

堆積物の主要元素と硫化鉱石中の銅・亜鉛の分析法

渡辺一樹：沿岸調査課

Chemical Analyses of Major Elements in Sediments and Copper, Zinc in Sulfide Ores.

Kazuki Watanabe : Coastal Surveys and Cartography Division

1. はじめに

海洋の堆積物の化学組成はその海域の表層水における生産性、乱泥流や黄砂等の陸源堆積物の供給量、火山灰等の火山性物質の供給量により支配されている。例えば、生産性の高い海域では、海底堆積物は有機態炭素、有機態窒素含有量が多く、CCDよりも浅い海域ではCaCO₃が多く、極域のCCDよりも深い海域ではオパールSiO₂が多くAl₂O₃が少ない。乱泥流の流入や黄砂の飛来の多い海域では、陸源の石英・長石・粘土鉱物が運搬されてくるため、SiO₂とAl₂O₃が多く、そのSi/Al比は地殻の平均値に近い値を示す。火山性物質の供給量の多い海域では、有機物と炭酸塩の含有量が極めて少なくなっている。このように海洋底の堆積物の主要元素を分析することにより、その海域の表層の生産性や陸源物質の流入等の堆積環境を定量的に表すことができると期待される(乗木・鳴本, 1993, 乗木ほか, 1993)。

近年、地球環境問題の重要性が声高に叫ばれたのを機に、オーシャンフラックスの研究が注目を浴びるようになり、堆積物のみならずセディメントトラップ試料(沈降粒子)の分析が盛んに行われるようになった。しかし、堆積物の主要元素の化学組成分析は、間隙水の拡散や有機物の分解等の不確定要素が多く、各元素毎に分けて分析する多大な労力が必要であったため、これまであまり行われてこなかった。同様な理由から、セディメントトラップ試料の分析も2~3元素にとどまるケースが多く、沈降粒子の全体像をつかんだものは少ないと言える。

そこで本報では、簡便かつ敏速に海底堆積物や沈降粒子の全体像をつかむための一手法として、ガラスビードサンブラと蛍光X線分析装置による主要12元素の分析手法を紹介したい。

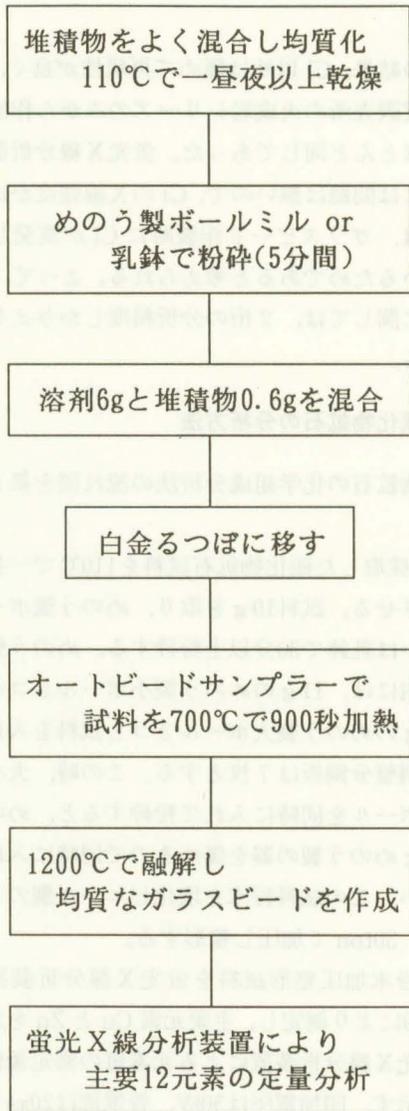
また、蛍光X線分析装置による硫化物鉱石中の銅と亜鉛の粉末分析法も簡単に紹介する。

2. 堆積物の分析方法

堆積物の化学組成分析法の流れ図を第1図に示す。装置の写真は渡辺(1992)を参照されたい。

まず、採取した堆積物をよく混合し均質にした後、110℃で一昼夜以上乾燥させる。2~3gを取り、めのう製ボールミルあるいは乳鉢で5分間粉碎する。めのう製ボールミル内には11gのめのう製小ボール5コと試料を入れ、バランス調整銅板は7枚とする。和光純薬工業(株)製蛍光X線分析用四ほう酸リチウムLi₂B₄O₇と臭化リチウムを100:1で混合したものを溶剤として用いる。この溶剤6gと堆積物試料粉末0.6gを乳鉢でよく混合した後で、白金るつぽに移す。ビードサンブラを用いて試料を酸化させるために700℃で15分(900秒)間加熱した後、1200℃で150秒間加熱し試料を完全に融解し、1200℃のまま120秒間試料を動揺させて均質なガラスビードを作製する。ビードサンブラは自動的に以上の操作を行うが、使用中は常に冷却水の流量に注意する。溶剤6gと堆積物試料粉末0.6gを使用した場合、ガラスビードが片寄ってできることは無い。

