

湖水および底質中のガス成分

米谷 宏*

Some Gas Components in Lake Water and Bottom Sediments

By

Hiroshi YONETANI

Abstract

This paper deals with the distribution of organic and inorganic gas components dissolved in the lake water and in the interstitial water of bottom sediments in a few types of lake (oligotrophic and eutropic ; fresh and brackish). All studied lakes are located in the central and southwestern regions in Japan, and their names are lakes Biwa (fresh water), Suwa (f), Mikata (f), Kugushi (brackish water), Hiruga (b), Suigetsu (b), Shinji (b) and Nakaumi (b).

The results obtained are summarized as follows :

1) The amounts of hydrogen gas dissolved in the lake water and the interstitial water of bottom sediments were determined and the values were ranging from 0.001 to 0.09 ml/l. These values are nearly equal to those of the formation water from natural gas reservoirs of dissolved-in-water type in Japan. In this case, the latter values are recalculated from the analysed data at casing head.

2) The N_2/Ar ratios of gases dissolved in the lake water are nearly equal to the values presumed theoretically, and are lower than the ratios observed generally in the gases from the formations of old age.

3) The aliphatic hydrocarbons of low molecular weight (C_1 to C_4) were detected both in the lake water and in the interstitial water of bottom sediments.

4) Some of hydrocarbons such as methane, ethane, propane and butane, those generally exist in the oil field gas, are detected in the lake water and in the interstitial water of bottom sediments, however, on the chemical composition, a distinct difference exists between the lake gas and the oil field gas, for instance, the amount of dissolved hydrocarbons (C_2 to C_4) is very small and unsaturated hydrocarbons are abundant in the lake water in contrast to the oil field gas.

5) It is believed that the saturation of dissolved hydrocarbons (C_2 to C_4) is not attained in the lake water and in the interstitial water of bottom sediments.

6) The 1-butene is abundant only in the lake water but not detected in the interstitial water of sediments.

7) No particular relation is found between the lake-types and the kinds of gas components dissolved in the lake water.

8) The total amount of dissolved hydrocarbons (C_1 to C_4) is, in general, much more in the water of eutropic lakes than in oligotrophic lakes.

要 旨

わが国における数種の湖(富栄養型淡水性, 貧栄養型

淡水性, 富栄養型汽水性)につきその湖水・底質中にふくまれている無機性・有機性(低級脂肪族炭化水素類)のガス成分を調べた。研究した湖は、琵琶湖(淡水)・

* 技 術 部

諏訪湖(淡)・三方湖(淡)・日向湖(汽水)・水月湖(汽)・久々子湖(汽)・宍道湖(汽)および中海(汽)である。研究の結果、次のようなことが明らかになった。

1) 湖水および底質中の $\text{dis} \cdot \text{H}_2$ は、おおよそ $0.001 \sim 0.09 \text{ ml/l}$ の値である。この値は、わが国における第四・第三紀水溶性の天然ガス中に含有されている H_2 量とほぼ等しい。

2) 湖水中の $\text{dis} \cdot \text{N}_2/\text{dis} \cdot \text{Ar}$ 値は、大部分大気平衡の理論値に近い値であり、地質時代の古い天然ガス中のそれよりも低い。

3) 湖水および底質中に、低級脂肪族炭化水素ガス ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$) の存在を認めた。

4) 石油系天然ガス中にみられる、 CH_4 , C_2H_6 , Propane, Butane などの成分は、湖水および底質中においてもその存在が確認された。しかし CH_4 を除き、湖水および底質中における低級脂肪族炭化水素ガス ($\text{C}_2 \sim \text{C}_4$) の各成分含量は微量であり、また不飽和な炭化水素ガスの存在が目立つて多いことなどから、石油系天然ガスの化学組成とはかなり異なっている。

5) 湖水および底質における低級脂肪族炭化水素ガス ($\text{C}_2 \sim \text{C}_4$) の飽和度は著しく低い。

6) 湖水中で多量認められた 1-Butene は、底質中では検出することができなかつた。

7) 湖水および底質におけるガス成分の種類と、湖沼標式との間に、特定の関係は認められない。

8) 湖水および底質における低級脂肪族炭化水素ガス ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$) の含量は、一般に富栄養湖に多い。

1. 緒言

天然の有機物は、その超微量的なものを含めれば、地球を対象としたあらゆる堆積層中に存在することが想定される。ある条件のもとで濃縮された有機物は、石油や、可燃性天然ガス鉱床を形成する。有機化合物は、その固有の物理化学的性質からして、条件によつて、固体・液体・気体の関係にある。実際このことを、有機性鉱床中の炭化水素化合物についてみると、低分子量のものがガス体、高分子量のものが液体、あるいは固体として共存し鉱床を形成している。

最近の有機性鉱床に関する地球化学的研究は、有機物についての分析技術の向上に伴つて、急速に発展してきている。しかし、有機地球化学の主要な命題としての、種々な天然の場における有機物が、物理化学的、生化学的因子などに支配され、生成、発展、消滅する過程が地球の進化において、どのように位置づけられるかの研究が、非常に少ないように考えられる。

これまでに、多くの研究者によつてなされた有機性鉱床の地球化学的研究成果を基として、すでに米谷 (1963) は、本邦における水溶性天然ガス鉱床を対象とし、坑口遊離ガス中の低級脂肪族炭化水素ガス ($\text{C}_1 \sim \text{C}_2$) の分布を調べ、 C_2H_6 の含有量が、地質時代的に古いガス中に多いことを明らかにした。一方、石油系天然ガス中の C_2H_6 以上の低級脂肪族炭化水素ガス量は著しく多い。このことから、一般的に C_2H_6 以上の低級脂肪族炭化水素ガスの有量は、第四紀水溶性天然ガス・第三紀水溶性天然ガス・石油系天然ガスの順で増加するであろうと推定される。こうした関連において、現世湖沼堆積物中に胚胎する天然ガスの研究の位置づけは、明瞭な意義をもつものと思われる。

SMITH, P. V. Jr. (1954) が現世堆積物中で、液体炭化水素類を発見したのをはじめ、最近10年間における現世堆積物中の天然ガスに関する研究のおもなものとして、本島・牧 (1958) らによる浜名湖の研究、本島 (1959) による北海道幌向原野の泥炭地に関する研究などがあるが、 C_2H_6 以上の低級脂肪族炭化水素ガスについては明らかにされていない。EMERY, K. O. (1958) らは、California 沖の底質中に、低級脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素ガスの存在を報告している。

著者は、こうした一連の研究をさらに発展させるため、1961~1965年注1) にわたり諏訪湖・三方湖群・宍道湖・中海、および琵琶湖の湖水と底質にふくまれているガスを対象として、次のような観点から研究を行なつた。

1) ガス中における C_2H_6 以上 (C_2 以上) の低級脂肪族炭化水素ガスの存在の有無。 2) ガス中の飽和炭化水素と不飽和炭化水素の関係。 3) 湖水および底質における低級脂肪族炭化水素ガスの垂直分布。 4) 低級脂肪族炭化水素ガス成分の種類・量と湖沼標式との関係。

5) 湖水中の $\frac{\text{dis} \cdot \text{N}_2}{\text{dis} \cdot \text{Ar}}$ 値について。 6) 化学組成上からみた、地質時代の天然ガスとの比較。

この研究では、四季変化の観測、低級脂肪族炭化水素の生成メカニズムの問題、近似的に実験室における天然の場の再現、さらに測定技術面での不備な点など、いくつかの問題が浮んできたが、将来この種の研究の基礎資料として論文をまとめた。

この研究は、地質調査所の地球化学研究グループでとりあげた“水成岩領域の地球化学的研究”の一環として行なつたものであるが、著者のほか、本島公司・牧 真

注1) ただし、1965年分は、別の機会に公表する予定で、本論文では、1961~1964年の分について取扱つた。



第1図 研究の対象とした湖の位置図
Map showing the localities of observed lakes

一・比留川貴・大森えい・倉沢 一・後藤吉之・青木市太郎・橋本尚幸らがそれぞれの研究テーマで参加し、現在その成果をまとめる作業が進められている。

現地の観測については、福井水産試験場・京大臨湖実験所・信州大学臨湖実験所・島根県および島根大学など多くの関係者から便宜を計らっていただき、記して深謝の意を表する次第である。

2. 諸湖の性状

第1表に、各湖の形状を示した。

2.1 諏訪湖

諏訪湖は長野県諏訪郡の北西に位置し、面積約 14.5 km²、湖水面の標高海拔 759m、湖岸の延長約18.2km、最大深度約7 m余りの富栄養型淡水湖である。

成因的には、断層および堰止めの両作用によつて、現在のようなものに成長したものであると説明されている。湖の主として南岸地域には、第四紀の CH₄ 系天然ガスの経済規模の産出がみられる。湖水を涵養する流入河川は、六斗川・宮川のほか多くの小河川であり、一方湖水の流出は、湖の北西端にある天竜川によつてなされている。

田中阿歌麿 (1918) の研究によれば、湖水表面温度の年間変動は、おおよそ 3~26°C、泥温は 7~25°C とされている。湖の表面の水質は、Cl⁻10mg/l 以下、CO₂ 7mg/l となつており、今回のグループ研究者の1人である牧の観測によれば、水温：25~27°C、pH：7.0~8.4、HCO₃⁻：50~62mg/l、Cl⁻：10~14mg/l、NH₄⁺-N：0.04~0.4mg/l の値である。また本島によれば、湖水

第1表 湖の形状
Dimensions of the surveyed lakes

	周 囲 (km)	面 積 (km ²)	最大深度 (m)	平均深度 (m)	容 積 (km ³)	備 考
三 方 湖	10.18	3.61	5.80	1.33	0.00484	菅湖をふくむ
水 月 湖	14.80	5.02	34.00	14.33	0.07165	
久 々 子 湖	7.7	1.45	2.50	0.83	0.00117	
日 向 湖	4.16	0.95	38.50	14.33	0.04085	海拔 759m
諏 訪 湖	18.2	14.5	7.00	4.1	0.06	
琵琶湖	188.0	674.4	96.0	41.2	27.8	
穴 道 湖	50.0	80.0	6.4	—	—	
中 海	83.5	104.0	9.0	—	—	

の停滞期には、底層水中の dis. O_2 が激減すると報告している。

2.2 琵琶湖

琵琶湖は、本州中央部の西、伊吹・鈴鹿・笠置・丹波の諸山地の間にある一大盆地内に位置し、日本でもつとも歴史の古い、また面積の大きい湖である。理科年表によれば、湖水面は海拔 85m、湖岸線の長さ 188.0 km、面積 674.4 km^2 、最大深度 96.0m の陥没によりできた貧栄養型淡水湖である。琵琶湖には、日野川をはじめ大小約 40 の河川が流入している。一方、流出は主として瀬田川によつて行なわれ、湖岸一帯には古くから可燃性天然ガスの存在が知られており、一時稼行された。森川・岡本ら (1963) によれば、琵琶湖の表水と底層水(水深 45m) の年間水温変化は、表面水で 6~28°C、底層水はあまり変化なく 6~10°C であると報告されている。

今回のグループ研究者の 1 人である、比留川の観測によれば、水温 7~29°C、pH 6.8~7.6 と、いずれも浅層から深層にかけ小さな値をとっている。また、 HCO_3^- は、33~37mg/l、 Cl^- 10mg/l 以下の値となつている。

最近、藤永・森井ら (1963) により、湖水の栄養塩類の季節変化について興味ある報告がなされている。

2.3 宍道湖・中海

宍道湖・中海は、島根県北東部の日本海沿岸に横たわる汽水性の富栄養湖である。宍道湖の東方に位置する中海は、大橋川により宍道湖と連結し、また北東部で境水道によつて日本海とも連結している。理科年表によれば、宍道湖の水面は海拔 1m、湖岸線の長さ 50 km、面積 80 km^2 、最大深度 6.4m の東西にのびたほぼ楕円形をなしており、一方、中海の水面は海拔 0m、湖岸線の長さ 83.5 km、面積 104.0 km^2 、最大深度 9m でほぼ三角形をなしている。宍道湖に流入する河川はおもに斐伊川で、流出は湖の東方にある大橋川および佐陀川(人工河川)によつてなされている。湖の西方簸川平野には、可燃性天然ガスの徴候がみられる。中海に流入する河川は、主として飯梨川・伯太川である。酒井・曾我 (1952, 1954)、水野・角・鈴木 (1966) によれば、8月における宍道湖の浅層、底層水温はそれぞれ 29~32°C、29~31°C で上下余り変化なく、一方、中海でも同様な観測記録がある。比留川の観測によれば湖水の pH は、宍道湖で 7.5 以下、中海で 8.0 以上の値となつている。また Cl^- は、宍道湖の浅層水でおおよそ 100~300mg/l、底層水でおおよそ 200~4,000mg/l の値で、季節により多少の変動がある。一方、中海の Cl^- 分布は、場所により多少異なるが浅層水で 6,000~10,000mg/l、底層水で 14,000~17,000mg/l と高鹹度の値である。 dis. O_2

は、宍道湖・中海いずれも底層水で減少する傾向がみられる。

2.4 三方湖群

三方湖群は、福井県三方町の北西部にあり三方湖・水月湖・日向湖および久々子湖の 4 つの湖から形成され、水月湖の一部である菅湖とともに三方五湖と称され、いずれも富栄養湖である。これらの湖水は、断層盆地に灌水されたものであり、古くは淡水湖であつたが、その後海水の影響をうけ三方湖を除く他の湖は汽水湖に変遷したといわれている。これら湖の性状を第 1 表にまとめた。三方湖群における湖水相互の連絡および海洋(日本海)への連絡は河川・隧道・掘切・水道などによつてなされている。流入河川としては、三方湖に入る鱒川を除き、とくに目立つたものはない。三方湖岸の南東鳥浜を中心とする約 2.4 km^2 の地域で、第四紀可燃性天然ガスの産出が報告されている。三方湖群は、昭和 7 (1932)~10 年(1935)に三方周辺の氾濫水害の予防として、河川・隧道・水道などの拡張浚渫が行なわれ、この結果諸湖の水質に変化をもたらした。水質変化後の川名 (1936)、山本 (1951, 1952, 1953) らおよび今回比留川の観測による三方諸湖における研究は次のようである。

2.4.1 三方湖

湖水の表層水温は気温に支配されるが、湖水の Cl^- は昭和 26 年 (1951) 8 月の観測で 500~1,000mg/l、昭和 27・28 年 (1952, 1953) の 8 月で 200mg/l 以下とかなりの変動が記録されている。今回比留川の観測によれば、 Cl^- おおよそ 1050~1120mg/l の値となつている。

2.4.2 久々子湖

直接海水の影響をうけやすい久々子湖の湖水の Cl^- は、昭和 27 年 (1952) 12 月の観測で 12,000~16,000mg/l の値で、今回比留川の観測では、4,000~17,000mg/l である。久々子湖は、三方湖と同様深度の浅い湖であるが、底層水における dis. O_2 が著しく減少したことがあると報告されている。

