資料解説

鉱石及び鉱物中のウラン及びトリウムの分析法

Analytical Methods of Uranium and Thorium in Ores and Minerals

鵜飼 保郎* (Yasuo Ukai)

西村 新一* (Shin'ichi Nishimura)

1. 序 言

ウランの需要が試薬、顔料、特殊鋼等の一部に限られていた過去においては、鉱石中のウラン及びトリウムの分析も多くは鉱物の組成決定及びその年令決定等の学術的目的で試みられていたに過ぎなかつたが、ウランが原子力源として使用されるようになった1940年以来、その分析法は多くの研究者によつて急速に進歩させられた。最近では Rodden, Hecht 等による綜説¹⁾²⁾、分析法を詳細に説明した集録³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾が刊行されている。本邦においても1954年原子力利用計画が試みられ、それ以来ウラン資源の調査、ウラン精錬の研究が開始されて、それに伴つて鉱石中のウランの分析が必要となり、その依頼分析が全国の大学、研究所に殺到している現状である。しかし本邦においては、鉱石中のウランの分析法の標準法の決定は未だ準備中で、その成案を得るにはかなりの日数を要する段階にある。かような現状であるから、最近までの内外における鉱石中のウラン分析法を展望することも有意義と考えられる。

以下鉱物及び鉱石中のウラン及びトリウムの分析法として一般に採用され得ると考えられる化学的分析法、即ち鉱石の種類、品位に即した分解法、分離法並びに定量法について述べる。ポーログラフ分析⁷⁾、X線分光分析⁸⁾、分光分析⁹⁾、放射化学分析¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾、クーロメトリー¹³⁾¹⁴⁾、蛍光分析¹⁵⁾¹⁶⁾等の計測器を使用する分析法は次回に譲るとして今回は省略した。

* 京都大学理学部地質学鉱物学教室

2. 鉍物及び鉍石中のウラン及びトリウムの定性分析

鉍物及び鉍石中のウランまたはトリウムの存否は、鉍石鉍物の種類が肉眼あるいは鏡下で鑑定することが出来れば、ある程度推定することが出来るが、岩石あるいはウランまたはトリウムの微量を含む鉍石については、放射計数管、オートラジオグラフ、X 線分光分析、分光分析、蛍光分析等によつて、それを検出するかあるいは化学的処理による定性分析を施行しなければならない。しかし本稿では紙数の関係上、室内での検出法は省略し、野外における化学的検出法で比較の実用性のあるものに限定して述べる。

野外における鉍石中のウランまたはトリウムの検出にはサーベメーターが重用されるが、その鉍石がウラン以外の放射性元素を含む時は、ウランは化学的検出をまたねばその含有を断定することは出来ない。

G. A. Patschenko¹⁷⁾ 等はピッチブレンド、サマルスキー石等のウラン鉍物の細片を白金線環に附着せしめ、熔融合剤で吹管を使用して熔融し、融塊を白金ルツボのふたの上で塩酸で処理、乾涸した残渣を塩酸一滴、水二三滴で溶解し、その一滴を $K_4[Fe(CN)_6]$ を塗布せる濾紙に落してウランの量に応じて生ずる褐色斑点によつて検出した。試料が銅及び鉄を含む時は KI 及び $Na_2S_2O_3$ によつて隠蔽し、チタンを含む時は塩酸液に炭酸ソーダ処理あるいはアンモニア、酢酸処理を施してチタンを除いた後、顕色剤と反応させれば良い。操作の所要時間は 10~15 分、検出限度は 5 γ 程度である。

また Sousa¹⁸⁾ はオキシシで鉍石中のウランを検出した。乳鉢で微粉とした試料 1 g を HCl 10 ml と加熱し泥状体とした後、 NH_4OH 1 ml と $(NH_4)_2CO_3$ 2 g を含む溶液 20 ml を冷時加えて濾過し、その濾液と 5 % オキシシ・アルコール溶液を各一滴ずつ濾紙上で反応させ、それが褐赤色を示した時にウランの存在を知る方法で、これによつて 10 γ の U が検出される。

トリウムに対しては選択的でかつ鋭敏な分析試薬がないため、野外における検出は非常に困難であるが、一方法として次の操作が考えられる。鉍石の微粉末を白金皿中で硝酸、フッ酸の混酸で溶解して繰返し硝酸を加えて蒸発し、1.2 M HNO_3 、2.5 M $Al(NO_3)_3$ 溶液で溶解した上澄液を分液ロートに移し、mesityloxide¹⁹⁾ で振盪抽出する。抽出層は 2.5 M $Al(NO_3)_3$ 、1.2 M HNO_3 で数回洗滌して稀土を除き、最後の mesityloxide 層は水と振盪して分層し、水層にシュウ酸を添加加温して生ずるシュウ酸トリウムの沈澱によ

つてトリウムを検出する。

3. 鈳物及び鈳石中のウランの定量分析

鈳物及び鈳石中のウランの分析方法は、鈳石の種類即ちその鈳物が酸化物、バナジン酸塩、リン酸塩、ニオブタantal酸塩、ケイ酸塩あるいは炭酸塩のいずれに属するかによつて、また同一種類の鈳石でも、ウラン含有量及びウラン以外の共存成分の量、種類によつて異なり、それぞれの鈳石に応じた分解法、ウランの分離法及び定量法を適当に選択組合せなければならない。従つて鈳石の分析法としては、各種の鈳石について分解、分離、定量と順を追つてその操作を記述するのが常道であるが、本文では紙数の関係上、まず鈳石中のウラン分析に通常使用される定量法、及びそれらの定量法に必要な分離法を概説し、最後に各種の鈳石について分解、分離を中心に紹介する。

定 量 法

(1) 重量法 重量法はウラン鈳物中のウラン定量によく用いられ、 U^{+6} を CO_2 を含まぬ NH_4OH で $(NH_4)_2U_2O_7 \cdot xH_2O$ として沈澱させ、 U_3O_8 として秤量する方法²⁰⁾ が最も普通である。微量のウランは pH 5 よりオキシシんで $UO_2(C_9H_6NO)_2 \cdot C_9H_7NO$ として沈澱させ、 $120 \sim 130^\circ C$ に乾燥して秤量する方法²¹⁾²²⁾²³⁾²⁴⁾ が採用されている。リン酸を含む鈳物の場合は $(UO_2)_2P_2O_7$ ²⁵⁾ として秤量することもある。その他の沈澱剤としてタンニン酸²⁶⁾、hexamine²⁷⁾、シュウ酸²⁸⁾、 H_2O_2 ²⁹⁾ 等があるが、鈳石の場合にはまだ一般に用いられていない。

