

## 質量分析計による本邦天然ガスの分析

柴 田 賢\*

## Mass Spectrometric Analysis of Natural Gas in Japan

by

Ken Shibata

## Abstract

Some sixty samples of natural gas from various natural gas fields of Japan were analyzed by the HITACHI RMU-4 type mass spectrometer. The analytical procedure of natural gas is briefly described. Trace components in natural gas such as oxygen, argon, heavy hydrocarbons were determined with fair accuracy. The relationship between gas composition and geological characteristics of natural gas was well ascertained upon the trigonal diagram. Oxygen content is much higher in dissolved gas in water than in the related casing-head gas liberated from water. The  $N_2/A$  ratio of natural gas from Neogene and Quaternary systems is nearly equal to or a little lower than  $N_2/A$  ratio of atmosphere, and  $N_2/A$  ratio of dissolved gas in water is nearly equal to  $N_2/A$  ratio of dissolved gas which is equilibrated with atmosphere. The  $N_2/A$  ratio of most natural gas from Paleozoic and Mesozoic formations is much higher than that of atmosphere, indicating relative concentration of nitrogen.

## 要 旨

質量分析計を用いて本邦産天然ガス約60個の組成を求め、それについて若干の考察を行なった。天然ガス成分のうち微量成分である  $O_2$ 、A、重炭化水素が比較的精度よく分析できた。天然ガスのガス質とその地質学的な特徴との関係は、従来行なわれてきたように三角座標を用いてよく示すことができた。 $O_2$  は溶存ガス中に著しく多いことが確認された。Aの含有量を  $N_2$  と比較検討することにより、 $N_2/A$  は新しい地質時代の天然ガスでは大気の  $N_2/A$  と著しくは異なること、また水中溶存ガスの  $N_2/A$  は大気と平衡にある水中の溶存ガスが示すべき  $N_2/A$  にほぼ近いことがわかった。地質時代の古い地層から得られる天然ガスには、その  $N_2/A$  が大気と比べて著しく大きく、 $N_2$  が相対的にかなり濃縮したことを示すものが多くあつた。

## 1. 緒 言

可燃性天然ガスが燃料資源のみならず化学工業原料として利用されるようになったこんにち、その化学組成を

詳細に知ることはきわめて重要である。天然ガス鉱床の調査研究を行なう際にも、 $H_2$ 、 $CO$ 、A、重炭化水素等一般にガス中に微量に含まれている成分が、天然ガスの由来を考慮する場合に重要な意味を持つものとして注目されている。例えば、Aは天然ガスの生成、集積過程を考える際に一種のトレーサーとして利用できることが予想され、また重炭化水素も天然ガスの生成環境問題に関して重要視されている成分の一つである。

ところで、従来天然ガスの分析は、主としてオルザット法・ポドピリニャック低温分溜法などによつて行なわれてきた。しかしこれらの方法では微量成分の分析が困難で、特にAなど不活性気体の分析は不可能であり、また時間、試料の量等にも難点があつた。しかし天然ガス分析の際のこれらの難点は質量分析法がとりいれられたことによつてほとんど解決されたといつてよい。質量分析法は、(1)感度が高い、したがつて微量成分分析に適する。(2)精度が高い。(3)少量の試料ですむ。(4)同時に数成分の分析が可能。(5)所要時間が少ない等の利点があるために、こんにちガス分析に広く利用されている。ごく最近におけるガスクロマトグラフ法のめざましい発展により、オルザット法等によつていた天然ガス分析の大部分はガスクロマトグラフ法によつておきか

\*技術部

えられることであろうが、微量成分の分析等、質量分析法の有する利点は今後も大いに生かされてゆくものと思われる。

筆者は1958年2月、6月、1959年3月の3回にわたり、工業技術院資源技術試験所の日立製 RMU-4 型質量分析計を使用して、本邦産天然ガスの分析を行なったので、それらの結果を報告し、天然ガス研究のための基礎資料として広く各方面の利用に供したいと考える。分析結果のうち山形ガス田の天然ガスは名古屋大学と共同調査の際採取したもので、詳細な検討は別に報告される予定である。