2.4.3 水月湖

拡張浚渫工事以前の湖水の水温の垂直分布は、ほぼ夏季に正列成層、冬季に逆列成層をなしていたといわれているが、工事後の水温の垂直変化は複雑となり、昭和 26 (1951)~昭和 28 年 (1953) の観測で、夏季・冬季に複雑な乱温層の形成が観測されている。昭和 26 (1951)~昭和 28 年 (1953) の 2 月・8 月・12 月に行なわれた同一測点における底層水温の平均値は、おおよそ 14~15°C と変動の幅が少ない。水月湖の底層に、比較的高鹹性の日向湖・久々子湖の湖水が流入する結果、水月湖の表水の Cl^- は 500~3,000 mg/l であるが、深層に向かつ

て増加し、底層水で 8,000~9,000mg/l の高い値となっている。dis. O₂ が底層水で 0.5 ml/l 以下の値をとることから、底層はかなり強い還元環境であろうと考えられる。昭和28年(1953)8月の観測によれば、湖水深度5~10m層から深部にかけて、多量の H₂S が検出され、底層水で113mg/l の最高値が記録されている。今回比留川の観測でも同様の結果が得られた。

2.4.4 日向湖

日向湖における湖水水温の垂直分布は、春季・夏季に完全な正列成層をなし、秋季・冬季には中温層(乱温層)を形成しているようである。昭和26年(1951)12月、昭和27年(1952)2月、8月の同一測点における底層水の水温は、比較的安定しており 15~15.5°C の値が観測されている。また表水の Cl⁻ は 4,000~6,000mg/l で、底層にむかつて増加し、17,000~18,000mg/l とほぼ海水に近い値となっている。底層水の dis. O₂ は 0 ml/l、H₂S は 30mg/l と水月湖の底層水の場合より低い値が観測されている。今回比留川の観測では、Cl⁻ 15,000~18,500mg/l、底層における H₂S 5.85mg/l の値である。水月湖や日向湖の湖水に存在する H₂S の成因については、一般にその根源物としての海水中の SO₄²⁻ がバクテリアの作用によつて生成されたものであると考えられている。

3. 観測法と分析法

3.1 諸湖における観測時期および測点

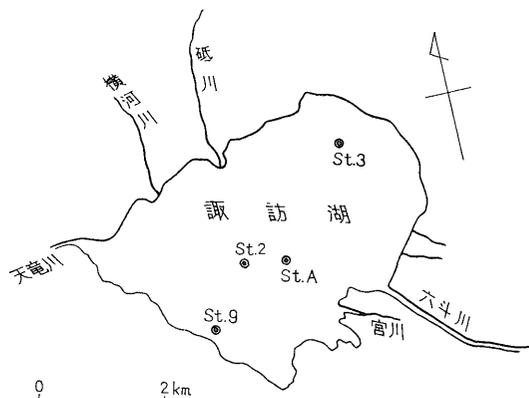
諸湖に対する観測は、研究目的にあわせて、原則的に夏季停滞期をえらんだが、三方湖群については、その時期をえらぶことができなかつたので、偏西風の強くなる直前の、気候が比較的安定した12月をえらんであつた。すなわち、観測時期は次のようである。

湖名	観測年月日
諏訪湖	1961年9月
三方湖群	1962年12月
宍道湖・中海	1963年7月
琵琶湖	1964年8月

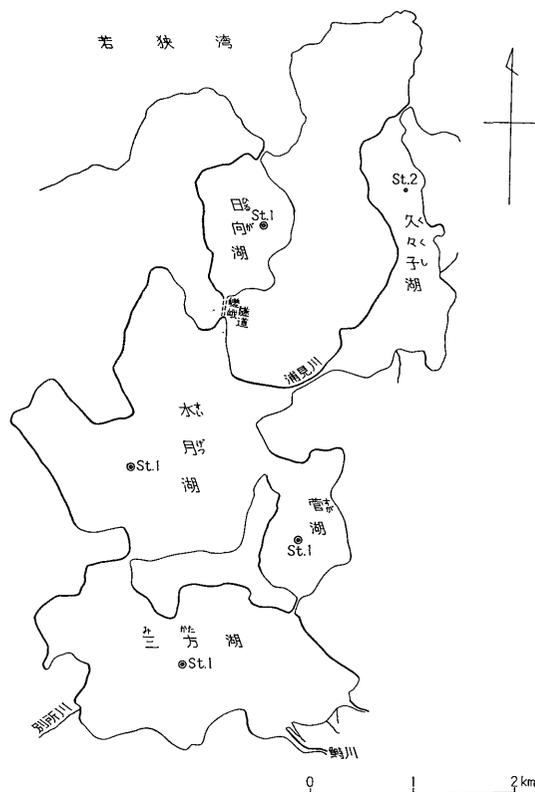
なお、1961年9月の諏訪湖の観測では、湖水および底質中のガスについて、C₂H₆ 以上の低級脂肪族炭化水素ガスの測定を行なわなかつたので、1965年8月にとくに、C₂H₆ 以上の炭化水素ガスの追加測定を行なつた。諸湖における測定位置の選定は、できるだけ人的影響をさけるよう考慮した。第2図~第5図に諸湖における測点位置を示した。

3.2 採水および採泥

採水は、所定の位置に固定された船上から、目的深度



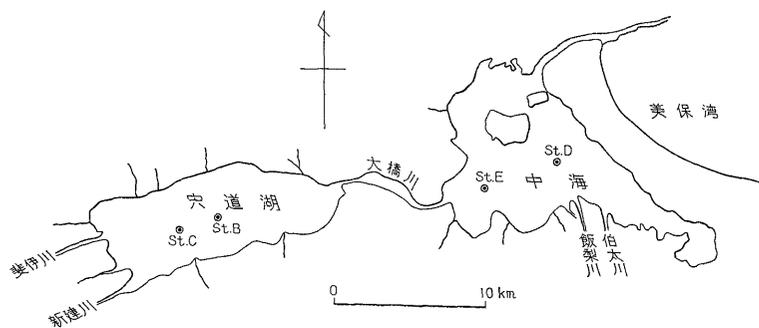
第2図 諏訪湖におけるガス試料採取位置図
注) St. Aは1965年の再調査によるもの
Position of gas samples in Lake Suwa



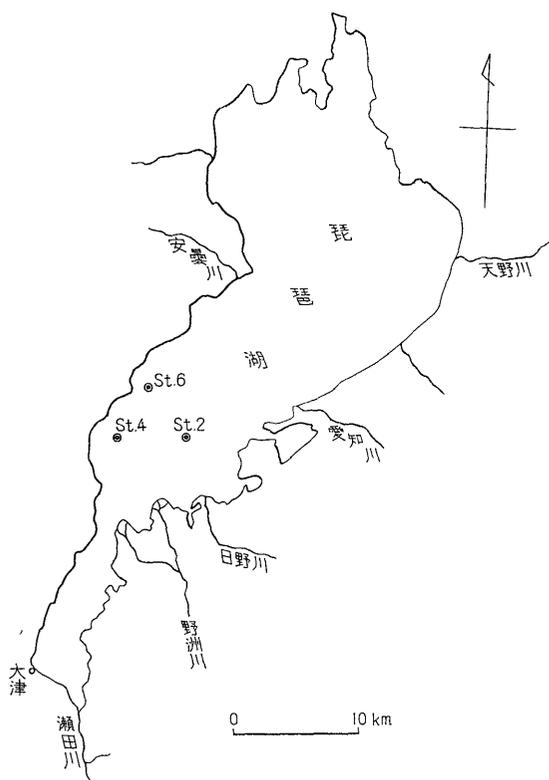
第3図 三方湖群におけるガス試料採取位置図
Position of gas samples in the lake group of Mikata-ko area

までゴム管をおろし、2口注射器によつて汲みあげる方法をとつた。

採泥には2つの方法を併用した。すなわち、表泥の採取にはエクマン・バージ採泥器を使用した。また柱状採泥には湖水の深度に応じて、直径3インチほどの適当な長



第4図 穴道湖・中海におけるガス試料採取位置図
Position of gas samples in Lakes Shinji and Naka-umi



第5図 琵琶湖におけるガス試料採取位置図
Position of gas samples in Lake Biwa

さの塩ビ管を湖底につきたて、人力で底泥中へ押し込むか、あるいは名大小山忠四郎の考案による採泥器を使用した。この採泥器は、しんちゆう製の管を約15cmぐらいつねで分割できるようにしたものゝを適当な長さに連結し、これをワイヤーでつりおろし湖底につきたて、船上から錘による衝撃で長さ約1mぐらゐの底質の柱状試料を採取する方式である。

このようにして得られた湖水試料の溶存ガスの定量と

試料採取は、菅原健(1937)の考案による方法を、底質ガスの定量と試料採取は、小山(1953)の考案による方法を用いた。そしてこの方法で得られたガス試料は、15~20ml容量の両コック付ガラス製アンプルに移して保存し、約1カ月以内に著者の実験室のガスクロマトグラフによつて分析を行なつた。

3.3 分析法

湖水の水質分析は、従来一般に行なわれている方法によつた。ガス組成は、まず dis. O_2 を吸収法によつて現場で測定し、ついで残ガス中の $\text{H}_2 \cdot \text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_4$ の成分を柳本GCG-220形で $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Propylene} \cdot \text{Propane} \cdot \text{i-Butane} \cdot \text{n-Butane} \cdot 2, 2\text{-Dimethylpropane} \cdot 1\text{-Butene} \cdot \text{i-Butylene}$ の各成分を島津GC-2BにHFD-1をとりつけた高感度ガスクロマトグラフで求めた。

$\text{H}_2 \cdot \text{Ar} \cdot \text{N}_2$ および CH_4 のガスクロマトグラフィーによる分析条件は次のようである。a) キャリヤーガス: He あるいは Ar。b) 充填剤: モレキュラシーブ5A。c) カラムの長さ: 銅製スパイラル2m。d) ブリッジ電流: キャリヤーガスとして He を用いた場合 200mA, Ar を用いた場合 150mA。e) キャリヤーガス流量: 30ml/min。f) カラム温度: 40°C。一方低級脂肪族炭化水素ガスの分析条件は次のようである。a) キャリヤーガス: N_2 。b) N_2 の流量: 30ml/min。c) H_2 の流量: 50ml/min。d) 空気流量: 0.8l/min。e) 充填剤: D.M.S。f) カラムの長さ: 12.8m。g) カラム温度: 0°C (氷水)。h) ディテクター温度: 40°C。

著者の行なつた湖水中の溶存ガス成分の検出限界と、測定誤差は次のようである。 H_2 の検出限界0.001ml/l, 測定誤差約10%, これに対し $\text{O}_2 \cdot \text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_4$ は、0.01ml/l および 2~5% である。一方、炭化水素ガス成分 ($\text{C}_2 \sim \text{C}_4$) の検出限界は 10^{-6}ml/l , 測定誤差約10% である。

底質中のガス成分の測定については、著者の技術の未熟さも手伝って、誤差がかなり大きく、おおよそ10~20%と想定される。底質中のガス測定の場合、誤差の大きな原因として、底質の含水量測定誤差が考えられる。

底質中の dis. O_2 の値が、底層水中の dis. O_2 値より大きい結果が得られる場合があり、これはおそらく底質ガス追出用 CO_2 の発生に用いる塩酸からくる O_2 と、測定過程における空気の混入によるものであろう。また CO_2 発生用大理石から発生した CO_2 中には、 $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ などが検出されることがあり、微量成分の研究には、とくに注意する必要があつた。そこで著者は、大理石からくる $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ の影響をのぞくため、 CO_2 発生用物質として、 $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ の検出されない、Mallinckrodt chemical works の Primary standard CaCO_3 (Powder) を別の同じ試料に併用しチェックした。

4. 結果についての考察

第2表~第17表に、諸湖における湖水、底質に関する水質およびガス成分の分析結果をまとめた。

水質については、著者と共同で野外研究を行なつた比留川貴が主たる研究題目として、現在仕事を進めているので、ここではガスが存在する環境規定条件として記載するにとどめ、以下には主として、ガス成分について述べる。

4.1 湖水および底質に含まれるガス量

湖水および底質中に含まれているガス成分の由来については、一般にそれぞれつぎのような起源をもっているものと考えられている。すなわち溶存ガス成分としての $\text{N}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Ar}$ などは、大部分が大気の湖水への溶解に起因し、一方 $\text{H}_2 \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{CO}_2$ などは湖水および底質中で、主として生化学的変化により生成されるものである。湖水および底質中に含まれているガス量は、ガス成分の保存、消費、生成、さらに溶媒としての湖水および底質中の間隙水の水温、水圧溶存塩分などの要因によって支配される。

菅原ら(1937)は、高須賀沼において、直接湖底からのガス発生の有無を追及するため、ガラス鏡を沼底の直上50cmの高さに吊り、沼底からのガスを直接捕集し、7~10月に最高の1日 1 m^2 について約 $1,000\text{ ml}$ のガス量を観測している。その後小山(1953)・本島(1958)らの研究により、湖水よりも底質に含まれるガス量が著しく多いと報告されており、著者の観測でも同様の結果が得られた。

湖水および底質中のガス量についてみるに、まず諏訪湖では、それぞれ $12\sim 17\text{ ml/l}$, $26\sim 62\text{ ml/l}$, 一方琵琶湖では、 $17\sim 26\text{ ml/l}$, $24\sim 100\text{ ml/l}$ である。

まずこれら2つの湖の湖水におけるガス量の垂直変化をみると、諏訪湖では、表水から底層水にかけて漸次減少しているのに対し、琵琶湖では不規則な垂直変化をしている。このような両湖におけるガス量の垂直分布の相

第2表 諏訪湖 St. 2 における湖水、底質の溶存成分 (水深 6.2m)

The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Suwa, station 2

採取深度 溶存成分	1 m	3 m	湖底から 5 cm上	底質 湖底から 30~43 cm	底質 湖底から 84~95 cm
dis. tot. gas (ml/l)	15.00	14.87	12.82	45.66	61.60
" H_2 (〃)	—	—	—	0.03	0.02
" O_2 (〃)	5.00	3.77	1.52	0.36	0.00
" N_2 (〃)	9.65	10.52	10.77	9.00	12.05
" Ar (〃)	0.23	0.25	0.26	0.45	0.43
" CH_4 (〃)	0.12	0.33	0.27	35.82	49.10
" O_2 飽和度 (%)	97.9	72.7	28.8	—	—
" N_2 飽和度 (〃)	100.0	107.5	109.2	—	—
水温および泥温 (°C)	26.9	26.2	25.2	21.2~20.3	18.1~15.6
pH	7.5	7.1	6.8	—	—
HCO_3^- (mg/l)	61.2	61.2	61.2	—	—
Cl^- (〃)	13.3	9.9	9.9	—	—
NH_4^+-N (〃)	0.04	0.04	0.07	—	—

