

大気環境中のメタンと二酸化炭素濃度変化の關係に着目した 地下起源ガスの判別

宮川和也¹・下茂道人²・丹羽正和¹・天野健治¹・徳永朋祥³・戸野倉賢一³

¹日本原子力研究開発機構

²深田地質研究所

³東京大学

A proposed method to discriminate a gas derived from deep underground by focusing on the relationship between changes in methane and carbon dioxide concentrations in the atmosphere

MIYAKAWA Kazuya¹, SHIMO Michito², NIWA Masakazu¹, AMANO Kenji¹,
TOKUNAGA Tomochika³ and TONOKURA Kenichi³

¹Japan Atomic Energy Agency

²Fukada Geological Institute

³The University of Tokyo

要旨：地下深部で生成したガス（地下ガス）の亀裂や断層を通じた地表への放出に着目し、大気環境中のガスの濃度や同位体比分布を用いた亀裂や断層の地表分布の調査事例が従来から報告されている。本研究では、キャビティリングダウン分光法を用いた可搬型分析装置による大気環境中のメタンや二酸化炭素濃度などの時空間変化を迅速に捉える手法開発に取り組んでいる。大気環境中のガス濃度の微小変化には、地下ガスのみでなく、動植物や自動車などの複数の放出源の影響が含まれており、測定結果から地下ガス以外による影響を取り除くことで（スクリーニング）、亀裂や断層の地表分布の推定精度の向上および調査の効率化が期待される。本稿では、各起源ガスの影響調査とスクリーニングの試行例を報告する。自動車の排ガスや人の呼気の影響については、そのほとんどを除外できたが、微生物発酵ガスの影響については、地下ガスとの区別が困難な場合があることが分かった。

キーワード：メタン、二酸化炭素、キャビティリングダウン分光法、スクリーニング

Abstract: Focusing on the release of gas derived from the deep underground (underground gas) to the surface through cracks and faults, researchers have investigated the surface distribution of cracks and faults by measuring the concentration and isotope ratio distribution of gas in the atmospheric environment. The authors are developing a method for rapidly capturing spatiotemporal changes in methane and carbon dioxide concentrations in the atmospheric environment using a portable analyzer that uses cavity ringdown spectroscopy. Small changes in gas concentration in the atmospheric environment include the effects of underground gas and multiple emission sources such as animals, plants, and automobiles. Removing the products of non-underground gas from the measurement results (screening) will improve the estimation accuracy of the surface distribution of cracks and faults. In this paper, we report an example of the screening of each source gas. The screening could exclude most of the effects of automobile exhaust gas and exhalation. Still, it may be challenging to distinguish the effects of microbial fermentation gas completely from underground gas.

Keywords: Methane, Carbon dioxide, Cavity ringdown spectroscopy, screening

1. はじめに

地下深部で生成したガス（地下ガス）が、亀裂や断層を通して地表へ放出されることに着目し、地表付近のガスの濃度分布や同位体組成分布を調べることで、亀裂や断層の地表分布を調べる調査事例が従来から多く報告されている。例えば、地表で採取したガスサンプルを用いたガス組成分析や同位体比分析などが、石油資源開発や温泉開発および地震・活断層調査（Hauksson, 1981 ; King, 1986 ; 小泉, 1997 ; King et al., 2006 ; 村上・田中, 2015 ; Dai et al., 2017 ; Italiano et al., 2017 ; Baciú et al., 2018）などに用いられてきた。これらの従来手法では、特に調査地域が広域にわたる場合、分析に供するサンプル数には限りがあることや、測定結果が得られるまでに時間を要することから、調査地域の面的なガス濃度分布を把握することは困難である。

本研究では、流体の移行経路となる地下の亀裂や断層を従来よりも格段に効率良く調査する新たな手法の開発として、キャビティーリングダウン分光法（CRDS 法）を用いた可搬型分析装置による大気環境中のメタン濃度や二酸化炭素濃度の時空間変化を迅速に捉える手法の開発に取り組んでいる。CRDS 法は、キャビティー（測定容器）の中にレーザー光を注入し、一対の高反射率ミラー間を多数回反射させた時にミラーから漏れ出す光の強度を測定し、その減衰率からキャビティー内のガス濃度を求める分析手法である（O'Keefe and Deacon, 1988）。CRDS 法は、計測分解能が高く、応答時間が短いという特徴を有することから、可搬型 CRDS 分析装置を用いることで、従来手法と異なり、ガス測定のためのボーリング削孔やパイプを打ち込むことなく、車載または徒歩によ

り、地表付近の大気環境中における微小なガス濃度変化を捉えることが可能になり、地下からのガス滲出点の分布をリアルタイムに把握することが可能となる。これまで、岐阜県の阿寺断層や山形県酒田市の油・ガス田地域を対象として可搬型 CRDS 分析装置を用いた調査を実施し、断層を通じたガス滲出を示唆するメタン濃度の大気環境における微小変化を複数箇所を確認している（下茂ほか, 2019 および 2020）。また、本誌前掲の下茂ほか（2022）では、本技術の実用化に向けたデータ蓄積の一環として、北海道幌延町周辺を対象とした CRDS 技術によるメタン濃度測定の実施例が報告されており、本報告は、その一部である。

大気環境中へのメタンや二酸化炭素の主な放出源は、地下ガスのみではなく、牛などの反芻消化システムによる胃内部や沼地などにおける有機物の微生物発酵により生成されるガスや、自動車の排ガス、動植物の呼気などがある。可搬型 CRDS 分析装置を用いた調査手法は、広域な調査範囲における微小なガス濃度変化を迅速に捉えることが可能である一方で、広域な調査範囲の大気環境を自動車などにより走査する場合、前述の地下ガス以外の動植物起源ガスや自動車の排ガスによる微小なガス濃度変化などの擾乱も同時に捉えてしまうことになる。検出結果から地下ガス以外による影響を取り除くことで（スクリーニング）、亀裂や断層の地表分布の推定精度のさらなる向上および調査のさらなる効率化が期待されることから、本稿では、地下ガスを含めた各々の放出源の影響の調査およびスクリーニング手法の例示とその有効性の検討例を報告する。

