

## NanoSIMS を用いたケイ酸塩ガラスとジルコンに含まれる希土類元素の局所分析 –マ グマ中の分配係数への応用–

高知大学  
東京大学  
中国科学院  
広島大学  
富山大学  
天津大学

### 発表のポイント

- ◆ 二次元高分解能二次イオン質量分析計(NanoSIMS)を用いて、直径 7-8 ミクロンのスポットでケイ酸塩ガラスとジルコン( $ZrSiO_4$ )に含まれる La から Lu までのすべてのランタノイド(希土類元素)の定量法を開発した。
- ◆ 二次イオン質量分析計を用いた分析では、対象試料と同じ主成分マトリクスを持つ標準試料が不可欠だが、本分析法を用いればジルコン中の希土類元素分析においてケイ酸塩ガラスの標準試料が使える。
- ◆ 南九州の鳥浜デイサイトから分離したジルコン中の希土類元素を分析し、全岩の分析値と比較して、メルトとジルコンの間の希土類元素の分配係数を推定した。この分配係数はイオン半径と負の相関を示し、結晶の弾性係数モデルで説明できる。

### 発表者 (\* : 責任著者)

史 蘭々 (東京大学大気海洋研究所 大学院研究生、  
中国科学院广州地球科学研究所 大学院学生)

佐野有司\* (高知大学海洋コア総合研究センター 特任教授・センター長、  
東京大学大気海洋研究所 名誉教授)

高畑直人 (東京大学大気海洋研究所 助教)

小池みずほ (広島大学大学院先進理工系科学研究科 助教)

鹿兒島渉悟 (富山大学学術研究部理学系部 特命助教)

他の研究者 5 名、

### 発表概要

希土類元素は高性能磁石や高効率 LED の原料として必要不可欠である。地球惑星科学の分野では、マグマの分別結晶化のプロセス、炭酸塩堆積物の起源など様々な研究にトレーサーとして使われてきた。我々は二次元高分解能二次イオン質量分析計(NanoSIMS)を用いた珪酸塩ガラスおよびジルコン鉱物( $ZrSiO_4$ )中の全希土類元素(REE)の分析法を開発した。超高真空下で 2nA の酸素イオンビームを試料表面に照射し、直径 7-8  $\mu\text{m}$  のスポットを作り、二次の陽イオンを抽出して質量分析を行った。重希土類と軽希土類の酸化物を分離するために、装置を調整して高い質量分解能を達成した。複合検出器と磁場によるスキャンを組み合わせ、希土類元素とケイ素(Si)

を検出した。1回の分析に要する時間は約30分である。NIST SRM610 ガラスの分析結果に基づき、希土類元素の感度はルテチウム(Lu)の3 cps/ppm/nA からユーロピウム(Eu)の13 cps/ppm/nA まで変動することが分かった。REE/Si 比の繰り返し再現性は2シグマの誤差で18%以下であり、十分に精度は高い。この分析から希土類元素の2次イオン収量は2価の電離ポテンシャルと正の相関があることがわかった。ウラン-鉛系の年代標準として使われるAS3、QGNGおよび南九州鳥浜デイサイトから分離したジルコンの希土類元素を測定し、91500標準ジルコンに対して規格化した。AS3とQGNGのデータは、これまでの研究結果と誤差の範囲で一致した。鳥浜の希土類データから、火山直下のマグマの中で溶融珪酸塩とジルコンの希土類元素の分配係数が得られた。これらの分配係数とイオン半径の関係は、ジルコン結晶の弾性係数モデルで説明できるだろう。

