

総説

安定同位体利用技術

二次元高分解能二次イオン質量分析計 (NanoSIMS) を用いた 鉛とストロンチウム同位体測定

佐野有司

Reprinted from
RADIOISOTOPES, Vol.57, No.9
September 2008



Japan Radioisotope Association

<http://www.jrias.or.jp/>

総 説



安定同位体利用技術

二次元高分解能二次イオン質量分析計 (NanoSIMS) を用いた鉛とストロンチウム同位体測定

佐野有司

東京大学海洋研究所 先端海洋システム研究センター
164-8639 東京都中野区南台 1-15-1

二次元高分解能二次イオン質量分析計 (NanoSIMS NS50) を用いた約 $5 \mu\text{m}$ の空間分解能での鉛とストロンチウムの同位体測定法を開発した。これらの元素には ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{87}Sr 等の放射性起源の核種が存在するので、天然における同位体比の変動が大きい。そのため空間分解能を上げても、測定誤差の範囲を超えた有意な同位体比の変動が見られた。モナザイトのウラン-鉛年代測定では、約 4 nA の酸素一次イオンビームを照射し、二次イオンを引き出して Mattauch-Herzog 型のイオン光学を持つシステムで質量分析した。イオン・カウンティングの多重検出器で $^{140}\text{Ce}^+$, $^{204}\text{Pb}^+$, $^{206}\text{Pb}^+$, $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$, $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2^+$ を同時に検出できるように配置した。試料の $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比は年代既知の中央マダガスカル産の標準試料の $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比と比較することで求めた。一方 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比は一つの検出器により磁場スキャンで分析した。台湾で採取した砂岩から分離した 44 個のモナザイトの ^{238}U - ^{206}Pb 年代と ^{207}Pb - ^{206}Pb 年代を測定し、電子線マイクロプローブ法により求められた U-Th-Pb 化学年代と比較した。その結果、十分な一致が得られた。次に NanoSIMS により天然の炭酸カルシウム中のストロンチウム同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) を分析した。多重検出器は $^{43}\text{Ca}^+$, $^{80}\text{Ca}_2^+$, $^{86}\text{Sr}^+$, $^{87}\text{Sr}^+$ を同時に検出するように配置した。次に第 4 番検出器が $^{85}\text{Rb}^+$, $^{86}\text{Sr}^+$, $^{87}\text{Sr}^+$ を順番に、一方第 4b 検出器が同時に $^{86}\text{Sr}^+$, $^{87}\text{Sr}^+$, $^{88}\text{Sr}^+$ を検出するように磁場スキャンを行った。Ca ダイマー, ^{87}Rb , $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比より見積もったマスバイアスなどの一連の補正を行った。標準試料 JCP-1 の繰り返し測定の結果, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は 0.3% の精度と確度で分析できた。この手法を淀川で採取されたアユの耳石に応用した。耳石の中心部のコアは高い同位体比, 外辺のリムは低い同位体比となり, 湖で生まれ, 川を下り海で育ち, 川を遡上中に捕獲されたアユの生態に沿った同位体比の変動が得られた。

Key Words : lead, strontium, stable isotope, secondary ion mass spectrometer, high lateral resolution, monazite, otolith

1. はじめに

固体試料の表面における化学組成の分析法では、空間分解能が $50 \mu\text{m}$ より小さい手法として、電子線マイクロプローブ法 (Electron Probe Micro-Analyzer: EPMA), レーザーアブレーション-高周波誘導結合プラズマ質量分析法 (Laser Ablation Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry: LA-ICP-MS), 二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS), 放射光蛍光 X 線分析法 (Synchro-

tron Radiation excited X-Ray Fluorescence Analysis: SR-XRF) などが知られている。

EPMA 法は細く絞った電子線を高真空下で固体試料に照射し、照射された部分から発生する特性 X 線を検出して元素分析を行う方法であり、1960 年代に実用化された。この方法は照射電子線を $1 \mu\text{m}$ 以下まで絞ることができるが、試料表面の励起領域は $1 \mu\text{m}$ より大きく、その空間分解能は数 μm と考えられている。また、その検出限界はウラン、鉛など珪酸塩中の微量元素で 100 ppm 程度である^{1), 2)}。LA-ICP-

MS法は細く絞った低波長のレーザー光を試料に照射し、スパッタリングで放出される試料の蒸気・粉末をアルゴン・キャリアガスでICPのイオン源に送り込み、プラズマ状態でイオン化して質量分析するものである。この方法は照射レーザー光を30 μm 程度まで絞ることができるが、それ以下になると分析感度が著しく落ちると言われている。また深さ方向の空間分解能が低いと考えられる。利点として微量元素だけでなく鉛同位体組成も分析できる³⁾⁻⁵⁾。また、分析部に磁場偏向型質量分析計と多重ファラデーカップ検出器を用いたLA-MC-ICP-MS法では、更に精度の高い同位体分析が可能である^{6),7)}。SIMS法は細く絞った酸素イオンやセシウムイオンビームを超高真空下で固体試料に照射し、スパッタリングで放出されるイオンをそのまま質量分析するものである。この手法では生成する二次イオンが複雑な分子イオンとなる場合が多く、目的とする金属イオンと質量分離するために4000~5000程度の高分解能の質量分析が必要となる。この手法を注意深く使えばLA-MC-ICP-MS法と同様に同位体組成が分析可能である⁸⁾⁻¹⁰⁾。SR-XRF法は大型のシンクロトロンで発生させた放射光を数 μm まで絞り、試料に照射して発生する蛍光X線を検出して元素分析を行う方法である¹¹⁾。この手法ではX線吸収スペクトル図から、他の方法では不可能とされる元素の化学状態や局所構造の情報を引き出すことができる^{12),13)}。しかし、元素の同位体組成は分析できない。

固体表面での空間分解能を5 μm 程度まで小さくすると、微量元素分析法としてLA-ICP-MS法は実用的な感度を有しない上に深さ方向の制御が難しい。通常のSIMSも検出感度が著しく低下する。SR-XRF法はこの点で有効であり元素濃度をppmレベルまで検出できるが¹¹⁾、放射光の光源のビームタイムを確保するため、研究者にとって分析操作の自由度が小さい。EPMA法では空間分解能は充分であるが、特性X線の性格から炭素や酸素など軽元

