

火山性貯留岩に集積する天然ガスの炭化水素の 起源に関する地球化学的研究

坂田 将* 高橋 誠** 猪狩俊一郎*
松久幸敬* 星野一男***

SAKATA SUSUMU, TAKAHASHI MAKOTO, IGARI SHUN-ICHIRO, MATSUHISA YUKIHIRO and HOSHINO KAZUO (1996) Geochemical study on the origin of natural gas hydrocarbons accumulated in volcanic reservoir. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 47 (12), p. 619-642, 18 figs., 7 tables.

Abstract: Natural gases accumulated in volcanic (VR) and sedimentary reservoirs (SR) within a Neogene sedimentary basin in northeast Japan were measured for chemical (C_1 to C_4 hydrocarbons, carbon dioxide, nitrogen, and helium) and isotopic compositions ($^3\text{He}/^4\text{He}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of methane, ethane, propane, and *n*-butane) to investigate their origin, with special emphasis on a possible biogenic origin for the hydrocarbons in the VR gases.

In all of the samples irrespective of their reservoir type, the major components are hydrocarbons, accounting for more than 90 %. The concentrations of methane to butane show similar range in both the VR and SR gases. VR gases are not necessarily enriched in carbon dioxide relative to the SR gases, which may be used to argue against an abiogenic hypothesis that methane in the VR gases was formed via the reduction of magmatic carbon dioxide.

The $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios of the VR gases are distinctly higher than those of the SR gases. The maximum value of 7.8 R_A is equivalent to that of MORB-type helium, suggesting that the helium in the VR gases is mostly mantle-derived. However, the concentration and isotopic data of the helium in the VR and SR gases can be consistently explained by a mixing model between two end-members: biogenic methane ($\text{CH}_4/^3\text{He}=2 \times 10^{13}$, $^3\text{He}/^4\text{He}=0.02 R_A$) and mantle helium ($\text{CH}_4/^3\text{He}=0$, $^3\text{He}/^4\text{He}=8 R_A$), which does not assume the presence of magmatic methane.

The carbon isotopic data of methane ($\delta^{13}\text{C}_1$) in the VR gases scatter within the range of those of the SR gases. In a plot of $C_1/(C_2+C_3)$ [=methane/(ethane+propane)] vs. $\delta^{13}\text{C}_1$ for the genetic characterization of natural gas, VR gases fall into the field of either thermogenic origin or a mixture of thermogenic and microbial origin. There was another trend observed in the VR and SR gases in that $\delta^{13}\text{C}_1$ rises and $C_1/(C_2+C_3)$ lowers with increasing depth of the gas horizon, which is consistent with a model of mixing between microbial gas of shallow origin and thermogenic gas of a deep origin.

The carbon isotopic relationship in methane, ethane, propane, and *n*-butane can be represented by $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$, which may be used to argue against a scenario that C_{2+} hydrocarbons in the VR gases were formed via the polymerization of abiogenic methane (Gold and Soter, 1982). A remarkable correlation between $\delta^{13}\text{C}_4 - \delta^{13}\text{C}_3$ and $\delta^{13}\text{C}_3 - \delta^{13}\text{C}_2$ was observed in the samples, which reflects an isotope effect in the reaction of thermal cracking of high molecular weight hydrocarbons like petroleum. The $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ values measured for the gases are similar to, or lower than those expected from the same isotope effect. This can

*地殻化学部 (Geochemistry Department, GSJ)

**環境地質部 (Environmental Geology Department, GSJ)

***財エンジニアリング振興協会 (Engineering Advancement Association of Japan, 1-4-6, Nishi-shinbashi, Minato-ku, Tokyo, 105 Japan)

Keywords: geochemistry, natural gas, volcanic reservoir, sedimentary reservoir, biogenic origin, abiogenic origin, chemical composition, isotopic composition, hydrocarbon, helium, northeast Japan, Neogene

be explained again by assuming an addition of variable amounts of microbial methane to thermogenic hydrocarbons. The abiogenic methanes known so far are enriched in ^{13}C relative to regular thermogenic methanes, thus our data supports the argument against a significant contribution of such methane to the VR gases.

要 旨

東北日本地域における新第三紀堆積盆地の火山性貯留岩 (VR) と堆積性貯留岩 (SR) に集積する天然ガスについて、化学組成 (メタン-ブタン, 二酸化炭素, 窒素, ヘリウム濃度) と同位体比 (メタン, エタン, プロパン, n -ブタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値と $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比) を測定し, VRガスの生物起源の可能性を中心に, 天然ガスの炭化水素の起源に関する検討を行った。

ガスの化学組成は, VRガスとSRガスのいずれも炭化水素が主成分で全体の90%以上を占め, メタン-ブタンの各成分の濃度についても, VRガスはSRガスと区別される点は見いだされない。CO₂の濃度は必ずしもVRガスに多い傾向は認められず, ^3He 濃度との相関性も低い。このことはVRガスのメタンをマグマ性CO₂の還元で生成したとする解釈 (非生物起源説) を支持しない。

$^3\text{He}/^4\text{He}$ 比はVRガスがSRガスよりも明瞭に高い傾向がある。VRガスの最大値7.8R_AはMORBタイプのヘリウムに相当する高い値であり, ヘリウムの多くはマントルに由来すると考えられる。しかしながらVRガス, SRガスのヘリウム濃度と同位体比はマグマ起源のメタンを想定しないモデル, すなわちマグマ起源ヘリウム ($\text{CH}_4/^3\text{He} = 0$, $^3\text{He}/^4\text{He} = 8 R_A$) と生物起源メタン ($\text{CH}_4/^3\text{He} = 1.5 \times 10^{13}$, $^3\text{He}/^4\text{He} = 0.02 R_A$) の2成分混合によって矛盾なく説明できる。

VRガスのメタンの炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}_1$) はSRガスの同位の分散範囲に含まれている。また Bernard Diagram [$\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ vs. $\delta^{13}\text{C}_1$] による起源評価で, VRガスは熱分解起源の領域, または熱分解起源と微生物起源の混合領域にプロットされる。VRガス, SRガスの全体を通じて, ガスの層準が深くなるほど $\delta^{13}\text{C}_1$ が上昇し, $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ が低下する傾向が認められ, 浅層の微生物起源ガスと深層の熱分解起源ガスの混合モデルによって統一的に説明される。

VRガスのメタン, エタン, プロパン, n -ブタンの炭素同位体比の間には, $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ という関係が成立し, VRガスのエタン以上の炭化水素が非生物起源のメタンのポリメリゼーション反応によって生成したという可能性 (Gold and Soter, 1982) が排除される。VR, SRガス全体を通じて $\delta^{13}\text{C}_4 - \delta^{13}\text{C}_3$ と $\delta^{13}\text{C}_3$

— $\delta^{13}\text{C}_2$ が明瞭に相関し, その関係は石油等の高分子炭化水素の熱分解反応に伴う同位体効果 (Chung *et al.*, 1988) に合致する。 $^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ は同じ同位体効果から期待される値に比べ, 同等かもしくは低い値を示している。この点も $\delta^{13}\text{C}$ 値の低い微生物起源のメタンが熱分解起源の炭化水素に様々な割合で付加していると考えられることと説明される。これまでに知られている非生物起源のメタンの事例では, 通常熱分解起源のメタンよりも $\delta^{13}\text{C}$ 値が高く, 本測定結果からそのようなメタンがVRガス中に多量に含まれている可能性は否定される。

1. 緒 言

石油・天然ガス鉱床の炭化水素の起源については, 堆積有機物が地熱ないし微生物の作用で分解し生成したものと考えるのが一般的である (Hunt, 1979; Tissot and Welte, 1984)。この生物起源説 (有機成因説) は, 地球化学的には, ワックス領域における n -アルカンの奇数炭素優位性 (Bray and Evans, 1961) や, パイオマーカー化合物の存在 (Seifert and Moldowan, 1981; Mackenzie *et al.*, 1982) などの証拠によって支持されている。ところがこのような証拠はいずれも石油の炭化水素の起源に関係しており, ガスの炭化水素の生物起源に対する証拠は石油の場合ほど直接的ではない。

近年生物起源説の問題点が指摘される一方で, 非生物起源 (無機成因) の可能性が高いと考えられるメタンの発見が報じられている。東太平洋海膨21°Nの熱水に伴随するメタン (Welhan and Craig, 1979, 1983) やフィリピンZambalesオフィオライトから湧出するメタン (Abrajano *et al.*, 1988, 1990) はその代表例で, 周辺に堆積物が存在しないことから非生物起源であることが確実と考えられている。またソビエトのコラ半島やグリーンランドのアルカリ火成岩 (Petersil'ye and Pripachkin, 1979; Konnerup-Madsen *et al.*, 1979, 1988), ダイアモンド (Melton and Giardini, 1974, 1975), キンバーライト (Giardini and Melton, 1981) に含まれる流体包有物からもメタンやそのほかの炭化水素が見いだされている。更に酸素分圧を緩衝する鉱物組合せの下では, 流体包有物中に最初多くあった二酸化炭素が冷却にともなってメタンに変化する可能性も指摘されている (Gerlach, 1980; Kreulen, 1987; Wakita *et al.*,

1990). このような研究を背景として, Gold and Soter (1980, 1982, 1985) は, 地球創成期のメタンがマントル中に大量に貯蔵されていて, これが地殻中にもたらされて石油・天然ガス鉱床が形成されたという仮説を提唱した. このマントル由来のメタンを探索する目的でスウェーデンの先カンブリア紀の花崗岩質楯状地に深層ポーリングが試みられ (Jeffrey and Kaplan, 1988; Hilton and Craig, 1989), ドレライトの貫入岩体から微量の非生物起源のメタンが検出されている (Jeffrey and Kaplan, 1988).

天然ガスの起源を推定するために, 化学組成や同位体組成に基づく様々な指標が提案されている. そのうちヘリウムの同位体比 ($^3\text{He}/^4\text{He}$) は, マントルの揮発成分の存在を感度よく示す指標として知られており, 多くの研究者が商業生産されている天然ガスの同比を報告している (例えば, Kamenskiy *et al.*, 1971, 1976; Hooker *et al.*, 1985; Oxburgh *et al.*, 1986; Poreda *et al.*, 1986, 1988; Jenden *et al.*, 1988a). その最大値は, 東北日本地域新第三紀堆積盆地の火山性貯留岩に集積する天然ガスの値で, $6-7 R_A$ (R_A : 大気中の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比) ときわめて高く (Wakita and Sano, 1983; Wakita *et al.*, 1990), 同じ地域の火山噴気ガスの値にも匹敵する. Wakita and Sano (1983), Wakita *et al.* (1990) はこのヘリウム同位体比が高いことと同比がメタンの炭素同位体比と相関することを根拠として, 火山性貯留岩の天然ガス中に非生物起源のメタンが多く含まれていると解釈した. この仮説は同ガスに付随する灌水のハロゲン組成の研究からも支持されている (Fukuta, 1986). しかしながらマントル由来のヘリウムがほとんどメタンを伴っていない可能性もあり, ヘリウム同位体比のデータだけでは非生物起源のメタンの寄与を裏付けるのに不十分である (Hooker *et al.*, 1985; Poreda *et al.*, 1986, 1988; Schoell *et al.*, 1988). 例えばGuaymas Basin (カリフォルニア湾) の熱水に付随するガスは, 東太平洋海膨のガスに匹敵するほど $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比が高いにも関わらずメタンの炭素同位体比や $\text{CH}_4/^3\text{He}$ 比は東太平洋海膨のガスと大きく相違し, メタンの起源は生物起源と推定されている (Welhan and Lupton, 1987; Simoneit *et al.*, 1988).

メタンの起源を評価するためには, メタンやメタンと共存する炭素数 2 以上の炭化水素類の化学組成, 及び同位体組成を検討する必要がある. これまでに, メタンの炭素同位体比と炭化水素ガスの化学組成を組み合わせ, ガスの起源を評価する方法が提案され (Stahl, 1974; Bernard *et al.*, 1977; Schoell, 1983), 油ガス田の生

産ガス (Schoell, 1983, 1984; Mattavelli and Novelli, 1987, Jenden *et al.*, 1988b; Jenden and Kaplan, 1989; Clayton *et al.*, 1990) や, 掘削泥水の抽出ガス (Jeffrey and Kaplan, 1988), 堆積物からの湧出ガス (Bernard *et al.*, 1976; Claypool and Kvenvolden, 1983; Brooks *et al.*, 1986; Oremland *et al.*, 1987), 熱水随伴ガス (Simoneit *et al.*, 1988) などの起源推定に広く応用されている.

一方天然ガスのメタン-ブタン (またはメタン-ペンタン) の炭化水素の成分ごとの炭素同位体比の測定が多く, 研究者によって行われ, ガスの起源や生成メカニズムとの関係が議論されている (James, 1983; Sundberg and Bennett, 1983; Chung *et al.*, 1988; Jenden and Kaplan, 1989). Des Marais *et al.* (1981) と Chang *et al.* (1983) は, メタンのポリメリゼーションによってエタン以上の炭化水素が生成する反応を, メタンの放電実験によってシミュレートしており, 得られた生成物はメタン-ブタンの炭素同位体比に関して通常の天然ガスと全く逆のパターンを示すことが報じられている. この炭素同位体比の分布は, メタンやそのほかの炭化水素ガスが生物起源か非生物起源かを判定する上で有効な指標と考えられる.

以上の研究を踏まえ, 本研究では東北日本地域新第三紀堆積盆地に産する天然ガスの化学組成 (メタン-ブタン, 二酸化炭素, 窒素, ヘリウム) と同位体組成 (メタン, エタン, プロパン, n -ブタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値と $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比) を測定し, 火山性貯留岩に集積する天然ガスの生物起源の可能性を中心に, 天然ガスの炭化水素の起源と生成メカニズムに関して詳細な検討を行った.

