

古植物材の続成～埋没変成過程における顕微鏡光学的・有機地球科学的变化

村江, 達士
九州大学理学部

倉橋, 稔幸
建設省土木研究所

相原, 安津夫
九州大学理学部

<https://doi.org/10.15017/4494735>

出版情報：九州大学理学部研究報告．地球惑星科学．18（1），pp.25-35，1993-12-25．九州大学理学部
バージョン：
権利関係：

古植物材の続成～埋没変成過程における顕微鏡光学的・ 有機地球科学的变化

村江達士・倉橋稔幸*・相原安津夫

Microphotometric and organic geochemical studies on alteration of woody tissues of fossilized plant during diagenetic and burial-metamorphic processes

Tatsushi MURAE, Toshiyuki KURAHASHI* and Atsuo AIHARA

Abstract

Alteration of woody tissues of paleoplants during diagenesis and burial-metamorphic processes was studied by vitrinite reflectance measurements, microscopic Fourier transformation infrared spectroscopy, pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, and elemental analyses.

Coaly fragments, typical fossilized woody tissues, were collected at Akaishi mountains located in Shizuoka, Yamanashi, and Nagano prefectures, the central part of the Honshu Island of Japan. Geology of this area corresponds to the Shimanto and the Setogawa Groups of Cretaceous to Tertiary accretionary prisms in the eastern end of the outer zone of the southwest Japan arc.

Vitrinite reflectance values of the coaly fragments varied from 0.5 to 6.0%. In the western part of the Shimanto and the Setogawa Groups, the reflectance values decrease from 5.5 to 0.5% corresponding to the geological age of older to younger in general. But in each unit of the formations, the reflectance values tend to increase from upper to lower horizon, and vary suddenly in both sides of thrust faults.

The results of examinations of the coaly fragments by infrared spectroscopy indicate that the differences of coalification of the fossilized-plant tissues appear as the differences of the relative intensities of the absorption bands due to aromatic rings and aliphatic chains. The analyses of the coaly fragments by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry reflect the organic metamorphism as the differences of total amount and molecular species of pyrolyzates.

Although vitrinite-reflectance measurement alone indicates the thermal history of the sediment as a result multiplied by maximum temperature and effective heating period, additional examinations by infrared spectroscopic methods and pyrolysis GC-MS to the reflectance measurements probably makes it possible to discuss details of the temperature factor and time factor more clearly.

