九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

古植物樹脂の続成過程における変化に関する有機地 球化学的研究

村江, 達士 九州大学理学部

下川,修司 <sub>九州大学理学部</sub>

相原,安津夫

https://doi.org/10.15017/4494734

出版情報:九州大学理学部研究報告.地球惑星科学.18(1), pp.13-23, 1993-12-25.九州大学理学部 バージョン: 権利関係:

# 古植物樹脂の続成過程における変化に関する 有機地球化学的研究

## 村江達士・下川修司・相原安津夫

## Organic-geochemical studies on alteration of resinite during diagenesis

## Tatsushi MURAE, Syuji SHIMOKAWA and Atsuo AIHARA

## Abstract

Alterations of chemical structure of resinites during diagenesis were investigated by elemental analysis, infrared (IR) absorption spectroscopy and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

Specimens of resinite were picked up from the coaly samples collected at seven different coal fields, i.e. Latrobe Valley (Australia), Fushun (China), Ube (Yamaguchiken), Tokusue in Karatsu coal field (Saga-ken), Nakama and Orio in Chikuho coal field (Fukuoka-ken), and Kuji (Iwate-ken).

Vitrinite reflectance values (Ro) were determined on vitrinites coexisting in the coaly samples from which the resinites were picked out. The Ro values were compared with the data obtained by the analytical methods.

The results revealed the following facts:

1) The gross feature of IR spectra of all examined resinites are resembled each other to indicate the similarity of gross chemical structure among the resinites.

2) IR absorption intensities due to hydroxyl, carbonyl, and exomethylene groups decrease according to incremental increase of the Ro values. This indicates that, during the process of diagenesis, decarboxylation reactions and polymerization reactions occurred at the positions where the carboxyl and exomethylene groups located in the molecule.

3) On pyrolysis at 445°C, the resinites yielded aliphatic hydrocarbons whose distribution patterns were characteristic to individual specimen. The main products obtained at 740°C were aromatic hydrocarbons.

4) Low and high resolution mass spectra of Latrobe resinite, obtained using a direct inlet system, revealed that the basic skeletal unit of the chemical structure of the polymer of the resinite had elemental composition of  $C_{20}H_{30}O_2$ .

Detail investigations of the chemical structure of resinites possibly give informations about original plants, sedimentary environments, and the processes of diagenesis.

## I. はじめに

レジナイトは、古植物中の樹脂や蝋分などが材 組織と共に埋没し、地層中で続成的変化を受けた ものである.また、レジナイトの中でも、続成作 用が比較的進んで硬さが増し、透明または半透明 の非晶質の物質になったものは琥珀と呼ばれ、古 代から装飾品として使われてきた.

レジナイトの研究は従来より行われているが, 化学構造についての詳しい研究が行われるように なったのは最近である.レジナイトが特定のテル ペノイドの重合体であることに着目して, ANDERSON et al. (1992)は、ポリマーを構成する テルペノイドの種類に基づき、レジナイトの分類 を行なっている.最近多くの研究者によって研究 されるレジナイトに Latrobe Valley 炭田産出の ものがあり、その構造については、主として WILSON et al. (1984)と ANDERSON et al. (1990) によって報告されているが、それぞれの提出した 構造(図1)の間で議論が分かれている.

本研究では、レジナイトを得た試料中に共存す るビトリナイトの反射率を測定して有機続成度の 指標とし(相原ら、1987),それぞれのレジナイ トについて元素分析,赤外吸収スペクトル,熱分 解ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS) および直接導入による熱分解質量分析の測定を行 なった結果と比較検討した.さらに続成度の低い レジナイトの加熱実験を行って、レジナイトの続 成段階における化学構造の変化についても検討し



## Ⅱ. レジナイト試料

試料としては、オーストラリアのLatrobe Valley (褐炭),中国の撫順,山口県宇部(亜瀝青 炭),佐賀県唐津炭田の徳須恵,福岡県筑豊炭田 のや間と折尾,岩手県久慈(高揮発分瀝青炭)の 石炭化度の異なる炭田で得られた石炭または炭層 付近の岩石からハンドピッキングで摘出した7種 のレジナイトを使用した.これらの試料の肉眼観 察結果,および同層準から産出したビトリナイト の反射率の測定結果を表1に示す.表の右側の試 料ほど,共存するビトリナイトの反射率(Ro) が高く,続成が進んでいる.

