

## 新潟ガス田の有機物

—炭化水素鉱床における有機物の研究 その4—

牧 真 一\*

Studies on Organic Matter in the Niigata Gas Field  
Part 4. Studies on Organic Matter in Hydrocarbon Depositsby  
Shin'ichi Maki

## Abstract

The writer made the studies on organic carbon and nitrogen in the waters associated with natural gas and in the drilling cores obtained from three gas wells. The organic substances in core samples were also examined by the liquid chromatographic analysis. Those samples were obtained from the Niigata gas field.

The results are summarized as follows:

1. Organic C/N ratio of water soluble matter tends to increase towards deeper formations.
2. Decomposition process of methane is discussed based on the triangular diagram showing the relationship between three states of carbon ( $\text{CH}_4$ -C, org. C and inorg. C) and nitrogen ( $\text{N}_2$ -N, org. N and inorg. N).
3. Organic C/N ratio of the cores was classified into three groups; one is marine group and the others are two groups of alternation of fresh and brackish sediments.
4. Amount of matter extracted by the mixed solvent (benzene, acetone and alcohol) and that of hydrocarbon separated by the chromatographic method tend to increase slightly with depth, and relative content of aromatic hydrocarbon in the Niigata gas field seems to be higher than that of other districts.

## 要 旨

可燃性の水溶性天然ガスは、有機物の分解によって生成されたものであることは一般に信じられている。筆者は有機物の分解には水の存在が重要な因子であると考え、特に水溶性有機物の行動、変化を知る目的で水溶性有機物中の炭素・窒素の分布ならびに炭素・窒素比について調査研究を行なっている。石狩泥炭地・山形ガス田・諏訪湖ガス田については先に報告を行なった。石狩泥炭地は現世代還元堆積物の、山形・諏訪湖両ガス田は淡水成第四紀ガス田の代表例である。これらの調査研究では水溶性有機物の炭素・窒素量ならびに炭素・窒素比と生成されたメタンガスとの関係について検討を行なった。そして上記ガス田と堆積環境ならびに地質時代の異なる本邦第一級の水溶性ガス田である新潟ガス田（第四

紀～第三紀鮮新世にまたがっている淡水性、内湾性ないし公海性の堆積環境をもつ地層中に貯留されているガス田である。）についてさらに検討することが必要と考える。また前記山形・諏訪湖ガス田においては分析できなかった堆積岩の有機物については、今回地盤沈下観測井として掘さくされた山ノ下・沼垂・大形の3観測井から採取したコアについて調査することができたので、有機炭素・有機窒素ならびに液相クロマトによる炭化水素を含めて有機物分解の状態について検討を行なった。得られたおもな結果は次のようである。

1) 深層すなわち第三紀海成堆積物であるVII層およびそれ以深、ならびにその上層VI層付近までの水溶性有機物の炭素・窒素比は、これらより浅層のものに較べ特に大である。一般に浅層に向かって有機炭素量および炭素・窒素比は減少を示した。

\* 技術部

2) 山形・諏訪湖両ガス田の場合と同様に、炭素・窒素化合物をガス態・無機態・有機態に分けて、その相対存在量の分布を調べると、新潟ガス田の有機物は前記した2つのガス田に較べて最も分解の進んだと思われる位置を占める。

3) 新潟観測井コア中の有機炭素・窒素比から、分析に供した岩石試料を公海性、淡水ないし内湾性堆積物の群に分けることができ、公海性の試料は淡水ないし内湾性のものよりも小さな C/N 値を示した。

4) 有機炭素、benzene-alcohol-acetone 溶剤抽出量ならびに炭化水素量は、わずかに深部に増加し、他地域の資料に較べ aromatic hydrocarbon が多い傾向が見られた。新潟に aromatic hydrocarbon が多いのは、その地層中に陸性有機物が多く存在してそれから由来したものであろう。

## 1. 概 論

天然ガスは、溶解、分解の過程を経て有機物から生成されたものである。筆者がいままで主として調査研究を行ってきた水溶性有機物は、すでに分解が進んだ後の残存有機物であるので今回の研究では水溶性有機物と、分解生成物であるガスならびに無機物との相互の関係について調べることが特に重要と考えられる。しかし有機分解によって生成されたガスと無機物の量は、地層中に残存する有機物に対しては、多くの場合 10% 以下である(後述の堆積初期における有機物の C/N の計算例参照)。またこの 10% という値は、有機物が多く存在し、その分解が盛んであるか、かって盛んであったガス田の例で、一般の地層においては、さらに低い値であると考察される。したがって有機物の分解過程を考察する場合、有機物の堆積初期の組成に最も近いものは、地層中の残存不溶性有機物(水に不溶の)である。今回このような観点から、新潟ガス田の中に掘さくされた山ノ下観測井(掘止め深度 1,200 m, 観測対象ガス層は VII 層以深)、沼垂・大形観測井(掘止め深度 550 m, 観測対象ガス層は V 層と VI 層)のコアについて、有機炭素・有機窒素・炭化水素などの量ならびに相互の存在関係について調査研究を行なった。堆積岩中の有機炭素・有機窒素については、多くの人々が膨大な分析値を発表している。特に G. Arrhenius<sup>2)</sup>ならびに R.G. Bader<sup>3)</sup>は彼ら自身ならびに Gripenberg, Mohamed, Waksman, Trask, Wiseman and Bennet らの資料から、有機炭素量と窒素量とは logarithmic line の関係があることを指摘した。(C=46.8×N<sup>1.26</sup>)しかし各測定者によってその slope はまちまちである。彼らはこの原因について地域的差が大きいとしている。この関係は、堆積岩の有機物について

大局的にみた場合にいえることであって、個々の値はそれぞれ重要な意味をもっている。すなわち地域的特徴、logarithmic line より分散した場合の原因の検討などである。

## 2. 地 質

新潟ガス田は、開発が進み、数百に及ぶ坑井がさく井されており、地下構造ならびに地質については、この坑井資料によりほぼ明らかになった。いままでに多くの人々によって地質・地化学ならびに試掘調査が行なわれ、報告がなされている<sup>4)-6)10)11)注1)</sup>。したがって、ここではごく簡単な地質の概念について述べる。新潟ガス田を形成する地層は、第四紀から第三紀鮮新世にまたがって堆積し、その堆積環境は上部から下部へ淡水性～内湾性～上浅海帯～公海性へと変化している。第四紀層と鮮新統の境は VI 層下部の砂礫層とされている。なおガス層は従来色々と呼称されている。たとえば電気検層のメーカーにより a, b, ……A, E, F または G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>……などが用いられていたが、ここには石和田靖章の提案による I 層(従来の G<sub>1</sub> に相当する)、II 層(G<sub>2</sub>)、III 層(G<sub>3</sub>)、IV 層(G<sub>4</sub>)、V 層(G<sub>4-1</sub> あるいは S<sub>4,5</sub>)、VI 層(G<sub>5</sub>)、VII 層(G<sub>6</sub>)、ならびに VII 層以深(G<sub>6</sub> 以深)に統一し、以下この記号を使用する。

堆積層の岩相は地域的に多少異なるが、最上部は砂丘砂といわれる砂からなり、ついでその下位の泥質部を経て砂層・泥層の繰り返しの中に砂礫を含むガス層が発達している。

新潟市街付近の地下構造は、VI 層等深線、層別 Cl<sup>-</sup> 分布図などから大要を知ることができる。すなわちこの付近は一つの大きな向斜構造をなし、その向斜軸は関屋・内野地域にある。そしてこの大きな向斜構造を2つに区切る小さな脊斜が加治川西部にみられる。

