

## 九州および北海道産石炭の脂肪族炭化水素の比較

近藤 寛\*・藤田 毅\*\*

\*長崎大学教育学部地学教室

\*\*長崎県立壱岐高等学校

(平成 15 年 3 月 14 日受理)

### Comparative Study of Aliphatic Hydrocarbons in Coals from Kyusyu and Hokkaido, Japan

Hiroshi KONDO\* and Tsuyoshi FUJITA\*\*

\*Department of Geology, Faculty of Education, Nagasaki University

\*\*Nagasaki Prefectural Iki High School

(Received March 14, 2003)

#### Abstract

The aliphatic hydrocarbons, vitrinite reflectances, and CHN contents in coals from the coal fields in Kyusyu and Hokkaido were studied. The low CPI values between 0.97 and 1.13, high L/H ratios between 0.61 and 1.28 of aliphatic hydrocarbons in the coals from Hokkaido indicate that the coals from Hokkaido are more mature than the coals from Kyusyu, which have the high CPI values between 1.16 and 2.00, low C/H ratios between 0.13 and 0.55. The low Pr/Ph ratios of the coals from Hokkaido are also characteristic of mature coals. There are no major variation in the vitrinite reflectances of the bituminous coals in Kyusyu and Hokkaido. The coals have high vitrinite reflectances show a tendency to have the low CPI values of aliphatic hydrocarbons.

#### 1. はじめに

陸上に繁茂した植物は、泥炭として堆積する。泥炭は、埋没後に長い時間にわたり熱と圧力を受けて褐炭、亜瀝青炭、瀝青炭となり、最終的に無煙炭から石墨となる。この石炭化の程度は、 $H/C$ と $O/C$ の原子数比 (Van Krevelen 図), 材に由来するビトリナイトの反射率  $R_o$  などで求められる (相原, 1979a)。

上部白亜系～第三系の試錐による石炭試料では、北九州諸炭田の石炭のビトリナイトは、北海道中西部の石炭のビトリナイトよりも反射率  $R_o$  が地表で大きく、反射率の勾配も大きい。

ピトリナイトのH/Cは、C%が高い北九州諸炭田の石炭では小さく、北海道中西部の石炭では大きい。ピトリナイトの反射率やH/Cで示される九州産石炭と北海道産石炭の石炭化度の違いは、九州北西部炭田では北海道中西部よりも地殻熱流量が高いためと考えられる（相原，1979b）。本研究は、九州と北海道の石炭の脂肪族炭化水素を分析し、その組成により熟成度（石炭化度）の違いを検討した。なお石炭中のその他の生物指標化合物バイオマーカーについては、続報で報告する。

## 2. 石炭試料

第1表は、石炭試料の一覧である。第1図は採取地である。石炭試料は、北海道では石狩炭田の芦別、赤平、空知炭鉱から4試料、釧路炭田の太平洋炭鉱からの1試料である。試料は操業中の各炭鉱から1992年9月～1993年1月に送付された。