2. 調査地域

大気環境中のメタンと二酸化炭素濃度変化の関係に着目した
地下起源ガスの判別

調査地域である幌延町の地質については、本誌前掲の下茂ほか (2022) に詳述されており、ここではその概況を示す (図 1)。本地域は、北海

道北部に位置する新第三系から第四系の堆積層に覆われた堆積岩地域であり、下部から順に稚内層 (主にオパール CT よりなる珪質泥岩)、声問層

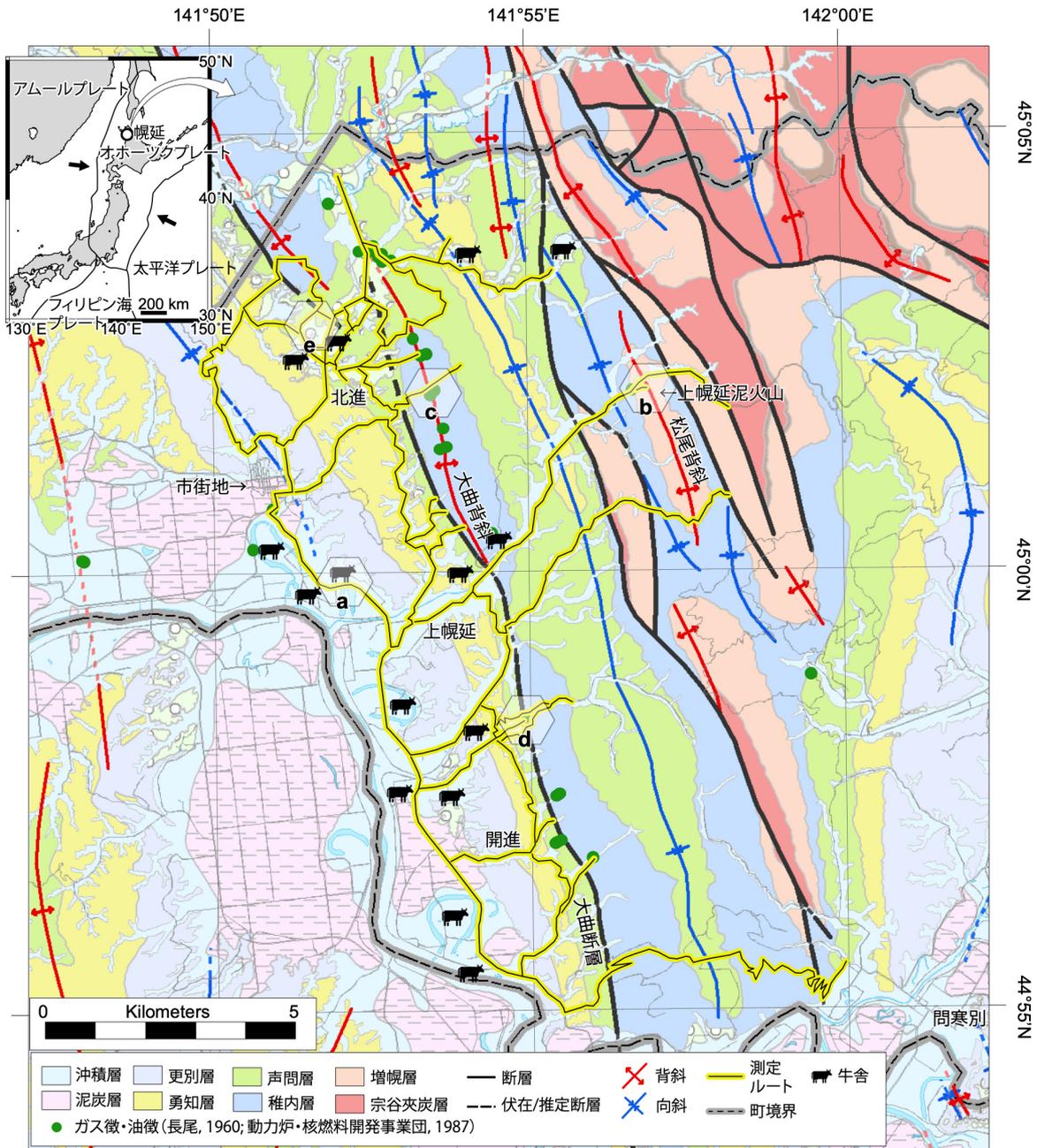


図 1 幌延町の表層地質図および測定ルート。ベースマップは、地理院地図に酒井・松岡 (2015) の地質情報を重ね合わせ、ArcGIS を用いて描画した。牛舎の位置は、筆頭著者の目視による。(a) ~ (e) で示される地点は、4 章で述べるスクリーニングの有効性を検討する際に着目した地点である：(a) 牛舎近傍の道路、(b) 上幌延泥火山 (Miyakawa et al., 2013)、(c) 北進地域の大曲背斜軸の直上、(d) 諏訪沢のポーリング跡および声問層・勇知層境界部に見られる泥部、(e) 幌延深地層研究センターの室内および駐車場。

(主にオパール A よりなる珪藻質泥岩)、勇知層(細粒砂岩)、更別層(礫・砂・シルト・泥・亜炭の互層)および更新世末~完新世の堆積物により覆われている。稚内層、声間層、勇知層、および更別層は深海成・浅海成・陸成の一連の堆積物であり、下部の新第三系堆積岩類の増幌層(礫岩、砂岩、泥岩)を不整合に覆う(福沢, 1985; 石井ほか, 2006)。増幌層以深も新第三系堆積岩類の鬼志別層、宗谷夾炭層が分布し、下位の古第三系堆積岩類および白亜系の基盤を不整合に覆う(福沢ほか, 1992; 石油公団, 1995)。

本地域には、東側隆起の逆断層である大曲断層が北西-南東に走り、その東側では背斜構造が形成されている(長尾, 1960; 小椋・掃部, 1992; 石油公団, 1995)。幌延町を含む北海道天北地域は、稚内層~増幌層の砂岩を対象に増幌油田や豊富ガス田などの小規模油・ガス田が開発された地域であり(石油公団, 1995)、大曲断層および大曲断層周辺の背斜軸付近では、油徴・ガス徴が確認されている(長尾, 1960; 動力炉・核燃料開発事業団, 1987; 高畑ほか, 2004; 阿部ほか, 2009)。これらの油徴・ガス徴は、稚内層より下位の根源岩層で生成した油・ガスが(辻・横井, 1994)、断層・亀裂を移行経路として地表まで上昇してきたものである可能性が考えられる。本地域東部の松尾背斜軸上には泥火山が存在し、砂泥噴出物が堆積する地形的高まりから地下水や気泡ガスが湧出しており、気泡ガスには、約 90%のメタンおよび約 3.5%の二酸化炭素が含まれ、同位体組成などから古第三系堆積岩類および白亜系の基盤などの稚内層より下位の地層から生成された熱分解起源ガスが地表に移動したものと解釈されている(Miyakawa et al., 2013)。また、幌延深地層研究センターが位置する北進地域を中心とした深度 1,000 m 程度までの勇知層や声間層、稚内層の地

下水は、メタンおよび二酸化炭素により飽和するほどの多量の溶存ガスを含み(宮川ほか, 2017; Tamamura et al., 2018)、有機物の分解により生成した二酸化炭素が閉鎖的な環境において微生物活動によりメタンに還元されている(Miyakawa et al., 2017)。一方で、陸成層である更別層浅部や沖積層などの比較的浅部の地下水にもメタンや二酸化炭素は含まれているが、これらは、微生物による酢酸分解反応により生成されている(玉村ほか, 2014)。

幌延町の基幹産業は酪農を主とした畜産農業であり(北海道統計協会, 2007)、乳牛やトナカイが町内で飼育されている。また、エゾシカなどの野生動物も多く生息する。牛やトナカイ、シカは、反芻による消化機能を有しており、メタンなどの温室効果ガスの排出源として考えられている(IPCC, 2021)。幌延町の人口は、2021年8月末日の時点で2,246人であり(幌延町, 2021)、人口密度の小さい地域である。本研究で調査対象とした道道 121 号線や 645 号線などの主要道路の 24 時間自動車類交通量は、約 100 台~1,000 台であり、札幌市などの都市部の交通量と比較するとかなり少ない(国土交通省, 2017)。本地域は、冬場に植生等の生物の死骸が雪や氷により覆われ埋没するため、利尻礼文サロベツ国立公園のサロベツ原野に代表される泥炭地のように、表層の沼地で微生物発酵などによりメタンが生成・放出されやすい環境にある。