(2) 容量法 $10^{-3} g$ 以上のウランに対して適用され、ピッチブレンド、カルノー石等のいわゆるウラン鈳石中のウラン分析によく利用される。まず U^{+6} を U^{+4} に還元しておき、ついで $KMnO_4$ 、 $Ce(SO_4)_2$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 等の酸化剤³⁰⁾ で滴定するのであつて、還元剤、酸化剤の種類によつて各種の方法がある。 U^{+6} の還元剤³⁰⁾ として Zn, Ag, Cd, Bi, Hg, Cu, Al, Mg 等を単独にあるいはアマルガムとして、また $SnCl_2$ 、 $TiCl_3$ も溶液として用いられるが、最も普通には Zn アマルガムを充填した Jones 還元器 (第 1 図) が利用される。普通の鈳石よりの溶液に対しては、3% Hg-Zn アマルガムが利用されるが、ニッケルを多量に含む溶液については、10% Hg-Zn アマルガムが必要である。

第1図 Jonés還元器

A 3mm 直孔

B 三叉孔

寸法は cm 単位

New Brunswick Laboratory³¹⁾ において行われている容量法の大要は、5% (容) H_2SO_4 酸性のウラン含有液 75 ml を 2% KMnO_4 溶液で酸化し Jonés 還元器を毎分約 40 ml の速さで通し、ついで (5: 95) H_2SO_4 30 ml, H_2O 30 ml で洗滌し受器フラスコ中に集める。15 分間急激に空気を通じ U^{+3} を U^{+4} に酸化した後滴定する。過マンガン酸カリで滴定する場合は、0.025 M o-phenanthroline-ferrous complex 指示薬 2 滴を加え、0.02 N KMnO_4 で透明な青色の終点が得られるまで滴定する。 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の場合は、(1: 1) H_2SO_4 50 ml, 85% H_3PO_4 4 ml を加えさらに 0.025 M ferroin 指示薬 2 滴を加え、0.05 N $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ で緑色の終点まで滴定する。重クロム酸カリの場合は、4% FeCl_3 20 ml, H_2SO_4 — H_3PO_4 混液 15 ml を加えて攪拌し、つぎに diphenylamine sulphonate 指示薬 8 滴を添加し、0.027 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液で紫色の終点が得られるまで滴定する。

Kolthoff 及び Lingane³²⁾ は小型 Jonés 還元器 (12×140 mm. Zn アマルガム柱)

を用いて、6 mg 程度のウランを含む全容 25 ml の硫酸塩溶液を毎分 30 ml の速度で還元した後、5% (容) H_2SO_4 5 ml 宛で 7 回、水 5 ml 宛で 3 回洗滌し、2% FeCl_3 5 ml, 85% H_3PO_4 5 ml, 0.5% diphenylamin 5 滴を加え、全容 100 ml の液について、0.01 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ で滴定し 0.5~1.0% の誤差でウランを定量した。

また Schreyer 及び Baes³³⁾ はリン酸溶液中のウランについて、4.5 M H_2SO_4 酸性で毎分 30 ml の速度で冷時還元器を通し、3 M H_2SO_4 ついで 7.5% H_2SO_4 で、最後に水で洗い、 FeCl_3 溶液の過剰及び H_3PO_4 を加え、diphenylamin sulfone 酸を指示薬として滴定している。これはリン鉍石、

モナズ石等のウランを容量法で求める場合に適用出来るであろう。

この他少量のウランに対して, Bricker 及び Sweetser³¹⁾ の提案した 2 N 硫酸溶液を 90% Cd 還元器に毎分 4 ml の速さで通し, N₂ 気流中で 0.01 N Ce(SO₄)₂ 溶液を用いて 360 m μ の波長で光度滴定する方法があるが, まだ一般に用いられていない。

(3) 比色法 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2}$ g U を対象とし, 低品位鉱のウランの定量には専ら本法が採用され各種の呈色剤が研究されている。Rodden の著書³¹⁾においてもその $1/3$ をこれに充当し, H₂O₂, Na₂O₂, KCNS, K₄[Fe(CN)₆] ascorbic acid, cacotheline, sodium diethyl dithiocarbamate 等多数の呈色剤の研究を集録している。現在鉱石中のウランの比色分析に最も良く利用されている方法は basic peroxide³⁵⁾ 法で, これには NaOH-Na₂O₂ 法, Na₂CO₃-NaOH-H₂O₂ 法, NH₄OH-H₂O₂-tartarate 法, acid peroxide 法等がある。

この中 New Brunswick Laboratory³¹⁾ においては, NaOH-Na₂O₂ 法が各種の鉱石に対して適用されている。即ち硫酸溶液を (1:1) NaOH 液で中和し, 10% Na₂O₂ 溶液 1 ml を加え, さらに (1:1) NaOH 液を添加, 水で稀釈して全容を 50 ml とし, 濾過後 0.03 mm のスリット幅, 390 m μ の波長で 10 cm のセルを使用して Beckman 分光光度計で吸光度を測定し, 既知量の U を含む溶液を用いて作った検量線と比較して U 量を求めている。

Grimaldi³⁵⁾ 等はウランの硫酸溶液に 6 滴の 30% H₂O₂ を加え, 50% NaOH で滴々中和し, さらにその過剰 1 ml を加えて 50 ml に稀釈し, 濾紙を通して Nessler tube に採り, 肉眼的にも比色を行つている。

有機呈色剤による比色分析法は, 鉱石中の微量のウランの定量に鋭敏度の点からは応用性があると考えられるが, これらは比較的多種類の妨害元素を有するので直ちに鉱石分析に適用することはできない。妨害元素の分離隠蔽法の研究によつて実用性が増すはずである。

オキシンのによるウランの比色は³⁷⁾, 適当な方法で共存物を除いた後, Fe を ferrocyanate としてアルカリ性で沈澱を抑え, UO₂⁺² の Oxinate を CHCl₃ で抽出し, CHCl₃ 層の黄色を 400, 420, 440 m μ 等で比色する方法で, 2~50 ppm の U が定量出来る。

