

串木野金銀鉍石中の K-40 の分析

団野皓文・浦島幸世*・宮内信文**・西山安夫***

(農業物理学研究室・*教養部地学研究室・**土壌学研究室・
***学内共同利用放射性同位元素実験室)

昭和57年8月10日 受理

Analysis of Potassium-40 in Gold-Silver Ores Collected from the Kushikino Mine

Akibumi DANNO, Yukitoshi URASHIMA*, Nobufumi MIYAUCHI**
and Yasuo NISHIYAMA***

(Laboratory of Agricultural Physics, *Department of Geology College of Liberal
Arts, **Laboratory of Soil Science, ***Radioisotope Experimental Center)

まえがき

われわれは火山灰、肥料などに含まれる微量の天然放射性物質、とくに⁴⁰Kの放射能を、化学的に分離、濃縮することなく、ゲルマニウム半導体検出器と多重波高分析装置を使用して、精度よく分析する方法を確立した^{1), 2)}。

鹿児島県串木野鉍山の金銀鉍床は約400万年前³⁾に生成した熱水鉍脈で、鉍石と変質母岩には、カリウムを含む鉍物、たとえば氷長石や粘土鉍物が含まれている。そこで、この鉍床の鉍石と変質母岩を試料に選び、それらの金銀含有量と⁴⁰Kの放射能強度およびカリウム含有量との間の相関関係をしらべた。

実験方法

1. 試料

串木野鉍床の鉍石は一般に、石英と方解石を主とし、氷長石あるいは粘土鉍物を伴うことが多い。鉍石には、銀黒と呼ばれる黒色縞状部や黒色斑点部を含むもの、オシロイと呼ばれる白色粘土鉍物を含むものなどがある。カリウムの大部分は氷長石に含まれ、一部は粘土鉍物に含まれていると考えられる。

今回用いた試料は、坑内で採取したもので、鉍石のほかに、鉍床母岩である熱水変質安山岩と断層粘土も加えられている。試料番号1~9は銀黒縞状鉍石、10~12は銀黒縞状~銀黒斑点状鉍石、13と14は“オシロイ”鉍石、15は粘土^{*1}質鉍石、16は粘土^{*2}・方解石質鉍石、17は白色塊状石英、18は断層粘土、また19~22は変質安山岩である。

これらの原試料をクラッシャーで粉碎し、15 m/m

の試料とし、さらにグラインダーで、100メッシュ通過まで粉碎して分析を行った。

2. ⁴⁰Kの放射能の測定

⁴⁰Kの放射能の測定はORTEC社製の高純度ゲルマニウム半導体検出器および同社製の7041型多重波高分析装置を使用して行った。標準点線源⁵⁷Co, ¹³³Ba, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Coを用いて、ゲルマニウム検出器の γ 線のエネルギーとピークチャンネルの関係およびピーク計数効率を求めた。天然の放射性核種の分析に使用した核データは、²²⁶Ra, ²²⁸Th, ²³²Th, ²³⁵Uおよび⁴⁰Kの半減期、 γ 線のエネルギーおよび分岐比である²⁾。

今回測定した金銀鉍石粉末のように広がりをもった試料に対する計数効率は、実験に供した試料と同一形状をもつ標準容積線源を用いて校正すべきである。そこで、標準点線源から求めた計数効率を補正するため、次のような方法をとった。⁴⁰Kの標準容積線源として塩化カリウム(片山化学製1級試薬)を250 mlのポリエチレン製広口びん(内径58 mm)中に255.8 g(高さ86 mm)入れたものを使用した。Table 1は250 mlポリエチレン製広口びんに、種々の重量のKClを入れたときの⁴⁰Kの放射能の測定値を示す。KCl中に含まれる⁴⁰Kの放射能の計算値はカリウム中の⁴⁰Kの天然存在比を0.0119%として算出した。測定値と計算値の比をもって計数効率の補正值とした。この結果、KClの重量が増加するにつれて計数効率の補正值は小さくなり、KClが255.6 gの容積線源に対する補正值は30.8%となった²⁾。

