

## 最上炭田における炭層中のゲルマニウムについて

竹田 栄蔵\* 永田 松三\* 池田 喜代治\* 藤谷 吉三\*

## Germanium in the Coal of Mogami Coal Field

By

Eizō Takeda, Shōzō Nagata, Kiyoji Ikeda &amp; Kichizō Fujiya

## Abstract

Writers have studied the germanium concentration within the coal seams of Mogami coal field in the northeastern Japan.

In most cases, the germanium has shown the highest concentration at the top or bottom of the coal seam.

To find the vertical distribution in detail, 10 cm of the columnar samples obtained from the above-stated part were cautiously cut off by every 5-6 mm, and analyzed for germanium.

It has been observed that the germanium is most enriched in the part that is adjacent to both the walls.

However, in some cases, the germanium have shown a apparent enrichment also in the middle of the coal seam, but we have confirmed that such enrichment is seen only at the surface of coal, and in the fresh face, (about 10 cm depth), the vertical distribution of the germanium recovers the normal type as mentioned above.

The isolated mass of coal as well as thin coal seam occurring among sandstone or shale have shown a higher contents of germanium.

The germanium contents in the hot springs, mineral springs, rocks and ores surrounding the coal field were as follows.

Hotsprings and mineral springs	0.001~0.063 mg/l
Igneous rocks (6 samples)	1.6~2.6 ppm
Sedimentary rocks (46 samples)	0.0~4.6 ppm
Sulphide ores (14 samples)	2.0~18.3 ppm

Absorbability of lignite for germanium has been compared with the bituminous coal, sandstone and shale. The lignite has shown the highest value, while the bituminous coal, the lowest, and we have known that the most part of germanium which is absorbed by sandstone or shale is liable to transfer by water.

The distribution of minor elements within coal seam has been recognized by spectro-analysis. According to these results, the germanium concentration has seemed to be related to some elements such as Cr, V, Ti, Fe, As, Pb, Zn, Cu, etc., at the top and bottom of the coal seam.

On the occurrence of germanium in coal, it is considered that the coal absorbs the germanium existed as germanium salts in circulating water.

\* 技術部

## 1. 緒言

石炭中のゲルマニウムに関する文献は、ゲルマニウムが半導体としての優秀性が認められるようになってから各国ともに特に多くなった。しかしながらこれらはいずれも、ある炭田から任意に採取した平均試料、あるいは商品炭などについて分析されたものが多く、炭層中の垂直的ないしは水平的なくわしい分布の様相について調査されたものはきわめて少なく、筆者らの知っている範囲ではアメリカの A. J. W. Headlee<sup>1)</sup> ならびに Taisia Stadnichenko, K. J. Murata, Peter Zubovic, Elizabeth I. Hufschmidt<sup>2)</sup> らの 2 つの文献にすぎない。

Headlee は West Virginia の 16 の炭層を代表する 35 本の柱状試料をとって炭層中のゲルマニウムの垂直的な分布を調べた結果、ゲルマニウムは炭層の上盤際と下盤際に濃集している例がきわめて多かったことを報告している。また Stadnichenko ともアメリカ全土にわたる主要炭田から採取した 95 本の柱状試料について分析をし、大体 Headlee の場合と同じような結果が得られたことを報告している。

本邦炭中のゲルマニウムについては、早くから北海道大学の香山勲<sup>3)</sup>、石炭総合研究所の稲垣勝<sup>4)</sup> らによって研究が進められ、ゲルマニウムは古第三紀の石炭よりも新第三紀以降の亜炭に検出頻度も高くまた含有率も高いことが指摘されている。また最近では筆者らとほぼ時を同じくして、東北大学選鉱精錬研究所の岡好良<sup>5)</sup>、同大学金属材料研究所の後藤秀弘<sup>6)</sup> らによって、岩手・宮城・福島・山形などの亜炭中のゲルマニウムについてくわしい調査研究が進められている。

当所においても未利用資源調査の一環として昭和 29 年度からゲルマニウム資源の調査が取上げられたのであるが、最上炭田は新第三紀の炭田としては、出炭量・埋蔵量ともに多いこと、従来の分析結果ではゲルマニウムの含有率も高いといわれていたこと、地質状態が従来の調査で判明していることなどの点で最も好適しているので調査地として選定されたのである。

調査は昭和 29 年度から 31 年度まで 3 回にわたって行なった。このうち第 1 回と第 2 回の調査では石炭課に協力して、主として採取試料の分析部門を担当したが、第 3 回の調査では、炭田周辺におけるゲルマニウムの分布状況を調べ、地球化学的な見地から石炭、亜炭に伴なうゲルマニウムの起源という問題を中心として検討を試みたのであるが、得られた結果を一括してここに報告する。

なお、現地分析に当っては山形県鉱業研究所の職員各位に絶大なご便宜をはかっていただいたこと、試料採取

に当っては、中山啓氏、赤羽好雄氏、皆川英太郎氏らのご協力を得たこと、また微量元素の分光分析については当所の高橋清・安藤厚両技官の協力をわずらわし、かつ有意義な助言をいただいたことなどを特記してこれらの方々に深謝の意を表する次第である。

## 2. 本調査に採用した分析法

この調査を最も能率的に無駄なく進めるには、採取した試料を現地で分析し、その結果によってさらに次の試料を採取すること、すなわち、分析をやりながら試料採取を行なうことが最も望ましいと考えた。したがって、能率的でかつ正確な分析法を確立することがまず解決しなければならない第 1 の問題であったのであるが、当時石炭中のゲルマニウムの分析法(比色法)については、まだ研究の段階にあって、一般に確立されてはいなかった。しかしこの調査研究の目的から考えると、相対的な比較がある程度正確にできればよいのであるから、分析値の絶対値には多少の誤差があっても再現性があればよいと考え、種々実験の結果次のような方法で充分その目的を達し得ることを確認した。

粉末試料<sup>注1)</sup> 1~5 g を磁製蒸発皿にとり、全体を潤おす程度の硝酸(比重 1.40)を加えてしばらく放置する。これを熱板上で徐々に加熱し一部着火したら熱板上より下ろし、そのまま自然燃焼させる。消火したら、冷却後ふたたび硝酸を加え、かきまぜながら加熱を繰返えし<sup>注2)</sup>、十分に灰化する<sup>注3)</sup>。

冷却後これをニッケルルツボに移し、水酸化ナトリウム 3~5 g を加え混合する。最初弱熱して脱水した後、徐々に温度を高め 500~600°C で融解する。冷却後温水約 10 cc を加え少しく加熱しながら融成物を浸解した後、これを約 20 cc の水で蒸溜フラスコに移す。受器には約 5 cc の水を入れ、蒸溜装置<sup>注4)</sup>を連結した後、濃塩酸 30 cc を加えて蒸溜フラスコを加熱し<sup>注5)</sup>、溜出液約 15 cc<sup>注6)</sup>を集める。

注1) 試料は 60 メッシュのフルイを通過する程度に粉碎した後 105~110°C に 1~2 時間乾燥したものをを用いる。

注2) 2 回目以降は自然燃焼が困難となるから加熱時間を長くする。

注3) 亜炭褐炭の場合はこの方法で十分に灰化できるが瀝青炭、無煙炭の場合は硝酸処理を 4~5 回繰返えした後 450°C に調節しておいた電気マッフル炉に入れて灰化する。

注4) 蒸溜装置は第 1 図に示す型のものを使用した。

注5) 加熱は直火でもよいが、塩化カルシウム浴を用いると突沸が防げるので都合がよい。

溜出液は 50 cc のメスフラスコに移し、試料にマンガ  
ンなどが存在する場合には亜硫酸飽和溶液を亜硫酸臭を  
感ずるまで滴加する。0.25% ポリビニールアルコール  
溶液 5 cc を加えふりまぜながら、0.04% フェニールフ  
ルオロンのアルコール溶液 15 cc を徐々に加え水で標線  
までうすめ、30 分後に比色する。

### 3. 炭層内におけるゲルマニウムの分布

#### 3.1 一般的傾向

試料採取の方法、採取試料の分析結果の個々の数字な  
どについては別稿の青柳信義<sup>7)</sup> (中山炭鉱を中心とした  
舟形地区)、および佐々木実<sup>8)</sup> (天狗炭鉱を中心とした清  
水地区) の報告にくわしく述べられているが、これらの  
結果からもわかるように、ゲルマニウムは大体において  
炭層の上下盤際に濃集している場合が非常に多いことが  
明らかとなった。

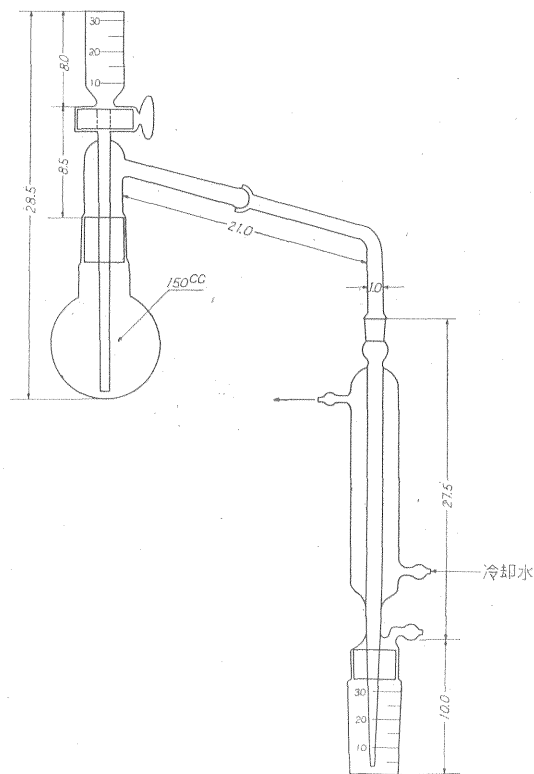
これは Headlee, Stadnichenko らがアメリカの石炭に

ついて調査した結果と全く同じ傾向を示すものである。  
しかもゲルマニウムが濃集しているのは上盤際の場合も  
また下盤際の場合も厚さが僅か 10 cm 内外のきわめて  
薄い部分であって、炭層の中間部分にはごく微量のゲル  
マニウムしか検出されないのが普通である。

そこで上下盤際のさらに細かい垂直分布を調べるため  
に厚さ約 5~8 mm 程度にうすく切ってゲルマニウムを  
分析した結果を第 1 表および第 2 図に示す。

これらの結果によればゲルマニウムは大体において炭  
層と上下盤との境界面近くに最も濃集しており、境界面  
から遠ざかるにしたがって漸減している傾向が明らか  
に認められる。しかしさらに細かく観察すると、3 例のう  
ち 2 例は境界面から多少内部に入り込んだところに最高  
値があらわれているが、この例だけが偶然にそうだった  
のか、あるいはこれには何か必然的な理由があるのかに  
ついてはさらに検討する予定である。

とにかくこのような分布をしているから同じ場所から  
採取した試料でも炭層のどの部分からとったかによって



第 1 図 ゲルマニウム蒸溜装置 (単位 cm)

注6) 石炭の場合には含有量の少ないものが多いので  
分液しないことにした。この操作によるときは、  
うすめた後の塩酸濃度が大体 1.2±0.2N 程度に  
なる。

第 1 表 炭層の上下盤際におけるゲルマニウム  
の垂直分布例

#### 1. 中山炭鉱第 7 斜坑 (下盤際)

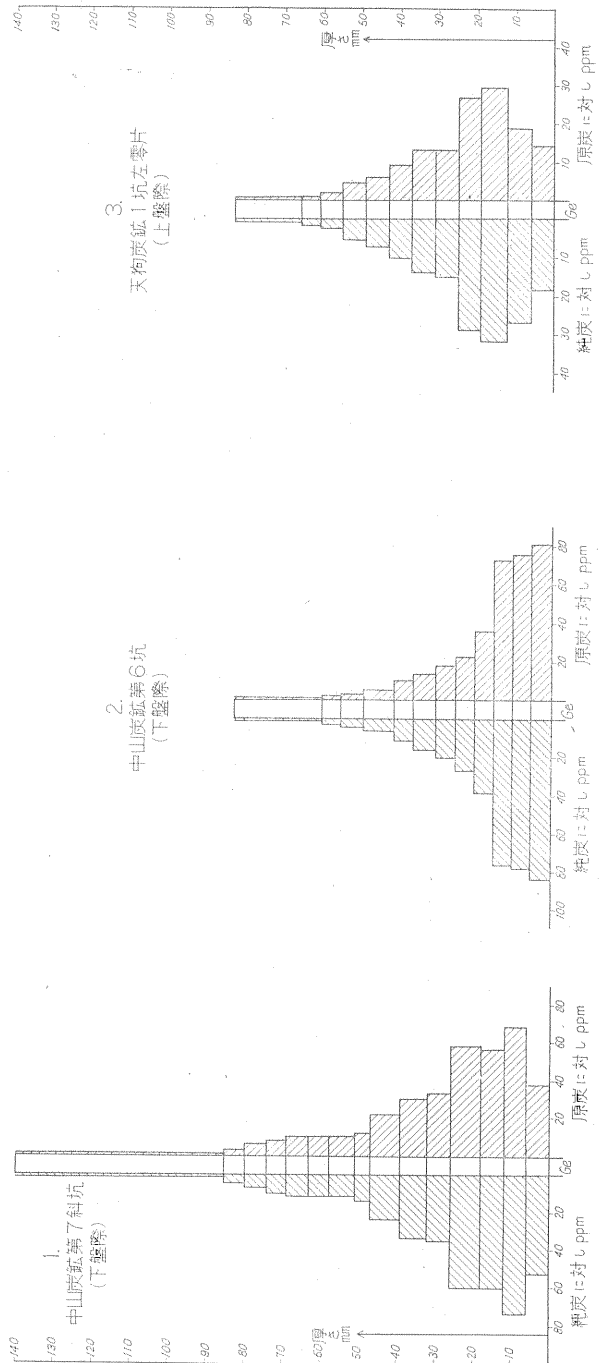
厚さ (mm)	灰分 (%)	Ge (ppm)	
		原炭に対し	純炭に対し
下からの厚さ	おのおの厚さ		
140	6	0.5>	
134	8	0.5>	
126	6	0.5>	
120	6	0.5>	
114	6	0.5>	
108	6	5.10	0.5>
102	5	5.15	1.3
97	6	5.09	0.5
91	6	7.78	0.5>
85	5	6.60	2.2
80	6	6.94	6.5
74	5	7.46	8.5
69	6	5.25	9.8
63	5	8.32	10.0
58	7	7.60	10.0
51	4	7.23	12.0
47	8	6.33	20.5
39	7	9.05	29.5
32	6	7.98	32.0
26	8	4.57	58.0
12	6	7.73	56.0
12	6	9.17	68.0
6	6	30.05	36.5

2. 中山炭坑第 6 斜坑 (下盤際)

厚さ (mm)		灰分 (%)	Ge (ppm)	
下からの厚さ	おのおの厚さ		原炭に対し	純炭に対し
83	4	4.23	0.5>	0.5>
79	6	3.59	0.8	0.8
73	7	2.62	0.5>	0.5>
66	6	2.58	0.5>	0.5>
60	6	4.38	1.0	1.1
54	5	5.85	3.0	3.2
49	4	6.20	5.1	5.4
45	4	6.74	5.3	5.6
41	5	6.53	9.8	10.4
36	5	5.50	12.8	14.3
31	6	8.85	17.7	19.2
25	5	10.77	22.2	24.8
20	5	5.17	35.2	38.2
15	5	2.46	73.0	75.1
10	4	2.68	75.0	77.0
6	6	6.09	79.0	84.0

3. 天狗炭鉱 1 坑 (上盤際)

厚さ (mm)		灰分 (%)	Ge (ppm)	
上からの厚さ	おのおの厚さ		原炭に対し	純炭に対し
6	6	21.32	14.0	17.6
12	6	19.86	19.0	27.1
19	7	10.79	28.5	32.3
25	6	9.18	26.5	29.2
31	6	7.86	13.3	14.5
37	6	7.56	13.0	14.0
43	6	6.54	9.3	10.0
49	6	6.76	6.3	6.7
55	6	6.79	4.8	5.1
61	6	7.64	2.0	2.2
66	5	6.91	1.0	1.1
73	7	8.11	1.5	1.6
78	5	7.80	0.8	0.9
83	5	6.96	1.3	1.4



