論 説
 Original Article

勇払地域滝の上層火砕岩“T1 層”に含まれる 粘土鉱物の膨潤特性と浸透率の相関

大久保 進*・高橋 敬子**・中島 秀幸**

(Received October 30, 2010 ; accepted May 11, 2011)

**The relationship between the expandability of clay mineral and
 the permeability of Takinoue pyroclastic layer
 “T1 member” in Yufutsu Oil and Gas Field, Hokkaido, Japan**

Susumu Okubo, Keiko Takahashi and Hideyuki Nakashima

Abstract : For the effective design of the disposal of the water-waste from oil and gas fields in the subsurface, the estimation of clay mineral content, its mineralogical studies, and the flood test, which is the continuous measurements of water-permeability of cores during the circulation of brine with varied salinity water, have been conducted in the pyroclastics of Takinoue Formation “T1 member” in Yufutsu Oil and Gas Field, Hokkaido, Japan.

The mineralogical study showed that the clay mineral in T1 pyroclastic member can be identified with a smectite. The smectite expanded more after dropping brines with thinner salinity on the smectite. According to the chemical composition and concentration, the expandability of smectite, which can be detected in the measurements of space (d001) by X-ray diffractometer, varied. More water-permeability of T1 cores decreased more with increasing smectite content, when the brine with relatively thinner salinity was injected through the core. These results suggest that smectite expanded and stuffed more pore space with decreasing salinity of brine, and then the permeability decreased. Meanwhile, the standard mineral of montmorillonite supplied by The Clay Science Society of Japan showed the same trend in the variation of d011 of the T1 smectite qualitatively, but differed from the T1 smectite quantitatively. It means that quantitative feature of the expandability of smectite should be required for the detail design for the water-waste. And these data could be also useful to evaluate the effects of the formation water on the permeability of the production zone.

Keywords : smectite, core flood test, water-permeability, pyroclastic rock, Yufutsu Oil and Gas Field, Takinoue Formation

1. はじめに

油・ガス田の生産に伴伴する水（坑廃水）は、従来、河川への放流や、浅い井戸を用いた地下還元などによって処理されてきた。しかし、近年は、環境への配慮から河川への放流は自粛される傾向にあり、また、浅い井戸への還元も周辺地域で利用されている地下水への影響が懸念される場合などもあって、より深い地層に還元される傾向が強まってきている。その結果、坑廃水還元対象層の浸透性のリスクが増大し、場合によっては坑廃水処理能力が不足するために、新たな処理設備の増築や還元井の掘削、さらには生産量の抑制など油・ガス田の経済性にかかわる問題に発展することもある。したがって、地域によっては、坑

廃水の性質と地層の透水性の関係を定量的に把握することが、廃水処理計画を立案する上で重要な課題の 1 つとなっている。

一般に、岩石の浸透性に最も影響を与えられられる鉱物は粘土鉱物である。粘土鉱物は、結晶が小さく比表面積が大きいこと、その表面に水を吸着しやすいこと、種類によっては層間に水を吸収し膨潤する等々の性質によって岩石の浸透率を下げる方向に影響を及ぼすと考えられている。そこで、筆者らは、勇払地域浅層のコアを用いて、含まれる粘土鉱物の性質の把握、コア中の粘土鉱物含有量の推定、各種塩水による粘土鉱物の膨潤性の変化、さらにコアフラッド試験によって塩水の組成や濃度を変えて岩石の浸透率の変化を調べた。その結果、塩水の組成・濃度による岩石の浸透率の変化が、粘土鉱物の膨潤性と密接に関係していることを見いだした。この結果は、勇払地域で適切な坑廃水処理計画を立案する上で重要な知見を与えている。本論では、これらの結果を報告するとともに、粘土鉱

* 石油資源開発技術研究所（現、日本 GTL 技術研究組合）JAPEX Research Center, Japan Petroleum Exploration Co., Ltd. (Nippon GTL Technology Research Association)

** 石油資源開発技術研究所 JAPEX Research Center, Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.

図1 勇払油・ガス田を含む東西断面（栗田・横井，2000；石油技術協会，2004）

物の膨潤性を把握することが、坑廃水処理の重要な要素の1つであることを示す。なお、本論ではエチレングリコール処理によって約17 Åに膨潤する粘土鉱物について、層間に水分子を伴った交換性陽イオンを含む2:1型（須藤，1974）の粘土鉱物の総称であるスメクタイトという名称を用い、それらのうちで鉱物学的検討によって構造式が求められているものについてのみ、モンモリロナイトという鉱物種名を使用した。

2. 試料

勇払地域周辺の坑井層序は、下位から花崗岩類、石狩層群礫岩層、石狩層群炭炭層、幌内層、南長沼層、滝の上層（泥岩相）、滝の上層（火山岩相）、振老層、平取+軽舞層、および第四系+荷葉層に区分されており¹⁾（図1：栗田・横井，2000；石油技術協会，2004），今回の検討は、滝の上層（火山岩相）について行った。本層は、深度1,300～2,300 m付近に分布し、“T1層”と呼ばれている火砕岩類であり、勇払地域では一部に油の胚胎が確認されていることから、主要な貯留層である石狩層群礫岩層～基盤花崗岩類の「深層」に対して「浅層」とも呼ばれている。本層は、図1か

