九州第三紀炭のグラファイト化について

三 木 孝*

Graphitization of some Tertiary coals in Kyushu, Japan

Takashi MIKI

Abstract Twenty coal samples ranging from lignite through sub-bituminous and bituminous coals to anthracite from some coal-fields of northern Kyushu were examined by means of X-ray diffraction technique after treatment with hydrochloric and hydrofluoric acids (Table 1).

The low grade coals provided diffuse peaks only, but the peaks of higher grade coals increased in amplitude with the rising grade. The calculation of repeat distance, height/width ratio at 1/2 height, and p value of FRANKLIN (1951) proved that the repeat distance and the p value decreased progressively from lignite to anthracite as the height/width ratio increased. The X-ray diffraction data elucidate that the twenty samples can be assigned to the graphite- d_2 and $-d_3$ groups of LANDIS (1971) and reveal a good correspondence between the X-ray structure and the analytical data of coals.

I. ま え が き

堆積岩中に散在する固体有機物質（炭素質物質）は、これを取りまく周囲の地質条件の変化に応じて、自らも変化することが指摘されており（LANDIS, 1971；藤貫ほか, 1974；など）、現在観察される有機物質の性状を検討することによって、それを含む岩層の過去の地質状況を推定できる可能性が期待されるので、固体有機物質の研究は今日の有機地球化学における重要な課題の1つとなっている。いわゆる無定形炭素が条件の変化によって完全な石墨構造を形成するようになることは、実験室段階では立証されており（小松, 1970）、自然環境においても同様に、堆積岩生成時に積成盆地に流入・蓄積した非晶質炭素質物質が、その後の続成作用・変成作用の進行に伴って次第に結晶化の度を高め、完全な石墨へと近付いて行くであろうことは推定できる。固体有機物質を多量に含む有機質堆積岩の代表とも言える石炭は、温度・圧力・時間などの地質条件の変化、すなわち石炭化作用の進行に対応して、褐炭から瀝青炭を経て無煙炭へと変遷の経路をたどることは既によく知られているので、過去の地質状況を推定するための一種の地質環境の指示者として利用されている。このように石炭は、周囲

の地質状況に応じて敏感に自らを変化させるが、そのような地質条件の変化に対応して石炭の主成分である炭素質物質がどのように変化するかと言うことは極めて興味深い問題であり、GRIFFIN (1967), QUINN & GLASS (1958), MENTSER *et al.* (1962) などによって主としてX線回折による検討がなされている。

北部九州には第三紀炭田が広く発達し、多量の石炭が分布するが、これらについての上述のような観点からの研究は、天草・筑豊両炭田の熱変成炭についての浅野 (1960) および浅野・田中 (1963a, b, 1964) の報告があるだけなので、今回、堆積岩中の有機物質を検討する第1段階として、上記2炭田に加えて、唐津・佐世保・高島の各第三紀炭田から石炭を採集し、さらにより若い時代の材料をも合わせて検討を行った。

この研究を行うに当たって、九州大学理学部高橋良平教授には有益な御助言を頂くと共に、粗稿の校閲をお願いした。ここに深く感謝の意を表する。熊本大学理学部尾崎正陽助教授、ならびに九州大学理学部渡辺 隆博士には有益な御助言を頂いた。また使用した試料の一部は次の方々により御供与頂いた。厚く御礼申し上げる。九州大学理学部富田宰臣博士（試料 F-1）、同島田允堯博士（試料 G-1）、福岡県立戸畑高等学校北条凱生氏（試料 O-1）。この研究の一部には昭和 51 年度文部省科学研究費を使用した。

1977 年 2 月 7 日 受理

* 九州大学理学部地質学教室, Department of Geology, Faculty of Science, Kyushu University, Fukuoka, 812 Japan.

II. 試 料

試料として、筑豊・唐津・佐世保・高島・天草の各炭田の第三紀層（中部始新統～中部中新統）中から得た石炭 18 個、および更新世の地層中に産する褐炭 2 個の計 20 個を使用した (Fig. 1). そのほかに、完全にグラファイト化が進んだ試料として、熊本県大築島産の肥後変成岩中の含石墨結晶質石灰岩を用いて石炭試料との比較を行った。各炭田産のものはすべて坑内または試錐試料であり、その他は地表試料である。全試料について、そ

Fig. 1. Localities of samples.

