

わが国における天然ガスの地球化学的研究

米 谷 宏*

YONETANI, Hiroshi (1985) Geochemical study on natural gas in the Japanese islands. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 36 (1), p.19-46.

Abstract: The author analyzed the chemical composition of natural gas taken from outcrops and boreholes in the Japanese islands. The natural gas is divided into hydrocarbon-type and nonhydrocarbon-types. The former type is subdivided into 5-types, namely Quaternary and Neogene gases dissolved in water, gases occurring in oil field and coal field, and gas in pre-Neogene formation. The latter type is composed of fumarole, CO₂- and N₂-type gases.

He is richer in gas of N₂-type, and of hydrocarbon type occurring in the marginal area of sedimentary basins and its content attains to 0.25 vol.% in N₂-type gas. It might show that He is derived from igneous rocks.

H₂ is rich in fumarole and CO₂-types in general, but is less than 0.4 vol.% in hydrocarbon-type.

N₂ to Arratio is 20-357, and is higher in gases of fumarole, N₂-type and CO₂-type. The older the formation from which the gas is derived becomes, the higher the N₂ to Arratio is.

The total content of hydrocarbon from C₂ to C₅ is from 10⁻⁶ to 3.5 vol.% and increases with the geologic age, but attains to 3.6 to 54.72 vol.% in gases from oil field. The content is less than 1.0 vol.% in gases of CO₂-type, N₂-type, and fumarole types. The propane+pentane/ethane+butane value (CPV) of the hydrocarbon of these gases ranges from 0.0001 to 3.8, but most of them is less than 1.0. The value is very small, compared with the value (CPI) of normal paraffin from C₁₀ to C₃₀ extracted by organic solvent from the sedimentary rocks.

The ratio of *i*-butane to *n*-butane is more than 1.0 in gases taken from peat and coal fields in general. The ratio of *i*-pentane to *n*-pentane is more than *i*. 0 in most of these gases.

The ratio of saturated hydrocarbon to unsaturated one from C₂ to C₅ in gases in hydrocarbon-type decreases with the geologic age, so it is the highest in gas in recent sediment. The ratio is lesser in gases in CO₂-type, N₂-type and fumarole types than that in hydrocarbon-type in general.

The ratio of methane to C₂-C₅ hydrocarbon decreases with the geologic age, and the ratio of gas from oil fields is less than 0.8 to 1340. The value increases with the temperature of water accompanying these gases.

要 旨

わが国で産出する各種の坑口及び露頭の天然ガス試料 281個について、無機及び炭化水素成分の分析を行い、その地球化学的考察を行った。

1) ヘリウムは、窒素系ガス中に最高の 0.25 vol. %を示す。一般に、堆積盆地周辺部から産出する炭化水素系ガスにヘリウムが比較的多いことから、ヘリウムは、基盤岩類に由来すると考える。

2) 炭化水素系ガスの水素含有量は、一般に 0.4 vol. %以下であり、炭田ガスに高い値を示すものが多いが、

* 技術部

これは、原物質の差を反映したものと考える。一方、噴気孔及び二酸化炭素系ガスには、比較的水素含有量の高いものが多い。

3) 窒素/アルゴン値は 20-357 であり、一般に、噴気孔、窒素系及び二酸化炭素系ガスに高い値を示すものが多い。炭化水素系ガスの窒素/アルゴン値は、主として窒素量の増加によるもので、一般に地質時代が古くなるに従って増加する傾向がある。

4) 炭化水素系ガス中の C₂-C₅ 炭化水素含量値は、油田ガスの 3.6 × 10⁻¹ ~ 54.72 vol. % を除くと、一般に 10⁻⁶ ~ 3.52 vol. % であり、地質年代が古くなると共に増加する傾向がある。また、二酸化炭素系及び窒素系ガスでは、

大部分のものが1.0 vol. %以下であり、噴気孔ガスで最も低い含有量となっている。

5) 各種天然ガスのプロパン+ペンタン/エタン+ブタン値(CPV)は0.0001-3.8であり、大部分のものが1.0以下の値を示す。これは、これらの天然ガスを胚胎する堆積岩から有機溶剤で抽出された、高分子領域のノルマルパラフィンのCPI値と比較して著しく低い。

6) 各種天然ガス中のイソブタン/ノルマルブタン値は、泥炭及び炭田ガスで1.0以上を示すものが多い。これは、おそらく原物質の特徴を反映したものと考える。これに対して、イソペンタン/ノルマルペンタン値は、大部分が1.0以上の値であり、原物質との関連は認められない。

7) C_2-C_5 飽和炭化水素/ C_2-C_5 不飽和炭化水素値は、現世堆積物のものが最も高く、ついで第四紀、第三紀、炭田、油田ガスの順で低くなる傾向がある。一方、二酸化炭素系、窒素系及び噴気孔ガスの C_2-C_5 飽和炭化水素/ C_2-C_5 不飽和炭化水素値は、炭化水素系ガスのものと比較して、一般に低い値を示すものが多い。

8) メタン/ C_2-C_5 炭化水素値は、現世堆積物のものが最も高く、ついで第四紀、第三紀、炭田、油田ガスの順で低くなる傾向があり、油田ガスで最も低い0.8-1,340値である。また、炭化水素系ガスのメタン/ C_2-C_5 炭化水素値は、ガス附随水の水温の増加と共に、低くなる傾向がみられる。

1. 緒言

わが国における天然ガスの地球化学的研究としては、すでに山田(1923)、上床(1924)、山口・嘉納(1926)及び野口(1941)らによる、主としてヘリウム資源に関係したものがあ。また、ヘリウムの同位体については、SANO *et al.* (1982)の研究がある。一方、水溶性天然ガスの炭化水素については、本島(1963, 1972)、米谷(1963)、SUGISAKI(1964)及び中井ら(1973/'74)の研究がある。

天然ガス中の微量成分は、その天然ガスの成因を解明する上で、またガス状炭化水素については、堆積岩中の有機物の続成作用の段階を間接的に反映したのものとして注目される。

今回の研究では、わが国で産出する各種天然ガス(主成分や地質学的産状を異にするもの)中の水素、ヘリウム、アルゴン、窒素と、特殊な方法で濃縮した C_2 以上のガス状炭化水素の分析を行い、ガス成分の起源、またガス状炭化水素については、有機性原物質や地質年代及び地熱作用との関連について考察を行った。

2. 天然ガスの分類と試料

2.1 天然ガスの分類

本研究では、天然ガスを次のように分類した。

a) 第四紀層から産出するガス(以下第四紀のガスと略述)：一般に、第四紀層から産出するメタンを主成分とした水溶性天然ガス。

b) 第三紀層から産出するガス(以下第三紀のガスと略述)：一般に、新第三紀層から産出するメタンを主成分とした水溶性天然ガス。

c) 油田ガス：石油をともなって産出する新第三紀の炭化水素を主成分とする天然ガス。

d) 炭田ガス：炭田地域の第三紀層から産出するメタンを主成分とした天然ガス。

e) 古期岩のガス：四万十層群及びそれ以外の古第三紀、白亜紀層から産出するもので、その大部分がメタンを主成分とした天然ガス。

d) 噴気孔ガス：火山活動とともに、噴気孔から

第1表 天然ガス試料

天然ガス採取地域	採取した天然ガスの種類
天北地域	油田ガス
石狩	炭田及び古期岩のガス(白亜紀)
勇払	第四紀、第三紀及び古期岩のガス(白亜紀)
登別	二酸化炭素系ガス、噴気孔ガス
道南	第三紀、二酸化炭素系及び窒素系ガス
秋田	油田ガス
山形	第四紀、第三紀、二酸化炭素系及び窒素系ガス
新潟	第三紀、油田及び窒素系ガス
常磐	第四紀、第三紀及び炭田ガス
千葉	第三紀及び古期岩のガス(白亜紀)
北陸	第四紀、第三紀、二酸化炭素系及び窒素系ガス
琵琶湖	第四紀のガス
上信越	第三紀、二酸化炭素系及び窒素系ガス
箱根	噴気孔ガス
阪神、紀伊半島	第四紀、二酸化炭素系及び窒素系ガス
穴道湖、中海	第四紀のガス
愛媛	古期岩のガス(四万十層群)
北九州	炭田ガス
北西九州	"
宮崎	第三紀、二酸化炭素系及び窒素系ガス
鹿児島	第三紀及び二酸化炭素系ガス



第1図 地域別による天然ガスの採取位置

直接噴出する天然ガス。

e) 二酸化炭素系ガス：一般に、温泉地帯から産出するものが多く、二酸化炭素が50 vol. %をこえる天然ガス。

f) 窒素系ガス：一般に、温泉地帯から産出するものが多く、窒素が50 vol. %をこえる天然ガス。

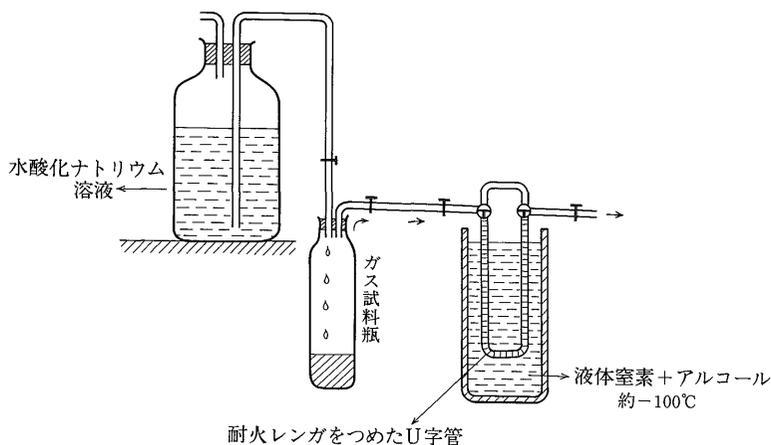
第1図に天然ガスの採取位置、第1表に天然ガスの採取場所別による天然ガスの種類を示した。天然ガスの試料数は、坑口や露頭の遊離ガス281である。試料の内訳は、第四紀のガス19、第三紀のガス51、油田ガス47、炭田ガス44、古期岩のガス17、噴気孔ガス7、二酸化炭素系ガス59及び窒素ガス37である。なお、これら天然ガスと

の比較考察のため、現世堆積物中のガス資料121 (EMERY *et al.*, 1958; 米谷, 1976; SMINNERTON *et al.*, 1969; WEBER, 1976)の分析値を用いた。また、噴気孔ガスの分析値は、水蒸気及び二酸化炭素を除いた残留ガスについて行ったものである。

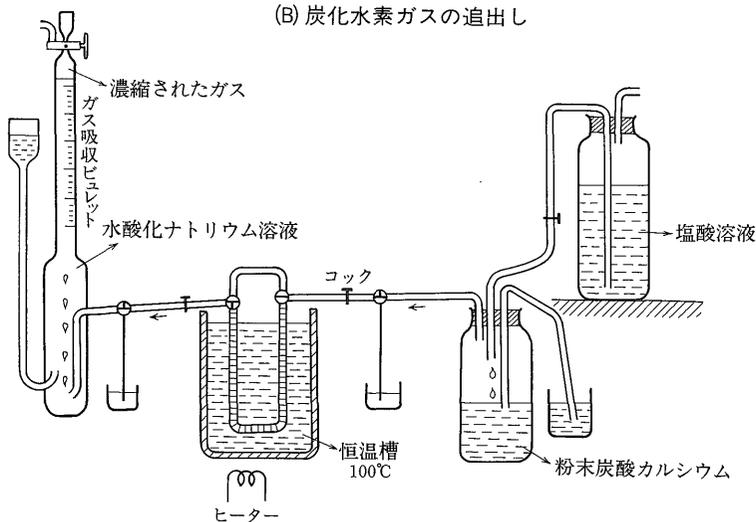
3. 分析法

ガス分析は、ガスクロマトグラフで行った。分析成分は、水素、ヘリウム、窒素、アルゴン、酸素、二酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、イソブタン、ノルマルブタン、1-ブテン、アセチレン、イソプチレン、2,2-ジメチルプロパン、ノルマルペンタ

(A) 炭化水素ガスの捕集



(B) 炭化水素ガスの追出し



第2図 天然ガス中の炭化水素ガスの濃縮

ン、イソペンタン、シスブテン-2、トランスブテン-2、3-メチルブテン-1、1,3-ブタジエン及び2-メチルブテン-1である。これらの成分のうち、アセチレン、イソブチレン、シスブテン-2、トランスブテン-2、3-メチルブテン-1、1,3-ブタジエン及び2-メチルブテン-2は、この方法によるブランケットの定量値と余り差がないものもあり、今回は考察から除外した。

3.1 ガス状炭化水素の濃縮

天然ガス中に微量に含まれている C₃-C₅ 炭化水素の

捕集と抽出の方法を第2図に示した。同図の(A)では、試料箱のなかに水酸化ナトリウム溶液を滴下し、試料中の二酸化炭素を吸収除去する。二酸化炭素を除去した試料は、あらかじめ液体窒素とアルコールで-90~100℃に保れたれU字管(10~20メッシュの耐火レンガを充填)に送られ、ここで C₃-C₅ 炭化水素が捕集される。炭化水素を捕集したU字管を、同図の(B)にある100℃の恒温槽に入れ、これに粉末炭酸カルシウムと塩酸溶液により発生した二酸化炭素を通し、耐火レンガに吸着していた C₃-