素において感度が劣るだけでなく、ウラン、トリウムなど重元素でも100 ppm以下では精度が低下し、測定誤差が増大する。この状況下で、登場したのがフランス・カメカ社製の二次元高分解能二次イオン質量分析計(NanoSIMS)である¹⁴⁾。この装置は一次イオンを試料表面に対して垂直に入射し、スパッタリングで生じる二次イオンを垂直に引き出すイオン光学系を採用することで、照射するイオンのスポット径をセシウムならば50 nmまで絞ることができる。また、二次イオンを垂直に引き出すために、初段の引き出し電極を試料表面に極限まで近づけることが可能である。このため真空の悪化により放電の起きる危険性があるが、二次イオンの収集効率が高く、結果としてイオン源の感度が非常に高くなる。通常のSIMSでは一次イオンのスポット径を5 μm まで絞ると、微量元素の定量は難しくなるが、NanoSIMSでは微量元素の定量だけでなく、同位体組成まで測定可能と思われる。これまで、この装置は主として隕石中の微小領域分析といった宇宙化学の分野で応用されてきたため^{15),16)}、地球化学への応用例は少ない^{17),18)}。本総説では、筆者らが行ってきたスポット径約5 μm の酸素一次イオンによりモナザイト鉱物中のウランと鉛同位体比の測定に基づく年代測定¹⁹⁾と生物起源のアラゴナイト(炭酸カルシウム;サンゴ骨格とアユの耳石)中のストロンチウム同位体測定²⁰⁾について述べる。

2. モナザイトのウラン-鉛年代測定

2.1 年代測定法の原理

岩石・鉱物中でウランが鉛に放射壊変する閉鎖系では、次のように ^{238}U - ^{206}Pb と ^{235}U - ^{207}Pb の2組の年代(t)を得ることができる。

$$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = e^{\lambda_1 t} - 1 \quad (1)$$

$$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = e^{\lambda_2 t} - 1 \quad (2)$$

ここで λ_1 と λ_2 はおのおの ^{238}U と ^{235}U の壊変定数である。また、Uは現在のウラン量、Pb

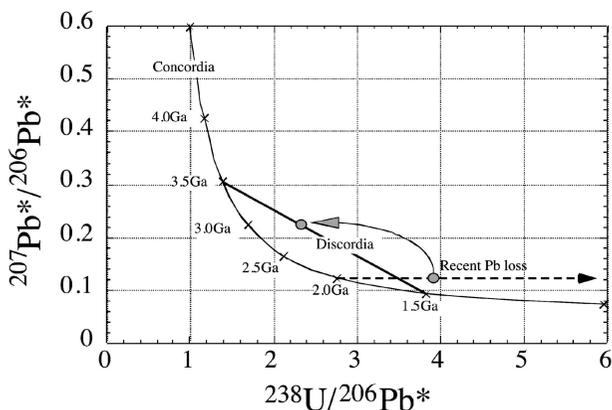


図1 二つのウラン-鉛年代を図解して示す Terra-Wasserburg コンコーディア図 (等時曲線, 文献 22 による)。点線は地質学的に最近起こった鉛の損失を示す。実線はディスコーディア (年代不一致) を示す。Ga は 10 億年前を表わす。* は放射性起源の鉛であることを示す

は U から放射壊変で生成された放射性起源の鉛量である。実際には鉱物が生成された時に取り込まれた鉛もあり、これをコモン鉛あるいは初期鉛と呼ぶ。年代の計算においては、このコモン鉛を補正する必要がある。しかし、モナザイトのようにウランを多く含む鉱物では、コモン鉛が無視できるほど小さい場合がある。後に述べるように、EPMA による年代測定ではコモン鉛をゼロとしている。

ウラン-鉛系では 2 組の年代が求まるので、もし二つの年代が一致した時にその信頼性は飛躍的に高まる。これが ^{87}Rb - ^{87}Sr や ^{147}Sm - ^{143}Nd 法など他の放射年代測定法に対する 1 番目の利点である。なお、上記の二つの式 (1) と (2) を単純に割り算して整理すると次の式が得られる。

$$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = ^{235}\text{U}/^{238}\text{U} \times (e^{\lambda_2 t} - 1) / (e^{\lambda_1 t} - 1) \quad (3)$$

現在の地球上でのウラン同位体比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) はオクロ天然原子炉など極めて特殊な例²¹⁾を除けば、一定であり定数として扱えるので、ウランの定量を行わず、鉛同位体比のみから式 (3) により年代 (t) を得ることができる。これが親核種と娘核種という別々の元素を分析する必要のある他の放射年代測定法に対する 2 番目の

利点である。なお、二次イオン質量分析計による年代測定では、存在度の少ない ^{235}U の定量を行わず、 ^{238}U のみを定量して (1) 式と (3) 式から 2 組の年代を引き出すことが多い⁸⁾。

図 1 は式 (1) で求まる年代を X 軸に、式 (3) で求まる年代を Y 軸にプロットしたもので、逆 Concordia (等時曲線) あるいは Tera-Wasserburg の Concordia と呼ばれている図である²²⁾。この図は初め式 (1) と式 (2) の年代に基づいて Wetherill が提案した図の改良版である²³⁾。図 1 の曲線が Concordia であり、(1) 式と (3) 式の年代が等しい点を結んだものである。図の右下から左上に向かって、曲線に沿って年代が古くなっていく。

今、もし 20 億年前に固化した鉱物がマグマの貫入などにより熱変成を受けると、揮発性の高い鉛は拡散により鉱物から失われる。一方、難揮発性のウランは鉱物内に残るので、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 同位体比は大きく変化しないままで $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比だけが上昇する (図 1 中の点線の矢印)。鉛が完全に失われると、年代がゼロに戻るが、一部残る場合もある (点線上の丸)。次に 15 億年が経過すると、鉛が失われなかった鉱物は成長して 35 億年の年代を示す。一方、完全に鉛を失った鉱物は 15 億年の年代を示す。この 2 点を結んだ直線が Discordia (図 1 中の実線) と呼ばれる。そして、一部鉛の残った鉱物は Discordia 上の点に成長する。ある岩石から多数の鉱物を抽出し、その $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比と $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比をプロットした時、図 1 のように Discordia の直線にのる場合には、Concordia との二つの交点から、岩石の形成年代 (upper intercept) と変成年代 (lower intercept) の両方を知ることが可能となる。このように岩石・鉱物が経験した熱史は、他の年代測定法では再現できず、ウラン-鉛法の 3 番目の利点となっている。

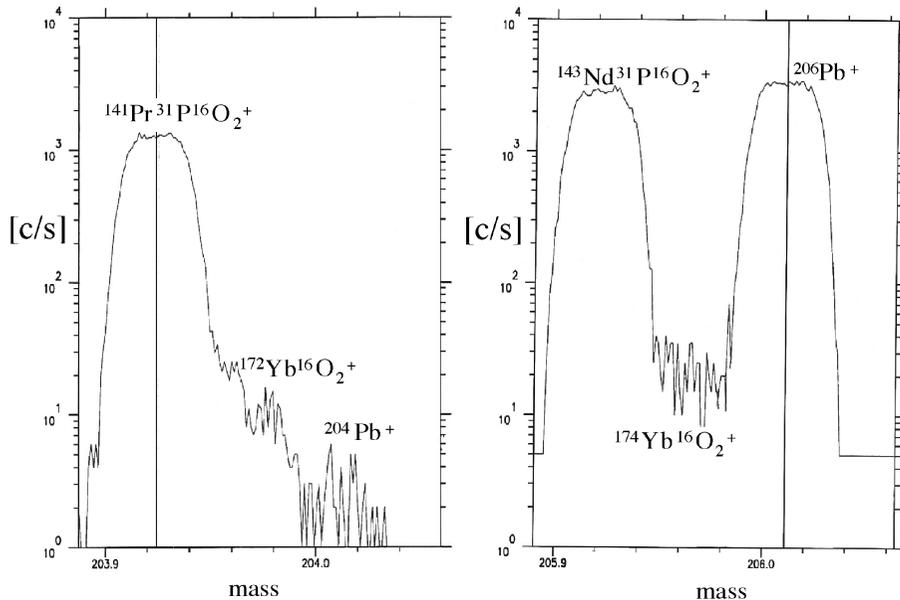


図2 モナザイトを酸素一次イオンビームで照射した時に得られる二次イオンの質量数 206 及び 204 付近のマススペクトル。ピーク高の 1% で約 4 100 の分解能が得られている

