論 文

地球化学からみた天然ガスの成因と熟成度*

早稲田 周**・岩野 裕継**・武田 信従**

(Received September 7, 2001 ; accepted January 11, 2002)

Geochemical study on origin and maturity of natural gases

Amane Waseda, Hirotsugu Iwano and Nobuyori Takeda

Abstract: Origin and maturity of natural gases are interpreted by the molecular and isotope data. Based on the carbon and helium isotope data, no indication of abiogenic gases has been found in commercial natural gases. Biogenic gases are classified into microbial and thermogenic gases by molecular and isotope compositions. However, secondary alteration (mixing, migration, microbial degradation, etc.) sometimes largely affects the compositions of natural gases. Microbial degradation especially alters both molecular and isotopic signatures for reservoir gases. Thus, although the prime order of isotopic and molecular fractionation in gases is due to genetic phenomena, secondary effects must be taken into account by putting together various pieces of information. If the secondary alteration is small, carbon isotope compositions of thermogenic hydrocarbons are largely controlled by the maturity. Berner and Faber (1996) developed isotope/maturity models for methane, ethane and propane based on open-system dry pyrolysis experiments for Type II and III kerogens, and instantaneous kinetic models. The model for Type II kerogen was successfully applied to natural gases in Northeast Japan. The estimated maturity of gases in the Niigata Basin is generally higher than the Akita-Yamagata Basin. Besides the maturity estimation, the application of the model enables detection of microbial degradation, and mixing between microbial and thermogenic gases.

Key words: origin, maturity, natural gas, hydrocarbons, carbon isotope, hydrogen isotope, microbial, thermogenic, biodegradation, migration, maturity models

1. はじめに

原油が多く複雑な化合物から成りその組成から起源や熟成度に関して比較的多くの情報が得られるのに対し、天然ガスの組成は単純で、その分子組成から得られる情報は少ない。しかし、1970年代に天然ガスの炭素安

定同位体組成が測定され始めて以来、その起源・熟成度に関する研究は大きく発展した (Fuex, 1977 ; Stahl, 1979 ; Schoell, 1983 など)。国内の天然ガスについては、坂田ら (1986)、早稲田・重川 (1988)、Sakata *et al.* (1989)、Sakata (1991) などが炭化水素組成・炭素同位体組成データから、成因や熟成度についてまとめている。

近年では天然試料の分析データに加えて、熱分解実験や数学モデルによってガスの分子組成や同位体組成から、その成因 (起源) や熟成度を推定する研究が進展している。さらに、微生物による二次的変質や移動による分別作用についても新しい知見が蓄積されてきた。本稿では、これらの知見を取り入れ、国内油・ガス田のデータを例に、分子組成・同位体組成からみた天然ガスの成

* 平成13年5月30日、平成13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「新しい時代のガス資源」にて講演 This paper was presented at the 2001 JAPT Geology and Exploration Symposium entitled "Natural gas: its origins and resource potential in the 21st century" held in Makuhari, Chiba, Japan, May 30, 2001.

** 石油資源開発技術研究所 JAPEX Research Center, Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.

因・熟成度に関して考察する。

また、ガスと油の中間的な存在としてコンデンセートの成因についても触れたい。ただし、本稿では可燃性天然ガスの主成分である炭化水素の成因・熟成度の考察に限定し、CO₂、N₂、H₂Sなどの非炭化水素の成因については言及しない。

2. 試料と分析法

国内坑井・基礎試錐のテストガスおよび生産ガス426試料、地表ガス徴試料34試料、炭田ガス5試料、ガスハイドレート分解ガス2試料について、炭化水素組成、炭素同位体組成を分析した。一部の試料についてはメタンの水素同位体組成も分析した。これらデータの一部はすでに早稲田・重川(1988)が公表している。また、国内油・ガス田で採取した原油・コンデンセート6試料について、API比重、炭素同位体組成を分析した。

ガス組成の分析には島津GC-7A型ガスクロマトグラフ(TCD検出器)を用いた。ヘリウムをキャリアガスとし、カラムにはモレキュラーシーブ13X(O₂, N₂, CH₄を分離)とBMEE(C₂H₆~C₆H₁₄を分離)を使用した。

ガスの同位体組成の分析では、真空ラインに直結したガスクロマトグラフでメタン、エタン、プロパン、二酸化炭素を分離した。分離した成分を850℃に加熱した酸化銅炉に通し、二酸化炭素と水に変換した。水は亜鉛とともにガラス管に封入し、480℃で加熱し水素ガスに変換した。二酸化炭素と水素ガスを安定同位体質量分析計(VGアイソテック社製SIRA Series II)に供し、炭素および水素同位体組成を測定した。原油・コンデンセートの炭素同位体組成の分析では、試料を酸化銅とともに石英管に真空封入した後900℃で加熱し、炭酸ガスと水に変換した後、ガスの場合と同様の方法で測定した。炭素同位体組成はPDBを、水素同位体組成はSMOWを標準試料とした千分率偏差($\delta^{13}\text{C}$; ‰)で表示する。

3. 天然ガスの成因

3.1 生物(有機)起源 vs. 非生物(無機)起源

炭化水素ガスの成因としては、第一に生物起源(biogenic)と非生物起源(abiogenic)に分けられる。ガス組成からこれらを判別するには、炭素同位体組成とヘリウム同位体比が有効である。

地質時代の各種堆積有機物の炭素同位体組成の測定値(−35~−20‰; Deines, 1980)と熱分解実験結果(Chung and Sackett, 1980; Rohrbach *et al.*, 1984など)から、有機物の熱分解で生成したメタンの炭素同位体組成は、−60~−20‰程度の範囲に入ると考えられる。一方、非生物起源と考えられる東太平洋海膨や

Zambales オフィオライト(フィリピン)中のメタンは、それぞれ−18~−15‰(Welhan and Craig, 1983), −7‰(Abrajano *et al.*, 1988)という重い炭素同位体組成を示している。

有機物の熱分解で生成したメタンおよびエタン以上の炭化水素の炭素同位体組成は、炭素数が多いものほど同位体組成が重くなることが熱分解実験(McCarty and Felbeck, 1986; Chung *et al.*, 1988など)や、モデル計算(James, 1983; Sundberg and Bennett, 1983; Galimov, 1988など)で明らかになっている。一方、非生物起源説として有名な地球深層ガス説(Gold and Soter, 1980, 1982)で想定されているように、非生物起源ではメタンの重合によってエタン以上の炭化水素が生成すると推定される。この場合、メタンを使った火花放電実験(Des Marais *et al.*, 1981)で確かめられているように、熱分解とは逆に高分子の炭化水素ほど軽い同位体組成を持つ。実際、アルカリ岩中の流体包有物(Galimov, 1975)や隕石中の炭化水素(Yuen *et al.*, 1984)の炭素同位体組成はこのようなトレンドをもっており、無機的に生成したガスの特徴を示していると考えられる。

