

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

加藤 進* 早稲田 周**
西田 英毅** 岩野 裕継**

Geochemistry of Crude Oils and Gases from Mud Volcanoes and Their Vicinities in the Higashi-Kubiki Area, Niigata Prefecture

Susumu KATO*, Amane WASEDA**,
Hideki NISHITA** and Hirotsugu IWANO**

Abstract

Many surface oil and gas seepages including small mud volcanoes are found in the Higashi-Kubiki area, Niigata Prefecture. The purpose of this paper is to demonstrate the geochemical characteristics of these seepages and to discuss their source rocks and migration processes.

The geochemical characteristics of oils from the Kamou mud volcano show they derive from mature source rocks in the Lower Teradomari Formation. The gases collected from seepages including mud volcanoes are of a thermogenic origin and are slightly biodegraded based on their geochemical characteristics. The maturity of the gases inferred from their carbon isotopic compositions indicates that they were generated in the Lower Teradomari Formation which is more deeply buried than the source rocks of Kamou oil. Most of them probably migrated upward slowly in formations based on their high $C_1/(C_2 + C_3)$ ratios, and were biodegraded near the surface.

Our head-space gas analysis of two shallow boreholes shows that the head-space gas analysis is a useful tool for understanding the vertical distribution of absorbed gases, and the migration and alteration process of gases in a shallow subsurface.

Key words : mud volcano, seepage, overpressured formation, source rock, Higashi-Kubiki area, head-space gas analysis, thermogenic gas, biodegradation

キーワード : 泥火山, 徴候, 異常高圧層, 根源岩, 東頸城地域, ヘッドスペースガス分析, 熱分解ガス, 微生物分解

I. はじめに

泥火山は石油の地表徴候（地表油・ガス徴）のひとつとして石油地質学の分野では古くから認識

されている（例えば、大村、1934）。地表油・ガス徴は石油システム（Magoon and Dow, 1994）の存在を示すだけでなく、その地球化学的な特徴は石油根源岩の性質や熟成度、石油の移動プロセス

* (株) 地球科学総合研究所

** 石油資源開発 (株) 技術研究所

* JGI, Inc.

** Japan Petroleum Exploration Co., Ltd. (JAPEX) Research Center

など石油システムを評価する上で有用な情報を提供する (Abrams, 2005)。

新潟県の南部に位置する東頸城地域 (図 1) では、古くから地表油徴が知られており、明治の初め頃から手掘りや上総掘りにより浅層 (深度 200 m 以浅) が開発されていた (地質調査所, 1957)。伊木 (1907) は松之山油田の産油地として、松之山町の坂下、新山、田麦立、大荒戸、松代町の会沢、蓬平、諏訪峠、寺田、名平、蒲生、儀明、木和田原、室野などを取り上げ (図 2)、試掘結果や生産状況を報告している。

本地域では、昭和 25 ~ 28 年頃に深部構造や深部層の石油探鉱を目的として、松代で 3 坑井、松之山で 6 坑井が掘削されたが、少量の原油・ガスが産出したのみで、いずれも不成功であった (地質調査所, 1957)。新谷・田中 (2005) は本地域の室野や蒲生などに小規模の泥火山が存在することを明らかにするとともに、これらの泥火山およびその周辺に多数のガス徴を報告している。

本稿では、東頸城地域における泥火山とその周辺に認められる地表油・ガス徴から採取した原油・ガス試料の地化学分析結果と、泥火山の実態解明を目的に掘削された 2 坑井で実施したコア試料のヘッドスペースガス分析結果を報告し、原油・ガスの起源、移動・集積プロセスなどについて考察する。

II. 地質概説

1) 層序

本地域の地表には新潟標準層序 (新潟県, 2000) の寺泊層~西山層が分布している (竹内ほか, 2000)。坑井でマーカーとなっている凝灰岩 (タフ) と浮遊性および底生有孔虫化石マーカーを図 3 に示す。昭和 30 年以降に掘削された坑井は大荒戸 SK-1、儀明 SK-1 および松之山 N-1 の 3 坑井であり、これらの坑井で確認されている最下位層は火打山層と呼ばれている (図 3)。火打山層は岩相に基づいて従来七谷層に対比されていたが、基礎試錐「新米山」において本層の下位に七谷層が確認されたため、現在では下部寺泊層に対比されている (新潟県, 2000)。下部寺泊層は

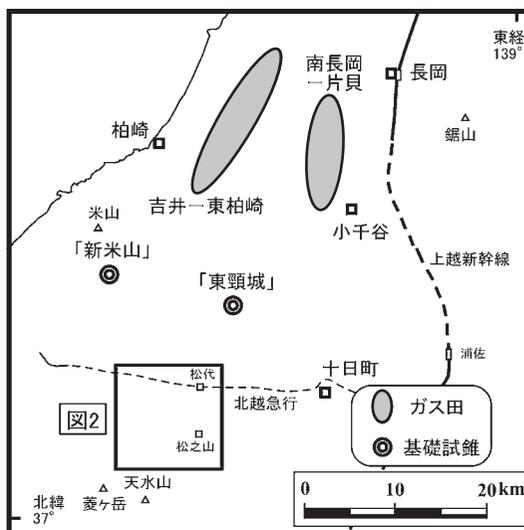


図 1 東頸城地域と 2 つの主要ガス田および 2 坑の基礎試錐の位置図。

Fig. 1 Locality map showing the Higashi-Kubiki area, two major gas fields and two MITI exploratory wells.

層厚が 3,000 m 以上と非常に厚く、主に泥岩からなっている。図 4 は儀明 SK-1 と松之山 N-1 を結ぶ直線で切った地質断面図である。儀明 SK-1 周辺では、地表および地下浅部に分布する椎谷層は断層を伴う急傾斜の尖った背斜構造を呈するのに対し、地下深部に分布する下部寺泊層は比較的緩やかな構造を形成していると推定されている (津田, 1992)。

2) 石油地質

本地域の北北東に位置する吉井-東柏崎ガス田および南長岡-片貝ガス田 (図 1) は七谷層の火山岩類 (主に流紋岩類) を貯留層とする国内で第一級のガス田である。また、本地域の約 25 km 西方にある頸城油・ガス田や別所ガス田では寺泊層の凝灰質砂岩が貯留層となっている (新潟県, 2000)。

平井ほか (1995) によれば、新潟産原油はバイオマーカーのオレアナン/ホパン比によって新津型と頸城型に分けられ、頸城油・ガス田や南長岡ガス田の原油は頸城型であり、その根源岩は下部寺泊層の泥質岩であると推定されている。

地層圧が静水圧よりも“かなり”(一般には 20% 程度以上) 高い場合に異常高圧層と呼ばれている

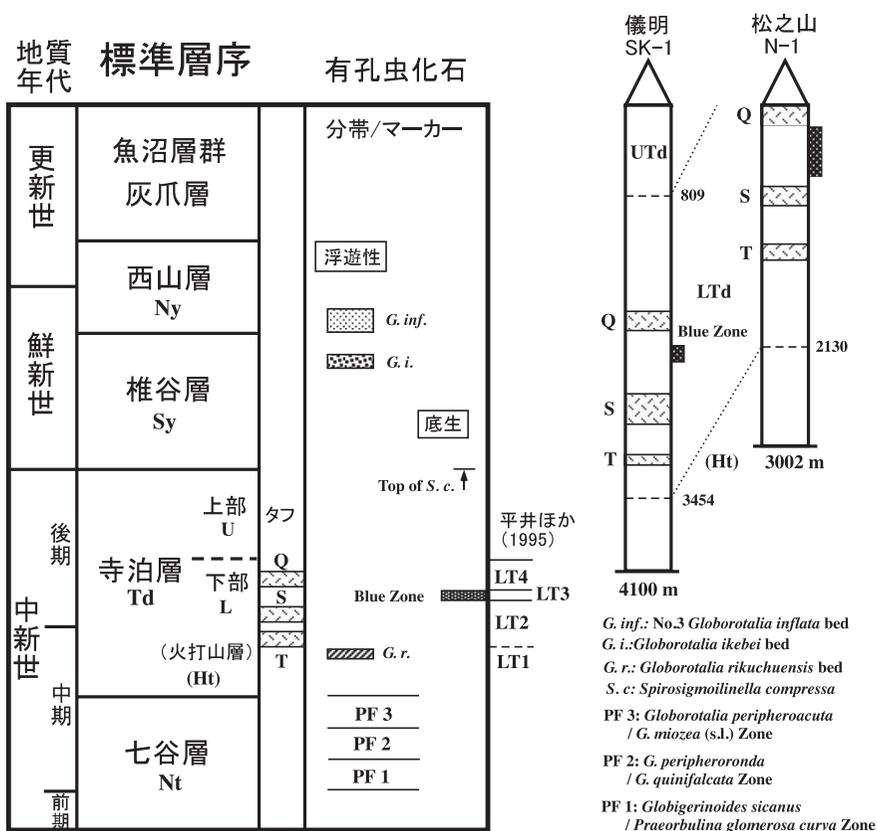


図 3 東頸城地域の層序と有孔虫化石の分帯およびマーカ―，儀明 SK-1 および松之山 N-1 の坑井層序と対比 (新潟県, 2000 および平井ほか, 1995 から編集).

