

原著論文

含稀元素鑛物の研究 (其の11)

京都府中郡河邊村白石産河邊石<sup>コウベイシ</sup>

田久保實太郎・鷗飼保郎・港 種雄

(1950年10月20日受理)

序言：本鑛物は京都府中郡河邊村河邊の東方 1.7km の地點で標高凡そ 160m の稜線上に露出するペグマタイトに隨伴するもので著者の 1 人田久保が昭和 24 年 10 月京都府中郡地域に廣く分布するペグマタイトに伴う稀元素鑛物を調査中發見したものである。本鑛物を伴うペグマタイトは昭和 18 年 3 月から凡そ 1 ケ年間信越化學工業株式會社によつて硝子原料用の石英を對象として採行したもので丘陵の斜面に沿い大規模の露天掘の跡がある。走向  $N40^{\circ}W$  及び  $N40^{\circ}E$  の略々直交するペグマタイトの 2 脈が存在し  $N40^{\circ}E$  走向のものが後期の噴出であることが其の露頭部に於て觀察される。ペグマタイトの主要構成鑛物は黒雲母、淡紅色のパーサイト、白色の曹長石、石英及び白雲母であるが此の他茲に問題にせんとする河邊石の外變種ジルコン・チエフキン石・褐簾石・モナズ石・ゼノタイム・チタン鐵鑛・電氣石・黄鐵鑛を隨伴している。パーサイトは淡紅色で河邊石・變種ジルコン・褐簾石・モナズ石・チエフキン石・ゼノタイムの稀元素鑛物は主としてこれと共生している。石英には



Fig. 1a

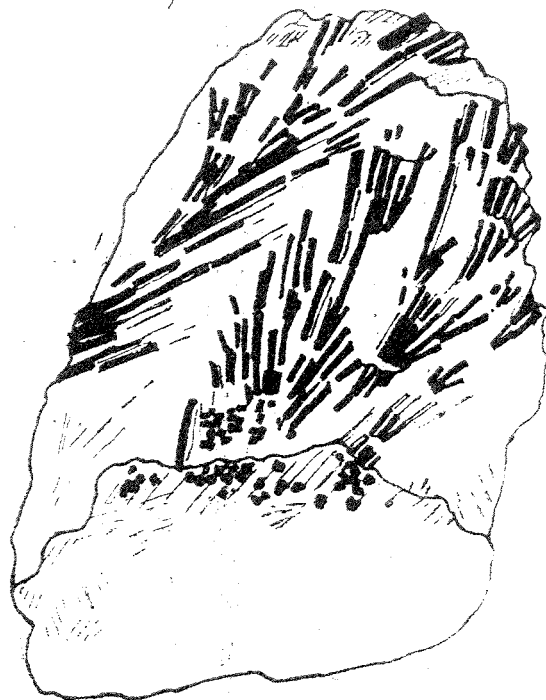


Fig. 1b

河邊石の放射狀集合體を示す

煙色石英及び白色石英があつて前者はペグマタイト岩漿の早期に晶出し屢々パーサイトと文象構造を示す。白色石英はペグマタイト岩漿固結の末期即ち熱水生成のもので塊状或は脈状を呈し硝子原料用として採行の対象になつたものである。其の周縁部には小規模に絹雲母が生成している。黄鐵鑛は専ら此の石英に伴つているが其の量少く一般に褐鐵鑛に変化しているものが多い。

**産状及び性質：**河邊石は普通パーサイトと共生することは前述の通りであるが稀に煙色石英に伴つている場合もある。径 1~2mm の柱状結晶でそれが放射状或は樹枝状の集合體をなして産し Fig. 1a 及び Fig. 1b に示す様に恰も滋賀縣栗太郡田の上山地域のペグマタイト中に随伴するイツトロタンタル石と其の産状が似ている。

柱状結晶の各個體は長さの方向に平行な凹溝が存在している。多數の柱状結晶を採つてこれを石膏の中に埋め石膏と共にこれを研磨して各の柱状結晶の斷面を擴大鏡下にて觀察したものは Fig. 2b に示す通りである。Fig. 2b の示す様に其の斷面が X 字形をなす双晶の平行連晶體であると考えられ

