

## 報 文

誘導結合プラズマ発光分析法及び誘導結合プラズマ質量  
分析法による湖底堆積物試料の多元素定量分析衛 蓉\*, 池田 克弥\*, 竹内 章浩\*, 定免 慶\*,  
山中 克仁\*, 猿渡 英之\*\*, 原口 紘丞®\*Multielemental determination of major-to-ultratrace elements in  
lake sediment reference materials by ICP-AES and ICP-MSRong WEI\*, Katsuya IKEDA, Akihiro TAKEUCHI, Kei JOMEN,  
Katsuhito YAMANAKA\*, Hideyuki SAWATARI\*\* and Hiroki HARAGUCHI\*\*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho,  
Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

\*\*Faculty of Education, Miyagi University of Education, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-0845

(Received 1 July 1998, Accepted 26 November 1998)

Major-to-ultratrace elements in lake sediment reference materials from Lake Biwa (JLk-1) and Lake Baikal (BIL-1) were determined by inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The sediment samples were decomposed by lithium metaborate ( $\text{LiBO}_2$ ) fusion in a platinum crucible. Then, the decomposed sediment samples were dissolved in a 1 M  $\text{HNO}_3$  solution, and subjected to the determination of the major, minor and trace elements by ICP-AES and ICP-MS. Furthermore, rare-earth elements were determined by ICP-MS after cation-exchange separation from the major and minor elements. Consequently, 43 elements in both sediment reference materials were successfully determined by the present analytical method. This method was also applied to a multielement analysis of 100 m sediment boring core samples (BDP 93-2) collected from Lake Baikal in 1993. The analytical data for sediment reference materials and the vertical distributions of Si, Fe, Ti, Ba, Zn, U and Lu in Lake Baikal sediment core samples are discussed from geochemical points of view.

**Keywords** : lake sediment reference materials; ICP-AES; ICP-MS; multielemental determination; major-to-ultratrace elements.

## 1 緒 言

近年、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) が新しい高感度分析法として発展、普及しつつある<sup>1)2)</sup>. ICP-MSは、溶液試料を直接プラズマ中に噴霧、導入して、

\* 名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻: 464-8603  
愛知県名古屋市千種区不老町\*\* 宮城教育大学教育学部: 980-0845 宮城県仙台市青葉  
区荒巻字青葉

多くの元素を  $\text{pg ml}^{-1}$  レベルの検出限界で同時定量することが可能である。その定量範囲は  $1 \text{ pg ml}^{-1} \sim 1 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$  と広いが、 $1 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$  より高濃度の元素（主成分及び少量成分）については一般に直接定量は困難である。更に、高濃度マトリックスを有する試料中の微量元素の定量においては、(i) マトリックス効果、(ii) 多原子イオン干渉の問題がある<sup>1)3)</sup>。故に、主成分から超微量成分までの広範な元素の定量を行うには、まず主成分及び少量成分元素を正確に定量すること、そしてそのデータを用いてマトリックス効果及び多原子イオン干渉について正確な補正を行うことが、多元素定量のための戦略として求められる。このような目的のためには、一般的に溶液試料について  $1 \text{ ng ml}^{-1} \sim 100 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$  の濃度範囲にある元素の正確かつ精度の良い定量が可能である誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) を併用することが有効な手段となる<sup>4)</sup>。

本研究では、ICP-MS 及び ICP-AES を用いてたい (堆積物試料) の多元素定量分析法を確立することを目的とした。堆積物試料については、従来原子吸光法<sup>5)</sup>、中性子放射化分析法<sup>6)</sup>、ICP-AES<sup>7)</sup> などによる研究が行われてきた。その中で中性子放射化分析法や ICP-AES では多元素分析が行われている。更に、最近地球環境問題と関連して、湖底堆積物のボーリングコア試料について古環境変動解析等に関する研究が行われている<sup>8)~10)</sup>。このようなコア試料の地球化学的解析では、主成分及び少量成分元素だけでなく、微量から超微量元素までできるだけ多くの元素のデータが環境変動の指標として有効な場合が多い。そこで、著者らは地球環境試料の多元素データを用いる解析法を“多元素プロファイリング分析法 (multielement profiling analysis)”として提案している<sup>11)</sup>。そのためには、主成分から超微量成分までの多元素の正確な定量分析法の確立が強く望まれる。よって、本研究では、琵琶湖湖底堆積物標準試料 (GSJ JLk-1; 地質調査所) 及びバイカル湖湖底堆積物標準試料 (BIL-1; ロシア地球化学研究所) を用いて、ICP-AES, ICP-MS による多元素定量分析を検討した。その結果、いずれの試料についてもメタボウ酸リチウムによる融解後、直接分析又はイオン交換分離の併用により 43 元素の定量が可能となったので報告する。

## 2 実 験

### 2.1 装 置

主成分等 (少量成分を含む) の元素の定量には、ICP-AES 装置 (Jarrell Ash 製 AtomComp Mk II) を用いた。本装置は Paschen-Runge 型ポリクロメーター (焦点距

離 75 cm) を用いた多元素同時システム (40 チャンネル) である。試料導入には、クロスフロー型ネブライザーを用いた。なお、P と S の測定はセイコーインスツルメンツ製の波長掃引型 ICP-AES 装置 SPS 1500V を用いて行った。

微量元素、超微量元素の定量に用いた ICP-MS 装置は、セイコーインスツルメンツ製 SPQ 8000A である。本装置は、四重極型質量分析計を搭載しており、通常測定では 30 元素 ( $30 m/z$ ) の同時測定が可能である。試料導入にはガラス製同軸型ネブライザーを用いた。ICP-AES 装置及び ICP-MS 装置の測定条件については Table 1 に示した。これらの測定条件は装置パラメーターの最適化を行って求めたものである。

ICP-MS 測定における主成分元素によるマトリックス効果は、文献に従い Ge, In, Re, Tl を内標準元素として用いる内標準法によって補正を行った<sup>12)</sup>。

