

含稀元素鑛物の研究 (其の八)

滋賀縣栗太郡下田上村産イツトロタンタル石

(昭和18年8月10日受領)

田久保 實太郎

大 矢 券 一

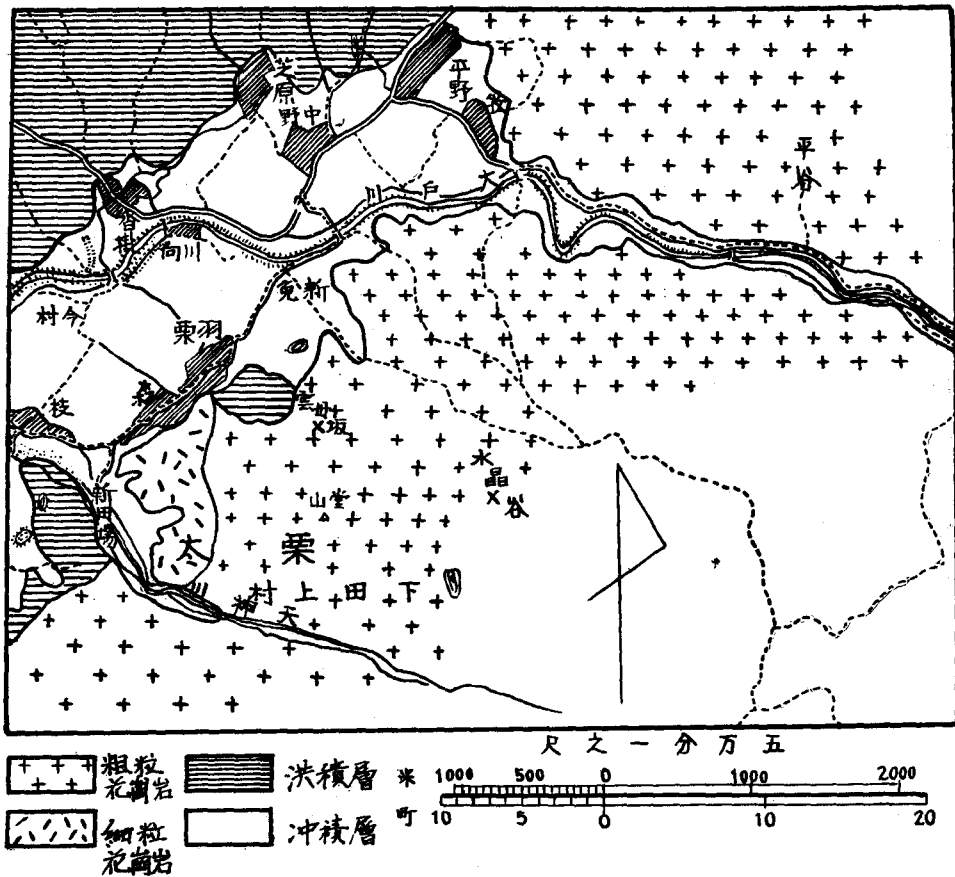
緒 言

イツトロタンタル石は其れの化學成分によつて1802年 A. G. Ekeberg によつて初めて提唱せられた名稱である。本鑛物は外見よくフェルグソン石, サマルスキー石等に類似してゐるために其れが明かな結晶形を示さない試料に就ては何れに屬するかの判定は單なる外見上の觀察では不可能である。殊にサマルスキー石とは結晶形も亦殆ど同一なので假に結晶形の明かな試料でも兩者の區別は結局精密な化學分析に俟たなければならぬことになる。このことは獨りイツトロタンタル石, フェルグソン石, サマルスキー石に就て限つたことでなく殊に稀土元素を含むニオブタンタル酸鹽を主成分とする含稀元素鑛物の一般に就ても同様であることは凡そ何人も經驗する所である。従つて古來の報告中に見る其等の鑛物名稱は極めて曖昧で今日の命名基準から考へれば全く信を置けないものが尠くない。J. J. Berzelius は1815年瑞典 Ytterby 産のイツトロタンタル石に就て黒色, 黄色, 淡色等色を異にする種類のあることを報告したのであるが其後 A. E. Nordenskiöld, C. F. Rammelsberg の研究によつて J. J. Berzelius の謂ふ黄色及淡色イツトロタンタル石はフェルグソン石と同定せらるべきものであることを明にした。J. Schilling の1904年の著書 "Das Vorkommen der „ seltenen Erden " im Mineralreiche 中にもイツトロタンタル石とフェルグソン石とは明確に區別してゐない。殊に結晶形を同じくするイツトロタンタル石とサマルスキー石との區別は更に曖昧である。A. E. Nordenskiöld 及 W. C. Brögger はイツトロタンタル石の結晶形を研究し面角の測定から其れの軸率を計算したのであるが其の値はサマルスキー石と相一致すと考へ得られるのであつて結局兩者の區別は W. C. Brögger によれば成分に於てタンタルに比してニオブの多いものをサマルスキー石と呼び反對にニオブに比してタンタルの多いものをイツトロタンタル石と呼ぶべき結論を述べてゐる。本産地のイツトロタンタル石は以前からサマルスキー石として知られたものであるが著者の一人(大矢)の化學分析の結果を W. C. Brögger の命名基準に則すればイツトロタンタル石と稱せられるもので茲に同名稱を用

