

希土類含有シリカガラスの構造評価：  
希土類資源量の高精度評価のための固体希土類含有標準試料の合成  
**Structure Evaluation of Rare Earth Elements (REE) Doped Silica Glass for  
the High Accurate Estimation of REE Resource Potential by Synthesized  
REE Doped Solid Reference Material for LA-ICP-MS Analysis**

米津 幸太郎<sup>a</sup>, 大橋 弘範<sup>b</sup>, 川本 大祐<sup>c</sup>, 安東 宏晃<sup>c</sup>,  
前野 真実子<sup>d</sup>, 本間 徹生<sup>e</sup>, 横山 拓史<sup>c</sup>  
Kotaro Yonezu<sup>a</sup>, Hironori Ohashi<sup>b</sup>, Daisuke Kawamoto<sup>c</sup>, Hiroaki Ando<sup>c</sup>,  
Mamiko Maeno<sup>d</sup>, Tetsuo Honma<sup>e</sup>, Takushi Yokoyama<sup>c</sup>

<sup>a</sup>九大院工, <sup>b</sup>福島大理工, <sup>c</sup>九大院理, <sup>d</sup>九電産業(株), <sup>e</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Faculty of Engineering, Kyushu University, <sup>b</sup>Faculty of Symbiotic Systems Science, Fukushima University,  
<sup>c</sup>Graduate School of Sciences, Kyushu University, <sup>d</sup>Kyuden Sangyo. Co., Inc, <sup>e</sup>JASRI

本研究の最終目標は、地化学分析用の新規の含 REE 固体標準試料の調製法を開発し、正確な希土類資源評価及び新たな鉱床探査につなげるために、ゾルゲル法を用いたガラスの合成方法を応用して、REE を十分に分散させた標準試料の開発を行うことである。そのために、Gd 含有シリカガラス標準試料(Gd:1260-25800 ppm)中の Gd の存在形態・構造を Gd の均一性に着目して、ビームライン BL14B2 にて、Gd 含有シリカガラスの XAFS を測定した。その結果、XANES より、Gd は酸化物様の構造を持つことが示唆され、動径構造関数からは Gd 周りの構造は周期構造を持たないことが示唆された。これは、Gd の分散性を大きく支持する結果である。

キーワード： Gd、希土類元素(REE)、LA-ICP-MS、分散性

#### 背景と研究目的：

希土類元素(REE)は地球環境対策産業(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。この資源を産する鉱床は日本にはなく、海外にほぼ 100%依存している状況であるが、その資源開発への産業界の意欲は強い。その開発に当たってはその鉱床に伴われる希土類資源量を正確に見積もる必要があるが、従来の湿式法による分析は操作が煩雑で正確な定量をすることは決して容易ではない。そのため、最近では微量・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、レーザー励起型 ICP-MS(LA-ICP-MS)による定量がしばしば行われるようになってきた。ところが、これら微量・微小領域の分析に用いられる含 REE 標準試料の進歩は分析技術の進歩に追いついていない。LA-ICP-MS を用いた地化学試料の研究は Jackson et al.(1992)[1] から始まり、2000 年代半ばより加速度的に増加しているが、分析技術の進歩がいくら進んでも定量分析に不可欠な既知濃度を含む固体標準試料については、その調製の困難さのため開発が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 et al.(1997)[2]では Ti は 48 ppm と報告されていたが、Spandler et al.(2011)[3]では 41 ppm と約 20%も低い値であることが明らかとなった。すなわち標準試料中の微量元素の均一性の問題が顕在化した。同様のことが産業界の REE 資源開発で起こると、企業の資源量の見積もりもまた同様に 20%もの誤差を含むことになり、資源開発計画に大打撃を与えることは想像に難くない。

本研究の最終目標は地化学分析用の新規の含 REE 固体標準試料の調製法を開発し、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である。筆者らは Fujiyama et al.(1991)[4]の提唱した方法であるゾルゲル法を用いたガラスの合成方法に着目した。このガラス中に REE を分散させることができれば標準試料の開発に大きく近づくことになる。今回はその最初の段階として、Gd 含有シリカガラス標準試料(Gd:1260-50000 ppm)の調製法の確立と、その中の Gd の存在形態・構造を REE の均一性に着目して XAFS を用いて明らかにすることを目的とした。

