報 告
 Technical Report

新潟地域における油・ガス田地層水の地球化学

加 藤 進^{*†}

(Received February 26, 2018 ; accepted July 27, 2018)

Geochemistry of formation waters from oil and gas fields in Niigata Prefecture, Japan

Susumu Kato

Abstract : Chemical and isotopic compositions of formation waters from oil and gas fields in Niigata Prefecture, Japan, were examined to demonstrate their geochemical characteristics and stratigraphic change for each formation. They have the following geochemical characteristics.

- 1) The formation waters are mainly composed of Na^+ and Cl^- ions.
- 2) Although they were originated from seawater (Kato and Kajiwara, 1986), their SO_4^{2-} and Mg^{2+} contents have decreased rapidly and their NH_4^+ , I^- and HCO_3^- contents which are derived from organic matter have increased roughly in this order during burial diagenesis.
- 3) They have a relative narrow range of δD values between -15 and -3 ‰ and large variations of $\delta^{18}\text{O}$ values from -4.8 to $+1.6$ ‰, similar to formation waters from oil and gas fields in Akita, Japan.

Their Cl^- contents reach the maximum in the upper part of the Nishiyama Formation which is due to formation of authigenic minerals such as clay mineral and zeolite from volcanic glass, and decrease toward the underlying Shiiya and Teradomari formations. This decrease of Cl^- content may be caused by release of waters from transformation of clay minerals and maturation of organic matter during burial of sediments.

Keywords : geochemistry, formation water, oil and gas field, Niigata, chemical composition, isotopic composition, seawater

1. はじめに

一般に、油・ガス田では生産に伴って種々の水が産出する。このうち地層水、特に油田鹹水かんすいは古くから研究され、その化学組成の特徴が良く知られており、石油生成の副産物とも考えられている（例えば、高橋, 1932a, b）。地層水の化学組成は産出する水の同定（地層水かどうかの判定）、物理検層解析、二次回収法である水攻法の検討、有用元素（臭素、ヨウ素、リチウムなど）の回収などに利用にされている（加藤, 1990）。

新潟地域では石油探鉱はかなり進んだ段階にあり、稼行された油・ガス田もすでに生産ピークを過ぎたり、廃山されたりしたものが多い。しかしながら、これらの油・ガス田の地層水について地球化学的な視点から報告されたものは須藤（1967）や加藤・梶原（1986）以降見当たらない。これらの地層水の起源は堆積時の海水と考えられているが、その化学組成や水素・酸素同位体組成は海水とはかな

り異なっている（須藤, 1967; 加藤・梶原, 1986）。したがって、地層水の化学組成や同位体組成は地層が受けてきた埋没成プロセスや地下での流体の移動や混合プロセスを反映していると考えられる。また、これらは大深度の温泉水（大沢ほか, 2010 など）や“深部流体”（風早ほか, 2014 など）の起源を検討する上で必須のデータでもある。

本稿では新潟地域の油・ガス田（図 1）のうち、石油資源開発株式が操業している（あるいはしていた）油・ガス田から加藤・梶原（1986）以降に生産井から採取した地層水について化学組成と同位体組成を報告する。化学組成については、他の油・ガス田の地層水に関する文献（本島ほか, 1955; 相場, 1965 など）も用いて、地層水の変質プロセスの特徴とその要因を検討する。

2. 地質概説

新潟地域坑井層序（工藤ほか, 2011）は年代層序であり、「階」を用いるべきであるが、本稿では従来の慣例にしたがって「層」を用いる。各油・ガス田の坑井層序と対比マーカーを用いて、本稿で取扱う油・ガス層の層準を認定した（図 2）。油・ガス層の岩質は砂岩あるいは凝灰質砂岩、凝

* 株式会社地球科学総合研究所 JGI, Inc.

† Corresponding author : E-Mail : susumukato9@gmail.com

図1 新潟地域の油・ガス田位置図

灰岩、火山岩（流紋岩類）からなるが、七谷層が流紋岩やデイサイトの火山岩、藤川ガス田の椎谷層が凝灰岩であるのを除けば、砂岩である。

油・ガス層の深度と温度の関係を図3に示す。油・ガス層の深度は約600 mから約3,000 mの範囲に分布しており、温度はおおよそ40℃～130℃である。地温勾配は3℃/100 m～6℃/100 mであるが、平木田ガス田を除けば大部分が4℃/100 m前後である。