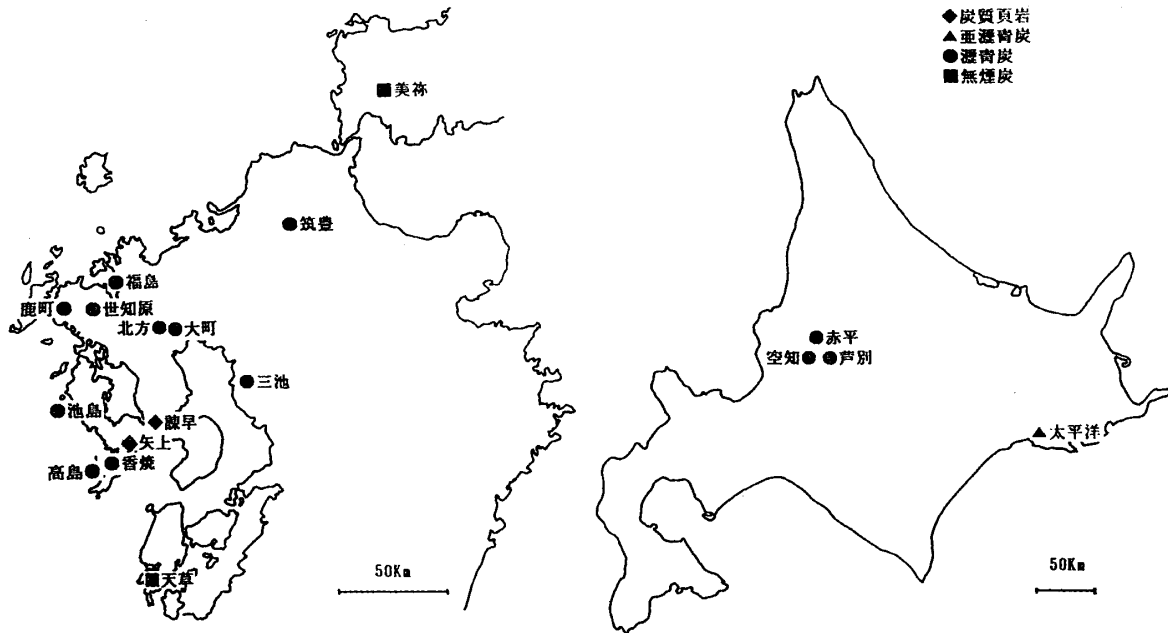
九州の石炭試料については、三池炭田の坑内、矢上、諫早炭田の露頭、筑豊、唐津、北松、高島、天草炭田のボタからの10試料は、1991年7月～1992年11月に採取した。

第1表 石炭試料の一覧表

地 域	炭 鉱	炭 田	炭 質	採取法	炭層など
北海道赤平市	赤平	石狩	瀝青炭	坑内	赤平4番層
〃 赤平市	〃	〃	〃	〃	赤平8番層
〃 芦別市	芦別	〃	〃	〃	
〃 歌志内市	空知	〃	〃	〃	登川5番層
〃 釧路市	太平洋	釧路	亜瀝青炭	〃	春採夾炭層
山口県美祿市	美祿	大嶺	無煙炭	坑内	桃木層猪ノ木下層
福岡県飯塚市	忠隈	筑豊	瀝青炭	ボタ	
〃 大牟田市	三池	三池	〃	坑内	第2上層西80卸部内
佐賀県大町町	杵島	唐津	〃	ボタ	
〃 北方町	〃	〃	〃	〃	
長崎県鹿町町	北松	北松	〃	〃	
〃 福島町	—	〃	〃	露頭	
〃 世知原町	—	〃	〃	〃	
〃 外海町	池島	松島	〃	坑内	
〃 香焼町	香焼	高島	〃	ボタ	
〃 高島町	高島	〃	〃	〃	
〃 諫早市	—	諫早	炭質頁岩	露頭	
〃 長崎市	—	矢上	〃	〃	
熊本県牛深市	魚貫	天草	無煙炭	ボタ	

松島炭田池島炭鉱坑内の1試料と北松炭田の世知原町，福島町の露頭からの2試料は，地学教室に所蔵されていたものである。大嶺炭田の試料は，1992年9月に採取した。

炭質は，北海道と九州の14試料が瀝青炭である。長崎県鹿町町の試料は，強粘結炭である。釧路炭田太平洋炭鉱の石炭は，亜瀝青炭である。上部三疊紀大嶺炭田の石炭は，火成岩の影響もあり無煙炭である。諫早市，長崎市の試料は，炭質頁岩である。天草炭田の石炭は閃緑岩の貫入で無煙炭化し，キラ炭とよばれる（相原・首藤，1992）。



第1図 石炭試料の炭質と採取地

### 3. 分析方法

石炭試料は，表面を蒸留水で洗浄し50℃で乾燥させ，さらにベンゼンで洗浄して乾燥した。石炭中の炭化水素は，粉末試料0.5 gをジクロロメタン30ml，50℃，24時間の環流により抽出した。ろ過後の抽出液は，減圧乾燥後ヘキサン/ジエチルエーテル/ベンゼン（9:1:2）500mlに溶かし，100mlをカラムクロマトグラフィーにより炭化水素，芳香族炭化水素，ケトンに分画した。

