論 文

天然ガスの起源と生成環境*

— N_2/Ar 比と He/Ar 比からのアプローチ—

北 逸郎・長谷川 英尚・滝沢 英夫

荒屋敷 龍一**・長尾 敬介***・上田 晃****

(Received March 15, 1999; accepted September 22, 1999)

Origins of natural gases and environment of their
generations, based on N_2/Ar and He/Ar ratios

Itsuro Kita, Hidenao Hasegawa, Hideo Takizawa,
Ryuichi Arayashiki, Keisuke Nagao and Akira Ueda

Abstract: N_2/Ar and He/Ar ratios and their isotopic ratios of gas samples from exploration and production wells of oils and natural gases in the Tohoku district, Japan, were measured for discussing the origins of natural gases. Their plots of N_2/Ar and He/Ar ratios from the Green Tuff region and non-volcanic area show the common distribution with positive correlation, being lower than those of geothermal and volcanic gases which contain the magmatic gas with higher N_2/Ar and He/Ar ratios in the Northeast Japan. In their distribution zone, the gases collected from formations with high maturity level of organic matter show high N_2/Ar and He/Ar ratios, while the gases from the formations with its low maturity level give their low ratios. The natural gases of their high ratios contain thermogenic CH_4 and N_2 accompanied by Ar having high $^{40}Ar/^{36}Ar$ ratios deep-seated in the crust. On the other hand, the gases with low N_2/Ar and He/Ar ratios are characterized mainly by biogenic CH_4 and atmospheric N_2 and Ar with low $^{40}Ar/^{36}Ar$ ratios. These results indicate that natural gases from the Green Tuff formations rarely contain magmatic N_2 and CH_4 . Furthermore, the correlation between N_2/Ar and He/Ar ratios of natural gases seems to be useful in estimating their origins and the environment of their generations.

Key words: origin of natural gas, N_2/Ar and He/Ar ratios, $^{40}Ar/^{36}Ar$ ratio, $\delta^{15}N$ value of N_2 , $\delta^{13}C$ value of CH_4 , $^4He/^{20}Ne$ ratio.

* 平成 8 年 6 月 5 日, 平成 8 年度石油技術協会春季講演会
地質・探鉱部門シンポジウム「石油地質学に対する基礎
試錐の貢献」の講演 This paper was presented at the
1996 JAPT Geology and Exploration Symposium
entitled "Miti Exploratory Drilling Program- Their
contribution to new exploration technology" held in
Akita, June 5, 1996.

** 秋田大学工学資源学部 Faculty of Engineering and
Resource Science, Akita University.

*** 東京大学地殻化学実験施設 Laboratory for
Earthquake Chemistry, The University of Tokyo.

**** 三菱マテリアル株式会社総合研究所 Central Research
Institute, Mitsubishi Materials Corporation

1. はじめに

天然ガスに含まれている CH_4 の起源は, 近年まで地球表層起源の有機物を起源とする有機説で議論されてきた。これによると堆積層内に含まれる有機物は熱分解またはバクテリア分解を受けて CH_4 を発生する。天然ガスの CH_4 は, この有機物の 2 つの異なる分解作用により生成した CH_4 が, さまざまな割合で混合したものであると考えられてきた(重川, 1985; 早稲田・重川, 1988; Sakata *et al.*, 1989; Sakata, 1991)。この有機説はメタン (C_1) の炭素同位体比 ($^{13}C/^{12}C$) とそれに共存するエタン (C_2) やプロパン (C_3) との量比 ($C_1/(C_2 +$

C₃) や、CO₂ と CH₄ の炭素同位体比の差異など、有機物中の炭素元素に関する研究に基づいている。これに対し、Gold (1987) は地球のマントルには無機炭素を起源とする CH₄ が含まれており、天然ガスにもその CH₄ が含まれている可能性(無機説)を報告している。Wakita *et al.* (1990) は、日本全国に分布する天然ガス中の CH₄ の炭素同位体比と共存する He の同位体比 (³He/⁴He) の間には正の相関が存在し、グリーンタフ層の天然ガスには最高40%にも達するマグマを起源とする無機起源の CH₄ が含まれていることを報告している。一方、北ほか (1997) は東北日本のグリーンタフ地域や太平洋側の天然ガスの生産層準と He 同位体比および CH₄ の炭素同位体比の関係を詳細に調査し、天然ガスの CH₄ の $\delta^{13}\text{C}$ 値と He の ³He/⁴He 比の間には相関がないことを明らかにした。したがって、CH₄ と He の同位体比の関係は、グリーンタフ地域の CH₄ の起源の判定基準にはなりえず、その起源の解明には他の共存気体からのアプローチが不可欠であると考えられる。

N₂ は CH₄ と共に天然ガス中に含まれ、かつマグマ起源気体の主要な気体である。さらに、CH₄ と N₂ は He に比べて地層内を移動しにくい気体である。もし、マグマを起源とする He と CH₄ が共に地殻中を上昇し、グリーンタフ地域の天然ガスに多量に含まれるならば、マグマ起源の N₂ ガスも天然ガスに含まれていることが考えられる。マグマ起源の N₂ ガスの研究は、火山ガスや地熱系気体中の N₂/Ar 比の分布関係 (Matsuo *et al.*, 1978) や N₂/Ar 比と He/Ar 比の関係をを用いて行われてきた。その結果、東北日本(北海道と東北地域)には、ほぼ同一の N₂/Ar 比と He/Ar 比を持つマグマ性気体が存在することが報告されている (Kiyosu, 1986; Kita *et al.*, 1993; 北, 1997)。本研究ではグリーンタフ地域の天然ガスにこのマグマ性 N₂ ガスが含まれている可能性を検討することを目的として、東北地域の天然ガスの N₂/Ar 比と He/Ar 比の分布およびこれら不活性気体の同位体組成との関係を調査した。この不活性気体の起源および生産層準の堆積・賦存環境に基づき、天然ガス中の N₂/Ar 比と He/Ar 比の分布と CH₄ の起源との関係を明らかにしたので報告する。