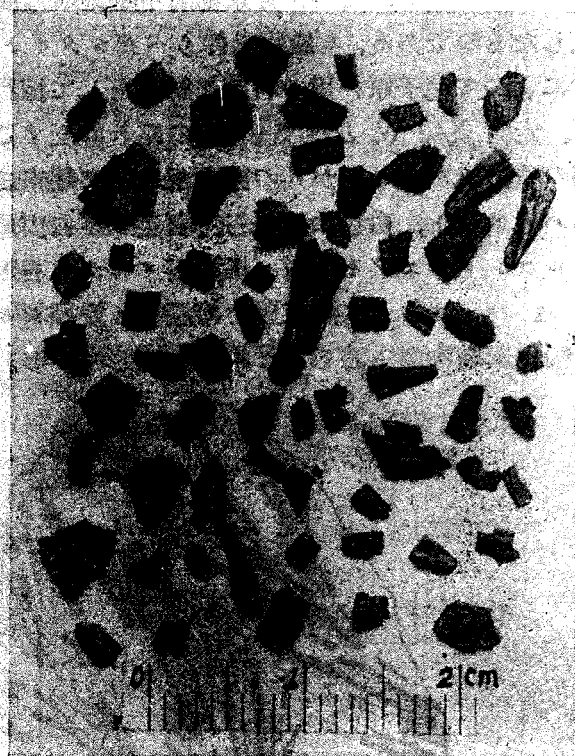


Fig. 2a

河邊石をパーサイト中から剝落したもの

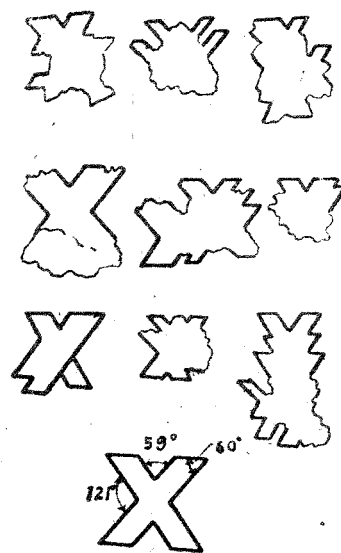


Fig. 2b

河邊石の柱状結晶の斷面

る。色は黒色で新鮮な破面はフェルグソン石・ユークセン石等の様に強い玻璃光澤を呈し質は脆い。本鑛物を包有するパーサイトは特に其の周縁部に限つて濃紅色に着色され且つ軟弱に分解されている。従つてペグマタイト中に其の所在を知ること及びパーサイト中から針の先で本鑛物のみを剝落させることも極めて容易である。このことはペグマタイト中のこの種の鑛物の産状と全く其の軌を同じくするものである。強放射線鑛物であつて鑛物の細片を乾板上に並べ約 50 時間経過後に現像した乾光寫眞は Fig. 3 に示す通りである。又初田助教により計算管によつて測定した結果 Bohemia の

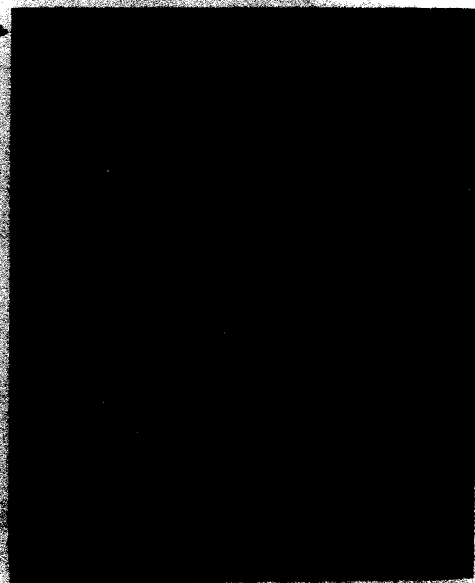


Fig. 3

Joachimstal 産瀝青ウラン礦の凡そ5分の1の放射能強度を示す。薄片を檢鏡するに色は褐色で所謂メタミクト状態にあるが爲めに種々の光學性の觀察は出来ない。礦物の細片を電氣爐で温度 900°C に於て 30min. 間加熱してもメタミクト状態の結晶化は殆ど起つていないことが顯微鏡的にも又 X 線的にも認められる。

