

# 「炭質物」の変身—石墨化作用の岩石学

奥山 (楠瀬) 康子 (燃料部)

Yasuko OKUYAMA-KUSUNOSE

「炭質物」(dispersed carbonaceous material) とは泥岩・砂岩などの堆積岩や それに起源する低温の変成岩の中に分散する 石炭に似た性質を持つ細かな有機物粒子のことです。炭質物はこれらの岩石には普通に含まれていますが たいていは量が少いため 地球科学の研究者にとってさえなじみ深いとは言えないものです。堆積岩中の有機物としてはケロジェンの方が あるいは良く知られているかもしれませんが ケロジェンは若い堆積岩の中では 必ずしも「炭質」と言えない性質を示しますが 次に述べるような地質学的なプロセスを経るうちに同じような組成・特性を持つようになります。ここではこれも 炭質物に含めることにします。

さて ルーズな砂や泥が堅固な堆積岩へ変化する続成作用の過程を経ると 堆積物中にまぎれ込んだ有機物粒子も 化学組成や分子構造などの変化をとげます。この変化は 泥炭から無煙炭に至る石炭化の過程での変化と 本質的に同じものです。堆積岩層はさらに 地下深部に押し込まれたり 火成貫入岩体からの熱を受けて変成岩に変化することがあります。有機物にとっては大変苛酷なこの変成作用の結果 炭質物は結晶質の炭素—石墨—になってしまいます。つまり炭質物から石墨へ至る変化は 堆積岩の続成作用から変成作用へ至る 地殻の中での重要な変化に対応したもののなのです。この変化のプロセスを 炭質物というアジな脇役を通して眺めてみましょう。

## バルク炭質物の石墨化

堆積岩や それに起源する変成岩の中に含まれる炭質物の量は たいていごく少いため (通常 1wt%前後) 岩石を酸処理して炭質物を分離・濃集して調べるのが普通です。分離した炭質物の X線回折を行うと 面間隔にして 3.7~3.35Å 相当の位置にピークが出現します。この反射は 結晶質な石墨の 002 反射と等価なものです。堆積岩や低度変成岩の炭質物は 002 ピークが非対称でブロードです。しかし母岩が高い古地温を経験するほど炭質物は石墨化が進み 鋭い 002 ピークがより高角度側へ出るようになります。バルク炭質物の  $d_{002}$  (仮想的石墨結晶子の 002 面間隔) が石墨の値 (3.354Å) となった後も ひき続く粒成長を反映して 002 ピークの強度は増

し鋭くなっていきます (図-1)。結晶学的に石墨化が進んでいる試料ほど 炭素に富み水素・酸素に乏しい組成を持ち 結晶学的変化が化学的な炭素の濃集に並行していることが知られています。そこでバルク炭質物の石墨化度は X線回折によって調べられてきました。古くは Landis (1971) による graphite- $d_3$  から fully-ordered graphite に至る 5段階の区分が有名です。比較的最近には Tagiri (1981) による  $d_{002}$  と Lc (仮想的石墨結晶子の積層の厚さ) をパラメータとする石墨化度があります。

石墨化度の測定は ごく低度の変成作用が認められる変堆積岩帯で 温度構造を探るために行われてきました。緑色片岩相以下の低温の変成作用を受けても変成堆積岩類には 火山性岩層の場合のような温度変化に敏感な鉱物組合せが生じないことが多いからです。広域

