

## 山形ガス田の地球化学的研究

—炭化水素鉱床における有機物の研究 その2—

牧 真一\* 柴田 賢\*

### Geochemical Study of Yamagata Gas Field

Part 2. Studies on Organic Matter in Hydrocarbon Deposits

by

Shin'ichi Maki & Ken Shibata

#### Abstract

Organic carbon and organic nitrogen of ground water, and gas composition were investigated in the Yamagata gas field. The results are summarized as follows:

1) Contents of organic carbon and organic nitrogen in ground water, in which gas is dissolved, tend to increase towards the center of the gas field. Organic C/N ratio is 5.7~17, increasing towards the center.

2) The relationship between three states of carbon; inorganic carbon decreases and carbon of methane increases towards the center of the gas field, but a relative amount of organic carbon changes little.

3) Changes of gas production and chemical components of ground water during the past eight years were examined, and sulphate ion was revealed to be a good component for the indication of destruction of the gas field.

4) Compositions of the casing-head gas and dissolved gas in water were determined by the mass spectrometer. The  $N_2/A$  ratio of the casing-head gas is nearly equal to that of atmosphere, and the  $N_2/A$  ratio of dissolved gas in water is nearly equal to that of dissolved gas which is equilibrated with atmosphere.

#### 要 旨

昭和33年7月16日から8月3日の19日間、淡水成の第四紀水溶性天然ガス鉱床である山形県山形盆地の山形ガス田について、地下水法による地化学調査を行ない、主として水溶性有機物の炭素、窒素ならびにガス組成について調査研究を行なった。なお昭和25年本島公司ら<sup>1)</sup>により行なわれた同地域地化学調査の分析値との比較検討を合せ行なった。

1) ガス付随水ならびに地下水中の水溶性有機炭素・窒素はガス田の中心部に向かって増加し、有機炭素・有機窒素比は5.9~17.7の値を示し、ガス田の中心部をやゝ増加の傾向を示した。

2) 有機炭素・無機炭素ならびにメタンガスの炭素の三態の炭素の存在比は、ガス田の中心部に向かって有機

炭素の変化は少なく、無機炭素が減少し、メタンガスの炭素が増加する傾向を示した。

3) 25年度調査と8年後の今回調査と同じ測点(4点)について、ガス産状および付随水中の各成分の比較検討を行なった。これによって本ガス田の地下水中の $SO_4^{2-}$ はよく破壊の状況を示す。

4) 坑口ガス成分と水中溶存ガス成分の関係を検討した。窒素、アルゴンの比は坑口ガスでは大気の成分比に似ており、溶存ガスでは大気の成分を水に溶解させた成分比(各成分の水に対する溶解度から算出した割合すなわち理論計算値)に近く、各測点の値はいずれもこの理論計算値と大気の成分比との間に位置する。

#### 1. 概 論

水溶性天然ガスは地下に埋蔵されている状態では名の示すとおり、深度に対応した圧力の下で水に溶解してい

\* 技術部

る。したがって坑井を通じて地上で採取されるガスと付随水とを地下にもう一度挿入して地下の状態を再現して考察することが完全ではないが(圧力温度変化による平衡の移動, 酸化等)ある程度可能である。

水溶性天然ガス鉱床においては, 固体(sedimentary rock)→液体(地下水)→ガス(メタンその他)との間に, メタン生成により相互の化学成分の授受, 組成の変化が行なわれているはずである。今回の調査では固体(sedimentary rock)については試料が得られないため主として地下水とガスの成分について, 相互の変化を検討した。特に水溶性有機物の炭素, 窒素については先に泥炭地下水について筆者が調べた結果<sup>11)</sup>があるので, その値と実際のガス田における有機炭素, 有機窒素の変化を比較検討して有機物の水への溶解, 分解過程を調べるのが本調査の主目的である。

地下水の水溶性有機物の炭素, 窒素については, わが国においては研究が比較的少なく, 名古屋大学西条八東<sup>16)</sup>による湖沼水の研究では, 湖沼水の有機炭素, 有機窒素比は約 10 前後の値であって, 現世堆積物の有機炭素, 窒素比に等しい値を示す。またガス付随水については, 新潟大学板谷実平<sup>4)</sup>により新潟ガス田の付随水中の有機炭素, 窒素比が研究され, 18~20 のやゝ高い値が報告されている。筆者は, 前記した石狩泥炭地下水について, 有機炭素, 窒素比を測定<sup>11)</sup>した結果, 上層においては 11~14 前後であって, 溶存メタンが増加する下層においてやゝ減少している。このことから地下水中のメタン量と有機炭素, 窒素比との間に何か関係があることを推察した。この関係を究明するため淡水成第四紀水溶性ガス鉱床である山形ガス田について調査した結果, ガス田においては, ガスの発生が活発であると思われる地域, すなわちいわゆる potential の高い地域にむしろ地下水の有機炭素, 窒素比が増加する傾向が得られた。この一見相反する結果は当然発生ガスおよび水溶性有機物などの原物質である堆積物中の有機物の性質により大きく左右されることはもちろんであるが, 山形ガス田の調査研究結果からいえることは, メタン酸酵によって, 有機炭素, 窒素比の増加があるのか, あるいは水溶性有機物が多い場合に有機炭素, 窒素比が大となる, すなわち炭素化合物が溶解しやすいかのいずれかであると推察される。ガス田についての結果から, これら一般的分解傾向を結論することは早計であり, 今後他のガス田について調査研究を行ないガス田中心部における有機炭素, 窒素比の増加の究明をする必要がある。

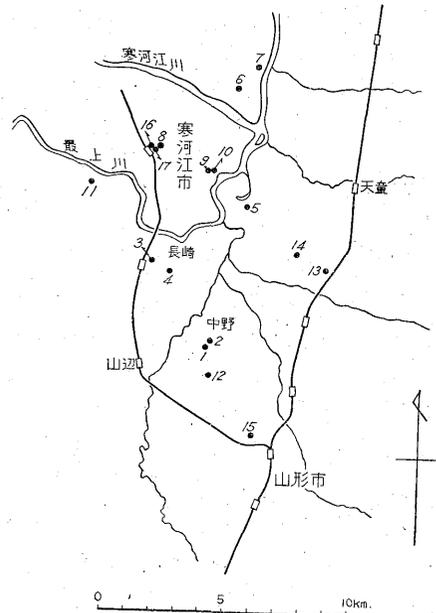
この研究調査にあたっては, 名古屋大学理学部地球科学教室の中井信之・杉崎隆一・鈴置哲朗の各氏が協力され資料の交換が行なわれた。また調査, 分析には山形県

庁商工鉱業課・業務課の方々, ならびに村山天然ガス株式会社・寒河江天然ガス株式会社の方々から多大の便宜を与えられた。こゝに記して深謝の意を表する。

## 2. 地形および地質

山形盆地周辺の地形・地質については, 別所文吉<sup>1)</sup>・舟山裕士外<sup>3)</sup>らの調査報告があり, また山形盆地の天然ガス鉱床については, 兼子勝<sup>5)</sup>・本島公司外<sup>12)</sup>らによる詳しい報告があるので, こゝでは概略を述べる。

山形盆地は東西 10~20 km, 南北 40 km の舟型内陸盆地であって, 西側山地は丘陵性を呈し, 東側はけわしい山岳からなっている。西側の丘陵は新第三紀水成岩を主とし, これを貫く両輝石安山岩がありまたその火山噴出物が被覆する。東側の山岳は第三紀層とその後に噴出した火山岩からなり, これらの噴出物は大部分石英粗面岩・凝灰岩・輝石安山岩・安山岩碎屑からなっている。



