

◇研究報告◇

イオン交換樹脂を用いた岩石中のRb, Srおよび希土類元素の分離とICP-AESによる希土類元素の測定

大和田正明*, 赤崎英里*, 亀井淳志*, 今岡照喜*, 村上良子*

Rb, Sr and REE separation from rocks using ion-exchange resin and quantitative analysis of REE with ICP-AES

Owada, M.*, Akasaki, E.*, Kamei, A.*, Imaoka, T.* and Murakami, Y.*

Rb, Sr and REE (Rare Earth Elements) separation from rock samples using ion-exchange resin has been conducted in the clean laboratory. The silicate rock powder is completely decomposed using mixed acid (40% HF + 60% HClO₄ + 30% HCl) in screwed teflon vessel at c. 110°C for about one week. Rb, Sr and REE from the rock powder is separated by ion-exchange resin of 7.4 cm³ with hydrochloric acid as eluent. The calibration for Rb, Sr and REE windows are determined using chemical reagents for Rb, Sr and Nd as representation of REE. To verify collected ratio of REE concentration using this method, we carried out quantitative analysis for Nd as representation of REE using ICP-AES. The results indicate that the collected ratio is almost 100%. Consequently, Rb, Sr and REE can be separated from rock samples using this method.

1. はじめに

岩石試料の年代測定や火成岩の起源物質を推定する上で、放射性同位元素は重要な情報を与えてくれる。火成岩や変成岩のRb-Sr系における年代測定や起源物質に関する研究は1950年代に確立された。また、1970年代にはいると希土類元素(REE)であるSm-Nd系の同位体比の測定技術が確立された。近年、これら同位体データを用いた研究報告は本学に籍を置く研究者によって多数報告されている¹⁻¹⁶⁾。同位体比の測定は、表面電離型質量分析計で行われるが、本学にこの分析機器は設置されておらず、共同利用研究所や他大学で測定を行ってきた。質量分析計での測定には試料の前処理(目的とする元素の分離)が必要で、これは試料の汚染を防ぐためにクリーンルームあるいはそれに匹敵する環境下(クラス1000)で行うことが不可欠である。筆者らは既存の実験室を改装して同位体比測定のための処理システムを構築した。また、1998年度の学長裁量経費を使用

してクリーンドラフトを設置した。本報告ではこの実験室において、Rb, SrおよびREE(Sm, Nd)の分離システムを確立したのでその概要を報告する。また、機器分析センターに設置されたICP-AESを用いて、REEの定量を試みたのでその結果もあわせて報告する。

2. 試料の溶解

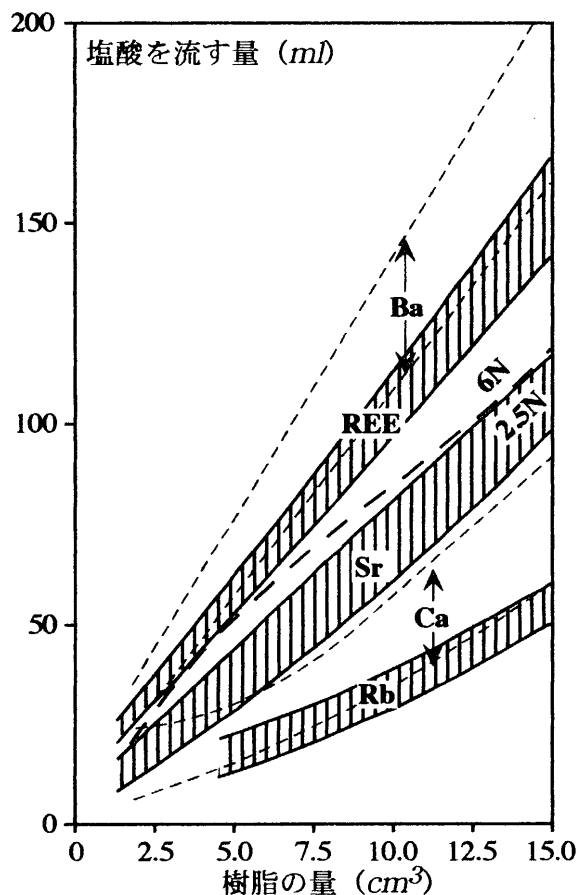
同位体比測定に用いる岩石試料の作成は通常の化学分析に用いるものと同様に以下のとおり行う。まず、岩石カッターでスライスして表面を研磨した岩石試料またはハンマーで荒砕きした試料をタンガロイ乳鉢で細粉化する。粗粒な変成岩や深成岩は、その後四分法によって縮分する。さらにメノウの遊星型ボールミルでパウダー状にする。Rb, Sr, SmおよびNd同位体比測定用には、岩石パウダーを100~200mg秤取り、7mlのテフロン製のフタ付容器に入れる。これに混酸(40%HF + 60%HClO₄ + 30%HCl)を加えてフタを締め、約

