

諏訪湖天然ガス田（湖南地区）ガス付随水中の有機物について

—炭化水素鉱床における有機物の研究 その3—

牧 真一* 比留川 貴*

A Study on Organic Matter in Ground Waters from Suwako Gas Field, Central Japan

Part 3 Studies on Organic Matter in Hydrocarbon Deposits

by

Shin-ichi Maki & Takashi Hirukawa

Abstract

The writers have carried on the geochemical studies of carbon and nitrogen of the organic matters in underground waters. And the writers already reported about the relation between carbon and nitrogen of organic matters in ground waters from Ishikari peat bogs, where represent the recent reducing environment, and also reported about water soluble organic matter in Yamagata gas field, which mainly consists of Quaternary fresh-water sediments containing natural gas accumulation of dissolved-in-water type.

The results obtained from Suwako gas field are almost equal to those of Yamagata gas field in respect to the relation between carbon and nitrogen of water soluble organic matter.

The value of carbon-nitrogen ratio of soluble organic matter increases with the amount of organic carbon. The ground water in the central part of gas field riches in the organic matter contents. Consequently the value of C/N in the central part of gas field ranges from 15 to 24, and is higher than that in the marginal part where the value ranges from 6 to 14.

Therefore the relation which exists between carbon and nitrogen of soluble organic matter in ground water shows one possibility to use it as a good indicator of geochemical prospecting for natural gas accumulation with formation water.

The process of methane formation in sediments is discussed about the triangular diagram showing the relation between carbon, nitrogen, organic matter, gases and inorganic compounds.

要 旨

天然ガス生成機構究明の一方法として、著者の一人牧はガス付随水中の可溶性有機物について、有機炭素、有機窒素ならびに有機炭素/有機窒素比を調べており、先に山形ガス田ガス付随水中の有機物について報告⁶⁾した。今回筆者らは山形ガス田とほぼ同一堆積環境と思われる、淡水成水溶型ガス鉱床に属する諏訪湖ガス田（湖南地区）について調査・研究を行ない、山形ガス田とほぼ同様な結果を得た。

* 技術部

1) ガス田の中心部に有機炭素が多く、地下水の有機炭素/有機窒素比は有機炭素の多いものに大である。したがってガス田の中心部に有機炭素/有機窒素比が大である。

2) ガス田のガス中ならびに地下水中に存在する炭素、窒素化合物について、CとNをガス態、無機態、有機態の三態に分け、その相対的存在度を三角座標で標示すると、諏訪の例はほぼ山形ガス田と同様な位置に分布する。

3) 水溶性有機物の炭素—窒素比と、有機物より生成されたと思われるガスならびに無機化合物の炭素—窒素

比から、メタン分解時における有機物の炭素-窒素比の値を検討、考察を行なった。

1. 緒言

昭和35年3月9日から同月15日までの7日間、諏訪湖ガス田のうち、諏訪湖南岸の上諏訪市、小川・有賀各部落にある代表的ガス坑井から、ガスならびにガス付随水を採取し、地化学調査を行ない、特に地下水中の水溶性有機物の炭素、窒素について調べた。

本ガス田は昭和27年(1952年)2月から昭和28年10月の間に、地質調査所と名古屋大学理学部によって総合調査が行なわれている。また天然ガス鉱床の基礎研究のために地質調査所によって昭和27年の秋に諏訪市字波崎に深度371mの試錐が行なわれ、ガス田の状況がほぼ明らかになっている。筆者の一人牧はこの総合調査に参加し、当時得られた資料⁴⁾⁷⁾から、ガス田内のガスのありかたと付随水の水溶性有機物組成の間に関係があることを調べた。この関係については、その後石狩泥炭

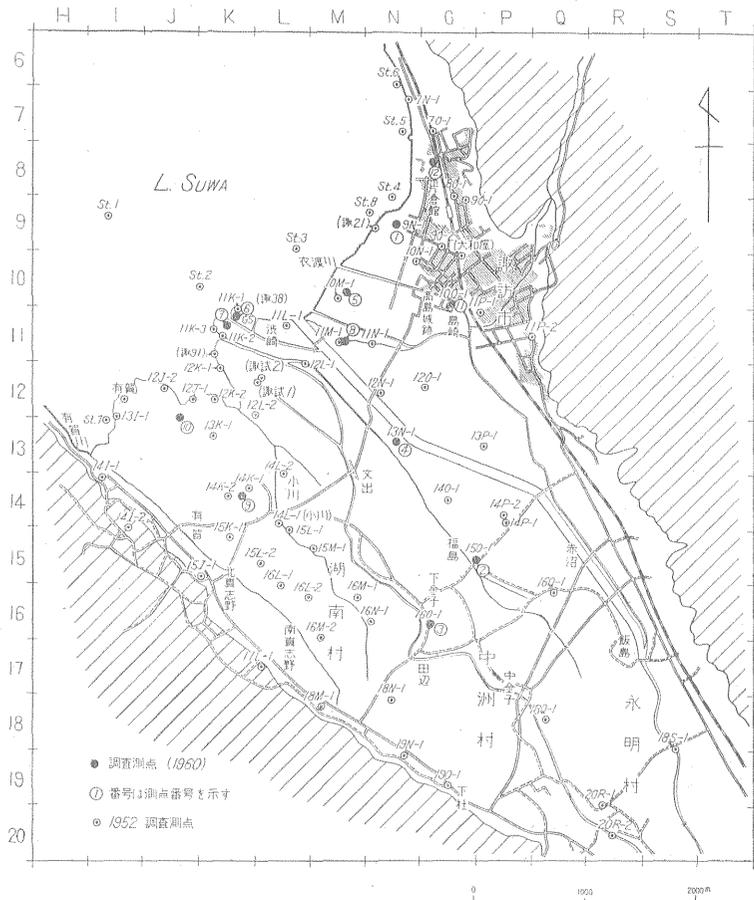
地の地下水中の有機物⁹⁾および山形ガス田の地下水中の有機物¹⁾についても調べて報告した。そのうち山形ガス田では、ガス田の中心部に水溶性の有機炭素が多く、ここではまた付随水の水溶性有機炭素/有機窒素比が大となる結果を得た。この研究では山形ガス田と同様な淡水成第四紀堆積物中に胚胎する本ガス田について同様な調査を行ない、山形ガス田ならびに他ガス田と比較検討し、メタンガス生成による有機物組成の変化を調べ、天然ガス生成機構究明の一助とすることを主眼とした。