Yoe³⁸⁾ 等の研究の結果の dibenzoilmethan によるウランの比色は, UO₂

(NO_3)₂ のエーテル抽出及びその他の分離手段によつて V, Fe, Cu, Mo 等を除いた液をエチルアルコール溶液とし、pH を 5~5.5 に調節して 1% dibenzoilmetan alcohol 溶液を加え、ついで pH を 7 として一定量に稀釈後、57% アルコール溶液として 395 m μ の波長で比色する方法で、1~10 ppm の U が定量出来る。また低ウラン鉍中のウランの酢酸エチル抽出液を、酒石酸含有アンモニアアルカリ性となし、thioglycolic acid³⁹⁾ で処理して、ウランの濃度を 380 及び 600 m μ で比色定量する方法もある。

分 離 法

分離法は、鉍物及び鉍石の化学組成並びに最後のウラン定量法如何によつて異なり、各鉍石に応じた分離法を選択しなければならない。以下一般に鉍石分析に利用せられるウランの分離法を列举する。

酸性溶液における H_2S による第二属元素との分離、炭酸塩による第三属元素との分離、酒石酸あるいは炭酸塩の存在における NH_4OH と (NH_4)₂S による微量の鉄、その他の硫化水素で沈殿する金属との分離、シュウ酸あるいは m-nitrobenzoic acid または o-chlorobenzoic acid⁴⁰⁾ によるトリウム、稀土との分離、(NH_4)₂ HPO_4 ⁴¹⁾ によるバナジウムとの分離、オキシシン⁴²⁾ によるベリリウム、アルミニウムとの分離等は広く行われており、改めて説明の必要はない。

鉍石中のウランの分離法として、最近有機試薬を使用する方法、有機溶媒による抽出法及び揮散法がよく利用され、これらは従来の分離法との組合せによつて、分析を正確、迅速、簡易ならしめている。

(1) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の有機溶媒による抽出。 4~5 N HNO_3 酸性液よりエチルエーテルにより $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ が抽出されるが、抽出能を良くするため、salting agent が研究され、種々の抽出条件⁴³⁾⁴⁴⁾ が決められている。抽出装置は連続抽出器が使用されている (第 2 図)。

New Brunswick Laboratory³¹⁾ における方法は、ウランの硝酸溶液を一旦乾涸して (1:3) HNO_3 20 ml に溶解し、50 ml に稀釈し、 NaNO_2 0.5 g (Ce^{+4} の還元)、 FeCl_3 (PO_4^{-3} の隠蔽) を加え、硝酸アンモンで飽和した後、連続抽出器に移し、エーテルで抽出する。30 分後 NH_4NO_3 飽和 HNO_3 5 ml を加え、更に 30 分間抽出を継続する。10 分間ごとにコンデンサーを上下して攪拌する。これによつてウランはエーテル層に移り、微量の Fe, Th, V, P 以外の元素と分離出来る。

第2図 連続抽出器 寸法は cm 単位

米国地質調査所³³⁾では salting agent として専ら $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を用いているが、これは同時に F^- , PO_4^{3-} 及び SO_4^{2-} の隠蔽剤としての効果がある。また酢酸エチルも $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の抽出に用いられる。Adams⁴⁵⁾ は硝酸溶液を乾涸し、これを飽和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 温溶液に溶解し、つぎに酢酸エチルでウラ

ンを抽出している。

(2) FeCl_3 の酢酸エチルによる抽出除去。 FeCl_3 は (1:1) HCl 溶液から酢酸エチルで抽出することによつて溶媒層に移り、ウランは水層に留まり、分離できる。

(3) 妨害成分の cupferron 沈澱の酢酸エチルあるいはクロロホルムによる抽出分離。 容量法の場合に多く採用される分離法で、冷 6% H_2SO_4 溶液を 6% cupferron 液と振盪して Nb, Ta, W, Ti, Zr, Fe, V 等の cupferron 沈澱を生ぜしめ、これを酢酸エチルあるいはクロロホルムで抽出除去する方法で、この場合 U^{+6} は cupferron で沈澱せず、上記元素と完全に分離出来る。

(4) cupferron によるクロムとの分離。 クロムは cupferron によつて沈澱しないが U^{+4} は沈澱する性質を利用した分離法で、塩酸溶液を Jones 還元器で還元し、これを cupferron 液と振盪して U^{+4} の cupferron 沈澱を作り、濾別後灰化し、 KHSO_4 で熔融、融成物を塩酸に溶解し、還元及び cupferron 処理を反復することによつて完全にクロムと分離することが出来る。

(5) 水銀陰極電解法による鉄並びに水銀属金属との分離⁴⁶⁾。 水銀陰極電解装置 (Melavan electrolytic cell 等の) を利用し、硫酸溶液について 5 A, ついで 2 A の電流で各々一時間電解することにより、U より Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Ag, Cd, In, Sn, Pt, Au, Hg, Tl, Cr, Mo, Bi, As, Se, Pb, Os 等を定量的に、また Mn, Sb, Ru の一部も分離することが出来る。Cu, Ni, Co, Fe 等の除去の完了は硫青化亜鉛水銀で検出出来る。

(6) 揮散法によるクロム、ヒ素等との分離。 クロムは過塩素酸と白煙の発生まで加熱して Cr^{+6} にまで酸化し、つぎに塩化ナトリウムと加熱反応させ chromyl chloride⁴⁷⁾ として揮散させる方法によつてもウランと分離出来る。過塩素酸は最後に塩化アンモンと加熱して分解する⁴⁸⁾。

ヒ素は As^{+5} の状態では揮散し難いから、臭化水素で揮散し易い As^{+3} に還元し、ついで塩酸溶液より AsCl_3 ⁴⁹⁾ として揮散させウランと分離することが出来る。

鉍石中のウランの分析法

鉍物中のウランは、その鉍物を鑑定することができれば、共存元素の種類及び含有量の大約を推定することができるから、分解、分離、定量もそれに

適した操作を進めればよい。これに較べて鉍石の場合は産地、産状及び共生鉍物の異なるに従つて構成元素の種類及び量が一定せず、目的とするウラン含有量も見当をつけることができないのが普通である。従つて鉍石の処理に当つては、ウラン含有量及び他の共存元素の明らかでない場合は、まずガイガー計数管、あるいは他の定性的手段によつてウランのおおよその含有量を知り、その量に応じて定量法を選択し、その定量法に適した分解、分離操作を丹念に進めることが必要である。しかし定性分析その他によつて、ある種の妨害元素の存しないことがあらかじめ判明している場合は、その分離操作を省略しても良いことは申すまでもない。

