九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

蛍光X線分析法の製錬滓試料への適用

中西, 哲也
九州大学総合研究博物館

吉川, 竜太
九州大学地球資源システム工学部門

井澤, 英二
九州大学地球資源システム工学部門

https://doi.org/10.15017/7982

出版情報：九州大学総合研究博物館研究報告. 2, pp.149-156, 2004-03. 九州大学総合研究博物館
バージョン：
権利関係：

九州大学総合研究博物館研究報告
Bull. Kyushu Univ. Museum
No. 2, 149-156, 2004

蛍光X線分析法の製錬滓試料への適用

中西 哲也[1)]、吉川 竜太[2)]、井澤 英二[2)]

The Application of X-ray Fluorescence Spectrometry to the Smelting Slag Samples

Tetsuya NAKANISHI[1)], Ryohta YOSHIKAWA[2)] and Eiji IZAWA[2)]

1) 九州大学総合研究博物館：〒812-8581, 福岡市東区箱崎6-10-1
The Kyushu University Museum: Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan
2) 九州大学地球資源システム工学部門：〒812-8581, 福岡市東区箱崎6-10-1
Dept. of Earth Resources Engineering, Kyushu Univ.: Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

Abstract

The accurate X-ray fluorescence analysis for copper ores, smelting funaces and slags of widely varying composition has been achieved using a fundamental parameter correction method with reference geochemical materials. Powders rich in heavy metals were prepared by mixing of iron oxide and sulfides with GSJ (Geological Survey of Japan) geochemical reference rocks, and were used as reference materials in the correction procedure by a fundamental parameter method. Detection limits were about 50 ppm for major elements having small atomic numbers and about 2 ppm fir heavy elements.

Copper ores, smelting funaces and slags were obtained from the Eboshi ore body at Naganobori, Yamaguchi Prefecture and Maruyama ore body at Tsumo, Shimane Prefecture. The age of remains of a fragment of smelting furnace and a disc of slag from two mine sites were assumed to be the Edo period. Analytical results shows that the composition of a slag at Naganobori preserves the original characteristics of ore and that at Maruyama has a strong influence from furnace materials.

1．はじめに

鉱山技術の歴史を研究する際に、鉱山技術は大きく「探査」・「採掘」・「選鉱」・「製錬」に分けることができる。この内、採掘の対象となった鉱石の素性を明らかにすることは重要である。なぜなら、適用される「選鉱」・「製錬」の技術は対象となる鉱石の種類・性質により異なるからである。

古代あるいは中世の鉱山技術を調べる際に、鉱山周辺の地表の調査、あるいは生産遺跡の発掘調査から私たちが入手可能な試料は限られている。その大部分は、鉱石の採掘過程で捨てられた「ズリ（低品位の鉱石）」と製錬のかすとして捨てられた「からみ（製錬滓、スラグ）」そして製錬に使用した炉の「炉壁（炉材）」である。近年これらを研究することによって製錬技術の復元や鉱石のタイプや品位を推定する試みがなさている（Murakami et al., 2001;Ueda, 2002; 井澤、2002; 植田、2003）。このとき、鉱石とスラグの化学組成は基本的な情報として重要である。

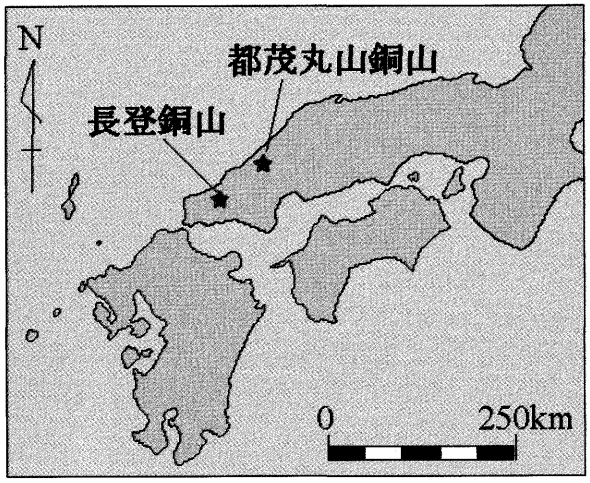

図1　長登銅山及び都茂丸山銅山位地図。

鉱石やスラグの化学組成は変化に富むことから、通常の岩石の分析とは異なり、重金属を含む多成分の分析が必要となる。蛍光X線分析法は、主成分元素から微量元素まで多成分分析が可能な優れた方法である。分析試料にX線を照射すると、試料中に存在する各々の元素が固有の波長の蛍光X線を放出する。この固有線を同定し、X線強度を測定することで定量分析が可能になる。

