短 報

福島県川辺産および同県烏川鉱山産のゼノ タイムの希土類元素の分配について

Rare Earth Elements in Xenotimes from Kawabe and
Karasugawa Mine, Fukushima Pref., Japan

脇 田 久 伸 (Hisanobu Wakita)*

長 島 弘 三 (Kozo Nagashima)*

1. 緒 言

福島県下の2個所のペグマタイトのゼノタイムの化学分析を行った。福島県石川地方のペグマタイトには各地にゼノタイムを産する。石川郡玉川村川辺のものはかつて飯盛里安、吉村恂¹⁾によって報告されたが、希土類元素の分布などについての研究は行われていない。飯盛等が試料を採取したペグマタイトから約 200 m 離れたペグマタイト採掘場 (1967 年まで石川町野木沢の野木博氏が経営) から最近やや多量のゼノタイム、モナズ石がテツウンモ、ビシャチョウ石中から得られたのでゼノタイムについて化学分析および蛍光 X 線分析による希土類元素の分配型の決定を行った。ゼノタイムは径 10 mm ほどの球状の集合体として産し、灰褐色を呈する。

福島市梨平烏川鉱山 (福電興業株式会社経営) ではペグマタイトのビシャチョウ石中にフェルグソン石²⁾³⁾** と共に径 5 mm 以下の球状の集合体として産する。色は淡緑色である。これについても主成分の化学分析、希土類元素の分配型の決定などを行った。

蛍光 X 線分析法は希土類元素の分析に最も有用であり、鉱物分析では従来しばしば定性的な蛍光 X 線のチャートから定量が行われてきたが正確さに疑問の点も多かった。また実際の分析操作はほとんど述べられていな

* 東京教育大学理学部化学教室

** メタミクト化しているが短時間の加熱によりベータフェルグソン石 (単斜晶系) の X 線粉末回折値を示す点で通常のフェルグソン石と異っている。

い。蛍光 X 線法による希土類元素の定量分析についても、種々の方法が報告されているが、それらの多くは操作の繁雑な点や経済的難点から鉱物中のランタニド元素の分配型の決定法としてそのままでは実用化しにくい。著者は比較的簡便と思われる桃木⁴⁾、堤⁵⁾等によるいわゆる希釈パラメーター法を適用して産地のゼノタイムの希土類元素を分析し、その分配型の決定を行ったので分析操作の概略と結果を報告する。なお本邦産のゼノタイムのランタニド元素の分配型の決定は福島県石川町塩沢産のものについて放射化分析法⁶⁾によって行なわれたものが報告されている。

第1表 ゼノタイムのX線粉末回折値

米国 North Carolina			川 辺		烏 川	
d (Å)	I	hkl	d (Å)	I	d (Å)	I
4.55	25	101	4.575	11	4.559	6
3.45	100	200	3.466	100	3.453	100
2.75	9	211	2.762	4	2.750	4
2.56	50	112	2.578	15	2.569	8
2.44	13	220	2.442	5	2.442	8
2.27	6	202	2.281	3	2.274	2
2.15	25	301	2.156	8	2.151	7
1.929	9	103	1.935	4	1.933	2
1.824	13	321	1.826	5	1.825	5
1.768	50	312	1.771	11	1.768	8
1.725	18	400	1.726	7	1.725	9
1.684	6	213	1.689	2	1.685	2
1.616	3	411	1.614	4	1.616	2
1.543	9	420	1.544	4	1.544	4
1.432	9	332	1.433	3	1.432	3
1.383	7	204	1.386	3	1.382	2

Cu/Ni rad.

$a_0 = 6.904 \text{ Å}$

$c_0 = 6.033 \text{ Å}$

Cu/Ni rad.

$a_0 = 6.932 \text{ Å}$

$c_0 = 6.090 \text{ Å}$

Cu/Ni rad.

