

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

藤井敬三* 岡田清史**

FUJII, Keizo and OKADA, Kiyo (1985) Some problems on the relationship between vitrinite reflectance and burial depth. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 36(3), p. 103-110.

Abstract: Vitrinite reflectance is considered to be a best coal rank parameter because it is closely associated with burial depth. However, we concluded that vitrinite was controlled by two factors, i.e., depositional environment and mechanism of coalification.

We investigated the changes of vitrinite reflectance by the same coal rank, and by coal pyrolysis and hydrogenation.

In this study, coal samples were taken from the same formation at the Ikeshima Coal Mine. Columnar coal samples were extracted every 5 cm throughout 170 cm thick coal seam. Within the coal seam, differences in the degree of coalification can not be expected because each sample has been subjected to the same aging and the same coalification effects under the same physico-chemical conditions. Vitrinite reflectance has an inverse correlation with degradinite content, which might be caused by physico-chemical changes during diagenesis or during earliest stage of coalification. It is likely that vitrinite with high reflectance was formed under oxidizing environment and one with lower reflectance was formed under reducing environment.

Coal pyrolysis test of vitrinite has revealed that vitrinite reflectance exponentially increases with increasing temperature (Sekiguchi and Hirai, 1981). While, it has been reported that the increase of vitrinite reflectance during hydrogenation was much smaller than that of coal pyrolysis (OKADA, 1981; FUJII and SHODA, 1983).

These evidences can be applied to evaluate the source rock of petroleum. That is; if the vitrinite reflectance does not increase so much with depth in borehole profiles, it is supposed to be caused by oil generation. The vitrinite reflectance trend diverging so low from the overall trend of vitrinite reflectance on coal pyrolysis may suggest that the vitrinite was associated with the aliphatic hydrocarbon of exinite group or kerogen type I and II.

1. ま え が き

近年, ビトリニット反射率は石炭化度の最も信頼性のあるパラメーターとして広く用いられているが, HOFFMAN and JENKNER (1933) が初めてのビトリニット反射率と揮発分が逆相関することを見出し, つづいて, HUNTJENS and KREVELEN (1954) はビトリニット反射率と炭素含有量とが正の相関関係にあることから, ビトリニット反射率の石炭化度のパラメーターとしての有効性を指摘した。これらの関係は, BROADBENT and SHAW (1955), CHANDRA (1963) らによって確められ, さらに石炭の加熱実験 (TSCHAMLER and de REUITER (1962), 杉村ほか (1969) によってその有効性が実験的にも裏づけられた。

VASSOYEVICH ら (1969) は石炭化度の諸パラメーターとビトリニット反射率との関係とともに, 石油及び天然ガスの生成とビトリニット反射率との関係を初めて指摘した。つづいて, 埋没深度とともにビトリニット反射率が高くなるのが次々と報告され (TEICHMÜLLER and TEIMÜLLER, (1966); SHIBAOKA and BENETT (1977) その他多数), ビトリニッ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一つになっている。

一方, ビトリニット反射率の有効性に対し異論もある。BROWN *et al.* (1964) はれき青炭のビトリニッ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及び揮発分が高いことを指摘している。さらに, McCARTNEY and TEICHMÜLLER (1972) はビトリニット

* 燃料部 ** 石炭技術研究所

反射率0.7%以下の低石炭化度炭にあっては反射率のパラッキがはげしいことをのべ、TEICHMÜLLER and WOLF (1977)はその原因をビトリニットの根源物質や堆積環境の差異によるとしている。杉村・紫波(1967)は日本炭の研究結果から、ビトリニット反射率は一般的に炭素含有量が増加するにつれて上昇するが、炭素含有量82-86%間では、外国炭に比べ反射率の増加が低く、その原因は日本炭の水素含有量及び揮発分が高いことによるとしている。最近、HUTTON and COOK (1980)は同一石炭化度にある試料間においてアルギニットとビトリニット反射率が逆相関することをのべ、藤井ほか(1980; 1982a, b)も同一石炭化度にある日本炭についてデグラディニット含有量とビトリニット反射率が逆相関することを指摘している。

