

石炭の組織成分とその化学的性質について

藤井敬三・佐々木 実・曾我部 正敏 (燃料部) 後藤 進 (技術部)

1 ま え が き

石炭は 単一の化合物の集合体ではなく 複雑な化合物の混合物からなる。しかも その混合の状態には次元の異なった何段階かの区分が重なり合っているのでその関係はますます複雑になっている。

まず 外観からのべると 一般に石炭化度の低い褐炭クラスで褐色 石炭化度が進むにしたがって 次第に黒褐色になり 瀝青炭 無煙炭クラスで黒色となる。しかし 同一の石炭でも その外観をよく観察すると 輝度の異なる部分が縞状構造をなしている。また 肉眼的に均一と思われる部分でも顕微鏡下でみると さらに微細な組織成分によって構成されていることがわかる。

一般に 石炭化度が異なると 化学成分 粘結性 流動性 粉碎性など石炭の物理・化学的性質が変わってくる。しかし 石炭化度が同一であっても 組織成分が異なるとやはり石炭の性質が変わってくる。したがって 石炭の性質は 石炭化度と組織成分とによって決まるといえることがいえよう。

しかしながら これまでは石炭化度による物理性・化学性の差異のみが強調されてきた傾向があり 石炭化度と石炭の諸性質との関係を究明する研究がより進んでいた (HUNTJENS and VAN KREVELEN 1954: BROADBENT and SHAW 1955: McCARTNEY and TEICHMÜLLER 1972 ほか多数) 一方 組織成分の研究はどちらかといえば

形態分類学の範囲をぬけきれない面があった (村田 1964) しかし 石炭の高度化利用の必要と技術の進歩とともに 組織成分の研究も次第に重要性が認められ この方面の研究が進められるようになってきた (SCHAPIRO and others 1961: 丸山 1965: 鳥飼 1965: 奥山ほか 1970: 小島 1971)

そこで 石炭組織成分とはなにかを再認識するとともに 組織成分とその化学的性質との関連性についてこれまでの各種研究成果を紹介しながら 組織成分の研究についての意義をのべてみたい。

2 石炭の根源物質

石炭の根源物質は 地質時代に繁茂していた植物であることはまず疑いの余地がない。それは 石炭の研磨

片を顕微鏡で観察すると樹木の細胞組織・孢子・花粉・樹脂など植物の遺骸を認めることができる。また 石炭層中や上・下盤の地層中から植物の葉や幹などの化石を産出することからも明らかである。そこで まず 石炭生成に関与する物質の化学的性質について種別のにべてみたい (VAN KREVELEN and SCHUYER 1961)

2-1 炭水化物および類似の化合物

これらの一般的化学式は $C_n(H_2O)_m$ で表わされる。セルロース (cellulose) デンプン (starch) ペクチン (pectin) アルギン酸 (alginate acid) クチン (chitin) などからなる。

セルロースは植物細胞膜の主成分であり デンプンは細胞内に粒状に存在するセルロースに似た物質であり ペクチンは植物の非木質化組織の主成分の一つである。

また アルギン酸は種々の海藻の主成分の一つであり クチンは 腐朽菌中の主成分をなしている (第1図参照)

2-2 リグニン

リグニンは細胞膜と細胞膜との間の中間層を構成しセルロースを固めるセメントの役割をしている。リグニンは高分子の芳香族重合化合物であり 植物種の違いによって構造が異なる。

2-3 蛋白質類と窒素化合物

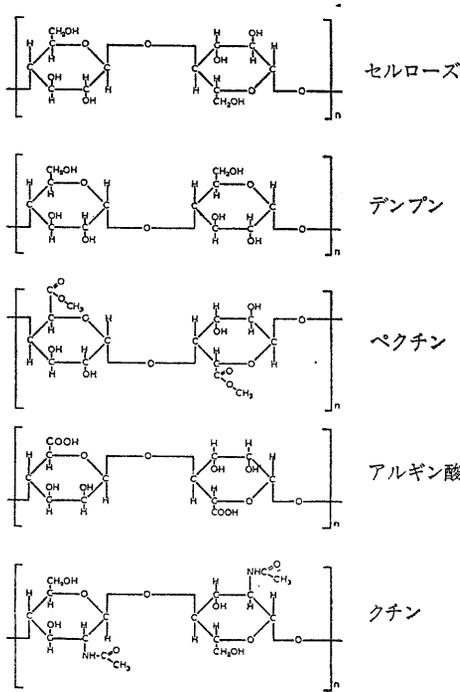
蛋白質は 高分子の含窒素有機化合物からなり 通常アミノ酸の重合体からなり 簡単に分解しやすい。その窒素化合物にはクロロフィルなどがある。

2-4 脂肪類とろう類

脂肪類は脂肪酸とグリセリンとから導かれたエステルで ろう類は脂肪酸と高級1価アルコールなどからなるエステルである (第1表参照)。また ろう物質は クチン 孢子 コルクに含まれる重要な成分の一つである。

2-5 樹脂類

樹脂類は 化学反応に対し抵抗が強い物質で 最も典型的なのがレジン酸である。レジン酸 (resin acid) は2種類に分けられ アビエチン酸 (abietic acid) とデ



第1図 炭水化物および類似の化合物 (VAN KREVELEN ほか (1957) より引用)

