

## 砂岩中の不混和流体の流動：流路形成と ganglion dynamics

西澤 修<sup>1</sup>・中島 善人<sup>2,\*</sup>・小暮 哲也<sup>3</sup>・張 毅<sup>4</sup>・薛 自求<sup>5</sup>

NISHIZAWA Osamu, NAKASHIMA Yoshito, KOGURE Tetsuya, ZHANG Yi and XUE Ziqiu (2026) Immiscible fluid flow in sandstone: Pathway formation and ganglion dynamics. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, vol. 77 (2), p. 29–69, 33 figs. and 2 tables.

**Abstract:** Many types of geofluids exist in the Earth's crust. Geofluids can occur as immiscible two-phase fluids, such as oil and brine or gas and brine. In this review, we present newly identified mechanisms of immiscible fluid flow based on recent advancements in X-ray and computer technologies. Historically, immiscible geofluids have been studied in association with resources such as groundwater, petroleum, and natural gas; however, the research field is also important from a scientific perspective. In recent years, CCS (carbon capture and storage) has been established as an effective tool for mitigating climate change caused by anthropogenic CO<sub>2</sub>. This has led to experimental studies on the immiscible fluid flow of brine and supercritical CO<sub>2</sub> mixtures in porous rocks, in which wetting and non-wetting characteristics control the fluid flow. Water or brine are wetting fluids, and oil or gas (including supercritical gas) are non-wetting fluids in the case of most geologic solids. Wetting results in capillary pressure and controls the flow of immiscible fluids. Rock permeability has previously been considered a primary control on fluid flow; however, recent studies have reported phenomena in immiscible fluid flow (e.g., snap-off and viscous fingering) that cannot be explained by rock permeability alone.

**Keywords:** two-phase flow, porous rocks, relative permeability, ganglion dynamics, CO<sub>2</sub> geological storage, drainage and imbibition

## 要 旨

地殻には様々な流体が存在するが、塩水中の石油や天然ガスのように不混和2相を形成するものがある。最近、人類が排出したCO<sub>2</sub>による気候変動を緩和する方法として地下の帯水層にCO<sub>2</sub>を注入するCCS (Carbon Capture and Storage) が有効であるとされ、塩水と超臨界CO<sub>2</sub>から成る不混和2相流体の多孔質岩石中での流動に関する研究が行われている。この分野はこれまで地下水、石油、天然ガスなどの資源関連分野で研究がなされてきたが、流動メカニズムの基礎的研究の成果は他の地球科学分野にとっても有用である。特に、岩石に対する流体の濡れ性の違いや、流速の違いが流路に様々な影響を与える。水や塩水は岩石に対する濡れ性流体であるが、石油やガス(超臨界状態CO<sub>2</sub>も含む)は非濡れ性流体である。孔隙中では濡れ性流体と非濡れ性流体の間に生じる圧力差が不混和流体の流動を支配する。そのため、流体移動を支

配する岩石固有の物性値としての浸透率は流動の実態を反映しない。不混和流体の流動に関する研究はCCSだけでなく、火山、地震などの災害分野、地下水、土木の分野、及び地球科学の学術分野にも有用な知見を与えるであろう。本稿では不混和2相流体流動に関する基礎事項と最近の研究動向を紹介する。

## 1. はじめに

## 1.1 本総説の目的

岩石固有の物性値である浸透率は地下流体の移動を支配するパラメータと考えられてきた。しかし、流体の流動を浸透率で記述できるのは単一相の場合に限られる。一方、岩石への濡れ性や粘性などが異なる二つの流体が不混和流体として岩石の隙間を移動することもある。不混和2相流体流動の研究は、主に資源、農業、土木の分野で進められ、流体の移動には岩石の浸透率だけでなく、濡れ性の異なる流体間に作用するキャピラリー圧も関係

<sup>1</sup> 元九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (Retired from International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan)

<sup>2</sup> 産業技術総合研究所 地質調査総合センター地圏資源環境研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute for Geo-Resources and Environment)

<sup>3</sup> 京都大学防災研究所 (Disaster Prevention Research Institute, Kyoto University, Kyoto 611-0011, Japan)

<sup>4</sup> 中国石油集团測井有限公司地質研究院 (Geologic Research Institute, China National Logging Corporation, Xi'an, Shaanxi Province, People's Republic of China)

<sup>5</sup> 地球環境産業技術研究機構 (Research Institute of Innovative Technology for the Earth, Kyoto 619-0292, Japan)

\* Corresponding author: NAKASHIMA, Y., AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: nakashima.yoshito@aist.go.jp

する。本総説では、不混和流体の移動に関する物理現象を考察し、浸透率やキャピラリー圧などの役割を最近の知見を交えて見直す。

IPCC (気候変動に関する政府間パネル)は地球大気中の人為起源CO<sub>2</sub>増加による気候変動を緩和する技術として、地下深部帯水層へのCO<sub>2</sub>貯留 (CCS: Carbon Capture and Storage)が、中・長期的に有効であると報告した (Metz *et al.*, 2005; 奥山, 2016)。CCSは石炭火力発電所やセメント工場などから大規模に排出されるCO<sub>2</sub>を、農・工業用水としての利用に適さない1000 m以深の深部帯水層に注入し封じ込めることを目標とする (薛・中尾, 2008; 奥山, 2016)。日本ではCCSに関連する研究を産業技術総合研究所などの国立研究開発法人、大学の工学部や理学部の一部、あるいは企業や財団法人などの機関が担ってきた。

一方、地球、月、惑星の内部構造と形成史及び現在の地球内部構造を対象とする地球科学の学術分野は主に大学の理学部と文部科学省傘下の研究機関が担っている。地球科学に関する二つの研究分野 (応用と学術) 双方で、基礎研究成果が共有されているとは言い難い。不混和2相流体の移動に関する基礎研究は双方の分野に共通する課題であり、研究成果は有用な知見として共有すべきであろう。本稿は地球科学の応用分野で得られた基礎科学的知見を、地球科学の分野の共通課題として提示する。

## 1.2 不混和2相流体流動研究の歴史

岩石中の不混和2相流体の流動に関する解析的研究の起点はBrooks and Corey (1966)に遡る。彼らのモデルでは二つの流体がそれぞれ固有の流路 (pathway) を形成する。このとき、各流体は岩石中の孔隙ネットワークの中で試料を貫通するクラスターを形成しそれぞれの流路を分け合う。各流体に対する浸透率は岩石固有の浸透率の相対値で表現され、相対浸透率と呼ばれる。ただし、実際には各流体に対する浸透率は流体の状態や濡れ性などの違いで異なるため岩石固有の値ではなく、各流体が100%飽和した場合の浸透率を用いる。その結果、相対浸透率は孔隙を占有する流体の比率 (飽和度) の関数となる。このモデルは、多孔質岩石中の不混和2相流体の移動や地盤の水分保持曲線解析の基本モデルとされた (坂井・取出, 2009; Pini and Benson, 2013)。

また、Lenormand *et al.* (1988)は非濡れ性流体が濡れ性流体で飽和された多孔質岩石内で流路を形成するとき、流路の形状は非濡れ性流体の流速や流体間のキャピラリー圧と各流体の粘性の違いが影響するとして異なる流路パターンが現れることを示した。

一方、石油の増進回収や油汚染土壌の浄化を目指す研究では、多孔質岩石中に油と水の不混和2相流体を想定するが、流体の移動は各々の飽和度だけでなく、流量レートや飽和履歴に依存する複雑な挙動を示すことが指摘さ

れている (Avraam and Payatakes, 1995; Valavanides *et al.*, 1998)。ここでは、流体の流路は飽和度だけに依存せず、流体間の置換や流路形態の変化が生じる。このとき、一方の流体が他方の流路を塞ぐ流路内の「瘤 (ganglion)」としての役割を持ち、ganglionの移動や結合によって流路の形状が変化する。このメカニズムはganglion dynamicsと名付けられた。近年、CCS関連の研究でganglion dynamicsに関する研究成果が多く報告されている。

## 1.3 不混和2相流体流動を支配する物理法則

第2章から第4章までは不混和2相流体の流動に関する基本的物理法則とパラメータの意味を解説する。

浸透率は岩石固有の物性値として定義される量で、岩石中の流体流動を理解するための重要なパラメータと考えられてきた。浸透率は岩石中を単一相の流体が移動するとき、流路の実効断面積を示す。粘性係数の異なる液相と気相あるいは液相と超臨界流体が互いに溶け合うことなく、岩石中の複数の隙間に塊 (クラスター) として共存し入り口と出口がつながると、それぞれの流体の流路となる。各流体の流路は流体間の圧力差を示すキャピラリー圧や流体流量で決まる。この過程で一方の流路が広がれば他方の流路は狭まり、各流体の流速に見合う流路が固定されたとき、岩石の中の流体比率は変化せず定常流となり平衡状態となる。したがって、二つの流体の体積比 (飽和度) は各流体流路の実効断面積と関係する。各流体の流路は単一流体の場合より狭くなって流路の冗長性が減り、各流路の有効断面積は単一流体のときに比べ減少する。

一方、孔隙ネットワークの中を流体間の置換を伴って移動した場合、局所的な飽和度に短時間の変動があっても長時間平均が変化しなければ平衡状態 (動的平衡) とみなせる。この場合も見かけ上の浸透率を定義できるが、実態は上で述べた定常流の場合とは異なる。

多孔質岩石中の不混和2相流体の流動を理解するには、上記のような流路形成の実態を知る必要がある。このためには、流体と岩石 (鉱物) の間の濡れ性の違いに起因するキャピラリー圧、孔隙ネットワークのモデル化、表面張力と流体の粘性及び流速が流路形成に果たす役割の理解が必要である。

## 1.4 昨今の研究動向

第5章と第6章では昨今の研究動向を紹介する。

CCS関連の研究では不混和2相流体流動の実験が盛んに行われている。CCSが対象とする地層の温度・圧力条件でCO<sub>2</sub>は超臨界状態 (scCO<sub>2</sub>) となり、塩水との間に不混和2相流体を形成する。帯水層での流体の挙動を知るには、多孔質岩石を貯留層の温度・圧力条件下に置いた不混和2相流体の流動実験が有効である。

近年、医療用X線CTを用いた実験で岩石内部の飽和度

第1表 主要な物理パラメータと記号の意味. 下付き添え字は主に濡れ性や物質を示す. w: w-流体, nw: nw-流体, s: 固体, w: 水など. またcはcapillary, entはentryを意味する.

Table 1 A list of symbols and their meanings. suffixes w: wetting fluid, nw: non-wetting fluid, c: capillary, ent: entry, s: solid, w: water, etc.

Symbol	meaning	unit or remarks
$A$	the area of fluid pathway	$m^2$
$D_f$	fractal dimension of pore radius vs. cumulative number	
$\gamma_{chr}$	interfacial tension <i>e.g.</i> $\gamma_{s-w}$ , $\gamma_{s-nw}$ , $\gamma_{w-nw}$ , $\gamma_{s-air}$ etc.	N/m
$\theta$	contact angle	
$C_n$	capillary number	
$\eta_{chr}$	viscosity: $\eta_w$ , $\eta_{nw}$ , $\eta_{water}$ , $\eta_{air}$	Pa·s
$k$	rock permeability	$m^2$
$k_R^{(chr)}$	relative permeability: $k_R^{(w)}$ , $k_R^{(nw)}$	
$k^{eff}(S_{chr})$	permeability at $S_w$ or $S_{nw}$	$m^2$
$\lambda$	linear coefficient between $\ln S_w^{eff}$ and $\ln(p_{ent}/p_c)$	
$q_{chr}$	flow rate: $q_w$ , $q_{nw}$	$m^3/s$
$\nabla P$	pressure gradient	Pa/m
$r$	radius of tube or pore	m
$S_{chr}$	saturation of w- or nw-fluid: $S_w$ , $S_{nw}$	$S_w + S_{nw} = 1$
$S_w^{irr}$	residual water saturation	
$S_{nw}^{irr}$	residual gas or residual non-wetting fluid	
$S_w^{eff}$	effective saturation of wetting fluid	
$v_{chr}$	fluid velocity: $v_w$ , $v_{nw}$	m/s
$\overline{ v }$	average fluid velocity in a tube or ducts model	m/s
$V_{chr}$	volume	$m^3$
$\phi$	porosity	

変化が多数報告されている. 2010年代後半にはシンクロトロン放射X線CTを用いた孔隙レベルでの流体移動メカニズムが明らかにされた. これらの装置を用いた実験と巨大コンピュータ資源を用いた数値シミュレーションにより, 孔隙中の不混和流体の移動に関するミクロメカニズムの研究が進展し, 多孔質岩石中での不混和流体の入れ替わりのメカニズム (ganglion dynamics) の実態がミクロレベルで可視化された.

X線CT装置には(1)医療用CT, (2)材料検査等に使われる $\mu$ -CT, (3)高分解能のシンクロトロン放射X線CTがある. (1)は岩石試験に使われるサイズの試料を対象とし, (2)と(3)は数mm程度のサイズを対象とする.

著者らが関わったのは医療用X線CT装置を用いた実験であり, この装置を用いた実験の技術内容を少し詳しく説明する. 医療用X線CT装置とscCO<sub>2</sub>の物理的環境条件

を維持しながら岩石を圧力下に置く容器, 流体の温度・圧力を制御し, 一定流量の塩水とscCO<sub>2</sub>を送る装置, 及び化学的反応性の高いscCO<sub>2</sub>を岩石内に閉じ込める手法の一例を紹介する. CT画像から孔隙率と岩石内部の塩水とscCO<sub>2</sub>の飽和度を得る計算手法, 及び砂岩に対する塩水とscCO<sub>2</sub>の相対浸透率計測の実例を示す.

多くの砂岩には堆積環境を反映した0.1~数mmサイズの微細層構造が存在する. 塩水とscCO<sub>2</sub>混合流体の流動は微細層構造の影響を受けるため, 微細層構造に対する流動方向の違いが流動メカニズムの違いを生む. また, 両者の混合比や流速など, 実験条件によってはscCO<sub>2</sub>が試料コアの側面に集中しやすくなるため, その原因と対策についても言及する. 微細構造と流動方向との関係, 塩水とCO<sub>2</sub>の混合比率, 流量などの条件によっては, 浸透率が流路の実効面積としての意味を持たない場合もあ

り、その実例を示す。

最後にシンクロトロン放射X線CT装置の特徴を述べ、研究結果を紹介する。シンクロトロン放射X線CTによって置換型流動の詳細がマイクロレベルで可視化され、ganglion dynamicsの重要性が改めて認識された。一方、医療用CTでも流動時の差圧を観測することで、ganglion dynamicsがmmスケールでの巨視的な流動現象に及ぼす影響を見ることが可能である。

第1表に本稿で使用する記号と意味を示す。

## 2. 不混和2相流体流動に関する基礎事項

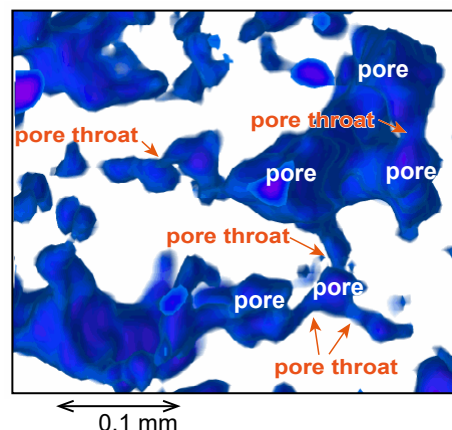
### 2.1 多孔質岩石中のporeとpore throat

岩石中での流体の流動の「場」、あるいは流体の「入れ物」としての要素を記述する。

多孔質岩石は結晶などの固体部分とその隙間から構成される。隙間部分は「間隙」あるいは「空隙」と呼ばれるが、本稿は「孔隙」を用いる。多孔質岩石は砂岩や石灰岩のように海・河川の堆積物で形成されるものと火山からの噴出物で形成されるものがあり、火山からの噴出物で火山ガスが抜けた跡も孔隙となる。しかし、過去の主要な研究対象は砂岩や石灰岩であった。この理由は一般に、砂岩や石灰岩が地下水や石油など流体資源の貯留層を形成し地下流体の存在と移動が人類の環境や経済に関係するためである。研究対象は10%以上の孔隙率(全岩石体積に占める孔隙体積の割合)を持つが、貯留層として重要な多孔質岩石の多くは20%前後の孔隙率である。海や河川の堆積岩では波や流れによる鉱物粒子の粒径淘汰の度合いが孔隙率に反映される。粒径淘汰の度合いの低いものは大径の粒子の隙間を小径の粒子が埋めるため孔隙率が小さくなる。理想化されたモデルでの最大孔隙率は等径球のランダムパッキングで36.3%である。ただし、粒子が十分振盪されないとこれより大きい値を持つ場合もある(Guéguen and Palciauskas, 1994; Nur *et al.*, 1998)。孔隙がつながりネットワークとなって流体の流路を形成する。砂岩では通常、孔隙ネットワークは隙間サイズが大きいporeとその間をつなぐ狭い隙間のpore throatで構成される。第1図はporeとpore throatを示す図で、シンクロトロン放射X線CT(第32図参照)による再構成画像から鉱物部分を透明化し孔隙部分のみを抽出し投影した3次元画像である(中島, 2005a, b)。poreは流体の容器、pore throatは容器をつなぐ管の役割を持つ。これをdual porosity modelと呼ぶ。dual porosity modelは流体流動に限らず、多孔質岩石の弾性的性質の解釈でも頻繁に使われる。

### 2.2 不混和2相流体の定義

本稿では岩石の隙間に含まれる流体を扱うが、流体は液体、気体、超臨界(scCO<sub>2</sub>など)の状態が存在する。地殻内部に大量に存在する流体は水や塩水であるから、こ



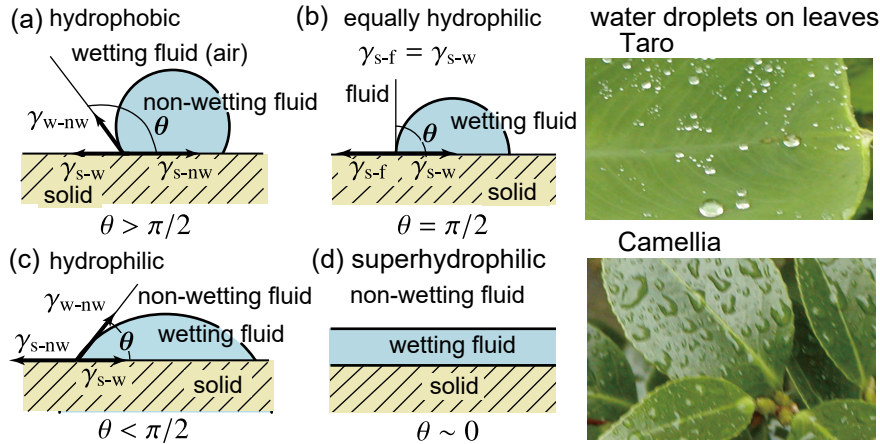
第1図 秩父砂岩のporeとpore throat. 固体部分を取り除いて孔隙部分に色を付けて面(H=300 μm, W=360 μm)に立体投影したもの。奥行は0.1 mm分を左斜め上からの光で立体感を示している。poreは周囲より大きい塊、pore throatはそれらをつなぐより細い部分である。pore throatの太さは極端に細いものからpore程度のものである。平面に見える部分は切られているためである(中島, 2005a, b)。

Fig. 1 Pores and pore throats in Chichibu sandstone. The area, H=300 μm, W=360 μm, D=100 μm is projected on the surface. Pores and pore throats are the blue objects, and grains are the transparent background. Pores are large caves, and pore throats are thin ducts connecting pores (Nakashima, 2005a, b).

れらと他の流体との共存系を対象とする。以下、化学的影響を無視できるときは水と塩水を単に「水」と記す。

液体同士の混合系の例としては、アルコールと水のように互いの分子が混合する流体がある。これらが岩石の孔隙に含まれると単一の流体として扱うことができる。しかし、水と油のように互いに溶け合わない流体は不混和2相流体となる。気体の一部は水に溶けるが水に対する飽和度を超すと気体と液体の不混和2相流体となる。

単一流体として扱うか不混和2相流体とみなすかは孔隙の大きさと混合状態に依存する。砂岩などの多孔質岩石では流体の移動に関する孔隙の大きさは $10^{-3} \sim 10^{-6}$  mのオーダーである。牛乳のように油が水の中で細かい粒状(エマルジョン)になった場合は孔隙サイズと同程度の油の粒も存在するので、単一流体と2相流体の双方で扱われる。気体やscCO<sub>2</sub>のナノバブルは単一流体、マイクロバブルも小さい泡であれば単一流体とみなせるが、孔隙サイズを越す大きさになると不混和2相流体として扱う。泡の大きさや形状は2相の粘性や界面での表面張力(次節参照)によって安定な形状や大きさが決まり、不混和2相流体の多孔質岩石内での存在形態は多様である(2.6節)。scCO<sub>2</sub>は密度、粘性係数が温度と圧力で変化し、塩水との界面の張力は塩水の塩分濃度の影響を受ける(Li *et al.*, 2012)。



第2図 濡れ性の分類. 固体表面での流体の濡れ性は接触角 $\theta$ で区別する. 水に対する固体の濡れ性は, (a)  $\theta > \pi/2$ :疎水性 (はっ水性), (b)  $\theta = \pi/2$ :等しい親水性, (c)  $\theta < \pi/2$ :親水性, (d)  $\theta \sim 0$ :超親水性, に分類される(石崎・高井, 2013).  $\gamma_{w-nw}$ ,  $\gamma_{s-nw}$ ,  $\gamma_{s-w}$ ,  $\gamma_{s-f}$  はそれぞれ, 親水性流体-疎水性流体, 固体-疎水性流体, 固体-親水性流体, 及び親水性流体と表面張力が等しい流体の固体に対する表面張力である(石崎・高井, 2013). 写真は植物の葉の水に対する見かけ上の濡れ性の違いである. ワックスが分布する植物の葉は疎水性を示すが, サトイモには葉上の細かい突起にワックスが分布し隙間に空気が含まれるため見かけ上疎水性が顕著である.

Fig. 2 Examples of wetting and non-wetting fluids on the solid surfaces. The wettability of fluid is shown by the contact angle  $\theta$ , which is the tangent of the fluid curvature at the intersection of three-materials' interfaces. The solid wettability for water or brine is classified into: (a) hydrophobic  $\theta > \pi/2$ , (b) equally hydrophilic  $\theta = \pi/2$ , (c) hydrophilic  $\theta < \pi/2$ , and (d) superhydrophilic,  $\theta \sim 0$  (Ishizaki and Takai, 2013).  $\gamma_{w-nw}$ ,  $\gamma_{s-nw}$ ,  $\gamma_{s-w}$  and  $\gamma_{s-f}$  mean the surface tension between wetting and non-wetting fluids, solid and non-wetting fluids, solid and wetting fluid, and solid and the fluid that is equally wetting to the wetting fluid, respectively (Ishizaki and Takai, 2013). The right photo shows water droplets on leaves. The leaves of Taro are hydrophobic, whereas the leaves of Camellia are hydrophilic. This is caused by the differences in the cell textures of leaves' surfaces. The tiny ciliary processes on the Taro leaves contain air between their gaps. The wettability of materials depends not only on material surfaces but on the microstructures of the material's surfaces.

### 2.3 濡れ性: wettingとnon-wetting

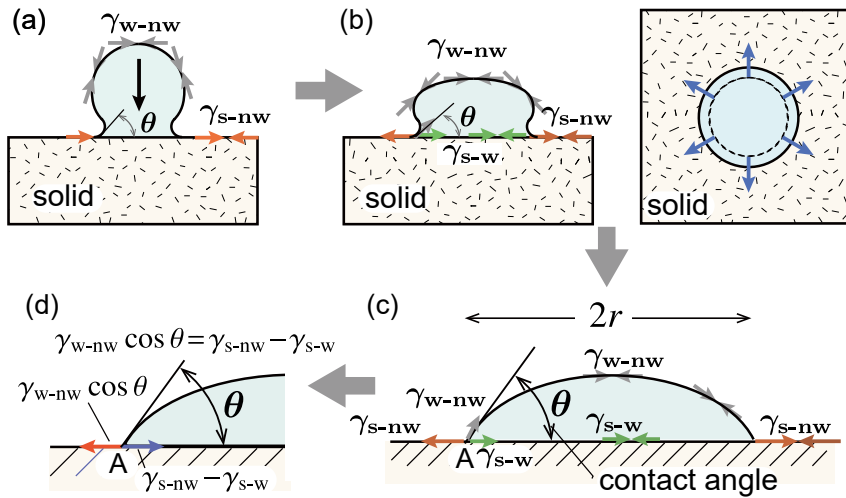
物質表面は分子間の連続性が絶たれるため物質内部とは異なるエネルギー状態にある. 異なる物質が接触する面を界面と呼ぶ. 界面では異物質相互の分子間力が存在し, 界面の自由エネルギーは物質の組み合わせで変化する(物性表では通常, 温度と圧力を変数として記述するのでGibbsの自由エネルギーを示すが, 安定状態の計算では別の自由エネルギーが使われることもある). 多くの鉱物は大気中で表面が水に濡れると水分子と鉱物表面の分子・原子とが強く引き合うため, 水は空気を押しつけて固体表面に拡がり水と鉱物との接触面(界面)のエネルギーが低下する. 逆に, 流体が固体表面に触れて弾かれ丸くなるときは, 流体と固体の界面エネルギーは空気と固体の界面エネルギーより大きい.

流体の界面では流体分子間に凝集力が働く. この力を表面張力( $\gamma$ で表記)と呼ぶが, 力であると同時に界面のエネルギーの大きさも表す. 物性値として記載されるのは通常空気に接する界面の表面張力である. 表面張力はエネルギーも表すので, 値の差は異なる流体間の表面張力や固体を覆う流体の表面張力に対応する. 表面張力の実態はファンデルワールス力で, 分子の分極に起因する3種類の力から成る(西宮, 2011)が, それぞれの強さは

界面を成す物質間で異なるため流体の濡れ性に違いが現れる. 水中での空気の泡や大気中での水滴のように大量の流体の中に少量の流体が存在すると, 界面の凝集力により泡や水滴は同体積で面積が最小な形状(球)になるとする. 第2図は固体表面の流体形状がそれぞれの界面における表面張力の違いにより異なる形状となることを示す. 表面張力の大きさは各界面での $\gamma$ の値と矢印の長さで示す. 重力による流体の拡がりを無視できるとき二つの流体と固体の各界面が交差する点を作る円環部(第2図の水色領域が固体と接する円環部)で表面張力が釣り合い平衡状態となる.

第2図の写真は植物の葉に付着する水滴を示す. 付着の状況は異なるが, 原因は葉の表面に存在するワックスと細かい毛状組織のためで, サトイモの葉の水滴が丸くなる主たる原因は毛状組織の間の空気である. 濡れ性はマクロな視点だけでは物質間の力に起因するか否かは判断できず注意が必要である.

