ブラジル産ラスカ中の微量元素とその帰属*

Trace elements and their address
in Brazilian lasca

鹿 野 新 平 (Shimpei Kano)**
FABIO Z. MATSUI***

Trace-element contents were determined by an atomic absorption spectroscopic method for lascas from two Brazilian localities, Limoeiro and Valadares in Minas Gerais. Also, relationships among density, degree of milkiness, and correlation between trace-element contents were discussed as well as the origin of the trace elements. For lasca Limoeiro, Na, K, and Ca contents vary within the range of n.d.-19.5, n.d.-8.7, and n.d.-10.8 ppm, respectively. Contents of these three elements increase and the density of lasca decreases as degree of milkiness increases. Correlation coefficients of K and Ca with Na are 0.934 and 0.861, respectively. These observations suggest that almost all of them are derived from fluid inclusions in lasca. Li and Al contents for lasca Limoeiro vary within the range of 0.8-3.0 and 6.9-25.9 ppm, respectively, and for lasca Valadares, 6.4-7.6 and 42.0-50.0 ppm, respectively. The correlation coefficient is 0.759 for lasca Limoeiro, 0.771 for lasca Valadares, and 0.977 for the combination of the two localities, suggesting a "coupled entrance" of Li and Al elements in the quartz structure. Correlation coefficient between Na and Al is negative, and Na was not detected in transparent lasca free from fluid inclusion. It is suggested that a "coupled entrance" of Na-Al does not occur in these Brazilian lascas.

I. 結 論

ブラジルは石英の主産地として知られ、その埋蔵量は世界の90%を占める(Ensminger, 1986)。採掘された石英は100g前後の大きさに破碎され、固体包有物を含まないものが選び出され、“ラスカ(lasca)”の名のもとに熔融シリカ、人工水晶等の原料に向けられている。これらのラスカは透明度によって等級が与えられ、無色透明のものは最も等級が高く、白色不透明となり、いわゆる“milky(乳白色)”の程度が強くなるにつれ等級は下る。

ラスカ中の微量元素には、(1) 石英結晶の構造中に取り込まれているもの、および、(2) 流体包有物に由来するもの、が考えられる。milky quartzがmilkyであるのは、石英中に存在する微細な空隙によるものであるが、流体包有物はこの空隙中に存在する。したがって、乳白色の度合いが強まれば、流体包有物起源の微量元素の寄与が増大する事が期待される。そこで、乳白色の度合の異なる一連のラスカを化学分析すること

によって、微量元素自身の帰属を明らかにすることができると考えられる。すなわち、微量元素の含有量が乳白色の度合に比例すれば、その微量元素は流体包有物に由来するであろう。逆に、両者の間に相互関係が無ければ、微量元素は石英構造中に取り込まれているものと想像できる。本研究ではMinas Gerais州のLimoeiro, Valadares両鉱山産のラスカについて微量元素分析を行い、乳白色の度合に対する微量元素含有量の依存性、および微量元素間の濃度についての相関係数を用いて、微量元素のそれぞれが流体包有物に起源をもつものか、あるいは結晶構造に取り込まれたものの帰属の判別を試みた。

天然産の無色石英では他の鉱物に比べて結晶構造中への異種元素の混入量は極めて低く、組成的純粋性はダイヤモンド、グラファイト、そして氷に次ぐものとされている。しかしながら微量元素濃度の変動量は有意で、Al濃度の変化は低温型—高温型転移温度や格子の大きさに影響を与える(Fron del, 1962)。微量元素の主体はAlで、SiO₄四面体のSiを置換するものと、格

* 日本鉱物学会 1987 年年会 (東京) にて一部講演

** 東北大学選鉱製錬研究所 〒980 仙台市片平丁1-1

*** 州立Campinas大学 (São Paulo, Brazil)

(昭和62年3月6日受付
昭和62年7月24日受理)

子間に interstitial に入るものがあり、いずれの場合にも電気的中性を保つため Li and/or Na が格子間に入るとされる (Cohen, 1960)。つまり Al と Li あるいは Na, あるいはその両者との "coupled entrance" が一般的とされている (Fron del, 1962)。しかしながら, Fron del (1962) および Konno (1969) によれば, Al と Li の間には強い正の相関が認められるが, Na は Al とは独立に増減することが観察されている。

