

論文

有機熟成シミュレーションとしての現生花粉の加熱実験における、  
大気と窒素の加熱雰囲気の影響\*

相澤武宏\*\*・菅原 雅\*\*・荒田有輝\*\*\*, a・大村亜希子\*\*\*\*, b・  
氏家良博\*\*

(2008年8月12日受付, 2009年3月27日受理)

Abstract

It is ordinarily considered that hydrocarbons production from kerogen in nature is carried out in reduced environments. Heating experiments on living pollen and spores as a simulation of organic maturation have been generally conducted in open system under the air and nitrogen gas. In order to investigate the influence of air and nitrogen gas on thermal alteration of pollen, living pollen grains of *Pinus thunbergii* were heated in open system to 290 °C under the air and to 453 °C under the nitrogen gas. The temperature to begin abrupt weight loss, contraction and color darkening (decrease in statistical Thermal Alteration Index) of pollen grains heated under the air is lower than that heated under the nitrogen gas. The pollen grains heated at the temperature higher than 180 °C under the air might be oxidized by atmospheric oxygen, because atomic O/C ratio of those grains are higher than those heated under the nitrogen gas. Our results support that inert gas including nitrogen gas is better than the air as the atmosphere of heating experiments for simulation of organic maturation.

---

\*An influence of the air and the nitrogen gas as the atmosphere on heating experiments of living pollen for simulation of organic maturation

\*\*弘前大学理工学研究科, 〒036-8561 青森県弘前市文京町3

e-mail: ujiie@cc.hirosaki-u.ac.jp (Yoshihiro Ujiie), Tel: 0172-39-3952, Fax: 0172-39-3952

Takehiro Aizawa, Miyabi Sugawara, Yoshihiro Ujiie: Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Bunkyo-cho 3, Hirosaki, Aomori 036-8561, Japan.

\*\*\*弘前大学理工学部地球環境学科, 〒036-8561 青森県弘前市文京町3

Yuuki Arata: Department of Earth and Environmental Sciences, Faculty of Science and Technology, Hirosaki University, Bunkyo-cho 3, Hirosaki, Aomori 036-8561, Japan.

\*\*\*\*信州大学理学部地質学科, 〒390-8621, 長野県松本市旭 3-1-1

Akiko Omura: Department of Geology, Faculty of Science, Shinshu University, Asahi 3-1-1, Matsumoto, Nagano 390-8621, Japan

<sup>a</sup>現所属 日本電気通信システム株式会社組込システム事業本部, 〒211-8555 神奈川県川崎市中原区下沼部 1753 NEC ルネッサンスシテイ

Embedded System Operations Unit, NEC Communication Systems Ltd., Shimonumabe 1753, Nakahara-ku, Kawasaki, Kanagawa 211-8555, Japan.

<sup>b</sup>現所属 東京大学海洋研究所先端海洋システム研究センター, 〒164-8639 東京都中野区南台 1-15-1

Center for Advanced Marine Research, Ocean Research Institute, the University of Tokyo, Minamidai 1-15-1, Nakano-ku, Tokyo 164-8639, Japan.

## 1. はじめに

堆積物中に含まれる不溶性高分子有機化合物であるケロジェンは、続成作用下で熱分解を受けて石油となる炭化水素を放出する (Tissot and Welte, 1984)。このような過程を有機熟成と呼び、そのメカニズムを解明することは、石油探鉱の向上に極めて有効と期待され、これまで数多くの研究がなされてきた。

その中でも、現生生物、特にⅡ型ケロジェンの起源生物である植物の花粉や孢子の加熱実験は、簡単な有機熟成のシミュレーションとして種々報告されてきた (Gutjahr, 1966; Marshall, 1991; Yule et al., 1999; Ujiié et al., 2003; 氏家・安藤, 2003; 菅原・氏家, 2003)。加熱実験の条件としては、温度と時間以外にも開放系と閉鎖系、大気下と不活性ガス下などがあり、それらの条件によって実験結果は大きく相違する。花粉や孢子の加熱の最も簡便な方法として、開放系大気下での加熱実験が報告されてきた (Gutjahr, 1966; Ujiié et al., 2003; 氏家・安藤, 2003; 菅原・氏家, 2003)。Lewan and Ruble (2002) は、泥岩中のケロジェンを対象にして開放系ヘリウム雰囲気下の無水の加熱実験と閉鎖系高圧含水の加熱実験を行い、後者の加熱実験で得られた反応生成物の成分が、より天然の原油の成分に近いとしている。しかし、Lewan and Ruble (2002) が示した加熱実験の結果の相違は、加熱温度と加熱時間の差、無水と含水、および開放系と閉鎖系の影響が複雑に結びついており、個々の条件の相違が加熱実験の結果にどの程度影響を及ぼしているかは言及されていない。

本研究では、同一種の花粉試料を用いて大気下および窒素下で互いに類似する条件の加熱実験を行い、雰囲気の違いによる影響を比較・検討することを目的とする。

本研究の加熱実験の対象には現生クロマツ (*Pinus thunbergii*) の花粉を用いる。日本の油田の石油根源岩に含まれているケロジェンの多くは、Ⅱ型に属するものが多い (天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会, 1992)。Ⅱ型ケロジェンは、植物の花粉・孢子・葉・プランクトンに由来している (Tissot et al., 1974)。本研究では、Ⅱ型ケロジェンの起源として花粉を加熱実験の対象とした。今回

の分析では熱分解残留物としての花粉を分析しており、炭化水素、水および二酸化炭素などの熱分解生成物は分析していない。そのため、反応速度論的取り扱いはしていない。

## 2. 分析試料

本研究で使用した現生花粉は、青森県弘前市文京町1番地、弘前大学構内 (北緯 40°35'12", 東経 140°28'30") に生息するマツ科マツ属のクロマツ (*Pinus thunbergii*) から 2000 年 5 月 22 日に採集した (Ujiié et al., 2003)。

クロマツの花粉は 1 つの主部と両脇に付属する 2 つの翼部からなり、有翼型花粉と呼ばれている。有翼型花粉はマツ (*Pinus*)・モミ (*Abies*)・トウヒ (*Picea*)・マキ (*Podocarpus*) 属から構成され、その化石は日本周辺では白亜紀以降の堆積物から広く産出する。

## 3. 分析方法

### 3.1. 加熱実験および重量測定

加熱実験は、理学電機製の差動型示差熱天秤 TG-DTA TG8120 と理学電機製の標準データ処理システム Thermo Plus 2 により実施した。試料は、加熱を施す前に真空デシケーター中で 12 時間以上乾燥させたものを用い、アルミニウムパンに 12 ~ 14 mg 入れた。

加熱保持時間、すなわち加熱開始後に設定温度に達してからその温度を保持し続ける時間は 24 時間とした。加熱した花粉の重量は時間とともに対数関数的に減少し、加熱開始後 2 時間までに大きく変化し、それ以降は緩やかになる。加熱時間 24 時間から 72 時間の範囲でも重量は緩やかに減少し続け (Ujiié et al., 2003)、さらに 3 週間 (504 時間) 以上にわたり重量は減少し続ける。以上の事実から、加熱保持時間を 24 時間とした。設定温度までの昇温率は 10.0 °C /min であり、加熱保持時間が終了後は加熱炉を自然冷却し、炉の温度が 30 °C に下がった時点で試料を取り出した。試料が加熱炉中にある間、大気又は窒素ガスを 50 ml/min 流し続けた。