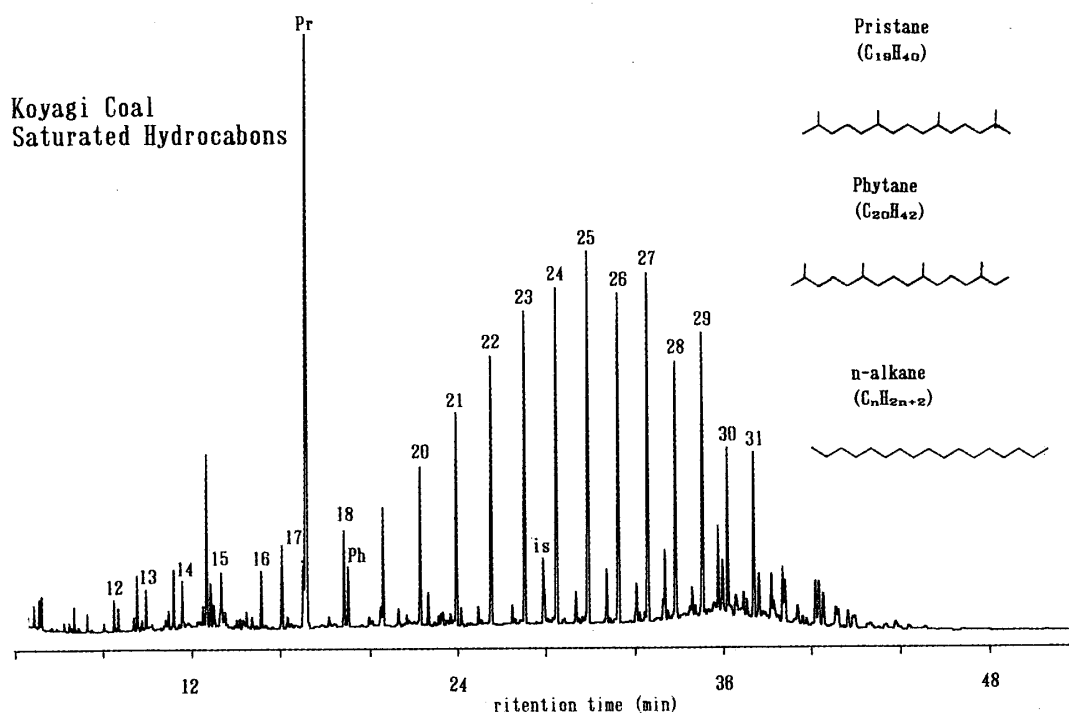
炭化水素は，C<sub>24</sub>D<sub>50</sub>，40ppmを内部標準としてガスクロマトグラフィー（Hewlett Packard製のGC5890-II）により定量した。カラムはDB-5（i.d.0.32 mm×30 m）である。昇温条件は，初期温度50℃（2分），120℃まで30℃/分，310℃まで6℃/分，保持時間30～40分である。炭化水素の同定は，ガスクロマトグラフィー/質量分析（Finniganmat INCOS 50 GC/MS）により行った。