3. 測定方法

測定には、CRDS 法によりメタン濃度および二酸化炭素濃度の測定が可能な Picarro 社の可搬型装置(Picarro GasScouter™ G4301)を用いた。メタン濃度および二酸化炭素濃度の測定間隔は通常

1 秒であり、ガスの濃度測定と同時に、分析装置に内蔵された GPS により位置情報が取得され、位置情報は、ガス濃度の測定結果と紐付けられる。測定結果は、時刻やメタン濃度、二酸化炭素濃度、水蒸気濃度（水蒸気圧）、CRDS システム容器内の圧力や温度、バッテリーの電流、温度、電圧、GPS 情報などから構成され、テキスト情報として CRDS システムの制御コンピュータの記憶装置に保存される。制御コンピュータの OS は Windows（マイクロソフト社）である。測定間隔を 1 秒とし、1 日の実動時間として約 8~9 時間、バッテリー駆動によりデータを取得した場合、データ容量は約 15 MB 以下であり、データ点数は約 3 万~4 万点であった。

3.1 距離の誤差の評価

移動しながらガス濃度を測定する場合、分析装置の系内に試料が導入された場所と CRDS の分析結果が出力される場所に、系内への試料の導入と検出の時間差に起因した距離の誤差が生じる。車載測定の場合は、移動速度が比較的大きいため、距離の誤差の評価として系内への試料の導入と検出の時間差を確認しておく必要がある。可搬型 CRDS 分析装置の使用例として、本調査における徒歩による測定時の様子を図 2 に示す。Picarro 社製の G4301 の仕様によると、試料導入部（図 2）から系内に入ったガスが CRDS により検出されるまでに要する時間は 5 秒以内とされている。本調査では、車載および徒歩による測定において図 2 で示される吸気チューブを試料導入部から延長させたため、試料吸引部（図 2）から吸引されたガスが CRDS により検出されるまでに要する時間を計測した。計測手順は、次の通りである：半屋外の大気環境において自動車のエンジンを始動させ、屋外に吸気チューブの試料吸引部を配置

し、測定装置と Wi-Fi 接続された端末によりリアルタイムでメタン濃度を監視し、排ガスの影響の見られない安定した状態であることを確認した。計測開始と共に吸気チューブの試料吸引部を自動車の排気管後方約 20 cm に配置し、メタン濃度が大気バックグラウンド+2 σ の値（測定時は 1.97ppm）を超えた瞬間までの時間差を、手動のストップウォッチにより計測した。この手順を 5 回繰り返した。



図 2 徒歩測定の様子。局所的に高いメタン濃度を示す箇所を試料吸引部を近づけている様子。

3.2 徒歩および車載による測定

徒歩測定では、CRDS 分析装置を背負いながら、吸気チューブの先端が地表 30~50 cm 程度の高さになるように保持し、大気環境中のガスを連続吸引することによりメタン濃度と二酸化炭素濃度を連続測定した（図 2）。車載測定では、CRDS 分析装置を自動車に載せ、吸気チューブの試料吸引部を窓の外の車体側面に配置し、20 km/h 以下の速度で走行しながら、大気環境中のガスを連続吸

引することによりメタン濃度と二酸化炭素濃度を連続測定した（図 3）. 自動車の屋根の上に超音波風向風速計（METER 社製 ATMOS22）を設置し、風向風速データを取得した. 走行速度が低速であることから、走行中は非常点滅表示灯を点滅させ、周囲の交通状況に注意しながら走行した.



図 3 車載測定の様子. 駐車場に停車中の様子.

徒歩測定および車載測定は、2020 年 10 月 15 日～19 日、2021 年 6 月 29 日～7 月 2 日、8 月 7 日～11 日に実施した. 2021 年 8 月 8 日は、降水量が比較的多かったが、この日以外の測定期間は、暴風や大雨などの荒れた天気の日はなかった. 測定ルートは、大曲断層および大曲背斜などの主要な地質構造を横断するように設定した（図 1）. 市街地は、測定ルート西側の一部のみであり、その他の領域は、主に牧草地や国有林であり、牛舎が点在している. 図中の (a) ～ (e) で示される地点は、それぞれ (a) 牛舎近傍の道路、(b) 上幌延泥火山、(c) 北進地域の大曲背斜軸の直上、(d) 諏訪沢のボーリング跡および声問層・勇知層境界部に見られる泥部、(e) 幌延深地層研究センターの室内および駐車場であり、4 章で述べるスクリーニングの実施にあたり、その有効性を検討する際に着目した地点である. (a) 地点付近には、地質断層や背斜軸、ガス徴・油徴は存在していないため、牛の影響に着目することができる. (b) ～ (d) 地点付近には、牛舎や民家などの集

落は存在せず、自動車の通行も無いため、地下深部から地表へと湧出する地下ガスの影響に着目することができる. また、(c) および (d) 地点における詳細な測定結果は、本誌前掲の下茂ほか（2022）を参照されたい. (e) 地点は、CRDS 分析装置を稼働させた状態で一定の場所に留まり続けた場合の例として着目した.

3.3 人為起源ガスの測定

大気環境中のメタン濃度および二酸化炭素濃度は、地下深部で生成したガス（地下ガス）や自動車の排ガスなど異なる特徴的なガス組成を持つ起源ガスの混合により形成されている. 例えば、人の呼気や自動車の排ガスには、相対的にメタンより二酸化炭素が多く含まれるが、本地域の地下ガスには、相対的にメタンが多く含まれる. このことに着目し、測定結果のメタン濃度と二酸化炭素濃度の関係性を調べることで、測定結果に対する異なる起源のガスの影響の寄与を判別することができる. 本研究では、メタン濃度と二酸化炭素濃度の測定結果に変動を与え得るガスとして、地下ガス以外に、人の呼気と自動車の排ガス、牛の胃や排泄物において有機物の微生物発酵により生成されるガスに着目した. スクリーニングの実施に必要なデータの取得として、牛舎内の空気と牛の尿尿槽内の空気、自動車の排ガス、人の呼気を人為起源ガスとし、これら人為起源ガスについて、メタン濃度および二酸化炭素濃度を測定した.