*建設省土木研究所 Public Works Research Institute, Ministry of Construction
平成5年11月1日受理

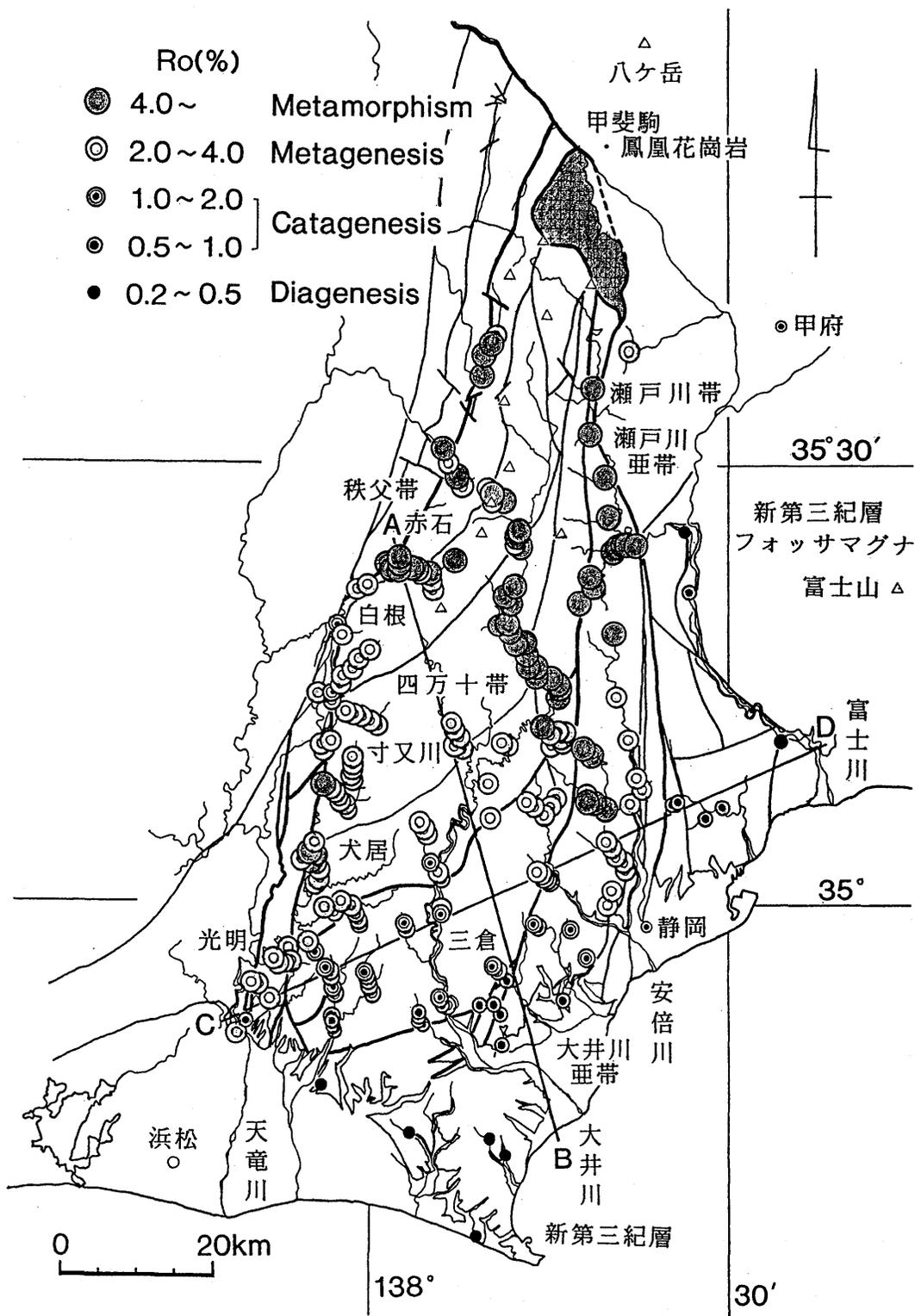


図3 赤石山脈におけるピトリナイト反射率値の平面分布図

Ⅲ. 試料の採取と調整

本研究には、上記地質帯の170の地点の露頭で採取した石炭化植物破片を用いた。ビトリナイト反射率の測定には、採取した試料を粉碎し、#20と#100のふるいを用いて中間に留まった粒子を比重1.6の塩化亜鉛水溶液を用いて比重分離して無機鉱物を除去後、60℃で乾燥し、粉末樹脂と混合成形し、表面を鏡面研磨したものを用いた。赤外スペクトルの測定には、塊状の石炭からは手でビトリナイトのみを取り出し、ラミナ状のものそのまま、双方ともビトリナイト反射率測定試料作成と同手順で乾燥まで処理した。乾燥試料はアルミ箔ディスク上に圧砕・附着させたものを用いた。熱分解 GC-MS の測定には、赤外スペクトル測定の試料と同操作で得られた粉末乾燥試料をそのまま用いた。元素分析には同様に調整した試料をさらにメノウ乳鉢で細かく擦り潰して用いた。

Ⅳ. ビトリナイト反射率の測定結果と熱史の検討

ビトリナイト反射率（以下 R_o と略す）の測定には、反射率測定装置（MPE, Leitz 社）を装着した反射顕微鏡（Ortholux I 型, Leitz 社）を用い、油浸法で JIS, ICCP に準じて行った。

試料を採取した地点毎に測定結果を地図に記入し図示した（図3）。この図に記した A-B 南北断面と C-D 東西断面の地層図とその断面上で得た試料の R_o をそれぞれ図4と図5に示した。

R_o 値を上昇させる主要因は被熱した最高温度と有効被熱時間である。有効被熱時間とは最高温度から15℃以内に保たれていた時間を意味する。大井川地域での逆断層間に挟まれた累層内での上位層準からの下位への R_o 値の変化は、付加体の形成モデルで説明が可能である。図4から R_o 値が大局的には北から南へ減少する傾向が見られる。これは先の時代に付加した地質帯ほど被熱時間が長いと高い R_o 値を示すと解釈される。累層内での上位層準から下位へ向けて R_o 値が上昇する傾向は、下位の地層ほど相対的に深い深度まで埋没した結果、より高温の熱を受けたためとして解釈される。静岡県中部地域で同様な地質年代の他の地域より高い R_o 値が観測されるのは、笹山構造線などの南北性の逆断層が形成された後に甲斐駒花崗岩が貫入し、この花崗岩体の熱が断層に沿って伝わったためと解釈される。図5からは、赤石山脈西部の光明地域が高い R_o 値を示すことが分かるが、これは光明層群が三倉層群よりも被熱時間が長かったためと推測される。

