

LA-ICP-MSによる宝石ザクロ石の微量成分組成: 微小領域分析用標準試料としての検討

福山繭子¹・小笠原正継¹・佐藤比奈子²・石山大三²

Mayuko Fukuyama, Masatsugu Ogasawara, Hinako Sato and Daizo Ishiyama (2007) Trace element analysis of gem garnet by LA-ICP-MS: Preliminary evaluation as micro-beam standard. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 58(3/4), p.93 - 103, 6 figs, 3 tables.

Abstract: Major and trace element concentrations of garnets were obtained to evaluate the homogeneity in the samples for possible micro-beam standard materials. In this study, we investigated five natural garnets, which is four gem garnets (GA1, GA2, GA3 and GA4) and one optically homogeneous garnet (GA5) in the skarn from Adirondack, USA. EPMA was used to obtain major element data to examine in detail the chemical homogeneity of the samples. Two garnets (GA4 and GA5) show compositional heterogeneity and are not suitable as the standard. Concentrations of 39 trace elements of garnets were obtained by LA-ICP-MS analysis. Evaluation of the REE and other trace element data indicates only one gem garnet (GA1) with a grossular composition has the potential for being a standard mineral.

Keywords: gem garnet, trace element concentration, LA-ICP-MS, Adirondack skarn, micro-beam standard

要 旨

光学的に均質な宝石として供給されているザクロ石 4 個 (GA1, GA2, GA3, GA4), 肉眼において光学的に均質だと思われるザクロ石 1 個 (GA5) の計 5 個について微量元素の微小領域分析用の標準試料としての可能性を検討した。GA5 は米国アディロンダックに産するスカルン中のザクロ石である。ザクロ石中の主要成分の均質性について EPMA を用いて検討した。GA4 と GA5 については主要成分における不均質性が認められ、標準試料として適していない。一方、LA-ICP-MS を用い、39 の微量元素の分析を行った。その結果、宝石ザクロ石のうち GA1 のみが標準試料として適切な結果を示した。

1. はじめに

ザクロ石の化学組成は岩石の生成条件と関係深いため、古くから化学分析が行われてきた。変成岩においてはザクロ石と共生する他の鉱物間の元素分配を利用した地質温度計や地質圧力計から変成作用の温度圧力条件を求めることは一般的に行われており、電子線マイクロプローブ (EPMA) による化学分析がよく行われている。この 10 年で、レーザーアブレーション・プラ

ズマ質量分析装置 (LA-ICP-MS) により鉱物中の微小領域の微量成分組成を求めることが可能となり、ザクロ石の微量成分を用いた議論も見られるようになってきた (Fedorowich *et al.*, 1995; Kosler, 2001 等)。ゼノタイムと共生するザクロ石中の Y 濃度を用いた地質温度計 (Pyle and Spear, 2000)、ザクロ石中の Ni 濃度を用いた地質温度計 (Canil, 1999)、モナズ石と共生するザクロ石中の希土類元素 (REE) 組成による地質圧力計 (Bea *et al.*, 1997) など、ザクロ石中の微量成分組成から求められる温度圧力計も構築されている。また、ザクロ石中の微量成分組成の変化から、微量成分の拡散に関する情報を求め、変成作用における反応のプロセスの解明に用いられている (Pyle and Spear, 1999)。また、変成岩においてだけではなく、重希土類元素 (HREE) に枯渇したアダカイト質マグマの成因では、マグマを形成する部分融解の固相残留物にザクロ石が含まれると考えられ (Defant and Drummond, 1990)、マグマ形成時における REE の分配にザクロ石は大きく影響を与える。このように、ザクロ石はその微量成分濃度や組成変化から様々な地質現象に関する情報を与えてくれる鉱物である。しかしながら、ザクロ石中の微量元素の微小領域分析を行うにあたり、いまだザクロ石の標準試料がないのが現状である。ただし、酸素同位体の微小領域分析用標準ザクロ石は Valley

¹地質情報研究部門 (Institute of Geology and Geoinformation, GSJ).

²秋田大学工学資源学部 (Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1, Tegatagakuencho, Akita City, Akita, 010-8502 Japan).

et al. (1995) により準備され、広く用いられている。

鉱物中の微量元素の微小領域分析についてはLA-ICP-MSとSIMSが主な分析手法として挙げられる。LA-ICP-MSの分析では一般にNISTの標準ガラス(NIST612等)が用いられるが、鉱物試料の分析の妥当性を検証するには同じ種類の鉱物を用いることが好ましい。なぜならICP-MSへの試料導入効率レーザーの照射位置だけでなく、試料の組成の違いにも依存するからである(大石・福田, 2003)。更に高感度のSIMSを用いた鉱物の分析では、マトリックス効果の点から、測定鉱物と近い化学組成を持つ同種の標準鉱物を使用する必要がある。そこで、本論文では光学的に均質な宝石として供給されているザクロ石4個、肉眼において光学的に均質だと思われるザクロ石1個の計5個について標準試料としての可能性を検討した。EPMAを用いて、主成分化学組成の均質性を検討し、ザクロ石中の微量元素をLA-ICP-MSより求め、微量元素の量とそのばらつきが標準試料として適当なレベルにあるかの検証を行った。今後、標準試料として適当と考えられるザクロ石については、その一部を溶液によるICP-MS分析を行うことを視野に入れている。そのための基礎資料を得ることが本論文の目的である。これらザクロ石の微量元素の特徴についても併せて報告する。

2. 分析試料

今回、標準試料として検討した鉱物は鉱物標本として購入したザクロ石(試料番号:GA1, GA2, GA3, GA4)と地質標本館所有のザクロ石(試料番号:GA5, 標本番号:GSJ M17406)の計5試料である(第1図)。鉱物標本のザクロ石はいずれも宝石用としてカットと研磨がなされている。切断前の試料重量は0.17 gから約0.3 gであった。分析試料は宝石上面に対し垂直な断面を切り出したが、GA3は上面に対しやや斜交する断面となった。GA5は米国ニューヨーク州アディロンダックにおける大理石中に形成されたスカルンとして産する。第1図Eに岩石試料の写真を示す。ザクロ石は自形であり、針状の珪灰石間に産する。これらの試料はどれも産地は明らかであるが、採取場所や詳しい産状はよく分っていない。

ザクロ石の産地、色、標準試料として用いる場合に利用できる重量を第1表にまとめた。標準試料として用いる場合、標準試料用の結晶は二枚の金属板の間で粉碎し、多量の微小な鉱物片として標準試料とする。このような試料調製法はSIMSによるU-Pbの年代測定用のジルコン標準試料でも行われており(Wiedenbeck et al. 1995)、現在残されているザクロ石の重量で、微小領域分析用標準物質として必要な数100 μm 角の鉱物片を多量に準備できる。

