

部分の坑井は、廃井ないしは自然崩壊によって処理されているものが多く、なかには、まったくその痕跡すらもみられないものもある。筆者は、これら稼行中の坑井と、廃井処理が不完全なため、地表に自然湧出する石油およびガス付随水を調査し、まとまったデータを整理するとともに、その化学的な性質と若干の地球化学的な問題について考察した。なお、野外調査にあたって、本所佐藤巖、横山英二、斉藤尚志の各氏に協力をうけた。明記して謝意を述べる。

1 調査地域とその方法

全調査測点を第1図に、また、茨戸油田の坑井位置を第2図にそれぞれ示す。調査地域は、北は稚内市から南の日高地方にいたる道央油・ガス田地帯である。おもな調査地域はつぎのとおりである。

〔天北地域〕

稚内市…近布, 声間, 増幌, 目梨別
 豊富町…北豊富, 福永, 豊富
 幌延町…北進, 北斗
 天塩町…北川口, 更岸
 遠別町…丸松, 旭

〔石狩地域〕

石狩町…ムエン, 茨戸油田の一部
 札幌市…茨戸
 千歳市…剣淵, 幌加

〔空知地域〕

岩見沢市…玉泉園
 長沼町…野沢宅

〔胆振地域〕

厚真町…軽舞, 野安部, 日西沢

〔日高地域〕

鶴川町…二宮, 萌別, 春日
 穂別町…豊田
 新冠町…節婦

つぎに、付随水のおもな成分の分析法について、その概要を記す。

pH: 比色法およびガラス電極 pHメーターによる

Cl: AgNO_3 による滴定法

HCO_3 : HCl による滴定法

SO_4 : BaCl_2 による比濁または重量法

Total Fe および Fe^{2+} : α' デヒリジルによる比色法 (Fe^{3+} は Total Fe - Fe^{2+} による計算値)

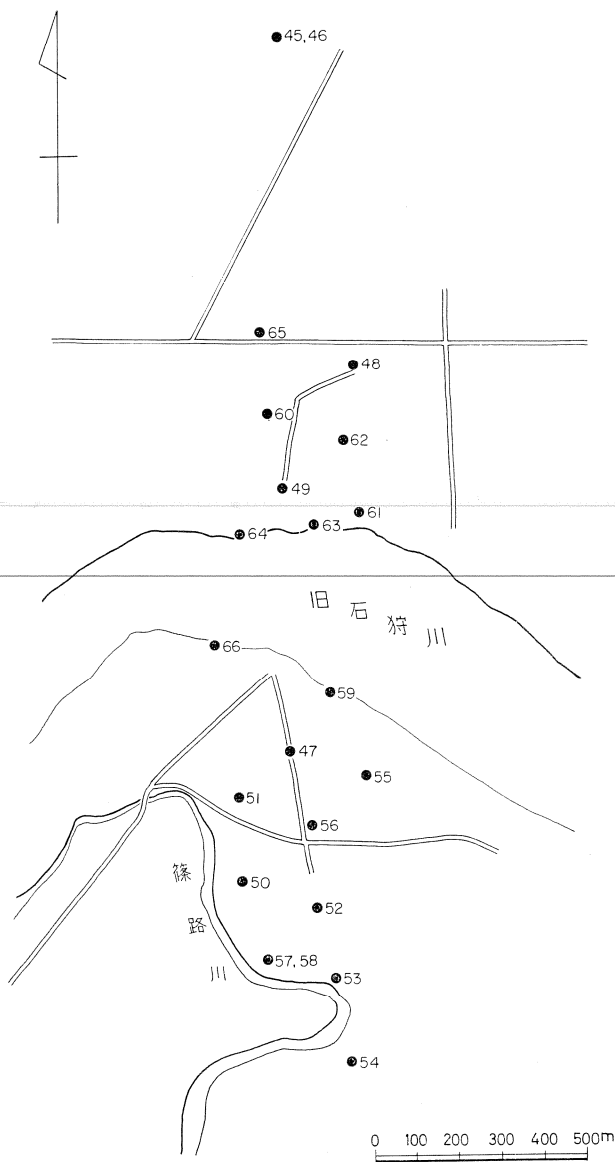
Na および K: 炎光光度法による

Ca および Mg: EDTA による滴定法

KMnO_4 *cons.*: H_2SO_4 酸性で KMnO_4 による滴定法

NH_4 : 空気蒸溜後 Nessler Reagent による比色法

SiO_2 : $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ による



第2図 茨戸油田の坑井位置図

比色法

I および Br : NaOCl で両者を酸化し, KI を加えて遊離した I₂ を Na₂S₂O₃ で滴定し含量を求める。一方, I は H₂SO₄ 酸性で NaNO₂ を加え, CCl₄ で抽出して比色定量する。Br は含量から I を差し引いた計算値

HBO₂ : あらかじめ炭酸イオンを除去した中性溶液にマンニットを加え, 生じた錯化合物をフェノールフタレンを指示薬として, NaOH で滴定

2 主要成分の地域分布について

付随水の分析一覧表は別表のとおりである。調査の対象となった石油および天然ガス付随水が, 淡水などにより二次的に稀められた現象を無視して, 調査時における主要イオンの地域的な分布について説明する。

pH : 大部分の付随水がアルカリ性である。このうち, 鶴川春日の 8.4, 穂別豊田の 8.7, 茨戸油田の SK 2-1, 2-2 および 2I-2 が 8.4 前後でわりあい高いアルカリ性を示す。これらの坑井以外の付随水は, ほとんどが 7.2~8.0 の範囲内にある。

Cl : 最高値は茨戸 SK-15 の 12,800 ppm で, 地域によってかなりの相違がみられる。第 1 表は Cl のおもな地域分布を表にまとめたものである。

第 1 表 Cl のおもな地域分布

Cl(ppm)	分 布 地 域
10,000 以上	幌延北斗, 長沼, 茨戸油田の大部分
9,000~10,000	天塩北川口, 遠別旭
7,000~ 9,000	稚内近布・増幌, 豊富北豊富, 天塩更岸, 岩見沢, 千歳幌加
5,000~ 7,000	稚内声間・目梨-R12, 豊富福永・豊富, 遠別丸松, 厚真軽舞
3,000~ 5,000	稚内目梨-C3, 千歳剣淵, 厚真野安部
3,000 以下	石狩ムエン, 厚真日西沢, 日高全域

HCO₃ : HCO₃ の含有量は地域によって大きく変化している。含有量によって地域分布をまとめてみると第 2 表のようになる。

第 2 表 HCO₃ のおもな地域分布

HCO ₃ (ppm)	分 布 地 域
7,000 以上	稚内近布
3,000~5,200	豊富全域, 幌延北斗, 鶴川萌別, 穂別豊田, 新冠節婦, 茨戸油田の約半数
1,000~3,000	稚内声間・増幌, 厚真軽舞・野安部, 茨戸油田の約半数
500~1,000	稚内目梨別, 遠別丸松, 千歳剣淵, 厚真日西沢, 茨戸 SK 2-1・2-2・15
500 以下	上記以外の全坑井

SO₄ : 大部分の地域の付随水は SO₄ が存在しない。ただ, 幌延北進および遠別丸松の 2 井で, それぞれ 138 ppm および 32 ppm が検出されている。

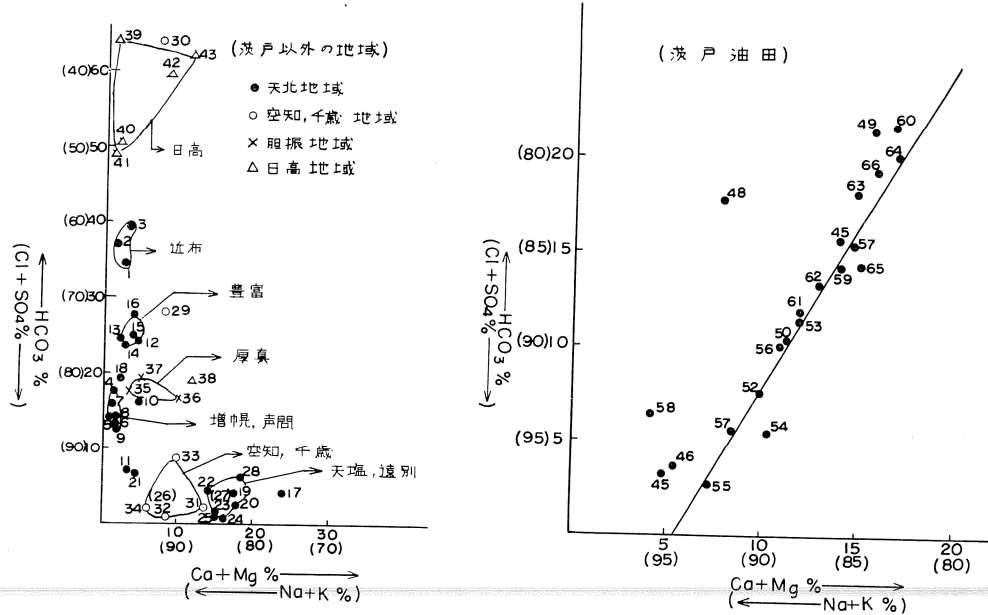
Ca : 500 ppm 以上を含む付随水を産する地域は, 幌延北進, 天塩北川口・更岸および遠別旭などがあげられる。一方, 50 ppm 以下の低含有地域は, 稚内声間・増幌, 幌延北斗, 石狩ムエン, 厚真全域および日高全域があげられる。