2. 試料

本研究に用いた天然ガス試料の採取地点を第 1 図に, また坑井データを第 1 表と第 2 表に示した. 内訳は火山性貯留岩 (volcanic reservoir, 以後 VR と略記する) のガスが 16 試料 (第 1 表), 堆積性貯留岩 (sedimentary reservoir, 以後 SR と略記する) のガスが 26 試料 (第 2 表) である. 貯留岩の層準は中新統-更新統にわたり, このうち VR はすべて中新統に属し, 堆積盆地の最深の産出層準である七谷層 (新潟地域), 西黒沢層 (秋田地域) のものが多い. 岩質は SR が凝灰岩質砂岩ないし砂岩であるのに対し, VR は玄武岩, 安山岩, デーサイト, 流紋岩というように様々であり特定の岩質には限定されない. また角レキ凝灰岩や凝灰岩のような火砕岩も火山起源であることから VR とした. SR のガスの内最も浅い層準から産出するもの (紫雲寺 No.26, 27; 東新潟 No.28-30) は水溶性

天然ガスに分類され、地下では灌水に溶存した状態で存在し、石油を伴わない。それ以外のガスはほとんど石油と一緒に産出しており、VRのガスはすべて石油を伴って産出している。

いずれの試料も単一の坑井から産出されたものを、クリスマスツリーの圧力ゲージ部もしくはセパレーターから、水上置換法により採取した。ガスの捕集容器はガラスの円筒(容量50-100ml)で、両端が細くなって真空コックが取り付けられているもの(金原ほか, 1958, p. 57)を用いた。なお容器の材質は希ガス分析用には硬質2級ガラスを、その他の分析用にはパイレックスガラスを使用した。

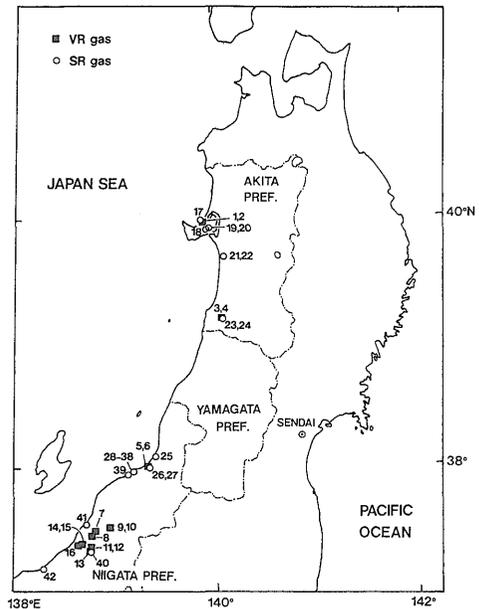
3. 実験

3.1 化学組成

メタン、エタンと無機ガス成分はTCD(熱伝導度検出器)を搭載したガスクロマトグラフ(島津製作所8AIT型)によって測定した。キャリアガスは高純度アルゴンを使用し、カラム充填剤は、エタンと二酸化炭素の分析にはシリカゲルを、ヘリウム、酸素、窒素、メタンの分析にはモレキュラーシーブ5Aを使用した。

プロパンと*n*-ブタン、*i*-ブタンはFID(水素炎イオン化検出器)を搭載したガスクロマトグラフ(島津4CPF型)によって測定し、キャリアガスは高純度ヘリウムを、カラム充填剤はユニビーズ2Sを使用した。

データ処理はインテグレーター(島津クロマトパックC-R1A)を使用し、濃度既知の標準ガスとピーク面積を



第1図 天然ガス試料採取地点。VR(火山性貯留岩)ガスとSR(堆積性貯留岩)がそれぞれ黒塗り四角と白ヌキ丸で表記されており、数字は第1表と第2表のそれに対応している。

Fig. 1 Map of northeast Japan showing the location of the sampling sites. VR (volcanic-reservoir) and SR (sedimentary-reservoir) gases are represented by solid squares and open circles, respectively. Locality numbers correspond to those in Tables 1 and 2.

第1表 天然ガス試料の坑井データ I. VRガス

Table 1 Description of gas samples I. VR (volcanic-reservoir) gases

No.	Field	Well	Depth (m)	Producing unit	Formation name	Reservoir rock type *1	Accompanying oil *2
1	Sarukawa	SK-76s/s	960	V	Funakawa	tuff	crude
2	Sarukawa	SK-76s/s	960	V	Funakawa	tuff	crude
3	Yurihara	SK-9	2,190	B3	Nishikurosawa	basalt	crude
4	Yurihara	SK-9	2,190	B3	Nishikurosawa	basalt	crude
5	Shiunji	SK-23	2,790	2950+3100m	Nanatani	tubr.	cond.
6	Shiunji	SK-23	2,790	2950+3100m	Nanatani	tubr.	cond.
7	Kumoido	SK-20	2,240	Fujikawa I	Shiyya	tubr.	cond.
8	Fujikawa	SK-11D	2,430	I	Shiyya	tubr.	cond.
9	Mitsuke	SK-40D	1,610	GI	Nanatani	tuff	crude
10	Mitsuke	SK-24a	1,780	GII	Nanatani	dacite	crude
11	Minami-Nagaoka	Jurakuji-1	4,520	GT	Nanatani	rhyolite	cond.
12	Minami-Nagaoka	AD-5	4,570	GT	Nanatani	rhyolite	cond.
13	Katakai	SK-22	4,480	GIII	Nanatani	rhyolite	cond.
14	Higashi-Kashiazaki	AA-1	2,500	GT	Nanatani	rhyolite	cond.
15	Higashi-Kashiazaki	AA-1	2,500	GT	Nanatani	rhyolite	cond.
16	Yoshii	SK-7D	2,540	GI	Nanatani	rhyolite	cond.

*1 tubr. = tuff breccia;

*2 crude = crude oil; cond. = condensate

第2表 天然ガス試料の坑井データ II. SRガス
Table 2 Description of gas samples II. SR (sedimentary-reservoir) gases

No.	Field	Well	Depth (m)	Producing unit	Formation name	Reservoir rock type ^{*1}	Accompanying oil ^{*2}
17	Sarukawa	MP-5	680	I	Tentokuji	tfss.	crude
18	Fukukawa	SK-17B	820	900A	Tentokuji	tfss.	crude
19	Nishi-Ogata	SK-7	800	900A	Tentokuji	tfss.	crude
20	Nishi-Ogata	SK-7	800	900A	Tentokuji	tfss.	crude
21	Sotoasahikawa	SR-22	980	VII	Onnagawa	tfss.	crude
22	Sotoasahikawa	SR-114	1,740	XII	Onnagawa	tfss.	crude
23	Yurihara	SK-5	790	IVfg	Tentokuji	tfss.	cond.
24	Yurihara	SK-5	790	IVfg	Tentokuji	tfss.	cond.
25	Shintainai	NS-17	1,940	SI	Shiyya	tfss.	cond.
26	Shiunji	SK-25	520	520m	Nishiyama	ss.	no oil
27	Shiunji	SK-1 ^{*3}	1,130	11b	Nishiyama	ss.	no oil
28	Higashi-Niigata	MG-22	120	120m	Uonuma	ss.	no oil
29	Higashi-Niigata	K6-2	570	G6	Haizume	ss.	no oil
30	Higashi-Niigata	K6-1	1,000	1000m	Haizume	ss.	no oil
31	Higashi-Niigata	NG-5	1,440	1450m	Nishiyama	ss.	cond.
32	Higashi-Niigata	NG-5	1,440	1450m	Nishiyama	ss.	cond.
33	Higashi-Niigata	MS-24	2,090	2100m	Nishiyama	ss.	cond.
34	Higashi-Niigata	MS-31	2,410	2340m	Nishiyama	tfss.	crude
35	Higashi-Niigata	NS-13	3,050	2900mD	Shiyya	tfss.	cond.
36	Higashi-Niigata	NS-13	3,050	2900mD	Shiyya	tfss.	cond.
37	Higashi-Niigata	NS-10	2,930	3100m	Shiyya	tfss.	cond.
38	Higashi-Niigata	MS-22	3,570	3500m	Teradomari	tfss.	cond.
39	Matsuzaki	AB-4	2,960	1d	Shiyya	tfss.	cond.
40	Katakai	SK-1D ^{*4}	3,210	3200m	Teradomari	tfss.	crude
41	Amaze	R-1	1,010		Teradomari	ss.	cond.
42	Kubiki	CH-93	1,870	11lef	Teradomari	tfss.	no oil

*1 tfss. = tuffaceous sandstone; ss. = sandstone

*2 crude = crude oil; cond. = condensate

*3 Nagashima SK-1

*4 Nakahara SK-1D

比較することにより算出した。測定データはエアフリー (サンプリングおよび測定の際に混入した空気を除去した状態) に補正した値を表記することとし、空気の混入量は酸素濃度によって評価することとした。補正前の酸素濃度は平均0.17%である。

3.2 炭素同位体組成

ガスクロマトグラフにより炭化水素を成分ごとに分取してこれを真空ラインに導入し、酸化銅炉で二酸化炭素に変換後分離精製し、これを質量分析計に導入して¹³C/¹²C比を測定した。詳細は以下の通り。

a) ガスクロマトグラフによる分取

ガスの分取には、第2図のようにガスクロマトグラフ (島津4CPF型, TCDとFID付) に四方バルブを2つ配管・接続したものをを用いた。本装置の特色は、バルブの切り替えによって目的成分のみを分取して真空ラインに導入できることと分析カラムに残る高沸点化合物をバックフラッシュによって短時間に追い出せることである。分析カラム充填剤は、メタンの分取にはモレキュラーシーブ5Aを、エタン、プロパン、*n*-ブタンの分取にはユ

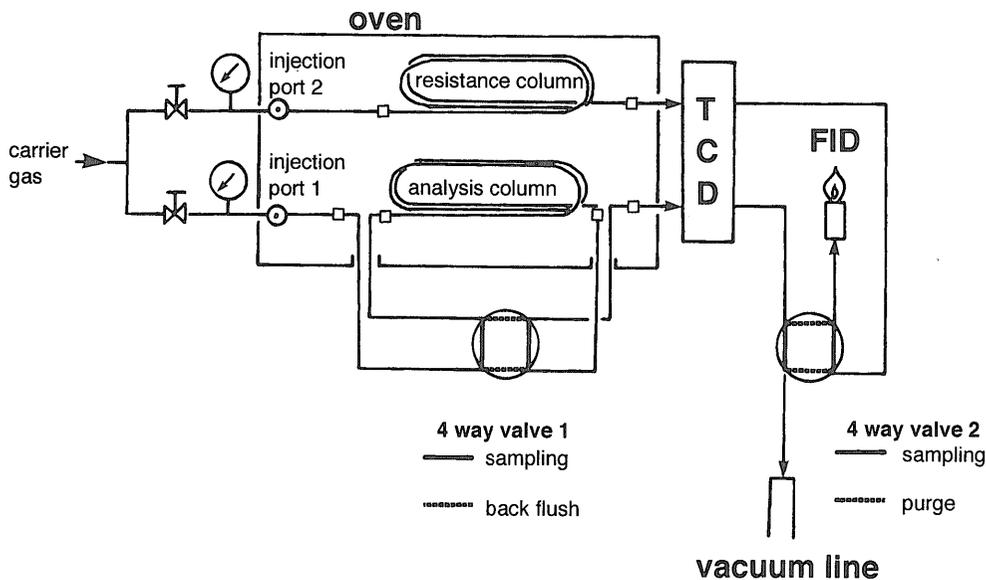
ニビーズ2Sを用いた。キャリアガスは高純度ヘリウムで、流量は分析カラム側を11ml/minに、抵抗カラム側を16ml/minに調整した。

操作の手順は次の通りである。まずバルブ1をサンプリング、バルブ2をパージの状態にし、シリンジによってガス試料5mlを注入口1に注入する。ガス成分の溶出状況をTCDの信号によってモニターし、測定成分の溶出の直前でバルブ2をサンプリングに切り替える。測定成分の溶出が終了したらバルブ2をパージに、バルブ1をバックフラッシュに切り替える。このようにして測定成分だけがキャリアガスとともに真空ライン (この時はヘリウムが充填されほぼ大気圧状態にある) に導入される。

b) 二酸化炭素調製

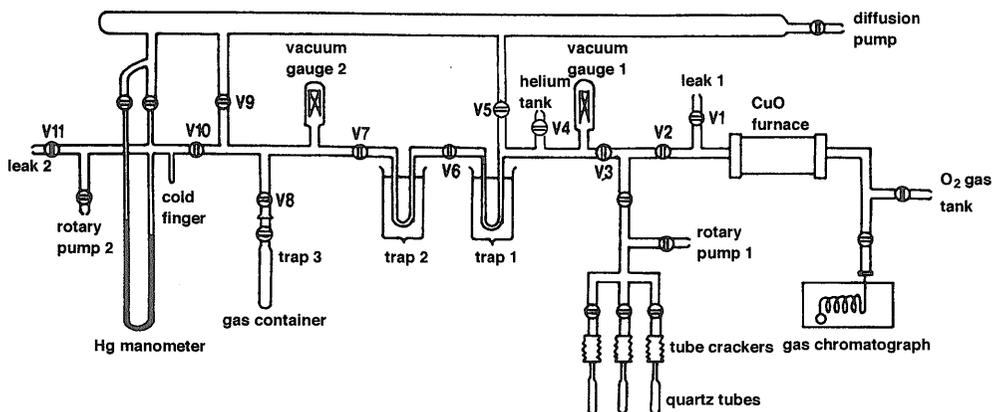
二酸化炭素の調製のための真空ラインの概略を第3図に示した。ラインは酸化銅炉で加熱される部分 (線状酸化銅が充填されている部分) が石英製であるほかはすべてパイレックスガラス製であり、バルブは高真空用Z型コックを使用した。ラインの操作手順は以下の通り。

あらかじめラインを真空排気後、バルブV4より大気圧



第2図 炭化水素分取ガスクロマトグラフの概略

Fig. 2 Schematic representation of the gas chromatograph used for the collection of specific hydrocarbons



第3図 二酸化炭素調製用真空ラインの概略

Fig. 3 Schematic representation of the vacuum line used for the preparation of carbon dioxide

まで高純度ヘリウムを充填し、ガスクロマトグラフから送り出されたキャリアガスが酸化銅炉、トラップ1、トラップ2を経由してリーク2より排出される状態にする。酸化銅炉を900°Cにセットし、トラップ1、2を液体窒素で冷却する。ここでガスクロマトグラフから炭化水素ガスをラインに導入すると、まず酸化銅炉において炭化水素が二酸化炭素と水に変換され、続いてトラップ1、2 (ほとんどトラップ1) においてこれらが捕集される。

