

He/Ar比と $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比に基づく微生物分解天然ガスと熱分解天然ガスの地殻内混合に関する再検討

長谷川, 英尚
環境科学技術研究所環境動態研究部

北, 逸郎
九州大学比較社会文化研究院

<https://doi.org/10.15017/8683>

出版情報 : 比較社会文化. 13, pp.9-17, 2007-03-20. 九州大学大学院比較社会文化学府
バージョン :
権利関係 :

He/Ar比と $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比に基づく微生物分解天然ガスと 熱分解天然ガスの地殻内混合に関する再検討

Re-examination on the mixing of microbial and thermogenic gases in the crust based on a mixing line between He/Ar and $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios

長谷川 英尚*・北 逸郎**

Hidenao Hasegawa * and Itsuro Kita **

* (財)環境科学技術研究所環境動態研究部

青森県上北郡六ヶ所村大字尾鮫字家の前1-7

Institute for Environmental Sciences,

1-7, Ienomae, Obuchi, Rokkasho-mura, Kamikita-gun, Aomori 039-3212, Japan

** 九州大学大学院比較社会文化研究院環境変動部門地球変動講座

福岡市中央区六本松4-2-1

Department of Environmental Changes, Faculty of Social and Cultural Studies,

Kyushu University,

4-2-1, Ropponmatsu, Chuo-ku, Fukuoka 810-8560, Japan

Abstract

There are two theories about the origins of natural gases relating to the decompositions of organic materials in the formations. One is a traditional “mixing” theory in which the formation near the ground surface and the one deep-seated in the crust contain microbial gas (MG) and thermogenic gas (TG), respectively, and natural gases in the intermediate formations between them are mixtures of MG and TG. The other one is “a non-mixing” theory in which individual natural gases are accumulated in each formation where they are generated. In this study, preconditions for generating a mixing of MG and TG in the intermediate formations are discussed. These are based on chemical and isotopic behavior of light hydrocarbons - methane (C_1), ethane (C_2) and propane (C_3) - and noble gases (He and Ar) in MG and TG, during their migration processes in the crust. The relationships between C_1/C_2 ratio and $\delta^{13}C_{C_1}$ value in the Nishiyama formation in Higashi-Niigata and all formations in the Akita area are clearly deviated from the mixing lines between MG and TG. These deviations cannot be explained by chemical and isotopic fractionations which are caused by the process of migration in the crust and degassing from the formation near the surface, because their He/Ar and $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios lie on the mixing line between the deep-seated crustal gas and atmospheric gas. These results support not the traditional “mixing” theory but the “non-mixing” theory, proposing the existence of meta-thermogenic gas (MTG) classified as an intermediate between MG and TG. This is based on the relationship between C_1/C_2 ratio and $\delta^{13}C_{C_1}$ value of natural gases from all parts of Japan in addition to those between their N_2/Ar ratios, He/Ar ratios and $\delta^{13}C_{C_1}$ values (Kita et al., 1999, 2001, 2003).

Keywords: origins of natural gases, microbial gas, thermogenic gas, mixing line, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio, He/Ar ratio, light hydrocarbons, $\delta^{13}C$ value of methane

1. はじめに

日本の天然ガスの起源には、これまで無機説と有機説が報告されてきた。Gold (1987) が提唱した無機説では、Wakita et al. (1990) によって日本のグリーンタフ地域の天然ガスに最大40%にも達するマグマ起源のCH₄が含まれていることが報告されている。しかしながら、北ほか (1997, 1999) は日本全国から採取された天然ガス (Fig. 1) の He, Ar および N₂などの不活性気体とCH₄ガスの化学組成およびこれらの同位体組成の分布関係に基づき、マグマ起源のCH₄がグリーンタフ地域の天然ガスにほとんど含まれておらず、日本の天然ガスの起源には無機説を考慮する必要がないことを報告した。

一方、有機説は地層が堆積時に取り込んだ有機物を起源としており、これまで定説とされてきた「混合起源説」と新たな「非混合起源説」が提唱されている。前者は、深部地層内で有機物の熱分解によって生成された熱分解起源ガス (thermogenic gas, TG) と表層の有機物の微生物分解ガス (microbial gas, MG) の2つの気体が存在し、それら2層の間の堆積層中に存在する天然ガスは、これら両天然ガスの混合ガスであるとする説である (例えば、早稲田・重川, 1988, 1990; 早稲田ほか, 2002; 金子ほか, 2002)。後者は、このような中間層中に存在する天然ガスは、それぞれの地層内で生成したものであり、熱分解起源ガス (TG) と微生物分解ガス (MG) の間に新たな“低温熱分解ガス” (meta-thermogenic gas, MTG) が存在することを提唱した、「現地性説」である (北ほか, 1997, 1999, 2001, 2003)。



Fig.1 Sampling locations of natural gases from the Akita and Niigata areas in addition to those from Japanese islands. MYM: Mitsuke, Yoshii and Minami-Nagaoka areas in the Niigata prefecture.

上記の「無機説」や「有機混合説」では、深部気体 (マグマ起源気体と熱分解起源気体) と表層起源気体 (微生物分解気体) の地殻内の多層間を通した「混合」現象が存在することを前提とし、各々³He/⁴He比と $\delta^{13}C_{C_1}$ の関係やC₁/(C₂+C₃)比と $\delta^{13}C_{C_1}$ 値の関係に基づく混合ラインを用い、天然ガスの起源や混合関係が議論されてきた (ここで、C₁, C₂およびC₃は各々メタン, エタン, プロパンを示し、 $\delta^{13}C_{C_1}$ 値はメタンの炭素同位体比 (¹³C/¹²C比) に一般に用いられている標準物質 (PDB) に対する δ 値 (%) である)。しかしながら、それら混合ラインの前提条件の妥当性やその問題点が、明確にされていないように考えられる。たとえば、混合ラインに一致することが“見かけ上の一致”であり、必ずしも「混合」現象が実際に起っていることの証拠にはならない場合もあり、下位層から上位層へのガスの一方的な「混入」現象が、「混合」現象と区別無く議論されている場合があるように考えられる。しかしながら、前提条件が合理的であれば、その混合ラインとの一致やそれからの逸脱方向は、多層間に亘る天然ガスを含めた地殻起源ガスと表層起源ガスの混合の可能性や2次の現象における化学的・同位体的分別効果の存否を判断する上で有効な基準になり得ることは間違いない。したがって、混合ラインの前提条件の妥当性やその問題点を明らかにすることは、地殻内の深部ガスの移動・集積現象や表層起源ガスとの混合現象に混合ラインを適用する上で重要な課題と考えられる。このためには、天然ガスの主成分である軽炭化水素のみならず、共存する不活性気体を含めた総合的な混合ラインの検討が不可欠となる。

