リョクチュウ石の灼熱減量について*

(リョクチュウ石の鉱物化学的研究 IV)

On the Ignition Loss of Beryl
(Mineralochemical Study on Beryl IV)

松田 俊治** (Shunji, Matsuda)

まえがき

前報¹⁾で報告した本邦及び周辺産リョクチュウ石の化学分析値で明らかである様に $+H_2O$ の含有量は大きい。

これについては従来注目されていたことであって、P. L. Penfield²⁾ は $H_2Be_6Al_4Si_{12}O_{37}$ をもって化学式としたし、岩瀬栄一ら³⁾ は、朝鮮江原道龍華洞産のリョクチュウ石に対し、0.2~1 モルの水分子を附し化学式とした。 $+H_2O$ を鉱物の結晶水又は構造水とする場合は、脱水させると結合様式に変化がおり、それが進むことにより異相が生ずるものである。このことは、結晶水、構造水が構造の一員であることを意味する。

又 $-H_2O$ についても附着水とし、105~110°C までに逸散する減量をもって示しているが、これは便宜的なもので、鉱物などを扱う上では、解釈を誤らぬようにしなければならないことは言をまたない。

筆者は前報¹⁾で記載したリョクチュウ石 14 試料について、液体包有物に留意しつつ、熱実験をおこない知見をえたので報告する。

1. リョクチュウ石結晶中の空洞と包有物

ペグマタイト鉱物には特に結晶内に、液体包有物を含有する 경우가多く、空洞中に液相と気相の区別を鏡下で明瞭に観察できる場合が多い。

E. Ingerson⁴⁾, P. L. Weis⁵⁾ は、これらを加熱した際の挙動から生成時の温度を知る一種の地質温度計としての可能性について検討した。

筆者が扱ったリョクチュウ石にも、液体包有物を空洞中に包有し、その空

* 日本化学会第13回年会(1960年4月 東京)発表

** 群馬大学工学部分析化学教室

洞の多寡と大小は透明度などにも関係している。

これらの観察にはやや厚めの薄片がのぞましい。筆者は $\parallel(100)$ と $\parallel(001)$ の薄片を試料それぞれにつき作製してこれらの観察にあて、代表的なものは写真として掲げた。

包有物は液体、気体の外に、固体の場合もあり、Subhedral crystal, Irregular fragment として混入しているが、石英が多い。しかしこれらは液体包有物に比し非常に少い、ここではこの固体包有物についてはふれない。

液体包有物を含有する空洞を c 軸に平行な薄片について観察すれば、大略次のような諸型が見られる。

その第 1 は長細針状の伸長と末端がまるみをおびているように観察されるもので、その巾は $1\sim 30\mu$ 、長さは $10\sim 100\mu$ の範囲のもので、写真 1 によく観察できる。液体包有物をもつ空洞としては最も多いのであるが、細針状であるために空洞中の気相、液相が判然としない場合が多い。

第 2 は長針状ではあるが、第 1 の型に比し観察される巾が大なもので、写真 2 に見られる。この場合は液相気相の境界が明瞭である。

第 3 は長針状であるが末端が不規則なもので写真 3 に見られ、長さは $100\sim 300\mu$ のものが見られる。

第 4 の型は短柱状で巾があり、且明瞭な negative crystal として観察できるもので、写真 4, 5 等にも見られる。この種のものは大空洞であるので、鏡下でステージを回転させることにより、液相中の気泡の移動を簡単に観察できる。

上にのべた型式の空洞は、すべて c 軸方向に伸長しているのが特徴的であるが、写真 6 に見られるように c 軸に対し、垂直に長軸をならべる空洞もある。全体として対称要素に関連をもち配列されている。

第 6 型は不規則な空洞形をとると共に、結晶の対称要素とは関係なしに配列される場合で、各写真にもその状態は観察できる。これにも空洞の大きい場合が多く、その中の液相気相は明瞭に識別できる。

又非常に微細で、配列につき更に傾向を失ったものもあり、空洞中の状態は鏡下で判然としない。この例としては写真 7 がある。

以上の空洞は (100) に平行な薄片について観察したものであるが、すべての試料に殆んどすべての型式の空洞が見られるが、面附近に不規則なものがみられるようである。

