報 告

ガス炭素同位体組成による貯留層評価*

早稲田 周**・岩野 裕継**

(Received September 6, 2007 ; accepted November 9, 2007)

Reservoir evaluation using carbon isotope composition of gas

Amane Waseda and Hirotsugu Iwano

Abstract : Carbon isotope compositions of methane, ethane and propane, and hydrocarbon ratios in gas samples provide information of their origin (microbial vs. thermogenic), maturity of thermogenic component, compositional change due to migration, and extent of biodegradation. Mixing of gases with different origins or different maturities can also be evaluated using gas isotopic and molecular compositions. While these gas geochemical data have been used mainly for petroleum exploration, their applications for development, production and operation issues are also increasing. Headspace gas analyses can be used to delineate reservoir compartments and pay zones. Carbon isotope compositions in commingled production could be used to allocate contributions from individual production zones if isotopic differences exist between the gases from the contributing reservoirs. Origin of gas seepage in production sites could be investigated by the gas molecular and isotope compositions if enough reference data exist in the area.

Keywords : gas, carbon isotope, origin, maturity, migration, biodegradation, reservoir compartment, commingled production, reservoir geochemistry

1. はじめに

質量数 13 の安定同位体 ^{13}C と質量数 12 の安定同位体 ^{12}C の比を (安定) 炭素同位体比とよぶ。天然における ^{12}C と ^{13}C の量比はおよそ 98.9 : 1.1 であるが、物質によりこの比が微妙に変化する。この微妙な変化をみるには、国際標準試料 (PDB ; Pee Dee Belemnite) からの偏差を示す δ 値で表すのが普通である (Hoefs, 2004)。単位は千分率‰ (パーミル) である。原油・天然ガスは標準試料より ^{13}C に乏しいため、マイナスの値になる (図 1)。

原油の炭素同位体組成は、その原油を生成した起源

有機物 (ケロジェン) の炭素同位体組成、原油の熟成度およびその移動や微生物分解などの要因により規定されていると考えられる。ケロジェンからの熱分解で炭化水素が生成する場合、同位体分別が起こる。同位体分別の大きさは、原油の場合は小さいため、炭素同位体組成は原油とケロジェンの対比に使うことができる (重川, 1985 ; 早稲田・重川, 1990 など)。一方、ガスの場合は同位体分別が大きく、メタンでは 10 ~ 30% となるため、ガスと根源岩の対比は困難である。ガスの場合、その炭素同位体組成および炭化水素組成は後述するように起源・熟成度・微生物分解などを反映する。ガス試料としては坑井掘削時の産出テストや生産中の貯留層ガス、地表ガス徴試料が石油探鉱に使われてきた (早稲田ほか, 2002)。また、ヘッドスペースガス法とよばれる方法で、坑井のカッティングスから吸着ガスを採取できる。テストガス・生産ガスが貯留層区間のみからしか得られないのに対して、ヘッドスペースガス法では貯留層以外の部分についても任意の間隔 (通常 50 m 程度) で坑井の全深度にわたってデータを得ることができるため、起

*平成 19 年 6 月 6 日、平成 19 年度石油技術協会春季講演会開発・生産部門シンポジウム「油ガス層評価のためのデータの最大活用」で講演 This paper was presented at the 2007 JAPT Development and Production Technology Symposium entitled "Full utilization of various data for better reservoir evaluation" held in Yoyogi, Tokyo, Japan, June 6, 2007.

**石油資源開発株式会社 研究所 JAPEx Research Center, Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.

図1 天然物質の炭素同位体組成

Peters *et al.* (2005) に、秋田～新潟原油（早稲田、1993）と北海道道央の始新世石炭起源原油（Waseda and Nishita, 1998）を加えて編集。

源・熟成度・微生物分解などの深度変化や移動・集積・シールの状況を検討することができる（早稲田・重川、1988）。

ガスの炭化水素組成・炭素同位体組成は、これまで探鉱作業に主に使われてきたが、貯留層地化学（Cubitt *et al.*, 2004；加藤、2002b；加藤・西田、2007 など）の一部として開発・生産作業へも有用な情報を提供すると考えられる（加藤、2002a）。本報告では、ガスの炭素同位体組成から得られる情報について整理した後、ガスの炭素同位体組成・炭化水素組成を用いた貯留層コンパートメント・シール状況の把握、炭化水素胚胎層の認定、コミングル生産における各層からの寄与量評価、漏洩ガスの由来層推定の例を紹介する。

