

石炭の時代性

渡辺 和衛*

Résumé

The Chronological Significance of Coal

by

Kazue Watanabe

1) The age determination method of coal has not been discovered till the most recent years. Mahadevan said that the age of coal could not be determined by the data of chemical analysis, but possible by X-ray analysis approximately (1935, Fuel. 14, p. 231). Matsunaga (1940) remarked the distinctions among four classes of coal—lignite, brown coal, bituminous coal, and anthracite—by the several types of their Debye-Scherrer's diffraction rings, but these are not available exactly to determine their geologic sequence of time. Recently Arnold and Libby established the age determination device by the radiocarbon C^{14} ratio. This method has been applied chiefly to age determination in archaeological chronology, hence the applicable scope of age is from recent times to the past 20,000 years, containing the probable error of ± 600 years (in the maximum). And this method is now being improved so as to apply to the whole scope of geologic times. From various points of view, it is expected to meet so much difficulty to accomplish such works.

2) A new device by the writer remarkably differs from other (usual), objective measurement of the time, providing a tool for correlation purposes. On this device coal is treated as an organic condensation polymerization substance, and C, H, O ratio derived from the removing reaction substance has a continuous but slow, increasing value in comparison with the length of time. This phenomenon was observed in about ten thousands data of ultimate analysis of coal by O. Ralston (1915). In Japan, Azuma and S.

Tsuruta (1940) expanded this principle which was expressed in C-H-O graph. This explanation requires not only statistics, but also statistic mechanics. The new method of the writer has the characteristics that the ratio between hygroscopic moisture (%) and theoretically combined water of coal plays a leading rôle for the ratio of absolute content of C, H, O. (in graphic expression only absolute C% is taken.) The most important

index of time is $\frac{d \left(\frac{O + \frac{O}{8}}{M} \right)}{dC}$ ($=\theta^\circ$). This index is reasonably plotted on the integral distributive function curve. The functional formula of this curve is not yet exactly determined because of the incompleteness of radioactive time scale. In the near future, we must determine the correlation between the indexes of some coal measures and the age of the radioactive minerals obtained at the same locality of coal measures.

3) The theoretical explanation of this new method is not enough to comprehend as yet. The similar type of the explanation is found in "Hammett's law" of benzene derivatives. (Hammett: "Physical Organic Chemistry" 1940. pp. 184-199).

This theory discusses the effect of structure on reactivity. Similar linear relationships of greater or less precision are found to apply to the rate and equilibrium constants of all side-chain reactions of benzene derivatives. This linear relationships are the most important criteria of age determination. The gradient of the straight line on the co-ordinates through the points is to be determined preferably by the method of least squares.

in Hammett's law:—

$$\log (k/k_0) = \delta \rho$$

k = rate constant of substituent reactant

k_0 = rate constant of unsubstituent reactant

δ = substituent constant

* 地質部

ρ = reaction constant (= gradient).
in this new method:—

$$\frac{O + \frac{O}{8}}{M} = aC + b$$

$$d\left(\frac{O + \frac{O}{8}}{M}\right)$$

$$\therefore \frac{d\left(\frac{O + \frac{O}{8}}{M}\right)}{dC} = a$$

$O + \frac{O}{8}$ = theoretical combined water (%)

M = hygrosopic moisture (%)

a = differential coefficient
(= gradient) —

C = absolute content of carbon (%)

b = constant.

The case of new method of the writer is distinguished from that of Hammett's law in the following respects.

(1) Ordinate — The former has its logarithmic expression $\log(k/k_0)$, the latter has none.

(2) Abscissa — The substituent constant is not fit for the absolute content of carbon (%). Nevertheless, $\frac{k}{k_0}$ is approxi-

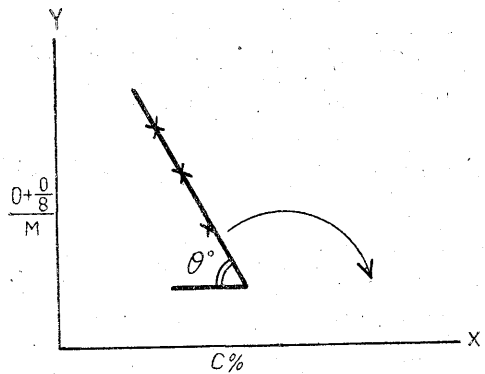
mately similar to $\frac{O + \frac{O}{8}}{M}$, because the polymerization grade is related to the ratio of H₂O content and the rate constant (velocity constant) in that reactive system. Furthermore, the process of the consideration is quite similar in both cases. The effect of pressure and temperature is the most serious problem in respect to the unstableness of the gradient. Although metamorphosed coal (both heat and pressure) show the higher

value of $\frac{O + \frac{O}{8}}{M}$ in many cases, the gradient does not fluctuate so much as we presume.

4) Method.

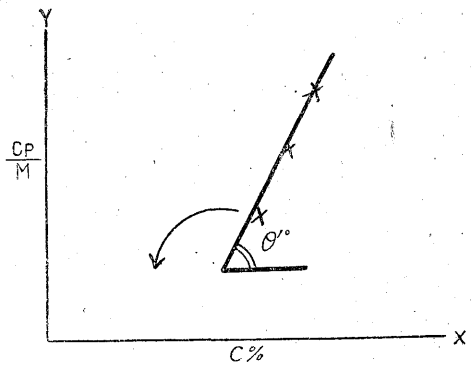
(A) First method uses a datum of ultimate analysis of coal, and converts it into the followings: — $M + A + C + H + O + N + S = 100\%$. The length of 1% on the abscissa must be equal to the length of 1 on the ordinate. Accordingly, the differential coefficient of gradient is expressed in $\tan \theta$, and θ is the very criteria of the geologic time sequence. The line which represents the

gradient rotates clockwise, as coal becomes older. (0° — 180°).



(A) 法

(B) Second method uses data of moisture, ash, carbon of coal, which is obtained by rapid titration method: — (Bulletin of the Geological Survey of Japan. Vol. 2, No. 3. p. 37.)



(B) 法

$$C_p = \frac{C_1}{100 - A_1}$$

C_1 = ash, water free C%

A_1 = water free ash %

C% on the abscissa is the same as of (A). The line which represents the gradient (θ) rotates counter-clockwise as coal becomes older. (0° — 180°).

θ' should be converted into θ by the exchange table Fig (9).

5) Relation between geologic period and the differential coefficient (θ) of coal is shown as below:

Holocene, Pleistocene, } Pliocene } Miocene } Tertiary { Oligocene } Eocene } Paleocene }	0°— 4° 4°— 10° 10°— 30° 30°— 78° 78°—100°
Cretaceous	100°—144°
Jurassic	144°—155°
Triassic	155°—160°
Permian	160°—169°
Carboniferous	169°—179°
Devonian (?) (uppermost)	—180°

1. 序 言

石炭の時代性という意味は、石炭そのものがその物理化学的性質の中に時間の函数と考えられるある指標をもつているという意味である。古くは Potonié, 最近では Wölk を中心とする石炭生成論は、その生成の機構についてはかなり進んだ見解に達している。極く最近では Mackowsky および Petrashchek が石炭の炭化作用および変質作用について、重要な研究を発表している。これらによつてみても、環境により、例えば陸成とか海成とかによつてさらに深くは物理化学的な諸条件によつて反応の過程や速度に相当の変化を生じ、到底簡単な方法では、その指標を把握し得ない予想が與えられる。たゞ石炭が泥炭より無煙炭までの連続的な変化であるという事実の実証された事は、唯一の手掛りである。途中で断続があつては、その時間の函数として表現されるものを認識するのに一層の困難を感じる事になる。石炭の岩石学的観察のみでは、この指標を捉える事はいまの処不可能である。現在の科学は物質の本体を分析して漸次不動のものに置換して行く過程、すなわち量子力学的な考察を用いている。殊に電子論的な方法によつて見事な成果をあげるのである。有機電子説も Hammett 以来めざましい発展をとげているが、現在未だ完成したものではない。こうした考察方法を石炭に適用する事によつて、何等か新しい発展を期待しうると考えられる。地質学における時代判定の目安* は、いまの処化石および岩相である。相対的な意味においては非常に進歩をとげている、その新しい取扱い方では依然として揺がない基礎を持つていてと考えられる。夾炭層の如く化石の乏しい地層の対比は、実際の調査上困難を伴う事が多い。その意味で筆者の方法が何等か裨益する所があれば幸いと思つている。この方法も、石炭のもつ指標と地質年代(絶対年代)との間の確実な根拠を未だ捉えていないので、矢張り相対年

* Criteria の譯語

代にすぎぬと批判されても致し方がないが、将来、放射能鉱物による年数測定が一層精度をあげれば、この方法もかゝるそしりを免れると思ふし、さらにこの方法のみにて絶対年数測定可能の領域に迄進みたいと念じている。

2. 石炭の炭化作用及び変質作用について

石炭については、化学的方面より、又物理的方面よりさらに又岩石学的方面より、多くの研究がなされている。化学的方面では、石橋および多和田の両氏によつて、現今までの成果が取纏められて発表されている。これらによつても未だその重合型がわからず、エーテル型、又はベークライト型か、あるいは不飽和物の附加重合型ではないかと考えられている。しかし6環のものが立体的に結合している事はある程度確かめられている。化学的性質の中で重要な事は、COOH, CO, OH, OCH₃ 等の基が炭化と共に減少するという事実である。さらに又炭化が泥炭より無煙炭まで連続的に進行する事である。炭化現象はこれを簡単にいへば酸素の減少で示されるのであるが石炭中における酸素の構造および減少については、Fuchs・Erasmus・Smith・Haward・Lowry などによつて十分に説明されている。炭化が進むにつれて、多種多様な含酸素基が減少して核酸素のみになる状態が見事に説明されている。又 Hearthcoat および Wheeler によつても反応基の減少の実験がなされている。そして瀝青炭程度に炭化が進んだものの中にも、未だ OH 基が 0.8%~3.0%程度に残存している事を示した。そのほか Biggs による瀝青と石炭質とが本質的に無差別であるとの実証的説明、Bone による炭化度の相違と質的变化との間に判然とした区別がない事、すなわち量的に変わるのみであるという事、そのほか Kreulen による物理化学的取扱、すなわち反応速度の測定および速度恒数・活性化エネルギー計算を行い石炭分子の大きさの変化(100倍までになる)の計算等があつて、化学的研究法も漸次物理化学的にならんとする傾向を示して来たのである。最近では三井の石炭総合研究所の研究が最も権威あるものとして迎えられる²⁾。この研究の中で本論文に關係のある事項は、

- 1° 炭酸ガス量は炭化度と逆比例し、しかも vitrit と durit との差がない事。
- 2° CO も炭化度と密接な関係を有し、CO の量は石炭を構成する分子の側鎖の数を表わすと考えられる事。

1) 石橋弘毅 「石炭成分の化学的研究」燃料協誌, 8, (84) 1929.
多和田寛 「石炭成分の化学的研究」同上, 20, (220) 1941,
2) 丹野晴彦 「石炭組織成分の物理化学的性質に就て」炭研, Vol. 1 1950.

- 3°. 水分も炭化度に従つて規則的に変化する。
- 4°. CH₄ は炭化度の進歩と共に直線的に増加する事。
しかもこれは vitrit と durit によつて相違がある。等々である。

さて物理的研究については、石炭中の気孔の大きさの計算とか、Beeching による鉛滲透速度による気孔の計算などがあり、最近には燃料研究所におけるヤング率その他の物理性の測定がある。特に石炭構造のX線廻折は重要な暗示と新しい展開を予想される。Riley の総合報告中より特に本論文に係る点を欄外に抽記しておく³⁾。

以上の如きX線の解析によつて炭化度と六角網状面の広さとが関係あることを認識し得たのは極めて重要な発見である。しかし時間の函数として進むものが何であるかについては仲々知り得ない。あるいは層の厚さの問題に案外解決点が含まれているかも知れない。

Mackowsky⁴⁾によつても、植物質から石墨への変化は、微小な石墨核が生ずることから始まり、初めは中間に介在している化合物によつて膨らまされた面間格子をもつているが、炭化の進行と共に次第に普通の格子を持つた核がより大きく、又、より多くなる事を確認した。

さらにその物理性の一つとしてガスの吸着について Sinkinson および Turner 両氏により、CO₂ の吸着量は石炭化度の高い石炭ほど吸着量の多いことを論じ、Coppens は常圧及び加圧下に石炭のメタン吸着力が、地質年代と共に増大することを報告し、この石炭の密度の増大する現象が層状格子構造の発達および化学的性質の変化に関係しているのであろうと述べている。この事実は本論文の中心をなす年代決定法に対して有力なる根拠を興える意味で甚だ重要である⁵⁾。

その他石炭の物理性に関するもので本論文に係るものとして、Sinnat の気孔の網目状構造に関するもの*、

3) 及川浩「石炭構造のX線廻折による研究」石炭組織の研究(1947) 石炭論

1° 石炭は(炭化水素・脂肪酸及びそのエステル等よりなる)有機溶剤に最もよく抽出される物質・フミン酸及びその無水物及びフムス質を主成分とし、黒鉛に似た炭素原子の六角網状平面排列を有する。微小結晶と考えられるフムス質及びこれに似て不完全なフミン酸及びその無水物は X 線の廻折環を示す。

2° 環の幅から六角網状面の数は炭化度による変化はほとんどない 3~5 層で、面の廣さは炭化度が進むと大になる。

3° これは面の周囲にある鎖状の化合物や基が熱その他の作用によつて環状に重合するためと思われる。

4° この時生じた CH₄ や H₂ は吸着されたり隙間から放出される。

4) Mackowsky, M. T.: Mineralogische Probleme in der Kohlenpetrographie. (Gluckauf) 81/84, 1948.