第 3 表 諏訪湖 St. 3 における湖水, 底質の溶存成分 (水深 4.0m)
The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Suwa, station 3

採取深度	2 m	3 m	湖底から 50 cm 上	底質 湖底から 5~16 cm	底質 湖底から 20~35 cm	底質 湖底から 100~112 cm
溶存成分						
dis. tot. gas (ml/l)	15.20	16.64	13.11	45.56	47.20	51.82
// H ₂ (//)	—	—	—	0.01	0.01	0.01
// O ₂ (//)	4.20	5.84	2.31	0.06	0.00	0.01
// N ₂ (//)	10.60	10.51	10.38	17.40	17.40	13.41
// Ar (//)	0.26	0.26	0.26	0.47	0.67	0.84
// CH ₄ (//)	0.14	0.03	0.36	27.62	29.12	37.55
// O ₂ 飽和度 (%)	80.4	110.0	44.3	—	—	—
// N ₂ 飽和度 (//)	107.5	105.3	105.0	—	—	—
水温および泥温 (°C)	25.2	25.2	25.8	24.1~22.7	22.7~21.3	約 17.5
pH	7.2	7.0	6.9	—	—	—
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	61.2	61.2	61.2	—	—	—
Cl ⁻ (//)	10.6	9.9	9.9	—	—	—
NH ₄ ⁺ -N (//)	0.04	0.05	0.05	—	—	—

第 4 表 諏訪湖 St. 9 における湖水, 底質の溶存成分 (水深 3.5m)
The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Suwa, station 9

採取深度	1 m	2 m	3 m	湖底から 15 cm 上	底質 湖底から 22~33 cm	底質 湖底から 80~90 cm	底質 湖底から 92~105 cm
溶存成分							
dis. tot. gas (ml/l)	16.09	15.04	15.03	14.87	26.00	31.44	38.22
// H ₂ (//)	—	—	—	—	0.08	0.09	0.01
// O ₂ (//)	5.39	4.34	4.41	4.17	0.00	0.04	0.02
// N ₂ (//)	10.44	10.30	10.36	10.47	12.73	10.10	11.85
// Ar (//)	0.26	0.27	0.26	0.23	0.49	0.42	0.36
// CH ₄ (//)	0.00	0.13	tr	tr	12.70	20.79	25.98
// O ₂ 飽和度 (%)	103.0	82.5	83.5	78.6	—	—	—
// N ₂ 飽和度 (//)	105.9	103.5	103.5	104.7	—	—	—
水温および泥温 (°C)	25.8	25.4	25.2	25.1	22.9~21.9	20.3~19.7	19.7~16.4
pH	8.4	7.2	7.1	7.1	—	—	—
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	53.8	61.2	61.2	61.2	—	—	—
Cl ⁻ (//)	10.0	10.0	10.0	10.0	—	—	—
NH ₄ ⁺ -N (//)	0.35	0.43	0.47	0.54	—	—	—

違の理由を考案してみるに、まず富栄養型淡水性の諏訪湖では、観測時における湖水の水温は、表面から底層にかけて 27°C から 25°C と下っており、溶存ガスの量は、底層部に減少する傾向にある。また溶存ガスの組成をみれば、湖水の dis. O₂ の減少量が、湖水の垂直温度差による dis. O₂ の理論溶解量の差をうまわつて多いことが理解される。すなわち観測時における諏訪湖湖水の溶存ガス量の垂直変化をもたらしている主因は、dis. O₂ の

消費によるものである。一方、貧栄養型淡水性の琵琶湖では、観測時における湖水の水温は、表水の 29°C から深層に漸次温度が低下し、40m 付近でほぼ 7°C となり、上下の温度差は 20°C 以上とかなり大きい。しかし、ガス量の垂直分布は、すでに述べたように、不規則な変化をしている。その原因は、おそらく性状の異なる水塊の混合、多少の dis. O₂ の消費など、複雑な要因の支配を受けている結果であろうと推定される。

湖水および底質中のガス成分 (米谷 宏)

つぎに両湖における底質中のガス量について考察をす
 ずめる。一般に、底質におけるガス量を支配するおもな
 因子として、静水圧、CH₄ や CO₂ などを生成する源物
 質と考えられる有機物の量と質、ガスを発生させる諸条
 件、ガスの保存に関する底質の物理的性質などがあげら
 れる。このたびの観測結果によると、諏訪湖よりも琵琶
 湖における底質ガス量の方が、やや多い値になつてい
 る。

つぎに富栄養型汽水性の宍道湖・中海・三方湖群にお
 ける湖水の溶存ガス量は、12~24ml/l であり、底質ガ
 ス量は 14~100ml/l であるが、三方湖群中の日向湖・水
 月湖における底質中のガス量は、比較的多く約 70~100
 ml/l の値が観測された。

溶存ガス量についてさらにくわしくみると、宍道湖・
 中海・三方湖・久々子湖など、比較的浅い湖における湖
 水の溶存ガス量の垂直変化は、主として dis. O₂ の減少
 のため、諏訪湖におけると同様、表面から底層にかけて
 減少の傾向がみられる。一方、水月湖・日向湖のように
 比較的深い湖の湖水では、水温の乱層出現、dis. O₂ の消
 費、dis. CH₄ の目立つた生成などによつて、溶存ガス量
 の垂直変化は不規則であり、とくに水月湖で、その不規

則性が強調されている。

4.2 dis. O₂, dis. N₂, dis. Ar

第5表 諏訪湖 St. A における湖水、底質の溶存
 成分 (水深約 6 m)

The dissolved components in the lake
 water and the bottom sediment of
 Lake Suwa, station A

溶存成分	採取深度	0 m	湖底から 13cm上	湖水と表泥 の混合物
	dis. tot. gas (ml/l)		23.22	23.70
〃 O ₂ (〃)		8.32	8.67	1.48
〃 CH ₄ (〃)		0.01	0.01	—
〃 C ₂ H ₆ (〃)		0.000059	0.000099	0.000032
〃 C ₂ H ₄ (〃)		0.000273	0.000154	0.000299
〃 Propane (〃)		0.000001	0.000001	0.000059
〃 Propylene (〃)		tr	0.000000	tr
〃 i-Butane (〃)		tr	0.000000	tr
〃 n-Butane (〃)		0.000000	0.000000	0.000000
〃 1-Butene (〃)		0.000015	0.000000	0.000000
〃 i-Butylene (〃)		0.000072	0.000081	0.000071

第6表 三方湖 St. 1 における湖水、底質の溶存成分 (水深1.75m)

The dissolved components in the lake water and the
 bottom sediments of Lake Mikata, station 1

溶存成分	採取深度	0 m	1 m	湖底から 5 cm上	底質 湖底から 50~60 cm	底質 湖底から 75~85 cm	底質 湖底から 100~110 cm
	dis. tot. gas (ml/l)		23.84	23.22	22.88	28.40	43.60
〃 H ₂ (〃)		0.00 ₂	0.00 ₁	0.00 ₄	—	—	0.00 ₂
〃 O ₂ (〃)		8.53	7.77	7.17	5.80	6.30*	3.45
〃 N ₂ (〃)		14.90	15.00	15.28	18.49	22.80	13.90
〃 Ar (〃)		0.40	0.40	0.42	0.42	0.58	0.32
〃 CH ₄ (〃)		0.01	0.05	0.01	3.69	13.92	16.08
〃 C ₂ H ₆ (〃)		0.000001	0.000001	0.000003	0.000031	0.000480	0.000190
〃 C ₂ H ₄ (〃)		0.000030	0.000010	0.000062	0.004330	0.001210	0.001610
〃 Propane (〃)		0.000008	0.000000	0.000000	0.000020	0.000120	0.000095
〃 Propylene (〃)		0.000008	0.000000	0.000000	0.000031	0.000004	tr
〃 i-Butane (〃)		0.000000	0.000000	0.000000	—	—	—
〃 n-Butane (〃)		0.000000	0.000000	0.000000	—	—	—
〃 O ₂ 飽和度 (%)		102.3	93.1	86.0	—	—	—
〃 N ₂ 飽和度 (〃)		96.5	99.8	98.7	—	—	—
水温および泥温 (°C)		7.9	7.8	7.6	12.3	13~16	約17
pH		7.3	7.3	7.3	—	—	—
HCO ₃ ⁻ (mg/l)		37.1	37.1	38.5	—	—	—
Cl ⁻ (〃)		1,010	1,075	1,120	—	—	—
SO ₄ ²⁻ (〃)		151	158	164	—	—	—
H ₂ S (〃)		0.0	0.0	0.0	—	—	—

* 測定中空気の混入と考えられる。

第 7 表 菅湖 St. 1 における湖水, 底質の溶存成分 (水深 10.95m)
The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Suga, station 1

溶存成分	採取深度	2.5 m	5 m	7 m	9 m	10.8 m	底 質 湖 底 から 35~50 cm
dis. tot. gas (ml/l)		21.59	19.09	14.45	13.59	15.31	38.04
// H ₂ (//)		0.00	0.00		0.00 ₂	0.00	0.00 ₇
// O ₂ (//)		7.29	5.29	0.95	0.39	0.31	1.44*
// N ₂ (//)		13.91	13.42	13.13	11.50	12.51	18.70
// Ar (//)		0.38	0.36	0.35	0.28	0.27	0.59
// CH ₄ (//)		0.01	0.02	0.02	1.42	2.22	17.31
// C ₂ H ₆ (//)		0.000005	0.000004	0.000006	0.000033	0.000037	0.000056
// C ₂ H ₄ (//)		0.000009	0.000056	0.000012	0.000039	0.000052	0.000123
// Propane (//)		0.000005	0.000005	0.000012	0.000119	0.000150	0.000119
// Propylene (//)		0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000045
// i-Butane (//)		0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000045
// n-Butane (//)		0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000030	0.000163
// 1-Butene (//)		0.000000	0.000000	0.000000	—	—	—
水温および泥温 (°C)		—	—	—	—	—	15~16
pH		7.0	6.9	7.0	7.2	6.7	—
HCO ₃ ⁻ (mg/l)		66.8	80.1	92.8	211	348	—
Cl ⁻ (//)		3,420	4,000	5,550	7,080	7,560	—
SO ₄ ²⁻ (//)		488	585	793	973	1,040	—
H ₂ S (//)		0.0	0.0	0.0	1.5	6.7	—

* 測定中空気の混入と考えられる。

湖水および底質中に含まれているガス成分に関し, dis. O₂, dis. Ar の全部, および dis. N₂ の大部分が, 大気の水への溶解に由来したものと, 議論をしてもさしつかえないと思われる。

湖水中の dis. O₂, dis. Ar, dis. N₂ と, これら 3 成分のうちで, dis. O₂ はもつとも化学的に活性であり, 湖水における植物, とくに浮遊性植物による炭酸同化作用, 呼吸, 腐敗, 醗酵その他, たとえば無機性の溶存鉄, マンガンなどによる消費的酸化が考えられている。すなわち富栄養湖に比べ, 富栄養湖の場合は, とくに dis. O₂ 量の垂直変動の大きいということが, 多くの研究者によつて報告されている。

著者の観測による諏訪湖・三方湖群・宍道湖・中海・琵琶湖などにおける湖水の dis. O₂ の飽和度は, 表水で 88~111%, 底層水で 1.5~95% の値であり, 垂直変化は, 一般に浅層から深層にかけて, 漸次減少の傾向がみられる。

つぎにそれぞれの湖における湖水中の dis. O₂ の飽和度の分布をみると, 湖水の成層度の弱い諏訪湖・三方湖・久々子湖では, 30~104% である。これに対し, 湖水の

成層度が比較的強調されている宍道湖・中海では 4~110% と, 前例にくらべるとやや低い値で, とくに底層水の dis. O₂ の飽和度は 4~9% と, 著しく低い値である。湖沼標式で対照的な日向湖・水月湖および琵琶湖の湖水中の dis. O₂ の飽和度についてみるに, 日向湖および水月湖では, 表水でそれぞれ 96.0%, 96.5%, 底層水で, それぞれ, 6.8%, 1.5%, 琵琶湖では表水で 105~110% 底層水で 65.3~86.7% の値が観測された。すなわち富栄養型汽水性の日向湖および水月湖と, 貧栄養型淡水性の琵琶湖における dis. O₂ の飽和度のちがいは, 主として, これらの湖水に溶解している有機物量や, 湖水の成層度の差によるものであると考えられる。このような考えはまた, 菅原・真谷・小山ら (1937) の観測による富栄養型淡水性の木崎湖における湖水の dis. O₂ の飽和度 1~110% や, 今回著者が観測した諏訪湖の 30~104% 値からも立証される。

大気中の O₂ の直接の取入口になつている, 湖水表面の dis. O₂ の飽和度と, 湖沼標式の関係についてみると, 富栄養湖の琵琶湖表面水では, 過飽和あるいは飽和に近い値が観測され, 一方, 富栄養湖のなかでは, 水月湖と

第8表 水月湖 St. 1 における湖水, 底質の溶存成分 (水深 32.3m)

The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Suigetsu, station 1

溶存成分	採取深度	0 m	2.5m	5 m	10m	27m	湖底から 13 cm上	底質 湖底から 5~20 cm
dis. tot. gas (ml/l)		21.57	21.20	20.88	14.91	22.21	21.10	100.12
// H ₂ (//)		0.00 ₁	0.00 ₂	0.00 ₁	—	0.00 ₁	0.00 ₁	0.00 ₅
// O ₂ (//)		7.47	6.70	5.98	0.31	0.21	0.10	0.12
// N ₂ (//)		12.89	13.29	13.17	12.15	10.51	10.40	11.90
// Ar (//)		0.31	0.31	0.35	0.31	0.30	0.30	0.33
// CH ₄ (//)		0.90	0.90	1.38	2.14	11.19	10.30	87.77
// C ₂ H ₆ (//)		0.000017	0.000461	0.000018	0.000156	0.000055	0.000031	0.000010
// C ₂ H ₄ (//)		0.000049	0.000827	0.000029	0.000166	0.000077	0.000031	0.000110
// Propane (//)		tr	0.000054	0.000063	0.000290	0.005890	0.000509	0.000837
// Propylene (//)		0.000000	0.000000	0.000000	—	0.000001	0.000001	0.000000
// i-Butane (//)		0.000000	0.000000	0.000000	—	0.000001	0.000001	0.000000
// n-Butane (//)		0.000000	0.003050	0.004275	—	0.000990	0.000126	0.000020
// 1-Butene (//)		0.000000	0.004960	0.006635	—	0.001710	0.000053	0.000000
// i-Butylene (//)		0.000000	0.000006	0.000056	—	0.000000	0.000000	0.000000
// O ₂ 飽和度 (%)		96.5	86.6	79.6	4.7	3.2	1.5	—
// N ₂ 飽和度 (%)		89.5	92.7	93.1	101.0	84.7	84.0	—
水温および泥温 (°C)		10.0	9.9	11.3	16.2	15.1	15.0	約13
pH		7.0	6.9	6.9	8.6	8.2	7.5	約7.0
HCO ₃ ⁻ (mg/l)		68.5	78.7	78.7	206	853	1,080	—
Cl ⁻ (//)		3,450	3,480	3,530	7,410	9,040	9,140	—
NH ₄ ⁺ -N (//)		0.0	0.0	0.0	2.76	17.0	26.9	—
SO ₄ ²⁻ (//)		498	502	506	1,030	765	616	—
H ₂ S (//)		0.0	0.0	0.0	3.8	135	136	—