### 2.2 試薬及び試料

アルカリ融解法に用いた  $\text{LiBO}_2$  は Merck 製 Spectromelt 試薬である。融解試料の溶解及び希釈、更にイオン交換カラムからの元素の分離・溶出には関東化学製電子工業用硝酸を用いた。又、イオン交換分離における主成分の溶出に用いた塩酸は関東化学製有害金属測定用試薬である。ICP-AES 及び ICP-MS 測定のための検量線用多元素標準溶液は、和光純薬製の原子吸光分析用単元素標準溶液 ( $1000 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ ) を混合希釈して調製した。なお、多元素混合標準溶液は測定上の便宜、溶液の安定性、分析対象元素の定量範囲などを考慮して、Table 2 のようにグループに分けたものを使用した。

分析に用いた試料は、地質調査所から頒布されている琵琶湖湖底堆積物標準試料 (JLk-1) 及びロシア地球化学研究所から頒布されているバイカル湖湖底堆積物標準試料 (BIL-1) である。これらの試料は、 $110^\circ\text{C}$  で 4 時間乾燥した後、適当量をひょう取して以下の分析に用いた。

### 2.3 堆積物試料の分解法

琵琶湖及びバイカル湖湖底堆積物標準試料はいずれも次のアルカリ融解法によって分解後、硝酸に溶解して溶液化し、ICP-MS 及び ICP-AES 測定に供した。

試料約 0.2 g を白金るつぽにひょう取し、 $\text{LiBO}_2$  0.5 g を加えて、バーナーで約 15 分間加熱して融解した。その溶融物は白金るつぽと共に 1 M 硝酸溶液約 60 ml が入ったテフロンビーカー (容量 100 ml) に入れ、スターラーを用いて約 2 時間かきまぜ、溶融物を溶解した。

Table 1 Operating conditions for ICP-MS and ICP-AES instruments

ICP-MS	Seiko model SPQ 8000A
Plasma conditions	
RF frequency	27.12 MHz
RF power	1.0 kW
Coolant gas	16 l min <sup>-1</sup> Ar
Auxiliary gas	1.0 l min <sup>-1</sup> Ar
Carrier gas	0.5 min <sup>-1</sup> Ar
Sampling conditions	
Sampling depth	12 mm from work coil
Sampling cone	Copper, 1.1 mm orifice diameter
Skimmer cone	Copper, 0.35 mm orifice diameter
Nebulizer	Glass concentric type
Sample uptake rate	0.7 ml min <sup>-1</sup>
Data acquisition	
Data point	3 points/peak
Dwell time	10 ms/point
Integration	100 times
ICP-AES	
Jarrell-Ash model 975 Plasma AtomComp Mk II	
Plasma conditions	
RF frequency	27.12 MHz
RF power	1.0 kW
Coolant gas	20 l min <sup>-1</sup> Ar
Auxiliary gas	1.0 l min <sup>-1</sup> Ar
Carrier gas	0.5 l min <sup>-1</sup> Ar
Observation height	18 mm above work coil
Nebulizer	Cross-flow type
Sample uptake rate	1.2 ml min <sup>-1</sup>
Polychromator	
Focal length	75 cm
Grating	2400 grooves/mm
Entrance slit width	25 μm
Exit slit width	50 μm
Integration	10 s
Repetition	3 times

溶解した溶液を5A濾紙で濾過後, 最終的には1 M 硝酸溶液で100 mlに定容し, 溶解試料とした。溶解試料のうち一部を希釈し, 10倍希釈した溶液はICP-AES, 20倍希釈した溶液はICP-MSによる直接定量に供した。又, 残りのうち50 mlは希土類元素定量用として, イオン交換分離を行った後ICP-MSによって希土類元素を定量した。

#### 2.4 陽イオン交換法による主成分等元素と希土類元素の分離

主成分等元素と希土類元素の分離に用いた陽イオン交

Table 2 Multielement standard solutions for ICP-AES and ICP-MS measurements

Group	Elements	Concentration
ICP-AES measurement		
Group 1	Fe, Al, Na, Mg, Ca, Ti, Mn	20 μg ml <sup>-1</sup> 10 μg ml <sup>-1</sup>
Group 2	Si	50 μg ml <sup>-1</sup>
Group 3	K	50 μg ml <sup>-1</sup>
Group 4	P S	10 μg ml <sup>-1</sup> 15 μg ml <sup>-1</sup>
ICP-MS measurement <sup>a)</sup>		
Group 5	Ba, Th, Pb, U, Hf, Cs	10 ng ml <sup>-1</sup>
Group 6	Ga, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V	5 ng ml <sup>-1</sup>
Group 7	Zr, Sr, Rb W	10 ng ml <sup>-1</sup> 5 ng ml <sup>-1</sup>
Group 8	Y, La, Ce, Pr, Nd	10 ng ml <sup>-1</sup>
Group 9	Sm, Eu, Gd, Tb, Dy	10 ng ml <sup>-1</sup>
Group 10	Ho, Er, Tm, Yb, Lu	10 ng ml <sup>-1</sup>

a) Each of the multielement standard solutions for ICP-MS contains Ge, In, Re and Tl (10 ng ml<sup>-1</sup> each) as internal standard elements.

換樹脂は, Bio-Rad製の強酸性陽イオン交換樹脂AG 50W-X8 (100~200メッシュ)である。イオン交換カラムは, 1 M 塩酸溶液に保存した樹脂を内径10 mm, 長さ200 mmのガラス管に充填し, 8 M 硝酸溶液で洗浄した後純水を流して調製した。このカラムの流量は約2 ml min<sup>-1</sup>であった。イオン交換分離では, まず前述の溶解試料溶液50 mlを陽イオン交換樹脂カラムに流し, 陽イオン成分を樹脂に捕集した。次に, 2 M 塩酸溶液40 ml, 続いて3 M 硝酸溶液60 mlを流して主成分等元素を溶出させた後, 8 M 硝酸100 mlを流して希土類元素を溶出させた。希土類元素を含む溶出液は, 内標準元素としてReとTlを最終的に10 ng ml<sup>-1</sup>になるように加えて10倍に希釈し, ICP-MSによる希土類元素の測定を行った。希土類元素の測定値については前述のように内標準補正を行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 ICP-AES及びICP-MS測定における検出限界

