

秋田・山形・新潟産天然ガスの炭化水素組成と エタン・プロパンの炭素同位体比の関係

猪狩俊一郎*

IGARI Shun-ichiro (1994) Relation between hydrocarbon composition and carbon isotopic composition of natural gases from oil and gas fields in the Akita, Yamagata and Niigata basins, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.45 (8/9), p.555-564, 8figs, 1table.

Abstract : Carbon isotopic compositions of ethane(C₂) and propane(C₃), and hydrocarbon compositions were measured for natural gases from oil and gas fields in the Akita, Yamagata and Niigata basins, Japan. A strong correlation was observed between $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ and $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3)$. It is consistent with previous models of isotope fractionation in the process of hydrocarbon generation, indicating that $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ and $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3)$ are effective parameters of the generation temperature. On the other hand, ratios among hydrocarbons, especially, neopentane/i-pentane, 2,2-dimethylbutane/2,3-dimethylbutane, 2,2-dimethylbutane/2-methylpentane, 2,2-dimethylbutane/3-methylpentane, i-butane/neopentane and i-pentane/2,2-dimethylbutane ratios strongly correlate with $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$. Accordingly these parameters may also be effective to estimate the generation temperature.

要 旨

秋田・山形・新潟より採取した天然ガスのエタン・プロパンの炭素同位体比, 及びC₁-C₆パラフィン系炭化水素の全構造異性体の分析を行った。エタン・プロパンの炭素同位体比の間には強い相関関係が観察された。この関係から, これらの同位体比は生成温度に依存していることが推定された。炭化水素間の比は, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ と相関を示す場合が多く, 炭化水素組成も生成温度に依存していることが推定された。特にneopentane/i-pentane比, 2,2-dimethylbutane/2,3-dimethylbutane比, 2,2-dimethylbutane/2-methylpentane比, 2,2-dimethylbutane/3-methylpentane比, i-butane/neopentane比, i-pentane/2,2-dimethylbutane比等は $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ と明瞭な相関を示し, 相対的な生成温度の指標として有効であるものと推定された。

1. はじめに

天然ガスには二種類の起源のものがあると言われている。一つは微生物分解ガスであり, 微生物による二酸化

炭素の還元等, 微生物の作用により生成しほとんどメタン(C₁)のみからなる(Rice and Claypool, 1981)。もう一つは熱分解ガスであり, ケロジェンの熱分解により生成し, メタン以外のパラフィン系炭化水素(C₂+を含む場合が多い(Schoell, 1983)。この他に無機起源メタンの存在が議論されているが(Wakita and Sano, 1983), その有無については現在のところ明らかになっていない。天然ガスの炭化水素組成は特に熱分解ガスの対比のための重要な指標であり, 日本の試料についても測定例は多い(米谷, 1985; 坂田ほか, 1986; 早稲田・重川, 1988等)。

熱分解ガスの炭化水素組成の決定要因としては, 一次的要因としてはケロジェンのタイプ, 及びガスの生成温度または熟成度が考えられている(Stahl, 1974 ; Rice, 1983)。このうち炭化水素組成と生成温度の関係に関してはいくつかの報告があり, イソブタン/ノルマルブタン比(i-C₄/n-C₄比)等が生成温度に依存することが報告されている(加藤, 1989等)。これらの中では生成温度の指標としてガス貯留層温度やメタンの炭素同位体比

* 地殻化学部

Keywords : natural gas, carbon isotopic ratio, hydrocarbon composition, Akita, Yamagata and Niigata area

($\delta^{13}\text{C}(\text{C}_1)$)が使われている。しかしながら、前者はガス根源層温度と一致しない可能性があり、後者は微生物分解ガスの混入により変化する可能性がある。このように絶対的な指標が確立されていないため、生成温度と炭化水素組成の関係はほとんど明確になっていなかった。Igari(1992)は秋田・山形・新潟堆積盆地の天然ガスのエタンの炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$)、及びプロパンの炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3)$)を測定し、その結果、これらが生成温度に強く依存しているものと推定した。更に、猪狩(1992)は同堆積盆地の天然ガスの C_4 , C_5 , C_6 パラフィン系炭化水素の異性体間の比が $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ と相関することから、これらの比が生成温度に依存しているものと推定した。本報告ではこれらの報告の結果を含めた種々の C_1 - C_6 パラフィン系炭化水素間の比と $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ の関係、すなわち炭化水素組成と生成温度の関係について考察を行った。

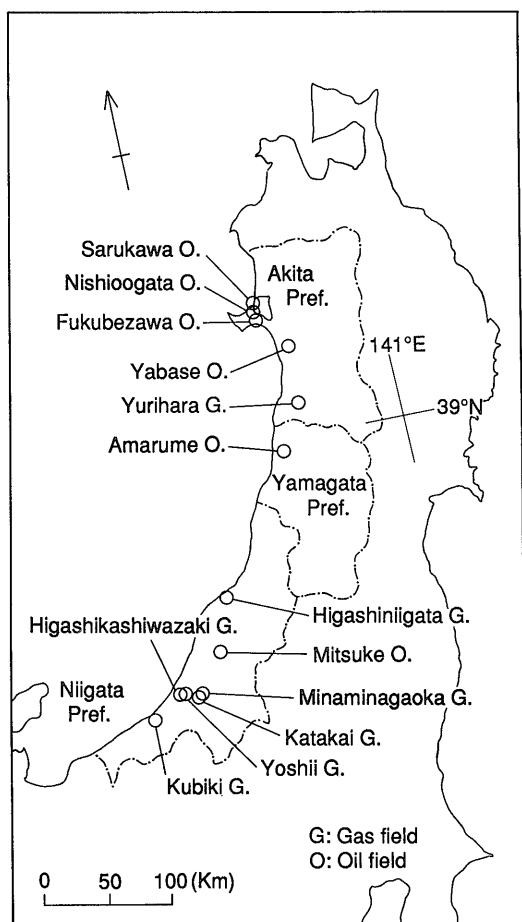


Fig. 1 Map of the sampling sites.