第1表 ろう(wax)の構成成分

化合物	成分名	1分子中の炭素原子数	実験式
Monohydroxy-alcohols (saturated)	Ceryl	26	$C_{26}H_{53}OH$
	Octacosanyl	28	$C_{28}H_{57}OH$
	Montanyl	29	$C_{29}H_{59}OH$
	Myricyl	30	$C_{30}H_{61}OH$
	Melissyl	31	$C_{31}H_{63}OH$
	Lacceryl	32	$C_{32}H_{65}OH$
Unsaturated alcohols (branched)	Phytol	20	$C_{20}H_{39}OH$
Ketones	Montanone	30	$C_{29}H_{58}CO$
Monobasic acids	Lignoceric	24	$C_{24}H_{47}COOH$
	Cerotic	26	$C_{26}H_{51}COOH$
	Octacosanic	28	$C_{27}H_{55}COOH$
	Montanic	29	$C_{28}H_{57}COOH$
	Myricinic	30	$C_{29}H_{59}COOH$
	Melissic	31	$C_{30}H_{61}COOH$
	Lacceric	32	$C_{31}H_{63}COOH$
Hydroxy acids and more complicated acids	Phloionolic	18	$C_{17}H_{32}(OH)_2COOH$
	Phloionic	18	$C_{18}H_{30}(OH)_2(COOH)_2$
	Phellonic	22	$C_{21}H_{42}(OH)COOH$
	Phellogenin	22	$C_{20}H_{40}(COOH)_2$
	Cutic	26	$C_{26}H_{50}O_8$
	Cutinic	26	$C_{26}H_{48}O_8$
	Hydroxy montanic	29	$C_{28}H_{56}(OH)COOH$

(VAN KREVELEN ほか (1957) より引用)

キストロピマル酸 (dextropimaric acid) とからなる (第2図参照)。

3 石炭化作用

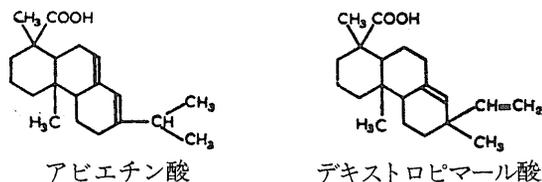
石炭の成因に関して現在一般に認められているところでは 地質時代に繁茂していた植物がまず沼沢地に埋没したり 水流に押し流されて河口の三角州や海岸などに堆積する。これらの植物は大気中では酸化腐朽し 完全に水中に没すれば空気との接触をたたれ おもに菌類による分解をうける。

こうしていわゆる泥炭化作用が始まる。泥炭化作用は微生物と化学的作用の両面をもち 生化学的の石炭化作用ともいわれている。まず 地表浅い所で好気性のバクテリアや菌類による分解をうけ ついで地殻変動に伴って他の堆積物とともに次第に地下に埋没される。それにつれて 嫌気性のバクテリアが次第に好気性のバクテリアにとって代る。しかし 植物の埋没深度が10m

にも達しない間にバクテリアも姿を消すようになり 埋没深度が10m以上になると植物は縮合・重合などの化学的变化をうけるようになる。

この泥炭化作用で重要なことは 腐植質(フミン質)の生成が始まることで フミン質化は酸素の供給 温度上昇 アルカリ性の環境下で促進される。泥炭化作用が進むにつれ 泥炭中の炭素含有量は深度とともに増加し 比較的酸素にとむセルロースなどが微生物により分解され 比較的炭素にとむリグニンやフミン酸 (humic acid) が新たに生成される。その結果 炭素含有量は45~50%から55~60%にも達する。一方 堆積物荷重の増加から泥炭中の水分は深度とともに減少し 炭素含有量は増加し 亜炭となる。10mにつき1%の割合で水分は減少するといわれており 200~400mの埋没深度に達すると褐炭に変わる。しかし 一般に 亜炭から褐炭へは次第に移化するの で この区分は多分に人為的である。

褐炭生成までの段階は ダイアジェネシスによる変化で さらに段階が進み 亜瀝青炭の段階になると 有機物質の変質が激しくなり 変成作用とみなされるようになる。こうして 石炭化作用が始まる。瀝青炭の段階になると 水分含有量は減少し 炭質は急激に疎水性となる。これは石炭化作用過程で 水酸基 (OH) やカルボキシル基 (COOH) メトキシル基 (OCH₃)



第2図 樹脂類の構成成分 (VAN KREVELEN (1957) より引用)

カルボニル基 (C=O) が急激に減少することに起因しており 逆に 炭素含有量は増加する。

化学的には 瀝青炭期になると 揮発性物質は減少し 脂肪族炭化水素と指環式化合物群は減少し 代りに芳香族炭化水素が増加する。無煙炭期になると 水素含有量が急激にへり 芳香族化と縮合環化が一層促進される。こうした一連の変化を石炭化作用とよんでいる (STACH and others 1975)

このようにして 亜炭 褐炭 瀝青炭 および 無煙炭という炭化系列 (第2表) つまり 石炭化度が 石炭の性質を知る上での大事なパラメーターとなるわけである。結局 石炭は その平均的構造単位は種々の縮合度の多環芳香族の構造部分 (芳香族核) 鎖状および環状脂肪族の構造部分 芳香族核の周辺に存在する含酸素活性基などからなるものであり 石炭化度によってその構造単位および結合様式が異なる。

例えば 馬場ほか (1960) による日本炭の構造単位 (第3図参照) の研究から 石炭は芳香族縮合環を主体とする基本単位を有しているの で 完全な意味での線状構造ではないが 全体として石炭分子は基本単位が相互に比較的一次元の線状に近い形で結合し ところどころゆるく架橋されたような鎖状高分子と考えられている (第4図参照)。第4図中の円は芳香族縮合核を意味し 円の大きさにより核の大小の様子を表わしている。鎖部分は脂肪族炭化水素や酸素のブリッジを表わし 数個の鎖と円を直線状につなげたものが基本単位の鎖状結合を表わしている。それで現在石炭の化学構造は このような鎖状分子間にとところどころかけられたゆるい架橋が脂肪族炭化水素や酸素ブリッジ 水素結合 あるいは炭素と炭素の直接結合からなるというモデルが提起されている。

