論 文

天然ガスの微生物分解ガスと低温熱分解ガスの境界

—軽炭化水素組成からのアプローチ—

北 逸郎**・長谷川英尚**・松田 皇佳**・下池 洋一**

(Received January 7, 2003; accepted September 12, 2003)

A boundary between microbial gas and meta-thermogenic gas
based on light hydrocarbon composition of natural gas

Itsuro Kita, Hidenao Hasegawa, Kimika Matsuda and Youichi Shimoike

Abstract: Chemical compositions of methane (C_1), ethane (C_2), and propane (C_3) of natural gases from their production wells in Japan were measured for clarifying mechanisms of their generations in combination with $\delta^{13}C_{C_1}$ values. Natural gases having $\delta^{13}C_{C_1}$ values of -70‰ to -62‰ give extremely high $C_1/(C_2+C_3)$ ratios of 1,000 to 6,900 and little C_2 and C_3 contents (lower than 0.1% and 0.05%, respectively), indicating that they are generated by microbial decomposition of organic matter in the formations. As $\delta^{13}C_{C_1}$ values of natural gases increase from -60‰ to -50‰ , their $C_1/(C_2+C_3)$ ratios decrease sharply from about 1,000 up to 2, because of extreme increases of C_2 and C_3 contents up to about 10%. Furthermore, as their $\delta^{13}C_{C_1}$ values increase from -40‰ to -30‰ , their $C_1/(C_2+C_3)$ ratios increase again, showing that natural gases having $\delta^{13}C_{C_1}$ values from -50‰ to -40‰ give the lowest $C_1/(C_2+C_3)$ ratios. These results indicate the existence of meta-thermogenic gas proposed as an intermediate between microbial and thermogenic gases by Kita *et al.* (2001) and support their proposal that -40‰ of $\delta^{13}C_{C_1}$ value can be defined as the boundary between meta-thermogenic gas (MTG) and thermogenic gas (TG) based on the relationship between $\delta^{13}C_{C_1}$ values and N_2/Ar ratios. Furthermore, the sharp decrease of $C_1/(C_2+C_3)$ ratios in the range of $\delta^{13}C_{C_1}$ value from -60‰ to -50‰ indicates that -60‰ of $\delta^{13}C_{C_1}$ value can be used as the boundary between microbial gas (MG) and meta-thermogenic gas (MTG). On the other hand, the relationship between $C_1/(C_2+C_3)$ ratios and $\delta^{13}C_{C_1}$ values of natural gases is similar to that between their C_1/C_2 ratios and $\delta^{13}C_{C_1}$ values. This indicates that C_1/C_2 ratio can be used instead of $C_1/(C_2+C_3)$ ratio for discussing their origins in combination with $\delta^{13}C_{C_1}$ value.

Key words: natural gas, light hydrocarbons, carbon isotope, microbial gas, thermogenic gas, origins of natural gases

1. はじめに

天然ガスの起源やその分類に関する研究には、生成場と現在の賦存場との関係および天然ガスの化学的・同位

体的な特徴とそれらの起源の関係を明確にする必要がある。これまで天然ガスの起源は、1) 従来からの堆積物中の有機物のバクテリア分解または熱分解生成物であるとする有機説 (例えば、重川, 1985; Igari and Sakata, 1988; Schoell, 1988; 早稲田・重川, 1988, 1990; Sakata *et al.*, 1989; Sakata, 1991; Sakata *et al.*, 1997) と、2) 近年提唱されたマグマ起源の CH_4 が大量にグリーンタフ層準に含まれているとする無機説 (Gold, 1987; Wakita *et al.*, 1990) で議論されてきた。しかしながら、北ほか (1997, 1999) は日本全国の天然ガス中の He, Ar およ

* 平成14年5月30日、平成14年度石油技術協会春季講演会地質・探鉱部門個人講演にて講演 This paper was presented at the 2002 JAPT annual conference held in Akita, May 30, 2002.

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

び N_2 などの不活性気体と CH_4 ガスの化学組成および同位体組成の分布関係に基づき、マグマ起源の CH_4 がグリーンタフ地域の天然ガスにほとんど含まれていないことを示し、日本の天然ガスの起源には無機説を考慮する必要がないことを報告した。

一方、有機説では、深度の異なる地層中に賦存する天然ガスは、深部地層中に賦存する熱分解起源天然ガスと表層中のバクテリア分解で生成した天然ガスの混合で論じられてきた（例えば、Bernard *et al.*, 1977；早稲田・重川, 1988, 1990；早稲田ほか, 2002；金子ほか, 2002）。しかしながら、北ほか（1997, 1999, 2001）は、次の結果からほとんどの天然ガスは、現地性すなわち生産層準またはその近傍で生成された可能性を指摘した。

1) 新潟地域と秋田地域における企業生産井中の天然ガスの $^3He/^4He$ 比と $^4He/^20Ne$ 比の関係は、両地域の上下地層間で明確な差異があり、各々の天然ガスは混合関係では説明できない（北ほか, 1997）、2) 全国企業生産井の天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比の間には正の相関関係が存在し、この両比や Ar 同位体比の差異は、生産層準中に含まれる有機物の熟成度の差異や堆積環境の相違に対応する（北ほか, 1999）、さらに、3) 全国の CH_4 の炭素同位体比（ $\delta^{13}C_{Cl}$ 値）と N_2/Ar 比にも相関関係があり、かつ $\delta^{13}C_{Cl}$ 値が -40‰ 付近で N_2/Ar 比が急激に増加する。その上、この -40‰ を超える高い $\delta^{13}C_{Cl}$ 値の領域にある天然ガスの N_2 の同位体比が堆積物の有機物そのものの値に対応する。このことは $\delta^{13}C_{Cl}$ 値がほぼ -40‰ 以上の領域にある天然ガスは、有機物中の有機炭素のみならず有機窒素の熱分解により生成したガスであることを示し、熱分解起源ガスとバクテリア分解起源ガスの間に分布する天然ガスの起源は従来のこれらの混合説では説明できない。これらの結果に基づき、北ほか（2001）は、天然ガスには従来の熱分解起源ガスとバクテリア分解起源ガスの間に有機物の未熟成レベルで発生した低温熱分解起源ガスが存在し（現地性ガス）、 $\delta^{13}C_{Cl}$ 値の -40‰ を高温熱分解ガスと低温熱分解ガスの境界値とすることを提案した。しかしながら、バクテリア分解ガスと低温熱分解ガスの間には、不活性気体の化学組成や同位体比の明確な境界が存在しないため、この境界を解明するためには他のアプローチが不可欠であると考えられた（北ほか, 2001）。