大気下での加熱は 66 ~ 290 °C の 11 段階、窒素下での加熱は 63 ~ 453 °C の 13 段階行った (Table 1 および Table 2)。大気下で加熱すると、温度が

**Table 1.** Weight loss, size, elemental composition and brightness of pollen grains heated under the air.

Heating temperature (°C)	Weight loss (%)	Size		Elemental composition									Brightness	
		Size (μm)	95% confidence limit (μm)	Weight(%)					Atomic ratio			stTAI	95% confidence limit	
				H	C	N	O	ash	H/C	N/C	O/C			
unheated	0.0	54	1.0	7.7	52.2	2.9	34.4	4.2	1.76	0.047	0.49	202	1	
66	17.0	48	1.1	7.8	52.8	3.0	32.6	3.7	1.78	0.049	0.46	196	2	
111	22.3	50	1.0	7.7	54.3	3.1	31.6	3.3	1.71	0.049	0.44	193	3	
136	22.8	47	1.2	7.7	54.6	3.1	28.4	2.8	1.68	0.049	0.39	184	3	
159	28.0	47	1.1	7.3	56.0	3.3	28.8	4.8	1.57	0.051	0.39	180	3	
183	39.0	42	0.9	6.3	57.9	3.8	26.0	1.5	1.31	0.056	0.34	181	4	
197	48.8	39	1.2	5.4	58.8	4.1	n.a.	3.2	1.10	0.06	n.a.	116	4	
208	57.8	36	1.0	4.5	57.3	4.5	27.5	7.0	0.93	0.067	0.36	78	3	
231	69.8	32	0.9	2.8	56.6	6.1	26.8	7.2	0.60	0.092	0.36	53	1	
251	77.3	30	0.8	2.4	53.6	6.9	26.4	6.8	0.53	0.110	0.37	49	1	
273	82.1	29	0.9	2.1	54.1	7.9	23.3	10.3	0.46	0.124	0.32	45	1	
290	90.7	28	0.8	2.2	48.6	7.7	22.8	16.4	0.54	0.135	0.35	47	1	

n.a.: not analyzed

**Table 2.** Weight loss, size, elemental composition and brightness of pollen grains heated under the nitrogen gas.

Heating temperature (°C)	Weight loss (%)	Size		Elemental composition									Brightness	
		Size (μm)	95% confidence limit (μm)	Weight(%)					Atomic ratio			stTAI	95% confidence limit	
				H	C	N	O	ash	H/C	N/C	O/C			
unheated	0.0	54	1.0	7.7	52.2	2.9	34.4	4.2	1.76	0.047	0.49	202	1	
63	3.4	47	1.0	7.9	53.4	2.8	34.8	1.8	1.77	0.045	0.49	204	2	
111	10.0	46	1.4	7.9	55.9	3.2	32.0	4.4	1.70	0.049	0.43	206	3	
140	13.4	45	1.2	7.5	56.1	3.2	28.2	3.3	1.60	0.049	0.38	198	3	
160	16.7	45	1.2	7.7	58.7	3.0	29.3	4.2	1.58	0.044	0.37	194	3	
178	20.2	44	1.3	7.3	59.3	3.4	24.7	6.3	1.47	0.049	0.31	198	4	
208	32.4	43	1.2	7.1	64.3	3.8	21.5	4.1	1.32	0.051	0.25	175	5	
227	34.9	42	1.3	6.9	62.8	3.6	17.8	7.4	1.31	0.049	0.21	167	6	
257	51.1	38	1.1	4.8	69.8	4.3	14.3	6.0	0.83	0.053	0.15	155	5	
277	52.6	37	1.4	5.9	74.1	4.4	11.8	6.7	0.95	0.051	0.12	124	7	
307	70.0	33	1.4	2.3	61.6	5.0	11.0	10.1	0.46	0.070	0.13	47	1	
355	82.2	28	2.1	2.5	64.2	6.1	11.8	12.2	0.46	0.081	0.14	45	1	
404	84.6	27	2.4	2.7	68.2	5.5	9.7	15.5	0.48	0.069	0.11	44	1	
453	88.8	28	1.8	2.0	63.9	4.9	9.2	14.2	0.37	0.066	0.11	46	1	

300℃付近で試料が燃焼するため、大気下での 300℃以上の加熱は不可能であった。

加熱による試料の重量変化は、上述の示差熱天秤で6秒ごとに測定した。比較のための標準サンプルには酸化アルミニウム粉末を使用した。

### 3.2. 元素分析

水素、炭素、窒素および酸素の元素分析は、柳本製作所製の CHN コーダ MT-5 を使用した。試料は、分析直前まで真空デシケーター中で 24 時間以上保存し、島津製作所製の直示天秤 LIBROR LM-20 を用いて白金ボートに約 2 mg 秤量した。

水素、炭素および窒素の分析では、流量が 190

ml/min のヘリウムをキャリアガスとし、流量が 20 ml/min の酸素を助燃ガスとして使用した。装置の温度は、燃焼炉を 950℃、酸化炉を 850℃、還元炉を 550℃、ポンプ恒温槽を 55℃、検出器恒温槽を 100℃に設定した。ブリッジカレント電流は水素を 85 mA、炭素を 65 mA、窒素を 120 mA に設定した。標準試料には *p*-ニトロアニリン (C=52.17 重量%, H=4.38%, N=20.28%, O=23.17%) を使用した。

酸素の分析では、流量が 190 ml/min のヘリウムをキャリアガスとして使用した。装置の温度は、燃焼炉を 1050℃、酸化炉を 1000℃、還元炉を 300℃、ポンプ恒温槽を 55℃、検出器恒温槽を 100℃に設定した。酸素のブリッジカレント電流は 85

**Table 3.** Intensities of absorbance of functional groups of the equal number of pollen grains.

Atmosphere	Heating temperature (°C)	Intensity of absorbance				A-Factor
		OH	aliphatic CH <sub>2</sub>	C=O	aromatic C=C	
	unheated	0.240	0.190	0.120	0.160	0.54
air	66	0.193	0.149	0.083	0.100	0.60
air	111	0.180	0.108	0.054	0.077	0.58
air	159	0.159	0.108	0.086	0.072	0.60
air	208	0.068	0.046	0.110	0.042	0.52
air	251	0.033	0.002	0.046	0.027	0.08
air	290	0.013	0.001	0.012	0.008	0.10
N <sub>2</sub> gas	62	0.242	0.186	0.114	0.150	0.55
N <sub>2</sub> gas	112	0.177	0.162	0.090	0.117	0.58
N <sub>2</sub> gas	141	0.183	0.182	0.113	0.121	0.60
N <sub>2</sub> gas	160	0.127	0.133	0.083	0.083	0.62
N <sub>2</sub> gas	178	0.103	0.136	0.080	0.072	0.65
N <sub>2</sub> gas	208	0.074	0.108	0.095	0.054	0.67
N <sub>2</sub> gas	227	0.058	0.104	0.085	0.052	0.67
N <sub>2</sub> gas	257	0.022	0.068	0.054	0.029	0.70
N <sub>2</sub> gas	277	0.027	0.057	0.062	0.043	0.57
N <sub>2</sub> gas	307	0.012	0.030	0.027	0.030	0.50
N <sub>2</sub> gas	355	0.010	0.007	0.009	0.023	0.24
N <sub>2</sub> gas	404	0.007	0.003	0.001	0.017	0.15
N <sub>2</sub> gas	453	0.003	0.001	0.001	0.010	0.10