第 2 図 炭層の上下盤際におけるゲルマニウムの垂直分布例

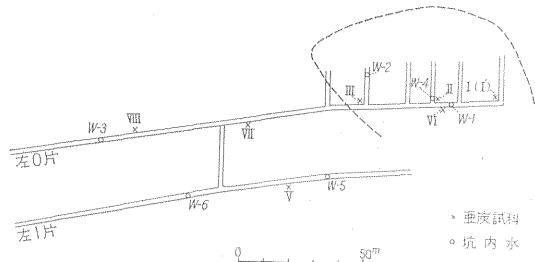
全くちがった分析値が得られるであろうことが考えられ、さらにまた同じ上下盤際からとった試料でもその厚さによって分析値にかなり大きな変動が生ずることも当然考えられるから、石炭・亜炭に伴うゲルマニウムの量的な問題を論ずる場合には、これらの点をあらかじめ念頭に入れておく必要がある。

### 3.2 特殊な異常分布<sup>注7)</sup>

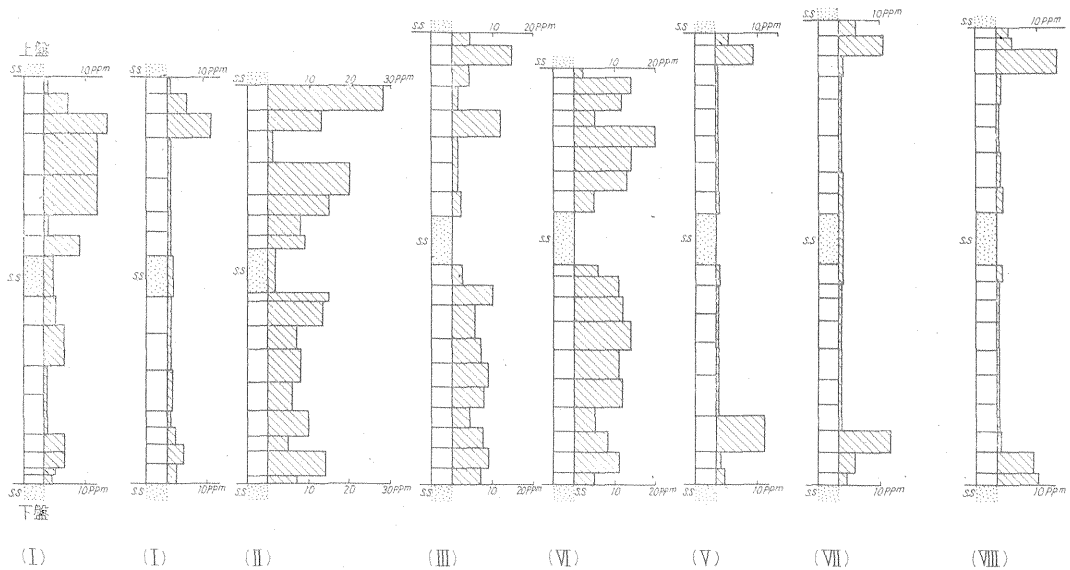
きわめて少ない例であったが、ゲルマニウムが炭層の上下盤際ばかりでなく、その中間部分にも不規則に検出される例を認めた。

これは清水地区の天狗炭鉱・井出炭鉱・協和炭鉱などのごく一部地域で、また舟形地区でも2, 3みられたが、これらの地域はいずれも坑内に水が多いこと、炭層面が酸化鉄の沈殿によってかなり汚染されており、この沈殿は炭層面の龜裂に添って特に著しく認められること

部分が異常分布を示す地域である。図に示した位置から採取した試料の分析結果を第4図に示したが図から明らかなように I, II, III, IV では炭層の全部にわたってゲルマニウムが不規則に分布しているが V, VII, VIII ではこの現象がまったくみられない。



第3図 天狗炭鉱坑内図(1坑)の一部(点線区域が異常分布地域)



第4図 炭層におけるゲルマニウムの垂直分布例

などの共通した特徴があり、坑道ができてから後において上部からの水の影響をかなり顕著に受けた形跡がはっきり認められる。

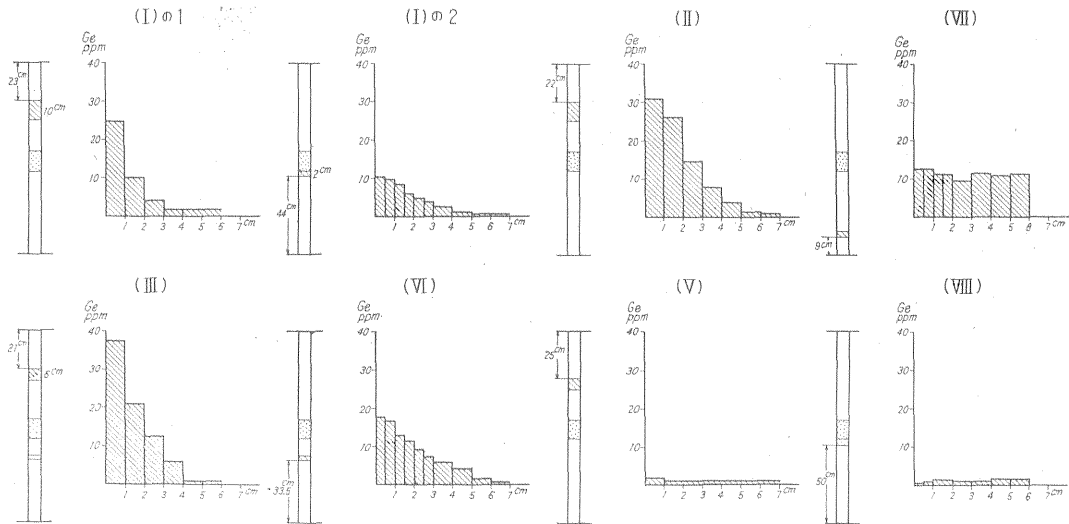
第3図は天狗炭鉱1坑の坑内図の一部で点線で囲んだ

注7) 前出の Headlee や Stadnichenko らの文献でも、ゲルマニウムは炭層の上部か下部あるいはその両方に濃集している場合がきわめて多かったことを指摘しているし、また筆者らも前述のようにこれと全く同じ結果を得たので、一応炭層内のゲルマニウムのこのような分布を正常なものと解釈し、これに対して炭層の各部に不規則に分布しているものを本稿では異常分布という言葉であらわした。

そこで異常地域の I の試料を採取した箇所、水の影響をあまり蒙らなかつたと思われる部分、すなわち現在の露出面から約10cm 位隔った内部の新鮮な面を柱状にとって分析した結果を第4図の (I) に示したがこれによると上下盤際を除く部分の凸部はきれいに消失して他地域のものと全く同じ分布を示している。

この関係をさらに確認するために前記7個の試料を炭壁から内部に向かって厚さ5~10mm に切ってそのおのおのについてゲルマニウムを分析した結果を第5図に示す(左側柱状図の部分が切った位置を示す)。

図から明らかなように異常地域のものは上下盤際を除く部分ではゲルマニウムの濃縮は炭層の表面だけの現象



第5図 炭壁から心部に向かっているゲルマニウムの分布例

であって、内部に向かって漸減しているが、異常分布を示さない地域のもは表面も内部もほとんど変わらない値を示している (第5図 V, VII, VIII)。これらの事実から異常分布を示すに至った原因として、炭壁を伝って流れた水が大きくあざかったものではないかと考えられる。

しからは水がどのようにしてゲルマニウムを運んだかという問題、すなわちこれらの水の中にはきわめて微量であるが始めからゲルマニウムが溶け込んでいて、これが炭層の表面を伝って流れ落ちる間に炭層に吸着されて濃縮したものなのか、あるいはまた、元来ゲルマニウムが溶け込んでいたとか、いなかったとかは別問題として、長期間炭層面を洗っている間に上盤際のゲルマニウムを少しずつ下方に移動させたものなのか (この場合は水の pH などの条件は特に深い関係があったと想像される) などの点については、今後の問題として興味深い。

なおこれらの地域の坑内水 (採取位置第3図W記号参照) についてその水質を異常分布を示さない地域のものと比較した結果 (第2表) によれば、試料数が少なかったのであまりはっきりしたことはいえないが、この地域

の坑内水に pH の特に低いものが認められたことが特記される。そしてこの pH の低い原因は第2表から明らかにように硫酸鉄によるものである。

この pH の低い水が局部的なゲルマニウムの異常分布現象と特に関係があったのか、あるいはなかったのか、もしあったとすればどんな機構によったものであるかなどについては将来の問題であるが、ただ一つ注目されるのは、pH の低い水に、Zn, Cu, Pb などの親銅元素が多いことであって、これについては 6.3 に詳述する。

次にこれら坑内水の中のゲルマニウム含量であるが、試料 1 l の蒸発残渣からはどの試料にも検出されなかった。分析の検出限界は 0.5  $\mu$ g であるからこれだけの結果からゲルマニウムの含量は全く零であるともいい切れないので、一応第2表のような表示をしたがさらに検討したいと考えている。

### 3.3 飛炭中のゲルマニウム

炭層の上盤、下盤、はさみなどの中に炭層から飛びはなれて塊状、片状、板状またはレンズ状などの形をして入っている炭質物がしばしばみられ、一般に飛炭と呼ばれているが第3表でみられるように、これらの飛炭にはゲルマニウム含量の高いものが多いことは興味ある問題である。

炭層中のゲルマニウムが以上述べたようなありかたを示していることは石炭の中にゲルマニウムがどうして入ってきたかという問題と関連して興味ある暗示を投げかけている。すなわちゲルマニウムは炭層と上下盤との境界面近くに最も濃集している事実、下盤、上盤、はさみなどの中に存在する飛炭に特に濃集している事実、また特殊な局部的な例として炭層の表面に濃集している事実

第2表 坑内水の水質

試料 No.	pH	Fe (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	Zn (mg/l)	Pb	Cu	Ge ( $\mu$ g/l)
1	6.2	0.2	20	0.18	+	+ ?	0.5 >
2	3.0	10.0	50 <	0.5 <	++	++	0.5 >
3	6.2	0.5	10~5	0.13	+	-	0.5 >
4	3.8	7.5	50~20	0.5 <	++	+	0.5 >
5	5.8	0.5	10~5	0.36	+	-	0.5 >
6	5.8	0.5	15	0.26	+	-	0.5 >

第 3 表 飛炭中のゲルマニウム含有率

試料 No.	採取場所	摘 要	灰分 (%)	Ge (ppm)	
				原炭中	純炭中
1	中山炭鉦第7斜坑	下盤頁岩中		60.0	
2	〃	下盤砂岩中	18.53	80.0	98.2
3	〃	上盤凝灰質砂岩中	27.43	29.4	40.5
4	〃	下盤砂質頁岩中		30.0	
5	中山本層の上位約2m	凝灰質砂岩中		43.0	
6	天狗炭鉦1坑左零片	はさみ砂岩中	11.67	0.5>	
7	〃	〃	20.77	18.5	23.3
8	〃	下盤砂岩中	17.31	3.8	4.6
9	〃2坑左7片	下盤頁岩中	12.35	9.5	10.8
10	〃1坑左2片	上盤砂岩中	22.10	6.8	8.8
11	〃2坑立入	砂岩中	10.24	180.0	205.0
12	〃	〃	5.92	150.0	157.0
13	〃	〃	4.94	200.0	210.0
14	〃	〃	3.42	60.0	62.0
15	大平炭鉦2坑8片	砂質礫岩中		21.7	
16	〃	凝灰質砂岩中		16.8	
17	中山炭坑7片	下盤頁岩中	35.07	8.0	10.6
18	〃	上盤砂岩中	47.41	10.0	18.6
19	〃	〃	2.85	14.0	14.5
20	木友炭鉦立入	頁岩中	34.21	0.8	1.0
21	平沢炭鉦本層	砂岩中		0.8	
22	中島炭鉦	上盤砂岩中		14.2	
23	住吉高倉山	断層帯中		2.0	
24	〃	断層帯中に塊状に入る	15.00	44.5	52.4
25	本間炭鉦			0.9	
26	通炭鉦上層	上盤頁岩中	7.00	12.3	13.2
27	赤松炭鉦上層	上盤炭質頁岩中, 輝炭質		153.0	
28	〃	〃	16.45	22.5	26.3
29	〃	頁岩中	3.08	25.5	26.2
30	小滝炭鉦	下盤頁岩中, 炭層から約15cm 下部の厚さ約8cm の層の下部約4cm, この層は長く続かない	16.74	120.5	144.5
31	〃	〃 上部4cm	19.45	27.0	33.5
32	大平炭鉦新生坑	下盤頁岩中		16.0	
33	〃	凝灰質砂岩中, 断層帯		150.0	
34	平林地区	平林北方溜池のそば下盤中, 岩質?		300.0	
35	〃	〃		36.5	
36	新庄市ニツ屋地区	露頭, 凝灰質砂岩中		17.0	
37	〃	〃		35.2	
38	〃	〃 凝灰岩 (K <sub>4</sub> ) の中		306.0	
39	小滝炭鉦立入	凝灰質砂岩中		103.0	
40	小滝炭鉦	露頭, 凝灰質砂岩中の薄層		630.0	
41	〃	〃 砂質礫岩中の薄層		125.0	
42	〃	〃 凝灰質砂岩中		4.8	
43	木友炭鉦立入	凝灰岩 (K <sub>4</sub> ) の中		138.0	
44	〃	頁岩の中		6.3	

などをあわせ考えると、ゲルマニウムは炭層が生成してから後、水を媒体として炭層の外部から二次的に石炭に濃縮されるに至ったものであると考えたい。

#### 4. 炭田周辺におけるゲルマニウムの分布

炭層中のゲルマニウムの供給源について手掛りを得る目的で、炭田を取巻く周辺の温泉、鉱泉などの水と、岩石・鉱石などを対象としてこれらの中にゲルマニウムがいかにか分布しているかを調べた結果を次に述べる。

##### 4.1 温泉・鉱泉・鹹水・坑内水中のゲルマニウム

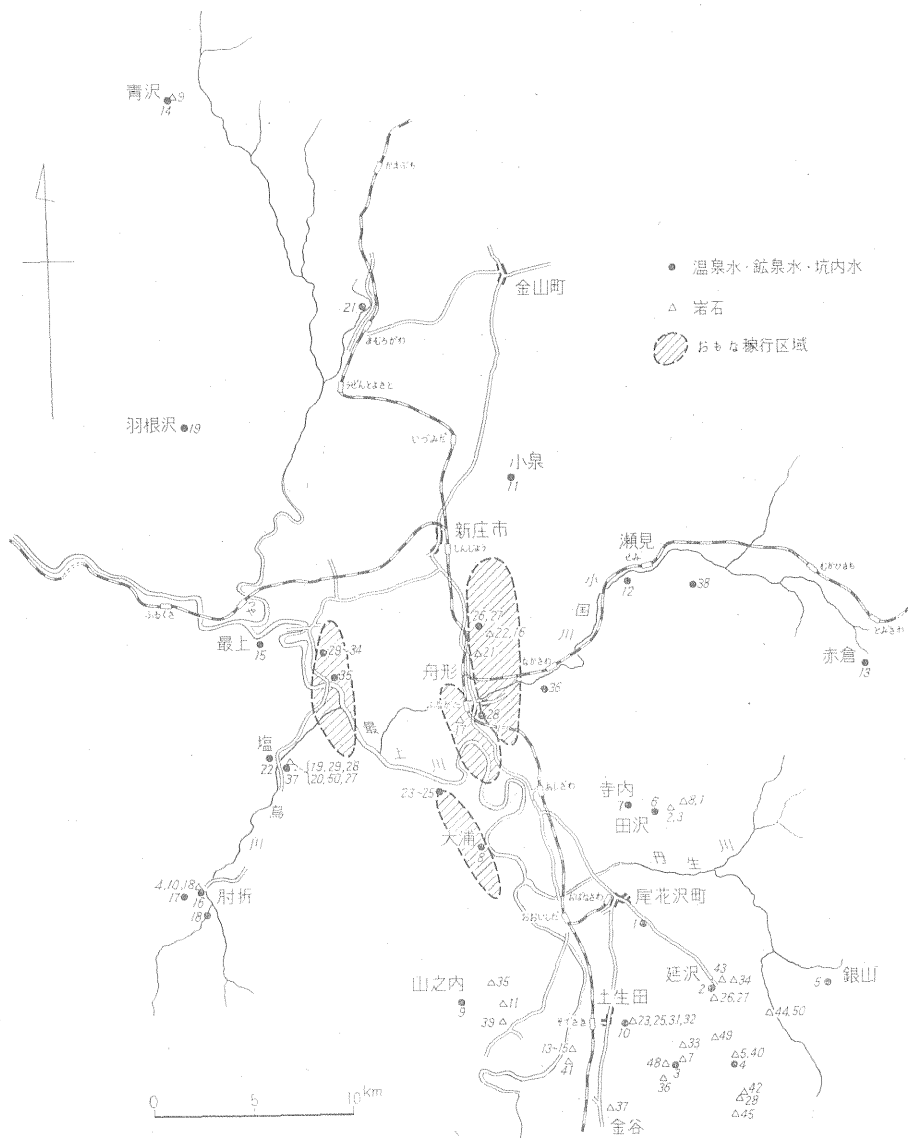
試料採取箇所は次の岩石・鉱石の分と一語にまとめて

第6図に示した。また、採取地の概況採取試料に関する一般的な記述は第4表に、分析結果については第5表に示した。なおゲルマニウムの分析は試料水 1~2l をアルカリ性で蒸発乾固し、この残渣について2に述べたと全く同じ方法で行なった。