2・2 標準モナザイト

モナザイトは希土類元素やトリウムのリン酸塩を主成分とする天然の鉱物で化学組成は (Ce, La, Nd, Th)PO₄ で表わされる。モナザイトは花崗岩や堆積岩、変成岩など一般的な岩石に含まれる比重 4.6 ~ 5.4 のウランを比較的多く含む重鉱物である。これまで年代測定のために、鉱物を酸で化学分解後、イオン交換による分離操作を経て、表面電離型質量分析計 (TIMS) でウラン/鉛比と鉛同位体比が分析されてきた。筆者らは NanoSIMS を用いてスポット径 5 μm でのモナザイトの鉛同位体 (²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb) 組成と年代測定を試みた。なお、二次イオン質量分析計によりウラン/鉛比を求める時は、年代が既知の標準試料を分析しそれとのイオン強度の比較により ²⁰⁶Pb/²³⁸U 比を正確に測定する必要がある。ここでは標準試料としてマダガスカル産の Andriamena unit のモナザイトを用いた。この試料は桜井コレクションとして国立科学博物館に寄贈・保管されている鉱物である。地質学手法で求められた年代は 500 ~ 530 Ma (ここで Ma は 100 万年を表わ

し、500 Ma は 5 億年前を示す) である²⁴⁾。EPMA により求められたウラン、トリウム、鉛濃度は平均値で 0.10%, 9.8%, 0.23% であった。鉛がすべて放射性起源であると仮定すると、求まる年代 (U-Th-Pb chemical age と呼ぶ) は 5 点の分析値の誤差の重み付き平均を取ると 525.2 ± 8.2 Ma であった。また、一部を分け取り酸分解後にイオン交換を行い、TIMS により求めたウラン-鉛年代は 524.9 ± 3.1 Ma であった。

2・3 鉛同位体の分析法

標準モナザイトをエポキシ樹脂に埋め込み、研磨して鏡面仕上げした後、チャージアップを防ぐために金蒸着した試料を、ベークアウト後に NanoSIMS のソースチャンバーに移した。図 2 はスポット径約 5 μm の強度 4 nA の酸素一次イオンで、モナザイト試料を照射したときの鉛・二次イオンのマススペクトルである。ソーススリットは 40 μm, コレクタースリットは 50 μm に設定してある。質量分解能は 1% のピーク高で約 4 100 あり、モナザイト中で

^{206}Pb が質量数 206 の主な同重体 $^{143}\text{Nd}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ と完全に分離され、平滑なピークトップが得られている。この状態での鉛の感度は 4 cps/1 nA/ppm である。 ^{204}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb についても、同重体の妨害分子イオンから質量分離されている。得られた感度はオーストラリアで開発された高感度高分解能二次イオン質量分析計 (SHRIMP)¹⁰⁾ の約 1/5 である。この感度差は、使っている一次イオンの違い (SHRIMP では酸素分子イオンを使用) とイオン光学系の違い (SHRIMP では半径 1 m の電磁石を使用) で説明される。NanoSIMS では、Matthausch-Herzog 型イオン光学系と多重検出器の組み合わせで主なイオン ($^{140}\text{Ce}^+$, $^{204}\text{Pb}^+$, $^{206}\text{Pb}^+$, $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$, $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2^+$) を同時に測定できるので、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比の分析時間の短縮が可能となり全般的な性能はほぼ同等と言える。なお、後に述べる鉛とウランのイオン化効率の違いは濃度のわかっている標準試料の分析値と比較することで補正する。一方、鉛の同位体である ^{207}Pb と ^{206}Pb はイオンの収束する位置での距離が 2 mm 以下と短く、多重検出器では同時には分析できないので、5 番目のイオンカウンタ (EM#5; 半径 53.3 cm の位置にある検出器で、経験的だが最も質量分解能を上げることができる) により磁場スキャンで分析した。

$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比から求めたコモン鉛の補正後 (すでに述べたように試料中の鉛には、マグマの固化時に初めから存在した ^{204}Pb を含むコモン鉛と放射壊変で生じた ^{204}Pb を含まない鉛があり、年代の計算上はコモン鉛を取り除く) に分析した $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年代は 528 ± 13 Ma であり、TIMS による年代 524.9 ± 3.1 Ma と良く一致した。また、鉛同位体組成が既知であるアメリカ標準技術研究所 (NIST) の頒布する標準ガラス SRM610 の繰り返し測定の結果、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比は 17.048 ± 0.040 , $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比は 15.486 ± 0.041 であった。文献値からのズレはおおの $+0.1 \pm 2.6\%$, $-1.5 \pm 2.6\%$ と誤差の範囲で許容される範囲であり、マスバイアスも小さいこ

とがわかった。この結果から、NanoSIMS による $5 \sim 7 \mu\text{m}$ の分解能での鉛同位体比の測定が保証できると判断した。

2.4 砂岩から分離したモナザイトの年代：Chemical age との比較

NanoSIMS によるウラン-鉛年代測定法を天然のモナザイト試料に応用し、並行して EPMA により分析された U-Th-Pb chemical age と比較検討した。試料は台湾北西部の中新世中期の海底で堆積した砂岩である。台湾の地質構造は南北に伸びる三つの地質帯からなる比較的単純なもので、それらの大部分は砂岩や泥岩などの砕屑岩から構成される。台湾の形成史を調べるためには、砕屑物がどこから供給されたか調べるのが重要である。本研究では、一番西側に存在する地質帯 (Western foothills) の Chumhuangkeng Formation で採取された砂岩から鉱物分離・抽出したモナザイト試料 44 個をエポキシ樹脂に埋め込み、研磨して鏡面仕上げした後、炭素蒸着して分析試料とした。初めに、EPMA により U-Th-Pb chemical age を求め、次に炭素を剥ぎ取り、金蒸着をして NanoSIMS により式 (1) の年代 (U-Pb 年代と呼ぶ) と式 (3) の年代 (Pb-Pb 年代と呼ぶ) を求めた。図 3 はおのおのの年代を chemical age と比較したものである。U-Pb 年代では (図 3 a), 両者の年代はほぼ一致している。しかしよく見るといくつかの試料で、Chemical age が古くでている。Chemical age では全ての鉛を放射性起源とするので、もしコモン鉛の寄与があると見かけ上、年代が古くなるのが不一致の原因であろう。Pb-Pb 年代では、明らかに年代が異なる試料がある (図 3 b)。これらは U-Pb 年代が異常に若く、図 1 で説明した Discordia の試料であり、何らかの理由によりモナザイトから鉛が失われた可能性が高い。その他の試料で、chemical age がより古くなるものはコモン鉛の寄与で説明できる。