そこで、ビトリニット反射率の石炭化度としての有効性を検討する目的で、同一石炭化度にあるビトリニット反射率が異なる値を示す場合及び反射率が埋没深度とともに指数関数的に上昇しない場合の原因を検討し、ビトリニット反射率値を規定している化学的要因について予察的に考察した。

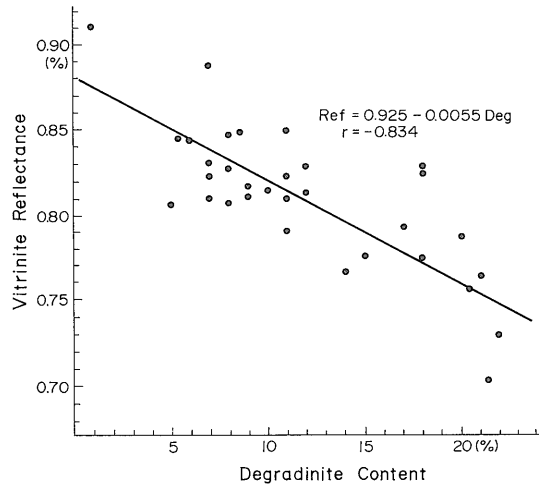
2. 池島炭鉱にみられたビトリニット反射率について

ビトリニット反射率の石炭化度のパラメータとしての有効性を論ずるためには、同一石炭化度にある石炭試料を用いて反射率を比較する必要がある。ここでは池島炭鉱の厚さ160cmの18尺層炭を用いた。同炭層は下部漸新世松島層群に属する崎戸夾炭層中に産し、坑内の同一の場所で厚さ5cmづつの32個の連続柱状試料を採取した。崎戸夾炭層の埋没深度は2,800m以深に達したと推定される(沢田, 1958; 水野, 1962; 井上, 1964)ので、厚さ160cmの本炭層内での各試料間での埋没深度の差異は無視でき、各試料は原植物が埋没して以来受けてきた熱、圧力及び反応時間などは同一条件下、つまり同一石炭化度にあるといえる。

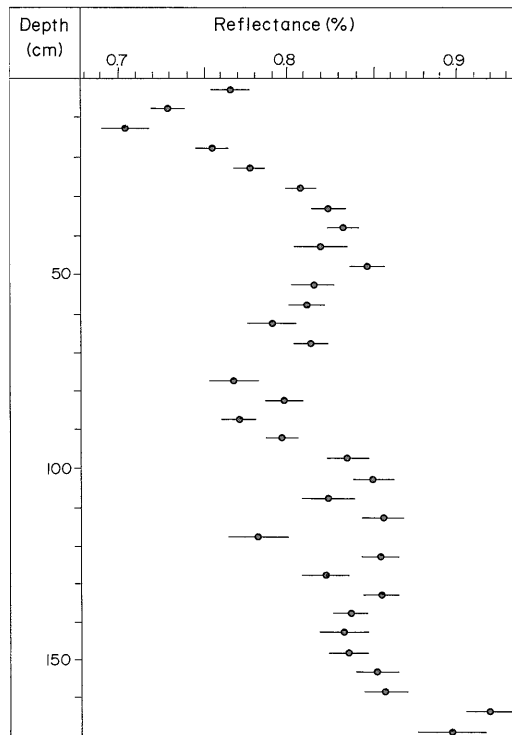
各試料について、石炭組織成分分析及びビトリニット反射率の測定を行い、ついで石炭組織成分が適当にばらつくように11個の試料を選び、化学分析を行った。これらの結果について以下にのべる。

1) 石炭組織成分とビトリニット反射率との関係について

石炭組織成分分析の結果、ビトリニット・グループが約98%以上をしめ、エグジニット・グループが約1%強、イナーチニット・グループが1%弱であった。ビトリニット・グループはテリニット、コリニット及びデグ

