

## EDXとXRDを用いた銅精鉱の同定

小川 理絵、漆崎 文彩

### ユーザーベネフィット

- ◆ EDXにより、簡単な前処理のみで構成元素を非破壊、短時間で定性することができます。
- ◆ EDXの元素情報を使用し、XRDによる鉱物の同定をより精度よく行うことができます。
- ◆ XRDにより元素の化合物状態を調べることができるので、EDXの定性定量の精度を上げることができます。

### ■はじめに

鉱床で採掘された銅鉱石は、銅が1%程度の品位であり、破碎や磨鉱といった選鉱と呼ばれる工程を経て品位20~40%程度に高めた銅精鉱となります。この銅精鉱を精錬所にて製錬することで、銅の品位を99%近くまで高めています。

銅鉱石には、銅を含有する鉱物以外にも様々な鉱物が含まれています。EDXにより元素の定性定量を行うことができますが、その化合物形態を特定したり、鉱物を同定したりすることはできません。EDXの元素情報とX線回折によるデータベース検索を組み合わせることにより、銅精鉱やその選鉱後の残渣に含まれる鉱物を同定し、次の工程で使用するために有用な情報を得ることができます。また、X線回折による化合物形態の情報を使って、EDXの定性定量結果をより精度よく計算することができます。



図2 試料前処理

### ■ 試料

試料2点の写真を図1に示します。試料①は銅精鉱粉末、試料②は銅鉱石の選鉱後の残渣です。



図1 試料写真

### ■ 試料前処理

試料前処理として、粉末試料を110℃で2時間加熱して乾燥させた後、乳鉢で粉碎して、均一にしました。

EDXによる分析に用いる試料は、厚さ5μmのポリプロピレンフィルムを張った試料容器に入れて、軽く押し固めて測定しました。

XRDによる分析に用いる試料は、アルミ製ホルダのくぼみにつめ、表面が平らになるように押さえて測定しました。前処理後の試料の写真を図2に示します。

## 1. EDXによる定性分析

### ■ 元素

同定対象の元素は、 $_{11}\text{Na}$ ~ $_{92}\text{U}$ です。

### ■ EDX定性分析結果

EDXによる定性分析を行いました。

XRDでの定性分析に必要な元素情報を得るために、簡易的に化合物形態を酸化物と仮定し、ファンダメンタルパラメータ (FP) 法を用いて定量分析を行いました。表1にそれぞれの試料に含まれる上位10元素を示します。

表1 含有量の上位10元素

試料名	元素
試料①	S、Fe、Zn、Cu、Si、Ca、Al、Mg、Pb、K
試料②	Si、Al、S、Fe、Mg、K、Zn、Cu、Ca、Ba

## 2. XRDによる定性分析

### ■ XRDによる測定

銅を含む鉱石は様々な鉱物から構成されています。その鉱物を同定するためにはX線回折装置（XRD）が有用です。ここでは試料①および試料②の粉末についてX線回折装置XRD-6100による測定を行いました。XRD-6100に5試料自動交換ステージを取り付け、アルミ製ホルダに試料を詰めてセットしました。その様子を図3に示します。また、表4に測定条件を示します。

