

本邦水溶性天然ガスの微量成分

米 谷 宏*

Minor Components in Natural Gas from Natural Gas
Accumulation with Formation Water in Japan

by

Hiroshi Yonetani

Abstract

Some 160 samples of the casing-head gas from the typical type of natural gas accumulation with formation water and gas in Recent sediments in Japan were analyzed by the Shimazu A-type gas chromatograph.

The geochemical characteristics and distribution of minor components in these gases are briefly described in the following. The content of He and H₂ in the casing-head gas is 0.000~0.100 vol. %.

He content in gas seems to be influenced mainly by thermal activity and geological structure, and most of H₂ in casing-head gas is supposed to be generated by chemical reaction of the formation water with casing-pipe and the separator.

More than 0.01 vol. % of ethane (C₂H₆) was detected in the casing-head gas from Tertiary marine sediments, while ethane was not detected in various gases from brackish or fresh water sediments of Tertiary and Quaternary ages and fresh water sediments of Recent age.

The writer calculated the total volume of N₂, Ar and N₂/Ar ratio from the casing-head gas and gas dissolved in associated water and estimated the migration and escape of gas and water.

要 旨

わが国の代表的な水溶性ガス田^{注1)}・産ガス地の坑口遊離ガス、および現世淡水成ガス等、約160個の組成を島津A型ガスクロマトグラフによつて求め、He、H₂、Ar、N₂、C₂H₆等につき若干の地球化学的考察を行なつた。ガス中のHe、H₂濃度は概して0.000~0.100vol.%である。Heの濃度は主として温泉活動や地質構造に支配され、0.001vol.%以上検出された大部分のH₂は、金属製の坑井管および分離塔とガス付随水との化学反応により生じたH₂の付加に起因すると考えられる。C₂H₆は0.01vol.%の検出限界で第三紀海成ガスに存在するに反し、第三・第四紀および現世淡水成ガスには検出されな

かつた。

N₂ml/e、Ar ml/e および N₂/Ar 値から地下におけるガスと水の挙動に関して考察した。

1. 緒 言

石油・石炭の成因およびその根源物質について、特に石油に関し、古くから地質学的・化学的見地から多く論議されてきた。過去のある時期において、石油成因説はその根源物質により、無機説・有機説に分けられていた。しかしこんにちでは石油は“海水ないし半鹹半淡水の水圏において、他の無機碎屑物とともに沈積した有機物より生じた”とする説が多くの研究者の一致した見解となつていて、石油が有機物を根源物質としていることは、ほとんど疑う余地がないといえる。一般に天然の有機物が、堆積したときの環境、堆積してからの時間的経過など

* 技術部

注1) 標題の「水溶性天然ガス」は、水溶性ガス礁、現世堆積物の間隙水から採取されたガスに対して使用した。

によつてどのように続成 (diagenesis) されるだろうかを研究することは、石油鉱床の成因的基礎資料となるばかりでなく、地球化学的にもきわめて重要な意味をもつ。最近このような研究の例として、現世堆積物からの有機物質抽出によつて、石油類似物質の存在が確認されている。また、主として地質学的産状に従つて分類される、油田ガス・炭田ガス・水溶性ガス等の精密分析結果からも、三者間にはガス組成上著しい不連続が認められないようである。これらの新しい地球化学的事実は、現在の石油鉱床も過去の地質時代において、もつとも新しいと考えられる水溶型ガス鉱床の段階を経てきた可能性を示唆していると考えられる。種々の堆積岩について有機物を抽出し、定量・同定を行ない、これを地質時代、環境・岩質などと対比検討を行なうことは、堆積岩中の有機物の続成過程 (diagenetic process) を推定する一手段となると考えられる。

このような観点から、筆者は研究の初期段階として、現在までかなりの程度整備された本邦水溶型ガス鉱床の地質学的・地球化学的資料に基づき、特に牧真一らにより行なわれている“堆積岩中の液態・固態有機物の研究”と並行して、各種鉱床から産出するガス組成を求めた。採取ガス試料は、新波・茂原・宮崎・加久藤・敷根・清水・焼津・山形・諏訪湖・気賀・佐賀・熊本・諏訪湖底質ガス、飛騨金山付近のダムによる人造湖のガス、幌向原野泥炭層ガス等、主要なガス産地をほぼ網羅し、生成時代も第三紀・第四紀・現世にわたっている (第1図)。

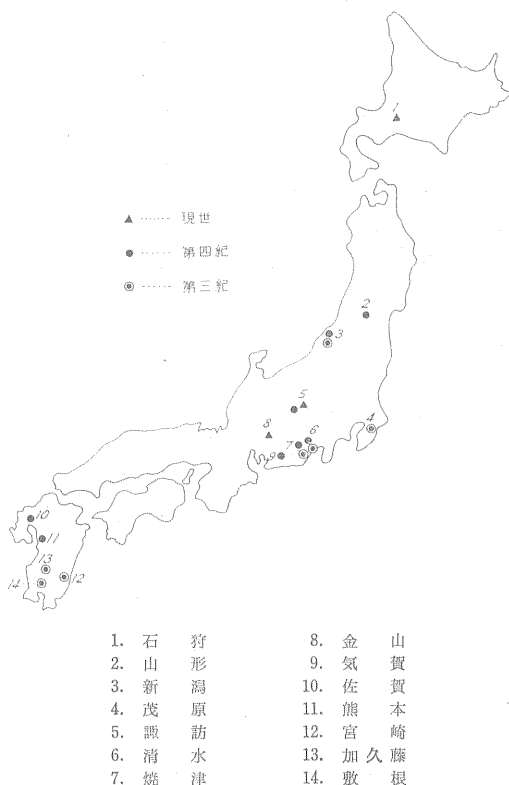
ガスの“微量成分”という表現は、やや明確を欠くが本報告では従来主としてオルザット法で測定できなかった、およそ1 vol.% 以下のガス成分と定義した。

本報告のガス分析結果から、水溶性天然ガス中の H_2 , He, Ar, N_2 , CH_4 以外のガス態炭化水素などについての知識がかなり整理されたものと考えている。

昭和34年に島津A型ガスクロマトグラフが地質調査所に設置された。この研究に用いたガス試料の採取・分析は主として昭和35・36年の2年間にわたつて行なつたものである。なおガス試料の採取・収集にあつて所内および関係会社各位にお世話になつた。ここに厚く謝意を表す。

2. 分析法

分析成分中 C_2H_4 , C_2H_2 , CO 等については、北川式検知管により測定した。He, H_2 , Ar, O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8 については、島津GC A型ガスクロマトグラフにより次のような方法で行なつた。主成分が



第1図 試料採取したガス田、産ガス地および湖沼の位置

種々かわつたガス (たとえば N_2 , CO_2 等が90vol.% 以上からなるガス) 試料を分析する場合、記録紙に書かれる主成分のピークのために、近接する微量成分がかくされて検出できないことがないように留意して分析法を定めた。

2.1 He, H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 の分析

充填剤 モレキュラシーブ 5 A
 カラムの長さ 2.25m
 温度 $40^\circ C$
 電流 125mA
 キャリヤーガス Ar
 キャリヤーガス流量 35ml/min

2.2 CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8 の分析

充填剤 D. E. F. + triisobutylene
 カラムの長さ 3.75m + 0.75m
 温度 $0^\circ C$
 電流 200mA
 キャリヤーガス He
 キャリヤーガス流量 30ml/min