#### Ⅲ. 実験方法

#### A. 元素分析

試料をメノウ乳鉢で粉砕し,九州大学理学部付 属中央分析センターに依頼し,水素・炭素・窒素 について元素分析を行った.

#### B. 赤外吸収スペクトル測定

赤外吸収スペクトルの測定は, 試料を KBr ペ レットに封入し, Perkin Elmer 社の1600シリー ズのフーリエ変換型赤外分光分析装置を用いて 行った. KBr ペレットの作成方法は以下の通り である.

試料2~3 mg をメノウ乳鉢で粉砕し, KBr 粉 末300 mg を加えて, さらに15~20分間混合粉砕





## Wilson *et al.*,1984

## Anderson *et al., 1990*

図1 WILSON et al. (1984) および ANDERSON et al. (1990) によって提出された Latrobe Valley 炭田 Yallourn 地区産出のレジナイトの化学構造

	Latrobe	宇部	撫順	折尾	徳須恵	中間	久慈			
外見	黄白色	黄~黄褐色	黄~黄褐色	褐色	黄 ~褐色	黄褐色	黄色			
	不透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明			
大きさ	100mm	$\sim 1 \ 0 \ \text{mm}$	~ 5 mm	$\sim$ 10mm	~ 3 mm	~ 5 mm	$\sim$ 1 O mm			
ヴィトリナイト	0.40	0.51	0.59	0.60	0.61	0.67	0.69			
反射率	低い←------------------------------------									
炭質区分	褐炭	亜 瀝	青 炭	高	揮発分	瀝青	炭			
時代	後期 漸新世	中期 始新世	始新世	前期 漸新世	前期 漸新世	前期 漸新世	後期 白亜紀			

表1 本研究に使用したレジナイトの産出地と基礎的データ

した後に、1昼夜シリカゲル入りのデシケーター で乾燥させた.そして、これを成形器に入れ、真 空ポンプで空気を除き5分間減圧した後、約6t /cm<sup>2</sup>に加圧して8分間保って測定用ペレットを 得た.

また,続成度の最も低い Latrobe (Ro=0.4) のレジナイトについては,KBrペレットを2つ 作成し,1つは,窒素雰囲気下で1分間に10℃の 割合で加熱昇温し,各目的温度に到達後10分間そ の温度に保った後室温まで冷却し,赤外吸収スペ クトルを測定した.保持加熱は250℃,275℃,お よび300℃で行った.

#### C. 熱分解 GC-MS

熱分解 GC-MS の測定は日本分析工業社製の JHP-2型キューリーポイント熱分解装置を接続 した日本電子社製の D-300型 GC-MS 装置を用い て行った.ガスクロのカラムには,化学結合型 OV-1溶融シリカキャピラリーカラム(長さ25m, 内径0.25mm)を使用し,ヘリウムをキャリアガス とし,オーブン温度を60℃から260℃まで1分間 に4℃の速度で昇温して測定した.試料は粉末に してパイロホイルに包み,ヘリウム雰囲気下で3 秒間熱分解を行った.それぞれの試料について, 445℃と740℃の2種類の温度で熱分解を行った.

## D. 直接導入による質量分析

直接導入による質量分析は熱分解GC-MSに使用した装置と同じ質量分析計を用い,直接導入シ

ステムでイオン源の電子流の近くまで試料を導入 し、サンプルヒーターを徐々に加熱し、約400℃ まで昇温しながら熱分解を行ない、分解生成物の マススペクトルを測定した.低分解能マススペク トルは GC-MS と同じ要領で連続的に測定し、高 分解能マススペクトルはスリットを分解能約7000 の条件に調整し、DMA2000型データ処理装置で 高分解能測定プログラムを用いて測定した.

#### Ⅳ. 実験の結果

## A. 元素分析

元素分析の結果と、全体から灰分・水素・炭 素・窒素を除いた値を酸素として算出し、水素と 炭素のモル比(H/C)および酸素と炭素のモル 比(O/C)をそれぞれのレジナイトについて計 算した値を表2に示し、その結果をファン・ク レーベレンのダイヤグラム(VAN KREVELEN. 1961)にプロットしたものを図2に示した.

レジナイトの原物質である樹脂は材部分に比べ 水素が多く酸素が少ないためダイヤグラムの左上 部に集中して位置する.

