

錯化合物と再沈殿帯への化学元素の移動について<sup>\*註1)</sup>

V. V. Shchervina

小西 善治 訳

錯化合物は、再沈殿帯（硫化帯）へ化学元素が移動する際に重要な役割を果す。移動が起ると、1元素（ときには移行対象の規模に達する）の濃集と他元素の分散が起る。この種錯化合物は（土壌酸）有機物質の附加したものを、無機（炭酸塩・磷酸塩）錯化合物で代表される。

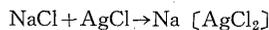
錯化合物の型をとると、多くの元素の移動能力はきわめて高くなる。しかし化学元素の地球化学的出現範囲を著しく拡大する錯化合物については、こんにちに至るまであまり研究されていない。

1944年には V. S. Sobolev は、錯化合物の濫用を批判し、結晶物質—溶液に対しては他の基準が存在する—の結合に適用される価電子の値を基にして、錯塩と複塩とに明確な区別を与えた。錯化合物の存在を識別する基準として、筆者は素イオンに対する錯アニオンの化学的特性の変化を利用する。

多くの化学元素、例えば鉄・チタン・ジルコン・ウラン・錫・スカンジウム・銀および金等は、地表地帯の中性水溶液では単純なカチオン型態で存在し、非移動性である。したがって他の移動型態で存在しなければ、この種元素は地球化学的移動輪廻に干渉しないであろう。その原因としては、水酸化物（褐鉄鉱・バデレーイト・ベツケライ等）かまたは難溶性塩類の沈殿を伴うこの種塩類の加水分解し易い性質があげられる。しかし金・銀のような元素は、自然金・銀の状態に移行し、そのために移動しない。

これらのカチオンが複雑な錯イオン—この場合普通アニオンの状態—で移動する—を形成する場合には、その化学的性質は著しく変わる。多くの場合、溶解度が増大し、酸化、還元電位が著しく変わり、元素は大きな移動能力を獲得するようになる。

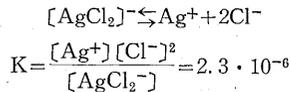
錯アニオンが形成されると、多くのカチオンは難溶性沈殿物を生成するようなイオンとして沈殿することを停止する。例えば塩化ナトリウムの濃縮溶液が、難溶性沈殿物（角銀鉱）AgCl に作用すると銀の溶解が起る。



この溶液からは、銀は  $\text{CO}_3^{2-}$  または  $\text{P}_4^{3-}$  イオンとして決して沈殿しない。

しかし安定な錯イオンからカチオンの沈殿を促すアニオンが存在する。例えば  $[\text{AgCl}]^-$  の錯イオンの沈澱剤としては、硫化物質のアニオン  $\text{S}^{2-}$  があげられる。

この過程は次のように説明されるであろう。すなわち錯イオンはいかに安定な状態を保つていても次式により単純イオンにつねにある程度解離している。



K—電離定数（不安定定数）と名付けられる定数、この場合には  $2.3 \cdot 10^{-6}$  である。電離定数値が小さくなれば、錯イオンは安定となる。この定数の増大は、錯（化合物）塩から複塩—例えば Carnallite  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —への移行を意味している。

\* V. V. Щербина : Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза, Геохимия, No. 5, Академия наук СССР, 1956

註 1) メキシコ万国地質会議の報告

このようにして溶液中には錯イオンとともに少量の元素イオンが存在する。いま錯イオンの濃度が難溶解性化合物の溶解度積 ( $\text{Ag}_2\text{S}$  の溶解度積は小さく  $5.5 \cdot 10^{-51}$  に等しい) から推定される濃度よりも高ければ、沈殿が起る。すなわち銀・塩化物イオンは、硫化物イオンで分解を起し、輝銀鉱が沈殿する。

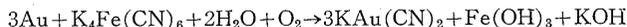
銀のナトリウム塩化物はイオンが解離し易い点からみて、銀の二次沈殿帯への移動は、主として有機化合物と錯塩の型で行われることが考えられる。

同一硫化物イオンは、土壌酸と安定な錯イオンを形成する鉄の沈殿剤とならない。これは解離によつて生成される鉄のカチオン濃度が溶解度積  $\text{FeS} = 3.7 \cdot 10^{-19}$  に対応する鉄イオンの濃度より低いからである。

特にこの現象は、有機化合物に富む北方の沼沢地域では硫酸塩が硫化物に還元される強力な還元環境が存在するにもかかわらず、なにゆえに硫化鉄が生成 (鉄が腐植酸の型で溶解状態にある場合) されないかを明らかにしている。

