リョクチュウ石のセシウム含量*

Cesium Content of Beryl

松田 俊 治** (Shunji Matsuda)

まえがき

セシウム鉱物としては、ポルス石 (pollucite) があるが産出が稀である。しかしベグマタイト鉱物の中には、セシウムを濃集しているものが多いといわれ、特にリョクチュウ石にはかなりの量が含有されているとされている^{1), 2), 3), 4)}。

しかしながら、本邦及び本邦周辺産リョクチュウ石については、この種の検討がほとんどなされていない。筆者は鉱物中の希アルカリ元素について検討中であるが、北海道大学、原田準平教授より内外のリョクチュウ石、14試料の恵与をえたので、炎光分析法を検討し、新測定法を試みて良好な結果をえ、これによって、セシウム含有量を決定したので報告する。

1. 炎 光 分 析 法

アルカリ元素の分析法として炎光分光光度法が賞用されてはいるが、岩石及び鉱物中のセシウムについての方法は、チウ石⁵⁾及び岩石⁶⁾に関するものにとどまる。炎光分析にあたっては、共存元素種とその量が炎光輝度に干渉するので、リョクチュウ石については、上記2方法をそのまま使用することはできない。

筆者は前処理によって、含有されている微量セシウムが逸散するのを避けるため、リョクチュウ石を分解した後、希釈の操作のみで、炎光分析をおこなう高度希釈法を検討した結果、0.1 g のリョクチュウ石を分解し、50 ml 以上に希釈した場合、共存するカリウムのみがセシウムの輝度に干渉することがわかったので、後述する測定法によって、共存するカリウムの干渉を除去するならば、Csとして0.05%以上含有されている場合は定量可能であることを確認し、分析化学的諸検討をくわえて報告した⁷⁾。

しかし筆者が対象とした13試料はいずれも、セシウム含量が0.05%以下

* 日本分析化学会第7年会(於名古屋 1958年10月)で一部発表

** 群馬大学工学部分析化学教室

で、この方法を使用することができなかったので、次のように、前処理によって共存元素の大部分をのぞき、セシウムを濃縮し蛍光分析をおこなう方法をとった。

1.1 前処理

0.5 g の細粉試料を HF-HClO_4 法によってくりかえし分解し、分解が終ればほとんど乾固にいたらしめ、Si を揮散させる。次にこれに指示薬としてブロムチモールブリウをくわえ、pH に留意しながら希アモニア水で、主成分である Al, Be 及び Fe を沈澱させ、充分に洗浄する。この際の Cs の共沈については ^{137}Cs をトレーサーとして検討した結果、平均 3% であったので無視できる。濾液は蒸発乾固して NH_3 を駆逐し、ジピクリルアミンによって、K 及び Cs を分離し^{8), 9)}、HCl で抽出して塩化物とする。ジピクリルアミン塩の沈澱が、ごく少量である場合は、K として 1 mg の KCl 溶液を加

第1図 K の Cs 輝度に及ぼす影響 (スリット幅 0.14 mm)

1. Cs 単品, 2. +K 2 p.p.m., 3. +K 5 p.p.m.,
4. +K 10 p.p.m., 5. +K 24 p.p.m.

えて沈澱を促進させる。

1.2 測定器械

日立 EPV-2 型分光々電光度計に、日立 H-2 型炎光附属装置を装着した。使用ガスは酸素水素で、酸素圧 0.8 kg/cm^2 、水素圧は 0.2 kg/cm^2 である。

測定に使用した輝線は Cs については $852 \text{ m}\mu$ 、K については $768 \text{ m}\mu$ である。

1.3 測定法

Cs の輝度測定にあたっては、共存する K に留意しなければならない。第 1 図は K のプラスの干渉を測定し、図示したものである。

また Cs の低濃度を測定する場合には、スリット巾を大にしなければならない。これは好ましい測定条件ではない。

筆者は K 共存のために生ずる Cs 輝度への干渉を逆用し、測定法とした。すなわち、第 2 図に見られるように、K 共存量が増大するにしたがい、そ

第 2 図 K 共存量と Cs 測定時の条件との関係 光量絞りを右廻り全開とし(一定)、Cs 10 または 20 p.p.m. のそれぞれに K を添加した場合、 $852 \text{ m}\mu$ が full scale になるためのスリット幅をよみ、バックグラウンドを測定する。