*1 スメクタイトを含む。

*2 10Å鉍物と14Å鉍物の混合層粘土を含む。

Table 1. Correction factor of the counting efficiency for volume source

Weight of KCl reagent (g)	50.5	97.8	146.8	197.7	255.6
Calculated K-40* ¹ in the reagent (μCi)	2.20×10^{-2}	4.26×10^{-2}	6.40×10^{-2}	8.62×10^{-2}	11.14×10^{-2}
Observed K-40* ² in the reagent (μCi)	1.55×10^{-2}	2.32×10^{-2}	2.77×10^{-2}	3.08×10^{-2}	3.43×10^{-2}
Correction factor of efficiency (%)	70.5	54.5	43.3	35.7	30.8

*¹ Calculated K-40 activity was estimated from weight of reagent, assuming the natural abundance of K-40 to be 0.0119%.

*² Observed K-40 activity was estimated from the measured net counts, calibrating the counting efficiency by standard point sources and analysing them by GAMMA-II program.

⁴⁰K 以外の放射性核種から放射される γ 線に対する計数効率の補正については、適当な標準容積線源が使用できなかったため、補正値を求めることができなかった。したがって、⁴⁰K 以外の放射性核種の解析に当っては、参考までに計数効率の補正値として30.8%を用いた。

γ 線の測定にさいしては検出器と試料をともに鉛遮蔽体の中に格納した。この鉛遮蔽体は ⁶⁰Co の γ 線透過率を約 1/40 以下に減衰させる効果がある。

測定試料は標準容積線源と同じ容器に、高さ 86 mm まで入れ、ゲルマニウム半導体検出器の上に置いて、放射能の測定を行った。

3. カリウムの化学分析

微粉末試料 250 mg を白金製蒸発皿にとり、少量の水で湿したのち、濃硫酸 1 ml を加えた。石英砂を敷いたホットプレート上に移し、48%フッ化水素液約 5 ml を加え、100~200°C で珪酸塩鉱物を分解した。フッ化水素の揮散がほとんどなくなってから、再びフッ化水素約 5 ml を加え、くり返した。最後に砂皿上で硫酸ガスの白煙が生じるまで加熱した。冷却後、温水約 50 ml で 100 ml のビーカーに移し、濃硫酸 2~3 ml を加え、ホットプレート上で残渣を完全に溶解させた。分解液を 100 ml のメスフラスコに移し、冷却後、水で 100 ml に希釈した。この分解原液を適当に希釈し、日立製170-10型原子吸光度計を用いて、766.5 nm で溶存カリウムを定量した。

4. 金、銀の分析

金、銀の分析は三井串木野鉾山株式会社串木野鉾業所分析室に依頼し、乾式試金法によって行った。すなわち、粉末試料と溶剤を混合して加熱溶解し、さらに灰吹して得た金銀合金に硝酸を加えて加熱し、傾斜洗

浄して残った金を秤量し、銀は減量分として求めた。

実験結果および考察

1. γ 線エネルギースペクトル

金銀鉍石粉末の天然放射性核種の γ 線エネルギースペクトルの 1 例を Fig. 1 に示す。これは比較的金銀の含有量が多く、かつ ⁴⁰K の放射能も高い試料 (No. 3) について測定したものである。Fig. 2 は ⁴⁰K の γ 線、1461 KeV の付近を拡大したものである。検出器は鉛で遮蔽してあるので、1461 KeV 付近のバックグラウンドを 5.5×10^{-3} cps に押えることができ、⁴⁰K の放射能を精度よく測定することができた。

2. 放射性核種の放射能

串木野金銀鉍石22個の試料について行った天然放射性核種の分析結果を Table 2 に示す。最も多量に検出された放射性核種は ⁴⁰K であった。その放射能は約 30~数 pCi/g と広い範囲に分散した。

その他の放射性核種として ²³²Th, ²²⁸Th, ²²⁶Ra, ²³⁵U が検出された。これらの放射性核種の放射能はバックグラウンドを差引くと、きわめて弱いので、Table 2 の数値は参考程度のものである。