**化學分析** 本礦物を包有するバーサイト塊から針の先で丹念に本礦物のみを剥取り且各礦物の細片は其の柱狀結晶の長さの平行な凹溝の中にバーサイトの分解物を附着するが故に更に細片の個々に就て丹念に針の先で其の附着物を搔き取つた。新しくして得た試料を適當の粒度に碎き比重3の重液で比重3以下のものを浮游除去した。比重3以上の沈降した礦物粒はよく洗滌し更に乾燥し擴大鏡下で觀察したるに大部分は黑色の本礦物粒であるが尙極少量の恐く本礦物の風化作用で變質したと思われる黄褐色の礦物粒が混在していた。然し特別にこれを選別分離することが困難であつたために其の儘細末に粉碎して分析の試料に供した。本分析に於て TiO<sub>2</sub> 及び (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の分離定量はそれら混合酸化物の重硫酸曹達融成物を蓲酸アンモニウム溶液によつて處理した溶液に就て Schoeller 法<sup>1)</sup> で行い又 PbO の定量は Fenner 法<sup>2)</sup> に據つて行つた。分析の結果は次の通りである。試料1及び試料2の分析値を比較して分析誤差範圍以上の相違は試料其の物の相違に由ることもあると思われる。即ち本礦物は徑 1~2mm の柱狀結晶で純粹な試料を選別することが困難で前述の様に適當の粒度に碎いて比重以上のものを採つて試料としたのであつて兩試料が完全に同様であることは尤より期待出来ない。従つて試料の相違に由ることも考えられる。分析表に於て [Ce] はセル族稀土を示し [Y] はイットリウム族稀土を示す。分析値の示す様に稀土元素を多く含有する所謂イットリウム型の稀土配分を示す礦物である。又 TiO<sub>2</sub> を著量に含有することから一見ポリクラス或はブロームストラングイト類屬の礦物ではないがとも想像されるが (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の含量が從來知られているこれらと較べて著しく少いことは茲に注目される點である。

成 分	試 料 1	試 料 2
CaO	1.15%	1.23%
MgO	0.53	1.28
MnO	0.35	0.84
FeO	0.61	0.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.67	12.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.69	0.34
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90	0.58
[Ce] <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	1.63
[Y] <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.91	22.21
SiO <sub>2</sub>	2.29	3.83
TiO <sub>2</sub>	33.03	34.72
(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	5.45	4.84
ThO <sub>2</sub>	1.19	0.82
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	12.64	9.95
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3.19	3.75
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.92	0.44
PbO	—	0.13
計	98.57 (港 分 析)	100.14 (田久保分析)

**化學組成** 化學組成を決定するために特に上記試料2の分析に就て各成分の分子比を求めた。其の場合イットリウム稀土に就ては其れの硫酸鹽と酸化物の重量比から平均原子量を求めて計算した。

$$\frac{\sum R_2(SO_4)_3}{\sum R_2O_3} = 1.91 \quad R = 108.0 \text{ (平均原子量)}$$

セル族稀土に就ては特に平均量を求めなかつたのであるがセル族稀土の原子量の平均値を採つて計算した。尤よりこれでは不正確な値であるが元來セル族稀土の含量は少いために其の誤差は殆ど無視すべき程度と思われる。ThO<sub>2</sub> 分は其の含量少いために一應無視した。各成分比の値は次の通りである

2 價の鹽基元素の酸化物

R <sup>II</sup> O : CaO	0.0219	} 0.1094
MgO	0.0317	
MnO	0.0118	
FeO	0.0086	
(UO <sub>2</sub> )O	0.0354	

3 價の鹽基元素の酸化物

R <sup>III</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0810	} 0.2079
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0033	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0018	
[Ce] <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0039	
[Y] <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0841	

## 遷移元素の酸化物

SiO <sub>2</sub> .....	0.0638	} 0.5155
TiO <sub>2</sub> .....	0.4345	
(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	0.0182	

水分 H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>) ..... 0.2083

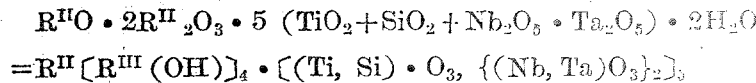
茲に R<sup>II</sup>O, R<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 及び H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>) の分子比を比較すると次の結果となる。

$$\begin{aligned} R^{II}O : R^{III}_2O_3 : (TiO_2 + SiO_2 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5) : H_2O^{+}) \\ = 0.1094 : 0.2079 : 0.5155 : 0.2083 \\ = 1.05 : 2.00 : 4.96 : 2.00 \\ \div 1 : 2 : 5 : 2 \end{aligned}$$

前記分析値に於て試料 1 に就き同様の比を求めると略々同様の結果となる。即ち

$$\begin{aligned} R^{II}O : R^{III}_2O_3 : (TiO_2 + SiO_2 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5) : H_2O^{+}) \\ = 0.0920 : 0.1805 : 0.4765 : 0.1772 \\ = 1.02 : 2.00 : 5.28 : 1.96 \\ \div 1 : 2 : 5 : 2 \end{aligned}$$