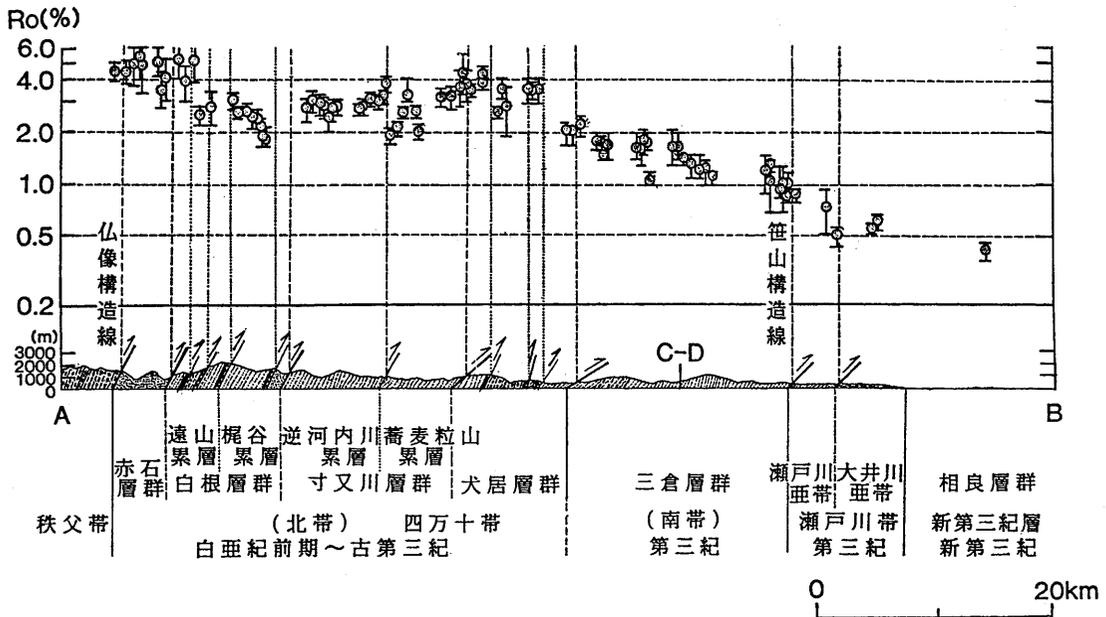


図4 南北 A-B 面におけるビトリナイト反射率値の変化
◎は平均値、両端の—の幅は標準偏差値を示す。

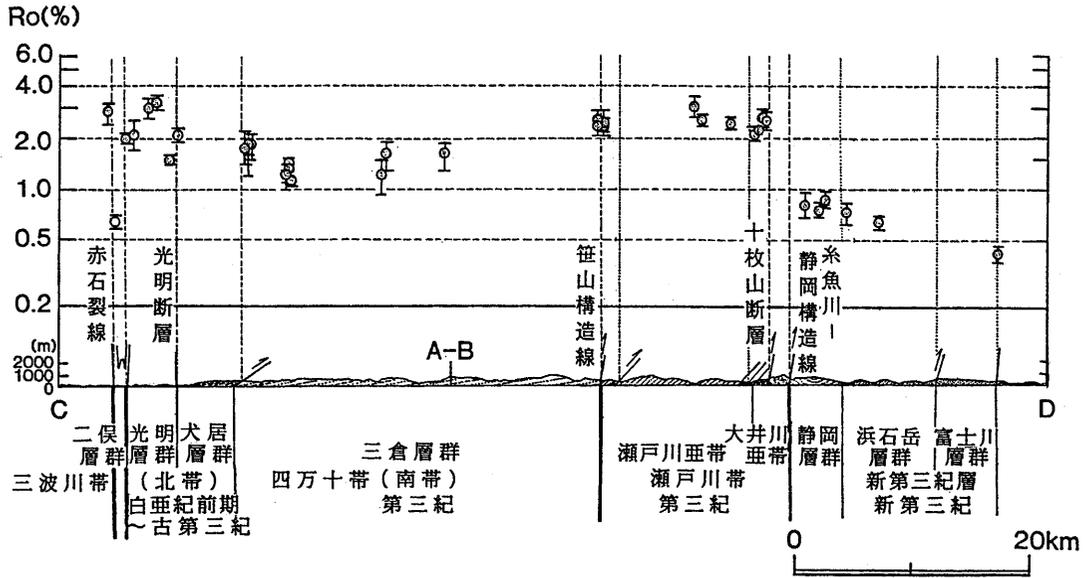


図5 東西 C-D 面におけるビトリナイト反射率値の変化
 ◎は平均値, 両端の—の幅は標準偏差値を示す。

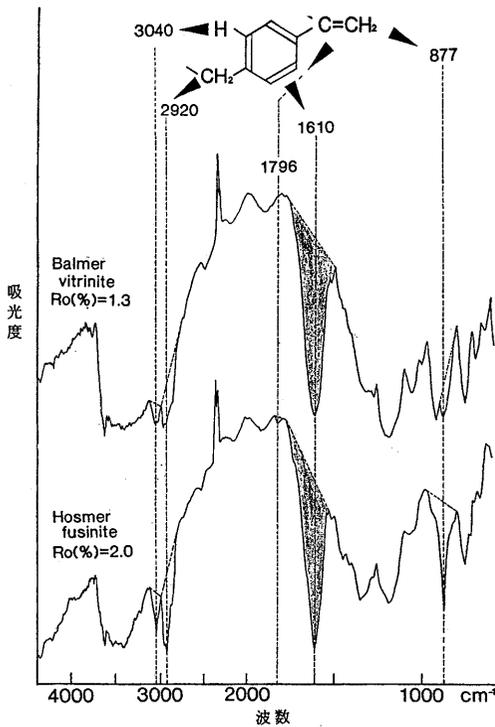


図6 異なるマセラル, ビトリナイト (Balmer) とフュージナイト (Hosmer) の赤外吸収スペクトル

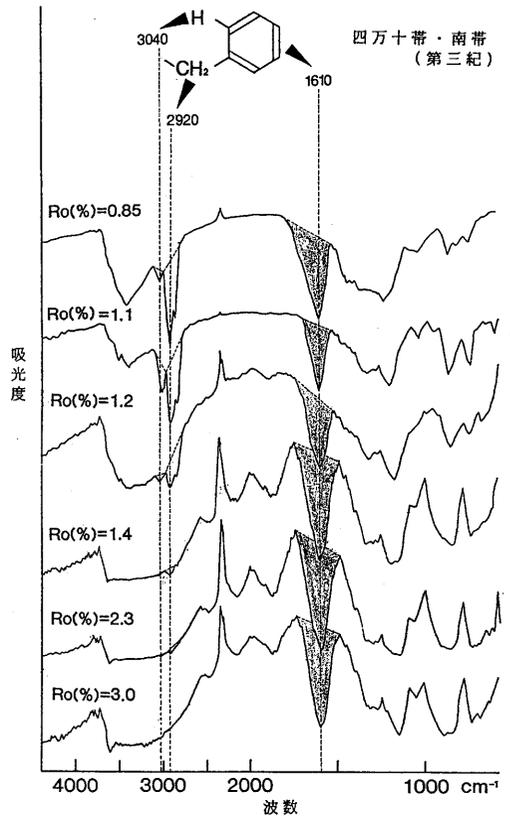


図7 反射率 (Ro) の上昇に対するビトリナイトの赤外吸収スペクトルの変化

V. ビトリナイトの赤外吸収スペクトルと反射率との関係

赤外吸収スペクトルの測定には、Spectrateck社のIR—Plan顕微鏡を装着したPerkin Elmer社1600型フーリエ変換赤外分光光度計を用いた。吸光度の強弱はベースラインの補正をして、ピークの最下点からベースラインまでの長さを同一スペクトル内で比較することによって判定した。

石炭の赤外吸収スペクトルによる評価の試みはBROWN (1955) や RIESSER (1984) によって行われているが、マセラルの種類に関しては余り注意がなされていない。マセラルの種類が異なれば、構成成分の化学構造が異なることが予測される。そこで、まず古植物の材組織に由来することは同じであるが、水中の還元環境で石炭化したビトリナイトと乾燥や酸化で木炭化した不活性成分のフュージナイトについて検討した。カナダのブリティッシュ・コロンビア州の白亜紀前期の地層から採取されたBalmer産のビトリナイトとHosmer産のフュージナイトの赤外吸収スペクトルを図6に示す。両者のスペクトルで顕著な差は、芳香族水素の面外振動に帰属される 870cm^{-1} 付近の鋭く強い吸収がフュージナイトでは存在するがビトリナイトではあまり明瞭でないことである。このことは、 1610cm^{-1} の芳香族C-C 2重結合の伸縮による吸収の強度を基準にした場合、 3040cm^{-1} に見られる芳香族水素のC-H伸縮振動による吸収がフュージナイトでより強いことと考え合わせると、ビトリナイトでは芳香族環どうしがより縮合して芳香環に結合している水素が減少しているとして説明される。