固体表面を基準にして二つの流体の濡れ性を比較したとき相対的に付着しやすい性質をwetting, 付着しにくい性質をnon-wettingと呼ぶ. 多くの造岩鉱物に対して水や塩水はwetting, 気体や油はnon-wettingである(ただし, タルクに対して水はnon-wettingである). 本稿で



第3図 固体表面の濡れによる仕事。nw-流体が接した面にw-流体が濡れたときの仕事を段階的に示す。(a) w-流体が固体表面に接すると濡れによる表面エネルギーが低下し、w-流体は固体面上を拡がり始める。(b) 固体表面には濡れによる単位面積のエネルギー変化 $\gamma_{s-nw} - \gamma_{s-w}$ と濡れ面積の積に相当するエネルギー変化が生じ、平衡状態到達まで濡れ面が拡がる。濡れ面がなす仕事は濡れ面周囲に働く力 $\gamma_{w-nw} \cos \theta + \gamma_{s-w}$ と境界面の円周 $2\pi r$ との積で、平衡に達するまでが濡れによる仕事である。(c) 平衡に達すると3物質の界面の接触線Aで力の釣り合い $\gamma_{w-nw} \cos \theta + \gamma_{s-w} = \gamma_{s-nw}$ が成り立つ。(d) 平衡時は $\gamma_{w-nw} \cos \theta$ の力が接触面の円環部分に働く。

Fig. 3 Water wettability on the solid surface. Exchanging the wetting fluid with the non-wetting fluid in the quasistatic process corresponds to the thermodynamic work. (a) When wetting fluid starts to contact the solid surface, it spontaneously extends on the solid surface due to the free energy reduction between the wetting fluid and the solid surface. (b) Extending the wetting surface. The change of the wetting energy is equal to the energy  $\gamma_{s-nw} - \gamma_{s-w}$  multiplied by the wetting area. The wetting area extends until the thermodynamic equilibrium. The work done by the w-fluid extension is the work against the cohesion force of the w-fluid, which is equal to  $\gamma_{w-nw} \cos \theta + \gamma_{s-w}$  multiplied by  $2\pi r$ , until the radius  $r$  reach to the equilibrium state. (c) In the equilibrium state, the three forces equilibrate at the point A, the boundary of the three materials:  $\gamma_{w-nw} \cos \theta + \gamma_{s-w} = \gamma_{s-nw}$ . (d) Finally the force  $\gamma_{w-nw} \cos \theta$  exerts on the boundary ring.

はwetting, non-wetting流体をそれぞれ、w-流体、nw-流体と記す。地球科学では液体の水を扱うことが多いので、液体の水を基準にして親水性 (hydrophilic) と疎水性 (hydrophobic) という用語も使われる (第2図)。造岩鉱物の親水性は鉱物表面のSi原子に対して水分子がシラノール基 (Si-OH) あるいはSiがAlと置き換わった場所でアルミノール基 (Al-OH) を作るためである。これらは粘土鉱物が含まれた場合、電気伝導に影響を及ぼす (Guéguen and Palciauskas, 1994; 石戸, 2005)。このため、多孔質岩石の孔隙内部の水が排出されても電導度は乾燥岩石の値を示さず、飽和度に対するトレンドの変化として観測される (2.8節)。

## 2.4 濡れ性と表面張力

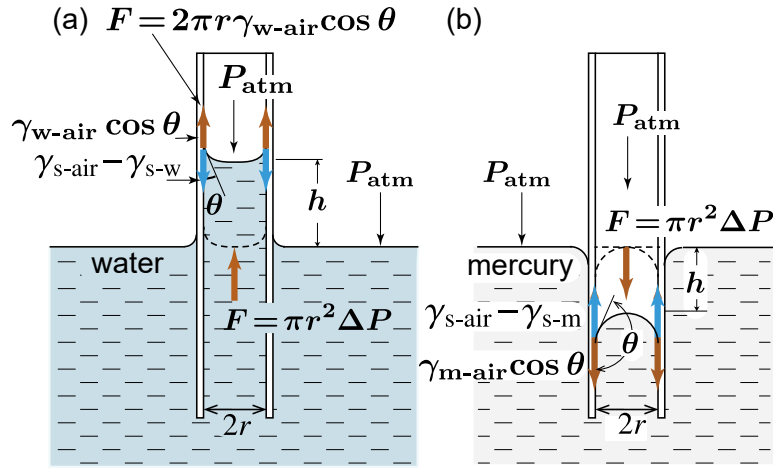
### 2.4.1 表面エネルギー

固体 (s) とw-, nw-流体の3物質それぞれの界面での単位面積当たりの自由エネルギーを $\gamma_{s-w}$ ,  $\gamma_{s-nw}$ ,  $\gamma_{w-nw}$ とする。 $\gamma$ は単位長さ当たりの力の大きさと考えてもよい。 $\gamma$ の単位は通常N/mであるが、これに面積を掛けるとNmで力学的仕事量、あるいは濡れ面積のエネルギーとなるためJ/m<sup>2</sup>も単位として使われる。第2図には界面自由エネ

ギーの異なる流体が固体表面にあるときの状況を示しているが、次に示すように流体が固体に付着することによるエネルギー変化の観点から平衡状態での力の釣り合いを導くことができる。

以下の説明でw-流体を水、nw-流体を空気とし、固体を岩石やガラスとする。第3図は固体表面に水滴が付着し拡がる状況を示す。重力の影響が無視できる程度に水滴が小さいと仮定すると、固体と水の界面に $\gamma_{s-w}$ の自由エネルギーが現れ $\gamma_{s-nw}$ に代わって拡がり((a)→(b))平衡に達する(c)。

第3図(a)→(c)で「濡れ」(付着)がなす熱力学的仕事は、固体の濡れ面の入れ替わりと、水の凝集力に抗して付着面が水と空気の界面を拡げるときの仕事である。第3図(a)の付着時の水の形状は通常我々が見るものとは異なるが、上下を反転して(c)→(a)の順で見れば重力によって水滴が滴り落ちる形状に近い。ここでは準静的変化を仮定して付着面の接触角( $\theta$ )を一定とする。重力の影響が無視できるほど小さい水滴を想像すれば、水の濡れが固体上に $\pi r^2$ の面を作ったときのエネルギー変化は、付着面の拡大が濡れ角 $\theta$ によって作られる水滴と空気の界面での水の凝集力 $\gamma_{w-nw} \cos \theta$ に抗してなした仕事量に等



第4図 毛細管 (meniscus) におけるガラスと水の濡れ性による液面上昇と水銀の液面下降. (a) 水に毛細管を差し込むと管の内面に水が付着し管内の液面が上昇する. 付着した面のエネルギー変化分は式 (2.2) により  $\gamma_{w-nw} - \gamma_{s-w}$  と付着部の面積との積で, これは  $\gamma_{w-nw} \cos \theta$  に円環の長さ  $2\pi r$  と水面の上昇分  $h$  を乗じたものに等しい. これを圧力  $\Delta P$  が下から上に加わると考えれば, 上向きの力  $F = \pi r^2 \Delta P$  に  $h$  を乗じたものが  $\Delta P$  による押し上げの仕事量である. 両者は等しく, 式 (2.3) が導かれる (Guéguen and Palciauskas, 1994 を改変). (b) 水銀の場合は空気より濡れ性が低いため液面が周囲より下がる. 式 (2.3) で  $\pi/2 < \theta$  で  $\cos \theta$  が負となり水銀は下へ引き込まれる.

Fig. 4 The liquid surface draw-up and draw-down in a glass meniscus due to the wettability of water and mercury. (a) The wettability between water and glass draws up the water surface. The energy change is from eq. (2.2) as  $\gamma_{w-nw} - \gamma_{s-w}$  for the unit surface, which is equal to the value  $\gamma_{w-nw} \cos \theta$  multiplied by the wetted surface in the meniscus: the length of the interfacial circle length  $2\pi r$  multiplied by uplifted surface length  $h$ . The force produced by wetting equals the upward force exerted by the pressure  $\Delta P$ , which is  $F = \pi r^2 \Delta P$ . The wetting work equals is  $Fh$ , which equals  $\gamma_{w-nw} \cos \theta (2\pi rh)$ . The equality of the two works yields eq. (2.3) (from Guéguen and Palciauskas, 1994). (b) The negative wettability between mercury and glass draws down the surface of mercury. In eq. (2.3),  $\pi/2 < \theta$ , then  $\cos \theta < 0$ . Eq. (2.3) indicates that the capillary pressure is larger for the thin meniscus than for the thick tube.

しい. 水滴の付着による仕事量は濡れ面のエネルギー変化に等しく, 以下の式となる.

$$W_{wet} = -(\gamma_{w-nw} \cos \theta) \pi r^2 = \pi r^2 (\gamma_{s-w} - \gamma_{s-nw}) \quad (2.1)$$

表面張力を実験で計測するときは重力の影響を無くするため, 水滴や泡は  $10 \mu\text{m}$  オーダーのできるだけ小さいものを使う (國枝ほか, 2012). あるいは, 一方の流体を細い管から滴のように排出するときの形状から決める (Li *et al.*, 2012).

エネルギーと仕事の関係は平衡状態 (c) で円環 A 点の 3 界面に働く力の釣り合いと等価である (西宮, 2011).

$$\gamma_{s-nw} = \gamma_{s-w} + \gamma_{w-nw} \cos \theta \quad (2.2)$$

式 (2.2) は Young の式と呼ばれる. 式 (2.1) は濡れ面でのエネルギーの差が付着時の面積を広げるときになされる準静的仕事, 式 (2.2) は力の釣り合いからそれぞれ導かれている. 濡れ面の形状の違いによる影響を修正する試みもなされており, 数  $\mu\text{m}$  の孔隙径に対しては考慮が必要であることが指摘されている (米本・功刀, 2008; 國枝ほか, 2012). マクロ的には 2.7 節に示す経験量を使う.

## 2.4.2 キャピラリー圧

第4図 (a) は細いガラス管を水の中に挿入した状況を示す. ガラスに対する水の濡れ性は空気より大きく, 水が空気と入れ替わり管の内側に付着し水面が上昇する. 空気と水の界面の張力を  $\gamma_{w-air}$  とする. 付着により水が  $h$  まで上昇し平衡に達したとき, 式 (2.2) の右辺第1項を左辺に移し, 左辺と右辺をそれぞれ緑と赤の矢印で示す. 式 (2.1) に対応する濡れ面積は  $2\pi rh$  である. これは  $2\pi r \gamma_{w-air} \cos \theta$  の力が管の内側の円環に働き, 水全体を  $h$  の高さに引き上げ釣り合っている状態を意味する. この力を  $F$  とすれば, 管の内外が等しい大気圧下にある水が管の中で上向きの力  $F$  で押されたのと同じである. そこで管の中の水を押す力を管の中の圧力 ( $\Delta P$ ) とみなせば  $F = \pi r^2 \Delta P$  で, 圧力による仕事量は  $F$  と水面の移動距離  $h$  との積である. 仕事量あるいは力の釣り合いの式により, 以下の関係が得られる.

$$2\pi r \gamma_{w-air} \cos \theta = \pi r^2 \Delta P \rightarrow \Delta P = \frac{2\gamma_{w-air} \cos \theta}{r} = p_c \quad (2.3)$$

孔隙を管で近似したとき, 式 (2.3) は孔隙内流体の濡れ性による圧力を表す.  $\Delta P$  をキャピラリー圧 (capillary pressure) と呼び  $p_c$  で表す.  $p_c \propto 1/r$  であるから, 第4図 (a)

の水を管内の圧力で外側と同じ位置に戻すには、管径が小さいほど高い圧力を必要とする。

式 (2.3) の  $p_c$  は表面張力と管の周囲長の積と管の断面積との比の値であるから、管の断面形状が完全な円でない場合も  $p_c$  は管の周囲長と断面積の比を目安とすることができる。あるいは  $r$  は管の内側で濡れた面とその水の体積の比とみなすこともできる。この値は動水半径 (水理半径: hydraulic radius) の定義である (Guéguen and Palciauskas, 1994)。

第4図 (b) のように液体が水銀に代わると、ガラスに対して水銀がnw-流体、空気がw-流体となる。水銀と空気 (真空あるいは水銀蒸気も同じ) の界面の表面張力は著しく大きいので、(d) のように水銀はガラスの表面で反発し、水銀とガラスの間に空気が入り込む。接触角が  $90^\circ$  を超えるため界面での力は下向きとなり、管内の水銀面は外側の面より下になる。この場合、界面を維持する圧力 (赤矢印) は (a) と反対方向となり、管に水銀を押し込むには水銀側に圧力が必要である。管を多孔質岩石の孔隙とみなせば孔隙に水銀を圧入して各孔隙サイズに対応する孔隙体積の関係が得られる (水銀ポロシメトリー)。真空中で蒸発した水銀蒸気に対する液体水銀の表面張力を式 (2.3) に代入し、圧力と全注入量を示す曲線の微分値から孔隙径と孔隙体積の関係が得られる (Guéguen and Palciauskas, 1994; 林ほか, 2016)。

## 2.5 drainageとimbibition

岩石や土壌から水が出ていくことをdrainage、水が浸み込むことをimbibitionと呼ぶ。一般的な訳語は「排水」と「吸水」であるが、濡れ性を基準にして用語の意味を広げ、drainageはnw-流体がw-流体を置き換えて岩石や土壌へ侵入する現象、imbibitionはその逆の現象に使われる。本稿もdrainage、imbibitionを広い意味で使用するため英文で記す。また、ある比率で混合した不混和2相流体を岩石や土壌に送り込む混合流 (fractional flow) で、nw-流体の飽和度が増せばdrainage、w-流体の飽和度が増すときはimbibitionとする。岩石や土壌の水の蒸発 (乾燥) と浸潤もそれぞれdrainageとimbibitionである。乾燥では大気中の水蒸気圧 (fugacity) が関係するが、地下流体でfugacityが関与するのは火山ガスなどの水への溶解や離脱の場合である。ここでは、drainageとimbibitionは流体の濡れ性のみが関与するものとし、fugacityの関与は考えない。水の濡れ性だけが関与するimbibitionでは、不混和流体双方の圧力が等しければキャピラリー圧が平衡するまで自然にimbibitionが進行するが、drainageでは常にnw-流体の圧力がw-流体の濡れによるキャピラリー圧を上回る。濡れによって低下した固体表面の熱力学エネルギーに対し、濡れ面をnw-流体に置き換えるdrainageは岩石と流体の系を高エネルギー状態へ移行させる。岩石の力学物性では濡れ性によるエネルギー変化を考慮しないことが多い

(Mavko *et al.*, 2009)。

poreとpore throatのモデルとして、ガラス容器A、Bがガラス管でつながり、Aに水、Bに空気が入った状態を考える (第5図)。容器や毛细管のサイズが孔隙と同じ程度に小さければ内部の流体の重さ (重力) は影響しない。これらがランダムに多数つながったもので孔隙ネットワークをモデル化し、drainageとimbibitionにおける流体移動を考える。

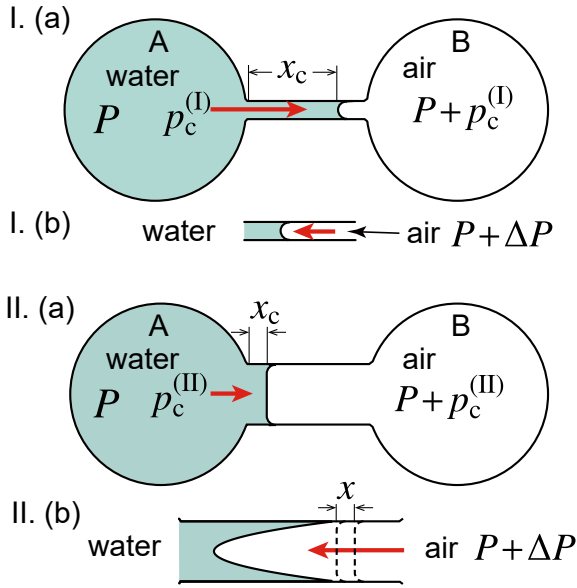
I. (a) は径の小さい管、II. (a) は径の大きい管で容器がつながり、空気の圧力がキャピラリー圧と平衡し、管の途中に界面が形成された状態である。I. (a) とII. (a) で空気の圧力が同じなら、I. (a) の管の水は式 (2.3) によりII. (a) の管に比べ、より空気の側に移動する。

I. (a) で空気側の圧力上昇 ( $\Delta P$ ) がI. (a) のキャピラリー圧  $p_c^{(0)}$  を超えると、I. (b) のように界面は空気に押され水側に移動する。どちらの方向に移動しても、界面が保持されたまま一定速度で移動するときは水の粘性が関与するDarcy流となる。水の粘性係数が空気の粘性係数より著しく大きいのである。管内の水の速度は縁と中央で異なるが、平均速度  $\bar{v}$  はハーゲン・ポワズイユ (Hagen-Poiseuille) の法則から求まる (Guéguen and Palciauskas, 1994, 式II.8)。

$$\bar{v} = -\frac{r^2}{8\eta_w} \frac{dP}{dx} \quad (2.4)$$

$P$  は管の中の水圧、 $r$  は管径、 $\eta_w$  は水の粘性係数、 $dP/dx$  は管内の圧力勾配である。式 (2.4) は  $P = p_c$  であればimbibitionにより広がる水の速度を表す式で、空気側から界面を静止させる圧力が働かなければ管に水が供給される限り界面は移動を続け、固体表面のエネルギーを低下させる。空気側の圧力が水のキャピラリー圧  $p_c^{(0)}$  分だけ高ければ界面は平衡位置  $x_c$  で静止する。第5図で空気を一般の気体や超臨界流体と考えると、これらnw-流体がw-流体である水や塩水の側に移動する現象はdrainageであるが、油のような粘性係数の大きいnw-流体と気体では扱いが異なる。

界面が静止した状態で水と空気が共存するとき空気の圧力 ( $p_c^{(0)}$ ,  $p_c^{(II)}$ ) は常に水の圧力より高い。多孔質岩石の内部でnw-流体が複数の孔隙の中に連続したクラスターとして存在するとき、nw-流体のクラスター内部の圧力は周辺のw-流体より高い。狭い孔隙中の水はpore throat (管) の中で空気側により深く侵入する。pore throatの中の空気がキャピラリー圧に達していない部分では、空気によるdrainage終了後もimbibitionが進行し (spontaneous imbibition)、全てのpore throatがキャピラリー圧に達するまでimbibitionが進行して固体表面のエネルギーを低下させる。このときの水の侵入は拡散現象 (遷移過程) であるが、以下では定常な流れのみを対象とし、流体移動をDarcy流に限定する。



第5図 ミクロ視点でのdrainageとimbibition. 大きさがporeと同程度の二つの容器が細い管 (pore throat) でつながっている. サイズが小さいので重力の影響は無視する. I. (a)とII. (a)は濡れ性で水が管の中を移動する様子を示し, 式 (2.3) の $p_c$ と釣り合う位置 ( $p_c^{(I)}$ ,  $p_c^{(II)}$ )で静止する. 水が管内に残るとき空気の圧力は $P + p_c$ で常に水より高い. 空気の圧力が $\Delta P$ 上昇すると ( $p_c^{(II)} < \Delta P < p_c^{(I)}$ ), 界面は水側に移動する. I. (b)では界面は保たれ, II. (b)では界面が破壊される. 界面が保持されるとき空気の移動速度は水の粘性係数に支配された界面の移動速度となる. 界面が破壊されると空気の移動速度は空気の粘性係数に支配されるため移動速度が大きい. 二つのメカニズムはdrainageでのnw-流体の流路形成に関与する.

Fig. 5 Drainage and imbibition, a microscopic view. Consider two tiny vials filled with water and air, respectively. To illustrate the connection, a thin duct links the two vials. Those are so tiny that the gravitational effect is negligible, similar to pores and pore throats. The interface between water and air moves in the duct due to the capillary pressure of  $p_c$  given by eq. (2.3), and the interfaces stop somewhere in a duct if the air pressure is higher than  $p_c$ , as shown in I. (a) and II. (a). As air pressure is further increased to  $\Delta P$ , this drives the interface toward the water. The interface moves in I. (b), but it collapses in II. (b) if  $\Delta P$  is higher than the capillary pressure in II. There are two flow modes in drainage: keeping and collapsing the interface. The former is slow, but the latter is fast because of the difference in viscosities.

I. (a), II. (a)で空気側の圧力が $\Delta P$ 上昇し管のキャピラリー圧を超えれば空気が水側に移動する. I. (a)で界面を維持したまま水が空気に押されて一定速度で移動すれば, 管の中の界面 (I. (b))は水の粘性と圧力勾配で決まる速度で移動する. このとき, 式 (2.4)で示された速度が維持されると, キャピラリー圧の働く距離 $x_c$ の中での

水の圧力勾配を $-p_c^{(I)}/x_c$ として,

$$\bar{v} = -\frac{r\gamma_{w-air} \cos \theta}{4\eta_w x_c} \quad (2.5)$$

となり, 変形して次式が得られる (Guéguen and Palciauskas, 1994).

$$\frac{\bar{v}\eta_w}{\gamma_{w-air} \cos \theta} = -\frac{1}{4} \frac{r}{x_c} \quad (2.6)$$

界面が維持されるとき界面は水の粘性に支配された遅い動きとなる.

一方, II. (a)では $\Delta P$ が $p_c^{(II)}$ を超えると界面は破壊されII. (b)のように管の中を空気が移動するが, 空気の粘性係数が低いため速度は大きくなる. 速度を一定と仮定すれば移動する空気の平均速度は式 (2.4)と同じ式で表される.

$$\bar{v} = -\frac{r^2}{8\eta_{air}} \frac{d\Delta P}{dx} \quad (2.7)$$

界面が破壊されるとII. (b)では同程度の圧力勾配でも, 空気の粘性係数 $\eta_{air}$ は $\eta_w$ に比べ1/100程度であるため平均流速はI. (b)の100倍程度になる.

式 (2.6)と式 (2.7)を以下のように書き直し比較する.

$$\text{式 (2.6)} : \rightarrow \eta_w \bar{v} = \gamma_{w-nw} \cos \theta \frac{r}{4x} \quad (2.8)$$

$$\text{式 (2.7)} : \rightarrow \eta_{nw} \bar{v} = \frac{r^2}{8} \frac{d\Delta P}{dx} \quad (2.9)$$

どちらも流体の移動速度に依存する粘性抵抗に相当し, 式 (2.8)はキャピラリー圧による水の流れに対する抵抗, 式 (2.9)は界面が破壊され空気が高速で移動するときに生じる抵抗である. 式 (2.9)の左辺と式 (2.8)右辺との比は以下となる.

$$\left( \frac{\eta_{nw} \bar{v}}{\gamma_{w-nw} \cos \theta} \right) \frac{4x}{r} \quad (2.10)$$

式 (2.10)の対数で評価すると,  $r$ と $x$ はpore throatの径と長さで同じオーダーとなり, 大きい括弧の値の比率が意味を持つ. 括弧の中は次節で議論するキャピラリー数 ( $C_n$ で表記)と呼ばれる値で, この対数値がdrainageのnw-流体の移動形態を支配する (3.2節で詳述).

## 2.6 孔隙ネットワーク中の不混和2相流体

岩石の隙間にw-, nw-流体が存在するとき, 隙間の大きさや形状が2相流体の流動に影響を及ぼす. 水中や塩水中のnw-流体が隙間より十分小さければ, 懸濁粒子あるいはマイクロバブルやナノバブルのような細かい塊で存在する (第6図Cの状態). この場合は不混和流体であっても混合流体の物性を用いて単一流体として扱うことが

できる。多孔質岩石の内部ではdrainageやimbibitionによってw-, nw-流体は第6図Bに示すような複数の孔隙にまたがる塊(クラスター)として存在する。複数の孔隙にまたがるscCO<sub>2</sub>の分布や形状はIglauer *et al.* (2010, 2011)によって可視化された。その後、孔隙内の流体移動の詳細がシンクロトロン放射X線CTによって明らかにされたが、第5, 6章で紹介する。

ここでは主に二つの相の塊が孔隙に比べて大きく、複数の孔隙にまたがるクラスターを形成した状態を考える。w-流体は濡れ性によってnw-流体と置換して孔隙内部を移動し、nw-流体のキャピラリー圧と平衡して界面形状を維持する。一方、nw-流体の圧力が高ければ界面はw-流体側に押される。

nw-流体が試料の入り口と出口をつなぐ巨大クラスターを作るとクラスターはnw-流体内部の圧力勾配によりnw-流体だけの通り道(pathway)となる。drainageにおけるnw-流体の平均速度と圧力勾配の関係は界面が壊れない場合は式(2.4)、壊れた場合は式(2.7)で表される。気体(あるいは超臨界流体)と液体では粘性係数が著しく異なるため、nw-流体が気体や超臨界状態ではクラスターの存在が移動メカニズムに違いを生む。次章3.2節で紹介するキャピラリー数はdrainageの際にキャピラリー圧によるw-流体との界面の移動(第5図I.(b))が卓越するか、界面が破壊されnw-流体のDarcy流(第5図II.(b))が卓越するかの指標となる。

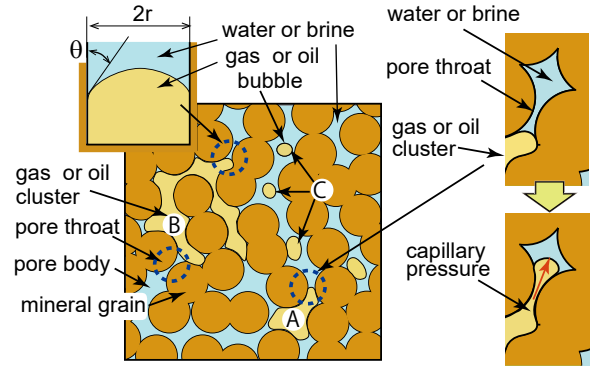
## 2.7 浸透率モデル

浸透率は孔隙ネットワークの中で流動に関与する部分の断面積である。浸透率は定義上岩石固有の物性値であるが、計測される浸透率は流体ごとにばらつきが現れ岩石固有の値を示すわけではない。原因は流動に関与する流路の数や形状が流体の粘性や表面張力の違いで異なるためである。

岩石内部を微視的に見れば孔隙サイズの分布は均一ではなく、ネットワーク形状も場所ごとに異なる。そこで、微視的違いが相殺される大きさがあり、それ以上では岩石のどの部分も同じ物性を示すとみなし、これを代表的体積要素(REV: Representative Elementary Volume)と呼ぶ。第7図に示す円柱の体積がREVより大きければ、円柱内の流体挙動は岩石全体に適用できる。この部分の流体の流量レート(単位時間あたりに流れる体積) $Q$ は $A$ を断面積、 $\bar{v}$ を流体のマクロな速度とすれば $Q = A\bar{v}$ である。 $\bar{v}$ は圧力勾配 $\nabla P$ と粘性係数 $\eta$ の比に浸透率 $k$ を掛けて得られる。

$$\bar{v} = -\frac{1}{\eta} \mathbf{k} \otimes \nabla P \quad \rightarrow \quad \text{1次元: } |\bar{v}| = -\frac{k}{\eta} \frac{dP}{dx} \quad (2.11)$$

圧力勾配 $\nabla P$ と速度 $\bar{v}$ はベクトル、 $k$ は $3 \times 3$ のテンソルである。 $\otimes$ はテンソル積を表す。より大きい全体の流速が



第6図 多孔質岩石中の不混和流体。油やガスの塊が孔隙より大きい場合(A, B)。塊が非常に小さいときは、水の中に分散し水とともに移動する(C) (西澤ほか, 2016を改変)。

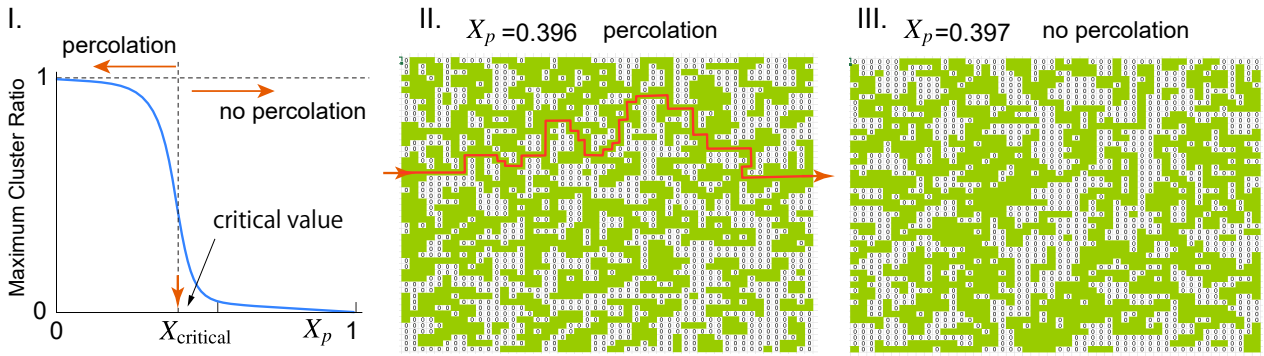
Fig. 6 Two immiscible fluids are coexisting in the porous rock. When pore spaces are smaller than the oil or gas blob sizes, blobs (A or B) occupy multiple pore spaces that are connected by pore throats; whereas very small blobs of oil or gas distribute in water and move with water (C) (modified from Nishizawa *et al.*, 2016).

