裏日本油田地域における第三系堆積岩の粘土鉱物 ならびに水性反応に関する研究 (第2報)

沖 野 文 吉*

(昭和36年1月5日受理)

Studies on Clay Minerals and Some Properties of Sedimentary Rocks in Oil-bearing Areas in Japan (2)

By

Bunkichi OKINO

Abstract: In this paper, the author describes about clay minerals in shales by X-ray diffraction methods.

4. X線廻折法による粘土鉱物の研究

粘土鉱物の研究にX線廻折法を利用する方法は、現在最も広く行われている常套手段である。筆者もすでに2, 3の方法によつて頁岩ならびに油礫岩のX線廻折を行ない、含有粘土鉱物の定性および定量を試み、その結果の一部はすでに2回に亘り粘土科学討論会¹⁾で発表した。この場合最も重要な点の1つは供試料の調整法と乾燥ならびに廻折時における相対湿度である。例えば、powder random 法では orientation 法に比較して、試料の粒度の差異によつてピークの強さにかかなりの相違がある。また、他の鉱物を多量に含有する試料に対しては、粘土鉱物のピークが非常に弱くなり、かつまた不鮮明となる。したがつて、本論文においてはすべて suspension ならびに powder orientation 法によつて試料を調整した。相対湿度はモンモリロナイトの吸着水に影響を与え、廻折ピークの解析上、Na-モンモリロナイト、Ca-モンモリロナイトの含有量を計算する場合に特に重要な役割を果すものであるが、本論文では、装置の都合もあり既報に順じて従来の方法に統一せざるを得なかつた。頁岩試料は、粘土鉱物の諸性質をより完全に調査するため、1種類の頁岩に対して、そのままの原鉱粉末と(第1報)3項の分散能ならびに膨潤能の研究で得ら

れた C₁ および C₂ の3種のフラクションについて、それぞれ次の研究を行なつた。すなわち

- i) 常温中における粘土鉱物の種類・特長ならびに定性的量比
- ii) 450°C ならびに 600°C 1 H 加熱後における粘土鉱物ピークの変化
- iii) 6 N 塩酸で 85~90°C 30 分加熱処理後における粘土鉱物の変化
- iv) エチレンジグリコール処理による粘土鉱物ピークの変化

4.1 実験法

4.1.1 常温中における粘土鉱物の種類・特長ならびに定性的量比

原鉱粉末、C₂ 試料はすべて乳鉢で均一に微粉碎後、一定量(約0.2 g)を縦4.9 cm, 横2.9 cm, 厚さ0.1 cmのスライドガラスにとり、少量の蒸溜水を加え十分にぬりのばして均一なフィルムを作り、室温中で乾燥し供試料とした。C₁ 試料は3項の分散能測定中における遠心分離後の懸濁液を、そのままピペットで一定量同型のスライドガラス上にとり、室温中で乾燥して供試料とし、2° から 28° まで低角度から高角度に向つて廻折を行なつた。使用した廻折条件はすべて、Target, Cu (K₂), Filter, Ni, Voltage, 30 kV, Current, 15 mV, Count Full Scale, 400 c/s, Multiplier, 1.0, Time Constant, 4 sec, Scanning Speed, 1°/min, Chart Speed 1 cm/min.

* 石油資源 K.K. 技術研究所

1) 粘土科学の進歩 (1, 2) 技報堂

Divergency 1° , Receiving slit 0.2 mm, Soler slit 1 であるが, scale factor のみは, 試料によつてそれぞれ 8, 16, 32 を選択的に使用した。原則として原磁に対しては scale factor はすべて 8 を, C_1 , C_2 に対しては 16 ~ 32 を使用した (トニカ SK. 1 のみは原則として 8 を使用した)。

4.1.2 450°C ならびに 600°C 加熱後における粘土鉱物の変化

4.1.1 の研究において 7Å ピークが特に顕著に現われている試料および特長のある試料を選び, 450°C ならびに 600°C 1 H 加熱後において, 粘土鉱物ピークがいかに変化するかを研究した。原磁, C_2 試料に対しては 4.1.1 と同様な方法で, C_1 試料に対しては 3 項の研究で得られた蒸発乾固後の試料を用い, C_2 と同様な方法で供試料を作り, まず加熱前の粘土鉱物を調べるために, 再度 4.1.1 と同一条件で 2° から 14° まで低角度から高角度に向つて廻折を行なつた後, それぞれ同一試料を 450°C ならびに 600°C に 1 H 恒温電気炉中で加熱後, 常温と同一条件下に 2° から 14° まで廻折を行なつた。なお参考として, モンモリロナイトの代表に Na-モンモリロナイトである国峰ベントナイトと, Ca-モンモリロナイトであるテキサスベントナイトの 2 種を, クロライトの代表として台湾南部の頁岩を, またカオリンの代表として木節粘土および北海道登川夾炭層粘土を使用して同様な加熱処理を行ない, 粘土鉱物ピークの変化を研究した。