らわかるように、勇払地域ではマウンド状の高まりを形成し、上位は振老層が欠如し、平取+軽舞層が分布する。T1層の下位は、底生有孔虫の *Ammonia* sp. で特徴付けられる滝の上層の泥岩が分布する。層厚は最大で1,000 m程度である。

T1層は、玄武岩質安山岩から安山岩質（ $\text{SiO}_2=52.5\sim68.7$ wt%）で、黒色および一部赤褐色の火山岩片と同質の基質からなり、異質の粒子はほとんど認められない。岩片は、発泡の進んだ杏仁状溶岩またはスコリア、塊状溶岩などからなる。岩片の発泡の程度はさまざまで、津久井・鈴木（1995）を参考に気孔の形状から判断すると、マグマ水蒸気爆発的なスコリアとマグマ噴火的なスコリアが混在している。溶岩相の介在はごくまれであるが、岩片としてアグリーチネートが産することも報告されている（岡村ほか，2010）。

T1層火砕岩類の化学組成をみると、系統的に増減する数回のサイクルが認められる。勇払地域の1坑井（坑井A）のカッティングスの SiO_2 (wt%)、 K_2O (wt%)、 FeO^*/MgO および $\text{P}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ の深度変化を図2に示す²⁾。これらのうち、シリカ（図2a）に注目すると、深部から浅部に向かっ

図2 T1層火砕岩類の化学組成の深度変化（a； SiO_2 ，b；そのほか）

1) 平取+軽舞層および第四系+荷葉層の表記は、境界の時代の認識が明らかでない両層を、便宜的に一括していることを意味する。

2) 鉄はすべて2価とし、 FeO^* と表記した。

図3 T1層火砕岩中の変質鉱物の主要なX線回折ピーク強度の深度変化 (a; 輝沸石と赤鉄鉱, b; スメクタイト)

で増減するトレンドによって、少なくとも5ユニットが区別される。また、各ユニットは、そのほかの岩石化学指標の増減するトレンドによっても細分されるので、本井では、滝の上層火砕岩類が便宜的に18ユニットに細分された(図2b)。

T1層火砕岩類の鉱物組成は、斜長石、単斜輝石と斜方輝石を主体として、黄鉄鉱、赤鉄鉱、スメクタイト、方解石、輝沸石などを伴う。角閃石はまれに含まれるが、石英は認められず、一部にクリストバライトを伴う場合がある。このうち二次的に形成された鉱物である輝沸石と赤鉄鉱およびスメクタイトの有無または含有量は、坑井Aでは1,900 m付近を境に変化する(図3)。すなわち、1,950 m以深では輝沸石が分布し赤鉄鉱が見られず、それよりも浅部では赤鉄鉱が分布し輝沸石が見られない特徴がある。また、スメクタイトは、1,900 m付近を境界に、深部で多く、浅部で少ない傾向が認められる。これらのことから、本井では1,900 m付近を境に滝の上層の堆積環境が変化したことが示唆され、T1層を赤鉄鉱で特徴付けられる上部層と、輝沸石で特徴付けられる下部層とに分けることが可能である。なお、勇払地域では浅部層と深部層の境界付近で、両層の特徴が交互に出現する坑井も見られる。

報告者は、滝の上層の火砕岩類の分布形態や岩相の特徴から、T1層が噴出時には火山島を形成し、その上部が海上に出ていたと考えているが(大久保ほか, 1999; 大久保, 2001), 上述した変質鉱物の種類や量に見られる相違は、下部層が海底で、上部層が陸上で堆積したことを反映していると考えられる。すなわち、陸上の酸化的な環境下で赤鉄鉱が、海底の還元的な環境下で輝沸石が形成されたと考えられる。また、スメクタイトの量の差は、スメクタイトが海水中で形成されやすく、水の供給の少ない陸上では形成されにくかったためであると考えられる。

本報告で用いた試料は、コアとカッティングスである。コアは、2坑井(坑井Bと坑井C)のT1層中の1,440~1,480 m間で採取されたものであり、深度および二次鉱物組成からみると、上部層に相当する。そのため、上記のコアは、含まれる粘土鉱物の量が少なく、大量の粘土鉱物を必要とする膨潤性の検討には適さない。そこで、膨潤性を調べるための粘土鉱物は、坑井Aの下部層中の2,300 m付近のカッ

ティングスから採取した。したがって、コアの粘土鉱物と、膨潤性を検討した粘土鉱物では、堆積環境と現在深度(埋没深度)が異なるので、厳密には同じものではない。この点については後述するように、X線回折プロファイルの類似性から同一の鉱物学的性質を有する粘土鉱物とみなしている。なお、坑井Aのカッティングスは、SBM(Synthetic Base Mud)を用いて掘削された区間で採取されたものであり、泥水に由来する粘土鉱物の混入は考えられない。これらのほか、本報告では、T1層中の粘土鉱物と比較するために、粘土学会から提供されているモンモリロナイト標準鉱物(JCSS-3102; 宮脇ほか, 2010)を用いた。

