

## 天然ガス中の水素, 一酸化炭素及びオレフィン

米谷 宏\*

YONETANI, H. (1985) Hydrogene, carbon mono-oxide and olefine in natural gas. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 36(10), p. 565-580.

**Abstract:** Geochemical alteration of organic matter in various sediments with increasing time and temperature is one of the most important phenomena for understanding the mechanism of diagenesis. Aging and elevated temperature during diagenesis are suspected to be cause for producing some gases and hydrocarbons from organic matter in sediments.

In this study,  $H_2$ , CO and olefine in 252 natural gas samples from boreholes and outcrops, and in 224 gas samples extracted from various sedimentary rocks were analysed to investigate the mechanism of diagenesis of organic matter in sediments.

1) In natural gases from boreholes and outcrops,  $H_2$  content is higher in  $CO_2$ -type and fumarolic gases than that of the other types. Concerning olefine,  $C_3H_6$  content in hydrocarbon type natural gases ranges from  $5 \times 10^{-6}$  to  $9 \times 10^{-3}$  vol.%, and  $C_3H_8/C_3H_6$  ratio from  $9 \times 10^{-1}$  to 8,333 in which the highest value is recognized in oil-field gas.

2) Regarding gases extracted from various sediments,  $H_2$  is generally rich in carbonate rocks with maximum value of 230  $\mu\text{l/g}$ . Carbon mono-oxide ranges from  $1 \times 10^{-2}$  to  $4 \times 10^{-2}$   $\mu\text{l/g}$ , but that in carbonate rocks shows remarkably high content ranging from  $2 \times 10^{-6}$  to 17  $\mu\text{l/g}$ . The contents of  $C_2H_4$  and  $C_3H_6$  do not exceed  $3 \times 10^{-2}$  and  $8 \times 10^{-3}$   $\mu\text{l/g}$ , and the ratios of  $C_2H_6/C_2H_4$  and  $C_3H_8/C_3H_6$  range from  $5 \times 10^{-3}$  to 23,000 and  $1 \times 10^{-1}$  to 7,755, respectively. Both ratios increase with increasing time (geologic age) and elevating temperature (burial depth).

3) It may be concluded that  $H_2$ , CO and olefine in both hydrocarbon type natural gases and the gases extracted from sediments are generated by the thermal cracking of organic matter in sediments.

## 要 旨

堆積岩中の有機物が、地温の増加や地質年代と共に、どのように変化するかを明らかにすることは、有機地球化学的に興味のある問題である。

この研究では、わが国で産出する坑井口及び露頭の天然ガス 252個及び各種堆積岩 224個から抽出したガス中の水素、一酸化炭素及びオレフィンを測定して、堆積岩中の有機物の続成作用に関する機構の一端を考察した。

1) 坑井口及び露頭の天然ガス中の水素含有量は、二酸化炭素系ガスや噴気孔のガスに、比較的高い値を示すものが多い。炭化水素系天然ガスのプロピレン含有量は、 $5 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-3}$  vol.%, またプロパン/プロピレン値は、 $9 \times 10^{-1} \sim 8,333$ であり、油田ガスで最も高い。

2) 各種堆積岩から抽出したガス中の水素含有量は、炭酸塩岩に比較的高い値を示すものが多く、最高 227  $\mu\text{l/g}$

g のものがある。また一酸化炭素含有量は  $10^{-2} \sim 4 \times 10^{-2}$   $\mu\text{l/g}$  であり、炭酸塩岩では  $2 \times 10^{-6} \sim 17$   $\mu\text{l/g}$  と、著しく高い値を示すものがある。エチレン及びプロピレン含有量は  $3 \times 10^{-2}$  及び  $8 \times 10^{-3}$  以下の値である。またエタン/エチレン及びプロパン/プロピレン値は、 $5 \times 10^{-3} \sim 23,000$  及び  $10^{-1} \sim 7,755$  であり、これらの値は、地質年代と埋没深度の増加と共に高くなる。

3) 堆積岩から抽出したガス及び炭化水素系天然ガス中の水素、一酸化炭素及びオレフィンは、堆積岩中の有機物の地温による熱分解的機構によって生成したと考える。

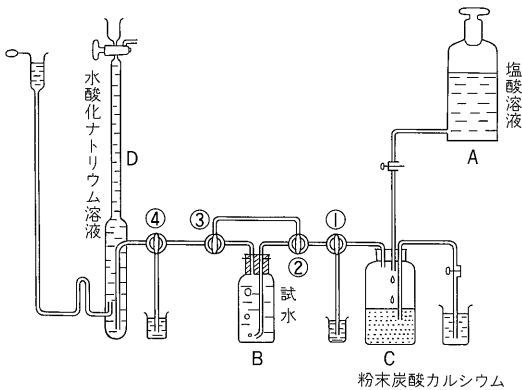
## 1. 緒言

現世の海底や湖底堆積物の有機物の変化が、主として生化学的作用によって行われるのに対して、これより埋没深度が進んだところの堆積岩中の有機物の変化には、地温の作用が重要であるという考えが、支配的である。

\* 技術部

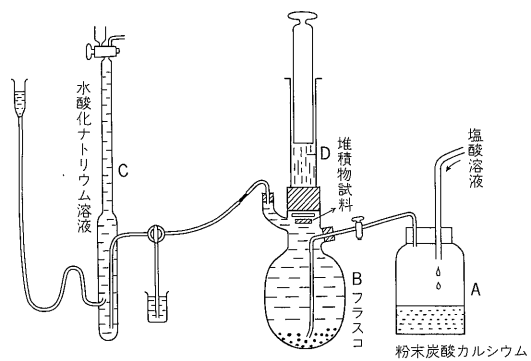
第1表 ガス試料

試料名	地質時代	ガス採取法	試料数	試料採取場所	文献
第四紀層のガス	(水溶性天然ガス) 第四紀	坑口、露頭のガス	19	勇払, 山形, 常磐, 北陸, 滋賀, 阪神, 紀伊, 島根	牧ら(1966), (1970), 比留川(1968), 本島ら (1969)
第三紀層のガス	(水溶性天然ガス) 第三紀	"	45	勇払, 道南, 山形, 新潟, 常磐, 千葉, 北陸, 上信越, 宮崎, 鹿児島	牧ら(1966), 米谷ら (1968), 牧ら(1970)
油田ガス	第三紀	"	45	天北, 秋田, 新潟	—
炭田ガス	古第三紀	"	39	石狩, 常磐, 北九州, 北西九州	牧ら(1970), (1971)
古期岩層のガス	古第三紀, 四万 十層群	"	17	石狩, 勇払, 千葉, 愛媛	本島ら(1962)
窒素系ガス	—	"	32	道南, 山形, 新潟, 北陸, 上信越, 阪神, 紀伊半島, 宮崎	牧ら(1966), 本島ら (1969)
二酸化炭素系ガス	—	"	49	登別, 道南, 山形, 北陸, 上信越, 阪神, 紀伊半島, 宮崎, 鹿児島	牧ら(1966), 米谷ら (1968), 本島ら(1969)
噴気孔のガス	—	"	7	登別, 箱根	高橋ら(1966)
現世堆積物のガス	現世堆積物	二酸化炭素 追出法	117	諏訪湖, 琵琶, 三方湖群, 宍道: 中海	米谷(1967), (1980)
地表試料のガス	新潟県第三紀堆 積岩	真空法	32	新潟	—
春日部試錐カッ テングのガス	(深度 3,000m) 第三紀	二酸化炭素 追出法	40	埼玉	米谷ら(1971)
炭酸塩岩のガス	現世—シルル紀	塩酸分解法	35	鹿越, 尻屋, 大船渡, 小池, 小山 田, 葛生, 青梅, 赤坂, 相良, 広 島, 於福, 高知, 福岡, 津久見	米谷ら(1982)



第1図 溶存ガスの採取法

A: 塩酸溶液, B: 試水, C: 粉末炭酸カルシウム,  
D: 水酸化ナトリウム溶液



第2図 堆積物中のガス採取法

A: 粉末炭酸カルシウム, B: フラスコ, C: 水酸化  
ナトリウム溶液, D: 堆積物試料

堆積岩中の有機物の変化と地温の関係については、これまでに、多くの研究が行われ、とくに FULLER(1919)をはじめとした、石油成因論に関連した論文が多い。こ

れら一連の研究では、一般に既知の有機化合物や堆積岩を直接、あるいは堆積岩から抽出して得られたケロジェンの加熱実験のデータに基づいて、石油成因を検討した

ものが多い。

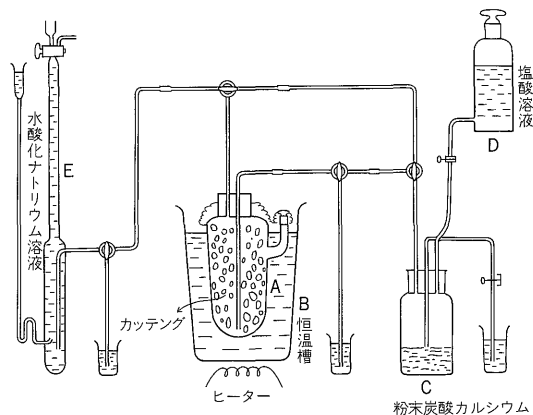
堆積岩中の有機物からの炭化水素の生成が、主として累進地温の作用によるものとすれば、それがどんな機構で行われるかを明らかにすることは、石油成因を考える上でも、きわめて興味ある問題である。