4.1.3 6 N. 塩酸処理による粘土鉱物の変化

7Å ピークがクロライトであるかカオリンであるか, あるいは両者の混合物であるか否か, また他の粘土鉱物, 特にモンモリロナイトピークがどのように変化するかを研究するために, 4.1.2 の加熱変化の研究に使用したと同一試料について塩酸処理を行なつた。すなわち, 4.1.2 の研究に使用したと同一な末処理試料を, それぞれ約 1 g づつ試験管にとり, 5 倍容の 6 N. 塩酸を加えてよく振盪し, $85\sim 90^\circ\text{C}$ の湯煎内で 30 分間反応せしめる。反応終了後水洗の目的で, これら各試料に約 10 倍容の蒸溜水を加えて 7,000 rpm で 10 分間遠心分離を行ない, この操作を 3 回繰り返して塩酸分を完全に除去する。そして完全に水洗した試料を 4.1.1 と同様な方法でスライドガラス上に張り付け, 室温中で乾燥後, 2° から 14° まで低角度から高角度に向つて廻折した。廻折条件は, scale factor のみは原則として 8 を使用したが, その他は 4.1.1 と同一である。また 30 分処理では 7Å ピークが完全に消失しない試料については, さらに処理時間を長くし, 1 H および 2 H 処理を行なつた。なお参考のために加熱処理の場合と同様に, モンモリロナイ

トの代表として国峰ベントナイトとテキサスベントナイトを, クロライトの代表として台湾南部の頁岩を, またカオリンの代表として木節粘土および北海道登川夾炭層粘土を使用して, 塩酸処理を行い, ピークの変化を研究した。

4.1.4 エチレングリコール処理

14~15 Å ピークがモンモリロナイトが主体であるか否かを確認するために, またモンモリロナイトとイライトの mixed layer を分離するために, エチレングリコール処理を行なつた。4.1.2 および 4.1.3 に使用したと同一の末処理試料について 4.1.1 と同様な方法で試料を作り, エチレングリコールを噴霧状にして均一にふりかけ, デシケーター中で 24 H 乾燥後供試料とし, 4.1.2 と同一条件で 2° から 14° まで低角度から高角度に向つて廻折を行なつた。

4.2 表現法

4.1.1 の結果は第 11 表 a~c の 1 例で示すように(註) a) 粘土鉱物比, b) 含有鉱物の定性的表示, c) 14~15 Å ピークの特長 (Y/X) および d) 粘土鉱物ピークの特長という表現で表わした。

a) 粘土鉱物比とは含有粘土鉱物の相対的量比を示すものであつて, 定量的な量比を示すものではないが, 粘土鉱物の定性的含有比を知るために求めたものであり, 次の方法によつて計算した。すなわち, それぞれの廻折曲線において, プラニメーターにより 7Å , 10Å , および 14~15 Å ピークの面積を数回測定して平均値をとり, 加熱処理および塩酸処理の結果から, 7Å ピークが (002) のクロライトが主体であつて, カオリンはほとんど含有されていないことを確認後, (001) のクロライトの量として, 7Å ピークの面積の $1/2$ を使用した。(001) のモンモリロナイトの量は, 加熱処理およびエチレングリコール処理によるピークの移動から, 14~15 Å ピークがモンモリロナイトであることを確認後, 14~15 Å ピークの面積から共存しているクロライトの量として, 7Å ピークの $1/2$ の面積を差引いた面積を使用した。また (001) のイライトの量は 10Å ピークの面積をそのまま使用し, それぞれの面積の 100 分比からモンモリロナイト・イライト・クロライトの相対的量比を求めた。また, quartz, zeolite の大きさは面積をそのまま使用した。

b) 含有鉱物の定性的表示とは, 廻折ピークの大きさ, ならびに粘土鉱物比から判断して, それぞれの試料中に含有されている鉱物の量を定性的に表わしたものであつて, それぞれ, major, large, moderate, small, な

(註) 他の図, 表は紙面の関係上省略する。

第 11 表 a ト = カ SK 1 号井黒色頁岩 X 線廻折図解析結果
(原 礫)

