

《 解 説 》

ゼオライトが石油貯留岩の性状におよぼす影響

— 国内油ガス田の例から —

柳本 裕

石油資源開発株式会社 技術研究所

日本の第三紀の地層中にはゼオライト鉱物が様々な形で産することが知られている。地層が地下に埋没し、ある程度地温が上昇した場で地層水が関与して生成する場合や火成岩体に関連した熱水によるものなどその起源は様々である。石油・天然ガスを胚胎する堆積盆でもいろいろなゼオライト鉱物を産することが報告されており、従来はこれらの分布は堆積盆の現在地温あるいは古地温推定に使われてきた。岩手県沖海域に掘削された基礎試錐「三陸沖」で産するローモンタイトについて検討したところ、その生成はカルサイトセメントの地層水による溶解、有機物の地下での熟成等に関連していること、二次孔隙を充填して産するが、生成量が少ないので二次孔隙形成後の良好な貯留岩性状は維持されていることが明らかになった。また北海道勇払油ガス田の貯留層中でフラクチャーを埋めて産するローモンタイト脈も、ローモンタイト充填後の構造運動により再開口したと推定され、貯留岩の発達に寄与していることが分かった。

1. はじめに

ゼオライト鉱物は堆積岩や凝灰岩中に二次鉱物としてしばしば産する¹⁾。これらのゼオライトの成因としては埋没続成（ニュージーランド南島のSouth Syncline¹⁾や日本の新第三系堆積盆）、砂岩の孔隙や割れ目のセメント（San Joaquin Basin, California）、熱水変質（東北日本のグリーンタフなど）、風化（Ruhuhu basin, Tanzania）などがある。これら様々な起源で生じるゼオライトは石油やガスを胚胎する堆積盆でも普通にみられ、石油貯留岩中にも産する。したがって石油貯留岩の性状にも関係し、時には貯留岩の発達にも大きな影響を与える。

地表の岩石や地下の地層中に産する主なゼオライト鉱物は10種類以上あり、それぞれ結晶構造や構成する主要な陽イオンの種類が異なる。そしてあるゼオライト鉱物が生成し、存続することは温度、圧力

などの物理条件、関与する流体の組成等の化学的な条件に支配される。したがって様々なゼオライト鉱物の分布、消長は、過去の地質条件を反映しており、過去を知る重要な手がかりとなる。

日本の新第三系堆積物中に含まれる凝灰岩が、埋没続成で火山ガラスから斜プチロル沸石、モルデン沸石、方沸石、輝沸石などへと地温の上昇を反映して変化することが明らかになっている^{2,3)}。また埋没続成で生じるゼオライト鉱物等の累帯分布は未変質ガラス帯、斜プチロル沸石帯、方沸石帯、アルバイト帯に分けられ、さらに多くの坑井データを基に、未変質ガラス帯から斜プチロル沸石帯への変換温度が44℃、斜プチロル沸石帯から方沸石帯へは84℃、方沸石帯からアルバイト帯へは123℃であると推定されている⁴⁾。

熱水変質にもなってできるゼオライトもある。変質鉱物として、酸性流体からは粘土鉱物が主に産するが、アルカリ性の流体からはゼオライトが産することが多い。日本の新第三紀層中に広く発達するグリーンタフは緑色化しており、埋没続成だけでなく、マグマの影響を受けた、あるいは鉱化作用に関連した高温熱水による変質の結果であることが知られている。秋田県の由利原油・ガス田のグリーンタ

受理日：2006年4月3日

〒261-0025 千葉市美浜区浜田1-2-1

石油資源開発株式会社 技術研究所

e-mail: yanag@japex.co.jp

フでは、玄武岩と海水起源の熱水の反応により、ぶどう石、バンベリー石とともにローモンタイト（濁沸石）が出来ていることが知られている⁵⁾。しかしここではローモンタイトを含む岩石は貯留層とはなっていない。

