

P34 新潟県十日町市の泥火山から噴出する天然ガスの地化学的特徴

Geochemical characteristics of natural gases from mud volcanoes in Tokamachi City, Niigata Prefecture

○溝部かずみ(山口大学), 加藤進(石油資源開発株), 田中和広(山口大学)

Kazumi MIZOBE, Susumu KATO, Kazuhiro TANAKA

1. はじめに

新潟県十日町市には現在も活動を続けている小規模な泥火山が分布している。泥火山からは地下水・泥・天然ガス(以下ガス)・原油(以下油)が定常的に噴出しており、泥火山からの流体の噴出は地下の異常間隙水圧が原動力となっていると考えられている。地球上には約900の泥火山が知られているが、その多くは油・ガス田地帯に分布している¹⁾。また、異常間隙水圧の成因のひとつとして、油・ガスの生成が挙げられている²⁾。油・ガスの地球化学的性状は泥火山形成メカニズムと密接に関係していると考えられる。そこで、泥火山から噴出するガスのガス組成と炭素同位体組成の分析を行い、ガスの起源や熟成度、微生物の影響等について検討を行った。

2. 調査地域の地質概要

調査地域(図-1)である新潟県南西部の東頸城丘陵には新第三紀~第四紀の堆積岩が広く分布しており、下位より須川層・田麦川層・東川層・魚沼層に区別されている³⁾。室野および蒲生泥火山周辺には、主に塊状黒色泥岩からなる須川層が分布している⁴⁾。

調査地域にはNNE-SSWないしNE-SW方向のいわゆる新潟方向の褶曲群が発達しており、室野泥火山は背斜軸の南東翼部に位置している⁵⁾。

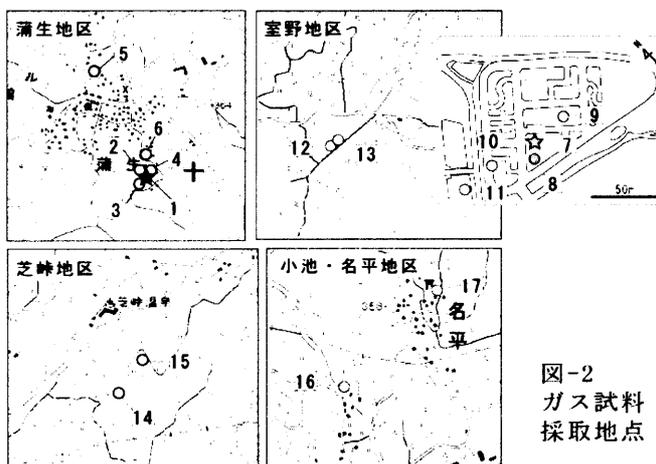


図-2
ガス試料採取地点

3. 調査方法

3-1. ガス試料採取地点および採取方法

地表にガスが噴出している室野・蒲生泥火山とその周辺の水田、蒲生泥火山から北東約4kmの芝峠温泉付近の水田、および地表ガスを使用している蒲生・名平・小池地区の民家など17地点から、合計33のガス試料を採取した(図-2)。採取時期は2005年5~7月と2006年6月であり、同一地点で最大4回試料を採取した。ガスは200mlまたは100mlのガラス瓶を用いて水上置換法により採取した。

3-2. ガスの分析方法

石油資源開発(株)技術研究所の分析機器を利用して、ガス組成と炭素同位体組成を分析した。ガス組成は、ガスクロマトグラフ(Agilent Technologies 6890N)を使用して、 $O_2, N_2, CO_2, CH_4 \sim C_6H_{14}$ について測定を行った。試料に含まれる酸素は試料採取時に混入した空気であると仮定して、分析値の補正を行った。

炭素同位体組成はガスクロマトグラフ燃焼/熱分解前処理装置と質量分析計本体を直結したIsoprime-GCで測定し、測定結果は国際標準試料(PDB)を基準にした千分偏差($\delta^{13}C, \text{‰}$)で表記した。測定誤差は $\pm 0.2\text{‰}$ 前後である。