ひて本報告を公にする次第である。

産 地 産 状

本鑛物は田上山山塊を作る黒雲母花崗岩中のペグマタイト脈中に産しこれまでサマルスキー石として報告されたものである。著者によつて採集された場所は二箇所で其の一は滋賀縣栗太郡下田上村新免の東南約2 軒を距る所謂水晶谷と呼ばれる所である。新免の部落から大戸川に合流する小溪河に沿ふて登ると右方に當つて河面から凡そ60米の高位にペグマタイトの露頭を望見することが出来る所である。

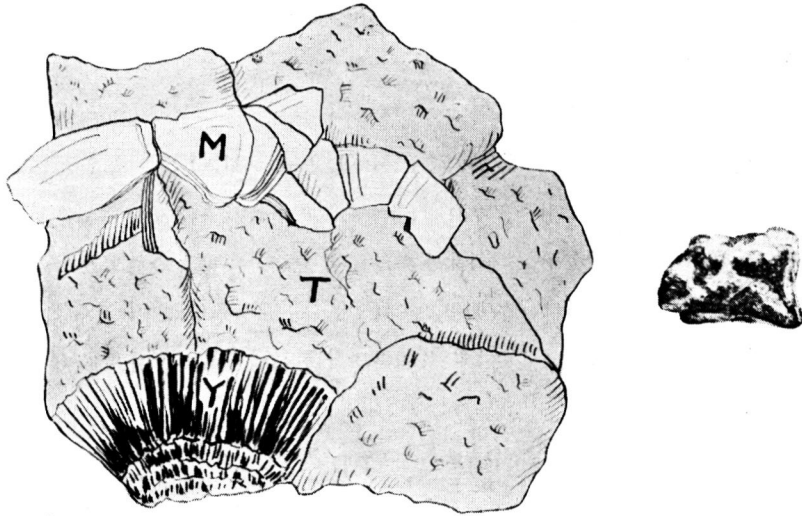


其の二は同村羽栗の東南約1 軒を隔つ丘陵上にあつて嘗て長石採取を目的として開掘された所である。通常徑 2mm 以下の針狀の結晶が多數放射狀の聚合體をなし風化した黄玉の表面に附着し或は長石中に變種ジルコンと共に存在するが時には石英中に小粒をなして含まれてゐることがある。その存在する周圍は常に桃赤色の暈影をなしてゐる。

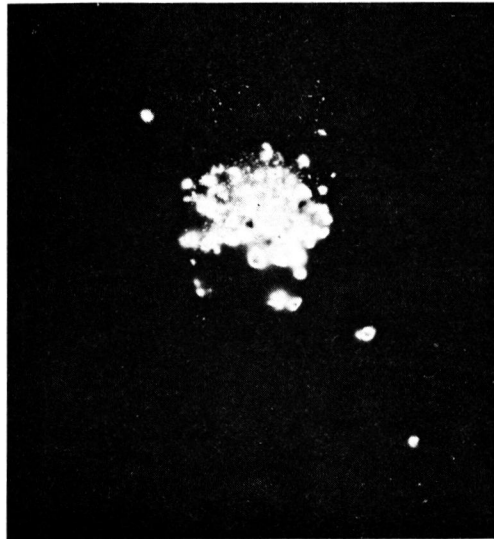
色は漆黒色で劈開は明かでなく貝殻状断口を示す硬度は長石より稍々低く 5.5~6 比重は比重鑿法で測定した値は次の通りである。

$$\text{比重} \left(\begin{matrix} 24.1^\circ \\ 4^\circ \end{matrix} \right) = 5.774$$