このガラスビードを蛍光X線分析装置System3270により測定し、主要元素12成分を定量する。



(溶剤は
四ほう酸リチウムと臭化リチウム
を100:1の割合で混合したもの)

第1図 堆積物の主要元素の化学組成分析手法の流れ図

蛍光X線分析装置による元素毎の測定条件を第1表に示す。印加電圧は50kV、管電流は50mAとし、サンプル径は通常30mmとする。計数時間はバックグラウンド、ピークともに30secとするが、TiとP以外はバックグラウンドを測定しなくても精度的には問題ない。

標準試料には地質調査所の火成岩シリーズ(第2表)と、それらにNaClとK₂SO₄を加えたCH11, GB11, GG21(第3表)を用いた。これらの標準試料から同様にして作製したガラスビードを予め試料サイクルで測定し、各元素の検量線を作成して置く。実際の堆積物の測定時は、X線強度を較正するために標準化処理用試料を2個測定した後、堆積物試料を試料サイクルで測定し、標準試料により作成された検量線を用いて濃度計算を行う。

3. 堆積物の分析結果

各元素の最近の一次検量線の係数を第4表に、検量線の相関図を第2図に示す。この検量線は標準化処理した際に較正されるが、この検量線自身も時々更新していかなければならない。この検量線を使用

第1表 堆積物の主要12元素と硫化物鉱物中の銅・亜鉛の測定条件

| ・堆積物の主要12元素 | | | |
|-------------|------|-----|----------|
| 測定元素 | 分光結晶 | 検出器 | 波高分析器PHA |
| X線系列 | | | 下限 上限 |
| Si Kα | PET | PC | 126 300 |
| Ti Kα | LIF1 | SC | 115 335 |
| Al Kα | PET | PC | 130 300 |
| Fe Kα | LIF1 | SC | 110 310 |
| Mn Kα | LIF1 | SC | 110 310 |
| Mg Kα | TAP | PC | 135 300 |
| Ca Kα | GE | PC | 145 260 |
| Na Kα | TAP | PC | 135 295 |
| K Kα | GE | PC | 145 265 |
| P Kα | GE | PC | 145 255 |
| Cl Kα | GE | PC | 150 265 |
| S Kα | GE | PC | 145 270 |

| ・硫化物鉱石中の銅・亜鉛 | | | |
|--------------------|------|-----|----------|
| 測定元素 | 分光結晶 | 検出器 | 波高分析器PHA |
| X線系列 | | | 下限 上限 |
| Cu Kα | LIF1 | SC | 90 340 |
| Zn Kβ ₁ | LIF1 | SC | 100 320 |

(印加電圧: 50kV, 管電流: 50mA, X線フィルタ: 無し
X線通路の雰囲気: 真空, 計数時間: 30sec, サンプル径: 30mm)

| ・硫化物鉱石中の銅・亜鉛 | | | |
|--------------------|------|-----|----------|
| 測定元素 | 分光結晶 | 検出器 | 波高分析器PHA |
| X線系列 | | | 下限 上限 |
| Cu Kα | LIF1 | SC | 90 340 |
| Zn Kβ ₁ | LIF1 | SC | 100 320 |

(印加電圧: 50kV, 管電流: 20mA, X線フィルタ: 無し,
X線通路の雰囲気: 真空, サンプル径: 25mm,
計数時間: ピーク40sec, バックグラウンド20sec)

