

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21540466
 研究課題名（和文）深部コールベッドメタンの挙動

研究課題名（英文）Behavior of Deep Coalbed Methane

研究代表者

鈴木 德行 (SUZUKI NORIYUKI)
 北海道大学・大学院理学研究院・教授
 研究者番号：00144692

研究成果の概要（和文）：地下深部の石炭中で生成したメタンが移動集積して多くの天然ガス鉱床が形成されている。一方、石炭中に残存しているメタンも有用な天然ガス資源として利用できる。日本の代表的な始新世石炭中の残留メタンの特徴について研究し、残留メタンが非常に大きな炭素・水素安定同位体比を持っていることを明らかにした。また、石炭が高い温度を経験すると残留メタン濃度が高まり資源価値が増すことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Many natural gas deposits were formed due to migration and accumulation of methane generated in deep buried coal. On the other hand, residual methane in coal can also be used as useful natural gas. Characteristics of residual methane in Japanese typical Eocene coal was investigated, showing that coal residual methane is characterized by remarkably high carbon and hydrogen isotope ratios. Resource potential of coal residual methane increases with increasing paleo-temperature which coal experienced in the geologic past.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000円	480,000円	2,080,000円
2010年度	1,000,000円	300,000円	1,300,000円
2011年度	900,000円	270,000円	1,170,000円
年度			
年度			
総計	3,500,000円	1,050,000円	4,550,000円

研究分野：数物計科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地質学

キーワード：コールベッドメタン，古第三紀，熱分解ガス，生物起源ガス，石狩層群，PDHID，パルス放電イオン化検出器。

1. 研究開始当初の背景

現在利用している石油・天然ガスは、根源岩より排出され、多孔質なキャリアベツトを

移動し、地層流体として貯留構造に集積したものである。一方、地下深部で熱熟成によって生成されたものの、根源岩から排出されず

にそのまま残存している非排出炭化水素がある。その代表的なものがコールベットメタン、シェールガスである。前者は炭層中に、後者は有機質頁岩中に遊離態で存在している。特に、炭層は炭化水素ガスの吸着性が高く十分な量のメタンガスがトラップされている。また、在来型の石油天然ガスと比べて世界各国に広く分散して存在しており、現在、コールベットメタンへの関心が世界的に高まっている。炭層規模が大きく開発が容易な米国、カナダ、オーストラリアでは既に一部は実際に利用されている。一方、日本をはじめ東アジアにおいても、コールベットメタンの資源ポテンシャルは非常に高いと考えられるが、まだ実際に活用されていない。

近年盛んに行われた地下物理探査の結果によると、北海道天北地域、日高山脈西部、青森・岩手の太平洋側海域にかけて、東西約100km、南北約1000kmにわたって古第三紀の挟炭層が地下深部に広域に分布していることが明らかになっている（鈴木，石油技誌70, 101-103, 2005）。古第三紀挟炭層のほとんどが地下深部に分布しているため、現在の技術によっていわゆる石炭として採鉱することは困難である。そのため、これらの膨大な炭層はいわゆる可採資源量と見なされていない。しかしながら、熱熟成によって多量の炭化水素ガスが生成し、それらがコールベットメタンとして地下深部の炭層中に蓄えられていることが考えられる。深度数百mより深い場所に存在する炭層のコールベットメタンを効率的に採取するのは容易ではないので、地下深部の炭層はコールベットメタン採取の対象にもなりにくい。

2. 研究の目的

北海道や三陸沖の地下深部に分布する新生代古第三紀の石炭や炭質頁岩に注目して、それらの石油根源岩としての特徴と炭化水

素生成ポテンシャルについて研究を行ってきた。その結果、これらの新生代石炭は裸子植物からなる古生代、中生代の石炭と比較して、はるかに高い炭化水素生成ポテンシャルを有していることが明らかになった。このような新生代の石炭、炭質頁岩中で生成した炭化水素の一部は実際に日本最大級の北海道勇払石油天然ガス鉱床を形成している。しかし、石炭の高い炭化水素吸着能力のために、石炭や炭質頁岩からの炭化水素の効果的な排出（一次移動）には泥質石油根源岩と比べて非常に高い熟成度（ビトリナイト反射率が0.9%以上、古地温140°C以上）が必要である