110℃で1週間保つ。サンプル中に難溶性鉱物（ザクロ石、ジルコン、磁鉄鉱、チタン鉄鉱、スピネル等）が含まれている場合は、Krough式などの圧力をかける方法（例えば、Hamamoto et al.¹⁷⁾）を用いて完全に溶解させる必要がある。

3. 分離

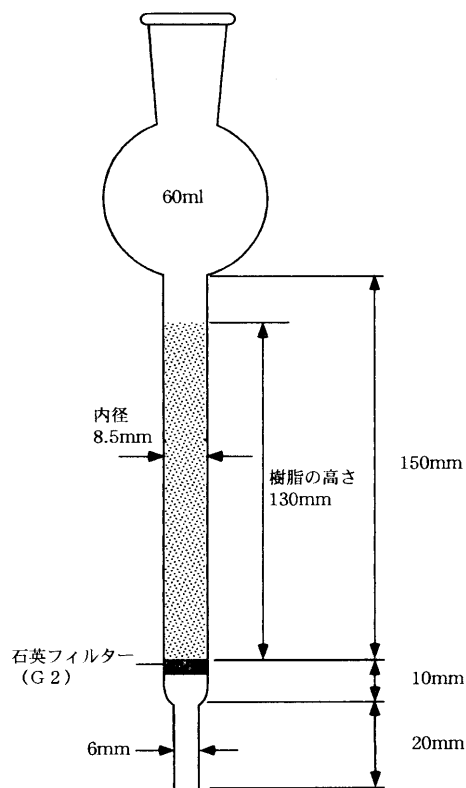
元素（Rb, SrおよびREE）の分離にはイオン交換樹脂を用いた。本研究では、Hamamoto et al.¹⁷⁾の方法に従い、陽イオン交換樹脂（DOWEX 50W-X8H FORM, 200-400 MESH：ダウケミカル社製）を使用した。

一般に、イオン交換体（樹脂）のイオンに対する親和力は、電荷と原子量が増すにつれて大きくなる。また、樹脂の体積とカラムの大きさによって、元素の抽出に用いる塩酸の量が異なってくる。すなわち、樹脂の体積が増えると元素の分離は良くなるが、塩酸の量も増える¹⁷⁾（第1図）。その結



