

本邦における 石炭中の微量成分 (その1)

石炭灰の平均化学組成

石炭を燃焼すると鉱物質が灰として残ることは衆知のことであるが これらの鉱物質が 主としてどんな成分からできているかというところ

珪 酸 (SiO ₂)	………50%以上
アルミナ (Al ₂ O ₃)	………20~30%
酸化鉄 (Fe ₂ O ₃)	………10~15%
石 灰 (CaO)	………5~10%
マグネシア (MgO)	………1~5%
アルカリ (K ₂ O Na ₂ O)	………1%以下

ぐらいが普通とされている。

ところが石炭の中には これらの主成分のほか微量ではあるが 実に驚くほどたくさんの種類の成分が含まれていることが知られている。中でも ゲルマニウムやガリウムなどがとくに注目され 地質調査所でもゲルマニウムについては 本邦各地の石炭・亜炭などについて かなりくわしい調査研究が行なわれた。また最近ではアメリカやソ連などで 石炭や亜炭に含まれるウランについて たくさんの調査研究が行なわれている。

石炭中の微量成分を調べることの意味

以上はいずれも石炭中の微量成分が資源的な立場から注目されている例であって 石炭を原料とするときは 大部分の元素が灰の中に集まるから 一般にはほとんどかえりみられていない灰を 抽出の対象とすればよいわけで しかも もとの石炭から見れば容積も重量もずつと小さくなるから それだけ濃縮度も高くなるという利点がある。

したがって地殻の中には比較的広く分布はしているが 純度の高い鉱石としては まれにしか産出しないような元素 (ゲルマニウムなどはその好例である) については まず石炭灰に注目してみることも 決して無意味ではな

いように思われる。

とくに近年は とどまることを知らない科学の進歩と相まって これまではあまり日の目をみなかった元素が新しい用途のために一躍脚光をあびるに至った例は少なくない。トランジスターやダイオード用としてのゲルマニウムは余りにも有名であるが このほか原子炉用としてのテルル・ビスマスなども その一例である。

このような見方をすると 将来 どんな元素が時代の寵児として飛び出してくるかもわからない状況であって 場合によっては 石炭がそれらの元素の有力な供給源として注目されるようにならないとは 何人も断言できないであろう。さらに 炭層中の微量成分を調べることにはもう1つの重要な意味がある。それは地球化学的な見地から 石炭の堆積環境を推定する1つの手がかりとならないであろうかということである。

金属鉱床については鉱床にともなうある種の微量成分が 鉱床の生成条件 (鉱床の形式) 鉱床にともなう硫化鉱物の種類やその晶出の時期 または地域性などによって それぞれ特長のある分布を示すことなどが次第に明らかにされつつある (地質ニュース No.74 1960-10) が 炭層中の微量成分については 本邦ではわずかに北大の香山教授の研究があるほかはあまりその例をきかない。しかしながらこれを委細に検討すれば ある種の微量成分は後背地の岩質——ひいては堆積盆地の広がりやを推定する目安ともなろうし (その好例は 石狩炭田における白金元素でこれについては 香山教授が詳細に述べられている) また炭層の堆積相 (陸上相・半頻海相・頻海相などに分けられる) や生成条件 (堆積位の水深・酸度・鹹度など) を指示する微量成分も浮び上がってくるのではないかと思われる。

以上2つの意味から本邦における石炭中の微量成分について調べているが 詳しいデータについては目下整理中なので 次の機会に譲ることとして 今回は主として外国の例について紹介しよう。