一方、バクテリア分解により有機物が分解するときには CH_4 のみが優先的に発生し、生成する天然ガスに含まれる軽炭化水素の $CH_4(C_1)$ 、 $C_2H_6(C_2)$ および $C_3H_8(C_3)$ の $C_1/(C_2+C_3)$ 比は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ に達するが、熱分解ではほぼ10程度の低い値を与えることが報告されている（例えば、Bernard *et al.*, 1977；早稲田・重川,

1988）。したがって、両天然ガスの起源の判定に $C_1/(C_2+C_3)$ 比が利用されてきた。一方、上記の天然ガスの現地性とバクテリア分解ガスでは C_2 が生成されるが（Oremland, *et al.*, 1988）、 C_3 が生成されないことを考慮すると、低温領域での天然ガス中の C_2 と C_3 の含有量の増加は、その生産層準内の低温熱分解プロセスで C_2 と C_3 が生成し始めたことを意味する。このような低温熱分解が始まり、地層内で有機物の分解が進むと $\delta^{13}C_{Cl}$ 値の増加とともに、 C_2 以上の軽炭化水素の含有量が増加するため、 $C_1/(C_2+C_3)$ 比の低下が起こることが期待される。しかしながら、このような観点から天然ガスの $\delta^{13}C_{Cl}$ 値と $C_1/(C_2+C_3)$ 比との全国的な分布関係を調査した報告はいまだなされていない。したがって、本研究では、全国の石油・天然ガスの生産井から得られた試料の $C_1/(C_2+C_3)$ 比の分布とそれらの組成変化の特徴に基づき、バクテリア分解起源ガスと低温熱分解起源ガスの境界領域を推定することを試みた。

なお、これまで微生物による有機物の分解ガスは、生物分解ガス（biogenic gas）あるいはバクテリア分解ガス（bacterial gas）とも呼ばれてきた。しかしながら、最近の遺伝子解析の結果から、この微生物は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た（金子ほか, 2002；早稲田ほか, 2002）。本論文でも、微生物による有機物の分解ガスを、これ以降は微生物分解ガス（microbial gas）とした。

2. 軽炭化水素の測定法

軽炭化水素の測定には、日立163形ガスクロマトグラフを使用した。充填剤としてユニビーズ1Sを、検出器は水素炎イオン検出器（FID）を用いた。また、キャリアガスには窒素（ N_2 ）を用いた。測定には内径3mmで長さ2mのカラムを用いた。カラム温度を50℃とし、キャリアガスの流速を約23 ml/minとした。さらに、室温一定（ $25 \pm 1^\circ C$ ）のもとで試料導入圧を水銀マン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（ $\pm 1\%$ 以内）。

また、 CH_4 の炭素同位体比（ $\delta^{13}C_{Cl}$, ‰）にはデルタ表現を用い、PDBをその標準物質とした。なお、その測定法の詳細は、北ほか（2001）に記されている。

3. 結果と考察

3.1 全国の石油・天然ガス生産井から得られた天然ガス中の C_1 、 C_2 と C_3 の含有量および $C_1/(C_2+C_3)$ 比と $\delta^{13}C_{Cl}$ 値の関係

全国の天然ガス生産地域を、新潟県の採取地域とともに

図1 日本全国の天然ガス生産井の分布地域と新潟県内の天然ガス採取地域

に図1に示した。また、表1に日本全国の企業生産井から得られた天然ガスの生産層準、軽炭化水素組成、 $C_1/(C_2+C_3)$ 比ならびにその $\delta^{13}C_{C1}$ 値をまとめた。図2にそれらの $\delta^{13}C_{C1}$ 値と $C_1/(C_2+C_3)$ 比の全国的な分布関係を示した。千葉県の茂原地域の天然ガスでは、生産層準の差異に関係なく、 C_1 の含有量が98%以上であり、かつ C_2 と C_3 の含有量が極端に少ない（各々 $1.5 \times 10^{-2}\%$ ～ $2.4 \times 10^{-2}\%$ と $1.1 \times 10^{-4}\%$ ～ $2.0 \times 10^{-3}\%$ ）（表1-1）。それらの $C_1/(C_2+C_3)$ 比は5,000から6,700に達し、これらの $\delta^{13}C_{C1}$ 値も -66.7% ～ -66.1% の低い値を与えている。この結果は、早稲田ほか（2002）の報告と一致している。また、九州宮崎地域の天然ガスも、それらの生産層準（木野ほか，1984）に関係なく、 C_1 の含有量が98%以上で、かつ C_2 と C_3 の含有量が各々 $1.4 \times 10^{-2}\%$ ～ $5.7 \times 10^{-2}\%$ と $1.3 \times 10^{-4}\%$ ～ $2.1 \times 10^{-2}\%$ と極端に低い値を持っている（表1-1）。それらの $C_1/(C_2+C_3)$ 比は1,300から6,900にまで達し、 $\delta^{13}C_{C1}$ 値が -69.2% から -61.7% の領域にある。この $C_1/(C_2+C_3)$ 比と $\delta^{13}C_{C1}$ 値の関係は、茂原地域を含む日本で最も低い $\delta^{13}C_{C1}$ 値の領域に分布している（図2）。ここで注目されることは、 $\delta^{13}C_{C1}$ 値が高くなるほど（ -69.2% → -61.7% ）、 C_2 と C_3 の割合がともに高くなる傾向（各々、 $1.4 \times 10^{-2}\%$ → $5.7 \times 10^{-2}\%$ および $1.3 \times 10^{-4}\%$ → $2.1 \times 10^{-2}\%$ ）があることである（表1-1）。これらの2地域の天然ガス以外に、全国の -60% より低い $\delta^{13}C_{C1}$ 値を持つ天然ガスは、新潟県の中条地域の2つの生産井から得られた（図1）。この天然ガスの $\delta^{13}C_{C1}$ 値は、宮崎地域の最も高い値にほぼ一致した -62% を示し、 C_2