深部起源のガスのトレーサーとしてヘリウム同位体比がある。ヘリウムは、大気、地殻、マントルに由来する。大気の³He/⁴Heは 1.4×10^{-6} である。これをRaとすると地殻は0.04 Ra以下、マントルは8 Ra以上である。したがって、およその目安として0.1 Ra以上の³He/⁴Heを示すガスにはマントル由来のヘリウムが含まれる可能性が高い。

以上をまとめると、同位体組成からみた非生物起源ガスの特徴は以下の3点である。

- (1) メタン $\delta^{13}\text{C} > -20\text{‰}$
- (2) メタン $\delta^{13}\text{C} > \text{エタン } \delta^{13}\text{C} > \text{プロパン } \delta^{13}\text{C}$
- (3) ³He/⁴He > 0.1 Ra

$\delta^{13}\text{C}_1$ 値と $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比によるガスの起源分類図(Bernard 図; Bernard, 1978)に、国内天然ガスのデータを示す(Fig. 1a)。これらのデータの中から、起源、熟成度、地理的分布などの観点に基づいて選んだ代表的な試料のデータをTable 1とFig. 1bに示す。国内油・ガス田の天然ガスで上記の(1)あるいは(2)に適合するものはない。このことは、これらのガスがすべて生物起源であることを示唆する。一方、(3)に適合する天然ガスは多い。新潟地域のグリーンタフ中のガスは、ほとんどが4 Ra以上である(Wakita *et al.*, 1990)。Wakita and Sano (1983)やWakita *et al.* (1990)は、グリーンタフ貯留層のガスについて、この高いヘリウム同位体比を主な根拠とする無機成因説を提唱している。しか

Fig. 1 Genetic characterization of natural gases in Japan by methane carbon isotope compositions and methane/(ethane+propane) ratios. a) all data; b) selected data. Sample numbers refer to Table 1.

し, Sakata *et al.* (1989), Sakata (1991) は, $\text{CH}_4/{}^3\text{He}$ と ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ の関係から, 非生物起源のメタンを想定しなくてもグリーンタフ貯留層の高い ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ を説明できることを示し, ヘリウム同位体比のデータは炭化水素の起源を判定する指標にはならないと指摘している。さらに, 北ら (1999) は, N_2/Ar 比と He/Ar 比から, グリーンタフ層準に無機起源のメタンが多量に含まれる可能性がないことを示している。

3.2 微生物起源 vs. 熱分解起源

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。これら2つの起源のガスは, 炭化水素の組成比も同位体組成も異なる (Fig. 1)。 $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比が高く (通常1,000以上), メタン炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_1$ 値) 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, $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比が低く (通常100以下), $\delta^{13}\text{C}_1$ 値が重い (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。

なお, 微生物起源ガス (microbial gas) のことを, 生物起源ガス (biogenic gas) あるいはバクテリアガス (bacterial gas) と呼ぶ場合も多い。しかし, 生物起源ガスの場合, 前項のように非生物起源ガス (abiogenic gas) に対する用語として使う場合があるので, ここでは使用しない。また, バクテリアガスの場合, メタン生成菌は最近の遺伝子解析の結果から生物学的には古細菌 (Archaea) に分類され, 真正細菌 (バクテリア) とは異なることが明らかになっているため, 本稿では微生物起源ガスとする。

微生物起源ガスは比較的低温での微生物活動によるものであるため, 一般に貯留層の深度は浅い。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, 同じような浅層の水溶性ガスでも, 静岡の焼津ガス田は $\delta^{13}\text{C}_1$ 値が重く (-34% ; Igari and Sakata, 1989) 熱分解起源を示唆する (Fig. 1)。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ているものと推論され, $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比が高いのは, 移動時の分別と解釈できる (Igari and Sakata, 1989)。移動の効果については, 後述する。海洋のメタンハイドレートに含まれるメタンも多くは微生物起源である (早稲田・内田, 1998)。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 (Fig. 1)。

微生物によるメタン生成には以下の2種類の経路がある。

酢酸発酵は淡水の堆積物や沼地, 二酸化炭素還元は海洋堆積物における, それぞれ主要なメタン生成経路である (Whiticar *et al.*, 1986)。Schoell (1988) は堆積物の温度, 有機物の基質および年代がどちらの経路が優勢となるかを決める主要な因子と推定している。

これら2種類の微生物起源ガスおよび熱分解起源ガスを判別するには, メタンの水素同位体組成と炭素同位体組成が有効である。二酸化炭素還元で生成したメタンの

Table 1 Isotopic and molecular data and their interpretation for selected natural gas samples in Japan

Sample No.	Field name	Well name	Formation	Depth (m)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)				δD (‰)	Molecular composition (%)						$i\text{-C}_4 / (i\text{-C}_4 + \text{C}_3)$	Interpretation	
					C_1	C_2	C_3	CO_2		C_1	C_2	C_3	$i\text{-C}_4$	$n\text{-C}_4$	CO_2		Origin*	Alteration**
1	Yufutsu	Akebono SK-1	Ishikari G. conglo.	4097-4127	-35.3	-25.6	-23.5			86.11	7.88	2.69	0.58	0.43	0.06		T	
2	—	MITI Sanrikuoki	Paleogene	3030-3037	-36.4	-26.9	-24.6			93.08	3.43	1.25	0.28	0.27	0.06		T	
3	Fukukawa	SK-7D	Upper Tertiary	718-726	-46.6	-29.6	-25.9			51.40	6.90	9.45	2.37	3.69			M	0.8
4	Sarukawa	SK-74D	Funakawa	990-1037	-53.2	-32.6	-28.1			60.90	7.83	5.95	0.90	1.94			M	<0.6?
5	Ayukawa	Higashi Ayukawa AK-1	Onnagawa	1320-1368	-39.7	-27.8	-19.1	-4.3		89.21	5.60	1.34	0.44	0.30	2.05		T	BD
6	Anarume	SK-8D	Tateyama	853-856	-49.3	-24.9	-13.5			67.30	4.13	0.46	0.61	0.17			M	BD
7	Iwafuneeki	SIM-B1	Nishiyama	2481-2534	-59.6	-29.4	-26.7	-8.3		90.81	3.10	2.76	0.39	0.72	1.52		M	BD, SMG
8	Hirakida	SK-11	Nishiyama	536-542	-44.3	-24.5	-17.0	+18.4		86.78	3.81	0.61	0.26	0.12	7.94		M	MG
9	Shiunji	SK-1	Nishiyama	628-633	-60.2	-41.1				98.45	0.15	0.03	0.01	0.01	0.98		M	
10	Higashinigata	MS-33	Shiwa	3522-3543	-47.2	-24.3	-22.9			85.89	5.77	2.16	0.33	0.44	0.27		M	1.0-1.1
11	—	MITI Mishima	Lower Teradomari	5652-5664	-32.5	-18.2	-16.7			85.44	5.41	1.56	0.39	0.38	0.01		T	2.0-2.1
12	Katakai	Kita Katakai SK-1	Green Tuff	4469-4801	-33.0	-21.9	-20.4			61.60	4.03	1.14	0.27	0.15			T	1.2-1.3
13	—	MITI Tomikura	Nanatani	5248-5492	-30.5	-21.3	-19.9	-1.7		87.53	1.84	0.61	0.12	0.13	6.40		T	1.7-1.8