3. 実験手法

3.1 試料処理

ホールコアは、坑井Bで採取されたコアのうち、目視で粘土鉱物含有量が異なると思われる部分を4箇所選び、コアを保護する目的で熱収縮チューブに挿入し、専用のドライヤーを用いて収縮させコア側面に密着させた後、上下の面が平行になるようにコアカッターで切断した。プラグコアは、坑井Cで採取されたコアから、1.5インチのプラグをコアにほぼ垂直な方向に採取し、両端面が平行になるように切断した。これらをソックスレー抽出器を用いて、クロロフォルム(87 wt%)とメタノール(13 wt%)の混合溶媒で洗浄し、60℃で真空乾燥させた後、コア試験およびコアフラッド試験に供した。また、整形したときの残試料(端面試料)、すなわちホールコアの上下約5 cmの試料およびプラグコアで両端面を切断して残った試料は、それぞれのコアの粘土鉱物含有量の推定に供した。なお、カッター等の冷却には、地層水とほぼ同じ塩分濃度の塩水、すなわちホールコアでは15,000 mg/l、プラグコアでは20,000 mg/lの食塩水を用いた。

ホールコアおよびプラグコア中の粘土鉱物の定量に用いた標準試料は、坑井Cで採取されたコアのうち、目視で粘土鉱物が多いと判断された約20 cmの区間である。実験では、その全量を鉄乳鉢で0.5 mm以下に粉碎し、水篩によって粘土鉱物を採取した。水篩では、粉碎した試料を清水中に懸濁させ、円柱状の容器中で一定時間放置した後、上から10 cmの懸濁液を採取し、遠心分離機によって固形

物と水を分離し、固形物を採取した。固形物には粘土鉱物のほか、斜長石を不純物として含むので、水篩の放置時間を変えて試料を採取し、X線回折分析によって純度を調べた。その結果、 $0.5\mu\text{m}$ 程度までは粘土鉱物/斜長石比が大きくなり、それ以下ではほとんど変化しないことが分かった。そこで、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子を粘土鉱物の標準試料として用いた。それらには、斜長石が含まれるが、従来から用いてきた外部標準法による定量値では、5%以下と判断される。

膨潤性の検討に用いた粘土鉱物は、坑井Aの2,600m付近のカッティングスを鉄乳鉢で 0.5mm 以下に粉碎し、水篩によって分離した。水篩では、約 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子を選別し、遠心分離機によって回収された固形物を清水で溶いて、ガラス板上で自然乾燥させ、X線回折分析によって膨潤性を測定した。比較のため用いたモンモリロナイトの標準鉱物(JCSS-3102)は、一部を清水で溶いて、ガラス板上で自然乾燥させ、膨潤性測定に供した。

3.2 コア試験（孔隙率・粒子密度・空気浸透率の測定）

ホールコアおよびプラグコアを乾燥後、コアの寸法からバルク体積を求め、ボイル・シャルルの法則を応用したコアラボ社製ヘリウムポロシメーターによって、最低周圧($400\sim 500\text{psi}$)での孔隙容積を測定し、孔隙率を求めた。また、コアの重量と粒子体積から粒子密度を算出した。

浸透率はコアラボ社製エアーパーミアメーターを用いて、コアホルダーの上流に空気供給ラインを、下流に排出ラインをとりつけ、試料の軸方向に空気を加圧・注入し、空気の透過量を測定し、次式によって空気浸透率を算定した。なお、ホールコアについては、両端面に網状のステンレス製ネットを取り付けた。

$$\text{空気浸透率} = (\mu_a \times Q_a \times L) / [A \times \{(P_1 - P_2) \times (P_1 + P_2) / (2 \times P_b)\}] \times 1000 \text{ (md)}$$

ここで、 μ_a は空気の粘性(cp)、 P_1 、 P_2 はそれぞれ上流および下流の圧力(atm)、 A は試料の断面積(cm^2)、 L はコアの長さ(cm)、 P_b は大気圧(atm)および Q_a は大気圧下の空気の流量(cc/sec)である。

図4 フラッド試験フロー図

3.3 フラッド試験

コア試験に供した試料について、以下の手順でフラッド試験を行い水浸透率の変化を調べた。フラッド試験装置の模式図を図4に示す。

- 1) ホールコアは、専用のホルダーで固定したのち、コアホルダーの下流側のバルブを閉め、上流からコアの真空引きを行い、数時間放置したのち、所定の合成塩水を注入し、1日放置した。プラグコアは、真空に引いたのち、所定の合成塩水に浸し、一定時間放置した後コアホルダーにセットした。
- 2) コアホルダーの上下流のバルブを開き、上流から孔隙容積の1.5～10倍の量の合成塩水を圧入した。
- 3) その後、注入水と排出水の電気伝導率を測定しながら合成塩水の注入を続け、その値がほぼ同じになるまで監視した。
- 4) 注入水と排出水の電気伝導率がほぼ同じになったら、コアの上下流間の差圧を微差圧計によって測定し、差圧が安定したら、差圧と圧入レートからダルシーの法則を用いて、次式によって水浸透率を算出した。

$$\text{水浸透率} = (\mu_w \times Q_w \times L) / [A \times (P_1 - P_2)] \times 1000 \text{ (md)}$$

ここで、 μ_w は塩水の粘性(cp)、 P_1 、 P_2 はそれぞれ上流および下流の圧力(atm)、 A は試料の断面積(cm^2)、 L はコアの長さ(cm)および Q_w は水の流量(cc/sec)である。

