論 文

片貝ガス田形成における熱水変質作用の役割

八幡 正弘*・稲葉 充**・岡村 聡***

(Received October 10, 2006 ; accepted May 17, 2007)

The role of hydrothermal alteration in the formation of gas reservoir in the Katagai gas field, Niigata, Japan

Masahiro Yahata, Mitsuru Inaba and Satoshi Okamura

Abstract : Miocene hydrothermal activity resulted in the formation of the gas reservoir pore systems of the Nanatani Formation rhyolite lava in the Katagai gas field, Nagaoka area, Niigata Prefecture, Japan.

Based on bulk chemical composition, and XRD and EDS analysis of drill core and cuttings, hydrothermal alteration zones of rhyolitic rocks are divided into the albite (RA), illite (RS), and chlorite (RC) zones. The RA zone is characterized by three types of pore spaces ; one is primary pore spaces, interstitial pore spaces between euhedral albite crystals, and the other leached pore spaces resulted from dissolution of albite which are associated with a small amount of chamosite and monazite. Hydrothermal solution containing dissolved cation (K, Al, Fe, Mg, etc.) leached from the RA zone had migrated to the surrounding rocks, and formed the RS zone. In the RS zone, illite, quartz and carbonate minerals are filled in pore spaces and along fractures, with lesser amount of micro-sized pore spaces. Almost all pore spaces of the chlorite zone, hosted by rhyolite (RC zone) and basalt, are filled with chlorite and other altered minerals.

$\delta^{34}\text{S}$ data of pyrite from Miocene mudstone, rhyolite and basalt show the mixing of magmatic sulfur and reduced sulfur from mudstone or basement rocks during the formation of the chlorite-illite subzones and the chlorite-pyrite subzone of the chlorite zone.

Main contribution for gas reservoirs in the Katagai gas field is the interstitial pore spaces between euhedral albite crystals in the early stage, and the leached pore system derived from albite dissolution in the next stage. These pore spaces are filled with clay minerals and other altered minerals in hydrothermal system.

Key words : Gas reservoir, Miocene rhyolite, Alteration, Interstitial pore space, Leached pore space, Euhedral albite

1. はじめに

新潟県中央部の長岡地域の片貝ガス田(図1)は見附油田や吉井-東柏崎ガス田などとともにグリーンタフ層準の火山岩を貯留岩とする。新潟地域で火山岩を貯留岩とする油ガス田の形成機構については、これまでに加藤(1988)、島津(1990)、佐藤・津田(1992)、山田・内田(1994)

など多くの研究があり、片貝ガス田の変質作用はグリーンタフ火山活動直後の熱水活動によること、また孔隙は発泡孔隙などの初生孔隙のほか、フラクチャーや変質作用による二次孔隙からなることが明らかにされた。さらに、山田・内田(1994)は片貝ガス田の多数のコア試料を用いて変質作用に関する詳しい検討を行い、変質海水を起源とした熱水による変質帯形成史を提唱した。

本論では片貝SK-16D号井のコアおよびカッティングスとSK-22D号井のコアを用いて流紋岩質火山噴出物中の変質鉱物の産状と二次孔隙の特徴について検討し、鉱物の消長関係、化学組成の変化、硫黄同位体組成から見た熱水変質作用の特徴について考察を行う。そして、貯

* 北海道立地質研究所 Geological Survey of Hokkaido

** 石油資源開発株式会社 Exploration Division, Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.

*** 北海道教育大学札幌校 Sapporo Campus, Hokkaido Education University

図1 片貝ガス田の位置と検討対象坑井周辺の地下地質。山田・内田 (1994) の図1を簡略化。

留岩形成における熱水変質作用の役割について述べる。

2. 地 質

片貝ガス田の地質については、猪間・赤堀 (1982)、星ほか (1992)、山田・内田 (1994) により詳しく検討された。これらによれば、同地域の火山岩貯留岩は前期中新世末～中期中新世初期の七谷層下部の火山岩層中に

形成され、その上限深度は約 4,000 m である。この火山岩類は NNE-SSW 方向の背斜構造に沿った分布を示し、下位より GV 層 (流紋岩溶岩), GIV 層 (安山岩～玄武岩), GIII 層 (流紋岩溶岩), GII 層 (流紋岩溶岩～火砕岩類), GI 層 (流紋岩質火砕岩類), G0 層 (流紋岩溶岩～火砕岩類) に区分される。流紋岩は海底に噴出した溶岩と潜頭性のクリプトドームとされている。また、GIV 層の玄武岩は片貝ガス田の北部と南部に厚く分布する。これらの火山岩類の上位には深海性～半深海性の泥岩 (七谷層上部や寺泊層) が重なる。

3. 変 質 帯

本研究で対象とした坑井は片貝 SK-16D, SK-22D 号井である。SK-16D 号井では坑井深度 4,000～5,200 m の寺泊層泥岩・七谷層泥岩・七谷層流紋岩 (G0, GII, GIV, GV 層) およびこれに貫入する玄武岩 (GII 層) の試料, SK-22D 号井では坑井深度 4,550～4,575 m の GIII 層の流紋岩試料を使用した。

変質帯の区分は、コアおよびカッティングスを対象に肉眼観察、実体顕微鏡観察、薄片観察、X 線回折分析 (XRD)、走査型電子顕微鏡観察 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) によって行った。

変質帯区分は次のとおりである。なお、変質鉱物種は

図2 SK-16D 号坑井と SK-22D 号坑井の変質帯区分と構成鉱物組み合わせ

原岩により異なるので、変質帯区分として図2で泥岩の変質帯、流紋岩の変質帯、玄武岩の変質帯とした。

寺泊層および七谷層泥岩の変質帯は石英・アルバイト・イライトを主とし、黄鉄鉱や方解石を伴う。また一部に緑泥石を伴うことがある。黄鉄鉱の多くは鉱染状を呈し、部分的に石英の細脈に伴われる。

七谷層流紋岩 (G0, GII, GIII, GIV, GV の各層) の変質帯については、アルバイトが卓越する RA 帯、イライトが卓越する RS 帯、緑泥石を含む RC 帯に区分される。また、玄武岩 (貫入岩: GII 層) の変質帯は、緑泥石を含む BC 帯からなる (図2)。火山岩を母岩とする変質帯の変質鉱物組み合わせとそれらの産状について、以下に述べる。

なお、山田・内田 (1994) によって検討された SK-16D 号井のコア試料のうち、深度 4,312.15 ~ 4,340.00 m は本論で扱う変質帯 RS-1, RS-2, RS-3 の各帯を含み、深度 4,663.00 ~ 4,671.00 m は BC-1 帯に、深度 4,750.00 ~ 4,766.00 m のうちの玄武岩の変質帯は BC-2 帯に、流紋岩の変質帯は RC-1 帯に相当する。

