



Title	新生代石炭に由来した炭化水素ガスの生成・排出に伴う炭素・水素同位体分別に関する研究
Author(s)	高橋, 幸士
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11806号
Issue Date	2015-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k11806
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58883
Type	doctoral thesis
File Information	Koji_Takahashi.pdf



学位論文

新生代石炭に由来した炭化水素ガスの生成・排出に伴う
炭素・水素同位体分別に関する研究

**Study on carbon and hydrogen isotopic fractionation
associated with generation and expulsion of hydrocarbon
gases from Cenozoic coals**

北海道大学大学院理学院 自然史科学専攻

地球惑星システム科学講座

地球システム進化グループ

高橋 幸士

2015 年 3 月

謝辞

本博士論文は、北海道大学大学院理学院自然史科学専攻に在籍中の研究内容をまとめたものです。指導教官・主査である鈴木徳行教授は、忙しい中にもかかわらず、いつも真っ直ぐ自分と向き合い、温かな御助言を頂き、指導をして頂きました。副査である中川光弘教授には、審査会を通じて、本論文をまとめる上で有益なコメントと御指摘を数多く頂きました。副査である沢田健准教授、渡邊剛講師には、日ごろのセミナー発表のみならず、普段の研究生活においても数多くの重なる御助言を頂きました。同研究室の齋藤裕之特任助教には、分析方法の開発・結果の解釈など、研究活動に関する様々な点でご助言を頂きました。以上の先生方に深く感謝致します。

研究室の先輩方にも数多くの御助言を頂きました。現名古屋大学特任准教授である長谷川精博士、現日本学術振興会特別研究員である山崎敦子博士（東京大学大気海洋研究所）の御両人は、いつも自分の研究を気にかけて頂き、そしてたくさんの激励と御助言を頂きました。本研究グループの中村英人博士、朝比奈健太博士（現関西学院大学博士研究員）の御両人は、研究で行き詰った時、何度も励まして頂きました。そして、休日に学校へ来ても、同期や後輩が必ずいる地球システム進化グループの環境にたくさん刺激を受け、頑張ることが出来ました。また、北海道大学創成研究機構で実験する際には、地球化学グループの塚本研究室の先生、先輩、同期、後輩に随分元気付けられました。自然史科学専攻で博士研究を進めることが出来て本当に良かったと思います。また、本博士論文内容の一部は、日本科学協会笹川研究助成を賜って遂行したものです。以上の方々に深く御礼申し上げます。

最後になりますが、これまで私の学生生活を支えてくれた高橋家、植田家の家族と親族の皆様に深く感謝致します。本当にありがとうございました。

Summary of Ph. D thesis

1. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ values as indicators of maturity level of thermogenic hydrocarbon gases

Stable carbon and hydrogen isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$) of thermogenic hydrocarbon gases (C_1 , C_2 , and C_3) are related to the organic matter types and their maturity levels. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ values of thermogenic hydrocarbon gases are only a few indicators for evaluating the maturity level of natural gas. The enrichment of ^{13}C in thermogenic hydrocarbon gases with increasing maturation has been well studied in the laboratory and applied to evaluation of the maturity level of natural gas. The maturity level of natural gas provides clues for understanding the timing of gas expulsion from the source rocks. In the case of coal-derived hydrocarbon gases accumulated in the reservoir, the $\delta^{13}\text{C}$ values of hydrocarbon gases suggest the timing of natural gas expulsion from coal seam in many cases if there is no alteration after accumulation. The burial depth and temperature of coal seam at the time of gas expulsion in a deep sedimentary basin can be estimated by the maturity level of natural gas based on $\delta^{13}\text{C}$ values of hydrocarbon gases.

2. The $\delta^{13}\text{C}$ value of Cenozoic coal-derived hydrocarbon gases

Cenozoic coals and coaly sediments have the potential to generate oil and gas, which is related to the abundant aliphatic structures in Cenozoic coals compared with pre-Cenozoic coals. For example, The Yufutsu oil and gas deposit in south-central Hokkaido is one of the largest petroleum deposits in Japan, producing oil and gas derived mainly from the coal-bearing strata in the middle to late Eocene Ishikari Group. However, the evolution paths of $\delta^{13}\text{C}$ values with increasing maturity levels of Cenozoic coal-derived hydrocarbon gases are not consistent with the relationship between $\delta^{13}\text{C}$ values and vitrinite reflectance (VR_r %) (e.g., Berner and Faber, 1996). The previous relationship between the $\delta^{13}\text{C}$ values of coal-derived hydrocarbon gases and vitrinite reflectance of source coal has been determined based on the open system pyrolysis of woody fragments ($\text{VR}_r = 0.2\%$) (Berner and Faber, 1996). The generation and expulsion of hydrocarbon gases in the sedimentary basin proceed under the condition between open- and

closed-system conditions. The application of the evolution paths to the evaluation of the maturity level of Cenozoic coal-derived gas needs caution. In the present study, anhydrous closed and semi-open system pyrolysis experiments of Cenozoic coal were performed to investigate the progressive change of the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ values of Cenozoic coal-derived hydrocarbon gases with increasing coal rank as shown by VR_r (%). The results provided a possible relationship between $\delta^{13}\text{C}$ values of coal-derived hydrocarbon gases and VR_r of the Cenozoic coal.

3. Isotopic fractionation of hydrocarbon gases during expulsion from coal

Expulsion and migration of hydrocarbon gases from coal seams has been thought as one of the important processes controlling the isotopic composition of hydrocarbon gases. Although the possible carbon isotopic fractionation of C_1 during expulsion and migration has long been discussed, hydrogen isotopic fractionation of C_1 has not been focused on so far. Few studies on the carbon and hydrogen isotopic fractionation of C_2 and C_3 associated with expulsion from coal are available. Our knowledge on the isotopic fractionation of hydrocarbon gases during migration in coal seams, therefore, is not sufficient. In the present study, gases generated by the laboratory anhydrous closed pyrolysis of Cenozoic coal fragments were also performed. Gases generated during pyrolysis were distinguished into (1) expelled gas; free gas expelled from coal fragments, (2) desorbed gas; gas released from coal fragments at room temperature for one week, (3) residual free gas; free gas obtained by the pulverization of coal fragments, and (4) residual adsorbed gas; gas obtained from pulverized coal powder by warming at 100°C . The distribution and stable carbon and hydrogen isotope compositions of C_1 to C_3 hydrocarbons in each gas fraction were determined to investigate the compositional and isotopic fractionation of hydrocarbon gases during the thermal maturation of coal. Understanding the carbon and hydrogen isotopic fractionation of hydrocarbon gases during expulsion and migration from coal is one of the important objectives of the present study.

4. Materials and methods

The sub-bituminous coal sample ($\text{VR}_r = 0.46\%$) was collected from outcrops of the middle Eocene Yubari Formation, Yubari city, central Hokkaido, Japan. The atomic ratios of H/C and O/C of Yubari sub-bituminous coal are 0.97

and 0.14, respectively. The atomic H/C ratio at the same atomic O/C ratio is higher than that of pre-Cenozoic coals.

Anhydrous closed and semi-open system pyrolysis experiments were conducted using the 30ml reactor made of stainless-steel 316 (NITTO KOATSU, Co., Ltd, Japan). The 5.0g coal fragments in size of *ca.* 5 to 7mm were placed in the stainless-steel reactor. The reactor was evacuated for several minutes and then purged with helium. The closed system pyrolysis was performed using the same reactor. The reactor was rapidly heated to reaction temperatures of 325 to 390 °C and held for 24 to 168 hrs. The gaseous products generated from the coal sample pyrolyzed at 330, 340, 350, 370, and 390 °C each for 72 hrs were sequentially collected by aluminum bags. These gases were defined as gases from semi-open system pyrolysis. All the gas samples were analyzed by GC (Agilent 7980A) with pulsed discharge helium ionization detector (PDHID). Stable carbon and hydrogen isotope compositions ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ values) of each gas component were measured by using GC-C-IRMS and GC-TC-IRMS and expressed in VPDB and VSMOW scales, respectively. Vitrinite reflectance (VR_r) was measured by using a reflecting microscope (ECLIPSE LV100ND, Nikon, Co., Ltd., Japan) equipped with stabilized halogen light source and photonic multichannel analyzer (PMA12, Hamamatsu Photonics Co., Ltd., Japan). Total organic carbon (TC), Total nitrogen (TN) and total hydrogen (TH) contents were determined by J-Science Micro Corder JM10 at the Center for Instrumental Analysis, Hokkaido University. Total Organic carbon (TOC) and total sulfur (TS) contents were determined using EA 3000 elemental analyzer (Euro Vector Co., Milan, Italy).

5. Compositional and isotopic characteristics of expelled and residual gases

VR_r values of artificially matured coals (AMCs) are in the range from 0.53 to 1.8%. Hydrocarbon and non-hydrocarbon gases of CH_4 to C_4H_{10} (C_1 to C_4), C_2H_4 , C_3H_6 , $i\text{-C}_4$, H_2 , CO , and CO_2 were detected in all the gas fractions from initial coal and AMCs. The expelled gas is generally characterized by higher relative abundance of C_1 ($>\text{C}_2$) and H_2 . The relative gas composition of desorbed gas is nearly similar to that of the expelled gas except for comparatively low abundance of H_2 , C_3 and C_4 . The residual free gas obtained after the pulverization of coal fragments showed lower relative abundance of C_1 ($<\text{C}_2$). The residual adsorbed gas

is characterized by very low concentration of C₁ and higher relative abundances of CO₂, C₃ and C₄. These results show that compositional fractionation during gas expulsion from coal. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ values of C₁ in the residual free gas were significantly higher than those of methane in the expelled and desorbed gases, demonstrating a large isotopic fractionation associated with the expulsion of C₁ from the coal fragments. In the sedimentary basin, carbon and hydrogen isotopic fractionation during migration of C₁ in thick coal seams (cm to m) could be one of the important processes controlling the isotopic composition of C₁. The carbon and hydrogen isotopic fractionations of C₂, C₃, and CO₂ during their expulsion were almost negligible.

6. Geochemical characteristics of hydrocarbon gases from closed and semi-open system pyrolysis

The comparison of the $\delta^{13}\text{C}$ values of hydrocarbon gases from closed and semi-open system pyrolysis experiments showed that the later is generally larger than the former at the same VR_r of the source coal. The difference in $\delta^{13}\text{C}$ value between these pyrolysis experiments increased with increasing VR_r. This is due to that hydrocarbon gases depleted in ¹³C were removed from the reaction system in the case of semi-open system pyrolysis. On the other hand, the $\delta^2\text{H}$ values of hydrocarbon gases from closed system increased drastically in the later stage of maturation (VR_r < 1.2%). Generally, the $\delta^2\text{H}$ values of organic hydrogen tends to be lighter than that of inorganic hydrogen (water-derived hydrogen). Water vapor is removed from the reaction system during gas sampling in the case of semi-open pyrolysis, while water derived from H₂O moisture during closed system pyrolysis of coal accumulates in the reactor. This result suggested that water might contribute hydrogen to hydrocarbon gas formation in the late maturation stage. However, the $\delta^2\text{H}$ of thermogenic hydrocarbon gas can also be controlled by various factor, such as the paleohydrology and hydrogen exchange during maturation in sedimentary basin. The estimation of maturity level of thermogenic hydrocarbon gas based on hydrogen isotope composition requires caution.

In the sedimentary basin, the expulsion of hydrocarbon gases in the early stage of diagenesis is thought to take place under the condition close to open system because of the comparatively high porosity and high permeability of coalbed and

the significant water expulsion with increasing compaction. The hydrocarbon gas expulsion proceeds gradually under the condition closer to closed system with reducing porosity and decreasing permeability of coalbed in the later stage of diagenesis. The evolution path of $\delta^{13}\text{C}$ values of hydrocarbon gases expelled from coal seams in the sedimentary basin must be located between those of differential hydrocarbon gases from semi-open system pyrolysis and from closed system pyrolysis in the present study.

7. The evolution paths of $\delta^{13}\text{C}$ values of Cenozoic coal-derived hydrocarbon gases

In the present study, the diagrams showing the relationship between $\delta^{13}\text{C}$ values of hydrocarbon gases expelled from the Cenozoic coal and VR_r of the source coal at the time of gas expulsion is proposed based on the results of closed and semi-open system pyrolysis of Cenozoic coal. The diagrams were consistent with the trends of $\delta^{13}\text{C}$ values of hydrocarbon gases in natural gas from Cenozoic coal. The evolution paths of $\delta^{13}\text{C}$ values of hydrocarbon gases from hydrogen-rich Cenozoic coal were close to those of Type-II kerogen in early stage of maturation ($\text{VR}_r < 1.2\%$). At the higher maturity level ($\text{VR}_r > 1.6\%$), the paths shifted closer to those of Type-III kerogen. These could be due to that Cenozoic coals are richer in hydrogen compared to pre-Cenozoic coals.

8. Evaluation of the maturity levels of Cenozoic coal-derived gas by $\delta^{13}\text{C}$ values

The VR_r value of coal seam at the time of gas expulsion in Yufutsu oil and gas deposit was estimated to be approximately 1.3-1.4% based on the diagram proposed in the present study. The heating rates of Ishikari Group was estimated to be 6.6-9.9 °C/my based on the burial history of Ishikari Group in south-central Hokkaido. The expulsion temperature of hydrocarbon gas in Yufutsu oil and gas was estimated to be approximately 165-175 °C.

In the diagram of $\delta^{13}\text{C}_2$ vs. $\delta^{13}\text{C}_3$, the $\delta^{13}\text{C}$ values of hydrocarbon gases in natural gas from Cenozoic coal were consistent with the evolution paths of $\delta^{13}\text{C}$ values of Cenozoic coal-derived hydrocarbon gases. The $\delta^{13}\text{C}$ value of C_1 is related not only to the maturity level but also to mixing microbial C_1 and possible isotopic fractionation during expulsion and migration from coal. Moreover, the increasing

of $\delta^{13}\text{C}$ value due to biodegradation of C_1 has been suggested. In the case of C_2 and C_3 , the carbon isotopic fractionations of C_2 and C_3 during their expulsion from coal were almost negligible. The present study, therefore, suggested that the $\delta^{13}\text{C}$ values of C_2 and C_3 can provide more useful information for the evolution of the timing of hydrocarbon gas expulsion from coaly source rock.

In the present study, the evolution paths of $\delta^{13}\text{C}$ values of Cenozoic coal-derived hydrocarbon gases were further applied to evaluation of the maturity level of natural gas from Cenozoic coaly source rock. The VR_r values of natural gas from the Surma basin in NE Bangladesh were estimated to be 0.8-1.2%, indicating that hydrocarbon gases are at the similar maturity levels of oils. The VR_r values of natural gas from the Taranaki basin in New Zealand were estimated to be 1.1%, indicating that hydrocarbon gases are at the higher maturity levels of oils ($0.85 \pm 0.1\%$). The diagrams showing the relationship between $\delta^{13}\text{C}$ values of hydrocarbon gases from coal and VR_r (%) are useful for the maturity assessment of natural gas and applicable to the evaluation of the timing of gas expulsion from coal in the Cenozoic sedimentary basin.

Reference

Berner, U., Faber, E., 1996. Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 24, 947–955.

目次

謝辞	i
Summary of Ph. D thesis	ii
目次	viii
第 1 章 研究背景	1
1.1. 新生代石炭層に由来する油ガス田	1
1.2. 天然ガス中の炭化水素ガスの化学組成と安定同位体組成	6
1.3. 本研究の目的	15
第 2 章 実験方法	17
2.1. 分析試料 ～新生代古第三系始新統石狩層群夕張層～	17
2.2. 手法	21
2.2.1. 熱分解実験装置	21
2.2.2. ガス組成分析	25
2.2.3. 安定同位体組成分析	27
2.2.4. ビトリナイト反射率測定	32
2.2.5. 元素分析	34
第 3 章 炭化水素ガス排出に伴う同位体分別	36
3.1. 背景	36
3.2. 分析試料	41
3.3. 各気体画分の定義	41
3.4. 結果と考察	44
3.4.1. 加熱実験における石炭の熟成の進行	44
3.4.2. 各気体画分のガス組成の特徴	50
3.4.3. 熟成に伴う各気体画分のガス組成の変化	51
3.4.4. 各気体画分中の炭化水素ガスと CO ₂ の安定同位体組成	59
3.4. まとめ	67
第 4 章 炭化水素ガス生成に伴う同位体分別	69
4.1. 背景	69
4.2. 試料と手法	71

4.2.1. 試料-----	71
4.2.2. 閉鎖系熱分解実験と準開放系熱分解実験-----	71
4.3. 結果と考察-----	72
4.3.1. 石炭の熱熟成に伴うガス組成とガス量の変化-----	72
4.3.2. 石炭の熱熟成に伴う炭化水素ガスの炭素同位体組成の変化---	78
4.3.3. 石炭の熱熟成に伴う炭化水素ガスの水素同位体組成の変化---	87
4.3.4. 新生代石炭の熟成度と炭化水素ガスの炭素同位体組成の関係 -----	92
4.4. まとめ-----	94
第 5 章 勇払油ガス田の炭化水素ガス排出タイミングと排出温度推定--	96
5.1. 背景-----	96
5.2. 石狩平野南部における石狩層群最大埋没時の昇温率推定-----	96
5.3. 勇払油ガス田炭化水素ガスの排出温度推定-----	105
5.4. まとめ-----	108
第 6 章 新生代石炭起源炭化水素ガスの熟成度評価-----	110
6.1. 背景-----	110
6.2. 新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 進化曲線の活用法-----	111
6.2.1. 炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の二次的な変質要因-----	114
6.2.2. 起源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値の影響-----	115
6.2.3. 新生代石炭起源天然ガスの熟成度評価-----	116
6.2.3.1. Surma basin の天然ガスの熟成度評価-----	116
6.2.3.2. Taranaki basin の天然ガスの熟成度評価-----	123
6.3. まとめ-----	127
第 7 章 結論-----	129
引用文献-----	132
付録・データ集-----	149

第 1 章. 研究背景

第 1 章. 研究背景

1.1. 新生代石炭層に由来する油ガス田

石炭は、主に陸上植物と碎屑物が埋没し、圧密作用と高い温度を受けた結果形成される可燃性の堆積岩である。石炭は、油ガスに比べて地域的な偏りが少なく、世界的に広く分布しているため (図 1.1), 今後も再生可能エネルギーの開発・実用化がなされるまでの重要な一次エネルギー資源として活用が期待されている。また、有機物に富む堆積岩である石炭は、地下深部に埋没すると、石油・天然ガスの石油根源岩になるという側面を併せ持つ。石炭層の形成が進んだ地質時代として、石炭紀、ペルム紀、ジュラ紀、白亜紀、そして新生代古第三紀が挙げられる (e.g., Bestougeff, 1980; Bouska, 1981). Zachos et al. (2001) によれば、古第三紀、特に前期～中期始新世は、現在よりも全球的に温暖湿潤な気候であったことが示唆されている (図 1.2). 陸域における陸上植物の一次生産は、主に温度と降水量に依存する。そのため、古第三紀始新世は、陸域における一次生産が非常に活発であった可能性が高い。また、古第三紀は大陸同士の衝突が起こり、アルプス・ヒマラヤ山脈の隆起が始まった時代である (西と高嶋, 2005). この結果、山脈の隆起に伴う風化・浸食によって供給される大量の碎屑物と共に、陸上植物に由来する陸源有機物の埋没が進行したと考えられる。実際、古第三紀に形成された湖沼性の油母頁岩や大規模な石炭層が世界的に数多く産出する。

新生代石炭は、特に東アジアを中心に世界的に広く分布しており (図 1.1), これらの新生代石炭が石油根源岩となって世界的に大規模な油ガス田が形成されている (例えば, Niger delta in Nigeria, Mahakam delta in Indonesia, Taranaki basin in New Zealand, and Ishikari basin in Japan). 世界的に

第1章. 研究背景

新生代石炭に伴う大規模な油ガス田が形成されている要因として、新生代石炭が先新生代の石炭に比べて水素分や脂肪族構造に富むこと (MacGregor, 1994; Petersen and Nytoft, 2006; Petersen et al., 2009) が関係していると考えられる。石油や天然ガスの起源物質となるケロジェンは、その H/C, O/C 原子比によって、Type-I~III に分類されている。一般に石油生成ポテンシャルは、H/C 原子比の高いケロジェンであるほど高い (e.g., Takeda and Asakawa, 1988)。新生代石炭と先新生代石炭の元素組成や化学構造の違いは、新生代以降における枝葉を多く持つ被子植物の進化が関係していると考えられている (Knoll, 1986)。先新生代石炭に比べて新生代石炭が水素分に富むことは、石炭の前駆物質である泥炭の埋没過程において、落葉性被子植物の葉や wax に含まれるアルキル鎖に富んだ抵抗性高分子が石炭の化学構造に取り込まれるためであると指摘されている (Collinson et al., 1994)。

北海道中央に分布する新生代古第三系始新統石狩層群の石炭も他の地域の新生代石炭と同様に高い水素分を示すことが知られている (相原, 1979; 鈴木と藤井, 1999; Takahashi and Aihara, 1989)。雨森ほか (1999) によれば、石狩層群の石炭が高い hydrogen Index ($HI = 228 \sim 476 \text{mg HC/g TOC}$) を示すことが報告されている。実際、石狩層群の夾炭層は、国内最大の油ガス田である「勇払油ガス田」(図 1.3) の石油根源岩であると考えられている (e.g., Waseda and Nishita, 1998; Yessalina et al., 2006)。勇払油ガス田の oil が排出された時の石狩層群夾炭層の平均的な熟成度は、有機熟成度指標であるビトリナイト反射率 ($VR_r \%$) に換算 (R_c) して、 $R_c = 0.9 \sim 1.2\%$ と報告されている (Yessalina et al., 2006)。しかしながら、勇払油ガス田の天然ガスが排出されたときの石狩層群夾炭層の平均的な熟成度や排出温度・深度に関しては、十分理解されていない。

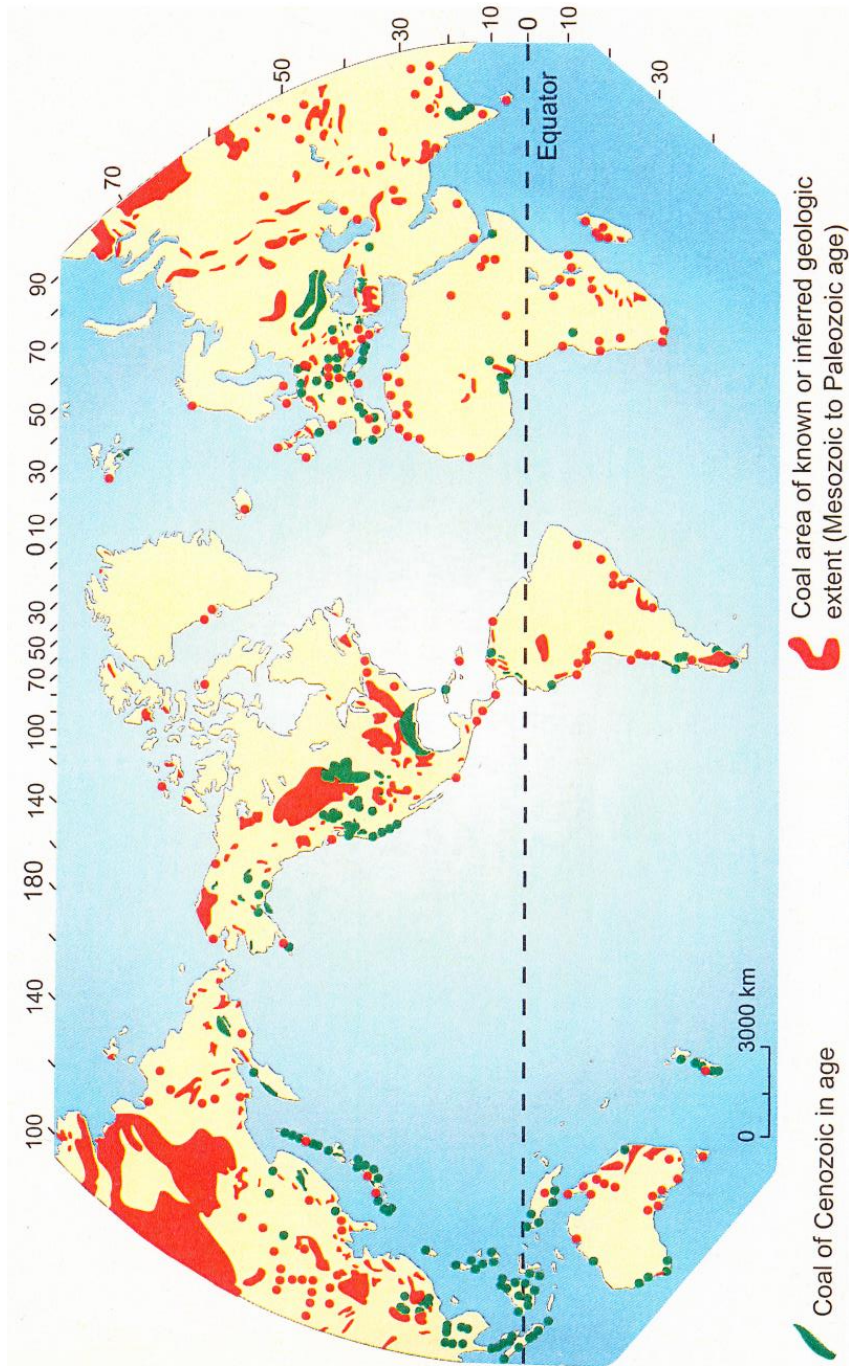


図 1.1. 世界における石炭の分布図 (Flore, 2014).

第 1 章. 研究背景

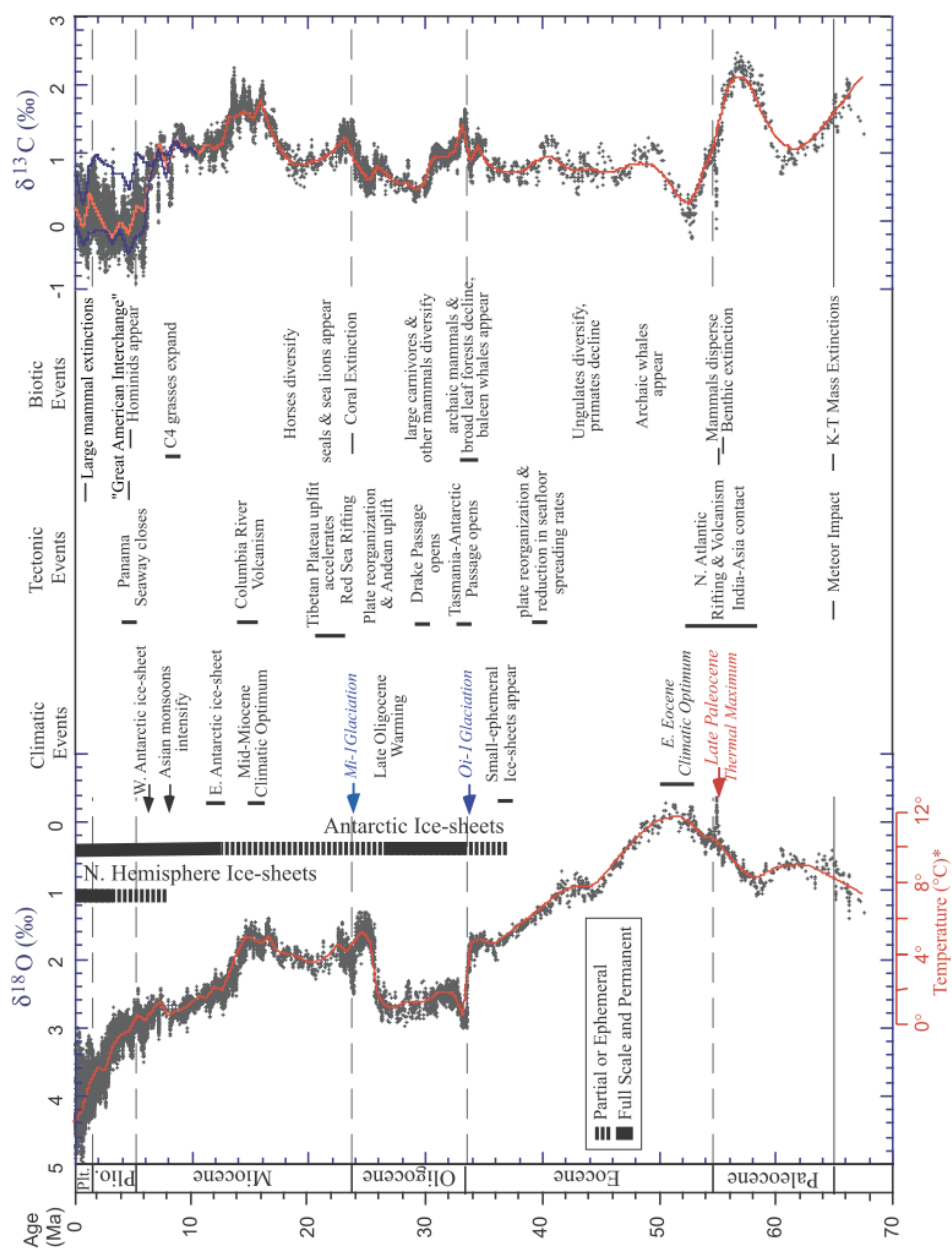
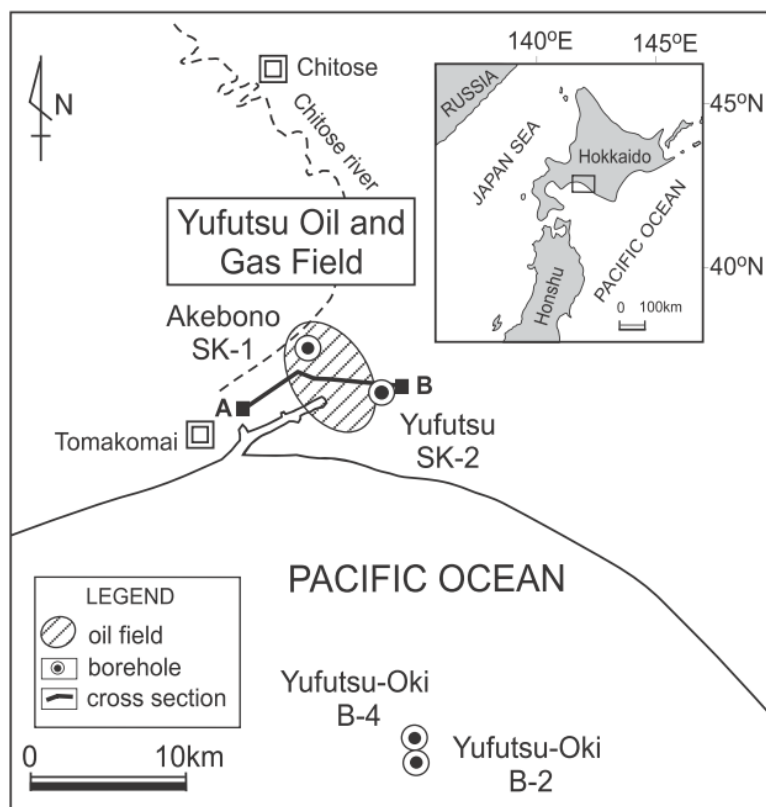


図 1.2. 新生代における気候変動と主要な気候・テクトニクス・生物イベント (Zachos, 2001).



Geologic age	Lithostratigraphic division	Lithologic facies	Depositional system
middle Eocene	ISHIKARI Group	Ashibetsu Fm (200m)	Meandering fluvial
		Hiragishi Fm (200m)	Bay-Estuarine
		Ikushunbetsu Fm (400m)	Braided and meandering fluvial
		Akabira Fm (200m)	Bay-Estuarine
		Bibai Fm (180m)	Meandering fluvial to estuarine
		Wakanabe Fm (150m)	Bay-Estuarine
		Yubari Fm (250m)	Braided and meandering fluvial
		Horokabetsu Fm (100m)	Lacustrine
		Noborikawa Fm (250m)	Meandering fluvial
		conglomerate	sandstone
		mudstone	coal

図 1.3. (上) 勇払油ガス田位置 (Yessalina et al., 2006), (下) 新生代古第三系始新統石狩層群岩相層序区分と堆積環境 (Takano and Waseda, 2003).

第1章. 研究背景

1.2. 天然ガス中の炭化水素ガスの化学組成と安定同位体組成

地下深部で生成される石油・天然ガスは、現代社会の代表的なエネルギー資源である。石油・天然ガスの資源探査の観点では、地下で熱熟成が進行し、多量に炭化水素を生成したと考えられる”石油根源岩”の存在を確認することが極めて重要である。また、石油生成ポテンシャルは、石油根源岩中のケロジェン Type とも関係するため (e.g., Takeda and Asakawa, 1988), 石油根源岩中のケロジェン Type の推定も重要である。様々な化合物が含まれている oil の場合、例えばステランの異性化やナフタレン類などの様々な化合物の組成比を用いて石油根源岩の有機物タイプや oil の排出時における石油根源岩の平均的な熟成度を議論することが可能である (e.g., Kvalheim et al., 1987; Radke et al., 1982, 1984; Radke and Vriend, 1994).

一方、天然ガスの主成分は、炭素数 1~4 の炭化水素であるメタン~ブタン ($C_1 \sim C_4$), 二酸化炭素 (CO_2) がほとんどであり、その化学組成から得られる情報は限られる。しかしながら、炭化水素ガスの安定炭素・水素同位体組成 ($\delta^{13}C \cdot \delta^2H$) の測定が可能になってから、炭化水素ガスの $\delta^{13}C \cdot \delta^2H$ 値は、天然ガスの生成・分解過程を理解するための指標として見出され、天然ガスの研究が急速に発展した。

一般に微生物代謝によって生成される炭化水素ガスのほとんどは、 C_1 である。一方、有機物の熱分解に伴う炭化水素ガスは、 C_2 以上の炭化水素ガスも生成される。Bernard et al. (1976) では、微生物起源 C_1 が熱分解起源 C_1 に比べて定性的に低い $\delta^{13}C$ 値 ($< -45\%$) を示すこと (Deuser et al., 1973) から、 $C_1/(C_2 + C_3)$ 比と C_1 の $\delta^{13}C$ 値のクロスプロットを示した。これにより、天然ガス中の炭化水素ガスのおおよその起源推定 (微生物 or 熱分解) が可能になった。その後、Schoell (1980, 1988) や Whiticar et al. (1986) が様々な環境試料中の C_1 の $\delta^{13}C \cdot \delta^2H$ 値の測定結果をまとめ、 C_1 の $\delta^{13}C \cdot$

第1章. 研究背景

$\delta^2\text{H}$ 値が、その生成過程を反映することを示した。また、炭化水素ガスの微生物分解に伴う $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^2\text{H}$ 値の変化 (e.g., Tsunogai et al., 2000; Whiticar and Faber, 1986) の研究が進み、それらの知見も合わせた”Bernard plot”を基に天然ガスの起源、混合、そして集積後の微生物分解に関してより具体的な検証が可能になった (図 1.4)。

天然ガス研究の分野では、熱分解実験や数学的モデルを用いた研究から炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^2\text{H}$ 値を石油根源岩中の有機物 Type やその熟成度指標として活用する試みが進んだ。熱分解起源炭化水素ガスの場合、その $\delta^{13}\text{C}$ 値は、起源有機物の熱熟成に伴って累進的に増加することが知られている。これは、基質有機物の熱分解に伴う ^{12}C - ^{12}C 結合と ^{13}C - ^{12}C 結合の解離エネルギーの違いによって生じる動的同位体分別に起因するものと考えられている (e.g., Clayton, 1991; Galimov, 1988; Tang et al., 2000)。この特性を利用し、炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と有機物の熟成度指標の関係を明らかにする試みが進められた。例えば、高等植物の木質部に由来する有機マセラルであるビトリナイトは、熱熟成（熱分解）の進行と共に可視光の反射率が増加する。ビトリナイト反射率 (VR_r %) は、堆積有機物の熟成度指標として広く活用されている。 VR_r (%) も熱分解に伴う C-C 結合のクラッキングに依存すると考えられている (Burnham and Sweeney, 1989; Sweeney and Burnham, 1990)。そこで天然ガス中の炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値から、石油根源岩中の有機物 Type や天然ガス排出時における VR_r (%) の関係を定量的に議論するために数多くの熱分解実験が行われてきた (e.g., Andresen et al., 1993, 1995; Berner and Faber, 1996; Berner et al., 1992, 1995; Clayton, 1991; Michels et al., 2002)。Berner et al. (1995) と Berner and Faber (1996) では、未熟成な海成油母頁岩 (Type-II ケロジェン) と木質堆積物 (Type-III ケロジェン) の開放系熱分解実験結果と反応速度論に基づく同位体分別の計算か

第1章. 研究背景

ら、それぞれの熟成に伴って生成される炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化と $\text{VR}_r(\%)$ の関係を定量的に求める関係式を構築した (図 1.4). 彼らは、実験結果を統計的なカーブフィッティングで近似することによって、Type-II ケロジェンの熱分解に伴って生成される C_1 , C_2 , C_3 の $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\text{VR}_r(\%)$ の関係を下記の様にモデル化している.

$$\begin{aligned}\delta^{13}\text{C}(\text{C}_1) = & -4.0613\text{VR}_r^5 + 34.924\text{VR}_r^4 - 113\text{VR}_r^3 + 171.26\text{VR}_r^2 \\ & -111.86\text{VR}_r - 20.735 + [30 - |\delta^{13}\text{C}_{\text{source}}|] \\ & (\text{R}^2 = 0.9997)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2) = & 7.4991\text{VR}_r^6 - 81.906\text{VR}_r^5 + 354.73\text{VR}_r^4 - 772.76\text{VR}_r^3 \\ & + 881.75\text{VR}_r^2 - 482.97\text{VR}_r + 60.083 + [30 - |\delta^{13}\text{C}_{\text{source}}|] \\ & (\text{R}^2 = 0.9997)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3) = & -2.0174\text{VR}_r^6 + 8.294\text{VR}_r^5 + 14.76\text{VR}_r^4 - 126.8\text{VR}_r^3 \\ & + 236.04\text{VR}_r^2 - 165.11\text{VR}_r + 3.875 + [30 - |\delta^{13}\text{C}_{\text{source}}|] \\ & (\text{R}^2 = 0.9947)\end{aligned}$$

ここで、 $|\delta^{13}\text{C}_{\text{source}}|$ は、起源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値である. また、Type-III ケロジェンの場合も同様に下記の式でモデル化している.

$$\begin{aligned}\delta^{13}\text{C}(\text{C}_1) = & 3.6848\text{VR}_r - 31.292 + [22.0 - |\delta^{13}\text{C}_{\text{source}}|] \\ & (\text{R}^2 = 0.9707)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2) = & 3.1987\text{VR}_r - 26.901 + [22.4 - |\delta^{13}\text{C}_{\text{source}}|] \\ & (\text{R}^2 = 0.9837)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3) = & 4.903\text{VR}_r^3 - 21.033\text{VR}_r^2 + 36.164\text{VR}_r \\ & - 36.164 + [22.0 - |\delta^{13}\text{C}_{\text{source}}|] \\ & (\text{R}^2 = 0.9782)\end{aligned}$$

Clayton (1991) によれば、原油の $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{13}\text{C}_{\text{source}}$ 値の差は1 ~ 2‰程度であると報告されている. 原油の $\delta^{13}\text{C}$ 値から $\delta^{13}\text{C}_{\text{source}}$ 値を推定し、Berner and

第1章. 研究背景

Faber (1996) のモデルを活用することによって、これまで炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値から石油根源岩中のケロジェン Type とその熟成度の推定が行われてきた (e.g., Gürgey et al., 2005; Waseda and Iwano, 2008; Kotarba et al., 2014).

また、炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値も基質有機物の熟成が進行すると共に増加する傾向を示す (e.g., Berner et al., 1995; Duan et al., 2012). Schoell (1980) によれば、基質有機物の熟成に伴って炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値が増加する要因は、C-CH₃ 結合に対し、C-CH₂D 結合の解離エネルギーが大きく、C-C 結合のクラッキングに伴って動的同位体分別が生じるためと考えられている。ただし、炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値は、堆積有機物－間隙水間との水素交換反応 (Shimmelman et al., 1999, 2001, 2006; Lis et al., 2006; Shimmelman et al., 2006; Kikuchi et al., 2010) や、気候の湿潤度 (e.g., Tipple et al., 2010; Duan et al., 2011; Yang et al., 2011) などの影響を受けるため、 $\delta^{13}\text{C}$ 値ほど天然ガスの熟成度指標として十分な理解が進んでいない。しかしながら、海成有機物 (Type-II) 由来の熱分解起源炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値が、石炭 (Type-III) 起源の炭化水素ガスに比べて定性的に高い値を示す傾向が報告されており (e.g., Berner et al., 1995; Dai et al., 2012), 起源有機物 Type の指標に活用できる可能性も指摘されている。

しかしながら、近年、Berner and Faber (1996) のモデルに関する問題点も指摘されている。例えば、 $\text{VR}_r < 1.5\%$ では、C₁ の $\delta^{13}\text{C}$ 値と VR_r (%) の関係が実験結果と計算値が一致せず、 $\text{VR}_r > 1.5\%$ で得られた結果を $\text{VR}_r = 0.5\%$ まで外挿している。そのため、早稲田ほか (2002) は、Type-III ケロジェンにおける C₁ の $\delta^{13}\text{C}$ 値と VR_r (%) の関係については信頼性が低いことを指摘している。また、Berner and Faber (1996) の示した Type-III ケロジェンの VR_r (%) と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係は、出発物質として石炭化が進んでいない極めて未熟成な木質堆積物を用いており、石炭起源天然ガス

第1章. 研究背景

にどこまで応用出来るか不明である．特に新生代石炭に由来する炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値は，Berner and Faber (1996) の示した Type-III ケロジェンのモデルのほとんど整合しない (図 1.5)．石炭の $\delta^{13}\text{C}$ 値は，多くの場合， $-27 \sim -22\text{‰}$ の値を示すことから (e.g., Deines, 1980; Whiticar, 1996; Mastalerz and Schimmelmann, 2002; Kotarba et al., 2004)，図 1.5 における Berner and Faber (1996) のモデルと新生代石炭起源天然ガスデータの不一致は，炭化水素ガスの起源物質となる石炭の $\delta^{13}\text{C}$ 値の違いだけでは説明出来ない．また，Type-II, Type-III ケロジェンの熱分解に伴って生成される炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と VR_r (%) の関係は，大きく異なる傾向を示す (図 1.4)．このことは，熱分解起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と起源有機物の化学構造が密接に関係していることを示唆している．図 1.5 における Berner and Faber (1996) のモデルと新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の不一致は，新生代石炭が水素分や脂肪族構造に富むことも関係している可能性がある．さらに，Berner and Faber (1996) の示したモデルは，開放系熱分解実験の結果に基づくものであるが，一般に石炭は空隙率や浸透性が低く，吸着性も高い．従って，実際の石炭質根源岩からの炭化水素ガスの生成と排出は，開放系と閉鎖系の間で起きていると考えられる．以上のことから，Berner and Faber (1996) の開放系熱分解実験に基づくモデルに新生代石炭起源天然ガスデータがどこまで適用出来るのか改めて検討する必要があると考えられる．しかしながら，炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と新生代石炭の熟成度 (VR_r) の関係を検証した研究は，極めて少ない．また，同一石炭試料を用いた閉鎖系・開放系熱分解実験で得られる炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と石炭の熟成度 (VR_r) の関係を比較した研究例も極めて少なく，勇払油ガス田を始め，新生代石炭に由来した天然ガスの熟成度評価に至っていない．

一方，天然ガスが地下の石油根源岩で生成し，貯留岩に集積するま

第1章. 研究背景

では、石油根源岩から天然ガスが移動する”排出 (一次移動)“と排出された天然ガスが貯留層に集積する”移動 (二次移動)”という過程を経る。これまで石油根源岩からの排出や移動のみならず、地殻内における炭化水素ガスの移動に伴う同位体分別に関する研究が進められてきた。Fuex (1980) は、地下では CH_4 が水に溶存して移動すると考え、 $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ の水への溶解に伴う同位体分別が極めて小さいことから、 C_1 の移動に伴う同位体分別は無視出来るものとしている。一方、2nm 以下の微細な空隙構造 (micropore) を持つ石炭基質内では、 C_1 が遊離態として拡散し、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が5%以上変化する可能性が指摘されている (Prinzhofer and Huc 1995; Prinzhofer and Pernaton 1997)。近年、実験や数学的なアプローチから、石炭や有機物に富む頁岩内における C_1 の拡散に伴う炭素同位体分別の可能性が示唆されている (e.g., Zhang and Krooss, 2001; Strapoć et al., 2007; Xia and Tang, 2012)。しかしながら、これらの研究は、 C_1 の排出や移動に伴う炭素同位体分別に関する研究のみであり、水素同位体分別に関する研究は行われていない。また、 C_1 以外の炭化水素ガスの排出や移動に伴う同位体分別に関する検証も極めて少ない。この様に炭化水素ガスの排出や移動といった物理的な過程に伴う同位体分別に関する研究例は、炭化水素ガスの生成や分解などの化学的な過程に伴う同位体分別に関する研究に比べて少ない。そのため、炭化水素ガスの排出や移動に伴う炭素・水素同位体分別が十分理解されているとは言い難い。先行研究では、貯留層から採取された天然ガス中の炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値から、起源有機物のケロジェン Type や、その熟成度を検討する際、排出や移動における同位体分別は考慮されていない。

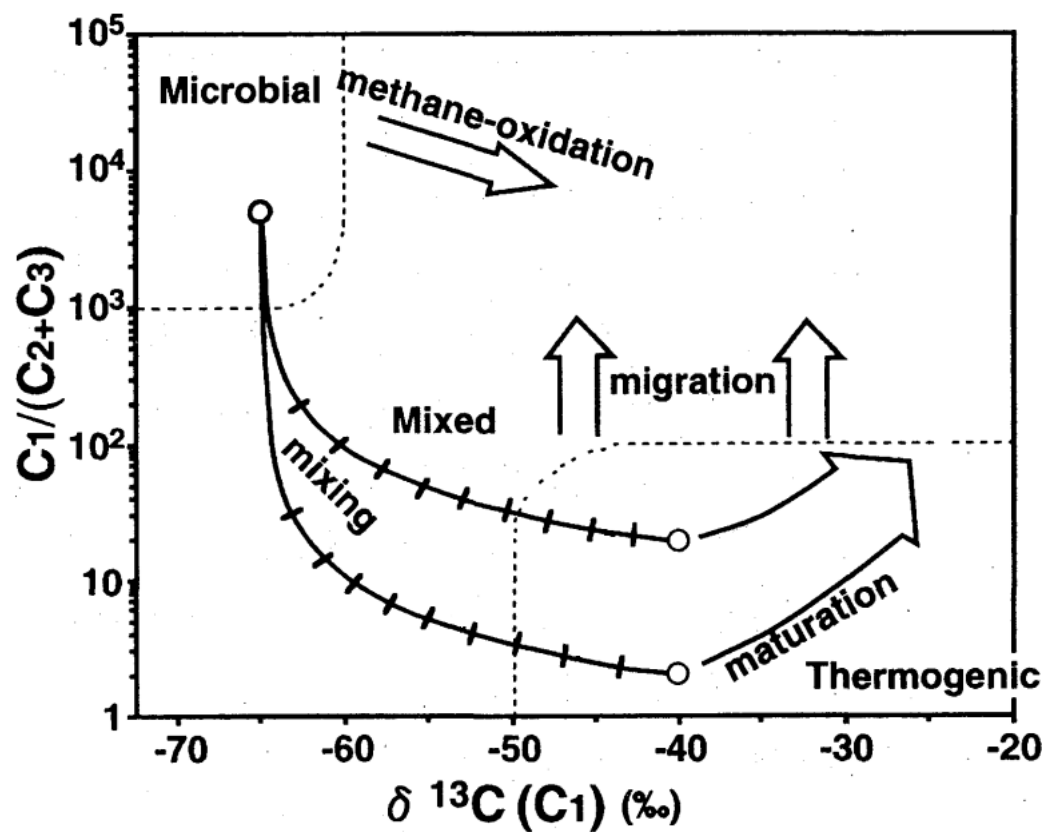


図 1.4. $C_1/(C_2 + C_3)$ 比と C_1 の $\delta^{13}C$ 値を用いた”Bernard plot” (早稲田ほか, 2002 を改変).