深 度 (m)	原礫中の粘土鉱物比 (面積比)			Q. (cm ²)	含有鉱物の定性的表示				14-15 Å ピークの特長 Y/X	粘土鉱物ピークの特長
	M.	I.	Chl.		Q.	M.	I.	Chl.		
320					Major	Large	Moderate	Moderate	1.0	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
365	93.0	4.6	2.4	2.8	Large	Major	Small	Small	16.7	10-15連 (I.C.M.) W.
395	69.8	22.2	8.0	4.7	Major	Large	Moderate	Small	1.6	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
420	86.6	8.6	4.8	5.0	Major	Large	Small	Small	2.5	10-15連 (I.C.M.) W.
432	92.4	4.8	2.8	3.3	Major	Large	Small	Small	2.0	10-15連 (I.C.M.) W.
445	89.8	6.5	3.7	5.2	Major	Large	Small	Small	2.7	10-15連 (I.C.M.) W.
458	84.1	12.1	3.8	3.4	Major	Large	Moderate	Small	1.6	10-15連 (I.C.M.) M.
477	89.2	8.1	2.7	2.0	Major	Large	Small	Small	1.0	10-15連 (I.C.M.) M.
485	84.0	9.7	6.3	4.7	Major	Large	Small	Small	1.8	10-15連 (I.C.M.) S.
571	88.0	8.0	4.0	5.3	Major	Large	Small	Small	1.8	10-15連 (I.C.M.) S.
581	73.9	23.9	2.2	3.6	Major	Moderate	Moderate	Small	0.9	10-15連 (I.C.M.) S.
600	92.0	4.8	3.2	3.7	Major	Large	Small	Small	2.6	10-15連 (I.C.M.) M.
610	96.6	0	3.4	3.5	Major	Large	Trace	Small	2.0	10-15連 (I.C.M.) W.
620	95.2	3.8	1.0	4.0	Major	Large	Small	Trace	1.6	10-15連 (I.C.M.) W.
630	96.9	2.1	1.0	2.7	Large	Major	Small	Trace	4.5	10-15連 (I.C.M.) W.
539	95.9	3.3	0.8	5.0	Major	Large	Small	Trace	7.1	10-15連 (I.C.M.) W.
650	94.8	4.4	0.8	3.2	Major	Large	Small	Trace	3.5	10-15連 (I.C.M.) W.
660	96.5	3.3	0.2	3.3	Major	Large	Small	Trace	4.0	10-15連 (I.C.M.) W.
670	96.0	3.7	0.3	3.9	Major	Large	Small	Trace	4.8	10-15連 (I.C.M.) W.
680	89.8	8.1	2.1	4.1	Major	Large	Small	Small	2.9	10-15連 (I.C.M.) W.
690	90.9	7.7	1.4	4.2	Major	Large	Small	Small	3.7	10-15連 (I.C.M.) W.
690 Core	76.1	16.8	7.1	5.4	Major	Large	Moderate	Small	1.7	10-15連 (I.C.M.) M.
700	86.1	9.3	4.6	4.4	Major	Large	Small	Small	2.6	10-15連 (I.C.M.) M.
720	60.3	24.1	15.6	4.6	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.6	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
730	53.3	20.0	26.7	3.8	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.1	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
760	57.9	26.3	15.8	5.3	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.2	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
770	46.8	32.3	20.9	3.1	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.0	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
860	69.8	20.6	9.6	4.6	Major	Large	Moderate	Small	1.8	10-15連 (I.C.M.) S.
880	56.8	29.5	13.7	4.1	Major	Moderate	Moderate	Moderate	2.0	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
910	58.1	30.2	11.7	3.6	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.7	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
930	60.3	24.1	15.6	3.7	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.7	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
940	66.3	23.1	10.6	4.7	Major	Large	Moderate	Moderate	1.6	10-15連 (I.C.M.) M.
950	57.1	26.2	16.7	4.2	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.4	10-15連 (I.C.M.) M.
960	41.3	39.1	19.6	4.5	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.0	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
990	34.5	34.5	31.0	6.7	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.0	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
1000	37.5	35.0	27.5	4.0	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.5	10-15連 (I.C.M.) VW
1020	55.9	23.5	20.6	3.7	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.0	10-15連 (I.C.M.) VW.
1060	16.7	40.0	43.3	5.9	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.0	10-15連 (I.C.M.)
1180	55.9	23.5	20.6	4.5	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.7	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
1190	63.9	25.0	11.1	2.5	Major	Moderate	Moderate	Moderate	2.1	10-15連 (I.C.M.) M.
1200	88.0	11.1	1.0	3.8	Major	Large	Moderate	Small	2.7	10-15連 (I.C.M.) VW.
1260	63.2	26.3	10.5	3.5	Major	Moderate	Moderate	Moderate	1.1	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多

第11表 b トニカ SK 1 号井黒色頁岩X線廻折図解析結果
 (1800 rpm 5分遠心分離懸濁部)

