

短報

地層ポルフィリンの脱メチル化指標を用いた熱熟成度の評価*

養田 太一^{**},^a・野本 信也^{***}

(2014年9月16日受付, 2014年12月1日受理)

Abstract

Sedimentary rocks from the boreholes of MITI Rumoi, Soma-oki, and Nikaho were analyzed for 3-ethyl-4-methylmaleimide (EMMi) and 3,4-dimethylmaleimide (DMMi) by the chromic acid oxidation method. It had been demonstrated that a 3-ethyl-4-methylpyrrole unit in alkylporphyrins (e.g., etioporphyrin) was converted to a 3,4-dimethylpyrrole unit by heating experiments. The ratio of DMMi to EMMi (i.e., demethylation index) had been shown to have a strong positive correlation with the vitrinite reflectance of the Shinjo region sediments. The demethylation indices in the sediments analyzed in this study were increased with the depth of sediments and also proved to have a strong positive correlation with the vitrinite reflectance of the sediments. Therefore, we support that the demethylation index in sediments is useful as a maturity indicator for the sedimentary organic matter.

Key words: thermal maturity, demethylation index, maleimides, geoporphyrin

1. はじめに

生体分子の続成変化に基づいた熱熟成度指標として、クロロフィル由来の地層ポルフィリンを用いた脱メチル化指標が先行研究で提案されている(Nomoto et al., 2001)。堆積岩中のポルフィリンの分析法として、ケロジェンに結合しているため有機溶媒などで抽出されない結合態ポルフィリンやその断片をクロム酸酸化によってマレイミド類に変換する方法がある。このマレイミド類からポルフィリン側鎖の情報が得られる(Shimoyama et al., 2001a, b)。堆積岩中の遊離態分子の異性体比による熱熟成度がよく利用されているが(例えば, Hagiwara et al., 2000), それらは, 年代の異なる地層からの化合物の混入・汚染の影響を受ける可能

性が指摘できる。しかし, クロム酸酸化法によるケロジェン結合態分子の組成比を用いた熱熟成度指標は, そのような汚染の影響をほとんど受けない, 分析した地層そのものの値を見積もることができる利点があると考えられる。脱メチル化指標とは, 地層ポルフィリン中のエチルメチルピロール部位のエチル基が脱メチル化してメチル基を生じる割合を表した指標である。脱メチル化反応は, ポルフィリン側鎖のエチル基の炭素-炭素結合がアリル位に相当するために他の結合より結合開裂エネルギーが低いことに起因する(Fig. 1)。この指標は, 堆積岩のクロム酸酸化生成物の中のジメチルマレイミド(DMMi)とエチルメチルマレイミド(EMMi)の濃度比(DMMi/(DMMi+EMMi)) : 脱メチル化指標; 以下, D.I. 値)から求められる。下

*Assessment of thermal maturity using the demethylation index of geoporphyrins

**筑波大学 大学院生命環境科学研究科, 〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Taichi Yota: Graduate School of Life & Environmental Sci., University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, JAPAN

***筑波大学 数理解物質系, 〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Shinya Nomoto: Faculty of Pure & Applied Sci., University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, JAPAN

^aCorresponding author. e-mail: s1330314@u.tsukuba.ac.jp

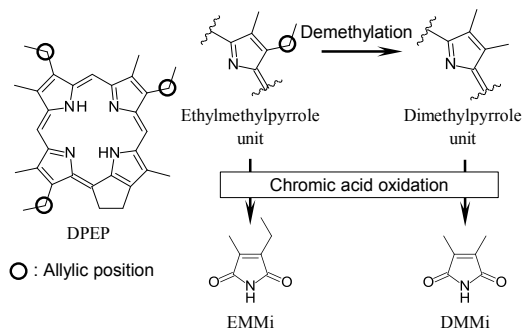


Fig.1. Mechanism of transformation of an ethylmethylpyrrole into a dimethylpyrrole unit (Nomoto et al., 2001).