第 1 章. 研究背景

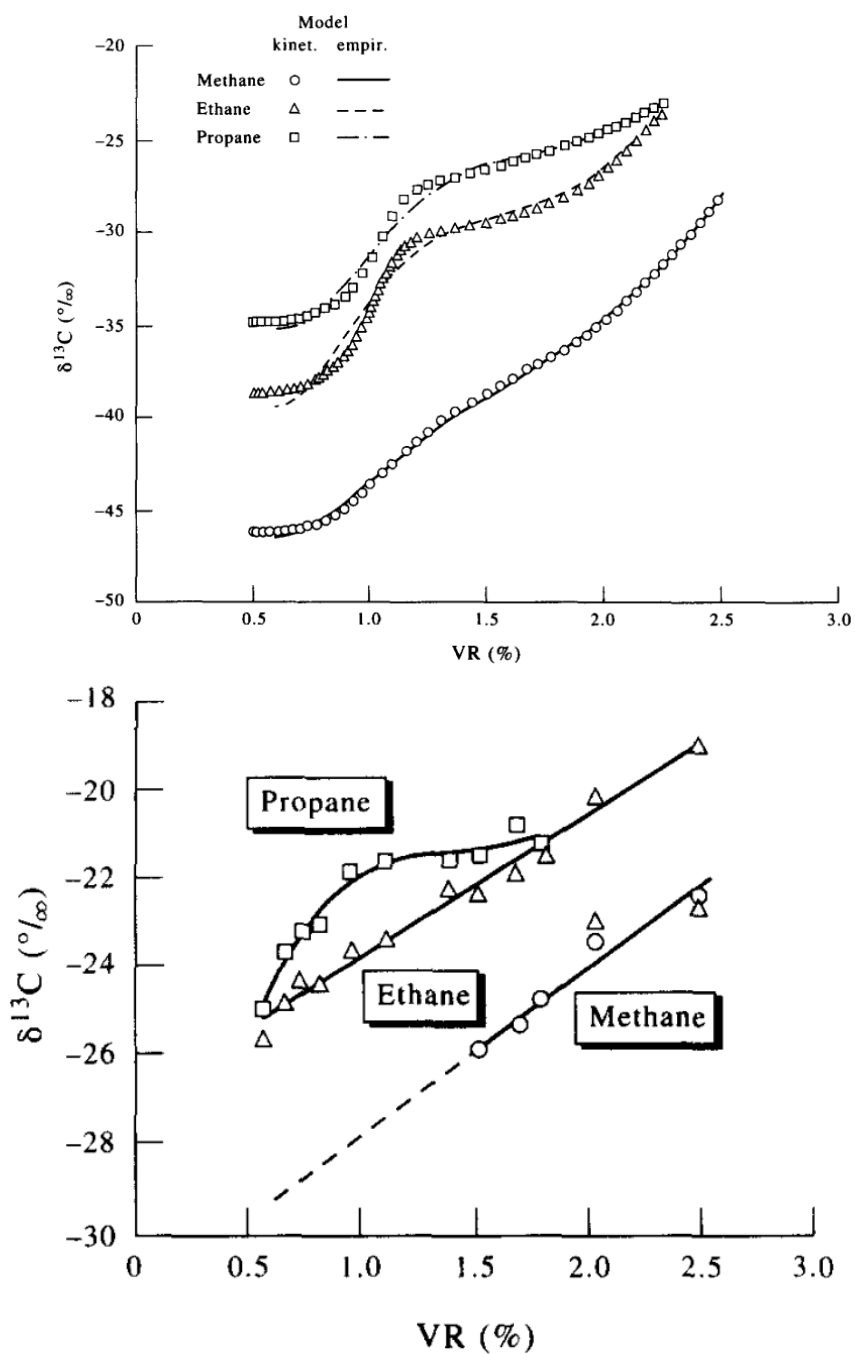


図 1.5. (上) 海成油母頁岩 (Type-II ケロジェン) 及び (下) 木質堆積物 (Type-III ケロジェン) の VR_r (%) と炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値の関係 (Berner and Faber, 1996).

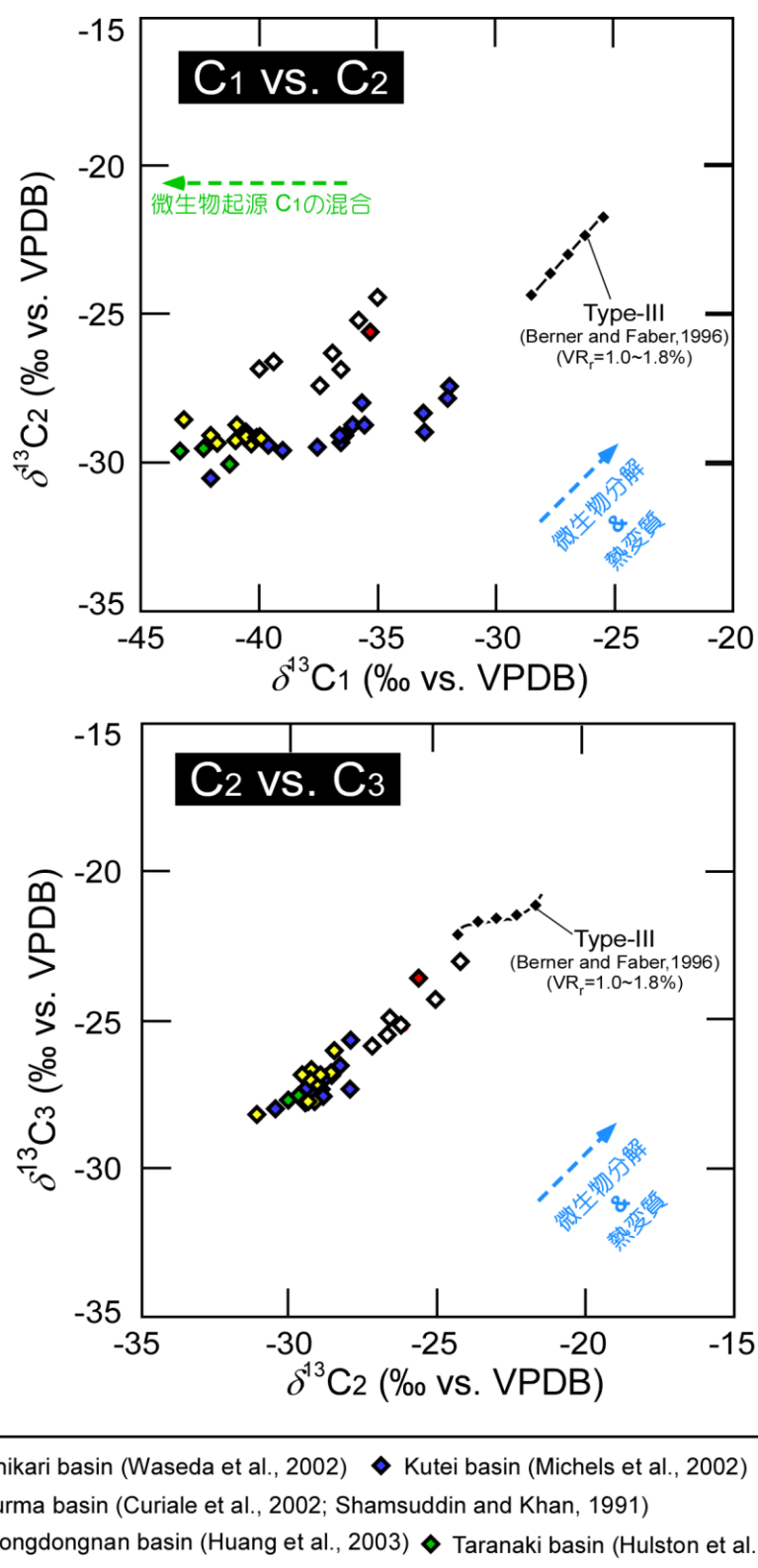


図 1.6. 熟成に伴う Type-III ケロジェン由来の炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化 (Berner and Faber, 1996) と新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の比較.
 (上) メタン・エタンの関係, (b) エタン・プロパンの関係.

第1章. 研究背景

1.3. 本研究の目的

本研究では、新生代石炭の熱分解実験によって、新生代石炭起源炭化水素ガスの生成・排出に伴う炭素・水素同位体分別を検証することを試みた。第2章では、本研究で用いた試料や熱分解実験装置、そして各分析手法に関してまとめた。第3章では、新生代石炭の熱分解過程で石炭から排出される炭化水素ガスと石炭に残留する炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値を比較することにより、石炭層からの炭化水素ガス排出過程に伴う同位体分別を検証した。第4章では、自然界における石炭層からの天然ガス生成と排出過程を考慮し、新生代石炭の閉鎖系・準開放系熱分解実験によって炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値と新生代石炭の VR_r (%) の関係を明らかにすることを試みた。第5章では、第4章で得られた新生代石炭の VR_r (%) と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係から、勇払油ガス田の天然ガス排出時における石炭層の平均的な熟成度推定を試みた。また、北海道石狩平野南部における石狩層群の埋没史から、勇払油ガス田の天然ガス排出時における石炭層の平均的な温度の推定を試みた。第6章では、新生代石炭の VR_r (%) と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係を新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値データと比較し、その汎用性と $\delta^{13}\text{C}$ 値から熟成度推定を行う際の留意点を検討した。そして、新生代石炭の VR_r (%) と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係から、新生代石炭に由来する Surma basin と Taranaki basin の天然ガスの熟成度推定を試みた。

第 1 章. 研究背景

第2章. 実験方法

第2章. 実験方法

2.1. 分析試料 ～新生代古第三系始新統石狩層群夕張層～

北海道中央部に広がる石狩堆積盆地は、南北に広く始新世の石炭層が分布している。石狩堆積盆地に広がる石狩層群の形成年代は、前期～中期始新世であるとされている (Takano and Waseda, 2003)。図 2.1 に石狩層群の分布図と石狩層群岩相層序区分と堆積環境を示す。石狩層群は、主に非海成の堆積岩で形成されており、多数の石炭層が夾在するため、19 世紀から石狩炭田として石炭の採掘が進められてきた。また、石狩層群夾炭層は、日本国内最大の油ガス田である「勇払油ガス田」の石油根源岩と考えられている (Waseda and Nishita, 1998; Yessalina et al., 2006)。石狩層群は、9 つの堆積層に区分されている (今井, 1924)。9 つに区分された石狩層群の中の一つである夕張層は砂岩層、泥岩層、石炭層が露出し、その堆積環境は網状河川～蛇行河川であると考えられている (Takano and Waseda, 2003)。

石炭試料は、北海道中央部の夕張市にある夕張石炭博物館の 24 尺石炭大露頭の直近に露出した始新統石狩層群夕張層の露頭から採取した。表 2.1 に夕張石炭試料の元素分析結果と VR_r (%) を示す。分析手法に関する詳細は後述する。夕張石炭試料の $VR_r = 0.46\%$ であり、oil 生成帯直前の未熟成な亜瀝青炭に分類される。本研究で用いた夕張亜瀝青炭は、そのほとんどがビトリナイトで構成されている (図 2.2)。また、その元素組成は、水素分に富んでおり (表 2.1)、日本の新生代石炭と同様の特徴を示した (相原, 1979; Takahashi and Aihara, 1989, 鈴木と藤井, 1999)。夕張亜瀝青炭中の有機炭素の安定炭素同位体組成は、 $\delta^{13}C = -24.0 \pm 0.1\text{‰}$ であった (SI Science Co. に分析を依頼)。

表 2.1. 熱分解実験に用いた夕張亜瀝青炭の元素組成, ビトリナイト反射率, 有機炭素の炭素同位体組成.

VR _r	C	H	O*	N	S**	Atomic	Atomic	$\delta^{13}\text{C}$
(%)	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)	H/C	O/C	(vs. VPDB)
0.46	77.8	6.31	14.5	1.28	0.14	0.97	0.14	-24.0

*: By difference, **: Reference
(dry ash free)

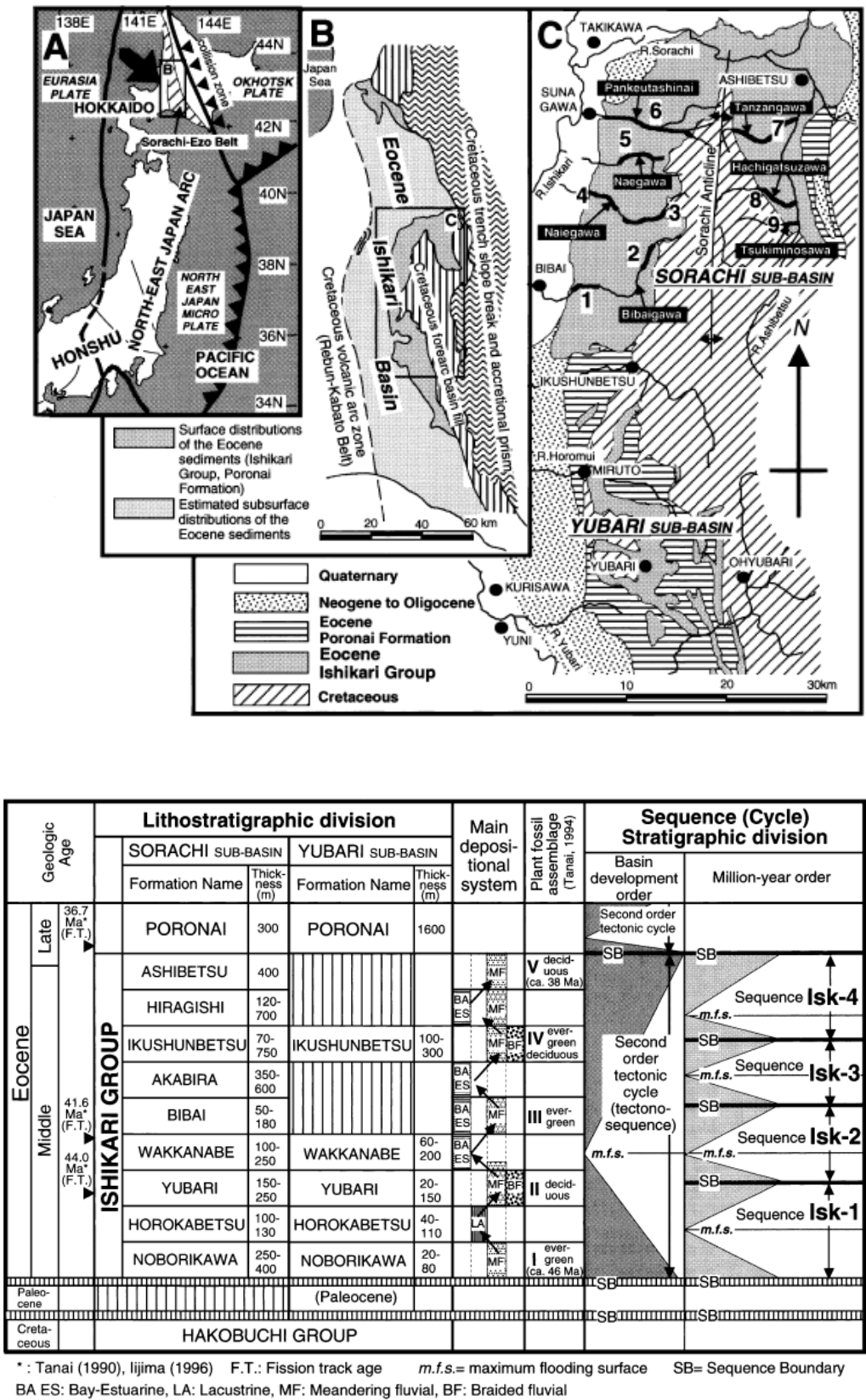


図 2.1. (上) 石狩層群分布図と (下) 石狩層群の岩相層序区分と堆積環境 (Takano and Waseda, 2003)

第2章. 実験方法

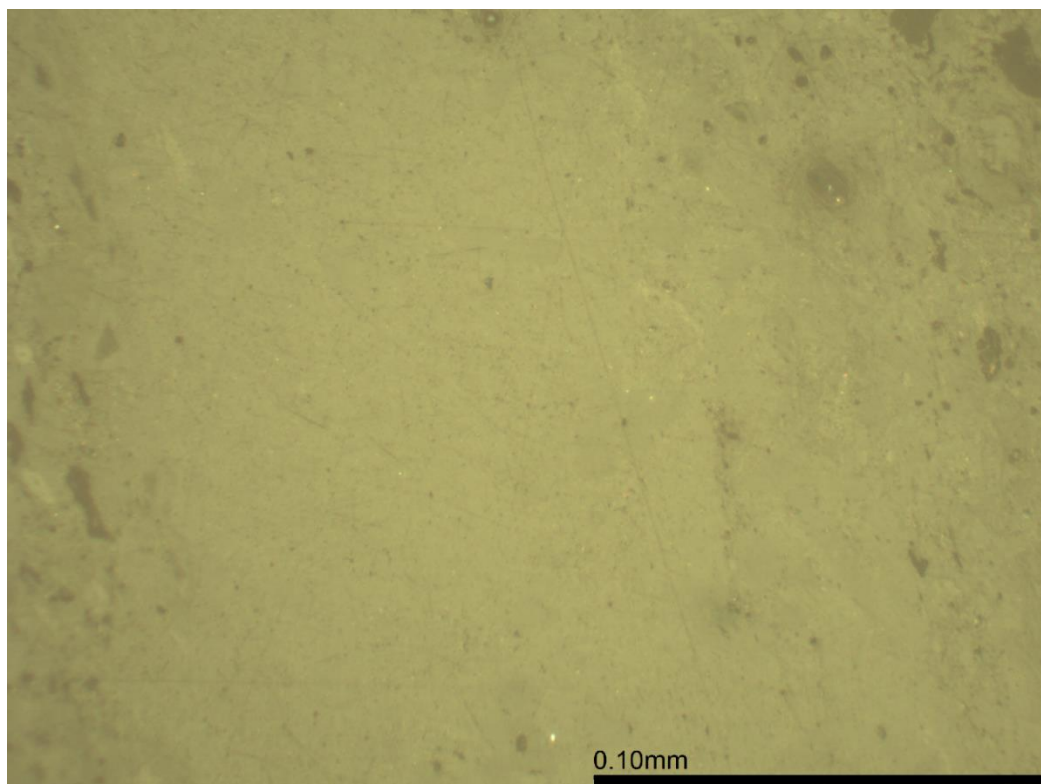


図 2.2. 夕張亜瀝青炭試料の反射顕微鏡写真 (10×50 倍：油浸レンズ使用).

第2章. 実験方法

2.2. 手法

2.2.1. 熱分解実験装置

石炭の熱分解実験は、容量 30-mL の SUS316 製の耐熱 400 °C, 耐圧 50MPa のミニリアクターを用いた。図 2.3 にリアクターの図面、図 2.4 にリアクターの写真を示した。

石炭試料は、5 ~ 7mm に荒砕きし、熱分解実験を行う前に 60 °C のオーブンで 24 時間以上乾燥させたものを約 5.0g 用いた。石炭の熱分解実験は、石炭試料をリアクターに封入後、リアクター内を数分間脱気した後、リアクター内を He で洗浄し、He 雰囲気化で行った。リアクターは、GC-14A (Shimadzu, Co.) のオーブンを用いて急速に加熱し、一定の温度 (± 1 °C) で石炭を熱分解させた。図 2.5 に GC オーブンとリアクターを合わせた熱分解実験装置全体の外観を示した。本研究では、熱分解実験終了後、リアクター容器の温度を下げ、1.0-L アルミニウムバッグ (GL Science, Co.) を用いてサンプリングバルブから熱分解ガスを回収した。回収したガスの容積は、27 °C $\cdot$ 1atm において 100-mL ガスタイトシリンジ (GL Science, Co.) で計測した。

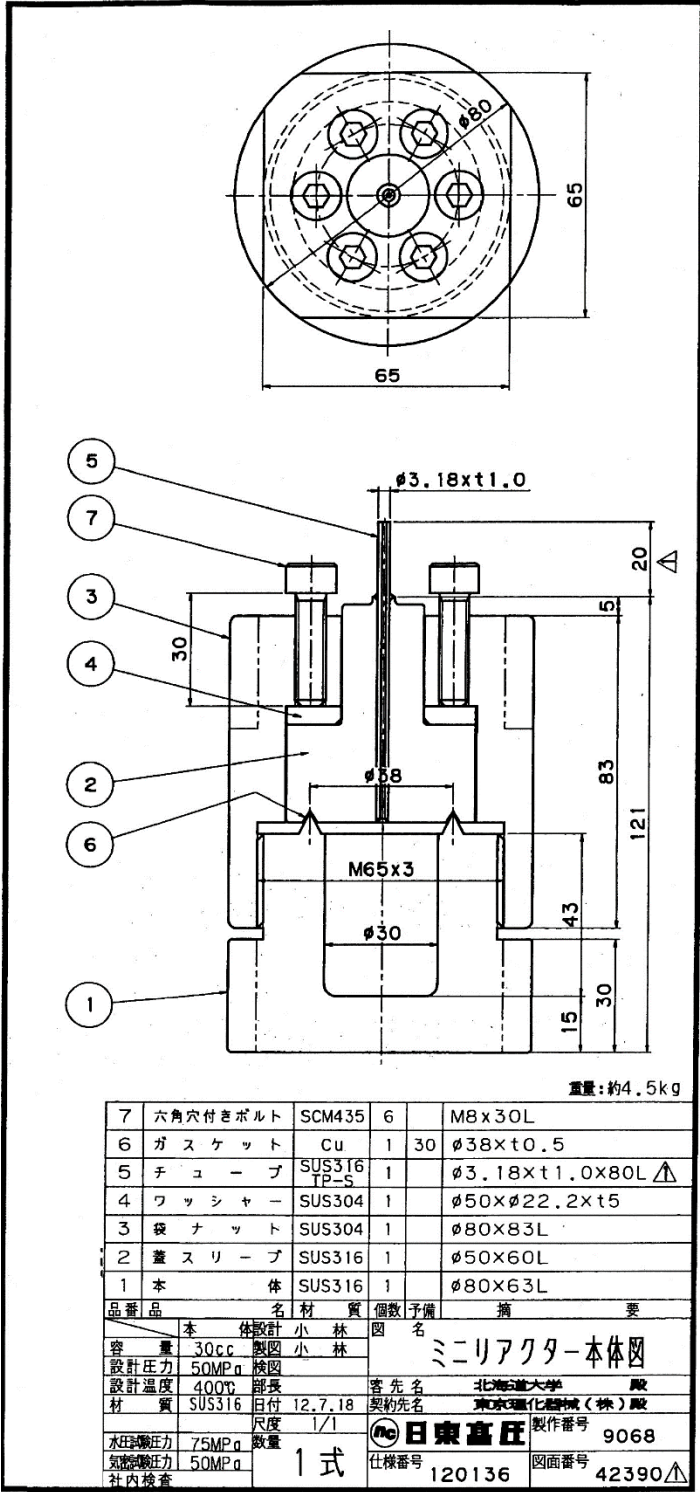


図 2.3. 日東高圧社製高温ミニリアクターの図面.

第2章. 実験方法



図 2.4. 日東高圧社製高温ミニリアクターの写真. (上) 組立前 (下) 組立後.



図 2.5. 熱分解装置外観：日東高圧社製の高温ミニリアクターに GC オーブンを組み合わせて作成した。

第2章. 実験方法

2.2.2. ガス組成分析

熱分解ガス組成は、パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) と micropacked column SHINCARBON-ST 80/100 (2.0m × 1.0mm i.d., Shinwa Co.) を装着したガスクロマトグラフ (GC) Agilent 7890A を用いて測定した。GC 昇温プログラムは、初期温度 40 °C を 3 分間保持した後、15 °C/min で 300 °C まで昇温し、300 °C を 15 分間保持した。キャリアガスには、超高純度 He を用いた。気体試料は、10μL サンプルループを用いて GC へ導入した。化合物の同定には、99.5%以上の CH₄, C₂H₆, C₃H₈, H₂, CO, CO₂ 標準ガス (GL Science, Co.) と、それぞれ約 1%の N₂ ベース C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, *i*-C₄H₁₀, *n*-C₄H₁₀ の 6 種混合ガス (GL Science, Co.), 及びそれぞれ約 500ppm の He ベース CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CO₂ の 4 混合ガス (Japan Fine Products, Co.) を用いた。気体成分の同定は、Saito et al. (2013) に準じた (図 2.6)。

第2章. 実験方法

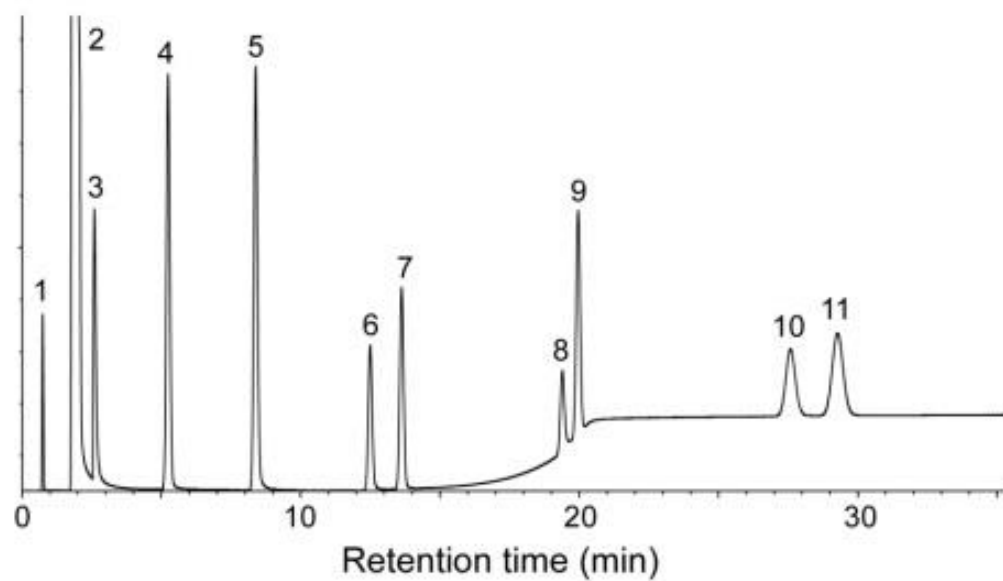


図 2.6. STD ガスの PDHID クロマトグラム (Saito et al., 2012). 1. H_2 , 2. O_2 と N_2 , 3. CO , 4. CH_4 , 5. CO_2 , 6. C_2H_4 , 7. C_2H_6 , 8. C_3H_6 , 9. C_3H_8 , 10. $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 11. $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$.

第2章. 実験方法

2.2.3. 安定同位体組成分析

安定炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}$) は, GC-燃焼質量分析計 (GC-C-IRMS, Agilent 6890A と Finnigan MAT 252) を用いて行った. カラムは, micropacked column SHINCARBON-ST 80/100 (2.0m $\times$ 1.0mm i.d., Shinwa Co.) を使用し, キャリアガスには He を用いた. GC の昇温プログラムは, 初期温度 40 $^{\circ}\text{C}$ を 3 分間保持した後, 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 300 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し, 300 $^{\circ}\text{C}$ を 20 分間保持した. 燃焼炉は, CuO, NiO, Pt を内包した温度 900 $^{\circ}\text{C}$ のマイクロセラミックチューブを使用した. 図 2.7 に GC-C-IRMS で測定した際の気体試料の代表的なマスクロマトグラムを示した. 安定水素同位体組成 ($\delta^2\text{H}$) は, GC-高温燃焼質量分析計 (GC-HTC-IRMS, Finnigan Delta-V Advantage) を用いて行った. カラムは, micropacked column SHINCARBON-ST 80/100 (2.0m $\times$ 1.0mm i.d., Shinwa Co.) を使用し, キャリアガスには He を用いた. 熱分解炉の温度は, 1450 $^{\circ}\text{C}$ である. 図 2.8 に GC-TC-IRMS で測定した際の気体試料の代表的なマスクロマトグラムを示した.

安定炭素同位体組成と安定水素同位体組成は, それぞれ VPDB と VSMOW スケールに対する $\delta^{13}\text{C}$ 値, $\delta^2\text{H}$ 値で表記した. $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^2\text{H}$ 値は, それぞれ MZ3-01 CH_4 ($\delta^{13}\text{C} = -31.1\text{‰}$; SI Science Co.) と Indiana CH_4 #1 standard ($\delta^{13}\text{C} = -38.25\text{‰}$, $\delta^2\text{H} = -160.8\text{‰}$; Indiana Univ.) を用いて定量した. MZ3-01 CH_4 STD の $\delta^{13}\text{C}$ 値は, NBS 19 を用いて VPDB スケールで検量されたものである. Indiana CH_4 #1 standard の $\delta^{13}\text{C}$ 値は, NBS 19 と L-SVEC を用いた 2-point calibrations により VPDB スケールで検量されたものであり, $\delta^2\text{H}$ 値は, VSMOW と SLAP を用いた 2-point calibrations により VSMOW スケールで検量されたものである.

$\delta^2\text{H}$ 値に関して, ワーキング CH_4 STD ($\delta^2\text{H} = -201.94$) のピーク面積が 30 以下の低濃度の場合, ピーク面積が低下するにつれて測定値が系統的に小さくなる量依存性が観察された (図2.9). 本研究では, 分析試料中の C_1

第2章. 実験方法

の濃度が低く、クロマトグラム上のピーク面積 (AREA) が小さい場合、ワーキング CH₄ STD ($\delta H_{STD} = -201.94\%$) の測定値と AREA の関係式から、測定値と真値のずれを算出し、測定値の補正を行った。例えば、C₁ の AREA が 10 の場合で測定値が $\delta H = -235\%$ の場合、真値とのずれ ($\Delta \delta H$) は、図 2.6 の式とワーキング CH₄STD の値から下記の様に表される。

$$\begin{aligned}\Delta \delta H &= -0.0366 \times \text{AREA}^2 + 3.1769 \times \text{AREA} - 269.2 - \delta H_{STD} \\ &= 31.8\end{aligned}$$

となる。従って、分析試料中の C₁ の δH 値を

$$\begin{aligned}\delta H &= -235 + 31.8 \\ &= -203.2\end{aligned}$$

と算出した。質量分析における H₃⁺ファクターは、リファレンスガスを用いて毎日測定した結果、常に <10 ppm 以下だった。 $\delta^{13}\text{C}$ 値、 δH 値の測定精度は、複数の試料を用いてそれぞれ 4 ~ 5 回繰り返して測定を行った結果、それぞれ最大で $\pm 0.46\%$ 、 $\pm 7\%$ であった。

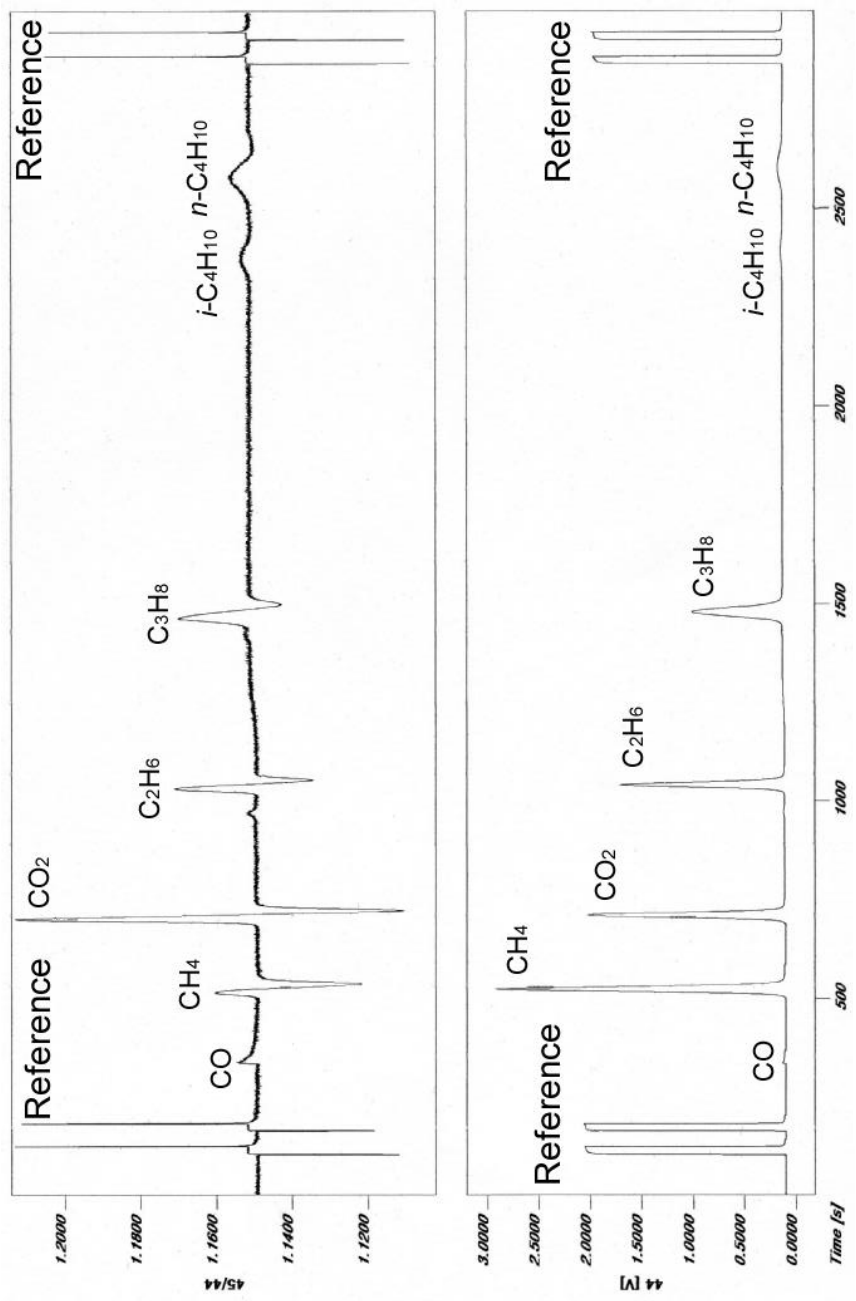


図 2.7. 熱分解実験で得られた気体試料の GC-C-IRMS クロマトグラム.
Reference gas には, CO_2 を用いた.

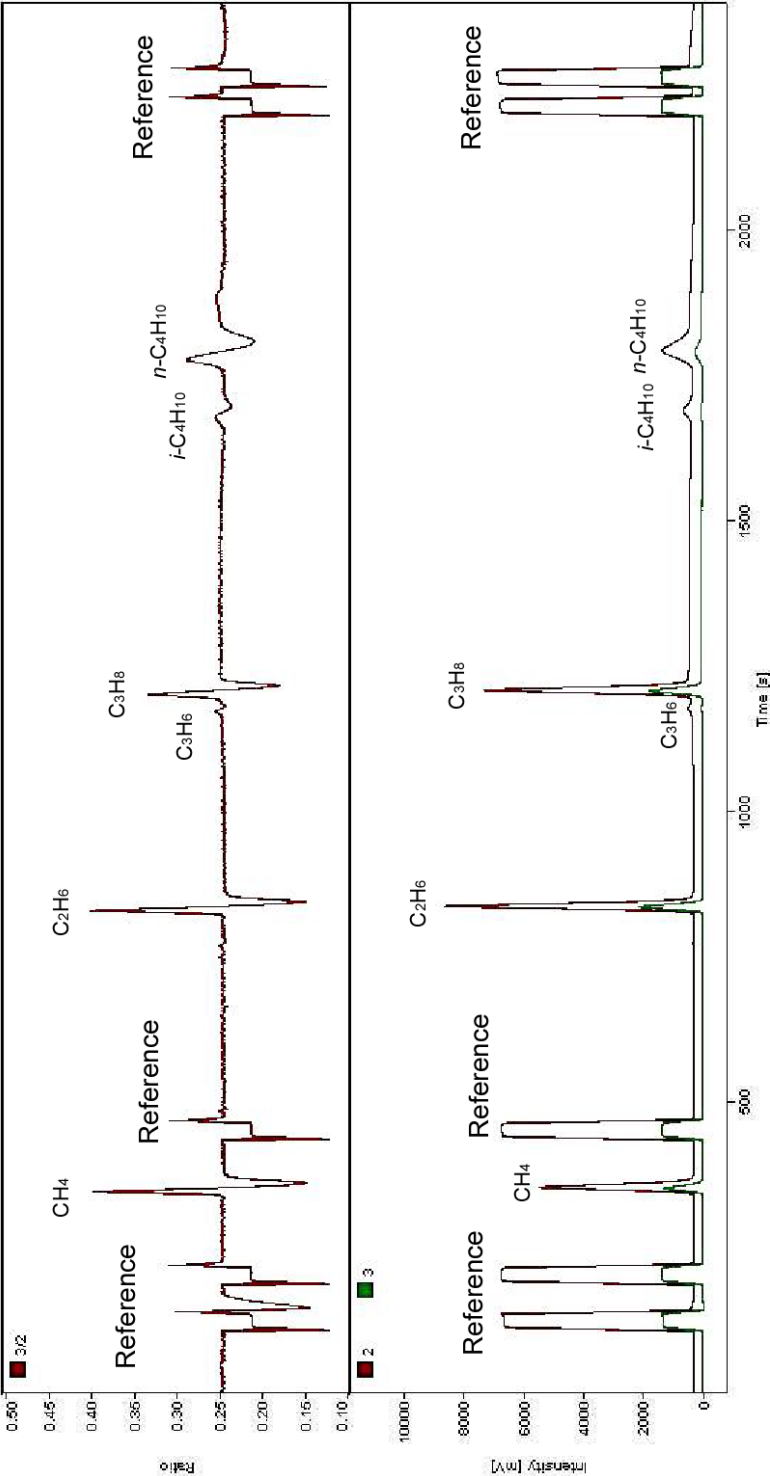


図 2.8. 熱分解実験で得られた気体試料の GC-TC-IRMS クロマトグラム.
Reference gas には, H₂ を用いた.

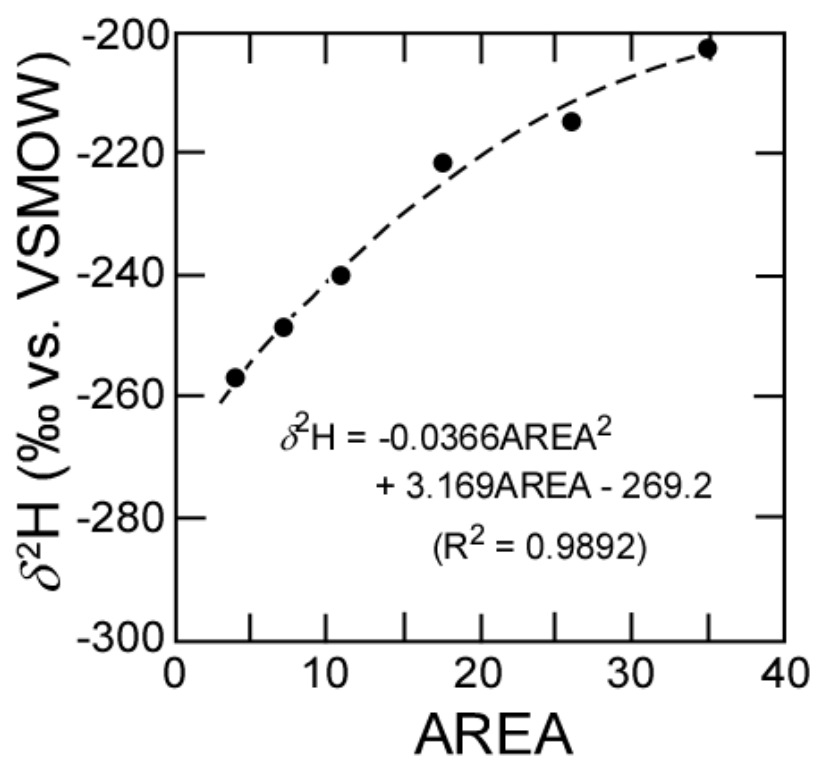


図 2.9. $\delta^2\text{H}$ 値とピーク面積 (AREA) の関係.

第2章. 実験方法

2.2.4. ビトリナイト反射率測定

石炭（堆積有機物）の熟成度指標であるビトリナイト反射率 (VR_r %) は, 石炭をエポキシ樹脂で埋包・研磨した研磨片を作成し, photonic multichannel analyzer (PMA12, Hamamatsu Photonics Co.) とハロゲンランプを装着した反射顕微鏡 (図 2.10 : ECLIPSE LV100ND, Nikon Co., Ltd.) を用いて測定した. ビトリナイト反射率は, 波長 543nm の可視光を 20 μ m の範囲に当て, 反射率 0.55, 0.79, 1.08, 1.53%の研磨ガラスを標準試料に用いて行った. 石炭試料の反射率は, 試料中のビトリナイト粒子 30~50 個の測定値を平均して算出した. ビトリナイト反射率測定の誤差は, $\pm 0.03\%$ であった.



図 2.10. (左) Nikon ECLIPSE LV100BD 反射顕微鏡と (PC 下) 浜松ホトニクス株式会社製マルチチャンネル分光器 PMA-12.

第2章. 実験方法

2.2.5. 元素分析

元素分析は、北海道大学共用分析センターの J-Science Micro Corder JM10 にて、全炭素濃度 (TC), 全水素濃度 (TH), 全窒素濃度 (TN), 及び全硫黄濃度 (TS) を測定した. 分析試料は、ボールミルで 200mesh 以下 (指感が無くなる程度) に粉砕したものを 120 °C で 24 時間乾燥させたものを用いた. また、EA3000 (Euro Vector Co., Milan, Italy) を用いて、全有機炭素濃度 (TOC) の測定を行った. 試料中の無機炭素 (TIC) を取り除くため、1N の HCl を滴下し、無機炭素の除去を行った. 無機炭素を除去後、ホットプレートを用いて 120 °C で 2 時間乾燥させた試料を用いて TOC を測定した. TC と TOC の違いは最大で 1.2% であり、相対誤差 3% 以内であることから、無機炭素はほとんど含まれていないと考えられる. 本研究では全炭素濃度 (TC) を固定炭素濃度とした.

第 2 章. 実験方法

第3章. 炭化水素ガス排出に伴う同位体分別

3.1. 背景

天然ガス中の炭化水素ガスの安定炭素・水素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^2\text{H}$) は、天然ガスの熟成度を評価するための数少ない指標である。熱分解起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^2\text{H}$ 値は、有機物の熟成に伴って累進的に増加することが室内実験において確認されており、天然ガスの熟成度評価に応用されている (e.g., Andresen et al., 1995; Berner and Faber, 1996; Berner et al., 1992, 1995; Burnham and Braun, 1998; Clayton, 1991; Cramer et al., 1998). 炭化水素ガスの安定同位体組成は起源有機物の熟成度だけでなく、起源有機物の Type (ケロジェン Type) にも関係し、集積後の微生物分解や、ガスの混合でも同位体組成が変化する (e.g., Berner et al., 1995; Dai et al., 2012; Kinnaman et al., 2007).

これまでも天然ガスの生成～集積までの排出や移動過程における炭化水素ガスの同位体分別に関する研究が幾つか進められてきた (Fuex, 1980; Prinzhofer and Huc, 1995; Prinzhofer and Pernaton, 1997). しかしながら、炭化水素ガスの排出や移動過程における炭素・水素同位体分別がどの程度生じるのか統一的な見解は得られていない。そのため、天然ガス中の炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^2\text{H}$ 値について、生成～集積までの移動や排出過程における同位体分別は生じないものとされてきた。

近年、石炭層に残存している非在来型天然ガス資源である「コールベッドガス」の資源量に注目が集まっている。コールベッドガスは資源的な観点から、ロストガス、脱着ガス、残留ガスと定義されている (Bertrard et al., 1970). “脱着ガス”は、掘削によって採取した石炭試料を試料容器に密閉し、石炭から脱着 (放出) される気体成分と定義されている。“ロストガス”は、掘削によって回収した石炭試料を容器に封かんするまでの間に石炭

から脱着 (放出) される気体成分と定義されている. 脱着ガスの増加が平衡になった時点でも, 石炭試料の中に残存する気体成分が存在し, この気体成分は, “残留ガス”と定義されている. 残留ガスは, 石炭基質中の micropore (<2nm), mesopore (2 ~ 50nm), macropore (50nm<) などの微細空隙構造中に遊離態もしくは吸着態で存在していると考えられている (Bustin,1997; Qian et al., 1996).

