

パプアニューギニア (PNG) 銅鉱石および金鉱石の蛍光X線分析

著者	杉山 和正, PANGUM Lemas S., Witney John Y., 早稲田 嘉夫
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報
巻	51
号	1/2
ページ	63-70
発行年	1995-12
URL	http://hdl.handle.net/10097/34024

パプアニューギニア (PNG) 銅鉱石および 金鉱石の蛍光X線分析

杉山和正*, Lemas S.Pangum**, John Y.Witney**, 早稲田嘉夫*

Chemical Analysis of Copper and Gold Ores from Papua New Guinea (PNG)
by means of X-ray Fluorescence Analysis.

By Kazumasa SUGIYAMA, Lemas S.PANGUM, John Y.WITNEY and Yoshio WASEDA

X-ray fluorescence analysis (XRF) has been made for determining the contents of copper and gold in ores from PNG mines. An internal standard method of $\text{Cu } K\alpha / \text{Er } L\beta_1$ was used for the analysis of the common copper porphyry samples. The results clearly indicate that this technique is quite effective for analyzing any copper ores with complicated matrix elements. On the other hand, an addition method of the diluted Au solution was applied to gold ores. The results of the present XRF analysis were found to reasonably agree with those obtained by the inductively coupled plasma (ICP) technique.

(Received September 29, 1995)

Keywords: X-ray fluorescence analysis, copper ore, gold ore, internal standard method, addition method.

1. はじめに

金、銀、銅および白金族元素は、イオン化傾向が小さく化学的に安定である。したがって、特に金、銀および銅は古くから貨幣合金の素材として重要な役割を演じてきた。最近では、稀土類元素も機能性材料の素材として資源工学的に重要な位置を占めつつあるが、貴金属資源の注目度に比べれば、はるかに及ばない。天然資源の効率的な開発および合理的な製錬プロセスの立案には、注目する貴金属元素の存在形態および存在量を的確に把握することが不可欠である。しかし、金、銀および銅のクラーク数は、夫々 5×10^{-7} (85位)、 1×10^{-5} (69位)、0.01 (25位) であり、地殻中の平均含有率は極めて低く、鉱石品位も通常それほど高くはない。特に金鉱石に関しては、開発が容易である場合、鉱石の品位下限は1トンあたり1~2gまで下がるため、含有量を ppm レベルで評価する技術も要求される。

蛍光X線法は、金属材料の定量分析法として非破壊および再現性の良い分析法として汎用され、また岩石および耐火物試料に関するガラスビード法の適用によって湿式分析に匹敵する精度の分析が可能となっている^{1,2,3)}。しかし、微量元素の分析に関しては、岩石中の稀土類元素への応用が数例報告されているものの^{2,3,4)}、微量貴金属元素への適用例はすくない。本論文では、パプアニューギニアの金鉱石および銅鉱石試料に関して、蛍光X線分析法を応用し銅および金の含有量を決定した結果を報告する。

