

## 特殊な炭化水素組成を持つ天然ガスの成因：バクテリアによる組成の変化

猪狩俊一郎\*

Shun-ichiro IGARI (1999) Origin of unusual hydrocarbon ratio gases in Japan: compositional change due to bacterial degradation. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 50 (5/6), p. 377-381, 2 figs., 1 table.

**Abstract:** Some natural gases from Niigata, Yamagata and Akita region have unusual hydrocarbon ratios. These "unusual gases" have higher ethane/propane, ethane/*n*-butane, isobutane/*n*-butane and lower propane/isobutane ratios compared to "normal gases". Igari and Sakata (1989) inferred that the unusual ratios were caused by the chromatographic effect of sediments during migration of the gases. Sakata (1991) and Igari (1999) measured ethane and propane carbon isotopic ratios of natural gases from Niigata and Akita. Igari and Sakata (1992) simulated migration effects using gas chromatograph whose column was packed with various minerals and rocks. The results of these experiments show unusual hydrocarbon ratios are not caused by chromatographic effect. Especially, for gases from the Kubiki gas field in Niigata, unusual hydrocarbon ratio is inferred to be caused by bacterial degradation.

### 要 旨

新潟・山形・秋田地域には特殊な炭化水素組成を持つ天然ガス(特殊ガス)が存在する。このガスは通常の炭化水素組成を持つガス(通常型ガス)に比べ、エタン/プロパン比、エタン/ノルマルブタン比、イソブタン/ノルマルブタン比が高く、プロパン/イソブタン比が低い。Igari and Sakata (1988) は、特殊な組成が移動にともなう分別作用に起因するものと推定した。しかしながら、その後、エタン・プロパンの炭素同位体比の測定(Sakata, 1991; Igari, 1999) や、カラムに岩石・鉱物を充填したガスクロマトグラフを用いた移動に伴う分別作用のシミュレーション実験(Igari and Sakata, 1992)が行われ、これらの結果をもとに再解釈を行った結果、いずれのガス田においても移動に伴う分別は特殊性の原因ではなく、頸城ガス田の特殊ガスについてはバクテリアによる分解が原因であることが推定された。

### 1. はじめに

天然ガスの炭化水素組成は、天然ガスの対比や、起源推定のための基礎的な指標であり、測定例は多い。本邦の代表的な油ガス田地帯である新潟・山形・秋田地域においても数多く測定されている(坂田ほか, 1986; 早稲田・重川, 1988; 加藤, 1989等)。同地域から産出するガスの中には特殊な炭化水素組成を持つ天然ガスが存在することがIgari and Sakata (1988) により報告されている。同報告は移動による分別作用を特殊な炭化水素組成

の成因と考えたが、その後の実験データの蓄積により、移動による分別作用は重要でないことが明らかとなってきた。そこで、本論文では、特殊ガスの成因について再解釈を行った。秋田・山形・新潟地域の炭化水素組成のデータについてはIgari and Sakata (1988) から、エタンおよびプロパンの炭素同位体比のデータについてはSakata (1991) およびIgari (1999) から、移動に伴う炭化水素の分別のシミュレーション実験の結果についてはIgari and Sakata (1992) から引用した。