第1図 山形ガス田略図

盆地はこれらの第三紀層が伏在し, その上に軟質の粘土・礫・砂からなる第四紀層が堆積されている。

盆地内には最上川が寒河江町南方より北流し新庄方向に, 東側山岳より須川・馬見ヶ崎川・立谷川・乱川が西流し最上川に合流している。東側山岳地帯より流出する馬見ヶ崎川・立谷川・乱川はわが国でも代表的な複合扇状地形を呈している。

山形盆地の地下地質は本島らの報告<sup>12)</sup>によれば, この地区の第四紀層は前記のように粘土・礫・砂からなり 2~10m 程度の互層をなし, この砂礫層を3つに大別している。

GI 層	地表下深度	7~48 m
GII 層	"	40~105 m
上部 GIU 層	"	40~80 m
下部 GIL 層	"	55~105 m
GIII 層	"	100~210 m

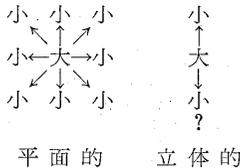
またこの盆地地下構造は GIU 層基底を基準にして考えると長崎町文新田に最深となり、四周に浅くなっている。

### 3. 調査ならびに分析法

今回の調査の目的は前記したように地下水中の有機物の分布、遊離および水中溶存ガス成分の変化、ならびにガス量の減退によるガス付随水の成分変化を求めることであって、それは天然ガス鉱床調査法に連なる研究に重点をおいたことになる。山形天然ガス鉱床は先に兼子勝外<sup>5)6)</sup>・本島公司<sup>12)</sup>によって調査されており、特に本島公司・品田芳二郎<sup>13)</sup>による山形市付近天然ガス地化学調査報告は、測点数 900 点余りについて詳細に報告しており、今回の調査・研究もこの報告によって計画・施行した。

山形ガス田について簡単に前記報告書<sup>12)</sup>から略記する。

この盆地のガス槽は、地下地質で述べたように GI, GII (上部 GIU 層, 下部 GIL 層), GIII の 3 層に大別され GII 層が現在の主要採ガス層である。GII 層の等深線は本楯・長崎町に最深となり、四周に浅い傾向にある。ガスの分布は巨視的に等深線図と似た形をとり、深度の大なる地域にガス量が多い傾向にあり、したがってガス賦存力 (potential) は平面および立体的には下図のようになると報告されている。



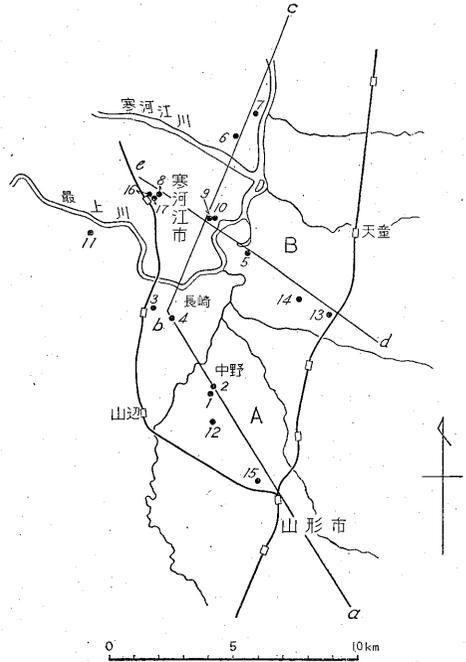
#### 3.1 調査法

調査の測点は、25 年度調査してある地域をおよそ南北、東西に切る 2 測線上に第 2 図に示すように配列した。そしてこの 2 測線は、ともにガス田の中心部と思われる本楯地区を通るように選定した。

南北の測線 A (a, b, c 線) は山形市の西のはずれから中野・長崎町・寒河江市本楯を経て河北村溝延、田井に

至る。

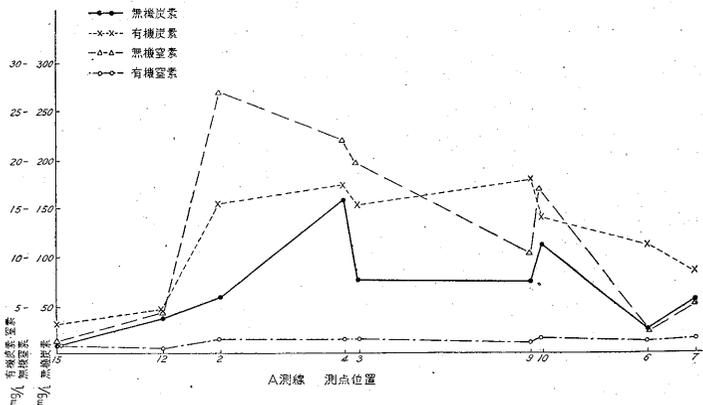
東西の測線 B (d, e 線) は東村山村・豊栄村長岡より高楯・天童町藤内新田・寒河江市本楯・寒河江市街に至る。



第 2 図 山形ガス田地化学調査測点位置図

この 2 測線上に 17 測点を選定し、主として従来の地下水法による地化学調査を行なった。なおこの測点にはできるだけ昭和 25 年度の調査坑井を選ぶ方針をとったが、埋没、不明などにより測定できた同一坑井はわずかに 4 点のみで残念であったが、この 4 点の坑井について測定値の経年的な比較検討を行なった。

各測点現場において行なった調査項目ならびに分析成分は、深度・坑井材質・口径・坑井年令・ストレーナ位



第 3 図 山形ガス田 A 測線の有機、無機炭素、窒素分布図

第1表 山形ガス田

Loc. No.	調査年月日	測定所在地	所有者	坑井深度	坑井材質および口径	坑井年令	ストレーナ位置	水位	採水、カメラ法
1	1958.7.21	大郷村中野	設楽作一	(150k) 116k	竹 2"	7	底	自噴	注射器
2	7.21	"	伊藤彦一	50k	"	28	不明	"	"
3	7.22	中山町長崎	小関広貞	80k	"	7	底	"	"
4	7.24	"	"	27k	鉄 5"	6	"	ガスリフト	サイフォン
5	7.25	天竜町内藤新田	大石敬助	(72m) 39k	竹 2"	7	"	-4m ポンプ	ポンプ
6	7.26	河北町溝延	田宮敬二	16k	"	7	"	自噴	注
7	7.26	" 田井	須藤文七	70k	"	5	"	"	"
8	7.26	寒河江市南町	末広	80m	ビニール2.5"	2	"	タービン	
9	7.27	" 本楯	寒河江天然ガスKK	80m	鉄 4"	7	"	自噴	注
10	7.27	" "	"	100m	鉄 4"	4	"	"	注
11	7.27	" 平塩	菊地徳三郎						
12	7.28	山形市内表	部落所有	(150) 100k	竹 2"	約1.5	底	自噴	"
13	7.29	豊栄村長岡	吉田留太郎	25k	"	2	20k	"	"
14	7.29	" 高薮	佐藤清吉	(69) 34k	"	10	底	"	"
15	7.30	山形市江俣	田中源助	45k	"	3	"	"	サイフォン
16	7.31	寒河江市幸田	井田伝内	140m	鉄 4"	2	"	"	サイフォン
17	7.31	" 仲町	中村喜七	135m	ビニール 4"	1.5	"	タービン	注
18	8. 2	山形市中野	村山天然KK 1号井	57.4m	ビニール 3"	9	"	ガスリフト	
19	8. 2	"	" 12号井	57.0m	鉄 5"	7	"	ガスリフト	
20	8. 2	"	" 集合ガス						