マセラルとしては同じビトリナイトで堆積履歴も類似しているが反射率が異なる例として、図7に四万十帯南帯から採取したビトリナイトの赤外吸収スペクトルを示す。この図から、ビトリナイトの反射率の増加にともなって、まず芳香族化が進行し、芳香族水素のC-H伸縮振動と面外振動による吸収が増加すると同時に脂肪族水素のC-H結合に基づく吸収が減少し、次いで、反射率が1.2%を越えた辺りから芳香環の縮合により水素が失われることにより芳香族水素による吸収が急速に弱くなり、反射率が2%前後に到達すると伸縮・面外双方の吸収がほぼ消失することが分かる。

ビトリナイト反射率は同じだが加熱様式が異なる例として、四万十帯三倉層群（第三紀）の断層付近および寸又川層群（白亜紀）から採取したほぼ同じ反射率を示す試料の赤外スペクトルを検討した。その結果は同じ反射率を示すとビトリナイトでも加熱様式が異なると、化学構造にも差が見られ、急速に加熱されたビトリナイトは長時間かけて加熱されたものに比べて、脂肪族系のC-H結合がより少なく芳香族環の縮重合がより進行してグラファイト的な要素がより大きくなっていることが示された。

VI. 熱分解GC-MSによるビトリナイトの分析

熱分解GC-MS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GLサイエンス社製のOV-1相当の化学結合型溶融シリカキャピラリーカラム（ $0.25\text{mmi.d.}\times 25\text{m}$ ）を装着したD-300型GC-MS装置（日本電子社製）に接続して行った。データの処理には日本電子社製DMA2000型データ処理装置を使用した。

古植物由来の材組織がおかれた堆積以降の続成～埋没変成における環境の差が植物組織の化学構造に反映されていることが赤外スペクトルより明らかにされたが、このことを熱分解GC-MSによるビトリナイトの分析でさらに検討した。ビトリナイトが、 700°C 前後で最も効率よく熱分解物を生じることが種々の温度で分解を試みた結果分り、以後 740°C の熱分解ホイルを統一的に使用し、生成物を比較した。

図8にRoの異なるビトリナイトの熱分解生成物のガスクロマトグラムの典型的な例を示した。熱分解に使用した試料の量はほぼ同じである。同一クロマトグラム内ではピークの高さが生成物の相対量を現しているが、異なったクロマトグラムの間の相対的な量の比較は、カラムの液相に由来するベースラインの変動に再現性があることから60分におけるベースラインの上昇分を基準にして行った。Roが1.2%を超した辺りから急激に熱分解生成物全体の種類と量が減少する。このことは反射率が1.2%を超した辺りの試料から炭素化が急激に進行していることを示唆し、赤外スペクトルで見られた現象と一致している。