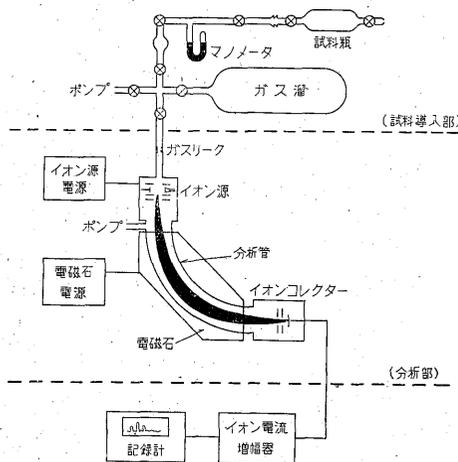
質量分析を行なうにあたって色々便宜をはかつていただいた資源技術試験所大内公耳技官に厚く謝意を表する次第である。

## 2. 試料

大部分の試料は筆者が天然ガス鉱床調査の際に、坑口、ガス徴地などで直接採取したもので、空気の混入をできるだけさけるようにした。容器は30~400 cc のコックつきのガラス採取ビンが大部分であるが、一部のはビールビンに採取した。水中溶存ガスは菅原式溶存ガス測定装置を用いて分析を行ない、酸素はピロガロールに吸収させ、残りのガスをコックつきのガラス容器に採取し質量分析を行なった。質量分析の際にはガス中の水分を除く必要があり、試料はすべて五酸化磷または塩化カルシウムにて脱水した後、質量分析計の試料導入部に入れられた。

## 3. 質量分析

低級炭化水素の質量分析に関してはこれまでに多くの



第1図 質量分析計の概要図

報告がなされていて、一定した分析法が確立されている<sup>1)3)7)8)</sup>。天然ガスの質量分析もそれに従って行なうことができる。

分析に使った日立製 RMU-4 型質量分析計の概要を第1図に示す。分析管はステンレス製 90° 型単収斂、可変磁場、イオン軌道半径は 135 mm、記録は 4 素子オシロによる。測定の条件は、イオン加速電圧 1,300 V、電子加速電圧 55 V、全電子電流 300  $\mu$ A、貫通電流 37  $\mu$ A であつた。

第1図に従って分析法の概要を記せば、ガス試料は第1図上部の試料導入部のマノメータにて圧力が測定された後、一定容積 (約 5 cc) がガスだめ (約 5 l) に膨脹させられる。ガスだめの試料圧は 20 ~ 60  $\mu$ Hg 程度である。試料ガスはこゝからガスリークをへて高真空 (10<sup>-6</sup> mm Hg) に保たれた分析管に導入される。ガスはイオン源でイオン化された後、1,300 ~ 1,500 V の電場で加速され、分析管中央部の電磁石によりイオンは進行方向に直角に力を受け円弧を描く。この時次の関係式が成立する。

$$m/e = 4.82 \times 10^{-5} \frac{r^2 H^2}{V}$$

ただし、 $m$  = イオンの質量 (g),  $e$  = 電荷 (e, s, u),  $r$  = イオンの軌道半径 (cm),  $H$  = 磁場の強さ (ガウス),  $V$  = 加速電圧 (ボルト)

質量分析計は  $r$  が固定してあるから、 $V$  を一定にして  $H$  を変えて  $m/e$  の異なるイオンを順次にイオンコレクター上に収斂させ、このイオン流を増幅、記録する。このようにして各イオンの相対的な量を示すスペクトルが得られるが、これを質量スペクトルという。第2図に記録の一例を示す。

試料は通常数成分のガスの混合物であり、得られた混合試料の質量スペクトルを解析して各成分の含有百分率を求める。それには各成分単独のスペクトルより感度<sup>註1)</sup>およびパタン係数<sup>註2)</sup>を求めておけば次の計算で分圧が求められる。解析の一般的方法は、混合試料の質量スペクトルから適当なピークを成分数  $n$  だけ選び、次の  $n$  元一次連立方程式を解くことにある。