## 発表内容

### (1) 背景

希土類元素とは物理化学の定義上で原子番号57のLa(ランタン)から71のLu(ルテチウム)までの15元素(ランタノイド)に21のSc(スカンジウム)と29のY(イットリウム)を加えた17元素である。このうちランタノイド(これ以降、希土類元素と呼ぶ)は3価の陽イオンになりやすく、その化学的性質は極めてよく似ている。金属資源として重要であり、高性能磁石や高効率LEDの原料として必要不可欠である。一方、地球惑星科学の分野では、希土類元素の存在度はマグマの分別結晶化のプロセス、火成岩の風化、炭酸塩堆積物の起源など様々な研究にトレーサーとして使われてきた。試料の微量元素分析法では、中性子放射化分析法、同位体希釈を組み合わせた表面電離質量分析法、ICP質量分析法、二次イオン質量分析法が知られている。これらの分析法の中で、50ミクロンの空間分解能を有するのはレーザーサンプリングを組み合わせたICP質量分析法(LA-ICPMS)と二次イオン質量分析法(SIMS)だけである。さらに10ミクロンの空間分解能が必要となると、SIMS法だけがルーチン分析可能である。SIMSで希土類元素を分析する場合には、LaやNdなど軽希土類元素の酸化物イオンがGdやTbなどの重希土類元素イオンに質量干渉する。この干渉を取り消すために、エネルギーフィルター法と高質量分解能法がある。経験的に前者は感度の低下が著しい、一方、後者は磁場の制御が難しくなる。また、どちらの手法でもLaからLuまですべての元素を分析するためには、最低でも14回の磁場スキャンが必要になり、1つの分析で測定時間が2時間に達することもある。本研究ではNanoSIMSを用いて、これらの問題を解決し約30分の測定時間でケイ酸塩ガラスとジルコンのすべての希土類元素を測定する手法の開発を目指した。

### (2) 結果と考察

分析に用いたのはアメリカ国立標準技術研究所が配布・販売するケイ酸塩ガラス標準試料[SRM610]とジルコンのウラン-鉛年代測定の標準試料として使われる91500、AS3、QGNGと南九州鳥浜デイサイトから分離したジルコンである。これらの試料をエポキシ樹脂に埋め込み、表面を磨いて鏡面仕上げにした。チャージアップを防ぐために金蒸着を施してからNanoSIMSに導入した。8kVに加速した2nAの酸素イオンビームで試料表面を照射して、ケイ素と希土類元素の二次

イオンを引き出した。入射スリットおよび検出器スリットを 10 ミクロンと 50 ミクロンに設定することで、10%のピーク高で質量分解能 9400 を達成した。この分解能では、たとえば  $^{153}\text{Eu}^{160}$  分子イオンと  $^{169}\text{Tm}$  イオンを分離できる。マルチコレクターの位置を半径で 222mm、477mm、500mm、520mm、535mm の場所に設定することで、磁場を 0.3186T にすると、 $^{30}\text{Si}$ 、 $^{140}\text{Ce}$ 、 $^{153}\text{Eu}$ 、 $^{165}\text{Ho}$ 、 $^{175}\text{Lu}$  同時に検出できる。このような条件で磁場を 0.3125T から 0.3225T まで 6 回スキャンすることで、すべての希土類元素を測定できる。各磁場で 30 秒の測定を 50 回繰り返すことで、十分なカウント数が得られた。その結果、1 回の測定に要する時間は約 30 分である。

SIMS による分析感度は一次イオンの強度が 1nA の時に、固体中に 1ppm の目的元素がある時の二次イオンのカウント数で表す (SIY と呼び単位は cps/ppm/nA である)。本研究の希土類元素の SIY は Lu の 3 cps/ppm/nA から Eu の 13 cps/ppm/nA までと定量された。また、バックグラウンドのノイズから検出限界は 1ppb と計算される。また、繰り返し測定から分析精度は 2 シグマの誤差で 18% 以下である。このような希土類元素の SIY を  $^{30}\text{Si}$  に対して規格化することで、ケイ酸塩とジルコンという主成分マトリクス異なる試料の比較ができる。Fig. 1 はケイ酸塩ガラス (SRM610) およびジルコン (91500) について、希土類元素の SIY を 2 価の電離ポテンシャルに対してプロットしたものである。その結果、両者は対数スケールで直線的に低下するという理論式に良く合うだけでなく、値が一致している。この結果から、ジルコン中の希土類元素を定量する際に、ガラスが標準試料として使えることを保証する。