第2表 水路部現有の地質調査所の火成岩と堆積岩の標準試料

| 火成岩 | J G - 2 | J R - 2 | J A - 3 | J B - 3 | J G b - 1 | J F - 2 |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|-----------|---------|
| SiO ₂ | 76.95 | 75.65 | 62.26 | 51.04 | 43.44 | 65.20 |
| TiO ₂ | 0.04 | 0.09 | 0.68 | 1.45 | 1.62 | 0.004 |
| Al ₂ O ₃ | 12.41 | 12.82 | 15.57 | 16.89 | 17.66 | 18.43 |
| Fe ₂ O ₃ T | 0.92 | 0.86 | 6.59 | 11.88 | 15.16 | 0.06 |
| MnO | 0.015 | 0.11 | 0.106 | 0.16 | 0.17 | 0.001 |
| MgO | 0.04 | 0.05 | 3.65 | 5.20 | 7.83 | 0.003 |
| CaO | 0.80 | 0.45 | 6.28 | 9.86 | 11.98 | 0.09 |
| Na ₂ O | 3.55 | 4.03 | 3.17 | 2.82 | 1.23 | 2.46 |
| K ₂ O | 4.72 | 4.45 | 1.41 | 0.78 | 0.24 | 13.11 |
| P ₂ O ₅ | 0.002 | 0.01 | 0.11 | 0.29 | 0.05 | 0.002 |
| Cl | 0 | 0.073 | 0 | 0.026 | 0 | 0 |
| S | 0.0009 | 0.0006 | 0.0228 | 0.0008 | 0.195 | 0 |
| H ₂ O ⁺ | 0.25 | 1.28 | 0.12 | 0.20 | 1.23 | 0.22 |
| H ₂ O ⁻ | 0.13 | 0.14 | 0.19 | 0.03 | 0.04 | 0.24 |

| 堆積岩 | J C h - 1 | J S d - 2 | J S d - 3 | J S 1 - 1 |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| SiO ₂ | 98.02 | 60.27 | 75.36 | 59.35 |
| TiO ₂ | 0.03 | 0.63 | 0.42 | 0.73 |
| Al ₂ O ₃ | 0.72 | 12.47 | 10.14 | 17.62 |
| Fe ₂ O ₃ T | 0.38 | 11.51 | 4.39 | 6.84 |
| MnO | 0.018 | 0.123 | 0.144 | 0.062 |
| MgO | 0.075 | 2.81 | 1.18 | 2.48 |
| CaO | 0.04 | 3.63 | 0.53 | 1.43 |
| Na ₂ O | 0.031 | 2.48 | 0.44 | 2.2 |
| K ₂ O | 0.224 | 1.15 | 2.01 | 2.85 |
| P ₂ O ₅ | 0.01 | 0.08 | 0.09 | 0.19 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 |
| S | 0.0004 | 1.33 | 0.0297 | 0.163 |
| H ₂ O ⁺ | 0.28 | 2.75 | 2.53 | 4.00 |
| H ₂ O ⁻ | 0.13 | 0.50 | 1.01 | 0.63 |

注) 単位はwt%, 鉄はすべて3価の鉄として表した。

第3表 堆積物の主要元素分析用の標準試料

| 堆積岩 | G G 2 1 | G B 1 1 | C H 1 1 | S L 1 1 |
|----------------------------------|---------|---------|---------|--------------|
| SiO ₂ | 53.601 | 38.645 | 88.743 | 45.645 (wt%) |
| TiO ₂ | 0.0278 | 1.4412 | 0.0271 | 0.5614 (wt%) |
| Al ₂ O ₃ | 38.6444 | 15.710 | 0.6518 | 13.551 (wt%) |
| Fe ₂ O ₃ T | 30.6408 | 13.486 | 0.3440 | 5.2606 (wt%) |
| MnO | 0.0104 | 0.1512 | 0.0162 | 0.0476 (wt%) |
| MgO | 0.0278 | 6.9658 | 0.0679 | 1.9073 (wt%) |
| CaO | 0.5572 | 10.657 | 0.0362 | 1.0998 (wt%) |
| Na ₂ O | 7.9001 | 2.2670 | 2.6305 | 5.7694 (wt%) |
| K ₂ O | 14.157 | 4.9841 | 2.6658 | 10.517 (wt%) |
| P ₂ O ₅ | 0.0013 | 0.0444 | 0.0090 | 0.1461 (wt%) |
| Cl | 6.2089 | 1.3416 | 2.9772 | 4.6646 (wt%) |
| S | 3.7000 | 1.7971 | 0.8386 | 2.9588 (wt%) |

| 使用した標準試料 | J G - 2 | J G b - 1 | J C h - 1 | J S 1 - 1 |
|--------------------------------|---------|-----------|-----------|------------|
| NaCl | 21.118 | 10.635 | 12.389 | 10.482 (g) |
| NaCl | 3.103 | 0.2644 | 0.6716 | 1.048 (g) |
| K ₂ SO ₄ | 6.096 | 1.055 | 0.6235 | 2.099 (g) |