この分析法は1960年代から地球科学の分野で実用化されてきた（たとえば Norrish and Hutton, 1969）。しかし、分析対象元素のX線強度に対する共存元素の影響が大きいため、組成変化の大きい試料については、単純な検量線による補正が適用できないという問題があった。この問題の克服のため、蛍光X線の発生過程の物理モデルに基づきX線強度から元素の存在率を計算するファンダメンタルパラメータ（FP）法が、早い時期から Shiraiwa and Fujino（1966）や Criss and Birks（1968）によって提案されてきた。従来、計算が複雑で膨大な作業となることから、適用対象は限られていたが、コンピュータの発達により、測定器機の制御とFP法の計算が容易になり、X線源の強力化と相まって、組成変化が大きい試料群でも分析の信頼性を高めることが可能になってきている。

本報告では、九州大学地球資源システム工学部門に設置されている蛍光X線分析装置を使用して、銅鉱石・銅製錬滓の分析に適用した際の技術的なポイントについて報告する。また、山口県長登銅山と島根県都茂丸山銅山（図1）の鉱石・製錬滓・炉壁試料（写真1）の分析に適用した結果を紹介する。

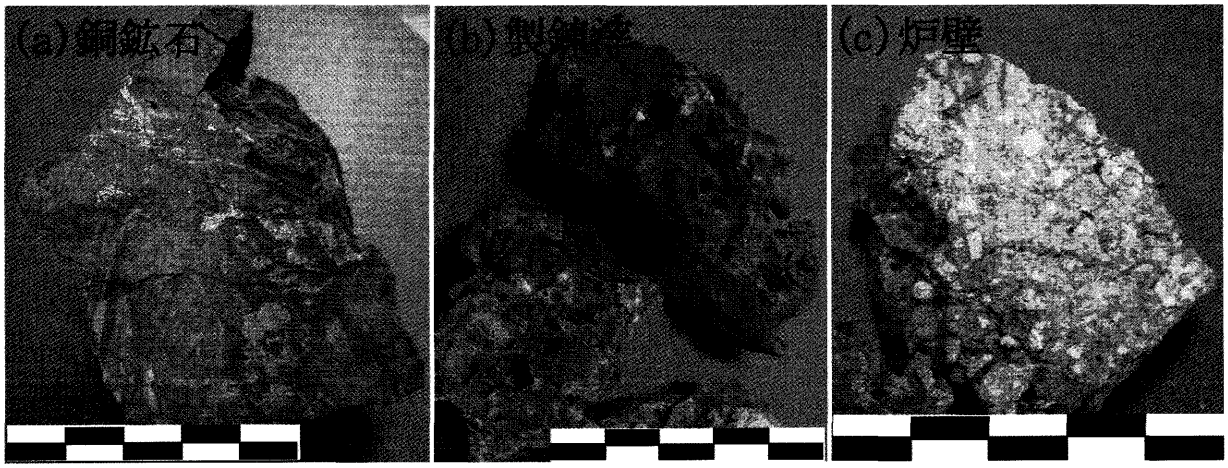

写真1　長登銅山烏帽子坑で採取した銅鉱石・製錬滓・炉壁試料。スケールは5cm。

2．長登銅山と丸山銅山

山口県の長登銅山は、奈良の大仏の原料を供給した官営の銅山（美東町教育委員会、1990；1993；1998）で、古代、中世、近世、近代と銅生産が行われ鉱業技術の歴史を解明する上で重要な遺跡となっている。島根県の都茂丸山銅山もまた、古代から文献に名を残し、近世の銅生産、近代の銅、亜鉛、鉛生産が知られている。両鉱山ともに花崗岩の貫入によって、石灰岩が接触変成作用を受けて生成したスカルン鉱床を採掘したものである。

