

炭質評価のパラメーターとしてのビトリニット反射率と スポリニット蛍光性との比較

藤井敬三* 鈴木祐一郎*

FUJII, K. and SUZUKI, Y. (1988) Comparison of vitrinite reflectance and sporinite fluorescence as parameters for evaluation of coal properties. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 39 (3), p. 191-198.

Abstract : The Japanese coal samples ranging in rank from sub-bituminous to high volatile bituminous A coal stage were studied to clarify the relationship between vitrinite reflectance and sporinite fluorescence in relation to calorific value, volatile matter content and maximum fluidity.

As the result, vitrinite reflectance is more closely associated with volatile matter content than sporinite fluorescence, while sporinite fluorescence is more closely associated with calorific value and maximum fluidity than vitrinite reflectance in different coal rank as well as in the same coal rank.

It is inferred that these relationships are ascribed to the considerable variations in vitrinite and sporinite types related to physico-chemical differences that occurred during the earliest stage of diagenesis.

1. 緒 言

石炭は複雑な化合物からなるので、石炭化度の指標として種々のパラメーターが使われてきている。すなわち、石炭利用の実用的立場から炭素含有量、発熱量、揮発分などであるが、現在ではビトリニット反射率が石炭化度のもっとも信頼性のあるパラメーターとして使われている。それはビトリニット反射率と炭素含有量、発熱量、揮発分などとの相関関係が良いことが明らかにされたことによる。しかし、反射率0.7%以下の低石炭化度炭では、ビトリニットの物理・化学的性質が根源物質や堆積環境の影響をうけて石炭化度のパラメーターとしての精度が良くないことが指摘されている (McCARTNEY and TEICHMÜLLER, 1972)。

一方、OTTENJANN *et al.* (1974), TEICHMÜLLER and DURAND (1983) らは、エクジニット・グループの花紛・孢子からなるスポリニットの蛍光性がビトリニット反射率との相関性からみて、低石炭化度炭における石炭化度のパラメーターとして有効であることを指摘している。

ここでは、6炭鉱において低石炭化度より高石炭化度に及ぶ石炭について、それぞれ同一石炭化度にある組織成分の異なる石炭試料を採取し、これらについて実用的

な炭質のパラメーターである発熱量・揮発分・流動性とビトリニット反射率及びスポリニット蛍光性との相関関係を調べ、低石炭化度より高石炭化度に及ぶ石炭化度のパラメーターとしてのビトリニット反射率とスポリニット蛍光性の精度の比較検討を行った。

なお、各炭鉱の石炭試料について石炭組織分析を行った結果、97%以上がビトリニット・グループからなり、エクジニット・グループ及びイナーチニット・グループは3%以下しか含まれていない。したがって、これら石炭試料の物理的・化学的性質はビトリニット・グループのマセラルの性質とそれらの含有量とで決まるといえる。ビトリニット・グループに属するマセラルはテリニット、コリニット及びデグラディニットからなる。しかし、デグラディニットの物理的・化学的性質はテリニット・コリニットのそれと著しく異なり、水素含有量が高く、揮発分に富み、むしろエクジニット・グループに近似している。そこでデグラディニット含有量で石炭組織成分の含有割合を代表させることにした (FUJII *et al.*, 1982)。

2. 試料及び測定方法

石炭試料は、三池炭鉱、高島炭鉱、池島炭鉱、幌内炭鉱、雄別炭鉱及び太平洋炭鉱で採取された。

*燃料部

三池炭鉱では、上部始新世の万田層群に属する勝立層中の厚さ172cmの第2上層炭より、約20cmの間隔で10個の試料を採取した。高島炭鉱では、上部始新世の高島層群に属する端島夾炭層中の厚さ190cmの磐砥層より、5cmずつの間隔で38個の連続柱状試料をとり、石炭組織分析を行い、そのうちから組織成分が適当にばらつくように11個の試料を用いた。池島炭鉱では、下部漸新世の仁王島層群に属する崎戸夾炭層中の厚さ160cmの18尺層より、5cmずつの間隔で32個の連続柱状試料をとり、石炭組織分析を行い、高島炭鉱の場合と同様にして11個の試料を用いた。幌内炭鉱では、上部始新世の石狩層群に属する幾春別層中の厚さ95cmの1番層より、15cmの間隔で7個の試料を採取した。雄別炭鉱では、上部漸新世の浦幌層群に属する雄別層群の厚さ6mの本層が、間に2mの合盤をはさみ上層と本層とに分かれているが、それぞれより2個ずつ、計4個の試料を採取した。太平洋炭鉱では下部漸新世の浦幌層群に属する厚さ280cmの春採夾炭層本層より、5cmずつの間隔で58個の連続柱状試料をとり、高島炭鉱の場合と同様に10個の試料を用いた。