置・水位・気温・水温・ガス量・水量・水の外観・pH・Total CO<sub>2</sub>・Fe<sup>Ⅱ</sup>・Fe<sup>Ⅲ</sup>・溶存ガスである。また現地の中間実験室における分析成分はCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、P、Excess baseで、東京に持ち帰って行なった分析成分は、有機炭素・有機窒素・KMnO<sub>4</sub>消費量、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> およびガス組成である。これらの値を第1表、第2表に示す。

3.2 分析法

各成分の分析法は大部分従来の地下水の分析法により行なった。特に異なった新しい分析法としては、名古屋大学中井信之によって定量された、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、筆者らによる有機炭素、有機窒素および質量分析計によるガス分析である。これらについて次に略記する。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>：試料に還元酵素を投入し一昼夜放置後 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>→NO<sub>2</sub><sup>-</sup>にして G. R. 試薬により測定した。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>：試料をイオン交換樹脂によって濃縮後滴定あるいは重量法により測定した。

有機炭素、有機窒素：有機炭素は試料を酸性にし、有機窒素の場合はアルカリ性にして濃縮乾固し、炭素は湿式炭素法<sup>8)</sup>、窒素はケルダール法により測定した。(詳細は前報告<sup>11)</sup>に述べてある)。

ガス分析は遊離ガス・溶存ガスとも日立 RMU 型質量分析計により測定した。なお比較のため従来のオルザット法も合せ測定を行なった。

4. 調査ならびに研究結果

4.1 地下水中の有機物

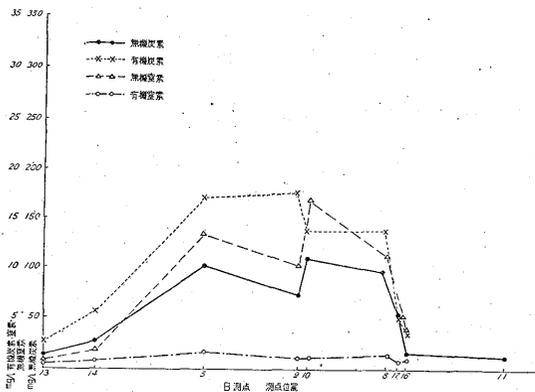
山形ガス田地下水中の有機物の炭素、窒素について分析した結果を第3表に示す。この表中の無機炭素は Total CO<sub>2</sub> より算出したもので、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、free CO<sub>2</sub> の炭素を示す。無機窒素は NH<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N の含量であるが NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N はきわめて微量で大部分は NH<sub>3</sub>-N である。有機炭素量は最高 17.9 mg/l から最低 2.98 mg/l と大きく変化しているが、有機窒素は最高 1.56 mg/l から最低 0.38 mg/l で、炭素に比較して変化が少ない。

この値を A、B 測線別に各測点距離を横軸に、各有機および無機の炭素と窒素の mg/l を縦軸に取り比較すると第 4、5 図のようになる。この図で示すように、無機炭素、無機窒素および有機炭素は中心部 (No. 9, No. 10) に向かって増加しており、有機窒素はやや増加の傾向があるが、ほとんど 1 mg/l 前後の一定した値を示し

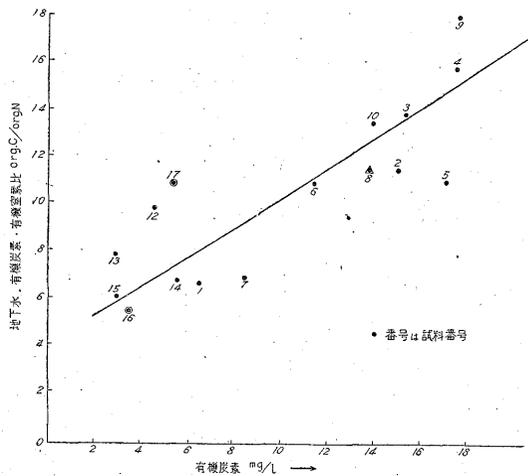
地化学調査表 (その1)

気温 (°C)	水温 (°C)	ガス量 (m <sup>3</sup> /day)	水量 (kl/day)	G. W. R.	水の外観	pH	備考 (1950年調査測点番号)
32.8	(20.3 f)	(10)	40.4	0.00011	微鉄気	(7.1)	10 P-1
20.1	20.1	0.044				7.21	
26.7	13.7	16.0	5.3	3.13	//	6.20	
26.9	16.2	13.8	21.3	0.65	微淡黄色	6.72	13 D-2
25.2	13.2	Ca 20	Ca 200	Ca 0.1	H <sub>2</sub> S 微鉄気	6.51	
24.2	(15.5)	(17.5)	(102)	0.063	微淡黄, 鉄	(6.6)	
	15.1	3.9	62		鉄 気	—	
25.2	13.6	Tr.	29	—	微鉄気	7.18	
24.2	19.6	0.54	29	0.019	微鉄気	7.08	17 H-2
24.0	28.2	1.4	24	0.058	鉄 気	6.98	
31.7	14.8	17	120	0.13	微黄褐色, 鉄気	6.70	
26.0	17.2	150	800	0.19	//	6.92	
22.9	13.8	0	n. d.	—	塩, やゝあまい	7.05	
21.9	(17.1)	(0.1)	(68)	(0.0015)	微鉄気	(7.0)	
27.5	17.1	0.069	1.8	0.038	うまい	7.16	
28.4	12.1	0.0	46	—	うまい	7.23	
28.1	(13.8)	(0.001)	(17.3)	(0.000016)	鉄 気	(6.9)	
28.1	13.5	0.0034	8.6	0.0004	うまい	6.89	
28.6	13.4	—	161	—	うまい	7.35	
28.6	40.8	?	Ca 410	?	微淡黄, 鉄	7.85	17 H-2
29.5	41.6	Ca 3.3	240	0.014	淡黄褐色, 鉄	7.38	
		(Ca 150)	(Ca 200)	0.75	淡黄緑色, 鉄気		
		(Ca 200)	(Ca 250)	0.80	//		

註 ( ) 内は昭和 25 年調査  
(1958 年 7 月 地質調査所・名古屋大学)



第 4 図 山形ガス田 B 測線の有機, 無機炭素, 窒素分布図



第 5 図 山形ガス田地下水中の有機炭素と地下水有機炭素・有機窒素比関係図

ている。なお無機炭素・無機窒素は一般ガス田と同様に相関して増減している。

地下水有機炭素・窒素比 (org. C/org. N 比) は有機炭素量すなわち有機物の量に関係があり, 有機炭素の増加とともに org. C/org. N 比は大きくなる傾向がある。

この関係を第 5 図に示す。

またガス田の一種の賦存状況 (potential) を表わすと思われる遊離ガス中の CH<sub>4</sub> % と, 地下水有機炭素・窒素比の関係を第 6 図に示す。この図により CH<sub>4</sub> % の増加とともに org. C/org. N 比の値は増加する。異状値