本研究は、これまで天然ガスに適用されてきた混合ラインの前提条件の妥当性およびその再検討に加えて、新たなHe/Ar比と⁴⁰Ar/³⁶Ar比に基づく混合ラインを用いて、地層内における天然ガスの混合や移動・脱ガス現象に関する問題点を明確にすることを目的としている。

2. 多層間を通した天然ガスの「混合」に必要な条件

表層気体と深部気体が中間層内で混合するためには、上下両層の気体の混合であるから、下位層から上位層へ深部気体が上昇できることに加えて、“上位層の気体が中間層を通して下位層へ移動できること”が不可欠な条件である (Fig. 2 中の下方への破線の矢印)。ただし、2層間のみ気体混合を考える場合には、下位層の気体の上位層への[混入]は、上位層中では、2つの気体の[混合]と同一である。このような前提条件が曖昧なまま多層間の気体の混合問題に「混合ライン」が適用されているように考えられる。

一方、上位層の気体が下位層へ“実際に”移動しなくとも、中間層に含まれる気体に混合ラインを適用できる場合

がある。たとえば、天然ガス中の³He/⁴He 比と²⁰Ne/⁴He 比の混合関係は、大気 (atmospheric gas : AG) と地殻起源気体 (crustal gas: CG) の間の次のような混合ラインを用いて説明できる。

この AG と CG の混合ラインの計算式は、次の³He と²⁰Ne に関するマスバランスの式に基づいている。

$$\begin{aligned}
 ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{SG}} &= X({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{CG}} + (1-X)({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{AG}} - (1) \\
 ({}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He})_{\text{SG}} &= X({}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He})_{\text{CG}} + (1-X)({}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He})_{\text{AG}} - (2) \\
 \text{ただし、} ({}^4\text{He})_{\text{SG}} &= ({}^4\text{He})_{\text{CG}} + ({}^4\text{He})_{\text{AG}}
 \end{aligned}$$

ここで、(³He/⁴He)_{SG}、(³He/⁴He)_{CG}、および(³He/⁴He)_{AG} は、各々地層中から採取された天然ガス試料(SG)、地殻起源気体 (CG) および大気 (AG) の³He/⁴He 比を示している。また、(⁴He)_{SG}、(⁴He)_{CG}、および(⁴He)_{AG} は各々 SG に含まれる⁴He 量およびその中の CG と AG から由来する⁴He 量である。両式に共通な X は、SG 中に含まれる⁴He 量中の CG から由来する⁴He 量の割合である (X = (⁴He)_{CG} / (⁴He)_{SG})。式 (2) の (²⁰Ne /⁴He)_{SG}、(²⁰Ne /⁴He)_{CG} および (²⁰Ne /⁴He)_{AG} は、各々 SG、CG および AG の²⁰Ne/⁴He 比を表している。

一方、²⁰Ne は大気中のみ存在し、地殻やマグマを起源とする地球深部気体にはほとんど含まれていないため、(²⁰Ne/⁴He)_{CG} はゼロである ((²⁰Ne/⁴He)_{CG} = 0)。また、(⁴He/²⁰Ne)_{AG} は 0.32 である。さらに、従来の議論には⁴He/²⁰Ne 比が用いられており、この時式(2)は次の式(3)で与えられる。

$$({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{SG}} = ({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{AG}} / (1-X) = 0.32 / (1-X) - (3)$$

この両式に共通な X を 0 から 1 まで変化させ、たとえば、式(1)の値を縦軸に、式(3)の値を横軸にプロットすると、

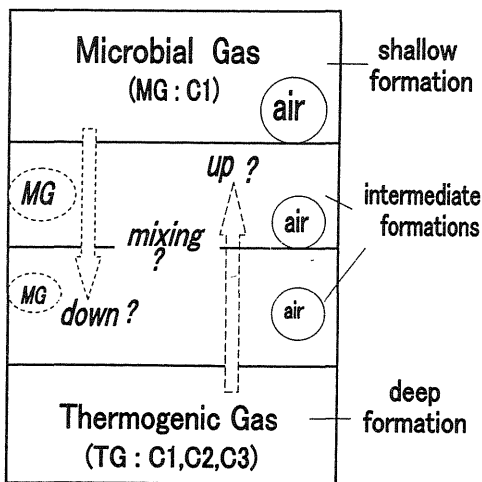


Fig.2 Preconditions for a mixing of microbial gas (MG) and thermogenic gas (TG) in intermediate formations in the crust to calculate a mixing line between them. MG in dotted circles represents MG having the same chemical and isotopic compositions in each formation. Air in solid circles shows it contained in intermediate formations when they are deposited. C1,C2 and C3 represent methane, ethane and propane, respectively.

地殻起源気体と大気が地層中で混合した場合の混合ラインを描くことが出来る (Fig.3)。

なお、火山ガスや地熱系気体中におけるマグマ起源 He と大気起源 He の混合率を推定する場合にも同様な混合ラインが使われているが、この場合には、地殻起源気体の項をマグマ起源気体 (magmatic gas ; ³He/⁴He = 10 x 10⁻⁶) に置き換えればよい(式(1))。火山ガスや地熱系気体の場合に、この混合ラインが一般的に用いることができる理由は、大気の地層間を通した下位層への移動現象が無くとも、地熱系ではその周辺の割れ目系を通して地下水に溶存した大気が地下水とともにその系内に混入しており、地熱系内で地下から上昇しているマグマ起源気体との混合が可能なためである (たとえば、Kita et al., 1993a)。

Table 1 に北海道の苫小牧地域と千葉の茂原地域 (Fig. 1) の³He/⁴He 比と⁴He/²⁰Ne 比の値を示し、Fig.3 に両地域で計算された混合ラインを示した。苫小牧地域では、深度約4000m から4500m に分布する古第三紀石狩層群の礫岩層 (上位層) と白亜紀の花崗岩層 (下位層) から天然ガス試料が採取されている。一方、茂原地域では、下位から上位へ順次浪花～勝浦層、大原層、黄和田層、大田代層、梅ヶ瀬層、国本層および長南層～柿の木台層が堆積しており、これらの多くの中間層を含む生産層から天然ガス試料が採取された (Table 1)。

苫小牧地域の天然ガスは、同一の³He/⁴He 比(0.9x10⁻⁶)をもつ地殻起源気体と大気の混合ライン上に分布している。さらに、茂原地域でも、天然ガスを採取した最も上位層 (主に長南層～柿の木台層+国本層+梅ヶ瀬層) からの試料(茂原-6) (約800m) とその多くの下位層(深度 300m

Table 1 ³He/⁴He and ⁴He/²⁰Ne ratios of natural gases from the Tomakomai and Mobarra areas in Hokkaido and Chiba prefectures, and formations from which they are produced.