C₅ 炭化水素を抽出する。抽出されたガスは、左側の水酸化ナトリウム溶液を満したガスビュレットの上部に溜り、これを注射器で採取し、ガスクロマトグラフに挿入し分析する。この方法による C₃-C₅ 炭化水素の回収率は、70-80%である。なお、各成分の検出限界は、水素、ヘリウム、アルゴンは 10⁻⁸、窒素、酸素、二酸化炭素は 10⁻²、炭化水素は 10⁻⁸~10⁻⁶ vol. % である。

4. 結果と考察

4.1 ヘリウム

第2表に、各種天然ガスの分析結果を示した。

天然ガス中のヘリウムは、主として、酸性火成岩中に比較的多く含まれるウラン、トリウムの放射崩壊に由来することが古くから知られている。

山田(1923)、米谷(1963)、牧(1973)によれば、わが国の比較的ヘリウム含有量の高い天然ガスは、一般に、天然ガス鉱床周辺、温泉地帯、断層、破碎帯などに産出する。

わが国では、これまでにヘリウム含有量が 1.0 vol. % をこえる天然ガスは見つかっていない。今回の試料でもヘリウム含有量は、窒素系ガスで最高 0.250 vol. % である。各種天然ガス中のヘリウムの含有量分布を、第3図に示した。ヘリウム含有量が 5×10^{-3} vol. % 以上あるものは、第四紀のガスで全試料 19 中 4 試料(以下本文では 4/19 で表現)、第三紀のガス 12/51、油田ガス 3/44 及び二酸化炭素ガス 4/54 で、いずれも 30% 以下である。これに対して、炭田、古期岩及び窒素系ガスでは、ヘリウム含有量が 5×10^{-3} vol. % 以上のものは、それぞれ 18/44、11/15 及び 17/36 で、いずれも 40% 以上である。油田及び二酸化炭素系ガスのヘリウム含有量が比較的低いのは、ヘリウムが、ガス状炭化水素や二酸化炭素によって希釈された結果であると考えられる。天然ガス(窒素系ガスを除く)中の窒素が目立って増加する主な理由は、大気起源のものを除いては一般に、堆積層の基盤から由来する比較的ヘリウムに富んだ窒素系ガスの供給によると考える。

第4図は、各種天然ガス中の窒素とヘリウムの関係を示したものである。同図にみられる窒素とヘリウムの関係は、あまり明瞭ではないが、天然ガス中の窒素とヘリウムが、地域によって明瞭な相関がある(米谷, 1968; 牧ら, 1969; 本島ら, 1969)ことを考慮すると、一般に、窒素含有量の高い天然ガスに、ヘリウム含有量の高いものが多いという傾向があるといえる。

第5図にアルゴン/ヘリウム値とヘリウム含有量の関係を示した。同図にある窒素系ガス中のアルゴン/ヘリ

ウム値とヘリウム含有量は、負の相関関係を示している(同図のN線¹⁾)。このような関係は、窒素系ガスの場合ほど明瞭ではないが、他の天然ガスでも認められる。このことは、堆積岩中に胚胎していた天然ガスによって、堆積盆地周辺から供給されたヘリウム含有量の高い窒素系ガスが、希釈された結果によるものと考えられる。

4.2 水素

噴気孔ガスや温泉にとまらう天然ガスの中に、水素が存在することは、かなり古くから知られている。炭化水素系ガスの中の水素については、炭化水素ガスの成因やガス鉱床探査の面から関心もたれてきた。炭化水素系天然ガスの中に、水素が存在することをはじめて報告したのは ZOBELL(1947)である。その後 EMERY *et al.* (1958)、米谷(1967)、WEBER *et al.* (1976)によって、現世堆積物中に、水素の存在することが明らかにされた。また、わが国における第四紀及び第三紀の坑口遊離ガス中に、水素が検出されるが、このなかには、坑井の金属ケーシングと還元性の強いガス附随水との接触により、二次的水素の生成を考慮する必要があることが指摘された(米谷, 1963)。さらに米谷(1980)は、泥炭中のガスの水素含有量が、海底堆積物中の水素含有量よりも高いことから、原物質との関連性を示唆した。一方、火山岩中の水素の存在化については、Voyrov *et al.* (1973)や AGAFONOV *et al.* (1973)らによって報告されている。しかし、岩石からガスを抽出する際、岩石を一定のメッシュに粉碎する操作があり、この粉碎の摩擦熱による水素の発生の可能性について検討する必要があるように思われる。

各種天然ガス中の水素の含有量(第2表)は、噴気孔ガス(3.20-97.91 vol. %、水蒸気、二酸化炭素を除いた残留ガス)、二酸化炭素系ガス(<22.25 vol. %)及び炭田ガス(<0.38 vol. %)に比較的高い値を示す。

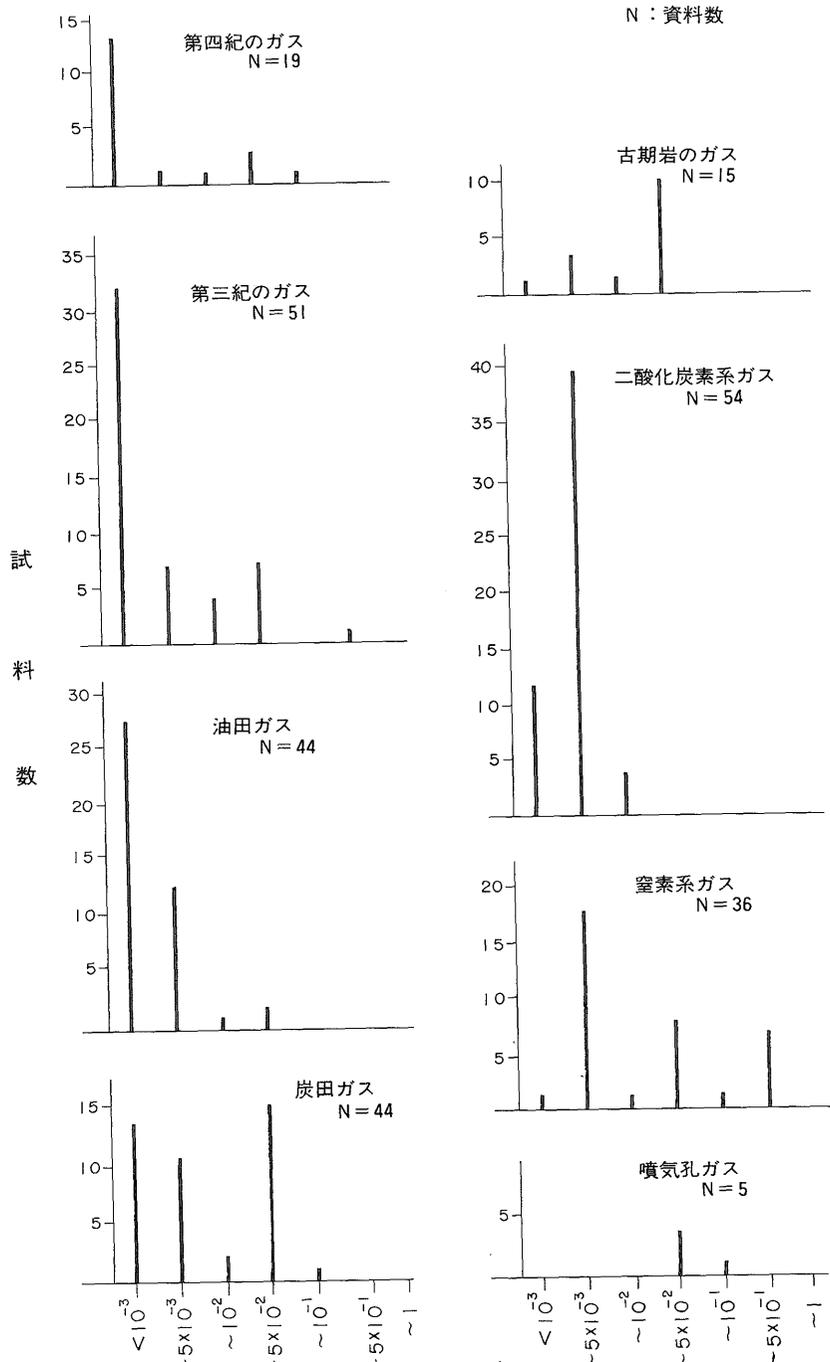
第6図に、各種天然ガス中の水素の含有量分布を示す。天然ガス中の水素含有量が 5×10^{-3} vol. % 以上のものは、第四紀のガスで 1/13、第三紀のガス 8/45、油田ガス 1/42、古期岩のガス 3/17 及び窒素系ガスの 4/27 と、いずれも 20% 以下である。これに対して、二酸化炭素系及び炭田ガスでは、それぞれ 12/49、13/35 と、いずれも 20% 以上のところに分布する。炭化水素系天然ガス中の水素の起源については、ヘリウムと同様に、地下深部の火山岩から供給されたとする考えと、大部分の水素は、堆積岩中の有機物の続成作用によって生成したとする考え方があり。しかし、炭化水素系天然ガスでは、炭田ガス中に比較的水素含有量が高いことや窒素系ガス中の水素

1) 窒素系ガスのヘリウム-アルゴン/ヘリウムの相関線

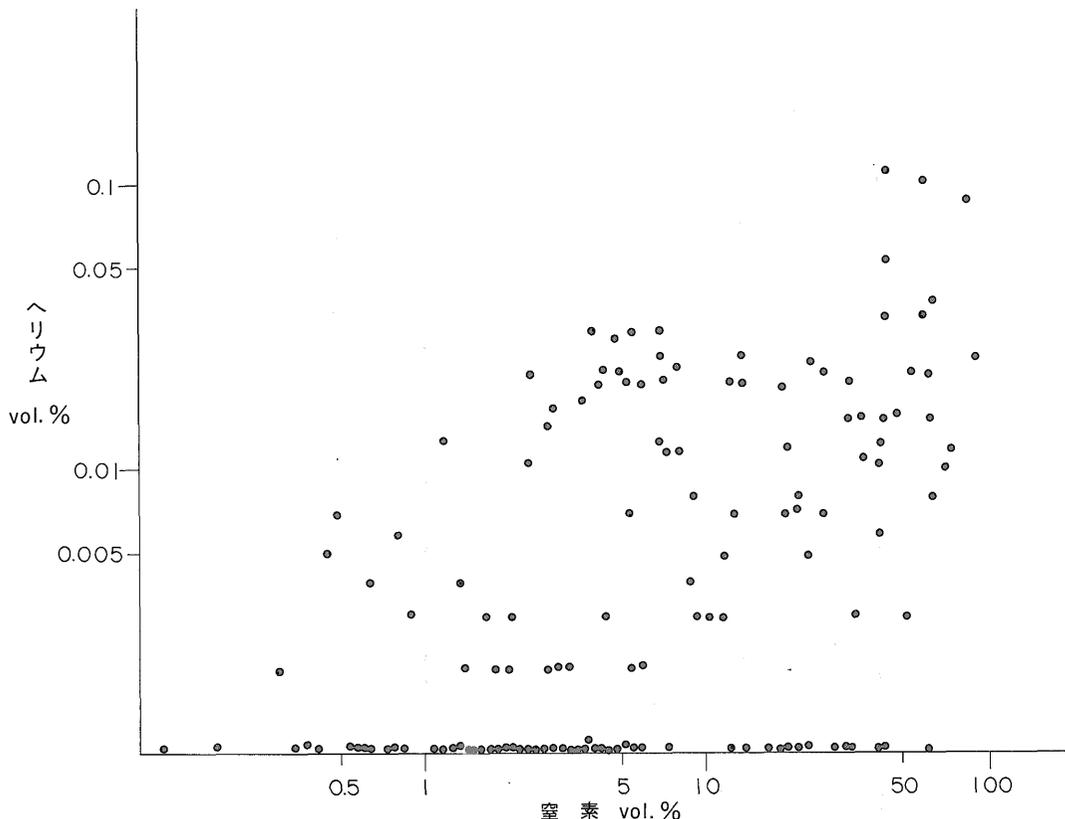
第2表 各種天然ガス中の成分含有量

(単位: vol. %)