mA に設定した。標準試料には安息香酸 (C=68.85 重量 %, H=4.95 %, O=26.20 %) を使用した。

### 3.3. 明度と粒径の測定

非加熱および加熱後の花粉試料は、Merck 社製の Entellan neu を封入剤としてスライドガラス上に固定し、プレパラートを作成した。

花粉の明度は、氏家 (1996) および Ujiié (2001) の方法で測定した。顕微鏡はオリンパス製のシステム生物顕微鏡 BHS-323、テレビカメラは池上通信機械製の IF-8500 形計測用テレビカメラ、イメージプロセッサはラトックシステムエンジニアリング製の TVIP-4100、測定用コンピュータソフトウェアはラトックシステムエンジニアリング製の Image Command 4198、コンピュータは NEC 製の PC-9821BP を使用した。生物顕微鏡に接続したテレビカメラにより、プレパラート中の花粉粒子をテレビモニターに映し出し、モニター上で測定範囲を選定し、量子数 8 ビットのアナログ/デジタルコンバータを用いて、画素単位でその明度を測定した。顕微鏡の光源には通常のハロゲンランプを使用し、波長 400 nm の光の透過性が高い LBD-2 フィルターを通して、対物レンズ 40 倍で測定した。

この装置で測定できる明度スケールは、最も暗

い 0 から最も明るい 255 までの 256 段階である。試料の測定に際しては、ステージ上のプレパラートに焦点を合わせた後、顕微鏡の光源を消灯した時の明度と、光源を点灯し焦点を合わせた後、プレパラートを除去して何もステージに置かず測定した時の明度をそれぞれ測定し、明度の補正を行った。明度の補正は、測定の前後で 1 回ずつ行った。この補正により、実際に測定できる明度は 43 ~ 223 の 181 段階である。

測定は有翼型花粉の翼部で行い、花粉 1 粒子ごとの最頻測定値をその花粉の明度とした。1 試料あたり 100 個の花粉粒子の明度を測定し、その算術平均値を statistical Thermal Alteration Index (stTAI) とした (Ujiié, 2001)。

花粉の粒径は、stTAI の測定と同様にテレビモニター上に花粉の像を映し出し、画面上で花粉主部の両側に存在する翼部の端から端まで、主部をまたいでの距離を測定した。1 試料あたり 100 個の花粉粒子の粒径を測定し、その平均値を算出した。

### 3.4. 赤外吸収スペクトルの測定

非加熱および加熱後の花粉の赤外吸収スペクトルの測定は、臭化カリウム錠剤法で測定試料を作

製し、日本バイオ・ラッドラボラトリーズ製のフーリエ変換赤外分光光度計 FTS-60A/896 で測定した。臭化カリウムの錠剤は、真空デシケーター中で 24 時間以上乾燥させた花粉試料をメノウ鉢中で臭化カリウムに混入し、油圧プレス器を用いて圧力 500 kg/cm<sup>2</sup> を加えて作製した。臭化カリウムに対する花粉の含有率は 0.30 重量 % とした。赤外吸収スペクトルのスキャン数は 256 回とし、測定波数範囲を 400 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>、分解能を 2 cm<sup>-1</sup> に設定した。

赤外吸収スペクトル上に現れるピークの吸光度の算出には、日本バイオ・ラッドラボラトリーズ製の定量分析ソフトウェア Quant/32 を用いた。測定対象となる官能基のピークは、有機熱成の進行に伴い変化するとされている、OH (3450 cm<sup>-1</sup>)、脂肪族 CH<sub>2</sub> (2860 および 2930 cm<sup>-1</sup>)、C=O (1710 cm<sup>-1</sup>)、芳香族 C=C (1605 cm<sup>-1</sup>) の 4 つである (Tissot et al., 1974)。各官能基のピークのベースラインは、Rouxhet et al. (1979) に基づいて設定した。1 試料あたり 3 個の臭化カリウム錠剤を作製し、測定された 3 つの赤外吸収スペクトルから算出した各官能基のピークの吸光度 (高さ) の平均値を求めた。全ての試料で臭化カリウムに対する花粉試料の含有率を 0.30 重量 % としたことにより、軽量となった加熱後の花粉では、錠剤中の花粉の個数が非加熱の花粉に比べて多くなる。一定

の個数の花粉に対する各官能基の吸光度を比較するために、官能基の吸光度の平均値に (100 - 重量減少率) / 100 をかけた値をその試料の官能基の「吸収強度」とした (Table 3)。

## 4. 分析結果

### 4.1. 重量減少率

各試料の重量減少率を Table 1 および Table 2 に示し、加熱にともなう重量減少率の変化傾向を Fig. 1 に示す。

大気下で加熱した場合では、非加熱から 66 °C までの間で重量は 17% 減少し、その後は 159 °C まで連続して緩やかに減少する。159 °C を越えると重量減少の勾配が急になり、最高加熱温度 290 °C で重量減少率は 91% に達する (Fig. 1)。窒素下で加熱した場合では、非加熱から 178 °C まで連続して緩やかに減少し、178 °C から 355 °C までは重量減少の勾配が急になる。355 °C から 453 °C までは重量は再び緩やかに減少し、最高加熱温度 453 °C で重量減少率は 89% に達する (Fig. 1)。

### 4.2. 粒径

各試料の粒径を Table 1 および Table 2 に示し、加熱にともなう粒径の変化傾向を Fig. 2 に示す。

非加熱の花粉の粒径は 54 μm である。大気下で加熱した場合では、66 °C で粒径は 48 μm に減少す

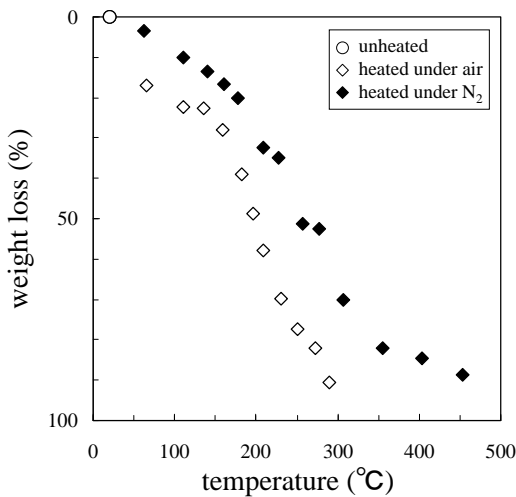


Fig. 1. Changes in weight loss of heated pollen grains as a function of heating temperature.

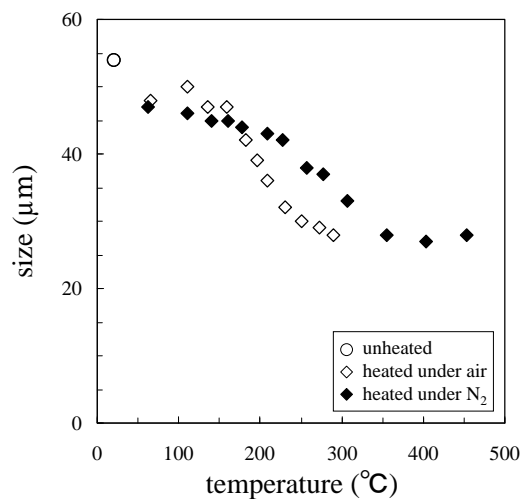


Fig. 2. Changes in size of heated pollen grains as a function of heating temperature.