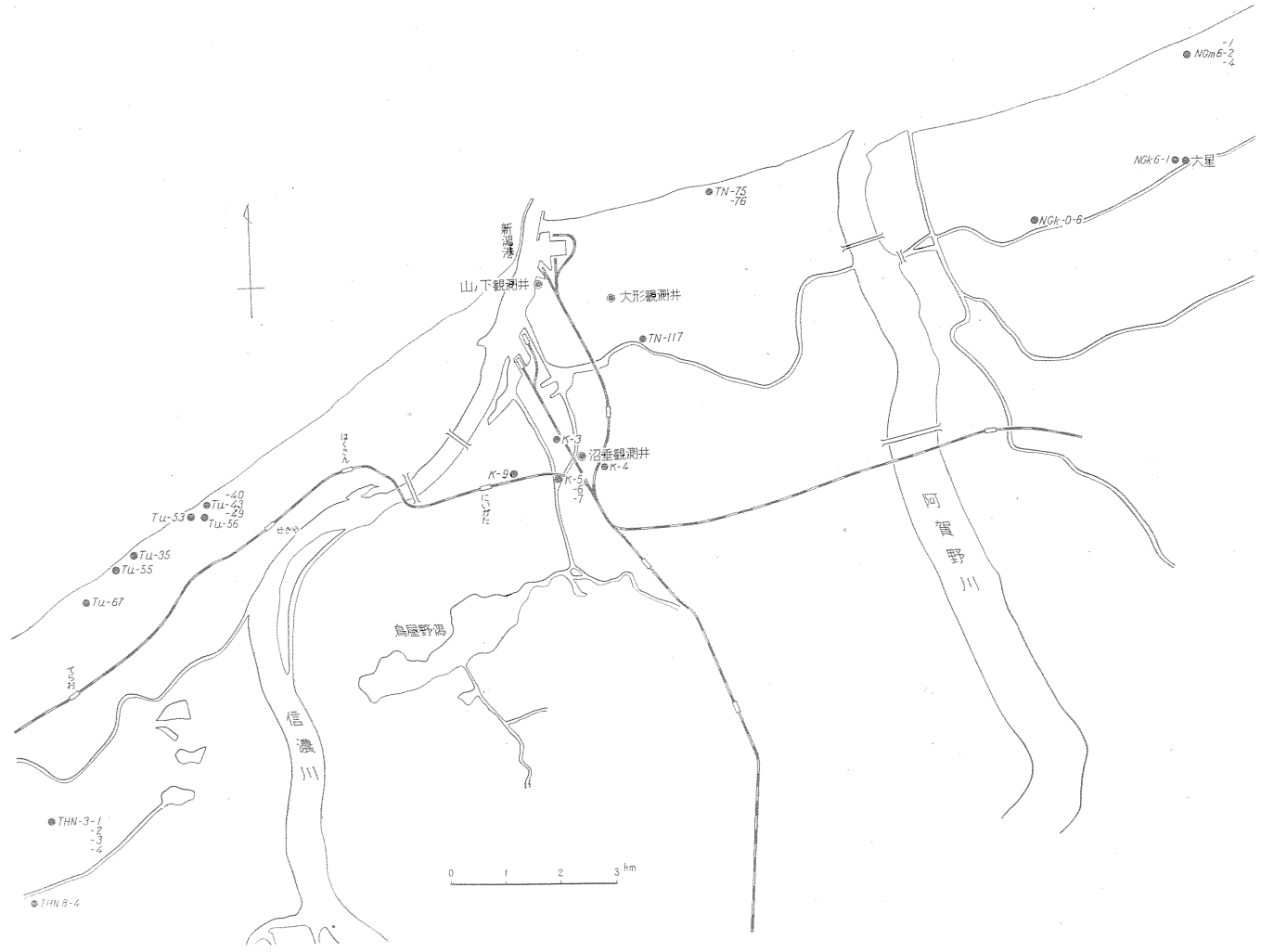
## 3. 試料ならびに分析法

### 3.1 試 料

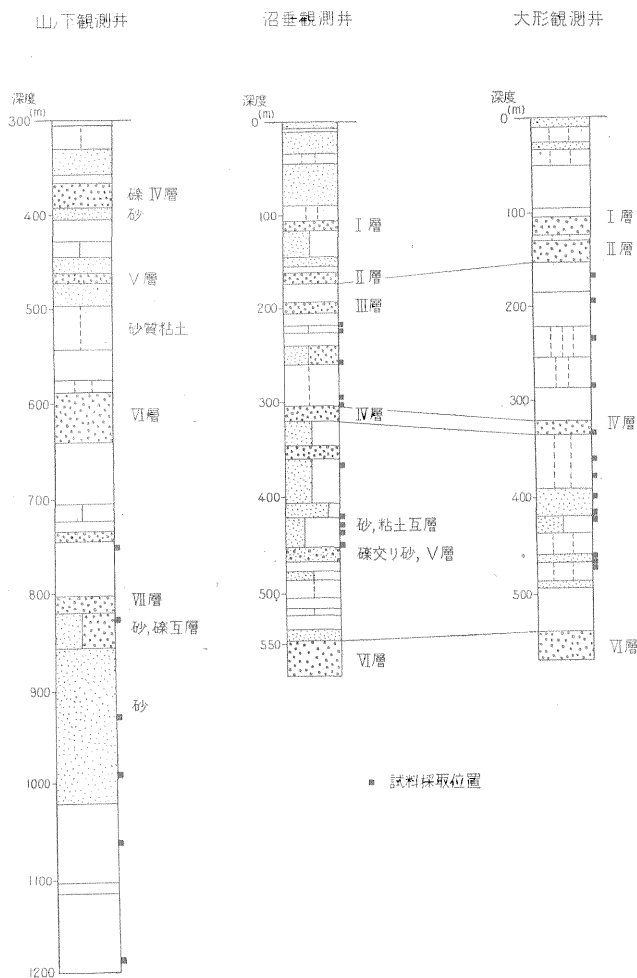
水溶性有機物測定用の地下水(ガス付随水)試料は、新潟ガス田の地化学調査(1959)の際に採取したもので、各層別の個数は

VII 層ならびにそれ以深	6
VI 層	7
V 層	5
IV 層	3
III 層およびそれ以浅	7 である。

注1) 牧 真一・比留川貴・米谷 宏・柴田 賢：新潟ガス田の地球化学的研究，地質調査所月報掲載予定。



第1図 新潟ガス田有機物分析採取坑井位置図



第2図 観測井柱状図および試料採取位置図

これらの試料は現地で採取後硫酸銅の粉末を入れて地質調査所へ持帰り分析を行なった。コアの分析は、山ノ下観測井6試料、沼垂観測井9試料、大形観測井14試料のC,N,炭化水素について行なった。これらのコア試料については別に微量成分の分光分析(分析:高橋清)と主成分の化学分析(分析:安藤直行)とが行なわれている。

水溶性有機物試料ならびにコア試料の採取坑井位置を第1図に示した。

また山ノ下・沼垂・大形各観測井の試料採取位置は第2図各柱状図に示した。

### 3.2 分析法

水溶性有機物の分析については、すでに前報告<sup>13)14)</sup>に述べているので略す。

#### コアの分析

有機炭素: コアの風乾試料について、半微量乾式燃焼

法により全炭素を測定し、全炭酸測定法により無機炭素を測定、これを差引いて有機炭素を算出、含水率により乾燥試料に対する%を算出した。

有機窒素: 炭素の場合と同様、風乾試料についてケルダール法により全窒素を測定し、別に試料に飽和炭酸カリ液、10%塩化カリ液を加え空気追出法によりNH<sub>4</sub><sup>+</sup>態窒素を測定、無機窒素として前者より差引いて有機窒素量を求めた。また含水率より乾燥試料に対する%を算出した(なお硝酸態、亜硝酸態窒素についてはきわめて僅少と考察されるので測定していない)。

#### 液相クロマト

P.V. Smith Jr.<sup>15)</sup> によって提案され、柳下秀晴により改良検討された炭化水素類分析法<sup>17)</sup>を採用した。略記すると、粉碎した風乾試料30~50gに対しbenzene-acetone-alcohol(50:25:25)3混合溶剤により、ソックスレー抽出器を使用して抽出する。抽出液を乾燥し得られた抽出物はCS<sub>2</sub>で遊離硫黄を溶解後、前記3混合溶剤にて再溶解して無機物を除き、乾燥した後抽出量を秤定後、クロマト用アルミナカラムにn-hexane, benzene, pyridineの順に溶解、注入する。paraffin hydrocarbon, cycloparaffin h.c.およびfree sulphurはn-hexane液で分離し、aromatic h.c.はbenzeneでO-N-S compoundsはpyridineで分離し、残りを残渣として測定する。なおn-hexane中のfree sulphurはSkoog, D.A.法<sup>16)</sup>によりNaCNを用いての滴定分析を行なった。

## 4. 分析結果ならびにその考察

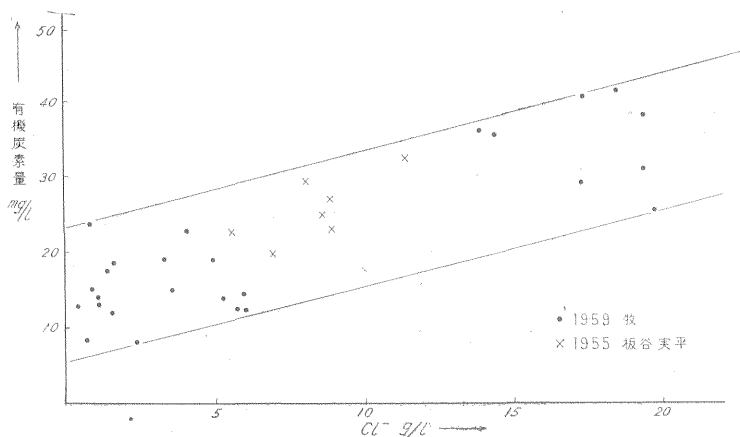
### 4.1 水溶性有機物

新潟ガス田ガス付随水中の有機炭素・有機窒素については、前記したように新潟ガス田地化学調査報告に一部記載してある。

分析値を第1表に示す。この表で一見してわかることは、深層(表中上段)の分析値は浅層(表中下段)の分析値よりも有機炭素・窒素・有機炭素/有機窒素比ともに大きいことである。しかし各個々の値では必ずしも一定した変化を示さない。これは地域的差、含有成分の相違などが影響していると考えられる。また左側にCl<sup>-</sup>の含有量を示した。新潟ガス田におけるガス付随水中のCl<sup>-</sup>量は、ほぼガス層深度に正相関しているの、一応