錯化合物は分解によつて生成された新錯化合物が先行のものよりも解離度が低ければ、特異な溶剤の役割を演ずる。

例えば酸に関して安定な (金属) 金は、フェリシアンカリウム  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$  の中性溶液に溶解し、そのためきわめて安定なフェリシアンカリウムは分解し、鉄の水酸化物が溶液から沈殿する。



この法則による化学反応は、現在知られているよりも自然においてははるかに広範囲に行われている。

例えば鉄の水酸化物が溶解するためには、相当高い酸性環境 (われわれのデータによると  $0.1 \text{ N}$  溶液の加水分解開始期の pH は、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.48$  である) を必要とされるが、同一の鉄の水酸化物は、例えばアルカリ金属の中性クエン酸溶液に溶解し、錯イオンを生成する。同様の反応系によつて、褐鉄鉱は土壌に含まれている有機酸 (アルカリ塩) の作用によつて溶解することが可能である。この場合には鉄と腐植酸とは、錯アニオンを形成するが、カチオンの役割はアルカリが演ずる。

類似の反応は、研究成績が示すように、アルミニウム・チタン・ジルコン・ウラン・銅の水酸化物に対して特徴的であるが、モリブデン・バナジウムおよびその他の元素でも可能である。したがってこれらの元素は有機物質を含む堆積岩中に沈積することができる。

錯化合物は土壌中における微量の混合物および稀有元素の移動と存在を解明するうえにおいて、きわめて大きな意義をもっている。この種の元素の含有量と分布については、A. P. Vinogradov およびその共同研究者によつて研究されている。

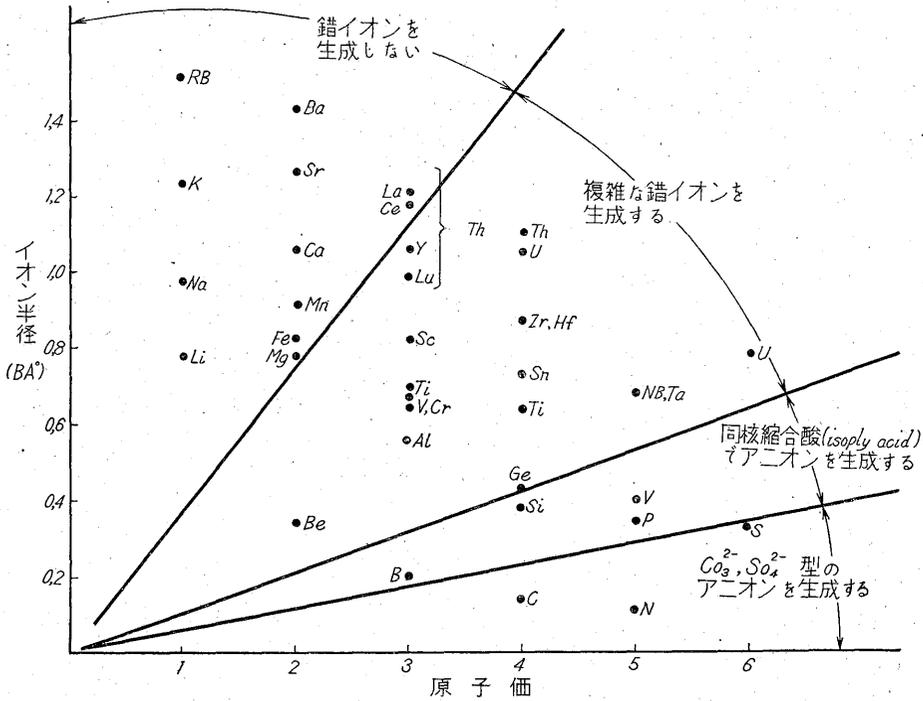
1949年には Shneiderhöhw はドイツの堆積岩中におけるチタン・バナジウム・クロム・モリブデン・ニッケルおよびその他の元素の濃集度の高いことについて記載している。ゾルの型でのチタン ( $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) の移動では、チタンの含有量の増加を説明することができないであろう。

有機物質を含む岩石類にあつては、(1) 溶性腐植質錯化合物の分解と、(2) 堆積岩中に含まれている有機物質による収着とを媒介として、これらの元素が濃集したと考えるのがはるかに合理的である。