- 5) 上記の2)と4)を異なる濃度の合成塩水を用いて行い、水浸透率の変化を調べた。

これらの作業で注入した塩水は、いずれの実験でも塩分濃度の高いものから徐々に低いものに変化させている。なお、フラッド試験は2回の時期に分けて行い、始めに行ったホールコアのデータを得た後、その間を補うようにプラグコアの実験条件を設定した。その際に用いた塩水は、コアを採取した坑井Bおよび坑井Cの周辺の地層水とCl:Na:K:Caのモル比がほぼ一定になるように、坑井Bで採取されたホールコア用には1:0.880:0.092:0.014(合成塩水Bシリーズ; Syn-brine B series)で、坑井Cで採取されたプラグコア用には1:0.867:0.028:0.052(合成塩水Cシリーズ; Syn-brine C series)で、所定の塩分濃度(表1および表2)になるように調整した。

3.4 粘土鉱物含有量の測定

フラッド試験で用いたコアの粘土鉱物含有量は、コアを整形する際に生じた両端面の試料の粘土鉱物含有量を求め、その平均値をコアの粘土鉱物含有量とした。粘土鉱物の含有量は、酸化亜鉛を内部標準試料とする不定方位粉末試料のX線回折分析によって行った。試料と酸化亜鉛の割合は4:1であり、標準鉱物の希釈にはアルミナを用いた。

3.5 粘土鉱物の膨潤性の検討

各種塩水による粘土鉱物の膨潤性の検討は、粘土鉱物に塩水を滴下した後にX線回折分析によって001ピークの面間隔[底面間隔[d(001)値]]を測定することによって行った。実験に用いた粘土鉱物は、坑井Aのカッティングスか

表1 コアのス멕タイト含有量，コア試験結果（粒子密度，孔隙率，空気浸透率），およびコアフラッド試験結果（塩水の塩分濃度と水浸透率）

core ID	amount of clay mineral	grain density (g/cm ³)	porosity (%)	air-permeability $\times 10^{-3} \mu\text{m}^2$	water-permeability ($\times 10^{-3} \mu\text{m}^2$) at the following salinity in mg/l											
					Syn-brine B series				Syn-brine C series							
					30,000	15,000	7,700	3,900	33,000	23,000	13,000	6,600	3,300	1,650	0	
W-1	7.0	2.64	34.2	1634.344	151.039	128.300	98.692	96.225								36.121
W-2	5.9	2.62	23.4	1877.128	308.354	297.064	290.155	287.195								222.058
W-3	9.3	2.70	26.7	790.723	197.177	151.986	142.117	137.182								87.145
W-4	9.5	2.62	36.8	603.503	53.590	37.503	30.891	19.541								2.605
P-1	21.4	2.73	41.1	307.920					0.928	0.750	0.533	0.237	0.039	0.011		0.002
P-2	15.5	2.79	31.6	242.783					14.360	12.090	8.251	1.964	0.069			
P-3	17.1	2.73	34.1	291.142					0.395			0.118		0.024		0.003

表2 ス멕タイト A およびモンモリロナイト標準試料 (JCSS-3102) の各種塩水滴下後の底面間隔

Salinity (mg/l)	T1 clay (Smectite A)			Montmorillonite (Mikawa)		
	KCl	NaCl	Syn-brine C	KCl	NaCl	Syn-brine C
0			18.39			UK
1,650			18.39			UK
2,000	16.2	18.24		18.02	UK	
3,300			18.39			18.67
4,000	15.88	18.24		18.02	18.78	
6,600			18.39			18.67
10,000	15.41	17.73	18.39	15.55	18.78	
13,000			17.01			18.67
20,000	15.22	16.66		15.46	18.78	
23,000			16.47			18.39
33,000			15.97			18.39
50,000	14.52	15.71		14.72	17.31	
66,000			15.55			15.49
100,000	13.8	15.49		13.1	15.36	
132,000			15.17			15.28
200,000	13.12	15.12		12.27	15.36	

UK; unknown

ら水篩によって集められた粘土鉱物と，モンモリロナイトの標準鉱物 (JCSS-3102；「三川」) である。また，用いた塩水は，フラッド試験に用いた合成塩水 C と，塩分濃度が 200,000 mg/l，100,000 mg/l，50,000 mg/l，20,000 mg/l，10,000 mg/l，4,000 mg/l，2,000 mg/l の NaCl 溶液と KCl 溶液，および清水である。

実験では，はじめに試料を清水に溶き，懸濁水をガラス板上で風乾させた試料を作成した。次に，塩水を滴下する前の粘土鉱物の状態を一定に保つ目的で，110℃の恒温槽中で約1時間加熱した。次に，試料を恒温槽から取り出し，その直後に塩水を滴下し，X線回折分析を行った。溶液の滴下からX線回折分析の作業は，合成塩水，NaCl 溶液，および KCl 溶液毎に塩分濃度の異なる溶液を滴下したものを1バッチとし，連続して測定した。滴下に要した時間は，1バッチあたり約2分で，X線回折分析に要した時間は1試料あたり約3分であった。