3. 地層水の化学組成

石油資源開発(株)技術研究所で分析されたデータ（陽イオン： Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , 陰イオン： Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , I^- , Br^- および水素・酸素同位体組成： δD , $\delta^{18}\text{O}$ ）によれば、油・ガス層によって、あるいは同じ油・ガス層でも坑井によって、さらには同一坑井でも採取時期によって、地層水の化学組成や同位体組成には若干のバラツキが認められる。それらのうち、油・ガス田の代表的な地層水の分析値を表1に示す。七谷層から灰爪層までの地層は海成層であり、初生的には孔隙は海水で充填されていたと考えられる。また、水素・酸素同位体組成などから地層水は海水を起源としている（加藤・梶原, 1986）ことから、海水の値も参考として示す。

地層水（表1）は主に Na^+ と Cl^- からなり、海水と比較すると、 SO_4^{2-} や Mg^{2+} の濃度が著しく減少し、有機物と密

地質年代 坑井層序

油・ガス田

PF 3: *Globorotalia peripheroacuta* / *Globorotalia miozea* (s. l.) Zone
 PF 2: *Globorotalia peripheroronda* / *Globorotalia quinifalcata* Zone
 PF 1: *Globigerinoides sicanus* / *Praeorbulina glomerosa curva* Zone

図2 新潟地域坑井層序と有孔虫化石および油・ガス層

図3 油・ガス層の深度と温度の関係

接に関係している NH_4^+ , HCO_3^- , I^- (須藤, 1967; 工藤, 1983) の濃度が著しく増加している。これは油・ガス田の地層水の特徴である (杉崎ほか, 1963; 加藤, 2014)。

西島 (1971) は, NaCl の値は累層ごとにおおよそ一定の範囲内の値をとる場合が多いと述べている。以下では油・ガス層の層準を累層ごとに分けて (西山層は上部と下部に細分可能), 地層水がどのように変化しているかを追跡する。使用するデータは技術研究所で分析したものに加え, 主に寺泊層のデータとして頸城油・ガス田 (井上・相場, 1960; 相場, 1965; 鎮守, 1968), 西山油田・牧油田 (本島ほか, 1955), 西山油田 (野口・森崎, 1971) のものを引用してあるが, できるだけ地表水 (天水) の混合がないと推定されるものを使用した。なお, 層準が不明な野口・森崎 (1971) では深度 700 ~ 1,000 m を椎谷層, 深度 1,000 m 以深を寺泊層として用いる。

主要イオンである Na^+ と Cl^- をプロットしたものを図4に示す。この図の上段には Na^+ の分析値がない頸城油・ガス田, 西山油田・牧油田の Cl^- 濃度を示す。 Cl^- 濃度は西山層の地層水に海水の値 (19,890 mg/l) よりも高いもの (紫雲寺ガス田と東新潟ガス田) が認められるが, 椎谷層以下の層準のものはすべて海水の値よりも低い。西山層地

層水の Cl^- 濃度は海水よりも高いものを除けば, 8,000 ~ 15,500 mg/l の範囲に入る。椎谷層では地層水の Cl^- 濃度はかなり変化しており, 約 5,500 ~ 18,000 mg/l の範囲である。一方, 寺泊層や七谷層では地層水の Cl^- 濃度は比較的集中しており, それぞれ約 5,000 ~ 10,000 mg/l, 約 8,000 ~ 13,500 mg/l である。頸城油・ガス田では下位の層ほど Cl^- 濃度が低くなる傾向があり (例えば, 井上・相場, 1960), 明治ガス田の最下位ガス層である IV 層 (寺泊層下部) では Cl^- 濃度は 4,000 mg/l 未満である (鎮守, 1968)。

地層水の Na^+ 濃度が海水の値 (10,560 mg/l) よりも高いものは一部の西山層や椎谷層 (阿賀沖油・ガス田と藤川ガス田) に認められるが, 大部分は海水の値よりも低い。 Na^+/Cl^- 比 (重量比, 以下同じ) は海水と同程度かやや大きく, 特に西山層や椎谷層では海水比の 1.4 倍程度と大きい。これは本邦の油・ガス田の地層水の特徴である (室住, 1960)。また, 岩船沖油・ガス田や東新潟ガス田では Cl^- 濃度が減少すると Na^+/Cl^- 比が大きくなる傾向が認められる (図4)。

地層水の K^+ 濃度は一部の西山層で海水の値 (380 mg/l) よりも高く, 特に紫雲寺ガス田で高いが, 西山層中で急激に減少し, 大部分は約 50 ~ 300 mg/l の範囲に入る (図5)。

七谷層では吉井ガス田と見附油田との間で K^+ 濃度に違いが認められる。 K^+/Cl^- 比は西山層および七谷層（吉井ガス田）で海水よりも大きい、椎谷層や寺泊層の地層水は

図4 地層水の Na^+ 濃度と Cl^- 濃度の関係および旧油田と頸城油・ガス田における Cl^- 濃度分布 (上)