本研究では湖底堆積物標準試料中の主成分から超微量成分までの多元素をICP-AESとICP-MSで定量することを目的としたので, それぞれの方法で測定できる分析元素の種類と定量濃度範囲を知るために, まずICP-AES及びICP-MS測定における検出限界を求めた。Table 1の測定条件において, 0.1 M 硝酸溶液を空試験溶液としてプラズマ中に噴霧して求めた各元素の装置検出限界

(instrumental detection limit; 単位  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ) を, ICP-AES の場合は波長順に, ICP-MS の場合は質量数 ( $m/z$ ) の順に並べて Table 3 に示した. ICP-AES の場合の装置

検出限界は, Table 3 に示すそれぞれの波長におけるバックグラウンド信号の標準偏差 ( $\sigma$ ) の 3 倍の大きさ ( $3\sigma$ ) に相当する信号強度を与える元素濃度として求め

Table 3 The instrumental and analytical detection limits obtained by ICP-AES and ICP-MS

Element	Wavelength <sup>a)</sup> or $m/z$	Instrumental detection limit <sup>b)</sup> / $\text{ng ml}^{-1}$	Analytical detection limit <sup>c)</sup> / $\mu\text{g g}^{-1}$
K	I 766.5 (nm)	100	500
Na	I 589.0	8	40
Ti	II 334.9	0.8	4
Ca	II 317.9	6	30
Al	I 308.2	4	20
Si	I 288.1	10	50
Mg	II 279.0	10	50
Fe	II 259.9	1	5
Mn	II 257.6	0.6	3
P	I 213.618	7	3
S	I 180.734	5	2
V	51 ( $m/z$ )	0.04	0.4
Cr	52	0.05	0.5
Co	59	0.006	0.06
Ni	60	0.09	0.9
Cu	63	0.04	0.4
Zn	66	0.04	0.4
Ga	69	0.001	0.01
Rb	85	0.001	0.01
Sr	88	0.005	0.05
Y	89	0.0004	0.004
Zr	90	0.02	0.2
Cs	133	0.0003	0.003
Ba	137	0.015	0.15
La	139	0.0003	0.003
Ce	140	0.0004	0.004
Pr	141	0.0004	0.004
Nd	146	0.001	0.01
Sm	147	0.0005	0.005
Eu	151	0.0002	0.002
Gd	157	0.0004	0.004
Tb	159	0.0003	0.003
Dy	163	0.001	0.01
Ho	165	0.0002	0.002
Er	167	0.0005	0.005
Tm	169	0.0003	0.003
Yb	174	0.0007	0.007
Lu	175	0.0003	0.003
Hf	178	0.001	0.01
W	182	0.0008	0.008
Pb	208	0.006	0.06
Th	232	0.0007	0.007
U	238	0.0001	0.001

a) I and II indicate atomic and ionic lines, respectively. The elements with these signs were determined by ICP-AES, and other ones by ICP-MS. b) The detection limits estimated by using 0.1 M  $\text{HNO}_3$  as the blank solution ( $n=10$ ). c) The detection limits for sediment sample per unit amount (1 g), which were calculated from the instrumental detection limits.

た. 又, ICP-MS における装置検出限界は, ICP-AES の場合と同様に, Table 3 に示す元素の質量数 ( $m/z$ ) におけるバックグラウンド信号の  $3\sigma$  に相当する元素濃度として求めた. ICP-AES, ICP-MS のいずれの場合も, 検量線の直線範囲は, Table 3 の装置検出限界の値から 4~5 けたにわたる濃度範囲であった.

更に, Table 3 には分析検出限界 (analytical detection limit; 単位  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) も示した. 分析検出限界は, 堆積物試料 1 g 中に含まれる元素の検出限界として換算したものである. 実際には, “2.3 堆積物試料の分解法” で述べたように, 約 0.2 g の堆積物試料を最終的には ICP-AES 測定では 1000 ml, ICP-MS 測定では 2000 ml の溶液にした場合の元素濃度を定量したことに相当するので, 実試料に対する検出限界としての分析検出限界は, 装置検出限界を ICP-AES では 5000 倍, ICP-MS では 10000 倍した値を試料 1 g 当たりとして算出した. 分析検出限界は K で  $500 \mu\text{g g}^{-1}$  と最も大きい, U で  $0.001 \mu\text{g g}^{-1}$ , 希土類元素では  $0.002 \sim 0.01 \mu\text{g g}^{-1}$  と非常に低い値であった. この場合, 実際試料分析における定量下限は分析検出限界の 10 倍を一応の目安とした.

### 3.2 陽イオン交換樹脂による主成分等元素と希土類元素の分離

希土類元素は ICP-MS によって定量したが, 主成分等元素によるマトリックス効果及び多原子イオン干渉を軽減するために, あらかじめ陽イオン交換樹脂を用いて主成分等元素から分離した. 最終的な分離及び溶出の条件は実験の項 2.4 で述べたとおりであるが, 実験的にはまず主成分等元素と希土類元素の分離条件を検討した. この検討には, 湖底堆積物分解溶液中の主成分元素濃度, 及び  $\text{LiBO}_2$  融剤の使用による Li, B の濃度を考慮して, 試験溶液を調製して用いた. 試験溶液の濃度は以下のとおりである; Li, B: 各 100; Si: 50; Al, Fe, Ca: 各 10; Na, Mg, K, Ba: 各 5; Mn, 希土類元素: 各  $1 \mu\text{g ml}^{-1}$ .