2.3 Ar の分析

O_2 と Ar は常温で分離できないので、筆者は次の方法

で測定した。ガス中の O₂ をピロガロールアルカリ液で
吸収除去し、残ガスについて次の方法で行なった。

温 度 35°C

電 流 200mA

充填剤 モレキュラシーブ 5A

キャリアーガス He

カラムの長さ 1.5m

キャリアーガス流量 30ml/min

第1表 新潟地区坑口遊離ガス

vol. %

採取場所 (坑井番号)	ガス層名	ガス水比 G/W	深 度 (m)	水温 (°C)	He	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	備 考
Tu-51	G ₇	6.0	1569~1619	43	0.000	tr.	0.0 ₁	0.1 ₇	99.1 ₉	0.6 ₄	0.02	0.01	
-73	G ₇	—	—	59	0.000	tr.	0.0 ₇	0.2 ₅	98.6 ₀	1.1 ₅	0.02	tr.	
-55	G ₇	4.2	1565~1900	60	0.000	0.00 ₁	tr.	0.1 ₄	97.3 ₄	2.5 ₂	0.01	0.00	
-53	G ₇	3.3	1566~1795	59	0.000	0.00 ₀	0.0 ₂	0.2 ₁	98.0 ₈	1.7 ₁	0.01	0.00	
-40	G ₇	2.3	1372~1523	52	0.000	0.00 ₁	0.0 ₀	0.1 ₈	98.6 ₀	1.2 ₂	tr.	0.00	
KK 20-1	G ₅	1.6	—	31	0.000	0.00 ₃	0.0 ₄	0.7 ₇	93.4 ₃	5.8 ₀	0.00	0.00	
KK 20-2	G ₄₋₁	1.2	—	28	0.000	0.00 ₀	0.0 ₃	0.0 ₈	91.5 ₅	7.3 ₇	0.00	0.00	
KK 20-3	G ₄	0.9	—	25	0.000	0.00 ₁	0.0 ₅	0.3 ₈	91.7 ₂	6.9 ₀	0.00	0.00	
KK 20-4	G ₃	0.7	—	18	0.000	0.00 ₃	0.0 ₅	0.4 ₂	91.1 ₇	7.4 ₁	0.00	0.00	
HG-33	G ₅	1.4	—	32	0.000	0.00 ₄	tr.	0.5 ₆	93.0 ₇	6.3 ₇	0.00	0.00	
-6	G ₅	1.0	636~666	31	0.000	0.00 ₀	0.0 ₇	0.7 ₃	93.5 ₄	5.7 ₃	tr.	0.00	
-34	G ₄₋₁	1.3	640~690	29	0.000	0.00 ₀	0.0 ₀	0.5 ₂	93.6 ₄	5.8 ₄	tr.	0.00	
-19	G ₄₋₁	1.5	—	27	0.000	tr.	0.0 ₅	2.5 ₉	91.0 ₀	5.8 ₁	0.00	0.00	
-35	—	1.2	497~557	26	0.000	0.00 ₁	0.0 ₁	1.0 ₆	90.8 ₈	8.0 ₆	tr.	0.00	
-1	G ₄	2.2	—	25	0.000	0.00 ₀	tr.	1.1 ₀	91.4 ₇	7.4 ₃	0.00	0.00	
-36	G ₃	0.8	229~266	20	0.000	0.00 ₁	tr.	3.6 ₈	85.1 ₇	11.1 ₅	0.00	0.00	
-24	G ₃	0.7	—	18	0.000	0.00 ₁	tr.	3.1 ₆	86.8 ₆	9.9 ₈	0.00	0.00	
NK-19	G ₅	1.6	656~707	30	0.000	0.00 ₀	0.0 ₄	1.0 ₆	92.5 ₆	6.3 ₈	0.00	0.00	
NK-15	G ₅	1.5	615~654	30	0.000	0.00 ₁	tr.	0.9 ₆	95.4 ₂	3.6 ₂	0.00	0.00	
-22	G ₄₋₁	1.3	601	26	0.000	0.00 ₁	tr.	1.3 ₂	92.2 ₅	6.4 ₃	tr.	0.00	
-23	G ₄	0.8	415~456	24	0.000	0.00 ₄	0.0 ₂	2.2 ₉	90.4 ₈	7.2 ₃	0.00	0.00	
-20	G ₃	1.3	253~298	20	0.000	0.00 ₅	0.0 ₅	3.4 ₂	92.3 ₀	4.2 ₈	0.00	0.00	
K-5	G ₅	1.0	519~575	29	0.000	0.00 ₀	0.0 ₁	1.1 ₉	95.1 ₇	3.6 ₄	0.00	0.00	
-3	G ₅	0.8	541~585	29	0.000	0.00 ₁	0.0 ₉	1.3 ₀	94.7 ₄	3.9 ₆	0.00	0.00	
-4	G ₅	0.9	543~574	29	0.000	0.00 ₀	0.0 ₅	1.6 ₃	95.7 ₀	2.6 ₇	0.00	0.00	
-6	G ₄	0.7	353~424	23	0.000	0.00 ₂	0.0 ₅	2.7 ₂	89.1 ₇	8.1 ₁	0.00	0.00	
-7	G ₂	0.3	159~209	17	0.000	0.00 ₀	0.0 ₅	5.4 ₈	90.9 ₇	3.4 ₃	0.00	0.00	
N-23	—	—	1065~1293	45	0.000	0.00 ₀	0.0 ₃	0.3 ₃	96.4 ₁	3.2 ₆	0.00	0.00	
-21	G ₅	—	—	29	0.000	0.00 ₀	0.0 ₄	2.3 ₇	92.7 ₃	4.9 ₀	0.00	0.00	
-22	G ₄₋₁	—	—	27	0.000	0.00 ₅	0.0 ₅	2.0 ₀	94.7 ₀	3.3 ₀	tr.	0.00	
-13	G ₄	—	—	22	0.000	0.01 ₆	0.0 ₈	3.4 ₀	86.1 ₀	10.4 ₀	0.00	0.00	
-29	G ₃	—	—	19	0.000	tr.	0.0 ₇	4.1 ₈	89.5 ₈	6.2 ₄	0.00	0.00	
HGY-21	G ₅	—	544~579	29	0.000	0.00 ₂	0.0 ₅	0.9 ₈	93.2 ₀	5.8 ₂	0.00	0.00	
-22	G ₄₋₁	—	486~495	26	0.000	0.00 ₁	0.0 ₅	1.3 ₅	91.5 ₀	7.1 ₅	0.00	0.00	
-33	G ₄	—	352~373	24	0.000	0.00 ₆	0.0 ₄	1.5 ₁	92.7 ₃	5.7 ₆	0.00	0.00	
TH 1-2	—	—	688~744	34	0.000	0.00 ₀	0.0 ₅	3.8 ₀	91.8 ₀	4.4 ₀	tr.	0.00	
TH 4-3	G ₄₋₁	—	396~425	25	0.000	0.00 ₀	0.0 ₅	1.9 ₇	93.6 ₁	4.4 ₂	0.00	0.00	
NGK6-1	G ₇	—	1016~1041	43	0.000	0.00 ₀	tr.	1.3 ₁	90.6 ₈	8.0 ₁	0.01	tr.	
NGM6-1	—	—	586~585	30	0.000	0.04 ₄	0.0 ₅	0.1 ₅	96.2 ₉	3.5 ₈	tr.	0.00	
NGK101-2	G ₅	—	393~423	27	0.000	0.00 ₀	0.0 ₂	1.9 ₁	98.0 ₉	0.0 ₅	0.00	0.00	
NGM6-2	G ₅	—	409~444	26	0.000	0.00 ₀	0.0 ₆	1.7 ₈	92.4 ₅	5.7 ₇	0.00	0.00	
NGM6-3	G ₄	—	273~309	23	0.000	0.00 ₅	0.0 ₈	3.6 ₄	91.4 ₆	4.9 ₀	0.00	0.00	
NGM6-4	—	—	110~147	18	0.000	0.00 ₆	0.0 ₇	0.4 ₂	67.4 ₈	32.1 ₀	0.00	0.00	
シバタNo.1	—	—	—	—	0.000	0.00 ₀	0.1 ₀	0.3 ₀	93.7 ₄	5.8 ₆	0.01	tr.	
木村善一	—	—	—	—	0.000	tr.	0.0 ₈	1.2 ₄	97.5 ₄	1.2 ₂	0.02	0.00	
三菱 No.7	—	—	—	—	0.000	0.00 ₈	0.0 ₈	19.7 ₀	70.6 ₀	9.4 ₃	0.00	0.00	Ar. 0.27
浅井戸	—	—	—	—	0.000	0.00 ₀	0.0 ₅	0.3 ₈	52.5 ₂	47.1 ₀	0.00	0.00	
うるし山田辺	—	—	—	—	0.000	—	1.1 ₇	6.8 ₆	86.1 ₀	5.9 ₆	0.00	0.00	

第2表 新潟地区坑口遊離ガス

vol. % (1961. 10 採取)

採取場所 (坑井番号)	ガス層名	ガス 水比 (G/W)	深 度 (m)	水温 (°C)	He	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	備考
Tu-67	G ₇	3.1	—	61	0.000	0.000	0.0 ₇	0.00 ₈	0.2 ₆	98.1 ₇	0.0 ₂	0.00	1.4 ₈	
NK-30	G ₆ 以深	3.1	—	63	0.000	tr.	0.0 ₄	0.0 ₁	0.2 ₀	95.0 ₇	0.0 ₁	0.00	4.6 ₇	
NK-18	G ₄₋₁	1.2	510~553	28	0.000	0.000	0.0 ₃	0.0 ₃	1.3 ₀	94.2 ₂	0.0 ₀	0.00	4.4 ₂	
NK-8	G ₄	0.9	356~433	18	0.000	0.000	0.0 ₂	0.0 ₈	3.7 ₆	87.5 ₃	0.0 ₀	0.00	8.6 ₁	
TH 4-2	G ₅	0.8	478~503	27	0.000	0.000	0.2 ₃	0.0 ₅	2.9 ₀	96.3 ₅	0.0 ₀	0.00	0.4 ₇	
TH 4-1	G ₆	1.2	683~704	32	0.000	0.000	0.0 ₅	0.00 ₈	0.2 ₈	95.0 ₃	tr.	0.00	4.6 ₄	
TT60-1	G ₆ 以深	2.9	1500~1800	58	0.000	0.000	0.1 ₁	0.0 ₂	0.5 ₂	96.4 ₂	0.0 ₁	0.00	2.9 ₂	
K-9	G ₄₋₁	1.1	400~500	26	0.000	0.10 ₆	0.0 ₃	0.0 ₃	1.2 ₆	94.7 ₂	0.0 ₀	0.00	3.8 ₆	
K-10	G ₄	0.6	227~252	19	0.000	0.000	0.0 ₅	0.0 ₈	3.4 ₈	92.7 ₃	0.0 ₀	0.00	3.6 ₆	
HG-15	G ₆ 以深	2.3	2000	60	0.000	0.01 ₀	0.0 ₄	0.00 ₅	0.1 ₈	94.2 ₅	tr.	0.00	5.5 ₂	
HG-28	G ₃	1.8	—	19	0.000	0.000	0.0 ₃	0.0 ₃	1.0 ₅	88.8 ₇	0.0 ₀	0.00	10.0 ₂	
NGK 101-3	G ₄	0.7	254~284	21	0.000	0.000	0.0 ₃	0.1 ₁	4.2 ₁	89.5 ₅	0.0 ₀	0.00	6.1 ₀	
NGK 101-1	G ₆	1.2	523~546	31	0.000	0.000	0.1 ₂	0.0 ₂	1.1 ₁	94.3 ₈	tr.	0.00	4.3 ₇	
NGK 1-2	—	0.8	—	26	0.000	0.000	0.0 ₈	0.0 ₅	3.2 ₀	92.6 ₅	0.0 ₀	0.00	4.0 ₂	

第3表 新潟地区層序
(産ガス層について)

G ₃	} 第四紀
G ₄	
G ₄₋₁	
G ₅	
G ₆	} 第三紀
G ₇	

なお、底質ガスの採取は名古屋大学の小山氏の方法によつて行なつた。

3. 地質概要およびガスの産状²⁾⁴⁾⁵⁾

3.1 第三紀

3.1.1 新潟ガス田

ここにいふ新潟ガス田とは、広義の西蒲原・中蒲原・北蒲原一帯の産ガス地をいう。現在上位の第四紀層、下位の第三紀層間に不整合関係が確認されてないため、両者の境界をどこにおくかについては各説がある。本文では一応、第1表に示すG₅層と呼ばれる産ガス砂礫層の下限をもつて、第四紀と第三紀の境界とした。第三紀層を構成する岩質は、主として泥岩および砂岩である。これらに含有される有孔虫、その他の化石および間隙水等の水質から、海成堆積層であるといわれている。本ガス田の地下構造を大局的にみるといわゆる褶曲(脊斜向斜)構造をなしている。これら地層からガスと水と一緒に産出しており、坑口におけるガス水比(G/W)の測定値か

ら得られるCH₄の量は、坑井深度に対応して考えられるCH₄の理論的溶解度の量にほぼ等しい。いわゆる水溶性ガス鉱床である。従来の資料によれば、産出ガス成分はCH₄を主とし、付随水の水質はCl⁻10,000~20,000mg/l, HCO₃⁻は地域や深度による差が大きく、一般に300~1,400mg/lの値である。NH₄⁺は50~100mg/l前後の値のものが多い。坑口水温は平均地温勾配率よりやや高く、4°C/100mである。坑口水温は第1表および第2表では61°Cが最高値である。ガス試料は単独ガスリフト井のセパレータから採取した。

3.1.2 茂原ガス田

同一堆積盆地に形成された、いわゆる南関東諸ガス田のうち、千葉県下に存在する茂原ガス田を指す。第5表に模式層序を示した。現在茂原のガス採取の主力層は、梅ヶ瀬層・大田代層である。いずれも第三紀公海堆積層である。これらの岩相は、砂勝ち砂泥互層からなっている。地層は単斜構造をなし、G/W値の異常に高いいわゆる fault trap 型鉱床であるといわれている。産出ガスはCH₄を主成分とし、付随水の水質はCl⁻10,000~20,000mg/l, HCO₃⁻1,000mg/l 前後, NH₄⁺100mg/l 前後である。坑口水温は上述の産ガス層下部、大原層から産出する33.1°Cのものが最高であつた。本ガス田は、ガスリフト多層採取方式であり、試料はいずれもセパレータから採取した。