天然ガスZ	成分	ヘリウム	水素	アルゴン	窒素	二酸化炭素	メタン	エタン	エチレン	プロパン	プロピレン	イソブタン	ノルマルブタン	1-ブテン	2,2-ジメチルプロパン	イソペンタン	ノルマルペンタン	C ₂ ~C ₅ 含量
第四紀のガス		<10 ⁻¹	<1.2×10 ⁻²	2×10 ⁻² ~1.14	7.4×10 ⁻¹ ~78.96	2.7×10 ⁻¹ ~18.92	9.63~91.29	<4.6×10 ⁻³	<10 ⁻⁶	<9.8×10 ⁻⁵	<5×10 ⁻⁶	<1.8×10 ⁻⁵	<2.9×10 ⁻⁵	<2.29×10 ⁻⁶	<4.3×10 ⁻⁶	<8×10 ⁻⁶	<10 ⁻⁵	10 ⁻⁶ ~4.6×10 ⁻³
第三紀のガス		<1.15×10 ⁻¹	<6×10 ⁻³	4×10 ⁻³ ~5.1×10 ⁻¹	4.4×10 ⁻¹ ~45.79	3×10 ⁻² ~33.81	54.04~98.67	10 ⁻² ~5.3×10 ⁻¹	<10 ⁻⁶	<7×10 ⁻²	<5.6×10 ⁻⁵	<3×10 ⁻²	<2×10 ⁻²	<2.1×10 ⁻⁴	<5.0×10 ⁻³	<4×10 ⁻²	<112×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³ ~6.5×10 ⁻¹
油田ガス		<1.8×10 ⁻²	<1.84×10 ⁻¹	2×10 ⁻³ ~8×10 ⁻²	2.1×10 ⁻¹ ~7.41	10 ⁻² ~21.03	44.81~96.90	1.2×10 ⁻¹ ~15.95	<10 ⁻⁵	10 ⁻² ~16.32	<9×10 ⁻³	3×10 ⁻³ ~7.55	3×10 ⁻³ ~10.95	<10 ⁻⁵	<7×10 ⁻²	<3.11	<2.39	3.6×10 ⁻¹ ~54.72
炭田ガス		<5.3×10 ⁻²	<3.81×10 ⁻¹	3×10 ⁻³ ~6.9×10 ⁻¹	5×10 ⁻² ~61.03	4×10 ⁻² ~9.27	37.77~99.20	5×10 ⁻⁴ ~2.85	<10 ⁻⁶	<6.7×10 ⁻¹	<1.4×10 ⁻⁵	<1.3×10 ⁻²	<7×10 ⁻³	<4.3×10 ⁻⁶	<5×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻³	<10 ⁻³	5×10 ⁻⁴ ~3.52
古期岩のガス		<3.7×10 ⁻²	<8.3×10 ⁻²	8×10 ⁻² ~1.38	1.60~68.89	10 ⁻² ~11.87	22.25~96.96	10 ⁻⁵ ~2.3×10 ⁻¹	<10 ⁻⁵	<4×10 ⁻²	<5×10 ⁻⁷	<10 ⁻²	<3×10 ⁻³	<10 ⁻⁷	<2.7×10 ⁻⁴	<10 ⁻³	<2×10 ⁻⁴	10 ⁻⁵ ~2.7×10 ⁻¹
二酸化炭素系ガス		<8×10 ⁻³	<22.25	5×10 ⁻³ ~2.7×10 ⁻¹	9×10 ⁻² ~42.36	56.82~99.65	3×10 ⁻³ ~31.10	8×10 ⁻⁷ ~0.29	<3×10 ⁻⁵	8×10 ⁻⁷ ~6.6×10 ⁻⁴	<6.07×10 ⁻⁵	<8×10 ⁻²	<3.1×10 ⁻³	<4.1×10 ⁻⁵	<6.6×10 ⁻⁴	<6.2×10 ⁻³	<2.6×10 ⁻³	4×10 ⁻⁶ ~2.9×10 ⁻¹
窒素系ガス		<2.5×10 ⁻¹	<4.6×10 ⁻³	5.2×10 ⁻¹ ~1.71	50.00~99.17	10 ⁻² ~36.54	10 ⁻² ~49.21	1.57×10 ⁻⁵ ~1.39	<10 ⁻⁶	<2.8×10 ⁻¹	<2.7×10 ⁻³	<9×10 ⁻²	<1.3×10 ⁻¹	<8.4×10 ⁻⁶	<1.7×10 ⁻³	<3×10 ⁻²	<8×10 ⁻³	6×10 ⁻⁵ ~2.7
噴気孔ガス		<8.7×10 ⁻²	3.20~97.91	7×10 ⁻² ~4.3×10 ⁻¹	2.00~96.34	—	2×10 ⁻³ ~1.7×10 ⁻¹	10 ⁻⁶ ~1.8×10 ⁻⁴	4.4×10 ⁻⁵ ~1.3×10 ⁻³	<2×10 ⁻⁶	<1.5×10 ⁻⁴	<10 ⁻⁵	<7×10 ⁻⁶	<2×10 ⁻⁶	<10 ⁻⁶	<10 ⁻⁶	<10 ⁻⁶	10 ⁻⁶ ~1.7×10 ⁻⁴



第3図 天然ガス中のヘリウム含有量分布 (vol. %)



第4図 天然ガス中の窒素—ヘリウムの関係 (窒素系ガスは除く)

含有量が低いこと、また水素とヘリウムの間には相関性が認められず(第7図)、水素とヘリウムの両成分が検出される天然ガス試料は、全体の32%にすぎないことなどは、前者の説では説明はむずかしいと考える。したがって、著者は、炭化水素系天然ガス中の水素は、主として堆積岩中の有機物の続成作用によって生成したものであろうと考える。また、炭化水素系天然ガスのなかでも、特に炭田ガス中に比較的水素含有量の高いものが多いのは、泥炭ガスと同様に(米谷, 1980)、おそらく原物質の相異によるものと考えられる。一方、火山活動に関連あると考えられる二酸化炭素系ガスの中に水素含有量の高いものが多い。これは、炭酸塩を塩酸で分解したときに発生したガス中に、顕著な水素が認められたことと同様な過程(米谷, 1982)が、地下深部で行われたことによると考えられる。すなわち、炭酸塩に、火山性の高温の酸性ガスが作用して、水素が発生した可能性を示唆したものと考える。

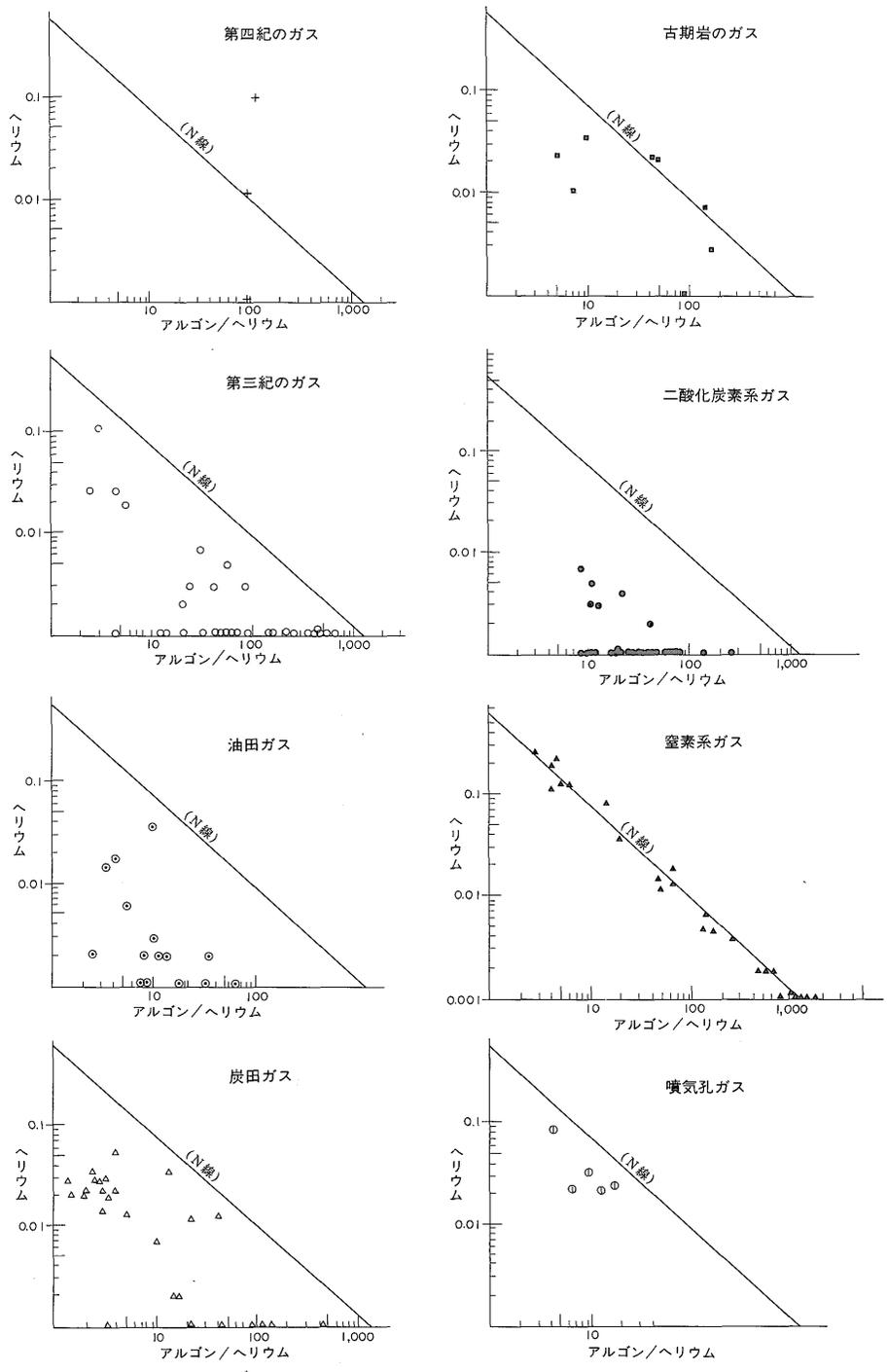
4.3 アルゴン及び窒素

各種天然ガス中のアルゴン含有量(第2表)は、窒素系

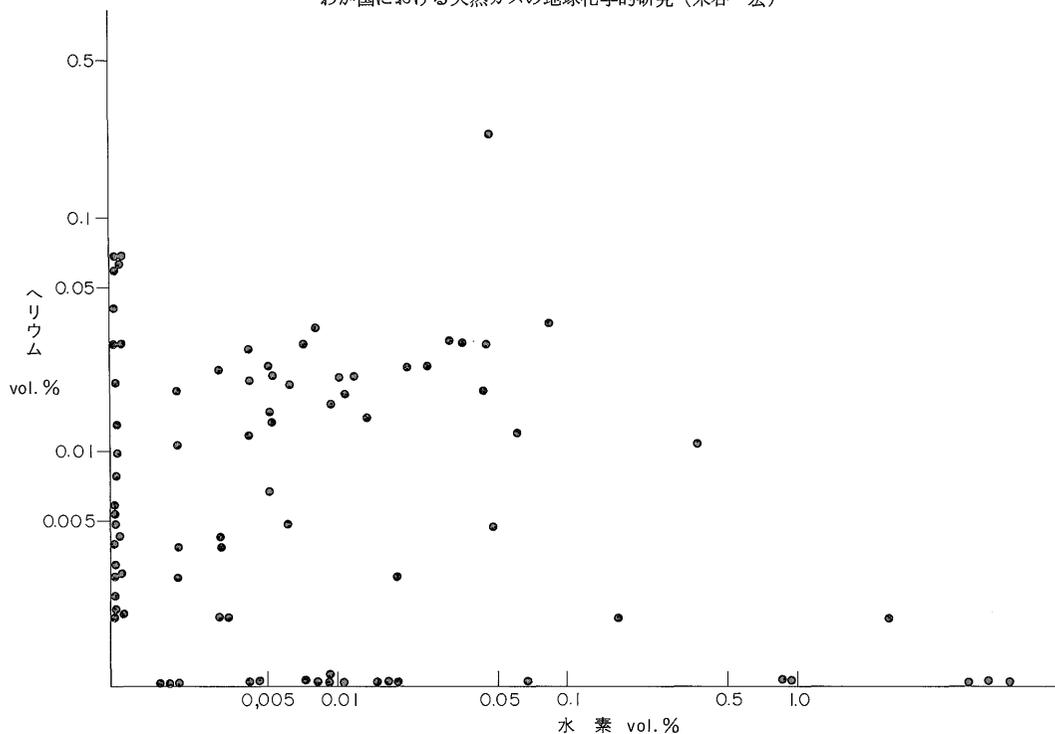
ガスの0.52-1.71 vol. %が最も高い値である。第8図に、これら天然ガス中のアルゴン含有量の分布を示した。同図にみられるように、炭化水素系天然ガスのアルゴン含有量は、古期岩のものを除くと、一般に、第四紀のガスで最も高く、ついで第三紀、炭田、油田ガスの順に低くなる傾向がある。これは、堆積岩中の大気源や外来性²⁾のアルゴンが、生成する多量の炭化水素ガスによって希釈された割合を示すものであり、油田ガスで、その希釈度が最も高いことを示したものと解釈される。

一方、各種天然ガス中の窒素含有量は、油田ガスが最も低く、0.21-7.41 vol. %である。第9図に、天然ガス中の窒素含有量の分布を示した。同図にみられるように、窒素含有量の分布は、アルゴンの分布によく似ており、古期岩のガスを除くと、一般に第四紀のガスに最も高いものが多い。ついで第三紀、炭田、油田ガスの順で低い含有量のものが多い。これは、アルゴンの場合と同様に、堆積岩中の窒素が(この窒素の起源としては、大