3．分析の流れと技術的なポイント

試料調製から分析値の算出までの蛍光X線分析の流れを図2に示す。

1） 試料調製

試料の調製で最も注意を要するのは試料の汚染である。そのため塊状の試料を紙などに包み、ハンマーで5mm程度の粒径に破砕する。この破砕の過程でステンレス鉢を使用した場合、Ni、Crの混入が数十ppmのオーダーで起こるため、必要であれば鉄鉢を使用する（写真2）。鉄鉢の場合もFeの混入が起きるが、通常Feは数～数十%試料中に含まれるため、分析値に与える影響は少ない。

破砕した試料およそ20gを振動ミルを用いて40μm以下に粉砕する。粉砕用のホルダーにはアルミナ製とタングステンカーバイド製があるが、Alは%オーダーで岩石試料中に含まれるため、混入の影響の少ないアルミナ製のホルダーを使用した。

2） 加圧成形

試料粉末約5gを内径30mmの塩化ビニール製のリング状ホルダーに入れ、油圧プレス（20t）で板状ペレットに加圧成形する。ペレットを試料ホルダー（内径30mm Al製保持枠）に納め分析に供する（写真2）。強熱減量（主にH_2O+）は、別途分析しておく。

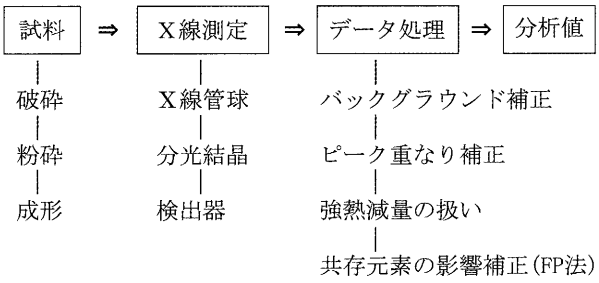

図2　蛍光X線分析の流れ。

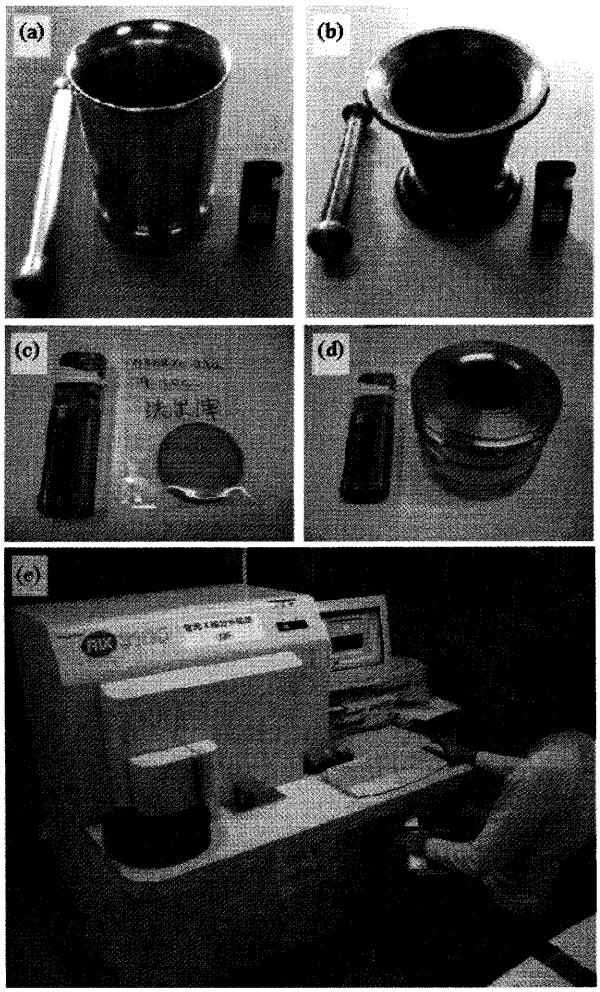

写真2　(a)ステンレス鉢、(b)鉄鉢、(c)円盤状ペレット、(d)分析用ホルダー、(e)本研究で使用した蛍光X線分析装置RigakuRIX3100。

3） 測定

本研究で使用した蛍光X線分析装置は、Rigaku 製 RIX3100（写真2）で、X線源に4kWのロジウム管球を用いている。印加電圧30-50kV、電流80-130mAで使用している。ロジウム管球を使用することで、特に軽元素の励起効率が良くなるほか、全体のX線強度が増加し、多くの元素で検出感度が向上した。その反面、線源のロジウムに由来する特性X線やコンプトン散乱のピークが低角側に数多く認められ（図3）、X線スペクトルの重なりが生じる。そのため銀やカドミウムの分析には、フィルターの使用が必要となる。

