

グラファイト炉原子吸光法を用いたあられ石のMg/Ca比およびSr/Ca比の分析

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 多田, 洋平, 和田, 秀樹, 石川, 剛志 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00000391

グラファイト炉原子吸光法を用いた あられ石のMg/Ca比およびSr/Ca比の分析

多田洋平¹・和田秀樹²・石川剛志²

Precise analysis of Mg/Ca and Sr/Ca ratios of aragonite using graphite furnace-atomic absorption spectrometry

Yohei TADA¹, Hideki WADA² and Tsuyoshi ISHIKAWA²

Abstract A technique for analyzing concentrations of Mg, Ca and Sr in small aragonite samples is developed. Samples are rinsed with hot alkaline peroxide and decomposed by HNO₃. The trace element concentrations are analyzed by graphite furnace-atomic absorption spectrometry (GF-AAS) and determined using calibration line. The detection limits for this method are <0.27pg for Mg, <1.1pg for Sr and <75pg for Ca. This study adopted matrix-matching model to correct errors of measurement values. As a result, analytical errors are reduced to less than 5%. We could obtain reliable trace element ratios of aragonite samples even if the sample amounts are too small (<100 μg). This technique enables us to make trace element analysis using small samples and it is useful for high-resolution paleoenvironmental reconstruction along the growth of coral and molluscan shells.

Key Words: analytical method, Mg/Ca ratio, Sr/Ca ratio, graphite furnace-atomic absorption spectrometry, aragonite

序論

生物が形成する炭酸塩の殻は、その生物が生きていた当時の環境情報の記録媒体とみなすことが出来る。炭酸塩に取り込まれるマグネシウム (Mg) やストロンチウム (Sr) といった微量元素の量は周囲の海水温や塩濃度の指標となりうるものとして、近年注目を集めている。とりわけ、サンゴや二枚貝といった生物が形成する炭酸塩には、成長速度の季節変化に対応した成長線が見られることが多く、成長方向に沿って微小領域の微量元素分析を行うことで、年輪年代学と同様の、長期間にわたる高解像度の古環境解析が可能となる。生物が形成する炭酸塩は鉱物学的には方解石とあられ石の二種類であり、結晶構造の違いから方解石にはMg

が、あられ石にはSrが多く含まれやすい。あられ石の殻のSr/Ca比は、Srの含有量が大いことから分析もよく行われており、古環境解析の指標として用いられている (例, Beck *et al.*, 1992; Villiers *et al.*, 1995)。一方Mg/Ca比については、あられ石中のMg含有量が非常に小さいことから、これまでサンゴなどの比較的成長の速い試料に対してのみ分析が行われ、海水温や塩濃度との相関が確認されている (例, 北野, 1990; Mitsuguchi *et al.*, 1996)。しかしながら、あられ石からなる二枚貝に関しては、Mg/Ca比の分析はあまり行われていない。

近年、測定機器の性能向上から、それまでには不可能だった超微量試料に対する微量元素分析が可能となってきた。原子吸光法は、多くの元素に対して容易に分

¹静岡大学大学院理工学研究科, 〒422-8529 静岡市大谷836

¹Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka, 422-8529 Japan
E-mail: tada@se-geomail.sci.shizuoka.ac.jp (Y.T.)

²静岡大学理学部地球科学教室, 〒422-8529 静岡市大谷836

²Institute of Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka, 422-8529 Japan.

E-mail: sehswada@ipc.shizuoka.ac.jp (H.W.)

setishi@ipc.shizuoka.ac.jp (T.I.)

析が行えること、元素選択性が高く発光分析法で問題となるような分光干渉が事実上存在しないことなどの点で優れており、炭酸塩の分析に広く用いられている(例, Hastings *et al.*, 1998)が、グラファイト炉原子化系として用いた原子吸光法(グラファイト炉原子吸光法)は、1~20 μl 程度というごく少量の溶液で分析が行え、しかも、多くの元素について非常に高い感度での分析が可能である。故に、あられ石の中に含まれるMgのような微量元素を少量の試料で分析する場合、グラファイト炉原子吸光分析法は有力な分析法になりうる。本研究では、約20~100 μg という微量のあられ石試料に対して、Mg, Ca, Srという計3種の元素を、グラファイト炉原子吸光法を用いて高精度で測定する方法を確立したため、その概要を報告する。

使用機器

原子吸光光度計

本研究における分析には、静岡大学理学部地球科学教室に設置されている日立製Z-8270型グラファイト炉原子吸光分光分析装置を用いた。本装置においては偏光ゼーマン法による、2信号測定法を用いたバックグラウンド補正を行うことが可能であり、これによって信頼性の高い測定値を得ることができる。光源には日立製または浜松ホトニクス製のホローカソードランプを用いており、8本のランプを同時装填することで、多元素の連続分析を行うことが可能である。また、本装置のオートサンプラーには計60個のサンプルを同時にセットすることができ、連続的な全自動測定を可能としている。グラファイト炉としてはパイロ化チューブ形キューベットを、キャリアーガスとしては不活性ガスであるアルゴンガスを用いた。