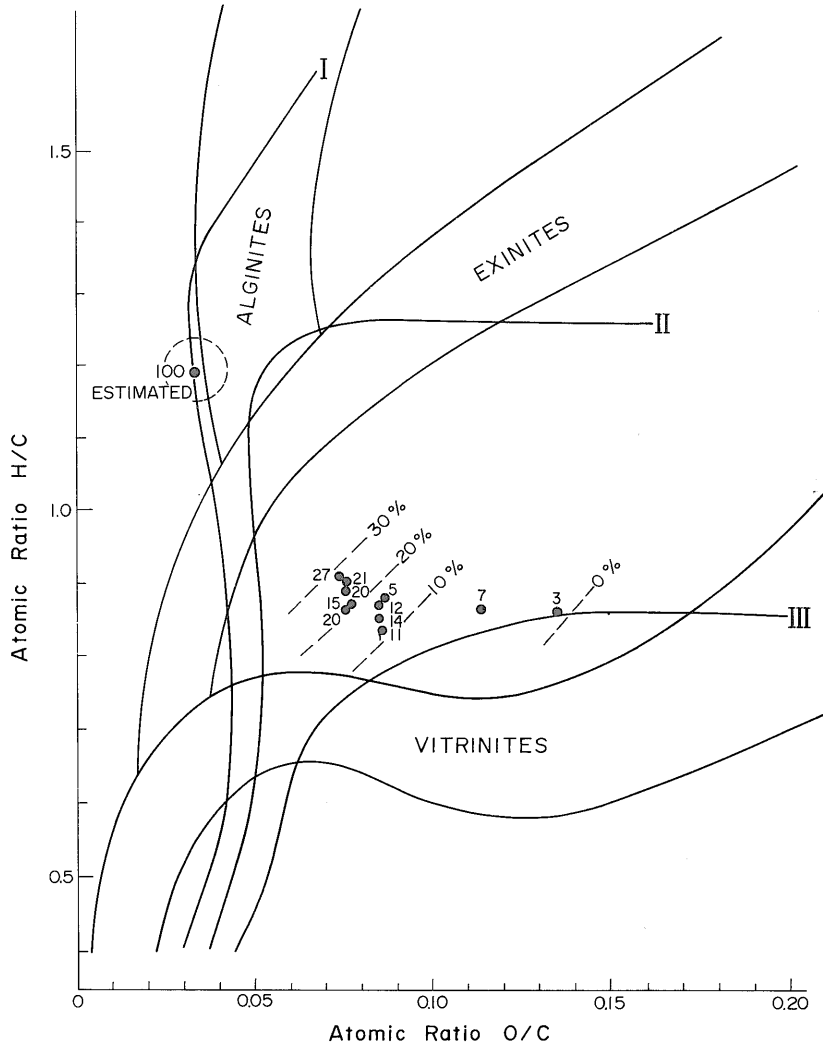


第1図 デグラディニット含有量とビトリニットの平均反射率との関係



第2図 ビトリニット反射率の平均値(黒丸印)と信頼率95%の範囲(実線)の夾炭層内における垂直変化図

ラディニットからなるが、デグラディニットの物理・化学的性質はテリニット・コリニットとは著しく異なり、むしろエグジニットの性質に近い(藤井ほか, 1978; Fujii *et al.*, 1984)ので、デグラディニットの含有量をも



第3図 H/C-O/C原子数比ダイヤグラム上でのマセラル・ケロジエン及びデグラディニット混合物との関係図

マセラル (VITRINITE・EXINITES・ALGINITES) の化学組成変化は KREVELEN (1961) による。ケロジエンのタイプ I・II・III の化学組成変化は TISSOT *et al.* (1974) による。数字はデグラディニットのマセラル総数に対するパーセンテージを示し、黒丸印は実測値で、破線の丸印 (estimated 100) はデグラディニットのみから推定した化学組成値を示す。