それぞれの試料について検出された熱分解生成物とベンゼンを基準としたときの各成分の相対量を表1に示した。この表から、Roが1.2～1.4%

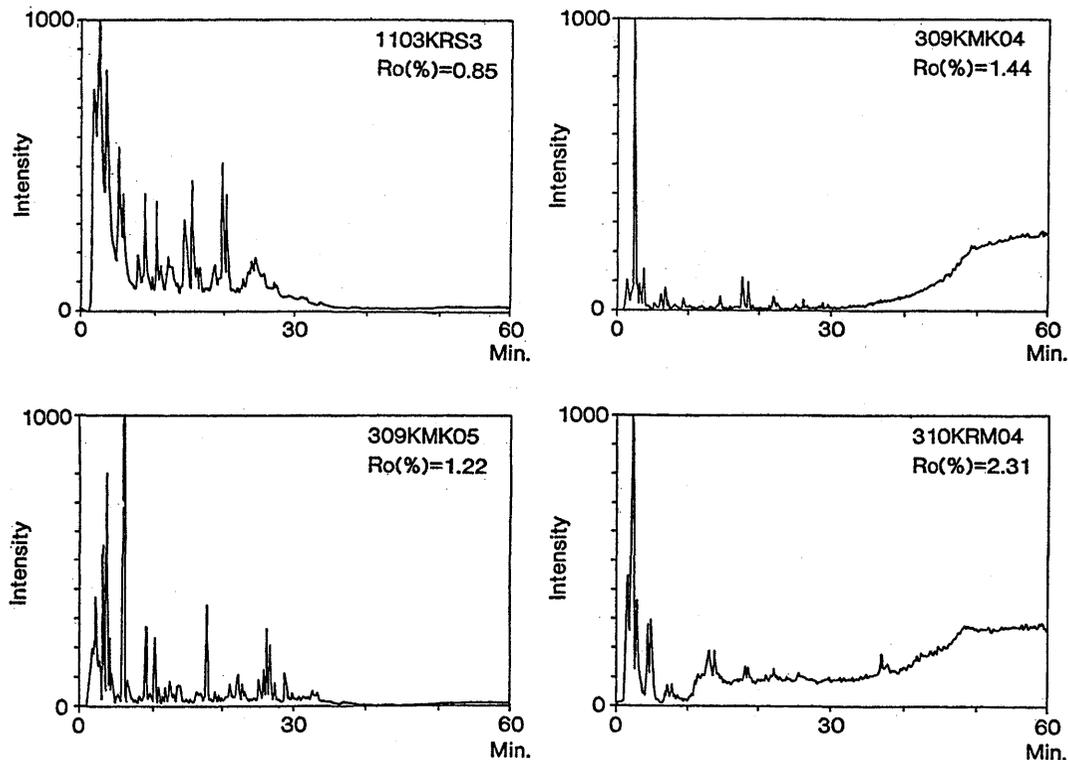


図8 ビトリナイト反射率 (Ro) に対する熱分解生成物のガスクロマトグラムの変化

を越した試料からはアルキル側鎖に富む芳香族炭化水素やノルマルアルカンの生成が急激に減少していることが分かり、炭素化に伴う構造の変化が明瞭となる。

先に、同じ Ro を示すが熱履歴の異なった試料の古植物由来の材の化学構造が異なることを赤外スペクトルから示したが、熱分解 GC-MS で分析した結果も同様な結論を支持した。図9に示した四万十帯白亜系寸又川層群と第三系三倉層群の試料の分析結果がそれである。この図から、より急速に加熱されたと考えられる第三系三倉層群からの試料の方が、生じる熱分解成分に占めるアルキル側鎖を持った化合物の数も量も少ないことが分かる。

このことをさらに確認するため、五島層群（第三系）と美祢層群（三畳系）の試料の熱分解 GC-MS による分析を行った。結果は図10に示す通りで、五島層群の試料の方が、相対的に長い時間をかけて加熱された美祢層群の同じ Ro を示すものよりも熱分解で生じるアルキル側鎖を持った芳香族成分や脂肪族炭化水素成分の種類・量とも

に少ないことが分かる。

前述の Hosmer フェージナイトと Balmer ビトリナイトの比較を熱分解 GC-MS で行った結果も表2に示したが、この結果は、先の赤外スペクトルの分析によるのと同様に、古植物由来の材組織でも堆積履歴が異なるとその化学構造が大幅に異なることを示している。

VII. ビトリナイト反射率と元素分析結果の比較

上記の試料について元素分析を行った結果に田内 (1991) および志賀 (1991) が別の試料について元素分析を行った結果を加えて表1に示す。Ro の反射率は一般に炭化度が上昇すると上昇する。炭化度の上昇は H/C と O/C の減少としても現れるはずで、表1の結果はこのことを裏付けている。また急速な加熱を受けたビトリナイトほど高い O/C 値を示しているが、この酸素が全て有機物に含有されているとすると、急速な加熱を受けた場合、分子内の酸素官能基の脱離をゆっくり加熱された場合より相対的に遅くする反応機構が存在すると考えられる。

試料	四万十帯 (南帯)					(北帯)	
	1103 KRS3	309 KMK05	309 KMK04	310 KRM04	313 HNG05	306 IRZ06	413 TNK02
Ro(%)	0.85	1.2	1.4	2.3	3.0	2.1	3.0
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	tr
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	tr	tr	●●●●	●●●●	tr
	●●●●	●●●●	tr	●	●●●●	●●●●	tr
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	tr	●●●●	●●●●	●●●●	tr
	●●●●	●●●●	tr	●●●●	●●●●	●●●●	tr
	●●●●	●●●●	tr	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●