2) 本論では、大気源以外の、主として堆積盆地周辺から移動してきたもの。



第5図 天然ガス中のヘリウム—アルゴン/ヘリウムの関係



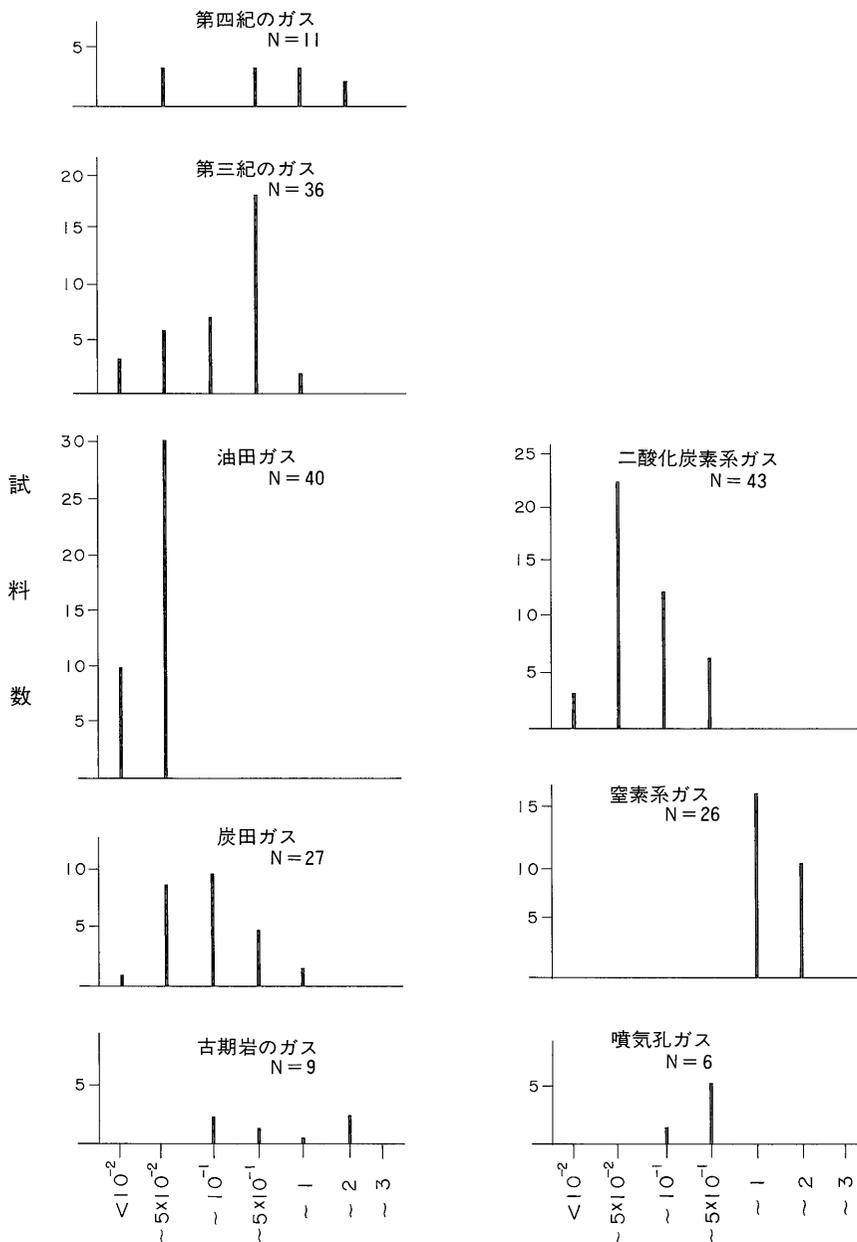
第7図 天然ガス中のヘリウム—水素の関係

気、有機物及び窒素系ガスの移動に由来するもの)生成した多量の炭化水素ガスにより希釈されたことによると考える。また、古期岩のガス中のアルゴンと窒素の含有量分布が比較的高いところに分布しているのは、主として、古期岩ではこれら両成分の希釈剤としての炭化水素ガスの生成ポテンシャルが低下したことを意味するものであろう。

天然ガス中の窒素/アルゴン値については、一般に現世堆積物では30-45で、ほぼ大気源として考えられており (EMERY *et al.*, 1958; 米谷, 1967, 1980), 第四紀及び第三紀のガスでは、一般に45以上を示すものが多くなる傾向がある (柴田, 1961; 米谷, 1967)。

第10図に、各種天然ガス中の窒素とアルゴンの含有量関係を示した。同図において、窒素/アルゴン=36の線は(以下本文ではW線として表現)、大気と平衡状態にある純水(本論では、淡水の地表水のこと)に溶解する両成分の溶解量比、窒素/アルゴン=83の線は(以下本文ではA線として表現)大気組成の値である。同図が示すように、第四紀のガス中の窒素/アルゴン値は、大部分のものがW線附近に分布しており、両成分の大気源を示唆している。これに対して、第三紀のガス中の窒素/アルゴン値は20-262であり、W線からの分散が目立ち、とくに

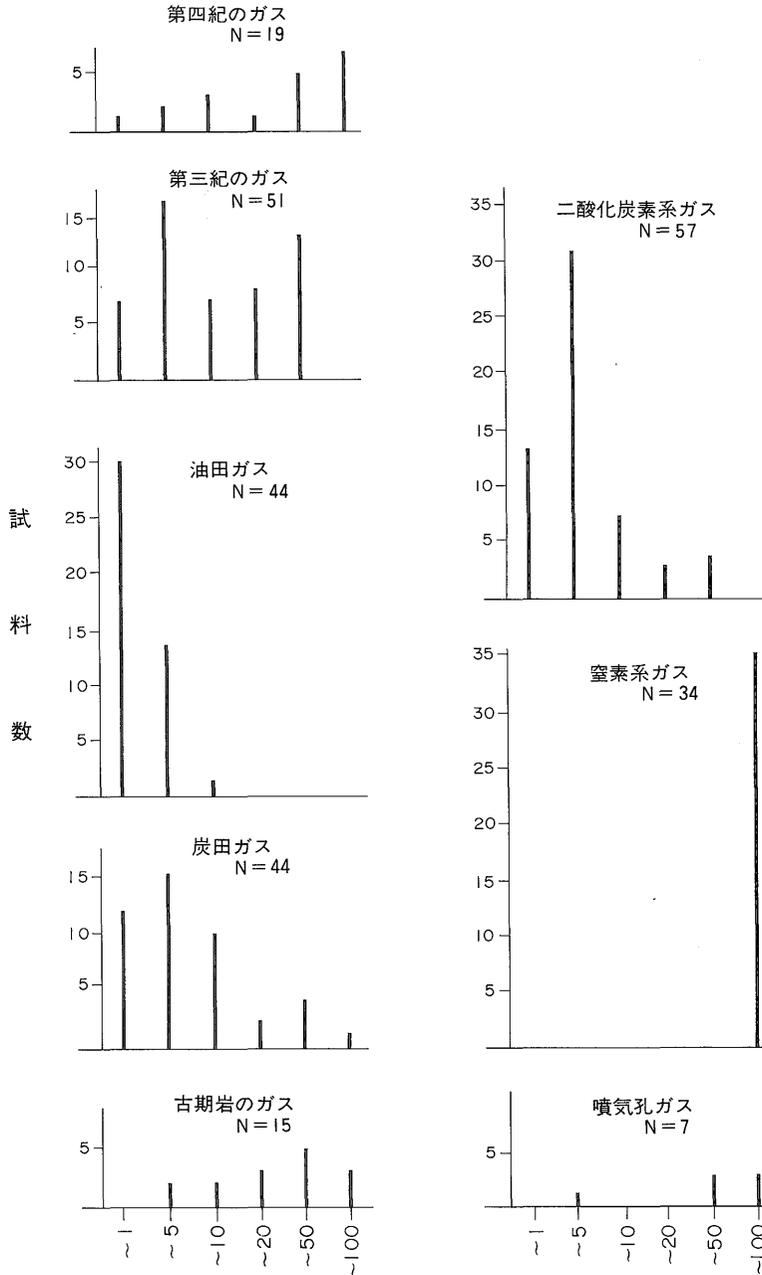
窒素が20 vol. %をこえると、アルゴンに対する窒素の増加が目立つ傾向がある。油田ガス中の窒素/アルゴン値は、25-100である。第10図における第三紀のガスと油田ガス中の窒素/アルゴン値の特徴は明瞭でないが、第11図によると、油田ガスにやや高い値を示すものが多いとみられる。また、炭田ガス中の窒素/アルゴン値は、窒素の増加により45-174をとり、A線附近に分布しているのが特徴的である。以上、古期岩のガスを除くほかの炭化水素系天然ガスの窒素/アルゴン値は、現世堆積物から第四紀、第三紀、油田、炭田ガスと、地質年代が古くなるに従って増加する傾向がみられる。この窒素の増加の主な原因は、これらの天然ガスでは、窒素とヘリウムとの間に相関性があること、またヘリウムの検出頻度は、窒素/アルゴン値が50以下のもので26%、50以上のもので約70%であることなどから、堆積盆地周辺から比較的高いヘリウム含有量の高い窒素系ガスと、有機物起源の窒素の供給によるものと考えられる。堆積岩の続成作用にもなって、有機物起源の窒素がどの程度生成するかについては、今のところ十分な資料がない。著者は、第四紀、第三紀のガスや油田、炭田ガスが生成するそれぞれの続成作用の段階で、有機物から著しい窒素の生成があるとすれば、同時に、メタン及びメタン以外のガス状炭



第8図 天然ガス中のアルゴン含有量分布 (vol. %)

化水素も著しく生成すると考える。しかし、第11図にみられるように、第三紀及び炭田ガス中の窒素/アルゴン値が、油田ガスの値よりもやや高いところに分布しているものがあるのは、堆積盆地周辺からの、窒素系ガスの供給によるものと考えられる。古期岩のガス中の窒素/アルゴン値は、26-168であり、比較的高い値をとるものは、外来性の窒素系ガスのほか、有機物記源の窒素の供給に

よる可能性が考えられる。一方、二酸化炭素系、窒素系及び噴気孔ガスの窒素/アルゴン値は、35-357であり、一般に前述の炭化水素系天然ガスのものより高い。第10図にみられるように、窒素系ガス中の窒素/アルゴン値は55-147で、A線附近に分布しアルゴンの含有量がほぼ一定であることを示しているのが特徴である。これに対して、二酸化炭素系ガスの窒素/アルゴン値は、35-357で

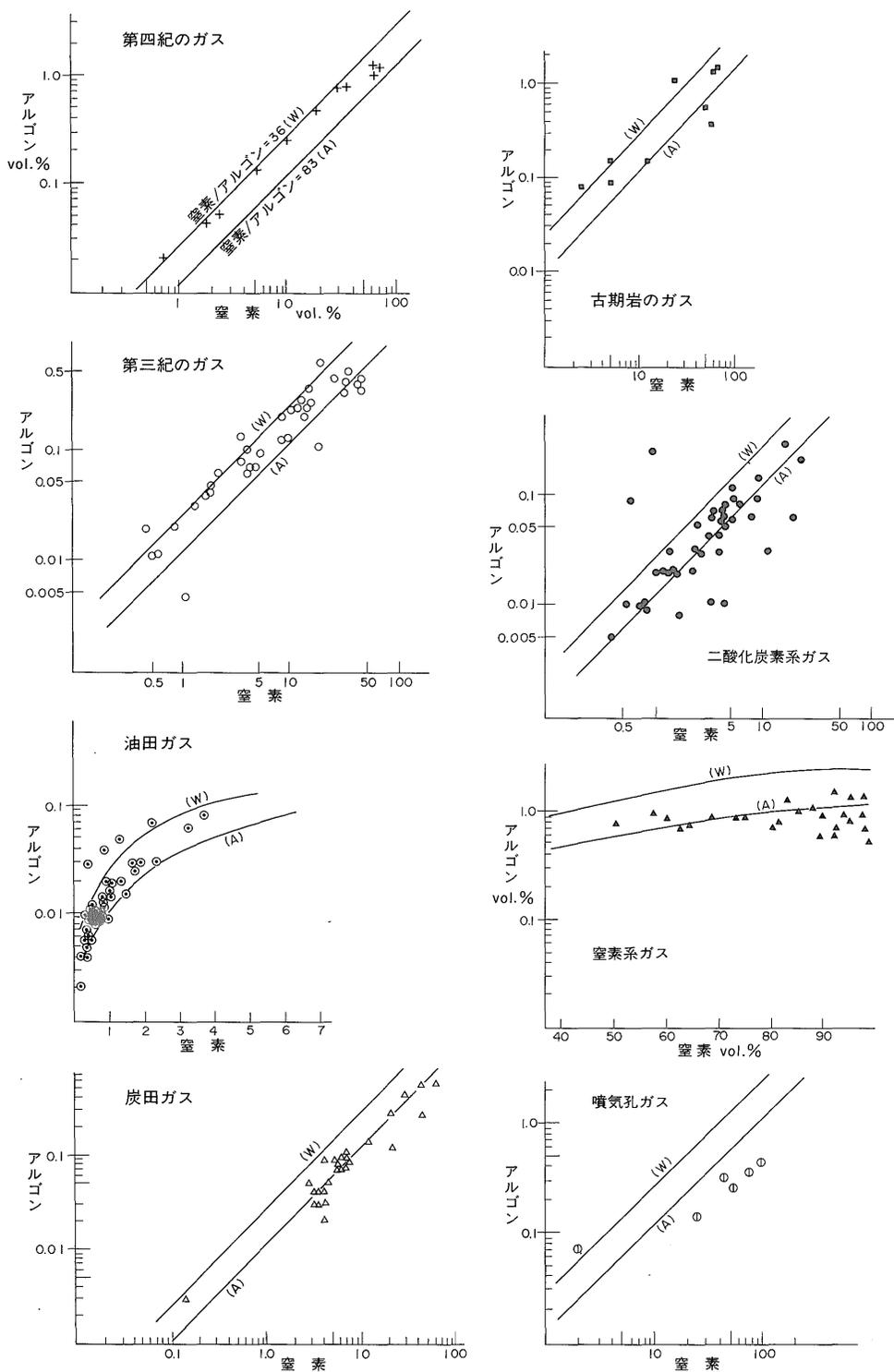


第9図 天然ガス中の窒素の含有量分布 (vol. %)

