論文・報告

ビトリナイト反射率とスポリナイト蛍光性に関する問題点について

藤井 敬三*・鈴木祐一郎**

(Received March 23, 1992; accepted January 19, 1993)

Some problems on the relationships between vitrinite reflectance
and sporinite fluorescence

By

Keizo Fujii and Yuichiro Suzuki

Abstract: Coal pyrolysis test of vitrinite and sporinite has revealed that vitrinite reflectance (Sekiguchi and Hirai, 1981) and sporinite fluorescence maximum (Ting and Lo, 1975) exponentially increases with increasing temperature. While, it has been reported that the increase of vitrinite reflectance during hydrogenation was much smaller than that of coal pyrolysis and that vitrinite reflectance is greatly suppressed in vitrinite macerals associated with hydrogen-rich kerogen (Price and Barker, 1985 and others). Fujii *et al.* (1982; 1988) reported that vitrinite reflectance is decreased with increase in the hydrogen-rich degradinite percentage and that sporinite fluorescence maximum is increased with increase in the hydrogen-rich degradinite percentage.

During coal hydrogenation stage or oil generation stage, in vitrinite macerals, vitrinite reflectance suppression is caused by an incorporation of certain amounts of hydrogen into vitrinite macerals through dehydration of hydrogen-rich degradinite and sporinite. On the other hand, in sporinite, chemical dehydration by loss of hydroxyl groups and increase in aromatic nature leads to longer wavelength of sporinite fluorescence maximum.

1. ま え が き

ビトリナイト反射率は石炭化度のパラメーターとして極めて有効であるばかりでなく、石油探査に欠くことのできない根源岩評価のパラメーターの1つになっている (Hoffman and Jenkner, 1932; Huntjens and Krevelen, 1954; Vassoyevich *et al.*, 1969)。しかし、ビトリナイト反射率の有効性に対し異論もあり、Brown *et al.* (1964) は歴青炭のビトリナイトには反射率の高いものと低いものがあり、後者のタイプは水素含有量および揮発分が高いことを指摘している。Hutton and Cook (1980) は同一石炭化度にあるケロ

ジェン中のアルギナイト含有量とビトリナイト反射率とが逆相関することを述べているなどビトリナイト反射率の異常性の例がいくつか報告されている (Teichmüller and Wolf, 1977; Fujii *et al.*, 1982)。Price and Barker (1985) は、これらの原因は水素に富むマセラムの水素がビトリナイトに添加されたためビトリナイト反射率が低くなると考えている。

また、Ottenjann *et al.* (1974)、Teichmüller and Durand (1983) は、エクジナイトの花粉や孢子からなるスポリナイトの蛍光性、つまり、 $\lambda_{\max}$ がビトリナイト反射率との相関性から石炭化度のパラメーターとして有効であることを指摘している。しかし、藤井・鈴木 (1988) によると、同一石炭化度にある試料群においてデグラディナイト含有量と $\lambda_{\max}$ とが正の相関を示すことを見出している。