3. ザクロ石の化学組成

各ザクロ石についてEPMA(JEOL-8800)による定量分析を行った。分析条件は加速電圧15 kV, 電流値12 nAである。試料の均質性を確認するため、試料上に数本のトラバースをとり、50 μm 間隔でGA1については293点, GA2は179点, GA3は210点, GA4は208点, GA5は84点の総計920点の分析を行った。

代表的な分析値を第2表に、ザクロ石の分析された全ての化学組成を第2図に示す。GA4とGA5を除き、どのザクロ石も化学組成は均一である。GA4は $\text{Grs}_{88}\text{Adr}_{11}\text{Sps}_1$ と $\text{Grs}_{87}\text{Adr}_{11}\text{Alm}_1\text{Sps}_1$ の2種類の化学組成を持つ。

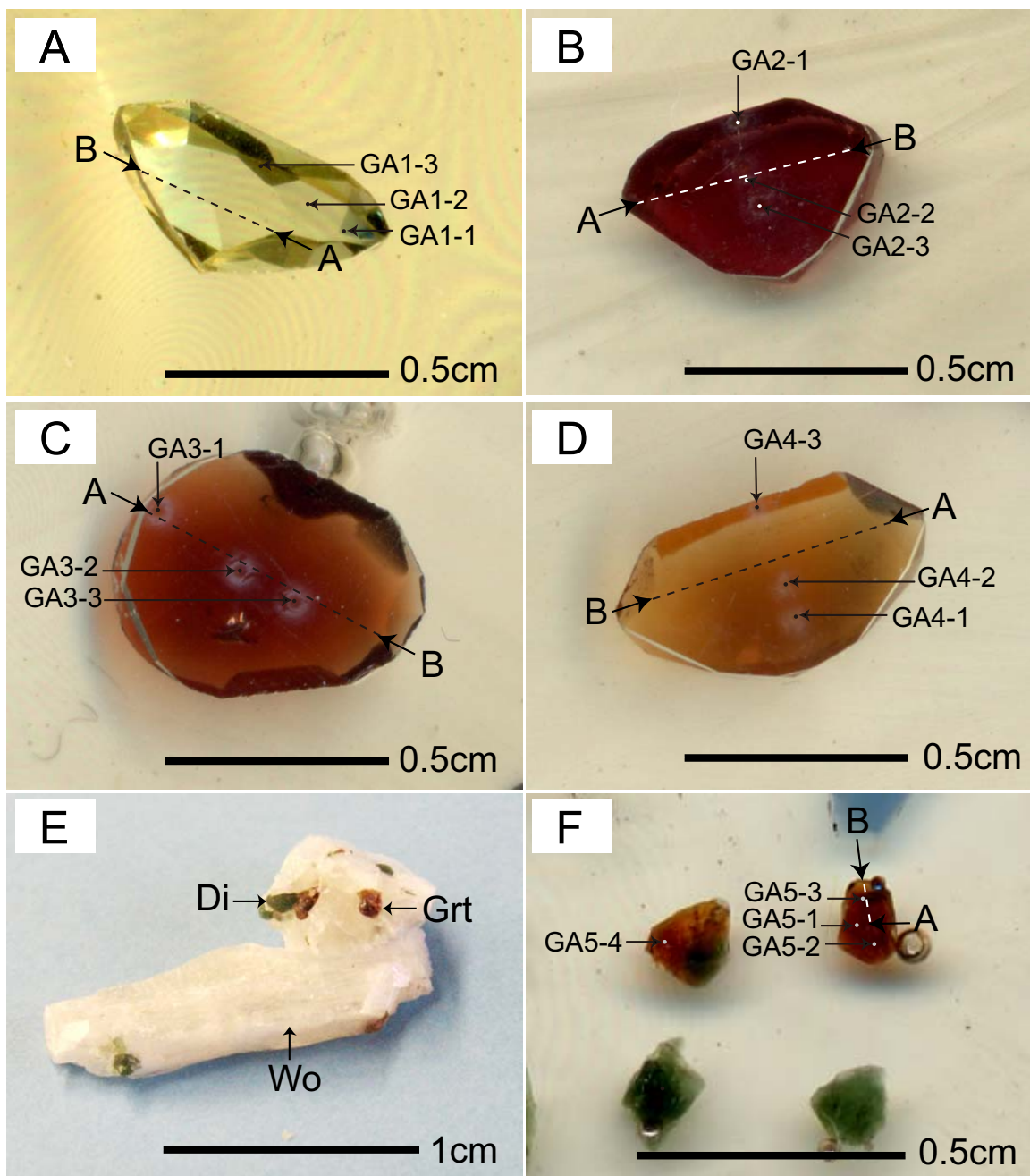
第1図で示されるA-B間のトラバースについて定量分析を行った結果を第3図に示す。GA1, GA2, GA3については距離に応じた変化は見られない。GA4のザクロ石については、明瞭な組成不均一が見られる(第3図D)。ザクロ石の化学組成は2種類あり、グロシュラー成分とアルマンディン成分に有意な差が確認された。GA5は周縁部でグロシュラー成分、アルマンディン成分が増加し、アンドラダイト成分、スペッサルティン成分が減少する累帯構造が認められる(第3図E)。

4. ザクロ石中の微量元素

4.1 分析手法

ザクロ石中の微量元素分析には秋田大学のLA-ICP-MS装置(Nd-YAGレーザーを装備したNewwave Research社製のMiniLase IIIレーザーシステム及びVGELEMENTAL社製の四重極型ICP-MS装置PQ3)を用いた。分析手法の詳細については佐藤ほか(1999)、佐藤ほか(2001)で述べられている。測定時間は1点につき1分間とした。レーザー孔径は約55 μm であり、深さは約80 μm であった(第4図)。この孔径と深さからレーザーにより掘られた体積を求め、ザクロ石の平均比重を用いて、1回の測定に供されたザクロ石の重量を求めた。その重量は約0.15 μg であり、今回測定された各点の微量元素組成は、ザクロ石0.15 μg の平均組成を示している。分析のための標準試料としてNational Institute of Standards and Technologyで作成しているNIST612を用いた。NIST612の組成はPearce et al. (1997)の値を用いた。また内部標準元素としてSiを利用した。分析精度の確認のため、NIST610を未知試料として分析した。佐藤ほか(2001)は検出限界を多くの元素で0.01~0.06 ppmと求めている。本報告では検出限界を0.01 ppmとしたが、0.1 ppm以下の組成については誤差が大きくなる。

分析結果を第3表に、測定点を第1図の試料のスキャン画像中に示す。



第1図 琢磨した分析試料のスキャン画像とGA5のサンプル写真。(A) GA1. (B) GA2. (C) GA3. (D) GA4. (E) GA5のサンプル写真. ザクロ石 (Grt) は透輝石 (Di) とともに珪灰石 (Wo) 中に産する. (F) GA5.