山らは、新庄地域堆積岩の分析結果 (Shimoyama et al., 2001a) より、この指標がビトリナイト反射率 (R_0) と相関することを報告している。本研究では、D.I. 値の熱熟成度指標としての有効性を検討するためのデータ追加を目的として、堆積岩中のD.I. 値を測定し、それらの深度分布を解析した。

2. 実験手法

2.1. 試料

本研究では、次の3地域の基礎試錐で得られた堆積岩試料を分析した (Yota and Nomoto, 2014)。1) 北海道留萌地域の昭和61年基礎試錐の8試料 (700~4500m; 白亜紀~新第三紀)、2) 福島県相馬沖地域の平成2年基礎試錐の6試料 (900~3300m; 白亜紀~新第三紀)、3) 秋田県仁賀保地域の昭和63年基礎試錐の6試料 (500~3100m; 新第三紀中新世~第四期更新世)。これらは独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構より供与された。

2.2. 堆積岩の分析

堆積岩の分析は、養田・野本 (2014) と同様に行った。すなわち、粉碎した試料5gをベンゼン:メタノール (4:1) を用いて超音波洗浄を5回行った後、凍結乾燥した試料に25%硫酸と10%クロム酸水溶液 (1:1) 10mLを加えて0℃~室温で4時間酸化反応を行った。反応溶液をベンゼンで5回抽出して、抽出液を乾燥後、精製することなく、濃縮してGC-MS分析を行った。

3. 結果と考察

3.1. ジメチルマレイミド・エチルメチルマレイミドの深度分布

堆積岩をクロム酸酸化して得られたDMMi, EMMiのクロマトグラムをFig.2に示す。すべての採取地点において、DMMiは深度の増加と共にEMMiに対する相対比が増加する一方で、EMMiは深度の増加と共に濃度が減少する傾向が見られた。存在量の実測値やその他の検出された成分などの詳細なデータはすでに養田・野本 (2014) において報告している。

3.2. ジメチルマレイミド/エチルメチルマレイミド比とビトリナイト反射率

堆積岩中のD.I. 値と R_0 の深度分布 (Fig.3) から、今回分析したすべての採取地点において、 R_0 とD.I. 値は共に深度に伴って値が上昇した。これは、深部ほど熱熟成が進行していることに起因すると考えることができるだろう。D.I. 値の上昇は、ポルフィリン骨格のエチルメチルピロール部位のアリル位に相当する結合の開裂が、熱熟成の進行と共に起こったことを示している。ポルフィリン側鎖の脱メチル化反応は加熱実験においても実証されており (Nomoto et al., 2001)、エチルメチルピロール骨格のみを持つエチオポルフィリン-III (ETIO) から加熱によってジメチルピロール骨格が形成されている。この傾向は先行研究で報告されている新庄地域堆積岩の分析結果 (Shimoyama et al., 2001a) とよく一致する。

D.I. 値と R_0 の相関係数 (R^2) を検討するため、本研究で得られた堆積岩分析結果と新庄地域堆積岩の分析結果を併せ、各堆積岩のD.I. 値を R_0 に対してプロットした (Fig.4)。その結果、各堆積岩データの R^2 は、留萌地域基礎試錐が0.86、相馬沖地域基礎試錐が0.94、仁賀保地域基礎試錐が0.47 (3100mの試料を除いた場合0.97)、新庄地域堆積岩が0.97、そして全体の R^2 (仁賀保地域基礎試錐3100mを除く) は0.79であり、 R_0 が約0.2~1.0%の間で明瞭な相関関係が確認された。仁賀保地域の基礎試錐において3100mの試料を含めると相関が小さくなる理由として、この試料は、 R_0 が0.23~0.37%と幅が小さいことが寄与している可能性

