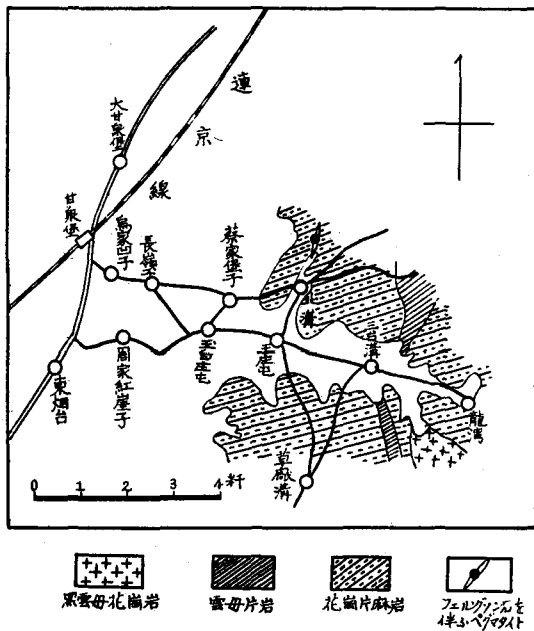


含稀元素礦物の研究 (其の七)¹⁾

滿洲國海城縣白石寨村玉白莊屯北溝産 フェルグソン石

(昭和十八年四月五日受領)

田久保 實太郎
湊 種 雄

滿洲國海城縣白石寨村玉白莊屯北溝から小溪河に沿ひ東北に往くこと約500米にて、小溪河の盡くる所にペグマタイト脈の露頭あり。方向はN 30° Eにて幅は最大約8米あり。嘗て長石を目的として採掘せられたのであるが現在は全く中止し其の採掘跡は高さ3米の崖をなす。附近は一帶花崗片麻岩から成り其れを貫くペグマタイト岩脈は大小到處に其の露頭を示し何れも

嘗て長石或は石英の採取のために稼行せられた跡である。

フェルグソン石を随伴するペグマタイトは主として桃紅色の微斜長石、石英及雲母から成り中にも微斜長石は其の大部分の量を占め石英及雲母は極めて少い。中には長石及石英より成る微密な文象構造を示す部分も見受けらる。本礦物は常に長石中に存在し其の周縁は又殆ど常に濃紅色の暈影が存するからそれによつて容易に其の所在を發見することが出来る。

フェルグソン石は普通徑1榎、長さ數榎の柱狀の結晶をなせども結晶面は極めて粗雜で如何なる種類の結晶面なるか判定困難である。本礦物の表面は長石の分解による粘土及フェルグソン石の分解果成物と思惟せらる黄色の皮殻を以て蔽はれてゐるが新鮮な破

面は褐黒色で強い玻璃光澤を示し劈開なく介殻狀斷口を示す。硬度は 5.5 であつて比重
 燻法によつて測定した比重は

$$\text{比重} \left(\begin{matrix} 32^\circ \\ 4^\circ \end{matrix} \right) = 5.029$$

である。薄片を顯微鏡にて檢したるに色は褐黄色で大部分は等方性で異方性の部分は極
 めて少部分である。異方性の部分の干涉圈の觀察から一軸性負の結晶に屬することが判
 明した。