れらの採取地・炭鉱・地層・地質時代を Table 1 に示した。

III. 実験方法

試料はX線分析に供するため、すべてメノウ乳鉢で粉末にした。粉末化の程度によるX線パターンの差の有無を調べるため、同一試料を用いて通常の粒度に磨砕したものと、その倍の時間をかけて粉末化したものとのパターンの比較を行ったが、明確な差は認められなかった。粉末試料からの炭素質物質の分離法については IZAWA (1968), 藤貫ほか (1974) などによっても述べられているが、ここでは次の方法によった。粉末試料約 5 g に塩酸 (1:1) 約 20 cc を加え、約 20 分間湯煎する。こうして炭酸塩鉱物を除去した試料に 46% 弗酸約 20 cc を加え、約 2 時間湯煎し、珪酸塩鉱物を除いた上で、弗酸の使用で生じた弗化物を除くために、残渣を温塩酸 (1:3) で濾過する。粉末残渣を乾燥した後、蒸留水を滴下したスライドガラス上に落とし、自然乾燥させて定方位試料とする。以上の化学的処理はまず含石墨石灰岩について行い、無処理のものと比較したが、その結果、石墨のX線ピークは処理の影響を受けていないことが明らかであった (Fig. 2) ので、全試料について上述の操作によりX線試料を作成した。

X線分析は、Cu-K α , 30 kV, 10 mA, 時定数 2 sec, スケララー 1000 cps, スリット系 1°—0.4 mm—1°, チャート速度 1.0 cm/min, 走査速度 2°/min の条件で行ったが、定方位試料であるため、 $2\theta=25^\circ$ 付近のピーク (石墨の (002) 面に相当) 以外は不明瞭であったので、条件を 35 kV, 14 mA, チャート速度 5 mm/min,

Table 1. Samples used for experiments.

Sample No.	Coal-field or district	Coal mine	Formation	Geological age	Remarks
F-1	Komine, Fukuoka Pref.	—	—	Up. Pleistocene	
O-1	Ajimu, Ōita Pref.	—	Takio F.	Low. Pleistocene	
S-1	Sasebo Coal-field	Chūō	Yunoki F.	Mid. Miocene	
K-1	Karatsu Coal-field	Kogayama	Yoshinotani F.	Mid. Oligocene	
-2	Ditto	Ditto	Ditto	Ditto	
-3	Ditto	Kishima	Ditto	Ditto	
C-1	Chikuhō Coal-field	Tagawa	Sanjaku-goshiyaku F.	Up. Eocene	
-2	Ditto	Ditto	Uwaishi F.	Ditto	
-3	Ditto	Hiyoshi	Sanjaku-goshiyaku F.	Ditto	
-4	Ditto	Namazuta	Ditto	Ditto	
T-1	Takashima Coal-field	Takashima	Hashima F.	Mid. Eocene	
-2	Ditto	Ditto	Ditto	Ditto	
-3	Ditto	Ditto	Ditto	Ditto	
-4	Ditto	Ditto	Ditto	Ditto	
-5	Ditto	Ditto	Ditto	Ditto	
A-1	Amakusa Coal-field	Takenosako	Toishi F.	Mid. Eocene	
-2	Ditto	Mizunashi	Ditto	Ditto	
-3	Ditto	Oniki	Ditto	Ditto	
-4	Ditto	Ditto	Ditto	Ditto	
-5	Ditto	Shiki	Ditto	Ditto	
G-1	Ōtsuku-jima, Kumamoto Pref.	—	Higo metamorphic rocks	Carboniferous	Graphite in limestone

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of sample G-1 before (1) and after (2) of HF treatment.

