

本邦天然ガスに関する最近の地球化学的研究

猪狩 俊一郎¹⁾

1. はじめに

日本の可燃性天然ガスに関する地球化学的研究例は多数ある。近年まで、これらは主としてその化学組成を測定し、分類や対比を行うものであった。しかしながら化学組成は測定されても、その決定要因は明らかではなく、成因についても明確にはなっていない。近年になり、炭素同位体比や水素同位体比が測定されるようになり、成因や化学組成の決定要因に関する詳細な考察が可能になってきている。本報ではまず、同位体比に関する研究の世界的な現状と日本の天然ガスの研究例について報告し、その後、炭化水素組成に関する研究の世界的な現状と日本の天然ガスに関する研究例について報告する。

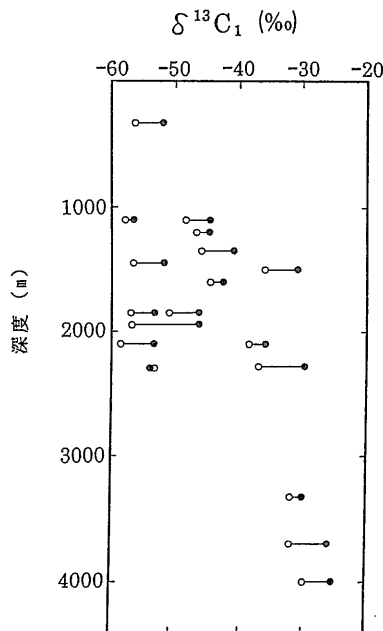
2. 天然ガスの同位体比の最近の研究

2.1 天然ガスの同位体比の研究の現状

天然ガスの同位体比は、その起源・根源岩の熟成度・根源岩のタイプに依存しているものと言われている(Schoell, 1983)。起源に関しては、天然ガスは熱分解ガスと微生物分解ガスに分けられるが、熱分解ガスはケロジェンの熱分解により生成し、比較的重い炭素同位体比($\delta^{13}C_1 = -25 \sim -50\%$ 程度)を持つ(Schoell, 1983)。微生物分解ガスは微生物による二酸化炭素の還元や酢酸等有機物の分解により生成し、比較的軽い炭素同位体比(主として $\delta^{13}C(C_1) = -55 \sim -75\%$ 程度)を持つ(Rice and Claypool, 1981)。また、この他にEPR(東太平洋海膨)より発生するメタン等、無機起源ガスの存在の可能性が示唆されている(Welhan et al. 1981)。このようなガスは非常に重い炭素同位体比(EPRの場合 $\delta^{13}C(C_1) = -20 \sim -15\%$ 程度)を持つものと言われている

が詳細については明らかになっていない。水素同位体比に関しては熱分解ガスの $\delta D(C_1)$ は $-100 \sim -300\%$ 程度であり、二酸化炭素の還元により生成する微生物分解ガスも同様の値($-150 \sim -250\%$ 程度)を示す(Schoell, 1988)。また酢酸の分解により生成する微生物分解ガスの $\delta D(C_1)$ は $-250 \sim -400\%$ 程度であるものといわれている(Schoell, 1988)。

