

自然噴気中のペンタン異性体：東北日本，葛根田地熱地域での例

猪狩俊一郎*・前川竜男*・坂田 将*

IGARI Shun-ichiro, MAEKAWA Tatsuo and SAKATA Susumu (1996) Pentane isomers in fumarolic gases: An example from the Kakkonda geothermal area, Northeast Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.47(1), p.1-4, 2 figs., 1 table.

Abstract: Neopentane, isopentane and n-pentane in fumarolic gases from the Kakkonda geothermal area were analyzed. The neopentane/isopentane and neopentane/n-pentane ratios of the samples are found to be similar to those from the Akita and Niigata oil fields, while lower than those of "dissolved-in-water" type gases in Japan. This indicates that relatively little decomposition of the hydrocarbons occurred after generation in the fumarolic gases.

要 旨

葛根田地熱地域の自然噴気中のネオペンタン，イソペンタン，ノルマルペンタンの測定を行った。その結果ネオペンタン/イソペンタン比，及びネオペンタン/ノルマルペンタン比は水溶性ガス田から得られるガスよりも低く，秋田・新潟の油田地帯のガスと類似した値を示すことが明らかになった。このことは，自然噴気中の炭化水素が生成後の分解が比較的少なかったことに起因するものと推定された。

1. はじめに

地熱噴気中には微量の軽質炭化水素が存在し，そのうちメタンについては測定例が多く，その起源（無機起源又は有機起源）が議論されている。C₂₊ (C_nH_m, n≥2) 炭化水素については Gunter (1978), Nehring and Truesdell (1978), Des Marais *et al.* (1981, 1988) らの報告や，本邦においても Kiyosu *et al.* (1992) による岩手県の松川地熱地域に関する報告があり，主として C₁-C₄ 炭化水素が測定されている。近年，猪狩 (1992, 1994) は秋田・新潟の油田地帯の天然ガスについて，そのネオペンタン/イソペンタン比など，C₅ 炭化水素間の比が生成温度に依存している可能性があることを示した。しかしなが

ら，地熱噴気中の C₅ 炭化水素について報告した例はほとんど無い。今回，筆者らは，葛根田地熱地域における自然噴気中の C₅ 炭化水素を試験的に測定し若干の考察を加えたので報告する。

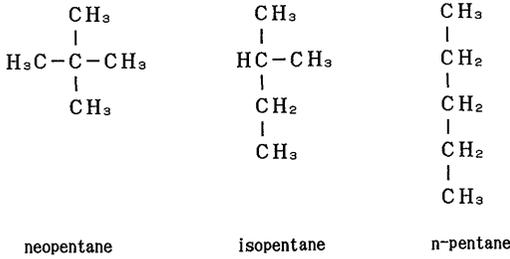
2. 試料及び分析法

試料は岩手県葛根田地熱発電所周辺地域より，自然噴気ガス 8 試料を採取した。試料は噴気口より噴出したガスから，コンデンサーにより水を除去し，更に 12 M 水酸化カリウム水溶液を通すことにより酸性成分を除去し，残りの成分 (R ガス) をパイレックスガラス製，真空コック二個付きのガス捕集管に採取した。

測定成分としては，ペンタンの三種の異性体：ネオペンタン，イソペンタン，ノルマルペンタン (Fig. 1)，及び窒素，酸素について測定を行った。ペンタンの三種の異性体については，濃度が充分高い試料については通常のカラムクロマトグラフ法により，濃度が低い試料については，濃縮後 (猪狩, 1995)，カラムクロマトグラフ法により，分析を行った。測定条件は，猪狩 (1995) と同様，測定試料量は 0.2-50 ml とした。窒素及び酸素についてもカラムクロマトグラフ法で測定を行った。測定条件はカラムクロマトグラフ装置機種：島津製作所製 GC 8 A，カラム充填剤：モレキュラーシーブ 5 A，カラム長：2 m，カラ