Mg : 付随水の Mg 含有量が 100 ppm 以上を示す地域は, 茨戸油田の 200~600 ppm, 厚真軽舞の 180 ppm および新冠節婦の 120~140 ppm があげられる。これにたいし, 20 ppm 以下の低含有量地域は, 稚内声間・増幌, 天塩更岸および新冠を除く日高全域があげられる。

I : 付随水中の I が 30 ppm 以上を含む地域をあげると, 稚内近布, 幌延北斗, 岩見沢および茨戸油田の大部分の坑井である。それらのうち, 50 ppm 以上を含むものは, 茨戸油田の 5 坑井で, 最高値は No. 55(SK-15) の 64.6 ppm である。

Br : 付随水中の Br 含有量は, I の分布とほぼ同様で, I が 30 ppm 以上を含む付随水のことごとくは, Br 50 ppm 以上を含有する。とくに, 茨戸油田の付随水のすべてが 65 ppm 以上で, 最高値は I と同じく No. 55 の 95.4 ppm である。

HBO₂ : 付随水中の HBO₂ がもっとも高い値を示す地域は, 遠別町旭一帯があげられる。その含有量は 800 ppm 前後で, ほかの地域にくらべるとかなり高い値を示している。ついで, 稚内目梨別, 幌延町の 2 井および天塩北川口でそれぞれ 600 ppm 前後を示している。一方, 低含有地域をあげると, 日高および胆振方面の 100~200 ppm と, 稚内近布・声間・増幌が 200~300 ppm となっている。また, 茨戸油田の付随水は 260~440 ppm の範囲内で, その大部分は 350 ppm 前後を示している。



第3図 水質組成図

つぎに, 各付随水の主要陽・陰イオンの当量関係について検討する。第3図は, 付随水の水質組織図で, 縦軸に陰イオンの HCO₃ および (Cl+SO₄)*, 横軸には陽イオンの (Ca+Mg) および (Na+K) をとり, それぞれのイオン当量百分率を示したものである。第3図上で占める各測点は, おおむね地域的なまとまりを

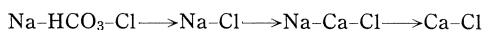
第3表 水質組成図上における陽・陰イオンの地域分布

地域名	油田名または町村名	Na+K(eq%)	Cl(eq%)
天北北部	近布	95以上	60~65
	声間, 増幌		82~88
	北豊富, 豊富, 福永		73~77
	目梨別		84, 93
天北南部	天塩町, 遠別町	80~85	94~99
石狩・空知	茨戸	85~95	78~98
	千歳市, 長沼町, 岩見沢市		90~99
胆振	厚真町	90~95	80~85
日高	鶴川町, 穂別町, 新冠町	90以上	35~50

* 大部分の付随水は SO₄ を含んでいないので Cl 単独と考えてよい。

みせている。そして、その地域的な変化を支配しているイオンは、陽イオンよりむしろ陰イオンであることが分かる。すなわち、陽イオン中の (Na+K) が占める比率は、全測点とも 80~100% の範囲内にあるのに対し、陰イオン中の Cl が占める比率は 35~100% で、かなり地域差がみられる。その地域分布を表にまとめると第 3 表のようになる。

一般に地層中に封塞された海水は、それぞれの堆積環境下で、共存する堆積物との相互作用によって、地下水の型はおおよそつぎのように変化するといわれている。



この変化は、地質年代の比較的新しいものから、古い地層にむかって、右側に移行する場合が多い。今回の調査結果からは、Na-Ca-Cl 型と Ca-Cl 型の付随水は見あたらなかった。また、Na-HCO₃-Cl 型とみられる付随水は、稚内近海の 3 井と日高管内の 6 井がそれぞれ該当する。これら以外の地域の付随水は典型的な Na-Cl 型であった。

茨戸油田における付随水のイオン当量関係については、第 3 図の右側にあるとおり、(Na+K) と Cl との間で正相関関係にあり、ほぼ直線上に配列している。なお、この直線上の配列から離れて分布する 5 点 (No. 45, 46, 48, 54, 58) については、当油田の主たる採油層である深度 350~400 m とは若干異なった位置にストレーナーを設けているものである。すなわち、No. 45, 46 および 48 の 3 井は深度 400 m 以深から、また、No. 54 および 58 の 2 井は深度 280~360 m から、それぞれ採油または揚水しているものである。つぎに、茨戸油田の陽・陰イオンの関係を平面的な分布でみると、当油田の南側に分布する坑井の付随水は、一般に (Na+K) および Cl のイオン当量百分率が高く、北側にむかってその値は低くなる傾向がみられる。

3 Cl を基準にした主要イオンの増減変化

石油および天然ガス付随水中に含まれる Cl の起源は、大部分が堆積時に封塞された海水中の Cl と考えてよい。また、地下水中の Cl は化学的に安定した元素であり、封塞後の各元素の挙動を検討するのにきわめてよい尺度となる。今回調査の対象になった付随水中の Cl が、現海水中の Cl と比較して、どの程度稀釈されたかを計算したのが第 4 表である。

第 4 表 付随水の稀釈度 (dil R, 現海水の Cl を 1 として)

地 域	dil R	地 域	dil R
近 布	0.41~0.44	遠 別 旭	0.49~0.52
声 間	0.30~0.34	石狩ムエン	0.01
増 幌	0.38	茨 戸	0.55~0.67
目 梨 別	0.16, 0.36	岩 見 沢	0.44
豊富町一带	0.36~0.40	長 沼	0.54
幌 延	0.36, 0.55	千 歳	0.25, 0.44
天 塩	0.42	厚 真	0.09, 0.20~0.29
遠 別 丸 松	0.33	日 高	0.05~0.12

上表からも分かるように、各地域の付随水は、現海水にくらべてかなり稀釈されている。とくに、目梨別、石狩ムエンおよび日高地域の各付随水は 10~100 倍程度にまで稀められている。一般に、地層中に封塞された海水が、稀釈される条件としては、おおよそつぎの原因によることが多い。

- (i) 天水の侵入
- (ii) 堆積後の圧密作用で、膨じゅん性粘土鉱物からしぼり出された水
- (iii) 有機物の分解によって生ずる水

以上の条件のうち (i) の作用によって稀釈される例がもっとも多い。第 4 表のなかで dil R が 0.20 以下を示す地域の付随水は、坑井のケーシングパイプを抜管したために、淡水と混じり合ったことに起因する。また、封塞された海水が、そのまま溶存成分の低い水で稀められたとすると、Cl 以外の他のイオンも、当然第 4 表の Cl の dil R とほぼ同じ比率で減少するはずである。しかし、実際には共存する堆積物との間で、種

々な化学的反応（沈殿・吸着・溶出・イオン交換など）によって、封塞された海水の化学組成はかなり大きく変化していく。いま、各イオンが封塞後にどのような増減変化をしたかを、杉崎^{*}らが南関東ガス田でおこなった計算式を用いて求める、すなわち

$$dC = C \text{ sample} - C \text{ sea} \times \text{dil R}$$

ここで dC：イオン増減変化量

C sample および C sea：付随水および現海水のイオン量

$$\text{dil R} : \frac{\text{Cl sample}}{\text{Cl sea}} \quad (\text{付随水および現海水の Cl 比率})$$

各付随水中の Ca, Mg, Na, K, HCO₃, SO₄ および NH₄ の 7 イオンについて、上式により計算し、それらの値を地域別にまとめて一覧表に示すと第 5 表のようになる。なお、dil R > 0.10 の試料については、稀釈率が大きいのでこの表から除外した。

第 5 表からも分かるように、それぞれのイオンがかなりの幅をもって増減し、そしてその増減の傾向は、ほぼ地域的なまとまりをみせている。まず、どの地域の付随水でも例外なく減少しているイオンは K, SO₄ および Mg である。これらのうち、SO₄ は還元的な環境下では、硫化物に変化して液相からとり除かれ、Mg

