

稀元素の地球化学

1. 稀元素とは

天然に 稀少に 産出する元素という印象を与えるが 必ずしもそうではない。

地殻の上部 岩石圏に水圏および気圏をあわせ その中に存在する元素の 重量百分比をクラーク数と称して 元素の平均存在量を表示する。

この表をみると 通常元素とされている Pb より 稀元素として取扱われている Y が倍も多く存在し 同じく Sn Zn Cu など われわれに親しい元素より 稀元素とよばれる Rb がはるかに多いことなどに気づかれるであろう。一方 Re Rh Os Ra など たしかに稀元素とよばれる元素の多くには 存在量の極度に低いものも存在する。

稀元素については明確な定義は存在せず 稀元素とはむしろ それらの元素の われわれの目にふれる天然の産出状況 採取 精錬の容易さ 人間社会における実用性などの立場から 歴史的につけられた慣例的名称であるといえよう。

近年に至り 電子工学と原子力工業の急速な発展にと もない 数多くの稀元素に利用の道がひらけてきた。需要の増大と分析技術の進歩は稀元素の探査とあいまって その地球化学的研究を著しくおしひろめつつある。

火成岩類 金属鉱床における分布 堆積過程における 動向等が研究され 地質学 鉱床学に対して基礎的データを提供している。

稀元素の用途 国内の需給の状態 産状と産地の概要については すでに概略は 下記のニュース各号に紹介されているので 参照されたい。

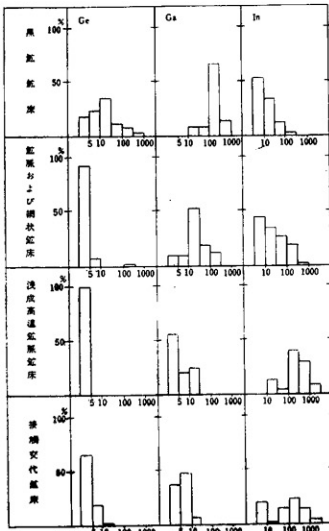
新金属の躍進とその資源 (1~3)

地質ニュース No.59 1959-7

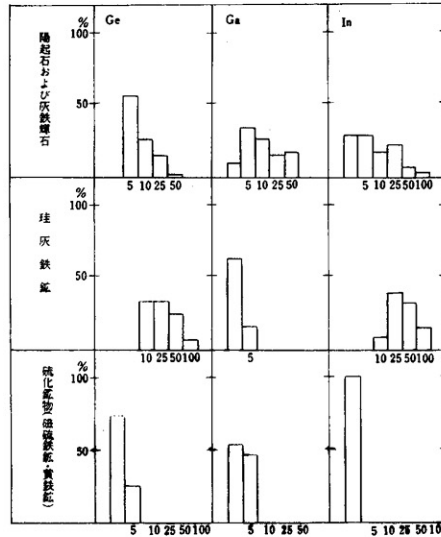
第 1 表 ク ラ ー ク 数

原 子 番 号	元 素	ク ラ ー ク 数	原 子 番 号	元 素	ク ラ ー ク 数	原 子 番 号	元 素	ク ラ ー ク 数	原 子 番 号	元 素	ク ラ ー ク 数
8	O	49.5	23	V	0.015	64	Gd	6×10^{-4}	83	Bi	2×10^{-5}
14	Si	25.8	28	Ni	0.01	35	Br	6×10^{-4}	49	In	1×10^{-5}
13	Al	7.56	29	Cu	0.01	4	Be	6×10^{-4}	47	Ag	1×10^{-5}
26	Fe	4.70	74	W	6×10^{-3}	59	Pr	5×10^{-4}	34	Se	1×10^{-6}
20	Ca	3.39	3	Li	6×10^{-3}	33	As	5×10^{-4}	46	Pd	1×10^{-6}
11	Na	2.63	58	Ce	4.5×10^{-3}	21	Sc	5×10^{-4}	2	He	8×10^{-7}
19	K	2.40	27	Co	4×10^{-4}	72	Hf	4×10^{-4}	44	Ru	5×10^{-7}
12	Mg	1.93	50	Sn	4×10^{-3}	66	Dy	4×10^{-4}	78	Pt	5×10^{-7}
1	H	0.87	30	Zn	4×10^{-3}	92	U	4×10^{-4}	79	Au	5×10^{-7}
22	Ti	0.46	39	Y	3×10^{-3}	18	A	3.5×10^{-4}	10	Ne	5×10^{-7}
17	Cl	0.19	60	Nd	2.2×10^{-3}	70	Yb	2.5×10^{-4}	76	Os	3×10^{-7}
25	Mn	0.09	41	Nb	2×10^{-3}	68	Er	2×10^{-4}	52	Te	2×10^{-7}
15	P	0.08	57	La	1.8×10^{-3}	67	Ho	1×10^{-4}	45	Rh	1×10^{-7}
6	C	0.08	82	Pb	1.5×10^{-3}	63	Eu	1×10^{-4}	77	Ir	1×10^{-7}
16	S	0.06	42	Mo	1.3×10^{-3}	65	Tb	8×10^{-5}	75	Re	1×10^{-7}
7	N	0.03	90	Th	1.2×10^{-3}	71	Lu	7×10^{-5}	36	Kr	2×10^{-8}
9	F	0.03	31	Ga	1×10^{-3}	51	Sb	5×10^{-5}	54	Xe	3×10^{-9}
37	Rb	0.03	73	Ta	1×10^{-3}	48	Cd	5×10^{-5}	88	Ra	1.4×10^{-10}
56	Ba	0.023	5	B	1×10^{-3}	81	Tl	3×10^{-5}	91	Pa	9×10^{-11}
40	Zr	0.02	55	Cs	7×10^{-4}	53	I	3×10^{-5}	89	Ac	4×10^{-14}
24	Cr	0.02	32	Ge	6.5×10^{-4}	80	Hg	2×10^{-5}	84	Po	4×10^{-14}
38	Sr	0.02	62	Sm	6×10^{-4}	69	Tu	2×10^{-5}	86	Rn	1×10^{-15}