堆積物が厚く堆積した堆積盆地地下では、地温の上昇という条件下で堆積物と地層水が反応してできるゼオライトが、砂岩のセメント鉱物として、あるいは割れ目を充填して産出することもしばしばある。砂岩のセメントとして産するゼオライトとしてはローモンタイトが最も主要なものである。しかし砂岩のセメントとして産するローモンタイトは炭化水素鉱床の分布の限界を示すといわれる⁶⁾。すなわちローモンタイトセメントの存在は岩石中の油ガスを溜めるスペースを埋めてしまうので、より深部には石油やガスの鉱床が成立しないという見解である。このように砂岩の孔隙がローモンタイトでセメントされる例はCaliforniaのSan Joaquin basin, Tejon oil field のthe Vedder sandstoneなどで知られている⁷⁾。

石油・ガス鉱床の探鉱対象となる堆積盆ではゼオライト鉱物はここで述べたように普通に認められるものであり、その貯留岩性状への影響を知ることが重要となる。

2. ゼオライト生成と貯留岩性状の変化

石油の貯留岩となる砂岩では、一般に個々の構成粒子のすき間に石油がたまる。したがってその隙間容積の全容積に対する割合（孔隙率）がある程度以上であることが鉱床成立のために必要である。堆積盆において、ある砂岩層の上位に次々と泥岩や砂岩が重なって堆積していくと、荷重により砂粒同志が密に接するようになり、その結果この砂岩層の孔隙率が次第に減少していく。砂岩を構成する砂粒がこのように密になることを圧密作用と呼び、砂岩の埋没にともなう孔隙率減少曲線を圧密曲線と称する。前述したように堆積物が埋没し、地温が上昇すると、安定なゼオライト鉱物も変化し、地層は未変質ガラス帯から斜プチロル沸石帯、方沸石帯、アルバイト帯へと変化する。これと対応して地層中に挟まれる砂岩層の孔隙率も減少することが考えられる。

Iijima⁴⁾は、秋田県の申川油ガス田貯留層がゼオライト鉱物累帯分布の斜プチロル沸石帯に、新潟県の柏崎沖油田貯留層が方沸石帯にあたることを指摘す

るとともに、アルバイト帯以深では圧密が進み、孔隙率が小さくなるので一般に石油ガス鉱床は成立し得ないことを指摘した。しかし、圧密が進んだ地層であっても熱水変質で鉱物やマトリックスが溶脱された場合は良好な石油貯留岩が形成されることが知られている⁹⁾。このように初生的な孔隙が減少した後で何らかの原因で生じた孔隙は二次孔隙とよばれる。上述のLos Angeles basinでもSanta Fe Springs, Dominguez 油田ではローモンタイトセメントが溶解され、二次孔隙が発達しているとの研究⁸⁾もあり、ローモンタイト存在は、直ちに貯留岩の存在を否定するものではない。ゼオライトの産出と貯留岩性状の関係は、二次孔隙、有機物の熟成など埋没続成の様々な要因¹⁰⁾も係わり単純なものではない。以下に最近詳しく検討された二つの具体例を紹介する。

3. 砂岩貯留岩の二次孔隙とゼオライト

＜基礎試錐「三陸沖」のケース＞

東北日本の太平洋側に発達する白亜系～古第三系堆積盆はその堆積物中に炭層を挟み、石狩炭田、常磐炭田、磐城沖ガス田、勇払沖油ガス田などの起源となっているとされる（図1）。平成11年に石油天然ガス国内基礎調査の一環として、三陸沖海域で基礎試錐「三陸沖」（以下MITI三陸沖と略す）が4500mの深度まで掘削された。その地質層序はA層（Upper Cretaceous）、B層（Upper Paleocene～Middle Eocene）、C層（Middle Eocene）、D層（Upper Oligocene～Lower Miocene）、E層（Pliocene Quaternary）に分けられる¹¹⁾。夾炭層が発達するA層、B層に夾在する砂岩はカルサイトセメントや碎屑粒子が溶解して生じた二次孔隙に富み、良好な貯留岩性状を示す。油ガス徴も頻繁にみられ、テストが実施されたB層では相当量のガスの産出が確認された。本地域ではその上位の泥岩を主とするC層と珪質泥岩からなるD層の間には大規模な不整合が存在することが知られており、本坑井（MITI三陸沖）を通る震探測線でもC層とD層の間には傾斜不整合の存在が認められている¹¹⁾。

