

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
九州大学理学部

相原, 安津夫
九州大学理学部

<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 (Yamaguchi-ken), 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、古植物中の樹脂や蠟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

た。

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, 福岡県筑豊炭田の中間と折尾, 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

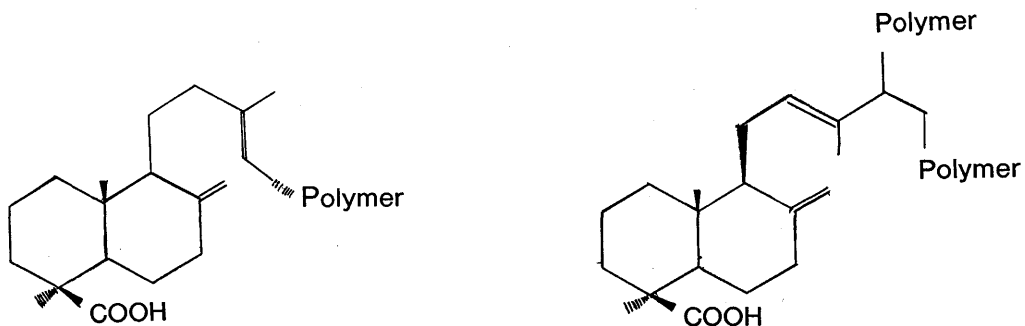
A. 元素分析

試料をメノウ乳鉢で粉碎し、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 をメノウ乳鉢で粉碎し、KBr 粉末300 mg を加えて、さらに15~20分間混合粉碎



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

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

	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	~10mm	~5mm	~10mm	~3mm	~5mm	~10mm
ヴァトリナイト 反射率	0.40	0.51	0.59	0.60	0.61	0.67	0.69
	低い←-----→高い						
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

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/cm²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、オープン温度を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・クレベレンのダイアグラム(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ア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ピ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