2. 試料および分析法

今回分析したガス試料は、坑井テストガス、生産ガス、地表ガスなど主に水上置換法でガラス瓶に直接ガスを採取したものと、坑井からのカッティングスを使用す

図2 ヘッドスペースガス採取法の模式図

るヘッドスペースガスの2種類に大きく分かれる。

ヘッドスペースガス法の模式図を図2に示す。採取容器には従来ガラス瓶（早稲田・重川、1988）やブリキ缶を用いていたが、現在は米国 Isotech Laboratories と Humble Instruments がヘッドスペースガス採取用に共同開発した、IsoJar™ と呼ばれるプラスチック製容器（容量 650 ml）を使用している。坑井元において約 300 ml の未洗浄のカッティングスを入れた後、水を足し、容器頭部に約 150 ml の空間（ヘッドスペース）を残す。容器内での微生物活動によるガスの生成を防ぐため殺菌剤（塩化ベンザルコニウム水溶液）を数滴加えた後、金属キャップで確実にシールして実験室に運搬する。実験室では超音波洗浄機を用いてカッティングスに吸着したガスを抽出する。ヘッドスペースに溜まったガスをシリンジで抜き取り、ガス組成および炭素同位体組成を分析する。ヘッドスペースには元々空気が入っているため、炭化水素の濃度は平均 1 % 程度と、大部分を炭化水素が占めるテストガスや生産ガスに比べて低い。

炭素同位体組成の測定は、従来はガスクロマトグラフと真空ガラスラインを組み合わせた装置で、成分の分離と燃焼による二酸化炭素への変換を行った後、安定同位体質量分析計で分析していた（早稲田ほか、2002）。現在はガスクロマトグラフ、燃焼炉、質量分析計がオンラインで接続された装置（ガスクロマトグラフ燃焼質量分析計；GC/C/MS）を用いている。この装置により分析の迅速化、精度の向上が図られ、従来は低濃度で分析できなかった微量成分の分析が可能となった。

3. ガス炭素同位体組成から得られる情報

天然ガスの炭素同位体組成は同一試料でも炭素数ごとに異なる。メタン (C_1)、エタン (C_2)、プロパン (C_3) の炭素同位体組成はそれぞれ $\delta^{13}C_1$ 、 $\delta^{13}C_2$ 、 $\delta^{13}C_3$ で示される。ガスの炭素同位体組成からは、以下のような情報が得られることが、これまでのデータの蓄積・解釈によりわかってきた（早稲田ほか、2002）。括弧内には解釈に使う主な指標を示す。

- (1) 起源（微生物起源，熱分解起源）（ $\delta^{13}C_1$ ）
- (2) 移動による組成変化（ $\delta^{13}C_1$ ， $C_1/(C_2 + C_3)$ ）
- (3) 熱分解ガス成分の熟成度（ $\delta^{13}C_2$ と $\delta^{13}C_3$ ）
- (4) 微生物分解作用（ $\delta^{13}C_3$ ， $i-C_4/n-C_4, C_2/C_3$ ）
- (5) 微生物起源と熱分解ガスの混合（ $\delta^{13}C_1$ ， $\delta^{13}C_2$ ）
- (6) 異なる熟成度で生成したガスの混合（ $\delta^{13}C_2$ ， $\delta^{13}C_3$ ）

図3に日本の天然ガスにおけるメタンの炭素同位体組成と炭化水素組成の関係を示す。生物起源ガスは微生物起源ガスとケロジェンの熱分解起源ガスに分かれる。こ

図3 炭化水素組成とメタン炭素同位体組成による日本の天然ガスの起源分類

早稲田ほか(2002)を改編。エタン(C_2)とプロパン(C_3)が検出されなかった試料については、 $C_1/(C_2 + C_3)$ を無限大(∞)として、メタン炭素同位体組成を図の最上部に示した。