3.1 流紋岩溶岩および同質火砕岩とその変質帯

流紋岩は流理構造が顕著で、斑晶鉱物は斜長石 (長径 0.5 ~ 2 mm, モードは数%) のみである。石基は真珠岩構造が顕著で、長径数 10 μm ~ 数 100 μm の斜長石を散点的に含む。石基ガラスはすべて再結晶化している。SK-22D 号坑井では、流紋岩から軽石凝灰岩までの変化がコアで連続的に観察される (図3)。これによると、下位から流理構造の顕著な白色変質した流紋岩溶岩、自破碎状溶岩 (層厚約 11 m)、火山角礫岩 ~ 凝灰角礫岩 ~ 軽石凝灰岩が重なる。自破碎状部では流理構造が乱れ、真珠岩構造を有する黒色部と灰色部の互層 (各部の層厚は数 m ~ 数 cm) からなり、互層部全体に微細な石英などの再結晶化が進んでいる。火山角礫岩や凝灰角礫岩は上記の自破碎状溶岩の角礫化の進んだ部分と解釈され、またその上位の軽石凝灰岩は葉片状の緑色軽石からなる。

RA 帯: RA 帯は SK-22 号井の流紋岩を母岩とするが、岩体主部の変質帯を RA-1 帯とし、岩体最上部の自破碎状部の変質帯を RA-2 帯とする。

RA-1 帯: 母岩は GIII 層の白色流紋岩である。アルバイトを主とし、そのほかに石英・イライト・シデライト・方解石・アンケライトを伴う。またアナテース・リン酸塩鉱物・シャモサイトをごく少量伴う。アルバイトは斑晶の斜長石や石基の斜長石を交代する他、石基中に板状の自形結晶 (長径 1 ~ 10 μm) として多産し、部分的に結晶集合帯をなす。この板状アルバイトは真珠岩構造のクラックの内側に多く生成し、クラックに沿った部分は空隙が多く認められる。また、板状アルバイトの

図3 片貝 SK-22D 号坑井の柱状スケッチと変質帯区分

結晶粒間は数 μm 以上の二次孔隙 (図4Cの por-1; 図5-A) を形成し (ここでは結晶粒間孔隙と呼ぶ), 孔隙の一部に石英・シャモサイト・シデライト・イライト・リン酸塩鉱物・アナテースが産する (図4, 5, 6)。このうち石英は板状アルバイトの粒間に一定方向をなして分布する (図4-D, E, F, G, H)。シャモサイトは XRD 分析で 7 Å のピークのみが認められ、HCl 処理で消失する (図7)。SEM/EDS 分析では板状アルバイトの粒間に板状結晶として産し (図5), 全 FeO は約 38.6 wt%, MgO は 3.2 wt% である (表1)。シデライトやアンケライトは二次孔隙に多く産し、シデライトの結晶は縁でやや Fe に富むことがあり、内側の組成に比して Fe は約 1.13 倍、Mg

図4 RA-1 帯流紋岩 (SK-22D 坑井) コア試料の薄片写真 (A,B 中の青色はブルーレジン色) および EDS 組成像
 A: (薄片 / クロス) 石基ガラスを交代した板状のアルバイト (alb) の一部が溶脱し、二次孔隙が生成。孔隙の一部にはイライト (il) や方解石 (cal) が生成。B: (薄片 / クロス) 流理構造に沿って見られる初生孔隙。孔隙中には石英 (qz) ・イライト・方解石が生成し、一部未充填 (por), C (BEI 像) と D (Si 組成像): アルバイト結晶粒間孔隙 (por-1) と溶脱孔隙の未充填部分 (por-2), 後から生成した石英はアルバイト結晶粒間や溶脱孔隙中に生成し、いくつかの方向性 (赤矢印) が見られる, E (BEI 像) と F (Si 組成像): 溶脱孔隙中に生成した石英の細脈群とシデライト (sid)。石英が未充填の部分 (por-2) のほか、脈の間には溶け残ったアルバイト結晶も見られる。G (BEI 像) と H (Si 組成像) は E 中央の拡大部分。

図5 RA-1 帯流紋岩 (SK-22D 坑井) のEDSによる反射電子像

A: 石基ガラスを交代した板状アルバイト (alb) の集合と結晶粒間孔隙 (por-1)。孔隙にはアナタース (an) やシャモサイト (cham) が生成, B: アルバイト結晶粒間に生成したシャモサイトの板状結晶とその周りに生成したイライト (il) のフィルム状結晶, C: アルバイト結晶粒間に生成したアナタースと板状のシャモサイト, D, E, F: アルバイト結晶粒間に生成した板状のシャモサイト結晶

は0.24倍, Mnは0.38倍である。イライトは二次孔隙や初生孔隙に多く産し (図4, 6), シャモサイトの周囲にも産する (図5)。リン酸塩鉱物は初生的なアパタイトのほか, Laなどの希土類元素を多く含む微細粒子 (長径数 μm 以下) がわずかに認められる。後者は二次孔隙内に板状アルバイトやイライトに囲まれて産する (図6-B, C, D) ことから, 変質鉱物であると判断される。また, 稀にアパタイトの縁に産する (図5-A)。結晶が数 μm 以下と微細なこと, また含有量が極めて少ないため, 光学性やXRDでの検討はできないが, EDS分析による平

均的な組成が P_2O_5 35.9 wt%, La_2O_3 15.6 wt%, CeO_2 29.9 wt%, Nd_2O_3 15.3 wt% である (表2) ことから, モナザイトと判断される。

一方, 板状アルバイトは流理構造や亀裂に沿った部分で溶解が進んでいることが多く, 長径数 $10\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m}$ の溶脱孔隙が生成している (図4-A, C, Eのpor)。溶脱孔隙には石英が生成している (図4-D, F, H) が, 完全には孔隙は充填されていない (図4-A, C, Eのpor-2)。

また, 流理構造に沿ってレンズ状の形態を有する初生

図6 RA-1 帯流紋岩 (SK-22D 坑井) 中に認められるモナザイト結晶。EDS による反射電子像でモナザイトはいずれも白色部。

A: アパタイト結晶 (ap) の周辺に生成した結晶。alb はアルバイト, B と C: 板状アルバイト結晶の粒間に生成した結晶。C ではイライト (il) が取り囲んでいる, D: 溶脱孔隙中の結晶。イライトに取り囲まれている。