本欄では、まず鉍石中のウランの分析法の一般法ともいふべき方法を一括し、ついで鉍石別による処理法について述べる方針である。

A 一般分析法

(1) 鉍石の分解法 ピッチブレンド、カルノー石、リン鉍等は酸処理のみによつても分解されるが、その他の鉍石においては酸処理のみでは完全に分解せず、フッ酸処理あるいは熔融法を併用しなければならない。鉍石の完全分解法として Foster⁵⁰⁾ 等はずぎの方法を述べている。60~80 メッシュ以上の細粉試料を、磁製ルツボ中で煅焼して有機物を分解し、白金皿中で硝酸で浸漬し、フッ酸を加えて水浴上で乾涸する。硝酸による乾涸を反復し、残留物を水で磁製皿に移し、白金皿は塩酸で洗滌してこれに加え、さらに塩酸を添加して乾涸を反復し、残渣を塩酸に溶解後濾別し、濾液は保存する。残渣は濾紙と共に白金ルツボ中で灰化し、フッ硫酸で処理して蒸発した後、少量の炭酸ソーダで熔融し、融成物を塩酸で溶解し溶液を先の保存液に加える。SiO₂ の多い場合は灰化以下の操作を反復する。

(2) 重量法による鉍石中のウランの分析⁵¹⁾ 硫酸、硝酸によつて SO₃ の発生まで融解された泥状物に塩酸及び臭化水素を各々 10 ml づつ加え、SO₃ が発生するまで加熱してヒ素を揮散させ、冷却後稀釈し、加温して硫化水素を通じ、硫化物を沈澱させ、不溶残渣と共に濾別する。濾液は煮沸、臭素水添加、煮沸の操作を続けた後、(NH₄)₂CO₃-NH₄OH 処理を行い Fe, Al, Cr 等を沈澱させ濾別、沈澱は塩酸に溶解後、(NH₄)₂CO₃-NH₄OH 処理を反復し濾液を先の保存液に合する。つぎにニッケルとコバルトを沈澱させるため、濾液に硫化水素を通じ、数時間放置後緻密な濾紙で濾別し、濾液は塩酸で弱酸性となし煮沸、臭素水添加、煮沸を経て、アンモニアで (NH₄)₂U₂O₇・

$x\text{H}_2\text{O}$ を沈澱させ、煅焼して U_3O_8 として秤量する。

(3) 容量法による鉍石中のウランの分析^{52,53,54)} 110° C に乾燥した細粉試料を、硝酸及び硫酸で SO_3 白煙発生まで加熱分解し、冷却後水で加温抽出し濾別、残渣を充分洗滌する。濾液は沸騰まで加温し、硫化水素を通じて濾別し、つぎに液中の硫化水素を煮沸によつて駆逐する。冷却後 3% H_2O_2 で酸化し、過剰の炭酸ソーダを加えて漸次煮沸して濾過し、沈澱について硫酸溶解後炭酸ソーダ処理を反復し、濾液及び洗液を保存液に合する。つぎに $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を加え塩酸で酸性とし炭酸ガスを駆逐するために煮沸する。アンモニアで弱アルカリ性に、ついで $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} - \text{CH}_3 \cdot \text{COONH}_4$ で弱酸性とし、氷冷して濾別、弱酢酸酸性の 2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 液で洗滌する（バナジウムの多い時はリン酸塩沈澱を反復）。沈澱を稀硫酸で溶解し、 SO_3 白煙発生まで加熱し少量の過マンガン酸カリを加えて酸化後稀釈冷却し、ついで Jones 還元器を通過せしめて還元し、空気酸化の後過マンガン酸カリ規定液で滴定する。

細粉試料を硝酸、硫酸で分解し SO_3 発生まで加熱して硫酸塩に変え、稀釈後硫化水素で重金属類を沈澱濾別し、Fe, Ti, V 等を cupferron 塩として沈澱させ、これをクロロホルムで抽出除去した後、溶液中の cupferron を硝酸で SO_3 を発生するまで加熱して分解し、ウランを Jones 還元器で還元、空気酸化の後重クロム酸カリ規定液で滴定する方法。あるいは試料を硝酸・硫酸処理、 SO_3 発生まで加熱分解した後、稀釈不溶物を濾別洗滌し濾液は過マンガン酸カリで酸化後 Fe, Ti, V 等を cupferron 塩としてクロロホルム抽出によつて除去し、水層中の有機物を硫酸を加えて加熱分解した硫酸溶液を、稀釈の後液状アマルガムで還元し、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 規定液で滴定する方法等がある。

(4) 比色法による鉍石中のウランの分析⁴⁾³¹⁾ 鉍石の完全分解法によつて得られた (1:1) HCl 溶液を、分液ロートに移し酢酸エチルと振盪することによつて大部分の鉄を抽出除去し、塩酸層は乾涸した後、稀塩酸に溶解し不溶物を濾別する。濾液は Jones 還元器を通過せしめて 6% cupferron 溶液を入れた受器フラスコ中に受け、 U^{+4} を Ti, V 等と共に沈澱させ、Al, Cr, P 等と分離する。Cupferron 沈澱は灰化し、ピロ硫酸カリで熔融した後稀塩酸に溶解し、再び還元、cupferron 沈澱を繰返す。たゞし最初の還元液が緑色を呈しなかつたならば反復の要はない。Cupferron 沈澱は、灰化熔融

を前の如くに行い、冷却後硝酸ナトリウムの少量を加えて熔融を継続し、さらに冷却してから稀塩酸で溶解する。液は冷却の後、分液ロート中で 6% cupferron 液を加えて振盪の後、酢酸エチルを加え、再び振盪し Fe, V, Ti その他の cupferron 塩を抽出除去する。水溶液層は硝酸及び硫酸を加えて SO_3 を発生せしめて有機物を分解し、完全に硫酸塩溶液とし稀釈冷却の後、30% H_2O_2 の数滴を加え 50% NaOH で中和して、さらにその過剰を加えてウランを呈色せしめ一定量に稀釈の後比色する。

また別法として細粉試料を 700°C 以下で煅焼し炭質物を分解した後、炭酸ソーダで熔融し、融成物を硝酸で処理して濾別し、残渣を白金ルツボ中で灰化した後硫酸・フッ酸処理を行い、その蒸発残渣を KHSO_4 で熔融して融成物を硝酸に溶解濾別し濾液を先の保存液に加える。つぎにアンモニア処理による沈殿を反復して、水酸化物を沈殿さすと共に SO_4^{2-} , Cl^- を完全に除去する。水酸化物を硝酸に溶解し $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 5 g, 硝酸アンモンを飽和するまで加えて連続抽出器に移し、エーテル抽出を行う。抽出液は水浴上でエーテルを揮散させた後、有機物を硝酸、過塩素酸及び硫酸で SO_3 を発生させて分解し、稀釈後 NaOH- Na_2O_2 法で比色する。