$$m_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} s_j x_j$$

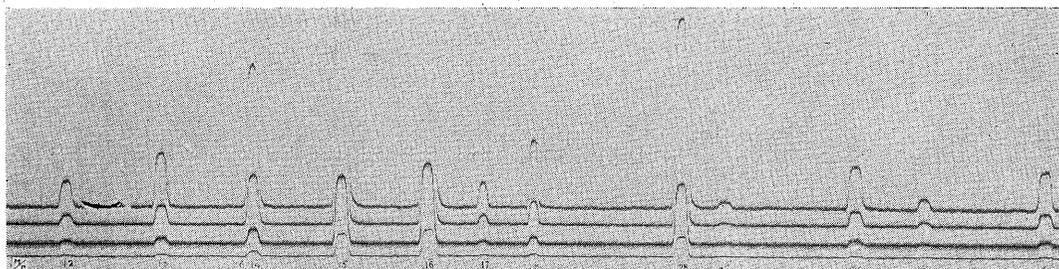
こゝに

$m_i$  :  $m/e=i$  におけるピークの高さ (div)

$a_{ij}$  : 成分  $j$  の  $m/e$  におけるパタン係数

註1) ある成分ガスの基準ピーク (通常最大ピーク) の高さ (div) をガスだめの圧力 ( $\mu$ Hg) で割つた値。

註2) ある成分の基準ピークの高さを 100 とした時の他のピークの相対的な高さを示したもの。



第2図 天然ガスの質量スペクトル (1958. 6. 20, No. 2 青島中学)

(基準ピークを1とする)

$s_j$ : 成分  $j$  の感度 (div/ $\mu$ )

$x_j$ : 成分  $j$  の分圧 ( $\mu$ Hg)

ただし、他の成分による重複のないピークが各成分について得られるならば、上の連立方程式を解かなくても解析ができる。今回の天然ガス分析においても、 $\text{CO}_2$  は  $m/e=44$ , A は 40,  $\text{O}_2$  は 32,  $\text{N}_2$  は 28,  $\text{CH}_4$  は 16 のピークを用いて比較的簡単に解析を行なうことができた。第1表に成分ガスのパタン係数と感度を示す。

第1表 天然ガス成分の感度とパタン係数

$m/e$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	A	$\text{CO}_2$
12	1.74	0.37				3.61
13	6.48	0.60				0.04
14	14.1	2.15	6.75			
15	82.3	3.82	0.03			
16	100	0.12		12.1		7.38
20					0.38	
25		3.02				
26		22.7				
27		33.0				
28		100	100			19.1
29		20.3	0.67			0.21
30		22.0				
32				100		
36					0.29	
38					0.07	
40					100	
44						100
感度* (div/ $\mu$ )	22.2	39.3	26.2	14.6	43.1	24.0

\* n-ブタンの  $m/e=43$  の感度 (25.6 div/ $\mu$ ) を基準にした値

質量分析計にて炭化水素を分析した場合の精度は 0.2 ~ 0.5 モル% という報告がなされているが<sup>5)</sup>、今回の分析においても少数の試料について繰り返し測定を行ない、その精度は主成分では 0.5 モル% 程度であり、また  $\text{O}_2$ , A 等微量成分では、(0.5 $\pm$ 0.05) モル%, (0.05 $\pm$ 0.02) モル% 程度であつた。

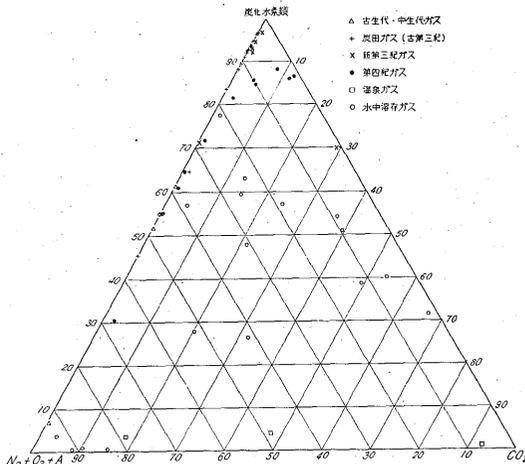
4. 分析結果およびその検討

第2表に分析を行なつた天然ガスおよび若干の温泉ガ

スについての結果を示した。第2表にはガス分析値のほか参考資料として附随水の性質も示してある。また水中溶存ガス分析値のうち  $\text{O}_2$  は菅原式溶存ガス測定法で求めたもの、 $\text{CO}_2$  の値は水に含まれている全炭酸より、pH, 温度に基づいて free  $\text{CO}_2$  の量を計算にて求め、含有百分率としたものである。以下各成分について若干の検討を行なつてみた。