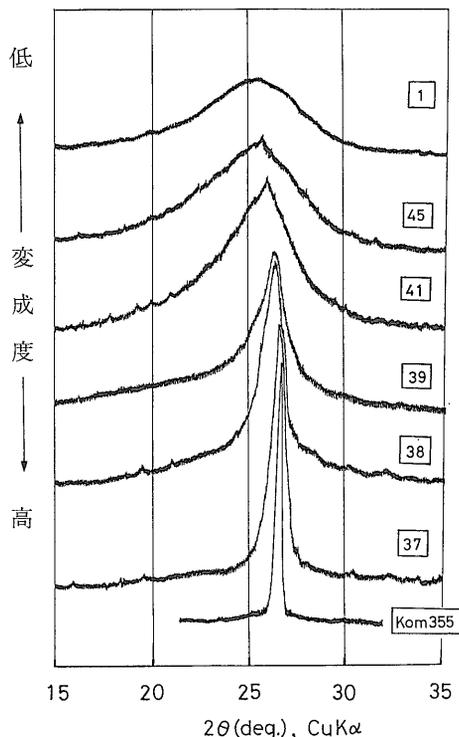


図-1 変成度上昇にしたがった一連の泥質変成岩から分離したバルク炭質物の X線回折図。

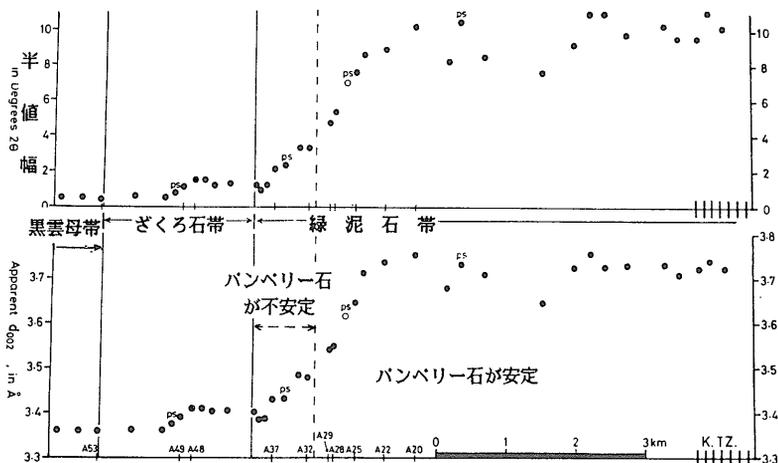


図-2 四国三波川帯汗見川地域での石墨化プロファイル。(Itaya, 1981 による)

変成帯の例として Itaya (1981) による四国三波川帯 接触変成帯の例として北上山地遠野接触変成帯での石墨化プロファイルを それぞれ図-2と図-3に示します。ともに低温部(図-2の緑泥石帯 図-3のソーダ雲母帯)でバルク炭質物の  $d_{002}$  が高温側へ向けて徐々に小さくなっていきます。

天然での石墨化が 非晶質な炭素質物質が一様に結晶化していくものであれば X線回折の結果は結晶構造上の情報を与えるものとなります。はたしてそうなのでしょうか？

岩石中の炭質物が不均質なことは Landis (1971) が予察的に行った電子顕微鏡観察から推定されていましたが 最近の高分解能電子顕微鏡を用いた研究からはっきりわかってきました。図-4のbからdに至る3枚の写

真は 一見して炭素層の積層度のことなることがわかる三様の結晶度に対応する電顕写真のようですが 実はこれはいずれも 一個の岩石から分離されたバルク炭質物から撮られたものです。図-4bのような積層の発達した部分を含みながら このバルク炭質物の石墨化度はX線的には高くありません(Landisの基準で graphite- $d_2$ 程度)。

バルク炭質物を構成する炭質物粒子が様々な結晶度を持つことは 均質な出発物質の石墨化が途中で凍結されたとも はじめから石墨化温度がことなる多様な有機物が出発物質を構成していたからとも解釈できます。この点をはっきりさせるため 私達は電顕より大きな光学顕微鏡オーダーで 炭質物を見直す必要がありそうです。

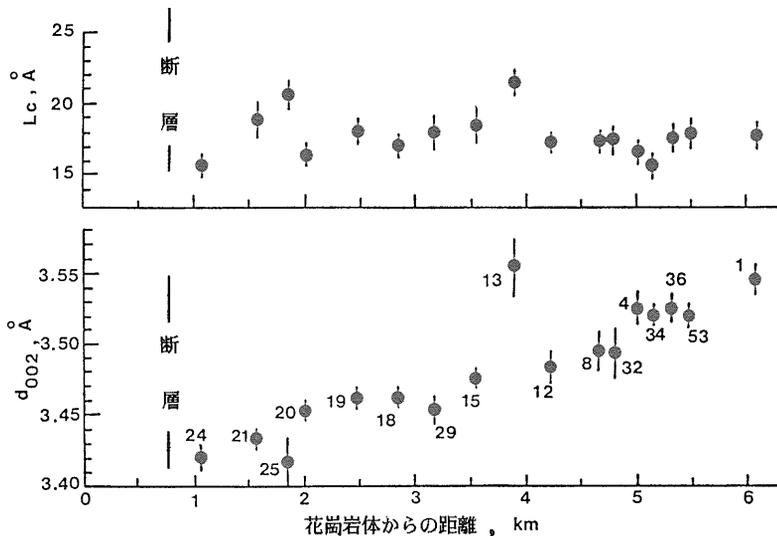


図-3 北上山地遠野接触変成帯低温部での石墨化プロファイル。試料はすべてソーダ雲母帯に属す。

### 反射顕微鏡下での石墨化

塊状の石炭が様々な組織成分から成り それらは大きくビトリニット・エクジニット・イナーチニットの3グループに分けられることは 最近よく知られるようになってきました(たとえば藤井 他 1977). では堆積岩中に分散する炭質物ではどうでしょうか?

図-5は古生代の頁岩の中の炭質物の反射顕微鏡写真です. 大型の炭質物粒子の中には図-5aのように植物片そのものと思われるものもありますが 大部分はより細かな破片状です. その中には 平滑・均質だったり材のような組織を残すビトリニットの破片(図-5b,c)や多孔質で反射率の高いイナーチニットの破片(図-5d)などが認められます. このように堆積岩中の炭質物はおおまかには石炭に似た組織構成と言ってさしつかえないわけです. このことを最初に報告したBostick(1974)は 同時に 岩石がより高い古地温を経験するほど 炭質物の中のビトリニットの反射率が大きくなることを見出しました. この性質は 古地温や堆積岩中の有機物の熟成度の指標として 炭化水素鉱床の探査や評価に広く使われてきています(たとえば池原 他 1981).

