

堆積岩に含まれている低級脂肪族炭化水素ガス ( $C_1 \sim C_5$ )

米谷 宏\* 比留川 貴\*

**Gaseous Aliphatic Hydrocarbons ( $C_1 \sim C_5$ ) in the  
Sedimentary Rocks**

By

Hiroshi YONETANI & Takashi HIRUKAWA

Abstract

This paper deals with the geochemical study of natural gas in the sedimentary rocks.

The gas samples were abstracted from the cutting and drilling core which were obtained on occasion of the stratigraphic drilling at Kasukabe, Saitama Prefecture, and these gas samples were analysed by Gas Chromatograph. A summary of the results is shown below:

- 1) To abstract the gases from the cutting and drilling core, the carrier gas method was used. According to the above technique, the total amount of abstracted gases is mainly affected by heating temperature and time.
- 2) The estimated gas components (sensitivity;  $10^{-4}$  ml/kg) are  $H_2$  and gaseous aliphatic hydrocarbons ( $C_1 \sim C_5$ ). It is assumed that the greater part of  $H_2$  and olefine hydrocarbons which are detected at the shallower zone may be generated from the organic matter in sediments by the thermal decomposition caused by drilling and heating.
- 3) The total amount of the aliphatic hydrocarbons varies from a minimum of 0.08 to a maximum of 53.80 ml/kg, and the observed values of gas-water ratios are far less than the theoretical ones. As a rule, the total amount of aliphatic hydrocarbons increases vertically toward the deeper zone, and sandstones and tuffaceous rocks contain large amounts of gas than the other rocks.
- 4) The relation between the carbon number of aliphatic hydrocarbon components and the quantity of them has been examined from the data. The preferred order of abundance is  $C_1 \gg C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ , and the order is noticed on the samples of about 90%, and especially  $CH_4$  ( $C_1$ ) is abundant.
- 5) Generally speaking, the distributional figures of each hydrocarbon component have the characteristics corresponding to the penetrated formations, and the shape of these figures resembles each other. Especially, this fact is stressed in the case of  $CH_4$ .
- 6) It is presumed that relatively much amount of hydrocarbons in the Tokigawa and Fukuda formations were supplied from the different two mother rocks, respectively, by the mechanism of migration and accumulation.
- 7) The values of  $CH_4$ /[total aliphatic hydrocarbons ( $C_2 \sim C_5$ )] ratio are ranging from 2 to 550. It is considered that the observed values are lower than the real ones, because the diffusive velocity of  $CH_4$  into the atmosphere during the abstract of gas from samples is larger than those of the other hydrocarbons. The above values have a tendency to decrease toward the

\* 技術部

deeper zone (the older sediments), and concurrently, this fact means that the chemical composition of gas in the deeper zone resembles that of oil horizons.

## 要 旨

堆積岩中に胚胎する天然ガスの地球化学的研究の一環として、埼玉県春日部市における層序試錐の際得られた、掘屑あるいはコアについて、そのなかに含まれているガスを分析し、つぎのような結果を得た。

1) 掘屑あるいはコアに含まれているガスを取出すには、CO<sub>2</sub>をキャリアーとした方法を用いた。この方法で得られるガスの収量は、試料の加熱温度および脱ガスに用いた時間によって変化する。

2) 測定の対象にしたガス成分は(検出限界 10<sup>-4</sup> ml/kg), H<sub>2</sub> および低級脂肪族炭化水素 (C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>) である。これら成分のうち、浅層部で比較的少量検出された H<sub>2</sub> およびオレフィン系炭化水素の大部分は、脱ガスの操作および drilling の際堆積岩に含まれている有機物の熱分解によって生成された可能性が考えられる。

3) 掘屑およびコアに含まれている低級脂肪族炭化水素ガス(以下、炭化水素ガスとする)の含量は、0.08~53.80 ml/kg で、これは、理論ガス水比よりはるかに低い値である。垂直分布の一般的傾向はより深部の、岩相的には砂岩や凝灰質岩のものにガス含量が多い。

4) 炭化水素ガスの各成分の炭素数と、含量との関係をしらべた。その結果全試料数のほぼ90%近くのものが、C<sub>1</sub> ≧ C<sub>2</sub> > C<sub>3</sub> > C<sub>4</sub> > C<sub>5</sub> で占められ、なかでも CH<sub>4</sub> は、他の成分に比較して著しく多い。

5) 一般に、各炭化水素ガスの賦存状態は、各層に対応した特徴を示しており、なかでも、CH<sub>4</sub> 成分については、この特徴が強調されている。

6) D層(都幾川層)およびE層(福田層)に比較的多く含まれている炭化水素ガスは、少なくとも、2つの異なるガス発生母層から、それぞれ移動と集積のメカニズムにより供給されたものであると推定される。

7)  $\frac{CH_4}{C_2 \sim C_5 \text{ 炭化水素含量}}$  値は、2~550(試料中のCH<sub>4</sub>の逸散が他の炭化水素ガスよりはやいので、この測定値は、実際の値よりかなり低く測定されているものと考えられる。)で、より深部にある古い地層で低く、いわゆる石油系ガスの性格に似る傾向を示す。

## 1. 緒 言

可燃性天然ガスや石油資源開発にともなって、これまで、有機性鉱床に関する種々な地球化学的知見が蓄積さ

れてきた。すでに著者らは、地球を対象とした堆積層圏に、その多少を問わず含まれている天然ガス、とりわけ有機性ガスに着目して、これを有機地球化学的観点からの研究として進めてきている。すなわち、この研究は、現世堆積物中の有機物が、ある種の変性作用をうけて、いわゆる石油の特質をおびるまでの一連の変化段階を、ガス質(とくに炭化水素)と地質時代との対比から特徴づけをしようとする試みである。

上述したような観点から、これまで著者らの1人米谷は、わが国におけるガス鉱床から産出する天然ガスについて、これに含まれている炭化水素ガスに着目して研究を進めてきた。その結果、炭化水素ガス(C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>)の存在の有無、あるいはその含量において、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を、それぞれ特徴づけることができた。しかし、石油系天然ガスの中に、普遍的に検出されるいくつかの炭化水素成分が、これより生成時期が時代的に若い第四紀・第三紀水溶性天然ガス中に検出されないか、あるいは検出されてもきわめて少ない理由。さらには、天然ガス鉱床としては経済的利用価値のない、つまり、堆積岩中に微量分散して含まれている天然ガスがどんな組成であるのか。これらの問題についての情報を得ておくことは、有機地球化学的研究を進展させる上で、意義のあることである。

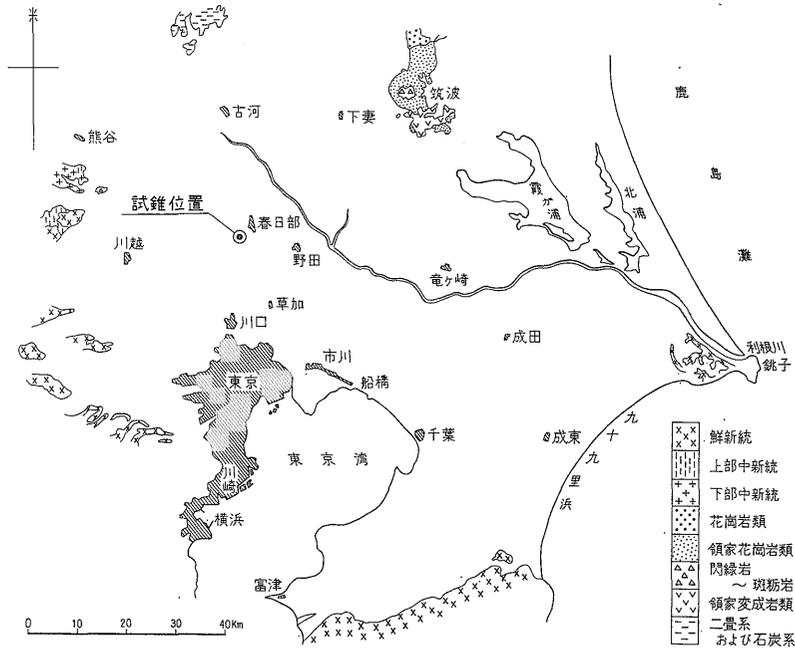
たまたま昭和37年に、わが国における天然ガスおよび石油を一括した総合探鉱計画がたてられ、これにもとづき、関東平野のほぼ中央に位置する埼玉県春日部市増富地区に、深度3,103mの層序試錐が予定された。この際著者らは、各地層の炭化水素ガスの賦存状況を明らかにする目的をもって計画に参加する機会を得た。

この報告は、堆積岩中に含まれている天然ガスの脱ガス法の紹介と、測定された炭化水素ガスについての若干の地球化学的考察をまとめたものである。

## 2. 坑井地質の概要

第1図に示すように、本層序試錐の掘さく地点は、重力、地震探査の結果、ほぼ明らかにされている関東地方の南部および北西部の、先新第三系基盤面の凹部の鞍部付近にあたり、かつ新第三紀層がもっとも厚いと推定される部分に行なわれた。

コアと掘屑の調査、研究および各種検層資料にもとづき、つぎのような坑井地質が明らかにされている。



第1図 春日部層序試錐位置図

## 2.1 岩相層序

約3mの表土の部分を除いて、本層序試錐坑井は、上位からA・B・C・D・EおよびFの岩相層序の大区分が認められている。

著者らが今回用いた試料は、このうち、C層からF層部分までのものである。以下には、これについてのおもな岩相を記載する。

### 2.1.1 C層(424~1,041m)

本層は、鮮新世~前期更新世の上総層群に相当し、上位から $C_1 \cdot C_2 \cdot C_3$ および $C_4$ の4部層に細分される。なお、本層は、下位のD層と不整合をもって接している。