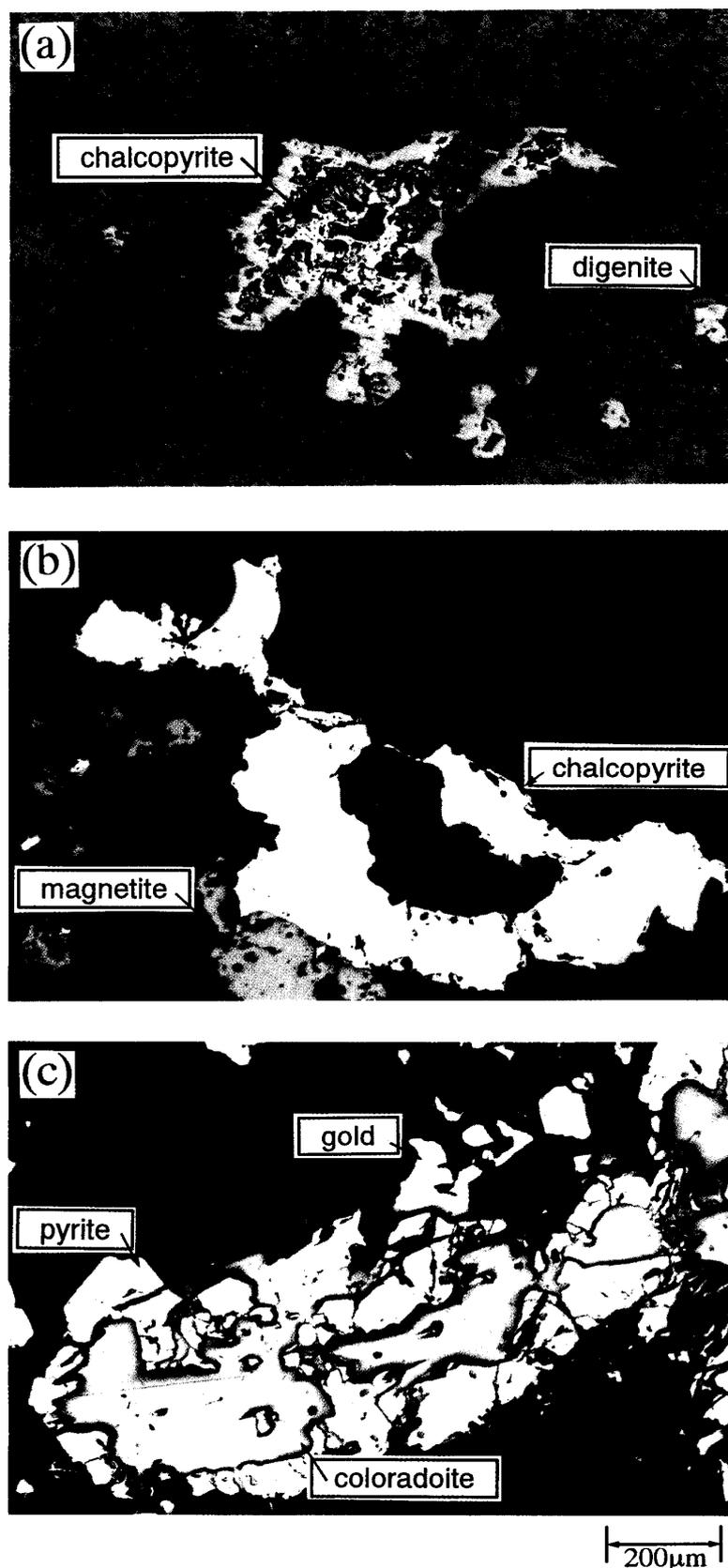


Photo 1 The cross sections of the Ok Ted and Bougainville copper ores and Porgera gold ore.

2. パプアニューギニア銅鉱石

今回分析した鉱石は、PNG Ok Ted および Bougainville 班岩銅鉱床から採取した試料である。班岩銅鉱床は、鉱石の大量処理によって初めて有用鉱床としての価値を見いだされたものであり、その発見および開発の歴史は新しい。班岩銅鉱石は、二次的な富化作用を受けやすく開発初期の頃は、主として銅品位2%前後の二次富化体が採掘された。しかし、鉱石品位は鉱石処理量の増加に伴い低下の方向に向かい、最近では0.6%前後、初生的鉱石に若干の二次富化作用を受けたものが多く採掘されている。なお、班岩銅鉱床は銅鉱床として現在資源的に最も重要であり、この鉱床からの鉱石量は世界の確認銅鉱石量の50%を越える⁵⁾。

2.1 光学顕微鏡による銅鉱石の観察

銅鉱石の分析に先立ち、岩石試料の研磨試料を作製し鉱石（反射）顕微鏡で観察した。代表的な顕微鏡像をPhoto 1(a) および (b) に示す。

- (a) Ok Ted copper ore: Chalcopyrite is undergoing alternation to digenite/chalcocite. The smaller grains have undergone complete alternation.
- (b) Bougainville copper ore: Major copper bearing mineral is chalcopyrite. Magnetite is bordering chalcopyrite.
- (c) Porgera gold ore: Coarse gold grain in pyrite embedded by coloradoite (HgTe). Petzite (AuAg_2Te_2) is the second abundant telluride and found in pyrite.

