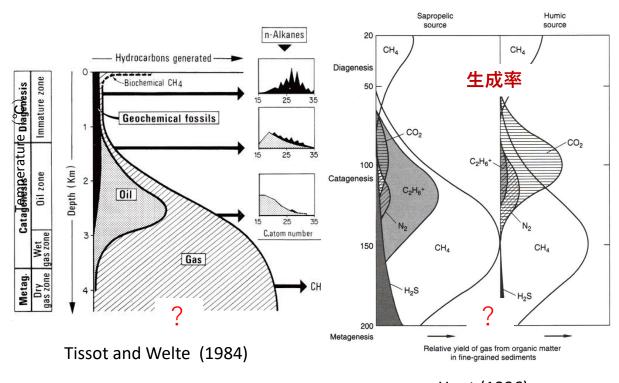
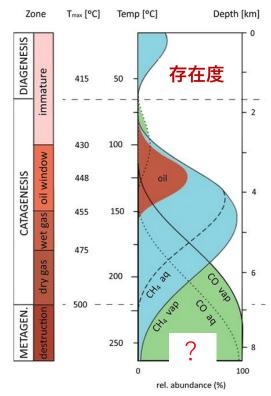
オイル生成段階後の CH₄, N₂, H₂の生成と挙動

鈴木德行

(北海道大学, 理学研究院)

堆積盆地の大深度における各種ガス成分の存在状況は未だに不明



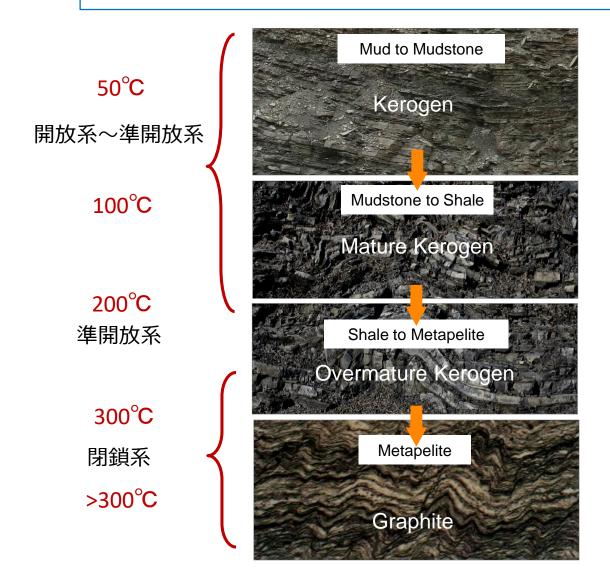


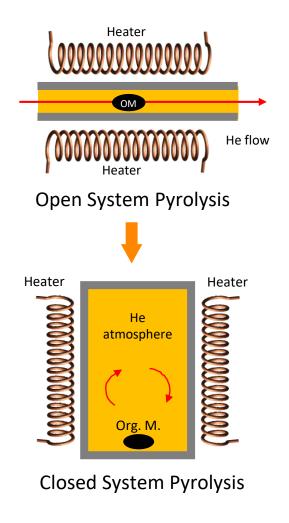
Hunt (1996)

Killops and Killops (2005)

開放系から閉鎖系へ(泥から泥質片岩へ)

堆積盆地では埋没続成作用により開放系から閉鎖系へと変化. 地下深 部におけるガス成分の実態や挙動を実験室で単純に再現するのは困難.

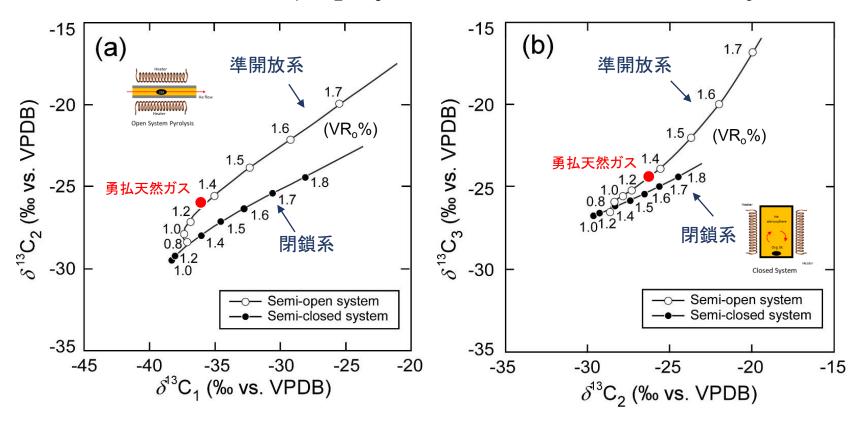




タ張層亜レキセイ炭の加熱実験(準開放系・閉鎖系)

たとえば、石炭から生成する炭化水素ガスの生成量や δ¹³C値は閉鎖系の場合と開放系の場合で大きく異なる.

排出された炭化水素ガス(C₁, C₂, C₃)のδ¹³C値 とビトリナイト反射率 (VR₀%)の関係

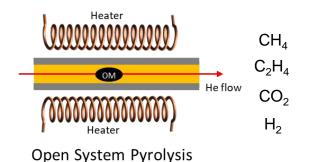


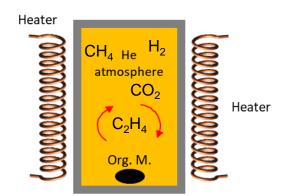
Takahashi and Suzuki (2017; Int. J. Coal Geol.)