図7 粘土鉱物の X 線回折図。

SK-22D 坑井の RA 帯試料から得た $2\mu\text{m}$ 以下の粒子の定向位試料と塩酸処理試料

孔隙 (発泡孔隙: 数 $10\mu\text{m}$ 以上) が認められ, 石英・イライト・方解石が充填している (図 4-B)。

RA-2 帯: 母岩は GIII 層の自破碎状流紋岩である。

表1 シャモサイトの組成 (wt%)

	代表的粒子の組成	20 粒子の平均値
SiO ₂	27.27	32.42
Al ₂ O ₃	18.78	23.50
FeO*	49.63	38.59
MgO	2.84	3.20
MnO	0.28	0.16
TiO ₂	0.15	0.07
Na ₂ O		0.57
K ₂ O	0.29	0.87
CaO		0.12
計	99.24	99.5

FeO* は, 全鉄を FeO として換算

RA-1 帯と変質鉱物組み合わせは類似しているが, アルバイトとイライトの含有量が RA-2 帯のなかで著しく変化することを特徴とする。

RS 帯: RS 帯は肉眼的特徴と鉱物組み合わせから, RS-1, RS-2, RS-3 の各帯に細分される。

RS-1 帯: 母岩は G0 層上部層, GII 層および GIII 層の自破碎状溶岩の一部である。アルバイト・石英・イライ

表 2 リン酸塩鉱物の組成 (wt%)

代表的粒子の組成 4つの粒子の平均値			左記の平均値の主要成分換算値	
P ₂ O ₅	29.62	24.20	P ₂ O ₅	35.87
La ₂ O ₃	13.94	10.55	La ₂ O ₃	15.64
CeO ₂	25.93	20.16	CeO ₂	29.88
Nd ₂ O ₃	13.02	10.39	Nd ₂ O ₃	15.40
Sm ₂ O ₃		1.14	Sm ₂ O ₃	1.69
ThO ₂		0.78	ThO ₂	1.16
U ₃ O ₈		0.24	U ₃ O ₈	0.36
FeO*		0.29	計	100
MnO	0.04	0.01	FeO* は、全鉄を FeO として換算	
CuO		0.09		
PbO	0.37	0.21		
ZnO	0.08	0.14		
BaO		0.03		
TiO ₂	0.78	0.59		
SO ₃	2.55	2.09		
SiO ₂	5.88	14.10		
Al ₂ O ₃	5.34	11.66		
K ₂ O	1.01	2.01		
CaO	1.45	1.34		
計	100.01	100.02

図 8 RS-1 帯流紋岩 (SK-16D 坑井) 中に認められる表面が溶解した板状アルバイト結晶 (alb)。

A, B とも結晶粒間空隙には一部イライト (il) が生成。EDS による反射電子像。

トを主とし、方解石・アンケライトを伴う。まれに黄鉄鉱・シデライト・アナテース・重晶石を伴う。アルバイトは斑晶の斜長石や石基の斜長石を交代するほか、石基中には自形の板状アルバイト結晶のモザイク状集合体が認められる。この板状アルバイトの表面には不規則に窪みが生じ、表面溶解が進んだことを示している (図 8)。石英やイライトは上記の板状アルバイトの粒間や初生孔隙を充填している。また流理構造や微細な亀裂沿いの板状アルバイトは溶解し、その溶脱孔隙を石英やイライトが充填するほか、細脈として産する。さらにこれらの粒

間を炭酸塩鉱物が充填し、まれに重晶石を伴う。なお、初生孔隙や板状アルバイトの結晶粒間空隙は変質鉱物によってすべて充填されているのではなく、多数の孔隙が残存している。

RS-2 帯:母岩は G0 層中部層と GIII 層の火砕岩である。RS-1 帯とほぼ同様の変質鉱物からなるが、淡緑色を呈し、母岩が溶岩の場合、部分的に弱い自破碎構造を有する。RS-1 帯に比してイライトがやや多く含まれ、その多くは自破碎部のガラスや軽石を交代している。また、炭酸塩鉱物による孔隙の充填も多い。

RS-3 帯：母岩は G0 層下部層であり、石英とイライトを主とする。自破碎状構造が顕著で、緑色を呈し、部分的に発泡孔隙が多い。イライトはこれらの自破碎状部分の火山ガラスを交代して網目状に広く生成している。RS-1 帯や RS-2 帯とはアルバイトが存在しないこと、イライトに著しく富むことで区別される。また、部分的にカリ長石（氷長石）が認められる。

RC 帯：RC 帯は鉱物組み合わせから、RC-1、RC-2 および RC-3 の各帯に細分される。

RC-1 帯：母岩は GII 層である。石英・アルバイト・緑泥石を主とし、イライト・方解石・黄鉄鉱を伴う。全体に初生孔隙や二次孔隙（板状アルバイトの結晶粒間孔隙）が粘土鉱物や炭酸塩鉱物に充填されている。

RC-2 帯：母岩は GIV 層である。石英・アルバイト・緑泥石が卓越し、カリ長石（氷長石）・方解石・黄鉄鉱を伴う。斑晶斜長石はすべてアルバイト化し、石基には板状アルバイトが多産し、その粒間を主に緑泥石が充填している。

RC-3 帯：母岩は GV 層である。石英・アルバイト・緑泥石・黄鉄鉱を主とし、とくに緑泥石と黄鉄鉱を多く含むことを特徴とする。ほかにカリ長石（氷長石）・イライト・方解石が含まれ、まれに硬石膏を伴う。石基中に生成した板状アルバイトの表面には多くの窪みが生じ、溶解したことを示している。それらの粒間を緑泥石・石英・黄鉄鉱・カリ長石が充填している。また石英-方解石の細脈も認められる。硬石膏は石英・カリ長石・黄鉄鉱とともに斜長石斑晶を交代している。

3.2 玄武岩の変質帯

インターサタル組織からなる玄武岩を母岩とし、緑泥石を特徴とすることから、BC 帯とする。また、BC 帯は少量のイライトを含む BC-1 帯と、少量の緑泥石/スメクタイト混合層鉱物を含み、黄鉄鉱を多く含む BC-2 帯に区分される。斑晶および石基の斜長石はアルバイト化し、輝石や石基ガラスはすべて緑泥石化している。ほかに方解石や黄鉄鉱を伴う。方解石の一部は MnO (12.3 ~ 14.8wt%) に富む。玄武岩中には微細な亀裂が多く発達し、亀裂に沿って石英の細脈や鉱染状黄鉄鉱が認められる。

4. 化学組成

海底火山活動では火山岩が海水と反応することによって元素の移動が行われ、また海底での熱水活動を伴うことによってその移動が顕著になる。片貝ガス田の流紋岩の変質作用に伴う元素の移動を明らかにするために、蛍光 X 線分析装置 (XRF)、高周波誘導結合プラズマイオン源質量分析 (ICP-MS)、放射化分析 (INAA) によって主要元素と微量元素濃度の測定を行った。ICP-MS 分