(1) Ok Ted 銅鉱石

Ok Ted 鉱は、かなりの変質を受け原石も脆くやわやかい。黄銅鉱 (chalcopyrite, CuFeS_2) は珪酸塩鉱物の割れ目および結晶粒界に鉱染網状に存在し、また石英には熱水による変質作用を示す多くの包有物が含まれる。比較的粒形の大きな黄銅鉱は淵の部分だけ、粒形の小さな黄銅鉱はほぼ完全に方輝銅鉱 (digenite, Cu_7S_4) および輝銅鉱 (chalcocite, Cu_2S) に交代されている。また、磁鉄鉱 (magnetite, Fe_3O_4) は希少であり、原岩の色も後述の Bougainville 銅鉱石より白い。本試料は、酸化作用および熱水変質作用を受けた典型的な班岩銅鉱床の鉱石と考えられる。

(2) Bougainville 銅鉱石

Bougainville 鉱には、黄銅鉱および班岩銅鉱床に特徴的な磁鉄鉱が観察できる。黄銅鉱に磁鉄鉱あるいは珪酸塩鉱物の包有物はないが、極めて小さな黄銅鉱が磁鉄鉱のなかに観察されることがあり、選鉱工程における未回収銅資源の一因となっていると考えられる。Ok Ted 鉱石とは異なり、黄銅鉱の酸化を示す方輝銅鉱および輝銅鉱の存在は認められない。また、黄鉄鉱 (pyrite, FeS_2) は希少であり、大部分の鉄元素は磁鉄鉱の形態で存在している。

2.2 蛍光X線法による銅含有量の分析

詳細な定量分析に先立ち、鉱石の定性分析を蛍光X線法によって行なった。2種類の鉱石には、Cu および Fe 元素以外に微量の Mo, Zn, Ni, Mn, Cr および Ti が検出できた。参考までに、各元素の蛍光X線の測定強度を Table 1 に示す。試料の吸収補正を行っていないため、Table 1 に与えられた蛍光X線強度から直接含有量を決定することはできない。しかし、2種類の鉱石は化学組成が類似するため相対的な量比を論ずる目的には十分である。銅の含有量は Ok Ted 鉱石の方が多く、酸化に伴う二次的な富化作用を予想させる。また、班岩銅鉱床に特徴的である Mo も Ok Ted 鉱石の方に多く含有される傾向が観察されるが、一般に輝水鉛鉱 (molybdenite, MoS_2) の産状は規則性に乏しいと報告されている⁵⁾。

Table 1. The fluorescent intensity(kcps) of porphy copper ores from PNG.

locality	MoK α	ZnK α	CuK α	NiK α	FeK α	MnK α	CrK α	TiK α
Bougainville	1.06	0.40	77.14	0.53	145.02	0.69	0.23	1.10
Ok Ted	3.91	1.68	384.88	0.52	46.80	0.24	---	1.22

蛍光X線法を用いた定量分析には、標準試料が不可欠である。標準的な岩石、耐火物および鉄鉱スラグなどの酸化物の分析に際しては、地質調査所の岩石標準試料⁶⁾ および各種協会が調整する蛍光X線分析用標準試料の使用が可能であり、ホウ酸塩を溶剤に用いるガラスビード法の適用が高精度の分析結果をもたらす^{1,2)}。また数 100 ppm レベルの含有率の低い稀土類元素の分析に関しては、地質調査所の岩石標準試料⁶⁾ を応用した、散乱線モニター法の適用が効果的であることも知られている^{2,3,4)}。しかし、約1~2%の Cu 元素を含む銅鉱石の分析に適切な標準試料は入手困難であるため、今回は酸化珪素試薬 (quartz) あるいは天然の長石 (feldspar) を媒体に酸化銅試薬 (CuO) を混合し標準試料を調整し、内標準法を応用し定量分析を行なった。以下に、内標準法の原理に関して簡潔に記す^{7,8,9)}。