開放系と閉鎖系での 熱分解生成物量の相違

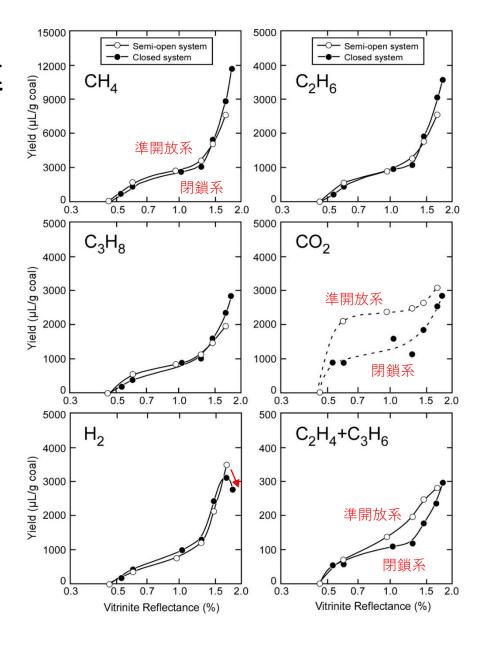
開放系と閉鎖系では生成するガス成分の生成量や組成も異なる.

閉鎖系では二次的な反応が進行.





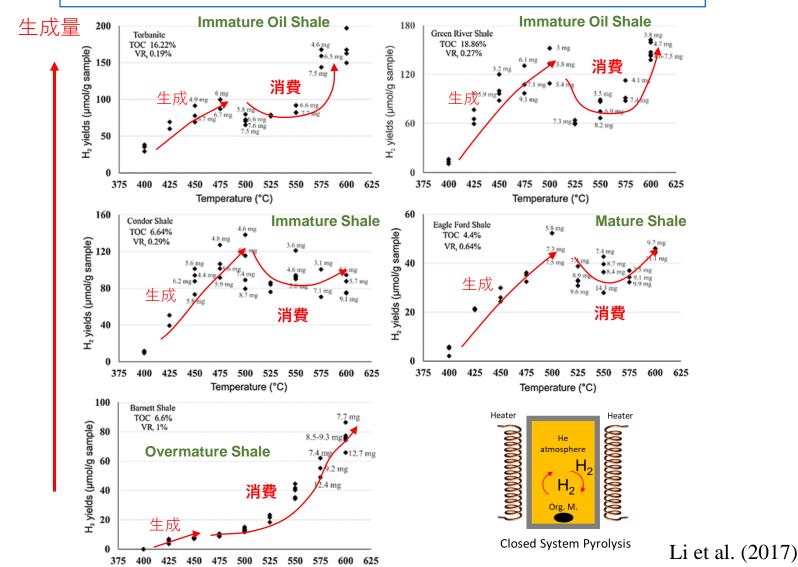
Closed System Pyrolysis



Takahashi and Suzuki (2017; Int. J. Coal Geol.)

閉鎖系熱分解でのH₂の生成と消費

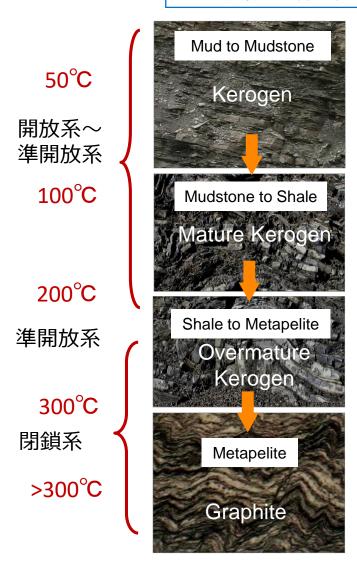
H₂ガスの場合だと、閉鎖系では熱クラッキングによって生成したメチルラジカルと水素が反応してメタンを生成するため、水素が消費される熟成段階がある.



Temperature (°C)

泥質岩中でのH₂の生成と消費

堆積盆地ではH₂ガスの生成と消費に加えて、圧密作用にともなった排出も生じている. 吸着や孔隙の孤立化などの物理的過程もガス成分の組成や濃度に影響.



水素の生成

ヘテロ結合の切断

$$eg.$$
 -COOH-CH₂-NH₂ \rightarrow CO₂ + H₂ + NH₃ Schuiling (1982) #出

水素の消費

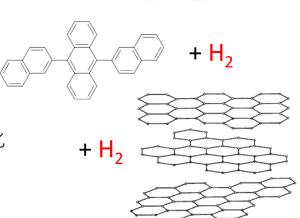
熱クラッキング 水素添加反応(飽和炭化水素の生成)