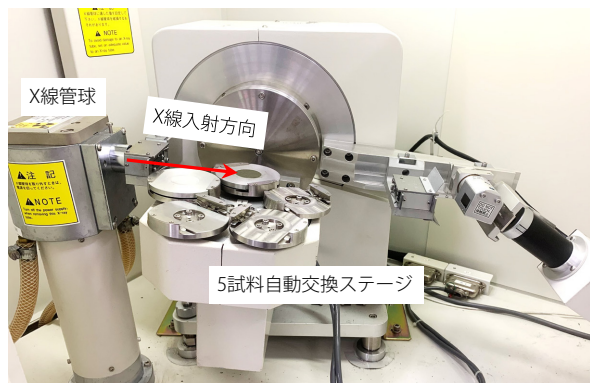


図3 XRD-6100にアタッチメントおよびサンプルを取り付けた様子

### ■ X線回折パターンと定性分析

図4に試料①および試料②のX線回折パターンを示します。

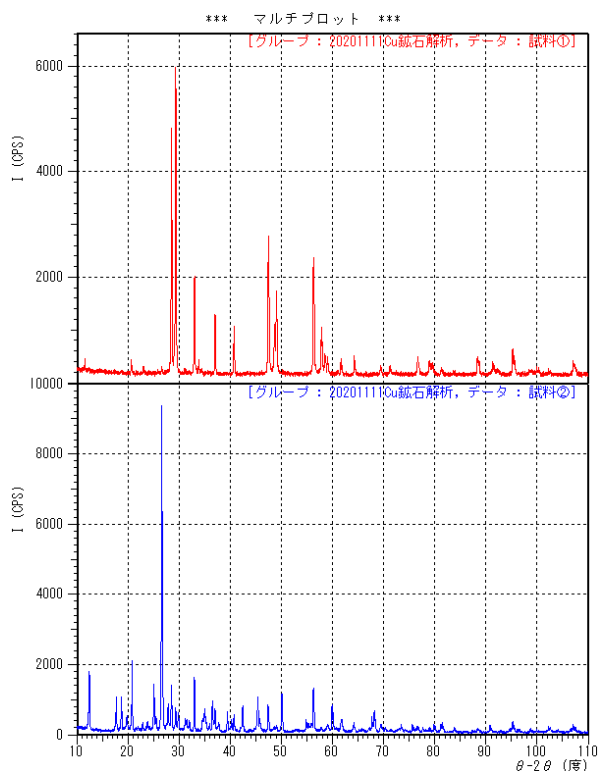


図4 試料①（上段）および試料②（下段）のX線回折パターン

XRDによる定性分析では、構成元素を設定せずにデータベース検索を行うと、結晶系が近く、異なる元素で構成されている物質が多数候補としてヒットすることがあります。そのため、正しい検索結果を得るためにはあらかじめ元素情報を登録しておくことが重要になります。

今回はEDXで得られた定性分析結果（表1）を使用し、定性分析ソフトウェアで有効元素として登録してICDD (International Centre for Diffraction Data) のPDF2データベースを使用して、検索をおこないました。