5) 燃料協会誌, 第 190 号, 811 頁 (H. L. Riler, Ir. Coal Tr. Rev., 136, 1938, p-319)

* 石炭は 10⁻⁷ cm 程度の徑を有する気孔の網目状構造を有するものであつて、瀝青炭において最も気孔率が少ない。

Bielenberg の石炭の透電恒数の研究**、井上氏の石炭のヤング率測定*** などがある。石炭の吸湿水分の問題に関し、又重合度が粘度により測定される事実に鑑みても、ヤング率なるものが石炭性質の変化の一つの定量的表現法として重視され、この方法の拡張により、本論文の主題とする処も将来大いに発展解明さるべきものと考ええる。

石炭の岩石学的研究ならびに生成論的研究は本論文に余り重要性がないので、省略するが、後者でとくに関係ある 2, 3 の点を摘記すると、泥炭はセルローズの検出は容易だが、褐炭ではセルローズ反応は現われ難く、瀝青炭にはその反応は欠如する。褐炭は土状褐炭の段階迄は外力の作用なしに生じ、植物残骸は新しい平衡条件に順應して変質する。こゝで自ら進む炭化(生物学的炭化)が終る。地質的には古く、地質構造が乱されていない地方に褐炭が見られるのは、以上で説明される。褐炭から石炭へ変化するには外部からの強い圧力と温度が必要で、その程度により各種の炭化度の石炭が生じる。故に炭化度を時間の函数として使用できるという望みは先ずないと考えねばならない。

以上炭化作用・変質作用を中心として、各種の研究傾向を大體したが、化学的方法はかなり行詰り、現在では有機化学者、とくにリグニン化学者の援助を必要とする段階に到達している。一方物理的研究は将来性があり、むしろ大発展を期待されている。すなわち、石炭の物理性の研究領域には統計学又は統計力学的な方法が導入される傾向がつよく、さらに今後は量子力学的研究が中心となつていくものと思われ、本論文もその考えて論を進めて行くことになる。現状では、先ずその方法の原始的段階という程度の事しかいわれないのである。

3. 高分子化合物の変成と組成線

(1) 石炭と高分子化合物

石炭が天然高分子化合物であることはいうまでもない

** 石炭の透電恒数に及ぼす含有水分の影響を検討して、恐らく石炭の構造により水の透電性が変化するのであろうといひ、10⁻¹ cm 程度の微細な気孔内に滲透した水分は單に物理的に滲透するのみならず、相當の化學的歪を受けているものと想像される。

*** 燃研の井上氏の石炭のヤング率測定による石炭の物理性研究を「工業技術月報, Vol. 2, No. 4 & No. 6, 1950」参照されたい。その要旨は

石炭の性質が $E = E_0 (1 + k\phi) \dots \dots i$ (ここに

$$\phi = \frac{\alpha}{B \cdot \beta} \dots \dots \dots ii$$

の二式で絶體單位にて表わしうる。

E₀ は無塵炭で最大 (= 8 × 10¹⁰ ダイン/cm²)、強粘結炭で最小 (2 × 10¹⁰ ダイン/cm² 以下)、若年炭で再び上昇する。k は強粘結炭で極大を示す。E₀ は石炭分子間力の大小を示す。

E の値は 10¹⁰ ダイン/cm² の桁で出るが、無塵炭と褐炭邊り大きく、強粘結炭と若年炭で小さい。

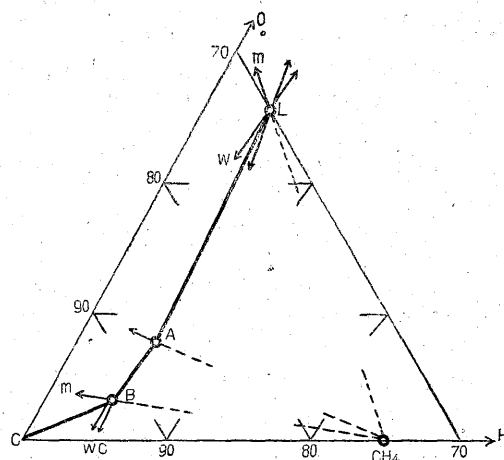
事である。しかもこれは2種以上の単量体より成る高分子物質という事ができる。而もヘテロ重合とも考えられ、一方には附加縮合とも考えられる (Addition-Condensation)⁶⁾。現在の状態では共重合に関する理論すらが未だ建設の緒についた許りであり理論的考察すら充分に実施されていない。しかし重合及び縮合に使用されている部分的の反応機構の動力学的考察は随所に用いられてよい筈でありその意味でこの理論を専ら應用する事にする。

(2) 元素分析値と高分子化合物

高分子化合物の元素分析値の問題については既に鶴田氏が工業化学雑誌 45 編 531 号に述べているが、高分子化合物を扱うには統計的観念が必要で、一物質の化学式を云々するよりも、同族列体の一般式を云々することを必要とする。そして組成が一定の混合と組成が変化する場合の二つに分けて論じている。いずれにしても低分子化合物の場合の如く元素分析値は重要性がないかも知れない。例えばフェノール樹脂の組成の変化は僅かで、化学的性質の相違とは較ぶべくもなく、元素分析値の適用性が局限される。しかし石炭の場合はこれが変成であるので、相当重要性を増加してくるのである。元素分析値が重要性を示すのはこれの図表化の場合である。この組成線図の表現により新しい前進を齎しうるのである。この組成線図の問題については、理化学研究所の東恒人氏が昭和6年より昭和8年にわたつて理研彙報 10, 11, 12, に詳細に論ぜられていて、低分子高分子を問わず、単一物質の組成を求める以外に、同族列間の関係・化学反応の動向・混在物質の有無を問題とする場合は、この組成の図表化が甚だ必要となつて来るという。その実例として次に掲げる O. Ralston の石炭変成の組成線図があるわけである。この組成線の解説が本論文の主題である年令決定法発見のヒントを與えたのである。

(3) O. Ralston の石炭變成組成線圖

O. Ralston 等は、各種の石炭にわたり米國鈦山局の調査による約1万の元素分析値を集め炭、水、酸素のみを含む状態に換算し、三角図上の点によつてこれら百分組成を示した結果、石炭の種類、炭化の程度によりこれら無数の示成点は略々規則的に配列され、これを連ねれば、一つの曲線を描くことを報告した。而して Briggs はこれを石炭が亜炭より瀝青炭、無煙炭に変成の際における化学変化について論じた。東氏はこれに次の如き解釈を與えたのである。図上に示されたこれらの変化が、主として CO₂, H₂O, CH₄ 等の分解放散による一種の除去反應に属する事を推定されるので (附加反應はほとんど考える必要がない)、



第1圖 D. Ralston の石炭變成組成線圖

イ) 先ず LA 間においては (亞炭および亞瀝青炭) 変化が一種物質の除去のみによつて起るとは思われないうちも同時に2物質が除去されると考えれば、よく條件に適する。それは CO₂, H₂O である。なおこれら兩物質はある一定の比にて除去されるこれを図形上より求めれば $\frac{H_2O}{CO_2} = \frac{0.3}{1}$ である。CH₄, CO₂ 兩物質の除去も考えられるが、後述の如く可能性に乏しい。

ロ) AB 間においては (瀝青炭)

CO₂, H₂O 兩物質が除去されるものとすれば量の割合 $\frac{H_2O}{CO_2}$ は変化の進行と共に次第に増加すると見なければならぬ。何となれば上の値が増加すれば AB 線は漸次左方に屈折して原図の曲線とよく一致するためである。これを次の BC 線の状態より察すれば CH₄ の影響が多少現われて来ることと思われるので、これに屈折原因を帰しても差支えない。

ハ) BC 間では (無煙炭)

曲線が急に左折して、BC BW 兩線の夾む角外に出るので、明らかに CO₂, H₂O 兩物質の除去のみでは解決されず、勢い CH₄ の影響を考慮に入れねばならない。この場合図上よりみて可能なるものは、CH₄ と CO₂, CH₄ と H₂O の除去反應である。

$$\frac{CH_4}{CO_2} = \frac{CH_4}{H_2O} = \frac{4.6}{1}$$

以上は図形上よりみて最も簡単な解釈を試みたもので、これが事実に適合するか否かは、実測の結果により決定すべきである。この点に最大の弱点を有するが、この見方も一種の統計的な見方という事ができるであろう。微視的に見れば、もつと複雑多岐な反應の存在も考えられるが、それらの多数の平均値としての反應機構を単純化して表明したものである。たゞこの考え方からは極く大まかな時間的關係が考えられるのみで、精密な時

6) 井本稔「合成高分子の化学」1949.

間の函数関係を把握する事ができない。

第一にこの図形上の解析に用いた石炭の資料は、いずれもその生成年代にそれぞれ確実な根拠を持つものであつたが、この点については何等の注意が拂われなかつた。しかも炭化現象(主として外見上あるいは元素分析値よりの)を中心として分類されたのである。

たゞこの組成線では C, H, O のみの相互関係に限つてゐる。しかし全体的な重縮合過程というものは、N も S も灰分も共に考えていくべきである。勿論 C, H, O が中心となる反應である事は変らないけれども、三角図表の表現は誠に便利であるが、あくまで部分示性でなく利用すべきである。たゞ石炭の場合 N, S, 灰分を考慮に入れると、上掲の如く比較的まとまつた曲線を示さないとと思われる。無理にまとまつた形にしようとして、重要な示成点を見失う事がいままでも多かつたものと思われる。この組成線の意味を他の方面からいうならば、除去物質の比がほぼ一定とは、特に LA 間の如きは、反應速度もほぼ一定で、従つて重合体としてみた石炭の分子量がほぼ一定で極めて徐々に増加することを意味している。LA の長さが如何に長くともこれは時間の長さを示すものではない。この事は重合の速度論的研究(Flory)でも注目すべき現象として知られ、又最近樹脂合成化学(井本氏)においても重合でもポリ縮合でもないもの、すなわち附加縮合(addition condensation)においてもそのエネルギー連鎖又は連鎖反應として同様な事が見出されている

(4) 組成線圖と平衡問題

この組成線圖による考察の仕方は一つの準靜的变化の考察⁷⁾といえないであらうか。この場合無限小の誤差を無視すれば、石炭変成の原因たる除去物質の値として状態量としての組成比をとつて考察を簡單になしうが、その代り変化に要する時間は無限に大きくなるものとせねばならない。尤も石炭変成に要する地質年代が 10^8 年を單位とする位大きなものであつてみれば、普通の反應時間(實驗室の)に比しほとんど無限大と称しても宜しいであらう。そしてこれは又無限小の誤差を無視すれば、この過程の変化は平衡状態の連続と見なす事ができる。これは誠に重要な知見である。たとえ不可逆変化であつても、状態量を計算するためには、その代りに一層簡単な任意の準備的变化を予想し置換しても差支えないといわれている。

しかして系の平衡状態とは、それを出発点として考へるあらゆる状態変化が全部不可能として否定される特殊の状態である。たゞ自然における石炭の変成では定温定圧という事は到底考へられないのである。なおさらに

重要な事は平衡移動の現象である。

地質年代單位の如き長時間を興えれば、突発的な変化なき限り平衡はすべてその乱された原因になつたものを弱化する方向に移動するので、最初の平衡状態に対してたしかに量的変化を起した新しい平衡状態が生ずるのであらうが特に圧力とか温度とかの変化を弱める方向に移動すると考えられる。しかもそれが H_2O , CO_2 , CH_4 等の組成比として觀察される事がなお一層恒常性を持たす所以ではないかと考察される。もう一つ重要な事は平衡問題に対する触媒の問題である。触媒の存在は状態推移の時間を変えるのみでなく、時には経路までも変更する場合が考えられるが、そういう事は平衡状態の決定に微かな影響をもおよぼすものでなく、平衡問題の考察には触媒作用の存在など全然度外視してよいのである。しかしこの組成線圖の解説では、純粹な平衡関係を表現しているのではないので、触媒の影響がこの図に表現されていないとは断言できない事である。前述の如く時間的關係を無視しているし、かつ反應経路の遷移したものも、せぬものも只元素分析値上の炭質分類では弁別されないからである。この図の効果は石炭の如き複雑なものの中にも除去反應上に規則正しい關係が認められるとの一点に存する。しからばこの組成線の持つ意義をさらに拡大し補充して、平衡関係のもつと適切に示される表現方法が切望されるのである。それは項を改めて説く事とする。

4. 石炭の重縮合過程と化学平衡關係について

重合と縮合とが重合平衡(縮合平衡)の概念を中間に挟んで相通ずる点のある事を⁸⁾

$$\text{略式 } m_p = \frac{P}{\beta} \left(1 - \frac{1}{\beta}\right)^P \quad \beta = \frac{k}{V}$$

k = 平衡恒数 V = 反應系の容積

m_p = 質量分布函数 P は重合度

たゞし β を 1 より遙か大とす

より画いた理論曲線が重合と縮合の双方に共通である事より述べられている。石炭の如き複雑なる重縮合過程を経過するものに対して妥当するような反應動力学的な理論は、現在の状態では望めない。前述せる如く、あらゆる型の重縮合型が存在しうるものと思われる。多くの研究の中で合成樹脂の反應理論の発表に一つの期待をもつ事ができよう。重合でもポリ縮合でもない附加縮合又は附加重合が考へられているのである。現在のわれわれの立場としてはあらゆる種類の石炭について、解重合の如き逆反應を用いて本体をつきとめていくのも一つの方法であるが、反應中に新しい過程を派生して、なかなか所期の目的を達し得られないであらう。これは化学的研究

7) 水島三一郎「物理化学」2, 319 頁(1949).