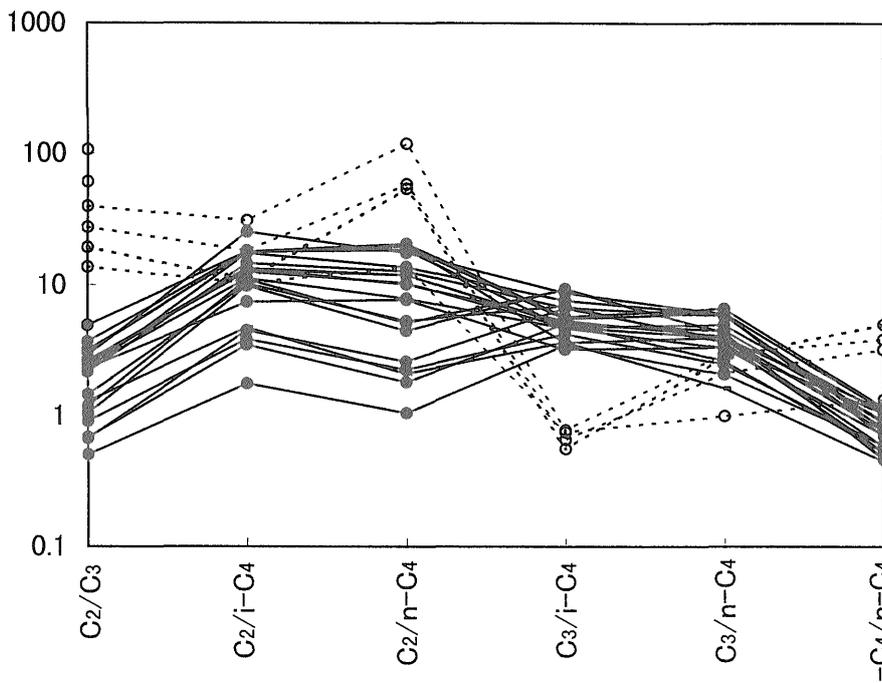
### 2. Igari and Sakata (1988) による特殊な炭化水素組成を持つ天然ガスの成因の解釈

秋田・山形・新潟地域の天然ガスの中には特殊な炭化水素組成を持つガス(特殊ガス)が存在する。このガスは通常の炭化水素組成を持つガス(通常型ガス)に比べ、第1図に示すとおりエタン/プロパン比、エタン/ノルマルブタン比、イソブタン/ノルマルブタン比が高く、プロパン/イソブタン比が低い。同報告ではエタン/プロパン比が5以上のものを特殊ガスと定義している。

第1表に示すとおり頸城ガス田のガスは特殊ガスの特徴を有している。一般に天然ガスが移動に伴う分別作用を受けると炭化水素組成は変化するが、炭素同位体比( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ )は変化しないものと考えられている(Shoell, 1983)。頸城ガス田から得られた試料のうち特殊ガス3試料のメタンの炭素同位体比はほぼ等しいことから起源が同じと考えられるが、炭化水素組成は異なり、しかも貯

\* 地殻化学部 (Geochemistry Department, GSJ)

Keywords: natural gas, bacterial degradation, unusual hydrocarbon ratio



第1図 秋田・山形・新潟地域の天然ガスの炭化水素間の比。○：特殊ガス，●：通常型ガス。

Fig. 1 Ratios among hydrocarbons in the gases from Akita, Yamagata and Niigata. ○: unusual hydrocarbon ratio gas, ●: normal gas, Data from Igari and Sakata (1988).

留層が上部になるほど特殊性が高くなること(第1表)から、Igari and Sakata (1988)は頸城ガス田より得られたガスの特殊な炭化水素組成は移動に伴う分別作用に起因するものと推定した。また、頸城ガス田以外の特殊ガスについても、メタン/(エタン+プロパン)比やメタンの炭素同位体比が微生物起源ガスに熱分解ガスが移動・混入した混合ガスの値を示すことから特殊な組成は移動に伴う分別作用に起因するものと推定した。

しかしながら、頸城ガス田を含む秋田・山形・新潟地域のガスのエタン・プロパンの炭素同位体比の測定(Sakata, 1991; Igari, 1999)や、岩石や鉱物を用いた移動に伴う炭化水素の分別のシミュレーション実験の結果(Igari and Sakata, 1992)、特殊ガスの成因は移動に伴う分別作用では説明できないことが明らかになってきた。

### 3. 特殊ガスの成因の再解釈

Igari and Sakata (1992)はガスクロマトグラフのカラムに岩石や鉱物を充填し、そこへメタンからペンタンまでの炭化水素混合物を通すことにより岩石や鉱物による炭化水素分別のシミュレーション実験を行った。その結果、メタンからブタンまでの炭化水素については、大部分の岩石や鉱物を使用した場合、炭化水素は分離しないか、メタン、エタン、プロパン、イソブタン、ノルマルブタンという分子量の順番に通過した。これは高分子