V11とV2を閉じ、V1を開け、キャリアガスの出口をリーク2からリーク1に切り替える。ライン中のヘリウムをロータリーポンプ2、拡散ポンプによって排気し高真空 ($< 3 \times 10^{-3}$ torr) に到達後、トラップ1を液体窒素からドライアイス-エタノールに切り替える。このとき二酸化炭素のみがトラップ2に移り、水はトラップ1に残される。次にコールドフィンガーを液体窒素で冷やし、トラップ2をドライアイス-エタノールに切り替え、二酸化炭素

をコールドフィンガーに移す。V10を閉じてからコールドフィンガーの液体窒素をはずし、水銀マンオメーターで二酸化炭素の回収量を読み取る。最後にトラップ3 (測定ガス容器)を液体窒素で冷やしてから、V10を開けて二酸化炭素を測定ガス容器に捕集する。

以上の手順によって回収される二酸化炭素の収率 (炭化水素の注入量から計算される量に対する比率)は95%以上である。

c) 質量分析

二酸化炭素の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の測定はVarian MAT社250型もしくはFinnigan MAT社251型質量分析計により行った。測定試料と標準試料を交互に8回ずつ測定し、その平均値から標準試料の同位体比に対する千分率偏差:

$$\delta^{13}\text{C} (\%) = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 1000$$

ただし、

$$R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$$

を求めた。標準試料としてはまずNBS-21 (分光分析用グラファイト, $\delta^{13}\text{C} = -28.03\text{‰}$ vs. PDB)を坂田ほか (1994)の方法に従って二酸化炭素に変換したものを一次標準とした。これをもとに市販の高純度二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定し作業標準試料とした。測定試料の同位体比はこの作業標準試料に対する $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定し、計算によってPDBスケールに変換した。

測定精度は試料調製作業も含めてメタンが $\pm 0.2\text{‰}$ 、エタン $\sim n$ -ブタンが $\pm 0.5\text{‰}$ 以内である。

3.3 希ガス同位体組成

ガスクロマトグラフで測定したヘリウム濃度のデータをもとに、約 10^{-6}ccSTP のヘリウムが含まれるように測定試料ガスをアンプル (プレーカブルチューブ)に分取し、質量分析計 [山形大学理学部の希ガス測定用質量分析計 (Takaoka, 1976), または岡山大学地球内部実験施設の高分解能質量分析計 (VG社5400型)]の精製ラインに接続し、真空排気後アンプルの毛細管を破って試料を精製ラインに導入した。炭化水素や水素などの妨害成分を酸化銅炉 (約 600°C に加熱)やTi-Zrゲッター炉 (約 750°C に加熱)で除去後、液体窒素で冷却した活性炭により重希ガス (アルゴン, クリプトン, キセノン)をトラップした。気相に残ったヘリウム, ネオンを質量分析計に導入し、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比及び $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比の測定を行った。感度のキャリブレーション及び同位体質量差別効果の補正には標準ガス (空気及びヘリウム同位体混合試料)を使用した。 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比の測定精度は $\pm 5\%$ 以内である。

4. 結果と考察

4.1 天然ガスの化学組成概観

天然ガスの化学組成の分析結果を第3表 (VRガス)と第4表 (SRガス)に示した。VRガスとSRガスの化学組成は類似しており、いずれも炭化水素が主成分で全体の90%以上を占めている。炭化水素の成分ごとの濃度の分布を貯留岩のタイプ別に第4図に示した。メタン, エタン, プロパン, ブタンと炭素数が増えるにつれて濃度が減少する傾向がある。VRガスの成分ごとの濃度範囲はメタンが70.1-90.2%, エタンが4.78-13.3%, プロパンが1.68-8.57%, ブタンが0.85-4.95%, ΣC_{2+} (=エタン+プロパン+i-ブタン+n-ブタン)が7.31-26.8%であり、いずれもSRガスの対応するパラメーターの分散範囲 (メタンが63.1-98.7%, エタンが0.01-15.8%, プロパンが0.00-14.6%, ブタンが0.00-5.90%, ΣC_{2+} が0.01-30.2%)に含まれている。VRガスとSRガスの ΣC_{2+} の平均はそれぞれ12%と9.3%で、VRガスがSRガスに比較してエタン以上の炭化水素の濃度が高い傾向がある。しかしながらSRガスの内、中新統 (下位のガス層)に産するものの ΣC_{2+} は平均11%で、VRガスの ΣC_{2+} の平均値と近い値を示している。VRガスがいずれも中新統に産することを考慮すると、VRガスの ΣC_{2+} はSRガスのそれに近いと判断される。下位の地層に産するガスほどエタン以上の炭化水素の濃度が高くなる傾向は、生物起源説では浅い地層に多く生成する微生物分解ガス (エタン以上の炭化水素をほとんど含まない)と、深い地層に多く生成する熱分解ガス (エタン以上の炭化水素に富む)の混合によって説明することができる。VR, SRガスに対するこのモデルの適用性については、メタンの炭素同位体比のデータと併せて4.3で再度言及する。

非生物起源ガスの炭化水素の化学組成については、これまで東太平洋海膨21°N (EPR)の熱水随伴ガス (Welhan and Lupton, 1987), Zambales産オフィオライト (ZO)からの湧出ガス (Abrajano *et al.*, 1988), アルカリ火成岩の流体包有物 (FI)中のガス (Konnerup-Madsen *et al.*, 1979; Petersil'ye and Pripachkin, 1979), マーチソン隕石 (MM)からの抽出ガス (Yuen *et al.*, 1984)などのデータが報じられており、これらをまとめて第5表に示した。ここでは $\text{C}_2\text{-C}_4$ の炭化水素の濃度がメタンに対する比として表示されている。エタン, プロパン, ブタンの濃度は本表に示したガスの間で大きく異なっており、この組成によって非生物起源のガスを画一的に特徴づけることはできない。この中ではFIのガスがVRのガスと類似の組成を有しており、EPRと

第3表 化学組成 I. VRガス*¹

Table 3 Chemical composition I. VR gases*¹

No.	Field	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	ΣC ₂₊ ^{*2}	C ₁ ^{*3}	CO ₂	N ₂
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(C ₂ +C ₃)		
17	Sarukawa	63.1	9.70	14.6	2.16	3.74	30.2	2.6	1.5	0.3
18	Fukukawa	76.0	10.8	5.46	0.75	0.97	18.0	4.7	4.8	0.1
19	Nishi-Ogata	78.1	9.63	6.37	1.01	1.84	18.9	4.9	2.8	0.2
20	Nishi-Ogata	77.8	8.79	4.96	0.91	1.82	16.5	5.7	2.8	0.3
21	Sotoasahikawa	78.4	5.11	7.46	1.48	2.85	16.9	6.2	2.2	0.3
22	Sotoasahikawa	71.2	15.8	10.0	1.01	1.26	28.1	2.8	0.0	0.1
23	Yurihara	90.1	3.51	0.56	0.30	0.18	4.55	22	5.0	0.3
24	Yurihara	86.7	3.55	1.01	0.38	0.38	5.32	19	5.1	0.3
25	Shintainai	87.3	5.66	2.40	0.49	0.82	9.37	11	2.7	0.3
26	Shiunji	96.1	0.09	0.001	0.000	0.000	0.09	1.1×10 ³	0.7	0.1
27	Shiunji	98.7	0.13	0.08	0.07	0.11	0.39	4.7×10 ²	0.8	0.1
28	Higashi-Niigata	95.5	0.008	0.000	0.001	0.001	0.010	1.2×10 ⁴	1.6	1.2
29	Higashi-Niigata	94.1	0.008	0.002	0.001	0.006	0.017	9.4×10 ³	3.5	0.3
30	Higashi-Niigata	90.3	0.013	0.008	0.006	0.021	0.048	4.3×10 ³	6.3	0.6
31	Higashi-Niigata	94.1	2.11	0.11	0.18	0.08	2.48	42	0.9	0.1
32	Higashi-Niigata	96.3	2.01	0.10	0.14	0.05	2.30	46	0.9	0.2
33	Higashi-Niigata	90.0	4.82	2.11	0.44	0.61	7.98	13	0.4	0.4
34	Higashi-Niigata	88.6	5.42	2.30	0.46	0.62	8.80	11	0.6	0.5
35	Higashi-Niigata	85.7	6.49	2.59	0.55	0.74	10.4	9.4	0.7	0.5
36	Higashi-Niigata	85.8	6.32	2.42	0.51	0.62	9.87	9.8	0.3	0.4
37	Higashi-Niigata	86.8	7.00	2.69	0.48	0.66	10.8	9.0	0.4	0.3
38	Higashi-Niigata	87.8	6.09	2.41	0.61	1.02	10.1	10	1.8	0.1
39	Matsuzaki	88.6	6.57	2.73	0.56	0.79	10.7	9.5	0.5	0.3
40	Katakai	83.0	5.44	1.99	0.37	0.50	8.30	11	4.7	1.8
41	Amaze	91.6	2.34	0.63	0.13	0.12	3.22	31	2.0	3.2
42	Kubiki	90.4	4.90	1.29	0.38	0.42	6.99	15	0.5	0.6

*¹ Compilation of the data from Sakata *et al.* (1986, 1989) and Sakata (1991)

*² ΣC₂₊ = C₂H₆ + C₃H₈ + *i*-C₄H₁₀ + *n*-C₄H₁₀

*³ C₁/(C₂+C₃) = CH₄ / (C₂H₆ + C₃H₈)

第4表 化学組成 II. SRガス*¹

Table 4 Chemical composition II. SR gases*¹

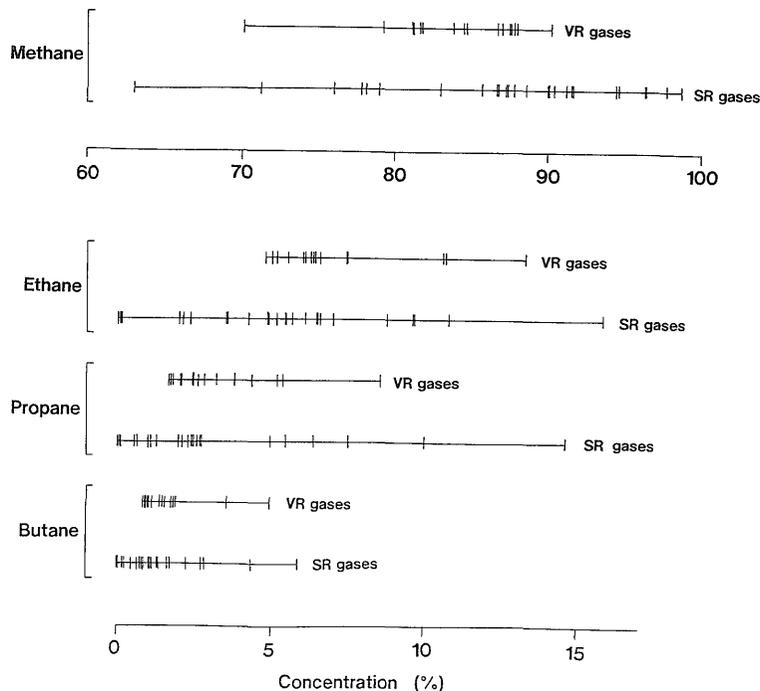
No.	Field	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	ΣC ₂₊ ^{*2}	C ₁ ^{*3}	CO ₂	N ₂
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(C ₂ +C ₃)		
1	Sarukawa	87.6	6.58	3.79	0.43	1.46	11.9	8.4	0.1	0.5
2	Sarukawa	84.7	6.09	3.81	0.47	1.10	11.5	8.6	0.0	0.5
3	Yurihara	81.6	10.7	5.36	0.71	1.20	18.0	5.1	0.0	0.5
4	Yurihara	81.2	10.6	5.18	0.72	1.11	17.6	5.2	0.0	0.6
5	Shiunji	87.0	7.44	2.82	0.54	0.85	11.7	8.5	0.6	0.4
6	Shiunji	83.8	7.48	3.21	0.67	1.09	12.5	7.8	0.5	0.6
7	Kumoide	90.2	6.00	2.03	0.40	0.53	8.96	11	0.0	0.4
8	Fujikawa	70.1	13.3	8.57	2.49	2.46	26.8	3.2	0.1	0.5
9	Mitsuke	87.5	6.34	2.62	0.55	0.85	10.4	9.8	0.0	2.2
10	Mitsuke	88.0	6.26	2.48	0.48	0.66	9.88	10	0.0	1.5
11	Minami-Nagaoka	84.5	4.78	1.68	0.41	0.44	7.31	13	5.8	2.4
12	Minami-Nagaoka	81.8	4.99	1.74	0.42	0.49	7.64	12	6.3	2.3
13	Katakai	81.1	5.00	1.81	0.48	0.55	7.84	12	6.4	2.8
14	Higashi-Kashiazaki	87.8	5.51	2.44	0.61	0.78	9.34	11	0.0	2.8
15	Higashi-Kashiazaki	86.7	5.15	2.09	0.46	0.54	8.24	12	0.0	2.4
16	Yoshii	78.3	6.33	4.32	1.52	2.05	14.2	7.4	0.0	2.1

*¹ Compilation of the data from Sakata *et al.* (1986, 1989) and Sakata (1991)

*² ΣC₂₊ = C₂H₆ + C₃H₈ + *i*-C₄H₁₀ + *n*-C₄H₁₀

*³ C₁/(C₂+C₃) = CH₄ / (C₂H₆ + C₃H₈)

火山性貯留岩に集積する天然ガスの炭化水素の起源 (坂田 ほか)



第4図 天然ガスの炭化水素の濃度分布

Fig. 4 Variation in the hydrocarbon concentration of the VR and SR gases

第5表 非生物起源ガスの炭化水素組成

Table 5 Hydrocarbon composition of abiogenic gases

	C_2H_6/CH_4 (10^{-2})	C_2H_4/CH_4 (10^{-2})	C_3H_8/CH_4 (10^{-3})	C_4H_{10}/CH_4 (10^{-3})
East Pacific Rise ^{#1}	0.04 ~ 0.1	0.03 ~ 0.07	0.6 ~ 0.9	0.7
Zambales Ophiolite ^{#2}	0.2 ~ 0.3	0.07 ~ 0.13	-	-
Fluid Inclusion ^{#3}	1.6 ~ 8	- ^{#6}	4 ~ 9	-
Fluid Inclusion ^{#4}	6 ~ 37	- ^{#6}	6 ~ 82	2 ~ 30
Meteorite ^{#5}	96	15	1000	1100
VR gases	5.7 ~ 19	<0.001	20 ~ 122	10 ~ 71

^{#1} Hydrothermal fluids from the East Pacific Rise 21°N (Welhan and Lupton, 1987).