上記と同じ条件で、ウラン-鉛年代測定の標準試料である AS3 と QGNG の希土類元素を定量した。天然に存在する希土類元素濃度 (宇宙の元素存在度) は、原子核の安定性から存在度でみると原子番号が偶数の元素は大きく、奇数の元素は小さいために、ギザギザしながら減少していく。この変動を見やすくするために、分析した試料の濃度を始原的な隕石に含まれる希土類元素濃度で規格化する方法がある (増田-コリエル・プロットで希土パターンと呼ばれる)。この手法で AS3 と QGNG の希土類元素濃度を Fig. 2 に示した。一般に、ジルコンの希土パターンはイオン半径により、原子番号が大きくなるに従って増大するパターンになる。本研究の分析値はこの一般的なパターンに従っている。さらに、大型の二次イオン質量分析 (SHRIMP) により分析された AS3 と QGNG の報告値とよく合っている。従って、本研究の手法は十分な分析確度を有する。

火山直下のマグマの中で、メルトからジルコンがゆっくり晶出する時に、微量元素を結晶内に取り込む。この際の濃度の変動を分配係数と呼ぶ。希土類元素の分配係数はこれまでにいくつか報告されているが、完全なものはない。本研究では、南九州鳥浜サイトから分離したジルコンの希土類元素を測定した。その結果を文献にある母岩の濃度をメルトの濃度と仮定して、分配係数を求めた。Fig. 3 はその結果をイオン半径に対してプロットしたものである。点線はジルコン結晶の弾性係数モデルで計算した結果である。Eu と Ce を除くと、他の希土類元素は理論曲線と誤差の範囲でよく一致する。Eu が下に、Ce が上にずれるのは、メルト中で前者が 2 価になりイオン半径が増加すること、後者が 4 価になりイオン半径が減少することで説明できる。

### (3) 結論

本研究で開発した希土類元素の分析法は他の鉱物にも応用可能であり、地球惑星科学の広い分野で応用されるであろう。また、ジルコンは風化に強いいため、母岩が失われても碎屑性となって

堆積岩中の残ることが知られている。本研究で提案する分配係数を用いれば、このようなジルコンの母岩の希土類元素濃度を復元することができる。現在の地球において、40億年以上前の冥王代の物質で残存するのはジルコンだけである。従って、極めて古い時代のマグマの組成を推定する際に、非常に有用である。

#### 発表雑誌

雑誌名 : Frontiers in Chemistry, 10, 844953

論文タイトル : NanoSIMS analysis of rare earth elements in silicate glass and zircon: Implications for partition coefficients

著者 : Shi, L., Sano, Y., Takahata, N., Koike, M., Morita, T., Koyama, Y., Kagoshima, T., Li, Y., Xu, S., Liu, C.

DOI 番号 : doi 10.3389/fchem.2022.844953

オンライン出版 2022年3月14日

#### 問い合わせ先

高知大学 海洋コア総合研究センター

佐野 有司

電話 : 088-864-6712 (事務室)

E-mail : [yuji.sano@kochi-u.ac.jp](mailto:yuji.sano@kochi-u.ac.jp)