析、INAA 分析については Activation laboratories Ltd. に依頼した。分析結果を表 3 に示した。

また、各元素の増減を検討するためには基準試料を使用して規格化することが重要であるが、基準試料となる未変質の岩石が長岡地域に分布しないため、その東方に位置する津川-会津区の同時期の未変質の珪長質火山岩（流紋岩・デイサイト・真珠岩）の平均値を使用した。このデータは筆者のひとり八幡がすでに報告しているデータ（微量成分の分析は放射化分析と原子吸光分析による。放射化分析は武蔵工業大学原子力研究所で行った。詳細は八幡ほか（1984）を参照）を使用した。また当時未公表だったデータについても今回公表し、得られていないデータ（Au, Ag, Cu, Pb, Zn）については標準試料 JR-1, JR-2 の平均値 (Imai *et al.*, 1995) を代用した。なお、真珠岩はマグマ固結後の水和作用によって H₂O を多く含むこと、および変質岩においては、とくに粘土鉱物を多く含む場合、含水量が多くなることから、各元素の含有量の量比の比較を目的とする規格化においては H₂O を除いて 100% に換算した値を用いた。

以下に、上記の新鮮な火山岩の化学組成の平均値を分母として規格化した結果に基づき各元素の増減について述べる（図 9）。規格化した元素のうち、すべての変質帯で増加しているのは、SO₃, Cu, Zn で、逆に減少しているのは Th と LREE（軽希土類元素：La ~ Eu）である。また Fe₂O₃, MnO, MgO は RS-3 帯と RC 帯で増加し、他の変質帯では増加している場合と減少している場合がある。Na₂O は RA 帯でやや増加し、RS-3 帯で減少しているほかは変化が少ない。Rb は RS-3 帯でやや増加し、ほかでは減少している。さらに一部の試料で Eu が増加している。

5. 硫黄同位体組成

上記の変質帯中の硫黄の起源を検討するため、SK-16D 号井中の試料を用いて黄鉄鉱の硫黄の同位体比 (δ³⁴S) の測定をした。分析は重液によって黄鉄鉱を分離し、同位体測定を Activation Laboratories Ltd. に依頼した。結果は以下のとおりである（表 4）。

寺泊層泥岩中の鉱染状微細黄鉄鉱と石英細脈中の黄鉄鉱の同位体比は -4.8%，七谷層泥岩中の鉱染状黄鉄鉱のそれは -11% である。RC-1 帯の流紋岩中の鉱染状黄鉄鉱のそれは -3.3%，玄武岩 (BC-1 帯) 中の石英脈に沿って産する黄鉄鉱のそれは -6.1% である。さらに、RC-3 帯の流紋岩中の鉱染状の黄鉄鉱のそれは +8.5% である。