図 4 は試料を逆 Concordia で示したものであ

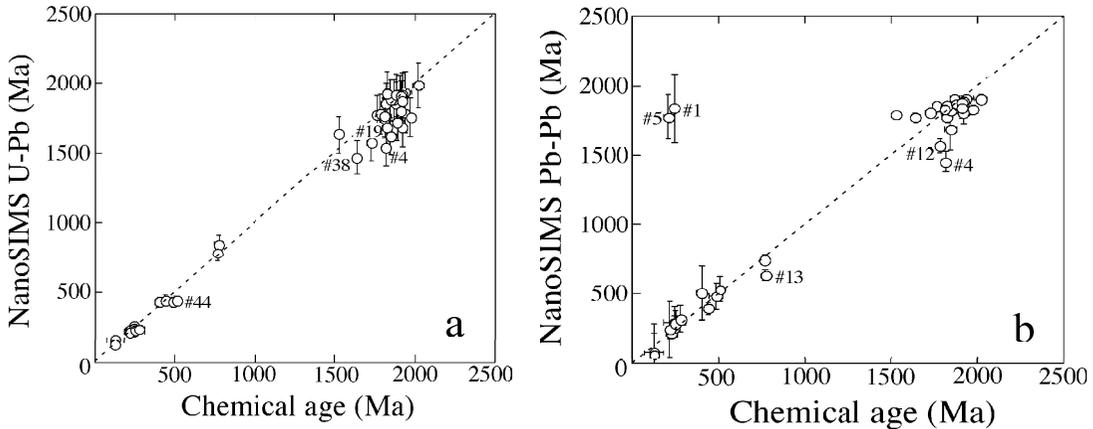


図3 モナザイト試料のウラン-トリウム-鉛・化学年代と NanoSIMS により求められたウラン-鉛年代との比較の図(a)と鉛-鉛年代との比較の図(b)

る。ほとんどのモナザイトが Concordia 上にあり、約 230 Ma, 440 Ma, 1850 Ma の年代を示す。この年代分布から、試料が中国北部の大陸盾状地(クラトン)からもたらされた碎屑性の堆積物と解釈される。なお、試料により鉛同位体比とウラン/鉛比の誤差が大きく異なるのは、試料に含まれるこれらの元素量が異なり、濃度が低い場合には、イオンカウンティングによる統計誤差が大きくなることによる。また、#1

と#5の二つの試料は図4の Discordia から、地質学的にごく最近の、たぶん数万年前に岩石が熱変成を受けたモナザイトであることも推定される。この手法は二次元で高分解能の年代測定を可能とするもので¹⁹⁾、将来地質学の進歩に大きく貢献するものであろう。

3. アラゴナイトのストロンチウム同位体測定

3.1 生体硬組織とストロンチウム同位体比

海洋生物は貝殻やサンゴ骨格、有孔虫殻など炭酸カルシウムで構成される硬組織を作る。また、魚類の歯や骨も同様な硬組織である。この鉱化作用はバイオミネラリゼーションと呼ばれ、鉱物学だけでなく生理学など他分野から注目され広く研究されている²⁴⁾。これらの硬組織の内、サンゴ骨格は鉱物学的にはアラゴナイトから構成され、有孔虫殻はカルサイトから作られる。そして二枚貝殻は両者から成る。また、魚類の耳石はアラゴナイトから構成される。カルサイトやアラゴナイトの主構成成分であるカルシウムの位置をストロンチウムに置き換えて取り込むことがあり、その濃度は数千 ppm に達する。特にサンゴ骨格では、その Sr/Ca 比が取り込み時の温度を反映することがわかっており、古環境復元の指標として広く使われている^{25), 26)}。

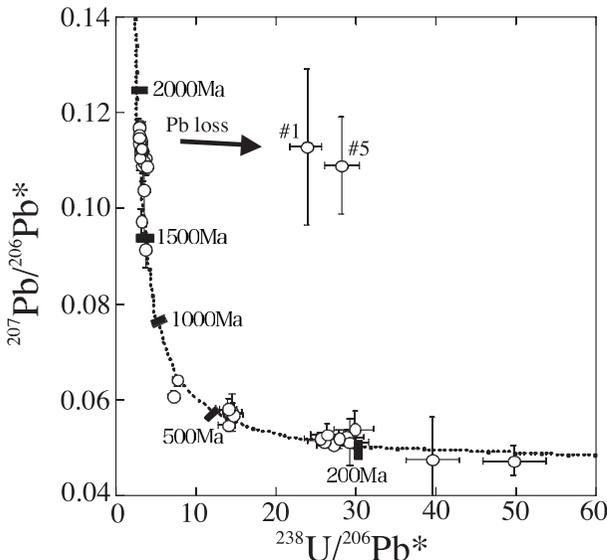


図4 台湾の堆積岩から得られたモナザイト試料のウラン-鉛年代を Terra-Wasserburg コンコーディア図に示したものの。試料#1と#5は地質学的に最近の時代に鉛の損失があったことを示す

表 1 日本の河川水中の Sr 濃度と同位体比

河川名	Sr 濃度 (ppb)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$	文献
北上川	53	0.7063	27
最上川	40	0.7071	27
信濃川	39	0.7083	27
利根川	95	0.7083	27
淀川	62	0.7115	29
野洲川 (琵琶湖)	78	0.7119	30
川上盆地 (愛知)	345	0.7043	28
平均海水	8000	0.7092	35
		0.7092	本研究

*: 誤差はすべて 2σ で 0.0001 より十分に小さい。

ストロンチウムには四つの安定同位体 (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr) が存在する。この内、 ^{87}Rb の放射壊変で生じる ^{87}Sr の寄与により同位体組成が変動する。そこで、一般にストロンチウム同位体比とは $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比を指すことが多い。岩石や鉱物の年代測定では、 ^{87}Rb - ^{87}Sr の組み合わせで放射年代を得る。