一方向のみで表されるとき、式(2.11)の右側のように1次元の式として考える。1次元問題では、 $k$ はテンソル量ではなく、主要な方向での $|\bar{v}|$ の流速と、その方向の圧力勾配 $dP/dx$ に対する浸透率で表現できる。半径 $r$ の管の向きがマクロな流れの方向と一致すれば式(2.4)で表現され $k = r^2/8$ となり、 $k$ は面積の単位( $m^2$ )を持つ。

多孔質岩石内の孔隙ネットワークをランダムに配向した管(第7図)で表現し、管ごとのミクロな流速から $k$ を算出する方法を考える。個々の管は円形とは限らず扁平の場合もあり、径は場所ごとに変化し、管の方向もマクロな圧力勾配の方向とは一致せず、管内の圧力も管ごとに異なる。そこで、マクロな流れの方向に垂直な断面に対し距離 $L$ にある平均圧力間の差を $\Delta \bar{P}$ とする。 $i$ 番目の管路をマクロな流れの方向を向いた等価な半径 $R^{(i)}$ を持つ管と考え、流路途中での管の断面形状の変化(第7図に示す断面形状の変化)を補正する係数を $1/c_{\text{shape}}^{(i)}$ とする。

$|\bar{v}|$ ,  $\Delta \bar{P}$ は流れが定常に達した状態の値とする。流路 $i$ の実流路長はそれぞれ異なり、マクロな流動方向(赤矢印)の長さ $L$ に対し実流路長を $L_c^{(i)}$ とすると、実流路の圧力勾配は $\Delta P^{(i)}/L_c^{(i)}$ である(第7図)。屈曲を繰り返した流路に対しても $L$ に対応する実流路長 $L_c^{(i)}$ を算出する。 $i$ 番目の管の流体速度は管の方向に依存し $v^{(i)}$ で表すと、マクロ流動方向の成分(マクロ流動方向は第7図の上部赤矢印)はミクロな流動方向成分のベクトルの大きさ $|v^{(i)}|$ を用いて $|v^{(i)}|(L/L_c^{(i)}) = |\bar{v}|$ となる。管路( $i$ )の中の圧力を流体量で荷重平均し、上流側を $\bar{P}_1$ 下流側を $\bar{P}_2$ とすると、圧力差は $\bar{P}_2 - \bar{P}_1 = \Delta \bar{P}$ である。圧力に関しては斜めの管路は $L$ より長くなるのでマクロな流動方向での圧力勾配は





第8図 パーコレーションクラスタの出現 (2次元の例). 50×50の方形セルに0～1の一樣乱数 $x_n$ を割り当て、閾値 ( $X_p$ )より小さければ論理値“1”を、大きければ“0”を与える. セルの上下又は左右いずれかに1が2個以上あれば、そのセルはつながりを持つとして1を与え色を塗り、つながっていないセルには0を与える. 連結したセルによってクラスタが形成される. 閾値を変化させるとクラスタが大きくなり、左端から右端につながるパーコレーションクラスタが出現する. 図の例ではパーコレーションクラスタ出現の臨界値 $X_{critical}$ は0.368と0.369の間にある.

Fig. 8 An appearance of the percolation cluster. A uniform random number,  $0 < x_n < 1$ , is assigned to each  $50 \times 50$  cell. Assume a threshold value  $X_p$ . Then assign the logical number "0" or "1" if  $X_p < x_n$  or  $x_n < X_p$ , respectively. If the lateral or horizontal neighboring two cells are assigned "1", the cell is connected. The connected cells are colored. The series of colored cells shows clusters. The clusters that connect both ends show percolation. We find a critical value ( $X_{critical}$ ) for the percolation cluster by changing the threshold value. The example suggests a critical value between 0.368 and 0.369. Since the appearance of the percolation cluster is probabilistic, increasing both the number of trials and cells improves the accuracy of the critical value. The critical value decreases when the dimension is increased from 2 to 3 due to the network redundancy.

れたことを示す.

### 3. drainage による流路形成

#### 3.1 流路形成のマイクロメカニズム

前章2.5節の第5図ではporeに水と空気がそれぞれ存在し、poreをつなぐpore throatに水と空気が共存する. I. (a)とII. (a)は双方がpore throatの中で静止し、I. (b)とII. (b)は空気が水側に移動して置換が進行している. I. (b)とII. (b)の違いは界面が維持されるか破壊されるかであった. 孔隙ネットワークの中は第5図のI.やII.のように径が異なるporeとpore throatが複雑につながっている. drainageの際にはI. (b)やII. (b)に示す異なる形態の水と空気の移動がネットワークの各所で生じる. このとき、I. (b)とII. (b)のどちらのメカニズムが卓越するかで空気が作る流路の形態が変化する.

流路形成に影響するパラメータは二つである. 一つは2.5節の式 (2.10) に現れたキャピラリー数 $C_n (= \eta_{nw} \bar{v} / (\gamma_{w-nw} \cos \theta))$ である. 管径が等しいとき $C_n$ の分母は界面が保たれる場合のキャピラリー圧を支配し、分子は界面が破壊されnw-流体の流路が形成されたときの粘性抵抗を支配する. どちらもDarcyの定常流を仮定している. 第5図I. (a)はキャピラリー圧による界面の移動で、II. (b)は界面が破壊された場合である. 界面が破壊されると空気の粘性係数は水の1/100程度であるため空気が高速で移動する. このため、界面が保たれるか否かがnw-流体の移動速度を大幅に変化させる.

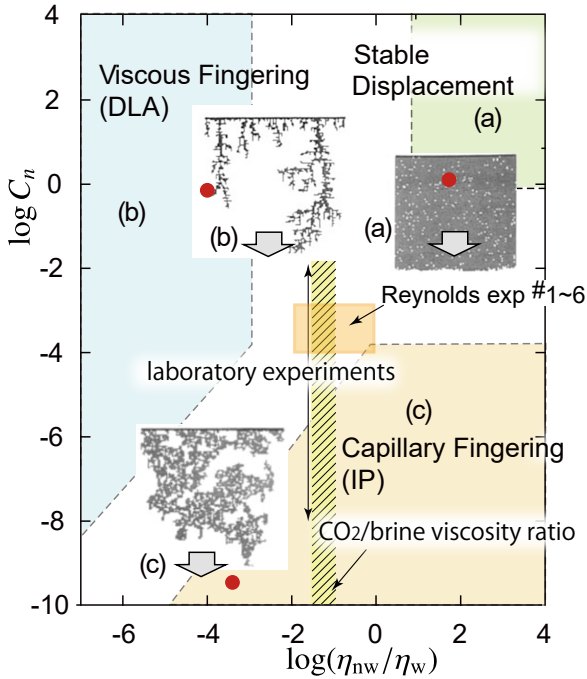
一方、油のように粘性係数が水と同程度の場合は界面が破壊された場合でもnw-流体の移動速度は水の移動速度とさほど変わらない. nw-流体の粘性係数がw-流体に比べ1以上であれば、Darcy定常流でのnw-流体の粘性抵抗はw-流体の粘性抵抗より大きくなる. このとき界面が破壊されるか否かに関わらず、drainageでの置換速度を支配するのはnw-流体の移動速度となり、第5図I. (a)とI. (b)の違いは無くなる. よって、流路形成に及ぼすもう一つのパラメータは粘性係数の比 $\eta_{nw}/\eta_w$ である.

#### 3.2 drainage phase diagram

3.1節でnw-流体の移動速度がdrainageの際の流路パターンに影響することを示した. 第9図は横軸を粘性係数の比の対数 ( $\log(\eta_{nw}/\eta_w)$ ), 縦軸をキャピラリー数の対数 ( $\log C_n$ ) で異なる流路パターンの出現領域を表したもので、drainage phase diagramと呼ばれる (Lenormand *et al.*, 1988). drainageで形成される流路パターンはstable displacement, viscous fingering及びcapillary fingeringの3種類に分けられる. 各領域を色分けし、nw-流体の流路パターンの代表例を示す (Lenormand *et al.*, 1988). nw-流体の移動方向は灰色矢印、赤い点は例示したパターンの $\log(\eta_{nw}/\eta_w) - \log C_n$ 図上の位置である.

キャピラリー数 $C_n$ の対数値は以下で表される.

$$\log C_n = \log \left( \frac{\bar{v}_{nw} \eta_{nw}}{\gamma_{w-nw} \cos \theta} \right) \quad (3.1)$$



第9図 多孔質岩石中のdrainageで形成される流路パターン。パターン形成には、nw-, w-それぞれの流体の粘性係数と、nw-流体の流速、粘性係数及び界面の表面張力で決まるキャピラリー数 $C_n$ が関係する。図は等方性多孔質媒質の一例についての結果で、stable displacement, viscous fingering, capillary fingeringの3領域が現れる。stable displacementではピストンで押し出されるような置換、viscous fingering領域では樹枝状パターン、capillary fingeringでは虫食い状のw-流体のトラップ域がそれぞれ現れる(Ferer *et al.*, 2004)。赤点は、表示したパターンに対応する $\log(\eta_{nw}/\eta_w)$ と $C_n$ の位置を示す(Lenormand *et al.*, 1988を基に作図)。

Fig. 9 Displacement pattern of nw-fluid drainage into a porous medium saturated with w-fluid. There are three displacement patterns that depend on the ratio of dynamic viscosity ( $\eta_{nw}/\eta_w$ ) and the capillary number  $C_n$ , which is given by the product of average flow velocity and the dynamic viscosity divided by surface tension between nw- and w-fluids. The horizontal and vertical axes are the  $\log(\eta_{nw}/\eta_w)$ , and the capillary number ( $C_n$ ). Viscous fingering is characterized by arborization, whereas capillary fingering is characterized by spreading of the flow pathway and large non-invaded zones at the backsides of invasion fronts. The non-invaded zones are the isolated clusters surrounded by w-fluid (Ferer *et al.*, 2004). The red dots represent the locations corresponding to the embedded three flow patterns. Modified from Lenormand *et al.* (1988).

$C_n$ の分子はnw-流体の移動に伴う粘性抵抗(式(2.8))を表し、分母は界面が維持されたままw-流体がネットワークの中を移動する時のw-流体の粘性抵抗(式(2.9))を近似している。式(3.1)の定義式で分母の接触角 $\cos \theta$ を省いた $\gamma_{w-nw}$ だけで表現されることもあるが、水とケイ酸塩鉱

物との間の $\cos \theta$ は多くが0.7以上で軸が対数であるため式(3.1)に $\cos \theta$ を含むか否かは影響しない。また、各流路パターン領域には明確な境界は無く、流路の特徴は漸移的に変化する。各流路パターンは以下の特徴を有する。

- (a) stable displacement: nw-流体とw-流体の粘性係数の比率の対数 $\log(\eta_{nw}/\eta_w)$ が1より十分大きいときに現れ、nw-流体とw-流体の境界面はほぼ平坦なピストンで押し出すように入れ替わる(第9図の右上)。
- (b) viscous fingering:  $\log(\eta_{nw}/\eta_w)$ が1より十分小さく、nw-流体の移動速度が十分大きい( $\log C_n$ が大)場合は樹枝状の流路が流れの方向に伸びる(第9図の左側)。
- (c) capillary fingering: nw-流体の移動速度が小さいとnw-流体の移動に対する抵抗はキャピラリー圧が優勢となり、w-流体がnw-流体の領域に虫食い状に残る流路が形成される。虫食い状の部分ではw-流体がトラップされて動けない(第9図の下側)。

$\eta_{nw}/\eta_w$ と $C_n$ はともに無単位数であるから多孔質岩石の種類には影響しない。第9図は平面での実験やシミュレーションの結果で決められた2次元ネットワークの結果であるが、3次元でも各パターンの領域はさほど変化しないようである(Patmonoaji *et al.*, 2020)。

### 3.3 fingering pattern形成条件と特徴

viscous fingeringとcapillary fingeringは、それぞれdiffusion-limited aggregation (DLA), invasion percolation (IP)とも呼ばれる。DLAは微粒子の凝集や溶液から固体成分が析出したときの形状と同じで、放電現象(絶縁破壊)、岩石の脆性破壊時の割れ目も似た形状を示す。viscous fingeringもDLAの一種でフラクタルとしての特徴を有する(高安, 2010, 第3章3.1, 3.4)。

DLAのように化学や物理学など異なる分野で同種の形状パターンが現れるのは空間に存在する要素の微視的なつながりがラプラス方程式 $\nabla^2 \phi = 0$ で表されるとき共通の性質である(Fernández *et al.*, 1991; 高安, 2010)。 $\phi$ はスカラーポテンシャルで、 $\nabla \phi$ はその位置での圧力変動や電場など方向と大きさを持つ値(ベクトル)を表す。 $\nabla^2$ はラプラシアンで、 $\nabla^2 \phi = \nabla \cdot \nabla \phi$ である。 $\nabla^2 \phi = \nabla \cdot \nabla \phi$ は発散(divergence)で $\partial/\partial x_i$ をベクトル $\nabla \phi$ の各*i*成分に作用させたもの(内積)で、座標 $x_i$ での物質移動や物理量変動を表す。

流体に対して $\nabla^2 \phi = 0$ が成り立つとき流体は非圧縮性で(今村, 2016)、物質内の圧力は一定である。等方性固体や流体内では、 $\phi$ の勾配 $\nabla \phi$ に沿って物質や物理量の運動が生じる。例としてよく出てくるのは圧力変動が $\nabla \phi$ で表される場合である。また、流体の移動が圧力勾配に比例するとき $\nabla \phi \propto q$ で $\nabla^2 \phi = \nabla \cdot q$ となり、 $\nabla^2 \phi$ は*x*での流体の流れ(流束)となる。

流れの原因となる $\phi$ が時間的に変化する例は、非可逆的に拡がる拡散と周期的運動を繰り返す振動とがあ

る。拡散は $\phi$ に対する時間の1次微分、振動は2次微分に比例する。よって、 $\nabla^2\phi=0$ は $\phi$ が時間に対して変化しないことを表す。一方、第5図のI. (b)では、界面の拡がりには水の粘性に支配されるので、時間とともに拡がる拡散となる。つまり、drainageのときの流路形成はnw-流体の流速で界面の破壊が生じるか否かに分けられ、 $\nabla^2\phi=0$ が成り立つか否かはnw-, w-流体の粘性の違いと流体の移動速度で決まる。例えば、水で飽和された岩石に対するdrainageではnw-流体の粘性が水に比べて著しく小さくnw-流体の移動速度(流量)が大きければ、界面の破壊が生じたときnw-流体は瞬時に管内を移動して圧力を回復し近似的に $\nabla^2\phi=0$ が成り立つ(Ferer *et al.*, 2004)。

実際の多孔質岩石では管の径の分布はランダムであるから、 $\nabla^2\phi=0$ となる場所とゼロより大きい場所とがあり、粘性の低いnw-流体は $\nabla^2\phi=0$ を近似的に満たす管径の大きい場所を選択的に移動する。拡がるnw-流体の先端に $\nabla^2\phi=0$ を満たす場所がなければ停止するか、一時的にI. (b)タイプで流路を拡大する。しかし、拡大の速さは界面が破壊された場所のほうがはるかに大きい。また、管径が $\nabla^2\phi=0$ を満たすか否かは近似的なものであるから、DLAが現れる領域は粘性係数の違いが小的时候流量が大となる相関関係で変化し、DLAとIPの遷移領域は第9図のように斜めになる。

これに対し、IPでは第5図のI. (b)タイプの界面を維持するnw-流体の流れが卓越する。流路拡大はキャピラリー圧の差で決まり、流路先端で界面を動かし界面が孔径の広い場所に到達するとnw-流体が流れ込む。拡大速度が遅いためnw-流体の圧力変動は小さい。よって、nw-流体の流量(速度)が小さいときはcapillary fingeringが卓越する。

IPではnw-流体をinvader, w-流体をdefenderと考え、次に置換が行われる最前線のサイト周辺を探索し、キャピラリー圧の低い流路を選択する。流路先端の全てのサイトで侵入可能か否かの判定が必要となり、全サイト数 $N$ に対し判定回数は最終的に $N \log N$ のオーダーとなる(Wilkinson and Willemsen, 1983)。通常のパーコレーションは2.8節で見たように、格子の各サイトの周囲を調べてクラスターに属するか否かの判定を行うので判定回数はサイト数 $N$ の定数倍である。IPはサイト数が増えると判定のステップ数が著しく大きくなりシミュレーションに時間を要する。

IPでは置換が進むとw-流体が排出される方向にnw-流体が拡がるが、排出側のキャピラリー圧が高ければw-流体の排出流路が断たれ孤立クラスターとなる。この結果w-流体がnw-流体に囲まれた虫食い状のトラップ領域が現れる(Wilkinson and Willemsen, 1983)。第9図のcapillary fingeringの実例にもw-流体の周囲を囲むnw-流体の流路が見られ、同じサイトに至る複数の経路が存在し流路の冗長性が大きい。流路の冗長性はEuler標数で表される

(Armstrong *et al.*, 2016)。

また、nw-流体の粘性係数がw-流体の粘性係数より大きいときは界面の破壊に関係なくdrainageでの流体の拡散はnw-流体の粘性係数に依存する。nw-流体の流量が大きい場合には界面が破壊されるので、drainageではstable displacementの流路を形成する。ただし流量が小さく、界面が維持される場合はキャピラリー圧も維持されるのでトラップ領域を持つIP (capillary fingering)となる。このためIP領域は $C_n$ だけに依存する。

viscous fingeringでは拡散方程式でnw-流体の拡がりを表現できないためシミュレーションで平均的拡がりを調べる(Fernández *et al.*, 1991; Ferer *et al.*, 2004)。マクロにはviscous fingeringに見えてもnw-流体が供給される端(2次元の場合)に近い場所ではcapillary fingeringに近い状態となる(Fernández *et al.*, 1991)。capillary fingeringではトラップ領域があるため実効流路断面積は小さくなり、岩石の浸透率は意味を持たない。このため、次章で述べる相対浸透率を経験的パラメータとして使う。

DLAのフラクタル次元はボックスカウンティング(Fernández *et al.*, 1991; 高安, 2010)で決め流路の特徴を表現する(Ferer *et al.*, 2004)。第10図はFerer *et al.* (2004)による、(I) DLAと(II) IPのシミュレーション結果を示す。IPの図ではw-流体(青色)がnw-流体に取り囲まれた領域が見られる。DLAでもトラップされた領域が現れるが規模と数は小さい。

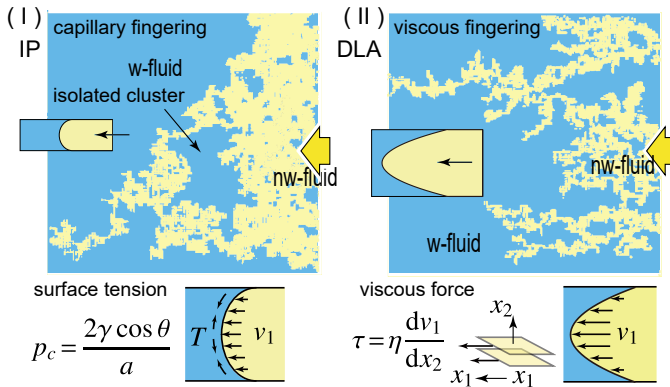
## 4. 相対浸透率と相対浸透率曲線

### 4.1 浸透率と流路の実態

浸透率は岩石固有の物性値で流体の違いは無関係とされるが、流体が異なれば実際の計測値に違いが生じる。例えば、流体の表面張力が異なればキャピラリー圧が変化し、流体が入り込める孔隙に違いが出て流体移動に使われる実効断面積が変化する。

不混和2相流体では、それぞれが固有の流路を形成しDarcy流で移動するとみなし、それぞれの流路の実効断面積と岩石の浸透率との比で相対浸透率が定義される。しかし、前章で見たようにdrainageでの流路形成のメカニズムは流量や粘性により異なるので相対浸透率の実態は複雑である。

drainageの際には、第5図I. (b)に示したnw-流体がw-流体との界面をキャピラリー圧 $p_c$ より高い圧力で移動する場合と、II. (b)のように界面が破壊された孔隙ネットワーク内部をnw-流体が移動する場合とがある。I. (b)の例は4.4節で述べるBrooks-Coreyによるw-流体の相対浸透率を表す式で、キャピラリー圧と見かけの浸透率から相対浸透率を求める。II. (b)の例は第5章で紹介する。この場合はnw-流体がパーコレーションクラスターの中を定常流で移動し、流路はキャピラリー圧によって維持される。



第10図 フィンガリングパターン. (I) capillary fingering と (II) viscous fingering. capillary fingeringでは界面の形状が保たれるが、viscous fingeringでは界面は維持されず、nw-流体の粘性が流動抵抗を生じる。また、capillary fingeringでは周囲がnw-流体に囲まれたw-流体の孤立クラスターが現れる (Ferer *et al.*, 2004)。

Fig. 10 Capillary fingering (I) and viscous fingering (II). Capillary fingering is the movement of the nw-fluid retaining the interface between the interface, whereas viscous fingering breaks the interface because of the high velocity of the nw-fluid. Capillary fingering leaves the w-fluid clusters surrounded by the nw-fluid, like worm-eaten holes (Ferer *et al.*, 2004).

nw-流体単相のdrainage以外に、第5、6章で説明する不混和2相の混合流によるdrainageとimbibitionによって相対浸透率を2相同時に得る方法がある。この場合はw-, nw-流体はganglion dynamicsと呼ばれるクラスターの置換を伴うメカニズムで移動し、Darcy流とは異なるので式(2.11)で定義される浸透率は実態を反映しない。実用的意味で相対浸透率を定義できるが、実際の相対浸透率には飽和度以外のパラメータが付随する。

#### 4.2 相対浸透率の定義

2.7節に従い、流体の流動を式(2.11)の1次元問題とする。岩石が、w-, 又はnw-流体だけで完全飽和したときの浸透率を、 $k_w(S_w = 1)$ ,  $k_{nw}(S_{nw} = 1)$ とし、w-, nw-流体の飽和度をそれぞれ、 $S_w$ ,  $S_{nw}(=1 - S_w)$ とすると、w-, nw-流体の相対浸透率 $k_R^{(w)}$ ,  $k_R^{(nw)}$ はそれぞれの飽和度の関数として

$$k_R^{(w)}(S_w) = \frac{k_w^{\text{eff}}(S_w)}{k_w(S_w = 1)}, \quad k_R^{(nw)}(S_{nw}) = \frac{k_{nw}^{\text{eff}}(S_{nw})}{k_{nw}(S_{nw} = 1)} \quad (4.1)$$

で定義される。 $k_w^{\text{eff}}(S_w)$ ,  $k_{nw}^{\text{eff}}(S_{nw})$ は各飽和度での実効浸透率で、それぞれにDarcy流：

$$q_w = \frac{k_w^{\text{eff}}}{\eta_w} A_{\text{sample}} \frac{dP_w}{dx}, \quad q_{nw} = \frac{k_{nw}^{\text{eff}}}{\eta_{nw}} A_{\text{sample}} \frac{dP_{nw}}{dx} \quad (4.2)$$

を仮定して得られる値である。 $q_w$ ,  $q_{nw}$ は各流体の流量レート、 $A_{\text{sample}}$ は計測試料の断面積、 $dP_w/dx$ ,  $dP_{nw}/dx$ はそれぞれw-, nw-流体の圧力勾配である。 $P_{nw}$ はnw-流体のキャピラリー圧となる(第5図)。

#### 4.3 相対浸透率曲線

##### 4.3.1 水と気体又はscCO<sub>2</sub>系の例

$S_w$ を横軸にとり、 $k_R^{(w)}$ ,  $k_R^{(nw)}$ の値をプロットしたものを相対浸透率曲線 (relative permeability curve) と呼ぶ。第11図は多孔質砂岩や土壌でよく見られる水と気体による不混和2相流体の相対浸透率曲線の例である。相対浸透率

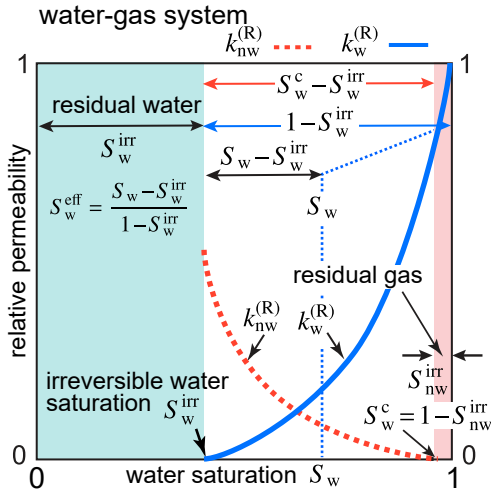
曲線はどちらも下側が凸の曲線で、両端以外での相対浸透率の和は1より小さく相互に流れを抑制する。これは不混和流体の相対浸透率曲線の一般的特徴である。

相対浸透率曲線の計測には以下の3種類の手法が使われる。

- (1) drainageによってnw-流体がw-流体を置換する際のキャピラリー圧勾配とw-流体の排出量レートによる方法。
- (2) 一定流量レートでnw-流体のdrainageを行い、X線CTで試料内部の飽和度勾配を測定する。nw-流体の飽和度勾配が定常に達したとき、nw-流体の飽和度に平衡するキャピラリー圧(4.3.2項第13図の飽和度とキャピラリー圧の曲線)からnw-流体の圧力勾配を求める。流量レートを基にnw-流体の見かけ浸透率を得てnw-流体の相対浸透率曲線を決める。
- (3) 一定比率で混合したw-, nw-流体の2相混合流を試料に注入し、試料内部の飽和度が定常に達した状態で飽和度とw-, nw-流体の流量との関係から相対浸透率曲線を得る。

(1)はBrooks and Corey (1966)によって理論的に数式化されており、農業や土木で古くから利用されている。(2)はPini and Benson (2013)により提唱された手法で、nw-流体の流量レートを変化させ、定常に達したときの飽和度勾配に対応するキャピラリー圧勾配とnw-流体の流速から相対浸透率を求める。(3)はX線CTが普及後に簡便な手法として使われているが、流路全体にそれぞれのDarcy流が存在するわけではない(Perrin and Benson, 2010; Reynolds and Krevor, 2015; Kogure *et al.*, 2017, 2018)。したがって、実効流路断面積に対応した浸透率としての意味は持たないが実用的用途はある。ただし、適用に当たっては飽和度以外の条件にも注意する必要がある。

X線CTを使う利点は試料内部の飽和度を簡単に計測できることである(第5章)。従来の2相を分離してそれぞれを計量する手法(Kogure *et al.*, 2017)に比べより正確に岩石内部の飽和度が決められる。(3)に関しては最近可



第11図 相対浸透率曲線：多孔質砂岩における水-気体系の例。水-気体系では、residual gasの量は小さく、irreducible water saturationでの水飽和度が大きいため、相対浸透率曲線は水側に偏っている。一方、水-油系のように、w-, nw-流体が共に液体であるときは相対浸透率曲線は飽和度に関してほぼ対称的な曲線となることが多い(小暮ほか, 2011の一部を改変)。

Fig. 11 An example of a relative permeability curve: water-gas system in porous sandstones. The amount of residual gas is generally small in water-gas systems, and the amount of irreducible saturation is large compared to immiscible liquid systems such as water-oil systems. Water-oil systems generally show symmetric curves (reproduced from Kogure *et al.*, 2011).