注) 鉄はすべて3価の鉄として表した。

して測定した実際の堆積物試料(ベーリング海のピストンコア試料)の分析結果を第5表に示す。第6表に標準化処理用試料のX線強度の測定結果を示す。

分析の結果、Cl以外は極めて再現性が良く、検量線も地質調査所の火成岩シリーズのみから作成したものとはほとんど同じであった。蛍光X線分析装置の安定性には問題は無いので、ClのX線強度がばらつく原因は、ガラスビード作製時にClが蒸発してしまっているためであると考えられる。よって、Clの分析値に関しては、2桁の分析精度しか与えないこととする。

4. 硫化物鉱石の分析方法

硫化物鉱石の化学組成分析法の流れ図を第3図に示す。

まず、採取した硫化物鉱石試料を110℃で一昼夜以上乾燥させる。試料10gを取り、めのう製ボールミルあるいは乳鉢で30分以上粉碎する。めのう製ボールミル内には、11gのめのう製小ボール5コあるいは36gのめのう製大ボール2コと試料を入れ、バランス調整分銅板は7枚とする。この時、大小のめのう製ボールを同時に入れて粉碎すると、めのう製ボールとめのう製の器を傷めるので同時に入れてはならない。この試料粉末を塩化ビニール製のリングに詰め、30tonで加圧し整形する。

この粉末加圧整形試料を蛍光X線分析装置System3270により測定し、主要元素CuとZnを定量する。蛍光X線分析装置による元素毎の測定条件を第1表に示す。印加電圧は50kV、管電流は20mAとし、サンプル径は通常25mmとする。計数時間はピーク40sec、バックグラウンド20secとし、ZnのK α_1 線はCuのピークと重なるので、ZnはK β_1 線を測定に用いた。

標準試料には水曜海山産の既に定量されている既存の硫化物鉱石を用いた。これらの標準試料を予め試料サイクルで測定し、各元素の検量線を作成して置く。実際の硫化物鉱石の測定時は、X線強度を校正するために標準化処理用試料を1~2個測定した

第4表 堆積物の主要12元素と硫化物鉱物中の銅・亜鉛の一次検量線係数

$$Y (\text{濃度wt\%}) = a X (X \text{線強度kcps}) + b$$

・堆積物の主要12元素

(印加電圧: 50kV, 管電流: 50mA, 計測時間: 30sec, サンプル径: 30mm)

| 測定元素 | 一次検量線の係数 | | Y評価値の標準誤差 | X係数の標準誤差 | 検量線の相関係数 |
|-------|----------|--------|------------|----------|----------|
| X線系列 | a | b | 正精度度 (wt%) | 標準誤差 | 相関係数 |
| Si Kα | 1.0953 | 2.6180 | 0.4866 | 0.0060 | 0.9993 |
| Ti Kα | 0.7051 | 0.0013 | 0.0230 | 0.0051 | 0.9988 |
| Al Kα | 1.0704 | -0.350 | 0.1871 | 0.0071 | 0.9991 |
| Fe Kα | 0.0813 | -0.141 | 0.2071 | 0.0005 | 0.9988 |
| Mn Kα | 0.0997 | -0.050 | 0.0020 | 0.0006 | 0.9992 |
| Mg Kα | 3.2551 | -0.150 | 0.0280 | 0.0061 | 0.9999 |
| Ca Kα | 0.2775 | -0.085 | 0.1623 | 0.0019 | 0.9989 |
| Na Kα | 9.0399 | -0.204 | 0.0513 | 0.0439 | 0.9995 |
| K Kα | 0.3691 | -0.089 | 0.0589 | 0.0030 | 0.9988 |
| P Kα | 0.4406 | -0.004 | 0.0023 | 0.0026 | 0.9992 |
| Cl Kα | 0.4389 | -0.138 | 0.0607 | 0.0028 | 0.9994 |
| S Kα | 0.2189 | -0.040 | 0.0301 | 0.0009 | 0.9996 |