れら2つの起源のガスは、炭化水素の組成比もメタン炭素同位体組成も異なる。 $C_1/(C_2 + C_3)$ 比が高く(通常1,000以上)、メタン炭素同位体組成が軽い(通常 -60% 以下)ガスは、一般に微生物による有機物の分解で生成したガスとみなされる。一方、 $C_1/(C_2 + C_3)$ 比が低く(通常100以下)、メタン炭素同位体組成が重い(通常 -50% 以上)ガスは、一般にケロジェンの熱分解起源ガスとみなされる。新潟や関東の浅層に胚胎する水溶性ガスは、代表的な微生物起源ガスである。ただし、同じ水溶性ガスでも、静岡の焼津ガス田はメタン炭素同位体組成が重く、熱分解起源を示唆する(図3)。これは、深層で生成した熱分解起源ガスが上方移動で浅い地層の水に溶存したものと推論され、 $C_1/(C_2 + C_3)$ 比が高いのは、移動時の分別と解釈できる(Igari and Sakata, 1989)。細粒堆積物を長距離・長時間ガスが移動した場合、通常、炭素同位体組成は一定のまま、 $C_1/(C_2 + C_3)$ 比が上昇する。地表のガス微の多くにこの効果が現れている(図3)。基礎試錐「南海トラフ」で採取されたメタンハイドレートの分解ガスも微生物起源ガスである(Waseda and Uchida, 2004)。

図4に秋田、山形、新潟地域ガスにおけるエタン炭素同位体組成とプロパン炭素同位体組成の関係を示す。ガス生成時の根源岩の熟成度が高いほど、エタン、プロパンの炭素同位体組成は重くなる。図4に示した熟成ライ

図4 秋田、山形、新潟地域ガスにおけるエタン炭素同位体組成とプロパン炭素同位体組成の関係

早稲田ほか(2002)を改編。熱分解ガス熟成ラインは、根源ケロジェンの炭素同位体組成と Berner and Faber (1996) のガス生成モデルから作成。 $\%R_0$: ピトリナイト反射率

図5 メタンとエタンの炭素同位体組成による微生物起源と熱分解起源ガスの混合比の推定
ある1つの油・ガス田における貯留層ごとの組成変化を示す。A層からJ層に向かって貯留層の深度が増加する。

ンは、秋田～新潟地域のもので、堆積盆ごとに異なる(早稲田ほか, 2002)。

ガスがバクテリアによる微生物分解を受けると、プロパンが選択的に分解される場合が多い。その結果、プロパン炭素同位体組成が異常に重くなり、 C_2/C_3 比が上昇する。また、原油同様、直鎖炭化水素は側鎖がついた炭化水素よりも分解されやすいため、 $i-C_4/n-C_4$ 比も上昇する。秋田・山形地域の多くの試料は微生物分解によってプロパン炭素同位体組成が重くなっていると推定される(図4)。

図6 日本の天然ガス中の二酸化炭素濃度とその炭素同位体組成
 起源の解釈は Jenden *et al.* (1993) による

微生物起源ガスと熱分解ガスの混合は、メタン炭素同位体組成と $C_1/(C_2 + C_3)$ 比からも推定できる (図3) が、

メタン炭素同位体組成とエタン炭素同位体組成の関係から、より定量的な推定が可能である (図5)。ガスの混合を考えた場合、異なる起源のガスの混合のほかに、異なる熟成度で生成した2種類の熱分解ガスが混合する場合がある。図4に示したAとBの試料が混合した場合、その混合ラインは、エタン、プロパン含有量の違いを反映するため直線とはならず、図に示したような曲線になる。微生物分解によりプロパン炭素同位体組成が重くなったと推定される試料を除くと、大部分の試料はこの混合ラインと熟成ラインの間にプロットされている。このことは、これら試料が異なる熟成度で生成したガスの混合、あるいは広い熟成度範囲で生成したガスの累積であることを示唆する。