これら各炭層の埋没深度は三池炭鉱、高島炭鉱、池島炭鉱の場合で少なくとも2800mに達すると推定され、幌内炭鉱では4000m、雄別炭鉱、太平洋炭鉱で2000m以上と推定される (沢田, 1958; 水野, 1962 a, 1962 b; 下河原, 1963; Geological Survey of Japan, 1977; 嘉村, 1982)。

したがって、各炭層の層厚は6m以下にすぎないので、各炭層内における石炭試料間での埋没深度の差異による温度、圧力、地質学的時間などの物理・化学的条件の差異は無視でき、各炭層内の試料群は、ほぼ同一石炭化度にあると考える。

各炭鉱の石炭試料について石炭組織分析、ビトリニット反射率・スポリニット蛍光性測定、工業・元素分析、発熱量測定、流動度測定を行った。反射率測定はライツ社製のMPVコンパクトを用い、一つの研磨試料について50個のビトリニットの反射率を測定し、その平均値をもって、その試料の反射率値 (R_o) とした。蛍光性測定はツアイス社製のPOL 01Kを用い、365ナノメートルの励起光線を OTTENJANN *et al.* (1974) の手順にしたがって、400ナノメートルより700ナノメートルまで分光し、各分光度の最大光度を示す時のスポリニットの最大光度波長を測定した。なお、一つの研磨試料について12個のスポリニットの蛍光性測定を行い、最大値と最小値を除いて、10個の測定値の平均値をもってその試料の最大光度波長値 (λ_{max}) とした。

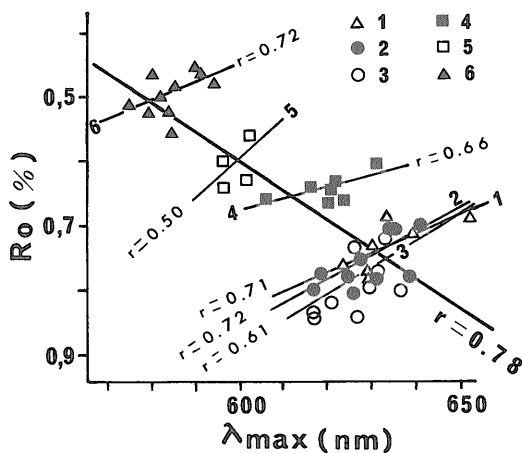
3. 測定結果

3.1 ビトリニット反射率とスポリニット蛍光性との関係

第1図に測定結果を示したが、全試料に関してはビトリニット反射率 (R_o) とスポリニット蛍光性 (λ_{max}) とは正の相関関係を示す。しかし、各炭鉱の試料群は前述したようにほぼ同一石炭化度にあると考えられるので、ビトリニット反射率が真に石炭化度の変化に対応するものならば、各試料群の示す R_o 値は同一であるべきであるが、実際には約0.1-0.15%の R_o の変動幅を示す。つぎに各試料群のプロットされた点の回帰直線 (細い実線) は右上りの勾配である。つまり、各炭鉱の試料群では、 R_o が減少するにつれ、 λ_{max} は長波長側にシフトする。