（Yessalina, Suzuki et al., *J. Petrol. Geol.*, 2006）。北海道、東北日本太平洋側に分布する新生代石炭、炭質頁岩では、このような熟成度に達しているものは限られており、炭層内で生成した炭化水素ガスの多くが排出されずにそのまま炭層内に保持されているものと考えられる。一方、日本や東アジアの新生代炭層は大陸縁辺の活動的な地域に位置しており、活発なテクトニクスによる著しい変形を受けており、断層や破碎帯に位置するものも少なくない。炭層が破碎されることによって充填された炭化水素ガスの排出が促されることがあれば、構造帯付近のトラップに効果的に天然ガス鉱床が形成される可能性がある。現在、石油炭化水素の根源岩からの排出（一次移動）は、熟成作用による石油炭化水素の十分な生成によって誘発されるものと考えられている。これに対して、申請者は活動的な地域で生じているテクトニクスによる根源岩の破碎も炭化水素ガスの排出を促進する重要なメカニズムではないかとの着想に至った。これは特に日本のような活動的な地域におけるコールベットメタンの挙動と天然ガス鉱床の成立を考える上で無視できない重要な地質過程ではないかと

考えた。以上のことから本研究では次のことを研究目的とした。

(1) 微量な無機・有機ガスの同時高感度測定法の開発。

(2) 熟成作用の進行にともなう炭化水素ガスの生成と存在態変化の解明。

(3) 機械的破壊による無機ガス、炭化水素ガスの排出と排出メカニズムの解明。

3. 研究の方法

地下深部における炭層の機械的破壊にともなって排出されるコールベットメタン量とその特徴を明らかにするため、北海道の主要な炭層露頭より研究試料を採取する。採取した試料について、反射顕微鏡により石炭基質の微細組織、とくに間隙分布の観察を行う。また、コールランク(熟成度, 最大被熱温度), 遊離態コールベットメタン濃度, 間隙率, 浸透率を測定し, 熟成度の変化にともなう遊離態コールベットメタンの濃度変化を明らかにする。以上の成果をもとにして炭層破壊にともなうコールベットメタンの排出とその資源ポテンシャルを明らかにする。

4. 研究成果

平成 21 年度は微量の無機・有機ガスのパルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) による測定方法を確立させた。貯留岩中の天然ガスは高濃度であるため感度の低い熱伝導度検出器 (TCD) でも分析ができるが, 石炭などの各種堆積岩にともなう微量の気体成分を測定する場合は容易でない。従来から炭化水素分析に用いられている水素炎イオン化検出器 (FID) は高感度なので微量の炭化水素ガスを分析できるが, 無機ガスの検出ができない。PDHID は高感度で汎用な検出器であり, Ne 以外の不活性ガス, 揮発性の無機物や有機物を検出することができる。

PDHID はサブ ppb~数千 ppm の試料濃度に適

用でき, 被分析成分のイオン化率は 0.01~0.1%程度なので, 実際的には非破壊分析法と呼べるものである。しかし, PDHID は無機物, 有機物を問わずほとんどの気体物質を検出するため, 気体成分を十分に分離しなければならない。Shincarbon ST (信和化工) を充填したマイクロパックドカラムと PDHID を組み合わせることによって微量の天然ガス中の無機ガス, 有機ガスの同時分析を行うことが可能になった (Saito, Suzuki, and Takahashi, *Geochem. J.*, in press ほか)。

平成 22 年度にはコールベッドガス中の二酸化炭素や炭化水素ガスの炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}$) や水素同位体組成 (δD) を測定するための前処理法の確立と平成 21 年度に確立した PDHID による無機・有機ガスの同時分析法を用いて, 北海道美唄地域の三美炭鉱に露出する始新世亜瀝青炭中のコールベッドガスの分析を行った。

コールベッドガス中の無機ガスや炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ や δD が測定できれば, それらの成因や起源を明らかにすることができる。しかし, 同位体質量分析には十分な濃度の試料が必要なため, 微量な気体成分を濃縮する必要がある。通常, メタンのトラップと濃縮は液体窒素や活性炭を用いて行うことができる。本研究では吸着型充填剤 Unibeads C (GL サイエンス社) を充填したガラスカラムを用いてドライアイス程度の温度でメタン, エタン, プロパン, 二酸化炭素を濃縮し, GC—燃焼/熱分解—質量分析計に導入するための前処理システムを構築した。