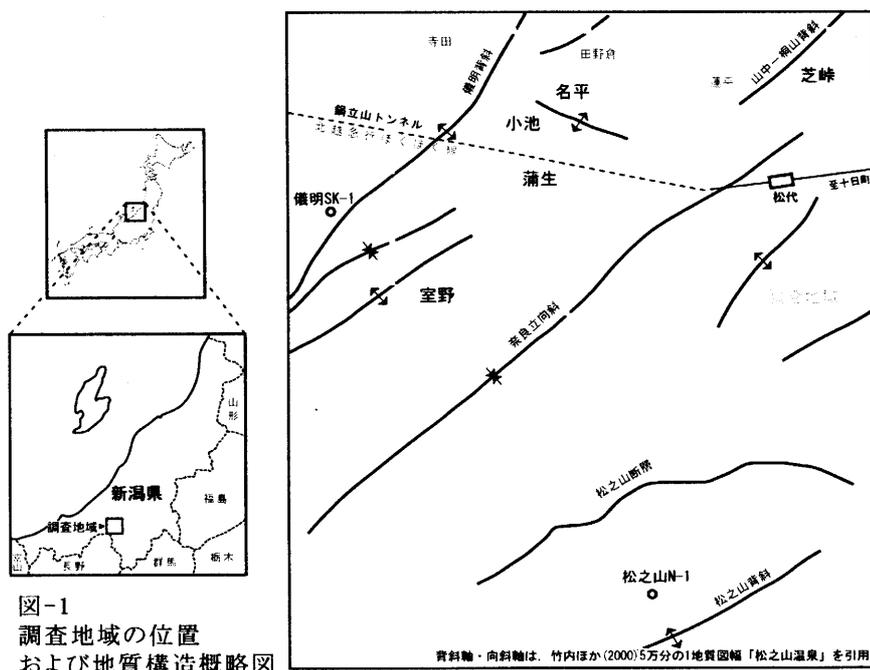


図-1
調査地域の位置
および地質構造概略図

4. 結果

4-1. ガス組成

複数回試料を採取した地点 (1, 2, 7, 11, 12, 13, 16) における採取時期によるガス組成の変化は、一部の試料を除き僅かであり、分析値はそれぞれの地点を代表していると考えられる。

調査地域のガスはメタン(C₁)が主成分であり、CO₂やN₂を少量含んでいる(表-1, 図-3)。また、エタン(C₂)、プロパン(C₃)などの重い炭化水素もわずかに存在する。

4-1-1. 蒲生地区

泥火山(1)と民家のガス(6)はエタン以上の炭化水素(C₂₊)が1.1~1.4%程度であり、CO₂は0.3~3.9%と変動が見られ、N₂でも0.0~3.1%の範囲で変動が見られる。C₂/C₃比は7~8であり、i-C₄/n-C₄比は4.6~5.8と高い値を示す。水田(2,3,4)はC₂₊が0.5~0.8%程度であり、CO₂は1.8~3.7%と変動が見られ、N₂では(3)が9.3%を示すのを除くと0.0~5.0%の範囲で変動が見られる。(5)では他の水田と比較してC₂₊が0.01%と低く、CO₂は2.1%であり、N₂は2.8~3.4%である。またC₁/(C₂+C₃)比が、他の地点が100~200の値を示すのに対し、10700程度と非常に高い。

4-1-2. 室野地区

泥火山(7,8)はC₂₊が0.7~0.8%であり、CO₂は4.6~8.3%と多く、N₂は0.0~3.3%である。泥火山西側の水田(11)は泥火山と比較的類似した組成を示すが、泥火山から南西に約200m離れた(12,13)では、C₂₊が6.6~6.9%と多く、CO₂は3.4~4.1%とほとんど変動が見られない。N₂は2.4~4.6%と2%程度変動する。またC₁/(C₂+C₃)比が15と低く、C₂/C₃比が2、i-C₄/n-C₄比も1以下と低い値を示し、調査期間中は常に一定の値を示す。ウエットネスも他の地点とは異なり、7.0%程度と高い。