^{#2} Gas seeps from the Zambales Ophiolite (Abrajano et al., 1988).

^{#3} Fluid inclusions in minerals from the alkaline rocks of the Khibiny massif (Petersil'ye and Pripachkin, 1979).

^{#4} Fluid inclusions in minerals from the alkaline Ilimaussaq intrusion (Konnerup-Madsen et al., 1979).

^{#5} Murchison meteorite (Yuen et al., 1984).

^{#6} not reported.

ZOのガスはVRのガスに比べて3成分の濃度が低く、MMのガスは逆に高い濃度を示している。またEPR, ZO, MMのガスには多ければエタンと同等、少なくともエタンの1/6程度の濃度でエチレンが含まれており、この点においてVRガスと区別される。しかしながらFIのガスにはエチレンの存在が報じられていないため、この点でもFIガスとVRガスを区別することができない。したがってVRガスとSRガスの炭化水素組成が類似しているとしても、それだけでVRガスに対する非生物起源の炭化水素の寄与が小さいと断定することはできない。

炭化水素以外で相対的に多い成分は二酸化炭素と窒素である。一般に天然ガスの二酸化炭素は有機物の酸化による以外にマグマの脱ガス、あるいはマグマからの熱や酸によって炭酸塩岩が分解することによりもたらされることが推定されている (Urabe *et al.*, 1985)。また Wakita and Sano (1983) はマグマ起源の二酸化炭素と水素の反応によってVRガスのメタンが生成した可能性を提唱している。もしそうであればVRガスの二酸化炭素の濃度はSRガスに比べて高い傾向が現れるものと予想される。実際の分析結果ではVRガスの二酸化炭素の濃度範囲は0.0-6.4%でSRガスの濃度範囲0.0-6.3%と同様であり、VRガスの平均値1.2%はSRガスの値2.0%よりもむしろ低めである。また同じ油ガス田の中のVRガスとSRガスの比較でも、由利原のNo.3, 4 (0%)とNo.23, 24 (5%)のように、VRガスがSRガスよりも二酸化炭素濃度が低い場合もある。このことは二酸化炭素が必ずしもVRガスに特徴的な成分ではないことを示している。

天然ガスの窒素については大気起源以外のものが含まれているケースが知られており、マグマ活動を通じて下部地殻または上部マントルからもたらされている可能性が指摘されている (Matsuo *et al.*, 1978; Urabe *et al.*, 1985; Jenden *et al.*, 1988a)。VRガスの窒素の濃度範囲は0.4-2.8%でSRガスの範囲0.1-3.2%とほぼ同じであるが、VRガスの平均値1.4%はSRガスの平均値0.57%よりも明かに高い傾向がある。また同じ油ガス田の中の比較でも、片貝ガス田のNo.13 (2.8%)とNo.40 (1.8%)のように、VRガスがSRガスよりも窒素濃度が高い傾向が認められる。このことから窒素はVRガスに特徴的な成分の1つであることが推定される。この点に関してはヘリウムのデータと併せて4.2において再度言及する。

4.2 ヘリウム濃度と同位体比

ヘリウムの濃度と同位体比 ($^3\text{He}/^4\text{He}$) 及びヘリウム/ネオン比 ($^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$) の分析結果を第6表 (VRガス)

と第7表 (SRガス) に示した。またヘリウムの濃度と同位体比の頻度分布をそれぞれ第5図と第6図に示した。

一般に天然ガスのヘリウム濃度は古生界ガス > 中生界ガス > 新生界ガス という関係で、古い地層に産するものほど濃度が高い傾向がある。例えば北アメリカ産の天然ガスのうち、古生界のガスでは104ppm (= 1%) オーダーのヘリウムが見いだされている一方、第三系のガスではほとんど100ppm未満になっている (Katz, 1968; 福田, 1983)。本研究の天然ガスのヘリウム濃度は < 2-61ppm で北アメリカの第三系の天然ガスと同様である。貯留岩のタイプ別では、VRガスのヘリウム濃度は平均22ppmで過半数の試料が9ppm以上であるのに対し、SRガスのヘリウム濃度は平均4ppmで9ppm以上の試料は2つしかなく、9割以上は9ppm未満である (第5図)。また同じ油ガス田の中のVRガスとSRガスの比較でも、由利原のNo.3, 4 (9または10ppm) とNo.23, 24 (5または3ppm)、あるいは片貝のNo.13 (30ppm) とNo.40 (19ppm) のように、VRガスがSRガスよりもヘリウム濃度が高い傾向が認められる。したがってヘリウムは明らかにVRガスに特徴的に多い成分と考えられる。

天然ガスの中のヘリウムの起源としては大気のほかにマントルと地殻が挙げられる。このうち地殻のヘリウムは主としてU, Thなどの放射壊変によってもたらされることから、 ^4He に富み $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比は0.01-0.04 R_A (R_A は大気の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比で 1.4×10^{-6} に相当する) と推定されている (Mamyrin and Tolstikhin, 1984)。これに対してマントル起源のヘリウムは ^3He に富む始源的なヘリウム (100-500 R_A ; Mamyrin and Tolstikhin, 1984) と放射性起源のヘリウムの混合したもので、東太平洋海膨などの中央海嶺の熱水ガス (8 R_A) からハワイやアイスランドなどのホットスポット (> 35 R_A) に至るまで幅があるものの、大気よりも際だって高い同位体比を有することが確実である (Lupton, 1983)。このためヘリウム同位体比はマントル揮発成分の有無を示すトレーサーとして広く活用されている。

天然ガスのヘリウム同位体比 ($^3\text{He}/^4\text{He}$ 比) についてはこれまでに多くの報告があり、大陸の古い安定地塊上に分布する油ガス田では殆ど放射性起源のヘリウムに相当する低い同位体比を示すこと (Oxburgh *et al.*, 1986; Xu *et al.*, 1995)、また前弧海盆、背弧海盆、リフト海盆などのプレートの境界近傍に位置する油ガス田のガスはマントル寄りの高い値を有すること (Wakita and Sano, 1983; Poreda *et al.*, 1986, 1988; Wakita *et al.*, 1990) などが知られている。

本研究の天然ガスのヘリウム同位体比は、VRガスの

火山性貯留岩に集積する天然ガスの炭化水素の起源 (坂田 ほか)

第6表 同位体組成 I. VRガス*1
Table 6 Isotopic composition I. VR gases*1

No.	Field	He (ppm)	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (10^{-6})	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ (10^0)	$^3\text{He}/^4\text{He}^{*2}$ (R/R _A)	$\text{CH}_4/^3\text{He}$ (10^9)	$\delta^{13}\text{C}_1$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_2$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_3$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_4$ (‰)
1	Sarukawa	4	6.6	240	4.7	33	-52.8			
2	Sarukawa	4					-53.9	-32.5	-27.7	-25.3
3	Yurihara	9	9.3	72	6.7	9.8	-36.4			
4	Yurihara	10					-36.5	-25.6	-24.0	-22.9
5	Shiunji	3	6.7	200	4.8	43	-38.9			
6	Shiunji	<2					-37.5	-22.7	-21.8	-21.5
7	Kumoide	2	7.1	85	5.1	64	-35.0			
8	Fujikawa	<2					-34.7	-22.9	-21.3	-20.8
9	Mitsuke	25	10.9	810	7.8	3.2	-34.7			
10	Mitsuke	31	10.5	42	7.5	2.7	-35.0	-23.5	-22.2	-21.7
11	Minami-Nagaoka	28	9.5	1100	6.8	3.2	-33.2			
12	Minami-Nagaoka	28	9.4	68	6.7	3.1	-33.5	-22.0	-20.8	-20.6
13	Katakai	30	9.2	15	6.7	2.9	-33.7	-22.4	-21.0	-20.5
14	Higashi-Kashiazaki	58	9.0	2000	6.4	1.7	-33.3			
15	Higashi-Kashiazaki	61					-33.3	-24.1	-22.0	-21.1
16	Yoshii	56	9.2	220	6.6	1.5	-33.1			

*1 Compilation of the data from Sakata *et al.* (1986, 1989) and Sakata (1991)

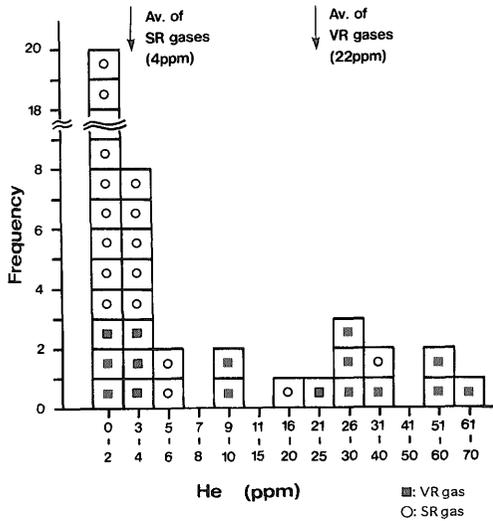
*2 Corrected for air contamination after Jenden *et al.* (1988a)

第7表 同位体組成 II. SRガス*1
Table 7 Isotopic composition II. SR gases*1

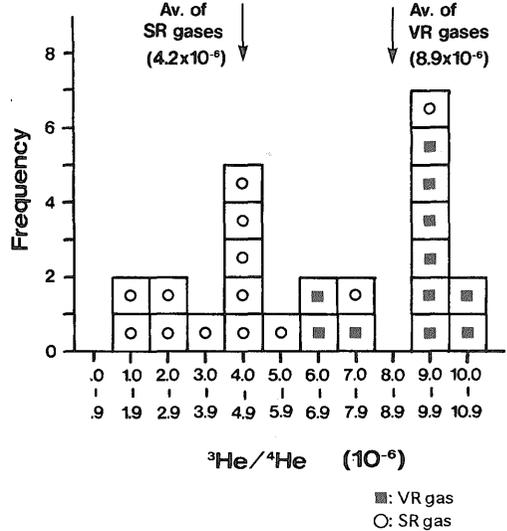
No.	Field	He (ppm)	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (10^{-6})	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ (10^0)	$^3\text{He}/^4\text{He}^{*2}$ (R/R _A)	$\text{CH}_4/^3\text{He}$ (10^9)	$\delta^{13}\text{C}_1$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_2$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_3$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_4$ (‰)
18	Fukukawa	<2					-46.2	-31.1	-26.6	-24.2
19	Nishi-Ogata	4	7.2	21	5.2	27	-51.1			
20	Nishi-Ogata	3					-51.6	-30.1	-26.4	-24.5
21	Sotoasahikawa	<2					-53.6			
22	Sotoasahikawa	<2	1.6	1.5	1.2		-49.8	-29.8	-26.0	
23	Yurihara	5					-47.5			
24	Yurihara	3	2.7	75	1.9	110	-47.2	-24.1	-23.2	-22.6
25	Shintainai	2	4.2	12	3.1	100	-42.3			
26	Shiunji	<2					-59.8			
27	Shiunji	<2					-54.8			
28	Higashi-Niigata	<2	1.3	4.0	0.9		-58.0			
29	Higashi-Niigata	<2					-66.1			
30	Higashi-Niigata	<2					-64.5			
31	Higashi-Niigata	<2	2.2	7.8	1.6		-54.9			
32	Higashi-Niigata	<2					-54.4	-22.8		
33	Higashi-Niigata	<2	3.0	4.3	2.2		-50.4	-23.5	-22.0	-21.4
34	Higashi-Niigata	<2					-48.6	-23.6	-22.1	-21.4
35	Higashi-Niigata	2	4.2	6.6	3.1	100	-40.2	-23.1	-22.1	-21.4
36	Higashi-Niigata	<2	4.4	15	3.2		-40.9			
37	Higashi-Niigata	4					-39.5	-23.9	-22.7	-22.0
38	Higashi-Niigata	2	5.9	63	4.2	75	-35.1			
39	Matsuzaki	2	4.3	96	3.1	100	-41.7			
40	Katakai	19					-34.3	-23.9	-22.5	-21.7
41	Amaze	38	9.1	38	6.6	2.7	-32.0			
42	Kubiki	3	4.1	13	3.0	72.0	-35.7	-26.0	-21.8	-22.3

*1 Compilation of the data from Sakata *et al.* (1986, 1989) and Sakata (1991)

*2 Corrected for air contamination after Jenden *et al.* (1988a)



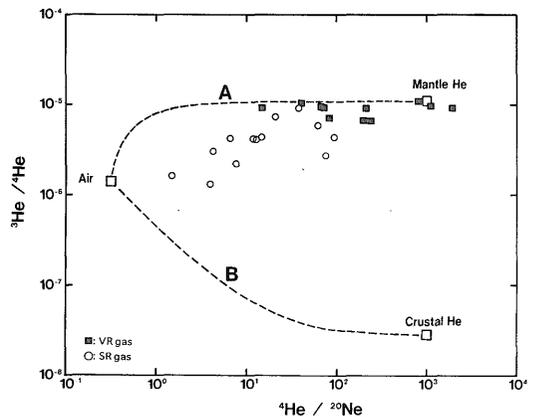
第5図 ヘリウム濃度の頻度分布
Fig. 5 Frequency diagram showing the concentration of helium in the VR and SR gases



第6図 ヘリウム同位体比の頻度分布
Fig. 6 Frequency diagram showing the isotope ratio of helium in the VR and SR gases

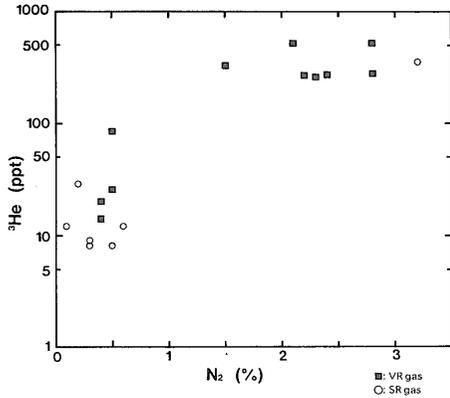
$^3\text{He}/^4\text{He}$ 比がすべて 6×10^{-6} 以上であるのに対し、SRガスの殆どが 6×10^{-6} 未満であり (第6図)、またVRガスとSRガスの同位の平均値がそれぞれ 8.9×10^{-6} および 4.2×10^{-6} であり、Wakita and Sano (1983), Wakita *et al.* (1990) の指摘するように、VRガスがSRガスに比べて明瞭に高い傾向が認められる。ただしSRガスの中にも尼瀬No41 (9.1×10^{-6}) のように極めて高い同位体比を有するケースもあり、程度の差はあれ全試料を通じてマントル起源のヘリウムの寄与があると推定される。