Fig. 3 Stratigraphy, foraminiferal zones, and markers in the Higashi-Kubiki area, and well correlation between Gimyo SK-1 and Matsunoyama N-1 (compiled from Niigata Prefecture, 2000 and Hirai *et al.*, 1995).

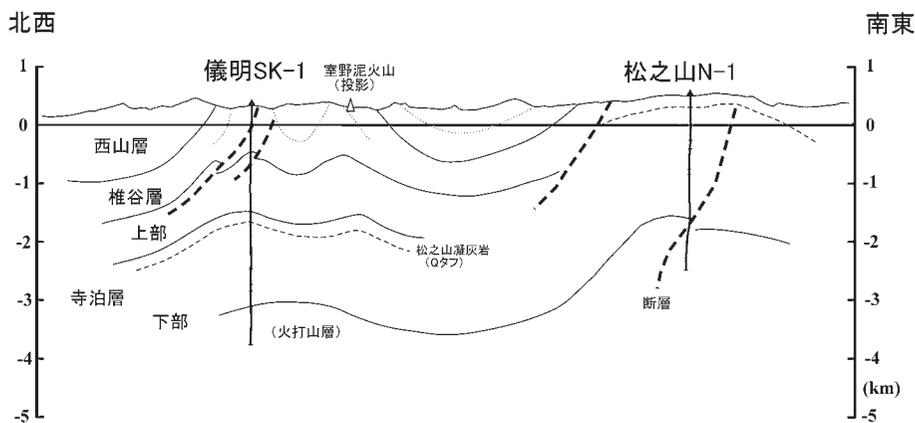


図 4 儀明 SK-1 と松之山 N-1 を横切る地質断面図 (竹内ほか, 2000 を加筆・修正).

Fig. 4 Geological section through Gimyo SK-1 and Matsunoyama N-1 wells (modified after Takeuchi *et al.*, 2000).

坑井の地層圧力を地表からの垂直深度に対してプロットしたものである。ほとんどの坑井において、3,000 m を超える深度に分布している寺泊層は対静水圧比が 1.5 を超える典型的な異常高压層となっている。

小松・菊地 (1973) によれば、異常高压頁岩層は一般に灰白色～灰色頁岩 (泥岩) であり、そこに掘り込むと、挟在する薄い砂岩層からの高压ガスや水の噴出があり、頁岩そのものが坑内に押し

出してくる。また、含水量が多いため、熱伝導率が小さく、異常高压頁岩層では地温勾配が大きい。北越急行ほくほく線の鍋立山トンネルの工事は大変な難工事であったが、その原因は強大な地圧とガスの噴出であり (井上ほか, 1978), まさにこの異常高压頁岩層に起因している。図 6 に示す鍋立山トンネルの地質断面図からわかるように、儀明背斜は断層を伴う複雑な地質構造となっており、トンネルへのガスの噴出は断層や背斜構造の付近で顕著であり、寺泊層中では揮発性に富む原油も産出している (黒沢・垣内, 1983)。

III. 泥火山およびその周辺から採取した原油・ガスの地球化学

1) 試料

原油は、蒲生泥火山の噴出口に貯まっていた水の表面に浮いていた原油をポリ瓶にスポイドで集めた、2004 年と 2005 年の採取時期の異なる 2 試料である。ガスは水上置換により 200 ml のガラス瓶に少量の水が残る程度を採取した。試料数は室野と蒲生の泥火山およびその周辺の田圃など 5 ケ所から採取した計 10 試料である (2004 年から 2005 年にかけて、室野泥火山からは 2 回、蒲生泥火山からは 3 回異なる時期に採取した)。その他に、芝峠温泉の 2 坑井と周辺の田圃 1 ケ所から計 3 試料、兎口温泉と松之山の 2 ケ所から計 3 試料を採取した。松之山は同じ場所で同じ時期に 2 試料を採取した。

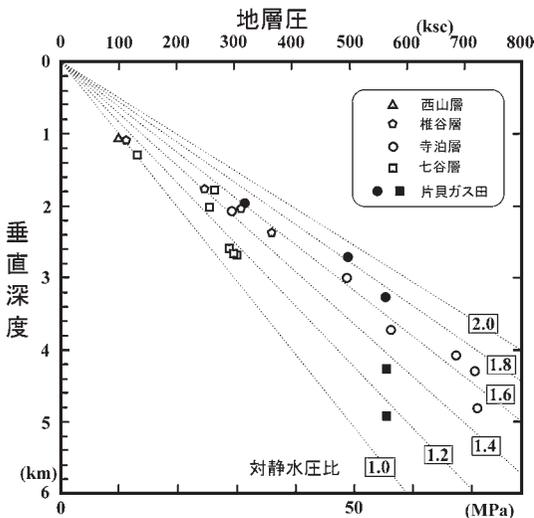


図 5 新潟地域南部で掘削された坑井における地層圧分布。

Fig. 5 Formation pressures obtained from wells drilled in the southern part of Niigata Prefecture.

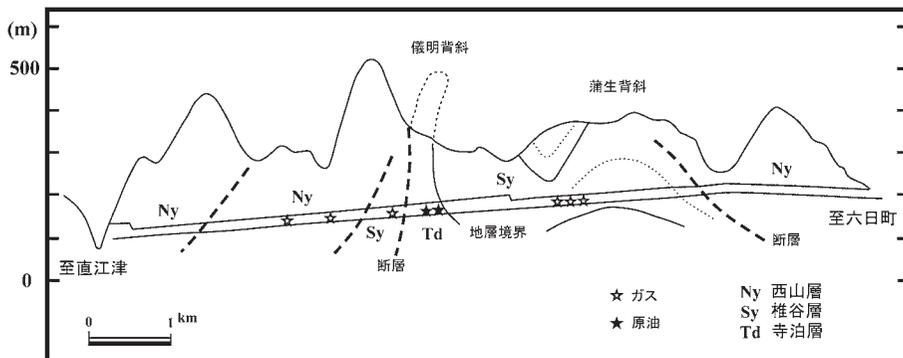


図 6 鍋立山トンネルにおける地質断面図とトンネル掘削時の原油・ガスの産出 (竹内ほか, 2000 を基に作成)。

Fig. 6 Geological section through the Nabetateyama tunnel showing oil and gas (modified after Takeuchi *et al.*, 2000).

