

氏名(本籍)	かつ また ひで ゆき 勝 又 英 之 (静 岡 県)
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	博 甲 第 2575 号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Organic Cosmo-and Geochemical Studies on Thiophenes in Carbonaceous Chondrite and Sedimentary Rocks (炭素質隕石および堆積岩中のチオフェン類に関する有機宇宙・地球化学的研究)
主 査	筑波大学教授 P h . D . 下 山 晃
副 査	筑波大学教授 理学博士 岡 本 健 一
副 査	筑波大学教授 P h . D . 山 本 泰 彦
副 査	筑波大学教授 工学博士 鍋 島 達 弥

論 文 の 内 容 の 要 旨

堆積中のチオフェン類は初期続成過程において、生体有機物の二重結合や官能期と硫化水素が反応し生成すると考えられる。そこで、著者は、山形県新庄盆地から採取された新第三系堆積岩を試料とし、アルキルチオフェンと芳香族チオフェン類の生成過程を考察した。また、北海道川流布から採取された白亜紀／第三紀(KT)境界堆積岩を用い、珪藻由来のアルキルチオフェン類の存在変化を明らかにした。さらに、芳香族チオフェン類からは堆積時の酸化還元変化を解明した。また、マーチソン隕石の分析から非生物起源の有機溶媒抽出性芳香族チオフェン類の存在を明らかにし、堆積岩のものと比較することで、芳香族チオフェン類の隕石有機物としての特徴を明らかにすることとした。

第2章で取り扱う試料は、山形県新庄盆地から採取された約800万年前の堆積岩であり、中位層付近から石油生成帯を含む。粉末試料からジクロロメタン／メタノール混合溶媒で有機物を抽出し、シリカゲルカラムクロマトを用いて2つに分画後、GC-MSで同定・定量を行った。分画1にはアルキルチオフェン類が存在し、分画2には芳香族チオフェン類が10-100pmol/gレベルで存在した。分画1で同時に検出したC₂₅HBI (C₂₅ highly branched isoprenoid) アルカンおよび硫黄含有量の深度分布との比較に基づき、C₂₅HBIチオフェンの生成は硫黄の濃度より二重結合が適切な位置にあるC₂₅HBIアルカジエンの濃度に依存することを明らかにした。また、分画2で検出した芳香族チオフェン類はn-アルカンと類似した過程で生成していた。つまり、各化合物の深度分布を考慮すると、芳香族チオフェン類は不溶性高分子化合物中の硫黄を含む芳香族骨格が機嫌であり、続成変化の進行にしたがって、その骨格が高分子化合物から放出され生成したと考えられた。

第3章で取り扱う試料は、北海道川流布から採取された約6,500万年前の生物大量絶滅が起きた時期で知られるK/T境界堆積岩であり、この時代の環境変動を調べる上で重要な試料である。分析操作は第2章と同様な手順で行った。分画1のC₂₅HBIチオフェンは境界粘土層より下部でのみ検出され、前駆体となるC₂₅HBIアルカジエンが特定の珪藻類を起源とすることから、境界粘土層においてその存在が極端に減少した。一方、それ以外の珪藻類を起源とするC₂₅HBIアルカンは境界粘土層付近において、その濃度は急激に減少し粘土層上部から再び増加し始めた。これらの結果は、C₂₅HBIチオフェンやアルカンの濃度変化が堆積時の珪藻類の存在変化を反映していることを示している。また、分画2の風向族チオフェンの生成は、堆積時の酸化還元環境に依存する硫化物の濃度に

依存していた。つまり、芳香族チオフェン類の濃度変化は堆積時の酸化還元環境変動を反映することを明らかにした。

第4章で取り扱う試料はマーチソン隕石で、シリカゲルカラムクロマトの展開溶媒を替え、有機物を細かく分離するため3つに分画した。芳香族チオフェン類は10–100pmol/gレベルで分画2に溶出した。分画1はアルキルチオフェン類と思われるが同定にはいたらなかった。分画3の有機化合物は検出限界以下であった。マーチソン隕石および新庄堆積岩、K/T境界堆積岩中の芳香族チオフェン類の濃度比の検討から、隕石中でジベンゾチオフェン(DBT)がアルキル化DBTよりも高濃度で存在し、堆積岩中ではその逆であった。DBTのアルキル化は生物を介する反応で起きるといわれている。したがって、隕石中の芳香族チオフェン類は非生物由来の化合物であり、高分子化合物中の含硫黄芳香族骨格が隕石母天体での低温水変質過程において分解し、弱い熱変質過程を受けたことが判明した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

新庄新第三系堆積岩のチオフェン類の分析により、 C_{25} HBIチオフェンの生成が前駆体である C_{25} HBIアルカジエンの二重結合の位置と数に依存することを示し、芳香族チオフェン類が不溶性高分子化合物中の硫黄を含んだ芳香族骨格から放出され生成することを明らかにした。川流布K/T境界堆積岩からは特定の珪藻類由来である C_{25} HBIチオフェンとそれ以外の珪藻類由来である C_{25} HBIアルカンを検出し、堆積時におけるこれら珪藻類の存在変化を明らかにした。芳香族チオフェン類の分布は硫化物のそれと類似し、これらチオフェン類の生成は硫化物の濃度と関連することが解明した。さらに、DBTの濃度変化が堆積時の酸化還元環境変動を反映することを提案した。マーチソン隕石の分析から芳香族チオフェン類の種類と存在量を明らかにし、堆積岩の結果と比較することで隕石中の芳香族チオフェン類の特徴を明らかにした。以上、マーチソン隕石および2種の堆積岩に存在するチオフェン類の有機宇宙・地球化学的研究により、それらの起源や生成に関する新しい有用な結果を提示したものであり、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。