天秤

試料の秤量にはザルトリウス製S4型電子ウルトラマイクロ天秤を用いた。この天秤は最大秤量4.02g、読み取り限度0.1 μg で、 $\pm 0.2 \mu\text{g}$ という高い精度をもつ。この天秤の秤量皿は非常に小さく(22mm ϕ)、測定できる試料の大きさや形には制限がある。本研究では、秤量する試料はステンレス製のシンブル(5mm ϕ 、約6mg)に収め、そのシンブルごと秤量し、予め秤量しておいた空のシンブル重量を先の秤量値から差し引くことで、試料の秤量値を得た。なお、本研究で分析用の標準試料として用いたサンゴ粉末(JCp-1)の秤量値は、約20~100 μg であった。

クリーンルーム

CaやMgといった常在元素は、大気中の埃等に多量に含まれている。従って、微量量の試料中に含まれるこれらの元素の分析を行う際、埃の試料への混入が測定値に与える影響は、深刻なものとなり得る。これを極力抑えるために、以下に述べる標準溶液の作成や、試料の前処理といった作業は、静岡大学理学部地球科学教室の固体地球化学クリーンルーム内で行った。クリーンルームにはHEPAフィルターを通した空気を毎分約8 m^3 導入しており、室内は常に加圧状態に保たれている。故に、埃を含んだ外気が室内へ入ることは無い。また、入室の際には全身を被うクリーンルーム用の実験着を身に付け、衣服や人体からの元素汚染を防いだ。

試薬及び実験器具

試薬

本研究で用いた H_2O は、日本ミリポア製Milli-Q Lab型超純水製造装置を用いて比抵抗値 $1.8 \times 10^7 \Omega$ とした超純水である。 H_2O_2 (30%)は関東化学製原子吸光分析用試薬を、 HNO_3 (61%)は和光純薬工業製精密分析用試薬を、 NaOH (0.8%)は同じく和光純薬工業製容量分析用試薬を用い、必要に応じて上記の超純水で希釈した。標準溶液用の試薬には関東化学製原子吸光分析用試薬金属標準液(1000ppm)を用い、これを0.1- HNO_3 で希釈することで、検量線を作成するための標準溶液を調整した。希釈溶液として0.1- HNO_3 を用いたのは、中性の条件下では金属元素が水酸化物を形成して容器の表面に付着してしまい、正確な濃度が得られない可能性があるためである。

実験器具

実験で使用する器具・容器はすべてプラスチック製のものを用いた。プラスチック製器具は一般に、パイレックス等のガラス製器具に比べて、含まれる微量元素量が少なく、溶液中へのそれらの元素の溶出量も少ない。本研究では、溶液の希釈に用いるメスフラスコにはポリメチルペンテン製のものを、溶液を入れる試料ビンには低密度ポリエチレン製とポリプロピレン製のものを、マイクロピペットのチップや粉末試料の洗浄・溶解に用いるマイクロチューブにはポリプロピレン製のものを用いた。本研究で用いた器具の材質はいずれも、0.1N- HNO_3 の長期的・連続的な使用に対して耐性をもっている。

プラスチック製器具に含まれる微量元素や、表面に付着した微量の有機物は、酸を用いた洗浄によってかなり除去することが可能である。本研究で使用した実験器具はすべて、以下の方法に従って洗浄を行った。まず適量の H_2O で5回洗浄し、その後10ml程度のエタノールで1回洗浄する。再び適量の H_2O で5回洗浄した後に、0.5N- HNO_3 を用いた酸処理を行う。処理後、 H_2O でさらに5回洗浄して洗浄を完了とした。試料溶液を入れるマイクロチューブに関しては、酸処理にかけた日数を1日、3日、2週間と変化させたものを3本ずつ用意し、 H_2O で5回洗浄した後に、0.1N- HNO_3 を1ml加え、2時間放置した。この0.1N- HNO_3 の吸光度を測定し、値の変化を比較した結果を図1に示す。図1から、酸処理を3日間続ければ、Mg, Ca, Srの吸光度はいずれも低いレベルでほぼ一定となり、十分に低い値を示すようになることが分かる。故に、本研究において使用するプラスチック製器具は全て、上記の酸処理を少なくとも3日間行った後に使用することにした。

分析条件

測定条件

原子吸光分析においては、感度や検出限界は各元素によって異なり、また同一元素においてもスペクトル線が異なれば、それらの値も異なったものになる。本研究では、Mg, Ca, Srの分析に関して最も感度の高いスペクトル線である、285.2nm, 422.7nm, 460.7nmのものをそれぞれ用いた。決定された測定条件を表1に示す。ランプ電流値やスリット幅については、日立製作所(1992)の推奨値に従った。