ストロンチウムの海水中での平均滞留時間が海洋全体の混合時間より十分に長いために、海水中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比は世界中どこで採取しても約 0.7092 と一定である²⁷⁾。一方、表 1 に示すように日本の河川水中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は上流域の岩石や土壌の影響、ルビジウム濃度の大小や形成年代の違いで大きく変動する^{27)–29)}。例えば琵琶湖の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は海水よりも 3% も高い³⁰⁾。なお、魚類の耳石もストロンチウムをカルシウムに置き換えて取り込むが、木の年輪の様に成長するために、もし琵琶湖で育ったアユが淀川を下り、大阪湾で育つと、耳石の年輪中のストロンチウム同位体比に、その履歴が残される可能性がある。ところが歯や骨などのリン酸カルシウムでは、代謝により化学組成が常に変動するので、短期の環境復元の指標とは成り難い。次章で天然の炭酸カルシウム・アラゴナイトに注目し、NanoSIMS を用いてスポット径約 $5\ \mu\text{m}$ でのサンゴ骨格の標準試料と琵琶湖

産アユの耳石のストロンチウム同位体比測定を試みた研究例²⁰⁾を紹介する。

3・2 ストロンチウム同位体測定法

炭酸カルシウム中のストロンチウム同位体測定の精度と確度を検定するために、産業技術総合研究所・地質調査総合センターが頒布している石垣島産のサンゴ骨格から作成された炭酸カルシウムの標準試料³¹⁾ (J Cp-1) を測定した。サンゴ骨格中のストロンチウムは生物による取り込みに伴う同位体分別を受けず、海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比を保持することが知られているので同位体の標準試料として使える³²⁾。

J Cp-1 の粉末試料を油圧シリンダーで加圧整形し、エポキシ樹脂に埋め込み、研磨して鏡面仕上げした後、チャージアップを防ぐため金蒸着した。NanoSIMS の前室にてベークアウト後に、ソースチャンバーに移した。装置のソーススリット幅、コレクタースリット幅はともに鉛分析と同じ条件である。多重検出器を $^{26}\text{Mg}^+$, $^{43}\text{Ca}^+$, $^{80}\text{Ca}_2^+$, $^{86}\text{Sr}^+$, $^{87}\text{Sr}^+$, $^{138}\text{Ba}^+$ が同時に検出できるように設定した。図 5 はスポット径約 $5\ \mu\text{m}$ の強度 2 nA の酸素一次イオンで、J Cp-1 試料を照射した時のストロンチウム・二次イオンのマススペクトルである。ストロンチウムイオンを検出する 4 番目の検出器 (EM #4) が鉛を測定した時の 5 番目の検出器 (EM #5; 53.3 cm) に比べて、低質量側の低い回転半径 (42.5 cm) にあるために、質量分解能は 1% のピーク高で約 3 200 と低い。しかし、 ^{87}Sr と $^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}_2$ が半分以上は分離されており、後者の強度は前者の 3 桁以下であるために、妨害イオンとしては無視できるほど小さい (図 5b)。また、 ^{88}Sr と $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}_2$ との分離も十分である (図 5a)。一方、 ^{86}Sr に対する妨害分子は見つからない (図 5c)。この状況下でのストロンチウムの感度は 10 cps/nA/ppm であった。次に、多重検出器をこの位置設定にしたまま、EM #4 が $^{85}\text{Rb}^+$, $^{86}\text{Sr}^+$, $^{87}\text{Sr}^+$ を順番に、一方

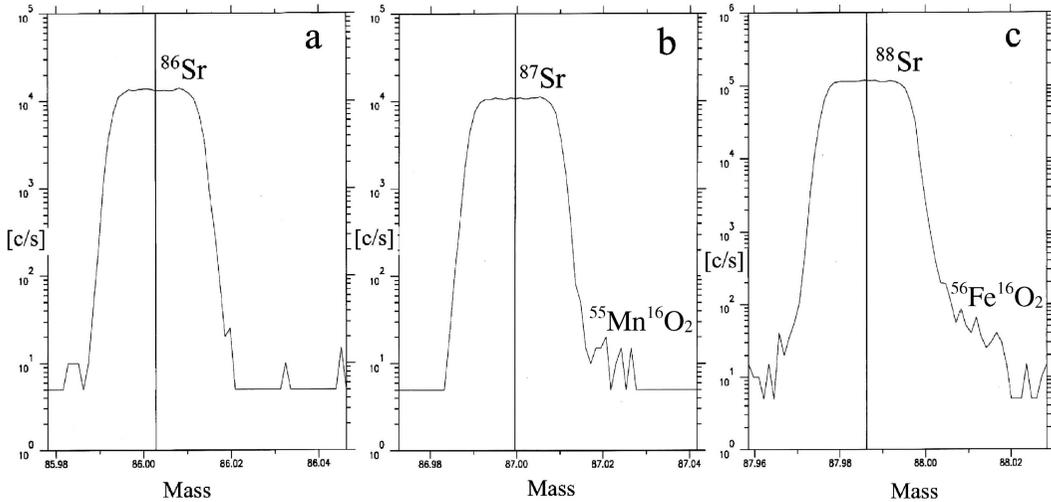


図5 天然の炭酸カルシウム鉱物を酸素一次イオンビームで照射した時の二次イオンの質量数 86, 87, 88 付近のマススペクトル。ピーク高の 1% で約 3 200 の分解能が得られている

EM#4b が同時に $^{86}\text{Sr}^+$, $^{87}\text{Sr}^+$, $^{88}\text{Sr}^+$ を検出するように磁場スキャンを行った。その結果、質量数で 26, 43, 80, 85, 86, 87, 88, 138 での測定が短時間で可能となった。

3.3 同位体データ解析法

SIMS による天然の炭酸カルシウム（アラゴナイト）中のストロンチウム同位体（ ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr ）測定の際に問題となる妨害分子は、Weber らによって以下のようにまとめられている³³⁾。

86 amu : $^{42}\text{Ca}^{44}\text{Ca}$ ($M/\Delta M = 17\,800$), $^{40}\text{Ca}^{46}\text{Ca}$ (12 200), $^{43}\text{Ca}_2$ (10 400), $^{54}\text{Fe}^{16}\text{O}_2$ (4 300), $^{44}\text{Ca}^{26}\text{Mg}^{16}\text{O}$ (3 600)

87 amu : ^{87}Rb ($M/\Delta M = 300\,000$), $^{43}\text{Ca}^{44}\text{Ca}$ (16 200), $^{48}\text{Ca}^{39}\text{K}$ (11 800), $^{86}\text{Sr}^1\text{H}$ (10 600), $^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}_2$ (4 600), $^{39}\text{K}^{24}\text{Mg}_2$ (3 500)

88 amu : $^{44}\text{Ca}_2$ ($M/\Delta M = 16\,400$), $^{42}\text{Ca}^{46}\text{Ca}$ (13 100), $^{40}\text{Ca}^{48}\text{Ca}$ (9 200), $^{87}\text{Sr}^1\text{H}$ (7 900), $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}_2$ (4 600)