Blanks: not analyzed

* T: thermogenic, M: mixture of microbial and thermogenic

** BD: biodegraded, SMG: secondary microbial gas, MG: migrated

*** estimated by calculation based on Bernr and Faber (1996).

水素同位体組成 (δD_1) は $-250 \sim -150\%$ 、酢酸発酵で生成したメタンの水素同位体組成は $-400 \sim -250\%$ といわれている (Schoell, 1988)。Fig. 2 にメタンの水素同位体組成と炭素同位体組成によるガスの起源分類図を示す。ODP Leg 164においてブレイクリッジで採取されたガスハイドレート分解ガス中のメタンは二酸化炭素還元で生成したと推定される (Matsumoto *et al.*, 2000)。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ブレイクリッジとほぼ同じ組成を示し、二酸化炭素還元で生成したメタンであることを示す。一方、カナダのマッケンジーデルタで採取されたメタンハイドレートの分解ガスは熱分解起源である (Uchida *et al.*, 1999)。

国内坑井の産出テストガスおよび生産ガスは、Fig. 1 上でほとんどが熱分解起源ガスあるいは、熱分解起源ガスと微生物起源ガスの混合ガスを示す領域にプロットされる。Fig. 1 には、ある組成の熱分解起源ガスと微生物起源ガスが混合した場合、混合比によってどのように組成が変化するかを示す。微生物起源ガスの端成分としては $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比 5,000、 $\delta^{13}\text{C}_1$ 値 -65% を仮定する。熱分解起源ガスの端成分としては $\delta^{13}\text{C}_1$ 値を -40% とし、 $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比は実際のデータのばらつきから幅を持たせ、2 あるいは 20 と仮定した。このばらつきの原因の一部は、採取時の圧力の違いによると推定される。坑井のテストガスや生産ガスでは、同じ貯留層からのガスでも採取場所・採取方法によって採取時の圧力が変化する。圧力の違いは $\delta^{13}\text{C}$ 値には影響しないが、 $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比には影響する。

混合ガスの領域に入るものの中で $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比が数十以下のものは、2 本の混合ラインの間に入る試料が多い。しかし、それ以上では 2 本の混合ラインで挟まれる領域よりも $\delta^{13}\text{C}_1$ 値が重い側にずれるものが多い (Fig. 1a)。これらの試料は比較的浅部の貯留層から採取されたものが多く、移動によって $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比が変化したものと推定される。移動による炭化水素組成の変化の影響は、地表のガス徴に大きく表れている (Fig. 1a)。特に油と共存しないガスには $\delta^{13}\text{C}_1$ 値が重いにもかかわらず、 $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比が一般的な微生物起源ガスと同程度に高いガスが多く、これらは地下深部で生成

Fig. 2 Genetic characterization of natural gases by carbon and hydrogen isotope compositions of methane.

した熱分解起源ガスが地表へ移動する間に炭化水素組成が変化したものと推定される。

Fuex (1980) が、移動によってガス組成はドライになる（エタン以上のガスの割合が減少する）が炭素同位体組成は変化しないことを室内実験から結論して以来、移動による炭素同位体組成の変化はないと考えられてきた。Igari and Sakata (1988) は、国内天然ガスの分析データから、移動によって同位体組成は変化せず、組成のみがドライに変化していることを示している。しかし、最近、貯留層からのリークなど、拡散によってガスが移動する場合、メタン炭素同位体組成が軽くなるとの指摘がある (Prinzhofer and Pernaton, 1997; Prinzhofer *et al.*, 2000)。熱分解起源ガスと微生物起源ガスが混合した場合、その混合比に応じて Bernard 図上でデータは曲線状に分布するのに対して、拡散の場合、Bernard 図上でデータの分布は直線状になる (Prinzhofer and Pernaton, 1997)。国内油・ガス田のガスの場合は、新潟市周辺のように浅部に微生物起源の水溶性ガスが存在することもあり、前述したように熱分解起源ガスと微生物起源ガスの混合によって主に同位体組成は変化していると考えられる。しかし、今後は拡散による同位体組成の変化もありうることを考慮してデータを解

釈する必要がある。

国内油・ガス田のガスは $\delta^{13}\text{C}_1$ 値が -35‰ より重い領域では、 $\delta^{13}\text{C}_1$ 値が重くなるにつれて $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比が高くなる傾向がある。これは熟成の進行によるガス組成の変化を示していると考えられる。この点については、熱分解起源ガスの熟成度として、4 章で詳細に考察する。

3.3 ケロジェンタイプとガスの生成

熱分解起源ガスは、起源となった有機物のケロジェンタイプによってガスの生成量が異なる。ケロジェンはタイプごとに H/C 比が大きく異なり、この違いが生成するガス油比に影響する。ケロジェン中の炭素が油とガスに変換される割合の理論的な計算値 (Hunt, 1995) は Table 2 に示すとおりで、ケロジェンタイプごとに油への変換率が大きく異なる。タイプⅢケロジェンではタイプⅡケロジェンの 1/2 以下しか油に変換されない。ガスへの変換率はタイプⅢケロジェンが最も高いが、油ほどには差が大きい。結果的に、ガス油比はケロジェンタイプごとに大きく異なる。ガス油比の違いは根源岩から貯留層への炭化水素の移動時期に影響する。タイプⅡケロジェンでは、油の生成量が多いため、比較的早期に油が移動できるが、タイプⅢケロジェンでは油の生成量が少なく、特に石炭は油の吸着能力が高いため、ガスが十分に生成してからガスに溶解する形で移動する可能性が高い。