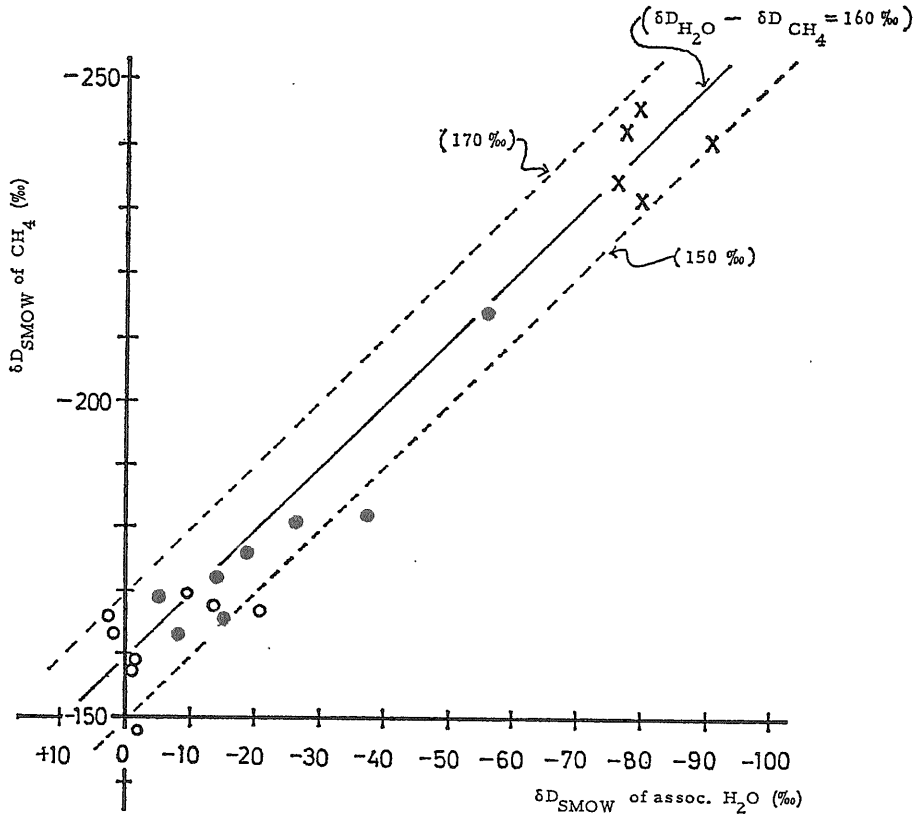
根源岩の熟成度に関しては $\delta^{13}C(C_1)$, $\delta^{13}C(C_2)$, $\delta^{13}C(C_3)$, $\delta D(C_1)$ が熟成度とともに高くなることが知られている(Stahl and Carey, 1975; Schoell, 1983)。また、 $\delta^{13}C(C_2) - \delta^{13}C(C_3)$ 等の各炭化水素間の炭素同位体比の差は根源岩の熟成度のみに依存するという研究例もあるが(James, 1983)現在のと



第1図 ヘッドスペースガスとDSTガスの $\delta^{13}C_1$ 値(早稲田・重川, 1988b)○:DSTガス, ●:ヘッドスペースガス

1) 地質調査所 地殻化学部

キーワード: 天然ガス, 組成, 同位体比



第2図 本邦水溶性天然ガスのCH₄と付随水のδDの関係(中井ら, 1972)
 ●: 新潟ガス田, ○: 茂原ガス田, ×: 諏訪ガス田

ころ明確になっていない。

同位体比は、天然ガス生成後の二次的変質に伴う変化を受けることがある。微生物による変質を受けた場合、メタン、プロパンが選択的に分解し、 $\delta^{13}\text{C}$ (C₁)と $\delta^{13}\text{C}$ (C₃)が、それぞれ高くなる例が報告されている(Coleman and Risatti, 1981; James and Burns, 1984)。移動に伴う同位体分別効果は現在のところ殆ど無いものと考えられている(Schoell, 1983)。

2.2 本邦天然ガスの同位体比の研究

日本の天然ガスについても最近、同位体比の測定が行われている。以下にその研究例を示す。

油田地帯である秋田・山形・新潟の天然ガスについては研究例が多い。Wakita and Sano(1983)は、同地域の天然ガスの³He/⁴Heが高いことから、マントル起源のメタンを多量に含む可能性を示唆した。これに対し坂田ら(1986)は同地域のメタンの $\delta^{13}\text{C}$ (-32~-55‰)が同地域のケロジェンの

$\delta^{13}\text{C}$ (-20~-29‰)よりも低いことからケロジェン成因説を支持している。現在のところ明確な結論はでていない。また、早稲田・重川(1988a)は同地域のガスについてメタンに加えエタンの $\delta^{13}\text{C}$ も測定した。その結果、新潟・北蒲原地域の天然ガスについて、各試料毎にメタンの $\delta^{13}\text{C}$ はサンプルごとに大きく変化するが(-35~-60‰)エタンの $\delta^{13}\text{C}$ はほぼ一定であり(-22~-25‰)、メタンの $\delta^{13}\text{C}$ の大きな変化は根源岩の熟成度の差が原因ではなく、微生物分解ガスの混合の影響に起因することを示した。また早稲田・重川(1988b)は同地域の試掘井からヘッドスペース法により得られたカッティングガスの吸着ガスのメタンの $\delta^{13}\text{C}$ を測定し、その値がDSTガス(ドリルステムテストガス:掘管を使用する一次的な坑井仕上げで、得られるガス)と比較すると吸着に基づく平均で-4‰の同位体分別を受けるものの、深度に対しDSTガスと同様の変化を示すことから(第1図)、カッティングガス吸着ガ

スのメタンの $\delta^{13}\text{C}$ の深度変化パターンは地中に滞留しているガスのメタンの $\delta^{13}\text{C}$ の深度変化パターンをよく反映していることを示した. この他に同地域のメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 測定例は早稲田・重川(1990)の由利原ガス田に関する研究等数例ある. なお同地域のガスの水素同位体比の測定例は現在のところ殆ど無い.