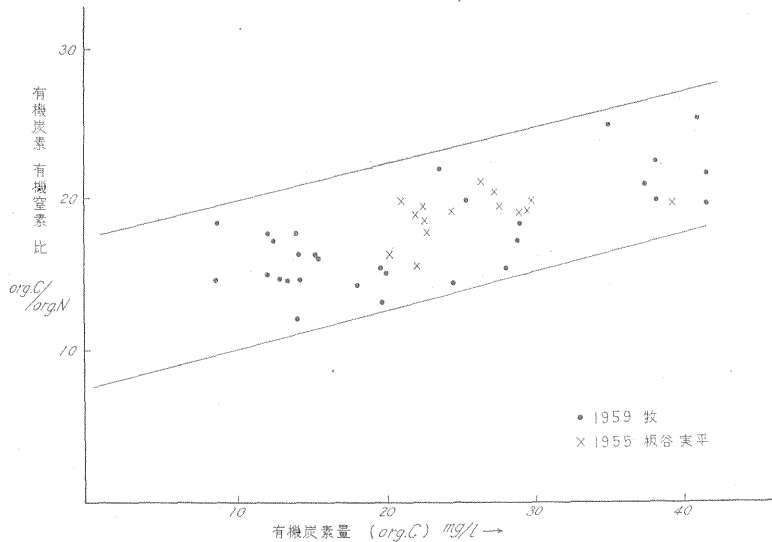
第1表 新潟ガス田ガス付随水中の有機炭素・有機窒素分析表

Loc. No.	採取層	Cl <sup>-</sup> (g/l)	org. C (mg/l)	org. N (mg/l)	org.C/org.N
Tu-67	VII 以 深	19.63	25.4	1.25	20.4
Tu-55	"	19.42	28.9	1.66	17.4
Tu-53	"	19.24	38.3	1.91	20.0
Tu-40	VII	18.68	41.7	1.92	21.8
THN 3-1	"	17.18	41.5	2.08	19.9
NGK 6-1	VII 以 深	17.27	28.9	1.59	18.3
THN 3-2	VI	14.45	35.8	1.41	25.3
Tu-43	"	13.90	36.5	1.50	24.3
K-3	"	5.91	14.7	0.93	16.3
K-4	"	5.65	12.3	0.82	15.0
K-5	"	5.95	12.6	0.72	17.7
NGm 6-2	"	5.28	13.8	0.77	16.2
TN-75	"	4.00	23.7	1.19	19.9
THN 3-3	V	4.98	19.6	1.24	15.8
THN 3-4	"	3.68	15.2	0.95	16.0
K-9	"	3.26	19.9	1.51	13.2
TN-76	"	1.82	14.2	1.18	12.0
NGK 0-6	"	1.49	12.2	0.79	15.4
K-6	IV	2.29	8.85	0.60	14.7
Tu-54	"	2.22	18.1	1.08	17.4
TN-117	"	1.35	18.6	0.90	19.0
NGm 6-4	III	1.10	13.6	0.94	14.5
Tu-49	III	1.03	14.3	0.97	14.7
Tu-56	III 以 浅	1.55	18.1	1.26	14.3
Tu-35	"	0.86	15.2	0.94	16.2
THN 8-4	"	0.70	24.5	1.64	14.5
K-7	"	0.55	8.52	0.56	15.2
大 星 商	"	1.15	26.8	2.01	13.2
佐一10	"	—	19.9	1.19	13.4
佐一11	"	—	15.9	0.93	14.3

第3図 新潟ガス田ガス付随水中 Cl<sup>-</sup>-有機炭素量関係図

Cl<sup>-</sup>と有機炭素/有機窒素比の関係を第3図に示す。Cl<sup>-</sup>の大なるものに有機炭素/有機窒素比は大きな値を示す。ただしVII層およびそれ以深では、有機炭素/有機窒素比はVI層よりわずかに減少をしている。

水中に溶存塩が多い場合には有機物の溶解が困難となるのが普通であるが、上述した資料では逆に塩分の多い水が有機炭素を多く含んでいる。その理由としては、各ガス層の地下水が含有する有機物



第4図 新潟ガス田有機炭素と有機炭素/有機窒素比の関係図

の本質的な相違以外に、各ガス層の圧力・温度・地質時代および微生物の差などが原因しているものと考察される。

有機炭素/有機窒素比と層位関係についてみると下部第四紀層に属するVI層および第三紀層であるVII層およびそれ以深の平均は19~20でほとんど一定した値である。これに対して第四紀層であるV層、IV層ではその比は15.4と急激に減少し、III層およびそれ以浅のガス層では14.7とさらに減少している。このうち14~15という数値は、山形・諏訪湖両ガス田のpotentialの高い地域の水溶性有機物の値と同程度であることは注目される。筆者は、水溶性有機物の多い地下水において、有機炭素/有機窒素比が高いことを山形・諏訪湖両ガス田について報告<sup>13)14)</sup>した。新潟ガス田の有機炭素と有機炭素/有機窒素比の関係を第4図に示したが、この場合も山形・諏訪湖両ガス田と同様に、有機炭素の多いガス付随水に有機炭素/有機窒素比が大となる傾向が明らかに示されている。このことは地層中の有機物がmicrobiologicalに分解し、比較的高い有機炭素/有機窒素比の組成をもった炭水化物系統の有機物がより多く水に溶出するためと考察される。地層中に十分な有機物が存在する場合には、その分解、溶出もしたがって多く、上記の現象が現われる。またその他のガスは、それが位置するところの地下の圧力、水の温度、水の溶存塩類などの物理、化学的条件ならびに地質条件(地層の岩質)などにより、定った量まで地下に貯留される(水溶性ガスの場合は原則的に地下水の圧力、温度における理論ガス溶解度まで地下水はガスを溶解する)。この量を超える場

合には、ガスは一時的過飽和状態で地下水に含まれ、また地下に遊離ガスの状態で存在することになるが、この場合にガスは移動逸散しやすいと考えられる。したがって有機物は地質時代を通じ、たえず分解が行なわれており、ガス田で水溶性有機物の多いことならびに有機炭素/有機窒素比の大なることは、そこにガス生成の能力が残存している可能性を示しているものと考察される。このことはガス鉱床探査の一方法として利用可能と思われる。

次に地下水に含まれる炭素化合物について、ガス態の炭素・無機態の炭素・有機態の炭素の三態に分け、絶対存在量と相対存在量とを計算すると第2表となる。この三態の分布状況を三角座標に表示すると第5図となる。図上にすでに報告した石狩泥炭<sup>12)</sup>、山形ガス田<sup>12)</sup>・諏訪湖ガス田の値を同様に示した。この図で明らかのように、泥炭地地下水では浅層から深度を増すと有機炭素は減少し、無機炭素が増加する。また山形ガス田ではガス田の周辺から中心部に向かって無機炭素は減少し、ガス態の炭素(CH<sub>4</sub>-C)は増加の方向に分布し、新潟ガス田ではさらに著しいガス態炭素増加の方向に分布する。これは地下における有機物の分解過程の一つの方向を示すものであって、有機態炭素→無機態炭素→ガス態炭素と図の矢印の方向に分解は進む。

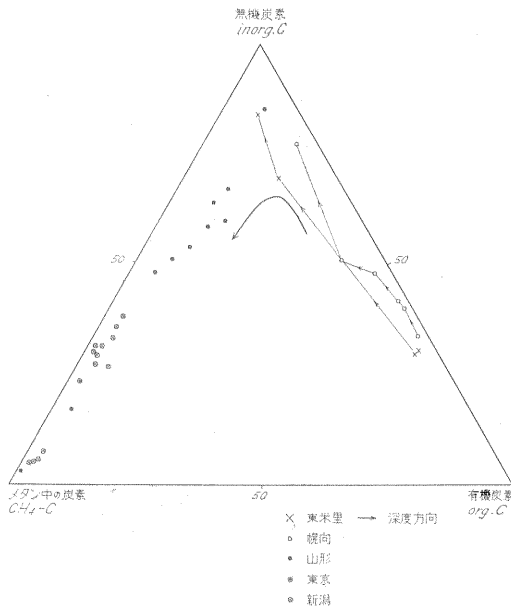
同様なことが窒素についてもいえる。すなわちガス態窒素・無機態窒素・有機態窒素について計算した値を第2表に示し、これらの相対存在量の分布を三角座標に表示すると第6図となる。この三態の窒素のうち、ガス態窒素量は、坑口で測定したガスの窒素量ならびにガス付

新潟ガス田の有機物 (牧 真一)