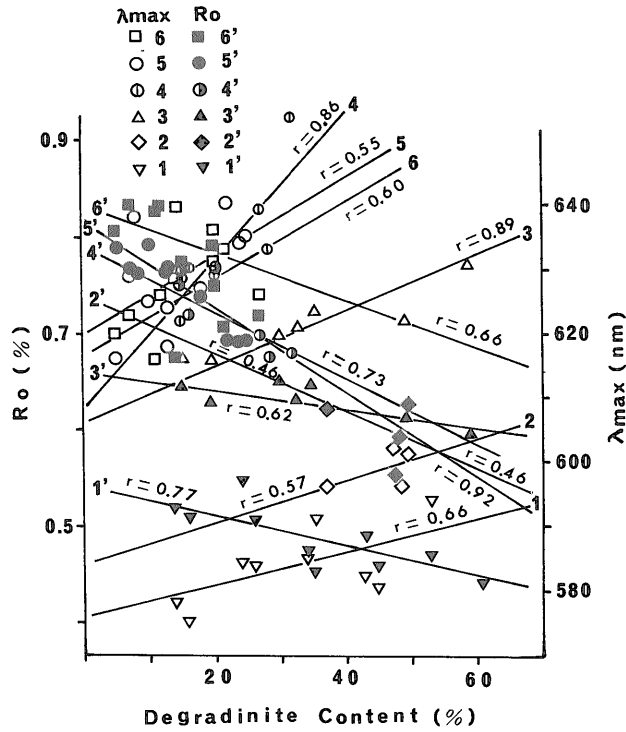
また、全体として R_o が増加するにつれて、 λ_{max} は長波長側にシフトすることになる。したがって、TEICHMÜLLER and DURAND (1973) は、世界各地の石炭試料を用いて、 R_o の増加と λ_{max} の長波長側へのシフトとは正の直線関係にあると単純にのべているが、同一石炭化度の試料においては逆の関係になることに注意しなければならない。

こうした同一石炭化度にある試料群での R_o と λ_{max} の関係はデグラディニット含有量に深く関係している。第2図に各炭鉱群におけるデグラディニット含有量と



第1図 ビトリニット反射率 (R_o) とスポリニット蛍光性 (λ_{max}) との関係図

1. 三池炭鉱 2. 高島炭鉱 3. 池島炭鉱
4. 幌内炭鉱 5. 雄別炭鉱 6. 太平洋炭鉱



第2図 デグラディニット含有量とビトリニット反射率 (Ro) 及びスポリニット蛍光性 (λ_{max}) との関係図 1-6の数字は第1図と共通の炭鉱名を意味する。

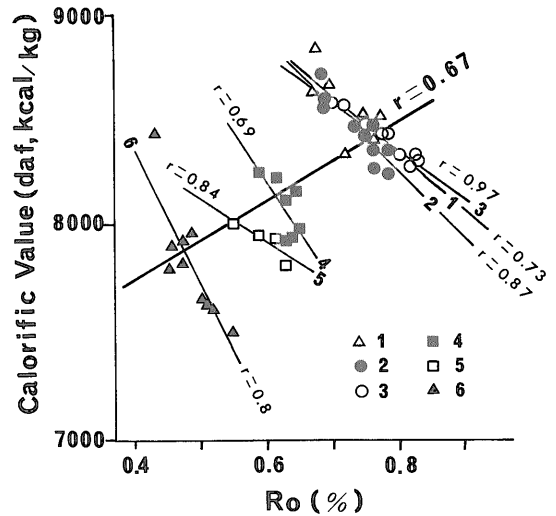
Ro・ λ_{max} との関係が示されているが、デグラディニット含有量が増加するにつれ、Ro は減少し、 λ_{max} は増加することがいえ、第1図の各炭鉱群の回帰直線において、右上方に向かってデグラディニット含有量が増加することを意味する。

なお、Ro の0.1%の変動幅に対し、 λ_{max} は23ナノメートルの変動幅を示すので、以下の図の炭質パラメーターとRo 及び λ_{max} のスケールはこの比に基づいて図示してある。

