

本邦における石炭中の微量成分 (その2)

竹田 栄蔵 金子 博祐

1. まえがき

前回は石炭中の微量成分を調べることの意味 石炭中の微量成分の由来 外国における分析例と岩石中に含まれる量との比較などについて紹介したが(地質ニュース79, 1961-3) 今回は本邦の石炭や亜炭の中にはどのような微量成分が どの程度含まれているかについて紹介する。なお現在までにまとまっている資料は 石炭では北海道および九州産のもの 亜炭では東北 岐阜 愛知に産するもので その詳細は次の通りである。

- 石 炭
 - 北海道 釧路炭田 太平洋炭鉱
 - 九州 佐世保炭田 鹿町炭鉱 神田炭鉱
 - 崎戸炭田 崎戸炭鉱
 - 三池炭田 三池炭鉱
- 亜 炭
 - 東北 宮城県大内炭鉱
 - 岐阜 岐阜県御嵩地区
 - 愛知 愛知県知多地区

分析試料は何れも柱状試料で 炭層の上部から下部まで 約5~10cm 毎に採取したものである。また分析は分光分析による半定量法によったものであるからこれらの値は非常に正確なものではない。

2. 検出された微量成分と検出頻度

検出された成分は Ag As Sb Cu Pb Cd Zn Ni Co Cr Ga Ge Sn Mo Fe V Ti Mn Be Ca Mg Ba Sr B Al W Zr K Li の29成分であるが すべて微量の元素の化学分析においては 検出限界(検出感度)というものがあって 含有量がこの限界に達しない場合には たとえその元素が含まれていても 検出されないことは当然である。とくに分光分析においては 多数の元素を同時に処理して分析する場合が多いので 検出感度は元素の種類によってちがうばかりでなく 発光の方法や その他の分析条件によってもちがってくるものであるから ここにかかげた成分が実際に含有されている微量成分の全部をもうらしていることを意味するものではなく 厳密には 次にかかげる条件で分析した結果検出された成分という意味である。

- (1) 発光方法 直流弧光陽極層法
220V, 7A
- (2) 露出時間 30sec.
- (3) スリット開 0.015mm
- (4) 電 極 炭素電極(日立製)
- (5) 電極間隔 2mm
- (6) 撮影波長 2,300~2,980Å, 2,900~5,200Å
- (7) 乾 板 さくら Process Plate
- (8) 現 像 さくら乾板指定液 18°C. 3min.
- (9) 試料調製 低温(500°C以下)で焼成した灰に同量(重量)の NaCl(メルク製)を混合
- (10) 分光器 島津QL-170型, 大型水晶分光写真器

それでは これらの成分の全部がどの試料にも例外なく検出されるのかといえ 決してそうではなく 非常に普遍的に検出されるものもあるが きわめてまれにしか検出されないものもある。そこでこれらの関係を検出頻度で示したのが 次表である。

微量成分の検出頻度表

元素名	石 炭			亜 炭		
	試料数	検出試料数	検出頻度	試料数	検出試料数	検出頻度
Ag	140	137	98%	261	133	51%
As	140	50	36	261	172	66
Sb	140	0	—	261	6	2
Cu	140	140	100	261	261	100
Pb	140	140	100	261	261	100
Cd	140	0	—	261	7	3
Zn	140	92	65	261	230	88
Ni	140	139	99	261	260	100
Co	140	132	95	261	260	100
Cr	140	137	98	261	260	100
Ga	140	137	98	261	260	100
Ge	140	123	88	261	192	73
Sn	140	137	98	261	246	94
Mo	140	136	97	261	255	98
Fe	140	140	100	261	261	100
V	140	140	100	261	261	100
Ti	140	140	100	261	261	100
Mn	140	140	100	261	261	100
Be	140	1	0.7	261	23	9
Ca	140	140	100	261	261	100
Mg	140	140	100	261	261	100
Ba	140	140	100	261	261	100
Sr	140	140	100	261	261	100
B	140	140	100	261	261	100
Al	140	140	100	261	261	100
W	140	1	0.7	261	120	46
Zr	140	3	2	261	15	6
K	140	140	100	261	261	100
Li	140	96	70	261	84	32

