報 文

REGULAR PAERS

石炭中のホウ素同位体比

The Isotopic Ratios of Boron in Coals

野村 雅夫*・藤井 靖彦*・岡本 眞實*

Masao NOMURA*, Yasuhiko FUJII*, and Makoto OKAMOTO*

(平成2年2月1日受理)

Isotopic ratios of boron in typical 5 coals from Japan, Canada, China, South Africa and the U.S.A. have been measured with surface ionization mass spectrometry. The work was performed by obtaining the information about the origin of coals, e.g., marin or non-marin.

The results indicated that the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio in Taiheiyō Coal (Japan) was a high value of 4.177 which was similar to that in sea water, while the ratios in other 4 coals were lower values of 3.966~4.013. These facts suggest that Taiheiyō Coal deposited through contact with sea water, but others were not, probably contacted with ground water.

As a simulation for the equilibrium between sea water and coal, using activated charcoal, the isotopic fractionation factor was determined to be 1.022.

In the present work the gain of secondary electron multiplier for the ion beam Na_2BO_2^+ was confirmed to be inversely proportional to the root of the ion mass.

1. はじめに

石炭は古植物の遺骸が海辺の低地や沼地、または内陸の大きな川の流域や低地などの湿地に堆積して泥炭化し、泥炭地の沈降と埋没による変成作用を受けてできたものとされている。石炭の形成は、泥炭地の環境によって大きく左右される。つまり古植物の遺骸が水の上に出ると、乾燥や腐食などによって泥炭に成長せず、また急激に水面下に埋没しても粘土などが泥炭中にしみ込むような場合には石炭にはならない。石炭が鉱床になるには、古植物の生育に適した水域、陸域で徐々に沈降をつづけた湿地であることが必要である。この際古植物がその場所で堆積した原地性である必要

はなく、一度流木となって低地や海岸近くの入り江に堆積した異地性のものであってもよい。このように石炭の鉱床生成には堆積した場所の湿地の性質が重要な因子であると考えられる。この湿地の水は海水か？ 陸水か？ この問題の解を得る一つの手段として、ホウ素同位体比を用いることは非常に有益な方法であると思われる。

海水中のホウ素同位体比 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$) は、陸水中のホウ素同位体比¹⁾と異なり、4.20 という非常に高い同位体比をもつことが知られている^{2~4)}。もし石炭中のホウ素の起源が海生であるならば、その石炭中のホウ素同位体比は、海水中のホウ素同位体比を反映して高い値を示すと考えられる。そこで本論文では数種類の石炭を灰化分解し、メタ

* 東京工業大学原子炉工学研究所 (東京都目黒区大岡山 2-12-1 ☎152)

Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology (2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan)

ノール蒸留法でホウ素を抽出してそのホウ素同位体比を測定した。その結果について報告する。

2. 実 験

2.1. 試料および試薬

用いた石炭は次の5種類である。

Coal Mountain 炭: British Columbia, Canada

太平洋炭: 釧路, 北海道, 日本

Pinnacle 炭: Utah, U.S.A.

大同炭: 大同, 山西省, 中国

Ermelo 炭: Ermelo, Natal, South Africa

これらの石炭をメノー乳鉢で粉末にした。

濃硫酸は精密分析用を用いた。その他の試薬は特級品を用いた。

2.2. 石炭の灰化

管状炉の中に内径 2.0 cm の石英管を置いて、その中に試料約 2 g と捕捉剤を入れた白金ボート (JIS 規格 50 番) を約 900°C にして試料の灰化分解を行った。このとき石英管中に 300~500 ml/

Fig. 1. Apparatus for decomposition of coal.