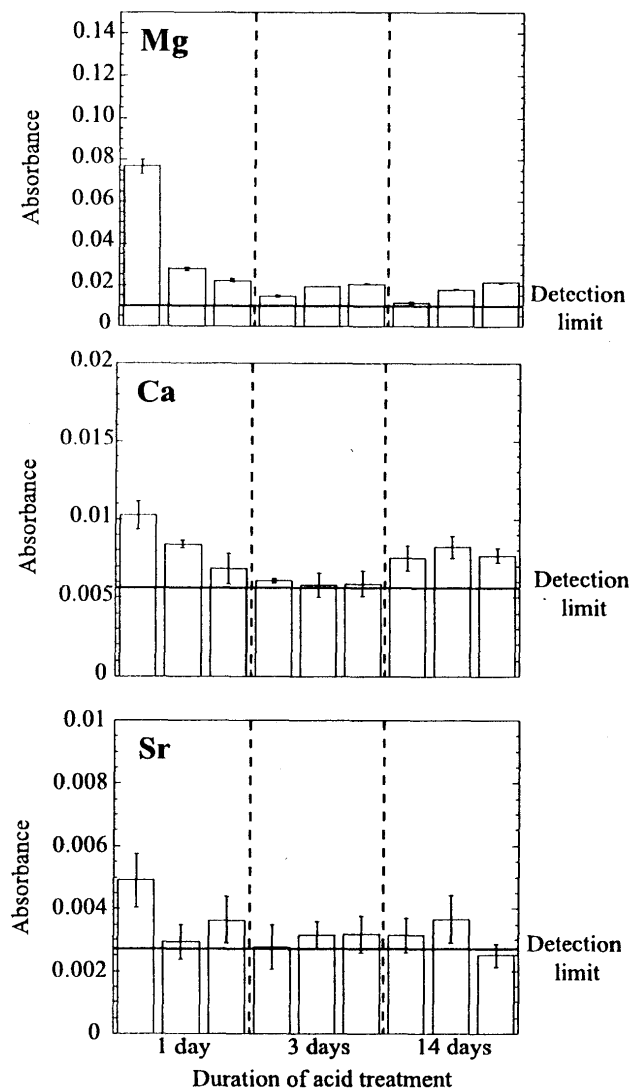


図1 マイクロチューブの酸処理日数に伴うブランク測定結果の変化。

Fig. 1 Blank measurements of the centrifuging tubes after the varied duration of acid treatment.

表1 グラファイト炉原子吸光分析法における測定条件。
Table 1 Analytical conditions for GF-AAS.

	Mg	Ca	Sr
Wavelength (nm)	285.2	422.7	460.7
Slit width (nm)	1.30	0.40	1.30
Lamp current (mA)	7.5	7.5	10.0
Background correction	Zeeman	None	None
Injection volume (μl)	20	3	10

グラファイト炉の加熱プログラムは、乾燥 (drying)、灰化 (ashing)、原子化 (atomization)、クリーン (burn-off)、冷却 (cooling) の5段階に分けられる。各段階における温度、継続時間については、基本的に日立製作所 (1992) の推奨値に従った。しかしながら本研究においては、CaやSrについては比較的高濃度の試料溶液を分析することになるため、クリーニング段階でこれらの元素を十分に除去できるよう留意しなければ

表2 グラファイト炉原子吸光分析法における加熱プログラム。
Table 2 Heating programs for GF-AAS.

Stage	Temperature (°C)		Duration (sec)	Flow rate of flushing gas (ml/min)
	Start	End		
Drying	80	140	40	200
Ashing	500	500	30	200
Atomization	2000	2000	10	30
Burn-off	2200	2200	4	200
Cooling			5	200

Stage	Temperature (°C)		Duration (sec)	Flow rate of flushing gas (ml/min)
	Start	End		
Drying	80	140	40	200
Ashing	600	600	30	200
Atomization	2600	2600	10	60
Burn-off	2800	2800	10	200
Cooling			5	200

Stage	Temperature (°C)		Duration (sec)	Flow rate of flushing gas (ml/min)
	Start	End		
Drying	80	140	40	200
Ashing	700	700	30	200
Atomization	2400	2400	10	30
Burn-off	2800	2800	10	200
Cooling			5	200

ばならない。そこで、Ca、Srを分析する際には日立製作所 (1992) の値よりもクリーン時の温度を高く、継続時間を長めに設定した。こうして得られた加熱プログラムを表2に示す。

