

《解 説》

天然ゼオライトと石油地質学

東京大学理学部 飯 島 東

石油の精製, いわゆる downstream の工程において多くの合成・天然ゼオライトが触媒として活躍している。また, 石油合成の分野でも ZSM-5 などのゼオライト触媒の研究が進められている。一方, 石油を探して開採生産する upstream の分野でもゼオライトは注目され, 利用されている。もっとも, 石油を地下から汲み上げるための削井生産工程においてゼオライトが使用されているかどうかは寡聞にして知らない。天然ゼオライトが利用されているのは, 地下に埋蔵されている石油を探す, 探鉱の分野である。油田の発見は, 開発条件の良い陸上部や沿岸の地下浅所に存在するものは探し尽くされたと言っても過言ではない。世界の石油残存埋蔵量は, 石油鉱業連盟の最近の予測に依ると¹⁾, 約 7 兆バレル, そのうち採掘可能な量は約 2 兆バレルと見積もられており, これは 21 世紀中葉までの需要に十分応えられるという。しかしながら, 油田の発見はより開発条件の厳しい地下深所や大水深の海底へと移らざるを得ない。現在でも石油探鉱は巨額の経費を必要とする。国内に例をとると, 現在国が進めている基礎試錐の予算は, 陸域でも深度 5.5 km 級になると約 40 億円, 海域になると水深 200 m 程度の深度 4 km 級で約 40 億円といったところである。これだけのリスクを伴うので, 試錐位置を選定する為には重力・磁力・震探等の物理探査や地質調査などの基礎調査を行なって検討し, また試錐掘削により得られた岩石試料は, たとえ石油が出ない空井戸の場合でも, 種々の地質・地化学的分析を行なって油田評価のための基礎資料として使用される。天然ゼオライトの産状も, これから紹介するように, 基礎資料として使われている。

ここでは, まず天然ゼオライトの産状を簡単に紹介し, 次にその中で石油の探鉱に最も重要な埋没続成作用について少し詳しく解説し, 最後に upstream とゼオライトとの関係について紙面の許す範囲で紹介する。なお, この解説は昨秋京都大学において開催された第 2 回ゼオライト研究発表会の特別講演を

もとにしたものである。

1. 天然ゼオライトの産状

天然ゼオライト(以下単にゼオライトと記す)は現在約 45 種類知られている。ただし, それ等のうち主要造岩鉱物として産出するものは 3 分の 1 の約 15 種類に過ぎない。また, その中でも今回の主題に直接関係するゼオライトは analcime, clinoptilolite, heulandite, laumontite, mordenite の 5 種類であり, これ等に analcime の脱水生成物である Na 斜長石 albite が加わるだけである。しかし, これら 5 種類のゼオライトに限ってみても, その産状は多様である。ゼオライトの産状は, すでにニュース誌上で²⁾により解説されている。また, 私も内外の実例や文献に基づいて地質屋の立場から述べたことがあり^{3,4)}, 詳しくは論文にゆずるとして, ここには要点のみを記す。

ゼオライトは, 表 1 に示すように, 種々の天然非晶質および結晶質物質が水と反応して生成する。なかでもマグマの急冷によりできた火山ガラスが量的に最も重要である。それ故, 火山灰やこれが固結した凝灰岩など, 火山ガラス片を多量に含む火山碎屑物および土砂と火山噴出物の破片とが混ざった火山堆積物は, ゼオライトの母材として最適である。火山ガラスの化学組成は SiO_2 が 50% 未満から 75% ぐらいまで変化する。そのなかで比較的シリカに富

表 1 天然ゼオライトの母材

非晶質物質
火山ガラス
隕石衝突ガラス
風化アルミノ珪酸ゲル
アルカリ塩水湖のアルミノ珪酸ゲル
生物源シリカ(珪藻・放散虫・海綿骨針)
結晶質物質
ゼオライト
長石
準長石
粘土鉱物(ス멕タイト等)

む安山岩質および高シリカの流紋岩質ガラス片は、日本列島のような島弧型火山活動によって大量に噴出し、陸上だけでなく、島弧周辺の海底に石油の根原有機物とともに堆積する。