この試験溶液 50 ml をイオン交換カラムに流し, 溶液中の金属イオンをイオン交換樹脂に捕集後, 2 M 塩酸溶液 40 ml, 続いて 3 M 硝酸溶液 210 ml を順次カラムに流し, 溶出液 10 ml ずつを分取して ICP-AES, ICP-MS でそれぞれ主成分等元素と希土類元素の濃度を測定した. このように求めた溶出曲線を Fig. 1 に示す. Fig. 1 には示さなかったが, Li, B, Si, Na, K は 2 M 塩酸 40 ml を流した時点で既に全部溶出した. Mg, Mn, Fe, Ca も希土類元素の溶出が始まる 2 M 塩酸 40 ml と 3 M 硝酸 60 ml を流した時点でほぼ完全に溶出した. しかし,

Fig. 1 に見られるように, Al と Ba はこの時点で完全に溶出しないことが分かった. ICP-MS による希土類元素の測定において, Al はマトリックス効果を, 又 Ba は BaO の生成による Sm, Eu, Gd に対する多原子イオン干渉を起こす可能性がある. 故に, 希土類元素の最終的な溶出条件を考慮して, カラム中に残った Al と Ba を 8 M 硝酸 100 ml で溶出し, その溶液中の元素濃度を調べたところ, Al は 10, Ba は  $0.01 \mu\text{g ml}^{-1}$  であった. この程度の濃度では Al のマトリックス効果は内標準補正法を用いれば希土類元素の定量には問題なく, 又 Ba による多原子イオン干渉もほぼ無視できることが分かった.

Fig. 1 から分かるように 3 M 硝酸を 60 ml 以上流し続けると, Eu と Sm が 70, Gd が 80 ml 付近から溶出し始め, 以下順次そのほかの希土類元素が溶出し, La の溶出が最も遅かった. 但し, 3 M 硝酸 210 ml では希

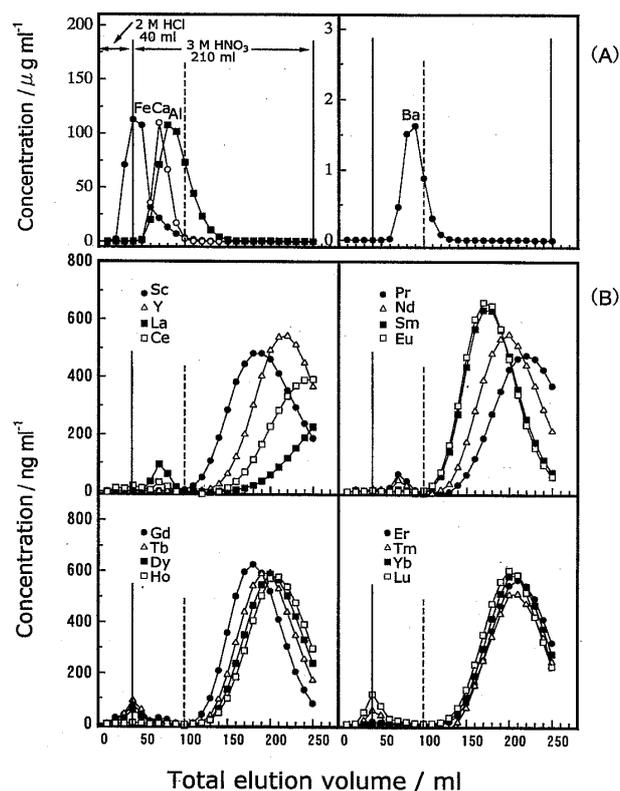


Fig. 1 Elution curves of (A): major and minor elements, and (B): rare earth elements from cation exchange column

Test solution: Li, B, 100; Si, 50; Al, Fe, Ca, 10; Mn, REEs,  $1 \mu\text{g ml}^{-1}$ . Ion exchange resin: AG 50W-X8 (100~200 mesh). Elution condition: first 40 ml of 2 M HCl and then 210 ml of 3 M HNO<sub>3</sub>; Column; 10 mm i.d. × 200 mm long; Flow rate;  $2 \text{ ml min}^{-1}$

土類元素をすべて溶出することはできなかった。これらの結果から、まず試料溶液をイオン交換カラムに流して金属イオンを補集した後、2 M 塩酸 40 ml, 3 M 硝酸 60 ml を流し主成分等元素をほぼ溶出させた。続いて 8 M 硝酸を流してイオン交換樹脂から希土類元素を溶出させたところ、100 ml で希土類元素はほぼ完全に回収された。故に、8 M 硝酸 100 ml による溶出液をピーカーに分取後 10 倍に希釈し、ICP-MS によって希土類元素を測定した。

### 3.3 湖底堆積物標準試料の分析

これまで述べた分析操作によって求めた琵琶湖湖底堆積物標準試料 (JLk-1) 及びバイカル湖湖底堆積物標準試料 (BIL-1) の分析結果をそれぞれ Table 4 と 5 にまとめる。前者について地質調査所から、又後者についてはロシア地球化学研究所から出されている参考値を表中に併記した。いずれの試料についても 43 元素の定量値が得られたので、これらを濃度順に示した。

まず、琵琶湖湖底堆積物標準試料について定量された元素は Si 27.42% から Lu 0.60  $\mu\text{g g}^{-1}$  までの約 7 けたの濃度範囲にある 43 元素である。Table 4 では独立 3 回の繰り返し分析から求められた標準偏差も分析値の濃度範囲の指標として示すとともに、測定値の相対標準偏差 (RSD) も示した。RSD は Cu で最大 22.2% であり、このほか Ca, Sr, Co 及び Lu は 10% 以上であった。しかし、そのほかの元素について RSD は 10% 以下であり、精度の良い分析値が得られていることを示している。Cu については Table 5 に示されるバイカル湖試料でも RSD は 16.4% と大きかった。この理由は ICP-MS でサンプリングインターフェースとして銅製のサンプリングコーン及びスキマーコーンを使用したことによる影響と考えられる。Ca と Sr については、これらの元素が炭酸塩として存在する場合  $\text{LiBO}_2$  による融解が困難な場合があるので、分解時の問題かもしれない。

本実験で得られた分析値を参考値と比較すると、全体的にほぼ一致した結果であった。但し、データを更に精査するために、Table 4 には本実験の分析値の参考値に対する差を相対偏差として示してある。ICP-AES で測定した主成分元素については P -20.9%, S -24.3% と大きい相対偏差であった。P と S については参考値の濃度変動幅も大きく、更に試料分解法や測定法の検討が必要である。ICP-MS で測定した微量成分元素の場合には、Cu で最大 +33.3%, そのほかにも V 及び Eu が 20% 以上のかなり大きな差が見られた。ほかにも、Zn, Zr, Sr, Ni, Cs, Pr, Gd, Sm, U, Hf でも 10% を超える