牛舎内の空気については、徒歩測定と同様に CRDS 分析装置を背負いながら、牛舎内の空気を分析した. 尿尿槽内の空気については、吸気チューブの試料吸引部をタンク内に挿入し、タンク内の空気を分析した. 自動車の排ガスについては、ハイオク燃料と軽油燃料について、エンジン回転数を毎分約 2,000 回転にした状態で、自動車の排

気管後方約 20 cm の空気をそれぞれ分析した。人の呼気については、人の口元から約 10 cm 離れた場所に吸気チューブの試料吸引部を配置し、その空気を分析した。

4. 結果と考察

4.1 距離の誤差の評価

本調査で用いた CRDS 分析装置の吸気チューブの試料吸引部から吸引されたガスが CRDS により検出されるまでに要した時間の 5 回の計測結果は、10.66 秒、10.00 秒、10.58 秒、10.55 秒、10.74 秒であり、平均値は 10.51 秒となった。平均値を用いて移動速度と距離の誤差との関係を求めると、移動速度が 20 km/h の場合、距離の誤差は約 60 m となり、移動速度が 40 km/h の場合、距離の誤差は約 120 m となる。一方で、徒歩による測定のように移動速度が～4 km/h である場合、距離の誤差は、約 10 m 以下であることが分かる。

4.2 メタン濃度および二酸化炭素濃度の関係

徒歩および車載による測定結果のメタン濃度と二酸化炭素濃度の関係図を図 4 (a) に示す。図 4 に示される実線は、図 4 (b) で示される自動車の排ガスや牛の胃ガス、上幌延泥火山遊離ガスなどと大気との 2 成分の混合線であり、破線は、尿尿槽内の空気の測定結果の最小二乗法による回帰線を高濃度側まで外挿したものである。図 4 (a) に示される測定結果には、比較的低いメタン濃度且つ比較的高い二酸化炭素濃度を示す傾向（傾向 1）と、比較的高いメタン濃度且つ比較的低い二酸化炭素濃度を示す傾向（傾向 2）および傾向 1 と傾向 2 の中間の傾向（傾向 3）の 3 つの傾向が見られる。

人為起源ガスの測定結果のメタン濃度と二酸化炭素濃度の関係図を図 4 (b) に示す。3.3 節で述べた手法により得られた測定結果は、各人為起源ガスと大気との混合ガスのメタン濃度および二酸化炭素濃度を示すと考えられ、図 4 (b) は大気環境中において各人為起源ガスと大気との混合により形成される傾向（混合線）を示している

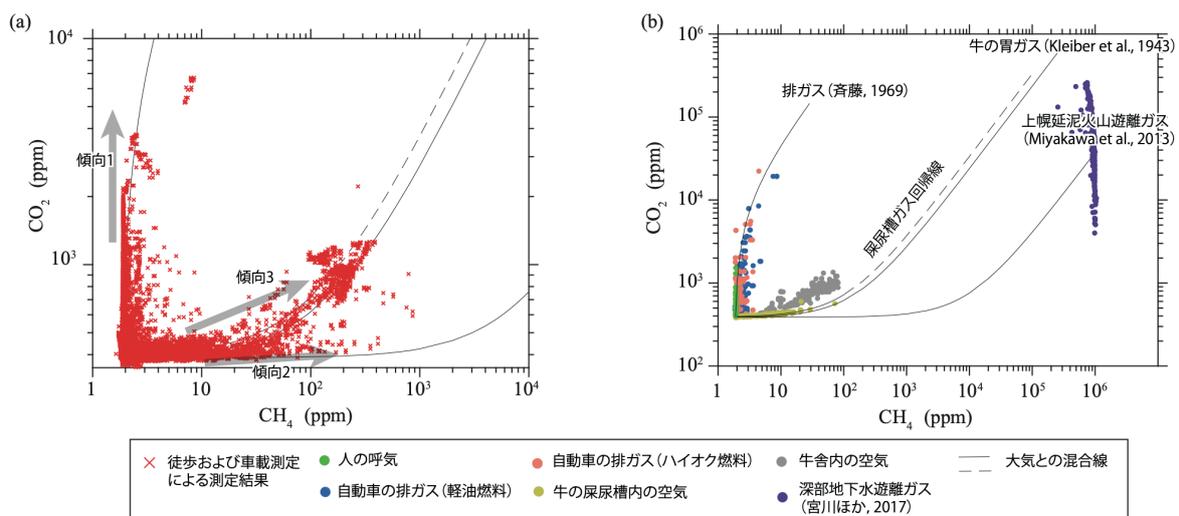


図 4 測定結果の CH₄ 濃度と CO₂ 濃度の関係図。(a) 図 1 に示す測定ルートにおける徒歩および車載測定で得られた結果。(b) 人為起源ガスの測定結果。実線および破線は、それぞれ排ガスや牛の胃ガス、上幌延泥火山遊離ガスと大気との混合線および牛の尿尿槽ガスの測定結果の最小二乗法による回帰線を示す。

理解される。人の呼気メタン濃度は、大気とほとんど同じ値を示す一方で、二酸化炭素濃度は高い値を示し、図上ではプロットが大気 ($\text{CH}_4 \approx 1.9$ ppm, $\text{CO}_2 \approx 390$ ppm) から真上に伸びるように分布する傾向が得られている。自動車の排ガスについては、ハイオク燃料と軽油燃料との間に明確な違いは見られず、比較的低いメタン濃度且つ比較的高い二酸化炭素濃度の傾向を示すことが分かる。また、自動車の排ガスの測定結果は、自動車の排ガス中のメタンおよび二酸化炭素濃度の文献値 (斉藤, 1969: $\text{CH}_4 = 28.5$ ppm, $\text{CO}_2 = 145,500$ ppm) と大気との混合線に沿うように分布する。牛舎内の空気と牛の尿尿槽内の空気の測定結果は、牛の胃の中のガスを直接分析した文献値 (Kleiber et al., 1943: $\text{CH}_4 = 288,000$ ppm, $\text{CO}_2 = 678,000$ ppm) と大気との混合線に沿うように分布する。牛舎内の空気は、牛の尿尿槽内の空気より高い二酸化炭素濃度を示すことから、牛の尿尿槽内の空気は微生物による有機物発酵により生成したガスの影響が強い一方で、牛舎内の空気には牛や人の呼気などの影響も含まれている可能性が示唆される。

以上のことから、図 4 (a) に見られる傾向 1 は、人の呼気や自動車の排ガスと大気との混合の結果である可能性が高いことが分かる。傾向 2 は、上幌延泥火山の遊離ガスと大気との混合線に沿うように、あるいは深部地下水遊離ガスの方向に向かうように分布することから、人為起源ガスの影響の少ない地下ガスの影響を捉えている可能性が考えられる。傾向 3 は、牛の影響と大気との混合である可能性が考えられる。しかしながら、図 4 (a) に示される測定結果は、道路や森林の地表環境中の空気の測定結果であり、傾向 3 には、牛舎内や尿尿槽内の空気の測定結果より高い濃度を示す測定結果が存在することから、これが単純に牛などの影響と大気との混合であるとは考えにく

く、別の起源ガスの存在が示唆される。

スクリーニングの有効性を検討する際に着目した地点として、図 1 に (a) ~ (e) で示される地点で得られた測定結果のメタン濃度と二酸化炭素濃度の関係を、図 5 に示す。図 5 の実線および破線は、図 4 と同じ混合線および回帰線である。牛舎近傍の道路 (図 1a) では、2 ppm を超えるメタン濃度および最大約 1,000 ppm の二酸化炭素濃度がそれぞれ独立して観測された (図 5a)。二酸化炭素濃度の増加は、人為起源ガスの測定結果 (図 4b) を参考にすると、呼気によるものと判断される。図中の矢印で示されるように (図 5a)、測定日あるいは測定期間により、大気のメタン濃度および二酸化炭素濃度が明確に異なっており、ある時は尿尿槽ガスの測定日の大気との混合線より上側に位置し、ある時は下側に位置することが分かる。幌延深地層研究センターの室内および駐車場 (図 1e) における測定結果からも同様に、測定日あるいは測定期間により、大気のメタン濃度および二酸化炭素濃度が明確に異なることが分かる (図 5a)。また、幌延深地層研究センターの室内および駐車場における測定結果には、呼気および自動車の排ガスの影響が見られる一方で、これらの影響とは独立した 2 ppm を超えるメタン濃度の増加が見られる。これは、幌延深地層研究センター地下研究施設から排気されるメタンの影響が考えられる。