試料は採取場所の地質によって大きく次の3つに分けることができる。

- (1) 基盤に近い岩石類に関係があると思われる水。
- (2) 海成層と関係のある鹹水。
- (3) 夾炭層から出ている水 (坑内水)。

このうち(1)に属すると思われるものは1~7, 9~19,



第6図 a 炭田周辺の試料採取位置



第 4 表 炭田周辺の温泉・鉱泉・鹹水・坑内水試料一覧表

試料 No.	採取年月日	採取場所	摘 要
1	30. 10. 12	取 上	尾花沢の西方約 2 km H <sub>2</sub> S 臭あり 民家がポンプで汲上げてわかしている。
2	"	延 沢	延沢部落のほぼ中央, T 字路の近く, 水田の中, 2 m×3 m 位, 野菜などの洗場となっているため汚染はなほだし。
3	"	上 畑	水田の中, H <sub>2</sub> S 臭あり, 径 1 m, 深さ 50 cm 位。底の方から湧いている。湧出量 10 l/min 位, 付近 5~6 カ所あり。
4	"	細 野	細野部落の東方約 1 km。川の縁から湧出している。湧出量 10 l/min 位 地下水がかなり混入している。川に沿って 4~5 カ所あり。
5	"	銀 山 温 泉	湧出量 30 l/min (動力揚湯源泉), 自然湧出源外に 4 カ所あり。泉温 53~63°C, 付近の地質, 第三紀緑色凝灰岩・石英粗面岩。
6	30. 10. 13	田 沢	田沢部落の東方約 1 km, 道路の左側水田の中。湧出量 10 l/min 位。
7	"	寺 内	寺内部の東方, 沢の中腹, 水田の中。農家がポンプで汲上げてわかしている。
8	"	大 浦	大浦炭鉱の近く, 民家が汲上ポンプで汲上げてわかしている。
9	30. 10. 14	山 内	平林の西北方約 3 km, 道路の左側, 道路と川の間 (中段) 清水のように湧出, 底部からメタンガスが出ている。
10	"	土 生 田	土生田部落の東方約 2 km, コンクリートワクの井戸に集めて動力で汲み上げ温泉旅館を営んでいる。深さ 2.4 m, 径 1 m, 山ろく, メタンガスがかなり発生している。
11	30. 10. 15	小 泉	水田の暗渠排水を行なっている。その排水に混じて出ているもので渇水期には硫黄が折出して鉱泉であることがはっきりわかるが, 当時はほとんど雑水であった。
12	"	瀬 見 温 泉	陸羽東線瀬見駅から西へ約 1 km, 南北に急峻な山を擁し, この間を流れる小国川の峡谷に露出する石英粗面岩・凝灰岩の亀裂から自然に湧出, 源泉 6, 泉温 65~70°C, 弱アルカリ性。
13	"	赤 倉 温 泉	瀬見温泉のさらに上流, 小国川の川岸に位置す。付近の地質は第三紀の水成岩層からなり, 自然湧出の源泉 1 のほか 17 の掘さく源泉を有し, いずれも自噴している。泉温 47~67°C。
14	30. 10. 17	青 沢	高坂より徒歩, 1 時間 20 分, 沢を上る。緑色凝灰岩質礫岩の間から出ている。
15	"	最 上 温 泉	陸羽西線津谷駅の南方 2.7 km, 最上川の左岸, 矢留山のの中腹。大正 2 年石油試掘の際湧出。現在は間欠的に出ている。天然ガスを伴う。深さ 400 m, パイプは下まで入っているが, 途中漏出する所数カ所あり。したがって途中の水もかなり混入している。食塩をかなり含む。泉温 40°C 前後。
16	30. 10. 18	肘 折 温 泉	新庄市の南西 27 km, 銅山川の上流, 烏川の河岸, 第三紀の角礫凝灰岩層の亀裂を伝って自然湧出するが, 一部はさく井によって自噴されているものもある。源泉 17, 泉温 42~71°C。
17	"	肘 折	肘折温泉の西方約 2 km, 炭酸泉。
18	"	石 抱 温 泉	肘折温泉の南方約 2 km, 以前は旅館が一軒あって営業していたが, 現在は荒廢している。角礫凝灰岩の間から自然湧出。湧出量 15 l/min 位, 泉温 36°C。
19	30. 10. 21	羽根沢温泉	新庄市の北西約 16 km, 出羽丘陵の東側山中, 大正 9 年石油試掘の際湧出, 深さ 648 m。湯元より 30 m パイプの溢出口より採取している。食塩含有, 泉温 47°C。
20	30. 10. 20	塩 根	鹹水, 真室川町役場に依頼採取。
21	"	小 国	

試料 No.	採取年月日	採取場所	摘	要
22	30. 10. 20	塩	鹹水	
23	"	堀 の 内	" 石油試掘跡 18# 2層A	
24	"	"	" " 23# 3層B	
25	"	"	" " 28# 3層E	
26	30. 10. 21	大平炭鉍	坑内水, 2坑左7片	
27	"	"	" 新生坑断層の近く。	
28	"	平沢炭鉍	坑内水	
29	30. 3. 25	天狗炭鉍	坑内水, 1坑左零片異常分布地域, 第3図	W-1 と同一試料。
30	"	"	" " "	W-2 "
31	"	"	" 異常分布を示さない地域	" W-3 "
32	"	"	" 異常分布地域	" W-4 "
33	"	"	" 1坑左1片異常分布を示さない地域	W-5 "
34	"	"	" " "	W-6 "
35	31. 5. 20	井出炭鉍	" 左4片異常分布地域	
36	31. 5. 17	長沢炭鉍	" 断層の近く	
37	31. 5. 21	小滝炭鉍	"	
38	31. 5. 17	福舟鉍山	"	

38の19試料, (2)に属するものは20~25の6試料, (3)に属するものは8, 26~37の13試料である。これによれば(1)に属するもの, すなわち基盤に近い岩石類に関係があると思われる温泉・鉍泉の水では No. 11 を除けば (No. 11 は第4表に示したように, 試料採取がきわめて困難で実際に採取したのは大部分が地表水であった) どの試料にもゲルマニウムが 0.001~0.063 mg/l の範囲で検出され, 特に No. 19 羽根沢温泉の 0.063 mg/l は最近別府温泉の十万地獄の試料で検出された 0.15~0.2 mg/l<sup>9)</sup> には及ばないが従来の文献ではその含量が最も多いといわれていた新潟県瀬波温泉の 0.03 mg/l<sup>10)</sup> の約2倍の含有量を示している。(2)に属する鹹水では試料数が少なかったが, 6試料中どれにも検出されず, また(3)に属する坑内水では検出されるものとされないものがあつたが, 一般にその量は(1)の場合より少なかった。

最近北海道大学の太桑康光<sup>11)</sup>が北海道における50余カ所の温泉・鉍泉中のゲルマニウムを分析した結果によれば, 0.0007~0.043 mg/l の範囲で全試料にゲルマニウムが検出されたことを報告している。

このようにゲルマニウムが基盤に近い火成岩類の地層を通過してきたと思われる水に広く検出されるということはゲルマニウムはこれらの火成岩類またはその母体である岩漿の鉍化作用などに由来するもので, つまり火山活動と密接な関係があることを暗示しているものであろう。

なおゲルマニウムと他の成分との関係については第5

表の結果だけからは何ともいえないようであるが, さらに詳しい検討は将来の問題としたい。

#### 4.2 岩石・鉍石中のゲルマニウム

岩石中のゲルマニウムについては Goldschmidt その他によって次表のような平均値があたえられている<sup>12)</sup>。

##### 火成岩

Basic plagioclase rocks.	2.1 ppm	(Goldschmidt and Peters, 1933)
Gabbros.	2 ppm	(Preuss, 1941)
Granite.	3.5 ppm	(Goldschmidt and Peters, 1933)
Nepheline.	2.1 ppm	( " )
Granite.	3 ppm	(Preuss, 1941)
Greisen.	35 ppm	(Goldschmidt and Peters, 1933)

##### 堆積岩

Sandstones, average.	3 ppm	(Preuss, 1941)
Shales, average.	5.6 ppm	(Goldschmidt and Peters, 1933)
Oolitic iron ores, average.	7 ppm	(Preuss, 1941)
Sedimentary iron ores, average.	7 ppm	(Goldschmidt and Peters, 1933)
Sedimentary manganese ore.	0 ppm	( " )

Goldschmidt<sup>12)</sup> はゲルマニウムがこのように珪酸塩鉍

第 5 表 a 温泉・鉱泉・鹹水・坑内水の分析結果

No.	泉温 (°C)	pH	Ge (mg/l)	Cl (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Zn (mg/l)	SiO <sub>2</sub> (mg/l)	T. S. M (mg/l)
1	16	8.4	0.0002	31.9	tr.	1.3	1.9	0.05	32	201
2	18	8.6	0.0001	21.3	tr.					
3	16.5	8.0	0.0001	17.7	tr.	8.2	1.2	0.07	27	124
4	15.5	7.2	0.0001	14.2	tr.	11.4	3.7	0.05	21	121
5	58	7.1	0.0001	886.5	341.5	69.5	4.9	0.04	78	2284
6	17.5	8.8	0.0003	35.5	—	2.7	1.5	0.04	34	265
7	20	7.5	0.0005	79.8	20.0	4.7	1.2	0.02	62	374
8	19.5	8.2	0.0000	35.5	—	1.6	0.6	0.08	63	399
9	21.5	9.6	0.0006	292.5	tr.	1.6	—	0.02	30	648
10	21	9.7	0.0006	54.9	—	0.8	—	0.07	25	225
11		5.4	0.0000	17.7	—	1.0	—	0.09	7	143
12	66	7.8	0.0004	593.9	572.0	148.9	6.5	0.07	73	2066
13	60	7.5	0.0009	53.2	547.0	117.8	2.5	0.08	48	1035
14	21	9.8	0.0002	23.1	5.0	2.7	1.9	0.05	25	116
15	40.5	8.0	0.0015	3421.8	20.0	11.7	4.6	0.16	28	8685
16	66.5	6.5	0.0016	948.0	222.0	84.2	33.6	0.07	26	2797
17	19		0.0005	17.7	—	3.9	1.5	—	21	106
18	36	6.6	0.00045	326.6	—	64.7	25.4	0.04	102	2010
19	47	8.2	0.0063	460.9	—	4.7	2.0	0.12	35	3010
20			0.00000	5496.2	5.0	341.3	20.0	0.02	44	9620
21			0.00000	9503.2	—	179.4	19.1	0.04	27	16494
22			0.00000	3770.0	5.0	57.6	18.8	—	117	15670
23			0.00000							
24			0.00000	9635	5.0	12.3	13.4		71	17171
25			0.00000							
26			0.00000	13.3						
27		6.0	0.00014	13.5		5.1	2.3	0.10	72	140
28			0.00000	13.8	136.0	42.6	15.0	1.00<		
29		6.2	0.00000	14.5	20.0	11.0	2.5	0.18		
30		3.0	0.00000	12.9	50.0	20.0	3.7	0.50		
31		6.2	0.00000	15.2	8.0	8.0	1.8	0.13		
32		3.8	0.00000	13.3	35.0	17.1	3.7	0.60		
33		5.8	0.00000	14.1	8.5	6.0	3.4	0.36		
34		5.8	0.00000	14.5	15.0	8.8	3.3	0.26		
35		4.0	0.00019	12.1	280.0	63.8	23.0	0.50	61	571
36		6.3	0.00000	13.1	164.0	28.4	9.8	0.09	59	296
37		6.1	0.00000	13.8	239.0	24.2	7.4	0.08	62	570
38		4.0	0.00029	14.9	107.0	22.0	8.5	0.05	25	275

物の中に微量であるが広く分布しているのはゲルマニウムの4価のイオン半径 ( $Ge^{4+}=0.44\text{\AA}$ ) が珪素の4価のイオン半径 ( $Si^{4+}=0.39\text{\AA}$ ) に近似しているために珪素に擬装しているのではと論じた。

また硫化物鉱石中のゲルマニウムについては最近多くの研究があるが三宅輝海<sup>14)</sup>によれば尾平鉱山の例で、ゲルマニウムの含有鉱物を鉱化作用の時期から検討すると

気成期の鉱物にはほとんどゲルマニウムは含有されず高温熱水期の鉱物には含有量は低いが(分光分析で VVV, 5~10 ppm) 普遍的に含まれ、低温熱水期の初生の白鉄鉱に最も多く濃集 (60~210 ppm) していると述べている。また、中沢次郎・高橋清<sup>15)</sup>によれば青森県上北鉱山の例で、晩期の黄銅鉱から早期の閃亜鉛鉱にゲルマニウムが濃集している事実からゲルマニウムの濃集は鉱化

第5表 b 岩石中のゲルマニウム

試料 No.	名 称	採取場所	Ge (ppm)	摘要	試料 No.	名 称	採取場所	Ge (ppm)	摘要
1※	安 山 岩	牛 芳 野	1.9		27※	凝 灰 質 砂 岩	延 沢	2.9	
2	"	田 沢	2.3		28※	"	紅 内 橋	2.4	
3	"	"	2.6		29	"	小 滝	1.6	
4	"	肘 折	1.6		30	"	福舟鉾山	1.8	
5※	石 英 粗 面 岩	細 野 鼻	1.6		31※	凝 灰 質 細 砂 岩	土 生 田	4.6	
6	"	福舟鉾山	1.8		32※	浮 石 質 砂 岩	"	1.4	
7	緑 色 凝 灰 岩	上 畑 南	2.4		33※	"	上 畑	1.0	
8	"	田 沢	0.5>		34※	"	六 沢	0.8	
9	"	青 沢	0.5>		35※	"	大高根横沢	1.0	
10	"	肘 折	0.7		36※	緑 色 砂 岩	上 畑 峠	0.0	
11	"	平 林	2.5		37	"	金 谷	1.4	
12	"	長 沢	3.5		38	青 色 砂 岩	小 滝	2.5	
13※	凝 灰 岩	赤 石 南	0.8		39	"	平 林	1.2	
14※	"	"	0.7		40※	淡青色 "	細 野 先	0.0	
15※	"	"	1.6		41※	含 化 石 砂 岩	境 目	0.0	
16	暗 灰 色 凝 灰 岩	二 ツ 屋	1.2	K <sub>4</sub>	42※	砂 岩	紅 内 橋	0.0	
17	"	木 友	1.7	K <sub>4</sub>	43※	"	延 沢	0.0	
18	浮 石 質 火 山 破 碎 物	肘 折	2.9		44※	"	鶴 子	1.4	
19	"	小 滝	1.6		45※	細 砂 岩	峯 岸	0.0	
20	浮 石 質 火 山 破 碎 物	"	2.7		46※	細 角 礫 岩	細 野	0.6	
21	凝 灰 角 礫 岩	紫 山	3.9	K <sub>1</sub>	47※	角 礫 岩	岩 谷 沢	0.2	
22	凝 灰 質 礫 岩	二 ツ 屋	3.5	K <sub>4</sub>	48※	"	上 畑 峠	0.0	
23※	凝 灰 質 砂 岩	土 生 田	1.6		49※	珪 質 頁 岩	下 畑	1.6	
24※	"	荒 町 先	0.0		50※	硬 質 頁 岩	鶴 子	0.0	
25※	"	土 生 田	1.3		51	頁 岩	小 滝	4.2	
26※	"	峯 岸	0.8		52※	珪 岩	北 町	0.7	