Fig. 1 Scanning images of polished samples and photograph of GA5. (A) GA1. (B) GA2. (C) GA3. (D) GA4. (E) Photograph of GA5. Garnet (Grt) occurs in wollastonite (Wo) with diopside (Di). (F) GA5. Abbreviations of mineral names are after Kretz (1983).

第1表 分析試料.

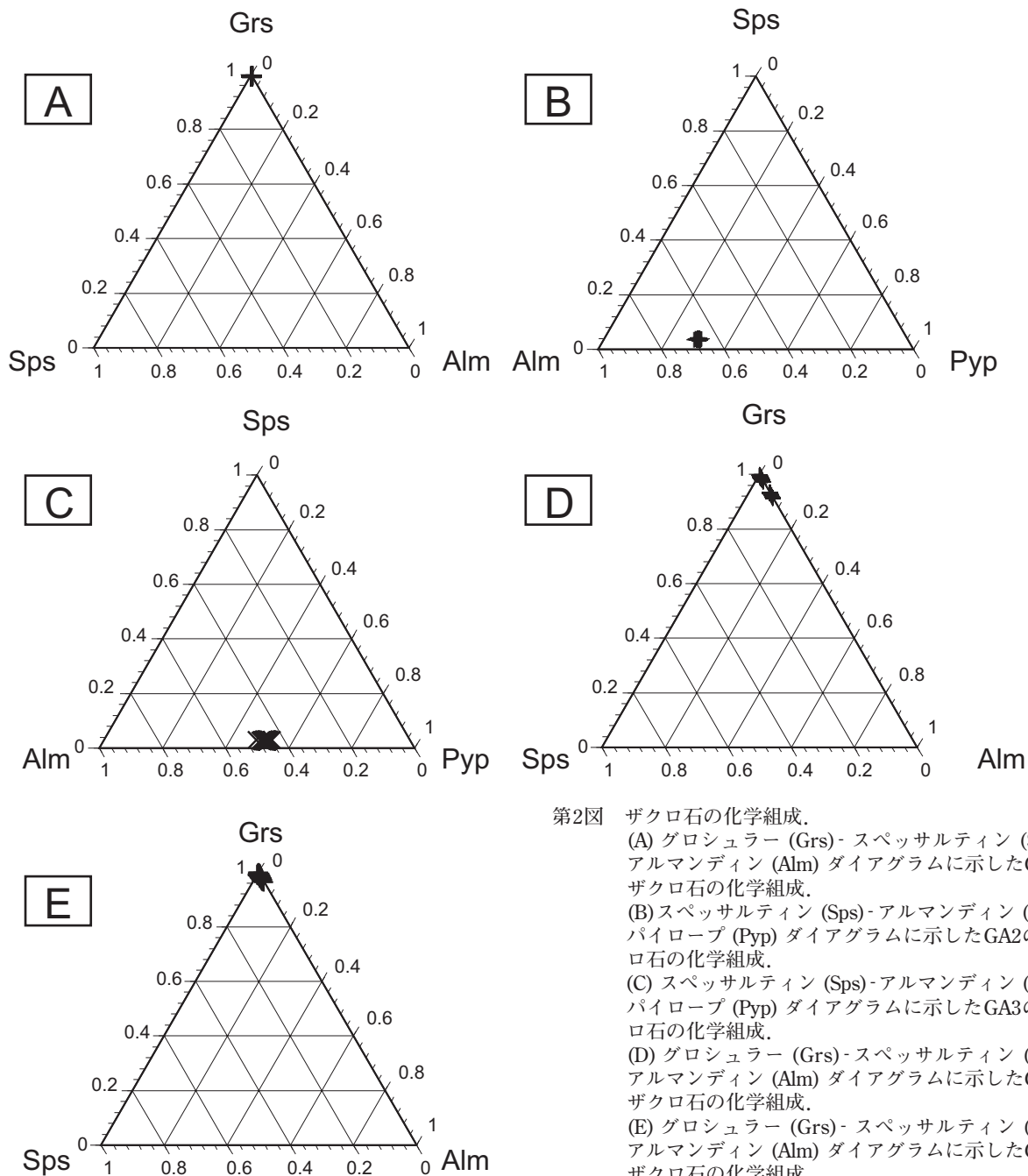
Table 1 Sample description.

Sample name	Locality	Color	weight (g)
GA1	Sri Lanka	pale green	0.0500
GA2	South Africa	reddish brown	0.1020
GA3	Sri Lanka	brown	0.1390
GA4	Namibia	yellowish brown	0.0820
GA5	Adirondack, USA	red	0.0034

第2表 EPMA分析によるザクロ石の代表的な化学組成.
Table 2 Representative chemical composition of garnets analysed by EPMA.

Sample	GA1			GA2			GA3			GA4			GA5				
	GA1-1	GA1-2	GA1-3	GA2-1	GA2-2	GA2-3	GA3-1	GA3-2	GA3-3	GA4-1	GA4-2	GA4-3	GA5-1	GA5-2	GA5-3	GA5-4	GA5-5
SiO ₂ (wt%)	40.51	40.38	40.31	39.21	38.84	38.78	40.21	41.44	40.68	40.03	39.46	40.44	38.95	38.72	38.64	38.56	
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.06	0.50	0.54	0.58	0.81	0.89	0.73	0.80	
Al ₂ O ₃	21.93	22.06	21.98	21.86	21.46	22.22	21.71	22.10	22.29	19.69	19.14	19.39	11.75	11.88	11.62	11.62	
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	0.01	0.00	0.04	0.04	0.03	0.05	0.06	0.04	0.02	0.05	
FeO*	0.08	0.10	0.13	29.80	29.93	29.90	20.36	20.58	19.80	4.02	3.88	3.73	13.30	13.57	13.95	13.49	
MnO	0.29	0.27	0.22	1.43	1.32	1.53	1.09	1.14	1.07	0.26	0.21	0.23	0.28	0.21	0.19	0.23	
MgO	0.30	0.36	0.34	7.24	7.50	7.68	12.30	12.43	12.24	0.15	0.11	0.15	0.26	0.26	0.24	0.27	
CaO	36.68	36.81	36.43	1.06	0.87	0.83	3.85	3.41	3.84	35.29	35.51	35.44	34.40	34.41	34.51	34.41	
Total	99.78	99.98	99.41	100.60	99.96	100.95	99.59	101.09	100.01	99.98	98.86	100.00	99.81	99.98	99.90	99.43	
O=12																	
Si	3.04	3.03	3.04	3.03	3.03	2.99	3.03	3.06	3.04	3.02	3.02	3.05	3.03	3.01	3.01	3.02	
Al	1.94	1.95	1.95	1.99	1.97	2.02	1.93	1.92	1.96	1.75	1.73	1.72	1.08	1.09	1.07	1.07	
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.05	0.05	0.04	0.05	
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Fe ⁺³	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.01	0.25	0.24	0.24	0.87	0.86	0.89	0.88	
Fe ⁺²	0.00	0.01	0.01	1.93	1.94	1.93	1.28	1.23	1.22	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	
Mn	0.02	0.02	0.01	0.09	0.09	0.10	0.07	0.07	0.07	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	
Mg	0.03	0.04	0.04	0.83	0.87	0.88	1.38	1.37	1.36	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	
Ca	2.95	2.96	2.94	0.09	0.07	0.07	0.31	0.27	0.31	2.85	2.91	2.86	2.87	2.87	2.88	2.89	
Total	7.99	8.00	7.99	7.97	7.98	8.00	8.00	7.96	7.97	7.95	7.97	7.94	7.95	7.96	7.96	7.96	
Prp(%)	1.12	1.32	1.27	28.34	29.31	29.63	45.37	46.50	45.99	0.58	0.41	0.57	1.02	1.04	0.94	1.06	
Alm	0.16	0.21	0.26	65.48	65.32	64.70	42.14	41.91	41.37	0.00	0.37	0.00	0.00	0.65	0.62	0.06	
Sps	0.62	0.57	0.47	3.18	2.93	3.36	2.27	2.42	2.28	0.56	0.46	0.50	0.63	0.48	0.43	0.51	
Grs	98.11	97.89	98.00	3.00	2.43	2.30	10.21	8.99	10.29	86.24	86.76	86.92	54.44	54.49	53.39	53.90	
Adr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.18	0.06	12.50	11.92	11.86	43.74	43.23	44.55	44.31	
Uvar	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.12	0.09	0.16	0.17	0.11	0.07	0.16	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	