2) 分析項目および分析方法

原油試料は API 比重, 硫黄分の一般性状, 軽質炭化水素組成, 重質炭化水素組成およびバイオマーカー分析を実施した。一般性状は JIS 規格試験方法の K2249, K2541 に従い分析を行った。蒸留装置を用いて, 初留から 125℃ までの軽質留分を分留し, ヒューレットパッカード社製 5890A ガスクロマトグラフを用いて炭素数 3 から 8 までの成分の組成を調べた。軽質留分を除去した重質留分から高速液体クロマトグラフ (横河電気 (株) 製 LC100 型) を用いて飽和炭化水素と芳香族炭化水素を分取し, ガスクロマトグラフ-質量分析計 (ヒューレットパッカード社製 HP5890A/5970B 型 GC/MS) で重質炭化水素組成, ステランおよびトリテルパン組成, そしてメチルフェナントレン組成を分析した。

ガス試料はガスクロマトグラフ (Agilent 社製 GC6890) でガス組成を, ガスクロマトグラフ燃焼質量分析計 (GV Instruments 社製 IsoPrime-GC) で炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}$) を測定した。ガス組成における測定誤差は, 炭化水素では $\pm 0.05 \text{ vol}\%$ 以下, 酸素 (O_2), 窒素 (N_2) および二酸化炭素 (CO_2) ではそれぞれ ± 0.09 , ± 0.20 , $\pm 0.01 \text{ vol}\%$ である。 $\delta^{13}\text{C}$ の測定誤差は $\pm 0.2\text{‰}$ である。

3) 分析結果と解釈

3-1) 原油

主な分析結果を表 1 に示す。蒲生原油は API 比重 30.5 度の中質油であり, 硫黄分は 0.05 wt% と少ない。松之山油田とともに頸城油田を構成している牧原油や郷津原油も同様な特徴を示しており (地質調査所, 1957), 平井ほか (1995) により新津型原油と認定されている新津原油や見附原油から硫黄分によって区別できる (図 7)。松之山油田で産出した原油の API 比重 (伊木, 1907) は 25 ~ 49 度と大きく変化しており, 25 ~ 30 度の中質油, 37 ~ 41 度の中質~軽質油, 約 49 度の特軽質油に分かれる (手塚, 1990; 図 7)。蒲生原油の API 比重は新山や坂下から産出した中質油と同程度である。

軽質炭化水素組成ではノルマルアルカン (直鎖型) が 6.4% と非常に少なく, 重質炭化水素でも

表 1 蒲生原油の地化学分析結果.

Table 1 Summary of geochemical analysis for two oils from the Kamou mud volcano.

試料	採取年	蒲生	
		A	B
一般性状			
API 比重 (度)		30.5	
硫黄分 (wt%)		0.05	
軽質炭化水素			
直鎖型 (%)		6.4	
側鎖型 (%)		25.8	
脂環型 (%)		67.5	
芳香族 (%)		0.3	
重質炭化水素			
Pr/n-C ₁₇			5.6
Ph/n-C ₁₈			3.4
Pr/Ph			1.36
ステラン			
C ₂₇ (%)		35	39
C ₂₈ (%)		35	31
C ₂₉ (%)		30	30
C ₂₉ 20S/(20S + 20R)		0.51	0.46
トリテルパン			
Ts/(Ts + Tm)		0.65	0.63
C ₃₂ 22S/(22S + 22R)		0.58	0.58
Norhopane/Hopane		0.45	0.42
Oleanane/Hopane		0.69	0.64
Oleanane/Noropane		1.5	1.5
メチルルフェナントレン (MP)			
MPI 1		1.32	1.45
MPR		1.59	2.39

Pr: pristane

Ph: phytane

Ts: C₂₇18 α -trisorhopane

Tm: C₂₇17 α -trisorhopane

MPI 1 = 1.5 \times (2-MP + 3-MP)/(P + 1-MP + 9-MP)

MPR = 2-MP/1-MP

P: フェナントレン

Pr/n-C₁₇ 比が 5.6, Ph/n-C₁₈ 比が 3.4 と大きいことから (表 1), ノルマルアルカンが相対的に減少する軽度の微生物分解 (biodegradation) を受けている。なお, C の後の下つきの数字は炭化水素の炭素数を表している。

C₂₇ ~ C₂₉ ステランの相対量は C₂₇ > C₂₈ > C₂₉ であり, 平井ほか (1995) により主に海成有機物から生成されたと推定されている新潟原油の範囲内にプロットされ (図 8), 相対的に C₂₉ ステラン

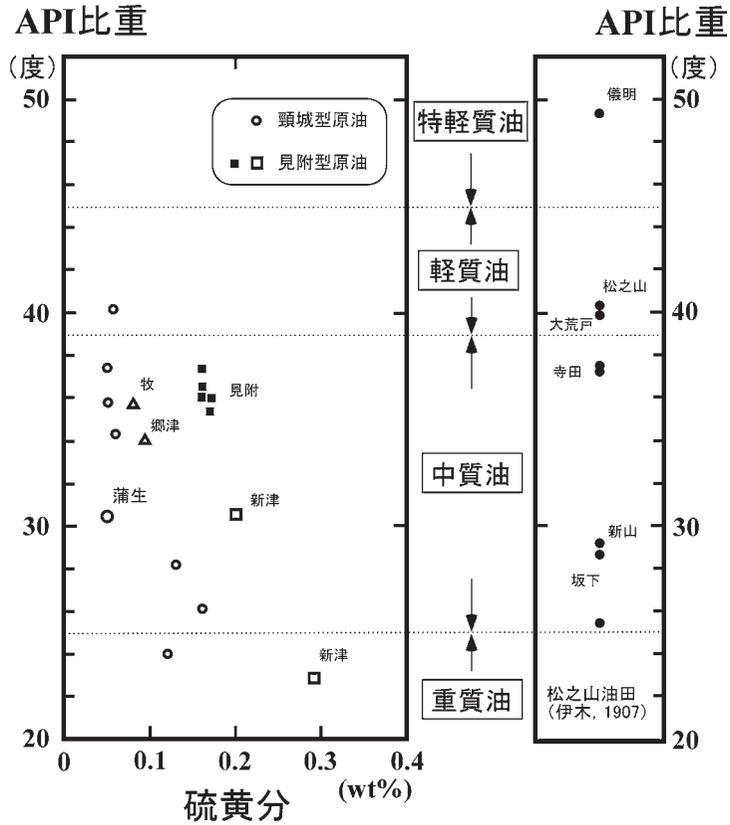


図 7 原油の API 比重と硫黄分の関係および比重(15/4℃)による国産原油の分類.

Fig. 7 Relationship between API gravity and sulfur content of oils and classification of domestic oils based on specific gravity (15/4°C).

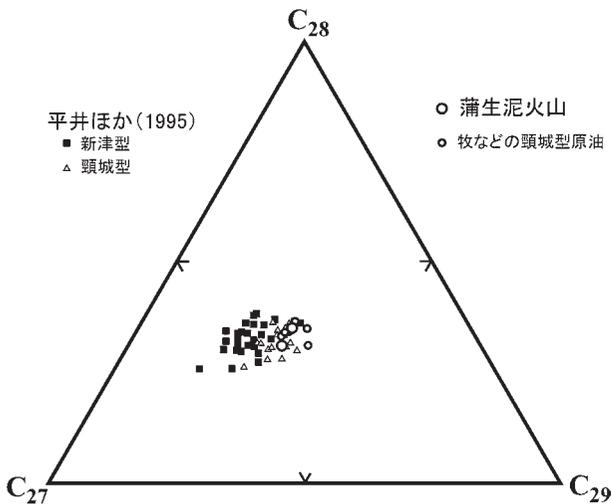


図 8 原油の C_{27} , C_{28} , C_{29} ステランの三角ダイヤグラム.

Fig. 8 Ternary diagram showing the relative abundance of C_{27} , C_{28} and C_{29} regular steranes (5α , 14α , 17α , $20R$) of oils.