元素 A を目的元素、元素 J を内標準元素とする。対象試料と内標準物質の混合物から発生す

る元素 A の蛍光 X 線強度 I_A および元素 J の蛍光 X 線強度 I_J は、着目する蛍光 X 線に対する目的試料の質量吸収係数をそれぞれ μ^*_A および μ^*_J とすれば以下の式で表される。

$$I_A = \frac{Q_A C_A}{\mu^*_A} \quad I_J = \frac{Q_J C_J}{\mu^*_J} \quad (1)$$

Q_A および Q_J は、励起線源の強度分布、吸収係数および励起因子の関数であり測定条件が一定であれば各元素ごと固有の定数である。元素 A および元素 J の吸収および励起効果が目的試料内で類似していれば、 μ^*_A/μ^*_J も一定として扱うことができる。また、内標準元素の添加量 C_J は一定であるから、式(2)に示されるように測定強度比は元素 A の含有率 C_A のみの関数となる。

$$\frac{I_A}{I_J} = \frac{Q_A \mu^*_J C_A}{Q_J \mu^*_A C_J} \propto C_A \quad (2)$$

内標準元素の選択には、

- ① 試料に存在しない元素を選択する
- ② 共存元素の影響が、目的元素の蛍光 X 線と類似する蛍光 X 線を選択するなどの条件を考慮しなければならない。

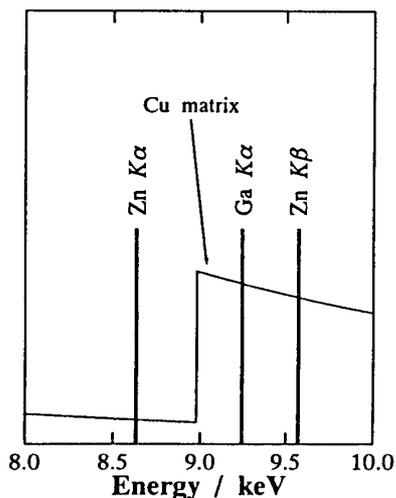


Fig. 1 The relationship between X-ray fluorescence of Zn and Ga together with the position of Cu absorption edge.

たとえば銅鉱石中の Zn を分析したい場合、Fig. 1 に示すように Zn $K\alpha$ / Ga $K\alpha$ ペアは、共存する Cu 元素が Cu 元素の吸収端より高エネルギーの Ga $K\alpha$ 線に対する吸収係数のみに大きな影響を与えるため式(2)の適用が難しい。一方 Zn $K\beta$ / Ga $K\alpha$ ペアは、両者とも Cu 元素の影響を同程度に受けるので妥当な内標準組み合わせとなる。勿論、この場合内標準元素 Ga は検体試料に存在しないことも重要な条件となっている。

標準試料は、(株)新日本製鉄社製の二酸化珪素に高純度化学研究所製の酸化銅を 1.0, 3.0, 5.0, 7.0mass% になるように秤量し、乳鉢の中でアセトンに浸して混合した。得られた標準試料に内標準物質として酸化エルビウム (Er_2O_3) を標準試料に対して 1.0 mass% 加えて再度乳鉢の中でアセトンに浸して混合した。一般に、Cu の分析に際して内標準元素として Ni の適用も可能であるが、前述のように本鉱石には Ni が含有されているためその使用は妥当ではない。また、

長石を用いて酸化銅の標準試料を同様に作製し、内標準物質酸化エルビウムを加え試料を調整した。以下、得られた粉末を $10t/cm^2$ に加圧して、 $30\text{ mm}\phi$ のブリケット試料を作製し分析検体とした。PNG の銅鉱石に関しては酸化エルビウムを試料に対して 1.0 mass% 加え乳鉢の中でアセトンに浸して混合した後、ブリケット試料を作製した。なお、ブリケット試料の作製には、5.000g の混合物に対して 0.5ml 膠結溶液 (5% ポリビニールアルコール水溶液) を使用した。励起 X 線は、Rh 管球を用いて電圧 50kV 電流 30mA で発生させ、Cu $K\alpha$ 線および Er $L\beta_1$ 線の強度測定に使用した分光結晶、検出器、蛍光 X 線強度測定位置、バックグラウンド強度測定位置および波高分析値は Table 2 に示すとおりである。