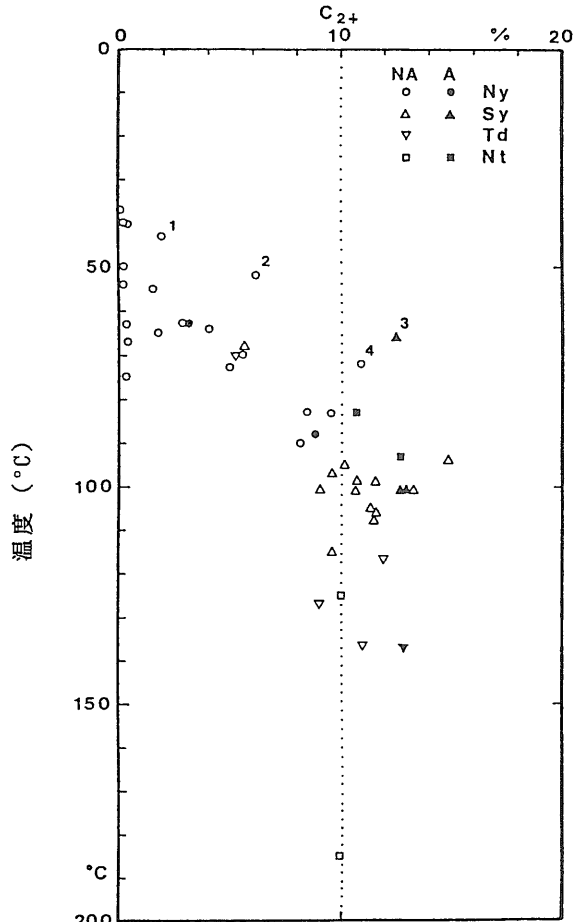
秋田・山形・新潟以外の本邦の天然ガスについても数例の同位体比測定例がある. 中井ら(1973)は新潟・茂原・諏訪・山形の水溶性天然ガスのメタンの炭素同位体比・水素同位体比, 及び付随水の水素同位体比等の測定を行い, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_1) = -64 \sim -75\%$, $\delta\text{D}(\text{C}_1) = -148 \sim -239\%$ 程度であることを示した. またメタンと付随水の δD の間には強い相関関係があることを明らかにした(第2図). 坂田ら(1987)は紀伊半島の温泉ガスのうちメタンを主成分とするものについて炭素同位体比の測定を行い, その $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_1)$ が $-38 \sim -46\%$ であることから, 熱分解起源であるという解釈が可能であることを示した. Igari and Sakata(1989)は福島・千葉・静岡・宮崎の水溶性天然ガスのメタンの炭素同位体比の測定を行い, その $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_1)$ の値から, 千葉のガスは微生物分解起源であるが, その他の地域のガスについては主として熱分解起源であるものと推定した. 重川ら(1990)は北海道の南金沢ガス田及び周辺のガス徴のメタンの炭素同位体比を測定し, その値が $^{13}\text{C}(\text{C}_1) = -50 \sim -60\%$ 程度であることから, 熱分解起源ガスと微生物分解起源ガスの混合物である可能性が高いものと推定した.

以上の様に本邦天然ガスの炭素同位体比の測定例は多い. しかしながら, 水素同位体比の研究例は少なく, 今後の研究が待たれている.