第2表 石炭の分類

炭素(無水・無灰基)%	石炭の種類
~70	亜炭
70~78	褐炭
78~80	非粘結炭
80~83	弱粘炭
83~85	粘着炭
85~90	強粘炭
90~	無煙炭

} 瀝青炭

4 マセラル

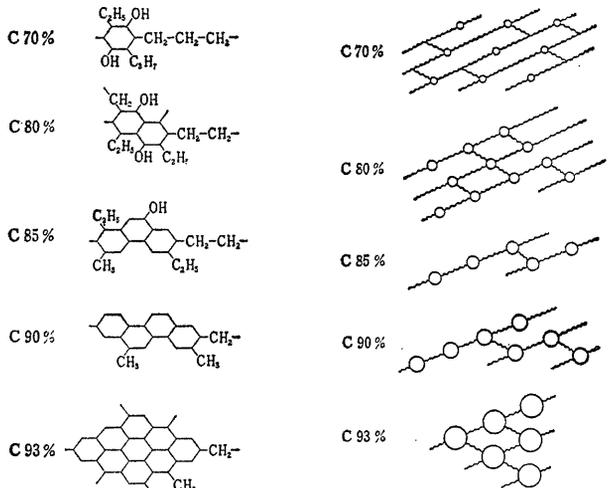
さてここで 前にのべた植物の根源物質が石炭化作用の過程で 具体的にどのように化学的に変化していくのかということについては種々の解釈があり (VAN KREVELLEN 1961) 必ずしも明らかにされていない。いずれにしても 石炭は植物質をその根源とする有機質の固体であり 化学的に異質の構造をもつ複雑な集合物からなるが 顕微鏡でみると微細な組織成分によって構成されている。

岩石が造岩鉱物でできているのと同様に 石炭は微細組織成分 (マセラルという) によってできている。ただし 造岩鉱物の場合と異なり マセラルは結晶質ではなく 化学組成 物理性も石炭化度など種々の因子により非常に異なる。微細組織成分であるマセラルは 第3表のように区分され 各マセラルの化学的および物理・化学的特性から3つのグループに分類されている (佐々木 1960; 木村・藤井 1976)。

1) ビトリニット・グループ

このグループは おもにセルローズおよびリグニンに由来するフミン質物質の石炭化作用をうけたもので 植物の細胞組織が認められるものをテリニット 細胞組織の認められないものをコリニットという。

デグラディニットは 日本における石炭組織の研究者の集りである石炭組織研究会で種々検討の結果 日本炭の特徴を示すマセラルの一つとして提案され 国際組織学会の用語としては認められている (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 1963) が 国際的なマセラル分類表には入っていない。一般的には ビト



日本炭の基本単位モデル

基本単位の結合様式モデル

第3図 (馬場ほか 1960)

第4図 (馬場ほか 1960)

第3表 マセラルとマセラル・グループ

マセラル (Maceral)	マセラル・グループ (Maceral group)
1. コリニット (Collinite)	ビトリニット (Vitrinite)
2. テリニット (Telinite)	
3. デグラディニット (Degradinite)	
4. スポリニット (Sporinite)	エクジニットまたはリプチニット (Exinite or Liptinite)
5. クチニット (Cutinite)	
6. アルギニット (Alginite)	
7. レジニット (Resinite)	
8. ミクリニット (Micrinite)	イナーチニット (Inertinite)
9. スクレロチニット (Sclerotinite)	
10. セミフジニット (Semi-fusinite)	
11. フジニット (Fusinite)	

リニット・グループに入るものであり (STACH and others 1975) 植物の木質部が微細に崩壊したものに由来すると考えられている。

2) エクジニット・グループ

このグループは 水素にとむ物質 例えば クチン レジン ろう バルサム 脂肪類 油脂などとともに蛋白質やそのほかの炭水化物のバクテリアによる分解物からも由来している。

スポリニットは 孢子 花粉 種子に由来するものでクチニットは 植物の葉 小枝などの角皮に由来している。アルギニットは 水藻類に由来するが 日本炭中からまだ発見されていない。レジニットは 樹脂質に由来する。

3) イナーチニット・グループ

このグループは イナートという言葉が示すように 化学的に不活性なものである。

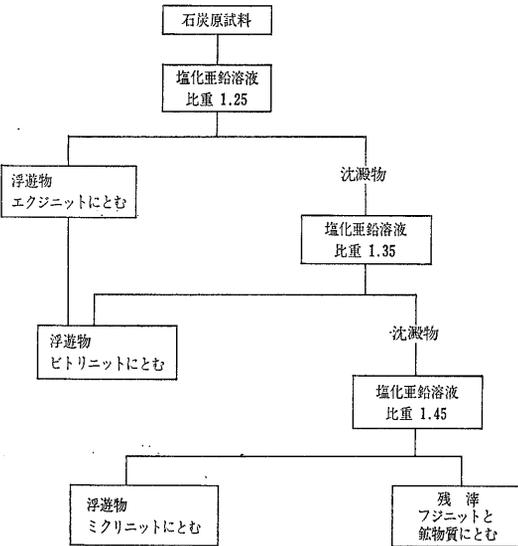
ミクリニットは 微細な微粒状のもの あるいは粗粒状のもので その由来ははっきりしていないが ほかのイナーチニット・グループの破片であろうといわれている。スクレロチニットは 菌類に由来する。セミフジニットとフジニットはビトリニットと同様に植物の木質部に由来するが 堆積当初から木炭化されているものをいう。

5 マセラルの化学的性質について

5-1 試料作成について

マセラルを化学分析する際に問題となることは マセラルを純粋に分離することが困難なことである。そのうえ 各マセラルは類似の構造をもつ物質の集合体である場合が多いので 一般的には 個々のマセラルの化学的性質というよりは 各マセラル・グループの平均的な化学的性質が研究されている。しかし テリニット・コリニット フジニット ミクリニットなどは単独に分

