論 説

コウセッコウの着色原因 (II)

Cause of Colouring of Anhydrite (II)

戸 荻 賢 二* (Kenji Togari)

1. ま え が き

コウセッコウの着色原因について、第1報¹⁾で定性的に実験した事実を報告し、予報をだしたが、この報告は、その色がどのように変るかということについて実験した結果である。

400°Cで加熱すると、急に無色となるという結果²⁾から、常温よりだんだんと温度をあげて、その色の変化が、どのようになるかを実験した。

呈色という現象がすべて吾々の色覚におよぼす効果であるという点では異論のないところであるが、どの色ということは、人によって異った感覚をあたえる。だいたい、人間には、多少異った色感を同一色でもあたえるが、人間の感覚のみで、どの色と断定することは、厳密な意味では適当でない。

太陽光線の投射によってえられる色は、その物質の固有の性質ではなく、その属性によるものであるから、厳密に呈色の原因を吟味し、その色から起因する物質の性質を考えるためには一定の結果が得られる方法で実験しなければならない。

この報告では連続スペクトルをあたえる光源により、投射されて見られる色は一定で、その物質の固有の性質により特定の波長の光線を吸収し、その余色が色として見られることから、吸収する光線の位置を厳密に測定して色を決定した。

着色したコウセッコウが 400°Cで脱色する事実から、温度変化に伴って、吸収端がどのように変ってゆくかという事を、重点的に実験し、呈色の原因を考察してみた結果である。

* 北海道大学理学部地質学鉱物学教室

2. 実験装置

第 1 図および第 2 図でしめしたような方法で吸収曲線を撮影した。第 1 図は、撮影装置を全部わかるように写真に撮ったもので、第 2 図は、配線図や、その他の機器の位置をわかりやすく簡単に図示したものである。

こゝで使用した装置について、必要なところを簡単に説明する。

光源

可視光源としては、映写用電球を用いた。使用した水晶分光器のスリットの幅が 5/1000 mm、長さは 15 mm であるから、このスリットに合った効率のよいものとして映写用の 100 V, 650 W の線光源に近い電球を用いた。

この映写用電球は線になるようなフィラメントが 7 本平行にならんでいて、光源の光度を強くするために、重なって一本の線光源になるように装置した。

紫外光線の光源としては、光度が強く、その上、紫外部が相当広い波長にわたって連続スペクトルとなり、かつ明るさが、各波長にわたって大体一樣になるものが適当であるため、650 mm の長さの水素放電管を使用した。

紫外光線を使用するため、光線を取り出す窓は、分光器側は、c 軸に垂直な平行板に磨きあげた透明な水晶をもちいた。

この水素放電管は管内の圧力は、約 10^{-6} mm Hg として水素が封入してある。この放電管に流す電流は 6000 V, 3 mA で、放電と共に加熱するので冷却した。

試料をいれる電気炉

ステアタイトでできた直径約 5 cm、長さ約 15 cm の円筒に、ニクロム線を巻いたもので、約 400°C まで加熱することができる。温度の変化を少なくするために、さらに大きなステアタイトの円筒でおおい、ニクロム線を巻いた円筒との空間は石綿で充填してある。さらに熱の放散を防止するために、外側を石綿で包み、支持台に固定してある。支持台は上下、左右に動き、この電気炉の中央部に試料を光線に垂直に立て、光学系の直線上にあわせる。電気炉の温度の上下は 130 V, 10 A のスライダックで調節し、あらかじめ、前に電圧と電流より一定時間後の炉の中心部の温度を測定しておいて測定した。温度の測定には、水銀寒暖計を用いた。

ロガリズムセクター

第 1 報では c 軸に軸直なコウセッコウの平行板を多数つくり、それぞれの

厚さに応じた吸収写真を撮り、吸収曲線をもとめたが、今回は島津製作所のロガリズムセクターを使用した。

Lambert-Beer の法則により試料通過のために、おこる光度減少の割合は物質の濃度の対数に比例するから、厚さを変えて濃度の変化をうるかわりに、投射される光の量をこの法則にあうような対数曲線になる射断板を装置すれば、よいことになる。この利点を応用すると幾枚かの写真を撮るかわりに一枚の写真で同一の結果がえられる。ただし、この場合、吸収端が 15 mm しかでてこないために、吸収曲線がゆるやかであるときには、誤差の程度が大きくなることもある。この実験の場合は吸収端が顕著であるから特に差異はないと思われる。

この実験に使用したロガリズムセクターは光線間隙が最大 15 mm で、密度は 0.3~3 のものを使用した。試料はすべて 2 mm の厚さの平行板を作り、加熱により温度変化に伴う吸収曲線の移動も一つの試料により得た結果となるから、試料をとりつける場合の誤差などはほとんど除かれることになるので、返ってよい結果が得られると思う。