4.1  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$

天然ガスの主成分は  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  の3成分であり、 $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  を三角座標の頂点としてガス組成を標示することが行なわれ、それによりガス質と地質学的な特徴との関係をよく現わすことができる<sup>4)</sup>。第3図は分析した天然ガスの組成を炭化水素類 ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ),  $\text{N}_2+\text{O}_2+\text{A}$ ,  $\text{CO}_2$  の3成分系として標示したものである。今回の分析では天然ガスとして代表的な試料を集めた訳ではないから、必ずしも一般的なことがい切れるかどうかはわからないが、天然ガス組成に関して従来認められてきた特徴が、第3図からもうかゞわれる。その2, 3の例をあげると、炭田ガスにおいては、そのガス組成はほぼ一定していて、 $\text{CH}_4$  は 90% 前後で  $\text{CO}_2$  がきわめて少なく、炭層ガスを除いてはすべて 0.1% 以下である。



第3図 天然ガス組成図 (vol. %)

第 2 表 天然ガス質量分析結果

地域名	坑井名または測点番号	採取地点	地質時代	産出状態	深度* (m)	ガス量 (m <sup>3</sup> /d)	ガス組成 (vol. %)					N <sub>2</sub> /A	附 随 水			備 考
							CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	A	CO <sub>2</sub>		水量 (kl/d)	水温 (°C)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	
釧路炭田	1201	No. 4 試錐	古第三紀	坑口ガス	約220	450	92.6	6.71	0.62	0.05	0.01	134	0	—	—	
庶路炭田	1202	トンネル沢入口 No. 29 試錐	〃	〃	140	156	93.6	6.12	0.24	0.05	0.00	122	5.98	10.3	2,700	
〃	1203	トンネル沢入口	〃	〃	145	不明	93.5	6.37	0.08	0.03	0.00	212	0	—	—	
〃	1301	オレウケナイ沢入口 No. 106 試錐	〃	〃	150	0.8	96.1	3.74	0.05	0.02	0.09	187	0.04	12.4	3,180	
〃	1303	川原沢 No. 26 試錐	〃	〃	約100	0.2	83.4	16.2	0.04	0.35	0.02	46	1	8.8	136	
〃	0406	二卸No. 4 試錐孔	〃	〃	-490	1.91	96.5	3.33	0.10	0.03	0.01	111	26.5	21.8	6,190	
〃	0601	本岐No. 45 試錐	〃	〃	不明	10.6	96.3	3.65	0.03	0.05	0.01	73	24.8	11.4	5,440	
〃	0602	No. 29 試錐	〃	〃	140	不明	93.5	6.33	0.16	0.05	0.01	127	4.67	9.6	2,620	1202と同じ坑井 (約一年後採取)
〃	0603	No. 4 試錐	〃	〃	約220	450	94.7	5.19	0.02	0.05	0.03	104	0	—	—	