4）FP法によるデータ処理

測定元素から放出される蛍光X線の強度は、共存元素への吸収による減少や、共存元素からの蛍光X線による二次励起による増加が起こる。これらの共存元素効果を補正するためには、測定試料と類似した組成の標準試料の推奨組成値と実測X線強度を登録してFP法による補正計算を行う必要がある。

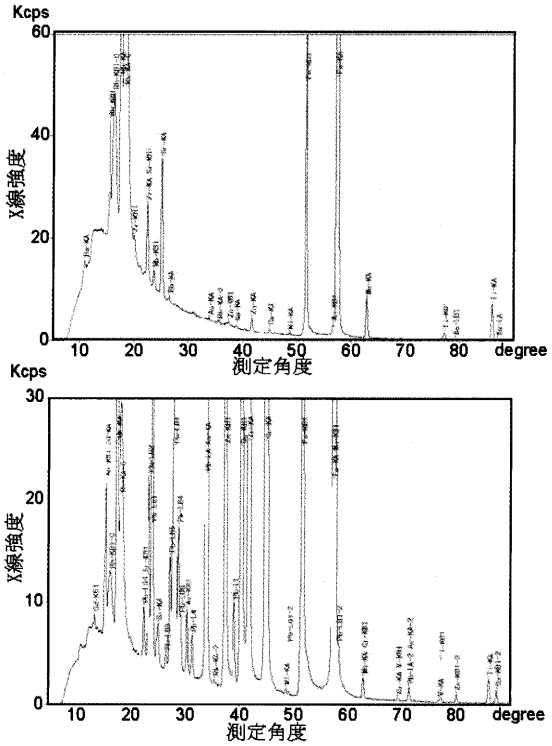

図3　蛍光X線分析で得られるX線スペクトルの例：(a)安山岩(JA-3)、(b)Cu,Pb,Znを安山岩(JA-3)に混合した試料。後者ではPbのピークが他の元素（例えばAs）と重複するとともに、バックグラウンドの形状が大きく変化している。

本研究で用いた装置では、感度曲線によって未知試料の組成を求める。感度曲線とは既知組成の多数試料の各元素についてX線強度を理論計算（FP法）により算出し、実際の測定強度と比較することで得られた曲線である。理想的には全ての参照試料の値が一つの直線状に乗ることが望ましいが、実際には多少のばらつきがあり、最小二乗法で直線や二次曲線に近似して用いる。感度曲線の良否は、分析の信頼性を評価する目安になる。

本研究では、岩石試料の分析のために、地質調査所により作製された岩石標準試料11種の推奨組成値と実測X線強度を登録して感度曲線を作成し、FP法の補正計算を実行した。その結果、通常の岩石の分析では分析誤差を小さくすることができた。しかし、製錬滓のような鉄を多量に含む試料では、軽元素の蛍光X線は大きな吸収効果を受けるため、通常の岩石組成（Fe_2O_3:0.7-12.8%）を参照値とするFP法では満足な補正が得られなかった。特に、珪素については、一本の感度曲線には乗らない事が判明した。そこで、試薬の酸化鉄（Fe_2O_3）と地球化学標準岩石を種々の割合いに混合して作成した5試料（Fe_2O_3:25-71%、表1）を参照試料として調製し、鉄に富む試料（全鉄15%以上、Fe_2O_3表記では20%以上）に適用できる感度曲線を新たに作成した。一例として珪