第2表 山形ガス田

No.	Excess base (meq/l)	Total CO <sub>2</sub> 追出法 (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (γ/l)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/l)	Total Fe (mg/l)	Fe <sup>II</sup> (mg/l)	Fe <sup>III</sup> (mg/l)	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>P</sub> (mg/l)	KMnO <sub>4</sub> (mg/l)
1	2.46	(146)	(5.8)	(0)	(0)	(0)	(6)	2.26	2.12	0.14	2.59	(25)
2	8.18	125	5.86	23.1		0.00 <sub>0</sub>	4.72					45.8
3	9.03	212	42.6	0.0		0.00 <sub>0</sub>	26.7	6.27	6.00	0.27	0.57	102
4	13.1	—	11.7	0.0	230	0.00 <sub>0</sub>	21.7	—	—	—	0.45	185
5	8.42	(778)	(11)	(tr.)	(0)	(0)	(30)	—	—	—	0.74	(73)
6	1.70	—	10.4	7.52	1,800	tr.	13.8	—	—	—	—	77.3
7	4.33	96.3	6.45	0.0	1,100	0.00 <sub>0</sub>	2.32	4.42	4.25	0.17	0.60	22.5
8	4.33	214	14.1	0.0	300	0.00 <sub>0</sub>	5.40	3.46	3.37	0.09	0.54	71.8
9	6.27	352	18.9	0.0	330	0.00 <sub>0</sub>	12.1	—	3.44	—	0.53	63.0
10	4.86	264	11.9	0.0	250	0.00 <sub>0</sub>	10.2	5.17	5.03	0.14	0.81	77.4
11	6.17	405	14.7	0.0	210	0.00 <sub>0</sub>	16.9	5.33	5.28	0.05	0.69	53.3
12	1.01	51.5	12,800.	13.63	320	tr.	3.42	—	—	—	tr.	44.2
13	2.67	(163)	(4.5)	(8)	(0)	(0)	(5)	3.40	3.35	0.05	0.76	(26)
14	0.806	128	5.42	12.95	260	0.00 <sub>0</sub>	4.12	—	—	—	—	24.0
15	1.81	42.4	8.20	0.0	370	tr.	0.952	0.24	tr.	<0.24	0.15	14.5
16	0.914	(128)	(8)	(0)	(0)	(0)	(1)	2.97	2.93	0.04	(3)	(43)
17	3.61	102	6.30	0.0	90	0.00 <sub>0</sub>	1.80	0.03	0.00	0.03	0.48	20
18	4.16	27.7	7.91	17.85	750	0.00 <sub>0</sub>	0.58	0.03	0.00	0.03	0.080	14.5
19	3.61	60.3	642.	14.19		tr. <sup>2</sup>	3.73	0.03*	0.00*	0.33*	0.26	13.6
20	4.16	205	54.5	0.0		0.00 <sub>0</sub>	5.23	0.75*	0.00*	0.75*	0.67	16.5
												49.3
												33.5

第3表 山形ガス田地下水有機・無機炭素・窒素分析表

番号	所在地	所有者	Inorg. C (mg/l)	Org. C (mg/l)	Inorg. N (mg/l)	Org. N (mg/l)	C/N
1	山形市中野	設 楽 作 一	34.1	6.3	4.72	0.95	6.6
2	"	伊 藤 彦 一	57.8	15.1	26.7	1.33	11.3
3	中山町長崎	小 関 広 貞	73.0	15.4	19.3	1.11	13.8
4	"	"	(157.)	17.6	21.7	1.13	15.6
5	天童町内藤新田	大 石 敬 助	(101.)	17.1	13.8	1.56	10.9
6	河北村溝延	田 宮 敬 二	26.3	11.3	2.32	0.89	12.7
7	" 田井	須 藤 文 七	58.3	8.4 <sub>3</sub>	5.40	1.23	6.9
8	寒河江市南町	末 広	98.7	13.8	12.1	1.21	11.4
9	" 本楯	寒河江天然 K.K.	72.0	17.9	10.2	0.96	17.7
10	"	"	110.5	13.9	16.9	1.04	13.4
11	" 平塩	菊 地 徳 三 郎	13.9	—	—	—	—
12	山形市内表	部 落 所 有	34.9	4.5 <sub>6</sub>	4.12	0.46	9.9
13	東村山郡豊栄村長岡	吉 田 留 太 郎	11.6	2.9 <sub>8</sub>	0.95	0.38	7.9
14	" 高楯	佐 藤 清 吉	27.8	5.5 <sub>0</sub>	1.80	0.74	6.7
15	山形市江俣	田 中 源 助	7.55	2.9 <sub>6</sub>	0.58	0.49	6.1
16	寒河江市幸田	井 田 伝 内	16.5	3.4 <sub>6</sub>	3.73	0.63	5.4
17	" 仲町	中 村 喜 七	55.9	5.3 <sub>4</sub>	5.25	0.49	10.9

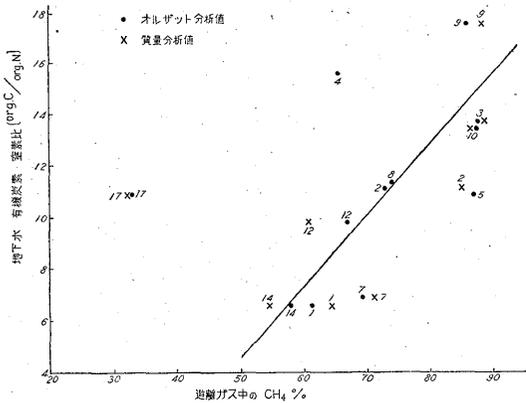
( ) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> より計算, 参考値 (1958. 10 分析)

地化学調査表 (その 2)

Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (ppm)	K <sup>+</sup> (ppm)	diss O <sub>2</sub> (cc/l)	diss (N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> +etc) (cc/l)	Gas composition %				
						CO <sub>2</sub>	CnHm	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
(18)	8.0	14.5	3.0	0.00	54.4	(1.5)	(0)	(0.3)	(64.1)	(34.1)
15.2						1.2		1.0	61.7	36.1
47.7	33.5	29.5	8.0	0.11	34.0	14.0		0.2	73.4	12.4
35.8	38.2	73.0	10.0	0.33	39.8	9.0		0.2	86.0	4.8
96.5	68.9	53.0	12.7	—	—	20.9		0.2	65.3	4.6
(69)						(11.2)	(0)	(0.2)	(83.1)	(5.5)
59.1	37.8	40.7	9.1	—	—	8.4		0.1	87.5	4.0
10.9	5.2	16.8	5.7	0.42	27.9			—	—	—
21.8	12.3	49.0	9.3	0.19	56.6	2.2		0.1	69.5	28.2
25.7	21.7	64.5	11.3	0.57	33.03	5.7		0.1	74.3	19.9
26.5	22.4	34.2	9.7	0.15	79.21	5.1		0.1	85.9	8.9
29.2	28.1	35.5	12.3	0.34	77.55	6.2		0.9	87.4	5.5
2435	276	4870	90.0	0.45	20.5			—	—	—
(16)						(0.9)	(0)	(0.2)	(64.1)	(34.4)
17.9	13.5	13.8	3.9	1.17	52.7	1.2		0.1	67.0	31.7
16.0	7.6	6.5	1.8	0.93	16.52			—	—	—
(2)						(1.6)	(0)	(0.3)	(58.2)	(39.9)
14.4	7.8	16.3	0.3	0.24	48.4			—	—	—
14.8	7.6	19.5	2.1	2.46	12.2			—	—	—
52.9	14.2	450	7.7	0.48	20.2			—	—	—
12.9	7.3	77.5	8.0	2.00	14.1	1.9		2.2	32.9	63.0
39.4	28.6							—	—	—
40.1	24.6							—	—	—
						11.2		0.1	73.5	15.2

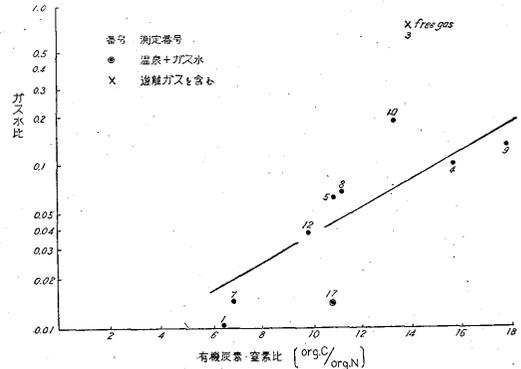
\* air 34%

註 ガス分析値はオルザット法による。  
(1958年7月 地質調査所・名古屋大学)