Strapoć et al. (2007) は, 脱着ガス中の CH₄ の $\delta^{13}\text{C}$ 値が時間の経過と共に大きくなることを報告した (図 3.1). 石炭や有機物の基質部分は, 微細な空隙構造が多く (図 3.2), この微細な空隙構造を CH₄ が拡散移動する過程において炭素同位体分別が生じる可能性が指摘されている (e.g., Zhang and Krooss, 2001; Xia and Tang, 2012). しかしながら, 炭化水素ガスの排出や移動に伴う同位体分別の研究は, CH₄ の炭素同位体分別に関する検証例がなく, 水素同位体分別に関する研究例は, 報告されていない. また, CH₄ 以外の炭化水素ガスの移動や排出過程に伴う炭素・水素同位体分別に関する研究例は, ほとんど報告されていない.

石炭の熟成に伴って排出される炭化水素ガスと, 石炭中の残存している炭化水素ガスの同位体組成を比較することが出来れば, 堆積盆地における石炭起源炭化水素ガスの挙動や, 炭化水素ガスの移動や排出に伴う同位体分別を検証することが出来ると考えられる. しかしながら, 貯留岩に溜まった天然ガスの分析や, 脱着ガスの研究に比べて石炭中の残留ガスの分析例は, ほとんど報告されていない. そこで第3章では, 室内において古第三紀始新統石狩層群から採取した亜瀝青炭試料の非含水閉鎖系熱分解実験を行い, 得られた気体成分を (1) 排出ガス: 熱分解実験中に石炭片から排出される気体成分, (2) 脱着ガス: 室温において熱分解実験で得られた熟成石炭試料から放出される気体成分, (3) 残留遊離ガス: 脱着ガスの放出が平衡に達した後, 石炭片を粉砕することによって得られる気体成分, (4)

第3章. 炭化水素ガス排出に伴う同位体分別

残留吸着ガス：粉砕で得られた石炭粉末を 100 °C で加温することで得られる気体成分，と実験過程の観点から 4 つの気体画分に定義した．そして，各気体画分中の気体成分の化学組成や CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値を分析することによって，石炭の熟成過程に伴う炭化水素ガス排出における組成分別と同位体分別について検証を行った．

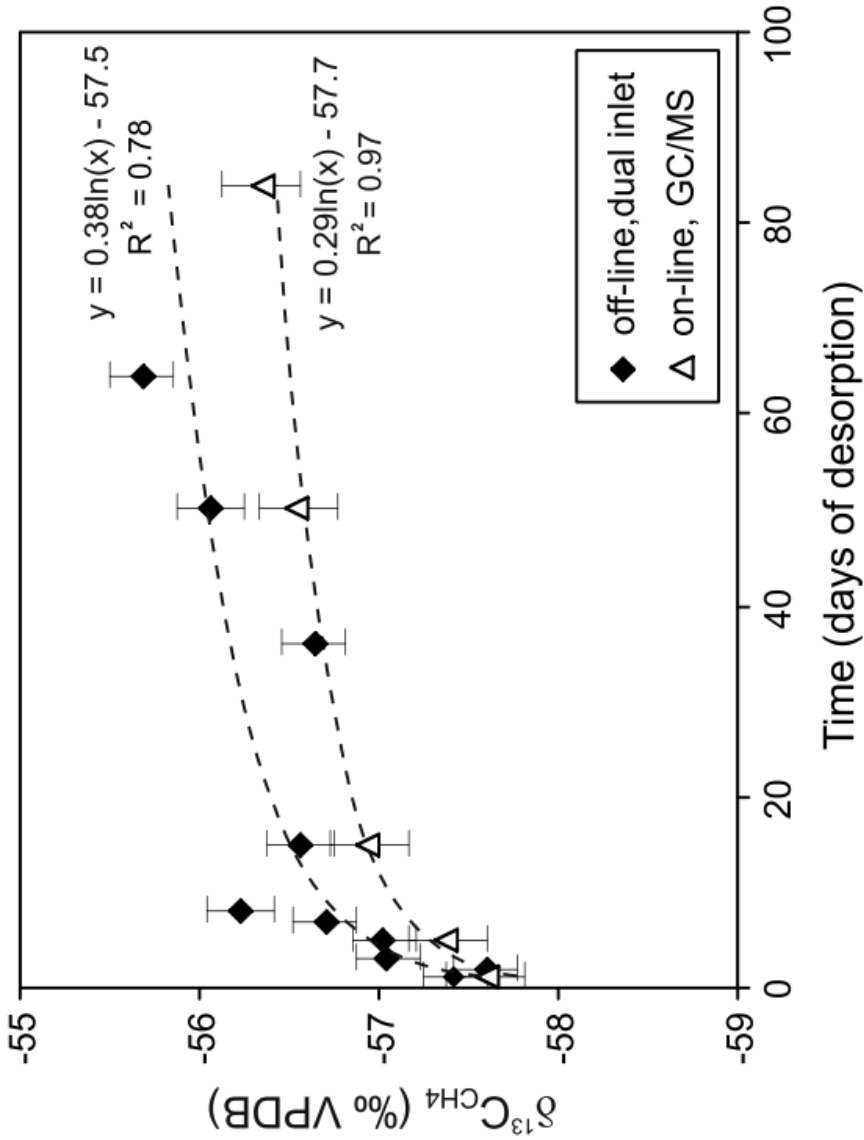


図 3.1. 脱着ガス中の C_1 の $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化 (Strapoc et al., 2007).

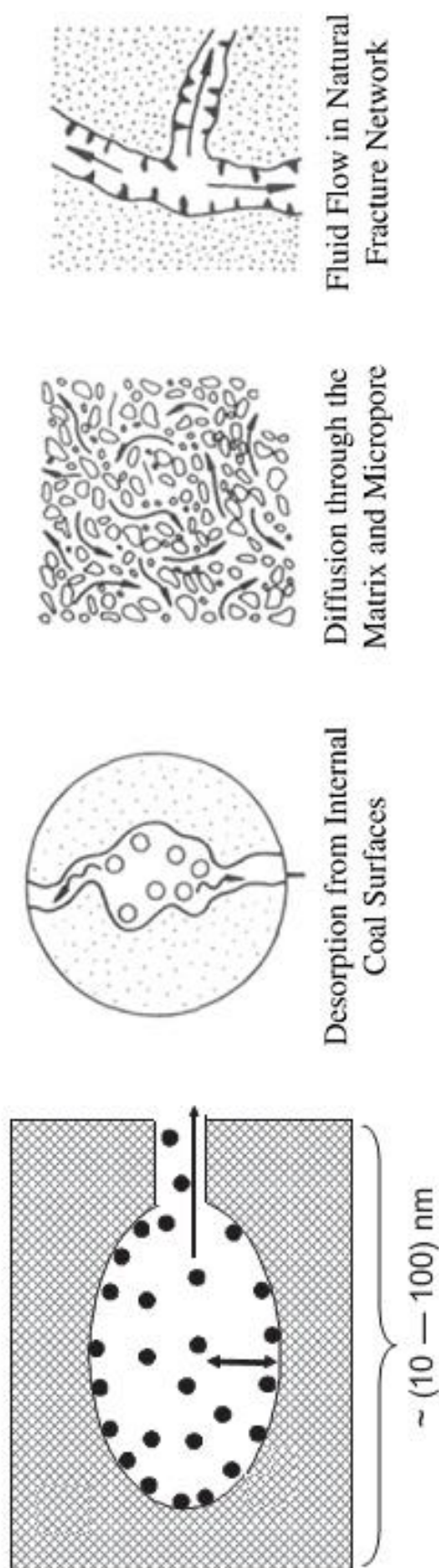


図 3.2. 石炭や有機基質内の微細な空隙構造における気体分子の挙動の概念図 (King, 1985; Xia and Tang, 2012).

3.2. 分析試料

熱分解実験に用いた石炭試料については第 2 章で詳述している.

3.3. 各気体画分の定義

本研究では, 第 2 章で示した熱分解実験装置を用いて温度 325 ~ 390 °C, 24 ~ 168 時間の範囲で始新世亜瀝青炭の非含水熱分解実験を行った. ここでは, 分析の過程で区分した 4 つの気体成分の定義について詳述する.

[排出ガス : expelled gas] 熱分解実験の過程で石炭片 (5 ~ 7mm) から排出されたガスは, 容積 1.0-L アルミバッグ (GL Science Co.) を用いてサンプリングバルブより回収した. ガスの全体積は常温・常圧 (27 °C・1atm) において 100-mL のガスタイトシリンジ (GL Science Co.) を用いて測定した. リアクターからアルミバッグへの排出ガスの移動時間は, 30 秒間である. ガスの回収後, 回収過程 (例えば, 拡散) における同位体分別が生じないようにリアクターとアルミバッグを接続させたまま 5 分間保持した. また, 排出ガスの体積にはリアクター内と熱分解装置内の配管の空容積 28-mL も含めた. 本研究では, この実験過程で得られた気体画分を排出ガスと定義した.

[脱着ガス : Desorbed gas] 脱着ガスは, 熱分解で得られた加熱石炭試料から以下の流れで回収した. 加熱石炭試料は 35mL のバイアルへ即座に移動し, ブチルゴムセプタムによってバイアルを封かんした後, He で 3 分間洗浄した. 封かんしたバイアルを室温 (27 °C) で一週間以上放置し, 気体成分の放出量が平衡に達したものを分析した. 本研究では, この実験過程で得られた気体画分を脱着ガスと定義した.

[残留遊離ガス : Residual free gas] 石炭試料中の残留ガスは, 石炭基質内に遊離態や吸着態として存在していると考えられている. 本研究では, 石炭

第3章. 炭化水素ガス排出に伴う同位体分別

片を粉砕する過程で得られる気体画分を残留遊離ガスと定義し、以下の過程で回収を行った。石炭片の粉砕は、ニードルバルブとサンプリングポートのついたステンレス製の遊星ボールミル (P-6 planetary ball mill, Fritsch Co.[図 3.3]) を用いて行った。ボールミルの内容積は 100.98-mL である。石炭片 (5 ~ 7mm) の粉砕は、He 雰囲気化において毎分 300 回転で 7 時間行った。粉砕直後のボールミル表面の温度上昇は最大で 3 °C 以下であった。ボールミルで粉砕後の石炭粉末の粒径をレーザ回折式粒度分布測定装置 Horiba LA-920 (HOLIBA, Ltd.) で測定した結果、おおよそ 1 ~ 7 μ m の大きさにあった。本研究では、以上の過程で石炭をボールミルで粉砕した後、サンプリングポートからガスタイトシリンジで直接採取した気体画分を残留遊離ガスと定義した。

[残留吸着ガス : Residual adsorbed gas] ステンレスボールミルで石炭片を粉砕して得られた石炭粉末は、即座に 35-mL のバイアル瓶に移した。石炭粉末を移したバイアル瓶をブチルゴムセプタムで封かんした後、He で 3 分間内部を洗浄した。本研究では、このバイアル瓶を 100 °C で 8 時間加温した過程で石炭粉末から放出される気体画分を残留吸着ガスと定義した。



図 3.3. (上) P-6 型遊星ボールミル回転粉碎機と (下) 石炭専用ボールミル (容積 100.98-mL)

3.4. 結果と考察

3.4.1. 加熱実験における石炭の熟成の進行

北海道の始新世の露頭石炭の熟成度は、一般に $VR_r = 0.5 \sim 0.9\%$ の範囲にある (雨森ほか, 1999; 鈴木と藤井, 1999). そこで本研究では、熟成の進行に伴う排出ガス、脱着ガス、残留ガスの化学組成と安定同位体組成の変化を検証するため、室内において石炭の熱熟成実験を行った。本研究では、加熱熟成石炭試料を「artificially matured coals (AMCs)」と定義した。図 3.4 に夕張亜瀝青炭と AMC#1 ~ 5 のビトリナイト粒子 50 個の VR_r (%) のヒストグラムを示す。AMC#1 ~ 5 の VR_r (%) の測定値は、 $0.53 \sim 1.46\%$ の範囲にある (表 3.1). AMC#6 と AMC#7 の VR_r (%) は、加熱熟成中に大量に生成したビチュメンの影響で正確に測定することが出来なかった。そこで本研究では、Huang (1996) の実験結果に基づき、加熱温度と時間の関係から AMC #6 と AMC #7 の VR_r (%) はそれぞれ、 1.7 と 1.8% と推定した (表 3.1). 本研究における石炭の加熱熟成実験の結果は、オイル生成帯～湿生ガス生成帯後期まで石炭の熟成が進行したことを示している (図 3.5). 表 3.1 に熟成の進行に伴う石炭の元素組成の変化を示した。図 3.6 に石炭の熟成に伴う atomic H/C と atomic O/C の変化を示した。早期熟成段階において atomic O/C が減少しているのは、カルボキシル基やカルボニル基などの酸素を含んだ官能基の消失 (脱炭酸反応) が生じたためであると考えられる。 $VR_r = 1.0\%$ 以降では、atomic H/C の減少が観察された。このことは、石炭中のポリメチレン鎖や芳香環に結合した短鎖のアルキル基の C-C 結合のクラッキングによってオイルや炭化水素ガスが生成されたことを示している。

表 3.1. 夕張亜歴青炭の閉鎖系熱分解実験の加熱条件と熱分解に伴う VR_r (%) と元素組成の変化.

Sample	Temp. (°C)	Time (h)	VR _r (%)	C (wt.%)	H (wt.%)	O* (wt.%)	N (wt.%)	S** (wt.%)	Atomic H/C	Atomic O/C
Original Coal	-		0.46	77.8	6.31	14.5	1.28	0.14	0.97	0.14
AMC #1	325	24	0.53	83.4	5.86	8.9	1.62	0.21	0.84	0.08
AMC #2	330	72	0.60	82.9	5.87	9.4	1.67	0.18	0.85	0.09
AMC #3	340	72	0.96	81.4	5.10	11.6	1.80	0.17	0.75	0.11
AMC #4	350	48	1.03	83.3	5.33	9.5	1.69	0.19	0.77	0.09
AMC #5	350	72	1.29	85.5	5.32	7.2	1.79	0.20	0.75	0.06
AMC #6	370	72	1.46	87.4	4.66	5.8	2.00	0.19	0.64	0.05
AMC #7	390	72	1.7 ^a	87.4	4.49	5.9	1.98	0.15	0.62	0.05
AMC #8	390	168	1.8 ^a	84.1	3.91	9.9	1.93	0.17	0.56	0.08

a: estimated from Huang (1996), *: By difference, AMC: artificially matured coals, **: Reference

(dry ash free)

第3章. 炭化水素ガス排出に伴う同位体分別

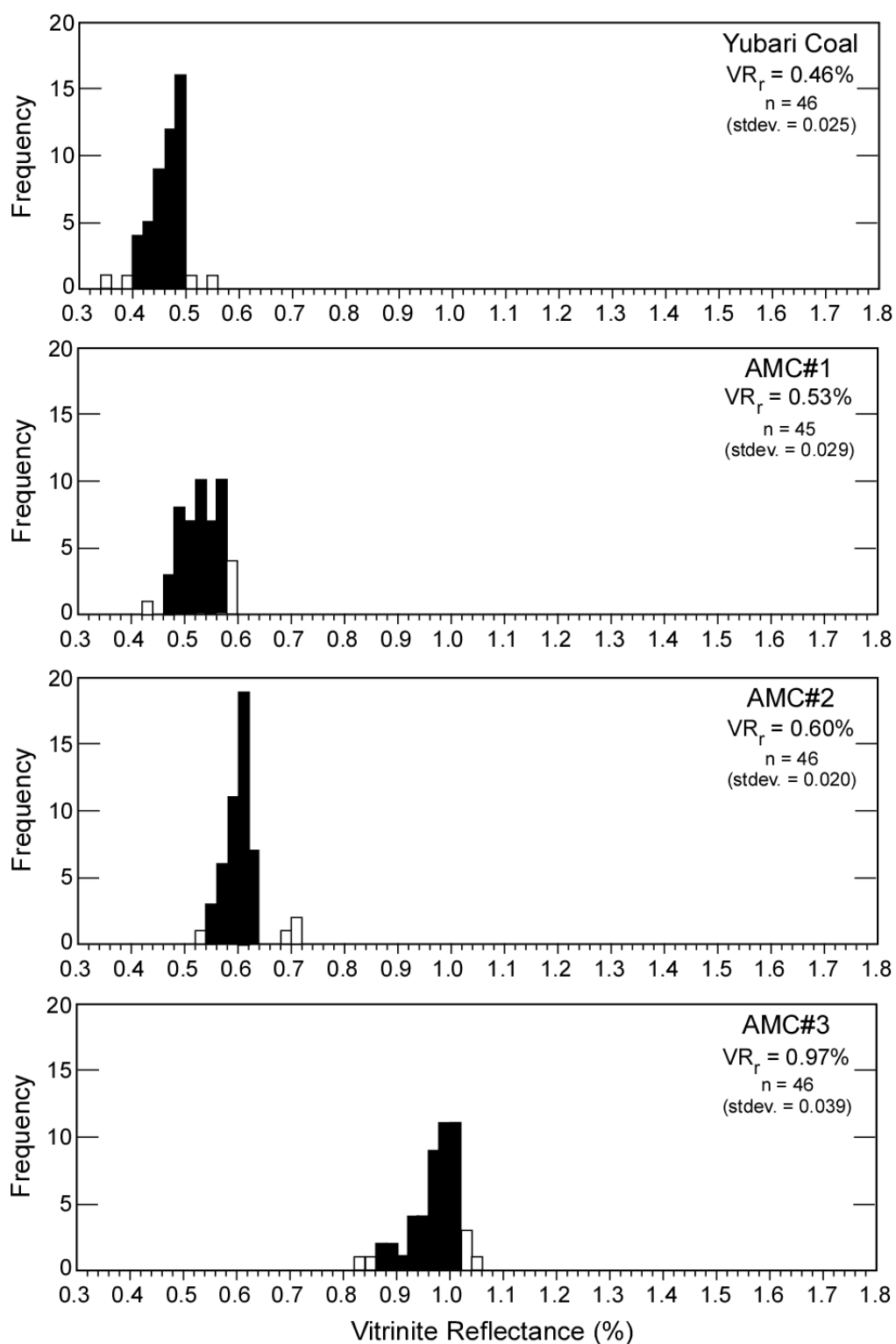


図 3.4. 夕張亜瀝青炭及び AMC 試料中のビトリナイト粒子の反射率のヒストグラム. 平均値 (測定値) の算出に用いた数値を塗りつぶし, 除外した数値は白抜きで示した.

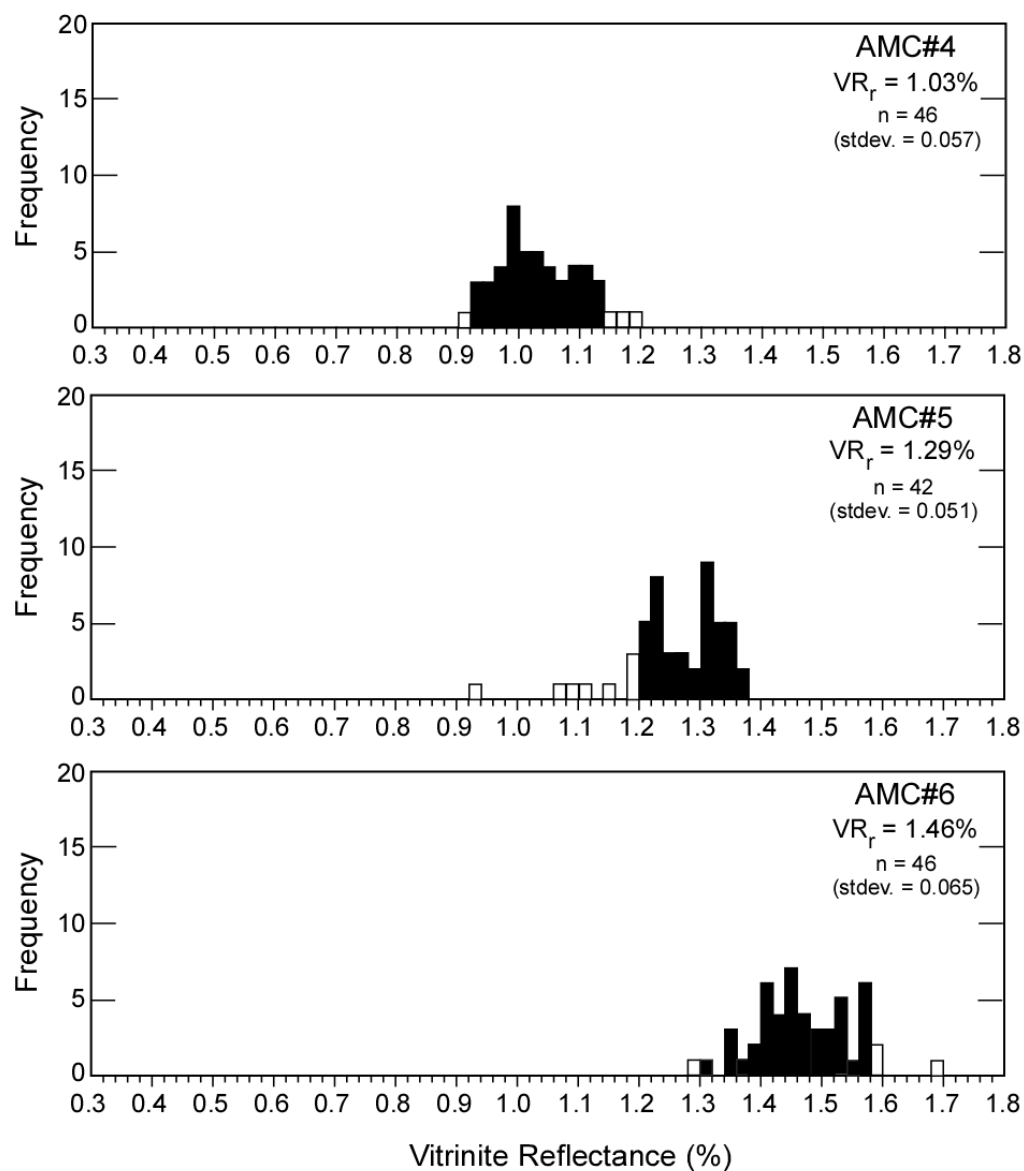


図 3.4. (続き) タ張亜瀝青炭及び AMCs 試料中のビトリナイト粒子の反射率のヒストグラム. 平均値 (測定値) の算出に用いた数値を塗りつぶし, 除外した数値は白抜きで示した.

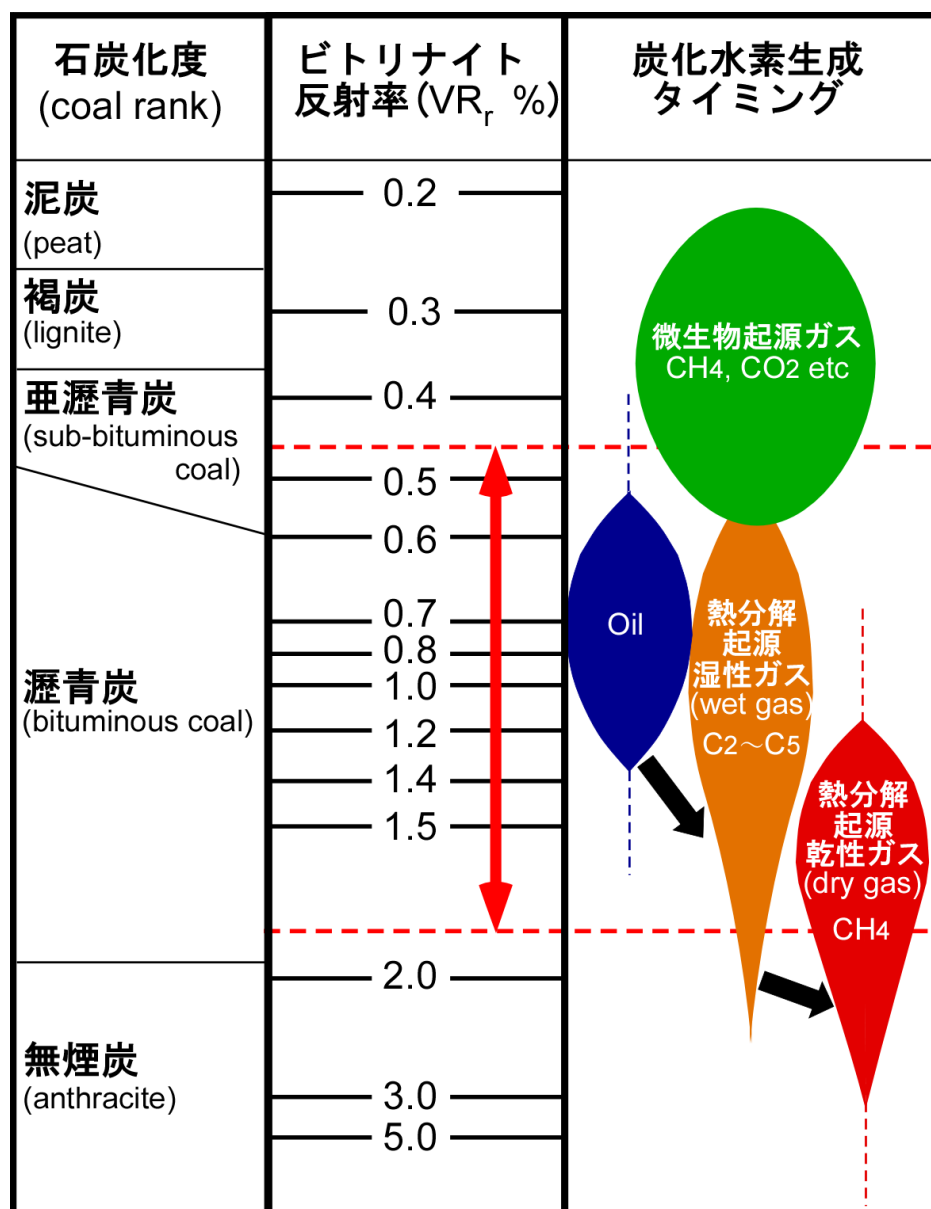


図 3.5. 熱分解実験における石炭の熟成の進行と炭化水素生成タイミングの関係 (Moore, 2012). 本研究における熱分解実験では, oil 生成帯～湿性ガス後期まで石炭の熟成が進行したことを示している.

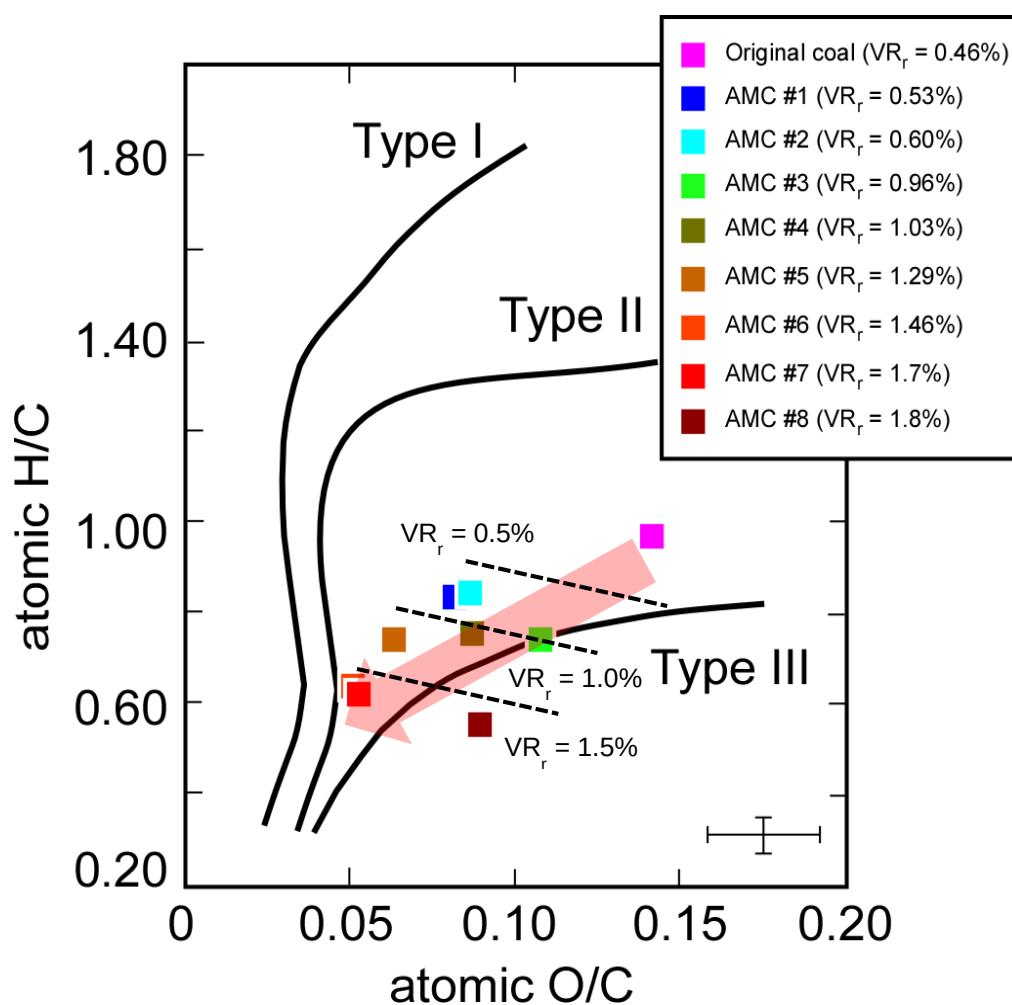


図 3.6. 熱分解実験過程における夕張亜瀝青炭の熟成に伴う元素組成の変化 (鈴木と藤井, 1999 を改変).

3.4.2. 各気体画分のガス組成の特徴

図 3.7 に夕張亜瀝青炭を熱分解して得られた排出ガス, 脱着ガス, 残留遊離ガス, 残留吸着ガスの代表的なクロマトグラムを示した. O_2 と N_2 は, 大気からの汚染が考えられるため, 議論に用いない. 表 3.2 ~ 3.5 に排出ガス, 脱着ガス, 残留遊離ガス, 残留吸着ガス中の各気体成分の濃度を示した. 排出ガスの化学組成は, 相対的に CH_4 (C_1), C_2H_6 (C_2), H_2 に富む傾向を示した. 脱着ガスの化学組成は, おおよそ排出ガスと似た傾向を示したが, 排出ガスに比べて H_2 が極めて乏しく, C_3H_8 (C_3) と C_4H_{10} (C_4) の存在度が低かった (図 3.7). 石炭を粉砕して得られた残留遊離ガスは排出ガスに比べて C_1 の相対強度が低い傾向を示した. 一般に H_2 は金属摩擦で生じることが知られている. 残留ガス中の H_2 は, ボールミルと試料粉砕用のステンレスボールとの金属摩擦によって生じていると考えられるため, 残留ガス中の H_2 は本研究では議論に用いない. 残留吸着ガスの化学組成は, 極めて C_1 に乏しく, 一方で CO_2 , C_3 , C_4 といった高分子の気体成分に富む傾向を示した (図 3.7). 同じ熱分解実験で得られた排出ガスと脱着ガスの $C_1 / (C_2 + C_3)$ 比は, 残留遊離ガスと残留吸着ガスに比べて高い傾向を示した (図 3.8). 残留吸着ガスは, 特に高い $CO_2 / (CO_2 + C_1)$ 比を示した (図 3.8). 石炭から得られた各気体画分の化学組成の違いは, 石炭基質内における気体成分毎の移動性や吸着力の違いに起因するものと考えられる. C_1 や C_2 などの低分子炭化水素ガスは, より移動性が高く, 石炭基質との相互作用が弱いものと考えられる. 実際, 相当量の C_1 が室内における熟成過程で石炭外に排出されている (表 3.2). 残留吸着ガス中に CO_2 や C_4 などの高分子の気体成分が相対的に多いことは, 分子間力によって石炭基質に気体成分が吸着しているという報告 (e.g., Fitzgerald et al., 2006; Harpalani et al., 2006; Mastalerz et al., 2004) と調和的である. 室内実験に比べて堆積盆地が低温であることを考慮すると, CO_2 や C_4 などの高分子に気体成分の大部分は, 石

炭基質内で吸着ガスとして存在していると考えられる．各気体画分の化学組成の違いは，分子量の違いによる石炭への吸着力の差によって石炭からの排出過程における組成分別が生じることを示している．

3.4.3. 熟成に伴う各気体画分のガス組成の変化

石油根源岩の熟成に伴って生成する気体成分の化学組成は，石油根源岩中の有機物 Type とその熟成度に関係している (Andresen et al., 1995; Clayton, 1998; Galimov, 1988; Schoell, 1988)．一般に熟成が高くなるほど高分子炭化水素ガスが熱クラッキングを起こし，炭化水素ガスの組成は C_1 が生成されるため， $C_1/(C_2 + C_3)$ 比が高くなる．

排出ガス中の $C_1 \sim C_4$ 炭化水素ガス量は，同じ石炭試料から得られた他の気体画分中の炭化水素ガスに比べて著しく高く，石炭の熟成に伴って炭化水素ガス量が増加する傾向を示した．しかしながら，脱着ガス中の C_1 の量は熟成に伴って増加する傾向を示したが， $C_2 \sim C_4$ 炭化水素ガスは，多様な値を示し，熟成に伴う系統的な変化を観察されなかった．脱着ガス中の C_1 の量は，残留遊離ガスと残留吸着ガスよりも大きな傾向を示す一方で，脱着ガス中の C_4 量は，残留吸着ガスよりも低い傾向を示した．排出ガス，脱着ガス，残留遊離ガス，残留吸着ガスの $C_1/(C_2 + C_3)$ 比は $VR_r < 1.0\%$ まで減少する傾向を示した． $VR_r > 1.0\%$ では，残留吸着ガス以外の気体画分は $C_1/(C_2 + C_3)$ 比が増加する傾向を示した．残留吸着ガスの $C_1/(C_2 + C_3)$ 比は熟成の進行と共に減少し続け，高熟成度以降 ($VR_r > 1.0\%$) では，極めて低い値を示した (図 3.8)．

低熟成度における $C_1/(C_2 + C_3)$ 比の減少は，石炭中のポリメチレン鎖の一次クラッキングで C_2 , C_3 が生成したためと考えられる．高熟成段階における $C_1/(C_2 + C_3)$ 比の増加は，熟成の進行に伴って石炭中の短鎖のアルキル鎖や一次クラッキングで生じた高分子炭化水素の二次クラッキング

によって、 C_1 が生成されたためであると考えられる。残留吸着ガス中の C_1 が極めて少ないことは、 C_1 が C_2 や C_3 に比べて石炭基質への吸着力が弱いため、石炭から選択的に C_1 の排出が生じたことを示している。このことは、残留遊離ガス中の C_1 の量が排出ガスや脱着ガスに比べて少ないこととも矛盾しない (図 3.7)。

一方で、ほぼ全ての気体画分から C_2H_4 や C_3H_6 といった不飽和炭化水素ガスが顕著に検出された (図 3.7)。不活性ガス雰囲気化において堆積有機物の非含水熱分解実験を行うと、一般に不飽和炭化水素が生成することが報告されており (e.g., Ishiwatari and Fukushima, 1979; Lewan, 1997), このことは、不飽和炭化水素の水素付加反応に必要な H_2 が欠乏しているためと考えられる。しかしながら、排出ガスからは、多量の H_2 が検出された (図 3.7)。脱着ガスと残留吸着ガス中の H_2 が極めて少ないことは、 H_2 の低い吸着性と高い移動性を示している。多量の H_2 と不飽和炭化水素ガスが共存していることは、不飽和炭化水素ガスの水素付加反応を進行させる触媒 (粘土鉱物) がタ張亜瀝青炭中に少ないことと関係しているかもしれない。

排出ガス中の CO_2 量は、熟成の進行に伴って上昇し、各気体画分中の濃度と比べて最も高い値を示した。しかしながら、残留吸着ガス以外の気体画分中の CO_2 の相対濃度は、熟成の進行に伴って顕著に減少する傾向を示した (図 3.8)。一般に CO_2 は、石炭中のカルボニル基やカルボキシル基などの酸素を含む官能基に由来している。低熟成度において $CO_2/(CO_2 + CH_4)$ 比が高い傾向を示すことは、石炭 (有機物) の熱熟成に伴う CO_2 生成が、主に早期熟成段階で生じることと調和している。

表 3.2. 夕張亜瀝青炭の閉鎖系熱分解実験で得られた排出ガス中の各気体成分の濃度.

Sample code	Temp. (°C)	Time (hrs)	VR _r (%)	Yields of gas (μL/g coal)									
				H ₂	CO	C ₁	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂	C ₃ H ₆	C ₃	i-C ₄	n-C ₄
AMC #1	325	24	0.53	190.6	817.0	713.4	878.4	11.3	188.8	44.0	192.2	39.6	52.4
AMC #2	330	72	0.60	410.8	739.2	1395	876.8	13.3	409.9	43.1	389.1	99.3	135.1
AMC #4	350	48	1.03	1011.5	1269.4	2631.2	1571.8	25.4	961.5	84.5	890.2	249.6	436.2
AMC #5	350	72	1.29	1279.3	1040.4	3033.3	1123.1	25.8	1059.6	92.1	1020.3	269.6	530.9
AMC #6	370	72	1.46	2409.3	1366.8	5383.5	1849.4	42.7	1925.3	135.2	1592.6	421.0	925.6
AMC #7	390	72	1.70	3102.8	1522.9	8798.0	2529.6	57.0	3055.1	178.8	2336.7	581.1	1340.8
AMC #8	390	168	1.80	2771.6	1646.6	11677.0	2802.4	70.5	3574.8	225.5	2854.5	788.6	1778.6

表 3.3. 閉鎖系熱分解実験で得られた熟成試料から得られた脱着ガス中の各気体成分の濃度.

Sample code	Temp. (°C)	Time (hrs)	VR _r (%)	Yields of gas (μL/g coal)									
				H ₂	CO	C ₁	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂	C ₃ H ₆	C ₃	i-C ₄	n-C ₄
AMC #1	325	24	0.53	tr.	2.8	28.4	47.1	0.3	8.1	1.0	6.9	0.9	2.7
AMC #2	330	72	0.60	5.8	4.8	53.9	45.9	0.3	16.5	1.1	18.0	3.0	8.9
AMC #4	350	48	1.03	tr.	8.7	127.6	60.0	1.0	75.8	3.4	63.2	9.7	33.2
AMC #5	350	72	1.29	tr.	1.4	96.2	27.7	0.7	74.9	2.8	58.3	6.4	30.4
AMC #6	370	72	1.46	tr.	7.3	306.4	115.9	1.6	116.1	2.2	37.0	1.0	10.7
AMC #7	390	72	1.70	tr.	0.5	372.7	145.0	1.2	95.2	1.1	24.9	0.7	7.5
AMC #8	390	168	1.80	tr.	7.1	374.8	136.5	0.9	77.2	0.4	10.4	0.1	1.9

n.d.: not determined, tr.: trace

表 3.4. 閉鎖系熱分解実験で得られた熟成試料と夕張亜瀝青炭から得られた残留遊離ガス中の各気体成分の濃度.

Sample code	Temp. (°C)	Time (hrs)	VR _r (%)	Yields of gas (μL/g coal)									
				H ₂	CO	C ₁	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂	C ₃ H ₆	C ₃	<i>i</i> -C ₄	<i>n</i> -C ₄
OC	-	-	0.46	n.d.	25.0	10.7	54.0	1.5	2.5	tr.	0.5	tr.	tr.
AMC #1	325	24	0.53	n.d.	3.2	9.6	13.0	1.1	10.0	0.5	7.3	0.4	0.6
AMC #2	330	72	0.60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
AMC #4	350	48	1.03	n.d.	tr.	14.7	12.7	0.6	37.5	2.3	54.4	7.7	19.6
AMC #5	350	72	1.29	n.d.	tr.	14.0	10.3	0.4	30.8	1.6	43.1	5.8	14.8
AMC #6	370	72	1.46	n.d.	13.7	62.8	7.6	1.5	80.8	0.8	35.8	1.0	3.3
AMC #7	390	72	1.70	n.d.	9.7	105.5	65.9	1.4	153.7	0.9	55.9	1.7	5.6
AMC #8	390	168	1.80	n.d.	28.4	125.0	64.2	0.7	106.6	0.1	10.6	0.0	0.2

OC: Original Coal, n.d.: not determined, tr.: trace

表 3.5. 閉鎖系熱分解実験で得られた熟成試料と夕張亜瀝青炭の残留吸着ガス中の各気体成分の濃度と化学組成.

Sample code	Temp. (°C)	Time (hrs)	VR _r (%)	Yields of gas (μL/g coal)										$\frac{C_1}{C_2+C_3}$	$\frac{CO_2}{CO_2+C_1}$
				H ₂	CO	C ₁	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂	C ₃ H ₆	C ₃	i-C ₄	n-C ₄		
OC	-	-	0.46	1.9	8.3	0.5	87.3	0.1	0.4	tr.	0.9	0.1	0.3	0.39	0.99
AMC #1	325	24	0.53	0.5	2.1	0.3	26.5	tr.	0.3	tr.	5.7	2.7	5.2	0.06	0.99
AMC #2	330	72	0.60	tr.	0.5	0.2	37.1	tr.	0.4	tr.	7.0	5.2	10.6	0.03	0.99
AMC #4	350	48	1.03	0.3	4.4	0.3	42.6	tr.	0.5	tr.	17.8	14.2	48.1	0.02	0.99
AMC #5	350	72	1.29	0.3	2.4	0.2	30.8	tr.	0.4	tr.	15.5	13.4	44.2	0.01	0.99
AMC #6	370	72	1.46	1.2	4.7	0.6	58.6	tr.	5.1	tr.	81.8	16.0	72.3	0.01	0.99
AMC #7	390	72	1.70	1.4	4.7	0.6	59.2	tr.	5.1	tr.	81.8	16.1	72.8	0.01	0.99
AMC #8	390	168	1.80	1.9	10.6	1.1	116.5	tr.	13.8	tr.	111.2	5.7	26.1	0.01	0.99

OC: Original coal, tr.: trace

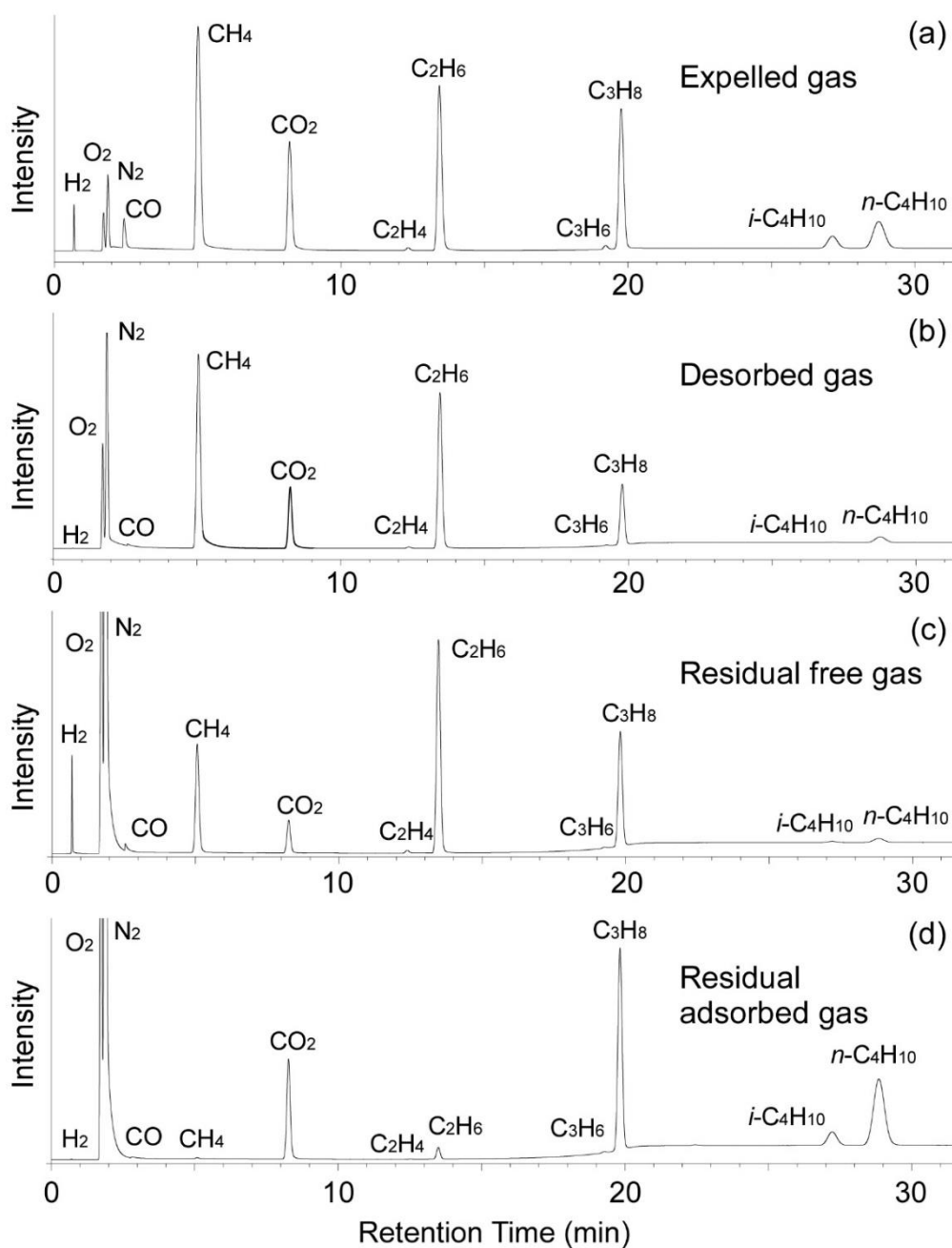


図 3.7. 各気体画分の代表的な PDHID クロマトグラム. 夕張亜瀝青炭を 370°C で 72 時間熱分解させて得られた AMC#5 ($\text{VR}_r = 1.46\%$) の (a) 排出ガス, (b) 脱着ガス, (c) 残留遊離ガス, (d) 残留吸着ガスのクロマトグラム.