二酸化炭素の起源は、その炭素同位体組成からある程度推定できるが、炭化水素に比べて反応性に富むこと、多様な起源がありうることから、その起源推定は困難な場合が多い。国内油・ガス田から採取したガス中の二酸化炭素濃度とその炭素同位体組成の関係を図6に示す。片貝ガス田深層ガスの多くは5%以上の二酸化炭素を含む。その炭素同位体組成は-4‰に集中しており、起源

図7 坑井Aにおけるヘッドスペースガス、テストガス分析結果

はマグマ性（火山性）あるいは海成炭酸塩起源が考えられるが、地球深部起源を示唆する高いヘリウム同位対比 ($^3\text{He}/^4\text{He}$) を示す (Wakita *et al.*, 1990) ことから、マグマ性の可能性が高く、炭化水素の起源とは異なる。片貝以外で5%以上を示す二酸化炭素の炭素同位体組成は+5%より重いものが多い (図6)。これらは貯留層中で油が微生物分解を受けて多量の二酸化炭素が生成し、その二酸化炭素をメタン生成菌が還元してメタン生成が起こっている可能性が高い (Scott *et al.*, 1994)。メタン生成時に ^{12}C がメタンに濃縮するため、残りの二酸化炭素の炭素同位体組成は重くなる。

4. 貯留層コンパートメントと炭化水素 胚胎層の認定

秋田県由利原油・ガス田の周辺で掘削された坑井 A におけるヘッドスペースガス、および産出テストガスの深度変化を図7に示す。本坑井では、周辺坑井で実績のある女川層で1か所 (On-1 層)、西黒沢層中の緑色凝灰

岩 (グリーンタフ) 層で2か所 (BI 層, BIII 層) の産出テストを実施している。このうち、BI 層で油・ガスの産出に成功した。

ヘッドスペースガス分析の深度変化をみると、下部天徳寺層ではメタン炭素同位体組成が-60%程度と軽く、ウェットネス [% ($\text{C}_2 \sim \text{C}_4$) / ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)] はほぼゼロであることから、微生物起源ガス主体であることがわかる。船川層中では、メタン炭素同位体組成が深度とともに重くなるとともに、下部ではウェットネスが上昇し始めており、熱分解起源ガスが増加していることを示す。女川層以深ではメタン炭素同位体組成が-50%よりも重く、ウェットネスが上昇しており、熱分解ガス主体であることを示す。

女川層内ではオパール CT から石英への珪酸鉱物の続成変換面がある。珪質 (珪酸分に富む) 頁岩は、オパール CT から石英への続成変換面が炭化水素のトラップになる場合があることが知られている (辻・横井, 1994)。この坑井では、この面を境界としてメタン、エ

図8 坑井Bにおけるヘッドスペースガス、テストガス分析結果

図9 坑井Aおよび坑井Bのテストガスと周辺地域のテストガス・生産ガスにおけるエタン炭素同位体組成とプロパン炭素同位体組成の関係

タン、プロパンの炭素同位体組成が不連続的に重くなり、 $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$ 比が低下している(図7)。これらの結果は、この境界が炭化水素のシールとして働いていることを示す。また、On-1層の下位ではメタン炭素同位体組成が再び軽くなっており、On-1層がコンパートメントを形成していることを示唆する。

グリーンタフ貯留層はOn-1層よりも炭素同位体組成が重くなっている。このことは熟成度がグリーンタフ層の方が高いことを示す。BI層とBIII層では、メタン、エタン、プロパンの炭素同位体組成がいずれも異なっており、両貯留層間にはバリアがあり、別のコンパートメントを形成している可能性が高い。

BI層で成功した坑井Aから約3km南南東に掘削された坑井Bでは、逆にBIII層で産出に成功し、BI層は不成功に終わった(図8)。ここでもBIII層とBI層ではメタン、エタンの炭素同位体組成が異なり、コンパートメントが異なることが推定される。坑井AではBI層がBIII層よりも軽い炭素同位体組成を示したのに対して、坑井Bでは逆にBIII層がBI層よりも軽くなっている。坑井Aで成功したBI層と、坑井Bで成功したBIII層は、