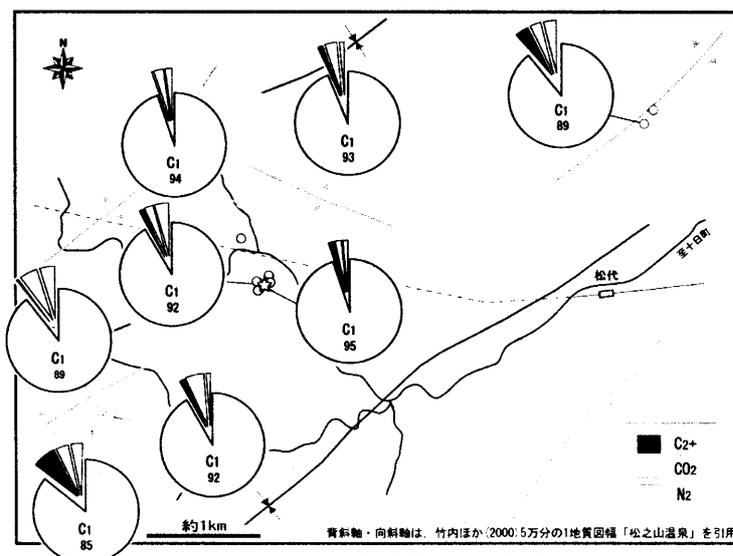


図-3 調査地域のガス組成

4-1-3. 芝峠、小池・名平地区

芝峠地区はC₂₊が2.3~3.6%と多く、CO₂は3.5~3.7%、N₂は3.3~3.9%と変動はほとんどみられない。小池・名平地区(16,17)において、(16)ではC₂₊が0.05%程度で、CO₂が2.9~3.4%、N₂が2.3~5.8%の範囲で変動が見られる。C₁/(C₂+C₃)比は2000程度と高い。(17)ではC₂₊は1.2%、CO₂は3.4%、N₂は1.5%である。C₁/(C₂+C₃)比は84と低いが、i-C₄/n-C₄比は8.6と高い。

4-2. 炭素同位体組成

採取時期による同位体組成($\delta^{13}C$)の変化は、炭化水素については認められないが、CO₂は不規則にかなり変化する(図-4, 図-5)。

蒲生地区において、 $\delta^{13}C_{CO_2}$ は-35.4~+10.3‰の範囲でかなりの変動が見られる。また、 $\delta^{13}C_3$ が非常に重い値を示す。室野地区では、(7,8,11)と(12,13)の2つのタイプに分かれるが、 $\delta^{13}C_{CO_2}$ はタイプに関係なく、-10.8~+31.3‰の範囲でかなり変動している。蒲生地区、室

表-1 調査地域のガス組成

試料採取地点	C ₁ (%)	C ₂₊ (%)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)	ウエットネス(%)	C ₁ /(C ₂ +C ₃)	C ₂ /C ₃	i-C ₄ /n-C ₄
1 蒲生泥火山	91.6~98.4	1.25~1.33	0.32~3.91	0.00~3.13	1.2~1.3	102~113	7~8	4.6~5.0
2,3,4 蒲生水田	87.1~97.5	0.49~0.79	1.77~3.73	0.00~9.32	0.5~0.8	122~217	7~18	5.3~10.0
5 蒲生水田	94.5~95.1	0.01	2.05~2.08	2.81~3.39	0.0	10690~10775	-	-
6 蒲生民家	95.8	1.15	3.08	0.0	1.1	124	8	5.8
7,8 室野泥火山	89.1~94.7	0.68~0.77	4.59~8.25	0.00~3.26	0.7~0.8	120~137	1	6.3~8.0
9 室野水田	91.7	0.13	6.16	1.98	0.1	711	9	3.9
10 室野水田	85.4	0.05	6.06	8.48	0.1	1840	9	-
11 室野水田	88.3~92.7	0.26~0.42	3.87~5.98	2.88~6.59	0.3~0.5	223~351	2~4	3.1~6.5
12,13 室野水田	84.7~87.1	6.59~6.90	3.39~4.11	2.35~4.57	7.0~7.2	15	2	0.5~0.6
14 芝峠水田	89.1	3.61	3.47	3.86	3.9	25	10	4.9
15 芝峠水田	90.1	2.31	3.68	3.33	2.5	39	-	-
16 小池民家	90.8~94.8	0.04~0.05	2.86~3.40	2.28~5.79	0.05	1957~2026	-	-
17 名平民家	94.0	1.15	3.41	1.48	1.2	84	32	8.6

$$C_{2+} = (C_2+C_3+C_4+C_5+C_6) \quad \text{ウエットネス} = (C_2+C_3+C_4)/(C_1+C_2+C_3+C_4) \times 100$$