と C_3 の含有量も各々 $9.5 \times 10^{-2}\%$ ～ $1.0 \times 10^{-1}\%$ および $7.2 \times 10^{-3}\%$ ～ $7.8 \times 10^{-3}\%$ で類似している（表1-1）。さらに、中条地域に近接した紫雲寺地域からの生産井では、 $\delta^{13}C_{C1}$ 値が -59.8% であり、 C_2 と C_3 の含有量が各々 $1.6 \times 10^{-1}\%$ と $4.3 \times 10^{-2}\%$ である（表1-1）。この天然ガスを含めると、 $\delta^{13}C_{C1}$ 値が -69% から -60% に上昇する間にも C_2 と C_3 の有意な増加がみられ、 $C_1/(C_2+C_3)$ 比にすると6,900から490まで変化している。新潟県内では、グリーンタフ層準である七谷層の上位に順次、寺泊層、椎谷層および西山層が堆積している（天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会，1992）。早稲田・重川（1988）や金子ほか（2002）は、本研究試料の中条地域の天然ガスと同様な西山層内にほぼ -62% から -50% の $\delta^{13}C_{C1}$ 値の領域にある天然ガスの存在を報告している。これら西山層の天然ガスの $C_1/(C_2+C_3)$ 比は、 $\delta^{13}C_{C1}$ 値の増加につれて約1,500から20まで急激に低下している（図2）。本研究でも中条地域の西山層からの $\delta^{13}C_{C1}$ 値が、 -62% から -50% の領域内にある1試料（ $\delta^{13}C_{C1}$ 値が -54.5% ）は、その $C_1/(C_2+C_3)$ 比が395を与えており、彼らの西山層からの天然ガスと同一領域に分布し彼らの結果と矛盾しない（図2）。この試料の C_2 と C_3 の含有量は各々 0.2% と $4.8 \times 10^{-2}\%$ であり、本研究試

$C_1/(C_2+C_3)$

図2 日本全国の天然ガスの $\delta^{13}C_{C1}$ 値と $C_1/(C_2+C_3)$ 比の分布関係

東新潟地域の西山層内の天然ガスは、早稲田・重川（1988）から引用された。実線で描かれた四角の領域は、早稲田ほか（2002）に与えられた新潟地域の最も高い $\delta^{13}C_{C1}$ 値を持つ天然ガスの $C_1/(C_2+C_3)$ 比の分布領域を示している。

表 1-1 日本の天然ガスの生産層準と軽炭化水素組成および $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値

Area and sample no.	Formation	C_1 (%)	C_2 (%)	C_3 (%)	$\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$	C_1/C_2	C_3/C_2	$\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ (‰, PDB)
Chiba area								
Mobara-1	Umegase & Ohtadai	97.5	1.50×10^{-2}	4.6×10^{-4}	6310	6500	0.031	*-66.7
Mobara-2	Umegase	99.8	1.48×10^{-2}	1.1×10^{-4}	6690	6740	0.007	*-66.4
Mobara-3	Kiwada & Oohara, Namihana~Katsuura	98.7	1.93×10^{-2}	1.6×10^{-4}	5070	5110	0.008	*-66.3
Mobara-4	Kiwada & Oohara, Namihana~Katsuura	99.9	1.82×10^{-2}	1.5×10^{-4}	5440	5490	0.008	*-66.3
Mobara-5	Kiwada & Oohara,	99.1	2.36×10^{-2}	2.00×10^{-3}	3870	4200	0.085	*-66.1
Miyazaki area								
Miyazaki-1	Ikime	99.9	5.65×10^{-2}	2.14×10^{-2}	1280	1770	0.379	*-61.7
Miyazaki-2	Sadohara & Uryuno	99.7	3.52×10^{-2}	1.36×10^{-3}	2730	2830	0.039	*-67.5
Miyazaki-3	Sadohara & Uryuno	99.7	1.44×10^{-2}	1.3×10^{-4}	6860	6920	0.009	*-69.2
Miyazaki-4	Sadohara	98.6	3.29×10^{-2}	7.66×10^{-3}	2430	3000	0.233	*-66.3
Niigata area								
<i>Higashi niigata area</i>								
Nakajo-1	Nishiyama	97.7	9.45×10^{-2}	7.18×10^{-3}	961	1030	0.076	-62.2
Nakajo-2	Nishiyama	98.8	1.00×10^{-1}	7.79×10^{-3}	917	988	0.078	-61.8
Nakajo-3	Nishiyama	98.5	2.01×10^{-1}	4.82×10^{-2}	395	490	0.240	-54.5
Nakajo-4	Shiia	89.0	5.11	2.23	12.1	17.4	0.436	-48.3
Nakajo-5	Shiia	88.3	5.83	2.59	10.5	15.1	0.444	-43.3
Nakajo-6	Shiia	89.6	7.12	2.59	9.23	12.6	0.364	-39.0
Nakajo-7	Shiia	90.6	6.85	2.32	9.88	13.2	0.339	-40.6
Shiunji-1	Shiia	98.3	1.57×10^{-1}	4.33×10^{-2}	491	626	0.276	*-59.8
Higashi niigata-1	Shiia	85.7	6.73	2.86	8.94	12.7	0.425	*-35.5
Higashi niigata-2	Shiia	89.2	4.61	2.11	13.3	19.3	0.458	*-51.3
Higashi niigata-3	Shiia	86.9	6.98	3.33	8.43	12.5	0.477	*-49.2
Higashi niigata-4	Shiia	86.3	7.29	3.11	8.30	11.8	0.427	*-39.5
Higashi niigata-5	Shiia	87.5	7.10	2.80	8.84	12.3	0.394	*-41.5
Higashi niigata-6	Shiia	87.7	6.70	2.62	9.41	13.1	0.391	*-40.3
<i>Mitsuke, Yoshii, Minami-nagaoka area</i>								
Higashimizuho-1	Nanatani	84.2	4.85	1.70	12.9	17.4	0.351	*-27.4
Katagai-1	Nanatani	83.8	5.19	1.80	12.0	16.2	0.347	*-33.3
Katagai-2	Lower Teradomari	89.9	6.09	2.76	10.2	14.8	0.453	*-33.6
Nakahara-1	Lower Teradomari	93.2	3.25	7.91×10^{-1}	23.1	28.7	0.243	*-34.9
Yoshii-1	Nanatani	89.2	5.72	2.43	10.9	15.6	0.425	*-33.1
Yoshii-2	Nanatani	88.7	5.30	2.33	11.6	16.7	0.440	*-32.6
Mitsuke-1	Nanatani	86.9	6.52	2.85	9.27	13.3	0.437	*-34.1
Mitsuke-2	Nanatani	84.6	7.21	3.41	7.97	11.7	0.473	*-35.3

