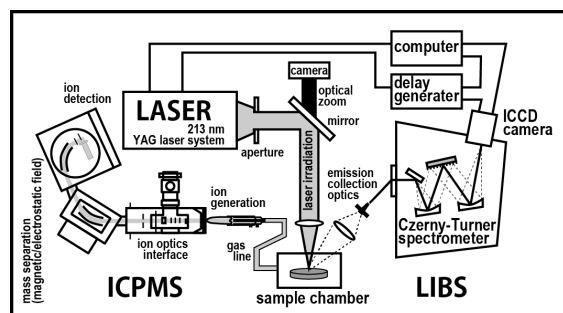


図3. 本研究で用いる LIBS-ICPMS タンデムシステムの概念図 (Latkoczy, C. and Ghislain, 2006 を改変)。

#### 4. 研究成果

##### (1) LA-ICP-MS による主要元素-微量元素同時定量分析

Element XR ICPMS による主要元素-微量元素同時定量分析では、基本的な機器セッティング、モニターする質量数、データリダクション方法は Kimura and Chang (2012) を踏襲した。無水珪酸塩ガラス / 鉱物試料に関しては、標準ガラス試料 (NIST612 もしくは BCR-2a) のシングルスポットアブレーション分析より濃度-信号強度の関係を導き、未知試料から得られた信号強度に適用すると同時に、分析元素全重量を 100% に規格化することで、内標準元素を用いることなく良好なデータが得られることを確認した。

一方、当初予定していた粉末ペレット試料を用いた全岩組成分析に関しては、フルエンスを下げてアブレーションする必要があり、十分な強度の LIBS スペクトルが得られないと判断されたため、代わりに薄片岩石試料を対象に全岩化学組成定量分析を行う手法を探索した。その結果、比較的細粒な玄武岩標準試料 (JB-2) においては 0.5x0.5mm 領域のマルチスポットアブレーションにより < 20% の誤差で主要 - 微量元素の定量分析が可能であることがわかった。

また、Fe-Ni 合金標準試料と既知の鉄隕石試料の分析を行なった結果、不均質性を考慮したマルチスポットアブレーションにおいても、両者の間で整合性が取れた結果が得られなかったため、現在溶液法による再分析を進めている。

##### (2) LIBS による揮発性元素スペクトル

揮発性元素に関しては、H<sub>2</sub>O や CO<sub>2</sub> 濃度が先行研究により報告されている珪酸塩ガラス試料 (Shimizu et al., 2017) を利用して、各元素の検出に最適なセッティングを探索した。その結果、水素 (H) に関してはマトリックス元素の影響が少ない 656 nm 付近のピークをモニターすることにより、最適な分析条件が得られたが、炭素 (C) に関しては多元素の妨害によりピーク検出自体が困難であることが判明した。従って、現有の検出系では H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 同時分析は困難と判断し、炭酸塩鉱物を含む薄片岩石試料のマルチスポット定量分析は断念した。

そこで代替として、珪酸塩-炭酸塩-リン酸塩鉱物を様々な程度に含む岩石試料に応用可能な主要-微量元素濃度の簡易迅速分析手法の立ち上げに着手した。前年度に実施した実

験から、粉末を加圧成形した試料のアブレーションは難しいことが判明していたため、ガラスビードサンプラーを設備品として導入し、四ホウ酸リチウムにより 10 倍に希釈されたガラスビードを利用する手法を採用した。(i) 蛍光 X 線分析による主要元素測定の後、希硝酸に溶解させて四重極 ICP 質量分析計 (Agilent 7500) により微量元素を測定する手法、(ii) 希硝酸溶解後、高分解能 ICP 質量分析計 (Element XR) により主要-微量元素を測定する手法、(iii) ビードを直接アブレーションすることにより、LIBS による Li/Ca 比測定と同時に LA-ICPMS により微量元素を測定する手法、の 3 つの分析プロトコルを立ち上げ、変玄武岩、花崗岩、蛇紋岩、チャート、砂岩、炭酸塩岩、リン酸塩岩の地球化学的研究への応用を順次進めている。

