釧路炭田地域と石狩炭田空知地区におけるビトリニット反射率と エクジニット蛍光特性との関係

東出則昭*・藤井敬三**・佐々木実**

(昭和54年3月29日受理)

Fluorescence Characteristics of Exinites in Relation to Reflectance of Vitrinites in Kushiro and Ishikari Coal Fields, Hokkaido, Japan

By

Noriaki HIGASHIDE, Keizo FUJII and Minoru SASAKI

Abstract: The method of spectral fluorescence measurements of exinites in polished sections has been used as rank parameters of coals. In this paper, the correlation between reflectance of vitrinites and fluorescence characteristics of sporinites was studied to check the efficiency of the fluorescence.

As a result, the coals from Kushiro and Ishikari coal fields, Hokkaido, have the vitrinite reflectance in oil, R_o , from 0.56% to 0.95%, whereas the spectral quotient, Q_s , shows the range from 0.50 to 1.36 and the peak wavelength, λ_{max} , from 497 nm to 536 nm. The fluorescence spectral patterns, λ_{max} and Q_s of sporinites vary systematically with increasing coal rank. Consequently, fluorescence characteristics of sporinites can be used as rank parameters of coals.

In Kushiro coal field, λ_{max} of resinites has good correlation with λ_{max} of sporinites. So, fluorescence characteristics of resinites may be expected to be a useful rank parameters of coals.

1. ま え が き

一般に、堆積有機物の熟成度を知るパラメーターとして、堆積岩の抽出成分の組成やノルマルアルカンの CPI などのような地球化学的手法がよく用いられる(TISSOT et al., 1974)。また近年では、熟成度の段階を知るために石炭組織学的手法による石炭化度を併用することが一般的となっている(HOOD et al., 1975; SHIBAOKA et al., 1978; TISSOT et al., 1974)。

石炭は、岩石の鉱物(ミネラル)に対応する組織成分(マセラル)から構成されている。マセラルには、木質部からなるビトリニット・グループ、花粉・胞子・葉・樹脂などからなるエクジニット・グループ、天然木炭や腐朽菌などからなるイナーチニット・グループの3つに分けられる(STACH et al., 1975)。

石炭組織学的手法による石炭化度を知る方法として

は、近年、ビトリニット・グループの1つであるコリニットの反射率による石炭化度の決定方法が広く用いられている(VASSOYEVICH et al., 1969; McCARTNEY and TEICHMÜLLER, 1972)。しかし、この方法も低石炭化度炭の範囲では根源物質や堆積環境による影響を受け、その精度がよくないと指摘されている(TEICHMÜLLER and WOLF, 1977)。また、OTTENJANN et al. (1974)はエクジニット・グループの花粉・胞子からなるスポリニットの蛍光特性と石炭化度との関係を調べ、良い相関があることおよび低石炭化度炭におけるその有効性を指摘している。そして、低石炭化度炭においては、ビトリニットの反射率よりエクジニットの蛍光特性の方が石炭化度の指標としてすぐれていることも報告されている(藤井ほか, 1979)。そして、TEICHMÜLLER (1974)は蛍光観察から新しいマセラルを提案し、それらのマセラルの出現が石油の生成と密接に関係していることを指摘している。また、スポリニットの蛍光特性の変化は、400℃以下の熱変成の度合を示す指標としてかなり有効であ

* 早稲田大学資源工学科

** 地質調査所

ることも報告されている (TING and LO, 1975)。

さらに、エクジニットの螢光特性による石炭化度決定法の利点はごく少量の試料で測定が可能で、しかも、ほかの機器分析に比べて一般に手順が簡単で、短時間で測定できるという点にある。特に花粉・孢子は、ビトリニットに比べて堆積岩中により普遍的に存在しているので、今後、花粉・孢子による石炭化度の決定法が有効な手段となると思われる。

また、最近の研究によれば、海成層中に陸源の石炭組織成分が含まれ、ときにはそれらが石油およびガスの生成に大きく関係していることがのべられている (DURAND and ESPITALIÉ, 1976; POWELL et al., 1976; ほか多数)。

そこで、ここでは釧路沖と石狩炭田およびその周辺海域における石油探査の際に、浦幌層群および石狩層群の石炭化度の研究の一助となればと思い、釧路炭田地域と石狩炭田空知地区におけるビトリニットの反射率およびエクジニットの螢光特性を検討したものである。