相対偏差であった。しかし、このような相対偏差が大きい元素についても分析値の範囲はほとんどの場合参考値の濃度範囲 (標準偏差) 内であった。そのほかの元素は  $\pm 10\%$  以下の範囲にあり、良い一致を示した。

バイカル湖試料も Table 5 に示すように琵琶湖試料と類似した組成であるために、ほぼ同様のデータが得られ、Si 28.45% の最大値から Lu 0.38  $\mu\text{g g}^{-1}$  の最小値まで 43 元素の分析値が求められた。バイカル湖試料と琵琶湖試料のいずれの試料でも S, Zr, Zn, V, Ni, Pr, Sm, Gd, Hf 及び Eu が 10% 以上の相対偏差であった。S, Zn, V, Ni については試料の均一性に問題があることが考えられる。実験的には確認しなかったが、Zr の場合には試料中にジルコン ( $\text{ZrSiO}_4$ ) が含まれ、その分解が不安定である影響で Zr の相対偏差が負になったかもしれない<sup>13)</sup>。Gd, Eu については、それぞれ  $m/z = 157, 151$  で測定したので、 $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ ,  $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$  の多原子イオンの影響を受けている可能性も考えられる。Pr, Sm, Hf については不明であるが、一般に希土類元素の相対偏差が大きいのは、その濃度が数  $\mu\text{g g}^{-1}$  と低濃度であり、正確な定量はかなり困難であるためであろう。又、琵琶湖試料及びバイカル湖試料のいずれの場合にも、公表されている値は参考値であり、それぞれの研究所を中心に単独又は複数の測定法によって求められたものである<sup>14)</sup>。故に、いずれの試料の場合についても今回測定した多くの元素の分析値、参考値ともに更に検討が必要である。

### 3.4 湖底堆積物標準試料に関する地球化学的考察

湖底堆積物は湖周囲の地質環境及び気候変動によって影響されるので、堆積時の環境を反映する<sup>15)</sup>。故に、日本最大、最古の湖である琵琶湖<sup>9)</sup>、及び世界最大、最古の湖であるバイカル湖<sup>9)</sup>においては湖底堆積物ボーリングコア試料の採取が行われ、現在までに 300~500 万年にわたる古環境変動の解析が試みられている。

Table 6 には、今回分析に用いた琵琶湖とバイカル湖の表層堆積物中の主成分元素及び少量成分元素の組成 (すべて酸化物と仮定) と強熱減量 (LOI; loss of ignition) の総和をまとめた。又、同様に地殻についてのそれらも示した。地殻の場合には C, N, S 濃度を  $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  に換算し、強熱減量分として見積もった。Table 6 から分かるように、主成分組成としては 98.48~99.26% の範囲である。しかし、強熱減量が琵琶湖で最も大きいことは、湖内生物活動も活発であり、かつ人間活動による有機物の流入も大きいことを示唆している。

Table 4 Analytical results for Lake Biwa sediment reference material (JLk-1) determined by ICP-AES and ICP-MS

Element	Observed value <sup>a)</sup> / $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD, %	Relative variance <sup>b)</sup> , %	Reference value/ $\mu\text{g g}^{-1}$	$M_{\text{sed}}/M_{\text{crust}}^{\text{c)}$
Si	274200 ± 800	0.29	+2.3	268000 ± 4330	0.989
Al	87600 ± 800	0.91	-1.6	88994 ± 1398	1.077
Fe	46700 ± 500	1.1	-3.3	48284 ± 2550	0.935
K	21800 ± 100	0.46	-6.9	23416 ± 1029	0.842
Mg	10000 ± 300	3	-6.9	10740 ± 600	0.477
Na	7700 ± 400	5.2	+0.8	7642 ± 645	0.272
Ca	4800 ± 500	10.4	-2.0	4900 ± 236	0.132
Ti	4020 ± 80	2.0	+1.1	3978 ± 186	0.914
Mn	1970 ± 20	1.0	-4.0	2053 ± 132	2.077
P	740 ± 10	1.3	-20.9	930 ± 100	0.701
S	624 ± 8	1.3	-24.3	824 ± 504	2.400
Ba	560 ± 17	3.0	+4.3	586 ± 55	1.320
Zn	180 ± 4	2.2	+19.2	151 ± 21	2.568
Rb	136 ± 7	5.1	-6.2	145 ± 14	1.509
Zr	119 ± 10	8.4	-15	140 ± 31	0.722
V	95 ± 8	8.4	-20.2	119 ± 17	0.705
Cu	90 ± 20	22.2	+33.3	67.5 ± 4.1	1.636
Ce	83 ± 0.9	1.1	-6.8	89.4 ± 6.5	1.389
Cr	67 ± 4	6.0	-9.7	74.2 ± 11.3	0.673
Sr	64 ± 8	12.4	-10.7	72 ± 15	0.171
Pb	45 ± 0.7	1.6	+5.2	42.4 ± 4.6	3.431
Ni	41 ± 3	7.3	+17.5	34.9 ± 4.2	0.542
La	40 ± 0.6	1.5	-4.1	41.7 ± 2.8	1.334
Y	39 ± 0.5	1.3	-8.3	42 ± 2	1.167
Nd	35 ± 1.0	2.9	-4.4	36.5 ± 1.8	1.245
Ga	22 ± 0.6	2.7	+9.5	20 ± 2	1.460
Th	18 ± 0.2	1.1	-9.2	19.6 ± 1	2.477
Co	17 ± 2	11.5	-4.8	16.6 ± 3.5	0.696
Cs	12 ± 0.2	1.6	+12.7	11.0 ± 1.6	4.119
Pr	9.4 ± 0.5	5.3	+12.1	8.4 ± 0.9	1.149
Gd	7.6 ± 0.4	5.3	+15.0	6.6	1.406
Dy	6.8 ± 0.1	1.5	+5.8	6.4 ± 0.6	1.410
Sm	6.7 ± 0.4	6.0	-18.3	8.2 ± 0.8	1.117
U	4.1 ± 0.1	2.4	-10.5	3.7 ± 0.7	2.275
Er	4.1 ± 0.2	4.9	+7.1	3.81	1.457
Yb	4.1 ± 0.1	2.5	-1.0	4.1 ± 0.3	1.353
Hf	3.4 ± 0.1	2.9	+15	4.0 ± 0.6	1.134
W	2.8 ± 0.2	7.1	+4.1	2.7	1.871
Ho	1.45 ± 0.05	3.4	-4.6	1.52	1.208
Tb	1.23 ± 0.04	3.3	-5.4	1.3 ± 0.1	1.537
Eu	1.1 ± 0.1	9.4	-21.5	1.35 ± 0.15	0.883
Tm	0.61 ± 0.02	3.3	-7.6	0.66	1.220
Lu	0.60 ± 0.07	11.7	0	0.6 ± 0.07	1.200