*北ほか (2001) から引用

料の $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値が -69‰ から -55‰ の領域中に分布する試料中最も C_2 と C_3 の割合が高い。その後、 -55‰ から -50‰ の $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値の領域で C_2 や C_3 の含有量が急増し数%にまで達している (表 1-1)。

新潟県の見附地域、吉井地域や南長岡地域 (図 1) のグリーンタフ層準である七谷層やその上位の下部寺泊層からの天然ガスの C_1 含有量は $84\% \sim 93\%$ であり、 C_2 と C_3 の含有量も各々 $3.3\% \sim 7.2\%$ と $0.8\% \sim 3.4\%$ に達する高い値を示している。これらの $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値は全国で最も高い $-35\text{‰} \sim -27\text{‰}$ の領域に集中し、 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$

比は $8 \sim 23$ の領域に分布している (図 2, 表 1-1)。この $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値と $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比の分布領域は、同一地層の天然ガスで報告されている早稲田・重川 (1988) や早稲田ほか (2002) の結果と一致している。さらに、北海道苦小牧地域の天然ガスは、 C_1 、 C_2 や C_3 の組成が新潟県の見附、吉井や南長岡地域と類似した各々約 86% 、 8% および 3% の組成と $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値 (-35‰) を与えている (表 1-2)。さらに、福島県磐城地域の天然ガスも、上記 2 地域と同様に高い $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値 (-36.6‰) を持ち、かつ C_2 の含有量も 2% を与え $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比も 40 を与えてい

表 1-2 日本の天然ガスの生産層準と軽炭化水素組成および $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値

Area and sample no.	Formation	C_1 (%)	C_2 (%)	C_3 (%)	$\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$	C_1/C_2	C_3/C_2	$\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ (‰,PDB)
Hokkaido area								
Tomakomai-1	granite	87.0	8.23	3.09	7.69	10.6	0.375	*-35.1
Tomakomai-2	granite	86.1	8.21	3.38	7.43	10.5	0.412	*-35.0
Tomakomai-3	conglomerate	86.6	7.90	2.85	8.06	11.0	0.361	*-35.1
	Ishikari-group							
Tomakomai-4	"	87.0	8.06	2.96	7.89	10.8	0.367	*-35.1
Tomakomai-5	coal-bearing	87.9	7.64	3.07	8.21	11.5	0.402	*-35.3
	Ishikari-group							
Tomakomai-6	granite	85.4	7.96	3.09	7.73	10.7	0.388	*-35.1
Tomakomai-7	conglomerate	85.6	8.13	3.14	7.60	10.5	0.386	*-35.1
	Ishikari-group							
Tomakomai-8	"	85.2	8.18	3.33	7.40	10.4	0.407	*-35.1
Iwaki area								
Iwaki-oki-1	—	96.2	2.36	6.83×10^{-2}	39.6	40.8	0.029	*-36.6
Akita area								
Yurihara-Ayukawa area								
Yurihara-1	Nishikurosawa	74.2	12.2	8.59	3.57	6.08	0.704	*-36.1
Yurihara-2	Nishikurosawa	82.7	11.2	4.80	5.17	7.38	0.429	*-38.7
Yurihara-3	Onnagawa	87.9	6.23	1.99	10.7	14.1	0.319	*-36.7
Kurosawa-1	Nishikurosawa	66.0	14.0	8.99	2.87	4.71	0.642	*-34.4
Nishiayukawa-1	Onnagawa	94.1	4.51	6.37×10^{-1}	18.3	20.9	0.141	*-42.3
Shinayukawa-1	Onnagawa	81.6	9.98	4.17	5.77	8.18	0.418	*-43.2
Shinayukawa-2	Onnagawa	88.4	8.50	2.02	8.40	10.4	0.238	*-42.6
Kosei area								
Nishioogata-1	Tentokuji	57.9	17.6	13.0	1.89	3.29	0.739	*-50.9
Nishioogata-2	Tentokuji	63.2	14.1	12.5	2.38	4.48	0.887	*-48.8
Nishioogata-3	Tentokuji	58.7	14.6	13.9	2.06	4.02	0.952	*-51.9
Nishioogata-4	Tentokuji	72.4	7.66	9.44	4.23	9.45	1.23	*-52.9
Fukukawa-1	Tentokuji	65.2	8.11	9.67	3.67	8.04	1.19	*-47.0
Fukukawa-2	Tentokuji	72.2	11.7	8.14	3.64	6.17	0.696	*-48.4
Fukukawa-3	Tentokuji	69.3	12.7	7.87	3.37	5.46	0.620	*-46.8
Fukubezawa-1	Onnagawa	67.2	13.6	9.31	2.93	4.94	0.685	*-45.6
Sarukawa-1	Onnagawa	70.4	8.97	10.9	3.54	7.85	1.22	*-49.0
Yamagata area								
Amarume-1	Tateyama+Kitamata	85.4	7.56	3.15	7.97	11.3	0.417	*-44.0
Amarume-2	Tateyama+Kitamata	81.4	9.25	4.49	5.92	8.80	0.485	*-52.8
Amarume-3	Tateyama+Kitamata	83.6	9.34	3.59	6.47	8.95	0.384	*-43.8
Amarume-4	Tateyama+Kitamata	72.1	16.9	6.85	3.04	4.27	0.405	*-43.5
Amarume-5	Tateyama+Kitamata	89.5	6.96	1.95	10.0	12.9	0.280	*-43.1
Amarume-6	Tateyama+Kitamata	82.9	9.43	3.31	6.51	8.79	0.351	*-43.0
Amarume-7	Tateyama+Kitamata	82.3	8.99	4.25	6.22	9.15	0.473	*-44.9