*Total Fe as FeO. Ferric estimate made by Al+Fe⁺³+Cr=2, Fe⁺²+Mn+Mg+Ca=3



第2図 ザクロ石の化学組成。
 (A) グロシュラー (Grs)-スぺッサルティン (Sps)-アルマンディン (Alm) ダイアグラムに示したGA1のザクロ石の化学組成。
 (B) スぺッサルティン (Sps)-アルマンディン (Alm)-パイロップ (Pyp) ダイアグラムに示したGA2のザクロ石の化学組成。
 (C) スぺッサルティン (Sps)-アルマンディン (Alm)-パイロップ (Pyp) ダイアグラムに示したGA3のザクロ石の化学組成。
 (D) グロシュラー (Grs)-スぺッサルティン (Sps)-アルマンディン (Alm) ダイアグラムに示したGA4のザクロ石の化学組成。
 (E) グロシュラー (Grs)-スぺッサルティン (Sps)-アルマンディン (Alm) ダイアグラムに示したGA5のザクロ石の化学組成。

Fig. 2 Chemical composition of garnets.
 (A) Grossular (Grs)-Spessartine (Sps)-Almandine (Alm) diagram showing compositional range of GA1.
 (B) Spessartine (Sps)-Almandine (Alm)-Pyrope (Pyp) diagram showing compositional range of GA2.
 (C) Spessartine (Sps)-Almandine (Alm)-Pyrope (Pyp) diagram showing compositional range of GA3.
 (D) Grossular (Grs)-Spessartine (Sps)-Almandine (Alm) diagram showing compositional range of GA4.
 (E) Grossular (Grs)-Spessartine (Sps)-Almandine (Alm) diagram showing composition range of GA5.

4.2 ザクロ石中の希土類元素組成

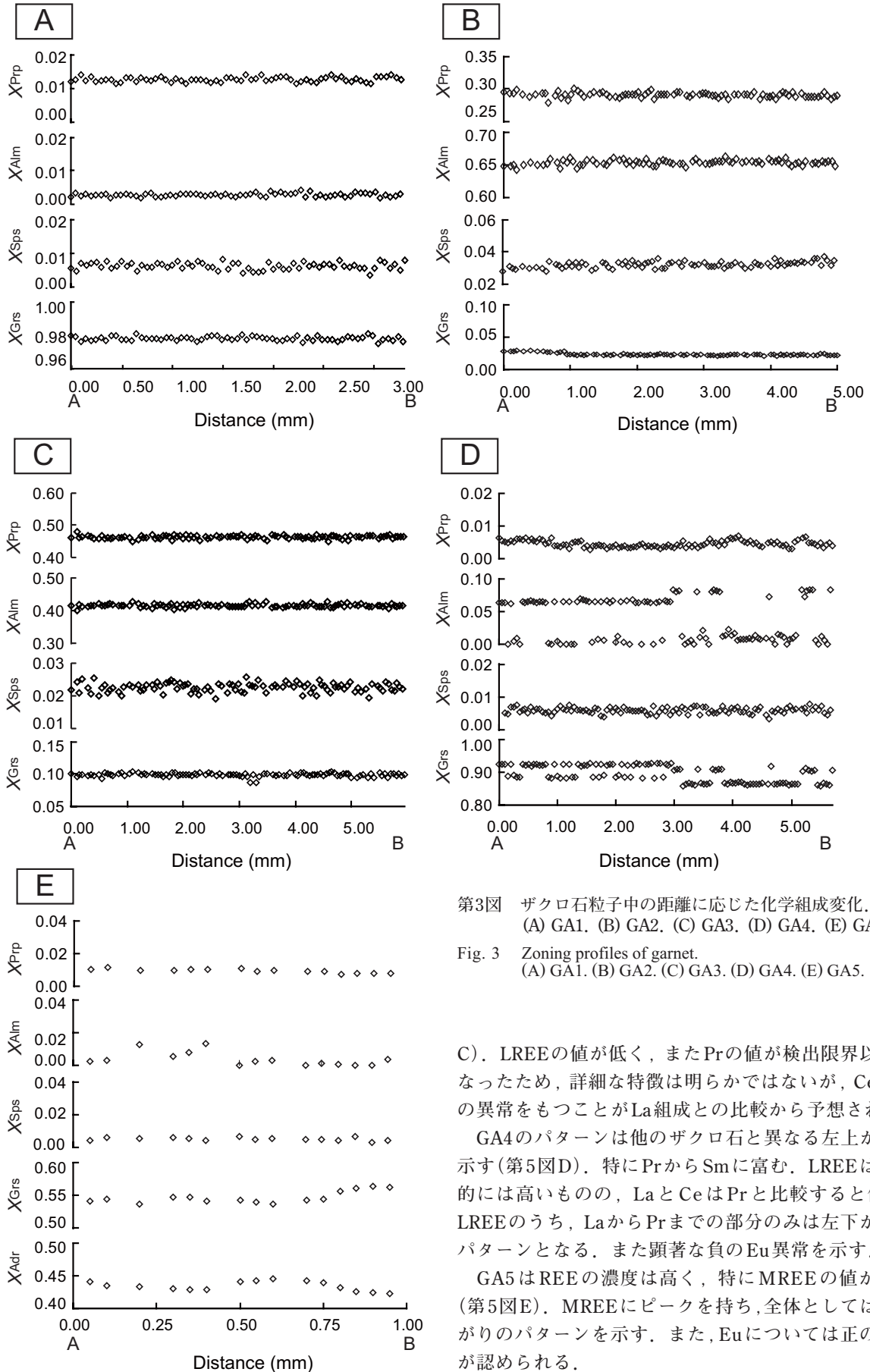
LA-ICP-MS分析の結果から、コンドライトで規格化したザクロ石のREEパターンを第5図に示す。