走査速度 $1^\circ/\text{min}$ に変えて、 $2\theta = 10 \sim 40^\circ$ についてさらに検討した。

IV. 結 果

X線パターンはいずれも $2\theta = 25^\circ$ 付近にピークを有するが、その強度は極めて変化に富む。パターンの外形も多様であり、極めてブロードなもの (F-1; O-1; C-1, 2, 4; K-1~3; S-1; T-1~5)、ピークが明瞭に認められるもの (C-3; A-3~5)、一層明確になるもの (A-1, 2) が識別される (Fig. 3)。GRIFFIN (1967) は得られたX線パターンの外形から、褐炭～高揮発分瀝青炭、中揮発分瀝青炭～無煙炭、変質無煙炭～石墨の3区分が可能であると述べたが、今回の実験結果でもこのような大まかな区分は可能のようである。

各試料の (002) ピークの d 値 ($\text{\AA}$) は $3.51 \sim 4.32 \text{\AA}$ の範囲にわたっているが (Table 2), 後述するように、石炭化度の上昇に伴い次第に小さくなる。換言するとピークの位置が 2θ の高角度方向へ移動する傾向がある。また、結晶化の度が高まるとピークの半価幅はせまくなり、ピークは鋭くなると考えられるので、結晶化の程度を知るめやすとして、強度 (ピークの高さ) と半価幅の比を求めた。この比と前述の d 値との関係を示したのが Fig. 4 であり、明らかに両者の間には相関関係が認められる。

FRANKLIN (1951) は石墨様鉱物について、炭素の六

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of selected samples.

Fig. 4. A graph showing the relationship between height/width and $d_{(002)}$ Å of (002) peak.

Table 2. Experimental results of X-ray analysis.

Sample No.	Height/width at 1/2 height	d_{002} Å	p value	Degree of disorder
F-1	0.6	4.08	2.91	Graphite- d_3
O-1	0.4	4.08	2.91	
C-1	0.4	4.23	3.19	
-2	0.3	4.15	3.04	
-4	0.3	4.04	2.82	
K-1	0.4	4.08	2.91	
-2	0.3	4.13	3.00	
-3	0.3	4.11	2.96	
T-1	0.4	3.95	2.63	
-2	0.4	4.00	2.74	
-3	0.4	3.99	2.72	
-4	0.6	3.93	2.59	Graphite- d_2
-5	0.5	3.87	2.45	
S-1	0.4	3.99	2.72	
A-3	1.0	3.68	1.95	
-4	1.3	3.56	1.55	
C-3	3.2	3.55	1.51	
A-5	2.6	3.52	1.39	
-1	5.9	3.54	1.47	
-2	5.2	3.51	1.35	

角網平面が無秩序に積み重なった部分と、秩序ある積み重なりをしている部分とにわけ、無秩序部分の全体に対する割合（石墨化度）“p”を次式で求めることを提案した。 $d_{(002)} = 3.440 - 0.086(1 - p^2)$ 。石炭も同様に、炭素の六角平板状網平面が数枚重なった結晶子と、それよりは平板としての性格に乏しい部分とが配列して、これらが不規則に存在する（乱層構造）ものと考えられるので、この式に従って 20 試料についての p 値を計算した。得られた p 値は前述の d 値の減少に伴って減少している (Table 2)。

V. 考 察

前章で述べた X 線による検討の結果は Table 2 に要約される。これらの結果について若干の地質的考察を試みたい。

1. 試料の石炭化度について

今回使用した試料は、肉眼的には、極めて炭化度が低く褐炭と呼び得る 第四紀炭 (F-1 ; O-1) と他の第三紀

炭とに大別され、さらに第三紀炭も、火成岩貫入時の熱や圧力の影響を受けた高炭化度炭 (A-1~5 ; C-3) と、その他の中～低炭化度炭とに区別される。このような石炭試料の炭化度を細かく検討するために、全試料について工業分析を行った。得られた揮発分、固定炭素含有率（無水無灰基）および燃料比を Table 3 に示した。また、今回と同一の試料について元素分析を行った結果（高橋，1959，1967）を Table 4 に示した。