偏光ゼーマン法によるバックグラウンド補正

本装置で用いられている偏光ゼーマン法によるバックグラウンド補正は、2つの互いに直交した方向に振動する偏光成分を用いて行う。偏光ゼーマン法では、グラファイト炉は強力な磁場の中に置かれる。このとき、磁場に対して平行な偏光成分は測定対象となる原子によって吸収されるが、磁場に対して垂直な偏光成分は原子にはほとんど吸収されない性質を持つ。一方でこの2つの偏光成分は、バックグラウンド吸収による影響は等しく受けるため、これらの差をとることで、バックグラウンド吸収による測定値のずれを正確に除去することが可能となる。この偏光ゼーマン法を用いることで、測定値の信頼性は飛躍的に高まるが、同時に、後述する検量線の直線範囲、つまり測定できる濃度範囲が狭くなるというデメリットも生じる。故に、本研究においては微量元素であるMgに対してのみ偏光ゼーマン法によるバックグラウンド補正を行い、試料溶液中の濃度が比較的高いCaやSrについては偏光ゼーマン法を適用しなかった。

検出限界とダイナミックレンジ

原子吸光法においては一般に高濃度領域で吸光度が飽和し、図2に示したように検量線が濃度軸側へ曲がる現象が生じる。故に、この湾曲が始まるまでの直線範囲 (ダイナミックレンジ) 内で測定を行わなければ、

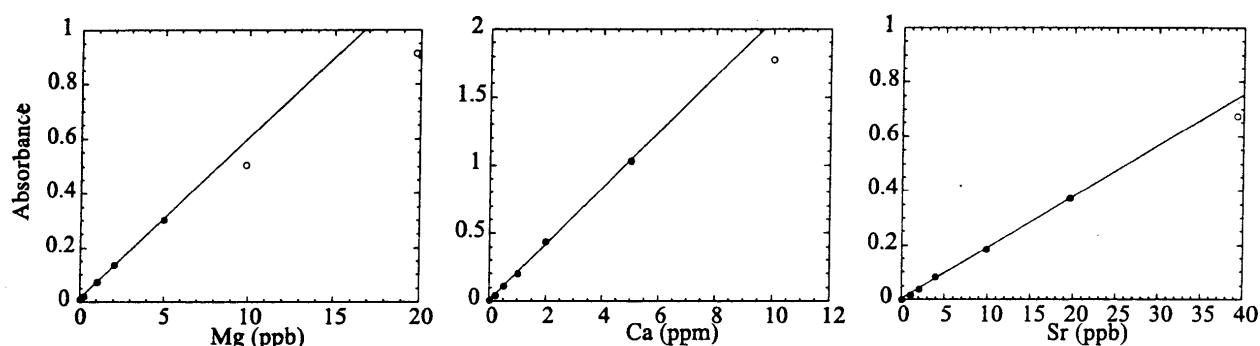


図2 本研究における検量線。黒塗りの点はダイナミックレンジ内にあるものを、白抜きのはダイナミックレンジ外にあるものを示す。

Fig. 2 Calibration line for each element. Filled circles show the data inside the dynamic range, and open circles show those out of dynamic range.

表3 各測定元素の検出限界とダイナミックレンジ。

Table 3 Detection limit and dynamic range for each element.

	Detection limit (pg)	Dynamic range			
		lower limit		upper limit	
Mg	0.27	0.014	ppb	5	ppb
Ca	75	0.025	ppm	5	ppm
Sr	1.1	0.11	ppb	20	ppb

表4 検量線作成用の標準溶液。

Table 4 Standard solutions for calibration line.

Element	Standard 0	Standard 1	Standard 2	Standard 3
Mg (ppb)	0	1.48	1.98	2.97
Ca (ppm)	0	0.48	0.8	1.19
Sr (ppb)	0	7.77	15.5	19.6

信頼性の高い測定値は得られない。このダイナミックレンジの上限は吸光度の値で決定され、Caの場合は吸光度約1.0、MgとSrの場合は吸光度約0.4程度が上限となる（日立製作所, 1992）。一方ダイナミックレンジの下限は、各元素の検出限界によって決定される。検出限界とは、試料に含まれる分析対象成分の検出可能な最低量または最低濃度のことで、一般的には、ブランク信号の変動の標準偏差を3倍したときの吸光度が示す濃度を検出限界とするのが通例である。本研究では、0.1N-HNO₃をブランク溶液とし、5回の繰返し測定を行い、それぞれの元素に対して検出限界を求めた。結果を表3に示す。グラファイト炉原子吸光法における吸光度は、試料溶液中の元素濃度ではなく、炉内に注入される元素の総量に依存するため、検出限界は元素の重量（単位pg）で表してある。本研究の分析条件におけるMg、Ca、Srの検出限界は、それぞれ0.27pg、75pg、1.1pgであった。ダイナミックレンジはMg、Ca、Srについて、グラファイト炉への試料注入量をそれぞれ20μl、3μl、10μl（表1）としたときの値として示してある。なお、十分に信頼性の高い定量値を得るためには、検出限界を10/3倍した元素量（定量下限）以上で測定を行う必要がある。