Fig. 2 は、標準試料から発生した Cu $K\alpha$ 線強度を含有率に対して図示したものである。酸化銅含有率が同一であってもマトリックス成分の差によって観測される蛍光 X 線強度には大きな差

が生じている。この結果は、検体試料および作製した標準試料の質量吸収係数の差を考慮しなければ、正確な定量分析ができないことを明瞭に示している。また、Cu $K\alpha$ 線強度も、酸化銅含有量に対して直線的に増加せず、試料自身の質量吸収係数の変化を反映する傾向にある。しかし、これらの問題点は Cu $K\alpha$ 線強度を内標準元素から発生する Er $L\beta_1$ 線の強度で規格化することによって解消され、Fig. 3 に示すようにマトリックス成分に拘わらず一本の検量線を得ることが

Table 2. Instrumental parameters for the chemical analysis of several ores form PNG.

Fluorescence	Analyzing crystal & counter	2 θ (degree)			Pulse height analyzer (PHA)
		Peak	Background (1)	Background (2)	
Cu $K\alpha$	LiF & scintillation	45.04	43.70	47.50	100-300
Er $L\beta_1$	LiF & scintillation	46.46	43.70	47.50	100-300
Au $L\alpha_1$	LiF & scintillation	36.98	35.16	37.94	100-300

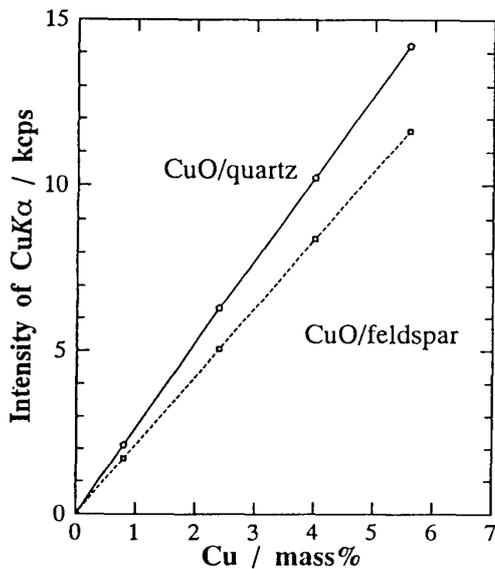


Fig. 2 Variation of the Cu $K\alpha$ intensity as a function of Cu content in the mixtures of CuO/quartz and CuO/feldspar.

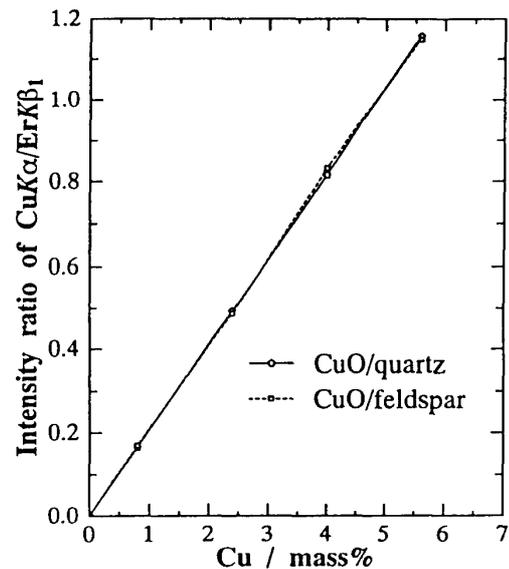


Fig. 3 Variation of the intensity ratio of Cu $K\alpha$ /Er $L\beta_1$ as a function of Cu content in the mixtures of CuO/quartz and CuO/feldspar.