この貯留岩タイプ別のヘリウム同位体比の相違の原因を把握するために、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比の関係を第7図に示した。この図の破線Aは大気ヘリウム ($^3\text{He}/^4\text{He}=1.4 \times 10^{-6}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}=0.318$)とマントル起源ヘリウム ($^3\text{He}/^4\text{He}=1.1 \times 10^{-5}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}=10^3$)の混合を、破線Bは大気ヘリウムと地殻起源ヘリウム ($^3\text{He}/^4\text{He}=2.8 \times 10^{-8}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}=10^3$)の混合を示している。ここでマントル起源のヘリウムとしてはカムチャツカや日本、ニュージーランド、ラッセンパークなど、環太平洋地域での温泉ガスや火山噴気のデータ (Kamenskiy *et al.*, 1976; Craig *et al.*, 1978; Nagao *et al.*, 1981; Torgersen *et al.*, 1982; Sano and Wakita, 1985; Sano *et al.*, 1987) の最高値から推定されるサブダクションタイプのヘリウムの値を採用した。本研究の天然ガスは全体として $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比が高くなるにつれて $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比も高くなり、混合線Aに近づいていく傾向が認め

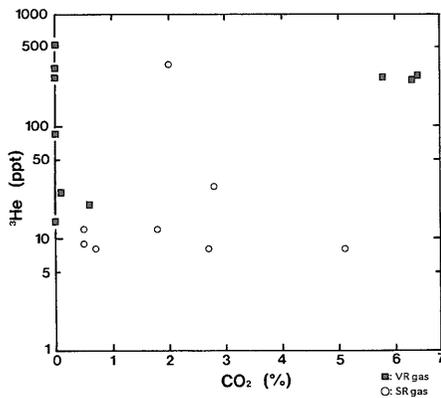


第7図 $^3\text{He}/^4\text{He}$ と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ の関係。破線Aは大気ヘリウムとマントルヘリウムの混合曲線を、破線Bは大気ヘリウムと地殻ヘリウムの混合曲線を示す。

Fig. 7 Plot of $^3\text{He}/^4\text{He}$ vs. $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$. Dashed curves A and B indicate the mixing of atmospheric vs. mantle helium and atmospheric vs. crustal helium, respectively.



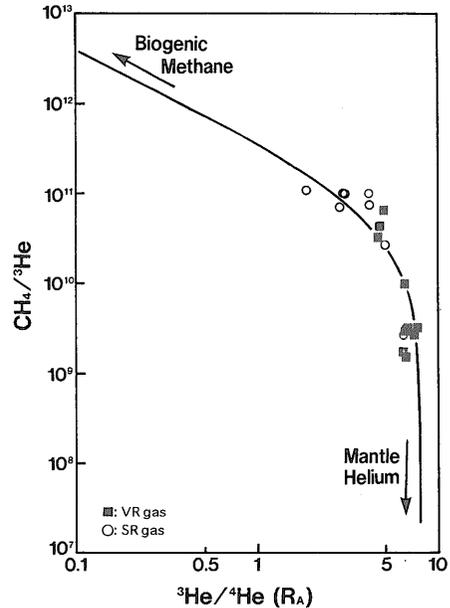
第8図 ^3He と N_2 の関係
Fig. 8 Plot of ^3He vs. N_2



第9図 ^3He と CO_2 の関係
Fig. 9 Plot of ^3He vs. CO_2

られる。VRガスはほとんどが混合線Aの近くにプロットされており、しかも $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比が10以上であることから、そのヘリウムはほとんどマントル起源であり大気と地殻からのヘリウムの寄与は小さいと考えられる。これに対してSRガスはVRガスに比べて $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比が低く、しかもその比が低くなるにつれて混合線Aから下方($^3\text{He}/^4\text{He}$ 比が低くなる方向)にシフトする傾向が認められる。このことからSRガスがVRガスに比べて $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比が低い原因として、大気起源のヘリウムが相対的に多く含まれていることに加えて、地殻起源のヘリウムの寄与もVRガスより高いことが挙げられる。

以上のようにVRガスがSRガスに比べてマントル起源のヘリウムを多く含み、地殻起源のヘリウムの割合が



第10図 $\text{CH}_4/^3\text{He}$ と $^3\text{He}/^4\text{He}$ の関係。曲線は生物起源メタン ($\text{CH}_4/^3\text{He} = 2 \times 10^{13}$, $^3\text{He}/^4\text{He} = 0.02 R_A$)と、メタンを含まないマントルヘリウム ($\text{CH}_4/^3\text{He} = 0$, $^3\text{He}/^4\text{He} = 8 R_A$) の2つの端成分の混合曲線を示す。
Fig. 10 Plot of $\text{CH}_4/^3\text{He}$ vs. $^3\text{He}/^4\text{He}$. Solid curve indicates mixing between two end-members: biogenic methane ($\text{CH}_4/^3\text{He} = 2 \times 10^{13}$, $^3\text{He}/^4\text{He} = 0.02 R_A$) and mantle helium not associated with the methane ($\text{CH}_4/^3\text{He} = 0$, $^3\text{He}/^4\text{He} = 8 R_A$).

低いことは確実である。Wakita and Sano (1983), Wakita *et al.* (1990)はこのVRガスの中のマントル起源のヘリウムがマグマ活動によってもたらされたものであり、その際ヘリウムと一緒にマグマから供給された二酸化炭素が還元されてVRガスのメタンが生成したと解釈している。この仮説ではマントル起源のヘリウムが二酸化炭素を伴っていたという前提に立っている。しかしながらこの点は必ずしも自明ではなく、ヘリウムが二酸化炭素とは独立に火山性貯留岩中にもたらされた可能性もある。Urabe *et al.* (1985)は日本各地の温泉・鉱泉ガス、天然ガスについて ^3He の濃度が窒素濃度と正の相関関係を示し、二酸化炭素の濃度とは逆相関の関係にあることを見いだしている。同論文ではこの点について次の様な解釈が述べられている：

(1)深部起源の窒素とヘリウムがマグマとともに上昇し、

それが浅部において炭酸塩岩や有機物の分解等で生じた二酸化炭素によって希釈されている。

(2) マグマ起源の揮発成分のうち、二酸化炭素はヘリウム・窒素よりも比較的早い時期にマグマから放出され、しかもヘリウム・窒素に比べて反応性が高いことから、それらよりも先に消失している。

これらの解釈はマントル起源のヘリウムを運搬したと予想されるマグマの上昇が必ずしも多量の二酸化炭素をVR中にもたらしたとは限らないことを示唆している。

本研究の天然ガスについて³Heの濃度 (ヘリウム濃度と³He/⁴He比から計算で得られる値) を窒素と二酸化炭素の濃度に対してプロットしたのが第8図と第9図である。Urabe *et al.* (1985) と同じように³Heは窒素との相関性が高く、二酸化炭素との相関性が低い。このことから本研究のVRガスに含まれているマントル起源のヘリウムが必ずしも多量の二酸化炭素を伴っていたとは限らないと考えることができる。

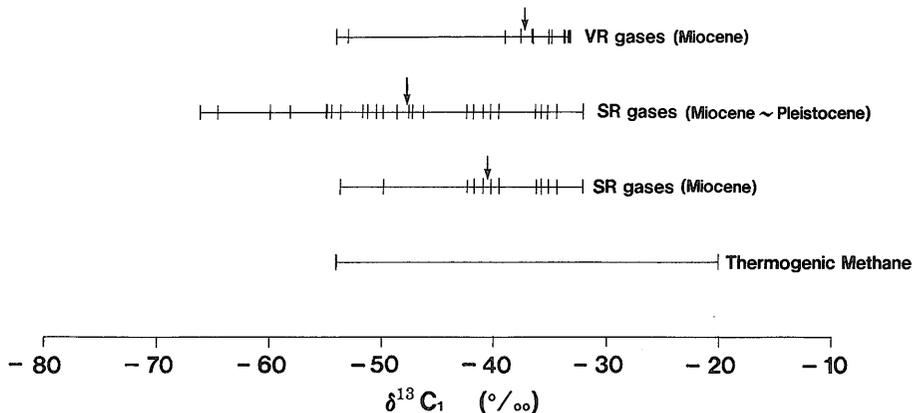
メタンとヘリウムの濃度、及びヘリウム同位体比からCH₄/³He比を計算し、第6表 (VRガス) と第7表 (SRガス) に示した。VRガスのCH₄/³He比は1.5×10⁹~6.4×10¹⁰であり、これはメタンが生物起源とされるGuaymas Basinの熱水随伴ガスの同比 (3.2×10⁹: Welhan, 1988) に比べて同等もしくは1桁高く、メタンが非生物起源とされる東太平洋海膨の熱水随伴ガスの同比 (3.5~6.5×10⁹: Welhan, 1988) よりも3-4桁高

い値である。このことは、VRガスに東太平洋海膨の熱水随伴ガスと同じ組成をもつ非生物起源のガスが含まれていたことを想定すると、VRガスのメタンに占める非生物起源のメタンの比率は1%にも満たないことを意味している。

CH₄/³He比と³He/⁴He比の関係を第10図に示した。全試料を通じて³He/⁴He比が高くなるにつれてCH₄/³He比が減少する傾向が存在し、VRガスとSRガスのプロットは一連のものとして捉えることができる。第10図には放射性起源のヘリウムを含む生物起源メタン (CH₄/³He = 2×10¹³, ³He/⁴He = 0.02R_A) とメタンを含まないマントルヘリウム (CH₄/³He = 0, ³He/⁴He = 8R_A) の2つの端成分を想定した場合の混合曲線を示した。VRガスとSRガスのいずれの点もこの曲線によくフィットしており、この2成分混合モデルが本研究のガスに適用されることが示されている。すなわちVRガスのメタンをすべて生物起源と仮定しても、ヘリウムの濃度と同位体比のデータを矛盾なく説明することが可能であり、マグマ起源のメタンを想定する必然性はない。

4.3 メタンの炭素同位体比

メタンの炭素同位体比 (δ¹³C₁) の分析結果を第6表 (VRガス) と第7表 (SRガス) に示すとともにその分布を第11図に表した。VRガスのδ¹³C₁は-53.9~-33.1‰で、SRガスの同分散範囲 (-66.1~-32.0‰) に含まれている。VRガスはSRガスに比べて相対的に



第11図 メタンの炭素同位体比の分布。矢印は平均の位置を示す。同じ堆積盆地のケロジェンの炭素同位体比から推定される熱分解起源のメタンのδ¹³C値の範囲を併記した。

Fig. 11 Variation in the carbon isotopic composition of the methane. Arrows indicate the average for the gases of specific groups. The δ¹³C range of thermogenic methane estimated from that of kerogen in the Green Tuff basin is shown for comparison.

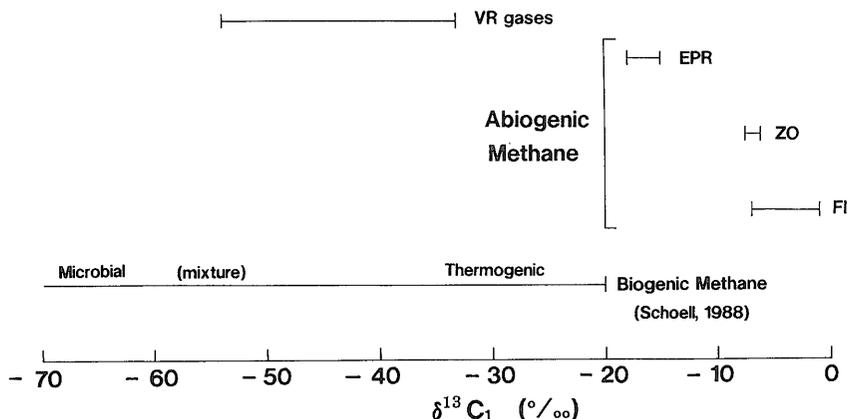
$\delta^{13}\text{C}_1$ が高いものも多く、平均値を比べるとVRガス(-37.2‰)はSRガス(-47.6‰)よりも10%ほど高い。VRガスはいずれも中新統から産出されており、もしSRガスについても中新統から産出するものに限定すれば、 $\delta^{13}\text{C}_1$ の分布は-53.6~-32.0‰(平均-40.5‰)で、VRガスとの差が小さくなる(第11図)。

一般にメタンが高分子炭化水素化合物の熱分解によって生成する場合、その $\delta^{13}\text{C}$ 値は同反応の速度論的同位体効果(Sackett *et al.*, 1968)のために、もとの高分子炭化水素の $\delta^{13}\text{C}$ 値よりも0~25%低くなることがモデル化合物(*n*-octadecane)や頁岩、ケロジェン、石油、石炭等の加熱実験によって明らかにされている(Sackett *et al.*, 1968; Sackett and Menendez, 1972; Sackett, 1978; Chung and Sackett, 1980; Rohrback *et al.*, 1984; McCarty and Felbeck, 1986)。東北日本地域新第三紀堆積盆地のケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は-29~-20‰(Sakata *et al.*, 1994)であり、このケロジェンの熱分解によって生成するメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は-20~-54‰の範囲内にあることが予想される(第11図)。これは一般的に合意されている熱分解起源のメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の範囲(Fuex, 1977; Schoell, 1988)とも一致して

いる。測定されたVRガスの $\delta^{13}\text{C}_1$ はいずれもこの範囲に含まれており、メタンを熱分解起源と考えることはメタンの炭素同位体からみて合理的である。

