

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820395

研究課題名(和文) 希土類資源評価及び鉱床探査のための地化学分析用固体標準試料の新規調製

研究課題名(英文) Innovative synthesis of REE bearing geochemical solid reference material for the exploration and evaluation of REE deposit

研究代表者

米津 幸太郎 (Yonezu, Kotaro)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90552208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は地化学試料中の希土類元素をLA-ICP-MSで局所分析する際に最適な均質かつ目的濃度を含む固体標準試料を新規調製することを目的とした。シリカガラスをゾル-ゲル法を用いて調製する際にアルミニウムと希土類元素のダブルプロポキサイドを前駆体とすることで、希土類元素同士の凝集を防止し、希土類元素の分散性の良い標準シリカガラス試料を125-25,000ppmの濃度範囲内で調製することに成功した。構造評価にはFT-IRやXAFSなどの分光学的手法およびLA-ICP-MSによる3次元マッピングにて行い、高い分散性は、単一、4種類、15種類の希土類元素を含む試料のいずれにおいても得られた。

研究成果の概要(英文)：In order to synthesize the homogeneous REE bearing geochemical solid reference material, newly developed sol-gel method was applied. During sol-gel method, adequate amount of aluminum was added into REE bearing solution to form double propoxide as a precursor. It prevents from the aggregation of REE. According to spectroscopic analysis such as FT-IR and XAFS and 3D mapping by LA-ICP-MS, REE in the synthesized material is well dispersed regardless of the number of REE. The synthesized reference materials are highly expected to use for precise quantitative analysis by LA-ICP-MS for the exploration and evaluation of REE deposit.

研究分野：地球化学、資源工学

キーワード：希土類元素 地球化学標準試料 ゾル-ゲル法 LA-ICP-MS

1. 研究開始当初の背景

希土類元素は地球環境対策技術(燃料電池・ハイブリッド車等)を支える非常に重要な鉱物資源であると同時に鉱床学の分野においては、その酸化還元環境を敏感に反映するという希土類元素の特徴を活用して、鉱床生成場の環境、ひいては鉱床成因の議論に用いられる重要な地化学ツール元素としても用いられてきた。いずれの分野においても従来の地化学分析は蛍光 X線分析等のバルク分析を用いたり、岩石試料を溶解させた後の溶液を用いた湿式の ICP-MS 分析が地化学試料の定量分析に用いられてきた。一方で、最近では分析機器・技術の発達により、微量・微小領域かつ岩石試料(固体)をそのまま用いた前処理の簡便な手法、特にレーザー励起型 ICP-MS(LA-ICP-MS)による地化学試料の定量がしばしば行われるようになった。ところが、これら微量・微小領域の分析に用いられる地化学標準試料の進歩は分析技術の進歩に追いついておらず、NIST に代表されるような標準試料中はその濃度、特に低濃度領域や均一性という標準試料にとって致命的な欠点を抱えたまま用いられているのが現状である。そこで、本研究ではそれら欠点を解消し、正確な希土類資源の評価及び鉱床探査につながる地化学分析(主として希土類元素)用固体標準試料の新規調製を行う。

2. 研究の目的

本研究は地化学分析用固体標準試料の新規調製を通して、正確な希土類資源評価及び新たな鉱床探査に直接つながる精度のより良い希土類元素の定量を行うことを目的としている。

LA-ICP-MS を用いた地化学試料の研究は Jackson et al.,(1992)から始まり、2000 年代半ばより加速的に増加している。この間にも LA-ICP-MS を用いた微量・微小領域(数十マイクロン)の分析に伴う問題点は使用するレーザーそのものや分析中の元素分別、化学干渉やマトリックス効果、ドリフト補正、メモリー効果などが報告され、その都度分析技術・機器の進歩で克服されてきた。しかしながら、定量分析に不可欠な検量線作成のための既知濃度を含む標準試料については、その困難さのため鉱床学・地球化学の分野では後回しにされてきたのが現状である。例えば、地化学試料の分析にしばしば用いられる NIST ガラス標準試料では、Pearce(1997)では Ti は 48ppm と報告されていたが、Jochum et al., (2011)では 44ppm と 10%も低く、さらに Spandler et al., (2011)では 41ppm とさらに 10%も低いことが報告された。これらの分析はすべて分析条件・機器条件は極めて良好の中で行われたものであるが、標準試料ごとのばらつきや同一標準試料内の不均一性によってもたらされた結果である。このような標準試料を用いて仮に希土類資源量の評価した場合、大きな誤差を生み、