2. 天然ガスの気体組成と窒素および希ガス同位体比の分析法

2.1 気体組成の分析法

気体組成の測定には、ガスクロマトグラフを用いた。CO₂ 以外の気体には、充填剤としてモレキュラシーブ 5 A を用いた。キャリアガスに Ar を用い、測定条件はカラム 3 m でキャリアガスの流速は約 10 cm³/min とし

た。CO₂ 濃度は、充填剤としてポラパック Q を用い、同様な条件で測定した。一方、Ar 濃度の測定にはキャリアガスとして O₂ を用い、充填剤はモレキュラシーブ 5 A を用いた。室温一定 (25 ± 1 °C) のもとで試料導入圧を水銀マンオメータにより一定に調節し、導入試料量をすべて同一とした (± 1 % 以内)。なお、本研究に用いた天然ガスの採取方法は、北ほか (1997) に詳しく記載されている。

2.2 希ガス同位体比の分析法

気体試料の一部を He が透過しにくい硬質二級ガラス製のブレーカブルシール付きアンプールに分取する。このアンプールを質量分析計の試料導入部に取り付ける。Ti と Zr を約 700~800°C に加熱し、試料中の希ガス以外の気体を Ti や Zr と反応させて除去精製する。その後、活性炭トラップを液体空気で冷却し、希ガス (Ar, Kr と Xe) を分別吸着させ、He と Ne を分離する (北ほか, 1997)。このように分離されたおのおのの希ガスを質量分析計に導入し、He, Ne, Ar 同位体比および各希ガス量を測定した。

2.3 窒素同位体比の分析法

窒素の同位体比 (¹⁵N/¹⁴N) を測定するために、次のように共存気体から N₂ を分離精製した。試料気体をガラス製真空装置に導入し、液体窒素温度で固化する H₂O, CO₂ などを除去する。その後、残った CH₄ をパラジウム (Pd) を混ぜた酸化銅炉 (650°C) で燃焼させる。CH₄ の酸化生成物である CO₂ と H₂O を液体窒素温度で固化し除去する。残留気体中の O₂ を還元銅炉 (Cu, 600°C) で除去した後、N₂ と希ガスを液体窒素温度で活性炭に吸着回収し、未吸着の He と Ne を排気する。未分離な Ar は一般に N₂ に比較して少なく測定に影響しない。このようにして分離精製された窒素の同位体比 (¹⁵N/¹⁴N) を質量分析計を用いて測定した。窒素の同位体比は、次の δ 表現 ($\delta^{15}\text{N}$) を用いた。

$$\delta^{15}\text{N} = [({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})_{\text{sample}} / ({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})_{\text{standard}} - 1] \times 10^3, (\%)$$

窒素同位体比の標準物質は、試料気体と同様な方法で純化精製した大気中の N₂ ガスを用いた。

しかしながら、窒素の同位体比分析では、試料中に CH₄ が残留すると $\delta^{15}\text{N}$ 値が実際の値より高くなる。天然ガスの主成分は CH₄ であり、N₂ ガスは多くても数%に過ぎず、ほとんどの試料で数千 ppm しか含まれていない。さらに、同位体比の測定に必要な N₂ ガス量も 1 ml 以下では測定誤差が大きい。したがって、現段階では上記手法で CH₄ を燃焼して N₂ を純化し、窒素同位体比の測定誤差を ± 0.2% 以内にできる試料は、N₂ ガスの含有量がほぼ 1% 以上の試料である。

3. 天然ガスとマグマ性気体の N_2/Ar 比と He/Ar 比の関係

図1に東北日本のマグマ性気体 (M_{NEJ}) と大気 (air) および水に溶解した大気 (air dissolved in water, ADW) の関係を示した。2本の曲線で M_{NEJ} , air および ADW の端成分気体の混合ラインを示した (Kita *et al.*, 1993; 北, 1997)。東北日本の火山・地熱系気体の N_2/Ar 比と He/Ar 比は、これらの混合ラインで囲まれた領域に分布していることが報告されている (北, 1997)。この図1に東北日本のグリーンタフ地域 (秋田県と新潟県) と福島県の磐城沖や千葉県などのマグマ活動に無関係な地域の天然ガスを加えた日本全国の天然ガス (図

図1 天然ガスとマグマ性気体の N_2/Ar 比と He/Ar 比の関係、各比は大気(air)の値で規格化した対数表示で示されている。点線は東北日本のマグマ性気体 (M_{NEJ}) と大気 (air) および水に溶解した大気 (ADW) の混合ラインを示す。また、新潟県のグリーンタフ層準の天然ガスを二重丸 (◎) で、また磐城沖を黒丸 (●) で示した。白丸 (○) は他の日本の天然ガス (北海道, 秋田, 千葉および宮崎地域) を表している。