深 度 (m)	C ₁ 中の粘土 鉱物比 (面 積比)			Q. (cm ²)	含有鉱物の定性的表示				14-15 Å ピー クの特 長 Y/X	粘土鉱物ピークの特長
	M.	I.	Chl.		Q.	M.	I.	Chl.		
320	78.6	12.5	8.9	0.6	Small	Large	Moderate	Moderate	2.3	10-15連 (I.C.M.) M.
365	93.4	4.9	1.7	0.2	Trace	Major	Small	Small	6.6	10-15連 (I.C.M.) W.
395	79.7	16.7	3.6	0.4	Small	Large	Moderate	Small	4.3	10-15連 (I.C.M.) S.
420	88.6	10.3	1.1	0.4	Small	Major	Moderate	Small	9.2	10-15連 (I.C.M.) M.
432	95.4	3.8	0.8	0.5	Small	Major	Small	Trace	5.0	10-15連 (I.C.M.) W.
445	89.4	8.8	1.8	0.3	Trace	Major	Moderate	Small	4.4	10-15連 (I.C.M.) W.
458	93.5	5.1	1.4	0.8	Small	Major	Small	Small	8.3	10-15連 (I.C.M.) W.
477	92.0	6.5	1.5	0.5	Small	Major	Small	Small	4.1	10-15連 (I.C.M.) M.
485	90.8	6.9	2.3	0.7	Small	Major	Small	Small	4.6	10-15連 (I.C.M.) W.
571	90.4	8.1	1.5	0.2	Trace	Major	Moderate	Small	7.4	10-15連 (I.C.M.) M.
581	93.8	4.9	1.3	0.7	Small	Major	Small	Small	6.8	10-15連 (I.C.M.) W.
600	96.0	3.4	0.6	0.4	Small	Major	Small	Trace	5.0	10-15連 (I.C.M.) W.
610	95.4	4.1	0.5	0.3	Small	Major	Small	Trace	4.6	10-15連 (I.C.M.) M.
620	97.5	2.2	0.3	0.2	Trace	Major	Small	Trace	8.5	10-15連 (I.C.M.) W.
630	97.5	2.0	0.5	0.5	Small	Major	Small	Trace	7.7	10-15連 (I.C.M.) W.
639	95.1	4.1	0.8		Trace	Major	Small	Trace	10.0	10-15連 (I.C.M.) W.
650	94.2	5.0	0.8	0.1	Trace	Major	Small	Trace	5.7	10-15連 (I.C.M.) W.
660	96.1	3.7	0.2	0.2	Trace	Major	Small	Trace	11.0	10-15連 (I.C.M.) W.
670	90.5	7.8	1.7	0.7	Small	Major	Moderate	Small	6.1	10-15連 (I.C.M.) M.
680	89.4	8.4	2.2	0.7	Small	Major	Moderate	Small	7.0	10-15連 (I.C.M.) M.
690	92.5	5.6	1.9	0.4	Trace	Major	Small	Small	3.5	10-15連 (I.C.M.) W.
690 Core	90.9	7.5	1.6	0.7	Small	Major	Small	Trace	3.1	10-15連 (I.C.M.) M.
700	93.3	3.9	2.8	0.7	Small	Major	Small	Small	6.1	10-15連 (I.C.M.) M.
720	74.5	13.7	11.8	0.3	Small	Large	Moderate	Moderate	2.8	10-15連 (I.C.M.) M.
730	66.7	21.7	11.6	0.6	Small	Large	Moderate	Moderate	2.8	10-15連 (I.C.M.) M.
760	75.5	14.1	10.4	0.5	Small	Large	Moderate	Moderate	3.3	10-15連 (I.C.M.) S.
770	83.0	8.0	9.0	0.7	Small	Large	Moderate	Moderate	2.0	10-15連 (I.C.M.) M.
860	73.8	16.7	9.5	0.3	Small	Large	Moderate	Moderate	1.4	10-15連 (I.C.M.) S.
880	74.6	16.4	9.0	0.5	Small	Large	Moderate	Moderate	2.4	10-15連 (I.C.M.) S.
910	82.5	11.1	6.4	0.5	Small	Large	Moderate	Small	2.0	10-15連 (I.C.M.) M.
930	78.0	14.6	7.4	0.7	Small	Large	Moderate	Small	1.0	10-15連 (I.C.M.) Mixed layer clay 多
940	78.7	13.3	8.0	1.1	Small	Large	Moderate	Moderate	3.8	10-15連 (I.C.M.) S.
950	71.9	17.5	10.6	0.5	Small	Large	Moderate	Moderate	1.4	10-15連 (I.C.M.) M.
960	54.7	21.9	23.4	0.5	Small	Moderate	Moderate	Moderate	1.5	10-15連 (I.C.M.) M.
990	68.8	14.9	16.3	0.8	Small	Large	Moderate	Moderate	1.7	10-15連 (I.C.M.) VW.
1000	84.9	7.9	7.2	0.5	Small	Large	Small	Small	6.0	10-15連 (I.C.M.) M.
1020	45.2	28.6	26.2	0.5	Small	Moderate	Moderate	Moderate	1.1	10-15連 (I.C.M.) VW.
1080	70.0	17.5	12.5	1.0	Mod- erate	Large	Moderate	Moderate	2.1	10-15連 (I.C.M.) S.
1190	77.7	12.8	10.5	0.2	Small	Large	Moderate	Moderate	5.3	10-15連 (I.C.M.) VW.
1260	76.4	17.6	6.0	0.6	Small	Large	Moderate	Small	3.3	10-15連 (I.C.M.) S.
1440	94.8	2.9	2.3	0.5	Small	Major	Small	Small	7.4	10-15連 (I.C.M.) W.
1490	97.6	1.2	1.2	0.5	Small	Major	Small	Small	5.9	10-15連 (I.C.M.) VW.

第 11 表 c トニカ SK 1 号井黒色頁岩 X 線廻折図解析結果
(1800 rpm 5 分遠心分離沈澱懸濁部)