中海の表面水に多少不飽和の値がみられた程度である。しかし dis. O₂ を算出する過程からくる誤差を考えると、少なくとも著者の観測内では、湖沼標式のちがいによつて、湖沼表面水の dis. O₂ 飽和度に差があると一般化されるものではない。

日向湖および比較的浅い湖といえる諏訪湖・宍道湖・中海・久々子湖・三方湖における湖水中の dis. N₂ 飽和度は、90~110% でほぼ理論飽和度に近く、とくに著しい dis. N₂ の増減はみとめられない。一方、水月湖・琵琶湖の dis. N₂ 飽和度は、72~114% とかなり変動幅が広く、深層部に比較的低い値が観測された。なお琵琶湖における3測点のなかで、2次の影響の少ない、St. 2の湖水に含まれている dis. N₂ 飽和度の垂直変動は、とくに著しい。

湖水における dis. Ar の飽和度は、琵琶湖および諏訪湖の両湖について算出した。その結果、諏訪湖における dis. Ar の飽和度は、ほぼ理論飽和度に近い値であるが、

琵琶湖の dis. Ar の飽和度は、大部分110~140%と著しく過飽和であるといえる。また琵琶湖における dis. Ar の飽和度の垂直変動は、dis. N₂ の飽和度と同様やや不規則性である。

著者が観測した諸湖の一部にみられたように、湖水における dis. N₂ および dis. Ar の飽和度が、かなり理論飽和値からバラついており、この原因について以下に考察してみた。すでに述べたように、湖水における Ar の生成や消費は、ほとんど考えられず、したがって大気に依存する湖水中の dis. Ar 量は、湖水の温度、塩分量、大気圧などの要因によつて規定されるものと考えられる。しかし湖における水温の異なる水塊の混合、いいかえると、水温の変化する速度と、変化した水温に対応して、dis. Ar が理論溶解度に達するまでの速度とがかなりずれている場合、当然 dis. Ar の過飽和あるいは不飽和の現象が予期されよう。一方、このような現象は、湖水中の dis. N₂ についてもいえるが、さらにこれとは別

第9表 日向湖 St. 1 における湖水, 底質の溶存成分 (水深32.60m)

The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Hiruga, station 1

採取深度 溶存成分	2.5m	10m	19m	27m	湖底から 13cm上	底質 湖底から 40~55cm
dis. tot. gas (ml/l)	17.31	14.05	13.26	11.74	12.11	69.38
// H ₂ (//)	0.00 ₁	0.00 ₈	0.00 ₃	—	—	0.08
// O ₂ (//)	5.81	3.25	2.16	0.24	0.41	3.80*
// N ₂ (//)	11.00	10.33	10.63	10.81	10.21	27.30
// Ar (//)	0.29	0.27	0.27	0.29	0.29	0.70
// CH ₄ (//)	0.21	0.20	0.20	0.40	1.20	37.50
// C ₂ H ₆ (//)	0.000011	0.000014	0.000037	0.000089	0.000023	0.001050
// C ₂ H ₄ (//)	0.000019	0.000023	0.000355	0.000345	0.000090	0.003260
// Propane (//)	0.000023	0.000021	0.000044	0.000057	0.000079	0.001575
// Propylene (//)	0.000021	0.000004	0.000015	0.000010	tr	tr
// i-Butane (//)	0.000021	0.000004	0.000015	0.000015	tr	0.000026
// n-Butane (//)	0.000834	0.000728	0.000741	0.000775	0.001025	0.000506
// 1-Butene (//)	0.004890	0.005390	0.005140	0.003450	0.009075	0.000000
// i-Butylene (//)	0.000055	0.000041	0.000051	0.000075	0.000105	tr
// O ₂ 飽和度 (%)	96.0	56.6	37.4	4.0	6.8	—
// N ₂ 飽和度 (%)	105.0	94.1	96.2	95.5	90.2	—
水温および泥温 (°C)	15.4	17.1	16.5	14.4	14.3	13.9~14.1
pH	7.2	7.4	7.2	7.2	7.1	約 7.4
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	138	147	147	178	215	—
Cl ⁻ (//)	15,800	17,800	18,100	18,500	18,500	—
NH ₄ ⁺ -N (//)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.49	—
SO ₄ ²⁻ (//)	—	2,506	2,521	2,560	2,572	—
H ₂ S (//)	0.0	0.0	0.0	0.0	5.85	—

*測定中空気の混入と考えられる。

に dis. N₂ のごく一部が, 生化学的反應によつて, 消費あるいは生成された結果の現象としても考えられる。

湖水における N₂ ガスの生成に関しては, すでに菅原・真谷・小山ら (1937) による高須賀沼の研究をはじめ, BENSON, B. B. and PARKER, D. M. ら (1961) による Aerobic sea water 中の N¹⁵, N¹⁴ 同位元素に関する研究, さらに RICHARDS, F. A. and BENSON, B. B. ら (1960~1961) による湖水中の N₂/Ar と N¹⁵, N¹⁴ 同位元素の研究などにより, 大気源以外の dis. N₂ の存在が報告されている。

湖水における dis. N₂, dis. Ar の起源からして, dis. N₂ の消費あるいは生成に関する問題は, 1つの方法として, dis. Arを基準元素に選び, $\frac{\text{dis. N}_2}{\text{dis. Ar}}$ 値を検討し試論ができると考えられる。

著者が観測した三方湖群・安道湖・中海・諏訪湖など,

琵琶湖を除く諸湖における湖水中の $\frac{\text{dis. N}_2}{\text{dis. Ar}}$ の値は, 大部分35~43の値である。この数値を, 湖水と接触する大気中の N₂, Ar の湖水への理論溶解比36~39と比較してみるに, 双方の数値は, 著者の観測による測定誤差を考慮して, ほぼ等しい値であるといえよう。しかし琵琶湖湖水の $\frac{\text{dis. N}_2}{\text{dis. Ar}}$ の値は, 26~39で他の諸湖の例にくらべ, 一般にやや低い。とくに湖水の流れが複雑と考えられる琵琶湖St. 2でもつとも低い値がみられ, かつ不規則な垂直変化が目立っている。琵琶湖St. 2でみられた $\frac{\text{dis. N}_2}{\text{dis. Ar}}$ の値が, 理論値と比較して著しく低く, その原因が湖水における dis. N₂ の消費によるものか, あるいは湖底地形などに由来する湖水のかく乱による物理的現象とみるべきかは, 著者の資料からは結論しがたく, 今後の検討をまたねばならない。

第10表 久々子湖 St. 2 における湖水, 底質の溶存成分 (水深 2.35m)

The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Kugushi, station 2

採取深度 溶存成分	0 m	1 m	湖底から 13cm上	底質 湖底から 70~80cm
dis. tot. gas (ml/l)	23.12	20.54	17.65	—
// H ₂ (//)	0.00 ₂	0.00	—	—
// O ₂ (//)	8.02	7.24	5.95	—
// N ₂ (//)	14.66	12.91	11.28	—
// Ar (//)	0.38	0.33	0.37	—
// CH ₄ (//)	0.06	0.06	0.05	—
// C ₂ H ₆ (//)	0.000001	0.000013	0.000001	0.000734
// C ₂ H ₄ (//)	0.000022	0.000157	0.000058	0.001240
// Propane (//)	tr	tr	tr	0.000156
// Propylene (//)	tr	tr	0.000000	0.000032
// i-Butane (//)	0.000000	tr	0.000000	0.000032
// n-Butane (//)	0.000000	0.000020	0.000001	0.000078
// 1-Butene (//)	0.000000	—	0.000009	0.000000
// i-Butylene (//)	0.000000	—	0.000000	0.000060
// O ₂ 飽和度 (%)	104.5	102.9	90.7	—
// N ₂ 飽和度 (//)	104.0	98.0	90.5	—
水温および泥温 (°C)	9.8	10.4	10.6	—
pH	7.2	7.5	7.7	—
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	67.0	80.2	88.0	—
Cl ⁻ (//)	3,950	10,550	16,700	—
SO ₄ ²⁺ (//)	573	1,482	2,312	—
H ₂ S (//)	0.0	0.0	0.0	—

つぎに著者の観測による, 諸湖の底質における $\frac{\text{dis. N}_2}{\text{dis. Ar}}$ の値は16~44であるが, これらの測定値のなかでは, すでに分析法の項で述べたように, 測定のプロセスで空気が混入したと考えられるものもあり, 一般に湖水の $\frac{\text{dis. N}_2}{\text{dis. Ar}}$ 値にくらべて信頼度が低い。dis. O₂ を指示元素として, 明らかに底層水中 dis. O₂ のより底質中の dis. O₂ が多いものを除くと, 三方湖群・宍道湖・中海における底質中の $\frac{\text{dis. N}_2}{\text{dis. Ar}}$ 値は32~44, 琵琶湖および諏訪湖で16~36の前例にくらべやや低い値が観測された。

本島(1959)による泥炭地下水の溶存ガスおよびEMERY, K. O. ら (1958) による, Marine sediment 中の $\frac{\text{dis. N}_2}{\text{dis. Ar}}$ の観測値は35~64である。EMERYらは, 彼らの観測した $\frac{\text{dis. N}_2}{\text{dis. Ar}}$ 値の比較的高い値については, それが

測定誤差によるものであろうと指摘している。

N₂ ガスの消費や生成の議論を別にすれば, 本島や EMERYらによつて観測された, 泥炭地下水およびMarine sediment 中の $\frac{\text{dis. N}_2}{\text{dis. Ar}}$ 値の分布領域は, 著者による湖水, 底質中の $\frac{\text{dis. N}_2}{\text{dis. Ar}}$ 値にくらべ, やや高い方にあるといえる。

柴田 (1961), 米谷 (1963), SUGISAKI, R. (1965) による, 本邦産可燃性天然ガスの研究によれば, 地質時代の古い地層から産出する天然ガス中の $\frac{\text{N}_2}{\text{Ar}}$ 値は, 地質時代の比較的若い, たとえば第四紀天然ガス中の $\frac{\text{N}_2}{\text{Ar}}$ 値より大きく, おおよそ 60~120 のものが多く, 著者の観測した湖水および底質における $\frac{\text{dis. N}_2}{\text{dis. Ar}}$ の値16~44とくらべ, かなり大きな値である。

4.3 dis. H₂

POPOFF, L. (1875) は, Pond mud と有機物の混合体から H₂ ガスの生化学的発生を観察し, さらに ZOBELL, C. E. (1947) をはじめとする多数の研究者は, Swamps, Marshes, Lake bottom および Recent marine sediment 中に, H₂ ガス生成バクテリアが存在していることを報告している。また別に, このようにして生成された H₂ ガスは, 同時に存在する CH₄ 生成バクテリア, 還元バクテリア SO₄²⁻ などにより, 消費されるであろうと考えられている。

菅原ら (1937) は, 高須賀沼で, また KOYAMA, T. (1953) は, 中網湖・青木湖・木崎湖における湖水の溶存ガスを測定し, そのなかに dis. H₂ が観測されたと報告している。

その後 EMERY, K. O. ら (1958) は, Southern California 沖の Marine sediment 中の溶存ガスを測定し, 底質試料採取に, 金属性の Coring tube を用いた場合溶存ガス中に H₂ ガスの存在をみとめた。しかしガラスやプラスチック製の採取器を用いた場合は H₂ ガスの存在をみとめなかつたと報告している。この2つの結果から EMERY らは, 測定された底質中の dis. H₂ の存在が, 採取に用いた Coring tube の金属と, Oxygen-free sediment との反応による2次的生成に起因すると考えている。

著者の湖水および底質における dis. H₂ の測定は, 諏訪湖と三方湖群について行なつたが, これら諸湖における観測値はおおよそ 0.001~0.09 ml/l であるが, とくに湖水と底質間での両者の量的分布の差はみとめられな

第11表 宍道湖 St. B における湖水, 底質の溶存成分 (水深 5.50m)
The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Shinji, station B

溶存成分	採取深度	0 m	2 m	4 m	5.4m	表 泥	底 質 湖 底 から 20~30cm	底 質 湖 底 から 47~57cm
dis. tot. gas (ml/l)		16.04	16.38	16.10	11.78	22.80	13.64	19.60
〃 O ₂ (〃)		5.50	5.48	4.47	0.61	1.20	—	—
〃 N ₂ (〃)		10.25	10.60	11.30	10.88	20.40	—	—
〃 Ar (〃)		0.26	0.26	0.28	0.26	0.70	—	—
〃 CH ₄ (〃)		0.03	0.04	0.05	0.03	0.50	2.08	0.46
〃 C ₂ H ₆ (〃)		—	0.000038	0.000053	0.000030	0.000483	0.000422	0.000450
〃 C ₂ H ₄ (〃)		—	0.000107	0.000149	0.000126	0.001599	0.000487	0.001175
〃 Propane (〃)		—	0.000002	0.000005	0.000001	0.000044	0.000034	0.000039
〃 Propylene (〃)		—	0.000002	0.000004	0.000001	0.000018	0.000004	0.000012
〃 i-Butane (〃)		—	0.000001	0.000010	0.000001	0.000013	0.000004	0.000002
〃 n-Butane (〃)		—	0.000002	0.000002	0.000001	0.000014	0.000002	0.000006
〃 1-Butene (〃)		—	0.000056	0.000034	0.000006	0.000081	0.000000	0.000000
〃 i-Butylene (〃)		—	0.000046	0.000031	0.000005	0.001290	0.000160	0.000114
〃 O ₂ 飽和度 (%)		103.5	102.5	84.1	11.0	—	—	—
〃 N ₂ 飽和度 (%)		100.9	104.1	111.0	100.0	—	—	—
水温および泥温(°C)		30.4	30.0	30.1	28.7	—	27.5~26.7	25.9~25.2
pH		7.4	7.5	7.5	6.8	—	—	—
HCO ₃ ⁻ (mg/l)		32.5	29.7	37.0	62.2	—	—	—
CO ₃ ²⁻ (〃)		0.0	0.0	0.0	0.0	—	—	—
Cl ⁻ (〃)		154	154	157	2,850	—	—	—
NH ₄ ⁺ -N (〃)		0.21	0.13	0.13	0.46	—	—	—
SO ₄ ²⁻ (〃)		24.8	21.3	21.7	40.2	—	—	—