以上は鉱石中のウラン分析に一般に行われている分解、分離、定量法の組合せの一例を示したものであるが、鉱石によつては上述の容量分析の分解、分離の操作を経た後、比色定量法を適用しても良い場合、あるいは比色分析での分離操作を容量法の場合に用いても良い場合がある。

B 鉱石別による分析法

一般分析法中の分解、分離、定量操作を鉱石に応じて適当に配列した例として、鉱石別によるウランの分析法を紹介する。

(a) ビッチブレンド (閃ウラン鉱) 閃ウラン鉱の完全分析法として、Davis⁵⁵⁾ が Katanga 及び Dakota の、木村、飯盛⁵⁶⁾ が安真木村、Hecht⁵⁷⁾ が Morogoro 産の各閃ウラン鉱を分析した方法が報告されている。Hecht は試料を硝酸に溶解し、電解法で鉛で除去し、シュウ酸で稀土を分離した後、 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{NH}_3$ 及び NH_4OH で鉄とアルミニウムを分離し、再沈殿の後、硝酸で $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{NH}_3$ を分解し、オキシンで $\text{UO}_2\text{-oxine}$ を沈殿乾燥秤量する微量分析法を採用している。

容量法はビッチブレンド鉱中のウランの分析に最も良く行われ、標準分析法として採用されている場合が多い。分析方法はウラン含有量によつて U_3

O₈ 2%以上と、それ以下でヒ素及び重金属類の多い場合によつて処理法が若干異つてゐる。前者の場合は³¹⁾、細粉試料をまず硝酸、硫酸で処理し、その残渣が白色でないならば、残渣について炭酸ソーダ熔融、酸処理を行い、つぎに硫化水素で重金属類を除去した後、cupferron で以て Fe, V, Ti 等を沈澱させ、クロロホルムで抽出してウラン含有溶液から分離除去し、溶液は硝酸を加えて加熱、SC₃ を発生させて有機物を分解させた後、ウラン溶液を Jones 還元器で還元し、空気酸化の後、KMnO₄, K₂Cr₂O₇, Ce(SO₄)₂ のいずれかの規定液で滴定する。As, Pb 等の多い試料³¹⁾については、細粉試料を王水処理沸騰し、つぎに硫酸を加えて SO₃ が発生するまで加熱した後、塩酸及び臭化水素を加えて加熱する操作をヒ素が完全に揮散するまで反復し、最後に硫酸塩溶液として濾別し、アンモニアで酸濃度を調節し、水銀陰極電解容器に移して電解することにより、Co, Ni, Cu, Pb, Fe, Mo 等を分離する。電解で除去することのできない Nb, Ta, Ti, W, V 等を、つぎに cupferron 塩としてクロロホルム抽出によつて除去し、水層に硝酸を加えて SO₃ が発生するまで加熱して有機物を分解し、硫酸溶液となした後、Jones 還元器を通過させ重クロム酸カリ規定液で滴定する。

比色法によるピッチブレンド中のウランの定量は、低品位鉍の場合に用いられる。細粉試料³¹⁾を硝酸で溶解濾別し、残渣を硫酸・フッ酸で処理してその蒸発残渣を炭酸ソーダで熔融、融成物を硝酸で溶解し先の保存液に加えた後、アンモニアで水酸化物を沈澱させ SO₄⁻², Cl⁻¹ がなくなるまで再沈澱を反復する。つぎに水酸化物を硝酸に溶解して連続抽出器に移し、硝酸アンモニウムを飽和させエーテルで抽出する。エーテル層のウランは、エーテルを揮散後硝酸、過塩素酸及び硫酸で有機物を分解させた後、NaOH-Na₂O₂ 法で発色比色する。

(b) カルノー石 重量法によるカルノー石の分析法には Scott⁵⁸⁾, Finn⁵⁹⁾ 等の方法がある。Scott の方法は、細粉試料を稀硝酸で溶解乾涸した後、CH₃・COOH:HNO₃=100:5 で沸騰し濾別、濾液を蒸発乾涸し残渣を暗赤熱した後、酢酸・硝酸混液で抽出を繰返す。最後の黒色残渣は稀硝酸に溶解しアンモニアで弱酸性まで中和し (NH₄)₂CO₃・NH₄OH によつて Fe, Al 等と分離する。濾液を硝酸で酸性とし煮沸して炭酸ガスを駆逐後、アンモニアでウランを沈澱させ灼熱し U₃O₈ を得る。

容量法によるカルノー石鉍の分析は³¹⁾、試料を硫酸、過塩素酸及びフッ酸

の混酸で、最初水浴上で、つぎに SO_3 の発生まで熱板上で加熱し、冷却後稀釈し濾別する。水冷した濾液に cupferron 液を添加して妨害元素の cupferron 塩を沈澱させて濾過洗滌し、濾液は硝酸及び過塩素酸で cupferron を分解し SO_3 を発生させて完全に硫酸塩溶液となし、Zn アマルガム還元の後規定過マンガン酸カリ液で滴定する。

比色法によるカルノー石中のウランの分析は、ピッチブレンド中のウランの比色法と全く同様の操作³¹⁾ が適用されている。また別法³⁶⁾ として試料の完全分解法による (1:1) HCl 溶液について、酢酸エチルによつて FeCl_3 を除いた液に、炭酸ソーダ処理を反復して沈澱を除き、濾液の酢酸酸性液から、ウランをアルミニウムと共に $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ でリン酸塩として沈澱させてバナジウムと分離し、沈澱の硫酸溶解液を NaOH- Na_2O_2 法で比色定量する方法も利用されている。

(c) リン鉱 ウラン雲母類を除き普通ウランのリン酸塩鉱石はリン鉱石及びモナズ石砂鉱である。

モナズ石中のウランの重量分析法には、Fenner⁶⁰⁾ がその年齢決定の目的でもつて検討した黄血塩法がある。細粉試料をフッ酸、硫酸で分解した液を、炭酸カリで中和し、稀土の大部分を複塩として除き、ついでアンモニアでの沈澱物をフッ酸で処理して残りの稀土及びトリウムを沈澱分離した液について、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-NaCl}$ で鉄と共にウランを沈澱させ、これを塩酸に溶解し $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ 処理を施し、以下常法に従い U_3O_8 を求める方法である。