8) 井本隆 合成高分子の化学, p. 101, 重縮合平衡の分布函数式

の行きづまりとしてわれわれに認められている事である。それで Ralston の組成線図で得られたヒントと元素分析値のみを根拠として事を運んでいくには次の如き方法が考案されたのである。

(1) 天然炭化度とその意義

天然炭化度なる術語は燃料研究者の間には古くから慣用された言葉であつて、特に伊木貞雄氏が「石炭の粘結性と諸性質との関係」(燃料協会誌第 85 号)において用いている。Ralston の組成線図上でも H₂O が重要な一役を買っている事が認められるが、天然炭化度の解説には水分の問題が中心となる。既述の Petrachek も亜炭・褐炭級までは水分量を重要視して分類に用いている位である。しかし水分といつても厳密には極めて定義づけが困難である。

石炭の水分なるものはその存在状態によつて附着水分、吸湿水分および化合水の 3 種である。附着水分は空気乾燥によつて除かれる。吸湿水分は通常石炭の水分と称せられるもので、石炭の種類・性質・粒の大小・空気の湿度によつて異なるが同一条件の下においては各石炭について略々一定のもので、100°C 附近に加熱すれば放出される。化合水というのは 100°C 迄に放出されない水分で、100°C~300°C 附近に至る石炭の分解以前に放出せられるものおよび石炭の分解と共に放出されるものである。又別に元素分析の結果その酸素がそれと当量の水素と結合して水を生成していると思ふし(O + $\frac{O}{8}$)を理論的化合水という事がある。その外にレツシング乾溜試験装置による 900°C, 7 分間の乾溜によつて成生する水分を全水分という事がある。以上の各種の水分は工業分析程度(O + $\frac{O}{8}$ は別)の精度しかない事が多少問題となるが外にないのではこれを相当の誤差を伴うものとして使用していく事とする。しかして伊木氏によれば、吸湿水分と全化合水分(レツシング氏水分より窒素流中 100°C までの放出水分を引いたもの)との比が天然炭化度と正比例する事が示されている。次にその実例を掲げる。

試料	湿分/全化合水	試料	湿分/全化合水
平壤炭	2.00	豊國炭	2.64
三池 "	5.64	東見初 "	1.06
夕張 "	3.42	知多 "	0.65
高島 "	2.63	山形 "	0.41
松島 "	2.36		
明治 "	3.42		
豊國 "	2.75		

なおレツシング法による全水分は(O + $\frac{O}{8}$)と略々並行する。この(O + $\frac{O}{8}$)と実測結合水分(レツシング法

水分-N₂ 中 100°C 放出水分)との差は、石炭中の酸素が水素と結合しない部分の量を示し、この量は粘結性の小さなもの程、又若年炭程大となる。若年炭程乾溜による生成ガス中に一酸化炭素および炭酸ガスの含有量の大きい事である事実より考えてこの水素と結合しない酸素が炭素と結合して CO 及び CO₂ 等の生成に関係している事は明らかである。従つて天然炭化度の低い若年炭程、含有酸素が水素と結合しないで炭素と結合する量が大きい事がある。要するに天然炭化度なる表現を主として水分の状態および炭素と酸素との結合関係より示したわけである。かく考えると次に気がつく事は、Ralston の表現と同じく H₂O, CO, CO₂ 又は CH₄ の生成反応を中心として、時間的な問題を考究すればよいわけである。前掲の表をみても、湿分/全化合水分の示す数字は、必ずしも時間に比例した数値を示してはいない。何か別の因子を入れて生成年代順に並べる事を工夫すべきである。その因子とは何かといへば、H₂O で H, O は入つて来るので、残るものは C である。C を如何に取り入れるべきかが次の問題である。

(2) 水分を中心とする C, H, O 間の平衡関係

重合反応も縮合反応も多く脱水又は加水によつてその重合度をたしかめていくものが多い。Ralston の組成線図では、便宜上、除去反応と考えているが、実際は反応物質によつて相違する。いま水分と平衡関係を論ずるに当つて、暫く縮合反応における理論を借用するが、前述の如く重合と縮合とは考えようでは同一事象の両面の如きものであつて、最近では附加縮合の如き第三の領域すら問題として提出されている。これが又樹脂合成と関係ある事はすでに述べた。

偖て、今平衡を導くために 1 モルのオキシ酸から出発する⁹⁾。

$$\text{質量作用定律} \frac{p \cdot n_w}{(1-p)^2} = K \quad \begin{matrix} p \text{ は } p \text{ モルのエステル化} \\ n_w \text{ は水のモル数} \end{matrix}$$

$$\therefore p^2 - p \left(\frac{n_w}{K} + 2 \right) + 1 = 0$$

$$p = \frac{1 + 2 \frac{K}{n_w} \pm \sqrt{1 + 4 \frac{K}{n_w}}}{2 \frac{K}{n_w}}$$

$$\beta = \frac{K}{n_w} \text{ とすれば,}$$

$$p = \frac{1}{2\beta} (1 + 2\beta \pm \sqrt{1 + 4\beta})$$

p は β (すなわち平衡恒数) と反応系の水分子との商のみに関係し、水分含量大なる程 p は小となる。反応系中に存在する凡ゆる分子(単量体も重合体も含めて)のモル数は 1-p で示される。平均重合度はこのモル数の逆数に

9) 井本稔：合成高分子の化学，214 頁-216 頁。

$$\text{従つて } P = \frac{1}{1-p}$$

$$P = \frac{2\beta}{(\sqrt{1+4\beta})-1}$$

β が甚だ大きく水の含量が小さいと

$$P = \sqrt{\beta} = \sqrt{\frac{K}{n_w}}$$

当る。これによると高い重合度に達するには反応系を充分に乾燥させることが必要である。

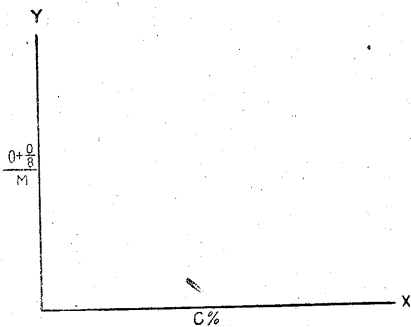
上の式は、小さい分子から縮合によつて大きい分子が形成されるあらゆる反応にも、適用されるのである。石炭の際には必ずしも水分がなくなるという如き都合のよい事態のみは生じない。恐らく初期は水中に堆積する場が多いものと思われる。すると上の如き反応が行われるのは埋没されてからであろう。反応がポリエステルよりもつと複雑であるから、逆反応を伴う二次反応として考察すると Schulz によつて

$$\frac{dP}{dt} = K_{\text{cond}} \left[1 - \frac{n_w}{K} (P+P^2) \right]$$

の見事な式が展開されているが、これは未だ実験と対比して確められていない(附加縮合と考えれば水中でも差支えない)。

以上述べたものは水分を中心として展開された重縮合平衡関係であつて、これのみにては石炭の如き複雑なる組成よりなるものを充分説明しうるとは考えられない。水分のみならずCおよびH、Oについて同時に成立する如き平衡関係の取扱いが必要である。

その意味で第2図の如き平衡関係の図表化を試みた。



第2図 (A) 法

石炭の元素分析値を次の如く換算する。

$$M+A+C+H+Q+N+S=100\%$$

M...水分 A...灰分

しかしてY軸に $\frac{O + \frac{O}{8}}{M}$ (又は $\frac{O}{M}$)、X軸にC%をとつて、図形上に現われる直線又は曲線を以て一つの平衡関係を示すものとする。このグラフ上に表われたもの

が直線が曲線については、次項の実測によつて説明する。

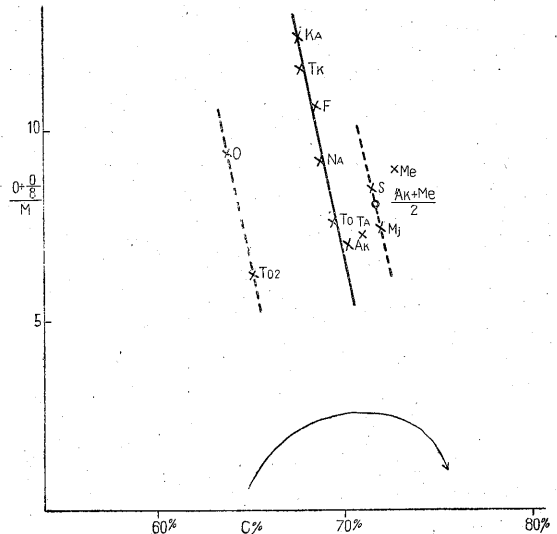
(3) 九州炭三尺五尺層(本層)による平衡関係

今三尺五尺層(本層)を採行している炭砒が新入、田川、豊國、上山田、鯨田、二瀬、大之浦(6坑)、忠隈、目尾、明治、赤池等あつて、各炭砒毎の $\frac{O + \frac{O}{8}}{M}$ およびC%の平均値(算術平均値……各炭砒毎に4~6個の分析値より)を求めると、次の如くなる。

炭 砒 名	$\frac{O + \frac{O}{8}}{M}$	C%	符 号
新 入	8.38	71.5	S
田 川	7.17	71.0	TA
豊 國	7.51	69.5	To
外 二	6.15	65.2	To2
上 山 田	12.33	67.6	KA
鯨 田	9.13	68.7	NA
二 瀬	10.57	68.4	F
大浦6坑	9.33	63.8	O
忠 隈	11.58	67.8	Tk
目 尾	8.83	72.7	Me
明 治	7.37	71.9	Ms
赤 池	6.94	70.15	Ak

以上を前述のグラフの上にプロットすれば、次図の如くなる(第3図)。

この元素分析資料は、特に水分につき厳密に定量されたものである(燃料協会誌第82号「石炭の自燃性に関する

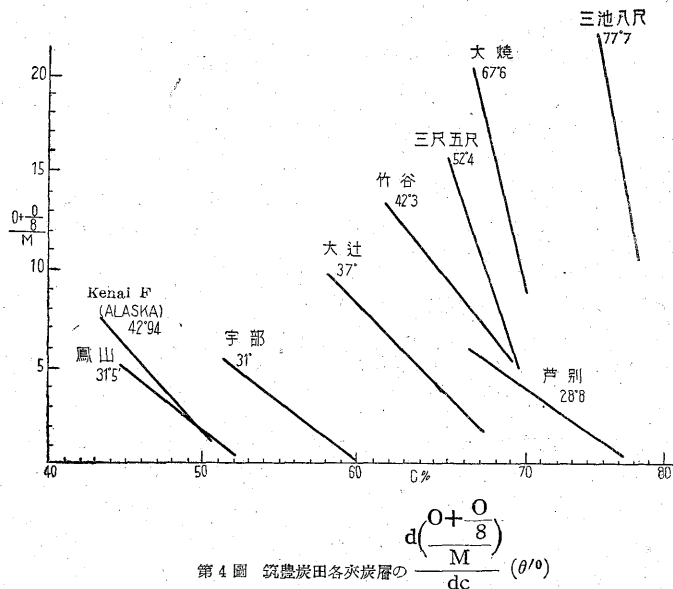


第3図 九州、筑豊炭田三尺五尺層(本層)平衡関係

る研究」宮川, 山田, 稲葉¹⁰⁾。なお統計的には at random に標本抽出された事になる。しかもその平均値を求めた所に大いに意味がある。たゞこの平均値が果して統計的の意味の平均値としての價値を有するか否かは吟味を必要とする。とに角グラフ上に表われた炭素の絶対値が大きく開いている(2%以上)ものは、各別に直線を示している。主要なる中央の直線の勾配がこの場合に問題となるのである。この勾配が C, H, O 間の平衡關係を示ししかも前述の如く、 $M+A+C+H+O+N+S=100\%$ としてあるので、図上にAおよびN, Sは表われていないけれども、數量的には包含されているわけである。従つてこれは H_2O とOとCを中心とした石炭の全組成に関する平衡關係を表現しているのである。いままでに用いられた水分中心の平衡關係に比して一段と進歩したものと考えられるのである。NおよびSも前章に述べた如く6環の中に複素環をなして存在しているし、灰分Aはその集中性において炭化度と密接なる連関性を有する事が証明されている(燃料協会誌第228号「石炭の灰分とそのXにも線透過写真について」沢田, 森川, 山本)。勿論化学的 Baseexchange その他によつてある平衡状態を示しているに相違ない。