石炭灰中と地殻中の微量成分の存在量の比較

有名な地球化学者 Goldschmidt 博士は 石炭中の微量成分と地殻中の微量成分の存在量を比較して 次のような数字を発表した。

石炭灰中と地殻中の微量成分の存在量

元 素 名	石 炭 灰 中 最 大 含 有 量 (%)	石 炭 灰 中 平 均 含 有 量 (%)	地 殻 中 平 均 含 有 量 (%)	倍 率	
				最 大 含 有 灰	平 均 含 有 灰
Be	0.1	0.03	0.0002~0.001	100~500	30~150
B	0.3	0.06	0.0003	1,000	200
Sc	0.04	0.006	0.0003~0.0006	70~130	10~20
Co	0.15	0.03	0.004	40	8
Ni	0.8	0.07	0.01	80	7
Zn	1.0	—	0.02	50	—
Ga	0.24	0.01	0.001~0.0015	30~40	7~10
Ge	8.7	0.05	0.0004~0.0007	12,600~20,800	70~120
As	0.8	0.05	0.0005	1,600	100
Y	0.08	0.01	0.001	80	10
Zr	0.5	—	0.02	25	—
Mo	0.05	0.02	0.0015	30	13
Sb	0.1	0.02	—	—	—
Sn	0.05	0.02	0.005	10	4
Pb	0.1	—	0.0016	70	—
Bi	0.003	—	—	—	—
Ag	0.0005~0.001	0.0002	0.00001	50~100	20
Au	0.00002~0.00005	—	0.000005	40~100	—
Rh	0.000002	—	—	—	—
Pd	0.00002	—	—	—	—
Pt	0.00007	—	—	—	—

註 本表は V. M. Goldschmidt 博士の新資料から石炭総合研究所の稲垣氏が補正したものである

(化学の領域 Vol. 1. 6. No. 12. 1952)

この表によると 外国の例では石炭中の微量成分の中 Be B Sc Co Ga Ge As Mo Ag などは地殻中の存在量に対して少ないもので10倍 多いものでは20,000倍にも及んでいることがわかる。

石炭中の微量成分の由来

石炭中の微量成分は一体どうして濃縮されたのであろうか。 Goldschmidt 博士はこれを3つの段階すなわち

1. 石炭の原植物による濃縮
2. 植物の腐敗期間における濃縮
3. 石炭の堆積後における濃縮

に分けて これらの各段階における諸作用の総合的な結果として与えられたものであると述べている。

植物体を構成する元素は C. H. O. N. S. P. K. Mg. Ca Fe などであって これらの元素は植物の生長に不可欠な10大元素として一般に知られているものであるが このほかに微量の存在は植物の発育 生長を著しく刺激促進するといわれるいくつかの元素(B Mn Cu Zn Mo など)も知られている。

それはともかくとして 以上の成分ばかりでなく土壤中に可溶性の形で存在する元素はすべて 多かれ少なかれ根から吸収されて植物体内(主として葉や花 孢子などの部分に最も多いといわれる)にたくわえられるのであるがこれがすなわち **第1段階の濃縮作用**である。

やがて葉が落ち あるいは茎や枝が枯死して地上に堆積すると これらの有機物質は適当な温度と湿気との存在において腐敗分解して いわゆる 腐朽作用が進行し この期間にアルカリ元素のように水に溶けやすいものは容易に溶脱され その他の元素は不溶性の化合物(水酸

化物 硫化物 炭酸塩 金属有機錯化合物など)として残留する。これが **第2段階の濃縮作用**である。

この段階における腐朽作用は おそらく還元的な環境で行なわれるものと考えられるから 硫化水素の発生も伴うだろうし これが循環水または植物の遺骸の中に含まれる各種の親銅元素を硫化物として沈殿させることも考えられる。とにかくこの期間には無機成分の交換受が かなり大幅に行なわれ これが植物灰と石炭灰との化学組成に大きな差を生ぜしめた原因となったものであろう。

第3段階の濃縮作用は 植物が地中に埋没して土砂やその他の堆積物におおわれた後に循環水中に溶存する微量成分が 吸着あるいはイオン交換などの作用によって炭質物に保持されたと考えられるものであって この段階では 炭層と循環水との接触ということが大きな関係をもつものと考えられるから 炭層に接する堆積岩の岩質 とくに透水性や断層の有無などが 濃縮作用を支配する重要な要素となる。

実際に ウランやゲルマニウムなどが 上盤に緻密な頁岩のような岩石をもっている炭層よりは 透水性のよい砂質の岩石をもつ炭層に多く含まれている傾向があることや 断層の近くの炭層にきわめて顕著に濃縮している例が多いことなどは 外国の文献にもしばしば見られるし また地質調査所の調査でも認めたところである。

以上 石炭中の微量成分について概括的なことを紹介したが 次の機会に本邦における石炭中の微量成分について紹介する予定である。

(技術部 化学課)