2. 試料及び分析方法

Fig. 1に示す各油ガス田から、飽和食塩水を用いた水上置換法により29サンプルを採取した。

エタン・プロパンの炭素同位体比についてはそれぞれの成分を各サンプルからガスクロマトグラフにより分離後900°CのCuO炉を通すことにより CO_2 に酸化しその $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比をFinnigan MAT社製MAT250型質量分析計により測定した。

炭化水素組成に関しては全サンプル中17試料について C_1 - C_6 パラフィン系炭化水素の全構造異性体、すなわちmethane (C_1), ethane (C_2), propane (C_3), i-butane (i- C_4), n-butane (n- C_4), i-pentane (i- C_5), n-pentane (n- C_5), neopentane (neo- C_5), 2,2-dimethylbutane (2,2-DMB), 2,3-dimethylbutane (2,3-DMB), 2-methylpentane (2-MP), 3-methylpentane (3-MP), n-hexane(n- C_6)の測定を行った。また、残りの12試料については C_1 - C_5 パラフィン系炭化水素のneo- C_5 を除く全構造異性体の分析を行った。測定装置としてはHewlett Packard社製HP5890A型ガスクロマトグラフを使用した。カラムはSupelco社製フーズドシリカキャピラリーカラム(長さ60m, 内径0.32mm, 固定層SPB-1, キャリアーガスHe)を用いた。

3. 結果及び考察

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ と $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3)$ の関係をFig. 2に示す。両者の間

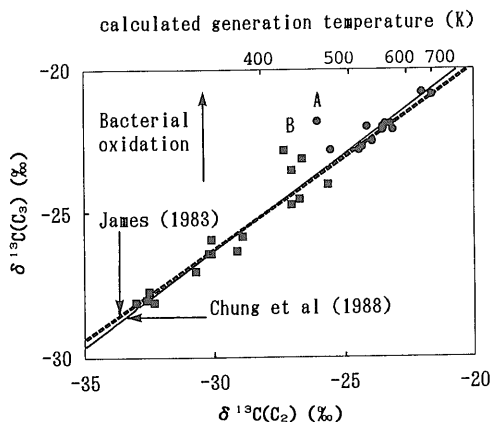


Fig. 2 Crossplot of $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ and $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3)$.
 ■ : Samples from the Akita and Yamagata basins.
 ● : Samples from Niigata basin. A and B : samples which are inferred to be degraded by bacteria. Part of data from Igari (1992) and Sakata (1991).

には強い相関が観察された ($r=0.988$, ただし A・Bの二点を除く). Igari (1992)によれば, この関係は Chung *et al.* (1988)によって示された炭化水素生成反応の速度論的同位体分別効果に関する式によって説明可能であり, 本研究で用いたサンプルの場合式(1)により表される.

$$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3) = 2\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)/3 - 6.33 \quad (1)$$

この式を実線で Fig. 2内に示した.

一方, James (1983)によれば, ケロジェンからパラフィン系炭化水素が生成する場合, 生成した C_1 - C_{30} の各炭化水素間に生成温度における同位体平衡が成り立つならば, 式(2)が成り立つ.

$$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3) = 0.6342\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2) + 0.3658\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{30}) - 0.1210 \quad (2)$$

本研究で実測した $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ 及び, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3)$ から式(2)を用いて $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{30})$ を計算すると, その値はほぼ一定となる (平均 -19.4 , $\sigma = 1.00$). この値を式(2)に代入すると式(3)となる.

$$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3) = 0.6342\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2) - 7.22 \quad (3)$$

この式を破線で Fig. 2内に示した.

このように式(1)と式(3)のいずれを用いても, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ と $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3)$ の関係を説明できることが明らかになった. このことは $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ と $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3)$ が速度論あるいは平衡論のどちらに従って決定したか明らかではないが, いずれにせよ生成温度に強く依存していることを示している. なお James (1983)の平衡論的方法により計算した生成温度を Fig. 2内に示すが, これは秋田・山形・新潟のガス貯留層温度よりもかなり高く, その信頼性に疑問がある. この原因として, これらのガスの生成温度は実際に現在の貯留層温度よりも高かった, James (1983)の平衡論に不十分なところがある, 同位体比は平衡論ではなく速度論に従って決定した, 等の説明が可能であるが現段階では明確でない. なお A・Bの2点は明らかに他のサンプルに比べ相対的に $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3)$ が高いが, これは C_3 を選択的に分解するバクテリアの影響を受けたものと推定される (James and Burns, 1984).

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ と $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$ 比の関係を Fig. 3に示す. なお同図内では $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ が高いほど, 高温で生成したことを意味する. 式(4)及び近似式(5)により求めた平衡定数 (K)も同図内に示してある. 式(4), 及び(5)においては $K_{(298\text{K})}$: 温度298Kにおける平衡定数, $\Delta G^\circ_{(298\text{K})}$: 298Kにおける反応の生成物質と出発物質の標準生成ギブスエネルギーの差, R: 気体定数, $K(T)$: 温度Tにおける平衡定数, $\Delta H^\circ_{(298\text{K})}$: 298Kにおける標準反応エンタルピーである.

$$K_{(298\text{K})} = \exp \{ -\Delta G^\circ_{(298\text{K})}/298R \} \quad (4)$$

