

石炭の石油根源岩能力の評価 —日本炭と諸外国炭との比較—

鈴木祐一郎* 藤井敬三**

Yuichiro SUZUKI and Keizo FUJII(1999) Evaluation of oil-generation potential on coals from Japan and foreign countries. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 50 (5/6), p. 407-422, 14 figs., 4 tables.

Abstract : Several coals from Tertiary Basins in Japan, Tertiary and Mesozoic Basins in China and Tertiary Kutei Basin in Indonesia were examined for oil-source rocks. Japanese coals were plotted between type II(exinite) and type III(vitrinite) kerogen evolution paths on van Krevelen diagram. Their property is caused by the degradinite, a maceral on the coal petrography, which has the elementary property of exinite group and which has good correlation with H/C and O/C. After these calculated with regression formulas, H/C and O/C of the pure vitrinite, i.e.degradinite free, on several Japanese coals were estimated. They were plotted in hydrogen richer area than typical type III evolution pathways.

Calorific values and O/C, volatile matter contents and H/C show good correlation respectively, so that the calorific value and volatile matter content cross-plotted diagram was valid for evaluation for oil-source rock potentials of Japan, China and Indonesia coals. All Tertiary coals have higher values in volatile matter contents, which have positive relation with H/C, than Mesozoic coals in China. These properties of Tertiary coals which are similar as the results on van Krevelen diagram were derived from hydrogen richer original plants materials of Tertiary coals than that of Mesozoic coals.

The occurrence of diterpenoids in Japanese coals indicate the contribution of coniferous trees. Diterpenoids were comprised in coals from Gippsland Basin in Australia, where oil from coals is produced. Conifer rich type coals as Gippsland, Basin coals, which have high potentials of oil-generation, are assumed to be widespread in Northern Hemisphere.

要 旨

日本炭および中国の第三紀炭, 中生代炭, インドネシアの第三紀炭について, 石油根源岩性状の観点から解析した。日本炭の元素分析の結果は van Krevelen 図上のタイプIIとタイプIIIの中間に位置し, 石炭が水素分に富んでいることが明らかである。この原因である石炭マセラルの1つであるデグラディナイト含有量と H/C, O/C との間での相関関係式を計算求め, デグラディナイトを含まない純粹のビトリナイトの H/C, O/C を求めた。純粹ビトリナイトは, van krevelen 図上でタイプIII(ビトリナイト)の進化曲線からはずれ, より水素に富む位置にプロットされた。その結果として第三紀炭の木質部は, 中古生代の木質部よりも水素に富んでいるとことが推論された。

発熱量, 揮発分と H/C, O/C の関係を解析した結果,

van Krevelen 図の代わりに発熱量—揮発分図を用いることが可能であることが明らかになった, 日本炭および海外炭の性質を同図で比較した結果, 第三紀炭が水素分に富んでいることが解明され, 石油根源岩として有効であることが明らかである。

日本炭のバイオマーカ分析から, 日本炭はジテルペン化合物に富んでおり, 現在石炭起源の石油を産しているオーストラリアギプスランド堆積盆の石炭と同様の針葉樹型石炭であるが判った。

1. はじめに

石油の根源有機物は, 海棲プランクトンが主な起源物質であり, 陸上の高等植物に由来する有機物は, ガス生成指向の根源有機物で石油生成への寄与は低いと長い間考えられてきた(Tissot *et al.*, 1974)。陸上高等植物起源有機物の代表的な存在である石炭は, 石油の根源岩とし

*資源エネルギー地質部(Mineral and Fuel Resources Department, GSJ)

**静岡大学教育学部(Faculty of Education, Shizuoka University, 836 Ohya, Shizuoka 422-8529, Japan)

Keyword: coal, Japan, source rock potential, Tertiary, biomaker, diterpenoid, conifer, non-marine oil

ての能力は低く、天然ガスの根源岩としての能力が注目されていたにすぎない。著名な Tissot and Welte(1984)の石油生成に関する教科書においても、石炭はガス指向の根源岩として取り扱われている。しかし、インドネシアのクタイ堆積盆(Hoffmann *et al.*, 1984)やオーストラリアのギプスランド堆積盆(Philp *et al.*, 1983)に分布する油田においておこなわれたバイオマーカによる石油根源岩対比の結果、石炭を含む陸上高等植物起源の有機物が石油根源岩と推定され、石炭の石油根源岩としての能力が注目されつつある。

我が国でも90年代にはいり北海道で我が国の代表的な夾炭層である石狩層群中の礫岩および、その基盤となっている白亜系花崗岩中から南勇払油ガス田が発見された(藤井, 森谷, 1998)。Waseda and Nishita(1998)は、北海道中央部の石狩層群分布域より産する原油についてバイオマーカによる石油根源岩対比をおこない、石炭および炭質頁岩を石油根源岩と推定している。南勇払油ガス田の成功により、我が国でも石炭などの陸上高等植物を根源岩とする油田が炭鉱の対象として注目されるようになってきている。我が国には、北海道および九州を中心に多くの炭田が分布し、石炭の予想埋蔵量は80億トン以上と見積もられており(資源エネルギー庁, 1998)、その石油根源岩評価は重要な課題である。

しかし、すべての石炭が必ずしも石油根源岩としての能力が高いわけではない(MacGregor, 1994)。どのような石炭が石油根源岩として有効なのか、また我が国の石炭が高い石油発生能力を持っているかを明らかにすることは、石炭の石油根源岩ポテンシャルを評価する上で欠かせない要素である。

ここでは、日本の石炭について石油根源岩としての能力を検討するとともに、諸外国の石炭と比較し、日本の石炭が持つ特徴とその石油根源能力を明らかにする。

2. 世界の石炭起源の油・ガス田

最近、非海成原油と石炭起源の油ガス、また石炭起源のガスとコールベッドメタンというような類似したイメージの用語が用いられている。石炭起源の石油・ガスとは、Tissot *et al.*(1974)がタイプIIIとして分類した石炭に代表される陸上高等植物起源の有機物を、石油根源物質として生成した石油・ガスを指す。非海成原油と呼ぶ場合、上記の起源の石油に加え Tissot *et al.*(1974)がタイプIとして分類した淡水性藻類を起源とする石油を含めたものとなる。淡水性藻類起源の油田は、インドネシア・スマトラのミナス油田(Seifert and Moldowan, 1981; Peters and Moldowan, 1993)や中国の大慶油田(楊万里, 1985)などが知られており、非海成原油の多くはタイプI有機物を起源とする。コールベッドメタンは、炭層が貯留層になっているガスに対して用いられてお

り、ガスの起源は問わない。一般には、石炭及び炭質頁岩が起源となっていると考えられている。

世界の石炭起源の石油・ガスについては、MacGregor(1994)がまとめている。大部分の石炭起源の石油は、第三紀の堆積盆から生成したことを指摘している。特にインドネシアのカリマンタン東部のクタイ堆積盆は、巨大油田に数えられるハンディル油田をはじめとする多くの油ガス田が分布し、陸上には多くの炭層が露出している(Hoffmann *et al.*, 1984)。

我が国の北海道で発見された南勇払の油ガス田の根源岩は、石狩層群中の石炭および炭質頁岩と推定されている(Waseda and Nishita, 1998)。石狩層群の地質時代は古第三紀始新世とされ、その時代の古植生は、植物化石解析・花粉分析等の結果から亜熱帯-温帯での針葉樹を伴う温帯性広葉樹が主体をなすと推定されている(加藤ほか, 1990)。地質時代および古植生から判断すれば、南勇払油ガス田は、MacGregor(1994)の区分の、白亜紀-第三紀針葉樹型石炭に由来する石油ガスという分類に入る。しかしMacGregor(1994)は、この区分に属する油ガス田の存在がオーストラリア・ニュージーランドに限られること、オーストラリア大陸が Gondwana 大陸分離後、生物区的に孤立状態にあったことを理由とし、この分類の油ガス田の分布は、オーストラリア地域に限定されるものと述べている。もし南勇払油ガス田の原油が、白亜紀-第三紀針葉樹型であるならば、同型の分布はオーストラリア地域に限定されないことになる。南勇払油ガス田の根源岩である石狩層群の石炭が、真に針葉樹型の石炭かどうかについての検討は白亜紀-第三紀針葉樹型油田の分布を考える上で重要であり、本論文では主に有機地化学的手法で検討をおこなう。

3. 分 析

3.1 分析試料

今回、我が国の石炭の石油根源岩としての能力を検討するために使用した試料は、北海道の石狩炭田、釧路炭田、九州の三池炭田、高島炭田、崎戸・松島炭田の炭鉱の坑内より筆者らにより直接採取された。これらの試料の地層や地質時代等を第1表に示す。試料採取をおこなった炭鉱の位置を第1図に示す。本研究で、試料を坑内で直接採取した理由は、一般に商品炭として供されている石炭は、比重を用いた選炭行程等を経たもので、選炭行程中に石炭の成分の中で相対的に比重が大きいものが除去され、選炭後の炭質が選炭前の原炭に比べ変化している可能性があるためである。

石炭は、炭層内でその起源となった物質の差異によりその化学的な性質が炭層内で変化する。もちろん地熱による化学的な変化つまり熟熱成が、炭質を決定する大きな要因である。しかし本研究で試料を採取した炭層は厚

第1表 石炭試料を採取した炭田・炭鉱・地層名・地質時代, 日本炭の炭鉱の位置は第1図参照。
Table 1 List of studied coal samples from Japan, China and Indonesia. (Location of Japanese Coal Mines showing in Fig. 1).