って、石炭組織成分を代表させることにした。

第1図は、デグラディニット含有量とビトリニットの平均反射率との関係を示したもので、両者は逆相関関係を示し、その相関係数は-0.83ときわめて高い。

また、ビトリニット反射率の平均値(1試料につき50点測定し、その平均値をもってビトリニット反射率とした)とその信頼率95%の幅を図示したものが第2図であり、各試料のビトリニット反射率の変動幅は小さい、その平均値がデグラディニット含有量ときわめて良好な逆相関関係を示すことから、ビトリニット平均反射率(以

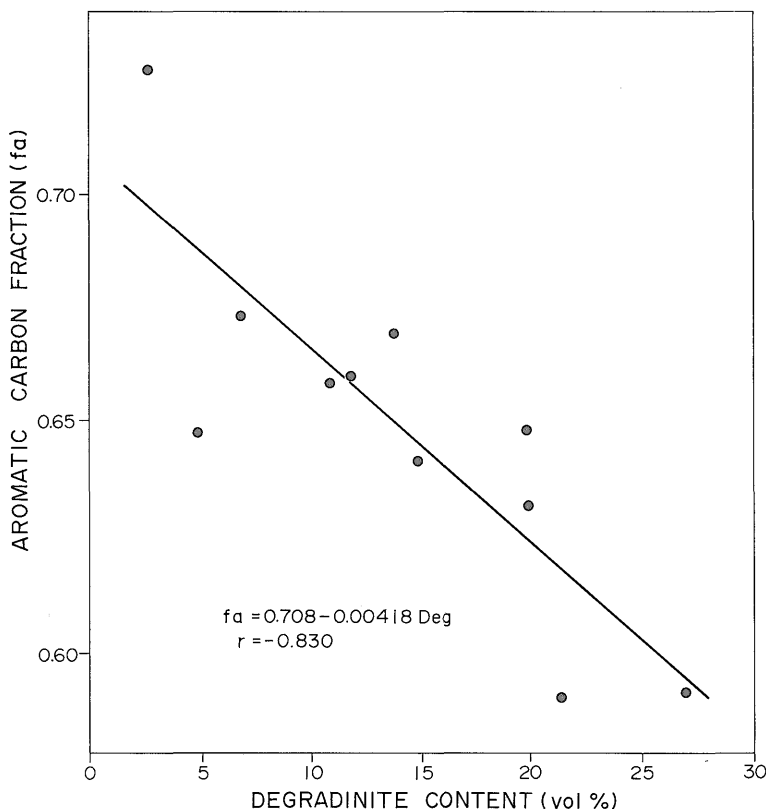
下ビトリニット反射率と呼ぶ)の変化はデグラディニットの生成条件と密接に関係していることを暗示している。

2) 石炭組織成分とその化学的性質

32個の試料からデグラディニット含有量が適当にばらつくように11個の試料を選び、元素分析及び¹³C-NMR分析を行った。

2-1) 元素分析

元素分析の結果から H/C, O/C 原子数比を求め、H/C-O/C 原子数比ダイヤグラム上にプロットした(第3



第4図 デグラディニット含有量と芳香族指数 (fa) との関係図

図). 図中の黒丸部の数字はデグラディニット含有量を意味する. この図から, デグラディニット含有量が増加するにつれ, H/C 原子数比が増加し, O/C 原子数比が減少するというトレンドが読みとれる. デグラディニットは微細な粒子の集合体で, 通常, うすいテリニット, 少量のエグジニット・グループ及びイナーチニット・グループを含み, デグラディニットを単離することは不可能であり, 重液などを使用しても 60-70%以上に濃集することは難しい. そこで, このトレンドを利用して, デグラディニットが100%になるとした場合の H/C, O/C 原子数比を求めてみると, それぞれ約 1.2 及び 0.04 となり, 第3図中の丸い点線の範囲に入り, デグラディニットは化学的にエグジニット・グループに属すると予想される. 太平洋炭鉱及び高島炭鉱においても同様の研究結果を得ている(藤井ほか, 1982a, b)