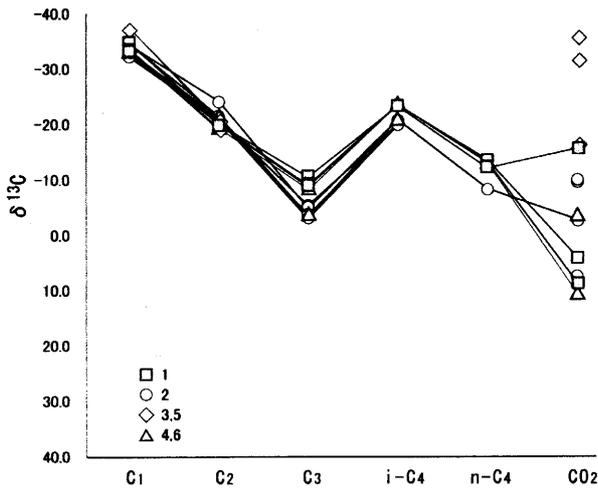


図-4 蒲生地区の炭素同位体組成

野地区どちらも $\delta^{13}C_1$ は $-36.5 \sim -31.9\%$ の範囲の値を示すが、蒲生地区の方が室野地区よりも若干重い値を示す。

(14,15)の $\delta^{13}C_1$ と $\delta^{13}C_2$ は室野地区の同位体組成と類似した値を示すが、 $\delta^{13}C_3$ は -15.6% であり、2つのタイプの中間の値を示す。 $\delta^{13}C_{CO_2}$ は $-3.4 \sim 0.0\%$ を示す。

(16)(17)も $\delta^{13}C_1$ と $\delta^{13}C_2$ は室野地区の同位体組成と類似した値を示し、(17)において $\delta^{13}C_3$ は $+0.5\%$ 、 $\delta^{13}C_{i-C_4}$ は -19.8% であり、 $\delta^{13}C_{CO_2}$ は $+15.5\%$ を示す。(16)の $\delta^{13}C_{CO_2}$ は $+0.5 \sim +1.9\%$ を示す。

5. 考察

5-1. ガスの起源

炭化水素ガスの成因には生物起源と非生物起源があり、生物起源のガスは微生物起源ガス（以下微生物ガス）とケロジェンの熱分解起源ガス（以下熱分解ガス）に分かれる⁵⁾。これらの2つのガスはガス組成比や $\delta^{13}C$ が異なっており、微生物ガスは $C_1/(C_2+C_3)$ 比が高く（通常1,000以上）、 $\delta^{13}C_1$ が軽い（通常 -60% 以下）のに対し、熱分解ガスは $C_1/(C_2+C_3)$ 比が低く（通常100以下）、 $\delta^{13}C_1$ が重い（通常 -50% 以上）⁵⁾。したがって、 $\delta^{13}C_1$ と $C_1/(C_2+C_3)$ 比のプロットからガスの起源を推定することができる。調査地域のガスは $\delta^{13}C_1$ が $-31.9 \sim -36.5\%$ であり、 $C_1/(C_2+C_3)$ 比が $15 \sim 10775$ の範囲で変化しており、 $\delta^{13}C_1$ からは熱分解ガスと推定される（図-6）。しかし、 $C_1/(C_2+C_3)$ 比は熱分解ガスの範囲から外れるものが多い。これは深部で生成したガスが地表部へ移動する過程でガス組成が C_1 に富むように変化したためと解釈される⁵⁾。新潟県中越地域の片貝・吉井ガス田や見附油田の油・ガス層では $C_1/(C_2+C_3)$ 比は $7 \sim 11$ の低い値を示す。室野水田 (12,13) の $C_1/(C_2+C_3)$ 比はこれらの値に類似していることから、割れ目に沿って深部から上昇してきたと考えられる。

5-2. ガスの熟成度

炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ はガス生成時の熟成度を反映す

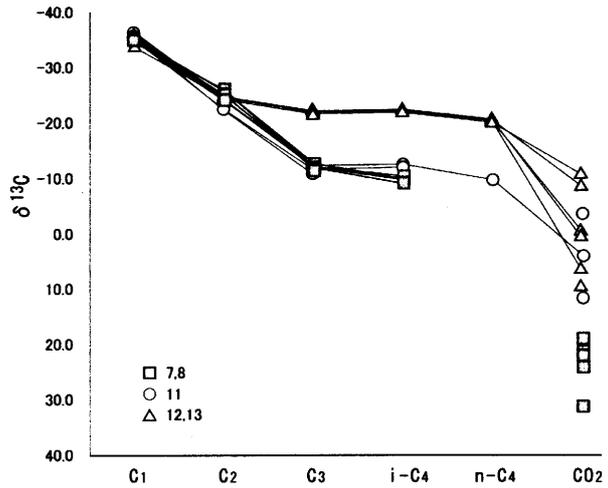


図-5 室野地区の炭素同位体組成

る⁶⁾ことから、 $\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$ プロットや $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ プロットからガスの熟成度を推定することができる⁵⁾。