3.1.3 宮崎・日南産ガス地⁶⁾

主として宮崎市および日南市から産出する天然ガスである。第7表にこれら地区における模式層序を示した。

第4表 茂原地区坑口遊離ガス

vol. %

採取場所 (坑井番号)	地質時代	ガス 水比 (G/W)	深 度 (m)	水温 (°C)	He	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	備考
茂原 D-5	第三紀	30	272~481	17.9	0.000	0.05 ₁	tr.	—	0.1 ₄	99.2 ₁	0.5 ₉	0.0 ₁	0.00	
// CR-2	//	5.8	420~630	21.7	0.000	0.05 ₀	tr.	—	0.1 ₄	98.6 ₅	1.1 ₄	0.0 ₂	0.00	
// CRT-42	//	10	418~600	19.6	0.000	0.03 ₅	0.0 ₁	—	0.4 ₂	98.0 ₈	1.4 ₄	0.0 ₂	0.00	
// R-10	//	3.0	177~360	16.9	0.000	—	0.0 ₇	—	0.2 ₉	98.7 ₂	0.8 ₉	0.0 ₃	0.00	
// R-1	//	22	362~600	21.8	0.000	0.000	tr.	—	0.1 ₃	99.0 ₄	0.8 ₀	0.0 ₃	0.00	
// CRT-17	//	20	327~400	18.8	0.000	0.00 ₁	0.1 ₉	—	1.0 ₀	97.8 ₄	0.9 ₆	0.0 ₁	0.00	
// SR-5	//	9.2	296~631	21.	0.000	0.00 ₄	tr.	—	0.1 ₀	98.6 ₀	1.2 ₈	0.0 ₂	0.00	
// B-14	//	90	295~510	17.2	0.000	0.000	1.4 ₀	—	5.2 ₄	92.6 ₈	0.7 ₇	0.0 ₁	0.00	
// CRT-19	//	42	200~322	18	0.000	0.00 ₂	tr.	—	0.3 ₁	98.9 ₀	0.7 ₈	0.0 ₁	0.00	
// CRT-8	//	37	431~532	19.7	0.000	0.000	tr.	—	0.1 ₂	98.8 ₇	1.0 ₀	0.0 ₁	0.00	
// D-28	//	2.1	1107~1307	33.1	0.000	0.000	0.3 ₃	—	1.8 ₉	94.6 ₇	3.1 ₀	0.0 ₁	0.00	
// KR-2	//	—	—	—	0.000	0.00 ₁	0.1 ₉	—	0.5 ₅	87.2 ₄	2.0 ₁	0.0 ₁	0.00	
旭 硝子	//	—	—	28.4	0.000	0.03 ₅	0.0 ₇	—	0.2 ₈	95.5 ₂	4.0 ₈	0.0 ₂	0.00	
横 芝	//	—	—	—	0.01 ₉	0.00 ₂	1.1 ₁	—	10.3 ₀	87.2 ₅	1.3 ₂	0.0 ₂	0.00	
茂原 D-15	//	—	—	—	0.000	0.000	0.00	—	0.2 ₃	99.3 ₅	0.4 ₁	0.0 ₁	0.00	
// S-11	//	—	—	—	0.000	0.000	0.0 ₂	—	0.3 ₀	96.2 ₇	3.4 ₀	0.0 ₁	0.00	
// B-8	//	—	—	—	0.000	tr.	0.0 ₅	—	0.3 ₆	99.2 ₇	0.3 ₁	0.0 ₁	0.00	
飯岡 矢指ヶ浦温泉	//	—	540	23	0.00 ₇	0.00 ₃	0.1 ₅	—	4.0 ₆	92.0 ₁	3.7 ₈	(tr.)?	0.00	
銚子あしか島	(白堊紀)	—	60	—	0.02 ₀	0.000	0.0 ₅	—	13.4 ₃	85.4 ₀	0.8 ₃	0.2 ₃	0.0 ₄	

第5表 茂原地区層序

金剛地層	?	
笠森層	森	層
長南層	南	層
柿木台層	ノ 木 台	層
国本層	本	層
梅ヶ瀬層	ケ 瀬	層
大田代層	大 田 代	層
黄和層	和	層
大原層	大 原	層
浪花層	浪 花	層
勝浦層	勝 浦	層
下部鮮新統		

新第三紀宮崎層群と呼ばれるものは、岩相が主として砂岩および泥岩からなる海成堆積の互層からなっている。本層は、また天然ガス鉱床を胚胎する重要な地層であるといわれており、地質構造は大局的にみて単斜構造をなしている。古第三紀日南層群と呼ばれるものは、ごく一部に礫岩を挟むほかは砂岩・頁岩からなり、全般的にみるとこの両者の不規則な互層をなしている海成堆積層である。日南層群は擾乱がはげしく、褶曲、断層が各所にみられるといわれている。現在では、本層群中にも天然ガス鉱床の胚胎があると考えられている。産出ガスは CH₄ のほか N₂, CO₂ 等を主成分とするものもある。

第6表 宮崎地区坑口遊離ガス

vol. %

採取場所 (坑井番号)	地質時代	ガス 水比 (G/W)	深 度 (m)	水温 (°C)	He	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	備考
宮崎塩鶴	第三紀		露 頭	—	0.00 ₄	0.000	0.0 ₅	—	2.0 ₀	71.8 ₀	26.1 ₄	0.0 ₁	0.00	
// 竹内	//		//	—	0.00 ₂	tr.	0.1 ₈	—	1.9 ₅	95.4 ₈	2.3 ₉	tr.	0.00	
県試1号	//	0.05	108	25	0.00 ₉	0.03 ₀	0.0 ₄	—	34.3 ₄	65.5 ₄	0.0 ₅	0.0 ₁	0.00	
赤 江	//	0.5	800	20	0.00 ₅	tr.	0.0 ₅	—	0.7 ₀	96.4 ₀	2.8 ₁	0.0 ₄	0.00	
住友2号	//		—	—	0.01 ₇	0.000	0.1 ₄	—	2.9 ₀	96.8 ₄	0.1 ₀	0.0 ₁	0.00	
青島中学校	//	0.16	300	25	0.00 ₅	0.04 ₉	0.0 ₃	—	7.9 ₂	91.5 ₂	0.4 ₉	0.00	0.00	
日南4号	//	—	—	—	0.00 ₂	tr.	0.0 ₉	—	0.3 ₃	62.7 ₂	36.8 ₀	0.0 ₁	0.00	
// 6号	//		—	—	0.00 ₇	0.00 ₅	0.2 ₂	—	2.4 ₁	80.2 ₁	17.1 ₀	0.0 ₆	0.00	

第7表 宮崎地区層序

倉岡部層	新第三紀宮崎層群
高岡部層	
綾部層	
田野部層	
未詳中生代 四万十層群	

第9表 加久藤地区層序

下浦凝灰質砂岩層	加久藤層群
溝園層泥岩層	
昌明寺凝灰岩層	
池牟礼凝灰質泥岩層	
霧島火山岩屑・熔岩	
宮崎累層群	
四万十層群	

第8表 加久藤地区坑口遊離ガス

採取場所	地質時代	ガス水比 (G/W)	深度 (m)	水温 (°C)	vol. %										備考
					He	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈		
加久藤中学校	第三紀	0.10	96	22	0.000	0.000	0.1 ₁	0.3 ₅	17.5 ₅	79.7 ₉	2.2 ₀	0.00	0.00		
// 井出宗吉	//	0.03	89	25	0.000	0.000	0.0 ₄	0.4 ₂	21.8 ₀	75.7 ₆	1.9 ₈	0.00	0.00		
// 前田	//	0.15	70	21	0.000	0.000	0.0 ₆	0.3 ₉	20.2 ₄	76.8 ₄	2.3 ₇	0.00	0.00		
// 前田幸一	//	0.14	70	—	0.000	tr.	0.0 ₂	0.2 ₇	13.7 ₁	81.8 ₂	4.1 ₈	0.00	0.00		
// 永藏松之助	//	0.08	145	23	0.000	0.01 ₂	0.0 ₂	0.3 ₄	17.1 ₀	79.9 ₂	2.6 ₁	0.00	0.00		
// 旧九天	//	0.22	—	24	0.000	0.00 ₁	0.0 ₄	0.1 ₆	6.5 ₂	88.9 ₇	4.3 ₁	0.00	0.00		
菌田病院	//	0.02	109	38	0.000	0.000	0.0 ₄	0.6 ₁	33.1 ₀	61.7 ₉	4.4 ₆	0.00	0.00		
//	//	—	262	51	tr.	0.00 ₆	0.0 ₆	1.0 ₉	64.2 ₀	32.2 ₀	3.5 ₄	0.00	0.00		
城ノ温泉	—	—	24	38	0.000	0.000	0.0 ₄	0.0 ₂	1.7 ₀	0.2 ₄	98.0 ₀	0.00	0.00		
大明司	—	0.002	41	21	0.000	0.00 ₆	0.0 ₂	0.2 ₉	16.0 ₀	81.0 ₆	2.6 ₃	0.00	0.00		
加久藤小学校	第三紀	—	—	23	0.000	0.00 ₂	0.0 ₄	0.2 ₄	12.5 ₅	84.4 ₇	2.7 ₀	0.00	0.00		
連太郎温泉	—	—	—	—	0.03 ₇	0.000	0.0 ₄	0.4 ₂	46.1 ₀	0.1 ₇	53.2 ₄	0.00	0.00		

第10表 敷根地区坑口遊離ガス

採取場所	地質時代	ガス水比 (G/W)	深度 (m)	水温 (°C)	vol. %										備考
					He	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈		
敷根 堀切旧坑	第三紀	0.92	42	19	tr.?	0.00 ₀	0.1 ₀	0.0 ₇	9.7 ₁	74.9 ₉	15.1 ₀	0.0 ₃	0.00		
// 砂浜	//	—	露頭	—	0.00 ₀	0.00 ₁	tr.	0.0 ₈	11.4 ₀	49.6 ₉	38.8 ₀	0.0 ₃	0.00		
// 旧坑	//	0.4	45	19	tr.?	0.00 ₀	0.0 ₆	0.1 ₀	16.4 ₀	78.1 ₆	5.2 ₅	0.0 ₃	0.00		
公営住宅	//	—	40	21	tr.	0.00 ₀	0.1 ₁	0.2 ₁	27.0 ₀	72.4 ₂	0.2 ₂	0.0 ₄	0.00		
国分 浜田温泉	—	—	—	—	0.01 ₉	0.01 ₂	0.1 ₂	—	99.5 ₉	0.1 ₀	0.1 ₇	0.00	0.00		

り、付随水の水質も一般に Cl⁻ 5,000mg/l 以下、NH₄⁺ 10mg/l 以下等の、新潟や茂原ガス田の水質に比較し、含有塩類が少ないようである。水温は 25°C が最高であった。なお試料は自噴井のものを採取した。

3.1.4 加久藤産ガス地⁹⁾

宮崎県西諸県郡加久藤町、および真幸町の川内川河岸を占めている。産ガス層は加久藤層群と呼ばれ、加久藤盆地に堆積された鮮新統上部か、更新統下部にあたる淡水成堆積層である。第9表に層序を示した。岩相は泥・砂・凝灰砂等からなっている。なお加久藤地区周辺には、火山作用による温泉が分布している。産出ガスは

CH₄、N₂、CO₂を主成分とし、付随水の水質は一般に Cl⁻ は 10mg/l 以下であるが、水温が高くなると 100 mg/l 以上を示す。HCO₃⁻ は 200~500mg/l、NH₄⁺ 3~20mg/l、水温は加久藤地区で 20~25°C、周辺では最高 51°C のものがみられた。いずれも自噴井であり、ガス試料は坑口、セパレータ等から採取した。

3.1.5 敷根産ガス地⁹⁾

敷根産ガス地は鹿児島県始良郡敷根にあり、鹿児島湾に面した東西 2 km、南北 3 km の範囲のガス徴地帯である。ガス採取地層は上部鮮新統、または下部更新統の淡水成堆積層といわれる国分層である。岩相は礫岩・砂岩

