

放射光蛍光X線法による流体包有物中のタングステン濃度の定量分析 Quantitative analysis of tungsten content in single fluid inclusion by SXRF

林謙一郎

筑波大学生命環境系, 〒305-8572 つくば市天王台 1-1-1

Ken-ichiro Hayashi

University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8572, Japan

1 はじめに

タングステンはレアメタルの一つで、高速度鋼などの特殊鋼や超硬合金、照明用のフィラメントなど産業上の需要が多い。中でも高速度鋼には代替のできない不可欠の材料として高硬度、耐摩耗性、耐熱性を発揮させるために添加されている。タングステンの産出は中国が世界の 83.7% を占め、我国の自給率は 0% で、資源の確保が課題となっている。資源としてのタングステンは熱水鉱床に伴うタングステン鉱物から回収されている。代表的なタングステン鉱物には鉄マンガン重石 ($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$) および灰重石 (CaWO_4) があり、前者は主に鉱脈型鉱床、後者はスカルン鉱床に伴う。タングステンを伴う鉱化作用がどのようなメカニズムによって生ずるのかを理解するには、熱水中でのタングステンの溶存種に関する情報が必要である。タングステン鉱物の溶解度をコントロールするファクター、熱水溶液中でのタングステンの溶存状態等が明らかとなれば、溶液から鉱物が沈殿するメカニズム（鉱床生成メカニズム）を定量的に理解することが可能で、タングステン鉱床の探査にも貢献できる。本研究では熱水中でのタングステンの溶液化学的データを得ることを最終目標としているが、その端緒として石英に包有される流体包有物中のタングステン濃度を定量分析する手法を確立する。

2 実験

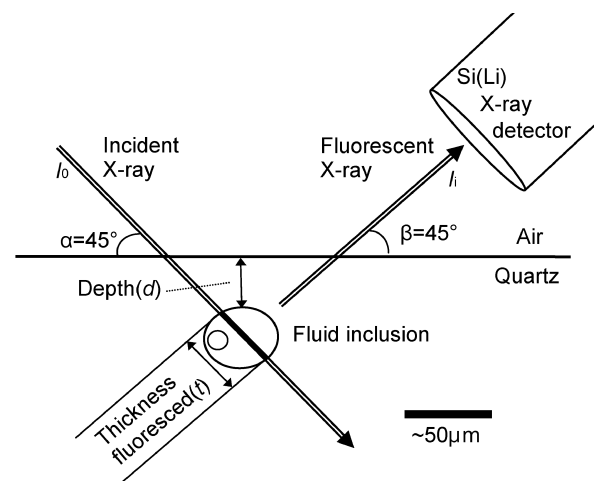
2.1. 流体包有物の合成

タングステン濃度既知の流体包有物を以下のように石英中に合成した。不純物を極力含まない天然自形石英結晶を、5 mm x 5 mm x 2 cm 程度のロッドに切り出し、酸で洗浄後、電気炉中 1000°C で加熱し、デクレピテーションによって元々含まれている流体包有物を除去した。冷却・洗浄後 450°C で加熱し、純水にて急冷する事により石英中に無数のクラックを生じさせた。金チューブに石英、あらかじめ調製したタングステン濃度既知溶液、NaCl、石英粉末を封入し、チューブの両端を溶接によって封じ、その後金チューブをオートクレーブ中で 500°C・100 MPa で 10 日間程度加熱し、タングステン溶液を石英中に二次流体包有物としてトラップした。この実験は液相が安定な条件で実施する事が必要で、その

ために溶液に NaCl を加えている。NaCl 濃度 15 wt% の場合、臨界点は 500°C となり液相下での実験が可能である。タングステン溶液は試薬 Na_2WO_4 を用い、それぞれ 100, 200, 500, 1000, 2000, 10000 ppm 溶液を調製した。