しかし ビトリニット反射率が有効なのは 広い温度範囲にわたっておこる石墨化の初期に限られます. 反射率0.8%をこえるあたりから ビトリニットは反射異方性を示すようになります. 最大反射率の上昇と反射異方性の発達 は 相伴うエクジニットにおいても著しく ついには両者を光学性から識別するのが困難 となります(図-6).

さらに高温下では 石炭質粒子の中にさまざまな形態をした 反射異方性の強いドメイン組織があらわれるようになります. このドメイン組織は 石炭を熱処理し

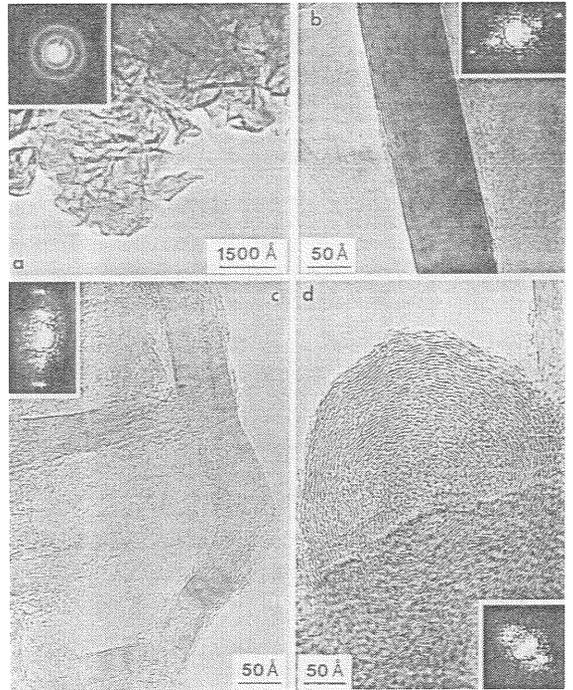


図-4 部分的に結晶度のことなるバルク炭質物の 高分解能電顕像と電子線回折パターン. 試料はニューイングランドの緑泥石帯泥質片岩. (a)炭質物粒子の形態. (b)石墨粒子特有の層状構造をなす部分. (c)炭素層が非晶質な核の周囲をとり囲む. (d)連続性の悪い炭素層による環状構造. (Buseck and Huang 1985 による)

たコークスの組織(図-7)や 炭素繊維をつくる中間段階で出現するさまざまなタイプのメソフェイズの組織(図-8)と 大変よく似ています. また 石炭質物質が加

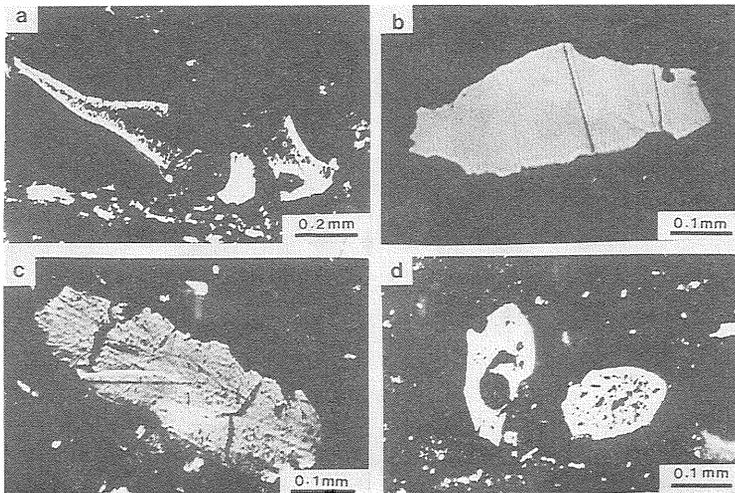


図-5 北上山地 二疊紀頁岩の中の 炭質物粒子. (a)もとの植物の形態を残す大型の炭質物粒子. その下方に 細粒の炭質物粒子が葉理に沿って並ぶのが見える. (b)破片状の均質なビトリニット. (c)材組織の残存するビトリニット粒子. (d)多孔質のイナーチニット粒子. 反射率が高く明るく見える.

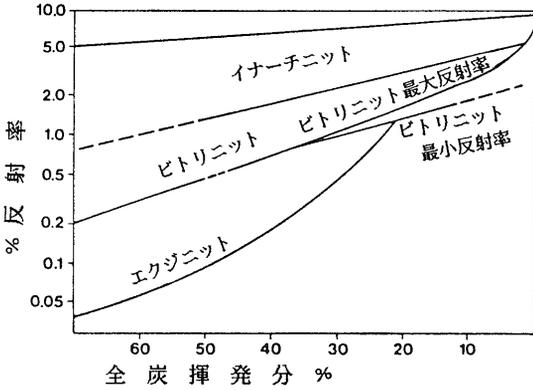


図-6 石炭化度の上昇（全炭揮発分の減少で表示）にともなり 三種類の石炭組織成分グループの反射率変化 (Tissot and Welte, 1984による).