に富む頸城型原油に類似している。オレオナン/ノルホパン比は 1.5 であり、頸城型原油に属する(平井ほか, 1995)。

熟成度指標である C_{29} ステランの $20S/(20S + 20R)$ 比やトリテルパンの $Ts/(Ts + Tm)$ 比などから推定すると、蒲生原油は新潟原油と同様に熟成した原油であり、その熟成度は C_{29} ステランの $20S/(20S + 20R)$ 比からビトリナイト反射率(以下 R_o) で 0.7% 程度と推定される(鈴木ほか, 1987)。一方、メチルフェナントレンの熟成度指標(Radke, 1988)である MPR (methylphenanthrene ratio) や MPI 1 (methylphenanthrene index) のプロット(図 9)に基づく、蒲生原油は油生成段階であるステージ 1 の末期からコンデンセート生成段階であるステージ 2 に相当しており、 C_{29} ステランの $20S/(20S + 20R)$ 比から推定される熟成度より高い。

3-2) ガス

ガスの分析結果を表 2 に示す。 O_2 が 0.11 ~ 3.12 vol% 検出されていることから、空気の混入が推定される(最大混入率約 15 vol%)。同じ場所から同時期に採取した松之山の 2 試料では空気含有量はかなり異なっているが、ガスの成分比や炭素同位体組成(CO_2 を除く)はほぼ同じ値である。

いずれの試料も主に C_1 からなる炭化水素が大部分を占め、0.3 ~ 6.7 vol% の CO_2 を伴っている。多くの試料が C_3 以上の重い炭化水素を含んでおり、室野-3、蒲生泥火山、松之山などでは $n-C_6$ まで検出されている。ガス徴の多くには油膜が認められ、蒲生泥火山からは原油も産出していることから、ガスが熱分解ガス(thermogenic gas)であることを示唆している。

室野-3 を除くと、ウェットネスは泥火山では 0.74 ~ 1.29% であり、周辺のガス徴の 0.03 ~ 0.52% よりも高い。また蒲生泥火山では、ウェットネスは 0.74 ~ 1.29% と室野泥火山の 0.75 ~ 0.82% よりも高い。 CO_2 は室野では泥火山が 5.48 ~ 5.75 vol% と周辺のガス徴の 3.66 ~ 4.30 vol% よりも多いが、蒲生では泥火山の値が 1.74 ~ 6.69 vol% と変化しており、周辺ガスとの関係は

MPR

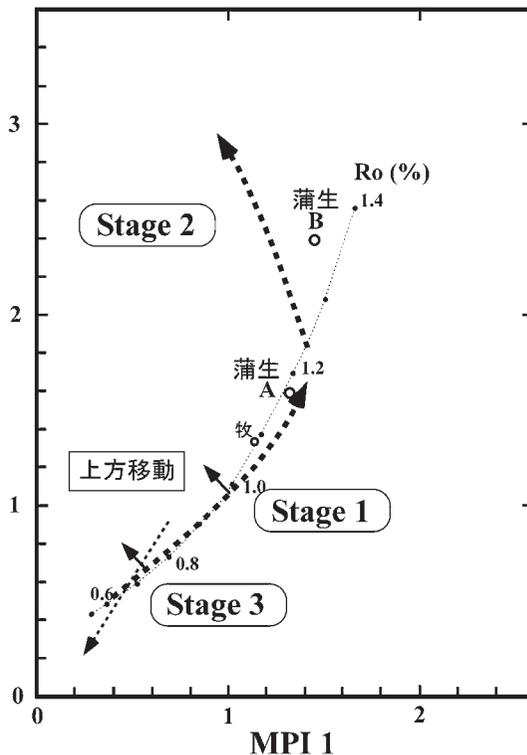


図 9 原油のメチルフェナントレン熟成度指標。Stage 1: 油生成段階, Stage 2: コンデンセート生成段階, Stage 3: 油分解段階。Ro ラインは Radke (1988) に基づく。

Fig. 9 Methylphenanthrene maturity parameters of oils. Stage 1: oil generation stage, Stage 2: Condensate generation stage, Stage 3: oil decomposition stage. Ro line is based on Radke (1988).

不明である。 $i-C_4/n-C_4$ 比は室野-3 が 0.54、蒲生泥火山の 1 試料が 0.3 である以外は 2 以上であり、微生物分解を受けている可能性がある(加藤, 1989)。

$\delta^{13}C_3$ と $\delta^{13}C_{n4}$ は室野-3 を除くと -20% よりも重く(図 10)、これらのガスは微生物分解を受けていると判断され(早稲田・岩野, 2007)、 $i-C_4/n-C_4$ 比が 2 以上であることも調和している。また、 $\delta^{13}C_1$ は -37.1 ~ -32.9% の狭い範囲に集中しているのに対し、 $\delta^{13}C_2$ は -27.3 ~ -20.0%、 $\delta^{13}C_3$ は -22.1 ~ -4.6% など C_2 以上

表 2 東頸城地域の油・ガス徴から採取したガスの地化学分析結果。
 Table 2 Summary of geochemical analysis for gas samples from oil and gas seepages in the Higashi-Kubiki area.

採取場所	採取年/月	ガス組成分析値 (vol.%)											ウエットネス $C_i / (C_2 + C_3)$				$\delta^{13}C$ (‰)							
		O ₂	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	n-C ₆	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	CO ₂	
室野-1	2004/4	0.41	3.15	92.70	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.66	0.08	1.315				-36.6						+23.9
室野-2	2004/4	0.43	4.57	90.68	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.30	0.03	3.706					-37.1						+23.5
*室野-3		0.91	5.72	83.10	3.71	1.77	0.27	0.50	0.14	0.13	3.74	6.99	15	0.54	-35.3	-24.7	-22.1	-22.3	-20.7	+9.4				+30.8
室野泥火山	2004/8	0.92	3.66	89.00	0.48	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	5.75	0.75	133					-33.1	-26.5	-12.5				+30.8
*		0.11	2.29	91.37	0.44	0.31	0.01	0.00	0.00	0.00	5.48	0.82	122					-35.1	-25.8	-12.0	-10.5			-21.2
蒲生-1	2004/4	0.86	15.25	80.46	0.38	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	3.04	0.49	204					-33.7	-22.2					-12.1
*蒲生-2		0.58	5.42	90.44	0.37	0.05	0.04	0.01	0.02	0.00	3.08	0.52	215	4	-34.0	-23.9	-4.6	-20.5	-8.1	-2.5				+18.0
蒲生泥火山	2004/4	0.99	2.59	93.45	0.72	0.11	0.21	0.04	0.08	0.02	1.74	1.14	114	4.8	-33.7	-21.1								+7.8
2004/8		0.04	0.94	91.63	0.64	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	6.69	0.74	138	0.3	-34.5	-21.0								+4.3
*		1.52	8.54	85.07	0.73	0.10	0.23	0.05	0.11	0.01	3.63	1.29	102	4.6	-32.9	-20.0	-8.9	-23.4	-13.5	+4.3				
芝峠温泉-1号井	2004/8	0.25	1.72	96.64	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.68	0.73	136					-36.4	-27.3					
芝峠温泉-2号井	2004/8	2.00	7.64	87.96	1.94	0.06	0.04	0.02	0.02	0.00	0.30	2.29	44	2	-36.2	-25.1								
*芝峠温泉		0.92	7.12	85.19	3.09	0.30	0.03	0.01	0.02	0.00	3.32	1.14	114	5	-33.3	-25.5	-15.6							+0.0
兎口温泉(植木屋旅館)	2004/8	1.33	4.63	92.29	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.69	0.06	1,708					-33.3						+21.4
松之山	2005/6	0.99	5.28	83.58	4.65	0.76	0.41	0.19	0.29	0.05	3.76	6.72	15	2.2	-34.3	-22.9	-17.5	-22.6	-17.7	+8.6				
	2005/6	3.12	11.82	76.14	4.11	0.63	0.32	0.14	0.17	0.02	3.54	6.39	16	2.4	-34.3	-22.8	-17.4	-22.4	-17.3	+22.6				

ウエットネス = $(C_2 + C_3 + i-C_4 + n-C_4) / (C_1 + C_2 + C_3 + i-C_4 + n-C_4) \times 100$