量の成分ほど岩石や鉱物に吸着され易いことを示している。このような岩石・鉱物粒子中をガスが移動するとプロパン/イソブタン比は高くなるはずであるが、特殊ガスは逆の傾向を示すことから、通常の岩石や鉱物による分別により特殊ガスの組成を説明することは不可能である。しかしながら乾燥した斜ブチロール沸石を充填物として使用した場合、メタン、イソブタン、エタン、プロパン、ノルマルブタンの順番で各炭化水素はカラムを通過した。このことは斜ブチロール沸石への各炭化水素の吸着され易さがノルマルブタン、プロパン、エタン、イソブタン、メタンの順番であることを示している。これは、斜ブチロール沸石がイソ体とノルマル体の中間の細孔径をもち、分子ふるいの効果によりノルマル体を選択的に吸着することによる。乾燥した斜ブチロール沸石中を天然ガスが通過する場合、ノルマルブタンやプロパンが選択的に失われ、特殊ガスの炭化水素組成をある程度説明可能である。しかしながら、乾燥していない斜ブチロール沸石を用いた場合には、細孔が水分子でふさがれるため、分子量順の通常型の炭化水素分別が起こり、特殊ガスの組成を説明することは不可能となる。天然の条件下では斜ブチロール沸石は乾燥した条件にはないことから、移動に伴う岩石・鉱物による分別作用では、特殊ガスの組成を説明することは不可能である。

さらに、Sakata (1991)およびIgari (1999)は秋田・山形・新潟地域のガスのエタンとプロパンの炭素同位体比を測定した。両者の関係を第2図に示す。両者の間に

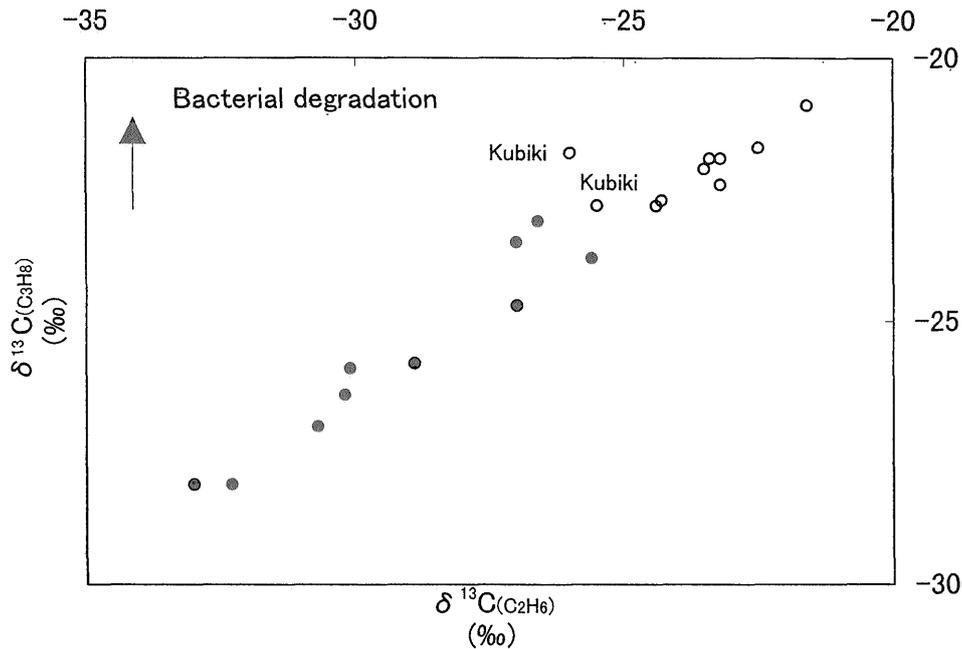
第1表 秋田・山形・新潟地域の天然ガスの測定結果.

Table 1 Analytical results of the natural gases in Akita, Yamagata and Niigata region.