る。その後は159℃まで50 μm 前後のほぼ一定の値をとり、159℃から251℃まで粒径は再び減少し、251℃から290℃までは減少の勾配が緩やかになり、最高加熱温度290℃では粒径は28 μm になる (Fig. 2)。窒素下で加熱した場合では、63℃で粒径は47 μm に減少する。その後は227℃まで連続して緩やかに減少し、227℃から355℃までは減少の勾配が急になる。355℃から453℃までは粒径は27~28 μm でほとんど変化せず、最高

加熱温度453℃では28 μm に達する (Fig. 2)。

### 4.3. 元素組成

各試料の水素、炭素、窒素、酸素および灰分の含有量、および H/C、N/C、O/C の原子比を Table 1 および Table 2 に示す。

非加熱の花粉の元素組成は、水素 7.68 重量%、炭素 52.2%、窒素 2.89%、酸素 34.4%、灰分 4.19% で構成されており、H/C 原子比は 1.76、N/C 原子比

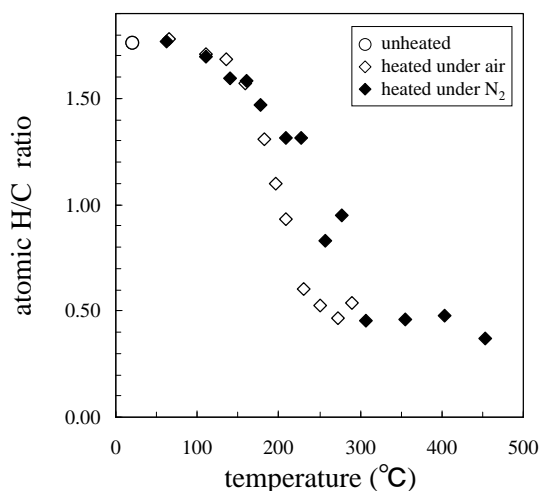


Fig. 3. Changes in atomic H/C ratio for heated pollen grains as a function of temperature.

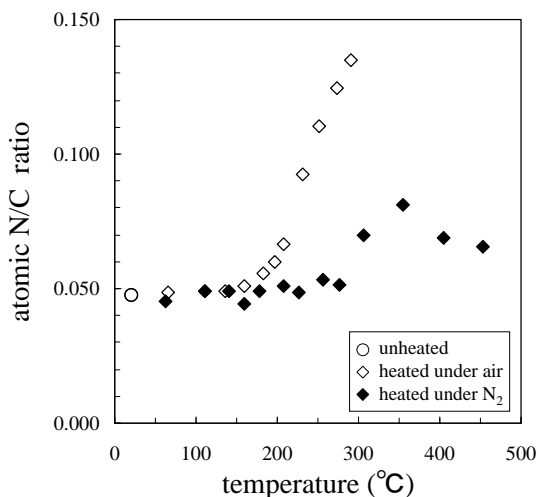


Fig. 4. Changes in atomic N/C ratio of heated pollen grains as a function of heating temperature.

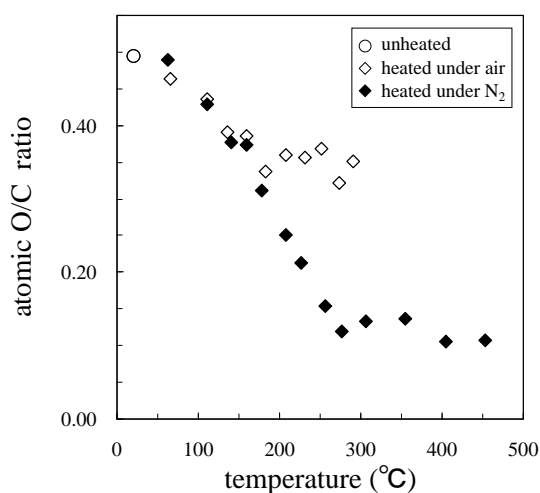


Fig. 5. Changes in atomic O/C ratio of heated pollen grains as a function of heating temperature.

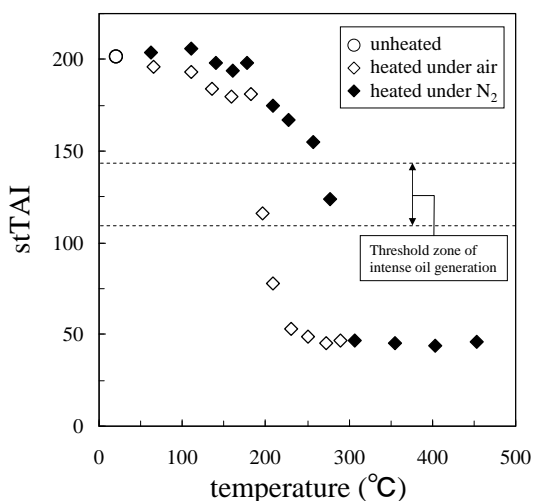


Fig. 6. Changes in stTAI of heated pollen grains as a function of heating temperature. Threshold zone of intense oil generation is after Ujiie (2001).

は 0.047, O/C 原子比は 0.49 である (Table 1)。

H/C 原子比は, 大気下で加熱した場合では, 非加熱から 159 °C までは連続して曲線に沿うように緩やかに減少し, 159 °C から 231 °C までは減少傾向の勾配が急になる。その後, 231 °C から 290 °C までは 0.50 前後でほぼ一定の値を示し, 最高加熱温度 290 °C で 0.54 に達する (Fig. 3)。窒素下で加熱した場合では, 非加熱から 227 °C まで緩やかに減少し, 227 °C から 307 °C までは減少傾向の勾配が急になる。その後, 307 °C から 453 °C までは 0.40 前後でほぼ一定の値を示し, 最高加熱温度 453 °C で 0.37 に達する (Fig. 3)。

N/C 原子比は, 大気下で加熱した場合では, 非加熱から 183 °C までは 0.050 前後のほぼ一定の値を示す。その後, 290 °C まで直線的に連続して増加し, 最高加熱温度 290 °C で 0.135 に達する (Fig. 4)。窒素下で加熱した場合では, 非加熱から 277 °C までは 0.050 前後のほぼ一定の値を示す。その後, 277 °C から 355 °C までは増加するが, 355 °C か

ら 453 °C までは減少傾向がみられ, 最高加熱温度 453 °C で 0.066 に達する (Fig. 4)。

O/C 原子比は, 大気下で加熱した場合では, 非加熱から 183 °C まで減少し, その後 0.35 前後のほぼ一定の値を示し, 最高加熱温度 290 °C でも 0.35 である (Fig. 5)。窒素下で加熱した場合では, 非加熱から 63 °C までは 0.49 で変わらないが, 63 °C から 277 °C までは減少傾向を示す (Fig. 5)。その後, 277 °C から 453 °C までは 0.12 前後のほぼ一定の値を示し, 最高加熱温度 453 °C でも 0.11 である (Fig. 5)。