図2 全国の天然ガス採取地域と新潟県の天然ガス採取地域

2) の N_2/Ar 比と He/Ar 比の関係をまとめて示した。これらすべての天然ガスは東北日本のマグマ性気体やそれを含む火山・地熱系気体に比べて明らかに N_2/Ar 比が低い領域に分布している。もし、このマグマ性気体がグリーンタフ層準 (G. T. F.) の天然ガスに多量に含まれているならば、グリーンタフ層準から得られた天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比は、磐城沖などのマグマ性気体が含まれない天然ガスに比べて高いことが期待される。新潟県のグリーンタフ層準から得られた天然ガスは全国の天然ガスの中でも最も高い領域に分布している。しかしながら、磐城沖からの天然ガスの両比も同一の領域に分布し、両地域からの天然ガスに顕著な差異が見られない。また、これらの天然ガスの He/Ar 比はマグマ性気体とほぼ同様な領域に達するが N_2/Ar 比はほぼ1けた低い。さらに、グリーンタフ地域とそれ以外のマグマ性気体に関与しない地域を含むにもかかわらず、全国の天然ガスの両比には正の相関が存在している。これらの結果は、グリーンタフ層準の天然ガスに、有意な量のマグマ性気体が混入していないことを示唆している。本論文では紙面の関係上、東北地域の N_2/Ar 比と He/Ar 比の分布と生産層準の関係およびこれら不活性気体の同位体比の分布から天然ガスの生成環境を議論する。

4. 天然ガス中の不活性気体の地域特性と起源

4.1 N_2/Ar 比の差異と生産層準の関係

図2に新潟県での天然ガスの採取地域を、また図3にそれらの N_2/Ar 比と He/Ar 比の関係を示した。新潟県

図3 新潟県の天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比の分布と生産層準との関係、両比の表示は図1と同様。

内では、グリーンタフ層準である七谷層の上位に寺泊層が堆積し、その上位に火成活動に由来する火山性堆積物をほとんど含まない堆積層である椎谷層とその上位の西山層が分布している（天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会，1992）。吉井，見附および片貝を含む南長岡地域の試料は七谷層と下部寺泊層から採取され，東新潟の試料は椎谷層から得られている（表1）。吉井，見附および南長岡地域の N_2/Ar 比と He/Ar 比は，全国の天然ガス中で最も高い領域に分布している（図1と図3）。一方，東新潟からの試料は，吉井，見附および南長岡地域からの N_2/Ar 比と He/Ar 比に比べて約1けた低い領域に分布している。したがって，七谷層および下部寺泊層と椎谷層からの天然ガスの両比は明確に異なる分布を示している。

これらの天然ガスが得られた地層（生産層準）に含まれる有機物のビトリナイト反射率（ R_o ）には明らかな差異がある（平井ほか，1995）。七谷層や下部寺泊層のビトリナイト反射率（ R_o ）は0.5%以上の高いレベルにあり，これらの地層内の有機物が石油や天然ガスの生成に良好な熟成レベルに達していると考えられている。一方，椎谷層やその上位の西山層の大部分は0.5%以下の

反射率を与え，有機物の熟成レベルが低い。また，これらの地層から生産されている CH_4 ガスの $\delta^{13}C$ 値にも明確な差異が見られる（早稲田・重川，1988）。すなわち，七谷層や寺泊層の CH_4 は，有機物の熱分解起源と考えられる $\delta^{13}C$ 値（約 -32‰ ～ -38‰ ）をもつ。一方，椎谷層やその上位の西山層からの CH_4 は，より低い $\delta^{13}C$ 値（約 -40‰ ～ -60‰ ）を与えている。有機物の熟成レベルの高い七谷層や寺泊層には有機物の熱分解過程で発生した気体が含まれ，椎谷層や西山層には未熟な有機物のバクテリア分解過程から選択的に発生した気体が卓越していると考えられる。

この考えに基づくと，天然ガスの N_2/Ar 比の差異は，生産層準内の有機物の熟成度やその分解過程の差異によって説明できるように思われる。高温の地層中での熱分解過程では，有機物が全体的に分解され，地層内の有機物に近い同位体比を持つ CH_4 （約 -30‰ ～ -40‰ ）と N_2 ガスが発生する。一方，低温のバクテリア分解では，地層内の有機物よりも極端に低い同位体比を持つ CH_4 （約 -50‰ ～ -80‰ ）が発生する（Wakita *et al.*, 1990；天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会，1992），その有機物の分解程度が低いと相対的に発生する N_2 ガス量も少ない。したがって，新潟県の七谷層および寺泊層と椎谷層の間で観測された天然ガス中の N_2/Ar 比の高低は，天然ガスの生成環境に対応していると考えられる。

また，両比が新潟県の七谷層や寺泊層と同様に高い磐城沖地域でも，暁新統～上部白亜系の泥質岩は全般にわたって有機炭素量が0.5%以上の高い含有量を示している。根源岩のビトリナイトの反射率が $R_o=0.5\%$ 以上に達する深度は約2,500 mであり， $R_o=0.7\%$ には3,500 mで達する。さらに，この地域の天然ガスの起源は生産層よりさらに深い起源を持つ可能性も指摘されている（天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会，1992）。これに加えて， CH_4 の炭素同位体比も -36.6‰ （表1）と熱分解の値を与えている（北ほか，1997）。したがって，この天然ガスも熟成度の高い有機物の存在に関係づけられ，高い N_2/Ar 比を持つことと矛盾しない（図1）。