II. 産 状

ブラジルにおける石英の主要な賦存地域は Minas Gerais, Santa Carina 両州内に存り, 他に規模の小さいものが Bahia, São Paulo 両州に若干賦存する (Ensinger, 1986)。経済的に重要なものは残留性 (eluvial) ないし沖積性 (alluvial) 二次鉱床で, 採掘対象の石英は, 母岩の風化生成物である赤色砂質粘土中に胚胎している。本研究で用いた試料もまた, このような二次鉱床からのものである。

一次鉱床は石英脈である。これらの石英脈は Algonkian 界の砂岩, 珪岩, 片岩中に, また Silurian 系の, 塩基性凝灰岩と石灰岩の互層を伴う頁岩中に胚胎する (Stoiber *et al.*, 1945; Johnston and Butler, 1946)。

初生石英脈は主に乳白色石英からなり, 透明石英は脈の晶洞に限って胚胎する。随伴鉱物として緑泥石, 絹雲母, 方解石, マンガン及び鉄の酸化物, その他が見

出されているが, これらは何れも極めて稀で, かつ僅少である。二次鉱床の構成も, 初生石英脈のそれを反映して乳白色石英が主体であり, 透明度の高いものは極めて少ない (Johnston and Butler, 1946)。

III. 一般的性質

生産現地での肉眼的観察から, Limoeiro 産ラスカは透明度により 1 級から 4 級までの 5 等級に分けられている (1 級と 2 級の間に M 級が入る)。品質の最も高い LIM-1 (Table 1) は無色透明で, 鏡下でも流体包有物やクラックは全く観察されなかった。等級が下がるにつれて, LIM-2 から LIM-3 にかけては特に, 流体包有物が多くなり, さらには細かい割れ目も増して乳白色の度合が強まる。これを反映して, 密度も漸次低下する (Table 1)。

流体包有物の大きさは径 $1\mu\text{m}$ 以下から $500\mu\text{m}$ 前後に及ぶ。これらは何れも気液二相からなる。流体包有物中の液相の氷点測定値から算出した NaCl 相当の塩濃度は 14 wt.% 付近にあり, ラスカの乳白色の度合には依存しない。

一方, 入手した Valadares 産ラスカの方はすべて無色透明で (Table 1), 鏡下でさえも流体包有物などの異相は見られない。しかし, Limoeiro 産の品質の最も高い LIM-1 に比べると, 僅かに暗色味を帯びている。さらに, 両者共に無色透明であるにもかかわらず,

Table 1. Characteristics of lasca from Limoeiro and Valadares, Minas Gerais, Brazil

locality	sample (category)	transparency (or milkiness)	density* (g/cm^3)		NaCl-equivalent salinity of fluid inclusion (wt.%)**
			mean	std.dev.	
Limoeiro	LIM-1	clear	2.640	0.005	—***
"	LIM-M	increasing milkiness ↓	2.635	0.006	13.98
"	LIM-2		2.638	0.004	14.52
"	LIM-3		2.613	0.002	13.98
"	LIM-4	milky	2.612	0.008	13.44
Valadares	VAL-W	clear	2.630	0.005	—
"	VAL-F	"	2.627	0.007	—

* Measured for six pieces for each sample.

** Calculated from melting point of liquid phase in fluid inclusions using Potter *et al.*'s equation (Roedder, 1984).

*** Dash denotes that fluid inclusion could not be found in these samples.

Valadares産ラスカの密度は、Limoeiro産 LIM-1 のそれよりも有意に低く (Table 1), 両者の間に化学組成上の若干の差のあることが示唆される。

Limoeiro および Valadares 産のラスカは、いずれも鏡下で一樣な消光位をとる。固体包有物 (異相の鉱物) は、流体包有物の有無に関係なく、鏡下でも見出されない。粉末試料による X 線回折パターンは、低温型石英のそれと良く一致し、異固相による回折パターンは認められない。

IV. 微量元素

1. 微量元素分析

微量元素含有量の測定は原子吸光法によった。150 メッシュ以下に粉末化したラスカ試料 1.0~1.5 g, をふっ化水素酸および過塩素酸で処理し、得られた塩化物を水に溶解して、測定用試料溶液とした。各等級の

ラスカについて、それぞれ 3 個の試料溶液を作製し、測定に供した。測定装置は Perkin Elmer 460 および SAS/760 であり、測定対象は、Li・Na・K・Mg・Ca・Al・Fe の 7 元素である。測定結果を Table 2 に示す。

