

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K14807

研究課題名（和文）新生代ビトリナイトの反射率変化：新生代地質体の最高被熱温度推定

研究課題名（英文）Reflectance Change in Cenozoic vitrinite: Estimation for the maximum paleo-temperature of Cenozoic geologic units

研究代表者

高橋 幸士 (Takahashi, Koji)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・地質調査総合センター・主任研究員

研究者番号：80762252

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、新生代地質体の最高被熱温度をよりの確に推定するため、新生代石炭の非含水熱分解実験によって、炭化水素生成能力がVRr値の反応速度論的な変化に及ぼす影響評価を進めた。その結果、炭化水素生成能力が高い石炭ほどVRr値の変化が遅い傾向を示した。本研究によって、VRr値から新生代地質体、特に石炭層の最高被熱温度を推定するための有用な知見を得ることが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギー資源の安定確保は、最重要課題の一つである。東アジアの大陸縁辺域には新生代石炭が広く分布し、それらの石炭に伴う巨大な石油鉱床が数多く発見されている。本研究は、高い炭化水素生成能力を有する新生代石炭において、石油炭化水素の生成・排出が生じる温度や深度の解明に有用であり、より効率的な探鉱活動につながるものと期待される。また、本研究は、有機物（炭質物）を用いた高精度な地質温度計の構築にも有用であり、これまで未解明であった地質構造発達史の復元につながるものである。

研究成果の概要（英文）：In order to better estimate the maximum paleo-temperature of Cenozoic geologic units, anhydrous pyrolysis experiments of Cenozoic coal samples were conducted to evaluate the effect of hydrocarbon generation potential on the reaction kinetics of the VRr value. As a result, the coal samples with higher hydrocarbon generation potential showed slower changes in VRr values. This study provides useful information for estimating the maximum paleo-temperature of Cenozoic geologic units, especially coal seams, based on VRr values.

研究分野：石炭地質学

キーワード：石炭 新生代 抑圧ビトリナイト ビトリナイト反射率 最高被熱温度 熱分解実験

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

後期白亜紀～新生代に形成された石炭は、この時代に生じた陸上植物の進化によって、古生代石炭に比べて高い炭化水素生成能力を示す。特に新生代石炭は、より高い炭化水素生成能力を示す傾向が強く、実際に東アジアの大陸縁域に分布する新生代石炭や炭質泥岩に伴う巨大な石油鉱床が数多く発見されている。石油炭化水素は、石炭や堆積有機物の熱分解(熱熟成)によって生成するため、岩石の熟成度は、石油炭化水素の生成・排出タイミングの理解や、効率的な石油探鉱活動にとって極めて重要な情報である。

植物の木質に由来するビトリナイトは、石炭の主要な構成成分(有機物)であり、堆積岩にも普遍的に存在する。その光学反射率(e.g., mean random vitrinite reflectance: VR_r (%))は、経験温度(最高被熱温度)の上昇に伴って、反応速度論的に変化するため、岩石の熟成度や最高被熱温度の指標として用いられて来た。また、沈み込み帯の断層帯・付加体堆積物の VR_r 値から、過去の地震記録や付加体形成史の復元も試みられており、 VR_r 値に基づく地質温度計は、地質学の広い分野において強力な解析ツールになるものと期待されている。

VR_r 値は、石油生成の観点から、最も信頼性の高い熟成指標として活用されてきたが、高い炭化水素生成能力を有する新生代石炭や泥岩試料中の VR_r 値は、既存の反応速度論(e.g., Easy %Ro; Sweeney and Burnham, 1990)や古生代石炭に比べて変化速度が遅い(抑圧現象)。天然試料の分析や室内実験による抑圧現象の理解や、その影響を加味した新たな反応速度論(Burnham, 2019)に関する研究が進む一方で、 VR_r 値の変化に影響を及ぼす新たな要因も提案されている。例えば、反射顕微鏡下において、ビトリナイトと酷似する形態を示す solid bitumen (SB) は、ビトリナイトに比べて相対的に反射率が低いため、SB をビトリナイトと誤同定してしまう場合や、含水熱分解実験における水の大きな熱容量に起因する温度の誤差等、 VR_r 値の反応速度論的变化に影響を及ぼす要因の整理が進み、岩石の炭化水素生成能力と抑圧現象の関係を理解するための研究が進展しつつある(e.g., Hackley and Lewan, 2018)。