その後の資源開発に悪影響を与える原因となるだけではなく、地球化学分野で用いる地化学ツールとしての希土類元素の定量にも大きな影響

を与えることは必至である。

そこで、本研究では定量分析の前提となる検量線用標準物質が適切な濃度範囲かつ、均一な標準試料を調製することを目的とし、希土類元素を均一に分散させた石英標準試料を幅広い濃度範囲、含有される希土類元素の種類を変化させた。そして、NIST 標準試料等との対比や含金石英脈などの天然試料中の希土類元素の定量を行い、標準試料がもたらす定量分析への影響評価を行う。そして、資源工学的に正確な希土類鉱床の探査及び資源量の評価へと導くことを目的としている。

3. 研究の方法

希土類含有石英標準試料の調製にはゾル-ゲル法を用いた。このゾル-ゲル法を用いる利点は、溶融してガラスを作成する場合と比べると、焼結に必要な温度が低いこと、相分離を起こしにくく均一化が図れることが指摘されている(岩本・妹尾, 1990)。また、Fujiyama et al., (1991)によるとレーザー用ガラス材料を調製する際に希土類元素の 1 つである Nd をアルミニウム骨格に入れることで、安定なレーザー源を得ることができると報告されている(図 1)。また、調製開始時には液相を用いることで希釈によって極低濃度領域の希土類元素を含有する標準試料が調製しやすくなることも利点であると考えている。

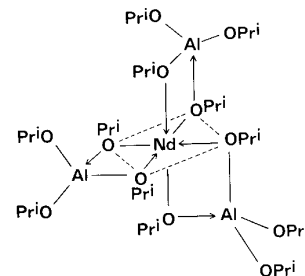


図 1 希土類 - アルミニウムダブルプロポキサイド

これらのことから、本研究では希土類 - アルミニウムダブルプロポキサイド構造を基本構造に持つ石英をゾル-ゲル法にて調製することで、希土類元素の凝集を防ぎ、希土類元素を均一にドーブした石英標準物質を調製しようというものである。

実験では、ゾルゲル法によって窒素雰囲気下において希土類元素をドーブさせたアルミナ-シリカゲルを以下のように調製した。窒素雰囲気下のグローブボックス内において、2 つの方法で試料調製を行った。

(1) 塩酸性含 REE 水溶液及びオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)および N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を任意の割合で混合させ、2 時間攪拌し、TEOS を加水分解・部分重合させた。この溶液にアルミニウムトリ sec-ブトキシド(TBA)を添加し、1 時間攪拌した。

(2) 塩酸性 REE 水溶液に TBA を加え、1 時間攪拌後 TEOS 及び DMF を加えて 2 時間攪拌を行った。

この(1)と(2)で得られた溶液を 70 まで加熱攪拌し、ここにプロピレンオキシド(PO)を加えた。昇温乾燥機で毎時 1 の速度で 160 まで昇温させドライゲルを得た。最後に、内部に残留する有機物を徐々に炭酸ガス化し除去するために、ガス置換マッフル炉で毎時 10 の速度で約 1000 まで昇温させて焼成ゲルを得た。

本研究で得られたゲルは、XRD・FT-IR・TG-DTA 並びに SPring-8 の BL14B2 にて希土類元素の K 端及び L3 端の XAFS 測定を行い、ガラス試料の構造評価を行った。また、LA-ICP-MS を用いた時間分析及び定量分析にてガラス試料中の REE の均一性および分散性を評価し、NIST 試料との比較も行った。

4. 研究成果

調製した試料の XRD 分析から、それら試料全てがハローパターンを示し、アモルファスであることがわかった。FT-IR 分析からは目立った有機物由来のピークはなく、TG-DTA 分析からは重量減少率が小さい試料では、試料中の残存水分や揮発成分はなかったと考えられる。一方で、重量が増加した試料は Al が 6 配位になることにより、一部、酸化アルミニウムが形成されたと考えられる。

次に、非晶質シリカ中の REE の分散性を XAFS の動径構造関数の第二配位圏に出現するピークの存在の有無から議論した。調製した試料は REE の酸化物標準試料とは異なり、第二配位圏に顕著なピークは出現しなかった。ゆえに、REE 原子周辺では、規則的な構造が存在せず、REE がシリカガラス中に分散している可能性が示唆された。一例を示すと、濃度範囲が 500-50000ppm の Gd をドーブさせたアルミナ-シリカ焼成ゲル及び 1000ppm、10000ppm の REE4 種(Nd, Gd, Dy, Yb)をドーブさせたアルミナ-シリカ焼成ゲルを作製し、試料中の REE を Gd-L3 端 EXAFS によって測定した。その結果、振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数は、Gd のみをドーブさせた試料の Gd-L3 端動径構造関数と REE4 種をドーブさせた試料の Gd-L3 端動径構造関数はそれぞれ標準物質である酸化ガドリニウムと比べて、第 2 配位圏(3-4.5Å 付近)にピークが出現しなかった。一方、標準試料では、そのピークが出現した(図 2)。