前述した定量分析時および膨潤性の検討に用いた X 線回折分析の装置および分析条件は次のとおりである。

分析装置：パナリティカル社製，X'Pert Pro MPD 型 X 線

回折装置

管球：Cu-K α

電圧：45 kV

電流：40 mA

X 線検出器：X'Celerator (Scanning mode)

スリット：発散スリット (1/2°)，ソーラースリット (1/4 rad)，検出器レシービングスリット (0.1 mm)

ステップサイズ：0.0131303°

スキャンスピード：0.016834°/sec (定量分析時)，0.109419°/sec (膨潤性測定時)

計測角度 (2 θ)：2.5～30° (膨潤性測定時)，2.5～70° (定量分析時)

なお，X 線回折分析では，定量分析用には，粉碎した試料を未処理で，アルミニウムの枠につめた試料 (RP 試料) を用いた。また，鉱物学性質や膨潤性調査には，水篩によって集めた試料を水に溶き，ガラス板上で風乾させた試料 (定方位試料)，定方位試料にエチレングリコールを滴下させた試料 (エチレングリコール処理試料；EG 処理試料)，定方位試料を一定条件で加熱した試料 (加熱試料) を適宜用いた。

4. 分析結果および考察

4.1 粘土鉱物の鉱物学的性質

本報告に用いた粘土鉱物は，モンモリロナイトの標準鉱

図5 モンモリロナイト「三川」，および坑井 C と坑井 A から採取された粘土鉱物の XRD プロファイル

物（モンモリロナイト「三川」）と、定量分析の検量線作成用の坑井Cのコアから採取されたもの、膨潤性検討用の坑井Aのカッティングスから採取されたものの3種類である。これら3種類の粘土鉱物について、定方位試料、エチレングリコール処理後、および110℃で1時間加熱後のX線回折プロファイルを図5に示す。

スメクタイトの1種であるモンモリロナイトの標準試料（モンモリロナイト「三川」）は、エチレングリコール処理によって17Åに膨潤し、110℃の加熱によって9.8Åに収縮した。坑井Aのカッティングスと坑井Cのコアから採取された粘土鉱物は、底面間隔がモンモリロナイト「三川」と同じように、エチレングリコール処理によって17Åに膨潤することからスメクタイトに同定される。このことから、本報告ではそれぞれを、スメクタイトAおよびスメクタイトCと記す。いっぽう、110℃加熱後は、モンモリロナイト「三川」では9.8Åに収縮するものの、スメクタイトAとスメクタイトCでは001ピークの幅が広く、不明瞭なピークに変化した。したがって、スメクタイトAとスメクタイトCは、典型的なスメクタイトとは異なった性質を有していることが分かる。ただし、スメクタイトAとスメクタイトCは、X線回折分析では類似した性質を有していることが分かったので、本論ではスメクタイトAとスメクタイトCを同じものと見なしている。なお、図5において、3種類のスメクタイトの未処理定方位試料の底面間隔が異なるのは、それぞれ測定時の乾燥状態の相違によるものであると考えられる。

筆者らは、すでに坑井Bのコアから得られた比較的純度の高いスメクタイトについて（大久保ほか，2008），また今回の実験においてもスメクタイトCについて、蛍光X線分析によって化学組成を調べている。その結果からみると、いずれの試料とも鉄・マグネシウムに富むものの、八面体層の陽イオンの数が2に近い値だった。したがって、組成からは鉄サポナイトに近いものの、八面体層の陽イオン数からは2－八面体型のスメクタイトに近いことが示唆された。ただし、これらには前述した斜長石のほか、火山ガラスなども不純物として含まれると考えられ、純粋な粘土鉱物の化学組成として扱うにはデータの精度が十分ではない。したがって、本論では、スメクタイト類のどれかは断定せず、スメクタイトとした。

4.2 スメクタイトの含有量の推定

T1層中の粘土鉱物の標準鉱物としたスメクタイトCを用いて、酸化亜鉛を内部標準試料とする検量線を作成し、以下の近似式を求めた。なお、このときの相関係数（ r^2 ）は0.9931であった。

$$\text{スメクタイト含有量 (wt\%)} = 167.47 \times (I_c/I_s)^2 + 708.82 \times (I_c/I_s)$$

ここで、 I_c はスメクタイトのd001ピークの積分強度、 I_s は標準鉱物（酸化亜鉛）のd002ピークの回折強度である。なお、積分強度はバックグラウンドからのピーク面積、回折強度はピーク高に相当する。

この検量線に基づいて、プラグコアの端面試料中のスメクタイト含有量を推定した（表1）。ここで、スメクタイ

トの含有量は、コアの両端面試料の平均値とし、プラグコアの場合は端面試料を全て粉碎し、その粉末試料の一部を用いて測定した。いっぽう、ホールコアの場合は、すべてを粉碎するには量が多すぎるので、あらかじめ端面試料を4mm³、2mmの篩によって3段階の粒度に分けて、それぞれ秤量した。次に、4～2mmおよび2mm以下の試料について、縮分器を用いて分け、その一部から粉末試料を作成し、それぞれの試料中のスメクタイトの含有量を測定した。その後、スメクタイトの含有量を粒度毎の秤量結果で補正して端面試料のスメクタイト含有量とした。このとき、4mm以上の試料中のスメクタイト含有量は、4～2mmの試料の値を用いた。最後に、両端面試料の平均をもとめ、ホールコア中のスメクタイトの含有量とした。なお、坑井CのT1層コアは、比較的容易に粒子を分散させることが可能な未固結～半固結の火砕岩である。