図5 地層水の K^+ 濃度と Cl^- 濃度の関係

図6 地層水の Ca^{2+} 濃度と Cl^- 濃度の関係

すべて海水よりも小さく、海水の0.3～0.5程度のもが多い。若い層準の地層水で K^+/Cl^- 比が海水よりも大きいことは秋田地域でも認められる（加藤，2014）。

地層水の Ca^{2+} 濃度は6～約2,000 mg/lと大きく変化しており、火山岩が貯留岩である七谷層で特に高く、一部の西山層や椎谷層（藤川ガス田）、西山油田でも海水の値（400

図7 地層水の Mg^{2+} 濃度と Cl^- 濃度の関係

図8 地層水の Mg^{2+} 濃度と Ca^{2+} 濃度の関係

図9 地層水の NH_4^+ 濃度と Cl^- 濃度の関係

mg/l) よりも高い (図 6)。Ca²⁺/Cl⁻比は海水よりも大きいものも小さいものもあるが、Ca²⁺濃度が海水の値よりも高いものはすべてこの比が海水よりも大きい。岩船沖油・ガス田や東新潟ガス田の西山層では Cl⁻濃度が低くなるとこの比が小さくなっている。また、紫雲寺ガス田では西山層の 500 m 層から 600 m 層へとこの比が急激に小さくなる。

地層水の Mg²⁺濃度はすべて海水の値 (1,270 mg/l) よりも低く、西山層、椎谷層の順に減少する傾向が認められ、椎谷層以下の層準ではほとんどが 75 mg/l 以下である (図 7)。Mg²⁺/Cl⁻比も地層水はすべて海水より小さく、西山

層の一部と西山油田の一部を除き 0.01 より小さい。また、Mg²⁺/Ca²⁺比は Ca²⁺濃度が 100 mg/l 未満で大きく、西山油田の一部では海水と同程度、平木田ガス田の 680 m 層で 1 より大きい (図 8)。また、この図では省いてあるが頸城油・ガス田の一部でも Mg²⁺/Ca²⁺比は 1 より大きい。Ca²⁺濃度が 100 mg/l 以上では西山層や西山油田の椎谷層の一部で Mg²⁺/Ca²⁺比が大きい、多くは約 0.2 以下である。地質年代の古い地層水でこの比が小さくなることが南関東ガス田などでも知られている (例えば、福田, 1979)。

地層水の NH₄⁺濃度は海水の値 (0.05 mg/l) よりも高い

表 1 新潟地域油・ガス田における主な地層水の化学組成および水素・酸素同位体組成

No.	油・ ガス田名	坑井名	累層	油・ ガス層	TDS (mg/l)	pH	イオン濃度 (mg/l)										同位体組成 (‰)	
							Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	I ⁻	Br ⁻	δD	δ ¹⁸ O
1	岩船沖	SIM- B5	Ny	1600 m	32,800	7.19	9,470	105	645	77		15,300	5	1,100	79		-10	-1.4
		B7	Ny	1900 m	25,200	7.26	8,140	84	221	41		11,600	<4	1,900	57	115	-12	-0.2
		B6	Ny	2000 m	26,900	7.38	9,060	101	315	45		13,100	<4	1,700	62	124	-12	-0.9
		B1	Ny	2050 m	20,600	7.25	6,730	90	146	27		8,460	12	2,200	32	85	-13	-3.9
		B8	Ny	2100 m	22,400	7.46	7,390	88	186	36		10,000	<20	1,900	40		-13	-0.1
2	平木田	SK- 11D	Ny	680 m	30,300	7.96	9,660	246	84	112	89	13,300	5	3,430	52	99	-21	-2.6
		SK- 7	Sy	750 m	22,900	8.14	5,010	45	21	13	28	5,350	12	4,510	16	39	-10	0.6
3	新胎内	NS- 9	Sy	SI	18,800	8.04	6,540	69	35	13	41	8,120	tr	2,440	34	61	-11	-1.3
4	紫雲寺	SK- 25	Ny	500 m	38,657	6.95	13,034	647	869	310	127	21,500	7	600	80	120	-3	-3.3
		SK- 1	Ny	600 m	43,300	7.87	12,800	676	276	197	344	21,400	12	1,880	94	158	-11	-3.0
5	阿賀沖	SI- A12	Ny	N1	22,965	7.94	8,753	135	99	36	43	12,841	12	1,443	47	77	-4	0.4
		A6	Sy	S1	22,910	7.81	8,259	105	80	23	45	10,285	6	2,343	40	69	-10	0.7
6	東新潟	NS- 2D	Ny	1450 m	39,352	7.00	11,350	447	735	229	180	21,462	9	282	77	94	-3	-4.4
		NS- 4	Ny	2340 m	34,100	7.10	12,000	180	662	82	89	19,000	35	880	73	137	-8	-2.7
		MS- 37	Sy	2900 mA	26,100	6.99	9,170	89	228	30	20	12,400	60	2,780	57	117	-10	-0.3
		NS- 33	Sy	2900 mB	22,802	8.23	7,954	98	148	20	45	10,018	36	2,130	39	61	-10	1.0
		NS- 13	Sy	2900 mD	22,100	7.46	7,690	81	121	11	22	9,860	124	2,310	29	84	-10	-0.6
		NS- 10	Sy	3100 m	15,500	7.97	5,150	61	9	3	16	6,400	59	2,310	13	40	-9	0.1
7	藤川	SK- 7D	Sy	I	27,805	8.15	9,704	119	434	61	32	14,413	677	915	25	64	-4	-1.5
8	見附	SK- 40	Nt	I	21,600	7.44	6,590	76	559	54	57	10,600	4	1,260	14	79	-10	-0.5
		SK- 38	Nt	II	20,800	6.51	6,930	83	612	4	62	11,300	133	232	7	54	-10	1.1
9	吉井	SK- 1D	Nt	GII	19,000	6.59	5,240	239	751	7	14	9,720	112	153	4	33	-11	1.5
		SK- 7aD	Nt	GI	22,800	7.07	6,720	199	1,290	18		12,400	140	104	5	46	-11	0.9
		安田 SK- 3D	Nt	GI	23,000	7.01	6,280	227	1,610	10		12,500	240	64	6	46	-12	0.6
		海水*				8.20	10,560	380	400	1,270	0.05	18,980	2,650	130	0.05	65	0	0.0