分析条件

微量成分の含有範囲と平均含有量

元素名	石 炭		亜 炭	
	含有範囲	平均 値	含有範囲	平均 値
Ag	1 > ~ 3 ^{ppm}	1 ^{ppm} (>)	~ ^{ppm} 1	1 > ^{ppm} (1 >)
As	100~1,500	170 (60)	100~7,500	340 (220)
Sb	—	—	75~ 500	180 (4)
Cu	7.5~ 250	80	3~ 750	70
Pb	7.5~3,000	300	5~ 150	20
Cd	—	—	50	50 (1)
Zn	500~7,500	650 (620)	500~2,500	650 (570)
Ni	10~3,000	460	25~1,000	170
Co	5~ 500	50	5~ 200	30
Cr	5~ 500	230	1~ 750	190
Ga	6~1,500	300	1~ 500	160
Ge	10~ 250	40 (30)	10~1,000	100 (70)
Sn	50~1,000	120	50~ 250	80
Mo	1~ 150	20	1~3,000	130
V	1~1,000	230	5~2,500	440
Ti	50~4,000	1,600	500~4,000	1,900
Mn	25~2,500	930	50~2,500	780
Be	1	1	1~ 7.5	3 (0.3)
Ba	10~5,000	730	5~2,500	90
Sr	7.5~1,000	430 >	7.5~1,000	200
B	25~5,000	2,000	25~4,000	750
W	50	50 (0.4)	50~3,000	300 (140)
Zr	250~ 500	330 (7)	250~ 750	420 (20)
Li	25~1,000	100 (70)	25~ 75	30 (10)

備 考

- ① 本表の数字は灰分中の含有量をあらわす
 ② ppmはg/トンに相当する単位であってしたがって本表の数字は石炭灰1トン中に含まれるg数をあらわす
 ③ 含有範囲は検出された試料の最低値と最高位を示した
 ④ 平均値欄の左は 検出試料だけの平均値を示し 右のカッコ内の数字は 全試料の平均値を示す
 ⑤ 石炭の場合 Srが1000ppmをはるかに越えるものが140試料中30試料あったので 平均値は本表の数字より相当高い値を示すものと考えられる
 ⑥ 主要成分である Si Fe Al Ca Mg およびアルカリは本表から除外した

この表からもわかるように どの試料にも非常に普遍的に万べんなく検出される元素は Cu Pb Ni Co Cr Ga Sn Mo Fe V Ti Mn Ca Mg Ba Sr B Al K などで 石炭の場合も 亜炭の場合も 95%以上の頻度で検出されている。これに次ぐものとしては Ag Zn Ge As Li などがあげられ またきわめてまれにしか検出されないものとしては Sb Cd Be Zr W などがあげられる。

それでは石炭と亜炭とは どちらがうかということを検討して見ると 一応この表からは

- (イ) Ag は石炭では140試料中138試料 すなわち98%の頻度で検出されているが 亜炭では51%しか検出されていないこと

- (ロ) Li も石炭では70%の検出頻度を示しているが 亜炭ではその1/3以下の30%に過ぎないこと
 (ハ) 逆に As Sb Cd Be Wなどは石炭よりも亜炭の方にやや高い検出頻度が見られること

などの諸点があげられるが はじめにことわったように現在までにまとまっている資料が 石炭では北海道と九州産のものだけであり また亜炭では東北 (大内炭鉱のみ) 岐阜 愛知産のものだけであるから これだけのデータからはまだ結論的なことはいえない段階である

3. 微量成分の含有範囲と平均含有量

それでは これらの微量成分がどの程度含まれているかを示したのが左の表である。

本表の数字を前回紹介した外国の例と比較すると Sc Y Rh Pt Pd Au などの諸元素は今回の分析条件による分析結果からは検出されなかったが これについては今後なお検討する予定である。

本表の結果からおもなる元素について 地域的な特長を列記すると

Ag; 一般的に石炭の方が亜炭よりも検出頻度も含有量も高い傾向が認められるが 地域的にはとくに差が認められない

As; Ag とは反対に亜炭の方が石炭より検出頻度も含有量も高い傾向が認められ 地域的には大内の亜炭が最も高い値を示している

Sb; 石炭ではほとんど検出されず 亜炭で検出されたのは大内だけである

Cu, Zn; 地域的にほとんど差が認められない

Pb; 一般的に石炭の方が高く とくに北海道の石炭が最も高い

Ni; 九州崎戸の石炭が最も高い値を示す外はほとんど差が認められない 平均値が石炭の方がとくに高い値を示しているのはこの影響によるものである

Ga; 一般的に石炭の方が平均含有量が高く とくに北海道の石炭に高含量のものが多い

Ge; Ga とは反対に石炭よりも亜炭の方が高い結果が出ている Ge は炭層の中で最も特長のある分布を示す元素で 炭層の上下際際 はさみの上下 断層の近くなどに特に高い濃縮が認められるが その他の部分には非常に微量しか検出されない場合が多いので したがって試料のとり方によって平均値も大きく変動するというに注意を要する