表1　本研究で使用した標準試料の化学組成の例

	地質調査所発行 岩石標準試料		本研究で作成した高鉄含有標準試料					銅鉛亜鉛 混合試料
Sample No.	JB-2	JA-3	JB2-30Fe	JB2-40Fe	JB2-50Fe	JA3-20Fe	JA3-35Fe	JA3-S
SiO_2 (%)	53.25	62.27	35.50	26.63	17.75	50.00	33.34	28.32
TiO_2	1.19	0.70	0.79	0.60	0.40	0.56	0.37	0.318
Al_2O_3	14.64	15.56	9.76	7.32	4.88	12.49	8.33	7.08
Fe_2O_3*	14.25	6.60	42.83	57.13	71.42	25.00	50.00	24.74
MnO	0.22	0.10	0.15	0.11	0.07	0.08	0.06	0.078
MgO	4.62	3.72	3.08	2.31	1.54	2.99	1.99	1.692
CaO	9.82	6.24	6.55	4.91	3.27	5.01	3.34	2.84
Na_2O	2.04	3.19	1.36	1.02	0.68	2.56	1.71	1.45
K_2O	0.42	1.41	0.28	0.21	0.14	1.13	0.75	0.64
P_2O_5	0.10	0.12	0.07	0.05	0.03	0.09	0.06	0.053
LOI	0.25	0.20	0.17	0.13	0.08	0.16	0.11	0.09
S (ppm)	18	214	12	9	6	172	115	124527
Cl	281		187	141	94			
Cr	28	66	19	14	9	53	35	30
Ni	17	32	11	8	6	26	17	15
V	575	169	383	288	192	136	90	77
Zn	108	68	72	54	36	54	36	66112
As	3	5	2	1	1	4	3	2
Zr	51	118	34	26	17	95	63	54
Pb	5	8	4	3	2	6	4	43839
Ga	17	16	11	9	6	13	9	7
Rb	7	37	5	4	2	29	20	17
Y	25	21	17	12	8	17	11	10
Cu	225	43	150	113	75	35	23	86528
Sr	178	287	119	89	59	230	154	131
Ba	222	323	148	111	74	259	173	147
Co	38	21	25	19	13	17	11	22
Nb	2	3	1	1	1	3	2	2
Th	0	3	0	0	0	3	2	1
U	0	1	0	0	0	1	1	1

＊全鉄をFe_2O_3として表記する

素についての感度曲線を図4に示す。

また同様に、硫化物を多く含む銅鉱石の分析には、天然産の黄銅鉱、閃亜鉛鉱、方鉛鉱を地球化学標準岩石に混合して参照試料（表1）とし、良好な感度曲線を作成することが出来た（図4）。最近、地球化学標準物質に銅鉱石と亜鉛鉱石が加わった（岡井ほか、2002）ので、今後はこれらの試料も用いて硫黄、銅、鉛、亜鉛の分析について、誤差の少ない分析を確立する予定である。

5）検出限界

検出限界は、ブランクについて得られた観測値（バックグランド値に等しい）の標準偏差σにもとづいて判断する。ここでは、藤森（1995）によって示されている3.29σを用いて検出限界を算出した。元素により異なるが、軽元素で50-100ppm、重金属元素では2ppm程度である（表2）。

6）精確さ

蛍光X線分析法では、くり返し測定のばらつきは小さいので、精確さ（accuracy）は真の値からのかたよりの程度（真度）によって決まる。ここでは真度は、標準岩石試料などを用いて推定した。分析の誤差を、推奨値との差によって評価した場合、多くの元素について相対誤差5%程度となり、製錬過程の試料について化学組成の特徴を議論することは可能である。ただし、軽元素（MgO、Na_2O）とCoおよび検出限界付近の微量値については、大きな相対誤差が生じる。