2. 研究の目的

VR_r 値から新生代地質体の最高被熱温度や埋没深度をより適切に推定するには、抑圧現象を含め、 VR_r 値の変化に影響を及ぼす要因毎にその影響を評価する必要がある。例えば、水と有機物との相互作用は、熱熟成の進行(VR_r 値の変化)に大きな影響を及ぼし、同じ温度・時間条件における非含水熱分解実験に比べて、含水熱分解実験では VR_r 値が高くなる。また、400 °C以上の温度における室内実験では石炭の軟化(溶融)が進み、さらにこのような水の臨界点(374 °C)を超える温度領域では、石油根源岩内(e.g., < 200 °C)とは大きく異なる素過程が VR_r 値の変化を支配している可能性がある。また、石油生成が顕著に進行する熟成段階において、有機物に富む石炭層内では、水/有機物が低く、石炭基質内の nm スケールの微細空隙には水が浸透出来ない領域も多いと考えられる。石炭内では、水と有機物の相互作用が生じにくい環境下で熱熟成(VR_r 値の変化)が進行している可能性があり、非含水熱分解実験によるアプローチは、石炭層における抑圧現象の理解に向けて重要な知見をもたらす得る。

そこで本研究では、炭化水素生成能力が異なる複数の石炭試料を用いて非含水熱分解実験を行い、得られた結果に基づいて、石炭の炭化水素生成能力が VR_r 値の反応速度論的な変化に及ぼす影響を評価し、 VR_r 値からより適切に最高被熱温度を推定することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 試料

一般に、石炭の炭化水素生成能力(Hydrogen Index: HI (mg hydrocarbon (HC) /g TOC))は、HI = 50 ~ 450 mg HC/g TOC を示し、抑圧現象は、既存の反応速度式における $VR_r = 0.6 \sim 1.2$ % に対応する領域で顕著に観察される。以上の観点を踏まえ、石炭試料の VR_r 値や HI 値等の基礎データを比較しながら、本研究目的に適した試料の選定を進め、最終的には、(A) 茨城県大子地域試料: HI = 56 mg HC/g TOC、 $VR_r = 0.51$ %、(B) 前期白亜紀の海外の炭田試料: HI = 92 mg HC/g TOC、 $VR_r = 0.63$ %、(C) 石狩層群幾春別層試料: HI = 299 mg HC/g TOC、 $VR_r = 0.59$ %、(D) 高島炭田試料: HI = 412 mg HC/g TOC、 $VR_r = 0.59$ %、以上の4試料を選定した。試料A及びBは、典型的な Type-III ケロジェン(古生代石炭や木片: HI = 50 ~ 100 mg HC/g TOC)に相当し、試料Cは、Type-II ~ III を示す代表的な新生代石炭、Dは石炭の中で最も高い炭化水素生成能力を示す部類の試料である。

(2) 手法

自然乾燥させた試料を粉碎し、500 ~ 850 μm にふるい分けした試料フラグメントを 60 °C で一晚乾燥させた。乾燥試料を真空状態のガラス管に封かんした後、複数の封かん試料を 250 °C、300 °C、350 °C、365 °C の温度に設定した電気炉内に設置し、等温・閉鎖系で熱分解させた。反応時間は 3 ~ 720 時間の範囲内にあり、一定時間が経過した後、複数の封かん試料を取り出して開封し、得られた試料をジクロロメタンで洗浄した。洗浄後の試料を熱硬化性樹脂によって埋込み、0.5 μm のアルミナ粒子を含む懸濁液によって鏡面研磨した研磨片試料の VR_r 値を測定した。

4. 研究成果

(1) 炭化水素生成能力 (HI 値) が VR_r 値に及ぼす影響

同じ温度・時間条件下での実験結果を比較すると、HI 値が同程度である試料 A と B の VR_r 値は類似するが、HI 値が高い試料ほど VR_r 値の変化が遅い傾向を示した。特に最も HI 値が高い試料 D の VR_r 値の変化は、 $VR_r = 0.8\%$ 付近に到達するまでは非常に遅く、試料 A との差が最大で 0.5% に達する (図 1)。一方、 $VR_r = 0.8\%$ 付近に到達した以降は、 VR_r 値が急激に変化し、試料 A との差が逆転し得る傾向を示した。試料 D における VR_r 値の変化は、ビトリナイトに比べて高い HI 値を示すスポリナイト (花粉・孢子由来) やクチナイト (表皮由来) 等の Type-II ケロジェンの反射率変化と類似している。HI 値が著しく高い石炭の場合では、Type-II ケロジェンの反射率変化に関する知見を応用することによって適切に最高被熱温度を推定出来るかもしれない。