No. Location	Depth (m)	CH <sub>4</sub> (%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (%)	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (%)	δ <sup>13</sup> C(CH <sub>4</sub> ) (‰)	C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> /iC <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> /nC <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> /iC <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> /nC <sub>4</sub>	iC <sub>4</sub> /nC <sub>4</sub>
Niigata														
*1 Higashiniigata	120	90.79	0.041	0.003	0.004	0.003	-64.37	2210	13.7	10.3	13.7	0.75	1.0	1.3
2 Higashiniigata	430	95.12	0.007	nd	nd	nd	-66.02	136500	-	-	-	-	-	-
*3 Higashiniigata	1450	93.04	1.87	0.068	0.103	0.032	-54.95	49.8	27.5	18.2	58.4	0.66	2.1	3.2
4 Higashiniigata	2730	85.54	6.75	2.58	0.518	0.570	-43.84	12.7	2.6	13.0	11.8	5.0	4.5	0.91
5 Higashiniigata	2770	85.77	6.32	2.42	0.503	0.613	-40.92	13.6	2.6	12.6	10.3	4.8	4.0	0.82
6 Mitsuke	1880	84.85	5.87	2.23	0.441	0.495	-34.82	14.5	2.6	13.3	11.9	5.1	4.5	0.89
7 Mitsuke	1610	84.12	6.38	2.57	0.480	0.632	-35.51	13.2	2.5	10.2	10.1	5.4	4.1	0.76
8 Kubiki	1930	71.17	4.33	1.17	0.244	0.235	-34.66	16.4	3.7	17.7	18.4	4.8	5.0	1.0
*9 Kubiki	670	98.24	0.320	0.003	nd	nd	-38.36	307	107	-	-	-	-	-
*10 Kubiki	880	97.67	0.365	0.006	nd	nd	-38.07	268	60.8	-	-	-	-	-
*11 Kubiki	1180	95.91	0.834	0.021	0.027	0.007	-38.18	115	39.7	30.9	119.1	0.78	3.0	3.9
12 Matsuzaki	2790	85.02	5.40	1.74	0.303	0.262	-41.42	15.7	3.1	17.8	20.6	5.7	6.6	1.2
13 Matsuzaki	3210	84.25	5.56	1.75	0.316	0.285	-37.86	15.2	3.2	17.6	19.5	5.5	6.1	1.1
14 Matsuzaki	3320	85.57	6.41	2.70	0.574	0.813	-39.04	13.4	2.4	11.2	7.9	4.7	3.3	0.71
15 Shintainai	1960	84.53	4.89	2.26	0.336	0.386	-46.67	17.3	2.2	14.6	12.7	6.7	5.9	0.87
16 Shiunji	1130	94.87	0.197	0.040	0.011	0.010	-55.75	482	4.9	17.9	19.7	3.6	4.0	1.1
Akita and Yamagata														
17 Yabase	980	78.44	5.11	7.46	1.47	2.83	-53.59	15.4	0.68	3.5	1.8	5.1	2.6	0.52
18 Yabase	1260	64.68	14.53	9.98	1.43	2.73	-45.02	4.5	1.5	10.2	5.3	7.0	3.7	0.52
19 Yabase	1360	61.64	14.48	13.91	1.48	3.23	-44.36	4.3	1.0	9.8	4.5	9.4	4.3	0.46
20 Yabase	1740	62.08	15.46	13.07	1.41	3.01	-50.26	4.0	1.2	11.0	5.1	9.3	4.3	0.47
21 Sarukawa	680	64.42	9.92	14.80	2.21	3.82	-50.52	6.5	0.67	4.5	2.6	6.7	3.9	0.58
22 Sarukawa	1090	69.62	9.36	10.32	2.43	4.15	-56.38	7.4	0.91	3.9	2.3	4.3	2.5	0.59
23 Nishioogata	860	74.37	10.91	4.80	0.628	0.801	-51.91	6.8	2.3	17.4	13.6	7.6	6.0	0.78
24 Fukumezawa	1270	84.76	6.51	2.25	0.257	0.372	-47.75	13.0	2.9	25.3	17.5	8.8	6.1	0.69
25 Yurihara	740	55.07	7.91	15.65	4.49	7.55	-52.14	7.0	0.50	1.6	1.1	3.5	2.1	0.59
*26 Yoshino	940	96.92	0.54	0.028	0.050	0.010	-58.19	179	19.3	10.8	54.0	0.56	2.8	5.0
27 Fukura	830	19.07	2.54	1.97	0.537	1.21	-37.44	7.5	1.3	4.7	2.1	3.7	1.6	0.44
28 Amarume	940	82.21	7.93	3.46	1.07	1.03	-43.94	10.4	2.3	7.4	7.7	3.2	3.4	1.0