一方，秋田県ではグリーンタフ層準と考えられている西黒沢層の上位に女川層が堆積し，その上位に火成活動に関係した火山性堆積物を含まない天徳寺層が分布している（白石・的場，1992）。秋田県では八郎潟の湖西地域と県南の鮎川および由利原地域から天然ガスを採取した（図4）。湖西地域の天然ガス試料は，西大瀧地区と福川地区では天徳寺層から，また福米沢地区では女川層から得られた（表1）。

湖西地域の天徳寺層や福米沢地区の女川層のビトリナイト反射率は，0.5% R_o 以下であると報告されている

表1 東北地域の天然ガスの生産層準と N₂/Ar 比, He/Ar 比, ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比および N₂ の δ¹⁵N 値

Well name	Sampling date	Formation	He* (ppm)	He/Ar	N ₂ /Ar	⁴ He/ ²⁰ Ne*	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	δ ¹⁵ N _{N₂} (‰)	δ ¹³ C _{CH₄} * (‰)
Niigata production wells									
Shiunji SK-1	94/ 6/28	Shiia	<1	—	—	120	297	—	—
Higashiniigata NS-22D	94/ 6/29	Shiia	3	0.089	52.2	98	298	—	—
Higashiniigata MS-31	94/ 6/29	Shiia	3	0.18	63.2	199	298	—	—
Higashiniigata MS-30	94/ 6/29	Shiia	2	0.087	58.6	270	—	—	—
Higashiniigata MS-13Dshita	94/ 6/29	Shiia	3	0.20	80.8	309	307	—	—
Higashiniigata NS-18D	94/ 6/29	Shiia	4	0.16	33.0	137	299	—	—
Higashiniigata NS-10	94/ 6/29	Shiia	3	0.22	90.8	304	304	—	—
Iwanohara-1	87/ 2/18	Nanatani	21	0.286	217	227	316	—	-30.2
Higashimizuhō-1	—	Nanatani	24	0.521	392	426	325	7.6	-27.4
Katagai SK-18	94/ 6/28	Nanatani	33	1.14	829	1,832	412	—	—
Katagai SK-25D	94/ 6/28	Lower Teradomari	6	0.88	396	1,208	346	—	—
Nakahara SK-1D	94/ 6/28	Lower Teradomari	9	0.55	291	917	336	—	—
Yoshii SK-3D	94/ 6/28	Nanatani	59	1.66	536	2,306	408	—	—
Yoshii SK-7D	94/ 6/28	Nanatani	59	1.46	481	1,173	377	—	—
Mitsuke SK-29D	94/ 6/28	Nanatani	28	0.832	272	2,333	406	—	—
Mitsuke SK-40D	94/ 6/28	Nanatani	31	0.840	284	2,113	397	—	—
Akita production wells									
Nishioogata SK-3D	94/11/24	Tentokuji	<1	—	—	114	319	—	—
Nishioogata SK-4D	94/11/24	Tentokuji	3	0.11	61.4	354	318	—	—
Nishioogata SK-6D	94/11/24	Tentokuji	<1	—	—	39	311	—	—
Nishioogata SK-15	94/11/24	Tentokuji	4	0.080	65.2	98	312	—	—
Fukukawa SK-7D	94/11/24	Tentokuji	<1	—	—	6	299	—	—
Fukukawa SK-14D	94/11/24	Tentokuji	4	0.094	62.0	69	307	—	—
Fukukawa SK-17	94/11/24	Tentokuji	2	0.047	33.5	37	305	—	—
Fukubezawa SK-6	94/11/24	Onnagawa	3	0.064	62.8	417	312	—	—
Fukubezawa SK-8D	94/11/24	Onnagawa	7	0.095	77.6	99	304	—	—
Yurihara SK-15DH	94/ 8/ 9	Nishikurosawa	5	0.17	97.9	413	—	—	—
Yurihara SK-12D	93/12/24	Nishikurosawa	8	0.16	84.5	514	341	—	—
Yurihara SK-10D	93/12/24	Onnagawa	8	0.23	99.8	421	331	—	-36.7
Akita exploration wells									
Kurosawa AK-1	92/11/10	Nishikurosawa	28	0.437	196	1,480	391	2.7	-34.4
Kurosawa AK-1	92/11/20	Onnagawa	9	0.37	124	670	326	—	—
Higashiyukawa AK-1	93/11/26	Onnagawa	18	0.319	97.4	498	323	—	—
Nishiyukawa SK-1D	93/ 5/18	Onnagawa	4	0.082	45.7	135	306	—	—
Shinayukawa AK-1(no. 2)	93/11/20	Onnagawa	4	0.063	39.8	93	303	—	—
Shinayukawa AK-1(no. 3)	93/11/22	Onnagawa	3	0.065	32.0	75	—	—	—
Shinayukawa AK-1(no. 4)	93/11/26	Onnagawa	2	0.063	59.5	61	308	—	—
Yuriokichubu	92/ 9/ 5	Onnagawa	13	0.0845	89.4	101	296	-0.9	-53.2
Iwaki production wells									
Iwaki-oki A-11W	92/ 9/ 6	—	48	0.911	412	940	331	—	—
Iwaki-oki A-6	88/12/30	—	45	0.877	413	900	335	—	—
Iwaki-oki A-1	89/ 1/ 6	—	48	1.04	443	1,090	341	4.2	-36.6
Iwaki-oki A-10W	92/ 9/ 9	—	49	0.852	396	1,060	337	—	—