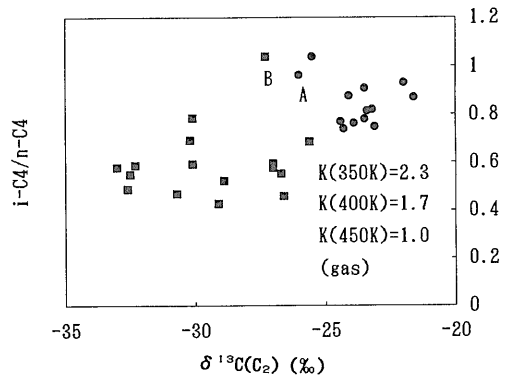


Fig. 3 Crossplot of $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ and $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$ ratio. Symbols as in Fig. 2. K: equilibrium constant. Part of data from Igari and Sakata (1988), Igari (1992) and Sakata (1991).

$$\ln K(T) =$$

$$\ln K_{(298\text{K})} + \{ \Delta H^\circ_{(298\text{K})}/298RT \} (T - 298) \quad (5)$$

$i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$ 比は $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2) = -27\text{‰}$ - -22‰ 付近の高温領域では高温側ほど大きくなる傾向がみられた. この傾向はこれまでに新潟の各油ガス田の貯留層温度と同比の関係 (加藤, 1989) や基礎試錐の深部, すなわち高温部における同比の垂直変化で観察される傾向 (稲場ほか, 1988) と一致した. このような傾向は同比が平衡に近づいたものとして説明される. また, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2) = -35\text{‰}$ - -27‰ 付近の低温領域では, 低温側から高温側に向い同比はわずかながら小さくなる傾向が観察された. しかしながらこの傾向は不明瞭であり, より低温側で生成したサンプルが得られていない現段階ではこの傾向の存在の有無を確実に判定することは出来ない. もし, このような傾向が存在するとすれば, それは基礎試錐浅部, すなわち低温部における同比の垂直変化で観察される傾向 (稲場ほか, 1988) と一致し, 以下のように説明される. 一般に $\text{C}-\text{C}$ 結合が解離する際にそれぞれの炭素に結合している炭素の個数が多いほど, すなわちそれぞれがより高級な炭素であるほど結合解離エネルギーが小さいことが知られている (例えば, Morrison and Boyd, 1973). その例を Table 1 に示す. したがってケロジェンからの炭化水素の解離の際も, より高級な炭素を持つ異性体が解離する場合の方が結合解離エネルギーは小さい. この場合は $i\text{-C}_4$ が $n\text{-C}_4$ に比べケロジェンからの結合解離エネルギーが小さいものと推定され (Table 1, g, f), そのため低温領域では速度論に従い優先的に生成する. 温度が高くなると各解離反応間の反応速度の差は小さくなるから $i\text{-C}_4$ 生成の優先性は弱くなり $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$ 比は低くなる.

Table 1 Bond dissociation energy.

a. $\text{CH}_3 - \text{ // } - \text{CH}_3$	368 KJ/mol
b. $\text{CH}_3 - \text{ // } - \text{CH}_2\text{CH}_3$	357 KJ/mol
c. $\text{CH}_3 - \text{ // } - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	357 KJ/mol
d. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{ // } - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	351 KJ/mol
e. $\text{CH}_3 - \text{ // } - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	360 KJ/mol
f. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{ // } - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	350 KJ/mol
g. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{ // } - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	344 KJ/mol
h. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{ // } - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	360 KJ/mol

日本化学会(1984)のデータによる計算値

また、A・Bの2点は他のサンプルに比べ*i*-C₄/*n*-C₄比が高いが、これはFig. 2で示した通りバクテリアが*n*体を選択的に分解した結果であるものと推定される。他にもいくつか*i*-C₄/*n*-C₄比が異常に高いサンプルがあるが、これらは同位体比に影響が現れるほど大きくはないがバクテリアによる分解を受けているか、あるいは移動に伴う分別作用等、他の二次的変質作用を受けたものと推定される。

C₅パラフィン系炭化水素の全異性体間の比と $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ の関係をFig. 4に示す。*i*-C₅/*n*-C₅比は*i*-C₄/*n*-C₄比の場合と同様に低温側では高く、生成温度の上昇とともに低くなり、さらに生成温度が上昇すると逆に高くなる傾向がみられた。このような傾向は*i*-C₄/*n*-C₄比の場合と全く同様に説明できる。*neo*-C₅/*i*-C₅比や*neo*-C₅/*n*-C₅比の場合低温側で低く生成温度の上昇とともに一方向的に高くなる傾向が観察された。より高級な炭素を持つ*i*-C₅と*n*-C₅が、ケロジエンから解離した可能性のある炭素としては一級炭素しか持たない*neo*-C₅に比べ低温領域では速度論に従い優先的に生成し、高温になるとそのような傾向が薄れるとともに異性体間の平衡に近づくためこのような傾向が観察されたものと推定される。なお、*neo*-C₅/*i*-C₅比と*neo*-C₅/*n*-C₅比は $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2) = -35\%$ 付近において、高温側に向い、わずかに低くなる傾向があるものと判断することも不可能ではない。このような傾向が実在するとすれば、速度論的解釈や平衡論的解釈は