北海道と九州の7試料については，ピトリナイト反射率を測定した。測定は九州大学理学部地球惑星科学教室のZeiss Photamシステムを用いた。

## 4. 結果と考察

### 4-1. 脂肪族炭化水素

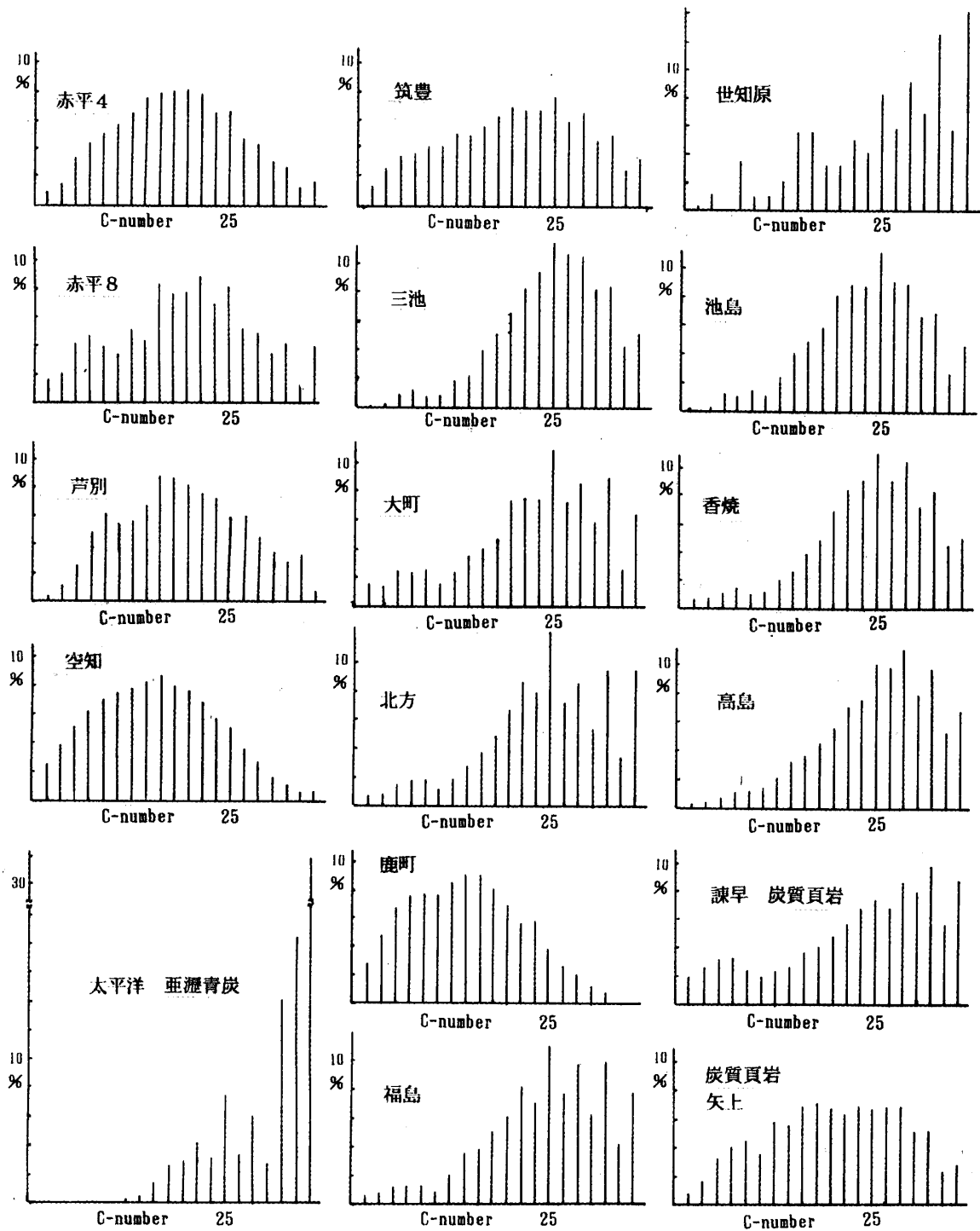
飽和脂肪族炭化水素 n-アルカンは、長崎県香焼町の石炭のガスクロマトグラム（第2図）では C<sub>12</sub>～C<sub>31</sub> のピークがあり、GC/MS では C<sub>36</sub> まで認められる。n-アルカンは、C<sub>25</sub> のピークが最大で、奇数炭素 C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> が偶数炭素の C<sub>24</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub> よりやや高い。鎖状イソプレノイド炭化水素は、C<sub>17</sub> の直後にプリスタン Pristane, C<sub>18</sub> の直後にファイタン Phytane がある。C<sub>28</sub> の後にある低いピークは、多環イソプレノイドのステラン（4環）、トリテルパン（5環）であることが GC/MS により確認された。香焼町の石炭試料は、n-アルカンの CPI 値 carbon preference index が 1.25, L/H (L ≤ C<sub>20</sub>, H ≥ C<sub>21</sub>) が 0.17 である（第2図）。大嶺、天草炭田の石炭は、n-アルカンが殆ど含まれていない。