第 5 表 Cl を基準にした主要イオン

市 町 村	No.	坑井名または 油田・ガス田名	d Ca	d Mg
稚 内	1~3	近 布	-3.8~-7.0	-36.8~-39.9
	4~7	声 間	-5.1~-5.6	-29.8~-34.3
	8・9	増 幌	-4.2~-5.4	-38.3~-38.6
	10・11	目 梨 別	-0.9~+4.7	-14.5~-30.9
豊 富	12~16	豊富, 福永, 北豊富	-1.4~-4.6	-30.5~-36.4
幌 延	17	北 進-R 1	36.9	-34.2
	18	天 北 化 学	-10.3	-51.4
天 塩	19	川 口-R 1	29.5	-42.3
	20	更 岸-C 1	29.7	-46.3
遠 別	21	丸 松-R 1	-3.7	-31.6
	22~28	旭	22.1~26.2	-46.4~-50.2
岩 見 沢	31	玉 泉 園	15.3	-38.7
長 沼	32	野 沢	4.9	-48.7
千 歳	33	剣 渚	0.8	-19.1
	34	幌 加	-1.7	-39.4
厚 真	36・37	軽 舞・野安部	-3.1	-15.4~-16.7
鶴 川	38	二 宮	-0.4	-5.9
穂 別	40	千 福-C ?	-2.2	-12.0
新 冠	42	新 冠-C 1	-0.4	-1.7
札幌~石狩	45~66	茨 戸	0.7~-7.3 (-3~-6)	-9.4~-53.3 (-20~-40)

* 参考文献 3)

については苦灰化作用、緑泥化作用などによって液相からとり除かれるためであろう。つぎに、例外なく増加しているイオンは、 HCO_3 および NH_4 である。両イオンとも、有機物の分解に際して生ずる産物であり、石油・天然ガスを包蔵するような地層は、一般に有機物質が多いため、当然付随水中に添加されて増加したものであろう。また、Ca は大部分の地域で負の値を示しているが、一部の地域では正の値を示している。とくに、Ca の増加量が高い付随水を産する地域は、天塩町北川口と遠別町旭および岩見沢市があげられる。そして、Ca の増加量が高い付随水は、Na の変動値にも関連性があり、Na は大部分の地域において正の値を示しているのに対し、上記3地域の付随水は、負の数値か、あるいは正の数値であってもわりあい低い値を示している。このようにCaが増加して、現海水より高い値を示す付随水は、本邦の油田およびガス田の付随水としてはあまり例がないようである。一般に、付随水中のCaが富化する地質条件としては、石灰石鉱床とか塩基性凝灰岩などを母層としている場合であるが、これらの地域では、このような特徴的な地質条件は見あたらない。したがって、付随水中のCa濃度が高くなった原因については、堆積岩中の粘土鉱物などを詳細に検討し、これらとのイオン交換現象なども追求していく必要がある。

つぎに、茨戸油田における付随水の各イオンの増減量について計算し、表にまとめたのが第6表である。

の変動値

単位：epm

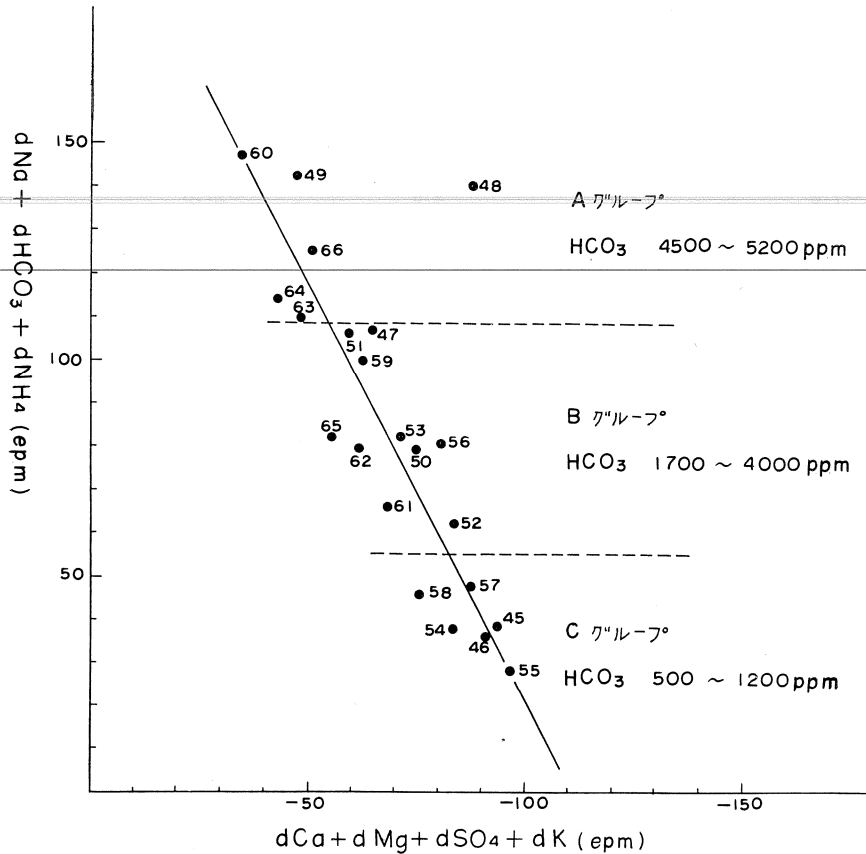
d Na	d K	d HCO_3	d SO_4	d NH_4
145.2~179.4	-2.9~-3.1	115.3~147.7	-22.6~-24.3	0.24~0.44
42.6~ 70.4	-2.3~-2.7	25.7~ 38.8	-16.6~-18.8	0.18~0.25
79.9~ 81.2	-3.0~-3.1	28.2~ 32.8	-21.0	0.15
22.0~ 42.0	-1.3~-2.5	12.5~ 14.6	- 8.8~-18.2	0.07~0.17
62.2~107.7	-2.1~-2.7	54.5~ 70.9	-17.7~-22.0	0.20~0.33
-7.7	-2.2	5.6	-17.2	0.25
8.9	-2.6	70.4	-30.4	0.64
-7.6	-3.6	4.5	-27.0	1.10
2.0	-2.1	11.9	-23.2	0.42
26.7	-2.1	11.8	-17.4	—
-10.3~1.5	-2.7~-4.0	0.3~3.0	-18.2~-28.7	0.52~0.65
4.1	-1.8	2.5	-24.3	0.33
4.6	-4.2	1.8	-29.8	0.16
7.1	-1.3	11.7	-18.3	0.05
14.0	-0.8	4.0	-24.3	0.12
27.5~30.4	-1.4~-2.0	25.6~28.0	-11.0~-16.0	0.12~0.16
12.3	-0.6	14.6	-6.6	0.11
66.2	-0.8	61.5	-6.6	0.02
81.7	-0.5	90.6	-6.1	0.08
19.4~64.9 (30~40)	-0.2~-4.6 (-2~-3)	8.5~84.0 (30~60)	-26.0~-37.0 (-30~-35)	0.55~2.28 (1.2~1.8)

() 大部分がこの範囲内にある

第6表 Clを基準にした主要イオンの変動値(茨戸油田)