火山砕屑物や火山堆積物のガラス片は、ガラス片をとりまく隙間に存在する、それぞれの環境に依って起源や組成を異にする粒間孔隙水と反応して加水分解する。多くの場合、孔隙水と直接接するガラス片の表層は加水分解によって montmorillonite と opal に変化する。その結果、ガラス片は多孔質の粘土-シリカ膜に被われる。内部のガラスはこの膜を浸透する孔隙水により完全に溶解されるが、溶脱した物質の多くは半透膜の役割を果たす被膜にさえぎられて外の孔隙中へ出ることが出来ない。やがて、ガラスの溶解により生じた空洞中に、そのガラスを溶解した水溶液から、微細なゼオライト結晶が晶出する。残余の溶脱成分は粘土鉱物やシリカ鉱物として沈殿する。このようにしてゼオライト化した凝灰岩薄片を顕微鏡下で観察すると、厚さ数 μm の粘土-シリカ膜によって縁取られた元のガラス片の跡をゼオライトが埋めているのが認められる。その様子は丁度ゼオライトが火山ガラスを“交代”したように見える。また条件によっては、特に Fe, Mg に富み SiO_2 の乏しい苦鉄質ガラス片の場合は、孔隙水と反応したガラスは微溶解-微沈殿機構によって非晶質あるいは微晶質 palagonite (アルミノ珪酸+酸化鉄のゲル状混合物) に変化し、そこから溶脱された物質が変質したガラス片の周囲の孔隙中にゼオライトとして沈殿する。さらに、pH が 9.5 を越すアルカリ塩水湖堆積物中の珪長質凝灰岩では、ガラスは強アルカリ性孔隙水によって溶解され、粘土-シリカ膜が生成する事なく、純度の高いゼオライト岩に変化することが多い。このようなゼオライト岩を顕微鏡で観察しても、元の凝灰岩組織が明白に残されていない。

ゼオライトの産状を整理する方法は幾つかあるが、地質学的にはゼオライトの生成に関与した水の性質と存在状態の相異による成因的分類が広く認められている^{3,4,5}など。表2にゼオライトの産状のタイプとそれぞれの生成温度の目安を温度の低い方から順に示した。埋没続成については後述するが、他のタイプについては文献(2)~(5)を参照して頂くことにしてここでは省略したい。天然ゼオライトの生成環境は、表2からもお判り頂けるように、相当に幅広い。例えば温度は大洋深海底堆積物中の約4℃から、

表2 天然ゼオライトの産状タイプと生成条件

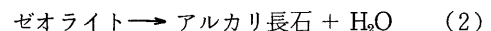
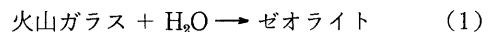
深海大洋底堆積物	4~10℃, 数百気圧
半乾燥地帯の風化	地 表
アルカリ塩水湖堆積物	準地表
地下水の浸透	準地表
埋没続成作用	50~150℃, ~10 km
熱水および熱変成作用	50~250℃, ~5 km
マグマからの晶出	数 100℃

風化などの地表付近、高温熱水の250℃前後を経て、マグマから晶出の数100℃にまで至る。また、圧力は地表の1気圧から、深海底の600気圧、さらに地下10 km 近くまで及ぶ。

ゼオライトの種類と産状のタイプ別との関係は多様である。特定の種類が特定の産状にのみ出現するものがある。世界的にその産出が稀ではないものの例として、yugawaralite と wairakite は浅所貫入火成岩体の周辺や高温熱水作用に限られるようである。Laumontite も比較的高温下で生成し、上記のほかは埋没続成の深部に出現する。他方、analcime は表2のすべてのタイプにわたって広く認められる唯一のゼオライトである。その他、幾つかのタイプに出現する代表的種類として clinoptilolite と phillipsite を挙げることができる。前者は風化とマグマを除いて、また後者はマグマを除いて出現する。このように多くのタイプに出る種類は広い化学組成—Si/Al比、陽イオンの種類とその間の割合—の範囲をもつ。しかし、特定ゼオライト種の化学組成変化と産状のタイプとの間にどのような関係があるのか、またその関係は如何なる要因に依るのかといった問題は、部分的には明らかにされているが、今後の研究に待たねばならない。

2. ゼオライト反応系列とゼオライト変質帯

火山ガラスの変質により生成したゼオライトは、温度の上昇あるいは孔隙水の塩分濃度の増加などの環境の変化によって、究極的に無水のアルカリ長石に変化する。この一連の変化は、



と単純化できる加水、脱水の2反応から構成されるゼオライト反応系列 zeolitic reaction series によって表わすことが出来る。とくに広域的に分布する珪長質ガラス質凝灰岩中に、このゼオライト反応系列は普通に認められる。凝灰岩層中には、上述の反応系列の各段階に対応する①未変質ガラスが残存す