GA1はザクロ石に典型的な左下がりのパターンを持っている(第5図A)。分析された3点の組成はほぼ一致しており、試料中でREEの組成が均質である。中希土類元素(MREE)からHREEの範囲でコンドライトの約100倍の濃度を持つ。Euの異常は認められない。

GA2はGA1と同様に左下がりのパターンを示すが、Euと軽希土類元素(LREE)の一部は検出限界以下となる(第5図B)。HREEの値はGA1よりも高く、コン

ドライトの約200倍となっている。

GA3は左下がりのパターンを持つが、全体にREEの値が低く、コンドライトの1倍から20倍である(第5図

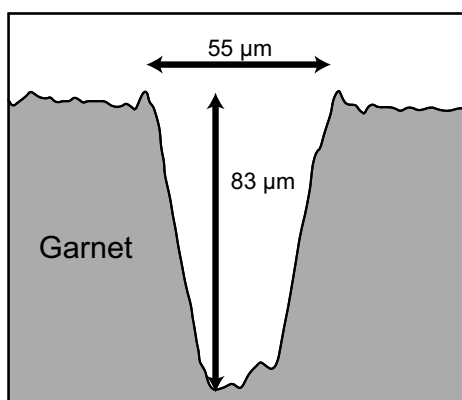


第3図 ザクロ石粒子中の距離に応じた化学組成変化。
 (A) GA1. (B) GA2. (C) GA3. (D) GA4. (E) GA5.
 Fig. 3 Zoning profiles of garnet.
 (A) GA1. (B) GA2. (C) GA3. (D) GA4. (E) GA5.

C). LREEの値が低く、またPrの値が検出限界以下となったため、詳細な特徴は明らかではないが、Ceは負の異常をもつことがLa組成との比較から予想される。

GA4のパターンは他のザクロ石と異なる左上がりを示す(第5図D)。特にPrからSmに富む。LREEは相対的には高いものの、LaとCeはPrと比較すると低く、LREEのうち、LaからPrまでの部分のみは左下がりパターンとなる。また顕著な負のEu異常を示す。

GA5はREEの濃度は高く、特にMREEの値が高い(第5図E)。MREEにピークを持ち、全体としては左下がりパターンを示す。また、Euについては正の異常が認められる。



第4図 レーザーにより作られたクレーターの形状。クレーターの形状をカラー3Dレーザー顕微鏡により測定し、クレーターの中心を通る断面を示した。

Fig. 4 Shape of laser crater. The crater profile was obtained with laser microscope.

4.3 その他の微量成分組成の特徴

既に表示されたREE以外の26の微量成分について、ザクロ石中における化学組成の特徴を述べる(第6図)。

Yは広義での希土類元素に含まれ、REEと似た化学的挙動を示す。特にそのイオン半径の相似からHoと近い挙動をとる。第6図Aに示されたY-Ho相関図では、分析誤差を考慮し、Hoの値が1 ppm以下であるGA3-3, GA4を除くと、各ザクロ石中で正の相関を示し、また、全てのザクロ石でも明瞭な正の相関が認められ、Y/Hoは24.1~33.5となる。この値はMcLennan (2001)で推定された上部大陸地殻のYとHo組成から求めたY/Ho=27.5に近く、YとHoの間に大きな分別が起こっていないことが確認される。

Y-Zr相関図(第6図B)において、ザクロ石試料毎に異なるY/Zr値をとる。ザクロ石が産地または産状毎に特徴的な組成を持つことが理由として考えられる。近年、LA-ICP-MSによる宝石鉱物の分析も行われ(Abduriyim and Kitawaki, 2006)、エメラルドやコランダム中の微量成分を用いた産地特定を行うなど、宝石学においてもLA-ICP-MSが用いられるようになってきている。宝石ザクロ石は南アフリカ、ケニヤ、スリランカ、タイ、ブラジル、インド、アメリカ、ロシアといった多数の産地を持つが、宝石として良質のザクロ石の産出は限られている。Y-Zr相関図は、宝石学におけるザクロ石の産地特定に役立つ可能性を示唆する。

第6図Cはザクロ石中のSc含有量とY含有量の対比を示した図である。全てのザクロ石試料は正の相関を持つ。これはザクロ石中においてScとYが似た挙動を示すことが考えられるが、YとHoの相関関係ほど顕著ではない。これはScがYやREEと同様、3価の原子であるものの、イオン半径がそれらとは若干異なるため

と考えられる。

アルカリ元素であるLiとCsもまた正の相関関係が認められる(第6図D)。GA5はLiが105~316 ppm, Csが14.6~26.9 ppmと他のザクロ石に比べ富む。また第3表に示されるようにGA5はRb値も他のザクロ石に比べ高く、アルカリ元素に富む。一方で、ザクロ石中でのアルカリ元素の含有量は広い幅を持つ。これらのことを踏まえ、GA5のザクロ石はアディロンダックに産するスカルン中のザクロ石であること、ザクロ石のREEパターンは典型的なザクロ石のREEパターンを示すことを考慮すると、ザクロ石を形成した流体の組成はアルカリ元素に富み、ザクロ石形成期間において流体組成が著しく変化した可能性が考えられる。

5. 議論

今回、評価したザクロ石が標準試料として適切であるか以下に検討する。ただし、今回EPMA分析した試料のうち、GA4とGA5は明らかにザクロ石の組成が不均質であることから、標準試料としては利用できないため、以下の議論から除外した。

GA1からGA3までのザクロ石はEPMA分析の結果、化学組成は均一であり、鉱物中の距離に応じた組成変化は確認されない。GA1はEPMA分析、LA-ICP-MS分析の結果から、どの元素も均一な値を示す。また微量元素の含有量も多いことから、標準試料として適当な試料となりえるだろう。GA2について、微量元素の含有量は適当であるが、HREEで若干組成がばらつくため、標準試料として利用するには不適切な試料であると考えられる。GA3は微量元素の含有量が少なく、LA-ICP-MSの検出限界に近づくため、分析誤差が大きくなる。しかしHREEの値は均一であり、均一な微量成分組成を持つザクロ石である可能性が高い。今回用いたLA-ICP-MS装置の感度と同等の分析システムの標準試料としては適さないが、最新の感度の高いLA-ICP-MSとSIMSにおいてはザクロ石中の極微量成分分析の標準試料として利用できる可能性がある。そのためには溶液でのICP-MS分析を行い、微量元素濃度を定める必要があるものと考えられる。