我が国の始新世石炭の多くは亜瀝青炭 ($R_o=0.3\sim 0.6\%$) に分類される。このような亜瀝青炭のコールベッドメタン資源ポテンシャルを明らかにするため, PDHID による同時分析法を用いて, 北海道美唄地域の三美炭鉱に露出する始新世亜瀝青炭の分析を行っ

た。その結果、粉碎にともなって遊離するガス中に水素、一酸化炭素、メタン、二酸化炭素、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、イソブタン、ブタンが検出され、それらの濃度は粉碎時間にほぼ比例して増加した。炭化水素中で最も多いメタンの放出量は常温常圧で約 20(mL/g)であった。その炭素同位体組成からこれは熱分解起源のメタンだと判断された。熟成度の低い亜瀝青炭の場合は熱分解起源コールベッドメタンの資源ポテンシャルは小さい。さらに熟成した瀝青炭 (Ro=0.6-1.6%) であれば十分な熱分解起源コールベッドメタンの資源ポテンシャルが期待される (Saito, Suzuki, Takahashi, 2011, 28th TSOP ANNUAL MEETING, Halifax, CanadaTSOP ほか)。

平成 23 年度には、破壊にともなって放出されるメタンガスの資源ポテンシャルを明らかにするため、実験室で亜瀝青炭を加熱熟成させ、残留するガスの組成と濃度、および $\delta^{13}\text{C}$ や δD の変化について検討した。美唄層亜瀝青炭 (Ro=約 0.5%) を 325°C で 24 時間、350°C で 48 時間、窒素雰囲気下で加熱し残留ガス濃度とメタン、二酸化炭素の炭素・水素安定同位体比を測定した。加熱された石炭中の残留ガス濃度は急増したが、残留ガス濃度に大きな差は認められなかった。これは生成したガスの多くが石炭から排出されたためである。また、残留ガスでは通常熱分解ガスと比較してメタンの相対濃度が小さく、メタンがより排出されたことを示している。これはガスの排出にともなってガスの組成分別が生じていることを示している。メタン、二酸化炭素の炭素・水素安定同位体比はいずれも熟成度の高い残留ガスほどより大きな値を持っている。メタンの炭素同位体比は初期値 -19.7‰ から、-14.5‰、-9.8‰ と大きく変化し、メタンの排出にともなって大きな

同位体分別が生じていることが初めて明らかになった (Takahashi, Suzuki, and Saito, 2011, 28th TSOP ANNUAL MEETING, Halifax, CanadaTSOP ほか)。

6. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① Saito, H., Suzuki, N., Takahashi, U.K. Simultaneous and sensitive analysis of inorganic and organic gaseous compounds by pulsed discharge helium ionization detector (PDHID) *Geochem. J.* (in press) 査読有
- ② Inoue, T. Suzuki, N., Hasegawa, H., and Saito, H. Differential transportation and deposition of terrestrial biomarkers in middle Eocene fluvial to estuarine environments, Hokkaido, Japan. *International Journal of Coal Geology*, 96-97 巻, P 39-48, 2012, 査読有
- ③ Saito, H. and Suzuki, N. Carbon isotope composition of bishomohopanoic acid in Miocene to recent marine sediments from the Nankai Trough (ODP Leg 190, Site 1178). *Organic Geochemistry*. 78 巻, P97-102, 2011, 査読有
- ④ Saito, H. and Suzuki, N. Carbon isotope composition of bishomohopanoic acid in Miocene to recent marine sediments from the Nankai Trough (ODP Leg 190, Site 1178). *Organic Geochemistry*, 27 巻, P97-102, 2011. 査読有
- ⑤ Gay, A. Takano, Y, Gilhooly III, W.P, Berndt, C, Heeschen, K, Suzuki, N., Saegusa, F, Nakagawa, F, Tsunogai, U, Jiang, S, Y, and Lopez, M Geophysical and geochemical evidence of large scale fluid flow within shallow sediments in the eastern Gulf of Mexico, offshore Louisiana. *Geofluids* doi/10.1111/J.1468-8123, 2010, 査読有.
- ⑥ Amo, M, Suzuki, N., Kwawmura, H, Yamaguchi, A, Takano, Y. and Horiguchi, T. Sterol composition of dinoflagellates, different abundance

and composition in heterotrophic species and resting cysts. *Geochemical Journal*, 卷, P225-231, 2010, 査読有.