min の酸素ガスを通した。その概略を Fig. 1 に示す。捕捉剤⁵⁾として 3% 水酸化カルシウム溶液 3 ml を用いてホウ素が全量回収されるかどうか調べるために、その捕捉剤を用いた結果と捕捉剤に既知量のホウ素を加えて灰化した結果と比較したところ、石炭 2 g に対して捕捉剤が 3% 水酸化カルシウム溶液 3 ml ではホウ素の抽出率が 60~70% であった。そこで捕捉剤として 1 N 水酸化ナトリウム溶液 2 ml と水酸化ナトリウム 1 粒を加えて灰化することによって、抽出率をほぼ 100% にすることができた。しかし、太平洋炭の石炭ではこの捕捉剤を用いると灰化された灰が固く塊って、そのままの状態ではメタノール蒸留のときにホウ素の抽出を悪くする (80%)。この固く塊った灰をメノー乳鉢で粉末にすることによって、ホウ素の抽出率をほぼ 100% にすることができたが、操作の煩雑さを一つでも避けるために、捕捉剤として 20% 水酸化カルシウム懸濁液 3 ml を用いて灰化した。その結果、灰化された灰は顆粒状となり、ホウ素の抽出率もほぼ 100% になった。以後捕捉剤として 20% 水酸化カルシウム懸濁液 3 ml を用いることにした。

Table I に Coal Mountain 炭および太平洋炭を用いて、石炭からのホウ素の抽出について検討した結果を示す。

2.3. ホウ素の蒸留分離

メタノール蒸留装置は基本的には村木ら⁵⁾の改良型と同じ形であり、透明石英ガラス製である。

Fig. 2 に装置の概略図を示す。具体的な分離操作

Table I. The Effects of Binder Materials on the Boron Extraction from Coal Samples.

Sample weight	Binder	T (°C) ^{c)}	Boron content	Recovery
2.0125 g ^{a)}	3% Ca(OH) ₂ 3 ml	900	52.4 μg/g	63%
2.05725 g ^{a)}	3% Ca(OH) ₂ 3 ml	900	49.0 μg/g	59%
1.94953 g ^{a)}	3% Ca(OH) ₂ 3 ml	900	57.0 μg/g	68%
1.93672 g ^{a)}	3% Ca(OH) ₂ 6 ml	500	31.9 μg/g	38%
2.06896 g ^{a)}	1 N NaOH 2 ml + NaOH (0.14 g)	900	85.2 μg/g	102%
2.00034 g ^{a)}	1 N NaOH 2 ml + NaOH (0.14 g)	900	81.4 μg/g	98%
2.08075 g ^{b)}	1 N NaOH 2 ml + NaOH (0.14 g)	900	31.5 μg/g	80%
2.07755 g ^{b)}	1 N NaOH 2 ml + NaOH (0.14 g)	900	40.0 μg/g	102%
2.2736 g ^{b)}	20% Ca(OH) ₂ 3 ml	900	38.4 μg/g	98%

^{a)} Coal Mountain. ^{b)} Taiheiyo. ^{c)} Temperature of the burning tube.

Fig. 2. Apparatus for methyl borate distillation. A, 300 ml flask, in which methanol vapor is generated; B, 200 ml reaction flask; C, Graham condenser; D, receiver.

The apparatus is made of quartz glass.

は神崎ら⁶⁾と同じ方法で行った。ただし、反応フラスコに硫酸アルミニウム（フッ素のマスキング剤）を加えるのを省略した。また反応フラスコに加える試料は溶液ではなく、灰化した灰を直接加えた。

2.4. ホウ素の定量および同位体比測定

ホウ素の定量には、(株)島津製作所製の高周波プラズマ分析装置 ICPS-50 形を用いて、ホウ素の発光強度を測定した。用いたホウ素の発光線は 249.773 nm である。検量線作成のための試料は和光純薬工業(株)製の原子吸光分析用ホウ素標準溶液 (1000 ppm) を希釈して使用した。メタノール蒸留して得られた試料溶液をテフロンビーカーに入れ、マントルヒータで蒸発乾固して試料溶液からメタノールを追出した。この試料を水に溶かして、10 ml とし、その溶液の一部 0.5 ml を取り出し、これを 10 ml にして ICP 発光分光分析の試料とした。このときのホウ素の検出限界は、

Table II. Comparison of Data Obtained by Faraday Cup and Secondary Electron Multiplier.