る部分(未変質ガラス帯), ②ゼオライトに変質している部分(ゼオライト帯), ③そのゼオライトがアルカリ長石に変化している部分(アルカリ長石帯)の3つの変質帯 — 正確には1つの未変質帯と2つの変質帯 — が形成される。このように, ゼオライト反応系列によって生じた変質帯をゼオライト変質帯 zeolitic alteration zones と呼ぶことにする。ゼオライト変質帯はそれぞれの帯の分布と境界を野外地質調査により追跡し, 地質図上に描くことによって, ゼオライト変質帯図として表現される。また, 坑井試料の分析から地下の変質帯図を描くこともできる。

火山ガラスの加水分解により生成したゼオライトは, 物理化学環境の変化によって不安定となり分解して, その環境に対応する別の種類のゼオライトに変化する。こうして, 環境の連続的变化に応じて, 早期に生成したゼオライトが, 次々と他の種類によって変わられることは, 天然では極く普遍的に起こる現象である。この結果, 上述のゼオライト反応系列にゼオライト間の複数の反応が加わることになり, 従ってゼオライト帯は特定の種類によってさらに細分されて複雑になる。具体的には, 次の埋没続成作用の項において述べることにする。

ゼオライト変質帯の帯状分布を生ぜしめる要因としては, ①孔隙水中の広域的な化学勾配, ②温度勾配, ③圧力勾配, ④温度変化と関係ない ageing などが考えられる。実際には複数の要因が複合しており, どれが主因かを探し出すことは, 複雑な天然地質現象においては結構大変である。また, 当然の事ながら, 主要因が異なれば, 変質帯の空間分布も違ってくる。例えば合衆国西部に多いアルカリ塩水湖堆積物中のゼオライト変質帯は, 湊²⁾によって実例が紹介されたように, 湖岸周縁部の淡水から湖心部の超高濃度の塩水に至る孔隙水の化学勾配に起因し, それ故に変質帯は水平方向にひろがる。これに ageing が重複して, 第四紀以前の古いアルカリ塩水湖堆積物中においてはゼオライトが analcime に変化している。他方, 次項に述べる埋没続成作用により形成された変質帯は主として地温勾配に制約され, 垂直的に分布する。また, 熱源が局部的な熱水作用や貫入火成岩体の熱変成により形成された変質帯は, 熱源を中心として同心円状にひろがる。さらに, 埋没続成作用の浅部変質帯と混同され易い, 滲透する天水の化学勾配により生じた垂直的変質帯は, 地下水面より深いところに再び未変質帯が出現する。

以上に簡単に述べたゼオライト変質帯の分布パターンは, ゼオライト種の組合せとともに, ゼオライトの産状タイプを特定する最も重要な決め手になる。

温度勾配および孔隙水の化学勾配によって形成されるガラス質凝灰岩中のゼオライト変質帯は, 実験室内で似たものを再現できる。この方面の研究はブルガリア科学アカデミー応用鉱物学研究所のG. Kirov教授が第一人者である。昨年9月に Sofia を訪問した折に研究室を見せて頂いたが, 火山ガラス粉と NaOH-KCl 混合水溶液を等容量の割合に混ぜた試料を, 温度勾配または化学勾配ができるように工夫したオートクレーブに入れ, 100~250℃で1週間~1ヶ月間加熱して得られた美事な人工ゼオライト変質帯の実験結果を見聞して深く感銘した。

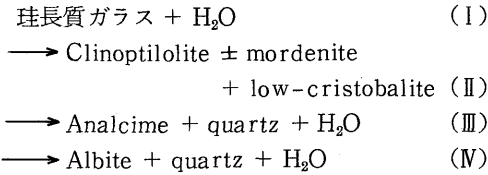
3. 埋没続成作用

続成作用 diagenesis は, 未固結堆積物が堆積岩に固結する作用を意味する広義の術語であり, 堆積物が固結する過程において受ける物理的, 化学的, 鉱物学的変化をすべてその中に含む。例えば, 水を十分に含んだ泥をプレスしてやると水がしぼり出され, 全体の体積が縮小して固くなるが, 天然ではその泥層の上に積み重なった若い地層の荷重がプレスの役割を果たして, 泥は物理的に圧密されて泥岩になる。圧密の目安は全体積中に占める孔隙一流体によって満たされている — の割合, つまり孔隙率によって表わされる。他方, 砂のような粗粒堆積物では, 丁度砂利をセメントで固めてコンクリートにするように, 孔隙水に溶解している物質からシリカや炭酸塩が晶出し, 砂は化学的に圧密されて砂岩になる。化学的および物理的圧密は通常同時進行的に起こる。これに再結晶による鉱物学的変化も加わって堆積岩が形成されるのである。