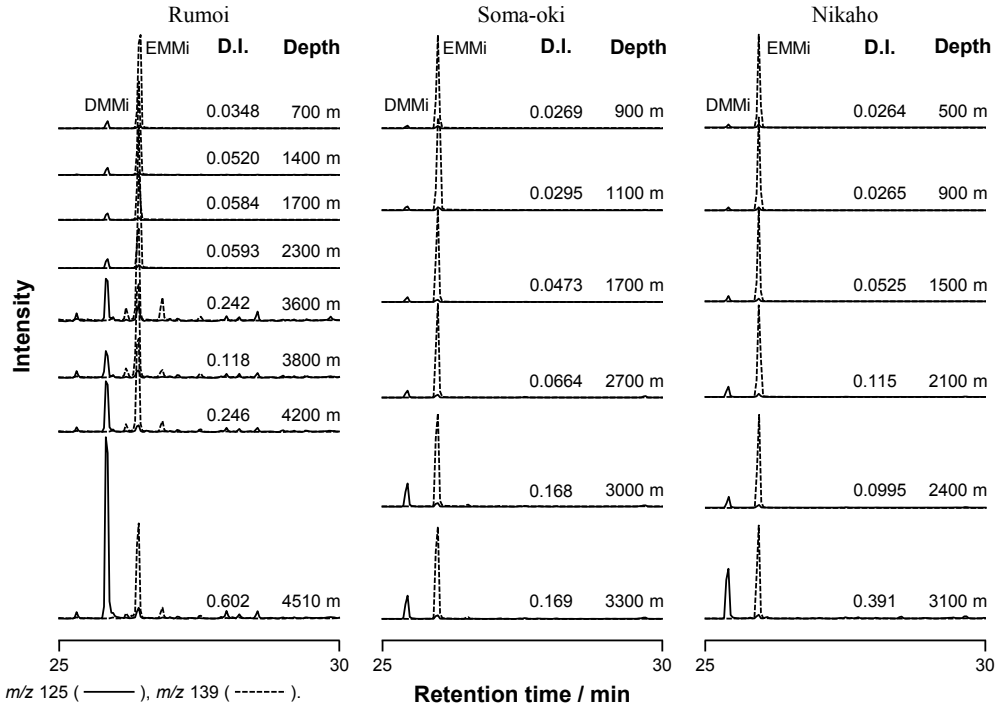


Fig. 2. Demethylation indices and mass fragmentograms of chromic acid oxidation products of the sedimentary rock samples from boreholes of MITI Rumoi, Soma-oki, and Nikaho.

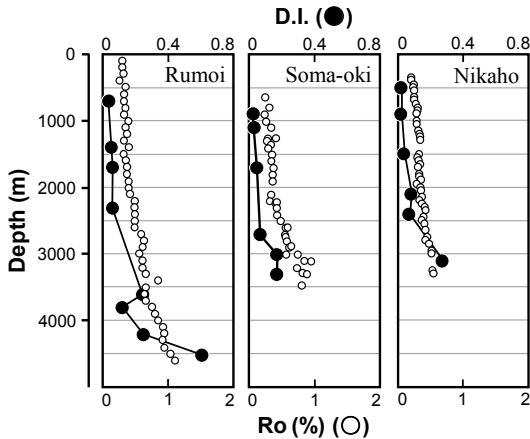


Fig. 3. Depth profiles of the D.I. (●) and the R_0 (○) from boreholes of MITI Rumoi, Soma-oki, and Nikaho.

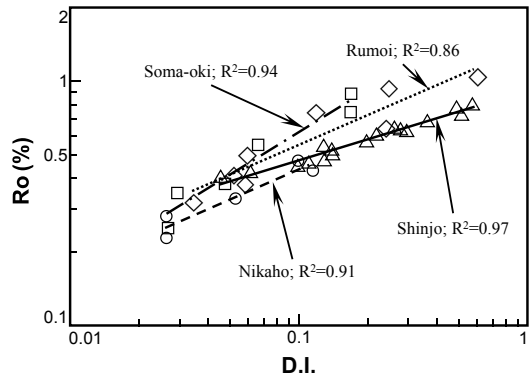


Fig. 4. Relationship between the R_0 and the D.I.

△: Shinjo region sediments, ○: borehole of MITI Nikaho, □: borehole of MITI Soma-oki, ◇: borehole of MITI Rumoi.

もある。脱メチル化の進行に地域差が見られる。先に報告したポルフィリン側鎖の芳香族化は、側鎖アルキル基の合計炭素数がベンゼン環を形成する条件を満たす起源のクロロフィルの寄与が多いほど良く進行する (Yota and Nomoto, 2014)。一方、脱メチル化の進行は、起源のクロロフィルの組成の影響を受けるとは考えにくい。脱メチル化の程

度の地域差は、ポルフィリンが保存された堆積物中の粘土鉱物などの組成の違いに起因する可能性がある。実際に、脱メチル化は粘土鉱物の存在により加速されることが知られている (Nomoto et al., 2001)。今後、異なる粘土鉱物を添加した加熱実験などを行い、より詳細な検討が必要である。しかし、複数の異なる地域の分析結果であることを踏

まえても、全体的に R^2 は高いため、D.I. 値の熱熟成度指標としての有効性が確認された。この方法は、堆積岩試料を洗浄後、クロム酸酸化して、とくに精製することなく D.I. 値を求めることができるため、 R_0 の測定に比べて簡便に熱熟成度を求める手法になる。また、本研究でのデータ追加により、D.I. 値が 0.2 以上を示す堆積岩試料は、いずれの地域でも石油生成帯に相当する R_0 値に達することも明らかとなった。