$a = 6.906 \text{ Å}$

$c_0 = 6.070 \text{ Å}$

a_0 ((200) より計算)

c_0 ((101) より計算)

2. 実験および結果

2. 1 X 線粉末回折

理化学機製 X 線粉末回折装置によって測定した。第 1 表に米国 North Carolina 州 Shelby 産ゼノタイム*, 川辺及び烏川産のゼノタイムの Cu K_α を用い回折角 2θ が $10^\circ \sim 70^\circ$ の範囲の回折値およびそれより求めたセル定数を示す。わずかにメタミクト化していたので約 1 時間、空気中で加熱したものによる数値である。川辺産のゼノタイムの面間隔 d 値は North Carolina 産のもの d 値よりも少しずつ大きく、一方烏川産のもの d 値はよく一致している。なお両ゼノタイムともジルコンがわずかに混在し、少量のジルコンを完全に除くことができず、表には省略したがジルコンの回折線が観察された。

2. 2 化学分析

発光分光分析をした後、従来の方法⁷⁾に若干の改訂を加えて化学分析を行った。分析結果を第 2 表に示す。川辺産の試料の希土類元素の含量は酸化物として 43.50% で飯盛等¹⁾のものより少く SiO_2 8.46% はトリウムの原子価相殺の為には多すぎる。これは ZrO_2 9.12% という分析値と共に混在したジルコンによるものである。烏川産のゼノタイムについても同様である。

第 2 表 ゼノタイム分析結果

	川 辺	烏 川		川 辺	烏 川
$\Sigma \text{Y}_2\text{O}_3$	43.50	49.46	UO_2	0.37	1.96
ZrO_2	9.12	6.21	Al_2O_3	0.06	0.47
ThO_2	2.93	1.44	P_2O_5	28.22	28.45
CaO	1.08	0.42	SiO_2	8.46	8.59
Fe_2O_3	0.67	0.65	H_2O	4.75	1.24
MnO	0.56	0.28	計	99.96	99.31
MgO	0.24	0.14	Y 族平均原子量	108.45	115.17

川辺 ($\text{Y}_{0.661}$, $\text{Zr}_{0.150}$, $\text{Th}_{0.022}$, etc) $_{0.921}$ ($\text{P}_{0.800}$, $\text{Si}_{0.283}$) $_{1.083}$ O_4

烏川 ($\text{Y}_{0.715}$, $\text{Zr}_{0.101}$, $\text{Th}_{0.011}$, etc) $_{0.907}$ ($\text{P}_{0.806}$, $\text{Si}_{0.288}$) $_{1.094}$ O_4

* ASTMカード 11-254

なお希土類元素の平均原子量は酸化物として秤量後酸に溶解してキレート滴定する方法⁸⁾に依った。化学式を第2表に示す。どちらの試料も陽イオンが陰イオンより少な目である。

2.3 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析法により定量分析を行う場合常に問題となるのは吸収強調効果である。桃木、堤等はこの効果を定量的に求め(効果特性係数)それを積極的に利用する希釈法^{4,6)}を報告した。それによれば共存する数元素も1回の希釈によって同時に定量できる。両氏の方法を簡単に示すと、異なる試料1, 2中の同一元素 A の定量分析に際しては次式が成立する。

$$\left(\frac{I_A}{\alpha_A}\right)_1 / \left(\frac{I_A}{\alpha_A}\right)_2 = (W_A)_1 / (W_A)_2 \quad (1)$$

ここで I は分析線強度, W は目的元素の重量 %, α は吸収強調効果特性係数で

$$\alpha_A = (I_A / (I_A)_d - 1) / d$$

なる関係にある。 $(I_A)_d$ は希釈後の分析線強度で希釈度 d は

$$d = (\text{希釈剤の重量}) / (\text{試料の重量})$$

で示される。

(1) 式で添字 1 の方を既知の標準試料とすれば左辺は標準試料と未知試料の、希釈前と希釈後の分析線強度と希釈度より求まり $(W_A)_1$ は既知であるから未知試料の目的元素 A の重量 % $(W_A)_2$ が求まる。

2.3.1 装置および測定条件

○理学電機製蛍光 X 線分析装置 (マックレット OEG-50, タングステン管球, フッ化リチウム結晶)

○管電圧 40 KV 20 mA

○検出器: シンチレーション計数管 (印加電圧 900 V)

○波高分析器の条件: 個々の希土類元素についてベースライン, ウィンドー幅を設定した。

○測定法: 微分方式定時法 (30 秒)

2.3.2 試料及び操作

標準試料: 市販の純度 99.9% 以上の希土類元素の酸化物をそれぞれ 5~

10 mg 精秤し、乳鉢でよくすり十分に混合し粉末のまま成型した。

未知試料： 化学分析で得られた全希土を標準試料と同様に調製した。

これらの試料と、同重量の炭酸ストロンチウムと混合した希釈試料の両者について蛍光 X 線スペクトルを測定した。分析線はすべて L 線を使用した。分析線の選択に際しては可能なかぎり 1 次線を使用した。が、妨害線避けるため 2 次線もかなり使用した。それでも重なる妨害線については浅田等⁹⁾の方法によって補正した。分析試料はイットリウムが大部分を占めランタニド元素は少いのでゴニオメータ部を真空として強度の増大をはかった。