本坑井の各地層中に挟まれる凝灰岩には埋没続成により生成したゼオライトができています。これらは未変質ガラス帯、斜プチロル沸石帯、方沸石帯に分けられ、その分布から埋没続成でゼオライトができた時の温度が推定できる。この埋没続成累帯はC層

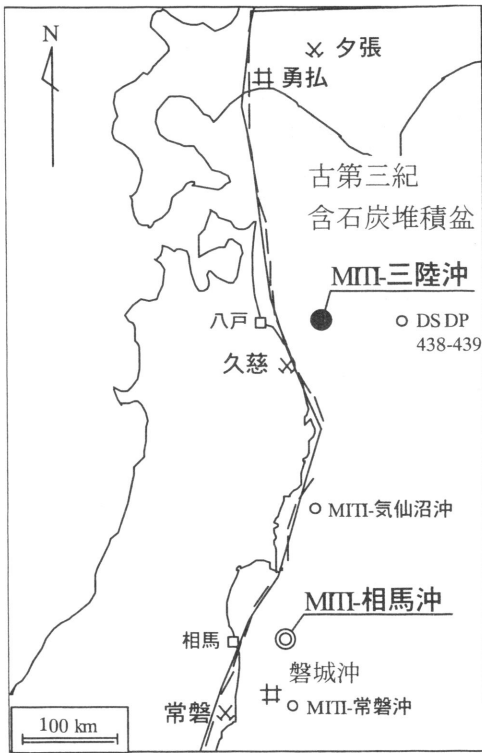


図1 東北日本の古第三紀堆積盆と油ガス田、炭田の分布

とD層の間の不整合が生じる前の最大埋没時 (Early Oligocene) に形成されたと考えられる¹²⁾。したがって埋没続成帯形成時の地温勾配が、本坑井掘削時に測定されたものと同様であるとの推定に基づくと、不整合時の削剥量を約1.8 kmと推定することができる。またこの最大埋没深度では夾炭層を含むA層が90~100℃に達し、含まれる有機物が有機酸を放出する程度まで熟成したと推定された。

一方、A層およびB層砂岩の薄片観察からセメント鉱物としてクロライト、石英、カルサイト、ローモンタイト、カオリナイトなどが粒子間孔隙を埋めたり (図2)、斜長石や変質したガラス質岩片を交代することが分かった¹²⁾。特にカルサイトセメントは粒子間孔隙を埋めたり、鉱物あるいは岩片粒子を交代して広く分布している。鏡下でみられるセメント鉱物の関係から、リムセメントクロライト、石英、ポアセメントクロライト、カルサイトの順で生成したと考えられる。マイナスセメントポロシテイの考え¹³⁾を適用してその生成時期を検討したところ、クロライトセメントは1840~2200 mの深度で、カル

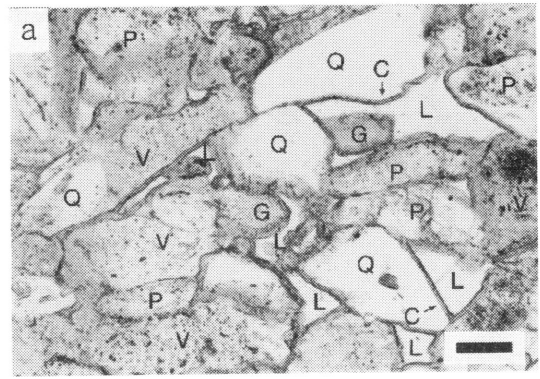


図2 MITI三陸沖 A層砂岩の薄片写真。石英 (Q)、長石 (P)、火山岩片 (V)、溶脱孔隙 (G)、粒子を取り巻くクロライトリムセメント (C) と粒子間をセメントして産するローモンタイト (L)。黒色バーは0.1mmを示す