タイプⅠ/ⅡケロジェンとタイプⅢケロジェンでは、生成するガスの組成も異なる。タイプの違いによるガスの相対生成量を Fig. 3 に示す。一般に陸源有機物（タイプⅢケロジェン）からのガスは、海洋藻類有機物（タイプⅡケロジェン）に比べてエタン以上の重質炭化水素ガスの生成が少なく、二酸化炭素や窒素の生成量が多い。ただし、ガス組成は熟成度や 2 次的な分別、溶解・沈澱（特に二酸化炭素）に影響されるため、ガス組成のみから起源ケロジェンのタイプを推定することは難しい。Table 1 に示す試料では、共存する油のバイオマー

Table 2 Estimation of the theoretical maximum TOC convertible to the carbon of hydrocarbons (after Hunt (1995))

Kerogen type	I	II	III
H/C initial	1.45	1.25	0.85
H/C final	0.3	0.3	0.3
	maximum % of TOC converted to C in oil and gas		
Oil	58	42	18
Gas	4.5	6.2	7.2
Total	62.5	48.2	25.2

Fig. 3 Relative yield of gas from Type I/II and Type III kerogens, modified after Hunt (1995).

カーなどから勇払油ガス田と基礎試錐「三陸沖」の2試料（試料番号1, 2）は陸源有機物起源、それ以外の秋田～新潟の試料は海洋藻類起源と推定される。しかし、ガス組成には起源有機物タイプから推定される上記のような組成の特徴は認められない。

3.4 微生物分解

油の微生物分解と同様に、ガスも微生物分解を受ける。油と同様にイソアルカンよりもノルマルアルカンが選択的に分解されるため、高い $i-C_4/n-C_4$ 比を示す。油では軽質成分が選択的に分解されるが、ガスでは、分解を受けやすい成分は必ずしも一定ではない。Whiticar and Faber (1986) は、世界各地の海底または湖底の表層堆積物中のガスのデータから、微生物がエタン以上の炭化水素ガスよりもメタンを選択的に分解していることを示した。この場合、残りのメタンの $\delta^{13}C$ 値は重くなり $C_1/(C_2+C_3)$ 比は低下するため、Bernard 図上では Fig. 1 に示す methane-oxidation の矢印のように組成が変化する。静岡の焼津ガス田は、移動によって炭化水素組成が変化した熱分解起源ガスとして解釈できることを3.2節で示したが、もう1つの説明として、微生物起源ガスの微生物による酸化分解が考えられる。しかし、焼津ガス田の場合は、微生物分解が起こった場合に生成する二酸化炭素が検出されないことから、この可能性は低い (Igari and Sakata, 1989)。メキシコ湾の海底に分布するガスハイドレート中のガスは、周囲の湧出ガ

スに比べて低い $C_1/(C_2+C_3)$ 比と重い $\delta^{13}C_1$ 値を持ち、微生物によるメタンの酸化分解が起こっていることを示す (Sassen *et al.*, 1998)。

一方、James and Burns (1984) はオーストラリア北西大陸棚 Exmouth Plateau の深度2,651m で採取されたガスが異常に重いプロパン $\delta^{13}C$ (-3.67%) を示すことから、プロパンが選択的に微生物に分解されたと考えている。国内では余目油田、平木田ガス田、鮎川油ガス田で採取されたガスも同様に異常に重いプロパン $\delta^{13}C$ を示しており (Table 1)、プロパンの選択的分解が考えられる。

さらに、Clayton *et al.* (1997) は北海で、Pallasser (2000) はオーストラリア北西大陸棚と Gippsland と Otway Basin で採取されたガスについてエタンが選択的に分解されている場合があることを示している。このように、ガスの場合、選択的に分解される成分は必ずしも一定でない。メタンの選択的分解とエタン・プロパンの選択的分解では $C_1/(C_2+C_3)$ 比の変化が逆なので注意が必要である。

以上のように、地下にはメタン生成菌、メタン酸化菌、さらに、エタンやプロパンを選択的に酸化分解する菌も存在する。最近、油の微生物による酸化分解とメタン生成が同時に起こっている可能性が指摘されている。一般に油の微生物分解は、酸素を溶存した地表水の貯留層への浸入によるものと解釈されるが、Connan *et al.* (1997) は嫌気的環境での微生物分解が広く起こっていると主張している。嫌気的環境ではメタン生成菌が活動できる。嫌気的環境下の貯留層内で油が微生物分解を受けて生成した二酸化炭素から、メタン生成菌によりメタン生成が起こっているとしている。このようなガスは、堆積初期の有機物分解による微生物起源ガスと区別して、二次的微生物起源ガス (Scott *et al.*, 1994) と呼ばれる。その特徴は、ガス組成がドライで、メタン炭素同位体組成が比較的軽く、二酸化炭素を多く含み、その炭素同位体組成が $0 \sim 20\%$ 程度の重い値を示すことである (Dimitrakopoulos and Muehlenbachs, 1987; Pallasser, 2000)。国内では、平木田ガス田の試料が約8%の二酸化炭素を含み、 $\delta^{13}C(CO_2)$ が $+18.4\%$ と重いことから (Table 1)、この現象が起こっていると推定される。

3.5 コンデンセートの成因

コンデンセートは高圧の貯留層でガスとして存在するが、地表では液状の軽質油である (通常 $API > 55^\circ$; Hunt, 1995)。コンデンセートの主な成因として以下の3種類が挙げられる。

(1) 高熟成におけるケロジェン/油の熱分解

(2) 垂直移動時の気液分離

(3) 脱アスファルト化による重質分の分離

(1)のコンデンセートは、熟成の進行に伴う油とガスの中間生成物として考えることができる。この場合、通常、油層よりも深部にコンデンセート層が形成される。油とコンデンセートが共通の根源岩から生成した場合、コンデンセートの $\delta^{13}\text{C}$ 値は油よりも重くなる。

(2)のコンデンセートは、油が上方へ移動する過程で圧力変化によって気液分離が起こり、気相が選択的に移動するために形成される。この現象は“separation-migration” (Silverman, 1965) あるいは“evaporative fractionation” (Thompson, 1987) と呼ばれる。(1)とは逆に浅部にコンデンセート、深部に油層が形成され、コンデンセートの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、油よりも軽くなる。

(3)のコンデンセートは、油層に大量のガスが流入することによって重質分（アスファルテン）が沈澱し、残りの油が軽質化することで形成される（deasphalting）。重質分の沈澱物は有機溶媒に不溶の有機物として貯留層ビチューメンと呼ばれ、元の油との間に炭素同位体組成の分別はほとんどない (Rogers *et al.*, 1974)。したがって、この過程で生成したコンデンセートの $\delta^{13}\text{C}$ 値も元の油とほぼ同じになると推定される。

以上の3種類の成因における深度および炭素同位体組成とAPI比重の関係をFig. 4に示す。Table 3, Fig. 5には国内油・ガス田における原油・コンデンセートのデータを示す。このうち、(1)の成因によると考えられるのは新潟の片貝ガス田のコンデンセートである。(2)にあたるのは秋田の鮎川油ガス田のコンデンセートである。北海道の勇払油ガス田のコンデンセートは(3)の成因と推定される。このようにコンデンセートの成因を明らかにすることは、石油システムを解明する手がかりとして重要である。

4. 天然ガスの熟成度

4.1 熟成度と炭素同位体組成

天然ガス中の炭化水素の炭素同位体組成は、ガス生成

Fig. 4 Relationships among depth, API gravity and carbon isotope compositions for three formation processes of condensates.