きた。これは、式(2)に含まれる $\mu^*_{Cu K\alpha} / \mu^*_{Er L\beta_1}$ を一定として扱うことができたためである。目的とする銅鉱石に関しても、同様な測定を行ない Cu $K\alpha$ /Er $L\beta_1$ 強度比をもとに Cu の含有量を計算した結果、Ok Ted 銅鉱で 1.68 mass%, Bougainville 銅鉱で 0.68 mass% という値が得られた。銅鉱石試料約 1.0g を王水で溶解し ICP 法で分析した結果は、夫々 1.71 mass% および 0.83 mass% となり銅鉱石の品位のばらつきを考慮すると両者の一致は十分と考えられる。

3. パプアニューギニア金鉱石

分析した金鉱石は、PNG Porgera 鉱山産の極めて金に富む鉱脈鉱石および同選鉱工場の粉碎に供する直前の鉱石試料 (Porgera SAG) である。パプアニューギニア、チリ、ニュージーランドおよびメキシコなどの太平洋アルプス鉱床生成環帯では、Porgera 鉱山のような新第三紀 (中新世—鮮新世) の小貫入岩体と密接に結びついた低温熱水金鉱床が重要である。なお、PNG には、本鉱石以外にも酸化および風化作用によって生じたと考えられる金鉱床を有し、世界第7位の金生産量を誇っている。

3.1 光学顕微鏡による金鉱石の観察

金鉱石の分析に先立ち、岩石試料の研磨試料を作製し、鉱石 (反射) 顕微鏡で観察した。代表的な顕微鏡像を Photo 1(c) に示す。

(1) Porgera金鉱石

Porgera 産金鉱石は、黄鉄鉱、自然金 [gold Au 94mass% Ag 6mass%], コロラド鉱 (colaradoite, HgTe), ペッツ鉱 (petzite, AuAg₂Te₂) および閃亜鉛鉱 (spharerite, ZnS) などが主たる鉱石鉱物である。黄鉄鉱は自形を示し、コロラド鉱およびペッツ鉱を含有する。共存する黄鉄鉱は 1mass% 程度の砒素を含むため、主たる鉱石鉱物であるコロラド鉱の水銀とともに鉱石処理の環境問題に対する配慮が重要であることを強く示唆する。一部の金鉱床では、砒素を含む黄鉄鉱が金成分を固溶していると報告しているが、本鉱石に関するかぎり黄鉄鉱中の金成分は微細なペッツ鉱にその主たる原因があると考えられる。

(2) Porgera-SAG 金鉱石

Porgera-SAG 鉱は、前述する Porgera 鉱石と大きく異なり、石英および長石をはじめとする珪酸塩成分に富み、硫化物およびテルル化物の存在量は極めて少ない。自然金の存在は確認できず、黄鉄鉱および閃亜鉛鉱が微量存在するが前述の試料に比べて粒子径も小さい。

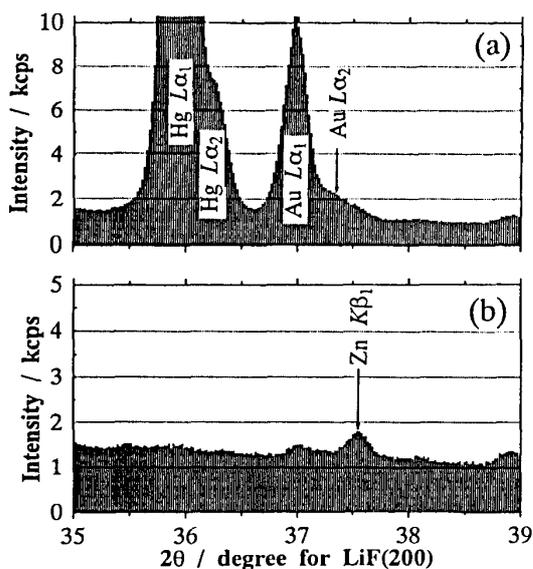


Fig. 4 Au $L\alpha_1$ fluorescence of (a) Porgera and (b) Porgera-SAG gold ores, analyzed by using LiF 200 monochromator with pulse height analyzer.

