

氏名(本籍)	はぎ 萩	わら 原	まさ 正	よし 義	(神奈川県)
学位の種類	博士(理学)				
学位記番号	博乙第1700号				
学位授与年月日	平成13年2月28日				
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当				
審査研究科	数理物質科学研究科				
学位論文題目	Organic Geochemical Study on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Neogene Sediments of the Shinjo Basin, Japan (新庄盆地新第三系堆積岩中の多環芳香族炭化水素に関する有機地球化学的研究)				
主査	筑波大学教授	Ph. D.	下山	晃	
副査	筑波大学教授	理学博士	新井	達郎	
副査	筑波大学教授	理学博士	岡本	健一	
副査	筑波大学教授	Ph. D.	山本	泰彦	

論文の内容の要旨

多環芳香族炭化水素 (PAH) は、堆積岩や原油中に普遍的かつ大量に存在し、その多くは天然物の前駆体が熱と鉱物の触媒作用によって芳香族化することにより生成すると考えられている。PAHは熱に対しても比較的安定であり高熱成領域でも分解されずに残っていることから、堆積岩の続成過程で生じる有機化合物の変化の進行度を示す熟成度および石油生成の指標として利用できるかとされている。本研究では、堆積岩中に存在するPAHのうち、二環式のナフタレンとそのモノメチルやジメチル置換体および三環式のフェナントレンとそのモノメチル置換体に着目した。さらに、堆積岩の加熱実験および粘土触媒の存在下におけるモノメチルナフタレン (MN)、ジメチルナフタレン (DMN) およびモノメチルフェナントレン (MP) の加熱実験を行い、主として熱によって引き起こされる続成変化とこれらの化合物の異性体との関係を追求した。このようなPHAの異性体含有量の深度分布を詳細に検討することにより、ナフタレン類とフェナントレン類の受けてきた続成作用についての解明を行った。

第2章では、山形県新庄で採取された約800万年前の新第三紀堆積岩についての深度の異なる12試料の試料粉末を用い、PAHを抽出・分離後、ガスクロマトグラフィー質量分析計により化合物の同定・定量を行った。揮発性が高いナフタレン類は、従来の方法では正確な定量が困難であり、損失が6%程度に抑えられる実験法を本研究で考案し確立した。全ての堆積岩試料からナフタレン類およびフェナントレン類を検出した。ナフタレン類は主に中位層に分布し、石油生成帯の開始点で最大濃度となり下位層で減少していた。一方、フェナントレン類は深度と共に増加した。したがって、この石油生成の地層において、活発な石油生成をもたらした地熱の従来知られていなかった側面を示唆する興味深い知見を示した。

第3章においては、新庄堆積岩から検出した1-MNと2-MNおよび安定な2, 6-DMNと2, 7-DMNの異性体比が深度分布に熱力学的な安定方向に向かう傾向が認められず、新庄堆積岩中のアルキルナフタレン異性体比を支配しているのは続成作用による異性化反応だけではないと考えられる。しかし、最も不安定な1, 8-DMNの相対量を用いた指標には深度依存性がみられ、石油生成帯やその上部の未熟成領域において、広く受け入れられている他の熟成度指標との良い相関関係を示すことが証明された。また、アルキルナフタレンの異性化に対する温度と粘土触媒の影響を調べるため、異なる温度で加熱によるシミュレーション実験を行い、初めて触媒活性の失われることを明らかにするとともに、見かけの平衡に達する温度条件を見出した。これらに基づき、堆積岩中の比較

的安定なアルキルナフタレンの異性体組成は、熱以外の要因にも影響されるものと考えられる。

第4章においては、MP異性体比は堆積岩や原油の熟成度と良い相関関係を示すことが経験的に知られているが、その化学的根拠は不明である。そこで、1-MPと2-MP間の異性化は速く、粘土鉱物の触媒活性が失われる前に見かけの平衡に達した。一方、3-MPおよび9-MPからの異性化は遅く、それら自身を除くMP異性体の見かけの平衡混合物を与えることが新たに解明され、MP異性対比が良好な深度依存性を示すことの化学的解釈を与えることができた。1-MPと2-MPとの異性体比は、ほぼ直線的に変化しており、フェナントレン類の受けた続成作用の深度と共に増加していることが明らかとなった。

審 査 の 結 果 の 要 旨

石油生成帯とその上部に位置する新庄盆地新第三系堆積岩中のナフタレン類とフェナントレン類について正確な定量を行ったことで以下のことが明らかとなった。フェナントレン類は他の炭化水素同様、続成作用が進むにつれて存在量が増加したのに対し、ナフタレン類は石油生成帯上部で極大を示し、その後減少していた。このことは活発な石油生成をもたらした地熱の従来知られていなかった側面を示唆している。また1, 8-DMNを用いた指標は他の熟成度指標と良い相関関係を示し、比較的未熟成な堆積岩でもこの指標が有効であることが証明された。さらに、実験室で続成作用と見立てたアルキルナフタレンの加熱実験からは、アルキルナフタレンの異性化は触媒の失活前に見かけの平衡に達することを見出した。ここで考案した実験法は異性化反応の進行度および触媒活性の評価に有効であり、MPおよび堆積岩の加熱実験にも適用できた。堆積岩の加熱実験からは、含まれるナフタレン類は見かけの熱的平衡への到達途上にあることから明らかとなった。また、MPI異性体比が良好な深度依存性を示すことの化学的解釈を与えることができた。このような結果は、新第三系堆積岩中のナフタレン類およびフェナントレン類の詳細な有機地球化学的研究により、石油生成帯における多環芳香族炭化水素の続成変化について新しい有用な知見を提示したもので、この分野の発展に大きく寄与するものと考えられる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。