NO.in Fig.1	MINES	COAL-FIELD	FORMATION	GEOLOGIC AGE	SEAM	Ro
JAPAN						
1	YUBETSU	KUSHIRO	HARUTORI	LATE EOCENE	MAIN SEAM	0.62
2	TAIHEIYO	KUSHIRO	YUBETSU	LATE EOCENE	MAIN SEAM	0.48
3	ASHIBETSU	ISHIKARI	ASHIBETSU	MIDDLE EOCENE	#3,#4	0.61
4	AKABIRA	ISHIKARI	BIBAI	MIDDLE EOCENE	#8,#4	0.77
5	PORONAI	ISHIKARI	IKUSHUNBETSU	MIDDLE EOCENE	#1	0.63
6	MINAMI OHYUBARI	ISHIKARI	YUBARI	MIDDLE EOCENE	MAIN SEAM	0.93
7	MIIKE	MIIKE	KATTACHI	LATE EOCENE	2ND UPPER SEAM	0.72
8	IKESIMA	SAKITO/MATSUSHIMA	SAKITO	EARLY OLIGOCENE	18SHAKU SEAM	0.78
9	TAKASHIMA	TAKASHIMA	HASHIMA	MIDDLE EOCENE	BANDO	0.75
CHINA						
	WEST OPEN-PIT, etc	FUSHUN	GUCHENGZI	EOCENE	GUCHENGZI	0.5~0.75
	HAIZHOU OPEN-PIT	FUXIN	TAIPING	EARLY CRETACOUS	TAIPING	0.6~0.7
	JIAOPING	ORDOS	YANAN	MIDDLE JURASSIC		0.6 ?
INDONESIA						
	EMBALT, etc	MAHAKAM RIVER	BAKIPAPAN	MIDDLE.LATE MIOCENE		0.4~0.5

さが3 m以下で, 炭層の最上部と最下部での埋没深度の差による熱的影響の差はないと考えてよい。したがって炭層内での変化は, 純粹に起源物質の差によると判断できる。本研究では, 起源物質の異なる部分を比較するため, 同一炭層内で性質の異なると思われる部分を複数個採取した。同一炭層内で, 複数個の試料が採取できなかった場合には, 炭層間が50m以内の, 熱的な影響の差異を無視できる2つ以上の炭層から試料を採取した。

今回は, 日本炭と比較検討するため中国東北部撫順炭田, 阜新炭田(Li *et al.*, 1984), 陝西省の焦坪炭田およびインドネシア・東カリマンタンのマハカムデルタ地域の炭鉱の石炭も分析した。各石炭の地質時代等は第1表に示している。これらの試料も, 筆者らが現地で炭層より直接採取をおこなって得た試料である。

3.2 分析方法

本研究でおこなった石炭の分析は, 工業分析, 元素分析, 発熱量測定, 石炭組織分析, バイオマーカ分析である。ただし, すべての分析項目をすべての試料に実施しているわけではない。

3.2.1 工業分析

工業分析は, 石炭の基本的な構成要素である水分, 灰分, 揮発分, 固定炭素を求めるための分析で, 分析方法はJIS M8812(1963)によって定義されている。今回の研究では, JISに準じて分析をおこなった。水分測定は, 恒湿試料を107°Cで1時間乾燥させた場合の重量の減量を測定することによりおこなわれる。灰分は, 815°C, 1時間

で灰化した時の灰の重量を測定することにより定量される。揮発分は, 900°Cで7分間急速乾留した時の重量の減量で示される。実際に測定されるのは水分, 灰分, 揮発分で, 固定炭素はこれらの残りの部分となる。測定値は重量パーセント(wt%)で示される。

3.2.2 元素分析

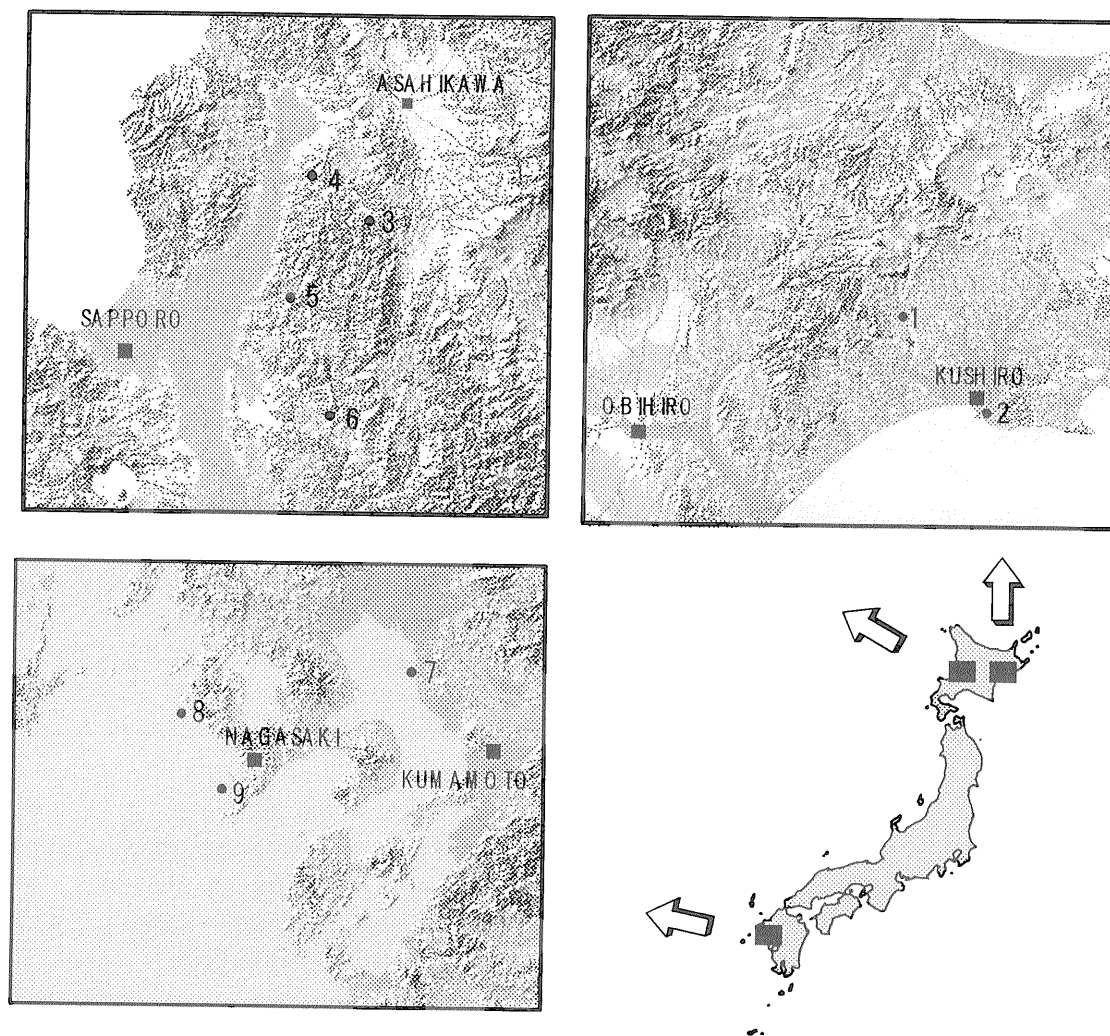
元素分析は, 石炭の主要な構成元素である炭素, 水素, 酸素, 窒素, 硫黄の重量比を求める分析である。分析方法は, JIS M8813(1976)で定義されている。今回の研究では, 分析はJISに準じておこなった。測定時に直接定量されるのは炭素, 水素, 窒素, 硫黄の値で, これらの合計と灰分値を引いた残りの値が, 酸素となる。これは, 酸素の直接の定量が困難であるためである。ただし, 元素分析で必要とされる硫黄の値は, 燃燒性硫黄値である。直接定量される硫黄の値は全硫黄値で, 石炭灰中の無機質の硫黄を定量し, 全硫黄から無機質の硫黄値を引いた値が, 燃燒性硫黄となる。測定値は, 無水ベースの重量パーセント(dry, wt%)で示される。

3.2.3 発熱量測定

石炭の発熱量の測定は, JIS M8814(1963)によって定義されており, 本研究でもこれに準じて測定を行った。熱量計を用いて酸素雰囲気下で燃燒させたときの水温の上昇を定量する事によって発熱量を求めた。

3.2.4 石炭組織分析

石炭を, 顕微鏡下で反射光により観察した時に, 色調,



第1図 石炭試料の採集をおこなった炭鉱位置図(各番号の炭鉱名は第1表に示す)。

Fig. 1 Map showing the location of Japanese Coal Mines studied. Numbers in figures refer to Table 1.