い。また湖水および底質における dis. H₂ の一般的傾向は明らかでない。

すでに著者は (1963), 本邦における数種の水溶性天然ガスを分析し, 第四紀・第三紀(主として鮮新世)水溶性天然ガス中に H₂ が 0.1~0.001vol. % 以下の値で含まれていることを報告した。一般に, 現世湖沼堆積物・第四紀堆積物および第三紀堆積物中に含まれている天然ガス中の H₂ は微量である。著者がこれまでに観測した資料によれば, 2 次的発生 (堆積岩中の有機物の熱分解, あるいは坑井に用いられている金属製のケーシングと付随水との反応により発生する H₂) の場合を除き, 天然ガス中の H₂ 含有量と地質時代との関係で, 特徴的な傾向はみとめられない。H₂ ガスに関する以上の結果から, 著者の考えでは, 今回研究の対象としたような領域における H₂ ガスは不安定であり, 寿命の短かい, いわば中間物的存在として, 位置づけられる。また, POPOFF の行なつたような, 室内実験で観察されたことが (Pond mud と有機物の混合体からの H₂ ガスの発生), 湖沼においても

起こりうると仮定しても, 実際には, 有機物の著しく少ない湖水や底質中の dis. H₂ 量は, その有機物量に対応して当然少ないといえる。

4.4 低級脂肪族炭化水素

1930年代に TRASK, P. D. (1939) がアメリカ沿海の多数の場所で, 海底堆積物の試料を採取し, そのなかに含まれている有機物をしらべたが, 液状の炭化水素類を発見することができなかつた。その後分析技術の進歩とともに, SMITH, P. V. Jr. (1954) は, 現世堆積物中の有機物をクロマトグラフィーにより分離し, 石油成因に関する興味ある推論を提出した。こうした一連の研究によつて, 現世堆積物中の炭化水素は, 原油のそれと大分化学組成上差のあることが明らかにされた。さらに SMITH は, 現世堆積物中に, パラフィン・ナフテンおよび芳香族炭化水素の存在していることを発見したが, 原油中に多量存在している炭素数 C₂~C₁₄ の炭化水素類は, まつたくみあたらないことを指摘している。しかしすでに述べたように, 近年 EMERY, K. O. (1958) らの研究によ

湖水および底質中のガス成分 (米谷 宏)

第12表 宍道湖 St. C における湖水, 底質の溶存成分 (水深 5.45m)

The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Shinji, station C

溶存成分	採取深度	0 m	3 m	5.3m	表 泥	底 質 湖 底 から 47~61cm
dis. tot. gas (ml/l)		15.99	16.48	15.88	28.90	26.05
// O ₂ (〃)		5.86	5.83	5.11	1.20	0.65
// N ₂ (〃)		9.83	10.30	10.40	21.70	—
// Ar (〃)		0.27	0.27	0.26	0.54	—
// CH ₄ (〃)		0.03	0.08	0.11	5.40	4.00
// C ₂ H ₆ (〃)		0.000042	0.000055	0.000030	0.005460	0.000681
// C ₂ H ₄ (〃)		0.000090	0.000218	0.000123	0.006445	0.001401
// Propane (〃)		0.000004	0.000004	0.000004	0.000295	0.000064
// Propylene (〃)		0.000008	0.000005	0.000001	0.000046	0.000017
// i-Butane (〃)		tr	0.000002	0.000001	0.000012	0.000017
// n-Butane (〃)		0.000005	0.000005	0.000001	0.000141	0.000005
// 1-Butene (〃)		0.000068	0.000057	0.000039	0.000000	0.000000
// i-Butylene (〃)		0.000041	0.000028	0.000019	0.000018	0.000000
// O ₂ 飽和度 (%)		111.5	110.8	95.6	—	—
// N ₂ 飽和度 (%)		95.3	101.0	102.7	—	—
水温および泥温 (°C)		31.0	30.8	29.9	約29.8	26.5~26.3
pH		7.1	7.1	7.1	—	—
HCO ₃ ⁻ (mg/l)		37.1	29.7	37.1	—	—
CO ₃ ²⁻ (〃)		0.0	0.0	0.0	—	—
Cl ⁻ (〃)		229	223	254	—	—
NH ₄ ⁺ -N (〃)		0.15	0.11	0.14	—	—
SO ₄ ²⁺ (〃)		29.4	28.9	39.3	—	—

り, 低分子量炭化水素類の存在が確認されるようになった。このたび観測した著者の資料と, EMERY (第18表参照) らによる資料を比較して, とともに低級脂肪族炭化水素ガス類の (とくに炭素数 C₂ 以上の炭化水素ガス) 存在を確認した点において, 基本的な一致をみた。

つぎに著者が観測した諸湖における湖水, 底質中の低級脂肪族炭化水素ガス各成分の分布について, 以下に考察をすすめる。

4.4.1 dis. CH₄

諸湖における湖水の dis. CH₄ 量は, いずれも 12.00 ml/l 以下の値であり, 最高含有値は水月湖で観測された。

琵琶湖・諏訪湖および三方湖などの諸湖における湖水の dis. CH₄ の飽和度は, 著しく低い。これに対し, 塩分濃度の高い宍道湖・中海・水月湖・日向湖および久々子湖における湖水の dis. CH₄ の飽和度は, まず JONES, P. 注2) および DUFFY, J. R., SMITH, N. O. ら (1961) に

注2) 金原均二・他2名 (1958) : 天然ガス, 361p., 朝倉書店 から引用。

よる方法を用いて, dis. CH₄ の理論溶解度を近似的に算出し, この値を著者の観測値と比較検討した結果, いずれも理論飽和以下の値であることが考察された。

1つの湖内での観測位置によつて, dis. CH₄ 量の垂直分布傾向が, 著しく異なることはないようである。

水月湖や日向湖のような富栄養型で深い湖, いいかえれば成層しやすい湖における湖水の dis. CH₄ の垂直変化は, 浅層から深層にかけ漸増する傾向にある。また CH₄ ガスの生成と密接な関係にある湖水の HCO₃⁻, NH₄⁺, H₂S などの成分は, 浅層から深層にかけ規則的に増加しているか, あるいは深層において著しく増加している。

一方, 富栄養型でも比較的浅い諏訪湖・宍道湖・中海・三方湖・久々子湖や, 深くても貧栄養型である琵琶湖などにおける湖水の dis. CH₄ 量は非常に少なく, 1 ml/l 以下の値で, かつ不規則な垂直変化をしている。また湖水の HCO₃⁻ の垂直変化も, dis. CH₄ の場合と同様の变化傾向がみられるか, あるいは底層にむけ増加し

第13表 中海 St. D における湖水, 底質の溶存成分 (水深 7.20 m)
The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Naka-umi, station D

溶存成分	採取深度	0 m	2.5 m	5.0 m	湖底から 15cm上	表泥	底質 湖底から 75~90 cm
dis. tot. gas (ml/l)		14.83	15.22	11.64	11.37	34.50	40.90
// O ₂ (//)		5.22	5.15	0.46	0.27	2.40*	1.20*
// N ₂ (//)		9.33	9.70	10.80	10.70	30.20	10.55
// Ar (//)		0.26	0.25	0.27	0.27	1.20	0.25
// CH ₄ (//)		0.02	0.12	0.11	0.13	0.70	27.70
// C ₂ H ₆ (//)		0.000054	0.000033	0.000039	0.000066	0.000556	0.001139
// C ₂ H ₄ (//)		0.000195	0.000088	0.000095	0.000330	0.001471	0.001140
// Propane (//)		0.000004	0.000006	0.000008	0.000014	0.000122	0.000851
// Propylene (//)		0.000007	0.000001	tr	0.000002	0.000045	0.000038
// i-Butane (//)		0.000001	0.000001	0.000001	0.000002	0.000017	0.000027
// n-Butane (//)		0.000009	0.000003	0.000010	0.000019	0.000010	0.000013
// 1-Butene (//)		0.000075	0.000046	0.000029	0.000028	0.000000	0.000000
// i-Butylene (//)		0.000029	0.000021	tr	0.000015	0.000032	0.000000
// O ₂ 飽和度 (%)		101.0	104.4	8.8	5.0	—	—
// N ₂ 飽和度 (%)		90.0	98.2	105.1	102.9	—	—
水温および泥温 (°C)		30.4	29.6	23.9	22.4	—	21.7~19.1
pH		8.1	8.0	8.0	8.0	—	—
HCO ₃ ⁻ (mg/l)		83.0	100	123	117	—	—
CO ₃ ²⁻ (//)		116	109	36.5	36.5	—	—
Cl ⁻ (//)		6,100	12,850	15,930	16,560	—	—
NH ₄ ⁺ -N (//)		0.19	0.18	0.18	0.46	—	—
SO ₄ ²⁻ (//)		831	1,800	2,217	2,270	—	—

* 測定中空気混入と考えられる。

ていても、その程度は弱いものである。

菅原ら(1937)の10月における高須賀沼の観測では、沼水中の dis. CH₄ は、浅層から深層にかけて漸増し、水深約6 mとはいえ底層水中で13.6 ml/l の値が得られている。上述した菅原らの結果と、著者の観測結果から考察するに、湖水における dis. CH₄ の分布状態を支配する要因として、湖盆の型、季節、湖沼への流入河川、湖水の水質(湖沼への海水の流入により成層しやすくなる)、CH₄ 生成の源物質などが考えられる。

一般に底質中の CH₄ 量が、湖底面からの深度が深くなるにしたがって増加していることは、すでに多数の研究者によつて報告されており、また底質中における CH₄ の存在状態は、底質間隙水中の dis. CH₄ として存在すると考えられている。したがつて、底質における dis. CH₄ の理論溶解量は、圧力、温度、間隙水中の塩分濃度によつて規定され、もし理論溶解量以上の CH₄ が生成された場合気泡として移動すると考えられる。

著者の観測による底質の dis. CH₄ 量は、大部分1~100ml/lであり、その垂直変化は、一般に湖底面からの採取深度が深くなるにしたがつて、増加する傾向があるといえる。淡水性の琵琶湖・諏訪湖および三方湖のなかで、諏訪湖底質の dis. CH₄ 量は、ほぼ理論溶解度に接近しているが、琵琶湖と三方湖では、理論溶解度からかけはなれた低い値を示す。また KOYAMA, T. (1953) の観測による富栄養型淡水性の青木湖(水深約56m)における底質中の dis. CH₄ 量は、ほぼ理論溶解度に接近している。つまり琵琶湖・諏訪湖・三方湖および青木湖における底質中の dis. CH₄ の飽和度を規定しているおもな要因は、CH₄ 生成の根源物質と考えられる有機物の、底質に含まれている量的差異によると推定される。

汽水性の宍道湖・中海・久々子湖・水月湖および日向湖などの諸湖における底質中の dis. CH₄ の飽和度は、すでにのべた(p.27) JONES および DUFFY, SMITH らの方法によつて求めた理論溶解度の近似値と、著者の実

湖水および底質中のガス成分 (米谷 宏)

第14表 中海 St. E における湖水, 底質の溶存成分 (水深 5.75m)

The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Naka-umi, station E

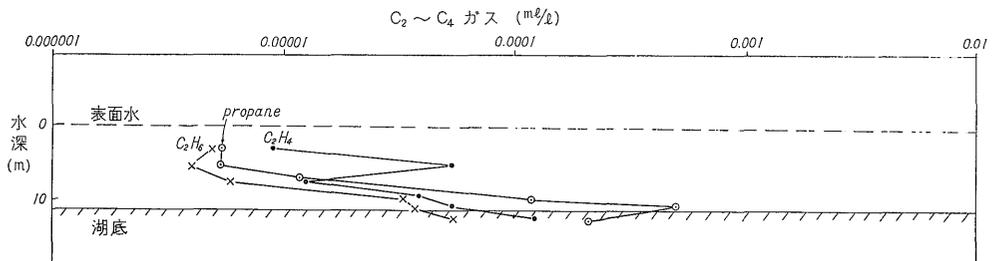
溶存成分	採取深度	0 m	2 m	4 m	5.65m	底質 湖底から 0~15 cm	底質 湖底から 30~45 cm
dis. tot. gas (ml/l)		15.19	14.63	12.96	10.91	31.20	27.30
// O ₂ (//)		4.70	4.14	2.49	0.21	—	—
// N ₂ (//)		10.20	10.05	10.15	10.40	—	—
// Ar (//)		0.26	0.25	0.26	0.27	—	—
// CH ₄ (//)		0.03	0.19	0.06	0.03	0.43	0.48
// C ₂ H ₆ (//)		0.000038	0.000036	0.000047	0.000011	0.000563	0.000610
// C ₂ H ₄ (//)		0.000081	0.000093	0.000205	0.000251	0.001145	0.001000
// Propane (//)		0.000007	0.000008	0.000010	0.000010	0.000077	0.000061
// Propylene (//)		0.000001	0.000001	0.000002	0.000009	0.000040	0.000042
// i-Butane (//)		0.000001	0.000001	0.000002	0.000009	0.000017	0.000037
// n-Butane (//)		0.000014	0.000003	0.000010	0.000010	0.000009	0.000040
// 1-Butene (//)		0.000028	0.000026	0.000038	0.000010	0.000000	0.000000
// i-Butylene (//)		0.000017	0.000014	0.000006	0.000009	0.000033	0.000030
// O ₂ 飽和度 (%)		88.5	79.0	48.1	4.0	—	—
// N ₂ 飽和度 (%)		97.1	95.6	98.9	102.0	—	—
水温および泥温 (°C)		27.1	26.6	25.3	25.1	—	—
pH		8.4	8.0	8.0	8.2	—	—
HCO ₃ ⁻ (mg/l)		76.0	103	115	77.5	—	—
CO ₃ ²⁻ (//)		72.5	72.5	94.2	181	—	—
Cl ⁻ (//)		9,150	11,710	14,610	15,720	—	—
NH ₄ ⁺ -N (//)		0.25	0.28	0.28	0.29	—	—
SO ₄ ²⁻ (//)		1,270	1,602	1,997	2,174	—	—

測値とから求めた。その結果、これら諸湖のなかで水月湖を除き、いずれも dis. CH₄ の飽和度は低い。一方、水月湖における底質中の dis. CH₄ 量は、ほぼ理論溶解度に接近した値になっている。

湖水中の dis. CH₄ 量と底質中の dis. CH₄ 量との量的差異について考察してみるに、まず CH₄ を生成する源物質は、湖水中で分散し、底質中で濃縮されている。つぎに生成した CH₄ の保存の点からみると、湖水では

開放的であるが、底質では半ば閉鎖された状態にあるといえる。上述の理由によつて、諸湖において例外なく、底質中の dis. CH₄ 量は、湖水中の dis. CH₄ 量より多い値が観測された。