木村健二郎 稀元素の化学分析より引用 最近のデータとしては 以下を参照
 Brian Mason ; Principle of Geochemistry 1952.
 Goldschmidt ; Geochemistry 1954. Rankama and Sahama ; Geochemistry 1950.
 Jack Green ; Geochemical Table of the Elements for 1959.



第1図 東北日本内帯鉱床および接触交代鉱床における閃亜鉛鉱のゲルマニウム・ガリウム・インジウムの頻度分布 (単位 ppm)



第2図 長野県竜王山におけるゲルマニウム・ガリウム・インジウムの頻度分布 (単位 ppm)

地質ニュース

No.60 1959—8

//

No.61 1959—9

稀元素の地球化学のうち 今回は主として 硫化鉱物に伴なうものを紹介することにしよう。

2. 主として 硫化鉱物に伴なう稀元素について

硫化鉱物に伴なう稀元素として重要なのは ゲルマニウム Ge ガリウム Ga インジウム In タリウム Tl などである。その他 セレン Se テルル Te 特殊なものとしては 輝水鉛鉱中のレニウム Re 等があげられる。

すでに紹介されたように (硫化鉱物の微量成分—閃亜鉛鉱—地質ニュース No.63 1959—11) Ge Ga In 等の金属鉱床における分布は 鉱床生成の条件 (鉱床型式) 硫化鉱物の種類および晶出の時期 ある場合には地域性等により統計的に その分布に差があることが知られている。第1図は各種鉱床型式における Ge Ga In —閃亜鉛鉱—の頻度分布を示す。この図から明らかかなように 黒鉱鉱床においては Ge Ga が高い頻度分布を示し In は他に比べて低い。鉱脈および網状鉱床は Ge がわずかながら普遍的である以外は Ge も In もさほど高くはない。浅成高温鉱脈鉱床の場合は Ge Ga が低く In に高い頻度分布が現われてくる。

接触交代鉱床の閃亜鉛鉱も Ge Ga にとほしく In の高い点で 浅成高温鉱脈鉱床と 類似の頻度分布を示し

ている。

黒鉱鉱床において Ge Ga は晩期生成の黒鉱部 その中でもとくに閃亜鉛鉱に多く含有される傾向を有し一部は硫砒銅鉱の如き tetrahedral (四面体) 配置をとる鉱物に集まる (花岡鉱山の硫砒銅鉱 Ge 150 ppm)。

一般に 閃亜鉛鉱 (上北鉱山 Ge 150 ppm) 黄銅鉱 (上北鉱山 Ge 10~30 ppm) 黄鉄鉱 (上北鉱山 Ge 5 ppm以下) の順に含有量は低くなり 結晶形の関係で 方鉛鉱にはほとんど含まれない。この場合に

Ge と Ga はほぼ相関する。

鉱床中に 高温生成鉱物をもたない普通の鉱脈鉱床においては 一般に微量元素にとほしい特長をもつが とくに Ge の頻度分布は低い。Ge は浅成低温の黒鉱鉱床以外では ほとんど 高い頻度分布を示すことはなく 浅成高温および接触交代鉱床においても 低い頻度分布を示している。In は鉱床の特長が高温型を示す場合に著しく高い頻度分布を示し その大部分が閃亜鉛鉱に含まれる。黄銅鉱が わずかにこれにつく。