第4表 マセラルの比重分離法について



(DORMANS ほか (1957) による)

第5表 第4表にもとづくマセラルの収率についての一例

比重	A				B				C			
	原試料	<1.25	1.25-1.40	1.40-1.54	原試料	<1.25	1.25-1.35	1.35-1.54	原試料	<1.25	1.25-1.30	1.30-1.40
マセラル分析 (重量%)												
ビトリニット	56	42	75	42	72	40	89	63	58	65	87	55
エクジニット	14	56	8	2	21	52	5	5	10	19	5	3
ミクリニット	30	6	17	56	7	8	6	32	32	16	8	42

離できる場合もある。

通常 マセラル・グループおよびマセラルを比重分離によって濃集し その収率を顕微鏡下で検討し 所定のマセラル・グループおよびマセラルに関し 濃集率のよいものを 試料としている。 第4表および第5表は DORMANS and others (1957) によるマセラルの分離法およびそれらの収率である。

5-2 マセラル・グループおよびマセラルの化学的性質について

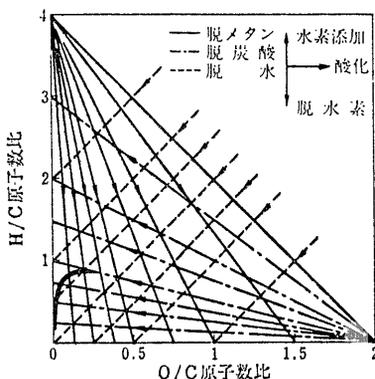
5-2-1 H/C-O/C ダイアグラム

石炭を構成している主な元素は 炭素 水素 酸素の3元素なので 非常に単純にこれらの元素組成の変化から石炭化を追跡しようという試みがなされてきた 第5図は 縦軸に H/C 原子数比をとり 横軸に倍のスケールで O/C 原子数比をとっている。

このダイアグラムによる考察は 石炭化度が進むと炭素 水素 酸素がどのように変化するかを知るのに一番適切なグラフ表示である。 第5図を用いると 脱メタン 脱炭酸 脱水および 脱水素 水素添加 酸化などの全ての簡単な反応は直線上にのる (VAN KREVELEN and SCHUYER 1957)。 このダイアグラムにもとづいて各マセラル・グループおよびマセラルについて化学的性質を考察してみる。 以下 第6 7図参照。

A ビトリニット・グループ

植物の木質部はビトリニットに変化するわけであるが変化の仕方に2通りある。 一つは 完全に加水分解さ



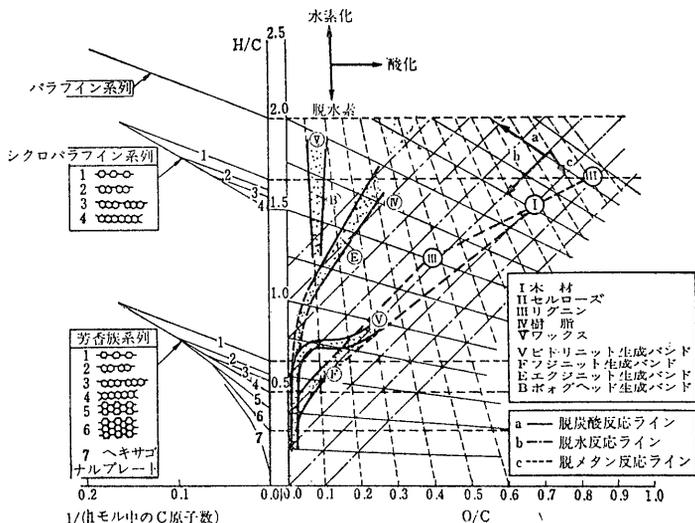
第5図 H/C-O/C (原子数比) 図

れてフミン質のコロイド状物質に変わり コリニットの生成に関与する。 他は 木質亜炭といわれる化石化した木材に相当するもので その平均的組成はリグニンからなり 加水分解によってセルローズが減少し テリニットに変化する。 しかし このようなコリニットとテリニット化は 別々な過程をへて進行するのではなく 交互にこうした過程をたどるようである。

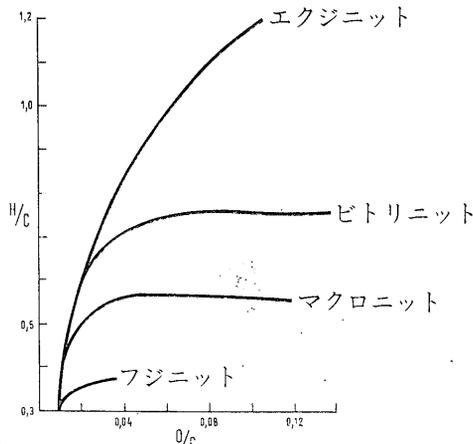
ダイアグラムからもわかる通り 石炭化作用のプロセスにあつて 最初の反応は脱水反応であり 次に 脱炭酸作用と脱メタン作用とが生ずることがいえる。

B エクジニット・グループ

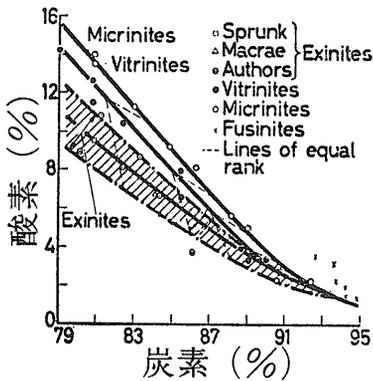
エクジニット・グループを構成しているコルク状の組織やクチンなどの成分は リグニンとろう (wax) との中間物質の性質を示し 木質部にたとえてみると リグニンが固めているセルローズがろうによって交代されている物質を考えればよい。 エクジニットの化学的性質