一般に有機物を熱分解すると、水素やガス状のオレフィンが生成する。実際、堆積岩の場合では、100°C前後の加熱で水素、一酸化炭素及びガス状のオレフィンの生成が認められる (YONETANI and OHBA, 1974; ROHRBACK and KAPLAN, 1978)。これらの結果は、炭化水素を主成分とした天然ガス中の水素やオレフィンは、堆積岩中の有機物の地温による熱分解的機構の可能性を示唆したものと考える。そこで今回は、上記の観点に沿って、坑井口及び露頭の天然ガス (以下本文では遊離の天然ガスとして表現) 252個、また各種の堆積岩から抽出したガス

224個について水素、一酸化炭素及びオレフィンを測定して、その結果をまとめた。

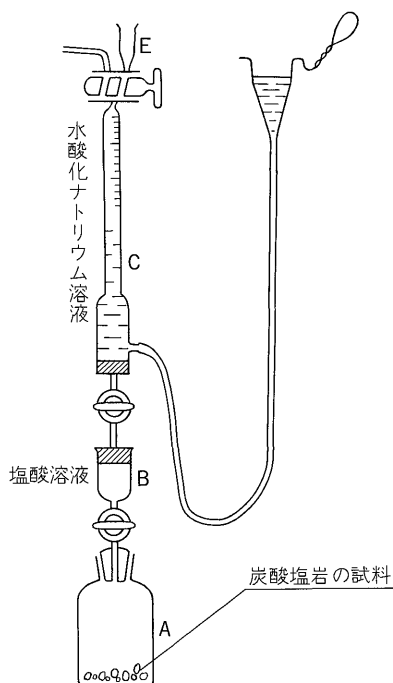
## 2. 試料及び分析法

第1表に各種ガス試料の採取法及び地質年代を示した。なお比較検討のため、火山岩のガスについては PETERSIL'E (1966), VOYTOV and SHIROKOVA (1973), AGAFONOV and ANDREYEVA (1973), IKORSKIY and POLVAKOV (1973) 及び KALYUZHNYIY *et al.*, (1975) の資料を、また沖

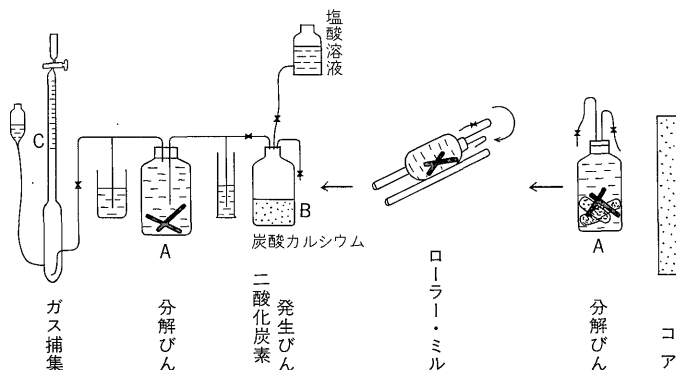


第3図 カッティングのガス採取法

A: カッティング, B: 恒温槽, C: 粉末炭酸カルシウム,  
D: 塩酸溶液, E: 水酸化ナトリウム溶液

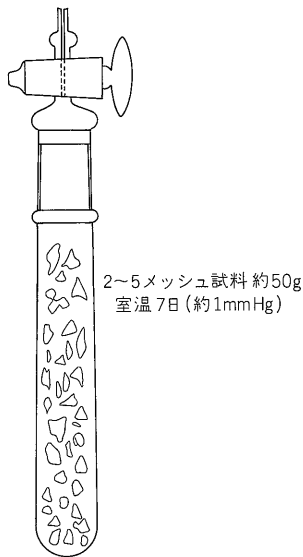


第5図 炭酸塩岩中のガス採取法



第4図 コア中のガス採取法

A: 分解びん, B: 炭酸カルシウム, C: 水酸化ナトリウム溶液



第6図 減圧法による地表試料中のガス採取法

縄試錐コアのガスは永田ら(1973)のものを引用した。

一般に、天然ガス中の水素、一酸化炭素及びオレフィンの測定には、試料の処理過程における、これら成分の二次的生成の問題がある。遊離の天然ガスではこの問題はないが、堆積岩中のガスを抽出する場合、すくなくともその試料に加える温度は、100℃以下(加熱は数時間以下)に抑えなければならない。また堆積岩中のガスや吸着剤中のガスを再抽出する場合に用いる、二酸化炭素キャリアーガスは、所定の測定条件で水素、一酸化炭素及びオレフィンが検出されることが必要である。

### 2.1 現世堆積物中のガス採取法

第1図は地表水や地下水に溶存しているガスの採取法である。同図のAの塩酸溶液をCの粉末炭酸カルシウムに滴下して、発生した二酸化炭素をバイパスを通して、①、②、③、④系内の空気を排除する。つぎに②、③のcockを切り替えて、二酸化炭素をBの試料水に送る。試料水の溶存ガスは、二酸化炭素キャリアーによって水酸化ナトリウム溶液を満した吸収ビュレットDに集め、これをガス試料とした。第2図は、小山式を改良した堆積物中のガス採取法である。蒸留水を満したフラスコBに、堆積物試料の入った注射器Dを挿入したのち、Aの粉末炭酸カルシウムに塩酸溶液を滴下して、発生した二酸化炭素でBフラスコの蒸留水を約 $\frac{1}{2}$ までに排除してから、Bフラスコから水酸化ナトリウム溶液で満した吸収ビュレットCまでの経路を二酸化炭素で置換する。つぎに、D注射筒の試料をBフラスコに挿入して、試料中の

ガスを二酸化炭素と共にCの吸収ビュレットに集め、これをガス試料とした。

### 2.2 春日部試錐カッテングのガス採取法

第3図は、須藤式を改良したカッテングガスの採取法である。蒸留水を満したフラスコAに、カッテング試料を入れる。このAフラスコの蒸留水はCから塩酸溶液を滴下して発生した二酸化炭素を通すことによって排除される。経路全体を二酸化炭素で置換してから、Bの恒温槽を60-70℃に加熱して、カッテングガスを二酸化炭素と共に、水酸化ナトリウムを満した吸収ビュレットEに集め、これをガス試料とした。

### 2.3 沖縄試錐コアのガス採取法

本島・永田(1971)によるコア中のガス採取法を第4図に示した。試錐で得られたコアを適当な大きさに粗砕したものを水と共にA瓶に入れ、これをローラー・ミルで回転させて泥状化させ、コア中のガスを水に溶解させる。このA瓶は、図の系路のように連結される。このA瓶に、塩酸溶液と炭酸カルシウムの反応で発生した二酸化炭素を通して、溶存ガスをCの吸収ビュレットに送り、これをガス試料としている。

### 2.4 炭酸塩岩中のガス採取法

第5図は、菅原式による炭酸塩岩中のガス採取法である。蒸留水を満したA容器(約300ml)に、粗砕した炭酸塩岩の試料を入れ、これに、B容器から希塩酸溶液(1+20)約15-20mlを流下して、発生したガスをCの吸収ビュレットに集め、これをガス試料とした。

### 2.5 地表堆積岩中のガス採取法

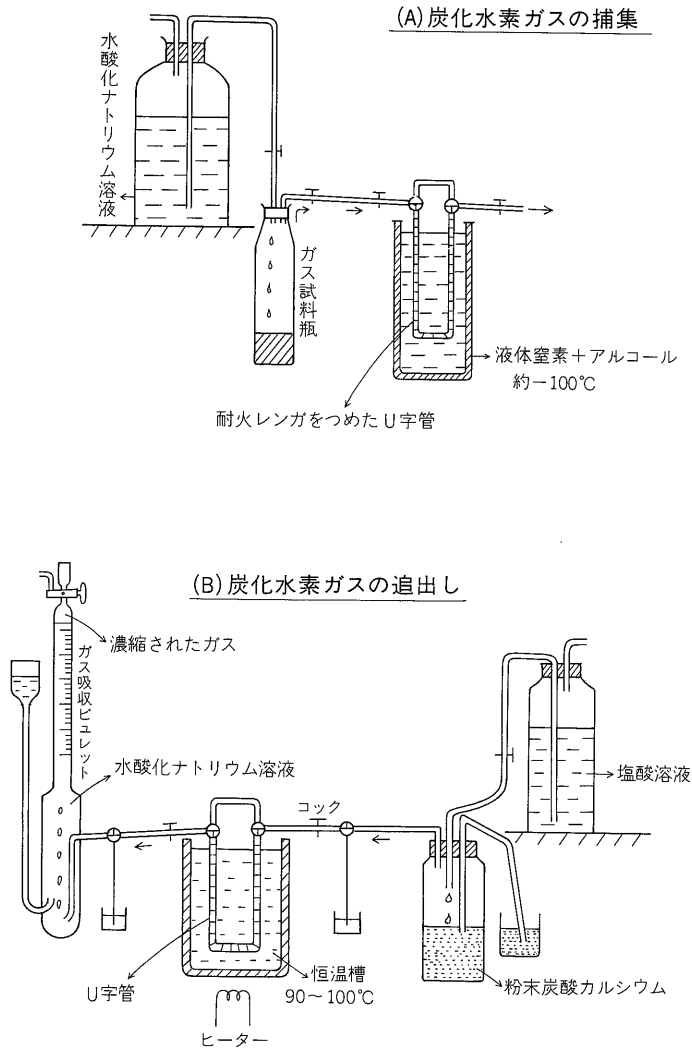
地表で採取した堆積岩試料をクラッシャーで粗砕して、2-5メッシュのもの約50gを、第6図のような硝子容器にとり、この容器のなかを、約1mmHg程度に減圧する。この容器を常温で7日間放置したのちに、放出されたガスを採取して試料とした。