2. 地質概要および試料

試料は、北海道の釧路炭田地域と石狩炭田空知地区の坑内から採取されたものである。

釧路炭田地域は北海道の南東部に位置し太平洋に面して分布し、白亜紀ないし古第三紀下部にいたる根室層群を基盤とし、漸新世下部から中上部にいたる浦幌層群が不整合で重なる (第1図, 馬淵, 1962)。当地区の試料は、浦幌層群の春採層、天寧層、雄別層、双連層、尺別層の各夾炭層から第2図のごとく、おのおの3, 1, 5, 1, 1個、計11個を採取した。

石狩炭田地域は北海道のほぼ中央に位置し、ほぼ東西性の峰延背斜によって南北2つの地区に分けられ、その北側を空知地区、南側を夕張地区とよんでいる。空知地区は中央にはほぼ南北性の空知背斜が存在し、その中核部は白亜系の基盤で占められている。その上に、古第三紀始新世から漸新世中上部にいたる石狩層群が不整合に重なっている (第1図, 地質調査所, 1973)。当地区の試料は、石狩層群の登川層、夕張層、若鍋層、美唄層、芦別層の各夾炭層から第3図のごとく、おのおの3, 4, 3, 19, 1個、計30個を採取した。

3. 試料作成および測定方法

試料の作成は、藤井ほか (1978) と同様の方法で行なった。

反射率と螢光特性は、ライツ社製の自動測定用顕微分光光度計 MPV-2 ORTHOPLAN によって測定された。

3.1 ビトリニット反射率

第1図 模式層序図

Nc: 登川層, Hr: 幌加別層, Yc: 夕張層, Wk: 若鍋層, Bc: 美唄層, Lb: 赤平層, Ic: 幾春別層, Rc: 頼城層, Ub: 平岸層, Ac: 芦別層, Bep: 別保層, Ha: 春採層, Te: 天寧層, Yu: 雄別層, So: 双連層, Si: 舌辛層, Sa: 尺別層, Om: 音別層。

各層序図の右横の記号は、試料を採取した炭層を意味する。Nc-9: 登川層9番層, Nc-5: 登川層5番層, Nc-4: 登川層4番層, Hgs: 夕張層東山層, Yc-8: 夕張層8番層, Wk-6: 若鍋層6番層, Wk-5: 若鍋層5番層, Bc-4: 美唄層4番層, Bc-3: 美唄層3番層, Bc-1: 美唄層1番層, Trk: 美唄層虎皮層, Ac-2: 芦別層2番層, HrL: 春採層下層, HrMl: 春採層本層下層, HrMu: 春採層本層上層, Tul2u: 天寧層下2番上層, YbMll: 雄別層本層下層下炭, YbMul: 雄別層本層上層下炭, YbTk: 雄別層竹浦層, YbK1: 雄別層上1番層, So-6: 双連層6番層, Sa-12: 尺別層12層。

MPV-2 ORTHOPLAN に偏光オパークを取りつけて、ビトリニット・グループのコリニットの反射率をツェダー油 (屈折率: 1.518) による油浸法によって測定した。

第2図 釧路炭田地域の試料採取位置図

図中の数字は、試料番号を意味し、以下にその夾炭層名を示す。記号は第1図と共通する。

HrL : 117, HrMl : 109, HrMu : 121, Tul2u : 138, YbMl : 155, YbMul : 153
YbTk : 6, 16, YbK1 : 124, So-6 : 1, Sa-12 : 44.

第3図 石狩炭田空知地区の試料採取位置図

図中の数字は、試料番号を意味し、以下にその夾炭層名を示す。記号は第1図と共通する。

Nc-9 : 781, Nc-5 : 411, Nc-4 : 176, Hgs : 11, Yc-8 : 161, 186, 306, Wk-6 : 246, Wk-5 : 146, 271, Bc-4 : 21, 106, 156, 316, 331, 336, 361, 371, 391, Bc-3 : 126, Bc-1 : 26, 31, 341, 356, 401, 767, Trk : 321, 346, 641, Ac-2 : 216。