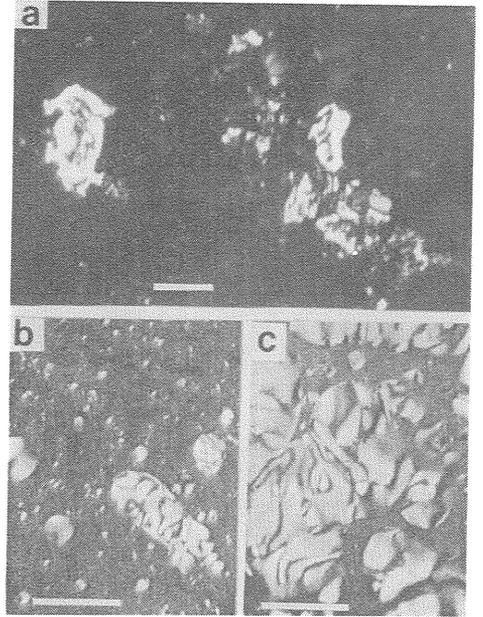


図-8 メソフェイズ及びメソフェイズ様炭質物の組織。スケール・バーは0.05mm。(a)緑色片岩相高温部の泥質変成岩の中の transitional material (b)及び(c)ナフサ・タールピッチの加熱で得られたメソフェイズ組織。(b)放射状内部組織を持つ小球状メソフェイズが点在する中に その集合による大型のメソフェイズ粒が生成。(c)メソフェイズの集合組織。((b) (c)は Sanada 他 1973 による)

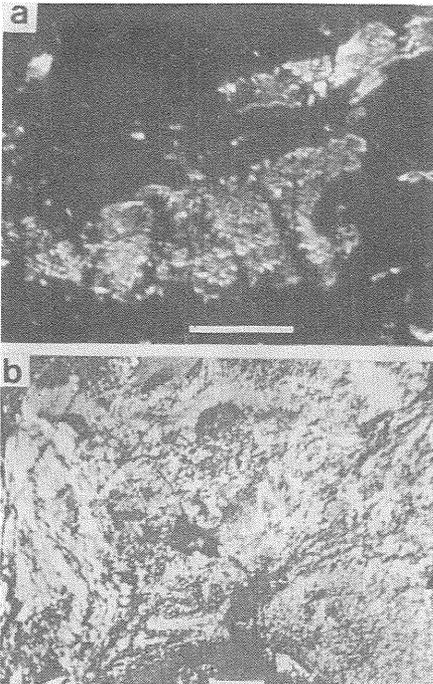


図-7 高温による炭質物や石炭の組織変化。スケール・バーは0.2mm。(a)緑色片岩相高温部の泥質変成岩の中の 粗いドメイン構造を持つ transitional material。(b)ビトリニットを550°C に加熱して得られた低温コークスの組織 (Nandi 他 1974 による)。

material と呼ぶことにします。この transitional material は低温(大体200~400°C)の変成堆積岩類に含まれる炭質物として ごく一般的なものです。

名前が示すように transitional material は 石炭に似た炭質物から結晶質の石墨への変化の 中間段階であられるものです。結晶質の石墨はこれより高い古地温を経験した岩石の中に 最初は径数  $\mu\text{m}$  程度のギラギラした(最大反射率が著しく高い)粒子として出現します(図-8)。石墨粒子には ドメイン構造やメソフェイズ様の放射状組織は認められません。Transitional material はまだかろうじて植物片的な外形を残していますが 石墨粒子は幾何学的な外形をとりまします(図-9)。このような産状は石墨粒子が 初生的な石炭質の粒子の中で炭素層の積層が改善されていくのではなく それとは別個の場所への核形成を経て形成されることを 強く示唆します。

これらの写真からもわかるように 石炭質粒子・transitional material・石墨の三者は しばしば1個の岩石の中に混在します。この順に 炭素層の横へのひろがり積層の秩序化が進んだ結晶度の高い構造をとるであ

熱されて放出した分解生成物に由来する 特徴的な球顆状の組織を持つ粒子(図-9a)も出現します。これら 著しい反射異方性と不均質な内部組織を特徴とする炭質物粒子を Diessel 他(1978)にならって transitional