光沢、形態等の異なる種々の部分が認識できる。これらの各部分は、組織成分(マセラル)とよばれ、マセラルは、岩石における造岩鉱物に対応する呼称である。石炭によってマセラル組成の差が生じるのは、石炭の原物質となった植物の部位の違いや、泥炭化作用の段階での化学的環境条件の差などを反映したもので、マセラル組成は石炭の炭質の特徴を決定する要素の一つとなっている。

石炭組織は、ICCP(1971)や Stach *et al.*(1982)等によって、3つのマセラルグループすなわちビトリナイトグループ(vitrinite group)、エグジナイトグループ(Exnite Group, 別名リプチナイトグループ)、イナーチナイトグループ(Inertinite Group)に大別され、各グループは更にいくつかのマセラルに細分されている。今回の分析で用いた区分は、JIS M8816(1992)により定められている我が国の石炭組織区分である(第2表)。このなかのマセラルはデグラディナイトを除き、ICCP(International Committee for Coal Petrology)によって国際的に認められているマセラルである。デグラディナイトは、JIS 国

第2表 JIS M8816(1992)による石炭組織区分

Table 2 Nomenclature of coal macerals on JIS M8816(1992).

Maceral Group	Maceral
Vitrinite Group	Telinite
	Collinite
	Degradinite
Exnite Group (Liptinite Group)	Sporinite
	Cutinite
	Resinite
	Alginite
Inertinite Group	Micrinite
	Semifusinite
	Macrinite
	Fusinite
	Sclerotinite

有のマセラルで、ビトリナイトの起源である植物の木質部が、微細に崩壊したマセラルとしてビトリナイトグループに属させているが、国際的には単独マセラルとして認知されておらず、ピトロデトリナイトとして見られていることが多い。

これらのマセラルの同定は、Stach *et al.*(1982)やBustin *et al.*(1985)のテキストブックとの比較等によっておこなった。分析は、石炭を樹脂に埋め込み表面を研磨した石炭試料を用い、ポイントカウンターを用いて500-1000程度のポイントでマセラルを同定し、その百分率を以てその石炭試料のマセラル組成とした。

3.2.5 バイオマーカー分析

バイオマーカーの分析は、主に坂田ほか(1987)の方法に従って行なった。石炭試料は60メッシュ以下に粉碎した後、2-3グラムに縮分して抽出用とした。抽出に用いた溶媒はベンゼン・メタノール(6:4)で、ソックスレーを用いて72時間連続抽出を行った。抽出物は濃縮後、シリカゲル担体を用いた液体カラムクロマト法により、飽和炭化水素、アルキルベンゼン、多環芳香族炭化水素に3分画した。今回のバイオマーカー分析では、飽和炭化水素(SAT)分画を対象とした。

ガスクロマトグラフィー質量分析は、Hewlett-Packard社の5890A+5970B型ガスクロマトグラム質量分析計を使用しておこなった。使用したキャピラリーカラムは、HP社のUP-1(0.20mm i.d.×25m, 液相は化学結合型メチルシリコン, 膜厚0.33 μ m)である。注入口温度は300°C, カラムの初期温度は60°Cの条件下で、試料(SAT分画)をスプリット法によりガスクロマトグラフィー質量分析計へ導入したのち、所定の昇温プログラムで昇温加熱をおこなった。昇温プログラムは、1分間初期温度で保持したのち、30°C/minの昇温速度で120°Cまで昇温し、その後4°C/minの昇温速度で320°Cまで昇温させ、その温度で17分間保持するよう設定した。キャピラリーカラムで分離された化合物は、キャピラリーダイレクトインターフェイス(300°C)を通じて質量分析計に導かれ、電子衝撃法(イオン化電圧70eV)でイオン化され、質量分析がおこなわれた。

化合物の同定は、ステラン、ホパンに関しては坂田ほか(1987)との比較でおこなった。ジテルペン化合物の同定に関しては、Philp *et al.*(1983), Livsey *et al.*(1984), Noble *et al.*(1985a, 1985b, 1986), Alexander *et al.*(1987a)との比較検討によりおこなった。

4. 結果および考察

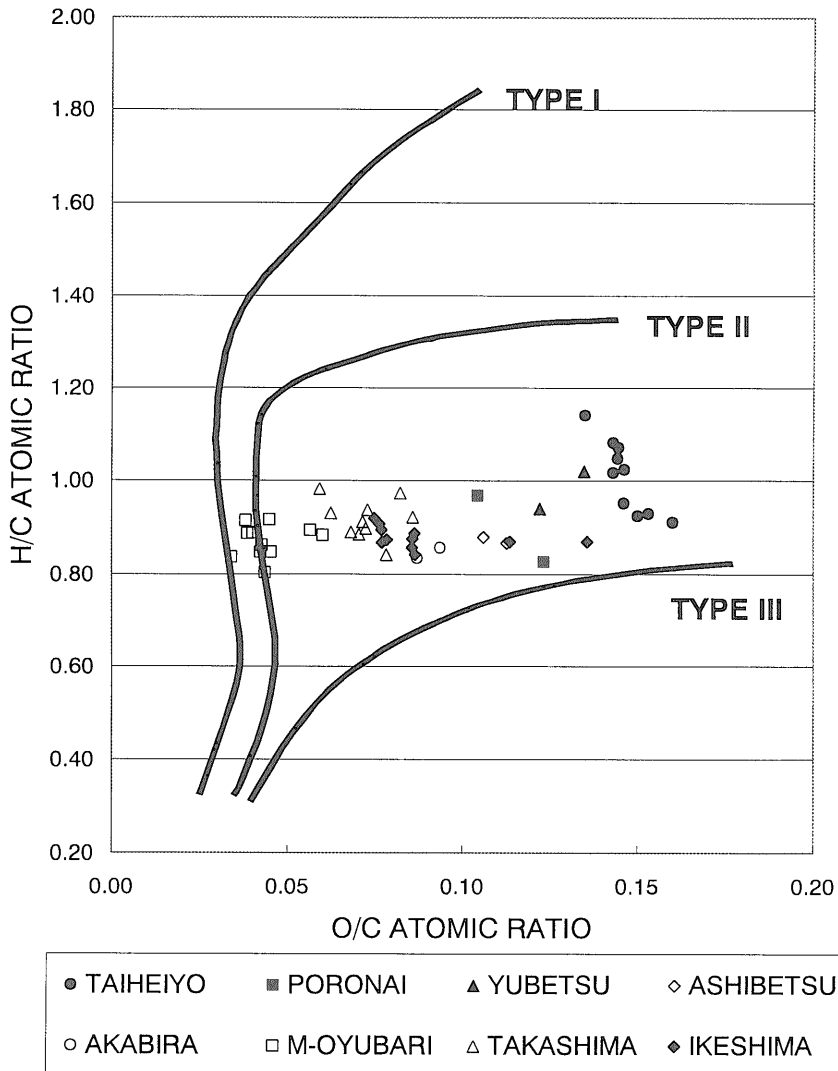
4.1 元素分析による根源岩能力評価

石油根源物質の石油発生能力を検討する有力な方法として、元素分析に基づき炭素含有量に対する酸素含有量

と水素含有量の原子比を両軸にとった、いわゆる van Krevelen 図がある。Tissot *et al.*(1974)は、この図上で石油根源有機物(ケロジェン)を、タイプI, タイプII, タイプIIIに区分し、その起源をタイプIは淡水性藻類, タイプIIを海棲プランクトン, タイプIIIを陸上高等植物と推定した。各タイプは石炭組織成分に対応しており、タイプIはエグジナイトグループの中のアルジナイトに、タイプIIはそれ以外のエグジナイトグループに、タイプIIIはビトリナイトグループに対応する。各タイプの組成は、熱熟成作用の進行に伴い van Kreveren(1961)が示した進化経路上を、原点に向かい変化する。タイプIとタイプIIは石油指向の根源有機物, タイプIIIはガス指向の根源有機物とされている。石炭は、タイプIII有機物の典型とされており、石炭はガス指向の根源有機物とTissot *et al.*(1974)ではされている。

今回分析した日本炭の結果を、van krevelen 図上に示したのが第2図である。日本炭は、すべてタイプIIとタイプIIIの中間にプロットされ、この結果は van Kreveren(1961)や Tissot *et al.*(1974)が、石炭をその典型的物質としている、タイプIII有機物の進化経路より、タイプII側へずれていること示している。これは日本炭が、水素分に相対的に富むことを意味している。第2図から日本炭は、タイプIIIとタイプIIの混合物、つまりビトリナイトとエグジナイトの混合物であることが予想される。太平洋炭の場合、H/C原子比が大きい部分の石炭は、タイプIIIよりもタイプIIに近い位置にプロットされる。このことは、この太平洋炭の石炭組織組成では、エグジナイトが50%以上を占めることが予想される。しかし、太平洋炭の石炭組織分析の結果は、鈴木・藤井(1995)に示されたようにすべての試料で、90%以上をビトリナイトグループで占め、エグジナイトグループの含有量は5%以下である(第3図)。

この元素分析と石炭組織分析との間の矛盾する結果をもたらした原因は、石炭組織成分の90%以上を占めるビトリナイトグループにあると考えられる。ビトリナイトグループのマセラルの1つであるデグラディナイトは、顕微鏡下の性質として、2 μ m程度以下のやや暗灰色の基質をなし、紫外線励起光や青色励起光を照射した時に、二次蛍光を発する性質をもつ(第4図)。この性質は、エグジナイトグループの特徴である。太平洋炭鉱および他の炭鉱での、石炭中のデグラディナイト含有量と元素分析によるH/C原子比の関係について示したのが第5図である。図から明らかなように、デグラディナイト含有量とH/Cの間には、明確な相関関係がみられる。この関係は、石炭の熱熟成度に関係なくほぼ一定の関係を示すように見える。van Krevelen 図上の熱熟成変化を示す曲線は、タイプIIやタイプIII有機物は、最初はほぼH/Cが一定で、O/Cが減少する方向に変化する。その後、O/Cが0.05以下になる付近から、急激にH/Cが減少する。こ



第2図 van Krevelen 図上における日本炭の元素組成。
Fig. 2 Elemental composition of Japanese coals on van Krevelen Diagram.