さらに、LA-ICP-MS の定性分析の結果より、NIST 試料と本研究で調製した試料を比較したところ、相対標準偏差は調製試料のほうが NIST よりも値が低いことが分かった。ゆえに、NIST よりも均一な試料であると示唆された。加えて、LA-ICP-MS 分析によるシリカガラス中の REE の時間分析及び定量分析を行い、REE の分散性について検討した。時間分析から NIST よりも本実験で調製した試料(125 ~ 25,000ppm)における標準偏差の値がおおむね、わずかではあるがいずれも小さくなった。このことは調製試料が標準物質としては NIST と同等あるいはそれ以上の性能を分散・均一性の観点で有していることを示すものである。

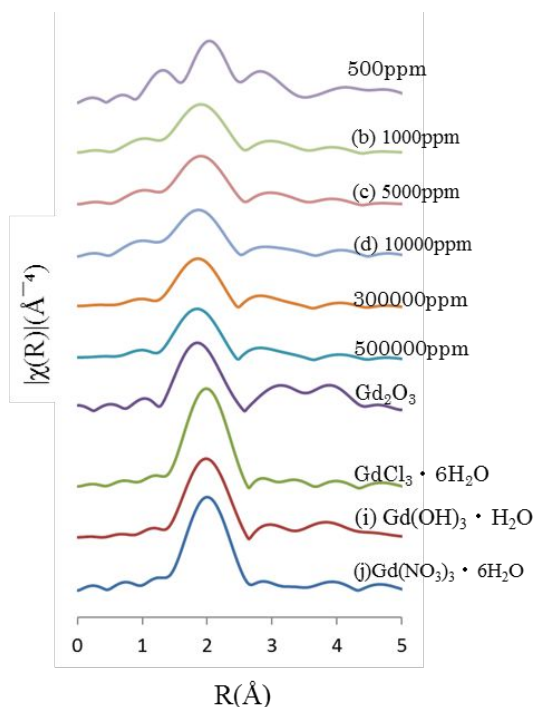


図 2 Gd のみを含む調製シリカガラスの Gd-L3 端の動径構造関数

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 1 件)

1. Kotaro Yonezu, Yuto Kawamoto, Hironori Khashi and Takushi Yokoyama, Evaluation of uniformity and dispersibility of synthesized geo-reference material: Rare Earth elements doped silica glass, Proceedings of 6th Asia Africa Mineral Resource Conference, 査読有、vol.6, 223-228 (2016)

[学会発表] (計 6 件)

1. Yuto Kawamoto, Kotaro Yonezu, Hironori Ohashi, Daisuke Kawamoto, Takushi Yokoyama and Tetsuo Honma, Evaluation on the uniformity of rare earth elements in REE doped silica glass as reference material by sol-gel method, CINEST (2016.12.9), Kyushu University (Fukuoka)

2. 川本悠人、米津幸太郎、大橋弘範、川本大祐、横山拓史、本間徹生、ゾルゲル法を用いてシリカゲルに含有させた希土類元素の均一性に関する研究、第 52 回 X 線分析討論会 (2016.10.26)、筑波大学東京キャンパス(東京都・文京区)

3. Yuto Kawamoto, Kotaro Yonezu, Hironori Ohashi, Daisuke Kawamoto, Tetsuo Honma and Takushi Yokoyama, Initial study on the uniformity of rare earth elements ions in REE

doped silica glass by sol-gel method, CINEST (2015.12.4), Kyushu University (Fukuoka)

4. 川本悠人、大橋弘範、米津幸太郎、川本大祐、本間徹生、横山拓史、ゾルゲル法によって均一に Gd をドーブしたシリカゲルに関する研究、第 51 回 X 線分析討論会 (2015.10.29)、西はりま地場産業センター (兵庫・姫路市)

5. Yuto Kawamoto, Kotaro Yonezu, Hironori Ohashi, Daisuke Kawamoto, Tetsuo Honma and Takushi Yokoyama, Study on Heavy Rare Earth Elements Doped Solid Geochemical Standard by Sol-gel Method, 5th Asia Africa Mineral Resource Conference (2015.7.25), Manila (Philippine)

6. 川本悠人、米津幸太郎、大橋弘範、横山拓史、ゾルゲル法を用いた含 HREE ガラスの調製：地化学標準試料を目指して、資源地質学会第 65 回年会 (2015.6.25)、東京大学本郷キャンパス (東京都・文京区)

[その他]

ホームページ

研究室: <http://xrd.mine.kyushu-u.ac.jp/>

研究者情報 (九州大学) :
hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K0038
52

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米津 幸太郎 (Kotaro Yonezu)

九州大学大学院・工学研究院・地球資源システム工学部門・准教授

研究者番号: 90552208