* Mizobe (2007) から引用

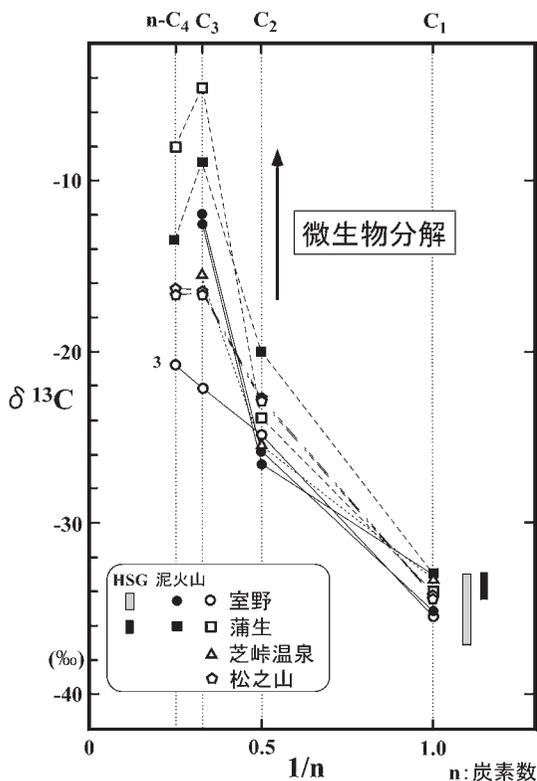


図 10 ガスの $C_1 \sim n-C_4$ と $\delta^{13}C$ の関係。この形式のプロットでは熱分解ガスはほぼ直線で近似される (Chung *et al.*, 1988)。

Fig. 10 Relationships among $\delta^{13}C$ values of C_1 to $n-C_4$. Thermogenic gases are plotted close to a straight line on this plot (Chung *et al.*, 1988).

の $\delta^{13}C$ の変化が大きい (図 10)。微生物分解を受けた炭化水素の $\delta^{13}C$ が重くなること (早稲田ほか, 2002) を念頭に置くと、これは C_2 以上が量的にわずかであるため、 C_1 よりも微生物分解の影響がより顕著にあらわれているためと考えられる。

ガスの起源を推定するために $\delta^{13}C_{C_1-C_1}/(C_2 + C_3)$ 比のプロットを図 11 に示す。すべてのガスが熱分解ガスの範囲内あるいはその上方にプロットされる。ガス組成は移動の過程で C_1 に富む方向に変化するが、 $\delta^{13}C_{C_1}$ はほとんど変化しないことが知られており (早稲田ほか, 2002)、すべてのガスが熱分解ガスと判断される。

$\delta^{13}C_{C_1} - \delta^{13}C_{C_2}$ プロットを図 12 に示す。この図にはガスの熟成度を示す R_o ライン (早稲田ほか, 2002) を加えてある。 $\delta^{13}C_{C_1}$ の変化に比べ、 $\delta^{13}C_{C_2}$ が大きく変化しており、これは前述と同様、微生物分解の影響と考えられる。蒲生で採取された試料の方が室野のそれらよりも $\delta^{13}C_{C_2}$ が重く、 $\delta^{13}C_{C_1}$ も $-34.5 \sim -32.9\%$ と室野での値である $-37.1 \sim -33.1\%$ よりもやや重い傾向にあり、微生物分解の程度が強いと推定される。 $i-C_4/n-C_4$ 比や $\delta^{13}C_3$ などから微生物分解を受けていないと推定される室野-3 はほぼ R_o ライン上にあるが、室野の泥火山は R_o ラインよりもやや上方にプロットされており、微生物分解プロセスが蒲生とは異なっているかもしれない。室野-3 の熟成度は R_o 換算で $1.0 \sim 1.1\%$ と推定され、芝峠温泉-2 のガスもほぼ同程度、芝峠温泉-1 のガスは 0.9% 程度とやや低いと推定される。

$\delta^{13}C_{CO_2}$ は $-20 \sim +30\%$ の広い範囲で変化しており、場所によっても、時期によってもかなり異なっている。

4) 考察

泥火山に伴う原油・ガスの地化学的性状に基づいて、これらを生成した根源岩について以下に考察する。儀明 SK-1 と松之山 N-1 の根源岩分析が石油資源開発 (株) 技術研究所で実施されており、その結果を図 13 に示す。根源岩の評価基準 (Peters and Cassa, 1994) を参考にすると、全有機物量 (TOC) が 1% 以上で水素指数 (HI) が 100 以上の区間は比較的良好な根源岩性状を示すと判断され、儀明 SK-1 では下部寺泊層の Blue Zone から S タフにかけての区間に認められる。この区間は平井ほか (1995) が頸城型原油の根源岩として推定している下部寺泊層の LT2 に相当している。 T_{max} や R_o の深度トレンドから推定するとこの区間の熟成度は R_o 換算で $0.6 \sim 0.7\%$ であり、原油が生成される範囲 (原油生成域) 内にある (Peters and Cassa, 1994)。蒲生原油の C_{29} ステランの $20S/(20S + 20R)$ 比から推定される原油の熟成度は 0.7% 程度であり (鈴木ほか, 1987)、原油はこの区間で生成されたと推定される。

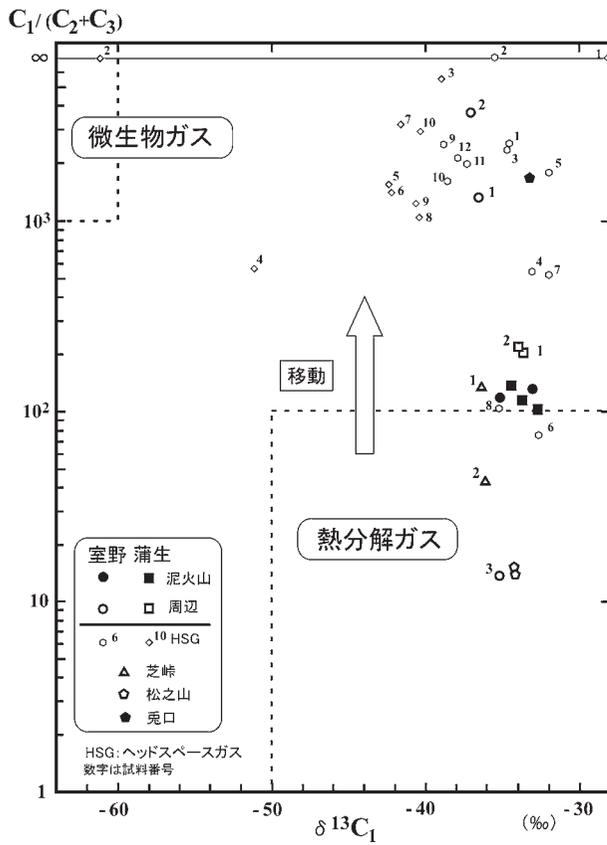


図 11 ガスの $\delta^{13}\text{C}_1$ と $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比の関係. このプロットからガスの起源が推定される (例えば, 早稲田ほか, 2002). 熱分解ガスと微生物ガスの領域は早稲田ほか (2002) から引用.

Fig. 11 Relationship between $\delta^{13}\text{C}_1$ and $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ ratio. Origins of gases are inferred from this plot (e.g., Waseda *et al.*, 2002). Areas of thermogenic and microbial gases are cited from Waseda *et al.* (2002).

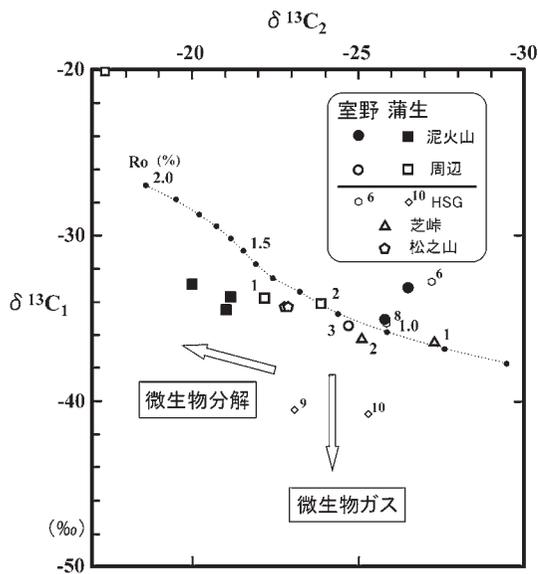


図 12 ガスの変質プロセスと熟成度 (早稲田ほか, 2002 を引用) を推定する $\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2$ プロット.