その際、EDXでは検出できないHおよび定性に用いていないOを水酸化物、酸化物等の化合物形態を想定して追加しました。図5、6に定性分析結果を示します。

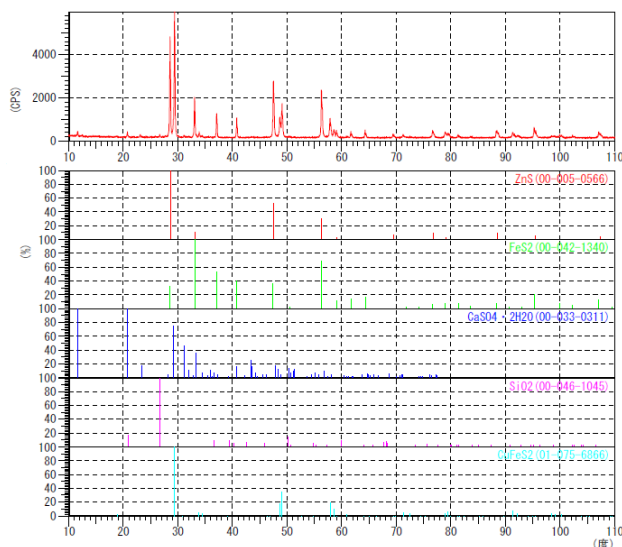


図5 試料①定性分析検索結果

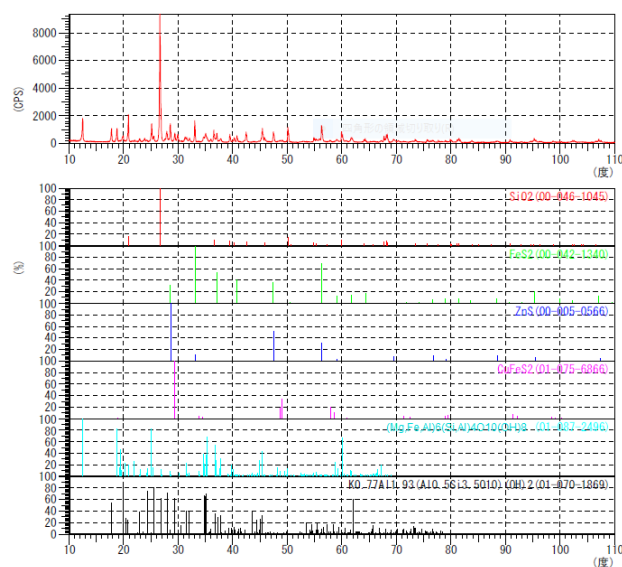


図6 試料②の定性分析検索結果

含有鉱物の一覧とRIR法による簡易定量値を表2に示します。試料①では、閃亜鉛鉱（Sphalerite）、黄鉄鉱（Pyrite）、黄銅鉱（Chalcopyrite）といった金属の硫化物が多く存在し、少量の石膏（Gypsum）とケイ酸塩鉱物である石英（Quartz）が含まれていることがわかりました。これに対し試料②にはケイ酸塩鉱物の石英（Quartz）、緑泥石（Clinocllore）、白雲母（Muscovite）が多く存在し、硫化物としては黄鉄鉱（Pyrite）、少量の閃亜鉛鉱（Sphalerite）、黄銅鉱（Chalcopyrite）が存在していることがわかりました。

表2 含有鉱物の一覧

試料名	成分	定量値 (RIR法)
試料①	ZnS	閃亜鉛鉱 (Sphalerite) 36
	FeS <sub>2</sub>	黄鉄鉱 (Pyrite) 37
	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	石膏 (Gypsum) 3
	SiO <sub>2</sub>	石英 (Quartz) 1
	CuFeS <sub>2</sub>	黄銅鉱 (Chalcopyrite) 23
試料②	SiO <sub>2</sub>	石英 (Quartz) 35
	FeS <sub>2</sub>	黄鉄鉱 (Pyrite) 13
	ZnS	閃亜鉛鉱 (Sphalerite) 4
	CuFeS <sub>2</sub>	黄銅鉱 (Chalcopyrite) 1
(Mg, Fe, Al) <sub>6</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	緑泥石 (Clinocllore) 35	
KAl <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	白雲母 (Muscovite) 11	

(単位: wt%)

