

含稀元素礦物の研究 (其の九)

滿洲國奉天省海城縣邦石堡村下河魚溝産褐簾石

(昭和19年9月20日受領)

田久保實太郎

繁澤和夫

本礦物の産地たる滿洲國奉天省海城縣邦石堡村下河魚溝は連京線甘泉堡驛から直距離東南約8軒、又海城の東北約15軒の地點に位してゐる。この附近は廣く花崗片麻岩分布し、その中に數多のペグマタイトがレンズ狀をなして胚胎してゐる。

本礦物を隨伴するペグマタイトは恰も下河魚溝の東方約1軒の所に在つて標高約20米の小丘上に露出し主として長石、石英から成り雲母は其の量極めて少くかつて窯業原料として長石を採掘してゐた所である。隨伴礦物として褐簾石の外ユークセン石、ジルコン等の稀元素礦物を伴ふ。試料に供した褐簾石は長さ約15cm、徑約5cmの圓柱狀の巨塊で重量10kgに達し、表面は褐色の風化生成による皮殻物で厚さ凡そ5mm程度蔽はれてゐる。恐く元々巨大な柱狀の結晶體であつたものと想定されるが風化分解し今では結晶面の判定は出来ない。斯様に其の表面は風化果成物を被つてゐるが、内部の新鮮な部分と思はれるものは黒色で樹脂光澤があつて普通の褐簾石と外見上變らない。硬度5乃至6で、特に新鮮な部分のみを採取して適當の粒に碎き比重壘法に依り、比重を測定した結果は次の値を得た。

$$G\left(\begin{smallmatrix} 26^\circ \\ 4^\circ \end{smallmatrix}\right) = 3.401$$

化 學 分 析

比重壘法に用ひた試料を細粉にし0.8924gに就て次の方法で化學分析を試みた。

試料を鹽酸(1:1)で處理し、重湯煎上で蒸發分解せしむ。之に鹽酸を注加し蒸發を數回繰返し、最後に蒸發乾涸して鹽酸及水で抽出し、濾過し、殘滓は稀鹽酸で洗滌し、殘滓は灼熱秤量後弗酸及び硫酸で處理し、再び蒸發乾涸後灼熱秤量しその減量からSiO₂を定量した。此の時の殘滓は重硫酸加里で熔融し、硫酸で抽出して、試料の鹽酸處理による濾液に合せ、次の操作に供した。即ち該濾液に鹽化アンモニウム及びアンモニアを加へて鐵、アルミニウム、チタン、トリウム及び稀土類元素を水酸化物として沈澱せしめ、マンガン、カルシウム及びマグネシウムと分離す。沈澱は硝酸で溶解し、アンモニアで略々中性にしたる後蓆酸を加へトリウム及び稀土元素を蓆酸鹽として沈澱せし

めた。沈澱は濾別後灼熱して酸化物となし、硝酸に溶解して溶液を蒸發乾涸せしめ、残滓を10%硝酸アンモニウムに抽出し、トリウムを過酸化水素法に依り分離濾過し濾液からセリウムを臭素加里法に依て分離定量し、尙その残液からは硫酸加里法に依てセリウム族及びトットリウム族元素の分離定量を行つた。鹽化アンモニウム及びアンモニア沈澱の濾液からは、普通の方法で MnO , CaO , 及び MgO を分離定量し、トリウム及稀土元素の砒酸鹽沈澱の濾液は硫酸及び硝酸で砒酸を分解後、炭酸アンモニウム及び硫化アンモニウムに依り鐵、アルミニウム及チタンの水酸化物の沈澱を作りて各々を分離定量し濾液からはウランを定量した。猶チタンは比色法に依て定量した。

更に別に、試料を 0.5433 瓦採り、白金坩堝中で硫酸及び弗化水素により分解し、過マンガン酸加里溶液の滴定法に依り FeO を定量した。

猶分析に先立ち分析試料を 96°C の乾燥器中に約 2 時間放置し、その時の減量を $\text{H}_2\text{O}(-)$ とし、更に別に試料 0.4900 瓦を取り、ベンフィールド法に依り全水分を定量した。