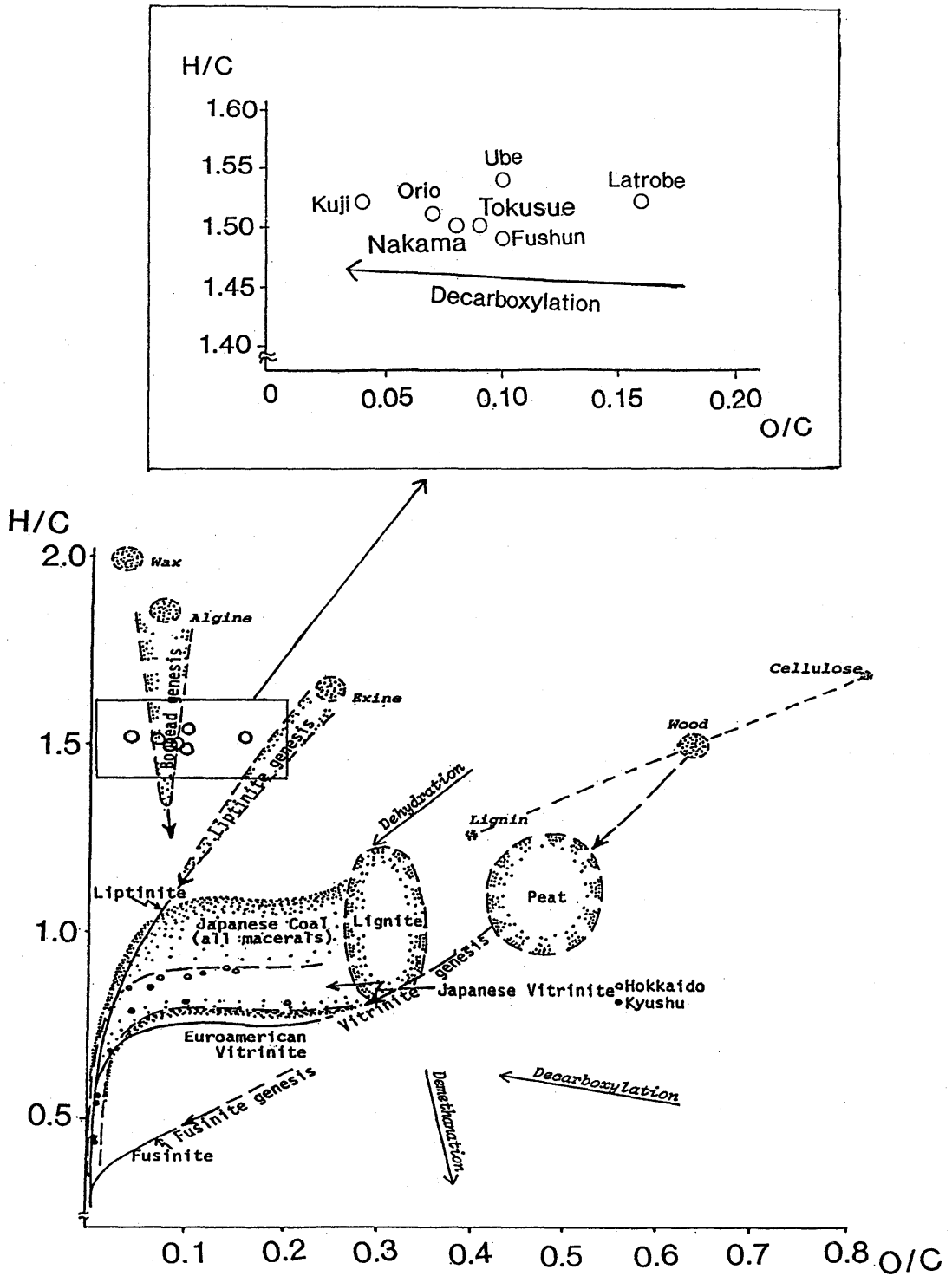


図2 本研究で使したレジナイトのVAN KREVELEN (1961) のダイヤグラムにおける位置

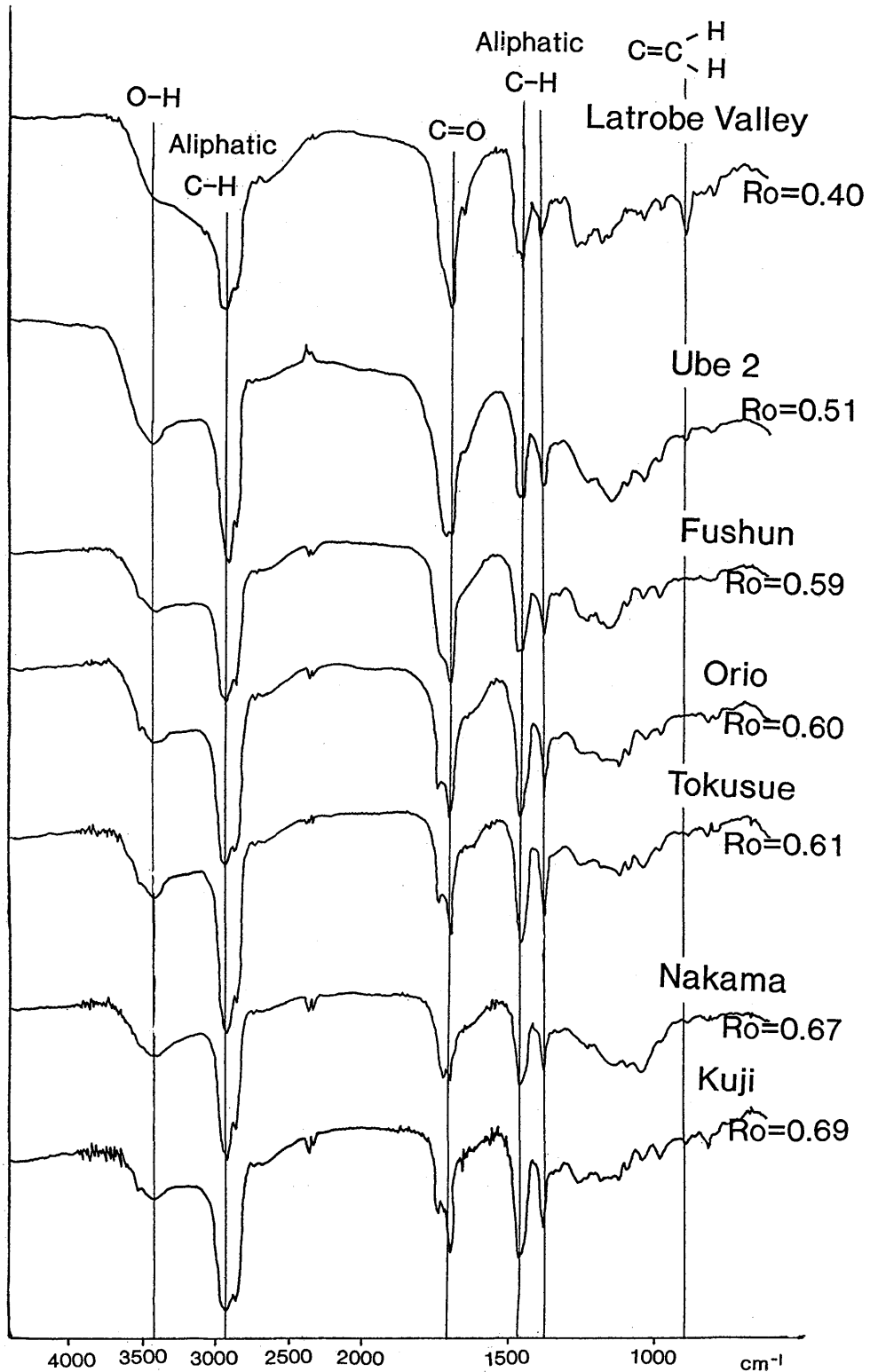


図3 本研究で使用したレジナイトの赤外吸収スペクトルおよびそれらのレジナイトを取り出した試料中に共存したビトリナイトの反射率

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)

試料	Ro (%)	試料量 (μg)	含有率(Wt%)				灰分		有機量 (μg)	有機質中含有率(%)				H/C	O/C
			C	H	N	O	(μg)	(%)		C	H	N	O		
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	884.6	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
徳須恵	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^{-1} の吸収強度に対する 1700cm^{-1} 付近の $\text{C}=\text{O}$ 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、 $\text{C}=\text{O}$ 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^{-1} のピークの左側の 1720cm^{-1} 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^{-1} のピークはエステル吸収のピークで