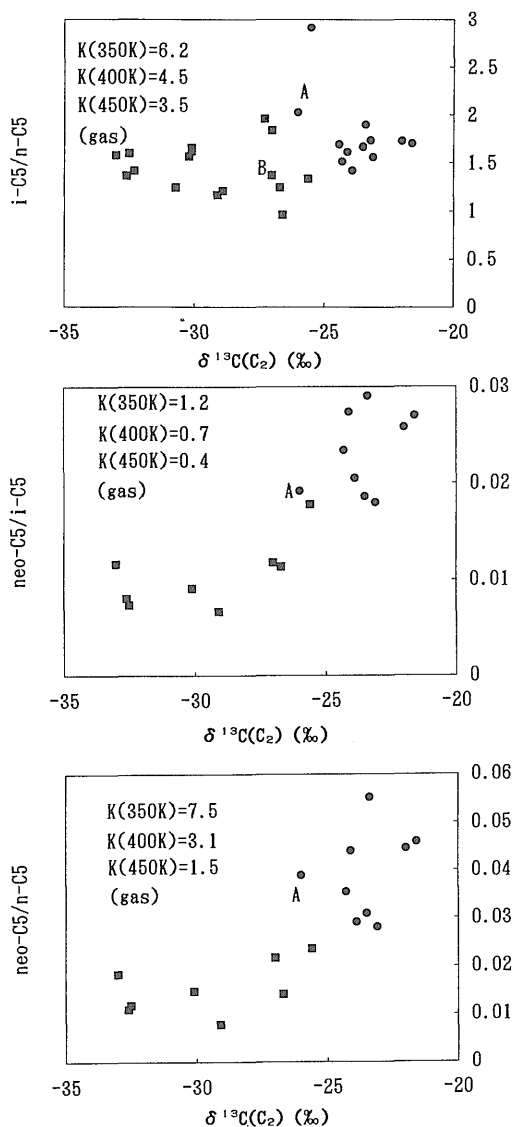


Fig. 4 Crossplot of $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ and following ratios among C₅ isomers : *i*-C₅/*n*-C₅, *neo*-C₅/*i*-C₅ and *neo*-C₅/*n*-C₅. Symbols as in Fig. 2, and Kequations as in Fig. 3. Part of data from Igari (1992) and Sakata (1991).

不可能であり、図上で最低温側の一点を除くと、この傾向は観察されなくなること、及び、同じ $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ 値を持つサンプルでも、その*neo*-C₅/*i*-C₅比や*neo*-C₅/*n*-C₅比には相当のばらつきがあることから判断すると、これは二次的変質等によるデータのばらつきに起因するものと推定される。

C₆パラフィン系炭化水素の全異性体間の比と $\delta^{13}\text{C}$

(C₂)の関係をFig. 5に示す。これらの比のうち2.2-DMB/2.3-DMB比, 2.2-DMB/2-MP比, 2.2-DMB/3-MP比については低温側で低く生成温度の上昇と共に高くなる傾向が明瞭に観察された。2.2-DMB/2.3-DMB比に関してはneo-C₅/i-C₅比の場合と全く同様に説明可能である。2.2-DMB/2-MP比, 2.2-DMB/3-MP比についても同様の理由でこのような傾向が観察されたものと推定されるが, 2-MPと3-MPの平衡定数の計算に必要な標準生成ギブスエネルギー等が得られていないため明確ではない。他のC₆異性体比と $\delta^{13}\text{C}(C_2)$ の関係については, 明瞭な相関は観察されない。このように, C₅とC₆の異性体の場合, 特にneo-C₅様炭化水素(neo-C₅, 2.2-DMB)と三級炭素を持つ炭化水素(2.3-DMB, 2-MP, 3-MP)の比は $\delta^{13}\text{C}(C_2)$ と明瞭な相関を示すことが明らかになった。

Fig. 6に炭素数が一個づつ違うn体間の比と $\delta^{13}\text{C}(C_2)$ の関係を示す。C₁/C₂比とC₂/C₃比については低温側で低く, 高温側で高くなる傾向が観察された。Table 1のa, b, cの値から, C-C結合解離により各炭化水素が生成するために必要な最低の結合解離エネルギーはC₁>C₂>C₃の順であることが推定される。このことにより低温側では速度論に従いC₃>C₂>C₁の順に生成し易く, 高温側では反応速度の差が小さくなることによりその傾向が弱くなり上述した $\delta^{13}\text{C}(C_2)$ とC₁/C₂比・C₂/C₃比の関係がえられたものと推定される。また, 同時に高温側では平衡に近づいていることが推測されるが, 炭素数の異なる炭化水素間では反応式を特定することが困難であるため平衡論的な説明は現段階では不可能である。なおC₁/C₂比は, 主としてC₁よりなる微生物分解ガスの混合の影響を受け変化した可能性があり, 生成当初は $\delta^{13}\text{C}(C_2)$ と, より強い相関を示していたものと推定される。

C₃/n-C₄, n-C₄/n-C₅, n-C₅/n-C₆と $\delta^{13}\text{C}(C_2)$ の間には明瞭な相関は観察されなかった。またFig. 7に炭素数一個づつ違うi体間の比と $\delta^{13}\text{C}(C_2)$ の関係を示すが, これらの比と $\delta^{13}\text{C}(C_2)$ の間にも明瞭な相関は観察されなかった。これらのことは, C₃+炭化水素では, その炭素数が生成温度にほとんど依存していないことを示している。この原因としては以下に示す二通りの可能性がある。一番目は生成当初から, C₃+炭化水素の炭素数の生成温度に対する依存性はほとんど無かったという可能性であり, 二番目は, 生成当初は炭素数は生成温度に依存していたが, 異なった炭素数を持つ炭化水素間には, その沸点・溶解度等物理化学的性質に大きな差があるため, 移動や溶解に伴う分別等の二次的変質作用を強く受け, 依存性が観察されなくなったという可能性である。