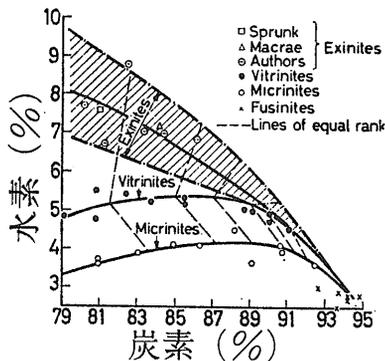
第6図 H/C O/C (原子数比) とマセラルとの関係図 (VAN KREVELEN and SCHUYER 1957)



第7図 H/C O/C (原子数比) とマセラルの関係図 (マクロニットはミクリニットと類似のイナーチニット・グループ中のマセラルである) (VAN KREVELEN 1961)



第8図 炭素・水素含有量とエクジニット (Exinites) ビトリニット (Vitrinites) ミクリニット (Micrinites) およびフジニット (Fusinites) との関係図 (DORMANS ほか 1957)



第9図 炭素・酸素含有量とマセラルとの関係図 (記号は第8図と共通) (DORMANS ほか 1957)

は 石炭化の初期には種々の成分からなるが 石炭化が進むとともに成分の差は小さくなり 最後にビトリニットと同じ成分となる。

B-1 アルギニット

主として アルギニットからなるボォグヘッドの成分は 蛋白質 脂肪 植物ステリンからなり メタンと水分の減少が特徴的である。

C イナーチニット・グループ

C-1 ミクリニット

ミクリニットの石炭化作用は このダイアグラム上でビトリニットと平行で やや下方に位置する。このことは ビトリニットと同じような石炭化作用の過程をへるが ビトリニットと本質的に異なる点は ミクリニットがあらかじめ脱水素作用をうけていることである。

C-2 フジニット

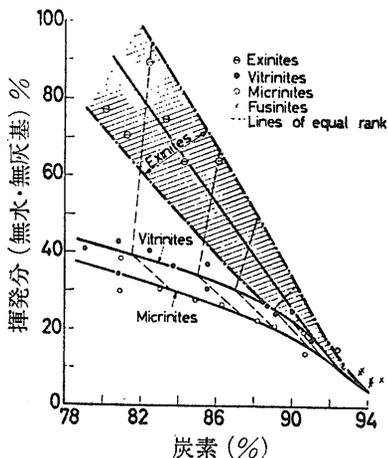
他のマセラル・グループおよびマセラルと比較して

石炭化作用が進んでも このダイアグラム上をあまり動かないことから フジニットの成分は 石炭化の初期から炭素含有量が高く 水素含有量が低いことがわかる。

5-2-2 炭素と水素および酸素含有量との関係について

ここで 炭素とほかの元素との含有量を問題にするのは 石炭化度が進むと炭素含有量が増加することになるので (第2表参照) 炭素含有量を横軸にとれば その増加の方向が石炭化度の進む方向になるわけである。

まず 炭素と水素含有量の関係 (第8図参照) をみると エクジニットが高い水素含有量を示し ついで ビトリニット イナーチニット (ミクリニット+フジニット) の順で水素含有量が減少する。しかし 炭素と酸素含有量との関係 (第9図参照) では 酸素含有量の順は 逆に イナーチニット ビトリニット エクジニットの順で減少する。この場合でも フジニットは石炭化度が進んでも 酸素 水素の含有量がほとんど変化しない。つまり 石炭の形成初期にすでに化学反応をほとんど終了していることを示唆している。



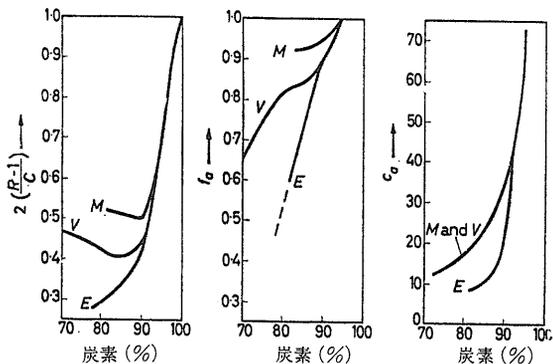
第10図 炭素・揮発分 (無水・無灰基) とマセラルとの関係図 (記号は第8図と共通) (DORMANS ほか 1957)

5-2-3 炭素と揮発分との関係

炭素と揮発分との関係を見ると (第10図参照) 揮発分の含有量は 炭素と水素との関係のように エクジニット ビトリニット イナーチニットの順に減少している。

5-2-4 マセラル・グループの化学構造について

石炭の骨格構造は 芳香族構造 脂肪族構造および指環構造が複雑に組み合わさったものから構成されている。したがって 化学構造を個々に決めることよりも 集合体の平均値として総括的に把握する方がより妥当である。こうした考え方に立って 統計的方法による構造指数解析法が導入されて 多くの興味ある新知見が得られている (DORMANS and others 1957; 木村・藤井 1976)。



第11図 各構造指数とマセラルとの関係図 (M: ミクリニット V: ビトリニット E: エクジニット) (DORMANS ほか 1957)
 図中 $2(R-1)/C$ は環縮合度指数 f_a は 芳香族炭素分率 Ca は芳香環に属する炭素原子数

また 化学的な構造解析の方法としては 赤外線吸収スペクトルによる方法があり 各マセラル・グループおよびマセラルのカルボニル基 (C=O) および水酸基 (OH) などの結合状態についての 知見を与えるものである (VAN KREVELEN and SCHUYER 1957: BROWN 1957: BENT and BROWN 1961: ROY 1963・1965)

5-2-4-1 構造指数解析によるマセラル・グループおよびマセラルの特徴について

この解析では 芳香環の環縮合度指数 芳香族炭素分率 芳香族炭素に属する炭素の全炭素に対する割合が指数として用いられている。

基本的考え方としては 1分子中の水素数Hと炭素数Cとの間に次の関係が成立する。

$$2 \frac{Fa}{C} = \left(1 - \frac{H}{C}\right) + \left(1 + 2 \frac{R-1}{C}\right)$$