作用の時期的な因子ばかりでなく、鉱物種にも支配されるものだろうと述べている。とにかくゲルマニウムと鉍化作用との関係は、ゲルマニウムの地球化学的な行動を追究するうえに最も重要な問題であるが本稿では、炭田を取巻く周辺の岩石・鉍石の中にゲルマニウムがどの程度含まれているかを知り、これらのゲルマニウムと、炭層中のゲルマニウムとの関連性を考える手掛りとする目的で周辺から採取した 67 個の試料について分析した結果を第5表の b, c に示す。なお鉍石の試料は福舟鉾山および大堀鉾山の2カ所から採取した。前者は第三紀石英粗面岩・石英粗面岩質凝灰岩・砂質頁岩中の黒鉍々床および網状鉍脈で、後者は第三紀の頁岩と、石英粗面岩との境界に近く層状をなして胚胎する鉍脈である。試料は特別な考慮をばらわず、坑内より任意に採取したものであるが、肉眼的に認められる鉍物成分については第5表 c に付記した。その鑑定は当所地質部松原秀樹の協力を得た。また第5表 b 中 ※ 印を付した試料は当所燃料部徳永重元より提供を得たものである。

第5表 c 鉍石中のゲルマニウム

試料 No.	採取鉍山	Ge (ppm)	肉眼で認められる鉍物
1	大堀鉾山	8.0	黄鉄鉍・閃亜鉛鉍
2	"	4.2	黄鉄鉍・閃亜鉛鉍・黄銅鉍
3	"	10.4	閃亜鉛鉍・黄銅鉍
4	"	6.0	閃亜鉛鉍・黄銅鉍
5	"	7.3	黄鉄鉍・閃亜鉛鉍
6	"	4.0	閃亜鉛鉍・方鉛鉍
7	"	15.0	閃亜鉛鉍・黄銅鉍
8	福舟鉾山	5.2	孔雀石・黄銅鉍・閃亜鉛鉍
9	"	7.5	銅藍・閃亜鉛鉍・黄銅鉍・膽礬
10	"	7.0	黄銅鉍・黄鉄鉍・閃亜鉛鉍・方鉛鉍
11	"	2.0	孔雀石・閃亜鉛鉍・黄銅鉍
12	"	18.3	閃亜鉛鉍・孔雀石・黄鉄鉍
13	"	6.8	閃亜鉛鉍・黄銅鉍・孔雀石
14	"	14.8	閃亜鉛鉍・黄鉄鉍・黄銅鉍

第5表bの数字を前記 Goldschmidt らの数字と比較すると火成岩の場合も堆積岩の場合も多少値が低く、特に堆積岩では変動がはげしいように見受けられるが、Goldschmidt が指摘したようにゲルマニウムは微量ながら珪酸塩鉱物の中に広く分布しているという事実は明らかに認められる。しかし、堆積岩の場合は、それが生成されるまでに受けた風化、侵食、堆積、沈積変質などきわめて複雑な外的因子の影響を考えると、その間における微量元素の行動も火成岩の場合よりは一層複雑で、したがってその存在状態も決して単純なものではないように考えられ、これが前述のようにゲルマニウム含有量に変動がある原因ともなっているのではあるまいか。とにかく堆積岩の生成過程における微量元素の行動という問題は石炭亜炭に伴うゲルマニウムの供給源という問題とも関連して重要な一つの手掛りをあたえるものであろう。

次に硫化物鉱石中のゲルマニウムは第5表cに示したように、大体 2~18 ppm の範囲でどの試料にも検出されるが、参考までに鉱石中の Fe, Zn, Pb, Cu, S の5成分を分析し(分析結果第6表)、前記肉眼で認められる鉱物組成とにらみあわせて大体の鉱物組成を計算すると第7表のようになる。本表のゲルマニウムの数字は第5表cのゲルマニウムの全部が硫化物鉱物の中に含まれると仮定した場合の数字でももちろんこの仮定は厳密に妥当であるとはいえないし、特に No. 4, 6, 8, 11 のように珪酸塩鉱物の占める割合の多い試料ではその危険が多分に考えられるが、一応中沢次郎・高橋清ら<sup>15)</sup>が行なっ

第7表 考えられる鉱物組成

試料 No.	FeS <sub>2</sub> (%)	FeCuS <sub>2</sub> (%)	PbS (%)	ZnS (%)	計	Ge (ppm)
1	44.09	1.68	—	18.72	64.49	12.4
2	34.10	0.86	—	7.64	42.60	9.8
3	—	4.16	—	36.26	40.42	25.7
4	—	7.10	—	20.92	28.02	21.4
5	59.55	0.26	—	4.30	64.11	11.3
6	—	0.26	5.00	9.09	14.35	27.8
7	—	6.67	—	40.70	47.37	31.6
8	—	6.02	—	4.01	10.03	51.8
9	—	CuS 57.65	—	19.51	77.06	9.1
10	27.74	28.07	7.24	4.18	67.23	10.4
11	—	6.24	—	3.17	9.41	21.2
12	7.66	4.57	—	45.56	57.79	31.6
13	—	8.81	—	21.46	30.27	22.5
14	18.45	6.92	—	42.62	67.99	21.9

た方法にしたがって、これらの数字を黄鉄鉱+黄銅鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱の3成分系の三角座標に打点してみた結果第6図bを得た。

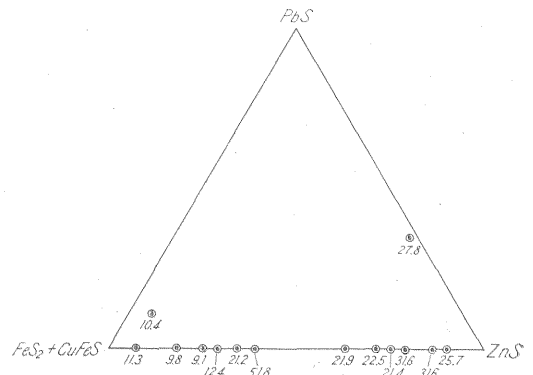
以上の結果から本地区の金属硫化物中のゲルマニウムは比較的その含量が低く、10~30 ppm 程度と考えられるが、鉱物組成との関係をみると、中沢次郎・高橋清らが青森県上北鉱山の例で指摘したと大体において同じような傾向、すなわち閃亜鉛鉱に富む部分に多く集まっている傾向がみられるようである。

以上述べたように炭田を取巻く周辺の温泉・鉱泉の水にもまた岩石・鉱石の中にも微量ではあるがゲルマニウムが広く分布していることが明らかとなったのであるが、これらのゲルマニウムと炭層中のゲルマニウムの関連性については最後に考察を試みるつもりである。

第6表 鉱石分析表

試料 No.	Fe (%)	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	S (%)
1	20.84	0.67	—	12.56	34.18
2	22.90	0.30	—	5.13	21.05
3	3.73	1.44	—	24.33	13.38
4	10.04	2.46	—	14.04	9.57
5	39.49	0.09	—	2.89	33.34
6	8.14	0.09	4.33	6.10	3.75
7	6.47	2.31	—	27.31	15.70
8	2.57	2.09	—	2.69	6.42
9	6.14	38.02	—	13.09	25.87
10	16.96	9.72	6.27	2.81	22.00
11	3.01	3.64	—	2.13	3.57
12	3.57	9.32	—	30.57	20.63
13	2.68	6.30	—	14.40	11.97
14	8.59	10.91	—	29.46	26.64

分析: 永井 茂・阿部喜久雄・永井 弘



第6図b 鉱物組成とゲルマニウム含有量

5. 亜炭によるゲルマニウムの吸着作用

炭層中のゲルマニウムは水を媒体として炭層の外部から二次的に濃縮されるに至ったものであると考えることが多くの妥当性をもっていることを前に述べたが、しからば、亜炭が水の中に微量に溶けているゲルマニウムに対して、どのような吸着性を示すかについて少しく詳細に検討してみた。

5.1 予備実験

pH 1, 2, …, 10 の溶液を作ってこれにゲルマニウムを加え、その濃度を 5  $\gamma$ /cc Ge とした。次に 20~60 mesh に粉碎した試料 5g をとってこれに上記の液をおのおの 40 cc ずつ加え時々振りまぜながら 24 時間放置した後、乾燥濾紙で濾過し、濾液の一定量をとってゲルマニウムの量を求め、濃度の減少した量を吸着量とみなした。この結果によると、どの場合も濾液にはほとんどゲルマニウムは検出されなかった。ということはこの条件では溶液の pH には関係なくゲルマニウムは亜炭によって完全に吸着されたことを示している。この吸着量は 5g 当 200  $\gamma$  であるから 1g 当 40  $\gamma$  で、すなわち 40 ppm に相当する。

次にゲルマニウムの濃度を 20  $\gamma$ /cc とし 1 時間後、3 時間後、8 時間後の吸着量を前と同じようにして測定して第 8 表のような結果を得た。

第 8 表によれば 1 時間後の結果では pH による差が多少あらわれているが (pH 7 < のアルカリ性側で) 8 時間後の結果をみるとその差は非常に縮小されてどの場合も大体 90% 以上の吸着率を示し特に pH 7 < のものはほとんど 100% 近くに達している。この吸着量は大体 150~200 ppm に相当する。

5.2 吸着能の比較

吸着に関しては Freundlich の式がある。

すなわち  $a = kc^n \dots \dots \dots (1)$

ただし a: 1g の物質によって吸着された量

c: 吸着平衡に達したときの溶液の濃度

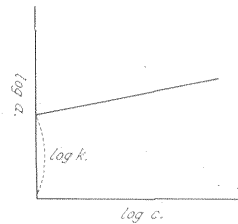
k, n: 常数

この式は理論的に導き出されたものではないが溶液の濃度が適当な範囲では事実とよく一致するといわれている。

(1) 式の両辺の対数をとれば

$\log a = \log k + n \log c \dots \dots \dots (2)$

が得られるから実測値 a の対数と吸着平衡に達したときの溶液の濃度 c の対数との関係は第 7 図に示すような直線をなすはずである。



第 7 図 a

亜炭について予備実験の結果、溶液の濃度が 5~30  $\gamma$ /cc 位の範囲ではきれいな直線関係が得られることを認めた。

ここで常数 k および n のもつ意味であるが k は  $\log c = 0$  ( $c = 1$ ) のときの a の値、すなわち試料 1g によって吸着される量をあらわし、n はこの直線の方向係数をあらわしている。したがって k はある条件下での吸着剤の吸着能を示す尺度とみなすことができる。このような考え方から一定条件の下で亜炭・石炭・泥炭・岩

第 8 表 亜炭によるゲルマニウムの吸着試験

pH	溶液中の Ge 濃度 ( $\gamma$ /cc)	1 時間後		3 時間後		8 時間後	
		濾液中の Ge 検出量 ( $\gamma$ /cc)	吸着率 (%)	濾液中の Ge 検出量 ( $\gamma$ /cc)	吸着率 (%)	濾液中の Ge 検出量 ( $\gamma$ /cc)	吸着率 (%)
1.0	20	7.0	65.0	5.7	71.5	1.3	93.5
1.8	"	7.7	61.5	6.6	67.0	2.1	89.5
3.0	"	7.2	64.0	5.3	73.5	1.4	93.0
4.0	"	6.8	66.0	4.6	77.0	1.3	93.5
5.0	"	6.8	66.0	5.0	75.0	0.9	95.5
6.0	"	5.0	75.0	3.3	83.5	0.6	97.0
7.0	"	2.3	88.5	0.8	96.0	0.2	99.0
8.0	"	1.8	91.0	0.7	96.5	0.1	99.5
9.0	"	4.3	80.0	2.4	88.0	0.5	97.5
10.0	"	2.3	88.5	1.5	92.5	0.4	98.0

石などの試料について実験を行ない  $k$  の値を求めてこれを比較した結果を次に述べる。

実験は次のような条件でこれを行なった。

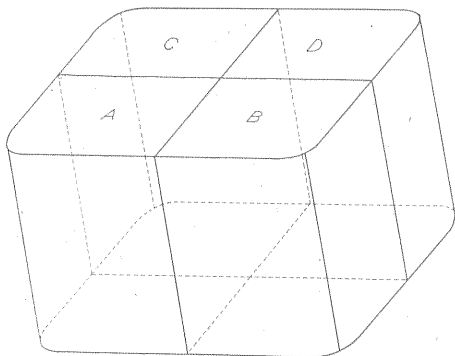
- (イ) 試料の粒度：60~20 mesh の間に揃えた。
- (ロ) ゲルマニウム液の濃度：5  $\gamma$ /cc, 10  $\gamma$ /cc, 20  $\gamma$ /cc, 30  $\gamma$ /cc の4種とした。
- (ハ) 溶液の pH は前述の予備実験で7< のアルカリ性側で吸着が大であることを知ったのでこの実験では pH 8 の溶液とした。
- (ニ) 温度は室温 (24~25°C) で実験を行ない厳密に溶液の温度は規正しなかった。

次に実験法の概要を述べれば、乾燥試料 2g (石炭の場合は 5g) を共栓付三角フラスコにとり、上記ゲルマニウム溶液をそれぞれ 25 cc ずつ加え強く振盪した後なお時々振りまぜながら一昼夜放置、これを乾燥濾紙で濾過し濾液の一定量をとってゲルマニウムを定量し原液との濃度差を吸着量とした。

この方法によって  $a, c$  を求め  $\log a, \log c$  の関係を第7図のように作図して  $k$  および  $n$  を求めた。得られた結果は第10表の通りである。なおこの実験に使用した試料を第9表に示す。

5.3 塊状試料の吸着現象

塊状の試料を立方体に切断し、その一面だけをゲルマニウムを含む溶液に長期間接触させた場合どんな吸着現象を示すかを試験した。



第7図b

すなわち約 15 cm × 15 cm × 10 cm の塊状試料 (最上炭田天狗炭鉱産、炭層の中間部分から大きく採取した試料で、ゲルマニウムの平均含有量は 0.5 ppm) を岩石切断機で図のように四つに切断し、A, B については炭層に平行な面 (A, B の対面)、C, D については炭層に垂直な面 (切断面) をそれぞれ一面だけ残して他の三面はパラフィンを注意して密に塗った。これらを四個の大型ビーカーにパラフィンを塗らなかつた面を下にして入れ、ゲルマニウム溶液 (10  $\gamma$ /cc) 約 200 cc を入れて液

第9表 吸着能比較試験に使用した試料

試料 No.	種別	産地	摘要
1	亜炭	最上炭田 天狗炭鉱	1, 2, 3 は同一試料を比重分離したものであってそれぞれの比重は 1. +1.2 -1.4 2. +1.4 -1.5 3. 1.5<
2	"	"	
3	"	"	
4	"	"	4, 5, 6 は同一試料を比重分離したものであってそれぞれの比重は 4. +1.2 -1.3 5. +1.3 -1.5 6. +1.5 -1.7
5	"	"	
6	"	"	
7	"	"	7, 8 は同一試料を比重分離したものであって、それぞれの比重は 7. +1.2 -1.3 8. +1.3 -1.5
8	"	"	
9	"	"	
10	"	中山炭鉱	純然たる木質の部分
11	"	岐阜炭田	
12	石炭	天草牛深	炭種 A class
13	"	北海道夕張	" B class
14	"	唐津	" C class
15	"	北松松浦	" D class
16	"	北海道庶路	" E class
17	泥炭	最上炭田 芦沢	
18	砂岩	"	
19	頁岩	天狗炭鉱 "	

の蒸発を防ぐために覆いをして放置した。そして A, C については1カ月後、B, D については3カ月後にこれを取り出しよく水洗した後、パラフィンの部分を削り取りさらに水洗して表面を清潔な布で拭き取った後接触面から上部に向って厚さ 2.5 mm に削り取り、ゲルマニウムを分析した。その結果は第11表の通りである。

以上の実験結果から次のことが要約される。

- (1) 亜炭は一般にゲルマニウムに対する吸着能が高く、前述の実験条件では  $k$  の値が 20~40 の範囲にある。
- (2) 同じ亜炭を比重分離して重い部分と軽い部分について吸着能を比較した結果ではあまり顕著な差が認められない。
- (3) 石炭は亜炭に比し著しく吸着能が低く  $k$  の値で比較すると亜炭の約 10 分の1程度である。
- (4) 泥炭の吸着能は石炭よりは高いが亜炭に比較すればまだずっと低く  $k$  の値で亜炭の約 5 分の1程度である。
- (5) 炭層の上盤、下盤を形成している砂岩・頁岩な