4.4.2 dis. C₂H₆ • dis. C₂H₄ • dis. Propane • dis. Propylene • dis. n-Butane • dis. i-Butane • dis. 1-Butene • dis. i-Butylene
諸湖における湖水および底質中の dis. C₂H₆ • dis. C₂H₄



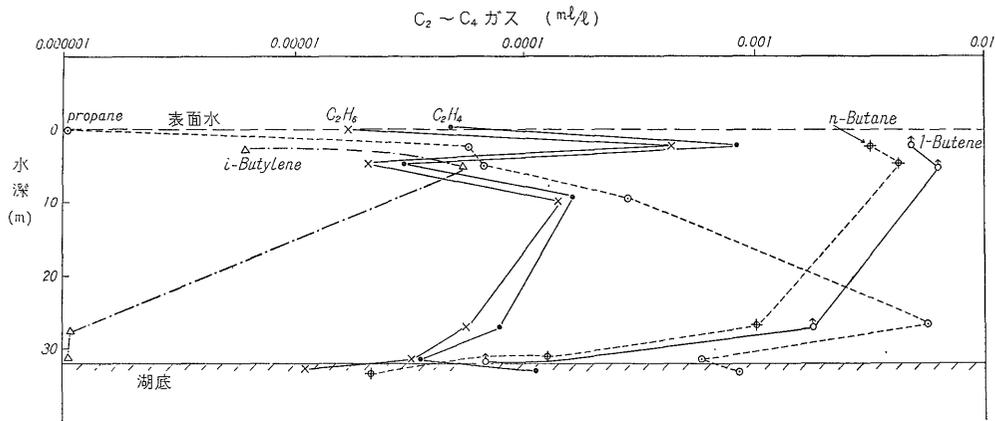
第 6 図 菅湖 St.1 における炭化水素ガス (C₂~C₄) の垂直分布
Vertical variation of the hydrocarbon gases (C₂~C₄) in Lake Suga, station 1

第15表 琵琶湖 St. 2 における湖水, 底質の溶存成分 (水深 43.0m)

The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Biwa, station 2

溶存成分	採取深度	0 m	10m	20m	30m	42.8m	底質 湖底から 7~22cm	底質 湖底から 22~30 cm
dis. tot. gas (ml/l)		18.02	17.14	22.01	17.22	18.42	47.95	49.18
// O ₂ (//)		5.87	5.40	6.49	5.74	5.54	1.50	4.70*
// N ₂ (//)		11.80	11.29	15.04	11.08	12.41	30.35	28.98
// Ar (//)		0.33	0.43	0.46	0.38	0.45	0.85	0.98
// CH ₄ (//)		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	15.25	14.52
// C ₂ H ₆ (//)		0.000030	0.000018	0.000038	0.000017	0.000056	0.000125	0.000337
// C ₂ H ₄ (//)		0.000154	0.000156	0.000254	0.000071	0.000515	0.000978	0.005295
// Propane (//)		tr	tr	tr	0.000005	0.000008	0.000068	0.000201
// Propylene (//)		tr	tr	tr	0.000005	0.000008	0.000022	0.000052
// i-Butane (//)		tr	tr	tr	tr	0.000006	0.000020	0.000060
// n-Butane (//)		tr	tr	tr	tr	0.000012	0.000001	0.000040
// 1-Butene (//)		—	0.000024	0.000032	0.000030	0.000048	0.000000	0.000000
// i-Butylene (//)		—	0.000033	0.000043	0.000046	0.000074	0.000061	0.000082
// O ₂ 飽和度 (%)		107.3	76.7	82.4	68.5	65.3	—	—
// N ₂ 飽和度 (//)		113.9	86.5	103.0	72.2	79.4	—	—
水温および泥温 (°C)		28.6	15.5	10.3	7.7	7.2	約12.4	約12.8
pH		7.6	7.5	7.0	7.0	6.9	—	—
HCO ₃ ⁻ (mg/l)		36.8	33.5	35.5	34.0	33.5	—	—
Cl ⁻ (//)		5.8	6.2	5.7	5.6	5.7	—	—
SO ₄ ²⁺ (//)		6.2	6.4	6.7	6.1	5.7	—	—

*測定中空気混入と考えられる。



第7図 水月湖 St.1 における炭化水素ガス (C₂~C₄) の垂直分布
Vertical variation of the hydrocarbon gases (C₂~C₄) in Lake Suigetsu, station 1

• dis. Propane • dis. Propylene • dis. n-Butane • dis. i-Butane • dis. 1-Butene • dis. i-Butylene の垂直分布を第6図~第15図に示した。これらの諸成分は、すでに述べた dis. CH₄ 量にくらべ著しく少なく、諸成分の含量をもつてしても、大部分 0.01ml/l 以下の値である。またこの値は、EMERY, K. O. ら (1958) によつて測定

された (第18表参照) Santa Barbara Basin の底質ガス中の dis. C₂H₆ • dis. Propane • dis. n-Butane • dis. i-Butane • dis. C₂H₄ の含量にはほぼ等しい。

dis. C₂H₆ • dis. C₂H₄ • dis. Propane • dis. Propylene • dis. n-Butane • dis. i-Butane • dis. 1-Butene • dis. i-Butylene の含量 (以下便宜的に、C₂~C₄ の炭化水素ガ

第16表 琵琶湖 St. 4 における湖水, 底質の溶存成分 (水深 52.5m)

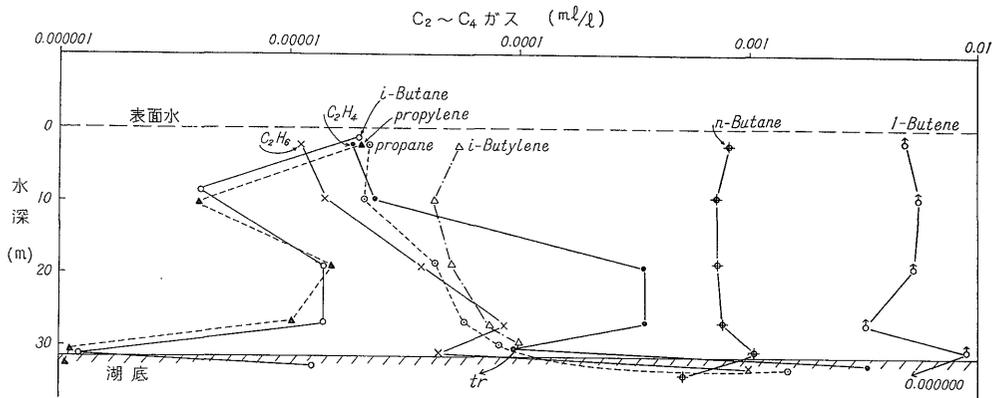
The dissolved components in the bottom sediments of Lake Biwa, station 4

溶存成分	採取深度	0 m	20m	40m	底質 湖底から 0~10c m	底質 湖底から 45~55 cm
dis. tot. gas (ml/l)		17.52	21.47	21.26	45.40	95.60
// O ₂ (//)		5.77	6.22	6.59	0.45	0.20
// N ₂ (//)		11.42	14.84	14.19	29.40	26.20
// Ar (//)		0.30	0.38	0.43	1.24	0.85
// CH ₄ (//)		0.03	0.03	0.05	14.31	68.35
// C ₂ H ₆ (//)		0.000028	0.000032	0.000036	0.000169	0.000090
// C ₂ H ₄ (//)		0.000176	0.000154	0.000106	0.001775	0.000350
// Propane (//)		tr	tr	tr	0.000509	0.000021
// Propylene (//)		tr	tr	tr	0.000033	tr
// i-Butane (//)		tr	tr	0.000007	0.000001	tr
// n-Butane (//)		—	tr	0.000007	0.000088	tr
// 1-Butene (//)		—	0.000026	0.000051	0.000000	0.000000
// i-Butylene (//)		—	0.000038	0.000036	0.000027	0.000000
// O ₂ 飽和度 (%)		105.2	83.6	78.6	—	—
// N ₂ 飽和度 (//)		110.5	108.0	92.4	—	—
水温および泥温(°C)		28.6	12.9	7.6	約14.9	約15.6
pH		7.2	6.9	6.9	—	—
HCO ₃ ⁻ (mg/l)		35.0	35.5	35.5	—	—
Cl ⁻ (//)		5.9	6.0	6.2	—	—
SO ₄ ²⁻ (//)		6.3	6.6	6.2	—	—

ス量と表現する)の最高値は,日向湖および水月湖の湖水で観測され,とくに両湖において dis. Butane と dis. -Butene が他の諸湖にくらべて,著しく多く生成されている。すなわち日向湖および水月湖における湖水中の C₂~C₄ の炭化水素ガス量は,底質中の含量とほぼ等しか,あるいは多い値を示すが,両湖を除く他の諸湖で

は,底質よりも湖水中に C₂~C₄ の炭化水素ガス量が多いといった関係はみられない。

諸湖における湖水中の C₂~C₄ の炭化水素ガス量の垂直変化をみると,深層部あるいは中間層部に比較的高い含有値が得られているが,一般にあまりはつきりした垂直変化の規則性は認められない。



第 8 図 日向湖 St.1 における炭化水素ガス (C₂~C₄) の垂直分布
Vertical variation of the hydrocarbon gases (C₂~C₄) in Lake Hiruga, station 1

第17表 琵琶湖 St.6 における湖水, 底質の溶存成分 (水深 57.0m)
The dissolved components in the lake water and the bottom sediments of Lake Biwa, station 6

溶存成分	採取深度	水深				底質	底質
		0 m	25m	37.5m	50m	湖底から 6~20 cm	湖底から 51~60 cm
dis. tot. gas (ml/l)		17.95	24.34	25.18	23.98	51.90	94.00
〃 O ₂ (〃)		6.01	7.34	7.60	7.24	0.72	0.73
〃 N ₂ (〃)		11.54	16.54	17.00	16.26	30.70	33.75
〃 Ar (〃)		0.34	0.44	0.49	0.46	1.26	1.10
〃 CH ₄ (〃)		0.07	0.02	0.09	0.02	19.22	58.42
〃 C ₂ H ₆ (〃)		0.000032	0.000028	0.000048	0.000033	0.000220	0.000246
〃 C ₂ H ₄ (〃)		0.000090	0.000233	0.000180	0.000230	0.004250	0.002475
〃 Propane (〃)		tr	tr	tr	tr	0.000076	0.000086
〃 Propylene (〃)		tr	tr	tr	tr	tr	tr
〃 i-Butane (〃)		tr	tr	tr	tr	tr	tr
〃 n-Butane (〃)		tr	tr	tr	tr	tr	tr
〃 1-Butene (〃)		tr	tr	tr	tr	0.000000	0.000000
〃 i-Butylene (〃)		tr	tr	tr	tr	0.000000	0.000000
〃 O ₂ 飽和度 (%)		110.0	93.2	92.1	86.7	—	—
〃 N ₂ 飽和度 (〃)		111.3	114.2	112.0	106.0	—	—
水温および泥温 (°C)		28.6	10.4	8.3	7.8	—	—
pH		7.2	6.8	6.9	6.8	—	—
HCO ₃ ⁻ (mg/l)		34.2	35.5	35.5	35.5	—	—
Cl ⁻ (〃)		5.9	5.6	5.8	5.6	—	—
SO ₄ ²⁻ (〃)		6.8	7.1	6.9	6.8	—	—

第18表 California 沖 Santa Barbara Basin における底質ガス
Gases in bottom sediments at Santa Barbara Basin,
off California (after EMERY et al.)

溶存成分	底質	深度					
		4~28"	28~52"	52~76"	76~100"	100~124"	124~148"
dis. CH ₄ (ml/l)		1.18	18.7	75.0	140.2	166.5	241.0
〃 C ₂ H ₆ (〃)		0.0003	0.0004	0.0023	0.0075	0.0025	0.0023
〃 C ₂ H ₄ (〃)		—	0.0006	0.0004	0.0007	—	—
〃 Propane (〃)		—	0.001	0.0006	0.0009	0.0004	—
〃 i-Butane (〃)		0.0005	—	0.00008	—	—	—
〃 n-Butane (〃)		0.00005	—	0.00008	0.0003	0.0002	0.0003

EMERY ら (1958) による

湖水および底質における dis. C₂H₆ と dis. C₂H₄ の存在は普遍的である。諸湖における湖水中の dis. C₂H₆ の含有量は、 $1 \times 10^{-6} \sim 4.61 \times 10^{-4} \text{ ml/l}$ 、底質で $1 \times 10^{-5} \sim 5.46 \times 10^{-3} \text{ ml/l}$ と湖水にくらべ底質中でやや高い値が観測された。一方、dis. C₂H₄ の含有量は、湖水で $1 \times 10^{-5} \sim 8.2 \times 10^{-4} \text{ ml/l}$ 、底質で $1 \times 10^{-4} \sim 6.4 \times 10^{-3} \text{ ml/l}$ であり、湖水および底質中で観測された dis. C₂H₄ 量

は dis. C₂H₆ 量に比較して多い。諸湖における湖水中の dis. C₂H₆ および dis. C₂H₄ の最高含有値が観測されたのは、富栄養型汽水性の水月湖で、また底質中では同じ富栄養型汽水性の宍道湖である。一般に湖水における dis. C₂H₆ と dis. C₂H₄ 量は、それぞれ垂直的に不規則な分布をしているが、両成分間の量的分布状態は、ほぼ並行が保たれている。

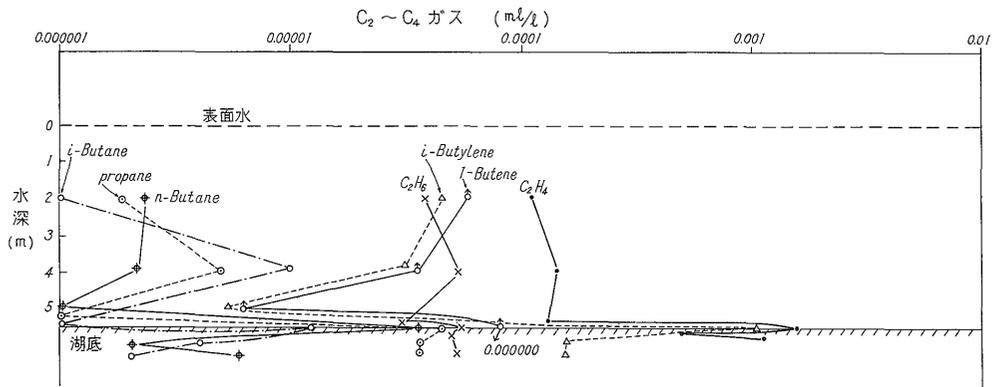
諸湖における湖水および底質中の dis. Propane は、前述した dis. C₂H₆, dis. C₂H₄ と同様、普遍的に検出された成分である。水月湖および穴道湖 (St.B) の底層水で dis. Propane が減少している例を除き、他の諸湖における湖水の dis. Propane の垂直変化は、浅層から深層にかけ漸増する一定の傾向がみられる。また湖水における dis. Propane の最高含有値 $5.89 \times 10^{-3} \text{ ml/l}$ は水月湖で観測された。一方、底質での dis. Propane の垂直分布の傾向は明瞭でなく、水月湖を除く他の諸湖における底質中の dis. Propane 含量は、湖水中の含量より多い。なお底質中の dis. Propane の最高含有値は、日向湖で観測された。一般に観測した湖水に限つていえることは、水月湖や日向湖などのような富栄養湖の湖水における dis. Propane の平均含有量は、琵琶湖のような貧栄養湖の湖水におけるよりも多い。