一方 $\parallel(001)$ の薄片によって観察すると包有物是对称の要素にしたがい、そ

の配列が 60° 又は 120° で交わる傾向にある。これを写真 8, 9 とした。

これらの薄片による写真は空洞とリョクチュウ石自体との間に、かなりの屈折率差があるように見られるが、これは空洞形を明瞭にするため斜光によって撮影したためである。

更にこの観察によって、リョクチュウ石を 200 mesh の細粉としても空洞がつぶれぬ場合が多いとみるべきで、熱実験の際、空洞中の液体包有物については考慮しなければならないことになる。

2. 加熱減量

炉をもちいて加熱減量をもとめた。熱天秤を使用しなかったのは、各温度において恒量となるまで温度を保ちつづけるためで、その結果は第 1 図に示した。

図にあきらかであるように、試料空洞中に包有されるであろう水分その他による減量は、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ で終え、その後緩慢な減量をつづけながら $800\sim 900^\circ\text{C}$ にまで至り、その後、 1100°C までにおこる減量はかなり顕著なものである。

これについて $500\sim 600^\circ\text{C}$ で終る減量は、空洞などの破碎による水分などの逸散であり、その後について緩慢な減量もその一部によるものと考ええる。しかし $800\sim 900^\circ\text{C}$ か

第 1 図 灼熱減量

らはじまる減量は例外なく急激であるので低温部の減量とは異質ではなからうかと考える。

各温度に熱したものを 20°C 飽和水蒸気圧下に一昼夜放置して水分を吸着させても、このための増量は 110°C で乾燥することにより、加熱した状態に復する。又 1100°C に熱したものは水にしめして一昼夜放置後 110°C で乾

燥すれば、添加水分はすべて揮散する。

又各温度に熱したものは X 線回折により全く未処理試料と同様であるので、この減量による構造上の変化のないこともたしかめえた。

第 2 図 示差熱分析結果

3. 示差熱分析

リョクチュウ石は熱的に安定とされているので、示差熱分析値は見あたらない。筆者は前述した 800°C 附近からの減量の実態を知る目的で示差熱分析を試みた。

100~600°C 附近の D.T.A. カーブは試料それぞれによって異なるが、ピークのない広い吸熱の形をとり、傾向がなく一種の遊びと見るべきものである。これはそれぞれがもつ空洞の大小や、その含有水分の量に原因するものと見てよいのであまり意味がない。

700°C からのカーブをもって第 2 図としたが、各試料はこの温度から共通した熱的性質を示し、この温度以下では見られぬ判然とした吸熱ピークをみる。

即ち吸熱ピークは 700°C から 1100°C までに 2 度見られ、高温側のピークの吸熱が大きい場合が多い。これらは

明瞭に分離していない場合もあるが総じて、2本の吸熱ピークは約 100°C の温度差でおこっている。

試料中、苗木地方より産出を見るものはその傾向が同じであり、小桜産の2試料も又結晶の色彩を異にするが、カーブは同傾向である。史倉里産のものは、苗木産のものに似て第1のピークが明瞭でないが、第2の高温側ピークがやや判然としている。第2のピークがきわめて判然としたものにモンゴリア産のものがあげられる。又一応判然としているが、ピーク自体に広がりのあるものに、杉山産、大華産、石川山産のものがある。

4. H_2O , CO_2 の定量

赤外吸収により、 $-\text{OH}$ 吸収の温度変化を見ると第3図のようになって 800°C 以上にもその残存と温度上昇による減少がみられることから 800°C 以上での H_2O の逸散も考えられるので 800°C からの H_2O , CO_2 逸散を定量した。

装置として、微量炭素水素定量装置をもちいたが、装置の関係で 1000°C 以上には昇温出来なかったので、 800°C から 1000°C までに吸熱のおわる杉山産(試料 7)、水重鉍山産(試料 10) 重鼎鉍山産(試料 13) の3試料をえらび定量し、第1表とした。