2. 3. 3 結果

分析結果を、全希土中の各ランタニド元素の酸化物の重量%として第 3 表に、またランタニド元素の原子数比として第 1 図に示した。天然に存在しないプロメチウムと妨害のため定量し難いルテチウムを除きランタンからイッテルビウムまで全部の元素が検出された。その内最も多いのはジスプロシウムで川辺産のものはランタニド中の原子数比で 24.0%，鳥川産のものは 23.6% である。両ゼノタイムとも Oddo-Harkins の法則は満足されている。また両方とも似たような分配型を示していて Goldschmidt, Thomassen のいわゆるゼノタイム型とはセリウム、ランタンを含む点、ジスプロシウムに最大がある点で異っている。この分配型はむしろタレン石型に分類できる。川辺産のものは希土類元素の平均原子量から計算すると酸化イットリウムが全希土の 69% (重量) を、鳥川産のものは 64% を占めている。Semenov 等¹¹⁾ はヨーロッパ産の 4 個のゼノタイムについて蛍光 X 線分析法によって

第 3 表 ゼノタイムの希土類元素の分析結果 (重量%)

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu*
SEMENOV**	1.8	6	0.5	1.5	—	3.7	0.4	15	2.6	20	4.8	18	2.6	20	3
藤井 勲***	0.2 ₆	—	1.3 ₄	2.5 ₉	—	1.4 ₄	4.5 ₁	—	73.6	1.3 ₁	5.4 ₇	2.0 ₄	7.7 ₆		
川 辺****	2.3	7.0	1.4	6.9	—	6.5	3.0	15.3	4.2	23.8	5.1	12.9	2.2	9.7	—
鳥 川****	0.4	3.3	1.1	5.3	—	6.4	2.6	16.5	3.7	23.7	4.5	14.8	2.7	15.0	—

* 元素記号で示したが、酸化物としての重量%である。

** は Placer, Ural 産; ΣR_2O_3 を 100 重量%としたもの。

*** は福島県石川郡石川町塩沢産、イットリウムをも含めた混合希土に対する重量%。

**** は ΣR_2O_3 を 100 重量%としたもの

第1図 ランタニド元素の配分図

- (1) は烏川産ゼノタイム
 (2) は川辺産ゼノタイム
 (3) は Goldschmidt の分類したゼノタイム型
 縦軸は原子数比 (全ランタニド元素を 100 とした)

分配型の決定を行ったが、そのうち2個はタレン石型を示し(1例を第3表に示す), また藤井⁶⁾ による 石川町塩沢産のゼノタイムの放射化分析の例も(第3表), データから判断するとタレン石型と分類すべきであって本研究と同様の結果を与えている。

本研究を行うにあたり, X線粉末回折装置の測定などでお世話を下さった東京教育大学理学部地質学鉱物学教室の下田右博士に深く感謝する。また川辺産の試料の採集に協力された福島県石川町の故野木博氏, 烏川産の試料の採取に協力していただいた福電興業宗形虎雄氏に厚く感謝する。

(1968年4月24日 受理)

文 献

- 1) 飯盛里安, 吉村恂, 理彙 16, 17 (1937)
- 2) 長島弘三, 加藤 昭, 千葉盛人, 日化第 20 年会講演, 2C218 (1967)
- 3) 長島乙吉, 地学研究, 17, 10, 11, 12 合併号, 42 (1966)
- 4) 桃木弘三, 工化, 64, 112 (1961)
- 5) 堤健一, X線工業分析第 1 集 p. 85 化学の領域増刊 60 号, 南江堂 (1964)
- 6) 藤井勲, 鉱物誌, 5, 167 (1961)
- 7) 畑 晋, 化学実験学 IX, 河出書房 (1941) p. 693 Mineral
- 8) Masutomi K., K. Nagashima and A. Kato, Mineral. J., 3, 139 (1961)
- 9) 浅田栄一, 松田正治, 分析化学, 16, 790 (1967)
- 10) Goldschmidt V.M. and L. Thomassen, Videnskaps. Skrift. Oslo, I. Mat. Nature. Klasse., 1, No. 5, 50 (1924)
- 11) Semenov, E. I. and R. L. Bakinskii, Geochemistry No. 4, 398 (1958)