図2の上部に今回測定したレジナイトのプロットの部分を拡大して示した. H/C に関しては各レジナイトは1.50付近に集中し,多少のばらつきがみられる程度である.しかし,O/C に関しては,折尾のレジナイトを除いてビトリナイト反射率の高いもの程,左側,すなわち低酸素側にプロットされる.このことは,続成が進むにつれて



図2 本研究で使用したレジナイトの VAN KREVELEN (1961)のダイヤグラムにおける位置



表2 本研究に使用したレジナイトの元素分析結果および水素と炭素のモル比 (H/C) ならびに酸素と 水素のモル比 (O/C)

5.5.451		5.0 ml	含有率(\\t\%)					:分		有機質中含有率(%)					
	ва т+ ко (%)	5) (μg)	с	н	N	0	(μg)	(%)	191 <b>俄重</b> (µg)	с	Н	N	0	H/C	0/0
Latrobe	0.40	1005.0	74.69	9.48	0.01	15.70	1.2	0.12	1003.8	74.78	9.49	0.01	15.72	1.52	0.16
宇部	0.51	1206.7	78.72	10.07	0	10.00	14.6	1.21	1192.1	79.68	10.19	0.00	10.12	1.54	0.10
撫順	0.59	864.6	79.23	9.81	0.07	10.73	1.4	0.16	863.2	79.36	9.83	0.07	10.75	1.49	0.10
折尾	0.60	1202.9	81.71	10.31	0.05	7.63	3.6	0.30	1199.3	81.96	10.34	0.05	7.65	1.51	0.07
德須恵	0.61	1065.5	77.92	9.73	0.09	8.89	35.9	3.37	1029.6	80.64	10.07	0.09	9.20	1.50	0.09
中間	0.67	908.8	79.37	9.94	0.10	8.60	18.1	1.99	890.7	80.98	10.14	0.10	8.77	1.50	0.08
久慈	0.69	1198.1	84.46	10.67	0.02	4.66	2.3	0.19	1195.8	84.62	10.69	0.02	4.67	1.52	0.04

レジナイトでは脱炭酸反応が起きていることを示 唆している.

## B. 赤外吸収

## 1. 通常測定

図3に各試料の赤外吸収スペクトルを示す.図 の中でより下に示された試料ほど,共存するビト リナイトの反射率が高く,続成が進んでいると推 定される.

7つの試料の赤外吸収スペクトルは全体的なス ペクトルの形が類似していることから,各レジナ イトの基本的な化学構造は類似していると思われ るが,詳細に比較すると次のような差が存在する ことが分かった.

それぞれの試料に関して1450cm<sup>-1</sup>の吸収強度 に対する1700cm<sup>-1</sup>付近の C=O の吸収強度の比 を縦軸に、それぞれの試料に共存するビトリナイ トの反射率を横軸にとり比較したものが図4であ る.ビトリナイト反射率が上昇するほど、C=O の吸収強度が減少する傾向がみられ、続成の進行 とともに脱炭酸反応が進行している傾向がみられ た.また、折尾・徳須恵・中間・久慈のレジナイ トでは、主要な1690cm<sup>-1</sup>のピークの左側の 1720cm<sup>-1</sup>に、更にもう一つのピークが明瞭に認 められる.VISSALLO *et al.*(1991)によれば、 1720cm<sup>-1</sup>のピークはエステルの吸収のピークで あると考えられる.

エキソメチレンの吸収に帰属されると考えられ る888cm<sup>-1</sup>のピークは,最も低続成度のLatrobe (Ro=0.4)のレジナイトでは明瞭に確認できる が,Ro=0.5の宇部のレジナイトでは吸収強度が 減少し,Ro=0.59以上のレジナイトでは,ほと んど確認できなかった.

2. 加熱測定

Latrobe のレジナイトの加熱実験で得られた赤 外吸収スペクトルを図5に示す.250℃まではス ペクトルに変化はみられなかったが、250℃~ 325℃の範囲で888cm<sup>-1</sup>のエキソメチレンの吸収 強度の減少が見られた.さらに温度を上げると 888cm<sup>-1</sup>の吸収は消失し、770cm<sup>-1</sup>の芳香族 C 一H 結合の吸収が現われてくる.300℃以上に加 熱すると1700cm<sup>-1</sup> 付近の C=O の結合の吸収強 度の減少がおこり、400℃でほとんど消滅した.