化 學 分 析

試料を粗粒に碎きて表面に附着する長石分解物の粘土及フェルグソン石自身の分解果
 成物と思惟せらる黄色の皮殻物を除去した。又鑛物内に存する微細な長石の脈の部分は

分 析 方 法

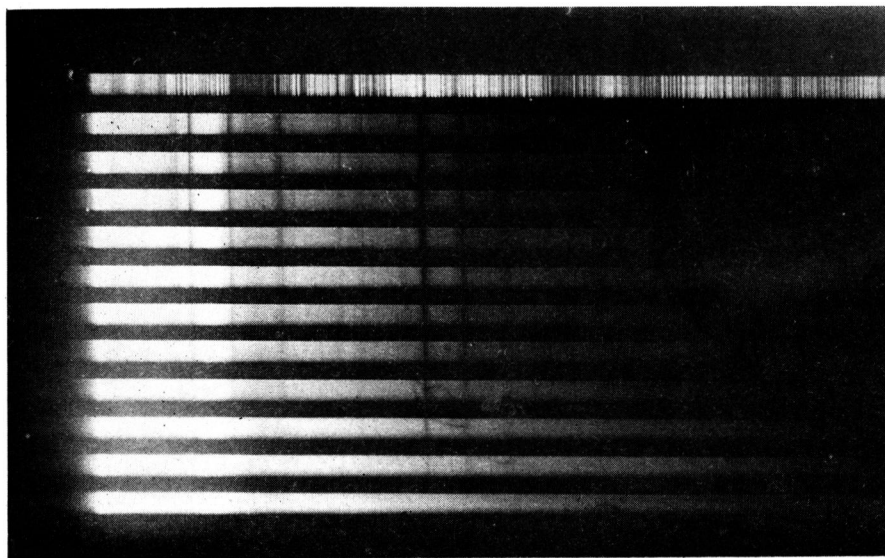
細末試料 0.6568 瓦を秤量し白金坩堝中にて重硫酸ナトリウムと共に熔融す。融成物は水にて抽出し抽出液は亞硫酸瓦斯を通じつゝ煮沸し一晝夜放置して濾過す。			
沈澱 1. 黄色硫化アンモニウム液にて繰返し温浸して濾過す。		濾液 1. 硫化水素を通じて白金の硫化物沈澱を濾別す。後煮沸して硫化水素を驅逐し臭素水を加へて熱し鹽化アンモニウム及アンモニアを加へて煮沸濾過す。	
沈澱 2. 稀硫酸及過酸化水素液にて温浸濾過す。		濾液 2. 鹽酸にし酸性となし生成したる SnS ₂ を濾別灼燒して秤量す。SnO ₂	
沈澱 3. 醋酸アンモニウム液にて温浸濾別す。		濾液 3. 比色法にて TiO ₂ を定量す。後亞硫酸瓦斯を通じて煮沸し後アンモニアを加へて弱酸性にして煮沸す。TiO ₂	
沈澱 4. 灼燒して秤量したる後硫酸及弗酸を加へて蒸發乾涸し灼熱して秤量す。重量減により SiO ₂ を定量す。尙殘渣は重硫酸ナトリウムと共に熔融し水に抽出しアンモニアにてアルカリ性とし沈澱は鹽酸に溶解して濾液 1 に加ふ。SiO ₂		濾液 4. 硫化水素を通じて生じた PbS 沈澱を硝酸及硫酸に處理し PbSO ₄ として秤量す。PbSO ₄ (PbO)	
沈澱 5. 灼燒秤量す。Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅		濾液 5. アンモニアにてアルカリ性となし沈澱を生じたらば鹽酸に溶解して濾液 1 に加ふ。	
沈澱 6. 稀鹽酸にて溶解しアンモニアを加へて殆ど中和したる後飽和醋酸を加へ長く温む。一晝夜放置して濾過す。		濾液 6. 硫化水素を通じて MnS を沈澱せしめて濾過す	
沈澱 8. 灼熱秤量して全稀土及 ThO ₂ の和として定量す。後硝酸に溶解し溶液は蒸發乾涸して殘渣は硝酸アンモニウムにて抽出し過酸化水素水を加へて温め濾過す。		濾液 7. 普通の方法にて CaO 及 MgO を定量す。CaO, MgO, Fe ₂ O ₇ (MgO)	
沈澱 9. 灼燒して ThO ₂ として秤量す		濾液 8. 硝酸及硫酸を加へて硫酸の白煙の生ずる迄濃縮加熱し醋酸を分解す。後炭酸アンモニウムを加へてアルカリ性となし更に硫化アンモニウムを加へて熱す。	
濾液 9. 臭素酸加里法にてセリウムを分離定量し硫酸加里法にてセリウム族稀土及イットリウム族稀土 CeO ₂ , (Ce ₂ O ₃), Ce 族稀土 Y 族稀土		沈澱 10. 硝酸に溶解し水酸化ナトリウムを加へてアルカリ性となす。	
沈澱 11. 灼燒秤量す。Fe ₂ O ₃		濾液 10. 鹽酸を加へて煮沸し炭酸アンモニウム及硫化アンモニウムを分離しアンモニアを加へてアルカリ性となす。沈澱は濾別灼燒秤量す。U ₃ O ₈	
濾液 11. 鹽酸を加へて酸性にし更にアンモニアを加へてアルカリ性となす。沈澱は濾別灼燒秤量す。Al ₂ O ₃			

注意して除去し全く黒褐色の強い玻璃光澤を示す粒片を擴大鏡下にて選別した。斯くして選別した試料は更に細末に碎き左に示す方案によつて分析した。

水分の定量は別に細末試料 1.1144 瓦を秤量し石英管に入れ電氣爐中にて凡そ 1100°C に熱し發生瓦斯を鹽化カルシウム吸収管に導入し吸収管の重量増加によつて定量した。