湖水および底質中の dis. Propylene の含量は、いずれも $5 \times 10^{-5} \text{ ml/l}$ 以下の値で、かつ湖水では不規則な

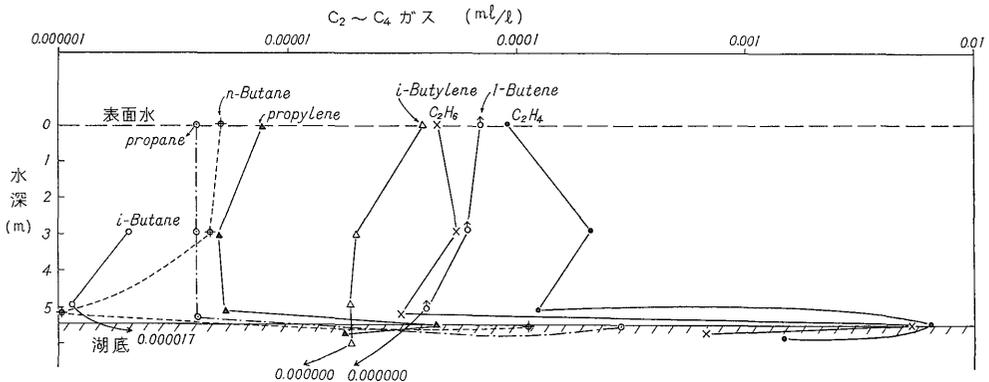
垂直変化をしている。水月湖と日向湖を除く他の諸湖における dis. Propylene 量は、湖水より底質中に多い値を示すが、水月湖および日向湖では逆に、底質より湖水中に dis. Propylene 量の多い値がみられる。また湖沼標式と dis. Propylene 含有量との関係は明瞭でない。

諸湖における dis. i-Butane の値は、前述の dis. Propylene とほぼ類似の分布状態をしているようであり、湖水で $2.1 \times 10^{-5} \text{ ml/l}$ 以下の値で垂直的に不規則な変化をしている。また底質中の dis. i-Butane の値は $6.1 \times 10^{-5} \text{ ml/l}$ 以下で、一般に湖水中よりやや高い値が観測された。

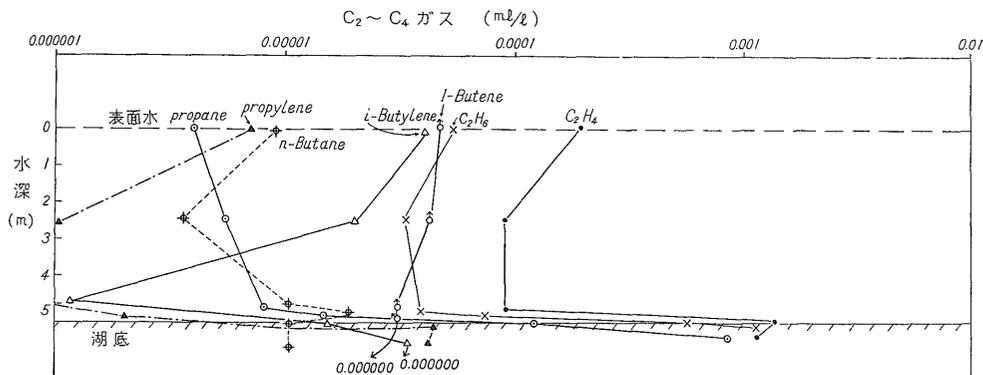
水月湖および日向湖を除く、他の諸湖における湖水中の dis. n-Butane 量は、大部分 $1.9 \times 10^{-5} \text{ ml/l}$ 以下で、一般に不規則な垂直変化をしているようであり、底質では $1.63 \times 10^{-4} \text{ ml/l}$ 以下の湖水より高い値のものが多く観測された。一方、水月湖および日向湖における dis. n-Butane 量は、湖水で $1 \times 10^{-4} \sim 4.3 \times 10^{-3} \text{ ml/l}$ と不



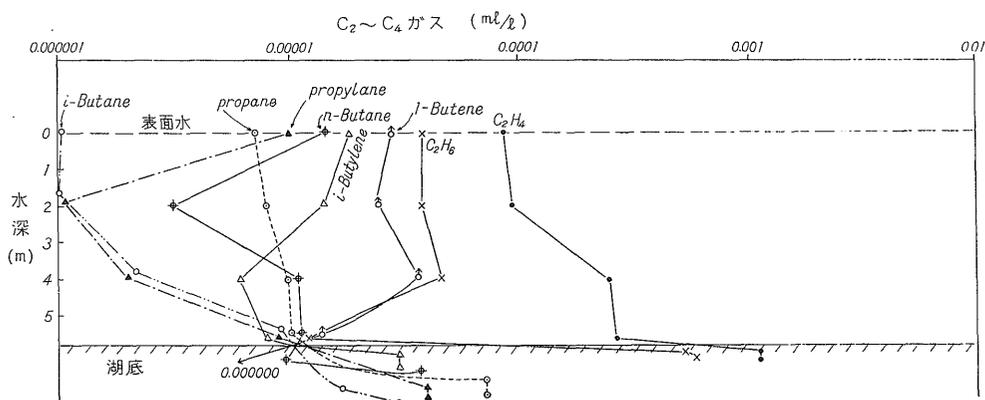
第 9 図 穴道湖 St. B における炭化水素ガス (C₂~C₄) の垂直分布
Vertical variation of the hydrocarbon gases (C₂~C₄) in Lake Shinji, station B



第 10 図 穴道湖 St. C における炭化水素ガス (C₂~C₄) の垂直分布
Vertical variation of the hydrocarbon gases (C₂~C₄) in Lake Shinji, station C



第11図 中海 St.D における炭化水素ガス (C₂~C₄) の垂直分布
Vertical variation of the hydrocarbon gases (C₂~C₄) in Lake Naka-umi, station D



第12図 中海 St.E における炭化水素ガス (C₂~C₄) の垂直分布
Vertical variation of the hydrocarbon gases (C₂~C₄) in Lake Naka-umi, station E

規則な垂直変化をしており、底質で $2 \times 10^{-5} \sim 5.1 \times 10^{-4}$ ml/l といずれも前述の諸湖にくらべ多い値で、底質より湖水中に dis. Butane の多いことなどが特徴的といえる。なお、諸湖における湖水および底質中の $\frac{i\text{-Butane}}{n\text{-Butane}}$ は、1以下の値をとるものが多い。

湖水および底質における dis. l-Butene の分布の特徴は、一般に湖水でかなり存在し、底質中で飛躍的に減少していることである。すなわち諸湖における底質中の dis. l-Butene 量の値は 1×10^{-7} ml/l 以下の値を示す。

水月湖と日向湖を除き、他の諸湖における湖水中の dis. l-Butene は、 1.00×10^{-4} ml/l 以下の値である。これに反し、水月湖と日向湖における湖水中の dis. l-Butene は著しく多く、おおよそ $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ ml/l の値が観測された。また諸湖における湖水中の dis. l-Butene の垂直変化には、一般に不規則であるが、湖によつ

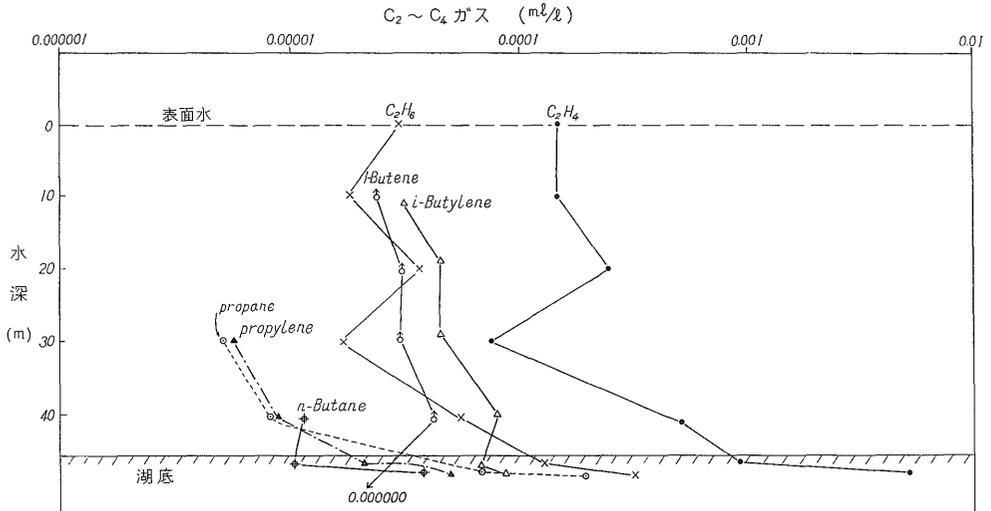
て、dis. i-Butylene あるいは dis. n-Butane と、量的分布状態において、ほぼ並行が保たれているようである。

諸湖における湖水および底質中の dis. i-Butylene の含有量は、湖水において 1.05×10^{-4} ml/l 以下で、不規則な垂直変化をしており、底質中で 1.29×10^{-3} ml/l 以下の前例よりやや高い値が観測された。しかし湖水あるいは底質における dis. i-Butylene 量の分布に関する前述のことは、一般に底質中の dis. i-Butylene 量が、湖水中の dis. i-Butylene 量より多いということではなく、この量的分布関係は、個々の湖によつて異なっている。

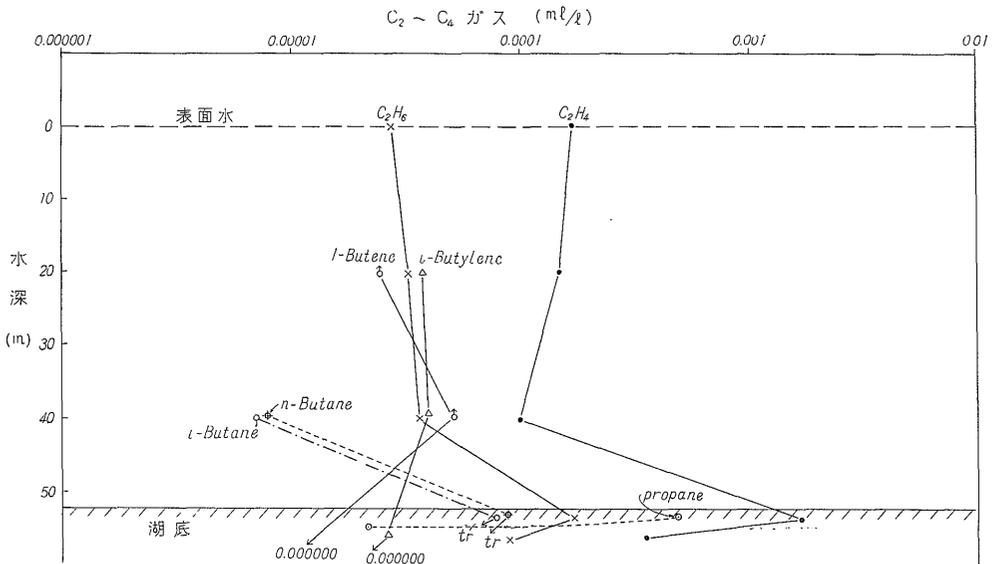
以上著者は、諸湖における湖水および底質中の低級脂肪族炭化水素ガスの存在と、その分布状態の一部を明らかにした。

すでに行なわれた EMERY, K. O. ら (1958) の現世堆積物中における、低級脂肪族炭化水素ガスの研究と、同じ今回著者によつて行なわれたものと比較してみると、両

湖水および底質中のガス成分 (米谷 宏)



第 13 図 琵琶湖 St.2 における炭化水素ガス (C₂~C₄) の垂直分布
Vertical variation of the hydrocarbon gases (C₂~C₄) in Laka Biwa, station 2



第 14 図 琵琶湖 St.4 における炭化水素ガス (C₂~C₄) の垂直分布
Vertical variation of the hydrocarbon gases (C₂~C₄) in Lake Biwa, station 4

者の相違点はつぎのようである。

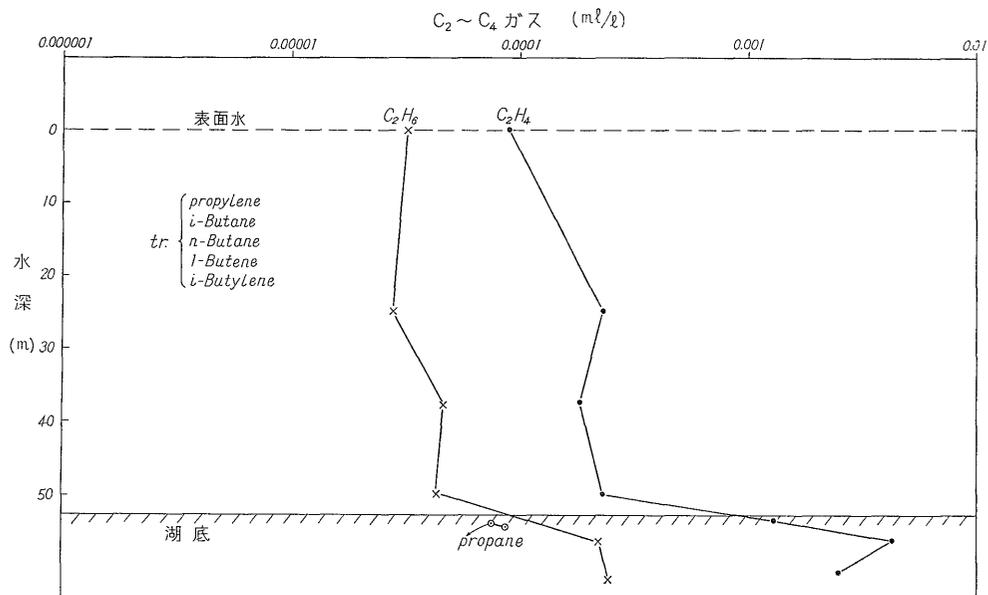
1) EMERY らは研究対象を海洋に限っているのにくらべ、著者は富栄養、貧栄養型の淡水、汽水性など、堆積環境のちがった湖を広く対象とした。