採取場所 (坑井番号)	地質時代	ガス 水比 (G/W)	深度 (m)	水温 (°C)	He	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	備考
焼天 41号	第三紀	0.37	174	39	0.00 ₃	0.00 ₀	0.0 ₁	0.0 ₅	2.6 ₂	97.0 ₉	0.1 ₄	0.0 ₄	0.00	た天 所の 水が 露溜 つ
〃 43	〃	0.21	156	43	tr.	0.00 ₀	0.0 ₃	0.0 ₄	2.1 ₁	97.5 ₆	0.2 ₂	0.0 ₄	0.00	
〃 23	〃	0.15	112	24	0.00 ₅	0.01 ₀	0.0 ₇	0.2 ₀	11.6 ₅	87.1 ₈	0.8 ₆	0.0 ₃	0.00	
焼津、塩沢与助	〃	—	露頭	—	0.00 ₅	0.00 ₀	0.6 ₆	0.1 ₂	7.6 ₀	90.5 ₃	1.0 ₉	0.0 ₀	0.00	
志太 鉦泉	〃	—	〃	19	0.00 ₀	0.00 ₀	0.0 ₇	0.0 ₂	0.9 ₉	90.6 ₈	8.2 ₄	tr.	0.00	
下ノ郷横見-1	〃	—	〃	—	0.01 ₂	0.00 ₀	0.0 ₃	0.0 ₄	3.8 ₈	95.1 ₂	0.9 ₂	tr.	0.00	
入野 塩田	〃	—	〃	—	0.01 ₆	0.00 ₈	0.0 ₃	0.0 ₆	3.4 ₀	94.9 ₇	1.5 ₃	tr.	0.00	
潮 山	〃	—	〃	—	0.00 ₀	0.00 ₀	0.0 ₇	0.0 ₂	0.7 ₂	95.8 ₉	3.3 ₀	tr.	0.00	
下ノ郷、横見-2	〃	—	〃	—	0.01 ₃	0.01 ₀	0.0 ₂	0.0 ₃	2.0 ₈	97.0 ₂	0.8 ₃	tr.	0.00	
新 田	第四紀	0.0A	55	16	0.00 ₀	0.00 ₃	0.1 ₀	0.3 ₇	20.9 ₇	77.4 ₀	1.1 ₆	0.0 ₀	0.00	
鉄興社 19号	〃	0.5	88	17	tr.	0.01 ₄	1.2 ₂	0.5 ₂	36.9 ₀	55.6 ₈	5.6 ₇	0.0 ₀	0.00	
〃 16〃	第三紀	0.5	227	20	tr.	0.00 ₀	0.4 ₇	0.0 ₅	2.6 ₁	96.6 ₆	0.2 ₁	0.0 ₀	0.00	
〃 18〃	〃	0.47	500	20	tr.	0.00 ₀	0.0 ₄	0.0 ₄	1.9 ₂	97.9 ₂	0.0 ₈	0.0 ₀	0.00	
高部 石川	〃	—	—	—	tr.	0.00 ₀	0.0 ₃	0.7 ₅	3.2 ₀	95.9 ₅	0.0 ₇	0.0 ₀	0.00	
元 追 分	第四紀	—	50~60	13.4	0.00 ₅	0.00 ₆	0.0 ₁	0.0 ₉	5.2 ₈	93.3 ₁	0.3 ₁	0.0 ₀	0.00	
長崎 新田	〃	0.00 ₀	50	14.1	0.00 ₀	0.01 ₈	0.0 ₅	0.7 ₄	50.3 ₀	49.6 ₉	1.2 ₁	0.0 ₀	0.00	
気賀 田の中	〃	0.01	—	—	0.00 ₀	0.01 ₀	0.0 ₆	0.2 ₇	14.5 ₆	84.5 ₃	0.5 ₇	0.0 ₀	0.00	
〃	〃	0.01	—	18	0.00 ₀	0.01 ₀	0.0 ₃	0.4 ₀	18.8 ₅	80.3 ₅	0.3 ₀	0.0 ₀	0.00	

・泥岩からなり、凝灰岩層を挟んでいる。南および東にはそれぞれ玄武岩質安山岩および輝石安山岩が露出している。なおこの国分層下位に位置する時代未詳中生層の四万十層群は、砂岩と頁岩を互層とする海成層で、頁岩は暗灰色を呈し有機質になっている。ガス採取坑井深度は45m前後であり、国分層下部に相当している。産出するガスは CH₄、N₂、CO₂ を主成分とし、付随水の水質は Cl⁻、HCO₃⁻、NH₄⁺ 等、それぞれ20mg/l、100mg/l、0.5mg/l 以下の一般にみられている天然ガス付随水の性格とはかなり異なっている。水温は21°C 以下であった。ガス試料は自噴井坑口、露頭等から採取した。

3.1.6 清水ガス田

静岡県庵原郡高部村字押切付近を中心として賦存する水溶性天然ガス鉱床である。本ガス田における産ガス層位は第四紀・第三紀層からなっている。第12表に層序を示した。この地域を構成する第三紀層は、上位の和田島層群と下位の静岡層群とからなり、岩相は前者は砂岩・泥岩からなり、後者は砂岩・泥岩互層からなる。いずれも海成堆積層で石灰質分に富んでいる。両者は断層で接しているといわれ、ガス鉱床は押切スラストと呼ばれる大きな逆断層に伴う破砕帯中に成立している。ガスは CH₄ を主成分とし、付随水の水質は Cl⁻ 4,000~8,000mg/l、HCO₃⁻ 20~50mg/l、NH₄⁺ 0.5mg/l以下、水温最高30°C

第12表 高部村付近層序

巴川層	} 第四紀
嶺層	
和田島層群	} 新第三紀
静岡層群	

第13表 焼津地区層序

焼津砂礫泥層	第四紀	} 新第三紀
原の町互層	蓬来層	
藤枝凝灰質砂岩		
清水礫岩		
女神泥岩	女神層	
瀬戸川累層群	古第三紀~白堊紀	

である。さらに著しい特徴としては、Ca²⁺1,000~2,700 mg/l の本邦天然ガス付随水ではあまり例のない高い値を示している。試料はガスリフト井および露頭から採取した。

3.1.7 焼津ガス田

静岡県焼津市付近の天然ガスは、第三紀および第四紀層の中に存在するもので、第13表に当市および付近の地

質層序を示した。第三紀層は上位の蓬来層と下位の女神層からなり、さらに古第三系ないし白堊系とされている海成層の瀬戸川層群が、これら両層と不整合関係をもつて下位に位置している。蓬来・女神層はいずれも海成堆積層で岩相は主として泥岩・砂岩、時には礫岩との互層からなっている。ガス田の北方は中新世に属するとされている塩基性火山岩がみられる。地質構造は複雑で、巨視的には北東-南西の方向をもつた断層と褶曲が繰り返されているが、大規模な破砕帯を伴わないものが多いようである。ガス田の臨港地域には、これを中心とした玄武岩の潜丘による、一見ドーム状の構造をなしている。産出ガスは CH₄ を主成分とし、ガス付随水の水質は Cl⁻ 500~5,000mg/l, HCO₃⁻ 100~2,000mg/l のガス田の東西でかなり変化がある。NH₄⁺ は 10mg/l 以下、水温は 42°C が最高であり、増温率が高い。試料はガスリフト井および露頭から採取した。

3.2 第四紀

3.2.1 新潟ガス田

3.1.1 で既述したいわゆる G-5 以浅から産出する天然ガスを指す。第四紀としたガス層は主として砂礫からなり、これに泥および重炭が介在し、全層に多くの炭質物を含み、礫層部からは海棲化石、泥層部からは淡水棲珪藻化石がみられ、沿岸公海に堆積された粗粒層と潟成の細粒層との互層である。とくに中部砂質泥層からは藍鉄鉱がしばしば発見され、それはその当時の水系中に塩分の低かつたことを示すと思われる。ガスは CH₄ を主成分とし、付随水の水質は地域による差がかなり大きく、Cl⁻ 10,000 mg/l 以下、HCO₃⁻ 500~1,000 mg/l, NH₄⁺ は 50mg/l 前後あるいはそれ以下の値である。水温は 33°C が最高である。ガス試料は単独ガスリフト井により採取した。

3.2.2 清水ガス田

3.1.6 で既述した第三紀海成和田島および静岡層群を不整合に覆っている第四紀層は巴川層・嶺層からなり、嶺層の岩相は礫岩および砂質泥岩からなり、浅海成堆積層であるといわれている。上位巴川層の一部は沿岸堆積層であることは明らかであるが、表層部の粘土は腐植質物、草木の根、地下茎等をおびたしく含むことから、非海成層であると考えられている。産出ガスは CH₄ が主成分で、付随水の水質は下部第三紀からの水質に比較し、Cl⁻ 1,000mg/l 以下、HCO₃⁻ 50~200mg/l, NH₄⁺ 1 mg/l 以下、Ca²⁺ 100mg/l 以下のものが多い。水温は 15~17°C である。

3.2.3 焼津ガス田

3.1.7 で既述したように、第三紀海成層を広く覆っている第四紀焼津層は砂礫を主とし、暗灰色泥を伴った全体としては非海成堆積層であり、まれに沿岸性貝化石を産するともいわれている。ガスは NH₄ を主成分とし、付随水の水質は Cl⁻ 10mg/l 前後、HCO₃⁻ 200mg/l 以下、NH₄⁺ は多くは 5 mg/l 以下、水温は 17~20°C である。なお試料は自噴井から採取した。

3.2.4 山形ガス田¹⁷⁾

山形盆地は標高 100m 前後を示し、平野を形成する第四紀層は、古い山形盆地をみたした淡水成湖底堆積物からなり、岩相は主として軟質の粘土・礫・砂からなり、黒色有機質粘土を挟む。この層中に天然ガスが賦存している。盆地の西側山地は第三紀水成岩を主とし、これを貫く安山岩がある。東側の山地には石英粗面岩・頁岩を挟有する凝灰岩・安山岩および火山砕屑層岩がある。産出するガスは CH₄, N₂, CO₂ が主成分であり、付随水の水質は一般に Cl⁻ は 20mg/l 以下であるが、火山活動による温泉水の影響と考えられるものに、かなり高い含

第 14 表 山形地区坑口遊離ガス

vol. % (質量分析, 分析: 柴田)

採取場所 (坑井番号)	地質時代	ガス 水比 (G/W)	深度 (m)	水温 (°C)	He	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	備考
山形 大郷村中野1	第四紀	0.0001	150	20	—	—	0.01	0.55	34.3	64.5	0.63	0.00	0.00	
" 2	"	3.1	90	13	—	—	0.01	0.04	2.48	85.8	11.6	0.00	0.00	
中山町 長崎3	"	0.65	144	16	—	—	0.01	0.08	3.88	88.0	8.03	0.00	0.00	
河北町 田井7	"	0.02	126	19	—	—	0.01	0.45	26.6	71.7	1.27	0.00	0.00	
寒河江市 本橋1	"	0.13	80	14	—	—	0.11	0.20	9.70	85.3	4.68	0.00	0.00	
" 10	"	0.19	100	13	—	—	0.01	0.20	10.1	84.5	5.22	0.00	0.00	
山形市 内表12	"	0.03	180	12	—	—	0.01	0.57	37.4	61.0	1.02	0.00	0.00	
豊栄村 高櫛14	"	0.0004	61	13	—	—	0.01	0.62	44.0	54.9	0.52	0.00	0.00	
寒河江市 仲町17	"	0.01	135	41	—	—	0.73	0.72	65.4	30.3	2.84	0.00	0.00	