図9 四万十帯南帯および北帯から得られたピトリナイトの熱分解成分と相対の生成量ベンゼンの量を1000とした時の各イオンの相対強度

試料	第三紀層		美祿層群		マセラル	
	F-31	K-7	BH 134m	325 OKBC8	Hosmer fusinite	Balmer vitrinite
Ro(%)	2.2	3.1	2.2	3.0	2.0	1.3
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	tr	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	tr	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	tr	●●●●	●●●●	tr	●●●●	●●●●
	tr	tr	tr	tr	●●●●	●●●●
	tr	tr	tr	tr	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●

図10 熱変性履歴の異なるピトリナイトの熱分解成分と相対の生成量ベンゼンの量を1000とした時の各イオンの相対強度

ピトリナイトの元素分析結果を異なるマセラルであるフェュジナイトで同じ様な反射率を示すものの元素分析結果と比較したときには、フェュジナイトの方が高いO/C値を示す。これはフェュジナイトが続成を受ける前に酸素雰囲気下で炭素化を受けたことに起因する可能性が大であるが、急加熱されたピトリナイトと酸化の反応機構で関連があるか否かは不明である。

VIII. おわりに

堆積初期の分解を免れた古植物の材組織は、続成～埋没変成過程で炭素化の過程をたどる。現生植物の材組織の細胞壁を形成している分子は、セルロースに代表されるようなある特定の部類の分子に限られており、大まかな意味では、異なった植物の材組織も同じものと見做せる。古植物の材組織についても同じことが言えるであろう。従って、古植物の材組織の続成～埋没変成の過程での

炭素化の過程には、共通した化学プロセスが存在したと考えられる。

古植物由来の材組織を形成している分子は、炭素化の進行に伴って、含有する様々な官能基の消失および芳香族環の形成と縮重合を繰り返す(大谷・真田, 1980)。この炭素化の過程には一連の有機化学反応が複雑に関与しているが、反応を進行させる最も大きな要因は熱である。この熱のかけ方が異なると反応の進行具合が様々に異なり、結果として生じた分子の構造にその差が反映される。

Roの変化は有機物の分子レベルでの変化に由来することは確かだが、分子の変化そのものを議論することは出来ない。Roは、地質学的スケールでは、時間と温度の情報がかけ合わされた情報を与える。本研究では、Roの他に、分光学的手法によってピトリナイトを構成する分子の構造の変化について情報を得、その結果を組合せること