2) EMERY らは海水中で、低級脂肪族炭化水素ガスの存在を確認していないが、著者は湖水中でこれらのガスの存在をみとめた。

3) 低級脂肪族炭化水素系中の不飽和炭化水素ガスに関して EMERY らは、C₂H₄ の存在をみとめているが、

著者らはさらに、Propylene・i-Butylene・1-Butene などの石油系天然ガス中にみられない成分の存在を確認した。

上述した相違点の 2) の項から、つぎのような問題点が提起される。すなわち著者が観測した湖水中の低級脂肪族炭化水素ガスは、湖水中で生成されたものでなく、底質中で生成された低級脂肪族炭化水素ガスの、湖水への拡散に基因する現象であるか否かの問題である。もちろんこの種の問題を、より確かな結論へと導くために



第 15 図 琵琶湖 St. 6 における炭化水素ガス (C₂~C₄) の垂直分布
Vertical variation of the hydrocarbon gases (C₂~C₄) in Lake Biwa, station 6

は、さらに多面的な方法による検討も必要であるが、著者はつぎの理由により、観測された湖水中の低級脂肪族炭化水素 (C₁~C₄) ガスの大部分は、底質から由来したものでなく、湖水中で生成されたものであろうと考える。

すなわち、底質中のガスが湖水へ移行する方法として、2通り考えられる。そのうちの1つは気泡による移行、他の1つは、ガス成分濃度差に基づく、底質ガスの湖水への拡散である。前者の場合、つまり気泡による移行の可能性について考察してみると、すでに述べたように著者の観測した諸湖のうち1,2の例を除き、底質中のdis. CH₄の飽和度は低いので、この種の移動の可能性は小さいだろうと考えられる。また湖水における低級脂肪族炭化水素ガス (C₁~C₄) 含有量の垂直変化が不規則であり、ガス成分によつては、その含有量が底質中よりも湖水中に多い場合が観測されている。さらに、dis. 1-Buteneが湖水中に検出されるにもかかわらず、底質中で検出されなかつたなど、以上にあげたいくつかの理由によつた。

SILVERMAN, S. R. ら(1958)は、石油および各種の堆積岩中に含まれている、有機物の炭素同位元素 C¹³/C¹²を測定し、石油は海成の有機物から生ずるのみならず、非海成の有機物からも生ずる可能性を提起した。すなわち、著者の観測による淡水および半鹹水性の、現世堆積物中に胚胎する炭化水素ガス類の存在は、ガスの化学組

成と、その経年的変化の観点から、上述した SILVERMAN らによる石油成因の環境に関する推論を支持しうる可能性をもっていると考えられる。

堆積岩中における炭化水素の分布、とくに飽和化合物と不飽和化合物の関係についてみると、石油中では、飽和炭化水素にくらべ不飽和炭化水素が著しく少ない。一方、これまで現世堆積物中の不飽和炭化水素の分布については、まだ総括的に明らかにされていないようであるが、現世堆積物の根源物の一つと考えられている、たとえば、植物プランクトンや珪藻(MAZUR, A., 1941)のなかにきわめて多くの不飽和脂肪酸の存在が認められている。そしてまた、全部でないにしても、堆積岩中に含まれている炭化水素が、成因的に COOPER, J. E. ら (1963) や, ERDMANN, J. G. (1961) の提起している、脂肪酸の脱カルボキシル作用および脱アミン作用によつて生ずると仮定すると、著者の観測した、湖水および底質における不飽和炭化水素は、その根源物として考えられる有機化合物の化学的構造の一部を、直接的に反映するように推測される。

これまで、他の研究者により、バクテリアが水圏や堆積岩中に広く分布していること、またバクテリアが短時間に有機物を変性させるということが、室内におけるモデル実験などによつて明らかにされた。すなわち上述のことから、今回著者が観測した湖水および底質の中に胚胎している低級脂肪族炭化水素は、その根源物と考えら

れる有機物が、主として、生化学的作用を受けた結果生じたものであろうと考えられる。

4.5 湖水および底質中に胚胎する天然ガスと地質時代の天然ガスとの比較

すでに述べたように TRASK や SMITH らをはじめとする一連の研究成果は、現世堆積物中の液体炭化水素の化学組成が、地質時代的に古い堆積岩中の液体炭化水素の化学組成と、かなり異なつてゐることを明らかにした。これと同じようなことはまた、新旧の天然ガスに含まれている、炭化水素ガスの化学組成上にもあらわれている。すなわち、その相違はつぎのようである。まず新旧の天然ガス中に含まれている、 C_2H_6 と C_2H_4 両成分の量的関係に注目してみると、第四紀水溶性天然ガス、第三紀水溶性天然ガスおよび石油系天然ガスでは $\frac{C_2H_6}{C_2H_4}$ の値が著しく大きい。これとは逆に、著者の観測した湖水および底質中に胚胎する天然ガスでは、 $\frac{C_2H_6}{C_2H_4}$ の値がいずれも 1 以下となつてゐる。

つぎに新旧の天然ガス中の $\frac{\text{パラフィン炭化水素ガスの}}{\text{オレフィン炭化水素ガスの}}$ $\frac{\text{含量(炭素数 } C_2 \sim C_4)}{\text{含量(炭素数 } C_2 \sim C_4)}$ の値は、第四紀水溶性天然ガス、第三紀水溶性天然ガスおよび石油系天然ガスでは著しく大きい。これに反し、著者の観測による湖水および底質中では、1 以下の値をとるものが多い。ついで、天然ガス中の $\frac{CH_4}{\text{炭素数 } C_2 \sim C_4 \text{ の炭化水素ガス含量}}$ の値についてみると、一般に石油系天然ガスでは、おおよそ 100 以下、第三紀の水溶性天然ガスでは、おおよそ 10,000 以下、さらに今回著者が観測した諸湖の周辺に産出している、第四紀の水溶性天然ガスでは、おおよそ 100,000 以上の値をもつてゐるようである。これに対し、著者の観測による湖水および底質における天然ガス中の $\frac{CH_4}{\text{炭素数 } C_2 \sim C_4 \text{ の炭化水素ガス含量}}$ の値は、30~100,000 であり、かつ一般的な傾向として、湖水中よりも底質中に高い値が得られた。

5. 結 言

有機地球化学的研究の一環として、湖沼における天然ガスの化学組成をしらべた。その結果測定技術上の問題も含めて、つぎのようにまとめられる。

1) 今回著者が用いた底質ガス追出方法では、試料がより compact であるような場合に、ガスの取出しがやや不完全になる。また、 CO_2 発生用にもちいた塩酸に含

まれている $O_2 \cdot N_2 \cdot Ar$ の量は、定量分析上無視できなくなるため、方法自体の改善の必要がある。

2) 湖水および底質における $dis. H_2$ の含量は、著しく多いとは考えられない。ただ今回の観測では、ガス試料を両コックづきサンプルに約 1 カ月保存して後分析したので、この間 H_2 ガスの大気への逸散も考えられ、今後検討の余地がある。

3) 一般に湖水における $dis. O_2$ の垂直分布は、浅層から深層にかけ減少しているが、その度合は、富栄養湖において強調されている。

4) 湖水における $\frac{dis. N_2}{dis. Ar}$ 値から、これら両成分は大気に由来するものと一般に考えられる。しかし、とくに $\frac{dis. N_2}{dis. Ar}$ 値の低いものについての原因としては、水温の異なる水塊の混合や $dis. N_2$ の生化学的消費などが考えられ、今後の研究に待たねばならない。

5) 低級脂肪族炭化水素ガスの含量は、湖水中よりも底質中にその含有量が多く、比較的成層のしやすい湖水の $dis. CH_4$ を除き、他の炭化水素ガス成分は、一般に垂直的に不規則な分布をしている。

6) 湖水における炭化水素ガスの垂直分布に不規則性があること、また 1-Butene のような特定成分の追及などによつて、湖水中に含まれている炭化水素ガスは、底質から湖水へ移動したものでないと考えられる。

7) 湖沼標式のちがいに関係なく、いずれの湖においても、炭化水素ガスでは、 $CH_4 \cdot C_2H_6 \cdot C_2H_4 \cdot Propylene \cdot Propane \cdot i\text{-}Butane \cdot n\text{-}Butane \cdot 1\text{-}Butene$ および $i\text{-}Butylene$ の各成分の存在が確認された。

8) 湖に胚胎する天然ガスの化学組成と、地質時代的に古い天然ガスの化学組成を比較すると、前者の天然ガス中には、著しく不飽和炭化水素ガスが多い。

9) 新旧天然ガスの化学組成とその経年的変化を考察するため、 $\frac{CH_4}{\text{炭素数 } C_2 \sim C_4 \text{ の炭化水素ガス含量}}$ の値を求め比較した結果、石油系天然ガス < 第三紀水溶性天然ガス < 底質中に胚胎する天然ガス < 第四紀水溶性天然ガスの順に、その値が大きくなつてゐる。ここでとくに、第四紀水溶性天然ガスと底質に胚胎する天然ガスについての上述の関係は、つぎのように考察される。すなわち、底質に胚胎する天然ガスが、時間の経過とともに第四紀水溶性天然ガスの組成に移化するものであれば、この過程では、炭素数 $C_2 \sim C_4$ の炭化水素ガス含量の増加にくらべ、 CH_4 の増加がはるかに大きいことを示唆するものであろう。

本島ら (1958) はすでにガス鉱床学立場から、第四

紀・第三紀水溶性天然ガス鉱床や石油ガス鉱床が、経過したであろうと考えられるもつとも初期の段階が、現世堆積物中で準備されていると推論している。

今回著者が行なつた、湖水および底質中における低級脂肪族炭化水素ガスの研究は、さきほど述べた本島らの推論を、さらに積極的に支持するような実証的性格をもつていて考えられる。

現在の可燃性天然ガス鉱床の地球化学探査(ガスロッキング)において、さらに測定感度をあげて、微量の炭化水素ガス成分を追究するような場合、著者の今回得た結果が活用できるものと考えられる。

以上著者は、有機地球化学的研究の第1段階としての基礎資料を得た。とくに湖水中での炭化水素ガスの存在から、これら炭化水素ガスが、根源物からかなり早い時間内で生成されたものであらうと考えられる。すなわちこの場合、根源物から炭化水素ガスを生成するもつとも有力な営力は、生化学的作用によるものと推定される。

著者は、研究の第2段階として、実験的に種々な有機物単体に、天然に混在するバクテリアを作用させ、有機物変性のメカニズムの一般性を追及したい希望である。

文 献

- BENSON, B. B. & PARKER, D. M. (1961): N_2/Ar and N_2 isotope ratios in aerobic sea water. *Deep-Sea Research*, vol. 7, no. 4, p. 237~253.
- COOPER, J. E. & BRAY, E. E. (1963): A postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 27, no. 11, p. 1113~1127.
- DUFFY, J. R., SMITH, N. O. & NAGY, B. (1961): Solubility of natural gases in aqueous Solution 1, liquid surfaces in the system $CH_4-H_2O-NaCl-CaCl_2$ at room temperatures and at pressures below 1,000 psia, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 24, nos. 1/2, p. 23~31.
- EMERY, K. O. & HOGGAN, D. (1958): Gases in marine sediments. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, vol. 42, no. 9, p. 2174~2189.
- ERDMAN, J. G. (1961): Some chemical aspects of petroleum genesis as related to the problem of source bed recognition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 22, no. 1, p. 16~32.
- 藤永太郎・森井ふじ (1963): 琵琶湖の分析化学的研究, 日本化学会第16年会講演集
- 川名 武 (1936): 三方湖群の異常現象に就きて(第一報), 水産研究誌, vol. 31, no. 7
- KOYAMA, T. (1953): Measurement and analysis of gases in sediments. *Jour. Earth. Scie. Nagoya Univ.*, vol. 1, no. 2, p. 107~118.
- 水野篤行・他2名 (1966): 宍道湖の堆積環境と底棲動物群集についての予察的研究, 地質調報, no. 214
- 森川光郎・岡本 巖 (1963): 琵琶湖の水温年変化, 滋賀大学学芸学部紀要, 自然科学, no. 13, p. 19~26
- 本島公司・牧 真一 (1958): 汽水域の研究, 地質調報, no. 178
- 本島公司 (1959): 天然ガス鉱床の成因的研究, 地質調報, no. 183.
- 長野県地学会編 (1958): 長野県の地学-III, 柳沢書店, 松本
- POPOFF, L. (1875): Uber die Sumpfgasgärung. *Arch. f. d. ges., Physiol.*, vol. 10.
- RICHARDS, F. A. & BENSON, B. B. (1960, 1961): N_2/A and nitrogen isotope ratios in two an aerobic environments the Cariaco Trench in the Caribbean Sea and Dramsfjord Norway. *Deep Sea Research*, vol. 7, no. 4, p. 254~264.
- 酒井勝郎・曾我 治 (1952): 宍道湖及び中海の研究雑報, 島根大学論集, 自然科学, no. 2, p. 65~77
- 酒井勝郎・曾我 治 (1954): 中海に於ける観測(第二報), 島根大学論集, 自然科学, no. 4, p. 32~52
- 柴田 賢 (1961): 質量分析計による本邦天然ガスの分析, 地質調月, vol. 12, no. 3, p. 23~29
- SILVERMAN, S. R. & EPSTEIN, S. (1958): Carbon isotopic compositions of petroleum and other sedimentary organic materials. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, vol. 42, no. 5, p. 998~1012.
- SMITH, P. V. Jr. (1954): Studies on the origin of petroleum occurrence of hydrocarbons in recent sediments. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, vol. 38, p. 377~404.
- 菅原 健・他2名 (1937): 湖沼溶在瓦斯の分析並びに其の結果より得たる湖沼代謝に関する知見(其一), 日化, vol. 58, no. 9, p. 890~903
- 菅原 健・他2名 (1937): 湖沼溶在瓦斯の分析並びに其の結果より得たる湖沼代謝に関する知見(其

湖水および底質中のガス成分 (米谷 宏)

- の二), (1965) : 日化, vol. 58, no. 9, p. 903~919
- SUGISAKI, R. Genetic relation of various types of natural gas deposits in Japan. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, vol. 48, no. 1.
- 田中阿歌麿 (1918) : 諏訪湖の研究, 上巻, 岩波書店, 東京
- TRASK, P. D. (1939) : Recent marine sediments. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, vol. 23, p. 428.
- 山本 巖 (1951~1953) : 異状現象後に於ける三方諸湖の水質, 福井県水産試験場事業報告書, vol. 2, no. 1
- 米谷 宏 (1963) : 本邦水溶性天然ガスの微量成分, 地質調月, vol. 14, no. 11, p. 56~72
- ZOBELL, C. E. (1947) : Microbial transformation of molecular hydrogen in marine sediments with particular reference to petroleum. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, vol. 31, no. 10, p. 1709~1751.