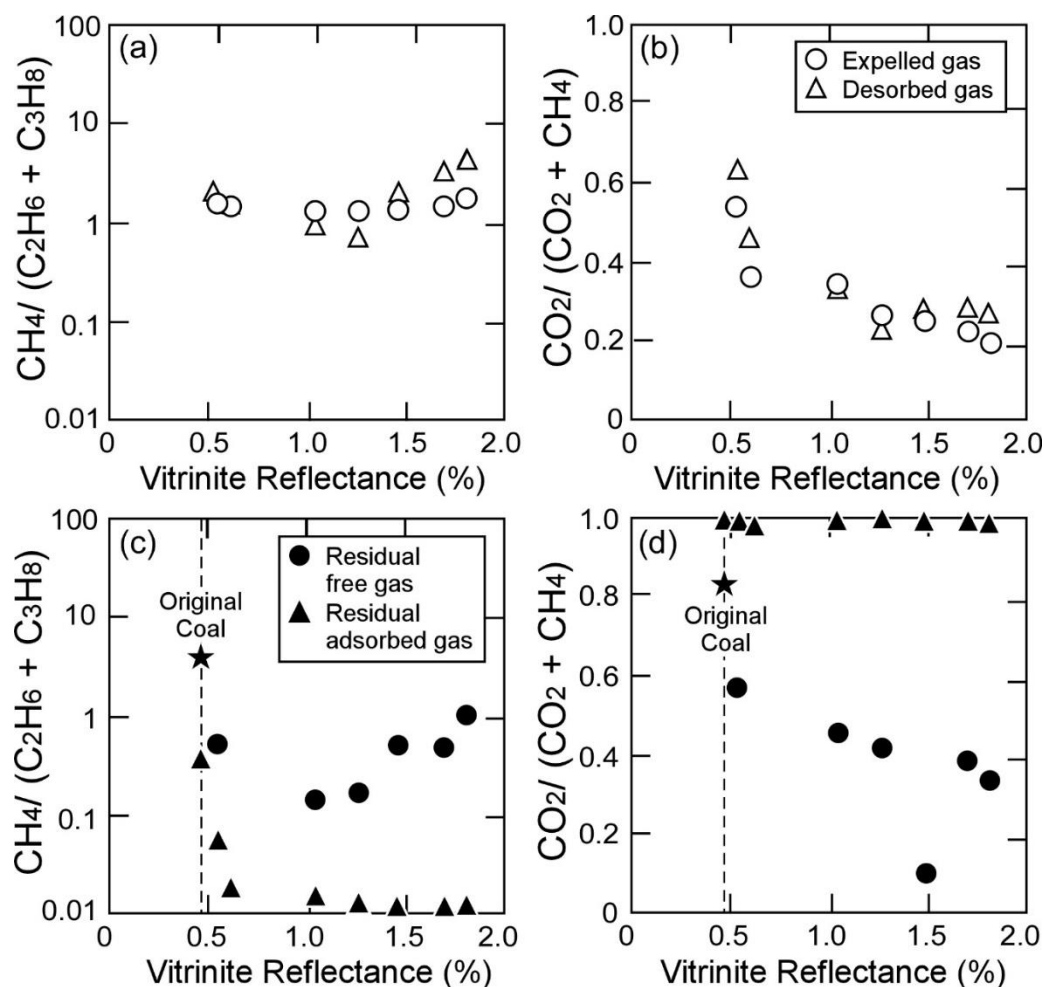


図 3.8. 熟成に伴う排出ガス, 脱着ガス, 残留遊離ガス, 残留吸着ガス組成の変化. (a) 排出ガスと脱着ガスにおける $\text{CH}_4 / (\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$ と VR_r (%) の関係, (b) 排出ガスと脱着ガスにおける $\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \text{CH}_4)$ と VR_r (%) の関係, (c) 残留遊離ガスと残留吸着ガスにおける $\text{CH}_4 / (\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$ と VR_r (%) の関係, (d) 残留遊離ガスと残留吸着ガスにおける $\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \text{CH}_4)$ と VR_r (%) の関係.

3.4.4. 各気体画分中の炭化水素ガスと CO₂ の安定同位体組成

排出ガス, 脱着ガス, 残留遊離ガス中の C₁, C₂, C₃ の安定炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_1$, $\delta^{13}\text{C}_2$, $\delta^{13}\text{C}_3$) は, -42 ~ -26‰ の範囲にあり, 多様な値を示した (表 3.6 ~ 3.8 と図 3.9). これらの $\delta^{13}\text{C}$ 値は, これまで報告されている熱分解起源炭化水素ガスの示す値の範囲にある (e.g., Jenden et al., 1993; Pohlman et al., 2005; Schoell, 1980; Whiticar, 1996). また, 排出ガス, 脱着ガス, 残留遊離ガス中の炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値において, $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$ の関係が観察されたが, 残留遊離ガス中の $\delta^{13}\text{C}_1$, $\delta^{13}\text{C}_2$, $\delta^{13}\text{C}_3$ は, -33 ~ -26‰ であり, 他の気体画分の炭化水素ガスに比べて比較的变化に乏しい傾向を示した. 排出ガス, 脱着ガス, 残留遊離ガス中の CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ 値 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) は, -28 ~ -20‰ の値を示し, 同じ気体画分中の各種炭化水素ガスよりも大きな値を示した. 残留遊離ガス中の C₁ の $\delta^2\text{H}$ 値 ($\delta^2\text{H}_{\text{C}_1}$) は, およそ -240 ~ -180‰ の範囲にあり, 排出ガスや脱着ガスに比べて明らかに大きな値を示した. 排出ガス, 脱着ガス, 残留遊離ガス中の C₂ と C₃ の $\delta^2\text{H}$ 値 ($\delta^2\text{H}_{\text{C}_2}$, $\delta^2\text{H}_{\text{C}_3}$) は, およそ -300 ~ -200‰ の範囲にある (表 3.6 ~ 3.8 と図 3.10).

残留遊離ガスの $\delta^{13}\text{C}_1$ は, 排出ガスの $\delta^{13}\text{C}_1$ 値に比べておよそ 2 ~ 10‰ 大きい傾向を示した (図 3.9). しかしながら, 排出ガス, 脱着ガス, 残留遊離ガス中の $\delta^{13}\text{C}_2$ と $\delta^{13}\text{C}_3$ は, ほとんど同じ値を示した. 排出ガス, 脱着ガス, 残留遊離ガスの $\delta^2\text{H}_{\text{C}_1}$, $\delta^2\text{H}_{\text{C}_2}$ そして, $\delta^2\text{H}_{\text{C}_3}$ においても同様の傾向が観察された. 残留遊離ガス中の $\delta^2\text{H}_{\text{C}_1}$ は, 排出ガスの $\delta^2\text{H}_{\text{C}_1}$ に比べておよそ 20 ~ 140‰ 大きな値を示したが, $\delta^2\text{H}_{\text{C}_2}$ と $\delta^2\text{H}_{\text{C}_3}$ は, 排出ガス, 脱着ガス, 残留遊離ガスにおいてほとんど違いが認められなかった (図 3.8). AMC#7, 8 の高熟成度の熟成石炭試料における排出ガスと残留ガスの $\delta^{13}\text{C}_1$ 値と $\delta^2\text{H}_{\text{C}_1}$ 値の違いが小さいことは, 高温で石炭を加熱することによって石炭組織の一部が液化し, 石炭組織と気相の境界が不明瞭になったためと考えら

第3章. 炭化水素ガス排出に伴う同位体分別

れる．以上のことは、石炭からの C_1 の排出過程において炭素・水素同位体分別が生じることを示唆している．先行研究では、石炭中を C_1 が拡散移動する影響で $\delta^{13}C_1$ 値が 5%以上変化し得る可能性が指摘されている (Prinzhofer and Huc, 1995; Prinzhofer and Pernaton, 1997). Zhang and Krooss (2001) によれば、頁岩中における C_1 の拡散に伴う同位体分別は、有機炭素量 (TOC:Total Organic Carbon) に依存すると報告している．石炭は、一般に有機炭素量が高く、炭化水素ガスとの相互作用が強いと考えられる．本研究における熱分解実験では、排出ガスと残留遊離ガス中の C_1 の比率が、ほぼ 99 : 1 であり、石炭からの C_1 の排出効率が著しく高い (表 3.9)．そのため、排出ガス中の C_1 の $\delta^{13}C \cdot \delta^2H$ 値が、排出ガスと残留ガス中の C_1 量とそれぞれの画分における C_1 の $\delta^{13}C$ 値からマスバランスで算出された C_1 全体の $\delta^{13}C \cdot \delta^2H$ 値とほぼ同じ値を示す (表 3.9)．堆積盆地における厚い石炭層内では、本研究の実験条件に比べて、 C_1 の排出効率は低いと予測される．そのため、実際の石炭層からの C_1 の排出過程では、より大きな同位体分別が生じている可能性がある．一方、移動や排出過程における C_2 , C_3 , CO_2 の同位体分別は極めて小さいと考えられる．

表 3.6. 夕張亜瀝青炭の閉鎖系熱分解実験で得られた排出ガスの化学組成と炭化水素ガス・二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値.

Sample code	Temp. (°C)	Time (hrs)	VR _r (%)	$\frac{C_1}{C_2+C_3}$	$\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}_2+C_1}$	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)			$\delta^2\text{H}$ (‰)		
						C ₁	C ₂	C ₃	C ₁	C ₂	C ₃
AMC #1	325	24	0.53	1.87	0.55	-34.8	-29.5	-26.8	-337	-267	-278
AMC #2	330	72	0.60	1.75	0.39	-35.8	-29.8	-26.4	-325	-266	-233
AMC #4	350	48	1.03	1.42	0.37	-36.7	-29.4	-26.6	-325	-282	-275
AMC #5	350	72	1.29	1.46	0.27	-38.1	-29.7	-26.5	-313	-261	-241
AMC #6	370	72	1.46	1.53	0.26	-37.9	-29.0	-26.7	-297	-254	-230
AMC #7	390	72	1.70	1.63	0.22	-35.9	-28.3	-26.6	-291	-245	-222
AMC #8	390	168	1.80	1.82	0.19	-34.3	-27.6	-25.5	-257	-229	-205

表 3.7. 夕張亜瀝青炭の閉鎖系熱分解実験から得られた熟成試料中の脱着ガスの化学組成と炭化水素ガス・二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値.

Sample code	Temp. (°C)	Time (hrs)	VR _r (%)	$\frac{\text{C}_1}{\text{C}_2 + \text{C}_3}$	$\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}_2 + \text{C}_1}$	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)			$\delta^2\text{H}$ (‰)		
						C ₁	C ₂	C ₃	C ₁	C ₂	C ₃
AMC #1	325	24	0.53	1.89	0.62	-40.0	-32.6	-28.2	-328	-284	-283
AMC #2	330	72	0.60	1.56	0.46	-41.5	-32.4	-28.0	-330	-262	-238
AMC #4	350	48	1.03	0.92	0.32	-29.8	-29.0	-26.9	-315	-275	-254
AMC #5	350	72	1.29	0.72	0.22	-33.0	-29.7	-27.2	-309	-270	-250
AMC #6	370	72	1.46	2.00	0.27	-38.5	-30.2	-28.4	-312	-269	-242
AMC #7	390	72	1.70	3.10	0.28	-38.8	-31.3	-29.7	-309	-253	n.d.
AMC #8	390	168	1.80	4.28	0.27	-36.8	-30.6	n.d.	-280	-247	n.d.

n.d.: not determined, tr.:trace

表 3.8. 夕張亜瀝青炭の閉鎖系熱分解実験で得られた加熱試料と夕張亜瀝青炭の残留遊離ガスの化学組成及び炭化水素ガス・二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値.

Sample code	Temp. (°C)	Time (hrs)	VR _r (%)	$\frac{\text{C}_1}{\text{C}_2 + \text{C}_3}$	$\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}_2 + \text{C}_1}$	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)			$\delta^2\text{H}$ (‰)		
						C ₁	C ₂	C ₃	C ₁	C ₂	C ₃
OC	-	-	0.46	3.55	0.83	-30.8	n.d.	n.d.	-217	n.d.	n.d.
AMC #1	325	24	0.53	0.56	0.58	-28.3	-29.7	-27.6	-199	n.d.	n.d.
AMC #2	330	72	0.60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
AMC #4	350	48	1.03	0.16	0.46	-28.2	-28.7	-27.2	-199	-265	-247
AMC #5	350	72	1.29	0.19	0.42	-28.5	-28.8	-26.8	-179	-260	-236
AMC #6	370	72	1.46	0.54	0.11	-29.8	-29.7	-26.7	-195	-253	-222
AMC #7	390	72	1.70	0.50	0.38	-29.1	-29.2	-27.0	-220	-255	-207
AMC #8	390	168	1.80	1.07	0.34	-32.8	-29.2	-26.1	-239	-231	n.d.

OC: Original Coal, n.d.: not determined, tr.:trace

第3章. 炭化水素ガス排出に伴う同位体分別

表 3.9. 加熱試料の排出ガスと残留遊離ガス中の C_1 量と $\delta^{13}C$ ・ δ^2H 値, 及びマスバランスを用いて算出される C_1 全体の $\delta^{13}C$ ・ δ^2H 値.

Sample code	Temp. (°C)	Time (hrs)	VR _r (%)	Gas Fraction	μL/g coal	$\delta^{13}C$ (‰)	δ^2H (‰)
					C_1	C_1	C_1
AMC #1	325	24	0.53	Expelled	713.4	-34.8	-337
				Residual (f)	9.6	-28.3	-199
				Total	723.0	-34.7	-335
AMC #4	350	48	1.03	Expelled	2631.2	-36.7	-325
				Residual (f)	14.7	-28.2	-199
				Total	2645.9	-36.7	-324
AMC #5	350	72	1.29	Expelled	3033.3	-38.1	-313
				Residual (f)	14.0	-28.5	-179
				Total	3047.3	-38.1	-313
AMC #6	370	72	1.46	Expelled	5383.5	-37.9	-297
				Residual (f)	62.8	-29.8	-195
				Total	5446.2	-37.8	-296
AMC #7	390	72	1.70	Expelled	8798.0	-35.9	-291
				Residual (f)	105.5	-29.1	-220
				Total	8903.5	-35.8	-290

Residual (f): residual free gas

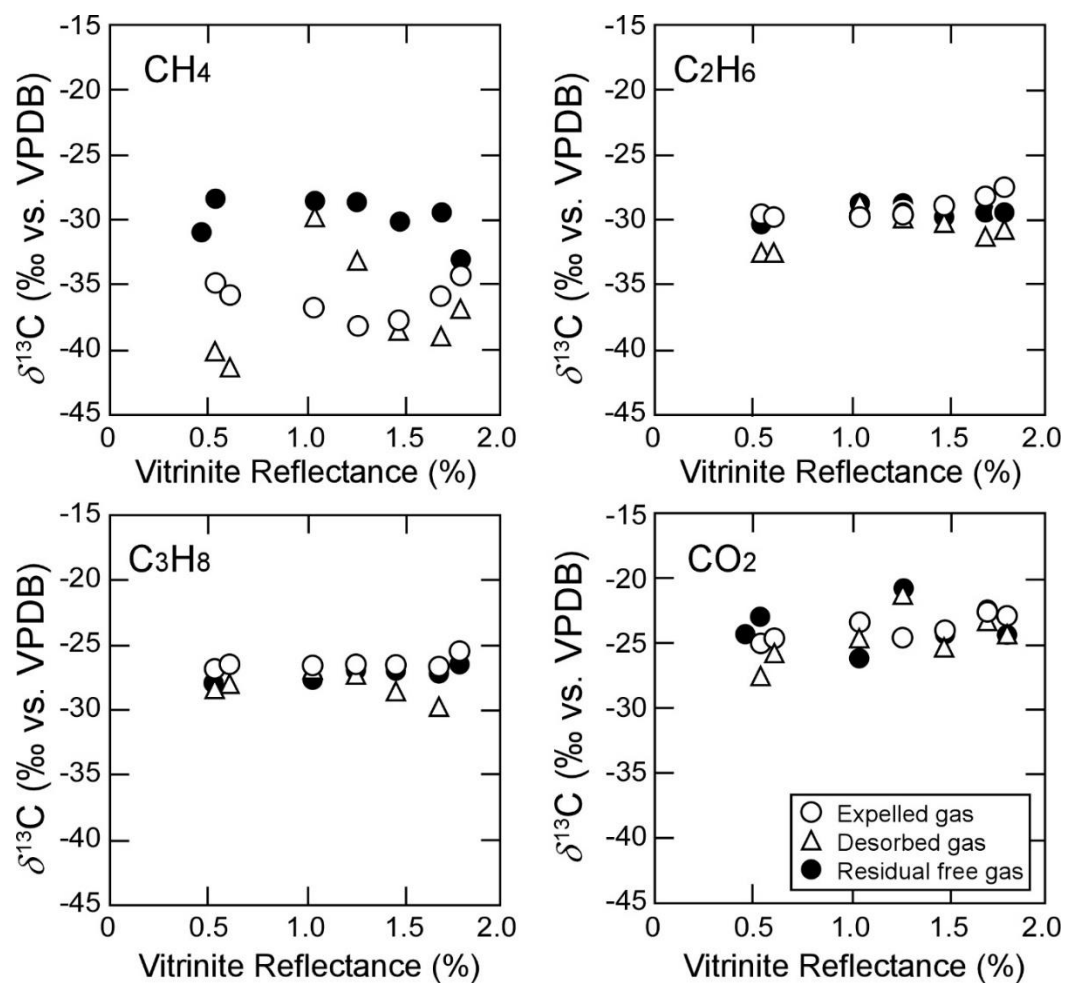


図 3.9. 熟成に伴う排出ガス，脱着ガス，残留遊離ガス中の $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ と CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化

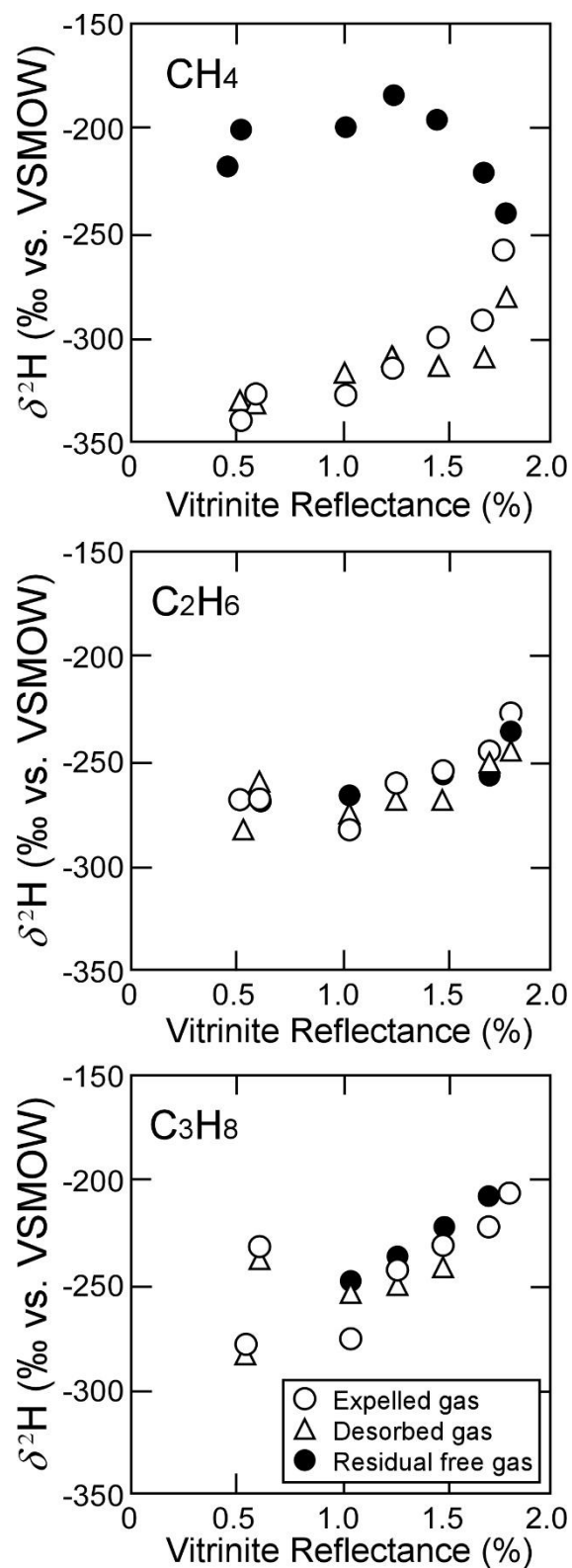


図 3.10. 熟成に伴う排出ガス，脱着ガス，残留遊離ガス中の $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ の $\delta^2\text{H}$ 値の変化

3.5. まとめ

本研究では、夕張亜瀝青炭の非含水熱分解実験で得られた気体成分を実験過程の観点から、排出ガス、脱着ガス、残留遊離ガス、残留吸着ガスと定義し、その化学組成と炭化水素ガスの安定同位体組成を比較することによって、石炭からの排出に伴う気体成分の組成分別と、炭化水素ガスの同位体分別に関する検証を行った。排出ガスは C_1 , C_2 , H_2 などの気体成分が残留遊離ガスや残留吸着ガスに比べて相対的に富んでいた。残留吸着ガスは著しく CO_2 の濃度が高かった。各気体画分における気体成分の化学組成の違いは、石炭からの排出過程において組成分別が生じることを示している。排出ガスと残留遊離ガスの C_1 の安定炭素・水素同位体組成が著しく異なるのは、石炭からの C_1 排出過程において同位体分別が生じていることを示唆している。石炭内の C_1 の移動過程で生じる炭素・水素同位体分別は、天然ガス中の C_1 の安定同位体組成に影響を与える重要な要因の一つかもしれない。一方、石炭からの移動や排出過程における C_2 , C_3 , CO_2 の同位体分別は、極めて小さいことが示唆された。

第4章. 炭化水素ガス生成に伴う同位体分別

4.1. 背景

熱分解起源炭化水素ガスの炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}$) は、起源有機物の熱熟成に伴って累進的に増加するため、炭化水素ガスが生成した熱熟成段階を示す有効な指標として広く活用されている (e.g., Andresen et al., 1995; Berner and Faber, 1996; Berner et al., 1992, 1995; Clayton, 1991; Michels et al., 2002). 貯留岩に集積した石炭起源炭化水素ガスの場合には、集積後の熱変質がなければ、炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値は石炭から排出されたときの平均的な熟成度を示している可能性が高い。

貯留岩に集積した炭化水素ガスが石炭起源のものであれば、石炭層から炭化水素ガスが排出されるときに主要なタイミングを示しており、石炭層に伴う炭化水素ガスの挙動を考察する上でも有用な情報である。そのため、これまでに多くの熱分解実験が行われてきた。炭化水素ガス生成の熱分解実験は、開放系熱分解 (e.g., Berner et al., 1995; Mango, 1992, 1996; Schaefer et al., 1999), 閉鎖系熱分解実験 (e.g., Behar et al., 1995; Boreham et al., 1999; Hosfeild et al., 1992), 含水熱分解実験 (e.g., Andresen et al., 1993; Andresen et al., 1995; Lewan et al., 1997; Kotarba and Lewan, 2004) の3つに大別される。開放系熱分解実験では、ケロジェンの一次クラッキングで生じた熱分解生成物が瞬時に反応系から排出され、自然界と比べて熱分解生成物の二次クラッキングの影響が極めて少ない。一方、閉鎖系熱分解実験 (含水・非含水) では、一次クラッキングで生じた熱分解生成物が反応系に滞留し、熱分解生成物の二次 (もしくはそれ以上の) クラッキングが高い頻度で生じる。しかしながら、自然界の石炭質根源岩では、開放系熱分解実験の様に熱分解生成物が、瞬時に根源岩から排出されるわけではない。一方、自然界では、閉鎖系熱分解実験の様に熱分解生成物の排出が起きずに

二次 (それ以上の) クラッキングを主とした炭化水素ガス生成が進行するわけでもない. 従って, 自然界の堆積盆地における石炭層からの炭化水素ガスの生成・排出は, 開放系と閉鎖系の間で生じていると考えられる. Michels et al. (2002) では, 閉鎖系熱分解で得られたガスを回収後, 熱分解残留物を再び加熱するタイプの「準開放系熱分解実験」を報告している. 準開放系実験では, 一次クラッキングで生成した熱分解生成物の一部が, 二次クラッキングを起こすことによる炭化水素ガス生成が生じる. 従って, 従来の開放系熱分解実験に比べて, より自然界における半開放系的な炭化水素ガスの生成・排出過程を理解する上で有用な手法であると考えられる. しかしながら, 炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と石炭の熟成度 (ビトリナイト反射率 VR_r %) の関係は, 木片を出発物質とした開放系熱分解実験の結果 (図 1.5) から求められており (e.g., Berner et al., 1995; Berner and Faber, 1996), 特に新生代石炭に由来した炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値との整合性がほとんどない (図 1.6).

そこで本章では, 自然界における天然ガス排出の条件を考慮し, 水素分に富んだ新生代石炭の熟成度と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係を改めて検討するために, 勇払油ガス田の根源岩と対比されている新生代古第三紀始新統石狩層群夕張層から得られた亜瀝青炭試料の準開放系熱分解実験を行った. そして, 同一の亜瀝青炭試料を用いた非含水閉鎖系熱分解実験結果と比較し, それぞれの場合における新生代石炭の熟成度 (VR_r %) と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$ 値の関係を検証した. その結果に基づいて, 堆積盆地における新生代石炭質根源岩由来の排出炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と新生代石炭の VR_r (%) の関係を考察した.

4.2. 試料と手法

4.2.1. 試料

試料の詳細は、第2章で詳述している.

4.2.2. 閉鎖系熱分解実験と準開放系熱分解実験

熱分解実験装置に関する詳細は、第2章に詳述している. 以下に閉鎖系熱分解実験と準開放系熱分解実験における気体成分の回収について詳述する.

[準開放系実験] 熱分解実験装置 (リアクター) に夕張亜瀝青炭を封入後, リアクター内を数分間脱気した後, さらにリアクター内を He で洗浄し, He 雰囲気化で石炭を熱分解させた. 準開放系熱分解実験では, 新生代夕張亜瀝青炭試料を 330 °C で 72 時間加熱した後, リアクター容器の温度を下げ (100 °C 以下), 1.0-L アルミニウムバッグ (GL Science, Co.) を用いてサンプリングバルブから熱分解ガスを回収した. 熱分解ガスを回収した後, サンプリングバルブを閉じ, リアクター内の石炭試料を 340 °C で 72 時間, 再び加熱した. その後リアクターを冷却してから再度熱分解ガスを回収した. この行程を 330 °C, 340 °C, 350 °C, 370 °C, 390 °C まで連続して行い, 各温度で夕張亜瀝青炭料を 72 時間熱分解させて得られる気体成分を回収した. 回収したガスの容積は, 27 °C ・ 1atm において 100-mL ガスタイトシリンジ (GL Science, Co.) で計測した.

[閉鎖系熱分解実験] 閉鎖系熱分解実験方法やで実験結果については第3章に詳述している.

4.3. 結果と考察

4.3.1. 石炭の熱熟成に伴うガス組成とガス量の変化

図4.1に夕張亜瀝青炭の準開放系熱分解実験で得られた気体成分のPDHIDクロマトグラムを示す. 準開放系熱分解実験で得られた熱分解ガスからは, $C_1 \sim C_4$, C_2H_4 , C_3H_6 , $n-C_4$, $i-C_4$ の各種炭化水素ガスが検出された他, 無機ガスである H_2 , CO , CO_2 も顕著に検出された. O_2 と N_2 は, GC に導入する際の大気汚染が考えられる. しかしながら, 他の気体成分に対する汚染の影響は, 無視出来るものである.

表4.1に夕張亜瀝青炭の準開放系熱分解実験で得られた各気体成分の量を示す. また, 夕張亜瀝青炭の閉鎖系・準開放系熱分解実験で得られた $C_1 \sim C_3$ の生成量は, 準開放系 < 閉鎖系の傾向を示した (図4.2). 準開放系実験では, ケロジェンの一次クラッキングに伴う熱分解生成物が瞬時に反応系から除かれる. 一方, 閉鎖系熱分解実験では, 一次クラッキングで生じた高分子炭化水素がさらに二次・三次クラッキングを起こし, 多量の炭化水素ガスが生成されるため, 開放系熱分解実験に比べて閉鎖系熱分解実験における炭化水素ガス生成量は多くなる (e.g., Andresen et al., 1993). $C_1 \sim C_3$ のガス生成量が準開放系 < 閉鎖系の傾向を示すことは, 準開放系実験では気体試料の回収時に炭化水素ガスと共に炭化水素ガス前駆物質である揮発性の高分子炭化水素が一部回収されているためであると考えられる.

一方, CO_2 量は, 準開放系 < 閉鎖系熱分解実験となる傾向を示した (図4.2). 天然ガス中の CO_2 は, カルボキシル基の脱炭酸反応に由来する他, 水とカルボニル基の反応によって生成される可能性が指摘されている (Lewan et al, 1997). 一般に石炭化が進行する過程では, ヒドロキシ基の消失に伴う脱水反応によって H_2O が生成される. また, 石炭中には, 石炭の化学構造中に取り込まれた sterically trapped water と呼ばれる水が存在す

る. 準開放系実験では, 熱分解ガスを取り出す際に, 石炭内の H_2O や脱水反応で生じる H_2O が水蒸気として, 実験系外から除去されていると考えられる. CO_2 量が準開放系 < 閉鎖系熱分解実験を示すのは, 準開放系実験では, カルボニル基と H_2O の反応によって生じる CO_2 が少ないためであると考えられる.

また, 熱分解ガスからは不飽和炭化水素ガスである C_2H_4 , C_3H_6 と同時に多量の H_2 が検出された (表 4.1 と図 4.1). H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 量は, 準開放系・閉鎖系共に熟成が進行するにつれて増加する傾向を示し (図 4.2), C_2H_4 , C_3H_6 量は閉鎖系熱分解実験 < 準開放系の傾向を示した. 不活性ガス雰囲気下で堆積有機物を非含水熱分解させると, 不飽和炭化水素が生成することが知られている (e.g., Behar et al., 1995; Cramar et al., 2001; Gaschnitz et al., 2001; Ishiwatari and Fukushima, 1979; Takahashi et al., 2014). 不飽和炭化水素ガス量が閉鎖系 < 準開放系を示すことは, 準開放系熱分解実験では, 熱分解ガス回収時に H_2O が水蒸気として, 実験系外から除去されるためと考えられる. 以上のことは, 水の存在度が閉鎖系と準開放系における CO_2 量の違いを反映していることとも調和的である.

一般に H_2 は, 堆積有機物の熱熟成における環化反応, 芳香族化などの様々なプロセスで生成される. しかしながら, 一般に天然ガス中の H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 濃度は極めて低い. Schimmelmann et al. (1999, 2001) によれば, ケロジェンの含水熱分解実験の結果から, C-C 結合の熱クラッキングに伴う炭化水素生成において, H_2O が炭化水素の水素供給源と成り得る. H_2O における O-H 結合と H_2 における H-H 結合の解離エネルギーは, それぞれ 497kJ/mol, 435kJ/mol であり, H_2O に先んじて H_2 が選択的に不飽和炭化水素と付加反応を起こすと考えられる. C_2H_4 , C_3H_6 量が閉鎖系 < 準開放系の傾向を示すことは, 閉鎖系実験では, 石炭の熟成に伴って生成した H_2 の一部が, より効果的に C_2H_4 , C_3H_6 と反応し, 水素付加反応を起こしている

第4章. 炭化水素ガス生成に伴う同位体分別

からかもしれない. 天然ガス中から H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 がほとんど検出されないことは, 堆積盆地において天然ガスが生成～集積する過程で, 不飽和炭化水素の飽和化が進行すると考えられる. また, 熱分解実験で多量に生成する H_2 が, 天然ガス中からほとんど検出されないことは, H_2 が高い移動性を持ち, 地下の地質構造に効果的にトラップされないことも理由の一つと考えられる.

表 4.1 夕張亜瀝青炭の準開放系熱分解実験で生成された各気体成分の量.

Run	T	VR*	Yields of gas ($\mu\text{L/g coal}$)									
No.	(°C)	(%)	H ₂	CO	C ₁	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂	C ₃ H ₆	C ₃	i-C ₄	n-C ₄
#1	330	0.60	353.3	546.1	1105.5	864.2	12.8	378.2	49.2	348.2	85.4	118.5
#2	340	0.96	271.8	291.8	758.3	431.8	9.8	269.7	37.7	238.8	56.3	79.9
#3	350	1.29	613.8	111.7	1035.6	10.4	14.6	431.0	55.3	322.2	71.9	137.2
#4	370	1.46	957.5	177.7	1443.4	184.9	12.9	538.9	36.1	388.8	67.9	183.0
#5	390	1.7	1425.9	206.7	2473.7	395.4	10.7	756.9	23.3	471.0	82.0	220.1

*: estimated values based on corresponding closed pyrolysis experiments with same coal sample

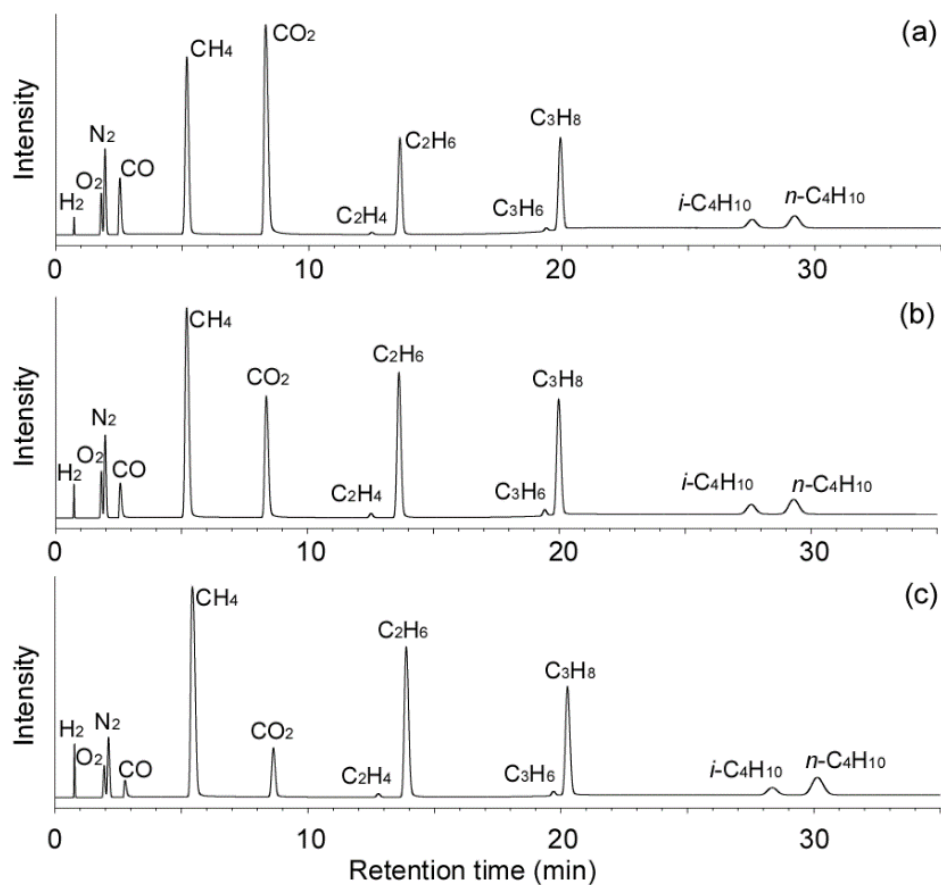


図 4.1. 夕張亜瀝青炭の準開放系熱分解実験で得られた熱分解ガスの PDHID クロマトグラム (a) 330 °C で 72 時間加熱したガス, (b) 330 °C で加熱してガスを回収後, 340 °C で 72 時間加熱して得られたガス, (c) 330, 340, 350 °C で 72 時間加熱してガスを回収後, 370°C で 72 時間加熱して得られたガス.

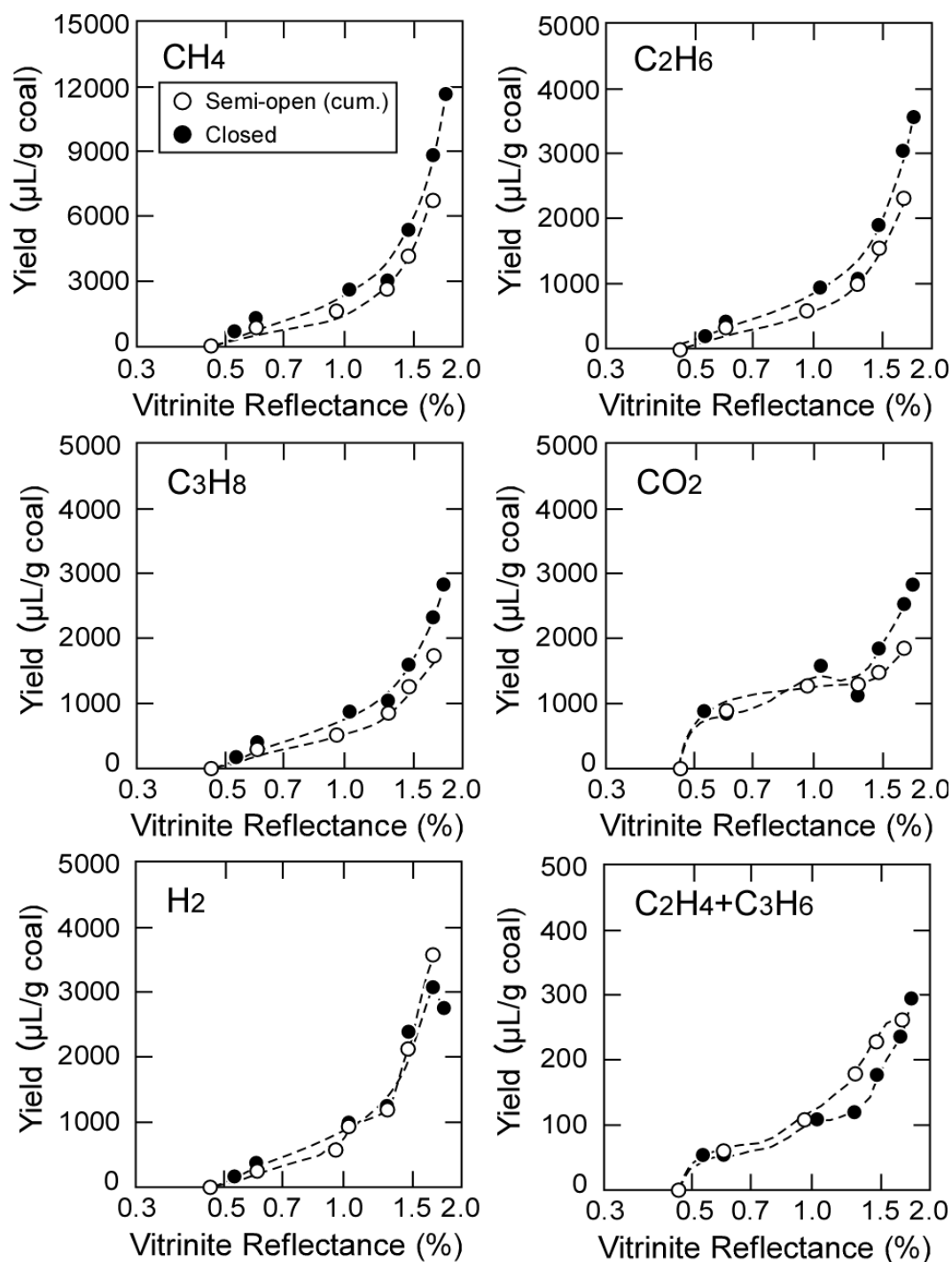


図 4.2. 閉鎖系・準開放系熱分解実験において夕張亜瀝青炭の熟成に伴って生成される炭化水素ガス量と非炭化水素ガス量の変化. 準開放系実験は, それ以前の実験で得られたガスの積算値を示した.

4.3.2. 石炭の熱熟成に伴う炭化水素ガスの炭素同位体組成の変化

始新世タ張亜瀝青炭の準開放系熱分解実験で得られた熱分解ガス中の C_1 , C_2 , C_3 , CO_2 の $\delta^{13}C$ 値 ($\delta^{13}C_{C1}$, $\delta^{13}C_{C2}$, $\delta^{13}C_{C3}$, $\delta^{13}C_{CO2}$) は、それぞれ -37 ~ -31‰, -29 ~ -23‰, -27 ~ -22‰, -26 ~ -20‰ の範囲にある (表 4.2). 各熟成段階において, $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$ の関係を示した. これらの $\delta^{13}C$ 値は, これまでに報告されている thermogenic hydrocarbon gases (e.g., Jenden et al., 1993; Pohlman et al., 2005; Schoell, 1980) の値とも良く一致している. 準開放系熱分解実験では, ビトリナイト反射率が VR_A から VR_B までに ($VR_A < VR_B$) 石炭の熟成に伴ってリアクター内に排出された熱分解ガスを回収した. それゆえ本研究では, 準開放系熱分解実験で回収された炭化水素ガスの熟成度を VR_A と VR_B の対数平均値 $(VR_B - VR_A) / \ln(VR_B / VR_A)$ と定義した (表 4.2).

閉鎖系熱分解実験で石炭の熱分解で生成された炭化水素ガスは, タ張亜瀝青炭がある熟成度 (VR_r %) まで熟成する過程でリアクターに累積した炭化水素ガスである. そのため, 閉鎖系熱分解実験で得られた累積の炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値を準開放系熱分解実験で得られた結果と直接比較することは出来ない. そこで本研究では, 閉鎖系熱分解実験において石炭の熟成過程で生成され, リアクター内に累積した炭化水素ガス量の変化と, 炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値の変化に基づく近似式を求め, マスバランスを用いて閉鎖系内で逐次生成する炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値を計算し, 準開放系熱分解実験の結果と比較した.

閉鎖系熱分解実験における石炭の熟成に伴って生成される C_1 , C_2 , C_3 の体積 ($\mu L/g$ coal) を V_{C1} , V_{C2} , V_{C3} とすると, それぞれ VR_r (%) の関数として, 以下の近似式で表すことが出来る (図 4.3).

$$V_{C1} = 4501.4VR_r^2 - 2274.2VR_r \quad (R^2 = 0.9442)$$

第4章. 炭化水素ガス生成に伴う同位体分別

$$V_{C2} = 1409.7VR_r^2 - 629.4VR_r \quad (R^2 = 0.9679)$$

$$V_{C3} = 994.98VR_r^2 - 283.87VR_r \quad (R^2 = 0.9754)$$

また、閉鎖系熱分解実験においてリアクターに累積した C_1 , C_2 , C_3 の $\delta^{13}C$ 値の変化は、以下の近似式で表すことが出来る (図 4.4).

$$\delta^{13}C_{C1} = 7.561VR_r^2 - 17.626VR_r - 27.61 \quad (R^2 = 0.9442)$$

$$\delta^{13}C_{C2} = 2.6876VR_r^2 - 4.9797VR_r - 27.46 \quad (R^2 = 0.9208)$$

$$\delta^{13}C_{C3} = 1.0838VR_r^2 - 1.9407VR_r - 25.91 \quad (R^2 = 0.5474)$$

本研究では、閉鎖系熱分解実験内における 0.02%毎の微小な VR_r の増加に伴う炭化水素ガス量と $\delta^{13}C$ 値の微小な変化量から、閉鎖系熱分解実験における石炭の熟成に伴って逐次生成される炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値を求めた. 例えば、石炭試料が熟成度 VR_C から熟成度 VR_D ($VR_D - VR_C = 0.02$) まで熟成が進行したとき、この微小な石炭の熟成の進行に伴って生成される炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値 ($\delta^{13}C_{D-C}$) は、マスバランスを用いて次の様に表される.

$$\delta^{13}C_{VRD} = (V_{VRD} - V_{VRC}) / V_{VRD} \times \delta^{13}C_{D-C} + (V_{VRC} / V_{VRD}) \times \delta^{13}C_{VRC} \quad \textcircled{1}$$

ここで、

V_{VRD} : 熟成度 VR_D における累積炭化水素ガスの量 (体積)

V_{VRC} : 熟成度 VR_C における累積炭化水素ガスの量 (体積)

$\delta^{13}C_{VRD}$: 熟成度 VR_D における累積炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値

$\delta^{13}C_{VRC}$: 熟成度 VR_C における累積炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値

であり、石炭の熟成度が VR_C から熟成度 VR_D までに瞬間的に生成した炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値, $\delta^{13}C_{D-C}$ を求めることが出来る. 例えば, $VR_r = 1.58$

第4章. 炭化水素ガス生成に伴う同位体分別

～1.60%間において瞬間的に生成された C_1 の $\delta^{13}C$ 値は、次の様に計算することが出来る。まず、 $VR_r=1.58$, $VR_r=1.60$ における累積 C_1 の体積と $\delta^{13}C$ 値は、次の様に計算される。

$VR_r = 1.60$ のときの累積 C_1 の体積

$$VC_1 = 4501.4 \times 1.6^2 - 2274.2 \times 1.6 = 7884.9$$

$VR_r = 1.58$ のときの累積 C_1 の体積

$$VC_1 = 4501.4 \times 1.58^2 - 2274.2 \times 1.58 = 7644.1$$

$VR_r = 1.60$ のときの累積 C_1 の $\delta^{13}C$ 値

$$\delta^{13}C_{1.60} = 7.561 \times 1.6^2 - 17.626 \times 1.6 - 27.61 = -36.46$$

$VR_r = 1.58$ のときの累積 C_1 の $\delta^{13}C$ 値

$$\delta^{13}C_{1.58} = 7.561 \times 1.58^2 - 17.626 \times 1.58 - 27.61 = -36.58$$

以上の計算式で求めた値を①に代入すると、 VR_r が 1.58%から 1.60%の間において、微小な石炭の熟成の進行に伴って瞬間的に生成された C_1 の $\delta^{13}C$ 値 ($\delta^{13}C_{1.60-1.58}$) は、

$$\begin{aligned} -36.46 (\text{‰}) &= (7884.9 - 7644.1) / 7884.9 \times \delta^{13}C_{1.60-1.58} \\ &+ (7644.1 / 7884.9) \times (-36.58 (\text{‰})) \end{aligned}$$

上記の計算式を解くと、 $\delta^{13}C_{1.60-1.58} = -32.38 (\text{‰})$ と算出することが出来る。この計算を $VR_r = 0.50 \sim 1.80\%$ まで行い、石炭の微小な熟成に伴って逐次生成する C_1 , C_2 , C_3 の $\delta^{13}C$ 値を算出した。 $VR_r = 0.60 \sim 1.80\%$ における閉鎖系内で逐次生成する C_1 , C_2 , C_3 の $\delta^{13}C$ 値 ($\delta^{13}C_{dc1}$, $\delta^{13}C_{dc2}$, $\delta^{13}C_{dc3}$) の変化の近似式は、それぞれの場合で、以下の式で表される。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{dC1}} = 15.935\text{VR}_r^2 - 31.312\text{VR}_r - 23.214 \quad (\text{R}^2 = 0.9995)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{dC2}} = 5.5279\text{VR}_r^2 - 8.6783\text{VR}_r - 26.479 \quad (\text{R}^2 = 1)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{dC3}} = 2.1859\text{VR}_r^2 - 3.1719\text{VR}_r - 25.699 \quad (\text{R}^2 = 0.9997)$$

本研究では、閉鎖系熱分解実験に基づいたこの微分計算結果を準開放系実験結果と比較した。 $\delta^{13}\text{C}_1$ は、閉鎖系・準開放系実験結果共に $\text{VR}_r = 0.9\%$ 付近まで減少する傾向を示した (図 4.5)。熱分解実験の初期では、 ^{13}C に富んだ C_1 が生成されることが報告されている (e.g., Berner and Faber, 1995; Cramer et al., 1998; Takahashi et al., 2014; Tang et al., 1996, 2000)。Chung and Sacket (1980) と Smith et al. (1985) によれば、低熟成度で生成される $\delta^{13}\text{C}_1$ が大きいことは、低熟成度では、C-O や C-S 等の比較的不安定なヘテロ結合で存在している $\delta^{13}\text{C}$ 値の大きなメチル基に由来した C_1 が生成するためと考えられている。 $\text{VR}_r < 1.0\%$ では、 $\delta^{13}\text{C}_1$ 値は熟成に伴って減少するが、 $\text{VR}_r > 1.0\%$ では増加する傾向を示す。これは、熟成の進行に伴って、はじめは ^{12}C - ^{12}C のクラッキングに伴う ^{13}C に乏しい C_1 が供給され、熟成が進行すると共に ^{12}C - ^{13}C 結合の熱クラッキングに伴って ^{13}C に富んだ C_1 が生成されるためと考えられる (e.g., Andresen et al., 1995; Clayton, 1991; Cramer et al., 1998; Schenk et al., 1997; Tang et al., 2000)。

同じ VR_r (%) で比較すると、準開放系熱分解実験で生成する炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、閉鎖系熱分解実験で生成する炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値よりも大きい傾向を示し、 VR_r (%) の増加に伴い両者の違いがさらに大きくなる傾向を示した (図 4.5)。これは、準開放系熱分解実験では、低熟成度で生成された ^{12}C に富む $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ や、揮発性炭化水素が系外に除かれるためと考えられる。堆積盆地では、続成作用の初期段階では孔隙率や浸透率が高く、水の排出も盛んであるため、おおよそ開放系に近い状況下で炭化水素ガスが排出されていることが考えられる。さらに続成作用が進行し、孔

隙率や浸透率が低下すると、石炭層中に保持される炭化水素ガスが増加し、次第に閉鎖系に近い状況下で生成と排出が生じるものと考えられる。瀝青炭～無煙炭層に多量の熱分解起源コールベッドメタンが確認されていることから、 VR_r (%) が 0.7%を超える高い熟成段階では多量のガスが排出されると共に、次第に炭化水素ガスが石炭層内に残留することが考えられる。したがって、石炭に由来する炭化水素ガスの主要な排出段階では、残留していたガスと新たに生成したガスが混合し、排出されていると考えることが出来る。このようなガスの $\delta^{13}C$ 値は、同じ熟成段階で比較すると、開放系で逐次生成する炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値よりも小さく、閉鎖系で ^{12}C を保持したまま熱分解が進行し、逐次生成する炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値よりも大きくなるはずである。このことから、堆積盆地で石炭層から排出された炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値は、本研究で行った準開放系と閉鎖系熱分解実験のそれぞれの結果から見積もられた炭化水素ガス $\delta^{13}C$ 値の逐次変化と VR_r (%)の関係の間に位置することが予想される。

表 4.2. 夕張亜瀝青炭の準開放系実験で得られた炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値.