また、C=Oの吸収強度の減少とともに、レジ ナイトも黄色から赤褐色へと色の変化が見られた. 350℃以上からは2920、1450、1380cm<sup>-1</sup>の脂肪族 系 C—H 結合の吸収が減少し始め、代わりに 1610cm<sup>-1</sup> 付近や820cm<sup>-1</sup>の芳香族系の C=C 結 合や C—H 結合の吸収のピークが現れた. 芳香 族化が著しくなる400℃付近からはレジナイトの 黒色化がおこり、レジナイトとしての色を失って いった.



図4 本研究で使用したレジナイトの赤外吸収 スペクトルにおけるカルボニル基(C= O)の吸収強度とそれらのレジナイトを 取り出した試料に共存したヴィトリナイ トの反射率の対比グラフ



図 5 Latrobe のレジナイトの赤外吸収スペクト ルの温度変化



の総イオンによるクロマトグラム

## 3. 赤外吸収測定のまとめ

天然のレジナイトの比較や加熱実験から、続成 作用の進行に伴って温度が上昇すると、脱炭酸・ 重合などの化学変化が起こり、エキソメチレン、 カルボニル基の順に減少するという結果が得られ た.また加熱実験より、更にレジナイトが加熱さ れると芳香族化し、レジナイトとしての特徴を 失って、周りの石炭の主成分のビトリナイトと同 化していくものと考えられる.

## C. 熱分解 GC-MS

## 1.445℃での熱分解

445℃での熱分解で得られた総イオンによるク ロマトグラムを図6に示す.質量スペクトルに見 られる特徴的なフラグメントイオンから,熱分解 生成物の大部分は鎖状炭化水素または脂環式炭化 水素と推定された.各試料毎に生成物を炭素数別 に分け,それぞれの相対的生成量を棒グラフで示

	C 5	C 6	С7	C 8	C 9	C 10	С11	C 12	C 13	C 14
Latrobe				Π	Π				Π	
宇部2		Π	П	П					Π	
撫順	Π		n	п					п	
折尾		Π				Π				
徳須恵		Π				П				
中間		Π				П	П			
久慈	Π	П			Π					

図7 各レジナイトの445℃での熱分解で生成した成分の相対的生成量の対比棒グラフ.C 5は5個の炭素よりなる鎖状炭化水素を 意味する.以下C6~C14も同様

した(図7). この図から,赤外吸収スペクトル では類似していた各レジナイトも,熱分解しガス クロマトグラフィーにかけ細かく生成成分を見る と,明瞭な相違点があることが示される.

Latrobe のレジナイトでは、炭素数が13のもの を除くと、熱分解生成物の生成量が生成物の炭素 数の増大と共に減少している.炭素数13の生成物 のみがこの減少傾向から外れているが、これは7 つのレジナイト全般にみられる特徴である.

宇部のレジナイトの熱分解生成物では、 $C_5 \sim C_6$ が少なく  $C_9$ が見られないで  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ が主成 分となっており、Latrobe のものとは大きく異な る. 撫順のレジナイトも、 $C_{11}$ が少ない点を除け ば、宇部のものに類似している. 宇部の試料も撫 順の試料も始新世のものであることから、棒グラ フの結果は、時代を特徴づけている可能性がある.

折尾, 徳須恵および中間のレジナイトの熱分解 生成物の棒グラフのパターンは類似しており, こ の3種の試料を含む地層が共に前期漸新世のもの で,採集した場所も筑豊炭田・唐津炭田と近いこ とから, この熱分解 GC-MS の結果も時代, 植生 や堆積環境などを特徴づけていると思われる.こ れら3種の試料のうち、中間のレジナイトは、そ の熱分解成分に $C_5$ が少なく $C_{13}$ と $C_{14}$ が多いと いう点で他の2つのものと異なる.このことが中 間の試料の続成度が高いことと関連があるか否か は不明である.

久慈のレジナイトの熱分解生成物の棒グラフの パターンは,前出の折尾,徳須恵および中間から 得られた3種のもののそれと類似している.久慈 の試料の場合,得られた地層の時代は白亜紀で他 の3種の試料を産出した地層の年代とは異なるが, 堆積後の続成~埋没変成過程における環境が類似 していたためではないかと思われる.