これは、ビトリナイト反射率(Ro)で1.0程度までは脱水, 脱二酸化炭素反応が強く, その後は脱メタン作用が大きくなるためとされている(van Krevelen, 1961)。今回研究対象とした石炭は, すべてRoが1.0以下であるため, 脱メタン反応がほとんどおきていないと判断される。デグラディナイト含有量とO/Cの間にも各炭鉱ごとに, 明確な相関関係がみられる(第6図)。それぞれの炭鉱で得られる相関関係は熱熟成の進行により, より低いO/C側へ平行移動している。これは, 前述したvan Krevelen図の熟成曲線上の元素組成変化と一致する。

これまでの示した相関関係から, 100%のデグラディナイトおよび, デグラディナイト含有量が0%, つまりほぼ100%ビトリナイトのH/C, O/Cを計算することが可能である。

次の一次回帰式を相関関係から解き, DC=0および100の場合について計算した。

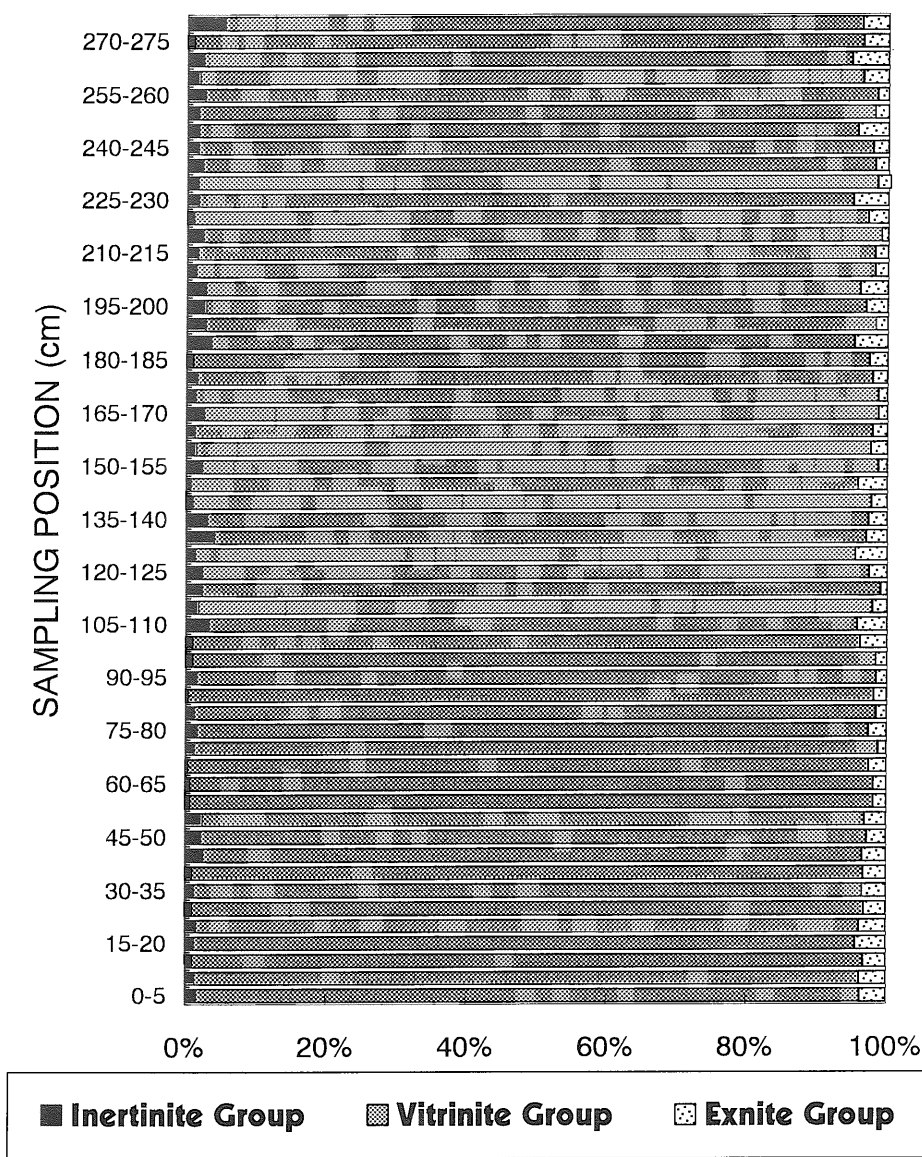
$$H/C = a + b \times DC$$

$$O/C = c + d \times DC$$

a, b, c, d: 係数

DC: デグラディナイト含有量(%) [0 ≤ DC ≤ 100]

計算結果を第3表に示す。高島炭鉱の場合, 太平洋炭鉱および池島炭鉱に比べ相関が分散的になるため, van Krevelen図上の熟成曲線をはずれるが, Suzuki and Fujii(1995)や鈴木・藤井(1995)が指摘したように, 純粋のデグラディナイトはエグジナイトの熟成曲線付近にプロットされる(第7図)。一方, 純粋なビトリナイトは, 太平洋炭鉱の場合, タイプIIIの進化曲線の近傍にプロットされるが, 池島炭鉱, 高島炭鉱の場合, 明らかにビトリナイトの曲線から離れている。van Krevelen図のビトリナイトの熟成曲線は, 欧米の中・古生代の石炭の元素分析結果により求められたものである。Tissot *et al.*(1974)のタイプIIIの熟成曲線は, アフリカのドアラ堆



第3図 太平洋炭鉱春採層本層炭中における石炭組織成分の垂直変化(鈴木・藤井1995)。

Fig. 3 Vertical variation of coal petrographic composition in the main seam of the Taiheiyo Coal Mine (Suzuki & Fujii, 1995).

積盆の上部白亜系や、カナダ西部の白亜系の分析値に基づいている。ビトリナイトの起源物質は、樹木の木質部である。前述の結果は、日本の第三系石炭の高い水素含有量は、起源植物の木質部が水素に富んでいたことを示唆している。