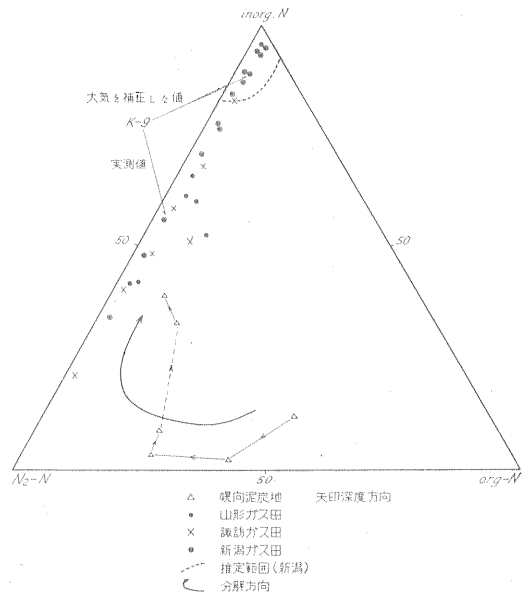
第2表 新潟ガス田における有機態無機態およびガス態別炭素・窒素分析表

	A ガスの炭素 CH <sub>4</sub> -C		B 無機炭素 inorg.C		C 有機炭素 org.C		D ガスの窒素 N <sub>2</sub> -N		E 無機窒素 inorg.N		F 有機窒素 org.N		A+B/ D+E	org.C/ org.N
	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)		
Tu-57	1767	94.3	81.7	4.4	25.4	1.4	3.83	4.5	80.4	94.0	1.25	1.5	21.9	20.4
Tu-55	2198	93.5	125.6	5.3	28.9	1.2	3.16	2.9	105	95.6	1.66	1.5	21.4	18.4
Tu-53	1786	92.5	106.5	5.5	38.3	2.0	8.97	8.4	95.6	89.8	1.91	1.8	18.6	20.0
Tu-40	1234	90.0	96.2	7.0	41.7	3.0	5.23	4.9	99.0	93.3	1.92	1.8	12.9	21.8
NGK 6-1	632	61.1	374.9	36.1	28.9	2.8	21.3	14.0	129	84.9	1.59	1.1	6.7	18.3
K-3	425	68.1	184.2	29.5	14.7	2.4	13.6	27.4	35.0	70.7	0.93	1.9	13.6	16.3
K-4	460	68.1	202.8	30.0	12.3	1.9	21.5	32.0	44.7	66.8	0.82	1.2	10.0	15.0
K-5	516	67.2	210.7	31.1	12.6	1.7	14.9	21.8	52.8	77.1	0.72	1.1	10.7	17.5
OGm 6-2	332	66.1	156.6	31.2	13.8	2.7	14.9	20.8	56.0	78.1	0.77	1.1	6.9	16.2
K-9	496	69.5	197.5	27.7	19.9	2.8	43.1	49.9	41.8	48.4	1.51	1.7	8.2	13.2
K-6	395	71.6	148.3	26.8	3.85	1.6	26.2	42.5	34.8	56.5	0.60	1.0	8.9	14.7
NGm 6-4	348	58.9	228.3	38.8	13.6	2.3	4.95	10.6	40.7	87.4	0.94	2.0	12.6	14.5
K-7	170	63.3	88.0	33.0	8.53	3.2	24.0	64.1	12.9	34.4	0.56	1.5	6.8	15.2

ガス中の炭素=メタンガス中の炭素 ただし溶解ガス中のメタンの炭素を含まず  
 無機炭素=ガス中のCO<sub>2</sub>水の全炭酸中の炭素  
 ガスの窒素=ガス中の窒素 ただし溶解窒素を含まず  
 無機窒素=水のアンモニア態窒素



第5図 新潟ガス田ガス付随水中の無機炭素・有機炭素およびメタンガス中の炭素三態の三角座標図



第6図 新潟ガス田ガス付随水中の無機窒素・有機窒素およびガス中の窒素三態の三角座標図

随水中の溶解窒素ガス量との含量である。筆者は、前報告で諏訪ガス田のガス態窒素について窒素、アルゴン比から大気窒素量を算出し、過剰の窒素量を有機物の分解によって生成された窒素量とした。この計算によると、実際に測定した窒素量の20~40%が有機物の分解

により生成された窒素量となった。米谷宏<sup>注2)</sup>は新潟ガス田のガスの微量成分について調べ、深層のVII層以深からのガスの窒素は、窒素・アルゴン比から大部分が大気

注2) 米谷 宏：天然ガス中の微量成分，地質調査所月報掲載予定。

の窒素ガスであると報告している。本報告のガスのアルゴンの分析は、試料 K-9 だけしか測定していない。K-6 の測定したガス態窒素量は 43.1 mg/l であるが、大気窒素を窒素・アルゴン比から算出すると 39.3 mg/l となった。したがって過剰の窒素量は 43.1 - 39.3 mg/l = 3.8 mg/l となる。この窒素量が有機物より生成された窒素量となり、測定値の約 9% である。第 6 図におけるガス態窒素は大気窒素ガスを補正していない実際の測定窒素である。山形・諏訪湖両ガス田の値は、大気を補正したガス態窒素である。下記の窒素・アルゴン比から新潟ガス田の大気からの窒素は、測定値の 100~80% であろうと予想されるので、図上に点線で大気を補正した場合の予想範囲を示した。

第 6 図では、泥炭地では窒素の場合は炭素ほど明確で

はないが、浅部より深部に向かって有機態窒素が減少してガス態窒素が増加する。山形ガス田および諏訪湖ガス田ではガス態窒素が減少し、無機態窒素が増加する方向に分布する。新潟ガス田ではさらに無機態窒素が増加する方向に分布する。したがって窒素の場合、有機物の分解過程を示す方向は、有機態窒素→ガス態窒素→無機態窒素の方向であって、図中の矢印に示した方向となる。

#### 4.2 コア中の有機物

堆積岩中の有機炭素・有機窒素については多くの研究者により報告がなされている。しかしこれらの報告は表土・海底土・底質あるいは地下数 m の試料についてのものが多く、地下数 100 m の試料については比較的少ない。筆者は有機物の組成を代表するものとして有機炭

第 3 表 新潟ガス田観測井コア中の有機炭素・有機窒素分析表

観測井名	深 度 (m)	含水率 (%)	全炭素 (%)	無機炭素 (%)	有機炭素 (%)	全窒素 (%)	無機窒素 (%)	有機窒素 (%)	tC/tN	org.C/ org.N	岩 相
山ノ下	755~755.7	8.41	0.645	0.009	0.636	0.0676	0.0126	0.0550	9.56	11.6	泥 岩
〃	822.5~822.7	6.47	0.999	0.275	0.724	0.0556	0.0127	0.0429	18.0	16.9	泥質砂岩
〃	924.5~925.7	7.02	9.35	—	—	0.175	0.0144	0.161	53.6	—	〃
〃	994	8.10	0.877	—	—	0.0745	0.0147	0.0598	11.8	—	〃
〃	1064.33	8.62	0.348	0.079	0.269	0.0500	0.0113	0.0387	6.95	6.94	〃
〃	1188.5	11.00	1.27	0.018	1.252	0.0850	0.0104	0.0746	14.9	16.8	泥 岩
沼 垂	222~226	5.37	1.17	0.025	1.145	0.0560	0.0134	0.0426	20.9	26.9	砂質泥岩
〃	226~230	2.92	0.102	0.005	0.097	0.0088	0.0022	0.0066	11.6	14.7	泥質砂岩
〃	266~271	4.57	0.500	0.005	0.495	0.0518	0.0039	0.0479	9.65	10.4	砂質泥岩
〃	294~299	5.76	1.10	0.006	1.094	0.0545	0.0071	0.0451	20.2	24.2	〃
〃	302~306	3.42	0.536	0.075	0.461	0.0352	0.0049	0.0303	15.2	15.2	泥質砂岩
〃	372~377	8.00	5.14	0.12	5.02	0.173	0.0333	0.1397	29.7	35.9	泥 岩
〃	428~433	5.72	0.942	0.006	0.936	0.0402	0.0085	0.0317	23.4	29.5	砂質泥岩
〃	433~437	5.48	0.605	0.002	0.603	0.0425	0.0228	0.0197	14.2	30.6	〃
〃	440~445	2.98	0.590	0.010	0.580	0.0325	0.0099	0.0224	18.2	26.1	泥質砂岩
大 形	180~186	5.70	6.28	0.058	6.222	0.259	0.0152	0.242	24.4	25.7	泥 岩
〃	194~200	3.61	0.325	0.007	0.318	0.0347	0.0149	0.0198	9.35	16.1	砂
〃	256~262	5.05	0.493	0.000	0.493	0.0599	0.0197	0.0402	8.24	12.3	砂質泥岩
〃	300~306	3.98	0.615	0.009	0.606	0.0587	0.0258	0.0329	10.5	18.4	泥 岩
〃	347~353	3.88	1.31	0.044	1.276	0.0602	0.0162	0.0440	21.8	29.0	砂質泥岩
〃	370~376	4.36	0.86	0.023	0.837	0.0560	0.0140	0.0420	15.4	19.9	〃
〃	385~391	1.81	0.350	0.026	0.324	0.0146	0.0007	0.0139	24.0	23.3	砂
〃	394~400	1.45	0.448	0.026	0.422	0.0150	0.0005	0.0145	30.0	28.1	〃
〃	408~414	4.99	1.56	0.011	1.549	0.0584	0.0165	0.0419	26.8	36.9	〃
〃	414~420	6.76	1.05	0.003	1.047	0.0635	0.0178	0.0457	16.5	22.8	砂質泥岩
〃	420~426	3.28	0.462	0.008	0.454	0.0338	0.0068	0.0270	13.7	16.8	泥質砂岩
〃	460~466	5.92	1.815	0.000	1.815	0.0576	0.0124	0.0452	31.6	40.1	砂質泥岩
〃	466~472	3.66	0.870	0.0126	0.857	0.0460	0.0118	0.0342	18.9	25.1	砂
〃	472~478	4.29	3.05	0.042	3.008	0.0543	0.0123	0.0424	56.1	70.7	砂質泥岩



素/有機窒素 比について特に注目してきた。

すでに述べたように、表土・底質についてのこの値は5~14 前後である。これは微生物の作用によるもので、この値が平衡値であることによる。また海底土については、前記した G. Arrhenius によって logarithmic line の関係があることが報告されている。しかしこの slope は測定者によって異なり、slope 比は1前後に分散している。このことは炭素の増加による 炭素/窒素 比は増加の場合と減少の場合とが存在することを示す。しかし筆者が分析した資料では、一般に同一地域では炭素の増加とともに 炭素/窒素 比は増加する傾向がある。この現象は水溶性有機物の場合と同様である。