* 地殻化学部

Keywords: Kakkonda, pentane isomers, fumarolic gas



第1図 ペンタン異性体
Fig. 1 Pentane isomers

ム内径(直径): 3 mm, 検出器: TCD(熱電対検出器), 検出器温度: 60°C, 注入口温度: 60°C, カラム温度: 50°C とした。

3. 結果及び考察

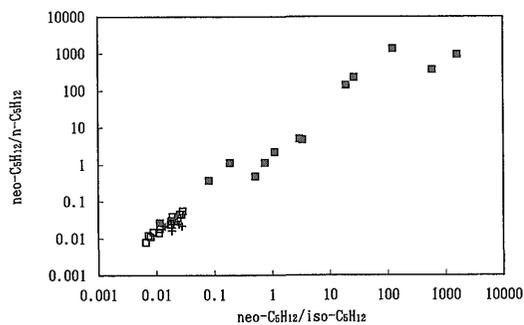
分析結果を, Table 1 に示す。No. 4 は測定に失敗したため表中に含まれていない。いずれの試料にも多量の酸素と窒素が含まれており, これは, 試料採取中に空気が混入したことを示している。したがって, ペンタンの各異性体の絶対量は現段階では不明であり, 各異性体間の比のみが考察の対象となる。また, 空気の混入を避けるため, 今後試料採取法を改善していく必要がある。なお, 本邦の空気中のペンタン濃度は非メタン炭化水素濃度の高い都市域においても 2-3 ppb 程度であり(Uno *et al.*, 1985), 空気の混入が本研究で用いた試料の各異性体間の比に大きい影響を与えることはないものと推定される。

ネオペンタン/イソペンタン比とネオペンタン/ノルマルペンタン比の関係を Fig. 2 に示す。また, 同図には秋田・新潟の油田地帯の天然ガス(猪狩, 1992), 及び本邦水溶性天然ガスのデータ(猪狩, 投稿中)も示してある。

葛根田のガス中のペンタンは地下においては水に溶存した状態で存在することから, 分子レベルでは秋田・新潟のガスよりも, 水溶性ガスに類似した環境にあるものと考えられる。それにもかかわらず葛根田の試料のネオペンタン/イソペンタン比とネオペンタン/ノルマルペンタン比は, 秋田・新潟のガスに近く, 大部分の水溶性ガスよりも低い値を示す。この理由は以下のように考えられる。葛根田のガス中の炭化水素の起源は現在のところ明確ではないが, 地熱地帯のガス中の炭化水素は有機起源であるものと推定されている例が多く(Des Marais *et al.*, 1981 など), また, 葛根田地熱地域に隣接する松川地熱地域の自然噴気中のメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値が -25-29‰ であり(Kiyosu *et al.*, 1992) 有機起源であるものと考えて矛盾がないことから, 葛根田のガスについても有機起源であるものと仮定される。油田ガスや水溶性ガスの場合, ネオペンタン/イソペンタン比とネオペンタン/ノルマルペンタン比はガス生成後の地下環境下でのヒドロキシラジカルによる分解の程度に依存するものと推定され, 分解の進行とともに高くなっていく(猪狩, 投稿中)。水溶性ガスのこれらの比は, 分解の程度に応じて Fig. 2 に示す様な広範な分布を示し, 相対的に分解の程度の高い試料では秋田・新潟に近い値を示すものも存在する。葛根田の噴気ガス中の炭化水素はこのような分解の程度の高い水溶性ガスと同様な比を持つことから, 生成後, 分解が進んでいない可能性があることが推定される。また, Kiyosu *et al.* (1992) は葛根田地域に隣接する松川地熱地域において $\text{C}_1\text{-C}_4$ 飽和炭化水素の他に, 二重結合を持つエチレンを検出している。エチレンは飽和炭化水素よりも分解を受け易く, 葛根田地熱地域のエチレンの測定結果の公表例は無いものの, このような不安定な成分が隣接する地熱地域のガス中に存在することは, 葛根田地熱地域において炭化水素の生成後の分解が相対的に進んでいないと

第1表 分析結果
Table 1 Analytical results. nd: not detected

Sample No.	N ₂ (%)	O ₂ (%)	neopentane (ppm)	isopentane (ppm)	n-pentane (ppm)
1	20.64	77.60	nd	0.070	0.068
2	20.74	77.97	nd	0.045	0.063
3	20.45	78.97	0.0003	0.041	0.027
5	20.17	77.44	0.00005	0.027	0.031
6	20.35	78.21	0.00005	0.018	0.023
7	18.97	73.62	0.039	2.1	2.0
8	19.07	74.94	0.20	8.1	8.1
9	16.87	64.13	1.6	64.8	66.0