#### 4.4. statistical Thermal Alteration Index (stTAI)

各試料の stTAI の値を Table 1 および Table 2 に示し, 加熱にともなう stTAI の変化傾向を Fig. 6 に示す。

非加熱の花粉の stTAI の値は 202 で, 顕微鏡下での花粉の色は透明な黄色である。大気下で加熱した場合には, 非加熱から 183 °C まで連続して緩

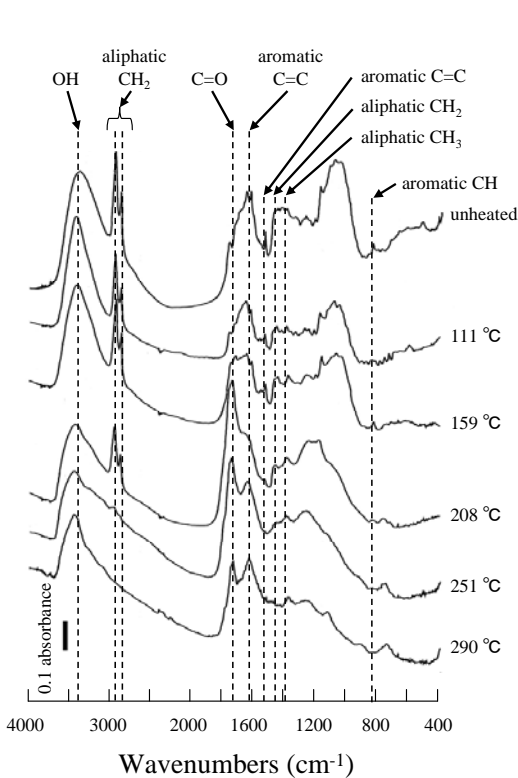


Fig. 7. Fourier transform infrared spectra of pollen grains heated under the air.

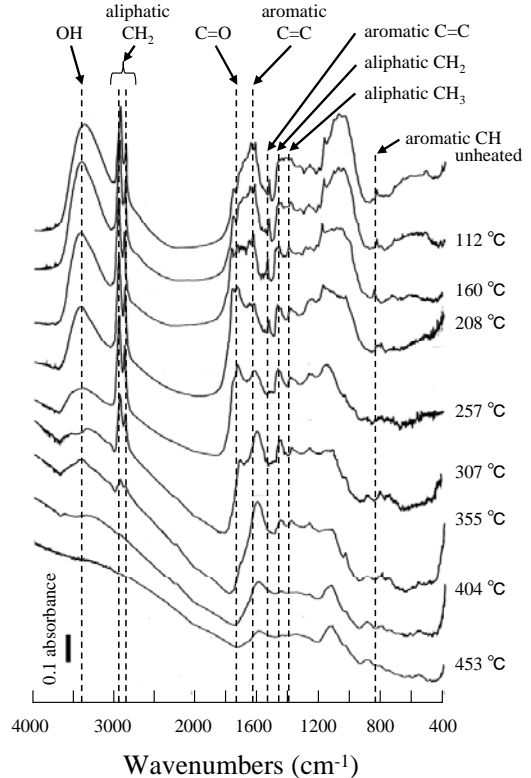


Fig. 8. Fourier transform infrared spectra of pollen grains heated under the nitrogen gas.

やかに減少し、花粉の色は透明な黄色から橙色へと変化する。183℃から231℃までは減少傾向の勾配が急になり、花粉の色は橙色から褐色へと変化する。その後、231℃から290℃までは50前後のほぼ一定の値を示し、最高加熱温度290℃では47となり、花粉の色は不透明な黒色へと変化する (Fig. 6)。窒素下で加熱した場合では、非加熱から257℃まで緩やかに減少し、花粉の色は透明な黄色から橙色へと変化する。257℃から307℃まで

は減少傾向の勾配が急になり、花粉の色は橙色から褐色へと変化する。その後、307℃から453℃までは45前後のほぼ一定の値を示し、最高加熱温度453℃では47となり、花粉の色は不透明な黒色へと変化する (Fig. 6)。

#### 4.5. 赤外吸収スペクトル

各試料の赤外吸収スペクトルを Fig. 7 および Fig. 8 に示す。赤外吸収スペクトルにおける官能基

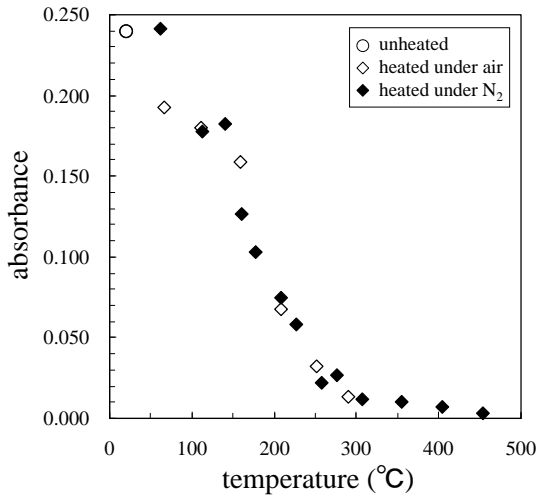


Fig. 9. Changes in absorbance of OH functional group of the equal number of heated pollen grains as a function of heating temperature.

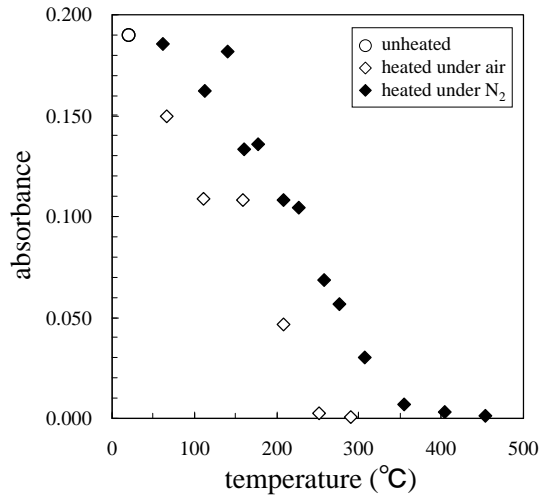


Fig. 10. Changes in absorbance of aliphatic CH<sub>2</sub> functional group of the equal number of heated pollen grains as a function of heating temperature.

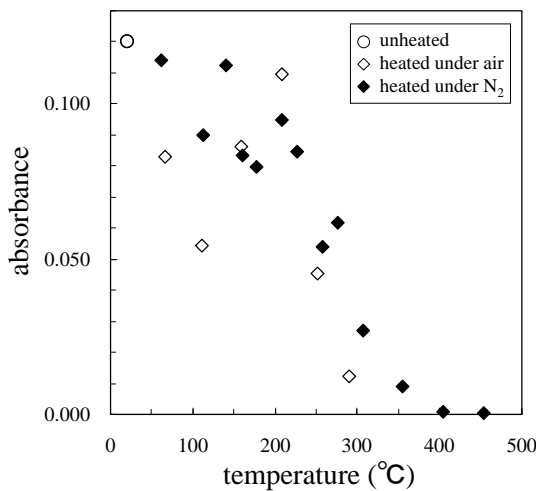


Fig. 11. Changes in absorbance of C=O functional group of heated pollen grains as a function of heating temperature.