本調査に当って積極的な協力をいただいた諏訪瓦斯株式会社に対して厚く感謝の意を表す。

2. 地形および地質

地形および地質については、吉村信吉¹²⁾、沢村孝之助¹¹⁾、中村久由¹⁰⁾、小林国夫⁸⁾、本島公司⁷⁾などによって詳細な報告がなされているので、ここでは略記する。

諏訪湖天然ガス鉱床とは、諏訪湖(面積14.5km²)ならびに湖北、湖南地域を含むガス田地域を総括して呼



第1図 諏訪湖天然ガス鉱床調査図(測点位置図)

称している。本ガス田の総面積は約 50 km² で、諏訪盆地（断層盆地）の第四紀層中に鉱床が存在する。この第四紀層は主として粘土・砂からなる互層であって時には礫層を挟む。

盆地の周辺の山々を構成する岩石は古生層・御坂層・安山岩等がおもなものである。湖南地域の第四紀層中にある軽石層を鍵層として地下構造を求めると、地層は湖方面を除いたまわりの3方向から湖の南岸にある洪崎付近に向かって傾斜し、その最大傾斜角度は約 8° である。

3. 調査法および分析法

昭和 27 年の調査結果を参照して、今回はガス田の中心部ならびに周辺にまたがって当時とできるだけ同一坑井について調査を行なった。なお当時の坑井が現在不明あるいは採取不能になっている場合については、採取予定坑井はその付近のものをあてた。測定位置は第 1 図に示す。地下水の試料採取はビール瓶に行ない、特に有機物分析用の試料は硫酸銅粉末を少量入れバクテリアの作用を抑制した。溶存ガス量はできるだけ現場で測定し、溶存ガスならびに遊離ガスは共栓コック付ガス補集管に採取した。ガス分析は米谷宏がガスクロマトグラフィーによって行なった。

分析された成分のうち、一般分析と特に異なった分析法により求められたもののみについて、以下方法を略記する。

全炭酸： 水素によって追出し、Ba(OH)₂ に吸収、HCl にて滴定算出した。

NH₄⁺-N： 従来¹⁾の空気追出法を変えて、工業用水試験法 J. I. S. KoloI-1957 によった。ただし NH₄⁺ が多いため、試料は 1~10 cc を希釈して行なった。

有機炭素： 試料を硫酸酸性にして蒸発乾固し、小山氏法²⁾により分解、発生した炭酸ガスを全炭酸と同様 Ba(OH)₂ に吸収、HCl で滴定算出した。

有機窒素： 試料を NaOH によりアルカリ性にして蒸発乾固したものについて、ケールダール法により測定した。（なお蒸発乾固による有機物の分解が当然考えられるが、全窒素から NH₄-N 量を差引いた値と比較検討し、分析誤差内で一致していることを確かめた。したがって分解量は僅少と思われる。）

ガス分析： ガスクロマトグラフィーにより行なった。

4. 分析結果ならびにその考察

調査した各坑井の調査項目ならびに各成分の分析結果は第 1 表に示す。

4.1 温泉水・地下水の影響

上諏訪地区は上諏訪温泉が衣渡川付近まで湧出してお

り、天然ガスは衣渡川・有賀川にかけて湖岸より南東に分布している。したがって漸移地域は温泉と天然ガスが重複して存在している。上諏訪温泉は Cl⁻ 相関型すなわち温度と Cl⁻ 量は直線的関係にあることが吉村信吉ら¹⁹⁾ によって報告されている。また諏訪湖ガス田は重炭酸相関型ガス田であることが本島公司ら²⁰⁾ の調査によって報告されている。著者の一人牧は諏訪湖水位の変化がもたらす温泉への影響について¹⁾、調査を行なった際、ガス付随水と温泉との混合割合を Cl⁻ と HCO₃⁻（メチルオレンジアルカリ度）によって考察した。今回の調査で得られた分析結果を昭和 27 年に調査した分析値と比較する場合にも、地下水（清水）の混合は HCO₃⁻ の低下で、また温泉水の混合は Cl⁻ の増加によって考察することが可能と思われる。

以上の観点より昭和 27 年に調査した分析値と比較して明らかなことは、湖岸地域の揚水による強制採ガスにより水位の低下があり、温泉とガスの漸移地帯にある測点 1, 8 は Cl⁻ の増加を示した。逆に Cl⁻ の減少を示した測点は 5, 2, 7, 11 で、11 を除き HCO₃⁻ 含有量に大きな変化のないことは、温泉水の混入量の減少とそれに代る地下水の混入が考えられる。Cl⁻ に変化のほとんどないものは 4, 3 であって、水量は減少しているが、HCO₃⁻ は多少増加をしている。このほか SO₄²⁻、NH₄⁺ などがあるが測定法が異なっているのでこれらから地化学的变化状況を考察することはできない。