第 10 表 吸着能の比較試験結果

試料 No.	原液濃度 (r/cc)	c (r/cc)	a (r/g)	log c	log a	k	n
1	5	1.8	40.0	0.25	1.60	26.3	0.72
	10	4.1	73.7	0.61	1.87		
	20	9.1	136.3	0.96	2.13		
	30	14.8	190.0	1.17	2.28		
2	5	2.0	37.5	0.30	1.57	24.0	0.76
	10	4.0	75.0	0.60	1.88		
	20	9.0	137.5	0.95	2.14		
	30	15.0	187.5	1.18	2.20		
3	5	2.0	37.5	0.30	1.57	20.0	0.88
	10	4.8	65.0	0.68	1.81		
	20	8.5	143.8	0.93	2.16		
	30	14.5	193.8	1.16	2.29		
4	5	1.5	43.8	0.18	1.64	30.2	0.80
	10	3.5	81.3	0.54	1.91		
	20	7.3	158.8	0.86	2.20		
	30	12.0	225.0	1.08	2.35		
5	5	1.5	43.8	0.18	1.64	33.1	0.68
	10	3.0	87.5	0.50	1.94		
	20	8.6	142.5	0.94	2.15		
	30	14.5	193.8	1.16	2.29		
6	5	2.0	37.5	0.30	1.57	21.9	0.75
	10	4.8	65.0	0.68	1.81		
	20	9.5	131.3	0.98	2.12		
	30	15.8	177.5	1.26	2.25		
7	5	1.2	47.0	0.09	1.67	39.8	0.70
	10	3.2	85.0	0.51	1.93		
	20	7.5	156.3	0.88	2.19		
	30	11.0	237.5	1.04	2.38		
8	5	1.3	46.3	0.11	1.67	38.1	0.72
	10	3.3	83.8	0.52	1.92		
	20	8.0	150.0	0.90	2.18		
	30	11.5	231.3	1.06	2.36		
9	5	1.5	43.3	0.19	1.64	31.7	0.60
	10	4.1	73.8	0.61	1.87		
	20	10.5	118.8	1.02	2.07		
	30	15.5	181.3	1.19	2.26		
10	5	1.5	43.8	0.18	1.64	31.7	0.65
	10	3.7	78.8	0.57	1.90		
	20	7.0	162.5	0.85	2.21		
	30	12.0	225.0	1.08	2.35		



試料 No.	原液濃度 (r/cc)	c (r/cc)	a (r/g)	log c	log a	k	n
11	5	0.9	51.3	0.10	1.71	43.7	0.66
	10	3.0	87.5	0.48	1.94		
	20	7.0	162.5	0.70	2.21		
	30	11.5	231.1	1.06	2.36		
12	5	3.5	7.3	0.55	0.86	3.0	0.67
	10	7.7	11.5	0.89	1.06		
	20	16.0	20.0	1.20	1.30		
	30	26.3	18.5	1.42	1.27		
13	5	3.6	7.0	0.56	0.85	3.6	0.50
	10	7.9	10.5	0.90	1.02		
	20	17.0	15.0	1.23	1.18		
	30	27.0	15.0	1.43	1.18		
14	5	4.0	5.0	0.60	0.70	3.8	0.18
	10	8.9	5.5	0.95	0.74		
	20	18.7	6.5	1.27	0.81		
	30	28.8	6.0	1.46	0.78		
15	5	3.6	7.0	0.56	0.85	3.3	0.57
	10	7.6	12.0	0.88	1.08		
	20	16.5	17.5	1.22	1.24		
	30	25.7	21.5	1.41	1.33		
16	5	3.0	10.0	0.47	1.00	5.5	0.54
	10	6.7	16.5	0.89	1.22		
	20	15.5	22.5	1.19	1.35		
	30	24.0	30.0	1.38	1.48		
17	5	3.5	18.7	0.54	1.27	6.6	0.38
	10	8.0	25.0	0.90	1.40		
	20	16.0	50.0	1.20	1.70		
	30	24.0	75.0	1.38	1.88		
18	5	3.5	15.0	0.54	1.18	5.3	0.86
	10	7.0	30.0	0.85	1.48		
	20	14.5	55.0	1.16	1.74		
	30	22.5	75.0	1.35	1.88		
19	5	1.7	34.0	0.23	1.53	22.4	0.72
	10	3.8	62.0	0.58	1.79		
	20	9.0	110.0	0.95	2.04		
	30	14.5	155.0	1.16	2.19		

どもゲルマニウムに対してかなりの吸着能をもっており、特に頁岩では亜炭にはほぼ匹敵する  $k$  の値を示している。

(6) 塊状の亜炭の場合も 1~3 カ月間の短い期間に接触面から 1~1.5 cm の厚さまで明らかにゲルマニウムの吸着が認められる。

従来文献によれば、ゲルマニウムは木質部に特に濃縮されている場合が多いといわれているので、比重分離した各部分について吸着能を比較すれば、当然軽い部分ほど高い吸着能を示すものと予想したが結果は必ずしもそうでなかった。これは試料 No. 9 (純然たる木質部) の値が他のものに比して特に高い値を示していないこと

第 11 表 塊状試料の吸着試験結果

厚 さ (mm)		1 カ 月		3 カ 月	
下からの厚さ	おのおの厚さ	A (炭層に平行な面) (ppm)	C (炭層に垂直な面) (ppm)	C (炭層に平行な面) (ppm)	D (炭層に垂直な面) (ppm)
20.0	2.5	0.5>	0.5>	0.5>	0.5>
17.5	2.5	0.5>	0.5>	0.5>	0.5>
15.0	2.5	0.5>	1.0	3.0	1.0
12.5	2.5	1.0	1.0	4.0	2.5
10.0	2.5	2.0	2.0	7.0	3.5
7.5	2.5	2.8	2.5	15.0	9.5
5.0	2.5	28.5	35.2	32.5	44.0
2.5	2.5	120.0	96.8	148.0	115.0

からもわかる。

次に注目されるのは砂岩や頁岩もまたゲルマニウムに対して相当の吸着能をもっていることである。もしゲルマニウムが循環水を媒体として吸着によって濃縮されたものとすれば、第 10 表の吸着能から考えて上盤、下盤の砂岩や頁岩の中にもっとゲルマニウムが含まれていてよいはずであるが、今回調査した範囲では、ゲルマニウム含量はきわめて微量であって、4.5 ppm を超えるものは認められなかった。これについては堆積岩中のゲルマニウムに関するさらに多くのデータを集めて検討するつもりであるが、簡単な実験の結果によれば、吸着後の水に対する安定性が砂岩・頁岩の場合は亜炭に比して著しく低いことが認められた。すなわち前の実験でゲルマニウムの吸着量のわかった試料を水で 10 数回洗った後残査のゲルマニウム含量を分析した結果によると、

	亜 炭 (ppm)	頁 岩 (ppm)
最初の吸着量 (計算値)	237.5	155.0
水洗後の分析値	208.3	11.8

すなわち亜炭の場合は水で洗い出される量は全体の 10% 内外にとどまるが、頁岩の場合は 90% 以上が洗い出される結果となっている。

6. 炭層における無機成分特に微量元素の分布とゲルマニウムとの関係

今回採取した柱状試料の代表的なもの、および炭層の上盤、下盤、はさみなどを形成している砂岩・頁岩などについて分光分析による微量元素の半定量を行ない、ゲルマニウムとの関係について検討した結果を次に述べる。

6.1 分析試料

試料は中山地区から柱状 1 本と、頁岩・砂岩 10 個、

天狗地区から柱状 2 本と砂岩・頁岩 21 個選出した。天狗地区についてはゲルマニウムの異常分布地域のもの 1 本を加えて 2 本としたのである。なおこのほかに飛炭も加えたがその詳細は次の通りである。

(1) 柱状試料

No. III: 天狗炭鉱 1 坑左零片, 第 3 図の (III) と同じ試料, 炭層の厚さ約 110 cm, ほぼ中央に厚さ約 10 cm の砂岩のはさみを有す。上から 1~23 (23 個), ゲルマニウムは炭層の中間部分にも不規則に分布する。試料採取位置は第 8 図の a 参照。

No. IX: 天狗炭鉱 1 坑左 2 片, 炭層の厚さ約 108 cm ほぼ炭層の中央部に約 10 cm の砂岩のはさみを有す。上から 1~17 (17 個) ゲルマニウムは炭層の上下盤際だけに濃縮している。(試料採取位置は第 8 図の a 参照。)

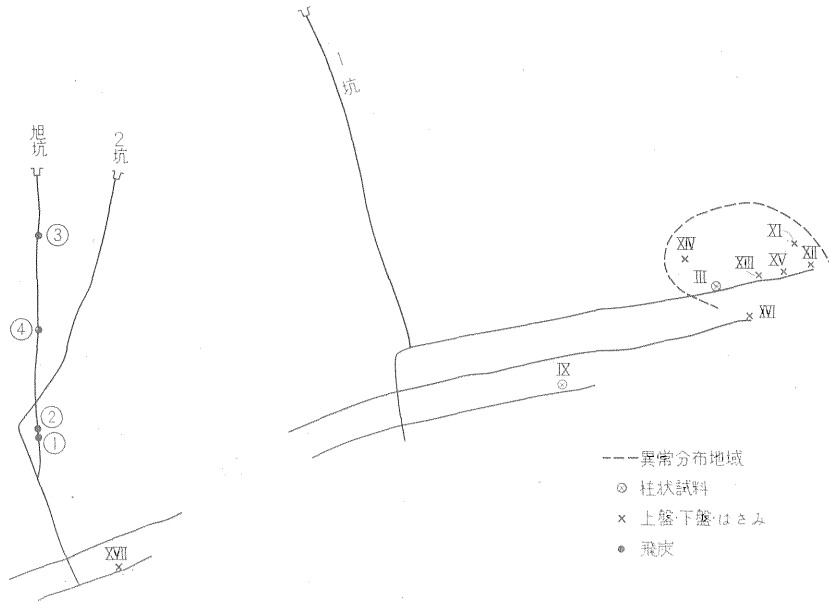
No. X: 中山炭鉱第 7 斜坑, 炭層の厚さ約 80 cm はさみなし。上から 1~12 (12 個) ゲルマニウムは炭層の上下盤際に多く検出される。試料採取位置第 8 図の b 参照。

(2) 飛 炭

- ①
- ② } 天狗炭鉱 2 坑立入より採取したもので採取位置は
- ③ } 第 8 図の a に示す。
- ④

(3) 砂岩および頁岩

- No. XI: { 1 上 盤 砂岩 } 天狗炭鉱 1 坑左零片
- { 2 はさみ  " }
- { 3 下 盤 頁岩 }
- No. XII: { 1 上 盤 砂岩 } 同 上
- { 2 はさみ  " }
- { 3 下 盤 頁岩 }
- No. XIII: { 1 上 盤 頁岩 } 同 上
- { 2 はさみ 砂岩 }
- { 3 下 盤 頁岩 }



第8図a 分光分析試料採取位置(天狗炭鉱)

- |           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| No. XIV:  | { 1 上盤 砂岩 }<br>{ 2 はさみ // }<br>{ 3 下盤 // } | 同 上       |
| No. XV:   | { 1 上盤 砂岩 }<br>{ 2 はさみ // }<br>{ 3 下盤 // } | 同 上       |
| No. XVI:  | { 1 上盤 砂岩 }<br>{ 2 はさみ // }<br>{ 3 下盤 // } | 天狗炭鉱1坑左1片 |
| No. XVII: | { 1 上盤 砂岩 }<br>{ 2 はさみ // }<br>{ 3 下盤 頁岩 } | 天狗炭鉱2坑左1片 |

(以上試料採取位置第8図a参照)

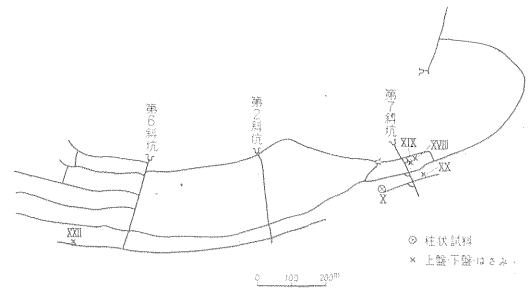
- |            |                            |                 |
|------------|----------------------------|-----------------|
| No. XVIII: | { 1 上盤 砂岩 }<br>{ 2 下盤 泥岩 } | 中山炭鉱第7斜坑左<br>零片 |
| No. XIX:   | { 1 上盤 砂岩 }<br>{ 2 下盤 泥岩 } | 同 上             |
| No. XX:    | { 1 上盤 砂岩 }<br>{ 2 下盤 泥岩 } | 中山炭鉱第7斜坑左<br>2片 |
| No. XXI:   | { 1 上盤 砂岩 }<br>{ 2 下盤 頁岩 } | 同 上             |
| No. XXII:  | { 1 上盤 泥岩 }<br>{ 2 下盤 砂岩 } | 中山炭鉱第6斜坑右<br>4片 |

(以上試料採取位置第8図b参照)

## 6.2 分析方法

分析は当所高橋・安藤両技官に依頼しその協力を得たのであるがその方法を次に述べる。

工業分析法により灰分測定を行なった亜炭灰を試料と



第8図b 分光分析試料採取位置(中山炭鉱)

して使用した。

試料は Merk 製最純 NaCl 1:1 (wt %) に混合し分光分析法により半定量を行なった。

Fe, Mg, Ca, Ti, Mn については高橋清らの報告した方法<sup>16)</sup>を, Si, Al は相対的な分析線強度のみを測り, 他の微量元素については標準列と比較を行なう半定量法を採用した。

発光法は 200 V. dc 弧光法, 電流 6 A, 露出時間 60 秒であり, 乾板はさくら Process Plate を使用した。

電極は炭素電極(島津製)を使用し, そのためBの定量は行なえなかった<sup>8)</sup>。

半定量体の記載は tr, 1, 2, ……5, 6 のように線強度比によったが, 各元素についての検出感度表(上記発光条件による), および線強度値に対する Notation を第12

注8) 炭素電極中のB含量は許容含量よりはるかに高いので銅電極などを使う必要がある。

表と第 13 表に示した。

半定量を行なった元素は Fe, Mg, Ca, Ti, Mn の主要元素, Ni, Co, Cr, V, Ga, Sn, As, Ag, Sb, Bi, Cu, Pb, Zn, Sr および Ba であった。このうち, Sb, Bi, Ag は 112 試料中痕跡程度検出し得たものが 2~3 個に過ぎなかったので除外した。

第 12 表 分析線および検出感度表

元素名	分析線 (Å)	検出感度 (%)
Ag	3382.89 I	0.0002
	3280.68 I	0.0001
Au	2427.95 I	0.0025
	2675.95 I	0.004
As	2349.84 I	0.006
	2780.20 I	0.01
Ba	4554.04 II	0.0005
Be	3131.07 II	0.001
Bi	3067.71 I	0.0025
Cd	3261.06 I	0.001
Cr	4254.35 I	0.0002
Co	3453.50 I	0.0005
Cu	3247.54 I	0.0001
Ga	2943.64 I	0.001
Ge	2651.18 I	0.0005~0.001
Hg	3039.06 I	0.001
	2536.52 I	0.03
In	3256.09 I	0.0005
Ir	2543.97 I	0.01
Li	2232.61 I	0.0025
Mn	2798.80 I	0.0005
Mo	3170.34 I	0.00025
Ni	3414.76 I	0.0002
Os	2909.06 I	0.01
Pb	2833.07 I	0.001
Pd	3405.58 I	0.001
Pt	2659.45 I	0.005
Sn	2839.99 I	0.001
	3175.01 I	0.0008
Sr	4607.33 I	0.001
Sb	2877.91 I	0.005
Se	2413.	0.02
Te	2383.25 I	0.01
Ti	2956.13	0.0001
	3387.83	0.00
V	3185.39 I	0.0005
W	2944.4	0.001
Zn	3345.02 I	0.01
Zr	3391.97 II	0.001