炭素数が異なる場合の, neo-C₅様炭化水素・三級炭素を持つ炭化水素間の比と $\delta^{13}\text{C}(C_2)$ の関係をFig. 8に示す。いずれの比も $\delta^{13}\text{C}(C_2)$ と相関を示し, 炭素数には関係無く, 低温側では三級炭素を持つ炭化水素の比が高く, 高温側でneo-C₅様炭化水素の比が増加する傾向が観察された。このことは, 炭素数の差が一個の場合, 炭素数よりも分子の形状の方が生成温度に強く依存していること, 及び炭素数の差に起因する二次的変質作用が, 炭化水素間の比の生成温度への依存性を消去するほど大きくはなかったことを示している。このことにより, 前述したC₃+のn体やi体の炭素数の生成温度に対する依存性は生成当初からほとんど無かったことが推定される。これはTable 1に例を示すが, 一般に知られているように, 結合解離エネルギーは解離する炭素に結合している炭素数に強く依存し, 解離する炭素に結合しているアルキル基の種類には殆ど依存しないこと(例えば, Morrison and Boyd, 1973)に起因するものと推定される。

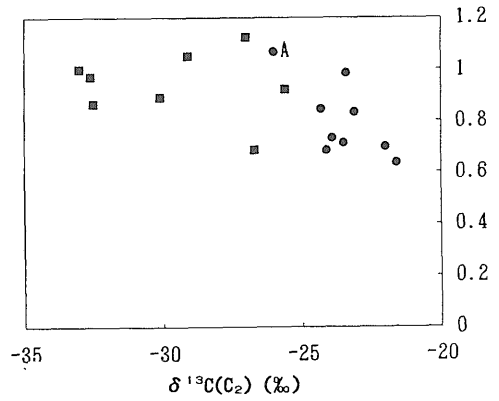
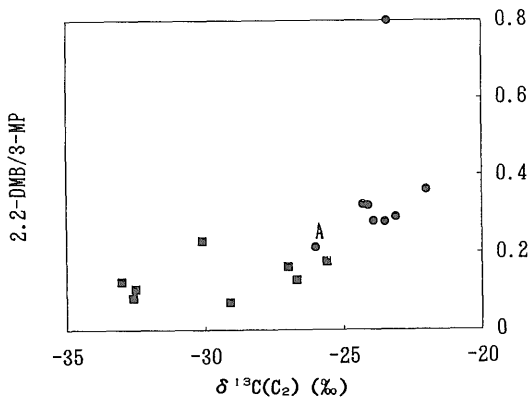
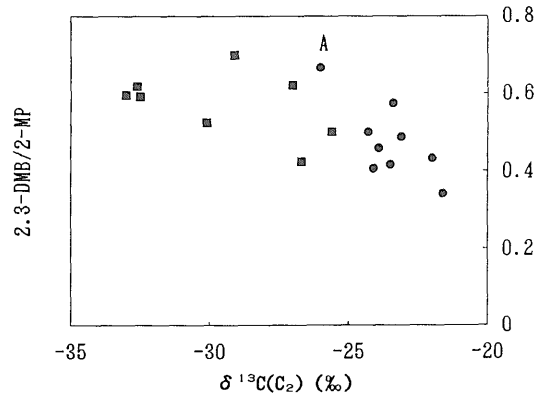
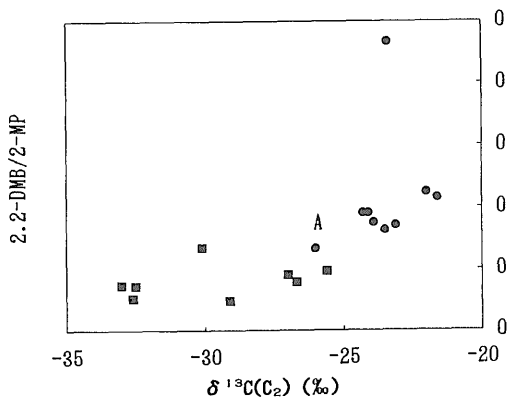
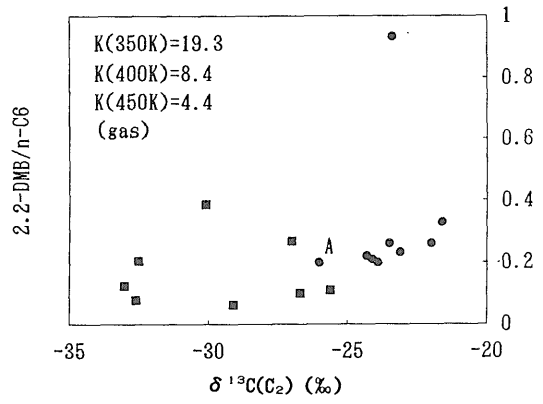
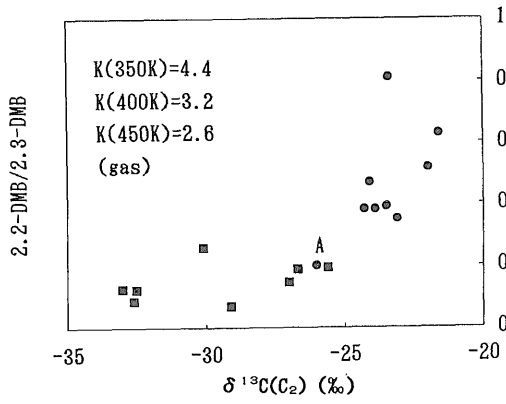
4. まとめ

以上のように炭化水素間の比の一部は生成温度に依存していることが推定された。このことは, これらの比が生成温度やガス間の対比のための指標となりえることを示している。特にneo-C₅/i-C₅比, 及び2.2-DMB/2.3-DMB比, 2.2-DMB/2-MP比, 2.2-DMB/3-MP比, i-C₄/neo-C₅比, i-C₅/2.2-DMB比は, バクテリアの影響を受けやすいn体を含まず, 低温側から高温側に向かって一方的に高くなるため, 有効な指標になる可能性を持つものと推定される。

謝辞: 石油資源開発株式会社, 帝国石油株式会社, 三菱瓦斯化学株式会社の各社にはサンプルを提供して頂いた。地質調査所の松久幸敏博士には質量分析計の使用法について御指導頂いた。これらの方々には深く感謝する。