上述の方法は標本抽出が at random であるのでこのような平均値を求めねばならなかつたのであるが、合理的にこちらで抽出する時はもつと細かく勾配が表現される筈でその実例については後に第二の方法の時に詳細にその実例を示す積りである。いまこの直線*の勾配とい

うのはすなわち微分係数 $\frac{d\left(\frac{O+\frac{O}{8}}{M}\right)}{dC}$ のことである。いま便宜上Y軸の1とX軸の1%を同じScaleにとつて微分係数を求め、さらにこれを角度にて示すと、この直線の傾斜は、 52.5° となる。以後すべてこの表現法を用いるとする。従つて実際の微分係数とこの角度とは二次の曲線函数となる。なぜ、かくするかといえば、飽く迄便宜上の事であるが、第3図の下部に示す如く矢印の方向に 90° を越えてこの直線が廻轉するからである。 $0^\circ \sim 180^\circ$ までの間を左より右へ時計の針と同じく廻轉する(第二の方法は逆となる)。それがしかも新しいものより古いもの



第4圖 筑豊炭田各炭層の $\frac{d\left(\frac{O+\frac{O}{8}}{M}\right)}{dC}$ (θ°)

のへと順序正しく進むのである。以上の如くして、同じ筑豊炭田地区における各炭層の勾配を第4図に示す。

この図をみて知られる事は勾配の増加するに従つてC%が増大している事で、炭化と重合とが略々比例して進行している有様がわかる。殊に同一地域においてはこれが判然としているが、アラスカの如く遠隔の地はまたC%において別の傾向を示している¹¹⁾。鳳山もまた宇部とはC%において異つている。

この図に見られる如く時代の古いもの程勾配が強くなつて、極めて順序正しく並んでいる。しかもこの場合はかなり遠隔の炭砒の石炭の分析値であり層準は判然としているが、資料としては随分不完全なものである。それでもこの程度に判るのである。従つて各炭層の各平均値の勾配が表現されているのである。各炭層中の一枚一枚の炭層について5~10位の分析値があれば一層毎の勾配が求められる。上図の資料の中で特に注目すべきは、アラスカの Kenai Formation 中の6枚のリグナイトより求めた勾配と竹谷層の勾配が極めて近似している事である。嘗て長尾巧氏が筑豊炭田の対比をされた際に Kenai Flora 中の植物と同一種のを多く含む故に、これを Kenai Formation と大体同時期と同定されたのであるが、この方法ではさらに進んで定量的にこれを表現しているものと考えられないであろうか¹²⁾。さらに宇部炭田は徳永重康氏により中新期と同定されていたが最近高井冬二氏により *Amygdalon* の化石より、朝鮮の鳳

10) この外に工業化学雑誌25冊676頁以後に元素分析値集録あり。

* これだけの實例で直線と斷定するのは早計のようであるが、他に多くの實例および理論によつて、後にこれを補うことにする。

11) United States Geological Survey Bulletin 587, Geology and mineral resources of Kenai Peninsula, Alaska. p. 107.

12) 長尾巧「筑豊炭田地質説明書」(1929)、長尾巧「筑豊炭田第三紀層の層序」(1924)。

山期¹³⁾と同定され、また石狩統中の芦別層とも同定されているが、この事実も見事に図上に示されている。この *Amyodon* は北米の Uinta Formation¹⁴⁾ の *Amyodon* よりは後に現われているようである。日本・朝鮮の場合は Eocene-Oligocene 期のように思われる。なお宇部夾炭層は筑豊の大辻層群よりは新しいものであるという事ができる以上に示したのは数例に過ぎないのであるが、この方法を国内の主要夾炭層の石炭につき、さらに外國の石炭につき実施したものが後述の対比表である。

(4) 地質調査所式石炭簡易分析値による方法

前述の方法は、石炭の元素分析値を用いたのであるが、地質調査所月報第2巻第3号に所載の尾原、渡辺、上野による石炭分析法を用いても同様に新旧を決定する事が可能である¹⁵⁾。水分・灰分を常法によつて求め、炭素は上述の新方法で分析するのである。この方法によれば、第三紀始までの石炭ならば簡易にしかも迅速に定量できるので、調査現場において分析熟練者でなくても実施できる。最近の例では如何なる炭種に対しても第三紀からのものならば可能であり、炭質頁岩および drift のようなものでも立派に役立つ事が実証された。

次にその方法および実例について述べる。

前の方法と同じく、

$$M+A+C+H+O+N+S=100\%$$

にするのと同じ意味で M, A を定量し, H, O, N, S は前例においても事実上は用いながつたわけであるが今回は、無水無灰の純炭の%を $O + \frac{O}{8}$ の代りに用いるのである。

従つてこれを C_p と名付けければ

$$C_p = \frac{C'}{100-A'}\%$$

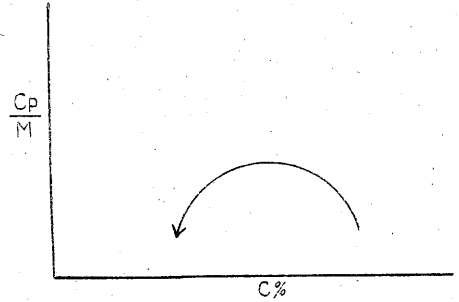
C' は無水の炭素% A' は無水の灰分%

図表の上では第5図の如くする。

前の場合と違うのは C_p が O (酸素) の%とは逆比例の関係にあるので、直線が右より左へと逆に廻轉する事になる。しかもその示す角度は前表のものとは一致せず、この図表で得た角度を附表を用いて換算して前と同一の角度表式に改めればよい。(13 頁第9図参照)

この方法は、調査者が野外現場において迅速に資料を処理し、かつ結果も(この場合は相対値として)その場でみられるから、甚だ便利である。

今後はこの方法が多く採用されるに至るであろうと思われる。なな石炭標本を採取するに際しては、拳二つ大



第5図 (B) 法

位のものを(露頭でなく坑内の新鮮なもの)密封して持帰り、一定湿度の下にて5~10位の小块にする。なるべく炭質が違つている方がよい。vitrit 部分とか durit 部分とか灰分の量の違つている所とかに分け、これを分析すればよいのである。湿度が一定にし難ければ、湿度計により補正する。水分(石炭中の遊離水)をなくす必要がある。現在石炭中の吸湿水の定量法については、特に考究中である。なお分析の際標準炭を二三同時分析して(元素分析を施したものを密封して標準炭とする)補正を実施する必要がある。

次にこの方法を用いて勾配を決定した実例を掲げる。この方法では直線を求めるのに前法の如く平均値を余り用いる必要がなく、多くは点がまとまつて判然と勾配を示すのである。それは標本採取の方法が条件を比較的一定にしているからである。この場合には却つて、同一炭層内における勾配の動搖までも厳密に測定されたものならば認めうる筈である。

実例(イ) 長野東筑摩炭田

本地域は本調査所的小林勇技官の調査地域であるが、炭層の所在および地質構造について指導を受けて筆者自身で採集したものである。東筑摩地区については既に、小林、磯見、両技官より地質調査所報告第135号により発表されている。

当地域はこの方法を最初適用した場所であるので、試料採集の方法にやゝ不完全な点があつたが、分析して処理してみると、次表の如き結果が現われたのである。これらは裾花凝灰岩層を挟んで上下の地層中の炭層の示す勾配である。新旧の順序は野外の観察および図上作業の結果と一致している。時代は後述の如く中新世上部および鮮新世下部に相当するものである。なおこの結果によつて山清路より以北、長野市西部迄に点存する炭層が、いずれも裾花凝灰岩層より猿丸砂質頁岩層間の炭層で、山清路地区の凝灰岩層より下部の炭層は存在せず、なお山清路地区の薄失せる凝灰岩層も裾花の厚いものと同時

13) 徳永重康, 飯塚實 「宇部炭田の地質學的研究」(1930), 115 頁

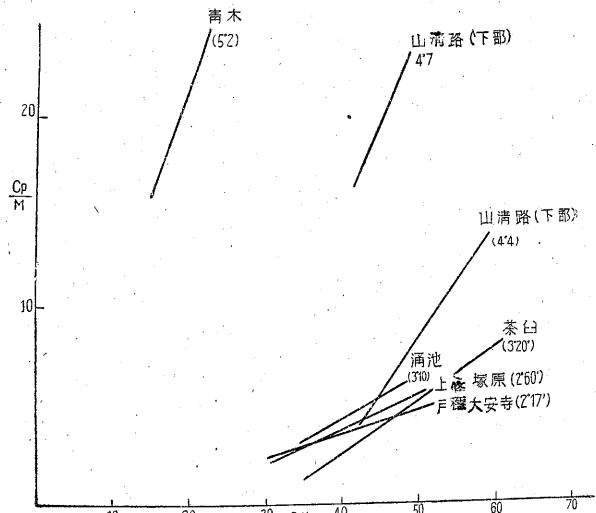
14) Report No. 131~132, of Geological survey of Japan. (1950).

15) 尾原, 渡邊, 上野 「湯式法による石炭中の炭素定量とその應用」地質調査所月報, 第2巻第3號, 37頁.

石炭の時代性 (渡辺和衛)

期のものであることが確認された。さらに論地頁岩層中には最厚 200 m にもおよぶ集塊岩が海底噴出しているが、その上下の炭層の勾配が余り変らぬ事より火成岩の噴出時期の長さは地質的に極めて短いものである事が認められた。分析の精度がもう少し良好になれば、絶対年数で表現しうであろう。なおもう少し分析値をふやせば断層その他により連絡不明となつた地層を正確に変動前に復原できうる確信を持つに至つた。

実例(口) 常磐, 最上, 紀伊, 猪苗代の各夾炭層
 実例(口)には、現在迄に野外および実験室において分析測定した結果から判定した勾配を示してある。常磐好間本層のものは 20.2° を示し、漸新中期またはそれより少々下部の時代を示している。宮井統は最近まで古第三紀とせられた地層であるが分析の結果は中新期上部の下に相当して、長野の青木層と同じ勾配を示している。この分析に供した試料は石英粗面岩質熔岩に接触して火成岩の



第6図 長野炭田各夾炭層の $\frac{d(Cp)}{dc} (\theta/^\circ)$

高倉山層 (70 m)	3.6°
木林層 (192~240 m)	{ 上 3.8° 下 4.3°
外山層 (<130 m)	—
小平層 (>200 m)	5.1°

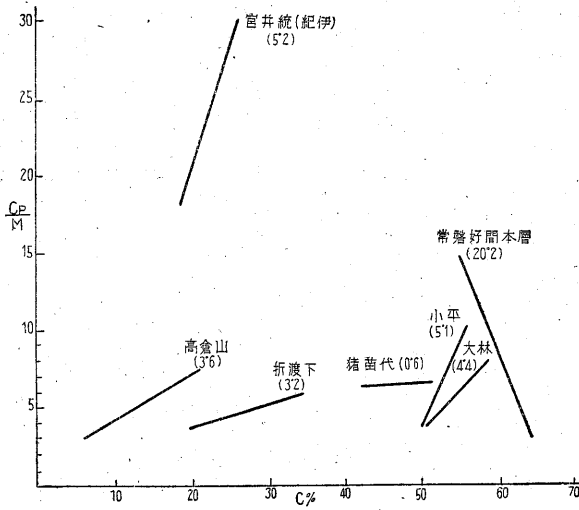
時代からみれば鮮新期下部より中新期上部に至る地層である。多くは木質亜炭であつて、大林以下で少々褐炭の相を備えている。小平層中のものは海成の故か、可成炭化度の進んだものである。水分定量法および灰分定量法の改良によつて、もつと下の時代別もできる可能性がある。

猪苗代湖岸段丘堆積物中の木片を分析してみると勾配として 0.6° であり、時代では略々 Pd 期位に当るようである。これはもう少し資料が多くないと、正確な事は言えない。特に水分定量が困難である。

実例(ハ) 特に熱変質を受けたものについて

次は特に熱変質を受けたと思われるもの、あるいはそれと同時期のもので熱変質を受けないものとの比較を示す。勾配の動揺にどの程度の影響を示すかは甚だ重大な問題である。

木戸ヶ沢鉱山の資料は本所砂川技官の提出したもので、緑色凝灰岩の上部の部分にある(栃木縣塩谷郡藤原町小佐越)。炭層が擾乱され何かの Emanation によつて下部より上昇したもので、黄鉄鉱の結晶と共存している極めて特殊のものである。従つて分析に当つて灰分の補正を嚴重に実施する事が必要であつた。石炭というよ