2-2) 芳香族炭素指数

¹³C-NMR スペクトル分析により, 芳香族炭素量の全炭素量に対する割合(%), すなわち芳香族指数 (fa) を各試料ごとに求め, デグラディニット含有量との関係を調べた(第4図). 第4図からわかるように, デグラディニ

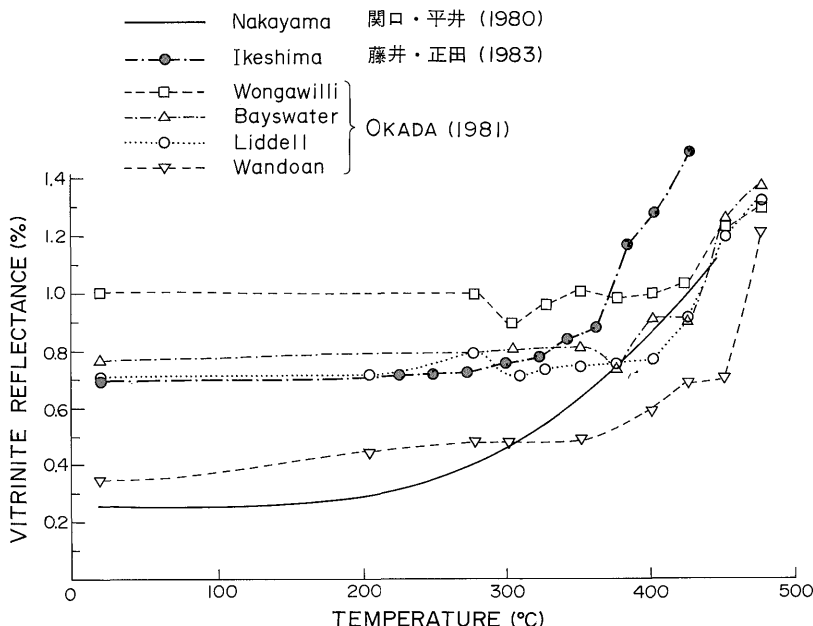
ット含有量が増すと, fa は減少し, 両者の相関係数は -0.83 ときわめて高い.

3. 石炭液化実験

本実験では, 石炭と溶剤とを適当な割合で混合して, 水素雰囲気下にて加熱し, 石炭を水素化分解を行い, 石炭の未反応物(残渣)について, 加熱温度とビトリニット反射率との関係を調べた. 溶剤としては, 水素供与性の低いクレオソート油 (250°-280° 留分) と高いテトラリンとを用いた. なお, MATSUBARA *et al.* (1983) の実験結果により, 同一の実験条件下では, テトラリンを用いた場合の液化収率はクレオソート油の場合に比べ約 2 倍高いことがわかっている.

テトラリンによる実験は, OKADA (1981) が行ったもので, 水素初圧 100 kg/cm², 石炭と溶剤の比を 1:1, 反応温度を 200°C から 475°C まで適度に間隔をとって実験し, 残渣のビトリニット反射率を測定した(第5図).

一方, クレオソート油による実験は藤井・正田(1983)が行ったもので, 水素初圧 30 kg/cm² で, 石炭と溶剤の比は 1:3, 反応温度を 300°より 450°C まで適度な間隔



第5図 石炭の水素化分解及び加熱分解実験による温度上昇に伴うビトリニット反射率の変化図 凡例中の名称は石炭鉱山名を意味する。

をとって実験し、残渣のビトリニット反射率を測定した(第5図)。

これら実験結果をまとめてみると、テトラリンを用いた場合は、ビトリニット反射率は加熱にもかかわらず上昇せず、むしろ減少する場合も観察される。ただし、Wandoan 炭をのぞく他の石炭の場合、石炭化が進んでいるため400°C程度の加熱では反射率が増加しないことも考えられる。400°C以上に加熱すると、水素化分解反応は急激に弱まり、コークス化性が進行し、ビトリニット反射率が急速に増加する。

一方、クレオソート油を用いた場合、360°-380°Cの間では、ビトリニット反射率の上昇が認められ、しかも上昇率が一樣ではなく、折れ線形となり、380°C以上に加熱するとより上昇する。