文 献

- Chung, H.M., Gormly, J.R. and Squires, R.M. (1988) Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: Theoretical consideration of carbon isotope distribution. *Chem. Geol.*, vol.71, p.97-103.
- Igari, S. (1992) Carbon isotopic ratios of methane, ethane and propane in natural gases from the Niigata and Akita basins of Tertiary age in Japan: Factors



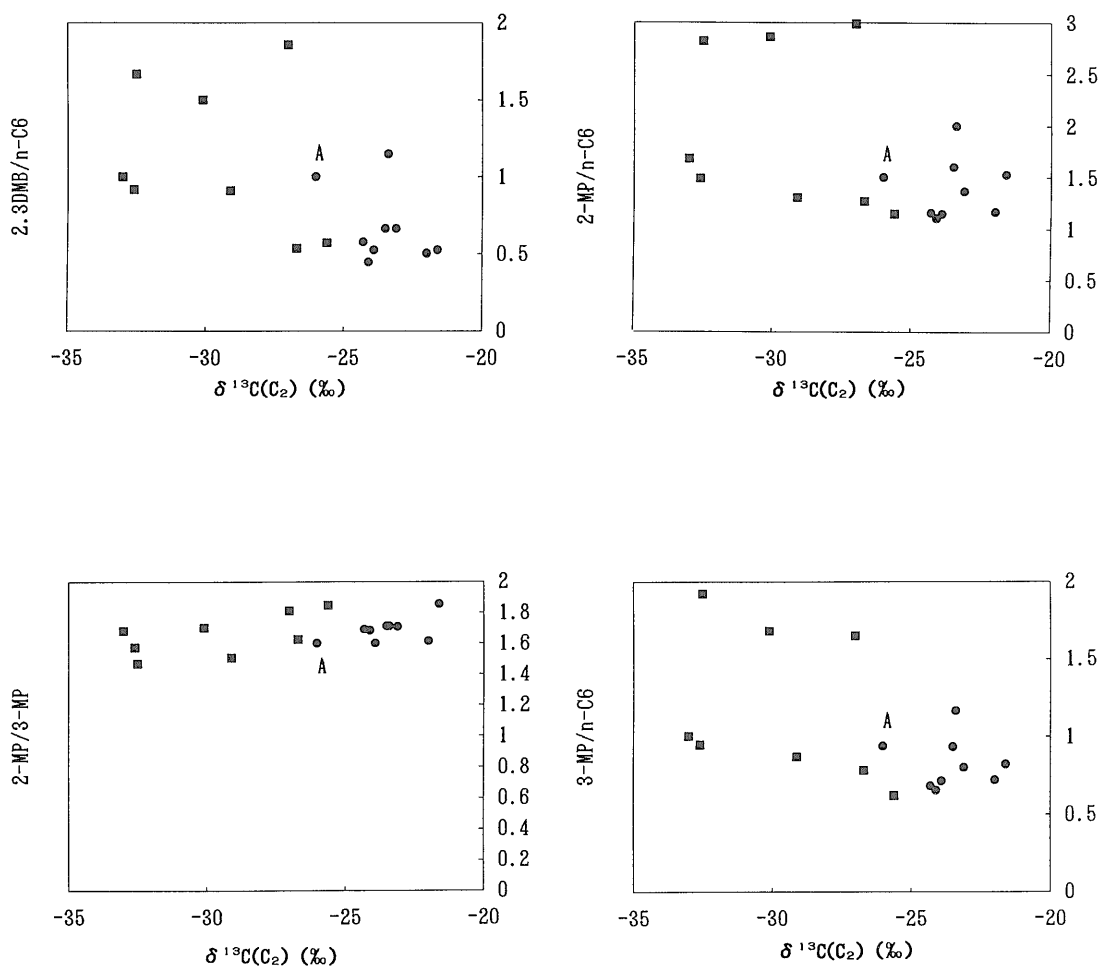


Fig. 5 Crossplot of $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ and following ratios among C₆ isomers : 2.2-DMB/2.3-DMB, 2.2-DMB/2-MP, 2.2-DMB/3-MP, 2.2-DMB/n-C₆, 2.3-DMB/2-MP, 2.3-DMB/3-MP, 2.3-DMB/n-C₆, 2-MP/3-MP, 2-MP/n-C₆ and 3-MP/n-C₆. Symbols as in Fig. 2, and K equations as in Fig. 3. Part of data from Igari(1992) and Sakata (1991).