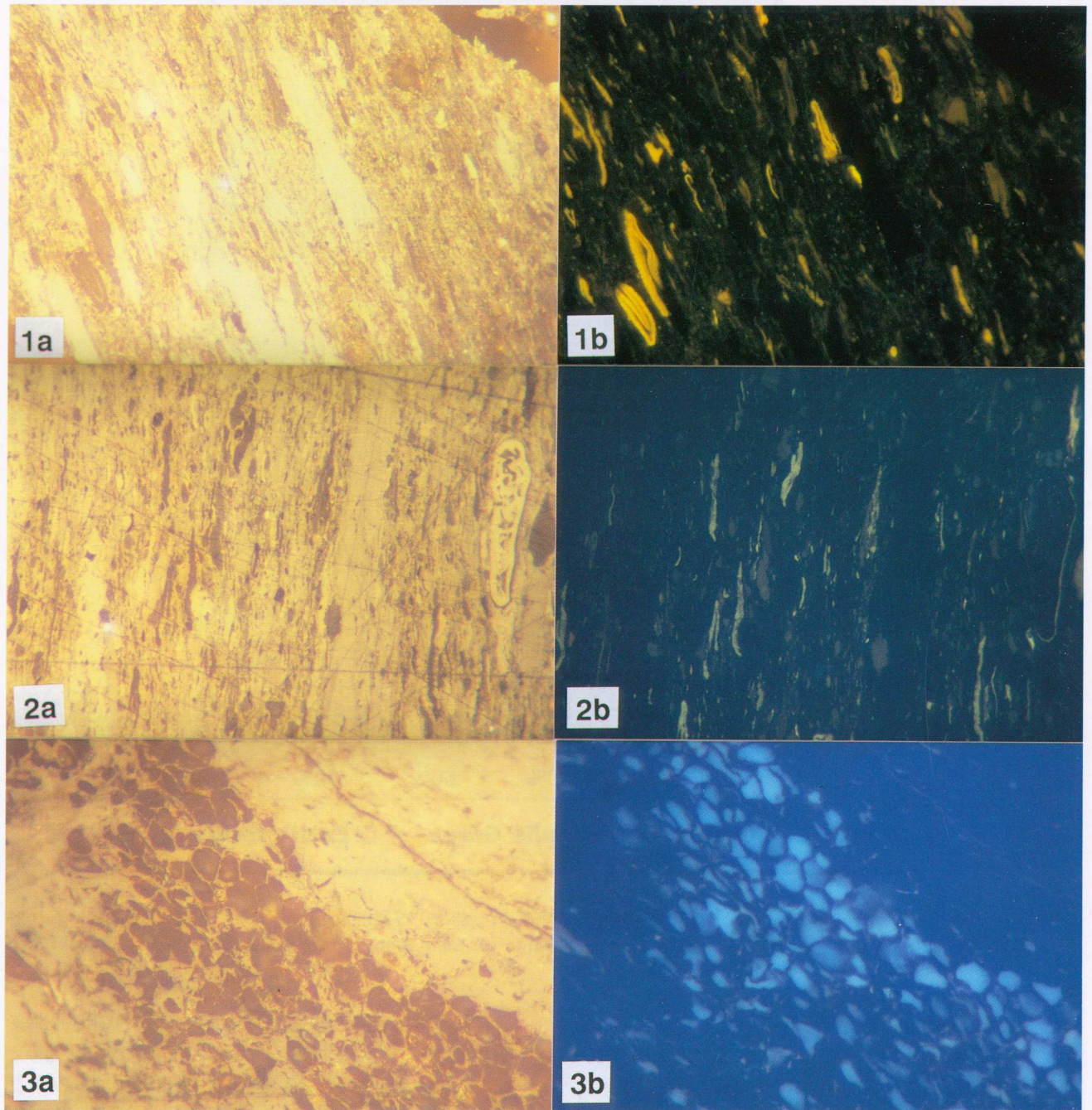
4.2 工業分析・発熱量による根源岩能力評価

石炭の炭質分析で、最も基本的分析である工業分析、発熱量分析の結果を用いた石炭の根源岩能力について検討する。

一般に石炭の熱熟成度が上昇するにつれて、発熱量は増加し、揮発分は減少することが知られている(van Kreveren, 1961)。揮発分が、元素分析結果とどのような関係にあるかを第8図、第9図に示す。揮発分は、H/C

つまり水素含有量と密接な関係があり、よい相関関係を示している。それに対し、O/Cは、各炭鉱別に揮発分と比較的よい相関を示すが、全体では明確な相関関係を認めることは難しい。発熱量と元素分析との関係を第10図、第11図に示す。ここでは、揮発分と元素分析との関係とは逆に、発熱量とO/Cが比較的よい相関関係を示し、H/Cは各炭鉱単位ではよい相関を示すが、全体の相関関係は認め難い。

この結果から、van Krevelen図のO/C原子比軸を発熱量に、H/C原子比軸を揮発分に置き換えて表示することが可能である。発熱量と揮発分を両軸にとった図の有効性は、佐々木(1967)やFujii(1984)がすでに指摘している。日本炭の分析結果を発熱量—揮発分図上にプロットしたのが第12図である。比較のため中国の古第三系撫順

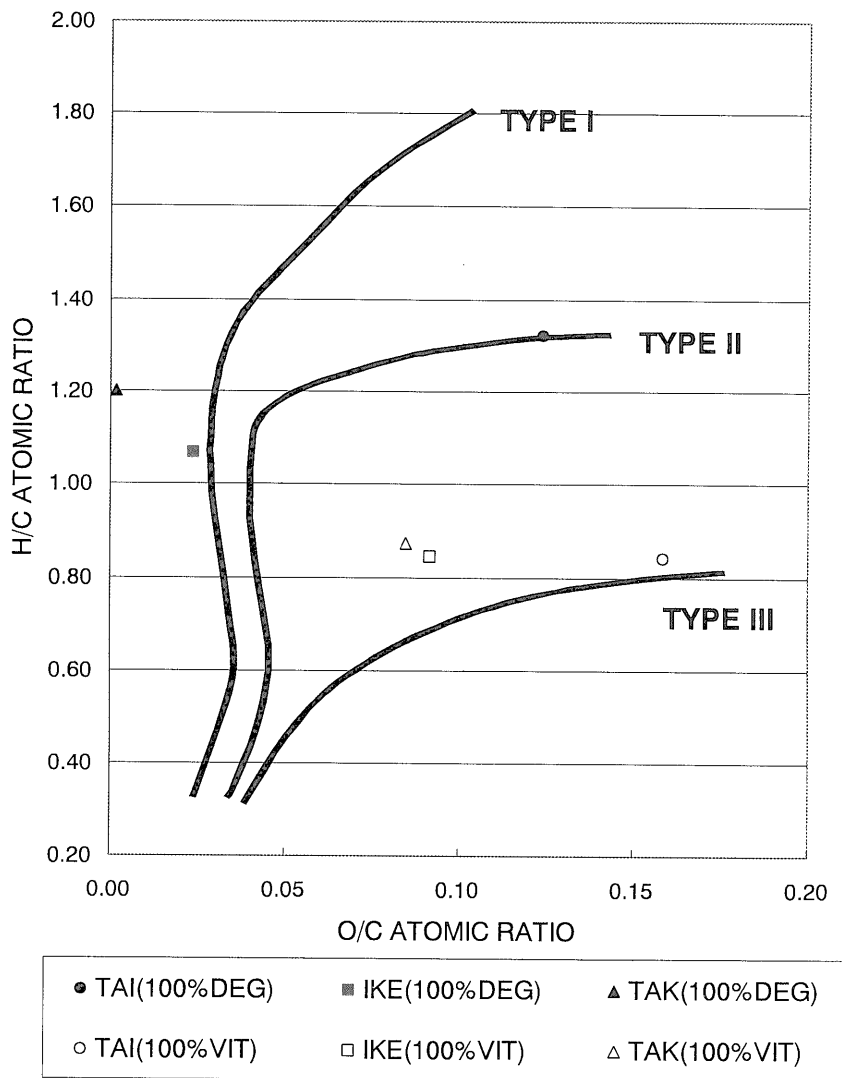


第4図 石炭顕微鏡写真(全て油浸).

- 1 ; 太平洋炭鉱春採層(a : 反射光, b : 青色励起蛍光),
- 2 ; 幌内炭鉱幾春別層(a : 反射光, b : 紫外線励起蛍光),
- 3 ; インドネシア・マハカム川地域バリクパパン層(a : 反射光, b : 紫外線励起蛍光).

Fig. 4 Photomicrograph of coals (oil immersion).

1. Harutori Formation, Taiheiyo Coal Mine (a : reflected light, b : blue-light excitation),
2. Ikushunbetsu Formation, Poronai Coal Mine (a : reflected light, b : UV-light excitation),
3. Balikpapan Formation, Mahakam River area, Indonesia (a : reflected light, b : ultraviolet-light excitation).



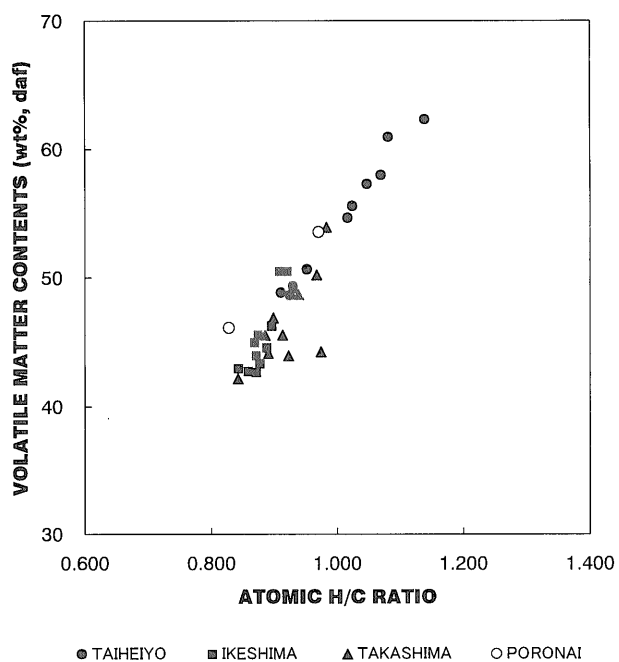
第7図 van Krevelen 図上での計算により求めた純粹デグラディナイトおよび純粹ビトリナイトの H/C および O/C.
 Fig. 7 Plots of calculated H/C and O/C of 100% degradinite (100%DEG) nad 100% vitrinite (100%VIT) from selected Japanese coals on van Krevelen diagram.