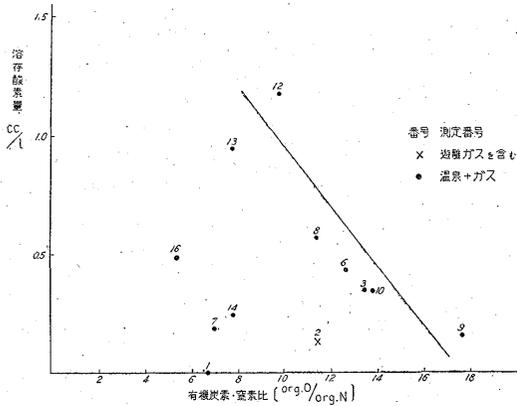
第 6 図 山形ガス田地下水中の有機炭素・窒素比と遊離ガス中の CH<sub>4</sub> % との関係図

No. 17 は温泉とメタンガスの混合地域で温泉の影響と思われる。メタン % と同様に賦存状況を表わすガス水比と、地下水有機炭素・窒素比との関係を第 7 図に示す。この場合も No. 17 は異状値を示し、遊離ガスを含む No. 3 を除けばガス水比の増加とともに org. C/org. N 比は増加する。すなわちメタン・ガス水比のいずれの場合も potential の増加とともに org. C/org. N 比は



第 7 図 山形ガス田地下水中の有機炭素・窒素比とガス水比関係図

大となることが明らかである。また Y. Kalifeh ら<sup>2)</sup> は有機窒素化合物は有機炭素化合物より酸化に強いと述べているので酸化状態を示す溶解酸素量と org. C/org. N 比との関係を第 8 図によって調べてみる。No. 17, No. 14, No. 1, No. 3, No. 7 を除くとやはり溶解酸素が多くなると org. C/org. N 比も小さくなる傾向がある。No. 17 はいずれの場合も異状値であり、No. 3 は遊離ガスを含む坑井であり、他の No. 1, No. 3, No. 14 に



第8図 山形ガス田地下水中の有機炭素・窒素比と溶存酸素との関係

については、いずれも有機炭素すなわち有機物量が少ない坑井である以外に差が認められない。しかし巨視的にみて酸化により org. C/org. N 比は小さくなるといえると思われる。

地下水の有機炭素・有機窒素については湖沼では西条八東、ガス付随水では小山忠二郎・板谷実平らが測定している。湖沼では org. C/org. N 比は 9~11 の値である。外国では A. Krogh<sup>10)</sup>、K. O. Emery<sup>2)</sup> らが海水中の org. C/org. N 比を報告しており、やはり約 10 付近の値である。筆者が石狩泥炭地下水について調べた結果では、上部層では東米里では 11 前後、幌向では 14 付近の値を得た。しかし溶存酸素がなくなり、メタンガスが発生し始める 2 m 以深からは org. C/org. N 比は減少をした。

概論で述べた泥炭地下水における org. C/org. N 比とメタンガス量との関係と、山形ガス田における potential の高いガス田の中心部に org. C/org. N 比が大となることは一見逆の現象のように考えられる。われわれが観測している有機物は分解途上あるいは残渣物であって、メタン分解によって有機物がどのような過程を経て分解変化してきたかという問題ははなはだ興味ある重要なことである。泥炭地でメタン発生の第二段階の原物質と思われる水溶性有機物より生成された、メタン・炭酸類・窒素ガス・アンモニアについて分析した結果を第5表に示す。生成された化合物中の炭素元素と窒素元素についての比 pro. C/pro. N 比を算出すると表中の pro. C/pro. N の項の値となる。この値と org. C/org. N とを比較検討すると、米里 6.3 m、幌向 2.8 m 以外はすべて水溶性有機物の org. C/org. N 比の値の方が大である。また pro. C/pro. N も下層に減少をしている。このことより下層における org. C/org. N の減少は、水溶性有機物の C/N が低かったためと推察される。

第4表 山形ガス田有機・無機およびガス3態別炭素・窒素分析表

Loc. No.	メタンガス CH <sub>4</sub> -C		無機炭素 Inorg-C		有機炭素 Org-C		ガス窒素 N <sub>2</sub> -N		無機窒素 Inorg-N		有機窒素 Org-N		pro. C/pro. N	org. C/org. N
	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)		
1	18.2	31.0	34	58.0	6.3	11.0	15.5	73.4	47.2	22.4	0.95	4.5	2.5 <sub>8</sub>	6.6
2	1836	96.0	57	3.3	15.1	0.7	46.7	94.1	26.7	5.6	1.33	0.3	23.6	11.3
3	342	79.3	72.8	16.9	15.4	3.8	41.8	67.2	19.3	31.0	1.11	1.8	6.8	13.8
7	25	27.2	58.2	63.7	8.4	9.1	19.3	74.5	5.4	20.8	1.23	4.7	3.3 <sub>7</sub>	6.9
8	382	22.7	95.5	67.8	13.4	9.5	17.0	56.1	12.1	40.0	1.21	3.9	4.3 <sub>8</sub>	11.4
9	94	53.5	71.2	36.7	17.9	9.8	15.5	58.2	10.2	38.4	0.96	3.4	6.4 <sub>1</sub>	17.7
10	112	46.7	110	47.9	13.9	5.9	14.8	45.2	16.9	51.6	1.04	3.2	7.0 <sub>6</sub>	13.4
12	29	42.3	34.8	51.0	4.56	6.7	17.1	78.8	4.12	19.0	0.46	2.1	3.0 <sub>2</sub>	9.9
14	12.5	27.4	27.7	60.5	5.50	12.1	18.2	88.0	1.80	8.7	0.74	3.3	2.0 <sub>6</sub>	6.7
17	4.5	6.9	55.7	84.9	5.34	8.2	23.2	80.2	5.25	18.1	0.49	1.7	2.1 <sub>2</sub>	10.9

第5表 泥炭地下水有機・無機およびガス態別炭素・窒素分析表

深 度 (m)	溶存ガス CH <sub>4</sub> -C		無機炭素 Inorg. C		有機炭素 Org. C		溶存ガス N <sup>2</sup> -N		無機窒素 Inorg. N		有機窒素 Org. N		pro. C pro. N	org. C org. N	
	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)			
東米里	0.35	0.3	—	15.0	—	40.5	—	15.9	—	1.11	—	3.62	—	—	11.2
	0.60	—	—	24.0	15.0	51.3	85.0	—	—	1.30	—	4.44	—	—	11.5
	1.00	3.1	3.9	39.1	30.2	52.8	65.9	22.1	49.1	1.87	14.8	4.56	36.1	4.02	11.6
	2.00	3.1	4.5	35.4	29.6	45.6	65.9	22.1	47.8	1.56	12.1	5.20	40.1	3.04	8.8
	4.50	8.8	11.4	69.1	70.1	14.2	18.5	35.1	74.0	3.34	12.4	3.42	13.6	2.79	4.8
	6.30	5.6	8.3	72.2	84.9	4.6	6.8	28.4	54.3	4.66	20.3	5.84	25.4	3.67	0.8
幌 向	0.25	0.22	—	19.8	—	30.3	—	—	—	0.46	—	2.09	—	—	14.5
	0.50	1.02	1.9	33.3	34.4	33.9	63.7	16.8	36.0	0.54	12.2	2.29	51.5	9.0 <sub>2</sub>	14.8
	1.0	0.86	1.3	41.7	41.1	37.6	57.6	17.0	40.5	0.09	2.0	2.55	57.5	14.6	14.7
	1.8	0.92	1.4	43.7	42.0	38.7	56.6	17.6	59.5	0.35	4.7	2.64	35.8	6.2 <sub>4</sub>	14.6
	2.8	2.80	3.7	51.6	48.1	27.7	48.2	18.2	38.0	1.13	14.4	3.75	47.6	9.5 <sub>5</sub>	10.2
	3.6	—	—	93.4	—	28.3	—	—	—	3.90	—	3.14	—	—	—
	4.1	6.21	8.3	53.5	51.0	30.8	40.7	25.9	62.6	3.68	21.6	2.71	15.8	3.1 <sub>2</sub>	11.4
	6.0	5.79	4.1	125.	97.7	25.7	18.2	30.9	42.0	18.00	48.1	3.70	9.9	3.4 <sub>2</sub>	6.9