放射能強く感光寫眞を撮つたものは第三圖に示す通りである。



第二圖 a M 白雲母
 T 黄 玉
 Y イットロタンタル石



化 學 分 析

本鑛物を伴ふ岩片を適當の大きさに碎き擴大鏡下に於て長石, 石英, 黃玉, 白雲母等の隨伴鑛物を分離し試料 0.8621g を得た。試料は重硫酸加里と熔融し融成物を水にて抽出し亞硫酸瓦斯を通じて煮沸し沈澱を濾別す。沈澱から SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 を定量した。 Nb_2O_5 及 Ta_2O_5 の分離定量は Marignac 法によつた。濾液からは硫化水素瓦斯を通じて硫化物沈澱を分離し後硫化水素瓦斯を驅逐し臭素水で酸化した後に鹽化アンモニウム及アンモニアを加へてトリウム, 全稀土元素, 鐵, アルミニウムを水酸化物として沈澱せしむ。沈澱は濾別し濾液から, MnO , CaO , MgO を定量した。沈澱は稀鹽酸に溶解しアンモニアにて中和した後蓆酸にてトリウム及全稀土の和を定量した。これから更にトリウムの分離定量は過酸化水素法にセリウムは臭素酸加里法に及セリウム族稀土イツトリウム族の分離は硫酸加里法に據つた。分析の結果は次に示す通りである。茲に参考の爲めに南諾威 Berg 産のもの及印度セイロン産のものゝ分析値をも併せて掲げた。

成 分	下田上村産	南 諾 威 Berg 産	印 度 セ イ ロ ン 産
CaO	0.08	1.28	1.89
MgO	0.13	0.15	—
FeO	5.81	7.48	3.41
PbO	—	—	—
MnO	3.89	1.85	0.21
BeO	—	0.35	—
UO ₂	4.11	3.85	6.06
Ce ₂ O ₃	1.34	0.42	} 3.72
Ce族稀土	0.90	1.71	
Y族稀土	18.61	16.06	17.85
Al ₂ O ₃	2.18	—	—
SiO ₂	1.24	0.96	—
SnO ₂	0.44	1.20	痕跡
TiO ₂	0.36	1.67	—
ZrO ₂	—	0.57	—
ThO ₂	2.45	0.67	1.52
Nb ₂ O ₅	14.25	20.38	14.96
Ta ₂ O ₅	40.40	39.58	49.58
WO ₃	—	0.66	—
Na ₂ O	—	0.57	—
K ₂ O	—	痕跡	—

H ₂ O ⁺)	—	—	—
H ₂ O ⁻)	0.19	0.51	0.12
計	96.38	99.87	99.41

試料不足及分析操作の失敗の爲めに水分及其他の成分の分析は行はなかつた。尙 Y 族稀土及 Ce 族稀土の分光分析を行つた結果次の元素の存在が認められた。

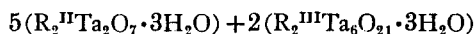
Ce 族稀土 Ce, Nd, Sm.

Y 族稀土 Y, Gd, Dy, Yb.

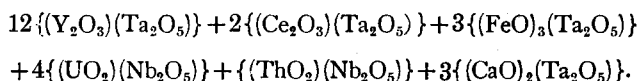
以上の分析値は柴田雄次木村健二郎兩博士¹⁾の福島縣石川郡石川町産のサマルスキー石の分析値は大體類似すれども Nb₂O₅ に比して Ta₂O₅ の含量多きこと及 UO₂ の含量の著小なることが特に顯著のことである。尙サマルスキー石に比し FeO, CaO の含量が稍々小で SiO₂, Al₂O₃ の含量稍々大である。試料選別に當つては隨伴する長石石英及黄玉は注意して剥脱したのであるが本分析に於て SiO₂, Al₂O₃ 成分の大なることは尙残つたこれらの隨伴鑛物に原因するものと考へらる。