さて新潟ガス田3 観測井コアの分析値を第3表に示す。山ノ下の試料は6 個であって、その有機炭素量は深度 924.5~925.7 m の 9.35% (全炭素だけを測定したが)を除けば 0.27~1.25% で特に多くはない。有機炭素/有機窒素 比は有機炭素が測定できない2つのコアの値を除けば 6.94~16.9 で一般の表層堆積物の値に近い。924.5~925.7 m の試料の 全炭素/全窒素 比 53.6 は、明らかに炭質物の値を示している。

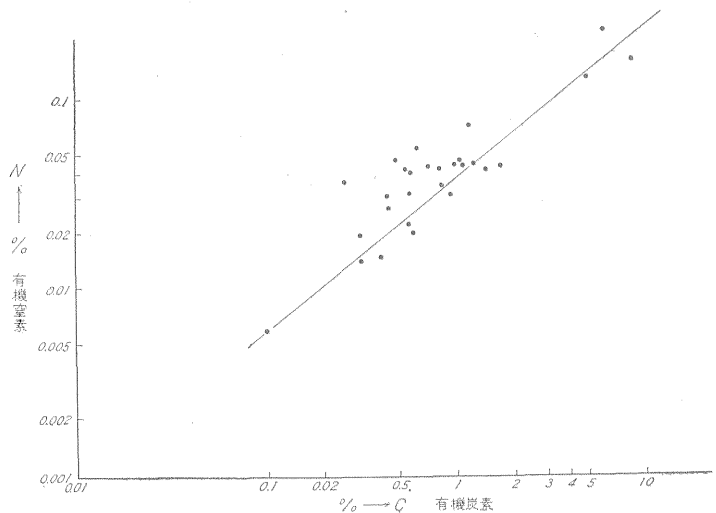
沼垂観測井コアにおける深度 372~377 m 試料の測定値、すなわち有機炭素 5.02% はやはり炭質物の影響である。その他の有機炭素測定値は 0.097~1.14% 間にあり、深度 226~230 m の 0.097% を除けば、その数値は 0.46~1.14% である。有機窒素は上記2例を除くと 0.0197~0.0479% であって、有機炭素/有機窒素比は 10.4~35.9 であり、特に 400 m 以深の3つのコアの値は 26.1~30.6 と高く、一般地表堆積物の値よりはるかに高い。

大形観測井コアにおける有機炭素量は、深度 180~186 m, 472~478 m の2試料だけが 6.26, 3.04% と多いが、他のものは 0.318~1.815% である。そして有機炭素量1% 以上のものは深度 347~353 m, 408~418, 414~420 m, 460~466 m の4カ所で、合計 14 試料中6試料となり、5割弱が1% を超過している。有機窒素量は前記2例を除いて

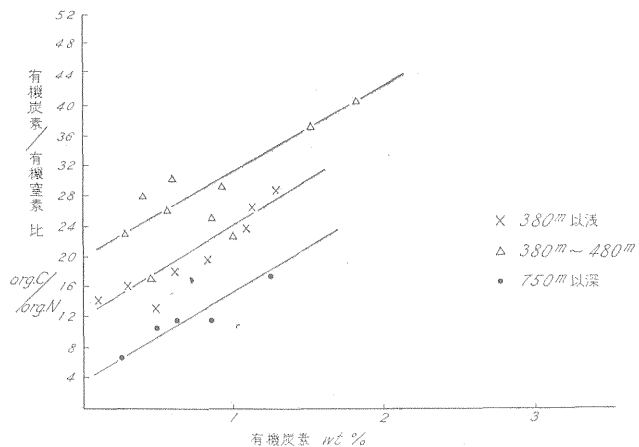
0.0139~0.0459% である。有機炭素/有機窒素比は 12.3~40.1 と大きく変化している (472~438 m の 70.7 は過大値を示し、炭質物によるものか原因不明である)。

有機炭素と有機窒素の logarithmic line を調べると第7 図となり、logarithmic line に分布するといつてよいと思われる。図上の各点は3つの観測井の異なった深度の測定値であって、その分散する原因について以下検討をしてみる。

logarithmic line の slope は、有機物の増加とともに有機炭素/有機窒素比が増加することを示しているので、有機炭素と有機炭素/有機窒素 比の関係を調べ第8 図を得た。この図によれば、非常に点が分散し、一見相互には関係がないようにみえるが、これをコアの採取深度の点から検討を行なうと、大体3つの群に分けられる。その1つは深度 400 m 付近より浅層のもの、その2は 400 m



第7 図 新潟観測井コア有機炭素・有機窒素関係図



第8 図 新潟観測井コア有機炭素と有機炭素/有機窒素比の関係図

以深のもの、その3は山ノ下の750~1,200mのものである。この3つの群について有機炭素と有機炭素/有機窒素比の関係をみると、3つの群は個々に直線的関係に分布することがわかる。これらの3観測井は1km以内に位置しているが、層的に試料採取位置を決めると(第2図)、375m以浅の試料はIV層とV層の中間よりも上位のものであり、375~480mはV層を挟んだIV層下位~VI層上位のものであり、750~1,200mはVII層ならびにそれ以深のものである。したがって375m以浅、375~480mの試料は淡水~内湾~上浅海帯の堆積物であって、750~1,200mのものは下浅海~深海帯の堆積物である。この3つの群で有機炭素/有機窒素比の高いのは、深度375~480mコアで、次が375m以浅のものであり、最も低い値は750~1,200mの山ノ下のものである。いま有機炭素量(すなわち有機物量を代表する)2%以上の炭質物を含むと思われるものを除き、その平均値をみると、375m以浅は0.667%、375~480mは0.857%、750~1,200mでは0.752%であって、相互の間には大きな量的差は認められない。わずかに375m以浅のコアよりも375~480mのものは有機炭素量が多い。この3つの群が形成された原因について考えられることとしては、その一つは堆積環境の相違(有機物の根拠物質の質的相違、分解の状況の相違などにおもな原因があるが、一応環境の因子は区分けて考えたほうがよいと思われる)、その2は有機物の分解の度合の相違、その3は根拠有機物の質の相違である。3つの原因については、いずれも相互に関係があるはずである。筆者はすでに述べたように水溶性有機物の炭素と窒素を調べたので、各井の坑口ガス水比の実測値を使用してガス中の炭素と窒素、ガス付随水中の無機炭素と無機窒素とを計算上で地下に賦存する状態へもどすと、現在地層中へ残存している有機炭素と窒素の測定値と合算して、地層の堆積初期における有機物の炭素/窒素比の近似値を知ることができるはずである(なおこの計算にはガス水比、地層の孔隙率が必要である。生成したガスの、生成場所からの大きな移動などはないものと仮定した。)。VII層以深、V層、ならびにVI層について、測定した値を使用して計算をすると第4表となる。

この計算は模式的なものであって、種々の問題が含まれている。すなわちおもな問題点としては、(1)ガスの逸散を計算に入れていない。(2)堆積物中のC/Nについては、炭素化合物のうちの無機炭素はかりに有機物より生成したものでないとした。(3)窒素については無機窒素は全部有機物から生成されたものとしたためC/Nはorg. C/total Nの値である。などである。しかし目安として第4表の値には充分意義があると思われる。この

第4表 堆積初期における有機物のC/N

模式計算表

VII層および以深 (4例) 孔隙率 30%  
ガス水比 3

	C/N	含水岩石 1 t 当り 炭素量 (g)	含水岩石 1 t 当り 窒素量 (g)
堆積物	11.5	5250	455
水溶性有機物	20.1	9	0.5
生成物 (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> 水の全 CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> )	18.8	560	29.5
計		5819	485

C/N =  $\frac{5819}{485} = 12.0$

V層 (K-9) ガス水比 0.99

	C/N	含水岩石 1 t 当り 炭素量 (g)	含水岩石 1 t 当り 窒素量 (g)
堆積物	21.3	6030	283
水溶性有機物	15.5	6	0.4
生成物	8.2	208	25
計		6244	308.4

C/N =  $\frac{6244}{308.4} = 20.4$

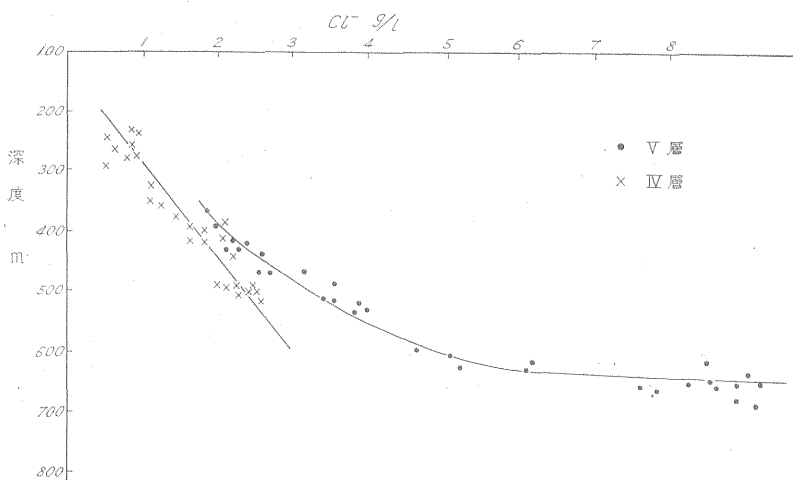
IV層 (K-6) ガス水比 0.77

	C/N	含水岩石 1 t 当り 炭素量 (g)	含水岩石 1 t 当り 窒素量 (g)
堆積物	14.3	4774	333
水溶性有機物	15.0	6	0.4
生成物	8.9	163	18.3
計		4943	351.7