3.2 発熱量・揮発分とビトリニット反射率・スポリニット蛍光性との関係

3.2.1 発熱量とビトリニット反射率及びスポリニット蛍光性との関係

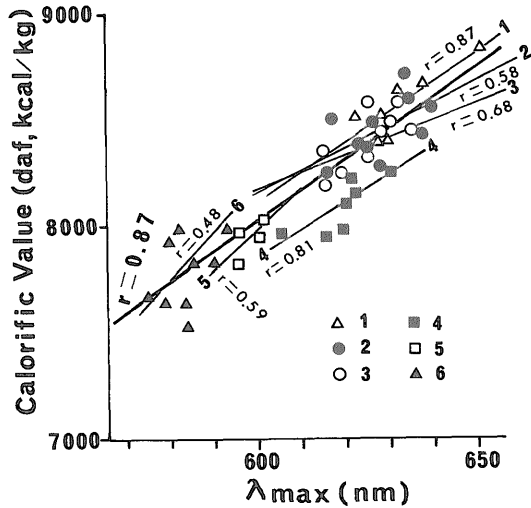
第3図は発熱量とビトリニット反射率との関係を示す。この図より、各炭鉱の試料群の回帰直線 (細い実線) は右下りの勾配であり、各炭鉱の試料群ではRoが増加するにつれ、発熱量が低くなるのがわかる。一方、全炭鉱試料の回帰直線 (太い実線) は右上りの勾配となり、各炭鉱試料群の勾配とは逆向きとなる。全体として石炭



第3図 ビトリニット反射率と発熱量との関係図 1-6の数字は第1図と共通の炭鉱名を意味する。

化度の上昇, すなわち R_o の増加とともに発熱量は上昇することを示す。

第 4 図は発熱量とスポリニット蛍光性との関係を示す。この図より, 各炭鉱の試料群の回帰直線は右上りの勾配を示し, λ_{max} の長波長側へのシフトとともに, 発熱量が高くなることがわかる。また, 全炭鉱試料の回帰直線の勾配及びその値は各炭鉱試料のそれらとほぼ一致し, 各炭鉱の試料群の回帰直線は石炭化度の上昇とともに全試料の回帰直線を右上方に平行移動することがいえる。したがって, 第 3 図と第 4 図を比較してわかるように, ある λ_{max} に対する発熱量の変動幅は, ある R_o に対する発熱量の変動幅に比べて狭いことがいえる。

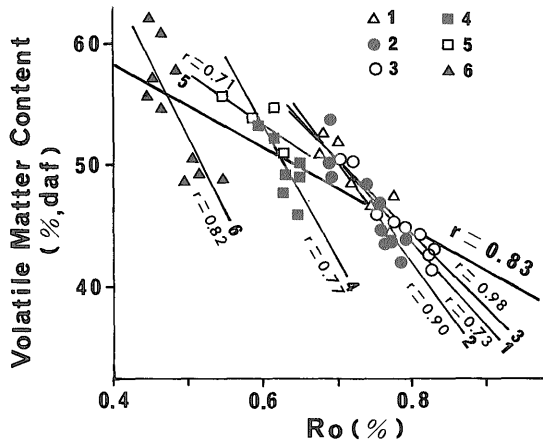


第 4 図 スポリニット蛍光性 (λ_{max}) と発熱量との関係図
1-6 の数字は第 1 図と共通の炭鉱名を意味する。

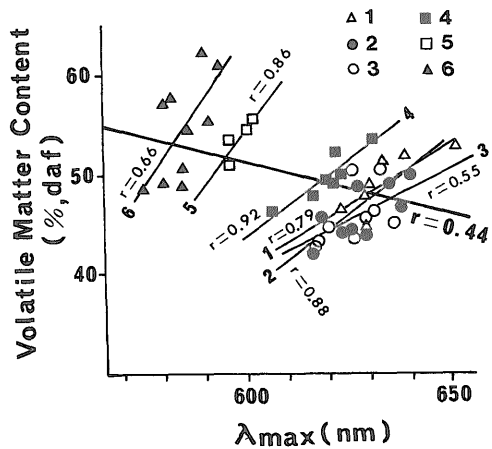
3.2.2 揮発分とビトリニット反射率・スポリニット蛍光性との関係

第 5 図は揮発分とビトリニット反射率との関係を示す。この図より, 各炭鉱の試料群の回帰直線は右下りの勾配を示し, R_o の増加とともに揮発分は減少することがわかる。また, 全炭鉱試料の回帰直線の勾配の向きは各炭鉱の試料群と同様であるが, 傾きは緩く, 各炭鉱の試料群の回帰直線は石炭化度の上昇とともに全試料の回帰直線を右下方にほぼ平行移動することがいえる。

第 6 図は揮発分とスポリニット蛍光性との関係を示す。この図より, 各炭鉱の試料群の回帰直線は右上りの勾配を示し, λ_{max} が長波長側へシフトするとともに揮発分は増加することがわかる。しかし, 全炭鉱試料の