第1図 目的元素を抽出するためのHCl量とイオン交換樹脂の量（体積）との関係（Hamamoto et al.¹⁷⁾のFig. 4）

果、分離に際しての費用と時間がかかる。そこで本研究では、Hamamoto et al.¹⁷⁾の結果をもとに、カラムのサイズを内径8.5mm、高さ150mm



第2図 イオン交換樹脂をつめるカラムのサイズ。



第3図 イオン交換樹脂をつめた状態のカラム。

に定め（第2図）、このカラムに高さ130mm、体積にして7.4cm³の樹脂を充填したものをを用いることにした（第3図）。

樹脂の淘汰

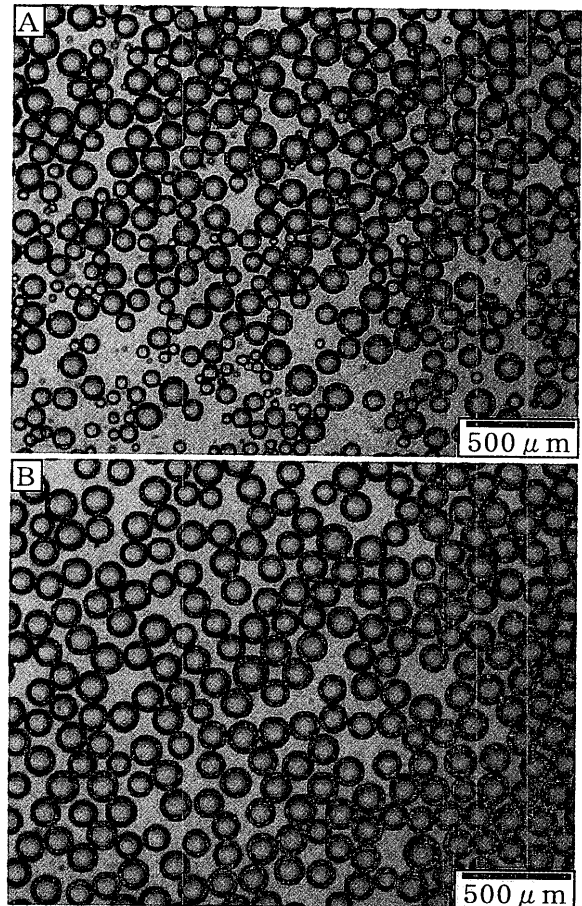
山元・丸山¹⁸⁾は、イオン交換樹脂の粒径がそろっていないと樹脂の表面積の違いによって元素の分離が悪くなることを指摘した。そこで、以下の方法によって樹脂の粒径をそろえるようにした。まず、樹脂をビーカーに入れて超純水（1st grade Milli-Q water: 1st Milli-Q）を注ぎ、攪拌して上澄みを捨てる。これを十数回くりかえす。次に洗浄のため12N・HCl（電子工業用：関東化学EL grade、以下HClはすべて同様の規格を使用）を加えて攪拌し、上澄みを捨てるとともに不純物を除去する。この段階で樹脂の淘汰度を顕微鏡で観察する。まだ、粒度がそろっていない場合は、再び1st Milli-Qを注いで攪拌し、上澄みを捨てる。この作業を樹脂の淘汰が良くなるまでくりかえす。この方法によって樹脂の粒度は100～125 μmにそろえることができた。購入時と淘汰後の樹脂の粒度を第4図に示す。粒度をそろえた樹脂は、テフロン製のボトルの中で、2.5N・HClに浸して保存する。

Rb, SrおよびREEの分離

Rb, SrおよびREEの分離は、上述の陽イオン交換樹脂を詰めたカラム（第3図）を用いた。各元素の検定には試薬を用いた。使用した試薬と濃度を第1表に示す。CaとSrはイオン交換樹脂内での挙動が類似している。すなわち、樹脂の体積が10cm³以上ではCaとSrの抽出位置は重ならないが、6cm³以下では重なってくる¹⁷⁾（第1図）。質量分析計でSrを測定する際、CaはSrの信号を妨害する。また、CaCl₂は潮解性があり、質量分析計の真空度を下げたり、機械の内部を汚す原因

第1表 検定に使用した試薬とその濃度.

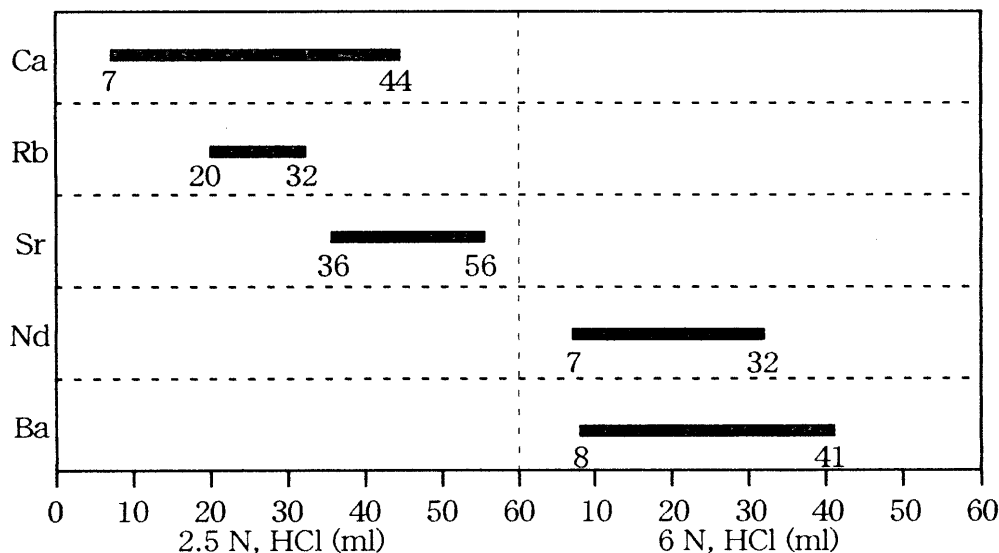
試薬	目的元素	濃度
RbCl	Rb	約5000 ppm
SrCO ₃	Sr	約5000 ppm
Nd ₂ O ₃	Nd	約500 ppm
CaCl ₂	Ca	約2 %
BaCl ₂ ・2H ₂ O	Ba	約5000 ppm