Fig. 12 $\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2$ plot showing alteration processes and maturation (cited from Waseda *et al.*, 2002) of gases.

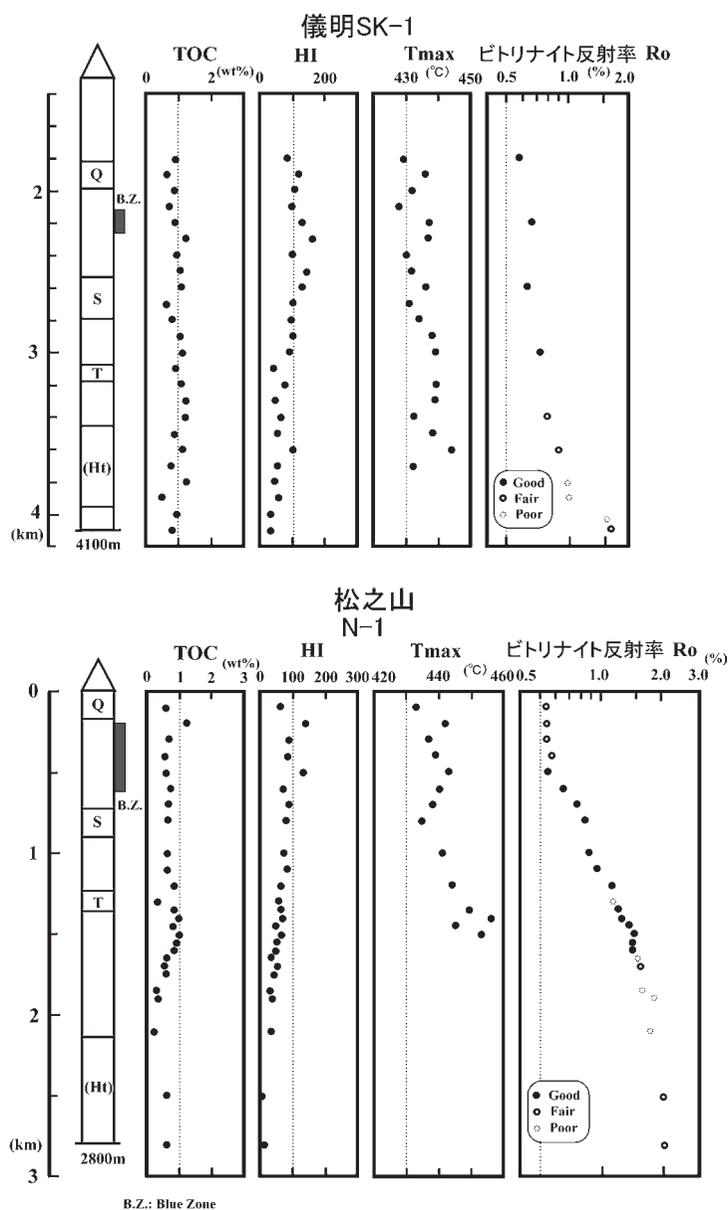


図 13 儀明 SK-1 および松之山 N-1 の根源岩分析結果 (石油資源開発 (株) 未公表データ)。

Fig. 13 Summary of source rock analysis for Gimyo SK-1 and Matsunoyama N-1 wells (JAPEX unpublished data).

一方、炭素数の小さいメチルフェナントレン熟成指標はより高い熟成度を示しており (図 9)、さらにガスの熟成度は R_o 換算で 1.0 ~ 1.1% と推定される (図 12)。儀明 SK-1 で R_o が 1% 程度

になるのは深度約 3,800 m の火打山層 (下部寺泊層) である (図 13)。一方、松之山 N-1 では深度約 1,000 m (S タフと T タフの間) で R_o が 1% 程度となる。したがって、ガスは原油よりも深部に

ある下位の層準か、あるいはより深く埋没した沈降域で生成されたと推定され、ガスの上方向への移動過程で一部原油を取り込んできたものと推測される。 $C_1/(C_2 + C_3)$ 比が大きいことはガスが地層中を長距離、長時間かけて移動してきたことを示唆しており(早稲田・岩野, 2007), 原油やガスの多くは地表付近で微生物分解を受けたと考えられる。一方、室野-3は $C_1/(C_2 + C_3)$ 比が15と松之山(坑井)と同じであり、断層などの割れ目が移動経路として考えられる(早稲田・岩野, 2007)。

IV. 泥火山周辺で掘削された坑井の ヘッドスペースガス分析

1) ヘッドスペースガス分析

坑井のカッティングス(掘屑)やコアに吸着している軽質炭化水素($C_1 \sim C_4$)の炭化水素組成や炭素同位体組成は、地下における炭化水素の生成・移動や根源岩の熟成度を示す指標と考えられている(例えば、早稲田・重川, 1988)。石油資源開発(株)では通常50mごとあるいは100mごとにカッティングスを採取して、ヘッドスペースガス(head-space gas: HSG)分析を実施している(早稲田・重川, 1988)。蒲生と室野で掘削された坑井(石原・田中, 2009)では、約10m間隔でコアを用いて、HSG分析を行った。試料数は蒲生が10試料、室野が12試料である。蒲生はすり鉢状地形内で掘削されており、掘削深度約50mで間隙率、粘土鉱物組成、水質などに明らかな違いが認められている(石原・田中, 2009)。一方、室野は泥火山の脇で、泥火山の通路を横切る斜坑として掘削され、掘削深度約80mでこの通路を通じたと考えられている(石原・田中, 2009)。

HSG分析は以下の要領で実施した。坑井元において、11のブリキ缶に握りこぶし大のコアを水道水と入れ、頭部に150~200mlの空間(ヘッドスペース)を残し、容器内での微生物の活動による有機物の腐食およびガスの発生を防ぐために防腐剤(塩化ベンザルコニウム水溶液)を2~3滴加えて蓋をし、ビニールテープで確実にシールして石油資源開発(株)技術研究所に送付した。

技術研究所では、容器ごと超音波洗浄機に当て、コアに吸着しているガスを遊離させ、容器のヘッドスペースに溜まったガスをシリンジで抜き取り、ガス試料と同様にガス組成と炭素同位体組成を測定した。

2) 分析結果と考察

結果を表3に示す。蒲生では、 C_1 は深部に向かって増加する傾向が認められる。 C_2 は最上位の2試料以外は検出されており、深部の2試料には30ppm以上含まれている。ウェットネスは0.00~0.17%で低い。 $i-C_4$ は2試料(試料7, 10)で、 $i-C_5$ は1試料(試料10)で検出されているが、 C_3 や $n-C_4$ は検出されていない。これは微生物分解により、 C_3 や $n-C_4$ が選択的に取り除かれたためと推定される。 CO_2 は96~1,886ppmと変動しており、3試料で1,000ppmを超えている。

室野では、 C_1 は浅部で1,823~23,230ppmと変動しているが、深部では26,963~41,556ppmと変動が比較的小さくなっており、値は蒲生と同程度である(最深部の試料10を除く)。 C_2 も試料2を除き検出されており、試料6と8では40ppmを超えている。これらの試料では C_3 も25ppmを超えており、ウェットネスも1.30%、0.96%と高くなっている。 C_3 が検出されている点が蒲生と異なっている。 CO_2 は95~939ppmと蒲生よりも変動が小さい。

蒲生の $\delta^{13}C_1$ は最上位の試料1を除き室野の $\delta^{13}C_1$ よりも軽く、 $\delta^{13}C_{CO_2}$ も蒲生の方が室野よりも軽い。一方、 $\delta^{13}C_2$ は逆に蒲生の方が重い。室野の $\delta^{13}C_3$ は-10.5、-6.1%と重く、 $\delta^{13}C_{CO_2}$ も+14.3~+29.1%と非常に重いことから、すべての試料が微生物分解を受けていると推定される(早稲田ほか, 2002)。蒲生も C_3 や $n-C_4$ が検出されないこと、 $\delta^{13}C_2$ が室野よりも重いこと、試料1と2以外は $\delta^{13}C_{CO_2}$ が+7.1~+11.2%であることから、ほとんどの試料が微生物分解を受けていると判断される。

図11では、室野の試料6と8は泥火山のガスの周辺にプロットされるが、他の試料は $C_1/(C_2 + C_3)$ 比が大きい上方、あるいは $C_1/(C_2 + C_3)$

表 3 蒲生および室野泥火山で掘削された坑井で採取されたコア試料のヘッドスペースガス分析結果。
Table 3 Summary of head-space gas analysis of core samples from boreholes drilled in the Kamou and Muroto mud volcanoes.