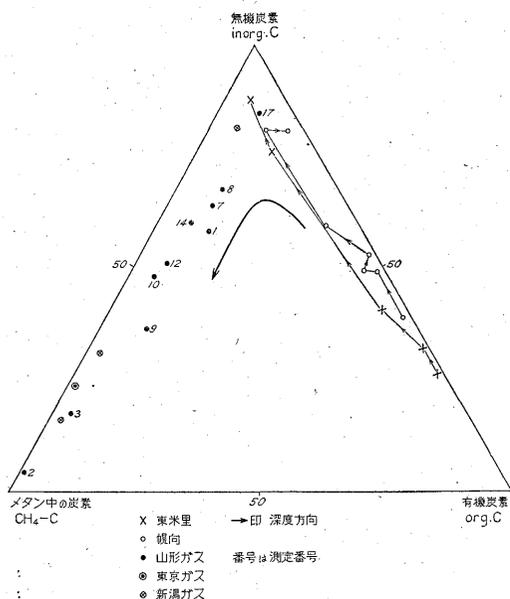
inorg. C% = inorg. C mg/l - 15 mg/l

N<sub>2</sub>-N% = N<sub>2</sub> mg/l - 15.9 mg/l 東米里= N<sub>2</sub> mg/l - 15.2 mg/l 幌向pro. C = (C<sub>CH<sub>4</sub></sub> + C<sub>CO<sub>2</sub></sub> + C<sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> + C<sub>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></sub>) - 15.0 mg/lpro. N = (N<sub>N<sub>2</sub></sub> + N<sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub>) - 15.9 mg/l 東米里(N<sub>N<sub>2</sub></sub> + N<sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub>) - 15.2 mg/l 幌向

一方山形ガス田については、同様に有機物よりの分解生成物たる遊離ガス中のメタン・炭酸ガス・溶存メタン・全炭酸から生成された炭素を算出し、また遊離ガス中の窒素・溶存窒素・アンモニアから生成された窒素を算出し、 $pro. C/pro. N$  比を計算した値を第4表に示す。この値もやはり  $org. C/org. N$  比よりも小さな値を示しており、初期の水溶性有機物の  $org. C/org. N$  は  $pro. C/pro. N$  と現存の  $org. C/org. N$  の値の間にあることになり、泥炭地下水の場合と同様メタン生成によって  $org. C/org. N$  の値は大きくなったことが推定される。しかも No. 9, No. 10 のようにガス田の中心部に大となっている。このことは共同調査した中井信之も報告しており、同氏は東京・新潟ガス田のような potential の高いガス田の付随水では  $pro. C/pro. N$  は平均値 14 となり堆積物の  $org. C/org. N$  比の値に近くなると述べている。なお山形ガス田では、生成された窒素ガスとして計算されてある中には、後述するように坑口ガスと溶存ガス中のアルゴン・窒素比から相当大気よりの窒素ガスと思われる窒素の存在が考えられる。したがって生成された窒素は実際より過大になっているおそれがあり、 $pro. C/pro. N$  の値は過小に計算されているのかもしれない。potential の高い所では大気の窒素の影響が相対的には小さくなり、堆積物の有機物の値に近くなるとも考えられる。

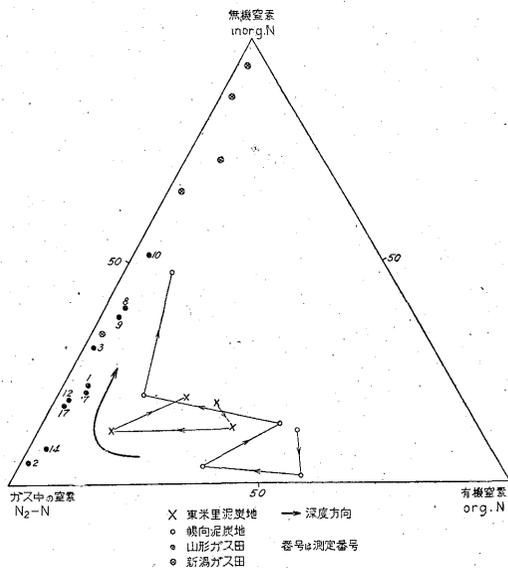
4.2 無機態、有機態およびガス態の炭素、窒素

水溶性天然ガスは地下において水に溶解している。地上で観測されるガスと水から地下の状態にもどして考察



第9図 地下水中の無機炭素・有機炭素およびメタン中の炭素の三態三角座標図

することが可能なわけである。炭素については、分解して残った有機物中の炭素、分解によって生成した炭酸類(炭酸ガス・重炭酸・炭酸)の炭素およびメタンガス中の炭素の三態の炭素に分けて、分解の各段階(われわれは分解の初期の段階は泥炭地における有機物の分解、次に第四紀の新しいガス田だと考える)について、炭素の割合を算出し第4, 5表に示す。この三態の割合を三角座標図(第9図)に標示した。また窒素についても炭素と同様、有機物の窒素、生成したアンモニア、硝酸、亜硝酸(硝酸、亜硝酸はないか、あるいはあっても微量で、計算の対象にならないので実際はアンモニア中の窒素だけでよい)の窒素およびガス中の窒素について、割合を算出し第4, 5表に示した。この三態の割合を同じく三角座標図(第10図)に標示した。



第10図 地下水中の無機窒素・有機窒素およびガス中の窒素三態三角座標図

1) 炭素について

図によってわかることは、大部分の有機炭素は10%前後のやゝ一定した値でメタンの炭素・無機炭素の間に分布し、potential の高い地域ではメタンの方向に分布することがわかる。泥炭地下水のメタン酸酵が初期の段階であると考えられるので、この表に泥炭地下水の深度別分布を標示してみると、メタン生成の過程がはっきり知ることができ、矢印の方向に進むことが推定できる。なお②、③の測点は遊離型に属する。遊離型ガス田・重炭酸の少ないCaCl<sub>2</sub>型ガス田(例えば焼津・高部等)では当然極端にメタンガスの炭素の方向に分布することが想像される。

2) 窒素ガスについて

炭素と同様、泥炭地下水の深度別の割合を標示した。炭素の場合のように明らかな傾向を示さない。しかし有機窒素が減少して窒素ガスが増加し、次に無機窒素が増加する傾向を示した。山形ガス田の測点については、有機窒素が3%前後のやゝ一定した値に対し、potentialの増加とともにガス態の窒素が減少し無機態窒素が増加する。したがって窒素の分解過程は矢印で示した方向に進むものと推定される。