ここで F_a は芳香環に属する二重結合の数を表わし Rは1分子中の環の数を表わす。 $2F_a/C$ を f_a で表わし 芳香族分率という。 また $2(R-1)/C$ を環縮合度指数とよび 1分子中の縮合環の平均的サイズを示す指数である (DRYDEN 1953: VAN KREVELEN and CHERMIN 1954 a・b). そして 芳香環に属する炭素原子数を Ca とする。

以上の指数を利用した構造解析結果 (DORMANS and others 1957) によると 第11図のごとく ミクリニット ビトリニット エクジニットの順で 芳香環が多く縮合度が進んでいることがわかる。 特にイナート・グループのフジニットは 石炭化の初期の段階から芳香族化 縮合化が非常に進んでいることがわかる (第6表参照 Roy 1963).

第6表 マセラルと各構造指数との関係

石炭化度 (ビトリニットの炭素%)	マセラル	f_a	$\frac{2(R-1)}{C}$	Ca
81.5	V	0.83	0.42	18
	E	0.62	0.31	9
	M	0.90	0.54	21
85.0	V	0.84	0.40	23
	E	0.75	0.35	10
	M	0.92	0.51	27
87.0	V	0.86	0.41	26
	E	0.84	0.37	13
	M	0.93	0.51	31
89.0	V	0.89	0.43	31
	E	0.89	0.42	18
	M	0.94	0.52	37
90.0	V	0.91	0.43	34
	E	0.91	0.44	22
	M	0.95	0.54	40
91.2	V	0.93	0.48	39
	E	0.93	0.48	30
	M	0.96	0.57	43
85-91	F	1.0	0.64	

V: ビトリニット E: エクジニット M: ミクリニット F: フジニット (Roy 1963)

5-2-4-2 赤外線吸収スペクトルによるマセラル・グループおよびマセラルの特徴について

高炭化度の石炭の場合には この解析結果では はっきりした差異は生じないが 低炭化度の石炭に対して構造解析の有効な手段となっている。

Roy (1965) の研究によると OH グループのH結合 (OH) の量は ビトリニットに非常に多く ついでエクジニットで フジニットとミクリニットの場合は少ない。 C=O グループのH結合の量は ビトリニットの場合に非常に多く エクジニットに少なく フジニットとミクリニットにはない、 また C-O と C-O-C グループ (脂肪族および指環式のエーテル) エポキシド スルホキシド スルホンなどの量は ビトリニットおよびミクリニット中よりも エクジニットとフジニット中に多い。

つぎに 水素グループに関しては 芳香族 CH 水素と脂肪族 CH 水素との量比がこの構造解析によってわかる。 この結果によれば フジニットとミクリニットが最も芳香族にとみ ついで ビトリニット エクジニットの順に芳香族が少なくなる。 また 芳香族 C=C 結合の量

は フジニットとミクリニットの場合に最も多く ついで ビトリニット エクジニットの順となる。

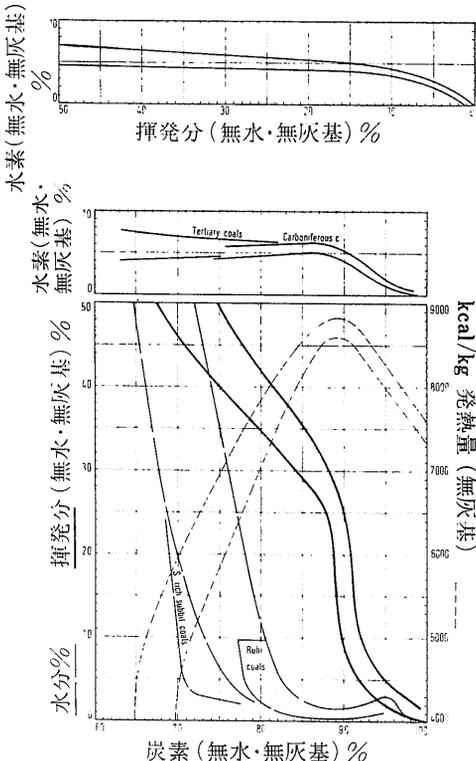
SH および S-S の形での硫黄グループはエクジニットの場合に最も多い。

以上のごとく 赤外線吸収スペクトルを用いると 芳香族CH水素と脂肪族CH水素の比がわかる。 またその水素が構造基本体の中でどのような形で 例えば メチルメチレン 芳香環 フェノールなどどのような割合で分布しているのかを知ることができる。 こうした意味で石炭の構造を知る上に 赤外線吸収スペクトルは重要な構造解析法である。

6 マセラルについてのまとめ

これまでに 炭素 水素 酸素 揮発分 化学構造などの面から各マセラル・グループおよびマセラルの化学的性質を個々にのべてきたわけであるが これらの結果をとりまとめ さらに これまでにふれてこなかったスポリニット レジニット スクレロチニットを含めて Stach and others (1975) の研究結果にもとづいてまとめてみたい。

6-1 ビトリニット・グループ (第12図参照)



第12図 ビトリニットの石炭化作用の進行にもとづく 各種パラメーターの変化について (Stach ほか 1975)

ビトリニット・グループは おもに 炭素 酸素 水素 および窒素からなり 芳香族を核として 水酸基やカルボキシル基などの官能基をもっている。

まず ビトリニットは 亜炭・褐炭期に セルローズ リグニン デンプン ペクチンなどが分解し フミン質となる。 ついで 瀝青炭・無煙炭期には 炭化度が進むにつれて 酸素と揮発分とは減少し 炭素にとむようになる。 水素含有量はわずかにふえるが 炭素量が90%位 (粘結炭期に相当) に達すると減少するようになる。 ここで 化学的に大事なことは 瀝青炭・無煙炭期中に 4回の急激な化学的・光学的変化がみられることである (coaljump)。 まず