単位: epm

No.	坑井名	増加イオン				減少イオン				
		d Na	d HCO ₃	d NH ₄	Total	d Ca	d Mg	d SO ₄	d K	Total
45	SK-2~1	26.5	9.1	1.7	37.3	-6.4	-52.2	-32.5	-2.3	-93.4
46	SK-2~2	23.7	10.4	1.5	35.6	-6.7	-49.4	-32.0	-2.7	-90.8
47	SK-3	42.2	64.3	0.7	107.2	-7.3	-19.2	-36.4	-1.7	-64.6
48	SK-7	64.9	72.6	2.3	139.8	-7.0	-41.1	-35.3	-3.5	-86.9
49	SK-8	60.1	81.5	1.6	143.2	-0.5	-14.2	-30.3	-2.6	-47.6
50	SK-9	39.7	37.6	1.4	78.7	-3.9	-32.4	-34.2	-3.5	-74.0
51	SK-11	43.4	60.7	1.6	105.7	0.1	-21.0	-34.7	-3.4	-59.2
52	SK-12	33.1	27.1	1.7	61.9	-4.4	-39.3	-35.3	-4.0	-83.0
53	SK-13	40.1	41.2	2.1	83.4	-3.4	-29.9	-34.2	-3.5	-71.0
54	SK-14	19.4	17.9	0.6	37.9	-4.0	-40.9	-34.7	-2.6	-82.2
55	SK-15	19.8	7.3	0.7	27.8	-3.0	-53.3	-37.0	-2.9	-96.2
56	SK-17	41.7	37.5	1.5	80.7	-6.4	-33.3	-36.4	-4.0	-80.1
57	SK-21~1	27.9	19.0	0.8	47.7	-7.1	-42.9	-35.3	-1.9	-87.2
58	SK-21~2	28.6	16.4	1.3	46.3	-6.4	-42.0	-26.0	-0.9	-75.3
59	SK-22	42.0	56.3	1.8	100.1	-5.3	-19.3	-35.8	-1.8	-62.2
60	SK-23	61.1	84.0	2.0	147.1	-6.0	-9.4	-32.0	-2.7	-50.1
61	SK-24	39.6	24.3	1.7	65.6	-5.6	-26.2	-32.5	-3.7	-68.0
62	SK-25	32.8	46.0	0.7	79.5	-2.1	-25.4	-32.0	-1.5	-61.0
63	SK-26	43.3	65.0	0.8	109.1	-0.5	-16.0	-30.9	-0.8	-48.2
64	SK-27	37.4	75.5	0.9	113.8	0.2	-9.8	-31.5	-0.5	-41.6
65	SK-28	28.4	52.6	0.9	81.9	0.7	-21.5	-33.0	-0.2	-54.0
66	SK-29	48.2	76.4	0.6	125.2	-0.7	-13.2	-33.6	-1.2	-48.7



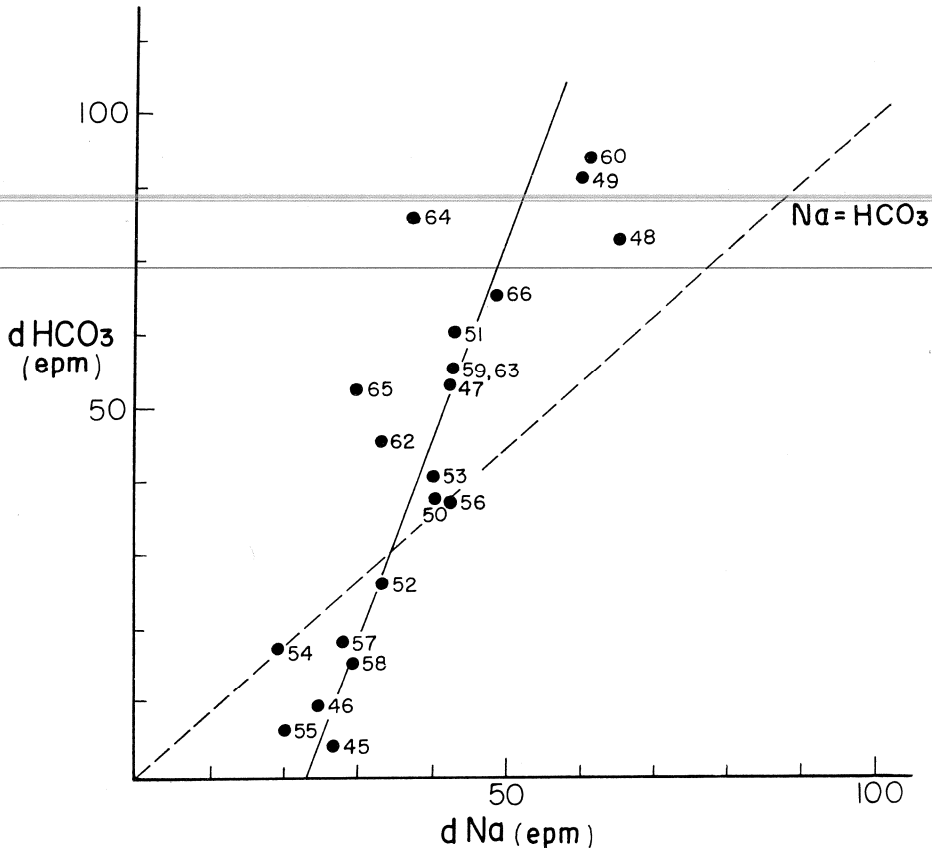
第4図 増加・減少イオン関係図(茨戸油田)

上表から茨戸油田の付随水は、第5表に示した当油田以外の地域と同様に、増加イオンはNa、 HCO_3 および NH_4 で、増加量としてはNaおよび HCO_3 がその大半を占め、 NH_4 はわりあい低い。一方、減少イオンはCa、Mg、Kおよび SO_4 の4イオンで、Caを除く3イオンはすべての坑井で負の値を示している。Caについては、数井で正の値になっているが、その値はいずれも低く+1.0 epm以下である。この増加・減少イオンがどのような関係をもっているかを検討したのが第4図である。両者の関係は負の相関関係を示し、そしてこの関係が成立するために、もっとも支配的なイオンは HCO_3 のようである。いま、付随水中の HCO_3 含有量を基礎にして、第4図に示すような3つのグループ(A~C)に分け、それぞれ増加・減少イオンの変化量をまとめてみると、第7表がえられる。

第7表 HCO_3 含有量を基礎にした増加・減少イオンの変化量(茨戸油田)

グループ	該 当 坑 井 No.	増加イオン量 (epm)	減少イオン量 (epm)	HCO_3 (ppm)
A	49, 60, 63, 64, 66	110~147	-35~-50	4,500~5,200
B	47, 50, 51, 52, 53, 56, 59, 61, 62, 65	60~110	-55~-80	1,700~4,000
C	45, 46, 54, 55, 57, 58	30~50	-80~-95	500~1,200

上表から、増加イオンについてみると、増加量の高いAグループに属する付随水は一般に HCO_3 の含有量が高く5,000 ppm前後を示している。これは、容水地盤中に含まれる有機物の質と量との関係があるらしく、固相から液相に移動した HCO_3 にともない、それに対応するNaも地層中から溶出したためであろう。そこで、Naと HCO_3 の増加量の関係についてみると第5図のようになる。両者は、ほぼ正相関関係にあるが、完全な当量、当量の関係ではない。すなわち、 HCO_3 の増加量が高い付随水は、これに対応するとみら



第5図 Naおよび HCO_3 の増加量関係図(茨戸油田)

れる Na が不足ぎみの当量関係にあり、逆に HCO_3^- の増加量が低い付随水は、Na が過剰ぎみの当量関係にある。一方、減少イオンについては、すべての付随水で、 SO_4 イオンが 30 epm 前後減少しているのであるから、 SO_4 を除く 3 イオンの減少総計は $-5 \sim -65$ epm である。そのうち、圧倒的に高い減少量を示しているイオンは Mg であり、したがって Mg の減少量が全減少イオンの量を左右していることになる。第 4 図から、Mg の減少量は、A グループでは $-10 \sim -16$ epm、B グループでは $-19 \sim -40$ epm、C グループでは $-41 \sim -53$ epm となっている。これは、 HCO_3^- の増加量（含有量）が高い付随水ほど Mg の減少量が低く、逆に HCO_3^- の増加量が低い付随水ほど Mg の減少量が高くなる傾向を示している。

以上のことを総括して、増加・減少イオンの関係を考察すると、A グループの付随水には、 NaHCO_3 とともに、一旦イオン交換などによって液相から固相に移った Mg が、水中の HCO_3^- 増加にともなって、再び液相に溶出移動し重炭酸塩として存在する可能性がある。また、C グループに属する付随水中の Mg が極端に高い減少量を示しているのは、固相から液相に移る HCO_3^- 量が低いため、A グループのように、一旦固相に移った Mg を再溶出する作用がおこなわれなかったものと考えられる。このほか、C グループに属する付随水は、pH がアルカリ側によっているのが特徴的である。