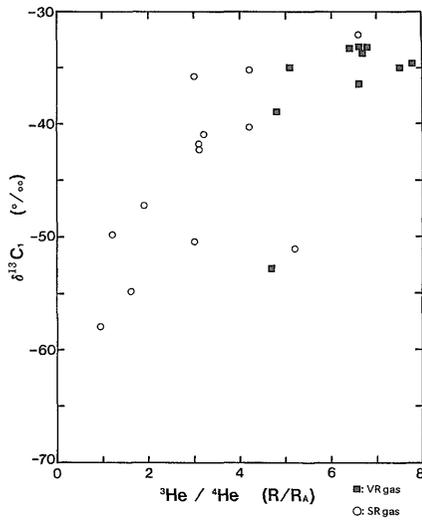
非生物起源のメタンの炭素同位体比としてはこれまでに東太平洋海膨21°N(EPR)の熱水随伴ガス(Welhan and Craig, 1983)やフィリピン^のZambales産オフィオライト(ZO)からの湧出ガス(Abrajano *et al.*, 1988, 1990)、コラ半島やグリーンランドのアルカリ火成岩の流体包有物(FI)中のガス(Petersil'ye and Pripachkin, 1979; Konnerup-Madsen *et al.*, 1988)などの $\delta^{13}\text{C}_1$ が報じられており、第12図にまとめて示した。これらはいずれも堆積物から遠く隔離された環境において見いだされていることから、確実に非生物起源と考えられるものである。その $\delta^{13}\text{C}_1$ は-20~0‰の範囲に分布しており、VRガスのメタンとは明瞭に相違している。

メタンの炭素同位体比とヘリウム同位体比の関係を第13図に示した。VRガスとSRガスの全試料を通じて $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比が高くなるに連れて $\delta^{13}\text{C}_1$ も高くなる傾向が認められ、一次の回帰分析による相関係数が0.74と計算される。Wakita *et al.* (1990)はこの相関性をマグマ起源と生物起源の2成分混合で説明し、そのモデルによって



第12図 非生物起源のメタンとVRガスのメタンの炭素同位体比の比較。EPRは東太平洋海膨21°Nの熱水随伴メタン(Welhan and Craig, 1983)、FIはアルカリ火成岩の流体包有物中のメタン(Petersil'ye and Pripachkin, 1979; Konnerup-Madsen *et al.*, 1988)、ZOはフィリピンのZambalesオフィオライトから湧出するメタン(Abrajano *et al.*, 1988, 1990)を示す。

Fig. 12 Carbon isotopic composition of methane from the VR gases in comparison with abiogenic methanes as follows: EPR, methane associated with hydrothermal fluids at the 21°N East Pacific Rise (Welhan and Craig, 1983); FI, methane in fluid inclusions of alkalic igneous rocks (Petersil'ye and Pripachkin, 1979; Konnerup-Madsen *et al.*, 1988); ZO, methane issuing from the ophiolite at Zambales in the Philippines (Abrajano *et al.*, 1988, 1990).

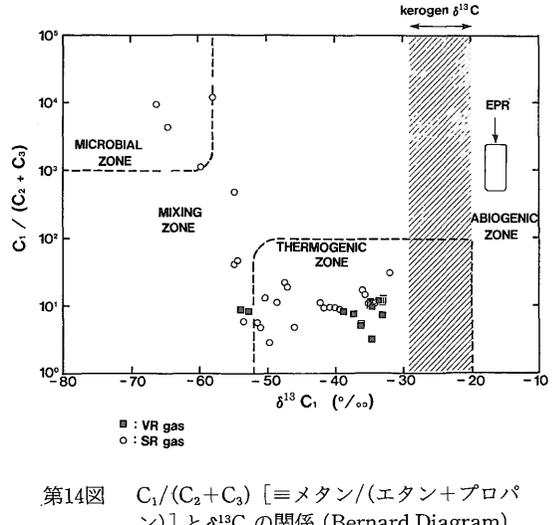


第13図 $\delta^{13}C_1$ と ${}^3He/{}^4He$ の関係。両パラメーター間に正の相関性 ($r^2=0.74$) が認められる。
 Fig. 13 Plot of $\delta^{13}C_1$ vs. ${}^3He/{}^4He$. A positive correlation ($r^2=0.74$) is observed between the two parameters.

VRガスに対するマグマ起源のメタンの寄与率を30~40%と見積っている。しかしながらこの相関性は 3He と地殻熱流量が相関すること (Lupton, 1983; Porceda *et al.*, 1986) を考慮すれば、 ${}^3He/{}^4He$ が高いところで地温が高く堆積有機物の熱分解反応が効果的に進行するために、微生物起源のメタンに対する熱分解起源のメタンの比率が高くなり、その結果メタンの $\delta^{13}C$ が高くなったと考えることもできる。すなわちマグマ起源のメタンを想定せず生物起源のメタンだけで説明することも可能である。この解釈は測定された $\delta^{13}C_1$ が最高でも-30‰未満で、通常の熱分解起源のメタンの範囲にあるという点で合理的である。またメタン-プロパンの化学組成と $\delta^{13}C_1$ の関係(4.4参照)や、メタン、エタン、プロパン、*n*-ブタンの $\delta^{13}C$ の関係(4.5参照)からもこの解釈が支持される。

4.4 メタンの炭素同位体比とメタン-プロパンの化学組成の関係

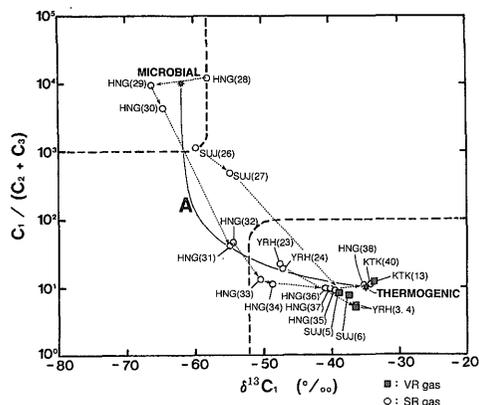
$C_1/(C_2+C_3)$ [=メタン/(エタン+プロパン)比] と $\delta^{13}C_1$ の関係を第14図に示した。このダイアグラムは Bernard *et al.* (1977) によって提案されたものであり、一般にグラフの左上 [$\delta^{13}C_1 < -58\text{‰}$, $C_1/(C_2+C_3) > 10^3$], 右下 [$\delta^{13}C_1 > -52\text{‰}$, $C_1/(C_2+C_3) < 10^3$], 左下 [$\delta^{13}C_1 < -52\text{‰}$, $C_1/(C_2+C_3) < 10^3$] の領域が、それぞれ微生物起源、熱分解起源、及びこの両者の混合起源



第14図 $C_1/(C_2+C_3)$ [=メタン/(エタン+プロパン)] と $\delta^{13}C_1$ の関係 (Bernard Diagram)。微生物起源と熱分解起源の境界は Claypool and Kvenvolden (1983) にしたがって定めた。
 Fig. 14 Plot of $C_1/(C_2+C_3)$ [=methane/(ethane+propane)] vs. $\delta^{13}C_1$ (Bernard Diagram). Boundaries of microbial and thermogenic methanes are drawn after Claypool and Kvenvolden (1983).

に対応すると解釈されている (Claypool and Kvenvolden, 1983; Schoell, 1984)。本図でVRガスは熱分解起源と混合起源の領域に、またSRガスは熱分解起源、混合起源、微生物起源の全領域に渡ってプロットされている。 $\delta^{13}C_1 = -70 \sim -50\text{‰}$ の領域では、SRガスの $C_1/(C_2+C_3)$ は $10^4 \sim 10^0$ の範囲で $\delta^{13}C_1$ の増加とともに減少する傾向が認められる。また $\delta^{13}C_1 = -50 \sim -30\text{‰}$ の領域ではSRガスの同比は $10^1 \sim 10^0$ の範囲で分散が小さく $\delta^{13}C_1$ との相関性もほとんど認められない。VRガスはこのSRガスのトレンドと調和的で、SRガスの近傍にプロットされている。

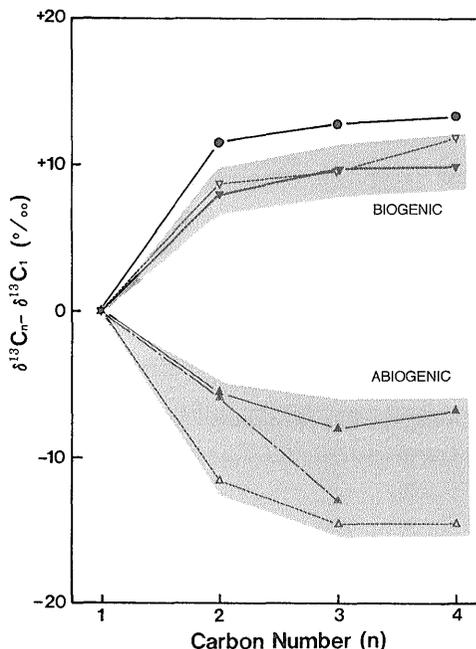
層準変化に注目するために特定ガス田の複数の層準からサンプリングされたガスのデータを選択的に Bernard Diagram 上にプロットしたのが第15図である。東新潟ガス田の一連のSRガス [HNG (28-38)] に注目すると浅い層準のガスは微生物起源の領域に、深い層準のガスは熱分解起源の領域にプロットされている。しかも深い層準のガスほど $\delta^{13}C_1$ が高く、 $C_1/(C_2+C_3)$ が低い傾向が認められる。いま熱分解起源の端成分として東新潟油ガス田の最も深い層準のガス [HNG (38)] のデータをもとに $\delta^{13}C_1 = -35\text{‰}$, $C_1/(C_2+C_3) = 10$ (第15図の "THERMOGENIC") と仮定し、微生物起源の端成分として最も



第15図 特定ガス田の異なる産出層準から得られたガス試料に関する $C_1/(C_2+C_3)$ と $\delta^{13}C_1$ の関係。HNG, SUJ, YRH, KTKはそれぞれ東新潟, 紫雲寺, 由利原, 片貝を意味し, 括弧内の数字は第1, 2表の試料番号に対応する。曲線Aは微生物起源 [$\delta^{13}C_1 = -62\text{‰}$, $C_1/(C_2+C_3) = 10^4$] と熱分解起源 [$\delta^{13}C_1 = -35\text{‰}$, $C_1/(C_2+C_3) = 10^1$] の2成分の混合を示す。

Fig. 15 Plot of $C_1/(C_2+C_3)$ vs. $\delta^{13}C_1$ for gas samples from different horizons in specific fields. HNG, SUJ, YRH, and KTK represent Higashi-Niigata, Shiunji, Yurihara, and Katakai, respectively, with the numbers in parentheses corresponding to those in Tables 1 and 2. Curve A represents mixing between thermogenic [$\delta^{13}C = -30\text{‰}$, $C_1/(C_2+C_3) = 8$] and microbial [$\delta^{13}C = -65\text{‰}$, $C_1/(C_2+C_3) = 10^4$] end-members.

浅い2つのガス [HNG (28, 29)] のデータをもとに $\delta^{13}C_1 = -62\text{‰}$, $C_1/(C_2+C_3) = 10^4$ (第15図の“MICROBIAL”) と仮定すると, 両端成分の混合曲線は図の曲線Aようになる。東新潟油ガス田の一連のガスはこの曲線によくフィットしており, この2成分混合モデルによって合理的に説明することが可能である。同じような $\delta^{13}C_1$ と $C_1/(C_2+C_3)$ の深度変化は紫雲寺 [SUJ (26) → SUJ (27) → SUJ (5, 6)], 由利原 [YRH (23, 24) → YRH (3, 4)] の各フィールドにおいても観察され, しかもこれらの浅層ガス [SUJ (26), SUJ (27), YRH (23, 24)] はSRガスに, 深層ガス [SUJ (5, 6), YRH (3, 4)] はVRガスに区分されるものである。このことはVRガスもSRガスと同様に熱分解起源と微生物起源の混合モデルによって矛盾なく説明されることを示してい



●: VR gas from Mitsuke field
 ▼: Monterey oil pyrolysates (Chung et al., 1988)
 ▼: Green River shale pyrolysates (Chung et al., 1988)
 ▲: Spark discharge experiment (Des Marais et al., 1981)
 ▲: Igneous rock fluid inclusions (Petersil'ye and Pripachkin, 1979)
 ▲: Murchison meteorite (Yuen et al., 1984)

第16図 様々な起源・成因の炭化水素の炭素同位体比と炭素数の関係

Fig. 16 $\delta^{13}C$ distribution among C_1 to C_4 hydrocarbons of various origins and formations.

る。
 このモデルにより本研究のガスの $\delta^{13}C_1$ が高くなるのは熱分解起源のガスの比率が高くなるためと解釈され, その結果前述の $^3\text{He}/^4\text{He}$ と $\delta^{13}C_1$ の相関性もマグマ起源のメタンを想定しなくても, 生物起源説の中で合理的に説明されることになる (4.3参照)。

4.5 メタン, エタン, プロパン, n-ブタンの炭素同位体比の関係

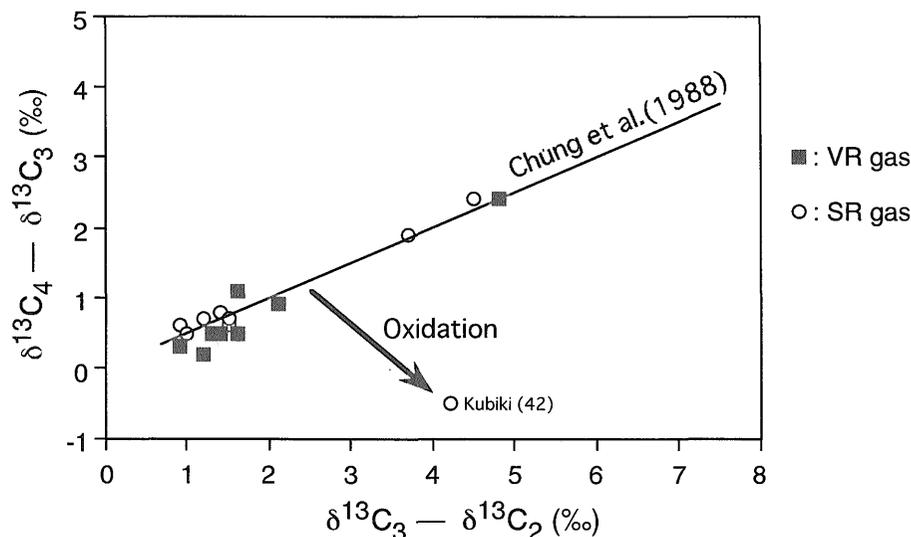
エタン, プロパン, n-ブタンの炭素同位体比 (それぞれ $\delta^{13}C_2$, $\delta^{13}C_3$, $\delta^{13}C_4$ と表記) の分析結果を第6表 (VRガス) と第7表 (SRガス) に示した。VRガスの成分ごとの炭素同位体比は $\delta^{13}C_2 = -32.5 \sim -22.0\text{‰}$, $\delta^{13}C_3 = -27.7 \sim -20.8\text{‰}$, $\delta^{13}C_4 = -25.3 \sim -20.5\text{‰}$ で, いずれもSRガスの対応する成分 ($\delta^{13}C_2 = -31.1 \sim -22.8\text{‰}$, $\delta^{13}C_3 = -26.6 \sim -21.8\text{‰}$, $\delta^{13}C_4 = -$