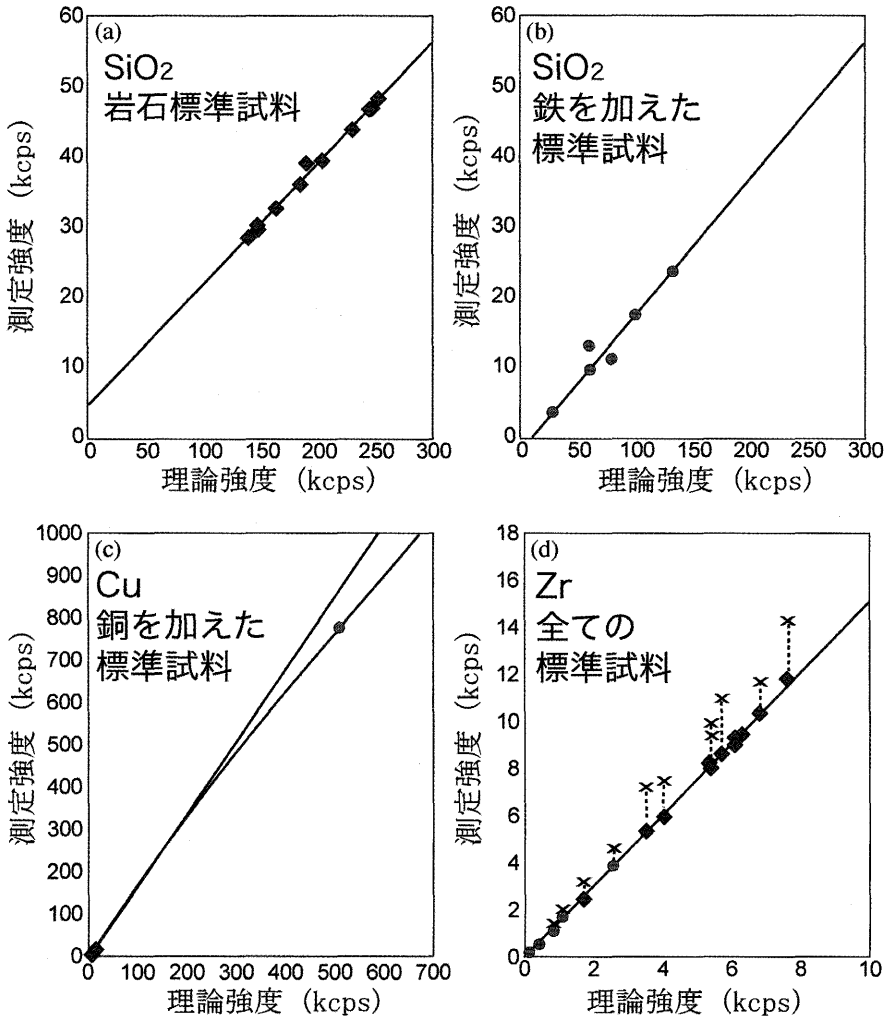

図4　FP法の補正計算に用いた感度曲線：岩石標準試料を登録して作成した感度曲線(a)に対し、鉄を標準試料に加えたもの(b)は異なる傾きを持つ。また、Cuの感度曲線(c)は高濃度側で緩やかにカーブしている。(d)ZrはSr-KAスペクトルの重なりを除くことで良い直線性が得られている。

また重金属（例えば銅、鉛、亜鉛）を多く含む試料では、これらの元素の蛍光X線が他の測定元素のX線強度の測定位置やバックグラウンド測定の位置に重なる場合がある（図3）。例えば銅によりバリウムが影響を受ける。鉛によりストロンチウム、ルビジウム、ガリウム、トリウムの値の信頼性が低下する。亜鉛ではナトリウムとガリウムが影響を受ける。このような問題は、他の重金属元素でも生じるので、非常に高い（＞10%）含有率であることが判明した場合は、図3で示したような定性分析チャートを用いてチェックする必要がある。