TDS: Total Dissolved Solids

*: 須藤 (1967), 工藤 (1983)

Ny: 西山層, Sy: 椎谷層, Nt: 七谷層

が、大部分は 100 mg/l 未満である（表 1）。西山層の一部では地層水の NH_4^+ 濃度が 100 mg/l を超えており、特に紫雲寺ガス田の 600m 層では 300 mg/l を超えている（図 9）。 $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$ 比は紫雲寺ガス田の 600 m 層では 1.5×10^{-2} を超えているが、その他は 1.0×10^{-2} より小さい。

次に、陰イオン (SO_4^{2-} , HCO_3^- , I^- , Br^-) について述べる。海水の SO_4^{2-} 濃度は 2,650 mg/l であるが、地層水の SO_4^{2-} 濃度は一般に非常に低く数 10 mg/l 未満である（表 1）。しかしながら、藤川ガス田では SO_4^{2-} 濃度は 700 ~ 900 mg/l と高く、また七谷層の SO_4^{2-} 濃度も 100 mg/l を超えており、火山ガスの影響と考えられている（工藤, 1983）。

地層水の HCO_3^- 濃度は西山油田の寺泊層や平木田ガス田椎谷層（750 m 層）では最大で約 4,500 mg/l にもなり、七谷層の一部を除き海水の値（130 mg/l）よりも高い。全体として Cl^- 濃度が減少すると HCO_3^- 濃度は増加する傾向が認められる（図 10）。同じ傾向は秋田地域の油・ガス田地層水にも認められる（加藤, 2014）。詳細にみると、岩船沖油・ガス田の西山層では Cl^- 濃度が減少すると HCO_3^- 濃度が増加している。また、寺泊層では Cl^- 濃度は余り

変化しないが、 HCO_3^- 濃度が約 700 ~ 3,000 mg/l とかなり変化している。さらに、同じ油・ガス田の同じ累層でも HCO_3^- 濃度は異なる場合があり、見附油田の I 層と II 層がその例である（表 1）。 $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比はほとんどが海水よりも大きく、およそ 0.1 を境に大きく 2 つのグループに分かれ、 $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比 ≥ 0.1 のグループは主に椎谷層（藤川ガス田を除く）と寺泊層および西山層の一部の地層水からなる。

地層水の I^- 濃度は寺泊層の一部（頸城油・ガス田）を除くすべてが海水（0.05 mg/l）よりも高く、最大が西山層（紫雲寺ガス田の 600 m 層）の 94 mg/l であり、50 mg/l を超えるものは西山層および椎谷層の一部の地層水に限られる（図 11）。一方、寺泊層や七谷層の地層水では、 I^- 濃度は 10 mg/l 未満のものが多く、 I^-/Cl^- 比はおおよそ 5×10^{-3} 以下であり、 2×10^{-3} を境に 2 つのグループに分かれる。 I^-/Cl^- 比が小さいグループは藤川ガス田の椎谷層、西山油田を除く寺泊層、七谷層の地層水からなる。残りの I^-/Cl^- 比が大きいグループは主に椎谷層、西山層の地層水である。