図10 坑井Cにおけるヘッドスペースガス、テストガス分析結果

ほぼ同じメタン、エタン、プロパンの炭素同位体組成を示す。つまり、両井で産出に成功したガス（坑井 A の BI 層、坑井 B の BIII 層）は、層準は異なるが炭素同位体組成は近似しており、産出の少なかったガス（坑井 A の BIII 層、坑井 B の BI 層）の炭素同位体組成は、それよりも重くなっている。

これまでに分析した由利原・鮎川地域の産出テスト、および生産ガスにおけるメタン、エタン、プロパン炭素同位体組成の関係をみると、産出に成功した貯留層からの試料は、女川層もグリーンタフ層も狭い組成範囲に収まるのに対して、ドライまたは少量の産出に終わったテストのガスは、これらとは異なりより広い範囲にばらついている（図 9）。坑井 A および坑井 B でも、成功したグリーンタフ貯留層からのガス（坑井 A の BI 層、坑井 B の BIII 層）が、他の坑井で産出に成功したガスの組成範囲に入っているのに対して、坑井 A の On-1 層および BIII 層のテストガスは、その組成範囲からはずれている。以上の結果は、本地域においては、ヘッドスペースガスの炭素同位体組成が、生産可能な炭化水素胚胎層の認定に使える可能性があることを示唆している。

5. コミングル生産における各層からの寄与量評価

2 層の貯留層からガスをコミングルで生産する場合、テストやヘッドスペースガス分析によって、掘削時に各層のガスの組成の違いを把握していれば、それぞれの層からの寄与率がわかる（Schoell *et al.*, 1993）。また 3 層以上であっても、主要な産出層が推定できる場合もある。

余目油田に掘削された坑井 C では、掘削後の 1 回目の生産テストで仕上げ区間 1 と 2 からコミングル生産を実施した。その後、増しガンパーを実施し区間 3 を仕上げ、3 区間からのコミングルで生産テストを実施した（図 10）。区間 1 と区間 2 のヘッドスペースガス分析データを比較すると、メタン炭素同位体組成および二酸化炭素炭素同位体組成は大きく異なっている。1 回目テストガス（区間 1 + 区間 2）のメタン炭素同位体組成および二酸化炭素炭素同位体組成は、ともに区間 2 に近い値を示している。このことは、ガスの大部分は区間 2 から産出しており、区間 1 の寄与は小さいことを示す。区間 3 も区間 2 とは異なるヘッドスペースガスの組成を示すが、区間 3 を加えた 2 回目テストガスの分析結果は、1 回目とほとんど変化がなかった。以上の結果から、3 区間のうち区間 2 が主に生産に寄与しており、区間 1 の寄与は小さく、区間 3 はほとんど寄与していないと推定される。

6. 漏洩ガスの由来層推定

坑井周辺からガスが漏洩したり坑井外圧が上昇したりした場合、貯留層ガスのガス組成・炭素同位体組成がわかっていれば、漏洩ガス・外圧ガスの組成と比較することにより、その由来が貯留層であるのかどうかを推定できる。特に掘削時にヘッドスペースガス分析を実施し、地下におけるガスの組成が層準ごとにどのように変化するかを把握していれば、漏洩ガスの由来層を特定できる可能性が高まる。

新胎内ガス田の生産基地跡地から湧出したガスの由来層推定の例を示す（図 11）。湧出ガスはメタン炭素同位体組成が -55.7% で、微生物起源と熱分解起源の混合ガスと判断される。一方、 $C_1/(C_2 + C_3)$ 比は 50,000 以上で一般的には、微生物起源を示す。

このような組成を示す場合、ガスの起源として以下の 2 通りが考えられる。

- (1) 微生物起源と熱分解起源の混合ガスの移動：地層中を移動する過程で、メタン炭素同位体組成は変化せず、 $C_1/(C_2 + C_3)$ 比が変化して高くなった。
- (2) 微生物起源ガスの酸化：微生物起源メタンが地表付近で微生物による酸化分解を受け、残りのメタンの炭素同位体組成が重くなった。

(2) の場合、メタンが酸化されて二酸化炭素になるため、二酸化炭素の炭素同位体組成は軽くなる。しかし、本試料の場合、二酸化炭素の炭素同位体組成は -1.9% と重く、メタン酸化の可能性は低い。したがって、湧出ガスの起源は、微生物起源と熱分解起源の混合ガスであ