深 度 (m)	C ₂ 中の粘土 鉱物比 (面 積比)			Q. (cm ²)	含有鉱物の定性的表示				14-15 Å ピー クの特 長 Y/X	粘土鉱物ピークの特長
	M.	I.	Chl.		Q.	M.	I.	Chl.		
320	60.3	25.2	14.5	3.2	Large	Large	Moderate	Moderate	2.4	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
365	91.9	5.9	2.2	1.1	Moderate	Major	Small	Small	5.2	10-15連 (I.C.M.) W.
395	79.7	13.9	6.4	1.0	Moderate	Large	Moderate	Small	1.6	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
420	90.8	7.8	1.4	0.6	Small	Major	Small	Small	4.1	10-15連 (I.C.M.) W.
432	92.4	6.1	1.5	1.5	Small	Major	Small	Small	6.8	10-15連 (I.C.M.) W.
445	88.9	8.1	3.0	2.1	Large	Large	Small	Small	2.8	10-15連 (I.C.M.) W.
458	92.6	6.7	0.7	0.9	Small	Major	Small	Small	4.8	10-15連 (I.C.M.) M.
477	63.1	4.3	2.6	1.1	Small	Major	Small	Small	4.2	10-15連 (I.C.M.) W.
485	75.0	15.9	9.1	7.6	Major	Moderate	Small	Small	2.8	10-15連 (I.C.M.) VW.
571	87.8	7.9	4.3	1.6	Moderate	Major	Small	Small	3.3	10-15連 (I.C.M.) W.
581	94.5	4.2	1.3	1.3	Small	Major	Small	Small	9.7	10-15連 (I.C.M.) W.
600	95.5	3.8	0.7	1.0	Small	Major	Small	Small	5.9	10-15連 (I.C.M.) W.
610	95.4	3.5	1.1	1.7	Moderate	Major	Small	Small	8.4	10-15連 (I.C.M.) W.
620	82.3	12.9	4.8	2.8	Major	Moderate	Small	Small	2.0	10-15連 (I.C.M.) VW.
630	97.3	1.6	1.1	2.8	Moderate	Major	Small	Small	8.4	10-15連 (I.C.M.) W.
639	97.4	2.0	0.6	0.9	Small	Major	Small	Trace	8.4	10-15連 (I.C.M.) W.
650	94.0	4.5	1.5	3.4	Large	Large	Small	Small	4.9	10-15連 (I.C.M.) W.
660	97.2	1.9	0.9	0.4	Small	Major	Small	Trace	5.1	10-15連 (I.C.M.) W.
670	89.2	7.2	3.6	1.9	Large	Major	Small	Small	3.3	10-15連 (I.C.M.) W.
680	89.6	7.6	2.8	2.7	Large	Major	Small	Small	6.5	10-15連 (I.C.M.) W.
690	90.4	5.6	4.0	5.8	Major	Large	Small	Small	3.1	10-15連 (I.C.M.) M.
690 Core	86.6	9.8	3.6	1.0	Moderate	Major	Moderate	Small	3.6	10-15連 (I.C.M.)
720	72.6	18.3	9.1	2.6	Large	Large	Moderate	Moderate	3.0	10-15連 (I.C.M.) M.
730	67.8	19.4	12.8	2.6	Large	Large	Moderate	Moderate	2.0	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
760	78.7	13.1	8.2	1.9	Moderate	Large	Moderate	Moderate	3.4	10-15連 (I.C.M.) M.
770	72.8	19.9	7.3	1.5	Moderate	Large	Moderate	Moderate	2.3	10-15連 (I.C.M.) S.
860	72.4	19.2	8.4	2.3	Moderate	Large	Moderate	Moderate	2.3	10-15連 (I.C.M.) M.
880	77.2	14.8	8.0	2.6	Moderate	Large	Moderate	Moderate	2.6	10-15連 (I.C.M.) M.
910	67.5	23.7	8.8	1.9	Moderate	Large	Moderate	Moderate	2.3	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
930	68.8	19.6	11.6	2.5	Large	Large	Moderate	Moderate	1.3	10-15連 (I.C.M.) M.
940	65.9	20.3	13.8	3.2	Large	Large	Moderate	Moderate	1.2	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
950	77.1	14.2	8.7	3.5	Large	Large	Moderate	Moderate	3.8	10-15連 (I.C.M.) M.
960	65.1	23.8	11.1	1.3	Moderate	Large	Moderate	Moderate	1.8	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
990	73.2	14.6	12.2	1.9	Moderate	Large	Moderate	Moderate	3.1	10-15連 (I.C.M.) M.
1000	82.4	7.8	9.8	2.0	Moderate	Large	Small	Moderate	3.2	10-15連 (I.C.M.) W.
1020	65.4	23.1	11.5	2.7	Large	Moderate	Moderate	Moderate	1.2	10-15連(I.C.M.)Mixed layer clay 多
1080	58.1	30.2	11.7	11.4	Large	Moderate	Moderate	Moderate	1.7	10-15連 (I.C.M.) S.
1190	79.8	13.1	7.1	2.0	Moderate	Large	Moderate	Small	3.0	10-15連 (I.C.M.) S.
1260	76.0	15.5	8.5	2.9	Large	Large	Moderate	Moderate	3.3	10-15連 (I.C.M.) W.

らびに trace の5つの表現を用いた。major とは他のピークが比較的小さく、1つだけ著しく大きいものに対して使用した。large とはピークの大きいものに対して使用した。moderate とはピークが比較的大きいものと、原則として粘土鉱物比が10%以上のものに対して使用した。small とはピークが小さいものと、粘土鉱物比が1%以上10%以下のものに対して使用した。trace とはピークが著しく小さいものと、粘土鉱物比が1%以下のものに対して使用した。

c) 10~15 Å ピークの特長 (Y/X) とは、モンモリロナイトの良否、ピークの尖鋭度を示すものであつて、ピークの高さをYとし、その中点を通る幅の長さをXとして Y/X の値で示した。この値が大きいほどピークは sharp であり、小さいほど broad となる。

d) 粘土鉱物ピークの特長とは mixed layer clay を含んでいるか否か、イライト・クロライト・モンモリロナイトが mixed layer をなしているか否かを示すものであつて、mixed layer clay がある場合にはピークが連続反射をなしているから、10-15 連 (I.C.M.) という表現を用いた。この大きさを i) Mixed Layer Clay 多, ii) S. (strong), iii) M. (medium), iv) W. (weak), v) VW. (very weak) の5段階に別けて表わした。mixed layer clay 多とはモンモリロナイトピークの形状が著しく崩れ、かつ mixed layer clay 部の面積が特に大きい場合であり、S. とは mixed layer clay 部の面積が大きく、連続反射が強い場合であり、M. とは mixed layer clay 部の面積が比較的大きく、連続反射が中程度に強い場合であり、W. とは mixed layer clay 部の面積が小さく、連続反射が弱い場合であり、VW. とは連続反射が特に弱い場合である。また、連続反射がない場合、モンモリロナイトピークのイライト側にハのある場合には Shd. ($\sim$ Å) なる表現を用いた。Shd. とは Shoulder の略号であつて、この大きさも S.M.W. の3段階に別けて表わした。なお、連続反射がなく、ピークが非常に鮮明な場合には空白のまゝとした。