各部層における岩相は、つぎのようである。

$C_1$ 部層(424~500m) : シルト岩および硬質シルト岩を主とし、細粒砂岩を挟在する。

$C_2$ 部層(500~757m) : 礫岩および粗粒砂岩を主とし、このほか細粒砂岩、シルト岩などを挟在する。

$C_3$ 部層(757~898m) : 砂質シルト岩を主とし、細粒砂岩・シルト岩を挟在する。

$C_4$ 部層(898~1,041m) : 礫岩・粗粒砂岩・シルト岩・泥岩・細粒砂岩等の不規則な互層からなっている。

### 2.1.2 D層(1,041~1,675m)

本層は、後期中新世で、都幾川層に対比される。上位から $D_1 \cdot D_2 \cdot D_3 \cdot D_4 \cdot D_5 \cdot D_6$ および $D_7$ 部層に細分される。

D層と下位のE層との関係は、著しい傾斜不整合であ

る。

$D_1$ 部層(1,041~1,065m) : 白色凝灰岩が主で、凝灰質細粒砂岩を挟在している。

$D_2$ 部層(1,065~1,110m) : おもに凝灰質の泥岩およびシルト岩であるが、凝灰質礫岩・細粒砂岩も挟在する。

$D_3$ 部層(1,110~1,254m) : 凝灰質礫岩を主とし、このほか凝灰岩・凝灰質細粒砂岩などを挟在している。

$D_4$ 部層(1,254~1,288m) : 凝灰質の泥岩と細粒砂岩の互層からなっている。

$D_5$ 部層(1,288~1,481m) : 凝灰質の礫岩・細粒砂岩および凝灰岩の互層からなっている。

$D_6$ 部層(1,481~1,625m) : 凝灰質砂質シルト岩を主とし、凝灰質細粒砂岩・礫岩などを挟在する。

$D_7$ 部層(1,625~1,675m) : 含礫凝灰質細粒砂岩および凝灰岩を主とし、凝灰質シルト岩を挟在する。

### 2.1.3 E層(1,675~2,554m)

本層は、中期中新世で、福田層に対比される。上位から $E_1 \cdot E_2 \cdot E_3 \cdot E_4$ および $E_5$ の5部層に分けられる。

本層は、下位のF層と、傾斜不整合をもって接している。

$E_1$ 部層(1,675~1,765m) : おもに白色凝灰岩で、細粒砂岩を挟在している。

$E_2$ 部層(1,765~1,873m) : 白色の凝灰岩と凝灰質泥

岩の互層からなり、凝灰質泥岩は、ときに多量の珪藻化石を含んでいる。

E<sub>3</sub> 部層(1,873~2,051m) : おもに灰色の泥岩で、細粒砂岩・凝灰岩・泥灰岩などを挟在している。

E<sub>4</sub> 部層(2,051~2,333m) : 帯緑白色の凝灰岩からなる。

E<sub>5</sub> 部層(2,333~2,554m) : 緑色の火山礫凝灰岩を主とし、帯緑白色の凝灰岩・泥岩・細粒砂岩等を挟在している。

2.1.4 F層(2,554~3,063m)

本層は、前期中新世で、荒川層に対比される。上位から F<sub>1</sub> および F<sub>2</sub> の2部層に分けられる。

本層は、下位の層と、鉛直方向に約9mの幅をもった破砕帯を有する断層をもって接している。

F<sub>1</sub> 部層(2,554~2,808m) : 暗灰色の硬質泥岩および白色の凝灰岩の互層を主とし、細粒砂岩を挟在する。泥岩には細かい割れ目が多く、それに沿って多数のゼオライト脈が入っている。

F<sub>2</sub> 部層(2,808~3,063m) : 暗灰色ないし黒色の泥岩を主とし、白色凝灰岩・細粒砂岩等を挟在している。本部層の主体をなす泥岩の性質は、F<sub>1</sub> 部層のものと大差はないが、前者には、方解石脈も少なくないようである。

3. 堆積岩に含まれている天然ガスの採取法およびガスの分析法

3.1 ガス採取法

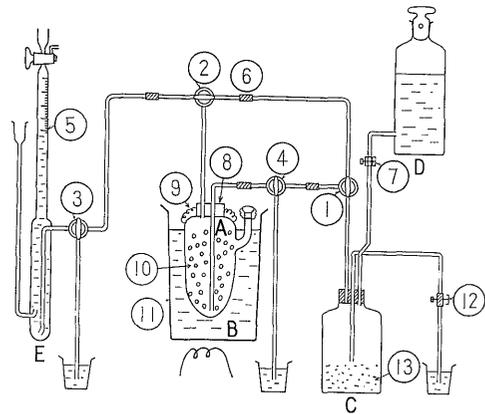
一般に、岩石類に含まれている無機性ガスを採取するには、加熱溶融法がより完全である。

しかし、堆積岩のような、多少とも有機物を含んだものを高温に加熱すると、有機物が分解して、二次的なガス成分が生成する可能性がある。したがってこの場合、もともと堆積岩に含まれていた天然ガスの組成は、多少とも変化をうけることが予想される。

完全なガス採取法でないにしても、一般に、堆積岩に含まれている天然ガスの組成を、できるだけ変えないで採取する方法としては、原理的に加熱・減圧法と加熱・キャリヤーガス法がある。これらの方法で採取されるガス量は、所要時間・加熱温度・真空度およびキャリヤーガス流量などの因子によって変動する。

河井(1952)らは、天然ガス試掘井から得られたコア中の CH<sub>4</sub> を測るため、試料を密栓した瓶に入れ、ローラーミルにかけ破砕し、瓶内の CH<sub>4</sub> を干渉計で測定している。

GENER, E.M.(1961)は、堆積岩に含まれている炭化水素ガスを採取するのに、加熱・減圧法を用いて行なった



①, ②, ③, ④コック, ⑤水酸化ナトリウム溶液, ⑥ゴム管, ⑦スクリューコック, ⑧スリ合せ栓, ⑨スプリング, ⑩試料, ⑪恒温槽, ⑫ピンチユック, ⑬炭酸カルシウム粉末

第2図 堆積岩中のガス採取法

報告をした。

著者らは第2図に示すような CO<sub>2</sub> キャリヤー法を用いて行なった。以下に脱ガス法の手順を簡単に紹介する。

掘さくによって得られるコアあるいは掘屑を、16~8メッシュに揃え、その一定量をフラスコAに採取する。つぎに、このフラスコAに水を満たし、附属のスリ合せ栓をして恒温槽Bに入れる。容器Cの炭酸カルシウムに、Dから塩酸溶液を滴下し、①, ④および①, ②, ③系路の空気を CO<sub>2</sub> で置換する。①, ②コックを操作することにより、A内の水を④から排出したのち、CO<sub>2</sub> を①, ④系路に切りかえ、試料中のガスを CO<sub>2</sub> 吸収ビュレットEに集める。恒温槽Bは、60~70℃に保つ。

著者らの場合、この装置で、試料中のガスを採取するに要する時間を、2時間半から3時間に統一した。

3.2 ガス分析

第2図の CO<sub>2</sub> 吸収ビュレットEにたまった試料ガス中の O<sub>2</sub> を吸収法で除き、残ガスを硝子製両コック付補集管に採取保存する。

補集管中の試料ガスは、柳本 GCG-220 型および島津 GC-2B 型(高感度用に改造)で、それぞれつぎのような条件で測定した。すなわち、He・H<sub>2</sub>・N<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> については、a) キャリヤーガス: 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: 150 mA, e) キャリヤーガス流量: 30 ml/min, f) カラム温度: 40℃。

一方 C<sub>2</sub> 以上の炭化水素ガスについては、a) キャリヤーガス: N<sub>2</sub>, b) N<sub>2</sub> の流量: 30 ml/min, c) H<sub>2</sub> 流量: 50 ml/min, d) 空気流量: 0.8 l/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, h) 検出器部分の温度: 40°C.

今回著者らが分析の対象とした炭化水素ガスは, CH<sub>4</sub>・C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>・C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>・Propylene・i-Butane・n-Butane・1-Butene・i-Butylene・Cis-Butene-2・trans-Butene-2・2,2-Dimethyl Propane・3-Methyl Butene-1・1,3-Butadiene・2-Methyl Butene-1・Pentene-1・i-Pentane および n-Pentane である。

なお, 試料ガスに含まれている O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> の大部分は, コア・掘屑の採取時および脱ガス操作の過程で, 大気が混入したものと考えられる。したがって, O<sub>2</sub>・N<sub>2</sub> 両成分は, 今回の考察から除外した。

#### 4. 結果について

##### 4.1 検出された炭化水素ガス

今回の測定で, つぎのような成分の存在が明らかになった。すなわち, CH<sub>4</sub>・C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>・Propylene・i-Butane・n-Butane・1-Butene・i-Butylene・2, 2-Dimethyl Propane・i-Pentane および n-Pentane である。

一方これ以外の成分 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>・Cis-Butene-2・trans-Butene-2・3-Methyl Butene-1・1, 3-Butadiene・2-Methyl Butene-