*の値は北ほか (1997) から引用した。

(天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会, 1992)。また、この地域の CH₄ の炭素同位体比は新潟県の椎谷層と同様な低い領域にある (-46‰~-52‰) (天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会, 1992)。したがって、この地域の N₂/Ar 比も新潟県の椎谷層と同様な低い領域に分

布することが期待される。一方、鮎川および由利原地域では、西黒沢層とその上位の女川層から天然ガスを採取した。この地域の地層の有機物のビトリナイト反射率は明確に報告されていない。しかしながら、この地域の西黒沢層と女川層からの CH₄ の炭素同位体比は、

図4 秋田県の天然ガス採取地域

−34‰〜−37‰(表1)の高い値を与えるものも報告されている(天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会, 1992; 北ほか, 1997)。したがって、この地域の天然ガスには、湖西地域に比較して高い N_2/Ar 比を与えるものも存在することが期待できる。図5に秋田県の天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比の分布を新潟県の場合と比較して示した。湖西地域の女川層と天徳寺層からの試料は、すべて新潟県の椎谷層(図5の細枠内)と同様な低い領域(図5の太枠内)に分布し、新潟県の結果と矛盾しない。一方、鮎川・由利原地域のグリーンタフ層準と考えられている西黒沢層の天然ガスは、すべて湖西地域よりも高い領域(図5の太枠内)に分布し期待に反しない。しかしながら、新潟の南長岡地域の寺泊層と七谷層と同様な高い領域に入るものは、黒沢 AK-1 の試料のみであり、他は椎谷層との中間領域に分布している。また、由利原地域の女川層からの両比も、同様な中間領域に分布しすべて湖西地域の天然ガスよりも高い(図5)。一方、鮎川地域の女川層から得られた天然ガスは、東鮎川 AK-1 以外はすべて湖西地域の天然ガスと同様な低い領域に分布している。さらに、秋田県の海上地域の女川層から得られた基礎試錐「由利沖中部」の天然ガスも、東新潟地域と同様な低い N_2/Ar 比と He/Ar 比の分布領域にある。したがって、由利原・鮎川地域の女川層にのみ比較

図5 秋田県の天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比の分布と生産層準との関係、両比の表示は図1と同様。

的高い N_2/Ar 比と He/Ar 比をもつ天然ガスが存在する理由には、この地域に秋田油田系列を規制する鳥田目断層や中張断層が存在することが一因と考えられる(佐藤ほか, 1991)。これらの断層を通して下位の西黒沢層から上位の女川層への天然ガスの移動現象が存在する可能性があるが、この地域の女川層の熟成度との関係が検討されねばならない。

さらに、秋田県の由利原および鮎川地域のグリーンタフ層準(西黒沢層)の N_2/Ar 比が、新潟県の南長岡地域のグリーンタフ層準(七谷層)に比べて低いことは、両グリーンタフ層準からの $^3He/^4He$ 比の差異とも調和し興味深い。南長岡地域の七谷層からの $^3He/^4He$ 比は、ほとんどが $9.3 \sim 9.9 \times 10^{-6}$ の領域に分布し日本列島のマグマ性 He の最高値 (10×10^{-6}) (Nagao *et al.*, 1981) に近い。一方、秋田県のグリーンタフ層準の西黒沢層から得られた天然ガスの $^3He/^4He$ 比は、より低いほぼ 8.7×10^{-6} の値を与えている。しかしながら、この地域からも、南長岡地域の七谷層と同様にマグマ性 He に近い

$^3He/^4He$ 比 (9.9×10^{-6}) をもつ天然ガス (黒沢 AK-1) が得られている (北ほか, 1997)。新潟県の天然ガスの $^3He/^4He$ 比は, その生産層準が椎谷層から寺泊層さらにその下位の七谷層へと, より深くなるほど高く, 火成活動に由来した火山性堆積物をより多く含む生産層準ほど高い。したがって, 秋田県の鮎川・由利原地域の西黒沢層は, $^3He/^4He$ 比から見て南長岡地域の七谷層と同等なものではないと考えられる。この西黒沢層にも, 七谷層と同様な高い $^3He/^4He$ 比をもつ天然ガス (黒沢 AK-1) が発見されたことは, このより深部に南長岡地域の七谷層に相当する地層が存在し, この地域下の断層を通してその天然ガスが上昇している可能性を示唆している。このことは鮎川・由利原地域で西黒沢層とされている地層がまだ真のグリーンタフ層準に相当する地層ではなく, この地域のさらに深部に新潟県のグリーンタフ層準に相当する地層が存在するとの指摘 (佐藤ほか, 1991) と調和している。この南長岡地域の七谷層と同等な高い $^3He/^4He$ 比をもつ鮎川・由利原地域の天然ガス (黒沢 AK-1) は, 七谷層と同様な高い N_2/Ar 比と He/Ar 比の関係を示し, これらの天然ガスが類似した生成環境により生成された可能性を示唆している。

したがって, 東北地域で得られた天然ガス中の N_2/Ar 比と He/Ar 比の差異は, 生産層準の堆積環境やその中の有機物の熟成度の差異に対応し, N_2/Ar 比がその地層内の有機物の分解過程の差異を示すものと考えられる。