釧路炭田	No. 7 水抜井	春 採 坑	〃	〃	-320	約1	92.5	7.30	0.04	0.13	0.00	56	1	不明	4,030	
太平洋炭田	No. 10 水抜井	〃	白堊紀	〃	-340	約700	89.2	10.4	0.23	0.13	0.05	80	約2,000	不明	10,000	
石狩炭田	S 2	北炭清水沢坑	古第三紀	炭層ガス	-60	少量	41.9	43.2	10.3	0.65	0.03	66	0	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> =1.11%, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =2.86%
〃	K 2	北炭平和二坑	〃	〃	-60	〃	90.9	8.21	0.08	0.14	0.67	59	0	—	—	
〃	B 348	〃	〃	〃	-70	270	64.4	27.5	6.25	0.36	1.47	76	少量	不明	11,200	
十 勝	茂岩中学校	豊 頃 村	新第三紀	坑口ガス	224	不測	94.4	5.05	0.06	0.08	0.46	63	5,000	9.3	20	
山形ガス田	1	山形市中野	第四紀	〃	150	0.04	64.5	34.3	0.01	0.55	0.63	62	40.4	20.1	5.9	
〃	2	〃	〃	〃	90	16.0	85.8	2.48	0.01	0.04	11.6	62	5.3	13.7	42.6	
〃	3	東村山郡中山町長崎	〃	〃	144	13.8	88.0	3.88	0.01	0.08	8.03	49	21.3	16.2	12.2	
〃	7	西村山郡河北町田井	〃	〃	126	0.54	71.7	26.6	0.01	0.45	1.27	59	29	19.6	14.1	
〃	9	寒河江市本楯	〃	〃	80	17	85.3	9.70	0.11	0.20	4.68	49	120	14.8	11.9	
〃	10	〃	〃	〃	100	150	84.5	10.1	0.01	0.20	5.22	51	800	17.2	14.7	
〃	12	山形市内表	〃	〃	180	0.07	61.0	37.4	0.01	0.57	1.02	66	1.8	17.1	5.4	
〃	14	東村山郡豊栄村高楯	〃	〃	61	0.003	54.9	44.0	0.01	0.62	0.52	71	8.6	13.5	6.3	
〃	17	寒河江市仲町	〃	〃	135	3.3	30.3	65.4	0.73	0.72	2.84	91	240	41.6	54.5	
常磐炭田	中塩 5号	好 間	古第三紀	〃	360	13,000	88.0	11.7	0.14	0.18	0.01	65	0	—	—	
伊 香 保	R 3	伊香保温泉	第四紀 山 岩	温泉ガス	295	0.1	3.94	47.2	0.28	0.81	47.7	58	130	68.2	310	
〃	C 4	〃	安 山 岩	〃	345	0.1	3.15	76.0	1.58	1.26	18.0	60	130	63.3	209	
南関東ガス田	野田 R 1	千葉県野田市瀬戸	新第三紀	坑口ガス	1,126	780	92.0	6.83	0.04	0.04	1.07	171	1,400	39.7	7,434	
〃	日天 60	〃 長生郡白子町	〃	〃	500	3,000	93.2	5.42	1.09	0.02	0.23	271	250	不明	不明	
〃	青 戸	東京都葛飾区	第四紀	〃	90	約200	81.4	14.9	1.19	0.27	2.28	55	約 4	不明	8.2	

