

## 材化石の炭化について

和田 晴 美 \* 市 原 優 子 \*\*

## I はじめに

地層中に埋没した材遺体は時の経過とともにその化学組成を変えてゆく。これは主に、材の主成分であるセルロース・リグニン等が化学的あるいは生化学的に分解して重合度を減じ、その一部が溶出すると同時に、新たな重縮合がおこって、いわゆる腐植化が進むためと考えられる。市原優子他(1966)は臭化アセチルを用いて新たに生じた腐植化物を本来の材構成成分から分離し、年代の経過とともに、セルロース・リグニン等が減少し腐植化物が増加することを明らかにした。

この研究は、前期洪積世の材化石について腐植化の測定・元素分析・赤外線吸収スペクトルの測定をおこない、その結果を現生および古第三紀の珪化木・石炭などと比較し、材化石の化学的変質を調べたものである。

## II 試 料

明石川上流の押部谷付近に分布する大阪層群明石累層の淡水成粘土層および砂層中には局部的にかなり多量の材化石が含まれている。その中から大きなものを選び試料とした。8個の試料は明石累層赤坂粘土層(大阪層群Ma1層)の下位数10mの層準から採取したものである(市原実他, 1958)。

これらの材化石を水洗・風乾して100メッシュ以下の粉末とし、105℃で1時間以上乾燥して分析試料とした。なお、樹種は第2表中に示されている。

## III 実 験

## a. 腐植化

臭化アセチルによる可溶率の測定法(景守,

1967)によって腐植化の程度をしらべた。結果は表1に示すように、本来の材構成成分である臭化アセチルに可溶な部分は、20~80%と広範囲にばらついている。すなわち、試料によって腐植化の程度は大きく異っている。前に市原優子他(1966)が提示した可溶率の減少曲線を用いると、材産出層準の地質年代から推して可溶率50%程度が期待されたのであるが、実験結果は非常にばらついていて一定の値がえられなかった。これは腐植化の進行が時間以外の埋没環境(酸化・還元の状態・pH・温度・微生物作用等)の影響を強く受けたからであろう。

## b. 元素分析

炭素・酸素・水素含有量を万能微量有機分析装置(島津製作所)により、窒素含有量をマイクロケルダール法により測定した。分析結果を第1表に示す。表からわかるように、材化石は52~60%の炭素、33~38%の酸素、5~6%の水素から成り、その他少量の窒素と灰分を含む。材化石相互の元素組成は、臭化アセチルによる腐植化の程度が広範囲にばらつくのに対して、非常に狭い範囲内

第1表 材化石の臭化アセチル可溶率および元素分析値

| 試料  | 臭化アセチル    | 元 素 分 析 値 ( % ) |      |       |      |      |        | 計 |
|-----|-----------|-----------------|------|-------|------|------|--------|---|
|     | 可溶率 ( % ) | C               | H    | O     | N    | ash  |        |   |
| № 1 | 3 3.8 2   | 58.07           | 5.04 | 36.00 | 0.16 | 1.62 | 100.89 |   |
| 2   | 3 7.6 7   | 59.98           | 5.95 | 33.88 | 0.18 | 1.16 | 101.15 |   |
| 3   | 6 9.2 2   | 53.46           | 5.52 | 35.35 | 0.18 | 0.96 | 95.47  |   |
| 4   | 1 9.8 7   | 55.88           | 5.38 | 37.61 | 0.19 | 1.22 | 100.28 |   |
| 5   | 2 0.8 5   | 57.81           | 5.52 | 33.17 | 0.18 | 0.89 | 97.57  |   |
| 6   | 6 2.7 1   | 51.78           | 4.73 | 36.09 | 0.15 | 1.96 | 94.71  |   |
| 7   | 6 1.3 1   | 60.17           | 5.56 | 32.81 | 0.18 | 1.08 | 99.80  |   |
| 8   | 7 9.3 9   | 58.69           | 5.41 | 36.71 | 0.24 | 1.86 | 102.91 |   |