4．銅鉱石と製錬滓の分析結果

長登烏帽子鉱体、都茂丸山鉱体の分析試料は、鉱石、銅の製錬滓、炉壁の破片で、いずれも表採されたもので、江戸時代の採掘と製錬の遺物と考えられている。分析結果を表2に示す。鉱石はズリ山から採取した硫化物鉱石である。烏帽子の鉱石は黄銅鉱によって、1.5%の銅品位である。丸山の鉱石は閃亜鉛鉱と磁硫鉄鉱を主とし、銅分は0.3%と低品位である。どちらの鉱石も、

表2　長登銅山、都茂丸山銅山の銅鉱石・製錬滓・炉壁の分析結果

場所	長登烏帽子			都茂丸山			岩石試料における検出限界
種類	鉱石	炉壁	製錬滓	鉱石	炉壁	製錬滓	
試料番号	030419-12a	030420-23a1	030420-22b	030422-2	030423-1a	030423-4	
特徴	灰鉄輝石スカルン	赤色化	厚板状	灰鉄輝石スカルン	真砂(被熱)	板状	
SiO_2 (%)	49.44	70.19	49.76	39.92	61.29	39.10	0.02
TiO_2	0.05	0.32	0.06	0.04	1.16	0.49	0.002
Al_2O_3	1.05	17.83	2.10	1.74	18.43	3.97	0.01
FeO*	23.17	3.01	27.14	26.11	9.11	35.04	0.002
MnO	1.32	0.04	1.16	0.13	0.10	0.39	0.001
MgO	0.90	0.66	0.72	12.72	2.46	6.66	0.004
CaO	21.03	0.27	17.95	4.68	0.45	12.07	0.002
Na_2O	0.24	0.18	0.12	0.78	0.25	0.18	0.005
K_2O	0.07	3.87	0.52	0.09	1.83	0.39	0.001
P_2O_5	0.02	0.05	0.05	0.25	0.11	0.14	0.001
H_2O+	n.d.	1.47	n.d.	n.d.	1.81	n.d.	
計	97.29	97.89	99.58	86.46	97.00	98.43	
S (ppm)	19600	291	937	160700	552	2765	1.4
Cl	177	0	243	0	0	0	10
V	28	30	32	29	124	67	11
Co	n.d.	9	n.d.	n.d.	26	n.d.	24
Cu	14700	5410	5050	2833	571	1343	2.5
Zn	273	358	488	30180	2150	3342	3.5
Pb	5	8970	55	1241	342	246	3.2
As	0	0	12	0	30	0	0.8
Rb	2	158	17	2	108	15	1.1
Sr	10	16	44	4	36	28	0.3
Ba	0	343	35	0	382	84	29
Ga	1	44	4	0	26	6	0.9
Y	9	17	12	4	22	15	1.3
Zr	0	154	7	1	247	50	0.9
Nb	1	14	2	1	20	7	1
Th	107	49	32	13	8	5	1.6
U	1	3	0	0	2	0	6

FeO* = 全鉄を酸化物（FeO）として表示；n. d. = 測定せず；0 = 検出限界以下

元は石灰岩であったことが化学組成によく示されている。すなわち、Al、Nb、Ti、Zrなどが極端に低い濃度である。

炉壁の主な材料は、各々の地域に産する花崗岩類の風化物（真砂）であろう。NaとSrが少ないのは風化の影響を示している。

製錬滓は、鉱石の組成のほかに、炉壁の成分の影響を受けていると考えられる。図5は鉱石、製錬滓、炉壁の組成が良く表現できるように元素を配列したスパイダー図である。鉱石のCu、Sは製錬の過程で減少するが、それでも製錬滓中に著量が残留している。Fe、Ca、Siは鉱石の主成分で、製錬の後もそのままの比率が保たれる。図の右側のAlからRbまでは、鉱石中に乏しく、炉壁から入って来る成分である。今回分析した烏帽子の製錬滓については、鉱石の組成の特徴がよく現われている。これにたいし、丸山の製錬滓では、炉壁の組成の影響が強く現われている。