第 5 図 ビトリニット反射率 (R_o) と揮発分との関係図
1-6 の数字は第 1 図と共通の炭鉱名を意味する。



第 6 図 スポリニット蛍光性 (λ_{max}) と揮発分との関係図
1-6 の数字は第 1 図と共通の炭鉱名を意味する。

回帰直線の勾配は各回帰直線のそれとは逆向きとなる。すなわち, 同一石炭化度にある各炭鉱の試料群の回帰直線が石炭化度の上昇とともに全試料の回帰直線を右下方に平行移動していくため, 結果として石炭化度の上昇, すなわち, λ_{max} が長波長側にシフトするにしたがい揮発分は減少することを示す。

したがって, 第 5 図と第 6 図を比較してわかるように, ある R_o に対する揮発分の変動幅は, ある λ_{max} に対する揮発分の変動幅に比べて狭いことがいえる。

また, 第 3 図-第 6 図にみられるような同一石炭化度

にある試料群での $R_o \cdot \lambda_{max}$ と発熱量・揮発分との関係はデグラディニット含有量と深く関係する。第7図の各炭鉱群におけるデグラディニット含有量と発熱量及び揮発分との関係より、デグラディニット含有量が増加するにつれ、発熱量・揮発分はともに増加することがわかる。したがって、第2図に示されるようなデグラディニット含有量の増加と R_o の減少及び λ_{max} の長波長側へのシフトの関係を合わせて考えると第3図及び第5図の各炭鉱群の回帰直線において、左上方に向かってデグラディニット含有量は増加することを意味し、第4図及び第6図の回帰直線においては右上方に向かってデグラディニット含有量は増加することを意味する。

3.3 最高流動度とビトリニット反射率・スポリニット蛍光性との関係

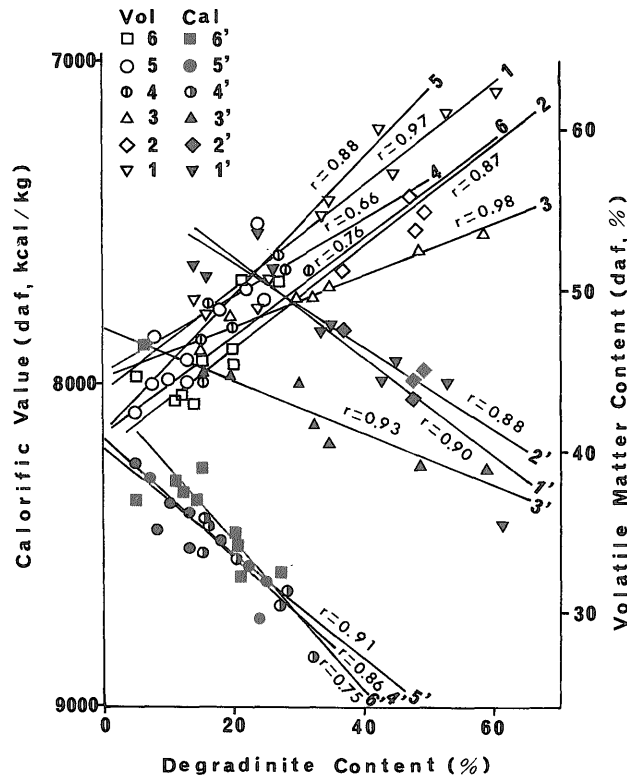
第8図は最高流動度とビトリニット反射率との関係を示す。この図より各炭鉱群の試料の回帰直線は右下りの勾配を示し、 R_o が減少するにつれ、最高流動度は高くなることわかる。一方、全試料についての最高流動度と R_o との関係を求めるには試料数が少なすぎるが、こ

こで論じている R_o の範囲内にある場合は、一般的に R_o の増加とともに最高流動度は高くなる (奥山ほか, 1970) ので、各炭鉱試料の回帰直線は石炭化度の上昇とともに右上方に移動していくと考えられる。