\* 地学団体研究会, 札幌支部, 旧姓月田

\*\* 大阪市立大学理学部地学教室

第2表 現生材・材化石・珪化木および石炭のC・H・O組成

| 試料の樹種と年代           |              |       | 元素組成  |      |       |
|--------------------|--------------|-------|-------|------|-------|
|                    |              |       | C     | H    | O     |
| 現生材                | モミ           | 現世    | 50.56 | 5.94 | 43.60 |
| "                  | カバ           | "     | 49.91 | 6.15 | 44.54 |
|                    | ブナ           | "     | 49.07 | 6.08 | 44.84 |
|                    | トネリコ         | "     | 49.46 | 6.31 | 44.23 |
| 材化石 <sub>№1</sub>  | スギ科          | 前期洪積世 | 58.59 | 5.08 | 36.33 |
| 2                  | 広葉樹          | "     | 60.19 | 5.96 | 33.93 |
| 3                  | "            | "     | 56.86 | 5.67 | 37.29 |
| 4                  | ニレ or トネリコ   | "     | 56.52 | 5.44 | 38.04 |
| 5                  | ケヤキ or エノキ   | "     | 59.91 | 5.72 | 34.37 |
| 6                  | トチノキ ?       | "     | 55.92 | 5.11 | 38.97 |
| 7                  | ヤマナラシ ?      | "     | 61.06 | 5.64 | 33.30 |
| 8                  | 広葉樹          | "     | 58.22 | 5.37 | 36.42 |
| 灰化木 (dolomite が充填) |              | 漸新世   | 74.96 | 5.58 | 19.46 |
| 珪化木                | 広葉樹          | 始～漸新世 | 75.42 | 4.75 | 19.83 |
| "                  | "            | "     | 74.25 | 4.80 | 20.95 |
| "                  | Taxodioxydon | 始新世   | 76.60 | 5.15 | 18.25 |
| 石炭 (筑豊炭田下山田炭鉱)     |              | 始新世   | 81.31 | 5.49 | 13.20 |
| " (粕谷炭田山田炭鉱)       |              | "     | 79.15 | 5.75 | 15.10 |

現生材：右田伸彦「木材化学」中の値より算出

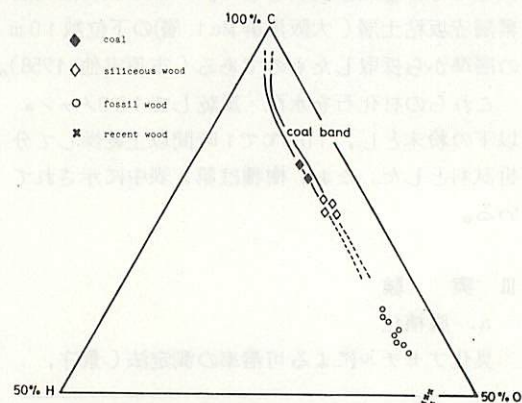
材化石：第1表の値より算出

灰珪化木・石炭：浅野(1959)より引用，O中にはN・Sが含まれる

にある。現生の木材の元素組成は樹種のいかんを問わず炭素約50%，水素約6%，残余の大部分が酸素であり，窒素の含有量は0.5%以下，灰分の含有量は温暖帯産の木材では1%以下であることが知られているので(右田，1968)，材化石は埋没後に10%近くの炭素の増加とその量にみあった程度の酸素の減少をきたしたことがわかる。そして，ごくわずか(ほぼ1%以下)ではあるが，窒素・灰分は増加し，水素は減少している。

次に，材の元素組成上の主成分である炭素・水素・酸素の含有率を現生材・材化石・炭層中の珪化木・石炭の間で比較してみたい。そこで，C・H・Oの合計が100%になるように再計算して第2表中に示した。表から，現生材・材化石・珪化木・石炭の順に炭素が増加し，酸素が減少することがわかる。そして，これらの値をC・H・O三

角ダイアグラムにおとすと第1図のようになる。図中のCoal bandはFosman(1963)によって画かれたもので，熟成作用の種々の段階にみられ



第1図 現生材・材化石・珪化木・石炭のC・H・O組成図

る石炭の組成範囲をあらわしている。したがって、石炭あるいは炭層中の珪化木の値がこの帯中あるいはごく近くに落ちるのは当然であるが、材化石の値はCoal bandを下方に延長したところに落ちる。そしてさらにその延長線上に現生材がある。このことは明石累層中の材化石が化学組成上からではあるが、石炭にむかって変化する途上にあることを示している。