分析: 高橋 清・安藤 厚

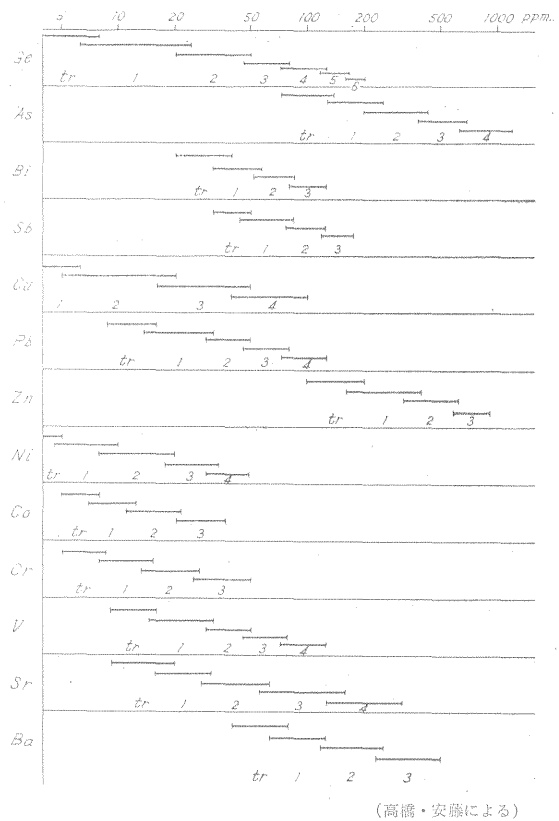
さらに Si, Al は相対的な線強度から概算した。

6.3 分析結果ならびに考察

6.1 の各試料についての分析結果を第 14 表に示す。またこれを図示した結果を第 9 図の a, b に示す。

これらの結果を一瞥すると、炭層中の微量元素の分布は非常に複雑をきわめ、堆積環境の全期間を通じて、これらの諸元素の濃縮、溶脱などにあずかった諸因子の作用がいかに複雑多岐をきわめたかを物語っているように思われる。

第 13 表 線強度値と含有量との関係

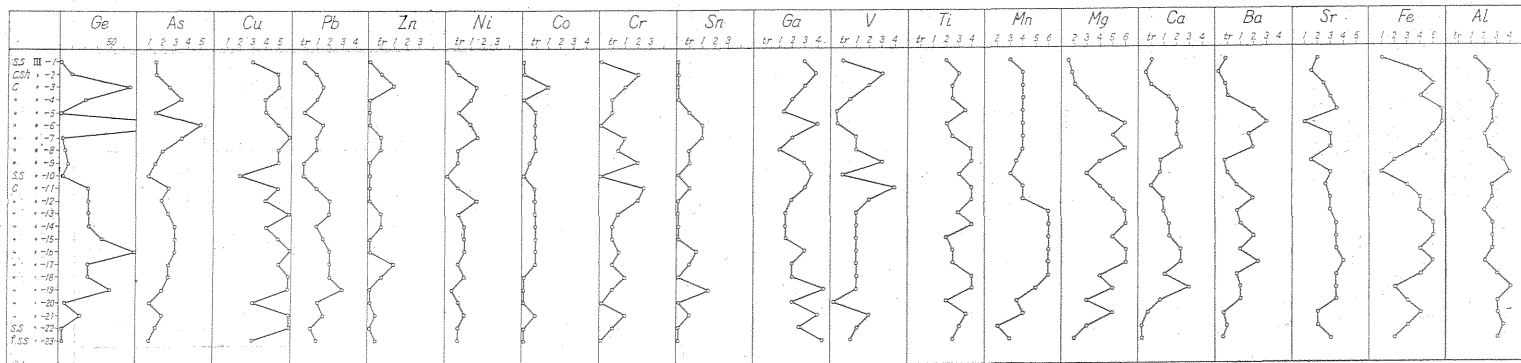


(高橋・安藤による)

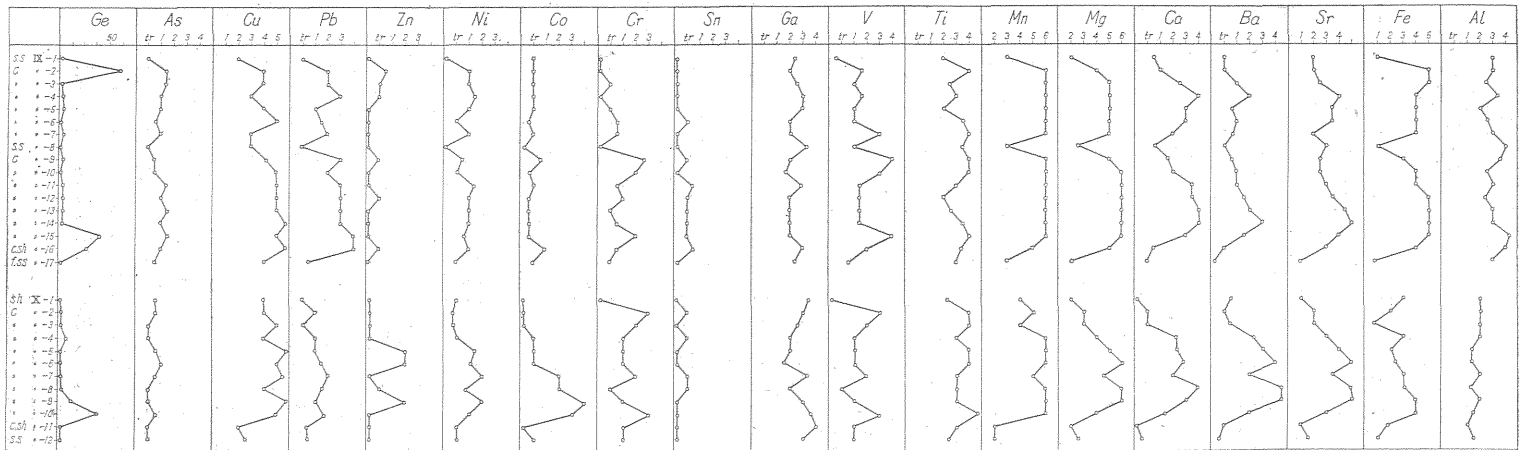
本稿では特にこれらの元素とゲルマニウムとの関係に着目したのであるが、炭層全体についてはあまり特徴的なものはみだし得なかったけれども、上下盤際、はさみの上下などの部分について細かく観察すると、ある種の元素または元素群と、ある場合は相当顕著に、またある場合はわずかながら相関を示していることがうかがわれたので、以下個々の場合について検討した結果を述べる。

1) 天狗炭鉱地区

この地区はゲルマニウムが炭層の上下盤際だけに濃縮している地区と、炭層の各部に不規則にゲルマニウムの



(a)



(b)

第9図 炭層における無機成分、とくに微量元素の分布例

濃縮が見られる地区のあることは前に述べたが、前者の例が No. IX であり、後者の例が No. III である。

まず No. IX (第 9 図の b) の場合についてみると、炭層全体については特徴的なものはつかみ得ないが、上下盤際だけについて観察すると、Cr, V (特に下盤際), Ti, (Fe)<sup>注9)</sup> (特に上盤際) などの親石元素がかなり顕著にゲルマニウムと相関を示し、またそれほど判然とはしないが、As, Pb, Zn などの親銅元素もきわめてわずかながら相関を示しているよううかがわれる。また親石元素のうち Sr, Ba, Ca, Mg などのアルカリ土類元素はゲルマニウムとは逆に上下盤際において著しい減少を示しているが、これは循環水による洗脱作用によるものと考えてよいであろう。

次に No. III (第 9 図の a) の場合であるが、これは No. IX の場合に比して諸元素の分布がかなり不規則であり、IX の場合とは異なった環境下の影響を受けたであろうことが容易に想像される。しかし、上下盤際、はさみの上下のみについて細かく観察すると IX でみられたとほぼ同じ傾向、すなわち、Cr, V, Ti, Fe, As, Pb, Zn などの諸元素がゲルマニウムとわずかな相関を示しているように認められる。しかし一方炭層の中間部でゲルマニウム含量の高い値を示すところでは、Cr, V, Ti などの親石元素とは全く相関を示さないで、ある種の親銅元素 As, Pb, Zn (ピークに多少のずれあり), Ga, (Sn) などとかなりよい相関を示していることが認められる。これらの結果から次のことが考えられる。すなわち、上下盤際にみられる傾向は No. IX の場合と同じ環境下で行なわれたものであり、炭層の中間部分でみられる現象は、これとは全く異なった環境下(おそらく時間的にはずっと後期)で行なわれたものであろうと。

このことは前に述べたようにこの地区の坑内水に pH の非常に低いものが認められたこと、そしてそれは SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に基因するものであること、さらにこれらの水には Pb, Zn, Cu などの親銅元素が顕著に検出されること、などの諸事実をあわせ考えると、ゲルマニウムはある種の親銅元素と硫化物として沈殿したという可能性も考えられる。

2) 中山炭鉱地区

中山地区の今回調査した地域は例外なくゲルマニウムが炭層の上下盤際に濃縮している例であって、天狗地区の No. III のような例はみられなかった。No. X (第 9 図の b) は下盤際に濃縮している例であるが、微量元素

との関係も天狗地区の No. IX の場合のように Cr, V, Ti などの親石元素および As, Pb, Zn (Zn の場合は多少ずれている) などの親銅元素とわずかながら相関を示していることが認められる。また多少ピークがずれているが Ni, Co との相関もわずかにうかがわれる。

この場合のゲルマニウムの濃縮は天狗炭鉱における No. IX の場合とほぼ同時期に同じ環境下で行なわれたものと考えてよいであろう。

3) 飛炭

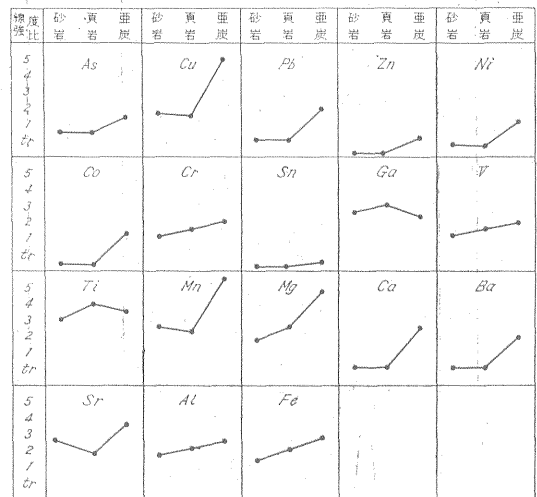
飛炭は一般にゲルマニウム含量が著しく高いが、これは炭層の上下盤際と同じように循環水に接する機会が多かったことは容易に想像されるから、しばしば述べたようにゲルマニウムが循環水を媒体として炭質物に吸着されたという考えからすれば当然な現象ともいえよう。

これら飛炭の中に含まれる微量元素を炭層の上下盤際のそれと比較すると、大体において同じような傾向を示していることがわかるが、相対的に特に飛炭に多い元素を拾ってみると As, Cu, V, Ti, Fe などがあげられ、これらの元素はいずれも炭層の上下盤際でゲルマニウムの濃縮と多少の相関があったと考えられる元素であることが注目される。

4) 砂岩・頁岩

炭層の上下盤、はさみなどを形成している砂岩・頁岩中の微量元素については第 14 表 No. XI~No. XXII に示した。

これらの結果からゲルマニウムの異常分布地域の特異



第 10 図 各元素の砂岩・頁岩・亜炭灰中の平均含有量の比較

- 注1) 線強度比と含有量との関係は第 5 表参照
- 2) 砂岩は 21 試料の平均
- 3) 頁岩(含泥岩)は 10 試料の平均
- 4) 亜炭灰は柱状 No. III, IX, X の試料の平均