4.3 考察

各坑井の頁岩試料について粘土鉱物の諸性質を究明するために種々の面から検討を行なつた。先ず結果の総括的な考察から始めることにしよう。

4.3.1 7 Å ピークの判定

(i) 加熱処理による変化

(a) 450°C で1H 加熱処理することにより研究に供した頁岩は、牧 R 2, 安田 R 7, 松代 R 3 の頁岩の中の数個の試料を除き、いずれも 7.0~7.2 Å ピークが著しく減少して処理前の半量または痕跡程度となる。

(b) 600°C で1H 加熱処理することにより 450°C

で多少残存した 7.0~7.2 Å ピークもさらに著しく減少して痕跡程度が完全に消失する。

(c) このような傾向は同一頁岩試料の場合には原鉱よりも C₁, C₂ の方が顕著である。

(d) カオリンの代表として研究した木節粘土および北海道夾炭層粘土の 7 Å ピークは、450°C 加熱では殆んど変化しないが、600°C 加熱後には完全に消失する。

(e) クロライトの代表として研究した台湾南部の頁岩の 7 Å ピークは、450°C 加熱後には加熱前の $\frac{1}{2}$ に減少し、600°C 加熱後には $\frac{1}{17}$ に減少する。

(ii) 6N. 塩酸処理による変化

(a) 研究に供した頁岩試料の大部分は 6N. 塩酸 30 分処理によつて 7 Å ピークが著しく減少して、完全に消失するか痕跡程度になるが、完全には消失しないものもある。

(b) その中で、牧 R 2, 松代 R 3, 安田 R 7 の頁岩の一部には著しくは減少するが、完全には消失せず、相当量残存し、1H 処理後においても依然として僅かながら残存するものがある。

(c) カオリンの代表として研究した木節粘土および北海道登川夾炭層粘土の 7 Å ピークは、6N. 塩酸 30 分、1H 処理によつては殆んど変化しない。

(d) クロライトの代表として研究した台湾南部頁岩の 7 Å ピークは 6N. 塩酸 30 分処理によつて著しく減少するが完全には消失せず僅かながら残存する。さらに 1H 処理後においても 30 分処理後と同程度に残存している。

以上の加熱および塩酸処理の結果から研究に供した頁岩の 7 Å ピークはカオリンは殆んど含有せず完全な (002) のクロライトを表わしていると考えられる。また牧 R 2, 松代 R 3, 安田 R 7 のクロライトは結晶性の良好な塩酸に汚され難いものであると考えられる。

4.3.2 14~15 Å ピークの判定

(i) エチレングリコール処理することによつて研究に供した頁岩試料の 14~15 Å ピークは 17~17.2 Å に移動する。

(ii) 450°C 加熱によつて 14~15 Å ピークはいずれも 9.8~10 Å に移動し、イライトのピークと重なる。ピークの大きさは一般的に加熱前よりも小さくなる。また試料によつて加熱後一旦 9.8~10 Å に移動後再び復水を示すものがある。

以上の現象から 14~15 Å ピークはモンモリロナイトを表わすものと考えられる。

4.3.3 塩酸処理によるモンモリロナイトピークの変化

(a) モンモリロナイトの種類、良否によつて塩酸処

理による影響には著しい相違がある。

(b) Na-モンモリロナイトである 国峰ベントナイトは塩酸処理によつて殆んど変化しないが、Ca-モンモリロナイトであるテキサスベントナイトはピークの型が相当に崩れて broad となりピークの位置も移動する。

(c) 研究に供した頁岩の中でも mixed layer clay が多い頁岩、崩壊、張り付きなどのごとき頁岩障害の多い頁岩は、塩酸処理によつてモンモリロナイトピークが著しい変形を受ける (トニカ SK 1, 八石 SK 1, 松代 R 3)。

(d) これに反して、膨潤能が大きく、 $14\sim 15\text{\AA}$ のモンモリロナイトピークが非常に sharp な頁岩はクロライトの含有量が比較的多くても塩酸処理によつてモリロナイトピークはあまり変形されない。中には逆に sharp となる頁岩もある (牧 R 2, 見付 SK 3, 4, 土崎沖 SK 1a)。上記の現象は、モンモリロナイトの結晶度の良否、格子エネルギーの大小と密接な関連性があると考えられるから、塩酸処理はモンモリロナイトの良否を検討する場合最も良好な判定法と思考される。

4.3.4 粘土鉱物の種類、量比および特長

(i) わが国頁岩中の粘土鉱物の主体はモンモリロナイトであつて、これにイライト、クロライトを伴っている。しかし、カオリンは殆んど含有されていない。また、これらの量比、特長は地域により、また深度によつて著しい相違がある。しかし、アメリカ South Louisiana および台湾南部の頁岩とは著しく異なり、わが国の頁岩はモンモリロナイトに著しく富んでいる。