Area and sample no.	Formation	³ He/ ⁴ He	⁴ He/ ²⁰ Ne
Hokkaido area			
Tomakomai-1	granite	0.87	656
Tomakomai-2	granite	0.86	339
Tomakomai-3	conglomerate	0.90	563
	Ishikari-group		
Tomakomai-4	"	0.90	261
Tomakomai-5	granite	0.91	342
Tomakomai-6	conglomerate	0.89	383
	Ishikari-group		
Tomakomai-7	"	0.84	477
Chiba area			
Mobarra-1	Umegase & Ohtadai	0.35	12.9
Mobarra-2	Umegase	0.29	21.2
Mobarra-3	Kiwada & Oohara, Namihara~Katsuura	0.29	47.9
	"		
Mobarra-4	"	0.29	42.3
Mobarra-5	Kiwada & Oohara	0.35	24.6
Mobarra-6	Chonan~Kakinokidai & Umegase	0.74	0.77

Table 2 Chemical and isotopic compositions of light hydrocarbons and rare gases of natural gases from areas in the Niigata and Akita prefectures and formations from which they were produced.

Area and sample no.	Formation	C ₁ /(C ₂ +C ₃)* ¹	C ₁ /C ₂ * ¹	δ ¹³ C _{C1} (‰)* ¹	⁴ He/ ⁴⁰ Ar* ²	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar* ²
Niigata area						
<i>Higashi niigata area</i>						
Higashi niigata-1	Shiuya	8.94	12.7	-35.5	0.089	298
Higashi niigata-2	"	13.3	19.3	-51.3	0.18	298
Higashi niigata-3	"	8.43	12.5	-49.2	0.087	-
Higashi niigata-4	"	8.30	11.8	-39.5	0.20	307
Higashi niigata-5	"	8.84	12.3	-41.5	0.16	299
Higashi niigata-6	"	9.41	13.1	-40.3	0.22	304
Nakajo-1	Nishiyama	961	1030	-62.2	-	-
Nakajo-2	"	917	988	-61.8	-	-
Nakajo-3	"	395	490	-54.5	-	-
Nakajo-4	Shiuya	12.1	17.4	-48.3	-	-
Nakajo-5	"	10.5	15.1	-43.3	-	-
Nakajo-6	"	9.23	12.6	-39.0	-	-
Nakajo-7	"	9.88	13.2	-40.6	-	-
Shiunji-1	"	491	626	-59.8	-	297
<i>MYM area</i>						
Iwanohara-1	Nanatani	-	-	-	0.286	316
Higashimizuho-1	"	12.9	17.4	-27.4	0.521	325
Katagai-1	"	12.0	16.2	-33.3	1.14	412
Katagai-2	Lower Teradomari	10.2	14.8	-33.6	0.88	346
Nakahara-1	"	23.1	28.7	-34.9	0.55	336
Yoshii-1	Nanatani	10.9	15.6	-33.1	1.66	408
Yoshii-2	"	11.6	16.7	-32.6	1.46	377
Mitsuke-1	"	9.27	13.3	-34.1	0.832	406
Mitsuke-2	"	7.97	11.7	-35.3	0.840	397
Akita area						
<i>Yurihara-Ayukawa area</i>						
Yurihara-1	Nishikurosawa	3.57	6.08	-36.1	0.17	-
Yurihara-2	"	5.17	7.38	-38.7	0.16	341
Yurihara-3	Onnagawa	10.7	14.1	-36.7	0.23	331
Kurosawa-1	Nishikurosawa	2.87	4.71	-34.4	0.437	391
Kurosawa-2	Onnagawa	-	-	-	0.37	326
Higashiyukawa-1	"	-	-	-	0.319	323
Nishiyukawa-1	"	18.3	20.9	-42.3	0.082	306
Shinayukawa-1	"	5.77	8.18	-43.2	0.063	303
Shinayukawa-2	"	8.40	10.4	-42.6	0.065	-
Shinayukawa-3	"	-	-	-	0.063	308
<i>Kosei area</i>						
Nishioogata-1	Tentokuji	1.89	3.29	-50.9	-	-
Nishioogata-2	"	2.38	4.48	-48.8	0.11	318
Nishioogata-3	"	2.06	4.02	-51.9	-	311
Nishioogata-4	"	4.23	9.45	-52.9	0.080	312
Fukukawa-1	"	3.67	8.04	-47.0	-	299
Fukukawa-2	"	3.64	6.17	-48.4	0.094	307
Fukukawa-3	"	3.37	5.46	-46.8	0.047	305
Fukubezawa-1	Onnagawa	-	-	-	0.064	312
Fukubezawa-2	"	2.93	4.94	-45.6	0.095	304
Sarukawa-1	"	3.54	7.85	-49.0	-	-

*¹Kita et al. (2003) ; *²Kita et al. (1999) ; MYM: Mitsuke, Yoshii and Minami-Nagaoka

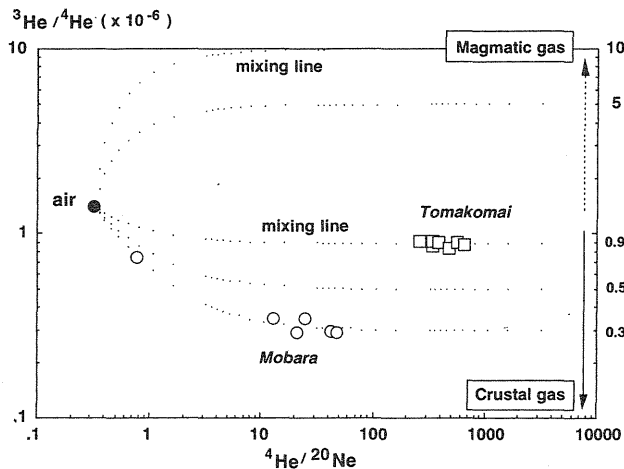


Fig.3 Relationships between ³He/⁴He and ⁴He/²⁰Ne ratios of natural gases from the Tomakomai and Mobara areas in the Hokkaido and Chiba prefectures, respectively. Dotted lines show mixing lines between atmospheric gas and crustal and magmatic gases with different ³He/⁴He ratios in the crust.