3.2 蛍光X線法による金含有量の分析

詳細な定量分析に先立ち、2種類の金鉱石の定性分析を蛍光X線法によって行なった。Fig.4には、LiF(200) 分光結晶で操作した定性分析結果の一部を示す。Porgera 鉱石には、Au成分の存在が明瞭に確認できる。しかし、コロラド鉱として共存するHg成分の蛍光X線が、Au成分の蛍光X線の近傍に強く観測され、詳細な定量分析には測定条件を含めた注意が必要である。一方 Porgera SAG 鉱石は、Au成分は極めて少なく同時にHg成分も少ない。本金鉱石のように局所的な熱水作用によって富化した鉱石を扱う場合、同じ鉱山でも鉱石が産出する層準が異なると元素組み合わせが大きく異なることがある。このような場合、定量分析に際しても異なる手順あるいは手法が必要となる。

Au成分の分析は、前節で分析したCu成分と異なり含有量が一桁小さいppmレベルの分析であ

り、かつまた共存する Hg および Zn のため適当な内標準試料の選択が困難であった。したがって、目的とする金鉱石試料に ppm レベルの Au を含む水溶液を添加する標準元素添加法を応用し定量分析を行なった。以下に、添加法の原理に関して簡潔に記す^{7,9)}。

試料 S_1 の目的元素 i の濃度を C_i とし、そこに元素 i を C_a 含む試料 A を試料 S_1 に対して σ 添加して混合物 S_2 を作製する。ここで、混合物 S_2 の目的元素 i の濃度を C'_i とすれば、式 (1) と同様に蛍光 X 線強度 I_1 および I_2 には以下の式が成立する。

$$I_1 = \frac{Q_i C_i}{\mu^*_{S_1}} \quad I_2 = \frac{Q_i C'_i}{\mu^*_{S_2}} \quad (3)$$

試料 A の質量吸収係数を μ^*_A とし、添加量 σ が少なく $\sigma \mu^*_A / \mu^*_{S_1}$ が極めて小さい値であると近似できれば、式 (2) と同様に濃度 C_i は測定強度 I_1 および I_2 から容易に計算できる。

$$\frac{C_i}{\sigma C_a} = \frac{I_1}{(1 + \sigma \frac{\mu^*_A}{\mu^*_{S_1}}) I_2 - I_1} \propto \frac{I_1}{I_2 - I_1} \quad (4)$$

乳鉢の中で、二酸化硅素 3.000g に、フルヤ金属社製の純金を王水で溶解し作製した 10000ppm の溶液を 0.0, 0.1, 0.2, 0.3ml 添加し、さらにアセトンを加えて十分に混合し乾燥した。その後、粉碎した Porgera 金鉱石を 3.000g 加え、再度アセトンに浸して混合した。以下、得られた粉末を 10t/cm² に加圧して、30mm ϕ のブリケット試料を作製し分析検体とした。ただし、本試料のブリケットの作製に際しては、膠結溶液は使用しなかった。励起 X 線は、Rh 管球を用いて電圧 50kV 電流 50mA で発生し、目的とする Au $L\alpha_1$ 線の強度測定に使用した分光結晶、検出器、蛍光 X 線強度測定位置、バックグラウンド強度測定位置および波高分析値は Table 2 に示すとおりである。

Fig. 5 は、標準試料から発生した Au $L\alpha_1$ 線強度を添加率に対して図示したものである。Porgera 鉱石および二酸化硅素の混合物に対して添加溶液の吸収効果が無視できると仮定し、式 (4) を用いて Porgera 鉱石の金含有量を決定した結果 1980ppm という値が得られた。Porgera-SAG 金鉱石に関しては、粉碎した原鉱石に 100ppm の Au 溶液を直接添加し同様な実験を行なった結果、Au 含有量 22ppm という結果を得た。金鉱石試料約 1.0g を王水で溶解し ICP 法で分析した結果は、Porgera 鉱石が 8000ppm から 2000ppm とばらつき、また Porgera-SAG 鉱石が約 5ppm となった。両者の分析値は、分析オーダーとしては一致するものの、銅鉱石の場合と比較すると対応が必ずしも良好ではない。しかし、Fig. 5 に明らかなように測定強度の直線性は十分確認できるので、この結果については現在のところ試料の不均一性の影響が大きく生じたと考えている。