サイトセメントは2520 mの深度で生じたと推定される。これらの砂岩にはカルサイトセメントや粒子を交代したカルサイトがその後溶解されてきたと推定される二次孔隙が広く発達し、その一部を埋めてローモンタイト、カオリナイトが生じている。前述のセメント鉱物の生成深度、生成順序や、夾炭層中の有機物の熟成等を各地層の堆積、埋没史 (geohistory diagram) (図3) とともに考察した結果、二次孔隙を生じたカルサイトセメントの溶解は、最大埋没時に夾炭層中の有機物の熟成にともない生じた有機酸を溶かした酸性地層水がUpper Oligoceneの不整合形成時の隆起運動にともない上昇してきて引き起こされたと判断できる¹¹⁾。カオリナイトは上記の酸性地層水がカルサイトを溶解したことに引き続いて、またローモンタイトは砂岩粒子やカルサイトセメントを溶かしてアルカリ性に変化した地層水から、ともに溶解で出来た孔隙に生じたと考えられる。ローモンタイト生成時の温度条件は、生成のタイミング、過去の地史や推定地温などから、60℃程度と考えられ、一般に知られるものよりかなり低温で晶出しているという特徴がある。

このローモンタイト、カオリナイトセメントの貯留岩における量比はそれぞれ0.6~4.6%、0.6~9.8%であり、19~22%の孔隙が残されている。したがってこのケースでは夾炭層起源の有機酸が寄与して酸性になった地層水がカルサイトセメントや砕岩粒

MITI 三陸沖 Geohistory Diagram

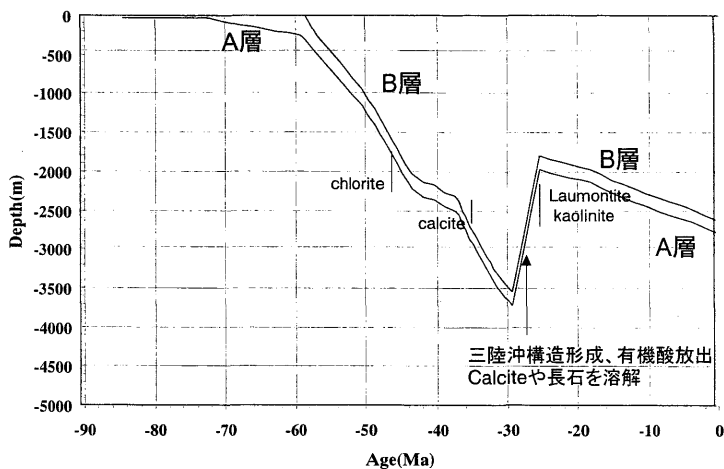


図3 MITI 三陸沖Geohistory Diagram (A層, B層上限の時間と埋没深度の関係)