表1 古植物材試料の元素分析値

試料	Ro (%)	試料量 (μg)	含有率 (%)			灰分		炭化水素量 (μg)	含有率 (%)			H/C	O/C	地質	
			C	H	O	(μg)	(%)		C	H	O				
1103KRS3	0.85	913.4	80.69	5.11	10.97	29.5	3.23	883.9	83.38	5.28	11.34	0.76	0.10	南帯	本研究
306IRZ06	2.1	856.4	47.53	2.33	6.34	375.1	43.80	481.3	84.57	4.15	11.28	0.59	0.10	北帯	
413TINK02	3.0	973.9	75.57	2.95	7.17	139.4	14.31	834.5	88.19	3.44	8.36	0.47	0.07	北帯	
F-31	2.2	975.3	81.39	3.58	10.09	48.2	4.94	927.1	85.62	3.77	10.61	0.53	0.09	五島層群	
K-7	3.1	882.3	86.16	2.96	7.79	27.3	3.09	855.0	88.91	3.05	8.03	0.41	0.07	五島層群	
BH-134m	2.2	843.7	73.45	3.18	6.41	143.1	16.96	700.6	88.45	3.83	7.72	0.52	0.07	美祢層群	
3250KBC8	3.0	996.4	86.59	2.87	4.40	61.2	6.14	935.2	92.26	3.06	4.69	0.40	0.04	美祢層群	
Balmer	1.3	926.6	87.16	4.67	6.44	16.0	1.73	910.6	88.69	4.75	6.56	0.64	0.06	海外炭	
Hosmer	2.0	879.5	52.69	2.18	22.05	203.0	23.08	676.5	68.50	2.83	28.66	0.50	0.31	海外炭	
Miike		1106.7	72.40	5.23	13.49	98.3	8.88	1008.4	79.46	5.74	14.80	0.87	0.14	第三紀層	
Ikeshima		1148.2	77.98	5.88	11.13	57.5	5.01	1090.7	82.09	6.19	11.72	0.90	0.11	第三紀層	
Asahi		1018.9	72.17	4.82	19.75	33.2	3.26	985.7	74.60	4.98	20.42	0.80	0.21	第三紀層	
Amakusa	2.90	1009.7	85.54	3.06	7.77	36.7	3.63	973.0	88.77	3.18	8.06	0.43	0.07	第三紀層	
Shikamachi		1160.0	78.60	4.11	7.26	116.4	10.03	1043.6	87.37	4.57	8.06	0.63	0.07	第三紀層	
Ohmine		1098.0	90.75	3.53	4.29	15.7	1.43	1082.3	92.07	3.58	4.35	0.47	0.04	美祢層群	
Montana	0.39	1020.3	71.57	4.35	22.81	13.0	1.27	1007.3	72.49	4.41	23.10	0.73	0.24	海外炭	
Moura	0.84	1149.6	79.87	4.80	12.02	38.1	3.31	1111.5	82.61	4.96	12.43	0.72	0.11	第三紀層	
Utah		1280.4	73.38	5.48	14.91	79.8	6.23	1200.6	78.26	5.84	15.90	0.90	0.15	海外炭	
Penn.	4.34	1109.3	89.67	2.01	3.23	56.5	5.09	1052.8	94.48	2.12	3.40	0.27	0.03	海外炭	
Victoria	0.23	1240.3	63.47	5.28	30.65	7.5	0.60	1232.8	63.86	5.31	30.83	1.00	0.36	海外炭	
Tasmanite (Pollen)		1148.2	79.26	10.63	8.31	20.7	1.80	1127.5	80.72	10.83	8.46	1.61	0.08	海外炭	志賀(1991)
UZ-2A	0.76								71.87	4.90	23.30	0.82	0.24	雲仙	
UZ-2B	0.51								66.34	4.70	28.96	0.85	0.33	雲仙	
UZ-5A	0.79								71.92	4.98	23.10	0.83	0.24	雲仙	
UZ-5B	0.83								66.27	4.46	29.27	0.81	0.33	雲仙	
UZ-4A	1.2								82.30	5.34	12.36	0.78	0.11	雲仙	
UZ-4B	0.98								67.90	4.51	27.59	0.80	0.30	雲仙	
UZ-4C	0.76								65.16	4.23	30.60	0.78	0.35	雲仙	
UZ-7	3.6								87.93	2.93	9.14	0.40	0.08	雲仙	

によって、続成～埋没変成に於ける熱履歴の時間と温度の情報がある程度分離できることを示した。より詳細に熱史の解明を行なうには、本研究で示されたような研究手法のより一層の発達が望まれる。

文 献

- 相原安津夫 (1987a) : 有機堆積物の堆積学的諸問題. *13*, 295-305.
- 相原安津夫 (1987b) : 石炭ものがたり. 182p. 青木書店.
- BROWN, J. K. (1955) : The infrared spectra of coals. *J. Chem. Soc.*, 744-752.
- 狩野健一 (1984) : 光明層群—赤石山地最南部の四万十帯白亜系—. 静岡大学地球科学研究報告, *10*, 55-85.
- 川端清司 (1984) : 赤石山地・遠山川流域の四万十帯より産出した白亜紀放散中化石とその意義. 地球科学, *38*, 215-219.
- 村松武志 (1986) : 赤石山地南部四万十帯 (北帯) から発見された白亜基後期～古第三紀初期? 放散中化石. 地質雑誌, *92*, 311-313.
- 大谷杉郎・真田雄三 (1980) : 炭素化学の基礎, 257p. オーム社.
- RIESSER, B. (1984) : Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-i.r. 2. Studies of coals and vitrinite concentrates. *Fuel*, *63*, 1253-1261.
- 佐藤興平・柴田賢・内海茂 (1989) : 甲斐駒ヶ岳花崗岩体の K-Ar 年代と岩体冷却史—赤石山地の地質構造形成史における意義—. 地質雑誌, *95*, 33-44.
- 志賀真 (1991) : 地熱地帯の有機変成度——島原半島口之津層群の場合——. 九州大学修士論文. 71p.
- 田内信也 (1991) : 岐阜県舟伏山地域における黒色石灰岩の有機地球科学的研究. 九州大学卒業論文. 48p.