2. 流体包有物に由来する微量元素

(1) Na Limoeiro 産ラスカ中の各微量元素含有量を、等級ごとに平均をとり、Fig. 1 に示した。図から明らかなように、ラスカの等級が下がり、乳白色の度合が強まるにつれて、Na の含有量が漸次増大する。乳白色の要因は、流体包有物と細かい割れ目に存り、石英中の流体包有物は、通常 H_2O , $NaCl$, CO_2 を主体としている。従って、Limoeiro 産ラスカに見られる Na 含有量の変動は、含まれる流体包有物の量の変化に対応するものであり、ラスカ中の Na は、流体包有物に起因するものと結論されよう。流体包有物の見出されない

Table 2. Trace-element contents in lasca from Limoeiro and Valadares, Minas Gerais, Brazil
(Analyst: Fábio Z. Matsui)

locality	class (category)	specimen	concentration (ppm)						
			Li*	Na*	K*	Mg*	Ca*	Al**	Fe**
Limoeiro	LIM-1	L101	1.7	----	1.0	0.9	2.0	13.19	9.62
		L102	2.1	—	—	—	—	20.44	1.06
		L103	2.8	—	—	—	—	22.90	3.65
		(average)	2.2	—	0.3	0.3	0.7	18.84	4.78
	LIM-M	LM01	3.0	2.1	3.2	0.3	—	25.88	2.66
		LM02	1.5	3.5	1.2	—	—	7.89	0.74
		LM03	1.5	1.2	1.3	—	—	6.87	1.21
		(average)	2.0	2.3	1.9	0.1	—	13.54	1.54
	LIM-2	L201	1.3	8.5	5.7	0.4	3.4	14.30	4.97
		L202	1.4	7.0	5.3	0.7	—	14.09	4.15
		L203	1.4	8.5	4.9	0.7	—	14.02	8.13
		(average)	1.4	8.0	5.3	0.6	1.1	14.14	5.78
	LIM-3	L301	1.6	10.5	3.7	—	6.6	8.65	2.59
		L302	0.8	15.9	6.2	1.4	5.9	10.36	8.31
		L303	1.1	15.2	8.7	0.6	5.0	10.96	12.44
		(average)	1.2	13.9	6.2	0.7	5.8	9.80	7.76
	LIM-4	L401	1.2	16.4	7.0	0.3	10.8	16.76	0.46
		L402	1.6	19.5	8.1	0.7	9.8	17.38	4.62
		L403	1.6	18.2	8.0	1.3	8.6	17.51	5.80
		(average)	1.5	18.0	7.7	0.8	9.7	17.22	3.63
Valadares	VAL-W	VW01	7.4	—	—	—	—	49.95	1.63
		VW02	7.0	—	1.1	—	—	46.09	1.87
		VW03	7.6	—	0.6	—	—	46.54	0.07
		(average)	7.3	—	0.6	—	—	47.54	1.19
	VAL-F	VF01	7.0	—	1.6	—	—	48.92	1.36
		VF02	6.4	—	—	—	—	42.09	2.63
		VF03	6.6	—	0.6	—	—	42.42	1.38
		(average)	6.7	—	0.7	—	—	44.45	1.79

* Measured by flame method with Perkin Elmer 460.

** Measured by flameless method with SAS/760.

*** Not detectable.

ラスカ試料 LIM-1, VAL-1 および VAL-2 から, Na は検出されなかった (Table 2)。

(2) K および Ca K および Ca は, 共に, Na と同様な挙動を示す。Fig. 2 は, ラスカの等級を無視して, 分析試料個々の各微量元素含有量 (Table 2) を, Na 含有量を横軸として, 図示したものである。図に見られるように, K と Ca は, 共に, Na に対して右上りの傾向を示し, 相関係数は, それぞれ 0.93, 0.86 (Table 3) で, 強い正の相関を示している。したがって, Fig. 1 および Fig. 2 から判断して, K と Ca は, Na とほとんど同じような挙動をとると考えられ, K および Ca もまた, 流体包有物に起源があると推論される。

(3) その他の元素 Mg は, 透明度が高く, 流体包有物をもたない Valadares 産ラスカからは検出されていない。Limoeiro 産試料の場合でも, その含有量は低

く, 最高値でも 1.4 ppm である。しかし, Na との相関が +0.418 と, 正の値を示すことから, Na と同一の挙動をとることが予測される。つまり, Mg は流体包有物にその由来をもつことが示唆される。