C/N =  $\frac{4943}{351.7} = 14.0$

注) 堆積物の C/N は org. C/total N  
水溶性有機物の C/N は org. C/org. N  
生成物の C/N は (CH<sub>4</sub>-C)+(CO<sub>2</sub>-C)+(水の全 CO<sub>2</sub>-C)/(N<sub>2</sub>-N)+(NH<sub>4</sub>-N)

計算によると、VII層およびそれ以深のC/Nは12.0、V層のC/Nは20.4、IV層のC/Nは14.0の値を得た。これらの値を堆積岩のC/Nと比較するとVII層およびそれ以深では11.5→12.0、V層では21.3→20.4、IV層では14.3→14.0とわずかに変化している。VII層およびそれ以深では僅かに増加し、V層、IV層では僅かに減少している。このことは地層の堆積初期における有機物の組成が、現在の岩石の有機物の組成と大差ないことを示す。またV層とIV層ではC/Nは減少しているのでメタン分解による有機物の組成変化は、炭素に比較して窒素

第9図 新潟ガス田ガス付随水中の  $\text{Cl}^-$  と深度の関係図 (IV層, V層)

の分解が早いことを示している。

以上の計算から、前記(第8図)有機炭素と有機炭素/有機窒素比が3群に分かれる原因の内、有機物の分解の度合の相違、堆積時の有機物組成の相違のいずれもが相互に原因しているように考察される。原因の一つである堆積環境の相違については、VII層および以深のものは下浅海帯ないし深海帯堆積物であって、明らかにV層、VI層とは異なった堆積環境であるが、いずれも淡水性~内湾~上浅海帯の堆積物であるV層、VI層の間には明らかな相違はないようである。しかしガス付随水の塩素イオンと、ガス層深度との関係は第9図にみられるようになっていて、深度の増加に対する塩素の増加は、V層がVI層に較べ大であることが指摘されていて<sup>4)</sup>、この両層を境とする堆積環境の変化が考えられている。この報告で扱った試料のうちV層に関するものは深度400m付近のもので、新潟市街地付近のV層としては、最も浅い部分の試料にあたり、このまわりのV層に較べて  $\text{Cl}^-$  濃度も小さい。このことはV層としては最も内湾性の強い環境に堆積されたことを示すもので、したがって平面(地域)的にもまた垂直(時代)的にも、有機物の供給がそこで比較的多かったものと考察される。

#### 4.3 コア中の炭化水素類

Smith, T.V. Jr. により提案された液相クロマトグラフは、本邦においては各種堆積岩ならびに底質について研究がなされている。そして本方法による研究は帝国石油株式会社の柳下秀晴<sup>18)</sup>、東北大学の加藤磐雄・島田晃郎<sup>9)</sup>、石油資源開発株式会社の工藤修治などによる報告がある。

液相クロマトグラフによるわが国の研究調査は、主として現世の湖底・海底堆積物および第三紀中新世の石油

母層に近い地層について行なわれ、地質時代的にその中間にある第四紀層ならびに鮮新世の堆積岩についての研究はきわめて少ない。今回分析を行なった新潟のコアは、研究資料の少ない地質時代に相当するものである。結果を第5表に示す。

抽出%は原試料に対する重量%であり、n-hexane, benzene, pyridine, 残査各%は抽出量に対する%である。遊離硫黄は原試料中の mg/g で示した。石油化度は柳下秀晴提案によるもので、原試料の有機炭素に対する炭化水素の炭素割合を示したものである。すなわち

$$\text{石油化度} = \frac{\text{抽出量}\% \times (\text{n-hexane}\% + \text{benzene}\%) \times 0.86}{\text{有機炭素}\%}$$

で表わされる。式中の0.86は定数で炭化水素中に占める炭素の割合を示す。

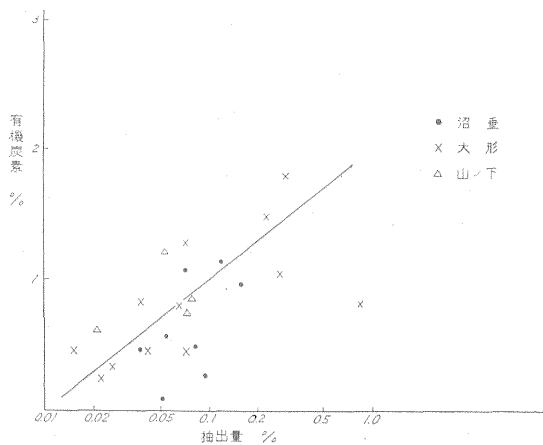
抽出%は0.0158~0.849と大きく変化している。有機炭素量が9.34%と特に多く含まれる山ノ下観測井の924m コアの0.722% およびコロイド抽出物をもつ大形観測井の466~472m のコアは異常な抽出量を示す。これらを除くと0.0158~0.379%である。

抽出量と、有機物の量を代表すると思われる有機炭素量との関係を坑井別に示すと第10図となる。これにより2, 3の例外を除くと巨視的には有機物の多いものは抽出量も多いことがわかる。

次に n-hexane 溜分を H, benzene 溜分を B, pyridine 溜分を P, 残査を R として, H, B, P+R を 3 成分とする相対存在比を三角座標に表示すると第 11 図となる。P+R はほとんど 70~90% を占め、H と B はほぼ 50:50 に近い位置に分布し、H+B の少ないものに僅かに B 側へよるもの、すなわち aromatic hydrocarbon が paraffin

第5表 新潟観測井コア液相クロマト分析表

観測井名	深 度 (m)	抽 出 (%)	抽出量に対する %				S (%)	石油化度	炭化水素 (ppm)	有機炭素 (%)
			Paraffin H.C.	Aroma- tic H.C.	O-N-S comp.	Residue				
山ノ下	755.0~755.7	0.0224	9.15	10.5	23.2	57.15	0.006	0.0059	43	0.636
"	822.5~822.7	0.0524	9.0	10.8	26.8	54.4	0.000	0.0123	103	0.784
"	924.5~925.7	0.7220	16.1	12.9	13.7	57.3	0.022	0.0192	721	9.35
"	994	0.0771	24.1	28.8	21.8	25.1	—	0.0402	297	0.877
"	1064.33	0.0969	7.1	22.9	29.3	40.7	0.0004	0.0472	408	0.269
"	1188.5	0.0750	17.6	24.8	19.7	37.9	0.0004	0.0234	319	1.25
沼垂	222~226	0.125	6.5	8.6	17.9	67.0	0.0002	0.014	188	1.14
"	226~230	0.0529	13.6	6.0	15.2	65.2	0.0002	0.044	109	0.094
"	266~271	0.0820	9.6	7.6	15.0	67.8	0.079	0.024	141	0.495
"	294~299	0.0721	11.1	13.5	31.7	43.7	0.0000	0.014	177	1.094
"	302~306	0.0381	19.9	12.3	45.2	14.0	0.0000	0.028	155	0.46
"	372~377	0.298	3.2	4.0	27.4	65.4	0.0002	0.0035	141	5.02
"	428~433	0.0890	7.5	6.1	29.6	56.8	0.013	0.0116	121	0.936
"	433~437	0.163	(8.4	11.0	8.4	72.2)	—	0.0522	315	0.603
"	440~445	0.055	(12.6	20.5	23.8	44.9)	—	0.0314	182	0.583
大形	180~186	0.0995	10.9	15.7	21.0	52.6	0.014	0.0036	264	6.26
"	194~200	0.0264	7.1	33.2	28.2	31.6	—	0.0114	160	0.318
"	256~262	0.0158	4.2	7.9	12.5	25.4	0.0085	0.017	19	0.49
"	300~306	0.0680	4.5	10.0	24.1	61.6	0.002	0.0104	99	0.606
"	307~353	0.0644	3.7	7.7	29.4	59.2	0.005	0.0064	73	1.10
"	370~376	0.0721	4.9	8.7	32.2	54.2	0.0015	0.0116	98	0.83
"	385~391	0.0399	9.6	18.6	18.9	52.8	0.0047	0.0565	113	0.32
"	394~400	0.0440	24.6	22.1	27.0	26.3	0.0003	0.035	245	0.42
"	408~414	0.234	6.7	15.3	13.7	64.4	0.009	0.0281	515	1.54
"	414~420	0.379	11.5	17.4	6.7	64.4	0.029	0.0787	957	1.04
"	420~426	0.0725	8.8	21.2	23.4	46.6	0.007	0.041	217	0.45
"	460~466	0.293	12.5	7.5	10.3	69.7	0.014	0.0278	586	1.81
"	466~472	0.849	1.4	1.2	12.6	84.8	0.0016	0.022	220	0.85
"	472~478	0.0698	10.2	9.7	28.5	51.6	0.0014	0.0035	193	3.04