Run No.	T (°C)	VR _r (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)			$\delta^2\text{H}$ (‰)		
			C ₁	C ₂	C ₃	CO ₂	C ₁	C ₂ C ₃
#1	330	0.53	-35.9	-28.9	-26.9	-26.4	-306	-252 -207
#2	340	0.77	-37.3	-28.2	-25.9	-24.3	-298	-253 -229
#3	350	1.12	-36.9	-27.7	-25.6	-22.5	-290	-248 -229
#4	370	1.37	-35.7	-26.4	-24.6	-21.5	-279	-241 -214
#5	390	1.57	-31.0	-23.4	-21.6	-19.5	-262	-225 -189

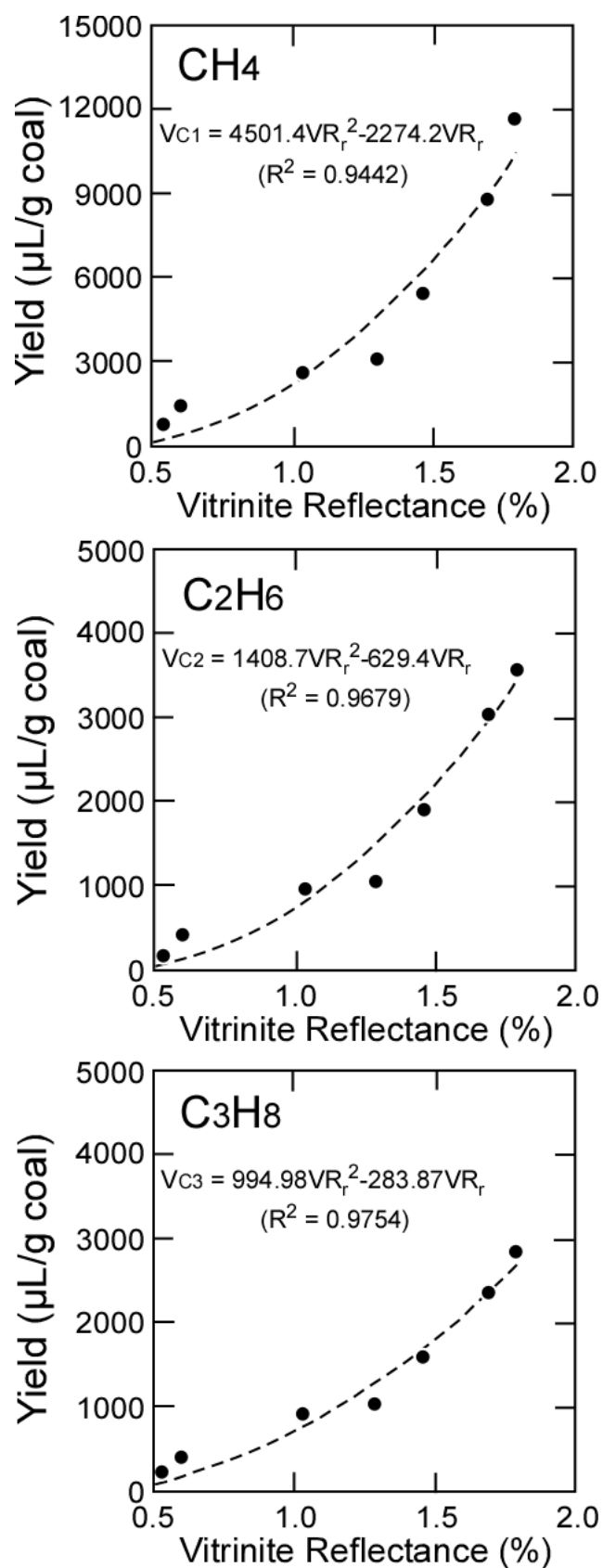


図 4.3. 閉鎖系熱分解実験において夕張亜瀝青炭の熟成に伴って生成される炭化水素ガス量の変化と近似曲線。

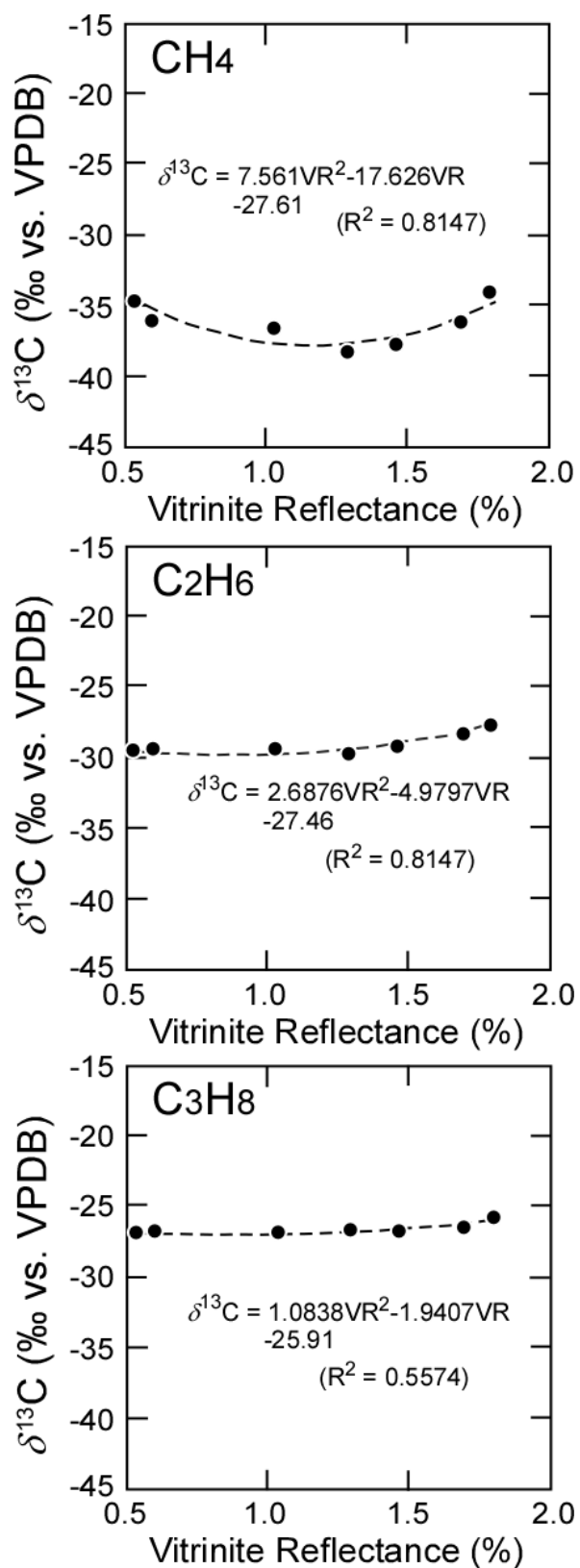


図 4.4. 閉鎖系熱分解実験において夕張亜瀝青炭の熟成に伴って生成される炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化と近似曲線.

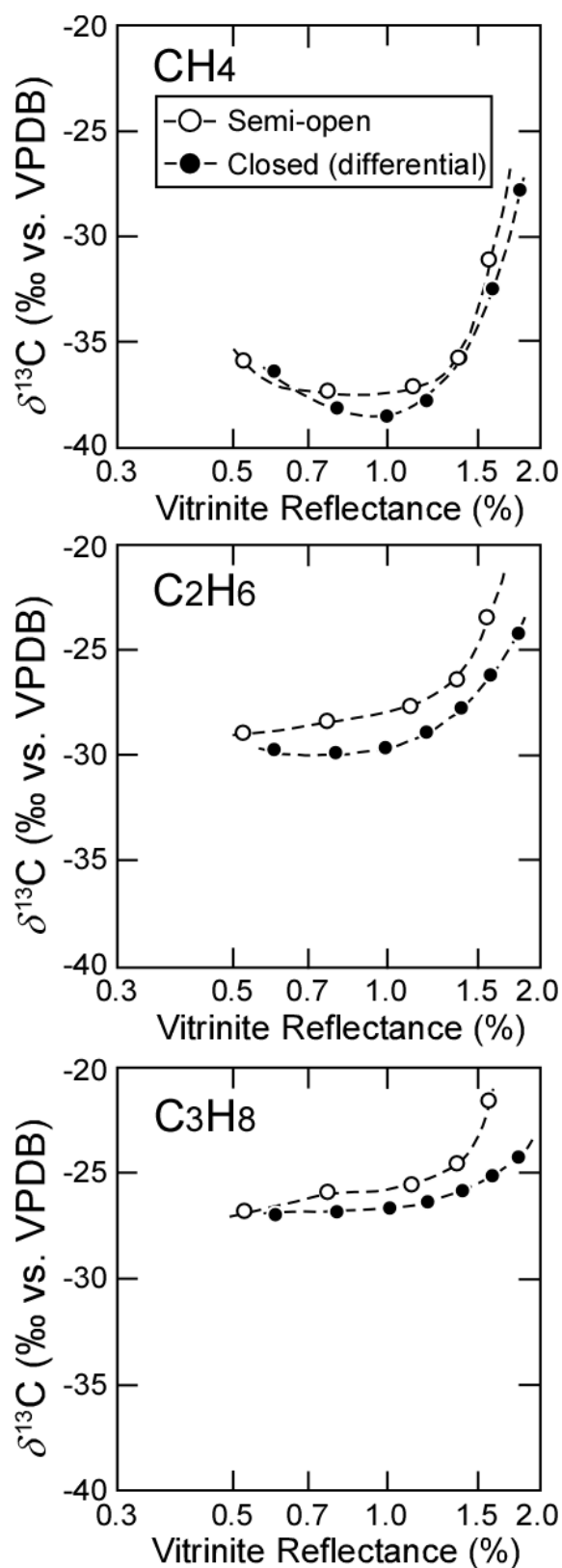


図 4.5. 新生代夕張亜瀝青炭の閉鎖系・準開放系熱分解実験で得られた炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化と VR_r (%) の関係.

4.3.3. 石炭の熟成に伴う炭化水素ガスの水素同位体組成の変化

準開放系実験で得られた C_1 , C_2 , C_3 の δ^2H 値 (δ^2H_{C1} , δ^2H_{C2} , δ^2H_{C3}) は, それぞれ -306 ~ -262‰, -252 ~ -225‰, -229 ~ -189‰ の範囲にある (表 4.2). 各熟成段階において, $\delta^2H_{C1} < \delta^2H_{C2} < \delta^2H_{C3}$ の関係を示した. 準開放系で得られた炭化水素ガスの熟成度は, $\delta^{13}C$ 値と同様に VR_A と VR_B の対数平均値 $(VR_B - VR_A) / \ln(VR_B / VR_A)$ と定義した ($VR_A < VR_B$). 本研究では, 準開放系熱分解実験結果と, 閉鎖系熱分解実験において石炭の熟成に伴って生成される炭化水素ガスの δ^2H 値の変化を比較するため, $\delta^{13}C$ 値の場合と同様にマスバランスを用いた計算方法により, 閉鎖系内で逐次生成される炭化水素ガスの δ^2H 値を算出し, 準開放系熱分解実験結果と比較した. 閉鎖系熱分解実験において石炭の熟成に伴ってリアクター累積した C_1 , C_2 , C_3 の δ^2H 値の変化は, 以下の近似式で表すことが出来る (図 4.6).

$$\delta^2H_{C1} = 57.74VR_r^2 - 83.007VR_r - 303.04 \quad (R^2 = 0.9258)$$

$$\delta^2H_{C2} = 70.879VR_r^2 - 138.65VR_r - 211.43 \quad (R^2 = 0.9208)$$

$$\delta^2H_{C3} = 83.317VR_r^2 - 154.82VR_r - 197.25 \quad (R^2 = 0.5474)$$

以上の近似式を用いて, $\delta^{13}C$ 値の場合と同様に閉鎖系熱分解実験内における 0.02%毎の微小な VR_r の増加に伴うリアクター内の炭化水素ガス量とその δ^2H 値の微小な変化量から, 閉鎖系熱分解実験における石炭の熟成に伴って逐次生成される炭化水素ガスの δ^2H 値を以下の①-2の式を用いて求めた.

$$\delta^2H_{VRD} = (V_{VRD} - V_{VRC}) / V_{VRD} \times \delta^2H_{D-C} + (V_{VRC} / V_{VRD}) \times \delta^2H_{VRC} \quad \text{①-2}$$

$VR_r = 0.60 \sim 1.80\%$ において閉鎖系内で逐次生成する C_1 , C_2 , C_3 の δ^2H 値

($\delta^2\text{H}_{\text{dC1}}$, $\delta^2\text{H}_{\text{dC2}}$, $\delta^2\text{H}_{\text{dC3}}$) の変化の近似式は、以下の式で表される.

$$\delta^2\text{H}_{\text{dC1}} = 118.6\text{VR}_r^2 - 151.57\text{VR}_r - 285.32 \quad (\text{R}^2 = 1)$$

$$\delta^2\text{H}_{\text{dC2}} = 146.1\text{VR}_r^2 - 240.86\text{VR}_r - 183.68 \quad (\text{R}^2 = 0.9997)$$

$$\delta^2\text{H}_{\text{dC3}} = 168.12\text{VR}_r^2 - 252.53\text{VR}_r - 180.46 \quad (\text{R}^2 = 0.9997)$$

図 4.6 に準開放系熱分解実験で得られた炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値の変化と、 $\delta^{13}\text{C}$ 値と同様に閉鎖系熱分解実験で得られた炭化水素ガスの量と $\delta^2\text{H}$ 値の変化に基づいて計算した結果を示す. 炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値の変化は、閉鎖系・準開放系共に熟成が進行するにつれて増加する傾向を示した. 炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値は低熟成では、閉鎖系 < 準開放系の傾向を示すが、 $\text{VR}_r > 1.2\%$ では、閉鎖系下で生成される炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値が急激に増加し、準開放系 < 閉鎖系となる傾向を示した.

炭化水素ガスの水素供給源は、主に (1) 有機物由来の水素と、(2) 水由来の水素が考えられる. 一般に、有機物の $\delta^2\text{H}$ 値は、水の $\delta^2\text{H}$ 値に比べて低い傾向がある. 閉鎖系熱分解実験では、不飽和炭化水素ガスの量が相対的に多いことから、反応系内には石炭の化学構造中にトラップされた水由来の ^2H が準開放系に比べて多く存在すると考えられる. $\text{VR}_r = 1.2\%$ 以降において、閉鎖系熱分解実験で逐次生成される炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値が急激に増加することは、熱クラッキングが顕著に進行するこの段階において、水が炭化水素ガスの水素供給源になったことを示唆している. 一方、準開放系熱分解実験では、炭化水素ガスと共に水分が反応系から除去されているため、相対的に $\delta^2\text{H}$ 値の変化量が小さくなったと考えられる. これらの結果は、準開放系熱分解実験から得られた不飽和炭化水素ガスの量が閉鎖系熱分解実験に比べて多いこととも矛盾しない.

自然界の天然ガス試料から不飽和炭化水素ガスが検出された例が

ほとんど無いことを踏まえると、堆積盆地では比較的水に富んだ状況で炭化水素ガスが生成されているものと考えられる。本研究の結果は、石炭起源炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値を熟成指標に用いる場合、 $\text{VR}_r = 1.2\%$ 以降では、間隙水の $\delta^2\text{H}$ 値の影響を考慮する必要があることを示唆している。また、炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値は、堆積有機物間－間隙水との水素交換反応 (Kikuchi et al., 2010; Lis et al., 2006; Shimmelman et al., 1999, 2001, 2006) や、気候の湿潤度 (e.g., Duan et al., 2011; Tipple et al., 2010; Yang et al., 2011) など、様々な影響を受ける。また、Reeves et al. (2012) は、自然界では C_2 以上の炭化水素ガスに関して、共存する水との水素交換反応を起こす可能性を指摘している。以上のことから、炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値を起源ケロジェンの熟成度指標として用いるには注意が必要であると考えられる。

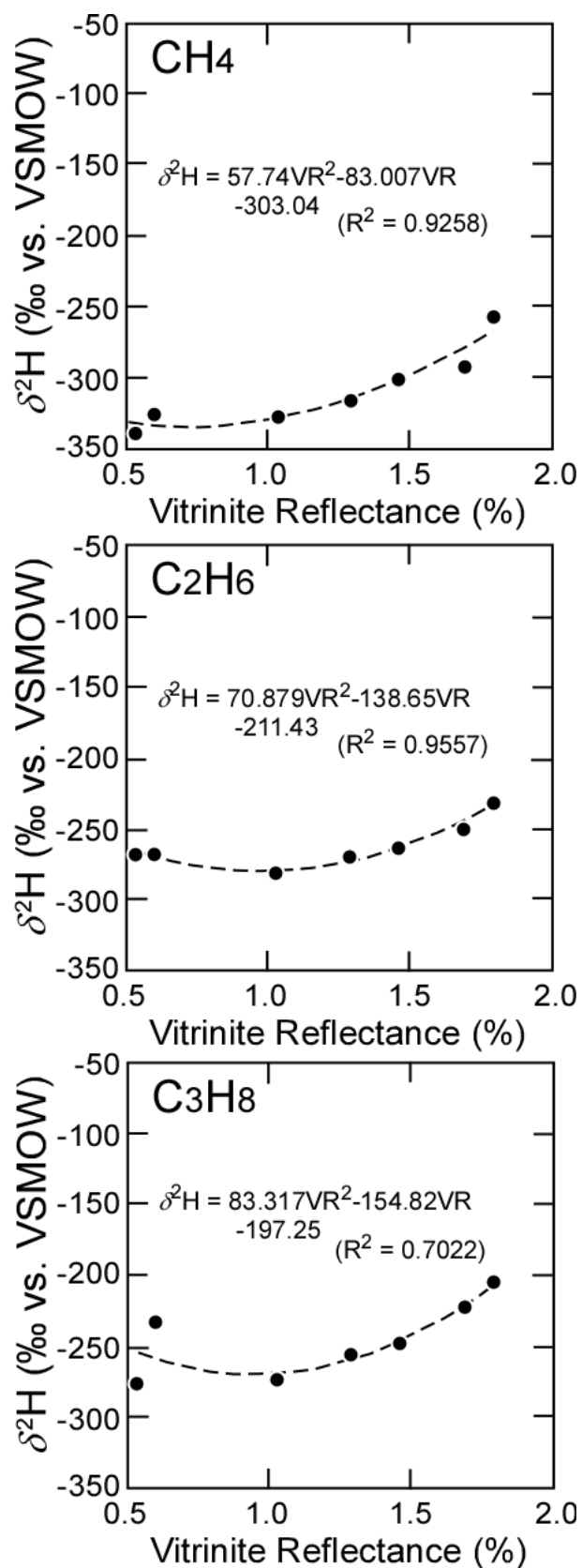


図 4.6. 閉鎖系熱分解実験において夕張亜瀝青炭の熟成に伴って生成される炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値の変化と近似曲線.

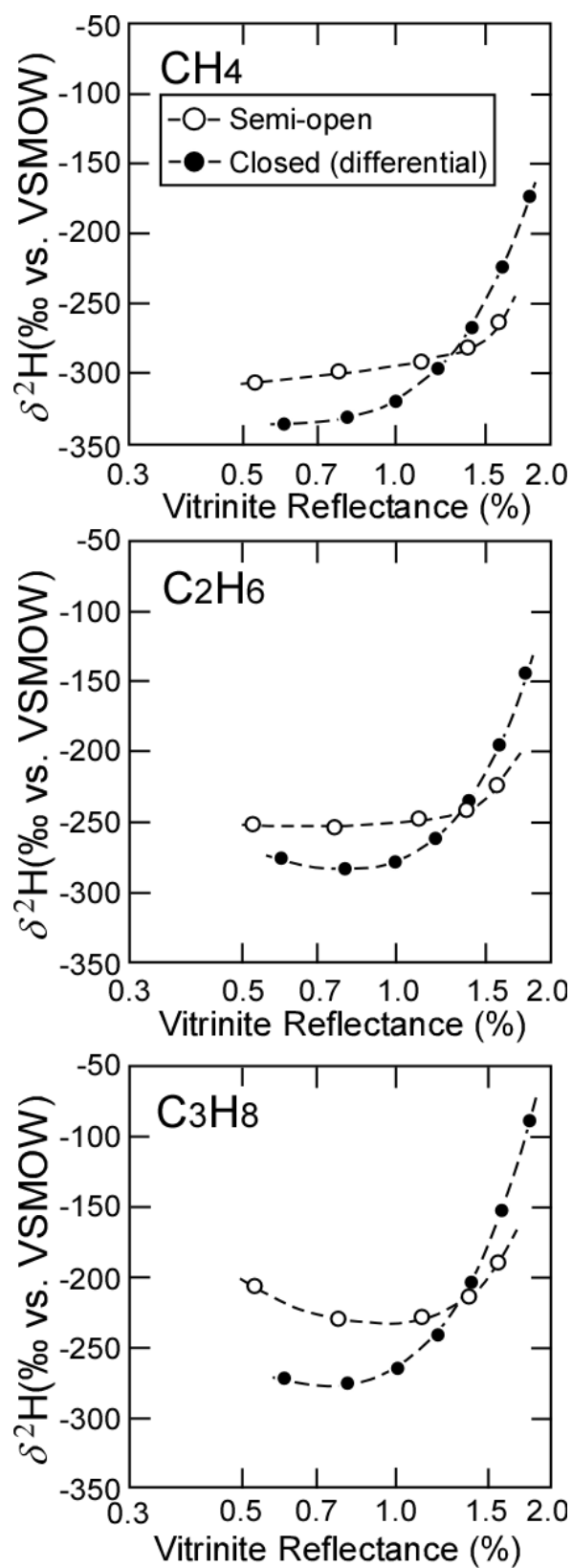


図 4.7. 夕張亜瀝青炭の閉鎖系・準開放系熱分解実験で得られる炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値の変化と VR_t (%) の関係.

4.3.4. 新生代石炭の熟成度と炭化水素ガスの炭素同位体組成の関係

図 4.8 に、夕張亜瀝青炭の準開放系熱分解実験結果と閉鎖系熱分解実験結果に基づいた炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}_1$ vs. $\delta^{13}\text{C}_2$ と $\delta^{13}\text{C}_2$ vs. $\delta^{13}\text{C}_3$ のダイアグラムを示す. 図 4.8 は、同じ熟成度の石炭質根源岩から排出された炭化水素ガスであっても、気体移動に関わる開放性の違いによってその $\delta^{13}\text{C}$ 値が 2~8‰変化することを示している. 貯留岩に集積した炭層由来炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、低熟成度のものは準開放系進化曲線付近に、より高熟成度のものはより閉鎖系進化曲線に近づくことが予想される. また、新生代石炭の低熟成段階で生成される炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、Type-II ケロジェンに由来するものと似た傾向を示している. 脂肪族構造に富む Type-II ケロジェンに由来する炭化水素ガスや脂肪族画分を熱分解させて得られる炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、Type-III ケロジェンや芳香族画分を熱分解させたときに得られる炭化水素ガスよりも小さいことが報告されている (e.g., Berner et al., 1995; Dai et al., 2012). 新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値が一部 Type-II ケロジェンに由来するものと似た傾向を示すことは、新生代石炭が水素分や脂肪族構造に富み、その化学構造の一部が Type-II 的な構造を持つことと関係しているかもしれない. また、一般に新生代石炭には、被子植物の樹脂が顕著に含まれる. Murray et al (1998) によれば、裸子植物の樹脂と被子植物の樹脂の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、それぞれ-22.8‰, -26.4‰と報告されている. また、Chikaraishi and Naraoka (2007) では、裸子植物と被子植物のバルクの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、被子植物の方が低い値を示すと報告している. 低熟成度における新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値が Type-II ケロジェンに由来するものと似た値を示すことは、被子植物樹脂の存在も関係しているかもしれない. 本研究で得られた新生代石炭の熟成度と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係を示したダイアグラムを活用することにより、新生代石炭起源炭化水素ガスの熟成度をよりの確に評価することが可能であると考えられる.

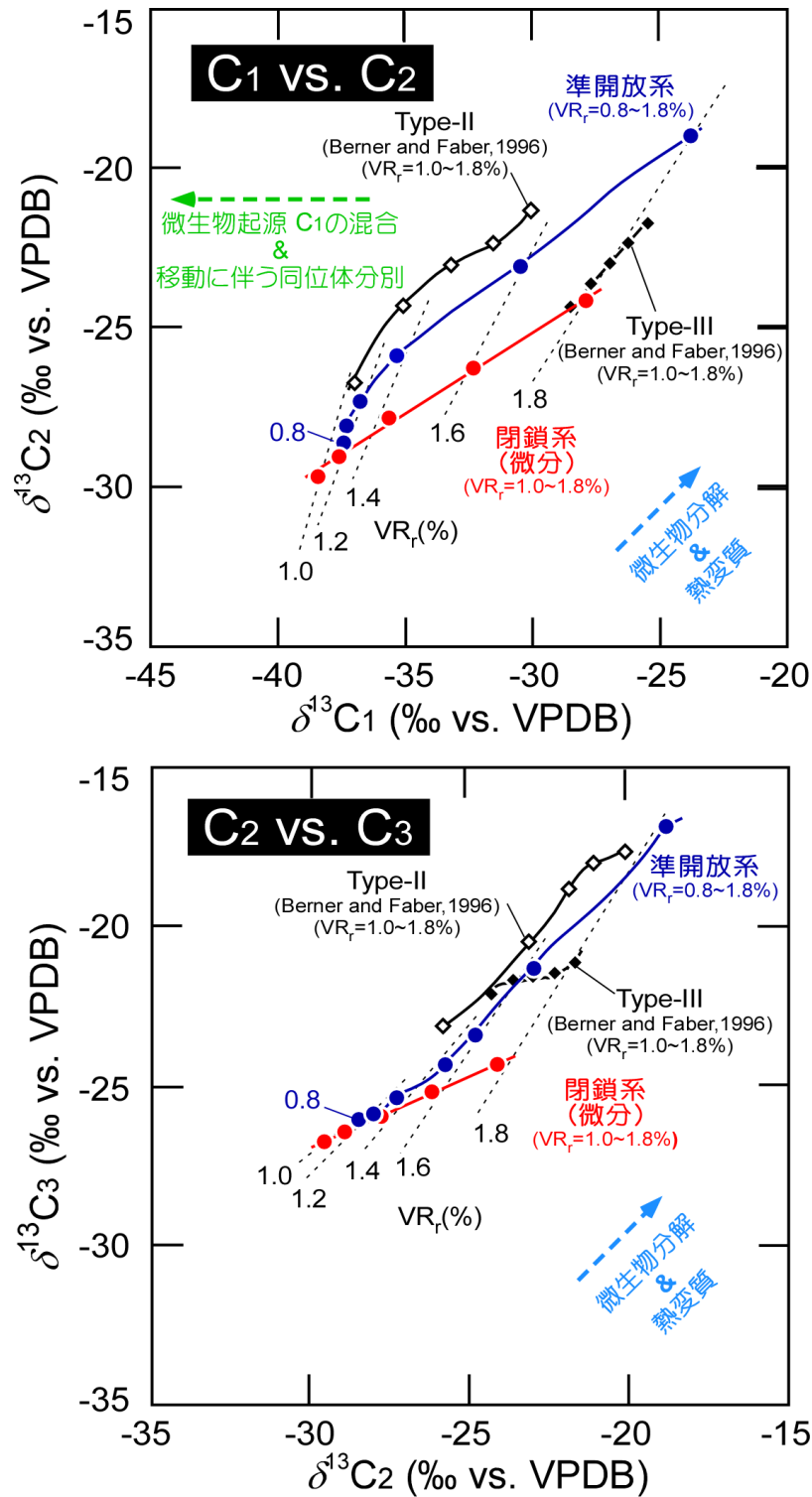


図 4.8. 新生代石炭の閉鎖系と準開放系実験で得られる炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値と新生代石炭の VR_r (%) の関係を示すダイアグラム. Berner and Faber (1996) の Type-II・Type-III 開放系モデルに起源ケロジェンの $\delta^{13}C$ 値を -22.3‰ (早稲田ほか, 2002), -24.0‰ (夕張亜瀝青炭) と代入した場合の熟成ラインも示した. (a) メタンとエタンの $\delta^{13}C$ 値の関係, (b) エタンとプロパンの $\delta^{13}C$ 値の関係.

4.4. まとめ

本章では, 新生代石炭層から炭化水素ガスが排出されるタイミングを推定するために新生代古第三系石狩層群の夕張層から採取した亜瀝青炭の準開放系熱分解実験を行い, 同一試料の閉鎖系熱分解実験結果 (第3章参照) と比較した. 閉鎖系と準開放系熱分解実験のガス量の違いは, 準開放系熱分解実験におけるガス回収時に炭化水素ガス前駆物質である揮発性炭化水素, 水が系内から除去されるためと考えられる. 準開放系で得られた C_1 , C_2 , C_3 の $\delta^{13}C$ 値は, 同じ熟成度において閉鎖系で逐次生成されるものに比べて大きかった. この結果は, 熟成度の石炭質根源岩から排出された炭化水素ガスであっても, 気体移動に関わる開放性の違いによってその $\delta^{13}C$ 値が変化することを示している. また, 新生代石炭の熟成に伴って生成する炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値は, 低熟成度においてやや Type-II ケロジェンに由来するものと似た傾向を示した. これは新生代石炭が水素分や脂肪族構造に富み, その化学構造の一部が Type-II 的な構造を持つためと考えられる. 本研究における新生代石炭の熱分解実験結果を基にして, 新生代石炭から排出された炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値と石炭質根源岩の $VR_r(\%)$ の関係を示すダイアグラムを提案した. このダイアグラムから, 新生代石炭起源炭化水素ガスが排出されたときの石油根源岩の熟成度や, 排出温度を推定出来るものと考えられる.

一方, 閉鎖系で逐次生成される C_1 , C_2 , C_3 の δ^2H 値は $VR_r > 1.2\%$ で急激に増加し, 準開放系に比べて大きな値を示した. $VR_r > 1.2\%$ では, 熱クラッキングに伴う炭化水素ガス生成において, 水が水素供給源になることを示唆している. 炭化水素ガスの δ^2H 値は自然界において間隙水との水素交換反応や気候の湿潤度によって起源有機物の δ^2H 値が変化するなど, 様々な影響を受けるため, δ^2H 値のみで炭化水素ガスの有機物タイプやその熟成度を評価するには注意が必要である.

第5章. 勇払油ガス田の炭化水素ガス排出タイミングと排出温度推定

5.1. 背景

新生代石炭は, 古生代石炭に比べて水素分や脂肪族構造に富むため, 石油生成ポテンシャルが高い (e.g., MacGregor, 1994; Petersen and Nytoft, 2006; Petersen et al., 2009). それゆえ, 世界各地において新生代石炭に由来した油ガス田が数多く形成されている (e.g., the Niger delta in Nigeria, Mahakam delta in Indonesia, Taranaki basin in New Zealand, Surma basin in Bangladesh). 我が国における北海道苫小牧市の勇払油ガス田の石油根源岩は, 新生代古第三系始新統石狩層群の夾炭層であると考えられている (e.g., Waseda and Nishita, 1998; Yessalina et al., 2006). しかしながら, 第1章で述べた通り, 新生代石炭の熟成度と $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係の理解が進んでいない. そのため, 炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値から天然ガス排出時における新生代石炭層の熟成度の推定は, 行われていない. 第4章では, 勇払油ガスの根源岩と考えられている古第三紀石狩層群夕張層から採取した亜瀝青炭の熱分解実験結果から, 新生代石炭の熟成度と $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係について改めて検討を行った. 第5章では, 第4章で示した新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\text{VR}_r(\%)$ の関係を示したダイアグラム (図 4.8) を応用し, 勇払油ガス田の天然ガスが排出された時の石炭層の平均的な熟成度を推定することを試みた. さらに, 石狩層群の埋没史と熱史から石狩層群の最大埋没深度と昇温率を推定し, 勇払油ガス田の天然ガス排出時における温度と深度を推定した.

5.2. 石狩平野南部における石狩層群最大埋没時の昇温率推定

古第三紀始新統石狩層群は, 北海道中央部～石狩平野南部に分布している (図 2.1). 北海道石狩平野南部の石狩層群は, 石狩低地帯から青森県

下北半島に渡る石狩～日高堆積盆に伴って地下深部まで埋没し、勇払油ガス田の炭化水素生成域 (キッチンエリア) を形成していると考えられている (e.g., 栗田と横井, 2000; 武富と西田, 2002). 大久保ほか (1999) によれば、石狩層群における方解石脈中の炭化水素包有物と無機包有物の均質化温度から、石狩層群の古地温は、120～220 °C の範囲にあると報告されている. 国安ほか (2004) は、基礎試錐から中央北海道南部の深部構造について検討している. 中央北海道南部は圧縮性構造群の中に含まれ、これらの地質構造は鮮新世以降の東西性圧縮テクトニクスによって形成されたと考えられている. これはユーラシアプレートと北米プレートの衝突による古日高弧の形成や西側の海洋地殻と東側の古日高弧の衝突、中新世におけるユーラシアプレートのオホーツクプレートへの衝突などによる様々なテクトニクス (e.g., 保柳ほか, 1986) によって形成されたと考えられる. 石狩層群は日高山脈西側に位置しており、最大埋没深度を経験した時期は、地質構造の形成過程から、日高山脈の上昇の時期と関係していると考えられる. 宮坂 (1987) は、日高地方海岸部に分布する元神部層及び厚賀層 (中新統) の礫種組成を検討し、山脈化が中期中新世 (13 Ma 頃) に始まった事を示した. 小野 (2002) では、日高の隆起部分が 15 Ma 頃には存在していたことを示唆している. また、南大夕張地域と清水沢地域 (北海道中央部) が最大埋没深度を経験した時期は、15～10Ma であると報告されている (下川原, 1963; 鈴木, 1985, Tamaki et al., 2009). 図 5.1 に北海道中央部の地質構造の変化と石狩層群の堆積・埋没過程の概念図を示す.

一方、北海道石狩平野南部の苫小牧市周辺には、苫小牧リッジ (中井ら, 1978) と呼ばれる南北に伸長した隆起帯が存在しており、勇払油ガス田はこの苫小牧リッジ上に位置する (図 5.2). 苫小牧リッジ東方の沈降域は、日高舟上海盆 (岡, 1986) と呼ばれる. 石狩層群の堆積中心が苫小牧リッジより東にあり (図 5.3), 日高舟上海盆とほぼ重なって埋没している

と考えられることから、勇払油ガス田のキッチンエリアは、苫小牧リッジ東方にあると考えられている (武富と西田, 2002). 石狩平野南部地域においても、夕張地域と同様に中期～後期中新世に川端層・振老層や平取+軽舞層などが集積したと考えられている (栗田と横井, 2000). 保柳 (1989) などによれば、これらの地層の堆積は、北海道中軸部の東側が圧縮 (またはトランスプレッション) 場となって西向きの衝上帯が生じ、その西側にあたる日高～石狩平野南部地域は構造的荷重によって前縁盆地となったことを意味すると考えられている. 武富と西田 (2002) によれば、勇払油ガス田東方のキッチンエリアは、滝の上層堆積末期 (約 15Ma) に急激に沈降し、川端層以上の堆積物によって埋積されたと考えられている. 栗田と横井 (2000) によれば、現在の日高山地～馬追丘陵に見られる褶曲構造には、後期中新統以上の平取+軽舞層以上も含まれており、そのような変形の多くの部分は、鮮新世以後に最も活発化したと推定されている. 褶曲帯の前縁に位置し続けた勇払油ガス田周辺では、鮮新世以降 (5Ma～) も粗粒碎屑物に富む地層 (荷葉層以上) が堆積し、場所によりその厚さは 1000m 以上に達する. この前縁盆地における多量の碎屑物の堆積によって、勇払油ガス田の東側 (日高舟状海盆) の石狩層群夾炭層は、鮮新世以降熟成に達し、西側の勇払油ガス田に炭化水素ガスを供給するキッチンエリアとなったと考えられている (栗田と横井, 2000). 勇払油ガス田のキッチンエリア地点は、明らかになっていないが、少なくとも苫小牧リッジ～日高前縁褶曲帯間の日高舟状海盆周辺に存在するものと考えられる. 勇払油ガス田のキッチンエリアと推定される日高舟状海盆周辺では、基礎試錐「軽舞」の掘削が行われている. 基礎試錐「軽舞」では、滝の上層 (15Ma) から振老層の境界が深度 1769m にあり (図 5.4), 振老層と軽舞層がそれぞれおよそ 800m, 1000m 堆積している. 振老層と軽舞層の年代は、珪藻化石層序に基づくそれぞれ、14～12.8Ma, 12.8～10.6Ma と推定されている (平松, 2004). 軽

舞地域は、日高舟上海盆と日高前縁褶曲帯の間に位置している。そのため、日高山脈の形成に伴う隆起が生じ、軽舞層の削剥が生じたと考えられる。日高山地～馬追丘陵に見られる褶曲構造における平取+軽舞層の変形が鮮新世以後に最も活発化したことから (栗田・横井, 2000), 基礎試錐「軽舞」の掘削地点における軽舞層の削剥時期は、鮮新世以降である可能性がある。勇払油ガス田のキッチンエリアは、鮮新世以降に形成されたことが示唆されており (栗田・横井, 2000), また、基礎試錐「軽舞」は石狩層群の堆積中心及び日高舟状海盆に近傍している。そこで本研究では、基礎試錐「軽舞」の坑井データから、勇払油ガス田のキッチンエリアが最大埋没深度を経験したときの昇温率の推定を試みた。

基礎試錐「軽舞」は、上部中新統軽舞から掘削され、滝の上層基底まで 1924m, 紅葉山層基底まで 2606m, 以下孔底 4374m まで幌内層である (図 5.4)。正谷 (1980) によれば、基礎試錐「軽舞」掘削地点の現在の地温勾配は、 $2.1^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ であり、自生鉱物の分布による新第三紀の推定古地温勾配は、 $2.6^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ と報告されている。風間 (1980) は、自生鉱物の分布から、古地温勾配 $2.6^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ と推定し、基礎試錐「軽舞」の掘削地点における削剥量を 1880m と推定している。滝の上層基底の最大埋没深度は、基礎試錐「軽舞」の滝の上層基底である 1924.5m に推定削剥量 1880m を加え、およそ 3800m と推定される。滝の上層基底の最大埋没時の温度は、推定される最大埋没深度と、新第三紀の古地温勾配 $2.6^{\circ}\text{C}/100\text{m}$, 表層の温度を 15°C と仮定すると、

$$(1924.5 + 1880) (\text{m}) \times 2.6 (^{\circ}\text{C}/100\text{m}) + 15 (^{\circ}\text{C}) = 113.9^{\circ}\text{C}$$

と推定される。滝の上層基底が最も埋没した時期は、勇払油ガス田のキッチンエリアにおいて石狩層群夾炭層が最大埋没深度を経験した時期と考えられる。勇払油ガス田のキッチンエリアの埋没史が、現時点で最大埋没深度を経験している場合、表層の温度を 15°C と仮定すると、キッチンエリ

アの昇温率は,

$$(113.9 - 15) (^{\circ}\text{C}) / 15 (\text{Ma}) = 6.6 ^{\circ}\text{C}/\text{my}$$

と算出される.

一方, 栗田・横井 (2000) によれば, 勇払油ガス田のキッチンエリアの形成は, 鮮新世以降 (5Ma~) と推定されている. 勇払油ガス田のキッチンエリアの埋没史が, 5Ma に最大埋没深度を経験した場合の見かけの昇温率は, 次の様に求めることが出来る.

$$(113.9 - 15) (^{\circ}\text{C}) / (15 - 5) (\text{Ma}) = 9.9 ^{\circ}\text{C}/\text{my}$$

と推定される. 従って, 勇払油ガス田のキッチンエリアの昇温率は, 6.6 ~ 9.9 $^{\circ}\text{C}/\text{my}$ の範囲にあると推定される.

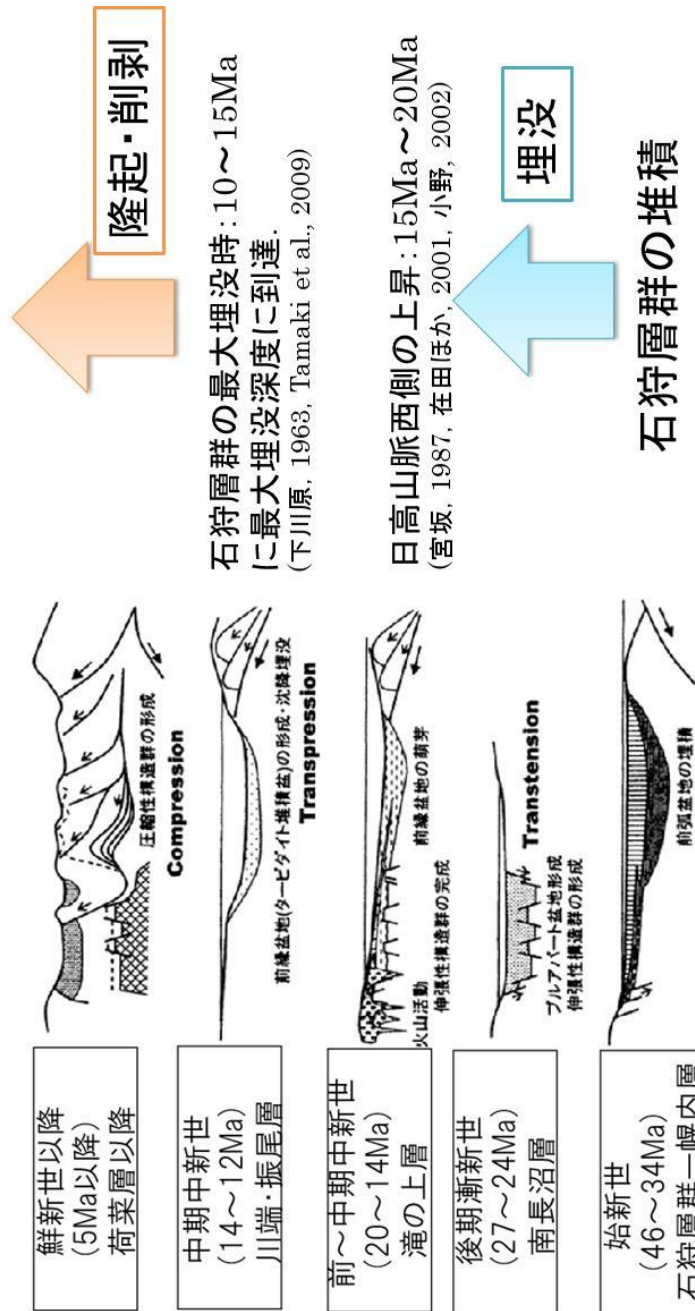


図 5.1. 北海道中央部夕張地域における石狩層群の埋没史概念図 (古浦, 2013 修士論文).