水晶分光器

アダム・ヒルガー社製の水晶分光器 E 2 型を用いた。写真として撮影できる波長の範囲は 2100 Å の莖外光線から約 7500 Å の可視光線の全域にわたる部分である。莖外光線にわたる部分まで撮影するので、分光器中のプリズム等、光学系はすべて、透明な水晶でできていることはもちろんであるが、光源の窓から、途中の集光レンズなど、すべて透明な水晶で製作したものを使用した。分光器の乾板は長さ 10 インチのものを使用した。

以上実験装置について重要な部分と特に本実験で考慮すべき点についてのべたが、焦点距離、その他の位置の関係は普通の分光分析に使用するときと大差がないので省略する。

第 1 図と第 2 図とのそれぞれの符号の総ての機器について光源の方から順次に簡単に説明する。

A : 水素放電管用変圧器

一次側は 100 V 交流、二次側は 6000 V

B : スライダック

放電管に導く変圧器への電圧を一定にするために回路に入れた。

C : 可視部光源用スライダック

D : ボルトメーター

第 1 図 吸収曲線撮影装置

第 2 図 吸収曲線撮影装置見取図

放電管用変圧器の一次側電圧の測定用

- E : 100 V A.C. 650 W 可視部線状光源用映写電球
- F : 莖外部光源の水素放電管
- G : 水素放電管冷却のための扇風器
- Q : 水素放電管の水晶の窓
- H : 水晶集光レンズ
- I : 試料用電気炉のスライダック
- J : 試料を入れる電気炉
- K : 電気炉の電圧計と電流計
- L : ロガリズムセクター
- M : スリット (約 5/1,000 mm)
- N : 水晶分光器 (Adam. Hilger 社製 E₂ 型)
- O : 写真乾板 (10"×4")

3. 実験に使用した試料

この実験に使用した試料は、すべて第1報で報告したものと同一産地のものである。

産地は福島県加納村と内畑鉾山(福島県郡山より磐越西線で西に 82 km で喜多方に至る。ここより日中線で 8 km の会津加納まで鉄道の便がある。ここより徒歩で西方 4 km にある)より採集したものである。淡青色のコウセッコウは坑口水準より -30 m の坑道で、淡紅色のものは -60 m の坑道で採集した。結晶はセッコウ中に径約 2 m 内外の団塊をなして産するコウセッコウで周囲は漸次、鉾体をつくる雪花セッコウになってゆく³⁾⁴⁾⁵⁾。

この実験に使用した試料は中心部の色の変化のないところをえらんだ。雪花セッコウに移化するところは、コウセッコウの構造と性質を残しているが、徐々に色を淡くし、無色透明となっている。

色も明瞭であり、ひじように美しい一様の色をなす透明な結晶質の部分を劈開にそって割り、その劈開を基準面にして平行な板をつくり、その厚さは 2 mm に磨いて試料とした。なお、雪花セッコウにひじように近い部分は、だんだん透明度が落ちているが、この実験で使用したものは、透明度のよいもので、試料にしたものの片側を薄片にして、顕微鏡で観察したが、雪花セッコウなどの夾雑物を含んでいなかった。

第 3 図 淡青色コウセッコウの吸収曲線

第 4 図 淡紅色コウセッコウの吸収曲線

4. 実験値とその結果について

以上の実験装置で吸収曲線をもとめた結果が第 3 図と第 4 図である。よこ軸には投射光線の振動数を、たて軸には吸収密度をとった。

投射光線の振動数は $40 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ より $90 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ までを、吸収密度としては、実験装置の精度に照合して 0.3 より 3.0 までをとった。

試料の温度は室温より色の消失までの 400°C までを 50°C 間隔で吸収曲線を撮影した。電気炉内で所定の温度にし、10 分間変動を認めない状態にしてから撮影した。線光源の可視部の露出時間は 5 分、葦外部の水素放電管は 12 時間露出させた。葦外部については光度を増すために、放電距離をさらに長くして、水冷にすれば、もっと精度を高められる可能性はある。 200°C 以上を越える可視部についてはその吸収端がほとんど消失して、その位置は不明瞭になってくる。しかし、葦外部では、この程度の加熱では、吸収端の移動に殆ど差異はなく、この図では、不動と考えられるので、一つの曲線で表わした。