In の含有量の高い閃亜鉛鉱は 一般に鉄含有量が高く 黒褐色を呈し Ge Ga 含有量にとほしく Sn Bi 含有量の高いものが多い。

花崗岩中の高熱水性鉱床においては In 含有量が 0.1% に達する閃亜鉛鉱がみられることがある。

Ga の挙動はまだ十分明らかではないが Ge と同様に 浅成低温の黒鉱鉱床にその頻度分布が高く 高温型の特長をもつ鉱床には一般に低い。

しかし Ga はしばしば高温型の鉱床の閃亜鉛鉱にいちじるしく高い含有量を示すことがあり これらの関係は今後の研究で明らかにされるであろう。これら元素の頻度分布が 鉱床生成の温度的特性と 相関するのは興味のある事実である。

接触交代鉱床におけるスカルン鉱物の生成は これら

元素の分布に興味ある模式を提供する。

第2図に竜王鉱山におけるスカルン鉱物と硫化鉱物における頻度分布を示した。Geは珪灰鉄鉱に最高の頻度分布を示し、後期晶出の硫化鉱物にはほとんど含まれない。Ge⁴⁺はSi⁴⁺と電荷およびイオン半径の類似のためSi⁴⁺と置換して珪酸塩鉱物中に広く見出される。この場合Geは親石元素として知られるが、他方親銅元素として硫化鉱物中にも見出される。

接触交代鉱床のように鉱床生成時の反応でスカルン鉱物が生成される場合には、一般にGeは硫化物よりスカルン鉱物により多く配分され、前述のようにGeGaにとぼしい硫化鉱物を生成する。Geはスカルン鉱物中でも、比較的晩期生成の鉄含有量の多い珪灰鉄鉱に最も高い頻度分布を示す場合がしばしばみられる。

一方Gaは柘榴石、灰鉄輝石、陽起石中に広く見出されるが、珪灰鉄鉱の中にはほとんど存在しない。

Ge³⁺はAl³⁺と置換し珪酸塩鉱物中に広く見出される。柘榴石、灰鉄輝石、陽起石中には若干のAlが存在するのに反し、珪灰鉄鉱にはAlはほんの少量しか見出されない。この事実は、珪灰鉄鉱にGeが存在するのにGaが存在しない理由の説明となる。

珪灰鉄鉱の生成反応においてGaはAlと共に移動したものと考えられる。Inのスカルン鉱物における行動はまだよく分っていない。Inは前述したように閃亜鉛鉱に集まる傾向が強く、磁硫鉄鉱および黄鉄鉱中にはほとんど見出されない。

Tlの硫化鉱物中における産出頻度はきわめて低い。Tlの分光分析における感度は、比較的良好であるのかかわらず（検出限度1ppm）存在量は多くの場合、検出限度以下である。

統計的にはTlは方鉛鉱に伴う微量元素として古くから知られているが、わが国の各種鉱床の方鉛鉱についての分布をみると、きわめて低含量である。

含Bi方鉛鉱についてのみ10ppm程度のTlを含んでいるにすぎない。しかし、グリーン・タフ地域の浅処低温型鉱床（黒鉱鉱床、網状鉱床）のコロイド状組

織をもつ黄鉄鉱の場合、いちじるしく高Tl含有量（100～1,000ppm）を示すことが多い。この場合必ず随伴元素としてAs、Sbを伴っているので、低温生成のLorandite（ローランド鉱） $Tl_2S \cdot As_2S_3$ 、Vrbaite（ブルバ鉱） $Tl_2S \cdot 2As_2S_3 \cdot Sb_2S_3$ と共生している可能性が多い。

Se、TeはSと共に硫化物中に見出される。Se²⁻はS²⁻と置換し、この置換は高温ほどよく行われる。したがって、硫化物中のSe含有量は、高温型の鉱床において高く、低温の場合には低い。

Goldschmidtによると、高温型鉱床の硫化物はS:Seにおいて400:1～20,000:1、低温型鉱床の場合には70,000:1～250,000:1とされる。SeはAg、Cu、Hg、Bi、Pb等とセレン化合物、または複雑な亜セレン酸塩をつくるが、これらの産出は稀少である。

一方、浅成低温の金銀鉱床においてTeを伴うことがよく知られている。この場合はAu、Agと高含量の鉱物として産出する。天然においてTeはSeに比し存在量の低いため、その地球化学的動向はよく分っていない。

以上の諸元素は、次のような用途をもっている。

Ge 半導体（トランジスター）

Ga 半導体の添加剤、低融点合金

In 半導体のアクセプター、合金、表面被覆

Tl ガラス添加剤（屈折率を増大させる）、タリウム化合物（殺ソ剤、重液等）

Se 整流器、光電池、ガラス赤色着色剤

Te 合金、ガラス乳白色着色剤、ゴムの粘りと耐磨性を増す、サーモ・エレメント

これらのうちGe、Ga、In、Tl、Seは電気関係の工業に無くてはならない重要な元素である。

現在、地質調査所では、硫化鉱物に含まれる微量元素の研究、稀元素（レア・メタル）の地球化学的研究などにおいて、これらの元素の分布に関するデータを完備するように努力している。