Fig. 5 Relationships between carbon isotope compositions and API gravity for three oil-condensate pairs in Japan, representing different origins of condensates.

Table 3 Carbon isotope composition and API gravity data for oil-condensate pairs from three fields in Japan

Field name	Well name	oil/condensate Formation		Depth (m)	API°	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Katakai	SK-22	oil	Lower Teradomari	3079—3103	44.0	—22.4
	SK-18	condensate	Green Tuff	4395—4710	50.6	—20.5
Ayukawa	Kita Ayukawa AK-1	oil	Onnagawa	1704—1727	36.8	—22.0
	Kita Ayukawa AK-1	condensate	Onnagawa	1448—1494	60.2	—24.8
Yufutsu	Akebono SK-1	oil	Ishikari G. coal	3595—3611	34.0	—26.1
	Akebono SK-1	condensate	Granite	4298—4453	44.6	—26.0

時の熟成度を反映する。しかし、その他にも起源ケロジェンの炭素同位体組成、ケロジェンタイプ、微生物起源ガスの混入、微生物分解などの影響を受ける可能性がある。これらの生成後の二次的要因が小さければ、同じケロジェンから生成したガスについては、定性的にはその炭素同位体組成が重いほど相対的に高い熟成度で生成したと判断できる。

天然ガスの炭素同位体組成が測定され始めた初期の頃から、同位体組成データをもとに熟成度を推定する試みがなされた。Stahl (1979) は、ドイツ、米国など限られた地域の限られたデータから、ケロジェンタイプによってビトリナイト反射率 (R_o) とメタン炭素同位体組成の間の関係は大きく異なることを示し、海成根源岩 (タイプⅡ) と陸成根源岩 (タイプⅢ) からのガスにおける R_o と $\delta^{13}C_1$ 値の関係を推定した (Fig. 6)。しかし、タイプの違い以外にも起源ケロジェンの炭素同位体組成の違いが $\delta^{13}C_1$ 値に影響するのは明らかであり、これを考慮していないことには問題がある。実際、国内のガスデータをこの図に当てはめた場合、タイプⅡ起源と考えられる片貝ガス田のガスは異常に高い熟成度を示す。さらに、タイプⅢ起源の勇払油ガス田のガスは異常に低い熟成度になってしまう (Fig. 6)。

1980年代に入ると経験則に加えて熱力学、反応速度論に基づく理論計算によって、メタンとエタンなど異なる炭素数の炭化水素間の炭素同位体組成の差から生成温度 (熟成度) を推定する方法が提案された (James, 1983; Sundberg and Bennett, 1983; Chung *et al.*, 1988; Rooney *et al.*, 1995など)。この場合、起源ケロジェンの

Fig. 6 Relationships between methane carbon isotope compositions and vitrinite reflectance, modified from Stahl (1977). Sample numbers refer to Table 1.

タイプや同位体組成の違いは熟成度の推定に影響しない。Fig. 7に James (1983) による炭化水素の炭素同位体組成と熟成度の関係を示す。熟成度は James (1983) では TAI (Thermal Alteration Index) および LOM (Level of Organic Metamorphism) で表されていたが、LOM と R_o の関係 (Hood *et al.*, 1975) を基に R_o に変換して示した。この図に申川油田 (試料番号 4), 福川油田 (同 3), 片貝ガス田 (同 12), 基礎試錐「三陸沖」 (同 2), 勇払油ガス田 (同 1) のデータを示す (Fig. 7)。エタンとプロパンの炭素同位体組成の差を図中の変化直線に合わせて示した。この図から、生成時の R_o は申川・福川が 0.7% 前後、片貝・基礎試錐「三陸沖」・勇払は 1.0~1.4% 程度と評価される。メタン炭素同位体組成については、いずれの試料もこの図から予測される値よりも軽い方向にずれる。このずれについては、申川・福川の場合は、微生物起源ガスの混合で解釈できるものの、その他の 3 試料については微生物起源ガスの混合は考えにくく、モデルに問題がある可能性が高い。これら 3 試料についてメタンとエタンの炭素同位体組成を図中の変化直線に合わせた場合は、1% 以下の R_o と評価される。

Chung *et al.* (1988) は、根源ケロジェンから同時に生成した場合に、速度論に基づく同位体分別の考察から導かれる炭素数と炭素同位体組成の関係を示す図 (Natural Gas Plot) を提案している。この図は微生物起源ガスの混合や異なる根源岩からのガスの混合などの評価に有効である。Igari (1999) はこれを使い、新潟、

Fig. 7 Relationships between carbon isotope compositions of different carbon numbers and vitrinite reflectance, modified from James (1983). Sample numbers refer to Table 1.

秋田のガスにおける微生物起源ガスの混合や根源ケロジェンの炭素同位体組成を推定している。

近年では、天然データの解釈に加えてケロジェンの熱分解実験および数値計算から、さまざまなモデルが提案されており、熟成度の定量的な評価の試みがなされている (Berner *et al.*, 1995; Berner and Faber, 1996; Lorant *et al.*, 1998; Tang *et al.*, 2000など)。その結果、ケロジェンタイプ (Berner *et al.*, 1995), 開放系か閉鎖系か (Lorant *et al.*, 1998), 生成は瞬間的か長期の累積か (Tang *et al.*, 2000), などによって同位体組成、炭化水素組成、熟成度の相互関係が異なることが明らかになっている。

Berner *et al.* (1995), Berner and Faber (1996) は、タイプIIおよびタイプIIIケロジェンの非含水開放系での熱分解実験のデータと速度論に基づく同位体分別の計算から、それぞれのタイプごとにビトリナイト反射率とメタン・エタン・プロパンの同位体組成の関係をモデル化している。