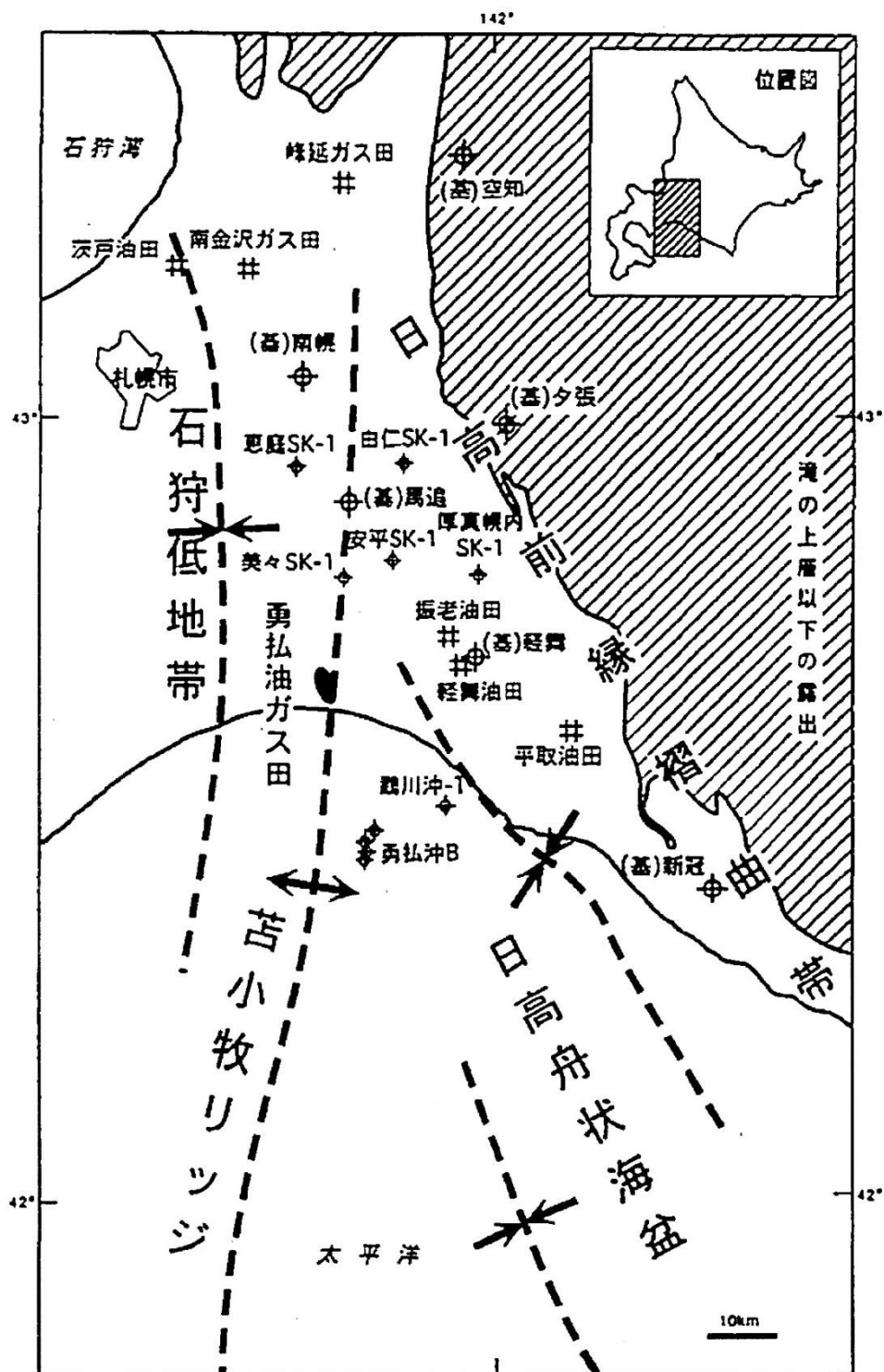


図 5.2. 勇払ガス田周辺の地質構造概念図 (武富と西田, 2002).

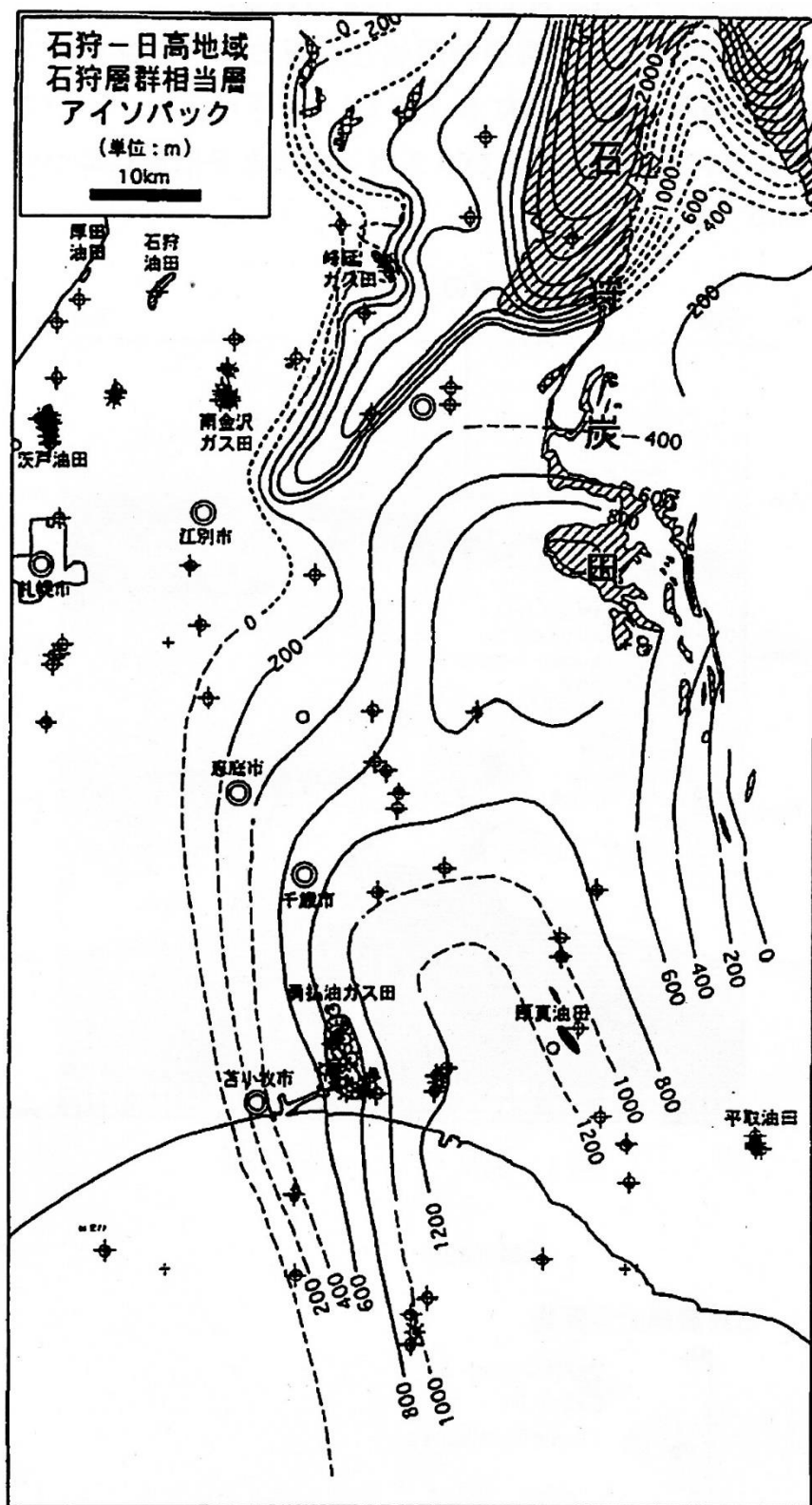


図 5.3. 石狩層群相当層等厚線図 (武富と西田, 2002).

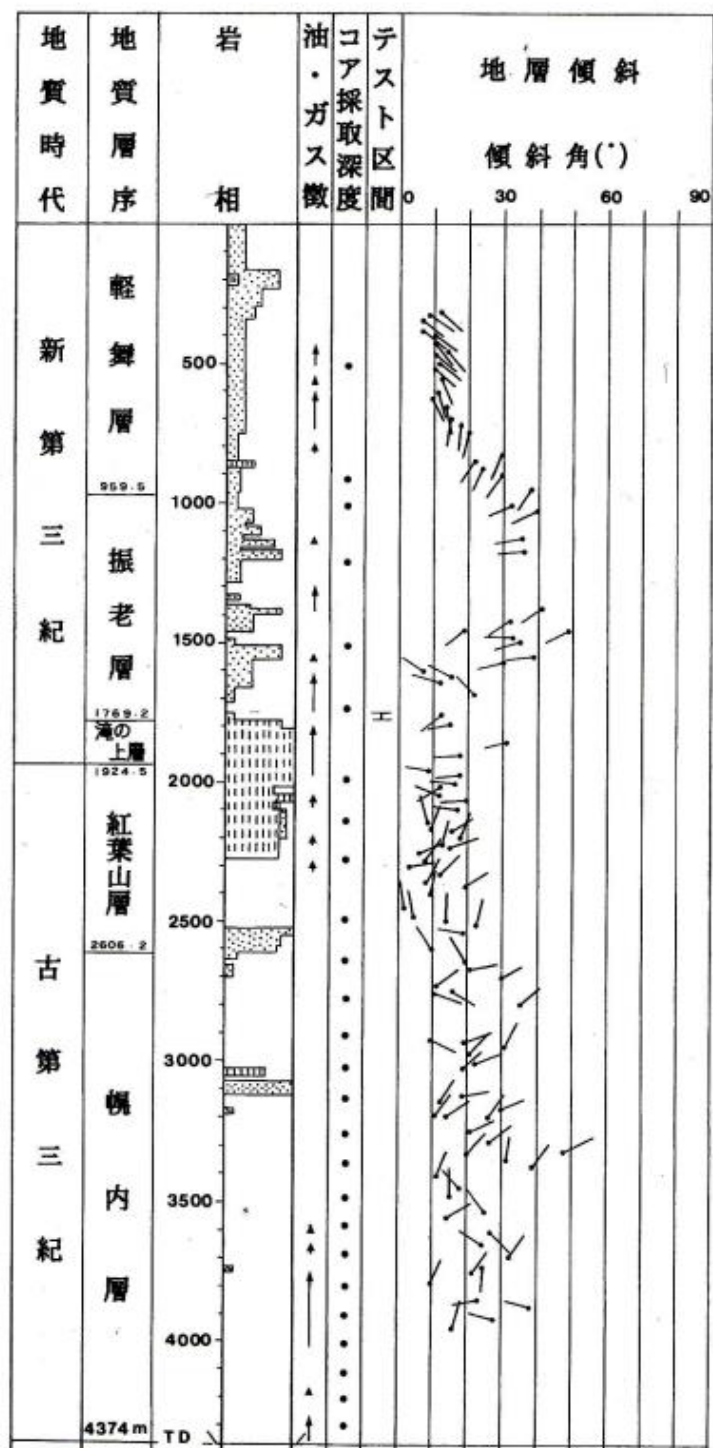


図 5.4. 基礎試錐「軽舞」坑井要約図 (石油技術協会, 1993).

5.3. 勇払油ガス田炭化水素ガスの排出温度推定

第4章で提案した新生代石炭の熟成度 (VR_r %) と炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値の関係を示したダイアグラムより, 勇払油ガス田の天然ガスが石炭層から排出された時の平均的な熟成度は, $VR_r = 1.3 \sim 1.4\%$ であると推定された (図 5.5). 一般に炭化水素ガスの生成ピークは, oil に比べてより高熟成度で迎えるため (e.g., Hunt, 1979), 炭化水素ガスの熟成度は石油根源岩が oil を排出した熟成度よりも高くなることが予測される. 勇払油ガス田の oil が排出されたときの石油根源岩の平均的な熟成度は, ビトリナイト反射率換算 (R_c) で, $R_c = 0.9 \sim 1.2\%$ と報告されている (Yessalina et al., 2006). 以上のことは, 勇払油ガス田のデータが $\delta^{13}C_1 \cdot \delta^{13}C_2$ ダイアグラム, $\delta^{13}C_2 \cdot \delta^{13}C_3$ ダイアグラム共に $VR_r = 1.4\%$ 付近に近傍することと矛盾しない. 本研究では, Suzuki et al. (1993) で報告された VR_r と昇温率, そして, 最大古地温の関係 (SIMPLE- R_o モデル) から, 炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値から見積もった VR_r (%) から勇払油ガス田の天然ガスが排出されたときの温度を推定した (図 5.3). 本研究では, 勇払油ガス田のキッチンエリアに近傍すると推定される基礎試錐「軽舞」の掘削データから, 石狩平野南部の石狩層群が最大埋没深度を経験した時期の昇温率を $5.8 \sim 6.6$ °C/my と推定した. この結果, 勇払ガス田の天然ガスが排出されたときの平均的な温度は, 約 $165 \sim 175$ °C と推定された (図 5.6). 勇払油ガス田のキッチンエリアに近傍すると考えられる基礎試錐「軽舞」の掘削地点における新第三紀の推定地温勾配は, 2.6 °C/100 m と報告されている (正谷, 1980). 新第三紀における勇払油ガス田のキッチンエリアの地温勾配も同様に 2.6 °C/100 m と仮定し, 表層の温度を 15 °C とすると, 勇払油ガス田のキッチンエリアにおいて石狩層群夾炭層から炭化水素ガスが排出された深度は, およそ $5800 \sim 6100$ m であると推定される.

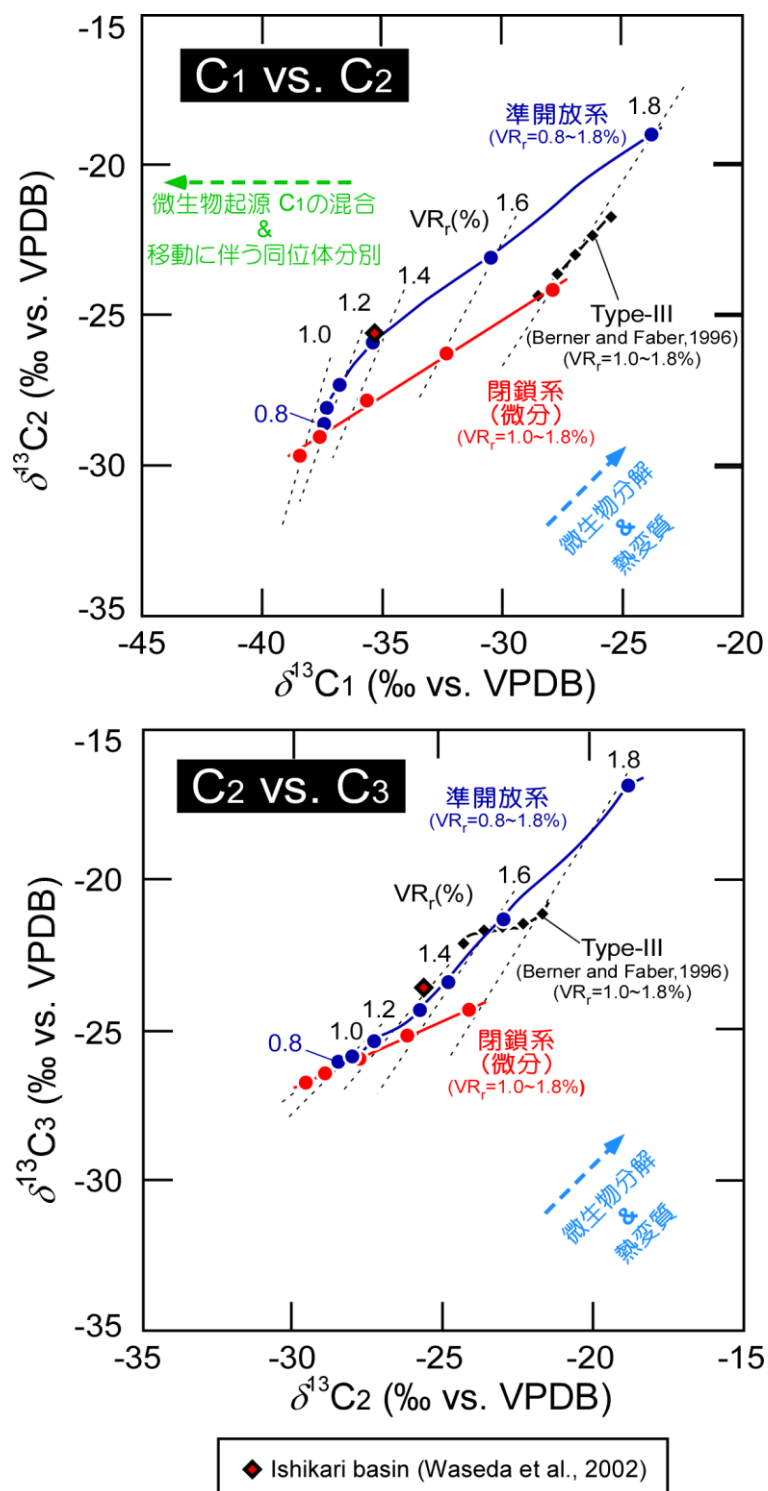


図 5.5. 熟成に伴う新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化と勇払ガス田 (Ishikari basin) の天然ガスデータの比較. (上) メタンとエタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係, (下) エタンとプロパンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係.

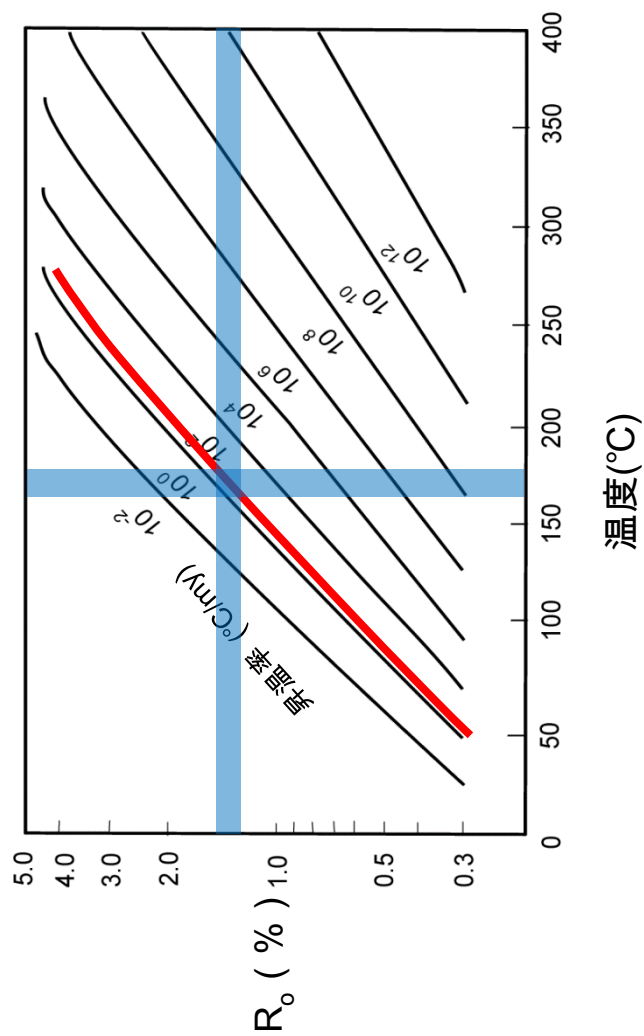


図 5.6. ビトリサイト反射率・昇温率・最大古地温の関係を示した SIMPLE-Ro モデル (Suzuki et al., 1993). 勇払油ガス田のキッチンエリアにおける推定昇温率の範囲 6.6 ~ 9.9 °C /my を赤線で示した.

5.4. まとめ

本章では, 第4章で提案した新生代石炭の熟成度と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係を用いて勇払油ガス田の炭化水素ガス排出時における石炭層の熟成度を求めた. その結果, $\text{VR}_\text{r} = 1.3 \sim 1.4\%$ であると推定され, 当該地域のオイルの排出タイミング ($\text{R}_\text{c} = 0.9 \sim 1.2\%$) と調和的であった. また, 炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値から求めた VR_r (%) と石狩層群の埋没史から, 勇払油ガス田の天然ガスの平均的な排出温度は, およそ $165 \sim 175\text{ }^\circ\text{C}$ と推定された. また, 北海道石狩平野南部における石狩層群夾炭層から天然ガスが排出されたときの深度は, およそ $5800 \sim 6100\text{m}$ であると推定された.

第6章. 新生代石炭起源炭化水素ガスの熟成度評価

6.1. 背景

地下深部に埋没した石炭層は、石油・天然ガスの主要な石油根源岩になるという側面を併せ持つ。Bestougeff (1980) と Bouska (1981) によれば、石炭層の形成が顕著に進んだ地質時代の一つとして新生代古第三紀が挙げられる。石炭層や堆積物中の陸源有機物は、陸域における高等植物や草本質植物に由来する。これらの陸上植物による陸域の一次生産は、主に温度と降水量に依存する。新生代、特に始新世は全球的に現在よりも温暖湿潤であったことが示唆されており (図 1.2, Zachos et al., 2001), 陸域における一次生産が高かった可能性が高いことが示唆されている。さらに、新生代は大陸同士の衝突が進行し、アルプス・ヒマラヤ山脈の形成が始まった時代である (西と高嶋, 2005)。そのため、山脈の隆起に伴う風化・浸食によって供給される多量の碎屑物と共に、陸上植物に由来する陸源有機物の埋没が進行したと考えられる。その結果、新生代に形成された石炭層や非海成の堆積岩が地下深部に埋没し、東アジアを中心に大規模な油ガス田が形成されている (e.g., the Niger delta in Nigeria, Mahakam delta in Indonesia, Taranaki basin in New Zealand, Surma basin in Bangladesh and Ishikari basin in Japan)。新生代石炭に伴って比較的大規模な油ガス田が世界各地に形成されるもう一つの要因として、新生代の石炭が先新生代の石炭に比べて水素分や脂肪族構造に富むこと (MacGregor, 1994; Petersen and Nytoft, 2006; Petersen et al., 2009) が関係していると考えられる。新生代石炭と先新生代石炭の元素組成や化学構造の違いは、新生代以降における枝葉を多く持つ被子植物の進化が関係していると考えられている (Knoll, 1986)。Collinson et al. (1994) は、先新生代石炭に比べて新生代石炭が水素分に富む要因とし

第6章. 新生代石炭起源炭化水素ガスの熟成度評価

て、石炭の前駆物質である泥炭の埋没過程において落葉性被子植物の葉や wax などに含まれるアルキル鎖に富んだ抵抗性高分子が石炭の化学構造に取り込まれることを指摘している。化学構造の異なる Type-II, Type-III ケロジェンに由来する熱分解起源炭化水素ガスは、基質有機物の熟成度が同じであっても $\delta^{13}\text{C}$ 値が異なる (図 1.4 参照)。新生代石炭の熟成に伴って生成する炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化は、Berner and Faber (1996) の Type-III 由来の熱分解起源炭化水素ガスのものに比べて Type-II の場合と一部似た傾向を示す (図 4.8)。このことは、新生代の石炭が水素分やアルキル鎖に富むことが要因であると考えられる。第 1 章の図 1.6 で示したように Berner and Faber (1996) の Type-III ケロジェンの熟成度 (VR_r %) と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係と新生代石炭起源天然ガスの傾向は一致しない。そのため、新生代石炭の熟成に伴う $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化に関する理解が十分進んでおらず、炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値から、新生代石炭に由来する天然ガスの熟成度を推定するに至っていない。そこで本章では、新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と VR_r (%) の関係を示したダイアグラム (図 4.8) を実際の天然ガスデータに活用する際の留意点をまとめ、新生代石炭に由来する Taranaki basin (New Zealand), Surma basin (Bangladesh) の天然ガスデータから、その熟成度評価を行った。

6.2. 新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 進化曲線の活用法

図 6.1 に新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と VR_r (%) の関係を示したダイアグラムに新生代の石炭や陸源有機物に由来する天然ガスデータ (付録 3 参照) をプロットした。先行研究の Berner and Faber (1996) で報告されたモデルに比べて、本研究で得られたダイアグラムは、新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と良く調和しており、新生代石炭起源天然ガ

第 6 章. 新生代石炭起源炭化水素ガスの熟成度評価

スの熟成度を評価する上で有用な基礎データとなり得ることを示している. 炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値は, 石油根源岩からの排出タイミング (天然ガスの熟成度) の指標として有用であるが, 石油根源岩における生成後に $\delta^{13}\text{C}$ 値が変質してしまった場合は, 指標としての信頼性が損なわれる. 炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値から熟成度を推定する際には, $\delta^{13}\text{C}$ 値に影響を与える要因について十分検討する必要がある. 本研究で得られたダイアグラム (図 4.8) を他の新生代石炭に由来する天然ガスデータに活用する際にも考慮すべき点がある. 以下にそれらの点に関して詳述し, 新生代石炭や陸源有機物に由来する Surma basin と Taranaki basin の天然ガスの熟成度評価を行った.

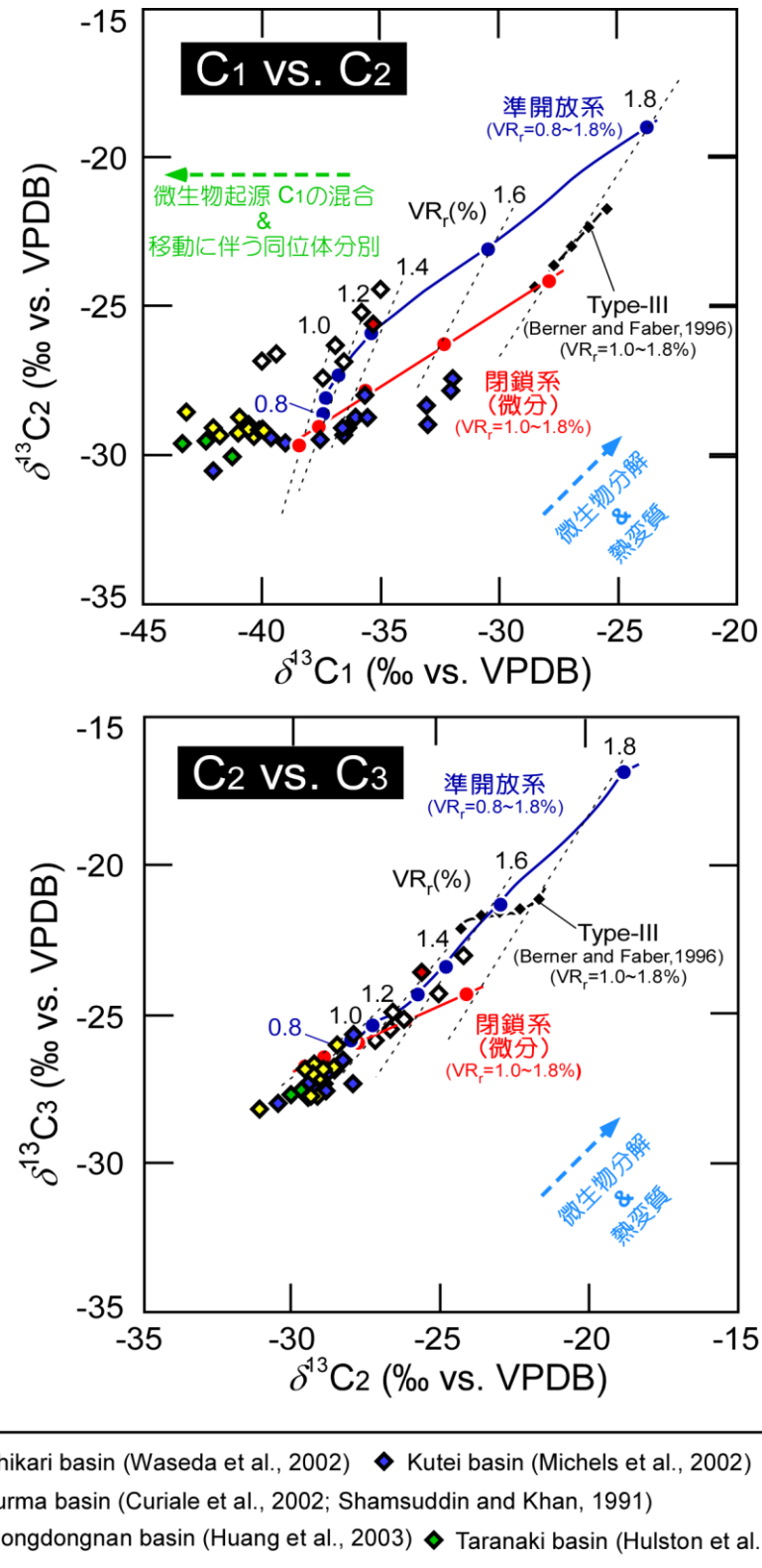


図 6.1. 熟成に伴う新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化と、新生代石炭起源天然ガスデータの比較. (上) メタンとエタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係, (下) エタンとプロパンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係.

6.2.1. 炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の二次的な変質要因

図 6.1 の $\delta^{13}\text{C}_1$ と $\delta^{13}\text{C}_2$ のダイアグラムでは、 $\delta^{13}\text{C}_1$ と $\delta^{13}\text{C}_2$ のダイアグラムにおいて $\delta^{13}\text{C}_1$ のばらつきが大きい。この結果は、 $\delta^{13}\text{C}_1$ に関して、生成後の二次的な変質要因が多いためと考えられる。 C_1 は、石炭や有機物に富む岩石内の移動過程や石油根源岩からの排出過程における同位体分別が無視出来ない可能性がある (図 3.9 参照)。特に石油根源岩となる石炭層が厚い場合は、排出されるまでに石炭基質内の拡散移動に伴って大きな同位体分別 (5‰) が生じる可能性も指摘されているため、注意が必要である (Prinzhofer and Pernaton, 1997)。また、一般に嫌氣的な環境下では、メタン生成菌の代謝によって多量の C_1 が生成され、その $\delta^{13}\text{C}$ 値は、-50‰以下を示す場合が多い (e.g., Ahmed and Smith, 2001; Schoell, 1980, 1988; Smith and Pallasser, 1996; Whiticar et al., 1986)。一方、熱分解起源 C_1 の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、-50‰よりも大きい。それゆえ、熱分解起源炭化水素ガスが貯留層へ集積するまでの過程や、集積後に微生物起源 C_1 の混合が生じる場合では、 C_1 の $\delta^{13}\text{C}$ 値が低くなる。また、Whiticar and Faber (1986) は、世界各地の海底や湖底堆積物中のガスの分析によって、微生物が C_2 以上の炭化水素ガスに比べて C_1 を選択的に分解することを示した。この場合、微生物は、 ^{12}C を持つ C_1 を選択的に分解するため、分解されずに残った C_1 の $\delta^{13}\text{C}$ 値が大きくなる。

$\delta^{13}\text{C}_2$ と $\delta^{13}\text{C}_3$ ダイアグラムでは、新生代石炭起源天然ガスのデータが $\delta^{13}\text{C}_1$ と $\delta^{13}\text{C}_2$ ダイアグラムに比べて、本研究で得られた $\delta^{13}\text{C}$ 値の進化曲線に近傍している。 C_2 以上の炭化水素ガスに関しては、石炭からの排出過程における $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化が認められず (図 3.9)、排出や移動過程における炭素同位体分別が非常に小さいと考えられる。また、メタン生成菌は、微量の C_2 も生成し (Oremland et al., 1988)、その C_2 の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、 C_1 と同様に -50‰以下を示すと報告されている (Mattaveli et al., 1992; Waseda and Didyk,

1995). しかしながら、微生物起源 C_2 の量は極めて微量であることから、 C_1 に比べて熱分解起源 C_2 と微生物起源 C_2 の混合が生じたとしても、熱分解起源 C_2 の生成時における $\delta^{13}C$ 値を大きく変化させる可能性は低いと考えられる。また、微生物が C_2 以上の炭化水素ガスに比べて C_1 を選択的に分解することから (Whiticar and Faber, 1986), C_2 以上の炭化水素ガスの微生物分解に伴う $\delta^{13}C$ 値の変化も C_1 に比べて小さい可能性がある。以上のことは、天然ガスの熟成度を炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値から推定する場合、 $\delta^{13}C_2$ と $\delta^{13}C_3$ ダイアグラムを用いることでよりの確な推定が可能であることを示唆している。

また、石油根源岩中の粘土鉱物は、触媒として働き、有機物の熱クラッキングを進行させると考えられている (e.g., Lewan, 1997; Mango et al., 1994). 石炭層に比べて粘土鉱物が多い炭質泥岩の場合は、同じ熟成度 (VR_r) でも、根源岩から排出されるまでの間に粘土鉱物の触媒効果によって熱クラッキングがより進行し、炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値がより大きくなる可能性がある。他の知見も加えながら、本研究で得られた新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 進化曲線を活用することによって、新生代石炭に由来する熱分解起源天然ガスの排出タイミングをよりの確に評価できるものと思われる。

6.2.2. 起源有機物の $\delta^{13}C$ 値の影響

本研究では、勇払油ガス田の石油根源岩と対比されている石狩層群タ張層から採取した亜瀝青炭 ($\delta^{13}C = -24.0\text{‰}$) の熱分解実験結果に基づいてダイアグラムを提案し、勇払油ガス田の天然ガスの熟成度を評価した (第5章参照). 石炭の $\delta^{13}C$ 値は、 $-30 \sim -20\text{‰}$ の範囲にあり、その多くは $-27 \sim -22\text{‰}$ の値を示す (e.g., Deines, 1980; Kotarba et al., 2004; Mastalerz and

第6章. 新生代石炭起源炭化水素ガスの熟成度評価

Schimmelmann, 2002; Whiticar, 1996). 熱分解起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、起源となる石炭、もしくは陸源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値の影響を受けると考えられる。従って、本研究で得られたダイアグラム (図 4.8) を用いて、他の新生代石炭に由来する天然ガスの熟成度を評価する場合は、起源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値を推定する必要がある。Clayton (1991) によれば、原油の $\delta^{13}\text{C}$ 値と起源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値の差は1~2‰程度と報告されている。石油根源岩と対比されている岩層の試料を採取出来ない場合は、天然ガスと共存する原油の $\delta^{13}\text{C}$ 値から起源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値の推定が行われる (e.g., Gürgey et al., 2005; Waseda and Iwano, 2008). 勇払油ガス田坑井 Akebono-1 から採取された原油の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、-26.1‰と報告されている (早稲田ほか, 2002). 一方、夕張亜瀝青炭の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、-24.0‰であり、原油-起源有機物間の $\delta^{13}\text{C}$ 値の差が比較的大きい。勇払油ガス田の原油は、wax 成分に富み、脂肪族炭化水素に富むことが報告されている (e.g., Yessalina et al., 2006). 一般に原油中の脂肪族炭化水素の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、芳香族炭化水素よりも小さい (e.g., Stahl, 1977; Curiale et al., 2002). そのため、勇払油ガス田の原油と夕張亜瀝青炭の $\delta^{13}\text{C}$ 値の差が比較的大きく現れたと考えられる。原油の $\delta^{13}\text{C}$ 値から、起源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値を推定する際は、脂肪族/芳香族炭化水素の比率などを考慮することにより、さらに的確に炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値から天然ガスの熟成度を評価することが出来るものと考えられる。

6.2.3. 新生代石炭起源天然ガスの熟成度評価

6.2.3.1. Surma basin の天然ガスの熟成度評価

Surma basin は、バングラデシュの東北部に広がる Bengal basin の sub-basin である (図 6.2). Surma Basin に広がる油ガス田の石油根源岩は、Miocene Bhuban Formation (図 6.3) が主な根源岩である と対比されている

(e.g., Ahmed et al., 1991; Curiale et al., 2002). Surma Basin の油ガスは、主に新生代の陸上高等植物に由来するものと推定されている (e.g., Alam, 1989; Curiale et al., 2002; Johnson and Alam, 1991).

Surma basin の oil が排出されたときの石油根源岩の平均的な熟成度は、 $R_c = 0.8 \sim 1.3\%$ の範囲であると推定されている (Hossain et al., 2014). これまでも Curiale et al. (2002) や Shamsuddin and Khan (1991) によって、Surma basin の天然ガス中の炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値が報告されている. しかしながら、新生代石炭の熟成度と熱分解炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値の関係が解明されていなかったため、天然ガスの熟成度を議論するには至っていなかった.

本研究では、夕張亜瀝青炭の熱分解実験結果から求めた炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値と VR_r (%) の関係を示したダイアグラム (図 4.8) を用いて Surma basin の天然ガスの熟成度評価を試みた. 前述した通り、炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値は、起源有機物のタイプや熟成度のみならず、炭化水素ガスの起源有機物の $\delta^{13}C$ 値の影響も受けると考えられる. 従って、炭化水素ガスの熟成度をより正確に推定するには、起源有機物の $\delta^{13}C$ 値を推定する必要がある. Clayton (1991) によれば、原油の $\delta^{13}C$ 値と起源有機物の $\delta^{13}C$ 値の差は $1 \sim 2\text{‰}$ 程度と報告されている. Surma basin の天然ガスに伴う oil の $\delta^{13}C$ 値の平均値が、 -26.0‰ ($n = 10$; data from Curiale et al., 2002) である. 従って、Surma basin の天然ガスの起源有機物の $\delta^{13}C$ 値は、およそ $-24.0 \sim -25.0\text{‰}$ であると推測される. Surma basin の原油は、wax に富むと報告されている (e.g., Curiale et al., 2002; Hossain et al., 2014). 勇払油ガス田の場合では、起源有機物の一つと考えられる夕張亜瀝青炭の $\delta^{13}C$ 値が -24.0‰ , wax に富む oil の $\delta^{13}C$ 値が -26.1‰ と報告されており、oil の $\delta^{13}C$ 値は、起源有機物である夕張亜瀝青炭よりもおよそ 2‰ 小さい. Surma basin の原油が wax に富むことから、本研究では、勇払油ガス田の場合と同様に Surma basin の

第6章. 新生代石炭起源炭化水素ガスの熟成度評価

炭化水素ガスの起源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、原油よりもおよそ 2‰大きいと仮定した ($\delta^{13}\text{C} = -24\text{‰}$). 図 6.4 に新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 進化曲線と Surma Basin の深度約 2000 ~ 4000m の坑井ガスデータ (Curiale et al., 2002; Shamsuddin and Khan, 1991) をプロットした.

Surma basin の天然ガスデータは、新生代石炭の熟成に伴う炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 進化曲線に比べて $\delta^{13}\text{C}_1$ が低い傾向を示した (図 6.4). $\delta^{13}\text{C}_2$ と $\delta^{13}\text{C}_3$ のダイアグラムでは一部のデータを除き、 $\text{VR}_r = 0.8 \sim 1.2\%$ の熟成エリアに収束する傾向を示した. Surma basin のガス田から得られた炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値も、勇払ガス田と同様に従来の Type-III ケロジェンに由来する炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の進化曲線とは、明らかに離れている.

$\delta^{13}\text{C}_1$ が、新生代石炭の熟成に伴う炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 進化曲線に比べてやや低い傾向を示すことは、熱分解起源 C_1 に比べて同位体的に軽い微生物起源 C_1 ($< -50\text{‰}$) が混合している可能性が考えられる. 一般に、温度の低い浅部の貯留層ガスや表層付近の seep gas は、微生物起源 C_1 の混合や、炭化水素ガスの微生物分解が生じやすい. 微生物分解を受けた炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、大きくなる (e.g., Whiticar, 1986). Bengal basin の現在の地温勾配は、 $1.8 \sim 2.2^\circ\text{C}/100\text{m}$ と報告されている (Shamsuddin and Yakoviev, 1987). 地温勾配を $2^\circ\text{C}/100\text{m}$, 表層の温度を 15°C と仮定すると、深度 2000 ~ 4000m の貯留層の温度は、 $55 \sim 95^\circ\text{C}$ と推定される. そのため、これらの貯留層ガスの場合では、一部微生物起源の C_1 が混入している可能性がある. $\delta^{13}\text{C}_2$ と $\delta^{13}\text{C}_3$ ダイアグラムにおいては、ほとんどのデータが $\text{VR}_r = 0.8 \sim 1.2\%$ に収束している. Hossain et al. (2014) では、Surma basin の oil の排出タイミング (熟成度) を $\text{R}_c = 0.8 \sim 1.3\%$ と報告している. 一般に oil に比べて炭化水素ガスの生成ピークは、より高い熟成段階で迎えることから、oil が排出された熟成度に比べ、炭化水素ガスが排出された時の石油根源岩の

第6章. 新生代石炭起源炭化水素ガスの熟成度評価

熟成度は、より高い熟成度になることが多い。Surma basin において、oil と炭化水素ガスの排出タイミングがほぼ同じ程度であることは、石油根源岩の岩相が砂泥互層であり、石炭に比べて浸透性が高いため、生成した oil と炭化水素ガスがほぼ同時に排出された可能性が考えられる。

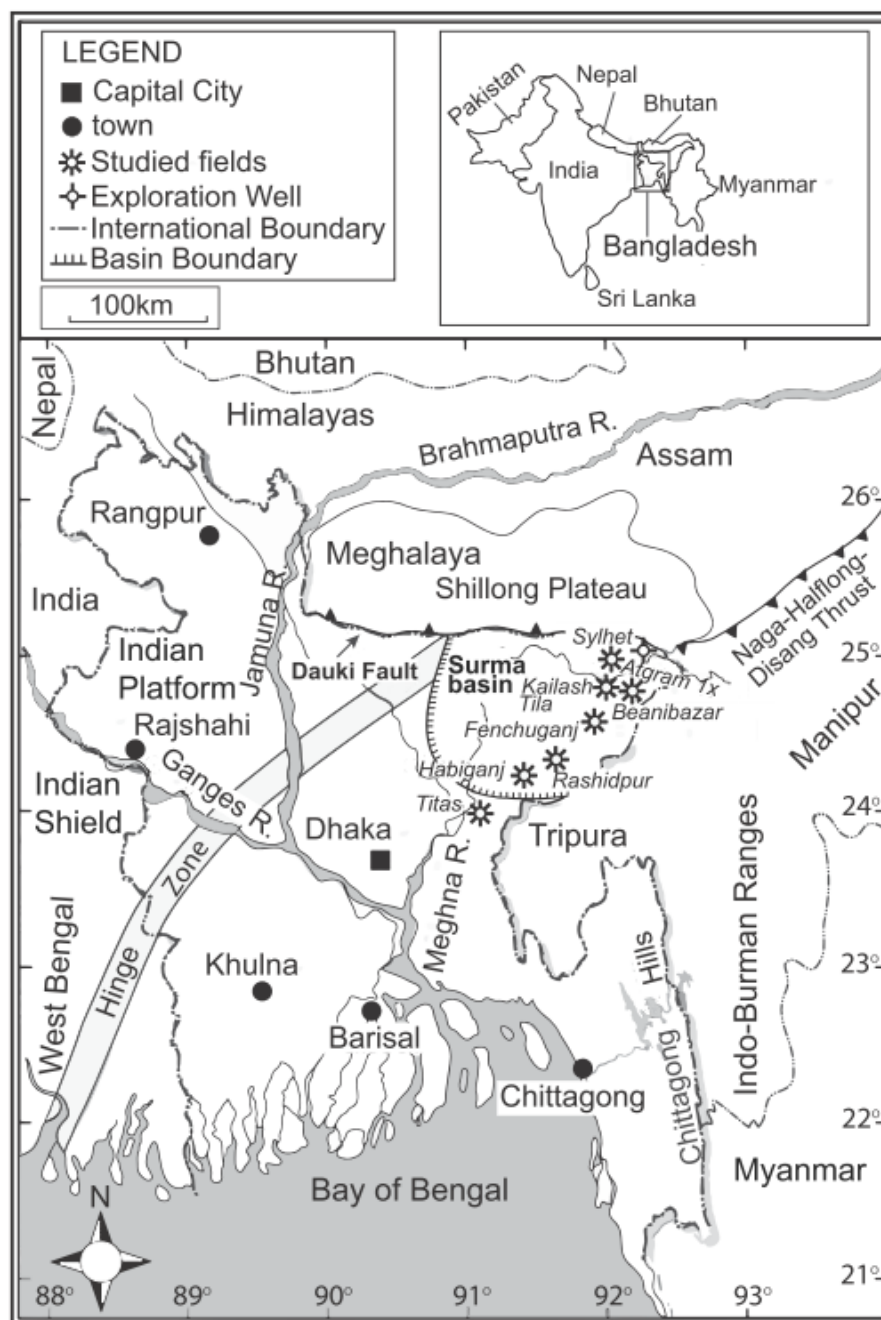


図 6.2. Surma basin と天然ガス田の位置 (Hossain et al., 2014).

第 6 章. 新生代石炭起源炭化水素ガスの熟成度評価

Age (approx.)	Group	Formation	Lithology	Environment of deposition
Holocene	Dihing	Alluvium		Relatively thin subaerial local deposits ^b .
Pleistocene		Dihing		
Late Pliocene	Dupi Tila	Upper Dupi Tila		Probably braided fluvial system to meandering river deposits ^a ; lake-river plain ^c ; fluvial-deltaic ^d ; continental-fluviatile ^e .
		Lower Dupi Tila		
Mid-Pliocene	Tipam	Girujan Clay		
		Tipam Sandstone		
Early Pliocene-Miocene	Surma	Upper (Bokabil)		Pro-delta and delta-front deposits of large mud-rich delta system ^a ; fluvial-deltaic to estuarine ^d ; deltaic to shallow marine ^e .
		Lower (Bhuban)		
Oligocene	Barail	Renji		Fluvial, delta to pro-delta deposits ^a ; marine to estuarine ^e ; deltaic with marine incursions ^d .
		Jenam		
		Laisong		
Paleocene-Eocene	Jaintia	Kopili Shale		Transition of basinal to shallow-marine ^a ; shallow-marine to marine, shallow-marine to carbonate and deltaic to slope deposition (from bottom upwards) ^b ; deep basinal ^d ; marine ^e .
		Sylhet Limestone		
		Tura Sandstone		
Pre-Paleocene	Undifferentiated sedimentary rocks on the continental basement complex.			

	Sand, silt, clay;		Clay;		Shale;		Sandstone; == Coal;		Limestone; ~~~~ Unconformity;
UMS: Upper Marine Shale									

a- Johnson and Alam, 1991; b- Alam et al., 2003; c- Imam, 2005; d- Curiale et al., 2002; e- Alam, 1989.

図 6.3. Surma basin の岩相層序区分 (Hossain et al., 2014).