標準溶液のマトリックスマッチング

原子吸光分析における試料中の元素濃度の定量には、

検量線法及び標準添加法が一般的に用いられる。本研究で用いたのは検量線法である。検量線法は、元素濃度が既知である標準溶液を複数個用意し、それらの吸光度を測定して図2に見られるような検量線を作成した後、試料の吸光度測定値から試料中の元素濃度を求める方法である。この方法では、最初に信頼性の高い検量線を作成すれば、あとは1試料につき1回の測定で元素濃度を求めることが可能なため、短い時間で多くのサンプルを測定することが可能である。その反面、実際の試料に含まれる共存元素と標準溶液中の共存元素が異なっていると、干渉の影響に差が生じてしまい、正確な測定ができないという欠点も持っている。特にSrに関しては、共存するCaによる干渉の影響を受けやすいという報告がなされている（寺島, 1971; 石川・蟹沢, 1986）。

こうした共存元素による干渉の影響は、試料溶液のマトリックス組成（目的元素以外の元素組成）が比較的単純なものである場合は、標準溶液と試料溶液のマトリックス組成を一致させる（マトリックスマッチング）か、もしくは適当な干渉抑制剤を添加することで、一般に解消できる。本研究で測定する試料はあられ石のみであるため、試料溶液ごとのマトリックス組成の変化は非常に小さい。そのため、標準溶液のマトリックス組成を、生物起源のあられ石の組成と一致させることで、共存元素による干渉の影響を除去することが可能となる。本研究では標準溶液のマトリックス組成を、サンゴ標準試料JCp-1の組成（岡井ほか, 2000）を参考にして調整した。JCp-1には、Caが38.25%、Srが7290ppm、Mgが972ppm含まれる。測定に用いるあられ石の重量を20~100μgとすると、試料を25mlの0.1N-HNO₃に溶解した場合、Caは0.3~1.2ppm、Srは4~20ppb、Mgは0.75~3.0ppbとなる。この濃度範囲内で、マトリックス組成がほぼ一定の値を保つように、標準溶液中の各元素濃度を調節した。こうして定めた4つの標準溶液中の各元素濃度を表4に示す。検量線用標準溶液の作成は、容器から測定対象元素が溶出することによる影響を避けるため、必ず測定当日に行った。

マトリックスマッチングの効果を確かめるため、以下のような実験を行った。まず1000ppmのMg、Ca、Sr標準溶液を0.1N-HNO₃で希釈して混合し、生物起源のあられ石に近い組成の溶液を作成した。この溶液中の各元素濃度は、予め分かっている。次にこの溶液を、Mg、Ca、Srそれぞれ単独の0.1N-HNO₃溶液を用いて

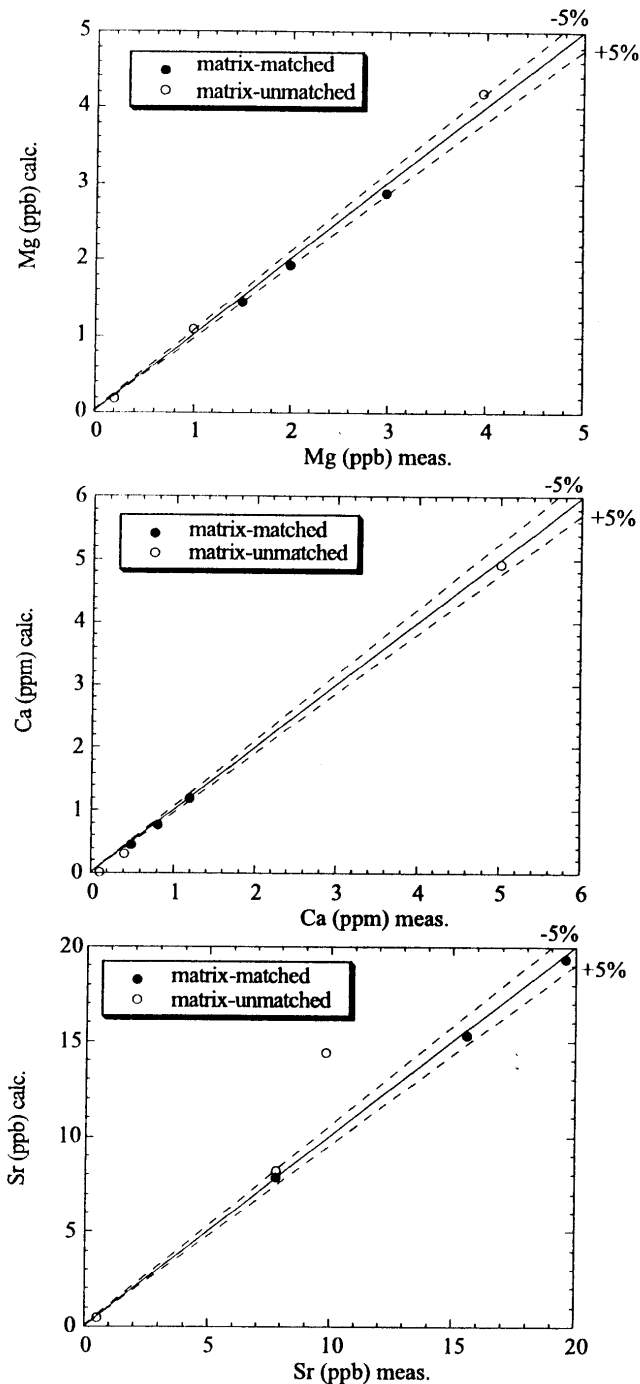


図3 あられ石の擬似溶液に対する各元素濃度の実測値と計算値との比較。

Fig. 3 The measured element concentration in artificial aragonite solutions compared with the calculated value.