そこで、ここではビトリナイト反射率とスポリナイト

* 静岡大学

** 地質調査所

蛍光性の関係を整理し、その相異なる光学性の原因を考察し、これらの石炭化度の光学的パラメーターの異常性の石油探査への有効性を述べてみたい。

2. ビトリナイト反射率とエクジナイト 蛍光性との関係について

石炭試料は、三池炭鉱、高島炭鉱、池島炭鉱、幌内炭鉱、雄別炭鉱および太平洋炭鉱で採取された。

三池炭鉱では、上部始新世の万田層群に属する勝立層中の厚さ172cmの第2上層炭より、約20cmの間隔で10個の試料を採取した。高島炭鉱では、上部始新世の高島層群に属する端島炭層中の厚さ190cmの磐低層より、5cmの間隔で38個の連続柱状試料をとり、石炭組織分析を行い、そのうちから組織成分が適当にばらつくように11個の試料を選んだ。池島炭鉱では、下部漸新世の伊王島層群に属する崎戸炭層中の厚さ160cmの18尺層より高島炭鉱の場合と同様に11個の試料を選んだ。幌内炭鉱では、上部始新世の石狩層群に属する幾春別層中の厚さ95cmの1番層より、15cmの間隔で7個の試料を選んだ。雄別炭鉱では、上部漸新世の浦幌層群に属する雄別層群の厚さ6mの炭層が間に2mの合盤をはさみ上層と本層とに分かれているが、それぞれより2個ずつ、計4個の試料を選んだ。太平洋炭鉱では下部漸新世の浦幌層群に属する厚さ280cmの春採炭層本層より高島炭鉱の場合と同様に10個の試料を選んだ。

これら各炭層の埋没深度は三池炭鉱、高島炭鉱、池島炭鉱の場合で少なくとも2,800mに達すると推定され、幌内炭鉱では4,000m、雄別炭鉱および太平洋炭鉱で2,000m以上と推定される（沢田, 1958; 馬淵, 1962; 水野, 1962a, 1962b; 下河原, 1963; Geological Survey of Japan, 1977; 嘉村, 1982）。

従って、各炭層の層厚は6m以下にすぎないので、各炭層における石炭試料間での埋没深度の差異による温度、圧力、地質学的時間などの物理・化学的条件の差異は無視でき、各炭層内の試料群は、同一石炭化度にあるとみなせる。

各炭鉱の石炭試料について石炭組織分析、ビトリナイト反射率、スポリナイト蛍光性測定を行った。なお、スポリナイト蛍光性は365nmの励起光線の照射により発した蛍光を Ottenjann *et al.* (1974) の手順に従って、400nmより700nmまで分光し、各分光光度の最大光度を示すときの最大光度波長 ($\lambda_{\max}$) を測定した。

図1に測定結果を示したが、全試料に関してはビトリナイト反射率 (R_o) とスポリナイト蛍光性 ($\lambda_{\max}$) とは正の相関関係（太い実線）を示す。しかし、各炭鉱

図1 ビトリナイト反射率とスポリナイト蛍光性との関係図

1: 三池炭鉱 2: 高島炭鉱 3: 池島炭鉱 4: 幌内炭鉱 5: 雄別炭鉱 6: 太平洋炭鉱 r は相関係数を意味する。

の試料群は前述のごとく同一石炭化度にあるので、ビトリナイト反射率が真に石炭化度の変化に対応するならば、各試料群の示す R_o 値は同一であるべきであるが、実際には約0.1–0.15%の R_o 値の変動幅を示す。つぎに、各試料群のプロットされた点の回帰直線（細い実線）は右上がりの勾配を示す。つまり、各炭鉱の試料群にあっては、 R_o が減少するにつれ、 $\lambda_{\max}$ は長波長側にずれる。

こうした同一石炭化度にある試料群での R_o と $\lambda_{\max}$ との関係はデグラディナイト含有量と深く関わっている。図2は各炭鉱群での R_o および $\lambda_{\max}$ とデグラディナイト含有量との関係を示したもので、デグラディナイト含有量が増加するにつれ、 R_o は減少し、 $\lambda_{\max}$ は長波長にシフトする。なお、図1より R_o の0.01%の変動幅に対し、 $\lambda_{\max}$ は23nmの変動幅を示すので、図2の $\lambda_{\max}$ と R_o のスケールはこの比に基づいて図示している。

3. 考 察

図1より、異なる石炭化度にある試料群間に関しては、Teichmüller and Durand (1973) が述べているように、石炭化度の増大にともなう R_o の増加と $\lambda_{\max}$ の長波長へのずれとが正の相関関係にあることと調和的である。しかし、同一石炭化度にある試料群にあっては R_o と $\lambda_{\max}$ が真に石炭化度のパラメーターであるならば、ある点を中心として、各値が狭い範囲に集中すべきであるが、右上がりの勾配で示される回帰直線にプロットさ