ここで、括弧内は分離に必要な質量分解能であ

る。もし分解能が 3 000 以上あれば、アラゴナイト中のマンガンや鉄の二酸化物イオン（ $^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}_2$ や $^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}_2$ ）の強度は小さいので、分離できない妨害イオンは ^{87}Rb と $^{43}\text{Ca}^{44}\text{Ca}$ や $^{40}\text{Ca}^{48}\text{Ca}$, $^{43}\text{Ca}_2$ などのカルシウムの二原子分子だけである。

カルシウムの二原子分子イオンの強度を見積もるために、ストロンチウムを 7 ppm しか含まない高純度炭酸カルシウム（純度 99.99%）の質量数 43, 80, 85, 86, 87, 88 を分析した。次に、 $^{80}\text{Ca}_2/^{43}\text{Ca}$ 比から二原子分子イオンの生成率を、 $^{86}\text{Ca}_2/^{80}\text{Ca}_2$, $^{87}\text{Ca}_2/^{80}\text{Ca}_2$ と $^{88}\text{Ca}_2/^{80}\text{Ca}_2$ 比と文献のカルシウム同位体組成から、装置による二原子分子の分別係数（マスバイアス）を求めた。これらのデータを用いて、天然のアラゴナイト試料の質量数 85, 86, 87, 88 からカルシウム二原子分子の寄与を差し引くことができる。次に、 ^{87}Sr と ^{87}Rb は質量分解 ($M/\Delta M = 300\,000$) できないので、その寄与を差し引く必要がある。カルシウム二原子分子の寄与を引いて残った質量数 85 の強度を正味の ^{85}Rb と仮定し、文献のルビジウム同位体比 ($^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$) をもとに、 ^{87}Rb の強度を見積もる。ここでルビジウムのマスバイアスが問題となるが、後で

述べる Sr の値 (6.6‰/amu) を仮に用いた。実際には対象となる天然のアラゴナイト中のルビジウム濃度は約 0.6 ppm と小さいので、マスバイアスをゼロとしても、その差は測定誤差の範囲に十分入るほど小さい。

最後に、カルシウム二原子分子の補正を行った $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比と文献値を比較してマスバイアスを推定し、すでに ^{87}Rb の強度を差し引いた $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比を補正する。4 日間連続して行った JCp-1 の実験でのマスバイアスは 1 amu あたり -13.9% から -0.4% まで変動した。この値は TIMS によるストロンチウム標準試料の分析から得られた数か月間のマスバイアス (-6.7% から +10.1%) と比較できる³⁴⁾。ある 1 日のデータに注目すれば、本研究のマスバイアスは $-3.3 \pm 3.4\%$ と十分に小さい。また、マスバイアスの平均値 (-6.6‰/amu) は SIMS によるアラゴナイト分析の文献値 -7.8‰/amu と良くあっている³³⁾。

3・4 サンゴ骨格とアユ耳石の分析結果

石垣島産のサンゴ骨格から作成された炭酸カルシウムの標準試料 (JCp-1) のストロンチウム同位体比を繰り返し測定した結果を図 6 に示す。この結果は一連の補正 (カルシウム二原子分子、ルビジウム、マスバイアス) を行ったもので、誤差は 2σ である。全ての分析値の誤差の重み付きの平均を取ると、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70915 \pm 0.00021$ となる。この値は海水中のストロンチウム同位体比の文献値³⁵⁾である 0.709175 と非常に良く一致する。サンゴ骨格中のストロンチウムは海水と同じ同位体比を持つことがわかっている³²⁾、NanoSIMS による $5 \sim 7 \mu\text{m}$ の分解能での $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比の測定が保証された。

次に確立した分析法の応用として、アユの耳石を分析した。この個体は淀川で採取されたものであるが、DNA 解析から琵琶湖産であることがわかっている。また、これまでの研究から³⁶⁾、このアユは琵琶湖で生まれ、淀川を下って大阪

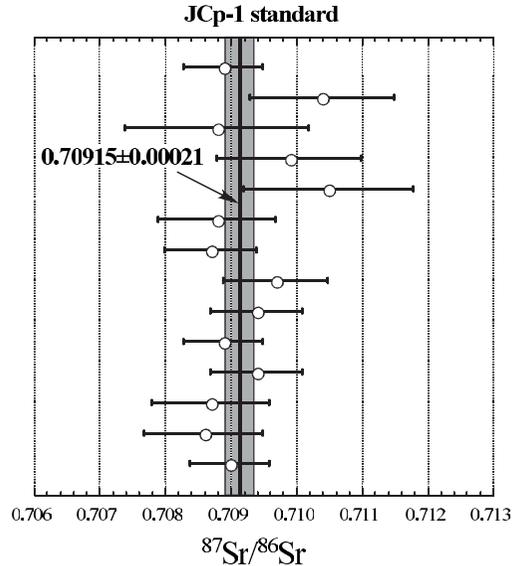


図 6 産業技術総合研究所が配布するサンゴ骨格標準試料 (JCp-1) のストロンチウム同位体比を繰り返し分析した結果。測定値の 0.70915 ± 0.00021 は海水の文献値 0.709175 と一致する。網掛けの部分は 2σ の重み付き標準偏差を示す

湾に至り、沿岸域で十分に成長した後に汽水域で暫く過ごし、ついで産卵のために淀川を遡上すると言われている。このアユ個体から取り出した耳石をエポキシ樹脂に埋め込み、研磨して鏡面仕上げした後に金蒸着して、サンゴ骨格の標準試料と同様にストロンチウム同位体比を分析した。また同時に測定した $^{88}\text{Sr}/^{43}\text{Ca}$ 比から JCp-1 との比較でストロンチウム濃度を簡単に求めることができる。

図 7 はこのようにして求めたストロンチウム濃度 (Sr/Ca) と同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) を、耳石の中心からの距離に対してプロットしたものである。表 1 にあるように、河川水中のストロンチウム濃度は海水に比較して 100 分の 1 程度しかない。そのため、回遊魚の耳石中の Sr/Ca 比は海で成長した時の値は高く、河川で成長した時は低いことが知られている³⁷⁾。図 7 a によると中心から $100 \mu\text{m}$ までは、Sr/Ca 比が低く、淡水環境下で成長した可能性が高い。 $100 \mu\text{m}$ を過ぎると急激に上昇し、 $150 \mu\text{m}$ で最高値に達した後で徐々に低下する傾向にある。一方、