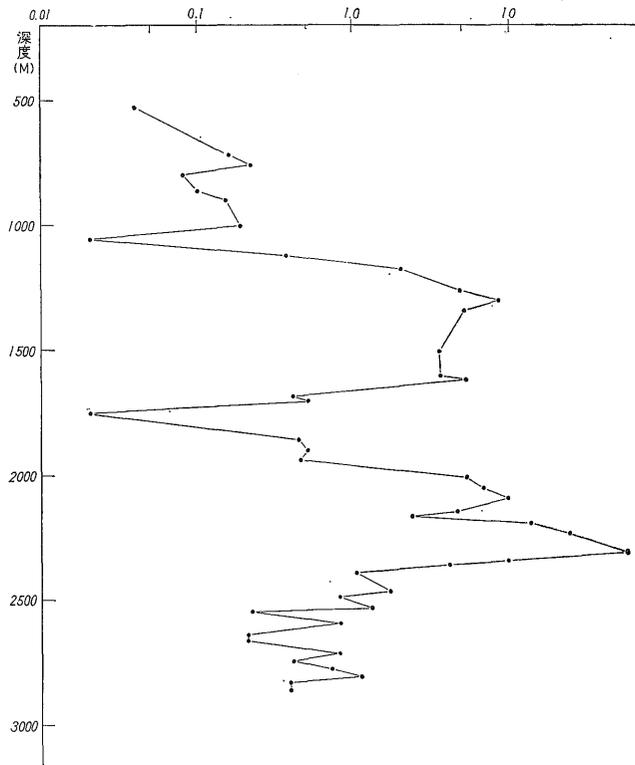
1 および Pentene-1 は, いずれも検出限界 (10<sup>-4</sup> ml/kg) 以下である。

##### 4.2 堆積岩に含まれる炭化水素の含量

一般的に, 堆積岩に含まれている天然ガスの組成を, まったく変化させないで, かつ完全に抽出することが, 現段階では非常に困難であり, このことについては, すでに述べたとおりである。したがって, 著者らの方法による測定値は, ある一定条件下で得られた, いわゆる相対値としての考慮が必要である。

著者らが今回測定した炭化水素ガス含量値は (C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>) 0.02~53.8 ml/kg であり, 第3図に示すような垂直変化をしている。また, 炭化水素ガス各成分の炭素数と含有量の関係を見ると, C<sub>1</sub> ≧ C<sub>2</sub> > C<sub>3</sub> > C<sub>4</sub> > C<sub>5</sub> になっているものが大部分である。

第3図をさらに地層別あるいは時代別にみると, 炭化水素ガス含量において, それぞれ対応する特徴を示すようである。すなわち, 鮮新世~前期更新世の上総層群でおおよそ 0.22 ml/kg 以下, 後期中新世の都幾川層で 0.37~8.5 ml/kg, 中期中新世の福田層になって 0.5~54 ml/kg と最高の含有量を示すが, これより下位の前期中新世に相当する荒川層で, ふたたび 1 ml/kg 以下の値の



第3図 炭化水素ガス含量分布 (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>) (ml/kg)

第1表 コアに含まれている

成分 深度(M)	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	i-Butane	n-Butane
545	—	0.04	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>				
720	—	0.16	"	"	"	"	"	"	"
770	—	0.22	"	"	"	"	"	"	"
800	—	0.08	"	"	"	"	"	"	"
855	—	0.10	"	"	"	"	"	"	"
900	—	0.15	"	"	"	"	"	"	"
1000	0.19	0.08	0.0003	0.0007	0.0007	0.0001	"	"	"
1050	0.02	0.72	0.0002	0.0030	0.0001	0.0001	"	"	0.0001
1137	0.58	0.37	—	—	—	—	—	—	—
1180	0.55	2.04	—	—	—	—	—	—	—
1260	1.10	4.71	0.0110	0.0045	0.0037	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	0.0001	0.0020
1300	0.41	8.45	0.0170	0.0031	0.0033	0.0002	"	0.0013	0.0021
1343	0.76	5.02	0.0186	0.0062	0.0227	0.0011	"	0.0009	0.0016
1504	0.26	3.68	0.0082	0.0025	0.0005	tr	"	<10 <sup>-4</sup>	tr
1604	0.19	3.71	—	—	—	—	—	—	—
1617	1.05	6.11	0.0146	0.0045	0.0040	0.0012	<10 <sup>-4</sup>	0.0012	0.0015
1680	0.50	0.40	—	—	—	—	—	—	—
1700	0.27	0.54	—	—	—	—	—	—	—
1750	0.01	0.02	—	—	—	—	—	—	—
1860	0.01	0.46	0.0110	0.0001	0.0120	0.0001	<10 <sup>-4</sup>	0.0020	0.0006
1900	0.06	0.51	—	—	—	—	—	—	—
1940	0.11	0.38	0.0620	0.0001	0.0110	0.0001	<10 <sup>-4</sup>	0.0034	0.0021
2003	0.01	5.31	0.1132	0.0001	0.0121	tr	"	0.0018	0.0012
2050	0.13	6.85	0.0641	tr	0.0052	0.0001	"	0.0013	0.0008
2094	0.01	9.98	—	—	—	—	—	—	—
2140	0.13	4.32	0.2751	tr	0.0045	0.0003	<10 <sup>-4</sup>	0.0010	0.0006
2155	0.01	2.46	—	—	—	—	—	—	—
2190	0.18	13.69	—	—	—	—	—	—	—
2295	0.19	24.10	0.3280	<10 <sup>-5</sup>	0.0009	0.0001	<10 <sup>-4</sup>	0.0001	tr
2310	0.13	53.10	0.6920	<10 <sup>-5</sup>	0.0026	0.0002	"	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>
2336	0.04	9.90	—	—	—	—	—	—	—
2347	0.20	3.94	0.1145	<10 <sup>-4</sup>	0.0087	0.0003	<10 <sup>-4</sup>	0.0015	0.0012
2391	0.22	1.09	—	—	—	—	—	—	—
2460	0.26	1.56	0.2201	<10 <sup>-5</sup>	0.0008	0.0002	<10 <sup>-4</sup>	0.0002	0.0003
2485	0.31	0.81	—	—	—	—	—	—	—
2530	0.18	1.29	—	—	—	—	—	—	—
2547	0.01	0.27	—	—	—	—	—	—	—
2595	0.05	0.58	0.2530	<10 <sup>-5</sup>	0.0012	0.0001	<10 <sup>-4</sup>	0.0002	0.0003
2635	0.28	0.21	—	—	—	—	—	—	—
2663	0.16	0.14	0.0495	<10 <sup>-5</sup>	0.0022	0.0001	<10 <sup>-4</sup>	0.0009	0.0003
2710	0.14	0.68	0.1320	<10 <sup>-5</sup>	0.0074	0.0002	"	0.0039	0.0014
2743	0.17	0.41	—	—	—	—	—	—	—
2776	0.21	0.70	—	—	—	—	—	—	—
2800	0.38	0.93	0.1600	<10 <sup>-5</sup>	0.0076	0.0002	<10 <sup>-4</sup>	0.0040	0.0010
2820	0.19	0.39	—	—	—	—	—	—	—
2839	0.15	0.28	0.0970	<10 <sup>-5</sup>	0.0075	0.0001	<10 <sup>-4</sup>	0.0051	0.0020

堆積岩に含まれている低級脂肪族炭化水素ガス (C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>) (米谷 宏・比留川 貴)

脂肪族炭化水素の分析表 (ml/kg)

1-Butene	i-Butylene	2, 2-Dimethyl Propane	trans-Butene-2	cis-Butene-2	3-Methyl Butene-2	1, 3-Butadiene	Pentene-1	i-Pentane	n-Pentane
<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
tr	0.0003	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	0.0008	<10 <sup>-4</sup>
tr	0.0003	"	"	"	"	"	"	0.0022	<10 <sup>-4</sup>
0.0003	0.0006	"	"	"	"	"	"	0.0022	<10 <sup>-4</sup>
tr	tr	"	"	"	"	"	"	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.0003	0.0003	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	0.0009	<10 <sup>-4</sup>
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	0.0007	<10 <sup>-4</sup>
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
tr	tr	tr	<10 <sup>-4</sup>	0.0036	0.0017				
<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	"	"	"	"	"	0.0010	tr
<10 <sup>-4</sup>	"	"	"	"	"	"	"	0.0014	0.0004
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.0001	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	0.0006	0.0003
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>
<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.0002	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	0.0007	0.0002
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
tr	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	0.0001	tr
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
tr	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	0.0001	0.0001
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
tr	tr	tr	<10 <sup>-4</sup>	0.0003	0.0001				
0.0001	0.0001	0.0002	<10 <sup>-4</sup>	0.0014	0.0005				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
tr	tr	tr	<10 <sup>-4</sup>	0.0005	0.0002				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.0001	0.0001	0.0001	<10 <sup>-4</sup>	0.0016	0.0017				

ものが多い。また、各地層の境界付近では、ガス含有量が著しく少なくなっているのが目立つ。

4.3 CH<sub>4</sub>

CH<sub>4</sub> は、堆積岩に胚胎する天然ガスのなかで、普遍的に存在する炭化水素ガス成分の1つである。したがって、今回著者らはとくに、堆積岩に含まれているCH<sub>4</sub>の量的分布を追及した。

CH<sub>4</sub> 含量は、0.02~53.1 ml/kg の値で、炭化水素ガス含量値の大部分を占めている。したがって、CH<sub>4</sub> の垂直分布(第4図)は、炭化水素含量の分布と非常によく似た傾向を示す。

近似的ではあるが、実測したガス水比は、P. JONES の式を用いて計算した理論ガス水比と比較して、かなり低い値である。

4.4 H<sub>2</sub>

わが国の水溶性ガス田・油田および炭田から産出する坑口遊離ガス中には、特殊な場合を除き、(たとえば、これら有機性鉱床が温泉地域に隣接あるいは一部重複して存在するような場合) 一般に0.0n vol. % 以下の値のものが多い。