- ⑦ Kikuchi, T, Suzuki, N, and Saito, H. Change of hydrogen stable isotope ratios of n-alkanes, pristane, phytane, and aromatic hydrocarbons in Miocene siliceous mudstones with increasing maturity. *Organic Geochemistry*, 41 卷, P940-945. 2010, 査読有.
- ⑧ Saito, H. and Suzuki, N. Distribution of acyclic and cyclic biphytanedioles in recent marine sediments from IODP Site C0001, Nankai Trough. *Organic Geochemistry*, 41 卷, P940-945, 2010, 査読有
- ⑨ Suzuki, N, Yessalina, S, and Kikuchi, T. Probable fungal origin of perylene in Late Cretaceous to Paleogene terrestrial sedimentary rocks of northeastern Japan as indicated from stable carbon isotopes. *Organic Geochemistry*, 41 卷, P234-241, 2010, 査読有
- ⑩ Hasegawa, H, Suzuki, N, and Saito, H. Coal-bearing succession of the middle Eocene Ishikari Group in Sanbi Coal Mine, central Hokkaido. *Journal of Geological Society of Japan*, 115 卷, XV-XVI, 2009, 査読有
- ⑪ 菊地 徹 鈴木徳行, 齋藤裕之 高等植物ワックスのD/H比から見た古第三紀中緯度地域の大陸水循環. -基礎試錐「三陸沖」の例- 石油技術協会誌, 74 卷, 500-502, 2009. 査読有
- ⑫ 天羽美紀, 荻野恭子, 鈴木徳行. 現生ハプト藻 *Emiliana huxleyi* 培養試料中の長鎖アルケノンのGC/MS解. *Researches in Organic Geochemistry*, 25 卷, 91-94, 2009, 査読有

[学会発表] (計 26 件)

- ① 齋藤裕之, 鈴木徳行, 高橋幸士. 沼ノ端 SK-10D 坑井より得たカッティングス石炭試料中の熱分解炭化水素ガスの炭素同位体組成. (口頭発表). 日本地球化学会第 58 回年回, 2011. 札幌北海道大学学術交流会館

- ② Saito, H, Suzuki, N, Takahashi, U. K, Hasegawa, H. Resource potential of thermogenic coalbed methane in Paleogene coals, Hokkaido Japan. (ポスター) 28th TSOP ANNUAL MEETING, Halifax, August 1, 2011, Halifax, Nova Scotia Canada
- ③ 西村幸恵, 鈴木徳行, 松本公平, 菊地徹 粘土質岩と珪質泥岩での熟成作用ともなう芳香族炭化水素の素同位体組成の変化, 日本有機地球化学会年会, 2011年9月16日, 北海道大学学術交流会館
- ④ 今川達也, 鈴木徳行, 齋藤裕之, 松本公平, 高等植物セスキテルペノイドの加水熱分解生成物の特徴, 第 29 回日本有機地球化学会シンポジウム ポスター発表, 2011, 福岡, 九州大学西新プラザ. (最優秀ポスター発表賞受賞)
- ⑤ 高橋幸士・鈴木徳行・齋藤裕之, 北海道古第三紀垂瀝青炭に伴う石炭中の気体成分変化, 日本有機地球化学会第 29 回年会, 2011年9月1日, 福岡, 九州大学西新プラザ
- ⑥ Koji U. Takahashi, Noriyuki Suzuki, Hiroyuki Saito, Hydrocarbon and non-hydrocarbon gases obtained by the pulverization of Hokkaido Eocene coal, The Society for Organic Petrology Halifax 28th Annual Meeting, 2011 August, カナダ
- ⑦ Inoue, T, Suzuki, N, Hasegawa, H, Saito, H. Fractionation and deposition of terrestrial biomarkers in the middle Eocene fluvial environment, 2nd Annual Symposium of IGCP-581 "Evolution of Asian River Systems: 11-14th June, Japan, Hokkaido, Japan
- ⑧ 鈴木徳行, 道央～三陸沖の古第三紀石炭の炭化水素地球化学的特徴, 石油技術協会-海洋研究開発機構 共催シンポジウム「地下圏微生物と石炭起源の炭化水素資源」(招待講演), 平成 23 年, 東京, 東京大学小柴ホール
- ⑨ Suzuki, N. and Kikuchi, T. Higher plant D/H ratio and a possible fungal biomarker showing ultra-humid climate in mid-latitude East Asia Pacific rim during the Eocene, 2nd Annual

Symposium of IGCP-581 "Evolution of Asian River Systems: Tectonics and Climates", 平成 23 年, Sapporo, Japan