検量線法で定量した場合と、表4に示されたマトリックスマッチングを行った標準溶液を用いて検量線法で定量した場合とで、結果を比較した(図3)。マトリックスマッチングを行わない標準溶液で検量線を作成した場合、MgとSrの定量値は実際の濃度よりも高く、一方、Caの定量値は実際の濃度よりも低くなる傾向が認められた。石川・蟹沢(1986)や永石・石川(1999)

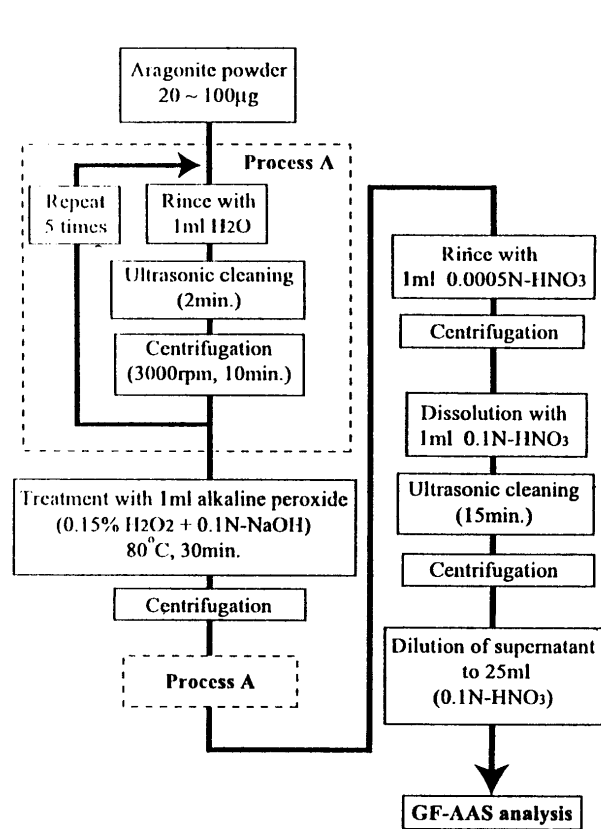


図4 本研究における前処理手順。

Fig. 4 Procedure for sample preparation in this study.

でも同様に、マトリックスマッチングを行わない検量線を用いた場合、Srの値が実際の値よりも高く定量されることを報告している。これに対して、マトリックスマッチングを行った標準溶液で検量線を作成した場合、Mg, Ca, Srの全元素に対して真の値からの定量値のずれがグラファイト炉原子吸光法の標準的な誤差の大きさである5%未満に抑えられた。このことから、マトリックスマッチングによって、共存元素による干渉の影響が効果的に除去できることが確認された。

あられ石試料の有機物除去処理

生物が形成するあられ石の殻には、殻を形成する際に重要な役割を果たす生体膜(有機物)が存在する。このような有機物を取り除かずに行うと、有機物中のMg, Ca, Srが測定値に影響を与える可能性がある。本研究ではこのような有機物を取り除くため、Hastings *et al.* (1998)やToyofuku *et al.* (2000)の手法に従ってあられ石試料の前処理を行った。実験には、前述のサンゴ標準試料JCp-1を用いた。JCp-1は産業技術総合研究所地質調査総合センターが供給している標準試料である。この標準試料はハマサンゴ1個体を丸ごと粉末にしたもので、前処理は一切行われていないため、前処理の実験には好適である。

前処理の手順を図4に示した。最初に、あられ石試料粉末を秤量し、あらかじめ洗浄しておいた1.5mlのマイクロチューブに移す。試料にH₂Oを約1ml加え、2分間超音波洗浄を行った後、3000rpmで10分間遠心分離