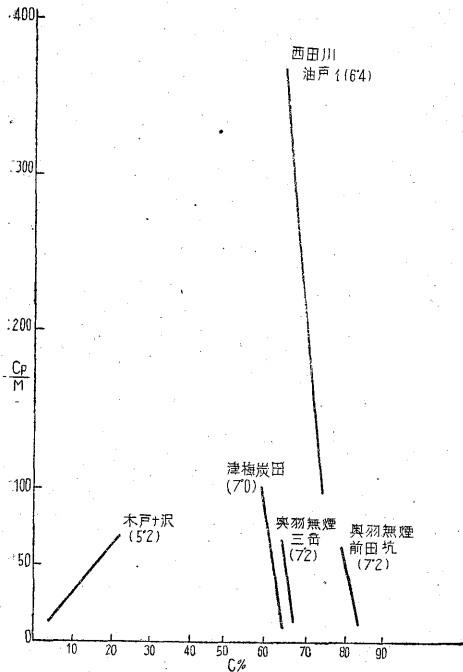


第7図 常磐, 最上, 各夾炭層の $\frac{d(Cp)}{dc} (\theta/^\circ)$

影響を受けたものについて、特に分析して見たのである(本所岩石鉱物課村山技官提供)。しかしその影響がほとんど勾配の上には表われていないように思われる。

最上亞炭田地区は、その層序とグラフ勾配は下の如くである。

折渡層 (200 m~250 m)	1	2.8°
	2	
	3	3.2°



第8図 熱変質を受けた炭層の勾配 $\frac{d\left(\frac{C_p}{M}\right)}{dc} (\theta^\circ)$

りては炭質岩と称した方が適當のようである。かようなものでも、その勾配がその時代らしく出て来る事は興味深い現象である。

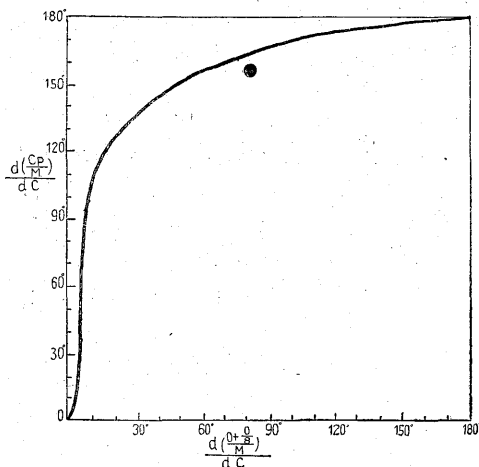
次に西田川油戸炭である。これは三菱鉱業所より提供の資料で 6.4° の勾配で中新期中部である事は間違いないようである。最近、棚井敏雄氏より報告が出ている(地質学雑誌第57巻第668号)。この試料は油戸の一番層であつてこの下になお8枚の炭層が存在している。強粘結炭であるが分析の際水分が非常に少いので、測定上仲々困難を極めた。 $\frac{C_p}{M}$ の値が100より400という大きな値で、斯様な特殊の炭はY軸に沿うてずつと上の方にこの値が移動する事が知られた。Cp も90%に近く甚だ特殊の変質を受けたものである事が考えられる。かゝる酸素の少ない炭を空气中で乾燥させると、空中の酸素が固定される処があるようで、面倒でも窒素気流中で乾燥する必要がある。

奥羽無煙前田坑及び三岳炭は秋田大学鉱山学部より提供の資料である。重クロム酸硫酸混合液による酸化は無煙炭には不適であるが、試料を少なくして時間を多くかけると完全に酸化しうる事を見出した。10 mg の試料でも、5 mg の試料でも、消費されるクロム酸は同一であつた。阿仁合および三岳は無煙化が略々同程度で比較的容易に酸化するが、前田坑の分は実に酸化に180分を要

した(5 mg で)。求めた勾配は 7.2° であるが、多少その精度に不安がある。いずれにしても 6.4°~7.2° の間のものであるようである。中新期中部の下に当る。この特殊無煙炭については、秋田鉱専一地下資源開発研究所報告第一号に詳細が所載している。これらの炭層は層位学的に台島期の初めの頃の堆積で、岩館夾炭層と同時期と化石上同定されている。岩館炭の勾配がわかると甚だ興味深かつたと思われる。前の油戸炭が台島期の半ばより終り頃の堆積であるので合理的のようである。この炭層の無煙化の原因は火成岩(複輝石玢岩)の進入である。熱変質を受けたものとしては代表的のものであろう。秩父系中の無煙炭がクロム酸酸化を完全にうけつけないのに比して、この試料が可能なのは同じく名は無煙であつても、核構造側鎖その他に酸化されるものが残っているためであろう。年代を経過して無煙化したものがクロム酸による酸化を受け難い事を考えると、時間というもの、核構造の安定度にもたらす影響の大きいのに、益々深く考えさせられる。

なおこの際参考として秋田、青森縣境近くの新規開発の津海炭田の勾配について検討してみる。分析の結果より作図してみると7.0°となり中新期中部の下に当つている。この微分係数よりみれば阿仁合の有煙炭および前田坑三岳炭と略々同時期のものとなる。植物化石その他により阿仁合夾炭層と岩館は同定されているので、この無煙炭がこの時期の無煙化したものとの所論は確認されてよいように思える。本分析において無煙炭の分析は多少精度が落ちるので7°か7.2°が余り判然としない。しかし6.4°よりは、7.2°よりは小である事は間違いないので矢張り7°前後のものであろう。かくすると実例3に示した熱変質を明らかに受けた炭であつても表われて来る微分係数には大した動揺を示さない事となる。熱変質を受けると、Y軸の値が大きくなる事はいずれの例においても認められる事である。普通の石炭ではYの値は0~10位のものであるのに熱変質を受けたものは10~400位にまでなるのである。勾配を示す数字の上の差違すなわち7.0°と7.2°の差の0.2°は小さいようであるが後述する如く絶対年数に仮にあてはめてみると、約100万年位の時間の開きとなる。分析法が進歩しなければこの位の誤差は何ともいえない事であるが、一般に変質の影響する時間の長さは、地質時代の長さと比較して小さなものであるので、その動揺は極めて僅かで、むしろ分析上の誤差の方がもつと大きく表われると考えられる。

以上によつても分析値の精度を上げるために、あらゆる方法を講ずべき必要を一層痛感する次第である。以上で第二の方法の説明を終るが、第一の方法と違い、分析上一番誤差の多い O₂ (間接法のため) を用いず、かつ



第9圖 角度換算圖表

また処理が簡単であるので、甚だ便利であるが、吸濕水分および灰分の正確な定量法には幾多の問題を残している。さらに中生代以前の石炭に應用できない点が現在の処最大の欠点であろう。しかしこれは燃焼管法で C. H を出す労をいとわなければ解消する問題である。

次に上に第二の方法で算出した $\frac{d(\frac{C_p}{M})}{dC}$ の角度を第一の方法と同じ角度表式に換算する図表を掲げておく。

(5) 理論的解釈

1) 微分係数の意義及び理論 この縦軸は水分を中心とする平衡関係を意味し横軸は炭素の絶対量である。何故これが直線関係で表現されるかという問題も同時に附随する。これに解決を與えるものとしては多くの事例において直線関係で現われるという経験的事実である。これのみにては甚だその根拠が薄弱である。稍々理論的にこれに何等かの解答を與える重要な知見としてはベンゼン核の側鎖反應に関する Hammett の法則なるものがある¹⁶⁾。これも実は経験則といわれるものであるが、有機電子説の速度論的意義に関して最も重要な知見を與えるものである。これは各側鎖置換基の各種化学平衡および反應速度に対する影響に関する学説である。これは次の式で示される。

$$\log(K/K_0) = \rho\delta$$

K.....置換基の平衡恒数または速度恒数

K₀.....非置換基の同上

ρ.....電離反應の種類により定まる恒数

δ.....置換基で定まる恒数

すなわち Y 軸に log K をとり、X 軸に δ をとると求

められた直線の勾配がすなわち ρ である。

たゞしこれは meta および para 位置の側鎖反應につき成立する事なので、ortho 置換体では位置障害が入つて来る。われわれが求めた Y 軸の

$$\frac{O + \frac{O}{8}}{M} \quad (\text{又は } O + \frac{O}{8}),$$

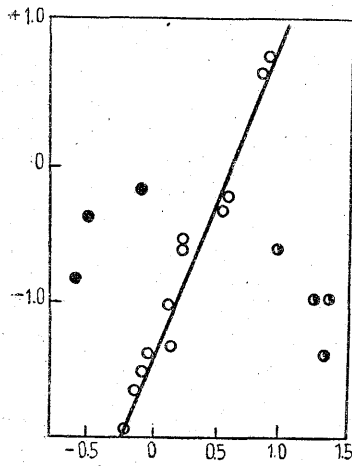
$\frac{C_p}{M}$ は石炭という重合体の一つの平衡関係を示しているすなわち $\frac{K}{K_0}$ に関係していると考えられる事ができる。たゞその対数をとらないだけの事である。X 軸の炭素量は別に置換基恒数と直接関係あるとは思われないが、Hammett の場合とは違つた何物かを指示しているものであろう。李泰圭氏は¹⁷⁾ Hammett よりさらに進んで、ベンゼン核置換反應速度における置換基の影響を遷移状態論の方法を用いて、理論的に取扱い、この場合も Entropy 項の差の無視しうる条件の下に、置換基の活性化自由エネルギーにおよぼす影響が、全く電子密度の分布に基づく静電作用の項のみを含むとして充分である事を定量的に示したのである。しかしこの説も未だかなりの無視し得ない項を無視した点に問題がある。なおこの外にベンゼン誘導体の置換基の効果によく似たものに二塩基酸の電離恒数と構造との関係がある。

石炭の微分係数は Hammett 法則および二塩基酸の法則の ρ と甚だ類似した形を示すがそのいずれとも決定すべき実験を実施していないので、いまの処何ともいえない。Hammett 等の法則では $\log\left(\frac{K}{K_0}\right)$ は $\log\left(\frac{k}{k_0}\right)$ としても成立する。すなわち速度恒数 $\frac{k}{k_0}$ でも成立するのである。石炭の如き複雑な側鎖を有するものにあつても、複雑の中にも統一があり、特にその meta, para 位置にある反應基の反應が著しく目立つてあらわれるので、これをとらえているのではないかと思われる。しかも石炭という同一の素材によつて、しかも同時期のものを分析して、既述の如きグラフを描いて、直線の勾配を求めているのである。

Hammett によれば第10図の如く¹⁸⁾ 中央に一直線上に meta, para の点があらわれ、左に aliphatic なもの、右に ortho のものが表われている。これと全く同様の形が石炭の微分係数を求める場合にあらわれるので実例としては前掲九州三尺五尺層の微分係数図によつても明らかである。又多くの作図をなして来た経験からいつても例外はほとんどない。従つて m, p の点の上のものと同丁度三角形(第11図)が描かれる。しからざる場合は平行線が示される。特に m, p の点が僅少しか現われない場合

17) 新宮春男 「有機化學反應の電子論的解釋について」京大化研講義集, 19, 李泰圭 「物理化學の進歩」附 18 (1943). 平井西夫 「結合能率に関する量子力學的計算」京大化研講義集, 21.

16) Hammett: "Physical Organic chemistry" 1940, pp. 184~169.



第10圖 log K/Ko Ionization
 ○ m.p. benzoic derivatives
 ● Aliphatic benzoic derivatives
 ◐ orthobenzoic derivatives

でも大体直線がどの辺を通過するかの見透しは得られる。グラフ上の横軸のCの量は、これによつて meta, para 位置の側鎖の示す恒数とある部分的比例関係にあるものと思われる。次に各地質時代別に石炭をとつて以上の事実の適合性を検討してみる事にする。

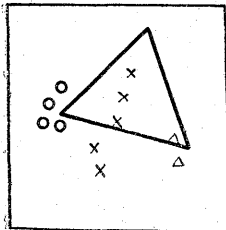
この例をみると0.728に乘ずる数値が9.7・0.093と漸次減少している。その解釈はいまの処不充分である。

この場合各例は各時代炭の中 $\frac{O+\frac{O}{8}}{M}$ の値の極大を示すもののみを採用した。厳密には統計的平均値を用うべきである。従つて後掲の a と年代の 関係を示す図において、その曲線は図の如く一本の線でなく相当の幅を有するものと解される。尤も平均値を採用すればある程度收斂するであろう。現在全資料にわたつて検討中である。

$d\left(\frac{O+\frac{O}{8}}{M}\right)$ のCは石炭の微分係数を定める要素で、同時期の石炭については $\frac{K}{K_0}$ と一定の関係にある事は既に明らかである。しかもCの量は原物質の相違によりまた炭化過程中の accident によつて相違があるので log C は上例の $\delta \times a (a \dots 9.74 \sim 0.093)$ と簡単な比例関係

石炭が Bone 氏の過マンガン酸加里処理により

- 49%がベンゼン核炭素}(不純)
 - 42%が CO₂
 - 7%が {COOH
COOH
 - 2%が COOHCH₃
- } Mowel 炭



第11圖

である事が經驗的に分つてい

るので、Hammett 法則の $\frac{d \log k}{d\delta} = \rho$ の

$$\delta = t \cdot 0.728$$

として計算する (ただしこれは meta 位置の COOH)

$$\text{印度アツサム炭 } \log k = 0.099 \times 0.728 \times 9.74$$

(中新世)