図 11 新胎内ガス田生産基地跡地湧出ガスおよび関連ガスの炭化水素組成とメタン炭素同位体組成

り、高い $C_1/(C_2 + C_3)$ 比は、地層中を移動する過程でエタン以上の炭化水素が選択的に地層に吸着されたためと考えられる。

新胎内ガス田の生産ガスでは、西山層 (A1 層) のガスが湧出ガスに近いメタン炭素同位体組成を示し、西山層に貯留しているガスが湧出ガスの主な起源である可能性を示唆する。一方、新胎内ガス田の椎谷層のガスは、メタン炭素同位体組成が重く熱分解起源のガスであり、湧出ガスの起源である可能性は低い。湧出ガスの二酸化炭素含有量は、西山層貯留層ガスよりも高い。周辺で二酸化炭素含有量が高いガスとしては、中条ガス田の水溶性ガスがある。中条ガス田の水溶性ガスのメタン炭素同位体組成は、 $-59.7 \sim -63.2\%$ と軽く (金子ほか, 2002)、微生物起源ガスに微量の熱分解ガスが混合したものと解釈される。以上の結果を総合すると、湧出ガスは西山層貯留層のガスを主な起源とし、水溶性ガスのようなメタン炭素同位体組成が軽く二酸化炭素含有量が高いガスが少量混合した後、地表まで移動する過程で $C_1/(C_2 + C_3)$ 比が高くなったものと推定される。

近傍の民家から採取した地表噴出試料 A と B は互いに似た組成を示し、新胎内ガス田の椎谷層ガスのような熱分解ガスに少量の微生物起源ガスが混入したものと推定される。基地跡地湧出ガスと地表噴出ガス A、B の試料は、メタン炭素同位体組成はそれほど違わないが、 $C_1/(C_2 + C_3)$ 比が全く異なっている。民家で採取した試料は断層などの通路を通り、地層内での組成の分別作用を受けていないと推定される。一方、基地跡地湧出ガスはガスの同位体組成からみて、元々のガスはエタン以上の炭化水素を含んでいたはずであるが、実際にはエタン以上をほとんど含まない。このことは、ガスが地層中での吸着作用を強く受けていることを示す。したがって、ガスは坑井内ではなく、地層の中を長距離、長時間かけて上がってきているものと思われる。

7. ま と め

坑井のテストガス・生産ガスやヘッドスペースガスの炭化水素組成、メタン、エタン、プロパン炭素同位体組成からは、炭化水素に関して以下の情報が得られる。

- (1) 起源 (微生物起源、熱分解起源)
- (2) 移動による組成変化
- (3) 熱分解ガス成分の熟成度
- (4) 微生物分解作用
- (5) 微生物起源と熱分解ガスの混合
- (6) 異なる熟成度で生成したガスの混合

炭化水素以外の成分として二酸化炭素が高濃度で含まれるガスもある。そのような場合、二酸化炭素の炭

素同位体組成はその起源を示す指標の一つとして重要である。

これらのガス地化学データからもたらされる情報は、石油の探鉱作業に加えて、開発・生産作業においても有用である。貯留層評価、生産、操業へのガス地化学データの応用例として以下を示した。

- (1) コンパートメント・シール状況の把握
- (2) 炭化水素胚胎層の認定
- (3) コミングル生産における各層からの寄与量評価
- (4) 漏洩ガスの由来層推定

これらの検討をするためには、坑井掘削時の適切なサンプリングおよび分析作業が不可欠である。生産ガスを適宜時系列で採取すれば、組成の時間・空間変化から、貯留層コンパートメントがより明瞭になる可能性がある。また、坑井掘削時に貯留層のより詳細な検討を行うには、貯留層区間や油・ガス微部で試料採取を高密度・高解像度で行う必要がある。このためには、ヘッドスペースガスに加えて、坑井泥水検層のラインから直接マッドガスをサンプリングする方法 (Ellis *et al.*, 2003) が有望と思われる。