リン鉱石、モナズ鉱石等のウラン質鉱石に対しては、化学分析法としては比色法が最適で、リン鉱石³¹⁾ については細粉試料を硝酸で処理し濾別後、残渣を硫酸、フッ酸で処理して蒸発乾涸した後、炭酸ソーダで熔融し、融成物を硝酸に溶解して先の濾液に加え、アンモニアで水酸化物を沈澱させ、これの硝酸溶液に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を PO_4^{-3} の隠蔽剤として加え、硝酸アンモニウムを飽和させて連続抽出器に移しエーテルでウランを抽出する。モナズ鉱石³⁶⁾ については、細粉試料を白金皿中で KHF_2 で熔融し、冷却後硫酸を加えて SO_3 が充分発生するまで加熱した後、冷却し水を加えてビーカー中に流し入れ浸漬した後濾別し熱水で洗滌する。濾液をつぎにアンモニアで処理して R_2O_3 属を沈澱させ濾別した後、沈澱を硝酸に溶解してアンモニアによる再沈澱を 2 回以上反復して SO_4^{-2} を除去する。最後の硝酸溶液に NaNO_2

(Ce^{+4} の還元剤), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (PO_4^{-3} の隠蔽剤) を加え硝酸アンモニウムを飽和させた後連続抽出器に移し、エーテルでウランを抽出し、以下一般分析法の比色法の項に従つてウランを比色定量する。

リン鉍石、モナズ精鉍のウランの容量分析法として、鷗飼、西村⁶¹⁾ が $0.01 \text{ N } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ で滴定する方法を報告したが、まだ精度の点に検討の余地がある。

(d) ニオブ・タンタル酸塩鉍物　ペグマタイト起源のウラン鉍はこの種類に属するものが多い。フェルグソン石、パイロクロール、ベタフォ石、ユークセン石等種類に富み、これらは常に稀土類を含有するため鉍物学的興味から広く研究され、その完全分析法⁶²⁾⁶³⁾ も組織立てられているが、ウラン分析の精度からはまだ検討の余地のあるものもある。

ニオブ・タンタル酸塩鉍物中のウランのみを目的とした分析法としては、Fenner⁶⁴⁾ が鉍物年齢の決定の目的で組立てた方法がある。本法の特徴はその分解法即ちニオブ・タンタルとウランの分離にあり、2~3 g の細粉試料に約 5 倍の NaHSO_4 を加え暗赤熱程度に熔融し、融成物を冷却し硫酸を加えて SO_3 を発生させながら 1.5 時間浸漬する。冷却後冷水中に溶解し一夜静置する。濾過し残渣について以上の操作を反復して大部のニオブ・タンタルを分離する。

容量法としては最近 Tillu⁶⁵⁾ によつて迅速分析法が提案せられた。これは鉍石粉末をフッ酸で処理して得られた溶液を、 SnCl_2 で還元しウランを UF_4 として沈澱させ、これを最後に Jones 還元器を通して後 $0.05 \text{ N } \text{KMnO}_4$ 溶液で滴定する方法である。

(e) その他の鉍石　ウラン雲母類の分析方法の一例として、木村・飯盛⁶⁶⁾ が柳井町産の燐灰ウラン鉍を分析した方法がある。リン酸塩、ヒ酸塩、炭酸塩等のウラン雲母を含む鉍石は、雲母の種類及び量に応じて上述の一般分析法あるいは鉍石別による分析法を適当に選択してウラン量を求めれば良い。変種ジルコン⁶⁷⁾、トロゴム石、ウラノートル石等⁶⁸⁾ のケイ酸塩については、それぞれ重量法による分析法が報告されている。ジルコン砂鉍及びジルコン、トロゴム石等を含む鉍石については、一般分析法中の比色分析法を、そのまゝあるいは多少変更して適用することによつて、分析は可能である。

4. 鉍石中のトリウムの定量分析

トリウムを含有する鉍物の種類は非常に多く、痕跡から 70 % までのものを含めて百種以上もあるが、鉍床として分布するものは少く、現在工業的資源として期待できるものはモナズ石砂鉍のみである。従つて鉍石中のトリウムの分析も、モナズ鉍石の場合を主とし、他はトリウムの貧鉍の処理法を概説することに留めて分離法、定量法の詳細は文献³⁰⁾に譲りたい。

トリウム貧鉍中のトリウム分析法⁶⁹⁾

0.04% 程度のトリウム含有鉍石の粉末を、ウランの一般分解法に準じて塩酸溶液となし、蒸発乾涸の後 (1:1) HCl 10 ml, 水 120 ml に溶解し、ZrO (NO₃)₂ 溶液及び (NH₄)₂HPO₄ 溶液を加えて加温浸漬の後濾別し、沈澱を灰化した後、白金皿に移しフッ酸で処理して小容積まで濃縮する。フッ酸の添加濃縮の操作を反復し、最後に稀釈して加温しつつ HgNO₃-HNO₃ 溶液を、つぎに稀塩酸を添加して攪拌し室温に数時間静置して濾別する。沈澱はフッ酸水で洗滌し、沈澱を濾紙と共に白金ルツボ中で低温で灰化し HgCl を揮散さす。フッ化物残渣は水及びフッ酸で湿し水浴上で加温し、再び HgNO₃ 液を加えて加温し稀塩酸を加える以下の操作を反復し、最後の残渣を水、ついで硫酸で処理して SO₃ が発生するまで加熱し、水で稀釈し再び硫酸を加えて SO₃ 発生を繰返す。冷却後水で処理して内容物をビーカーに移し、加温し数時間静置する。トリウム及び不溶残渣が多い時は SO₃ 発生操作を反復する。PbSO₄ を濾別し、濾液を白金皿中で SO₃ を発生させて完全に硫酸を駆逐する。硝酸、過酸化水素及び水を適量加えて漸次加温してトリウムを溶解せしめビーカーに移し、全容を適当に稀釈して KIO₃ 溶液を添加する。Th(IO₃)₄ の沈澱量によつて定量法を選択する。ThO₂ 1 mg 以下の時は Th(IO₃)₄ として nephelometrically に、それ以上の場合は, photometrically あるいは重量的に Th 量を定める。