米谷(1963)の資料では、天然ガス中の(有機性鉱床)

H<sub>2</sub> 含量と地質時代との間に、明瞭な関係がない。

第5図は、今回著者らが測定したH<sub>2</sub>の垂直分布を示したものである。同図を巨視的にみると、まず上位層に相当する都幾川層で0.02~1.10 ml/kg、これより下位層ではやや低い0.01~0.38 ml/kgの値をとっている。

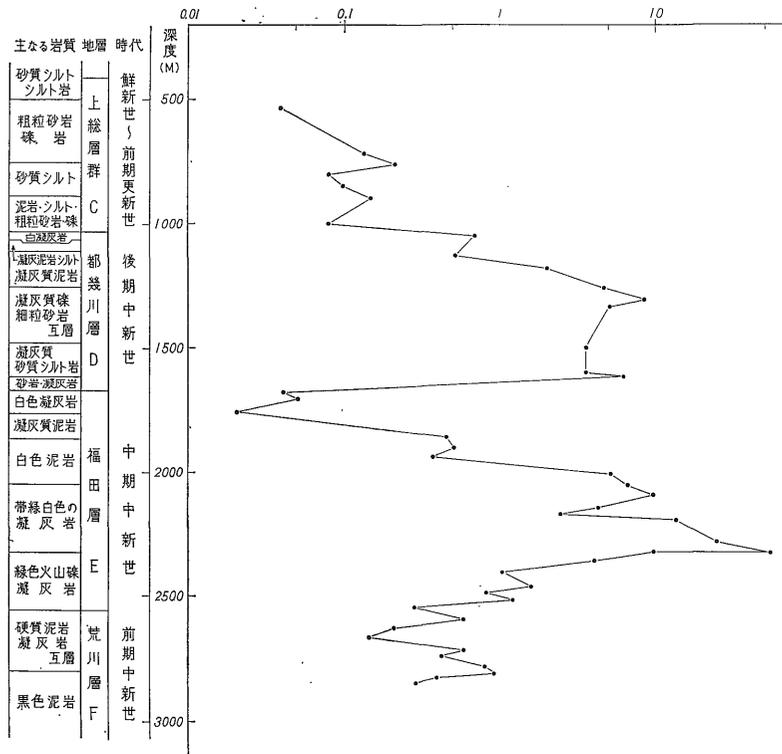
CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>の値は、1,000以下の値である。これに対し、わが国の水溶性ガス田・油田および炭田から産出する遊離ガス中のCH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>は、大部分10,000以上の値である。

4.5 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> は、0.0002~0.6920 ml/kg の値で、一般に深層部に多いが、最高含有量は中間層部にみられる。しかし、第6図に示したように、各層に対応するC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の垂直分布の傾向は、CH<sub>4</sub>分布の場合と比較して、かなり強調度が弱い。

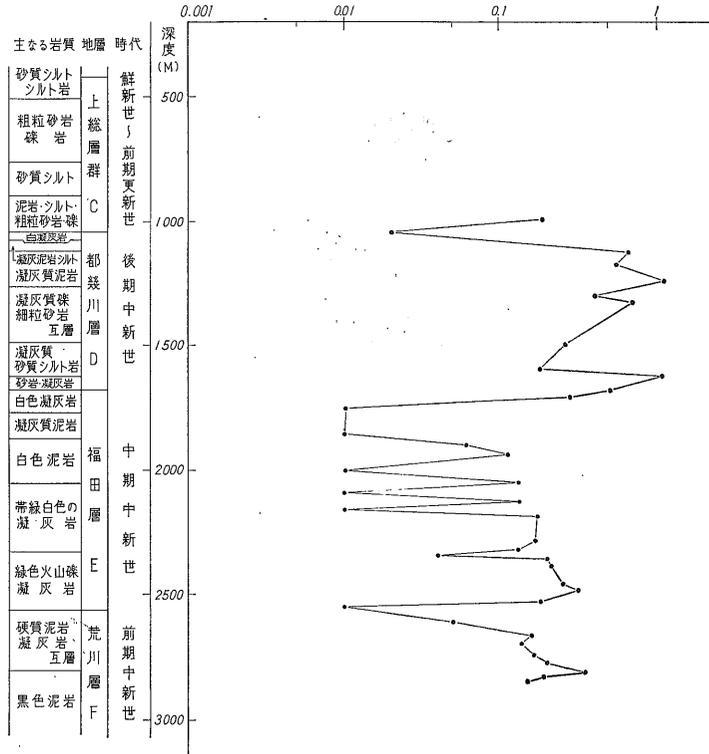
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の含有量は、0.0062 ml/kg 以下の値で、深層部に少なくなる傾向を示す。つまり、1,000~1,600m付近では0.0007~0.0062 ml/kg、これより以深では0.0001 ml/kg 以下の値となっている。

現世(湖水および底質)に胚胎する天然ガスを除くと、一般に有機性鉱床から産出する天然ガス中のC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

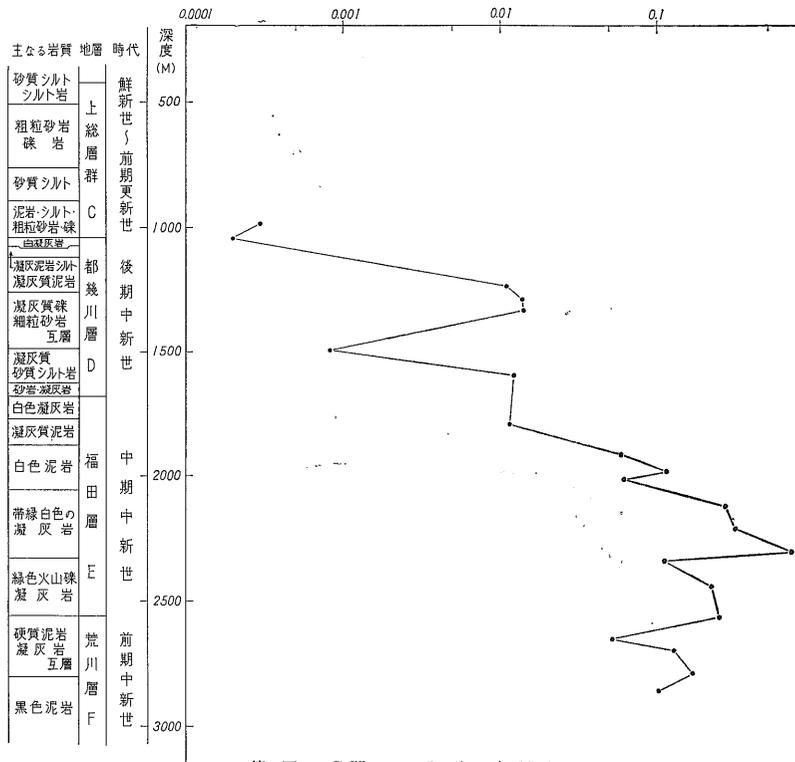


第4図 CH<sub>4</sub> の分布 (ml/kg)

堆積岩に含まれている低級脂肪族炭化水素ガス (C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>) (米谷 宏・比留川 貴)



第5図 H<sub>2</sub> の分布 (ml/kg)



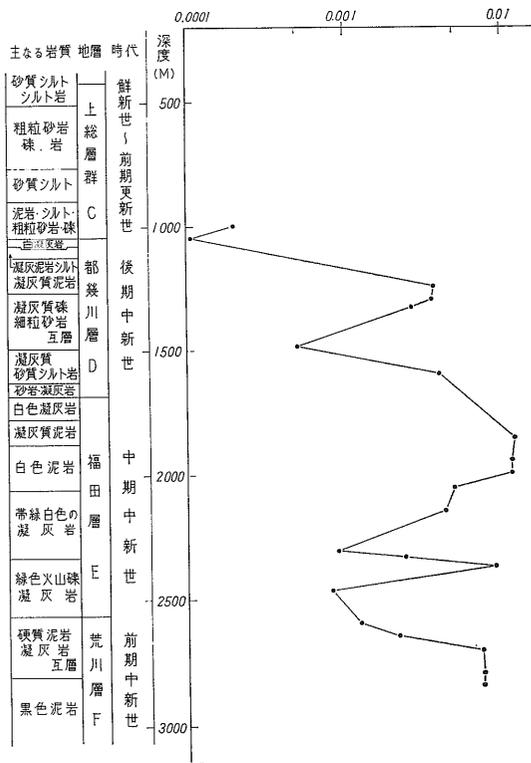
第6図 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の分布 (ml/kg)

の存在に関しては、ほとんどのデータは Negative な結果になっている。したがって、今回著者らが観測したなかで、とくに浅層部における  $\frac{C_2H_6}{C_2H_4}$  の値が、わが国の有機性鉱床から産出する遊離ガスのそれと比較すると、著しく小さく、特異な事例であると思われる、検討の余地がある。

#### 4.6 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>・Propylene

わが国の水溶性ガス田から産出する坑口遊離ガスのなかで (ここでは、たとえば下位層にある、より地質時代的に古いガス層からのガス成分が、上方への移動・集積作用によって、混合したと考えられるものを除く)、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の検出された例 (検出限界 10<sup>-2</sup> vol. %) はなく、その存在量については明らかでなかった。しかし、今回著者らが行なったような、つまり堆積岩中のガスを強制的に採取することによって、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の存在を明らかにすることができた。

測定された C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の含有量は、0.0121 ml/kg 以下の値で、第7図に垂直分布を示した。同図が示すように、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の含有量は、深度にしておおそ 1,600m 以浅と以深で異なっているようである。総じて、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の垂直分布は、CH<sub>4</sub> の場合ほど明瞭ではないが、多少とも各