### 4.3 ガス量の減退と水質の変化

山形ガス田の鉱床に対する地化学調査については前記したように詳しい報告がなされており、またガス田の探査そのものが筆者らの目的でもないので鉱床学的記載は詳略する。しかし本島公司らによって昭和25年調査した当時と今回の調査した昭和33年との間には8カ年の歳月が経過しており、坑口ガスの産出量は昔に較べて減少しているため、ガス量の減退による水質の変化を検討することは地球化学的にも興味ある重要な問題である。しかし前記したように、25年度調査坑井と同一坑井は4点のみであるから充分な考察をすることはできないはずであるが、特に明らかになった点について述べる。同一坑井4点のおもな分析表は第6表に示す。分析法は当時と今回とではCl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>を除きほとんど変わっているにもかかわらず分析値は一部を除きよく一致している。この表でわかることは、No. 14のガス微程度のガスを除き、水温・ガス量ともに減少し、ガス田は破壊の方向に

進んでいることが明らかである。ガス付随水の成分はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の増加とともに、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの減少が認められる。この現象は地化学調査の際きわめて普通の現象として解析されている。すなわちSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、本邦のガス田においてはメタン醗酵が行なわれる還元的環境では、常にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は還元バクテリアの作用によって遊離硫黄あるいは硫化水素に還元されて大部分除かれる。ガス鉱床が破壊の方向に進む時はバクテリアの作用は阻害され、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は増加する。またNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nは有機物の分解により生成されるものであるからメタン醗酵によって増加する。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの少ない他の地下水により鉱床が破壊される場合にはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nが減少することは当然のことである。

さて山形ガス田については、いわゆる古山形湖に地層が堆積された当時、堆積物上をみたした水中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は多かったことが推察される。その理由は、25年度調査の深層地下水(100m以深)に60mg/l前後のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を有するものが測定されていること、また山形盆地に流れ込む須川がわが国でも有数なSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の多い水をもった川(この源は蔵王温泉の硫黄に起因しているといわれている。)であり、したがって浅層地下水も10~50mg/lのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>をもった水が多く分布し、山形盆地以外の地域の一般地下水より比較的多いことなどである。表中の(10P-1)と(No. 1)はメタン醗酵の減退に起因し、(13D-2)と(No. 5)のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の増加とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの

第6表 山形ガス田ガス付随水分析表  
(25年度調査と33年度調査の比較)

調査年度	25年	33年	25年	33年	25年	33年	25年	33年	
Loc. No.	10P-1	1	13D-2	5	10R-1	12	17H-2	14	
水温 (°C)	20.7	20.1	15.5	15.1	17.1	17.1	13.8	13.5	
ガス量 (m <sup>3</sup> /d)	10	0.044	17.5	3.9	0.1	0.069	0.001	0.0034	
水量 (kl/d)	—	40.4	102	62.	68	1.8	17.3	8.6	
ガス付随水	pH	7.1	7.21	6.6	—	7.0	7.16	6.9	6.89
	Total CO <sub>2</sub>	146.	125.	778	—	163	128	128	102
	Cl <sup>-</sup>	5.8	5.86	11	10.4	4.5	5.42	8	6.3
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	23.1	tr	7.5	8	12.9	0	0
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0	—	0.0	0.0018	0.0	0.00026	0.0	0.00
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.00	0.00	0.00	tr.	0.00	0.00	0.00	0.00
	NH <sub>4</sub> -N	4.8	4.72	24	13.8	4.	4.12	0.8	1.8
Ca <sup>2+</sup>	18	15.2	69	59.1	16	17.9	2?	14.4	
遊離ガス	CO <sub>2</sub>	1.5	1.2	11.2	8.4	0.9	1.2	1.6	—
	O <sub>2</sub>	0.3	1.0	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	—
	CH <sub>4</sub>	64.1	61.7	83.1	87.6	64.1	67.0	58.2	—
	N <sub>2</sub>	34.1	36.1	5.5	4.0	34.4	31.7	39.9	—

減少は、この地域が丁度ガス成分の等濃度線が最も接近している地域なので、地下水の移動が早く、破壊が他地域より比較的急速に起こることに起因すると考察される。(17H-2)と(No. 14)のCa<sup>2+</sup>が2mg/lから14.4mg/lへと増加したのは、付近の坑井のCa<sup>2+</sup>が14~18mg/lであることならびに他成分が変化がないことなどから解明が困難である。あるいは分析上の手違いによるかもしれない。(10R-1)と(No. 12), (17H-2)と(No. 14)とは水量ははなはだしく減少しているが逆にガス水比は増加している。この2点は山形ガス田の周辺であって、一般にガス田の周辺は破壊が最も早く現われるのであるが、この2点は溶存成分も大きな変化がないので、他地域・他層からのガスの移動拡散などがないとすれば、一応僅少ではあるが現在でもメタン醗酵が続けられており、この増加分がその期間のメタン発生量と考えることができないこともないであろうか。

以上山形ガス田は長崎・本楯地域の中心部と思われる地域を除き、周辺のガス量は減少が認められる。これは山形盆地の地形に大きく左右されている。すなわち東部山地は第三紀層とその上に噴出する那須火山系噴出岩により地形は峻峻で、山岳から流出する河川は急流となり、著しい扇状地を形成する。この扇状地が馬見ヶ崎川・立谷川・乱川などの各扇状地であり、これらがガス田を大きく破壊する方向に作用しているものと思われる。

4.4 天然ガス組成

山形ガス田の坑口遊離ガスについては、オルザット法と質量分析法との両方でガス分析を行なった。両者の値にかなりの違いがあるものもみられるが、これはサンプリング保存等の条件が違うために起こったものと思われ

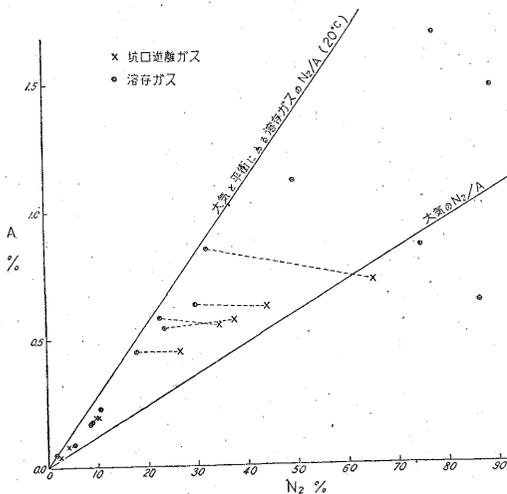
第7表 天然ガス質量分析結果

坑口遊離ガス (vol. %)

Loc. No.	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	A	CO <sub>2</sub>
1	64.5	34.3	0.01	0.55	0.63
2	85.8	2.48	0.01	0.04	11.6
3	88.0	3.88	0.01	0.08	8.03
7	71.7	26.6	0.01	0.45	1.27
9	85.3	9.70	0.11	0.20	4.68
10	84.5	10.1	0.01	0.20	5.22
12	61.0	37.4	0.01	0.57	1.02
14	54.9	44.0	0.01	0.62	0.52
17	30.3	65.4	0.73	0.72	2.84

溶存ガス (vol. %)

Loc. No.	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	A	CO <sub>2</sub>
1	62.9	22.7	0.00	0.58	13.8
2	31.4	1.71	0.11	0.05	66.7
3	40.1	5.53	0.38	0.09	53.9
6	27.7	49.7	1.18	1.11	20.3
7	57.0	18.0	0.25	0.45	24.3
8	38.8	10.6	0.86	0.23	49.5
9	54.0	8.68	0.12	0.17	37.0
10	50.9	9.08	0.26	0.18	39.6
11	0.88	86.4	1.93	0.63	10.2
12	59.2	23.7	1.85	0.54	14.7
13	0.44	77.6	4.49	1.68	15.8
14	47.7	29.8	0.39	0.63	21.5
15	0.53	75.0	15.4	0.85	8.26
16	3.66	89.2	2.24	1.47	3.45
17	26.2	32.3	8.42	0.85	32.2