4.3 コア試験・フラッド試験

フラッド試験で用いたホールコアとプラグコアのコア試験結果、およびフラッド試験による合成塩水の塩分濃度と水浸透率の相関を表1に、スメクタイト含有量と空気浸透率、および各コアで測定された水浸透率の最大値と最小値との相関を図6に示す。図6から明らかのように、いずれの浸透率とも、スメクタイトの含有量が大いほど低くなることが分かった。相関係数（ r^2 ）は、スメクタイト含有量と空気浸透率が0.79、水浸透率の最大値が0.85、水浸透率の最小値が0.92であり、スメクタイト含有量と浸透率は、良い相関があるといえる。したがって、スメクタイトの含有量は、岩石の浸透率に影響を与える主要な要因の1つであると結論される。

いっぽう、孔隙率と空気浸透率、および各コアで測定された水浸透率の最大値と最小値との相関をみると（図7）、孔隙率が大いほど浸透率が下がる傾向が見られた。相関係数（ r^2 ）は、0.25～0.35程度であるので、顕著な相関とはいえないが、一般的な傾向とは逆の結果であった。図6

図6 コアのスメクタイト含有量と空気浸透率、水浸透率の相関

(Kair；空気浸透率，Kwater max；最大水浸透率，Kwater min；最小水浸透率)

3) 4mmの篩には数cmに及ぶ試料も含まれる。

図7 コアの孔隙率と空気浸透率，水浸透率の相関
(Kair：空気浸透率，Kwater max：最大水浸透率，Kwater min：最小水浸透率)

図8 コアフラッド試験結果（合成塩水の塩分濃度とコアの水浸透率の変化）

と図7から，孔隙率とスメクタイト含有量が正の相関を示すことが推定されるが，この原因としては，スメクタイトが増加することによって，泥岩中の孔隙のような浸透率に寄与しない孔径の小さな孔隙が増加した可能性や，試料の乾燥によって粘土鉱物が多い試料ほどクラックが入りやすく，二次的に孔隙が増加した可能性などが考えられる。

フラッド試験で得られた合成塩水の塩分濃度と水浸透率の相関を図8に示す。図8から明らかなように，いずれの試料においても塩分濃度が下がると水浸透率が低下することが分かった。また，水浸透率の最小値と最大値の比を水浸透率の最大値が大きい方から順に並べると，W-2が0.72，W-3が0.44，W-1が0.24，W-4が0.05，P-2が0.005，P-1が0.002，P-3が0.0075となり，水浸透率が低いものほど，水浸透率の低下の割合が大きい傾向が見られた。さらに，水浸透率は，塩分濃度が低濃度になると，急激に低下する傾向がある。すなわち，図8における水浸透率の変化を示す直線の傾きが，W-1，W-2とW-3では塩分濃度が3,900 mg/l以下で大きくなり，W-4では7,700 mg/lから3,900 mg/lで大きくなり，P-2とP-1では13,000 mg/l以下で大きくなるとともに，6,600 mg/l以下でさらに顕著になった。このように，水浸透率が低いものほど，フラッド試験において水

浸透率の減少が著しくなり始める塩分濃度が，相対的に高くなる傾向も認められた。

4.4 スメクタイトの各種塩水による底面間隔の変化

スメクタイトAおよびモンモリロナイト「三川」に各種塩水を滴下した後のX線回折プロファイルを図9～図14に，底面間隔[d(001)値]を表2に，塩分濃度と底面間隔の相関を図15に示す。これらの図と表から明らかなように，いずれのスメクタイトにおいても，滴下する塩水の塩分濃度が低くなると，底面間隔が増加する傾向が認められた。この現象は，塩水の塩分濃度が低くなると，スメクタイトの層間に入る水分子（層間水）の量が増加し，膨潤したためであると考えられる。また，面間隔は，試料の種類と滴下した塩水の組成と濃度によって変化した。これは，試料毎に層間水の入り方が異なる結果であると考えられる。2種類のスメクタイトの底面間隔と塩水組成との関係（膨潤性）を以下に記す。

スメクタイトAに塩水を滴下したときの底面間隔は，合成塩水とNaCl溶液ではほぼ同じトレンド上の変化を示した（図9および図11）。すなわち，底面間隔は，塩分濃度が200,000 mg/lから50,000 mg/l間では15.12 Åから15.71 Åへ0.59 Å増加し，50,000 mg/lから2,000 mg/l間では，15.71 Åから18.39 Åへ2.68 Å増加した。このように底面間