表3 火山岩・泥岩の化学組成

	寺泊層泥岩	七谷層泥岩	七 谷 層 火 山 岩										玄 武 岩		津川・会津区 珪長質火山岩 の平均値	JR-1/ JR-2 の 平均値									
			流 紋 岩					七 谷 層 火 山 岩					玄 武 岩												
			G0層 (RS-1帯)	G0層 (RS-2帯)	G0層 (RS-3帯)	GII層 (RS-1帯)	GIII層 (RA帯)	GIV層 (RC-2帯)	GV層 (RC-3帯)	GII層 (BC-1帯)	GIII層 (BC-2帯)														
wt%																									
SiO ₂	73.57	(2)	64.68	(4)	77.06	(10)	74.26	(10)	62.57	(8)	64.05	(3)	71.7	(1)	70.03	(3)	69.63	(4)	61.59	(4)	64.26	(5)	74.87	(13)	81.71
TiO ₂	0.42	(2)	0.98	(4)	0.23	(10)	0.26	(10)	0.34	(8)	1.21	(3)	0.26	(1)	0.53	(3)	0.42	(4)	1.52	(4)	1.23	(5)	0.18	(13)	0.08
Al ₂ O ₃	11.66	(2)	14.38	(4)	11.5	(10)	13.27	(10)	19.87	(8)	13.75	(3)	16.04	(1)	13.34	(3)	13.43	(4)	14.4	(4)	14.93	(5)	13.32	(13)	12.45
Fe ₂ O ₃	4.6	(2)	7.91	(4)	3.91	(10)	3.66	(10)	5.62	(8)	8.33	(3)	2.65	(1)	5.98	(3)	4.59	(4)	10.15	(4)	9.24	(5)	2.47	(13)	1.30
MnO	0.11	(2)	0.23	(4)	0.11	(9)	0.1	(9)	0.11	(8)	0.21	(3)	0.07	(1)	0.28	(3)	0.57	(4)	0.28	(4)	0.23	(5)	0.05	(13)	0.05
MgO	1.48	(2)	2.77	(4)	0.48	(10)	0.55	(10)	1.43	(8)	3.43	(3)	0.33	(1)	1.64	(3)	2.57	(4)	4.02	(4)	3.42	(5)	0.47	(13)	0.07
CaO	2.67	(2)	2.81	(4)	1.66	(10)	1.82	(10)	2.06	(8)	3.11	(3)	0.18	(1)	1.4	(3)	0.72	(4)	2.06	(4)	1.67	(5)	1.27	(13)	1.09
Na ₂ O	1.08	(2)	2.11	(4)	2.96	(10)	3.37	(10)	0.85	(8)	2.41	(3)	8.12	(1)	4.17	(3)	1.72	(4)	3.26	(4)	3.22	(4)	4.27	(13)	1.25
K ₂ O	2.23	(2)	1.9	(4)	1.73	(10)	2.36	(10)	6.8	(8)	1.71	(3)	0.42	(1)	1.98	(3)	3.29	(4)	0.77	(4)	0.79	(5)	3.04	(13)	2.00
P ₂ O ₅	0.1	(2)	0.2	(3)	0.04	(9)	0.04	(10)	0.04	(7)	0.38	(3)	0.04	(1)	0.24	(3)	0.12	(4)	0.53	(4)	0.43	(5)	0.06	(13)	
SO ₃	1.66	(2)	1.58	(4)	0.11	(5)	0.06	(8)	0.05	(6)	0.26	(3)	0.04	(1)	0.24	(3)	2.63	(4)	1.18	(4)	0.39	(5)	-		0.0029
ppm																									
Sc	-	-	-	-	8.2	(3)	8.6	(8)	13.4	(5)	-	-	7.3	(1)	-	-	-	-	19.3	(1)	16.8	(4)	10.1	(11)	
Cr	-	-	-	-	<5	(3)	11.7	(3)	8	(1)	-	-	9	(1)	-	-	-	-	<5	(1)	9	(1)			3.0
Co	-	-	-	-	76.3	(3)	65.6	(8)	12.2	(5)	-	-	36	(1)	-	-	-	-	15	(1)	22.5	(4)	2.9	(11)	
Ni	41	(1)	50	(1)	16.5	(2)	1	(3)	<1	(3)	-	-	<1	(1)	7	(1)	1	(1)	<1	(1)	2	(2)			1.8
Cu	33	(1)	39	(1)	7	(2)	3	(3)	7	(1)	-	-	<1	(1)	10	(1)	17	(2)	1	(1)	7	(1)			2.0
Zn	124	(1)	184	(1)	134.5	(4)	74	(4)	88.4	(5)	-	-	81	(1)	186	(1)	401	(2)	132	(1)	246	(5)			29.2
Rb	78.7	(2)	76.4	(3)	25.3	(9)	45.6	(7)	132.4	(8)	40.5	(3)	<20	(1)	29.1	(3)	40.6	(4)	189	(1)	<15		101.4	(13)	
Sr	226.0	(2)	242	(4)	81.9	(10)	107.7	(10)	181.1	(8)	168.3	(3)	66.5	(1)	88.9	(3)	62.4	(4)	191.8	(4)	241.6	(5)	117.6	(13)	
Mo	8	(1)	4	(1)	4	(2)	<1	(2)	<1	(8)	-	-	<1	(1)	3	(1)	6	(2)	<1	(1)	6	(1)			
Ag	0.4	(1)	0.5	(1)	0.2	(1)	<0.2	(1)	<0.2	(5)	-	-	<0.2	(1)	<0.2	(1)	0.4	(1)	<0.2	(1)	0.2	(1)			0.03
Cd	<0.5	(1)	1.1	(1)	1.1	(2)	1.5	(2)	<0.5	(2)	-	-	0.6	(1)	<0.5	(1)	1.3	(1)	<0.5	(1)	1.5	(1)			0.02
Sb	1.8	(1)	1.7	(1)	0.6	(1)	0.4	(3)	<0.1	(4)	-	-	<0.1	(1)	0.7	(1)	1.5	(2)	<0.1	(1)	0.4	(2)			
Cs	-	-	-	-	2	(1)	2	(4)	1.8	(4)	-	-	<1	(1)	-	-	-	-	<1	(1)	-		4.9	(11)	
Hf	-	-	-	-	5	(1)	5.7	(3)	6.2	(5)	-	-	<1	(1)	-	-	-	-	<1	(1)	4.5	(2)	7	(11)	
Ta	-	-	-	-	10	(2)	9.2	(4)	1.2	(2)	-	-	<0.5	(1)	-	-	-	-	<0.5	(1)	-				
Au(ppb)	<5	(1)	70	(1)	<2	(3)	13	(4)	10	(1)	-	-	<2	(1)	<5	(1)	<5	(2)	<2	(1)	<2				0.19
Pb	39	(1)	12.7	(3)	12.7	(3)	13	(4)	8.5	(2)	-	-	4	(1)	28	(1)	55.5	(2)	15	(1)	41	(2)			20.4
Th	-	-	2.6	(3)	2.6	(3)	2.6	(8)	4.2	(5)	-	-	1.8	(1)	-	-	-	-	1.1	(1)	2.3	(1)	15.5	(11)	
U	-	-	2.4	(1)	2.2	(1)	2.2	(2)	1.6	(1)	-	-	<0.5	(1)	-	-	-	-	<0.5	(1)	-				
La	-	-	11.7	(3)	12.8	(8)	17.8	(5)	-	-	-	-	11.8	(1)	-	-	-	-	14.6	(1)	8.5	(4)	35.6	(13)	
Ce	-	-	29.3	(3)	32.6	(8)	32.6	(8)	47.2	(5)	-	-	28	(1)	-	-	-	-	31	(1)	22	(4)	80.7	(11)	
Sm	-	-	3.6	(3)	3.9	(8)	3.9	(8)	5.7	(5)	-	-	4.3	(1)	-	-	-	-	3.9	(19)	3.5	(4)	10.1	(13)	
Eu	-	-	1.1	(3)	0.1	(8)	1.8	(5)	-	-	-	-	1.3	(1)	-	-	-	-	1.8	(1)	1.3	(4)	1.2	(13)	
Tb	-	-	1	(2)	1	(8)	1.3	(5)	-	-	-	-	1	(1)	-	-	-	-	<0.5	(1)	<0.5		2.1	(13)	
Yb	-	-	3.8	(3)	3.2	(8)	8.6	(5)	-	-	-	-	5.3	(1)	-	-	-	-	4.3	(1)	4.2	(4)	6.4	(13)	
Lu	-	-	0.64	(3)	0.53	(8)	1.37	(5)	-	-	-	-	0.90	(1)	-	-	-	-	0.51	(1)	0.60	(4)	1.1	(13)	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
														FeO ₃ *は、全鉄をFeO ₃ としての換算値。											
														(): 平均化における分析データ数											
														*: 分析データなし											

() : 平均化における分析データ数

- : 分析データなし

Fe₂O₃*は、全鉄をFe₂O₃としての換算値。

6. 考察—貯留岩形成における熱水変質作用の役割—

6.1 二次孔隙の生成とその充填

片貝ガス田の流紋岩を母岩とする変質帯中の二次孔隙について検討する。

薄片観察とSEM/EDS 観察から、RA と RS の各帯のうち、RS-3 帯を除くといずれも板状アルバイトが最初に晶出していることが特徴である。板状のアルバイトの結晶粒間は長径数 μm 以上の二次孔隙を形成している。RA 帯中ではこれらの板状アルバイトの粒間が孔隙として残存している場合と、石英・イライト・シデライト・方解石・アンケライト、および少量のアナテース・シャモサイト・モナザイトが一部充填している場合とがある。これらの晶出順序は顕微鏡観察やSEM/EDS 分析に基づけば、アルバイト・アナテース・モナザイト→シャモサイト→シデライト→石英→イライト（または石英→イライト）→方解石→アンケライトである。変質する前の火山ガラスの組成は津川・会津区の珪長質火山岩の石基ガラス組成（表3；八幡ほか（1984）から引用）から推定すると、全岩化学組成に比して SiO_2 に富み、 Na_2O 、 K_2O に乏しい。このことはガラスのアルバイト化後に Si 過剰となるが、RA 帯では石英の晶出はそれほど多くないことから、Si が溶液中に移動したものと判断される。また、一般に熱水変質帯におけるアルバイトは斜長石を交代し、その形状が不定形を示すが、上記の石基中に多量に生成したアルバイトは自形の板状の結晶からなり、粒間に孔隙を有するモザイク状の産状を示す。このことはガラスがアルバイトによって交代された過程で、ガラスを構成する元素のうちアルバイトの生成に必要な Si, Al, Na 以外の元素の多くは溶液中に移動したことを示す。