第7図 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の分布 (ml/kg)

層間の特徴を反映しているといえる。

検出された Propylene は、0.0001~0.0012 ml/kg の含有値で、相対的に浅層部で大きな値が得られた。Propylene 含量は、一般に C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> よりも低い値をとっている。

いわゆる有機性鉱床から産出する坑口遊離ガス中には、Propylene は検出されていない (検出限界 10<sup>-2</sup> vol. %)。

#### 4.7 n-Butane・i-Butane・1-Butene・i-Butylene

n-Butane および i-Butane の含量は 0.0051 ml/kg 以下の値で、第8図に示すように、両成分の垂直分布は、各地層の特徴を反映しつつ、ほぼパラレルに変化している。なお両成分は、普通油田から産出する遊離ガス中に存在する。

$\frac{i-Butane}{n-Butane}$  と深度の関係については明瞭ではないが、 $\frac{i-Butane}{n-Butane} < 1$  の値を示すものは、全体の 36% を示している。なお、参考までに書き添えておくと、わが国の石油坑井から産出する遊離ガスの分析例について、西島 (1969) の報告および米谷注1) の資料によれば、 $\frac{i-Butane}{n-Butane} < 1$  の事例は 50% 以上となっている。

1-Butene は、0.0003 ml/kg 以下の値で、比較的浅層部で検出されている。天然ガス中の 1-Butene の存在については、すでに米谷 (1968) が、現世湖水の溶存ガス中に認めている。しかし、わが国の水溶性ガス田・油田および炭田から産出する遊離ガスには、1-Butene の存在を確認 (検出限界 10<sup>-2</sup> vol. %) した例がない。

i-Butylene の含有分布も、1-Butene にほぼ似た傾向を示し、0.0006 ml/kg 以下の値である。

i-Butylene は、わが国の水溶性ガス田・油田・炭田から産出する遊離ガス中に存在しないが (検出限界 10<sup>-2</sup> vol. %), 著者らの 1 人米谷 (1968) の報告によれば、湖水および底質のガスに微量含まれている。

#### 4.8 n-Pentane・i-Pentane・2, 2-dimethyl Propane

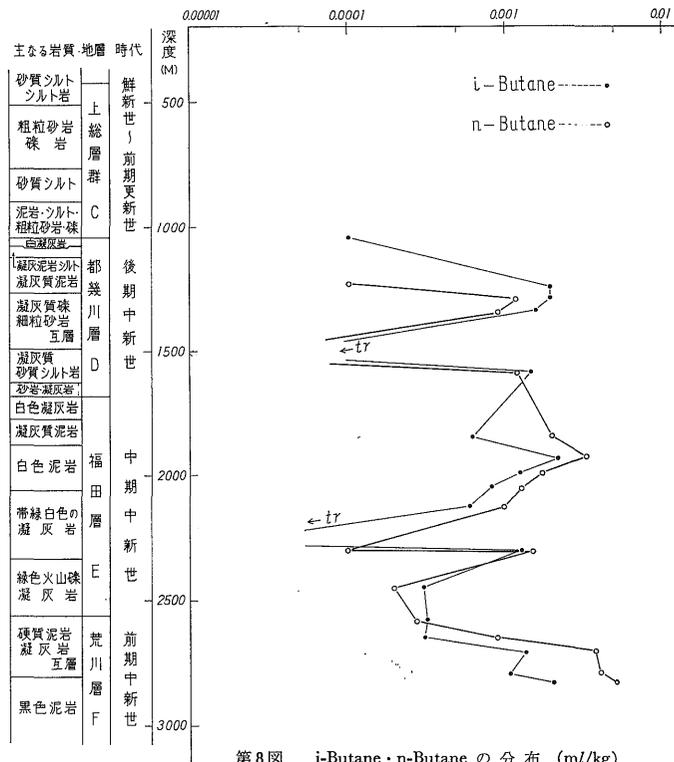
n-Pentane および i-Pentane は、普通油田ガスに含まれている成分である。これら両成分の含有量は、いずれも 0.0036 ml/kg 以下で、第9図に示したような垂直分布をしている。

$\frac{i-Pentane}{n-Pentane} < 1$  の値を示すものは全体の 13% で、これは、すでに述べた  $\frac{i-Butane}{n-Butane} < 1$  の値をとるものが、全体の 36% を占めていることと比較してかなり低い。なお、西島 (1969) の報告および米谷注2) の資料によると、わが国の石油坑井から産出する遊離ガスの分析例では、 $\frac{i-Pentane}{n-Pentane} < 1$  の値を示すものが 10% 以下という事例が

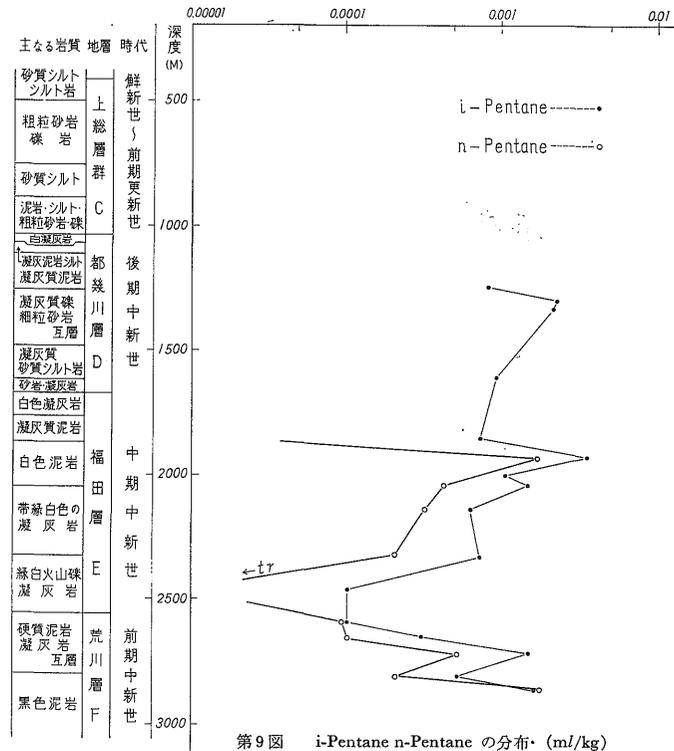
注1) 未発表資料

注2) 未発表資料

堆積岩に含まれている低級脂肪族炭化水素ガス (C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>) (米谷 宏・比留川 貴)



第8図 i-Butane・n-Butane の分布 (ml/kg)



第9図 i-Pentane n-Pentane の分布 (ml/kg)

ある。

2, 2-Dimethyl Propane は、約 2,700m 以深の深層部で、tr. ~ 0.0002 ml/kg 程度検出されている。この成分は、油田ガス中で検出される例が多い。

## 5. 炭化水素ガスの地球化学的考察

### 5.1 炭化水素ガスの垂直分布について

わが国における可燃性天然ガス鉱床の開発が進むにつれ、地下における天然ガスのあり方がしだいに明らかになってきた。これによると、天然ガス鉱床が成立するためには、基本的に3つの条件が満たされなければならない。つまり、ガスを多量に発生しうのような、有機物を含有した母岩、つぎにこの母岩から発生したガスを貯える貯留岩、さいごに貯留岩に集積した天然ガスを逸散しないように、ちみつな岩質のものが(帽岩)貯留岩上を広く覆っていることが必要である。

上述した基本的条件は、地下の地層で発生したガスの移動と集積の現象を考察するにあたっての前提となるものである。したがって、ある深度あるいはある層準位に賦存されている天然ガスは、一般的にいて、厳密には非現地生成のものであるといえる。

各炭化水素ガスの垂直分布を、まずガス鉱床の観点からすると、都幾川層および福田層にそれぞれ独立した2つの含量ピークがみとめられる。この関係は、 $\text{CH}_4$  分布の場合においてももっとも強調されているが、 $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_8 \cdot n\text{-Butane} \cdot i\text{-Butane} \cdot n\text{-Pentane}$  および  $i\text{-Pentane}$  では、 $\text{CH}_4$  ほど明らかな関係はみとめられない。

都幾川層および福田層が示すそれぞれ2つのガスポテンシャルは、ガス鉱床の観点からすると、著しく低いものである。今回のように、著者らの方法で測定した堆積岩中のガス成分相互の濃度関係は、いわゆる坑口遊離ガスの組成とまったく同一であるというわけではない。しかし、いまこの両層にある、鉱床学的に低ポテンシャルのガス組成は、おそらく普通わが国の第三紀水溶性天然ガスと呼ばれるものに相当するだろうと推定される(わが国の第三紀水溶性天然ガスでは、 $\text{CH}_4$  が主成分で、 $\text{C}_2\text{H}_6$  が 0.01 vol. % 以上)。一方 2,500m 以深の、地質時代的には都幾川層および福田層より古い荒川層に胚胎するガスは、わが国の水溶性天然ガスにみられない、どちらかといえば、石油系ガス組成に近いものであろうと推定される。

さて、都幾川層および福田層のそれぞれに胚胎する炭化水素ガスは、おそらく、それぞれ異なった母層から供給されたものであろうと推定される。すなわち、ごく概念的にみると、都幾川層中のガスは、主として都幾川層

あるいは直近下位層の泥岩類から、これらに対し、福田層中のガスは、福田層あるいは直近下位の泥岩類から、それぞれ多孔質な凝灰質岩や砂質岩に移動・集積したものであろう。

