

|         |  |
|---------|--|
| 氏名(本籍)  | 猪狩俊一郎(福島県)   |
| 学位の種類   | 博士(理学)   |
| 学位記番号   | 博乙第1731号   |
| 学位授与年月日 | 平成13年3月23日   |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第2項該当   |
| 審査研究科   | 数理物質科学研究科  |
| 学位論文題目  | Organic geochemical study of major natural gases in Japanese gas fields<br>(日本に産する主要な天然ガスの有機地球化学的研究) |
| 主査      | 筑波大学教授 P h . D . 下山晃   |
| 副査      | 筑波大学教授 理学博士 岡本健一   |
| 副査      | 筑波大学教授 理学博士 菊地修  |
| 副査      | 筑波大学教授 P h . D . 山本泰彦  |

### 論文の内容の要旨

天然ガスは、その起源により熱分解ガスと微生物起源ガスに分解できる。熱分解ガスはケロジェンの熱分解により生成し、メタンが主成分であり、メタン以外のアルカンを数%含み、微生物起源ガスは微生物による二酸化炭素の還元、あるいは有機物の分解により生成し、メタンが主成分であり、非メタン炭化水素をほとんど含まないことが知られている。

本論文は、第一章では、日本に産する主要な天然ガスの炭化水素組成を測定し、その決定要因について明らかにした。このため、熱分解ガスと微生物起源ガスについてこれまでの研究では測定されていなかったネオペンタンを加えた軽質炭化水素ガスの測定を行った。その結果、 $C_2H_6/C_3H_8$ 比と neo- $C_5H_{12}/iso-C_4H_{10}$ 比、 $C_2H_6/C_3H_8$ 比と neo- $C_5H_{12}/iso-C_5H_{12}$ 比、neo- $C_5H_{12}/iso-C_4H_{10}$ 比と neo- $C_5H_{12}/iso-C_5H_{12}/iso-C_5H_{12}$ 比の間に直線関係が存在することが認められ、この説明として、水素引き抜きによる分解反応でのこれら炭化水素の反応速度の違いによることを明らかにした。

第二章では、天然ガスの根源岩から貯留岩までの移動に際してのこれら炭化水素の分別組成変化について明らかにした。このため、岩石・鉱物を充填したカラムを用いたガスクロマトグラフ法による炭化水素間の移動による組成変化を調べた。その結果、分別は充填した試料が粘土鉱物やゼオライトを含む場合に認められた。また、粘土鉱物の中でもモンモリロナイトをはじめとする層間水を持つもので大きな分別が起きることが判明し、ゼオライトではクリノプチロライトを用いると、直鎖の炭化水素が選択的に吸着されることが分かった。しかし、これらの結果はガスクロマトグラフ法によるものであり、自然界での分別に際しては鉱物の吸着水の有無により分別が大きく左右されることを考察・検討し、特殊な分別作用は天然ガスの移動に際して起きないことを明らかにした。

第三章では、メタン、エタン、プロパンの炭素同位体比の測定により、天然ガスの持つ同位体比の決定要因、ガスの起源の決定、熱分解ガスと微生物起源ガスの混合比の決定を行った。このため、それぞれ、ガスクロマトグラフで単離したメタン、エタン、プロパンの炭素同位体比を個々に質量分析計で測定した。その結果、日本の水溶性天然ガスはこれまで微生物起源とされていたが、熱分解起源のものも存在することが分かった。また、熱分解ガスはケロジェンの熱分解により放出され、その際に同位体分別が生じることが判明した。さらに、同位体比の解析から、熱分解ガスと微生物起源ガスの混合比を決定することができ、これまでは主に熱分解ガスとされていたものが3～55%の微生物起源ガスを含むことを明らかにした。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、独自に日本の各地から幅広く主要な天然ガスを採取し、それらの炭化水素組成を明らかにすると共に、この組成を決定する主要な要因が各炭化水素の水素引き抜き反応の速度の違いによることであることを明らかにした。また、天然ガスの根源岩から貯留岩への移動に際しての組成の分別変化について、岩石・鉱物を充填したカラムを用いたガスクロマトグラフ法による解析を行い、移動に際しての分別に新しい解釈を提示した。さらに、炭素同位体比の測定を個々に単離したメタン、エタン、プロパンについて測定し、熱分解ガスのケロジェンからの放出時の同位体分別作用を明らかにすると共に、同位体比の解析から熱分解ガスと微生物起源ガスの混合比を決定する手法を理論的に展開し、それより熱分解ガスとされていたものが3～55%の微生物起源ガスを含むことをはじめて明らかにした。

これらの研究成果は、天然ガスに関してこれまで不明であった点を測定結果を明示して解明したものであり、有機地球化学の分野の研究に大きな貢献をなしたと評価でき、博士論文として高く評価できるものである。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。