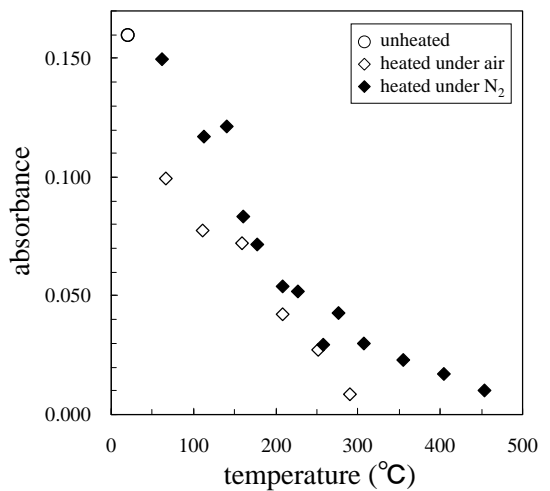


Fig. 12. Changes in absorbance of aromatic C=C functional group of the equal number of heated pollen grains as a function of heating temperature.



のピークの同定は、Tissot et al. (1974), Robin and Rouxhet (1976,1978), Rouxhet et al. (1979), Tissot and Welte (1984), 竹村・秋山 (1994) および森田ほか (1998) に基づいて行った。その結果、同定できたピークは、OH ( $3430\text{ cm}^{-1}$ ), 脂肪族  $\text{CH}_2$  ( $2930$  および  $2860\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}=\text{O}$  ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ), 芳香族  $\text{C}=\text{C}$  ( $1605$  および  $1510\text{ cm}^{-1}$ ), 脂肪族  $\text{CH}_2$  ( $1445\text{ cm}^{-1}$ ), 脂肪族  $\text{CH}_3$  ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) および芳香族  $\text{CH}$  ( $865\text{ cm}^{-1}$ ) である (Fig. 7 および Fig. 8)。各試料の OH ( $3450\text{ cm}^{-1}$ ), 脂肪族  $\text{CH}_2$  ( $2860$  および  $2930\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}=\text{O}$  ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) および芳香族  $\text{C}=\text{C}$  ( $1605\text{ cm}^{-1}$ ) の官能基の「吸収強度」を Table 3 に示す。

OH の「吸収強度」は、大気下で加熱した場合には、非加熱から  $290\text{ }^\circ\text{C}$  まで連続して減少する (Fig. 9)。窒素下で加熱した場合には、非加熱と  $66\text{ }^\circ\text{C}$  では  $0.24$  前後のほぼ一定の値を示し、 $66\text{ }^\circ\text{C}$  から  $307\text{ }^\circ\text{C}$  まで連続して減少し、その後  $307\text{ }^\circ\text{C}$  から  $453\text{ }^\circ\text{C}$  まで減少傾向の勾配が緩やかになる (Fig. 9)。

$\text{CH}_2$  の「吸収強度」は、大気下で加熱した場合には、非加熱から  $251\text{ }^\circ\text{C}$  まで連続して減少し、その後は  $0.002$  前後のほぼ一定の値をとる (Fig. 10)。窒素下で加熱した場合には、非加熱から  $160\text{ }^\circ\text{C}$  まで減少した後、減少勾配が急になり  $355\text{ }^\circ\text{C}$  まで連続して減少し、その後は  $0.005$  前後のほぼ一定の値をとる (Fig. 10)。

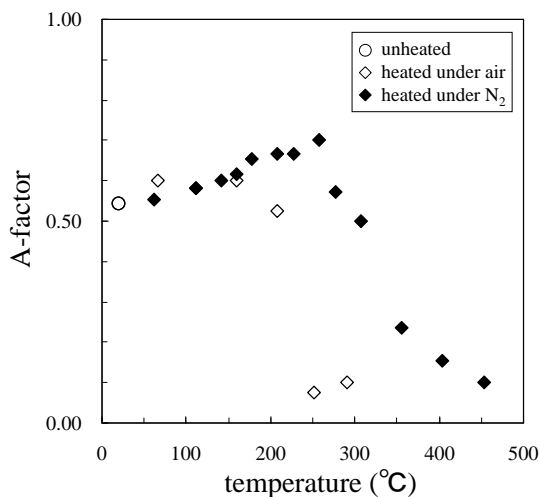


Fig. 13. Changes in A-factor (= [absorbance of aliphatic  $\text{CH}_2$ ]/[absorbance of aliphatic  $\text{CH}_2$  + absorbance of aromatic  $\text{C}=\text{C}$ ]) as a function of heating temperature.

$\text{C}=\text{O}$  の「吸収強度」は、大気下で加熱した場合には、非加熱から  $111\text{ }^\circ\text{C}$  まで減少した後、逆に  $208\text{ }^\circ\text{C}$  まで増加し、その後は  $290\text{ }^\circ\text{C}$  まで再び減少する傾向を示す (Fig. 11)。窒素下で加熱した場合には、非加熱から  $208\text{ }^\circ\text{C}$  までは分散が大きい緩やかに減少する傾向を示し、その後  $208\text{ }^\circ\text{C}$  から  $404\text{ }^\circ\text{C}$  まで減少傾向の勾配が急になり、その後は  $0.001$  で一定の値をとる (Fig. 11)。

芳香族  $\text{C}=\text{C}$  の「吸収強度」は、大気下で加熱した場合には、非加熱から最高加熱温度  $290\text{ }^\circ\text{C}$  まで連続して減少する (Fig. 12)。窒素下で加熱した場合には、非加熱から  $307\text{ }^\circ\text{C}$  まで連続して減少し、その後  $307\text{ }^\circ\text{C}$  から  $453\text{ }^\circ\text{C}$  まで減少傾向の勾配が緩やかになる (Fig. 12)。

## 5. 考 察

### 5.1. 加熱実験における大気中の酸素による影響

重量減少率をみると大気下での加熱の方が窒素下での加熱より明瞭に大きく (Fig. 1), 熱分解に対する酸素の影響の大きさを示唆する。元素組成では加熱温度が  $180\text{ }^\circ\text{C}$  付近までは大気下でも窒素下でも大きな相違は認められない (Fig. 3, Fig. 4 および Fig. 5) が、 $180\text{ }^\circ\text{C}$  を超えると両者には明瞭に差が出てくる。特に、O/C 原子比は窒素下では  $277\text{ }^\circ\text{C}$  まで著しく減少するのに対し、大気下では減少傾向が認められない (Fig. 5)。本来、有機熱成が進行すれば O/C 原子比は徐々に減少する (Tissot and Welte, 1984) はずであり、大気下での加熱実験結果は予想と異なる。これらの結果は、大気下での加熱では、 $180\text{ }^\circ\text{C}$  を超えると雰囲気中の酸素によって試料が一部酸化され、試料の O/C 原子比が減少しないことを示唆する。

$\text{C}=\text{O}$  の「吸収強度」をみると、窒素下での加熱では、加熱温度の上昇に伴い減少し (Fig. 11),  $\text{C}=\text{O}$  の吸光度が有機熱成の進行に伴い減少するという事実 (Tissot et al., 1974; Robin and Rouxhet, 1976, 1978) と一致する。しかし大気下での加熱では、非加熱から  $111\text{ }^\circ\text{C}$  まで減少し、 $111\text{ }^\circ\text{C}$  から  $208\text{ }^\circ\text{C}$  まで逆に増加し、その後  $290\text{ }^\circ\text{C}$  まで再び減少する傾向を示す (Fig. 11)。大気下での加熱でみられる  $\text{C}=\text{O}$  の「吸収強度」の減少は、脱  $\text{CO}_2$  を伴う有機熱成によるものと考えられる。 $111\text{ }^\circ\text{C}$  から  $208\text{ }^\circ\text{C}$  の間でみられる  $\text{C}=\text{O}$  の「吸収強度」の増加