有量を示すものもある。HCO₃⁻ 100~500mg/l, NH₄⁺ 4~26mg/l, 水温は最高 41.6°C である。試料は自噴井から採取した。

3.2.5 諏訪湖ガス田

長野県諏訪盆地は周辺を古生層・御坂層・火山岩類・深成岩等から構成された山々により囲まれた断層盆地といわれ、諏訪湖はその北西側にかたよつて位置する。諏訪湖は標高 759 mにある。盆地を形成する第四紀層は淡水成湖水堆積層であり、化石珪藻から現在の諏訪湖の環境と大差ないと考えられている。天然ガスを賦存する第四紀層は軟質の有機質粘土・砂・礫の互層からなっており、わずかの火山灰(安山岩質軽石)を挟んでいる。いわゆる諏訪温泉帯と産ガス地帯が重複する部分であるが一般にはガス層と温泉脈とは上下関係にあるといわれている。産出ガスは CH₄, N₂, CO₂ が主成分で、付随水の水質は Cl⁻100mg/l 以下, HCO₃⁻500mg/l 以上, NH₄⁺

10~30mg/l, 水温の最高は 51°C である。試料は自噴井・ガスリフト井から採取した。

3.2.6 気賀産ガス地

浜名湖畔には天然ガス湧出地域があり、気賀町付近のガス徴候もその一つである。浜名湖周囲の地質から推して、湖畔のガスは第四紀淡水~(汽水)成ガスであると考えられている。産ガスは CH₄, N₂ をおもな成分とし、付随水の水質は 85mg/l 前後, HCO₃⁻169mg/l 前後, NH₄⁺3 mg/l, 水温 17~18°C の性格をもっている。試料は自噴井のものを採取した。

3.2.7 佐賀産ガス地⁹⁾

従来の資料に基づく佐賀市付近の産ガス層は、第四紀淡水~(汽水)成であるといわれており、地質構造的にはいわゆる大町断層と柳川断層とに挟まれた地溝状地帯にガスを産出している。本層はきわめて平坦な堆積面をもっており、岩相は粘土・砂あるいは小礫を多く含む部

第15表 上諏訪地区坑口遊離ガス

採取場所 (坑井番号)	地質時代	ガス 水比 (G/W)	深 度 (m)	水温 (°C)	vol. %										備考
					He	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈		
11 M-1	第四紀	0.4	182	20	0.00 ₂	tr.	0.0 ₄	0.2 ₁	13.4 ₅	78.5 ₇	7.7 ₃	0.00	0.00		
10 M-1	〃	0.3	162	18	0.00 ₀	tr.	0.0 ₃	0.1 ₇	12.2 ₆	79.9 ₄	7.6 ₀	0.00	0.00		
有 賀	〃	0.4	161	20	0.00 ₀	0.00 ₄	0.0 ₄	0.3 ₃	23.2 ₀	67.9 ₈	8.4 ₅	0.00	0.00		
諏訪湖荘	〃	0.1	54	51	0.02 ₅	0.02 ₅	0.0 ₄	0.3 ₁	15.7 ₄	80.9 ₇	2.9 ₀	0.00	0.00		
小川ガス	〃	0.5	155	17	0.00 ₀	0.00 ₄	0.0 ₅	0.1 ₃	6.0 ₂	86.6 ₆	7.1 ₄	0.00	0.00		
11 K-3	〃	0.5	—	19	0.00 ₀	0.00 ₀	0.2 ₂	0.0 ₀	5.1 ₅	78.8 ₃	15.7 ₁	0.00	0.00		
G S #	〃	0.2	371	22	tr.	0.00 ₀	0.0 ₄	0.2 ₃	14.3 ₉	80.5 ₄	4.8 ₀	0.00	0.00		

第16表 佐賀地区坑口遊離ガス

採取場所	地質時代	ガス 水比 (G/W)	深 度 (m)	水温 (°C)	vol. %										備考
					He	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈		
佐賀市若宮	第四紀	0.001	142	26	0.00 ₈	0.00 ₁	0.1 ₀	—	52.6 ₆	47.0 ₉	0.1 ₅	0.00	0.00		
〃 千代田村	〃	0.006	220	22	0.00 ₄	0.000	0.0 ₈	—	46.8 ₂	49.8 ₂	3.2 ₁	0.00	0.00		
〃 蓮 池	〃	0.002	170	23	0.01 ₂	0.00 ₄	0.1 ₁	—	66.4 ₈	33.1 ₂	0.2 ₄	0.00	0.00		
大川市榎津	〃	0.003	150~188	26	0.04 ₂	0.00 ₁	0.2 ₂	—	44.1 ₁	54.8 ₀	1.0 ₇	0.00	0.00		
柳川市昭代	〃	0.003	151~185	24	0.02 ₈	0.000	0.0 ₄	—	96.4 ₀	3.2 ₆	0.3 ₀	0.00	0.00		
大井道第一	〃	0.002	136~179	23	0.03 ₀	0.00 ₁	0.2 ₅	—	64.0 ₅	34.2 ₀	0.3 ₀	0.00	0.00		
佐賀郡西古賀	〃	—	160~179	24	0.00 ₇	0.000	0.5 ₅	—	38.4 ₄	59.1 ₈	1.8 ₃	0.00	0.00		
〃 土飯盛	〃	0.001	100~148	21	0.01 ₀	0.00 ₆	0.2 ₁	—	49.1 ₁	49.1 ₀	1.5 ₈	0.00	0.00		
〃 作土井	〃	0.01	200	22	0.03 ₀	0.00 ₁	0.0 ₈	—	44.5 ₇	53.0 ₀	2.3 ₅	0.00	0.00		
佐賀市喜瀬新町	〃	—	178	20	0.00 ₆	0.00 ₁	0.6 ₂	—	72.1 ₂	26.9 ₃	0.3 ₃	0.00	0.00		
東与賀村	〃	—	200	20	0.01 ₉	0.000	0.0 ₂	—	42.9 ₈	55.2 ₃	1.7 ₉	0.00	0.00		
佐賀製紙K.K.	〃	—	145	19	0.00 ₇	0.000	0.1 ₅	—	46.7 ₃	51.8 ₈	1.2 ₄	0.00	0.00		
小城郡福富	〃	0.001	175	21	0.04 ₈	0.000	0.0 ₆	—	54.1 ₈	42.9 ₈	2.8 ₃	0.00	0.00		

分からなっている。粘土質部分にはカキ・ハマグリなどの貝殻密集層がみられ、砂礫部分には時には草木根・亜炭を含むことがあるといわれている。産出ガスは CH₄、N₂ が主成分で、付随水の水質は一般にそれぞれ Cl⁻100 mg/l、HCO₃⁻500mg/l、NH₄⁺5mg/l 以下、水温 26°C 以下等の性格をもっている。

3.2.8 熊本平野産ガス地

熊本平野西部の有明海に面した東西約 2 km、南北約 10 km の狭長な区域に産出する天然ガスである。本地域の北は金峰山の安山岩で、南は安山岩または礫岩層からなっている。ガス層は平野を埋める第四紀の海水と、河川水との双方の影響を受けつつ堆積した、いわゆる汽水成堆積層であるとされている。本層は砂・泥・礫などから

なり、薄い泥炭層を挟んでいる。産出ガスは CH₄、N₂ からなり、付随水の水質は Cl⁻1,000mg/l、HCO₃⁻500mg/l、NH₄⁺ 5 mg/l、水温 20°C 以下等の性格をもっている。試料は自噴井のものから採取した。

3.3 現世

3.3.1 諏訪湖底質ガス

3.2.5 で既述した現世湖水堆積物中のガスである。

3.3.2 飛騨金山付近のガス

岐阜県飛騨金山町付近にある下原ダム・中川ダムの貯水池から得られたガスである。下原ダムは古生層上にあり、中川ダムは流紋岩上に位置している。

3.3.3 北海道幌向原野泥炭層ガス¹²⁾

北海道石狩平野の一部に含まれる岩見市幌向の原野に

第 17 表 熊本平野坑口遊離ガス

vol. %														
採取場所	地質時代	ガス水比 (G/W)	深度 (m)	水温 (°C)	He	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	備考
熊本平野甲北	第四紀	0.05	330	27.2	0.00 ₄	0.00 ₂	0.0 ₃	—	48.5 ₀	46.9 ₁	85.4 ₄	0.00	0.00	
〃 高砂	〃	—	50	19.0	0.00 ₀	0.00 ₁	0.0 ₃	—	6.2 ₂	89.9 ₅	3.8 ₀	0.00	0.00	
〃 乙畠	〃	—	50	18.4	0.00 ₀	0.00 ₁	0.1 ₈	—	56.9 ₃	41.9 ₄	0.9 ₅	0.00	0.00	
〃 二の丸	〃	—	55	18.3	0.00 ₀	0.00 ₁	0.0 ₃	—	7.5 ₇	88.5 ₈	3.8 ₂	0.00	0.00	
〃 八町	〃	—	50	18.7	0.00 ₀	tr.	0.0 ₇	—	19.9 ₀	74.3 ₉	5.6 ₄	0.00	0.00	
〃 宇土町	〃	—	露頭	—	0.00 ₀	tr.	0.0 ₂	—	15.9 ₄	71.7 ₄	12.3 ₀	0.00	0.00	
八代市吉玉丸	〃	—	25	—	0.00 ₁	0.00 ₀	0.0 ₄	—	66.4 ₆	29.6 ₀	3.9 ₀	0.00	0.00	

第 18 表 諏訪湖底質ガス

ml/l											
測点番号 およびコア 深 (cm)	溶存ガス量 (ml/l)	*** 温 度 (°C)	He	H ₂	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	N ₂ +Ar		
610901 65~75	30.00	22	0.00	0.02	0.00	21.15	0.00	0.00	8.83		
〃 85~75	24.70	21	0.00	0.02	0.00	15.67	0.00	0.00	9.01		
610902 0~13	89.99	22	0.00	0.05	0.39	74.08	0.00	0.00	15.47		
〃 30~43	45.69	20	0.00	0.03	0.39	35.82	0.00	0.00	9.45		
〃 84~95	61.60	15	0.00	0.02	0.00	49.10	0.00	0.00	12.48		
〃 101~113	55.10	15	0.00	0.01	0.00	39.88	0.00	0.00	15.21		
610903 5~16	46.22	24	0.00	0.01	0.72	27.62	0.00	0.00	17.87		
〃 20~40	47.20	21	0.00	0.01	0.00	29.12	0.00	0.00	18.07		
〃 100~112	51.91	17	0.00	0.005	0.11	37.55	0.00	0.00	14.25		
610909 22~23	26.00	20	0.00	0.08	0.00	12.70	0.00	0.00	13.22		
〃 87~97	31.82	15	0.00	0.09	0.52	20.79	0.00	0.00	10.42		
〃 92~105	38.44	17	0.00	0.01	0.24	25.98	0.00	0.00	12.21		