#### 添付資料 :

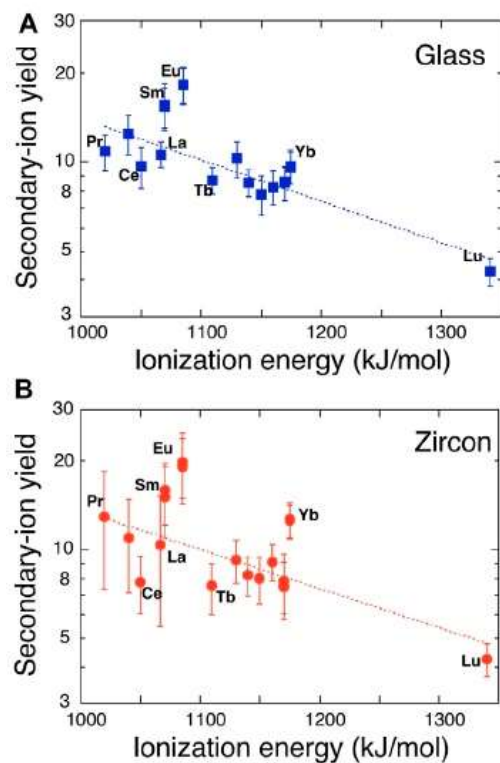


図1 希土類元素の二価の電離エネルギーと NanoSIMS で分析した感度 (SIY) との関係。A はケイ酸塩ガラス、B はジルコン鉱物のデータである。縦棒の示す誤差は2シグマである。

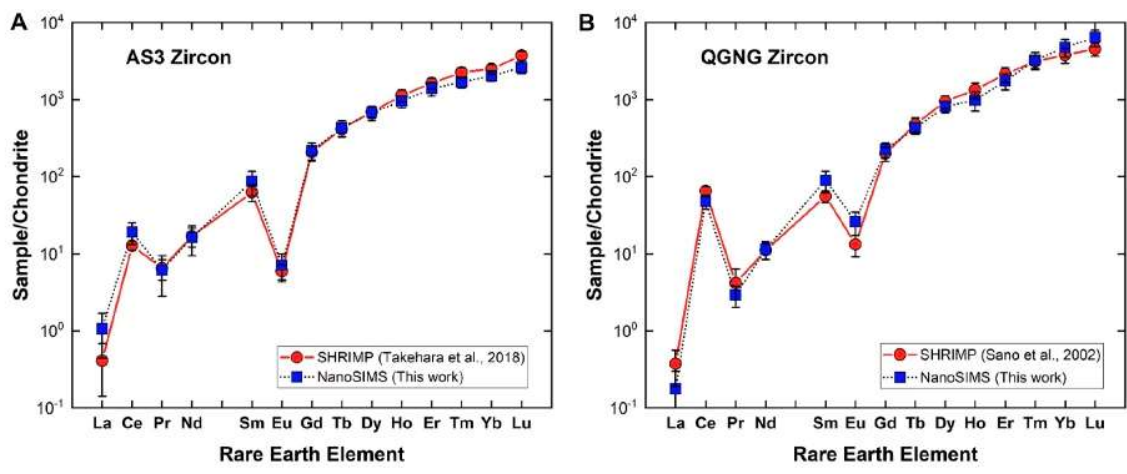


図2 ウラン-鉛年代測定で用いる標準ジルコン AS3 と QNG の希土類元素濃度パターン。赤丸は SHRIMP の分析値、青四角は本研究のデータである。縦棒の示す誤差は2シグマである。

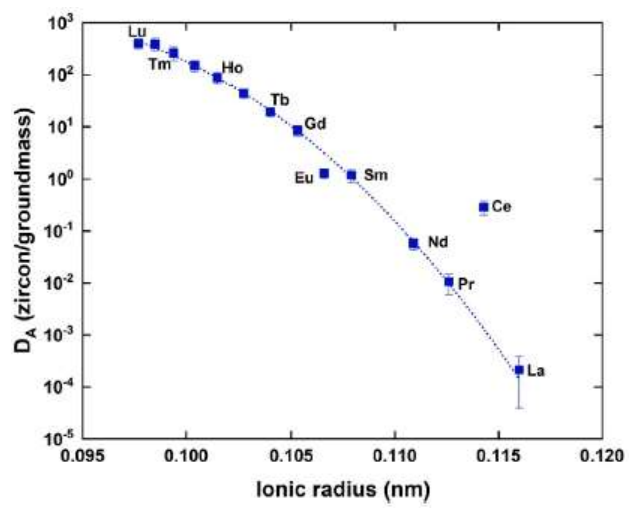


図3 希土類元素のイオン半径とメルト-ジルコン間の分配係数の関係。点線はジルコン結晶の弾性係数モデルで計算した結果である。縦棒の示す誤差は2シグマである。