4.2 おもな化学成分の考察

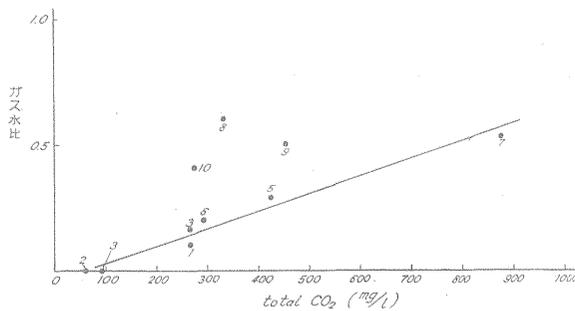
pH この地域から産する水の pH は 6.89~7.80 の範囲にある。そして遊離ガスを伴うガス付随水の pH は 6.89~7.21 とほとんど中性であるのに対し、遊離ガスを伴わない温泉、地下水の pH は 7.37~7.80 とややアルカリ性である。この差は本ガス田のガス付随水に炭酸が比較的多いことに原因している。

Cl⁻ 前に述べたようにおもな Cl⁻ の源は、上諏訪地域の火山性 Cl⁻ であって、温泉の水温と Cl⁻ が正相関することからこのことがいえる。したがって温泉の浸入があると思われる地域に分布する測点 1, 2, 11, 12 は Cl⁻ 含有量が多く、また水温も比較的高い。したがってこれらの測点地域では現在温泉水がガス付随水に混入していることを示す。Loc. 4, 7, 8 の水温は低いが、いずれも Cl⁻ 100 mg/l 以上であって、これは現在の温泉水ではなく、過去においてこの地域まで温泉水が浸入していたことを示すもので、ある時期には湖南地域まで温泉水の影響があったことを意味している。しかし Loc. 6 は、Loc. 7 と数 m はなれた位置にあるが深度は深くて 370 m あり、Cl⁻ も 2.9 mg/l ときわめて少ない。この時期には温泉の影響が無かったことを意味して

第1表 諏訪湖ガス田地

Loc. No.	所有者	深度 (m)	気温 (°C)	水温 (°C)	ガス量 (m ³ /day)	水量 (kl/day)	ガス水比	pH	HCO ₃ ⁻ (mg/l)
1	諏訪湖荘	54.0	11.9	51.5	ca 5	ca 50	0.1	7.12(7.2)	531(493)
2	平林定雄	141.5	12.5	32.1	tr.	28.8	—	7.42(6.8)	98.1(97.2)
3	共同井	62.0	12.2	16.7	—	1.0	—	7.80(6.9)	106(85.3)
4	矢島喜治	164	9.9	25.2	2~3	17.3	0.116	7.21(6.8)	428(346)
5	諏訪ガス K.K.	162	14.8	18.4	19	72.6	0.29	7.19	678(654)
6	“(GS試掘井)	371	16.9	22.2	10	ca 50	0.2	7.02(6.9)	472
7	“		18.1	19.1	30	57	0.53	7.25(6.8)	1692(1540)
8	“	182	15.8	20.0	15	25	0.60	7.25	629(566)
9	小川ガス組合	155	8.9	17.8	15	30	0.50	7.42	687
10	有賀ガス “	161	8.5	20.1	8	19.5	0.41	7.15	476
11	宮坂武治	96.5	7.6	80	—	P	—	7.37	311(162)
12	茅野きみよ		12.6	72	—	P	—	7.49	103

[]内は参考値 ()内は 27年度調査値
P: ポンプ採取



第2図 諏訪湖ガス田ガス水比と total CO₂ 関係図

第2表 諏訪湖ガス田有機無機炭素・窒素分析値表

Loc. No.	採取場所	無機炭素 (mg/l)	有機炭素 (mg/l)	無機窒素 (mg/l)	有機窒素 (mg/l)	org.C/org.N
1	諏訪湖荘	97.3	14.1	8.03	1.47	9.6
2	150-1	23.6	6.85	18.3	0.60	11.4
3	160-1	35.2	4.34	25.4	0.35	12.4
4	13N-1	97.3	8.77	10.9	0.65	13.5
5	10M-1付近	155	16.5	19.1	1.23	13.4
6	GS試掘井	109.5	14.2	20.3	0.77	18.4
7	11K-3付近	323.4	52.0	90.8	2.12	24.5
8	11M-1付近	123	21.3	31.1	1.20	17.7
9	小川ガス	169	13.4	22.2	0.96	12.4
10	有賀ガス	95.3	13.1	16.4	0.85	15.4
11	100-1	64.1	6.82	11.0	1.10	6.21
12	茅野きみよ	26.2	5.53	9.45	0.61	9.1

域まではなかったものと思われる。

HCO₃⁻, free CO₂, total CO₂ 当地域のガス付随水の HCO₃⁻, free CO₂, total CO₂ は山形ガス田と比較していずれも多く、当然 free gas 中にも CO₂ ガスが多い。すなわち 2.7~15.7%, 平均 7% であって、本邦ガス田中でも比較的多い部類に属する。