常 磐 炭 $\log k = 0.138 \times 0.728 \times 2.55$ (漸新世)

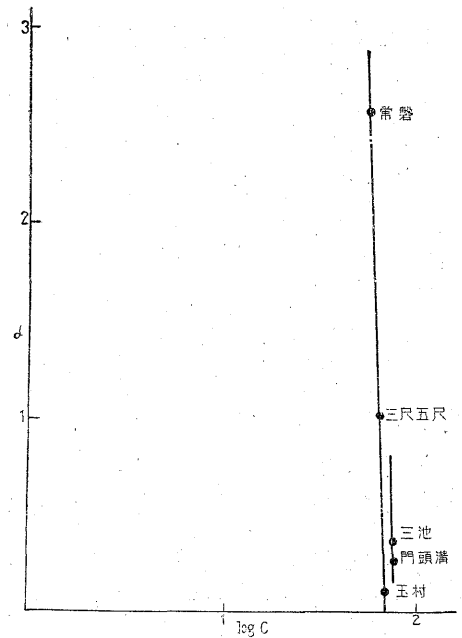
三尺五尺層炭 $\log k = 1.3 \times 0.728 \times 1$ (始新中部)

三 池 炭 $\log k = 4.6 \times 0.728 \times 0.34$ (始新下紀)

門 頭 溝 炭 $\log k = 1.6 \times 0.728 \times 0.25$ (侏羅紀)

玉 村 炭 $\log k = 6.64 \times 0.728 \times 0.112$ (二疊紀)

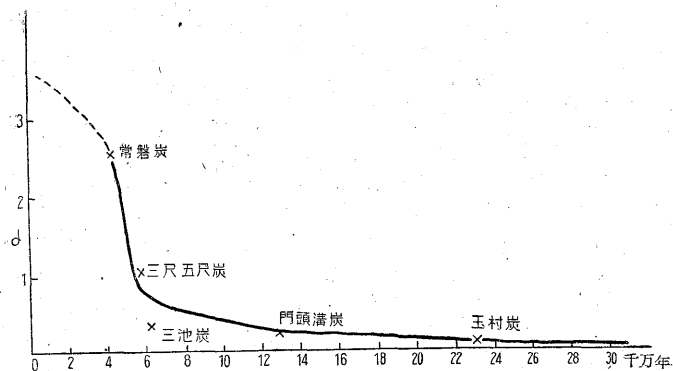
エルクホーン炭(北米) $\log k = 11.43 \times 0.728 \times 0.093$ (石炭紀中部)



第12圖 α と log C との關係

にはならないと思われる。Cの中の何%が meta 位置の COOH 基に関係しているかを求めなければならないが、現在の所この実験は実施不可能である。この a の値が漸次減少するという事は COOH 基が減少するという事を意味するのであろう。他の m. p 位置の基についても略々同様な事が成立する可能性がある。上図に参考までに α と log C との關係を示す。余りよい結果を示していない (第12図)。なお a と年代との關係を、第13図に示す。これについては、既に一部分説明したが、この曲

18) Hammett: 同前, p. 185.



第 13 圖 α と年代の關係

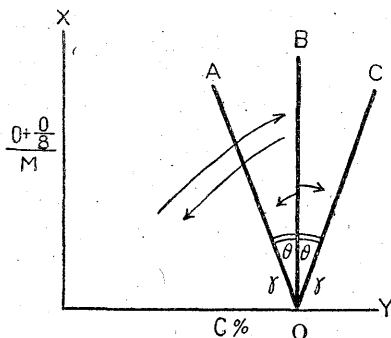
線の形が後述の積分分配函数曲線と比較して、正に逆轉した形を示し、側鎖が漸次消失していく過程を物語っている如くである。

Hammett の法則では $\log\left(\frac{k}{k_0}\right)$ を用いているが、この石炭の微分係数を求めるに当つては X, Y 軸共に対数を用いず、生のまゝの値を用いている点が甚だしく異つてゐる。しかも X 軸は C の絶対量をとつてゐる。それにもかかわらず思考の進め方は Hammett の法則と同じ過程を踏んでいる。すなわち微分係数 $y=ax+b$ における $\frac{dy}{dx}=a$ のみを問題として b の値の如何に関しない点 $\log(K/K_0)=\rho\beta$ と同じである。なお誤差についていえば対数でない方が誤差が小である対数をとつた場合の理論値と実測値の間の開きは対数でないものの開きより大であるのが普通である。Hammett の法則においても ρ の値が甚だしい場合は 15% の誤差を含むとされている¹⁹⁾。又対数をとつた場合は、形の上では直線でも實際は曲線の場合がある。本論文の場合は両軸共に対数ではないので眞の直線關係を示している。約言すればこの新法則は、Hammett 法則と甚だ類似しているが、それより素朴なもので、しかも統計的な表現方式であると考えられる。何故に統計的な表現であるかは次の機会に闡明する事にしたい。唯だ以上の説がいずれもその分子構造と反應に対する影響の問題に関するものである事をいま一度銘記する必要がある。

□) 微分係数増進の過程と表現法 本法により微分係数を求めても、それを角度に換算してあるのは全く便宜上のものである事は既に述べた如くである。それが第一の方法では時計の針と同じ方向へ $0^\circ \sim 180^\circ$ 廻轉し、第二の方法では逆になる事も既に經驗的に実例を以て述べたのである。増進の過程において 90° を越える点に理論上から理解困難な点がある。實際に点をプロットすると、 90°

を越えて見事に角度關係が成立する。しかし理論上では、下図の如く、 90° より反轉して逆の方向に歸つて来るものとして微分係数を求めなければならないのである。またこれが正しい事は實際の作図においてこのように点が並ぶ場合がある事によりさらに又前節の侏羅紀、二疊紀炭(門頭溝, 玉村, エルクホーン)の眞の微分係数值を見れば首肯されることである第 14 図上で説明すれば図上の OC が図形上求められた勾配とすると眞の微分係数は θ の示すものであり、図形上の角度は $90^\circ + \theta^\circ$ である。従つて眞の微分係数では時代

の異つたものが、同一の値を示す事があり、地質学上の論証を加えないと全く間違つた時代を算定する事になる。図形上 90° を越えて描くと、その非難を免れる許りでなく、事實上点がかく並ぶ場合の方が圧倒的に多いのである。實際の作図上 90° を越えて 180° まで勾配を求めた理



第 14 圖

由はこゝにあるわけである。理論上 90° から反轉する事はリグナイトと無煙炭がその X 線の性格、物理性において極めて類似性がある点よりみても、(無機炭素)——植物炭素——亞炭——褐炭——瀝青炭——無煙炭——石墨(無機炭素)の大きな Cycle より考へても、意味ある事と思われる。

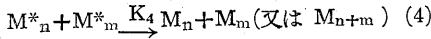
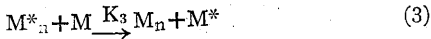
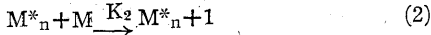
以上の説明により微分係数を角度に換算したものは $0^\circ \sim 180^\circ$ 迄順次に増加して行き、しかも、新しいものより古いものに並ぶのである。

ハ) 微分係数と時間との關係 重合反應を速度論的に研究しようとする試みは最近多数の人によつてなされているが、未だ確定した学説はない。現在の所 Flory の考へが最も妥当であるのでこれに少しふれる事とする。彼に従えば反應は 4 段階に行われるものと考えられる²⁰⁾。



19) Hammett : 同前, p. 196.

20) 小方芳郎「有機反應論」450 頁~453 頁(1950), 國民科學社。



ここで M_1 は単量体, $2M^*$ は活性化された2量体
 M_n は n 個の単量体より成る分子

* 印は活性化された分子, M は任意の単量体より成る分子

反応(1) は 連鎖開始*

反応(2) は 連鎖成長**

反応(3) は 連鎖移動***

反応(4) は 連鎖停止****

で上の4種速度恒数をそれぞれ K_1, K_2, K_3, K_4 とし、任意の時間 t 後における単量体の濃度を n , 活性中心の濃度を N とすれば、活性中心の生成は反応(1)で、消失は(4)で行われるから、活性中心の生成速度は、結局

$$\frac{dN}{dt} = K_1 n^2 - K_4 N^2 \dots \dots (5) \text{ で與えられる。}$$

又単量体の消費速度は反応(2)より次式で與えられる。

$$-\frac{dn}{dt} = K_2 n N \dots \dots (6) \quad (5) \div (6)$$

$$-\frac{dN}{dn} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{n}{N} - \frac{K_4}{K_2} \cdot \frac{N}{n} \dots \dots (7)$$

いま $t=0$ では $N=0$ および $n=n_0$ なる条件を入れて(7)を解くと

$$N = \left(\frac{K_1}{K_4 - K_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[n^2 - n_0^2 \left(\frac{n}{n_0} \right)^{2r} \right]^{\frac{1}{2}} \dots \dots (8)$$

たゞし $r = \frac{K_4}{K_2}$

これを(6)に代入して $\frac{n}{n_0} = x, n_0(K_1 K_3)^{\frac{1}{2}} = K$ とおけば

$$\frac{dx}{dt} = -Kx^2 \left(\frac{1-x^{2r-2}}{r-1} \right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots (9)$$

$r=0$ の時は生じた活性中心の消失が行われぬ場合で

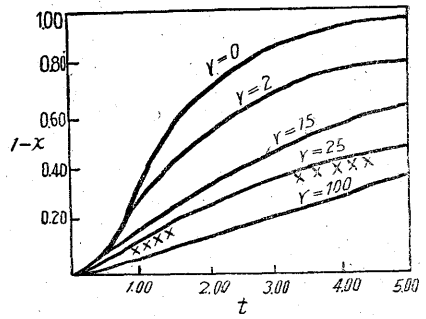
$$\frac{dx}{dt} = -Kx(1-x^2)^{\frac{1}{2}} \dots \dots (10)$$

が成立する。石炭の場合は r が0に近いものであると考えられる。反応速度自身が極めて緩徐なものであるので先ず $r=1$ として考えてもよい位であろう。かくすると前述の積分分配函数曲線に似た状態となつて来る。

第15図は $1-x$ (すなわち反応した単量体と最初の単量体とのモル比) の時間約変化を示した。また平均重合度 p は生長速度と活性体の消失速度との比に等しいから、次式が成立する。

$$p = \frac{K_2 n N}{K_3 n N + K_4 N^2} \dots \dots (11)$$

* Chain initiation, ** chain propagation, *** Chain transfer, **** Chain termination.



第15圖

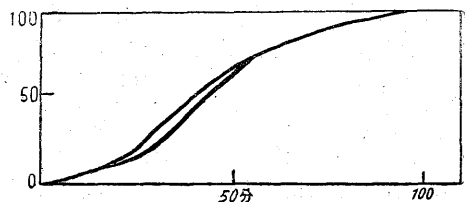
ここで n は N に比し非常に小であるから $p = \frac{K_2}{K_3}$ であり、重合度はほぼ一定である事となる。従つて K_2, K_3, K_4 の値は時間によつて変化せずほぼ一定値を保つと考えられる。故に $K_2 = a_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}$ また $K_3 = a_3 e^{-\frac{E_3}{RT}}$ [たゞし E_2, E_3 はそれぞれ反応の活性化エネルギーで a_2, a_3 は活性恒数] なる関係を $P = \frac{K_2}{K_3}$ に代入すれば

$$\log P = C + (E_3 - E_2) / 2.303 RT \dots \dots (12)$$

平均重合度 p と絶対温度の逆数 $\frac{1}{T}$ とをプロットすれば直線が得られる。これは後述の温度の影響に関して甚だ重要な事柄である。

重合の際に温度が高ければ、平均重合度が低下する。すなわち温度が上げば、重合反応の活性化が活発となり、従つて分子量の最初の核が多数できる。そのために生成物の分子量は小さくならざるを得ないのである。石炭において取扱つている微分係数が、かくの如き平均重合度のみを示しているものでない事は想像される。なおその外に時間と変質との関係について興味ある事実がある。それは石炭を乾溜した時に得られる時間とガス発生量との関係図である。中村小四郎氏の「本邦炭の研究」中に示されている(p 30~31)。

雞林第三層、獅尾上層、好間下層、夕張十尺のガス発生量(%)と時間との関係図は、いずれも一種の積分分配函数曲線を示している。これは本論文の始めに説いた Ralston の組成線図を想起してみると、甚だ興味ある事柄である。



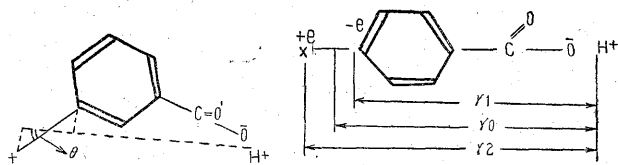
第16圖 雞林第三層
 上側のカーブは輝炭、下側のカーブは暗炭

中村氏の行った乾溜は、低温乾溜(560°C)で実施されたものである。他の3例も多少の相違があるが相似であるので省略する。輝炭と暗炭とはある点で相違する事は、将来動揺の問題と共に再検討を要する。