一般に放射性核種の含有量 (ppm) はその核種の半減期と実測した放射能から計算できる。⁴⁰K の放射能の実測値から、試料中の ⁴⁰K の濃度を求めると、Table 3 に示すような値が得られた。また、⁴⁰K の天然存在比を0.0119%として、金銀鉍石中に含まれるカリウムの総量を求め、その値から、K₂O の含有量を計算した。K₂O の含有量は Table 3 に示したように、4 wt%以上のものもあった。

3. K₂O の含有量

フッ化水素分解法で測定した K₂O の含有量を

Table 3 の 5 列目に示した。この値と ^{40}K の放射能から算出した K_2O の含有量の相関関係を調べた。いくぶんバラツキが見られるが、相関係数は0.98であった。これは強い直線相関を示し、今回の試料では、 ^{40}K の存在比は一定であることが確かめられた。

4. 金、銀の含有量

Table 4 は試料中の金、銀含有量である。銀黒と呼ばれる黒色の縞や斑点を含む鉱石、オシロイと呼ばれる白色粘土鉱物を含む鉱石、また粘土質の鉱石は金、銀含有量が高い傾向がある。一方、白色塊状石英は金

銀に乏しい。変質安山岩や断層粘土も、金銀をほとんど含んでいない。

5. ^{40}K の放射能と金銀含有量の相関関係

串木野金銀鉱石中の ^{40}K の放射能と金銀含有量の相関関係を調べた。

両対数グラフの縦軸に金または銀の含有量、横軸に ^{40}K の放射能をとり、相関図を描いた。22個の試料全部のデータを用いると、よい相関は得られなかったもので、通常の鉱石とは性質の異なる鉱石、および鉱石でない試料のデータを除いて、銀黒あるいはオシロイと

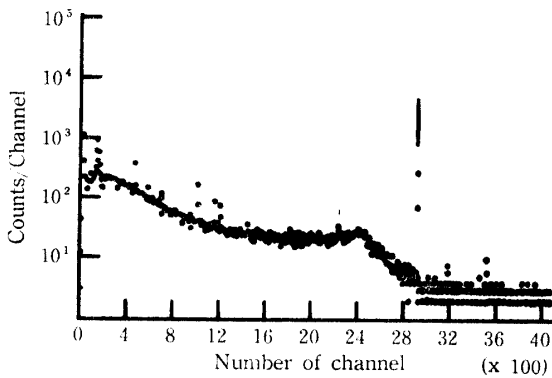


Fig. 1. Gamma spectrum for sample 3.

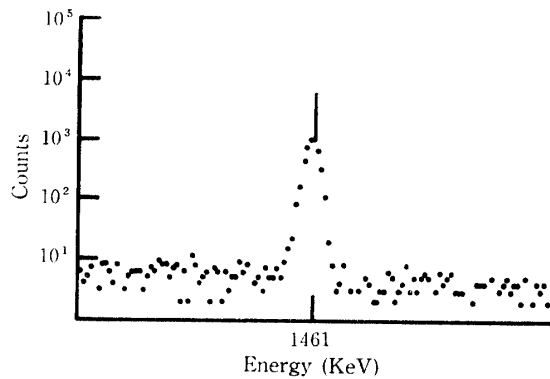


Fig. 2. Peak shape of ^{40}K gamma ray for sample 3.