また、先行研究では、 $HI = 130 \text{ mg HC/g TOC}$ 、 $VR_r = 0.31\%$ の石炭を用いた含水熱分解実験に基づき、 $VR_r < 1.5\%$ の範囲において EASY %Ro と整合する一次反応速度式を提案している (Huang, 1996)。Huang (1996) では見かけの反応次数を一定と仮定しているが、本研究で得られた非含水熱分解実験の結果を反応速度論的に解析したところ、少なくとも見かけの一次反応式における反応次数を一定と仮定出来ないことが示唆された。先行研究による既存の反応速度論は、石炭に比べて水/有機物の比率が高い泥岩や砂岩中に分散したビトリナイトを対象とした最高被熱温度の推定に有効であると考えられるが、水と有機物の相互作用が起きにくいと、特に HI 値が高い石炭層の VR_r 値の解析には直接適用出来ないと考えられる。これらの結果に関する解析を進め、原著論文にまとめて国際学術雑誌へ投稿準備中である。

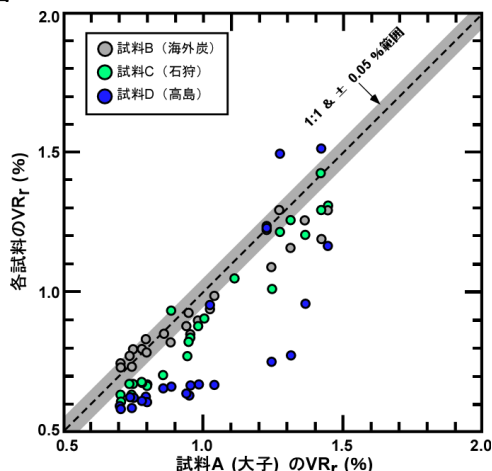


図 1. 試料 A と各試料の VR_r (%) の比較.

(2) 国内堆積盆の基礎データ創出

本研究では、熱分解実験に用いる試料選定作業において、数多くの石炭試料を新たに分析すると共に、既存データを合わせて解析を進めた。その結果、北海道釧路炭田地域 (e.g., Takahashi et al., 2020)、茨城県大子地域等の複数の堆積盆について、 VR_r 値や HI 値等の基礎データを新たに創出することが出来た。これらのデータは、各堆積盆の埋没史や炭化水素生成ポテンシャルを検討するための有用な基礎データになるものと期待される。

(3) ジメチルナフタレン組成を用いた原油の起源有機物指標の検証

ジメチルナフタレン組成は、原油の起源有機物の指標に成り得ることが指摘されていたが、起源有機物の熟成度がその指標性に及ぼす影響は十分解明されていなかった。そこで本研究では、実際に勇払油ガス田の根源岩に対比されている石狩層群夾炭層から採取された試料 C の熱分解実験で得られた熟成試料の表面、及びガラス管内壁の成分をジクロロメタンによる洗浄時に回収し、ジメチルナフタレン組成を用いた指標への熟成度の影響を精査した。その結果、原油やコンデンセートが示す熟成度の上限付近 ($VR_r = 1.3 \sim 1.4\%$) まで指標性が保持されることが示唆された (Asahina et al., 2021)。

(4) 深紫外光ラマン分光分析装置の活用

簡便な熟成度推定法の開発や抑圧現象の理解に向け、顕微ラマン分光分析による研究が進められているが、通常の顕微ラマン分光分析で用いる可視光の波長 (e.g., $400 \sim 800 \text{ nm}$) では、有機物が発する蛍光とラマン分光が干渉してしまう。通常の顕微ラマン分光分析に比べて、有機物の蛍光によるラマン分光への干渉を顕著に低減出来る深紫外光ラマン分光分析は、炭質物を利用した高精度な最高被熱温度復元や抑圧現象の理解に有効である。そこで本手法を活用した抑圧現象の理解や定量化を検討すべく、試料 A を用いて条件選定を進めたところ、深紫外光による変質を最小限にしつつ、通常の顕微ラマン分光分析に比べて蛍光の影響を顕著に低減することが出来た (図 2: Nakamura et al., 2022)。今後、本手法を用いて、高精度且つ簡便な熟成度推定法の開発や、さらなる抑圧現象の理解を進める予定である。