第4図 螢光特性測定の実験装置の原理を示す図

試料測定に関しては、1つの研磨試料に対して30点を測定し、その平均値をもって、その試料の反射率とした。

3.2 エクジニット螢光特性

MPV-2 ORTHOPLAN に落射螢光オパールを取りつけ、水浸で螢光特性を測定した。

測定機構は第4図に示すごとくである。まず、100W 高圧水銀ランプ(1)の光は、励起フィルター(2)を通して365ナノメートル (nm) の励起光線となり、試料上(3)に落射される。この励起光線により、石炭の研磨試料中のエクジニット・グループに属するマセラルが螢光を発する。この螢光は連続干渉フィルター(4)によって連続的に分光され、フォトマルチプライヤー(5)で増幅されて、お

第5図 スポリニット蛍光スペクトルの波形の1例
(釧路炭田地域, No. 121)

おのの分光の強度がフォトメーター(6)を経て、X-Y レコーダー(7)に記録される。実際には、連続干渉フィルターが334 nm から751 nm へと作動し、つづいて反転し334 nm まで連続して分光するので、レコーダーの描く図は第5図のような左右対称の図形となる。この図形で、最大光度を示す時の波長を最大光度波長($\lambda_{\max}$)とよぶ。また、500 nm と650 nm における基線からの高さ(相対光度)を計測して、後者の値(H_R)と前者の値(H_G)の比 H_R/H_G を Spectral Quotient (Q_s) とよぶ(GIJZEL, 1967)。これらは、石炭の蛍光特性を論ずる際のパラメーターとして使用されている(TING and LO, 1976; OTTENJANN et al., 1974)。

なお、1つの研磨試料に対する蛍光特性の測定は、スポリニットとレジニットについてそれぞれ20点以上測定した。

OTTENJANN et al. (1974) は、蛍光特性測定の際に蛍光特性が測定装置によって影響されるので、測定結果に対する補正が必要であるとのべているが、ここでは測定物質(石炭試料)を取り除いた状態で測定した際に、レコーダーにまったく測定装置による影響があらわれていなかったため補正は行なわなかった。

4. 測定結果

まず、釧路炭田地域と石狩炭田地区の試料について、エクジニット・グループに属するスポリニットの蛍光特性の測定結果をのべる。

スポリニットの蛍光スペクトルの波形の変化は第6図に示すとおりである。この図を概観すると、1から7へと段階が進行するのにともなって、1の段階の約500 nm の第1のピークが長波長方向に移動する。4の段階になると、より長波長側(約600 nm)に第2の小さいピークがはっきりと現われ、それが次第に成長しつつ長波長方向へずれ、6の段階にいたると2つのピークの高さがほぼ等しくなる。7の段階にいたると第2のピーク(約650 nm)が成長し、その結果として、第1のピーク(約530 nm)が小さく残存している波形となる。

第6図 反射率ともなうスポリニット蛍光スペクトルの波形の変化

図中の R_0 はビトリニット反射率、 Q_s はスポリニットの H_R/H_G の値を示す。

つぎに反射率と最大光度波長($\lambda_{\max}$)および Q_s の測定結果との関係についてのべる。

第7図に $\lambda_{\max}$ と Q_s , 第8図に反射率と $\lambda_{\max}$ また第9図に反射率と Q_s との関係図をそれぞれ示す。反射率が約0.9%になるまでは、2つの蛍光特性の値($\lambda_{\max}$, Q_s)は反射率に対して連続的で直線的に変化することが知られている(OTTENJANN et al., 1974)。ここでも、これらの図から明らかなように、反射率と $\lambda_{\max}$ および Q_s との関係は直線的であることがいえる。

第7図 スポリニット最大光度波長 ($\lambda_{\max}$) と Q_s との関係
略号は第1図と共通する。

第9図 ビトリニット反射率とスポリニットの Q_s との関係図
略号は第1図と共通する。図中の直線は最小自乗法による。

第10図 スポリニットとレジニットの最大光度波長 ($\lambda_{\max}$) の関係図
略号は第1図と共通する。

第8図 ビトリニット反射率とスポリニットの最大光度波長 ($\lambda_{\max}$) との関係図
略号は第1図と共通する。図中の直線は最小自乗法による。

つぎに、釧路炭田地域から採取された試料のレジニットの蛍光特性とスポリニットの蛍光特性との関係についてのべる。第10図はスポリニットとレジニットによる $\lambda_{\max}$ の関係図である。この図から、これらの測定値がよい相関を示していることがわかる。

5. 考 察

一般にコリニットの反射率が石炭化度の進行とともに高くなっていくことは、よく知られている。同様に、エクジニット・グループのスポリニットの蛍光特性にも、以下のような石炭化度の進行にともなう重要な変化が認められる(STACH et al., 1975; OTTENJANN et al., 1974; TEICHMÜLLER and WOLF, 1977)。