このように二次沈殿帯 (hypergenesis) の化学的反應の範囲は、錯イオンの生成過程の解明によつて著しく拡大されている。すなわち溶解堆積過程でみられる多くの見掛上の不可解な現象は、錯化合物化学で明らかにされている。

化学元素が錯化合物を生成する能力は、原子の電子殻構造、原子価の値、イオン半径、イオンの分極および結合の特性で決定される。

18電子殻の親銅元素のイオンは、親石元素の類似の18原子殻イオンよりもはるかに容易に錯



第1図 イオン化ポテンシャル図上の複雑な錯イオンを生成する元素の位置

イオンを形成する。

原子価が増大し、イオン半径値が低くなる（カチオンの分極作用が強まる）と、錯イオンの生成が促進され、まず第一に化学的結合の性質に反映する。

原子価とイオン半径との相関関係は、イオン化ポテンシャル図に示されてある。

A. E. Fersman は、錯イオンの生成現象を結晶格子エネルギーの立場から検討している。 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SiO_4^{4-}$  のようなアニオンを考慮に入れないとすると、特徴的な錯イオン構成元素としては次のようである。Be, Al,  $Fe^{2+}$ , Ti, Zr,  $Sn^{4+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $U^{6+}$  である。次に錯イオンを構成する傾度が低いが、 $Cr^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ 、希土類、 $U^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Mo^{6+}$  があげられる。さらに現在この関係（錯イオンの構成）についてはほとんど研究されていないが、Nb, Ta も錯イオンの構成元素と考えられる。

第1図をみれば、この種錯イオン構成元素が図表の中央部分を占め、イオン化ポテンシャルの値の平均値をもっているのが容易に理解される。

イオン化ポテンシャルがきわめて高いイオンは、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$  型のアニオンを生成する。しかしイオン化ポテンシャル値の低い元素（アルカリ・アルカリ土類）は錯イオンを形成しない。

親銅元素では、分極特性が著しく強まる。すなわち分極特性は、元素の番号に比例して増大するとともに、それに対応して錯化合物を生成する能力も増大する。 $Au > Ag > Cu; Hg > Cd > Zn$  等、アルミニウムとカリウムとは化学的性質がきわめて類似しているが、錯イオンを形成する能力は、カリウムが大きい。

錯イオンを形成する能力が弱い元素は $18+2-$ 電子殻をもつ元素  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  である。これらの元素類ではその能力は  $Tl^+$  から  $Bi^{3+}$  と増大し、地球化学的（元素）移動では、Bi が明確な移動型を示す。一般的には元素周期表では零族から離れるに従って、錯化合物を生成す

る能力が増大する傾向が認められる。

錯イオンの安定度が増すと、中性または弱アルカリ性の地表水による加水分解が弱まってくる。したがって元素の移動能力が上昇する。

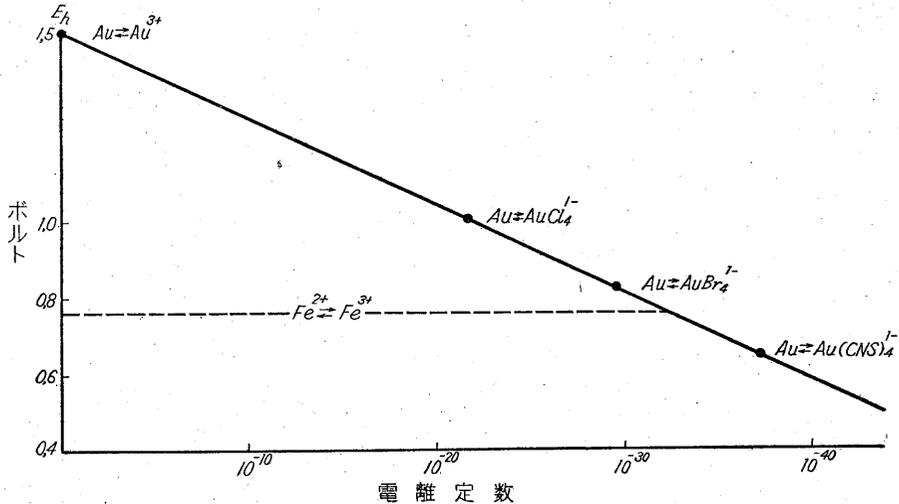
さらに錯イオンの安定が増すと、自由イオン—錯アニオン組成中にはいる一の濃度が低下してくる。しかし種々の酸化度を示す元素にとつては、この現象は酸化還元電位の低下を意味している。