Fe 含有量は 0.07~12.44 ppm の間にあり, 変動量が大きい (Table 1)。Limoeiro 産の試料について見ると, Na との相関係数は正 (+0.295) であり, 後述の, 構造中に取り込まれていると見なされる Al および Li との相関は負 (それぞれ, -0.164 および -0.352) であることから, 流体包有物に由来する可能性は考え得る。しかし, Na, Al, Li に対する相関係数の絶対値が何れも低いこと, さらに, Na の検出されていない Valadares 産試料からも, Fe が検出されており, Fe が流体包有物に由来するとは速断できず, その帰属の決定は困難である。

Fig. 1. Dependence of trace-element contents on milkiness of lasca from Limoeiro, Minas Gerais, Brazil.

Fig. 2. Correlations between Na content, on one hand, and (a) Li, K, (b) Mg, Ca, (c) Al, and Fe, on the other hand (Contents are represented in terms of moles per one gram of solid sample).

3. 石英結晶構造中の微量元素

(1) Al および Li 透明度の低下につれて含有量の低下する元素、つまり、Fig. 1 において右下りの傾向を持つ元素は、流体包有物に由来するものとは考え難い。もし、ラスカという系を、石英結晶および流体包有物からなる二相混合系とみなすなら（流体包有物をもたない小空隙を無視して）、ラスカ中の微量元素は、これら二相の中の何れかに属する筈である。したがって、流体包有物に由来するとは見なされない元素は、当然、結晶構造中に取り込まれているものと推論できよう。

Al では、その含有量の変動量が大きく、また Li では、その含有量の絶対値が小さいために、Fig. 1 における両元素の右上りの傾向は明瞭には読み取り難いが、Fig. 2 および Table 3 に見られるように、両元素は、共に、Na に対しては負の相関を持つ。したがって、これら両元素は、流体包有物に由来するものではなく、石英構造中に取り込まれているものと推論される。

Limoeiro 産ラスカと Valadares 産ラスカでは、Al および Li の含有量に差異が認められるものの、両元素含有量間の相関関係は、何れも正である (Fig. 3 および Table 3)。両産地の試料の Al および Li 値を、同一図上に表わした場合、この関係は、さらに明瞭になり、0.977 という高い相関係数を与える (Fig. 3 および Table 3(c))。このことは、Al と Li が石英構造中に“coupled entrance”するという考えに一致する。Al/Li のモル比は 1 よりも大きい。これは、石英構造中で Al が substitutional にだけでなく、interstitial にも取り込まれているか、あるいは Al と OH の coupled entrance が存在しているかの、何れかによるものである。

Limoeiro 産の LIM-1、および Valadares 産の VAL-W の 2 試料は、何れも異相を含まず、透明度は高い。それにもかかわらず、VAL-W の Al および Li の含有量は、LIM-1 のものの 2 倍以上である (Table

Table 3. Correlation coefficients among Li, Na, K, Mg, Ca, Al, and Fe contents in lasca from Limoeiro and Valadares, Minas Gerais, Brazil

(a) Limoeiro							
	Li	Na	K	Mg	Ca	Al	Fe
Li	1	-.591	-.548	-.344	-.418	.759	-.352
Na	-.591	1	.934	.418	.861	-.146	.295
K	-.548	.934	1	.390	.696	-.073	.386
Mg	-.344	.418	.390	1	.315	.100	.543
Ca	-.418	.861	.696	.315	1	-.023	.065
Al	.759	-.146	-.073	.100	-.023	1	-.164
Fe	-.352	.295	.386	.543	.065	-.164	1
(b) Valadares							
	Li	Na	K	Mg	Ca	Al	Fe
Li	1	—*	.084	—	—	.771	-.752
Na	—	(1)	—	—	—	—	—
K	.084	—	1	—	—	.294	-.270
Mg	—	—	—	(1)	—	—	—
Ca	—	—	—	—	(1)	—	—
Al	.771	—	.294	—	—	1	-.346
Fe	-.752	—	-.270	—	—	-.346	1
(c) Combination of Limoeiro and Valadares							
	Li	Na	K	Mg	Ca	Al	Fe
Li	1	-.628	-.608	-.593	-.516	.977	-.499
Na	-.628	1	.948	.592	.891	-.552	.460
K	-.608	.948	1	.566	.763	-.519	.519
Mg	-.593	.592	.566	1	.484	-.496	.646
Ca	-.516	.891	.763	.484	1	-.437	.252
Al	.977	-.552	-.519	-.496	-.437	1	-.466
Fe	-.499	.460	.519	.646	.252	-.466	1

* — represents that one or both elements of a pair could not be detected.