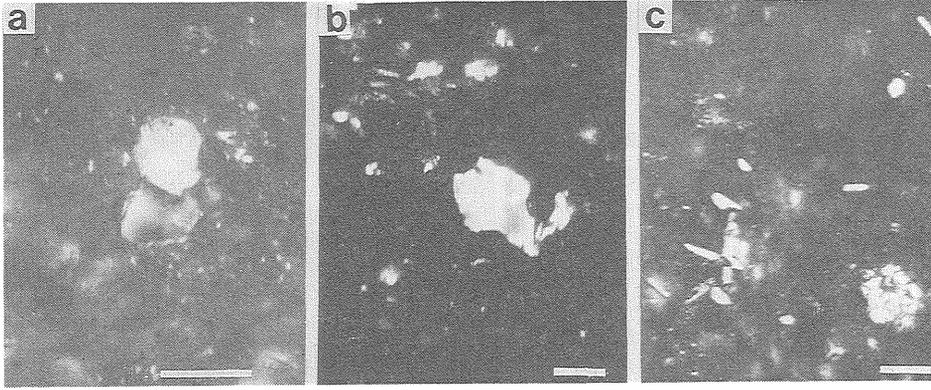


図-9 変成岩の中での石墨粒子. (a)小板状の石墨粒子 (中央上方). 放射状の内部組織を持つ transitional material (中央下方) と 多数の微小な石墨粒子 (周囲の白点) を伴う. (b)やや大型の石墨粒子. (c)板状の石墨粒子が点在. 多数の微粒状石墨 (白点) と メソフェイズ様 transitional material (右下) をともなう.

ろうことは 図-4との比較や 加熱した炭質物の電顕観察 (Oberlin 他 1980; Bonijol 他 1982) の結果からみてまずまちがいありません. 1個の岩石の中に結晶度のことなる炭質物粒子が混在することは たしかに 石墨化反応の凍結による 出発物質・中間体・最終生成物の共存を見ている可能性が高いと言えます. そしてそれが 出発物質の石炭岩石学的 つまり組成的不均質により誇張されているのは まちがいないでしょう.

三種類の炭質物粒子の間には transitional material が出現して量が増えてくるにつれて石炭質粒子が減少し また 石墨粒子が出現すると transitional material が減る 相補的關係があります (図-10). パルク炭質物の石墨化による  $d_{002}$  の減少は 母岩が高い古地温を経験するほど結晶度の高い炭質物粒子の割合が高いという 量的關係を反映したもののなのです. 図-11 に示す石墨化プロファイルを 図-10と比較してみてください.

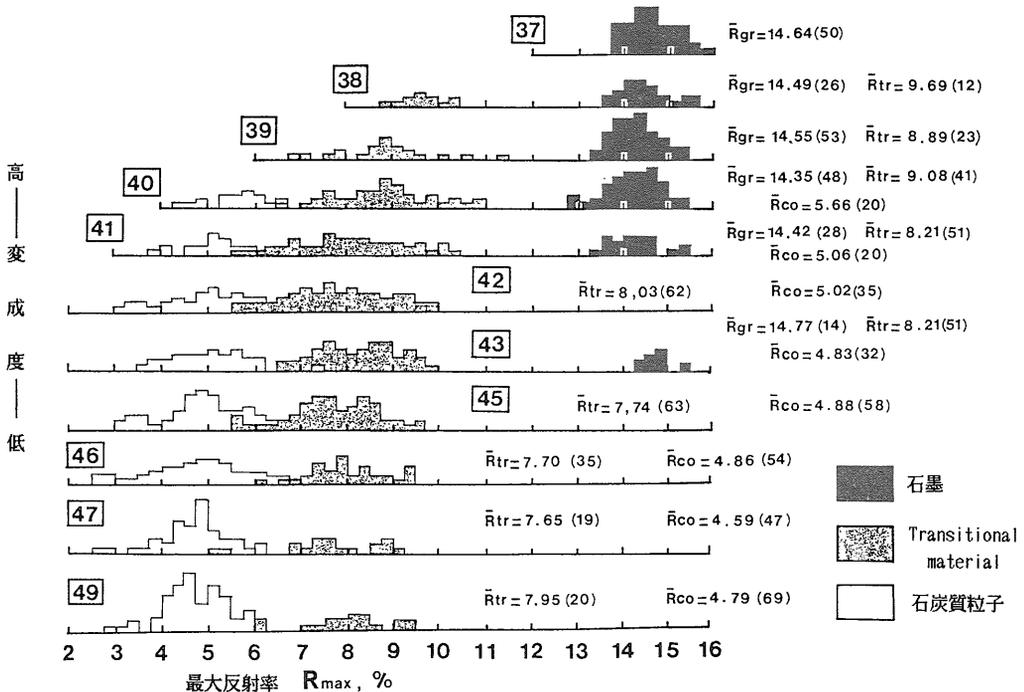


図-10 三種類の炭質物粒子の相対量の 変成度上昇にとともなう変化.