図9 濃度の異なるNaCl溶液を滴下した後のスメクタイトAのXRDプロファイル

図10 濃度の異なるKCl溶液を滴下した後のスメクタイトAのXRDプロファイル

図 11 濃度の異なる合成塩水を滴下した後のスメクタイト A の XRD プロファイル

図 14 濃度の異なる合成塩水を滴下した後のモンモリロナイト「三川」の XRD プロファイル

図 12 濃度の異なる NaCl 溶液を滴下した後のモンモリロナイト「三川」の XRD プロファイル

図 13 濃度の異なる KCl 溶液を滴下した後のモンモリロナイト「三川」の XRD プロファイル

隔の変化は、塩分濃度が 50,000 mg/l と 33,000 mg/l の間で、高濃度側では相対的に緩やかに、低濃度側では急激に変化する傾向が認められた。また、底面間隔は、塩分濃度が 6,600 mg/l 以下では、18.2～18.4 Å 程度でほぼ一定であったものの、ピークの形状は、50,000 mg/l 以下では大局的に低濃度ほど、ピーク高に対してピーク幅が広くなる傾向が見られ

た。いっぽう、KCl 溶液を滴下したとき底面間隔は、塩分濃度が 200,000 mg/l から 2,000 mg/l 間で 13.12 Å から 16.20 Å へ 3.08 Å 増加した (図 10)。合成塩水や NaCl 溶液の場合と比べると、高濃度側の変化と低濃度の変化の仕方のコントラストが小さかった (図 15a)。

モンモリロナイト「三川」に塩水を滴下した時の変化も、スメクタイト A と同様に、合成塩水と NaCl 溶液ではほぼ同じようなトレンドを示した (図 12, 図 14 および図 15b)。すなわち、底面間隔は、塩分濃度が 200,000 mg/l から 66,000 mg/l 間では 15.36 Å から 15.49 Å へ 0.13 Å 増加した。塩分濃度が 66,000 mg/l 以下は、合成塩水では 13,000 mg/l で 18.67 Å へ 3.18 Å 増加し、NaCl 溶液では 20,000 mg/l で 18.78 Å へ 3.29 Å 増加し、それらよりも低濃度では合成塩水では 18.67 Å で、NaCl 水では 18.78 Å で一定であった。

このように、底面間隔は、塩分濃度が 66,000 mg/l 以上では相対的に緩やかな変化を示し、低濃度側では急激な変化を示した。さらに、ピークの形状は、50,000 mg/l 以下では低濃度ほど、ピーク高に対してピーク幅が広くなる傾向が見られ、2,000 mg/l 以下ではピークが判別できなくなった。いっぽう、KCl 溶液では、200,000 mg/l から 4,000 mg/l の間で、底面間隔が 12.27 Å から 18.02 Å へ 7.75 Å 増加し、2,000 mg/l でも 18.02 Å であった (図 13)。この間、200,000 mg/l から 20,000 mg/l 間で 3.19 Å 増加し、10,000 mg/l から 4,000 mg/l 間で 2.47 Å 増加した。このように、底面間隔は、低濃度側に向かって徐々に大きくなるものの、特に急激な変化を示したのは 10,000 mg/l 以下であった。

これらの事実から、スメクタイト A とモンモリロナイト「三川」の塩水に対する膨潤性の特徴は、以下の 4 点にまとめられる。

- ① 塩水を滴下したときのスメクタイト A とモンモリロナイト「三川」の底面間隔は、いずれにおいても合成塩水と NaCl 溶液ではほぼ同じ傾向を示し、KCl 溶液では同じ濃度の NaCl 溶液や合成塩水と比べて底面間隔が小さく、膨潤しにくい傾向のあることが分かった。これは、K イオンがスメクタイトの層間に入ることによって、層間水が入りにくくなった結果と考えら

図 15 滴下する塩水の塩分濃度とスメクタイトの底面間隔の変化 (a;スメクタイト A, b;モンモリロナイト「三川」)

れる。

- ② 合成塩水または NaCl 溶液を滴下したときの底面間隔の変化は、スメクタイト A とモンモリロナイト「三川」のいずれにおいても、高濃度側で変化が小さく、低濃度側で変化が大きくなる傾向が見られたが、変化が急激になり始める濃度は、スメクタイト A では 20,000 mg/l 程度であり、モンモリロナイト「三川」では 50,000 mg/l 程度であった。このことは、スメクタイト A は、モンモリロナイト「三川」よりも、層間水が入りにくいことを示していると考えられる。
- ③ KCl 溶液を滴下したときの底面間隔は、濃度が 50,000 mg/l 付近を境に、高濃度側ではスメクタイト A の方が大きく、低濃度側ではモンモリロナイト「三川」の方が大きかった。このことから、スメクタイト A はモンモリロナイト「三川」と比べて、高濃度では K イオンが層間に入りにくいものの、いったん入ると低濃度になっても放出され難い性質を有しているといえる。また、モンモリロナイト「三川」は、KCl 溶液であっても濃度が 4,000 mg/l 以下では、NaCl 溶液や合成塩水と同等に膨潤することが分かった。
- ④ いずれの試料においても、滴下する溶液の塩分濃度が低くなると、X 線回折ピークの形状がブロードに変化する傾向が認められた。特に、モンモリロナイト「三川」では、塩分濃度が 4,000 mg/l 以下になると KCl 溶液であってもこの傾向は顕著であり、2,000 mg/l 以下ではピークの識別が難しくなった。このことは、低濃度の塩水ほど層間水の入り方が不規則になったことを示しており、水分子が積極的に層間に吸い込まれる内部膨潤と呼ばれる現象（須藤，1974）が起こっている可能性もある。いっぽう、スメクタイト A では清水滴下後でもピークは残っており、モンモリロナイト「三川」に比べ水分子を吸収しにくい特徴を有していると考えられる。