視化された移動メカニズムを第6章で詳述する。

(2)では、nw-流体の流量レート $q_{nw}$ の変化に対して飽和度 $S_{nw}$ が定常に達したとき、nw-流体の圧力勾配 $dP_{nw}/dx$ から式(4.2)により $k_R^{(nw)}$ が得られる。このときの岩石内のnw-流体の差圧は注入側と排出側の流体圧の差ではなく、注入側の流体圧と排出側の流体圧から侵入圧(後述)を差し引いた値である。これを端面効果に対する補正と呼ぶ。 $k_{nw}^{eff}$ と $k_{nw}(S_{nw} = 1)$ との比によって $k_R^{(nw)}(S_{nw})$ が得られる。nw-流体の相対浸透率曲線は飽和度 $S_{nw} = 0$  ( $S_w = 1$ )の近傍から始まるとは限らない。流路はnw-流体のパーコレーションクラスターによって形成され、第9図に示した条件で形成された流路が排出側に達したときの飽和度から相対浸透率が観測される。

(1)や(2)では飽和度 $S_w^{irr}$ でw-流体の流れが止まり、 $S_w^{irr}$ の飽和度に対応するw-流体が試料に残存する。水や塩水の場合 $S_w^{irr}$ をirreducible water saturationと呼ぶ。 $S_w^{irr}$ の値はnw-流体の粘性係数( $\eta_{nw}$ )や流量レート( $q_{nw}$ )に依存する(4.3.2項で詳述)。キャピラリー圧と飽和度の関係は岩石内部の孔隙径の分布によって決まり、ある飽和度付近でキャピラリー圧は急激に大きくなる(4.3.2項の第13図)。このため、drainageの際のw-流体の飽和度は次の4.3.2項

で示す限界があり、これが $S_w^{irr}$ である。

nw-流体の粘性係数が水(塩水)に等しいか大きければ第9図のstable displacement領域となり、w-流体が僅かにトラップされるが、ほぼ完全にnw-流体で置換される。このため、粘性係数の大きい油では $S_w^{irr}$ はゼロに近くなる。流速の小さい側でw-流体の小さい孤立クラスターが虫食い状に存在し、capillary fingering領域では $S_w^{irr}$ は大きくなる。

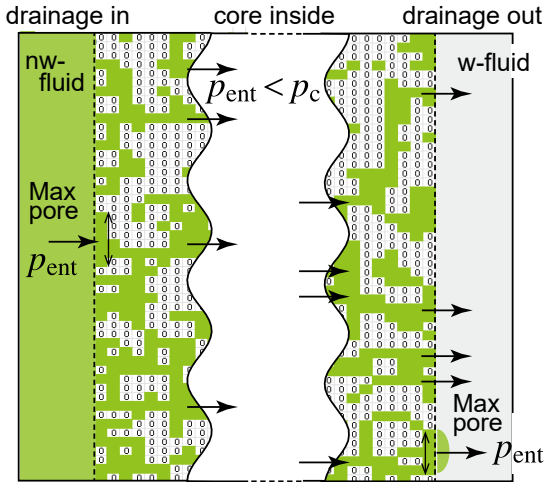
nw-流体が気体や超臨界流体の場合には $S_w^{irr}$ をresidual gasと呼ぶ。通常 $S_{nw}^{irr}$ は $S_w^{irr}$ より小さい。Valavanides *et al.* (1998)は相対浸透率は $S_w$ (あるいは $S_{nw}$ )の関数だけではないとし、その他の関連する要因を複数列挙した。このことは第9図の流路パターンの違いからも類推されるが、岩石内部の不均質構造とそれに対する流動方向とも関係することを第5, 6章で示す。

### 4.3.2 端面効果とJ-function

水や塩水と、気体又はscCO<sub>2</sub>による不混和2相流体が多孔質岩石のコアを流れるとき、岩石内部でのnw-流体の圧力勾配 $dP_{(nw)}/dx$ はコア試料の注入側と排出側での流体の差圧ではなく、排出側端面でのnw-流体の端面効果圧( $p_e$ : end pressure)を差し引いたものである。

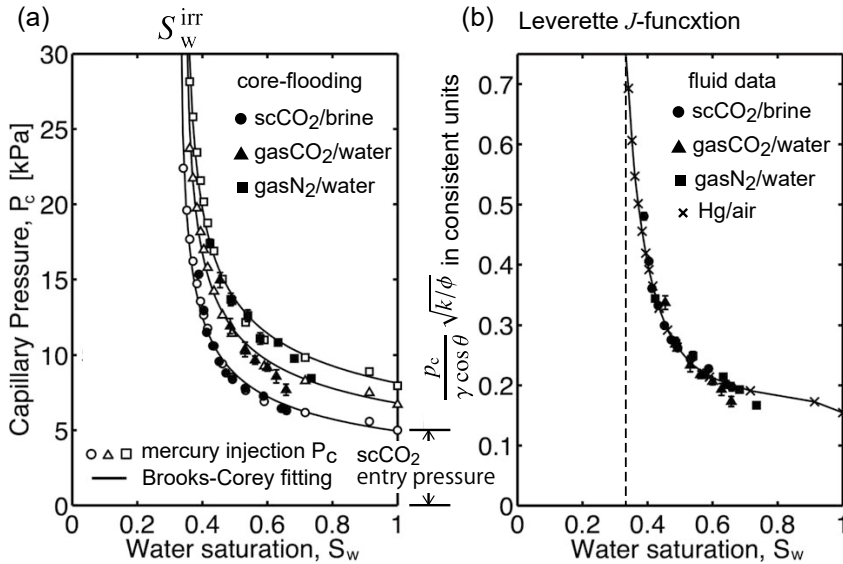
drainageのときのnw-流体の流路は、第6図Bのnw-流体のクラスターが巨大化して注入側と排出側を連結したnw-流体のパーコレーションクラスターである。流量レートが増すとパーコレーションクラスターは複数存在し、試料全体のCO<sub>2</sub>飽和度も大きくなる。第12図はこのときの両端面の状況で、第8図の端面のみを抜き出し、緑色で示したnw-流体の流路は内部でつながっている。注入側(左)端面のnw-流体の圧力によってnw-流体が侵入を開始するが、圧力が上昇すると最大径の孔隙でキャピラリー圧が一番低いため、ここがnw-流体の侵入開始点となる。侵入開始時のキャピラリー圧を侵入圧(entry pressure:  $p_{ent}$ )と呼ぶ。注入側の圧力が上昇すれば径が小さい孔隙からもnw-流体が侵入する。

排出側(右)ではnw-流体のクラスターは直接w-流体と接し、泡となってw-流体へ放出される。第5図ではdrainageのときのnw-流体の圧力はw-流体の圧力より常に高く、nw-流体の移動は両者の圧力差と孔隙をつなぐpore throatの径に支配されることを見た。したがって、drainageでは排出側のnw-流体の圧力は周囲のw-流体の圧力より常に高い。排出側のnw-流体のキャピラリー圧を $p_{ext}$ とする。したがって、試料内部の圧力勾配は注入側と排出側の流体圧力の差ではなく、注入圧と排出側の $p_{ext}$ との差である(Pini and Benson, 2013)。注入圧は実験で観測する圧力であるが、排出側は水の圧力である。したがって、nw-流体の両端面での孔隙圧の差はnw-流体の観測される差圧からnw-流体が排出される時の孔隙圧を差し引いたものとなる。 $p_{ext}$ は端面付近の飽和度に相当



第 12 図 端面効果. 左端面: 岩石コアの端面と接するnw-流体は界面でのキャピラリー圧が最も低い(径の大きい)孔隙から侵入が始まる. この圧力が侵入圧である. 右端面: drainageのときの排出側では, 岩石の排出側端面付近のnw-流体飽和度に見合うキャピラリー圧 $p_e$ の状態である. 飽和度が定常に達すると排出側のnw-流体の $p_e$ は $p_{ent}$ になると仮定すると, 流量レートが大きいときに排出側付近で急激なキャピラリー圧降下が生じる. 岩石内部のnw-流体の圧力勾配は注入側の圧力から排出側の $p_e$ を除去したものである.

Fig. 12 End effect. The nw-fluid leaves from the lowest capillary-pressure pore at the end of a core sample. The entry pressure is the lowest capillary pressure at the end surfaces. The differential capillary pressure of nw-fluid in the core is not the measured pressure difference between the outlet and the inlet. The entry pressure at the outlet should be subtracted from the pressure difference.



第 13 図 capillary pressure curveとLeverett  $J$ -function. (a)  $N_2$ ,  $CO_2$  気体と $scCO_2$ の飽和度とキャピラリー圧の関係. 実線はBrooks-Coreyの式 (4.6) による. (b) Leverett  $J$ -function. w-流体で飽和された岩石へのnw-流体によるdrainageは岩石の浸透率, 孔隙率, 及びw-, nw-流体間の表面張力をパラメータとした関数により全てが同一曲線に集まる. Pini and Benson (2013) より.

Fig. 13 The capillary pressure curve and the Leverett  $J$ -function. The value of Leverett  $J$ -function at saturation of wetting fluid is a function of rock properties (permeability and porosity), fluid properties (surface tension between two fluids), and the capillary pressure at the saturation value of wetting fluid. After Pini and Benson (2013).

するキャピラリー圧を次に述べるcapillary pressure curveから推定する (Pini and Benson, 2013).

第 13 図の左側はPini and Benson (2013) によるBerea砂岩に対する各種気体と $scCO_2$ に対する塩水飽和度 (横軸) と孔隙圧 (縦軸) の関係で, capillary pressure curveと呼ばれる. 上で述べたように, 岩石内部のキャピラリー圧には注入時の $p_{ent}$ が常にバイアスとして加わる. 左側の図の中のデータにフィットさせた曲線は4.4節に示す式 (4.6) あるいは式 (4.7) で $p_{ent}$ ,  $\lambda$ ,  $S_w^{eff}$  に対し第2表に示した最適値から得られたものである (Pini and Benson, 2013).

気体や $scCO_2$ でそれぞれ異なるcapillary pressure curveが現れるのは界面の表面張力が異なるためで,  $p_{ent}$ の値も気体の種類で異なる. 表面張力と接触角, 浸透率, 孔隙率などのパラメータを基に補正を施せば, 第 13 図 (a) の異なる曲線は次式で示す曲線に集まる (第 13 図 (b)).

$$J(S_w) = \frac{p_c(S_w)}{\gamma_{w-nw} \cos \theta} \sqrt{\frac{k}{\phi}} \quad (4.3)$$

$k$ ,  $\phi$ はそれぞれ, 浸透率と孔隙率で $\gamma_{w-nw}$ ,  $\cos \theta$ は流体

第2表 気体N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, scCO<sub>2</sub>に対する式 (4.6) のパラメータ値.

Table 2 The parameters of equation (4.6) for the gas phases of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, and supercritical CO<sub>2</sub>.

	$p_{ent}$ (kPa)	$\lambda$	$S_w^{irr}$
gasN <sub>2</sub> /water	8.13	2.74	0.342
gasCO <sub>2</sub> /water	6.80	2.67	0.340
scCO <sub>2</sub> /brine	4.94	2.36	0.325

界面の表面張力と接触角である. 式 (4.3) を Leverett の  $J$ -function と呼ぶ (Leverett, 1941).

第13図では横軸の飽和度に対してキャピラリー圧が急激に増加する飽和度が存在する. これはキャピラリー圧が高くなるとnw-流体がw-流体を置換して入り込める孔隙径は小さくなるが, 小さい孔隙は全体に占める体積が少なくnw-流体の飽和度が増加しないため, capillary pressure curveは飽和度に対して急激に立ち上がる. 第11図の相対浸透率曲線で $S_w^{irr}$ が現れる原因である. 第2表の各パラメータの中で岩石内の実効キャピラリー圧 ( $p_c - p_{ent}$ ) と実効飽和度 ( $S_w^{eff}$ ) それぞれの対数を線形関係として近似すれば $\lambda$ が傾きに相当する.

#### 4.4 Brooks-Coreyの式

##### 4.4.1 Brooks-Corey式の導出

Brooks and Corey (1966) による相対浸透率の理論式は農業での灌漑に関連して提案され, 現在でも土壤の保水能力を示す水分保持曲線の計算式の一つである (坂井・取出, 2009) と同時に, drainageで置換される水の飽和度に対する水の相対浸透率や飽和度とキャピラリー圧との関係を示す式として用いられる. 飽和度を支配するのはnw-流体のキャピラリー圧で, 水は置換するnw-流体のキャピラリー圧の勾配によって動く. ミクロなモデルとしての詳しい表現式は書かれていないものの, 流体を動かす圧力勾配がキャピラリー圧の勾配として導かれており, 第5図のI. (b) のように界面が保たれる流動を想定している. キャピラリー圧は飽和度の関数で表現される (4.3.2項) ので相対浸透率は水の飽和度の関数となる.

結論を先に書くとw-, nw-流体の相対浸透率 $k_R^{(w)}$ ,  $k_R^{(nw)}$  は以下の式で表される.

$$k_R^{(w)} = (S_w^{eff})^{(2+3\lambda)/\lambda} \quad (4.4a)$$

$$k_R^{(nw)} = (1 - S_w^{eff})^2 \left[ 1 - (S_w^{eff})^{(2+\lambda)/\lambda} \right] \quad (4.4b)$$

ここで,  $S_w^{eff}$  は水の飽和度 $S_w$ に対して, 第11図で示した $S_w^{irr}$ に対する実効飽和度 (drainageの限界飽和度で規格化した値) である.

$$S_w^{eff} = \frac{S_w - S_w^{irr}}{1 - S_w^{irr}} \quad (4.5)$$

$S_w^{irr}$  は第13図のキャピラリー圧の急上昇部分での限界飽和度を意味する.

$S_w^{eff}$  と  $p_c$  の関係を以下の式で与える.

$$S_w^{eff} = \left( \frac{p_{ent}}{p_c} \right)^\lambda \quad (4.6)$$

$$\ln S_w^{eff} = -\lambda \ln p_c + \lambda \ln p_{ent} \quad (4.7)$$

$p_{ent} < p_c$  である.  $p_{ent}$  は前節で述べた侵入圧 (entry pressure) で, nw-流体と土壤や岩石の接触部での最大孔隙に対応した最小キャピラリー圧である.  $p_c$  は $S_w^{eff}$  に対するキャピラリー圧で, 水銀ポロシメトリーで孔隙分布を決めれば, nw-流体のキャピラリー圧に対する置換可能な最小径を式 (2.3) から求めることができる. また,  $\lambda$  は土壤内部の孔隙分布, 構成鉱物の濡れ性などが関与する値で,  $p_c$  と  $p_{ent}$  の比の $\lambda$ 乗が $S_w^{eff}$  となる. 対数で表せば,  $S_w^{eff}$  の $\ln$ と $p_c$ の $\ln$ は勾配 $-\lambda$ で線形関係にあり,  $\ln S_w^{eff} = 0$  が $\ln p_{ent}$  である.

砂岩の多くは, 2.1節で述べたようにporeとpore throatの2種類の孔隙分布を持つが, 対数で表せば分布の違いは影響せず $\lambda$ だけで近似できる. 土壤の水分保持曲線の違いは砂層やシルト層のような粒径分布の最頻値の違いに起因する孔隙径分布の違いであることが多く (坂井・取出, 2009), 孔隙がporeとpore throatから成るといった分布関数の違いは $\lambda$ に影響しない.

Brooks and Corey (1966) はw-, nw-流体が第7図で示した流路をDarcyの流れに従い移動するとして式 (4.4a), (4.4b) を導いた. このとき多孔質岩石中の水分飽和度はキャピラリー圧に支配され, 第13図の $S_w - p_c$  の関係を満たす平衡状態にある. また, nw-流体の流動が第5図で示したI. (b) 又はII. (b) のどちらに当たるかは問題にしない. drainageの実験ではnw-流体の流量レートでviscous fingeringとcapillary fingeringのどちらが卓越するかが決まる. 式 (4.7) を使った導出の経過を以下に示す.

多孔質岩石の中を流れるw-流体の平均流速 $\bar{v}$ は, 差圧を $\Delta p_c$ , 計測距離を $L$ として,

$$|\bar{v}|^{(i)} = - \frac{R_i^2}{\eta c_{shape}^{(i)} (L_c^{(i)}/L)^2} \frac{\Delta \bar{P}}{L} \quad (2.13)$$

となる. ミクロに見ると第5図で示した空気側の圧力がpore throatのキャピラリー圧を超えた場合で, nw-流体の飽和度が僅かに増加したときの界面が移動する様子 (I. (b)) に対応する.

$p_c$  が変化しないとき管路の微小長さ $dL_c$ における管の面積 ( $A_p$ ) と周囲長 ( $\ell_p$ ) の微小変化 $dA_p$  と  $d\ell_p$  に関して濡れ

面積とキャピラリー圧には以下の関係が成り立つ。

$$p_c dA_p = \gamma_{w-nw} d\ell_p \cos \theta \rightarrow \frac{dA_p}{d\ell_p} = \frac{\gamma_{w-nw} \cos \theta}{p_c} = R \quad (4.8)$$

式 (4.8) は式 (2.3) の仕事量の式から管路の長さを除したものと考えるとよく、 $R$  は管の断面積と管の周囲長の比で、孔隙の体積と内面積との比に等しく、動水半径となる (Guéguen and Palciauskas, 1994)。

置換される水が移動するときの  $R$  の 2 乗平均を  $\overline{R_w^2}$  で表すと、微小長さ  $\Delta L$  の断面での飽和度  $S_w$  に対する  $\overline{R_w^2}$  は

$$\overline{R_w^2} = \frac{\gamma_{w-nw}^2 \cos^2 \theta}{S_w'} \int_0^{S_w'} \frac{dS_w}{p_c^2} \quad (4.9)$$

である。積分内の  $dS_w$  は  $S_w$  と  $p_c$  の関係 (第 13 図) によって  $S_w$  を  $p_c$  の積分とすることができる。

式 (2.13) を流量で表し、見かけ浸透率  $k_{app}$  に相当する部分を抜き出すと、

$$q = \bar{v} \phi S_w = - \frac{\phi S_w \overline{R_w^2}}{\eta_w c_{shape} \tau^2} \frac{\Delta p}{L} \quad (4.10)$$

$$k_{app} = \frac{\phi S_w \overline{R_w^2}}{c_{shape} \tau^2} \quad (4.11)$$

である。

式 (4.11) の  $c_{shape}$  と  $\tau^2$  で飽和度  $S_w$  の影響が大きいのは tortuosity  $\tau^2$  である。 $\tau^2$  を飽和度  $S_w$  の関数として表すには理論や実験からいくつか提案されている (Carman, 1937) が、Brooks and Corey (1966) は次の式を採用した。

$$\frac{\tau^2(S_w = 1)}{\tau^2(S_w)} = \left( \frac{S_w - S_w^{irr}}{1 - S_w^{irr}} \right)^2 = (S_w^{eff})^2 \quad (4.12)$$

式 (4.11) の  $\phi S_w \overline{R_w^2} / (c_{shape} \tau^2)$  は w-流体の完全飽和では  $S_w = 1$ 、よって式 (4.9) の積分範囲は 0 から 1 までとなる。 $c_{shape}$  は  $p_c$  に依存しないとみなせば、相対浸透率を表すと  $\tau^2$  以外のパラメータは全て相殺する。式 (4.12) を使って  $S_w = 1$  の浸透率との比をとると、w-流体の相対浸透率

$$k_R^{(w)} = (S_w^{eff})^2 \left[ \int_0^{S_w} \frac{1}{p_c^2} dS_w / \int_0^1 \frac{1}{p_c^2} dS_w \right] \quad (4.13)$$

が得られる。式 (4.13) に、式 (4.7) の関係を代入して、 $p_c$  を  $S_w^{eff}$  で表現すれば、 $k_R^{(w)}$  を  $S_w^{eff}$  の関数として表現することができる。 $S_w^{eff}$  での相対浸透率は、

$$k_R^{(w)}(S_w^{eff}) = (S_w^{eff})^2 \left[ \int_0^{S_w^{eff}} (S_w^{eff})^{2/\lambda} dS_w^{eff} / \int_0^1 (S_w^{eff})^{2/\lambda} dS_w^{eff} \right] \\ = (S_w^{eff})^{(2+3\lambda)/\lambda} \quad (4.14)$$

となり、式 (4.4a) となる。

nw-流体についての相対浸透率はnw-流体が流れる範囲で規格化するので式 (4.5) とは異なり、第 11 図に示した  $S_w^c (= 1 - S_{nw}^{irr})$  を用いて、

$$S_{nw}^{eff} = \frac{S_w^c - S_w}{S_w^c - S_w^{irr}} = 1 - \frac{S_w - S_w^{irr}}{S_w^c - S_w^{irr}} \quad (4.15)$$

で同様の計算を行えばよい。分母の積分範囲は同じだが、分子の積分範囲は  $S_w$  から 1 までとなる。Brooks and Corey (1966) のアプローチは灌漑や土木など固体部分が土や砂で流体部分が水と空気の場合を想定していたので  $S_w^c$  は 1 に近い値となる。 $S_w^c = 1$  として、式 (4.15) の右辺の分母を  $1 - S_w^{irr}$  とをすることができる (Brooks and Corey, 1966)。この結果、

$$k_R^{(nw)}(S_{nw}^{eff}) = (1 - S_w^{eff})^2 \left[ \int_{S_w^{eff}}^1 (S_w^{eff})^{2/\lambda} dS_w^{eff} / \int_0^1 (S_w^{eff})^{2/\lambda} dS_w^{eff} \right] \\ = (1 - S_w^{eff})^2 \left( 1 - (S_w^{eff})^{(2+\lambda)/\lambda} \right) \quad (4.16)$$

が得られ、式 (4.4b) となる。

以上が Brooks and Corey (1966) が示した相対浸透率の理論式で現在まで多くの研究で使われている。ここまでは、サイズの異なる孔隙が均質に分布し、管の方向分布や tortuosity の分布も均質と考えてきた。しかし、砂岩には不均質が存在し、また第 9 図で見たように不混和 2 相流体の粘性係数比とキャピラリー数によって流路パターンが変化する。drainage では nw-流体の流量レートによる流路の形状の変化に配慮する必要がある。viscous fingering の領域では飽和度が低い場合にはマクロな流れに寄与しない dead end が流路に多数存在するので飽和度に比べ流路断面積は小さくなる。Brooks-Corey の式は具体的な流路の形状を考慮していないため、相対浸透率が  $S_w^{eff}$  だけの関数とするだけでは解決しない問題を含んでいる。したがって、Brooks and Corey (1966) で示された相対浸透率曲線の理論的アプローチは水分保持曲線のような静的平衡状態を表現するのに適した手法であって、貯留層内の不混和 2 相流体の流れを記述するには個別の状況を考慮した手法が必要であろう。このためには、不均質を考慮したシミュレーションなどで個別のケースに対して調べる必要がある。drainage における不均質の影響は第 5、6 章で紹介する。

#### 4.4.2 フラクタルモデル

式 (4.7) は w-流体の飽和度  $S_w^{eff}$  と  $p_c$  が相互に対数関係であることを示す。 $S_w^{eff}$  は全孔隙に対する w-流体が占める体積の比率であるから、nw-流体の毛管圧の上昇で置換された孔隙体積の累積値から計算できる。大きい孔隙ほど数が少なく、小さい孔隙ほど数が多いと考え、毛管圧と孔隙径  $r_{pore}$  との関係 (式 (2.3)) により、孔隙径と累積孔隙数の間の log-log プロットに線形関係があれば、

ここからフラクタル次元 $D_f$ が求まる (Katz and Thompson, 1985).

Li (2010) は、複数の砂岩についての水銀ポロシメトリデータからフラクタル次元と式 (4.7) の $\lambda$ の関係を調べた. 半径 $r_{\text{pore}}$ の孔隙とその孔隙の個数 $N(r_{\text{pore}})$ がフラクタルの関係にあれば,

$$N(r_{\text{pore}}) \propto r_{\text{pore}}^{-D_f} \quad (4.17)$$

が成り立つ. Li (2010) が導いた結論だけ書くと

$$\lambda = 3 - D_f \quad (4.18)$$

となり,  $\lambda$ を孔隙分布のフラクタル次元と関係付けることができる. しかし, 実際の相対浸透率の計算では $S_w^{\text{eff}}$ の値の影響が大きく $S_w^{\text{eff}}$ を決める部分の問題が大きい (Li, 2010).

## 5. 医療用 X 線 CT 装置を用いた 不混和流体流動実験

不混和2相流体に対する流動実験は当初, 原油増進回収 (EOR: Enhanced Oil Recovery) を目的としていたが, 最近ではCO<sub>2</sub>地下貯留 (CCS: Carbon Capture and Storage) に関連するものが多い. 対象となる帯水層は地下1000 m以深の塩水を含む固結又は未固結の多孔質岩層である. 通常の地下温度ではCO<sub>2</sub>は臨界点 (7.38 MPa, 31.1 °C) を超え超臨界状態 (scCO<sub>2</sub>) である.

帯水層のscCO<sub>2</sub>は一部が塩水に溶解するが, 多くは塩水との不混和2相流体となる. 第5章と第6章では, scCO<sub>2</sub>流動実験の中でX線によるコンピュータ・トモグラフィ (X線CT) 装置を用いた実験技術とその結果及び解釈に焦点を当てる. なお, 岩石を対象としたX線CTに関する解析技術の詳細は中野ほか (2000) に詳しく記述されている.