HCO₃⁻ は特に多い。Loc. 7 の 1,692 mg/l を除けば、400~700 mg/l である。また total CO₂ は 260~460 mg/l CO₂ の範囲である。HCO₃⁻, free CO₂ すなわち total CO₂ の大部分は有機物の mineralization によって生成されたものであるから、メタンガスとは直接関係ある成分である。しかしその量は有機物の質、微生物の種類等により当然異なるものであるが、巨視的には多くの場合 CH₄ と CO₂ は量的に相関をする。このようなガス田を炭酸相関型ガス田と一般に呼称している。本ガス田も total CO₂ とガス水比との関係を第2図に示すと相関関係にあることがわかる。線上に位置する各測点は自噴

いる。すなわち温泉水は比較的新しい浅層に広く影響しており、比較的古い深層においては温泉の影響は浜崎地

化学調査分析表

total CO ₂ 追出法 (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	NH ₄ ⁺ -N (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)	Fe ³⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	KMnO ₄ cons. (mg/l)
265	78.4(57.0)	2.8(1>)	8.03	33.5	172			19.3	10.0	63.3
63.1	39.1(82.0)	8.1(1>)	18.3	[7.0]	[59.6]	0.21	0.40	5.0	2.2	21.5
96.0	11.6(15.0)	3.0(10)	25.4	[18.1]	[40.2]	0.83	0.42	3.7	2.5	18.7
265	111(112)	2>	10.9	14.3	101	12.93	1.15	42.2	26.0	61.8
422	39.5(72.5)	2>	19.1	20.4	131	11.47	0.71	47.2	19.3	65.2
298	2.9	4.0	20.3	9.2	40	6.31	0.36	52.4	20.9	60.8
879	101(155)	2>	90.8	27.9	123	15.00	0.42	82.7	145	148
334	121(42.5?)	2>	31.1	16.5	124	12.31	0.76	46.8	43.0	90.3
459	21.9	2>	22.2	11.9	58.3	11.67	0.00	71.1	47.4	79.0
261	4.5	2.1	16.4	9.5	46.9	8.06	0.27	38.6	29.3	66.6
175	224(298)	67.8(75)	11.0	20.2	205	0.00	0.00	34.9	11.7	41.6
71.5	233	133.0	9.45	15.1	210	0.00	0.00	13.8	1.1	18.5

(1960年3月調査)

坑井であるが、線の上方部にある Loc. 8, 10 はいずれもリフト井、Loc. 9 は掘さくまもない坑井であって、いずれも大きく理論ガス水比を上まわっている。

NH₄-N 第1表で見ると、特に多い Loc. 7 の 90.8 mg/l を除くと 8.0~31.1 mg/l である。NH₄⁺ は HCO₃⁻, free CO₂ などと同様有機物のバクテリアによる mineralization により生成されたものと思われるので、potential と巨視的に相関する成分である。この地域の NH₄⁺ は Loc. 11, 12 の温泉水に 10 mg/l, Loc. 2, 3 のガス徴候地にも 20 mg/l 前後ときわめて多い。この原因はこれら化合物形成のための原物質である有機物組成に窒素分が多かったためによるものか、他の原因

によるかは不明である。

Ca²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺/Mg²⁺ HCO₃⁻, NH₄⁺ の特に多い Loc. 7 は Ca²⁺ 82.7 mg/l に対し、Mg²⁺ は 145 mg/l で他の地域とは逆に Mg²⁺ が Ca²⁺ より多く、一般の地下水と異なった値を示す。また Loc. 12 の温泉水は Ca²⁺/Mg²⁺ (重量比) が 12.5 ときわめて高い値を示した。その他の地下水、ガス付随水の Ca²⁺/Mg²⁺ 比は 1.1~3.0 と変化しているが、顕著な特徴を示していない。

ガス成分 ガス分析は米谷宏によりガスクロマトグラフイーによって分析を行なった。

溶存ガス (dis. gas) 溶存ガスの分析結果を第3表に

第3表 諏訪湖ガス田溶存ガス分析表

Loc. No.	溶存酸素 dis. O ₂ (cc/l)	溶存ガス N ₂ +Ar+CH ₄ dis. gas (cc/l)	溶存メタン dis. CH ₄ (cc/l)	溶存窒素 dis. N ₂ (cc/l)	溶存アルゴン dis. Ar (cc/l)	CH ₄	
						N ₂ +Ar+CH ₄ ×100	N ₂ /Ar
1	0.44	20.0	15.16	4.72	0.12	75.75	39
2	0.44	13.2	0.78	12.25	0.256	5.94	48
3	0.54	19.6	3.24	16.03	0.34	16.55	47
4	0.36	35.7	25.1	10.3	0.250	70.39	41
5	0.27	24.5	20.72	2.83	0.096	87.81	30
6	0.08	46.0	39.17	6.64	0.19	85.13	35
7	0.27	38.3	35.57	2.68	0.105	92.68	25
8	0.36	46.5	39.63	6.70	0.17	85.26	39
9	0.07	43.8	40.14	2.74	0.92	93.52	30
10	0.44	40.5	34.53	58.2	0.15	85.26	39
11	0.91	10.83	4.56	6.14	0.13	42.06	47
12	0.27	7.80	0.40	7.25	0.15	5.11	48