nd: not detected, \*: unusual hydrocarbon ratio gases

Igari and Sakata(1988)



第2図  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$  と  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$  の関係。●：秋田・山形，○：新潟 (Sakata, 1991 ; Igari, 1999)。

Fig. 2 Relation between  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$  and  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ . ● : Akita and Yamagata, ○ : Niigata (Sakata, 1991 ; Igari, 1999).

は直線関係が観察されるが、特殊ガスである頸城のガスはこの直線関係からプロパンの炭素同位体比が高い方向へシフトする。James and Burns (1984) によりプロパンを選択的に分解し、ノルマルブタンやエタンも分解するが、メタンはほとんど分解しないバクテリアの存在が知られている。このようなバクテリアによる分解を受けると、エタン・プロパンともに炭素同位体比が高くなるが、プロパンの方がより分解の影響を強く受けるので、図上でプロパンの炭素同位体比が高い方向へシフトする。このようなバクテリアの作用により、プロパンの炭素同位体比が高く、他の炭化水素に対するプロパンの比率が低い頸城ガス田の特殊ガスの組成が説明可能である。なお、特殊ガスと通常型ガスの組成の比較から、このようなバクテリアによる分解を受けた場合、分解されやすさは、プロパン>ノルマルブタン>イソブタン>エタンの順番であると推定される。

ところで第2図において頸城ガス田の特殊ガスは相対的にエタンの炭素同位体比が低くなっているものとも解釈できる。エタンを生成するバクテリアの存在を仮定すると、バクテリアが同位体比の低いエタンを生成し、混合したものとして説明される。その場合、バクテリア起源のエタンが通常ガスに付加しているはずである。しかしながら、頸城の特殊ガスのエタン量は第1表から明らかのように頸城の通常型ガスや、その他の通常型ガスに比べ、エタン量が少ない。また、エタン以外の炭化水素ガスの比を説明できない。このことにより、エタンを生成するバクテリアの関与はほとんど無いことが推定され

る。

#### 4. まとめ

エタン・プロパンの炭素同位体比と移動に伴う分別作用のシミュレーション実験結果を検討したところ、特殊ガスの特殊な炭化水素組成は移動による分別ではなく、頸城ガス田ではバクテリアによる分解に起因することが推定された。それ以外のガス田においても、移動が主要な原因でないことが推定されたが、原因は特定できず、今後の検討が必要である。

#### 文献

- Igari, S. and Sakata, S. (1988) Chemical and isotopic composition of natural gases from the Japanese major oil and gas fields: Origin and compositional change due to migration. *Geochemical J.*, **22**, 257-263.
- Igari, S. and Sakata, S. (1992) Fractionation of light hydrocarbons through GC columns packed with rocks and minerals—Implications for natural gas migration. *Geochemical J.*, **26**, 37-43.
- Igari, S. (1998) Carbon isotopic ratios of methane, ethane and propane in natural gases from Niigata and Akita in Japan: Factors

- affecting the parameters. *Geochem. J.*, **33**, 127-132.
- James, A.T. and Burns, B.J. (1984) Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **68**, 957-960.
- 加藤 進 (1989) 新潟地域油・ガス田のガス組成. 石技誌, **54**, 259-268.
- 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, **51**, 228-237.
- Sakata, S. (1991) Carbon isotope geochemistry of natural gases from the Green Tuff Basin, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1395-1405.
- Shoell, M. (1983) Genetic characterization of natural gases. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **67**, 2225-2238.
- 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, **53**, 213-222.

(受付：1998年7月17日；受理：1999年2月18日)