～1300m) から得られた天然ガス試料が、すべて同一の³He/⁴He 比 (0.3x10⁻⁶値) を持つ地殻起源気体と大気との混合ラインに沿って分布し、共通の³He/⁴He 比をもつ地殻起源気体と大気との混合関係で説明できることが明確である。

しかしながら、これらの場合には、実際に大気が上位層から下位層へ逆流している必要がなく、“見かけ上”の混合であることが強調されねばならない。地殻内の各堆積層は、その堆積当時の地層内に閉じ込められた大気を含んでいる。従って、このような大気起源気体が、表層から下位層へ“実際に”移動しなくとも、各地層の堆積時に含まれた大気が堆積層内の地殻起源気体と種々の割合で「見かけ上」の混合が可能となる (Fig.2中に示した中間層中の air の存在)。したがって、多層中の³He/⁴He 比と⁴He/²⁰Ne 比の関係が同一の混合ライン上に分布することは、各々の地層内の残留大気と深部地殻気体の両比が、地層間の移動現象や表層近くの地層からの脱ガス現象によって変化していない (分別効果を受けていない) ことを示しており、それら中間層のガスが現地性ガスであることを示していることになる。

一方、地層中に含まれている天然ガスの軽炭化水素の場合にも、各々の中間層中に MG と同一な微生物分解起源ガスが発生していれば、“見かけ上”の「混合」が成立する。この場合には、中間層内で生成した微生物分解起源ガスの C₁, C₂ および C₃ 組成や δ¹³C_{C1} 値が、MG と同一であることが不可欠な前提条件となる (Fig.2の中間層中の MG の存在)。しかしながら、微生物分解によって生成される気体の C₁, C₂ および C₃ 組成や δ¹³C_{C1} 値は、有機物が分解される温度や割合で異なると考えられるため、このような前提条件が成り立つことは偶然なことと考えられる。また、その証

拠もいまだ提出されておらず、この問題は混合説の重要な課題と考えられる。

したがって、従来報告された混合ラインに関する問題点を再検討し、新潟地域や秋田地域で得られた軽炭化水素組成 (C₁, C₂ および C₃ 組成) や³He/⁴He 比および δ¹³C_{C1} 値に基づく混合ラインと新たな He/Ar 比と⁴⁰Ar/³⁶Ar 比に基づく混合ラインを用いて、これらの前提条件の可能性の可否をさらに検討した。

3. 従来の天然ガスの混合ラインに関する問題点

地球深部から上昇するマグマ起源気体と表層の微生物分解起源天然ガスの混合では、混合ラインの縦軸に³He/⁴He 比と横軸に CH₄ ガスの¹³C/¹²C 比 (δ¹³C_{C1} 値) を用いて議論が行われている (Wakita et al., 1990)。この場合の問題点は、この両軸に共通の気体が含まれず、両軸の変化には共通な変化量 (式(1)と(2)の X に相当する) が存在しないため、この関係図の中で混合ラインを描くことは出来ないことである。

一方、有機混合説では、メタン (C₁) の炭素同位体比 (δ¹³C_{C1}) と軽炭化水素組成 C₁/(C₂+C₃) 比の関係に基づいて、微生物分解起源ガス (MG) と熱分解起源ガス (TG) の混合関係が説明されている (Bernard et al., 1977; 早稲田・重川, 1988; 早稲田ほか, 2002)。この場合には、後述するように両軸に共通な変化量 X が存在する。しかしながら、この混合ラインの計算では、C₂ と C₃ が移動に際して一緒に挙動する 1 組の気体 (C₂+C₃) として取り扱われている。この時、軽炭化水素の C₁, C₂ および C₃ は大きさや形状も異なるため、地層中の移動や脱ガス過程では分別効果を受け、それらの組成を保って一緒に移動できないことが十分に期待できる。このため、(C₂+C₃) を同一気体量として取り扱う前提条件そのものが、不合理なものと考えられる。したがって、これまで C₁/(C₂+C₃) 比を用いた混合ラインによって説明がなされてきた新潟県の MG と TG の混合問題は、新たに C₁/C₂ 比と δ¹³C_{C1} 値の混合関係に基づき、再検討がなされた。

Table 2 に新潟地域と秋田地域の天然ガスの生産層準ならびに δ¹³C_{C1} 値および軽炭化水素の C₁/(C₂+C₃) 比と C₁/C₂ 比を示した。新潟県には、グリーンタフ層準である七谷層とその上位に順次寺泊層、椎谷層および西山層が堆積しており、秋田地域ではグリーンタフ層準である西黒沢層とその上位に順次女川層と天徳寺層が堆積している (天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会, 1992)。新潟県の七谷層からの天然ガス試料は、見附地域、吉井地域および南長岡地域 (MYM) の各々深度約 1600m～1900m, 約 2400m～2900m, 約 4400m～4700m から採取され、寺泊層 (下部) からのガ

ス試料は南長岡地域の約2800m~3200mの深度から得られた(Fig.1)。さらに、椎谷層のガス試料は東新潟地域と中条地域の各々深度約1800m~3400mと約1700m~2800mから、また最上位の西山層の天然ガスは中条地域の比較的浅い深度約960m~1060mから各々採取された(Fig.1)。一方、秋田県の西黒沢層の天然ガス試料は、由利原・鮎川地域の深度約2000m~2750mで得られた。また、女川層の天然ガスは由利原・鮎川地域と八郎潟の湖西地域で各々深度1360m~1800mと1200m~1500mから採取され、最も上位層の天徳寺層のガス試料は湖西地域で深度約600m~900mから採取されている(Fig.1)。