実験データを統計的なカーブフィッティングで近似することによって、タイプIIのケロジェンからのガスについては、 $Ro=0.5\sim 2.5\%$ の範囲で以下の炭素同位体組成と熟成度の関係式を導いている。

$$\delta^{13}C_1 = -4.0613Ro^5 + 34.924Ro^4 - 113Ro^3 \\ + 171.26Ro^2 - 111.86Ro + 9.265 + \delta^{13}Ci$$

$$\delta^{13}C_2 = 7.4991Ro^6 - 81.906Ro^5 + 354.73Ro^4 \\ - 772.76Ro^3 + 881.75Ro^2 - 482.97Ro \\ + 90.083 + \delta^{13}Ci$$

$$\delta^{13}C_3 = -2.0174Ro^6 - 8.294Ro^5 + 14.76Ro^4 \\ - 126.87Ro^3 + 236.04Ro^2 - 165.11Ro \\ + 33.875 + \delta^{13}Ci$$

ここでCiはガスの起源有機物の炭素同位体組成である。

次節ではこれらの式を使って、タイプIIケロジェン起源と考えられる秋田・山形、新潟堆積盆のガスに応用する。

なお、Berner and Faber (1996) はタイプIIIについても同様の検討を行い、 $Ro=1.5\sim 2.5\%$ の範囲で炭素同位体組成と熟成度の関係式を導いている。しかし、 $Ro<1.5\%$ では実験の $\delta^{13}C_1$ と計算値が一致しないため、 $Ro=1.5\sim 2.5\%$ のデータを外挿しており、タイプIIIについてのBerner and Faber (1996)のモデルは信頼性が低い。

4.2 国内天然ガスの熟成度

Berner and Faber (1996)のモデルに秋田～新潟地域 (タイプIIケロジェン起源) を適用する。起源ケロジェンの炭素同位体組成は、本地域原油における芳香族炭化水素の炭素同位体組成の平均値から推定する。その

理由は、油の主な起源化合物が長鎖のアルキルと考えられるのに対して、ガスの起源化合物は芳香族環に付いている短鎖アルキルが多いと推定されるからである。早稲田 (1993)のデータによれば、新潟地域の原油9個の芳香族炭化水素の炭素同位体組成は -22.36% (標準偏差0.65), 秋田・山形地域の原油16個の芳香族炭化水素の炭素同位体組成は -22.29% (標準偏差0.38) である。これらのデータから起源有機物の炭素同位体組成を -22.3% と仮定した。

秋田・山形および新潟地域におけるメタンおよびエタン炭素同位体組成と、Berner and Faber (1996)のタイプIIのモデルから推定される熟成ライン (同位体組成とビトリナイト反射率の関係) をFig. 8に示す。ほとんどの試料が熟成ラインよりも $\delta^{13}C_1$ が軽い側にプロットされる。これは微生物起源のメタンが混合している試料が多いことを示す。新潟と秋田・山形ではデータの分布範囲が異なり、新潟地域の方が $\delta^{13}C_2$ が重い。これは全体的に新潟地域のガスの方が熟成度が高いことを反映していると推定される。この結果は、秋田・山形地域に較べて新潟地域の原油の熟成度が全体的に高い (Sakata *et al.*, 1988; 早稲田, 1992) ことと調和的である。

Fig. 8 Relationships between methane and ethane carbon isotope compositions of natural gases in Japan. The vitrinite reflectance/isotope composition line is obtained by calculations using formulas from Berner and Faber (1996), supposing kerogen is Type II and the carbon isotope composition is -22.3% . Sample numbers refer to Table 1.

両地域とも $\delta^{13}\text{C}_1$ と $\delta^{13}\text{C}_2$ には相関関係が認められる。この原因の1つは微生物起源のメタンの混合量が多い試料ほど、貯留層の深度が浅く、熱分解起源ガスの熟成度も低い傾向があるためと推定される。もう1つの要因として、微生物起源のメタンとともに微生物起源で $\delta^{13}\text{C}_2$ の軽いエタンが混合している可能性が挙げられる。微生物起源の天然ガスはほとんどメタンからなるが、エタン以上の炭化水素も微量生成する (Oremland *et al.*, 1988)。その炭素同位体組成はメタン同様軽く, Mattavelli *et al.* (1992) は北イタリアのガス田で -58% の炭素同位体組成を示すエタンを, Waseda and Didyk (1995) はチリ沖の堆積物中に -69.9% の炭素同位体組成を示すエタンを報告している。国内試料についても紫雲寺ガス田の試料は -41.1% という異常に軽い $\delta^{13}\text{C}_2$ を示しており (Table 1, Fig. 8), 微生物起源エタンの混合が推定される。

秋田・山形および新潟地域におけるエタンおよびプロパン炭素同位体組成と, Berner and Faber (1996) のモデルから推定される熟成ラインの関係を Fig. 9 に示す。この図ではプロパン炭素同位体組成が熟成ラインよりも重い側に離れてプロットされる試料が秋田・山形地

Fig. 9 Relationships between propane and ethane carbon isotope compositions of natural gases in Japan. The vitrinite reflectance/isotope composition line is obtained by calculations using formulas from Berner and Faber (1996), supposing kerogen is Type II and the carbon isotope composition is -22.3% . Sample numbers refer to Table 1.

域の試料に多い。これらは微生物分解の影響と解釈できる。これらを除くと、大部分の試料は熟成ラインの近傍にプロットされるが、ラインよりもややプロパン炭素同位体組成が軽い側 (エタン炭素同位体組成が重い側) に平行してずれた位置にプロットされている。これは、モデルがある熟成度における瞬間的 (instantaneous) なガスの生成を想定しているのに対して、実際には、ある熟成度範囲で生成したガスの累積であることに起因すると解釈できる (Berner and Faber, 1996)。申川 (試料番号4) の Ro は 0.6% 以下, 福川 (同3), 岩船沖 (同7) は 0.8% 前後, 片貝 (同12) は $1.2\sim 1.3\%$, 基礎試錐「三島」 (同11) は 2% 程度でこの中では最も高い熟成度が推定される。申川の熟成度が低く推定される原因の1つとして、起源有機物の炭素同位体組成が軽い可能性がある。実際、申川油田の原油の芳香族炭化水素組成は、 -22.6% 前後でここで仮定した -22.3% よりわずかではあるが軽い (早稲田, 1993)。しかし、起源有機物を -22.6% として再計算した結果も依然として Ro が 0.6% 以下となることから、申川油田のガスの場合、実際に 0.6% 以下の低い熟成度で生成した可能性も考えられる。

以上の推定には、典型的なタイプIIケロジェンを起源とし、移動時の分別がない、などの仮定が含まれる。さらに、起源有機物の炭素同位体組成の推定に不確実性が含まれる。これらの点は、今後さらなる検討を要する。しかし、ある地域のガスの熟成度のおよその目安を得るという点で、このようなモデルによる推定は石油・天然ガス探鉱に有用であると考えられる。