5．まとめ

（1）蛍光X線分析法を多様な組成からなる鉱石、炉壁、製錬滓の分析に用いる場合、地球化学標準岩石試料を参照試料とすることによって、FP法による補正の効果を格段に高めることができた。特に鉄の含有率が高い（Fe_2O_3換算で20%以上）の試料につい

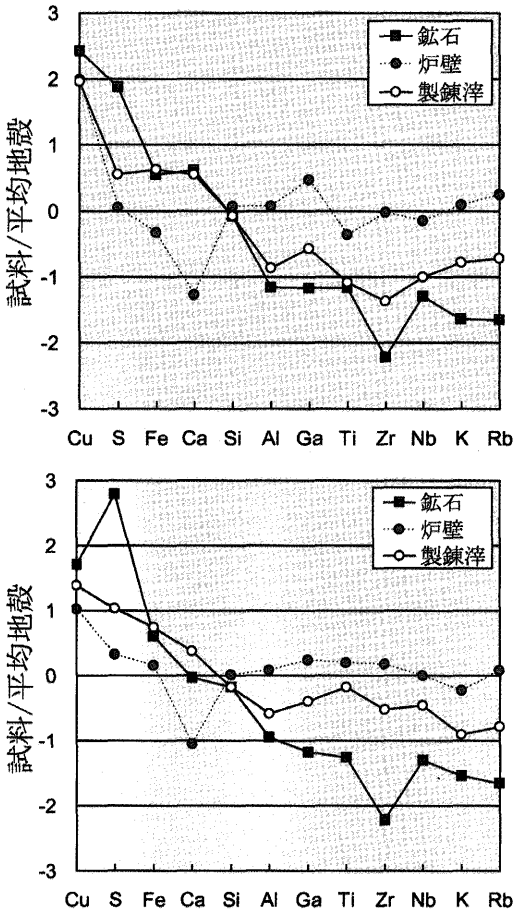

図5　鉱石、炉壁、製錬滓の化学組成を比較したスパイダー図；それぞれの値は各元素の地殻存在度に対する比を対数で示している。

ては岩石標準試料に鉄を添加して感度曲線を作成することで効果的な補正を行うことができた。

(2) 製錬関連遺物の分析で検出限界は、軽元素でおよそ50ppm、重元素で2ppm程度であった。

(3) 今回分析した江戸時代の製錬滓については、長登銅山烏帽子鉱体のものは鉱石の組成の特徴を良く保存していたのに対し、都茂丸山銅山のものは炉材の影響が強く現われていた。

(4) 蛍光X線分析法で微量成分など多くの元素を分析することによって、製錬の過程や原料など多様な情報を得ることが可能である。

引用文献

Criss, J.W. and Birks, L.S.(1968) Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry. Anal. Chem., Vol. 40, p. 1080-1086.

藤森利美（1995）分析技術者のための統計的方法　第２版．日本環境測定分析協会．

井澤英二（2002）古代製鉄原料中の微量成分について

美東町教育委員会（1990、1993、1998）長登銅山跡I、II、III．美東町文化財調査報告書第3、5、8集

Murakami, R., Takada, J., Torigoe, T. and others (2001) Dressing technology for the silver ore in "Iwami silver mine" site, Japan. Abstracts, MRS2001Fall, Boston.

Norrish, K. and Hutton, J. T. (1969) X-ray spectrografhic method for the analysis of a wide range of geological samples. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 33, p. 431-453.

岡井貴司・寺島滋・今井登（2002）地球化学標準物質Jcu-1（銅鉱石）及びJzn-1（亜鉛鉱石）の共同分析結果．分析化学、Vol. 51、No. 10、p. 973-977.

Shiraiwa, T. and Fujino, N. (1966) Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis. Japanese Jour. Applied Physics, Vol. 5, p. 886-899.

Ueda, K. (2002) Copper production at Naganobori mine for Nara Buddha construction in the first half of 8th century and its development afterwards. Proc. BUMA-V, Gyeongju in Korea, p. 19-34.

植田晃一（2003）長登銅山のスラグ成分へのスカルン鉱物の影響に関する考察．平成15年度資源・素材学会春季大会分科研究会資料「鉱業史」、p. 10-12.