2)。他方、密度は VAL-W の方で低い (Table 1)。したがって両試料間の密度の違いは、Al および Li の含有量の差に対応するものであり、Al-Li の “coupled entrance” が原因で、石英結晶の密度は低下すると結論される。この結論は従来云われてきた説 (Fron del, 1962) に一致する。

(2) Na Cohen (1960) の論文、あるいは Fron del (1962) の解説では、Al と Li および/あるいは Na が石英結晶の構造中に “coupled entrance” すると述べられている。しかしながら、本研究で用いた試料の場合、Al と Na の含有量は互いに負の相関関係にある (Table 3)。さらには、流体包有物を持たない、透明な、Limoeiro 産 LIM-1 や Valadares 産試料においては、Al を数十 ppm 含有するにもかかわらず、Na は検出されていない。従って、石英結晶中への、Al-Na の “cou-

pled entrance” は、本研究で用いた試料を通して見る限りでは、考え難い。

V. 結 論

1. Limoeiro 産ラスカの場合、乳白色の度合いが進むにつれて、Na, K, Ca 濃度は増加し、かつ互いに強い正の相関関係にあることから、これらの元素は、ラスカ中の流体包有物に由来するものと結論される。

2. Al と Li は互いに強い正の相関関係にあり、また、流体包有物に起源を持つ Na, K, Ca 等の諸元素とは明瞭な負の相関を示す。従って、Al と Li は、石英結晶の構造中に “coupled entrance” しているものと結論される。この “coupled entrance” は、透明石英結晶の密度を低下させる。

3. Al/Li のモル比は 1/1 より大きい。このことは、

Fig. 3. Correlation between Al and Li contents in lasca from Limoeiro and Valadares, Minas Gerais, Brazil.

Alの一部が、石英結晶中に interstitial に入ることによるか、あるいは Al-OH の“coupled entrance”によるものと推定される。

4. Al と Na は互いに負の相関関係にあり、かつ、透明な、流体包有物を含まないラスカにあっては、Al を含むにもかかわらず、Na は検出されない。従って、Al-Na の“coupled entrance”は考え難い。

謝 辞 著者の一人(F.Z.M.)は、国際協力事業団の研修生として、東北大学選鉱製錬研究所で研究を行った。研究に際し、東北大学工学部鈴木光郎助教授および理学部今野 弘博士には多くの御指導を頂いた。ブラジル、サンパウロ州立 Campinas 大学の Carlos K. Suzuki 教授および当時同大学に派遣専門家としておられた岩崎秀夫博士からは、研究試料が恵与された。また、東北大学工学部南部正光氏からは流体包有物測定について御教示頂いた。東北大学選鉱製錬研究所井上 亮博士、北村 強技官および天満元昭技官からは、実験遂行のための御協力を頂き、同研究所矢沢 彬教授および岡田広吉助教授からは、絶えず暖かい御支援を頂いた。以上の方々から謝意を表する。

引用文献

- Cohen, A.J. (1960), Substitutional and interstitial aluminium impurity in quartz, structure and color center interrelationships. *J. Phys. Chem. Solid*, **13**, 321-325.
- Ensminger, H.R. (1986), The mineral industry of Brasil. Mineral Year Book 1984, vol. 3 (prepared by Bureau of Mines), 131-145, U.S. Government Printing Office, Washington.
- Fron del, C. (1962), The system of mineralogy, 7th ed., vol. 3; Silica minerals. pp. 334, John Wiley & Sons, New York.
- Konno, H. (1969), Trace elements in colorless quartz. *Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III*, **10**, 349-357.
- Johnston, W.D., Jr. and Butler, R.D. (1946), Quartz crystal in Brasil. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **57**, 601-650.
- Roedder, E. (1984), Fluid inclusions. Reviews in Mineralogy, vol. 12, pp. 644, Mineral. Soc. Amer.
- Stoiber, R.E., Tolman, C. and Butler, R.E. (1945), Geology of quartz crystal deposits. *Amer. Mineral.*, **30**, 245-268.