第4図 イオン交換樹脂の購入時(A)と淘汰後(B)の粒径.

となる。そこで、Caの抽出位置についても検定を行った。また、Baは岩石試料を抽出する時にほぼ最後に出てくる元素として知られている¹⁷⁾。つまりBaの抽出が終わる位置まで塩酸を流せば樹脂を洗浄することができるので、Baの抽出位置についても検定した。7.4cm³の樹脂量でのRb, SrおよびREEの抽出位置の検定結果を第5図に示す。なお、以下に記述する抽出作業はすべて室温が19°～22℃の範囲で行った。以下に各元素の抽出手順を示す。

試料をカラムに通したあと、まず2.5N・HClを20ml流し捨てる。次に、2.5N・HClを10ml流してRbを回収する。2.5N・HClを14ml流し捨てる。2.5N・HClを16ml流してSrを回収する。次に、6N・HClを7ml流し捨てる。その後、6N・HClを23ml流しREEを回収する。6N・HClを20ml流し捨てる。これによって、Baがカラムから出てくる。最後に2.5N・HClを20ml流し捨てる。これは、樹脂の状態を2.5N・HClに



第5図 Rb, SrおよびREE抽出位置の検定結果.

戻すために必ず行う。この方法でRb, SrおよびREEの分離に要する時間を第2表に示す。

回収したSrとREEは7mlのガラスビーカーに移して、ホットプレート上で乾固させた後、保存する。一方、RbはCaと完全に重なってしまい、両者を分離することはできない。この場合、Rbのフラクションはテフロンビーカーに回収する。ホットプレートでHClを乾固させた後、HFを加えてCaF₂を沈殿させ、遠心分離器にかけてCaF₂を完全に除去し、Rbを分離する。

第2表 Rb, SrおよびREEの分離に要する時間.

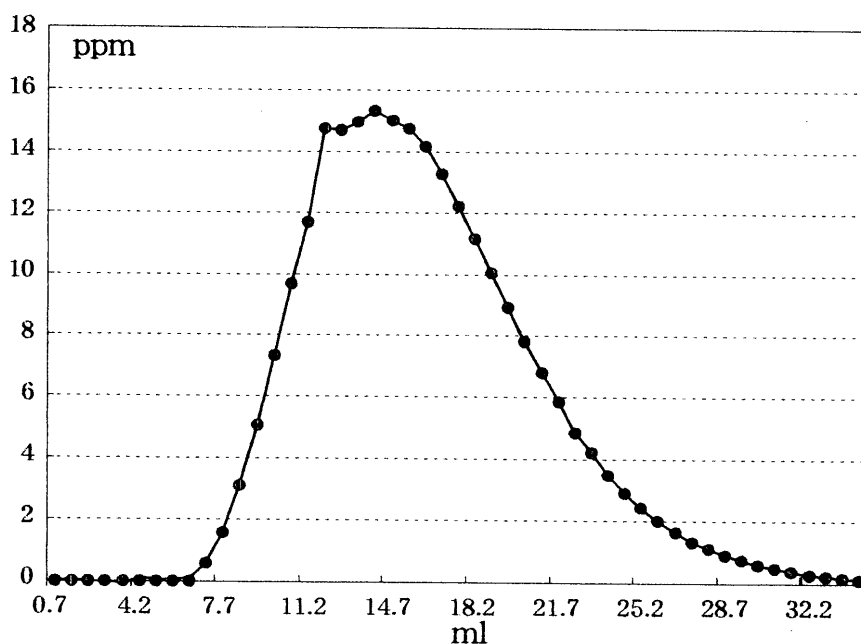
HClの濃度	HClの量	作業	所要時間
2.5N	20ml	捨てる	1時間55分
2.5N	10ml	Rbを回収	1時間
2.5N	14ml	捨てる	1時間10分
2.5N	16ml	Srを回収	1時間30分
6N	7ml	捨てる	30分
6N	23ml	REEを回収	1時間40分
6N	20ml	捨てる	1時間20分
2.5N	20ml	捨てる	1時間20分