4. 混合ラインによる混合関係の再検討

4.1 C₁/C₂比と δ¹³C_{C1}に基づく混合ライン

微生物分解起源ガス(MG)と熱分解起源ガス(TG)のC₂/C₁比とCH₄の炭素同位体比(¹³C_{C1}/¹²C_{C1}比)に基づく、混合気体(試料気体)中のC₂と¹³Cに関するマスバランスの式は、各々次の式(4)と式(5)で与えられる。

$$(C_2/C_1)_{SG} = X(C_2/C_1)_{MG} + (1-X)(C_2/C_1)_{TG} \quad (4)$$

$$(^{13}C_{C1}/^{12}C_{C1})_{SG} = X(^{13}C_{C1}/^{12}C_{C1})_{MG} + (1-X)(^{13}C_{C1}/^{12}C_{C1})_{TG} \quad (5)$$

ただし、(C₁)_{SG} = (C₁)_{MG} + (C₁)_{TG}

これらの式で、SG, MGおよびTGは式(1)と式(2)と同様であり、¹³C_{C1}と¹²C_{C1}は各々¹³CH₄と¹²CH₄を表している。Xは試料気体中のC₁に含まれるMGから由来するC₁の割合(X = (C₁)_{MG} / (C₁)_{SG})である。この両式は、(C₁/C₂)_{SG}とδ値を用いると、各々次の式(6)と式(7)に変換できる(ここで、¹²C_{C1}量は¹³C_{C1}量より極端に多量であるため、¹²C_{C1}量はC₁量に等しい)。

$$(C_1/C_2)_{SG} = 1 / \{ X(C_2/C_1)_{MG} + (1-X)(C_2/C_1)_{TG} \} \quad (6)$$

$$(\delta^{13}C_{C1})_{SG} = X(\delta^{13}C_{C1})_{MG} + (1-X)(\delta^{13}C_{C1})_{TG} \quad (7)$$

この両式で共通なXを0から1まで変化させると、混合ラインを計算することが出来る。

式(6)と式(7)中のMGとTGのそれぞれのC₂/C₁比とδ¹³C_{C1}値は、次の値が採用された。(C₂/C₁)_{MG}はMGのC₃量が無視できるため(Bernard et al., 1977)、これまでの文献値(例えば、早稲田・重川, 1988)の(C₂+C₃)/C₁比と同様に1x10⁻⁵とした(なお、(C₂/C₁)_{MG}が1x10⁻⁴の場合でも混合ラインはほぼ同一であった)。また、見附・吉井・南長岡地域(MYM地域)のグリーンタフ層準からの天然ガスの実測されたC₁/C₂比が15程度であるため、(C₂/C₁)_{TG}には1/15を用いた(Table 2)。一方、全国のδ¹³C_{C1}値の最低値は千葉茂原地域や九州宮崎地域(Fig.1)で-69.2‰~-66.7‰に達するため(北ほか, 2003)、混合ラインに用いる端成分の微生物分解ガスの(δ¹³C_{C1})_{MG}の値としてこれより高い-80‰から-70‰までの領域を採用した。また、(δ¹³C_{C1})_{TG}に

は早稲田・重川(1988)と同様に-30‰を用いた。式(6)と式(7)から計算した2本の混合ラインを秋田地域と新潟地域の天然ガスのC₁/C₂比とδ¹³C_{C1}値とともにFig.4に示した。

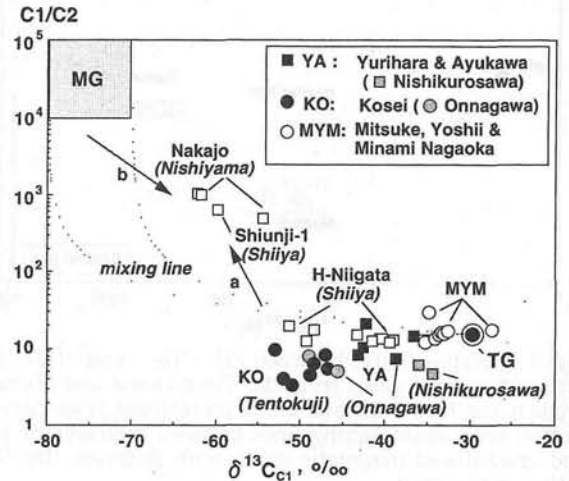


Fig.4 Relationship between C₁/C₂ ratio and δ¹³C_{C1} value of natural gases from the Akita and Niigata areas. Dotted lines represent mixing lines between TG with C₁/C₂ ratio of 15 and δ¹³C_{C1} value of -30‰ and MG with C₁/C₂ ratio of 1x10⁵ and δ¹³C_{C1} value of -80 to -70‰.

新潟のMYM地域の七谷層とその上位の下部寺泊層からの天然ガスは最も高いδ¹³C_{C1}値の領域(-35‰~-27‰)にあり、東新潟地域および中条地域に分布するその上位の椎谷層は共に-52‰~-38‰までのより低い領域に分布している。これらの地層中の天然ガスのC₁/C₂比はほぼ同一比を示しており、椎谷層とその下位の下部寺泊層の天然ガスは、最下位の七谷層の熱分解ガス(TG)と表層の微生物分解起源ガス(MG)との混合ライン上に概ね分布している。しかしながら、椎谷層の上位に分布する中条地域の西山層からの天然ガスは、TGとMGとの混合ラインの上方領域に大きく逸脱している(Fig.4)。

一方、秋田県八郎潟の湖西地域の天然ガス(KO)(主に天徳寺層からの試料)が、下位層(女川層と西黒沢層)から得られた由利原・鮎川地域の天然ガス(YA)よりも低いC₁/C₂比の領域に分布し、かつそれらのδ¹³C_{C1}比が低くなるほどC₁/C₂比が混合ラインから離れて行く傾向が見られ、MGとTGとの混合では説明できないことは明白である(Fig.4)。さらに、中条地域の西山層と秋田湖西地域の天徳寺層から得られた天然ガスが、混合ラインから逸脱している方向は、混合ラインに対して逆方向に変化している。

気体の地層内の移動に分別効果を伴う場合には、小さな分子であるC₁が大きな分子であるC₂よりも移動しやすいため、上位層へ移動した気体はC₁/C₂比が高くなり、逆に移動せず残った気体は相対的にC₁/C₂比が低くなる(ただし、上位層への移動量が少ない時には残留気体のC₁/C₂比はほとんど変化しない)。また、気体の移動過程に同位体分別効果が伴う場合には、軽い同位体を含む分子が移動しやすい

