



Title	Behavior of inorganic and organic components in diatoms during early diagenesis by means of in situ hydrothermal IR micro-spectroscopy
Author(s)	森藤, 直人
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/76409
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (森 藤 直 人)

論文題名

Behavior of inorganic and organic components in diatoms during early diagenesis by means of in situ hydrothermal IR micro-spectroscopy (熱水その場顕微赤外分光観測による初期続成過程における珪藻中無機有機成分の挙動の評価)

論文内容の要旨

石油・天然ガスの生成は、生体高分子から分解された低分子が埋没・続成過程で重合熟成した不定形有機高分子（腐植物質あるいはケロジェン）が、60-170°C程度の条件で熱分解する過程が律速すると考えられている。しかし最近、腐植物質は生体高分子が分解を免れたものが集合したものではないかとの説が出された。そこで、石油・天然ガスにも、ケロジェンを経由せず生体高分子そのものから直接生成する経路も存在する可能性がある。珪藻は、地球表層の炭素固定の約 1/3 を占めるとされ、細胞の周りをシリカの殻で覆われており、体内に脂質を多く含み、石油・天然ガスの主要な起源生物の 1 つである。日本の東北地方を中心に存在する油田は、珪藻を多く含む女川層の珪質岩が主な根源岩であるが、珪質岩中のシリカが Opal-A から Opal-CT を経て石英へと結晶化していく過程と、石油・天然ガス生成には関係があると指摘されている。例えば、秋田県由利原油田では、Opal-CT から石英に転移する深度(1300m, 70°C)直下に石油・天然ガスの貯留が報告されている。

そこで本研究では、埋没・続成作用における珪藻体内のシリカの構造変化と有機成分の挙動を調べるため、顕微赤外分光を用いた熱水条件での珪藻の加熱実験を行った。珪藻試料(大型円盤珪藻、アラクノイディスキス属、三浦半島で採取、紅藻に付着)の熱水加熱実験(126-175°C, 3MPa)において、950 cm⁻¹の SiOH によるピークが減少したので、各温度での減少速度定数を調べた。これらは、Opal-A→Opal-CT→石英への結晶化速度定数よりも大きく、非晶質段階でのシリカの脱水縮重合過程に対応すると考えられた。次に、熱水環境(187-211°C、3MPa)（閉鎖系）における珪藻の有機成分(脂肪族炭化水素、タンパク質)の赤外吸収帯の挙動を調べたところ、タンパク質は減少したが、脂肪族炭化水素の減少が見られなかった。この結果は、珪藻をドライ開放系で加熱すると CH が減少するという先行研究とは異なる結果であり、珪藻内の脂質が埋没・続成過程の少なくとも初期段階では保存される可能性を示唆する。

仮に珪藻体内の脂質がOpal-CT→石英転移面(1300m, 70°C)まで保存されるならば、石英への転移で放出された脂質が石油・天然ガスとして貯留するという新しい生成経路が考えられる。本研究は、より実際の地下条件に近い高温高压熱水条件での顕微赤外分光その場観測によって、珪藻体内のシリカと有機成分の挙動を直接観測することに成功し、このような新しい経路の可能性を研究する手法を示すことができたが、生体内脂質からの石油・天然ガスの直接生成の可能性の検証には、さらなる研究が必要である。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (森藤 直人)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	中嶋 悟
	副 査	教授	佐々木 晶
	副 査	教授	近藤 忠
	副 査	准教授	久富 修
	副 査	准教授	佐伯 和人

論文審査の結果の要旨

石油・天然ガスの生成は、生体高分子から分解された低分子が埋没・続成過程で重合熟成した不定形有機高分子（腐植物質あるいはケロジェン）が、60-170℃で熱分解する過程が律速すると考えられている。しかし最近、腐植物質は生体高分子が分解を免れたものが集合したものではないかとの説が出された。そこで、石油・天然ガスにも、ケロジェンを経由せず生体高分子そのものから直接生成する経路も存在する可能性がある。珪藻は、地球表層の炭素固定の約 1/3 を占め、細胞の周りをシリカ殻で覆われており、体内に脂質を多く含み、石油・天然ガスの主要な起源生物の 1 つである。日本の東北地方を中心に存在する油田は、珪藻を多く含む女川層の珪質岩が主な根源岩であるが、珪質岩中のシリカが Opal-A から Opal-CT を経て石英へと結晶化していく過程と、石油・天然ガス生成には関係があると指摘されている。例えば、秋田県由利原油田では、Opal-CT/石英転移深度(1300m, 70℃)直下に石油・天然ガスの貯留が報告されている。

そこで森藤直人氏は、埋没・続成作用における珪藻体内のシリカと有機成分の挙動を調べるため、研究室で開発した独自の熱水反応その場分光観測セルを用いて、熱水条件での珪藻試料(大型円盤珪藻、アラクノイディスキウス属、三浦半島で採取、紅藻に付着)の加熱による顕微赤外スペクトルの変化を追跡した。

まず、珪藻の熱水加熱実験(126-175℃, 3MPa)において、950 cm⁻¹の SiOH によるピークが減少したので、各温度での減少速度定数を調べた。これらは、Opal-A→Opal-CT→石英への結晶化速度定数よりも大きく、非晶質段階でのシリカの脱水縮重合過程に対応すると考えられた。

次に、熱水環境(187-211℃、3MPa)（閉鎖系）における珪藻の有機成分(脂肪族炭化水素、ペプチド結合)の赤外吸収帯の挙動を調べたところ、タンパク質（ペプチド結合）は減少したが、脂肪族炭化水素 CH の減少が見られなかった。この結果は、珪藻をドライ開放系で加熱すると CH が減少するという先行研究とは異なる結果であり、珪藻内の脂質が埋没・続成過程の少なくとも初期段階では保存される可能性を示唆する。

秋田県の珪藻土試料中の珪藻断片を顕微赤外分光で調べたところ、脂肪族 CH のピークが見られ、CH₃/CH₂比は 0.3 で C₂₀程度の長い脂質の残存が確認できた。この試料はX線回折法でクリストバライトと微量の石英のピークが確認でき、Opal-CT/石英境界付近の試料と考えられる。従って、仮に珪藻体内の脂質が Opal-CT/石英転移面まで保存されるならば、石英への転移で放出された脂質が石油・天然ガスとして貯留するという新しい生成経路が考えられる。

以上のように、森藤直人氏は、より実際の地下条件に近い高温高压熱水条件での顕微赤外分光その場観測によって、珪藻体内の有機無機成分の挙動を直接観測することに成功し、石油・天然ガス生成の別経路の可能性を示した。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。