### 2.6 遊離の天然ガス中の炭化水素の濃縮法

坑口遊離ガスや露頭ガス中の炭化水素の濃縮法を第7図に示した。図中の(A)では、水酸化ナトリウム溶液をガス試料瓶に滴下することによって、瓶中のガス試料は、あらかじめ-100℃付近に冷却した耐火レンガの詰ったU字管に送られる。そして、ここでガス試料中のC<sub>3</sub>以上の炭化水素が捕集される。このU字管を、(B)に示すように、90-100℃の恒温槽に入れ、これに右端の二酸化炭素発生瓶から二酸化炭素を送ることによってU字管内に吸着していた炭化水素ガスを、左端の吸収ビュレットに集め、これをガス試料とした。

### 2.7 測定成分

ガスクロマトグラフで測定した成分は、水素、一酸化



第7図 遊離の天然ガス中の炭化水素ガスの濃縮法

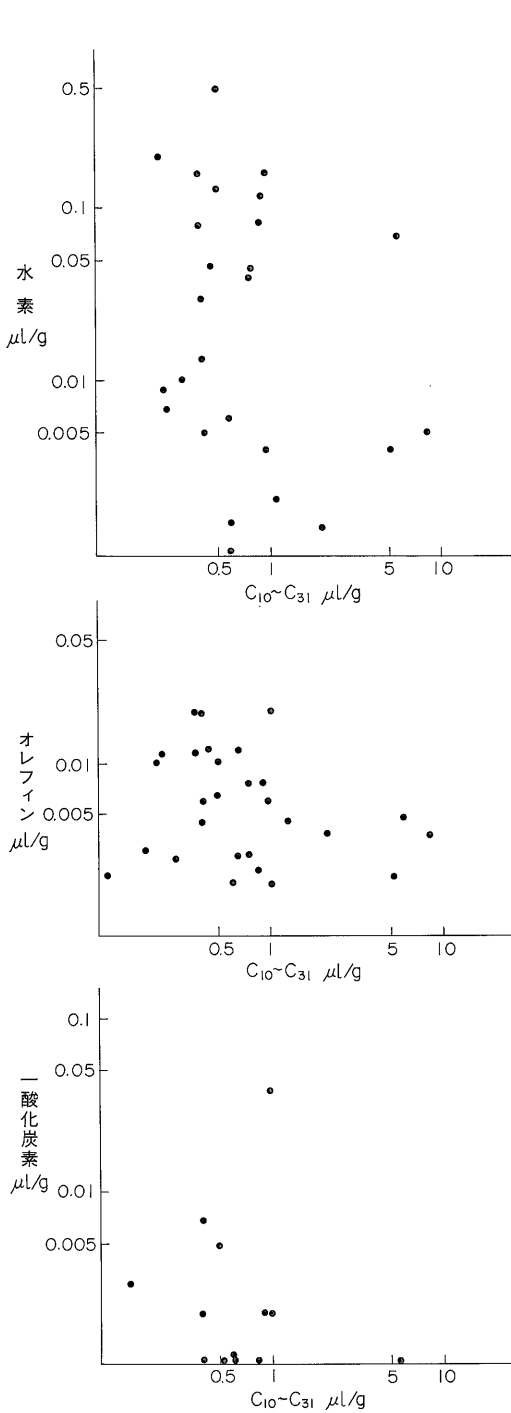
炭素，エタン，エチレン，プロパン，プロピレン，1-ブテン及びイソブチレンであるが，今回は主として水素，一酸化炭素，エチレン及びプロピレンを考察の対象とした。

### 3. 試料作成時におけるガス生成の可能性の検討

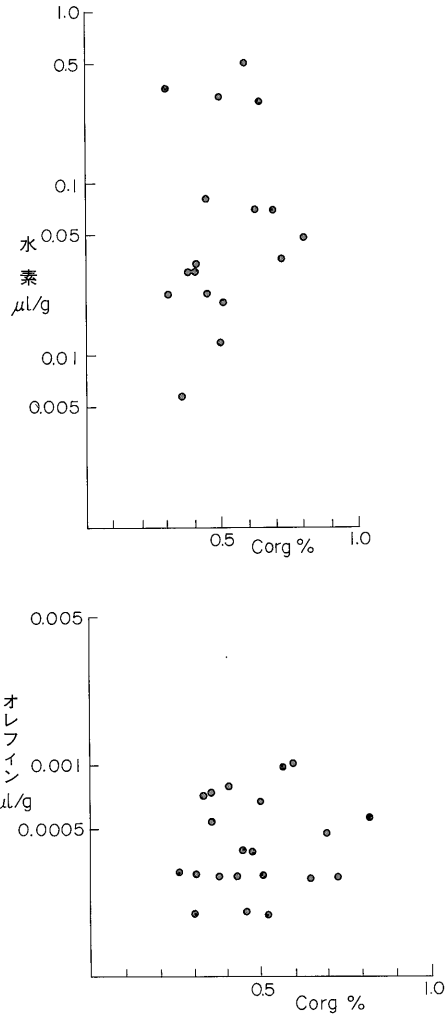
一般に，堆積物や堆積岩を加熱すると，水素，一酸化炭素及びガス状オレフィンが生成することは，すでに述べたとおりである。堆積岩中のガスを採取する場合には，今のところ試料を粗砕するための操作は避けられない。この粗砕の際に発生する摩擦熱によって，堆積岩中の有機物が熱分解を起して，水素，一酸化炭素及びガス状オレフィンを，二次的に生成する可能性が考えられ

る。このようなことが今回用いた試料ガスについてあるとすれば，堆積岩試料中の有機物含有量と，水素，一酸化炭素及びガス状オレフィンとの間には，正の相関関係があるはずである。そこで，これらの関係を，地表堆積岩のガス，沖縄試錐コアのガス及び炭酸塩岩のガスについて検討した(第8-10図)。ここで，地表試料及び炭酸塩岩の試料の場合に，Corg値<sup>1)</sup>に代えてC<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>n-パラフィン含有量(μg/g)を用いたのは，一般的に，Corg値とC<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>n-パラフィン含有量との間には，概してCorg値が大きいとC<sub>10</sub>~C<sub>33</sub>n-パラフィン含有量も多いといった傾向が認められる理由による。さて，第8-10図

\* 堆積岩の有機炭素量(%)

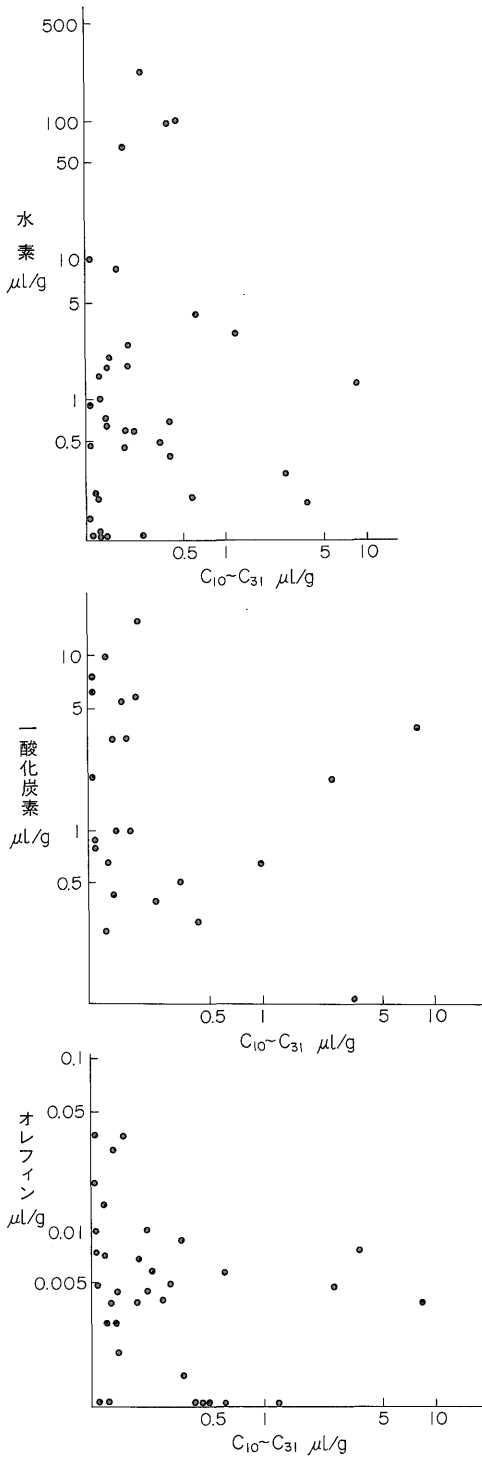


第8図 地表堆積岩のガス中の水素、一酸化炭素及びオレフィンと  $C_{10} \sim C_{31}$  n-パラフィンの関係



第9図 沖縄試錐コアのガス中の水素及びオレフィンと Corg の関係

にみられるように、水素、一酸化炭素及びオレフィンと Corg あるいは  $C_{10} \sim C_{31}$  n-パラフィン含有量との間には、明瞭な正相関はない。この結果から、堆積岩から抽出したガス中の水素、一酸化炭素及びオレフィンは、試料の粗砕時に起ると考えられる摩擦熱で、堆積岩中の有機物が熱分解を起して生成したとは考えられない。また地表で採取した堆積岩中のガス状オレフィンについては、天水による二次的生成の可能性もある。しかし、沖縄試錐コア(1,000m)や春日部試錐の Cutting(3,000m)ガスにもオレフィンが検出されることからみて、上記の可能性はすくないと考える。KITA *et al.* (1982)は、花崗岩や石英の粉碎時に水素の生成することを報告してい