3.3. 脱メチル化指標の加熱実験への利用

固相で行う加熱実験では反応の進行を制御することが困難であるため、生成物の経時変化を追跡するとプロットが大きく変動する現象が見られることがある（例えば、Asahina et al., 2011）。例として、Nomoto et al. (2008) による ETIO の加熱実験で生じた 3,4-ジメチルフタルイミド (3,4-DMPi) のモル分率を加熱時間に対して (Fig. 5a)、および D.I. 値に対して (Fig. 5b) プロットしたグラフを示す。生成物量を時間に対してプロットすると分散の大きいグラフが得られる。一方、D.I. 値を横軸に用いると、異なる反応時間や温度であっても分散の少ないなめらかなグラフを得ることができる。すなわち、D.I. 値はポルフィリン側鎖の熱化学変化の進行を良い精度で反映する指標である。この脱メチル化反応はラジカル機構で進行すると考えられるので、生成したラジカル活性種を中性分子にする性質を持つ物質の存在下では、反応が減速される。一方、ラジカルを容易に発生する物質は、

この反応を加速すると考えられる。堆積物中では、前者の性質を持つ物質として硫黄などが考えられる。アルキル基を持つ芳香族化合物は、一般的に芳香環に直接結合した炭素はラジカル化が容易であるためにラジカルを容易に発生する。ポルフィリンがこれらの物質と共存する場合には、脱メチル化の加速や減速が起こると考えられる。

4. まとめ

本研究では、3 地域の堆積岩中のポルフィリンの D.I. 値 (脱メチル化指標) の測定と深度分布の解析を行った。その結果、各堆積岩データの R_0 と D.I. 値の R^2 は、留萌地域基礎試錐が 0.86、相馬沖地域基礎試錐が 0.94、仁賀保地域基礎試錐が 0.97、新庄地域堆積岩が 0.97、そして全体の R^2 は 0.79 であり、全体的に高い値を示すことから、D.I. 値の熱熟成度指標としての有効性が確認された。この方法は、 R_0 の測定に比べて容易に D.I. 値を求めることができるため、簡便に熱熟成度を求める手法になる。また、D.I. 値が 0.2 以上を示す試料は石油生成帯に相当する R_0 値に達することが示唆された。

謝 辞

本稿の執筆にあたり、堆積岩試料とデータを提供して頂いた独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構に謝意を表します。また沢田健博士 (北海道大学) および二名の匿名の査読者には本稿を通じて、貴重なご助言を頂きました。記して厚く感謝致します。

引用文献

- 朝比奈健太・小川洋平・浅野純也・熊谷現・野本信也 (2011) ビニルポルフィリンの加熱実験による地層ポルフィリン側鎖アルキル基の伸長機構の解明. *Res. Org. Geochem.* **27**, 129-142.
- Hagiwara H., Nomoto S. and Shimoyama A. (2000) Experimental simulation of thermal alteration of naphthalenes in sediments based on isomerization of methyl- and dimethylnaphthalenes. *Res. Org.*

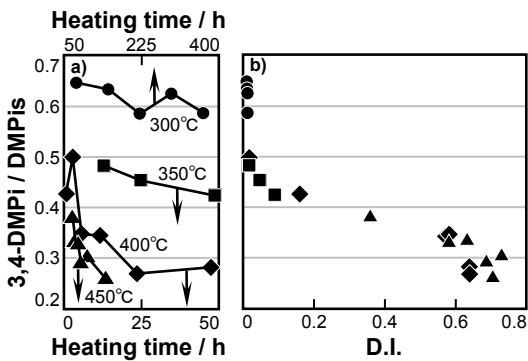


Fig. 5. Plots of the molar ratio of 3,4-DMPi to dimethylphthalimides (DMPi) formed from heated ETIO against heating time (a) and the D.I. (b). 300°C (●), 350°C (■), 400°C (◆), 450°C (▲).

- Geochem.* **15**, 43-50.
- Nomoto S., Satou M., Yoshida T., Mita H., Kumagai G., Nomoto K., Kigoshi H. and Kashiyama Y. (2008) The First Experimental Demonstration of Benzoporphyrin Formation from Sedimentary Porphyrins. *Chem. Lett.* **37**, 490-491.
- Nomoto S., Kozono M., Mita H. and Shimoyama A. (2001) A New Maturity Indicator of Sedimentary Organic Matter Based on Thermal Fission of Allylic Bond in Porphyrins. *Chem. Lett.* **30**, 1174-1175.
- Shimoyama A., Kozono M., Mita H. and Nomoto S. (2001a) Detection of maleimides and their characteristics in Neogene sediments of the Shinjo basin, Japan. *Geochem, J.* **35**, 225-236.
- Shimoyama A., Kozono M., Mita H. and Nomoto S. (2001b) Maleimides in the Cretaceous/Tertiary boundary sediments at Kawaruppu, Hokkaido, Japan. *Geochem, J.* **35**, 365-375.
- 養田太一・野本信也 (2014) 結合態フタルイミド/マレイミド比を用いる堆積物中の有機物の新しい熱熟成度指標. *Res. Org. Geochem.* **30**, 1-8.