種々の元素の生成する錯イオンの安定度は異なっているから、酸化還元電位もきわめて変化に富んでいる。すなわち酸化還元反応はしばしば普通の反応径路と反対方向に行われ、反応の場（媒質）の pH 値に左右されることが少なくない場合がある。

錯イオン安定度の増大を伴う酸化還元電位の低下例としては、金の化合物があげられる。

いま金の酸化、還元電位が  $Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^- = 1.50V$  の反応により +1.5V<sup>註2)</sup> に等しいとするならば、塩化金錯イオンでは、 $Au \rightarrow AuCl_4^- = +1.0V$ 、臭化金では +0.82V に対応するがロダンカ金では  $Au \rightarrow Au(CNS)_4^- = +0.66V$  である。

金では多数の有機酸（土壌）のある種のもと、さらに低い電離定数をもつ錯イオン—そのために酸化還元電位はさらに低下するであろう—を形成する可能性は度外視できない。再沈殿帯（hypergenesis）の条件下では、このような錯イオンの存在する可能性は十分に実在する。



第2図 金の錯イオンの安定度の減少に伴ない、金の酸化還元電位が低下を示す

金が土壌酸に溶解されて運ばれるために、廃棄砂金鉱床が、ふたたび富化されている現象については、Freise がすでに 1930 年および 1931 年に記載している。ウラルのある砂金鉱床産の円球状自然金には、周知のように八面体結晶が成長し、腐植酸による金の移動可能性を明らかに立証しているから、この論文に対する批判的見解は支持できないであろう。

金、腐植錯イオンが、ロダンカ金に近い電離定数の場合には、金は 3 価鉄の自由イオンで酸化され、腐植酸型の溶液で移動する。

土壌酸の組成は、多様で、かつ不定であるから金の対応錯イオンの定数値を述べることは不可能である。

銀が石炭紀後期の砂岩層で 20 g/t まで著しく富化—有機物遺骸を膠結する石灰質粘土中に含まれている—されているのは、銀が可溶性有機錯イオンの型で出現し、それが分解して生成さ

註2) (Latimer, W.M. : The oxidation states of the element and their potentials in aqueous solutions, New York, 1952

れたことで説明できるであろう。

ソ連北部地域の湖底では、含鉄腐植の分解—ポドゾール土壌の際に生じる土壤酸で浸出される—によつて褐鉄鉱(沼鉄鉱)は広域にわたつて蓄積し、その沼鉄鉱は移行対象となつてゐる。

地質家はオイル・シエル産のジルコン円球粒に結晶面の成長しているのを観察している。この現象はジルコンが腐植性錯イオンの型で運ばれ、再沈澱したことで容易に解明できるであろう。

Jones と Miller によれば石炭中における Ti 含有量の増加(灰分中に16~19%!)は腐植性錯イオンで説明できる<sup>註3)</sup>。しかしソ連ではこの種の富化現象はある種の石炭にのみ認められる。

富化を原因としては石炭中にこの種希有金属が濃集するのに適する収着過程が広域にわたつて出現することが考えられる。しかしこの場合難溶性腐植の生成かあるいはカルシウムの沈殿、すなわち可溶性腐植性錯イオンの生成かが否定できないであろう。

無機錯イオンは、有機錯イオンとともに再沈澱帯(hypergene zone)への元素の移動にとつて大きな意味をもつている。このような錯イオンには、まず第一にランタニドおよびアクチニドの移動の際に特徴的にみられる複アルカリ、炭酸塩錯化合物(double-alkali-carbonate complex)があげられる。ある種の磷灰土または他の沈澱物中におけるスカンジウムの含有量の上昇と炭酸塩水を媒介とする希土類元素の移動—イットリウムの富化を伴う—は、錯化合物型( $\text{Na}_2[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2]$ )をとる移動で明らかにできるはずである。

6価ウランの複雑な炭酸塩が Svatishite, Andersonite, Beylithite, Schrekingerite の型で自然に賦存しているのは、難溶性錯化合物  $\text{MgCa}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Svatishite) かあるいは Andersonite 型  $\text{NaCa}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —この場合には可溶性のナトリウム、ウラン炭酸塩化合物のナトリウムの半分がカルシウムで置換される—かが堆積物中に沈澱した  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  様式のウランの(再沈澱性)移動を明白に立証している。

銅イオンとウラン炭酸塩錯イオンとの間に若干異なる反応が行われる。すなわち炭酸塩イオンが孔雀石の生成によつてまず除かれるとともに、ウラン炭酸塩錯イオンが分解し、ウランが孔雀石と密接に共生関係を示す再沈澱物の型で沈澱する。