図 10 地層水の HCO_3^- 濃度と Cl^- 濃度の関係

図 12 地層水の Br^- 濃度と Cl^- 濃度の関係

図 11 地層水の I^- 濃度と Cl^- 濃度の関係

図 13 地層水の I^- 濃度と Br^- 濃度の関係

地層水の Br^- 濃度は海水 (65 mg/l) よりも高いものも低いものもあるが, Br^-/Cl^- 比は寺泊層の一部を除けば海水 (0.34×10^{-2}) と同程度か大きい, ほとんどが 1.0×10^{-2} 以下である (図 12)。

地層水の I^- 濃度と Br^- 濃度の関係を図 13 に示す。地層水の I^-/Br^- 比は海水よりも大きい, 最大でも 0.8 程度であり, この比が 0.2 未満となるのは寺泊層と七谷層の地層水のみである。

4. 地層水の水素・酸素同位体組成

地層水の水素と酸素の同位体組成 (δD , $\delta^{18}\text{O}$) 分析は主に石油資源開発株式会社技術研究所で行い, 一部は名古屋大学中井信之教授 (当時) に依頼した。 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ のプロットを図 14 に示す。比較のために, この図には海水のほかには天水線 (Meteoric Water Line: MWL; Craig, 1961), 地表水のデータ (Mizota and Kusakabe, 1994), 新潟水溶性ガス田水 (中井ほか, 1974) などもプロットしてある。地層水の δD は $-21 \sim -3\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ は $-4.8 \sim +1.6\text{‰}$ の範囲で変化しており, これは加藤・梶原 (1986) が報告した地層水の範囲 (δD : $-20 \sim -8\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$: $-4.0 \sim +3.5\text{‰}$) よりも少し分散し, δD はやや大きい方へ, $\delta^{18}\text{O}$ はやや小さい方へシフトしている。 $\delta^{18}\text{O}$ は西山層の地層水で小さいものが多く, 椎谷層, 七谷層の地層水で大きくなる傾向が認められ, 加藤・梶原 (1986) でもこの傾向を認めており, 地層温度が高いものほど $\delta^{18}\text{O}$ が大きくなることを指摘している。一方, 水溶性ガス田水は天水線付近を変化しており, 一部は地層水の範囲内にプロットされている。ガス層の場合, 地下でガス中に含まれている水蒸気が地表において凝縮する。この凝縮水 (condensed water) は Cl^- 濃度が低く, 地層水に比べ δD と $\delta^{18}\text{O}$ がともに小さい (加藤・

梶原, 1986; 図 14)。 δD が小さい地層水は凝縮水の影響を受けている可能性がある。

$\delta^{18}\text{O}$ と Cl^- 濃度の関係を図 15 に示す。地層水の多くは Cl^- 濃度が $8,000 \sim 14,000 \text{ mg/l}$, $\delta^{18}\text{O}$ が $-1 \sim +2\text{‰}$ の範囲に集中しているが, 加藤・梶原 (1986) よりも少し分散し, $\delta^{18}\text{O}$ はやや小さい方へシフトしている。また, 地層水には Cl^- 濃度が減少するにつれ, $\delta^{18}\text{O}$ が大きくなる傾向が認められ, 同じ傾向が秋田地域の油・ガス田地層水にも認められる (加藤, 2014)。一方, 水溶性ガス田水では Cl^- 濃度が減少すると $\delta^{18}\text{O}$ が小さくなっており (図 15), Cl^- 濃度が海水に近いものは地層水と同じ範囲にプロットされる。凝縮水は地層水よりも Cl^- 濃度が低く, 地表水よりも $\delta^{18}\text{O}$ が大きい。西山層や椎谷層の一部の地層水は凝縮水の影響を受けているかも知れない。

5. 考 察

須藤 (1967), 加藤・梶原 (1986), 加藤 (1990) は東新潟ガス田を中心として, 新潟地域の地層水の Cl^- 濃度変化を図示している。これらを参考にして, 本稿のデータを加えて累層毎の地層水の模式的な Cl^- 濃度変化を図 16 に示す。

Cl^- 濃度が海水の値を超えるものは紫雲寺ガス田の 500 m 層や 600 m 層, および東新潟ガス田の 1450 m 層～2340 m 層であり, これらのガス層は西山層上部に位置している (図 2)。加藤 (1968) は東新潟ガス田において Cl^- 濃度が最も高いのは 1600 m 層であり, その上方および下方に低下すると述べており, これと矛盾しない。一方, Cl^- 濃度が最も低くなるのは寺泊層であり, その値は約 $5,000 \text{ mg/l}$ である (ただし, 頸城油・ガス田の明治地区では $4,000 \text{ mg/l}$ 未満まで低下している; 鎮守, 1968)。同じような層準による Cl^- 濃度変化は秋田地域の八橋油田で認められる