- 第1は 高揮発分炭 (炭素 約80% 揮発分43%)
- 第2は 中揮発分炭 (炭素 約87% 揮発分 29%)
- 第3は 半無煙炭と無煙炭との境界部 (炭素 91% 揮発分 8%)
- 第4は 無煙炭とメタ無煙炭との境界部 (炭素 93.5% 揮発分 4%)

に達した時 それぞれ急激な変化が生ずる。

第1 2番目の変化については 次項のエクジニットの項でのべるが 第3 第4番目の変化はビトリニットの化学的 光学的変化に相当する。 ビトリニットはこれらの時期を境として 水素がメタンとして失われ 芳香族化および縮合と環化が急速に進む。

6-2 エクジニット・グループ

エクジニット・グループは 比較的水素にとむ植物質 例えば クチン コルク 樹脂 ろう バルサム 弾性ゴム 脂肪および油脂類と 蛋白質 セルローズや他の炭水化物のバクテリア分解物などを根源物質としている。 エクジニットは 比較的脂肪族化合物にとむ。

ビトリニットと異なり 石炭化作用が進んで亜炭から瀝青炭期になっても エクジニットは化学的に比較的安定である。 しかし 瀝青炭から瀝青炭期にかけて ビトリニットの項でのべた 第1 2番目の 化学的 光学的変化をうける。 第1番目の段階では エクジニットは 脱カルボキシル化と還元作用が生じ 石油の生成の時期にほぼ一致する。 第2番目の段階では 水素と揮発分が放出され エクジニットは化学的・光学的にもビトリニットと同じ性質をもつようになる。

6-2-1 スポリニット

スポリニットは 花粉または孢子の細胞膜に起因し これらはスポロポレン (Sporopollenin) という化学的に抵抗性の強い架橋分子で カロチノイドおよびカロ

チノイドエステルの酸化的重合体からなる。

石炭化度が進むとともに 炭素含有量は増加し 酸素と水素含有量は減少する。

6-2-2 クチニット

クチニットは 葉や幹などの表皮に起因し これら表皮はクチンからなる クチンは おもに飽和ヒドロキシ脂肪酸とワックスアルコールとからなり 高重合体をなし 化学的に非常に安定である。したがって 石炭化初期から化学的に変化をしないが 石炭中にクチニットが存在することは少ないので 石炭化が進んだ場合の化学的变化はあまりよくわかっていない。しかし亜瀝青炭から瀝青炭になるとクチニットは著しく変化するといわれている。

6-2-3 レジニット

レジニットの根源物質は おもに樹脂とろうであり これらに バルサム コーパル 弾性ゴム 脂肪なども加わる。化学的には 樹脂 コーパル バルサム 弾性ゴムはテルペン類に属し イソプレン分子がいくつか重合してできたものと考えられている。脂肪やろうは誘導脂質類に属する。

種々のタイプのレジニットがあるので 石炭化作用のパターンも異なるが 一般的には 酸素と水素含有量が減少し 炭素含有量がます。しかし 亜瀝青炭から瀝青炭になると レジニットはビトリニットと同様の化学的・光学的性質を示すようになる。

6-2-4 アルギニット

アルギニットは 藻類に起因し 藻類は 化学的には脂肪と蛋白質とからなり 多くのオレフィン酸をもつ 石炭化作用に伴う変化はあまりよく知られていない。

6-3 イナーチニット・グループ

イナーチニット・グループの根源物質は ビトリニット・グループとほぼ同様であるが ビトリニット・グループとは フジニット化作用をうけている点のみが異なる。

フジニット化作用とは 森林火災により木炭化することや腐朽作用をうけることで この結果 芳香族化度と縮合度とが著しく高くなり ビトリニットに比べて 炭素にとみ 水素含有量に乏しく O/C 比も低くなる。

イナーチニット・グループのマセラルは 石炭化作用が進んでも ほとんど変質せず酸素と水素とがわずかに減少し 炭素がます。たとえば フジニットとセミフジニットの場合 石炭化作用をうける前に木炭化されて

いるため激しい脱ガス化作用をうけているので 化学的に不活性である。しかし フジニット化作用の程度によって 石炭化作用中の変質の度合は異なる。また スクレロチニットも化学的・光学的変化がほとんどない。ただし ミクリニットだけは 他のマセラルと異なった挙動を示す。

6-3-1 スクレロチニット

スクレロチニットは 腐朽菌類に由来する。この菌類の細胞膜はクチンからなるが クチンは N-アセチル化グルコサミンの高重合体からなり その実験式は $C_{32}H_{54}O_{21}N_4$ である。

6-3-2 ミクリニット

ミクリニットは 他のマセラルと異なり 不活性でもないし 特別 炭素が多いわけでもなく 比較的 水素と揮発分とが多い。その由来に関しては 不明な点が多いが スクレロチニット セミフジニット フジニットなどが微細に崩壊し生じたものか エクジニット・グループの一部 またはビトリニットが石炭化の途中で 2 次的に変化したものと考えられている。

最後に 以上のべたように石炭は 組織成分の差異によって その化学的性質がかなり異なるばかりではなく 粘結性 流動性 破砕性など物理的性質も変わってくる。また 組織成分は 炭田形成時の堆積環境と密接な関係があり 特に 炭層の厚さ 広がり と組織成分の変化との関係について多くの興味ある事実が報告されている (柴岡 1962 1964; 佐々木 1967)。