4.2 天然ガス中の N_2 の起源

生産層準の有機物の分解過程の差異と N_2/Ar 比の高低との関係を裏づけるために, 一部の試料につき N_2 の $\delta^{15}N$ 値と CH_4 の $\delta^{13}C$ 値との関係を検討した (表 1)。海洋性堆積物中の窒素の $\delta^{15}N$ 値は, 世界的には 3‰ から 15‰ の間に分布しているが, そのほとんどが 6‰ から 9‰ に集中し, 平均値として 7‰ 程度の値が報告されている (Sweeny and Kaplan, 1980)。新潟県の見附, 吉井および南長岡地域や磐城沖地域の天然ガスが堆積物の熱分解生成物であるならば, CH_4 の $\delta^{13}C$ 値と同様に N_2 ガスの $\delta^{15}N$ 値は堆積物そのものの値に近いはずである。一方, Hoering and Moore (1958) は, 石油から分解生成した天然ガスの窒素同位体比は残留した石油の値より低く, このような分解過程では軽い同位体比をもつ窒素が優先的に分解されることを報告している。したがって, 東新潟地域のようなバクテリア分解による低い $\delta^{13}C$ 値をもつ CH_4 を含む天然ガスの N_2 ガスは, 有機物の分解程度が低いため有機物そのものより低い $\delta^{15}N$ 値を示すことが期待される。

新潟県の南長岡地域の東瑞穂-1 から得られた CH_4 の $\delta^{13}C$ 値は -27.4‰ の高い値を与え, 早稲田・重川

(1988) の熱分解起源と矛盾しない (北ほか, 1997)。この天然ガス中の N_2 の $\delta^{15}N$ 値は 7.6‰ でありほぼ海洋性堆積物そのものの値を与えている (表 1)。この結果は, N_2/Ar 比が高い天然ガスの CH_4 と N_2 は, 海洋性堆積物中の有機物の熱分解生成物であるとの考えを支持している。また, 磐城沖の天然ガスは, 熟成レベルに達した石炭層に由来すると考えられているが (天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会, 1992), その CH_4 の $\delta^{13}C$ 値と N_2 の $\delta^{15}N$ 値は, おおの -36.6‰ と 4.2‰ の値を与え, 海洋性堆積物の熱分解生成物の領域にある。したがって, このような異なる起源物質から由来する天然ガスの両同位体比の差異は, さらに検討される必要があるものの, 天然ガスの生成過程の推定に重大な問題を与えない程度であると判断される。

一方, 秋田地域の基礎試錐「由利沖中部」の天然ガスは, CH_4 の $\delta^{13}C$ 値が -53.2‰ と低くバクテリア分解起源の値を与え, この N_2 の $\delta^{15}N$ は -0.9‰ の値を示している。この天然ガスは東新潟地域や湖西地域と同様に大気と ADW の間の低い N_2/Ar 比の分布領域にある (図 3 と図 5)。また, この N_2 の $\delta^{15}N$ 値 (-0.9‰) も海洋性堆積物そのものの値より低く, 大気 (0‰) と ADW の値 (0‰, 純水中 $\sim 2\text{‰}$, 海水中) (Hoering, 1955) に近い。このような大気や ADW に近い N_2/Ar 比をもつ天然ガスの生産層準は, 主に椎谷層や天徳寺層のような浅い堆積層である。また, バクテリア分解では有機物の分解の程度が低いため発生する N_2 ガス量も少なく, その量や同位体比が地層内の N_2/Ar 比や $\delta^{15}N$ 値に大きな影響を与えていない可能性がある。したがって, それらの N_2 や Ar の主な起源は, それらの地層の堆積当時に含まれた海水または地層水に溶存した大気であることが推測される。この可能性を Ar の起源からさらに検討した。

4.3 天然ガス中の Ar の起源

マグマや地殻中に含まれる地球深部気体を起源とする Ar は, 放射起源 ^{40}Ar に富むため, 大気 Ar に比べ $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比が高い。また, ^{20}Ne が主に大気に由来するため, 深部気体中の $^4He/^{20}Ne$ 比は大気に比べて一般に極端に高い (Nagao *et al.*, 1981; Kita *et al.*, 1993; 北ほか, 1997)。したがって, 天然ガス中の $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比と $^{20}Ne/^4He$ 比を比較することは, 大気起源の気体が混入している可能性を判定する有効な手法と考えられる。

図 6 と図 7 に新潟県と秋田県の天然ガスの $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比と $^4He/^{20}Ne$ 比の関係をおおの示した。両地域ともに, $^4He/^{20}Ne$ 比が高くなるほど $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比が高くなり, 両比の間には明確な正の相関が存在している。新潟県の七谷層と下部寺泊層からの天然ガスの $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比

図6 新潟県の天然ガスの $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比の関係と生産層準との関係

図7 秋田県の天然ガスの $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比の関係と生産層準との関係

は、大気 (296) より明らかに高い領域 (310~412; 図6中の破線以上) に分布している。一方、東新潟や紫雲寺地域に分布する椎谷層の天然ガスの $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比は大気の値に近い領域に分布し、大気起源のArが卓越していることが明らかである (図6と表1)。秋田県でも、 N_2/Ar 比が七谷層や下部寺泊層と同様の高い領域に入る西黒沢層の1試料 (黒沢 AK-1) は、それら両層と同様の高い $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比 (391) と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比 (1480) を与え、他とは明確に異なる。また、由利原地域の天然ガスは、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比がすべて320以上 (図7中の破線以上) の領域に分布し、湖西地域の天然ガスと比較して高い。一方、湖西地域の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比は由利原地域の下限から大気の間に分布するが、大気に近いものが卓越している。さらに、鮎川地域の女川層の試料も、由利原地域の下限