図 14 地層水の δD と $\delta^{18}\text{O}$ の関係

(本島ほか, 1960)。

西山層上部では Cl^- 濃度だけでなく K^+/Cl^- 比も海水より大きくなっているが, Na^+/Cl^- 比は海水と同程度かやや大きく, 西山層下部～椎谷層上部で最も大きくなる (図

16)。 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ 比は西山層上部で海水の 2 倍程度まで大きくなり, 西山層中で急激に小さくなり, K^+/Cl^- 比のパターンに類似している。 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 比は下位の層準ほど小さく, 西山層上部で 0.01 程度まで小さくなっている。一方,

図 15 地層水の $\delta^{18}\text{O}$ と Cl^- 濃度の関係

図 16 地層水の Cl^- 濃度, Na^+/Cl^- 比, K^+/Cl^- 比および $\delta^{18}\text{O}$ の層準による模式的な変化

$\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比は西山層上部から椎谷層、寺泊層に向かって大きくなり（最大で0.5程度）、七谷層で海水（約0.007）と同程度まで小さくなる。 I^-/Cl^- 比と Br^-/Cl^- 比は西山層と椎谷層で大きく（それぞれ最大で 5×10^{-3} 、 1.0×10^{-2} 程度）、寺泊層と七谷層で小さい（それぞれおよそ 1×10^{-3} 、 0.5×10^{-2} 以下）。

歌田（1978）は海底堆積物における間隙水の化学組成に認められる海底面から深部に向かう変化パターンをI～III型の3つに整理した上で、陸上では上部に著しい低塩分濃度域（地表水による希釈）が認められることからこれをIV型としている。そして、下部ではIa型の深部延長に類似する全塩分濃度、 Cl^- 濃度そして Na^+ 濃度の単調な増加や Mg^{2+} や K^+ の減少が認められるものをIVa型としている。この型では全塩分濃度の最高値は35,000～85,000 mg/l程度で、その深部ではまた減少し、海水の値より低くなると述べている。さらに、我が国の油田地域の地層水の化学組成変化をこの型とし、地層水の続成変化をステージI～IVの4つに分け、ステージII/IIIおよびIII/IVの境界のおおよその温度を50℃および80℃と見積もっている（図3）。地層水の Cl^- 濃度変化パターンは西山層上部がステージIII（下部）に、西山層下部～寺泊層がステージIVに相当していることを示す。

海水よりも高い Cl^- 濃度の地層水の形成機構として、1) 温度上昇による蒸発、2) 比重による分離（gravitational segregation）、3) 粘土鉱物による吸着、4) 圧密作用、5) 粘土鉱物による半浸透膜効果などが挙げられている（歌田、1978）。須藤（1967）は火山ガラスの変質により粘土鉱物（モンモリロナイト）が形成される際に水がかなり吸収されるためと考えている。西山層上部の地層水は Cl^- 濃度が海水よりも高く、 K^+/Cl^- 比や $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ 比も海水より大きい、 δD と $\delta^{18}\text{O}$ は両方とも海水より小さい。日本海で掘削された深海堆積物における間隙水の δD と $\delta^{18}\text{O}$ は深度とともに小さくなっており（図14の点線で囲った領域）、その主な原因は火山ガラスの変質（沸石や粘土鉱物の生成）と考えられている（Brumsack *et al.*, 1992）。

一方、西山層下部から寺泊層に向かって地層水の Cl^- 濃度が減少するステージIVでは、粘土鉱物の変化（脱水）が原因として挙げられている（歌田、1978）。寺泊層は主に泥質岩からなり、主要な石油根源岩層準と考えられている（例えば、平井ほか、1995）。また、異常高圧層が典型的に発達する層準でもある（加藤ほか、2009）。 Cl^- 濃度の減少と異常高圧層の発達は密接に関係しており（Schmidt, 1973）、新潟地域では地層水の Cl^- 濃度の減少と貯留層の初期圧力の増加が相関している（加藤、1988）。異常高圧が形成される原因として、1) 非平衡圧密、2) 粘土鉱物の相転移などに伴う層間水の排出、3) 炭化水素の生成や油のクラッキングなどが有力と考えられている（高畑、2004）。

安田（1996）は地層水の Cl^- 濃度の減少と $\delta^{18}\text{O}$ の増加の主な原因として、粘土鉱物や沸石類の相転移に伴って排出される“水”（層間水）による希釈が最も可能性の高い