(a) これらの3種の粘土鉱物ピークは連続反射をなしているものが非常に多い。しかし、その程度は試料によつて著しい差異があるが、障害の大きい頁岩ほどその程度は一般的に大きい。連続反射の弱い試料ほど一般的にモンモリロナイトピークは比較的 sharp である。

(b) 障害の特に甚だしかつたトニカ SK 1 はモンモリロナイトピークが比較的 broad であつて、イライト、クロライトがかなり多量含有されている。一般的に連続反射が強く、mixed layer clay が非常に多い。

(c) 寺泊層頁岩はいずれもモンモリロナイト、イライト、クロライトの3成分から構成されているが、原砒中のモンモリロナイトピークは比較的 broad であり、イライト、クロライトの含有量が比較的多い。しかし、坑井によりモンモリロナイトの特長および量比には著しい相違がある。

(d) 寺泊層頁岩の中で牧 R 2 の頁岩は著しく分散性の良好なモンモリロナイトが多い。

(e) 船川層の頁岩は寺泊層頁岩と同様にモンモリロナイト、イライト、クロライトの3成分から構成されて

いるが、寺泊層頁岩に較べるとモンモリロナイトが比較的多く、イライト、クロライト、特にクロライトが非常に少ない。

(f) 椎谷層下部の頁岩は粘土鉱物的には寺泊層と大差なく、モンモリロナイト、イライト、クロライトの3成分から構成されているが、寺泊層頁岩に較べるとイライト、クロライト、特にクロライトが非常に少ない。

(ii) 原砒中ではいずれの試料も Quartz が主体であつて、粘土鉱物ピーク特にモンモリロナイトピークが比較的 broad であるが、C₁ 中では Quartz は著しく減少して殆んど痕跡程度となり、粘土鉱物が主体を占め、特にモンモリロナイトピークが非常に sharp となる。また、遠心分離によつては沈澱するが静置によつては沈澱しない C₂ 中にもかなりの量のモンモリロナイトその他の粘土鉱物が含有されており、Quartz は非常に少ない。

4.3.5 粘土鉱物以外の含有鉱物

(i) いずれの頁岩も Quartz が主体であるが、椎谷層の下部 (見付 SK 3, 4 号) および船川層上部には Zeolite ピークがかなり sharp に現われているが、寺泊層およびトニカ SK 1 の頁岩中には全然見られない。

(ii) 船川層上部の頁岩にはクリストバライトが見られるが他の地区の頁岩には殆んど見られない。

次に各坑井毎に概略的な考察を試みる。

4.3.6 トニカ SK 1 号井

a) 粘土鉱物的にはモンモリロナイト、イライト、クロライトの3成分から構成されており、この中でモンモリロナイトが主体を占めているが、全体的にはモンモリロナイトピークは比較的 broad であり、イライト、クロライトが相当多量含有されている。しかもこれらはいずれも連続反射をなしており、他の諸坑井の頁岩に較べてその程度は強く、mixed layer clay を多量含有する頁岩が多い。

b) 深度別に見ると分散能、膨潤能の場合と同様に、320 H $\sim$ 700 H, 700 H $\sim$ 1290 H, 1300 H $\sim$ 1490 H の3区分に大別できる。

c) 320 H $\sim$ 700 H の頁岩は、2, 3 の例外を除き粘土鉱物的にはモンモリロナイトが比較的多く、イライト、クロライト特にクロライトが少ない。また連続反射も弱く、mixed layer clay も少ない。

d) この中で 320 m, 395 m, 458 m, 477 m, 485 m, 571 m, 581 m, 600 m, 610 m の頁岩は、かなり強い連続反射を示し、特に 320 m および 395 m の頁岩は多量の mixed layer clay を含んでいる。

e) 700 m $\sim$ 1300 m の頁岩は 320 m $\sim$ 700 m 間の頁岩に較べるとモンモリロナイトが非常に少なく、イライト、

クロライトが多い。特に 950 m~1100 m の頁岩はモンモリロナイトが少ない。この間の頁岩は 2, 3 の例外を除き連続反射が非常に強く, mixed layer clay が非常に多い。モンモリロナイトピークは非常に broad である。

f) 1400 m 以下白堊系の頁岩はモンモリロナイトが非常に多く, イライト, クロライトは少ない。連続反射も弱く, モンモリロナイトピークは非常に sharp である。

g) 上記の傾向は原砦, C_1 , C_2 の場合とも同様である。

h) 450°C 加熱後には 7 Å ピークは著しく減少し, 600°C 加熱後には殆んど痕跡程度となる。600°C 加熱後 7 Å ピークが小さくなって 14.3 Å ピークが大きくなる傾向は 680 m~1260 m の頁岩が顕著である。

i) 450°C 加熱後 C_1 のモンモリロナイトピークは小さくなるが, 減少度は他の坑井に較べると小さい。600°C 加熱後にもあまり変化しない。1400 H 以下白堊系の頁岩は 450°C 加熱後モンモリロナイトピークは著しく小さくなる。

j) モンモリロナイトの多い頁岩は 450°C 加熱後再び復水している。

k) 6 N. 塩酸 30 分処理によつて 7 Å ピークは殆んど完全に消失する。

l) 14~15 Å ピークは塩酸により著しい変化を受けて, 殆んど型をとどめない程度まで変形する頁岩が非常に多い。この影響は連続反射が強く, mixed layer clay を多量含有する頁岩ほど著しい。塩酸処理によるモンモリロナイトピークの変形はトニカ SK 1 号井が最も著しい。