は、加熱雰囲気中の酸素によって試料が一部酸化されたことが原因であると考えられる。Rouxhet et al. (1979) は、現生ヒカゲノカズラの胞子から胞子壁を構成するスポロポレニンを分離し、大気下で5時間、200℃で加熱し、赤外吸収スペクトルを測定した。彼らの赤外吸収スペクトルをみると、加熱後のスポロポレニンのC=Oの吸光度は非加熱のものに比べて大きくなっており、本研究の結果と合致する。大気下での加熱で208℃以上で再び観察されるC=Oの「吸収強度」の減少は、雰囲気中の酸素による酸化よりも加熱による有機熱成の方が強く影響したことによると考えられる。O/C原子比は180℃以上を超えるとほぼ一定の値を示すこと (Fig. 5) から、180℃以上では酸化の進行が著しくなかったと考えられ、上記の推測を支持している。

加熱の最も簡便な方法として、大気下での加熱実験が報告されているが、一般に石油や石炭の生成に結びつく天然での有機熱成は還元環境下で起こる (Tissot and Welte, 1984)。酸素による酸化の影響のない窒素雰囲気下での加熱実験の方が大気下での加熱実験より天然での有機熱成に近い反応過程を示すという事実が本実験でも支持される。

一般に、芳香族C=Cの吸光度は有機熱成の進行に伴い増加すると言われている (Tissot et al., 1974; Robin and Rouxhet, 1976; Rouxhet et al., 1979; Tissot and Welte, 1984)。しかし、この場合の吸光度は試料量を考慮しておらず、スペクトル上のピークの大小からのみ測定したものである。本論文においては、「3.4. 赤外吸収スペクトルの測定」で述べたように、加熱による試料量の変化を加味して算出した「吸収強度」を検討している。したがって、本研究のように試料量を考慮すれば、赤外吸収スペクトルにおける芳香族C=Cの「吸収強度」は大気下および窒素下のいずれにおいても加熱温度の上昇に伴い最高温度まで明瞭な減少傾向を示す (Fig. 12)。この事実は、芳香族C=Cが幅広い有機熱成に対応する指標として利用できる可能性を示唆している。

また、OHの「吸収強度」は加熱雰囲気の相違に関わらずほぼ同一の減少傾向を示す (Fig. 9)。この事実は、酸化または還元雰囲気下の相違に関わらず、OHの「吸収強度」が変化の安定した有機熱

成指標として利用できる可能性を示唆している。

## 5.2. 加熱雰囲気の相違が炭化水素生成段階に与える影響

Yule et al. (1999) は、嫌気的な状態で60時間、25℃から300℃で現生ヒカゲノカズラ (*Lycopodium clavatum*) の胞子を加熱すると、206℃から225℃の特定の温度範囲でH/C原子比が急激に減少する事実を報告している。このH/C原子比の急激な減少は、胞子壁の破壊と、それを構成しているスポロポレニンの分解、および胞子から炭化水素が生成することを示唆する (Brooks, 1980; Marshall, 1991; Yule et al., 1998)。胞子と花粉のスポロポレニンの構成成分は類似しており、セルロース10~15%、キシラン10%、脂質55~65%で構成されている (Shaw and Yeadon, 1966; Stanley and Lichtenberg, 1974)。このことから、ヒカゲノカズラの胞子で認められると同様の炭化水素の生成がクロマツ花粉の加熱実験でも起こっていると仮定すると、H/C原子比が急激に減少する温度範囲、大気下では159~231℃、窒素下では227~307℃ (Fig. 3) がクロマツ花粉の主要な炭化水素生成段階と推定される。

加熱実験により胞子から炭化水素が生成すると、加熱後の胞子の赤外吸収スペクトルに影響が現れる (Yule et al., 2000)。本実験で得られた脂肪族CH<sub>2</sub>の「吸収強度」の変化をみると、大気下および窒素下ともに60℃の加熱から減少が始まっており (Fig. 10)、脂肪族CH<sub>2</sub>の「吸収強度」の変化から炭化水素の生成開始温度を直接推定するのは困難である。Ganz et al. (1990) は赤外吸収スペクトルを用いて、石油生成能力を表すA-factorを提唱した。A-factorは、(脂肪族CH<sub>2</sub>の「吸収強度」)を(脂肪族CH<sub>2</sub>の「吸収強度」+芳香族C=Cの「吸収強度」)で割った値である。本実験においてA-factorを算出すると (Table 3)、その減少は、大気下では159℃から、窒素下では257℃から始まっており (Fig. 13)、それらの温度で花粉から炭化水素の生成が開始したと考えられる。A-factorから推定した炭化水素の生成開始温度は、両者ともH/C原子比から推定された炭化水素の生成開始温度と調和的である。

天然において有機熱成の進行に伴い、化石マツ

花粉の stTAI は連続的に減少し、泥質根源岩における石油生成の始まる範囲、すなわち敷居帯の stTAI は、ビトリナイト反射率 ( $R_o$ ) との対応から 110~145 と見積もられている (氏家, 1996; Ujiié, 2001)。この stTAI の石油生成敷居帯の値 (110~145) を現生花粉の加熱実験に適用すれば、大気下では 197℃ 付近、窒素下では 277℃ 付近となる (Fig. 6)。これらの値は両者とも、H/C 原子比から推定した炭化水素生成段階の温度範囲 (大気下: 159~231℃, 窒素下: 227~307℃) の中にそれぞれ位置しており、H/C 原子比から推定した炭化水素生成の段階と stTAI から推定した石油生成敷居帯は調和的である。

H/C 原子比、A-factor および stTAI から推定した炭化水素の生成開始温度は、大気下では 159℃ から 197℃ の間、窒素下では 227℃ から 277℃ の間であり、生成温度の範囲を比較すると両者は重ならず、その差は大気下の方が窒素下より最小でも 30℃ 低い (Fig. 3, Fig.6 および Fig. 10)。大気下での加熱では大気中の酸素により酸化が生じることを前項で示したが、炭化水素の生成に関しても酸素の影響が働いていると考えられる。しかし、熱分解残留物の分析だけでは、発生した生成物を正確に推定することは困難である。この問題については、将来熱分解生成物の分析を行うことで直接的に結論が得られるであろう。

### 5.3. 加熱に伴う N/C 原子比の増加

有機熱成のカタジェネシスからメタジェネシスの段階では、ケロジェンからは二酸化炭素、水およびヘテロ原子 (窒素, 硫黄, 酸素) 化合物が生成し放出されるため、ケロジェンの炭素含有率が相対的に増加する (Van Krevelen, 1961; Tissot and Welte, 1984)。したがって、有機物中の N/C 原子比は、有機熱成の進行に伴い減少すると考えられる。しかし本研究では、大気下では加熱温度が 183℃ までではほぼ一定の値をとるが、183℃ を超えると 290℃ まで直線的に急増し、窒素下では 277℃ までほぼ一定の値をとり、277℃ から 355℃ まで急激に増加する (Fig. 4)。この N/C 原子比の増加の要因として、雰囲気中の窒素が試料と反応する可能性が指摘されている (氏家・安藤, 2003)。しかし、大気下と窒素下での N/C 原子比

を比較した場合、159℃ 以上では窒素下での加熱の方が大気下での加熱の値より低いこと (Fig. 4) から、単純に雰囲気中の窒素の濃度による影響ではないと推定される。