第2図 炭化水素のガスクロマトグラム（香焼炭鉱）

第3図は、無煙炭を除いた17試料について、n-アルカンの炭素数の分布（%）を示す。瀝青炭（14試料）についてn-アルカンの炭素数分布は、北海道の石炭ではC<sub>20</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>23</sub>がピークであるが、九州では炭素数が多いC<sub>25</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>31</sub>がピークである（第2表）。なお鹿町町の石炭は、揮発分が少ない強粘結炭（相原・首藤, 1992）であるために、炭素数が少ないC<sub>18</sub>がピークとなり奇数炭素優位性がないと考えられる。

奇数炭素の優位性は、北海道の石炭では殆どみられないが、九州の石炭は炭素数 C<sub>25</sub> 以上において奇数炭素優位性となっている。従って瀝青炭14試料のn-アルカンのCPI値は、北海道の石炭では0.97～1.13であり九州の石炭の1.16～2.00よりも小さくなっている。またn-アルカンのL/Hは、北海道の石炭では0.61～1.28であり九州の石炭の0.13～



第3図 石炭のn-アルカンの炭素数(%)の分布

0.55 よりも大きくなっている (第2表)。以上のように n-アルカンの CPI 値が小さいものは、L/H が大きいという関係が認められる。

陸上の高等植物の n-アルカンは C<sub>21</sub> ~ C<sub>33</sub>-アルカンに富み、C<sub>27</sub>、C<sub>29</sub>、C<sub>31</sub> がピークであり、奇数炭素優位性を示し CPI 値が大きい (Tulloch, 1976 ; Rieley et al. 1991)。熟成度が高まると奇数炭素優位性がなくなり CPI 値は 1 に近づく。北海道の石炭は、九州の石炭と比べて、CPI 値は小さく 1 に近い。従って北海道の石炭は、九州の石炭より熟成度 (石炭化度) が高いことを示している。なお熟成度が進むにつれ n-アルカンは、炭素数が小さなものが増加することが知られている (鈴木, 1988 ; 浅川, 1979)。

第2表 n-アルカン, Pr/Ph 比, ビトリナイト反射率 Ro, 元素分析値

地域	炭鉱	炭質	CPI	L/H	ピーク	Pr/Ph	Ro	C	H	N	ash
北海道赤平市	赤平4	瀝青炭	1.09	0.76	22,21,20	8.37	0.88	45.6	3.6	1.5	42.0
" 赤平市	赤平8	"	1.13	0.61	23,20,25	8.29		79.4	5.9	1.9	1.8
" 芦別市	芦別	"	0.97	0.72	20,21,22	10.36	0.80	81.9	6.0	2.0	2.7
" 歌志内市	空知	"	1.03	1.28	20,19,21	4.94		82.6	5.8	1.5	3.1
" 釧路市	太平洋	亜瀝青炭	2.46	0.03	31,30,29	6.00	0.59	66.6	6.0	1.1	9.5
山口県美祢市	美祢	無煙炭	-	-	-	-		66.7	3.0	1.3	26.3
福岡県飯塚市	忠隈	瀝青炭	1.16	0.55	25,22,23	8.24		39.5	2.5	0.6	49.9
" 大牟田市	三池	"	1.20	0.13	25,26,27	10.96		73.5	5.7	1.3	11.1
佐賀県大町町	杵島	"	1.37	0.26	25,29,27	9.23		73.0	5.6	1.2	5.0
" 北方町	"	"	1.59	0.19	25,31,29	11.44		71.5	5.3	1.6	7.1
長崎県鹿町町	北松	"	1.02	1.79	19,20,18	-	1.43	68.0	4.2	1.7	4.8
" 福島町	-	"	1.53	0.19	25,29,27	11.99		71.4	5.6	2.0	9.0
" 世知原町	-	"	2.00	0.25	31,29,27	1.76		67.0	5.4	1.4	12.2
" 外海町	池島	"	1.20	0.20	25,26,24	10.69	0.83	73.3	5.5	1.3	8.2
" 香焼町	香焼	"	1.25	0.17	25,27,24	13.56		78.9	6.1	1.9	2.6
" 高島町	高島	"	1.33	0.16	27,25,24	11.31	0.81	76.7	6.1	1.5	6.0
" 諫早市	-	炭質頁岩	1.32	0.30	29,31,27	8.28		9.8	1.5	0.4	79.0
" 長崎市	-	"	1.05	0.58	21,20,27	7.64		70.7	5.9	1.8	13.2
熊本県牛深市	魚貫	無煙炭	-	-	-	-		82.1	3.9	1.7	8.0