上幌延泥火山 (図 1b) における測定結果を見ると、上幌延泥火山遊離ガスと大気との混合線に沿う分布が見られる一方で、尿尿槽ガスの回帰線より上側にも分布が見られることが分かる (図 5b)。上幌延泥火山は、国有林の中にあり、測定結果が自動車の排ガスや牛などの影響を受けることは考えられない。このことから、図中で尿尿槽ガスの回帰線より上側に位置する測定結果は、徒

大気環境中のメタンと二酸化炭素濃度変化の関係に着目した
地下起源ガスの判別

歩による測定中に人の呼気による影響を受けたものであることが推察される。諏訪沢のボーリング跡（図 1d）における測定結果は、上幌延泥火山における測定結果と同様に地下ガスと大気との混合の傾向を示す（図 5c）。一方で、諏訪沢の声問層・勇知層境界部に見られる泥部（図 1d）や北進地域の犬曲背斜軸の直上（図 1c）において得られた測定結果は、屎尿槽ガスの回帰線あるいは牛の胃ガスと大気との混合線に沿うように分布する（図 5c）。諏訪沢のボーリング跡および声問層・勇知層境界部に見られる泥部や北進地域の犬曲背斜軸の直上もまた、周囲を国有林に囲まれており、測定結果が自動車の排ガスや牛などの影響を受けることは考えられない。屎尿槽ガスの回帰

線あるいは牛の胃ガスと大気との混合線に沿うように分布する諏訪沢泥部および北進大曲背斜直上で得られた測定結果は、上幌延泥火山で得られた人の呼気の影響を受けたばらつきのある分布（図 5b）とは異なり、比較的まとまった傾向が見られる（図 5c）。このことから、諏訪沢の声問層・勇知層境界部に見られる泥部や北進地域の犬曲背斜軸の直上において検出されたガスは、地下から地表へ放出されるガスであると考えることが妥当と判断される。

地上に滲出する地下ガスの測定結果にばらつきが見られる要因として、大気や人為起源ガスとの混合の他に、溶存ガスの脱ガスによるガス組成の分別や地下ガスの起源が異なる場合、移動に伴

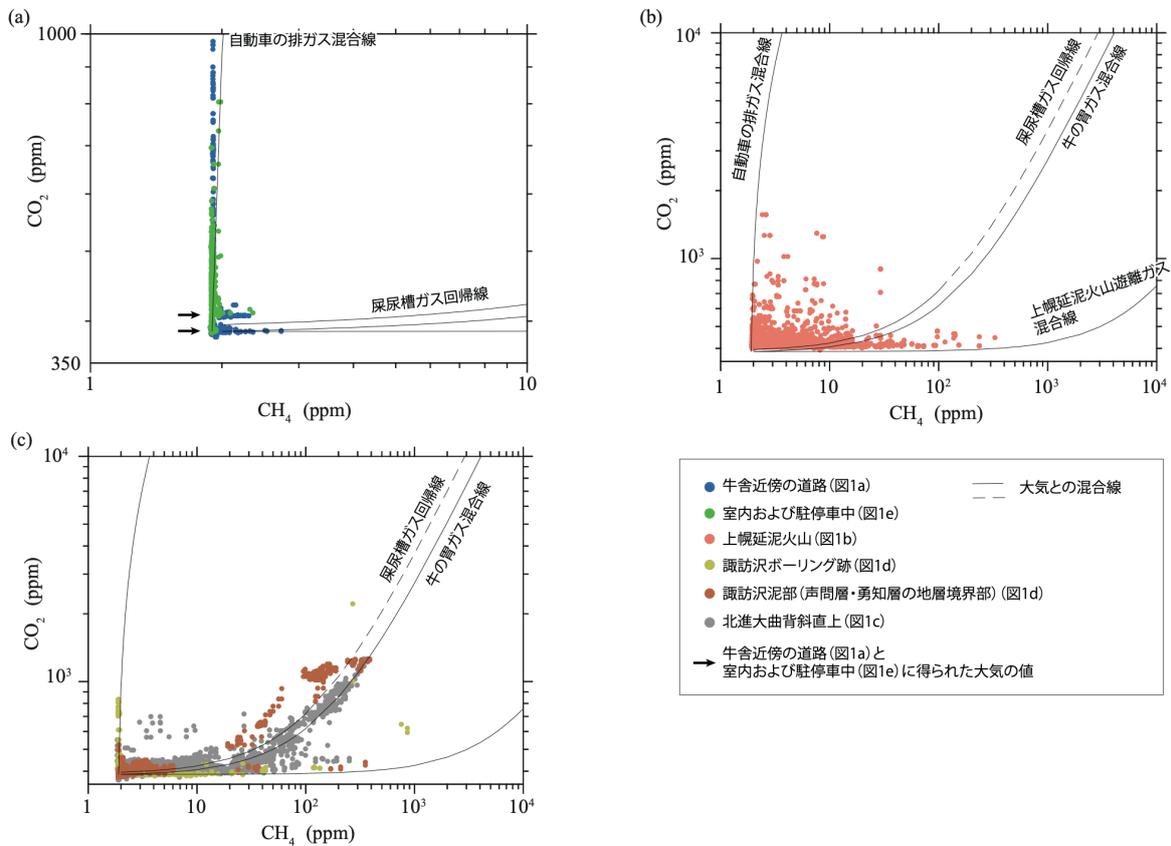


図 5 着目地点における CH₄ 濃度と CO₂ 濃度の関係図。(a) 牛舎近傍の道路（図 1a）、幌延深地層研究センターの室内および駐車場（図 1e）、(b) 上幌延泥火山（図 1b）、(c) 諏訪沢のボーリング跡および声問層・勇知層境界部に見られる泥部（図 1d）、北進地域の犬曲背斜軸の直上（図 1c）。

うガス組成の分別などが考えられる。北進地域に位置する日本原子力研究開発機構 幌延深地層研究センターの地下研究施設を用いて得られた声問層や稚内層の地下水から遊離したガスのメタン濃度および二酸化炭素濃度は比較的大きなばらつきを示し（メタン濃度：約 70%～約 100%，二酸化炭素濃度：約 0%～約 26%，宮川ほか，2017）（図 4b），このばらつきは，地下水中から溶存ガスが脱ガスする際に，メタンと二酸化炭素の地下水への溶解度が大きく異なることに起因して生じる組成の分別により説明される（中山ほか，2020）。地下深部の高圧状態において地下水中にメタンおよび二酸化炭素が高濃度で溶存している状態から地下水の上昇などによる圧力の低下により脱ガスが生じた場合，遊離したガスのメタン濃度は高く，二酸化炭素濃度は低い。一方で，脱ガスの進展に伴い，遊離ガスのメタン濃度は低くなり，相対的に二酸化炭素濃度は高くなる。諏訪沢の声問層・勇知層境界部に見られる泥部や北進地域の犬曲背斜軸の直上において検出された地下ガス組成が，本地域の深部地下水からの脱ガスによる分別の結果生じたものである場合，遊離ガスの組成はメタン濃度が約 30%，二酸化炭素濃度が約 70%となり，かなり脱ガスが進んだ状態と解釈される。