・岩石の主要11元素

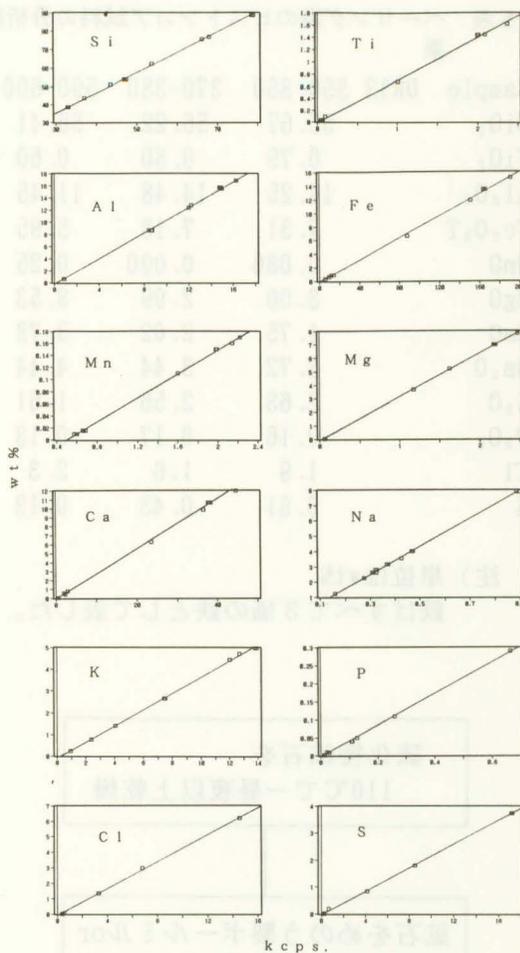
(印加電圧: 50kV, 管電流: 50mA, 計測時間: 30sec, サンプル径: 30mm)

| 測定元素 | 一次検量線の係数 | | Y評価値の標準誤差 | X係数の標準誤差 | 検量線の相関係数 |
|-------|----------|--------|------------|----------|----------|
| X線系列 | a | b | 正精度度 (wt%) | 標準誤差 | 相関係数 |
| Si Kα | 1.0873 | 3.5403 | 0.3518 | 0.0111 | 0.9993 |
| Ti Kα | 0.6838 | 0.0087 | 0.0173 | 0.0067 | 0.9994 |
| Al Kα | 1.0242 | 0.2515 | 0.0794 | 0.0168 | 0.9986 |
| Fe Kα | 0.0795 | -0.182 | 0.1553 | 0.0008 | 0.9993 |
| Mn Kα | 0.0989 | -0.050 | 0.0018 | 0.0014 | 0.9993 |
| Mg Kα | 3.2496 | -0.146 | 0.0465 | 0.0195 | 0.9997 |
| Ca Kα | 0.2715 | -0.108 | 0.0703 | 0.0015 | 0.9998 |
| Na Kα | 8.8640 | -0.177 | 0.0463 | 0.1932 | 0.9990 |
| K Kα | 0.3813 | -0.130 | 0.0067 | 0.0005 | 0.9999 |
| P Kα | 0.4380 | -0.002 | 0.0024 | 0.0034 | 0.9996 |
| Cl Kα | - | - | - | - | - |
| S Kα | 0.3922 | -0.066 | 0.0046 | 0.0115 | 0.9982 |

・硫化物鉱石中の銅・亜鉛

(印加電圧: 50kV, 管電流: 20mA, 計測時間: 40sec, サンプル径: 25mm)

| 測定元素 | 一次検量線の係数 | | Y評価値の標準誤差 | X係数の標準誤差 | 検量線の相関係数 |
|--------------------|----------|--------|------------|----------|----------|
| X線系列 | a | b | 正精度度 (wt%) | 標準誤差 | 相関係数 |
| Cu Kα | 0.1113 | -0.276 | 0.3462 | 0.0015 | 0.9996 |
| Zn Kβ ₁ | 0.3512 | 0.3112 | 0.5863 | 0.0060 | 0.9991 |



第2図 堆積物の主要元素の検量線

後, 硫化物鉱石試料を試料サイクルで測定し, 標準試料により作成された検量線を用いて濃度計算を行う。

5. 硫化物鉱石の分析結果

各元素の検量線の係数を第4表に, 検量線の相関図を第4図に示す。この結果, CuとZnはいずれも検量線が直線となり, 特にマトリックス補正をする必要は無いようである。この検量線は標準化処理した際に較正される。実際の硫化物鉱石試料(水曜海山の海底熱水性硫化物試料)の分析結果を第7表に