## 実験：

測定に用いた試料は、ゾルゲル法によって窒素雰囲気下の Gd の初期濃度が 125-25800 ppm となるようにドープしたアルミナ-シリカゲルを調製したものである。まず、窒素雰囲気下のグローブボックス内において、塩酸酸性  $Gd^{3+}$  水溶液およ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 時間攪拌することで、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)を添加しアルミナ-シリカゾルを得た。このゾルを 1 時間攪拌した後に、70°C 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°C の速度で 160°C 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・除去するために、このドライゲルをガス置換マuffle 炉で毎時 10°C の速度で約 1000°C まで昇温させて焼成ゲルを得た。得られたゲルについて、SPring-8 の BL14B2 ビームラインにて Gd  $L_3$  端及び予察的に K 端(今後、複数の希土類元素をドープさせた場合、 $L_3$  端だけではピークの重なりが予想されるため)の XAFS を測定した。測定は Si(311)結晶、多素子半導体検出器(19SSD)を用いて透過法もしくは蛍光法により測定を行った。

## 結果および考察：

Gd  $L_3$  端の XANES 及び動径構造関数をそれぞれ Fig.1, Fig.2 に示す。XANES 結果から見分けが付きにくい、Fig.1 中の矢印が示すショルダーピークの有無により Gd 含有シリカガラスは  $GdCl_3$  や  $Gd(OH)_3$  とは異なり  $Gd_2O_3$  に近い形状であることから、酸化物様のものできていることがわかった。また動径構造関数の結果から、Gd 含有シリカガラスは  $Gd_2O_3$  とは異なり、第 2 配位圏のピーク(3~4 Å)が出現しなかった。このことから、 $Gd_2O_3$  とは異なり Gd の周りは長期周期構造を持たないことが示唆された。

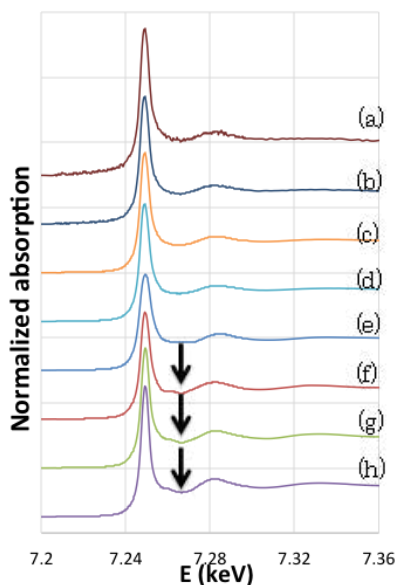


Fig.1. Gd- $L_3$  端 XANES スペクトル  
(a)1260 ppm-Gd (b)2580 ppm-Gd  
(c)12500 ppm-Gd (d)25100 ppm-Gd  
(e) $Gd_2O_3$  (f) $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$   
(g) $GdCl_3 \cdot 6H_2O$  (h)100 mM  $Gd^{3+}$  a.q.

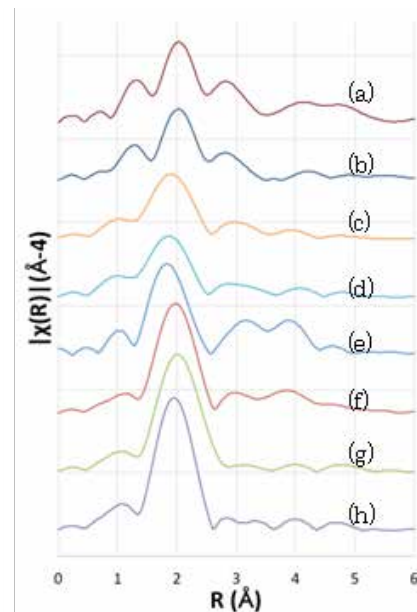


Fig.2. Gd- $L_3$  端 動径構造関数  
(a)1260 ppm-Gd (b)2580 ppm-Gd  
(c)12500 ppm-Gd (d)25100 ppm-Gd  
(e) $Gd_2O_3$  (f) $Gd(OH)_3 \cdot H_2O$   
(g) $GdCl_3 \cdot 6H_2O$  (h)100 mM  $Gd^{3+}$  a.q.