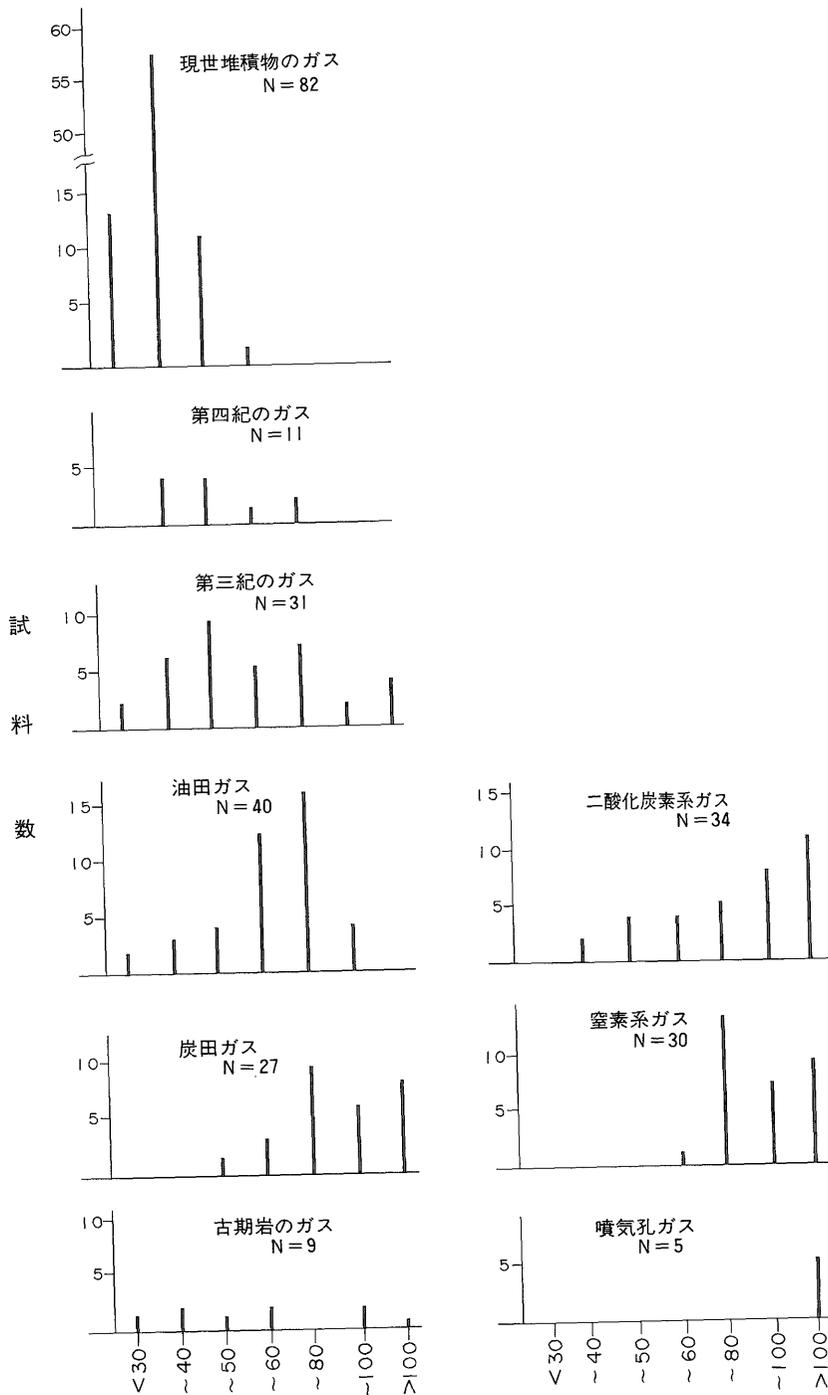
あり、アルゴンと窒素は正相関を示すが、W線及びA線からのパラッキが、炭化水素系天然ガスと比較して大きいといえる。また、噴気孔ガス中の窒素/アルゴン値は、140-221の比較的高い値を示し、A線の下側に分布するものが多い。

4.4 ガス状炭化水素

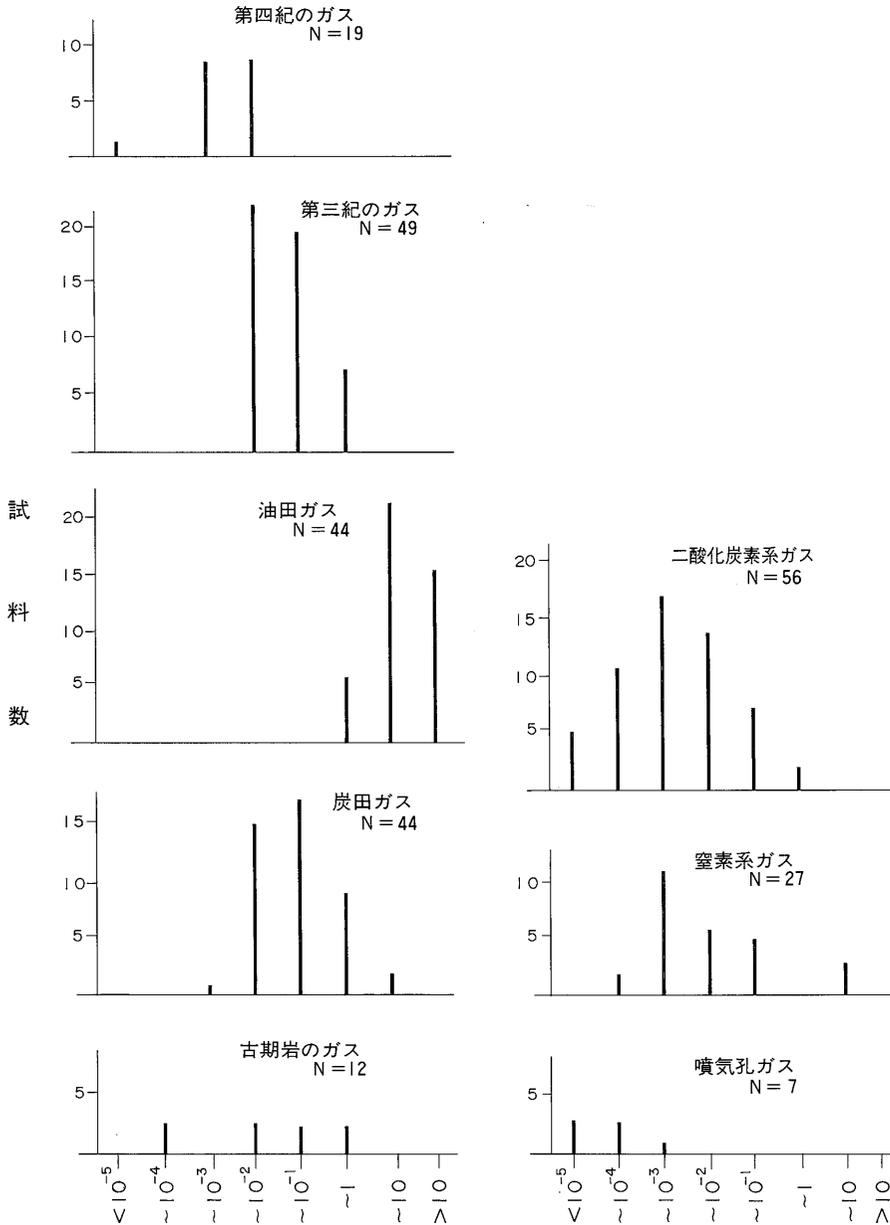
各種天然ガス中のガス状炭化水素の含有量を第2表に示す。炭化水素系天然ガス中の炭化水素は、堆積岩中の有機物の続成作用の段階を知る手がかりの1つとして注目される。また、火山活動に関連すると考えられる二酸化炭素系、窒素系及び噴気孔ガス中の炭化水素は、その



第10図 天然ガス中の窒素—アルゴンの関係



第11図 天然ガス中の窒素/アルゴン値の分布



第12図 天然ガス中の C₂-C₅ 炭化水素の分布 (vol. %)

起源について、様ざまな議論がある。以下、C₂-C₅ 炭化水素について検討する。

4.5.1 C₂-C₅ ガス状炭化水素含量

第2表に示すように、炭化水素系天然ガスの C₂-C₅ 炭化水素含量値(以下本文では C₂-C₅ 炭化水素として表現)は、第四紀のガスで $10^{-6} \sim 4.6 \times 10^{-3}$ 、第三紀のガスで $2.5 \times 10^{-3} \sim 6.5 \times 10^{-1}$ 、炭田ガスで $5 \times 10^{-4} \sim 3.52$ 、油田ガス $3.6 \times 10^{-1} \sim 54.72$ vol. % である。このように、油田ガ

スではガス状炭化水素の生成が著しいが、古期岩のガスでは $10^{-5} \sim 2.7 \times 10^{-1}$ vol. % と低い値をとる。第12図に、各種天然ガス中の C₂-C₅ 炭化水素の分布を示した。同図にみられるように、油田ガス(新第三紀)より古い炭田ガス(古第三紀)の C₂-C₅ 炭化水素が低い値を示すのは、原物質とこれに作用した地熱作用の相違によるものと考えられる。また、古期岩のガス中の C₂-C₅ 炭化水素は、油田ガスより著しく低い含有量を示すが、これは、堆積岩中

の有機物の続成作用と炭化水素の生成を考える上で注目される。牧・永田(1978)によると、古期岩のガスを採取した四万十層群中の有機物は、200°C以上の熱変成をうけているとしている。そうだとすると、今回分析した古期岩のガス中の炭化水素は、油田ガスの生成より進んだ続成作用の段階のものであり、 C_2-C_5 炭化水素の生成量の減少と有機物のグラファイト化が進んでいるものと考えられる。一方、二酸化炭素系、窒素系及び噴気孔ガス中の C_2-C_5 炭化水素は、それぞれ $4 \times 10^{-6} \sim 2.9 \times 10^{-1}$ 、 $1.6 \times 10^{-5} \sim 2.7$ 、 $10^{-6} \sim 1.7 \times 10^{-4}$ vol. %であり、炭化水素系ガスよりも低い含有量分布を示す。

火山岩中のガス状炭化水素の存在については、すでにPETERSILE(1966)、VOYTOV *et al.* (1973)、LUTTS *et al.* (1976)、KALYUZHNYIY *et al.* (1975)及びIKORSKIY *et al.* (1973)らの研究によって明らかにされている。窒素系及び噴気孔ガス中の炭化水素の成因については、無機説と、有機説があるが、著者は、これら天然ガス中の C_2-C_5 炭化水素には、その天然ガスの主成分の形成時に生成されたものと、周囲の堆積岩からとりこんだものがあると考えている。これに対して、二酸化炭素系ガス中の C_2-C_5 炭化水素は、地下深部にある炭酸塩に、火山性の高温の酸性ガスが作用して、炭酸塩中に胚胎していた C_2-C_5 炭化水素が放出されたものと考えられる(米谷ら、1982)。

4.5.2 ガス状炭化水素の炭素数別含有量

ガス状炭化水素の炭素数別含有量分布は、原物質とその続成作用を明らかにする上で重要である。

現世堆積物中のガス状炭化水素の炭素数別含有量分布の研究では奇数炭素数の炭化水素が多い $C_1 > C_3 > C_2 \cdot C_4$ タイプのもは泥炭中のものに多く、湖沼や海底堆積物のものにすくない(米谷、1980)。そして、この原因は、原物質の差によるとした。第13図は、各種天然ガス中の炭化水素の炭素数別含有量分布である。同図が示すように、炭素数別含有量が $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ のパターンを示すものは、第四紀のガスでは10/19、第三紀のガス33/48、油田ガス31/42、炭田ガス26/35及び古期岩のガス7/11で、いずれも50%以上で、とくに続成作用の進んだ油田及び炭田ガスでは74%である。また、同図にある現世のガスでは、その他のパターンのところに分布する大部分は泥炭のもので、 $C_1 > C_3 > C_2 \cdot C_4$ のパターンを示す。これは、すでに述べたように、原物質の差を反映したものである。

このように、現世堆積物中のガスでは、原物質の違いによってガス状炭化水素の炭素数別含有量分布が異なるが、続成作用の進んだ油田や炭田ガスでは、こうした違

いは認められない。一方、二酸化炭素系、窒素系及び噴気孔のガスでも、 $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ のパターンを示すものは、炭化水素系天然ガスと同様に、それぞれ36/54、22/33、7/7で、いずれも60%以上を占める。

現世堆積物中のガスを除き、一般に天然ガス中の炭化水素に $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ タイプのもが多いのは、堆積岩中の有機物の続成作用の進行と共に、ノルマルパラフィンの低分子量のものが増加する(PHILIPPI, 1965; 田口, 1968a, 1968b; 浅川, 1975)ことと似た理由によるものであろう。また、一般に窒素系及び噴気孔ガス中の炭化水素の炭素数別含有量分布が、炭化水素系天然ガスのものに類似しているのは、これら両天然ガスの炭化水素中に、堆積岩由来のものも含まれていることの可能性を示唆している。