示す。

6. まとめ

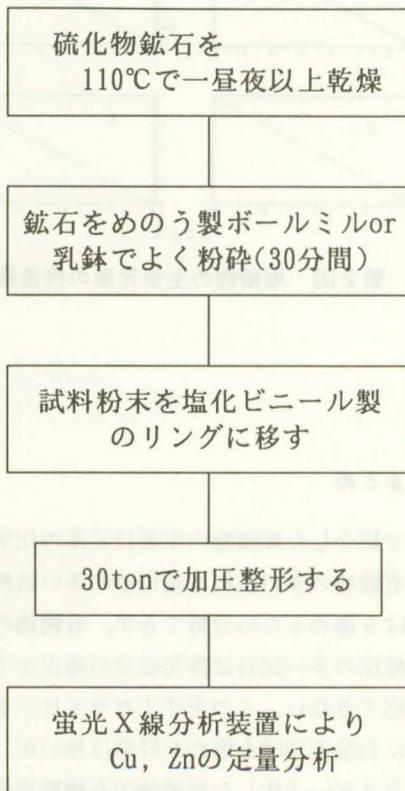
本報で紹介した堆積物の主要12元素の化学分析手法は, 有機物の多い試料と硫化物の多い試料は白金のつばを傷めるため分析できず, 有機物の多い試料と炭酸塩の多い試料は揮発成分の補正ができないので適応できない。この手法でガラスビードを作製した際に白金のつばを傷めた経験は無いが, これまでにガラスビード化した堆積物の有機態炭素は最高1.5wt%, 有機態窒素は最高0.2wt%, 硫黄含有量は

第5表 ベーリング海のピストンコア試料の分析結果

| Sample | DR13 | 350-360 | 370-380 | 590-600 |
|----------------------------------|------|---------|---------|---------|
| SiO ₂ | | 55.67 | 56.22 | 58.41 |
| TiO ₂ | | 0.79 | 0.80 | 0.60 |
| Al ₂ O ₃ | | 14.25 | 14.48 | 11.45 |
| Fe ₂ O ₃ T | | 7.31 | 7.18 | 5.95 |
| MnO | | 0.086 | 0.090 | 0.25 |
| MgO | | 3.00 | 2.99 | 3.53 |
| CaO | | 1.75 | 2.02 | 3.78 |
| Na ₂ O | | 3.72 | 3.44 | 4.44 |
| K ₂ O | | 2.63 | 2.56 | 1.61 |
| P ₂ O ₅ | | 0.16 | 0.17 | 0.13 |
| Cl | | 1.9 | 1.6 | 2.3 |
| S | | 0.61 | 0.43 | 0.12 |

注) 単位はwt%

鉄はすべて3価の鉄として表した。



第3図 硫化物鉱石の銅・亜鉛の分析手法の流れ図

第6表 標準化処理用試料のX線強度の測定結果

・堆積物の主要12元素

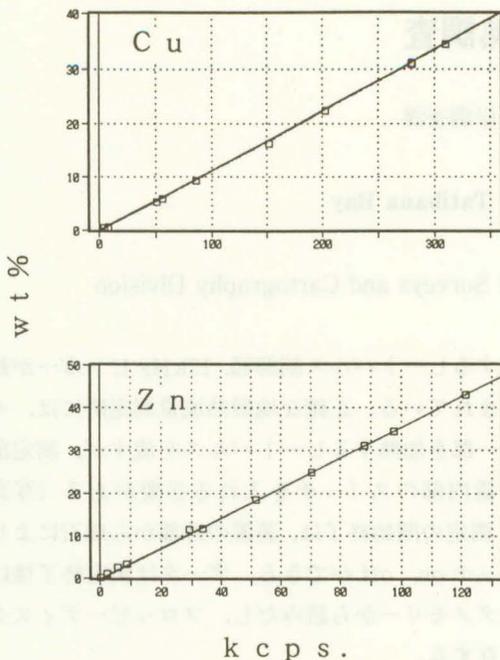
| 測定元素 | 高濃度側標準化試料 | | 低濃度側標準化試料 | |
|---------------|-----------|--------|-----------|--------|
| X線系列 | 試料名 | 基準強度 | 試料名 | 基準強度 |
| Si K α | CH11 | 78.767 | GB11 | 32.964 |
| Ti K α | GB11 | 1.9999 | CH11 | 0.0380 |
| Al K α | GB11 | 14.807 | CH11 | 0.8500 |
| Fe K α | GB11 | 164.58 | CH11 | 5.5362 |
| Mn K α | GB11 | 1.9853 | CH11 | 0.6681 |
| Mg K α | GB11 | 2.1863 | CH11 | 0.0675 |
| Ca K α | GB11 | 37.999 | CH11 | 0.5969 |
| Na K α | CH11 | 0.3146 | | |
| K K α | GB11 | 13.897 | CH11 | 7.4656 |
| P K α | GB11 | 0.1074 | | |
| Cl K α | CH11 | 6.7958 | | |
| S K α | GB11 | 8.5336 | | |