値を与える東鮎川 AK-1 以外は湖西地域と同様に大気に近い。したがって、新潟県と秋田県の両地域で得られた天然ガスの $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比の分布関係は、 N_2/Ar 比の分布関係と調和している。これらの結果は、熱分解起源の天然ガスは大気起源 Ar の割合が低く、大気や ADW に類似した低い N_2/Ar 比をもつバクテリア分解起源の天然ガスは、大気起源の Ar を多く含んでいることを示唆している。

4.4 天然ガス中の He の起源と He/Ar 比の関係

北ほか (1997) は、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比の関係から、本研究の天然ガス試料に含まれる He 中の大気起源 He の割合が3%以下であることをすでに報告している。これらの He の起源は、太平洋側では放射起源 (地殻起源) であり、グリーンタフ地域ではマグマ起源 He と放射起源 He がさまざまな割合で混合している。このような起源の異なる He を含むにもかかわらず、新潟県のグリーンタフ層準の天然ガスの He/Ar 比は、東北日本のマグマ性気体に類似している (図1と図3)。

地球のマグマを起源とする He の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比は、最も高いものでも約 10^{-4} 程度であり、 ^3He 量は ^4He 量の0.01%程度しか含まれていない。一方、マグマや地殻中に含まれる地球深部気体の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比は、地球内部で生成された放射起源の ^{40}Ar が付加されているため大気 (296) より高く、日本列島のマグマ性気体では407が最高値として報告されている (Kita *et al.*, 1993)。このことは、気体試料中の ^{36}Ar 量も ^{40}Ar 量のほぼ0.3%より少ないことを示している。したがって、気体試料中の He 量と Ar 量の比である He/Ar 比は、 $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 比にほぼ等しい。このため、He や Ar の同位体比の差異は、He/Ar 比の議論に影響を与えない。

この $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 比は、U と Th および K の地球内部の相対存在比に依存する。日本を含めた世界のマグマ性気体の He/Ar 比は、類似した値 (1~6) を示すことが報告されている (Mazor, 1977; Kita *et al.*, 1993)。この結果は、これらの元素の相対存在比が地球内部で類似することに矛盾しない。したがって、東北日本のマグマ性気体と深部地層の天然ガスに含まれる地殻起源気体の He/Ar 比が類似した値を示すことは予測に反しない。

一方、新潟県の東新潟地域や秋田県の湖西地域の天然ガスの He/Ar 比が低いことは、He に大気起源 He の混入がほとんどないことから、主に Ar に原因があるものと考えられる。図8に両県の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比と He/Ar 比の関係をまとめて示した。両比の間には明らかな正の相関があり、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比が低下し大気 (296) に近づくにつれ、He/Ar 比も低下する。したがって、これらの天然ガスの He/Ar 比の低下は、大気起源 Ar の混入

によるものと結論することができる。

しかしながら、 N_2/Ar 比が ADW にほぼ等しい椎谷層や天徳寺層の試料でも、 He/Ar 比は ADW の値にまで低下していない(図1)。これらの地層は火成活動に由来する火山性堆積物をほとんど含まない堆積層であるが、これらの天然ガスはマグマ起源の He を含む下位層からの He の移動現象が確認されている(北ほか, 1997)。したがって、これらの浅い地層中の天然ガスには、下位層から上昇した He が付加されるため、その He/Ar 比が ADW まで低下しないものと考えられる。

図8 新潟県と秋田県の天然ガスの $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比と He/Ar 比の関係

4.5 天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比の分布と生産層準の堆積・賦存環境との関係

天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比の分布および生成環境との関係の概略を図9にまとめた。熟成度の高い有機物を含む深部地層の天然ガスはほとんど大気に汚染されていない。このため、これらの天然ガスは、マグマや地殻を起源とする深部気体と同様の高い He/Ar 比をもち、この地層内の有機物が熱分解されて発生した N_2 を含むため高い N_2/Ar 比を与える。一方、熟成度の低い有機物を含む浅い堆積層の天然ガスは、下位層からの He の上昇があるが大気を起源とする気体に汚染され、かつ有機物の分解による N_2 の寄与が低い。このため、これらの天然ガスは大気や ADW に類似した N_2/Ar 比と深部気体より低い He/Ar 比を与える。したがって、天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比の関係は、主に地層内での有機物の分解の度合いと大気汚染の程度により決定されていると解釈される。このことは、天然ガスの両比の分布がそれらの生産層準内の有機物の熟成環境、すなわち堆積・賦存環境に関係することを示唆している。

5. おわりに

天然ガスの N_2 ガスに着目し、不活性気体である He と Ar との関係から、グリーンタフ層準の天然ガス中にマグマ性気体が含まれる可能性を検討した。秋田県、新潟県および太平洋側の磐城沖から得られた天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比の分布は正の相関をもち、東北地域のマグマ性気体やそれを含む火山・地熱系気体とは明