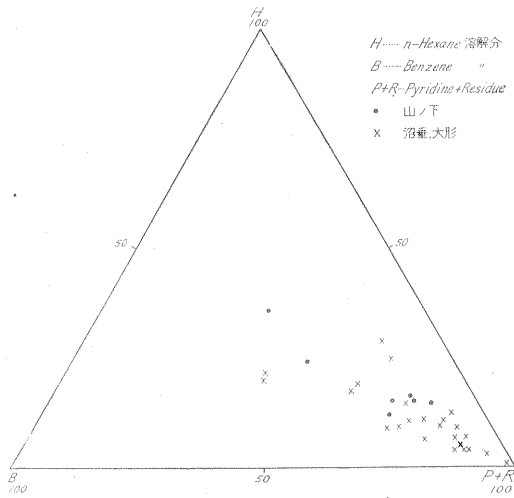


第10図 有機炭素と抽出量との関係図

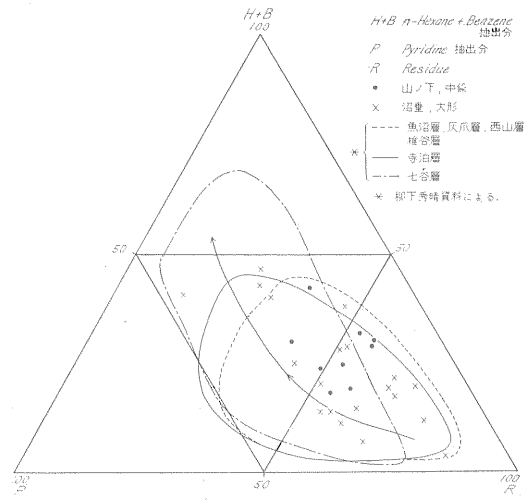
+cycloparaffin よりも多い傾向がある。

次に H+B, すなわち炭化水素と P, R の三成分三角座標図を第12図に示す。大部分の測定値は R=50%以上と, H+B およびPがおのおの10~30%内に分布している。

第12図に, 柳下秀晴によって得られた新潟県下の含油第三系を主にした資料を併記した。この資料と, 筆者が今回得た資料とを, 図上で比較検討してみると, 今回の資料の多くは, 柳下の魚沼・灰爪・西山・榎谷の各層が占めるところへおちる。柳下は, 図の矢印に沿うた方向へ変質していることを指摘している。すなわち地質年代が古くなるにつれて, まずRは減少してPが増加し, さらに次の段階にはPが減少してH+B, すなわち炭化水素類が増加する方向に分布することが報告されてい



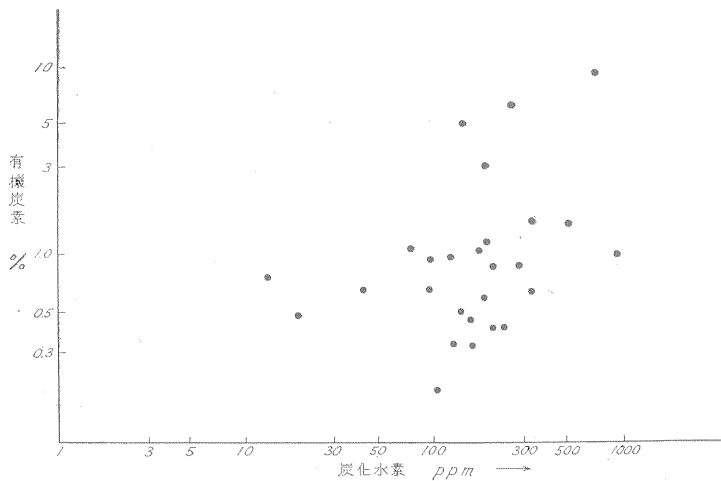
第 11 図 n-Hexane, Benzene 抽出量ならびに Pyridine 抽出量 + Residue 三成分分布図



第 12 図 n-Hexane+Benzene, Pyridine 抽出ならびに Residue 三成分分布図

る。今回の試料は灰爪層の上部および魚沼層群のものが主であり、その3成分の分布はやはり主として炭化水素類の少ない、成分的にはいわゆる石油化の初期の段階に属する。

次に H+B を試料に対する ppm で示すと、19~721 ppm であるが、大部分は 100~400 ppm である。有機炭素と炭化水素との関係を調べると第 13 図となり、両者は明らかな関係を示さない。これは有機物の組成が一樣なものでなく、きわめて複雑であることを示す。ただし有機炭素量 3%、5%、6% などと非常に多く、明らかに炭質物の存在を推定させる値と思われるものは、炭化水素が有機物量に比較して少ないことは当然の結果であろう。炭化水素が 200 ppm 以上のものは、ほとんどが深度 375 m 以深のものであることは興味ある事実で、



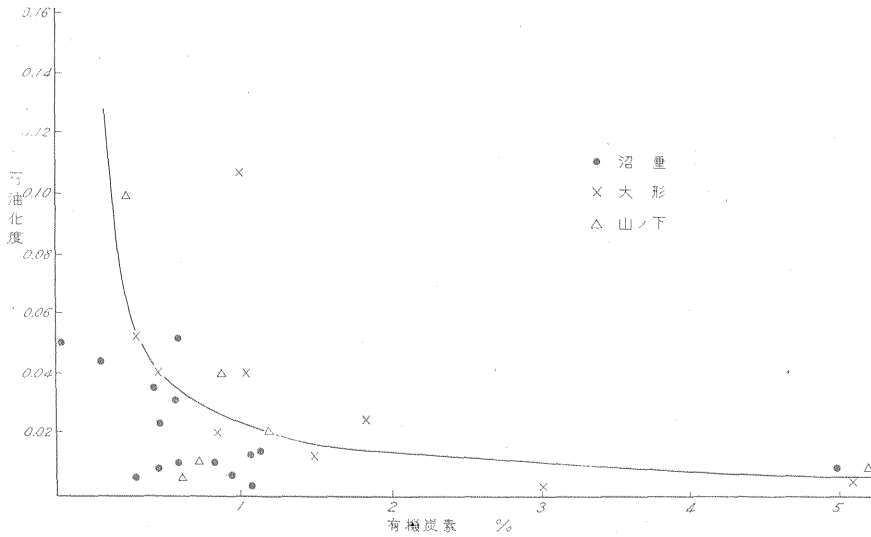
第 13 図 新潟ガス田コア中の有機炭素と炭化水素関係図

前述の有機炭素・有機窒素の項(第 8 図参照)において、375 m を境として炭素/窒素比の傾向が異なった分布をなすことと一致する。この原因としてはすでに述べたように、有機原物質の相違、地層の堆積環境の相違などが考察され、海成堆積層の場合には、陸の影響の強い堆積層よりも炭化水素が多く含有されることを示すと解される。

石油化度は 0.006~0.0787 と比較的高い値を示す。石油化度はその名が示すように、ある意味で有機物の石油化への度合を表わすものと考えられているもので、柳下秀晴の資料では、褐炭 0.001 以下、瀝青炭 0.01 以下、石油 0.6~0.8 であって、油槽に近い地層の石油化度は、多くの場合 0.01~0.1 である。今回の試料の値は 0.003~0.05 が大部分であって、油槽に近い地層の値

と大きな差はなく、予想以上に大きな値である。浅層の有機物に対して、石油化度がたまたまこのような大きな値を示したので、筆者には石油化度の表し方が全面的に有意義とは考えにくい。石油化度は石油に直接結びつくものではなく、石油化への要素が潜在することを意味するものであると解する。

石油化度と有機炭素量との関係を第 14 図に示す。これでわかることは有機炭素の少ないものに石油化度が大きなものがあり、有機炭素の多いものには石油化度の大きなものはないことである。



第 14 図 有機炭素量と石油化度との関係図

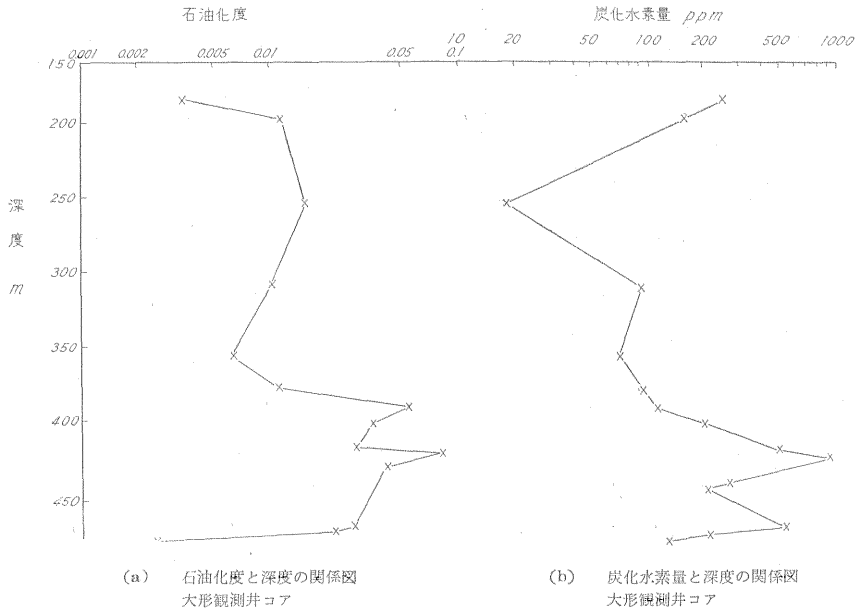
大形・沼垂各観測井の深度別の有機炭素量・抽出量・炭化水素量・石油化度を求めて第 15 図～第 18 図を得た。各図をみると、有機炭素量と抽出量とはきわめて似た分布を示しているが、その理由は、有機炭素と抽出量との間に前記第 10 図で示したような概略的正相関関係がみられることによる。炭化水素量の分布は、また有機炭素量および抽出量と比較的似ている。しかし前記第 13 図で示すように、有機炭素量と炭化水素量との間には明らかな相関関係がみられないので、相互の間は増減の傾向は同じでも、量的な相関がないものと思われる。