最初にmmサイズ前後の分解能で $w_-, nw_$ -流体の飽和度の分布を計測する医療用X線CT装置による研究, 次に最小 $10^{-4}$  mm近い分解能を持つシンクロトロン放射光X線CTによる孔隙内の流体の移動や置換を調べる研究を紹介する.

### 5.1 医療用X線CT装置を用いた実験システム

実験システムは, 医療用X線CT装置と圧力容器, 及びscCO<sub>2</sub>とKI (ヨウ化カリウム) 水溶液を送るシリンジポンプ等の流体制御機器と配管設備で構成される. 流体の流量と圧力を制御するためのシリンジポンプを簡易恒温室内に設置し, 熱供給用ヒーターと断熱材で配管と圧力容器を恒温状態とし配管内のscCO<sub>2</sub>状態を維持する. 第14図に地球環境産業技術研究機構 (RITE) での実験に用いたCT装置と圧力容器の画像を, 第15図に配管等の概略

を示す. 流体の温度・圧力はそれぞれ40 °C, 10 MPaである.

#### 5.1.1 医療用X線CT装置

X線は物質中を距離 $x$  mm透過すると強度が $\exp(-\mu x)$ で減衰する (Lambert-Beerの法則).  $\mu$ は線吸収係数と呼ばれ, X線の波長と物質によって値が決まる. このほか, 質量吸収係数も定義されるが (尾関, 2011), 以下の議論では相対値を基に議論するので吸収係数の定義は関与しない. 線源からは狭い立体角のX線コーンビームが放射され, 圧力容器と試料を透過したX線が検出器に達する. CT装置はヘリカルスキャン方式で, 患者用ベッドがガントリー (線源と検出器を収納したドーナツ型装置) の軸方向に一定距離移動する間に線源と検出器が1回転し, 画像素子を面的に配置した検出器によりX線強度データが取得される (中西, 2012). ベッド上の対象物の移動及び線源と検出器の回転によって作られる円柱の側面をらせん状に巻く形でX線強度が記録される.

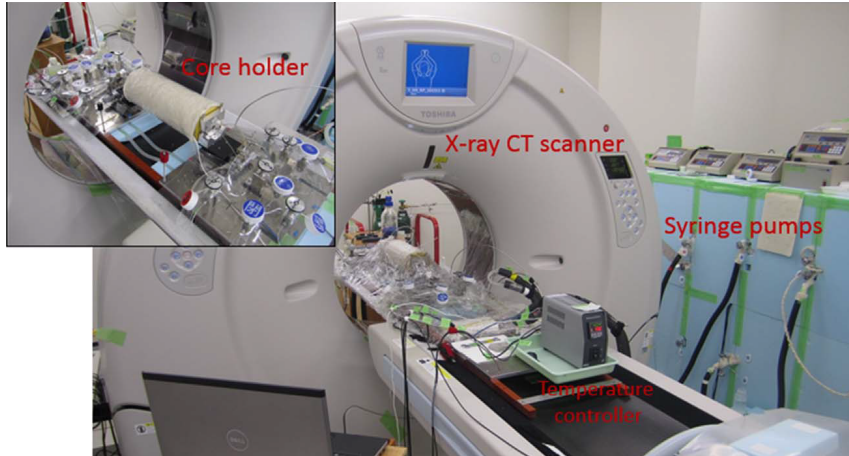
記録されたデータはX線のコーン状ビームが透過した部分の体積的な線吸収係数の分布を反映している. らせん状に記録された面的強度データを軸方向の移動距離を厚さとするスライス側面のデータに変換し, コア側面に外接する正方形を分割 (通常512 × 512) したスライス断面画像を再構成する. 断面画像の最小単位をvoxelと呼ぶ. 研究論文で示されるvoxelサイズはコアの大きさに依存し, スライスの厚さも論文ごとに異なる.

本稿で示す画像の多くはRITEでの実験で, X線発生電圧と電流は120 kV, 150 mAである. 加速電圧は他の研究に比べて低いが, 圧力容器にエンジニアリングプラスチックを使用し, 容器によるX線の吸収を抑えている. 再構成されたvoxelは軸方向を0.5 mmの厚さでスライスし, 軸に垂直な断面を0.068 × 0.068 mmの正方形で分割したものである. 医療用CTでは画像記録はDICOM (Digital Imaging and Communications in Medicine) と呼ばれる世界標準フォーマットで記録されるので, 必要部分を読み出して解析に利用する.

#### 5.1.2 CT値と飽和度

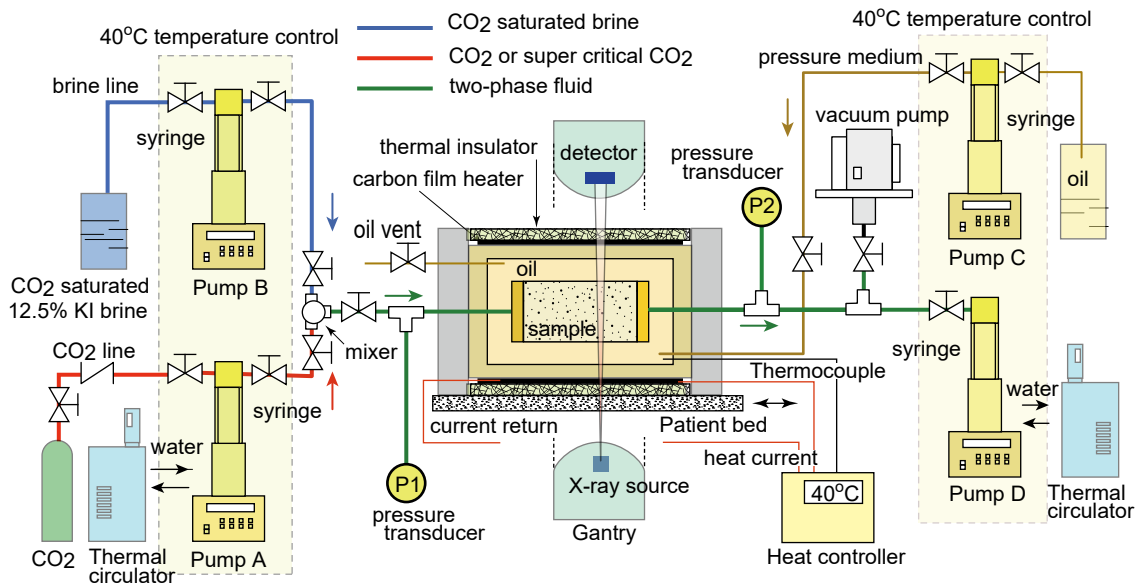
再構成された画像ではX線の線吸収係数 (以下, 吸収係数) がCT値と呼ばれる数値で表現される. 通常は無単位あるいはHU (Hounsfield Unit) を付した値で表される. CT値はX線が透過した物質の吸収係数 ( $\mu_{\text{obj}}$ ) の大小に対応し, 再構成画像はvoxel内に存在する物質の体積比率に比例した吸収強度を示す. CT値は吸収係数を直接表現せず, 真空あるいは1気圧の空気のCT値を-1000として水の吸収係数 ( $\mu_{\text{water}} \approx 0.02 \text{ mm}^{-1}$ ) との差を水の吸収係数で規格化する.

$$CT = 1000(\mu_{\text{obj}} - \mu_{\text{water}}) / \mu_{\text{water}} \quad (5.1)$$



第14図 医療用X線CTを用いた流動実験装置。圧力容器（上部）とCT装置、及び配管。患者用ベッドに圧力容器を固定し、撮像中はベッドが軸方向に移動する。下部画像右側はシリンジポンプを取めた簡易恒温室。圧力容器と配管は全て40℃に保たれる (Zhang *et al.*, 2017)。

Fig. 14 Arrangement of X-ray CT experiment. Upper: A close-up of the pressure vessel in the gantry of the CT scanner. A hard-plastic pressure cylinder on the bed moves along the gantry axis. Lower: Syringe pumps were placed in the constant temperature boxes. A carbon-coated film and thermal insulation were wrapped around the cylinder to control the core environment's temperature at 40 °C (Zhang *et al.*, 2017).



第15図 医療用CT装置を用いた不混和2相流体流動実験装置の詳細。塩水は気体CO<sub>2</sub>で飽和された12.5 wt%のKI水溶液（青のライン）。scCO<sub>2</sub>は40℃に保たれAのシリンジポンプから送られる（赤のライン）。流体ラインは周囲をリボンヒータと断熱材で温度を保ち混合され試料に送られる（緑のライン）。圧力容器はピーク(PEEK)やポリアミドイミド(PAI)のエンジニアリングプラスチックの円筒で、プラスチックフィルム上にカーボンをコーティングしたヒータを巻きポリイミドで包んで全体をラップし空気を遮断する。圧力容器に近接して注入側と排出側に圧力計P1, P2を取り付け差圧を計測する。封圧は12 MPa, 注入時の孔隙圧は10 MPaで流量を制御した実験を行う。実験に用いるコア試料の準備手順はJiang *et al.* (2016)を参照。

Fig. 15 A detailed description of the fluid injection experiments by a medical CT scanner. The brine is a 12.5 % KI solution with CO<sub>2</sub> saturated. In the mixed-flow experiment, the brine (blue line) and the scCO<sub>2</sub> (red line) are mixed and flooded into the core (green). All the syringe pumps and the fluid lines are in thermo-controlled chambers. The pressure cylinder made of PEEK (Poly Ether Ether Ketone) or PAI (Polyamide-imide) is thermo-controlled by a carbon-coated plastic film heater wrapped in thermal insulation polymer. Those materials have high X-ray transparency. The pressure transducers P1 and P2 were attached close to the core holder. The confining and pore pressures were 12 MPa and 10 MPa, respectively. All the experiments were under rate-controlled flow. Details of the sample preparation protocol are described in Jiang *et al.* (2016).

式 (5.1) から水のCT値はゼロとなり、CT値はvoxel内に存在する物質の吸収係数に対応して変化する。

第16図は岩石内の単一voxelでの物質分布を示す。voxelの孔隙率を $\phi$ とすると固体粒子部分は $1 - \phi$ 、孔隙部分は $\phi$ である。第16図は試料内の同位置のvoxelを示す。(a)は乾燥状態(孔隙のCT値 = -1000)、(b)、(c)はそれぞれKI水溶液とscCO<sub>2</sub>で飽和された状態、(d)は実験時のvoxelで孔隙中にKI水溶液とscCO<sub>2</sub>とが共存する。(a)、(b)、(c)の各CT値は以下の値に $1000/\mu_{\text{water}}$ を乗じたものである。これらを基にCT値からCO<sub>2</sub>の飽和度を算出する(Akin and Kovasek, 2003)。

(a) 乾燥状態： $(1 - \phi)\mu_{\text{grain}} + \phi\mu_{\text{air}}$

(b) 溶液飽和状態： $(1 - \phi)\mu_{\text{grain}} + \phi\mu_{\text{KI}}$

(c) CO<sub>2</sub> 飽和状態： $(1 - \phi)\mu_{\text{grain}} + \phi\mu_{\text{CO}_2}$

ここで下付き文字grainは多孔質岩石を構成する固体粒子、KIはKI溶液、CO<sub>2</sub>はscCO<sub>2</sub>を意味する。

上の各 $\mu$ の中でCT値を大きくするのは $\mu_{\text{grain}}$ と $\mu_{\text{KI}}$ で、 $\mu_{\text{air}}$ 、 $\mu_{\text{CO}_2}$ はCT値を小さくする。第16図の(a)、(b)、(c)、(d)の各CT値を $CT_{\text{dry}}$ 、 $CT_{\text{KI}}^{\text{sat}}$ 、 $CT_{\text{CO}_2}^{\text{sat}}$ 、 $CT_{\text{obs}}$ とする。上付きのsatは孔隙がそれぞれの流体で飽和された状態(b)、(c)に対応するCT値である。(a)、(b)、(c)各相互間の差は $\mu_{\text{grain}}$ を相殺し、各計測値に対するCT値の差は岩石の鉱物組成とは無関係である。

孔隙率は

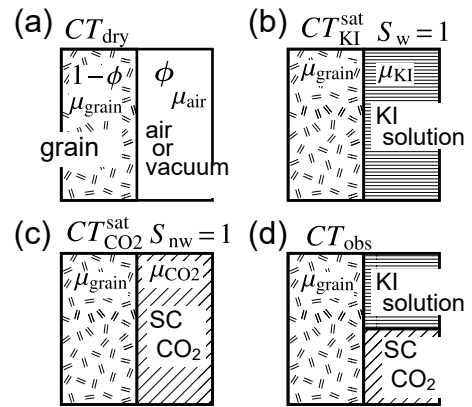
$$\phi_{\text{pore}} = \frac{CT_{\text{KI}}^{\text{sat}} - CT_{\text{dry}}}{CT_{\text{KI}} - CT_{\text{air}}} \quad (5.2)$$

となる。式 (5.2) 分母の $CT_{\text{KI}}$ 、 $CT_{\text{air}}$ の値は実験前に注入するKIを容器に入れた画像と、水によるCT値の校正時( $CT = -1000$ )に得られる。分子は固体部分の $(1 - \phi)\mu_{\text{grain}}$ が相殺し、孔隙体積 $\phi(\mu_{\text{KI}} - \mu_{\text{air}})$ となり分母分子の $\mu_{\text{KI}} - \mu_{\text{air}}$ と係数1000が相殺し $\phi$ だけが残る。各voxelに対する値が岩石内部の孔隙率の分布を示す。

各voxelのCO<sub>2</sub>飽和度は

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{CT_{\text{obs}} - CT_{\text{KI}}^{\text{sat}}}{CT_{\text{CO}_2}^{\text{sat}} - CT_{\text{KI}}^{\text{sat}}} \quad (5.3)$$

から得られ、分母はそれぞれ孔隙内流体として単体で存在したときの値の差であり、物質としてのscCO<sub>2</sub>のCT値は不要である。飽和度の計算式は孔隙内流体がCO<sub>2</sub>とKI溶液の不混和2相流体のときに成立する。孔隙率や飽和度のばらつきを小さくするには、式 (5.2)、(5.3)の分母が大きいがよい。KI水溶液はIの $\mu$ 値が大きく、化学的性質もNaClやKCl溶液に近いことから実験時の塩水として使われる。KIのほかに重液として使われるSPT(ポリタングステン酸ナトリウム)の利用も提案されており(Nakashima, 2013)、beam hardeningが少ない画像が得られるため偽像(artifact)の軽減に効果がある。



第16図 voxel内の物質の図解。CT値はvoxel内の物質の体積比率に依存した吸収係数 $\mu_p$ を表す。voxel内の固体粒子の体積は変化しないので実験時のCT値の差はvoxelに含まれる固体粒子の影響を相殺する。よって、CT値の差はvoxelの孔隙内に存在する二つの流体物質の体積に比例した吸収係数の差を表す。voxel全体が孔隙であればCT値はKI水溶液と空気のCT値の差と等しくなるがvoxelに孔隙がなければ鉱物粒子のCT値の差となりゼロとなる(式 (5.2))。 (a)~(d)でvoxelのCT値の差は固体部分の体積比率とは無関係である。scCO<sub>2</sub>とKI溶液でそれぞれ完全飽和されたCT値の差を分母((c)-(b))、分子を観測されたCT値からKI溶液で完全飽和されたときのCT値を引き((d)-(b))両者の比から試料内のscCO<sub>2</sub>の飽和度が求まる(式 (5.3))。

Fig. 16 Materials in a voxel at different stages. The observed absorption coefficient in each voxel is proportional to the volume of materials in the voxel. The volume of the solid material in each voxel is equal; thus, subtraction between two stages indicates the CT value difference due to the difference in the CT values caused by the fluids in the pore space ((b)-(a)). When all the voxels are filled with fluids, the differential CT values represent the differential value between the CT values of brine (a KI solution) and air. Based on this differential CT value, we can determine the pore space in each voxel; eq. (5.2). The CT values of 100 % saturation core with brine or scCO<sub>2</sub> represent the differential CT value between brine and scCO<sub>2</sub> in the voxel pore space ((c)-(b)), as shown in the denominator in eq. (5.3). The differential CT value between the observed CT value indicates the ratio of brine, as shown in the numerator of the equation. (5.3).

### 5. 1. 3 圧力容器と周辺機器

scCO<sub>2</sub>の粘性係数や表面張力は温度・圧力に依存する。極端な高温は地熱地帯など特殊な地域に限られ、50 MPa以上の高圧では固結が十分でない岩石では孔隙が圧縮され、岩石内部の流体の状況を把握することは困難となる。scCO<sub>2</sub>と塩水を用いた実験では多くの場合、温度40~50℃、圧力20~30 MPa程度が適する。この条件で

の実験には圧力容器がX線透過性に優れ十分な機械的強度と耐熱性能を持つエンジニアリングプラスチックが有利である。PEEK (Poly Ether Ether Ketone) は耐熱性、耐薬品性、機械的特性、電気絶縁性に優れ加工も容易であることから、耐圧容器の素材に使われる。カーボンファイバーで強化されたPEEKの容器はさらに高い耐圧性能を有する (Jiang *et al.*, 2016)。PEEK素材は配管用の部品が高速液体クロマトグラフ (HPLC) 用の規格品として手に入り易い利点もあり、流体流動実験だけでなく、流動実験中の比抵抗、弾性波速度など物性計測にも利用可能である (Liu *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015, 2017c; Jiang *et al.*, 2016)。scCO<sub>2</sub>は化学反応を促進するので高压状態で岩石に長時間閉じ込めることは難しいが、化学反応が起こりにくく気体透過性の低い物質 (例えば、コーティング用ポリ塩化ビニリデン: PVDC) で岩石をシールすればscCO<sub>2</sub>を長時間岩石内に閉じ込めることが可能である (Jiang *et al.*, 2016; Kogure *et al.*, 2017)。

#### 5.1.4 相対浸透率計測法

相対浸透率計測は以下の手法で行われる。

- (1) 塩水で飽和された岩石に、定流量レートでnw-流体を注入 (drainage) し、岩石の飽和度が平衡状態に達した状態でBrooks-Coreyの式などで決める。
- (2) w-流体とnw-流体を混合して注入し岩石の飽和度が平衡状態に達したとき両者の流量と差圧から求める。(1)は(2)に比べ短時間で行える利点がある。また、流量レートの大きい状態 (低 $C_n$ : viscous fingering領域) での実験が多い。(2)は平衡に達するまで時間がかかり、特にnw-流体の流量が小さいときは径と長さが数cmサイズの試料で数日～10日程度を要するため、流量の比率を変化させて相対浸透率曲線を求めるには、scCO<sub>2</sub>の強い化学反応性に長時間耐える装置と試料アセンブリが必要である (Kogure *et al.*, 2017)。野外との比較では、(1)は坑井近傍のCO<sub>2</sub>濃度の高い場所、(2)は坑井から離れた場所で遅い地下水流が存在する場所に対応すると考えられる。

#### 5.2 砂岩の微細構造

不混和 2 相流体の流動実験の多くは直径20～50 mm、長さ50～100 mm程度の岩石試料を用いる。砂岩の多くは試料内にmm内外程度の微細構造が存在する。その多くは砂粒子の堆積時に形成される縞状構造で、堆積時の水流速度の違いで粒径サイズの分布が異なる。よく用いられるのはBerea砂岩 (Prasad and Manghnani, 1997; 藤井・高橋, 2015) とBentheimer砂岩 (Peksa *et al.*, 2015) である。Berea砂岩は粒径が細かく (0.15～0.20 mm) 孔隙率は15～20%で、堆積環境を反映した粗い粒子と細かい粒子の層が繰り返す縞状不均質を持つ。粗い粒子の多い部分では細粒の部分に比べ孔隙率が数%大きい (Zhang *et al.*, 2014)。Bentheimer砂岩の孔隙率は22%程度で粒径

はBerea砂岩より広がりを持つが均質である (Klein *et al.*, 2001; Baud *et al.*, 2006)。

第17図は本稿で例示する実験に用いるBerea砂岩の孔隙率分布で、第18図は不均質の原因となる高孔隙率層と低孔隙率層の孔隙径の分布を示す。孔隙径分布は20 μmと0.5 μm付近にピークを持つものに分かれ、砂岩でよく見られるdouble porosityを形成する。これらは流動時に流体を貯留するporeとそれらを連結するpore throatの形態的特徴を示唆する (第1図)。高孔隙率層と低孔隙率層では孔隙径0.5～5 μmの分布が異なり、高孔隙率層では孔隙径の大きいpore throatの数が多いか長さが長いことを示す。

#### 5.3 層構造に平行な方向での流路形成と相対浸透率計測

##### 5.3.1 scCO<sub>2</sub>単相のdrainageと塩水のimbibition

以下の節と項でCO<sub>2</sub>は全て超臨界状態、scCO<sub>2</sub>である。

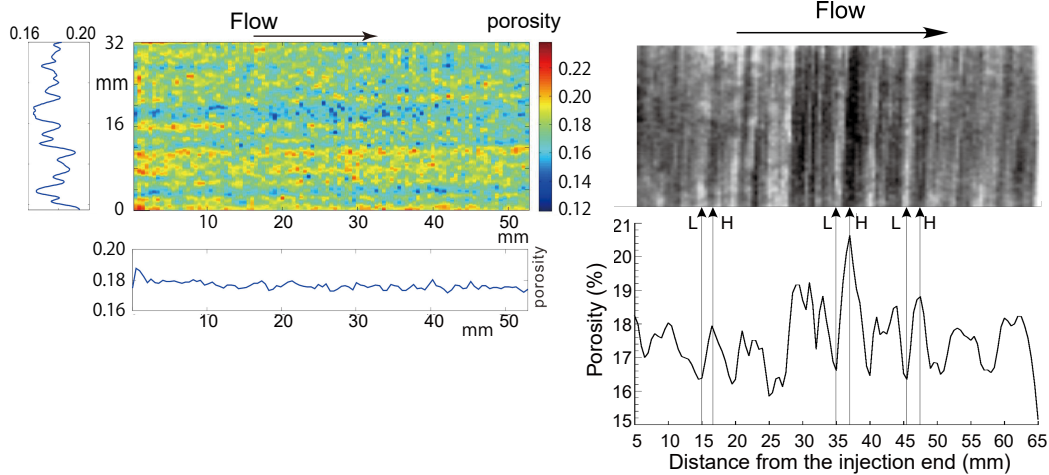
##### drainage

第19図は塩水 (KI溶液) で飽和されたBerea砂岩の層構造に平行に抜かれた円柱コア試料にCO<sub>2</sub>を注入したときの試料内部の飽和度断面である (Zhang *et al.*, 2014)。PV (pore volume) は岩石試料の全孔隙体積との比率を示し、前画像の撮影後に注入したCO<sub>2</sub>の量である。層構造に対する二つの直交断面 (上側: コア軸に直交, 下側: コア軸を含む) を示す。第19図 (b)～(d) は高孔隙率層にCO<sub>2</sub>が集まり流路が形成される状況を示している。重力は上図の下方向に働くが上方へのCO<sub>2</sub>の集中は見られない。孔隙径が十分小さいためCO<sub>2</sub>の分布はキャピラリー圧のみに支配され重力の影響は無視できる。実験時のCO<sub>2</sub>流量レート0.5 mL/minを試料外径35 mmで流速に換算すると $C_n = 10^{-6}$ 程度である。粘性係数比の対数を考慮して第9図にdrainageの実験条件を示す。 $C_n$ の計算に必要な水とCO<sub>2</sub>の温度・圧力による物性値は大森 (2004)、表面張力の計測値はChiquet *et al.* (2007)、Kvamme *et al.* (2007) による。実験条件は第9図のviscous fingeringからcapillary fingeringに遷移する領域である。

第20図は (a)～(d) の各画像取得3分後の画像のCT値の変化量を示す。第19図 (d) 以後の画像に変化が見られず、0.5 mL/minの流量レートに対して流れが定常となったことを示している。最終的に総量1.3 PVのCO<sub>2</sub>が注入されると飽和度分布に変化がなくなり流量レートに見合う流路が完成する。CT値の変化をvoxelの孔隙率の大小と比較すると、孔隙率の大きいvoxelのCT値が先に減少しておりCO<sub>2</sub>が集まることを示している (Zhang *et al.*, 2014)。

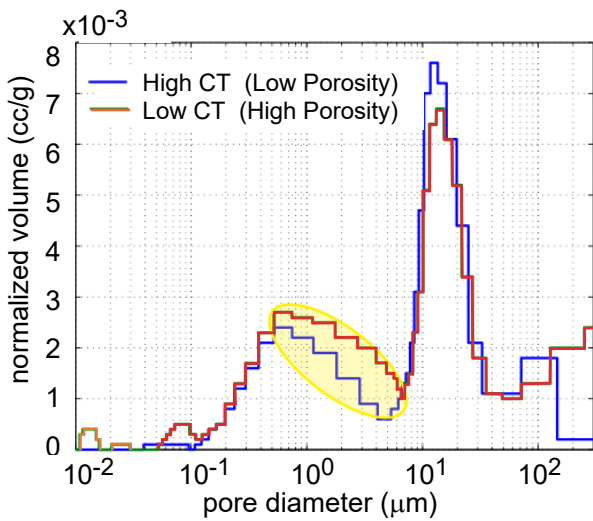
##### imbibition

第21図はdrainageが定常状態に達したBerea砂岩に塩水 (KI溶液) を注入 (imbibition) した状況を示す。drainageと異なりimbibitionは塩水と石英粒子の濡れ性によりCO<sub>2</sub>と水が入れ替わるので、孔隙内での置換には高い圧力を必



第17図 Berea砂岩コア試料内部の層構造. Berea砂岩はmmサイズの厚さで孔隙率の異なる層構造を有し, 第18図に示す孔隙径分布の違いが見られる. 層構造は不混和2相流体の流動形態に影響を与え, 層構造に平行と垂直の二つの方向では全く異なる流動メカニズムが働く (Zhang *et al.*, 2014; Kogure *et al.*, 2017).

Fig. 17 Miniscale porosity distributions in Berea sandstone. Berea sandstone consists of two porosity layers: high- and low-porosity layers (Fig. 18). The layered structure gives rise to different flow mechanisms of the two-phase flow between parallel and perpendicular to the layered structures (Zhang *et al.*, 2014; Kogure *et al.*, 2017).