ただし、両実験において反応条件、対象炭種が異なるため、両実験結果を比較検討することは難しいが、水素供与性が高く、液化収率のよいテトラリンを用いた場合の方が、クレオソート油を用いる場合に比べ、加熱に伴うビトリニット反射率の増加がより抑制されるといえる。

ちなみに、関口・平井(1980)による中山炭の直接加熱実験の結果を第5図で実線にて示したが、ビトリニット反射率は温度上昇とともに指数関数的に上昇し、石炭の水素化分解の場合のような反射率の上昇の抑制が認めら

れない。

4. 考察及び結論

同一石炭化度にある石炭中のビトリニット反射率の相違及び石炭の加熱に伴う反応条件の差異によるビトリニット反射率の上昇率の差異の原因について考察を進めたい。そのためには、反射率のもつ意味を明確にしておきたい。

反射率は屈折率と吸収係数とに関係し、両者が大きい程反射率は高くなる。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。一方、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(KREVELLEN, 1961; McCARTNEY and TEIMÜLLER, 1972)。したがって、一般的にビトリニットの芳香族化が進むにつれ、反射率が高くなるといえる。

まず、同一石炭化度にあるビトリニット反射率の差異の原因を考えてみたい。泥炭形成過程におけるビトリニットの前身であるフミニットの主な物理・化学的性質の差異は、酸化・還元条件の差異、pH 条件、バクテリアの作用など生化学的の石炭化作用の差異でできる(STACH *et al.*, 1982)その後、埋没深度が増し、地化学的の石炭化作用が進行し、フミニットはビトリニットとなり、芳香

族環の縮合や環化反応が進行し、芳香族化が促進され、KREVELLEN (1961) や TISSOT and WELTE (1974) の chemical evolution path にしたがって化学的性質が変化していく。

つまり、生化学的炭化作用の段階でフミニットの物理・化学的性質に差異が生じない場合、次の地化学的炭化作用の段階でビトリニットの物理・化学的性質に差異が生ずるとは考え難い。

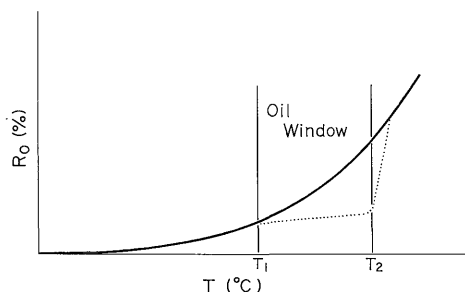
一例として、炭田堆積盆の明瞭な太平洋炭鉱における一枚の夾炭層のビトリニット反射率の水平的変化をのべよう。炭層の薄くなる周辺部では、木質部がよく保存されている芳香族炭化水素の多いコリニット・テリニットが多く、破砕物質及び脂肪族炭化水素にとむデグラディニットやエクジニットが少ないことから、木本類が多く生育し、ビトリニット反射率は高く、酸化環境下にあったと推定される。一方、炭層の厚い中央部では、デグラディニットにとみ、ピチューミニット、まれにアルギニットを含み、コリニット・テリニットが少ないことから、草本類もしくは低級植物が多く生育し、ビトリニット反射率は低く、還元環境下にあったと推定される(藤井, 1979)。

太平洋炭鉱の例から推定して、池島炭鉱にみられる石炭組織及びビトリニット反射率の垂直的变化は水深の変化に伴う湿地帯内での植物遺骸の泥炭化過程における酸化・環元環境の変化を反映していると解釈される。すなわち酸化環境下で生成されたビトリニットは石炭化の初期の段階ですでに芳香族化が進んでいたため反射率が高いと解釈される。

一方、石炭の加熱のみによる炭化作用においては、加熱とともに芳香族化が指数関数的に進行するのでビトリニット反射率も指数関数的に上昇する。

水素化分解反応を伴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、ビトリニット反射率は増加する。水素化分解が始まると、芳香族化は抑制され、ビトリニット反射率の上昇率は低下し、水素化分解が終了すると、再び加熱のみによる芳香族化に復帰するためビトリニット反射率は急激に上昇する。