a) Mean value ± SD (standard deviation),  $n = 3$ . b)  $\{(M_{\text{sed}} - M_{\text{ref}})/M_{\text{ref}}\} \times 100$  (%);  $M_{\text{sed}}$ : observed value for sediment sample,  $M_{\text{ref}}$ : reference value for sediment sample. c)  $M_{\text{crust}}$ : elemental abundance in earth crust.

更に、琵琶湖とバイカル湖の堆積物と地殻中の元素濃度<sup>16)</sup>を比較検討するために、地殻中濃度 ( $M_{\text{crust}}$ ) に対する堆積物中濃度 ( $M_{\text{sed}}$ ) の比、すなわち  $M_{\text{sed}}/M_{\text{crust}}$  を計算して、Table 4, 5の最後の欄に示した。こ

のような比がそれぞれの湖全体を代表するかどうかは疑問もあるが、湖における地質学的特徴と堆積環境を知る上で一次的な指標データとなると考えられる。幾つかの特徴を次にまとめる。

Table 5 Analytical results for Lake Baikal sediment reference material (BIL-1) determined by ICP-AES and ICP-MS

Element	Observed value <sup>a)</sup> / μg g <sup>-1</sup>	RSD, %	Relative variance <sup>b)</sup> , %	Reference value/ μg g <sup>-1</sup>	M <sub>sed</sub> /M <sub>crust</sub> <sup>c)</sup>
Si	284500 ± 500	0.18	-0.2	285000 ± 1200	1.026
Al	70000 ± 700	1	-2.5	71800 ± 700	0.861
Fe	45100 ± 800	1.8	-8.1	49100 ± 1000	0.902
K	20100 ± 800	4.0	+9.8	18300 ± 700	0.776
Na	16400 ± 600	3.6	+13.1	14500 ± 500	0.580
Ca	11700 ± 700	6.0	-11.4	13200 ± 600	0.322
Mg	11300 ± 700	6.2	-6.6	12100 ± 400	0.541
Ti	3800 ± 70	1.8	-7.3	4100 ± 20	0.864
Mn	3000 ± 10	0.33	-3.2	3100 ± 20	3.158
P	1440 ± 10	0.7	-6.7	1500 ± 66	1.370
S	1088 ± 11	1.0	-21.4	1400	4.185
Ba	700 ± 10	1.4	-1.1	710 ± 70	1.652
Sr	246 ± 18	7.3	-7.5	266 ± 30	0.655
Zr	134 ± 16	11.9	-14.1	156 ± 13	0.812
Zn	121 ± 8	6.6	+26.0	96 ± 14	1.728
Rb	89 ± 3	10.0	-4.3	93 ± 5	0.993
Ce	78 ± 0.6	0.7	-3.0	80 ± 5	1.293
V	76 ± 6	7.9	-30.9	110 ± 10	0.563
Cr	63 ± 3	4.8	-4.5	66 ± 4	0.630
Cu	55 ± 9	16.4	+5.8	52 ± 7	1.000
Ni	44 ± 5	11.4	-18.5	54 ± 6	0.592
La	42 ± 0.4	0.95	-6.2	45 ± 6	1.407
Nd	33 ± 0.7	2.1	-14.4	39 ± 5	1.193
Y	26 ± 0.2	0.78	-15	30 ± 4	0.773
Pb	21 ± 0.5	2.4	-1.4	21 ± 3	1.592
Ga	17 ± 1	5.8	+7.5	16 ± 2	1.147
Co	16 ± 2	12.5	-11.1	18 ± 2	0.640
Th	13 ± 0.6	4.5	+3.9	12.7 ± 1.3	1.833
U	12 ± 0.1	0.81	+2.5	12.0 ± 1.1	6.833
Pr	9.4 ± 1.1	11.7	+17.5	8	1.146
Cs	5.9 ± 0.1	16.9	-1.7	6 ± 1	1.967
Sm	5.3 ± 0.7	13.2	-24.3	7 ± 1	0.883
Gd	5.1 ± 0.3	5.9	-11.6	5.8	0.950
Dy	4.4 ± 0.06	1.4	-3.7	4.6	0.923
W	3.8 ± 0.1	2.6	-11.6	4.3	2.533
Hf	3.5 ± 0.2	5.7	-10.2	3.9 ± 0.7	1.167
Er	2.7 ± 0.1	3.7	+3.1	2.6	0.957
Yb	2.6 ± 0.2	7.8	-11.7	2.9 ± 0.4	0.853
Eu	1.0 ± 0.2	20	-28.6	1.4 ± 0.2	0.833
Ho	0.96 ± 0.03	3.1	-4.0	1	0.800
Tb	0.81 ± 0.03	3.7	-10	0.9 ± 0.1	1.012
Tm	0.39 ± 0.01	2.6	-7.1	0.42	0.780
Lu	0.38 ± 0.02	5.3	-5.0	0.40 ± 0.05	0.760

a) Mean value ± SD (standard deviation),  $n = 3$ . b) See the footnote in Table 4. c) See the footnote in Table 4.