第3図に示されたような炭化水素ガスの垂直分布は、一般に地下に胚胎する天然ガスのあり方を指向するものと考えられる。このことをつぎのように一般化することができる。すなわち、地球に関し、広く分布する堆積層圏を、ガスの発生・移動および集積の観点からとらえると、まずこの堆積層圏内の構成を、母層・貯留層および帽子層の単位にわけて考えることができる。したがっていま堆積作用の過程あるいは堆積層形成後、これに外部から、ガスの発生・移動および集積をさまたげるような、物理化学的要因が作用しない限り、堆積層圏に胚胎する天然ガスの垂直分布は、波形的変化をしながら、ガス含量が、より深部に向かって相対的に増大するものと考えられる。

### 5.2 オレフィン系炭化水素ガス

可燃性天然ガス中のオレフィン系炭化水素ガスについては、あまり注目されていないのが現状である。これまで、天然ガス中のオレフィン系炭化水素ガスが注目されなかった理由としては、オレフィン系炭化水素が、パラフィン系炭化水素に比較して、化学的反応性に富んでいるということからであろう。つまり、もしこれらのオレフィン系炭化水素が、地層中で生成したとしても、これは可及的に早く飽和化合物に変えられるだろうと予想されるからである。したがって、天然ガス中にオレフィン系炭化水素ガスが存在するにしても、これはパラフィン系炭化水素ガスに比較して著しく少ないことが予想される。そして、これらオレフィン系炭化水素ガスの存在を確認するためには、とくに高感度測定器の開発にまたねばならなかった。

今回著者らが、drilling によって得られたコアおよび掘層中のガスを分析した結果(第1表参照)、微量の  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Propylene} \cdot i\text{-Butylene}$  および  $1\text{-Butene}$  のオレフィン系炭化水素を検出した。著者の1人<sup>注3)</sup>米谷は、わが国における種々のガス鉱床から産出する、坑口遊離ガス中のオレフィン系炭化水素について調べた結果、いずれも 0.01 vol. % (検出限界) 以下の値である。これに対し米谷(1968)は、湖水や底質中に胚胎する現世ガスのなかに、オレフィン系炭化水素ガスがかなり多量に存在していることを報告した。

今回著者らが対象としたような、一般に地質時代的に古い天然ガスのなかのオレフィン系炭化水素の存在につ

注3) 未発表資料

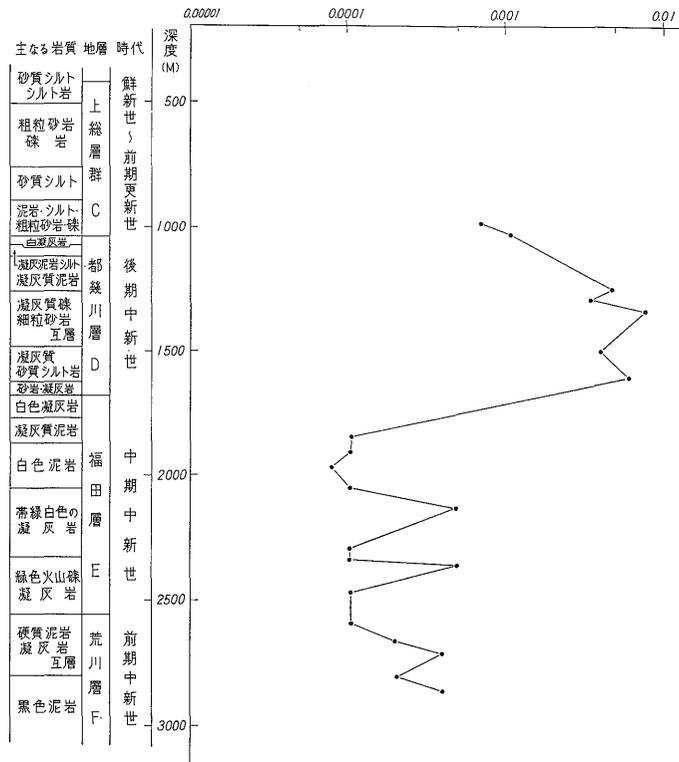
いては、以下に述べるような理由から、さらに検討が必要であろう。

まず今回著者らは、drilling によって得られたコアおよび掘屑の試料を用いた。したがってこのことは、掘屑中に堆積岩に含まれている有機物が、局部的摩擦熱によって熱分解を起こし、その結果、二次的にオレフィン系炭化水素が生成する可能性があること。つぎに、分析技術面から検討すると、コアおよび掘屑からガスを抽出する際、その加熱温度が、とくに浅層部の試料では、それ自体が地下でもっていた地温より高かったと考えられる。したがってこの場合でも、コアおよび掘屑中に含まれている有機物の熱分解による、オレフィン系炭化水素ガス生成の可能性が考えられる。

JURANEK, J. (1958) によれば、天然ガス中にオレフィン系化合物が存在することについて、2つの理由を考えている。1つは堆積岩に含まれている有機物の熱分解、他の1つは微生物あるいは他の生物学的活動によるとしている。後者の理由のよりどころとして JURANEK は、セルロース醗酵用に沼や河川の底質を用い、これによって生成したガス中に、パラフィン系炭化水素以外にオレ

フィン系炭化水素の C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> および Propylene を検出したことによっている。こうした JURANEK の生物学的要因によるオレフィン系炭化水素生成説に対して著者らは、現世に胚胎する天然ガス(湖水・底質)の場合について一定の積極的評価をしているが、これを確証するに十分な資料はない。前者の場合、つまり有機物の熱分解についてみると、JURANEK は、drilling によって得られた試料の場合、drilling の局部的摩擦熱はかなり大きく、それは有機物の熱分解を起こすに十分な温度であることを指摘している。

第10図は、今回著者らが観測したコアおよび掘屑中のオレフィン系炭化水素ガス含量の垂直分布を示したものである。同図と第5図(H<sub>2</sub>の垂直分布)を見比べてみると、両者間にはほぼ正相関関係がみとめられる。すなわち、H<sub>2</sub> およびオレフィン系炭化水素は、いずれも相対的に浅層部に多い。また第11図は、パラフィン系炭化水素(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>)、オレフィン系炭化水素(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>)値の垂直分布を示したものである。さて、とくにここでは浅層部に検出された H<sub>2</sub> およびオレフィン系炭化水素が、いわゆる熱分解によって生成されたかどうかの問題について考えてみる。まず著者らの観測に



第10図 オレフィン系炭化水素含量 (ml/kg)

よるコアおよび掘屑中の  $CH_4/H_2$  についてみると、多くは 100 以下の値である。この値は、わが国のガス鉱床から産出する坑口遊離ガスの  $CH_4/H_2$  10,000 (多くの事例では) 以上に比較して、著しく小さい。つまり  $H_2$  は、脱ガス操作中および drilling のさい堆積岩に含まれている有機物が熱分解をうけて生成されたものであろう。そして第5図と第11図の対比、および熱分解が一般に  $H_2$  とオレフィン系炭化水素の生成を伴うことを総合すると、著者らによって測定されたとくに浅層部のオレフィン系炭化水素の大部分は、熱分解機構によって生成されたものではないかと推定される。その熱源は、すでに述べたように、drilling の摩擦熱および脱ガスの際の加熱によるものであろう。もちろん、こうした二次的に生成されたと考えられるオレフィン系炭化水素を除き、いわゆる original なオレフィン系炭化水素がどの程度存在しているかについては、今後の検討を待たねばならない。

著者らが観測したコアおよび掘屑中のオレフィン系炭化水素が、上述したような熱分解生成物であるならば、つぎのような推論も可能である。すなわち、一般に有機物が堆積してから以後、その埋没深度が深くなるにつれ

て(地温上昇)、堆積岩に含まれている有機物は、漸次熱的に安定なものに変換しつづけているのであろうと推論されることである。

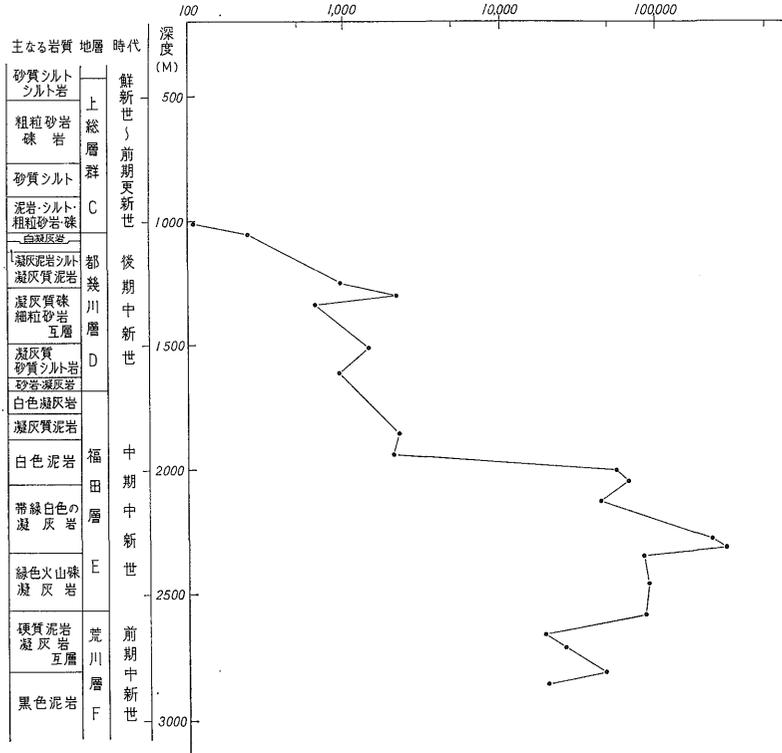
熱分解機構も考えられないような湖水・底質中のガスのなかに、かなりの量のオレフィン系炭化水素が存在することは、今後、有機地球化学的観点からの興味の一つであらう。