4.3.7 八石 SK 1 号井

a) 粘土鉱物的にはモンモリロナイト, イライト, クロライトの 3 成分から構成されているが, モンモリロナイトが主体を占めている。

b) 原砦の場合にはイルイト, クロライトがかなりに sharp 現われているが, クロライトはイルイトより相当少ない試料が多い。 C_1 の場合にはモンモリロナイトが著しく多くなり, イライト, クロライトともに非常に少ない。 C_2 の場合にはイルイト, クロライト, 特にイルイトが C_1 の場合よりもかなり多くなる。

c) 深度別に 500 m までの頁岩と 500 m 以下の頁岩を比較すると 500 m 以下の頁岩はモンモリロナイトが少なく, イライト, クロライトが比較的多い。

d) C_1 のモンモリロナイトピークは原砦よりは sharp であるが (Y/X の平均値原砦 1.8, C_1 4.0), 全体的には broad なものが多い。特に張り付き C_1 , 423 m およ

び 500 m 以下の C_1 は broad である (Y/X の平均値 2.0)。これに反して 120 m, 121 m, 121.5 m, 296 m, 350 m, 420.2 m のモンモリロナイトピークはかなり Sharp である (Y/X の平均値 7.8)。

e) 他の寺泊層頁岩と異なる最も大きな特長は, 連続反射が非常に弱く, 特に C_1 の試料はいずれも連続反射を示さず, すべて Shd. を示し, しかもモンモリロナイトピークの d の値が非常に大きく, 17~17.3 Å の値を示すものが非常に多い点である。

f) 450°C 加熱により 7 Å ピークは著しく減少し, 600°C 加熱後には殆んど消失する (14.3 Å も消失する)。

g) 450°C 加熱後にはモンモリロナイトピークは加熱前よりも少くなる。600°C 加熱後には 450°C 加熱後と殆んど変らない。

h) 121 m, 230 m, 296 m の C_1 は 450°C 加熱後再び復水している。

i) 6 N. 塩酸処理によつて 7 Å ピークは殆んど完全に消失する。

j) 14~15 Å のモンモリロナイトピークは塩酸により相当な変化を受ける。その中で 120 m, 121.5 m, 200 m, 296 m, 323 m, 400 m, 張り付き A, D, 500 m の頁岩は処理前に較べると型が著しく broad となる。

4.3.8 松代 R 3 号井

a) 粘土鉱物的にはモンモリロナイト, イライト, クロライトの 3 成分から構成されており, モンモリロナイトが主体を占めているが, イライト, クロライトの含有量が比較的多く, これらのピークはいずれも連続反射を示している。

b) モンモリロナイトピークは他の寺泊層頁岩に較べると一般に broad である (Y/X の平均値原砦 1.2, C_1 1.6, C_2 1.3)。

c) 原砦の場合にはモンモリロナイトは他の坑井よりも量比的に少なく, イライト, クロライト, 特にクロライトが比較的多量含有されており, いずれの試料も連続反射を示している。この中で特に 794.3 m, 794.5 m, 795 m, 797 m, 794.5 m, 795 m, 797 m の試料は連続反射が強く, mixed layer clay が多い。

d) C_1 の場合 728.7 m, 755 m, 777 m の試料のみは, 本井の頁岩の中では比較的モンモリロナイトピークは sharp である (Y/X 2.9)。イルイト, クロライトはともに原砦よりは著しく少ない。

e) C_1 中のモンモリロナイトは熱に対して非常に弱い。

f) 原砦の場合, 450°C 加熱後には 728.7 m の頁岩を除き 7 Å ピークは著しく減少し, かつ broad となる (平均値 $1.75 \text{ cm}^2 \rightarrow 0.28 \text{ cm}^2$)。728.7 m の頁岩のみは

450°C 加熱後も殆んど変化しない。しかし 600°C 加熱後にはいずれも殆んど完全に消失する。

g) C_1 の場合にはいずれの頁岩も 450°C 加熱後 7 Å ピークは著しく減少し、加熱前の半量またはそれ以下となる。

h) モンモリロナイトピークは 450°C 加熱後にはいずれも小さくなるが、原礫の場合、特に 703.8 m, 731 m, 755 m, 795 m, 810 m の頁岩は減少率が著しい。

i) 728.7 m の C_1 は 450°C 加熱後再び復水を示す。

j) 6 N. 塩酸処理によつていずれの試料の 7 Å ピークも著しく減少するが ($1.6 \text{ cm}^2 \rightarrow 0.29 \text{ cm}^2$) 完全には消

失しない (原礫の場合)。

C_1 の場合には原礫の場合と異なり、731 m, 728.7 m, 755 m の 7 Å ピークも著しく減少する。

k) モンモリロナイトピークは 6 N. 塩酸により著しく影響されて broad となる。特に 703.5 m, 728.7 m, 731 m, 777 m, 797.8 m, 810 m の頁岩は変化が著しい (原礫の場合)。

C_1 の場合には特に 728.7 m, 731 m, 777 m の頁岩が著しい変形を受ける (Y/X 4.4→1.3)。

(未完)