水素の生成

環化反応 芳香族化反応 縮重合反応



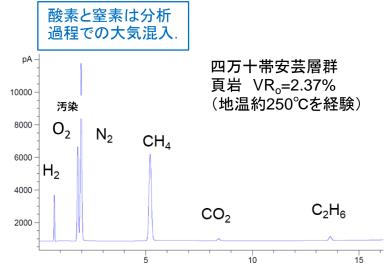


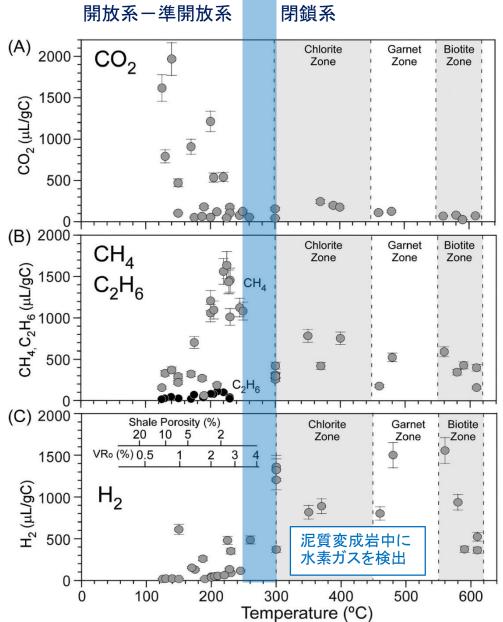
頁岩・泥質変成岩中 の残留ガス

(四万十带, 秩父带, 三波川変成帯)

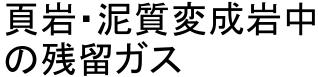
閉鎖的な高熟成度の頁岩や泥質変成岩にH₂ガスが多量存在.

低熟成段階では排出と消費によってH₂ガスの存在度は小さい.

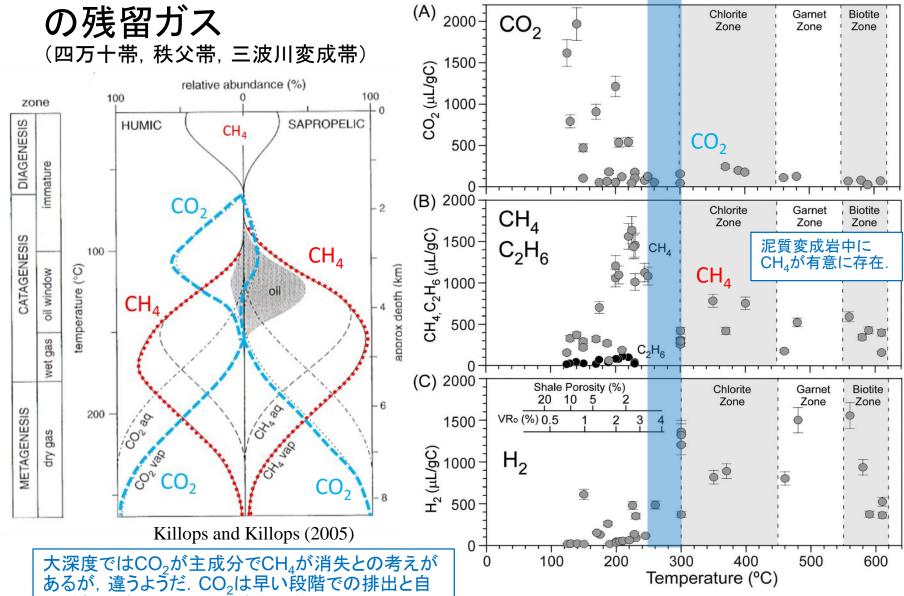




Suzuki et al. (2017; Int. J. Coal Geol.)



生鉱物形成によって多くが消失する.



開放系一準開放系

閉鎖系

Chlorite

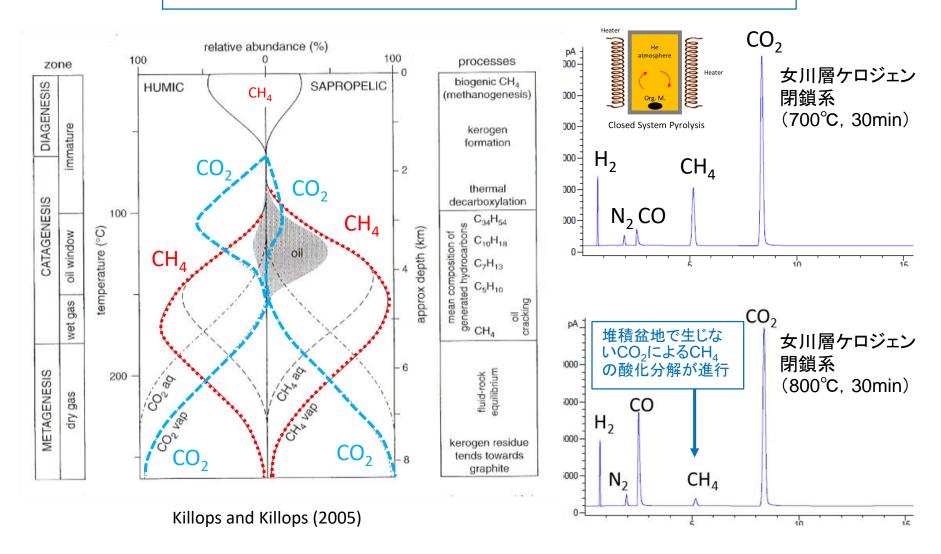
Suzuki et al. (2017; Int. J. Coal Geol.)