蒲生

試料 No.	深度 (m)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	炭 化 水 素 (ppm)						CO ₂ (ppm)	ウエットネス (%)	C ₁ / (C ₂ + C ₃)	δ ¹³ C(‰)			
				C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅				n-C ₅	n-C ₆	C ₁	C ₂
1	14.80	~	14.95	1.56	97.72	5,342	0	0	0	0	0	0	1,886	0.00	-28.2	-3.1
2	37.80	~	38.00	1.52	98.25	772	0	0	0	0	0	0	1,475	0.00	-61.3	-18.5
3	48.68	~	48.79	3.71	94.86	13,482	2	0	0	0	0	0	792	0.02	-39.0	+8.5
4	58.88	~	59.00	3.46	96.38	1,444	3	0	0	0	0	0	104	0.17	-51.3	+7.5
5	71.00	~	71.10	5.80	92.76	13,954	9	0	0	0	0	0	413	0.06	-42.5	+11.2
6	81.30	~	81.39	2.39	94.58	29,018	20	0	0	0	0	0	1,220	0.07	-42.3	+10.2
7	91.27	~	91.40	2.72	94.76	24,440	8	0	12	0	0	0	780	0.08	-41.7	+10.2
8	103.89	~	104.00	2.53	94.95	25,053	24	0	0	0	0	0	96	0.09	-40.5	
9	112.66	~	112.74	1.60	94.24	40,897	33	0	0	0	0	0	617	0.08	-40.7	+7.1
10	119.40	~	119.50	1.17	89.63	91,600	31	0	3	0	4	0	275	0.04	-40.4	+7.2

室野

試料 No.	深度 (m)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	炭 化 水 素 (ppm)						CO ₂ (ppm)	ウエットネス (%)	C ₁ / (C ₂ + C ₃)	δ ¹³ C(‰)			
				C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅				n-C ₅	n-C ₆	C ₁	C ₂
1	13.00	~	13.10	10.38	87.27	23,230	9	0	0	0	0	0	200	0.04	-34.6	+22.4
2	23.85	~	24.00	6.25	93.55	1,823	0	0	0	0	0	0	207	0.00	-35.6	+18.8
3	34.20	~	34.35	13.72	84.25	19,827	8	0	0	0	0	0	420	0.04	-34.7	+27.3
4	45.83	~	46.00	7.46	92.11	3,860	7	0	0	0	0	0	490	0.18	-33.1	+26.1
5	54.60	~	54.75	7.68	90.65	15,698	9	0	0	0	0	0	939	0.05	-32.1	+28.7
6	68.90	~	69.00	13.67	85.73	5,811	49	27	0	0	0	0	95	1.30	-32.7	+24.1
7	76.10	~	76.20	13.94	85.49	5,385	8	3	0	0	0	0	291	0.19	-32.0	+29.1
8	85.20	~	85.30	15.31	83.52	11,525	41	70	1	0	0	0	95	0.96	-35.3	+14.3
9	96.00	~	96.10	16.61	80.68	26,963	11	0	0	0	0	0	120	0.04	-38.9	
10	106.00	~	106.10	14.77	82.37	28,338	16	2	2	0	0	0	261	0.07	-38.6	+16.1
11	117.00	~	117.10	14.16	81.65	41,556	19	2	2	0	0	0	351	0.05	-37.3	+15.9
12	120.00	~	120.10	15.97	80.43	35,830	17	0	0	0	0	0	147	0.05	-37.9	

ウエットネス = $(C_2 + C_3 + i-C_4 + n-C_4) / (C_1 + C_2 + C_3 + i-C_4 + n-C_4) \times 100$

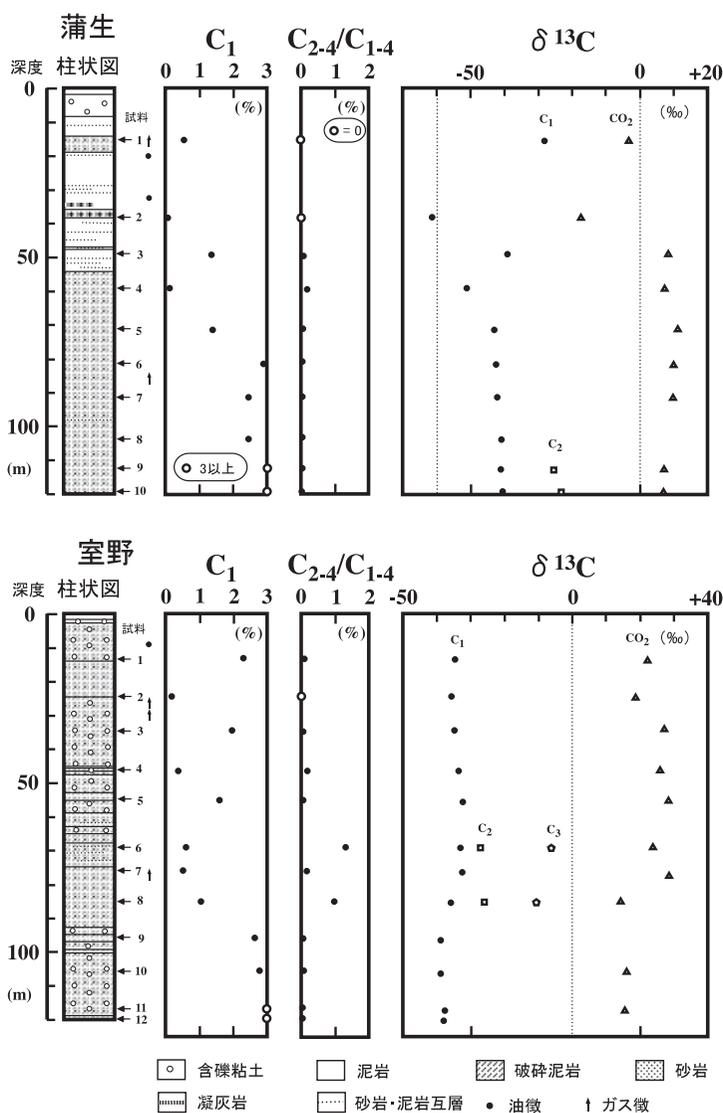


図 14 蒲生および室野坑井における HSG 分析結果。

Fig. 14 Summary of HSG analysis in Kamou and Murono boreholes.

比が大きく $\delta^{13}\text{C}_1$ もやや軽い左上方にプロットされている。この図から、蒲生の試料 2 は微生物ガス (microbial gas) であり、試料 4 にも微生物ガスが混合していると考えられること、図 12 から試料 9 と 10 には微生物ガスが混合している可能性があることから、蒲生の $\delta^{13}\text{C}_1$ が室野に比べ軽いのは微生物ガスが混合しているためと推測さ

れる。微生物ガスの存在は、蒲生がすり鉢状地形内の新しい堆積物が充填している場所で掘削されたことと関係していると思われる。室野の試料 6 と 8 は図 12 においても泥火山のガスの付近にプロットされている。

掘削深度に対する C_1 、ウェットネスおよび $\delta^{13}\text{C}$ の変化を図 14 に示す。室野では $\delta^{13}\text{C}_1$ や $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$

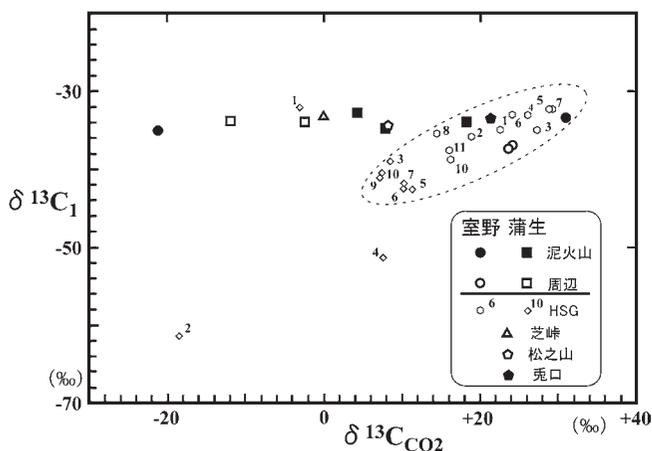


図 15 ガス試料およびヘッドスペースガスの $\delta^{13}\text{C}_1$ - $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ プロット。

Fig. 15 $\delta^{13}\text{C}_1$ - $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ plot of gas samples and head-space gases in two boreholes.