化 學 組 成

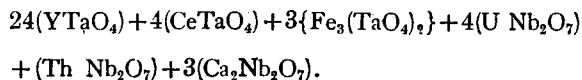
イツトロタンタル石の化學成分に於ては Nb₂O₅ に比し Ta₂O₅ の含量の大なることが特徴で其れの化學組成を示す化學式はサマルスキー石のそれと同一型であると考へられてゐる。Rammelsberg²⁾は Ytterby 産のイツトロタンタル石の分析から其の化學式は次の様なものであると述べた。



W. C. Brögger³⁾は南諾威産のイツトロタンタル石の分析値から二價元素 R^{II}, 三價元素 R^{III}, 四價元素 R^{IV} は何れもピロタンタルニオブ酸 H₄(Ta, Nb)₂O₇ の鹽即ち R₂^{II}(Ta, Nb)₂O₇, R₄^{III}{(Ta, Nb)₂O₇}₃ 及び R^{IV}(Ta, Nb)₂O₇ として存在すると考へた。G. Tschernik⁴⁾は印度セイロン島産のイツトロタンタル石を分析して其の化學成分は次の化學式に相當することを述べた。



上記の式によれば稀土元素及鐵は正タンタル酸鹽として、ウラン, トリウム及カルシウムはピロタンタル酸鹽として存在することを示すもので又次の如く書直すことが出来る。



今本礦物の化學組成を考へるために前記の分析値から各成分の分子數を計算した。其の結果は次の通りである。但し著しく過大値を示す Al_2O_3 の分析値は之を除外した。

$\text{R}^{\text{II}}\text{O}$:	CaO	0.0014	}	0.1555
	MgO	0.0032		
	FeO	0.0809		
	MnO	0.0548		
	$(\text{UO})\text{O}$	0.0152		
$\text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3$:	Ce_2O_3	0.0041	}	0.0574
	Ce 族稀土	0.0027		
	Y 族稀土	0.0506		
$\text{R}^{\text{IV}}\text{O}_2$:	ThO_2	0.0093	}	0.0280
	SiO_2	0.0206		
	TiO_2	0.0045		
	SnO_2	0.0029		
Nb_2O_5		0.0536	}	0.1451
T_2aO_5		0.0915		

W .C. Brögger の考への様二價元素は $\text{R}_3^{\text{II}}(\text{Si}, \text{Ti}, \text{Sn})_2\text{O}_7$ 及び $\text{R}_2^{\text{II}}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_7$ として存在すとすれば其の分子數は次の値となる。

$$\text{R}_3^{\text{II}}(\text{Si}, \text{Ti}, \text{Sn})_2\text{O}_7 = 0.0140$$

$$\text{R}_2^{\text{II}}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_7 = 0.0568$$

又四價元素を $\text{R}^{\text{IV}}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_7$ として存在すとすれば其の分子數は ThO_2 の分子數に等しく次の値となる。

$$\text{R}^{\text{IV}}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_7 = 0.0093$$

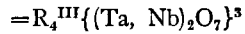
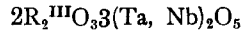
今上記の成分に相當する $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ の分子數をその全分子數から控除すれば其の殘餘は $\text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ の分子數に對して次の比となる。

$$(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5 : \text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3$$

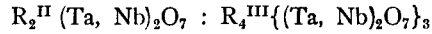
$$= 0.0790 : 0.0574$$

$$= 2.8 : 2$$

上記の $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5 : \text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ を試料中の不純物等を考慮して 3 : 2 と見做すときは三價元素に就ては次の式となる。即ち



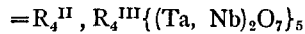
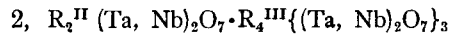
故に本礦物の主成分をなすものは二價元素及三價元素のピロタンタルニオブ酸鹽で其の分子數の割合は次の値となる。



$$= 0.0568 : 0.0287$$

$$= 2 : 1$$

従つて本礦物の化學組成は大體次の式で表されることになる。



本研究に要せし費用の一部は日本學術振興會の援助によつたもので茲に同會に對して感謝の意を表す次第である。

文 獻

- 1) 柴田雄次, 木村健二郎: 日本化學會誌 43巻301 (大正11年).
- 2) C. F. Rammelsberg: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 9, 1580 (1876).
- 3) W. C. Brögger: "Mineralien d. südnorwegischen Pegmatitgänge" 152 (1906).
- 4) G. Tschernik: N. Jahrb. f. Min. u. s. w. 1, 36 (1915).