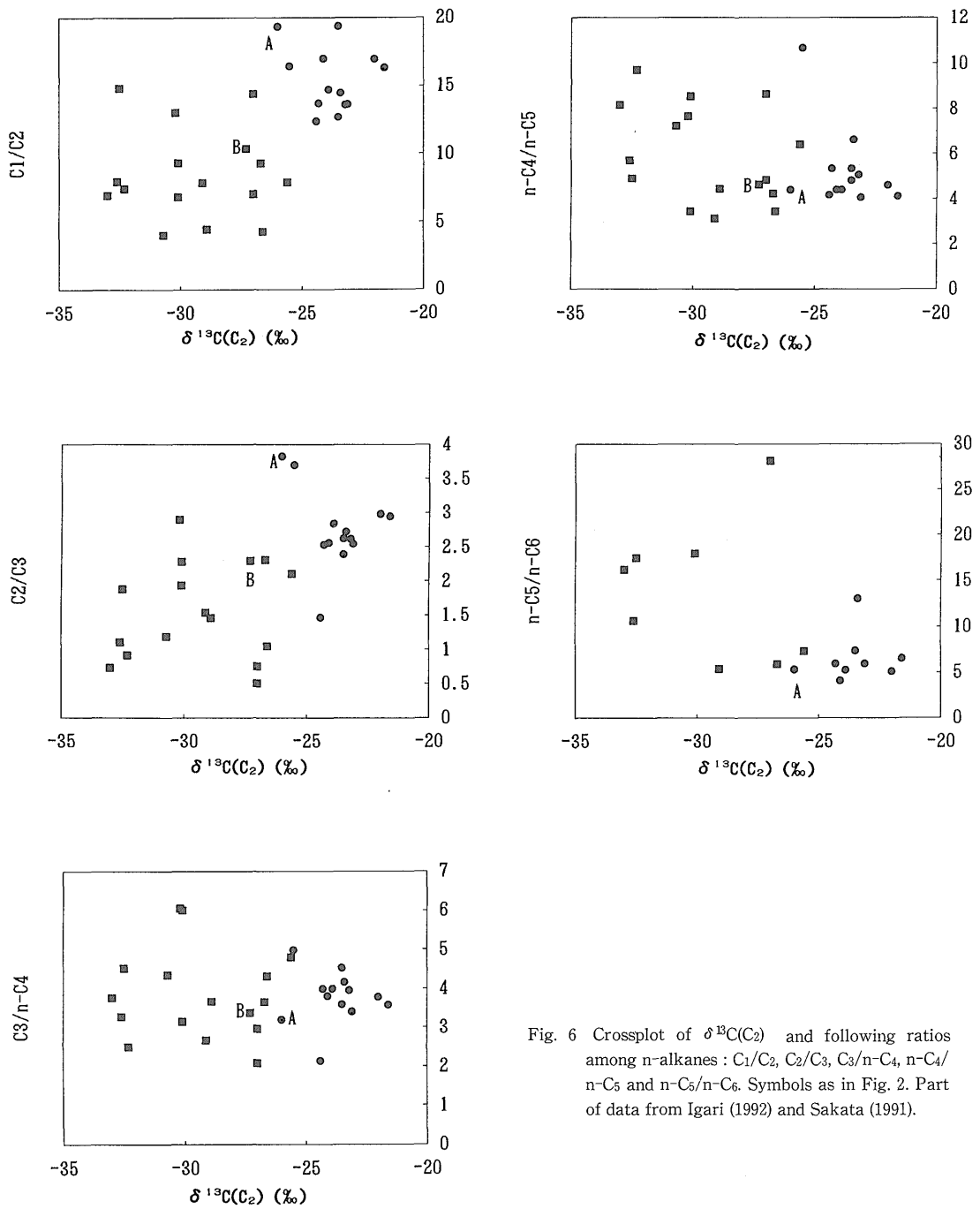


Fig. 6 Crossplot of $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ and following ratios among n-alkanes : C_1/C_2 , C_2/C_3 , $\text{C}_3/n\text{-C}_4$, $n\text{-C}_4/n\text{-C}_5$ and $n\text{-C}_5/n\text{-C}_6$. Symbols as in Fig. 2. Part of data from Igari (1992) and Sakata (1991).

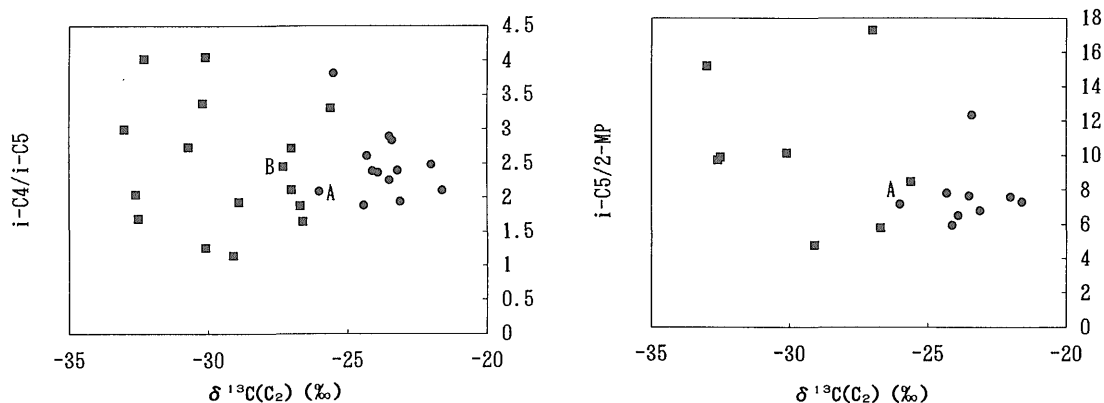


Fig. 7 Crossplot of $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ and following ratios among i-alkanes : i-C4/i-C5 and i-C5/2-MP. Symbols as in Fig. 2. Part of data from Igari (1992) and Sakata (1991).

affecting the values. (submitted to *Geochem. J.*)

猪狩俊一郎(1992) 日本の天然ガスの炭化水素組成と炭素同位体比の関係. *Res. Org. Geochem.*, vol.8, p.35-39.

Igari, S. and Sakata, S. (1988) Chemical and isotopic compositions of natural gases from the Japanese major oil and gas fields : Origin and compositional change due to migration. *Geochem. J.*, vol.22, p.257-263.

稲場土誌典・関口嘉一・八戸和巳(1988) 基礎試錐「高田平野」に見られたカッティングガス組成の変化について(要旨). 石技誌, vol. 53, p.307.

James, A.T. (1983) Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol.67, p.1176-1191.

—— and Burns, B.J. (1984) Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol.68, p.957-960.

加藤 進(1989) 新潟地域油・ガス田のガス組成. 石技誌, vol.54, p.259-268.

Morrison, R.T. and Boyd, R.N. (1973) 中西香爾・黒野昌庸・中平靖広訳(1977) 有機化学第3版, 東京化学同人, 上, 130p.