油田地域におけるように, 連続的に堆積した厚さ数 km にも達する一連の地層群中では, 続成作用は埋没深度の増加, つまり累積荷重と地温の上昇に応じて進行する。これが埋没続成作用 burial diagenesis である。埋没続成作用がさらに進むと埋没変成作用⁶⁾の領域に入るが, 両者は漸移関係であり, その境は人為的である。Laumontite の生成を埋没変成作用とする説もあるが, laumontite 化凝灰岩に伴われる泥岩や砂岩の見かけはあくまで堆積岩であるので私は埋没続成作用の領域に入れている。

厚さ数 km に達する一連の地層群中に挟まれる凝灰岩および火山堆積岩に含まれる珪長質(または“酸

性”)火山ガラス片は海水起源の孔隙水と反応し、埋没続成の進行とともに次のように変化する。すなわち、



生成したゼオライトと長石はいずれも Na または K のアルカリ金属陽イオンを主成分とするので、これら一連の反応をアルカリゼオライト反応系列と呼ぶことにする。この反応系列の各段階に対応して、地層群中の浅所から深所に向かって順次 I → II → III → IV の4帯が垂直的に配列する。図1は上述した埋没続成作用によるゼオライト変質帯の形成を模式的に示したものである。縦軸に埋没深度、横軸に時間の経過を表わしてある。(1)の時代にA層が堆積するが、A層中の珪長質ガラスはゼオライトに変化しないでI帯の状態にある。次の(2)の時代になるとB層の堆積によってA層は埋没し、A層中のガラスは変質してII帯になる。次の(3)の時代になるとC層の堆積によって埋没したB層はII帯に変わり、C+B層によってさらに深くまで埋没したA層はIII帯に変わる。(4)の時代になるとD層の堆積…。このようにして埋没続成作用は進行し、その結果ゼオライト変質帯の垂直帯状分布が形成されるのである。なお、各ゼオライト反応が進むのは、帯の境界に近い各変質帯の最上部に限られており、各帯の大部分では反応は進まない。

では、珪長質ガラス片の埋没続成変化によって形成されたゼオライト変質帯の垂直帯状分布を規制し

た主要因は何であろうか？ 我が国の油田第三紀層中には上述の埋没続成ゼオライト変質帯が広域に発達する。新潟平野や西津軽沖のように地質構造がおとなしく、しかも中新世(約2千万年前)以来ほぼ一連の海成層群が累重し、侵食作用による表層部の削削がないかまたはほとんどない地域の地下においては、現在も上述の埋没続成作用が進行中かまたはその状態に近いと結論する事が出来る。それ故、このような地域において掘削された探鉱試錐から採取した一連の岩石試料を分析して得られたゼオライト変質帯は現在進行形の埋没続成作用によるものである。つまり、各帯の境界深度の物理化学的条件がそのゼオライト変質帯の生成条件を指示すると考えて差しつかえない。幸いにして、国に依って行なわれた石油天然ガス基礎試錐をはじめとして、このような地質条件を備えた坑井資料が現在までに10坑井から得られている。図2はそれを埋没深度-温度図上にまとめて示したものである。図中の右下がりの線は各坑井の地温勾配を表わしている。なお、各坑井の地温勾配は坑底温度測定補正值 static bottom-hole temperature から推定した。各線上に印された+はゼオライト変質帯の境界を示している。図から明らかなように、各帯の境界は深度範囲の大きなばらつきと比較して極めて限られた温度範囲内におさまり、その平均は縦軸に平行な直線で表わされる。言い換えれば、海成層中で起こる、珪長質ガラスの埋没続成アルカリゼオライト反応は強い温度依存性であり、圧力(埋没深度)の影響を考えなくてよい事が示されている。従って、上述のアルカリゼオライト変質帯は地質温度計として使用することが可能であり、I/II帯境界は $48 \pm 7^\circ\text{C}$ 、II/III帯境界は $86 \pm 5^\circ\text{C}$ 、