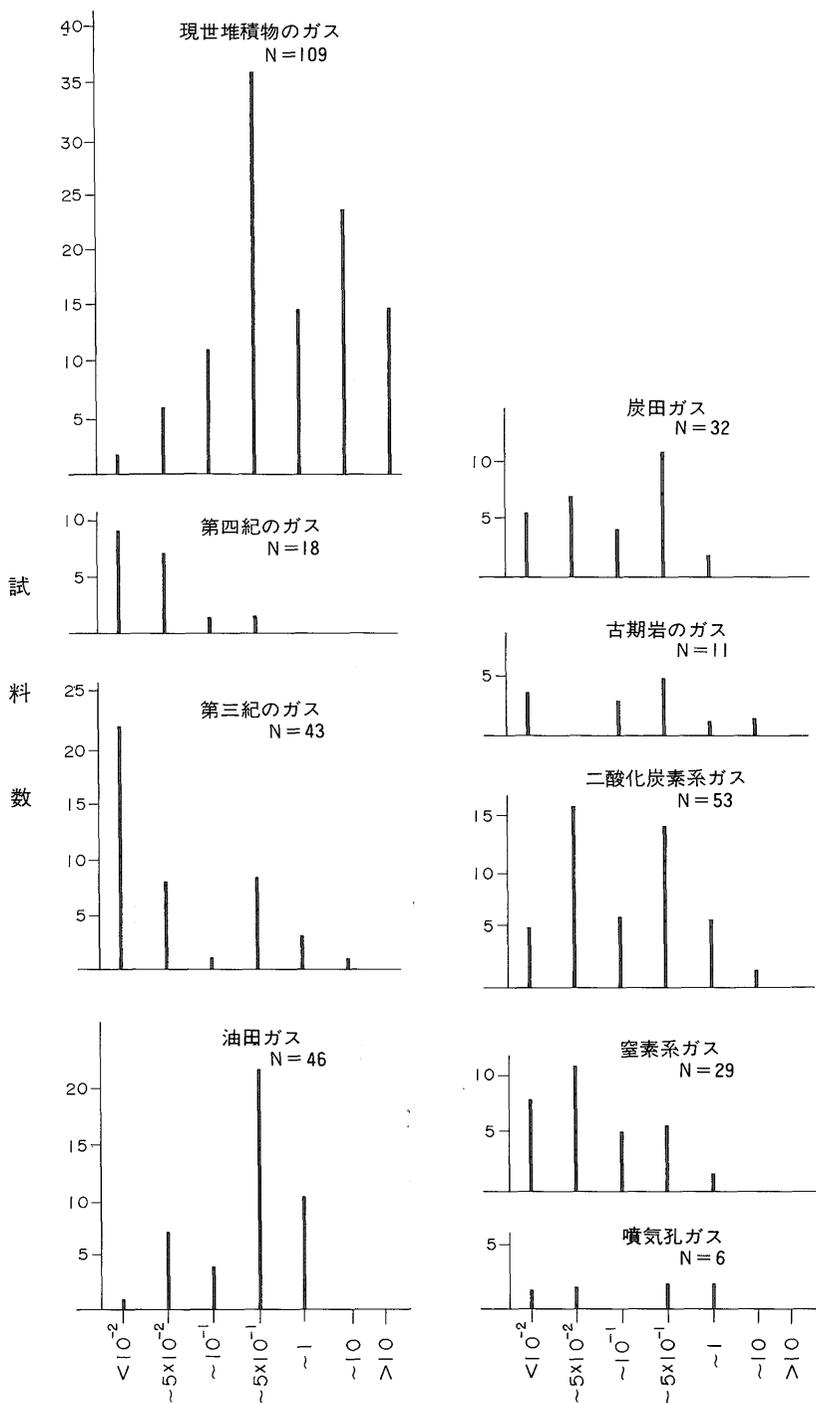
堆積岩中にある分子量の大きいノルマルパラフィン(C_{10} 以上のもの)のCPI値が、続成作用が進むと共に、1.0の値に近づくことについては、すでにSTEVENS *et al.* (1956)、BRAY *et al.* (1961)、KOONS *et al.* (1965)をはじめ、多くの研究者によって明らかにされている。

今回測定した各種天然ガスのプロパン+ペンタン/エタン+ブタン(本文では、CPVとして表現)は、現世堆積物中のガスで0.06-175、第四紀のガス0.002-0.27、第三紀のガス0.001-1.1、油田ガス0.01-0.83、炭田ガス0.062-0.87、古期岩のガス0.001-3.8である。また、二酸化炭素系、窒素系及び噴気孔のガスでも、それぞれ0.002-1.2、0.001-0.65、0.005-0.69であり、現世堆積物中のガス以外は、いずれも著しく低く、大部分が1.0以下の値である。

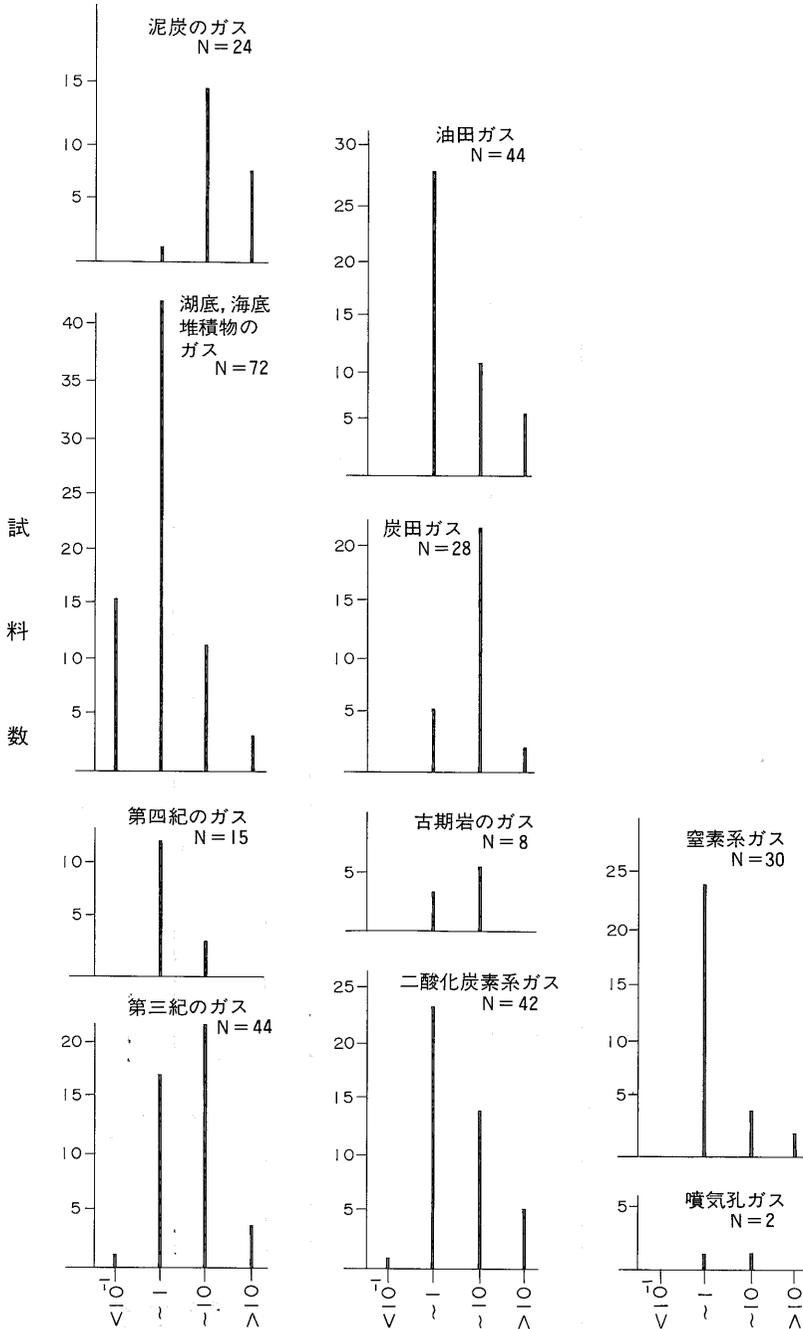
第14図は、各種天然ガスのCPV値の分布である。現世堆積物中のガスで、CPV値が1.0以上を示すものは、その大部分が泥炭中のガスであり、陸成植物のCPV値の高い特徴を反映している。しかし、同じ陸成植物に起因する続成作用の進んだ炭田ガスでは、CPV値は小さくなる。一般に、ガス状炭化水素のCPV値は、高分子量のノルマルパラフィンのCPI値より著しく低いのが特徴である。

4.5.3 イソブタン/ノルマルブタン・イソペンタン/ノルマルペンタン

現世堆積物中のガスのイソブタン/ノルマルブタン値は、泥炭中のガスで0.2-60、湖底及び海底堆積物中のガスで0.01-35である(米谷、1980)。このように、イソブタン/ノルマルブタン値が、一般に泥炭中のガスに高く、湖底や海底堆積物中のガスに低い値をとることから、この値の違いは、原物質の相違によるものと考えられる。これに対して、炭化水素系天然ガスでは、第四紀のガス



第14図 天然ガス中のプロパン+ペンタン/エタン+ブタン (CPV) 値の分布



第15図 天然ガス中のイソプタン/ノルマルプタン値の分布

で0.2-2, 第三紀のガス0.07-140, 油田ガス0.4-19, 炭田ガス0.2-36及び古期岩のガスで0.3-3.2である。また, 二酸化炭素系及び窒素系ガスでは, それぞれ0.09-500, 0.12-12である(第15図)。イソプタン/ノルマルプタン値が1.0以上のものは泥炭中のガスで23/24, 炭田ガスで

23/28とそれぞれ96%, 82%であり, 他の天然ガスと比較して高い値をとるものが多い。これは, 泥炭や炭田ガスの原物質が, 陸成植物によることの反映であると考えられる。

一方, イソペンタン/ノルマルペンタン値は, 炭化水

素系天然ガスの第四紀のガスで0.2-6.4, 第三紀のガス0.3-12.1, 油田ガス1-50, 炭田ガス0.6-287及び古期岩のガスの0.9-17である。これに対して, 二酸化炭素系及び窒素系ガスでは, それぞれ0.5-7.4, 0.3-4.0で, これらの分布を第16図に示した。同図にみられるように, イソペンタン/ノルマルペンタン値は, 1.0以上のものが多く, また, 原物質の違いによる差は認められない。

一般に, 炭化水素の熱分解では, イソ化合物の生成がすくないが(堤, 1956), 白土, シリカーアルミナなどを触媒とした炭化水素の熱分解ではイソ化合物が多くなる。堆積岩中の有機物の続成作用が, 基本的には, このような接触熱分解的に進行したとすれば, これによって生成した天然ガス中のイソペンタン/ノルマルペンタン値が1.0以上を示すのは, 粘土などの触媒作用によるものとも考えられる。しかし, 先に述べたイソブタン/ノルマルブタン値は, 炭田ガスを除く他の天然ガスでは1.0以下のものが多く, 炭化水素の異性体の問題は今後の検討課題の1つである。

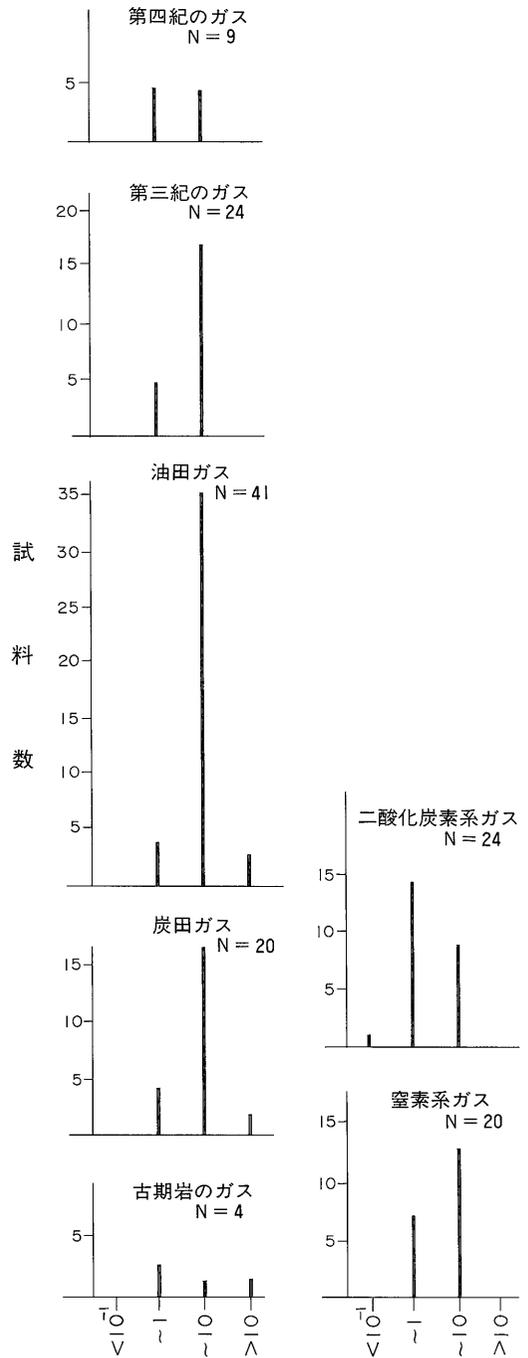
4.5.4 C₂-C₅ 飽和炭化水素/C₂-C₅ 不飽和炭化水素

堆積岩を200°C以上に加熱したときに発生したガス中には, 飽和炭化水素のほかに, 多量の不飽和炭化水素も存在する(米谷, 1974)。

現世堆積物中のガスに, 不飽和炭化水素が存在することは, すでにEMERY *et al.* (1958), 米谷(1967)らによって明らかにされている。一方, ガス田の坑口遊離ガスや露頭から採取されたガスの中には, 不飽和炭化水素を検出(検出感度0.01 vol.%)した例はないが, 炭酸塩岩(現世-シルル紀)を塩酸で分解して発生したガスの中には, 不飽和炭化水素の存在が認められる(藤貫ら, 1971; 米谷ら, 1982)。火山岩中のガスを抽出して, そのなかに不飽和炭化水素の存在することをVOYTOV(1969), IKORSKIY *et al.* (1973)らが報告している。