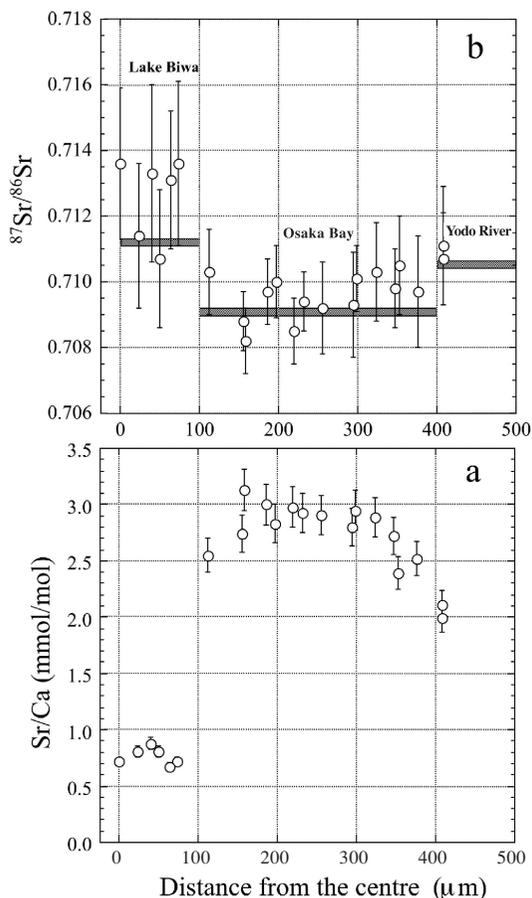


図7 (a)アユ耳石の中心から分析スポットまでの距離とストロンチウム/カルシウム比の関係を示した図と(b)距離とストロンチウム同位体比の図。網掛けの部分は琵琶湖、大阪湾、淀川の文献値を示す

同位体比(図7b)を見ると、ストロンチウム濃度が低いために測定誤差が大きくなっているが、中心から100 μm までの平均値は 0.7125 ± 0.0009 と海水の値(0.7092, 以下の括弧内の値の誤差は 2σ で0.0001より小さい)より明らかに高く、琵琶湖(0.7119)や淀川(0.7115)と一致する。したがって、このアユは耳石が100 μm まで成長する間は、琵琶湖あるいは淀川に生息していたのであろう。Sr/Ca比とは逆に、100 μm を過ぎると急激に低下し、150 μm で最低値に達した後で徐々に上昇する傾向にある。これらの $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は海水の値と誤差の範

囲で一致するので、海水中で成長したことを示す。そして、最外縁部で再び海水より高い値を示す。この結果は、アユ個体が淀川で捕獲された事実と一致する。このように、概ねアユの生態に沿ったストロンチウム同位体比の変動が得られた。この分析法は海と河川を回遊する他の魚類、サケやウナギに応用可能であり、将来は水産学に貢献するものであろう。

4. おわりに

本総説では、近年、東京大学海洋研究所に設置された二次元高分解能二次イオン質量分析計(NanoSIMS)を用いた直径約5 μm のスポットでの鉛とストロンチウムの同位体測定法とその応用について概説した。これらの元素は共に放射性起源の安定同位体(^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{87}Sr 等)を含むために、天然における同位体比の変動が大きく、プローブ径を5 μm まで絞っても、誤差の範囲を超えた有意な変動が得られた。そして、モナザイト中の鉛同位体分析では、鉱物の形成年代という地質学における重要な情報が求められた。一方、耳石(アラゴナイト)中のストロンチウム同位体分析では、アユの回遊についての生態情報を引き出すことが可能となった。このように、微小領域の安定同位体分析法は、今後地質学・水産学に加えてさまざまな分野に応用できる可能性を秘めている。

文 献

- 1) Suzuki, K. and Adachi, M., Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan, revealed by Th-U-total Pb chemical isochron ages of monazite, zircon and xenotime, *Geochem. J.*, **25**, 309-328(1991)
- 2) Montel, J. M., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, N. and Provost, A., Electron microprobe dating of monazite, *Chem. Geol.*, **131**, 37-53(1996)
- 3) Hirata, T. and Nesbitt, R. W., U-Pb isotope geochronology of zircon-Evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma-mass spec-

- trometry technique, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2491-2500 (1995)
- 4) Horn, I., Rundnick, R. L. and McDonough, W.F., Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: application to U-Pb geochronology, *Chem. Geol.*, **164**, 281-301 (2000)
 - 5) Ballard, J. R., Palin, J. M., Williams, I. S., Campbell, I. H. and Faunes, A., Two ages of porphyry intrusion resolved for the super-giant Chuquicamata copper deposit of northern Chile by ELA-ICP-MS and SHRIMP, *Geology*, **29**, 383-386 (2001)
 - 6) Woodhead, J., Swearer, S., Hergt, J. and Maas, R., In situ Sr-isotope analysis of carbonates by LA-MC-ICP-MS: interference corrections, high spatial resolution and an example from otolith studies, *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**, 22-27 (2005)
 - 7) Simonetti, S., Heaman, L. M., Chacko, T. and Banerjee, N. R., In situ petrographic thin section U-Pb dating of zircon, monazite and titanite using laser ablation-MC-ICP-MS., *Int. J. Mass Spectr.*, **253**, 87-97 (2006)
 - 8) Compston, W., Williams, I. S. and Meyer, C.E., U-Pb geochronology of zircons from lunar breccia 73217 using a sensitive high mass-resolution ion microprobe, In: Proceedings of the Fourteenth Lunar and Planetary Science Conference, Part two, *J. Geophys. Res. B89 Suppl.*, 525-534 (1984)
 - 9) Whitehouse, M. J., Claesson, S., Sunde, T. and Vestin, J., Ion microprobe U-Pb zircon geochronology and correlation of Archaean gneisses from the Lewisian Complex of Gruinard Bay, northwestern Scotland, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 4429-4438 (1997)
 - 10) Williams, I. S., U-Th-Pb geochronology by ion microprobe, In: Reviews in Economic Geology, volume 7, 1-35 (1998)
 - 11) Manceau, A., Marcus, M. A. and Tamura, N., Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques, In P. Fenter et al. (eds), Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol.49, Applications of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and environmental science, pp. 341-428, Mineralogical Society of America (2002)
 - 12) Hokura, A., Onuma, R., Terada, Y., Kitajima, N., Abe, T., Saito, H., Yoshida, S. and Nakai, I., Arsenic distribution and speciation in an arsenic hyperaccumulator fern by X-ray spectrometry utilizing a synchrotron radiation source, *J. Analytical Atomic Spectrometry*, **21**, 321-328 (2006)
 - 13) Takahashi, Y., Manceau, A., Geoffroy, N., Marcus, M. A. and Usui, A., Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 984-1008 (2007)
 - 14) Hillion, F., Daigne, B., Girard, F. and Slodzian, G., A new high performance instrument: The Cameca Nano-SIMS50, In A. Benninghoven et al. (eds), Proceedings of the 9th SIMS conference, pp. 254-257 (1993)
 - 15) Nguyen, A. N. and Zinner, E., Discovery of ancient silicate stardust in a meteorite, *Science*, **303**, 1496-1499 (2004)
 - 16) Stadermann, F. J., Croat, T. K., Bernatowicz, T. J., Amari, S., Messenger, S., Walker, R. M. and Zinner, E., Supernova graphite in the NanoSIMS: Carbon, oxygen and titanium isotopic compositions of a spherule and its TiC sub-components, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 177-188 (2005)
 - 17) Meibom, A., Cui, J., Hillion, F., Constantz, B.R., Juillet-Leclerc, A., Dauphin, Y., Watanabe, T. and Dunbar, R.B., 2004. Distribution of magnesium in coral skeleton, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L23306 (2004)
 - 18) Sano, Y., Shirai, K., Takahata, N., Hirata, T. and Sturchio, N.C., Nano-SIMS analysis of Mg, Sr, Ba and U in natural calcium carbonate, *Analy. Sci.*, **21**, 1091-1097 (2005)
 - 19) Sano, Y., Takahata, N., Tsutsumi, Y. and Miyamoto, T., Ion microprobe U-Pb dating of monazite with about five micrometer spatial resolution, *Geochem. J.*, **40**, 597-608 (2006)
 - 20) Sano, Y., Shirai, K., Takahata, N., Amakawa, H. and Otake, T., Ion microprobe Sr isotope analysis of carbonates with about five micrometer spatial resolution: an example from ayu otolith, *App. Geochem.*, **23**, 2406-2413 (2008)
 - 21) Ruffenach, J. C., Menes, J., Devillers, C., Lucas, M. and Hagemann, R., Etudes chimiques et iso-