乾溜は一種のグラフアイト化(骸炭化)であるから、石炭の天然炭化過程を短時間で遂行したと同じ意味を持つものと考えられる。尤も核構造における安定化の増進に迄は、影響を及ぼしていない事は考えられる。除去反応のみに注目してみるとこのような進化過程が行われるであろうと思われる。又燃料研究所報告第十三号「石炭粘結状態およびその試験法」(58頁)にも、Lessing ガス発生状態の図表の中に上と同じ曲線が多数示されている。これは急熱法であるので7分間である。それでも積分分配函数曲線を示している。要するに天然状態においてもその重合および除去反応過程と時間との間には、一種の積分分配函数曲線の関係がある事が推察される。なおその上小寺氏の共重合の理論によれば共重合の速度は、組成と共に規則的に変化し、純粹物質の重合速度の中間にある²¹⁾といわれている。これは重合速度が、生長しつつある分子の末端基の性質によって定まるからであると考えられている。もしも重合速度が活性化の過程の速度で定まってしまうとすると、活性中心を作り易い方の成分の重合速度が支配するようになり、到底上述のような規則的な変化を示さず、時間との関係曲線が平滑にならないと思われる。これは Staudinger-Shulz 一派の活性化過程中心の考え方に対してまさに反対の立場となる。現在では何れとも判定すべき根拠がない。後例によつて了解されるように、微分係数と時間との関係が一種の積分分配函数曲線を示し、しかも平滑な曲線として考えられる事に対して、上述の事実は何等かの根拠となりうるものと思われる。しかしその実証的説明は今後の仕事に属する。

二) 温度及び圧力の影響

1° 温度の影響 温度の影響を受けて変質した石炭についての実例は、前述した如くであるが、ほとんどその影響が微分係数の上にあらわれないような感じを與える。しかし理論的に又經驗上その影響が現われない筈はない。たゞ羽根無煙炭の如く高度に影響されたものは角度において 0.2° の相違を示し、年数において約 100 万年の開きを示している(?)。恐らく正確に分析すれば、その動揺はもつと減少するであろう。それでも数十万年の動揺は現われるであろうから、温度による影響はある筈で、図形上において微分係数を求める際に、尺度の関係



第 17 圖 $\cos\theta$ と $10 = \frac{r_1 + r_2}{2}$

で表現できないだけの事である。表現し得ても寧ろ分析の誤差の方が大きく影響している。尺度を非常に細かくとれば分析値が正確で信頼しうる限り、如何ようにも差が現われる事になる。勿論温度の影響は年代を増進させる方向に働くであろう事は想像に難くない。いま Hammett の法則の電場説より温度の及ぼす影響につき理論的に考察する事とする。

$$\log(K/K_0) = \frac{NE\mu\cos\theta}{2.303RT\epsilon\tau_0^2}$$

$$\delta = -\frac{N\mu\cos\theta}{2.303R}$$

$$\rho = \frac{E}{T\epsilon\tau_0^2}$$

N.....アヴォガドロ数

E.....プロトン電荷 e_0 の代りに一般のイオン上の電荷として用う

μ置換基の双極子能

$\cos\theta$置換基の双極子の方向と双極子中心プロトンの方向とのなす角 θ の余弦 (cos.)

R.....気体恒数

T.....絶対温度

ϵ溶媒の透電恒数

$$\tau_0 = \frac{r_1 + r_2}{2} \quad (\text{第 17 図の如し})$$

$K/K_0 = k$ とすれば (k は速度恒数)

$$\frac{d \log k}{d\theta} = \rho = \frac{E}{T\epsilon\tau_0^2} \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{d \log k}{d\rho} = \delta = \frac{NE\mu\cos\theta}{2.303R} \dots\dots\dots (2)$$

Arrhenius の式により

$$\frac{d \log k}{dt} = \frac{A}{RT^2} \dots\dots\dots (3)$$

ただし A は活性化エネルギーである。

(1) と (3) より

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{A}{E} \cdot \frac{\epsilon\tau_0^2}{RT} \dots\dots\dots (4)$$

(2) と (3) より

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{A}{T^2} \cdot \frac{2.303}{NE\mu\cos\theta} \dots\dots\dots (5)$$

(4) より置換基恒数は温度による変化を示さず、(5) は温度により変化あるを示し、 ρ と $\frac{1}{T}$ は直線関係を示す事となる。

21) 小寺明: 日本化学會誌, 昭和 17, 63, 354.

第1表 本邦主要夾炭層対比表 (第三紀まで)

年数	微係数	北米 カルバン	アケ ラスイ カ層	長崎 崎戸	高 島	三 池	北 松	唐 津	福 岡	筑 豊	宇 部	紀 伊	尾 張 三 重	長 野	栃 木	常 磐
洪積・鮮新世	↓(?) ↑ 10×10 ⁶														木戸ヶ沢 鉾山	
														2.1° 2.8° 3.2°		
中新世	20×10 ⁶													4.7° 5.2°	5.2°	
	5°															
新世	30×10 ⁶						(?) 7.1°							7.2° 9.0°		(?) 7.2°
	10°						11.0° 12.4° 14.4° 15.6°									
漸新世	40×10 ⁶															
	20°															
始新世	50×10 ⁶				大島 28°				相知	龜山 高田	大辻 ↓				31.2°	
	30°				33.6°				41.2°	37.5°	37.0°					
新世	40°		43°	崎戸							43.0° 52.5°					
	50°					高島	万田									
60×10 ⁶	60°					65.4°	64°									
	70°															
80°	75.5°															
	77.8°															
曉新	87°															

以上の説明により、 ρ と類似の微分係数が温度の影響を受けて、動揺するのは想像される。従つて、特別の場合を除いて対比のためには熱変質の徴候のないサンプルを選択すればよい。しかし Kuhlwein(1951, Fuel) のポヘミヤにおける調査によれば上下岩盤共に変質していな

くても熱変質を受けたものがあるので、調査には相当の注意が必要である。逆例であるが、本論文において微分係数の決定のために多くの資料を用いたが、米国イリノイ炭の場合に同一層の生炭とそれのヨークスとの示す微分係数がほとんど相違なかつた事実を参考までに附加し

石炭の時代性 (渡辺和衛)

(附) 全世界の資料を参考のため採録す

猪 苗 代	最 上	西 田 川	秋 田 無 煙 (前 田 三 岳 炭)	青 森 (津 梅)	北 海 道				樺 太	北 鮮	満 洲 ジ ャ ラ	撫 順	ド イ ッ	ボ ヘ ミ ヤ	ド イ ッ 泥 炭	印 度	満 洲 琿 春
					石 狩	留 萌	茅 沼	白 糠									
0.6°	折渡 ↓ 2.8° 3.6° 4.4° 5.1°								珍 内 3.6° 内 幌 5.2°				ハン ガ リ ー		0.4°	ア ッ サ ム	
	↑ 小平													ア ン ト ニ ー		5.7°	
		6.4° ↓	7.2°	7.0°					7.3° 西 柵 丹 9.6°				10.2°	7.8°			
									内 淵 17.8°					ア グ ネ ス			
						芦 別 ↓ 28.8°	20.8°	18.5°	(?)	20.4°				22°	24.8°		
						35.0°							31°				28°
														37°	35°		
														43°	43°		
						47.0°											
						60°								61°			
						登 川											ジ ヨ セ フ

1951 VII 渡辺和衛原図

ておく事にする。要するに温度による微分係数の動揺はあるが、現在の分析の精度および本論文の表現形式では認め難い程度のものであるという事である。

2° 圧力の影響 この問題は温度の問題より却つて解

明が困難である。腐植水及び固形物(植物)が多く水中に堆積したものであるから溶液中に於ては比較的圧力の影響を受ける事が少かつたと思われる。一度炭層を形成してからは沈下するに従い、圧力を受けるわけでありゆる

第2表 (A) 第三紀中生代夾炭層対比表 (1951)

紀	年	係数	北	米	亞	細	亞		
第三紀	始 (参考)	40°	Kenai Formation (ALASKA)		43°	撫順下層 (櫻層)		43°	
		60×10 ⁶	Wasatch Formation		65.2°				
	新	80°	Ma Cone { ウイリントン ブルマウント		76°				
			Fort Union F. { スコベイ カルバーストン ミルクリバー エカラカ		90°				
	曉	70×10 ⁶	100°			100°			
			Lance F. { スコベ リビングストーン エレクトリック グレンディ		106°				
	白	80×10 ⁶	120°			120.4°			
			Mesaverde F. { アリスン → カツスルゲート, ブラ ツクホーク ペルメヨ モハット・ウイリアム ワインドリバー → ギブスンM → トエンテール → デイリコM → ガラツプM →		124° 127° 129°				
	聖	90×10 ⁶	130°						
紀	100×10 ⁶								
侏	120×10 ⁶	140°				阜新炭田 (満洲)		142°	
					舒蘭 (満洲) 宝清和竜 門頭溝大台 (河北)		147° 148°		
羅	130×10 ⁶				利豊		149° 150°		
					興華大青山 (蒙疆), 三姓 (満) 大同 (蒙疆)		151°		
紀	140×10 ⁶								
	150×10 ⁶								

註Fは Formation の略, M は Member の略

1951 VII 渡辺原 図

石炭の変質作用が行われるのである。容積の変化を伴う圧力の影響は速度恒数の上にも変化をおよぼす事は当然考えられる事である。しかしこゝで想起する必要のあるのは、石炭の格子間隔および層状格子の厚さが、若年・老年にかかわらず一定である事である。なおベンゼン核自体も甚だ歪を受けにくい強固なものである事である*。炭

化水素においてもX線廻折図において a, b 軸は温度、圧力によつて変化を受けるが、c 軸は変化を受けない事が知られている。a, b 軸の変化とは、変化の現象として石炭において認められるものであろう。われわれの取扱つている微分係数の変化は、むしろ主としてc 軸に関係したものであろうと思われる。すなわち中間に介在している化合物によつて膨らまされた面間格子が炭化の進行と共に次第に普通の格子を持つた核が大きくなり多くなつて

* 佐野秀之助氏の實驗によれば石炭に相當の壓力をかけてみたが炭化度の變化は認められなかつたという。日本鉱業會誌第43巻787頁(附2)

第 2 表 (B) 中生代夾炭層対比表 (1951)

紀	年	係数	北	米	亞	細	亞
三疊紀	(参考) 165×10 ⁶	156°				大嶺炭田 (日本)	156°
						義泰 (山西)? 介休 (")?	158.2° 159.2°
二疊紀	175×10 ⁶ 185×10 ⁶	160° 165°				弧山(安徽)大通溝(安徽) 正豊(河北) 曲阜八宝山(山東)高坊(北鮮) 東方(山東)	160° 160.7° 161.0°
						壽陽 (山西) 唐山 (河北)	162.5° 163°
石炭紀	195×10 ⁶ 205×10 ⁶	165°				平壤 (朝鮮) 潞安 (山西) 開樂(唐家莊趙各莊) (山東)	164.4° 165.6°
						井陘(河北)淮南東磁(安徽) 柳泉(安徽)霍家灘(山西)	167.3° 167.7°
石炭紀	215×10 ⁶ 225×10 ⁶	170°				復豊 (山東) 本溪湖 (滿洲) 林西, 中興, 新泰 淄川, 悅昇, 吉成, 大成 (山東)	168.2° 168.5° 169.5° 169.8°
						井陘祐新 (河北) 陽泉(山西)磁縣(河北) 赤柴(山東)華豐玉村(山東) 柳江(河北)西山(山西)	170.2° 171.3° 172.0°
石炭紀	235×10 ⁶ 245×10 ⁶	178°	ペンシ ルバ ニヤ ガ ボ ツ ツ	モノ ハラ ガ Pittsburgh Coal			172.3°
				コ マ ネ ク マ ニ レ イ ガ ボ ツ ツ	Brush creek Coal Illinois 6. Upper Freeport C. Kittaning Illinois 5 Illinois 2 Murphysboro C. McAlester, Horthorn Elkhorn Milliard, Elswick, Willis, Cohaba, Powell mt.,		174.9° 175.2° 176.0° 176.7° 177°± 178°
石炭紀	255×10 ⁶ 265×10 ⁶ 275×10 ⁶	178°	ミ シ シ ツ ピ ー 期				

1951 VII 渡辺原図

マクロ格子構造を形成していくのである。圧力によつて炭化は増進する。すなわち六角網状面は拡大するが、層間隔および層厚にはほとんど変化がないのである。これが圧力によつて微分係数が炭化現象の如く変動を受けない原因であろうと思われる。しかしこれは必要にしてかつ充分な解明ではない。何等実証的根拠がないのが遺憾である。もし影響があつたとしても、甚だ普遍的で差違が現れないのか、誤差の範囲内なのか、いずれかであろう。モスコフ附近の二疊石炭紀の炭がリグナイトの程度である事は夙に知られた事実である。現在迄に取扱つ