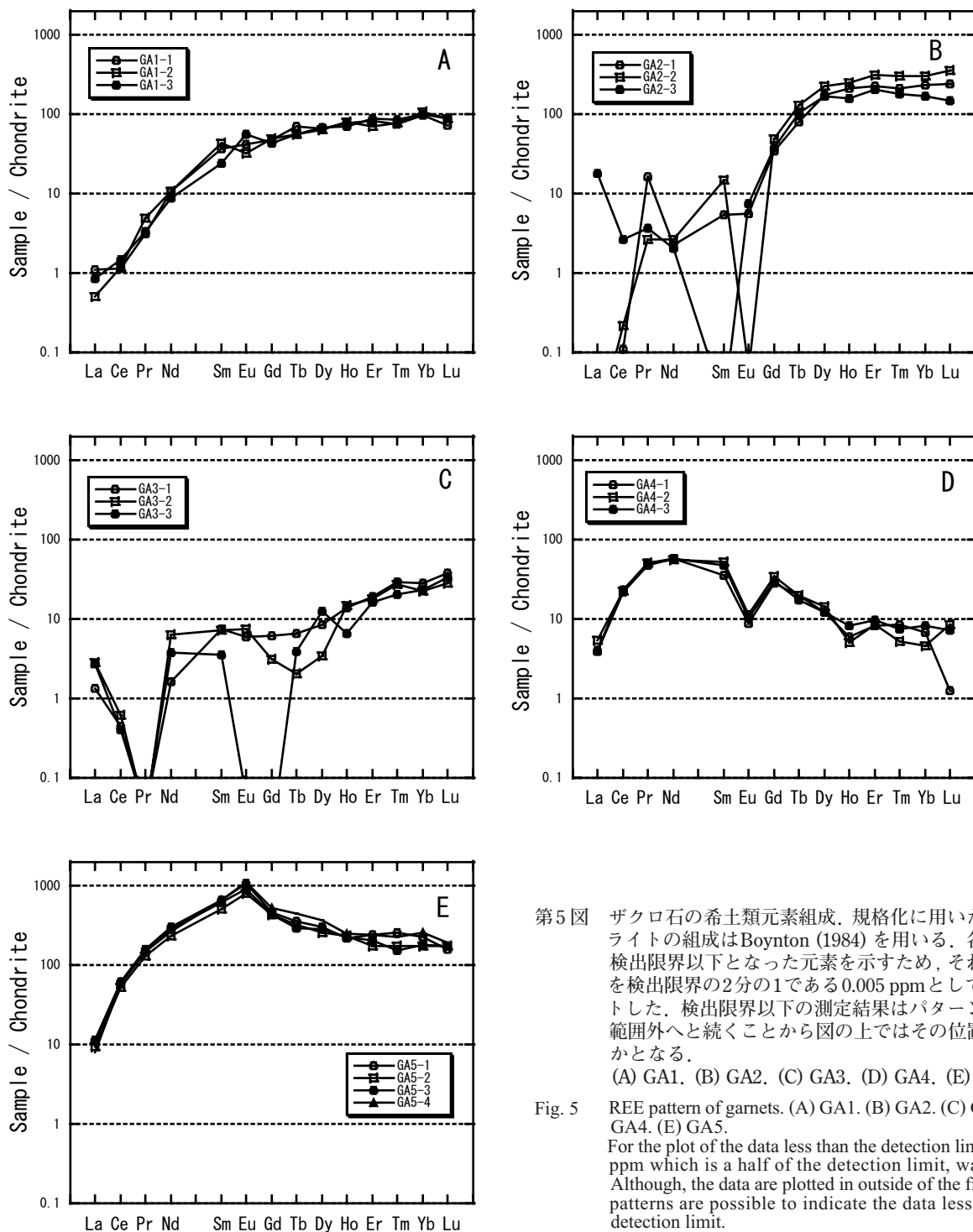
今回の分析で、グロシュラー成分のザクロ石についてはGA1が標準試料として適当であることが示された。アルマンディン組成のザクロ石の標準試料としては、GA3のみ検討の余地が残される。

6. まとめ

EPMA分析の結果から、GA4, GA5は組成が不均一であることから標準試料としては適さない。EPMA分析において、GA2のザクロ石化学組成は均一であったが、

第3表 LA-ICP-MS 分析の結果、
Table 3 Trace element data of garnets by LA-ICP-MS.