これらの結果とフラッド試験の結果を比較すると、T1 層火砕岩の水浸透率の変化と含まれるスメクタイトの膨潤特性が調和的であったといえる。すなわち、スメクタイト含有量が多い試料ほど浸透率が下がったことに加え、フ

ラッド試験において、合成塩水の濃度が低くなるにつれて、急激に水浸透率が低くなったことは、低塩分濃度においてスメクタイトの膨潤が進んだことと調和的な結果であると考えられる。また、フラッド試験で粘土鉱物が多い試料ほど水浸透率の低下が大きかった事実は、スメクタイトの多い試料ほど、スメクタイトの膨潤の影響が顕著に現れた結果であると考えられる。したがって、T1 層コアの浸透率は、それに含まれるスメクタイトの塩水に対する膨潤性によって変化すると考えられる。

以上のように、岩石の水浸透率は、もともと含まれる粘土鉱物の量、膨潤性、および水の組成と濃度に大きく依存することが分かった。したがって、これらの関係を定量的に把握することは、坑廃水の効率的な地下還元をデザインする上で重要である。例えば、坑廃水還元対象層が、要求される浸透率以下にならないように塩分濃度を調整することも可能になると考えられる。

5. ま と め

勇払地域滝の上層火砕岩類「T1 層」の空気および水浸透率は、粘土鉱物が多いほど低くなる傾向があり、さらに水浸透率は水の塩分濃度が下がるほど低下することが分かった。この結果は、粘土鉱物が滴下する水の塩分濃度が下がるほど大きく膨潤するために、母岩の水浸透率を下げた結果であると解釈した。同様の傾向は、T1 層以外でも、スメクタイトを含む地層には適用できると考えられる。また、坑廃水処理ばかりでなく、地層水による生産層の浸透率への影響などを考慮する上でも重要な知見となると考えられる。

いっぽう、T1 層のスメクタイトと標準鉱物のモンモリロナイト「三川」では、塩水に対する膨潤特性が異なっていた。同様のことは自然界の粘土鉱物についても、当然、起こりうるはずである。したがって、効率的な坑廃水の還元計画をデザインするためには、対象となる地域毎に流体の組成や濃度と粘土鉱物の膨潤特性の関係を把握することが重要であると考えられる。

なお、本研究においては、スメクタイトの含有量の推定に用いた標準鉱物の採取（水篩作業）や、フラッド試験に

は相当な時間を費やした。また、得られた粘土鉱物は、機械的に非常に脆く、わずかな刺激によってもX線回折強度が変化することが分かった。今後、同様の検討をされる場合は、試料処理に関しても慎重な検討が必要であることを付す。

謝 辞

本稿をまとめるにあたり、石油資源開発株式会社技術研究所長の佐藤 徹所長、探鉱本部探鉱計画室の河合展夫室長、開発本部開発計画室の青山榮享室長には、データの公表を許可して頂きました。また、技術研究所の岡部 孝油層グループ長、高橋孝志氏、洲崎照夫氏、杉山 裕氏には、実験の指導や助言を賜りました。さらに、技術研究所分析グループの古川百代さん、中村千秋さん、大野邦子さんには実験の補助、特に粘土鉱物の採取には当たっては忍耐強く丁寧な作業をしていただきました。ここに記して感謝の意を表します。

SI単位換算係数

$$\text{psi} \times 6.894757 \text{ E}+03 = \text{Pa}$$

引 用 文 献

栗田裕司・横井 悟，2000：中央北海道南部における新生代テクトニクスの変遷と油田構造形成．石技誌，65(1)，

58-70.

宮脇律郎・佐野貴司・大橋文彦・鈴木正哉・小暮敏博・奥村大河・亀田 純・梅染卓也・佐藤 努・千野大輔・弘山郁織・山田裕久・田村堅志・森本和也・上原誠一郎・八田珠郎，2010：日本粘土学会参考試料の分析・評価．粘土科学，48(4)，158-198.

岡村 聡・堀口拓也・大久保 進，2010：中央北海道，勇払油ガス田地域の中新世火山岩の産状．日本地球惑星科学連合2010年大会（千葉，幕張）．

大久保 進，2001：火山岩貯留岩の成立条件—孔隙の形成と保存—．石技誌，66(1)，68-80.

大久保 進・中島秀幸・洲崎照夫，2008：北海道勇払地域滝の上層火砕岩中の粘土鉱物の浸透率におよぼす影響．地質学会講演要旨集．

大久保 進・吾妻高志・浜田康史・横井 悟・岡村 聡・秋葉典克，1999：勇払油ガス田，あけぼの構造の滝の上層貯留岩について．石油資源開発株式会社技術研究所研究報告，No.14，9-17.

石油技術協会，2004：勇払油・ガス田．石油・天然ガス資源の未来を拓く—最前線からのメッセージ—，56-68.

須藤俊男，1974：粘土鉱物学．498p，岩波書店．

津久井雅志・鈴木雄一，1995：玄武岩質マグマの発泡過程；1983年三宅島火山のマグマ噴火とマグマ水蒸気噴火の比較．火山，40(6)，395-399.