昇温は示差熱分析の際の昇温率と同様にして測定をおこなった。

第3図 加熱した試料の赤外吸収

第1表 加熱によって逸出する CO_2 , H_2O 量

試料番号	定量成分	110~300°C	800~1000°C	total
7	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 0.26\% \\ 2.03 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.08\% \\ 0.43 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.34\% \\ 2.46 \end{array}$
10	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 0.29 \\ 1.95 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.11 \\ 0.16 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.40 \\ 2.01 \end{array}$
13	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 0.18 \\ 2.21 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.02 \\ 0.41 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.20 \\ 2.62 \end{array}$

5. 考 察

以上の検討は、灼熱減量を単に H_2O とすることができず、特にペグマタイト鉱物では CO_2 の定量も必要であるように思われる。

又 H_2O , CO_2 が強熱によってはじめて逸散する形で入っている一部のあることも知りえた。特に H_2O が臨界温度をはるかに越えた温度で、はじめて揮散することは考慮に値する。

Keevil⁶⁾ によれば蒸気圧は純水の場合 500°C で 690 気圧である。勿論この値は CO_2 の存在で低下し、塩類の存在で低下するものであるが、同報文では、アルカリ塩化物飽和溶液の場合であったとしても、318 気圧 (NaCl), 209 気圧 (KCl) と 500°C の値が報告されている。

第4図 リョクチュウ石の構造

これにしたがえば 800°C までで空洞は破碎されると見てよく、したがって空洞中の CO_2 , H_2O は 800°C までに逸散すると考える。したがって $800\sim 1100^\circ\text{C}$ におこるピークが示すような減量 (脱 H_2O , 脱 CO_2) が一定量でなく、且リョクチュウ石の構造を変えることなくおこなわれることに着目し、その存在状態につき、次のように考える。

リョクチュウ石の構造を第4図としたが、この構造の変化なしに H_2O , CO_2 の入りうる箇所は $\text{Si} < \text{O}$ 6 箇がつくる環が c 軸方向にのびてつくっているトンネル内と考える。

このトンネルは狭部 $2.7 \text{ \AA}$ 広部 $4.9 \text{ \AA}$ の直径をもつ球体が入りうる大きさである。

もしもこの中が H_2O 分子で満されるなら 11% の分析値となり CO_2 の場合は 8% 提示されてもよいことになる。

更にこの種の入り方をとる H_2O , CO_2 が高温によってはじめて逸散するのは、トンネル狭部が酸素イオン半径と同径であるので、高温による構造の熱

Plate 1. 福岡鉍山産試料

Plate 2. 小野越産試料

Plate 3. 苗木後山産試料

Plate 4. 史倉里産試料

Plate 5. 青陽鉛山産試料

Plate 6. 石川山産試料

Plate 7. 青陽鉛山産試料

Plate 8. 水重鉱山産試料

Plate 9. 仏生寺産試料

振動によってはじめて逸出することの出来る状態になると考える。

このような考え方を基本とするならば、この場合のトンネル構造中の H_2O は結晶水としてあつかうことは妥当ではないが、いわゆる附着水の概念からはずれる。

又これに関連して、セシウムなどの巨大イオン (Cs^+ $3.3 \text{ \AA}$) が特にリョクチュウ石に濃集されるのは、やはりこのトンネル構造中と考えるのが妥当であろう。その理由としては $0.00 \sim 3.60\%$ Cs_2O まで含有値に分散があることと、このような巨大イオンの入りうる箇所が外にないからである。

あ と が き

リョクチュウ石についてその H_2O , CO_2 の検討をした。この試料はすべて北海道大学、原田準平教授より御恵与いただいたものであり、更に同教授よりは研究上種々の御教示をいただいた。

又示差熱分析については本学地学教室木崎教授、 CO_2 , H_2O 定量については本学合成化学科松井教授の御便宜をいただいた。擧筆にあたり深謝する。

なお研究の一部費用に文部省科学研究費をあてたことを附記する。

文 献

- 1) 松田俊治：鉱物誌 **6**, 44 (1963).
- 2) Dana: System of Mineralogy.
- 3) 岩瀬栄一，鵜飼信夫：理研集報 **23**, 395 (1946).
- 4) Ingerson, E.: Amer. Mineral., **32**, 375 (1947).
- 5) Weis, P. L.: Amer. Mineral., **38**, 671 (1951).
- 6) Keevil, N. B.: Jour. Amer. Chem. Soc., **64**, 841 (1942).

(1961 年 10 月 1 日受理)