ため、上位層には δ¹³C_{C1}比が低い気体が上昇し、移動せず残った気体は相対的に δ¹³C_{C1}比が高くなる（この時も気体の移動量が少ない時には、残留気体の δ¹³C_{C1}比は変化しない）。一方、表層に近い地層では脱ガスによる分別効果も考えられる。この場合には、同様な理由で逃散した気体は、C₁/C₂比が高く δ¹³C_{C1}値が低いため、地層中に残った気体は相対的に C₁/C₂比が低くなり、δ¹³C_{C1}値が高くなる。

したがって、新潟の椎谷層から西山層への気体の移動現象が存在した場合には、西山層の気体は椎谷層よりも C₁/C₂比が高くかつ δ¹³C_{C1}値が低い気体が混入するため、混合ラインから左斜め上方向に逸脱した気体となる可能性がある (Fig.4中の矢印 a)。中条地域の西山層の天然ガスの混合ラインからの逸脱は、早稲田・重川 (1988) も指摘しているように、この移動に伴う分別効果によって説明できる。また、中条地域の西山層は表層に近いため、この地層からの脱ガス効果によって、本来混合ラインの領域に存在した気体 (MG の下部領域) が右斜め下方向に変化した可能性も否定できない (Fig.4中の矢印 b)。

一方、秋田の湖西地域の表層に近い天徳寺層の天然ガスは、C₁/C₂比が混合ラインより低い領域に分布するため、西山層の場合と同様に、脱ガス効果を受けた気体である可能性がある。しかしながら、秋田地域では天徳寺層の下位層である女川層も天徳寺層の天然ガスと同様な C₁/C₂比と δ¹³C_{C1}値を持ち、さらに由利原・鮎川地域のグリーンタフ層準である西黒沢層の天然ガスも混合ラインの下方領域に大きく逸脱している。また、新潟の椎谷層や秋田の湖西地域には、天然ガスと石油が共存しており、この石油が現地性ではなく、下位層から上昇した天然ガスが上位層中で凝縮したものであるとすると、これらの生産層の天然ガスの軽炭化水素や共存ガスの化学組成や同位体比組成に大きな分別が期待できる。これらの分別効果がないことから判断すると、新潟の椎谷層や秋田の湖西地域の天然ガスは、個々の地層内で生成した固有の気体であるとする方が妥当と考えられる。このような移動と脱ガス現象の存否が軽炭化水素の研究から明確にされないことが、混合説と非混合説に決着が付けられない大きな原因と考えられる。しかしながら、もし、天然ガスの軽炭化水素にこれらの分別効果が存在するならば、共存する希ガスにも当然それらの効果が記憶されているはずである。このような移動と脱ガス効果の存否を明白にするため、希ガスの中でもこれらの効果が観測できることが期待される最も移動しやすい小さな He と大きく動きにくい Ar に着目し、⁴He/⁴⁰Ar 比と⁴⁰Ar/³⁶Ar 比に基づく混合ラインを検討した。

4.2 ⁴He/⁴⁰Ar 比と⁴⁰Ar/³⁶Ar 比に基づく混合ライン

⁴⁰Ar を共通な気体として用いた大気と地殻起源気体の

混合に関する⁴He と³⁶Ar のマスバランスの式は、各々次の式(8)と式(9)で表される。

$$({}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar})_{\text{SG}} = X({}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar})_{\text{CG}} + (1-X)({}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar})_{\text{AG}} \quad (8)$$

$$({}^{36}\text{Ar}/{}^{40}\text{Ar})_{\text{SG}} = X({}^{36}\text{Ar}/{}^{40}\text{Ar})_{\text{CG}} + (1-X)({}^{36}\text{Ar}/{}^{40}\text{Ar})_{\text{AG}} \quad (9)$$

$$\text{ただし、} ({}^{40}\text{Ar})_{\text{SG}} = ({}^{40}\text{Ar})_{\text{CG}} + ({}^{40}\text{Ar})_{\text{AG}}$$

ここで、SG, CG および AG は、式(1)と式(2)の場合と同様であり、両式に共通な X は試料気体 (SG) の⁴⁰Ar に含まれる地殻起源ガスから由来している⁴⁰Ar の割合 (X = ({}^{40}\text{Ar})_{\text{CG}} / ({}^{40}\text{Ar})_{\text{SG}}) である。一般に、Ar の同位体比は⁴⁰Ar/³⁶Ar 比が議論に使われているため、式(9)は次の式(10)として混合ラインを描いた。

$$({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{SG}} = 1 / \{X({}^{36}\text{Ar}/{}^{40}\text{Ar})_{\text{CG}} + (1-X)({}^{36}\text{Ar}/{}^{40}\text{Ar})_{\text{AG}}\} \quad (10)$$

ここで、(He/Ar)_{AG} と (⁴He/⁴⁰Ar)_{AG} は同一の値 (5.6×10⁻⁴) である (³He と³⁶Ar 量は⁴He と⁴⁰Ar 量に比べて圧倒的に少ないことによる)。一方、マグマ起源気体や地殻起源気体の He/Ar 比は、世界的にほぼ類似した値 (1~6) を与え (Mazor, 1977)、日本島弧のマグマ起源気体も、東北日本と西南日本で各々 He/Ar 比は 2.1 (Kiyosu, 1986) と 1.7 (Kita et al., 1993b) が報告され、世界的な分布と一致している。さらに、新潟南長岡地域の七谷層の天然ガスからも同様な最高値 1.7 が報告されている (北ほか, 1999)。これらの結果は、日本の天然ガスの混合を考える時、端成分ガスの He/Ar 比は、共通な値としてほぼ 2 の値を採用することができることを示している。一方、日本列島のマグマ起源気体と地殻起源気体の⁴⁰Ar/³⁶Ar 比の最高値は、各々 407 (Kita et al., 1993b) と 412 (北ほか, 1999) の類似した値が報告されている。したがって、本論文では深部ガスに対して、He/Ar 比を 2 に設定し、⁴⁰Ar/³⁶Ar 比に 400 以