- (1) 蛍光スペクトルの波形が変化する。
- (2) Q_s の値が大きくなる。
- (3) 最大光度波長が長波長方向へずれる。

また、エクジニット・グループの蛍光特性を左右する要因として、石炭化度のほかに、スポリニットでは種属のちがい、レジニットでは化学的性質のちがいそれぞれあげられる(GIJZEL, 1973)。

まず、スポリニットの蛍光特性の変化についてコリニットの反射率の変化と対応させて検討してみる。

最初に、石炭化に伴う蛍光スペクトルの波形(第6図)と Q_s の値について考察する。

第6図において、1の段階のピークの位置は約500nmにある。反射率が高くなるにつれてそのピークの位置はしだいに長波長方向にずれるとともに、相対的な光度を減じる。7の段階にいたると、そのピークは約530nmに位置するようになる。したがって、1から7の段階にむかって500nmにおける相対光度(H_G , 第5図参照)は減少していく。それに反して、650nmにおける相対光度(H_R , 第5図参照)は1から7の段階にむかって波形全体が長波長方向へ移動するとともに、長波長側の第2のピークが成長することによって増加していく。したがって、 H_R と H_G の比である Q_s の値は、波形が1から7へ変化するとともに増加する。

このように、 Q_s は波形全体の変化を顕著に表わすものである。

つぎに、蛍光スペクトルの波形の変化と $\lambda_{\max}$ との関係についてのべる。

TING and LO (1975) は、花粉の加熱による蛍光スペクトルの波形および $\lambda_{\max}$, Q_s の変化を調べる実験を行った。その結果、蛍光スペクトルの波形は初期には顕著なピークが1つだけ存在するが、やがて長波長側に小さい第2のピークが出現し、しだいにそれが成長して第1のピークとともに長波長方向に移動することが確かめ

られた。その間に、第1のピークの光度の高さは相対的に減じていき、第2のピークが最大光度を示す波形となる。これらの実験結果はここでの測定結果とよく一致する。

スポリニットの蛍光特性を決定する要因には、前述したように、石炭化度によるものと種属によるものの2つがある。しかし、もし蛍光特性の変化が種属のちがいによって生ずるのであれば、その波形の変化にばらつきが生じ、第8, 9図のような1方向への規則性は生じないといえる。しかも、ここで得られた結果がTING and LO (1975) の実験の結果とよく一致し、さらにビトリニットの反射率と $\lambda_{\max}$ および Q_s がよく相関すること(第8, 第9図)などから、ここで見られた蛍光特性の変化は種属のちがいによると考えるよりは、石炭化度の変化によると考えた方がより合理的である。このように、蛍光特性のばらつきがないことは、限られた地域、期間においては種属の差異が少ないことも原因していると考えられる。

つぎにレジニットの蛍光特性について検討してみる。

従来、レジニットの蛍光特性は石炭化度との相関が悪いといわれてきた(GIJZEL, 1973)が試料は長い地質時代におよぶ、しかも世界各地の炭田から集められたものである。しかし、釧路炭田地域という狭い範囲で古第三紀中の短かい期間に限れば、レジニットの化学的性質はかなり類似しているためその蛍光特性とスポリニットの蛍光特性はよい相関を示している(第10図)。このことは、レジニットの蛍光特性が石炭化度の指標となりうることを示唆しているが、なお詳しい研究が必要であると思われる。

6. ま と め

堆積有機物の熟成度の指標としてビトリニットの反射率がよく用いられるが、近年、エクジニットの蛍光特性が注目されている。そこで、釧路炭田地域と石狩炭田空知地区から採取された試料を用いて、ビトリニットの反射率とエクジニットの蛍光特性との相関を調べ、石炭化度の指標としてエクジニットの蛍光特性の有効性を検討し、以下のような結果を得た。

1) 亜瀝青炭から高揮発分瀝青炭にいたる試料によって、反射率0.56~0.95%, スポリニットの $\lambda_{\max}$ 497~536 nm, スポリニットの Q_s 0.50~1.36, という測定値を得た。

2) スポリニットの蛍光スペクトルの波形の変化は石炭化度の進行を顕著に表わす。

3) スポリニットの蛍光特性値($\lambda_{\max}$, Q_s)はビトリニットの反射率とよく相関し、スポリニットの $\lambda_{\max}$ と