図2 デグラディナイトとビトリナイト反射率およびスポリナイト蛍光性との関係図
1-6, 1'-2' および r は図1と共通する。

れる。つまり、 R_o と λ_{max} の値が石炭化度の増減にともなう値の変化と互いに逆の変化を示す奇妙な関係がみられる。

同様に図2において、 R_o と λ_{max} とが真に石炭化度に対する調和的パラメーターであるならば、同一石炭化度群にある試料の R_o と λ_{max} は同一回帰直線上にあるべきであるが、勾配が逆向きの相異なる回帰直線をなしている。ここでの R_o はビトリナイト・グループのテロコリナイトの反射率の測定値であるのに対して、 λ_{max} はエクジナイト・グループのスポリナイトの蛍光性を測定したもので、化学的・物理的性質の異なる物質においてそれぞれ測定されたものである。従って、石炭化作用の進行の過程においてテロコリナイトとスポリナイトの化学的・物理的变化を考察する必要がある。

まず、ビトリナイト反射率とスポリナイト蛍光性の原理をまとめておきたい。Krevelen(1961)とMcCartney and Teichmüller(1972)によって、反射率は屈折率と吸収係数とに関係し、両者が大きいほど反射率は高くなる。屈折率は原子密度に関係し、炭素原子の二重結合の数と関係するのに対し、吸収係数は自由電子の数に関係し、自由電子は芳香族錯化合物の大きさと縮合度の増大とともに動きやすくなり、電子の動きは電磁波エネルギーの吸収を容易にすることが知られている。従って、一般的にテロコリナイトの芳香族化が進むにつれ、反射

率が高くなるといえる。つぎに、Brooks(1971)によって、蛍光は花粉・胞子の第三膜を構成するスロボポレニンの化学的性質に由来し、スロボポレニンは共役ジェンをなすカロチノイドおよびカロチノイドエステル重合体からなり、励起された蛍光がスロボポレニンに当たると、エネルギーを吸収し、電子は高いエネルギーをもち蛍光を発生し、共役系が長いほど長波長のエネルギーを吸収することが知られている。

以上述べたビトリナイト反射率とスポリナイト蛍光性の原理より、同一石炭化度にある試料群にあっては、デグラディナイト含有量が多いほど、 R_o が減少することによりテロコリナイトの芳香族錯化合物の縮合化が抑制されている。一方、スポリナイトの λ_{max} が長波長へずれることにより、スポリナイトのカロチノイドおよびそのエステルの重合縮合化が進行し、共役系が長くなっているといえる。従って、同一石炭化度にある石炭試料にもかかわらずデグラディナイト含有量が増加するにつれ、ビトリナイト反射率は低くなり、スポリナイト蛍光性は長波長にずれる。つまり、ビトリナイト反射率によると、石炭化度は減少し、スポリナイト蛍光性によると石炭化度が増加するという見掛け上の石炭化度の増減が観察される。

ここで、日本炭の石炭化作用の過程で行われている化学反応を考察してみたい。

各石炭試料の石炭組織分析の結果、97%以上がビトリナイト・グループからなり、エクジナイト・グループおよびイナーチナイト・グループは3%以下しか含まれていない。従って、これら石炭試料の物理的・化学的性質はビトリナイト・グループのマセラルの性質とそれらの含有量とで決まるといえる。ビトリナイト・グループに属するマセラルはテリナイト、コリナイト(telocollinite, gelocollinite, desmocollinite および corpocolliniteを一括したもの)およびデグラディナイトからなる。しかし、デグラディナイトの化学的性質はエクジナイト・グループと同様であり、水素に富み、石炭液化実験によると水素供与性が高く、液化反応性の速いマセラルである(藤井, 1983)。スポリナイトはデグラディナイト中に埋包されている。デグラディナイトの化学的性質は前述したごとくエクジナイト・グループと同様であるので、各石炭試料はビトリナイト・グループとエクジナイト・グループとからなるといえる。つまり石油根源物質に対応させるとケロジェンのタイプIIとIIIとからなる。ここで用いた試料はいずれもビトリナイト反射率値が石油生成ゾーンの範囲に入っているのも、こうした組成の原植物が埋没深度に応じて受ける熱分解反応において、ある温度つまり敷居点に達すると、デグ