炭田や中生代の炭田，インドネシア・クタイ堆積盆のマハカム川流域の炭田の結果も合わせてプロットしている。太平洋炭鉞や幌内炭鉞，高島炭鉞などの各炭鉞別のデータが示す左上から右下への直線は，等熱熟成度を示すと考えてよい。第12図上には van Krevelen 図上の示されるビトリナイトおよびエグジナイトの熟成曲線を，発熱量—揮発分図上へ換算して求めた熟成曲線を示す。石炭は，熱熟成が進むにつれ O/C が減少する方向つまり発熱量が増加する方向へ変化している。他方，有機物のタイプを判別する H/C は，揮発分の変化でも示され，水素分に富むほど揮発分が多い方向へ変化するはずである。第12図から明らかなように，日本炭は中国の中生代の石炭と比較した場合，明らかに揮発分に富む領域に区分される。この結果は，第2図で示された元素分析の結果と一致している。

また，第12図で示されたように，中国の古第三系撫順

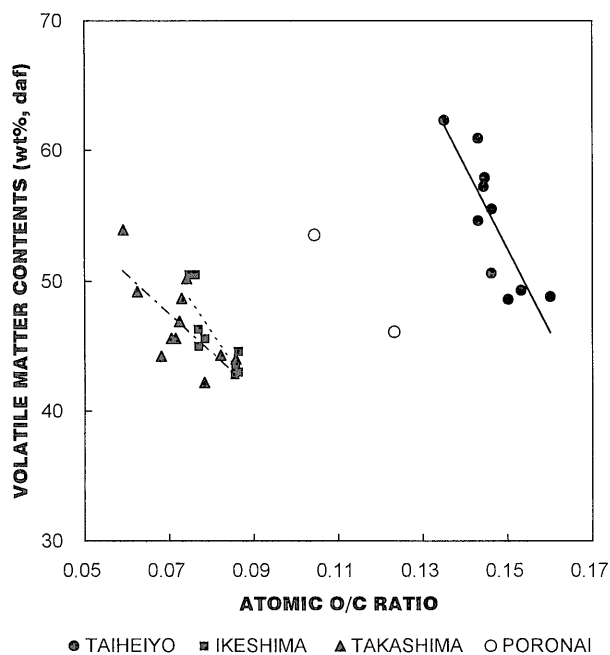
炭田の石炭は低熟成度の部分を除き，日本炭と同様に高揮発分の領域に分布する。一方，インドネシア・クタイ堆積盆のマハカム川地域では現在，石炭を根源岩とする石油天然ガスを産出しており，石炭は高揮発分つまり水素に富むことが予想される。しかし第12図に示されるように，極端に揮発分が富む石炭ではない。むしろ日本炭の方が揮発分すなわち水素には富んでいる。

van krevelen 図と同様に，石炭における根源岩タイプ区分に有効である，発熱量—揮発分図を用いた第12図の結果から，大陸内部の撫順炭田，沿岸近傍域に発達した日本の炭田，熱帯域に位置するマハカム川域の炭田のいずれもが，程度に差はあるが，van krevelen(1961)のビトリナイトの領域よりも水素に富むことが明らかである。第三紀の石炭が，堆積環境に関わらず欧米の中古生代の石炭に基づく，ビトリナイトの領域よりも水素分に富んでいる。この結果は，石炭の起源となった植物が，



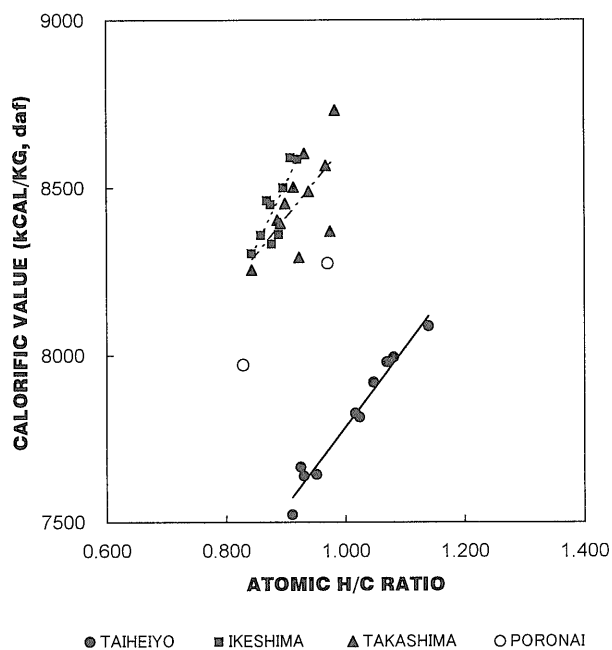
第8図 日本炭における H/C 原子比と揮発分量との関係。

Fig. 8 Plots of H/C atomic ratio versus volatile matter content in Japanese coals.



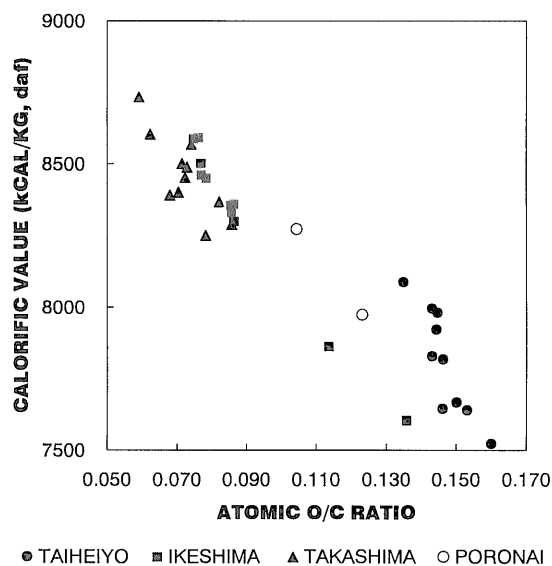
第9図 日本炭における O/C 原子比と揮発分量との関係。

Fig. 9 Plots of O/C atomic ratio versus volatile matter content in Japanese coals.



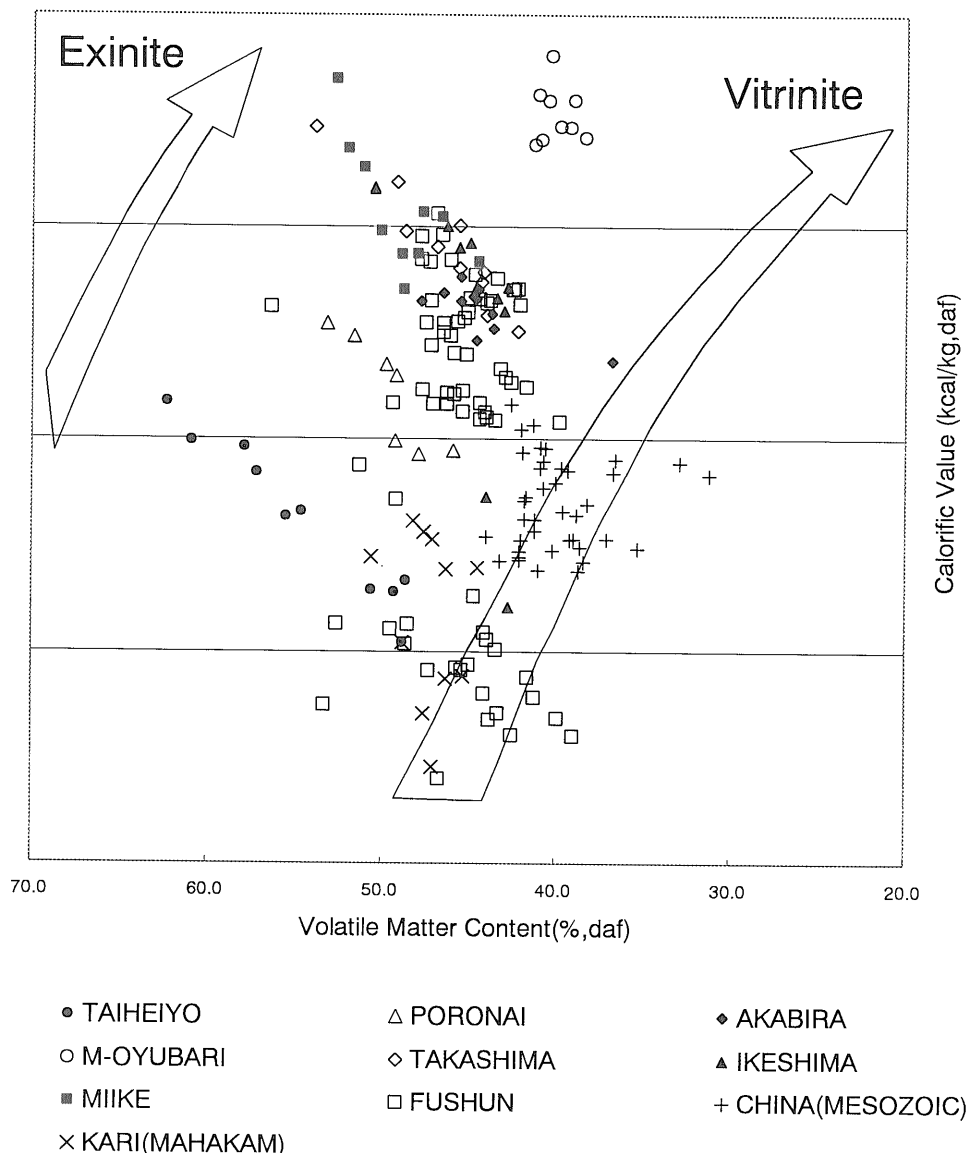
第10図 日本炭における H/C 原子比と発熱量との関係。

Fig. 10 Plots of H/C atomic ratio versus calorific value in Japanese coals.