図9 天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比の相関と生成環境および不活性気体の起源との関係

確に異なる低い領域に分布する。新潟県のグリーンタフ層準の天然ガスと火成活動の関与しない磐城沖の天然ガスの両比は、ほぼ同一の最も高い領域に分布し両地域に有意な差異が見られない。また、これらの天然ガスは共に有機物の熱分解生成物である高い $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{15}\text{N}$ 値をもつ CH_4 と N_2 を含んでいる。これらの結果はグリーンタフ層準に無機起源の CH_4 が多量に含まれる可能性がないことを示唆し、天然ガスの有機起源説を支持する。

一方、本研究で明らかにされた天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比の相関は、新潟県の七谷層で高く椎谷層で低い分布関係に代表される。高い N_2/Ar 比と He/Ar 比をもつ天然ガスには、深部起源の Ar が卓越し、その生産層準の有機物の熟成度が高い。一方、両比が低い天然ガスは卓越した大気起源の Ar を含み、その生産層準は有機物の熟成度が低い比較的浅い地層に対応している。したがって、この天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比の相関は、それらの生産層準の有機物の熟成度や堆積・賦存環境の相違に対応し、天然ガスの探査と生成環境の推定ならびに生産層準の対比や天然ガスの移動・集積場の検討に新たな指標となることが期待される。

謝 辞

石油・天然ガスの生産井や試掘井ならびに石油基礎試験から貴重な気体試料を頂き、かつそのデータ公表の許可を頂きました石油資源開発株式会社、帝国石油株式会社ならびに石油公団に謝意を表します。また、貴重なご助言を頂きました秋田大学工学資源学部の佐藤時幸助教授に感謝いたします。本研究の研究費の一部は文部省科学研究費補助金重点領域研究(No. 06222204)と一般研究(C)(No. 06640627)によった。

引 用 文 献

- Gold, T., 1987: 地球深層ガス. 新しいエネルギーの創生. 脇田 宏監訳, (助)エネルギー総合工学研究所地球深層ガス研究会/訳, 日経サイエンス社, 286 p.
- 平井明夫・岡田静子・若松屋伸一・宮本泰行・八戸和巳, 1995: 有機地球化学的にみた新潟地域における原油とその根源岩. 石技誌, **60** (1), 87-97.
- Hoering, T. C., 1955: Variation of nitrogen fifteen abundance in naturally occurring substances. *Science*, **122**, 1233-1234.
- Hoering, T. C. and Moore, H. E., 1958: The isotopic composition of the nitrogen in natural gases and associated crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **13**, 225-232.
- Kita, I., Nitta, K., Nagao, K., Taguchi, S. and Koga, A., 1993: Difference in N_2/Ar ratio of magmatic gases from northeast and southwest Japan: New evidence for different states of plate subduction. *Geology*, **21**, 391-394.
- 北 逸郎, 1977: マグマ性気体と火山岩の岩石化学的特徴からみた別府一島原地溝の火成活動. 月刊地球, 号外 no. 18, 42-47.
- 北 逸郎・滝沢英夫・長谷川英尚・荒屋敷龍一・長尾敬介・上田 晃, 1997: 深部地層中の He の移動現象と天然ガスの起源. 石技誌, **62** (1), 80-89.
- Kiyosu, Y., 1986: Variations in N_2/Ar and He/Ar ratios of gases from some volcanic areas in north-eastern Japan. *Geochem. J.*, **19**, 275-281.
- Matsuo, S., Suzuki, M. and Mizutani, Y., 1978: Nitrogen to argon ratio in volcanic gases of Japan. In Alexander, E. C. Jr. and Ozima, M., eds.: *Terrestrial rare gases*, Science Society Press, p. 17-25.
- Mazor, E., 1977: Geothermal tracing with atmospheric and radiogenic noble gases. *Geothermics*, **5**, 21-36.
- Nagao, K., Takaoka, N. and Matsubayashi, O., 1981: Rare gas isotopic compositions in natural gases of Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **53**, 175-188.
- 重川 守, 1985: 炭素同位体組成による原油と根源岩の対比. 石技誌, **50** (1), 9-16.
- Sakata, S., Takahashi, M., Igari, S. and Suzuki, N., 1989: Origin of light hydrogen hydrocarbons from volcanic rocks in the "Greentuff" region of North-east Japan: biogenic and magmatic. *Chem. Geol.*, **74**, 241-248.
- Sakata, S., 1991: Carbon isotope geochemistry of natural gases from the Greentuff basin, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1395-1405.
- 佐藤時幸, 馬場 敬, 大口健志, 高山俊昭, 1991: 日本海側における海成下部中新統の発見と東北日本の台島期一西黒沢期における環境変動. 石技誌, **56** (3), 263-279.
- 白石建雄・的場保望, 1992: 秋田・山形地域における新第三系の層序と古地理・古環境. 小林巖雄ほか編, 古日本海東縁の新第三系一層序・古地理・古環境一, 地質学論集, 第37号, 39-51.
- Sweeny, R. E., and Kaplan, I. R., 1980: Natural abundance of ^{15}N as a source indicator for near-shore marine sedimentary and dissolved nitrogen. *Marine Chemistry*, **9**, 81-94.
- 天然ガス鉱業会・大榎樹石油開発協会, 1992: 改訂版日本の石油・天然ガス資源, 520 p.
- 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・重川 守, 1988: 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** (3), 213-222.