Garnet

Biotite

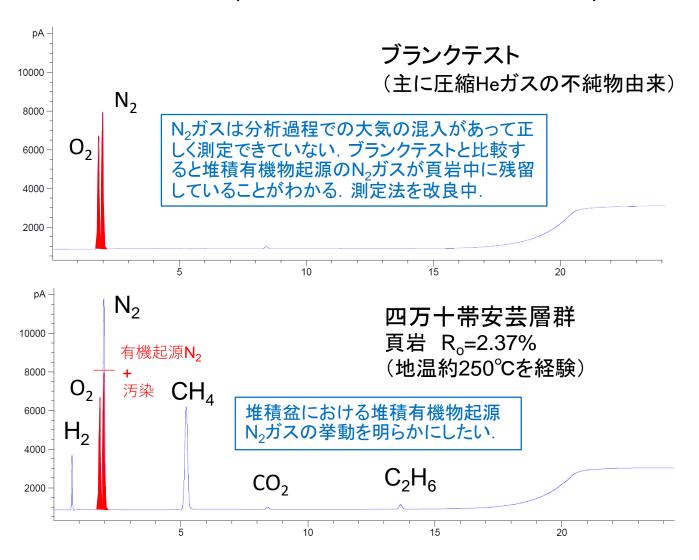
堆積盆地の大深度におけるメタン

海成ケロジェンを閉鎖系で高温度に加熱すると、 CO_2 が主成分になり、 CH_4 はほぼ消失する。しかし、埋没続成作用には開放系の段階があるので閉鎖系の加熱実験では堆積盆地におけるガスの生成と組成変化を再現できない。



高熟成頁岩中の残留Nっガス

PDHID (パルス放電Heイオン化検出器)



N₂体積濃度

新潟堆積盆地の代表的な 天然ガスのN₂濃度.

日本の天然ガス中のN₂ガスは一般に微量

N₂体積濃度

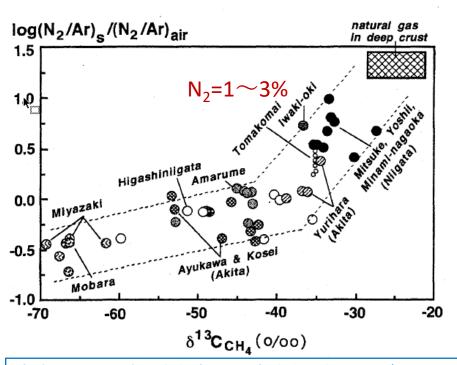
油・ガス田	油・ガス層	層準	坑井 数	N ₁ (%)	CO ₂ (%)
見附油田	1,200m I II	Sy Nt Nt	1 4 18	0.89 $1.07^{0.24}$ $0.79^{0.33}$	0.53 0.14 ^{0.17} tr
藤川ガス田	I	Sy Td	14 4	$0.08^{0.07} \\ 0.03^{0.02}$	0.08 ^{0.06} 2.07 ^{0.51}
雲出ガス田	I I a III IV V V 勝川 I	Ny Ny Ny Ny Ny Ny Ny	1 1 3 1 5 2 2	0.07 0.14 0.40 ^{0.19} 0.04 0.06 ^{0.03} 0.02 ^{0.01} 0.58 ^{0.53}	$\begin{array}{c} 0.17 \\ 0.26 \\ 0.05 \\ 0.28^{0.13} \\ 0.15 \\ 0.16^{0.05} \\ 0.15^{0.02} \\ \mathrm{tr} \end{array}$
片貝ガス田	1,000m 2,000m 2,700m 3,200m グリーンタフ	Ny Td Td Td Nt	7 1 2 5 7	0.30 0.19 ^{0.03} 0.21 ^{0.03} 2.23 ^{0.38}	0.23 0.18 ^{0.02} 0.49 ^{0.15} 7.35 ^{0.99}
吉井ガス田	グリーンタフ	Nt	27	1,89 ^{n.66}	0.080.05

^{*} associated gas

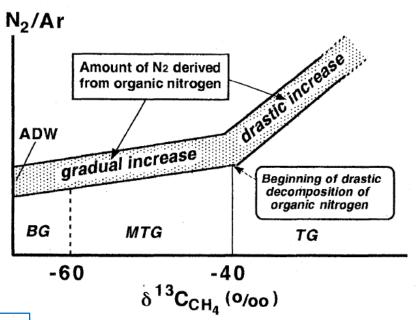
高温度を経験した天然ガスほど N_2 ガスにやや富む

油・ガス田	油・ガス層	層準	坑井 数	N ₁ (%)	CO ₂ (%)
平木田ガス田	500m 680m 750m 860m 900m 1,000m	Ny Ny Ny Sy Sy Td	1 1 1 1 1 3	0.06 tr 0.18 0.24 0.37 0.54 ^{0.18}	6.83 6.26 9.12 2.38 2.26 1.27 ^{0.18}
新胎内ガス田	900m A SIa SIb SI/SI SIMa SIIab SIIb	Ny Ny Sy Sy Sy Sy Sy	1 1 2 7 6 3 1 3	0.05 tr 0.10 ^{0.05} 0.07 ^{0.03} 0.06 ^{0.04} 0.15 ^{0.02} 0.10 0.18 ^{0.08}	1.04 1.51 $1.40^{0.27}$ $2.03^{0.61}$ $2.09^{0.31}$ $2.17^{0.34}$ 2.32 $2.10^{0.08}$
紫雲寺ガス田	500m 600m 820m I II III IV VII	Ny Ny Ny Ny Ny Ny Ny Ny	1 3 1 1 4 5 4 1 3	tr 0.060.03 tr 0.030.03	0.77 1.02 ^{0.02} 0.85 0.57 0.91 ^{0.18} 1.14 ^{0.16} 0.55 ^{0.33} 0.40 0.61 ^{0.15}
東新潟ガス田	1,185m 1,450mA 1,450mB 1,600m 2,100m 2,340m 2,900mA B C D 3,100m 3,400m 3,500m	Ny Ny Ny Ny Ny Sy Sy Sy Sy Sy Td	1 7 2 3 1 5 6 6 6 1 8 3 1	tr 0.070.02 0.050.02 0.12 0.120.04 0.110.05 0.140.03 0.03 0.100.04 0.180.11 0.16 0.17	0.49 0.80° 0.00 0.67° 0.40 0.41 0.51° 0.05 0.48° 0.04 0.31 0.43° 0.03 0.68° 0.5 1.22 1.22
	0,000m	10	1	0.17	1.66