また、石炭化学で用いられているVan krevelen図(船阪・横川, 1960)に材化石の $H/C$ ,  $O/C$ (原子比)を落とすと第2図のようになる。第2図にはまた、セルロースの熱分解過程でみられる $H/C \cdot O/C$ の変化(Tang et al., 1964)を示したが、図からわかるように材化石の $H/C$ ,  $O/C$ はセルロースが250°~260℃に加熱された時の値に近い。

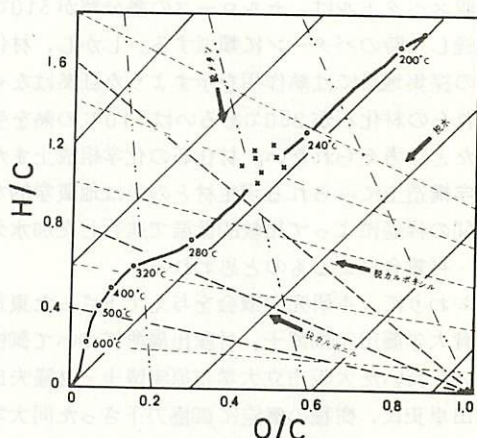
#### c. 赤外線吸収スペクトル

材化石の赤外線吸収スペクトルの測定結果を現生材(メタセコイア・ケヤキ・カエデ)のそれと併せて第3図に示す。現生材と化石材との間の大きな違いは、現生材にみられる $5.75\mu$ の吸収帯が化石材では完全に消失していること、および現生材の $6.15\mu$ の吸収帯も消失し、化石材には新たに $6.25\mu$ の吸収帯が認められることである。セルロース炭化物にみられる $5.75\mu$ の吸収帯は $C=O$ 振動を、 $6.15\mu$ の吸収は吸着水および非共役 $C=C$ 振動を、 $6.25\mu$ の吸収は共役 $C=C$ 振動をしめすとされている(栗山, 1968)ので、脱カルボニル・脱カルボキシル反応および脱水反応が進行した結果、材化石には新たに芳香環が形成されたことが推定できる。栗山が調べた木材の熱分解における赤外線吸収スペクトルの変化と比較すると、材化石の吸収スペクトルのパターンは木材の熱分解が310℃に達した時の状態に最も類似している。

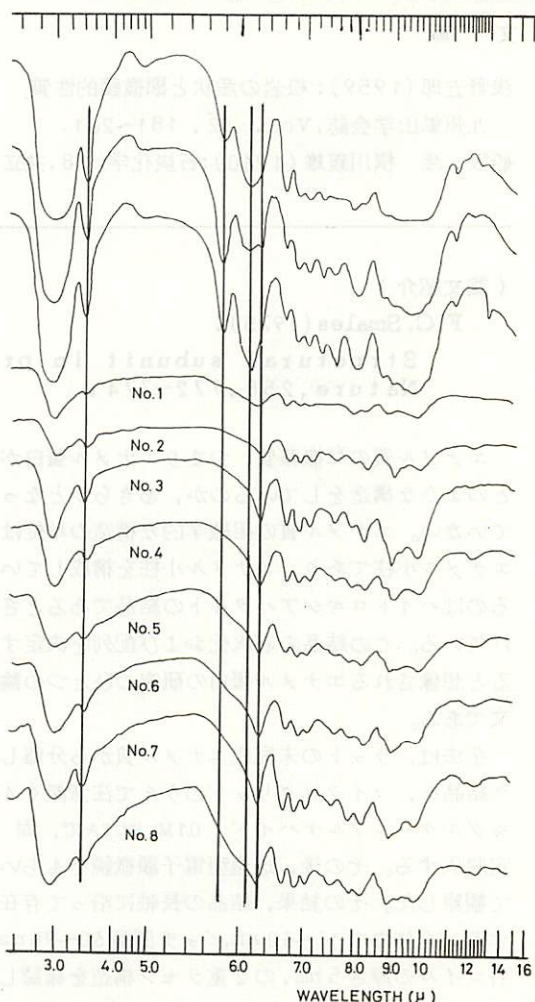
#### IV まとめ

大阪層群明石累層中の材化石を用いて、材化石の化学的变化をしらべ次のような結果をえた。

臭化アセチル法による腐植化の程度は試料間で広い範囲にばらついているが、元素組成のばらつきは比較的狭い範囲内にある。材化石の元素組成は現生材と古第三紀の珪化木や石炭の中間にあり、埋没後の炭素の富化と酸素の減少によって石炭の組成に近づきつつあることが推定できる。材化石の元素組成はまた、セルロースが250°~260℃に加熱された時の組成に近い。一方、その赤外線