モデルによるガスの炭素同位体組成の検討 (Fig. 8, 9) からは、上述のように熟成度の推定とともにガスの起源・二次的変質の有無についての情報も得られる。メタン炭素同位体組成と炭化水素組成によるガスの起源・二次的変質の検討 (Fig. 1) とモデルによる解釈結果を総合して、国内天然ガス13試料についての起源、二次的変質 (移動・微生物分解)、熟成度の評価結果を Table 1 に示す。

5. まとめ

メタン・エタン・プロパン炭素同位体組成, メタン水素同位体組成, 炭化水素組成, ヘリウム同位体比, 根源ケロジェンのタイプ・炭素同位体組成, などの分析データから、炭化水素の起源や熟成度について以下のような情報が得られることを示した。

- (1) 炭素同位体組成とヘリウム同位体比から深部起源のガスの寄与が評価できる。油・ガス田の天然ガスの分析データは、炭化水素には非生物起源ガスの寄

与がほとんどないことを示す。

- (2) 微生物起源と熱分解起源ガスは炭素同位体組成と炭化水素組成から判別できる。ただし、両者の混合、移動による分別、微生物分解による分別など、さまざまな要因の影響が考えられるため、注意が必要である。特に微生物分解による同位体組成、炭化水素組成の変化は大きく、その変化方向も一定していないため、地質状況も含めた総合的な判断が必要である。
- (3) コンデンセートは、高熟成の根源岩/油からの生成、垂直移動時の気液分離、脱アスファルト化、など異なる成因で生成する。油・ガス田内での油層とコンデンセート層の上下関係や油とコンデンセートの炭素同位体組成の比較から、これらの成因の判別が可能である。
- (4) 炭化水素の炭素同位体組成は熟成度を反映する。国内天然ガスに Berner and Faber (1996) による同位体組成/熟成度モデルを適用してガスの熟成度を推定した。その結果、新潟堆積盆の天然ガスは秋田・山形堆積盆よりも全体的に高い熟成度で生成したことが明らかになった。さらに、モデルは、熟成度の推定とともに微生物分解の影響や微生物起源ガスと熱分解起源ガスの混合の評価についても有効であることを示した。

謝 辞

本稿の公表を許可していただいた、秋田県、石油公社、三菱ガス化学株式会社、日本海洋石油資源開発株式会社、石油資源開発株式会社に感謝します。石油資源開発株式会社探鉱本部、開発本部および技術研究所の探鉱関係のかたがたには日頃の討論を通じて有益な助言をいただきました。

文 献

- Abrajano, T. A., Sturchio, N. C., Bohlke, J. K., Lyon, G. L., Poreda, R. J. and Stevens, C. M., 1988 : Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines : Deep or shallow origin? *Chem. Geol.*, **71**, 211-222.
- Bernard, B. B., 1978 : Light Hydrocarbons in marine sediments. *Ph. D. dissertation, Texas A & M Univ. College Station, TX.*
- 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. *Org. Geochem.*, **24**, 947-955.
- Berner, U., Faber, E., Scheeder, G. and Panten, D., 1995 : Primary cracking of algal and landplant kerogens : kinetic models of isotope variation in methane, ethane and propane. *Chem. Geol.*, **126**, 233-245.
- Chung, H.M. and Sackett, W.M., 1980 : Carbon isotope effects during the pyrolytic formation of early methane from carbonaceous materials. In Douglas, A. G. and Maxwell, J. R., eds. : *Advances in Organic Geochemistry 1979*, 705-710.
- Chung, H. M., Gormly, J. R. and Squires, R. M., 1988 : Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments : theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chem. Geol.*, **71**, 97-103.
- Clayton, C. J., Hay, S. J., Baylis, S. A. and Dipper, B., 1997 : Alteration of natural gas during leakage from a North Sea salt diapir field. *Marine Geol.*, **137**, 69-80.
- Connan, J., Lacrampe-Couloume, G. and Magot, M., 1997 : Anaerobic biodegradation of petroleum in reservoirs : a widespread phenomenon in nature. In 18th International Meeting on Organic Geochemistry, September 1997, Maastricht, Netherlands, 5-6.
- Deines, P., 1980 : The isotopic composition of reduced organic carbon. In Fritz, P. and Fontes, J. C., eds. : *Handbook of environmental isotope geochemistry*, v. 1, *The terrestrial environment*, 329-406.
- Des Marais, D. J., Donchin, J. H., Nehring, N. L. and Truesdell, A. H., 1981 : Molecular carbon isotopic evidence for the origin of geothermal hydrocarbons. *Nature*, **292**, 826-828.
- Dimitrakopoulos, R. and Muehlenbachs, K., 1987 : Biodegradation of petroleum as a source of ¹³C-enriched carbon dioxide in the formation of carbonate cement. *Chem. Geol.*, **65**, 283-291.
- Fuex, A. N., 1977 : The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. *J. Geochem. Expl.*, **7**, 155-188.
- Fuex, A. N., 1980 : Experimental evidence against an appreciable isotopic fractionation of methane during migration. In Douglas, A. G. and Maxwell, J. R., eds. : *Advances in Organic Geochemistry 1979*, 725-732.
- Galimov, E. M., 1975 : Carbon isotopes in oil-gas geology. *U. S. Department of Commerce, National Technical Information Service*, N75-27563, 395.
- Galimov, E. M., 1988 : Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks. *Chem. Geol.*, **71**, 77-95.
- Gold, T. and Soter, S., 1980 : The deep-earth-gas hypothesis. *Scientific Amer.*, **242**, 154-161.
- Gold, T. and Soter, S., 1982 : Abiogenic methane and the origin of petroleum. *Energy Exploration & Exploitation*, **1**, 89-104.
- Hood, A., Gutjahr, C. C. M. and Heacock, R. L., 1975 :