本地域の地下ガス中のメタンおよび二酸化炭素は，主に堆積岩中の有機物の微生物による分解または熱分解により生成されたと考えられており，その違いは主にメタンや二酸化炭素の炭素同位体組成や水素同位体組成から判断されている（石油公団，1995；舟木ほか，2012；Miyakawa et al., 2017）。移動に伴うガス組成の分別は，鉱物表面への吸脱着や拡散の程度が化学種により異なることから生じると考えられ，この現象は，天然の地層をクロマトグラフィのカラムに喩えて，ジオクロマトグラフィと呼ばれており，石油・天然ガス組成の分

別をもたらす要因の 1 つとして考えられている（Binjie, 1992；坂田，1994；Larter et al., 2000）。しかしながら，地下ガスのメタン濃度および二酸化炭素濃度に対する起源の違いやジオクロマトグラフィによる影響は明確ではなく，図 5c のような測定結果を定量的に説明し得る情報が不足している。

4.3 スクリーニング

4.2 節での考察を踏まえると，メタン濃度と二酸化炭素濃度の関係図（図 4，図 5）において牛の尿尿槽内の空気の測定結果の回帰線より下側の領域（回帰線よりメタン濃度が高く，二酸化炭素濃度が低い領域）には，地下ガスの強い寄与がなければ測定結果がプロットされることがないことが分かる。逆に，尿尿槽ガスの回帰線より上側の領域（回帰線よりメタン濃度が低く，二酸化炭素濃度が高い領域）に測定結果がプロットされた場合，地下ガスの測定結果であっても，そのガスは人為起源ガスの影響を強く受けているガスである可能性が高いと判断できることが分かる。ただし，諏訪沢の声問層・勇知層境界部に見られる泥部や北進の犬曲背斜軸の直上で検出されたガスのように，地下ガスであっても牛の胃ガスなどと区別できないものもあることに留意する必要がある。可搬型 CRDS 分析システムを用いて広範な領域における膨大なガス濃度データに対してスクリーニングを行う場合，まずは地下ガスの強い寄与がなければ形成され得ないデータのみを抽出することが有効であると考え，尿尿槽ガスの回帰線の上側に位置するデータを除外（スクリーニング）し，下側に位置するデータのみを抽出を試行した（図 6）。

スクリーニング後のデータ（図 6）の地質図上におけるメタン濃度分布を図 7 に示す。4.1 節で

求めた距離の誤差は、図7の地質図スケールでは十分に小さいため、図示に際しては考慮していない。図に赤色の矢印で示されるように、2 ppm を超える比較的高いメタン濃度は、主に大曲断層上や背斜軸上、および大曲断層西側に認められる。一方で、図に黒色の矢印で示されるように、牛舎近傍の道路上において 2 ppm を超えるメタン濃度を示すデータが見られる。これらの牛舎近傍のデータは、4.2 節で図 5a を例として述べたように、測定日より大気中のメタン濃度および二酸化炭素濃度が異なることに起因して、スクリーニングにより除外されなかったデータである。大曲断層上や背斜軸上、および大曲断層西側に見られるようなメタン濃度が 5 ppm を大きく超えるようなデータは、大気中のメタン濃度および二酸化炭素濃度が僅かに異なることによるスクリーニングの基準線（尿尿槽ガスと大気との混合線）への影響を受けにくいと考えられる。混合線を形成する端成分の1つである大気中の組成に近いような比較的低濃度のデータは、スクリーニングにより全く除外されない場合や全て除外される場合などが生じ、大気（端成分）の値の影響を強く受けることになる。

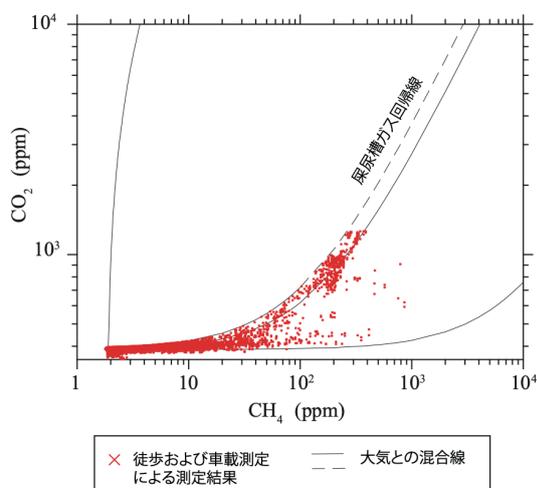


図 6 スクリーニング後の CH₄ 濃度と CO₂ 濃度の関係図。

本稿で述べたような可搬型 CRDS 分析装置を用いた調査手法では、山形県酒田市や岐阜県の阿寺断層の調査事例（下茂ほか, 2019 および 2020）のように、大気中の組成に近いような比較的低濃度の変化を詳細に議論する状況が多くなると考えられるが、そのためには、測定日毎あるいは測定地点毎の大気中の値を用いたスクリーニングを実施するなどの考慮が必要であることが分かる。

メタン濃度のバックグラウンド（大気）の値

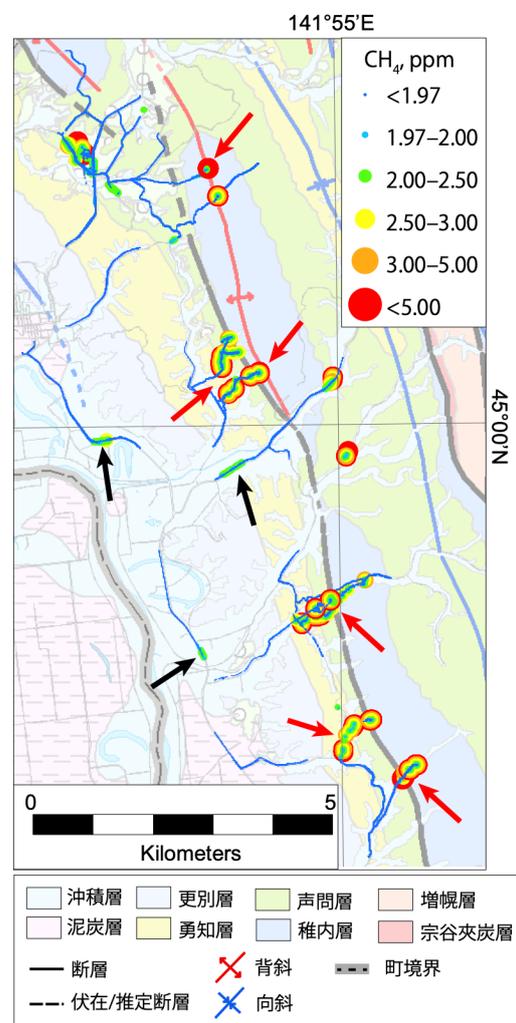


図 7 測定結果のスクリーニング後における CH₄ 濃度の分布図。4.1 節で求めた距離の誤差は、図 7 のスケールでは十分に小さいため、考慮していない。赤色と黒色の矢印は、それぞれ大曲断層上や背斜軸上および大曲断層西側に見られる高濃度 CH₄ と、牛舎近傍の道路上に見られる高濃度 CH₄ を示している。