の干渉のため Cs 測定のスリット巾は小とすることができる。それと同時にバックグラウンドは徐々に小となり K 500~600 p. p. m. 共存の際を最小とした後、増大しはじめる。

したがって Cs 輝度測定を K 500~600 p. p. m. 共存の下におこなえば、測定条件として好ましいものであるし、さらに検量線が直線性をもつので、測定の誤差も少くなるという利点がある。

そこでジピクリルアミン法でえられた乾固物は秤量して、すべてが KCl であるとみなし、水をもって希釈して K 500 p. p. m. の溶液とし、一応 K 量を炎光定量した後、水または濃度既知 KCl 溶液を加えることにより、正確に K 500 p. p. m. の溶液とし、炎光の Cs 輝度を読み、あらかじめ作製した K 500 p. p. m. 共存下の Cs 輝度の検量線 (第3図) によって Cs を定量する。

第3図 Cs 検量線

1. Cs 0~10 p. p. m. スリット幅 0.26 mm.
2. Cs 0~20 p. p. m. スリット幅 0.14 mm.
3. Cs 0~10 p. p. m. (K 500 p. p. m. 共存) スリット幅 0.11 mm.
4. Cs 0~20 p. p. m. (K 500 p. p. m. 共存) スリット幅 0.08 mm.

2. 試料

使用した試料は、本邦産のもの8種、朝鮮産5種、蒙疆産1種である。試料は希塩酸で表面を洗淨し、破碎して鏡下で選別し、細粉としたのち、X線によって吟味して分析用試料とした。

試料の産地と肉眼的特徴

- 試料 1. 岐阜県恵那郡苗木町後山産、帯青色六角柱状結晶(径約 1 mm), 不透明。
 試料 2. 岐阜県恵那郡福岡村福岡鉱山産、淡緑色透明結晶、六角細柱集合結晶。
 試料 3. 岐阜県恵那郡八伏鉱山産、無色針状透明結晶。
 試料 4. 茨城県新治郡小桜村仏生寺産、帯黄色六角柱状結晶(径約 2 cm), 不透明。
 試料 5. 茨城県新治郡小桜村小野越産、帯緑色六角柱状結晶(径約 5 cm), 不透明。
 試料 6. 福島県石川郡石川山産、帯緑色六角柱状結晶(径約 5 cm) 不透明。
 試料 7. 佐賀県小城郡南山村佐嘉鉱山産、淡青色柱状透明結晶(径 1 cm)。
 試料 8. 佐賀県小城郡南山村杉山産、帯青色六角柱状結晶(径 1 cm), 不透明。
 試料 9. 忠清北道忠前郡仰城面大華鉱山産、無色透明針状結晶。
 試料 10. 忠清北道堤川郡水山里水重鉱山産、帯青色柱状結晶、不透明。
 試料 11. 忠清南道青陽郡中川青陽鉱山産、帯緑色柱状結晶、不透明。
 試料 12. 江原道春川郡史内面史倉里産、帯緑色柱状結晶、不透明。
 試料 13. 江原道通川郡臨南面重鼎鉱山産、帯青色六角柱状結晶(径 1 cm), 不透明。
 試料 14. 蒙疆タラ盟厚和市北東 80 km 産、帯緑色六角柱状大晶(径 10 cm)。

3. 結果と考察

炎光分析の結果は第1表にしめた。

リョクチュウ石中のセシウム含量については文献 1) 2) に見られ、3.60% の高い値を見るものもある。地域的にはマダガスカル、ウラル、南アフリカ産のものに含量が大であり、桃色リョクチュウ石に特に多いようである。