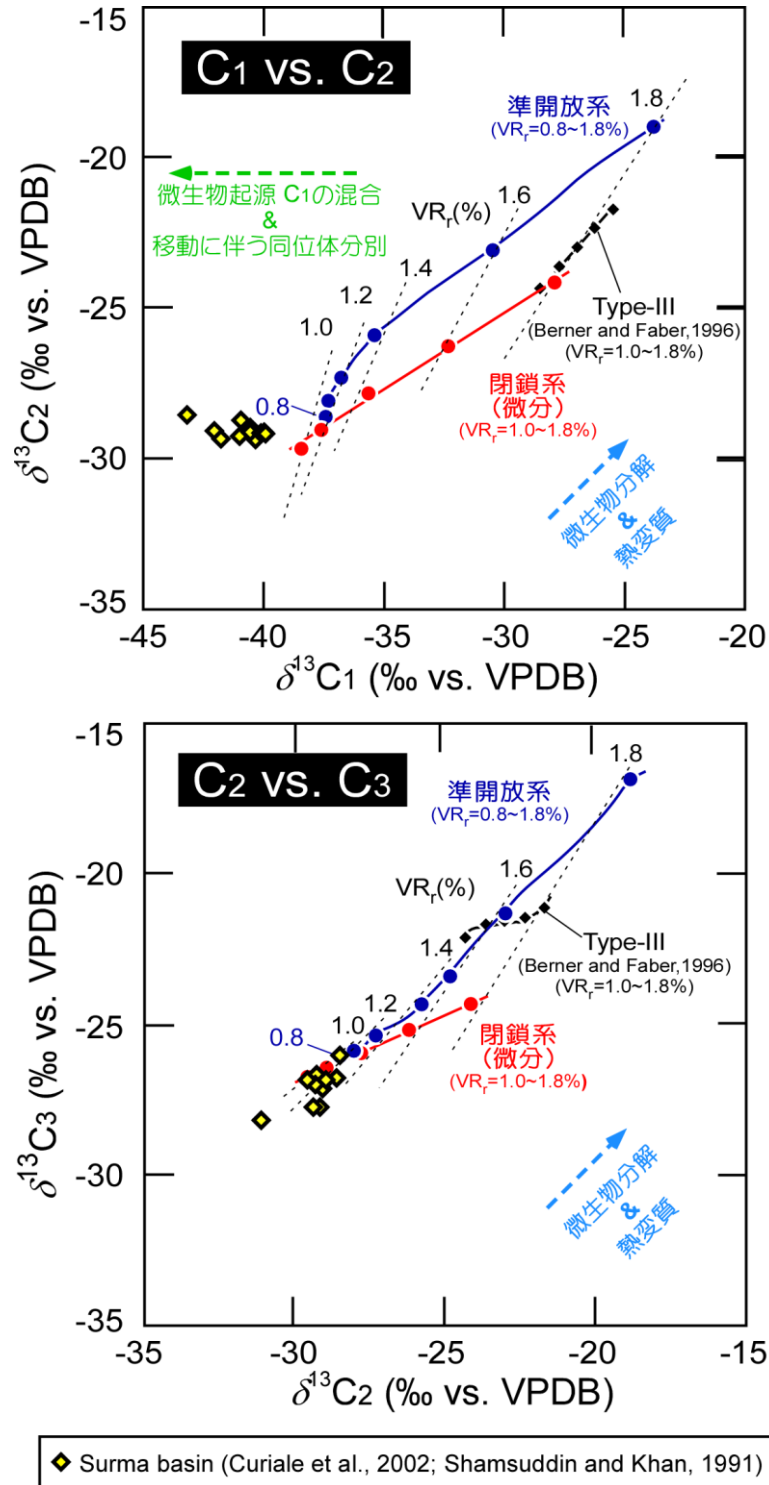


図 6.4. 熟成に伴う新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化と Surma basin の天然ガスデータの比較。(上) メタンとエタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係, (下) エタンとプロパンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係.

6.2.3.2. Taranaki basin の天然ガスの熟成度評価

Taranaki basin は, New Zealand の北東の西海岸に広がっている (図 6.5). Taranaki basin の油ガス田は, Paleogene Kupani Group と late Cretaceous Pakawau Group が主要な石油根源岩である対比されており, いずれも石炭層や陸源有機物に由来していると報告されている (Killops et al., 1994). Taranaki basin の油ガス田の内, Kapuni 坑井及び, Kupe south 坑井の油ガスは, 古第三紀暁新世に形成された Kupani Group の石炭層に由来していると考えられている (Killops et al., 1994). これらの坑井ガスに伴う oil が排出されたときの石油根源岩の熟成度は, $R_c = 0.85 \pm 0.1\%$ と推定されている (Killops et al., 1994). これまでに Taranaki basin の天然ガス田から得られた炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値が報告されている (Hulston et al., 2001). しかしながら, Ishikari basin や Surma basin と同様に天然ガスの排出タイミング (熟成度) の評価は行われていない.

Kapuni 坑井及び, Kupe south 坑井の oil の $\delta^{13}C$ 値の平均値は, -27.7‰ ($n = 2$; data from Weston et al., 1988) である. Clayton (1991) によれば, Kapuni 坑井及び, Kupe south 坑井の油ガスの起源有機物の $\delta^{13}C$ 値は, およそ $-26.7 \sim -25.7\text{‰}$ であると推測される. 2つの Kapuni 及び, Kupe south 坑井の oil は, Sats. (% of HC) が $80 \sim 90\%$ であり, 非常に wax 成分に富むと報告されている (Weston et al., 1988). そこで本研究では, 勇払油ガス田の場合と同様に Kapuni 及び, Kupe south 坑井の炭化水素ガスの起源有機物の $\delta^{13}C$ 値を -26‰ と仮定した. そのため, 図 4.8 で得られた新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値進化曲線を 2‰ 分低い値へ修正し, Kapuni 坑井及び, Kupe south 坑井のガスの熟成度推定を行った.

図 6.6 に夕張石炭の熱分解実験結果から求めた炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値と $VR_r(\%)$ の関係を示したダイアグラムに Kapuni 坑井及び, Kupe south

第6章. 新生代石炭起源炭化水素ガスの熟成度評価

坑井のガスデータ (Hulston et al., 2001) をプロットした. 図 6.6 には, Berner and Faber (1996) で報告された $\delta^{13}\text{C} = -26.0\text{‰}$ とした場合の Type-III ケロジェンの熟成に伴う炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化もプロットした. $\delta^{13}\text{C}_1$ と $\delta^{13}\text{C}_2$ ダイアグラムでは, Taranaki basin のガスデータは, 新生代石炭の熟成に伴う炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値進化曲線に比べて $\delta^{13}\text{C}_1$ が低い傾向を示した (図 6.6). 一方, $\delta^{13}\text{C}_2$ と $\delta^{13}\text{C}_3$ ダイアグラムでは, $\text{VR}_r = 1.1\%$ 付近の新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値進化曲線に収束した (図 6.6). Taranaki basin のガス田から得られた炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値も, 勇払油ガス田, Surma basin と同様に従来の Type-III ケロジェン由来の炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化曲線とは明らかに離れている.

現在の Taranaki basin の平均地温勾配は, $2.9\text{ °C}/100\text{m}$ と報告されている (Armstrong et al., 1996). Kapuni 地域及び, Kupe south 地域のガス貯留層のほとんどは, 3000 ~ 4000m に存在しており, 貯留層の温度は, およそ $90 \sim 115\text{ °C}$ の範囲にある (Armstrong et al., 1996). この温度条件下では, 炭化水素ガスの微生物分解や, $\delta^{13}\text{C}$ 値の低い微生物起源 C_1 ($< -50\text{‰}$) の混合は, ほとんど起きていないと考えられる. ただし, 石炭層から C_1 が排出される過程や移動に伴う同位体分別が無視出来ない可能性がある (Prinzhofer and Huc, 1995; Prinzhofer and Pernaton, 1997). Kapuni 地域及び, Kupe south 地域の C_1 の $\delta^{13}\text{C}$ 値が図 6.6 における新生代石炭の熟成に伴う炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値進化曲線よりも低いことは, C_1 が石炭や有機物に富む岩石中を移動する過程の炭素同位体分別が影響しているかもしれない. 一方, $\delta^{13}\text{C}_2$ と $\delta^{13}\text{C}_3$ のダイアグラム (図 6.6) から, 炭化水素ガスの排出時における根源岩の平均的な熟成度は, およそ $\text{VR}_r = 1.1\%$ と推定される. このことは, Kapuni, Kupe south 地域では, oil が排出された後 ($0.85 \pm 0.1\% < \text{VR}_r$), 石油根源岩から炭化水素ガスが排出されたことを示唆している.

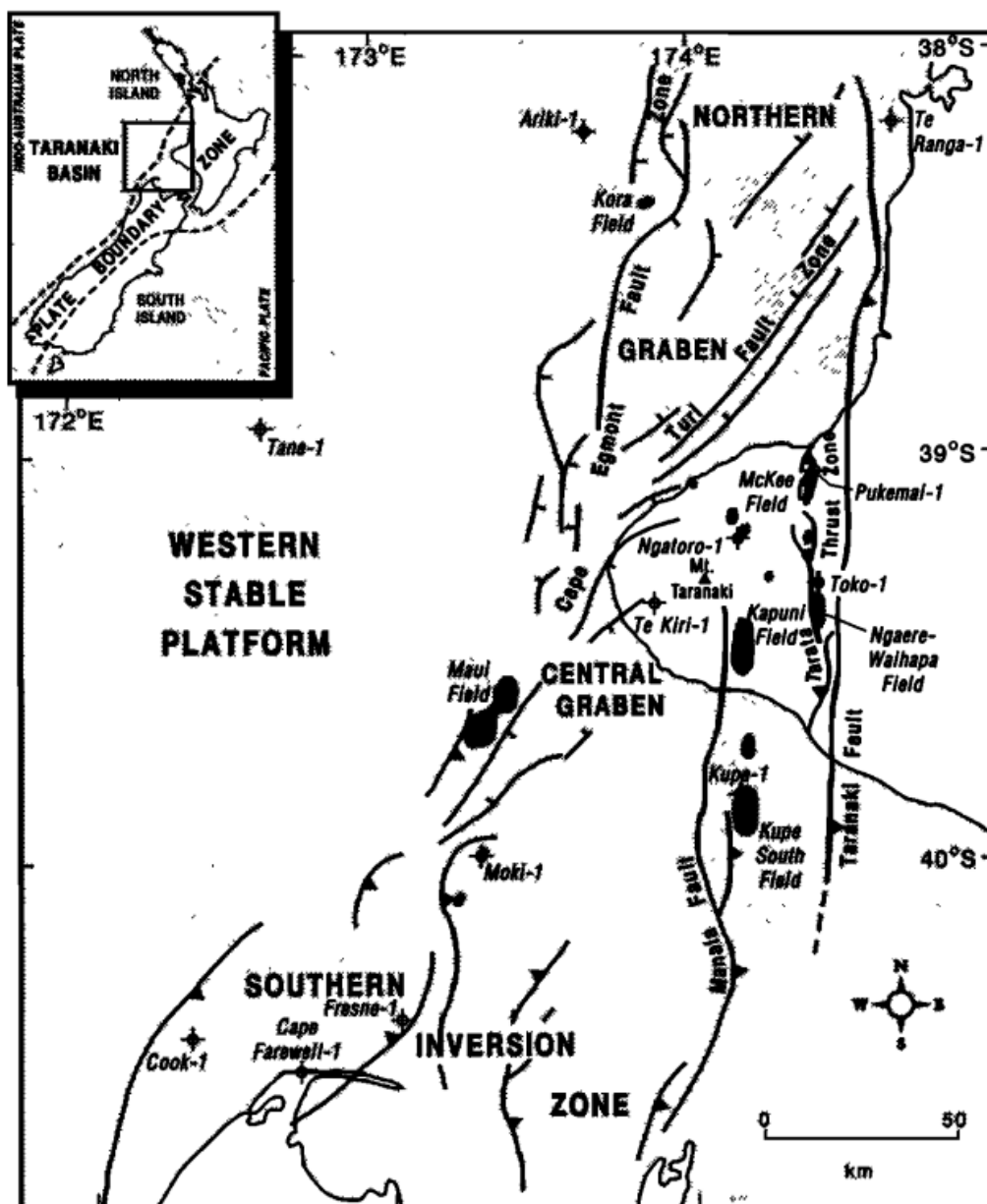


図 6.5. Taranaki basin の位置と坑井位置 (Funnell et al., 1996).

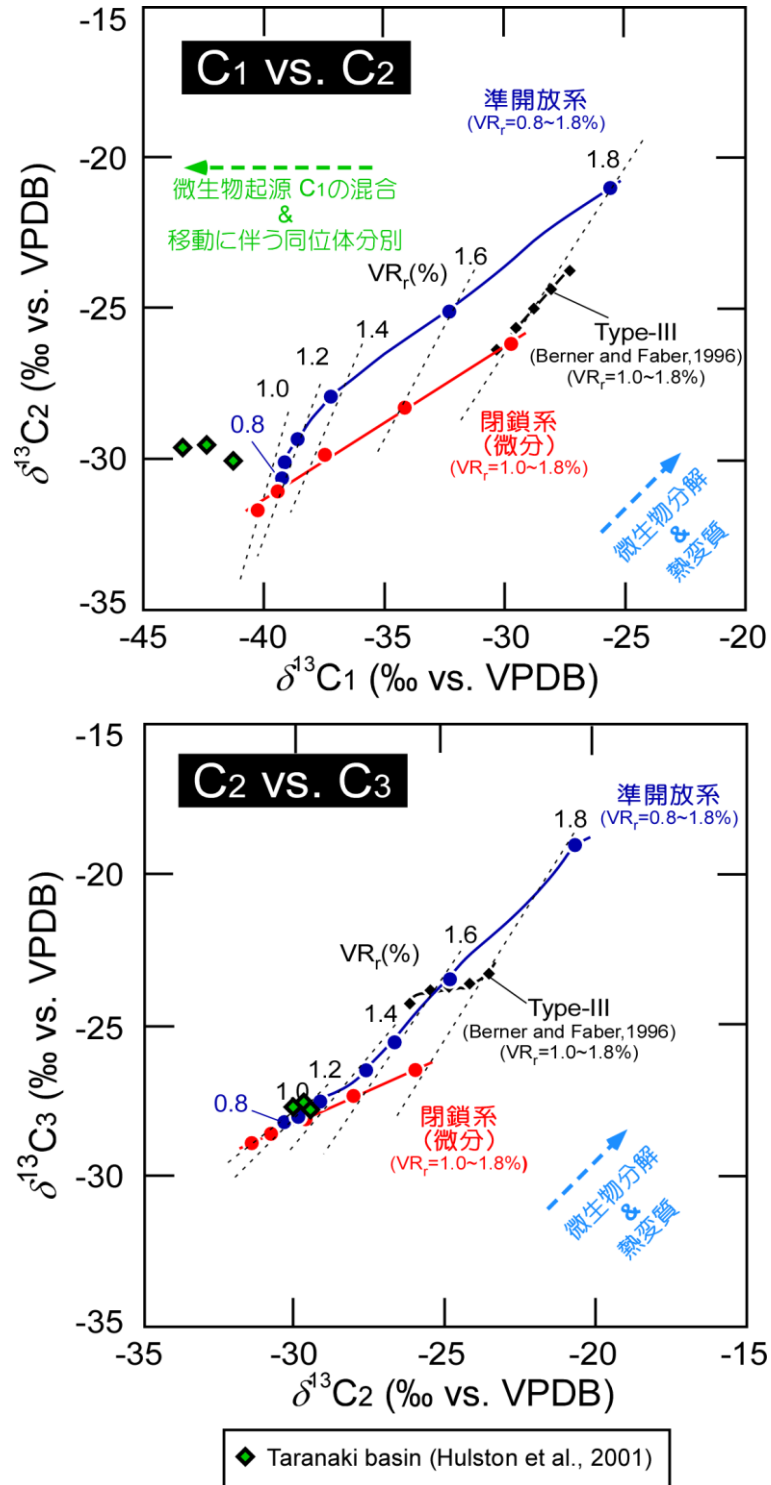


図 6.6. 熟成に伴う新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化と Taranaki basin の天然ガスデータの比較。(上) メタンとエタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係, (下) エタンとプロパンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係.

6.3. まとめ

第6章では, 第4章で示した新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と VR_r (%) の関係を示したダイアグラム (図 4.8) を活用する際の留意点をまとめ, 新生代石炭に由来する Surma basin (Bangladesh) と Taranaki basin (New Zealand) の天然ガスデータから, その熟成度評価を行った. $\delta^{13}\text{C}_2$ と $\delta^{13}\text{C}_3$ ダイアグラムでは, 新生代石炭起源天然ガスのデータが $\delta^{13}\text{C}_1$ と $\delta^{13}\text{C}_2$ ダイアグラムに比べて収束しており, 本研究で得られた $\delta^{13}\text{C}$ 値の進化曲線に近傍する傾向を示した. このことは, C_1 の $\delta^{13}\text{C}$ 値が, 同位体的に軽い微生物起源 C_1 と混合する場合や, C_2 と C_3 に比べて微生物分解が受けやすいこと, さらに, C_1 の場合では岩石中を移動する際の同位体分別が無視出来ないなど, C_2 と C_3 に比べて生成後の二次的な変質要因が多いことが関係していると考えられる. 従って, 天然ガスの熟成度 (排出タイミング) を評価する際には, $\delta^{13}\text{C}_2$ と $\delta^{13}\text{C}_3$ ダイアグラムを用いることによって, より適切な熟成度評価が可能であると考えられる. また, 新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値進化曲線を活用して天然ガスの熟成度を評価する場合は, 起源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値を考慮し, 新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値進化曲線を適切に補正する必要がある.

また本章では, 新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値進化曲線を活用しながら, Surma basin と Taranaki basin の新生代石炭に由来する天然ガスの熟成度評価を行なった. Surma basin の天然ガスの熟成度は, $\text{VR}_r = 0.8 \sim 1.2\%$, Taranaki basin の天然ガスは, $\text{VR}_r = 1.1\%$ と推定された. これらの結果は, 当該地域における oil の熟成度とも矛盾しない. 本研究で得られた新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値進化曲線は, 新生代石炭に由来する天然ガスの熟成度評価に有用である.

第 7 章. 結論

第 7 章. 結論

本研究では, 新生代石炭の熱分解実験を用いて新生代石炭起源炭化水素ガスの生成・排出に伴う炭素・水素同位体分別に関する研究を行った. また, 熱分解実験結果に基づいて新生代石炭の熟成度と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値・ $\delta^2\text{H}$ 値の関係を改めて検討した.

第 3 章では, 石炭からの排出過程では, 気体成分の分子量に依存した吸着性の違いによって組成分別が生じることが示唆された. また, 石炭外へ排出される炭化水素ガスと, 石炭内に残存する炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値, $\delta^2\text{H}$ 値を比較した結果, 石炭層から C_1 が排出される過程において同位体分別が生じることが示唆された. 自然界における厚い石炭層や有機物に富んだ頁岩から C_1 が排出される場合は, より大きな同位体分別が生じる. 一方, 石炭層からの C_2 と C_3 の排出過程では $\delta^{13}\text{C}$ 値, $\delta^2\text{H}$ 値の変化は, 認められなかった.

第 4 章では, 自然界における石炭層からの天然ガス排出を半開放系と捉え, 水素分に富む新生代石炭の閉鎖系・準開放系の熱分解実験の両方の実験結果から, 新生代石炭の熟成度 (VR_r %) と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^2\text{H}$ 値の関係を明らかにした. 炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値に関しては, 開放性の違いによって $\delta^{13}\text{C}$ 値が 2~8‰ほど変化することが示唆された. また, 石炭中にトラップされた水が炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値に大きな影響を及ぼすことが示唆された. 炭化水素ガスの $\delta^2\text{H}$ 値は, 間隙水との交換反応や気候の湿潤度など様々な影響を受けるため, 炭化水素ガスの起源や熟成度の指標として用いるには注意が必要である.

第 5 章では, 第 4 章で得られた新生代石炭の熟成度 (VR_r %) と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係から, 勇払油ガス田の天然ガスが排出されたときの石炭層の平均熟成度を $\text{VR}_\text{r} = 1.3 \sim 1.4\%$ と推定した. また, 石狩層群の

第 7 章. 結論

熱史と埋没史から勇払油ガス田が排出されたときの排出温度をおよそ 165 ~ 175 °C と推定した．北海道中央部で石炭層から炭化水素ガスが排出されるには，石炭層が 6000m 程度埋没する必要があることが示唆された．

第 6 章では，第 4 章で得られた新生代石炭の熟成度 (VR_r %)と炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値の関係を活用する際の留意点をまとめた．新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値は， C_2 と C_3 に比べて C_1 の $\delta^{13}C$ 値が比較的バリエーションに富む傾向を示した．このことは， C_2 と C_3 に比べて C_1 の $\delta^{13}C$ 値は，微生物起源 C_1 の混合や， C_2 と C_3 に比べて微生物分解を受けやすいこと，移動や排出過程に伴うの同位体分別が無視出来ない場合など，生成後の二次的な $\delta^{13}C$ 値の変化要因が多いためと考えられる． C_1 に対して C_2 と C_3 の $\delta^{13}C$ 値は，集積後の微生物分解や熱変質以外に生成後の二次的な $\delta^{13}C$ 値の変化要因が少ない．以上のことから， $\delta^{13}C_2$ と $\delta^{13}C_3$ のダイアグラムを用いることで新生代石炭起源炭化水素ガスの熟成度をより適切に評価出来ることが示唆された．さらに，新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}C$ 値曲線を新生代石炭起源天然ガスの熟成度評価に応用した．バングラデシュの Surma basin における天然ガスの熟成度は， $VR_r = 0.8 \sim 1.2\%$ と推定され，同地域におけるオイルとほぼ同じ熟成度であることが示唆された．また，ニュージーランドの Taranaki basin の天然ガスの熟成度は， $VR_r = 1.1\%$ と推定され，同地域における oil の熟成度 ($0.85 \pm 0.1\%$) に比べてやや高いことが示唆された．本研究で得られたダイアグラムを活用することによって，新生代石炭起源天然ガスの排出タイミングをよりの確に評価出来るものと考えられる．

第 7 章. 結論

引用文献

引用文献

相原安津夫, 1979 : 北海道第三系・上部白亜系の有機変成と石油の熟成.

石油技術協会誌, 44, 124–133.

Ahmed, D.M., Smith, J.W., 2001. Biogenic methane generation in the degradation of eastern Australian Permian coals. *Organic Geochemistry*, 32, 809–816.

Ahmed M., Khan, S.I., Sattar, M.A., 1991. Geochemical characterization of oils and condensates in the Bengal foredeep, Bangladesh. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, 5, 391–399.

Alam, M., 1989. Geology and depositional history of Cenozoic sediments of the Bengal Basin of Bangladesh. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 69, 125–139.

雨森郷太郎, 小西達也, 鈴木徳行, 井口 隆, 1999 : デグラデナイトに富む北海道始新世石炭・炭質泥岩の石油地球化学的特徴. *Researches in Organic Geochemistry*, 14, 33–41.

Andresen, B., Barth, T., Irwin, H., 1993. Yields and carbon isotope composition of pyrolysis products from artificial maturation processes. *Chemical Geology*, 106, 103–119.

Andresen, B., Thordsen, T., Raheim, A., Bolstad, J., 1995. A comparison of pyrolysis products with models for natural gas generation. *Chemical Geology*, 126, 261–280.

Armstrong, P.A., Chapman, D.S., Funnell, R.H., Allis, R.G., Kamp, P.J.J., 1996. Thermal modelling and hydrocarbon generation in an active-margin basin: Taranaki Basin, New Zealand. A simpler kinetic model of vitrinite reflectance. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 80, 1216–1241.

在田一則・雁澤好博・板谷徹丸, 2001 : 日高山脈のテクトニクスと上昇過程—放射年代学からの検討. *東京大学地震研究所彙報*, 76, 93–104.

引用文献

- Behar, F., Vandenbroucke, M., Teerman, S.C., Hatcher, P.G., Leblond, C., Lerat, O., 1995. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. *Chemical Geology*, 126, 247–260.
- Bernard, B.B., Brooks, J.M., Sackett, W.M., 1976. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters*, 31, 48–54.
- Berner, U., Faber, E., 1996. Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 24, 947–955.
- Berner, U., Faber, E., Scheeder, G., Panten, D., 1995. Primary cracking of algal and land plant kerogens: kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane. *Chemical Geology*, 126, 233–245.
- Berner, U., Faber, E., Stahl, W., 1992. Mathematical simulation of the carbon isotope fractionation between huminitic coal and related methane. *Chemical Geology*, 94, 315–319.
- Bertrard, D., Byuyet, B., Gunter, J., 1970. Determination of desorbed gas concentration of coal direct method. *International Journal of Rock Mechanics and Mining science*, 7, 43–65.
- Bestougeff, M.A., 1980. Summary of world coal resources and reserves. In *Twenty six International Geological Congress, Paris, Colloquium C-2 Vol. 35*, 353–366.
- Boreham, C.J., Horsfield, B., Schenk, H.J., 1999. Predicting the quantities of oil and gas generated from Australian Permian coals, Bowen Basin using pyrolytic methods. *Marine and Petroleum Geology*, 16, 165–188.
- Bouska, V., 1980. *Geochemistry of coal*. Prague: Academia.
- Burnham, A.K., Braun, R.L., 1998. Global kinetic analysis of complex materials. *Energy & Fuels*, 13, 1–22.
- Burnham, A.K., Sweeney, J.J., 1989. A chemical kinetic model of vitrinite

引用文献

- maturation and reflectance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2649–2657.
- Bustin, R.M., 1997. Importance of fabric and composition on the stress sensitivity of permeability in some coals, northern Sydney Basin, Australia; relevance to coalbed methane exploitation. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 81, 1894–1908.
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H., 2007. $\delta^{13}\text{C}$ and δD relationships among three *n*-alkyl compound classes (*n*-alkanoic acid, *n*-alkane and *n*-alkanol) of terrestrial higher plants. *Organic Geochemistry*, 38, 198–215.
- Chung, H.M., Sackett, W.M., 1980. Carbon isotope effects during the pyrolytic formation of early methane from carbonaceous materials. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1979*, Pergamon Press, 705–710.
- Clayton, C., 1991. Carbon isotope fractionation during natural-gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology*, 8, 232–240.
- Clayton, J.L., 1998. Geochemistry of coalbed gas - A review. *International Journal of Coal Geology*, 35, 159–173.
- Collinson, M.E., Van Bergen, P.F., Scott, A.C., De Leeuw, J.W., 1994. The oil-generating potential of plants from coal and coal-bearing strata through time: a review with new evidence from Carboniferous plants. In: Scott, A.C., Fleet, A.J. (Eds.), *Coal and Coal-Bearing Strata as Oil-Prone Source Rocks?* Geological Society London Special Publications, 77, 31–70.
- Cramer, B., Faber, E., Gerling, P., Krooss, B.M., 2001. Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas insights from dry, open system pyrolysis experiments. *Energy & Fuels*, 15, 517–532.
- Cramer, B., Krooss, B.M., Littke, R., 1998. Modeling isotope fractionation during

引用文献

- primary cracking of natural gas: a reaction kinetic approach. *Chemical Geology*, 149, 235–250.
- Curiale, J.A., Convington, G.H., Shamsuddin, A.H.M., Morelos, J.A., Shamsuddin, A.K.M., 2002. Origin of petroleum in Bangladesh . *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 86, 625–652.
- Dai, J., Ni, Y., Zou, C., 2012. Stable carbon and hydrogen isotopes of natural gases sourced from the Xujiahe Formation in the Sichuan Basin, China. *Organic Geochemistry*, 43, 103–111.
- Deines, P., 1980. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 1, Fritz, P. and Fontes, J.Ch. eds., Elsevier, 329–434.
- Deuser, W.G., Degens, E.T., Harvey, G.R., Rubin, M., 1973. Methane in Lake Kivu: New Data Bearing on its origin. *Science*, 181, 51–54.
- Duan, Y., Sun, T., Qian, Y., He, J., Zhang, X., Xu, L., Wu, B., 2012. Pyrolysis experiments of forest marsh peat samples with different maturities: An attempt to understand the isotopic fractionation of coalbed methane during staged accumulation. *Fuel*, 94, 480–485.
- Duan, Y., Wu, B., Xu, L., He, J., Sun, T., 2011. Characterisation of *n*-alkanes and their hydrogen isotopic composition in sediments from Lake Qinghai, China. *Organic Geochemistry*, 42, 720–726.
- Fitzgerald, J.E., Robinson Jr., R.L., Gasem, K.A., 2006. Modeling high-pressure adsorption of gas mixtures on activated carbon and coal using a simplified local-density model. *Langmuir*, 7, 9610–9618.
- Flores, R.M., 2014. Coal and coalbed gas: fueling the future / Romeo M. Flores. – First edition, p.17.
- Fuex, A.N., 1980. Experimental evidence against an appreciable isotopic fractionation of methane during migration. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R.

引用文献

- (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry* 1979, Pergamon Press, 725–732.
- Funnell, R., Chapman, R., Allis, R., Armstrong, P., 1996. Thermal state of the Taranaki Basin, New Zealand. *Journal of Geophysical Research*, 101, 25197–25215.
- Galimov, E.M., 1988. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks. *Chemical Geology*, 71, 77–95.
- Gaschnitz, R., Krooss, B.M., Gerling, P., Faber, E., Litike, R., 2001. On-line pyrolysis-GC-IRMS: isotope fractionation of thermally generated from coals. *Fuel*, 80, 2139–2153.
- Gürgey, K., Philp, P.R., Clayton, C., Emiroğlu, H., Siyako, M., 2005. Geochemical and isotopic approach to maturity/source/mixing estimations for natural gas and associated condensates in the Thrace Basin, NW Turkey. *Applied Geochemistry*, 20, 2017–2037.
- Harpalani, S., Prusty, B.K., Dutta, P., 2006. Methane/CO₂ sorption modeling for coalbed methane production and CO₂ sequestration. *Energy & Fuels* 20, 1591–1599.
- 平松 力, 2004 : 勇払油・ガス田における上部中新統～鮮新統の珪藻化石層序. 石油技術協会誌, 69, 291–299.
- Hoffmann, C.F., Mackenzie, A.S., Lewis, C.A., Maxwell, J.R., Oudin, J.L., Durand, B., Vamdenbroucke, M., 1984. A biological marker study of coals, shales and oils from Mahakam Delta, Kalimantan, Indonesia. *Chemical Geology*, 42, 1–23.
- Horsfield, B., Schenk, H.J., Mills, N., Welte, D.H., 1992. An investigation of the in- reservoir conversion of oil to gas: compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 19, 191–204.

引用文献

- Hossain, M.D., Suzuki, N., Matsumoto, R., Sakamoto, R., Takeda, N., 2014. In-reservoir fractionation and the accumulation of oil and condensates in the Surma basin, NE Bangladesh. *Journal of Petroleum Geology*, 37, 269–286.
- 保柳康一・宮坂省吾・渡辺 寧・木村 学・松井 愈, 1986: “衝突帯”のタービダイト相形成とテクトニクスー中新世・中央北海道の例. 地団研専報, 31, 265–284.
- 保柳康一, 1989: 中央北海道中新統タービダイトと日本海拡大. 月刊地球, 11, 292–297.
- Huang, W.L., 1996. Experimental study of Vitrinite maturation: effects of temperature, time, pressure, water, and hydrogen index. *Organic Geochemistry*, 24, 233–241.
- Hulston, J.R., Hilton, D.R., Kaplan, I.R., 2001. Helium and carbon isotope systematic of natural gases from Taranaki Basin, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 16, 419–436.
- Hunt, J.M., 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman, San Francisco, 617.
- 今井半次郎, 1924. 石狩炭田に於ける夾炭第三紀層(石狩統)の層位地質学的研究(其の一). 地質学雑誌, 36, 133–157.
- Imam, M.B., 2005. *Energy resources of Bangladesh*. University Grants Commission of Bangladesh, Dhaka, Bangladesh.
- Ishiwatari, R., Fukushima, K., 1979. Generation of unsaturated and aromatic hydrocarbons by thermal alteration of young kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1343–1349.
- Jenden, P.D., Hilton, D.R., Kaplan I.R., Craig, H., 1993. Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields. U. S. Geological Survey Professional Paper 1570, 31–56.

引用文献

- Jonson, S.Y., Nur Alam, A.M., 1991. Sedimentation and tectonics of the Sylhet trough, Bangladesh. *Geological Society of America Bulletin*, 103, 1513–1527.
- 風間利栄, 1980 : 堆積岩岩石学的手法による古地温の推定, 石油技術協会誌, 45, 362–366.
- Kikuchi, T., Suzuki, N., Saito, H., 2010. Change in hydrogen isotope composition of *n*-alkanes, pristane, phytane, and aromatic hydrocarbons in Miocene siliceous mudstones with increasing maturity. *Organic Geochemistry*, 41, 940–946.
- Killops, S.D., Woolhouse, A.D., Weston, R.J., Cook, R.A., 1994. A geochemical appraisal of oil generation in the Taranaki Basin, New Zealand. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 78, 1560–1585.
- King, G.R., 1985. Numerical Simulation of the Simultaneous Flow of Methane and Water through Dual Porosity Coal Seams during the Degasification Process. Ph.D. Dissertation, Pennsylvania State University.
- Kinnaman, F.S., Valentine, D.L., Tyler, S.C., 2007. Carbon and hydrogen isotope fractionation associated with the aerobic microbial oxidation of methane, ethane, propane and butane. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 271–283.
- Knoll, A.H., 1986. Patterns of change in plant communities through geological time. In: Diamond, J., Case, T.J. (Eds.), *Community Ecology*. Harper & Row, New York, 126–141.
- Kotarba, M.J., Lewan, M.D., 2004. Characterizing thermogenic coalbed gas from Polish coals of different ranks by hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 35, 615–646.
- Kotarba, M.J., Nagao, K., Karnkowski, P.H., 2014. Origin of gaseous hydrocarbons, noble gases, carbon dioxide and nitrogen in Carboniferous and Permian strata of the distal part of the Polish Basin: Geological and isotopic approach.

引用文献

- Chemical Geology, 383, 164–179.
- 古浦正太郎, 2014 : 顕微分光法によるビトリナイト反射率測定と石狩層群の有機熟成度の予測. 北海道大学大学院理学院自然史科学専攻修士論文 (未公刊).
- 国安 稔・山田泰広, 2004 : 中央北海道南部地域の深部構造. 石油技術協会誌, 69, 131–144.
- 栗田裕司・横井 悟, 2000 : 中央北海道南部における新生代テクトニクスの変遷と油田構造形成. 石油技術協会誌, 65, 58–70.
- Lewan, M.D., 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3691–3723.
- Lis, G.P., Schimmelmann, A., Mastalerz, M., 2006. D/H ratios and hydrogen exchangeability of type-II kerogens with increasing thermal maturity. *Organic Geochemistry*, 37, 342–353.
- MacGregor, D.S., 1994. Coal-bearing strata as source rocks, -a global overview. In: Scott, A. C., Fleet, A.J. (eds), *Coal and coal-bearing strata as oil-prone source rocks?* Geological Society London Special Publication, 77, 107–116.
- 正谷 清, 1980 : 北海道地域における石油の生成と移動の時期の推定. 石油技術協会誌, 45, 393–404.
- Mastalerz, M., Gluskoter, H., Rupp, J., 2004. Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA. *International Journal of Coal Geology*, 60, 43–55.
- Mastalerz, M., Schimmelmann, A., 2002. Isotopically exchangeable organic hydrogen in coal relates to thermal maturity and maceral composition. *Organic Geochemistry*, 33, 921–931.
- Mattavelli, L., Ricchiuto, T., Martinenghi, C., 1992. Deep isotopic light methane in northern Italy. In: Vially R. (Ed.), *Bacterial Gas*, Technip, Paris, pp.121–132.

引用文献

- Mango, F.D., 1992. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 553–555.
- Mango, F.D., 1996. Transition metal catalysis in the generation of natural gas. *Organic Geochemistry*, 24, 977-984.
- Mango, F. D., Hightower, J. W., James, A. T., 1994. Role of transition-metal catalysis in the formation of natural gas. *Nature*, 368, 536–538.
- Michels, R., Enjelvin-Raoult, N., Elie, M., Mansuy, L., Faure, P., Oudin, J., 2002. Understanding of reservoir gas compositions in a natural case using stepwise semi-open artificial maturation, *Marine and Petroleum Geology*, 19, 589-599.
- 宮坂省吾, 1987 : 衝突帯における産地形成-日高山脈の上昇史. 松井 愈教授記念論文集, 195–202.
- Moore, T. A., 2012. Coalbed methane: A review. *International Journal of Coal Geology*, 101, 36–81.
- Murray, A.P., Edwards, D., Hope, J.M., Boreham, C.J., Booth, W.E., Alexander, R.A., Summons, R.E., 1998. Carbon isotope biogeochemistry of plant resins and derived hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 29, 1199–1214.
- 中井順二ほか, 1978 : 空中磁気探査法に関する研究報告 (その 1) —陸棚海域地下資源賦存に関する基礎研究報告, 12, 25–31
- 西 弘嗣・高嶋礼詩, 2005 : ヒマラヤ山脈のテクトニクスと東アジアの古環境・古気候の変動. 石油技術協会誌, 70, 6–14.
- 大久保進・武田信従・並川隆俊, 1999 : 基礎試錐「夕張」における流体包有物の検討. 日本地質学会学術大会講演要旨.
- 岡 孝雄, 1986 : 北海道の後期新生代堆積盆地の分布とその形成に関わるテクトニクス, 地団研専報, 31, 295–320.
- 小野昌子, 2002 : フィッショントラック法からみた日高山脈の隆起東京大学地震研究所彙報, 77, 123–130.

引用文献

- Oremland, R.S., Whiticar, M.J., Strohmaier, F.E., Kiene, R.P., 1988. Bacterial ethane formation from reduced, ethylated sulfur compounds in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1895–1904.
- Petersen, H.I., Nytoft, H.P., 2006. Oil generation capacity of coals as a function of coal age and aliphatic structure. *Organic Geochemistry*, 37, 558–583.
- Petersen, H.I., Lindström, S., Nytoft, H.P., Rosenberg, P., 2009. Composition, peat-forming vegetation and kerogen paraffinicity of Cenozoic coals: Relationship to variations in the petroleum generation potential (Hydrogen Index). *International Journal of Coal Geology*, 78, 119–134.
- Pohlman, J.W., Canuel, E.A., Chapman, N.R., Spence, G.D., Whiticar, M.J., Coffin, R.B., 2005. The origin of thermogenic gas hydrates on the northern Cascadia Margin as inferred from isotopic ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and D/H) and molecular composition of hydrate and vent gas. *Organic Geochemistry*, 33, 703–716.
- Price, L.C., Schoell, M., 1995. Constraints on the origins of hydrocarbon gas from compositions of gases at their site of origin. *Nature*, 378, 368–371.
- Prinzhofer, A., Huc, A., 1995. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionation in natural gas. *Chemical Geology*, 126, 281–290.
- Prinzhofer, A., Pernaton, E., 1997. Isotopically light methane in natural gas: bacterial imprint or diffusive fractionation? *Chemical Geology*, 142, 193–200.
- Radke, M., Leythaeuser, D., Teichmüller, M., 1984. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. *Organic Geochemistry*, 6, 423–430.
- Radke, M., Rullkötter, J., Vriend, S.P., 1994. Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java sea: source and maturation effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3675–3689.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982. Geochemical study on a well in the

引用文献

- Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1–10.
- Reeves, E.P., Seewald, J.S., Sylva, S.P., 2012. Hydrogenisotope exchange between *n*-alkanes and water under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77, 582–599.
- Qian, K., Zhao, Q., Wang, Z., 1996. The theory of coalbed methane exploration & development and experiment testing technique. Beijing: Petroleum Industry Press, Beijing.
- Saito, H., Suzuki, N., Takahashi, U.K., 2012. Simultaneous and sensitive analysis of inorganic and organic gaseous compounds by pulsed discharged helium ionization detector (PDHID). *Geochemical journal*, 46, 255–259.
- Schaefer, R.G., Galushkin, Y.I., Kollo, A., Littke, R., 1999. Reaction kinetics of gas generation in selected source rocks of the West Siberian Basin: implications for the mass balance of early-thermogenic methane. *Chemical Geology*, 156, 41–65.
- Schenk, H.J., DiPrimio, R., Horsfield, B., 1997. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 26, 467–481.
- Schimmelmann, A., Boudou, J.P., Lewan, M.D., Wintsch, R.P., 2001. Experimental controls on D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of kerogen, bitumen and oil during hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 32, 1009–1018.
- Schimmelmann, A., Lewan, M.D., Wintsch, R.P., 1999. D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil, water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, and III. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3751–

引用文献

3766.

Schimmelmann, A., Sessions, A.L., Mastalerz, M., 2006. Hydrogen isotopic (D/H) composition of organic matter during diagenesis and thermal maturation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34, 501–533.

Schoell, M., 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 649–661.

Schoell, M., 1988. Multiple origins of methane in the earth. *Chemical Geology*, 71, 1–10.

石油技術協会, 1993. 石油技術協会創立 60 周年記念「最近の我が国の石油開発」.

Shamsuddin, A.H.M., Khan, S.I., 1991. Geochemical criteria of migration of natural gases in the Miocene sediments of the Bengal Foredee, Bangladesh. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, 5, 89–100.

Shamsuddin, A.H.M., Yakovlev, G.E., 1987, Vertical catagenetic zonation of organic matter of sedimentary cover of the Bengal foredeep, in R. K. Kumar, P. Dwivedi, V. Banerjee, and V. Gupta, eds., *Petroleum geochemistry and exploration in the Afro-Asian region*: Rotterdam, Balkema, 155–162.

下川原秀夫, 1963 : 夕張炭田の形成とその地質構造の発展. 北海道炭鉱技術会石炭地質研究, 5, 1-244.

Smith, J.W., Plasser, R.J., 1996. Microbial origin of Australian coalbed methane. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 80, 891–897.

Smith, J.W., Rigby, D., Gould, K.W., Hart, G., 1985. An isotopic study of hydrocarbon generation processes. *Organic Geochemistry*, 8, 341–347.

Stahl, W.J., 1977. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. *Chemical Geology*, 20, 121–149.

引用文献

- Strapoć, D., Schimmelmann, A., Mastalerz, M., 2006. Carbon isotopic fractionation of CH₄ and CO₂ during canister desorption of coal. *Organic Geochemistry*, 37, 152–164.
- Suzuki, N., Matsubayashi, H., Waples, W.D., 1993. A simpler kinetic model of vitrinite reflectance. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 77, 1502–1508.
- Sweeney, J.J., Burnham, A.K., 1990. Evaluation of simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. A simpler kinetic model of vitrinite reflectance. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74, 1559–1570.
- 鈴木舜一・小田幸人・安部忠彦, 1985: 石狩炭田南大夕張付近の古第三系のビトリナイト反射率と古地温の推定. 岩石鉱物鉱床学会誌, 80, 83–93.
- 鈴木祐一郎・藤井敬三, 1999: 石炭の石油根源岩能力の評価 –日本炭と諸外国炭との比較–. 地質調査所月報, 50, 405–420.
- Takahashi, U.K., Suzuki, N., Saito, H., 2014. Compositional and isotopic changes in expelled and residual gases during laboratory maturation of hydrogen-rich Eocene subbituminous coal. *International Journal of Coal Geology*, 127, 14–23.
- Takahashi, R., Aihara, A., 1989. Characteristic nature of sedimentation and coalification in the Tertiary system of the Japanese Islands. *International Journal of Coal Geology*, 13, 437–453.
- Takano, O., Waseda, A., 2003. Sequence stratigraphic architecture of a differentially subsiding bay to fluvial basin: the Eocene Ishikari Group, Ishikari Coal Field, Hokkaido, Japan. *Sedimentary Geology*, 160, 131–158.
- Takeda, N., Asakawa, T., 1988. Study of petroleum generation by pyrolysis-I.

引用文献

- Pyrolysis experiments by Rock-Eval and assumption of molecular structural change of kerogen using ^{13}C -NMR. *Applied Geochemistry*, 3, 441–453.
- 武富 浩・西田英毅, 2002: 石狩～日高堆積盆地における石油システムー
勇払ガス田の地化学データを中心としてー. 石油技術協会誌, 67, 52–
61.
- Tamaki, M., Tsuchida, K., Itoh, Y., 2009. Geochemical modeling of sedimentary rocks in the central Hokkaido, Japan: Episodic deformation and subsequent confined basin-formation along the eastern Eurasian margin since the Cretaceous. *Journal of Asian Earth Sciences*, 34, 198–208.
- Tang, Y., Jenden, P.D., Nigrini, A., Teerman, S.C., 1996. Modeling early methane generation in coal. *Energy & Fuels*, 10, 659–671.
- Tang, Y., Perry, J.K., Jenden, P.D., Schoell, M., 2000. Mathematical modeling of stablecarbon isotope ratios in natural gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2673–2687.
- Tipple, B. J., Pagani, M., 2010. A 35 Myr North American leaf-wax compound-specific carbon and hydrogen isotope record: Implications for C_4 grasslands and hydrologic cycle dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 299, 250–262.
- Tsunogai, U., Yoshida, N., Ishibashi, J., Gamo, T. 2000. Carbon isotopic distribution of methane in deep-sea hydrothermal plume, Myojin Knoll Caldera, Izu-Bonin arc: Implications for microbial methane oxidation in the oceans and applications to heat flux estimation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2439–2452.
- 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.
- Waseda A. and Didyk B. M. (1995) Isotope compositions of gases in sediments

引用文献

- from the Chile continental margin. In: Lewis S. D., Behrmann J. H., Musgrave R. J., Cande S. C. (Eds.), Proceedings ODP Science Results, 141, 307–312.
- Waseda, A., Iwano, H., 2008. Characterization of natural gases in Japan based on molecular and carbon isotope compositions. *Geofluids*, 8, 286–292.
- Waseda, A., Nishita, H., 1998. Geochemical characteristics of terrigenous- and marine- sourced oils in Hokkaido, Japan. *Organic Geochemistry*, 28, 27–41.
- Weston, R.J., Engel, M.H., Philp, R.P., Woolhouse, A.D., 1988. The stable carbon isotopic composition of oil from the Taranaki Basin of New Zealand. *Organic Geochemistry*, 12, 487–493.
- Whiticar, M.J., 1996. Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases. *International Journal of coal geology*, 32, 191–215.
- Whiticar, M.J., Faber, E., 1986. Methane oxidation in sediment and water column environments-Isotope evidence. *Organic Geochemistry*, 10, 759–768.
- Whiticar, M.J., Faber, E., Schoell, M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation –isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 693–709.
- Xia, X., Tang, Y., 2012. Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77, 489–503.
- Yang, W., Liu, W., Leng, Q., Hren, M.T., Pagani, M., 2011. Variation in *n*-alkane δD values from terrestrial plants at high latitude: Implications for Paleoclimate reconstruction. *Organic Geochemistry*, 42, 283–288.
- Yessalina, S., Suzuki, N., Nishita, H., Waseda, A., 2006. Higher plant biomarkers in Paleogene crude oils from the Yufutsu oil- and gasfield and offshore wildcats, Japan. *Journal of Petroleum Geology*, 29, 327–336.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K., 2001. Trend, rhythms,

引用文献

and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 292, 686–693.