注9) Fe は元来は親鉄元素であるが親石元素群にも親和力を示す。以下このような場合は ( ) を付してあらわした。

第 14 表 分光分析結果

No.	As	Sb	Bi	Ge	Ag	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cr	Sn	Ga	V	Ti	Mn	Mg	Ca	Ba	Sr	Fe	Si	Al
III-1	1	—	—	—	—	3	tr	—	—	—	—	—	3	tr	2	3	1	tr	tr	2	1		1 <sup>+</sup>
//-2	1 <sup>-</sup>	—	tr	2	—	5	1	tr	tr	—	2	—	3 <sup>+</sup>	3	3	4	1	?	?	1 <sup>+</sup>	4		2 <sup>+</sup>
//-3	1 <sup>+</sup>	—	1	3	tr	5	1 <sup>+</sup>	1	1 <sup>+</sup>	1	1	—	3	2	3 <sup>-</sup>	4	2	tr	tr	2 <sup>+</sup>	5		2 <sup>+</sup>
//-4	2 <sup>+</sup>	—	tr	2	tr	4	1	—	1	—	tr	—	2	1	2 <sup>+</sup>	4	3	1 <sup>+</sup>	tr	3 <sup>+</sup>	4		2
//-5	1 <sup>-</sup>	—	1	—	—	4	tr	—	tr	tr	tr	tr	1 <sup>+</sup>	?	3 <sup>+</sup>	4	4	2	2	3 <sup>+</sup>	6		2
//-6	4	—	1	6 <sup>*</sup>	—	5	1 <sup>+</sup>	—	1	tr	—	1	4	?	2	4	6	2	3	1	6		2 <sup>+</sup>
//-7	2 <sup>+</sup>	—	1 <sup>-</sup>	tr	—	6	1	tr	1 <sup>+</sup>	tr	1	1	2	1	2 <sup>+</sup>	4	5	2	2 <sup>-</sup>	3	5		2 <sup>+</sup>
//-8	1	—	tr	tr	—	5	1	tr	tr	tr	1 <sup>-</sup>	tr	1	1	4	4	6	2 <sup>+</sup>	2	3	4		2 <sup>+</sup>
//-9	1 <sup>-</sup>	—	—	1 <sup>+</sup>	—	5	tr	—	tr	?	2	tr	3	3	4	3 <sup>+</sup>	4	1 <sup>-</sup>	tr	1 <sup>+</sup>	2		3 <sup>+</sup>
//-10	tr	—	—	tr	—	2	tr	—	—	—	—	—	3 <sup>+</sup>	tr	3	3	3	1 <sup>-</sup>	tr	3	1 <sup>-</sup>		4
//-11	1 <sup>+</sup>	—	tr	3	—	5	1	—	tr	tr	2 <sup>+</sup>	tr	3	4	4	4	4	tr	1 <sup>-</sup>	2 <sup>+</sup>	3		2 <sup>+</sup>
//-12	1	—	tr	3	—	4	2	—	1 <sup>+</sup>	tr	2	—	2	2	4	4	5	1	2	3	4		2 <sup>+</sup>
//-13	1 <sup>+</sup>	—	—	3	—	6	2	tr	tr	tr	1 <sup>-</sup>	—	1 <sup>+</sup>	1	3	6	6	1	1 <sup>-</sup>	3	4		2
//-14	2	—	1 <sup>-</sup>	3	—	4	1	tr	1	tr	tr	—	1 <sup>+</sup>	1	4	6	6	1 <sup>+</sup>	1	3 <sup>+</sup>	5		2 <sup>+</sup>
//-15	2	—	1 <sup>-</sup>	3	—	5	1 <sup>+</sup>	—	1 <sup>-</sup>	tr	tr	—	1 <sup>+</sup>	1	2	6	5	1 <sup>+</sup>	2	3 <sup>+</sup>	5		2 <sup>+</sup>
//-16	2	—	1 <sup>-</sup>	3 <sup>+</sup>	—	6	2	—	1 <sup>-</sup>	tr	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	3	1	2 <sup>+</sup>	6	6	2 <sup>+</sup>	1 <sup>-</sup>	3 <sup>+</sup>	4		2 <sup>+</sup>
//-17	1 <sup>+</sup>	—	tr	2 <sup>+</sup>	tr	5	2	1	tr	tr	tr	tr	2	1	2 <sup>+</sup>	6	6	2 <sup>+</sup>	2 <sup>+</sup>	4	5		2
//-18	1 <sup>+</sup>	—	1 <sup>-</sup>	2 <sup>+</sup>	—	6	2	tr	1 <sup>-</sup>	—	1	—	2	1	4	6	4	1	1 <sup>-</sup>	3	4		3
//-19	1	—	—	3	—	6	3	—	?	—	tr	1 <sup>+</sup>	4 <sup>+</sup>	1	4	5	5	3	1	3	2		4
//-20	tr	—	—	tr	—	3	1	—	tr	—	—	—	2	—	2	3 <sup>+</sup>	3	1 <sup>-</sup>	1	3	3		3
//-21	1	—	?	2	—	6	1 <sup>+</sup>	?	1 <sup>-</sup>	tr	1	tr	4	2	3 <sup>+</sup>	4	5	tr	tr	2	4		3
//-22	1 <sup>-</sup>	—	—	tr	—	6	1 <sup>-</sup>	—	tr	—	tr	—	2 <sup>+</sup>	1	3	2	3	—	tr	2	3		3 <sup>+</sup>
//-23	tr	—	—	tr	—	3	1	?	tr	—	—	—	4	1 <sup>-</sup>	3 <sup>-</sup>	3 <sup>-</sup>	2	?	tr	3	2		3
IX-1	tr	—	tr	tr	—	2	tr	—	—	—	—	—	2 <sup>+</sup>	tr	2	3	2	1 <sup>-</sup>	tr	2	1	10	3
//-2	1 <sup>+</sup>	—	—	3	—	4	2	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	tr	—	—	2	1 <sup>+</sup>	4	5	4	1	tr	2	5	10	3
//-3	1 <sup>+</sup>	—	—	1	—	4	2	tr	1	tr	tr	—	2 <sup>+</sup>	1	2 <sup>+</sup>	6	5	2 <sup>+</sup>	1	3 <sup>-</sup>	5	8	2 <sup>+</sup>
//-4	1	—	—	1 <sup>-</sup>	—	3	3	tr	1 <sup>+</sup>	tr	—	—	3	1 <sup>+</sup>	3	6	5	4	2	4	4	10	3 <sup>-</sup>
//-5	1	—	—	tr	—	4	1	—	1	tr	tr	—	3	1	2	6	5	3	1 <sup>-</sup>	3 <sup>+</sup>	4	9	2
//-6	1 <sup>-</sup>	—	—	?	—	5	2 <sup>-</sup>	—	tr	tr	1 <sup>-</sup>	tr	2	1	3 <sup>+</sup>	6	5	3	1	3 <sup>+</sup>	4	9	2 <sup>+</sup>
//-7	1	—	—	1	—	3	2	—	1	tr	1 <sup>-</sup>	—	2	3	4	6	5	2	1 <sup>-</sup>	2	4	10	3
//-8	tr	—	—	—	—	3	tr	—	—	—	—	—	3 <sup>+</sup>	1	3 <sup>+</sup>	3	2 <sup>+</sup>	1 <sup>-</sup>	tr	3	1 <sup>-</sup>	10	4
//-9	1 <sup>-</sup>	—	?	1 <sup>-</sup>	—	4	3	tr	1 <sup>+</sup>	1 <sup>-</sup>	2 <sup>+</sup>	tr	2	4	4	6	5	1 <sup>+</sup>	1 <sup>-</sup>	3	3	10	3 <sup>+</sup>
//-10	1 <sup>-</sup>	—	tr	?	—	5	2	—	tr	tr	2 <sup>+</sup>	—	1 <sup>+</sup>	3	4	6	6	2	1	3 <sup>-</sup>	4	10	3 <sup>+</sup>
//-11	1 <sup>+</sup>	—	—	1	—	5	3	—	1 <sup>+</sup>	tr	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	3	1 <sup>+</sup>	3	6	6	3 <sup>+</sup>	1	3 <sup>-</sup>	4	10	3
//-12	1	—	—	1 <sup>-</sup>	—	5	3	tr	1	tr	1	tr	2	1 <sup>+</sup>	2	6	6	3 <sup>+</sup>	1 <sup>+</sup>	3 <sup>+</sup>	5	10	2
//-13	1 <sup>+</sup>	—	—	1 <sup>-</sup>	—	5	3	—	1	tr	tr	tr	2	1 <sup>+</sup>	2 <sup>+</sup>	6	6	4	2	4 <sup>+</sup>	5	10	3
//-14	1	—	—	1 <sup>-</sup>	—	6	3	—	1	tr	1 <sup>-</sup>	tr	2	1 <sup>+</sup>	3 <sup>+</sup>	6	6	4	3	5	5	10	3
//-15	1 <sup>+</sup>	—	—	3	—	5	4	—	1 <sup>-</sup>	tr	2	tr	2	4	4	6	6	3	1 <sup>+</sup>	4	5	10	4 <sup>+</sup>
//-16	1	—	tr	3 <sup>-</sup>	—	6	4	tr	1	1	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	3 <sup>+</sup>	2	3 <sup>+</sup>	5	5	1 <sup>-</sup>	tr	3	4	10	4
//-17	1 <sup>-</sup>	—	—	0	—	4	1 <sup>-</sup>	—	tr	tr	tr	—	2 <sup>+</sup>	1 <sup>-</sup>	3	3	2	tr	—	1	1 <sup>-</sup>	10	3
X-1	1 <sup>-</sup>	tr	—	tr	—	4	tr	—	tr	—	—	—	3 <sup>+</sup>	—	2 <sup>+</sup>	4	3	tr	1 <sup>-</sup>	1	3		2
//-2	1 <sup>-</sup>	tr	—	tr	—	4	1	—	?	—	3	tr	3	2	4	5	4	tr	tr	2	2		2
//-3	tr	?	—	0	—	5	tr	—	?	—	2 <sup>+</sup>	—	2 <sup>+</sup>	2 <sup>+</sup>	4	4	3	tr	1 <sup>-</sup>	2	1 <sup>-</sup>		2
//-4	tr	—	—	2 <sup>-</sup>	—	4	1	—	tr	tr	1	tr	2	3	3	6	5	2 <sup>+</sup>	2 <sup>+</sup>	3	3		1 <sup>+</sup>
//-5	1 <sup>-</sup>	—	—	tr	—	6	1	2	1 <sup>+</sup>	tr	1	—	2	1	4	6	4	2 <sup>+</sup>	3	4	2		1 <sup>-</sup>
//-6	1	—	—	tr	—	5	1 <sup>+</sup>	2	1	tr	1	—	2	2	4	6	5	3	4 <sup>+</sup>	5	2 <sup>+</sup>		2

No.	As	Sb	Bi	Ge	Ag	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cr	Sn	Ga	V	Ti	Mn	Mg	Ca	Ba	Sr	Fe	Si	Al
X-7	1-	—	—	1-	—	5+	2	—	2	2	2	tr	3+	1+	3	5	4	2	2	3+	3		1+
//-8	tr	—	—	1-	—	4	1+	tr	1-	2	tr	tr	2	1	3	6	6	4	4+	5	3		2
//-9	tr	—	—	2+	—	6	1	2	2	4	1	—	3	1	3	6	6	3	4+	5	4		1+
//-10	1-	tr	—	3+	—	5	2	—	1	3	3	—	3+	3	5	6	4	1+	2	3	4		1
//-11	tr	tr	—	0	—	2	1-	—	tr	—	1	—	4	1+	3	2	3	—	tr	1	2+		1+
//-12	tr	?	—	0	—	2+	1-	—	tr	tr	1-	—	3	1	2+	2	3	tr-	tr-	1+	1		1+
飛炭-1	4+	—	1	6*	—	6	2	tr	tr	1	1	—	1-	6	5	4	5	2	1+	4	5		1+
//-2	4+	1	1	6*	—	6	3	tr	3	4	1	—	1	6	6	4	4	2	1-	3	6		1
//-3	5	2	1	6*	tr	6	3	—	tr	1	3	1	2+	6	6	1	3	tr	1	2	6+		2
//-4	6	1	1	6*	—	6	2	2	2	3	tr	tr	2	5	5	6	6	2	1-	3	6		1
XI-1	tr	—	—	?	—	2	—	—	?	—	1	—	3	tr	3	3	1-	tr	—	2	1+		2
//-2	tr	—	—	?	—	1	tr	—	—	tr	1	—	3	1	4	2	1+	tr	—	3	1		2+
//-3	1-	—	—	?	—	2	tr	—	tr	—	1-	—	3	2	4	2	1+	?	tr	2	2+		3
XII-1	1-	—	—	?	—	1+	tr	—	—	—	1	—	3	1	3	3	1-	tr	tr	2	1		1+
//-2	1-	—	—	?	—	1-	tr	—	—	—	1-	—	3	1	3	2	2	tr	tr	4	1-		1+
//-3	tr	—	—	?	—	2	tr	—	tr	—	1	—	3	2	3	2	2	tr	—	1	2		2
XIII-1	1-	—	—	?	—	2	1-	—	1+	tr	2	—	3	3	4-	2	2	tr	—	1-	1-		1+
//-2	1-	—	—	?	—	1	tr	—	?	tr	1	—	3	2	4-	1+	2	tr	tr	3+	1-		1+
//-3	1-	—	—	?	—	1	tr	—	?	—	1	—	3	2	3+	2	1+	tr	—	1	2-		1+
XIV-1	1-	tr	—	tr	—	4	1	tr	tr	—	2+	—	4	3	3+	3	3	tr	—	1+	2		2+
//-2	1-	—	—	?	—	3	1	—	tr	tr	1	—	3	1	4	2	2	tr	tr	3	tr		2
//-3	1-	tr	—	tr	—	1	tr	—	tr	tr	1+	—	3+	2	4	2	1+	1	—	2	1		2
XV-1	1-	tr	—	tr	—	2	tr	—	tr	—	1	—	3	1	2+	2	1	tr	—	2	1		2
//-2	1-	tr	—	tr	—	1	tr	—	—	—	1-	—	3	1	3+	1+	1+	tr	—	3	tr		2+
//-3	1-	tr	—	tr	—	2	tr	—	tr	—	tr	—	2	1+	2+	1	2	tr	tr	2	1		2
XVI-1	tr	—	—	?	—	1	tr	—	?	—	2	—	2	tr	2	2+	1-	tr	—	2	1		1
//-2	tr	—	—	?	—	1	1-	—	tr	tr	1	—	2+	1-	4	2+	1	tr	—	3	1		2
//-3	1-	—	—	?	—	1	tr	—	tr	tr	2	—	2+	2	4	2+	1+	tr	—	1	1+		1
XVII-1	1-	—	—	?	—	2	tr	—	—	—	?	—	3	1+	2	2+	1	tr	1	2	2		1
//-2	1-	—	—	?	—	2	tr	—	—	—	tr	—	2	1-	2	2	1	tr	tr	3	tr		1
//-3	tr	—	—	?	—	3	tr	—	tr	tr	1	—	2-	2	3	2	2	tr	—	1	2		2
XVIII-1	1-	tr	—	0	—	1	tr	—	tr	—	tr	—	3+	tr	2	3	1	tr	1	2+	2+		1+
//-2	tr	tr	—	0	—	1	tr	—	—	—	2	—	3	1+	4	2	2	tr	1	2	2		1+
XIX-1	tr	?	—	0	—	1-	1	?	tr	—	—	—	3	tr	2	3+	2	tr	1-	2	2		2-
//-2	tr	?	—	0	—	1-	tr	—	tr	—	1	—	3	1	4	3	3	?	1-	2	3		1+
XX-1	tr	tr	—	0	—	1-	tr	—	1	—	?	—	3	tr	2	3	1	tr	tr	2	2		1+
//-2	tr	?	—	0	—	1	tr	—	—	—	3	—	2+	1	4	2	2	tr	tr	2	2-		2-
XXI-1	tr	tr	—	0	—	1+	1-	—	—	—	—	tr	3	—	2	3+	1-	tr-	tr	2	2-		2-
//-2	tr	tr	—	?	—	1	tr	—	—	—	1	—	4	1	5	2+	5	tr	2+	3	2-		4
XXII-1	tr	tr	—	0	—	1	tr	—	?	—	2	—	3	2	5	2	3	tr-	—	1	2		2-
//-2	tr	tr	—	0	—	2	1-	—	—	—	—	—	2+	—	2	3+	tr	tr	1	3	1-		2-

\* Ge 100 ppm 以上

分析: 高橋 清・安藤 厚



性を期待して種々検討を試みたがこれだけの結果からは何も特徴的なものをみいだすことができなかった。ただ一つ興味ある事実として今後に残したい点は、ゲルマニウムの異常分布地域の上下盤は、砂岩であると頁岩であるとかかわらず S の含有量が 0.3~1.0% (12 カ所から採取した 24 箇の試料) を示すのに対し、その他の地域のもは 0.01~0.05% (15 カ所から採取した 30 箇の試料) 程度しか検出されなかったことである。

なお参考までに砂岩・頁岩・亜炭中の微量元素の平均含有量を第 10 図に示す。

### 7. 炭層中のゲルマニウムの起源に関する考察

以上各項に述べた結果を総合して石炭・亜炭に伴なうゲルマニウムがいかんして濃縮されるに至ったか、すなわちその起源について考察を試みる。

Goldschmidt<sup>17)</sup> は石炭中の微量元素全般の起源について次の 3 つの可能性を考え、これらの可能性が全部あなかった総合的な結果として現在の状態を示しているのであろうと述べている。すなわち、

- (1) 植物の生育期間における濃縮
- (2) 植物の腐敗期間に起る濃縮

比較的溶け易い金属元素は地表水または雨水などによって流し出され、植物残骸に保持されるような化学的性質をもった元素だけが不溶性の水酸化物、あるいは金属有機錯化合物などの形で残される。

- (3) 微量元素を含む循環水による濃縮

これは炭化過程において微量元素を含む循環水と炭質物との反応によって起る濃縮であって、Goldschmidt はこの可能性は最も重要であるけれども従来あまりくわしく研究されなかったと述べている。

(1) と (2) はその起源が原植物にあるとする考え方であって、すなわち、植物はその生育過程において自己の生長に必要な無機成分といっしょに、各種の微量元素を根から吸収するが、これらの微量元素は最も蒸発の盛んな葉の部分に多く集るといわれ、やがて葉は落ちて土壌にかえり腐植となるが、その腐朽過程において溶け易い元素は洗い流され、溶け難い化学的性質をもった元素だけが水酸化物または金属有機錯化合物となって腐植の中に残される。このような現象が長い年月繰り返えされて微量元素が有機物の中に蓄積される過程を Goldschmidt は現世の森林土壌における微量元素を例にとつて説明している。

ゲルマニウムについても概念的にはこのような濃縮過程は充分考えられるが、しかしこれだけではこの元素の炭層における垂直分布の実態が、すでに繰り返えして述べたようにその上盤際か、下盤際に近い部分に濃集して

いる例が大部分で、炭層の中間部分に濃集している例がほとんどみられない事実に対する説明がつかない。というのは、もしもゲルマニウムもまた主として上述のような過程によって濃縮されたとすれば、炭層の中間部分にも濃縮されている例が、少なくとも上下盤際におけると同じ頻度で認められてよいはずであるからである。したがってゲルマニウムについては炭層への供給源として原植物があなかったという考え方は最上炭田に関する限り無視してもよいのではあるまいか<sup>10)</sup>。しかし本邦各地の石炭・亜炭についても普遍的にこのことがいえるかどうかについてはまだ問題があり、さらに検討の要があるだろう。とにかく Goldschmidt の示した (1) と (2) の可能性は最上炭田のゲルマニウムについては問題とするに足るほど重要なものでなく、(3) の可能性が最も大きくあなかったものと考えられる。すなわち、炭層中のゲルマニウムは水を媒体として炭層の外部から二次的に供給されたと考えるのが最も妥当ではあるまいか。そこで次に問題となるのはその供給源、濃縮された時期、機構などである。

炭層中のゲルマニウムの供給源を明らかにするためには、速く地質時代にまでさかのぼり、岩漿分化の過程においてゲルマニウムが地殻の表層部にどのように分配され、そしてその後どのように移動したかという問題が明らかにされなければならない。しかし現世においてわれわれが知り得るのはその最終生成物である岩石、鉱石、温泉などに含まれるゲルマニウムであって、実はこれさえもまだ十分に明らかにされているとはいえない現状である。ましてや生成当時のことはもちろん、その後の移動の過程などについてもほとんど何もわかっていないといっても過言ではない。したがって、まず岩石圏、水圏を含めた地殻の表層部におけるこの元素の分布の実態、特にそのあり方を究明し、これを基礎にして過去の状態、現在に至る過程などを類推するよりほかに方法がないのであって、ひとりゲルマニウムばかりでなく、すべての元素についてこのような関係を究明することが地球化学の仕事の大きな分野を占め、古来多くの学者によって研究が行なわれているのである。

地球の構造について従来の学説<sup>18)~20)</sup> を総合すると、地球は心部にニッケル鉄合金を主成分とする心核部があり、その上層が比較的均質な珪酸塩からなる外套部、さらに最表層部が不均質な珪酸塩殻(地殻)の 3 層からな