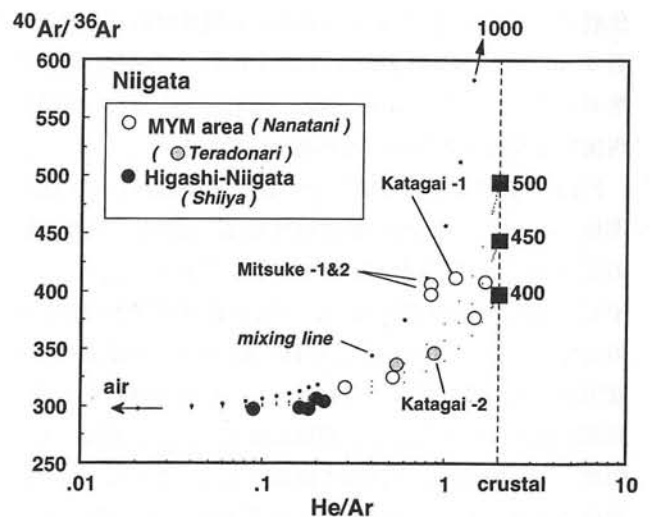


Fig.5 Relationship between He/Ar and ⁴⁰Ar/³⁶Ar ratios of natural gases from the Niigata area. Dotted lines show mixing lines between air and TG with He/Ar ratio of 2 and different ⁴⁰Ar/³⁶Ar ratios of 400, 450, 500 and 1000 (solid squares). MYM: Mitsuke, Yoshii and Minami-Nagaoka areas.

上の値を採用して混合ラインを計算した。

Fig.5にこれらの混合ラインと新潟地域から得られた天然ガスの $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比と He/Ar 比の関係を示した。椎谷層では、概ね大気と地殻起源気体 (He/Ar 比 = 2 (点線) と $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比 = 400~450) との混合ラインに沿って分布するが、最も大気に近い領域に分布することが明らかである。一方、南長岡地域の下部寺泊層や七谷層からの試料は、3点 (見附-1 と 2 および片貝-1) を除いて、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比がほぼ450の値を持つ天然ガスと大気との混合ライン上に分布し、椎谷層の天然ガスと共通な $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比が450の天然ガスと大気との見かけ上の混合が成立している。

先に述べたように、これらの He/Ar 比と $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比の分布が共通の混合ラインに一致することは、これらの中間層に含まれる大気と深部気体の He/Ar 比と $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比が大きな分別効果を受けず混合していることを示唆している。したがって、この椎谷層のガスが多量に分別移動して上位層の西山層に大きな C_1/C_2 比と $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値の変化を与えたとは考えにくい。さらに、椎谷層の天然ガスに石油が共存する。ガスの凝縮による石油の生成には分別効果を伴うため、この石油が下位層の寺泊層や七谷層から上昇したガスの凝縮によって生成したとは考えられない。一方、七谷層のこの混合領域から大きく外れた3つの天然ガスは、他の七谷層の天然ガスとは明確に異なる高い $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比 ($9.6\sim 9.9\times 10^{-6}$) を持ち (北ほか, 1997), より深部の異なる起源の気体であると考えられ、これらの3つのガスが大気とより高い $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比 (500から1000の領域) を持つ深部気体との混合ライン上に分布することと矛盾しない (Fig. 5)。また、上位層への移動・脱ガスに伴う分別効果では、 He が Ar より移動しやすいため、上位層の He/Ar 比は下位層より高くなる。しかしながら、片貝地域の七谷層の天然ガス (片貝-1) の He/Ar 比が上位層の下部寺泊層の天然ガス (片貝-2) より高く、下位層から上位層への移動現象では説明できないことと調和している。

Fig.6に秋田県の天然ガスの $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比と He/Ar 比の関係を示した。八郎潟の湖西地域では、女川層と天徳寺層の天然ガスはほぼ同一領域に分布しており、 C_1/C_2 比と $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値の分布と矛盾しない。一方、由利原・鮎川地域 (YA) の天然ガスも、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比と He/Ar 比の分布領域は同一女川層でも明確に異なっており、かつ鮎川地域のガスは由利原地域よりも大気に近い領域に分布し、この地域の C_1/C_2 比と $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値の分布関係と同様である。さらに、由利原地域のグリーンタフ層準である西黒沢層からの2個の天然ガス (黒沢-1 と 由利原-2) を除いた秋田地域の天然ガスは、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比がほぼ1000に近い値をもつ深部地殻起源ガス ($\text{He}/\text{Ar}=2$) と大気との混合ラインに沿ってほぼ分布している。一方、西黒沢層からの2個の天然ガスは1000

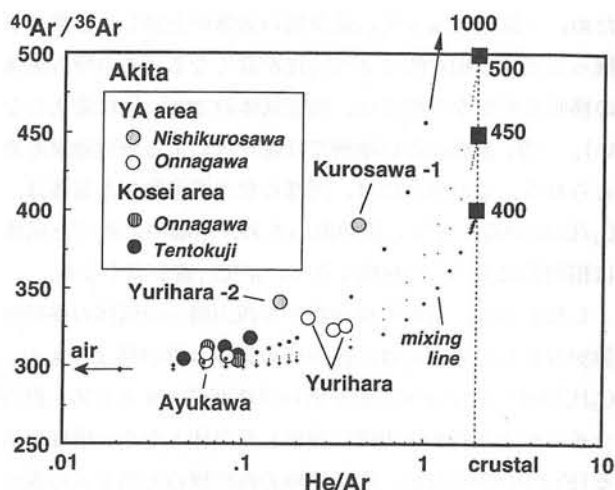


Fig.6 Relationship between He/Ar and $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios of natural gases from the Akita area. Dotted lines represent mixing lines between air and TG with He/Ar ratio of 2 and different $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios of 400, 450, 500 and 1000 (solid squares).