以上の方法に依つて得た分析の結果を示せば第 1 表の通りである。猶比較の爲、滿洲國三臺溝産及び本邦産中京都市修學院産及福島縣針道産に就て報告せられた分析の結果をも併記した。

第 1 表

	I	II	III	IV
CaO	14.55	11.93	10.89	11.61
MgO	0.75	0.80	0.80	0.18
MnO	0.20	2.49	1.18	0.60
FeO	6.88	} 18.67	10.14	11.23
Fe_2O_3	9.84		2.55	4.31
Al_2O_3	17.68	17.20	17.47	14.55
Ce_2O_3	4.26	4.22	10.30	} 20.49
Ce 族	4.01	} 10.34	9.96	
Y 族	2.07		0.64	
ThO_2	4.89	3.58	1.83	1.58
SiO_2	31.49	32.35	31.86	31.36
U_3O_8	0.15	0.00	SnO_2 0.47	SnO_2 0.54 0.00
$\text{H}_2\text{O}^{+)}$	3.34	1.60	1.47	1.93
$\text{H}_2\text{O}^{-)}$	0.40	0.30	K_2O 0.08 Na_2O 0.06	0.12
合 計	100.80	100.11	100.86	99.01

I 滿洲國奉天省海城縣邦石堡村下河魚溝産

II " " " " 山城子産(田久保)

Ⅱ 京都市修學院花崗岩中副成分として存在す(田久保)

Ⅳ 福島縣安達郡針道村針道産(畑晋博士)

化學成分上の特徴

第1表中に見る様に本礦物の化學成分は從來報告せられた日本各地の褐簾石の化學成分に比較して著しい特徴が氣付かれる。即ち本礦物は稀土類元素の含有量少く、從つて又當然の結果として Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , ThO , の含有量が可成著大な數値を示すことである。先づ稀土類成分の分析値を日本各地産の分析値に比較するために表示すれば第2表の通りである。

第 2 表

産 地	滿洲國海城縣 下 河 魚 溝	滿洲國海城縣 山 城 子	京都市修學院	福 島 縣 針 道
稀土類含有量	10.34%	11.07%	20.90%	20.49%

産 地	朝鮮咸鏡北道達洞	朝鮮黃海道安岳	愛媛縣波方村	滋賀縣比良谷
稀土類含有量	21.16%	17.41%	22.97%	13.54%

第2表に見る様に本邦各地産の稀土含有量は滋賀縣比良谷産を除外して略20%内外であつて滿洲國産の 10~11% に比較して其の差著しく大である。唯本邦産中滋賀縣比良谷産のものは稍々之に近い値を示してゐる。更に $(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$, Al_2O_3 , CaO , の含有量に就て比較して見ると、稀土元素の含有量の小なる當然の結果として第3表に示される様に本礦物に於てはその値が大きい。

第 3 表

成分 \ 産地	滿洲國海城縣 下 河 魚 溝	滿洲國海城縣 山 城 子	京都市修學院	福 島 縣 針 道
$(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	16.72%	18.67%	12.69%	15.54%
Al_2O_3	17.68	17.20	17.47	14.55
CaO	14.55	11.93	10.89	11.61
計	48.95%	47.60%	41.05%	41.70%

成分 \ 産地	愛媛縣波方	滋賀縣比良谷	朝鮮咸鏡北道 達 利 洞	朝鮮黃海道安岳
$(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	15.05%	26.48%	15.48%	18.87%
Al_2O_3	15.45	15.99	15.67	16.16
CaO	8.82	9.32	10.60	10.83
計	39.32%	51.79%	41.75%	45.86%

即ち日本産のものは $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, Al_2O_3 , CaO 成分の含有量の和が凡そ 41~41% であるが、これに對し滿洲産は 47~48% の大値を示し比良谷産のものは略近的にこれに近似的。