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^{-1} のピークは、最も低続成度のLatrobe ($\text{Ro}=0.4$) のレジナイトでは明瞭に確認できるが、 $\text{Ro}=0.5$ の宇部のレジナイトでは吸収強度が減少し、 $\text{Ro}=0.59$ 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^{-1} 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^{-1} の吸収は消失し、 770cm^{-1} の芳香族 $\text{C}-\text{H}$ 結合の吸収が現われてくる。300℃以上に加熱すると 1700cm^{-1} 付近の $\text{C}=\text{O}$ の結合の吸収強度の減少がおり、400℃でほとんど消滅した。

また、 $\text{C}=\text{O}$ 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^{-1} の脂肪族系 $\text{C}-\text{H}$ 結合の吸収が減少し始め、代わりに 1610cm^{-1} 付近や 820cm^{-1} の芳香族系の $\text{C}=\text{C}$ 結合や $\text{C}-\text{H}$ 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。

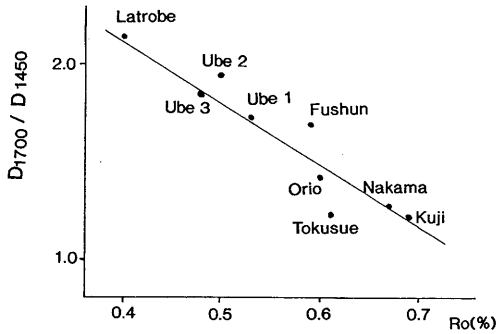


図4 本研究で使用したレジナイトの赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基 (C=O) の吸収強度とそれらのレジナイトを取り出した試料に共存したヴィトリナイトの反射率の対比グラフ

