ノ ー ト

赤外拡散反射法による石油貯留層岩石試料の
簡易分析法金田 英彦[®], 手塚真知子^{*}, 田中 誠之^{**}

(1992 年 6 月 20 日受理)

1 緒 言

石油鉱業において、油・ガス層を仕上げる際に、地層を構成する岩石の物理的性質（孔げき率・浸透率など）及び化学的組成を知ることは重要である。前者については、コア試験と物理検層とが常用されており手段はほぼ確立しているが、後者については、地質学的手法を転用した X 線回折分析法（以下 XRD と略記）により鉱物の定量を行っている現状であり¹⁾²⁾、確立した測定法はまだない。その現行の XRD は非晶質部分による定量性の限界や、操作面での煩雑さがあり、熟練と手間を要する。目的層を評価をする場合には、鉱物成分の偏析から多数試料の分析が必要であり、又掘削中の坑井元での分析の実施も考慮すると現状の XRD に代わり得る簡易で迅速な鉱物分析法が要求される。更に、蛍光 X 線分析・熱分析など他分析法からの情報も得ることを考えると、非破壊であることが望ましい。

生産層の情報として鉱物組成を求める主目的は、粘土鉱物・炭酸塩鉱物の含有量を求め、地層の崩壊・膨潤や酸処理作業の検討などに用いるためであるが、含有絶対量よりは深度方向への増減傾向が重要である。著者らは、赤外拡散反射スペクトル法を用い、これらの鉱物の分析を非破壊・希釈なしで簡易・迅速に、繰り返し精度が RSD 10% 以内で行える方法を開発したので報告する。

2 実 験

2・1 装置及び測定条件

装置はレシオ型赤外分光光度計 IR-810（日本分光製）と、同付属拡散反射装置 DR-81 を用いた。K/M

変換など所定の処理は PC-9801 上のデータ処理プログラム DP-A810 を用いた。岩石試料を希釈せずに測定すると 1600 cm^{-1} 以下では正反射成分の割合が大きく正確な K/M 値を示さないため、 $3800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲のみを測定した。拡散反射の測定に適するようにスリット幅は Wide、スキャンスピードは 4 で測定した。

2・2 試 料

XRD で使用している各標準鉱物試料を石英 60%、長石類としてアルバイト 20% をベースとして、炭酸塩鉱物のカルサイト、粘土鉱物のモンモリロナイトを 0~20% の割合で混合し、再現性・検量線の直線性の検討に供した。試料は、100 メッシュ以下に粉碎し、付着水による影響を除去するために 110°C で 2 時間乾燥させた。試料は約 15 mg を試料ホルダーに詰め、押し棒にて表面を平滑にし測定に供した。一般に拡散反射においては、希釈剤（KBr, KCl など）で希釈するのが常法であるが、本法では迅速・簡易に測定し、次いで他の機器分析の実施を行うことも考えたので希釈せずに測定する方法を検討した。

2・3 ピークの同定

Fig. 1 に各標準鉱物の赤外スペクトルを示す。石英は 1880 cm^{-1} に強い、 1800 cm^{-1} に弱いピークを持ち、長石類はその両者に非常に弱い吸収を持つ。又、炭酸塩鉱物は $1800, 2500\text{ cm}^{-1}$ に強い、 $2900, 3000\text{ cm}^{-1}$ に弱い吸収をもち、粘土鉱物は $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ （以下この範囲の最大ピークを 3600 cm^{-1} と称する）に層間水及び結合水の -OH 基による強い吸収をもち、

目的である炭酸塩鉱物・粘土鉱物の分析を行うに当たって、これらのピークの内では他との重複の見られない 2500 cm^{-1} （炭酸塩の逆対称伸縮振動 ν_6 と対称伸縮振動 ν_1 との結合振動³⁾）、 3600 cm^{-1} （粘土鉱物の O-H 結合による伸縮振動）をキーバンドとしたピーク強度

* 帝国石油(株)技術研究所: 157 東京都世田谷区北鳥山 9-23-30

** いわき明星大学理工学部基礎理学科: 970 福島県いわき市中央台飯野 5-5-1

Fig. 1 IR spectra of standard minerals

(K/M 値) を、定量分析に用いることとした。水の吸収帯と重なる 3600 cm^{-1} のピーク強度は大きなピークのない 3800 cm^{-1} と 2700 cm^{-1} の間にベースラインを引いて求めた。今回用いた試料は、粒径も完全にはそろっておらず、又試料の詰め方の差異などにより K/M 値にかなり変動が見られた。

このため、実試料では石英・長石各々の含有量が坑井ごとにほぼ一定であることに着目し、石英+長石のピークである 1880 cm^{-1} (Si-O の逆対称伸縮振動 B_3 と変角振動 B_4 との結合振動⁴⁾) のピーク強度との比を含有量を表すパラメータとした。以下、 2500 cm^{-1} と 1880 cm^{-1} のピーク強度比を炭酸塩鉱物量を表す I_{CO_3} 、 3600 cm^{-1} と 1880 cm^{-1} のピーク強度比を粘土鉱物量を表す I_{CLAY} とする。