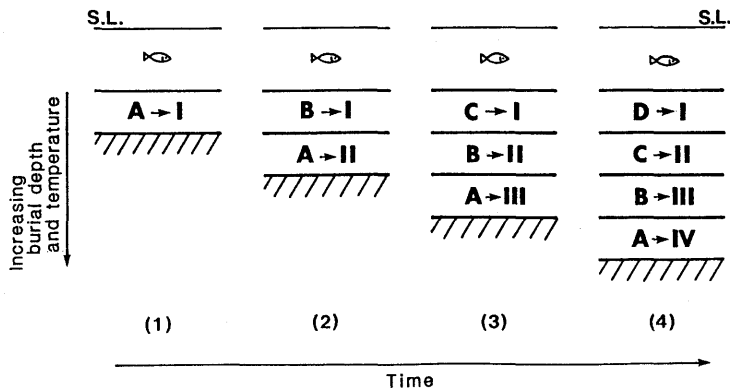


図1 埋没続成作用の進行を示す模式図
A~D: 地層, I~IV: 変質帯

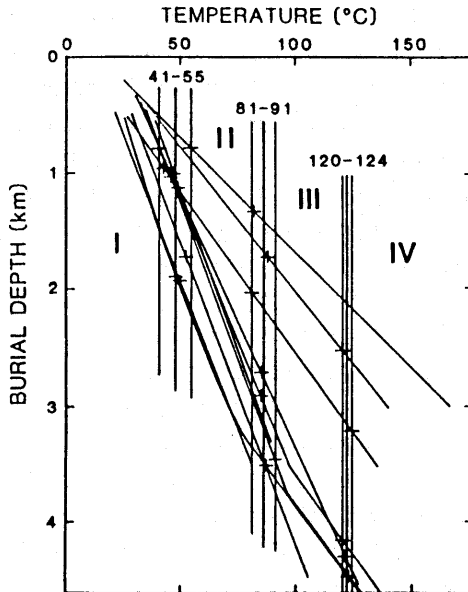


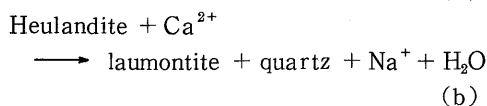
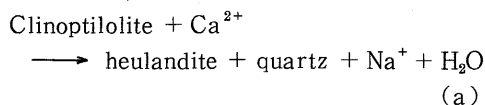
図2 現在埋没続成作用が進行中の試錐孔におけるアルカリゼオライト変質帯 (I~IV) と地温勾配との関係

右下がりの線は各試錐の地温勾配。その線上の+は変質帯の境界を示す。各境界は埋没深度に比較して狭い温度範囲内に入る。

III/IV帯境界は $122 \pm 2^\circ\text{C}$ を指示する。

地下の温度は一般に深くに行く程上昇するので、埋没続成作用の変質帯はその地層が最大埋没深度に達した時点において形成された筈である。最大埋没時に形成されたゼオライト変質帯は、やがて地殻変動により地層と一緒に変形し、隆起して侵食削りされ、究極的に地表に露出する。しかし、この隆起する一温度は下降する一過程において、埋没段階で生成したゼオライト変質帯には変化が認められない。従って、地表に露出している変質帯には地下深部において生成した時点の情報が保守されており、前記の地質温度計もそのまま適用できる。

珪長質凝灰岩の埋没続成の過程において、前述したアルカリゼオライト反応系列と平行して、次のような反応によって Ca ゼオライトが生成することがある。すなわち、



Clinoptilolite が heulandite に変化する反応 (a) は、clinoptilolite が analcime に変化する反応とほぼ同時に起こる。また、heulandite が laumontite に変化する反応 (b) は前述したゼオライト変質帯の III 帯の中で起こる。その laumontite は analcime が albite に変化する際にも残存し、IV 帯の上部にまで存在する。しかし、Ca ゼオライト反応は必ずしも温度にのみ依存するわけではないので、地質温度計として使うことは難しい。

苦鉄質ガラスの埋没続成作用については実例が少なく、今後の問題として残されている。

4. 石油の生成・移動・集積

ゼオライトの石油地質への係わりを考察する前に、石油の生成・移動・集積について簡単に述べておく方がわかり易いと思うので、文献 7)~9) に依って記すことにする。石油の成因説には、①無機成因説と②有機起源説がある。前者は、マントル上部で生じた炭化水素がマグマの上昇とともに地殻上部まで垂直移動し、そこで水、ガス、石油に分離したと考える。これに対して後者は、石油の起源は堆積岩中に普遍的に含まれる有機物であると考え。その有機物から石油への生成はさらに 2 説に分かれる。一つは、堆積物とともに堆積した有機物が続成作用の初期段階で石油に変化する“プロトペトロリウム説”である。もう一つは、地下に埋没した堆積岩中の有機物(ケロジェン kerogen) が適当な温度条件下で石油に熟成される“ケロジェン説”である。何れの成因説を採るかによって探鉱の考え方も違ってくるが、現在は“ケロジェン説”が広く支持されているようである。