4. ICP-AESによる検定結果

火成岩や変成岩中のSmやNd含有量は、RbやSrのそれに比べて一般に低い¹⁹⁾。そこで、SmとNdの回収率を確認するため、上記の検定に加えICP-AESによる定量分析を行った。分析には山口大学機器分析センターに設置されているICP-AES (Varian ICP-AES Liberty II YA型)を用い、検量線法で定量分析を行った。SmとNdは質量数や電荷が似ているため、上記のイオン交換樹脂では分離できず、両元素は一緒に抽出される。そこで、ここではNdについて検定を行った。

検定は2通りの方法で行った。第1に、20mlの2.5N・HCl中にNd₂O₃試薬を0.0113g溶解させ、この溶液2mlをカラムに通す。溶液中には0.00113gのNd₂O₃が溶けていることになる。次に、2.5N・HClを60ml流して捨てる。さらに6N・HClを

7ml捨て、同じく6N・HClを37ml流し、回収する。回収した溶液をホットプレート上で乾固させ、2.5N・HClを5ml加える。第2は第1の方法と同じくNd₂O₃試薬0.0113gを20mlの2.5N・HCl中に溶解させ、その内2mlをカラムに通す。2.5N・HClを60ml流して捨てた後、6N・HClを35mlを流す。今度はカラムから落ちてくる滴を10滴(0.7ml)ずつ小ビンに回収する。この小ビンをホットプレート上で乾固させ、2.5N・HClを5ml加える。これら2通りの方法で回収した試料をICP-AESで定量した。第1の方法で回収したNd₂O₃量は0.00118gであった。第2の方法では、回収した小ビンをすべて定量分析した。測定結果を第6図に示す。6N・HClがカラムから7.0ml～30.1mlの間に落ちてくるNd₂O₃量の累計は0.00124gであった。以上から、ここで行った分



第6図 ICP-AESによるNdの定量分析結果.

離によって、少なくともNdはすべて回収できることが明らかとなった。

5. おわりに

岩石試料のRb-Sr系とSm-Nd系の同位体比を測定するため、Rb, SrおよびREEの分離を目的として、クリーンルームとクリーンドラフトを山口大学理学部に設置した。本研究はこの実験室で行った分離・抽出法をまとめたものである。その中で、REEについては機器分析センターに設置されているICP-AESを用いて定量できることを確認できた。今後は、REEのうち同位体比測定に用いるSmとNdの単独分離に取り組むと同時に、今回の分離方法でICP-AESによる岩石試料のREE測定を行う予定である。

謝 辞 新潟大学自然科学研究科の加々美寛雄教授、濱本拓志博士および佐賀大学の川野良信助教授には、イオン交換樹脂を用いた抽出法について御教授いただいた。元素抽出のための実験室改装の諸費用は1998年度学長裁量経費（代表：今岡照喜）を使用した。本報告のうち、実験室の設計は理学部加納 隆教授との共同研究による。以上の方々と当局に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Iizumi, S., Imaoka, T. and Kagami, H. (2000), Sr-Nd isotope ratios of gabbroic and dioritic rocks in a Cretaceous-Paleogene granite terrain, Southwest Japan. *Island Arc*, **9**, 113-127.
- 2) 井川寿之・鬼村雅和・今岡照喜・加々美寛雄 (1999), 山口県中央部, 白亜紀石洞ヶ岳文象斑岩と随伴流紋岩類の岩石記載とSr, Nd同位体比. *地質学論集*, 53号, 333-348.
- 3) 今岡照喜・西村祐二郎・吉原和彦・田中盛正・加々美寛雄 (1999), 古第三紀宇部層群中の白岸凝灰岩の岩石記載とその噴出源. *地質学論集*, 53号, 393-401.
- 4) 加々美寛雄・川野良信・井川寿之・石岡 純・加々島慎一・柚原雅樹・周藤賢治・飯泉 滋・今岡照喜・大和田正明・小山内康人・田結庄良昭 (1999), 本州弧白亜紀～第三紀火成活動の時空変遷と下部地殻 -Rb-Sr全岩アイソクロン年代とSr, Nd同位体比初生値からの検討-. *地質学論集*, 53号, 1-19.
- 5) 加々美寛雄・大和田正明・大石祥之・岩田昌寿 (1999), 北九州, 新生代火山岩に捕獲された苦鉄質グラニュライトのSr, Nd同位体比. *地質学論集*, 53号, 47-55.