分析：牧 真一・米谷 宏

第4表 諏訪湖ガス田ガス分析表

Loc. No.	採取場所	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	N ₂ (%)	A (%)	O ₂ (%)	H ₂ (%)	He (%)	C ₂ H ₆ (%)	C ₃ H ₈ (%)	N/A
1	諏訪湖 荳 9N-1	2.92	80.99	15.74	0.31	0.04	0.025	0.025	0.00	0.00	51
5	諏訪ガスKK 10M-1 付近	7.63	79.89	12.26	0.19	0.03	tr.	0.000	0.00	0.00	64
6	諏訪ガスKK GS井	4.76	80.58	14.39	0.23	0.04	tr.	0.000	0.00	0.00	62
7	諏訪ガスKK 11K-3 付近	15.71	78.83	5.15	0.09	0.22	0.000	0.000	0.00	0.00	57
8	諏訪ガスKK 11M-1 付近	7.73	78.57	13.45	0.21	0.04	tr.	0.002	0.00	0.00	63
9	小川ガス	17.14	86.66	6.02	0.13	0.05	0.004	0.000	0.00	0.00	46
10*	有賀ガス	9.45	67.98	23.20	0.33	0.04	0.004	0.000	0.00	0.00	71

* 有賀ガス分析は参考値
1960年3月調査 分析: 米谷 宏

示す。

溶存酸素 (dis. O₂) は 0.07~0.54 cc/l であり、一般ガス田のガス付随水の値よりわずかに多い。Loc. 11 の 0.91 cc/l はポンプ揚水井であるため 空気の混入が原因と思われる。

溶存メタン (dis. CH₄) を $\frac{\text{dis. CH}_4 \times 100}{\text{dis. CH}_4 + \text{dis. N}_2 + \text{dis. Ar}}$ % で表わすと大部分が遊離ガスの CH₄% + CO₂% に近い値を示す。

dis. N₂ と dis. Ar の N₂/Ar 比は大部分 30~48 であって、空気の純水に対する理論値 36 前後の値に分布する。Loc. 7 は 25.6 と特に低い値を示す。Loc. 7 はすべての成分で異状値である。温泉水が混入しているものはガス付随水よりやや比が高く 39~48 である。これは火山性窒素の影響と解される。

遊離ガス 遊離ガスの分析結果を第4表に示す。

メタン% の最も大きいのは、小川ガスの 86.66% であり、他の大部分は 78~81% とほとんど変わらない(有賀ガスは参考値)。炭酸ガスは 2~15% と変化し、平均 7% 前後で本邦の同類のガス田にくらべてやや多い。遊離ガスの N₂/Ar 比は 46~64 で平均は 60 前後となり空気の N₂/Ar 比の 84 よりやや低い。この原因について考察してみる。有機物の窒素が分解すると NH₄ → NO₂ → NO₃ → N₂ となり最後の段階では窒素ガスとなる。後述の C/N による有機物の分解過程の検討の場合にも有機物より窒素ガスが生成されていることが証明される。したがってメタン系天然ガス中の N₂/Ar 比は、Ar が大気に由来すると考えると、N₂/Ar 比は大気の数より大きいことが予想される。実際に坑口より出たガス中の N₂, Ar と、水中溶存ガス中の N₂, Ar とから計算した N₂/Ar 比は、空気が水に溶解した場合の N₂/Ar

比 36 よりもいずれも大きく、有機物の分解によって窒素ガスが生成されたことを示す。

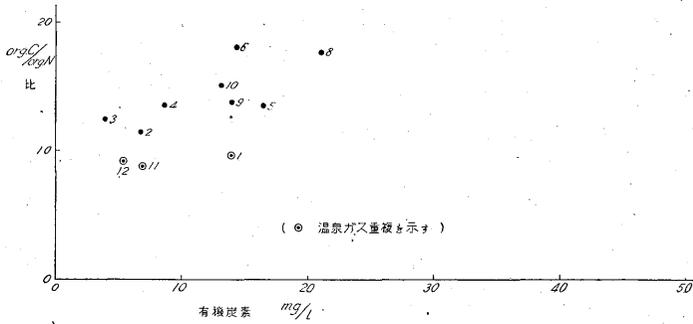
一般に新しい時代のメタン系天然ガス中の N₂/Ar 比が、古い時代のガス中の N₂/Ar 比より小さなことは、前述の有機窒素からの窒素ガスの生成が大であるという本質的な原因のほか、拡散する度合すなわち帽岩の完全度合の程度が大きく左右していることが考えられる。

酸素は 0.04% 程度できわめて少ない。He は Loc. 1, 8 と温泉水が混入する井戸からのガスにのみ 0.025%, 0.002% と出ていることは興味ある問題であると考えられる。これは火山ガスの影響によるものと解される。H₂ については、Loc. 7 のみ 0.00% で、他は tr.~0.025% 程度検出された。このガス田の坑井には竹管が降下してあるので、還元性の地下水と鉄の二次的作用によって生成された水素でないことは重要であり、今後の研究問題である。C₂H₆, C₃H₈ はいずれも 0.00% で検出されなかった。すなわち第四紀淡水成堆積物中では C₂H₆, C₃H₈ は 0.00% 内で生成されないことを示している。