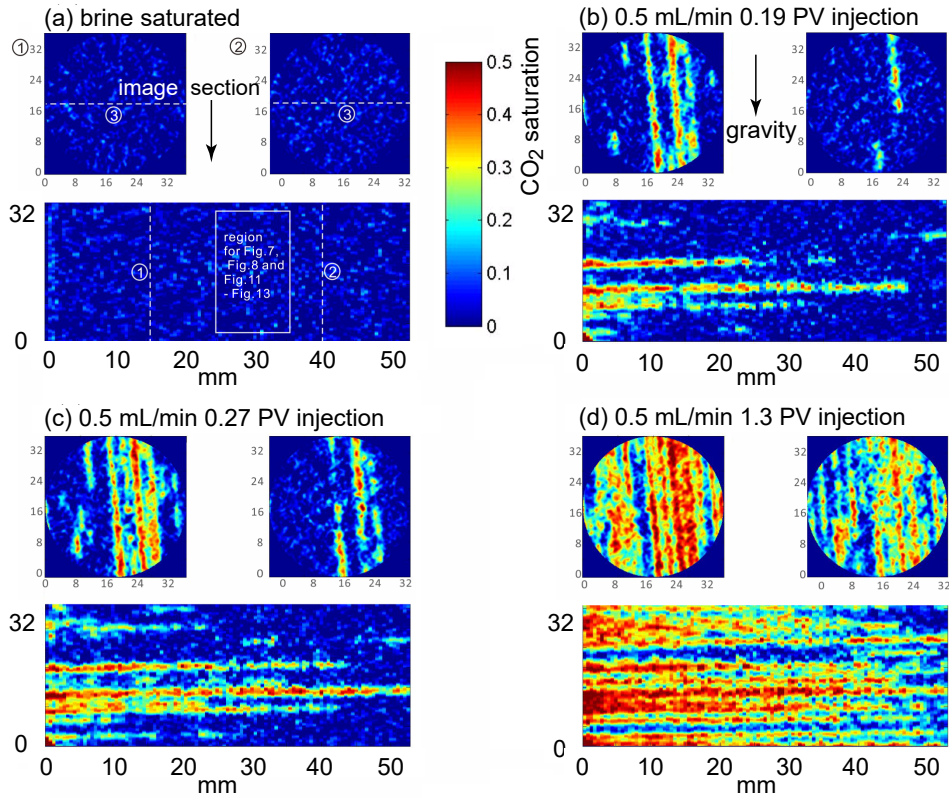


第18図 Berea砂岩の層構造に対する孔隙径分布. 孔隙分布の最頻値は2か所存在し, dual porosityと考えられる. これらはporeとpore throat (第1図)に対応しており, low porosityとhigh porosityの層の違いは孔隙径1 μm付近のpore throatの数の違いを反映している (Zhang *et al.*, 2014).

Fig. 18 Pore diameter distributions of the two layers in Berea sandstone. Two mode values exist in the pore-diameter distribution. This type of distribution is called dual porosity. Two mode values correspond to the pore and the pore throat in Fig. 1. The difference between the low- and high-porosity layers suggests the characteristics of the differences in pore connections between the two layers (Zhang *et al.*, 2014).

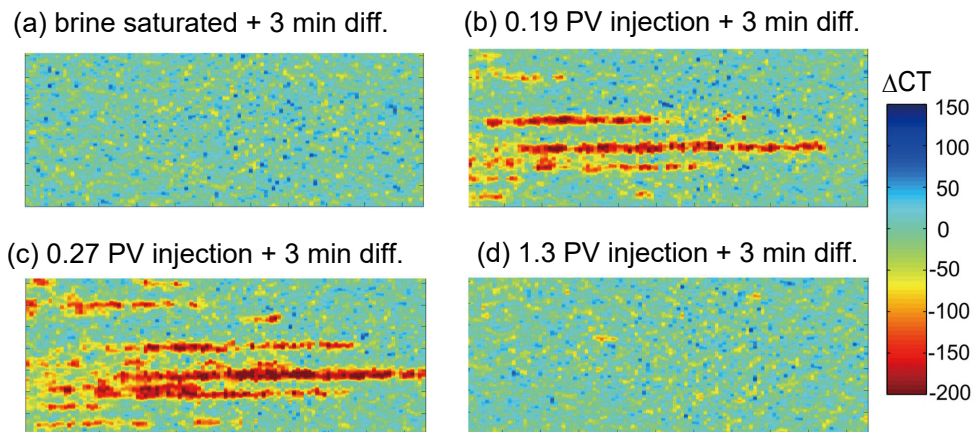
要としない. drainage終了直後は飽和度 $S_w^{irr}$ に相当する残留塩水が残るため, 塩水は残留塩水を流路として移動し, 流量レートが小さいと $CO_2$ の排出は進まない. 塩水の流量レートを増すと残留塩水だけでは塩水の流路を確保できず $CO_2$ を含む孔隙にも流れ込み $CO_2$ の排出が始まる. imbibitionは石英に対する水の濡れ性のみで進行するためキャピラリー圧の違いは影響せず, 層構造不均質は関与しない. しかし, 塩水に差圧が加わると式 (2.4)により管の径 $r$ が大きいほど差圧による塩水の移動速度が大きい. このため径の大きい管路の塩水は $CO_2$ 流路の出口側に先に回り込み, 第22図に示すsnap-offメカニズムにより管路径の小さい $CO_2$ は排出されず孤立クラスターとなる. また,  $CO_2$ も塩水とともに移動すると狭い孔隙にトラップされることもある.

排出が進むと $S_w$ の値が増し塩水の流路が広がるので塩水の圧力勾配が低下し, 残留 $CO_2$ を完全に排出させるには塩水の流量レートをさらに大きくする必要がある. 流量を2.0 mL/minに増加し, 総流量が2.1 PVに達した状態が第21図 (f)で, 塩水が完全に浸透した後に $CO_2$ の孤立クラスターが残る. これに対応する $CO_2$ 飽和度が第11図の $S_{nw}^{irr}$ である. 孤立孔隙中の $CO_2$ は $p_c$ が高い微小径のpore throatに囲まれているため, 排出に必要な $p_c$ が高い. これがMetz *et al.* (2005)のFigure 5.9に示されたresidual  $CO_2$  trappingのメカニズムである. nw-流体が $S_{nw}^{irr}$ に相当する濃度で地層中に残される現象は油による土壌汚染や石油貯留層の残留油の回収などに共通の問題である. 孔隙に残された油の回収に界面活性剤を加えた水を使うのは, 表面張力を下げて $p_c$ を低下させる効果がある.



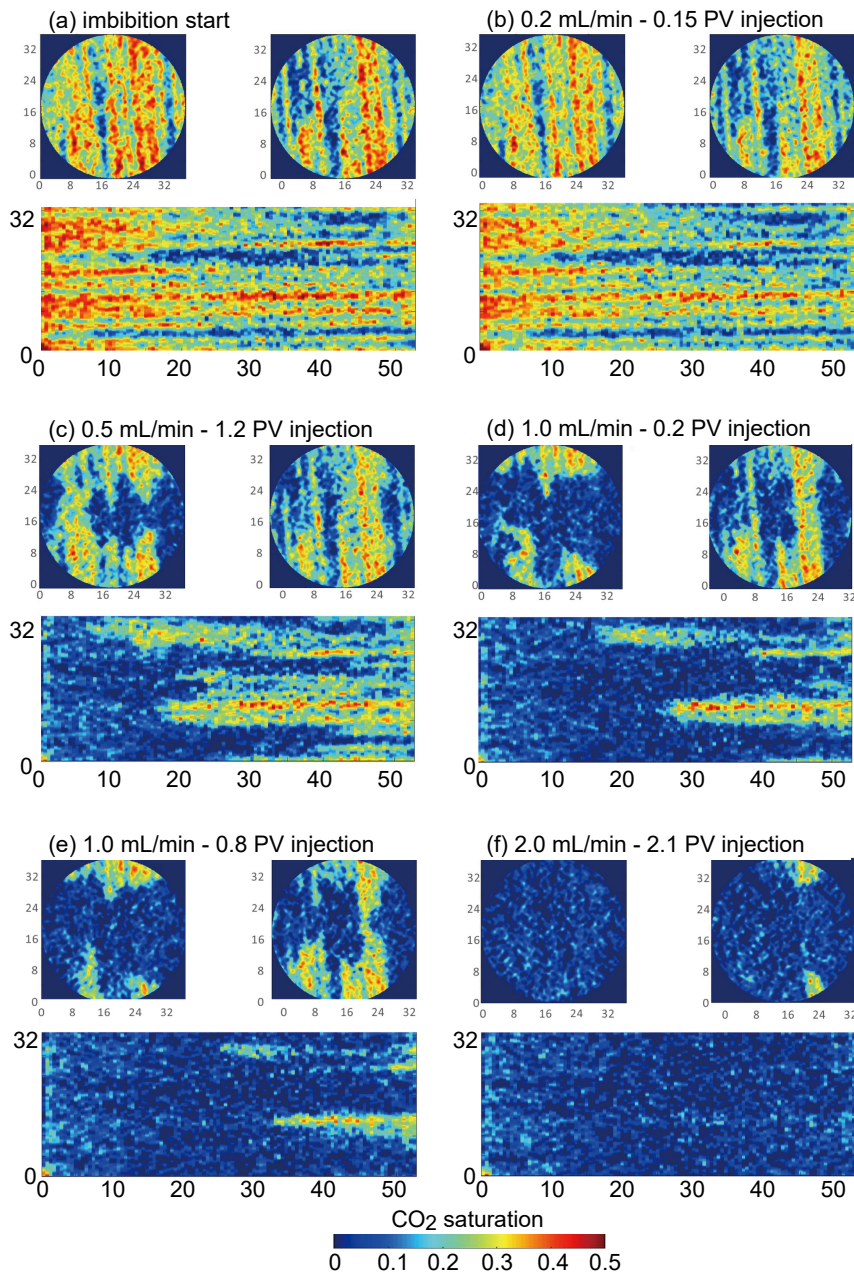
第19図 scCO<sub>2</sub>によるdrainage. 塩水飽和されたBerea砂岩にscCO<sub>2</sub>を注入. PVはPore Volumeを意味し, 全注入量を岩石の孔隙全体積との比率 (PV)で示す. 注入レートは毎分0.5 mL. (a) 塩水で飽和された初期状態, (b) 0.19 PV注入時. 孔隙率の大きい層にCO<sub>2</sub>が集中し始める. (c) 0.27 PV注入時. コアを透過する流路が現れる. (d) 1.3 PV注入時. 孔隙率の高い層の一部が飽和度50%に達する (Zhang *et al.*, 2014).

Fig. 19 An example of the drainage of scCO<sub>2</sub> in Berea sandstone. scCO<sub>2</sub> invades into the brine-saturated Berea sandstone core. The unit PV denotes the whole pore volume in the core, showing the total injected volume. (a) Initial state saturated with brine. (b) 0.19 PV injection. scCO<sub>2</sub> concentrate in high-porosity layers. (c) 0.27 PV injection. Percolated paths appear. (d) 1.3 PV injection. Part of the high-porosity layers were saturated up to 50% (Zhang *et al.*, 2014).



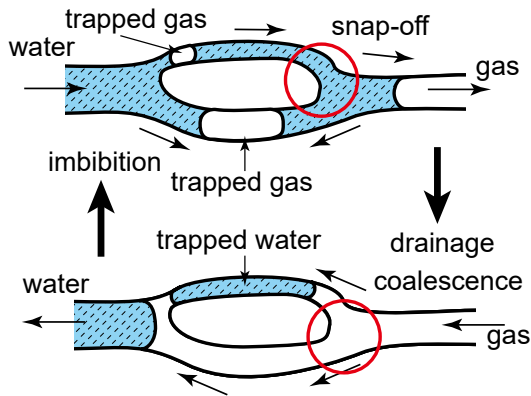
第20図 第19図の(a)~(d)各計測3分後の画像でのCT値の差分画像 (Zhang *et al.*, 2014).

Fig. 20 Differential CT images of Fig. 19 (a)–(d) with the time difference of 3 minutes (Zhang *et al.*, 2014).



第21図 第19図のdrainage後のimbibition. drainageが定常状態に達した後、塩水のみを注入。(a) drainage終了後の初期状態。(b) 注入レート0.2 mL/minで0.15 PV注入後。(c) 0.5 mL/minに変更、1.2 PV注入。(d) 1.0 mL/minに変更、0.2 PV注入。(e) 1.0 mL/minを継続、0.8 PVに到達。(f) 2.0 mL/minに変更、2.1 PV注入。(a)→(b)：塩水は貫通した流路が十分なため変化がほとんど見られない。(b)→(c)：塩水流量レートが増え貫通流路以外に塩水が拡がり流路が拡大する。(c)→(d)：さらに流量レートが増え残るCO<sub>2</sub>が排出される。(d)→(e)：塩水流量レートが増え貫通流路以外に塩水が拡がり流路が拡大する。(e)→(f)：残るCO<sub>2</sub>を排出するにはさらに流量を増す必要がある。imbibitionでは塩水の流路形成に孔隙率の違いは影響せず、scCO<sub>2</sub>は層構造の影響を受けない。(b)→(f)：imbibitionでは水の濡れ性により狭いpore throatにも自発的に塩水が侵入する(Zhang *et al.*, 2014)。

Fig. 21 Imbibition after the drainage in Fig. 19. The imbibition starts after the drainage reaches a steady state in Fig. 19d. (a) initial state after drainage. (b) injection rate 0.2 mL/min, injection volume 0.15 PV. (c) changed flow rate to 0.5 mL/min, injection volume 1.2 PV. (d) changed rate 1.0 mL/min, injection volume 0.2 PV. (e) continued flow rate to the volume 0.8 PV. (f) changed rate 2.0 mL/min, injection volume 2.1 PV. (a)→(b): Almost no change of the CO<sub>2</sub> distribution because brine keeps pathways with enough percolation cluster. (b)→(c): The brine pathways appear in CO<sub>2</sub> clusters. (c)→(d): The increased injection rate moves the left CO<sub>2</sub>. (d)→(e) and (e)→(f): More brine injection increases brine pathways, resulting in the movement of the remaining CO<sub>2</sub> almost perfectly. (b)→(f): Fluid displacements occur, crossing the boundary of the different porosity layers. Imbibition suggests that the porosity difference does not affect the flow paths of the brine (Zhang *et al.*, 2014).



第22図 水-気体系のsnap-off (pinch-off)と気体クラスターのcoalescence. 径が小さい孔隙の中の気体を押し出すには、水の側にキャピラリー圧が必要である。径が大きい流路を先に水が流れ出口側の気体を押し出すと、径の小さい流路の気体は高いキャピラリー圧の出口に先に水が来て気体が排出されなくなり、トラップされる。また、気体側の圧力が高まれば管に残る水は残留気体ごと移動し、トラップされた気体と合体する(coalescence) (Guéguen and Palciauskas, 1994 より一部を改変)。

Fig. 22 An example of snap-off (pinch-off). Water and gas are bound by capillary force inside the smaller- and larger-diameter pore-networks. When pressure increases, water flows from the left to the right. The capillary pressure difference between the smaller- and larger-diameter pore-networks results in faster movement of the larger-diameter pore. The exit of gas (S) is filled with water, resulting in the trapped gas in the smaller-diameter pore (reproduced from Guéguen and Palciauskas, 1994).

drainageで形成されたCO<sub>2</sub>のクラスターを放置すると自発的にimbibitionが進行する(spontaneous imbibition) (Zahasky and Benson, 2019)。第5図I.のように小径のpore throat内の水や塩水が濡れ性によって自発的にporeの方へ向かう。第5図II. (b)のように大径のpore throatでは濡れ性によるキャピラリー圧が低いため水は動きにくく、濡れ性によるキャピラリー圧の大きい小径のpore throatは濡れ性によって水が移動する(第5図I. (b))。両者の差は小さいので、第21図の塩水の侵入に孔隙率の違いが現れない。こうして、空気やCO<sub>2</sub> (nw-流体)のクラスターが細分化される。imbibitionによる気体や超臨界のnw-流体クラスターの細分化は弾性波速度に影響することが知られている (Cadoret *et al.*, 1995 ; Zhang *et al.*, 2015)。

### 5. 3. 2 CO<sub>2</sub>単体のdrainageによる相対浸透率計測

一定流量でCO<sub>2</sub> drainageを行うと試料内にCO<sub>2</sub>飽和度勾配が発生し、CO<sub>2</sub>は安定流路を形成し定常状態となる(第19図dと第20図d)。定常後、試料軸方向のCO<sub>2</sub>の流れがDarcy流であるとすれば、各部分で飽和度と局所的CO<sub>2</sub>

圧力勾配との間に式 (4.2) 右側のnw-流体のDarcy則から見かけの相対浸透率が得られる (Pini and Benson, 2013 ; Zhang *et al.*, 2017b)。Pini and Benson (2013)は層構造に平行なBerea砂岩コアを用い、異なる流量レートでCO<sub>2</sub>を注入し、軸方向の細分化された各区間のCO<sub>2</sub>の飽和度と圧力勾配を求め、区間ごとにDarcy則を適用して相対浸透率曲線を求めた。各区間でのDarcy則は以下の式で表される：

$$q = -\frac{A k k_R^{(nw)}}{\eta_{nw}} \frac{dp_c}{dx} \quad (5.4)$$

$A$ ,  $k$ ,  $k_R^{(nw)}$ ,  $\eta_{nw}$ ,  $p_c$ ,  $x$ はそれぞれ、試料断面積、岩石の浸透率、CO<sub>2</sub> (nw-流体)の相対浸透率、nw-流体の粘性係数、キャピラリー圧、及び試料内の注入点からの距離である。

式 (5.4) を  $x$  に関して試料全体 (長さ  $L$ ) で積分すると

$$\int_0^L q dx = -\int_{p_{c,x=0}}^{p_{c,x=L}} \frac{A k k_R^{(nw)}(p_c)}{\eta_{nw}} dp_c \quad (5.5)$$

$p_{c,x=0}$ ,  $p_{c,x=L}$ は注入点と排出口のキャピラリー圧である。これらは第13図の(a)に示したCO<sub>2</sub>のcapillary pressure curve (第13図：飽和度対キャピラリー圧曲線)の侵入圧を差し引いた部分が試料内部で飽和度に関与するためである。また、 $k_R^{(nw)}(p_c)$ は試料内の対応する区間でのCO<sub>2</sub>の相対浸透率である。 $A$ ,  $k$ ,  $\eta_{nw}$ は実験条件の変化とは無関係である。定常状態では、式 (5.5)の左辺は試料を流れる流体の全流量レート $q_{inj}L$ である。 $\Delta p_{c,1} = p_c(x=0) - p_c(x=L)$ が試料内のnw-流体を動かすキャピラリー圧で、

$$q_{inj}L = -\frac{A k}{\eta_{nw}} \int_{\Delta p_{c,1}}^0 k_R^{(nw)}(\Delta p_c) d\Delta p_c \quad (5.6)$$

となる。 $\Delta p_{c,1}$ を実効差圧と呼ぶことにする。式 (5.6)を異なる $q_{inj}$ ごとに計測して試料内各点で右辺の値を計測すれば以下の関係が得られる。

$$\frac{dq_{inj}}{d\Delta p_{c,1}} = \frac{A k k_R^{(nw)}(\Delta p_{c,1})}{L \eta_{nw}} \quad (5.7)$$

式 (5.7)の左辺の値は異なる流量レートでCO<sub>2</sub> drainageを行い、その流量レートと実効差圧の関係から得られる。右辺は相対浸透率が実効差圧の関数であることを示す。Pini and Benson (2013)はscCO<sub>2</sub>だけでなく気体のCO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>などに対しても実験と計算を行ったが、結果はBrooks and Corey (1966)の式とは一致しない。彼らはこの結果について、Brooks and Corey (1966)の式は当初からBerea砂岩の相対浸透率を表現できていないため、不一致は予想されたことであるとした。実際、多くの場合Brooks and Corey (1966)の式よりも実験や観測による経験式が

使われている(坂井・取出, 2009). Brooks and Corey (1966)の式はtortuosityの項を( $S_w^{eff}$ )の2乗で表しているが, 実験による経験式ではこの部分を実測値に近い値で表現する(坂井・取出, 2009). しかし, 式(5.7)で見かけ浸透率 $k_R^{(nw)}$ は $\Delta p_{c,1}$ だけの関数としているが, 実験時の $q_{inj}$ の範囲が広いとキャピラリー数 $C_n$ は値の範囲も広く, 対応する流路の形状は異なる. 形状が異なる流路では $k_R^{(nw)}$ は一定とならない.

流路形状が余り変化しないとき, 岩石内部の飽和度を画像から計測できればnw-流体の流動を把握できるため, 差圧変化に伴う飽和度変化からnw-流体の流量が分かる. Zhang *et al.* (2017b)は孔隙圧の変動と画像から得られる飽和度の変化からnw-流体の流量を計測し相対浸透率を推定する手法を提案している. 第9図の領域で $\log C_n$ が狭い範囲であれば流路形状の変動が小さく, 岩石内部の飽和度の準静的変化, あるいは浸透率と拡散係数の関係から, 飽和度変化の計測を基に相対浸透率曲線を定めることは可能かもしれない.

#### 5.4 2相流を用いた相対浸透率計測

第19図に示す層構造不均質は多くの砂岩に見られる. こうした不均質はCO<sub>2</sub>単体のdrainageだけでなく, 2相流を用いた実験でも流路形成に大きく影響する(Perrin and Benson, 2010). 塩水とCO<sub>2</sub>との混合2相流による計測では, 相対浸透率曲線の $k_R^{(w)}$ と $k_R^{(nw)}$ とが同時に得られる. また, 試料に注入する塩水とCO<sub>2</sub>の比率を変化させれば, 試料内の塩水とCO<sub>2</sub>の飽和度を変化させることができdrainageとimbibitionに対して各々の相対浸透率曲線が得られる. drainageの相対浸透率曲線は $S_w$ の大きい側から得られ, 多くの形状は第11図に示したものと似た形状を持つ(Perrin and Benson, 2010; 小暮ほか, 2011). しかし, 第11図とは異なる形状を持つ場合も知られており, Reynolds and Krevor (2015)は側方流の影響を指摘した. 本節では混合2相流体による相対浸透率と, 流路形成に対する不均質の影響を議論する.

##### 5.4.1 層構造に平行な方向の相対浸透率曲線

塩水とCO<sub>2</sub>の混合2相流を注入して相対浸透率を決める手法は医療用CTによって岩石内部の飽和度が実験中に得られることから, 近年多くの研究が行われた(Perrin and Benson, 2010; Krevor *et al.*, 2012; Reynolds and Krevor, 2015; Kogure *et al.*, 2017, 2018). 混合流体の混合比と流量レートから2相の速度と差圧を知り, 岩石内部の飽和度が定常状態に達したときの飽和度に対する見かけ浸透率を得る. CO<sub>2</sub>の差圧は注入側と排出側の差圧からCO<sub>2</sub>の侵入圧を差し引いたものである. 注入する流体の混合比を変えたときのCO<sub>2</sub>あるいは塩水の飽和度の増加がそれぞれdrainage, imbibitionとなる.

Perrin and Benson (2010)は混合流による手法でBerea砂

岩の層構造に平行な方向でのCO<sub>2</sub>と塩水の相対浸透率を計測した. 結果は, 小暮ほか(2011)による流体体積の計量による相対浸透率曲線とほぼ一致する.

Zhang *et al.* (2014)のCO<sub>2</sub>注入実験同様(第19図), Perrin and Benson (2010)の混合2相流の実験でも孔隙率の大きい層をCO<sub>2</sub>が選択的に流れている. コア試料内部はporeやpore throat径の分布に第18図で示した違いが存在する. 第5図で見たように, 孔隙径の小さいpore throatはキャピラリー圧が高いためdrainageの際に界面が維持されやすく, 流体の移動は水の粘性に支配される. 一方, 孔隙径の大きいpore throatは界面のキャピラリー圧が低く, 界面はCO<sub>2</sub>によって孔径の大きいporeに吸収されるか破壊されるためpore throatはCO<sub>2</sub>の流路となりやすい.

また, 複数の孔隙をつないだCO<sub>2</sub>の巨大クラスターが形成されると, そこはCO<sub>2</sub>の流路となる. CO<sub>2</sub>の粘性係数は水に比べ1/100程度と小さく, CO<sub>2</sub>は高速で移動する(第19図). 第5図のI. (b)とII. (b)はdrainageのミクロなメカニズムの違いを示す. もし, 孔隙率の大小による不均質が小さく, pore throat径の違いが小さければ, 第5図で示した界面の動き, I. (b)とII. (b)のどちらが卓越するかは, 界面での表面張力とCO<sub>2</sub>の圧力の違いに支配される.

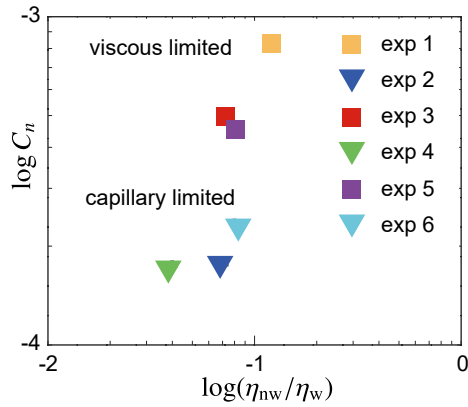
Reynolds and Krevor (2015)は弱い不均質を有するBentheimer砂岩を用いてコアの軸方向流に対する $\log C_n$ と $\log(\eta_{nw}/\eta_w)$ が異なる条件で2相混合流のコア内部の流路と相対浸透率を調べた. Bentheimer砂岩は孔隙率がBerea砂岩より少し大きく(Berea: 18 ~ 21 %, Bentheimer: ~ 25 %), 浸透率も1桁以上大きい(Berea:  $2 \times 10^{-14} \sim 9 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ , Bentheimer:  $1.5 \sim 2.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ ) (Reynolds and Krevor, 2015; Peksa *et al.*, 2015; Russell *et al.*, 2018). Bentheimer砂岩のような弱い不均質を持つ砂岩でも, 条件によっては第19図に似たCO<sub>2</sub>が偏った流路が形成される.

Reynolds and Krevor (2015)は軸方向の $\log C_n$ と $\log(\eta_{nw}/\eta_w)$ を第23図に示す値に設定した. 第23図の領域は第9図のviscous fingeringとcapillary fingeringの境界付近で,  $\log C_n$ の大きい側と小さい側をそれぞれ, VL (viscous limited 又はviscous dominated), CL (capillary limited 又はcapillary dominated)と呼んだ. VLとCLで流路と相対浸透率曲線に第24図に示す違いが現れた. 第11図と異なり相対浸透率(縦軸)は対数スケールでプロットしている.

コア断面の飽和度分布はCLではCO<sub>2</sub>が偏在した流路を示し, VLでは一様でランダムに拡がり2相が入り組んだ流路を示す. 相対浸透率曲線は, CLが $S_w$ が0.8以上の値からデータが得られ, VLでは $S_w$ が0.6 ~ 0.7で最初のデータが得られる. 相対浸透率が計測できるためのパーコレーションクラスターはCO<sub>2</sub>流路が局在するCLで低い $S_w$ 飽和度から現れる.

##### 5.4.2 側方流の影響

Reynolds and Krevor (2015)はCLとVLの違いが現れる



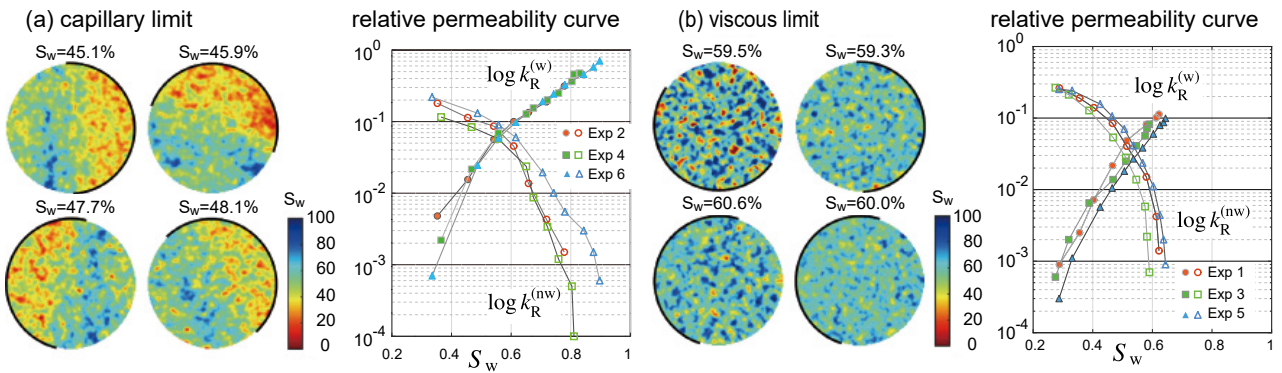
第23図 Reynolds and Krevor (2015)の実験で設定された軸方向 $C_n$ 値と粘性係数比の対数.  $\text{scCO}_2$ の温度・圧力の設定を変えることで界面での表面張力や粘性係数の値を変え $C_n$ の値を変化させている.