Sample	$[^{11}\text{B}/^{10}\text{B}]_f$	$[^{11}\text{B}/^{10}\text{B}]_s$	f/s*
A	0.2550	0.2547	1.0012
B	0.2895	0.2870	1.0087
C	0.3145	0.3120	1.0080
D	0.4629	0.4612	1.0037
E	0.7754	0.7700	1.0070
F	0.9795	0.9757	1.0039
G	1.826	1.807	1.0105
H	3.097	3.093	1.0013
I	3.171	3.147	1.0076
J	3.815	3.793	1.0058
NBS-SRM951	4.047	4.031	1.0040
NBS-SRM951	4.040	4.027	1.0032

* Mean: 1.0054 ± 0.0030 (stand. dev.)

± 0.0009

(stand. dev. of the mean)

± 0.0019 (95% C.L. of the mean).

NBS-SRM951: $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.0436 \pm 0.0014$.

f, Faraday cup; s, secondary electron multiplier.

S/N=2 で 0.05 ppm であった。

ホウ素の同位体比の測定はバリアンマット社製の CH5 質量分析計を用いて、表面電離法で行った⁶⁾。同位体比測定に用いたイオンビームは、 Na_2BO_2^+ イオンである。ボート形のシングルフィラメント（レニウム）に試料をホウ素量として約 10~15 μg 付着させ、このフィラメントを加熱することによって、 Na_2BO_2^+ イオンを発生させた。イオンの検出はファラデーカップまたは二次電子増倍管を用いた。二次電子増倍管の長所は時定数および雑音が小さいことであるが、欠点は利得がイオンの種類によって異なっていることである。同位体イオンの利得は同位体イオンの質量の平方根に逆比例するといわれている⁷⁾。そこで二次電子増倍管を使用したときの質量差別効果 (mass discrimination effect) の補正係数を調べるために、同位体比の異なっているホウ酸試料 (11 試料) を用いて、ファラデーカップと二次電子増倍管でその同位体比をそれぞれ測定して比較した。用いたホウ酸試料 (A~J の 10 試料) は陰イオン交換クロマトグラフィー法⁸⁾によってホウ素の同位体を分離濃縮して製造された。結果を Table II

Table III. Contents and Isotopic Ratios of Boron in Coal Samples.

Coal sample	B content ($\mu\text{g/g}$)	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$
Taiheiyo (Japan)	39 ± 2	4.177 ± 0.007
Pinnacle (U.S.A.)	131 ± 5	4.013 ± 0.010
Coal Mountain (Canada)	83 ± 3	3.971 ± 0.007
Daido (China)	18 ± 1	3.979 ± 0.020
Ermelo (South Africa)	36 ± 2	3.966 ± 0.008

Table IV. Adsorption of Boron in Activated Charcoal Powder in Equilibrium with Sea Water.

Sample	Weight/volume	B content ($\mu\text{g/g}$ or ml)	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$
I Charcoal	3.00815 g	4.3	4.009 ± 0.008
Sea water	100 ml	4.92	$4.204^{\text{b)}$
II Charcoal	3.00815 g	$40.8^{\text{a)}$	4.124 ± 0.008
Sea water	100 ml	3.82	4.215 ± 0.008

I: Originally contained boron in materials before the equilibrium experiment.

II: Analysis of boron in equilibrium state.

^{a)} Calculated value from the concentration of boron in sea water.

^{b)} Nomura *et al.* (1984).

に示す。その結果二次電子増倍管で測定された同位体比は、ファラデーカップで測定された同位体比の $1/1.0054$ 倍であった。つまり二次電子増倍管を用いたときの補正係数は 1.0054 ± 0.0019 (95% C.L.) となり、イオンの質量の平方根である $(89/88)^{1/2} = 1.00566$ の値とよい一致を示した。

2.5. 活性炭による海水中のホウ素の吸着

活性炭によるホウ素の吸着および同位体効果を調べるために、石英製のビーカー (250 ml) に海水 (100 ml) と活性炭 (3 g) を入れ 2 週間放置した後、海水中のホウ素の濃度と活性炭中のホウ素の吸着量、およびそのときの海水中のホウ素の同位体比と活性炭中のホウ素の同位体比を測定した。

海水中のホウ素の分離には、海水 10 ml をテフロン製の蒸発皿で 2~3 ml になるまで赤外線ランプで濃縮し、この試料をメタノール蒸留装置に移して、ホウ素の蒸留分離を行った^{3), 9)}。活性炭中のホウ素の分離は石炭の灰化と同様に行った。

Fig. 3. Distribution of B(OH)_3 and B(OH)_4^- in 0.00046 M boric acid solution as a function of the pH of the solution.