Zhang, T., Krooss, B.M., 2001. Experimental investigation on the carbon isotope fractionation of methane during gas migration by diffusion through sedimentary rocks at elevated temperature and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2723–2742.

付録・データ集

1. 分析クロマトグラム集
2. 閉鎖系熱分解実験において石炭の熟成に伴って逐次生成される炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値の微分計算結果
3. 新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値データ集

1. 分析クロマトグラム集

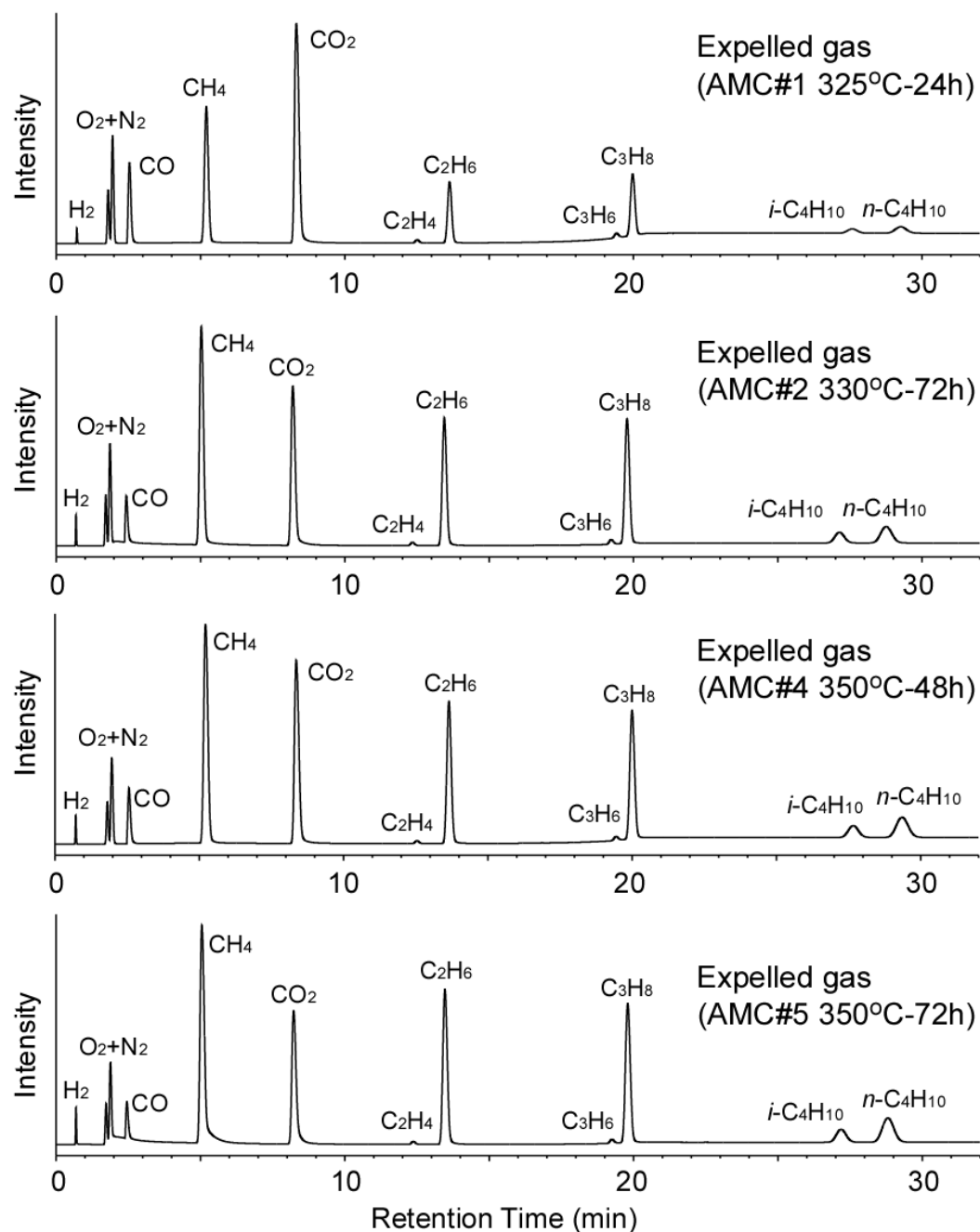


図 A1.1. 夕張亜瀝青炭の閉鎖系熱分解実験で AMC#1, 2, 4, 5 作成時の排出ガスの PDHID クロマトグラム.

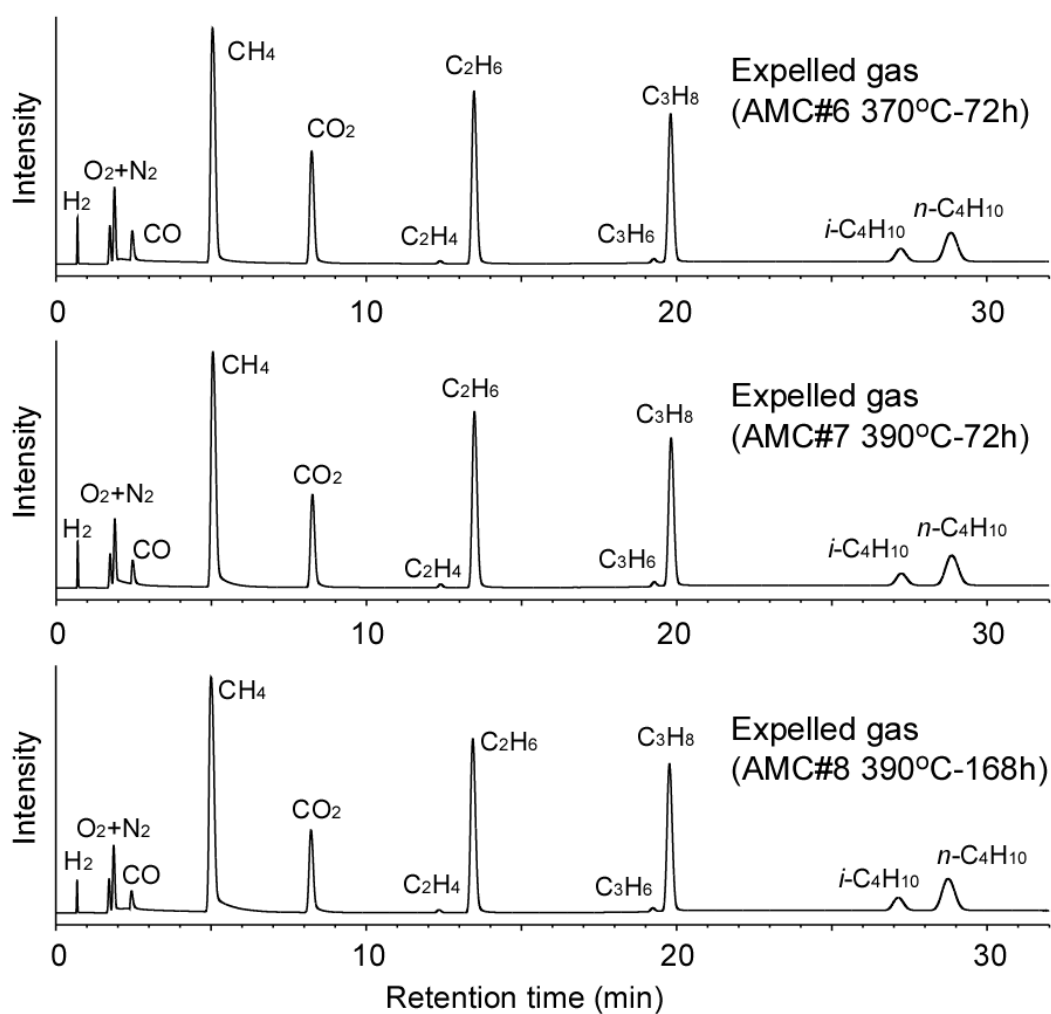


図 A1.2. 夕張亜瀝青炭の閉鎖系熱分解実験で AMC#6, 7, 8 作成時の排出ガスの PDHID クロマトグラム.

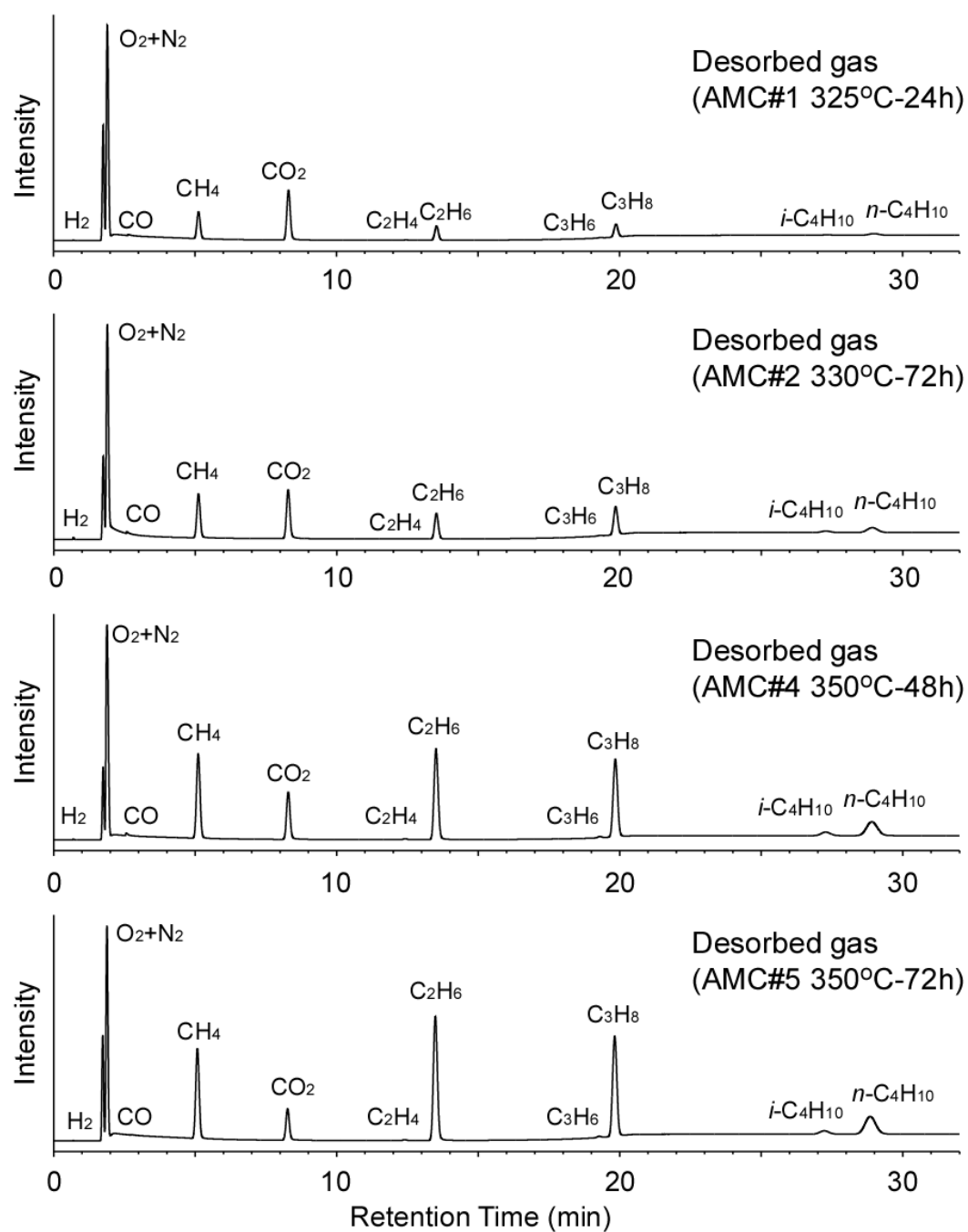


図 A1.3. AMC#1, 2, 4, 5 から得られた脱着ガスの PDHID クロマトグラム.

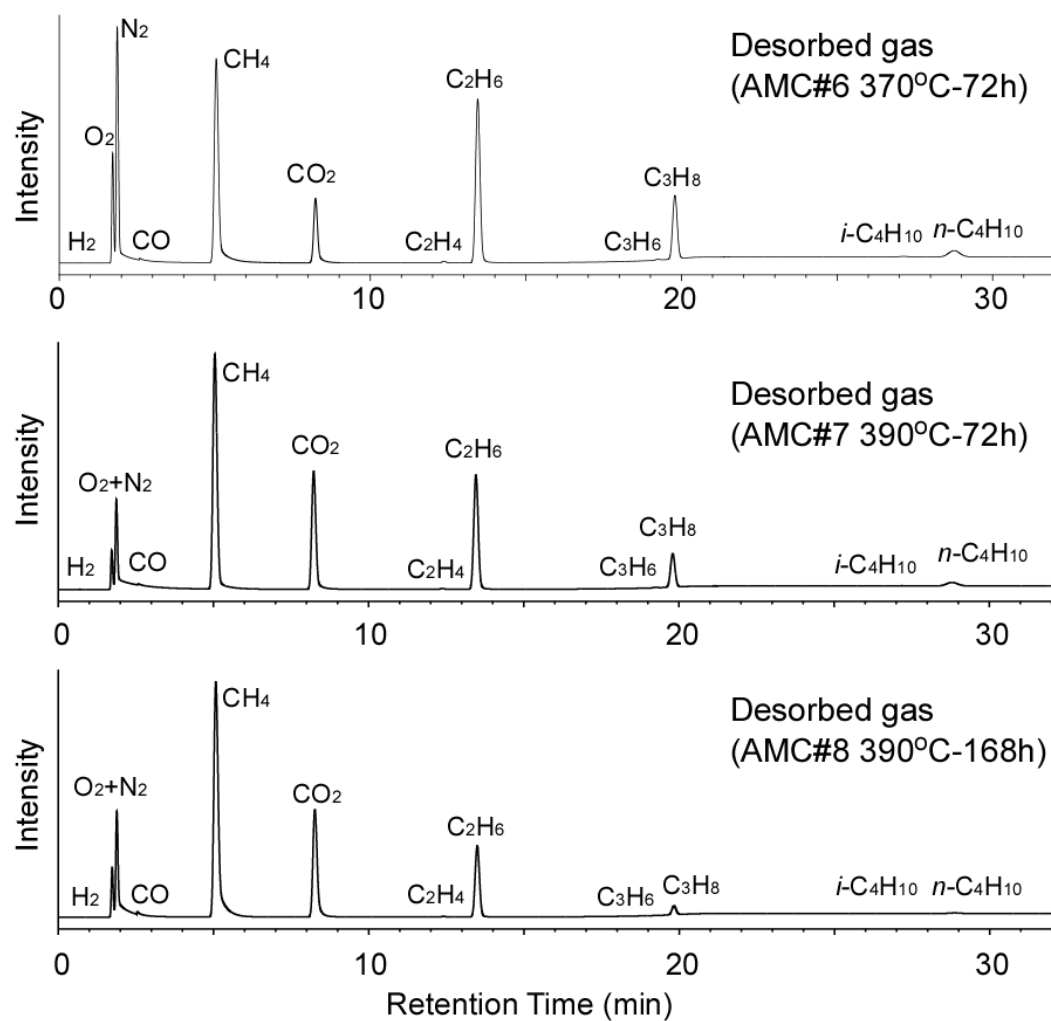


図 A1.4. AMC#6, 7, 8 から得られた脱着ガスの PDHID クロマトグラム.

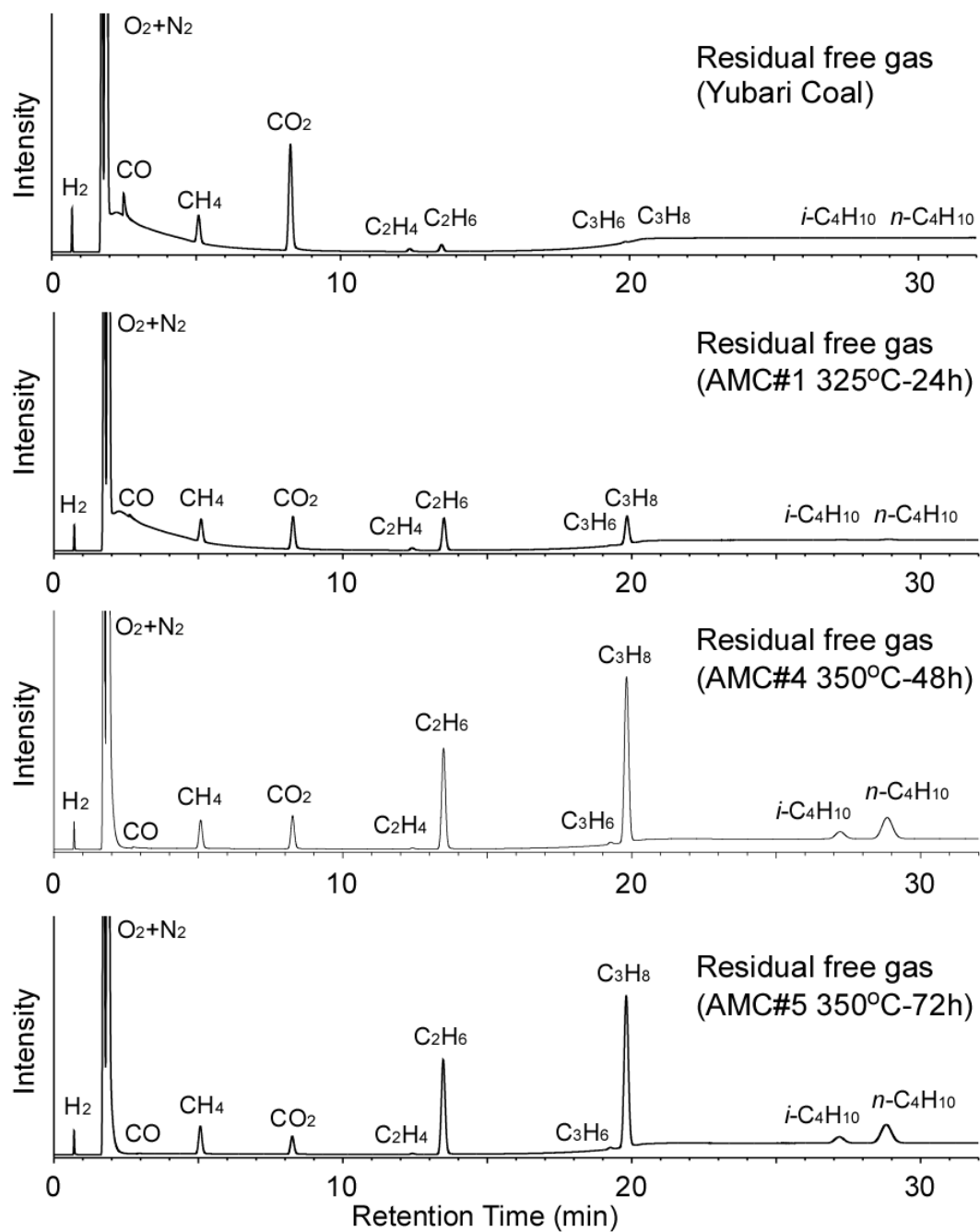


図 A1.5. 夕張亜瀝青炭と AMC#1, 4, 5 から得られた残留遊離ガスの PDHID クロマトグラム.

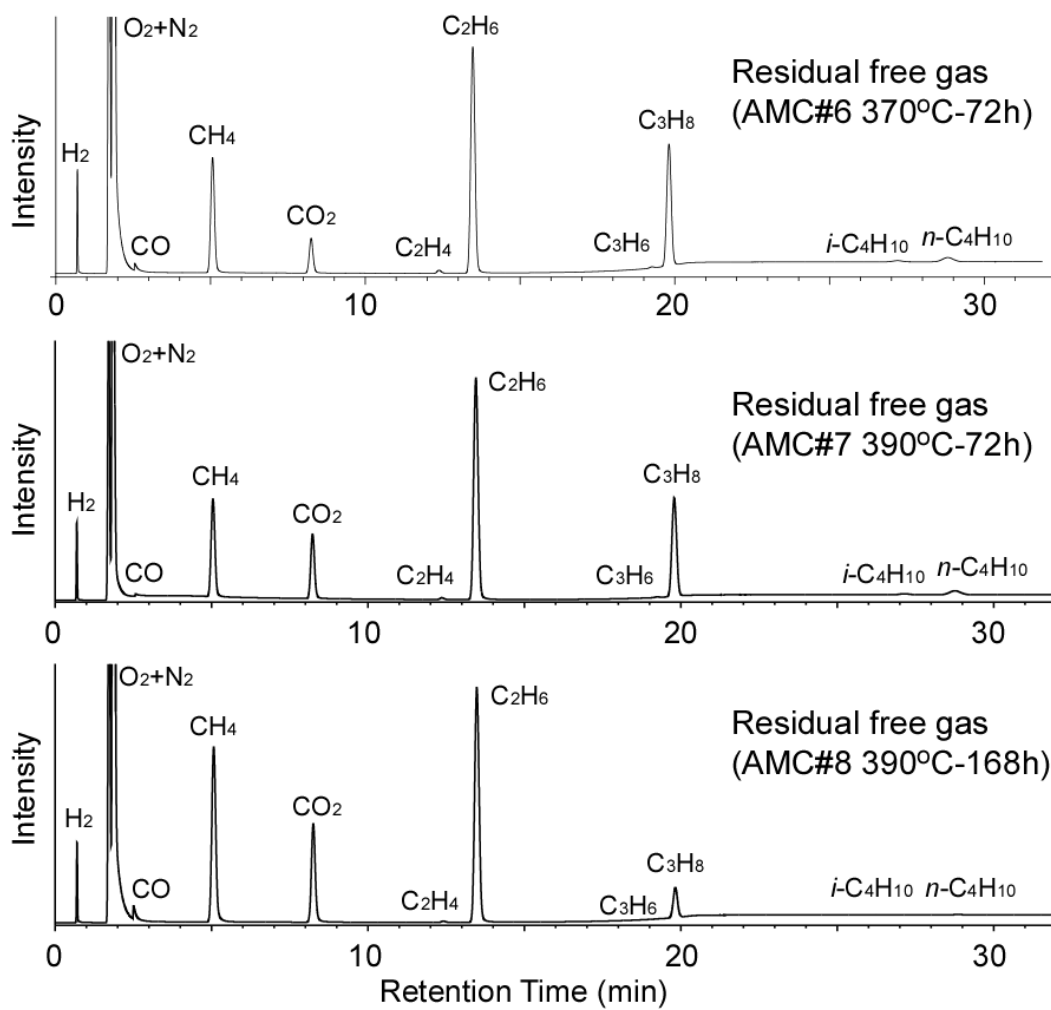


図 A1.6. AMC#6, 7, 8 から得られた残留遊離ガスの PDHID クロマトグラム.

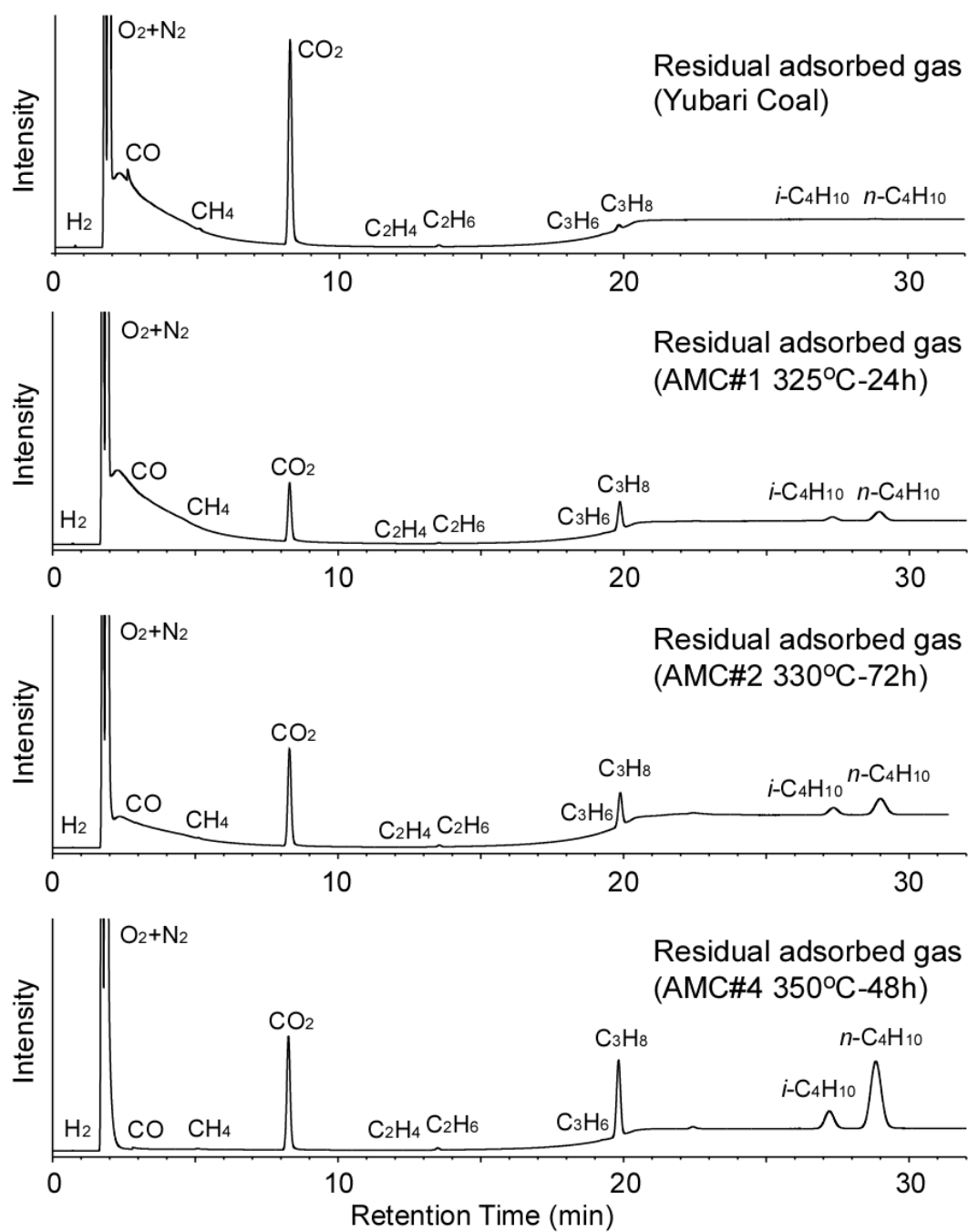


図 A1.7. 夕張亜瀝青炭と AMC#1, 2, 4 から得られた残留吸着ガスの PDHID クロマトグラム.

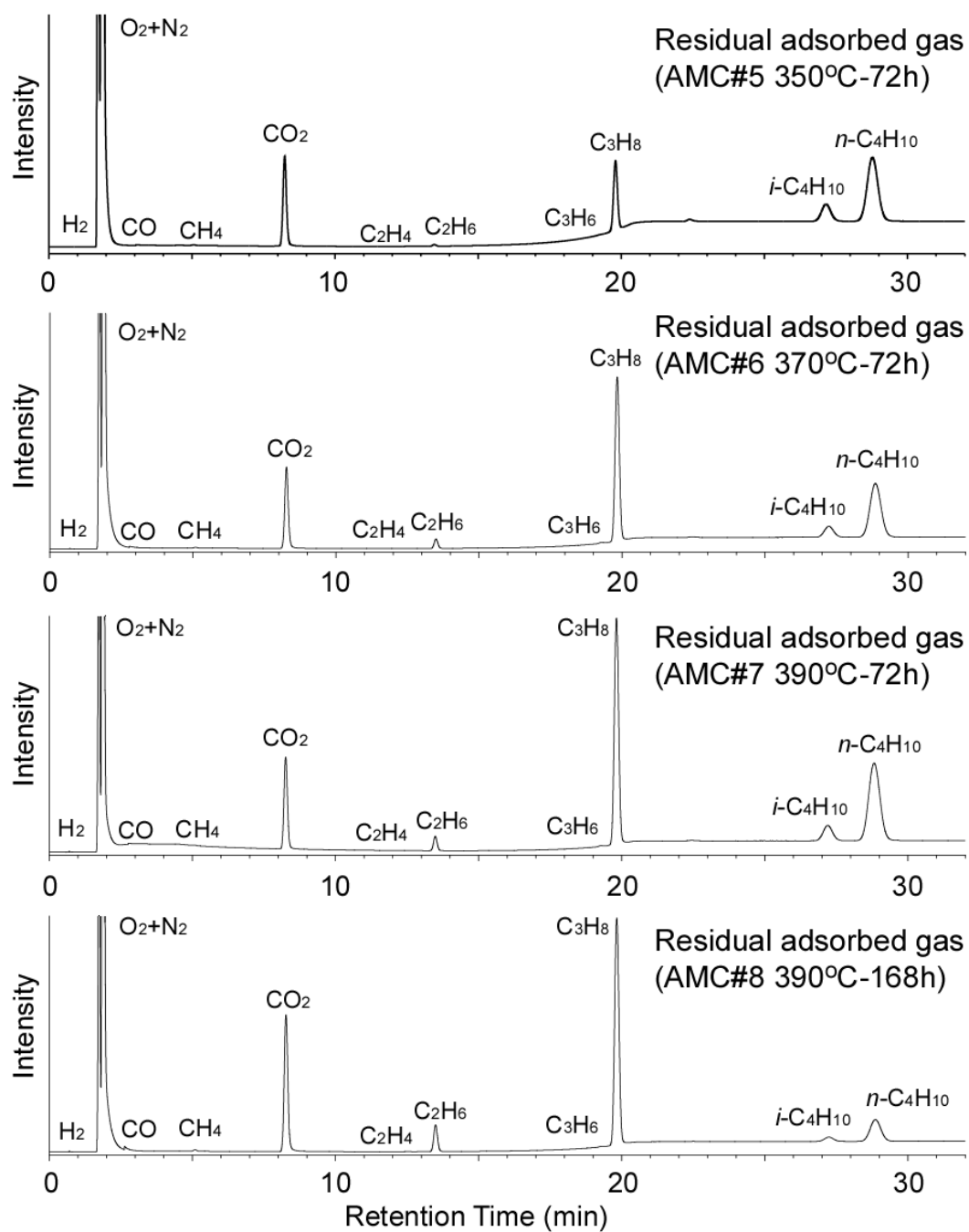


図 A1.8. 夕張亜瀝青炭と AMC#6, 7, 8 から得られた残留遊離ガスの PDHID クロマトグラム.

2. 閉鎖系熱分解実験結果において石炭の熟成に伴って逐次生成される炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値の微分計算結果

表 A2.1. 閉鎖系熱分解実験において石炭の熟成に伴って逐次生成される C_1 の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値の微分計算結果

C_1	VR_r (%)	$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^2\text{H}$	
		cum.	dif.	cum.	dif.
	0.60	-35.5	-36.0	-332.1	-333.0
	0.62	-35.6	-36.3	-332.3	-333.3
	0.64	-35.8	-36.6	-332.5	-333.5
	0.66	-35.9	-36.8	-332.7	-333.5
	0.68	-36.1	-37.0	-332.8	-333.5
	0.70	-36.2	-37.2	-332.9	-333.3
	0.72	-36.4	-37.4	-332.9	-333.0
	0.74	-36.5	-37.6	-332.8	-332.6
	0.76	-36.6	-37.7	-332.8	-332.1
	0.78	-36.8	-37.9	-332.7	-331.6
	0.80	-36.9	-38.0	-332.5	-330.9
	0.82	-37.0	-38.1	-332.3	-330.1
	0.84	-37.1	-38.2	-332.0	-329.2
	0.86	-37.2	-38.3	-331.7	-328.2
	0.88	-37.3	-38.4	-331.4	-327.1
	0.90	-37.3	-38.4	-331.0	-325.9
	0.92	-37.4	-38.5	-330.5	-324.6
	0.94	-37.5	-38.5	-330.0	-323.2
	0.96	-37.6	-38.5	-329.5	-321.7
	0.98	-37.6	-38.5	-328.9	-320.1
	1.00	-37.7	-38.5	-328.3	-318.4
	1.02	-37.7	-38.5	-327.6	-316.7
	1.04	-37.8	-38.5	-326.9	-314.8
	1.06	-37.8	-38.4	-326.2	-312.8
	1.08	-37.8	-38.3	-325.3	-310.8
	1.10	-37.8	-38.3	-324.5	-308.6
	1.12	-37.9	-38.2	-323.6	-306.3
	1.14	-37.9	-38.1	-322.6	-304.0
	1.16	-37.9	-38.0	-321.6	-301.6
	1.18	-37.9	-37.9	-320.6	-299.0
	1.20	-37.9	-37.7	-319.5	-296.4
	1.22	-37.9	-37.6	-318.4	-293.7
	1.24	-37.8	-37.4	-317.2	-290.9
	1.26	-37.8	-37.2	-316.0	-287.9
	1.28	-37.8	-37.0	-314.7	-284.9
	1.29	-37.8	-36.9	-314.0	-282.6
	1.30	-37.7	-36.8	-313.4	-281.8
	1.32	-37.7	-36.6	-312.0	-278.6
	1.34	-37.7	-36.4	-310.6	-275.4
	1.36	-37.6	-36.2	-309.1	-272.0
	1.38	-37.5	-35.9	-307.6	-268.5
	1.40	-37.5	-35.7	-306.1	-264.9
	1.42	-37.4	-35.4	-304.5	-261.3
	1.44	-37.3	-35.1	-302.8	-257.5
	1.46	-37.2	-34.8	-301.2	-253.7
	1.48	-37.1	-34.5	-299.4	-249.8
	1.50	-37.0	-34.2	-297.6	-245.7
	1.52	-36.9	-33.8	-295.8	-241.6
	1.54	-36.8	-33.5	-293.9	-237.4
	1.56	-36.7	-33.1	-292.0	-233.1
	1.58	-36.6	-32.8	-290.0	-228.7
	1.60	-36.5	-32.4	-288.0	-224.2
	1.62	-36.3	-32.0	-286.0	-219.6
	1.64	-36.2	-31.6	-283.9	-214.9
	1.66	-36.0	-31.2	-281.7	-210.1
	1.68	-35.9	-30.7	-279.5	-205.2
	1.70	-35.7	-30.3	-277.3	-200.3
	1.72	-35.6	-29.8	-275.0	-195.2
	1.74	-35.4	-29.4	-272.7	-190.1
	1.76	-35.2	-28.9	-270.3	-184.8
	1.78	-35.0	-28.4	-267.8	-179.5
	1.80	-34.8	-27.9	-265.4	-174.1

cum.: cumulative value, dif.: differential value

表 A2.2. 閉鎖系熱分解実験において石炭の熟成に伴って逐次生成される C_2 の $\delta^{13}C$ ・ δ^2H 値の微分計算結果.

C_2	VR _r (%)	$\delta^{13}C$		δ^2H	
		cum.	dif.	cum.	dif.
0.60		-29.5	-29.7	-269.1	-274.9
0.62		-29.5	-29.7	-270.1	-276.4
0.64		-29.5	-29.8	-271.1	-277.6
0.66		-29.6	-29.8	-272.1	-278.8
0.68		-29.6	-29.8	-272.9	-279.8
0.70		-29.6	-29.8	-273.8	-280.7
0.72		-29.7	-29.9	-274.5	-281.4
0.74		-29.7	-29.9	-275.2	-282.0
0.76		-29.7	-29.9	-275.9	-282.5
0.78		-29.7	-29.9	-276.5	-282.9
0.80		-29.7	-29.9	-277.0	-283.1
0.82		-29.7	-29.9	-277.5	-283.2
0.84		-29.7	-29.9	-277.9	-283.2
0.86		-29.8	-29.9	-278.2	-283.0
0.88		-29.8	-29.8	-278.6	-282.8
0.90		-29.8	-29.8	-278.8	-282.4
0.92		-29.8	-29.8	-279.0	-281.9
0.94		-29.8	-29.8	-279.1	-281.2
0.96		-29.8	-29.7	-279.2	-280.5
0.98		-29.8	-29.7	-279.2	-279.6
1.00		-29.8	-29.6	-279.2	-278.6
1.02		-29.7	-29.6	-279.1	-277.5
1.04		-29.7	-29.5	-279.0	-276.3
1.06		-29.7	-29.5	-278.8	-275.0
1.08		-29.7	-29.4	-278.5	-273.5
1.10		-29.7	-29.3	-278.2	-271.9
1.12		-29.7	-29.3	-277.8	-270.2
1.14		-29.6	-29.2	-277.4	-268.4
1.16		-29.6	-29.1	-276.9	-266.5
1.18		-29.6	-29.0	-276.3	-264.5
1.20		-29.6	-28.9	-275.7	-262.3
1.22		-29.5	-28.8	-275.1	-260.0
1.24		-29.5	-28.7	-274.4	-257.6
1.26		-29.5	-28.6	-273.6	-255.1
1.28		-29.4	-28.5	-272.8	-252.5
1.29		-29.4	-28.4	-272.3	-250.5
1.30		-29.4	-28.4	-271.9	-249.8
1.32		-29.4	-28.3	-270.9	-246.9
1.34		-29.3	-28.2	-270.0	-244.0
1.36		-29.3	-28.1	-268.9	-240.9
1.38		-29.2	-27.9	-267.8	-237.7
1.40		-29.2	-27.8	-266.6	-234.4
1.42		-29.1	-27.7	-265.4	-231.0
1.44		-29.1	-27.5	-264.1	-227.4
1.46		-29.0	-27.4	-262.8	-223.8
1.48		-28.9	-27.2	-261.4	-220.0
1.50		-28.9	-27.1	-259.9	-216.1
1.52		-28.8	-26.9	-258.4	-212.1
1.54		-28.8	-26.7	-256.9	-208.0
1.56		-28.7	-26.6	-255.2	-203.8
1.58		-28.6	-26.4	-253.6	-199.4
1.60		-28.5	-26.2	-251.8	-195.0
1.62		-28.5	-26.0	-250.0	-190.4
1.64		-28.4	-25.8	-248.2	-185.7
1.66		-28.3	-25.7	-246.3	-180.9
1.68		-28.2	-25.5	-244.3	-176.0
1.70		-28.2	-25.3	-242.3	-171.0
1.72		-28.1	-25.1	-240.2	-165.9
1.74		-28.0	-24.8	-238.1	-160.6
1.76		-27.9	-24.6	-235.9	-155.3
1.78		-27.8	-24.4	-233.7	-149.8
1.80		-27.7	-24.2	-231.4	-144.2

cum.: cumulative value, dif.: differential value

表 A2.3. 閉鎖系熱分解実験において石炭の熟成に伴って逐次生成される C_3 の $\delta^{13}C$ ・ δ^2H 値の微分計算結果.

C_3	VR _r (%)	$\delta^{13}C$		δ^2H	
		cum.	dif.	cum.	dif.
0.60		-26.7	-26.8	-260.4	-271.2
0.62		-26.7	-26.8	-261.5	-272.2
0.64		-26.7	-26.8	-262.5	-273.1
0.66		-26.7	-26.8	-263.4	-273.8
0.68		-26.7	-26.8	-264.3	-274.4
0.70		-26.7	-26.8	-265.1	-274.8
0.72		-26.7	-26.9	-265.8	-275.1
0.74		-26.8	-26.9	-266.5	-275.3
0.76		-26.8	-26.8	-267.1	-275.3
0.78		-26.8	-26.8	-267.6	-275.2
0.80		-26.8	-26.8	-268.1	-275.0
0.82		-26.8	-26.8	-268.5	-274.6
0.84		-26.8	-26.8	-268.8	-274.1
0.86		-26.8	-26.8	-269.1	-273.4
0.88		-26.8	-26.8	-269.3	-272.6
0.90		-26.8	-26.8	-269.4	-271.7
0.92		-26.8	-26.8	-269.4	-270.6
0.94		-26.8	-26.8	-269.4	-269.4
0.96		-26.8	-26.7	-269.4	-268.0
0.98		-26.8	-26.7	-269.2	-266.6
1.00		-26.8	-26.7	-269.0	-265.0
1.02		-26.8	-26.7	-268.8	-263.2
1.04		-26.8	-26.6	-268.4	-261.3
1.06		-26.8	-26.6	-268.0	-259.3
1.08		-26.7	-26.6	-267.6	-257.2
1.10		-26.7	-26.5	-267.0	-254.9
1.12		-26.7	-26.5	-266.4	-252.5
1.14		-26.7	-26.5	-265.7	-249.9
1.16		-26.7	-26.4	-265.0	-247.2
1.18		-26.7	-26.4	-264.2	-244.4
1.20		-26.7	-26.4	-263.3	-241.4
1.22		-26.7	-26.3	-262.4	-238.3
1.24		-26.7	-26.3	-261.4	-235.1
1.26		-26.6	-26.2	-260.3	-231.7
1.28		-26.6	-26.2	-259.2	-228.3
1.29		-26.6	-26.1	-258.6	-225.6
1.30		-26.6	-26.1	-258.0	-224.6
1.32		-26.6	-26.1	-256.7	-220.9
1.34		-26.6	-26.0	-255.4	-217.0
1.36		-26.5	-26.0	-254.0	-212.9
1.38		-26.5	-25.9	-252.5	-208.8
1.40		-26.5	-25.9	-251.0	-204.5
1.42		-26.5	-25.8	-249.4	-200.0
1.44		-26.5	-25.7	-247.7	-195.5
1.46		-26.4	-25.7	-246.0	-190.8
1.48		-26.4	-25.6	-244.2	-185.9
1.50		-26.4	-25.5	-242.3	-181.0
1.52		-26.4	-25.5	-240.4	-175.9
1.54		-26.3	-25.4	-238.4	-170.6
1.56		-26.3	-25.3	-236.3	-165.3
1.58		-26.3	-25.3	-234.2	-159.8
1.60		-26.2	-25.2	-232.0	-154.1
1.62		-26.2	-25.1	-229.7	-148.4
1.64		-26.2	-25.0	-227.3	-142.5
1.66		-26.1	-24.9	-224.9	-136.4
1.68		-26.1	-24.9	-222.5	-130.2
1.70		-26.1	-24.8	-219.9	-123.9
1.72		-26.0	-24.7	-217.3	-117.5
1.74		-26.0	-24.6	-214.7	-110.9
1.76		-26.0	-24.5	-211.9	-104.2
1.78		-25.9	-24.4	-209.1	-97.4
1.80		-25.9	-24.3	-206.3	-90.4

cum.: cumulative value, dif.: differential value

3. 新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値データ集

表 A3.1. 新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値データ集 1

Country	Basin/location	Wellname/Test	Depth	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)			Reference
				C ₁	C ₂	C ₃	
Bangladesh	Surma	Atgram DST-4	4084	-40.3	-29.4	-30.6	a
		Atgram DST-5	3999	-39.9	-29.1	-27.5	a
		Atgram PT-6	3824	-40.0	-29.1	-27.6	a
		Bakhrabad-1	2167	-43.0	-28.6	-26.0	a
		Beani Bazar DST-2A	3451	-40.9	-28.8	-26.6	a
		Beani Bazar DST-3	3266	-41.9	-29.2	-26.7	a
		Beani Bazar-1X DST-4	3230	-41.8	-29.3	-26.6	a
		Bibiyana-1	2856	-40.5	-29.2	-26.6	a
		Bibiyana-1	2960	-40.4	-29.1	-26.7	a
		Bibiyana-1	3038	-40.4	-29.1	-26.7	a
		Bibiyana-1	3065	-40.4	-29.0	-26.7	a
		Bibiyana-1	3262	-40.4	-29.1	-26.4	a
		Bibiyana-1	3318	-40.4	-29.1	-26.5	a
		Bibiyana-1	3411	-40.3	-29.1	-26.5	a
		Beanibazar-IX	3232-3275	-41.8	-29.4	-26.6	b
		Beanibazar-IX	3451-3465	-41.0	-29.3	-26.6	b
		Atgram-IX	3824-3832	-40.0	-29.2	-27.6	b
		Atgram-IX	3999-4018	-39.9	-29.1	-27.5	b
		Bakhrabad-I	2167-2177	-43.0	-28.6	-26.0	b
Japan	Ishikari/Yufutsu	Akebono SK-1	4097-4127	-35.3	-25.6	-23.5	c

a: Curiale et al., 2002, b: Shamsuddin and Khan, 1991, c: Waseda et al., 2002

表 A3.2. 新生代石炭起源炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値データ集 2

Country	Basin/location	Wellname/Test	Depth	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)			Reference
				C ₁	C ₂	C ₃	
New Zealand	Taranaki	Kapuni-4	3896	-41.2	-30.0	-27.7	d
		Kupe S-1	3100-2950	-43.3	-29.5	-27.5	d
		Kupe S-2	3433	-42.3	-29.4	-27.7	d
Indonesia	Kutei	Type-I	1050	-42.0	-30.5	-28.0	e
		Type-I	1180	-39.5	-29.4	-27.1	e
		Type-I	1220	-39.0	-29.5	-27.2	e
		Type-I	1260	-39.5	-29.4	-26.8	e
		Type-I	1320-1	-37.5	-29.4	-27.4	e
		Type-I	1320-2	-36.5	-29.0	-27.3	e
		Type-I	1415-1	-36.5	-29.2	-27.0	e
		Type-I	1415-2	-35.5	-28.0	-27.3	e
		Type-I	1480	-35.5	-28.8	-26.8	e
		Type-I	1600-1	-36.3	-29.0	-27.5	e
		Type-I	1600-2	-36.0	-28.7	-26.8	e
		Type-I	1800	-33.0	-28.3	-26.5	e
		Type-I	1820	-32.0	-27.9	-25.6	e
		Type-I	2240	-32.0	-27.5	-24.3	e
		Type-I	2300	-33.0	-29.0		e
China	Qiongdongnan	YC1311-3	3574-3586	-35.8	-25.2	-24.2	f
		YC1312-5	3709-3726	-35.0	-24.4	-22.9	f
		YC1312-4	3772-3850	-34.8	-24.6		f
		YC1313-5	3789-3817	-39.4	-26.5	-25.0	f
		YC1314-5	3739-3744				f
		YC1314-2	3944-3962	-36.9	-26.3	-25.2	f
		YC1316-3	3775-3818	-39.9	-26.8	-25.4	f
		YC1341-t	2772	-37.3	-27.4	-25.8	f
		YC1361-t	3213	-36.5	-26.8	-24.8	f

d: Hulston et al., 2001, e: Michels et al., 2002, f: Huang et al., 2003