Fig. 23 The capillary number  $C_n$  in the axial flow direction and the viscosity ratios of  $\text{scCO}_2$  (nw) and brine (w) for the experiments by Reynolds and Krevor (2015). Changing the temperature and pressure, combined with the brine salinity, the experiments realized various surface tension and viscosity values between brine and  $\text{scCO}_2$ .

のはVirnovsky *et al.* (2004)が提案した次式で定義される側方流動のキャピラリー数 $C_n^{(tr)}$ の違いが原因と考えた.

$$C_n^{(tr)} = \frac{\Delta P^{(ax)}}{L} \bigg/ \frac{\Delta P_c^{(tr)}(f_w)}{H} \quad (5.8)$$

$L$ ,  $H$ はそれぞれの軸方向と軸に直交する方向の長さで,  $\Delta P^{(ax)}$ ,  $\Delta P_c^{(tr)}(f_w)$ はそれぞれ軸方向の差圧と軸に直交する方向の差圧で,  $f_w$ はw-, nw-流体の比率を表す. これは側方向のキャピラリー圧 $\Delta P_c^{(tr)}$ が混合流のnw-流体の割合(結果的には飽和度)に依存するためである. 軸方向は2相流体の差圧, 側方向をキャピラリー圧としたのは気体や超臨界流体では側方移動のほうがキャピラリー圧の効果が大きいのである. 例えば, 第19図の $\text{CO}_2$ 単体の注入でも低孔隙率層でのキャピラリー圧が大きいので式(5.8)の大きい分数記号の分母側に現れる $\Delta P_c^{(tr)}$ が大きく, そのため $C_n^{(tr)}$ が小さくなり側方流はキャピラリー圧に支配される. キャピラリー圧が卓越する状態は第5図のI. (b)に示すメカニズムに相当し, 界面が維持されるため $\text{CO}_2$ の動きは水の粘性に支配される. 第19図のdrainageで近接する層への $\text{CO}_2$ の移動は低孔隙率層を透過する必要があり, この移動はキャピラリー圧によるものが卓越する. 一方, 軸方向への移動は高孔隙率層では低 $C_n$ 値のviscous fingeringとなり高速で移動する. このため軸方向に移動する $\text{CO}_2$ は高孔隙率層に集まる. このよう



第24図 側方流動にキャピラリー圧の制限が加わる場合 (capillary limit)と粘性による制限が加わる場合 (viscous limit)の違いを示す図. (a) capillary limit: 軸方向の $C_n$ が小さいと $\text{CO}_2$ の側方流動にキャピラリー圧による制限が働き不均質による $\text{CO}_2$ の偏在した流路が形成される. (b) viscous limit: 軸方向の $C_n$ が大きいと流体はキャピラリー圧による側方流動の制限が弱くなって $\text{CO}_2$ の流路は側方へも拡がり岩石断面全体に $\text{CO}_2$ 流路が拡がる. この違いは相対浸透率曲線に現れ, capillary limitでは $\text{CO}_2$ が偏在した軸方向流路を流れるため $\text{CO}_2$ 飽和度の低い状態から排出側へのパーコレーションクラスターが形成され $S_w$ の大きい側から相対浸透率が計測される. viscous limitでは流路形成がランダムとなり, 試料を貫くパーコレーションクラスターが形成されるための $S_w$ は小さくなる. 側方流が卓越する条件は層構造に垂直な方向を軸とするBerea砂岩の場合にも表れ, viscous limitと似た相対浸透率曲線となる (Reynolds and Krevor, 2015).

Fig. 24 The cross-sectional images of the water and  $\text{scCO}_2$  distributions, together with the RPCs for the water and  $\text{scCO}_2$  mixed flow under the two conditions: the capillary and viscous limits. (a) Capillary limit: when the  $C_n$  in the axial direction is small, the  $\text{scCO}_2$  flow in the transverse direction is weak. Then, biased pathways appear. (b) Viscous limit: when the  $C_n$  in the axial direction is large, the  $\text{scCO}_2$ -brine interfaces will be broken. The pathway for the  $\text{scCO}_2$  extends in the transverse direction. The  $\text{scCO}_2$  pathway extends all over the core section. The difference affects the RPCs. In the capillary limit, the RPC data appear around the small  $\text{CO}_2$  saturation values, whereas in the viscous limit, the data appear around the large  $\text{CO}_2$  saturation values. This difference in RPCs suggests the difference in the saturation value  $S_w$  of percolation cluster formation (Reynolds and Krevor, 2015).

に側方流がキャピラリー圧によって制限される条件がCL (capillary dominated) 条件である。

逆に側方流動が起きやすいときは第5図のII. (b)のようにCO<sub>2</sub>に対する側方へのキャピラリー圧による制限は弱く、軸方向流がviscous fingering領域にあれば側方流もviscous fingering領域に近いキャピラリー数となり、CO<sub>2</sub>が局所集中することなく均一でランダムなネットワーク流路を形成する。これがVL (viscous dominated) 条件である。

Reynolds and Krevor (2015) はCO<sub>2</sub>の表面張力を温度・圧力及び塩濃度で変化させ、軸方向の流れのキャピラリー数に異なる値を与えてBentheimer砂岩コア試料の中のCO<sub>2</sub>の流路と相対浸透率を2相流で調べた。第23図はReynolds and Krevor (2015)の実験条件で、縦軸は軸方向の流れに対するキャピラリー数 $C_n$ である。

混合2相流ではCO<sub>2</sub>比率が小さい場合も、CL領域ではCO<sub>2</sub>が偏在した流路が形成され、全体のCO<sub>2</sub>飽和度の小さい( $S_w$ が大きい)状態から出口へのCO<sub>2</sub>パーコレーションクラスターが形成される。一方、VLでは流路はランダムとなり、注入側から排出側に至るCO<sub>2</sub>のパーコレーションクラスター形成に必要な飽和度となるまでCO<sub>2</sub>の流量が計測されず、流量データが得られない。このため、drainageの際に相対浸透率が計測されるとき試料全体のCO<sub>2</sub>飽和度はVLで大きく( $S_w$ 小)、CLで小さく( $S_w$ 大)なる。

$S_w$ が60～70%でCO<sub>2</sub>の流路となるクラスターが形成されるVL条件での結果は比抵抗における電気伝導度に関するArchie則の適用限界に近い(Han *et al.*, 2009; Hunt and Idriss, 2009; Li *et al.*, 2015)。これはランダムな孔隙ネットワークでのパーコレーションクラスター形成の条件と一致する。

式(5.8)で定義される $C_n^{(tr)}$ は層構造に垂直な方向でのCO<sub>2</sub>の流路形成に影響する。高孔隙率層を流れる軸方向流は低孔隙率層に遮断されるため、注入口付近では $\Delta P_c^{(ax)}$ が大、中心から側面への差圧 $\Delta P_c^{(tr)}$ が小、となる。このとき、式(5.8)の $L$ と $H$ の大きさは同じオーダーであるから、 $C_n^{(tr)}$ の値は $\Delta P_c^{(ax)}$ と $\Delta P_c^{(tr)}$ の比で決まるためVL条件となって側方への流れが卓越する。

砂岩コア試料の側面は石英粒子による凹凸が存在するので側面をバイトンゴムなどで覆い封圧を加えてもゴムと岩石側面には孔隙と同程度の隙間が残り、そこにCO<sub>2</sub>がたまると $\Delta P_c^{(tr)}$ には侵入圧 $p_{ent}$ 分のバイアスが差し引かれ小さくなる。このため、 $\Delta P_c^{(tr)}$ はより小さくなり $C_n^{(tr)}$ は大きくなる。特に混合流のCO<sub>2</sub>比率が小さいとき( $f_w$ の $S_w \sim 1$ )はキャピラリー圧の値が小さいため(第13図の左図) $\Delta P_c^{(tr)}$ は小さい。このため $C_n^{(tr)}$ が大きく、VL領域となって側方流が卓越しゴムと試料の隙間にCO<sub>2</sub>がたまりやすく、側面から各層にCO<sub>2</sub>が浸透する(Kogure *et al.*, 2017)。しかし、側面流の発生は $C_n^{(tr)}$ の僅かな違いによって生じ

るため、混合流のCO<sub>2</sub>比率が大きくなると $\Delta P_c^{(tr)}$ が大きくなり $C_n^{(tr)}$ の値が低下して側面へのCO<sub>2</sub>移動は見られなくなる(Kogure *et al.*, 2017)。

試料側面へのCO<sub>2</sub>漏えいを回避するには砂岩試料側面の孔隙に浸み込み孔隙を塞ぐ物質で側面での侵入圧 $p_{ent}$ を下げればよい。例えば、PVDC (ポリ塩化ビニリデン)水溶液(商品名: サランラテックス)を十分乾燥した岩石試料に素早く塗布する手法がある(Jiang *et al.*, 2016)。さらに、試料と試料に水を注入するエンドピースの接触部での側方への漏えいを防ぐことが必要である。これには接触面を囲むガードリングを取り付けシールする(Jiang *et al.*, 2016, Fig. 3)。

#### 5.4.3 層構造に垂直な方向での流路と相対浸透率曲線: 2相混合流

##### drainage

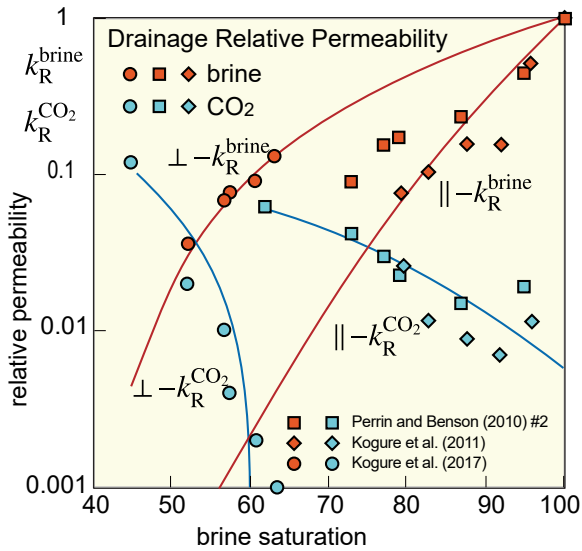
Kogure *et al.* (2017) はCO<sub>2</sub>と塩水(KI溶液)の2相流(全流量レート0.05 mL/min,  $C_n \approx 10^{-9} \sim 10^{-10}$ )を用いてBerea砂岩の層構造に垂直な方向でdrainageの際の相対浸透率曲線を計測した。

第25図にdrainageでの相対浸透率曲線を示す。○で示した結果が層構造に垂直な方向の相対浸透率曲線で、対数スケールでプロットしている。

drainageはD1 (CO<sub>2</sub>/KI溶液の量比0.1/0.9)から始め、D2 (0.3/0.7)、D3 (0.5/0.5)、D4 (0.7/0.3)、D5 (0.9/0.1)と続き全量CO<sub>2</sub>のD6で終わる。相対浸透率曲線のデータが得られる飽和度は層構造に平行と垂直な流れで大きく異なる。2相流を用いたdrainageで計測された層構造に平行方向の流れに対する相対浸透率曲線、Perrin and Benson (2010) (□: drainage)と小暮ほか(2011) (◇: drainage, ○: imbibition)を示す。平行な流れでは塩水の飽和度 $S_w$ が大きい値から計測されるが、垂直な流れでは $S_w \sim 0.63$  (CO<sub>2</sub>流量比0.1に対応)からしか計測値が得られない。imbibitionでは水の流量比率が増しても塩水飽和度は減少せず、CO<sub>2</sub>の流路が切断されても孔隙内のCO<sub>2</sub>クラスターは移動せず残っていることを示唆する。

層構造に垂直な流れでは、CO<sub>2</sub>の割合が小さいとき軸方向流は低孔隙率層の高いキャピラリー圧により浸透が妨げられ、低孔隙率層内部にパーコレーションクラスターが発生するまで軸方向流路が現れないためであろう。これに対し、平行方向流では低いキャピラリー圧でパーコレーションクラスターが高孔隙率層に形成され $S_w$ の値が大きい状態からCO<sub>2</sub>の流路が存在する。このため、岩石全体の飽和度が低い状態からCO<sub>2</sub>の流路が形成され、相対浸透率が計測される。

層構造に垂直なコアの軸方向流では高孔隙率層と低孔隙率層が繰り返すため、軸方向流が低孔隙率層の高いキャピラリー圧でブロックされ、式(5.8)の $\Delta P_c^{(ax)}$ が大きい。式(5.8)の側方向差圧 $\Delta P_c^{(tr)}$ が小さいと $C_n^{(tr)}$ が大き



第25図 塩水-scCO<sub>2</sub>混合流のdrainageで計測された層構造に平行 (□, ◇) 及び垂直方向 (○) の流れに対する相対浸透率曲線 (Kogure *et al.*, 2017). 層構造に平行な流れでは右側 ( $S_w$ 大), 垂直な流れでは左側 ( $S_w$ 小) に偏る.

Fig. 25 The drainage relative permeability curves (RPCs) of the brine and scCO<sub>2</sub> mixed flow obtained along the flow direction parallel (□, ◇) and perpendicular (○) to the layers in Berea sandstone (Kogure *et al.*, 2017). The RPCs appear on the right side for the parallel flow, whereas the RPCs appear on the left side for the perpendicular flow.

なり側方流が卓越して中心部より周辺部のCO<sub>2</sub>濃度が上昇する。特に岩石側面の孔隙が閉塞せず開いていると $\Delta P_c^{(tr)}$ は侵入圧 $p_{ent}$ との差となる。混合流のCO<sub>2</sub>比率が小さいときはコアの各層の飽和度も小さいため $\Delta P_c^{(tr)}$ はさらに小さくなる(第13図)。こうして周辺部のCO<sub>2</sub>の濃度が上昇し、周辺部から各層の中心にCO<sub>2</sub>が流れ込む。しかし、各層の飽和度が上昇すると軸方向のパーコレーションクラスターが拡大して軸方向のCO<sub>2</sub>流路が形成されCO<sub>2</sub>の軸方向流が増える(Kogure *et al.*, 2017)。

混合流のCO<sub>2</sub>比率が増えると層の $\Delta P_c^{(tr)}$ が大きくなり側方流は減少する。全層でパーコレーションクラスターが発生すると軸方向の完全な流路が形成されCO<sub>2</sub>はコアの出口端面に到達し相対浸透率が計測される。画像によると低孔隙率層のCO<sub>2</sub>飽和度は低く高孔隙率層のCO<sub>2</sub>飽和度は高い。この原因はコア全体の流路形成時に高孔隙率層にCO<sub>2</sub>流路形成に必要な飽和度以上のCO<sub>2</sub>が集まるため、高孔隙率層はCO<sub>2</sub>を余分に貯留している。

第26図は2相流によるdrainageにおける試料全体の飽和度が平衡状態に近づく付近の注入圧と出口圧の差圧( $\Delta P$ )の時間変動である。CO<sub>2</sub>と塩水の比率が1:1に近いほど差圧の変動が大きい。CO<sub>2</sub>が流路内でクラスターを

作り、クラスターの結合(coalescence)と寸断(snap-off)によってCO<sub>2</sub>流路の形状変化が生じていることを示唆する。coalescenceやsnap-offが流路内で生じる状況はシンクロトロン放射光X線CTによる画像によって2010年代に確認された。また、Haines jump (Yamabe *et al.*, 2015)と呼ばれる気体や超臨界流体が圧力上昇によってpore throat内でw-流体を置換し、その後急激に気体や超臨界流体の圧力が低下する現象も可視化されている。観測される圧力変動は孔隙ネットワークの各所でHaines jumpのようなCO<sub>2</sub>による圧力変動とcoalescenceやsnap-offを繰り返しながらCO<sub>2</sub>が移動していることを示唆する。

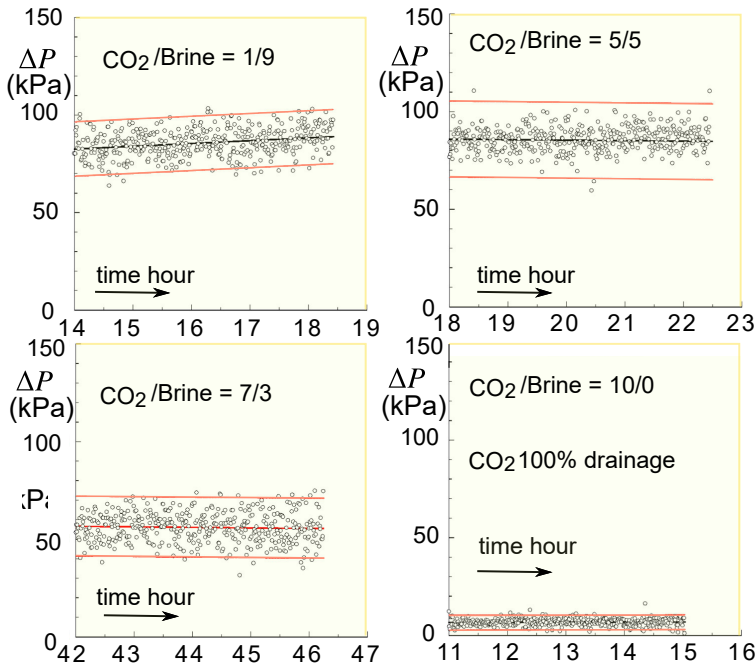
第27図の黒色の丸印は第26図の差圧変動を圧力勾配に換算し、試料サイズの異なる複数の2相流でのCO<sub>2</sub> drainageの結果と比較したものである。第24図のReynolds and Krevor (2015)のCL, VL領域での結果とPerrin and Benson (2010), 小暮ほか(2011)の層構造に平行な流れによる結果も併せて表示している。層構造に平行な流れではCO<sub>2</sub>飽和度の低い( $S_w \sim 1$ )状態から出口側への流路が形成され差圧勾配はCO<sub>2</sub>飽和度が増えるとともに上昇するがその値は層構造に垂直な流れに比べ小さい。層構造に垂直な流れではCO<sub>2</sub>飽和度が約0.35付近から出口側までの流路が完成するが差圧は大きく、drainageが進行して $S_w$ が小さくなると変動幅も小さくなる。同様の傾向はReynolds and Krevor (2015)のVL領域の流動(側方流動のキャピラリー数が大きい)にも見られ、第24図に示されたように、この領域ではCO<sub>2</sub>流路はランダムなネットワークとなる。

### imbibition

Kogure *et al.* (2018)はdrainageの直後、引き続きCO<sub>2</sub>量比の大きい順からdrainageと逆方向に減少させるimbibitionを行い、最後にKI溶液のみを注入して残存CO<sub>2</sub>と孔隙率の両者の分布を対比した。CO<sub>2</sub>の残存率(第11図の $S_{nw}^{irr}$ )は孔隙率の低い層で大きい。

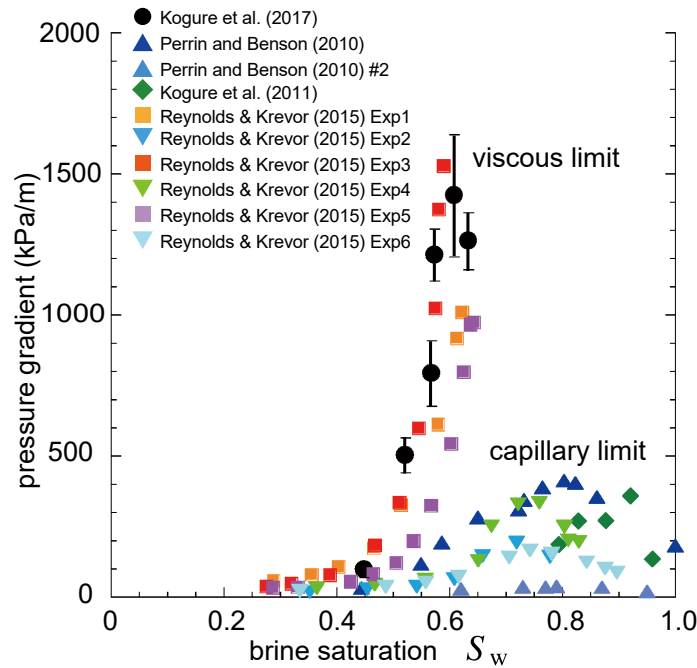
第28図では画像に示された低孔隙率層にはキャピラリー圧の低い部分が含まれ、層内にはReynolds and Krevor (2015)が指摘したcapillary limit (CL)による流れが発生する。このため、drainageでは層内部にCO<sub>2</sub>流路の局在化が顕著である。imbibitionに入るとCO<sub>2</sub>流路の局在化は徐々に緩和される。これはimbibitionの進行に伴う塩水によるsnap-offが働いたものと考えられる。snap-offが働くことCO<sub>2</sub>の主要な流路を形成する巨大化したクラスターは細分され、流路内にnw-流体がトラップされて孤立した部分が残され(第22図)細かいCO<sub>2</sub>クラスターが分布する。imbibitionでのCO<sub>2</sub>クラスターの細分化は実験室の弾性波透過実験でも確認され、全体の飽和度が同じでもクラスターが細分化されると弾性波速度が小さくなる(Zhang *et al.*, 2015)。

imbibitionを終了したときの最終飽和度は $S_w$ が1に戻らずCO<sub>2</sub>の飽和度( $S_{nw}^{irr}$ )が0.098(相対浸透率がゼロなので



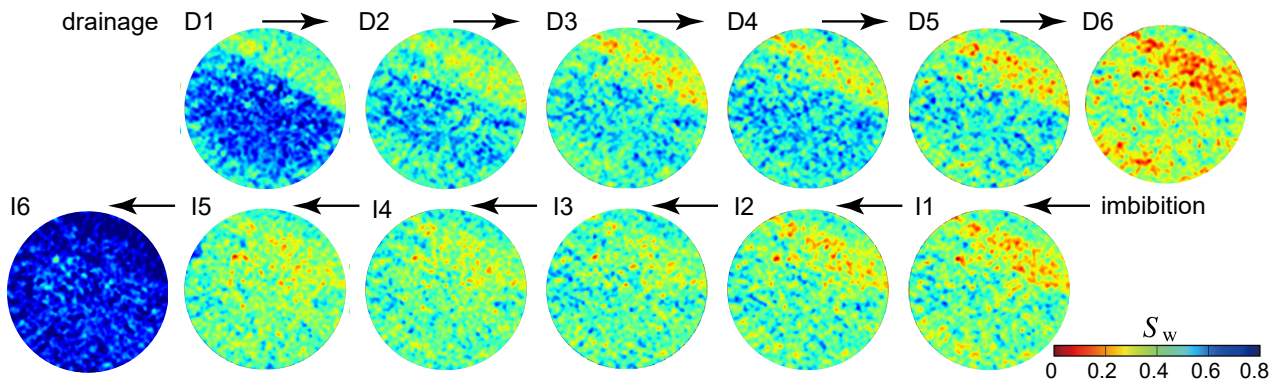
第26図 2相混合流体のdrainageで飽和度が平衡に近いときの注入側と排出側の差圧の時間変動 (Kogure *et al.*, 2018). 2相混合比が変化すると差圧の変動幅が変化する. 混合比1:1のときに差圧の時間変動幅が最も大きい. この結果は差圧の時間変動と局所的な飽和度揺らぎの関係を示唆しており (第31図), ganglion dynamicsの影響であろう.

Fig. 26 The time fluctuations in the differential pressure between the inlet and outlet of the core during the mixed flow imbibition at the interval around the nominally equilibrium state (Kogure *et al.*, 2018). In the mixed flow, the differential pressure fluctuates when the water and scCO<sub>2</sub> saturations are in the dynamic equilibrium. These strongly suggest a close relationship between the time variation of differential pressure and local saturation fluctuations (Fig. 31). This may be caused by ganglion dynamics.



第27図 塩水-scCO<sub>2</sub>混合流での差圧と飽和度 $S_w$ の関係 (Reynolds and Krevor, 2015 ; Kogure *et al.*, 2017). Reynolds and Krevor (2015) はBentheimer砂岩 (弱い不均質), Kogure *et al.* (2017) はBerea砂岩 (層構造不均質) を用いて塩水-scCO<sub>2</sub>混合流によるdrainage実験を行った. Reynolds and Krevor (2015) はviscous limit条件でランダムな流路を実現し, Kogure *et al.* (2017) は層構造に垂直なコアを用いて各層内にランダムな流路を実現させた. 両者の差圧と飽和度の関係は似ており, 最初のRPSデータが現れる飽和度は $S_w = 0.6$ 周辺である. 両者の類似性はランダムな流路で生じるRPSの特徴を示し, 流動メカニズムにganglion dynamicsが関与していることを示唆する.

Fig. 27 Relation between the differential pressure and the water-scCO<sub>2</sub> saturation during the mixed flow experiments (Reynolds and Krevor, 2015; Kogure *et al.*, 2017). Kogure *et al.* (2017) conducted an experiment in which the flow direction was perpendicular to the layers, whereas Reynolds and Krevor (2015) used very weakly heterogeneous samples, but under different  $C_n$ , viscosity, and surface tension. The saturation images of Kogure *et al.* (2017) are similar to those under the conditions of the viscous limit by Reynolds and Krevor (2015). The first saturation data appear in the RPC of the mixed flow experiments at around  $S_w = 0.6$  for the experiments by Kogure *et al.* (2017) and those under viscous limits by Reynolds and Krevor (2015).



第28図 scCO<sub>2</sub>と塩水 (KI溶液) 混合流によるdrainage→imbibition連続実験の断面飽和度イメージ。注入側から35 mmにある低孔隙率層断面の飽和度 (Kogure *et al.*, 2017, 2018)。

Fig. 28 Saturation images of the scCO<sub>2</sub>-brine mixing flow during continuous drainage-imbibition experiments. The section is 35 mm away from the injection end (Kogure *et al.*, 2017, 2018).