- ⑩ 鈴木德行・高橋幸士・齋藤裕之, 石炭や頁岩に含まれる炭化水素ガスの特徴, 平成 23 年度石油技術協会春季講演会, 平成 23 年, 国立オリンピック記念青少年総合センター, 東京
- ⑪ 鈴木德行, 堆積盆地における炭化水素の水素同位体組成の変化, 第 28 回日本有機地球化学シンポジウム, 2010 年 8 月 6 日, 石油資源開発株式会社 長岡鉱業所
- ⑫ 齋藤裕之, 鈴木德行, 深部古第三紀石炭中の熱分解起源炭化水素ガスの地球化学的特徴, 第 28 回日本有機地球化学シンポジウム, 2010 年 8 月 6 日, 石油資源開発株式会社 長岡鉱業所
- ⑬ 高橋幸士, 鈴木德行, 齋藤裕之, 長谷川精, パルス放電ヘリウムイオン化検出器による始新世亜歴青炭のガス分析, 第 28 回日本有機地球化学シンポジウム, 2010 年 8 月 6 日, 石油資源開発株式会社 長岡鉱業所
- ⑭ 鈴木德行, 堆積盆地における各種炭化水素の安定水素同位体組成の変化, 2010 年度日本地球化学会第 57 回年会, 2010 年 9 月 7 日, 立正大学 熊谷キャンパス
- ⑮ 齋藤裕之, 鈴木德行, パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) による天然ガスの無機・有機成分同時測定, 2010 年度日本地球化学会第 57 回年会, 2010 年 9 月 7 日, 立正大学 熊谷キャンパス
- ⑯ 高橋幸士, 鈴木 德行, 齋藤 裕之, 長谷川 精, 角皆 潤, 北海道古第三紀亜歴青炭に含まれる気体成分の地球化学的特徴, 2010 年度日本地球化学会第 57 回年会, 2010 年 9 月 7 日, 立正大学 熊谷キャンパス
- ⑰ 鈴木德行, 菊地徹, 菌類バイオマーカーと陸上植物水素同位体比が示す始新世東アジア中緯度陸域の超湿潤気候, 日本地質学会第 117 年学術大会, 2010 年 9 月 18 日, 富山大学
- ⑱ 齋藤裕之, 鈴木德行, 高橋幸士, 沼ノ端 SK-10D 坑井より得た北海道古第三紀石炭の熱分解起源コールベッドメタンの資源ポテンシャル, 日本地質学会第 117 年学術大会, 2010 年 9 月 18 日, 富山大

学

- ⑲ 鈴木德行, Svetlana Yessalina, 菊地徹炭素同位体からみた古第三紀堆積物中のペリレンの起源. 第 27 回日本有機地球化学会シンポジウム, 2009 年 8 月 5 日, くにびきメッセ (島根県, 松江市)
- ⑳ Saito, H, Kaksonen, A, Morono, Y, Inagaki, F, Suzuki, N Microbial biomarkers in deep marine sediments from IODP NanTroSEIZE, Site C0001. Nankai Trough, Japan. 24th International Meeting on Organic Geochemistry, 2009 年 9 月 7 日, Bremen (Germany)
- ㉑ Kikuchi, T, Suzuki, N, Saito, H. D/H ratios of higher plant wax in mature terrigenous mudstones suggesting highly humid climate in mid-latitude East Asia during the Paleogene, 24th International Meeting on Organic Geochemistry, 2009 年 9 月 7 日, Bremen (Germany)
- ㉒ 菊地徹, 鈴木德行, 齋藤裕之, 高等植物ワックスの D/H 比から見た古第三紀中緯度地域の大陸水循環 - 基礎試錐「三陸沖」の例 -, 平成 21 年度石油技術協会春季講演会, 2009 年 6 月 4 日, 国立オリンピック記念青少年総合センター (東京都)

〔図書〕 (計 2 件)

- ① 鈴木德行, 日本地質学会編 朝倉書店 「日本地方地質誌 1. 北海道地方」 第 11 章, 11.1 燃料資源, 11.1.1 石油天然ガス鉱床, p.401-403, 2010 年
- ② 鈴木德行, 在田一則, 竹下徹, 見延庄士郎, 渡部重十他 編著, 北海道大学出版会, 「地球惑星科学入門」 第 12 章地球エネルギー資源. p.137-150, 2010 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木德行 (SUZUKI NORIYUKI)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号: 00144692

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし