

研究ノート

鉍物分離作業におけるSPT重液の残留とその影響について

角井朝昭\*・富樫茂子\*

An assessment of the remnants after  
Sodium Polytungstate heavy liquid separations.

Tomoaki Sumii\* and Shigeko Togashi\*

はじめに

従来、重液を用いた鉍物分離作業にはプロモフォルム (CHBr<sub>3</sub>, 比重2.89g/cm<sup>3</sup>)・テトラプロモエタン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, 比重2.96g/cm<sup>3</sup>) ヨウ化メチレン (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, 比重3.33g/cm<sup>3</sup>), あるいはそれらの希釈物などが一般的に用いられてきた。これらの試薬、および希釈や洗浄に用いられるアセトンやアルコールは、いずれも揮発性の有毒物質であり、作業者の健康への影響が問題とされていた (例えばSavage, 1988)。

これらの問題点を考慮して、従来の重液に替えて、SPT: Sodium Polytungstate (ポリタングステン酸ナトリウム) の水溶液 (Callahari, 1987, Savage, 1988, 檀原ほか1992) を採用する研究室が増えている。

SPTについては現在のところ、有毒性は報告されていない。またSPTは不揮発性であり、水溶液として用いるという特性から、

- 1) ドラフトチェンバー内で取り扱う必要がない。
- 2) 比重の微妙な調整が容易である。

などの利点がある。粘性が高いという欠点はあるが、最大比重が3.1g/cm<sup>3</sup>であることから、プロモフォルムやテトラプロモエタンを使用して行っていた作業を代替することが可能である。

我々の実験室ではSPT水溶液を

- 1) 比重2.8~2.9g/cm<sup>3</sup>に調整して黒雲母 (比重2.8~3.2g/cm<sup>3</sup>), ジルコン (比重4.66~4.7g/cm<sup>3</sup>) などの重鉍物の濃集。
- 2) 比重2.6g/cm<sup>3</sup>前後で微調整して、サニディン (比重2.57g/cm<sup>3</sup>) と斜長石 (比重2.61~2.76g/cm<sup>3</sup>) の分離。

などの用途で使用して。

SPTは不揮発性であることから前記のような作業上のメリットもあるが、その反面「揮発しない」と

いうことから、「残留しないか?」ということが問題となる。特にSPTの主成分である; タングステン (W) やナトリウム (Na) を対象とした化学分析を行う際に、どの程度の影響が出るのかについては、使用に先立ち確認してみる必要がある。

また放射年代測定用試料の調整に用いた場合に、影響がないか否かを検討するために、対比実験を行った。

フィッション・トラック (FT) 年代測定法では、もし、不揮発性の物質が測定試料の表面や内部に残留していた場合、トラックエッチングの際や、熱中性子照射の際の何らかの障害となることも想定される。しかし、FT年代測定法の一般的な操作を考えると通常は問題にならないと考えられる。それは以下の2つの理由による。

- 1) 測定面として結晶内部面を用いる場合には、試料マウント後に試料表面から10μm程度以上研磨して測定面を形成することから、SPTの残留が測定面に影響を与えることは想定しにくい。
- 2) 測定面として結晶外部面 (自然結晶面) を用いるのは、ジルコンなどを対象鉍物とする場合に限定されるが、この場合、マウント前に数種類の強酸で表面処理をするのが一般的であり、これにより、結晶表面の残留物はほぼ完全に除去されることが期待される。

K-Ar年代測定の場合、仮に測定試料にSPTが微量残留していた場合も、カリウム (K) がSPTにほとんど含まれないことから、その影響が年代値に及ぶ (見かけ上、年代値が若くなる) 可能性は、ほとんど無い。しかし、SPTが残留物として測定試料の粒子表面や内部に存在していた場合、そこに大気Arが吸着し、Ar同位体比測定の誤差が大きくなる可能性は否定できない。

\* 地質調査所地殻化学部, 305-8567 茨城県つくば市東1丁目1-3  
Geochemistry department, Geological Survey of Japan, Higashi 1-1-3, Tsukuba, 305-8567

## 残留影響の試験

これらの問題についてSPTの残留が、どの程度問題となるかを検討するために、同一試料について、その鉱物分離作業でSPTを使用したものと使用しなかったものを作成し、両者について比較測定を行った。

今回の測定においては、Wが微量残留している事態を想定し、中性子放射化分析を用いた。また同時に測定できる他の元素に関しても検討を行い、それがSPT重液の使用と、その残留による影響であるのか否かの検討を行うことにした。

また前述のような観点から、特に大気Ar混入率に注目して、個別にK-Ar年代測定を行った。

## 試料

比較に用いた試料は熊野酸性火成岩類（荒牧・羽田，1965）花崗斑岩細粒部から分離した黒雲母である。この試料と同一露頭（那智勝浦町大狗子トンネル横の石切場跡）で採取した試料について、Shibata and Nozawa (1968) は、 $14 \pm 2(1\sigma)$ Maの黒雲母K-Ar年代を報告している。Hirooka and Kawai (1968) は、本試料(KUM-16)採取位置の約3km東北東の那智勝浦町目覚山の西から採取した花崗斑岩についてサニディン及び黒雲母K-Ar年代を求め、共に $14.3 \pm 0.4(1\sigma)$ Ma（現在の壊変定数；Steiger and Jäger, 1977）を用いて再計算した年代）の結果を得ている。またHasebe et al. (1993)は、熊野酸性火成岩類の花崗斑岩細粒部7地点試料の計9個の測定値の重み付け平均値として $14.3 \pm 0.5(2\sigma)$ MaのジルコンFT年代を報告している。

試料(KUM-16)採取地点は石切場跡で、径1m程度の柱状節理が発達している。試料は斑状構造を示し、粒径1~2mmの新鮮な黒雲母、2~5mmの高温型石英、3~5mmの斜長石とサニディンを斑晶として含む。粒径0.2~0.5mmの赤色ザクロ石も少量含む。石基部分は灰色で、鏡下観察では粒径0.02mm以下の石英と長石などから成っている。斑晶として含まれる黒雲母の含有量は3%程度である（角井ほか，1998）。

この試料を、ジョークラッシャー及びディスクミルで粉碎し、32-60メッシュ（径0.25-0.5mm）の粒度に篩分けした。本試料は石基部分の磁性強度が強く、アイソダイナミックセパレータのみによって効率よく黒雲母を濃集することは困難であった。Aロットについては磁性分離後に、長時間かけてタッピングを数段階に分けて行い、黒雲母を濃集した。タッピング後に脱イオン水中で30分間超音波洗浄し、乾燥後に再度60メッシュよりも細かいものを取り除き、再度タッピングを行い精製した。またBロットについては磁性分離を行った後に比重 $2.9\text{g/cm}^3$ に調整したSPT重液を用いて黒雲母などの重鉱物を濃集した。濃集した重鉱物は脱イオン水中で

1時間超音波洗浄した。洗浄中に、脱イオン水は5度取り替えた。乾燥後に再度60メッシュよりも細かいものを取り除き、最終的にタッピングによって、黒雲母以外の重鉱物を除去した。

## 放射化分析

### 測定方法

SPTの組成は $\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$ であり、製造元のSometu社によると、製品段階では主成分として $\text{WO}_3=86.66\%$ 、 $\text{Na}=4.50\%$ 、 $\text{H}_2\text{O}=8.84\%$ が含まれており、微量成分として、As, Bi, Co, Cu, Feなどがppmオーダーで含まれている。

使用時は蒸留水か脱イオン水に溶解させ水溶液として用いるが、鉱物分離作業に用いた後には濾過したり、洗浄液を加熱濃縮したりして再使用する。したがって繰り返し使用するうちに容器や試料などから溶けだした不純物が作業溶液中に増加していく可能性がある。しかしSPTを使用後の残留物を考慮する場合、最も問題となるのはSPTの主成分であるWとNaである。