### 5.3 炭化水素の異性体について

ここでとりあげる炭化水素の異性体は、i-Butane, n-Butane, i-Pentane および n-Pentane である。異性体に関する地球化学的研究の1つは、地下におけるこれら異性体間の熱力学的平衡の問題である。つまり、 $\frac{i-Butane}{n-Butane}$  あるいは  $\frac{i-Pentane}{n-Pentane}$  の値から熱力学的平衡関係を考察しようとする試みである。

このような研究の結果によっては、ガスを賦存する地温の間接的推定、あるいは有機物変成メカニズム等を解明するための一手段になるとも考えられる。

一般に有機化学の理論からすると、たとえば i-Butane と n-Butane をエネルギー的安定度において比較した場合、i-Butane の方が n-Butane より安定である。ROSSINI,



第11図 パラフィン系炭化水素 (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>) / オレフィン系炭化水素 (C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) 値の垂直分布

F.D. (1950) の計算によると, n-Butane および i-Butane の75°Cにおける平衡関係では, 両成分の生成量比はそれぞれ 0.4:0.6 である (i-Pentane および n-Pentane では, 0.6:0.05)。

HITCHON, B., (1963) と SACHANEN, A.N. (1954) は, それぞれ天然ガスおよび原油のなかの異性体について研究した結果, いずれも熱力学的平衡が成立していないことを結論づけている。

さて, 今回著者らが観測したコアおよび掘屑中のガスについて,  $\frac{i\text{-Butane}}{n\text{-Butane}}$  の値をみると, >1 を示すものが64%である。また, わが国における石油坑井<sup>注4)</sup>遊離ガスについてみても, おおよそ50%以下の事例 (地域や地層別に若干の差があるようである) のようである。一方,  $\frac{i\text{-Pentane}}{n\text{-Pentane}} > 1$  の例が, コアおよび掘屑中のガスでは87%, 石油坑井の遊離ガスでは80%の事例のようである。こうした事例をみる限りでは, 天然ガス中の炭化水素異性体間に平衡関係が成立しているとはいえない。ただ, 地下におけるこれら化合物の発生, 変化および移動機構等の要因を考えた場合, この種の熱力学的平衡の問題は, 今後, 地下における有機物変成の機構とも関連して検討しなければならない。

#### 5.4 C<sub>2</sub> 以上の炭化水素と地質時代

堆積岩中の有機物が, 経年変化にともなって, いわゆる石油の変成段階までに達すると, 共存するガスの組成もこれを反映して, C<sub>2</sub> 以上の炭化水素の量は著しく多くなる。一方この段階における比較的高分子量の液体混合物は, パラフィン系炭化水素・シクロパラフィン系炭化水素および芳香族炭化水素の組成を示すようになる。つまり, この段階で共存する天然ガスの組成をみると, これに含まれる C<sub>2</sub> 以上の炭化水素量は, 種々の有機性鉱床から産出する天然ガスのなかで最高値を示す。

著者らは, 経験的に, 天然ガスの組成と地質時代との関係を知るための1つの方法として,  $\frac{CH_4}{C_2H_6}$  の値あるいは  $\frac{CH_4}{C_2 \text{ 以上の炭化水素含量}}$  の値を用いて考察することを行ってきた。同じような手法で<sup>注5)</sup> SQUIRES, R. M. は, 石油系に関連ある天然ガス中の  $\frac{CH_4}{C_2H_6}$  を10/1~20/1, 一方沼に胚胎する天然ガスについては,  $\frac{100,000}{1}$  の値としてそれぞれ区別している。

すでに著者らの一人米谷(1968)は, わが国の例で, 現世堆積物 (湖水・底質) およびこれより地質時代的に古い堆積層に胚胎する天然ガスの  $\frac{CH_4}{C_2 \text{ 以上の炭化水素含量}}$  値を比較した。その結果, 多くの例で, 湖沼ガスについ

ては  $\frac{30 \sim 100,000}{1}$ , 第四紀水溶性ガスでは  $\frac{100,000}{1}$  以上, 第三紀水溶性ガスでは  $\frac{10,000}{1}$  以下, また油田ガスで  $\frac{100}{1}$  以下という値を得た。このことから, 地質時代とガス質との間に, かなり明瞭な関連性があるといえる。

第12図は, 今回著者らが観測した, コアおよび掘屑に含まれている天然ガスの  $\frac{CH_4}{C_2 \sim C_5 \text{ 炭化水素含量}}$  値と, 深度 (地質時代) との関係を示したものである。同図から, 一般的に浅部の鮮新世から深部の前期中新世にかけての  $\frac{CH_4}{C_2 \sim C_5 \text{ 炭化水素含量}}$  値は, 550~2 (最高 550 の値は, 同地域から産出する坑口遊離ガスと比較するとかなり低い値である。これは掘さくによって得られたコアおよび掘屑試料を採取してから, これに含まれているガスを抽出するまでの間に, 大気へ逸散する CH<sub>4</sub> 量は, C<sub>2</sub> 以上の炭化水素よりも多いことに起因しているものと思われる) 漸次低い値を示す傾向が伺える。このガス組成変化が示す傾向から, 同時に, 浅部から深部にわたって分布する堆積岩中の有機物全体が, いわゆる石油組成への変成を, 連続的に (巨視的にみて) うけているものとして理解される。

堆積岩中の有機物が, いわゆる石油組成にどれほど近似したかを表示する別の方法として, 第13図に示したような石油化度  $\left( \frac{\text{岩石中の炭化水素の炭素}}{\text{岩石中の有機炭素}} \right)$  がよく用いられる。同図は, 著者らのガス測定とほぼ並行して行なわれた柳下<sup>注6)</sup>らによる石油化度の垂直分布である。同図が示すように, 層厚にして約 2,000mあまりの前期更新世~前期中新世の石油化度は, 比較的浅層部でやや高い値がみられる以外, 全体としてはあまり変化が目立たない。石油化度表示によるこの現象は, すでに述べたように, 堆積岩における有機物の石油への変成という観点からすると, ガス中の  $\frac{CH_4}{C_2 \sim C_5 \text{ 炭化水素含量}}$  値の垂直変化と一見矛盾した結果のようにになっている。このことについて著者らは, つぎのように考える。

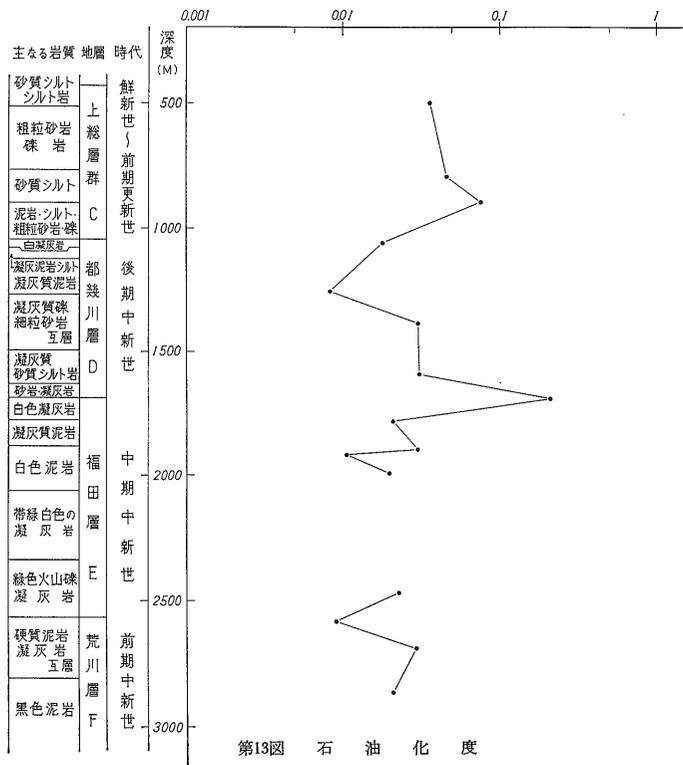
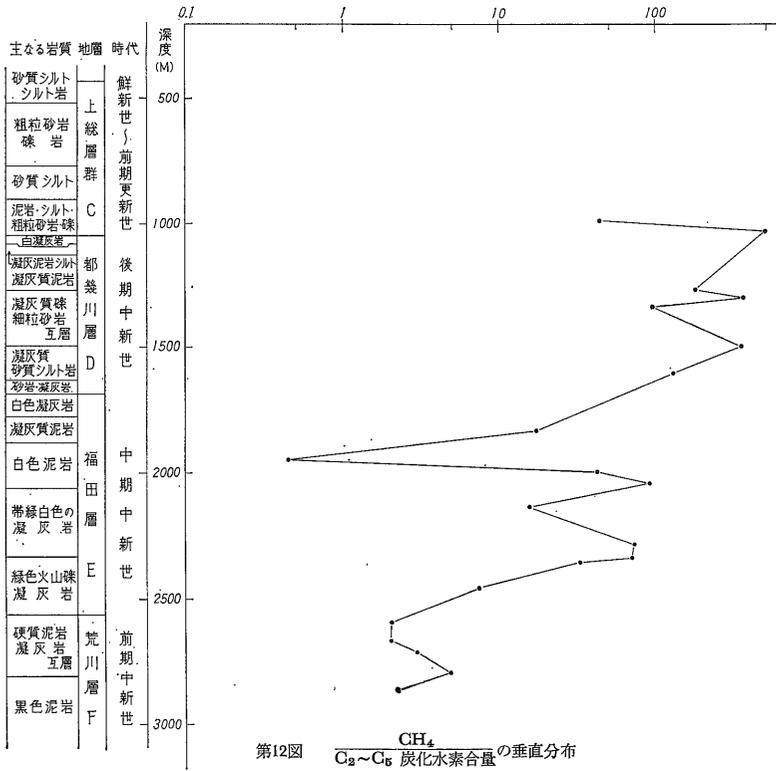
わが国最大級の油田である新潟県下の含油新第三系地層についてみると, これについての平均石油化度は 0.0208 である。これに対し, 今回観測された福田層の泥岩の平均石油化度は 0.0265, さらにこれより下位層の荒川層の泥質岩では, これよりやや低い 0.017 の値である。この両層が示す石油化度の値は, 微量であるにせよ, いわゆる石油の存在を示すものであると考えられる。したがって, これとほぼ同時的生成であると考えられるガス中の  $\frac{CH_4}{C_2 \sim C_5 \text{ 炭化水素含量}}$  値は, 当然石油系ガスに近似するであろう。こうして母岩で生成されたガス体およ