Mo; 一般的に亜炭に多く石炭に少ないということがはっきりいえるようである 亜炭の中でとくに高いのは大内の試料であり また石炭の中で最も低いのは三池の試料である

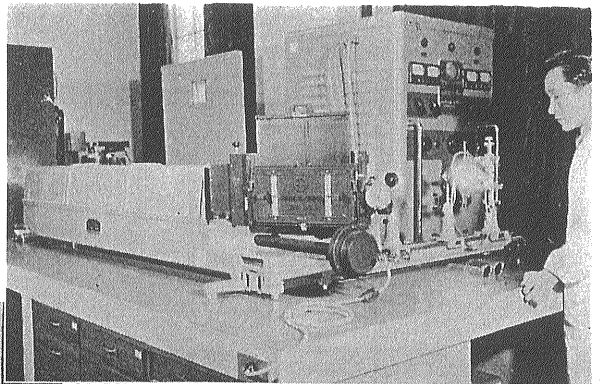
- Sn; 九州の石炭にやや高いものが認められるほかはほとんど差がない
- Ti, V; Vが大内の試料にやや高い傾向が見られるほかはほとんど差が認められない
- Mn; 崎戸の石炭がやや低い値を示している外はほとんど差が認められない
- Be; 石炭では崎戸の試料に1点検出されただけである
亜炭では検出頻度は低いが どの地域の試料にも平均して検出されている
- Ba, Sr; 全般的に亜炭よりも石炭に高含量のものが多くが
石炭では三池の試料が最も高く 亜炭では大内の試料が最も低い そしてこの関係は Mo の場合とちょうど逆になっている
- B; 全般的に石炭に多いがとくに多いのは三池の石炭であり
最も少ないのは愛知の亜炭である
- W; 石炭で検出されたのは1例にすぎず 亜炭の方が検出頻度も含有量も高い
- Li; 検出頻度も含有量も石炭の方が高い値を示しているが
とくに注目されるのは三池の試料がいちじるしく高い値を示していることである。

以上おもな成分について 地域的な特長や石炭と亜炭とのちがいをなどについての概要を述べた。なおこれらの特長やちがいをもたらしたところの もっと深い 本質的な要因を地球化学的な見地から追跡究明することが残された大きな問題であるが これらの点については目下検討中なので 本稿ではこれを割愛した。

4. む す び

以上本邦におけるおもな地域の石炭や亜炭の中に含まれる微量成分の種類や量についての概略を紹介した。まだ全部済んでいないので結論的なことはいえないがただ資源的な見地から見て注目してよいと思われるのは本邦の石炭 亜炭の中には相当量の Ga がかなり普遍的に含まれていることがある。すなわち 検出頻度が98~100%で 石炭では6~1,500ppm (平均 300ppm) 亜炭では1~500ppm (平均 160ppm) ていどの含有量を示している。しかしこの量的な問題についてははじめにことわったように 本表の数字が分光分析による半定量法によったものであるから さらに精密な湿式分析によつてたしかめたいと考えているし また この元素が炭層の中でどのような分布をしているかというような問題についても もっとくわしく検討したいと考えている。これまでの結果では Ge ほど顕著ではないがこれとほぼ似た傾向が観察されるようである。

(筆者は技術部 化学課)



↑ 大型水晶分光写真器(島津製QL-170型)
鉱石および金属材料等の非常に複雑しかも微量に含まれる元来のスペクトル線を写真にとり分光分析および研究等に用いる

- 性能 スリット(対称型) 刃の最大有効長10mm
目盛円筒の1目0.001mm
- プリズム(水晶) 30°型 辺の長さ92mm 高さ52mm
- レンズ(水晶) F=1,700mm φ=75mm
- スペクトル撮影範囲 1,900~8,000Å
- 分散度 2,000~8,000Å 約670mm
3,000Åの位置で5Å/mm

← 自動記録式マイクロフォトメーター(理学電機製CM-1型)

- 本器は分光写真乾板 X線写真 電子回折写真その他の写真記録の透光度測定に使用されるもので 複雑なスペクトル写真を拡大投影すると同時に同じ位置のスペクトル線の透光度を自動記録して測定できる性能 投影面の大きさ 240×210mm
- 投影倍率 ×20
- 乾板移動範囲 0.230mm 副尺により 1/1,000mm まで読みとり可能
- 乾板ステージの送り速度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5 mm/min