(ppm)	GAI			GA2			GA3			GA4			GA5				
	GAI-1	GAI-2	GAI-3	GA2-1	GA2-2	GA2-3	GA3-1	GA3-2	GA3-3	GA4-1	GA4-2	GA4-3	GA5-1	GA5-2	GA5-3	GA5-4	
Li	8.85	2.92	3.42	23.9	16.6	17.4	10.0	9.39	1.57	8.50	4.86	ND	316	187	118	105	
Be	5.99	9.04	3.28	5.83	7.08	ND	ND	ND	ND	1.25	ND	2.18	ND	ND	ND	23.7	
B	3.96	7.21	7.47	4.77	3.38	1.84	10.3	6.47	9.03	4.73	2.20	4.14	36.1	35.6	42.2	23.6	
Sc	33.6	39.5	32.2	188	185	177	38.9	34.4	37.6	10.9	9.43	10.8	136	113	95.3	129	
V	381	370	353	17.1	18.8	18.4	13.3	14.0	15.4	22.6	21.1	21.9	1089	953	1024	1191	
Co	13.6	20.2	25.1	20.2	20.8	22.5	47.6	43.7	43.4	7.11	15.8	17.5	64.9	74.7	96.1	118	
Cu	1.89	14.7	11.2	8.32	0.72	6.53	8.09	3.00	10.6	5.74	2.90	8.07	21.4	4.57	31.0	28.8	
Zn	1.76	3.32	19.3	37.6	35.8	36.3	30.6	39.4	29.1	16.7	9.07	18.1	64.8	54.0	72.4	41.9	
Ga	16.5	17.6	18.9	4.73	4.70	6.54	3.24	4.99	3.85	19.3	18.3	21.1	244	212	240	223	
Rb	1.12	ND	0.61	4.01	2.48	0.25	1.78	1.93	ND	1.48	1.15	0.63	77.8	47.4	35.8	30.9	
Sr	1.65	0.67	2.87	1.11	2.55	0.10	3.30	3.59	3.93	2.16	1.20	1.45	14.5	24.3	8.23	11.6	
Y	153	146	146	369	480	344	24.7	26.5	29.6	19.5	16.4	16.8	515	420	447	594	
Zr	35.8	44.1	42.7	23.8	32.3	17.1	50.5	61.2	62.9	61.6	61.4	66.1	2110	1737	1867	2444	
Nb	0.96	0.08	0.40	0.94	0.51	0.85	ND	ND	0.10	7.19	7.82	8.13	13.6	11.3	11.1	13.1	
Mo	ND	1.97	2.99	2.45	1.39	ND	3.40	2.10	0.50	0.62	0.00	ND	1.34	ND	3.14	11.6	
Sn	2.13	6.01	3.89	3.80	2.38	6.11	1.17	9.03	6.26	8.37	9.86	9.93	25.7	31.0	32.5	31.0	
Sb	1.47	0.26	ND	0.42	0.28	0.63	ND	ND	0.33	ND	ND	0.41	ND	ND	ND	ND	
Cs	0.80	1.17	0.10	3.73	2.71	2.83	1.64	2.96	1.99	1.34	1.25	0.99	26.9	18.0	14.6	14.8	
Ba	2.93	ND	ND	1.56	9.29	8.09	3.24	7.99	7.27	2.26	0.53	ND	1.65	11.8	2.41	1.19	
La	0.34	0.16	0.27	ND	ND	5.68	0.42	0.89	0.86	1.22	1.67	1.27	3.39	2.90	3.53	2.52	
Ce	0.92	0.95	1.21	0.09	0.17	2.14	0.36	0.50	0.32	17.5	18.2	18.9	49.9	42.1	47.8	46.7	
Pr	0.38	0.61	0.41	2.00	0.32	0.45	0.00	ND	ND	5.90	6.14	6.22	19.18	15.87	18.34	18.13	
Nd	6.54	6.45	5.32	1.37	1.59	1.24	0.97	3.89	2.30	35.0	34.2	35.4	183	142	173	162	
Sm	7.17	8.45	4.66	1.06	2.91	ND	1.44	1.42	0.69	7.02	10.14	9.28	129	98.7	120	131	
Eu	3.11	2.37	4.07	0.41	ND	0.55	0.44	0.55	ND	0.65	0.84	0.75	80.0	59.8	68.4	80.9	
Gd	12.3	12.7	11.1	9.08	12.6	9.84	1.62	0.80	ND	7.44	8.82	7.77	120	113	111	138	
Tb	3.35	2.71	2.71	3.87	6.29	4.91	0.32	0.10	0.19	0.93	0.94	0.82	17.0	15.4	13.8	21.1	
Dy	21.1	20.5	22.2	56.2	74.1	54.1	2.74	1.13	4.12	3.95	4.57	3.89	96.7	84.3	93.3	118	
Ho	5.53	5.76	5.13	15.3	17.9	11.5	1.00	1.08	0.47	0.43	0.37	0.59	15.6	16.9	16.2	17.7	
Er	17.3	15.0	18.5	48.3	66.5	42.7	3.99	3.73	3.43	1.75	1.77	2.08	51.5	37.0	43.7	50.2	
Tm	2.44	2.56	2.78	6.99	9.85	5.93	0.95	0.88	0.66	0.28	0.17	0.24	8.36	5.64	5.00	7.35	
Yb	20.5	22.5	21.4	48.7	63.6	35.3	5.99	4.67	4.94	1.42	0.95	1.71	47.1	36.3	38.2	54.7	
Lu	2.32	2.81	2.85	7.85	11.4	4.84	1.21	0.91	1.08	0.04	0.27	0.23	5.12	5.69	5.63	6.18	
Hf	2.05	1.70	1.01	1.22	3.83	1.09	0.37	0.92	1.10	3.33	2.87	2.24	46.1	35.4	51.4	55.5	
Ta	0.66	0.48	0.31	0.11	0.21	ND	0.19	ND	ND	0.92	0.57	0.48	2.65	2.25	2.63	3.72	
W	ND	0.85	0.14	0.88	0.58	0.53	1.20	0.56	0.54	ND	0.14	ND	0.59	1.01	1.30	0.64	
Pb	0.47	0.35	0.46	0.82	0.36	0.28	0.05	ND	0.06	0.08	ND	0.07	0.56	0.36	0.97	ND	
Th	0.16	0.35	ND	0.56	ND	ND	ND	ND	ND	0.27	0.19	0.20	1.51	1.76	1.99	0.58	
U	0.09	ND	ND	0.02	0.40	ND	0.02	0.21	0.06	0.18	0.15	0.23	10.2	8.41	7.95	9.79	



第5図 ザクロ石の希土類元素組成。規格化に用いたコンドライトの組成はBoynton (1984) を用いる。各試料で検出限界以下となった元素を示すため、それらの値を検出限界の2分の1である0.005 ppmとしてプロットした。検出限界以下の測定結果はパターンが範囲外へと続くことから図の上ではその位置が明らかとなる。
(A) GA1. (B) GA2. (C) GA3. (D) GA4. (E) GA5.