- Organic metamorphism and the generation of petroleum. *AAPG Bull.*, **59**, 986-996.
- Hunt, J. M., 1995 : *Petroleum Geochemistry and Geology 2nd ed.* W. H. Freeman and Company, New York.
- Igari, S., 1999 : Carbon isotopic ratios of methane, ethane and propane in natural gases from Niigata and Akita in Japan : Factors affecting the parameters. *Geochem. J.*, **33**, 127-132.
- 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.
- 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 use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. *AAPG Bull.*, **67**, 1176-1191.
- James, A. T. and B. J. Burns, 1984 : Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations. *AAPG Bull.*, **68**, 957-960.
- 北 逸郎・長谷川英尚・滝沢英夫・荒屋敷龍一・長尾敬介・上田 晃, 1999 : 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—. 石枝誌, **64**, 438-447.
- Lorant, F., Prinzhofer, A., Behar, F. and Huc, A. Y., 1998 : Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases. *Chem. Geol.*, **147**, 249-264.
- Matsumoto, R., Uchida, T., Waseda, A., Uchida, T., Takeya, S., Hirano, T., Yamada, K., Maeda, Y. and Okui, T., 2000 : Occurrence, structure and composition of natural gas hydrate recovered from the Blake Ridge, ODP Leg 164, Northwest Atlantic. In Paull, C. K., Matsumoto, R. and Wallace, P. J. and Dillon, W. P., eds. : *Proc. ODP, Sci. Results*, **164**, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 13-28.
- Mattavelli, L., Ricchiuto, T. and Martinenghi, C., 1992 : Deep isotopic light methane in northern Italy. In Vially, R., ed. : *Bacterial Gas*, 121-132, Technip, Paris.
- McCarty, H. B. and Felbeck, G. T. Jr., 1986 : High temperature simulation of petroleum formation-IV. Stable carbon isotope studies of gaseous hydrocarbons. *Org. Geochem.*, **9**, 183-192.
- Oremland, R. S., Whiticar, M. J., Strohmaier, F. E. and Kiene, R. P., 1988 : Bacterial ethane formation from reduced, ethylated sulfur compounds in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1895-1904.
- Pallasser, R. J., 2000 : Recognising biodegradation in gas/oil accumulations through the $\delta^{13}C$ compositions of gas components. *Org. Geochem.*, **31**, 1363-1373.
- Prinzhofer, A. and Pernaton, E., 1997 : Isotopically light methane in natural gas : bacterial imprint or diffusive fractionation? *Chem. Geol.*, **142**, 193-200.
- Prinzhofer, A., Mello, M. R. and Takaki, T., 2000 : Geochemical characterization of natural gas : a physical multivariable approach and its applications in maturity and migration estimates. *AAPG Bull.*, **84**, 1152-1172.
- Rogers, M. A., McAlary, J. D. and Bailey, N. J. L., 1974 : Significance of reservoir bitumens to thermal-maturation studies, Western Canada Basin. *AAPG Bull.*, **58**, 1806-1824.
- Rohrback, B. G., Peters, K. E. and Kaplan, I. R., 1984 : Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments-II : oil and gas generation. *AAPG Bull.*, **68**, 961-970.
- Roony, M. A., Claypool, G. E. and Chung, H. M., 1995 : Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons. *Chem. Geol.*, **126**, 219-232.
- Sakata, S., 1991 : Carbon isotope geochemistry of natural gases from the Green Tuff Basin, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1395-1405.
- 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. 石枝誌, **51**, 228-237.
- Sakata, S., Suzuki, N. and Kaneko, N., 1988 : A biomarker study of petroleum from the Neogene Tertiary sedimentary basins in Northeast Japan. *Geochim. J.*, **22**, 89-105.
- Sakata, S., Takahashi, M., Igari, S. and Suzuki, N., 1989 : Origin of light hydrocarbons from volcanic rocks in the "Green Tuff" region of Northeast Japan : Biogenic versus magmatic. *Chem. Geol.*, **74**, 241-248.
- Sassen, R., MacDonald, I. R., Guinasso, N. L., Jr., Joye, S., Requejo, A. G., Sweet, S. T., Alcala-Herrera, J., DeFreitas, D. A. and Schink, D. R., 1998 : Bacterial methane oxidation in sea-floor gas hydrate : Significance to life in extreme environments. *Geology*, **26**, 851-854.
- Schoell, M., 1983 : Genetic characterization of natural gases. *AAPG Bull.*, **67**, 2225-2238.
- Schoell, M., 1988 : Multiple origins of methane in the earth. *Chem. Geol.*, **71**, 1-10.
- 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. *AAPG Bull.*, **78**, 1186-1209.
- Silverman, S. R., 1965 : Migration and segregation of oil and gas. In Young, A. and Galley, J. E., eds. :

- Fluids in subsurface environment*, AAPG Mem. 4, 53-65.
- Stahl, W. J., 1979 : Carbon isotopes in petroleum geochemistry. In Jaeger, E. and Hunziker, J. C., eds. : *Lectures in Isotope Geology*, 274-282.
- Sundberg, K. R. and Bennett, C. R., 1983 : Carbon isotope paleothermometry of natural gas. In Bjørøy M. *et al.*, eds. : *Advances in Organic Geochemistry 1981*, 769-774.
- Tang, Y., Perry, J. K., Jenden, P. D. and Schoell, M., 2000 : Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 2673-2687.
- Thompson, K. F. M., 1987 : Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates. *Org. Geochem.*, **11**, 573-590.
- Uchida, T., Matsumoto, R., Waseda, A., Okui, T., Yamada, K., Uchida, T., Okada, S. and Takano, O., 1999 : Summary of physicochemical properties of natural gas hydrate and associated gas-hydrate-bearing sediments, JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well, by the Japanese research consortium. In Dallimore, S. R., Uchida, T. and Collett, T. S., eds. : *Scientific Results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 Gas Hydrate Research Well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada*. Geological Survey of Canada Bulletin, **544**, 205-228.
- 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.
- 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, 1992 : 本邦原油の炭素・水素同位体組成. *Researches in Org. Geochem.*, **8**, 29-33.
- 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.
- 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**, 213-222.
- Waseda, A. and Didyk, B. M., 1995 : Isotope compositions of gases in sediments from the Chile continental margin. In Lewis, S. D., Behrmann, J. H., Musgrave, R. J., and Cande, S. C., eds. : *Proc. ODP, Sci. Results*, **141**, 307-312.
- 早稲田 周・内田 隆, 1998 : 天然ガスハイドレートの生成・集積モデル. 地質調査所月報, **49**, 527-539.
- Welhan, J. A. and Craig, H., 1983 : Methane, hydrogen, and helium in hydrothermal fluids at 21°N on the East Pacific Rise. In Rona, P. A. *et al.*, eds. : *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers*, 391-409, Plenum Press.
- Whiticar, M. J. and Faber, E., 1986 : Methane oxidation in sediment and water column environments - Isotope evidence. *Org. Geochem.*, **10**, 759-768.
- Whiticar, M. J., Faber, E. and Schoell, M., 1986 : Biogenic methane formation in marine and freshwater environments : CO_2 reduction vs. acetate fermentation - Isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 693-709.
- Yuen, G., Blair, N., Des Marais, D. J. and Chang, S., 1984 : Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. *Nature*, **307**, 252-254.