ここでは、化学組成分析の手段として、地質調査所の中性子放射化分析用放射線自動計測・解析システム（田中ほか，1988）を用いた。

中性子放射化分析法には以下で述べるような利点があり、少量の鉱物の微量成分分析に適している（富樫・上岡，1993）。

- 1.多元素を一括して迅速に分析できる。
- 2.非破壊である。溶液化の必要がなく、難溶性鉱物の分析も可能である。
- 3.マトリックス効果が比較的少ない。つまり試料の主成分の影響を受けにくい。その結果、主成分組成が大きく異なる多種の鉱物・岩石・試薬を一つの検量線で測定できる。
- 4.少量（数mg-数十mg）の分析が可能である。
- 5.Cs, 希土類, Hf, Ta, U, Th, Sc, Crなど、岩石の成因論にとって重要な元素を精度良く分析できる。また、本研究で主対象となるNa, Wについても精度良く分析できる。

放射化分析測定の測定の精度は表1に示したように各々の元素について0.2~25%である。今回は、それぞれの元素について両ロットでの含有率の相対比：B/A値を求め、B/A値が測定誤差を考慮しても1から大きく外れる元素について、SPT重液の残留物の影響が反映している可能性を考察することにした。

測定試料は前述のもので、粒子サイズはAロット・Bロットともに30-60メッシュ（径0.25-0.5mm）である。試料量はそれぞれ数ミリグラムであり、各50-100粒子程度に相当する。

測定手順は田中ほか（1988）及び富樫・上岡

表1.SPT重液を使用しなかった試料(A)と使用した試料(B)の中性子放射化分析結果。( )で示したのは、各測定値における誤差(%)。元素毎に表示単位が異なることに注意。SPTの主成分のナトリウムとタングステンの測定値は太字で表した。B/A値が特に大きいものは下線を付した。

		A(SPT使用せず) (誤差%)		B(SPT使用) (誤差%)		B/A
<b>Na</b>	<b>%</b>	<b>0.42</b>	<b>(1.0)</b>	<b>0.43</b>	<b>(1.4)</b>	<b>1.02</b>
K	%	7.0	(7.7)	6.3	(10.2)	0.90
Sc	ppm	76.1	(0.1)	71.3	(0.1)	0.94
Cr	ppm	94	(1.3)	574	(0.4)	<u>6.12</u>
Fe	%	20.2	(0.2)	19.4	(0.2)	0.96
Co	ppm	40.8	(0.4)	37.4	(0.5)	0.92
Zn	ppm	599	(4.1)	528	(4.3)	0.88
Se	ppb	52	(13.4)	56	(14.6)	1.07
Rb	ppm	580	(13.4)	610	(14.6)	1.06
Zr	ppm	361	(19.4)	402	(20.2)	1.12
Cs	ppm	19	(4.9)	23	(4.9)	1.22
Ba	%	0.14	(4.3)	0.13	(4.8)	0.94
La	ppm	79.3	(0.5)	135.7	(0.4)	1.71
Ce	ppm	181.1	(0.4)	305.8	(0.4)	1.69
Nd	ppm	74	(10.5)	137	(9.2)	1.84
Sm	ppm	20.5	(0.3)	36.0	(0.3)	1.76
Yb	ppm	9.28	(1.7)	20.0	(1.5)	2.16
Lu	ppm	1.29	(2.4)	2.72	(2.2)	2.10
Hf	ppm	11.3	(1.2)	14.4	(1.2)	1.27
Ta	ppm	7.14	(2.9)	6.50	(3.1)	0.91
<b>W</b>	<b>ppm</b>	<b>5.4</b>	<b>(25.3)</b>	<b>39.6</b>	<b>(5.0)</b>	<u><b>7.27</b></u>
U	ppm	5.6	(14.6)	7.3	(14.7)	1.31
Th	ppm	43.9	(0.5)	71.4	(5.0)	1.63