石油化度は前記有機炭素量との関係では第 14 図のような傾向がみられたが、炭化水素の場合と同様、個々の増減は逆の傾向を示しているが、巨視的な分布は他の成分の分布と同じに下部に僅かに増加している。

抽出量・炭化水素・石油化度は沼垂観測井では深度による変化は比較的少なく、大形観測井では下部にいずれも増加の傾向がみられる。

### 5. 結 論

新潟ガス田のガス付随水と約 1,200 m までのコア試

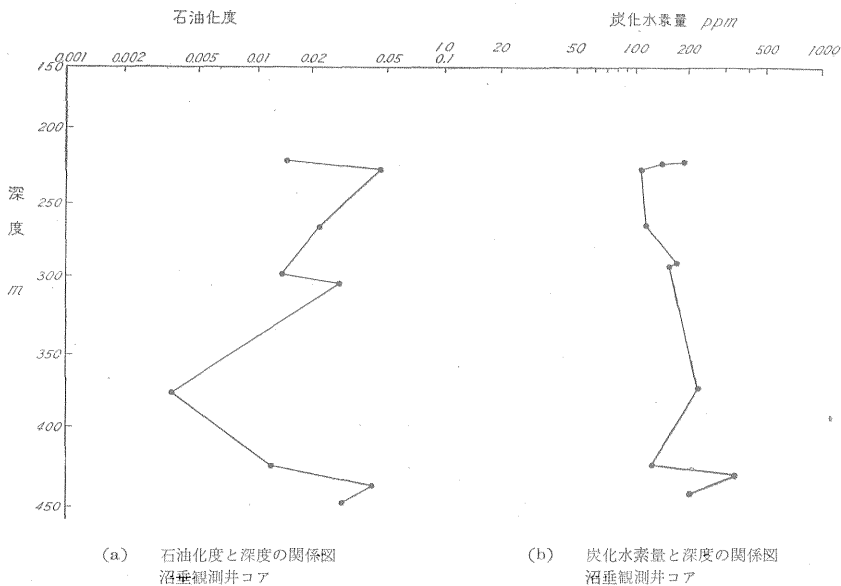


(a) 石油化度と深度の関係図  
大形観測井コア

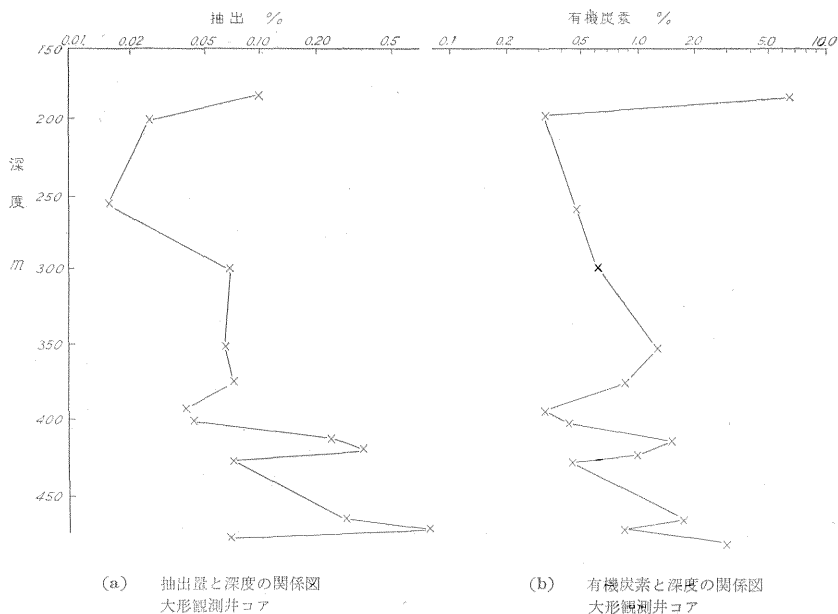
(b) 炭化水素量と深度の関係図  
大形観測井コア

第 15 図

新潟ガス田の有機物 (牧 真一)



第 16 図

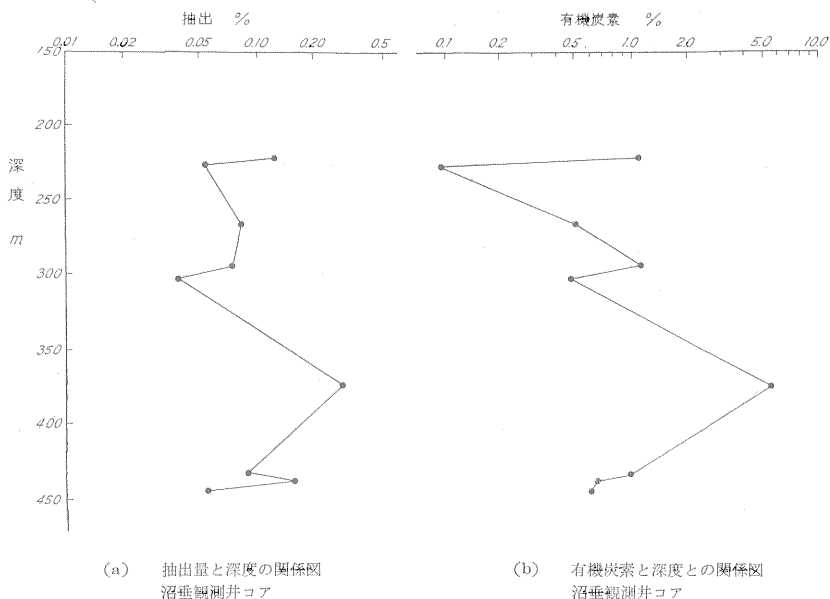


第 17 図

料について、水溶性有機物と堆積岩中の有機物の炭素・窒素量を調べ、相互の関係について検討を行なった。その結果窒素の分解が炭素より早く、堆積物の有機物の組成は炭素/窒素が増加の方向へ進む傾向を示した。また有機物の炭素/窒素比は堆積環境により大きく支配されることが推定された。新潟ガス田においては公海性堆積物の有機炭素/有機窒素比は淡水ないし内湾性堆積物の

ものよりも低く、これに接する水溶性有機物の炭素/窒素比は高い。

液相クロマトによる炭化水素類の分析を、他地域の資料と比較すると、抽出量・炭化水素量・石油化度とも比較的多く、特に炭化水素中の aromatic hydrocarbon が多い。aromatic hydrocarbon の多くはその地層中に陸成の有機物が多く存在し、それから由来したものであ



第 18 図

ろう。

(昭和 34 年 7 月調査)

文 献

- 1) 安藤直行: 新潟ガス田の地球化学的研究——堆積岩について——日化, 地球化学討論会講演, 1960
- 2) Arrhenius, G.: Carbon and nitrogen in subaquatic sediments, *Geochimi. et Cosmochimi. Acta*, Vol. 1, p. 15~21, 1950
- 3) Bader, R.G.: Carbon and nitrogen relation in surface and subsurface marine sediments, *Geochimi. et Cosmochimi. Acta*, Vol. 7, 1955
- 4) 地質調査所編: 日本鉱産誌, V-b, 石油および可燃性天然ガス, 1957
- 5) 伊田一善: 新潟天然ガス田の地質, 地質調査所月報, Vol. 6, No. 7, 1955
- 6) 石和田靖章: 本邦の水溶性天然ガス鉱床, 石油学会誌, Vol. 3, No. 3, 1961
- 7) 石和田靖章: 新潟市付近の天然ガス鉱床の地質, 地質調査所資料
- 8) 板谷実平: 新潟市内の天然ガス付随水の化学的研究, 第1報, 第2報, 第3報, 日化, Vol. 78, No. 4, 1957
- 9) 加藤警雄・島田昱郎: 現世堆積物中の有機物の研究 (第1報), 岩石鉱物鉱床学会誌,

Vol. 41, p. 9~15, 1957

- 10) 兼子 勝: 本邦の天然ガス鉱床の地質学的研究, 地質調査所報告, No. 169, 1956
- 11) 小林 進: 新潟ガス田, 石油技術協会誌, Vol. 18, No. 3, 1953
- 12) 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
- 13) 牧 真一・柴田 賢: 山形ガス田の地球化学的研究, 地質調査所月報, Vol. 12, No. 5, 1961
- 14) 牧 真一・比留川 貴: 諏訪湖天然ガス田 (湖南地区) ガス付随水中の有機物について, 地質調査所月報, Vol. 13, No. 4, 1962
- 15) Smith, P.V. Jr.: Studies on origin of petroleum; Occurrence of hydrocarbons in Recent sediments, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 38, p. 377~404, 1954
- 16) Skoog, D.A. & Bartlett, J.K.: Titration of elemental sulphur with solution of sodium cyanide, *Anal. Chem.*, Vol. 27, p. 367~371, 1955
- 17) 柳下秀晴・荒木春規: クロマトグラフによる石油系有機物の分離法の検討, 資源科学研究所集報, No. 36, 1954
- 18) 柳下秀晴: 岩石中の有機物の分析による石油の地化学探査法, 帝石技研報告, 58-23, 1958