従つて本鑛物の化學組成は次の結果となる。



上記の化學式が示す様に本鑛物は稀土元素・鐵・ウラン・カルシウム等のメタチタン酸・メタ珪酸・メタニオブ酸及びメタタンタル酸鹽として正負原子價の平衡が成立つてゐるものと考えられる。F. Machatschki<sup>3)</sup> はユークセン石ポリクラス系鑛物及びブリオール石ブロームストラングイト系鑛物に就て XZ<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の一般式で示している。茲に X は [Y], Ca, U 等の元素を示し Z は Ti, Nb, Ta 等の元素を示す。今此の一般式の表し方に倣い本鑛物成分の X, Z 及び (O, OH) の値を計算すると次の式で示されることになり略々 XZ<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の一般式に近似する。

$$\text{試料 1. } X_{2788}Z_{6284} (O, OH)_{18143} = X_{0.89}Z_{2.00} (O, OH)_{5.77}$$

$$\text{試料 2. } X_{2890}Z_{6395} (O, OH)_{18580} = X_{0.90}Z_{2.00} (O, OH)_{5.81}$$

**要結** 本鑛物は徑 1~2mm の柱狀結晶が放射狀或は樹枝狀に聚結しペグマタイト鑛物中主としてパーサイトに伴つて特殊の存在状態を示す。柱狀結晶の各個體は其の斷面が恰も X 字形を呈する双晶の平行連晶體であると考えられる。化學分析の結果は稀土元素・鐵・ウラン・カルシウム等のメタチタン酸・メタ珪酸・メタニオブ酸・メタタンタル酸鹽として正負原子價の平衡が成立つてゐるものと考えられる。化學組成は R<sup>II</sup>[R<sup>III</sup>(OH)]<sub>4</sub> [(Ti, Si)O<sub>3</sub>, {(Nb, Ta)O<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]<sub>5</sub> の化學式で示される。又 [Y], Ca, U 等元素の原子數を X で表し Ti, Nb, Ta 等元素の原子數を Z で表す時は X<sub>0.89</sub>Z<sub>2.00</sub>(O, OH)<sub>5.77</sub> 乃至 X<sub>0.90</sub>Z<sub>2.00</sub>(O, OH)<sub>5.81</sub> に相當し F. Machatschki の提唱する一般式 XZ<sub>2</sub>O<sub>6</sub> に近似的に一致する。W. C. Brögger<sup>4)</sup> によればユークセン石ポリクラス系鑛物に於てユークセン石は TiO<sub>2</sub> 及び (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の含量比が TiO : (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) = 3 : 1 それ以下でありポリクラスでは TiO<sub>2</sub> : (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) = 3 : 1~6 : 1 である。又これと同質二像の関係にあるブリオール石ブロームストラングイト系鑛物に於ても同様な成分上の相違で區別されている。然るときは本鑛物は一應ポリクラス或はブロームストラングイト類屬と考えられるのであるが世界各地産のそれらの鑛物と比較して (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の含量の著しく少い特殊の鑛物であるので特に發見した地名に因んで河邊石と命名したい。

本研究に協力して頂いた初田甚一郎助教授に感謝する。又研究に要した費用は文部省科學研究費及び京都府地下資源調査費に仰いだものであることを茲に銘記して置く。

### 文 献

- 1) W. R. Schoeller, the Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium, 1937, 54.
- 2) O. N. Fenner, Amer. J. Sci, 5th Ser. 16 (1928), 369.
- 3) F. Machatschki, Chem. d. Erde, 7 (1932), 72.
- 4) W. C. Brögger, Min. südnorweg. Gronitpeg., 1906, 98.

## Studies on the Minerals Containning Rare Elements (Part 11)

### A New Mineral Found in Kobe-mura, Kyoto Prefecture, Japan

(Abstract)

Jitsutaro Takubo, Yasuo Ukai and Taneo Minato

In a pegmatite cropped in Kobe-mura, Kyoto prefecture, Japan, one of the writers (Takubo) had found a new mineral associated with rare element minerals such as tsechiffkinite, allanite, monazite and xenotime. This mineral is prismatic in habit and the crystals are grouped in twin-like forms. Color black and luster vitreous. The chemical composition is expressed by a meta-titanate, niobate formula as shown as  $R^{IV}O \cdot 2R^{III}O_2 \cdot 5(TiO_2 + SiO_2 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5) \cdot 2H_2O = R^{IV}[R^{III}(OH)]_4[(Ti, Si)O_3]_5[(Nb, Ta)O_3]_2$  and it nearly corresponds to the general formula proposed by F. Machatschki for euxenite-polycrase and priorite-blomstrandite series. The content of  $TiO_2$  is, however, exceedingly high compared with that of polycrase or blomstrandite. So the writers propose here to call this mineral "Kobeite" after the name of the locality.