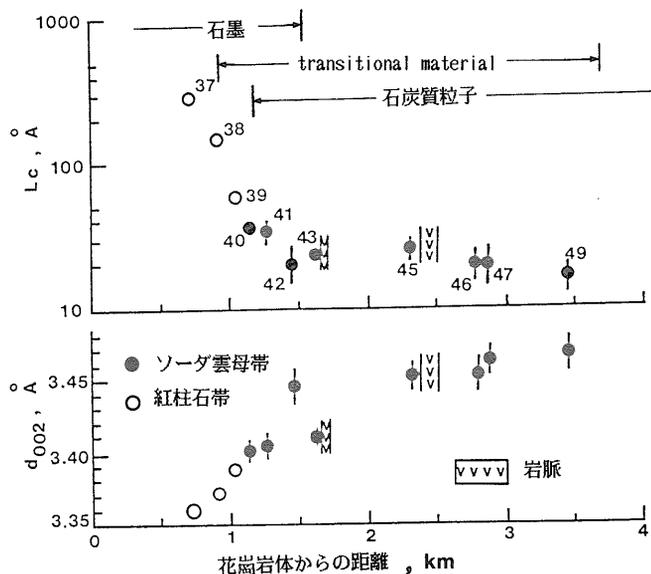


図-11

図-10 に示す一連の試料についての石墨化プロフィール。 石墨粒子出現とともに バルク炭質物の  $d_{002}$  が急激に小さくなるのに注意。 ソーダ雲母帯での transitional material の出現と増加は バルク炭質物の  $d_{002}$  のゆるやかな減少に寄与するが  $L_c$  の変化をほとんどきかさない。

石墨化温度は熱史に依存する

炭質物の石墨化の研究の初期に Landis (1971) は 広域変成帯では fully-ordered graphite が緑レン石角閃岩相相当の温度 (大体400~500°C) で出現し 変成帯の圧力型に依存しないと結論しました。 一方 Grew (1974) は 炭素材料の結晶化の実験結果をも考慮し 続成-変成作用の過程での石墨化温度は さまざまな要因に影響されうることを強調しました。 その後の1970年代には 鉱物間の陽イオンや安定同位体の交換平衡にもとづく各種の地質温度・圧力計が開発され 変成作用の温度・圧力論が全く面目を一新して現在に至っています。 こうした最近の進歩をふまえたうえで 石墨化を支配する各種の条件を見直してみましょう。

Itaya (1981) は各地の変成帯での石墨化度をコンパイルし 泥質片岩の中での炭質物相互を比較する限り 広域変成帯での石墨化温度はほぼ一定で 圧力型によらないことを再確認しました (図-12)。 出発物質による多様性による違いがうかがえない——地質温度・圧力計の精度の範囲である——ことは 注目されます。

同時にこのコンパイルは 変成作用の継続時間の短い 接触変成帯での石墨化温度は 広域変成帯より著しく高くなることを指摘しました。 実際 北上山地の遠野花崗岩体の周辺地域での石墨化温度は 世界各地の広域変成帯に比べ 100°C 以上も高いことがわかっています (図-13。 詳しくは Okuyama-Kusunose and Itaya 1987)。 ここでは変成堆積岩類が  $Al_2O_3$  に富む全岩組成を持っていたため 接触帯の低温部の広い範囲に温度変化に敏感な鉱物組合せが形成されていたことが 石墨化の条件を

詳しく調べるのに幸いました。

広域変成帯でのバルク炭質物の石墨化が 接触変成帯に比べて低温で進行するという事は 前の節で紹介した transitional material や石墨粒子が 系統的により低温で出現することにほかなりません。 たとえば Diessel 他 (1978) によるニューカレドニア高圧片岩帯での石墨化の様相 (図-14) を 遠野花崗岩体周辺地域 (図-13) と比較すると この傾向ははっきりわかります。

このように炭質物の石墨化の「岩石学」は 石墨化度が絶対的な温度の尺度になるという古典的な考え方の修正を迫る一方で 変成作用の継続時間の尺度としての新しい見方を提示してきました。 変成作用のダイナミズムが相岩石学の主要なテーマとなりつつある現在 注目されます。

石墨化の岩石学は 同時に 変成岩中に分散する石墨が石炭岩石学的に多様な出発物質に起源するだけではなく 石墨化の途中で初生的な炭質物粒子の熱分解がおこって 新しいタイプの炭質物粒子 (図-9a) が生じることをも明らかにしました。 これは 岩石の中での炭素を含む鉱物 (石墨や炭酸塩鉱物) の炭素同位体組成の均一性や これらの鉱物と間隙流体の間の平衡を考えるうえで大変重要なことと言えます。 石墨と方解石の間の炭素安定同位体の分配は場合によっては角閃岩相高温部でも平衡に達しないことが知られています (Valley & O'Neil, 1981; Wada & Suzuki 1983; Arneth 他 1985)。 これはより低温の緑レン石角閃岩相程度の温度で結晶化したばかりの石墨粒子が その母材の組成を反映して 岩石全