吸収曲線は図の如く、可視光線の範囲内では淡青色の Kou-sei-kou は $50 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ 附近を頂点とする急な勾配の明瞭な吸収端を持つ吸収曲線となってくる。長波長がわに、やゝ緩やかな非対称の吸収端をしめす。室温において、最も強い吸収力をしめすが、温度を上昇させると、次第に吸収端の強さを減じてくる。肉眼では、 150°C 前後になると、ほとんど無色透明となるが、吸収曲線では、まだ山は低い、吸収端をしめす。温度の上昇とともに、吸収端の山が低くなると同時に、わずかに、長波長側に移動するが、曲線が、それぞれ、交錯することはない。可視光線の範囲内では、吸収端はこの一ヶ所のみであるが、葦外部に亘ると、約 $82 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ 附近で弱い吸収端が見られるが、温度変化にはさして敏感でなく、移動はないものとして、図に描いた。

淡紅色の Kou-sei-kou についても同じ結果を図示した。淡青色の Kou-sei-kou と異なる点は、吸収端が短波長側に移動し、 $62 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ 附近になるだけである。 $82 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ 附近にみられる弱い吸収端は、淡青色の Kou-sei-kou の場合と同じである。吸収の密度も、吸収端の位置も変動はない。両者とも、吸収端の強さは室温の場合が一番強く、2.8 位となるが、温度上昇とともに、 50°C では 2.3; 100°C では 1.5; 150°C では 1.1; 200°C では 0.8

くらい、にだんだんと弱くなる。水分のある条件では、セッコウに変化する⁶⁾⁷⁾。そのときの温度の変移については、種々の意見があるが $24^{\circ}\sim 97^{\circ}\text{C}$ ⁹⁾¹⁰⁾と考えられており、 150°C 以上では問題なくコウセッコウのみとして取扱える。それ以下の温度のものでも、この研究に使用したものは、X線解析の結果からセッコウの疑はまったくない。

5. 実験結果より得られる着色原因

本実験で得られた結果を考えると、何れの色のコウセッコウにも同じ吸収端として得られた $82 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ の振動数を考えると、これは莖外線の部にはいり、可視光線と莖外線との境界が、約 $75 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ であることを合せ考えると、可視部に影響をあたえる程近接していない。かつ、感覚的にも加熱により脱色してゆく現象と一致せず、温度変化にほとんど影響のないという二点から、着色原因を考えるのには考慮外の吸収端として差支はない⁴⁾。

つぎに淡青色のコウセッコウの $50 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ と淡紅色のもの $62 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ の吸収端は、それぞれの色の余色に相当する。白色光を投射した場合に、それぞれの物質の固有性質により、特定の振動数の光を吸収することは、周知の事実で、その結果、吸収された光の余色が色として見られることは当然である。

しかも、この吸収端が加熱によって低くなってゆくこと、すなわち、振動数の変化が全く見られないことは、全く同一の色が漸次、褪色してゆくということをしめしている。もしコウセッコウの中に、その組成と同一のもの、あるいは、その組成の一部の成分が、コロイド状になって存在し、その粒子の大きさにより、このような色を示すと考えられるならば¹¹⁾¹²⁾、加熱により無色になる過程は、少くともエネルギー供給により、コロイド粒子が大きくなるという結果をもたらし、当然褪色とともに色の変化（吸収端の振動数の移動）がなくてはならない。他の元素については第1報のとおりである¹⁾。

以上のことから、コウセッコウの着色原因は着色中心によると考えるのが、もっとも適当であることを定量的に示していると結論される。

6. お わ り に

この研究を報告するに当って終始、ご指導をしていただいた、北海道大学の原田準平教授に深謝する。なお、この研究の一部は文部省科学研究費を使用したことを付記する。

主 な 参 考 文 献

- 1) 著 者：地質雑 56 161 (1950)
- 2) 同 上：同
- 3) 荳木浅彦：地質雑 54 193 (1949)
- 4) 同 上：釧山地質 4 46 (1954)
- 5) 同 上：同 4 47 (1954)
- 6) H. Borchert u. E. Baier: N. Jb. Mineral. Abh. 86 103 (1953)
- 7) P.W. Zimmer: Am. Mineral. 32 647 (1947)
- 8) Engelhardt: Chem. Erde 16 424 (1945)
- 9) J.F. Mac Donald: Am. Jour. Sci. 251 884 (1953)
- 10) F.H. Stewart: Proc. Geol. Assoc. 64 I 33 (1953)
- 11) K. Kinoshita: J.G.S.J. 32 9 (1926)
- 12) J.N. Friend and J.P. Allchin: Mineral. Mag. 25 584 (1940)
- 13) P. Ja. Jarosch: ソ聯邦鉱物学会報告 79 300 (1950) (露文)

(1958 年 3 月 24 日受理)