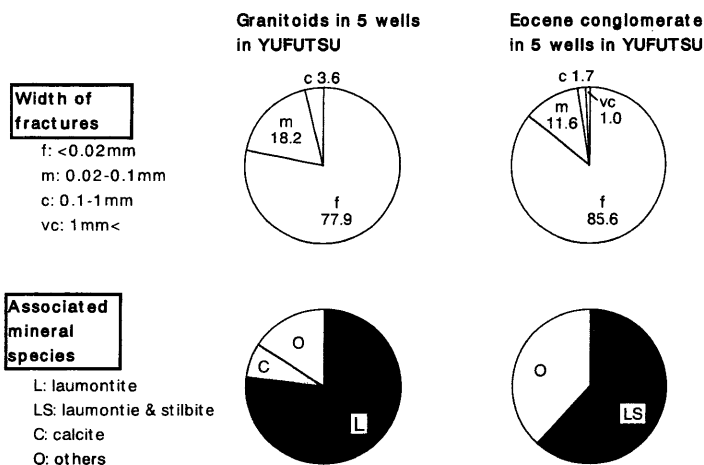


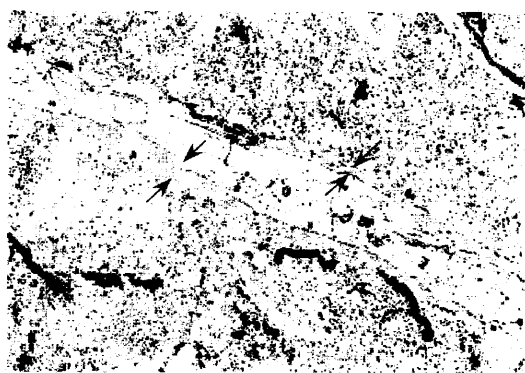
図4 勇払油ガス田の花崗岩, 礫岩中のフラクチャーの幅と含有鉱物

子を溶解し、二次的な孔隙を発達させたことが炭化水素鉱床発達を決め手になっている。このようなプロセスでできたローモンタイトを見つけることは東北日本太平洋側の白亜系～古第三系堆積盆において、石油、天然ガスなどの炭化水素鉱床を探す上での重要な手がかりとなる。

4. フラクチャー貯留岩とゼオライト

札幌の南東、苫小牧市東方の海岸近くに分布する勇払油ガス田(図1)は白亜紀の花崗岩とその上位に分布する古第三系石狩層群の礫岩を貯留岩とする

わが国でも有数の油ガス田である。油ガスは深度4,000 m以深の地下において上記の貯留岩が形成する地塁状構造に胚胎する。この花崗岩や石狩層群の礫岩は孔隙に乏しいが構造運動の結果生じた大小の割れ目(フラクチャー)に富み、これが油ガスを溜めるスペースとなっている。地下から回収された石狩層群礫岩や白亜紀花崗岩のコアにも様々なサイズの割れ目がみられ、一部は開口して油ガスの貯留スペースになっているが、沸石鉱物の一つであるローモンタイト(東沸石が伴うこともある)の脈に充填されていることも多い(図4)。Yanagimoto and



— 0.2mm

図5 勇払油ガス田の花崗岩の薄片写真。変質した長石粒子を横切り発達するローモンタイト脈。脈と長石粒子の間隙(矢印の間)が脈の再開口を示すと思われる

Iijima¹⁴⁾はこのローモンタイトと石油ガス鉱床成立の関係を検討し、以下のような結論を得た。

石狩層群には夾炭層が含まれており、石狩炭田で採掘の対象となっていたことが知られている。数千mの深さまで埋没した所ではこの夾炭層中の有機物が熟成し、勇払油ガス田の石油やガスの起源となったといわれている。この堆積盆の地層中にもともと存在した水(地層水)は、地下深部において有機物の熟成に伴い放出された有機酸を溶かして酸性になり、さらに中新世初期に石狩平野に貫入した火山岩体により温められて熱水となって上昇した。この酸性熱水は埋没初期に礫岩のマトリックス部をセメントしていた方解石を溶かし、その後この方解石の跡を埋めて、また地壘形成に伴い生じた地層中の割れ目を埋めてローモンタイトを晶出した(図4)。その生成温度は同時に熱水から晶出したと考えられる石英や方解石の流体包有物温度から100℃~170℃位と見積られる。この時期の熱水活動によりできたローモンタイトは石狩平野地表の露頭でも観察されている。しかし地表での産出が局所的、散点的なのに対して勇払油ガス田地下で広範にローモンタイト産出が認められることは、本地域地下に地壘形成に伴う割れ目が豊富に存在したことを示しているといえる。

この地域ではローモンタイトの晶出、セメンテーション後である鮮新世以降の時代に大規模な構造運

動があり、石狩平野地下にみられる大覆瓦構造ができた。この変動に際し、ローモンタイトで埋められた割れ目が再開口し(図5)、現在見られるようなフラクチャー貯留層の発達へと至ったものである。