日本の天然ガスの N_2 濃度と メタン δ^{13} Cの関係



北ほか(2001)は熟成度の高い天然ガスほど有機起源N₂ガスに富む傾向があることを既に指摘している.



窒素に乏しい陸源有機物に由来する勇払天然ガス(上図の Tomakomai) や磐城沖天然ガスにも N_2 ガスが有意に存在.

北ほか(2001;石油技誌)

有機起源N2は根源岩中でどのように生成するのか? CH4とN2は同じ根源岩中で生成したのか?

N₂に富む 天然ガス

World-wide occurrence of nitrogen-rich natural gases

N_2 体積濃度

- 💳 🛧 🔪	word was occurrence of introgen from integral gases									
富む	Region	Location/Coordinates	Reservoir formation	N ₂ [vol. %]	Reference					
ドガス	Eastern Europe		470-							
	N Estonia		Lower Cambrian arcosic sandstone	98.5-99.5	Beyer (1954/55)					
	Tujmasa		metamorphic basement	>80	Müller et al. (1973)					
	Tataria	Russian Shield	Middle Carboniferous	90–99	id.					
	Volga–Ural basin		Permo-Carboniferous	30–40	id.					
	Volga–Ural basin	Iwanowskaja	P_2	89.54	Maksimow et al. (1973)					
		Soboloewskoje	P_2	95.43	id.					
		Jantschikowskaja	C_2	99.4	id.					
		Buldyrskaya	C ₂	K99.1	id.					
は、国の主然	ガフロ	Kysyl-Kjutschewskoje	P_i^{ka}	98.52	id.					
諸外国の天然 はほとんどがN からなるもの <i>た</i>	ハベに	Nytwenskaja	P_2	99.59	id.					
まはとんとが 「	N ₂ カス	Mar-Posad	P_1	98.8	id.					
witz+n+	ジセス	Sundyrskaya	C_2	97.5	id.					
いらみるものん	いめる.	Basan	P_1	99.9	id.					
		Akamurskaya	C_3	100	id.					
		Ishewskaja	C_2	99.9	id.					
		Arkul	P_1^a	85.0	id.					
		Syranskaja	P_1	91.5	id.					
		Polomez-Kokuiskoje	P_1^{a}	98.9	id.					
		Sowjetskoje	C ₀ k	99.7	id.					
	Sweden		-1							
		Dannemora	Precambrian	19.7–66.4	Beyer (1954/55)					
		Ammeberg		44.8	id.					
		Boliden		22.9–36.6	id.					
	USA			22.5	14.					
	Colorado	Model Dome		79.71	id.					
	Kansas	Augusta-Feld	Upper Carboniferous	85.56	id.					
	Texas	Westbrook	Permian	95.6	id.					
	Utah	Woodside	Permian	62.33	id.					
	Washington	Woodside	Termun	98.5	id.					
	California	Great Valley	Cretaceous	up to 87	Jenden et al. (1988)					
	Germany	Great Valley	Cromecous	up to o	senden et al. (1966)					
	East Hannover			20-90	Philipp and Reinicke (1982)					
	North Sea		Rotliegendes	50	Kent and Walmsley (1970)					
	.,01111 004		Rotliegendes	60	id.					
			Rotliegendes	95	id.					
			Rotliegendes	50	id.					
	Alpine Molasse	Pfullendorf	Stubenssandstone	19.5	Wollanke (1983)					
	. upine monase			17.0						



長野県北部フォッサマグナ地域の天然ガス

(加藤ほか, 2014)

N₂体積濃度

-				力	・ス	組	成	分	析	値 (vol.%	<u>()</u>		ウェットネス
	番号	試料名	O_2	N_2	C_1	C_2	C_3	i-C ₄	n-C ₄	<i>i</i> -C ₅	$n-C_5$	$n-C_6$	CO_2	(%)
	G-1	執田光	0.24	10.00	85.99	0.35	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.40	0.43
	G-2	天神沢(1)	0.33	1.50	86.72	6.19	3.35	0.65	0.66	0.21	0.10	0.01	0.27	11.4
		(2)	0.06	2.09	87.40	5.99	2.94	0.52	0.49	0.15	0.06	0.03	0.28	10.4
	G-3	中塚	0.40	2.59	85.43	5.72	3.08	0.63	0.73	0.29	0.13	0.03	0.97	11.0
	G-4	西京	0.52	5.29	89.57	1.72	0.76	0.17	0.18	0.10	0.04	0.02	1.62	3.23
	G-5	小田切	0.86	5.39	85.94	0.22	0.05	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	7.51	0.36
	G-6	小淵	0.42	4.16	87.77	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.63	0.02
	G-7	花上(1)	1.02	28.22	69.08	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.67	0.01
		(2)	1.06	10.43	86.49	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.01	0.01
	G-8	鑪	0.63	50.08	28.91	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	19.38	3.34
		住良木 SK-2	0.17	0.22	84.94	3.99	2.82	0.79	0.66	0.25	0.12	0.04	0.00	9.26
		小田切			l									
ĩ		C-3	0.20		89.9								9.90	
)).		C-10	0.15		92.38	3.97							3.50	4.12
		C-13	0.0		94.2								7.3	
		基礎試錐												
		「富倉」			85.10	7.86	3.15	0.42	0.67				0.04	12.4
									117	w. L .	>フ・	7.0	150	V 100