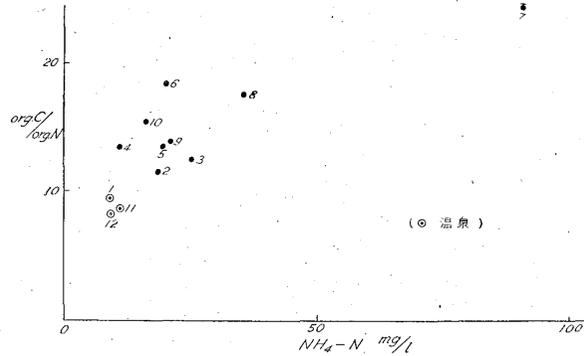
5. ガス付随水中の有機炭素、有機窒素

ガス付随水中の有機炭素、有機窒素について分析した結果を第2表に示す。

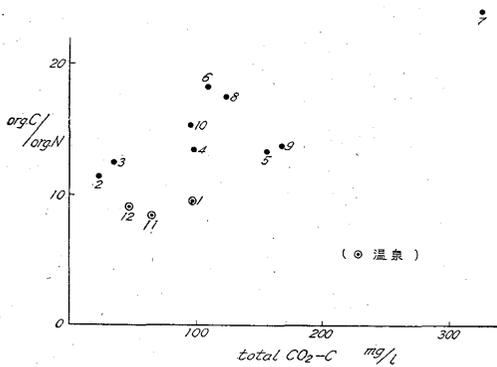
有機炭素は遊離ガスを伴っていない Loc. 2, 3, 11, 12 にはいずれも 10 mg/l 以下であって少なく、Loc. 7, 8 などのガス田の中心部の値は 52 mg/l, 21.3 mg/l と特に多い。その他は 14 mg/l 前後で、山形ガス田などのガス付随水の値と同じである。Loc. 7 を初め湖岸近くの各坑井のガス付随水は他地域より多くの有機炭素を含み、ポテンシャルの高い地帯に多いことがわかる。



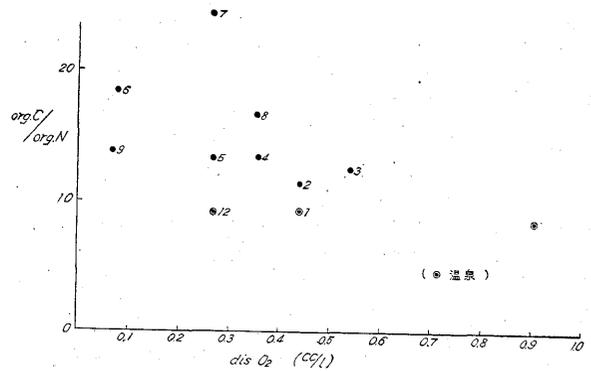
第 3 図 諏訪湖ガス田ガス付随水中の有機炭素と org. C/org. N 比関係図



第 4 図 諏訪湖ガス田ガス付随水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ と org. C/org. N 関係図



第 5 図 諏訪湖ガス田ガス付随水中の全炭酸中の炭素と org. C/org. N 比関係図



第 6 図 諏訪湖ガス田ガス付随水中の dis. O_2 と org. C/org. N 関係図

有機窒素量は、0.35~2.12 mg/l の測定値を示し、大体 1% の含有量であるといっているので、他のガス田の値と大差ない。

有機炭素/有機窒素比は、Loc. 7 の 24.5 が特に大きい。しかし大部分のガス付随水では 10~18 の値であり、温泉水では Loc. 2 以外は 10 以下と小さい。有機

炭素と有機炭素/有機窒素比の関係を第 3 図に示す。この関係図で見られるように有機炭素の多いガス付随水に有機炭素/有機窒素比は大である。同様に $\text{NH}_4\text{-N}$ 、total $\text{CO}_2\text{-C}$ との関係図を第 4、5 図に示す。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、total $\text{CO}_2\text{-C}$ とも有機炭素と同様に、それらの量の多いものに有機炭素/有機窒素比は大である傾向があること

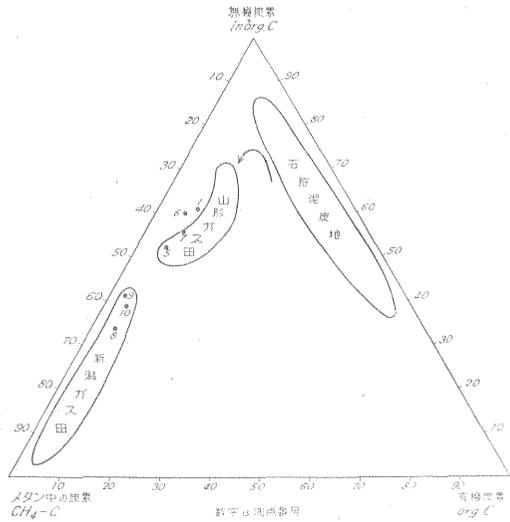
がわかる。これら $\text{NH}_4^+\text{-N}$, total $\text{CO}_2\text{-C}$ は有機炭素と同様ガス田の中心部すなわちポテンシャルの高い地域にいずれも多いためである。また dis. O_2 と有機炭素/有機窒素比との関係は第 6 図に示すように逆の関係が見られる。これはガスが還元環境で生成されることから当然である。

以上の結果から、ガス田の中心部に水溶性有機炭素の多いことは、中心部のガス母層に、有機物が他地域よりも多量に存在しその有機物の C/N 比は大であることが推定される。この有機物から溶出する可溶性有機物は、はじめに有機炭素/有機窒素比の大きなもの、すなわち炭水化合物系統の有機物が多く、次第に有機炭素/有機窒素比の小さなものが溶出されると考察される。