注10) 原植物が全くあなかったという意味ではもちろんなく、炭層の中間部分にみられる微量のゲルマニウムは植物起源のものと考えてよいであろう。

っていると推定されている。心核部を除いた 2 層についてはその厚さ、組成など学者によって必ずしも一致していないが隕石には必ず troilite (FeS) の相があることから、硫化鉄相の若干量が外套部と心核部にわたって分散しているだろうと推測されている<sup>21)</sup>。

Goldschmidt<sup>22)</sup> は上述のような地球の構造と関連して、その第一次分化過程における各元素の分配という問題の重要性を提唱した最初の人である。彼はこの問題については、数多くの隕石を分析すること、そしてさらにこれらのデータに熔錬過程における生成物の分析データを加えて検討することによって重要な手掛りが得られると考えた。そこで彼は彼の協力者とともに組織的な研究<sup>22)~25)</sup>を始め貴重な多くのデータを得るとともに、それらの結果を総合して各元素を地球化学的な見地から次の 4 つの群に分類したことは有名である<sup>26)</sup>。

すなわち、親鉄元素 (siderophil), 親銅元素 (chalcophil), 親石元素 (lithophil), 親気元素 (atomophil) がそれである。この分類は各元素の地球化学的親和力によったもので、親鉄元素は隕石の隕鉄の部分に多く含まれる元素で上述の地球の構造論からいえば、おそらく心核部のニッケル鉄合金の中に集まる傾向が強いだらうと想像される元素、例えば Ni, Co および白金元素などがこれに属する。

親銅元素は隕石の troilite (FeS) の部分に多く含まれる元素で、硫化物鉱石の中に集まる傾向の強い元素、例えば Cu, Ag, Zn, As, Sb などがこれに属する。

親石元素は隕石の珪酸質の部分に多く含まれる元素で、珪酸塩鉱物の中に集まる傾向の強い元素、例えば Na, K, Li, Mg, Ca などがこれに属する。

親気元素は H, N などのように気圏に多く存在する元素である。

しかし元素の分布はその分配が行なわれた時の温度、圧力、系全体の化学的環境などの諸条件に支配されるので、ある種の元素はいくつもの群に親和力を示す場合があるといわれている。

ゲルマニウムもその一例で本来は親鉄性が最も強く、親鉄元素の中に分類されているが、親銅、親石両元素群にも親和力を示す元素とされている。

Goldschmidt<sup>13)</sup> は多数の隕石を分析してゲルマニウムの平均値を次のように発表した。

	Ge (ppm)
珪酸塩の部分	5 以下
troilite (FeS) の部分	30 あるいはそれ以下
ニッケル鉄の部分	300

そしてさらに彼は、ゲルマニウムが地殻の表層部、すなわち、岩石圏に比較的小さい理由をその強い親鉄性に

よって、大部分が心核部に濃縮されていると考えられることに帰しているが、同時にまた微量ながらきわめて広く分布していることは親銅的、および親石の性質をもっていることによるものであろう。

このようにゲルマニウムは地球化学的にきわめて興味ある多くの特徴をもった元素であるので古来多くの学者に研究され、そのあり方についての規則性なども次第に明らかにされつつあるがそのおもなものを列記すれば、

(1) ゲルマニウムは珪酸塩鉱物の中で  $Si^{4+}$  に擬装して微量であるがきわめて広く分布している。そして火成岩中のゲルマニウム含量は Goldschmidt によれば、

		SiO <sub>2</sub> (%)	GeO <sub>2</sub> (ppm)
Gabbros	(11 試料の平均)	49	2
Nepheline synite	(22 試料の平均)	55	3
Granite	(14 試料の平均)	75	5

(2) ゲルマニウムは花崗ペグマタイトの中の石英はもちろん、その他のすべての珪酸塩鉱物にかなり多量に含まれている。ノールウェイのこの種鉱床に伴う黄玉に 100 ppm、またアメリカのヘブロン鉱山産のリシア雲母、マンガン柘榴石などにも 100 ppm のゲルマニウムが検出された。この場合の白雲母やカリ長石中の含量は 10 ppm 前後であった。

(3) 気成の錫石鉱床に伴う岩石や鉱物中のゲルマニウム含量は花崗岩中の同種の岩石や鉱物中のそれよりも一般に高い。しかし錫石そのものの中のゲルマニウムは非常に少ないといわれている。またゲルマニウムはグライゼンの中に濃縮され 5~50 ppm 含まれているといわれる。

(4) ゲルマニウムの親銅的性質は高温におけるほど弱く、温度の低下するにしたがって増大するという一般的な規則性が認められている。これはゲルマニウムは岩漿性の磁硫鉄鉱などにはほとんど検出されないか、検出されてもきわめて微量であること、また閃亜鉛鉱は一般にゲルマニウムを伴ない易い鉱物であるが、生成条件によってその含量に著しい差があることなどの事実から説明されているもので、Goldschmidt は交代鉱床における閃亜鉛鉱のように水溶液から低温で生成したものにはゲルマニウムが 50 ppm から最高 3000 ppm にもおよぶものもあるが、普通の典型的な熱水鉱床に由来する閃亜鉛鉱では 5~50 ppm、接触鉱床に由来する閃亜鉛鉱では 5 ppm 前後で 50 ppm におよぶものは非常にまれにしか見られないと述べている。これと同じような事実が G. A. Harcourt<sup>27)</sup>, R. E. Stoiber<sup>28)</sup>, E. Preuss<sup>29)</sup>, I. Oftedal<sup>30)</sup> などの諸学者によっても確認されている。また本邦においても金属鉱床に伴う各種硫化鉱物中のゲ

ルマニウムについては多くの文献<sup>9)14)15)31)32)33)34)</sup>があり、いずれも大体において鉍化作用の末期に晶出した鉍物に最も濃縮している事実が認められている。

また温泉や鉍泉、およびその沈殿物などの中にも検出される事実は、鉍化作用の過程でゲルマニウムの一部は最後まで沈殿することなく溶液の状態に残ったことを物語っているものではあるまいか。

以上のようにゲルマニウムの分布の実態、あり方などについては次第に明らかにされつつあるが、石炭・亜炭に伴なうゲルマニウムの供給源として最も関係が深いと考えられる岩石の風化と堆積作用の過程で、ゲルマニウムがどのように移動したかという問題については従来あまり研究が行なわれていないようである。

GeO<sub>2</sub> は SiO<sub>2</sub> よりも水に溶け易く、したがって岩石鉍石の風化作用の段階では SiO<sub>2</sub> よりも容易に水溶液となって移動し易いだろうということがまず考えられる。そしてもしこの移動過程で再び結晶、吸着、共沈などによって沈殿しなかったとすれば、海水の中にある程度のゲルマニウムが検出されてよいはずであるが、従来の文献によればその量はほとんど検出限界に達せず、おそらく 0.0001 ppm 以下であろうといわれている。ということはとりまおさず、岩石の風化作用の過程で一度溶液の状態となったゲルマニウムが、その後のそれぞれの物理化学的または自然的環境や条件に応じて再びどこかで沈殿したことを想像させるものではなからうか。

このような見方をすると、概念的には石炭・亜炭などのような有機堆積物はこれらのゲルマニウムに対して最も有力な沈殿剤であったであろうことも充分考えられる。

とにかく、風化と堆積作用によって生成された岩石・鉍石その他の堆積物や沈殿物などの中のゲルマニウムの分布状態についてさらに細かく検討することは、石炭・亜炭に伴なうゲルマニウムの供給源という問題についてより一層具体的な知見を得るうえにぜひ必要であり、また興味ある問題でもある。

次に炭層中のゲルマニウムの濃縮が行なわれた時期と機構の問題であるが、これは繰り返して述べたように炭層中でこの元素がきわめて特徴のある分布(上下盤際に濃縮)をしている事実から考えるとゲルマニウムの濃縮は炭層が生成した後に行なわれたものであって、すなわち循環水に溶けて移動過程にあったゲルマニウムが炭層との接触面から吸着によって蓄積したと考えるのが至当のように思われる。しかしここで問題となるのはゲルマニウムの供給は以上述べた諸点から考えても当然炭層の生成過程においても行なわれたものと考えなければならぬから、上に述べた一連の濃縮過程を考えると、炭層の中間部分にも当然含まれてよいはずであるのに、

実際にはきわめて微量しか検出されない事実をどう解釈したらよいかということである。これについてただ一つ考えられることは、吸着能力の問題、すなわち炭化度のまだ低い、いわゆる分解の初期の段階における生成物の吸着能がどうであったかという問題があるが、これを推定する資料として泥炭の吸着能を調べた結果によれば(第 10 表 No. 17 参照)  $k$  の値が 6.6' でこれは亜炭の 30~40 に比較すればその 1/5~1/6 の低い値であるけれども、とにかくこの程度の吸着能があるということは、炭層の中間部分のゲルマニウム含量が、上下盤際のそれより少ないという理由の説明にはなるが、わずかに 1 ppm あるいはそれ以下というような微量しか検出されない理由の説明としてははなはだ疑問といわねばならない。これらの点については今後の問題とし、吸着の本質的な問題の検討と相まってさらに研究を続けるつもりである。

## 8. 総 括

山形県最上炭田の中山炭鉍地区、および天狗炭鉍地区における炭層中のゲルマニウムに関する調査研究の一端を担当して、主として地球化学的な見地から炭層に伴なうゲルマニウムの起源について検討を行なった。まだ不十分な点が多く未完成であるが、これらの点は将来の研究問題として今後に残すこととして、一応得られた結果の概要をとりまとめた。

1) 炭層中のゲルマニウムは炭層の上下盤際約 10 cm くらいのところ濃縮されている場合がもっとも多く、しかもこの濃集部分をさらに細かく観察すると、上下盤と炭層との境界面近くにもっとも多くゲルマニウムが検出される。

2) 天狗炭鉍地区の一部に炭層の中間部分にも不規則にゲルマニウムが濃集している例を認めたが、これは炭層の露出表面だけの現象であって、炭壁から約 10 cm 内部の新鮮な面では 1) と全く同じ分布を示すことを知った。

3) 上盤下盤などの中に見られる飛炭は一般にゲルマニウム含量の著しく高いものが多い。

4) 炭田周辺の温泉鉍泉水中にはゲルマニウムが 0.001~0.065 mg/l の範囲で例外なく検出されるが、鹹水にはほとんど検出されず、また坑内水には検出されるものとされないものとあるがその量は温泉鉍泉の場合より少ない。

5) 岩石・鉍石の中にも微量であるがきわめて広く分布しており、火成岩では 2~3 ppm、堆積岩では 0~5 ppm で火成岩の場合よりばらつきが多い。硫化鉍石では 10~30 ppm で閃亜鉛鉍に富む部分に集まっている傾

向が認められる。

6) 亜炭・石炭・泥炭・砂岩・頁岩などのゲルマニウムに対する吸着能について比較試験した結果によると、亜炭・頁岩・泥炭・砂岩の順序となり、亜炭の吸着能がもっとも高く、石炭がもっとも低い。しかしこれを水で繰り返して洗浄すると亜炭・泥炭・石炭の場合は洗い出される量は吸着量の 10% 程度であるが、頁岩・砂岩の場合は 90% 以上にもおよぶ。この結果から炭質物の場合と、岩石の場合とは全くちがった性質の吸着であることが考えられる。

7) 亜炭を立方体に切り、その一面だけをゲルマニウムを微量に含む溶液に接触させておくと 1 カ月～3 カ月後には接触面にもっとも近い部分では 120～150 ppm のゲルマニウムが検出され、かつ接触面から 1 cm くらいのところまでは明らかにゲルマニウムの濃縮が認められる。

8) 炭層各部の微量元素とゲルマニウムの関係はかなり複雑で今後の研究にまたねばならない問題が多いが、上下盤際、はさみの上下などについて細かく観察すると Cr, V, Ti, (Fe) などの親石元素との相関が認められ、それほど判然とはしないが、As, Pb, Zn などの親銅元素ともきわめてわずかながら相関があるよううかがわれる。

しかし炭層の中間部分にもゲルマニウムが不規則に検出されるいわゆる異常分布地域では、上下盤際については上と同じ傾向が認められるが、中間部分のゲルマニウム含量の高いところでは、親石元素との相関は全く認められず、数種の親銅元素 As, Pb, Zn (ピークに多少のずれあり)、Ga, (Sn) など (特に As 著名) とかなりよい相関が認められるようである。

これらの結果から異常分布地域のいわゆる異常部分のゲルマニウムの濃縮は上下盤際とはまったくちがった環境下 (おそらくはずっと後期) で行なわれたものと考えられる。

以上の結果を総合して考えると、最上炭田における炭層中のゲルマニウムは炭層の生成した後循環水を媒体として、これともっとも接触の機会の多かった上盤際、下盤際などにおいて炭質物に吸着されて濃縮したものであろうと考えられる。そしてその供給源としては

- (1) 温泉・鉱泉などの中に含まれるゲルマニウム。
- (2) 岩石の風化分解過程において水溶性となり、移動過程にあったゲルマニウム。
- (3) 夾炭層の岩石類から循環水が直接抽出したゲルマニウム。

などが考えられる。

文 献

- 1) Headlee, A. J.: Min. Eng., Vol. 5, p. 1101, 1953
- 2) Stadnichenko, Taisia, Murata, K. J., Zubovic, P. & Hufschmidt, E. I.: U. S. Geol. Surv. Circular, No. 272, 1953
- 3) 香山 勲: 地球科学, Vol. 4, p. 13, 1951
- 4) 稲垣 勝: 炭研, Vol. 3, p. 261, 1952
- 5) 岡 好良・菅野卓治・鮎沢三郎・芳賀一夫: ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, B. 46, p. 246, 1956
- 6) 後藤秀弘: ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, B. 50, p. 335, 1956
- 7) 青柳信義: ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, B. 49, p. 321, 1956
- 8) 佐々木 実: ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, B. 48, p. 294, 1956
- 9) 木下亀城・牟田邦彦: ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, B. 36, p. 202, 1956
- 10) Kuroda, K.: Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 14, 1940
- 11) 太秦康光・西村雅吉・瀬尾淑子: 化学関係協会連合秋季研究発表大会講演, 1956
- 12) Rankama & Sahama: Geochemistry, (Chicago U. press.) p. 732, 1949
- 13) Goldschmidt, V. M.: Geochemistry, (Oxford U. press.) p. 377, 1956
- 14) 三宅輝海: ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, B. 32, p. 177, 1956
- 15) 中沢次郎・大津秀夫・高橋 清・安藤 厚: ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, B. 38, p. 215, 1956
- 16) 高橋 清, 他: 東工試報告, Vol. 46, No. 7, 1951
- 17) Goldschmidt, V. M.: Progress in Coal Science, Vol. 1, 1950
- 18) Washington: Am. J. Sci., Vol. 9, 1925
- 19) Goldschmidt, V. M.: Vidensk. skr. I. Math.-nat. Kl., No. 10, 1922
- 20) Kuhn, W. und Rittmann, A.: Geol. Rundschau, 32, 1941
- 21) Brian Mason: Principles of Geochemistry, (New York), p. 45, 1952
- 22) Goldschmidt, V. M.: Vidensk. skr. I. Math.-nat.

- Kl., No. 3, 1923
- 23) Goldschmidt, V. M. & Peters, Cl.: Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, Math.-phys. Kl. 377, 1932
- 24) Noddack, I. & W.: Z. phys. Chem., Vol. 154, p. 207, 1931
- 25) Noddack, I. & W.: Naturwiss., Vol. 18, p. 757, 1931
- 26) Noddack, I. & W.: Svensk Kem. Tidsker., Vol. 46, p. 173, 1934
- 27) Harcourt, G. A. & Gratton, L. C.: Econ. Geol., Vol. 30, p. 800, 1935
- 28) Stoiber, R. E.: *ibid.*, Vol. 35, p. 501, 1940
- 29) Preuss, E.: Z. anaglew. Min., Vol. 3, p. 8, 1941
- 30) Oftedal, I.: Skr. Norske vid.-akad. Oslo, i, Math.-nat. Kl. No. 8, 1941
- 31) 湊 秀雄・村岡久志・渡辺武男・木下亀城・牟田邦彦: ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, B. 33, p. 184, 1956
- 32) 木下亀城・宮久三千年: ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, B. 34, p. 190, 1956
- 33) 木下亀城・宮久三千年: ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, B. 35, p. 197, 1956
- 34) 木下亀城・松隈寿紀・牟田邦彦: ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, B. 38, p. 212, 1956