日本のフォッサマ グナ地域の天然ガ スは N_2 ガスに富む.

ウェットネス: $\Sigma C_{2-6}/\Sigma C_{1-6}\times 100$

沖縄本島南部の温泉井のガス組成

採ガス地名	CH ₄ CO ₂	O ₂	N ₂
西原農連製糖工場	84. 5	1.4	10. 2
与那原東部配電会社	86. 4 0. 3	0.5	12. 8
馬	91. 3 0. 3	0.5	7. 9
与那原東陽バス会社	88. 7	0. 5	10, 8
国際商事会社	91. 7		8. 3

島尻層群豊見城層中の水溶性天然ガスなど沖縄天然ガス研究グループ(1971)

沖縄の天然ガスにもN₂ガス に富むものがある.

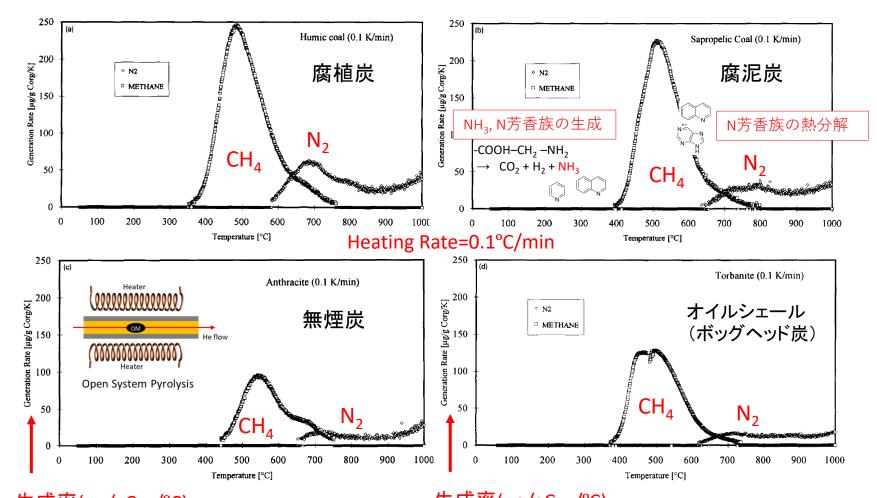
沖縄本島南部の温泉井のガス組成 (加藤ほか, 2012: 石油技誌)

(兼島, 1959)

No.	試料	産出			ガ	ス組成	分析值	(vol%)				補正	ウェットネス
		層準	O ₂	N_2	C_1	C_2	C_3	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	CO ₂	N_2	(%)
	南城 R1												•
	2/6		0.46	3.10	95.84	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.53	1.41	0.06
	2/7		0.73	3.91	94.71	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.59	1.22	0.06
1	ロワジール	基盤岩	0.87	10.33	88.29	0.02					0.49	7.15	0.02
2	ちゅらーゆ	基盤岩	20.31	79.47	0.07						0.14	5.14	
			0.40	9.90	86.50	0.06	0.00				0.60	8.44	0.07
3	宜野湾	基盤岩	8.23	36.88	54.47	0.01					0.40	6.76	0.02
4	ジスタス	基盤岩	0.84	11.27	87.56	0.02					0.31	8.20	0.02
5	具志頭 R1	T_1, T_3 層											
		50 5	0.34	2.06	96.9	0.05	0.02	0.01	0.02		0.36	0.82	0.10
	琉政-1	T5層	0.18	3.79	95.9	0.03	0.00				0.09	3.13	_
	琉政-2	T ₁₃ 層	0.48	9.72	89.5						0.24	7.96	0.09
	琉政-3	T_3, T_5 層	0.37	2.95	96.4	0.09	0.00					1.60	

石炭・オイルシェールからのN2生成(開放系熱分解)