*北ほか (2001) から引用

る (表 1-2)。これら日本で最も高い $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値を持つ 3 地域の $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値と $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比のプロットは類似した領域に分布している (図 2)。

一方、新潟県東新潟地域の西山層の下位に分布する椎谷層からの天然ガスの $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値は、おもに -50‰ から -40‰ の領域にあり、 C_1 、 C_2 および C_3 の組成は、見附、吉井や南長岡地域の天然ガスと顕著な相違はない。

しかしながら、それらの $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比が主に 8~9 を与え、見附、吉井や南長岡地域 (主に 9~13) に比較して低い傾向がある (表 1-1)。この中で $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比が比較的高い 13 を与える試料 (東新潟-2) は、特に同地域の試料に比べて低い $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値 (-51.3‰) を与えている。この天然ガスは、早稲田・重川 (1988) が報告したこの地域の西山層内での $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値の上昇 (-60‰→

-50%)に伴う $C_1/(C_2+C_3)$ 比の急激な低下(1,500→20)(図2)の延長上に位置する。したがって、新潟県では上位の西山層から椎谷層および下位の下部寺泊・七谷層にかけて、天然ガスの $\delta^{13}C_{Cl}$ 値は-60‰から-30‰まで順次上昇するが、 $C_1/(C_2+C_3)$ 比は-60‰から-50‰の領域で一度低下する。その後、 $C_1/(C_2+C_3)$ 比は-50‰から-40‰の間でほぼ横ばいであるが、-40‰から-30‰にかけて再び増加する傾向が見られる。

この-50‰より高い $\delta^{13}C_{Cl}$ 値の領域で $C_1/(C_2+C_3)$ 比が高くなる傾向は、秋田県の湖西地域および由利原・鮎川地域でさらに顕著である(これらの天然ガスの生産地域図は、北ほか(2001)に記載されている)。八郎潟の西側に分布する湖西地域の天然ガスの $\delta^{13}C_{Cl}$ 値は-53‰から-46‰の領域にあり、東新潟地域より低い傾向がある。湖西地域における天然ガスの C_1 、 C_2 および C_3 の含有量は各々58%~72%、7.7%~17.6% および 7.9%~13.9%で、 C_3 含有量は全国で初めて C_2 とほぼ同量に達している。この結果を反映して、 $C_1/(C_2+C_3)$ 比は1.9~4.2に集中し、全国中で最も低い(表1-2)。一方、鳥海山北部に位置する由利原・鮎川地域の天然ガスの $\delta^{13}C_{Cl}$ 値は、湖西地域よりも高い-43‰から-34‰の領域にある。これらの C_1 、 C_2 および C_3 の含有量は各々66%~94%、4.5%~14% および 0.6%~9.0%を与え、 $C_1/(C_2+C_3)$ 比は2.9~18.3の領域にあり、湖西地域より高い(表1-2、図2)。さらに、鳥海山南部の山形県余目地域の天然ガスは、 $\delta^{13}C_{Cl}$ 値が-53‰~-43‰(主に-43‰~-45‰)の領域にあり、 C_1 、 C_2 および C_3 が各々72%~90%、7.6%~17%および2.0%~6.9%含まれている。これらの $C_1/(C_2+C_3)$ 比は3.0~10の領域にあり、 $\delta^{13}C_{Cl}$ 値と $C_1/(C_2+C_3)$ 比ともに湖西地域と由利原・鮎川地域の中間に分布している。

上述したごとく、日本全国の天然ガスは、それらの地域や生産層準の相違にもかかわらず、 $\delta^{13}C_{Cl}$ 値の-70‰から-30‰の全範囲で、類似した $\delta^{13}C_{Cl}$ 値をもつ天然ガスは類似した $C_1/(C_2+C_3)$ 比の分布領域を与えている。さらに、 $\delta^{13}C_{Cl}$ 値が-70‰から-60‰の領域では、1,000を超える高い $C_1/(C_2+C_3)$ 比を持つが、-60‰から-50‰の領域では急激に $C_1/(C_2+C_3)$ 比が10以下にまで低下し、ほぼ-40‰から-30‰にかけて再度上昇する分布パターンを示すことが明らかになった(図2)。

3.2 全国の天然ガスの $\delta^{13}C_{Cl}$ 値の上昇に伴う $C_1/(C_2+C_3)$ 比の分布パターンの意味

本研究で得られた全国天然ガスの $\delta^{13}C_{Cl}$ 値の上昇に伴う $C_1/(C_2+C_3)$ 比の分布パターンに基づくと、まず全国最低の-70‰から-60‰の領域に分布する $\delta^{13}C_{Cl}$ 値を持つ宮崎地域と茂原地域の天然ガスを、微生物分解