第6図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ニット反射率の変化を、点線は水素化分解によるビトリニット反射率の変化を示す。そこで、ケロジェンからの石油形成がこのような水素化分解反応と類似し、ケロジェンを構成する芳香族錯化合物が分解し、脂肪族炭化水素を生成するとすれば、加熱温度上昇に伴うビトリニット反射率の



第6図 石炭の水素化分解及び加熱分解実験による温度と反射率との模式関係図
 実線は石炭の加熱分解の時の温度に対する反射率の変化を示し、点線は水素化分解した時に温度 T_1 までは実線に従い反射率は上昇し、温度 T_1 以後は点線に従って反射率は上昇し、温度 T_2 で水素化分解終了後に再び実線加熱分解と同様の実験をたどって反射率は上昇する。

上昇率の低下が予想される。その低下している温度範囲が oil window といえる。

以上のべてきたように、ビトリニット反射率は初期の生化学的差異が反映されるので必ずしも石炭化度のパラメーターとして適切であるとはいえないが、関口・平井(1980)の実験でも明らかなように、一般的に言ってビトリニット反射率は埋没深度とともに上昇するといえる。

しかしビトリニットの形成初期の過程、熟成作用間における熱分解過程を考えると、ビトリニット反射率の変化は石炭解度のパラメーターの他に以下の2つの場合を示唆しているかも知れないことを指摘しておきたい。一つは、ビトリニット反射率の変化が一般的なトレンドにあって、著しく、低い値を示す場合には有機物は脂肪族炭化水素の多いエクジニット・グループ又はケロジェンのタイプ I, II に富んでいる可能性が強い。他の一つは、ビトリニット反射率が深度とともに増加するならば石油の形成をあまり期待できないが、反射率の指数関数的上昇トレンドよりいちぢるしく低い上昇率となっている深度間にあっては石油の形成を期待できる。

このように、従来、ビトリニット反射率は埋没深度とともに上昇すると単純に考えられてきた傾向が非常に強いが、ビトリニット形成過程そのものから考え直す必要がある。

最後に、本稿をまとめるのにあたり、実験及び試料作成に多大のご助力をいただいた地質調査所の後藤進技官、埼玉県立吉川高校の正田浩司、早稲田大学大学院、朴鉄洙氏に厚く感謝の意を表す。また公害資源研究所の三木啓司博士には NMR 分析をしていただき厚くお礼を申し上げる。