(1993)に述べられているものに準拠した。すなわち、秤量した試料を石英チューブに封入した後、照射カプセルに入れて原子力研究所JRR-3のHR-1照射孔で3時間中性子照射し、放射化する。地質調査所に持ち帰った各試料の $\gamma$ 線を、照射後1週間後・30-40日後にそれぞれ5000-20000秒間、ゲルマニウム検出器で測定し、得られたエネルギースペクトルを解析、標準試料を基準にして、未知試料中の各元素の含有量を求めた。

## 測定結果

測定結果を表1に示す。以下に各元素ごとに分析結果を考察する。なお放射化分析ではあまり精度の良くないKなどの元素については考慮の対象としない。

## Wについて

SPTの主成分であるW量は、SPT重液を使用しなかったAロットで5.4ppm、SPT重液を使用したBロットで39.6ppmであった。それぞれ25.3% (Aロット)、5.0% (Bロット)の測定誤差を考慮しても、両ロット間の約35ppmの差は有意である。

Wは、粉碎装置のステンレス部分などに含まれる

ことが多く、粉碎時に混入した可能性も考慮する必要がある。しかし今回の場合、両ロット試料は粉碎までは共通して取り扱ったので、粉碎装置などからの混入が、両ロットで差異が生じている原因ではないと考えられる。したがって、今回の結果で見られる約35ppm相当のW量の差は、SPTの残留による影響であると考えるのが適当である。なお、今回使用した粉碎装置は、通常のステンレス鋼製であり、特殊タングステン鋼製ではない。

## Naについて

SPTのもう一つの主成分であるNaについては、SPTを使用したロットでの方が約0.01%すなわち約100ppm高いNa量が得られた。この試料の場合Naは約0.4%すなわち約4000ppm含まれており、100ppm程度の差はNa量の約2.5%に相当する。今回のNaの測定精度(1 $\sigma$ )が測定値の1~1.5%程度であることを考慮すると、この差が有意であるとは判断しがたい。

Wについては、上で述べたように約35ppm相当分がSPTの残留による影響であると考えられた。これが、SPTの状態で(つまり、CaWO<sub>4</sub>などの形態ではなく)試料に残留しているとする、SPTの主

表2.SPT重液を使用した場合と、使用しなかった場合でのK-Ar年代測定結果の比較。試料：KUM-16は熊野酸性火成岩類の花崗斑岩細粒部から分離した黒雲母。KANo.は地質調査所における測定整理番号。測定の詳細については別報（角井ほか，1998）参照。

KANo.	K2O (wt%)	weight (g)	Arrad (10 <sup>-6</sup> mlSTP/g)	Atm.Ar (%)	Age(±1σ) (Ma)
KUM-16A (SPTを使用しなかった)					
KA2491	8.32	0.2614	3.89	22.2	14.5±0.3
KA2494		0.4391	3.88	23.1	14.4±0.2
					14.4±0.2
KUM-16B (SPTを使用)					
KA2466	8.55	0.1583	3.91	32.4	14.1±0.3
KA2481		0.2058	4.04	31.8	14.6±0.5
					14.2±0.2
					Average 14.4±0.1

$\lambda_p = 4.962 \times 10^{-10}/y$ ,  $\lambda_e = 0.581 \times 10^{-10}/y$ ,  ${}^*K/K = 0.01167 \text{ atm}\%$ (Steiger and Jäger, 1977).