地質調査所月報 (第12巻 第3号)

有馬 愛媛県 高知県 〃 〃 官崎ガス田	—	炭酸温泉わき	花崗岩	ガス徴	不明	不明	0.76	5.74	0.69	0.11	92.7	52	0	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> =0.15%
	佐々連鉱山	下2番西7号	御鉢系	坑内ガス	+60	約0.5	6.79	87.3	5.30	0.23	0.24	380	不明	不明	不明	
	—	吾川郡吾川村藤谷	緑色変岩	河床のガス徴	—	約1	61.3	38.4	0.06	0.09	0.20	427	〃	〃	〃	
	—	〃 〃 猿橋	二疊紀	〃	—	不測	51.8	43.8	3.79	0.31	0.31	141	〃	〃	〃	
	中村右山1号	中村市	第四紀	坑口ガス	55	不明	86.2	1.34	0.07	0.03	12.4	45	〃	〃	66.7	
日南1号	日南市	古第三紀	〃	650	235	69.8	0.88	0.13	0.00	29.2	(∞)	200	31.0	4,970		
竹之内No. 1	宮崎市竹之内	新第三紀	ガス徴	—	0.74	96.8	2.27	0.03	0.07	0.80	32	5.0	19.5	3,390		
曾山寺1号	〃 曾山寺	〃	坑口ガス	108	1.24	55.1	42.4	1.58	0.68	0.30	62	23.1	25.0	14		
青島中学	〃 青島	〃	〃	300	14.4	71.3	24.4	3.80	0.36	0.14	68	86.4	25.6	529		
釧路炭田 鹿路炭鉱	1011	西御	古第三紀	溶存ガス	-170	微量	54.9	42.3	1.74	1.15	0.00	37	150	14.9	135	
〃	1202	〃	〃	〃	〃	〃	77.2	19.9	0.81	0.48	1.59	41	〃	〃	〃	
〃	1303	〃	〃	〃	〃	〃	56.9	37.0	0.83	0.49	4.85	76	〃	〃	〃	
山形ガス田	1	〃	〃	〃	〃	〃	62.9	22.7	0.00	0.58	13.8	39	〃	〃	〃	
〃	2	〃	〃	〃	〃	〃	31.4	1.71	0.11	0.05	66.7	34	〃	〃	〃	
〃	3	〃	〃	〃	〃	〃	40.1	5.53	0.38	0.09	53.9	61	〃	〃	〃	
〃	6	西村山郡北町溝延	第四紀	〃	29	0	27.7	49.7	1.18	1.11	20.3	47	29	13.6	6.5	
〃	7	〃	〃	〃	〃	〃	57.0	18.0	0.25	0.45	24.3	40	〃	〃	〃	
〃	8	寒河江市南町	第四紀	〃	80	1.4	38.8	10.6	0.86	0.23	49.5	46	24	28.2	18.9	
〃	9	〃	〃	〃	〃	〃	54.0	8.68	0.12	0.17	37.0	51	〃	〃	〃	
〃	10	〃	〃	〃	〃	〃	50.9	9.08	0.26	0.18	39.6	50	〃	〃	〃	
〃	11	寒河江市平塩	新第三紀	〃	不明	0	0.88	86.4	1.93	0.63	10.2	137	不明	13.8	12,800	
〃	12	〃	〃	〃	〃	〃	59.2	23.7	1.85	0.54	14.7	44	〃	〃	〃	
〃	13	東村山郡豊栄村長岡	第四紀	〃	45	0	0.44	77.6	4.49	1.68	15.8	46	46	12.1	8.2	
〃	14	〃	〃	〃	〃	〃	47.7	29.8	0.39	0.63	21.5	47	〃	〃	〃	
〃	15	山形市江俣	第四紀	〃	81	0	0.53	75.0	15.4	0.85	8.26	88	161	13.4	7.9	
〃	16	寒河江市幸田	第四紀	〃	140	不明	3.66	89.2	2.24	1.47	3.45	61	約400	40.8	642	
〃	17	〃	〃	〃	〃	〃	26.2	32.3	8.42	0.85	32.2	38	〃	〃	〃	

\* 十、一のついているものは海水面を基準とした高さ、その他は地表からの深さを示す。

また地質時代の古い天然ガスも  $\text{CO}_2$  が少ないことが特徴である。たゞし、日南1号井の天然ガスだけは例外的に  $\text{CO}_2$  が29%と多い。この  $\text{CO}_2$  の多いことは火山活動に関係があるものと思われる。これらに対して第四紀の天然ガスの組成はガス田のポテンシャルの高い所、すなわち  $\text{CH}_4$  が80%前後のものでは  $\text{CO}_2$  が増加するが、ポテンシャルの低い所のものは  $\text{CO}_2$  が少なくなつておにも  $\text{CH}_4$  と  $\text{N}_2$  とからなることがわかる。また山形ガス田の No. 13, No. 15 は盆地の周辺にあり溶存塩類がきわめて少なく、遊離ガスを伴わないきれいな伏流水であるが、溶存ガス中にはすでに  $\text{CH}_4$  をわずかではあるが含んでいる。温泉ガスについては、 $\text{CH}_4$  は伊香保は3%台、有馬のは  $\text{CO}_2$  を主成分とする中に0.76%含まれており、ともに火成源のものかと思われる。重炭化水素に関しては、石狩炭田夕張地区北炭清水沢坑の炭層ガスは  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  をかなり含んでおり、炭田ガス中では特異な例である。同坑内には石油の露出がみられ、ガス中の重炭化水素は石油に関係があるものと思われる。また四国佐々連鉱山坑内のボーリングガスは空気の混入がかなりあるが、 $\text{CH}_4$  6.79%に対して  $\text{C}_2\text{H}_6$  0.15%という値は大きなもので、周囲の岩石が変成岩であることと考え併せて詳しい検討が必要である。

水中溶存ガスのガス組成は、 $\text{CO}_2$  の溶解度が他のガスに較べて大きいために、 $\text{CO}_2$  の割合が著しく大きくなつていくことが特徴である。