化 學 組 成

本鑛物の化學組成を決定するために、前記の分析値から、各成分の分子比を計算した。此の際 Ce 族稀土類元素の平均原子量を Ce 族稀土 La, Pr, Ce, Nd, Sm, Eu の原子量の平均値 144 を採用し、Y 族稀土及び U_3O_8 は含有量少なく、化學組成を決定するに對しては大きな影響を及ぼさないために之れを無視した。各成分の分子比は次の通りである。

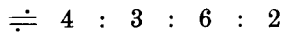
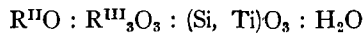
1) 二 價 元 素 $\text{R}^{\text{II}}\text{O}$:	CaO	0.2595	
	MgO	0.0186	} 0.3767
	MnO	0.0028	
	FeO	0.0358	
2) 三 價 元 素 $\text{R}^{\text{III}}\text{O}_2$:	Fe_2O_3	0.0616	
	Al_2O_3	0.0734	} 0.2598
	Ce_2O_3	0.0127	
	Ce 族稀土	0.0119	
3) 四 價 元 素 $\text{R}^{\text{IV}}\text{O}_2$:	ThO_2	0.0185	
4) 四價の酸基元素	TiO_2	0.0036	} 0.5279
	SiO_2	0.5243	
5) 含 水 量	H_2O^{+1}	0.1956	

今 ThO_2 分及 SiO_2 分の分子比は

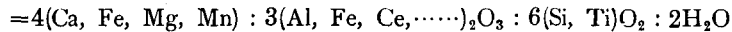
$\text{ThO}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ を示す ThSiO_4 Thorite としての存在を假定して除外した。其の外の成分即ち $\text{R}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{R}^{\text{III}}\text{O}_2$, $(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$ 及び HO_2 の分子比に就て比較すれば次の結果となる。

$$\begin{aligned}
 &\text{R}^{\text{II}}\text{O} : \text{R}^{\text{III}}\text{O}_2 : (\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} \\
 &= 0.3767 : 0.2598 : 0.5194 : 0.1956 \\
 &= 4.35 : 3 : 5.94 : 2.25
 \end{aligned}$$

茲に二價元素及水分の過大値を考慮に入れないとすれば其の比は略近的に次の値となる。

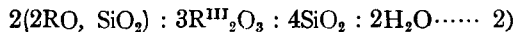
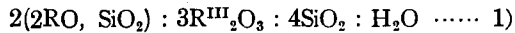


其の結果 $4R^{II}O : 3R^{III}_2O_3 : 6(Si, Ti)O_2 : 2H_2O$



本礦物は $4(Ca, Fe, Mg, Mn) : 3(Al, Fe, Ce, \dots)_2O_3 : 6(Si, Ti)O_2 : 2H_2O$ なる化學組成に恰當する結果となる。

嘗て N. Engström 氏は 15ヶ所の産地の褐簾石の分析結果から次の二式を提唱して居る。



上式は更に次の如き式に書直することが出来る。



本來褐簾石にこの二式で示す様な組成物のものが原成物として存在するか否かは疑問であつて、一般に、1)式は新鮮な褐簾石の組成を表し、2)式は H_2O が多いが、それは風化に依るものと考へられてゐた。

元來褐簾石は珪酸鹽礦物であるが、風化し易い礦物で、しばしば其の表面は黄褐色の褐鐵礦様の風化生成物の皮殻を被つてゐる。風化すれば一般の結果として、Ca, 稀土元素及び SiO_2 が減少し、 Fe_2O_3 及び H_2O を増するものであることは風化物の分析結果に照合して明かである。今本礦物の化學組成を見ると、N. Engström の 2)式に合致してゐて、且本分析試料が幾分風化を受けたものであつた事を考へ合せれば、本礦物の分析値が一般の褐簾石に比較して成分の相違する事も説明出来ると考へられる。