また、すでに述べたように片貝ガス田の流紋岩の LREE 含有量は同時期の津川・会津区の珪長質岩に比して少なく、また Eu の負の異常も認められない。このことは流紋岩ガラス中の REE が熱水とともに移動したことを示している。火山ガラスを交代したアルバイトは REE を多く含む鉱物でないために流紋岩は低い REE 含有量となったと判断される。同時にガラス中に含まれる Ti はアナテースとして晶出し、また RA 帯では P はリン酸塩鉱物として晶出した。このリン酸塩鉱物の Ca サイトには、熱水中に溶出した La などが加わり、結果としてモナザイトが生成したと判断される。

さらに、RA 帯の板状アルバイト粒間にはシャモサイトの自形結晶が認められる。

一方、RA 帯と RS-1 帯、RS-2 帯の流紋岩中には上記の板状アルバイトの溶解に伴う溶脱孔隙が多く認めら

図9 流紋岩の化学組成の規格化図。

近接する津川・会津区の新鮮な珪長質火山岩の平均組成で規格化。

表 4 硫黄同位体組成

試料番号	試料深度 (m)	層 準	岩石名 (変質帯)	分析鉱物とその産状	$\delta^{34}\text{S} \text{ ‰}$
1	3900	寺泊層	泥岩	鉱染状黄鉄鉱と石英 細脈中の黄鉄鉱	- 4.8
2	4180	七谷層	泥岩	鉱染状黄鉄鉱	- 11.0
3	4560	七谷層 (GII 層)	流紋岩 (RC-1 帯)	鉱染状黄鉄鉱	- 3.3
4	4750.9	七谷層 (GII 層) (貫入岩)	玄武岩 (BC-1 帯)	石英細脈に沿って生 成した鉱染状黄鉄鉱	- 6.1
5	5090	七谷層 (GV 層)	流紋岩 (RC-3 帯)	鉱染状黄鉄鉱	+ 8.5

試料番号 5 は、2 回測定 (+ 8.1, + 8.9) の平均

れ、RA 帯ではとくに顕著である。この溶脱孔隙はすでに述べたように亀裂や流理構造に沿って多く認められ、溶脱孔隙中には石英・イライト・方解石などの変質鉱物が生成している。なお、最近、本研究地域に隣接する流紋岩岩体貯留岩の変質作用について、石関ほか (2006) は詳しい検討を行い、貯留岩として重要な「アルバイト化した灰色流紋岩」について変質鉱物の晶出順序はアルバイト→イライト→炭酸塩鉱物であるとし、貯留岩の孔隙の形成メカニズムにおいて石英とアルバイトの溶解が重要とした。しかし、本論で示したように石英はアルバイトとは同時に晶出しておらず、むしろ石英はアルバイトの溶解後に晶出し、その多くは孔隙を充填しており、かつ石関ほか (2006) が指摘した石英の溶解は認められない。

変質作用によって形成された二次孔隙の生成と変質鉱物による充填の程度は貯留岩性状に大きく影響を与える。火山岩貯留岩における油ガスの貯留孔隙、とりわけ長岡地域の流紋岩貯留岩中の孔隙についてはマグマ固結時の脱ガスに伴う初生孔隙、フラクチャー、変質作用に起因する溶脱孔隙などであり、とくに基質部の溶脱孔隙や二次鉱物粒間の孔隙の重要性が指摘されている (佐藤, 1984; 星ほか, 1992)。さらに島津 (1982, 1990) は二次孔隙の形成に後火山作用としての熱水変質作用が重要であるとした。片貝ガス田の流紋岩中の孔隙について内田 (1984) は G0 層 (変質帯は本論の RS 帯) で $0.1 \mu\text{m}$ 以下が卓越するが、孔口を油相が通過するためには軽質炭化水素であることなどの移動条件が必要であるとした。また佐藤 (1984) は微晶間タイプに属する $20 \mu\text{m}$ 以下の孔隙が試料全体の孔隙率に大きく貢献しているとした。今回の SEM/EDS による変質鉱物粒間の観察結果に基づけば、RS-1 帯では板状アルバイトの粒間にはイライトなどの変質鉱物が充填し、また初生孔隙の多くには石英・イライト・炭酸塩鉱物が充填しているため、連続的な有効孔隙が少ない。これに対し、RA 帯では板状アルバイトの粒間は数 μm 以上の連続した孔隙のほか、流理構造や亀裂に沿って板状アルバイトの溶解による溶脱

孔隙の生成が多く認められ、かつ、変質鉱物の充填が少ないことが明らかとなった。上記の二次孔隙 (板状アルバイト結晶粒間孔隙と溶脱孔隙) への変質鉱物の充填は、RA 帯では不完全なまま終わったのに対し、RS 帯ではイライトや石英、および炭酸塩鉱物が多く生成し、二次孔隙を充填し、また RC 帯では板状アルバイトの結晶粒間とアルバイト表面が溶解して生じたことによる二次孔隙に緑泥石が充填し、孔隙はほとんど残存していない。また、山田・内田 (1994) は、片貝ガス田の流紋岩の貯留岩性状は本論の RS 帯に比して RC 帯の方が低いとした。このことはすでに述べたように RC 帯の二次孔隙の多くが、緑泥石に充填されていることに起因する。

以上をまとめると、流紋岩の変質作用の条件によって二次孔隙 (板状アルバイト結晶粒間孔隙と溶脱孔隙) が生成・保存された多孔質型 (RA 帯) と孔隙が完全に充填された充填型 (RC, RS-3 の各帯)、およびその中間型 (RS-1, RS-2 帯) が存在し、これらの区分が貯留岩の性状および広がり判断する上で極めて重要であると考えられる。