た資料の中には、リグナイト程度で時代の古いものも相当にあつたが、その微分係数は炭質に關せず、その時代性をよく示しているのである。この經驗的事例からも以上の事がいえるようである。これは單に圧力のみでなく温度に關しても成立する事とも考えられる。かくすると前節と大分矛盾した事になつて来る。兎に角圧力においても温度の場合と同じ位の影響は現われるのかも知れないが、表現形式の上で判然と認められないだけの事とも考えられる。温度と圧力のいずれが先に影響するかと考えれば、圧力の影響が先に現われ、温度の方は稍々遅れる

のが通例である。従つて木材より炭化して石炭となる最初の過程に於ては、体積の圧縮によつて大きな影響が現われるべきであるのに何等その不連続点が見出されないのは不思議である。石炭生成論の立場から炭層の生成は極めて特殊の環境条件を必要とし地盤の徐々の沈下、および植物質の集積と炭化は、地球上或る限られた地域に起り一度炭層の生じた地域には又くり返して炭層の形成があるという事実は大きな意味の条件の恒常性を物語っているようである。この環境の解明は今後の問題である。

ホ) 地域差の問題 石炭という物質を分析して、世界共通の年代を知ろうとするのであるから、その前提にはどうしても石炭が皆同様のものであるという証明がなされねばならない。石炭としては大体同様であつても、原物質より堆積環境によりその後の変移によつて様々に変化している筈である。それを同様に取扱つてよいかどうかという問題である。その構造の如きも完全にわかっているわけではない。どんな偏型が存在するかも知れないのである。現在の化学的、物理的研究の観点では先ず同一のものと見做して差支えない様である。原生植物は、時代により様々なものが繁茂したであろうが、その元素組成には大した変化がなかつたものと考えられる。古生代から新生代までの石炭を分析しても Moisture, Ash, C, H, O, N, S 以外の何物でもない。たゞそれらがいかなる構造化学的形態を示すかについては、或程度しか判らないのである。こうしたものを分析して微分係数を求めてこれの示す角度のみを比較して、古い新しいという事を定めるのは余りに大胆であるという見解が恐らく生ずる事と思われる。それには現在迄に地質学者によつてなされた古生物学年代学が何といつて最もよい参考になるのである。一步一步と築かれた層位学の業績は、方法は極めて素朴なものであつても比較的間違いのないものであり、超人的労作によつてなされたものである。石炭の時代性なるものを考え出した今日となつても、実によくここまでやれたものであると秘かに驚嘆している。私もこの層位学の援助がなかつたらとてもかような事を考えても発展させようがなかつたと思われる。従つて個々の微分係数についてはできるだけ現在迄に集積された層序学の知識を最高度に利用して参考としたのである。こうした方法を続行している中に、いつのまにか地域差に対する反省が消え去り不必要なものとなつてしまつたのである。温度圧力に於てすら、多少の動揺が見られるのであるから、厳密にこれを検討すれば動揺があるかも知れないが、現在の表現方式では認められない巨視的観方をしているのであろう。又それを判決すべきほかの根拠がない。分析技術の進歩及び理論の電子論的、量子力学的取扱の完成によつて、その領域に到達できるのであ

る。

5. 本邦主要夾炭層及び外國炭による微分係数と地質時代

(1) 本邦炭による微分係数と地質時代 (主として第三紀層炭)

既述の2方法を用いて、主として本邦炭の微分係数(再度表式)を決定して、従来の放射能測定による年齢計算を参考として対比表を作成した。これを作成するに當つて、出来得る限り古生物年代学及び層位学の資料を活用した。地質時代は今の処、入手の関係で Goodman および Evans の(1941)ものを用いた。各炭層についての説明は後の発表にゆずる事とする。

第1表が対比表であつて、これによつてこの新方法が正当であるとすれば、地質学上の重大な問題が一挙に解決した様である。しかし本論文中所所で述べたような幾多改良研究すべき点があるので、断定は未だ時期尚早であると思う。本報告においては微分係数算出の原表を附加するつもりである。

次にこの図表により、えられた事の概要を列記すれば

- (イ) 東北日本、太平洋側と日本海側の対比についてある程度の解釈を與えている。
- (ロ) 宮井統その他古第三紀といわれた地層の位置が分明した事。
- (ハ) 宇部、鳳山、芦別の対比が判然としている事、たゞ古生物学的同定方法より精度があるので、必ずしも正しく一致していない事。
- (ニ) 北海道の夾炭層の層序の上に多少の変動を認める事、特に石狩統と留朋、白糠との関係(多少疑問あり)。
- (ホ) 特殊無煙炭の如きものにもこの方法が実施し得る事、油戸炭、奥羽無煙炭、木戸ヶ沢炭がその例である。猶天草無煙炭は $54.6^{\circ} \sim 56.3^{\circ}$ (三尺五尺層に近似)である事が最近判明した(砥石層)。
- (ヘ) 猪苗代湖成段丘内の木片、ドイツ泥炭の如き若いものでも、実施可能な事。

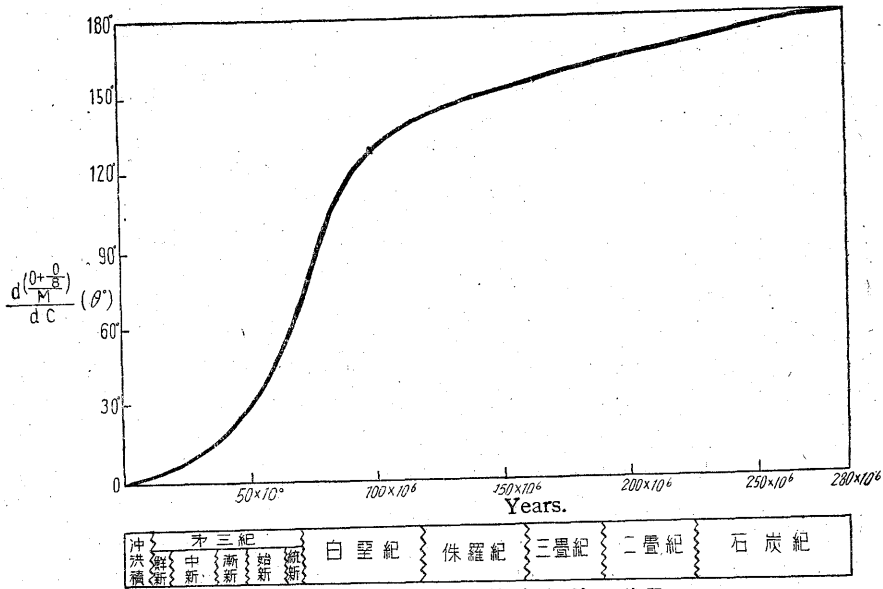
(2) 中生代、古生代炭層の対比

北米およびアジアを中心として、中生代の夾炭層の対比表を同様の方法により作成した(第2表)²²⁾。

この図表より判明した概要を列挙すれば

- (イ) 北米においては白堊紀の炭層が比較的良好に開発されているが、亜細亞と比較して時期(植物繁茂?)がずれている如き感がある。第三紀層中に

22) 北支の資料は、燃研研究所彙報第13號「支那炭の性状」による北支の資料は主として U.S. Geological Survey Bulletin による。対比表については地質學雜誌および岩波地質學講座、そのほかを参考とした。



第18圖 石炭微分係数(角度表式)と時間

も勿論ある筈であるが、第三紀層の炭層の資料の少ない点が遺憾であつた。

(ロ) ジュラ紀のものは満洲を中心として北支方面の資料があるのみで不足であつた。白堊紀の Mesa-verde Formation の位置は、化石よりみたのよりは、少々時期が早く出現しているようであるが、この点吟味を要する(絶対年代と化石年代との相違)。

(ハ) 三疊紀以後において北米のペンシルベニア期のものの順序は合理的のようである。亞細亞の炭層がいずれも北米のものよりも遅れて出現している如き感をいだかせるが、北支の炭層が二疊紀を中心とするものである事はよくこれを示している。なお二疊石炭紀なる時期をおいた理由も図上からよく看取する事ができる。

(ニ) 各紀の長さは化石年代学をも一度反省する事によつて、適当に編成し直す必要を認める。

(3) 石炭の微分係数(角度表式)と時間との關係圖

第18圖で示した如き曲線となる。これは180°に近づくに従つて漸近線となると考えてよいので、この曲線の函数式を求める事も可能である。しかし全体の時間の長さにもかなりの疑問がある今日においては、徒らに数式に表現しても意味がないので、今後基本的な値が分明してから求めても遅くはないと考える。

石炭紀より古い時代については今の所資料が不足しているために、何ともいえないが、Devonian 紀の地層中の石墨が揮発分及び水分を有する事実より鑑みて将来は

その年代を求める事も可能になるかとも考えられる。たゞ曲線の傾斜が水平に近づくために僅かの微分係数上の誤差も大きく影響するので、取扱には特に注意を要すると思われる。

6. 結 語

現在迄の地質年代学は古生物年代学が中心であつた。そのため絶対時間の長さについては僅かに放射能による年代測定と対照してその大体を定めたのである。しかし岩相及び堆積層序に関する超人的努力の結晶によつて大綱は出来上りつゝあつた。放射能による測定値は測定法上の吟味と、限られた資料によつて、堆積層との時間的關係の連関について、又一つの問題があつた。筆者は地球上比較的普遍的に存在し、かつ國民經濟的の観点から分析された値がかなり多くあり入手も容易である石炭を用いて時代判定の資料とすべく心掛けて見た。偶々その化学的な組成、特に構造と反應との間に時間を函数として見事な關係が成立する点に注目して、こゝに石炭による地質年代決定の方法を新しく案出したのである。それは O. Ralston 等の組成線上の解析が暗示となり、新しく微分係数なるものを表現し、これが1940年に出版せられた Hammett の "Physical Organic Chemistry" 中の Benzen Ring の側鎖反應の考え方とよく一致している事を発見して、これにその理論的解明を求めた。なおこれによつて石炭の進化の過程を実証的に見る事が出来た。地質年代と微分係数との連関性には現在でも未だ残された問題は甚だ多い。従來の知識を総動員して比較的妥当と思われるように定めたのである。現在迄の地質学

者のなされた実績が一つ一つ生きている所に却つて何等かの奉仕をなし得た喜びを感じる。何分新しい方法であるので、今後の発展が問題であつて、現在迄の過程はこんな方法が可能であるという一つの新提案をなした程度のものである。この意味でこの体系が却つてまとまつてしまつたような感じを一般の人にいだかせる事を極度に恐れるものである。

今後の方針について次に記してみたい。

(1) 分析精度の向上 現在迄に用いた元素分析値は一應標準法でなされたものであるが、明瞭に誤差として認められるものは、灰分にも灼熱損失がある事である。ジャイノール炭の12%より0.2%まで種々である。最も確率的にいつて多いのは1%~3%である。これがO(酸素)の値にひびく事は当然である。Oの直接定量法は現在完成していない。間接法との差は最高3%で平均0.8%位、直接法の方が高く出るのである。更に最も問題となるのは吸湿水の求め方である。標準法では恒温、恒湿してから求めているので比較的よいが、果して水分の平衡関係が成立しているか否かは、更に検討を要するのである。特に第二の方法は現場用であるので注意を必要とする。比較的信頼されるのはCの値である。かゝる誤差論を更に検討する必要がある。第二の方法はOの値を採用しないのでC、灰分、水分の3つが正確に出れば可成精度の向上を期待する事が出来るであらう。

(2) 石炭の本体の解明 石炭そのものの実態が現在の処分明でないので、甚だ理論的考察が困難である。統計力学的又量子力学的な電子論的考察によつて反應の構巧に対する深い切込みが必要である。複雑な外貌を呈するものの中にも單純さがありそうである。多くの反應が同時に働く事は、却つて單純な表現を示す可能性が多い事

を感じる。これに益々確率論的な考え方が要され、統計学の、又熱力学の援助を必要とする。現在の段階では前に述べた如く未だその原始的段階である。

(3) 試料採集方法 試料採集の方法が既存の資料では使いものにならないものが甚だ多い。比較的同一条件のものを選択する必要がある、同一層内に於ける微分係数の動揺について再検討を必要とする。しかしてこの動揺が何に由来するかを確認せねばならない。

(4) 地域差 現在の表現形式では余り判然とあらわれないし、又それを判定すべき根拠がない。しかしあく迄その程度及び有無を検討する事を要する。

(5) 放射能による年齢測定 現在の処はこれを使用している、これが誤つていれば改善しなければならない。しかし石炭の微分係数には変動がないので年代の尺度が変るだけで、相対的の意味においてはこの方が信頼される筈である。化石年代学の方の各紀の細分に対してはほとんど何等の考慮を拂つていないが将来はこれとの関係も究明すべきである。この論文においては各紀は参考程度に取扱つたので、余りよい一致を示してはいない。

(6) 化石年代学との連関 今後は化石の出現時期について特にかれこれ対照してその正当性を吟味してみたいと思う。

(7) 微分係数の位置 グラフ上においてたゞその勾配のみを問題として、この論文は論ぜられたのであるが、それは堆積環境の究明にはその位置が甚だ重要であつて、これは堆積当時又はその後の環境に対する重要な指標となる。これを解明する事によつてOの同位元素による海水温度の測定と同じ程度の発見をなし得る見込がある。殊に石炭は発熱量が測定してあるので、誠に前途洋々たるものがあると考えられる。