(単位: kcps, 印加電圧: 50kV, 管電流: 50mA, 計測時間: 30sec, サンプル径: 30mm)

・岩石の主要10元素

| 測定元素 | 高濃度側標準化試料 | | 低濃度側標準化試料 | |
|---------------|-----------|--------|-----------|---------|
| X線系列 | 試料名 | 基準強度 | 試料名 | 基準強度 |
| Si K α | JR-2 | 66.218 | JGb-1 | 37.147 |
| Ti K α | JGb-1 | 2.3674 | JR-2 | 0.0945 |
| Al K α | JGb-1 | 16.997 | JR-2 | 12.2030 |
| Fe K α | JGb-1 | 191.25 | JR-2 | 11.567 |
| Mn K α | JGb-1 | 2.2237 | JR-2 | 1.6021 |
| Mg K α | JGb-1 | 2.4732 | JR-2 | 0.0631 |
| Ca K α | JGb-1 | 44.710 | JR-2 | 2.2883 |
| Na K α | JR-2 | 0.4723 | JGb-1 | 0.1591 |
| K K α | JR-2 | 12.016 | JGb-1 | 0.9511 |
| P K α | JGb-1 | 0.1258 | JR-2 | 0.0208 |

(単位: kcps, 印加電圧: 50kV, 管電流: 50mA, 計測時間: 30sec, サンプル径: 30mm)



第4図 硫化物鉱石の銅・亜鉛の検量線

最高3.7wt%であった。これらの含有量以下であれば、この手法を適応しても問題は無いと考える。

蛍光X線分析装置 System3270は、極めて安定性が高くX線強度の変動は小さいので、標準化補正は検量線の勾配のみを補正する α 法でも十分なほどである。よって、堆積物の化学組成分析の精度を支配する要因は、有機物と炭酸塩のような揮発成分の量を正確に補正すること、溶剤と試料粉末を混合する際のひょう量誤差と、ガラスビードの測定面の凹凸や傷である。この内、揮発成分の量が少ない試料では、ひょう量誤差とガラスビードの測定面の凹凸や傷に注意すれば、かなりの精度で堆積物の化学組成の概略値が得られると考えられる。

今後、平素より海底堆積物や沈降粒子の分析を進め、基礎データとして蓄積していくことにより、その海域の堆積環境をより正確に解明していけるものと期待している。特に日本周辺の海底堆積物に関し、継続して分析を行っていきたいと考えている。

第7表 水曜海山産の硫化物鉱石試料の分析結果

| Sample No. | Cu(wt%) | Zn(wt%) |
|------------|---------|---------|
| 9271504 | 30.8 | 1.11 |
| 927160401 | 30.9 | 3.38 |
| 927160503 | 5.37 | 18.4 |
| 927170501 | 5.86 | 25.0 |
| 927160405 | 0.589 | 34.5 |
| 927171402 | 9.25 | 31.2 |

7. おわりに

本報中の分析に際しては、海洋汚染調査室諸氏の格段の御協力を頂いた。地質調査所地殻化学部の伊藤司郎博士には標準試料を提供して頂いた。ここに明記して謝意を表します。

参考文献

乗木新一郎・嶋本品文：陸起源粒子，月刊地球，25，p.11～15，(1993)
 乗木新一郎・中村哲也・角皆静男：粒径別化学組成から推定される日本海溝域表層堆積物の陸起源粒子の起源，1993年度日本海洋学会春季大会講演要旨集，p.168～169，(1993)
 渡辺一樹：火山岩の化学組成分析法，水路部技報，11，p.75～84，(1992)