別に細末試料 1.1362 瓦を白金坩堝中に秤量し弗化水素酸にて温浸を繰返し完全に分解した後に濃縮し水に稀釋して濾別した。沈澱から鉛、トリウム及全稀土元素を分離した殘液中からウランを定量しそれを UO_2 とした。又弗化水素酸分解の濾液中から弗化水素を完全に驅逐した後に鹽化アンモニウム及アンモニア處理によつて生じた沈澱中からニオブ、タンタル及チタンを分離し其の殘液に就てウランを定量しそれを UO_3 とした。其の結果は $UO_2=3.93\%$ 、 $UO_3=3.49\%$ 、計 7.42% であつた。全分析結果は次の通りである。

第二圖 イットリウム族稀土類の吸收スペクトル

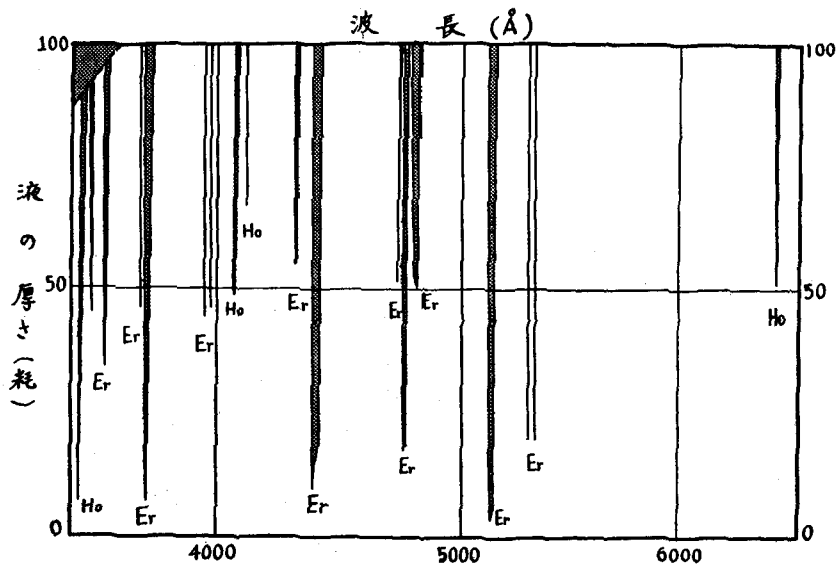


成分	%	成分	%
Ca O	1.74%	Si O ₂	0.17
Mg O	0.09	Th O ₂	1.87
Pb O	0.77	Sn O ₂	0.22
Mn O	0.05	Ta ₂ O ₅	} 47.00
Fe ₂ O ₃	1.07	Nb ₂ O ₅	
Ce ₂ O ₃	0.39		

Ce 族稀土	0.00	U ₃ O ₈	7.27
Y 族稀土	35.30	(UO ₂ =3.93)	
Al ₂ O ₃	0.00	(UO ₃ =3.49)	
Ti O ₂	1.46	H ₂ O-)	0.35
		H ₂ O+)	2.16
		計	100.06

イットリウム族稀土元素の鹽化物水溶液の吸収スペクトルを検した結果 主として Er Ho から成ることを確むることが出来た。

第三圖 同上の吸収曲線



化 學 組 成

上記の分析値から各成分のモル数を計算した。計算に當つて Ce 族稀土は La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, のセリウム族稀土に屬する各元素の原子量の平均値 144 を平均原子量と見做した。又イットリウム族稀土は次の様にして平均原子量を求めた。即イットリウム稀土の硫酸溶液を蒸發加熱乾涸して更に電氣爐中 350°C に於て長く熱し先づ無水硫酸鹽の狀態に於て秤量した次に灼熱し完全に酸化物となして秤量し斯くて無水硫酸鹽に對する酸化物の重量比