工業分析結果で明かなように、大まかには、第四紀炭から筑豊炭・唐津炭、高島炭・佐世保炭、天草炭へと向かうに従って揮発分は減少し、固定炭素は増加する。すなわち石炭化度が上昇している。肉眼的に褐炭の外観を呈する F-1・O-1 は、固定炭素 50% 以下、燃料比 1.0 以下で分析値も明らかに褐炭であるのに対し、他の第三紀炭は亜瀝青炭以上の炭化度を示している。唐津炭は筑豊炭 (C-3 を除く) と共に、燃料比 1.0~1.8 を示し、第三紀炭の中では最も低炭化度の亜瀝青炭であるが、K-1, 2 の元素分析値でも約 80% の炭素含有率である (Table 4)。高島炭は亜瀝青炭の分析値を示すものもあるが、全体的にはより高炭化度の瀝青炭（燃料比 1.8 以上）に属する。天草炭はこれらに比べて著しく高い石炭化度を示すが、A-3, 4（キラ炭）が半無煙炭領域にあるのに対して、A-1（シュンギット）、A-2（ニガーヘッド）、A-5（カワラケ炭）は工業分析で 90% 以

Table 3. Proximate analysis of samples.

Sample No.	Volatile matter (d.a.f.%)	Fixed carbon (d.a.f.%)	Fuel ratio	Rank of coal
F-1	62.2	37.8	0.6	Lignite
O-1	56.4	43.6	0.8	
C-1	46.2	53.8	1.2	
-2	40.9	59.1	1.4	
-4	40.5	59.5	1.4	
K-1	46.6	53.4	1.1	Sub-bituminous
-2	47.8	52.2	1.1	
-3	40.5	59.5	1.5	
T-1	39.3	60.7	1.5	
-2	37.8	62.2	1.6	
-3	42.1	57.9	1.4	Bituminous
-4	34.7	65.3	1.9	
-5	35.0	65.0	1.9	
S-1	34.4	65.6	1.9	
A-3	12.1	87.9	7.3	
-4	11.9	88.1	7.4	Semi-anthracite
C-3	3.6	96.4	26.8	
A-5	7.1	92.9	13.1	
-1	2.6	97.4	37.5	
-2	3.3	96.7	29.3	

Table 4. Ultimate analysis of some samples. (after TAKAHASHI, 1959, 1967)

	Ultimate analysis (%)					Atomic ratio	
	C	H	O	N	S	100 H/C	100 O/C
K-1	80.16	5.54	9.51	1.17	1.99	82.3	8.9
-2	80.15	5.59	9.56	1.26	2.36	83.0	8.9
A-1	96.77	0.79	1.27	0.76	0.34	11.5	1.0
-2	95.52	1.08	1.83	1.57		15.8	1.1

上の固定炭素, 元素分析で 95% 以上の炭素より成る完全な無煙炭となっている. 天草炭については従来から多くの研究があり, 構造運動による圧力によって生じたいわゆるキラ炭と, それがその後の火成岩貫入時の熱変質を受けたカワラケ炭とが存在すると考えられていた (松下, 1949). しかし高橋 (1959, 1967), TAKAHASHI (1959) は天草炭についての詳細な石炭組織学的研究を行い, 次のような石炭化過程を推定した. すなわち, 天草炭は通常石炭化過程を経て高級炭化したが, 瀝青炭段階で火成岩の貫入を受けてカワラケ炭となった. 火成岩の貫入のなかった地域ではさらに通常石炭化過程が続き, キラ炭が生じ, その後の構造運動の影響によって石炭化度は上昇した. また, 天草に特有な炭種であるシュンギットやニガーヘッドは, より強力な圧力下で形成されたものと考えた.

以上の事柄を整理すると, 今回使用した試料は褐炭・亜瀝青炭・瀝青炭・半無煙炭・無煙炭に 5 区分することができるが, これらの境界は判然としたものではなく, 極めて漸移的であると言うことができる.