ものと考え、基礎試錐「三島」のカッティングスを用いて示差熱分析と層間水の δD と $\delta^{18}\text{O}$ 測定を行なった。スメクタイトからイライトへの相転移で約3%の層間水が排出され、抽出した層間水の δD は-33～-14‰、 $\delta^{18}\text{O}$ は+3.8～+9.7‰であり、この可能性を裏付ける結果となっている。

また、地層水の Cl^- 濃度の減少は HCO_3^- 濃度の増加とも関係している（図10）。有機物の熟成に伴って水や CO_2 が生成される（例えば、田口、1998）ので、 HCO_3^- 濃度の増加はこれに起因していると考えられる。Surdam and MaxGowan（1987）によれば、石油が生成する直前の段階（地層温度が80～120℃）で有機酸が生成されるが、新潟地域では椎谷層に多量の酢酸が含まれている（武田ほか、1992）。したがって、地層水の Cl^- 濃度の減少は粘土鉱物の相転移に伴って排出される層間水や有機物の熟成に伴って排出される水による希釈が原因と考えられる。

見附油田では泥質岩のコアを用いて間隙水の化学組成が分析されている（西島、1971）。地層水と比較すると、間隙水の Cl^- 濃度の変化パターンは類似しているが、 Cl^- 濃度は明らかに低い。一方、 SO_4^{2-} 濃度は地層水では通常数10 mg/l未満であるが、間隙水では海水の値よりも高いものが多く、特に寺泊層で高く、 Cl^- 濃度< SO_4^{2-} 濃度となっている。このような地層水（砂岩）と泥質岩の間隙水との間における塩分濃度や化学組成の違いは米国Gulf Coast地域でも報告されている（Schmidt, 1973）。

6. ま と め

新潟地域の油・ガス田から採取した地層水の化学組成と水素・酸素の同位体組成を層準毎に整理し、それらの特徴と層準（あるいは深度）による変化を明らかにした。地層水は主に Na^+ と Cl^- からなり、海水と比較すると、 SO_4^{2-} や Mg^{2+} の濃度が著しく減少し、有機物に由来する NH_4^+ 、 HCO_3^- 、 I^- の濃度が増加している。 δD は-15～-3‰の比較的狭い範囲に集中し、 $\delta^{18}\text{O}$ は-4.8～+1.6‰と大きく変化しており、下位の層準ほど大きくなる傾向がある。

地層水の Cl^- 濃度は累層ごとにある程度の範囲に入っており、西山層上部で最大となり、海水の値よりも高くなるが、 δD と $\delta^{18}\text{O}$ は両方とも海水より小さくなる。これは火山ガラスの変質により自生鉱物（粘土鉱物や沸石）が生成されるためと考えられる。一方、下位の西山層下部、椎谷層そして寺泊層に向かって地層水の Cl^- 濃度は減少している。この Cl^- 濃度の減少は粘土鉱物の相転移に伴う層間水や有機物の熟成に伴う水に起因している。