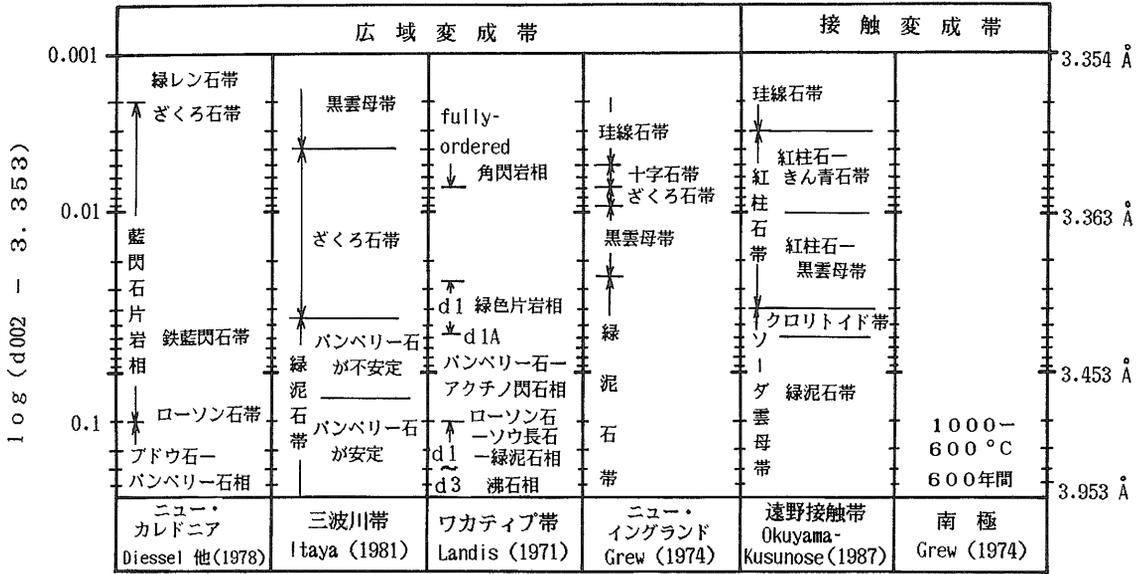


図-12 いくつかの広域変成帯と接触変成帯での 変成度と石墨化度の比較. 石墨化度は バルク炭質物の  $d_{002}$  を指標にとった. (Itaya, 1981 に加筆)

体では同位的に不均質であり その均質化には 石墨化に引き続く石墨結晶粒の粒成長のプロセスが重要だと解釈できるかもしれません. 高温の変成岩の中で進行するこのプロセスにともなって 石墨と間隙流体の反応により 炭素を含む化合物気体が多量に発生すると予想されます (たとえば Weis 1984). スカンジナビア半島

やコラ半島で最近行われている深層ボーリングでは 片麻岩層からもメタンや二酸化炭素を高い割合で含む流体試料が得られています (たとえば ソビエト連邦地質省 1981). その起源は メタン鉱床賦存の可能性とともに注目にあたいますと言えましょう.

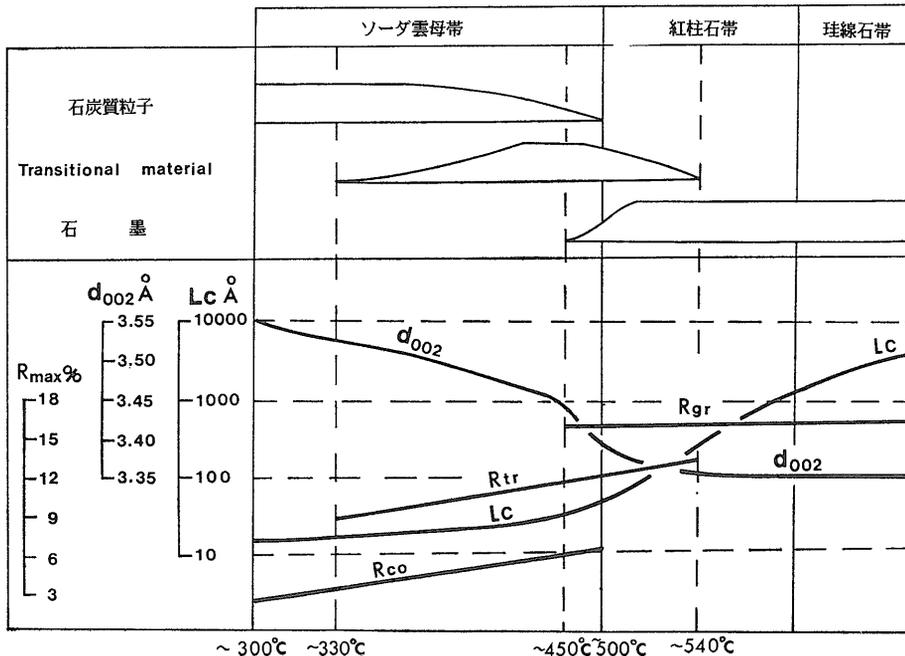


図-13 北上山地 遠野接触変成帯での石墨化のコンパイル. ソーダ雲母帯の温度見積りは 白雲母—ソーダ雲母間の固溶間隙による. (詳しくは Okuyama-Kusunose and Itaya, 1987).