Table 2. Contents of natural radio active nuclides in gold-silver ores

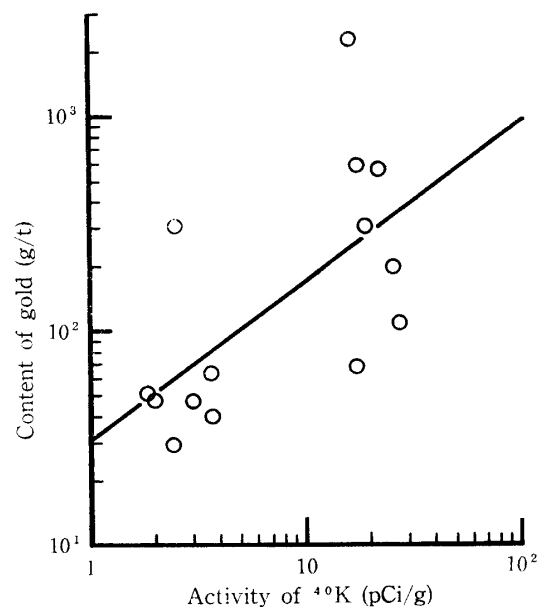
No.	Activity (pCi/g)				
	K-40	Thorium family		Uranium-radium family	Actinium family
		Th-232	Th-228	Ra-226	U-235
1	3.77	—	—	0.034	—
2	22.0	—	—	—	—
3	19.1	0.12	0.017	0.12	0.025
4	2.00	0.12	0.006	0.12	0.025
5	1.87	0.11	0.008	0.040	0.024
6	3.69	0.11	0.009	0.005	0.024
7	17.3	0.12	0.013	0.028	0.026
8	25.8	—	0.032	0.076	—
9	2.50	—	—	0.025	—
10	2.41	—	—	—	—
11	17.3	—	—	—	—
12	16.4	—	—	0.029	—
13	2.99	0.13	0.013	0.13	0.027
14	27.6	0.17	0.015	0.039	0.035
15	0.336	—	—	—	—
16	16.7	—	—	0.058	—
17	1.47	0.11	0.013	0.024	0.022
18	26.0	0.15	0.045	0.15	0.031
19	18.2	0.12	0.086	0.28	0.025
20	16.2	0.39	0.12	0.29	0.033
21	20.8	0.49	0.10	0.39	0.031
22	28.7	0.39	0.13	0.37	0.034

Table 3. Determination of potassium in gold-silver ores

No.	K-40 activity (pCi/g)	Content of K-40 (ppm)	Content of K ₂ O (wt%)	
			from K-40 activity	by chemical analysis
1	3.77	0.539	0.546	0.705
2	22.0	3.14	3.18	3.50
3	19.1	2.73	2.76	4.02
4	2.00	0.287	0.291	0.591
5	1.87	0.268	0.271	0.410
6	3.69	0.528	0.535	0.639
7	17.3	2.47	2.50	2.93
8	25.8	3.70	3.75	4.04
9	2.50	0.358	0.364	0.506
10	2.41	0.345	0.349	0.512
11	17.3	2.47	2.50	3.65
12	16.4	2.35	2.38	2.87
13	2.99	0.428	0.433	0.524
14	27.6	3.95	4.00	4.10
15	0.34	0.048	0.049	0.440
16	16.7	2.38	2.41	3.52
17	1.47	0.210	0.213	0.344
18	26.0	3.73	3.78	4.10
19	18.2	2.60	2.63	2.96
20	16.3	2.33	2.36	2.80
21	20.8	2.98	3.02	3.28
22	28.7	4.10	4.15	4.12

Table 4. Contents of gold and silver in gold-silver ores

No.	Content (g/t)	
	Au	Ag
1	39.7	617.5
2	563.2	6242.7
3	307.9	2769.0
4	47.0	437.7
5	50.4	1418.2
6	63.1	394.1
7	68.7	756.1
8	198.1	3217.1
9	303.1	2363.3
10	29.1	1000.6
11	595.9	5285.3
12	2304.2	10504.4
13	46.8	475.9
14	107.7	892.0
15	225.2	3761.2
16	3.2	126.7
17	1.1	34.6
18	2.1	12.5
19	0.5	4.2
20	1.1	11.5
21	0.3	3.5
22	0.5	9.2

Fig. 3. Relation between activity of ⁴⁰K and content of gold in gold-silver ores.