3. 結 果

3.1. 石炭中のホウ素同位体比

石炭中のホウ素の含有量および同位体比の測定結果を Table III に示す。その結果太平洋炭のホウ素同位体比は 4.177 となり、海水中のホウ素同位体比 (4.204) を反映した非常に高い同位体比を示した。その他の石炭中のホウ素の同位体比は 4.013~3.966 となり、太平洋炭中のホウ素の同位体比に比べ、非常に小さな値を示している。

3.2. 活性炭による海水中のホウ素の吸着

Table IV に測定結果を示す。この結果から、海水と活性炭素との間のホウ素同位体の分配係数として、 1.022 ± 0.004 が得られた。ホウ酸水溶液系での化学種の分布状態を Mesmer *et al.*¹⁰⁾ が報告した安定度定数を用いて、温度 25°C、ホウ酸濃度 0.00046 M として pH の関数で Fig. 3 に示す。本研究での吸着実験では、海水中の pH は最初 8.1 であったが、活性炭素を加えることにより 7.0 に変化した。したがって活性炭素を加えた海水中のホウ素の化学種は、 B(OH)_3 が 99% 以上を占めていることになる。一方、活性炭素中のホウ素の化学種の割合がどうなっているかわからないが、仮に B(OH)_3 と B(OH)_4^- が 50% ずつ存在するとして、Kakihana and Kotaka¹¹⁾ の報告している換算分配関数比を用いて海水と活性炭素との間のホウ素同位体の分配係数を計算すると、1.0095 が得られる。また B(OH)_4^- が 100% 存在するなら

ば、その分配係数の計算値は 1.019 となり、(1) 式に示すような $B(OH)_3$ と $B(OH)_4^-$ の二つの化学種間の同位体交換平衡定数となる。

実測されたホウ素同位体の分配係数 (1.022) は $B(OH)_3$ と $B(OH)_4^-$ の間の理論計算値 (1.019) にほぼ一致している。したがって本研究における活性炭と海水の平衡実験は、海水と炭素吸着材が平衡状態にある場合、ホウ素同位体が理論的な分配係数で分配されることを示しており、石炭と海水の平衡においてもホウ素同位体変動値の最大として 1.022 を想定することができる。

4. 考 察

石炭中のホウ素のすべてが海水または陸水と同位体平衡反応で吸着しているならば、活性炭による海水中的ホウ素の吸着実験で求めた同位体分配係数 1.022 を用いて、石炭中のホウ素の同位体比を計算することができる。すなわち、海水中的ホウ素の同位体比が 4.204 のとき石炭中のホウ素の同位体比は 4.114 となり、陸水中的ホウ素の同位体比が 4.050 のとき石炭中のホウ素の同位体比は 3.963 となる。

太平洋炭のホウ素同位体比は 4.177 である。このことは石炭中のホウ素の一部が海水と平衡反応で吸着し、残りは海水とともに石炭中に取り込まれたものと考えられる。その割合を計算すると、石炭中のホウ素の約 70% が海水とともに石炭中に取り込まれ、その後変成作用の過程で水分が除かれ石炭に残ったものと考えられる。または、海水中的ホウ素だけでなく地殻に含まれているホウ素を考慮し、その地殻中のホウ素同位体比¹²⁾を 4.050 と仮定して海水中的ホウ素と単なる混合で計算をすると、石炭中のホウ素の約 80% が海水に由来することになる。その他のモデルも考えられるが、いずれにしても水溶液に含まれているホウ素から石炭のような固体に吸着すると、そのホウ素同位体比は一般に低くなる（酸性または中性の水溶液中のホウ素は $B(OH)_3$ であり、吸着すると $B(OH)_4^-$ の化学種になるものとする）。