石油生成有機起源説に依れば、大油田形成の基本的条件としてまず根源物質の有機物が堆積物中に集積して保存されなければならない。石油天然ガスの根源有機物は動植物プランクトンおよび下等藻類が重要であり、河川により運び込まれる陸上植物起源の腐植質が加わる。水生生物起源の有機物はその 90% 以上が堆積する前に分解されてしまうし、水底に堆積したものも 3 割程はバクテリアなどにより分解されてしまう。石油を生ずる有機物を含む堆積岩を根源岩 source rocks と称するが、全岩の 1% 以上有機炭素を含有する場合に高能力の根源岩と判定される。さらに、有機物の種類—木質・草本質・脂質(アモルファス)—の割合によって、石油かガスのどちらが多く発生するのかを判断する。従って、

大油田を形成し得る根源岩の堆積環境は、陸源有機物が流入し難く、プランクトンが大繁殖する海域が好ましい。

“ケロジェン説”を採るならば、堆積物が連続的に堆積して厚い地層を形成し、根源岩が地下深くまで埋没しなければならない。このように、堆積物が周辺よりも相対的に厚く堆積している場を堆積盆地 sedimentary basins と称する。油田の存在は堆積盆地内に限定される。それ故、石油の探鉱は地質時代の堆積盆地の存在を確認することから始められる。堆積盆地の形態や規模はその形成機構によってさまざまである。現在ではプレートテクトニクス理論に基づき、プレート運動との相互関係で堆積盆地の形成が理解されている。堆積盆地は日本海溝や琉球海盆のように地形的凹所が埋め立てられる場合もあるが、東支那海の大陸棚のように地形的凹所にはならないが、地殻の沈降に応じて大河により恒常的に供給される堆積物が厚く堆積する場合もある。

堆積盆地を埋める厚い堆積物は、図3に示すように、地下に埋没するに従って圧密され、粒間孔隙を減じて行く。根源岩をつくる泥岩などの細粒堆積物は堆積直後の初生孔隙率が80~90%あるが、埋没深度の増加とともに急速に孔隙率を減ずる。これに対して、粒径のそろった砂岩などの粗粒堆積物は初生

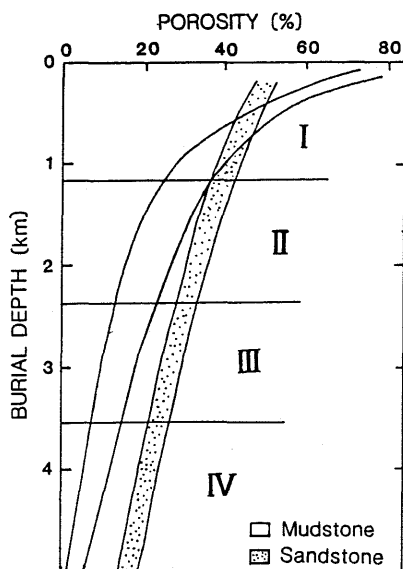


図3 第三紀油田の根源岩(泥岩)・貯溜岩(砂岩)の孔隙率-埋没深度曲線

1例として、地温勾配 30℃/km に対応するアルカリゼオライト変質帯(I~IV)を示す

孔隙率が50%前後と低いが、埋没による孔隙率の減少は泥岩に比較して緩やかである。埋没深度1kmを過ぎると、孔隙率の値は同一深度において泥岩よりもセメントされていない砂岩の方が大きい。後述のように、根源岩中の石油生成は上記の砂岩泥岩孔隙率の大きさが逆転する深度1kmより深い地下で起る。根源岩中で生成した石油は、やがて埋没の進行とともに圧密が急速に進む根源岩の孔隙から孔隙水と一緒に、圧密があまり進まない、隣接する砂岩層の孔隙中へしぼり出されて移動する—これを石油の一次移動という。砂岩中へ移動した石油と水は、砂岩層の粒間孔隙や断層などの割れ目を伝って側方へ上方へと二次移動する。二次移動する石油が地下のトラップを形成する貯溜岩 reservoir rocks 中に集積し、それが発見開発されると晴れて油田となるのである(図4)。貯溜岩は孔隙率が大きい程、また孔隙が相互に連続して透過性が良い程能力が高い。もしも適当なトラップが無ければ、石油・ガスはやがて地表にまで到達して失われてしまう。トラップを形成する地質構造のタイプには褶曲・断層・層序・複合トラップといろいろあるが、図4に示した背斜トラップが代表的である。