#### 引用文献

- Latkoczy, C. and Ghislain T. (2006) *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 1152-1160.  
Kimura, J.-I. and Chang, Q. (2012) *J. Anal. At. Spectrom.*, 27, 1549-1559.  
Shimizu et al. (2017) *Geochemical Journal*, 51, 299-313.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- Ishikawa, A., Suzuki, K., Collerson, K.D., Liu, J., Pearson, D.G., Komiya, T. Rhenium-osmium isotopes and highly siderophile elements in ultramafic rocks from the Eoarchean Saglek Block, northern Labrador, Canada: implications for Archean mantle evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 査読有, 216, 286-311, 2017.  
Komiya, T., Yamamoto, S., Aoki, S., Koshida, K., Shimojo, M., Sawaki, Y., Aoki, K., Sakata, S., Yokoyama, T.D., Maki, K., Ishikawa, A., Hirata, T., Collerson, K.D. A prolonged granitoid formation in Saglek Block, Labrador: zonal growth and crustal reworking of continental crust in the Eoarchean. *Geoscience Frontiers*, 査読有, 8, 355-385, 2017.  
Hanyu, T., Tejada, M.L.G., Shimizu, K., Ishizuka, O., Fujii, T., Kimura, J.-I., Chang, Q., Senda, R., Miyazaki, T., Hirahara, Y., Vaghalov, B.S., Goto, K.T., Ishikawa, A. Collision-induced post-plateau volcanism: evidence from a seamount on Ontong Java Plateau. *Lithos*, 査読有, 294-295, 87-96,

2017.

Akizawa, N., Miyake, A., Ishikawa, A., Tamura, A., Terada, Y., Uesugi, K., Takeuchi, A., Arai S., Tanaka, C., Igami, Y., Suzuki, K., Kogiso, T. Metasomatic PGE mobilization by carbonatitic melt in the mantle: Evidence from sub- $\mu\text{m}$ -scale sulfide-carbonaceous glass inclusion in Tahitian harzburgite xenolith. *Chemical Geology*, 査読有, 475, 87-104, 2017.

Koshida, K., Ishikawa, A., Iwamori, H., Komiya, T. Petrology and geochemistry of mafic rocks in the Acasta Gneiss Complex: implications for the oldest mafic rocks and their origin. *Precambrian Research*, 査読有, 283, 190-207, 2016.

Liu, J.G., Touboul, M., Ishikawa, A., Walker, R.J., Pearson, D.G. Widespread tungsten isotope anomalies and W mobility in crustal and mantle rocks of the Eoarchean Saglek Block, northern Labrador, Canada: implications for early Earth processes and W recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 査読有, 448, 13-23, 2016.

Riches, A.J.V., Ickert, R.B., Pearson, D.G., Stern, R.A., Jackson, S.E., Ishikawa, A., Kjarsgaard, B.A., Gurney, J.J. In situ oxygen-isotope, major-, and trace-element constraints on the metasomatic modification and crustal origin of a diamondiferous eclogite from Roberts Victor, Kaapvaal Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 査読有, 174, 345-359, 2016.

Shimojo, M., Yamamoto, S., Sakata, S., Yokoyama, T.D., Maki, K., Sawaki, Y., Ishikawa, A., Aoki, K., Aoki, S., Koshida, K., Tashiro, T., Hirata, T., Collerson, K.D., Komiya, T. Occurrence and geochronology of the Eoarchean, similar to 3.9 Ga, Iqaluk Gneiss in the Saglek Block, northern Labrador, Canada: evidence for the oldest supracrustal rocks in the world. *Precambrian Research*, 査読有, 278, 218-243, 2016.

[学会発表](計14件)

Sato, H., Ishikawa, A., Ferrière, L., Morgan, J.V., Gulick, S.P.S. and IODP-ICDP Expedition 364 Scientists. Highly siderophile elements and Os isotope signatures in the K-Pg transition of the Chicxulub peak-ring rocks. American Geophysical Union Fall Meeting P33D-2904 2017年12月11日-12月15日, ニューオーリンズ, アメリカ.

Ishikawa, A., Akizawa, N., Kogiso, T., Suzuki, K. Re-Os and highly siderophile element systematics of peridotite xenoliths from Hawaii. *Goldschmidt Abstracts*, 2017, 1788. 2017年8月13日-8月18日, パリ, フランス.

Tokeshi, S., Ishikawa, A., Suzuki, K.

Determination of highly siderophile element concentrations and  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  ratio for ferromanganese nodule reference materials. *Goldschmidt Abstracts*, 2017, 3952. 2017年8月13日-8月18日, パリ, フランス.

Sato, H., Nozaki, T., Ishikawa, A., Onoue, T., Kimura, J.-I., Chang, Q. Suzuki, K. Osmium isotope and PGE signatures of the deep-sea deposits from Japan: implications for the Late Triassic impact event. *Goldschmidt Abstracts*, 2017, 3514. 2017年8月13日-8月18日, パリ, フランス.