そこで 私達は 組織分析と ビトリニットの反射率および花粉の蛍光光度測定による石炭化度とを組み合わせて 工業分析 元素分析など炭質の諸性質に対する定量的・定性的解析を試み 地質的には 地質構造発達史をもとにして 組織分析による石炭生成の場の堆積環境解析をして 炭層・炭質変化の規則性を明らかにし 深部における炭層・炭質変化の予測を行なうことを研究の目標としており 昭和52年度には釧路炭田の研究を実施した。今後その結果の概要について述べていきたい。

参 考 文 献

- 馬場有政・照井秋生・本田英昌・吉田雄次・大刀川正一郎・鈴木正臣・川村紹雄 (1960) : 石炭化学工業 産業図書 562 p.
- BENT, R. and BROWN, J. K. (1961) : The infra-red spectra of maceral. Fuel vol. 40, p. 47-55
- BROADBENT, S. R. and SHAW, A. J. (1955) : Reflectance of

- coal. Fuel vol. 34, p. 385—403
- BROWN, J. K. (1959) : Infra-red spectra of solvent extracts of coals. Fuel vol. 38, p. 55—63
- CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (1963) : International handbook of coal petrography, second edition. 168 p.
- DORMANS, H. N. M., HUNTJENS, F. J. and VAN KREVELEN, D. W. (1957) : Chemical structure and properties of coal XX—Composition of the individual macerals (Vitrinites, Fusinites, Micrinites and Exinites). Fuel vol. 36, p. 321—339
- DRYDEN, I. G. C. (1953) : Chemical significance of the true density of coals. Fuel vol. 32, p. 82—88
- HUNTJENS, F. J. and VAN KREVELEN, D. W. (1954) : Chemical structure and properties of coal II—Reflectance. vol. 33, p. 88—103
- 小島鴻次郎 (1971) : 石炭組織学的方法によるコークス強度測定法 燃協誌 vol. 50, p. 894—901
- VAN KREVELEN, D. W. and CHERMIN, H. A. G. (1954a) : Chemical structure and properties of coal I—Elementary composition and density. Fuel vol. 34, p. 79—87
- VAN KREVELEN, D. W. and CHERMIN, H. A. G. (1954b) : Chemical structure and properties of coal V—Aromaticity and volatile matter. Fuel vol. 33, p. 338—347
- VAN KREVELEN, D. W. and SCHUYER, J. (1957) : Coal Science. Elsevier 352 p.
- VAN KREVELEN, D. W. (1961) : Coal. Elsevier 514 p.
- 木村英雄・藤井修治 (1976) : 石炭化学と工業 三共出版 546 p.
- 丸山敏彦 (1965) : 石炭の粉碎性と石炭組織成分 燃協誌 vol. 44 p. 783—789
- 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
- 村田富次郎 (1964) : 石炭化学 現状の批判と新しい視点 勁草書房 325 p.
- 奥山泰男・宮津隆・杉村秀彦・熊谷光照 (1970) : 顕微鏡による原料炭のコークス性の検討 燃協誌 vol. 49, p. 736—743
- ROY, M. M. (1963) : Studies on coal maceral. Econ. Geol. vol. 58, p. 347—352
- ROY, M. M. (1965) : Studies on coal maceral, II Infra-red spectral analysis of macerals. Econ. Geol. vol. 60, p. 972—979
- 佐々木実 (1960) : 日本炭の顕微鏡学的特質について 中国炭鉱技術会誌 vol. 12, p. 1—6
- 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 vol. 46, p. 864—871
- SCHAPIRO, N., GREY, R. J. and EUSNER, G. R. (1961) : Recent developments in coal petrography. Blast furnace, coke oven, and raw materials conference, 1961 p. 89—112
- 柴岡道夫 (1962) : 石狩炭田空知地区における地質と炭質との関係 燃協誌 vol. 41, p. 823—839
- 柴岡道夫 (1964) : 石狩炭田夕張地区における地質と炭質との関係 燃協誌 vol. 43, p. 494—509
- STACH, E., MACKOWSKY, M. -Th., TEICHMÜLLER, M., TAYLOR, G. H., CHANDRA, D. and TEICHMÜLLER, R. (1975) : Coal Petrology. Gebrüder Borntraeger 428 p.
- 鳥飼直親・加戸達哉 (1965) : 石炭組織成分コークスの湿式反応性 燃協誌 vol. 44, p. 473—481

(47頁からつづく)

バロフスクで開かれることになっていて この会議の中で CPPP の集会和巡検がくみこまれるよう Dr. SHILO が計画をすすめているという情報も伝えられた。

- (iii) 中国への働きかけについて 今回は中国参加が実現しなかったが 1978~1980年に 中国で CPPP 集会を開く案はどうかという問いかけに賛成論がわいて 巡検にはデータの少ない北支がよいとか Caledonian の発達する南支がよいとか 中国側にまかせるべきだとか さまざまな希望がのべられた。

- (iv) その他の未結集国への働きかけについては 集会開催の可能性のある国への働きかけなどいくつか意見がでたが この問題は結論を出すとい

う性質のものではないので 韓国でも巡検の間 討議することにして打切った。

5 謝 辞

もともとこの集会は資金のうらづけもなければ人手のめあても不十分なままでスタートした。それがともかくも予定をこなして無事終了したのは ひとえに各方面からの暖い支援によるものである。準備段階であるいは巡検・シンポジウムおよびレディズ・プログラムに力をかけて下さった機関や個人の方はおびたしい数にのぼっている。ここでは特に下記の機関の名をあげてとりあえず謝意を表したい。

地質調査所本所および名古屋出張所 富山大学 神岡鉱山 日本万国博覧会記念協会 三井金属株式会社 動力炉・核燃料開発事業団中部探鉱事務所 東海北陸地方鉱業会 飛騨鐘乳洞(大橋武宜氏) 名古屋営林局 付知営林署 中津川警察署 神岡警察署 岐阜日々新聞 (記 1977.11.20)