呼ばれる通常の金鉱石 (No. 1~No. 14) の14種について相関図を描いたものが Fig. 3 および Fig. 4 である。

$$x = \ln(^{40}\text{K の放射能 "pCi/g"})$$

$$y = \ln(\text{金または銀含有量 "g/t"})$$

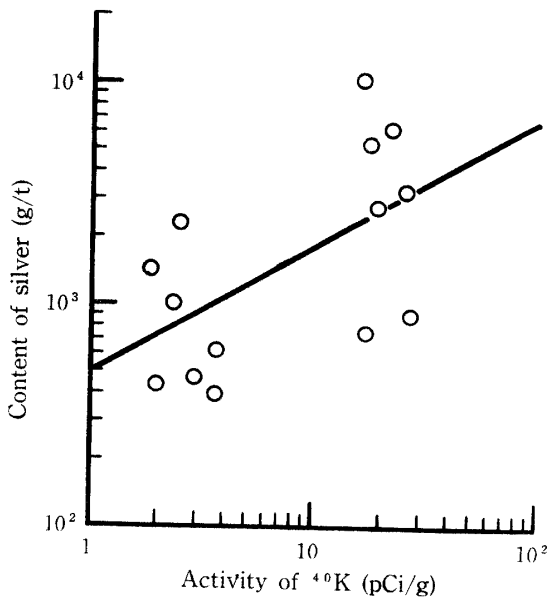


Fig. 4. Relation between activity of ^{40}K and content of silver in gold-silver ores.

とにおいて、回帰分析

$$y = b_0 + b_1 x$$

を行うと、回帰係数および相関係数は次のようになった。

	b_0	b_1	相関係数
金	3.44	0.745	0.62
銀	6.19	0.567	0.57

この結果は、金銀の含有量と ^{40}K の放射能の間に相関があることを示している。この2つの量（含有量 A “g/t” と放射能 K “pCi/g”）について、先の回帰分析から、次のような実験式を得た。

$$\text{金} \quad A = 31.1 K^{0.745}$$

$$\text{銀} \quad A = 488 K^{0.567}$$

この結果、串木野金銀鉱石中の金銀含有量と ^{40}K の

放射能強度の間には、変質安山岩、粘土質鉱石、白色塊状石英および断層粘土を除いた14個の試料については、よい相関関係が得られた。

前述のように、今回の測定方法による ^{40}K と化学分析による K_2O との間に直線相関があること、および、その ^{40}K と金銀含有量との間にもよい相関があることが確かめられたので、形状一定の試料が得られるボーリングコアの場合には、この方法による ^{40}K の測定が、カリウムを主成分とする鉱物や金銀の含有量を推定するのに役立つものと考えられる。

要 約

串木野鉱山の金銀鉱石中の ^{40}K の分析をゲルマニウム半導体検出器と多重波高分析装置を用いて行った。また ^{40}K の放射能と化学分析から求めた K_2O の含有量と比較し、よい比例関係が得られた。

一方、これらの鉱石中の金銀含有量は乾式法で分析した。一部の試料を除いて、金銀鉱石中の ^{40}K の放射能 (pCi/g) と金および銀の含有量 (g/t) との間の相関関係を求めると、相関係数は金について0.62、銀について0.57が得られた。

謝辞 金銀の分析について御協力いただいた三井串木野鉱山株式会社串木野鉱業所分析室の関係者に感謝します。

文 献

- 1) 岡野皓文・鎌田政明・西山安夫・坂元隼雄：桜島火山灰中の ^{40}K の分析. *Radioisotopes*, **30**, No. 11, 599-601 (1981)
- 2) 岡野皓文・西原典則・堀口 毅・西山安夫：カリを含む肥料中の K-40 の分析. *鹿大農学術報告*, **No. 32**, 189-193 (1982)
- 3) 金属鉱業事業団：昭和53年度広域調査報告書，北薩・串木野地域. 資源エネルギー庁，1-92 (1979)

Summary

Remarking on gamma emitters, and making use of the pure germanium detector and the multi-channel pulse-height-analyzer, analysis of K-40 in gold-silver ores collected from the Kushikino mine was carried out. The radioactivity of K-40 obtained by this method was compared with the content of K_2O measured by the chemical method, and a good linear relationship between them was observed.

On the other hand, contents of gold and silver in these ores were analyzed by the dry process. The correlations between the radioactivity of K-40 (pCi/g) and the contents of gold and silver (g/t) in these ores, except several ores of unusual type, were analyzed and the correlation coefficients for gold and silver were obtained to be 0.62 and 0.57, respectively.