しかし含有量について規則性がない。

日本産のものについては、石川山産のものについて 0.085% の報告¹⁰⁾、長垂産のものについて 0.5% もの含有をしめしている報告⁴⁾がある。これらは $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$ 法と孤光スペクトルによるものである。本邦産のものについては以上2報告にとゞまる。筆者の分析値では第1表のように、前記試料に比して低い値ではあるが $10^{-2} \sim 10^{-3}\%$ の範囲ですべてに含有されていることを確認できた。しかし第1表で明らかなように、Cs の地球化学的相関性を

第1表 リョクチュウ石中の K, Cs 濃度

試料番号	Cs (%)	Cs ₂ O (%)	K ₂ O (%)
1	0.022	0.023	0.83
2	0.013	0.014	0.88
3	0.020	0.021	0.48
4	0.0029	0.0030	0.41
5	0.044	0.047	0.63
6	0.0083	0.0088	0.17
7	0.026	0.027	0.68
8	0.020	0.021	0.50
9	0.020	0.021	0.64
10	0.0056	0.0059	0.46
11	0.0077	0.0082	0.30
12	0.077	0.082	1.45
13	0.047	0.050	0.33
14	0.012	0.013	0.42

K との間にもとめることは出来ない。これは岩石についても¹¹⁾、植物成分についても¹²⁾同様であり、アルカリ元素中 Cs の特殊性といえる。

また産出状態との関係は、十分な鉱床学的、鉱物学的調査が必要であって、本稿では、それにふれることはまだできない。

さて、Cs がリョクチュウ石中にあるどのような形をとるかを、筆者の分析値のような微量な場合、解釈は困難である。すなわちリョクチュウ石構造中に構成元素を置換し混入しているのか、Si-O による c 軸方向への孔隙に入っているのか、またしばしば見られる液体包有物中に入っているのか、判然としないが、Cs はイオン半径が大であるので構造中に入ることは考えられない。

リョクチュウ石の細粉を HCl で煮沸し、その処理液について Cs を検出しえなかったのが包有物に含有されることはないようである。

しかしまた Cs が c 軸方向への孔隙でリョクチュウ石構造とは関係なしに -OH と結合して存在する¹³⁾ならば、CsCl の易揮発性を利用して高温で除去することも可能であると想定し、1000°C に加熱後、構造の破壊していないことを X 線でたしかめ塩酸で煮沸後、再び 1000°C に熱したものに付き Cs 含量を求めたところ、未処理のものと同様であったので、Cs の存在

型式については、なお研究を必要とする。

あ と が き

リュクチュウ石のセシウム含量を、本邦および本邦周辺産のもの 14 種につき報告したが、この試料の御恵与をいただき、研究を終始御教導下さった北海道大学の原田準平教授に心から感謝の意を表する。

またセシウムの分析法、地球化学につき御教示いただいた本教室の山県登教授、炎光分析につき協力いただいた田島栄作学士にこの稿をかり深謝する。

文 献

- 1) Gmelins Handbuch d. Anorg. Chem., 8 Auflage, System Nummer 25, 4, (1938)
- 2) E. S. Dana: System of Mineralogy, 6th Ed., 465.
- 3) 原田準平: 学振第 58 小委報告第 1 号 (1944).
- 4) 南 英一: 学振第 58 小委報告第 52 号 (1945).
- 5) J. P. Williams: J. Amer. Ceram. Soc., 37, 306 (1954).
- 6) E. L. Horstman: Anal. Chem., 28, 1417 (1956).
- 7) 松田俊治, 田島栄作, 山県 登: 日本分析化学会第 7 年会 (1958).
- 8) 山県 登: 日本分析化学討論会 (1958).
- 9) 松田俊治: 鉱物誌, 3, 523 (1958).
- 10) J. Yoshimura: Bull. Chem. Soc. Japan, 1, 239 (1926).
- 11) E. L. Horstman: Geochim. et cosmochim. Acta, 12, 1 (1958).
- 12) N. Yamagata, T. Yamagata and S. Matsuda: Bull. Chem. Soc. Japan 32, 407 (1959).
- 13) W. Eitel: The Physical Chemistry of the Silicate, 59.

(1959 年 3 月 1 日受理)