2.740℃での熱分解 GC-MS

上記の熱分解 GC-MS で使用した7種類の試料 と同じものを、同じ手法で分解温度を740℃に変 えて検討してみた. 図8に全イオンによるクロマ トグラムを示し、図9に各試料における分解生成 物の相対量を棒グラフで示した. 図9において  $C_5$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ は、鎖状または環状脂肪族炭化水素 を表し、数字は炭素の数である. 740℃で熱分解



	62	0	Me	C 8	/lel	)	сı С10	CMe		Pr	EtEt	8		B
Lairobe				п								П		п
宇部2				Π			n	Л	п		Π	п	П	
撫順				П				П	Π			п	_	
折尾				Π				П						
徳須恵							) :	П	n					0
中間				П					п		П	n		П
久慈	Π			Π				п	n	п				
図9 各1	レジ	図9 冬レジナイトの740℃での魏分解で生成し												,

図9 各レジナイトの740℃での熱分解で生成した成分の相対的生成量の対比棒グラフ. 化合物の表現は図7と同じ

した場合には芳香族炭化水素の生成が顕著となった.このことは、赤外スペクトル測定での加熱実 験から導かれた結果と同様に、レジナイトが強い 熱を受けると全体的構造が変化し、芳香族化する ためであると考える事ができる.

740℃での熱分解ではレジナイトが異なってい てもほぼ同じ種類の生成物を与え、棒グラフのパ ターンも類似している.7つの試料で共通してい る点は、ベンゼン、トルエン、キシレンなど芳香 族炭化水素が多く、特にキシレンが多くみられる こと、および脂肪族炭化水素について、C5のフ ラグメントが比較的多く生じているが、C8の生 成量は少なく、C6、C7、C9およびC10以上のも のは見られないことである.ただし、始新世の宇 部と撫順のレジナイトの熱分解生成物には、他の 試料ではみられないC10の脂肪族炭化水素が見ら れ、ここでも両者を特徴づけている.

## D. 直接導入による質量分析

既述の通り, Latrobe のレジナイトについては 最近の研究(WILSON *et al.* (1992) など)により, 主成分のポリマーの基本構成ユニットが推定され ている.基本ユニットをなすジテルペノイドの構



造に関しては、図1に示す2つの間で議論が分か れているが、いずれの分子もカルボキシル基を含 んでおり、単体としても難揮発性である.熱分解 GC-MSでは難揮発性の生成物の検出は困難であ るので、直接試料導入装置を用いてLatrobeのレ ジナイトをイオン源付近で熱分解し、生成物のマ ススペクトルの測定を行った.低分解能スペクト ルでは、m/z302に基本構成ユニットに由来する と考えられる強いピークがみられた(図10).こ のピークの精密質量について高分解能マススペク トルにより302.2246という測定結果が得られた. この測定値は組成式 C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>(302.2246)に相 当する.

#### V. 実験結果の考察

Latrobe のレジナイトについて ANDERSON *et al.* (1990) で報告された化学構造を想定し,それが 熱分解されて生じる基本構成ユニットの推定構造 式を図11右下へ示した.この組成式は  $C_{20}H_{30}O_2$ で,高分解能マススペクトルより得られた結果と 一致する.

WILSON et al. (1984) で報告された基本構造ユ ニットを持ったポリマーからも同じ熱分解生成物 が生じ得るので,図1に示したどちらの構造がよ り妥当であるかは,現在のところ不明である.

赤外吸収スペクトルの測定の結果から続成度の 上昇に伴う水酸基(O-H)やカルボニル基(C =O)やエキソメチレン(C=CH<sub>2</sub>)の吸収強度



 図 11 Latrobe のレジナイトの化学構造 (ANDERSON et al. (1990) による)とその熱分解によって生成した基本構成単位 化合物の推定構造および加熱により重合 度がより高くなった樹脂の推定構造 の減少が認められた.水酸基とカルボニル基の減 少は、図11の上部に示した構造に基づくとカルボ キシル基(COOH)の脱離(脱炭酸反応)で説 明される.よって、続成度の低いレジナイトが地 層中で熱を受け続成が進むと、図11の左下部に示 したように、カルボキシル基やエキソメチレンの 位置で3次元的なラジカル重合反応が起こり、硬 い琥珀が形成されると考えられる.更に続成が進 むと最後にはユニットの構造内での脱水素反応が 進行し、芳香族化して周りのビトリナイトと同化 していくと思われる.