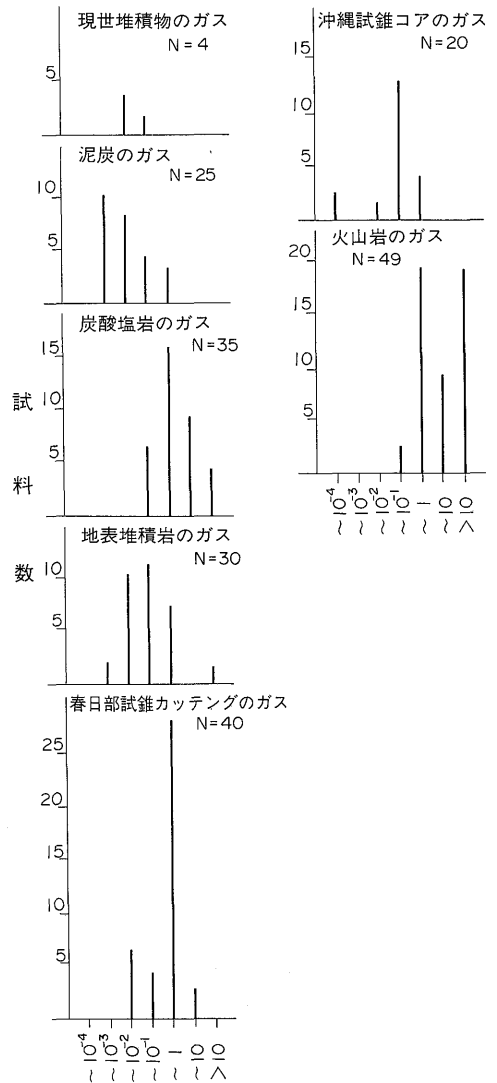
第10図 炭酸塩岩のガス中の水素、一酸化炭素及びオレフィンと  $C_{10}\sim C_{31}$  n-パラフィンの関係

る。今回この問題については、十分な検討をすることが出来なかった。しかし、炭化水素を主成分とした遊離の天然ガス中に、有機物起源と考えられる水素が存在している(米谷, 1985)ことから、堆積岩から抽出したガス中の水素は、上記の天然ガスと同様に、有機物の続成変化に由来するものと考えられる。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 水素及び一酸化炭素

各種のガス試料の水素含有量を第2表に、また含有量分布を第11, 12図に示した。堆積物及び堆積岩から採取



第11図 各種ガス試料中の水素含有量の分布 ( $\mu\text{L/g}$ )

第2表 各種ガス試料の分析結果

試料名	成分名	水素	エチレン	プロピレン	エタン/エチレン	プロパン/ プロピレン
現世堆積物のガス		$1.2 \times 10^{-3} \sim 5.2 \times 10^{-2}$ ( $\mu\text{l/g}$ )	$3 \times 10^{-5} \sim 4.1 \times 10^{-3}$ ( $\mu\text{l/g}$ )	$6 \times 10^{-7} \sim 9.1 \times 10^{-4}$ ( $\mu\text{l/g}$ )	$7 \times 10^{-3} \sim 25$	$2 \times 10^{-1} \sim 5,890$
泥炭のガス		$6 \times 10^{-4} \sim 2.45 \times 10^{-1}$ ( " )	$10^{-6} \sim 6.2 \times 10^{-4}$ ( " )	$5 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-4}$ ( " )	$5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$	$10^{-1} \sim 50$
炭酸塩岩のガス		$4.86 \times 10^{-2} \sim 2.27$ ( " )	$10^{-5} \sim 2.34 \times 10^{-2}$ ( " )	$10^{-5} \sim 2.8 \times 10^{-3}$ ( " )	$5 \times 10^{-1} \sim 22,310$	$1.8 \sim 7,755$
地表堆積岩のガス		$3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ ( " )	$6 \times 10^{-4} \sim 1.9 \times 10^{-2}$ ( " )	$2 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-3}$ ( " )	$5 \times 10^{-3} \sim 6.5$	$3 \times 10^{-1} \sim 6.0$
春日部試錐カッティングのガス		$10^{-2} \sim 1.1$ ( " )	$10^{-4} \sim 6.2 \times 10^{-3}$ ( " )	$10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-3}$ ( " )	$10^{-1} \sim 1,132$	$1 \sim 120$
沖繩試錐コアのガス		$6 \times 10^{-3} \sim 5.7 \times 10^{-1}$ ( " )	$2 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3}$ ( " )	—	$8 \times 10^{-1} \sim 13$	—
火山岩のガス		$8 \times 10^{-2} \sim 1,270$ ( " )	$10^{-4} \sim 2.6$ ( " )	$5 \times 10^{-5} \sim 1$ ( " )	$6 \times 10^{-1} \sim 41$	$5 \times 10^{-1} \sim 14$
第四紀層のガス		$\sim 1.2 \times 10^{-2}$ (vol.%)	—	$\sim 5 \times 10^{-6}$ (vol.%)	—	$1 \sim 49$
第三紀層のガス		$\sim 6 \times 10^{-2}$ ( " )	—	$\sim 5.6 \times 10^{-5}$ ( " )	—	$9 \times 10^{-1} \sim 2,222$
油田ガス		$\sim 1.84 \times 10^{-1}$ ( " )	—	$\sim 9 \times 10^{-3}$ ( " )	—	$47 \sim 8,333$
炭田ガス		$\sim 3.81 \times 10^{-1}$ ( " )	—	$\sim 1.4 \times 10^{-5}$ ( " )	—	$4 \sim 857$
古期岩層のガス		$\sim 8.3 \times 10^{-2}$ ( " )	—	$\sim 5 \times 10^{-7}$ ( " )	—	$3 \sim 5$
噴気孔のガス*		$3.2 \sim 97.91$ ( " )	$4.4 \times 10^{-5}$ (vol.%) $\sim 1.3 \times 10^{-3}$	$\sim 1.5 \times 10^{-4}$ ( " )	$5 \times 10^{-2} \sim 6 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-3} \sim 1$
二酸化炭素系ガス		$\sim 22.25$ ( " )	$\sim 3 \times 10^{-5}$ ( " )	$\sim 6.07 \times 10^{-5}$ ( " )	$3 \times 10^{-2} \sim 12$	$9 \times 10^{-1} \sim 2,203$
窒素系ガス		$\sim 4.6 \times 10^{-2}$ ( " )	$< 10^{-6}$ ( " )	$2.7 \times 10^{-3}$ ( " )	—	$9 \times 10^{-1} \sim 757$

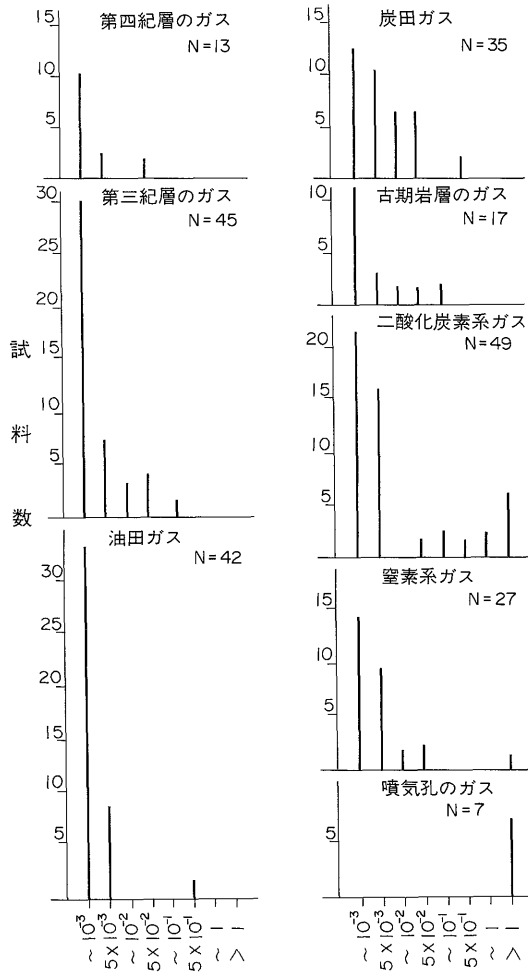
\* 水酸化ナトリウム液吸収残溜ガス

したガス(以下本文では現世堆積物, 泥炭, 炭酸塩岩, 地表試料, 春日部試錐カッティング, 沖繩試錐コア及び火山岩のガスを抽出ガスとして表現)中の水素含有量は, 炭酸塩岩及び火山岩に比較的多く, 最高含有量がそれぞれ227及び1,270  $\mu\text{l/g}$  である。同じような傾向は, 遊離の天然ガスについても認められ, 二酸化炭素系天然ガスで最高22.3 vol.%, 参考値ではあるが, 噴気孔のガスでほぼ98 vol.%の高い含有量となっている。遊離の天然ガスのうち, 第四紀, 第三紀層, 油田及び炭田ガス(以下