文 献

- BROADBENT, S. R. and SHAW, A. J. (1955) Reflectance of coal. *Fuel*, vol. 34, p. 385-403.
- BROWN, H. R., COOK, A. C. and TAYLOR, G. H. (1964) Variations in the properties of vitrinite in isometamorphic coal. *Fuel*, vol. 43, p.111-124.
- CHANDRA, D. (1963) Reflectance of thermally metamorphosed coals. *Fuel*, vol. 42, p. 69-74.
- 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・ビトリニット反射率との関係. *地質学雑*, vol. 84, p. 539-547.
- ・—————・—————・曾我部正敏 (1979) 太平洋炭砒における炭質の側方変化と炭層の層厚変化との関係について. *地調月報*, vol. 30, p. 587-607.
- ・東出則昭 (1980) 石炭化度のパラメーターに関するいくつかの問題点. *石油技協誌*, vol. 45, p. 345-352.
- ・山崎純夫・正田 浩司・佐々木実 (1982a) 太平洋炭砒におけるビトリニット反射率と石炭組織成分との関係について. *石油技協誌*, vol. 47, p. 1-8.
- ・三木啓司・佐々木実・正田浩司 (1982b) デグラディニットの炭質に及ぼす影響. *燃料協会60周年研究発表前刷集*, p. 89-92.
- ・正田浩司 (1983) マセラルの反応速度に関する考察. *石油技協誌*, vol. 48, p. 321.
- FUJII, K., YAMAZAKI, S., SHODA, K. and MIKI, K. (1984) The effect of degradinite on coal properties and its conversion at Ikeshima coal mine in Japan. *Trans. 3rd Circum-Pacific Energy Mineral Res. Conf.*, p. 483-486.
- HOFFMANN, E. and HENKNER, A. (1932) Die Inkohlung und ihre Erkennung im Mikrobild. *Glückauf*, vol. 68, p. 81-88.
- HUNTJENS, F. J. and KREVELEN, D. W. van (1954) Chemical structure and properties of coal II-Reflectance. *Fuel*, vol. 33, p. 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*, vol. 59, p.711-714.
- 井上英二 (1964) 西彼杵半島西部の古第三系ならびに西彼杵層群下部の堆積環境. *地調月報*, vol. 15, p. 166-188.
- KREVELEN, D. W. van (1961) *Coal*. Elsevier, Amsterdam-London-New York-Princeton, 514p.
- MATSUBARA, K., TAKEKAWA, T., OKADA, T. and FUKUYAMA, T. (1983) Basic studies on direct coal hydroliquefaction—Pretreatment effect of coal pastes—. *Proceedings of 1983 Inter. Conf. Coal Sci.*, p. 33-36.
- MCCARTNEY, J. T. and TEICHMÜLLER, M. (1972) Classification of coals according to degree of coalification by reflectance of the vitrinite component. *Fuel*, vol. 51, p. 64-68.
- 水野篤行 (1962) 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的研究(1,2). *地質学雑*, vol. 68, p. 640-648, p. 687-693.
- OKADA, K. (1981) Reflectance variations of vitrinite residues during coal hydrogenation. *Abstracts and papers of 6th Australian Workshop on Coal Hydrogenation*, p. 9-1-9-2.
- 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, 130 p.
- 関口嘉一・平井明夫 (1980) 有機物熟成度の予測. *石油技誌*, vol. 45, p. 353-361.
- SHIBAOKA, M. and BENNETT, A. J. R. (1977) Patterns of diagenesis in some Australian sedimentary basins. *Jour. Aust. Petrol. Explor. Assoc.*, p.1-6.
- STACH, E., MACKOWSKY, M. -Th., TEICHMÜLLER, M., TAYLOR, G. H., CHANDRA, D. and TEICHMÜLLER, R. (1982) *Coal Petrology*, 3rd revised and enlarged edition. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 535p.
- 杉村秀彦・紫波正史 (1967) 石炭の炭化初期段階に関する研究(X)—石炭の反射率. *燃協誌*, vol. 46, p. 911-918.
- ・熊谷光照・木村英雄・本田英昌 (1969) 石炭の炭化初期段階に関する研究(XXI)—加熱炭の偏光顕微鏡による研究一. *燃協誌*, vol. 48, p. 920-927.

- TEICHMÜLLER, M. and TEICHMÜLLER, R. (1967) Diagenesis of coal (Coalification). In LARSEN, G. and CHILINGAR, G. V. (eds): *Diagenesis in sediments*, Elsevier, Amsterdam-London-New York, p.391-415.
- and WOLF, M. (1977) Application of fluorescence microscopy in coal petrology and oil exploration. *Jour. Microscopy*, vol. 109, p. 49-73.
- TISSOT, B. P. and WELTE, D. H. (1978) *Petroleum formation and occurrence, a new approach to oil and gas exploration*. Springer-Verlag Berlin Heiderberg New York, 538p.
- TSCHAMLER, H. and de RUITER, E. (1962) Physical properties of coal. In LOWRY, H. H. (ed): *Chemistry of coal utilization. Supplementary volume*, John Willy & Sons, Inc., New York-London, p.35-118.
- VASSOYEVICH, N. B., KORCHAGINA, Y. I., LOPATIN, N. Y. and CHERNYSHEN, U. V. (1969) Principal phase of oil formation. *Inter Geol. Review*, 1970, vol. 12, p.1276-1296.

(受付: 1984年8月16日; 受理: 1984年9月8日)