し、上澄みをマイクロピペットで慎重に捨てる。この作業を5回繰返し行った後、アルカリ処理を行う。アルカリ処理は、試料が入ったマイクロチューブにアルカリ処理用溶液（0.15% H_2O_2 、0.1N- NaOH ）を1ml加え、約80℃で30分間湯浴させて行った。その後マイクロチューブを3000rpmで10分間遠心分離して上澄みを捨て、前述の H_2O 洗浄と同じ手順で5回洗浄する。こうしてアルカリを除去した後、試料に0.0005N- HNO_3 を1ml加え、3000rpmで10分間遠心分離して上澄みを捨てる。先のアルカリ処理の際に、有機物中にMgやSrが含まれていると、それらが水酸化物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を形成してあられ石粉末に付着し、 H_2O 洗浄では除去されにくい可能性がある。そのような水酸化物は、このごく薄い硝酸で処理することによって溶解・除去できると考えられる。次に、試料に0.1N- HNO_3 を1ml加え、15分間超音波浴にかけて、粉末を完全に溶かす。3000rpm・10分間の遠心分離をかけ、溶け残りが無いことを確認してから、25mlメスフラスコに試料溶液を移し、0.1N- HNO_3 を加えて25mlとし、分析用の溶液とする。検量線の作成と同様に、容器からの元素溶出を防ぐため、0.0005N- HNO_3 による処理以降の操作は必ず測定当日に行った。

原子吸光分析

測定当日に作成した試料溶液と検量線用の標準溶液（表4）それぞれ約1mlを、あらかじめ HNO_3 で洗浄しておいたポリカーボネート製容器にクリーンブース内で移し、原子吸光分析計のオートサンプラーにセットする。オートサンプラーのノズルの洗浄には、必ず直前に作った超純水を用いた。続いて、表1、表2に示された分析条件で、1元素ずつ原子吸光分析を開始する。

最初に0.1N- HNO_3 の吸光度を何回か測定し、グラファイト炉やオートサンプラーの送液系に付着していた元素が除去されてバックグラウンドが十分に下がったことを確認してから、検量線を作成した。検量線用の標準溶液（表4）はそれぞれ3回繰返して測定し、吸光度の値はその平均値を用いた。以上の検量線作成後にあられ石試料溶液を、前処理したものと前処理していないものとでそれぞれ3回繰返して測定し、その平均値を各試料の測定値とした。測定値が表3に示した検出限界を上回っていることを確認し、それよりも低い場合は検出不能とみなした。なお、本研究における試料測定中に、測定値がダイナミックレンジの上限を越えることは一度も無かった。

測定結果

あられ石試料の測定に先立って、あられ石試料とまったく同じ方法で前処理の操作を行ったブランク溶液3試料の測定を行い、前処理の過程におけるMg、Ca、Srの汚染をチェックした。その結果、ブランク値はMg、Ca、Srともに0であり、前処理の過程ではこれらの元素の汚染は認められなかった。

サンゴ標準試料JCp-1をそのまま0.1N- HNO_3 で溶解した場合と、前述の前処理を行った場合の測定値を表5に示した。測定されたJCp-1のMg/Ca、Sr/Ca比と、岡井ほか（2000）の値との比較を図5に示した。エラーバーは3回の測定の標準偏差を示している。前処理を行わずに測定したMg/Ca、Sr/Ca比は、いずれも岡井ほか（2000）が前処理を行わずに測定した値と誤差範囲

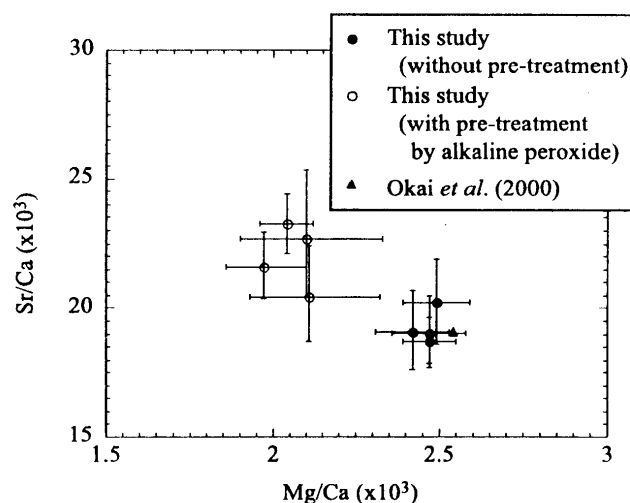


図5 サンゴ標準試料JCp-1のMg/Ca、Sr/Ca比測定値。
Fig. 5 Measurement results of Mg/Ca and Sr/Ca ratios for standard sample JCp-1.

内で一致している。このことから、本研究の分析法を用いれば、あられ石のMg/Ca、Sr/Ca比に対し、信頼性の高い測定値が得られることが分かる。なお、前処理を行った後のJCp-1は、前処理を行わなかったものと比べてMg/Ca比が有為に低く、またSr/Ca比の中央値もやや高くなっている（図5）。この原因についてはまだ検討の余地があるが、アルカリ処理によって試料粉末中に含まれる有機物が効果的に除去されたと考えると、JCp-1のあられ石がもつMg/Ca、Sr/Ca比の真の値は、前処理を行った後の値にちかい可能性が高いと言える。