2. X 線による結晶化の程度の検討

既に FRANKLIN (1951), ROSS (1968) などが議論しているように, (002) ピークについての d 値, 強度と半価幅の比, および p 値はすべて結晶構造の形成の程度に支配される. すなわち, 結晶の構造形成が進展するに従って, 炭素の六角網平面の積み重なりは密になり, 結晶子の大きさは増大するので, X 線的には半価幅が小さく, かつピークは鋭くなり, d 値は減少する. また p 値が石墨構造の発達に応じて減少することは当然である. 今回の結果は, 先に述べた試料の石炭化の進行に応じて, 上記 3 種の値が増大または減少することを明瞭に示している. 特に Fig. 4 および Fig. 5 に示したように, $d_{(002)}$ 値と強度/半価幅の比, あるいは $d_{(002)}$ 値と固定炭素含有率のグラフから, 試料の石炭化度に応じて, X 線的にも筑豊炭・唐津炭, 佐世保炭・高島炭, 天草炭・筑豊の熱変成炭を識別できることは, X 線回折によって石炭の炭化度, すなわち純成度・変成度を比較的容易に推定できることを示している. ただし, Fig. 4 で筑豊炭と第四紀炭との区別が困難であるように, 極めて石炭化度が低い試料についてはこの方法の適用は困難であると言える.

LANDIS (1971) は, 完全な石墨構造を持つ炭素質物質を fully ordered graphite と称し, 不完全な構造を持つものについては, (002) ピークの d 値と強度/半価幅の比によって, 結晶度の低いものから高いものへ graphite-

Fig. 5. A graph showing the relationship between $d_{(002)}$ Å and fixed carbon content.

$d_3 \sim \text{graphite-}d_1$ と区別した. この区分に従うと, 今回の試料は無煙炭および半無煙炭である 6 試料が graphite- d_2 , 他は graphite- d_3 に相当すると言える (Table 2).

3. 結晶化の地質的要因

以上のように石炭化度の上昇に応じて結晶化の程度も進行し, グラファイトへと近付いて行く. 石炭化度を上昇させた要因は, 結晶化も進行させ, 一般に構造運動, 地下深部への埋没, 火成岩貫入などによる圧力・温度の上昇と言われている. LANDIS (1971) は炭質物のグラファイト化には熱が重要であると主張し, 藤貫ほか (1974) は, ガス体の岩石内における圧力を重視した. 今回の結果をみると, 火成岩貫入を受けた C-3 (燧石), A-5 (カワラケ炭) や, 局部的に強力な圧力を受けたと思われる A-1 (シュンギット), A-2 (ニガーヘッド) が同

一地域の他の試料に比べてはるかに結晶化しているので、このような温度・圧力の影響が重要であることは確かである。しかしその他の天草炭や高島炭は、貫入火成岩や断層の存在しない個所から採取した試料であるにもかかわらず、再三述べたように筑豊炭・唐津炭よりも石炭化・結晶化が進んでいるので、局所的な圧力・温度以外の要因を考えなければならない。一般的に、構造運動に伴う圧力によって石炭化度は上昇すると考えられるので、筑豊型（松下，1951）と呼ばれる比較的単純な地質構造を形成する筑豊炭田の石炭よりも、天草型（松下，1951）と言われる複雑な構造を有する天草炭田の石炭の方が高石炭化度を示すと考えることもできそうである。しかし、既に述べたように、天草炭については、構造運動の影響を受けたのは半無煙炭（キラ炭）段階以後で、それ以前は通常の、主として埋没による石炭化過程を経たと考えられる。この考えによるならば、石炭層の埋没深度が大きな程、すなわち被覆層が厚い程、石炭化・結晶化が進むと言うことになる。石炭層の上位に現在確認できる地層の厚さは、天草：約 1200m、高島：約 800 m、唐津：約 1000m、筑豊：約 2100～2500m（水野，1963）、佐世保：約 3600m（岩橋，1961）であり、高結晶度の天草炭・高島炭の方が、低結晶度の筑豊炭よりも被覆層は薄い。しかし、この被覆岩層の厚さは現在見られる部分に過ぎず、過去にはさらに上位に地層の累重があったこともわかには否定できないので、今後はこのような観点からの研究が必要である。