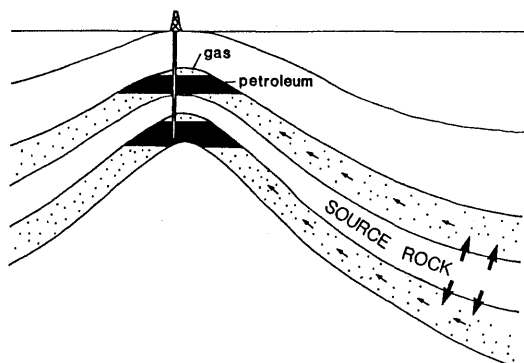


図4 石油の生成、根源岩から貯溜岩への一次移動、貯溜岩内の二次移動、トラップへの集積を示す模式図

5. 天然ゼオライトと石油地質

ほぼ純粋な有機堆積岩に、石油とともに化石燃料と称される石炭がある。石炭は、大湿原に堆積した植物遺骸の集積層が埋没続成作用により、泥炭(ピート)→亜炭(または褐炭)→れき青炭→無煙炭と変化して生成したものである。この一連の変化は石炭化作用と呼ばれる。石炭化作用は、植物遺骸から揮発成分のH、Oが CH_4 や H_2O 等として除かれて次第

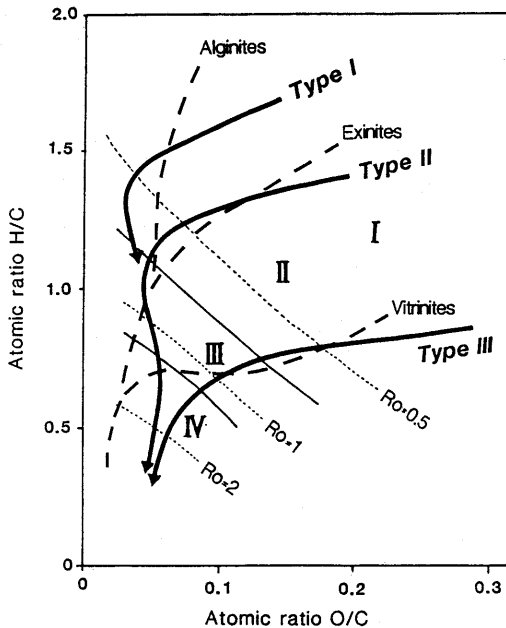


図5 ケロジェンおよび石炭のKrevelenダイアグラム(Tissot and Welte⁷⁾の図を簡略化)にアルカリゼオライト変質帯(I~IV)の大体の境界を加筆

にCに富み、究極的に炭素になる現象である。石炭化作用の過程は、石炭の元素分析から求めたH/C比とO/H比をプロットしたKrevelenダイアグラムによってよく示される(図5)。石炭の研磨片を顕微鏡下で観察すると、岩石が種々の鉱物結晶やガラスから構成されているように、植物の異なる部位の破片を起源とするマセラルから来していることがわかる。類似した性状をもつものをまとめてマセラル群とするが、図5に示すように、材・枝・葉などから成る vitrinites、花粉・胞子などから成る exinites、ワックス・藻・角皮などから成る alginites はそれぞれ初生の化学組成を異にするが、埋没続成-変性作用の進行に従って異なる経路をたどって究極的にグラファイト炭素になる。石炭化作用の程度を指示する他の指標として vitrinite 反射率 (R_0) が広く使われている。 R_0 は油浸の vitrinites に特定の波長の光(D光)を照射し、その反射強度を鏡下にて測定し、参照物質(閃亜鉛鉱またはそれと等しい標準ガラス)の反射強度との百分率として表わされる。例えば、日本の古第三紀石炭では、れき青炭の R_0 値は 0.75~1.1 の範囲を示し、前述したゼオライト変質帯の