24.5~21.4%)と近い同位体比を示しており、また世界中のフィールドで生産されている天然ガスの各成分の値($\delta^{13}C_2 = -40 \sim -20\%$, $\delta^{13}C_3 = -35 \sim -20\%$, $\delta^{13}C_4 = -35 \sim -20\%$; Jenden *et al.*, 1993)とも区別されない。

第16図は起源・成因の異なる炭化水素ガスについて、メタン~*n*-ブタンの $\delta^{13}C$ の分布を炭素数に対してプロットしたものである(縦軸はパターンを比較を明瞭にするためにメタンの $\delta^{13}C$ 値を差し引いた値をとっている)。この図にはVRガス(見附, No.10)のほか、生物起源のガスの例としてGreen River頁岩とMontereyの石油の熱分解生成物(Chung *et al.*, 1988)のデータを、また非生物起源の炭化水素の例としてコラ半島の火成岩の流体包有物(Petersil'ye and Propachkin, 1979)とマーチソン隕石の抽出ガス(Yuen *et al.*, 1984)のデータを示してある。頁岩と石油の熱分解生成物の炭素同位体比の分布パターンは、 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$ というように炭素数が増えるに連れて同位体比が高くなる傾向が認められる。これは高分子炭化水素の熱分解反応において ^{12}C - ^{12}C 結合が ^{13}C - ^{12}C 結合よりも解裂しやすい

こと(Sackett *et al.*, 1968)から、速度論的同位体効果によってもたらされたものと理解することができる。これに対して非生物起源とされる流体包有物と隕石の炭化水素のパターンはいずれも $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3 > \delta^{13}C_4$ という逆のパターンを示している。これはメタンを出発物質としてポリメリゼーションによって炭化水素が生成する場合に、速度論的同位体効果($^{12}CH_4$ が $^{13}CH_4$ よりも反応速度が速いこと)から予想されるパターンであり、実際にメタンの放電実験(Des Marais *et al.*, 1981)によってこのような同位体パターンが実証されている(第17図)。Gold and Soter (1980, 1982)の非生物起源説ではマントル起源のメタンのポリメリゼーションによって地殻の石油・天然ガスが生成したと考えている。したがってもし $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3 > \delta^{13}C_4$ というパターンが観察されればその炭化水素は非生物起源の可能性が高いと判断することができる。

本研究の天然ガスはSRガス1試料(頸城, No.42)を除きいずれも $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$ というパターンに当てはまることから、高分子炭化水素の熱分解によって生成したことが推定され生物起源の可能性が支持



第17図 $\delta^{13}C_4 - \delta^{13}C_3$ と $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$ の関係。直線は熱分解起源の炭化水素について Chung *et al.* (1988) のモデルから予測される相関関係を示す。また矢印は微生物によるプロパンの酸化 (James and Burns, 1984) で予想されるシフトの方向を示す。

Fig. 17 Plot of $\delta^{13}C_4 - \delta^{13}C_3$ vs. $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$. Solid line indicates a correlation expected for thermogenic hydrocarbons according to the model by Chung *et al.* (1988). Arrow indicates the direction in which thermogenic gas would be shifted by the microbial oxidation of propane (James and Burns, 1984).

される。またVRガスのエタン以上の炭化水素がGold and Soter (1980, 1982) の仮説のように非生物起源のメタンのポリメリゼーションによって生成した可能性は否定される。唯一の例外として頸城のガスについて $\delta^{13}C_3 > \delta^{13}C_4$ という逆転現象が見られるが、これは微生物の変質作用によるプロパンの選択的酸化 (James and Burns, 1984) によって説明することができる。この解釈は以下に論じられる熱分解反応の同位体モデルからも支持される。

Chung *et al.* (1988) は、炭化水素ガスが石油やケロジェンの熱分解によって生成する場合に、 $\delta^{13}C_n$ (炭素数 n の炭化水素ガスの同位体比) が単純なマスバランスの式：

$$\delta^{13}C_n = [\delta^{13}C_m + (n-1)\delta^{13}C_p] / n \quad (1)$$

で表されることを提案した。ここで、 $\delta^{13}C_m$ は解裂炭素 (熱分解反応の際に解裂した C-C 結合を構成していた炭素) の同位体比、 $\delta^{13}C_p$ は非解裂炭素 (それ以外の炭素)

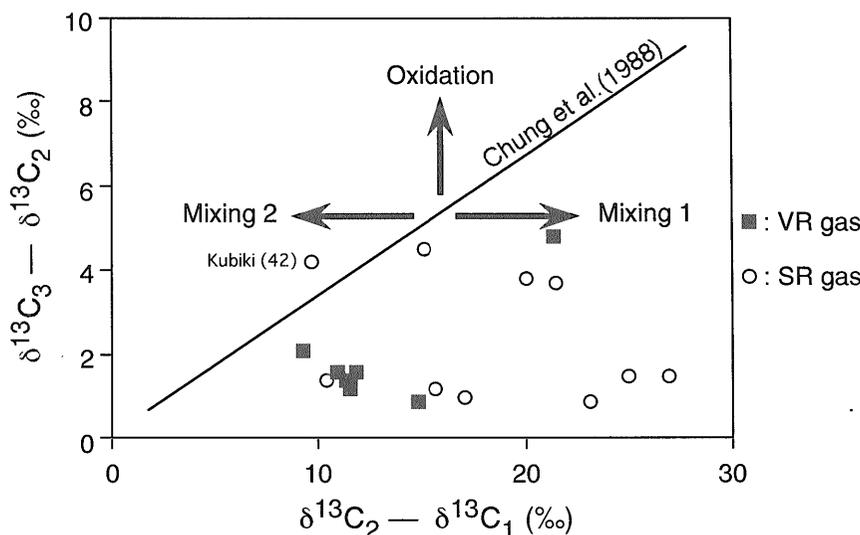
の同位体比を表す。解裂炭素は熱分解 (クラッキング) 反応に伴う同位体分別の影響を反映する一方、非解裂炭素は熱分解する以前の親分子 (石油やケロジェン) の炭素同位体比をそのまま引き継いでいる。解裂炭素と非解裂炭素の同位体比は、炭化水素ガスの炭素数と関係なく一定であり、メタン、エタン、プロパンと炭素数が増えるにつれて、解裂炭素の受けた同位体分別の影響が、順次付加される非解裂炭素によって希釈されていく。

このモデルに従えば、メタン-ブタンの炭素同位体比の間に次の関係式が成り立つものと期待される：

$$\delta^{13}C_4 - \delta^{13}C_3 = 0.50 \times (\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2) \quad (2)$$

$$\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2 = 0.33 \times (\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1) \quad (3)$$

本研究の天然ガスの $\delta^{13}C_4 - \delta^{13}C_3$ と $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$ の関係を第17図に示した。頸城の1試料を除くすべてについて、両パラメーター間に明瞭な相関性が認められ、VRガスはSRガスと共通の傾向を与えている。本図中の直線は Chung *et al.* (1988) モデルから導かれる方程式(1)を



第18図 $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$ と $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$ の関係。直線は熱分解起源の炭化水素について Chung *et al.* (1988) のモデルから予測される相関関係を示す。3つの矢印はそれぞれ(1)熱分解ガスに同位体的に軽い微生物起源メタンが付加した場合 (Mixing 1)、(2)熱分解ガスに同位体的に重い非生物起源メタンが付加した場合 (Mixing 2)、及び(3)微生物によるプロパンの酸化 (James and Burns, 1984) が進んだ場合 (Oxidation) に予想されるシフトの方向を示す。

Fig. 18 Plot of $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$ vs. $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$. Solid line indicates a correlation expected for thermogenic hydrocarbons according to the model by Chung *et al.* (1988). Three arrows indicate the directions in which thermogenic gas would be shifted by (1) mixing with isotopically light microbial methane (Mixing 1), (2) mixing with isotopically heavy abiogenic methane (Mixing 2), and (3) microbial oxidation of propane (James and Burns, 1984), respectively.

図示したものであるが、本研究のデータポイントの分布を的確に代表している。このことは本研究のガスのエタン～*n*-ブタンの炭素同位体比の関係が熱分解反応に伴う同位体効果を反映していることを意味しており、これらの炭化水素が石油、ケロジェンの熱分解起源であることを示している。

第17図において頸城ガスの点は直線に対してプロパンの $\delta^{13}\text{C}$ 値が高くなる方向(矢印“Oxidation”の方向)にシフトしている。このことはプロパンと*n*-ブタンの間の炭素同位体比の逆転現象について、微生物によるプロパンの選択的酸化の影響とみなす前述の解釈を支持する。

本研究の天然ガスの $\delta^{13}\text{C}_3 - \delta^{13}\text{C}_2$ と $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ の関係を第18図に示した。この図では全試料を通じて、VRガスもしくはSRガスに限定しても、第17図におけるような明瞭な相関性は認められない。図中の直線はChung *et al.* (1988)モデルから導かれる方程式(2)を図示したものであるが、データポイントの分布はこの直線で代表されず、頸城(No.42)を除くすべてがこの直線の右下側に位置している。頸城のデータが例外的に直線の左上にプロットされることは、第17図と同じようにプロパンの微生物酸化に伴うシフト(矢印“Oxidation”方向)の結果と解釈される。頸城以外のデータに関しては、直線の近くにプロットされるガスが主として熱分解起源と考えられる一方、大きく離れてプロットされるガスは炭素同位体比の低い微生物起源のメタンが熱分解起源の炭化水素に多く付加したものと解釈することができる。実際に-60‰以下のメタンが東新潟の浅い層準(灰爪層)の水溶性ガス(No.29, 30)に見いだされており、エタン以上の炭化水素をほとんど含まないことから微生物起源と判定されている(4.4参照)。第18図のデータポイントの分布は、このような微生物起源のメタンと熱分解起源の炭化水素の混合によって説明される。このモデルは $\delta^{13}\text{C}_1$ と $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ の関係(Bernard Diagram)から推定される炭化水素の起源(4.4参照)とも合致する。

第18図においてVRが直線の左上側にプロットされないことは注目に値する。これまでに報告されている非生物起源のメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、4.4でも述べたように-20‰以上であり、またWakita *et al.* (1990)はVRガスに関する非生物起源説の中でも、マグマ起源のメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値を-7‰と仮定している。もしもこのような炭素同位体比の高い非生物起源のメタンが熱分解起源の炭化水素に多量に付加しているとしたら、そのデータは第18図において左方向(図上の“Mixing 2”の方向)に大きくシフトし、直線の左上にプロットされることが予想さ

れる。現実はこの予想と相反することから、VRガスに非生物起源のメタンが多く含まれている可能性が否定される。

5. 結 論

天然ガスの起源や生成機構を考えると、炭化水素成分の化学組成と炭素同位体比は重要な手がかりを提供する。東北日本地域の天然ガスの場合、メタン、エタン、プロパンの濃度とメタンの炭素同位体比の関係、並びにメタン、エタン、プロパン、*n*-ブタンの炭素同位体比の関係から、その起源は貯留岩の種類(火山性vs.堆積性)とは関係なく、石油やケロジェンの熱分解で生じた炭化水素とバクテリア活動に由来するメタンが、様々な比率で混合したものと推定された。この生物起源説に沿ったモデルの正当性は、堆積盆地の地質学的バックグラウンドからも理解される。すなわち高い油ガス生成ポテンシャルを有する泥質堆積岩が火山性貯留岩の上部や周囲に厚く分布しており、両岩石間の間隙流体圧の相違にしたがって炭化水素が泥質岩から火山岩に一次移動することは十分起こりうる現象である(Komatsu *et al.*, 1984)。よってわれわれは、この生物起源説に沿った混合モデルが本地域の天然ガス鉱床の形成を合理的に説明するものと結論する。本事例研究から、天然ガスのヘリウム同位体比が高いことは、マントル起源のヘリウムの寄与を示すとしても、非生物起源の炭化水素の存在を示す証拠とはならないことが明らかになった。

謝辞：本研究の遂行に当たり、東京都立大学石渡良志教授には研究全般に渡って御指導いただきました。山形大学高岡宣雄教授(現在九州大学教授)には希ガス分析について、石油資源開発技術研究所重川守技術研究所次長には炭化水素の炭素同位体分析について、鈴木尉元地質情報センター長(現在地熱技術開発株式会社)、小玉喜三郎次長には石油地質学に関してそれぞれ御指導を賜りました。永田松三氏(元技術部主任研究官)、寺島美南子情報管理普及室長、燃料資源部鈴木祐一郎主任研究官、金子信行主任研究官、地熱化学部前川竜男技官には、有機地球化学に関するディスカッションを通じて、多くの貴重な意見をいただきました。徳橋秀一燃料鉱床課長には、工業技術院特別研究「島弧型炭化水素ポテンシャルの形成機構と予測手法に関する研究」のリーダーとして研究のご支援をいただきました。燃料資源部山本正伸主任研究官には、論文の審査を通じて有益なコメントをいただきました。ここに関係各位に深甚なる謝意を表します。