したがって、太平洋炭に含まれているホウ素の同位体比が非常に高いことからそのホウ素の起源の大部分は海水に由来することが確かであるものと思われる。

その他の石炭中のホウ素の同位体比は 4.013～3.966 となり、太平洋炭中のホウ素の同位体比 (4.177) と非常に異なっていた。これらの石炭中のホウ素同位体比から、古植物が繁栄した地質時代の泥炭地では、海水の進入がなかったことを意味しているものと思われる。つまりこれらの石炭中のホウ素の起源は海水中的ホウ素ではなく、陸水中的ホウ素であることを示す。Swihart *et al.*¹³⁾ は陸水が蒸発してできたホウ素鉱物についてそのホウ素同位体比を 4.04～3.95 と報告し、また海水が蒸発してできたホウ素鉱物のホウ素同位体比を 4.18～4.11 と報告している。このことは試料中の起源が海水に由来するのか、陸水に由来するのか、という問いに対する答えとして、彼らの報告と同一の結果を示すものと思われる。

古植物が繁栄した地質時代の陸水に含まれていたホウ素の同位体比を正確に推定するのは、その炭層をはさむ地層に含まれているホウ素の同位体比も知らなくてはならない。また活性炭素と海水の間でホウ素の同位体分配が、本研究での吸着実験から最大の同位体効果を示しているものと思われる。したがって、陸水中的ホウ素の同位体比は、少なくとも石炭中のホウ素同位体比の 1.000 から 1.022（活性炭と海水中的ホウ素同位体分配係数の実測値）倍の間にあるものと思われる。すなわち、4 試料の古植物が繁栄した地質時代の陸水のホウ素同位体比は、3.966 から 4.101 の間にあるものと思われる。その平均値は 4.034 となり、Shima¹²⁾ が地表におけるホウ素同位体比の代表値としている 4.05 ± 0.05 と一致した。

5. 結 論

(1) 太平洋炭に含まれているホウ素の同位体比は 4.177 であり、そのホウ素の起源は海水に由来するものと思われる。その他 4 試料中の石炭中のホウ素同位体比は、海水の影響がない陸水中的ホウ素の同位体比を反映している値であった。そ

の同位体比は 3.933~4.013 であり, ホウ素の同位体効果を考慮した陸水中のホウ素の同位体比(平均値)の推定値として 4.034 を与えた.

(2) 活性炭による海水中のホウ素の吸着実験から, これらの間の同位体分配係数は 1.022 ± 0.004 と決定された.

(3) 二次電子増倍管を用いたときの質量差別効果として, 同位体イオンの利得は同位体イオンの質量の平方根に逆比例することが Na_2BO_2^+ イオンで確認された.

謝 辞 石炭試料を提供いただいた日本エヌ・ユー・エス株式会社の木暮和美博士にお礼申し上げます.

文 献

- 1) M. Musashi, M. Nomura, M. Okamoto, T. Ossaka, T. Oi, and H. Kakihana, *Geochem. J.*, **22**, 205 (1988).
- 2) H. P. Schwarcz, E. K. Agyei, and C. C. McMullen, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **6**, 1 (1969).
- 3) 野村雅夫・岡本眞實・垣花秀武, 海水誌, **38**, 28 (1984).

- 4) A. J. Spivack and J. M. Edmond, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1033 (1987).
- 5) 村木勇夫・日色和夫, 日本化学会誌, **78**, 850 (1957).
- 6) 野村雅夫・岡本眞實・垣花秀武, 質量分析, **21**, 277 (1973).
- 7) M. J. Hignatsberger, H. L. Demorest, and A. O. Nier, *J. Appl. Phys.*, **25**, 883 (1954).
- 8) Y. Sakuma, M. Aida, M. Okamoto, and H. Kakihana, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1860 (1980).
- 9) 神崎忠雄・野村雅夫・小沢竹二郎・垣花秀武, 分析化学, **27**, 481 (1978).
- 10) R. E. Mesmer, C. F. Baes, Jr., and F. H. Sweeton, *Inorg. Chem.*, **11**, 537 (1972).
- 11) H. Kakihana and M. Kotaka, *Bull. Res. Lab. Nucl. Reactors*, **2**, 1 (1977).
- 12) M. Shima, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 911 (1963).
- 13) G. H. Swihart, P. B. Moore, and E. L. Callis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1297 (1986).

Keywords

Boron isotopic ratio
Coal
Isotopic fractionation
Mass discrimination effect
Surface ionization mass spectrometer