第11図 日本炭における O/C 原子比と発熱量との関係。

Fig. 11 Plots of H/C atomic ratio versus calorific value in Japanese coals.



第12図 発熱量-揮発分図における日本炭、中国炭、インドネシア炭。

Fig. 12 Plots of Japanese coals, Chinese coals and Indonesian coals on calorific values-volatile matter content cross-plotted diagram.

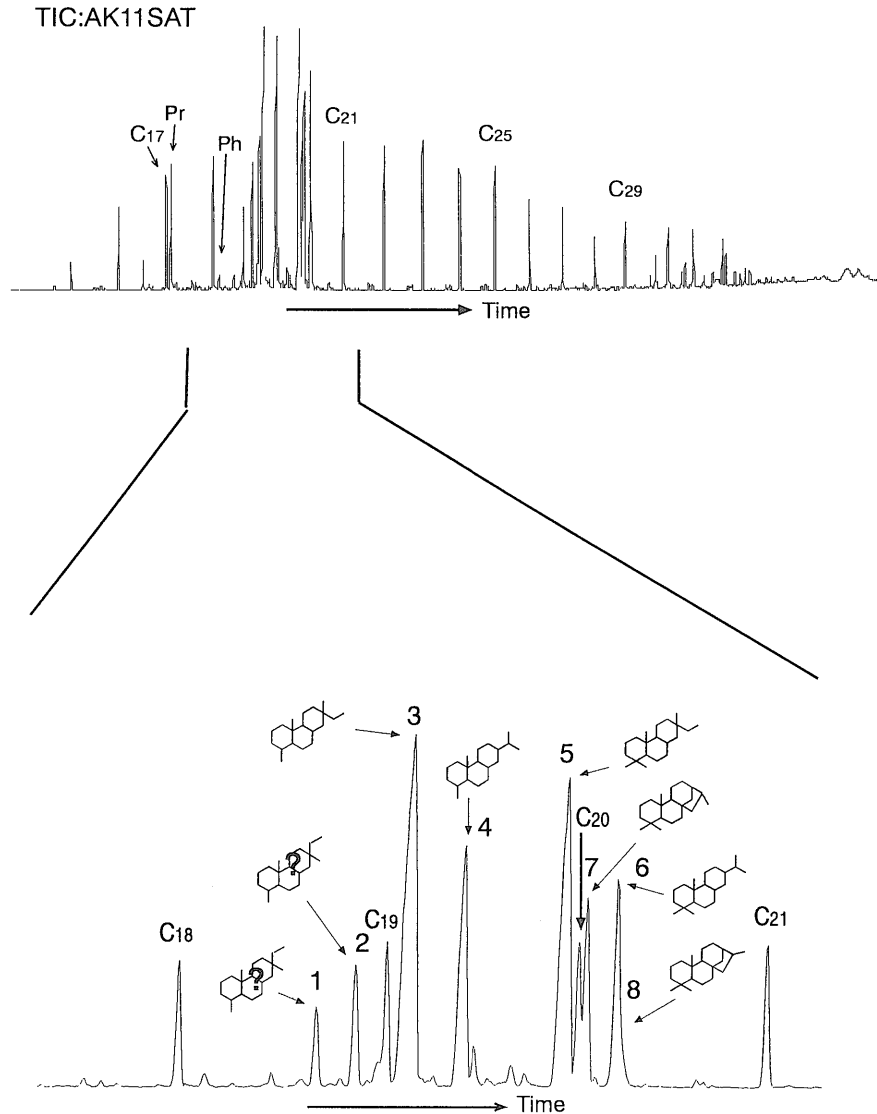
中生代に比較し第三紀に、より水素に富んだものに変ったことを示唆する。Tissot *et al.*(1974)からも明らかかなように、水素に富む有機物は石油根源岩として有利であり、本研究の対象とした第三系の石炭が、中生代の石炭に比較し石油根源岩能力が高いと推定できる。このことは、MacGregor(1994)が指摘した、石炭起源の石油の大部分が第三紀堆積盆に存在することとも一致する。

4.3 バイオマーカ分析による石炭タイプ区分

MacGregor(1994)は、石油根源岩としての第三紀石炭は、熱帯で形成された石炭と針葉樹型石炭に二分されるとしている。この違いは、石炭中のバイオマーカに反映されている可能性が大きい。針葉樹型石炭起源の石油の

典型とされるオーストラリア・ギブスランド堆積盆の場合、Noble *et al.*(1985a, 1985b, 1986), Alexander *et al.*(1987b), Philp and Gilbert(1986)が報告しているように、ジテルペン化合物が石炭および原油中に見つかっている。一方、熱帯植物起源の石炭およびそれを起源とする原油では、インドネシア東カリマンタンのクタイ堆積盆中のマハカムデルタ地域でHoffmann *et al.*(1984)が、オレアナンおよびその先駆体であるオレナネン化合物存在を報告している。また、van Aarssen *et al.*(1992)は、東南アジア産原油および樹脂から特徴的化合物であるパイクアデナンを報告している。

今回、日本炭について上記の化合物の存在を検討した。赤平炭鉱の石炭についての、全イオンクロマトグラムが第13図である。いくつかの特徴的な化合物が認められ、



第13図 赤平炭の飽和炭化水素分画の全イオンクロマトグラム。下部はジテルペン化合物部分を拡大(数字の化合物の同定は第4表に示す)。

Fig. 13 GC-MS total ion chromatogram of the saturated hydrocarbons fraction of the Akabira Coal. Numbers in the figure refer to Table 4).

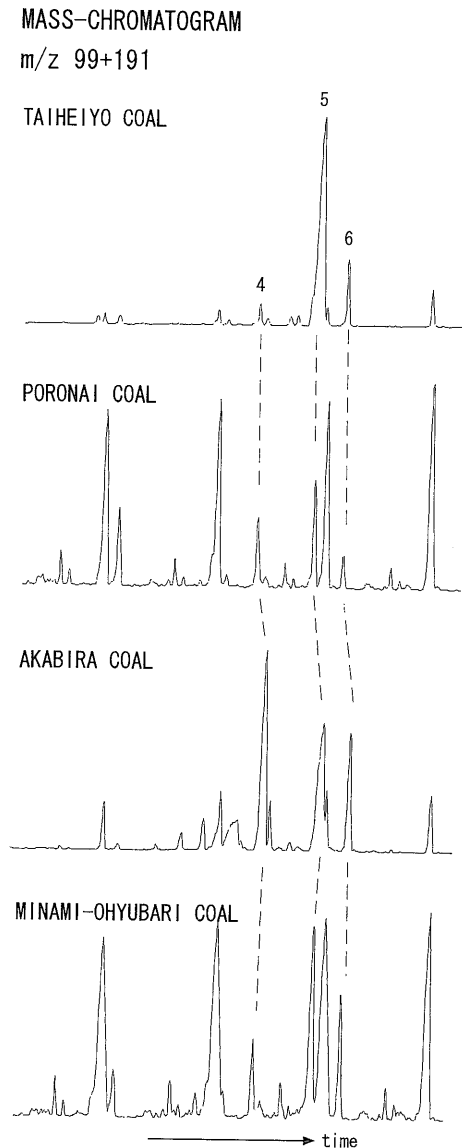
第4表 同定されたジテルペン化合物。数字は第13図中の化合物を示す。

Table 4 List of diterpenoids identified in Japanese coals. Peak numbers refers to Fig. 13.

PEAK No	Compound
1	?Norisopimarane
2	?Norisopimarane
3	Norisopimarane
4	Fithtelite(norabietane)
5	Isopimarane
6	Abietane
7	16 α (H)-Phyllocladane
8	16 β (H)-Phyllocladane

それらについて同定した結果を、第13図および第4表に示した。いずれもジテルペン化合物で、その起源は裸子植物および被子植物に起源を持つことが知られている (Alexander *et al.*, 1987b)。ジテルペン化合物は、赤平炭鉱以外の北海道の石炭でもすべて確認されている(第14図)。これらの石炭でバイカデナンは確認されていない。また、オレアナンはごく少量含まれているだけである(鈴木, 1988)。

以上に述べたバイオマーカー分析結果から、日本の石炭はギプスランド堆積盆と同様に、ジテルペン化合物に富む針葉樹型の石炭で、ギプスランド型の油ガス田が期待される。しかし、南勇弘の原油には飽和炭化水素のジテルペン化合物は含まれていない(亀井ほか, 1998)。しかし亀井ほか(1998)では、芳香族ジテルペン化合物が多く含



第14図 日本炭のジテルペン化合物を含む部分のイオンクロマトグラム(数字のピークの化合物は第4表に示す)。

Fig. 14 Mass - chromatograms (m/z 99+191) of diterpenoids in the saturated hydrocarbon fraction of several Japanese coals. Numbers in the figure refer to Table 4.