(1) 堆積物では Na, Mg, Ca, Sr の濃度が地殻に比べて低い。特に、琵琶湖においては Na, Ca, Sr の減少が顕著である。逆に、Ba は堆積物中に多い。

(2) 琵琶湖では Zn, Pb の濃度が高い。このことは、

Pb については自動車排ガスの影響、Zn は湖内の生物活動を反映するものかもしれない。

(3) バイカル湖堆積物中には U が非常に高濃度である。U は後述の堆積物コア試料においても高濃度であ

Table 6 Compositions of major elements in Lake Biwa and Lake Baikal sediment reference materials

Composition	Lake Biwa JLk-1	Lake Baikal BIL-1	Earth crust
SiO <sub>2</sub>	58.75%	60.96%	59.40%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.55	13.22	15.36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.68	6.44	7.14
K <sub>2</sub> O	2.63	2.42	3.12
Na <sub>2</sub> O	1.04	2.21	3.81
MgO	1.66	1.88	3.48
CaO	0.67	1.64	5.08
TiO <sub>2</sub>	0.67	0.63	0.73
MnO	0.25	0.39	0.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17	0.33	0.24
LOI <sup>a)</sup>	10.20	8.34	0.19 <sup>b)</sup>
total	99.26	98.48	98.67

a) Loss of ignition. b) Estimated as the total amount of CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>4</sub> from the elemental abundance of C, N and S.

り, 湖周囲ないし流入河川域にウラン鉍脈の存在を示唆する<sup>17)</sup>.

(4) 希土類元素については, 軽希土類元素はいずれの試料でもほぼ同濃度であるが, 重希土類元素の濃度が琵琶湖において高くなる. このことは, Fig. 2 にいん石中濃度で規格した“希土パターン”として示し, 比較した.

以上, 両方の堆積物の地球化学的特徴について記述したが, これらについては堆積物コア試料について詳細に検討する必要がある.

Fig. 3 には今回測定した琵琶湖とバイカル湖堆積物標準試料中の元素濃度の相関を示した. 堆積物の主成分である Si, Al, Fe, K, Mg, Ti はほとんど同じ濃度であるが, Na, Ca, Mn, P, S はバイカル湖において高濃度である. ほかに, Sr, U はバイカル試料について顕著に高い濃度となっている. 一方, Zn, Rb, Cu, Pb, Cs については琵琶湖試料で高濃度である. これらのことは, 自然環境が保存されているシベリアに位置するバイカル湖と, 人口密度の大きい地域に位置する琵琶湖の差異を表すものとして興味深い.

### 3.5 バイカル湖湖底堆積物のコア試料中の元素分布

湖底堆積物のコア試料は古環境変動を保存している可能性があることから, これまで多くの研究が行われてきた. 著者らも琵琶湖湖底堆積物 1400 m コア試料の共同研究に参加し, 例えば Mn の濃度分布は湖の古水深と相

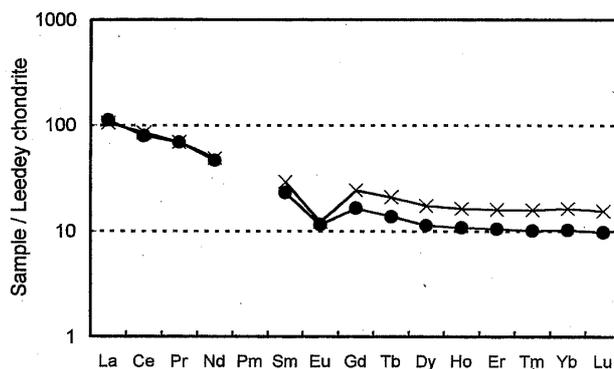


Fig. 2 REE distribution patterns of sediment reference materials

×: Lake Biwa sediment reference material (JLk-1), ●: Lake Baikal sediment reference material (BIL-1)

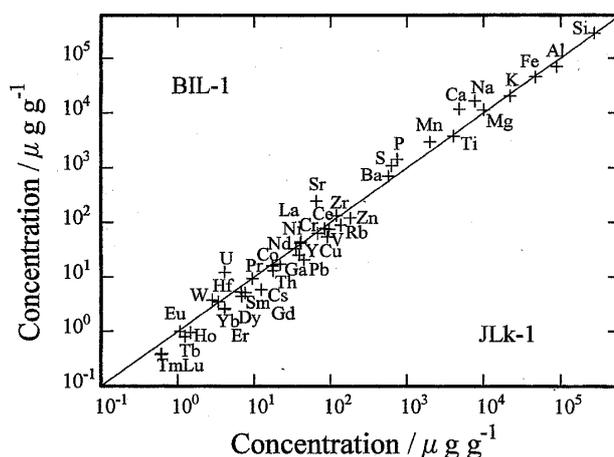


Fig. 3 Concentration correlation between Lake Biwa sediment reference material (JLk-1) and Lake Baikal sediment reference material (BIL-1)

関があることを示した<sup>15)</sup>.

バイカル湖についても湖底堆積物ボーリングコア試料掘削計画 (Baikal Drilling Project; BDP) が日本, ロシア, 米国を中心とする国際共同研究によって 1989 年以来進められている<sup>9)</sup>. この共同研究によって 1993 年に掘削された 100 m コア試料 (BDP 93-2) について, 本研究で開発した多元素分析法を応用し, 濃度垂直分布を測定した. その結果の一部を試料中主成分元素である Si, Fe, Ti 及び微量成分元素である Ba, Zn, U, Lu について Fig. 4 に示した. Fig. 4 の実験では, 100 m コア試料よりほぼ等間隔に切り出された堆積物の総計 229 試料の定量したデータを深度ごとにプロットしたもので

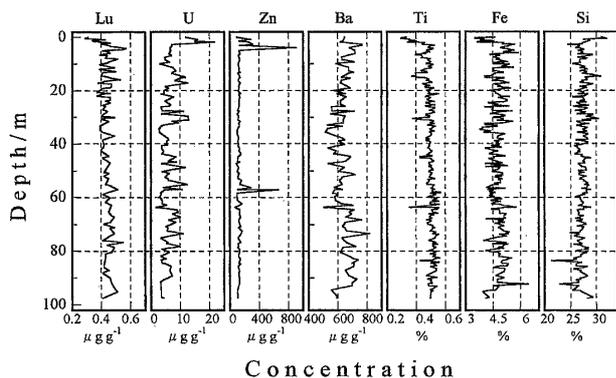


Fig. 4 Elemental concentration profiles of 100 m drilling core samples (BDP 93-2) from Lake Baikal