ラディナイトは熱分解反応により水素をビトリナイト・グループのマセラルに供与し、自らは重合縮合反応をはじめ、水素化分解反応の触媒的役割を果たすことが石炭液化実験より推定される(藤井・岡田, 1985)。つまり、石炭液化実験は、石炭を加熱し、共有結合を熱分解により開裂し、フリーラジカルを生成し、この不安定中間体に水素を供与して安定化させる水素化分解反応を行っている。水素化分解反応をとまなう石炭の加熱においては、水素化分解が始まる温度までは、加熱による芳香族化が進行し、ビトリナイト反射率は増加する。水素化分解が始まると、ビトリナイトの芳香族化は抑制され、ビトリナイト反射率の上昇率は低下する。結果として telocollinite の錯化合物の縮合化は抑制されるとともに、デグラディナイトに埋包されているスポリナイトのカロチノイドおよびそのエステルの水素は放出され、共役ジェン化が促進され、これらの反応はデグラディナイト量が多ければ、多いほど強い。結果として同一石炭化度にある試料群においてはデグラディナイト含有量が多いほど、 R_o は低くなり、 λ_{max} は長波長にシフトすることになる。

4. 結 論

石炭の加熱のみによる炭化作用においては、加熱とともにビトリナイトの芳香族錯化合物の縮合化が指数関数的に進行するのでビトリナイト反射率は指数関数的に上昇し(関口・平井, 1980)、スポリナイトを構成するカロチノイドおよびそのエステルの重合化によって λ_{max} は指数関数的に増加する(Ting and Lo, 1975)ことが確かめられている。

しかし、天然の石炭化作用においては、水素化分解反応をとまなう石炭の加熱による反応が推定され、人工的な加熱による炭化作用とは異なる。水素化分解が始まる温度までは、加熱によるビトリナイトの芳香族錯化合物の縮合化が進行し、ビトリナイト反射率は増加し、スポリナイトのカロチノイドおよびそのエステルの重合化が進行し、 λ_{max} は増加する。水素化分解が始まると、ビトリナイトの縮合化は抑制され、ビトリナイト反射率の上昇率は低下するのに対し、スポリナイトの重合化は促進され λ_{max} の増加は加速される。水素化分解が終了すると、再び加熱によるビトリナイトの縮合化が回復するためビトリナイト反射率は急激に上昇するのに対し、スポリナイトの重合化は進行しすぎているので重合化は抑制され次第に正規の加熱反応に移行する。図3はこれらの過程を模式的に描いたもので、実線は石炭の加熱のみによる温度に対するビトリナイト反射率およびスポリナイト蛍光性の変化を、破線は水素化反応分解によるビ

図3 石炭水素化分解反応および加熱実験による温度とビトリナイト反射率およびスポリナイト蛍光性との関係図

実線はビトリナイトおよびスポリナイトの加熱による反射率および蛍光性の変化を示し、反射率は石炭水素化分解したときに温度 t_1 より t_2 まで破線に従って上昇し、温度 t_2 以降は急上昇し実線をたどり、蛍光性は温度 t_1 より t_2 まで点線に従って急上昇し、以降は上昇は抑制され実線をたどる。

トリナイト反射率の変化を、点線はスポリナイト蛍光性の変化をそれぞれ図示したものである。そこで、ケロジェンからの石油生成反応がこのような水素化反応と同様の反応を行い、ケロジェンを構成する芳香族錯化合物が熱分解し、縮合しながら炭化水素を生成するとすれば、地下における温度上昇にとまなうビトリナイト反射率の上昇率の低下とスポリナイト蛍光性の上昇率の増加の差が増している深度範囲が oil window といえ、その差が著しいほど石油の生成量が多いといえよう。

このように、従来、ビトリナイト反射率およびスポリナイト蛍光性は埋没深度とともに対数関数的に一樣に増加すると単純に考えられてきたが、石炭化作用の仕組みを明かにしながら、それらの変化と応用を考察する必要がある。