3. 天然ガスの炭化水素組成の決定要因の研究

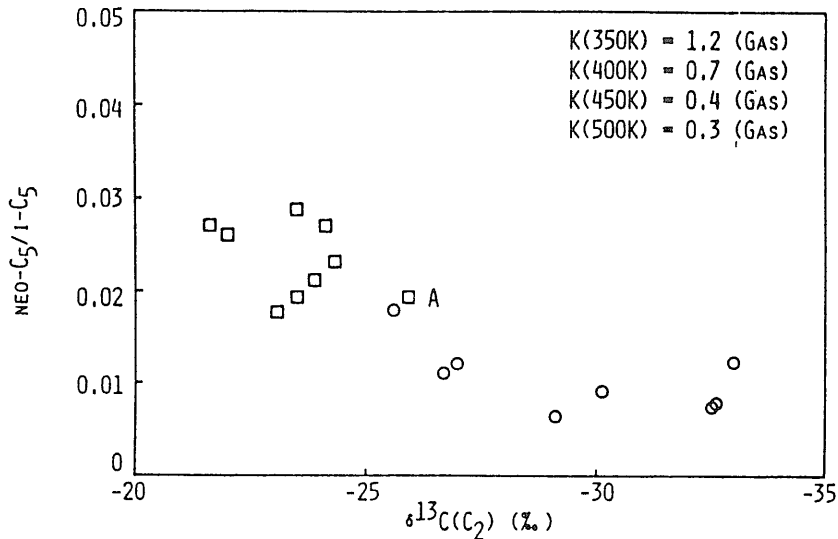
3.1 天然ガスの炭化水素組成の研究の現状

天然ガスの炭化水素組成については世界各地で多数の測定例がある. その決定要因としては起源(熱分解ガス, あるいは微生物分解ガス), 熟成度, ケロジェンのタイプ等が知られている(Schoell, 1983). 起源に関しては, 熱分解ガスには $\text{C}_{2+}(\text{C}_n \text{H}_{2n+2})$ が数%含まれる場合が多く, 微生物分解ガ



第3図 C_{2+} と油・ガス層温度の関係(加藤, 1989) Ny: 西山層, Sy, 椎谷層, Td: 寺泊層, Nt: 七谷層, NA: 石油を伴わないガス, A: 石油を伴うガス, 1, 2: 平木田, 3: 見附, 4: 雲出

スには殆ど含まれないことが知られている(Schoell, 1983). 熟成度に関しては, 高熟成領域では熟成度が高くなるにつれて C_{2+} 量が減少することが知られている(Stahl, 1974). また, $\text{iso-C}_4/\text{n-C}_4$ 比が未熟成領域では1より大きく油生成上付近では0.8以下になることが指摘されている(Heroux, et al., 1979; Connan and Cassou, 1980). ケロジェンのタイプと炭化水素組成の関係についてはよく解っていない. また, 炭化水素組成は, 微生物による変質, 移動に伴う変質等の二次的な作用によっても変化するものといわれている. 微生物による変質に関しては, n- アルカンが選択的に分解されるが, 特にメタン, プロパンを分解するバクテリアの存在が知られている(Coleman and Risatti,



第4図 秋田・山形・新潟の天然ガスの $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ と neo-C₅/iso-C₅ 比の関係(猪狩, 1992)

○: 秋田・山形のサンプル, □: 新潟のサンプル, A: 微生物による変質を受けたものと推定されるサンプル

1981; James and Burns, 1984). 移動に伴う変質については明らかになっていないが, C₂₊ が選択的に失われる可能性があることが指摘されている(Schoell, 1983).

3.2 日本の天然ガスの炭化水素組成の最近の研究

日本でも天然ガスの炭化水素組成の研究例は多数ある. 以下に日本の天然ガスの炭化水素組成の決定要因についての最近の研究例を示す.

熟成度あるいは生成温度と炭化水素組成の関係についての研究例は数例ある. 加藤(1987)はグリーンタフ鉱床から産出するガスについて油・ガス層温度が高いほど iso-C₄/n-C₄ 比が大きくなること, また同様の傾向が Connan and Cassou(1980)のデータや北西ドイツ(Stahl, 1978)でも観察されることから, 熟成領域では, 熟成が進むほど iso-C₄/n-C₄ 比が高くなるものと推定した. また, 同一ガス田内では同比は水平的変化を生じ, ガスの移動距離の違いを反映している可能性があることを指摘した. 加藤(1989)は新潟のガスの C₂₊, C₂/C₃, iso-C₄/n-C₄, iso-C₅/n-C₅ と貯留層温度の関係について検討を行った. その結果, C₂₊ については, 貯留層温度 50°C前後から増加しはじめ, 約100°Cで10%程度となり, 140°Cぐらいまではあまり変化しない傾向があることを(第3図), C₂/C₃ については40°C程度から小さくなりはじめ90~100°Cで最小となり, それ

より高い温度ではやや大きくなることを, iso-C₄/n-C₄ については80°C以上では, ほとんどが0.55~0.90の範囲にあることを, iso-C₅/n-C₅ については70°C以上では殆ど1.5前後であることを見いだした. 猪狩(1992)は秋田・山形・新潟の天然ガスについて, その $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ と $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3)$ の間に直線関係があり, 同関係が James(1983)の同位体平衡に基づく等式や Chung et al.(1988)の速度論に基づく等式により説明可能であることを示した. このことは, これらの同位体比が生成温度に依存していることを示しており, 従って, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ と $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3)$ は生成温度の指標であるものと推定した. また, 生成温度の指標となりえるものと推定された $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ と, iso-C₄/n-C₄, iso-C₅/n-C₅, neo-C₅/iso-C₅(第4図), neo-C₅/n-C₅, 2,2-dimethylbutane/2,3-dimethylbutane 等の比に相関があることから, これらの炭化水素間の比もまた生成温度に依存しているものと推定した.