また抽出法も鉍石の微量トリウムの定量に利用される。Bank⁷⁰⁾ は mesityloxide, 石橋, 東⁷¹⁾ は cyclohexanon を使用して鉍石の硝酸溶液よりトリウムを抽出し, thoron あるいは neothoron を用いて比色定量する方法を報告している。

モナズ石の完全分析法の例として東大木村研究室の報告^{72,73)}, その微量分析法として Hecht⁷⁴⁾ の研究, トリウムのみを目的としたものに Fenner の

方法がある。モナズ鉍石中のトリウム分析法として、最近の代表的な方法は Ismail 及び Harwood の hexamin 法と Meyer 及び Speter の iodate 法である。

(1) Hexamine 法⁷⁵⁾ 細粉試料をフッ酸と蒸発して SiO_2 を除いた後、残渣を KHF_2 と熔融し融成物を水で処理した後フッ酸を加えて浸漬し、不溶のフッ化物を濾別する。フッ化物残渣は灰化し硝酸、硫酸を加えて SO_3 が発生するまで加熱して硫酸塩に変え、ついで水中に分散させ硝酸・塩酸で加温溶解する。溶液をアンモニアで中和し、亜硝酸アンモンを加えて Ce^{+4} を還元後さらにアンモニアを加えて水酸化物を沈澱濾別する。水酸化物を塩酸に溶解し、沈澱が生じ始めるまで再びアンモニアで中和し、亜硝酸アンモン及び hexamine 溶液を加えてトリウムを沈澱さす。酸溶解及び hexamine 沈澱を数回繰返し、最後の hexamine 沈澱は塩酸で溶解し蒸発乾涸の後、10 % シュウ酸溶液を加えて $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ を沈澱させ灼熱の後 ThO_2 として秤量する。

(2) Iodate 法^{31,76)} 上記の hexamine 法と同様に処理して得たフッ化物残渣を、白金皿中で低温で灰化し、硝酸、硫酸を加えて SO_3 発生まで加熱して炭質物を分解し、冷水中に分散後硝酸、塩酸で完全に溶解する。溶液はつぎにアンモニアで中和し、亜硝酸アンモンを加えて Ce^{+4} を還元しアンモニアの小過剰を加えて水酸化物を沈澱濾別、沈澱を硝酸に溶解しアンモニアによる沈澱を反復する (SO_4^{2-} の除去)。最後の沈澱は稀硝酸に溶解し、強硝酸酸性液より過酸化水素で Ce^{+4} を還元した後、 KIO_3 でトリウムを沈澱させ再沈澱を繰返して稀土から完全に分離する。 $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ 沈澱は硫酸及び塩酸に溶解し、ついでシュウ酸によつて $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ を沈澱させ Ti , Zr と分離し、沈澱は 1000°C に灼熱して ThO_2 を求める。

(3) この他の迅速分析法^{31,77)} 一例として硫酸分解液よりもす ThP_2O_7 を沈澱させ、これをカセイソーダ処理によつて水酸化物に換え、その酸溶液より hexamine を使用して稀土を分離し、最後に沈澱中の TiO_2 は比色定量し、つぎに ThO_2 , TiO_2 の含量を求め TiO_2 を差引いて ThO_2 を求める方法がある。この全操作に要する時間は 4~6 時間である。

文 献

- 1) C. J. Rodden: Anal.Chem., 21, 327 (1949); ibid., 25, 1598 (1953)

- 2) F. Hecht: *Microchem. ver Microchim. acta*, **36/37**, 1083 (1951)
- 3) C. J. Rodden: "Analytical Chemistry of the Manhattan Project." (1950)
- 4) U. S. Geological Survey: "Collected Papers on Methods of Analysis for Uranium and Thorium." (1954)
- 5) New Brunswick Laboratory: "Manual of Analytical Methods for the Determination of Uranium and Thorium." (1950)
- 6) 柴田雄次: "ウラン," 無機化学全書 XVII-I (1953)
- 7) W. E. Harris, I. M. Kolthoff: *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1484 (1945); *ibid.*, **68**, 1175 (1946)
- 8) G. v. Hevesy, J. Böhm: *Z. anorg. allgem. Chem.*, **164**, 78 (1927)
- 9) Wa. Gerlach, E. Riedl: "Die Chemische Emissionsspektralanalyse," III Teil, Leipzig (1936)
- 10) Wm. D. Urry: *Am. J. Sci.*, **239**, 191 (1941)
- 11) G. H. Cartledge: *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1984 (1945)
- 12) H. H. Helmick: *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2003 (1921)
- 13) W. N. Corson: *Jr. Anal. Chem.*, **25**, 466 (1953)
- 14) N. H. Furmen, C. E. Bricker, R. V. Dilts: *Anal. Chem.*, **25**, 482 (1953)
- 15) J. C. Dalton, et al.: *Geochimica cosmochim. acta*, **4**, 272 (1953)
- 16) G. R. Price, R. J. Ferretti, S. Schwartz: *Anal. Chem.*, **25**, 322 (1953)
- 17) N. A. Tananaeff, G. A. Patschenko: *Z. anorg. allgem. Chem.*, **150**, 164 (1926)
- 18) A. de Sousa: *Mikrochem. Mikrochim. acta*, **40**, 319 (1953)
- 19) C. V. Bank: *Anal. Chem.*, **25**, 416 (1953)
- 20) A. A. Smales, H. N. Wilson: Report BR-150, Feb. 22 (1943)
- 21) F. Hecht, W. Reich-Rohrwig: *Monatsh.*, **53/54**, 777 (1929)
- 22) F. J. Frere: *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4362 (1933)
- 23) J. H. Grove, E. J. Trollman, R. S. Lerner: Report RL-4. 8. 45, Mar. 29 (1945)
- 24) A. Claassen, J. Visser: *Rec. trav. Chim.*, **65**, 221 (1946)
- 25) H. Brearley: "The Analytical Chemistry of Uranium," Ledoux and Company, Report A-2912, Volume I, January, (1946)
- 26) P. N. Das Gupta: *J. Indian Chem. Soc.*, **6**, 763 (1929)
- 27) P. Pay: *Z. anal. Chem.*, **86**, 13 (1931)
- 28) Report CD-3801, Apr. 14 (1945)
- 29) H. A. Potratz, R. I. Martens: Report cc-1706, Feb. 29, 57 (1944)
- 30) C. J. Rodden: "Analytical Chemistry of the Manhattan Project," **54**, (1950)
- 31) New Brunswick Laboratory: "Manual of Analytical Methods for the Determination of Uranium and Thorium," 1~51 (1950)
- 32) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1871 (1933)
- 33) J. M. Shreyer, C. F. Base: *Jr. Anal. Chem.*, **25**, 644 (1953)
- 34) C. E. Bricker, P. B. Sweetser: *Anal. Chem.*, **25**, 764 (1953)
- 35) C. G. Goldbeck, C. J. Rodden: "Colorimetric Determination of Uranium and its Application to Low Grade Ores," N. B. S., A. C. M. P. Collected Papers, No. 38.