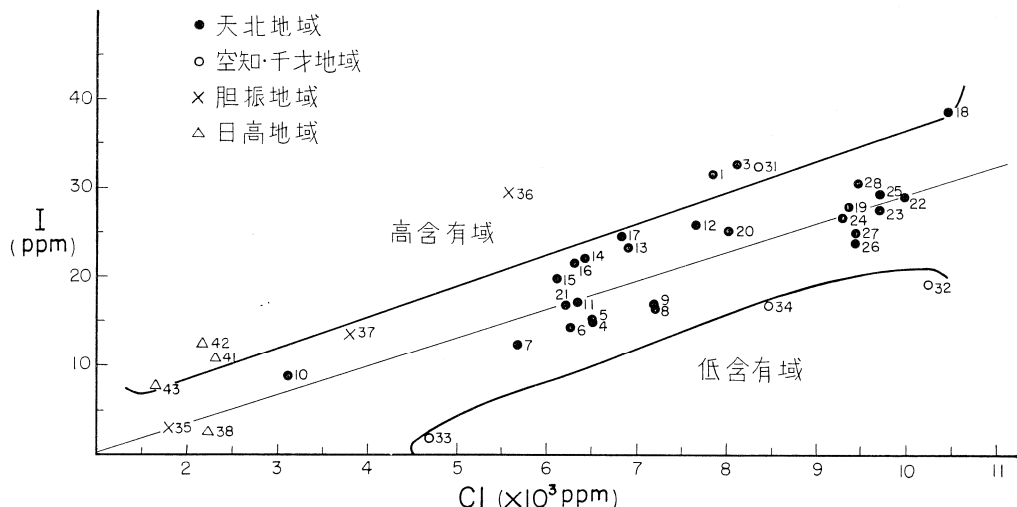
4 I, Br および HBO_2 の含有量について

(i) I および Br について

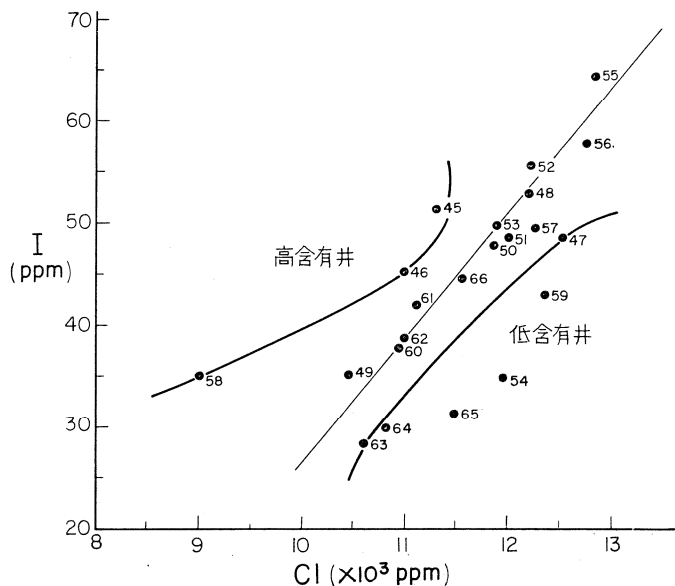
現海水の I 含有量は 0.05 ppm 程度であるが、石油および天然ガス付随水には、かなりの量の I が濃集している。その原因については、I を含んだ海棲微生物が供給源として考えられている。本道において、I 含有量の高い付随水は、茨戸油田（68 ppm）、石狩油田（55.6 ppm）および厚田油田（69.9 ppm）などで観測されている。

第 6 図および第 7 図は、今回調査した付随水の I と Cl との関係のみたものである。まず、第 6 図は茨戸油田を除く他の地域であるが、両者の関係は正相関関係にあり、Cl 濃度が 1,000 ppm 上昇するのに対し、I は約 3.2 ppm 程度の濃度上昇がみられる。そして、Cl が 10,000 ppm を示す付随水の I 含有量は、約 30 ppm 前後となっている。しかし、この直線からややはずれて高含有域と低含有域とが存在する。すなわち、高含有域としては稚内近布、幌延北進、岩見沢玉泉園、厚真軽舞および日高方面の穂別豊田と新冠節婦があげられる。これらの地域の付随水は、当該 Cl 濃度に対し、I 量は約 10~15 ppm 程度ほかの地域にくらべて高い値を示している。一方、低含有域としては、長沼町および千歳市の 2 井があげられ、それぞれ付随水の I 量は、当該 Cl 濃度に対して約 10 ppm 程度低い値を示している。

つぎに、第 7 図は茨戸油田における I と Cl との関係である。第 6 図と同様に両者の関係は正相関関係で

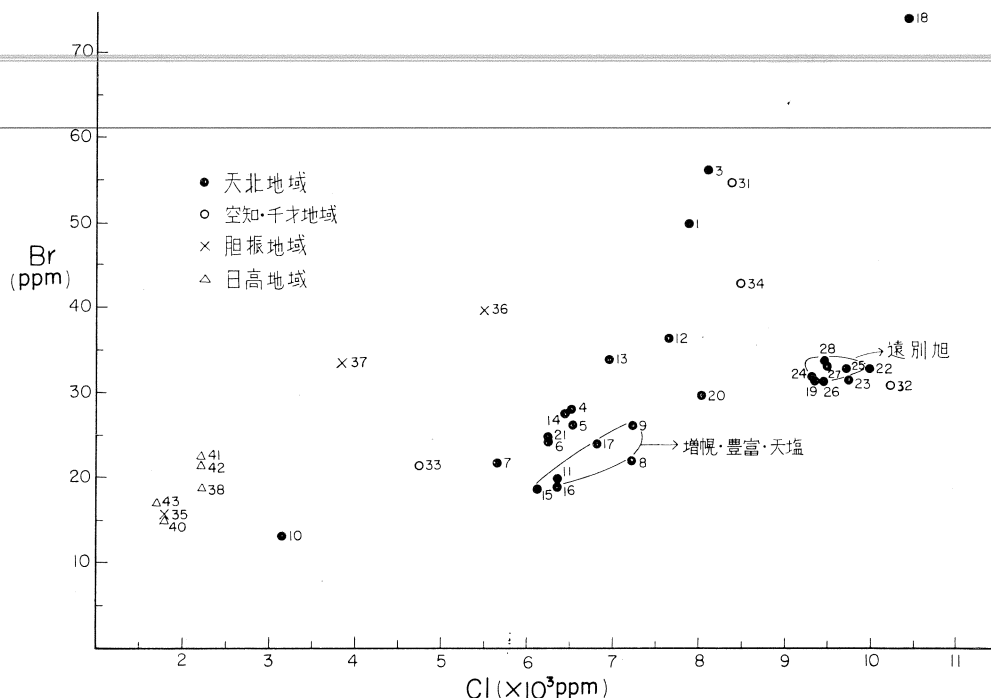


第 6 図 I—Cl 関係図（茨戸油田を除く）



第7図 I—Cl 関係図 (茨戸油田)

あるが、Iの含有量は他の地域にくらべて総体的に高い。Cl 10,000~13,000 ppmの付随水についてみると、Cl濃度が1,000 ppm上昇するのに対し、I量は約11 ppmの上昇がみられる。そして、Cl 10,000 ppmを示す付随水では、そのI量は30~35 ppmを示している。当油田の大部分の坑井がこの範囲内に分布しているが、この正相関関係からはずれて分布する坑井がある。すなわち、当該Cl濃度に対してやや高いI量を示す坑井は、No. 45, 46および58の3井で、これらは、当油田の主要採油層である深度400 m層とは異なり、



第8図 Br—Cl 関係図 (茨戸油田を除く)

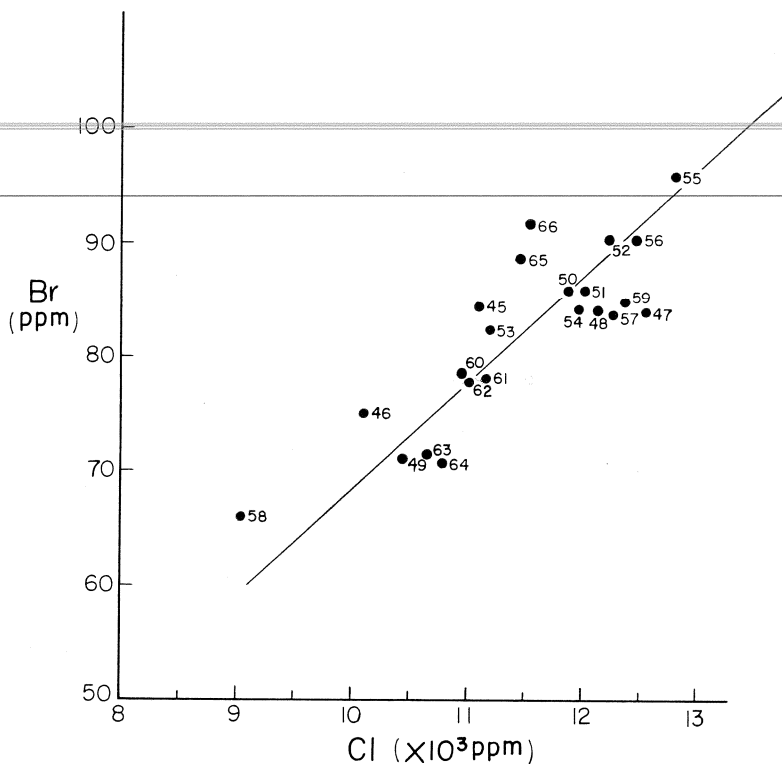
No. 45 はストレーナー深度 490~524 m, No. 46 はストレーナー深度 412~466 m で, 他の坑井にくらべて深い部分から揚水しているものである。これにたいして, No. 58 はストレーナー深度 285~365 m で, 浅い部分から揚水しているものである。このように, 400 m 層の上下層は, Cl 濃度にたいして I 量はわりあい高い分布形態をとっているようである。つぎに, 当該 Cl 濃度にたいして, やや低い I 量を示す坑井をあげると, No. 47, 54, 59, 63, 64 および 65 の 6 井で, これらの坑井は油田内の限られた部分に位置し, 主として旧石狩川沿いに分布しているものである。