日本化学会(1984) 化学便覧基礎編改訂3版, 丸善,

II, p.313-325.

Rice, D.D. (1983) Relation of natural gas composition to thermal maturity and source rock type in San Juan basin, northwestern New Mexico and southwestern Colorado. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol.67, p.1199-1218.

—— and Claypool, G.E. (1981) Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol.65, p.5-25.

Sakata, S. (1991) Carbon isotope geochemistry of natural gases from the Green Tuff Basin, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.55, p.1395-1405.

坂田 将・高橋 誠・星野一男(1986) 深部火山岩天然ガスの成因に関する地球化学的考察. 石技誌, vol.51, p.228-237.

Schoell, M. (1983) Genetic characterization of natural gases. *Am. Assoc. Geol. Bull.*, vol.67, p.2225-2238.

Stahl, W.J. (1974) Carbon isotope fractionations in natural gases. *Nature*, vol.251, p.134-135.

Wakita, H. and Sano, Y. (1983) $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in CH_4 rich natural gases suggest magmatic origin. *Nature*, vol.305, p.792-794.

早稲田 周(1991) 本邦原油の炭素・水素同位体組成(要旨). 第10回有機地球化学シンポジウ

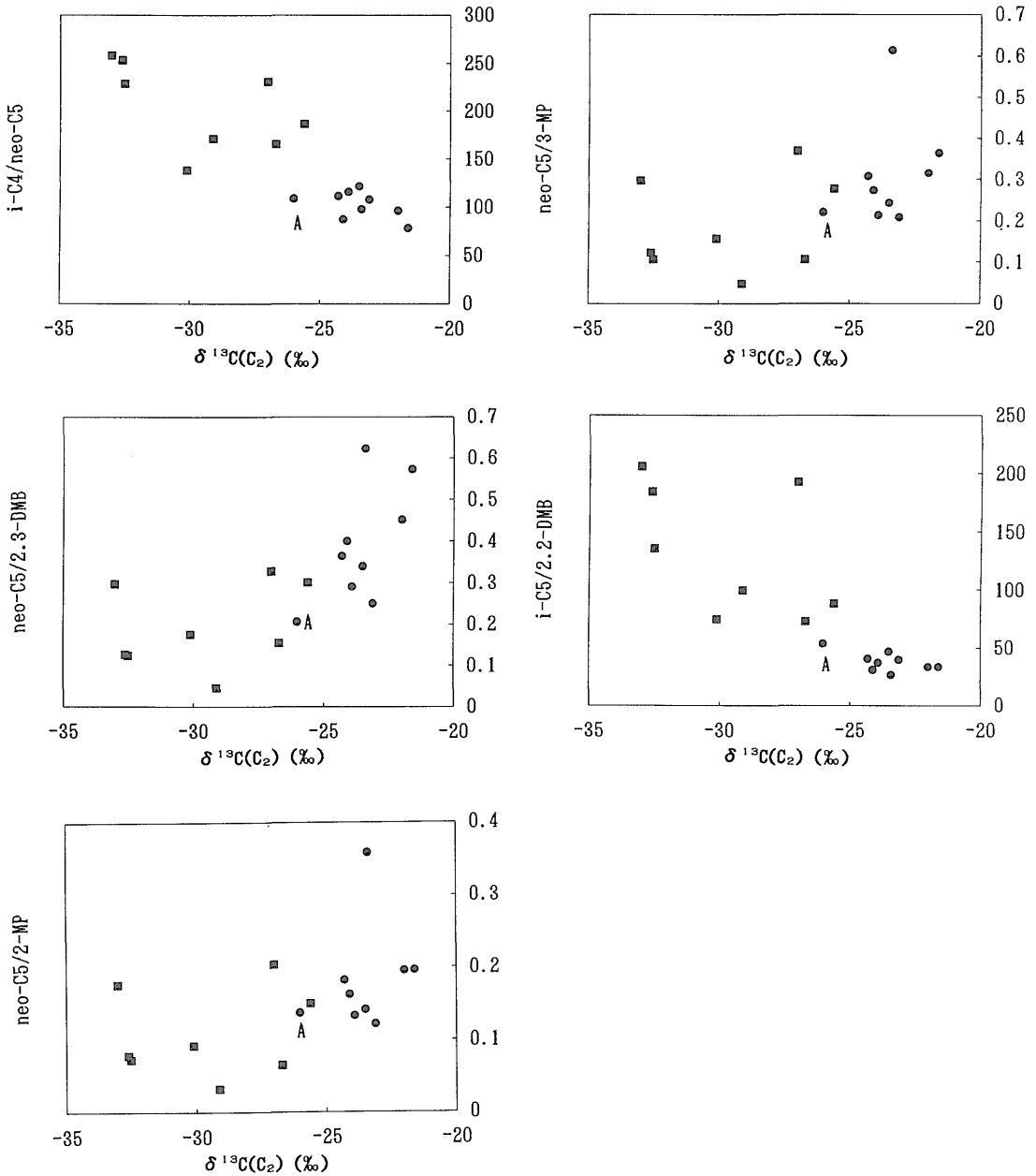


Fig. 8 Crossplot of $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2)$ and following ratios : i-C4/neo-C5, neo-C5/2,3-DMB, neo-C5/2-MP, neo-C5/3-MP and i-C5/2,2-DMB. Symbols as in Fig. 2. Part of data from Igari (1992) and Sakata (1991).

△講演要旨集, p.17-18.

学的研究. 地調月報, vol.36, p.19-46.

早稲田 周・重川 守(1988) 本邦・油ガス田地帯における天然ガスの起源に関する地球化学的考察. 石技誌, vol.53, p.213-222.

(受付: 1993年10月21日; 受理: 1994年3月7日)

米谷 宏(1985) わが国における天然ガスの地球化