の値が変化する深度付近にガス徴が認められる。泥火山の通路を通過したと推定されている掘削深度 80 m 前後でウェットネスが上昇しており、その地点の試料のガス組成や $\delta^{13}\text{C}_1$ などが泥火山のガスに類似していることから、HSG 分析で泥火山の通路が確認できると判断される。

HSG の $\delta^{13}\text{C}_1$ と $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ をプロットすると両者に正の相関が認められる (図 15)。ただし、蒲生の 3 試料がこの相関から外れている。このうち、試料 1 は $\delta^{13}\text{C}_1$ が -28.2% と最も重く、より強い微生物分解を受けていると判断される。試料 2 と 4 は微生物ガスあるいは熱分解ガスと微生物ガスの混合と考えられる (図 11)。これに対し、地表油・ガス徴では $\delta^{13}\text{C}_1$ はほとんど変化しないが、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ は大きく変化している。蒲生の試料 1 もこの中にプロットされている。 $\delta^{13}\text{C}_1$ と $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ の関係の違いは表層付近と地下浅部での微生物分解プロセスの違いを反映している可能性があり、今後さらなる検討が必要である。

以上述べたように、浅い坑井のコアを用いた HSG 分析は、吸着ガスの垂直分布だけでなく、地下浅部におけるガスの移動や微生物分解のプロセスを考察する上で貴重なデータを提供する可能性がある。

V. おわりに

蒲生泥火山から採取した原油は軽度の微生物分

解を受けているが、頸城型原油に属する。原油の熟成度は、 C_{29} ステランの $20\text{S}/(20\text{S} + 20\text{R})$ 比では R_0 で 0.7% 程度、メチルフェナントレン熟成指標ではそれよりも高いと推定される。泥火山を含む地表油・ガス徴から採取したガスは熱分解ガスであり、ほとんどの試料が微生物分解を受けている。ガスの熟成度は R_0 で $1.0 \sim 1.1\%$ と推定される。

これらのことを周辺坑井での根源岩分析結果と総合すると、原油は下部寺泊層 (Blue Zone から S タフにかけての区間) で生成されたと推定される。一方、ガスはより下位の層準あるいはより深い沈降域で生成され、上方移動の過程で原油を取り込んだと推定される。原油やガスはほとんどが地表付近で微生物分解を受けたと推測される。

地表油・ガス徴の地球化学的性状に基づいて、原油・ガスの根源岩の有機物タイプや堆積環境などの特徴や生成時の熟成度を推定することが可能である。坑井掘削時のコアあるいは掘屑 (カッティングス) を用いた HSG 分析により、垂直方向の吸着ガスの性状を把握することが可能である。したがって、地表油・ガス徴の地球化学分析と坑井での HSG 分析と組み合わせて解析することによって、三次元的な原油・ガスの移動プロセスを推定することが可能となる。HSG 分析の手法は石油探鉱のみならず、環境地質調査などの方面でも今後活用が期待される。

謝 辞

資料の公表を許可された石油資源開発(株)に深謝します。ガス試料採取で協力して頂いた同社探鉱本部の井嶋伸治・渡辺康夫両氏, HSG の試料を提供して頂き, 本特集号への投稿の機会を与えて頂いた山口大学大学院理工学研究科田中和広教授, 同大学院の修士論文で実施したガス分析データの一部を引用させて頂いた同社技術研究所の溝部かずみ氏に感謝します。

本原稿の改訂に際し, 東京大学大学院新領域創成科学研究科徳永朋祥准教授, および匿名査読者のコメントは大いに参考になったことを感謝します。

文 献

- Abrams, M.A. (2005): Significance of hydrocarbon seepage relative to petroleum generation and entrapment. *Marine and Petroleum Geology*, **22**, 457-477.
- 地質調査所 (1957): 日本鉱産誌 BV-b 主として燃料となる鉱石-石油および可燃性天然ガス。416p.
- Chung, H.M., Gormly, J.R. and Squires, R.M. (1988): Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: Theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chemical Geology*, **71**, 97-103.
- 平井明夫・岡田静子・若松屋伸一・宮本泰行・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. 石油技術協会誌, **60**, 87-97.
- 池辺 穰 (1953): IV.A.1 新潟・長野地方. 石油技術協会誌, **18**, 146-157.
- 伊木常誠 (1907): 大日本帝国油田第六区地質及地形説明書. 地質調査所, 64p.
- 井上俊隆・川原敏明・宮林秀次 (1978): 強大な地圧に挑む (1) 北越北線鍋立山トンネル. トンネルと地下, **9**, 231-238.
- 石原朋和・田中和広 (2009): 泥火山周辺の地質構造と地下水の地化学特性—新潟県十日町市蒲生における検討—. 地学雑誌, **118**, 350-372.
- 加藤 進 (1989): 新潟地域の油・ガス田のガス組成. 石油技術協会誌, **54**, 259-268.
- 河井興三 (1973): 油田地帯の異常高圧. 海洋科学, **15**, 469-476.
- 小松直幹・菊地芳朗 (1973): 泥火山とシェールダイアピル. 石油技術協会誌, **38**, 367-378.
- 黒沢久雄・垣内幸雄 (1983): 北越北線鍋立山トンネルのガス管理. 建設機械, **83**(4), 42-52.
- Magoon, L.B. and Dow, W.G. (1994): The petroleum system. *AAPG Memoir*, **60**, 3-24.
- Mizobe, K. (2007): *Geochemical Characteristics of Natural Gases from Mud Volcanoes in Tokamachi City, Niigata Prefecture*. Master Thesis, Yamaguchi University.
- 新潟県 (2000): 新潟県地質図説明書 (2000年版). 200p.
- 大村一蔵 (1934): 石油地質学通論. 岩波書店, 296p.
- Peters, K.E. and Cassa, M.R. (1994): Applied source rock geochemistry. *AAPG Memoir*, **60**, 93-120.
- Radke, M. (1988): Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, **5**, 224-236.
- 新谷俊一・田中和弘 (2005): 新潟県十日町市松代に分布する泥火山の地質. 自然災害科学, **24**, 49-58.
- 鈴木徳行・坂田 将・金子信行 (1987): バイオマーカー組成からみた新潟堆積盆地新第三系原油, コンデンセート油の熟成度と一次移動の時期. 石油技術協会誌, **52**, 499-510.
- 竹内圭史・吉川敏之・釜井俊孝 (2000): 松之山温泉地域の地質. 地域地質研究報告 (5万分の1地質図福). 地質調査所, 76p.
- 手塚真知子 (1990): 素顔の石油. 裳華房, 227p.
- 津田宗茂 (1992): II.A.3. 新潟・長野地域. 改訂版日本の石油・天然ガス資源, 81-127.
- 早稲田 周・重川 守 (1988): ヘッドスペースガス分析からみた天然ガスの生成・移動・集積. 石油技術協会誌, **53**, 337-347.
- 早稲田 周・岩野裕継 (2007): ガス炭素同位体組成による貯留層評価. 石油技術協会誌, **72**, 586-593.
- 早稲田 周・岩野裕継・武田信従 (2002): 地球化学からみた天然ガスの成因と熟成度. 石油技術協会誌, **67**, 3-15.

(2008年11月4日受付, 2009年5月29日受理)