Gd の K 端の測定(Fig.3 及び Fig.4)は、今後、希土類元素を複数種類同一のシリカガラスにドープした場合に起こりうる  $L_3$  端ピークの重複を避けるために予察的に行ったものである。その結果、Gd  $L_3$  端での解析結果同様に、Gd 酸化物に近い形状であること、第 2 配位圏のピークが出現しなかったことが確認することができた。この結果は、今後、希土類の  $L_3$  端で EXAFS 振動が重なった際に、K 端を解析することができれば、対象希土類元素周辺の局所構造を明らかにすることが可能であることを示す重要なデータとなった。

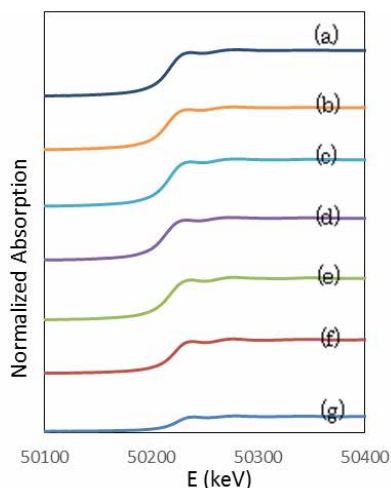


Fig.3. Gd-K 端 XANES スペクトル  
 (a)25100 ppm-Gd-1 (b)25100 ppm-Gd-2  
 (c)50000 ppm-Gd-1 (d)50000 ppm-Gd-2  
 (e)Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (f)Gd(OH)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O  
 (g)Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O

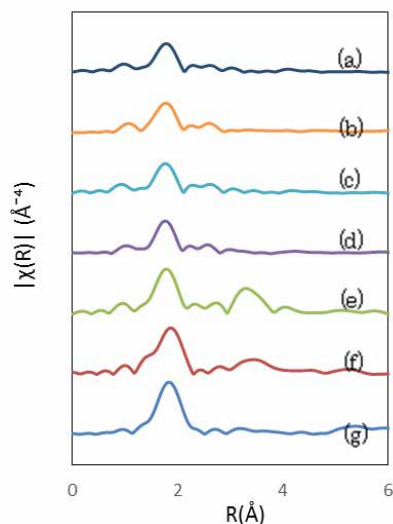


Fig.4. Gd-K 端 動径構造関数  
 (a)25100 ppm-Gd-1 (b)25100 ppm-Gd-2  
 (c)50000 ppm-Gd-1 (d)50000 ppm-Gd-2  
 (e)Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (f)Gd(OH)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O  
 (g)Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O

#### 今後の課題：

本研究全体の中で、分析手法として、まず XAFS の測定を主に行ったが、他の測定 (FT-IR、TG-DTA、XRD、<sup>27</sup>Al-MAS-NMR など) との比較を通して分散性の議論をしなければならない。また、他の希土類元素をドーブしたシリカガラスや、複数の希土類元素をドーブしたシリカガラスの調製を試みたい。もし分散していることが複数の分析手法から明らかになった場合には、その分散状態 (希土類元素の第 1 配位圏、第 2 配位圏程度までの局所構造) を含めて議論できるように努力したい。

#### 参考文献：

- [1] Jackson et al., *Canadian Mineralogist*, **30**, 1049 (1992).
- [2] Pearce et al., *Geostandards Newsletter*, **21**, 115 (1997).
- [3] Spandler et al., *J. Petrol.* **52**, 1207 (2011).
- [4] Fujiyama et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **135**, 203 (1991).