Ⅲ帯(analcime)にはほぼ対応する¹⁰⁾。石炭化作用を促進する要因は温度と埋没時間との関数であり、埋没深度や褶曲運動による圧力はむしろ妨げになる¹⁰⁾。

根源岩中に含まれるケロジェンの化学組成は石炭に極めて類似している。世界各地の泥質岩中のケロジェンを Krevelen ダイアグラムに落とすと、図5に示すように、タイプI・II・IIIに分類することが出来る⁷⁾。タイプIは vitrinites に、タイプIIは exinites に、タイプIIIは alginites にはほぼ対応する。これらのケロジェンが地下に埋没して適当な温度下で変化すると、タイプIからは主に石油が、タイプIIIからはガスが、タイプIIからは油ガスの混合物が発生する。温度が低過ぎる場合には、タイプIからもメタンのみが生成される。他方、温度が高過ぎると熱分解により再びメタンになる。このように、ケロジェンの埋没続成作用の段階はメタンのみ発生する未熟成帯 immature zone、石油が発生する熟成帯 mature zone、再びガスになる過熟成帯 over-mature zone の3帯に分けられる。従って、石油探鉱の基礎資料として、堆積盆地内の根源岩が熟成帯に属しているかどうかを判定する必要がある。

根源岩中のケロジェンの熟成度は、石炭化作用と全く同じように、受けた温度と時間の関数に制約される。熟成度を測定する一方法として、ケロジェン中の vitrinite の R_0 が広く使われる。日本の第三紀油田においては、 R_0 が 0.5 でそろそろ石油が発生し始め、 R_0 が 0.7~1.2 の範囲で熟成の最適期となり、 $R_0=1.2$ 以上では過熟成に入ってしまう。前述したゼオライト変質帯に置き換えてみると、II帯(c clinoptilolite-mordenite)の中頃で石油が発生し始め、III帯(analcime)は完全に石油の熟成帯と一致し、IV帯(albite)に入ると過熟成になる。水溶性メタンガス鉱床は大体I帯に限られる。ゼオライト変質帯から推定される温度条件に言い換えると、第三紀層において石油が盛んにケロジェンから発生するのは約80~120℃の範囲である。また、この条件は石炭のなかでも最も火力が強く、揮発分の多いれき青炭の生成する温度である¹⁰⁾。ケロジェンの化学分析および R_0 測定に比較すると、凝灰岩中のゼオライトの分析は手間を要しないので広域的なゼオライト変質図を作製することができる。また、前述のゼオライト変質帯は実際上温度依存なので、例えば古地温勾配の推定も容易に出来る利点がある。

最近火山岩リザーバーが注目されている。上述の石油熟成帯の温度範囲を図3の堆積岩の埋没深度-

孔隙率ダイヤグラムに、地温勾配 20~50°C/km の範囲で重ね合わせて見ると、熟成帯の深度が求められる。地表温度を 15°C とすると、熟成帯の上面は 1.3~3.2 km, その下面は 2.1~5.2 km である。図 3 から明らかなように、熟成帯の細粒根源岩中で発生した石油は、より孔隙率の大きい粗粒貯溜岩中へと移動し、トラップに向かって二次移動する。凝灰岩の孔隙率は同一粒度の砂泥岩とほぼ等しい。I 帯は勿論、II 帯および III 帯上部のゼオライト化凝灰岩は十分に貯溜岩の能力を有することが図からも理解されよう。

石油の生成にある種の粘土鉱物、例えば montmorillonite の関与が考えられている。石油の発生が II 帯下部から始まるとすると、そこには clinoptilolite と mordenite が存在する場合がある。Mordenite と同一結晶構造を有する ZSM-5 が石油合成の際の触媒になることは衆知のことである。Mordenite などのゼオライトが天然石油の生成にあるいは関与しているかも知れない。根源岩中のゼオラ

イトの量から考えて量的には大した事はないと思われるが興味深い問題である。

引用文献

- 1) 石油鉱業連盟, 1986, 石鉱連資源・技術評価ワーキンググループ報告書, 127 p.
- 2) 湊 秀雄, 1985, ゼオライト, 2, 1-11.
- 3) Iijima, A., 1980, Proc. 5th Intern. Conf. Zeolites (Naples), Heyden, London, 103-118.
- 4) 飯島 東, 1986, 粘土科学, 26, 90-103.
- 5) Hay, R. L., 1986, Proc. 7th Intern. Zeolite Conf. (Tokyo), Kodansha, Tokyo, 35-40.
- 6) Coombs, D. S., 1954, Roy. Soc. New Zealand Trans., 82, 65-109.
- 7) Tissot, B. P. and Welte, D. H., Springer-Verlag, Berlin, 538p.
- 8) Chapman, R. E., 1983, Elsevier, Amsterdam, 415p.
- 9) 石油公団石油開発技術センター編, 1983, 石油鉱業の技術講座, 332 p.
- 10) Shimoyama, T. and Iijima, A., 1978, Geol. Soc. Japan Memoir 15, 205-222.