- 36) Geological Survey: "Collected Papers on Methods of Analysis for Uranium and Thorium," (1954)
- 37) U.S. Department of Commerce, Office of Technical Service, Washington, D. C., Rept. D-12, cc-2134, BR-150, BR-r 12
- 38) J. H. Yoe, F. Will, R. A. Black: *Anal. Chem.*, **25**, 1200 (1953)
- 39) L. Kosta: *Bull. Sci. Yougosl.*, **1**, 41 (1953)
- 40) T. K. S. Murthy, et al.: *J. Indian. Chem. Soc.*, **27**, 610 (1950)
- 41) A. N. Finn: *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 1443 (1906)
- 42) E. G. F. Lundell, H. B. Knowles: *Bur. Stand. J. Res.*, **311**, 95 (1929)
- 43) T. R. Scott: *Analyst.*, **74**, 486 (1949)
- 44) R. Spence, R. J. W. Streston: *Analyst*, **77**, 578 (1952)
- 45) J. A. S. Adams: *Anal. Chem.*, **26**, 1635 (1954)
- 46) W. R. Bennett: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 277 (1934)
- 47) F. W. Smith: *Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed.* **10**, 360 (1938)
- 48) A. A. Noyes, W. C. Bray: "A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements," 237, 463 (1927)
- 49) Gooch, Phelps: *Z. Anorg. Chem.*, **7**, 123 (1894)
- 50) N. Fleischer, M. D. Foster, F. S. Grimaldi and R. E. Stevens, Report. A-1064 Jan. 1, (1945)
- 51) Port Radium Laboratory, Report A-2912, **1**, 37 (1946)
- 52) Ledoux and Company: Report A-2912, **1**, 81 (1946)
- 53) J. J. Tregoning: Report A-2912, **1**, 65 (1946)
- 54) N. H. Furman, Report A-2912, **1**, 67 (1946)
- 55) C. W. Davis: *Am. J. Sci.*, **5**, 11, 204 (1926)
- 56) 木村, 飯盛: *日化*, **58**, 1135 (1937)
- 57) F. Hecht: *Mikrochemie*, **10**, 45 (1931). *Z. anal. Chem.*, **94**, 141 (1933)
- 58) W. W. Scott: *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 531 (1922). *Ind. Eng. Chem.*, **4**, 224 (1932)
- 59) I. Finn: *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 1443 (1906)
- 60) C. N. Fenner: *Am. Jour. Sci.*, **5**, 151, 378 (1928)
- 61) 鶴飼, 西村: 日本鉍物学会昭和30年度學術講演会並びに地下資源関係学会合同秋季大会(昭和30年)に於いて発表
- 62) 畑 晋, "化学実験学" **I**, **9**, 678 (1942)
- 63) 木村健二郎, 植村 琢: "稀元素の化学分析," 190 (1946)
- 64) C. N. Fenner: *Am. Jour. Sci.*, **5**, 151, 371 (1928)
- 65) M. M. Tillu: *Proc. Indian Acad. Sci.*, **40**, A. 110 (1954)
- 66) 木村, 飯盛: *日化*, **58**, 1144 (1937)
- 67) 木村, 岡内: *日化*, **59**, 1127 (1938)
- 68) 木村, 三宅: *日化*, **53**, 93 (1932)
- 69) F. S. Grimaldi, J. G. Fairchild: Report A-2507, June (1945)
- 70) C. V. Bank, et al.: *Anal. Chem.*, **25**, 416 (1953)
- 71) 石橋, 東: *分析化学*, **4**, 14 (1955)
- 72) 木村, 篠田: *日化*, **52**, 47 (1931)

- 73) 木村, 飯盛: 日化, 58, 1139 (1937)
- 74) F. Hecht, E. Kroupa: Z. anal. Chem., 102, 81 (1935)
- 75) J. P. Williams, H. I. Feinstein, J. Rodden: Report A-2912, 1, Jan. 42 (1946)
- 76) H. F. V. Little: "Analysis of Monazite Sand," Thorium, Ltd., Jan. (1947)
- 77) C. J. Rodden, C. G. Goldbeck: Report A-2936, Oct. (1946)

(1955 年 12 月 8 日受理)

山 梨 県 下 の フ ッ 石 (3)

県下西八代郡富里村境畑にある妙法鉱山は第三系の泥岩中にある銅の鉱染交代鉱床でキドウ鉱を主鉱石とする珍しい型の鉱山である。この鉱床の脈石は主としてホウカイ石であるが、一部はダクフッ石であり、また少量ではあるがタバフッ石も産出する。ダクフッ石はホウカイ石より後に結晶したもので、多くは細い脈をなしているが、時としてはホウカイ石脈の空げきに切出し形の美しい結晶を示すことがある。無色透明で長さ 5~10 mm に達する。しばしばジュウショウ石の美しい結晶を伴っている。タバフッ石はやはり無色透明で小さな板状の結晶をなしホウカイ石脈の空げきにぞく生している。

産地に到るには身延線常葉駅で下車、北進すること約 1.5 km で道路右手の山腹にずり捨場が見える。ただしこの鉱山は昭和 30 年にはすでに休山となり鉱石も乏しく、ずりすて場にあるダクフッ石はほとんど分解している。

なおこれより東北にあたる隣村古関(フルセキ)村根子(ネッコ)にある満福鉱山はすでに大正初年にダクフッ石の産地として知られていた。日本鉱物誌第二版(大正 5 年)によればこの地のダクフッ石は交代鉱床中に黄銅鉱と共出するとあるが、おそらく妙法鉱山と同様な産出であろうと思われる。なお国立科学博物館の標本に山梨県南巨摩郡豊岡村のタバフッ石というのがある。分解した岩石中に網状脈をなすもので、フッ石自身は葉片状結晶の放射状の集合体よりなり、明らかな外形を示していない。このものの産地産状については何等詳細が知られていない。(無名会)