- 6) 亀井淳志・大和田正明・小山内康人・濱本拓志・加々美寛雄 (1997), 熊本県肥後変成帯に産する深成岩類の形成年代と冷却年代. 岩鉱, **92**, 316-326.
- 7) Kamei, A., Owada, M., Hamamoto, T., Osanai, Y., Yuhara, M. and Kagami, H. (2000), Isotopic equilibration ages for the Miyanohara tonalite from the Higo metamorphic belt in central Kyushu, Southwest Japan: Implications for the tectonic setting during the Triassic. *Island Arc*, **9**, 97-112.
- 8) Owada, M., Osanai, Y. and Kagami, H. (1991), Timing of anatexis in the Hidaka metamorphic belt, Hokkaido, Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **97**, 751-754.
- 9) Owada, M., Osanai, Y. and Kagami, H. (1994), Isotopic equilibration age of Sm-Nd whole-rock system in the Napier Complex (Tonagh Island), East Antarctica. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Geosci.*, **7**, 122-132.
- 10) 大和田正明・田中 忍・柚原雅樹・加々美寛雄 (1995), 山口県東部, 土生花崗閃緑岩類の Rb-Sr 全岩年代. 岩鉱, **90**, 358-364.
- 11) Owada, M., Osanai, Y. and Kagami, H. (1997), Rb-Sr isochron ages for hornblende tonalite from the southeastern part of the Hidaka metamorphic belt, Hokkaido, Japan: Implication for timing of peak metamorphism. *Mem. Geol. Soc. Japan*, No. 47, 21-27.
- 12) 大和田正明・亀井淳志・山本耕次・小山内康人・加々美寛雄 (1999), 中・北部九州, 白亜紀花崗岩類の時空分布と起源. 地質学論集, 53号, 349-363.
- 13) 大和田正明・直原俊介・小山内康人・山本耕次 (2000), 北部九州, 脊振山地雷山周辺の低圧高温型変成岩類とその帰属. 地質学論集, 56号, 229-240.
- 14) 弓削智子・今岡照喜・飯泉 滋 (1998), 山口県阿武地域における白亜紀流紋岩類と花崗岩類の全岩化学組成および Sr, Nd 同位体比. 地質学雑誌, **140**, 159-170.
- 15) 柚原雅樹・大平寛人・大和田正明・亀井淳志・加々美寛雄 (1999), 山口県東部土生花崗閃緑岩の年代学的研究. 地質学論集, 53号, 323-331.
- 16) 柴田 賢・加納 隆・浅野将人 (1989), 飛騨山地久婦須川上流地域の灰色花崗岩の同位体年代. 岩鉱, **84**, 243-251.
- 17) Hamamoto, T., Yuhara, M., Miyazaki, T., Fukase, M., Kondo, H., Ikawa, T., Ishioka, J., Kagami, H. and Shuto, K. (2000), Rb, Sr, Sm and Nd separation from rocks, minerals and natural water using ion-exchange resin. *Sci. Rep., Niigata Univ., Ser. E (Geology)*, No. 15, 49-58.
- 18) 山元正継・丸山孝彦 (1996), MAT261 による Sr, Nd 同位体比の測定と Rb, Sr の定量. 秋田大学鉱山学部資源地学研究施設報告, No. 61, 17-30.
- 19) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995), 1994 compilation values for GSJ reference samples, Igneous rock series. *Geochem. J.*, **29**, 91-95.