#### 4-2. Pr/Ph 値, ビトリナイト反射率, 元素組成

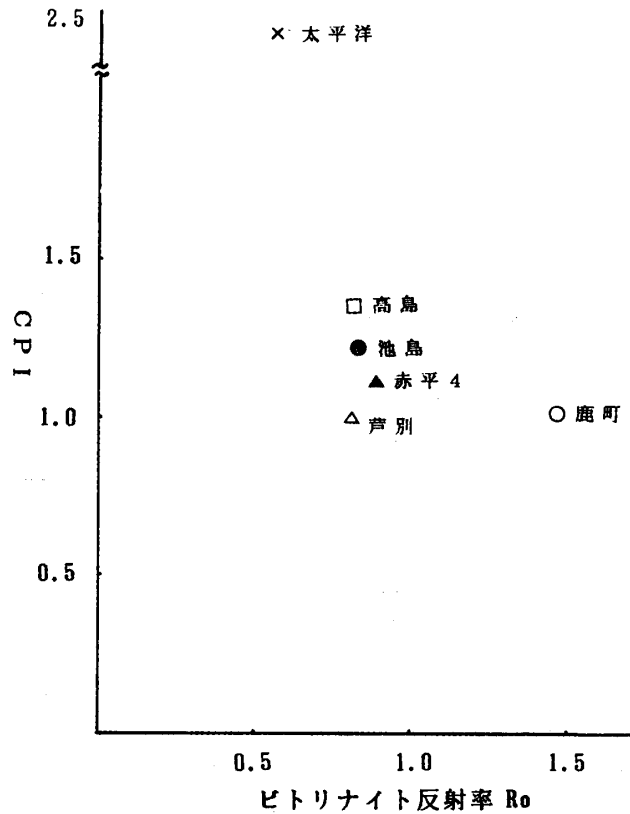
プリスタン Pristane とファイタン Phytane の割合を示す Pr/Ph 値は、先駆物質の性質、堆積時の酸化還元条件、続成作用の程度により影響される。Pr/Ph 値は、酸化還元条件を良く反映するが、続成作用の増加により減少する (Didyk et al., 1978)。瀝青炭 14 試料、亜瀝青炭 1 試料の Pr/Ph 値は、北海道の石炭では 4.94 ~ 10.36 であり九州の石炭の 8.24 ~ 13.56 よりも小さい。北海道の石炭は、Pr/Ph 値が小さいので九州の石炭よりも続成が進み、熟成度が高くなっていると思われる。石炭における Pr/Ph 値と熟成度の関係については、さらに検討したい。

ビトリナイト反射率 Ro は、石炭や石油の熟成度、埋没深度、地温勾配などを知るのに

用いられる。また石炭の炭質は、ピトリナイト反射率のおおよその値により区分がなされる。亜瀝青炭は0.6以下、瀝青炭は0.6～1.6、無煙炭は1.6以上である（相原，1979a）。測定したピトリナイト反射率  $R_o$  は、亜瀝青炭（太平洋炭鉱）が0.59、瀝青炭（4試料）が0.80～0.88、強粘結炭（鹿町町）が1.43であり、炭質とよい一致がみられる。ピトリナイト反射率による北海道産の瀝青炭と九州産瀝青炭の違いは、分析した試料数が少ないので不明である。

ピトリナイト反射率  $R_o$  と  $n$ -アルカンの CPI 値の関係（第4図）において、CPI 値が1に近い熟成度が高い石炭試料は、ピトリナイト反射率  $R_o$  が大きい傾向を示している。なおピトリナイト反射率が小さい太平洋炭鉱の石炭は、亜瀝青炭である。ピトリナイト反射率が大きい鹿町町の石炭は強粘結炭である。