が約 1.9 ppm であり、約 2.0 ppm のメタン濃度が観測された場合の濃度の変化率は、約 5%未満である。ガス濃度の分析結果は、対象環境全体の温度や圧力変化、ひいては対象成分の分圧変化によっても影響を受ける。CRDS 分析装置内部の温度や圧力は一定になるように制御されており、Picarro 社の CRDS 法を用いた可搬型濃度分析装置の分析精度や安定性に関する詳細な試験結果によると (Kwok et al., 2015)、大気環境中におけるメタンや二酸化炭素の測定に関する CRDS 分析装置の温度依存特性や圧力依存特性は、大気環境中におけるメタンや二酸化炭素の濃度変化と比較すると無視できるほど小さいことが報告されている。一方で、窒素や酸素など主成分ガス濃度が何らかの要因により一時的・局所的に変化した場合、微量ガスであるメタンの濃度が約 5%の変動を受ける可能性は十分に考えられる。

微量ガスであるメタンを測定対象とする場合、主成分ガス濃度の変動の影響を回避するため、同時に二酸化炭素などのその他の微量ガス濃度も同時に取得することが望ましい。しかしながら、本地域は非火山性地域であり、地下深部から放出される二酸化炭素とメタンは、共に有機物分解ガスであることから、図 5c で例示したように、微生物による発酵と地下ガスとの区別がつかない問題が生じ得る。この問題は、メタンと二酸化炭素の炭素や水素の安定同位体比の情報を得ることで解決が可能であるが、分析に時間を要することから、広範な領域の迅速な調査には不向きである。一方で、ネオン濃度やアルゴン濃度などの、端成分としての大気を代表する微量不活性ガスの濃度情報を同時に取得し、メタン濃度や二酸化炭素濃度との濃度比を指標とすることが有効であると考えられる。濃度比を指標とすることは、前述の主成分ガス濃度の変動の影響や対象環境の温度や圧力の

変化の影響を相殺することが可能となることから、地下ガスの分析結果から微量ガス濃度の微小変化を議論する際に多くの研究で用いられてきた手法である (Sugisaki, 1987; 川辺, 1991; Sugisaki et al., 1996; Miyakawa et al., 2010 など)。今後、本稿で例示したスクリーニング手法を改善するためには、微量不活性ガスによる濃度比の指標を適用することが望ましい。

5. まとめ

著者らは、亀裂や断層を通じて地表へ放出されるメタンや二酸化炭素に着目し、キャビティールンダウニング分光法を用いた可搬型分析装置による大気環境中のメタンや二酸化炭素濃度の微小な時空間変化を迅速に捉えることで、亀裂や断層の地表分布を調査する手法の開発に取り組んでいる。大気環境中のガス濃度の微小変化には、亀裂や断層を通じて地表へ放出される地下ガスのみでなく、動植物や自動車などの複数の放出源の影響が含まれており、測定結果から地下ガス以外による影響を取り除くことで (スクリーニング)、亀裂や断層の地表分布の推定精度の向上および調査の効率化が期待される。本稿では、北海道道北地域の幌延町における調査を例としたスクリーニング手法の検討結果を報告した。

各起源ガスの影響を把握するために、人の呼気や自動車の排ガス、牛舎や牛の尿尿槽内の空気を測定し、これら人為起源ガスのメタンと二酸化炭素濃度の関係性を調べ、地下ガスの測定結果と比較した。その結果、自動車の排ガスや人の呼気の影響については、そのほとんどを除外できたが、牛の胃ガスのような微生物発酵ガスの影響については、地下ガスとの区別が困難な場合があることが分かった。

測定日より大気メタン濃度および二酸化

炭素濃度が異なることに起因して、大気の組成に近いような比較的濃度のデータは、スクリーニングにより全く除外されない場合や全て除外される場合などが生じた。可搬型 CRDS 分析装置を用いた調査手法では、大気の組成に近いような比較的濃度の変化を詳細に議論する状況が多くなると考えられるが、その場合、スクリーニングの実施には、測定日毎あるいは測定地点毎の大気値を用いるなどの考慮が必要である。

ガスの起源の判別は、メタンと二酸化炭素の炭素や水素の安定同位体比の情報と組み合わせることで解決が可能であるものの、広範な領域の迅速な調査という観点では、ネオンやアルゴンなどの、端成分としての大気を代表する微量不活性ガスの濃度情報を同時に取得し、メタンや二酸化炭素との濃度比を指標とすることが有効であると考えられる。

謝辞

本調査を実施するにあたり、酪農家の森本様には牛舎への立ち入りを、酪農家の諏訪様には牧草地への立ち入りを、それぞれ許可していただいた。この場をお借りして深くお礼申し上げます。前出の酪農家2名との情報交換の際には、日本原子力研究開発機構の小田様にご尽力いただいた。ここに謝意を表す。

文献

阿部寛信・高橋一晴・藤島 敦 (2009) : 幌延町北進地区および開進地区における地表部および浅層ボーリング孔のガス測定. JAEA-Data/Code **2009-007**, 35p.
Baciu, C., Ionescu, A. and Etiope, G. (2018):

Hydrocarbon seeps in Romania: Gas origin and release to the atmosphere. *Marine and Petroleum Geology*, **89**, 130-143.

Binjie, W.Z.L. (1992): Migrational geochromatograph of natural gas and discussion on the mechanism and indices. *Acta Sedimentologica Sinica*, **2**.

Dai, J., Ni, Y., Qin, S., Huang, S., Gong, D., Liu, D., Feng, Z., Peng, W., Han, W. and Fang, C. (2017): Geochemical characteristics of He and CO₂ from the Ordos (cratonic) and Bohai Bay (rift) basins in China. *Chem. Geol.*, **469**, 192-213.

動力炉・核燃料開発事業団 (1987) : 貯蔵工学センター立地環境調査. PNC TJ1027 **98-014**.

福沢仁之 (1985) : 北海道天北一羽幌地域の上部新第三系層序の再検討—とくに“稚内”・“声間”層について—. *地質雑*, **91**, 833-849.

福沢仁之・保柳康一・秋山雅彦 (1992) : 北海道中央部の新第三系の層序と古環境. *地質学論集*, **37**, 1-10.

舟木泰智・石山宏二・早稻田周・加藤 進・渡辺邦夫 (2012) : 北海道北部、幌延地域に分布する新第三紀堆積岩中の炭化水素ガスの分子組成と炭素同位体組成. *地学雑誌*, **121**, 929-945.

Hauksson, E. (1981): Radon content of groundwater as an earthquake precursor: Evaluation of worldwide data and physical basis. *J. Geophys. Res.*, **86**, 9397-9410.