* 610901.....測点番号
65~75.....湖底から65~75cm 深度の底質サンプル
** 間隙水に対する ml/l
*** 泥温

採取場所	地質時代	水深 (m)	水温 (°C)	He	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	備考
下原ダム	現世	0.4	—	0.000	tr.	12.7 ₂	—	78.2 ₆	0.00	9.0 ₂	0.00	0.00	湖水面 上採取
〃	〃	〃	—	0.000	tr.	0.4 ₂	—	46.3 ₀	52.8 ₀	0.4 ₈	0.00	0.00	
〃	〃	〃	—	0.000	tr.	0.4 ₈	—	18.8 ₀	79.0 ₆	1.6 ₆	0.00	0.00	
中山ダム	〃	2~6	—	0.000	0.000	8.7 ₇	—	18.7 ₅	72.0 ₁	0.4 ₇	0.00	0.00	
〃	〃	〃	—	0.000	0.00 ₁	0.0 ₃	—	15.6 ₂	81.4 ₁	2.9 ₄	0.00	0.00	
〃	〃	〃	—	0.000	0.000	1.8 ₉	—	3.6 ₅	90.6 ₀	3.8 ₆	0.00	0.00	
〃	〃	〃	—	0.000	0.00 ₆	0.1 ₀	—	12.4 ₀	87.2 ₄	0.2 ₆	0.00	0.00	
〃	〃	〃	—	0.000	0.000	0.5 ₆	—	3.9 ₁	90.6 ₀	4.9 ₃	0.00	0.00	

第20表 幌向原野泥炭層における溶存ガス

m/l (質量分析, 名古屋大小穴研究室)

深度 (m)	溶存ガス量	O ₂	N ₂	Ar	CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂
0.25	46.65	2.74	12.18	0.32	0.41	0.00	31
0.5	82.40	0.07	13.47	0.32	1.94	0.00	66
1.0	94.63	0.13	13.59	0.30	1.61	0.00	76
1.8	101.70	0.00	15.68	0.27	1.72	0.03*	84
2.8	116.50	0.00	16.99	0.27	5.22	0.02*	94

* は分析者によると存在が疑わしいとのこと

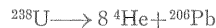
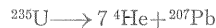
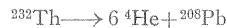
6 mほどの厚さで発達する泥炭層中の淡水成ガスである。

4. 結果

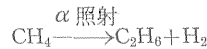
4.1 He

He は Ar, Ne, Kr, Xe などとともに、いわゆる“不活性ガス”と呼ばれるものの一種であり、いずれも化学的に不活性で常温で単体のガス体として天然に存在している。地球をとりまく高度 0 km の空気中には、約 0.005 vol. % の He が含有されている。天然ガス中の He 分布に関して、わが国ではすでに山口文之助¹⁹⁾、嘉納吉彦、山田延男²⁰⁾、上床国夫¹⁸⁾、野口喜三雄¹³⁾らの研究調査結果が報告されている。これらの報告によると、いわゆる N₂ や CO₂ を主成分とする温泉ガスに He 濃度の高いものがみられているようである。諸外国では、わが国におけるより He 含量ははるかに高い天然ガスがみられ、たとえば、アメリカでは石油性天然ガスに最高の 16 vol. %¹⁵⁾ He が報告されている。一般に諸外国でも古期層から産出するガスや、ガス中に占める N₂ の割合が多くなると、He 含有量が多くなっているようである。一方種類の鉱物中の He 含量は、V. V. Belousov⁹⁾ によれば、gadolinite 1.05×10⁻²cm³/g、zircon 1.23×10⁻⁴cm³/g、orthite 2.2×10⁻³cm³/g と報告されている。そして天然ガス中の He は、地殻中にある U, Th の radiogenic 生

成物と考えられている。



すなわち、この場合 α-崩壊が行なわれるわけである。一般に水成岩中に放射性元素や鉱物の広汎な産出をみることや、有機物質に対する α 線の作用等から、水成岩中の有機物の変性に放射性鉱物がかなりの役割を演じているものの一つとして考えられてきた。Lind, Bardwell¹⁰⁾らの実験では、ガス状炭化水素化合物に α 線を照射させた結果、種々のガス態・液態の炭化水素化合物の生成を認めた。たとえば次式の



のようである。Sheppard¹⁶⁾は、水成岩中の有機物量を平均 2.5% とし、同岩中に含有されている U, Th の α-崩壊により、全有機物量の約 2% 量に変化するに 10⁸ 年かかると報告している。一方 white head によると、有機頁岩の 1 g が 10⁶ 年間にわずかに 10⁻⁸ g しか石油質のものが生成しないだろうということが計算されている。このように水成岩中の放射鉱物が同岩中に含まれている有機物質にどの程度の影響を与えているかは、さらに今後に残された問題として、先に行なわれた Lind や Bardwell らの実験結果から考えると、天然ガス中に含まれる He は単に資源的な面だけでなく、上述のような各種炭化水素の成因との関連においても興味ある元素である。

筆者は、実際に各種ガス田、産ガス地から得られたガスにつき、その中に含まれる He の分布傾向を検討した。山形ガス田のガス分析は質量分析計で行なっており、He の測定はなされていないが、他のガス田・産ガス地の He はいずれも 0.000~0.0 n vol. % である。He の分布を一ガス田・産ガス区域内でみると、新潟ではいずれも 0.000 vol. % He、茂原では 0.000 vol. % He で、

これより北東に位置する横芝・飯岡付近、銚子(白堊紀)でそれぞれ 0.019, 0.007, 0.020 vol. % He の値がみられる。焼津ガス田では一般に0.000~0.016 vol. % He の値であるが、ガス田北方の周辺部にやや高い値のものが分布している。清水ガス田(高部)の He は tr. 程度である。上諏訪ガス田では 0.001 vol. % He 以上含有しているものは、温泉産出地帯に近い所にみられる。佐賀産ガス地では、全坑井のガスに 0.005~0.050 vol. % He が含有されている。熊本平野産ガス地では、一般に坑井深度50m前後であり、産出ガスの He は 0.000vol. % であるが、金峰山(安山岩)寄りの坑井深度約330mから産出するガスには、0.004 vol. % He が含有されている。宮崎ガス田では 0.002~0.017 vol. % He の値である。加久藤・敷根産ガス地では、いずれも産ガス地周辺から産出する N₂ や CO₂ の多いガスに 0.004~0.037 vol. % He がみられる。現世のガスについては、諏訪・飛騨金山のそれでは 0.000 vol. % He である。

一般にガス中に占める N₂ 濃度が増加していると、He が 0.001 vol. % 以上検出されている傾向がみられるようである。水溶性ガス鉱床から CH₄ とともに産出する N₂ は、a) 地層水中に溶解していた空気から、b) 有機態窒素化合物の分解から、c) 鉱床外部からの N₂-rich ガスの contamination など由来していると考えられる。上述の N₂ と He の関係における N₂ の増加は、多くの場合 c) に起因するものと考えられる。

本邦水溶性ガス田中、第一級とされている新潟や茂原では産出ガス中の He はいずれも 0.000 vol. % であり、他のガス田・産ガス地では巨視的にみてその周辺部および温泉活動の影響を受けたと考えられるガスに、0.001 vol. % He 以上の検出がみられる。このような現象の説明として 1) いわゆるガスポテンシャルの高い所では(ガス田中心部)、生成される CH₄ のために He が dilution され、その結果 0.000 vol. % を示した。2) 一般に坑口遊離ガス中に 0.001 vol. % 以上の含有量を示す He は、ガス鉱床周囲に位置する古期層・火成岩・火山岩類等からの contamination に起因する等の可能性が考えられる。しかし全井について 0.001 vol. % He 以上検出された宮崎・佐賀ガスについて考えると、現段階において筆者は 2) の原因の可能性から、宮崎・佐賀ガスではこのような contamination の影響が、断層、破碎帯等の地質構造のため、さらに強調されたと考えられる。

現在水成岩中の有機物の変成に果す放射鉱物の役割は、触媒作用、バクテリア作用等に比較し、より小さいと考えられており、筆者の調査結果はこのような考え方を、充分とはいえないが支持する一面をもっているもの

と考えられる。

4.2 H₂

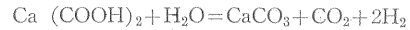
H₂ は最も軽いガス体でありそれゆえに拡散速度もきわめて大である。高度0kmの大気中には、10⁻⁵ vol. % 程度存在し、火山ガス中には比較的多く含まれている。炭化水素鉱床はいわば一種の Hydrogen-bearing sedimentary rocks からなり、生化学的・物理化学的反応により H₂ ガスの発生が考えられる。天然ガス中の H₂ の存在は、CH₄ の生成や一般に炭化水素化合物の変成の問題とからみ、注目されていた。一般に水成岩領域における H₂ の生成は、

(1) 有機物の生化学的作用による分解

(2) 有機物の熱分解によるもの

等がおもなものであろう。

Pond mud と Ca (COOH)₂ や cellulose の混合体から H₂ の生化学的発生を Popoff²¹⁾ は最初に報告している。この際の化学式は次のようである。



このほか生化学的な有機物の分解による H₂ の生成については、多くの研究者により認められており、発生の条件としては温度0~65°C, pH5.5~9.8, Eh-0.05 volt 以下がよいと考えられているようである。次表²¹⁾に marine mud に有機物を加え生成するガス組成について調べた典型的な例をあげた。

1, 250gの marine mud に 3.8% の organic matter を加えて27°Cで incubation した結果のガス組成

Incubation period (day)	CO ₂	CH ₄ (vol. %)	H ₂
0 ~ 22	25.9	71.1	3.0
23 ~ 39	23.9	73.5	2.6
30 ~ 43	23.7	74.3	2.0
44 ~ 57	21.7	77.0	1.3
58 ~ 65	21.5	77.3	1.2
66 ~ 72	20.8	77.8	1.4
73 ~ 97	20.8	78.0	1.2
98 ~ 179	21.2	78.3	0.5
180 ~ 289	19.0	80.4	0.6
290 ~ 431	18.7	80.3	1.0
432 ~ 575	16.6	83.2	0.2

一般に swamps, marshes, lake bottom および recent marine sediment 中に H₂ 生成バクテリアが存在しており(たとえば太平洋の floor からの泥 1 g に約10,000の H₂ 生成バクテリアの存在が Zobell²¹⁾ により報告されている。), これらから発生するガス組成について Conger, P. S. によつて報告されているものを次に示す。

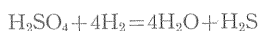
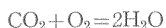
Gas	Sample 1 vol. %	Sample 2 vol. %	Sample 3 vol. %	Sample 4 vol. %
CO ₂	2.4	1.5	1.8	2.3
O ₂	0.2	1.2	0.3	0.3
CO	0	0	0	0
H ₂	0	0.5	0.2	0.2
CH ₄	72.2	82.2	57.8	61.7
N ₂	25.2	14.6	39.9	35.5

小山⁷⁾は青木湖・木崎湖・中綱湖の湖底堆積物中のガス組成を求めた。これによれば青木湖・木崎湖のそれには10~50ml/lH₂, 中綱湖では10ml/lH₂以下の値である。最近 Emery³⁾は Southern California 沖の海底堆積物中のガスについて、金属製の coring tube を用いた試料に H₂ の存在がみられたが、ガラスやプラスチック製のものをを用いた試料には H₂ が存在せず、上述の H₂ は金属と oxygen-free sediment との反応により生じた二次的 H₂ に起因していることを指摘している。