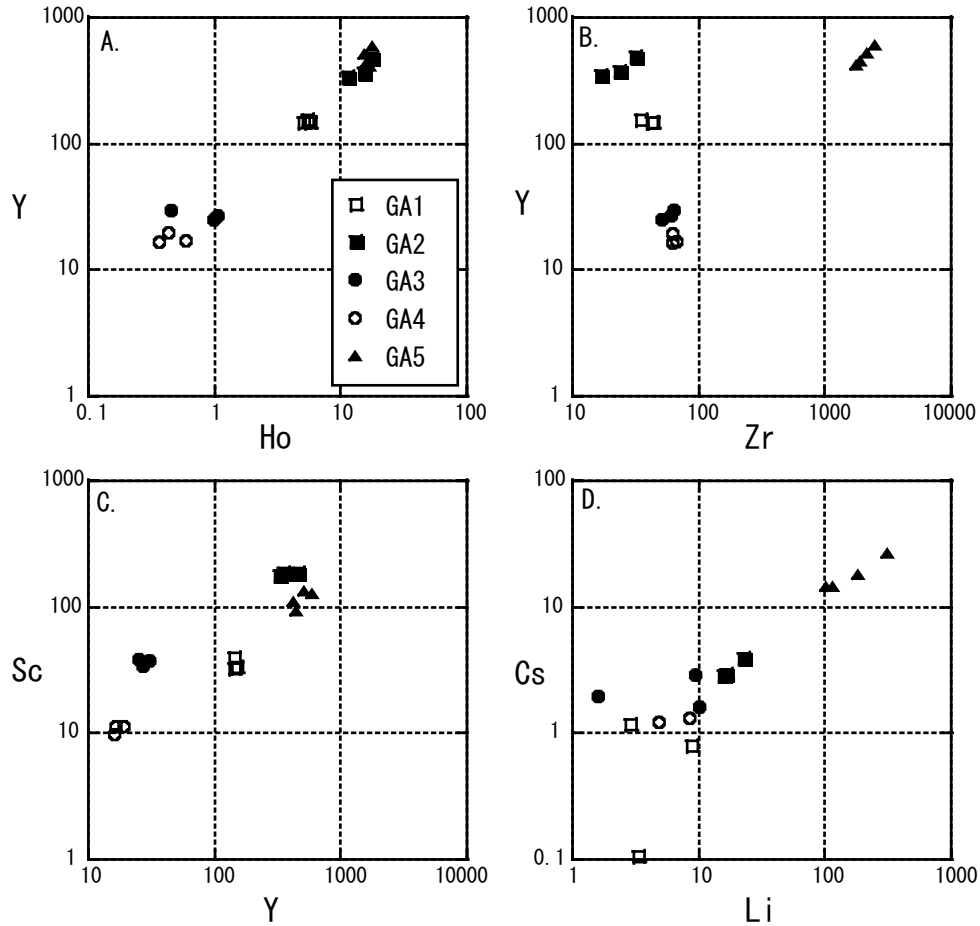
Fig. 5 REE pattern of garnets. (A) GA1. (B) GA2. (C) GA3. (D) GA4. (E) GA5.
For the plot of the data less than the detection limit, 0.005 ppm which is a half of the detection limit, was given. Although, the data are plotted in outside of the figure, the patterns are possible to indicate the data less than the detection limit.

微量元素の値にばらつきが生じている。このため、GA2もまた標準試料として適していない。GA1については今回の事前調査からSIMS, LA-ICP-MSの標準試料に値する結果を示すと考えられる。またGA3は微量元素の含有量は少ないものの、高感度のLA-ICP-MSとSIMSの標準試料として利用できる可能性はある。

一方、ザクロ石中の微量成分組成から、Y-Zr相関図において、各ザクロ石でY/Zr値が異なる領域に示され

る。これはザクロ石が形成条件に依存して特徴的な組成を持つためであり、Y-Zr相関図を用いると宝石学におけるザクロ石の産地特定に役立つ可能性を示唆する。

謝辞：産業技術総合研究所地質標本館青木正博氏には同館所有の標本を利用する際、有益な助言をいただいた。また同地質情報研究部門の坂野靖之氏にはEPMA分析を円滑に行うにあたり、ご協力いただいた。レー



第6図 ザクロ石中の元素の対比図。(A) ザクロ石中のHo含有量とY含有量の対比図。(B) ザクロ石中のZr含有量とY含有量の対比図。(C) ザクロ石中のY含有量とSc含有量の対比図。(D) ザクロ石中のLi含有量とCs含有量の対比図。図中のシンボルは第6図Aに示される。

Fig. 6 Trace elements diagram. (A) Ho content of garnets vs. their Y content. (B) Zr content of garnets vs. their Y content. (C) Y content of garnets vs. their Sc content. (D) Li content of garnets vs. their Cs content. Symbols is shown in Fig. 6-A.

ザー孔径の観察にあたっては株式会社キーエンスの大木重美氏にカラー3Dレーザー顕微鏡 (KEYENCE VK-9700) を用い、プロファイル計測, 3次元計測を行っていただいた。秋田大学でのLA-ICP-MS分析において、産業技術総合研究所専門技術者育成制度の研修費を使用した。そして地質調査情報センターの牧本 博氏, 地質情報研究部門の宮崎一博氏には査読を通じて適切なご指摘をいただいた。上記の皆様に対し、謝意を表わします。

文 献

- Abduriyim, A. and Kitawaki, H. (2006) Applications of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to gemology. *Gems & Gemology*, **42**, 98-118.
- Bea, F., Montero, P., Garuti, G. and Zacharini, F. (1997) Pressure-dependence of rare earth element distribution in amphibolite- and granulite-grade garnets. A LA-ICP-MS study. *Geostandards Newsletter*, **21**, 253-270.
- Boynton, W. V. (1984) Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In P. Henderson (ed.) *Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 63-114.
- Canil, D. (1999) The Ni-in-garnet geothermometer: calibration at natural abundances. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **136**, 240-246.
- Defant, M. J. and Drummond, M. S. (1990) Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature*, **347**, 662-665.
- Fedorowich, J. S., Jain, J. C. and Kerrich, R. (1995) Trace-element analysis of garnet by laser-ablation microprobe ICP-MS. *The Canadian Mineralogist*,

- 33**, 469-480.
- Kretz, R. (1983) Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, **68**, 277-279.
- Kosler, J. (2001) Laser-ablation ICPMS study of metamorphic minerals and process. *Mineralogical Association Canada Short Course Series*, **29**, 185-202.
- McLennan, S. M. (2001) Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **2**, 2000GC000109.
- 大石昌弘・福田啓一 (2003) レーザーアブレーション-ICP-MSによる電子セラミックスの分析. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, **51**, 220-223.
- Pearce, N. J. G., Perkins, W. T., Westgate, J. A., Gorton, M. P., Jackson, S. E., Neal, C. R. and Chenery, S. P. (1997) A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM610 and SPM612 partially certified glass reference materials. *Geostandards Newsletter*, **21**, 115-144.
- Pyle, J. M. and Spear, F. S. (1999) Yttrium zoning in garnet: coupling of major and accessory phases during metamorphic reactions. *Geological Materials Research*, **1**, 1-49.
- Pyle, J. M. and Spear, F. S. (2000) An empirical garnet (YAG)- xenotime thermometer. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **138**, 51-58.
- 佐藤比奈子・石山大三・水田敏夫・石川洋平 (1999) プラズマイオン源質量分析法 (ICP-MS法) による岩石試料および熱水試料の希土類元素分析. 秋田大学工学資源学部研究報告, **20**, 1-8.
- 佐藤比奈子・石山大三・水田敏夫・緒方武幸 (2001) レーザー気化誘導結合プラズマ質量分析法による鉱物及び岩石試料中の微量成分の微小領域分析. 秋田大学工学資源学部研究報告, **22**, 17-23.
- Valley, J. W., Kitchen, N., Kohn, M. J., Niendorf, C. R. and Spicuzza, M. J. (1995) UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratios: Strategies for high precision and accuracy with laser heating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 5223-5231.
- Wiedenbeck, M., Alle, P., Corfu, F., Griffin, W. L., Meier, M., Oberli, F., von Quadt, A., Roddick, J. C. and Spiegel, W. (1995) Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostandards Newsletter*, **19**, 1-23.

(受付：2007年4月16日；受理：2007年5月18日)