以上のように種々の地質的要因のうち、どれが結晶化の進行に決定的な影響を与えたかは現時点では即断できないが、いずれにせよ、温度・圧力・地質的時間などの総和に応じて、すなわち続成度・変成度の進行に対応して無定形炭素が結晶化して、次第にグラファイトに近づくことは明らかである。このような観点から、X線による石炭のより詳細な検討が、続成・変成作用の進行度を知るための有力な手段となる可能性はあろう。なお、小松（1970）は室内実験の結果から、炭素のグラファイト化に関係する因子として温度・圧力のほかに原材料・共存物質などを考えたが、これらの要因が天然でどのように作用するかは今後の問題である。

VI. ま と め

北部九州各地の石炭を用いてX線解析による結晶化の程度の検討を行い、合わせて炭質との関係から若干の考察を試みた。結論的には、ある程度石炭化が進行した試料については、X線回折結果に基づく各種の測定値・計算

値によって、工業分析値および元素分析値による従来の石炭化度区分に対応した、結晶度による区分が可能であることがわかった。このようなX線による手法は、実験に要する時間や実験誤差の点でも、従来の分析に比べて有利であり、石炭を低度変成作用の指標として利用する上で、特に高石炭化度炭に対しては極めて有効に利用できる可能性が強い。次の段階として、今後は通常の堆積岩中に含まれる固体有機物についての検討を進めたいと考えている。

文 献

- 浅野五郎，1960：筑豊炭田大峰炭砒の熱変成炭の物理的および化学的性質。九鉱誌，**28**，253—267。
 ———・田中信也，1963a, b；1964：天草炭田の熱変成炭（その1～3）。同上，**31**，433—446；475—490；**32**，1—11。
 藤貫 正・片田正人・鈴木孝太郎，1974：南部北上山地二疊紀登米スレート中の炭素質物質。地質雑，**80**，619—625。
 FRANKLIN, R. E., 1951: The structure of graphitic carbons. *Acta Cryst.*, **4**, 253—262。
 GRIFFIN, G. M., 1967: X-ray diffraction techniques applicable to studies of diagenesis and low rank metamorphism in humic sediments. *Jour. Sed. Petrol.*, **37**, 1006—1011。
 岩橋 徹，1961：佐世保炭田に分布する相ノ浦層群の総括的層序・岩相変化・堆積状況について—“佐世保炭田”の研究（その3）。九大理研報，**5**，111—128。
 IZAWA, E., 1968: Carbonaceous matter in some metamorphic rocks in Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **74**, 427—432。
 小松靖門，1970：炭素の黒鉛化。炭素，**62**，88—94。
 LANDIS, C. A., 1971: Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contr. Miner. Petrol.*, **30**, 34—45。
 松下久道，1949：九州北部炭田の地質。九大理研報，**3**，no. 1，1—57。
 ———，1951：九州北部炭田の地質構造。同上，**3**，(2)，49—54。
 MENTSER, M., O'DONNELL, H. J. and ERGUN, S., 1962: X-ray scattering intensities of anthracites and meta-anthracites. *Fuel*, **41**, 153—161。
 水野篤行，1963：西日本地域における古第三系および下部新第三系の古生物年代学的研究（第3報 貝類化石群の層位的・地理的分布）。地質雑，**69**，38—50。
 QUINN, A. W. and GLASS, H. D., 1958: Rank of coal and metamorphic grade of rocks of the Narragansett basin of Rhode island. *Econ. Geol.*, **53**, 563—576。
 ROSS, M., 1968: X-ray diffraction effects by non-ideal crystals of biotite, muscovite, montmorillonite, mixed-layer clays, graphite, and periclase. *Zeitsch. Kristal.*, **126**, 80—97。

TAKAHASHI, R., 1959: Inkohlungsvorgang und geologische Struktur in Amakusa-Kohlenbecken. *Mems. Fac. Sci. Kyushu Univ.*, **9**, 99—118.

高橋良平, 1959: 石炭化作用よりみた唐津炭田の天草型

地質構造. 鉾山地質, **9**, 287—296.

———, 1967: Nigger-head より考察される天草炭の石炭化作用. 佐々保雄教授記念論文集, 477—493.