6.2 変質帯と化学組成変化

片貝ガス田の流紋岩が変質作用によって、どの程度の化学組成の変化が生じたのか、近接する同時代の新鮮な珪長質火山岩 (津川-会津区の流紋岩・デイサイト・真珠岩) の化学組成との比較を行った結果を図 9 に示した。変質した流紋岩の化学組成の増減を、現世の海底熱水と海底面に露出している、あるいは海底面直下の珪長質岩との反応で生成したイライト帯 (Lackshewitz *et al.*, 2004) と比較すると、イライトを最も多く含む RS-3 帯の場合、海底熱水との反応によって形成したイライト帯で減少した Fe, Mg, Mn, Cu, Rb, Sr, Co, Cu, Zn (Lackshewitz *et al.*, 2004) は増加している。また、他の元素の変化を見ると、 SO_3 , Cu, Zn はすべての変質帯で増加している。RS-3 帯と RC 帯で Fe_2O_3 , MnO, MgO が増加し、一部 Au, Ag が増加する。さらに RC 帯では Pb の増加も認められる。一方、REE のうち、LREE はすべての変質帯で減少し、Eu の一部は増加している。また、HREE (重

希土類元素：Gd～Lu）の変化は少ない。

これらのなかで LREE の減少は重要な意味を持つ。八幡ほか（1984）によれば、長岡東方に広く分布する前期中新世末～中期中新世の珪長質火山岩は LREE に富み、Eu の負の異常が顕著であるという特徴を示し、またこれらの火山岩は下位から上位に向かって LREE 含有量および Eu の負の異常が顕著になる。これらはマグマ中における斜長石の分別結晶作用により説明され、REE、とくに LREE はマグマの分化とともに液相に濃集することから、津川-会津区の珪長質火山岩中に見られる高い LREE 含有量は火山ガラス中に濃集したことを示す。これに対し、片貝ガス田の流紋岩の LREE 含有量は津川-会津区の珪長質火山岩に比して少なく、また Eu

の負の異常も認められない（図 10）ことから、火山ガラス中に濃集した LREE は溶出したことを示している。Lackschewitz *et al.*（2004）によれば、火山岩中の REE は熱水変質作用によって熱水中に溶出するか、あるいは変質鉱物である粘土鉱物中に濃集する。これらのことから、片貝ガス田の流紋岩中の火山ガラスの多くが変質鉱物に交代される過程で、LREE の多くが溶液中に移動したと解釈される。

一方で、SO₃、Cu、Zn がすべての変質帯で増加していること、また RS 帯や RC 帯では Au、Ag、Pb などがやや多く含まれることなどは、片貝ガス田の熱水系ではこれらの元素の付加があったことを示している。

ところで、山田・内田（1994）は、本論の RS-1 帯の

図 10 流紋岩のコンドライト規格による REE パターン図

石英脈中の流体包有物の均質化温度は 97 ~ 180°C, RS-2 帯では 101 ~ 173°C, RS-3 帯では 141 ~ 215°C, アンケライト中では 141 ~ 215°C, 方解石中では 164 ~ 201°C, BC 帯中の方解石中では 108 ~ 236°C であるとした。またほかの坑井では石英脈中の流体包有物の均質化温度が 300°C を超える場合もあった。さらに片貝ガス田のいくつかの坑井から得られた緑泥石の地質温度計 (Cathelineau and Nieva, 1985) から求めた晶出温度は比較的浅部で約 220 ~ 290°C, 比較的深部で約 300 ~ 330°C で、全般に高温の熱水が関与したとした。山田・内田 (1994) は変質帯の広がりとして上記の温度データから、玄武岩を熱源とし、変質海水を起源とする熱水によって玄武岩直上でイライト帯が形成され、さらに熱水は周囲の岩石と反応しながら温度の低下と pH の上昇によりイライト-緑泥石帯、緑泥石帯を形成したと結論づけた。

しかし、上記の温度データが示しているように、例えば SK-16D 号井では RS 帯の流体包有物の均質化温度は 97 ~ 215°C であるのに対し、BC 帯は 108 ~ 236°C とやや高く、また山田・内田 (1994) が示した緑泥石の晶出温度は 220 ~ 330°C とイライト帯より明らかに高い値を示している。このことは、イライト帯を形成した熱水が温度を低下させながら緑泥石帯 (本論の RC 帯および BC 帯) を形成したとすることと矛盾する。むしろ深部の緑泥石帯を形成した高温条件と浅部のイライト帯を形成したやや低い温度条件で、それぞれ別の熱水系によって形成されたと考えた方が合理的である。なお、その熱水系の形成時期はイライトの K-Ar 年代が約 12 Ma である (山田・内田, 1994) ことから、寺泊層堆積時であり、上記の火山噴出物の多くは厚い泥岩層に覆われていた時期にあたる。

一方、今回得られた硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) は、寺泊層泥岩と七谷層泥岩中の黄鉄鉱がそれぞれ -4.8%, -11.0%, また RC-1 帯の流紋岩と BC-1 帯の玄武岩中の黄鉄鉱がそれぞれ -3.3%, -6.1%, RC-3 帯の流紋岩中の黄鉄鉱が +8.5% であった。海底火山噴出物中の硫化鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ については、黒鉄鉱床周辺や現世の海底熱水系などで明らかにされている。例えば、黒鉄鉱床では鉱石中の硫化鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ は +2 ~ +10‰, 鉱体周辺の泥岩中の黄鉄鉱のそれは -45 ~ -5‰ で、硫黄は海洋の硫酸イオン起源であるとされる (Ohmoto *et al.*, 1983)。また、現世の海底熱水系の例では沖縄トラフのチムニーの硫化鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ は +3.2 ~ +6.1‰, 周囲の火山噴出物の黄鉄鉱のそれは -38.5 ~ +0.7‰ であり、低い値は生物源硫黄の影響とされる (Marumo and Hattori, 1999)。

一方、石原 (1994) は鉱石中の硫化鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ と鉱床形成地域のマグマとの関連を重視し、背弧側の磁鉄鉱

系火成岩帯では硫化鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ は正の値を示すとした。北海道東部の北見地方のように磁鉄鉱系火成岩帯域で負の値を示す点については基盤岩中の ^{32}S がマグマに混入することによるとした。石原 (1994) の考えに従うと、中新世の背弧海盆に位置する片貝ガス田においても硫化鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ は正の値を示すと考えられる。今回得られた同位体比のうち、RC-3 帯以外は低い値を示し、このうち泥岩中の黄鉄鉱は硫酸イオンから還元された硫黄によると考えられるが、火山岩中の黄鉄鉱の負の値は基盤岩に由来するのか、上記の泥岩由来の低い同位体比をもつ硫黄によるかは明らかでない。一方で、RC-3 帯の黄鉄鉱の $\delta^{34}\text{S}$ は正の値を示す。この試料は鉱染状黄鉄鉱で鉱石中のものと異なり、岩石中の硫黄とも混合しやすい環境にあったことから考えると、石原 (1994) が指摘する磁鉄鉱系火成岩に由来する硫黄が卓越していたと考えることも可能である。前述のとおり本地域の流紋岩は SO_3 , Cu, Zn を多く含み、とくに RC 帯では Fe_2O_3 , MnO, MgO, Pb など多く含まれる。このこととマグマ活動に由来する硫黄が含まれることを考え合わせると、RC 帯の形成には RS 帯や RA 帯とは異なった熱水システムがあったと判断される。しかし、本研究では、現在のところ、これらを証拠づける鉱物の生成温度などのデータは得られていないため、今後検討する必要がある。