- topiques de l'uranium, du plomb et de plusieurs produits de fission dans un échantillon de minerai du réacteur naturel d'Oklo, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **30**, 94-108 (1976)
- 22) Tera, F. and Wasserburg, G. J., U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **14**, 281-304 (1972)
- 23) Wetherill, G. W., Discordant uranium-lead ages I, *Trans. Amer. Geophys. Union.*, **37**, 320-326 (1956)
- 24) Dove, P. M., De Yoreo, J. J. and Weiner, S., Biomineralization, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol.54, pp.381, Mineralogical Society of America (2004)
- 25) Smith, S. V., Buddemeier, R. W., Redalie, R. C. and Houck, J. E., Strontium-calcium thermometry in coral skeletons, *Science*, **204**, 404-407 (1979)
- 26) Hart, S. R. and Cohen, A. L., An ion probe study of annual cycles of Sr/Ca and other trace elements in corals., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3075-3084 (1996)
- 27) Goldstein, S. J. and Jacobsen, S. B., The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater, *Chem. Geol.*, **66**, 245-272 (1987)
- 28) Nakano, T., Yokoo, Y. and Yamanaka, M., Strontium isotope constraint on the provenance of basic cations in soil water and stream water in the Kawakami volcanic watershed, central Japan, *Hydrol. Process*, **15**, 1859-1875 (2001)
- 29) Yamanaka, M., Nakano, T. and Tase, N., Hydrogeochemical evolution of confined groundwater in northeastern Osaka Basin, Japan: estimation of confined groundwater flux based on a cation exchange mass balance method, *Appl. Geochem.*, **20**, 295-316 (2005)
- 30) Nakano, T., Tayasu, I., Wada, E., Igeta, A., Hyodo, F. and Miura, Y., Sulfur and strontium isotope geochemistry of tributary rivers of Lake Biwa: implications for human impact on the decadal change of lake water quality, *Sci. Total Environ.*, **345**, 1-12 (2005)
- 31) Okai, T., Suzuki, A., Kawahata, H., Terashima, S. and Imai, N., Preparation of a new Geological Survey of Japan geochemical reference material: Coral JCP-1, *Geostandards Newsletter*, **26**, 95-99 (2002)
- 32) Reinhardt, E. G., Blenkinsop, J. and Patterson, R. T., Assessment of a Sr isotope vital effect ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in marine taxa from LeeStocking Island, Bahama, *Geo-Marine Letters*, **18**, 241-246 (1999)
- 33) Weber, P. K., Bacon, C. R., Hutcheon, I. D., Ingram, B. L. and Wooden, J. L., Ion microprobe measurement of strontium isotopes in calcium carbonate with application to salmon otoliths, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 1225-1239 (2005)
- 34) Thirlwall, M. F., Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd isotope ratio analysis, *Chem. Geol.*, **94**, 85-104 (1991)
- 35) McArthur, J. M., Recent trends in strontium isotope stratigraphy, *Terra Nova*, **6**, 331-358 (1994)
- 36) Otake, T., Early life history of ayu in coastal waters, *Bull. Fish. Res. Agency Suppl.*, **5**, 179-185 (2006)
- 37) Campana, S. E., Chemistry and composition of fish otoliths: pathways, mechanisms and applications, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **188**, 236-297 (1999)

Abstract

"Applications of Stable Isotopes in Life Sciences".

Lead and Strontium Stable Isotope Measurements by Using a High Lateral Resolution Secondary Ion Mass Spectrometer (NanoSIMS)

Yuji SANO: Center for Advanced Marine Research, Ocean Research Institute, The University of Tokyo, 1-15-1 Minamidai, Nakano-ku, Tokyo 164-8639, Japan

The method of Pb and Sr isotope measurements at about 5 μm resolution was developed by using a high lateral resolution secondary ion mass spectrometer (NanoSIMS NS50). Since the both elements have radioactive nuclides such as ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{87}Sr , natural variations of isotopic ratios are large. It is possible to detect a meaningful variation in a terrestrial sample, even though the experimental error is relatively large. In the case of monazite U-Pb dating, a 4 nA O⁻ primary beam

was used to sputter the sample and secondary positive ions were extracted for mass analysis using a Mattauch-Herzog geometry. The multi-collector system was modified to detect $^{140}\text{Ce}^+$, $^{204}\text{Pb}^+$, $^{206}\text{Pb}^+$, $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$, and $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2^+$ ions simultaneously. Based on the monazite standard from North-Central Madagascar, we have determined the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratios of samples. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios were measured by a magnet scanning with a single collector mode. 44 monazite grains extracted from a sedimentary rock in Taiwan were analyzed. Observed ages were consistent with the U-Th-Pb chemical ages by EPMA. Then NanoSIMS has been used to measure $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in natural calcium carbonate samples. Multi-collector system was adjusted to detect $^{43}\text{Ca}^+$, $^{80}\text{Ca}_2^+$, $^{86}\text{Sr}^+$, and $^{87}\text{Sr}^+$

ions at the same time. Magnetic field was scanning for the EM#4 counter to detect $^{85}\text{Rb}^+$, $^{86}\text{Sr}^+$ and $^{87}\text{Sr}^+$, while the EM#4b can measure $^{86}\text{Sr}^+$, $^{87}\text{Sr}^+$, and $^{88}\text{Sr}^+$, respectively. Repeated analyses of a coral skeleton standard (JcP-1) show that $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio agrees well with the seawater signature, after the series of corrections such as Ca dimer, ^{87}Rb , and a mass bias estimated by $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. The method is applied to an otolith from ayu (*Plecoglossus altivelis altivelis*) collected from the Yodo river, Japan. The spatial variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios was consistent with amphidromous migration of the fish, namely, born in the lake and grown in the coastal sea and finally collected in a river.