注4) 西島・米谷の資料

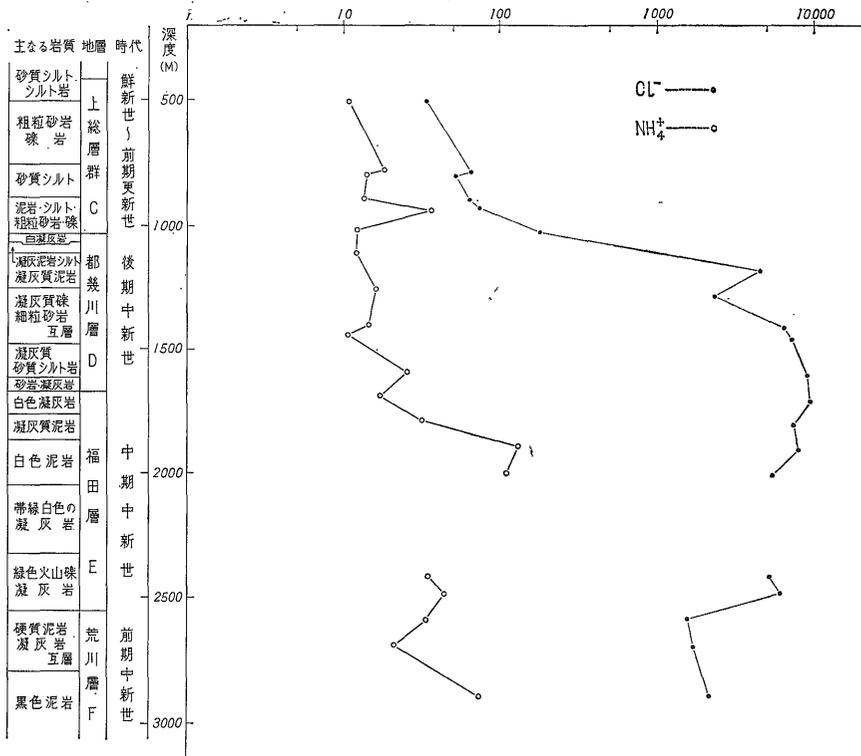
注5) DAVIS, J. B., (1967): Petroleum Microbiology, Elsevier Publishing Company からの引用文献

注6) 地質ニュース, 100号, 12月, (1962)

地質調査所月報 (第22卷 第1号)



推積岩に含まれている低級脂肪族炭化水素ガス (C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>) (米谷 宏・比留川 貴)



第14図 drilling Core 間隙水中の Cl<sup>-</sup> および NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の分布 (mg/kg)

液体の有機物は、地層の物理的条件の変化に伴って移動を起こす。こうした移動および集積の結果、貯留岩中のガスや液体有機物は、一般に非現地生成物とみなされる。ガス体や液体有機物が地層を移動する場合には、いわゆるクロマトグラフィックな現象を起こす。つまり、大略、分子量の差異にもとづくところの分別作用が行なわれる。これが結果として、一般に母岩に比較して、貯留岩中には分子量の小さいものが集積する。

以上のような基本的知識のうえにたって、いま、より下位に位置する母岩中の液状炭化水素が、上方移動を起こして、貯留岩に集積したとする。貯留岩は、普通有機物の少ない砂質岩や凝灰質岩類から成っているのだから、当然石油化度の表示値は母岩に比較して貯留岩の方に大きな値を示す結果になることもあるだろう。しかし、もちろんたとえば、第四紀層あるいは第三紀層といったような時代区分をして、それぞれが示す石油化度を統計学的にみると、より古い第三紀層の方が大きな値を示す。

地層中の天然ガスが移動することは充分考えられることであり、厳密な意味での現地生成ガス（地層中で生成したガスがまったく移動せず、保存されていると考えた

場合）の組成を直接知ること、現在の技術ではかなり困難であろう。しかし、種々な地質時代と環境に胚胎する天然ガスの組成を明らかにすることを通じて、現地生成ガスの近似的組成を推定することができると思われる。ここでは、すくなくとも、著者らが観測した第12図の  $\frac{CH_4}{C_2 \sim C_5 \text{ 炭化水素含量}}$  値の分布傾向は、おそらく、現地生成ガスのそれでも同じ傾向（ $\frac{CH_4}{C_2 \sim C_5 \text{ 炭化水素含量}}$  の値が、浅層部から深層部にかけて増大すること）を示すといえる。

## 6. 結 語

著者らは、これまで主として、わが国のガス田から産出する坑口遊離ガスについて、そのなかに含まれている低級脂肪族炭化水素を追及してきた。しかし、わが国の第三紀水溶性ガス田でも、多くの場合、CH<sub>4</sub>以外の成分としては C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> が微量検出されたにすぎない。

今回著者らは、drilling によって得られたコアおよび掘削中のガス組成を観測して、いわゆる水溶性ガス組成から、石油系ガス組成に移行する中間的組成変化を、かなり細かく追及することができた。

1) キャリヤーによるコアおよび掘屑中のガスの脱ガス法は、ガス組成の相対的变化を求める場合有効である。

2) 浅層部のコアおよび掘屑に含まれている  $H_2$  およびオレフィン系炭化水素の大部分は、脱ガスの操作および drilling の際に、堆積岩に含まれている有機物の熱分解で二次的に生成されたものであろう。このことはまた、浅層から深層にかけて、堆積岩中に含まれている有機物が、熱的により安定になっていることを暗示する。

なお、今回の観測では、いわゆる original オレフィン系炭化水素ガスの存在 (量的に) については、結論が得られなかった。

3) 地層内で起こるガスの発生、移動および集積の現象を推察して、ガス鉱床生成メカニズムの一端を、直接的意味で伺い知ることができた。

4) これまで、わが国でみられる第四紀および第三紀水溶性ガス鉱床の坑口遊離ガスでは、炭素数 3 以上の脂肪族炭化水素ガスの存在を明らかにすることができなかった。しかし、今回、コアおよび掘屑中のガスを観測して、炭素数 3 以上の脂肪族炭化水素ガスが、すくなくとも、第三紀水溶性ガス鉱床に胚胎しているものと推定することができた。

5)  $\frac{i\text{-Butane}}{n\text{-Butane}}$  および  $\frac{i\text{-Pentane}}{n\text{-Pentane}}$  の値から、すくなくとも、これら成分間には、熱力学的平衡関係が成立していないと推定される。しかし、こうした熱力学的平衡関係については、一般に天然の場における有機物変成という観点からも、さらに検討されるべき問題であらう。

6) 一般に  $\frac{CH_4}{C_2 \sim C_5 \text{ 炭化水素含量}}$  の値が、地質時代および深度によって変化している現象から、すくなくとも、今回対象とした鮮新世から中期中新世までの間には、ガス状および液状有機物が、いわゆる石油組成に変化しつづけていたものと考察される。

(昭和 37 年 5 月～7 月調査)

文 献

- 福田 理 (1962) : 春日部層序試錐 (予報) ~ 坑井地質を中心として ~, 地質ニュース, 100 号, 12 月
- GELLER, E.M. (1961): Die Untersuchung kleiner Gehalte an Kohlen wasserstoffgasen in Gesteinen, *Zeit. Angew. Geolog.*, vol. 7, no. 12.
- HITCHON, B. (1963): Geochemical studies of Natural gas, Part 1, *Jour. Canad. Petrol. Techn.*, vol. 2, no. 2, p. 60-76.
- JURÁNEK, J. (1958): A contribution to the problem of the origin of  $C_1-C_6$  hydrocarbons in samples of soil air in gas survey work, *Czech. Inst. Petrol. Res., Trans.*, 9: p. 57-79.
- 河井興三・保月光五郎 (1952) : 天然ガス試掘井のコア一試験, 石技会誌, vol. 7, no. 4, p. 236-241
- 西島 進 (1969) : 平木田・紫雲寺および東新潟ガス田の性状とその地質学的考察, 石油技会誌, vol. 34, no. 1, p. 14-25
- ROSSINI, F.D. (1950): *Chemical Thermodynamic Properties of hydrocarbons, in the science of Petroleum*, 5, part 1, p. 53-181, Oxford University Press, London.
- SACHANEN, A.N. (1954): *Hydrocarbons in Gasolines Kerosenes gas oils and Lubricating oil, in the chemistry of petroleum hydrocarbons*, 1, p. 5-36, Reinhold Publishing Corp., New York.
- 米谷 宏 (1963) : 水溶性天然ガスの微量成分, 地質調月, vol. 14, no. 11, p. 56-72
- 米谷 宏 (1968) : 湖水および底質中のガス成分, 地質調月, vol. 18, no. 11, p. 13-39