炭素 C，水素 H，窒素 N の元素組成は、北海道と九州の石炭には明瞭な違いがみられない。C/N 比，C/H 比についても違いはよくわからない。しかし天草炭田，大嶺炭田の無煙炭，鹿町町の強粘結炭の C/H 比は，16.2～22.2 であり，瀝青炭の試料 11.1～15.8 よりも大きい値を示している。なお 100% から CHN% と灰分 ash (%) を差引いたものを揮発成分 (%) と



第4図  $n$ -アルカンの CPI とピトリナイト反射率  $R_o$

すると、揮発成分は5～17%である。 $n$ -アルカンの CPI 値が小さい石炭は、揮発成分が少ない傾向を示すので、熟成が進行して揮発成分が減少したものと考えられる。

#### 4-3. 九州と北海道産石炭の熟成度

北九州諸炭田の石炭は、北海道中西部の石炭よりピトリナイト反射率が地表で大きく反射率の勾配も大きく、石炭化度が異なる。石炭化度が異なる理由は、九州北西部炭田では地殻熱流量が北海道中西部よりも高いためと考えられている（相原，1979b）。九州の石炭は、北海道の石炭より脂肪族炭化水素などの熟成度が高いと予想した。しかし本研究において石炭中の脂肪族炭化水素の特徴は、九州の石炭の熟成度が北海道の石炭よりも低いことを示した。

堆積有機物の熟成度について、田代・高橋（1980）は温度と被熱時間，相原（1977）は炭層の埋没深度での圧力と地下増温率により規制されるとしている。脂肪族炭化水素の特徴により九州の石炭の熟成度は、北海道の石炭よりも低いことが示された。今後多環イ

ソプレノイドのステラン（4環）、トリテルパン（5環）の分析をおこない、地下増温率、埋没深度、比熱時間、地質的要因などについても検討する必要がある。

## 5. まとめ

九州、北海道、山口県の19個の石炭試料について、脂肪族炭化水素n-アルカン、ピトリナイト反射率、元素組成により、熟成度を比較検討した。

北海道の石炭は、九州の石炭に比べて脂肪族炭化水素n-アルカンのCPI値が小さくL/Hが大きいので熟成度が高い。また北海道の石炭は、Pr/Ph値が小さいので九州の石炭よりも熟成度が高いと考えられる。

ピトリナイト反射率は、北海道と九州の瀝青炭ではあまり違いがない。強粘結炭は、反射率が大きくCPI値が小さい。亜瀝青炭は反射率が小さくCPI値が大きい。

石炭の熟成度について、今後ステラン、トリテルパンによる検討、熟成度を規制する要因の検討は、今後の課題である。

## 謝 辞

各炭鉱からは、石炭試料を提供して頂きました。ピトリナイト反射率の測定では、相原安津夫九州大学名誉教授にご指導頂きました。これらの方々に厚く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 相原安津夫 (1977) : 輝炭反射率からみた北海道古第三紀炭の石炭化度の層位的変化 九大理研報 (地質) 12, 3, 229-233.
- 相原安津夫 (1979a) : 石炭鉱床形成の地球科学 岩波講座, 地球科学14「地球の資源/地表の開発」, 68-82.
- 相原安津夫 (1979b) : 石炭鉱床 岩波講座, 地球科学14「地球の資源/地表の開発」, 135-143.
- 相原安津夫・首藤次男 (1992) : 燃料資源 日本の地質9「九州地方」, 共立出版, 294-297.
- 浅川 忠 (1979) : 最近の石油成因論 地学雑誌, 88, 6, 361-368.
- Didyk B.M., Simoneit B. R. T., Brassell S. C. and Eglinton G. (1978) : Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216-222.
- Rieley G., Collier R. J., Jones D. M. and Eglinton G. (1991) : The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-1: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Org Geochemistry*, 17, 6, 901-912.
- 鈴木祐一郎 (1988) : 石炭のバイオマーカー Res. Org. Geochem., 6, 35-38.
- 田代昭雄・高橋良平 (1980) : 新潟地域に分布する新第三系のオルガノ・ペトログラフィ 九大理研報 (地質) 13, 2, 307-319.
- Tulloch A. P. (1976) : Chemistry of waxes of higher plants. In *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, 394-418, Elsevier, Amsterdam.