第11図 天然ガスのN<sub>2</sub>-A関係

る。ガス分析の際には試料の取扱いに特に注意を払う必要がある。水中溶存ガスは菅原式追出し法<sup>18)</sup>にてO<sub>2</sub>と残りのN<sub>2</sub>+A+CH<sub>4</sub>とに分けて分析し、後者を質量分析計にて分析を行ない、別にCO<sub>2</sub>は全炭酸から計算してfree CO<sub>2</sub>を算出して、全組成を求めた。これらの質量分析計によって得た結果を第7表に示す。なお、これらの値は別に柴田<sup>17)</sup>によって、他のガス田の天然ガス組成とともに報告されている。

天然ガス成分のうち、今回特に注意して分析を行なったAについて、N<sub>2</sub>と比較しながら検討を行なった。Aは0.04~1.68%の値を示すが、第11図からわかるように、大体においてN<sub>2</sub>と正相関を示す。同図を詳しくみれば、坑口遊離ガスのほとんどについて、そのN<sub>2</sub>/Aは大気中のN<sub>2</sub>/A(≒84)よりもやや小さい値をもつことがわかる。一方水中溶存ガスのN<sub>2</sub>/Aは、大気と平衡にある水中の溶存ガスが示すべきN<sub>2</sub>/A(≒36)

に近いが、しかしそれよりもやや大きく、38~50 位である。求められた水中溶存ガスの  $N_2/A$  から推定される遊離ガスの理論的な  $N_2/A$  は、実測値よりもかなり小さくならなければならないが、実際はそうならない。すなわち理論的な溶解平衡にはなっていないが、たゞ傾向として平衡に向かっている。したがって遊離ガス中に A が多いことになるが、ガスの分離がさらに静的な状態で行なわれれば、ガスの  $N_2/A$  も大気値に近づくのではないと思われる。このことは、ガス量が多く、ガス中の  $CH_4$  濃度の高い Loc. No. 9, 10 の測点ではガス中の  $N_2$ , A は溶解平衡に支配されないような傾向を示すことからもうかがわれる。さて地下における全ガスの  $N_2/A$  は、もし A がすべて大気に由来するものと考え、 $N_2$  の源ということに関して重要な意味を持つように思われる。その全ガスの  $N_2/A$  はガス水比から計算ができ、大体において溶存ガスの  $N_2/A$  よりもやや大きい 50 前後の値を示すことがわかる。始め大気と平衡にあった水中の  $N_2$ , A 等のガスが大気と断され、 $CH_4$ ,  $CO_2$  等を加えながら天然ガス鉱床ができてゆく過程において、 $N_2$  も同様に附加されれば、 $N_2$  と A との間に物理的な条件にて分別などが起こらないかぎり  $N_2/A$  は 36 前後から次第に大きな値となってゆくことが推定される。事実有機物が分解して  $CH_4$  が生成するような環境の元では有機物中の窒素は  $NH_4^+$  に変化するとともに、一部は  $N_2$  にもなることが認められている<sup>13)</sup>。 $CH_4$  濃度の高いガスでは  $N_2$ , A の量が少ないためにその  $N_2/A$  を正確に求めることは今回の分析では困難であったが、今後分析法の改良を行なってさらに詳細な検討をする必要がある。また  $N_2$ , A の同位元素組成の検討も重要であろう。

## 5. 結 論

天然ガスは堆積物中の有機物が水の存在のもとで分解生成されるものと推察される。しかし、いかなる組成の有機物がどのような過程を経て生成されるかという問題は根本的に重要なことであり、またその解決はきわめて困難なことと思われる。筆者はその第一歩として、メタン発生の初期の段階であると思われる泥炭地において、泥炭ならびに泥炭地下水中の有機物のうち主要成分である有機炭素および有機窒素について調べ、有機炭素・窒素がメタン発生に関係あることを知った。次の段階として、新しい第四紀天然ガスである山形ガス田について、有機炭素・窒素について調べた。ガス田においては泥炭の場合と異なり、中心部に有機炭素は増加し、有機炭素・窒素比も増加した。このことは有機物が十分に存在する場合には、有機炭素・窒素比の比較的高い組成の有

機物が溶解、分解されやすく、次に次第に有機炭素・窒素比の低い組成のものが溶解されると解される。これは小穴進也<sup>15)</sup>ならびに筆者<sup>11)</sup>の抽出試験結果からもいえると思われる。泥炭地、山形ガス田のような新しい時代の場合には、分解され生成された炭素・窒素比は、いずれも有機炭素・有機窒素比よりも小さく、現在の水溶性有機物組成より炭素・窒素比の低い組成から生成されたものと推察される。またガス態、無機態、有機態の三態について、炭素・窒素の分布を調べた結果は、分解過程の進行によって、炭素はガス態の増加の方向に進み、窒素は無機態の増加の方向に進むものと思われる。

今後の研究としては、さらに進んだ段階である第三紀天然ガス鉱床について、水溶性有機炭素・窒素を調べるとともに、現世より第三紀までの堆積物の有機物の組成変化を調べ、分解過程の究明をすることが必要と考える。

(昭和 33 年 7, 8 月調査, 35 年 8 月稿)

## 文 献

- 1) 別所文吉: 7 万 5 千分の 1 山形北部地質図及び説明書, 地質調査所資料, 未発表
- 2) Emery, K. O. & S. C. Rittenberg: Early Diagenesis of California Basin Sediments in Relation to Origin of Oil, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, Vol. 36, No. 5, 1952
- 3) 舟山裕士・高橋 稔: 山形盆地西縁部の第三系層序および地質構造について, 地質調査所月報, Vol. 3, No. 3, 1952
- 4) 板谷実平: 新潟市内天然ガス付随水の化学的研究, (第 1~3 報), 日本化学会誌, Vol. 78, No. 4, 1957
- 5) 兼子 勝・舟山裕士: 山形盆地の天然ガスについて, 石油技術協会誌, Vol. 13, No. 4, 1948
- 6) 兼子 勝外 7 名: 山形市附近天然ガス調査速報, 地質調査所月報, Vol. 2, No. 3, 1951
- 7) Kalifeh, Y. & M. Louis: Study of Organic Matter Contained in Sedimentary Rocks, 第 5 回世界石油会議 シンポジウム, 1959
- 8) 小山忠四郎・菅原 健: 化合炭素の湿式微量測定法, 化学の研究, 第 3 集, 1948
- 9) 小山忠四郎: 上諏訪ガス付随水中の有機炭素, 有機窒素分析値, 名古屋大学資料, 未発表私信による

- 10) Krogh, A. & E. Lange: Internat. Rev. Hydrobiol., Vol. 26, p. 20~53, 1931
- 11) 牧 真一: 泥炭および泥炭地下水の有機物について, 地質調査所月報, Vol. 10, No. 7, 1959
- 12) 本島公司・品田芳二郎: 山形市附近天然ガス地化学調査報告, 地質調査所報告, No. 161, 1954
- 13) 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
- 14) 中井信之: 天然ガス鉍床における炭素および窒素化合物について, 地球化学討論会講演要旨, 1959
- 15) 小穴進也: 汽水域の研究 II, 地質調査所報告, No. 179, 1958
- 16) 西条八束: 湖沼における物質代謝の化学的研究, 日本化学会誌, Vol. 77, No. 6, 1956
- 17) 柴田 賢: 質量分析計による本邦天然ガスの分析, 地質調査所月報, Vol. 12, No. 3, 1961
- 18) 菅原 健・山崎一雄: 基礎定量分析, 朝倉書店, 1956