成分組成で、WO<sub>3</sub>=86.66%，Na=4.50%であり、Wの原子量が約183であり、WO<sub>3</sub>の分子量が約232であることから、Naの残留量はWの約15分の1；約2ppm程度であることが予想される。測定精度を考えると、この程度の量のNaが残留していたとしても検知できない。

#### その他の元素について

Crについては有意な差（Aロットの方が濃度が高い）が見られる。この程度の差は、Bロットの黒雲母中にクロム鉱物（たとえばクロムスピネル：Mg(Al<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>)O<sub>4</sub>や）が少量包有されていたためであるとしても説明できる。ただし、容器や器具の金属メッキ部分からSPT溶液中に溶出したCrが試料に吸着されている可能性もある。

REEでも全般に有意な差（Aロットの方が濃度が高い）が見られる。REE全般についてB/Aの傾向が共通しているので、この差異は両ロット試料のもとの差であり、SPT溶液を使用した影響であるとは考えられない。

Zr,Hf,U,Thについても有意な差（Aロットの方がやや濃度が高い）が見られる。これらの元素の差については、黒雲母中に包有物として含まれていたジルコン(ZrSiO<sub>4</sub>)の量の差によるものであると考えられる。このことはAロットに比べてBロットの方で、重希土元素の濃度が相対的に高いこととも調和的である。

#### K-Ar年代測定

##### 測定条件

K-Ar年代測定は内海・柴田（1980），宇都ほか（1995）に準じて同位体希釈法により行った。

カリウムの定量分析は松本（1989）に準じ、炎光

光度計を用いて行った。100-150メッシュ程度の粒度に微粉碎した試料約0.1ないし0.2gをフッ化水素酸・過塩素酸で加熱分解-蒸発乾固した後、乾固物を塩酸で溶解させた後に希釈した。このようにして作成した溶液をコタキ製作所製炎光光度計FIP-3Dを用い、積分法リチウム内部標準法を併用して定量を行った。

試料中のアルゴンの抽出・精製は石英-パイレックスガラス製高真空抽出装置（内海・柴田，1980）を用いて行った。約0.2ないし0.4g程度の試料を高周波加熱炉を用いて約1350℃で10分間加熱-融解させ、抽出したガスを金属チタン・ジルコニウム箔で精製した。アルゴン同位体比の測定は、VG MicroMass 603型質量分析計を用いて静作動方式で行った。測定法の詳細は宇都ほか（1995）と同様である。

なお、本試料を含む熊野酸性火成岩類のK-Ar年代測定結果と地質学的考察については別報（角井ほか，1998）で詳しく述べたので参照されたい。

##### 測定結果

A・Bロットそれぞれについての測定結果を表2に示す。両ロット各2回の重み付け平均値は、各々14.4±0.2Ma，14.2±0.2Maとなり、有意な年代値の差は見られない。

大気アルゴン混入率を比べてみると、SPT重液を使用していないAロットで約22～23%，SPT重液を使用したBロットで約32%となった。この大気混入率の差異は残留SPTの影響である可能性もあるが、両ロットの試料を比べると、粒度や粒子の厚さなどが微妙に異なっているため、この差がSPT重液の残留の影響だけによるものとは断定できない。仮にこの差がSPT重液の残留の影響に

よるものだとしても、この試料に関する限り、測定  
の精度に深刻な影響を与えるほどのものではないと  
評価される。

## 結論

今回の対比実験では、黒雲母の分離にSPT重液を  
使用した場合に、前述の条件で洗浄しても数十ppm  
程度のWが残留していることが示された。言い方を  
替えると、この程度の条件で洗浄すれば数十ppm程  
度しかWが残留していないことになる。もちろん洗  
浄時間を長くしたりすることにより、残留物をさら  
に減らすことは可能かも知れない。

K-Ar年代測定用試料の調整用途として、SPT重液  
を使用するのは、洗浄を十分に行えば問題はないと  
考えられる。ただし、大気混入率をできるだけ小さ  
くしたいような場合には、慎重に使用する必要があ  
る。

残留の程度については試料条件によって差が出る  
ことが予想される。今回は、黒雲母を比較用の試料  
として用いたが、試料の形態（粒径や表面の平滑  
さ、微細な空隙の有無など）や鉱物種によっては、  
洗浄方法などに工夫が必要であるかも知れない。