Goto, K.T., Hein, J.R., Shimoda, G., Aoki, S., Ishikawa, A., Suzuki, K., Gordon, G.W., Anbar, A.D. Molybdenum isotopes in modern marine hydrothermal Fe/Mn deposits: implications for Archean and Paleoproterozoic Mo cycles. *American Geophysical Union Fall Meeting*, V13E-2895, 2016年12月12日-12月16日, サンフランシスコ, アメリカ.

Ishikawa, A., Senda, R., Suzuki, K., Tani, K., Ishii, T. Re-Os isotope and highly siderophile element constraints on the origin of ancient depleted domains in the modern convecting mantle. *Goldschmidt Abstracts*, 2016, 1276. 2016年6月26日-7月1日, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).

Komiya, T., Aoki, S., Koshida, K., Tashiro, T., Yamamoto, T., Ishikawa, A., Ishida, A., Hori, M., Igisu, M., Sano, Y. The Nulliak supracrustal rocks, Labrador, Canada: their occurrence, age, and the oldest evidence for life. *Goldschmidt Abstracts*, 2016, 1576. 2016年6月26日-7月1日, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).

Koshida, K., Ishikawa, A., Suzuki, K., Komiya, T. Re-Os constraints on the formation age of Acasta mafic rocks. *Goldschmidt Abstracts*, 2016, 1593. 2016年6月26日-7月1日, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).

Senda, R., Ishikawa, A., Hanyu, T., Kawabata, H., Takahashi, T., Suzuki, K. PGE signature of an EM-1 mantle source, evidence from Pitcairn basalts. *Goldschmidt Abstracts*, 2016, 2800. 2016年6月26日-7月1日, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).

石川 晃, 小宮 剛, 鈴木勝彦, Kenneth D. Collerson, Jingao Liu, D. Graham Pearson 強親鉄性元素に枯渇した太古代マントルとその意義, 日本地球化学会第64回年会, 2017年9月13日-15日, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都・目黒区).

石川 晃, 鈴木勝彦, 小木曾 哲, 秋澤紀克, Highly siderophile elements in Hawaiian xenoliths: implications for the origin of low  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  signatures in oceanic mantle. 日本地球惑星科学連合連合大会 2017年大会 2017年5月20日-25日, 幕

張メッセ(千葉県・千葉市).  
石川 晃, 鈴木勝彦, 小木曾 哲, 秋澤紀克,  
海洋島マントル捕獲岩の強親鉄性元素組成  
から探る核-マントル相互作用, 日本地球化  
学会第 63 回年会, 2016 年 9 月 14 日-16  
日, 大阪市立大学杉本キャンパス(大阪府・  
大阪市).

石川 晃, 宇都宮 敦, 越田 湊子, Maria  
Luisa Tejada, 小宮 剛, 鈴木勝彦, 佐野貴  
司 オントングジャワ海台玄武岩の強親鉄性元  
素多様性 日本地球惑星科学連合連合大会  
2016 年大会 2016 年 5 月 22 日-26 日, 幕張  
メッセ(千葉県・千葉市).

羽生 毅, Maria Luisa Tejada, 清水健二, 石  
塚 治, 木村純一, 常 青, 仙田量子, 宮崎  
隆, 後藤孝介, 石川 晃 A seamount on top  
of Ontong Java Plateau was created by  
remelting of plateau lithosphere by plate  
flexure 日本地球惑星科学連合連合大会  
2016 年大会 2016 年 5 月 22 日-26 日, 幕張  
メッセ(千葉県・千葉市).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石川 晃 (ISHIKAWA, Akira)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号: 20524507

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

木村 純一 (KIMURA, Junichi)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球内  
部物質循環研究分野・分野長代理

研究者番号: 30241730

平田 岳史 (HIRATA, Takafumi)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号: 10251612

佐野 貴司 (SANNO, Takashi)

独立行政法人国立科学博物館・地学研究部・

研究グループ長

研究者番号: 40329579

清水 健二 (SHIMIZU, Kenji)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知コ  
ア研究所・技術研究員

KONSTANTIN, Litasov

ロシア科学アカデミー・シベリア支部ソボレ  
フ地質学鉱物学研究所・教授

SHARYGIN, Igor S.

ロシア科学アカデミー・シベリア支部ソボレ  
フ地質学鉱物学研究所・研究員