起源に分類することは妥当であると考えられる。なぜなら、この領域の天然ガスは C_1 が卓越し C_2 と C_3 をほとんど含んでおらず(表1-1)、微生物分解ガスの組成に近いためである。さらに、このことは、これらの天然ガスの N_2/Ar 比と He/Ar 比の関係も全国で最低領域に分布し、これらのガスがほとんど大気起源の N_2/Ar 比をもつことから支持される(北ほか, 1997, 1999)。

次に、 $\delta^{13}C_{Cl}$ 値が-60‰から-40‰の中間領域に分布する天然ガスは、現在まで熱分解起源ガスと微生物分解起源ガスの混合で説明されてきた。例えば、新潟県内の椎谷層とその上位の西山層の天然ガスは、椎谷層の下位に分布する下部寺泊層と七谷層を起源とする熱分解起源ガスと表層中で生成された微生物分解起源ガスが混合したものと報告されてきた(早稲田・重川, 1988; 金子ほか, 2002)。しかしながら、新潟県の西山層と椎谷層に分布する天然ガスは、それらの $C_1/(C_2+C_3)$ 比が下位層の天然ガスの値より低いため、微生物分解起源ガスと深層天然ガスの混合によっては説明できないと考えられる。このことは、高い $C_1/(C_2+C_3)$ 比を持つ2つの天然ガスの混合によって、それらより低い $C_1/(C_2+C_3)$ 比を持つ天然ガスを作ることとはできないことによる。このことは、七谷層から椎谷層までの生産層準の間の天然ガスには $^3He/^4He$ 比と $^4He/^20Ne$ 比に基づく混合関係がないこと、および椎谷層の Ar 同位体比 ($^{40}Ar/^{36}Ar$ 比)が大気起源であること(北ほか, 1997, 1999)と矛盾しない。早稲田ほか(2002)は $\delta^{13}C_{Cl}$ 値が-40‰の天然ガスを熱分解起源ガスの端成分として、 $\delta^{13}C_{Cl}$ 値と $C_1/(C_2+C_3)$ 比の関係図上で微生物分解起源ガスとの混合ラインを作成し、国内天然ガスの起源を説明しようとしている。このように仮定すれば、 $\delta^{13}C_{Cl}$ 値が-40‰の天然ガスの $C_1/(C_2+C_3)$ 比がほぼ最低になることから、一見、熱分解起源ガスと微生物分解起源ガスの混合で国内天然ガスの起源が説明できそうである。しかし、新潟県で $\delta^{13}C_{Cl}$ 値が-40‰の天然ガスが胚胎しているのは椎谷層に相当し、早稲田・重川(1988)が主張している「新潟・北蒲原地域の西山層・椎谷層の天然ガスは、バクテリアガスと下部寺泊層から七谷層で生成し移動してきた熱分解ガスの混合ガスである」との考えと矛盾している。また、早稲田ほか(2002)が作成した $\delta^{13}C_{Cl}$ 値と $C_1/(C_2+C_3)$ 比の関係図を見ると、 $\delta^{13}C_{Cl}$ 値が-60‰前後のデータが、一部、混合ラインから逸れていることが分かる。これは本検討でも見いだされ、中条・東新潟地域のデータが同様の位置にプロットされることになり混合ライン上に乗っていない。早稲田ほか(2002)はこの原因を、試料が比較的浅部の貯留層から採取された点に着目し移動によって $C_1/(C_2+C_3)$ 比が変化したも

のとしているが、個々の試料についての詳細な検討が行われておらず、まだ仮説の域を出ていないと考えられる。このように、「混合起源説」には問題点が多く追加検討が不可欠であると考えられる。したがって、新潟県の西山層内における天然ガスの C_2 と C_3 の急激な増加と椎谷層の天然ガスの C_2 と C_3 の高い含有量は、早稲田・重川 (1988) の「混合起源説」で説明するには無理があると考えられる。むしろ、これらの地層内で C_2 と C_3 が生成したことによりその含有量が増加したと解釈したほうが妥当である。

秋田県の天然ガスではこのことがさらに明確である。秋田県では、グリーンタフ層準である西黒沢層の上位に順次、女川層、船川層、天徳寺層が堆積している(天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会, 1992; 白石・的場, 1992)。湖西地域天徳寺層の天然ガスの $C_1/(C_2+C_3)$ 比にはほとんど差異がなく 5 以下であり、地域は異なるが $\delta^{13}C_{C1}$ 値が高い女川層や西黒沢層の $C_1/(C_2+C_3)$ 比より明らかに低い。したがって、最も小さい $C_1/(C_2+C_3)$ 比を持つ天徳寺層の天然ガスをその比が大きい女川層や西黒沢層のガスと微生物分解起源ガスの混合で説明することは難しい。新潟県と同様に秋田県の天然ガスにおい

ても、これらの生産層準の間には $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比に基づく混合関係がないことに加え、生産層準間の Ar 同位体比 ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比) の差異があることから、これらの天然ガスが現地性である可能性が指摘されている(北ほか, 1997, 2001)。本研究結果はこの可能性をさらに明確に示している。したがって、 $\delta^{13}C_{C1}$ 値が少なくとも -50‰ から -40‰ の領域にある天然ガスは、低温熱分解過程で生成されたものと判断され、北ほか (2001) による提案を支持している。