3 結果及び考察

3.1 再現性

前述の標準混合試料でカルサイト 10%、モンモリロナイト 10% の場合について再現性の検討を行った。同一試料の詰め替えをせずに同一点 10 回の繰り返し測定を行ったところ、 I_{CO_3} の RSD は 5.7%、 I_{CLAY} のそれは 5.8% であった。これらは、装置の変動によるものである。次いで、同一の試料を詰め替えて 5 回の測定を行ったところ、 I_{CO_3} で 7.6%、 I_{CLAY} で 9.8% であった。

この数値は前述の装置の変動も含んでいることを考えると良好なものと考えられる。積算を重ねることや試料の粒径を揃えることにより更に再現性は向上するものと

思われるが、迅速・簡易性を目的とする今回の測定には十分な繰り返し精度であると考えられる。

3.2 検量線

石英 (60%)・長石 (20%) の含有量を一定とした場合の炭酸塩鉱物 (カルサイト)・粘土鉱物 (モンモリロナイト) の検量線について検討した。両者の含有量を 0~20% で変化させ、各々 5 回測定して平均し、 I_{CO_3} ・ I_{CLAY} を算出した。Fig. 2 にその結果を示す。横軸は各々の含有量、縦軸はそれぞれの K/M 値の比である。炭酸塩鉱物・粘土鉱物両者について、良好な検量線が得られた。

3.3 実試料での XRD との比較

XRD の結果では、石英 (約 30%)・長石 (約 25%) の含有量がほぼ一定である新潟県頸城地区の一坑井の深度 1140~1215 m のコア 39 試料について、本法にて測定を行った。 I_{CO_3} と XRD の結果から算出した鉱物ごとの含有量の和との対比を Fig. 3 に示す。この際、石英の量が Fig. 2 の場合の約 1/2 であるので、 I_{CO_3} の分母が約 1/2 となり、同量の炭酸塩鉱物を含有する場合、数値としては約 2 倍となっている。しかし、本法の主目的は坑井ごとの深度方向の増減傾向の検討であるので、そのまま一坑井内でのパラメータとして取り扱った。Fig. 3 から明らかのように、炭酸塩鉱物の場合、本法と XRD との結果は良い相関を示し、相関係数 0.92 であった。同様に、粘土鉱物の場合には Fig. 4 のよう

Fig. 2 Calibration curves of carbonate and clay minerals

(○) carbonate (calcite); (●) clay (montmorillonite)

Fig. 3 Correlation between the I_{CO_3} values and carbonate contents by XRD

Fig. 4 Correlation between the I_{clay} values and clay contents by XRD

(Δ) chlorite rich samples; ($\square$) kaolinite rich samples

な結果が得られたが、粘土鉱物種の差異により傾向がやや異なる。図中の $\square$ で示した試料はカオリナイトが多く、 Δ で示した試料はクロライトが10%以上と多い試料である。すなわち、本方法ではXRDと比べ同じ粘土鉱物でもカオリナイトは高めに、クロライトは低めに定量される傾向がある。これは、これらの粘土鉱物では 3600 cm^{-1} 附近の層間水・結合水による吸収の強度やピーク形状がモンモリロナイトと異なるためであり、これらが多い場合には、本法の目的とした粘土鉱物の一括定量には限界があると言える。しかしながら、これらを除いた試料では、XRDとの相関は相関係数0.86と良好で現場分析には充分である。

以上のように本方法は、簡便・迅速に岩石試料中の炭酸塩鉱物と粘土鉱物の含有量が測定可能であり、坑井元での測定などに適した方法であると考えられる。

(1992年6月第57回石油技術協会春季講演会にて一部発表)

文 献

- 1) 生沼 郁, 小林和夫: “粘土科学の進歩(4)”, p. 327 (1963), (技報堂).
- 2) 青柳宏一: “佐々保雄教授還暦記念論文集”, p. 541 (1967).
- 3) “*GMELIN Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*”, Volume: Ca, p. 909 (1959), (Springer-Verlag, Frankfurt).
- 4) “*GMELIN Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*”, Volume: Si, p. 355 (1959), (Springer-Verlag, Frankfurt).

Rapid and simple analysis of oil-reservoir rocks by diffuse reflectance IR spectrometry.

Hidehiko KANETA, Machiko TEZUKA* and Shigeyuki TANAKA**
 (*Technical Research Center of Teikoku Oil Co., 9-23-30, Kitakarasuyama, Setagaya-ku, Tokyo 157; **Department of Fundamental Science, College of Science and Engineering, Iwaki Meisei University, 5-5-1, Iino, Chuodai, Iwaki-shi, Fukushima 970)

The carbonate and clay mineral contents in oil-reservoir rock samples were determined from their diffuse reflectance IR spectra. Both rapidity and simplicity are required for this method, since many samples must be treated. Rock samples were ground into fine particles and measured without dilution. We used the peak-height ratios of 2500 cm^{-1} (carbonate) and 3600 cm^{-1} (clay) to 1880 cm^{-1} . The peak at 1880 cm^{-1} is characteristic of quartz. We confirmed the high reproducibility of this method by carrying out examinations with mixtures of standard mineral samples (RSDs were within 10%). The actual results for 39 rock samples showed a good correlation with those by XRD.

(Received June 20, 1992)

Keyword phrases

carbonate mineral; clay mineral; oil-reservoir rock; diffuse reflectance infrared spectrum.