第2図 ネオペンタン/イソペンタン比とネオペンタン/ノルマルペンタン比の関係。+：葛根田，□：秋田・新潟（猪狩，1992），■：水溶性ガス（猪狩，投稿中）。

Fig. 2 Crossplot of neopentane/isopentane and neopentane/n-pentane ratios. +: Samples from Kakkonda, □: Samples from Akita and Niigata (Igari, 1992), ■: dissolved-in-water type gas (Igari, submitted)

いうことと矛盾しない。葛根田地域の地熱水や自然噴気の温度は250°C前後であり（Kiyosu, 1987），水溶性ガスのガス付随水の温度より遙かに高い。高温では炭化水素の分解速度は速くなるが，葛根田の自然噴気では分解は進行していないことから，炭化水素生成後の時間が水溶性ガスよりも短いことが推定される。また， δD と $\delta^{18}O$ の値から，葛根田地域の地熱水は天水起源であるものと推定されており（Kiyosu and Yoshida, 1988）その年代については現在のところ明らかになっていないが，その中に含まれるペンタンの生成後の時間が短いことにより，葛根田の地熱水は相対的に年代が新しい可能性があることが推定される。

以上のように本研究により，葛根田地熱地域の自然噴気のペンタン異性体間の比は，秋田・新潟油田地帯のガスとほぼ同じであり，本邦の水溶性ガスよりは低いことが明らかになった。このことは，葛根田地熱地域の地熱水の年代が新しく，その中に含まれる炭化水素は生成後，分解が相対的に進んでいないことに起因することが推定された。今後は他の飽和炭化水素や不飽和炭化水素についても分析・検討を進めていく予定である。

謝辞：本研究を進めるにあたり，研究グループ長である玉生志郎氏に御協力いただきました。試料採取にあたって地熱エンジニアリング株式会社の皆様と，日本重化学工業株式会社の皆様に御協力いただきました。富山大学の清棲保弘先生と，三井金属資源開発株式会社の浅田憲子氏には，地熱ガス中の炭化水素に関して，また，地質調

査所の高橋正明氏には試料採取法について貴重な御助言をいただきました。これらの方々には深く感謝いたします。

文 献

- Des Marais, D. J., Donchin, J. H., Nehring, N. L. and Truesdell, A. H. (1981) Molecular carbon isotopic evidence for the origin of geothermal hydrocarbons. *Nature*, vol.292, p.826-828.
- , Stallard, M. L., Nehring, N. L. and Truesdell, A. H. (1988) Carbon isotope geochemistry of hydrocarbons in the Cerro Prieto geothermal field, Baja California Norte, Mexico. *Chem. Geol.*, vol.71, p.159-167.
- Gunter, B. D. (1978) C_1 - C_4 hydrocarbons in geothermal gases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.42, p.137-139.
- 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.
- (1994) 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. *地調月報*, vol.45, p.555-564.
- (1995) メタンを主成分とするガス中の微量軽質炭化水素の測定法. *地球化学*, vol.29, p.17-23.
- (投稿中) 日本の天然ガスの炭化水素組成の決定要因. *地球化学*.
- Kiyosu, Y (1987) D/H ratio of hydrogen and gas-chemistry in three active geothermal systems, Northeast Japan. *Geochem. J.*, vol.21, p.67-73.
- and Yoshida, Y. (1988) Origin of some gases from the Takinoue geothermal area in Japan. *Geochem. J.*, vol.23, p.183-193.
- , Asada, N. and Yoshida, Y. (1992) Origin of light hydrocarbon gases from the Matsukawa geothermal area in Japan. *Chem. Geol.*, vol.94, p.321-329.
- Nehring, N. L. and Truesdell, A. H. (1978) Hydrocarbon gases in some geothermal and volcanic systems. *Trans. Geotherm. Resour. Counc.*, vol.2, p.483-486.
- Uno, I., Wakamatsu, S., Wadden, R. A, Konno,

S. and Koshio, H. (1985) Evaluation of hydrocarbon reactivity in urban air. *Atmos. Envir.*, vol.19, p.1283-1293. (受付:1995年10月3日;受理:1995年11月7日)