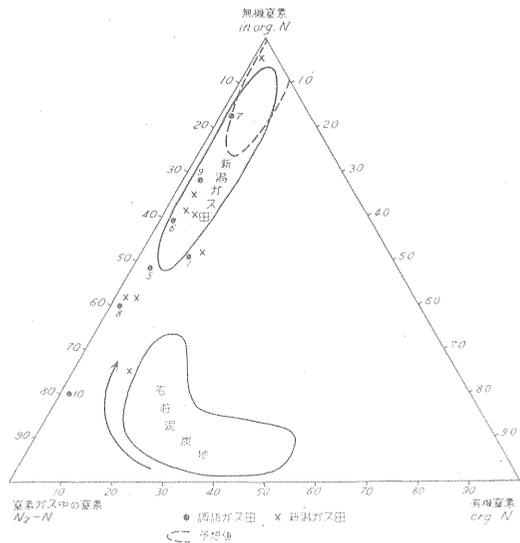
6. 有機物の炭素、窒素の分解

有機物の分解過程を観察する方法として、三角座標に地下水中のメタン態炭素 ($\text{CH}_4\text{-C}$)、無機炭素 (inorg. C)、有機炭素 (org. C) の三態に分けた炭素化合物で占める炭素量の相対存在度の分布を第 7 図に示した。また図上に筆者が先に調査研究を行なった現世堆積物を代表する石狩泥炭地の地下水、第四紀淡水成水溶型ガス田である山形ガス田ならびに第四紀および第三紀淡水～海水成ガス田である新潟ガス田のガス付随水について求めた三態の炭素の分布範囲を示す。泥炭地下水は浅部より深部 (6 m) に向かって無機炭素増加の方向に分布を示す。また山形ガス田ではガス田の周辺部から中心部へ $\text{CH}_4\text{-C}$ が増加の方向に、新潟ガス田ではさらに $\text{CH}_4\text{-C}$ が増加の方向に分布している。諏訪湖ガス田では新潟ガス田と山形ガス田との丁度中間的な位置に分布している。従来考えられているように矢印がメタン系天然ガスの生成過程を示すとすると、メタン系天然ガスの生成は初期においては、無機炭素の増加の方向に、次にメタン態炭素増加の方向に進むことになる。

炭素と同様窒素についても、窒素ガス (後述の補正窒素ガス) の窒素 ($\text{N}_2\text{-N}$)、無機窒素 (inorg. N)、有機窒素 (org. N) の三態に分けた窒素化合物で占める窒素量の相対存在度分布について三角座標上に標示して第 8 図を得た。炭素の場合と同様、石狩泥炭地下水、山形ガス田および新潟ガス田のガス付随水における分布と比較すると、メタン系天然ガスの発生につれて石狩泥炭地下水は浅層では窒素ガス増加の方向に進み、深層では無機窒素増加の方向に進む。山形ガス田のガス付随水では無機窒素増加の方向に位置し、新潟ガス田ではさらに無機窒素増加の方向に位置している。諏訪湖ガス田の観測値は、大部分は山形ガス田の観測値の分布する範囲内であって、Loc. 7 の特異なものだけが新潟ガス田の分布範



第 7 図 諏訪湖ガス田ガス付随水中の無機炭素、有機炭素およびガス中のメタン中の炭素に関する炭素の三態三角座標図



第 8 図 諏訪湖ガス田ガス付随水中の無機窒素、有機窒素およびガス中の窒素に関する窒素の三態三角座標図

囲の中に入っている。これらからメタン生成の過程は窒素ガス増加の方向にまず進み、次に無機窒素増加の方向に進むことが理解される。有機窒素量はガス田ではほぼ一定し、1% 前後の値である。

7. 生成されたガス、無機物と水溶性有機物との関係

メタン系天然ガス生成過程の一考察として、前項にお

第 5 表 諏訪湖ガス田有機無機およびガス態別炭素，窒素分析表

Loc. No.	ガス態 (CH ₄ -C)		無機炭素		有機炭素		ガス態 (N ₂ -N)		無機窒素		有機窒素		(CH ₄ -C) + 無機炭素 + 無機窒素 + (N ₂ -N)	org. C / org. N
	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)		
1	51.5	31.3	98.85	60.1	14.1	8.6	6.1	39.2	8.03	51.7	1.47	9.5	10.6	9.6
5	135.5	42.6	166.5	52.2	16.5	5.2	18.9	48.2	19.1	48.8	1.23	3.1	7.9	13.4
6	107.2	33.6	114.4	60.4	14.2	6.0	15.0	38.2	20.3	59.7	0.77	2.1	7.3	18.4
7	243.1	36.3	367.9	55.9	52.0	7.8	12.1	15.1	90.8	82.9	2.12	2.0	5.9	24.5
8	274.2	61.9	147.7	33.3	21.3	4.8	44.8	58.1	31.1	40.3	1.20	1.6	5.6	17.7
9	252.9	55.9	188.1	41.2	13.4	2.9	9.3	28.6	22.2	68.1	1.08	3.3	14.0	13.9
10	167.5	56.6	115.9	39.0	13.1	4.4	59.8	78.6	16.4	20.3	0.85	1.1	3.7	15.4

いて有機物の分解により生成されたメタンガス・炭酸ガス・窒素ガス・アンモニアと残存する水溶性有機物との量的な相互の関係について述べたが、考察の第二として、水溶性有機物の組成的な変化（炭素/窒素比）について述べる。

坑井における坑口ガス量とガス付随水量とからガス水比を算出し、水 1 l に対する

メタン態炭素 (CH₄-C) …… (メタンガスの炭素，水中溶解メタン)

無機炭素 (inorg. C) …… (ガス中の炭酸ガスおよび水の全炭酸の炭素)

窒素ガス中の窒素 (N₂-N) …… (窒素ガスの窒素，水中溶解窒素)

無機窒素 (inorg. N) …… (水のアンモニア態窒素 NO₂⁻, NO₃⁻ 態窒素はなし)