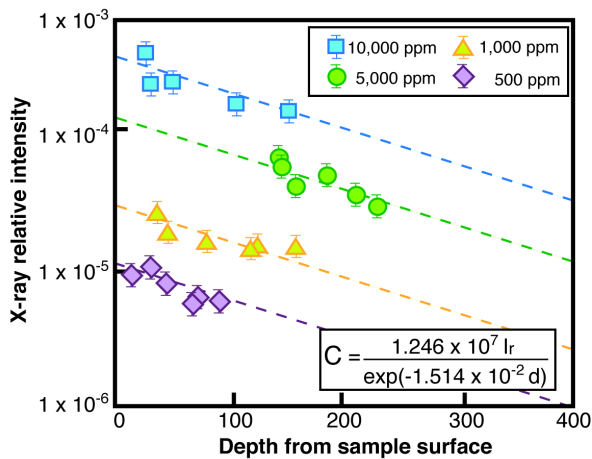
2.2. 検量線の作製

我々のグループは、放射光蛍光X線法によって流体包有物中の重金属濃度の定量分析を試みてきた。放射光蛍光X線法は流体包有物中の重金属濃度を定量分析するための手法として大変優れているが、元素によっては手法の確立は必ずしも簡単ではない。本手法による単一流体包有物中の溶液に含まれる重金属濃度測定概念図を第1図に示す。母結晶の石英によって入射および蛍光X線が吸収され、この効果を理論的に推定することが困難であるため、本研究では溶液中のタングステン濃度 (C_z)、蛍光X線強度 (I_r)、母結晶表面からの流体包有物深度 (d) の関係を示す検量線を作成した。蛍光X線強度は流体包有物中のX線経路長 (t) に比例するため、経路長を同時に補正することが必要、経路長の測定および深度の測定は顕微鏡観察によって行った。



第1図 SXRF法による単一流体包有物中の溶液に含まれる重金属濃度の定量時の概念図。

分析試料は流体包有物を内包する石英薄片で、薄片を試料ホルダーに貼り付けて測定した。合成流体



第2図 タングステン濃度定量のための検量線。

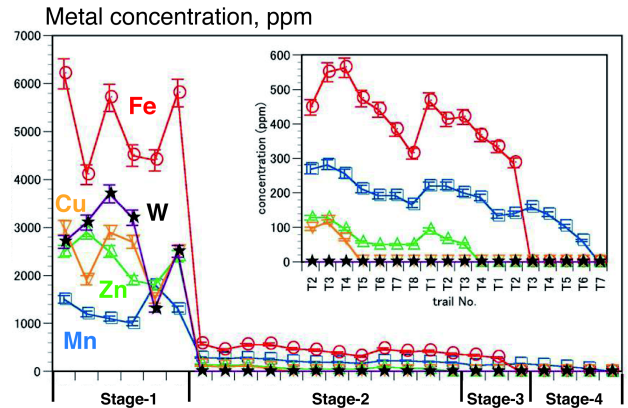
包有物中の液相にはタングステンが 100-10000 ppm 含まれており、これから発生するタングステンの蛍光 X 線強度を X 線検出器とマルチチャンネルアナライザーで分光して測定した。流体包有物 (< 50 μm) を含む 100 μm x 100 μm 程度の範囲をマッピングし、タングステンの X 線イメージを得た。イメージ上で最大強度が得られる点は、流体包有物中で入射 X 線経路長が最長になる部分に相当し、入射ビームを試料のこの点に移動して一定時間タングステン蛍光 X 線の積分強度を測定した。流体包有物を含まない部分で石英のみに由来するバックグラウンドを同様に測定し、流体包有物から得られる蛍光 X 線強度から引くことによって、流体包有物中の液相に含まれるタングステンの蛍光 X 線強度とした。本実験によって得られた検量線を第2図に示す。

3 応用

茨城県高取鉱床における熱水系の変遷について議論するために、SXRF 法によって石英中に包有される流体包有物の重金属元素の定量分析を行った。高取鉱床の鉱化は、鉄マンガン重石・螢石・トパズ・白雲母・リシア雲母が形成された初期ステージ、硫化鉱物・螢石が形成された中期ステージ、炭酸塩鉱物・錫石が形成された後期ステージの三つのステージに区分される。石英は全ステージにわたって晶出しており、各ステージの石英試料から両面研磨薄片を作成し、流体包有物の産状を詳細に記載した。試料内において、石英結晶にみられる成長縞と一連の擬二次包有物群の交差関係から、一つの結晶内での擬二次包有物群の捕獲順序を正確に決定した。

SXRF 定量分析には今回得られた W の補正項を使用した（銅と亜鉛の補正項は著者らが以前報告した）[1]、[2]。初期ステージの流体には W が 1400~3700 ppm、Fe が 4100~6200 ppm、Mn が 1000~1800 ppm、Cu が 1500~3000 ppm、Zn が 1800~2900 ppm と高濃度の重金属が含まれていることがわかった。一方、

中後期ステージの流体包有物から W は検出されず、Fe が 300~600 ppm、Mn が 100~300 ppm、Cu が 50~100 ppm、Zn が 50~100 ppm 程度含まれ、鉱化作用の進行につれて重金属濃度は顕著に減少することが明らかとなった。



第3図 高取鉱床における流体包有物中の重金属濃度の変遷。

謝辞

放射光実験では BL-4A 管理者である飯田厚夫先生にお世話になりました。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] Nagaseki, H., Hayashi, K. and Iida, A. *Eur. Jour. Mineral.*, 18, 309 (2006)
- [2] Nagaseki, H. and Hayashi, K. *Geology*, 36, 27 (2008)

成果

Masukawa, K., Nishio, Y. and Hayashi, K. *Geochem. Jour.*, 47, 309 (2013)

* khayashi@geol.tsukuba.ac.jp