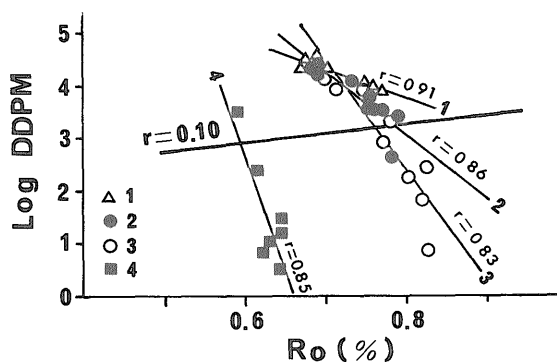
第9図は最高流動度とスポリニット蛍光性との関係を示す。この図より、各炭鉱群の回帰直線は右上りの勾配を示し、 λ_{max} が長波長側にシフトするにつれ、最高流動度は高くなることわかる。全試料に対する回帰直線に対し、各炭鉱群の右上りの勾配の回帰直線は石炭化度の上昇とともに次第にゆるい勾配となり右上方に移動していくと考えられる。

第8図と第9図とを比較してみると、ある R_o に対する最高流動度の変動幅は、ある λ_{max} に対する最高流動度の変動幅に比べて大きいことがわかる。

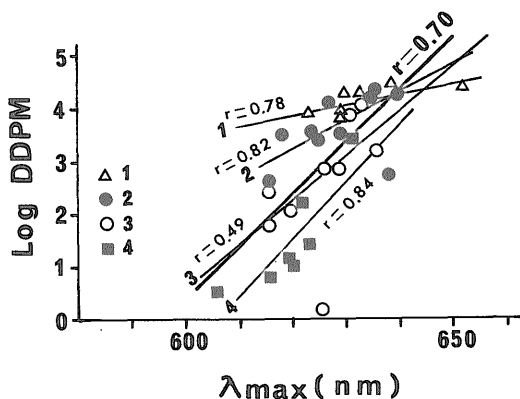
第8, 9図にみられるような同一石炭化度にある試料群での $R_o \cdot \lambda_{max}$ と最高流動度との関係はデグラディニット含有量と深く関係し、第2図の関係を参考にとすると、第8図の各炭鉱群の回帰直線にあつては、左上方に向かってデグラディニット含有量が増加し、第9図の回



第7図 デグラディニット含有量と発熱量及び揮発分との関係図 1-6の数字は第1図と共通の炭鉱名を意味する。



第8図 ビトリニット反射率 (Ro) と最高流動度 (DDPM) との関係図
1-4の数字は第1図と共通の炭鉱名を意味する。



第9図 スポリニット蛍光性 (λ_{max}) と最高流動度 (DDPM) との関係図
1-4の数字は第1図と共通の炭鉱名を意味する。

帰直線では右上方に向かってデグラディニット含有量が增加することを意味する。

4. 考察

以上のべたような炭質特性値としての発熱量, 揮発分, 最高流動度などその指標としてのビトリニット反射率及びスポリニット蛍光性との関係を模式的に表わしたのが第10図である。炭質評価のパラメーターとして最も望ましいのは, ある指標の特定の値に対し, 炭質特性値が狭い領域 (厳密には点) で対応することである。

第10図 a より, 発熱量に関しては, λ_{max} のある値に対する発熱量の取り得る値の範囲は, λ_{max} に対応する Ro に対する発熱量の範囲に比べ非常に狭いことがわかる。したがって, 発熱量に関し, λ_{max} が Ro より

優れたパラメーターといえる。同様に第10図 a, b より揮発分に関しては Ro が, 流動性に関しては λ_{max} がより優れたパラメーターであるといえる。

つぎに, 同一石炭化度にあるこのような Ro 及び λ_{max} と炭質特性値との関係を第10図で模式化した全炭鉱試料の回帰直線 (白い矢印) にそって左下方まで同一炭鉱試料の各線 (黒い矢印) を平行移動することによって, 泥炭堆積時にまで外挿してみると, 泥炭湿地内における堆積環境の差異に対応しヒューミニット (ビトリニットの前身) 及びスポリニットの物理・化学的の差異が生じていたと考えるべきであることがわかる。