について、それぞれ mg/l を算出し、第 5 表に示した。

有機物よりメタン系天然ガスが生成される場合に生ずるメタンガス、炭酸類、窒素ガスおよびアンモニアのうち、一応測定された表中の値の中で問題になるものは窒素ガスである。測定した窒素ガス中には、堆積当時の大気中の窒素ガスと、有機物の mineralization により生成された窒素ガスの両方が含まれている。いま N₂/Ar 比より大気ガスを算出し、増加した窒素ガスを調べると下記のようなになる。

試料番号	実際に測定された窒素量	N ₂ /Ar 比から大気を補正した窒素量
1	25.4 mg/l	6.1 mg/l
5	48.4 "	18.9 "
6	44.2 "	15.0 "
7	37.6 "	12.1 "
8	109.4 "	44.8 "
9	41.0 "	9.3 "
10	125.8 "	59.8 "

この結果から、増加した窒素量は、測定した窒素量の大体 20~40% となる。この大気を補正した値が、実際に有機物の分解によって生成された窒素ガス量となる。しかし、本ガス田では、坑口で観測されるガス水比が、その坑井深度における理論ガス水比より大なるものがあり、地下で必ずしも水に溶解していたとは考えにくいこと、また温泉地帯の窒素は、有機物の分解による窒素のほか、温泉に由来する窒素混入の可能性があること、などの疑問が残されている。

有機物より生成された炭素 (CH₄-C, CO₂-C) と窒素 (N₂-N, NH₄-N) から N/C を計算し第 5 表に示す。この値と残存水溶性有機物の有機炭素/有機窒素比 (org. C/org. N 比) との値を比較検討すると、Loc. 1, 9 は、ほとんど生成された C/N 比と、org. C/org. N 比とが等しく、他はすべて org. C/org. N 比の方が生成された C/N 比より大である。このことはメタン分解前の水溶性有機物の org. C/org. N 比は、現在の残存有機物の org. C/org. N 比よりも小さな値であったと考えられる。すなわち、生成された C/N 比と org. C/org. N 比の間において、生成された C/N 比により近い値であったと思われる。したがって大部分は C/N 比が 6~14 の値となり、この値は一般の堆積物の有機物の C/N 比に等しく、源の水溶性有機物の C/N は、堆積物の有機物の C/N の値に近いことが考察される。

以上メタン系天然ガス生成に際して生成されたガスならびに無機物と残存水溶性有機物との関係を量的、相互の割合、それらの C/N 比の面より考察したが、いずれもガス、ならびに水が堆積当時から拡散、移動などが無かったものと仮定して論じてきたもので、当然特にガスは充分な帽岩があっても拡散により消失されることが考えられる。しかし現在の段階では消失の量を確実に算出することはできないが、今後コア試験などの結果からより正確な値に近づける調査研究が必要と思われる。

8. 結 言

メタン系天然ガス生成過程を究明するには水溶性有機物の実体を把握することが重要である。このことはまた、ガス田の地化学調査法にも関連する問題と思われる。今回の調査研究は山形ガス田と比較検討することを目的とし、第四紀ガス田の地化学的一般性の確認でもある。調査研究結果のうち水溶性有機物の量ならびに C/N 比がガス田の中心部のガス付随水に大であることは地化学調査の一方法として使用可能と思われる。

また有機物から生成されたと考えるガスならびに無機物と水溶性有機物について、炭素、窒素ならびに C/N とから、メタン系天然ガス生成過程について検討を行なった。なお前述したようにガスならびに水の拡散、移動などの問題が残されており、今後の研究によってより正確な結果を得たいと考える。

(昭和 35 年 3 月調査)

文 献

- 1) 稲垣益次・牧真一・中村久由: 諏訪湖水位の変化と上諏訪温泉湧出量との関係について, 温泉科学, Vol. 9, No. 1, 1958
- 2) 小林国夫・南英一・野口喜三郎・上野精一・一國雅巳・高橋保夫・綿抜邦彦・稲垣益次・千野光芳: 上諏訪温泉調査報告, 長野県諏訪市, 1960
- 3) 小山忠四郎・菅原健: 化合状炭素の湿式微量定量法, 化学の領域, 第3集, 1948
- 4) 小山忠四郎: 諏訪湖ガス田地下水の有機炭素・窒素, 名古屋大学資料, 1952
- 5) 牧真一: 泥炭および泥炭地下水の有機物について, 地質調査所月報, Vol. 10, No. 7, 1959
- 6) 牧真一・柴田賢: 山形ガス田の地球化学的研究, 地質調査所月報, Vol. 12, No. 5, 1961
- 7) 本島公司・品田芳二郎・牧真一: 諏訪湖天然ガス鉦床調査報告, Vol. 4, No. 9, 1953
- 8) 本島公司・牧真一・米谷宏: 銚子市の白堊紀層に関する地球化学的考察, 石油技術協会誌, Vol. 26, No. 8, 1961
- 9) 本島公司・牧真一・牧野登喜男・柴田賢・伊藤司郎: 北海道庶路地域の炭田ガスについて, 地質調査所報告, No. 193, 1962
- 10) 中村久由・大和栄次郎: 長野県下諏訪町温泉地質調査報告, 地質調査所月報, Vol. 3, No. 7, 1952
- 11) 沢村孝之助・大和栄次郎: 5 万分の 1 地質図幅および同説明書, 諏訪, 地質調査所, 1953
- 12) 吉村信吉・三沢勝衛: 上諏訪温泉研究, 地理学評論, Vol. 7, Nos. 3~5, 1931
- 13) 吉村信吉: 上諏訪温泉研究, 地理学評論, Vol. 8, Nos. 3~4, 1932