一般に熟成度が高いほど $\delta^{13}C_1$ は重くなることから、 -35% から -45% の $\delta^{13}C_1$ 値をもつガスは石油生成帯で石油に伴って生成されたガスであり、 -35% より重い

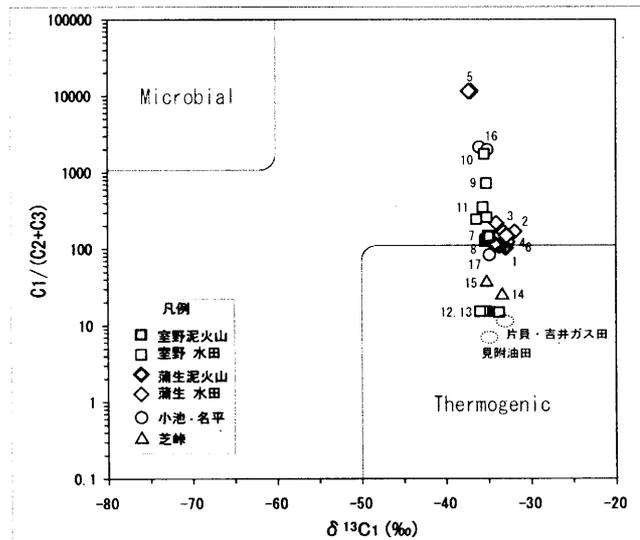


図-6 $\delta^{13}C_1 - C_1/(C_2+C_3)$ 比

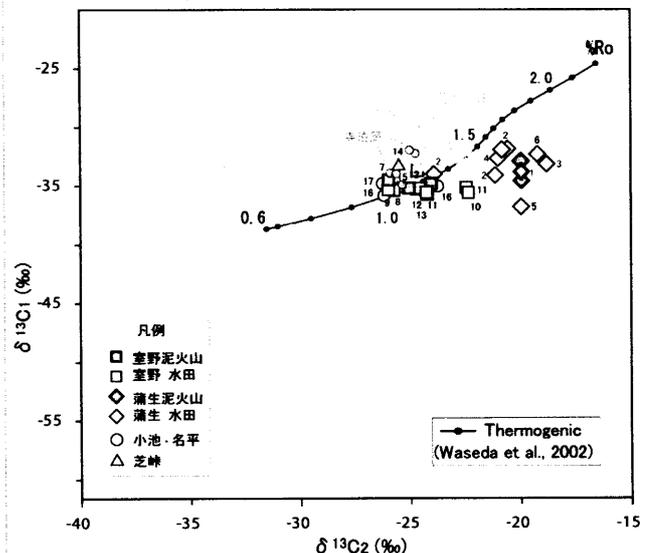


図-7 $\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$

ものはさらに高い熟成帯で原油またはケロジェンの熱分解により生成されたガスを多く含むものと解釈されている⁶⁾。調査地域のガスは $-31.9\sim-36.5\%$ の値を示すことから、高い熟成帯で生成したガスであると考えられる。

$\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$ プロット (図-7) では、 $\delta^{13}C_2$ が $-26.0\sim-20.0\%$ の範囲で変動しており、微生物による分解の影響の可能性が考えられる。熟成ライン上にプロットされる室野地区のガスは $Ro=1.0\sim1.2\%$ 程度と推定できる。

$\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ プロット (図-8) では、熟成ライン上にプロットされる室野水田(12,13)のガスは $Ro=1.1\%$ 程度と推定できる。

5-3. 微生物分解の影響

C_1 から C_4 のガスにおいて、微生物分解を最も受け易い成分は C_3 であり、次が $n-C_4$ である。微生物分解を受けると量が減少し、 $\delta^{13}C$ は重くなることが知られている。したがって、微生物分解を受けたガスは C_2/C_3 比や $i-C_4/n-C_4$ 比が高くなる⁵⁾。室野水田(12,13)を除くガスは $i-C_4/n-C_4 > 1$ であり、また C_2/C_3 比が高いことから微生物分解を受けていると考えられる。室野泥火山は C_2/C_3 比は1と低いが、 $i-C_4/n-C_4$ 比が $6.3\sim8.0$ と高いことから、 $n-C_4$ が選択的に分解されたと考えられる。

$\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ プロット (図-8) において、微生物分解を受けたガスは熟成ラインよりも $\delta^{13}C_3$ が重い方 (上方) にシフトする⁵⁾。室野水田(12,13)のガスを除くすべてのガスは $\delta^{13}C_3$ が熟成ラインよりも重い方にシフトしており、微生物により分解されたことが考えられる。微生物による分解は比較的浅部で起こっていると考えられるので、深部から上昇してきたガスは地表付近で滞留した可能性が考えられる。