つぎに, 第 8 図および第 9 図は Br—Cl の関係を示したものである。両者の関係は, I と同様に正相関関係がみられる。ただ, I—Cl と異なる点は, 近布, 北豊富および幌延北斗を除いた天北地域の付随水は, Cl 濃度にたいして, それほど高い Br 量を示していない。また, 茨戸油田における Br—Cl の関係は, 前地域と同様に I—Cl の関係ほどまとまりをみせていないが, ほぼ正相関の関係がみられる。全調査井とも, 当該 Cl 量に対して高い I 量を示す坑井では, Br 量も概して高くなっている。

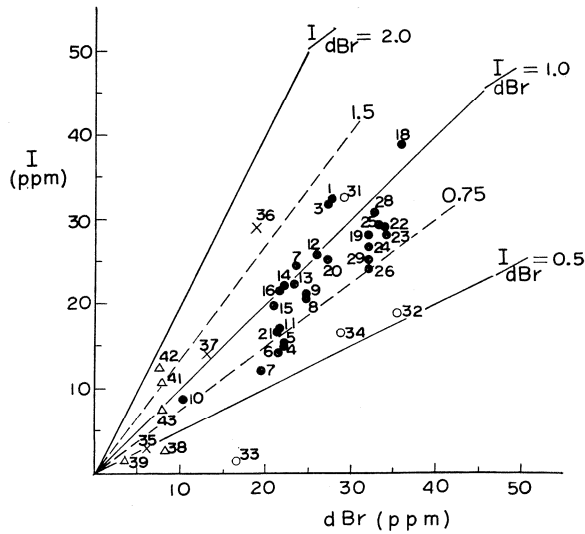
I と Br との相互関係について検討すると, まえにも述べたように, 海水中の I 量はきわめて微量であり, したがって, 付随水中に含まれている I の大部分は, 封塞後に添加されたものと考えてよい。一方, Br については, 海水中には平均約 65 ppm 程度含まれているので, Cl の dil R の値からすると, 各坑井とも堆積後にかかりの量の Br が添加されていることが分かる。これを他のイオンでおこなったと同様に, Cl を基準にした Br の増加量 (d Br) を求め, I との関係を検討したのが第 10 図および第 11 図である。I—d Br の関係において, 茨戸油田とそのほかの地域との間で大きく異なっている点は, 茨戸油田の I/d Br の値が, 大部分の坑井で 1.0~1.5 の範囲内にあるのに対し, 茨戸油田以外の地域では, その値は 0.75~1.0 を示すものが多い。このように, 両地域で I/d Br の値が異なっているのは, 堆積地層中の生物群の相違にもとづくものであろう。

(ii) HBO₂ について

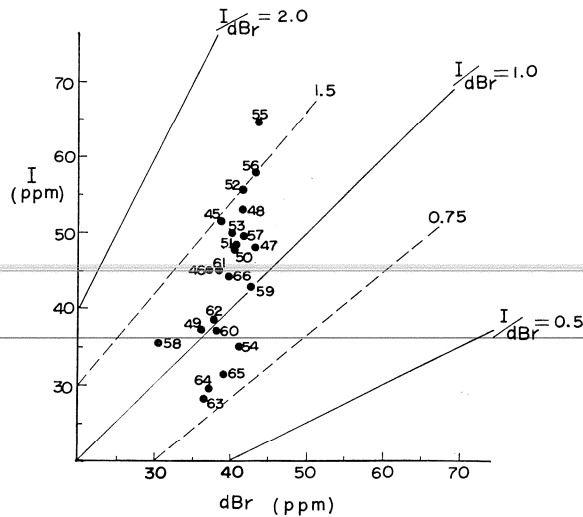
第 12 図は HBO₂—Cl の関係である。HBO₂ の含有量は, I および Br などとは異なり, Cl 濃度にはあまり



第 9 図 Br—Cl 関係図 (茨戸油田)



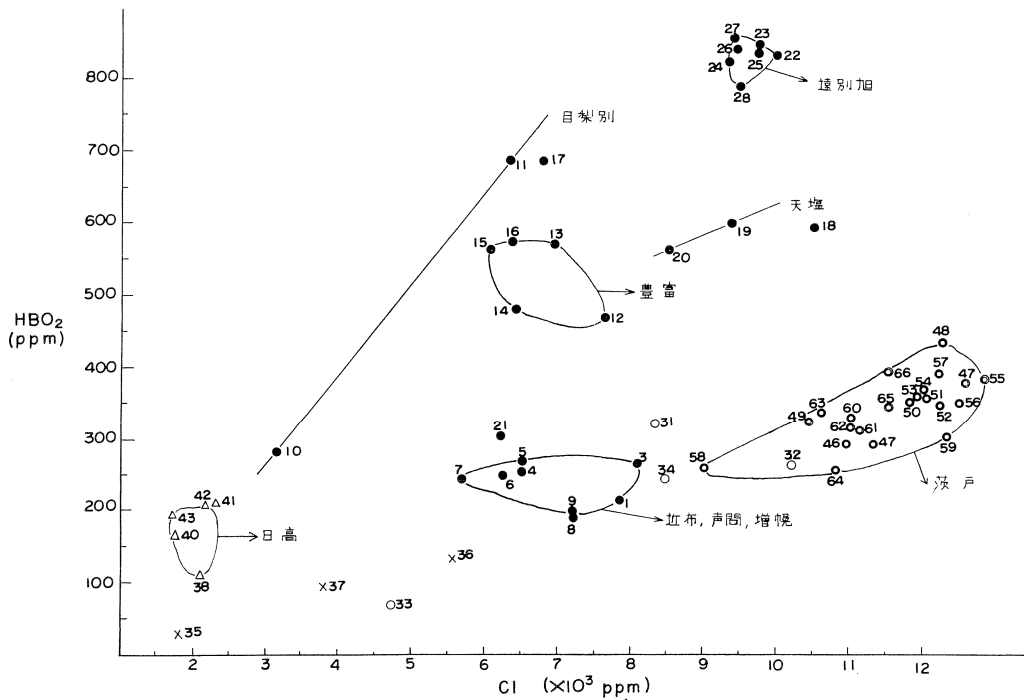
第10図 I—d Br 関係図（茨戸油田を除く）



第11図 I—d Br 関係図（茨戸油田）

支配されず、むしろ地域的な集団を形成しているようである。すなわち、 HBO_2/Cl の値が高い地域をあげると、稚内目梨別と遠別旭および日高一帯で、その値は0.08～0.11を示し、ついで天塩町と豊富町一帯があげられる。これにたいし、稚内近布・声間および増幌の各油田と茨戸油田では、 Cl 濃度には関係なく、 HBO_2 の値は200～400 ppm前後で低い部類に属している。また、付随水中の HBO_2 の値と、ほかのイオンとの間で顕著な関連性はみあたらない。ただ、天北地域の付随水にだけ限ってみると、声間・増幌の両地域を除いて、 HBO_2 の値と HCO_3 との間で、ほぼ負の相関関係にあるようで、一般に HCO_3 の低い付随水は、 HBO_2 が高値を示している。

このように、 HBO_2 の含有量が地域的な支配をうけているのは、付随水が接する地質構成物の相違によるものであろう。すなわち、一般に油・ガス付随水中の HBO_2 は、砂質岩より泥質岩に多く、とくに泥質岩中の粘土鉱物（主としてイライト、海緑石など）から供給添加されるといわれている。したがって、帯水層中の粘土鉱物と付随水の HBO_2 の含有量関係について、さらに調査研究を進めていく必要がある。

第12図 Cl—HBO₂関係図

あ と が き

道内に数多く存在していた石油・天然ガス坑井も、時代の流れと共にその姿を消しつつある。今回の調査機会を逸したならば、これら付随水の総合的なデータの集約は、おそらく困難であつたであらう。今回の調査においても、坑井の状態はかならずしも完全ではなかつた。したがって、付随水も二次的に稀められて、かなり変質はしていたが、一応Clを基準にして稀釈率を考慮し、その化学的な性質の片りんを窺い知ることができた。