トリウムでは、溶性炭酸塩錯イオンの生成は6価ウランより困難である。トリウム錯イオンは化学的にみて安定度が低い。しかし再沈澱帯へのトリウムの化学的移動過程は、この性質のみによつて説明できるであろう。

Kh. T. Britton のデータによれば、銅塩の 0.1N 溶液は、pH 5.4 ですでに加水分解を始めるにもかかわらず、ある種の鉱物、例えば珪孔雀石— $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —はアルカリ環境で生成される。したがつて、銅はアルカリ媒質に溶性の銅化合物の型で存在することが考えられるはずである。

このような化合物は、銅・アンモニウム・錯塩  $[\text{Cu}(\text{4NH}_3)]^2$  の型か、あるいはアルカリ媒質に可溶性の酒石酸、錯化合物(Fehling液)の型かによく知られている。この種化合物は、標準化合物であつて、弱アルカリ媒質の条件下でも土壤の有機酸で銅の移動が起ることは明らかである。

このような銅の可溶性錯酸には、炭酸塩が重炭酸ナトリウム( $\text{NaHCO}_3=8-9\text{g/l}$ )溶液および磷酸ナトリウム溶液に溶解して生じる錯塩があげられる。銅自体に関しては、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液に溶解して生ずる磷酸銅の錯イオンがある。著者と Ignatova とが調整したこの種溶液は、普通の銅塩よりも一層帯空色の色調をもち、その色調自体は4価のバナジウム塩を想起させる。 $\text{Cu}^{2+}=1.1326\text{g/l}$  の銅を含有する場合には、その溶液の pH は 10.51 であつた。このような

註3) Jones, J. H. & Miller, J. M.: The occurrence of Ti and Ni in the ash from some special coals, Chem. & Ind., 58, 11, 237, 1939

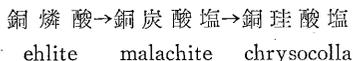
高い pH 値の場合の銅の高含有量と溶液の色調とは、銅の磷酸・炭酸塩・錯化合物が生成された場合だけに認められる。化学では  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  または  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3$  組成の錯塩（または複塩）が知られているが、この溶液からは磷酸・炭酸塩ではなく、銅の帯空色炭酸塩、すなわち藍銅鉱？  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  の沈殿が起る。

磷酸・炭酸塩錯塩が存在することを立証するものとしては、Bradleiteit  $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)\text{CO}_3$  の鉱物組成があげられる。藍銅鉱は、銅の炭酸塩に炭酸を直接作用させても求められないが、銅の磷酸・炭酸塩錯塩からは得られる。

したがって孔雀石よりも一層炭酸化合物に富む藍銅鉱が生成されるためには、銅の磷酸・炭酸塩質化合物のようなある種の“媒介者”の干渉することが必要となる。

このようにして求められた藍銅鉱の帯空色沈殿物は、加水分解によつて孔雀石の緑色沈殿物に移行する。類似の過程は自然で観察されるが、逆反応過程は知られていない。

アルカリ媒質では、銅の元素イオンは、溶解しないが、上述のように溶性錯化合物を生じる。その媒質での化学反応のみをみても、自然で行われている銅鉱物系の置換反応を容易に明らかにすることができるであろう。



銀塩との上述の類似反応は、2価の銅塩とのような同一効果が与えられない。

鉛は銅と比較して、錯化合物をつくる能力が低い。しかしピスマスにあつては、錯化合物をつくる傾向が、ふたたび増加するから、現在ほとんど研究されていない。再沈殿帯におけるピスマスの移動もこの点を考慮に入れば説明できるであろう。

上述のデータは、化学元素の移動（再沈殿帯）における錯化合物の大きな役割を立証している。元素の移動能力は、錯化合物が生じるので著しく拡大する。移動能力は難溶性塩か（Svatisite  $\text{MgCa}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）あるいは腐植性錯塩の非溶性カルシウム塩かが生成されるので停止される。さらに錯化合物が個々のイオンの作用を（ウラン炭酸塩錯化合物では  $\text{Cu}^{2+}$ ）受ける場合、ならびに腐植質錯化合物が空気中の酸素で酸化されて分解する場合には、それぞれ錯塩の分解が起るので、移動能力は停止する。鉄水酸化物の特徴的な“褐色皮膜”が北方地域の沼沢水の表面に生成されているのは、この化学的過程を明瞭に示すものである。