### 3. EDXによる定量分析

EDXによる定性定量分析結果を図7、8に示します。

XRDによる分析結果から、Mg、Al、Si、Kは酸化物として、Fe、Cu、Znは硫化物、Caは硫酸化物としての成分が多く含

有されていることがわかりました。そのため、前述のEDXの測定結果について、Mg、Al、Si、Kは化合物形態を酸化物としてFP法による定量分析を行いました。

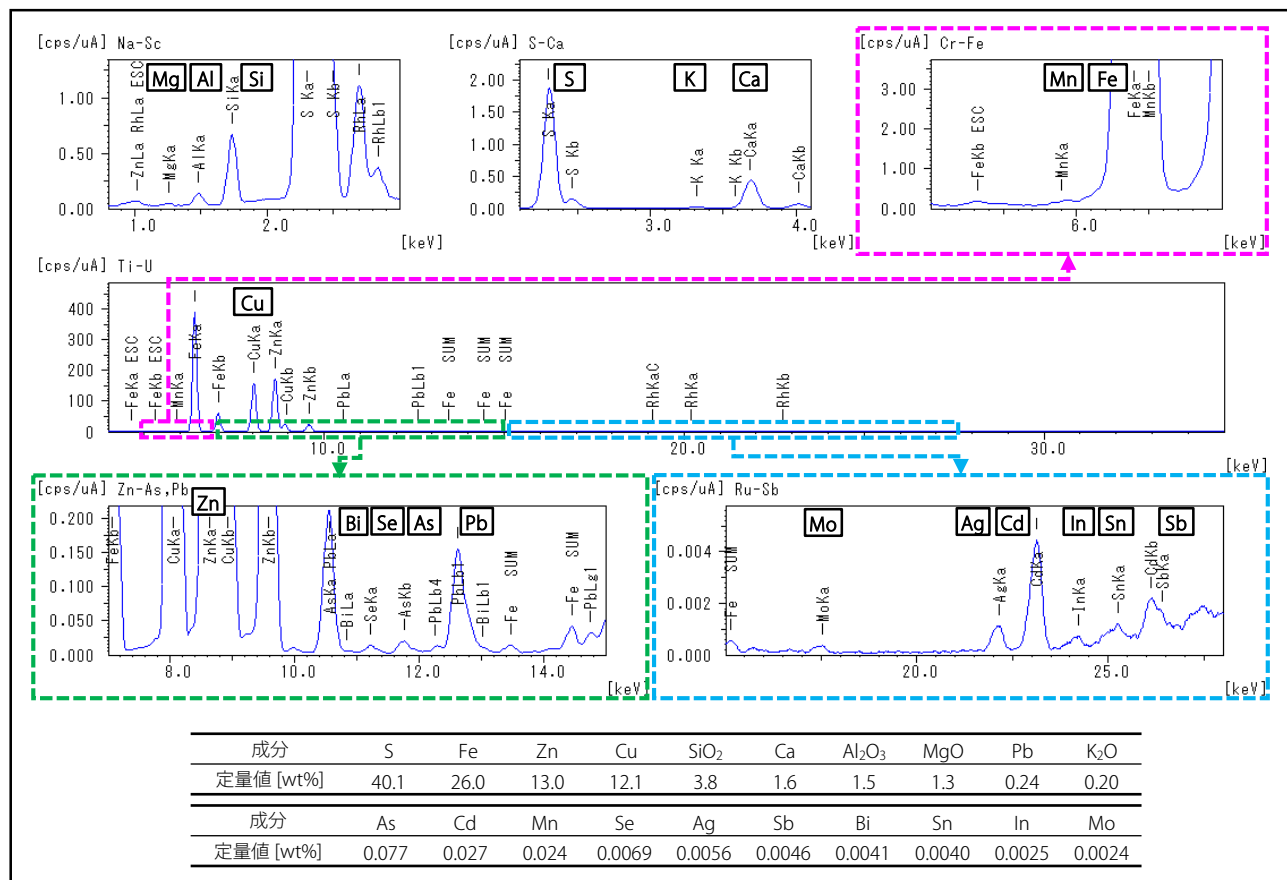


図7 試料①の定性定量分析結果

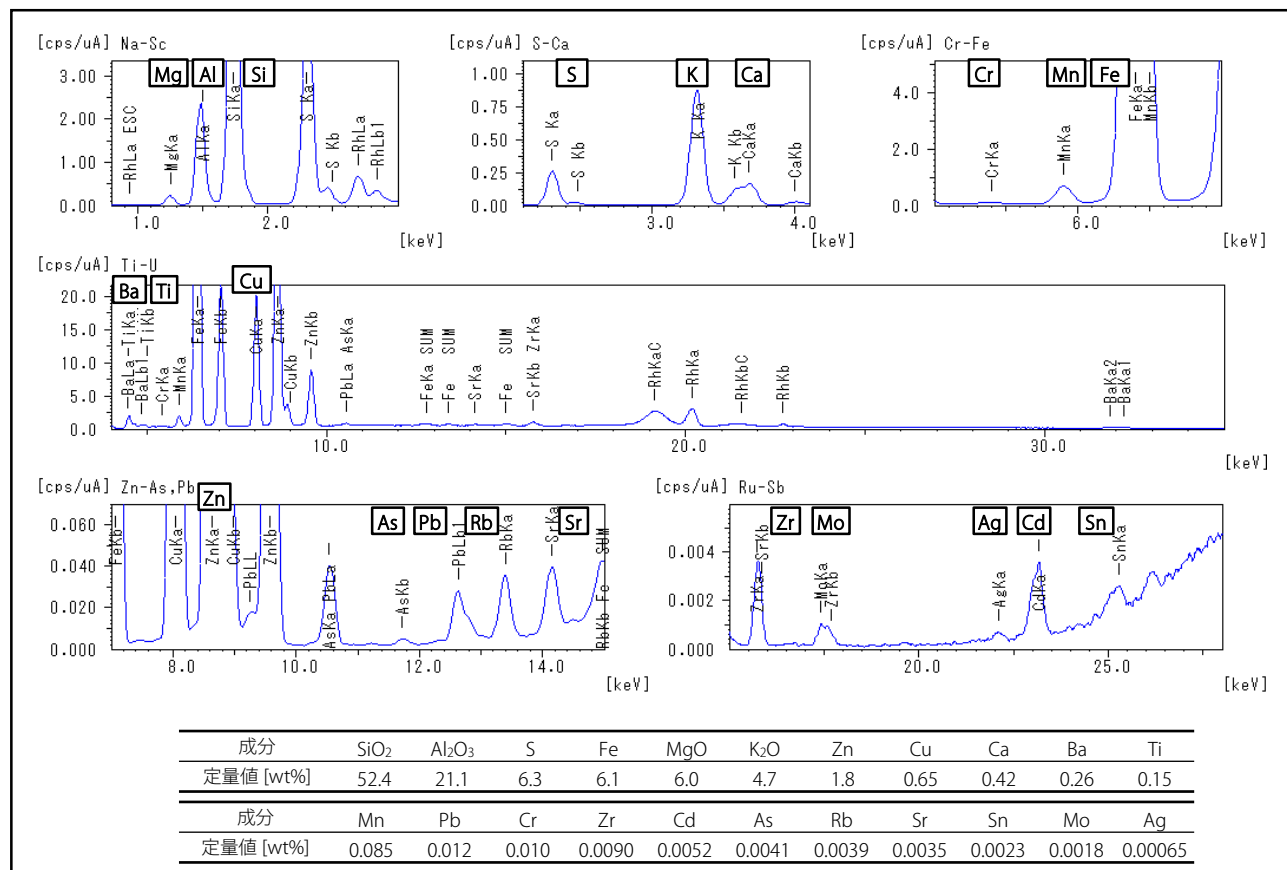


図8 試料②の定性定量分析結果

## ■ 測定条件

表3 EDX測定条件

装置	: EDX-7000
元素	: Na-U
分析グループ	: 定性定量
検出器	: SDD
X線管球	: Rhターゲット
管電圧	: 50 [kV] (Ti-U) (Cr-Fe) (Zn-As, Pb) (Ru-Sb), 15 [kV] (Na-Sc) (S-Ca)
管電流	: Auto [μA]
コリメータ	: 10 [mmφ]
一次フィルタ	: Non (Ti-U) (Na-Sc), #2 (S-Ca), #3 (Cr-Fe), #4 (Zn-As, Pb), #1 (Ru-Sb)
雰囲気	: 真空
積分時間	: 60 [秒] × 6 Ch
デッドタイム	: 最大30 [%]