根源有機物のタイプと炭化水素組成の関係についての研究例としては, 米谷(1985)や加藤(1987)が陸成有機物起源の熱分解ガスは海成有機物起源のガスに比べ iso-C₄/n-C₄ が高い傾向があることを指摘した.

以上のように熟成度あるいは生成温度と炭化水素組成の関係についてはかなり研究が進んできたが,

根源有機物のタイプの影響については、あまり明確になっておらず、今後の研究が必要と思われる。

文 献

- Chung, H. M., Gormly, J. R. and Squires, R. M. (1988): Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: Theoretical consideration of carbon isotope distribution. *71*, 97-103.
- Colemann, D. D. and Risatti, J. B. (1981): Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1033-1037.
- Connan, J. and Cassou, A. M. (1980): Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1-23.
- Heroux, Y., Chagnon, A. and Bertrand, R. (1979): Compilation and correlation of major thermal maturation indicators. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **63**, 2128-2144.
- 猪狩俊一郎(1992): 日本の天然ガスの炭化水素組成と炭素同位体比の関係. *Res. Org. Geochem.*, **8**, 35-39.
- Igari, S. and Sakata, S. (1989): Origin of natural gas of dissolved-in-water type in Japan inferred from chemical and isotopic compositions: Occurrence of dissolved gas of thermogenic origin. *Geochem. J.* **23**, 139-142.
- James, A. T. (1983): Correlation of natural gas by the use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **67**, 1176-1191.
- James, A. T. and Burns, B. J. (1984): Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **68**, 957-960.
- 加藤 進(1987): グリーンタフ貯留岩の地層流体—新潟地域グリーンタフ炭化水素鉱床の石油地質学的研究 その2. *石技誌*, **52**, 413-422.
- 加藤 進(1989): 新潟誌域油・ガス田のガス組成. *石技誌*, **54**, 259-268.
- 中井信之・吉田 裕・安藤直行(1973): 石油, 天然ガス鉱床の同位体地球化学. *地球化学*, **7/8**, 87-98.
- 重川 守・近藤和也・早稲田周(1990): 北海道石狩北部地域の油・ガス田—その地球化学と地質的背景. *石技誌*, **55**, 23-36.
- Rice, D. D. and Claypool, G. E. (1981): Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **65**, 5-25.
- 坂田 将・高橋 誠・星野一男(1986): 深部火山岩中の天然ガスの成因に関する地球化学的考察. *石技誌*, **51**, 228-237.
- 坂田 将・牧 真一・矢崎清貴・永田松三(1987): 紀伊半島の石油・天然ガス資源に関する地球化学的考察. *地球化学*, **21**, 65-74.
- Schoell, M. (1983): Genetic characterization of natural gases. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **67**, 2225-2238.
- Schoell, M. (1988): Multiple origins of methane in the earth. *Chem. Geol.* **71**, 1-10.
- Stahl, W. J. (1974): Carbon isotopic fractionations in natural gases. *Nature*, **251**, 134-135.
- Stahl, W. J. (1978): Reifeabhängigkeit der Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse des Methans von Erdolgasen aus Norddeutschland. *Erdol und Kohle-Erdgas-Petrochemie*, **31**, 515-517.
- Stahl, W. J. and Carey, B. D. Jr. (1975): Source-rock identification by isotope analysis of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware Basins, West Texas. *Chem. Geol.*, **16**, 257-267.
- Wakita, H. and Sano, Y. (1983): $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in CH_4 -rich natural gases suggest magmatic origin. *Nature*, **305**, 792-794.
- 早稲田周・重川 守(1988a): 本邦油・ガス田地帯における天然ガスの起源に関する地球化学的考察. *石技誌*, **53**, 213-222.
- 早稲田周・重川 守(1988b): ヘッドスペースガス分析からみた天然ガスの生成・移動・集積. *石技誌*, **53**, 337-347.
- 早稲田周・重川 守(1990): 由利原油・ガス田における炭化水素の生成・移動・集積. *石技誌*, **55**, 233-244.
- Welhan, J. A. and Craig, H. (1981): Hydrocarbons in 21°N hydrothermal fluids. *EOS*, **62**, 913.
- 米谷 宏(1985): わが国における天然ガスの地球化学的研究. *地調月報*, **36**, 19-46.

IGARI Syunichiro (1995): Recent geochemical study of Japanese natural gases.

〈受付: 1994年11月22日〉