調査結果によると、石油・天然ガス付随水の化学組成は、地域によってそれぞれ特徴がみられた。しかし、同一年代で、しかも同じような地質環境とみられる天北地方の北側と南側（主として天塩、遠別地域）とでは、その化学組成は大きく変化している例もあるし、また、I、Brなどハロゲン元素やBなどの含有量も地域的に差のあることが判明した。これらの変化は、石油・天然ガスが胚胎する母岩中の有機物や海棲生物群の質および量の相異に基づくものであろうが、今回の調査ではその点を深く追及するまでには至らなかつた。したがって、今後はこれら堆積岩中の有機物質とか粘土鉱物などもとりあげて、付随水との関連性を究明していかなければならない。

そのほか、付随水中に含まれる有用元素、たとえばI、BrおよびBなどの利用も当然考慮に入れなくてはならないであらうし、最近各市町村が注目しつつある観光資源としての温（鉱）泉を石油・天然ガス付随水から求めるために、今回の調査がその一助となれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 本島公司ほか： 八橋油田かん水の地球化学，地質調査所報告，No. 186，1960
- 2) 大秦康光ほか： 油田塩水と温泉水の化学成分の比較，日本化学雑誌，Vol. 81，No. 3，1960
- 3) 杉崎隆一ほか： 南関東ガス田の地球化学的考察，地質学雑誌，Vol. 69，No. 809，1963
- 4) 吾妻 穰ほか： 茨戸油田誌，石油技術協会誌，Vol. 31，No. 3，1966
- 5) 原口謙作ほか： 青函海底トンネルの建設と地球化学のアプローチ，地質調査所地質ニュース 166，1968

- 6) 北海道鉱業振興委員会： 北海道の石油・天然ガスの探査と開発，1968
- 7) 加藤正和： 粘土および泥質岩の物性と挙動，石油技術協会誌，Vol. 34，No. 2，1969
- 8) 本島公司： 油田・ガス田地域のヨウ素について，地質調査所月報，Vol. 22，No. 10，1971

Abstract

北海道中軸地帯における，石油・天然ガス付随水を調査し，その化学的性質を明らかにするとともに，若干の地球化学的な問題について検討した。

各調査点における付随水の型は，大部分が Na—Cl 型であり，一部に $\text{Na—HCO}_3\text{—Cl}$ 型が存在する。主要陽・陰イオンによる水質組成は，ほぼ地域的にまとまった傾向をしめし，その変化は陽イオンよりむしろ陰イオンの含有比率に支配されている。また，茨戸油田における付随水の陽・陰イオンの関係は， $(\text{Na}+\text{K})$ と Cl との間で正相関関係が成立している。

付随水中の Cl 含有量を基準にして，現海水と付随水との間で，主なイオンの増減関係を試算すると，例外なく減少しているイオンは K ， SO_4 および Mg であり，一方例外なく増加しているイオンは HCO_3 および NH_4 である。 Ca は大部分の地域で減少を示しているが，天塩町および遠別町地域などでは逆に増加傾向を示している。 Na の増減変化は， Ca の増減量に関係があり，大部分の地域で増加しているが， Ca が正の値を示す地域では， Na は負の値かあるいはきわめて低い正の値を示している。茨戸油田の付随水における，それぞれのイオンの増減状態は，他の地域と類似した傾向を示しているが，総増加イオンと総減少イオンとの間で負相関関係が成立する。

I および Br の含有量は，ほとんどの地域で Cl と正相関関係にあるが， HBO_2 は Cl 濃度には関係がなく，むしろ地域的な含有分布を形成している。また， I と Br との関係は，両者はそれぞれ正相関関係にある。

Chemical composition of Oil and Natural Gas connected water in Hokkido, Japan

Kiyoshi FUTAMASE

Abstract

The author investigated oil and gas connected water in the axial zone of Hokkaido, Japan, in order to clarify its chemical composition. Results have been checked in terms of geochemical problems.

Water type at each sampling point is almost entirely of Na—Cl type, but there exists also Na—HCO₃—Cl type though partially. Chemical composition of water reveals local tendency, and its difference appears to be controlled by major anions rather than by cations.

Cation-anion relationship in water in the Barato oil field is in positive correlation between Na+K and Cl.

When we calculate increase and decrease of major ions between the present day sea water and oil and gas connected water on the basis of Cl content of the latter, K, SO₄ and Mg ions decrease without exception, whereas HCO₃ and NH₄ are always increasing. Ca ion decreases in most areas, but it increases on the contrary, in Teshio and Enbetsu areas. The change of increase and decrease in Na is related to the amount of change in Ca. Na increases in most areas, but in the area where Ca shows positive value Na reveals negative or very low positive value. The tendency of increase and decrease for each ion in the oil and gas connected water of the Barato oil field shows close similarity with that in the other areas. Total increased ions and total decreased ions are in negative correlation.

I and Br contents are in most areas in positive correlation with Cl. However HBO₂ is nothing to do with Cl consistency, and reveals rather local distributional pattern. I and Br are in positive relationship with each other.