表4 X線回折装置による定性分析測定条件

装置	: XRD-6100
X線管球	: Cuターゲット
Kβカット	: カウンターモノクロメーター
検出器	: シンチレーション検出器
アタッチメント	: 5試料自動交換ステージ
電圧-電流	: 40 kV-40 mA
スリット条件	: DS=1度, SS=1度, RS=0.3 mm
測定モード	: $\theta$ -2 $\theta$ コンティニューアスキャン
測定スピード	: 2度/分
測定ステップ	: 0.02度
測定角度範囲	: $\theta$ -2 $\theta$ =10-110度
回転	: 60回転/分

## ■ まとめ

選鉱前後の銅鉱石について、EDXとXRDによる組成・化合物形態の分析を行いました。

EDXによる定性分析より得られた含有元素情報を用いることで、より正確なXRDのデータベース検索が可能となりました。また、XRDによる定性分析より得られた化合物形態を考慮することで、EDXを用いたより正確な定量分析が可能となりました。

これらの結果から、選鉱前後の銅鉱石について、EDXとXRD両者により互いの分析結果を前情報として用いた分析が有効であるとわかりました。

## &lt;参考文献&gt;

富田堅二：工業原料鉱物 選鉱便覧、共立出版（1966）

関口晴男：X線回折法の薬品への応用、島津評論、Vol.52 [2]（1995）