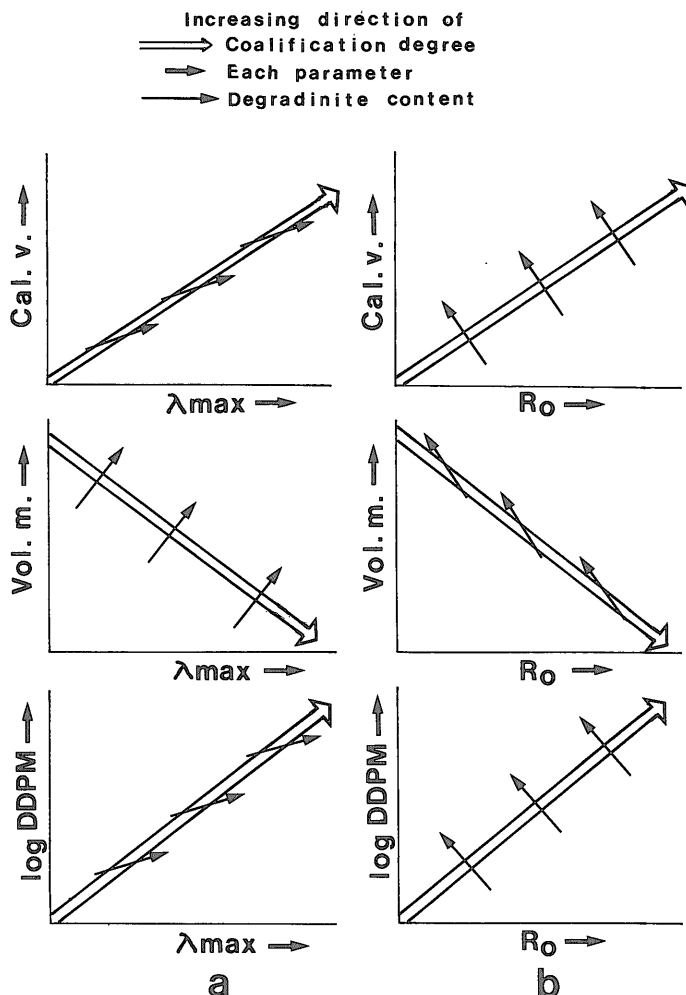
ここで, ビトリニット反射率について考察すると, 泥炭形成時におけるヒューミニットの物理・化学的の差異は酸化・環元条件, Ph 条件, バクテリアの作用など生化学的泥炭化作用の差異で決まる。その後, 埋没深度が増加することによって, 地化学的炭化作用が進行し, ヒューミニットがビトリニットに変化し, 芳香族環の縮合や環化反応の進行に伴って, 芳香族化が進行し, さらに KREVELLEN (1961) の chemical evolution path にしたがって, ビトリニットの物理・化学的の性質が変化していく。

すなわち, 生化学的泥炭化作用の段階でヒューミニットの物理・化学的の性質の差異が生じない場合, 次の地化学的炭化作用の段階でビトリニットの物理・化学的の性質の差異が生じるとは考え難い。

池島炭鉱の試料について¹³C-NMR 分析の結果, デグラディニット含有量の増加と芳香族指数 (fa) の減少及び Ro の減少とが良く相関し (FUJII *et al.*, 1982) ていることから, デグラディニットが生成し易い場所はビトリニット芳香族化の程度が弱く, 脂肪族炭化水素に富むため, ビトリニットの反射率が低くなるのに対し, デグラディニットの生成され難い環境下にあっては逆にビトリニット反射率が高くなるといえる。

したがって, 同一石炭化度にある試料間において, デグラディニット含有量の少ない試料は, その含有量の多い試料に比べ, 芳香族化が進んでいるため高 Ro, 低発熱量, 低揮発分, 低い最高流動度を示す。

つぎに, スポリニット蛍光性について考察する。蛍光の原理は, 花粉・胞子の第3膜を構成するスポロポレニンの化学的性質に由来する。スポロポレニンはカロチノイド及びカロチノイドエステルからなり, 共役ゼンをなしている (BROOKS, 1971)。励起された蛍光がカロチノイドに当たると, エネルギーを吸収し, 電子は高いエネルギーをもち蛍光を発する。そして, 共役系が長いほど, 長波長のエネルギーを吸収する。したがって, 同一石炭