5-4. ガス生成層準の推定

ガスの炭素同位体組成より推定されるガス生成時の熟成度は $Ro=1.1\%$ 程度である。

下部寺泊層が地表に分布している松之山 N-1 (図-1) では深度 1200m の下部寺泊層で $Ro=1.1\%$ ⁷⁾、須川層が分布している儀明 SK-1 (図-1) では 4000m 付近の七谷層で $Ro=1.0\%$ ⁸⁾ であり、調査地域のガスの根源岩は七谷層上部～下部寺泊層と推定される。これは石油生成能力が高い根源岩が下部寺泊層の下部に存在すること⁹⁾とも調和的である。

6. まとめ

1) 調査地域のガスはケロジェンの熱分解ガスであり、深部から上昇する過程において、微生物分解を受けていることから、地表に噴出するまでにどこかで滞留していることが考えられる。

2) 蒲生地区では、泥火山と周辺のガスは類似した特徴をもつが、水田のガスの方はウェットネスが小さく、 C_2/C_3 比、 $C_1/(C_2+C_3)$ 比、 $i-C_4/n-C_4$ 比が大きいことから、地表部までは泥火山と同じ経路で上昇してどこかで滞留

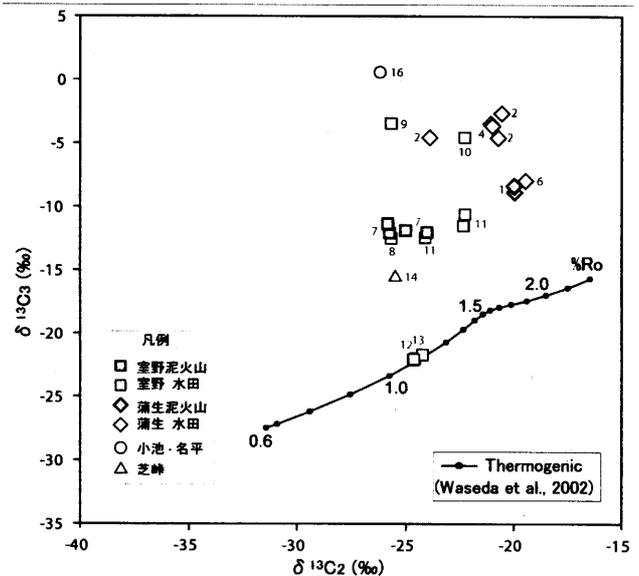


図-8 $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$

し、地表部の割れ目などをたどり、それぞれ噴出していると考えられる。

3) 室野地区では、泥火山と泥火山南西側の水田のガスはウェットネス、 C_2/C_3 比、 $C_1/(C_2+C_3)$ 比、 $i-C_4/n-C_4$ 比のガス組成や炭化水素の $\delta^{13}C$ が異なることから、南西側の水田のガスは泥火山とは異なる経路をたどり、滞留することなく地表まで上昇し噴出していると考えられる。

7. 参考文献

- Huseynov, D. A. and Guliyev, I. S., 2004: Mud volcanic natural phenomena in the South Caspian basin: geology, fluid dynamics and environmental impact. *Environmental Geology*, **46**, 1012-1023.
- 高畑伸一, 2004: 地下圧力構造の把握と石油地質学的解釈. 石油技術協会誌, **69**, 167-180.
- 竹内圭史・吉川敏之・釜井俊考, 2000: 松之山温泉地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅). 地質調査所, 76p.
- 新谷俊一・田中和広, 2005: 新潟県十日町市松代に分布する泥火山の地質. 自然災害科学, **24**, 49-58.
- 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. 石油技術協会誌, **67**, 3-15.
- 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. 石油技術協会誌, **53**, 15-24.
- 秋山雅彦・平井明夫, 1997: 基礎試錐のピトリナイト反射率から算定される最高古地温勾配の検討. 石油技術協会誌, **62**, 69-79.
- 新谷俊一・田中和広, 2004: 新潟県東頸城郡松代町に分布する泥火山噴出物の起源. 日本応用地質学会平成 16 年度研究発表会講演集, 397-400.
- 平井明夫・岡田静子・若松屋伸一・宮本泰行・八戸和巳, 1995: 有機地球化学的にみた新潟地域における原油とその根源岩の関係. 石油技術協会誌, **60**, 87-97.