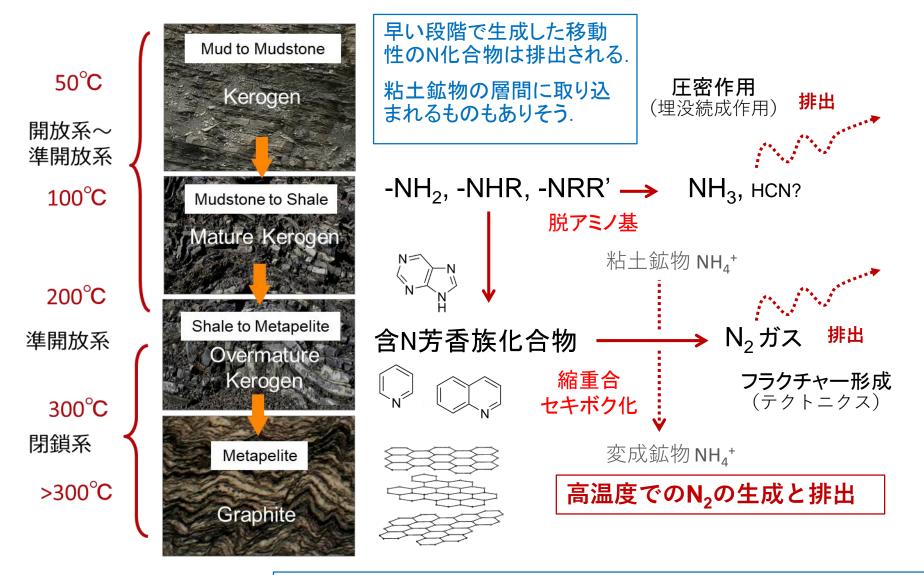
室内での開放系熱分解ではN2ガスはCH4よりも後の段階で生成.



生成率(μg/gCorg/°C)

生成率(μg/gCorg/°C)

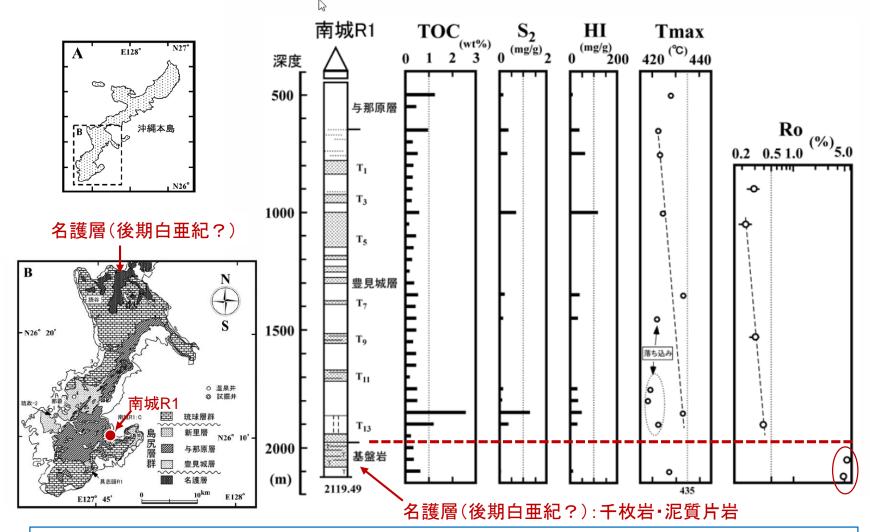
堆積盆地におけるN化合物の排出とN2の生成



そのため、Nに富むケロジェンから多量のN2が生成するとは限らない.

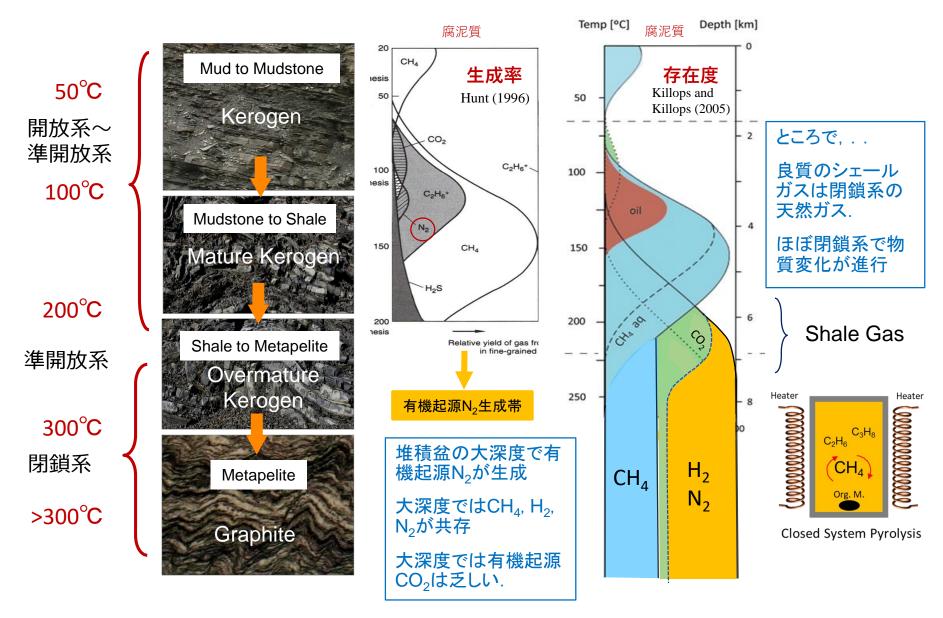
沖縄県南部の南城R1

(加藤ほか, 2012)