また、地層水中の Ca^{2+} 濃度は貯留岩の岩質（特に砂岩か火山岩か）に強く影響を受けている。

地層水と泥質岩の間隙水の化学組成はかなり異なっているので、貯留岩と非貯留岩である泥質岩の両方での続成作用による変質過程を研究することが必要と考えられる。

謝 辞

資料の公表を許可された石油資源開発㈱に深謝します。同社技術研究所（現 技術本部技術研究所）で水の分析を

担当された元社員安田善雄、鈴木 優、ならびに故梶原義照の各氏に厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 相場惇一, 1965: 頸城ガス田. 石油学会誌, **8**(7), 492-500.
- Brumsack, H.-J., Zuleger, E., Gohn, E. and Murray, R. W., 1992: Stable and radiogenic isotopes in pore waters from Leg 127, Japan Sea. *Proc. ODP, Sci. Reports*, **127/128**, Pt. 1, 635-650.
- Craig, H., 1961: Isotopic variation in meteoric waters. *Science*, **133**, 1702-1703.
- 鎮守次郎, 1968: 明治ガス田の開発. 石油学会誌, **11**(5), 372-376.
- 福田 理, 1979: 共水性ガスとその鉱床 (その2). 地質ニュース, no.296, 6-18.
- 平井明夫・岡田静子・若松屋伸一・八戸和巳, 1995: 有機地球化学的にみた新潟地域における原油とその根源岩の関係. 石技誌, **60**(1), 87-97.
- 井上重一・相場惇一, 1960: 頸城ガス田. 石油学会誌, **3**(3), 219-223.
- 加藤正和, 1968: 東新潟ガス田の開発. 石油学会誌, **11**(9), 703-709.
- 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**(2), 131-143.
- 加藤 進, 1990: 石油鉱床と水 (その2). 石油の開発と備蓄, '90-8, 36-47.
- 加藤 進, 2014: 秋田地域の油・ガス田地層水の地球化学. 地下水学会誌, **56**(4), 299-307.
- 加藤 進・梶原義照, 1986: 新潟地域油・ガス田付随水の水素・および酸素の同位体組成. 石技誌, **51**(2), 113-122.
- 加藤 進・早稲田 周・西田英毅・岩野裕継, 2009: 新潟県東頸城地域における泥火山および周辺の原油・ガスの地球化学. 地学雑誌, **118**(3), 455-471.
- 風早康平・高橋正明・安原正也・西尾嘉朗・稲村明彦・森川徳敏・佐藤 努・高橋 浩・北岡 豪・大沢信二・尾山洋一・大和田道子・塚本 齊・堀口桂香・戸崎裕貴・切田 司, 2014: 西南日本におけるスラブ起源深部流体の分布と特徴. 日本水文科学会誌, **44**(1), 3-16.
- 工藤修治, 1983: 1.2 地層流体. 石油鉱業便覧, 23-26.
- 工藤 崇・内野隆之・小松原 琢・高橋 浩・柳沢幸夫, 2011: 加茂地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の1 地質図幅). 産総研地質調査総合センター, 162p.
- Mizota, C. and Kusakabe, M., 1994: Spatial distribution of $\delta D - \delta^{18}O$ values of surface and shallow groundwater from Japan, with southern Korea and east China. *Geochem. Jour.*, **28**, 387-410.
- 本島公司・石和田靖章・品田芳二郎・牧野登喜男・安国昇・伊田一善・三梨 昂・影山邦夫, 1955: 新潟油田の地化学的予察報告. 地質調査所月報, **6**, 123-128.
- 本島公司・牧 真一・牧野登喜男・柴田 賢, 1960: 八橋油田鹹水の地球化学. 地質調査所報告, 第186号, 81p.
- 室住正世, 1960: 新潟ガス田のガス付随水の化学的性質の特殊性. 石技誌, **25**(3), 124-128.
- 中井信之・吉田 裕・安藤直行, 1974: 石油, 天然ガス鉱床の同位体地球化学. 地球化学, **8**, 87-98.
- 西島 進, 1971: 新潟県の天然ガス鉱床の研究 [1]—天然ガス・地層水の性状—. 岩石鉱物鉱床学会誌, **65**, 162-179.
- 野口喜三雄・森崎重喜, 1971: 油田およびガス田かん水のリチウムおよびヒ素含量とその地球化学的意義. 日本化学雑誌, **92**, 145-149.
- 大沢信二・網田和宏・山田 誠・三島壮智・風早康平, 2010: 宮崎平野の大深度温泉井から流出する温泉水の地化学特性と成因—温泉起源流体としての続成脱水流体—. 温泉科学, **59**, 295-319.
- Schmidt, G. W., 1973: Interstitial water composition and geochemistry of deep Gulf Coast shales and sandstones. *AAPG Bull.*, **57**, 321-337.
- 須藤能光, 1967: 日本における油田・ガス田塩水の地球化学的研究. 石技誌, **32**(5), 286-296.
- 杉崎隆一・吉本泰介・加藤喜久雄・杉浦 孜, 1963: 南関東ガス田の地球化学的考察—とくにガス成分と鉱床の存在状態との関連について—. 地質学雑誌, **69**(1), 67-81.
- Surdam, R. C. and MacGowan, D. B., 1987: Oilfield waters and sandstone diagenesis. *Applied Geochemistry*, **2**, 613-619.
- 田口一雄, 1998: 石油の成因—起源・移動・集積. 共立出版, 140p.
- 高橋純一, 1932a: 油田鹹水の生成説. 岩石鉱物鉱床学, **7**, 72-79.
- 高橋純一, 1932b: 油田鹹水の生成説 (2). 岩石鉱物鉱床学, **7**, 131-138.
- 高畑伸一, 2004: 地下の圧力構造の把握と石油地質学的解釈. 石技誌, **69**(2), 167-180.
- 田中 隆・佐藤勝義, 1977: 東北日本の油田地域における地下温度の推定. 石技誌, **42**(4), 229-237.
- 武田信従・星 一良・鈴木 優・安田善雄, 1992: 油田水に含まれる有機酸について. *Researches Organic Geochemistry*, **8**, 47-49.
- 歌田 実, 1978: 続成作用における地層水の組成変化. 地質学論集, 第15号, 151-164.
- 安田善雄, 1996: 新潟地域油田水の深度に伴う塩化イオン濃度減少の原因について. 日本地球化学会年会講演要旨集, 160.