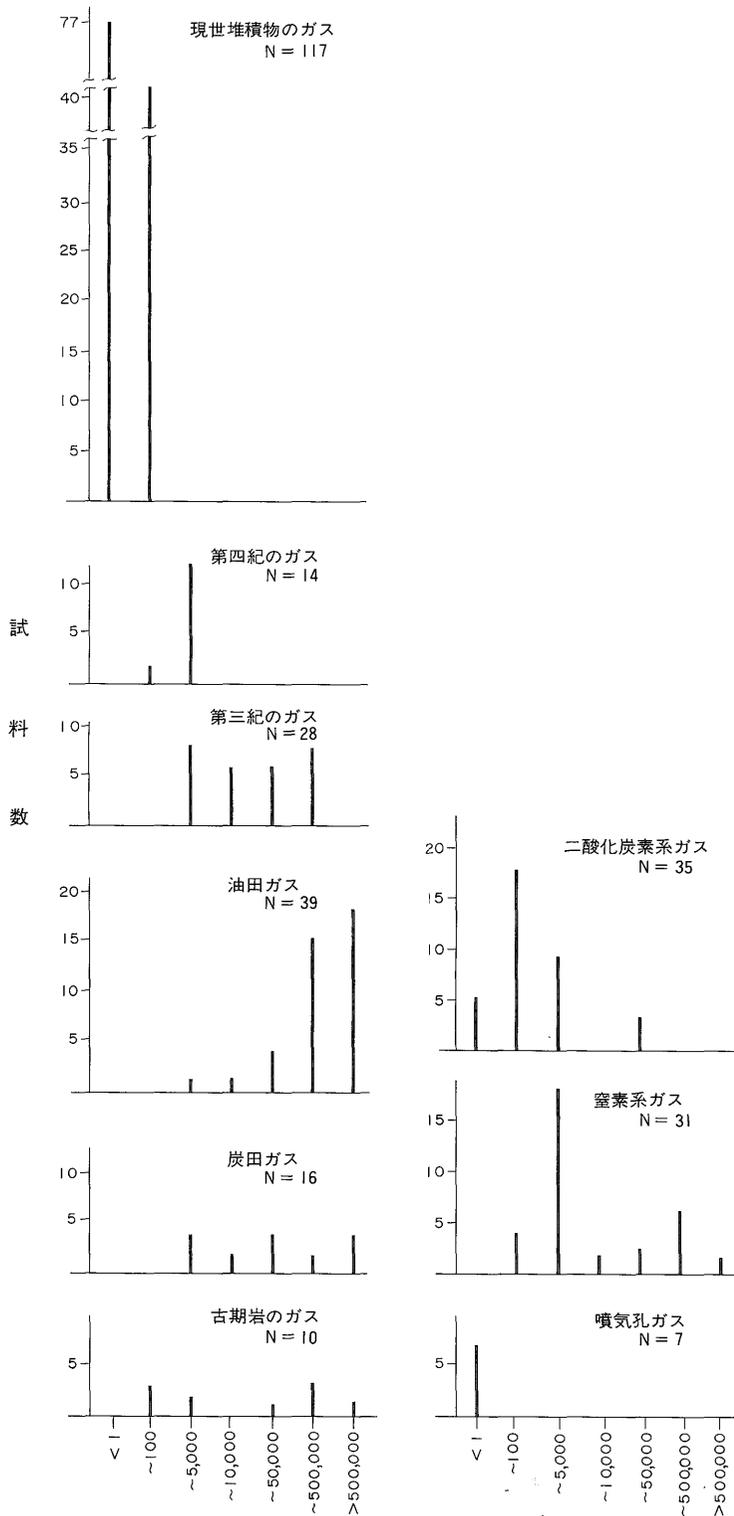
今回著者は, 各種天然ガス中のC₂-C₅ 飽和炭化水素/C₂-C₅ 不飽和炭化水素(以下本文では飽和炭化水素/不飽和炭化水素として表現)値を求めるため, 微量のガス状炭化水素を濃縮して測定した。

飽和炭化水素/不飽和炭化水素値は, 現世堆積物の0.01-24に対して, 第四紀のガスで9-5,400, 第三紀のガス445-122,000, 炭田ガス547-2,010,000, 油田ガス249-3,510,000であり, 古期岩では大部分が20-700,000である。第17図は, 天然ガスの飽和炭化水素/不飽和炭化水素値の分布であるが, この値は古期岩を除くと一般に, 現世から第四紀, 第三紀, 炭田及び油田の順に増大する傾向がある。この傾向に対して, 現世堆積物のガス中の不飽和炭化水素の生成は, 飽和炭化水素と比較して比較



第16図 天然ガス中のイソペンタン/ノルマルペンタン値の分布

的多かったが, 地質年代と共に減少したとする考え方と, ガス状の不飽和炭化水素の生成は, 各地質年代を通して減少しないで行われたが, 地質年代と共に不飽和炭



第17図 天然ガス中の飽和炭化水素/不飽和炭化水素値の分布

化水素に対する飽和炭化水素の生成が、著しく多くなったことによるとする考え方がある。堆積岩中の有機物の続成作用が、熱分解的機構で行われているとすれば、そこにはガス状の不飽和炭化水素の生成があってもよいと考える。このことから著者は、飽和炭素/不飽和炭素値の分布に関する前述の2通りの考え方のうち、後者の解釈を支持したいが、今後の検討に待つところが多い。一方、火山活動に関連あると考えられる二酸化炭素系、窒素系及び噴気孔ガスの飽和炭化水素/不飽和炭化水素値は、それぞれ0.8-48,500, 18-146,000及び0.001-48,500である。第17図の分布に示したように、炭化水素系天然ガスと比較して、二酸化炭素系、窒素系及び噴気孔ガスでは、やや低い値をとるものが多い。これは、おそらく火山活動による影響を反映したものであろう。また、二酸化炭素系ガスの飽和炭化水素/不飽和炭化水素値は、窒素系ガスのものより低いところに分布する。これは、一般に炭酸塩岩中のこの値は、大部分が100以下(米谷ら, 1982)であることから、上記の値は、二酸化炭素ガス中の炭化水素が、炭酸塩に由来したことによるものと考ええる。

4.5.5 メタン/ C_2-C_5 飽和炭化水素

メタン/ C_2-C_5 飽和炭化水素(以下本文ではメタン/ C_2-C_5 として表現)値は、堆積岩中の有機物の続成作用の程度を示す1つの指標として考えられる(米谷, 1967)。

現世堆積物及び各種天然ガスのメタン/ C_2-C_5 値は、炭化水素系天然ガスの現世堆積物のガスで38-495,000, 第四紀のガス8,450-506,000, 第三紀のガス145-25,300, 炭田ガス25-33,600, 油田ガス0.8-1,340及び古期岩のガス314-7,100,000である。また、二酸化炭素系、窒素系及び噴気孔のガスでは、それぞれ16-47,000, 2-59,800及び42-10,000である(第18図)。同図にみられるように、炭化水素系天然ガスのメタン/ C_2-C_5 値は、現世堆積物と第四紀のガスとでは、目立った差はないが、第三紀及び炭田ガスでは低い値をとるものが多い。続成が最も進んだ油田ガスでは、この値が最も低くなり、大部分が100以下のところに分布するが、古期岩のガスでは、再び高い値を示すものが多い。

炭化水素系天然ガスのメタン/ C_2-C_5 値は、主に、有機性原物質、生化学的作用及び地熱によって支配されることが考えられる。現世堆積物中のガス状炭化水素は、生化学的作用によって生成されるが、そのさい生成したガスのメタン/ C_2-C_5 値は、原物質によって異なる(米谷, 1967; 米谷ら, 1982)。また、第四紀堆積岩のガス状炭化水素の生成についても、生化学的作用が、その主な要因の1つであると考えられる。これに対して、第三紀、炭田及

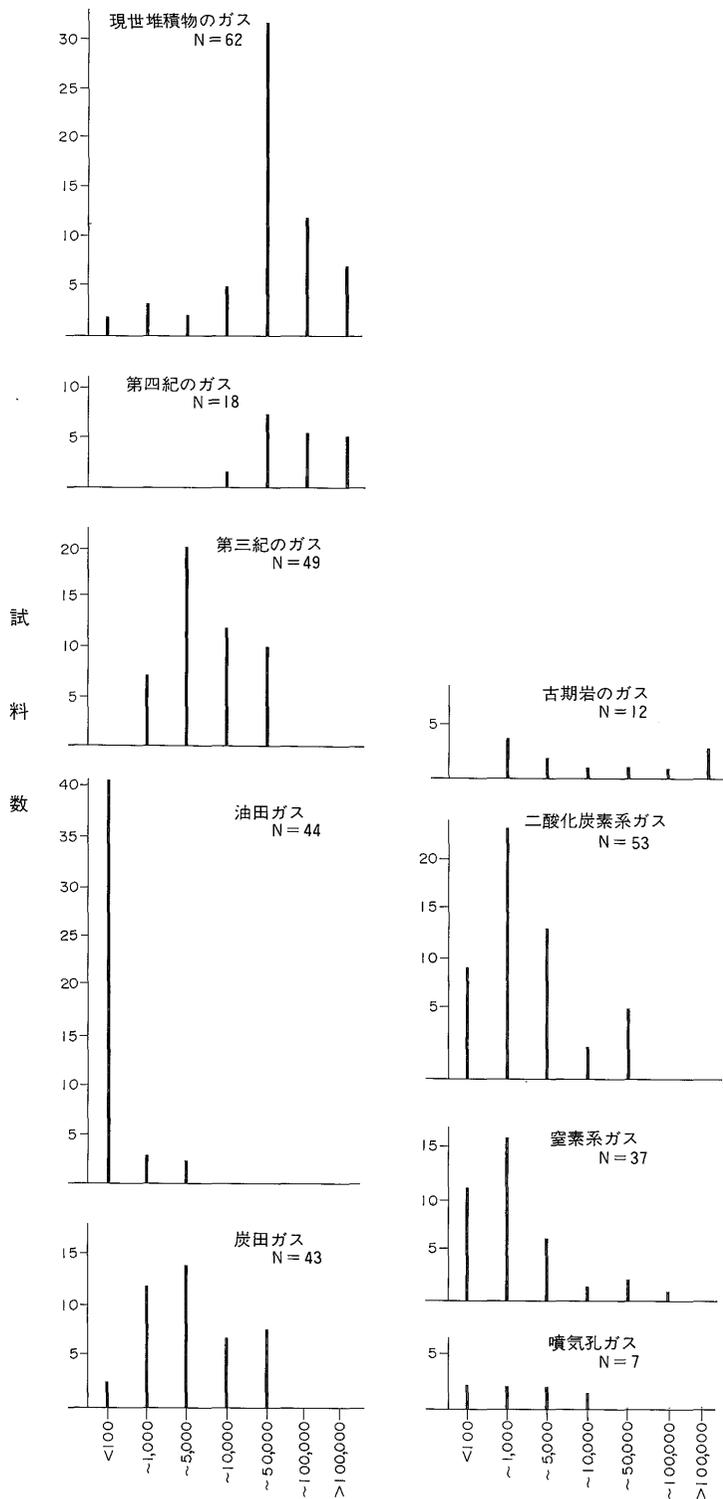
び油田ガスの炭化水素の生成には、地熱作用が重要な要因の1つであると考えられる。

第19図に、メタン/ C_2-C_5 値と天然ガス附随水の水温との関係を示した。同図が示すように、メタン/ C_2-C_5 値と水温とは、全体として負の相関を示すとみられるが、これは、 C_2-C_5 炭化水素の生成にとって、地熱が重要な要因であることを示唆したものと考えられる。また、油田ガスと比較して、炭田ガスのメタン/ C_2-C_5 値が高いのは、両天然ガスを生成した原物質と、これに作用した地熱の違いによるものと考えられる。古期岩のガスのメタン/ C_2-C_5 値が、かなり幅広く分布するのは、古期岩中の有機物の C_2-C_5 炭化水素を生成するポテンシャルが低下したことによるものと考えられる。一方、二酸化炭素系、窒素系及び噴気孔ガスのメタン/ C_2-C_5 値は、その大部分が5,000以下のところに分布する。第20図に、窒素系ガスのメタン/ C_2-C_5 値と附随水の水温の関係を示した。同図が示すように、メタン/ C_2-C_5 値と水温の関係はあまり明瞭でないが、全体として、前述した炭化水素系天然ガスのパターンに類似しており、水温の高いところにメタン/ C_2-C_5 値の低いものが分布しているといえる。このことは、窒素系ガス中の C_2-C_5 炭化水素のなかに、堆積岩起源のものが存在していることを示唆しているものと考えられる。また、第21図に示したように、二酸化炭素系ガスのメタン/ C_2-C_5 値と附随水の水温との間には、明瞭な相関関係は認められない。藤原ら(1971)、米谷ら(1982)は、炭酸塩岩中のガス状炭化水素では、一般堆積岩と同様に、地質年代の古いものに(一般に地質年代の古いものほど累積的地熱量が大きい)メタン/ C_2-C_5 値の低いものが多いと指摘している。二酸化炭素系ガスの生成が炭酸塩岩に由来すると考えると、メタン/ C_2-C_5 値と水温に相関性が予想されるが、第21図ではこうした関係は認められない。これは、二酸化炭素系ガスと、附随水とは、その起源が別々のものもあつたりしたことにより、メタン/ C_2-C_5 値と水温との間に、相関性が認められなくなっていると考えられる。