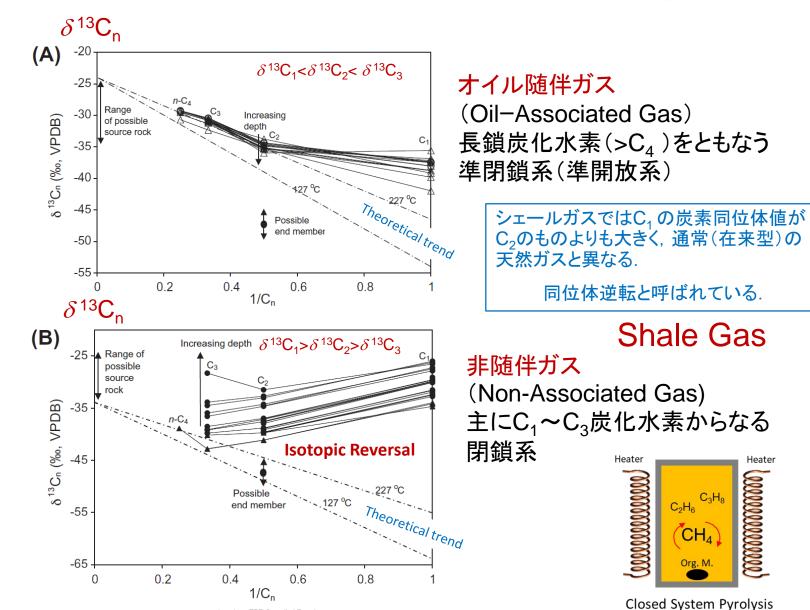


沖縄県南部の天然ガスに豊富な N_2 は、深部の基盤岩を形成する泥質変成岩由来か? フォッサマグナ地域の N_2 も深部の泥質変成岩に由来しているかもしれない.

CH₄, N₂, H₂の生成と存在度



シェールガスに認められる同位体逆転(isotopic reversal)

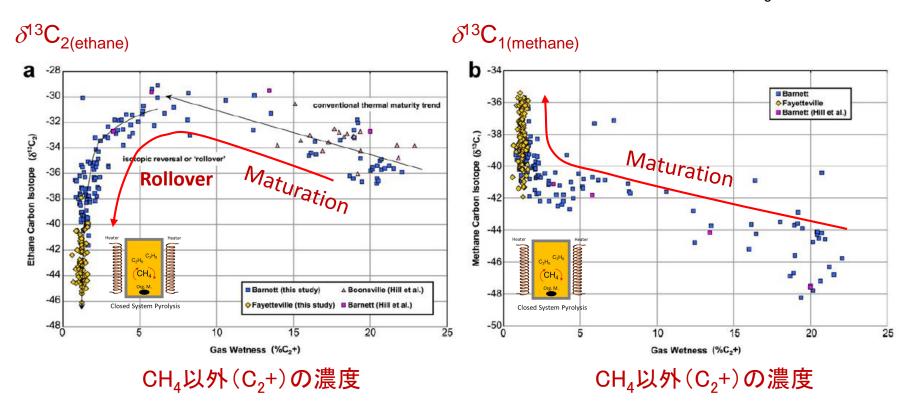


Laughrey TBR Compiled Rev.xls

Burruss and Laughrey (2010)

C₂炭素同位体組成の反転(isotopic rollover)

シェールガスに認められる炭化水素ガス組成と炭素同位体組成の変化(R_o=1 to 2.5%)

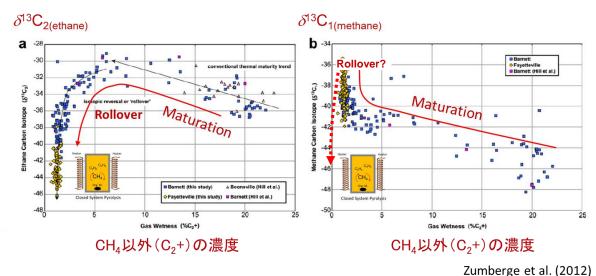


Zumberge et al. (2012)

シェールガスでは熟成作用の進行に伴ってC₂の炭素同位体値が 増加傾向から減少傾向へ反転.一方, C₁の炭素同位体値は急増. 同位体反転と呼ばれている.

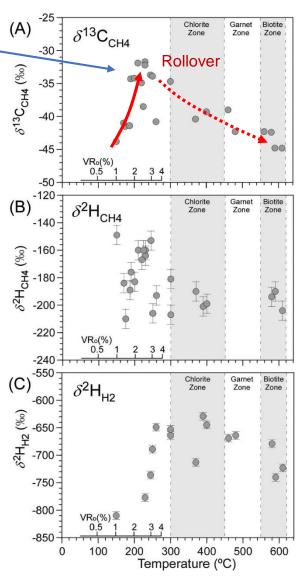
メタン同位体組成の反転

泥質変成岩ではC₁の炭素同位体値が減 少傾向に転じ、同位体反転が認められる。



メタンの拡散による同位体分別? メタンの重合反応による同位体分別? 炭化・結晶化(セキボク化)による同位体分別?

大深度の閉鎖系での物質変化に関する新たな知見が増えつつある.



Suzuki et al. (2017)

おわりに

堆積盆地の大深度における有機物起源ガスの生成や 組成変化を明らかにするためには、有機物タイプや 熱史のほか、

- (1) 開放性・閉鎖性・排出の歴史
- (2) 高温高圧下での熱化学反応
- (3) 高温高圧下での移動・拡散
- (4) 無機物との相互作用に関するさらなる理解が不可欠.

堆積盆地に関する多様 な知識が不可欠.

(5)堆積岩類からなる基盤岩の再検討

も重要な課題.

基盤岩の更なる熟成・変成や変形・破壊によって排出されるガス成分も無視できない.