$$\frac{R_2 (SO_4)_3}{R_2 O_3} = 1.877$$

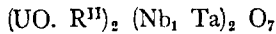
を求めてイットリウム族稀土元素の平均原子量

$$R = 113.$$

を求め之れによつてモル數を計算した。其の結果は次の通りである。

$$\begin{array}{l}
 1) \text{ R}^{\text{II}} \text{ O} \left\{ \begin{array}{l} \text{U O}_2 \dots\dots\dots 0.0146. \\ \text{Ca O} \dots\dots\dots 0.0310. \\ \text{Mg O} \dots\dots\dots 0.0022. \\ \text{Mn O} \dots\dots\dots 0.0007. \end{array} \right\} 0.0485. \\
 2) \text{ R}_2^{\text{II}} \text{ O} \left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots 0.0067. \\ \text{Ce}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots 0.0012. \\ \text{Y 族稀土} \dots\dots\dots 0.1288. \end{array} \right\} 0.1367. \\
 3) \text{ R}^{\text{IV}} \text{ O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{ThO}_2 \dots\dots\dots 0.0071. \\ (\text{UO})\text{O}_2 \dots\dots\dots 0.0125. \end{array} \right\} 0.0196. \\
 4) \left\{ \begin{array}{l} \text{Ti O}_2 \dots\dots\dots 0.0183. \\ \text{Sn O}_2 \dots\dots\dots 0.0015. \\ \text{Si O}_2 \dots\dots\dots 0.0028. \end{array} \right\} 0.0226. \\
 5) \left. \begin{array}{l} \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ \text{Ta}_2\text{O}_5 \end{array} \right\} \dots\dots\dots 0.1768.
 \end{array}$$

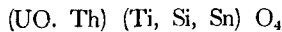
茲に二價の元素 R^{II} 及四價のウランを



の化合状態に存すとせばそれを構成する成分のモル數は次の値となるべきである。

$$(\text{UO, R}^{\text{II}}) \text{ O} = 0.0485 \quad (\text{Nb, Ta})_2 \text{ O}_5 = 0.0243$$

又四價の元素 R^{IV} 及六價のウランを

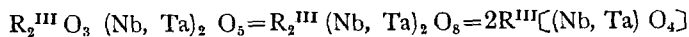


の化合状態を想定せば其の成分 (UO, Th) O₂ 及 (Ti, Si, Sn) O₂ のモル數は相等しき筈なるも計算結果は稍々異なる。

以上の化合物に恰當する成分を除去した本鑛物主要成分 R₂^{III} O₃ 及 (Nb, Ta)₂ O₅ のモル數は次の値となつた。

$$\begin{aligned}
 \text{R}_2^{\text{III}} \text{ O}_3 : (\text{Nb, Ta})_2 \text{ O}_5 &= 0.1367 : 0.1525 \\
 &= 1 : 1.12 \\
 &\doteq 1 : 1
 \end{aligned}$$

従つて本鑛物の化學組成は



即フェルグソン石の化學組成とし考へられ來つた稀土元素の正ニオブタンタル酸鹽であることが判明した。

鑛物の年齢

上記の分析値 $U_3O_8 = 7.27\%$, $PbO = 0.77\%$, $ThO_2 = 1.87\%$ から U, Pb 及 Th の量を計算すれば

$$U = 6.17\% \quad Pb = 0.71 \quad Th = 1.64\%$$

の値となる今定量せる鉛がウラン鉛及トリウム鉛からのみ成ると假定し A. Holmes 及 B. W. Lawson の式

$$\text{鑛物年齢} = \frac{Pb}{U + 0.38Th} \times 7400 \times 10^6 \text{年}$$

を用ひて計算すれば

$$\text{本鑛物の年齢} = 770 \times 10^6 \text{年} \quad \text{となる。}$$

著者は嘗て本地域の東南直距離凡そ4軒の白石碁村三臺溝産のEuxeniteの分析値²⁾から決定した同鑛物の年齢 121×10^6 年に比すと遙に大である。

本研究の費用は日本學術振興會の援助に仰いだものである。又産地の調査に際しては滿洲鑛業開發株式會社資源調査所長佐藤戈止氏の一方ならぬ御支援を仰いだもので茲に深甚な感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 田久保實太郎 含稀元素鑛物の研究 (其の一) 日本化學會誌 55巻(昭和9年) 192頁
- 田久保實太郎 含稀元素鑛物の研究 (其の二) 日本化學會誌 56巻(昭和10年) 1523頁
- 田久保實太郎 含稀元素鑛物の研究 (其の三) 日本化學會誌 59巻(昭和13年) 1121頁
- 田久保實太郎 含稀元素鑛物の研究 (其の四) 日本化學會誌 60巻(昭和14年) 373頁
- 田久保實太郎 含稀元素鑛物の研究 (其の五) 日本化學會誌 60巻(昭和14年) 575頁
- 田久保實太郎 含稀元素鑛物の研究 (其の六) 日本化學會誌 62巻(昭和16年) 730頁
- 2) 田久保實太郎 含稀元素鑛物の研究 (其の四) 前出