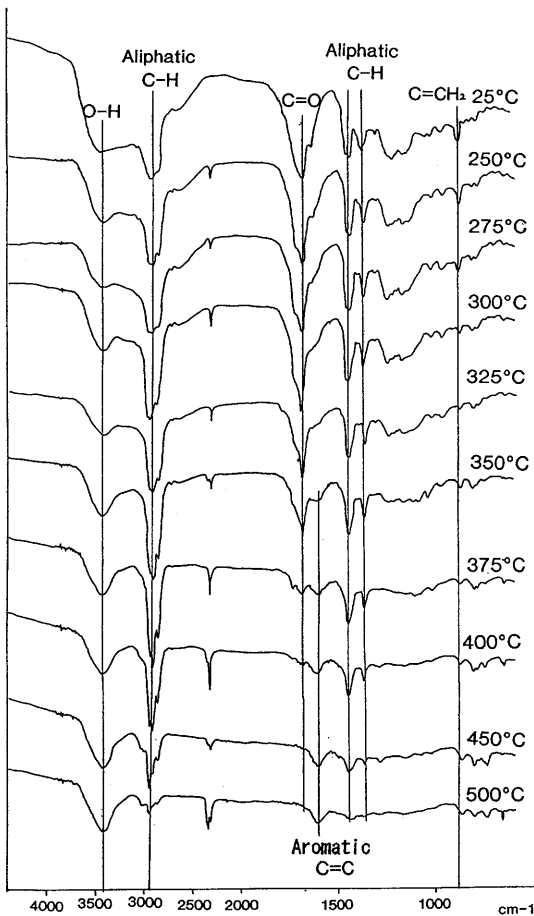


図5 Latrobe のレジナイトの赤外吸収スペクトルの温度変化

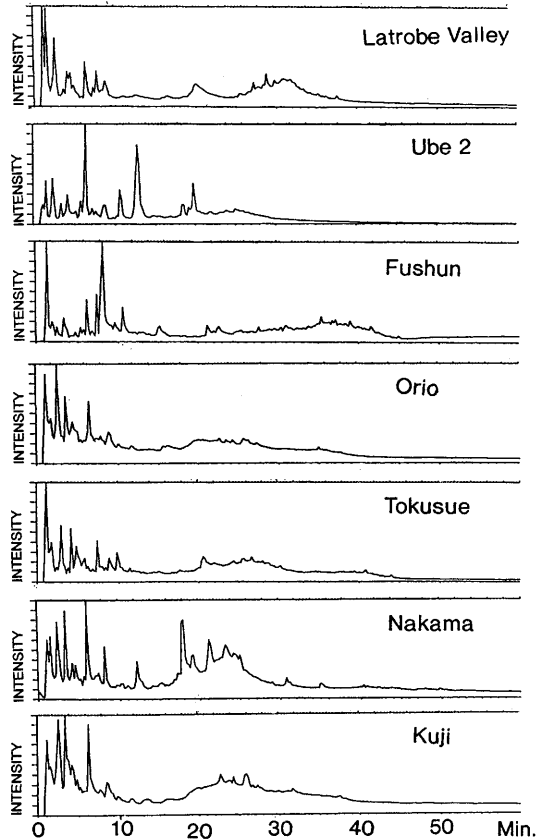


図6 各レジナイトの445°Cでの熱分解 GC-MS の総イオンによるクロマトグラム

3. 赤外吸収測定のみとまとめ

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°Cでの熱分解

445°C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

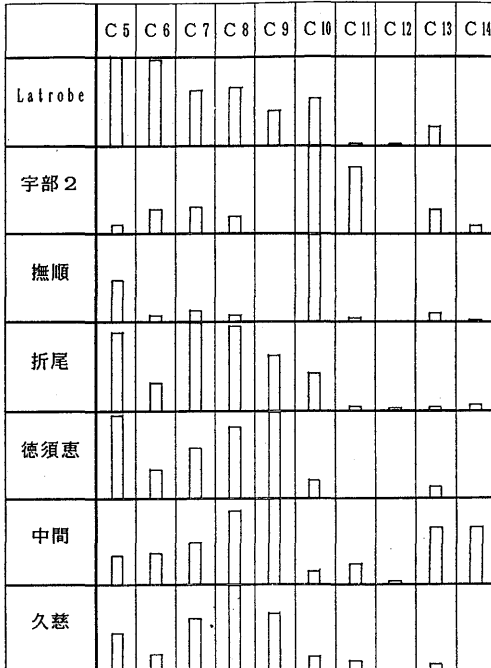


図7 各レジナイトの445°Cでの熱分解で生成した成分の相対的生成量の対比棒グラフ。C5は5個の炭素よりなる鎖状炭化水素を意味する。以下C6~C14も同様

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、C₅~C₆が少なくC₉が見られないでC₁₀、C₁₁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、C₁₁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C₅が少なくC₁₃とC₁₄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°C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°C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C₅、C₈、C₁₀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°Cで熱分解