Q. も良い相関を示す。

4) 釧路炭田地域内では、レジニットの蛍光特性も石炭化度と良い相関を示し、石炭化度の有効な指標となる。

5) スポリニットの蛍光特性は石炭化度の良い指標となることが判明し、さらにレジニットの蛍光特性も有効な指標となりうる可能性がある。

7. 謝 辞

本稿をまとめるにあたり、多大なご指導、ご教示をいただいた早稲田大学理工学部山崎純夫教授および岡田清史氏、地質調査所燃料部長曾我部正敏氏、試料作成に関して多大なご助力をいただいた後藤進氏、以上の方がたに深く感謝の意を表する。

文 献

- 地質調査所(1973): 日本炭田図, XI, 石狩炭田地質図, 1/50,000.
- DURAND, B. and ESPITALIÉ, J., 1976: Geochemical studies on the organic matter from the Doula Basin (Cameroon)—II. Evolution of kerogen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 801-808.
- 藤井敬三・佐々木実・後藤 進・東出則昭(1978): 釧路炭田地域における低石炭化度炭の炭質と石炭組織・ビットリニット反射率との関係, 地質学雑誌, **84**, 539-547.
- ・米谷 宏・曾我部正敏・佐々木実・東出則昭(1979): 釧路炭田地域における亜瀝青炭の石炭組織学的研究について, 石油技術誌, 投稿中.
- GIJZEL, P. VAN (1967): Autofluorescence of fossil pollen and spores with special reference to age determination and coalification, *Leidse Geol. Med.*, **40**, 263-317.
- (1973): Polychromatic UV-fluorescence microphotometry of fresh and fossil plant substances, with special reference to the location and identification of dispersed organic material in rocks, *Petrographic Organique et Potential Petrolier* (Ed. by B. Alpern), 67-91, CNRS, paris.
- HOOD, A., GUTJAHR, C.C.M. and HEACOCK, R.L. (1975): Organic metamorphism and the generation of petroleum, *A.A.P.G. Bull.*, **59**, 986-996.
- 馬淵精一(1962): 釧路炭田古第三系に関する堆積並びに造構造史的考察, 北海道鉱業振興協会, p.42.
- MCCARTNEY, J.T. and TEICHMÜLLER, M. (1972): Classification of coals according to degree of coalification by reflectance of the vitrinite compound, *Fuel*, **51**, 64-68.
- OTTENJANN, K., TEICHMÜLLER, M. and WOLF, M. (1974): Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Auregung, eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Inkohlungsgrades gering inkohlter Kohlen, *Fortsch. Geol. Rheind. Westf.*, **24**, 1-36.
- POWELL, T.G., DOUGLAS, A.G. and ALLAN, L. (1976): Variations in the type and distribution of organic matter in some carboniferous sediments from northern England, *Chemical Geol.*, **18**, 137-148.
- SHIBAKA, M., SAXBY, J.D. and TAYLOR, G.H. (1978): Hydrocarbon generation in Gippsland Basin, Australia-comparison with Cooper Basin, Australia, *A.A.P.G. Bull.*, **62**, 1151-1158.
- STACH, F., MACKOWSKY, M.-TH., TEICHMÜLLER, M., TAYLOR, G.H., CHANDRA, D. and TEICHMÜLLER, R. (1975): *Coal petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- TEICHMÜLLER, M. (1974): Generation of petroleum-like substances in coal seams as seen under the microscope, *In: Advances in organic geochemistry*, 1973, Edit. by B. TISSOT and F. BIENNER, 379p, Editions Technip, Paris.
- TEICHMÜLLER, M. and WOLF, M. (1977): Application of fluorescence microscopy in coal petrology and oil exploration, *Jour. Microscopy*, **109**, 49-73.
- TING, F.T.C. and LO, H.B. (1975): Fluorescence characteristic of thermo-altered exinites (sporinites), *Fuel*, **54**, 201-204.
- TISSOT, B., DURAND, B., ESPITALIÉ, J. and COMBAZ, A. (1974): Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum, *A.A.P.G. Bull.*, **58**, 499-506.
- VASSOYEVICH, N.B., KORCHAGINA, Y.I., LOPATIN, N.V. and CHERNYSHEV, V.V. (1969): Principal phase of oil formation, *Internat. Geol. Review*, 1970, **12**, 1276-1296.