ある。コア試料の年代は約 50 万年と推定されている。

Fig. 4 から分かるように、それぞれの元素は特異的なパターンを示している。Si は最上層部で高い濃度となっているが、下部では 25~30% の範囲内でほぼ一定濃度になっている。Si の場合には岩石、鉱物由来の無機態にケイ藻類などプランクトン由来の有機態が混入している可能性があり、細かい濃度変動の解析が必要である。Fe は表層で濃度が低く、又コア試料上部で濃度変動が大きくなっているが、コア下部でやや高濃度となっている。Ti は Fe と類似したパターンを示した。Fig. 4 に示した Lu の分布パターンと同様に、希土類元素は一般には Fe, Ti と類似した分布であった。

前節で述べたように、バイカル湖堆積物中の U の濃度が地殻より高濃度で推移し、かつかなり高濃度のピークが見られる。このことは湖周囲にウラン鉱脈の存在をうかがわせるものと考えられる。Zn は Fig. 4 に示した元素の濃度垂直分布の中では最も特徴的なパターンを示し、最上層部及び 58 m 付近で高濃度のピークを示した。その理由についてはわからないが、Zn は水環境中でも生物活動と関連の深い元素であるので、バイカル湖における気候の温暖化と生物活動の関係を解明する指標となれば興味深い。

湖底堆積物標準試料について、ICP-AES と ICP-MS を併用し、主成分元素から超微量元素までの多元素定量法を確立した。堆積物については、約 28% の Si から 0.28~0.60  $\mu\text{g g}^{-1}$  の Lu と約 7 けたの濃度範囲にわたる 43 元素の定量値が得られた。本研究では、 $\text{LiBO}_2$  による融

解試料を、(1) ICP-AES による直接測定、(2) ICP-MS による直接測定、(3) イオン交換分離後 ICP-MS による希土類元素の測定、と 3 グループに分けた分析を行ったが、定量値はそれぞれの試料の参考値とおおむね一致した結果であった。バイカル湖湖底堆積物コア試料 (BDP 93-2) で幾つかの元素の濃度垂直分布の例を示したが、このような多元素の定量は地球化学試料においては元素の化学的、物理的かつ生物学的挙動を知る重要な情報であるので、今回測定できなかった微量元素を含めて、更に精密かつ迅速な定量法の開発、確立が望まれる。

## 文 献

- 1) 原口紘彦, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之共訳: “微量元素分析の実際”, (1994), (丸善); C. Vandecasteele, C. B. Block: “Modern Methods for Trace Element Determination”, (1993), (J. Wiley & Sons, Chichester).
- 2) 河口広司, 中原武利編: “プラズマイオン源質量分析法”, (1993), (学会出版センター).
- 3) A. R. Date, Y. Y. Cheung, M. E. Stvant: *Spectrochim. Acta*, **42B**, 3 (1987).
- 4) 原口紘彦: “ICP 発光分析の基礎と応用”, (1986), (講談社).
- 5) W. Klemm, G. Bombach: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **353**, 12 (1995).
- 6) M. Ebihara, S. Kimura, H. Akaiwa: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **351**, 514 (1995).
- 7) H. Haraguchi: *Proc. Japan Acad.*, **61 (Ser. B)**, 415 (1985).
- 8) 堀江正治編: “琵琶湖湖底深層 1400 m に秘められた変遷の歴史”, (1988), (同朋舎出版).
- 9) 原口紘彦編: “バイカル湖湖底堆積物コア試料の地球化学的研究”, 平成 7 年度文部省科学研究費 (国際学術研究) 成果報告書, (1996).
- 10) J. C. Bailey: *Geochem. J.*, **27**, 71 (1993).
- 11) R. Wei, H. Sawatari, H. Haraguchi: *Anal. Sci.*, **13** (supplement), 419 (1997).
- 12) H. Sawatari, E. Fujimori, H. Haraguchi: *Anal. Sci.*, **11**, 369 (1995).
- 13) K. Toyoda, H. Haraguchi: *Chem. Lett.*, **1985**, 981.
- 14) A. Ando, T. Okai, Y. Inouchi, T. Igarashi, S. Sudo, K. Marumo, S. Itoh, S. Terashima: *Bull. Geo. Jpn.*, **41**, 27 (1990).
- 15) 原口紘彦, 不破敬一郎, 豊田和弘: “琵琶湖湖底深層 1400 m に秘められた変遷の歴史”, 堀江正治編, pp. 132~155 (1988), (同朋舎出版).
- 16) 半谷高久編著: “地球化学入門”, (1991), (丸善).
- 17) G. H. T. Kimble, M. H. Sinclair: *Nucleonics*, **4**, 48 (1950).

## 要 旨

誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) と誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いて, 琵琶湖湖底堆積物標準試料 (JLk-1) 及びバイカル湖湖底堆積物標準試料 (BIL-1) 中の主成分から超微量成分までの多元素定量分析を行った. 堆積物試料はまず白金るつぼ中でメタホウ酸リチウムを用いて融解した. 融解試料は, 1 M 硝酸に溶解後適宜希釈して, ICP-AES 及び ICP-MS を用いて主成分, 少量成分, 微量成分の定量を行った. 更に, この 1 M 硝酸溶液の一部について陽イオン交換樹脂を用いて主成分及び少量成分の分離を行った後, ICP-MS によって希土類元素を定量した. 上記の分析法によって, すべての試料について 43 元素の定量が可能となった. 今回測定した堆積物試料中の元素濃度と地殻中の元素存在度との相関などについて検討したところ, 琵琶湖湖底堆積物試料中にはバイカル湖湖底堆積物に比較して Pb, Zn などが高濃度であり, このような堆積物標準試料の分析からも人為汚染の進行を示唆する結果が得られた. 本法をバイカル湖湖底堆積物コア試料 (BDP 93-2) の分析に応用し, 濃度垂直分布を測定した.