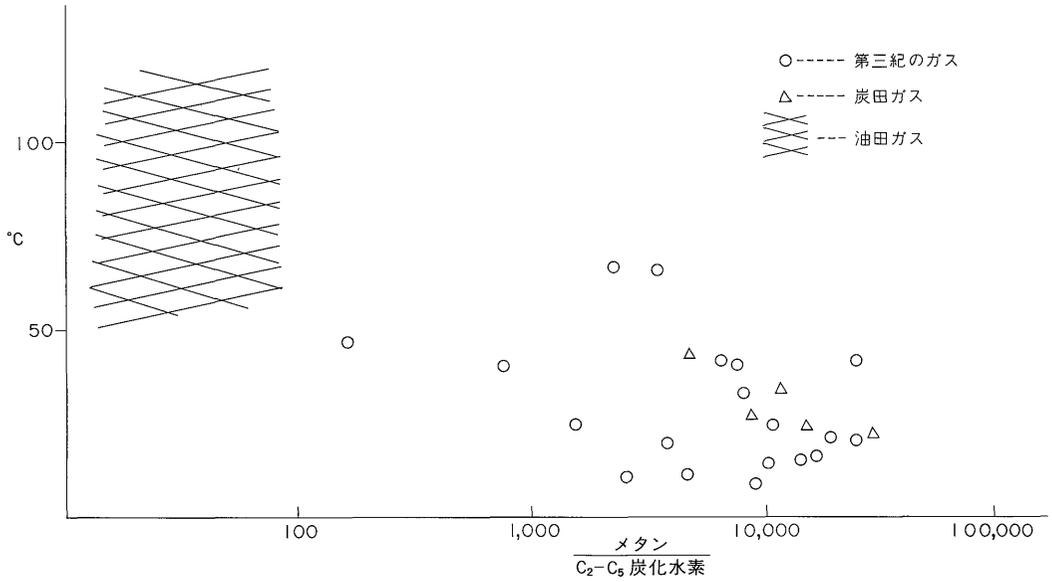
5. ま と め

天然ガス中の微量成分を指標とした天然ガスの成因及びガス状炭化水素の生成と地質年代及び地熱との関係について検討した。

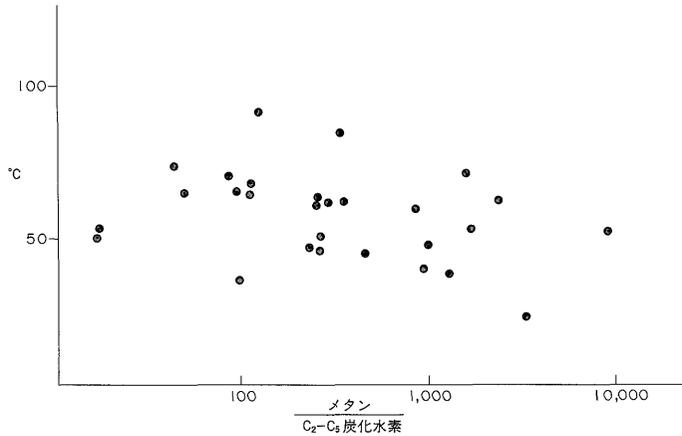
1) 炭化水素系天然ガス中のヘリウムは、堆積盆地周辺から、断層、破砕帯などを通して、窒素系ガスにもなって供給されたものであると考えられる。炭化水素系天然ガス中の水素は、これとヘリウムとの間に相関性が認められず、その含有量が有機性原物質の違いを反映し



第18図 天然ガス中のメタン/C₂-C₅炭化水素の分布



第19図 第三紀, 炭田, 油田ガス, のメタン/ C_2-C_5 炭化水素値と附随水の水温

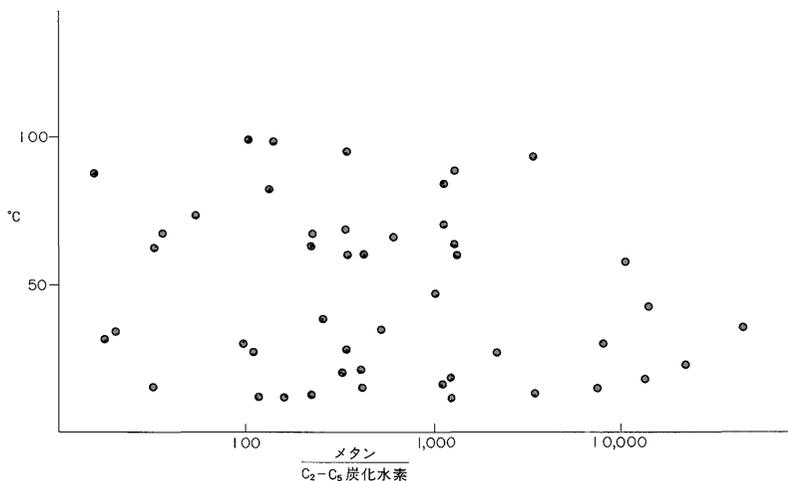


第20図 窒素系天然ガスのメタン/ C_2-C_5 炭化水素値と附随水の水温

ていることから, 堆積物中の有機物の続成作用で生成されたものと考えられる。炭化水素系天然ガスの窒素/アルゴン値は, 一般に地質年代が古くなると高くなる傾向にあるが, この窒素の増加には, 有機物起源の窒素のほか, 堆積盆地周辺から供給される窒素ガスを重視する必要があると考える。現在の湖底や海底堆積物あるいは第四紀層中に胚胎されるガス状炭化水素は, 主として生化学的作用で生成されたものであろう。しかし, 第三紀, 炭田及び油田ガス中の炭化水素の生成は, これらの天然ガス中に水素や不飽和炭化水素が存在すること, また, メタン/ C_2-C_5 値と附随水の水温との間に相関性のある

ことからみて, 主に地熱によると考えられる。生化学的作用のみでは, 油田ガスにみられるような, 多量の C_2 以上のガス状炭化水素は生成し得ないだろう。また, 古期岩では, C_2 以上のガス状炭化水素を生成するポテンシャルは, 著しく低くなっており, 二次的地表水の影響をうけたと考えられるものもすくなくない。

2) 火山活動に関連あると考えられる二酸化炭素系ガスの成因は, 地下における炭酸塩と高温・酸性のガスとの接触によるものと, 地下深部の高温・高圧条件における無機的生成によるものが考えられる。著者は, 二酸化炭素系ガスの成因は, このガス中の C_2-C_5 炭化水素が,



第21図 二酸化炭素系天然ガスのメタン/C₂-C₅炭化水素値と附随水の水温

噴気孔ガスより著しく多いこと、また、水素含有量や飽和炭化水素/不飽和炭化水素値の分布が、炭酸塩岩のパターンに類似していることなどから、地下における炭酸塩に由来するものと考えられるが、なお今後の検討課題である。

3) 一般に、窒素系ガスは、その地表での産出量はすくなく、炭化水素系天然ガス中のヘリウムや窒素、アルゴンを増加させる主な供給源の1つと考えられる。また、C₂-C₅炭化水素の分布からみた窒素系ガスの成因は、おそらく大気源を基本として、これに堆積岩起源の窒素が加わったことによると考えるが、今後の検討に待つところが多い。

謝 辞

この研究に用いた天然ガス試料は、昭和37年から5か年計画で、地質調査所で行った、わが国のヘリウム資源調査で採取したものである。試料を提供していただいた牧真一・永田松三・本島公司の元所員の諸氏、地殻熱部の比留川貴氏をはじめ、関係者各位に厚くお礼申しあげる。

文 献

AGAFONOV, L. V. and ANDREYEVA, G. A. (1973) Gases in the Alpine-type ultramafics of the Anadyr-Koryak fold system. *Dokl. Akad. Nauk.*, vol. 210, p. 232-243.
 浅川 忠(1975) 日本の油田地帯におけるノルマルアルカンと石油熟成の関係. *石技誌*, vol. 40, p. 7-16.
 BRAY, E. E. and EVANS, E. D. (1961) Distribution

of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 22, p.2-15.

EMERY, K. O. and HOGAN, D. (1958) Gases in sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 42, p. 2174-2188.
 藤貫 正・米谷 宏・西村富子(1971) 本邦石灰岩中の炭化水素ガスおよび有機能, 元素態炭素含有量. *岩鉱*, vol. 66, p. 197-211.
 IKORSKIY, S. V. and POLYAKOV, A. I. (1973) The gases in igneous rocks of the east African Rife zone. *Geochem. Inter.*, vol. 10, p. 620-626.
 KOONS, C. B., JAMIESON, G. W. and CIERESZKO, L. S. (1965) Normal alkane distribution in marine organisms; Possible significance to petroleum origin. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 49, p. 301-304.
 LUTTS, B. G., DETERSIL'YE, I. A. and KARZHAVIN, K. K. (1976) Composition of gases in rocks of the upper mantle. *Dokl. Akad. Nauk.*, vol. 226, p.107-200.
 牧 真一・米谷 宏・安藤直行(1969) 常磐炭田の天然ガスに関する地球化学的研究. *地調月報*, vol. 20, p. 395-414.
 ———(1973) ヘリウムについて. *石技誌*, vol. 38, p. 28-38.
 ———・永田松三(1978) 四万十累層群堆積岩の可溶性および不溶性有機物について. *ReS.*

- Org. Geochem., vol. 2, p. 24-29.
- 本島公司(1963) 天然ガス鉱床に関する地球化学的考察. 石技誌, vol. 28, p. 22-31.
- ・柴田 賢・宮村 学・阿部智彦(1969) 阪神地域および紀伊半島西部地域のヘリウム資源について. 地調月報, vol. 20, p. 329-342.
- (1972) 炭化水素鉱床地域における堆積地球化学. 石技誌, vol. 37, p. 8-12.
- 中井信之・吉田 裕・安藤直行(1973/'74) 石油・天然ガス鉱床の同位体地球化学. 地球化学, vol. 7/8, p. 87-98.
- 野口喜三雄(1941) 本邦産天然ガス中に含有されるヘリウムに就て. 日化, vol. 62, p. 298-299.
- PETERSIL'É, I. A. (1966) Organic matter in igneous and metamorphic rocks of the Kola Peninsula. *Chemistry of the Earth's crust*, vol. 1, p. 47-61.
- PHILIPPI, G. T. (1965) On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* vol. 29, p. 1021-1049.
- SANO, Y., TOMINAGA, T., NAKAMURA, Y., and WAKITA, H. (1982) $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios of methane-rich natural gases in Japan. *Geochem. J.*, vol. 16., p. 237-245.
- 柴田 賢(1961) 質量分析計による本邦天然ガスの分析. 地調月報, vol. 12, p. 189-195.
- STEVENS, N. P., BRAY, E. E. and EVANS, E. D. (1956) Hydrocarbons in sediments of Gulf of Mexico. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 40, p. 975-983.
- SUGISAKI, R. (1964) Genetic relation of various types of natural gas deposits in Japan. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 48, p. 83-101.
- SWINNERTON, J. W. and LINNENBOM, V. J. (1969) Low molecular weight hydrocarbon analyses of Atlantis II water, in Degens, E. V. and Ross, D. A., ed., Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea, *Springer-Verlag, Berlin*, p. 251-253.
- 田口一雄(1968a) 石油成因に関連した n-パラフィン の諸問題—特に Carbon Preference Index について—. 石油学会誌, vol. 11, p. 414-423.
- (1968b) 本邦産堆積岩中に含まれる n-パラフィン, メタルポルフィリン, 多環芳香族化合物の堆積岩並びに石油地化学的研究. 地質雑, vol. 74, p. 385-398.
- 堤 繁(1956) 石油化学と石炭化学. 岩波講座, 現代化学, p. 37-40.
- 上床国夫(1924) 本邦に於けるヘリウム含有天然ガスの研究(その1). 地質雑, vol. 31, p. 289-308.
- (1924) 本邦に於けるヘリウム含有天然ガスの研究(その2). 地質雑, vol. 31, p. 340-356.
- VOYTOV, G. I. (1969) Chemical composition of gases in the rocks of the basement complex (data from drill hole no. 2000 Juymaza.). *Geochem. Inter.*, vol. 6, p. 359-364.
- , SHIROKOVA, I. Ya., DINISENKO, V. Ke, KATSONAIS, A. N. and SPEKTOR, T. Ya. (1973) Gas composition in quartz veins of the Krivoy Rog amphibolites series. *Dokl. Akad. Nauk.*, vol. 207, p. 233-236.
- WEBER, V. V. and MAXIMOV, S. P. (1976) Early diagenetic generation of hydrocarbon gases and their variation dependent on initial organic composition. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 60, p. 287-293.
- 山田延男(1923) 本邦産天然ガス中のヘリウム及其の他の成分の含有量について. 日化, vol. 44, p. 1018-1026.
- 山口文之助・嘉納吉彦(1926) 本邦天然ガス中のヘリウム及其の他の成分の含有量に就て(第三報). 日化, vol. 47, p. 13-19.
- ・————(1926) 本邦天然ガス中のヘリウム及其の他の成分の含有量に就て(第四報). 日化, vol. 47, p. 452-454.
- 米谷 宏(1963) 本邦水溶性天然ガスの微量成分. 地調月報, vol. 14, p. 56-72.
- (1967) 湖水および底質中のガス成分. 地調月報, vol. 18, p. 731-757.
- ・宮下美智夫(1968) 群馬県磯部町付近の He 資源について. 地調月報, vol. 19, p. 717-724.
- YONETANI, H. and OHBA, N. (1974) Gaseous

composition in thermal decomposition of organic matter in sediments and sedimentary rocks. *Bull. Geol. Surv. Japan.*, vol. 25, p. 397-413.

- 米谷 宏・大場信雄・永田松三・狛 武(1980)
尾瀬ヶ原及び宮床泥炭地地下水の有機地球化学的研究——とくに、堆積環境と炭化水素の生成に関連して——. 地調月報, vol. 31, p. 411-436.
- ・藤貫 正・大場信雄(1982) 我が国炭酸

塩岩中の脂肪族炭化水素. 地調月報, vol. 33, p. 267-284.

- ZOBELL, C. E. (1947) Microbial transformation of molecular hydrogen in marine sediments with particular reference to petroleum. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 31, p. 1709-1751.

(受付: 1984年6月21日; 受理: 1984年8月16日)