北海道統計局 (2007) : 第 29 回平成 19 年北海道市町村勢要覧. 北通産株式会社, 441p.

幌延町 (2021) : 幌延町広報誌 ほろのべの窓. 10 月号, 21p.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2021): Climate Change 2021 The Physical Science Basis, Working Group I contribution to the Sixth

- Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>.
- 石井英一・安江健一・田中竹延・津久井朗太・松尾公一・杉山和稔・松尾重明 (2006) : 北海道北部, 幌延地域における大曲断層の三次元分布と水理特性. 地質学雑誌, **112**, 301-314.
- Italiano, F., Kis, B.M., Baciuc, C., Ionescu, A., Harangi, S. and Palcsu, L. (2017): Geochemistry of dissolved gases from the Eastern Carpathians-Sylvanian Basin boundary. *Chem. Geol.*, **469**, 117-128.
- 川辺岩夫 (1991) : 地震に伴う地下水・地球化学現象. 地震, **44**, 341-364.
- King, C.Y. (1986): Gas geochemistry applied to earthquake prediction: An overview. *J. Geophys. Res.*, **91**, 12269-12281.
- King, C.Y., Zhang, W. and Zhang, Z. (2006): Earthquake-induced groundwater and gas changes. *Pure Appl. Geophys.*, **163**, 633-645.
- Kleiber, M., Cole, H.H. and Mead, S.W. (1943): Bloat in cattle and composition of rumen gases. *Journal of Dairy Science*, **26**, 929-933.
- 小泉直嗣 (1997) : 地球化学的地震予知研究について. 自然災害科学, **16**, 41-60.
- 国土交通省 (2017) : 平成 27 年度 全国道路・街路交通情勢調査. <https://www.mlit.go.jp/road/census/h27/index.html>.
- Kwok, C.Y., Laurent, O., Guemri, A., Philippon, C., Wastine, B., Rella, C.W., Vuillemin, C., Truong, F., Delmotte, M., Kazan, Darding, M., Lebegue, B., Kaiser, C. and Ramonet, M. (2015): Comprehensive laboratory and field testing of cavity ring-down spectroscopy analyzers measuring H₂O, CO₂, CH₄ and CO. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, **8**, 4219-4272.
- Larter, S., Bowler, B., Clarke, E., Wilson, C., Moffatt, B., Bennett, B., Yardley, G. and Carruthers, D. (2000): An experimental investigation of geochromatography during secondary migration of petroleum performed under subsurface conditions with a real rock. *Geochemical Transactions*, **1**, 54-60.
- Miyakawa, K., Takama, R., Kawabe, I., Kariya, S. and Yamauchi, T. (2010): A new automatic subsurface gas monitoring system for seismogeochemical studies, installed in Haruno borehole, Shizuoka prefecture, central Japan. *Pure Appl. Geophys.* **167**, 1561-1575.
- Miyakawa, K., Tokiwa, T. and Murakami, H. (2013): The origin of muddy sand sediments associated with mud volcanism in the Horonobe area of northern Hokkaido, Japan, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **14**, 4980-4988.
- Miyakawa, K., Ishii, E., Hirota, A., Komatsu, D.D., Ikeya, K. and Tsunogai, U. (2017): The role of low-temperature organic matter diagenesis in carbonate precipitation within a marine deposit. *Appl. Geochem.*, **76**, 218-231.
- 宮川和也・玉村修司・中田弘太郎・長谷川琢磨 (2017) : 幌延深地層研究計画に関わるガス組成データ. *JAEA-Data/Code* **2016-021**, 60p.
- 村上裕晃・田中和広 (2015) : 島根県津和野地域に分布する高塩濃度地下水の地球化学的特徴と湧出機構. 地下水学会誌, **57**, 415-433.
- 長尾捨一 (1960) : 5 万分の 1 地質図幅「豊富」および同説明書. 北海道立地下資源調査所, 42p.
- 中山 雅・雑賀 敦・木村 駿・望月陽人・青柳和平・大野宏和・宮川和也・武田匡樹・早野

- 明・松岡稔幸・櫻井彰孝・宮良信勝・石井英一・杉田 裕・笹本 広・棚井憲治・佐藤稔紀・大澤英昭・北山彩水・谷口直樹 (2020) : 幌延深地層研究計画における地下施設での調査研究段階 (第 3 段階: 必須の課題 2015-2019 年度) 研究成果報告書. JAEA-Research **2019-013**, 276p.
- O'Keefe, A. and Deacon, D.A.G. (1988): Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Review of scientific instruments*, **59**, 2544.
- 小椋伸幸・掃部 満 (1992) : 天北・羽幌地域の石油地質—深部構造特性と炭化水素ポテンシャル. 石技誌, **57**, 32-44.
- 斉藤 孟 (1969) : 自動車排気ガスにおよぼす燃料組成の影響, 燃料協会誌, **48**, 148-159.
- 酒井利啓・松岡稔幸 (2015) : 幌延地域を対象とした地表踏査および地形データにもとづく地質分布の推定. JAEA-Research **2015-004**, 109p.
- 坂田 将 (1994) : 炭化水素の起源と続成変化に関する地球化学的研究. 地球化学, **28**, 59-72.
- 石油公団 (1995) : 国内石油・天然ガス基礎調査基礎試錐「天北」調査報告書.
- 下茂道人・丹羽正和・天野健治・徳永朋祥・戸野倉賢一・松岡俊文・セバスチャン・ピロード (2019) : キャビティリングダウン分光法を用いた 大気中微量メタンガス測定による活断層調査. 深田地質研究所年報, **20**, 45-54.
- 下茂道人・横井 悟・丹羽正和・松岡俊文・徳永朋祥 (2020) : 大気中のメタン濃度アノマリに基づく石油構造地質評価. 深田地質研究所年報, **21**, 15-34.
- 下茂道人・丹羽正和・宮川和也・天野健治・徳永朋祥・戸野倉賢一 (2022) : 大気中メタンの分布に基づく断層周辺のガス移行経路の推定. 深田地質研究所年報, **22**, 印刷中.
- Sugisaki, R., Ito, T., Nagamine, K. and Kawabe, I. (1996): Gas geochemical changes at mineral springs associated with the 1995 southern Hyogo earthquake (M = 7.2), Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **139**, 239-249.
- 高畑裕之・長根将格・松本尚巳 (2004) : 幌延町における新第三紀堆積岩の地質・地質構造に関する調査. JNC TJ5420 **2004-002**, 143p.
- 玉村修司・赤塚真依子・井川怜欧・越谷 賢・清水 了・上野晃生・大味 泰・金子勝比古・五十嵐敏文・丸井敦尚 (2014) : 北海道西部の声間層～沖積層に胚胎する溶存メタンの起源. 地球化学, **48**, 39-50.
- Tamamura, S., Miyakawa, K., Aramaki, N., Igarashi, T. and Kaneko, K. (2018): A proposed method to estimate in situ dissolved gas concentrations in gas-saturated groundwater. *Groundwater*, **56**, 118-130.
- 辻 隆司・横井 悟 (1994) : 北海道天北地域における新第三系珪質岩中の炭化水素トラップ, 石油技術協会誌, **59**, 283-295.