最後に、新潟地域と秋田地域で天然ガスの $\delta^{13}C_{C1}$ 値が -40‰ から -30‰ 以上の領域に上昇するに伴い、 $C_1/(C_2+C_3)$ 比が増加することは、早稲田ほか (2002) の報告とも一致している。この増加は、北ほか (2001) により報告された $\delta^{13}C_{C1}$ 値と N_2/Ar 比の関係で -40‰ から N_2/Ar 比が急激に増加することに一致している(図 3)。北ほか (2001) は、この N_2/Ar 比の増加が生産層準内の有機窒素の分解が有機炭素より高温で始まることに基づいて、 -40‰ を低温熱分解ガス (meta-thermogenic gas, MTG) と高温熱分解ガス (thermogenic gas, TG) の境界とすることをすでに提唱している(図 3)。このような有機物の高温熱分解領域では、天然ガスの $\delta^{13}C_{C1}$ 値が有機物全体の値 (ほぼ -35‰ から -20‰) (Hoefs, 1973) に近い領域にまで分布し(図 2 の実線の四角の領域)、窒素同位体比も海成堆積物そのものの値 (平均値として 7‰ , Sweeny and Kaplan, 1980) に近づくことから(北ほか, 1999), この領域の熱分解プロセスは生産層準内の有機物全体が活発に分解したプロセスを含んでいると考えられる。したがって、 $\delta^{13}C_{C1}$ 値の -40‰ から -30‰ 以上の領域に達する $C_1/(C_2+C_3)$ 比の増加は、この領域内で有機物の高温熱分解プロセスとそれに引き続くクラッキングによる分解プロセスも始っている可能性を示唆すると考えられる(図 3)。

3.3 微生物分解起源ガスと低温熱分解起源ガスの境界

$\delta^{13}C_{C1}$ 値が -70‰ から -66‰ までの千葉県茂原地域や九州宮崎地域では、 C_1 が 98% 以上である。さらに、これらの C_2 の含有量は $10^{-2}\%$ の桁を示し、 C_3 の含有量は $10^{-3}\%$ から $10^{-4}\%$ のさらに低い領域にあり、 C_2 以下の軽炭化水素がほとんど含まれていない(表 1-1)。一方、新潟県の中条や紫雲寺地域の -62‰ から -60‰ の天然ガスは、 C_1 の含有量が茂原地域や宮崎地域と同様であるが、 C_2 と C_3 の含有量は各々 $10^{-1}\%$ と $10^{-2}\%$ ~ $10^{-3}\%$ の桁にあり、ともに 1 桁高くなっている(表 1-1)。しかも宮崎地域で $\delta^{13}C_{C1}$ 値が最も高い -62‰ を示す試料(宮崎-1)では、 C_2 と C_3 の含有量も高く、特に C_3 の含有量は $\delta^{13}C_{C1}$ 値が -70‰ で 10^{-4} 程度だったものが

図 3 $\delta^{13}C_{C1}$ 値に基づく天然ガスの起源分類図
MG (Microbial Gas) は微生物分解起源ガス, MTG (Meta-thermogenic Gas) は低温熱分解起源ガス, TG (Thermogenic Gas) は高温熱分解起源ガスを表す。点線は $\delta^{13}C_{C1}$ 値と N_2/Ar 比の分布パターン(北ほか, 2001)を、また実線は、本研究で得られた $\delta^{13}C_{C1}$ 値と $C_1/(C_2+C_3)$ 比の分布パターンを概略的に表している。 $\delta^{13}C_{C1}$ 値の -60‰ と -40‰ は、各々微生物分解起源ガスと低温熱分解起源ガスの境界および低温熱分解起源ガスと高温熱分解起源ガスとの境界を表す。

$10^{-2}\%$ 程度に上昇している(表1-1)。これらの観測結果は、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値が -70% から -60% の間で C_2 と C_3 の含有量が高くなっており、特に -62% から -60% の間でこれらの含有量が増加していることを示している。

この C_2 と C_3 の含有量の増加は $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比にも現れている。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値が -70% から -66% の領域にある天然ガスの $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比は2,400から6,900の高い値を示し、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値が -62% を持つ新潟県中条地域の天然ガスの $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比は917~961を与えている。その上、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値がさらに高い -60% を持つ紫雲寺地域で天然ガスの $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比は491を与えて急激な低下を示している(表1-1, 図2)。したがって、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値が -62% から -60% の領域で、すでに低温熱分解が起っている可能性が指摘できる。

一方、中条地域の $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値が -54.5% である西山層の試料(中条-3)は、紫雲寺の -59.8% の試料とガス組成が類似しているが、わずかに C_2 のみならず C_3 も高い含有量を示している(表1-1)。これを反映して、中条地域のこの試料の $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比(395)は、紫雲寺の -59.8% の試料(491)よりも低い。また、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値が -53% 以上の天然ガスでは C_2 のみならず C_3 の含有量も各々数%から十数%にまで増加し、明確に熱分解により発生した C_2 や C_3 の大きな寄与が現れている。さらに、早稲田・重川(1988)は、西山層内で $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比の連続的な減少(1,500→20)を示す天然ガスの存在を報告している(図2)。したがって、この西山層内では -60% 付近から低温熱分解によって C_2 と C_3 が生成し始めていると判断される。

微生物分解では C_1 のみが優先的に発生し、わずかな C_2 が発生するものの C_3 は生成しないことに基くと、上述のごとく厳密には $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値が -62% ~ -60% ですでに低温熱分解が開始していると考えられる。しかしながら、この領域での C_2 と C_3 の含有量は各々0.1%や0.05%以下であるのに対し、 -60% 以上では C_2 と C_3 の含有量が急激に増大し数%に達している。これを反映して $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比が顕著な低下を示している。したがって、厳密ではないが、微生物分解起源ガスと低温熱分解起源ガスの境界は $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比が顕著に変化する -60% とすべきと考えられる(図2)。

3.4 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比と C_1/C_2 比の分布パターンの比較

Bernard *et al.* (1977) 以来、軽炭化水素組成による天然ガスの分類やそれらの混合関係を知るために、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値と $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比の関係図(いわゆるBernard図)が使われてきた。しかしながら、 C_2 の含有量に比較して C_3 含有量が無視できる場合や C_3 含有量が $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比に大きな差異を与えない場合が多い。