以上、本論で述べた二次孔隙の生成とこれを充填する鉱物の違いを考え合わせると、イライトや石英が主に充填する RS 帯や RA 帯と緑泥石が充填する RC 帯ではアルバイトの生成後の熱水の関与が異なっていたと考えられる。とくに RC 帯では Mg や Pb などの元素の付加が大きいことから異なる熱水の流入が想定される。また、RA 帯と RS 帯はアルバイトの晶出とその後の溶脱過程で同様の変質作用を受けたものの、イライトや石英などの変質鉱物による孔隙の充填の程度が異なることから、熱水組成や熱水温度に違いがあったと推定される。

7. 結 論

長岡地域の片貝ガス田の貯留岩は流紋岩からなり、貯留孔隙は発泡孔などの初生孔隙、変質作用に伴って形成された二次孔隙 (結晶粒間孔隙と溶脱孔隙) からなる。

二次孔隙の形成には、熱水活動の初期の段階で流紋岩の石基ガラスのアルバイト化とその後の熱水による溶脱過程とがある。アルバイト化によって数 μm 以上の連続した結晶粒間孔隙が形成され、またアルバイトの溶解に伴って長径数 10 μm ~ 数 100 μm の溶脱孔隙が形成された。これらの孔隙はその後イライト・緑泥石・石英・炭酸塩鉱物などの晶出によって貯留岩性状を劣化させた。

アルバイトの含有量が多い RA 帯ではアルバイト結晶粒間孔隙に上記の変質鉱物の他にシャモサイトやモナザイトなどがわずかながら生成した。イライトを多く含む RS 帯では RA 帯に比して孔隙への変質鉱物の充填量が多く、さらに緑泥石を多く含む RC 帯では孔隙への変質鉱物の充填が進み、貯留岩性状をさらに劣化させている。

以上の変質帯の形成過程では元素の移動が顕著で、とくに LREE の減少、 SO_3 、Cu、Zn の増加、また RC 帯での Fe_2O_3 、MnO、MgO、Pb などの増加が特徴である。硫黄同位体比の検討から、硫黄の起源は RC 帯の一部では火成活動との関連があったと判断され、そのほかでは還元硫黄の混入があった。これらのことと山田・内田(1994)による変質温度データから判断すると、アルバイト化後の熱水系は RA 帯・RS 帯と RC 帯とで異なった熱水システムを形成したと判断される。このことが貯留岩性状に大きく影響したと結論される。

謝 辞

本研究は石油資源開発㈱と北海道立地質研究所で行った共同研究の一部である。本稿の公表を許可していただいた石油資源開発㈱に謝意を表する。本研究を進めるにあたり、同社開発本部貯留層開発部の佐藤徹部長をはじめ、同部の方々、探鉱部の方々、技術研究所の方々、長岡鉱業所の方々に大変お世話になった。また、岩石薄片の作成および EDS 分析試料の作成において北海道立地質研究所の戸間替修一氏にお願いした。

以上の方々に、ここに記してお礼申し上げます。

引 用 文 献

Cathelineau, M. and Nieva, D., 1985 : A chlorite solid solution geothermometer, the Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **91**, 235-244.

星 一良・佐賀 肇・箕輪英雄・稲葉 充, 1992 : 秋田・新潟のグリーンタフ変質と貯留岩性状. 石技誌, **57**, 77-90.

Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1995 : 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, **19**, 135-213.

猪間明俊・赤堀芳雄, 1982 : 片貝ガス田深層の探鉱. 石技誌, **47**, 99-106.

石原舜三, 1994 : 北海道中央-東部の新生代火成活動の

特徴. 地質ニュース, 480, 27-33.

石関宏隆・石山大三・水田敏夫・小林紀彦・渡辺芳弘, 2006 : 新潟県下の天然ガス田における珪長質火山岩貯留岩の変質作用の特徴. 資源地質学会第 56 回年会講演会講演要旨集, 37.

加藤 進, 1988 : グリーンタフ鉱床の特徴-新潟地域グリーンタフ炭化水素鉱床の石油地質学的研究 その 3 -. 石技誌, **53**, 131-143.

Lackschewitz, K. S., Devey, C. W., Stoffers, P., Botz, R., Eisenhauer, A., Kummert, M., Schmidt, M. and Singer, A., 2004 : Mineralogical, geochemical and isotopic characteristics of hydrothermal alteration processes in the active, submarine, felsic-hosted PACMANUS field, Manus Basin, Papua New Guinea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 4405-4427.

Marumo, K. and Hattori, K., 1999 : Seafloor hydrothermal clay alteration at Jade in the back-arc Okinawa Trough : Mineralogy, geochemistry and isotope characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 2785-2804.

Ohmoto, H., Mizukami, M., Drummond, S.E., Eldridge, C.S., Pisutha-Arnond, V. and Lenagh, T.C., 1983 : Chemical processes of Kuroko formation. In *The Kuroko and Related Volcanogenic Massive Sulfide Deposits* (ed. H. Ohmoto and B.J. Skinner) ; *Econ. Geol. Mon.*, **5**, 570-604.

佐藤 修, 1984 : 火山岩貯留岩の岩相と孔隙-特に南長岡ガス田における流紋岩について-. 石技誌, **49**, 11-19.

佐藤 修・津田宗茂, 1992 : 石油地質学的考察「グリーンタフの探鉱」. 天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会編「改訂版日本の石油・天然ガス資源」, 277-291.

島津光夫, 1982 : いわゆるグリーンタフ貯留岩の地質学的・岩石学的諸問題. 石技誌, **47**, 277-287.

島津光夫, 1990 : 七谷期以降の火山活動と石油・天然ガス鉱床. 石技誌, **55**, 249-262.

内田 隆, 1984 : 貯留岩の孔隙性と孔径分布. 石技誌, **49**, 29-40.

山田泰生・内田 隆, 1994 : 片貝グリーンタフ層準の火山岩類に認められる熱水変質と二次孔隙の性質. 石油資源開発㈱技術研究所研究報告, **10**, 1-28.

八幡正弘・深沢 光・雁沢好博・吉村尚久, 1984 : 東北日本南部における中期中新世の酸性火山岩類. 地質学論集, **24**, 131-144.