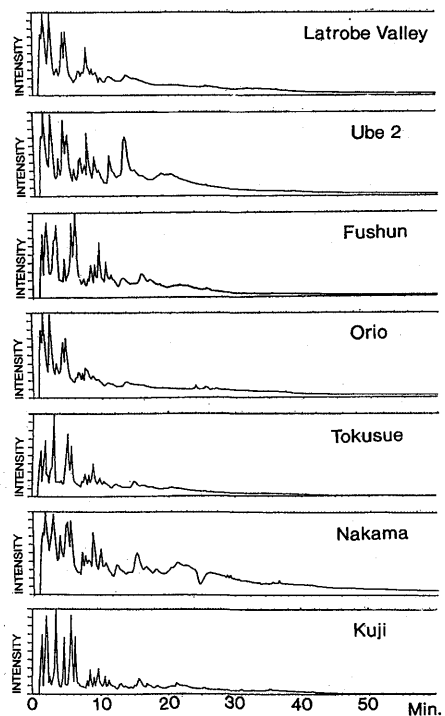


図8 各レジナイトの740°Cでの熱分解GC-MSの総イオンによるクロマトグラム。

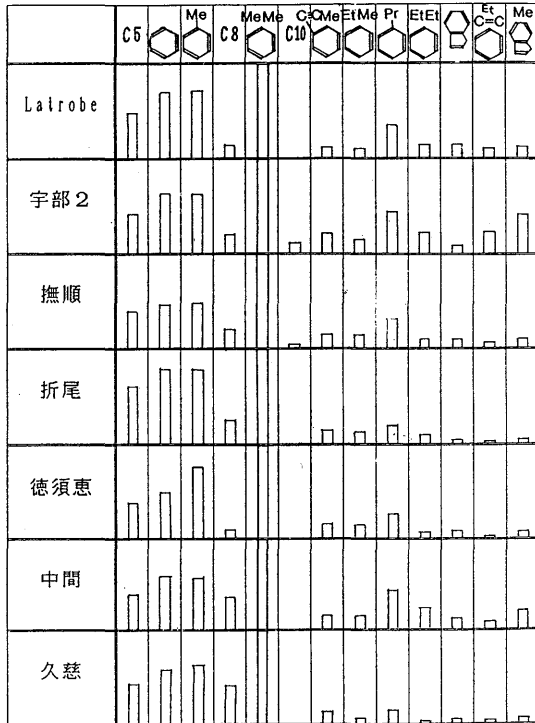


図9 各レジナイトの740℃での熱分解で生成した成分の相対的生成量の対比棒グラフ。化合物の表現は図7と同じ

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られる事ができる。

740℃での熱分解ではレジナイトが異なっ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

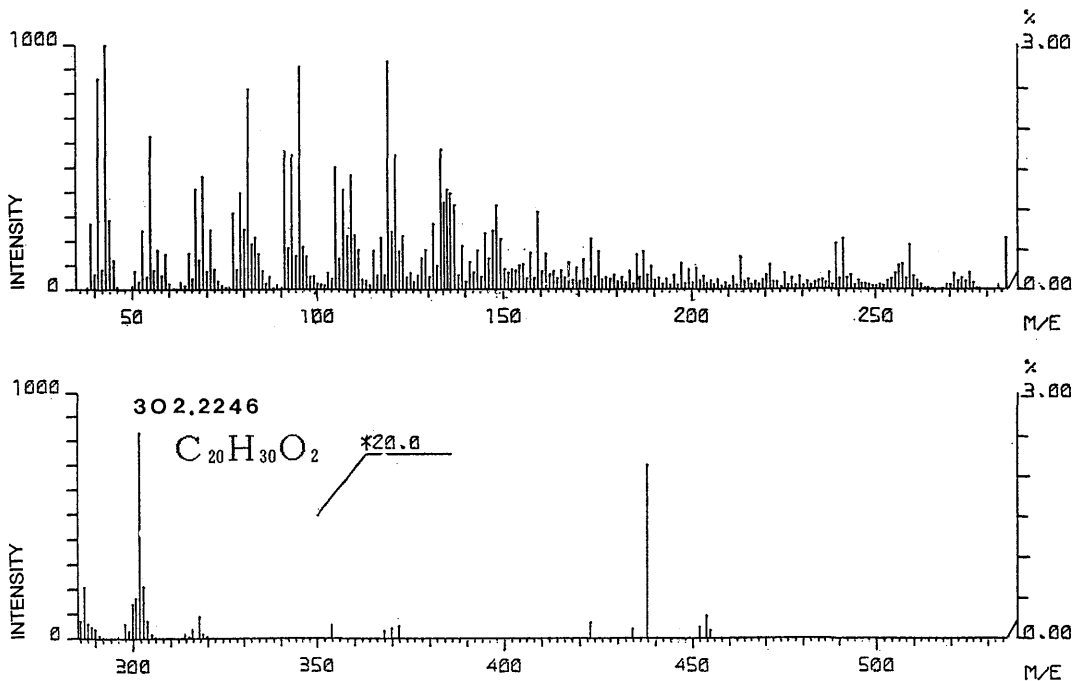


図10 直接試料導入装置を用いて測定したLatrobeのレジナイトのマススペクトル

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/z 302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 $C_{20}H_{30}O_2$ (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成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=CH₂)の吸収強度

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ピ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^{-1} 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、ANDERSON *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=CH₂)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

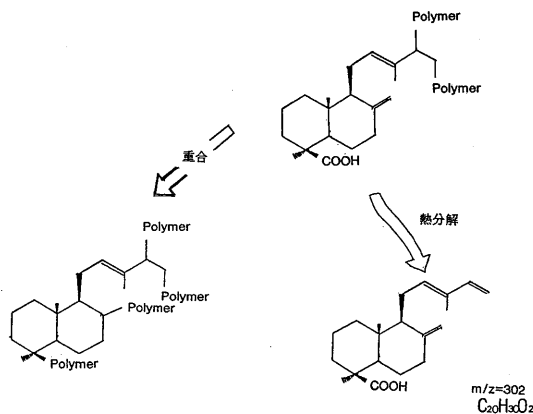


図11 Latrobeのレジナイトの化学構造(ANDERSON *et al.* (1990)による)とその熱分解によって生成した基本構成単位化合物の推定構造および加熱により重合度がより高くなった樹脂の推定構造

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、もとなつた樹脂の植生や、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) : Discussion 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 resinates. *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 WILSON, 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 resinates. *Org. Geochem.*, **18**, (4), 555-565.