5. おわりに

日本国内の石油・天然ガス鉱床は東北日本の限られた地域にのみ分布し、その規模も海外の大規模油ガス田とは比べるべくもない。しかし貴重な国産資源であり、その探鉱、開発のために様々な解析、評価作業が実施されている。ゼオライトという石油探鉱に一見つながりのなさそうな事柄についても、ここで述べたような検討が行われている。このようなことが効率的な資源開発に役立つことを期待したい。

文 献

- 1) D. S. Coombs, *Royal Society New Zealand Trans.*, **82**, 65-109 (1954).
- 2) M. Utada, *Tokyo Univ. Gen. Educ. Sci. Paper*, **15**, 173-216 (1965).
- 3) A. Iijima and M. Utada, *Sedimentology*, **7**, 327-357 (1966).
- 4) A. Iijima, in *Natural zeolites: Occurrence, Properties, and Applications* (ed. D. L. Bish and D. W. Ming), 347-402, *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Volume 45 (2001).
- 5) 星 一良, 佐賀 肇, 箕輪英雄, 稲葉 充, *石油技術協会誌*, **57**, 77-90 (1992).
- 6) W. E. Galloway, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **85**, 379-390 (1974).
- 7) S. Bloch and K. P. Helmold, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **79**, 97-115 (1995).
- 8) R. L. Coffman, in *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use* (ed. D. W. Ming and F. A. Mumpton), 39-49, *Intern. Com. Natural Zeolite*, Brockport, N.Y. (1995).
- 9) 大久保 進, 星 一良, 加藤邦弘, 洲崎照夫, *石油技術協会誌*, **61**, 61-70 (1996).
- 10) R. C. Surdam, L. J. Crossey, E. S. Hagen, and H. P. Heasler, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **73**, 1-23 (1989).
- 11) 石油公団, 平成10年度国内石油・天然ガス基礎調査基礎試錐「三陸沖」調査報告書, 石油公団, 49 (2000).
- 12) Y. Yanagimoto and A. Iijima, *J. Petrol. Geol.*, **26**, 351-372 (2002).
- 13) R. Matsumoto and A. Iijima, *Sedimentology*, **28**, 239-259 (1981).
- 14) Y. Yanagimoto and A. Iijima, *Resource Geology*, **54**, 465-476 (2004).

The Effect of Zeolite Mineralization on the Property of Hydrocarbon Reservoir Rocks
— A Few Examples from Domestic Oil and Gas Fields —

Yutaka Yanagimoto
JAPEX Research Center

Zeolite minerals commonly occur in Tertiary formations in Japan. Some were formed in the proceeding of burial with the increase of ground temperature in the presence of formation water. Others were formed by hydrothermal water originated from magmatic activity. There occur zeolite minerals also in oil and gas bearing sedimentary basin. The occurrence of each zeolite mineral in these basins has been used to estimate the thermal gradient of present or past time. However, there are some occurrences recently studied, in which zeolite minerals have different significances in oil and gas bearing sedimentary basin. In the MITI Sanriku-oki borehole drilled offshore Iwate Prefecture, the occurrence and origin of laumontite was investigated and interpreted as follows. The laumontite in this borehole occurs in the dissolution void after calcite cement. The formation water was mixed with organic acid in the depth, migrated upward, altered by the reaction with minerals and calcite cement and finally saturated with laumontite. Secondary porosity formed after dissolution of calcite cement is only partly filled with laumontite, and a good reservoir property persists. In Yufutsu oil and gas field, Hokkaido, laumontite veins abundantly occur in the fractured granitoid and conglomerate reservoirs. By detailed observations and analyses, the laumontite-cemented fractures were reopened under the duplex movement and provided fair pore space for later accumulation of oil and gas.

Keyword: laumontite, reservoir, secondary porosity, cement mineral