大気下と窒素下で加熱した試料の元素組成を比較すると、両者とも窒素の含有率は加熱温度の増大に伴い増加している (Table 1 および Table 2)。しかし、炭素の含有率は加熱温度の増大に伴い、大気下では非加熱から 183℃ まで増加した後に減少する傾向を示し (Table 1)、窒素下では非加熱から 277℃ まで増加した後に減少する傾向を示す (Table 2)。N/C 原子比の増加が始まる温度と炭素含有率の減少が始まる温度が両者ともに一致することから、N/C 原子比の増加は炭素含有率の減少を反映したものと考えられる。加熱した花粉の N/C 原子比の増加は、酸化や熱分解により花粉中の炭素含有率が窒素含有率よりも急激に減少し、相対的に窒素含有率が増加したことが原因であると推定される。炭素含有率が一度増加した後に減少する理由は現在不明である。また、すべての加熱試料において炭素含有率は、大気下での加熱の値が窒素下での値に比べて低くなっている (Table 1 および Table 2)。この事実は大気下での加熱では花粉中の炭素が酸化され、二酸化炭素となって放出されたことを示唆する。

## 6. 結 論

大気下で 66℃ から 290℃ まで、窒素下で 63℃ から 453℃ までの間で、現生クロマツ花粉の加熱実験を行い、加熱後の花粉の重量、長径、元素組成、明度および赤外吸収スペクトルを測定して、加熱雰囲気である大気および窒素ガスの影響について調べた。

重量、長径および H/C 原子比をそれぞれ比較すると、いずれの値も窒素下より大気下の加熱で低い温度で急激な減少が始まっている。この事実は、大気下の加熱では試料の酸化が 160~180℃ 付近から始まった可能性を示唆する。

O/C 原子比は、加熱温度が 180℃ 付近までは大気下でも窒素下でもその減少傾向に大きな相違は認められないが、180℃ を超えると窒素下では急激に減少するのに対し、大気下では減少傾向が認められない。この結果は、上記の推測を支持している。

C=Oの「吸収強度」は、加熱に伴い減少する傾向を示すが、大気下では、111℃から208℃で逆に増加傾向を示す。この増加も酸化の影響と考えられる。

N/C原子比は、特定の温度までほぼ一定の値をとり、その後直線的に急増する。N/C原子比の増加は、酸化や熱分解により花粉中の炭素含有率が窒素含有率よりも急激に減少し、相対的に窒素含有率が増加したことが原因である。

H/C原子比、赤外吸収スペクトルのA-factorおよびstTAIからそれぞれ推定した炭化水素の生成開始温度（大気下：159～197℃、窒素下：227～277℃）は、大気下の方が窒素下より最小でも30℃低い。大気下では炭化水素の生成に関しても酸素の影響が働いている可能性がある。

花粉から放出された炭化水素、水、二酸化炭素のマスバランスについては、熱分解生成物の直接的な分析を含めて今後検討する必要があると考えられる。

## 謝 辞

示差熱天秤の使用にあたっては、弘前大学柴正敏教授にご指導いただいた。前弘前大学教授森聰明博士には、加熱実験における酸素の影響についてご教示いただいた。本誌編集委員会の三瓶良和氏および査読者の坂田 将氏と匿名の方からは有益なご助言をいただいた。以上の方々に記して感謝の意を表する。

## 文 献

Brooks J. (1980) Chemical studies on the thermal products from sporopollenin and their probable geochemical significance. *International Palynol. Conference 6<sup>th</sup>, Lucknow (1976-77)* **2**, 513-528.

Ganz H. H., Kalkreuth W., Ganz S. N., Oener F., Pearson M. L. and Wehner H. (1990) Infrared analysis-state of art. *Berliner Geowiss. Abh. (A)* **120**, 1011-1026.

Gutjahr C. C. M. (1966) Carbonization measurements of pollen-grains and spores and their application. *Leidse Geologische Mededelingen* **38**, 1-29.

Lewan M. D. and Ruble T. E. (2002) Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous

and nonisothermal open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry* **33**, 1457-1475.

Marshall J. A. E. (1991) Quantitative spore colour. *Journal of Geological Society* **148**, 223-233.

森田宜史・秋山雅彦・横井研一・続木直英 (1998) 熱分解顕微 FTIR によるケロジェンの研究. *Researches in Organic Geochemistry* **13**, 27-35.

Robin P. L. and Rouxhet P. G. (1976) Contribution des differentes fonctions chimiques dans les bandes d'absorption infrarouge des kerogenes situees a 1710, 1630 et 3430 cm<sup>-1</sup>. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **31**, 955-977.

Robin P. L. and Rouxhet P. G. (1978) Characterization of kerogens and study of their evolution by infrared spectroscopy: carbonyl and carboxyl groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 1341-1349.

Rouxhet P. G., Villey M., and Oberlin A. (1979) Infrared study of the pyrolysis products of sporopollenin and lignite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1705-1713.

Sengupta S. (1974) The effects of temperature and pressure on *Lycopodium clavatum* spores. *Advances in Organic Geochemistry 1973* (Tissot B. and Bierner F., eds) 305-306, Editions Technip.

Shaw G. and Yeadon A. (1966) Chemical studies on the constitution of some pollen and spore membranes. *Journal of Geological Society* **1**, 16-22.

Stanley R. G. and Lichtenberg E. (1974) *Pollen*. Springer-Verlag Berlin, 125p.

菅原 雅・氏家良博 (2003) 現生シダ植物の加熱実験と石油生成過程の推定. *地球科学* **57**, 23-30.

竹村知加子・秋山雅彦 (1994) ケロジェンの加熱実験と FTIR による熟成度評価—IR 熟成経路ダイアグラムの提唱—. *石油技術協会誌* **59**, 237-243.

天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会 (1992) 日本の石油・天然ガス資源. 天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会. 520p.

Tissot B. P., Durand B., Espitalié J. and Combaz A. (1974) Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **58**, 499-506.

- Tissot B. and Welte D. H. (1984) *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, 699p.
- 氏家良博 (1996) 定量化された新しい有機熟成指標. 石油技術協会誌 **61**, 434-442.
- Ujiié Y. (2001) Brightness of pollen as an indicator of thermal alteration by means of a computer-driven image processor: statistical thermal alteration index (stTAL). *Organic Geochemistry* **32**, 127-141.
- 氏家良博・安藤美代子 (2003) 被子植物, エゴノキ花粉の加熱実験. *Researches in Organic Geochemistry* **18**, 23-27.
- Ujiié Y., Arata Y. and Sugawara M. (2003) Heating experiments on *Pinus* pollen grains and its relation to petroleum genesis. *Geochemical Journal* **37**, 367-376.
- Van Krevelen D. W. (1961) *Coal*. Elsevier. Amsterdam. 514p.
- Yule B., Robert S., Marshall J. A. E. and Milton J. A. (1998) Quantitative spore colour measurement using colour image analysis. *Organic Geochemistry* **28**, 139-149.
- Yule B., Carr A. D., Marshall J. A. E. and Roberts S. (1999) Spore transmittance (%St): a quantitative method for spore colour analysis. *Organic Geochemistry* **30**, 567-581.
- Yule B., Roberts S. and Marshall J. A. E. (2000) The thermal evolution of sporopollenin. *Organic Geochemistry* **31**, 859-870.