上記のレジナイトの続成過程における化学構造 の変化は、一例であって、出発物質である古植物 の樹脂の成分の化学構造の違いや、泥炭時の環境 の差、堆積後の被圧被熱過程の違いなどにより 様々な場合が考えられる.

445℃の熱分解 GC-MS の棒グラフのパターン から、7種のレジナイトが 1) Latrobe, 2) 宇 部・撫順、3) 折尾・徳須恵・中間の3グループに 分けられた.このグループ分けは、各グループ間 の差がそれぞれのグループのレジナイトのもとと なった樹脂の化学構造の差を現し、続成過程では もとの樹脂の化学構造の多くの部分が保持された まま重合反応が進行したことを意味するものと推 定される.

また, 折尾・徳須恵・中間・久慈のレジナイト の赤外吸収スペクトルでは1720cm<sup>-1</sup> にエステル の吸収がみられた事から, カルボキシル基の脱炭 酸反応を伴った重合のみでなく, エステル化反応 による重合も進行している場合が考えられる.

#### **Ⅵ.** おわりに

レジナイトの化学構造とその続成的変化につい て本研究で得られた結果を結論としてまとめると, 次のように要約できる.

a. 続成段階の最も遅れているラトローベのレ ジナイトの構成ユニットの組成式は,直接導入マ ススペクトルより,  $C_{20}H_{30}O_2$ と判明し, ANDER. SON *et al.* (1990) や WILSON *et al.* (1984) で報 告された構造式と矛盾しないことが判明した.

b. 赤外吸収スペクトルの解析から, 続成度の 上昇に伴う水酸基(O-H) やカルボニル基(C =O) やエキソメチレン(C=CH<sub>2</sub>)の吸収強度 の減少が明らかになった. 続成度の低いレジナイ トが地層中の加圧下で熱を受け続成が進むと, カ ルボシキル基やエキソメチレンの位置で脱炭酸・ 重合などの化学変化が起こり,硬い琥珀が形成さ れると考えられる.更に続成が進むと最後にはユ ニットの構造内での脱水素反応が進行し,芳香族 化して周りのビトリナイトと化学構造が類似した ものとなり,相互の判別がつかなくなると思われ る.

c. レジナイトの化学構造には,続成作用を受けても,由来の樹脂固有の化学構造のある程度の 部分が保持されていると考えられる.従って,レ ジナイトの化学構造を更に詳しく検討すれば,も ととなった樹脂の植生や,泥炭時の堆積環境や時 代特性などの情報が得られると考えられる.

#### 文 献

- 相原安津夫・千々和一豊・鮎沢潤(1987):続成~ 低変成堆積岩中の石炭化物の光学的異方性に関す る地質学的問題の考察,九大理研報,15,(1), 119-129.
- ANDERSON, K. B., BOTTO, R. E., DYRKACZ, G. R., HAYATSU. T. and WINANS R. E. (1990) : Discus-

sion of recent conclusions concerning the structure of Victorian brown coal resinite : a reply to the comments of Wilson et al., *Fuel*, **69**, 934-936 : reply, *ibid.*, p. 936.

- ANDERSON, K. B., WINANS, R. E. and BOTTO, R. E. (1992) : The nature and fate of natural resins in geosphere-II. Identification, classification and nomenclature of resinites. Org. Geochem., 18, (6), 829-841.
- VAN KREVELEN, D. W. (1961) : Coal. Typology-Chemistry-Physics-Constitution. 514p. Elsevier Publishing Co., Amsterdam.
- VISSALLO, A. M., LIO, Y. L., PANG, L. S. K., and WIL-SON, M. A. (1991) : Infrared spectroscopy of coal maceral concentrates at elevated temperatures. *Fuel*, **70**, 635-639.
- WILSON, M. A., COLLIN, P. J., VASSALO, A. M. and RUSSELL, N. J. (1984) : The Nature of olefins and carboxyl groups in an Australia brown coal resin. Org. Geochem., 7, 161-168.
- WILSON, M. A., HANNA, J. V., COLE-CLARKE, P. A., WILLETT, G. D. and GREENWOOD, P. F. (1992) : Extraction and methylation of Latrobe Valley resinites. Org. Geochem., 18, (4), 555-565.