文 献

- Brooks, J., 1971: Some chemical and geochemical studies of sporopollenin. In Brooks J., ed.: Sporopollenin, Acad. Press, London, 351-407.
- Brown, H. R., Cook, A. C. and Taylor, G. H., 1964: Variations in the properties of vitrinite in isometamorphic coal. *Fuel*, **43**, 111-124.
- 藤井敬三, 1983: 石炭組織成分とその液化特性. 北村信教授記念論文集, 57-63.
- Fujii, K., Shoda, K. and Miki, K., 1982: The effect of degradinite on coal properties and its

- conversion at Ikeshima coal mine. *AAPG Bull.*, **66**, 968.
- 藤井敬三・岡田清史, 1985: ビトリニット反射率と埋没深度との関係に関する問題点. 地調月報, **36**, 103-110.
- 藤井敬三・鈴木祐一郎, 1988: 炭質評価のパラメーターとしてのビトリニット反射率とスボリニット蛍光性との比較. 地調月報, **39**, 191-198.
- Geological Survey of Japan, 1977: Geology and mineral resources of Japan (3rd ed.) ed. by Tanaka, K. and Nozawa, T., 430p.
- Hoffman, E. and Jenkner, A., 1932: Die Inkohlung und ihre Erkennung im Mikrobild. *Glückauf*, **68**, 81-88.
- Huntjens, F. J. and Krevelen, D. W. van, 1954: Chemical structure and properties of coal II-Reflectance. *Fuel*, **33**, 88-103.
- Hutton, A. C. and Cook, A. C., 1980: Influence of alginite on the reflectance of vitrinite from Joadja, NSW, and some other coals and oil shales containing alginite. *Fuel*, **59**, 711-714.
- 嘉村 豊, 1982: 西彼杵炭田の生成発達に関する地質学的研究. 鉱山地質, **32**, 323-338.
- Krevelen, D. W. van, 1961: Coal. *Elsevier*, Amsterdam-London-New York, 514p.
- 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. 北海道振興協会, 42p.
- McCartney, J. T. and Teichmüller, M., 1972: Classification of coals according to degree of coalification by reflectance of the vitrinite component. *Fuel*, **51**, 64-68.
- 水野篤行, 1962a: 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1報, 西彼杵半島周辺の古第三系の層序と貝化石群について. 地質学雑誌, **68**, 640-648.
- 水野篤行, 1962b: 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2報, 西彼杵半島の古第三系の対比と古生物年代学的区分について. 地質学雑誌, **68**, 687-693.
- 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. *Fortschr. Geol. Rheinld. Westf.*, **24**, 1-36.
- Price, L. C. and Barker, C. E., 1985: Suppression of vitrinite reflectance in amorphous rich kerogen-A major unrecognized problem. *Jour. Petro. Geol.*, **8**, 55-84.
- 沢田秀穂, 1958: 北松炭田地質図説明書, 日本炭田図Ⅱ. 地質調査所, 130p.
- 関口嘉一・平井明夫, 1980: 有機物熟成度の予測. 石油技術, **45**, 353-361.
- 下河原寿男, 1963: 夕張炭田の形成とその地質構造の発展, 石炭地質研究, 第5集, 243p.
- Teichmüller, M. and Wolf, M., 1977: Application of fluorescence microscopy in coal petrology and oil exploration. *Jour. Microscopy*, **109**, 49-73.
- Teichmüller, M. and Durand, B., 1983: Fluorescence microscopic rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the rock-eval pyrolysis. *Inter. Jour. Coal Geol.*, **2**, 197-230.
- Ting, F. T. C. and Lo, H. B., 1975: Fluorescence characteristics of thermoaltered exinites (sporinites). *Fuel*, **54**, 201-204.
- Vassoyevich, N. B., Korchagina, Y. I., Lopatin, N. Y. and Chernyshen, U. V., 1969: Principal phase of oil formation. *Inter Geol. Review*, **1970**, **12**, 1276-1296.