第2図 材化石およびセルロース炭化物のVan krevelen図, 太実線: 熱分解過程におけるセルロースの変化(Tang et al., 1964), x: 材化石



第3図 現生材および材化石の赤外線吸収スペクトル, 上3試料は現生材(メタセコイア・ケヤキ・カエデ), 以下No.1~No.8は材化石

吸収スペクトルは、セルロースの熱分解が310℃に達した時のパターンに類似する。しかし、材化石の採集地点には熱作用を示すような証拠はなく、これらの材化石が250℃あるいは310℃の熱を受けたとは考えられない。材化石の化学組成上また化学構造上にみられる現生材との差は地質学的な時間の経過によって比較的低温で進行した加水分解・再重合によるものと思われる。

おわりに、本研究の機会を与えて下さった東京教育大学藤田至則博士、材産出層準について御検討いただいた大阪市立大学市原実博士・林隆夫氏・稲田卓史氏、樹種の鑑定に御協力下さった同大学古谷正和氏、研究をまとめるにあたって熱心に御討議いただいた東京教育大学大森昌衛博士・化石研究会の皆様深く感謝いたします。

## 文 献

- 浅野五郎(1959): 松岩の産状と顕微鏡の性質。  
九州鉱山学会誌, Vol. 32, 181~201.  
船阪 渡・横川親雄(1960): 石炭化学, 18. 共立

出版. 東京.

- Forsman, J. P. (1963): Organic Geochemistry, 148-182. (ed. I. A. BREGER).  
市原 実・小黒謙司(1958): 明石層群・播磨層群について. 地球科学, 16, 40, 13-20.  
市原優子・景守紀子・市原 実(1966): アセチルブロマイド処理による材化石の研究. 地球科学, Vol. 20, 1~5.  
景守紀子・市原 実(1967): 材のアセチルブロマイド処理法. 第四紀研究, Vol. 6, 172-174.  
栗山 旭(1968): 木材化学下. 61~95. (右田伸彦・米沢保正・近藤民雄編). 共立出版. 東京.  
Tang, M. M. and R. Bacon (1964): Carbon, Vol. 2, 211 (木材化学下, p. 70. 共立出版より引用).  
右田伸彦(1968): 木材化学上, 65-80 (右田伸彦・米沢保正・近藤民雄編). 共立出版. 東京.

(1976年7月22日受理)

## (論文紹介)

F. C. Smales (1975):

Structural subunit in prisms of immature rat enamel.  
Nature, 258, 772-774.

エナメル質の有機基質, つまりエナメル蛋白がどのような構造をしているのか, あきらかとなっていない。エナメル質の組織学的な構造の単位はエナメル小柱であり, エナメル小柱を構成しているのはハイドロキシアパタイトの結晶であるとされている。この結晶の石灰化および配列を決定すると想像されるエナメル蛋白の研究のひとつの論文である。

手法は, ラットの未完成エナメル質から分離した結晶を, マイクログリッドのうえで注意深く4%グルタルアルデヒド・0.1M EDTAで, 固定脱灰する。その後, 透過型電子顕微鏡をもちいて観察した。その結果, 結晶の長軸に沿って存在する, 全体の巾15~30 nm, ピッチ間隔30~90 nm, 各コイルの厚さ5 nm, の2重ラセン構造を確認している。彼は, このラセン構造が, エナメル小柱のサブユニットであろうと考えている。

以前より彼は, 以上のことを主張していたが, 今回の論文はこの存在を立証したとしている。

彼は, このような2重ラセン構造が, 生物界に比較的広範囲に存在することを根拠としている。さらに, ラットのエナメル質形成初期に出現する微細管microtubules(エナメル質の石灰化に関与するといわれるもの)が, 残存したものと考えている。

これまで硫酸クロム脱灰によって観察される, エナメル質結晶を袋状に包む物質が, その有機基質であろうといわれている。これと異なる, 観察結果である。

脱灰と固定の条件の問題, 微細管が他の哺乳類に存在が確認されてなく石灰化との関連性が解決されてはいない。しかし, エナメル質の有機基質の構造という点において, 参考となる事実である。

(小沢幸重)