#### 4.2 $\text{O}_2$

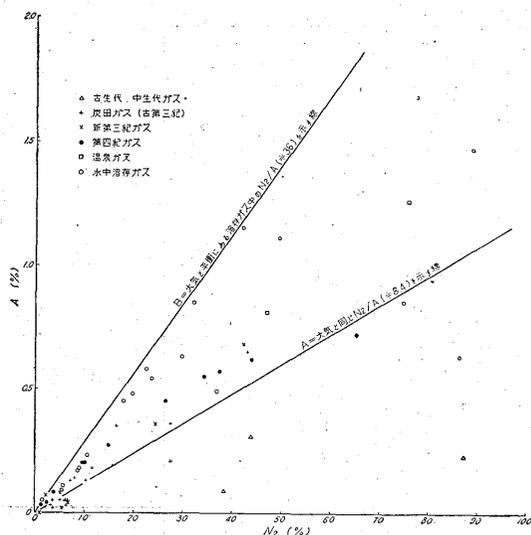
天然ガス中の  $\text{O}_2$  は一般に少なく、0.0~0.3%程度といわれているが、分析値をみると水中溶存ガスを除けば大部分の試料について、その程度の値を持つていくことがわかる。 $\text{O}_2$  の含量が0.5%を超えるものは採取時に空気混入の起こりやすい試料に多い。一般に空気の混入は、採取時、保存の不備のため、あるいは質量分析の際に起こることが予想されるが、 $\text{O}_2$  が0.5%程度以上のものは上記の原因によつて空気が混入し、酸素が増加したものと考えてよからう。

水中溶存ガス中の  $\text{O}_2$  の含量は山形ガス田周辺の伏流水の値を除けば0.0~0.2%である。これに対応する坑口遊離ガスの  $\text{O}_2$  含量と較べてみると、交換平衡にある時に溶解度より推定される量よりはるかに多いことがわかる。すなわち、これはガスが水から分離する際、 $\text{O}_2$  はその分離がきわめて悪く、大部分が溶存ガスとして残つていくということを見掛け上示すものであるが、その原因についてはまだ何もわかつていない。この問題に関する詳しい検討を行なうためには、溶存酸素をより直接的な方法で求める適当な分析法を用い、 $\text{O}_2$  の溶存状態

をも知ることが必要であらう。

#### 4.3 A

Aは化学的に不活性であるために、地層中で化学的な反応によつて加わつたり除かれたりすることはない。したがつて天然ガス中のAは一種のトレーサーとして利用できることが考えられる。ところで天然ガス中のAは大気に由来するものと思われるから註3)、ガス中の他の成分と比較しながら検討を行なうことによつて、その成分のガス鉱床における行動をある程度知ることが出来る。こゝに一つの例としてAと  $\text{N}_2$  とをとりあげてみた。第4図は  $\text{N}_2$  とAとの相関図である。また第2表には  $\text{N}_2/\text{A}$  が示してある。第4図より、天然ガスにはその  $\text{N}_2/\text{A}$  が



第4図 天然ガスの  $\text{N}_2$  とAとの関係

大気の  $\text{N}_2/\text{A}$  に比較的近い値を示すものと、大気と較べて  $\text{N}_2$  がAに対してかなり濃縮されたものがあることがわかる。前者をさらに詳しくみると、第4図において測点はA線(大気と同じ  $\text{N}_2/\text{A}$  値を示す線)とB線(大気と平衡にある純水中の溶存ガスが持つべき  $\text{N}_2/\text{A}$  を示す線)との間に入り、坑口ガスではその  $\text{N}_2/\text{A}$  が大気の  $\text{N}_2/\text{A}$  よりもやや小さい値をもつ。またこれらの値を示す天然ガスの大部分は第四紀および第三紀の一部のもので、新しい地質時代のものといふことができる。溶存ガスではその  $\text{N}_2/\text{A}$  はほとんどのものが大気と平衡にある純水中の溶存ガスが示すべき  $\text{N}_2/\text{A}$  とほぼ同じか、