第10図 石炭化度上昇に伴うスポリニット蛍光性及びビトリニット反射率に対する発熱量・揮発分・最高流動度の挙動とデグラディニット含有量増加方向との模式関係図。

化度にある試料間において、デグラディニット含有量の多い試料は、その含有量の少ない試料に比べて、脂肪族炭化水素が多く、スポリニットの共役二重結合はより長いものからなると推定され、 λ_{max} は長波長側にシフトし、高発熱量、高揮発分、高い最高流動度を示す。

5. 結 論

石炭岩石学的手法による石炭化度のパラメーターとして、近年ビトリニット反射率が最も信頼性があり、スポリニット蛍光性は補助的なパラメーターといわれている。そこで、両パラメーターと炭質特性との関係を調べた。結果として、ビトリニット反射率とスポリニット蛍

光性と炭質特性との相関性は一般に良く、とくに発熱量に対してはスポリニット蛍光性が、揮発分に対してはビトリニット反射率が、最高流動度に対してはスポリニット蛍光性がそれぞれよく相関することが明らかになった。これらの関係はビトリニット反射率及びスポリニット蛍光性を決定する物理・化学的特質が炭質特性と密接に関係していることを示している。

なお、本研究を行うにあたり三井石炭鉱業(株)、三菱鉱業セメント(株)、北海道炭礦汽船(株)、松島炭鉱(株)、太平洋炭鉱(株)を始め関係各位の方々には野外及び坑内で種々の便宜をはかっていただいた。また、元地質調査所々員の佐々木実博士及び後藤進氏、早稲田大学の朴 鉄洙氏、

埼玉県吉川高校の正田浩司氏には試料作成及び実験に多大なご助力をいただいた。以上の方々に深く感謝申上げる。

文 献

- BROOKS, J. (1971) Some chemical and geochemical studies of Sporopollenin. in BROOKS J., ed., *Sporopollenin*, Acad. Press, London, p. 351-407.
- FUJII, K., SHODA K. and MIKI K. (1982) The effect of degradinite on coal properties and its conversion at Ikeshima coal mine. *3rd Cir. Pac. Ener. Min. Res. Conf., Transactions*, p. 483-486.
- Geological Survey of Japan (1977) *Geology and Mineral Resources of Japan* (3rd ed.) ed. by TANAKA, K. and NOZAWA, T., 430p.
- 嘉村 豊 (1982) 西彼杵炭田の生成発達に関する地質学的研究, 鉱山地質, vol. 32, p. 323-338.
- KREVELEN, D. W. van (1961) *Coal*. Elsevier, Amsterdam-London-New York, 514p.
- 馬淵精一 (1962) 釧路炭田古第三系に関する堆積並びに造構造史的考察. 北海道振興協会, 42p.
- McCARTNEY, J. T. and TEICHMÜLLER, M. (1972) Classification of coals according to degree of coalification by reflectance of the vitrinite component. *Fuel*, vol. 51, p. 64-68.
- 水野篤行 (1962 a) 西日本地域における古第三系および下部新第三系の古生物年代学的研究, 第1報, 西彼杵半島周辺の古第三系の層序と貝化石群について. 地質学雑, vol. 68, p. 640-648.
- 水野篤行 (1962 b) 西日本地域における古第三系および下部新第三系の古生物年代学的研究, 第2報, 西彼杵半島の古第三系の対比と古生物年代学的区分について. 地質学雑, vol. 68, p. 687-693.
- 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化性の検討. 燃協誌, vol. 49, p. 736-743.
- OTTENJANN, K., TEICHMÜLLER, M. and WOLF, M. (1974) Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Auregung, eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Inkohlungsgrades gering inkohlter kohlen. *Fortsch. Geol. Rheind. Wetz.*, vol. 24, p. 1-36.
- 下河原寿男 (1963) 夕張炭田の形成とその地質構造の発展. 石炭地質研究, 第5集, 243p.
- TEICHMÜLLER, M. and DURAND, B. (1983) Fluorescence Microscopical Rank Studies on Liptinites and Vitrinites in Peat and Coals, and Comparison with Results of the Rock-Eval Pyrolysis. *Inter. Jour. Coal Geol.*, vol. 2, p. 197-230.
- TING, F. T. C. and LO, H. B. (1975) Fluorescence characteristics of thermoaltered exinites (sporinites). *Fuel*, vol. 54, p. 201-204.

(受付: 1987年5月14日; 受理: 1987年12月17日)