まれていることが指摘されており、南勇弘の原油がコンデンセートを主体とする軽質油(藤井・森谷, 1998)であることを考慮すれば、原油は高熟成度に達しており、芳香族化が進行した結果、飽和炭化水素のジテルペン化合物が失われてしまっている可能性が考えられる。

5. ま と め

石炭の石油根源岩としての能力を評価するために、日本炭を中心に元素分析、工業分析、発熱量分析、石炭組織分析、バイオマーカー分析をおこなった。

元素分析の結果、日本炭は水素分に富むことが確認された。この原因は、石炭組織の1つであるデグラディナイトによることが明らかで、デグラディナイト含有量とH/C原子比、O/C原子比の間により相関関係が認められた。その関係から、純粋のデグラディナイトと、純粋のビトリナイトのH/C、O/Cが求められた。

純粋なビトリナイトでも、典型的な石炭の熱熟成曲線すなわちタイプIIIの熟成曲線に比べ、水素分に富むことが明らかになった。これは、第三紀の樹木の木質部が中古生代等と比べ水素に富むためと推定した。

石炭の揮発分、発熱量の分析値はそれぞれ、H/CとO/Cよい相関があり、発熱量—揮発分図を用いて、van Krevelen図と同様の根源岩能力解析を日本炭、中国、インドネシアの第三紀炭および中国の中生代炭におこなった。その結果堆積環境に関わらず、第三紀炭が揮発分すなわち水素分に富むことが明らかになった。

バイオマーカー分析から、日本炭はジテルペン化合物に富んでおり、オーストラリアのギブスランド堆積盆と同様の針葉樹型石炭とみなされた。

6. 今後の課題

今回分析をおこなった石炭は、世界の石炭の一部にすぎない。異なる時代や異なる環境下で堆積形成された石炭について分析、解析を進め石油根源岩としての石炭について時代的または、堆積環境的制約条件等を明らかにしてゆく必要がある。

石油システムの中で石炭を根源岩として取り扱う場合、石炭からの石油の排出に伴う一次移動の問題は重要である。石炭は、亜瀝青炭以上の石炭では、顕微鏡下で観察されるような空隙はほとんど存在しない(第4図)。そのため発生した炭化水素は、ほとんど移動できない可能性が高い。しかし、マハカム川地域の石炭でしばしばレジナイトの濃集が観察される(第4図)。レジナイトが液状炭化水素に変化した後、一次移動のための空隙に変化する可能性を示唆する。日本炭にはこのようなレジナイトの濃集は観察されない。レジナイトの濃集が石油の一次移動におよぼす影響を、石炭の石油根源岩能力の検討の際に考慮する必要がある。

謝辞 本研究を進めるにあたり、石炭試料採集にご協力いただいた三井鉱山(株)、三菱鉱業セメント(株)(現三菱マテリアル(株))、住友石炭鉱業(株)、松島興産(株)(現三井松島産業(株))、太平洋炭鉱(株)、旧幌内炭鉱(株)に厚く御礼申し上げます。中国での石炭試料採取においては、中国地質大学李思田教授およびその門下生ならびに、旧中国地質鉱産部、撫順礦務局、阜新礦務局、焦坪鉱業所にご協力いただいた。ここで厚く御礼申し上げます。インドネシアでの石炭採集では NEDO 石炭資源開発部および kitadin

社にお世話いただいた。ここに謝意を表します。

文 献

- van Aarssen, B.G.K., Hessels, J.K.C., Abbink, O. A. and de Leeuw, J.W.(1992) The occurrence of polycyclic sesqui-, tri- and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from South East Asia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1231-1246.
- Alexander, G., Hazai, I., Grimalt, J. and Albaiges, J.(1987a) Occurrence and transformation of phyllocladanes in brown coals from Nograd Basin, Hungary. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2005-2073.
- Alexander, R., Noble, R.A. and Kagi, R.I.(1987b) Fossil resin biomarkers and their application in oil to source-rock correlation, Gippsland Basin, Australia. *Australian Petroleum Exploration Association Jour.*, **27**, 63-72.
- Bustin, R.M., Cameron, A.R., Grieve, D.A. and Kalkreuth, W.D.(1985) *Coal Petrology; Its Principles, Methods and Applications*, 2nd edition. Geol. Assoc. Canada, Short Course Notes, **3**, 273p.
- Fujii, K.(1984) Preliminary report on characteristics of coal in some continental and island arc region. *Geol. Surv. Japan Report*, **263**, 163-169.
- 藤井 健・森谷信明(1998) 勇払開発10年のあゆみ。石技誌, **63**, 5, 369-375.
- Hoffmann, C.F., Mackenzie, A.S., Lewis, C.A., Maxwell, J.R., Oudin, J.L., Durand, B. and Vandenbroucke, M.(1984) A biological marker study of coals, shales and oils from the Mahakam Delta, Kalimantan, Indonesia. *Chem. Geo.*, **42**, 1-23.
- ICCP(1971) *International handbook of coal petrology, Supplement to 2nd edition*. International Committee for Coal Petrology ed., CNRS, Paris,
- JIS M8812(1963) 石炭類およびコークス類の工業分析法。日本規格協会, 26p.
- JIS M8813(1976) 石炭類およびコークス類の元素分析法。日本規格協会, 64p.
- JIS M8814(1963) 石炭類およびコークス類の発熱量測定法。日本規格協会, 16p.
- JIS M8816(1992) 石炭の微細組織成分および反射率測定法。日本規格協会, 21p.
- 亀井良哉・鈴木徳行・小西達也・横井研一(1998) 北海道古代三紀比か異性堆積岩中の芳香族バイオマーカー。平成10年度石技協会春季講演会要旨集, 95.
- 加藤 誠・勝井義雄・北川芳男・松井 愈代表編集(1990) 日本の地質 1「北海道地方」, 共立出版, 337p.
- van Krevelen, D.W.(1961) *Coal*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 514p.
- Li, S., Li, B., Yang, S., Huang, J. and Li, Z.(1984) Sedimentation and tectonic evolution of Late Mesozoic faulted coal basins in north-eastern China. *Inter. Assoc. Sedimentology, Special Pub.*, **7**, 387-406.
- Livsey, A., Douglas, A.G. and Connan, J.(1984) Diterpenoid hydrocarbons in sediments from an offshore (Labrador) well. *Org. Geochem.*, **6**, 73-81.
- MacGregor, D.S.(1994) Coal-bearing strata as source rocks, -a global overview. In Scott, A.C. and Fleet, A.J., eds, *Coal and coal-bearing strata as oil-prone source rocks?*. Geol. Soc. Special Pub., **77**, 107-116.
- Noble, R., Alexander, R., Kagi, R.I. and Knox, J. (1985a) Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2141-2147.
- Noble, R., Alexander, R., Kagi, R.I. and Knox, J. (1986) Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum. *Org. Geochem.*, **10**, 825-829.
- Noble, R., Knox, J., Alexander, R. and Kagi, R.I. (1985b) Identification of tetracyclic diterpene hydrocarbons in Australian crude oils and sediments. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 32-33.
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M.(1993) *The biomarker Guide*. Prentice Hall, NJ., 363p.
- Philp, R.P. and Gilbert, T.D.(1986) Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. In Leythauser, D. & Rullkotter, J. eds, *Advances in Organic Geochemistry 1985*, Pergamon Press, London, 73-84.
- Philp, R.P., Simoneit, B.R. and Gilbert, T.D.(1983) Diterpanoids in crude oil and coals of South Eastern Australia. In Børoy, M *et al.* eds, *Advances in Organic Geochemistry 1981*,

- John Wiley Pub., 689-704.
- 坂田 将・鈴木祐一郎・金子信行(1987) 長岡周辺新第三系ガス田の生物指標化合物. 石技誌, **52**, 221-230.
- 佐々木実(1967) 石炭組織からみた常磐炭田における炭質の相違と炭層の生成. 燃協誌, **46**, 864-871.
- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M.(1981) Paleoreconstruction by biomarkers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 783-794
- 資源エネルギー庁石炭・新エネルギー部監修(1998) コール・ノート1998年版. 資源産業新聞社, 631p.
- Stach, E., Mackowsky, M., Teichmuller, M., Tylor, G.H., Chandra, D. and Teichmuller, R. (1982) *Coal Petrology, 3rd Edition*. Gebruder Borntraeger, Berlin, 535p.
- 鈴木祐一郎(1988) 石炭のバイオマーカー. *Res. Org. Geochem.*, **6**, 35-38.
- 鈴木祐一郎・藤井敬三(1995) 石炭の炭質からみた石炭の石油根源岩能力について. 石技誌, **60**, 520-529.
- Suzuki, Y. and Fujii, K. (1995) The properties of Japanese coals and its relations with degradinite. In Pajares, J.A. & Tascon, J.M.D. eds, *Coal Science*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 271-274.
- Tissot, B.P., Durand, B., Espitalie, J. and Combaz, A.(1974) Influence of the nature and diagenesis of organic matter in the formation of petroleum. *AAPG Bull.*, **58**, 499-506.
- Tissot, B.P. and Welte D.H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence, 2nd edition.*, Springer-Verlag, 699p.
- Waseda, A and Nishita, H.(1998) Geochemical characteristics of terrigenous- and marine-sourced oils in Hokkaido, Japan. *Org. Geochem.*, **28**, 27-41.
- 楊 万里編(1985) 松遼陸相盆地石油地質. 石油工業出版社, 北京, 386p.

(受付:1999年1月11日;受理:1999年2月18日)