図4 日本全国の天然ガスの $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値と C_1/C_2 比の分布関係

例えば、最も高い $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比を与え微生物分解起源ガスに分類された宮崎地域や千葉地域の天然ガスでは、 C_3 の含有量は C_2 含有量に比べて2桁低く、したがって $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比と C_1/C_2 比の差は2桁目以降にしか現れず、その差はほとんど問題にならない。一方、 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比が最も低い領域に分布する秋田県の湖西地域では、 C_2 と C_3 の含有量はほぼ同量であるため、その比は最大2倍の差を与えているが(表1-2)、それらの数値が極端に低いためその差異は全体の分布パターンに変化を与えていない。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値と $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比の分布パターン(図2)と比較するため、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値と C_1/C_2 比の関係を図4に示した。 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比と C_1/C_2 比は、ほぼ同様な分布パターンを示していることは明らかである。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値と C_1/C_2 比の分布パターンからも、微生物分解領域から低温熱分解領域への変化と低温熱分解領域から高温熱分解領域への上昇傾向が $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比の場合と同様に識別できる。したがって、軽炭化水素組成による日本の天然ガスの分類には、 C_3 を含めた $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比よりも C_1/C_2 比のみの測定で十分であると判断され、今後は C_1/C_2 比と $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値の関係図を用いることを推奨できると考えられる。

4. おわりに

日本全国から得られた天然ガスの $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値と $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比の分布関係は、それらの生産層準の全国的な連達にもかかわらず、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値の -70% から -30% までの

全領域で、類似した $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値を持つ天然ガスは類似した $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比の分布領域を示すことが明らかになった。すなわち、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値が -70‰ から -60‰ の領域では、 C_1 が卓越し C_2 と C_3 の含有量が極端に低いことを反映して $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比が1,000以上を与え極端に高い。また、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値が -60‰ から -50‰ の領域では C_2 と C_3 の含有量の急増のために $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比は急激にほぼ2~10まで低下する。その後、 -50‰ から -40‰ の領域では $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比は横這いであるが、ほぼ -40‰ から -30‰ にかけて再度増加する分布パターンを持つ。一方、全国で最低の -70‰ から -60‰ の領域にある天然ガスが C_2 と C_3 をほとんど含まないことは、この $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値の分布領域にある宮崎地域や千葉地域の天然ガスを微生物分解起源ガスに分類することが妥当であることを示している。また、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値が -50‰ から -40‰ の領域にある天然ガスが全国で最も低い $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比を持つことや、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値が -40‰ 付近から -30‰ の領域で $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比が再び増加することは、北ほか(2001)によって提案された1) -60‰ から -40‰ の領域に低温熱分解起源ガスが存在すること、2) $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値の -60‰ 付近を微生物分解起源ガスと低温熱分解起源ガスとの境界とすること、ならびに3) N_2/Ar 比の急激な増加による低温熱分解起源ガスと高温熱分解起源ガスの境界を -40‰ とすることを支持している。したがって、日本全国の天然ガスの $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値と $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比および N_2/Ar 比の関係による天然ガスの起源の分類は、ともに矛盾せず、今後の日本の天然ガスの起源分類に統一的な指針を与えるものと考えられる。さらに、これまで用いられてきた天然ガスの $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cl}}$ 値と $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比の関係図は、 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比の代わりに C_1/C_2 値を用いても、ほとんど変わらない分布パターンを示す。したがって、軽炭化水素による天然ガスの起源分類図の作成には、簡便な C_1/C_2 比を用いることを推奨することができると考えられる。

謝 辞

石油・天然ガスの生産井や試掘井から貴重な気体試料をいただき、かつそのデータ公表の許可をいただいた石油資源開発株式会社、帝国石油株式会社、日本天然ガス株式会社、伊勢化学株式会社ならびにジャパンエナジー株式会社に謝意を表します。また、貴重なご助言をいただい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。

引 用 文 献

Bernard, B.B., Brooks, J. M. and Sackett, W. M., 1977:

- A geochemical model for characterization of hydrocarbon gas sources in marine sediments. *Proceedings of the Offshore Technology Conference*, 435-438.
- 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, 勸業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, 286p.
- Hoefs, J., 1973: Stable isotope geochemistry, Springer-Verlag, New York, Heidelberg and Berlin, 140p.
- 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.
- 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間隙水への濃集機構. 石技誌, **67**(1), 97-110.
- 木野義人・影山邦夫・奥村公男・遠藤秀典・福田 理・横山勝三, 1984: 宮崎地域の地質. 地域地質研究報告(5万分の1図幅). 地質調査所, 100p.
- 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.
- 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—. 石技誌, **64**(5), 438-447.
- 北 逸郎・長谷川英尚・神谷千紗子・荒屋敷龍一・滝沢英夫, 2001: CH_4 の炭素同位体比と N_2/Ar 比の分布に基づく天然ガスの生成プロセス. 石技誌, **66**(3), 292-302.
- 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.
- 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.
- 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.
- Sakata, S., 1991: Carbon isotope geochemistry of natural gases from the Green Tuff Basin, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1395-1405.
- Sakata, S., Sano, Y., Maekawa, T. and Igari, S., 1997: Hydrogen and carbon isotopic compositions of methane as evidence for biogenic origin of natural gases from the Green Tuff Basin, Japan. *Org. Geochem.*, **26**, 399-407.
- Schoell, M., 1988: Multiple origins of methane in the Earth. *Chem. Geol.*, **71**, 1-10.
- 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—層序・古地理・古環境—. 地質学論集. 第37号, 39-51.
- Sweeny, R. F. and Kaplan, I. R., 1980: Natural abun-

- dance 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・大陸棚石油開発協会, 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. *Appl. Geochem.*, **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.
- 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**(4), 233-244.
- 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**(1), 3-15.