謝辞；炭質物の光学性の測定にあたっては早稲田大学（現在シェル石油株式会社）の東出則昭氏にお世話になりました。また技術部の中島隆氏からはコラ半島の深層試錐についての文献を御紹介いただきました。両氏に感謝いたします。

引用文献

Arneth, J. D., Schidlowski, M., Sarbas, B., Georg, U. and Amstuz, G. C. (1985) Graphite content and isotopic fractionation between calcite-graphite pairs in metasediments from the Mgama Hills, Southern Kenya. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 49 p. 1553-1560.

Bonijoly, M., Oberlin, M. and Oberlin, A. (1982) A possible mechanism for natural graphite formation. *Intern. Jour. Coal Geol.*, vol. 1, p. 283-312.

Bostick, N. H. (1974) Phytoclasts as indicators of thermal metamorphism, Franciscan Assemblage and Great Valley Sequence (Upper Mesozoic), California. *Geol. Soc. Amer. Spec. Papers*, No. 153 p. 1-17.

Buseck, P. R. and Huang Bo-Jun (1985) Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 49 p. 2003-2016.

Diessel, C. F. K., Brothers, R. N. and Black, P. M. (1978) Coalification and graphitization in high-pressure schists in New Caledonia. *Contr. Mineral. Petrol.*, vol. 68 p. 63-78.

藤井敬三 佐々木実 尾上亨 佐藤良昭 曾我部正敏 後藤進 (1977) 石炭有効利用に伴う炭質研究の必要性について。地質ニュース 275号 p. 1-9.

Grew, E. S. (1974) Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas. *Jour. Geol.*, vol. 82 p. 50-73.

池原義明 田ロー雄 平井明夫 関口嘉一 (1981) クロジェンビトリナイトの反射率と石油形成帯との関係。地球化学 vol. 14 p. 77-87.

Itaya, T. (1981) Carbonaceous material in pelitic schists of the Sanbagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Lithos*, vol. 14 p. 215-224.

Landis, C. A. (1971) Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contr. Mineral. petrol.*, vol. 30 p. 30-45.

Nandi, B. N., Wachowska, H. M. and Montgomery, D. S. (1974) Microscopic studies of semi-coke from different macerals after treatment of the coal in K/THE/naphthalene. *Fuel*, vol. 53 p. 226-228.

Oberlin, A., Boulmier, J. L. and Villey, M. (1980) Electron microscopic study of kerogen micotexture; selected criteria for determining the evolution path and evolutionstage of kerogen. *Kerogens* (B. Durand ed.), Technip, Paris p. 191-241.

Okuyama-Kusunose, Y. and Itaya, T. (1987) *Metamor-*

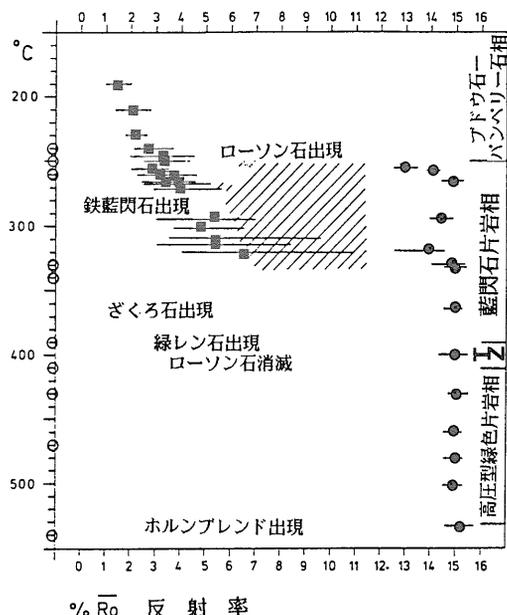


図-14 ニューカレドニア高圧片岩帯での石墨化のコンパイル。石炭質粒子と石墨粒子の平均反射率はそれぞれ黒四角と黒丸で示す。Transitional material の反射率は斜線の範囲。(Diessel 他 1978 原図)。

phism of carbonaceous material in the Tono contact aureole, Kitakami Mountains, Japan. *Jour. metamorphic Geol.*, vol. 5 p. 121-140.

Sanada, Y., Furuta, T., Kimura, H. and Honda, H. (1973) Formation of anisotropic mesophase from various carbonaceous materials in early stages of carbonization. *Fuel*, vol. 52 p. 143-148.

ソビエト連邦地質省 (1984) コラ半島の超深度掘削井 (木下肇の邦訳 (DELP Publication No. 8 1986) による)

Tagiri, M. (1981) A measurement of the graphitizing-degree by X-ray powder diffractometer. *岩鉱* 76巻 p. 345-352.

Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1984) *Petroleum formation and occurrence*, 2nd ed., Springer-Verlag pp. 699.

Valley, J. W. and O'Neil, J. R. (1981)  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  exchange between calcite and graphite; a possible thermometer in Grenville marbles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 45 p. 411-419.

Wada, H. and Suzuki, K. (1983) Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 47 p. 697-706.

Weis, P. L. (1981) The origin of epigenetic graphite: evidence from isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 45 p. 2325-2332.