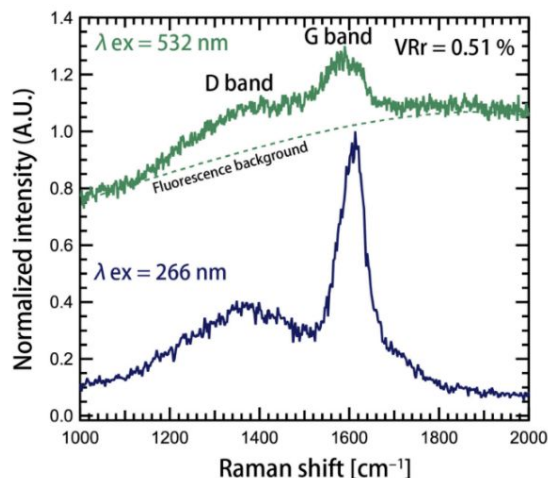


図 2. (上) 通常の顕微ラマン分光スペクトルと (下) 深紫外光顕微ラマン分光スペクトル.

< 引用文献 >

Asahina et al. (2021) *Chemistry Letters*, 50, 1718-1721.

Burnham (2019) *Organic Geochemistry*, 131, 50-59.

Hackley and Lewan (2018) *AAPG Bulletin*, 102, 1119-1140.

Huang (1996) *Organic Geochemistry*, 24, 233-241.

Nakamura et al. (2022) *Journal of Mineralogical and Petrological Science*, 117, 220316

Sweeney and Burnham (1990) *AAPG Bulletin*, 74, 1559-1570.

Takahashi et al. (2020) *International Journal of Coal Geology*, 217, 103322

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Yoshihiro Nakamura, Koji U. Takahashi, Jun Hosoi, Hidetoshi Hara	4. 巻 117
2. 論文標題 Determination of the laser-induced damage threshold for graphite and coal with deep-UV micro-Raman spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 220316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.220316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kenta Asahina, Koji U. Takahashi, Yuichiro Suzuki, Takeshi Nakajima, Miyuki Kobayashi	4. 巻 50
2. 論文標題 Effect of Maturation on the Dimethyl Naphthalene Indicator Used to Evaluate the Source Organic Type of Crude Oil	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1718-1721
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210342	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Koji U. Takahashi, Takeshi Nakajima, Yuichiro Suzuki, Sumito Morita, Takayuki Sawaki, Yasuaki Hanamura	4. 巻 1
2. 論文標題 Source rock potential of coal and coaly mudstones from the Eocene Urahoro Group in the Kushiro Basin, eastern Hokkaido, Japan	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of the Thematic Session "Geoscience for sustainable Development" 55th CCOP Annual Session	6. 最初と最後の頁 15-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Koji U. Takahashi, Takeshi Nakajima, Yuichiro Suzuki, Sumito Morita, Takayuki Sawaki, Yasuaki Hanamura	4. 巻 217
2. 論文標題 Hydrocarbon generation potential and thermal maturity of coal and coaly mudstones from the Eocene Urahoro Group in the Kushiro Coalfield, eastern Hokkaido, Japan	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Coal Geology	6. 最初と最後の頁 103322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coal.2019.103322	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 高橋幸士
2. 発表標題 堆積岩有機物の熱熟成と天然ガスに関する研究
3. 学会等名 第39回有機地球化学シンポジウム（2022年横須賀シンポジウム）（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村佳博、高橋幸士、原英俊
2. 発表標題 深紫外顕微ラマン分光法を利用した新しい炭質物地質温度計
3. 学会等名 日本鉱物科学会2022年年会・東京
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 朝比奈健太、高橋幸士、森本和也、中嶋健、鈴木祐一郎
2. 発表標題 ナフタレン組成を用いた原油の起源有機物指標の熱熟成による影響
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会（2022）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koji U. Takahashi, Takeshi Nakajima, Yuichiro Suzuki, Sumito Morita, Takayuki Sawaki, Yasuaki Hanamura
2. 発表標題 Source rock potential of coal and coaly mudstones from the Eocene Uraoro Group in the Kushiro Basin, eastern Hokkaido, Japan
3. 学会等名 55th Coordinating Committee Geoscience Programmes in East and SouthEast Asia Annual Session（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋幸士、中嶋健、鈴木祐一郎、森田澄人、佐脇貴幸、花村泰明
2. 発表標題 釧路炭田に分布する始新統浦幌層群石炭の根源岩能力
3. 学会等名 令和元年度（2019年度）石油技術協会春季講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関