また、SPT溶液中にカルシウム陽イオンが入った  
場合には、カルシウムとSPTからCaWO<sub>4</sub>の沈澱が生  
じることがSometsu社により報告されている。従っ  
てカルシウムを多く含む試料に用いる際には、重液  
分離作業の前処理や重液処理後の洗浄方法等に別途  
留意する必要がある。

## 謝辞

本研究に使用した試料は、京都大学の新正裕尚さ  
ん（現在東京経済大）・下田玄さんと共同で採取し  
たものです。岩石薄片は地調の青山秀喜さんに作成  
していただきました。地質調査所の放射化分析シス  
テムは田中剛さん（現在名古屋大）と上岡晃さんが  
主となって作り上げられたものです。また、K-Ar年  
代測定全般につきまして地調の宇都浩三さん・内海  
茂さん・松本哲一さんの御協力・御教唆をいただき  
ました。SPT重液の使用に関しましては、京都フ  
ィッション・トラック（株）の檀原徹さん、山下透  
さん、岩野英樹さん、吉岡哲さんから、さまざまな  
使用ノウハウを教えてくださいました。以上の方々  
に感謝いたします。

## 引用文献

荒牧重雄・羽田忍, 1965, 熊野酸性火成岩類の中部  
および南部の地質. 地質雑, 71, 494-512.  
檀原徹・岩野英樹・糟谷正雄・山下透・角井朝昭,  
1992, 無毒な重液SPT（ポリタングステン酸ナト  
リウム）とその利用法, 地質ニュース, 455,  
31-36.

Callahan J., 1987, A nontoxic heavy liquid and  
inexpensive filters for separation of mineral grains, *J.  
Sedimentary Petrology*, 57, 765-766.  
Hasebe N., Tagami T. and Nishimura S., 1993, The  
evidence of along-arc differential uplift of the  
Shimanto accretionary complex: Fission track  
thermochronology of the Kumano Acidic Rocks  
Southwest Japan. *Tectonophysics*, 224, 327-335.  
Hirooka K. and Kawai N., 1968, Results of age  
determination of some late Cenozoic rocks in  
Southwestern Japan. *1968 Annual progress report of  
paleogeophysics research in Japan*, 69-73.  
松本哲一, 1989, K-Ar年代測定におけるカリウム  
定量法の改良. 地調月報, 40, 65-70.  
Savage, M. M., 1988, The use of sodium polytungstate  
for conodont separation. *Journal of Micro-  
palaeontology*. 17, 34-40.  
Shibata K. and Nozawa T., 1968a, K-Ar ages of granitic  
rocks from the Outer Zone of Southwest Japan.  
*Geochemical Journal*, 4, 131-137.  
Steiger and Jäger, 1977, Subcommission on geo-  
chronology: convention on the use of decay  
constants in geo- and cosmochronology, *Earth Planet.  
Sci. Lett.*, 36, 359-362, 1977.  
角井朝昭・内海茂・新正裕尚・下田玄, 1998,  
K-Ar法による熊野酸性火成岩類の年代の再検  
討. 地質学雑誌（印刷中）.  
田中剛・上岡晃・山中宏青, 1988, 放射化分析用  
放射線自動計測・解析システムの開発と岩石標  
準試料の分析. 地調月報, 39, 537-557.  
富樫茂子・上岡晃, 1993, 中性子放射化分析法に  
よる鉱物の微量成分分析, 地質ニュース,  
469, 43-48.  
内海茂・柴田賢, 1980, K-Ar年代測定における誤  
差について. 地調月報, 31, 267-273.  
宇都浩三・R.M.コンレー・平田岳史・内海茂,  
1995, 地質調査所における同位体希釈法K-Ar年  
代測定システムの精度向上-質量分析自動制御及  
びピペット方式スパイク導入法の適用-. 地調月  
報, 46, 239-249.