まとめ

本研究では、グラファイト炉原子吸光法を用いた、あられ石中のMg、Ca、Sr濃度の分析方法を確立した。検量線作成用の標準溶液のマトリックス組成を、天然の生物起源あられ石と同様の組成にすることで、信頼性の高い定量値を得ることができた。アルカリ処理と酸処理とを組み合わせた前処理によって、試料粉末に含まれる有機物を、効果的に除去することができた。

二枚貝やサンゴなど、あられ石の殻を形成する生物は非常に多い。本分析法では20 μg 程度の超微量試料を用いた測定が可能である。このことは、微小領域の分析が可能であることを意味し、例えばMg/Ca、Sr/Ca比を成長方向に沿って高精細かつ連続的に測定することが可能となる。また、Mg/Ca比は、あられ石中のMg含有量が少ないことから、二枚貝のようにあまり成長量が大きくない殻に対しては、これまであまり測定の対象とされてこなかったが、本分析法を用いればMg/Ca比の測定は十分に可能となる。本分析法はこのように、極微量のあられ石試料を採取して分析を行う際に、非常に有効な手法であるといえる。

謝辞

千葉大学理学部地球科学教室の豊福高志博士には、本研究を行うに当たって、多くの便宜を図って頂いた。

表5 JCp-1の測定結果.

Table 5 Analytical results for standard sample JCp-1.

	Sample weight	Concentration in 25ml samples solution								Mg/Ca ($\times 10^3$)	Sr/Ca ($\times 10^3$)
		Mg (ppb)		Ca (ppm)		Sr (ppb)					
		Ave.	1s	Ave.	1s	Ave.	1s				
This study											
without pre-treatment	#1	40	1.29	0.01	0.53	0.02	10.2	0.4	2.42	19.1	
	#2	116	4.14	0.03	1.68	0.04	31.5	0.7	2.47	18.7	
	#3	32	1.02	0.03	0.41	0.01	8.27	0.55	2.49	20.2	
	#4	30	0.95	0.01	0.39	0.01	7.37	0.31	2.47	19.1	
	Ave.								2.46	19.3	
with pre-treatment by alkaline peroxide	#1	79	0.61	0.02	0.29	0.02	6.65	0.22	2.10	22.7	
	#2	87	0.86	0.02	0.42	0.01	9.86	0.33	2.04	23.3	
	#3	73	0.73	0.01	0.37	0.02	7.97	0.05	1.97	21.6	
	#4	111	1.21	0.02	0.58	0.04	11.7	0.1	2.11	20.4	
	Ave.								2.05	22.0	
Okai <i>et al.</i> (2000)										2.54	19.1
(without pre-treatment)											

静岡大学理学部地球科学教室の永石一弥氏、杉本健二氏には、グラファイト炉原子吸光法の測定方法並びにクリーンルーム内での作業について、数多くの助言を与えて頂いた。これらの方々に深く感謝の意を表する。

引用文献

- Beck J. W., Edwards R. L., Ito E., Taylor F. W., Recy J., Rougerie F., Joannot P. & Henin C. (1992), Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, **257**, 644-647.
- Hastings D. W., Russell A. D. & Emerson S. R. (1998), Foraminiferal magnesium in *Globeriginoidea sacculifer* as a paleotemperature proxy. *Paleoceanography*, **13**, 161-169.
- 日立製作所 (1992), 偏光ゼーマン原子吸光分光光度計 (グラファイト炉原子化法) 分析法解説書. 194p, 日立製作所, 東京.
- 石川賢一・蟹沢聡史 (1986), フレームレス原子吸光法による珪酸塩岩石中の微量元素の定量. 岩石鉱物鉱床学会誌, **81**, 492-496.
- 北野 康 (1990), 炭酸塩堆積物の地球化学 生物の生存環境の形成と発展. 391p, 東海大学出版会, 東京.
- Mitsuguchi T., Matsumoto E., Abe O., Uchida T. & Isdale P. J. (1996), Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science*, **274**, 961-962.
- 永石一弥・石川剛志 (1999), グラファイト炉原子吸光法による岩石試料中の微量元素の分析. 静岡大学地球科学研究報告, **26**, 51-60.
- 岡井貴司・鈴木 淳・雪野 出・川幡穂高・寺島 滋・今井 登 (2000), 化学分析用サンゴ標準試料JCp-1について. 地質調査所月報, **5**, 224.
- 寺島 滋 (1971), 原子吸光法による珪酸塩中のコバルト, クロム, 銅, リチウム, ニッケル, 鉛, ストロンチウム, 亜鉛の定量. 地質調査所月報, **22**, 19-33.
- Toyofuku T., Kitazato H., Kawahata H., Tsuchiya M. & Nohara M. (2000), Evaluation of Mg/Ca thermometry in foraminifera: Comparison of experimental results and measurements in nature. *Paleoceanography*, **15**, 456-464.
- Villiers S. D., Nelson B. K. & Chivas N. A. (1995), Biological controls on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ reconstructions of sea surface temperatures. *Science*, **269**, 1247-1249.