を超える高い $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比をもつ地殻起源気体と大気との混合ライン上に分布し、由利原地域の女川層からの天然ガスとは明確に異なる起源をもつと考えられる。これら西黒沢層の天然ガスは、この地域で最も高い $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比 (9.9×10^{-6} と 8.7×10^{-6}) と最も高い $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比を持ち女川層の気体とは異なるさらに深部の起源を持つことを支持している (北ほか, 1997)。さらに、西黒沢層から上位の女川層への移動現象に伴う He/Ar 比の分別効果を考慮しても、由利原地域の女川層からのガスの He/Ar 比が西黒沢層の黒沢-1 と 由利原-2 との間の領域に分布するため、これらの女川層の天然ガスは西黒沢層の天然ガスの分別効果でも説明できないと考えられる (Fig.6)。さらに、天徳寺層や女川層と大気との混合ラインがほぼ成立することは、両地層中の天然ガスも移動や脱ガス効果で生成されたものではなく、地層固有のものであることを示唆している。これらの結果は、新潟の場合と同様に秋田の天然ガス中の He と Ar にも大気と地殻起源気体との見かけ上の混合がほぼ成立していることを示しており、 C_1/C_2 比と $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値に基づく混合ラインからの逸脱が天然ガスの脱ガス効果では説明できないことを示している。したがって、これらの He/Ar 比と $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比に基づく混合ラインは、地殻中に分布する気体の移動や脱ガス過程の存否を判断する有効な手法になるものと考えられる。

5. おわりに

地殻に含まれる天然ガスが、表層の微生物分解起源ガス (MG) と深部層の熱分解起源ガス (TG) が「混合」したものであるとする従来の「混合説」を評価することを目的として、上位層と下位層に含まれる気体の「混合」現象

の起る前提条件とその混合関係の議論に従来適用されてきた混合ラインの問題点を検討した。さらに、地殻内での MG と TG の“混合”の存否を混合ラインを用いて議論するために、天然ガスの軽炭化水素と共存する希ガスの He/Ar 比と⁴⁰Ar/³⁶Ar 比に基づく新たな混合ラインを提案した。新潟地域と秋田地域の天然ガス中の両比の混合ラインは、ほぼ地殻起源気体と大気との混合関係が成り立つことを示し、両地域の間層の天然ガスが移動や脱ガス過程による有意な分別効果を受けていないことを示している。これらの結果は、両地域の天然ガスの C₁/C₂比とメタンの炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$) の混合ラインからの逸脱は、従来報告されてきた地層間の移動効果や表層に近い地層からの脱ガス効果によるものではなく、中間層内の天然ガスが各々の地層内で生成した現地性気体であることを示唆している。この現地性気体の存在は、北ほか(1999, 2001, 2003)が、日本全国の天然ガスの N₂/Ar 比と He/Ar 比、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値と N₂/Ar 比ならびに $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$ 値と C₁/C₂比の関係に共通で規則的な分布パターンが存在することに基づき、新たに MG と TG の間に分類した低温熱分解起源ガス (MTG) の存在を支持している。

謝辞

石油・天然ガスの生産井および試掘井からの貴重な気体試料を頂き、かつそのデータ公表の許可を頂いた石油資源開発株式会社、帝国石油株式会社、日本天然ガス株式会社、伊勢化学株式会社ならびにジャパンエナジー株式会社に謝意を表します。また、これまで希ガスの同位体測定にご助力頂いた東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設の長尾敬介教授に感謝いたします。

引用文献

- Bernard, B.B., Brooks, J. M. and Sackett, W.M. (1977) A geochemical model for characterization of hydrocarbon gas sources in marine sediments. *Proceedings of the Offshore Technology Conference*, 435-438.
- Gold, T. (1987) 地球深層ガス, 新しいエネルギーの創生, 脇田宏監訳, (財)エネルギー総合工学研究所地球深層ガス研究会/訳, 日経サイエンス社, 286p.
- 金子信行・前川竜男・猪狩俊一郎 (2002) アークアによるメタンの生成間隙水への濃集機構. 石技誌, **67**(1), 97-110.
- Kita, I., Nagao, K., Taguchi, S., Nitta, K. and Hasegawa, H. (1993a) Emission of magmatic He with different ³He/⁴He ratios from the Unzen volcanic area, Japan, *Geochem. J.*, **27**, 251-259.
- Kita, I., Nitta, K., Nagao, K., Taguchi, S. and Koga, A. (1993b) Difference in N₂/Ar ratio of magmatic gases from northeast and southwest Japan: New evidence for different states of plate subduction, *Geology*, **21**, 391-394.
- 北 逸郎・滝沢英夫・長谷川英尚・荒屋敷龍一・長尾敬介・上田 晃 (1997) 深部地層中の He の移動現象と天然ガスの起源. 石技誌, **62**(1), 80-89.
- 北 逸郎・長谷川英尚・滝沢英夫・荒屋敷龍一・長尾敬介・上田 晃 (1999) 天然ガスの起源と生成環境—N₂/Ar 比と He/Ar 比からのアプローチ—. 石技誌, **64**(5), 438-447.
- 北 逸郎・長谷川英尚・神谷千紗子・荒屋敷龍一・滝沢英夫 (2001) CH₄の炭素同位体比と N₂/Ar 比の分布に基づく天然ガスの生成プロセス. 石技誌, **66**(3), 292-302.
- 北 逸郎・長谷川英尚・松田佳佳・下池洋一 (2003) 天然ガスの微生物分解ガスと低温熱分解ガスの境界—軽炭化水素組成からのアプローチ—. 石技誌, **68**(6), 551-560.
- Kiyosu, Y. (1986) Variations in N₂/Ar and He/Ar ratios of gases from some volcanic areas in north-eastern Japan, *Geochem. J.*, **19**, 275-281.
- Mazor, E. (1977) Geothermal tracing with atmospheric and radiogenic noble gases, *Geothermics*, **5**, 21-36.
- 重川 守 (1985) 炭素同位体組成による原油と根源岩の対比. 石技誌, **50**(1), 9-16.
- Oremland, R.S., Whiticar, M.J., Strohmaier, F.E. and Kiene, R.P. (1988) Bacterial ethane formation from reduced, ethylated sulfur compounds in anoxic sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1895-1904.
- 天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会 (1992) 改訂版日本の石油・天然ガス資源. 520p.
- Wakita, H., Sano, Y., Urabe, A. and Nakamura, Y. (1990) Origin of methane-rich natural gas in Japan: formation of gas fields due to large-scale submarine volcanism. *Appl. Geochem.*, **5**, 263-278.
- 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**(3), 213-222.
- 早稲田 周・重川 守 (1990) 由利原油・ガス田における炭化水素の生成・移動・集積. 石技誌, **55**(4), 233-244.
- 早稲田 周・岩野裕継・武田信従 (2002) 地球化学からみた天然ガスの成因と熟成度. 石技誌, **67**(1), 3-15.