Brooks, Lind らは一般に天然ガス中に存在している H₂ の量は非常に少ないと認めている。Söhngen は, marsh ガスの中に H₂ が少ないのは, H₂ 生成バクテリアによつて生成した H₂ は, さらに CH₄-生成バクテリアの活動により, 同時生成した CO₂ と反応して, CH₄ を生成するために消費された結果であると考えている。すなわち次の反応である。



さらに H₂ の消費については, 硫酸還元バクテリア, H₂ 酸化バクテリア等が下式のような反応を右に進行させる。



現在の水溶性天然ガス (CH₄系ガス) は, 主として生化学的作用で生成されたとみなされている。そして生化学的作用の初期段階で, H₂ が発生することは前述のように実験室的に証明され, さらにこの H₂ は前述の Söhngen によるように CH₄-バクテリアにより CO₂ を還元して, CH₄ 生成に関与しているのであるが, このことに関しては最近 labeled carbon (¹⁴C) を用いて次式のように証明されている。



もちろん, 現世・第四紀・第三紀に胚胎する CH₄ ガスがすべてこのような機構により生成されたものでないという考えは, 小山, Thressa らの実験により支持されると考える。

H₂ の分布を地質時代, 堆積環境等と対比させてその実態を明らかにすることは, H₂ の地球化学的意味を新

しい角度から検討する場合の基礎資料になると考える。坑口遊離ガス中の H₂ ガスは一般に 0.0n vol. %以下の値である。ガス分析171例のうち, 0.001 vol. %以上 H₂ を含有しているものは, 約84例である。地質時代, 堆積環境, 地域等の異なつた産出ガス中の H₂ 含有分布を検討したが, お互いの中に有意義な差はみられないようである。先に小山が測定した木崎湖・青木湖・中綱湖における底質ガスの H₂ 量は, 0.0~50ml/l の値である。筆者の諏訪湖底質ガスのそれは 0.01~0.09 ml/l H₂ であつたが (ガス採取約1カ月後に分析), 約1mにわたる底質ガス H₂ の垂直変化を観察すると, 上部にやや多い傾向がみられ, これは小山のそれと類似していると考えられる。一般にガス組成はその採取方法により多少違うので, 厳密にはこのような底質ガスと, 坑口遊離ガスを比較することは正しくないが, 底質のそれは 0.0n~0. n vol. %H₂ であり, 坑口遊離ガスの H₂ に比較しやや高い値である。底質ガス中の H₂ が生化学的作用により生成されたとしても, 現世と第四紀・第三紀との H₂ 含有差が堆積初期における生化学的作用の優位性を示しているとは考えられない (CH₄生成による H₂ の dilution により)。

坑口遊離ガス中に H₂ の含まれる原因についてはさらに検討の余地があると考えられる。一般に水溶性天然ガスは, いわゆるガス付随水を多量に産出する。この付随水は非常に還元性が強く, 金属類との接触で二次的 H₂ の発生が考えられる。試料ガスの多くは, original なガスと水がケーシングやセパレータ等との接触過程を経て採取されたものであり, 坑口遊離ガス中には original H₂



A : acid radical

Fe : metal

との反応により生成された H₂ の存在が考えられる。このことはたとえば休止井から得られたガス中に約 6 vol. %H₂ のものが筆者により実測されていることでも実証される。

一方 Lind¹¹⁾, Cherepennikov¹²⁾ は, New Zealand, Southern Urals から産出する天然ガス中に 4~20vol. % H₂ の存在を報告している。

分析例は少ないが, 一般に露頭ガスでは, 0.00A vol. %H₂ 程度のものであり, さらに全試料ガス中 0.000vol. %H₂ 値を示すものが半数近く占めていることなどを考慮すると, 坑口遊離ガス中の H₂ 実測値の多くは, original-H₂ + Contamination-H₂ であると考えられる。

4.3 C₂H₆, C₃H₈

CH₄, C₂H₆, C₃H₈……系列のものは, 炭素原子価が

全部水素で飽和されているから、飽和炭化水素と呼ばれ (paraffins), 比較的反応性に乏しい化合物である。一般に石油と一緒にでるガスには、CH₄をはじめ、C₂H₆ (Ethane), C₃H₈ (Propane), C₄H₁₀ (Butane), C₅H₁₂ (Pentane)……等の炭化水素ガスが存在しており、特にC₂H₆, C₃H₈ が 1 vol. % 以上の組成を示すものはまれない。

水溶性天然ガス中の CH₄ 生成機構に関しては、かなり研究されている。小山⁹⁾ は水田土壌にC¹⁴ でラベルした炭酸塩およびメチル基、あるいはカルボキシル基にラベルした2種の酢酸を加え、その生化学的変化を追究した結果、



で生成される CH₄ は全体の40~60%



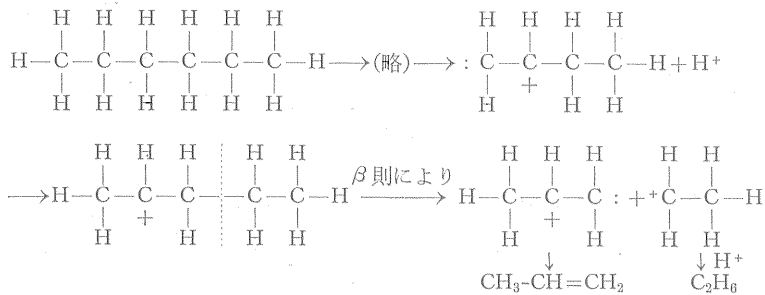
の過程で生成されるものは20~30%であると報告している。

C₂H₆, C₃H₈……等が生化学的作用で生成されるかどうか、まだ不明の点が多い。これらの炭化水素化合物の生成機構の追究は、石油成因を解明するための、一側面をもつていると考えられる。

一般に水成岩中の有機物変性の原因となるものとして、次のようなことが考えられている。

- (1) 生化学的作用
- (2) 放射性鉱物による (4.1 He の項参照)
- (3) 酸性珪酸塩触媒作用

CH₄ の生化学的作用による生成、原油中に存在している多量のバクテリア等のことからしても、炭化水素類の生成に関して生化学的作用を無視することはできないが一方かなりの程度説明される重炭化水素成因の理論的なものとして、酸性珪酸塩触媒説が支持されてきているようである。これは Whitmore が特に酸触媒による重合反応の理論について報告したカルボニウムイオン反応であり、プロトン機構により説明されている。これによるとたとえば C₂H₆ の生成機構は



となり、上式のH⁺ は粘土・頁岩・その他の珪酸塩鉱物によると考えられている。さらにこのような反応で生成した炭化水素は、熱分解で生成した炭化水素に比較し、枝状化合物の生成量が多いとされている。

ここで炭化水素の成因の説明概要を終えて表の分析値を検討してみる。

C₃H₈ は筆者の分析した坑口遊離ガスで、新潟ガス田内野地区の深層のものにtr. (0.00 vol. % 検出限界) 程度確認されたのみである。C₂H₆ については、現世淡水成の飛騨金山町ダム・諏訪湖底質ガスでは、いずれも0.00 vol. % C₂H₆ 同様に第四紀淡水、汽水成の山形・諏訪・気賀・焼津・佐賀・新潟・熊本ガス等、いずれも0.00 vol. % C₂H₆ である。第三紀淡水成の加久藤ガスでは、0.00 vol. % C₂H₆ であるが、敷根のそれには、0.03~0.04 vol. % C₂H₆ が含まれている。しかし筆者は、敷根産ガス地における、付随水の水質や、後に述べる N₂, Ar 等の検討により、ガス中の C₂H₆ の存在は、深部古層 (四万十層群) に由来したものであると考えている。第三紀海成の新潟深部、茂原、宮崎、焼津ガスでは、一般に0.01~0.06 vol. % C₂H₆ 含有量であり、宮崎ガスに C₂H₆ 含量のやや高いものがみられる。しかし第三紀海成と考えられている清水高部のガスでは、0.00 vol. % C₂H₆ であり、本ガス田の地球化学的性格はまた、付随水の水質が、一般のガス付随水のそれに比較し、かなり異なっているなど不明の点が多い。

CH₄ および重質炭化水素ガスの成因については上に紹介した説はあるが、筆者には不明の点が多い。しかし現象的にみると、一般に坑口遊離ガス中炭素数2以上の炭化水素化合物の存在 (検出限界0.01 vol. %) と、地質時代との間に、かなりはつきりした関連性があるようである。すなわち次表のようである。

なお、不飽和炭化水素として、C₂H₄, C₂H₂ およびCO成分の分析は、検知管を用いて1 fieldにつき2~3 試料測定したが、いずれも0.00 vol. % 以下である。

4.4 N₂, Ar

Ar は He と同様 Inert gas の一種であり、非常に不

水溶型ガス鉱床・坑口遊離ガス中の C_2H_6 の存在量
vol. %

環境	淡水	汽水	海成
時代			
現世	0.00	—	—
第四紀	0.00	0.00	—
第三紀	0.00	—	0.01以上

分析例数については各表参照

活性である。高度0kmの大気中には、0.93 vol. %含有されている。また N_2 は特に高温や、生化学的作用を除いては、一般に安定で大気の主成分をなしている。水溶性天然ガス中の N_2 , Ar の存在は、一般に

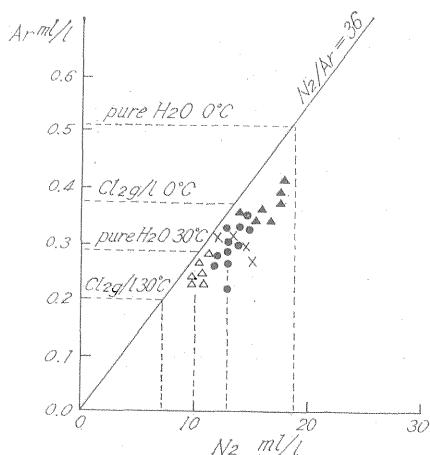
- (1) 地層水に溶解している大気成分
- (2) 有機性窒素化合物の分解
- (3) K^{40} の放射壊変によって生ずる Ar

等に起因するものと考えられる。

筆者が対象としているような比較的新しい地質時代の水成岩領域内における $K^{40} \rightarrow Ar$ 生成量についてたしかかなデータはないようであるが、Smith によれば³⁰, $0.9 \times 10^{-4} ml/l/10^6 years$ Ar 程度であるとされているので、筆者の測定精度では、地層中からの Ar 生成量は無視できるものと考えた。

水溶型ガス鉱床の生成過程からして、大部分の N_2 , Ar は大気源であり、これに多少の有機性窒素化合物の分解による N_2 の附加が考えられる。先に柴田¹⁷⁾は質量分析により本邦産天然ガス約60種を分析し、 N_2/Ar は新しい地質時代の天然ガスでは、大気の N_2/Ar と著しく異なる事、地質時代の古い地層から得られる天然ガスでは、 N_2/Ar が大気に較べて著しく大きく、 N_2 が相対的にかなり濃縮していることを指摘した。筆者はこの結果をさらに拡大するために、坑口遊離ガス・溶存ガス中の Ar, N_2 測定値をもつて、ガスを地下の状態に復元した Ar ml/l, N_2 ml/l 値を求め、この値と大気と平衡にある純水および海水の理論溶解度値 Ar ml/l, N_2 ml/l と比較検討した。第2図には比較のために幌向泥炭地下水・諏訪湖水・静岡焼津ガス田周辺産で遊離ガスを産出しない地下水および Emery が、Southern California 沖で行なつた marine sediment 中の N_2 ml/l, Ar ml/l 値を示した。誤差を考慮すれば、大気と平衡にある N_2 , Ar の理論的な溶解度にほぼ等しいと考えられ、両成分の大気源を暗示するものである。

第3図は第四紀・第三紀ガスの N_2 ml/l, Ar ml/l 値であり、第2図のそれに比較しかなり分散している。特に諏訪ガスでは目立つた N_2 , Ar の濃縮がみられ、敷根ガスでは Ar に比較し N_2 が著しく濃縮しているものと考



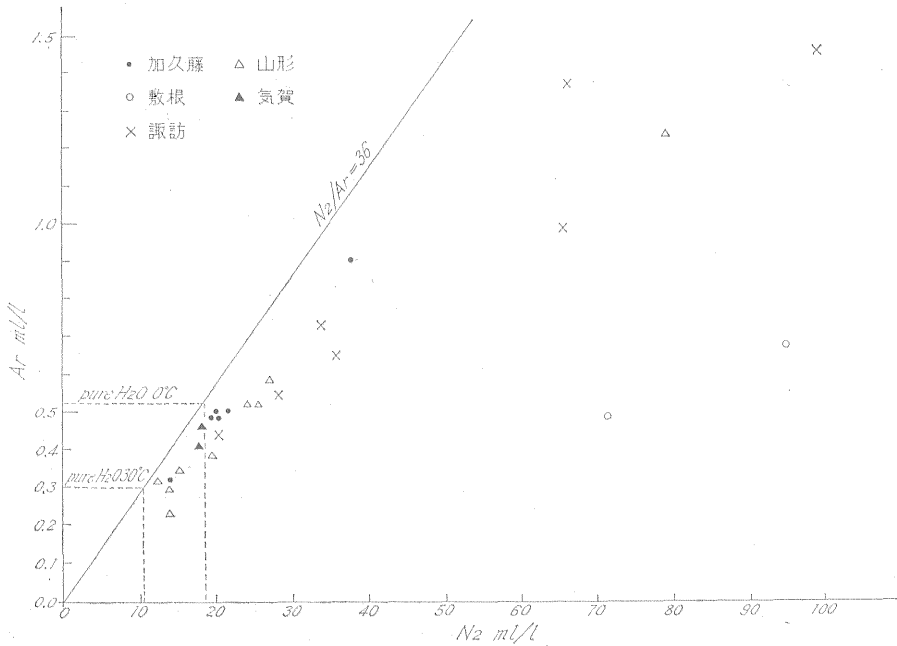
第2図 現世および天然ガスを産しない水中の Ar , N_2 存在量

えられる。

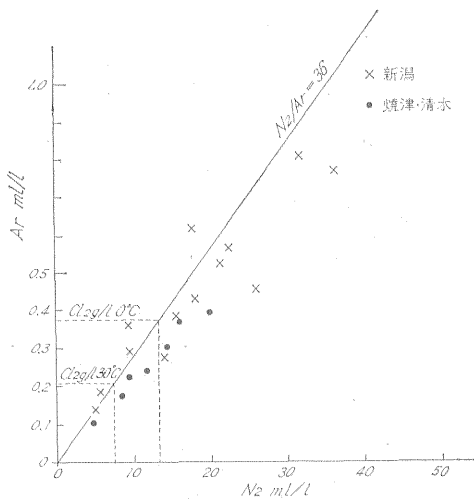
第4図は第三紀海成の新潟・焼津・清水ガス田のものであり、第2図や第3図の淡水成ガスのそれに較べ、 N_2 ml/l, Ar ml/l のやや少ないものが目立っている。一般に水溶型ガス鉱床は第2図のような状態から出発し、ガス生成や地質時代経過とともに、第3図、第4図でみられるように、測定誤差を考慮しても、かなり分散性をおびてくる(もちろん、このような現象は現世ガスについても考えられる)。少数の例を除いては、一般に大気と平衡にある純水や種々な塩類溶液に溶解する $N_2/Ar \approx 36$ 線付近に分散している。このような N_2 , Ar を大気源であると考えると、これが地層中において、これら両元素の溶媒たる地下水と全く同じ動きをしていれば、 N_2/Ar や、 N_2 ml/l, Ar ml/l 値に変化はないはずである(有機性窒素化合物の分解による N_2 生成は一応考慮外として)。しかし実際には第3・4図にみられるように、かなりはつきりした N_2 , Ar の濃縮や、 N_2/Ar 値等に変化がみられるものがあり、これらの原因として考えられることは、地下における

- (1) N_2 , Ar の拡散現象
- (2) bubbling 現象による結果
- (3) N_2 -rich gas の contamination

である。いま地下における任意の産ガス層 A, B を上下関係とし、なにかの原因で B に bubbling 現象が生じたとすると、B では N_2 ml/l, Ar ml/l, N_2/Ar 値等は減



第 3 図 第三系, 第四系ガス層の Ar, N₂ 存在量



第 4 図 第三紀海成ガス層の Ar, N₂ 存在量

少, これに反し, 上位の A ではこれらの値は増大する。(1), (2) のような複合現象が長い地質時代を通して繰り返された結果第 3・4 図にみられるバラツキが起こったとも考えられる。諏訪ガスの場合は, さらに(3)の原因が加わっているかもしれない。

いずれの原因にしろ, 現象的には地下におけるガスと溶媒の地下水が同一の動きをしていないように考えられる。筆者の測定した N₂/Ar 値は, 敷根の 132, 140 を除き, 25~67 で多くは 36 以上である。ここで取り扱った試

料では地質時代, 環境等による N₂/Ar 値変化に特に傾向はないようである。敷根ガスの N₂ の濃縮は付随水の性格, ガス中に C₂H₆ が存在すること, および地質状況等を考慮し, N₂-rich gas の contamination によると考える。有機性窒素化合物の分解による N₂ の生成に関しては, 別の観点から考えなければならない。

5. 結 語

水成岩領域の地球化学的研究の一環として, 水溶性ガス鉱床の坑口遊離ガス, および現世堆積物等のガス組成を求めた。微量ガス成分の追究は, 坑口遊離ガス, 溶存ガス, コア脱ガス等の対象別研究と, さらにこれらのガスのより高感度機器による測定等々, 多方面にわたりそのガス組成変化は全く際限がないといつてよからう。このようなことを考慮し, 一定の感度で検出された微量成分を地質時代, 地層の堆積環境との対比において考察することは意義あるものと考えられる。水成岩領域における He, H₂, C₂H₆ 等の地球化学的意味に関しては, さらに解決されねばならない多くの問題点が残されたが, 以下微量成分の分布に関し若干整理してみた。

水溶性天然ガス中の He 0.001 vol. % 以上の存在は, その分布傾向からして, この種の炭化水素鉱床では contamination component と考えられる。わが国では

He は一般に温泉ガス, N_2 -rich 型および CO_2 -rich ガス等に比較的多く含有されているようであるが (しかし必ずこの種のガスに He が多く存在しているという意味ではない), 従来資料による CH_4 ガス中の He も資源的な面で見逃すことができない。

H_2 は巨視的にみて, 地質時代や地層の堆積環境等により著しい含有量差はない。坑口遊離ガス中 0.001 vol. % H_2 以上を示すものの多くは, original- H_2 +contamination- H_2 の含有値であると考えられ, 露頭ガス中のそれから判断して, 特に有機物の熱分解を考慮しなければ original- H_2 は 0.00 Avol. % 以下であろうと推定される。

坑口遊離ガス中に存在する 0.01 vol. % 以上の C_2H_6 は, 水成岩中における有機物変質の時間的経過に支配されているようである。第三紀海成ガス中に存在する C_2H_6 の普遍性は, 有機源物質やこれにはたらきかけるバクテリア・岩相等がなにかで, 水成岩中における有機物の diagenetic process を解明するための一手がかりを与えているとも考えられる。さらに別の面では, 水溶型ガス鉱床においてこの化合物は, ガスの新旧, migration 等を指示する tracer 的一面を有していると考えられる。

少数の例を除いて, N_2 , Ar の大部分は大気から由来しているようである。一般に N_2/Ar 値は大気平衡地下水の値である 36 以上のものが多く, 有機性窒素化合物の分解による N_2 付加がこのようになる原因の一つと考えられなくはないが, 地下におけるガスと水の動きのずれ, N_2 -rich ガスの contamination 等を考えると, その原因の決定にはなお今後の研究を必要とする。

(昭和35年~36年調査)

文 献

- 1) Cherepennikov, A. A. : Hydrogen in natural gas and especially in effusive rocks in the Iriklin Gorge in Southern Ural, Chem. Abstr., Vol. 33, 1939
- 2) 地質調査所編纂 : 日本鉱産誌, BV-b, 石油および天然ガス, 1957
- 3) Emery, K. O. & Hoggan, D. : Gases in marine sediments, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, Vol. 42, No. 9, 1958
- 4) 兼子 勝 : 本邦天然ガス鉱床の地質学的研究, 地質調査所報告, No. 169, 1956
- 5) 金原均二・本島公司・石和田靖章 : 天然ガス, 朝

倉書店, 1958

- 6) Kartsev, A. A., Tabasarsanskii, Z. A., Subbota, M. I. & Mogilevskii, G. A. : Geochemical methods of prospecting and exploration for petroleum and natural gas, Berkeley, Univ. California Press, 1959
- 7) Koyama, T. : Measurement and analysis of gases in sediments, Jour. Earth. Scie. Nagoya Univ., No. 1, 1953
- 8) 小山忠四郎 : 地球化学研究会ニュース, No. 18, II, 9, 1962
- 9) 九州地方天然ガス開発利用調査報告, 天然ガス鉱業会, 1961
- 10) Lind, S. C. & Bardwell, D. C. : The Chemical action of gaseous ions produced by alpha particles, VI. Reactions of the oxides of carbon, Jour. Amer. Chem. Soc., Vol. 47, 1925
- 11) Lind, S. C. : Some chemical aspects of the origin of petroleum, Science, Vol. 73, 1931
- 12) 本島公司 : 天然ガス鉱床の成因的研究, 地質調査所報告, No. 183, 1959
- 13) 野口喜三雄 : 本邦産天然ガス中の He に就て, 日化, Vol. 62, 1941
- 14) Popoff, L. : Uber die Sumpfgasgärung, Arch, f. d. ges., Physiol., Vol. 10, 1875
- 15) Rankama, K. & Sahama, TH. G. : Geochemistry, Chicago, Univ. Chicago Press, 1950
- 16) Sheppard, C. W. : Radioactivity and petroleum genesis, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, Vol. 28, No. 7, 1944
- 17) 柴田 賢 : 質量分析計による本邦天然ガスの分析, 地質調査所月報, Vol. 12, No. 3, 1961
- 18) 上床国夫 : 本邦の He 含有天然ガスの研究, 地質学雑誌, Vol. 31, 1924
- 19) 山口文之助, 嘉納吉彦 : 本邦天然ガス中の He およびその他の成分の含有量について, 日化, Vol. 47, 1926 ; Vol. 47, 1926 ; Vol. 62, 1941
- 20) 山田延男 : 本邦産天然ガス中の He およびその他の含有量, 日化, Vol. 43, 1922 ; Vol. 44, 1923
- 21) Zobell, C. E. : Microbial transformation of molecular hydrogen in marine sediments with particular reference to petroleum, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, Vol. 31, No. 10, 1947