別表 石油・天然ガス付随水分分析一覽表

単位: Cl~HBO₂
水温*印: 井戸もとか

No.	坑井所在地	坑井名	深度(m)	水温(°C)	pH	RpH	Cl	HCO ₃	SO ₄	Free CO ₂	Total Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Na	K	Ca	Mg	C.O.D	NH ₄	SiO ₂	I	Br	HBO ₂	備	考	
1	稚内市近布	近布-R 1	1,475	15.7	7.8	8.2	7,826	7,088	0	75.8	0.38	0.24	0.14	7,670	35.4	51.6	57.4	46.2	14.7	15.0	31.5	50.3	215	ガス・油をとまなう		
2	同上	近布-C 1	719	—*	8.2	—	8,368	8,747	0	20.0	—	—	—	8,620	48.2	37.0	74.1	91.0	18.0	—	—	—	—	同上		
3	同上	近布-C 3	805	14.8	7.3	8.0	8,073	9,065	0	187	0.74	—	—	8,560	45.6	91.1	85.5	51.8	10.3	8.0	32.5	56.5	269	同上		
4	同上	声問-R 2	—	—*	8.4	—	6,494	2,413	4	CO ₃ 21.4	—	—	—	5,210	24.8	23.4	15.9	177.0	13.2	19.8	14.8	28.2	259	石油生産井		
5	同上	声問-R 5	—	—*	8.1	—	6,508	1,885	0	CO ₃ 52.5	—	—	—	4,700	33.0	24.4	15.0	147.9	10.1	26.8	15.2	26.6	272	同上		
6	同上	上上-R 8	—	—*	8.5	—	6,234	1,610	0	CO ₃ 49.0	—	—	—	4,465	24.0	29.6	10.8	178.2	9.9	19.3	14.1	24.6	250	同上		
7	同上	上上-R 11	—	—*	8.5	—	5,665	1,864	0	CO ₃ 44.5	—	—	—	4,345	25.2	18.4	19.2	190.9	11.7	26.9	12.1	22.3	247	同上		
8	同上	増幌-15	13.3	7.5	7.8	—	7,188	2,050	0	50.5	0.43	—	—	5,880	24.8	43.7	14.1	69.5	7.2	18.3	21.2	22.4	191	同上		
9	同上	増幌-17	14.2	7.3	7.9	—	7,195	1,769	0	66.9	3.32	—	—	5,850	27.2	68.6	16.8	51.2	7.0	20.7	21.7	26.6	198	同上		
10	同上	メナンベツ目梨-C 3	10.4*	7.6	—	—	3,114	912	0	29.5	—	—	—	2,655	11.7	45.8	27.2	39.2	7.9	29.1	8.8	13.5	280	同上		
11	同上	上上-R 12	12.4*	7.5	—	—	6,335	808	0	114	—	—	—	3,990	26.4	226	43.5	96.1	9.4	9.8	17.0	20.2	686	同上		
12	同豊富町北豊上	北豊富-R 2	1,507	16.7	7.2	7.9	7,621	4,331	0	301	1.97	—	—	6,700	48.2	113	65.6	69.5	15.0	45.8	25.8	36.7	468	ケーシング抜管, わずかに油をとまなう		
13	同上	北豊富-R 3	1,149	30.7	7.7	8.2	6,894	3,831	0	64.5	0.11	—	—	6,070	33.4	52.6	26.0	47.4	10.0	33.1	23.1	34.2	568	同上, ガス量約 200 m ³ /d		
14	同上	福永-R 2	864	19.8	7.3	7.8	6,393	3,367	0	112	0.65	—	—	5,220	33.2	52.8	28.9	67.6	12.8	48.0	22.1	28.1	486	同上, ガス量約 40 m ³ /d		
15	同上	福永-R 1	961	40.1	7.4	7.8	6,089	3,514	7	37.4	0.31	0.30	0.01	4,810	35.0	86.0	35.0	23.4	17.6	25.5	19.6	19.0	566	ガス生産井, わずかに油をとまなう		
16	同上	上上-R 2	860	33.3	7.3	7.9	6,309	4,165	0	92.4	1.96	1.96	0.00	5,420	41.4	105	42.0	31.0	16.2	26.8	21.5	19.4	567	同上, 同上		
17	同幌延町北進	北進-R 1	12.8	7.8	8.0	—	6,777	390	128	23.3	42.60	42.60	0.00	3,625	35.7	883	40.8	32.2	12.5	33.3	24.5	24.6	688	同上		
18	同上	北斗-1	10.1*	8.7	—	—	10,415	4,365	0	CO ₃ 150	—	—	—	7,850	124.2	13.6	74.3	217.4	20.7	96.3	38.7	74.2	597	停滞水		
19	同塩町北川口	川口-R 1	27.7	7.2	7.8	—	9,335	791	0	108	2.72	2.72	0.00	5,220	43.8	791	59.3	166.9	40.6	65.7	27.9	32.0	604	ガス生産井 80 m ³ /d, わずかに油をとまなう		
20	同上	更岸-C 1	34.6	7.2	7.6	—	8,007	327	0	78.3	8.28	8.28	0.00	4,260	79.8	759	18.5	74.6	18.2	66.6	25.1	30.1	568	ガス量 33 m ³ /d		
21	同遠別町丸松	丸松-R 1	—	—	—	—	6,206	764	32	—	—	—	—	4,100	44.2	57.1	34.4	307.1	—	—	16.9	24.9	304	ケーシング抜管, 水量・ガス量とも微量		
22	同上	遠別-E 1	22.3	7.5	7.9	—	9,942	85.4	0	60.7	8.36	8.34	0.02	5,255	42.5	649	49.6	152.9	22.4	34.2	29.1	33.2	836	ガス生産井		
23	同上	上上-E 2	23.6	7.6	7.9	—	9,716	237	0	51.9	21.16	21.16	0.00	5,360	44.6	717	47.9	170.6	20.3	18.4	27.4	31.9	858	同上		
24	同上	上上-R 1	17.4	7.5	7.8	—	9,285	181	0	59.0	—	—	—	4,990	39.6	721	57.8	72.0	19.2	14.0	26.8	32.4	775	ガスをともなう, 濁り		
25	同上	上上-R 2	28.3	7.6	7.8	—	9,681	193	0	59.8	6.39	6.39	0.00	5,290	44.0	705	48.6	223.7	19.3	23.6	29.4	33.3	836	ガス生産井		
26	同上	合同資源-R 1	140	24.5*	7.5	—	9,385	237	0	—	—	—	—	5,210	48.6	704	41.1	201.0	—	—	24.0	31.8	836	同上		
27	同上	上上-R 2	154	25.0*	7.5	—	9,378	246	0	—	—	—	—	5,250	82.4	703	41.7	326.1	—	—	25.1	33.1	856	同上		
28	同上	上上-R 3	150	—*	9.8	—	9,427	1,076	0	—	—	—	—	5,180	70.0	996	31.7	335.0	—	—	30.8	33.6	790	くっさく泥水の影響あり		
29	同石狩町ムエン	—	—	13.4	7.5	—	238	149	6	17.2	0.65	—	—	187	5.5	12.7	1.8	229.0	0.56	—	1.3	11.7	3.4	—	—	
30	同当別町中小屋	中小屋温泉	自然湧出	11.4	8.2	8.6	158	489	0	CO ₃ 32.9	0.19	0.17	0.02	263	5.9	5.5	7.1	44.0	3.6	19.8	tr	tr	11.5	—	ケーシング抜管, わずかに油をとまなう わずかにガスをともなう	
31	同岩見沢市鳴ヶ丘	玉泉園	17	18.4	7.6	7.7	8,324	209	0	34.8	0.08	0.08	0.00	4,740	96.6	482	88.7	157	13.6	75.5	32.5	55.2	322	ガスをともなう		
32	同長沼町18区	野沢巧	36	11.2	7.3	7.7	10,239	178	0	27.3	—	—	—	5,808	41.8	313	94.3	74.8	5.2	27.4	19.0	31.3	268	竹管, ガスをともなう		
33	同千歳市剣淵	松原泉	33	26.0	7.6	8.3	4,726	744	0	7.9	0.27	0.27	0.00	2,804	45.2	116	86.3	91.0	3.7	62.6	1.8	21.9	68.2	ガスをともなう, 茶褐色		
34	同厚真町高丘	明石幌井	14.2	7.5	7.9	—	4,452	300	0	29.9	—	—	—	4,968	134	143	79.7	79.6	5.1	59.5	16.6	43.8	239	同上		
35	同上	日西沢ガス徴	自然湧出	15.9	7.5	7.8	1,802	654	0	41.4	0.58	—	—	1,252	88.2	16.7	12.3	53.1	1.5	18.0	3.2	15.8	29.6	ガス量約 50 m ³ /d		
36	同同軽舞舞	軽舞油田跡	抜管跡	15.1	7.9	8.2	5,563	1,747	0	3.7	0.16	0.07	0.09	3,695	30.8	53.8	181	62.6	9.9	34.0	29.1	39.5	138	ケーシング抜管, ガス・油をとまなう		
37	同同豊豊	野安部油田跡	抜管跡	—	7.7	7.8	3,825	1,586	0	33.4	3.37	—	—	2,810	20.8	19.6	51.2	135	11.1	40.2	13.9	33.2	96.1	同上		
38	同同鶴川町豊宮	—	—	—*	7.5	—	2,228	908	0	—	—	—	—	1,550	22.5	39.4	80.7	250	15.8	44.4	2.5	18.5	108	同上, 油をとまなう		
39	同同二春日	鶴川-C 1	950±	10.8	8.4	8.4	870	2,699	0	CO ₃ 42.2	0.24	—	—	1,444	12.3	4.5	5.4	129	13.3	54.3	1.5	16.5	137	ガス・油をとまなう, 黄褐色, 付近一帯ガス・油徴		
40	同同萌別	萌別-C 2	—	—*	7.8	—	1,764	3,104	0	—	—	—	—	2,190	17.5	7.4	15.7	120	10.9	61.2	tr	16.1	161	わずかにガスをともなう		
41	同同豊冠	豊冠-C ?	600	11.1	8.7	8.7	2,284	3,770	0	CO ₃ 169	0.21	—	—	2,790	14.8	4.7	6.1	106	2.5	21.0	10.8	22.5	206	ガス量約 20 m ³ /d, わずかに油をとまなう		
42	同同新冠町節婦	新冠-C 1	1,054	8.8	7.9	8.3	2,166	5,542	3	72.6	0.87	—	—	3,040	23.8	35.7	119	32.3	12.2	42.8	12.4	22.5	203	旧日曹井, ガス・油をとまなう		
43	同同同	同-C 2	316	8.9	7.9	8.3	1,663	4,721	0	96.8	0.20	—	—	2,420	17.6	38.2	136	76.5	10.8	33.6	7.7	16.8	189	ケーシング抜管, ガス量約 150 m ³ /d		
44	同同幌市茨戸	茨戸温泉	800	13.6	8.2	8.3	1,684	527	0	CO ₃ 3.1	1.68	1.68	0.00	1,182	65.8	8.0	18.7	34.0	1.4	78.5	3.2	16.5	56.2	—	—	
45	同同石狩町生振	茨戸-SK 2~1	524	12.8	8.4	—	11,283	634	0	CO ₃ 15.7	—	—	—	6,840	135	109	114	169.0	51.2	45.6	51.5	84.3	295	ガンバーテスト井, ガス量 35.5 m ³ /d, 水量 14.4 kl/d, ガンバー深度 490~495 m		
46	同上	同-SK 2~2	466	12.4	8.4	—	10,963	708	0	CO ₃ 17.4	54.81	52.80	2.01	6,670	114	98.1	136	78.5	46.4	29.6	45.1	74.9	293	ガンバーテスト井, ガンバー深度 412~416 m, 426~430 m, 446~450 m, 456 m		
47	同同幌市茨戸	同-SK 3	395	19.8*	7.7	7.9	12,560	4,008	0	23.3	3.64	2.35	1.29	7,940	183	118	605	163.1	20.1	86.4	48.1	83.7	385	ストレーナー深度 348~395 m, 濁り, 油浮遊		
48	同同同	同-SK 7	552	12.3	7.9	8.0	12,170	4,514	0	CO ₃ 48.0																