本文では炭化水素系天然ガスとして表現)中の水素含有量と地質年代との間には, 明瞭な関係は認められない。

第13, 14 図は, 春日部試錐カッティング及び沖繩試錐コア中の水素含有量の垂直分布である。沖繩試錐コアの水素含有量は  $6 \times 10^{-3} \sim 5.7 \times 10^{-1} \mu\text{l/g}$  であるが, 深度との明瞭な関係は認められない。これに対して, 春日部試錐カッティングの水素含有量は  $10^{-2} \sim 1.1 \mu\text{l/g}$  であり, ほぼ1,800m前後を境にして, 浅層より深層にやや低い値を示すものが多い。この理由については, 今後の検討課題

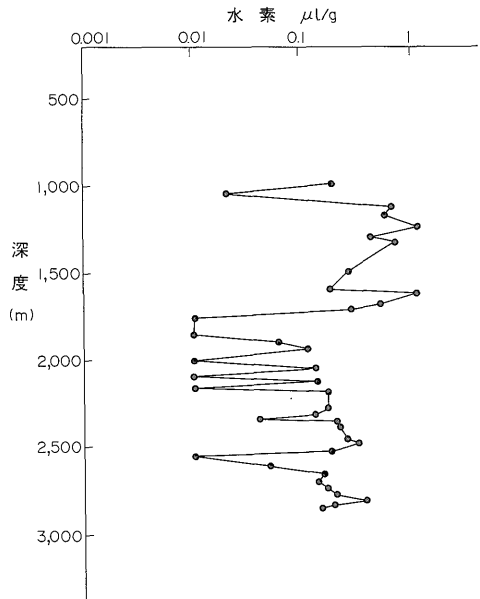




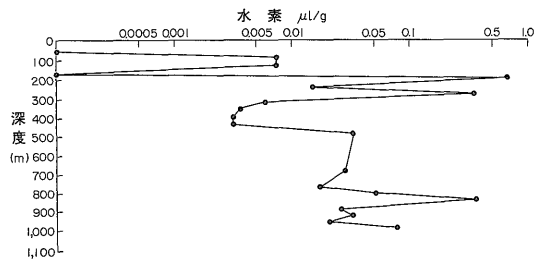
第12図 遊離の天然ガス中の水素含有量の分布 (vol. %)

の1つである。

地表堆積岩(新潟地域の第三紀堆積岩)のガス中の水素含有量は  $5 \times 10^{-1} \mu\text{L/g}$  以下である。層準別の水素の平均含有量は、上位の灰爪層(鮮新世)が  $3.6 \times 10^{-3}$  とやや低い値を示す。これより下位の西山層(鮮新世)、寺泊層、七谷層、及び津川層(中新世)では  $7.2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1} \mu\text{L/g}$  で、層準別のちがいはあまりない。これに対して、炭酸塩岩のガス中の水素含有量は、上記の地表試料よりも著しく高く、最高  $227 \mu\text{L/g}$  のものがある。地質年代別にみた水素の平均含有量は、第四紀層 5.6、第三紀層 167、ジュラ紀層 13、二疊紀層 5.9、二疊-石炭紀層  $4 \times 10^{-1}$  及びシルル紀層の  $2 \times 10^{-1} \mu\text{L/g}$  であり、一般に第三紀-二疊紀層に比較的高い値を示す特徴がみられる。ちなみ



第13図 春日部カッテングのガス中の水素含有量 ( $\mu\text{L/g}$ )

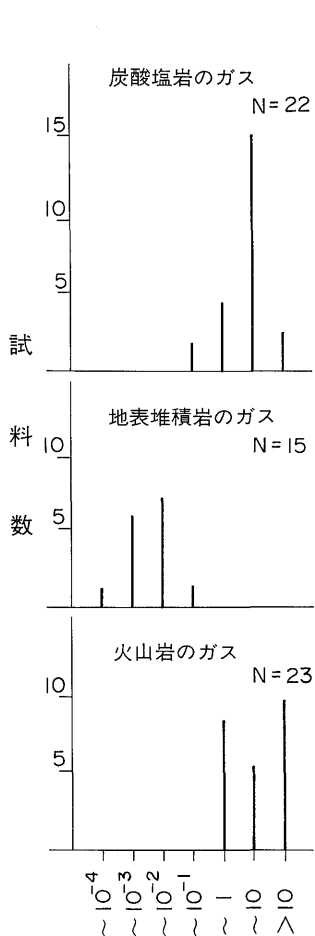


第14図 沖縄試錐コアのガス中の水素含有量 ( $\mu\text{L/g}$ )

に現世さんごでは  $10^{-1} \mu\text{L/g}$  である。

一般に、有機物の生化学的変化には、水素の生成を伴うことから、現世堆積物中の水素も、おそらくは堆積物中の有機物の生化学的作用によって生成したものと考えられる。これに対して、第四紀あるいは第三紀より古い地質年代の地層に胚胎している炭化水素系天然ガスの水素は、堆積岩中の有機物が、主として地温の作用をうけて生成したものと考えられる。また、火山活動に関連する天然ガスで、炭化水素は微量であるが、水素が著しく多量に含まれている場合があるが、これはおそらく、無機起源のものと考えられる。

堆積岩中の水素と地温との関係を、春日部試錐カッテング及び沖縄試錐コアについて検討したが、明瞭な関係は認められない。堆積岩中の水素が、有機物の熱分解的



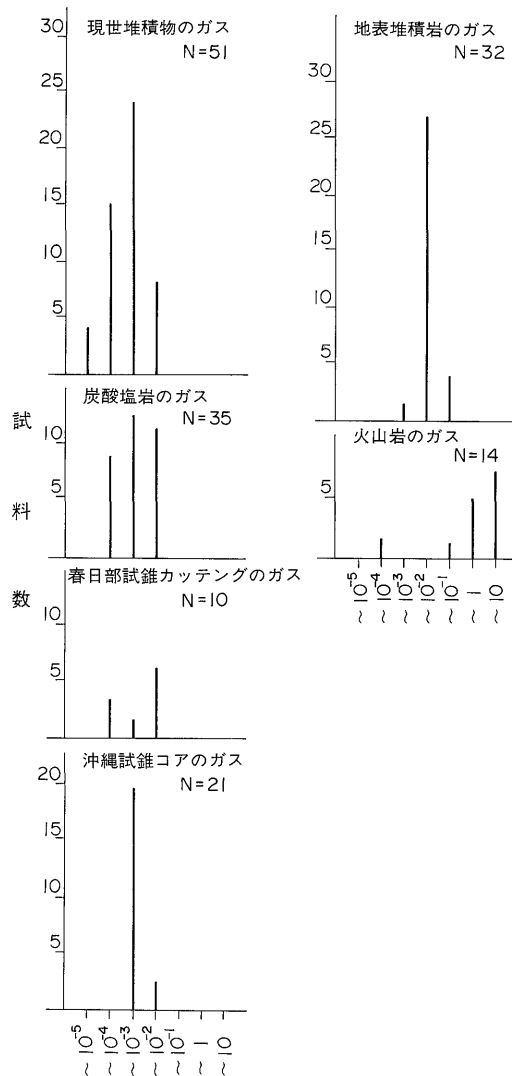
第15図 ガス試料中の一酸化炭素含有量の分布 (μl/g)

機構によって生成したとしても、室内で、有機物の加熱実験で観察されるような単純なものではないと考える。

天然ガス中の一酸化炭素は、一般に火山活動に伴うガスに含まれていることが多いことが知られている。一方、一般の堆積岩に胚胎する天然ガスの一酸化炭素については、信頼出来るデータはほとんどなかったといつてよい。

今回は、炭酸塩岩と地表堆積岩のガスについて、一酸化炭素の測定を行い、その含有量分布を第15図に示した。一酸化炭素の含有量は、地表堆積岩のガスで $10^{-4} \sim 4 \times 10^{-2}$ 、炭酸塩岩のガスで $2 \times 10^{-2} \sim 17$ 及び火山岩のガスで $2.5 \times 10^{-1} \sim 1,340 \mu\text{l/g}$ であり、火山岩のガスに著しく高い値を示すものがある。

層準別にみた地表堆積岩のガスの一酸化炭素の平均含有量は、灰爪層の $10^{-3}$ 、西山層 $7 \times 10^{-3}$ 、寺泊層 $2 \times 10^{-3}$ 、七谷層 $10^{-3}$ 及び津川層の $10^{-3} \mu\text{l/g}$ であり、層準



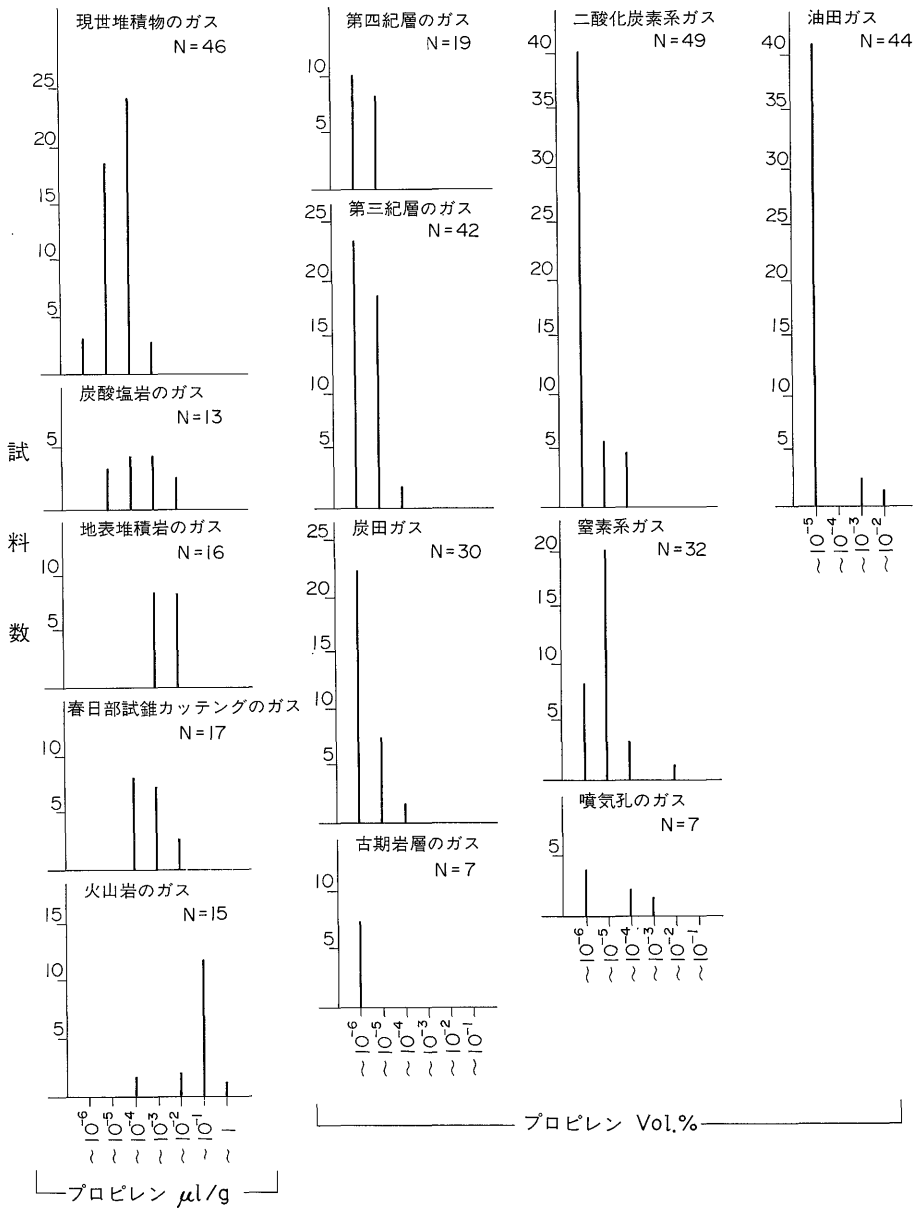
第16図 各種ガス試料中のエチレン含有量の分布 (μl/g)

による大きなちがいは認められない。

地質年代別にみた炭酸塩岩のガス中の一酸化炭素の平均含有量は、第四紀層で4.7、ジュラ紀層1.8、二疊紀層6.3、二疊紀-石炭紀層2.1及びシルル紀層の $0.9 \mu\text{l/g}$ であり、地質年代が古くなると低い値を示す一般的傾向がある。ちなみに現世のさんごは $4.8 \mu\text{l/g}$ である。一般に、炭化水素系天然ガス中の一酸化炭素は、堆積岩中の有機物が、地温の作用をうけて生成したと考える。

#### 4.2 エチレン及びプロピレン

EMERY and HOGAN (1958)をはじめとした多くの研究者によって、現世堆積物のガスに、オレフィンの存在することが明らかになった。米谷(1985)は、わが国におけ

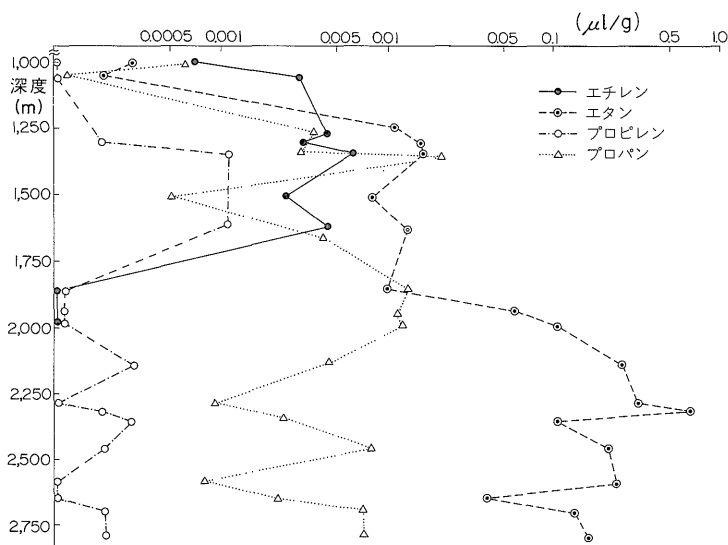


第17図 各種ガス試料中のプロピレン含有量の分布(μl/g)

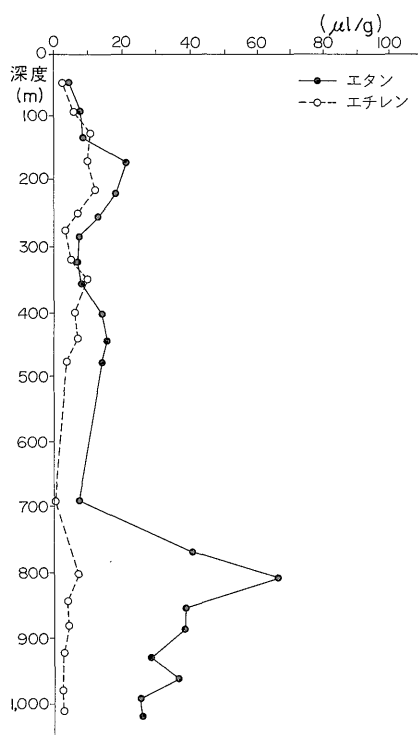
る炭化水素系天然ガスを濃縮して測定した結果、これらの天然ガス中に、オレフィンの存在することを報告した。

各種のガス試料中のエチレン及びプロピレンの含有量を第2表に、またこれらの含有量分布を第16, 17図に示した。各種のガス試料について測定したエチレンの含有量は、抽出ガスで  $10^{-6} \sim 2.6 \mu\text{l/g}$  であり、火山岩のガス

が著しく高い値を示す。一方、遊離の天然ガスのエチレンは、噴気孔のガスで  $4.4 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-8} \text{ vol. \%}$ 、二酸化炭素系ガスで  $3 \times 10^{-6} \text{ vol. \%}$  以下の値である。しかし、炭化水素系天然ガス中のエチレンの分析を、ガスクロマトグラフで行う場合、同時に存在する多量のメタンやエタンピークとエチレンピークとが重複するといった現象があって、今回は正確な測定は出来なかった。



第18図 春日部試錐カッティングのガス中のエタン，エチレン，プロパン及びプロピレン含有量 ( $\mu\text{g/g}$ )

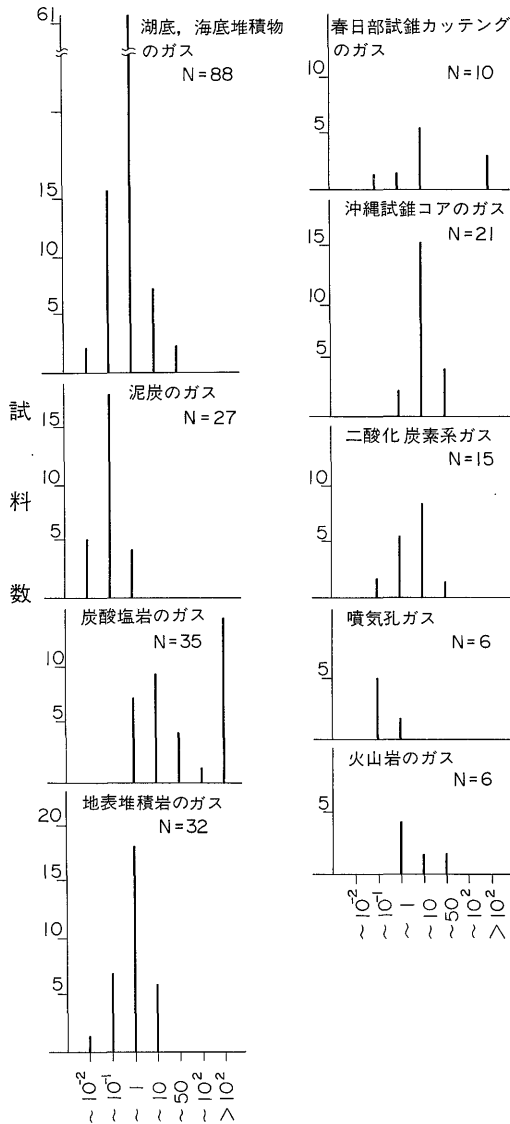


第19図 沖繩試錐コアのガス中のエチレン及びエタン含有量 ( $\mu\text{g/g}$ )

春日部試錐カッティング及び沖繩試錐コアのガスのエチレンの垂直分布を第18, 19図に示した。沖繩試錐コアのエチレン含有量は、 $2 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$ であるが、

とくに深部に多い傾向は認められず、エタンとほぼ平行して変化する。一方、春日部試錐カッティングのガスのエチレン含有量は、 $10^{-4} \sim 6.2 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$ であり、第18図にみられるように、深度1,600m付近までは、エタンとほぼ平行して変化している。しかし、これより深いところのエチレン含有量については、すでに述べたガスクロマトグラフによる測定上の理由で、正確に測定出来なかった。地表堆積岩のガス中のエチレン含有量は、 $6 \times 10^{-4} \sim 1.9 \times 10^{-2} \mu\text{g/g}$ である。層準別にみた平均含有量は、灰爪層の $3.8 \times 10^{-3}$ 、西山層 $6 \times 10^{-3}$ 、寺泊層 $6 \times 10^{-3}$ 及び七谷層の $3 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$ となっており、層準別による大きな違いは認められない。また、炭酸塩岩のガス中のエチレン含有量は、 $10^{-5} \sim 2.3 \times 10^{-2} \mu\text{g/g}$ である。また、地質年代別のエチレンの平均含有量を見ると、第四紀層で $1.4 \times 10^{-2}$ 、第三紀層 $5 \times 10^{-5}$ 、ジュラ紀層 $6 \times 10^{-4}$ 、二疊紀層 $1.1 \times 10^{-3}$ 、二疊紀-石炭紀層 $2.5 \times 10^{-3}$ 及びシルル紀層の $1.6 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$ であり、大きな違いは認められない。ちなみに現世のさんごでは、 $6 \times 10^{-4}$ である。

各種のガス試料中のプロピレン含有量は、一般にエチレンよりも少なく、抽出ガスでは $1 \mu\text{g/g}$ 以下であるが、火山岩のガスに高い値を示すものが多い。地表堆積岩のガスの層準別のプロピレンの平均含有量は、灰爪層で $4.7 \times 10^{-4}$ 、西山層 $2.5 \times 10^{-3}$ 、寺泊層 $10^{-3}$ 及び七谷層の $1.4 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$ であり、とくに層準による大きな違いは認められない。炭酸塩岩のガスの地質年代別のプロピレンの平均含有量は、第三紀層で $1.4 \times 10^{-3}$ 、ジュラ紀層



第20図 各種ガス試料のエタン/エチレン値の分布

$3 \times 10^{-4}$ , 二疊紀層  $10^{-5}$ , 二疊紀-石炭紀層  $5 \times 10^{-4}$  及びシルル紀層の  $5 \times 10^{-4} \mu\text{g}$  であり, 大きな違いは認められない. 春日部試錐カッタングのガス中のプロピレン含有量は,  $10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-3} \mu\text{g}$  であり, その垂直分布(第18図)はプロパンとはほぼ平行して変化しているものの, 深部での増加は認められない. また, 炭化水素系天然ガス中のプロピレン含有量は,  $9 \times 10^{-3} \text{ vol. \%}$  以下であり, 地質年代との明瞭な関係は認められない.

4.3 エタン/エチレン及びプロパン/プロピレン値  
各種のガス試料のエタン/エチレン及びプロパン/プロ

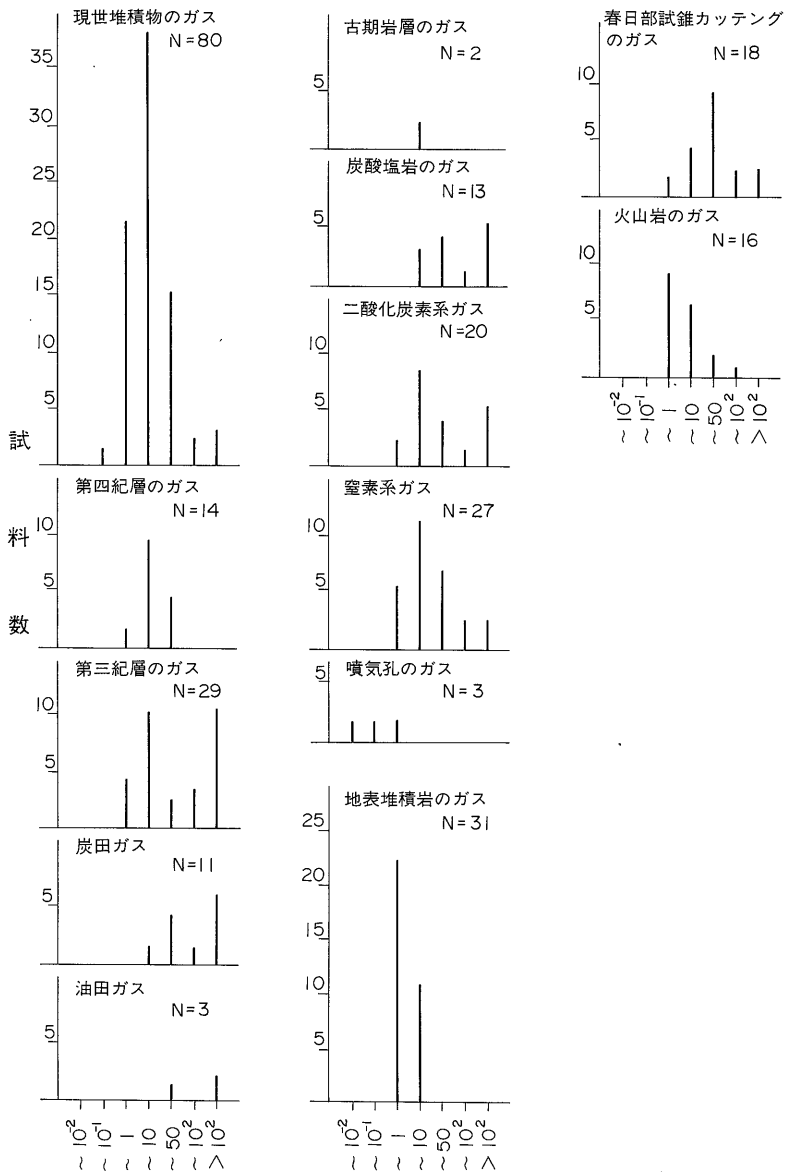
ピレンの値を第2表に, その頻度分布を第20, 21図に示した.

抽出ガスのエタン/エチレン値は,  $5 \times 10^{-3} \sim 22, 310$  であり, 炭酸塩岩や春日部試錐カッタングのガスに高い値を示すものが多い. 一方, 炭化水素系天然ガスのエタン/エチレン値については, 前述した分析技術上の理由から測定出来なかったが, 噴気孔及び二酸化炭素系ガスでは  $3 \times 10^{-2} \sim 12$  と, 1以下の値を示すものが, かなり存在することが特徴的である. 地表堆積岩のガスの層準別のエタン/エチレンの平均値は, 灰爪層で  $4 \times 10^{-2}$ , 西山層  $7 \times 10^{-1}$ , 寺泊層  $6 \times 10^{-1}$  及び七谷層の 1.9 であり, 古いものほど高くなる傾向がある. 同様のことは, 第22, 23図に示した春日部試錐カッタング及び沖繩試錐コアのガスについても認められ, いずれもエタン/エチレン値は深部でやや高くなっている. 一方, 炭酸塩岩のガスの地質年代別のエタン/エチレンの平均値は, 第四紀層で 15, 第三紀層 80, ジュラ紀層 1,870, 二疊紀層 3,776 と増加の傾向を示すが, これより年代が古い二疊紀-石炭紀層及びシルル紀層では 74, 及び  $7 \times 10^{-1}$  と再び低くなる. ちなみに現世さんごは 1.9 である.

プロパン/プロピレン値(第2表)は, 抽出ガスで  $10^{-1} \sim 7,755$  であり, 現世堆積物と炭酸塩岩に比較的高い値を示す. これに対して, 炭化水素系天然ガスのプロパン/プロピレン値は,  $9 \times 10^{-1} \sim 8,333$  であり, 油田ガスに最も高い値を示すものがある. 地表堆積岩のガスの層準別プロパン/プロピレンの平均値は, 灰爪層で  $5 \times 10^{-1}$ , 西山層  $8 \times 10^{-1}$ , 寺泊層 1.9 及び七谷層で 2.5 と, エタン/エチレン値と同様に下位層準に高くなる. また, 春日部試錐カッタングのガスのプロパン/プロピレン値の垂直分布(第22図)は, エタン/エチレン値のような明瞭な変化ではないが, 深部でやや高い値を示すものが多い. 炭酸塩岩のガスのプロパン/プロピレンの平均値を地質年代別にみると, 第四紀層で 55, 第三紀層 25, ジュラ紀層 1,807, 二疊紀層 580, 二疊紀-石炭紀層 1.4, シルル紀層 1.5 となっており, エタン/エチレン値の分布とよく似て, ジュラ紀, 二疊紀で最も高い値をとっている. ちなみに現世のさんごでは 19 である. 今回の試料に限ってみると, 一般にエタン/エチレン及びプロパン/プロピレン値は, 堆積岩中の有機物の熟成度と関係していると考えられる.

5. まとめ

実験室内で, 堆積岩を加熱すると水素, 一酸化炭素, エタン, エチレンやプロピレンなどが容易に生成する. こうしたことが, ある埋没深度における堆積岩中の有機物の変化についても, 起り得るかどうかを検証するため



第21図 各種ガス試料のプロパン/プロピレン値の分布

の1つの手段として、各種の天然ガス中の上記成分を測定し、その結果について考察した。

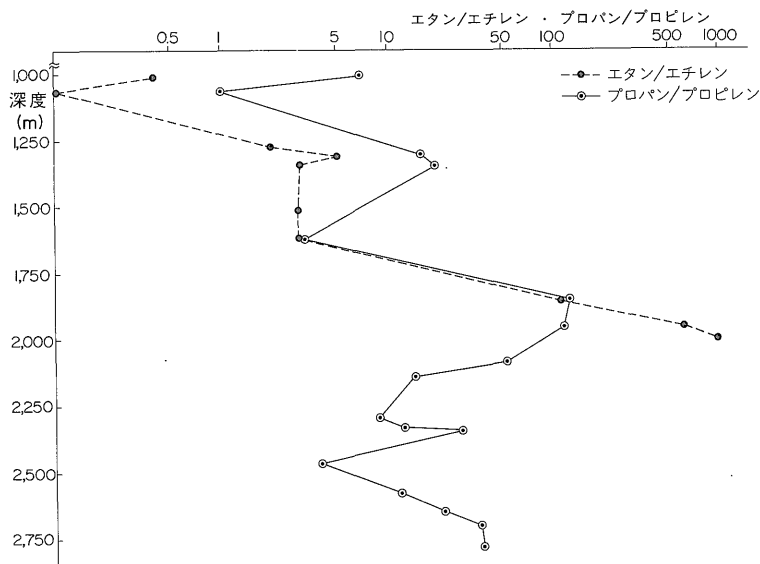
堆積岩中の有機物は、容易に熱分解を起して、水素、一酸化炭素、エチレンやプロピレンなどを生成する。したがって、抽出ガスを採取するための堆積岩試料の粗砕時に、上記のガスが摩擦熱によって生成するかも知れない。今回この問題について、十分な検討が出来なかったが、抽出ガス中の水素、一酸化炭素、エチレン及びプロピレンは、堆積岩中の有機物の続成作用で生成したもの

と思われる。

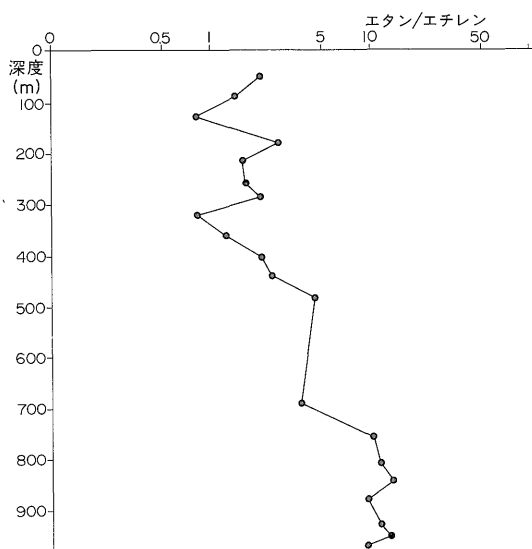
堆積物や堆積岩中の水素、一酸化炭素、エチレン及びプロピレンは、大別して2つの成因が考えられる。1つは、現世堆積物中の有機物と同様に生化学的変化によるもの、他の1つは、埋没深度が深くなると共に、堆積岩中の有機物が地温の作用で熱分解的变化をしたものである。

水素、一酸化炭素、エチレン及びプロピレンの含有量と、地質年代や埋没深度との間には、明瞭な関係を認め

天然ガス中の水素、一酸化炭素及びオレフィン (米谷 宏)



第22図 春日部試錐カツテングのガスのエタン/エチレン及びプロパン/プロピレン値



第23図 沖縄試錐コアのガスのエタン/エチレン値

ることが出来なかった。しかし、エタン/エチレン及びプロパン/プロピレン値は、一般に有機物の熟成が進むと高くなる傾向がある。

各種のガス試料に、水素、一酸化炭素、エチレン及びプロピレンが検出されたことから、ある埋没深度の堆積岩中の有機物の変化は、基本的には地温による熱分解的機構によるものと考えられる。

文 献

- AGAFONOV, L. V. and ANDREYEVA, G. A. (1973) Gases in the Alpine-type ultramafics of the Anadyr-Koryak fold system. *Dokl. Akad. Nauk.*, vol. 210, p. 232-234.
- EMERY, K. O. and HOGAN, D. (1958) Gases in sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 42, p. 2174-2188.
- FULLER, M. L. (1919) Relation of oil to carbon ratios of pennsylvanian coals in north Texas. *Econ. Geol.*, vol. 14, p. 536-542.
- 比留川貴 (1968) 島根県下のヘリウム資源について。地調月報, vol. 19, p. 671-682.
- IKORSKIY, S. V. and POLYAKOV, A. I. (1973) The gases in igneous rocks of the east African Rife zone. *Geochm. Inter.*, vol. 10, p. 620-626.
- KALYUZHNYI, V. A., SVOREN, I. M. and PLATONOVA, E. L. (1975) Gas composition of fluid inclusions and the detection of their hydrogen by mass spectrometry. *Dokl. Akad. Nauk.*, vol. 219, p. 209-212.
- KITA, I., MATSUO, S. and WAKITA, H. (1982) H<sub>2</sub> generation by reaction between H<sub>2</sub>O and crushed rock; An experimental study on

- H<sub>2</sub> degassing from the active fault zone.  
*Jour. Geoph. Reserch.*, vol.87, p.10789-10795.
- 牧 真一・矢崎清貫・比留川貴・米谷 宏(1966)  
 山形県下のヘリウム資源について. 地調月報, vol. 17, p. 695-715.
- ・本島公司・佐々木実・比留川貴・永田松三・影山邦夫(1970) 常磐炭田多賀地域のヘリウム資源について. 地調月報, vol. 21, p. 309-325.
- ・永田松三・狛 武・根本隆文(1971) 北海道石狩炭田夕張地区のヘリウム資源について. 地調月報, vol. 22, p. 227-243.
- 本島公司・柴田 賢・米谷 宏・中井信之(1962) 古期岩層のメタンガスについて. 地調月報, vol. 13, p. 733-741.
- ・———・宮村 学・阿部智彦(1969) 阪神地域および紀伊半島西部地域のヘリウム資源について. 地調月報, vol. 20, p. 329-342.
- ・永田松三(1971) コア・ガスの垂直分布と炭化水素鉱床の特性—沖縄本島南部ガス田の例. 地調月報, vol. 22, p. 61-69.
- 永田松三・山城充真・狛 武・本島公司(1973) 沖縄天熱ガス3号試験井コアのガスおよび有機物の垂直分布. 地調月報, vol. 24, p. 339-348.
- PETERSILE, I. A. (1966) Organic matter in igneous and metamorphic rocks of the Kola Peninsula. *Chemistry of the Earths Crust*, vol.1, p.47-61.
- ROHRBACK, B. G. and KAPLAN, I. R. (1978) Symposium in geochemistry: Low temperature metamorphism of kerogen and clay minerals (Oltz, D. F., ed.), 13-17. SEPM pacific section, Los Angeles.
- 高橋 清・伊藤司郎・前田憲二郎(1966) 箱根大涌谷の噴気ガスの特性. 防災科学技術総合研究報告第8号抜刷.
- VOYTOV, G. I., SHIROKOVA, I. Ya., DINSENKO, V. Ye., KATSONIS, A. N. and SPEK, T. L. (1973) Gas composition in quartz veins of the Krivoy Rog amphibolites series. *Dokl. Akad. Nauk.*, vol. 207, p. 233-236.
- 米谷 宏(1967) 湖水および底質中のガス成分. 地調月報, vol. 18, p. 731-757.
- ・宮下美智夫(1968) 群馬県磯部町附近のHe資源について. 地調月報, vol. 19, p. 717-724.
- ・比留川貴(1971) 堆積岩に含まれている低級脂肪族炭化水素ガス(C<sub>1</sub>~C). 地調月報, vol. 22, p. 1-18.
- YONETANI, H. and OHBA, N. (1974) Gaseous composition in thermal decomposition of organic matter in sediments and sedimentary rocks. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.25, p.397-413.
- 米谷 宏・大場信雄・永田松三・狛 武(1980) 尾瀬ヶ原及び宮床泥炭地地下水の有機地球化学的研究—とくに, 堆積環境と炭化水素の生成に関連して—. 地調月報, vol. 31, p. 411-436.
- ・藤貫 正・大場信雄(1982) 我が国炭酸塩岩中の脂肪族炭化水素. 地調月報, vol. 33, p. 267-284.
- (1985) わが国における天然ガスの地球化学的研究. 地調月報, vol. 36, p. 19-46.

(受付: 1985年3月5日; 受理: 1985年7月5日)