註3) たゞし、 $\text{K}^{40}$  から放射壊変によつて生ずるAに関しては、古い地質時代の地層では問題となりうるといわれている<sup>2)</sup>。しかしこの点についての詳しい資料が得られないから、こゝでは除外して考察を進めた。

それよりやゝ大きい値を示す。したがってこれらの溶存ガスに対応する坑口遊離ガスの  $N_2/A$  は、完全な交換平衡にあれば大気の  $N_2/A$  よりも大きい値のものがかなりあつてよいはずであるが、実際にはほとんどが大気の  $N_2/A$  よりも小さい値を示す。このことは、これら地質時代の新しい天然ガスは附随水と密接な関係を持ち、さらに  $N_2, A$  に関しては、水から分離した際には溶存ガスの性質を持つていることを示すものである。また坑口ガスと溶存ガスとを全部集めて地下にもどした時にガスが示す  $N_2/A$  は溶存ガスの  $N_2/A$  よりもやゝ大きくなり、 $A$  が大気からきたものとすれば  $N_2$  が若干つけ加わつたといふことができる。地層中の有機物が還元的环境において分解する場合、 $CH_4, CO_2$  とともに  $N_2$  も生成することが認められており<sup>6)</sup>、上述の  $N_2/A$  から推定される  $N_2$  の附加は、有機物の分解にて生じた  $N_2$  によるものと考えてよからう。

一方、第4図に見られるように、大気と比較して  $N_2$  が  $A$  に対して著しく濃縮した天然ガスがある。これらは古第三紀の炭田ガスや古生代・中生代の天然ガスで、古い地質時代のものといふことができる。 $N_2$  の相対的な増加の原因として有機物分解による  $N_2$  の附加といふことが考えられるが、しかし長い地質時代の間には天然ガス成分は種々の物理的・化学的作用をうけてその  $N_2/A$  も変化するであろうから、これだけの資料で単純なる  $N_2$  附加としてこの問題をかたずけることはできない。 $A, N_2$  の同位元素組成を求めることもこの問題解決の一つの糸口になるであろう。

## 5. 結 言

今回の質量分析では天然ガス中の微量成分に特に注目して分析を行ない、ガス中に  $0.0n \sim 0.n\%$  程度含まれている  $O_2, A$  等を比較的精度よく定量することができた。しかし  $CO, H_2$  等については、質量分析の際それらの

ピークが他成分のピークと重なるために微量のものを定量することは困難であつた。微量の  $CO, H_2$  の分析にはガスクロマトグラフ法を用いた方がよいように思われる。坑口遊離ガスと溶存ガス中の  $O_2$  の平衡の著しいずれは、適当な  $O_2$  の分析法を用いて検討する必要がある。天然ガス中の  $N_2/A$  は地質時代の新しいものでは大気の  $N_2/A$  とあまり違わないが、古い地質時代の天然ガスには大気と比較して  $N_2$  が  $A$  に対して著しく濃縮したものがかなりある。この原因を追求するためには、さらに多くの古いガスの分析を行なつてみる必要があるが、それとともに  $N_2, A$  の同位元素組成を求めてみることも重要であろう。(昭和35年5月稿)

## 文 献

- 1) Barnard, G. P. : modern mass Spectrometry, The Institute of Physics (London), p. 192~230, 1953
- 2) Emery, K. O., & Hoggan, D. : Gases in marine sediments, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., Vol. 42, p. 2174~2188, 1958
- 3) 広田鋼蔵・早川晃雄・小林康司・荒木峻 : 質量分析, 実験化学講座1, p. 409~516, 1957
- 4) 兼子 勝 : 本邦天然ガス鉍床の地質学的研究, 地質調査所報告, No. 169, 1956
- 5) 榎田 勉 : 質量分析計による炭化水素分析の精度と確度, 質量分析, No. 9, p. 18~25, 1957
- 6) 本島公司 : 天然ガス鉍床の成因的研究, 地質調査所報告, No. 183, 1959
- 7) 大島昌三 : 低級炭化水素の質量分析, 質量分析, No. 13, p. 88~97, 1959
- 8) 宗宮知行・荒木峻 : 天然瓦斯微量分析の二三の方法について, 石油技術協会誌, Vol. 13, p. 323~325, 1948