4. おわりに

蛍光 X 線分析法は、理論との一致がよく分析手段として広範囲の応用が可能である。しかし、

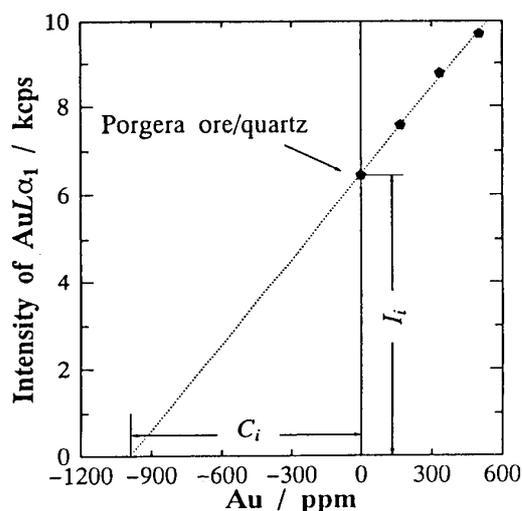


Fig. 5 Variation of Au $L\alpha_1$ intensity as a function of Au content in the mixtures of Porgera-ore/quartz.

高精度の定量分析に際して良質な標準試料の選択が不可欠であり、この点が本分析法の汎用性の大きな障害となっている。本研究では、鉱石試料のように標準試料が十分に準備できない場合でも、①内標準法によって共存元素補正を行なう手法および②濃度既知の溶液を分析検体に微量添加する手法を適用することによって、定量分析が十分可能であることを確認した。この結果を踏まえ、具体的な応用例として、本蛍光X線分析法によってパプアニューギニア産の銅鉱石および金鉱石の分析を行ない、Ok Ted 銅鉱石で Cu 1.68mass%, Bougainville 銅鉱石で Cu 0.68 mass%, また Porgera 金鉱石で Au 1980ppm, Poregra-SAG 金鉱石で Au 22ppm という結果を得た。金鉱石の場合、ICP 法による分析値との対応が完全とはいえないが、蛍光X線分析法は天然鉱石の中に含まれる目的元素の含有量評価に有効である点は十分確認できた。今後は、本研究で開発した手法をより広範囲の鉱石試料の分析に適用し、分析精度の向上を含めより詳細な検討の展開が期待できる。なお、本研究結果のうち金鉱石については Lemas Pangum が、銅鉱石に関しては John Witney が選鉱製錬集団研修コースの研修に際し、PNG から持参した試料について検討したことを付記する。

5. 謝 辞

本分析に際して、伊藤勝雄助手および坂田和夫技官には貴重なご助言を頂いた、ここに記し感謝の意を表す。

文 献

- 1) Sugiyama, K; Waseda, Y; Essel, J.W: High Temp. Mater. Process, **12** (1993), 167.
- 2) 村田守: 鳴門教育大学研究紀要, **8** (1993), 37.
- 3) Fujimaki, H; Aoki, K: J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., **82** (1987), 411.
- 4) 小笠原正継: 地質調査所月報, **38** (1987), 57.
- 5) 石原舜三: ポーフィリーカッパー鉱床入門, [1] 実例編 [2] 総括編. 地下の科学シリーズ, 17, 18, ラティス社.
- 6) Ando, A; Kamioka, H.; Terashima, S.: Geochemical. J. **23** (1989), 143.
- 7) Tertian, R; Claisse, F: *Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis*, Heyden & Son Ltd, London (1982).
- 8) I, Kawashima: X線分析の進歩III, **7** (1974), 309.
- 9) H.Kono(editor): 蛍光X線分析の手引, 理学電機工業(株), (1982).