また天然ガス試料をご提供いただきました石油資源開発株式会社, 帝国石油株式会社, 三菱ガス化学株式会社に感謝致します。

文 献

- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Bohlke, J.K., Lyon, G.L., Poreda, R.J. and Stevens, C. M. (1988) Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? *Chem. Geol.*, **71**, 211-222.
- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Lyon, G.L., Muehlenbachs, K. and Bohlke, J.K. (1990) Geochemistry of reduced gas related to serpentinization of Zambales ophiolite, Philippines. *Appl. Geochem.*, **5**, 625-630.
- Bernard, B.B., Brooks, J.M. and Sackett, W.M. (1976) Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**, 48-54.
- Bernard, B.B., Brooks, J.M. and Sackett, W.M. (1977) A geochemical model for characterization of hydrocarbon gas sources in marine sediments. *Proc. Offshore Tech. Conf.*, 435-438.
- Bray, E.E. and Evans, E.D. (1961) Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **22**, 2-15.
- Brooks, J.M., Cox, H.B., Bryant, W.R., Kenicutt, M.C., II, Mann, R.G. and McDonald, T.J. (1986) Association of gas hydrate and oil seepage in the Gulf of Mexico. *Org. Geochem.*, **10**, 221-234.
- Chang, S., Des Marais, D.J., Mack, R., Miller, S.R. and Strathearn G.E. (1983) Prebiotic organic syntheses and the origin of life. In Schopf, J.W. ed., *Earth's Earliest Biosphere, Its Origin and Evolution*, Princeton University Press, 53-92.
- Chung, H.M. and Sackett, W.M. (1980) Carbon isotope effects during the pyrolytic formation of early methane from carbonaceous materials. In Douglas, A.G. and Maxwell, J.R. eds., *Advances in Organic Geochemistry 1979*, Pergamon, 705-710.
- Chung, H.M., Gormly, J.R. and Squires, R.M. (1988) Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: Theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chem. Geol.*, **71**, 97-103.
- Claypool, G.E. and Kvenvolden, K.A. (1983) Methane and other hydrocarbon gases in marine sediment. In Wetherill, G.W. et al. eds., *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **11**, Annual Reviews Inc., 299-327.
- Clayton, J.L., Spencer, C.W., Koncz, I. and Szalay, A. (1990) Origin and migration of hydrocarbon gases and carbon dioxide, Beke Basin, southeastern Hungary. *Org. Geochem.*, **15**, 223-247.
- Craig, H., Lupton, J.E. and Horibe, Y. (1978) A mantle helium component in Circum-Pacific volcanic gases: Hakone, Marianas and Mt. Lassen. In Alexander, E.C. Jr. and Ozima, M. eds., *Terrestrial rare Gases*, Japan Scientific Societies Press, 3-16.
- Des Marais, D.J., Donchin, J.H., Nehring, N.L. and Treusdell, A.H. (1981) Molecular carbon isotope evidence for the origin of geothermal hydrocarbons. *Nature*, **292**, 826-828.
- Fuex, A.N. (1977) The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. *J. Geochem. Explor.*, **7**, 155-188.
- 福田 理 (1983) ヘリウム資源問題 (その1). 地質ニュース, no. 348, 6-15.
- Fukuta, O. (1986) Natural gas expected in the lakes originating in the rift valley system of east Africa, and analogous gas in Japan. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem.*, **40**, 445-456.
- Gerlach, T.M. (1980) Chemical characteristics of the volcanic gases from Nyiragongo lava lake and generation of CH₄-rich fluid inclusions in alkaline rocks. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **8**, 177-189.
- Giardini, A.A. and Melton, C.E. (1981) Experimentally-based arguments supporting large crustal accumulations of non-biogenic petroleum. *J. Petrol. Geol.*, **4**, 187-190.
- Gold, T. and Soter, S. (1980) The deep-earth gas hypothesis. *Sci. Amer.*, **242**, no. 6, 154-161.
- Gold, T. and Soter, S. (1982) Abiogenic methane and the origin of petroleum. *Energy Explor. Exploit.*, **1**, 89-104.
- Gold, T. and Soter, S. (1985) Fluid ascent through the solid lithosphere and its relation to earthquakes. *Pure Appl. Geophys.*, **122**, 492-530.
- Hilton, D.R. and Craig, G. (1989) The Siljan Ring deep well: Helium isotope results. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 3311-3316.
- Hooker, P.J., O'Nions, R.K. and Oxburgh, E.R. (1985) Helium isotopes in North Sea gas fields and the Rhine Rift. *Nature*, **318**, 273-275.

- Hunt, J.M. (1979) *Petroleum Geochemistry and Geology*, Freeman and Company, 617p.
- James, A.T. (1983) Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **67**, 1176-1191.
- James, A.T. and Burns, B.J. (1984) Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **68**, 957-960.
- Jeffrey, A.W.A and Kaplan, I.R. (1988) Hydrocarbons and inorganic gases in the Gravberg -1 well, Siljan Ring, Sweden. *Chem. Geol.*, **71**, 237-255.
- Jenden, P.D. and Kaplan, I.R. (1989) Origin of natural gas in Sacramento Basin, California. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **73**, 431-453.
- Jenden, P.D., Hilton, D.R., Kaplan, I.R. and Craig, H. (1993) Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields. In Howell, D.G. ed., *The Future of Energy Gases*, U.S.G.S. Prof. Paper, **1570**, 31-56.
- Jenden, P.D., Kaplan, I.R., Poreda, R.J. and Craig, H. (1988a) Origin of nitrogen-rich natural gases in the California Great Valley: Evidence from helium, carbon and nitrogen isotope ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 851-861.
- Jenden, P.D., Newell, K.D., Kaplan, I.R. and Watney, W.L. (1988b) Composition and stable-isotope geochemistry of natural gases from Kansas, Midcontinent, U.S.A. *Chem. Geol.*, **71**, 117-147.
- Kamenskiy, I.L., Yakutseni, V.P., Mamyryn, B. A., Anufriyev, S.G., and Tolstikhin, I. N. (1971) Helium isotopes in nature. *Geochem. Intl.*, **8**, 575-589.
- Kamenskiy, I.L., Lobkov, V.A., Prasolov, E. M., Beskrovnyy, N.S., Kudryavtseva, E. A., Anufriyev, G.S. and Pavlov, V.P. (1976) Components of the upper mantle in the volcanic gases of Kamchatka (according to He, Ne, Ar, and C isotopy). *Geochem. Intl.*, **13**, 35-48.
- Katz, D.L. (1968) Source of helium in natural gases. *Helium Symposia Proceedings in 1968—A Hundred years of Helium*, 242-255.
- 金原均二・本島公司・石和田靖章 (1958) 天然ガス—資源と調査—。朝倉書店, 361p.
- Komatsu, N., Fujita, Y. and Sato, O. (1984) Cenozoic volcanic rocks as potential hydrocarbon reservoirs. *Proc. 11th. World Petrol. Cong.*, **2**, 411-420.
- Konnerup-Madsen, Kreulen, R. and Rose-Hansen, J. (1988) Stable isotope characteristics of hydrocarbon gases in the alkaline Ilimaussaq complex, south Greenland. *Bull. Mineral.*, **111**, 567-576.
- Konnerup-Madsen, J., Larsen, E. and Rose-Hansen, J. (1979) Hydrocarbon-rich fluid inclusions in minerals from the alkaline Ilimaussaq intrusion, South Greenland. *Bull. Mineral.*, **102**, 642-653.
- Kreulen, R. (1987) Thermodynamic calculations of the C-O-H system applied to fluid inclusions: are fluid inclusions unbiased samples of ancient fluids? *Chem. Geol.*, **61**, 59-64.
- Lupton, J.E. (1983) Terrestrial inert gases: isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. In Wetherill, G. W. et al. eds., *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **11**, Annual Review Inc., 371-414.
- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G. and Maxwell, J.R. (1982) Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science*, **217**, 491-504.
- Mamyryn, B.A. and Tolstikhin, L.N. (1984) *Helium Isotopes in Nature*, Elsevier, 273p.
- Matsuo, S., Suzuki, M. and Mizutani, Y. (1978) Nitrogen to argon ratio in volcanic gases. In Alexander, E.C. Jr. and Ozima, M. eds., *Terrestrial rare Gases*, Japan Scientific Societies Press, 17-25.
- Mattavelli, L. and Novelli, L. (1987) Geochemistry and habitat of natural gases in Italy. *Org. Geochem.*, **13**, 1-13.
- McCarty, H.B. and Felbeck Jr., G.T. (1986) High temperature simulation of petroleum formation—IV. Stable carbon isotope studies of gaseous hydrocarbons. *Org. Geochem.*, **9**, 183-192.
- Melton, C.E. and Giardini, A.A. (1974) The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil. *Amer. Mineral.*, **59**, 775-782.
- Melton, C.E. and Giardini, A.A. (1975) Experimental results and a theoretical interpretation of gaseous inclusions found in Arkansas natural diamonds. *Amer. Mineral.*, **60**, 413-417.
- Nagao, K., Takaoka, N. and Matsubayashi, O. (1981) Rare gas isotopic compositions in natural gases of Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **53**, 175-188.
- Oremland, R.S., Miller, L.G. and Whiticar, M.J. (1987) Sources and flux of natural gases

- from Mono Lake, California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2915-2929.
- Oxburgh, E.R., O'Nions, R.K. and Hill, R.I. (1986) Helium isotopes in sedimentary basins. *Nature*, **324**, 632-635.
- Petersil'ye, I.A. and Pripachkin, V.A. (1979) Hydrogen, carbon, nitrogen and helium in gases from igneous rocks. *Geochem. Intl.*, **16**, 50-55.
- Poreda, R.J., Jeffrey, A.W.A., Kaplan, I.R. and Craig, H. (1988) Magmatic helium in subduction-zone natural gases. *Chem. Geol.*, **71**, 199-210.
- Poreda, R.J., Jenden, P.D., Kaplan, I.R. and Craig, H. (1986) Mantle helium in Sacramento basin natural gas wells. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2847-2853.
- Rohrback, B.G., Peters, K.E. and Kaplan, I.R. (1984) Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments—II: Oil and gas generation. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **68**, 961-970.
- Sackett, W.M. (1978) Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 571-580.
- Sackett, W.M. and Menendez, R. (1972) Carbon isotope study of the hydrocarbons and kerogen in the Aquitaine basin, southwest France. In von Gaertner, H.R. and Wehner, H. eds., *Advances in Organic Geochemistry 1971*, Pergamon, 523-533.
- Sackett, W.M., Nakaparksin, S. and Dalrymple, D. (1968) Carbon isotope effects in methane production by thermal cracking study. In Hobson, G.D. and Speers, G.C. eds., *Advances in Organic Geochemistry 1966*, Pergamon, 37-53.
- Sakata, S. (1991) Carbon isotope geochemistry of natural gases from the Green Tuff Basin, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1395-1405.
- Sakata, S., Matsuhisa, Y. and Igari, S. (1994) Organic geochemistry of petroleum from the Green Tuff Basin, Japan. *Org. Geochem.*, **21**, 27-34.
- 坂田 将・高橋 誠・星野一男 (1986) 深部火山岩中の天然ガスの成因に関する地球化学的考察. 石油技術協会誌, **51**, 228-237.
- Sakata, S., Takahashi, M., Igari, S. and Suzuki, S. (1989) Origin of light hydrocarbons from volcanic rocks in the "Green Tuff" region of Northeast Japan: Biogenic versus magmatic. *Chem. Geol.*, **71**, 199-210.
- 坂田 将・金子信行・松久幸敬・猪狩俊一郎・鈴木祐一郎 (1994) 火山岩を貯留岩とする石油の起源に関する地球化学的研究. 地調月報, **45**, 531-554.
- Sano, Y. and Wakita, H. (1985) Geographical distribution of $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in Japan: Implications for arc tectonics and incipient magmatism. *J. Geophys. Res.*, **90**, 8729-8741.
- Sano, Y., Wakita, H. and Giggenbach, W. (1987) Island arc tectonics of New Zealand manifested in helium isotope ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1855-1860.
- Schoell, M. (1983) Genetic characterization of natural gases. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **67**, 2225-2238.
- Schoell, M. (1984) Stable isotopes in petroleum research. In Brooks, J. and Welte, D. eds., *Advances in Petroleum Geochemistry*, **1**, Academic, 215-245.
- Schoell, M. (1988) Multiple origins of methane in the Earth. *Chem Geol.*, **71**, 1-10.
- Schoell, M., Tietze, K. and Schoberth, S.M. (1988) Origin of methane in Lake Kivu (East-Central Africa). *Chem. Geol.*, **71**, 257-265.
- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M. (1981) Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 783-794.
- Simoneit, B.R.T., Kawka, O.E. and Brault, M. (1988) Origin of gases and condensates in the Guaymas Basin hydrothermal system (Gulf of California). *Chem. Geol.*, **71**, 169-182.
- Stahl, W.J. (1974) Carbon isotope fractionations in natural gases. *Nature*, **251**, 134-135.
- Sundberg, K.R. and Bennett, C.R. (1983) Carbon isotope paleothermometry of natural gas. In Bjorøy, M. et al. eds., *Advances in Organic Geochemistry 1981*, Wiley, 769-774.
- Takaoka, N. (1976) A low-blank, metal system for rare-gas analysis. *Mass Spectroscopy*, **24**, 73-86.
- Tissot, B.P. and Welte, D.H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag, 699p.
- Torgersen, T., Lupton, J.E., Sheppard, D. and Giggenbach, W. (1982) He isotope variations in the thermal areas of New Zealand. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **12**, 283-298.
- Urabe, A., Tominaga, T., Nakamura, Y. and Wakita, H. (1985) Chemical composition of natural gases in Japan. *Geochem. J.*, **19**, 11-25.

- Wakita, H. and Sano, Y. (1983) $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in CH_4 -rich natural gases suggest magmatic origin. *Nature*, **305**, 792-794.
- Wakita, H., Sano, Y., Urabe, A. and Nakamura, Y. (1990) Origin of methane-rich natural gases in Japan: formation of gas fields due to large-scale submarine volcanism. *Appl. Geochem.*, **5**, 263-278.
- Welhan, J.A. (1988) Origin of methane in hydrothermal systems. *Chem. Geol.*, **71**, 183-198.
- Welhan, J.A. and Craig, H. (1979) Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids. *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 829-831.
- Welhan, J.A. and Craig, H. (1983) Methane, hydrogen and helium in hydrothermal fluids at 21°N on the East Pacific Rise. In Rona, P.A. et al. eds., *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers*, Plenum, 391-409.
- Welhan, J.A. and Lupton, J.E. (1987) Light hydrocarbon gases in Guaymas basin hydrothermal fluids: Thermogenic versus abiogenic origin. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **71**, 215-223.
- Xu, S., Nakai, S., Wakita, H., Xu, Y. and Wang, X. (1995) Helium isotope compositions in sedimentary basins in China. *Appl. Geochem.*, **10**, 643-656.
- Yuen, G., Blair, N., Des Marais, D.J. and Chang, S. (1984) Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. *Nature*, **307**, 252-254.

(受付: 1996年10月8日; 受理: 1996年11月20日)