謝 辞

本稿の公表を許可していただいた、石油資源開発株式会社に感謝します。試料採取にあたっては、石油資源開発株式会社、秋田県、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、三菱ガス化学株式会社、日本海洋石油資源開発株式会社に協力していただきました。ガス分析にあたっては、石油資源開発株式会社技術研究所の栗山和也氏に協力していただきました。地球科学総合研究所の加藤進博士には、草稿を読んでいただき、貴重な助言を賜りました。以上の方々に厚く感謝します。

引 用 文 献

- Berner, U. and Faber, E., 1996 : Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis. *OrgGeochem.*, **24**, 947–955.
- Cubitt, J.M., England, W.A. and Larter, S.R. (eds), 2004: *Understanding Petroleum Reservoirs : Towards an Integrated Reservoir Engineering and Geochemical Approach*. pp395, Geological Society, London, Special Publications, **237**.
- Ellis, L., Brown, A., Schoell, M. and Uchytel, S., 2003 : Mud gas isotope logging (MGIL) assists in oil and gas drilling operations. *Oil & Gas Journal/May 26*, 32–41.
- Hoefs, J., 2004: *Stable Isotope Geochemistry*. pp244,

- Springer-Verlag.
- Igari, S. and Sakata, S., 1988 : Chemical and isotopic compositions of natural gases from the Japanese major oil and gas fields : Origin and compositional change due to migration. *Geochem. J.*, **22**, 257–263.
- Jenden, P.D., Hilton, D.R., Kaplan, I.R. and Craig, H., 1993 : Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields. *U.S. Geological Survey Prof. Paper*, **1570**, 31–56.
- 金子 信行・前川 竜男・猪狩俊一郎, 2002 : アークアによるメタンの生成と間隙水への濃集機構. 石技誌, **67**, 97–110.
- 加藤 進, 2002a : ガス層の貯留層地化学 – Geochemistry in gas reservoirs – . 天然ガス, **45** (6), 14–24.
- 加藤 進, 2002b : 貯留層地化学. 石技誌, **67**, 240–245.
- 加藤 進・西田英毅, 2007 : 貯留層地化学の生産への応用. 石技誌, **72** (6), 577–584.
- 重川 守, 1985 : 炭素同位体組成による原油と根源岩の対比 – 新潟平野油・ガス田地域におけるケーススタディー. 石技誌, **50**, 9–16.
- Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M., 2005 : *The Biomarker Guide – Second Edition*. pp1155, Cambridge University Press.
- Schoell, M., Jenden, P.D., Beeunas, M.A. and Coleman, D.D., 1993 : Isotope analyses of gases in gas field and gas storage operation. *SPE* 26171.
- Scott, A.R., Kaiser, W.R. and Ayers, W.B., Jr., 1994 : Thermogenic and secondary biogenic gases, San Juan Basin, Colorado and New Mexico – implications for coalbed gas producibility. *A.A.P.G. Bull.*, **78**, 1186–1209.
- 辻 隆司・横井 悟, 1994 : 北海道天北地域における新第三系珪質岩中の炭化水素トラップ. 石技誌, **59**, 283–295.
- Wakita, H., Sano, Y., Urabe, A. and Nakamura, Y., 1990 : Origin of methane-rich natural gas in Japan: formation of gas fields due to large-scale submarine volcanism. *Applied Geochemistry*, **5**, 263–278.
- 早稲田 周, 1993 : 東北日本原油の炭素・水素同位体組成と熟成度. 石技誌, **58**, 199–208.
- Waseda, A. and Nishita, H., 1998 : Geochemical characteristics of terrestrial- and marine-sourced oils in Hokkaido, Japan. *Organic Geochemistry*, **28**, 27–41.
- 早稲田 周・重川 守, 1988 : 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・ガスにおける炭化水素の生成・移動・集積. 石技誌, **55**, 233–244.
- Waseda, A. and Uchida, T., 2004 : The geochemical context of gas hydrate in the Eastern Nankai Trough. *Resource Geol.*, **54**, 69–78.
- 早稲田 周・岩野裕継・武田信従, 2002 : 地球化学からみた天然ガスの成因と熟成度. 石技誌, **67**, 3–15.