表示されていない), 塩水飽和度が0.902となっている。また, CO<sub>2</sub>と塩水の混合比0.1/0.9の状態でも塩水飽和度  $S_w$  は0.569と低いままである。流速が小さく  $C_n$  が  $10^{-8}$  程度なので, 塩水によるsnap-offが生じても混合流から供給されるCO<sub>2</sub>で別の場所のCO<sub>2</sub>クラスターのcoalescenceが生じてCO<sub>2</sub>の飽和度が低下せず, キャピラリー圧を維持しているのであろう。このようなクラスターの切断と修復が行われていることは混合比0.1/0.9の状態での圧力変動が依然として大きいこと (Kogure *et al.*, 2018) から示唆される。

#### 5. 4. 4 層構造に垂直な流れの特徴

Zhang *et al.* (2017a) は層構造に垂直な流路で, CO<sub>2</sub>の単相流と塩水との混合比が等しい2相流の場合のdrainageによる飽和度の時間変化を比較した。実験は2相流でのCO<sub>2</sub> drainageが終了した後にKI溶液でimbibitionを行い, CO<sub>2</sub>が流路から取り除かれた後に再びCO<sub>2</sub>だけを注入した。この状態で  $S_{nw}^{inc}$  に相当するnw-流体が残されている。このときはD1 ~ D6の2相流と異なりCO<sub>2</sub>の側方流はほとんど現れず高孔隙率層と低孔隙率層にパーコレーションクラスターを発生させて流量レートに見合うCO<sub>2</sub>飽和度を確保しながらフロント面が進む(第30図)。各相で流量レートに見合うパーコレーションクラスターが確保されるとその後は完成された流路をCO<sub>2</sub>が移動し, 新しい流路は形成されない。

これに対してCO<sub>2</sub>と塩水を等比率で混合した2相流では流路は時間とともに変化し, 塩水とCO<sub>2</sub>は相互に置換しながら移動する。第31図は塩水とCO<sub>2</sub>を等しい比率で混合した2相流で飽和度が平衡に達した状態の5分ごとの飽和度の差分画像である。約0.1程度の飽和度変動が軸方向に移動している。同様の差圧変動はReynolds and Krevor (2015) が示したviscous limit領域でも見られる。飽

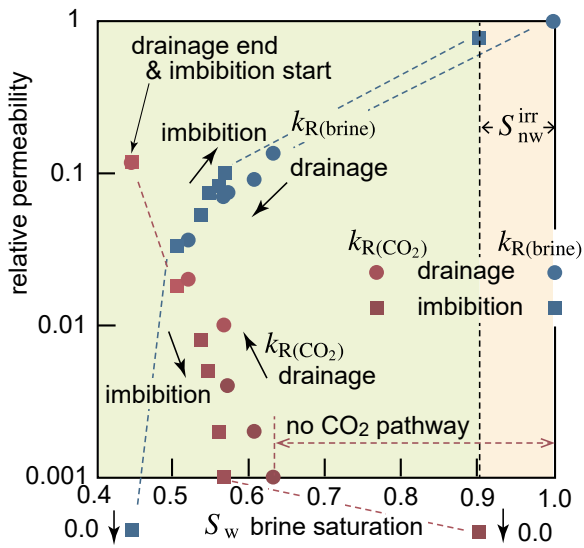
和度の変動は高孔隙率層で大きく低孔隙率層では小さい。高孔隙率層は塩水やCO<sub>2</sub>をため込むタンクとなり低孔隙率層は流路だけを提供するためであろう。この種の不混和流体の置換を伴う流動は次に述べる放射光X線CTにより詳細な観測が行われている。置換を伴うメカニズムはganglion dynamicsと呼ばれ, 次章で扱う。

## 6. 置換型流動と ganglion dynamics

前章では, 医療用X線CTによって明らかにされた塩水とscCO<sub>2</sub>を混合した不混和2相流体の流動特性を見た。飽和度が定常となる状態では, (i) 二つの流体の流路が時間的に変化しないpathway flowと(ii) 流体の流路が置換により変化するdisplacement flowの存在を示唆する結果が得られた。(ii) は近年シンクロトロン放射X線CTに関するハードとソフトの進歩によってその詳細が可視化された。ここではシンクロトロン放射X線CTの概要とdisplacement flowのメカニズムであるganglion dynamicsを紹介する。

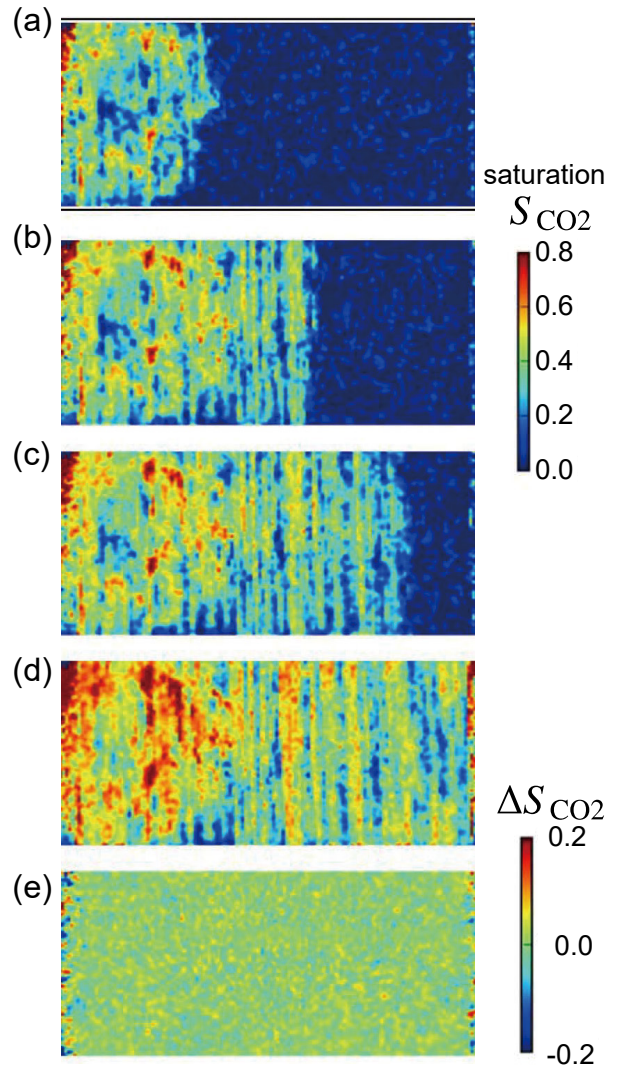
### 6. 1 シンクロトロン放射X線CT

加速器によって電子線を光速近くまで加速しアンジュレータ(undulator: 磁極が交互に配置された永久磁石アレイ)を通して電子に蛇行軌道を与えると, 制動放射により高輝度と高指向性のX線が得られる(TOMCAT: TOMographic Microscopy and Coherent rAdiology experimenTs, スイス, SPring-8: Super Photon ring-8 GeV, 日本など, Iglauer *et al.*, 2011; 鈴木ほか, 2011; Madonna *et al.*, 2013)。この種の設備で得られるX線を線源として利用するX線CTをシンクロトロン放射X線CTと呼ぶ。高輝度X線は短い時間で明瞭なX線投影像が得られ, また, 高指向性は焦点精度の高いビームを作ることが可能である。第32図はMadonna *et al.* (2013) によってまとめられた3種類のCT装



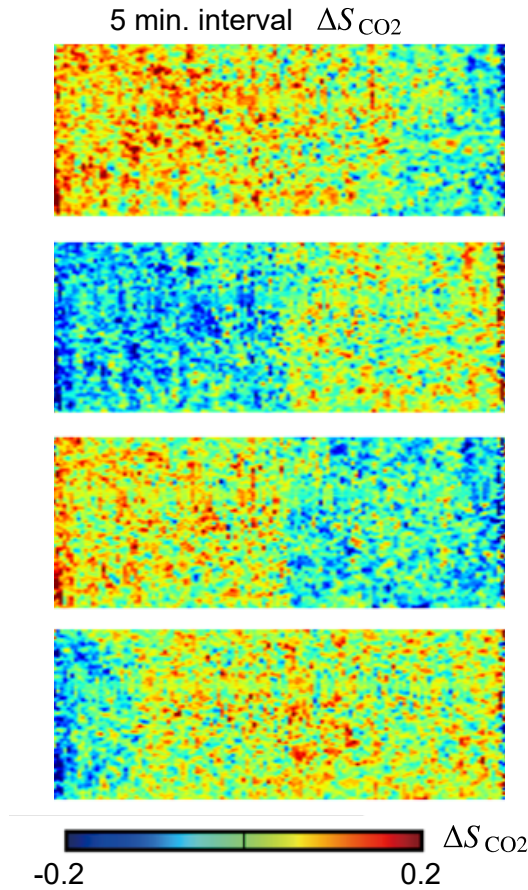
第29図 2相混合流によるdrainageとimbibitionの相対浸透率曲線の比較 (Kogure *et al.*, 2017, 2018の実験より). ○はdrainage, □はimbibition. 赤はscCO<sub>2</sub>, 青はbrineそれぞれの飽和度と相対浸透率の値 (対数値). scCO<sub>2</sub>比率はdrainageで0.1 → 0.3 → 0.5 → 0.7 → 0.9 → 1.0; imbibition 0.9 → 0.7 → 0.5 → 0.3 → 0.1 → brine = 1. imbibition終了時の $S_{brine}$ は0.902となっており0.098のscCO<sub>2</sub>が岩石内に残り, これが $S_{nw}^{irr}$ に相当する. drainageのデータが $S_w = 0.63$ から始まるのはこの飽和度までscCO<sub>2</sub>の流路となるパーコレーションクラスターが岩石内に生じていないことを示す. imbibitionでは $S_w = 0.57$ の飽和度を示すときのCO<sub>2</sub>の比率は0.3で, 岩石内にはまだ多量のCO<sub>2</sub>が残されている.

Fig. 29 RPC of the drainage and imbibition for the mixed flow experiments by Kogure *et al.* (2017, 2018). The symbols ○ and □ correspond to drainage and imbibition, respectively. The colors red and blue correspond to scCO<sub>2</sub> and brine, respectively. The ratio of scCO<sub>2</sub> against total flow changes in drainage: 0.1 → 0.3 → 0.5 → 0.7 → 0.9 → 1.0, and in imbibition 0.9 → 0.7 → 0.5 → 0.3 → 0.1 → brine = 1. The  $S_{brine}$  at the end of imbibition is 0.902, and the residual scCO<sub>2</sub> is 0.098, which equals  $S_{nw}^{irr}$ . The first RPC data appears at  $S_w = 0.63$  in drainage, indicating the first-time generation of the scCO<sub>2</sub> percolation cluster at this saturation as the pathway of scCO<sub>2</sub>. When the brine saturation is  $S_w = 0.57$  in imbibition, the ratio of the injected scCO<sub>2</sub> was 0.3, indicating that still an amount of scCO<sub>2</sub> was left in the rock.



第30図 第28図のI1 ~ I6実験終了後, 塩水とscCO<sub>2</sub>単成分流体を置換させたときの断面画像. I6終了後は $S_{nw}^{irr}$ で示される飽和度のscCO<sub>2</sub>が残留する. (a) ~ (d) 第28図のD1のように周辺部にCO<sub>2</sub>流路が集中せずstable displacement型の置換が生じる. これはI6の中の残留CO<sub>2</sub>が流路形成に利用されているのであろう. (e) 定常状態になると最終的にCO<sub>2</sub>の流路は変化しない (Zhang *et al.*, 2017a).

Fig. 30 Vertical sections along the core axis. After completing the imbibition experiment shown as I1 ~ I6 in Fig. 28, 100 % scCO<sub>2</sub> was injected again. The residual scCO<sub>2</sub> amount after I6 equaled the irreducible nonwetting phase saturation,  $S_{nw}^{irr}$ . (a) ~ (d) No concentrations of scCO<sub>2</sub> in the periphery of the core like D1 in Fig. 28. In Fig. 9, the distribution of scCO<sub>2</sub> pathways resembles a stable displacement process. This suggests that the residual CO<sub>2</sub> affects the formation of pathways. (e) Differential CT image in stable flow state suggests stable scCO<sub>2</sub> pathways (Zhang *et al.*, 2017a).

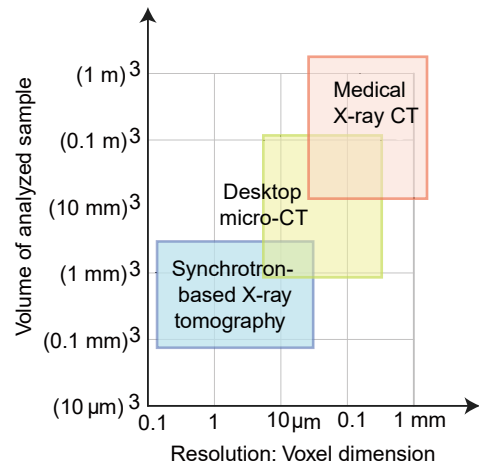


第31図 第28図D3でのscCO<sub>2</sub>とK1溶液の2相流注入実験（量比0.5/0.5、流量レート0.5 mL/min）. 動的平衡状態に達したのち5分間隔での飽和度の差分画像（Zhang *et al.*, 2017a）.

Fig. 31 Differential CT images (interval 5 min) during the nominally stable flow states of the two-fluid coinjection (scCO<sub>2</sub>/brine = 0.5/0.5 mL/min: D3 of Fig. 28). The images show time fluctuations of local CO<sub>2</sub> saturations, suggesting displacements inside pathways (Zhang *et al.*, 2017a).

置に適した試料サイズと分解能の関係で、分解能はvoxelの大きさで示す。第32図の中間領域をカバーする産業用X線CT（Desktop micro-CT）でも焦点サイズを絞ることでporeやpore throatの形状を把握できるが、精密画像の取得に時間を要することから次に述べるcoalescenceやsnap-offのように主にpore throat部分で短時間で生じる流体の置換を画像化することは困難である（Andrew *et al.*, 2015b）.

近年、X線検出に使われる検出器の感度が増し、シンクロトロン放射X線CT画像の撮像時間が大幅に短縮され、20秒以下の短い時間間隔で多孔質岩石内部の流動状況の変化を示す3次元データの取得が可能となった（Berg *et al.*, 2013；Andrew *et al.*, 2015a）。これにより不混和2相流体の動きが孔隙レベルで可視化され、w-流体とnw-流体が流路の中で互いに入れ替わる様子が3次元動画とし



第32図 各種CT装置で扱うサンプル体積（縦軸）とvoxelサイズで表された分解能（横軸）（Madonna *et al.*, 2013）.

Fig. 32 A volume vs. voxel size diagram for the CT systems. Dimension of the voxel (horizontal) and the volume of the sample (lateral) (Madonna *et al.*, 2013).

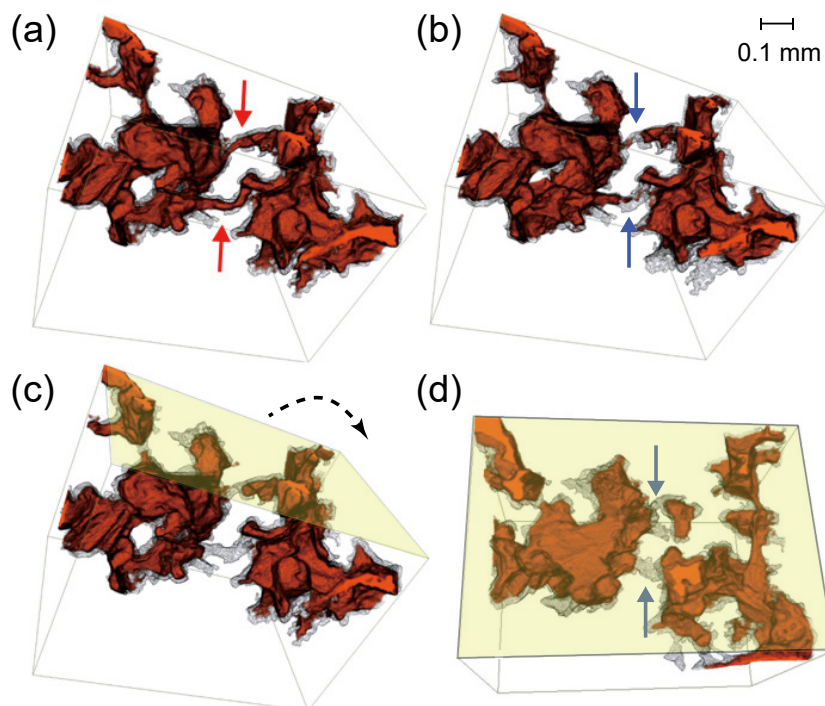
て捉えられた（Andrew *et al.*, 2015a；Rucker *et al.*, 2015；Armstrong *et al.*, 2016）.

## 6.2 coalescenceとsnap-off

nw-流体が複数の孔隙を満たして複数のクラスターを形成するとき、nw-流体の個々のクラスターを分断するw-流体がnw-流体と入れ替わりクラスターが巨大化する現象と、nw-流体のクラスター結合部にw-流体が侵入してクラスターを切断する現象をそれぞれ、coalescenceとsnap-off（pinch-off）と呼ぶことは第22図で示した。第31図で示された層構造に垂直な方向に流れる2相混合流の飽和度の時間変化は流路内での塩水とscCO<sub>2</sub>の置換を示唆するが、実際に第33図のようなsnap-offがシンクロトロン放射X線CTで捉えられている（Berg *et al.*, 2013）。またArmstrong *et al.* (2016)は数値シミュレーションによりcoalescenceとsnap-offが各所で同時に発生することを示した。

第33図はnw-流体が油（decane）の例であるが、scCO<sub>2</sub>でも同様な現象が生じると考えられる。ただし、scCO<sub>2</sub>は粘性係数が低いので、現象はより高速で生じるため露出時間の短いことが望まれる。coalescenceの素過程であるHaines jump（後述）は少数の画像による再構成で捉えられた（Tekseth *et al.*, 2023；Tekseth and Breiby, 2024）.

流体の一方の飽和度、 $S_w$ あるいは $S_{nw}$ が大きいとき、それぞれの流体はクラスターが作る独自の流路（pathway）を移動するが、飽和度の小さい側は孤立したクラスターが卓越する。水は濡れ性により孔隙に侵入して流路を作るが、気体やscCO<sub>2</sub>はキャピラリー圧でクラスターの



第33図 シンクロトロン放射X線CTで可視化されたnw-流体（油：decane）のsnap-off. nw-流体の入ったporeやpore throatが赤色で示されている。(a)～(c)は時間間隔18.5秒ごとのイメージ。(d)は(c)を破線矢印の方向に回転し黄色の面から見たもの。赤矢印で示したpore throat部分にsnap-offが発生（青矢印）(Berg *et al.*, 2013)。

Fig. 33 Example of snap-off image from high-speed synchrotron-based X-ray computed microtomography. (a) ~ (c) The nw-fluid (*n*-decane, shown by red color) in pore throats was replaced by water (no color) by snap-off events. Time interval is 18.5 seconds. The pore throats filled by nw-fluid (red arrows) were replaced by brine (blue arrows). (d) Rotated image of (c) seen from the transparent yellow faces. The broken line indicates rotation (Berg *et al.*, 2013).

形状を保つためcoalescenceはキャピラリー圧の上昇を伴う。気体やscCO<sub>2</sub>のクラスターがcoalescenceによって体積を増すと圧力が均等化して以前より低圧となる部分が出現する。ここに水が侵入してsnap-offが発生することもあり、coalescenceとsnap-offは相補的に発生する。気体やscCO<sub>2</sub>はクラスターのcoalescenceで形成されたpathwayにより孔隙圧の高い側から低い側へ移動する。このように、圧力変動とクラスターの形状変動を伴う流体移動メカニズムがganglion dynamicsである。ganglionというのは「瘤」を意味するが、w-流体側からはnw-流体がganglionで、逆も同じである。

気体やscCO<sub>2</sub>の圧力変動を伴う移動はHaines jump (Haines, 1930)と呼ばれ、Yamabe *et al.* (2015)などによる数値シミュレーション(lattice Boltzmann法：LBM)で予測されていたが、実際にどの程度の時間スケールで発生するかは明らかでなかった。シンクロトロン放射X線CTによってHaines jumpが非常に短い時間で生じることが確認された。高速現象であるため、3次元画像ではなく2次元画像(ストロボ写真)から複数の孔隙で順に流体が入れ替わる様子が確認された(Tekseth *et al.*, 2023)。その後、Haines jumpが圧力変化に対して可逆的現象であるこ

とが分かり、少数の2次元断面画像から3次元画像を再構成した(Tekseth and Breiby, 2024)。

### 6.3 流路の複雑さと変動

5.4節で2相混合流は等量比に近づくと圧力変動や岩石内部の局所的な飽和度変動が大きくなることを述べた。Armstrong *et al.* (2016)は油と水の2相混合流に対して実験とLBMシミュレーションによりnw-流体のクラスターサイズ(ganglionのサイズ)と $C_n$ との関係、及び、nw-流体の流路の複雑さをEuler標数で表した。Euler標数は流路の冗長性を表す数値で冗長性が高い(ネットワーク内の2点をつなぐ流路の数が多い)ほど負の値が大きくなる。例えば、第9図のviscous fingeringではnw-流体に囲まれるとw-流体が孤立化するが、nw-流体から見ると流路の冗長性は大きくなる。viscous fingeringでは枝状に広がる流路はnw-流体の流路が少ないとき( $S_w$ が1に近いとき)はデッドエンドの流路が多く冗長性は小さいが、側方に広がった枝状流路がつながると流路の冗長性が増しEuler標数は負値で減少する。一方、孤立してつながっていないクラスターがあればEuler標数は正値となり、全てのクラスターが孤立しているときにはパーコレーションクラス

ターは発生しない。実験やLBMシミュレーションの結果は $S_w$ の値が小さくなると負値のEuler標数の絶対値が増し流路は冗長性を増す。

圧力変動の大きさを2相の流路での置換の頻度を表すとみなせば、5.4節で見たように、2相混合流ではcoalescenceやsnap-offは $S_w$ の減少とともに発生頻度が増大する。第29図は2相混合流のimbibitionで $S_w$ の飽和度が小さくnw-流体が依然として多く残っていることを示すが、差圧の変動を伴うため孔隙での2相間の入れ替わりを伴う動的平衡である(第31図)。

## 7. まとめ

### 7.1 drainageとimbibitionのメカニズム

気体やscCO<sub>2</sub>に対するdrainageのメカニズムを支配するのは第5図に示した界面の動き、及び界面の破壊である。流路形成ではw-, nw-流体の粘性係数と流量レート(流速)が重要な役割を持つ。drainageにおける気体やscCO<sub>2</sub>と油など液体による流路の違いはnw-流体側の粘性係数の違いが原因である。また、imbibitionにはw-流体の流体圧による強制imbibitionと濡れ性のみで生じる自発的imbibitionとがある。

気体やscCO<sub>2</sub>は狭い孔隙(poreやpore throat)の中を通過して移動するので、キャピラリー圧の高い小径の孔隙では界面が保持され水の粘性係数で決まる低速度の移動が卓越する。大径の孔隙では式(2.4)により速い速度で界面が移動するか、あるいは界面そのものが破壊されて気体やscCO<sub>2</sub>が高速に拡がる。水や塩水に気体やscCO<sub>2</sub>のような粘性係数の低いnw-流体を注入したdrainageでviscous fingeringとcapillary fingeringのいずれが現れるかは、孔隙ネットワーク中で第5図のI. (b)とII. (b)のどちらのメカニズムが卓越するかによる。

強制imbibitionでは水や塩水の圧力が気体やscCO<sub>2</sub>の圧力より高く、水や塩水がDarcy流として移動する。このとき、有効径の大きい孔隙の水や塩水の流速が大きくなり、第22図のようなsnap-offが生じる。界面がキャピラリー圧の平衡を維持して気体やscCO<sub>2</sub>が水や塩水と共存するには常に気体やscCO<sub>2</sub>の圧力が水や塩水の圧力より高くなければならないが、圧力が低下すると、水や塩水は濡れ性によって自発的imbibitionが発生し、CO<sub>2</sub>のクラスターが細分化される。

### 7.2 pathway flowとganglion dynamics

岩石の浸透率は流体移動を支配する基本的物性と考えられてきた。しかし、浸透率の物理的意味が明瞭な場合は管路モデルなど、式(2.11)で表現できるDarcy流の場合である。不混和2相流体がそれぞれ独立の流路(pathway)を持ち、流路が時間的に不変なまま維持されていれば浸透率は流路の実効断面積に対応するが、双方の流路の冗長性が低くなれば実効断面積は狭くなり、い

ずれの流体も流れにくくなる。気体やscCO<sub>2</sub>の相対浸透率は、岩石固有の浸透率に対するnw-流体の実効流路の比率を示す。このとき、nw-流体の流路はキャピラリー圧によって確保され、飽和度とキャピラリー圧との関係を表すものが第13図である。

一方、ganglion dynamicsによる流体移動はDarcy流とは異なる。ganglion dynamicsでは孔隙内部での不混和2相流体間の置換が生じて2相流体のクラスターの大きさが変化し、同時に流路も変化する。ganglion dynamicsでもクラスターは局所的に2相流体それぞれのpathwayとなるが、時間とともにpathwayの切断や接続が発生しクラスターの形状が変化する。また、nw-流体クラスターのcoalescenceやsnap-offは局所的なエネルギー変化を生じ、同時に流体圧による仕事も発生しエネルギー的平衡状態が保持されない。混合2相流ではエネルギー的に不安定な状態で流体が移動し、途中coalescenceやsnap-offによる流路変化によって局所的にエネルギーを低下させる。エネルギー低下の過程はnw-流体の圧力変動を伴うHaines jumpを含むため、流路の各所で圧力変動が発生し、マクロ的な差圧変動が検出される。系内への流体の流入で新たなエネルギーが注入され、多孔質岩石はエネルギーの通り道として動的平衡を維持する。このように、ganglion dynamicsは粘性抵抗によって定常的に流動エネルギーを緩和するDarcy流と異なり、nw-流体の流体圧の緩和(Haines jump, coalescence)、濡れ性による局所的エネルギーの緩和(snap-offとnw-流体のトラップ)など岩石内部の各所で複数のエネルギー緩和を伴う。

ganglion dynamicsによる流動を記述するとき、浸透率によるマクロな記述手法は実態を反映しない。しかし、経験的パラメータとしての相対浸透率曲線は定義できる。ただし、この場合の相対浸透率は岩石内部の不均質の影響や流量の影響を受け、2相混合流の場合は混合比率にも依存し、drainageやimbibitionなどの履歴の影響も受けることを考慮しなければならない。

気体やscCO<sub>2</sub>の混合流(fractional flow)のようにnw-, w-流体の粘性係数に差があるとき、キャピラリー数 $C_n$ が小さい場合にはganglion dynamicsで解釈される現象が発生する。一般に、 $C_n$ が小さい領域での実験では動的平衡に達した状態を確認するのに時間がかかるため、pathway flowの場合のように各種条件での実験例を増すのは容易ではない。また、履歴の影響を受けるため実験条件はpathway flowの場合に比べより複雑である。この領域の研究は将来の実践的課題として残される。

### 7.3 CCS及び他の地球科学分野への適用

IPCCがCCSを大気中CO<sub>2</sub>の削減手法として提示したことにより不混和2相流体の流動に関する研究が進展した。実験的研究は $C_n$ の大きい領域で塩水飽和岩石コアにscCO<sub>2</sub>だけを注入する実験(CO<sub>2</sub> flooding)が主流であった

が、近年 $C_n$ の小さい側にも拡がり混合流の条件も加わることで不混和2相流体の流動に関する様々な側面が明らかにされた。貯留層の坑井近傍はCO<sub>2</sub> floodingの状態に近いが、離れるに従い低 $C_n$ 条件となり、さらに遠方では混合流の条件に近づくであろう。以上の結果は、シミュレーションでのパラメータ設定の参考となる。また、他の分野、例えば土木工事における気圧による逸水の低下技術や、地熱・火山地帯での気体の移動など、多孔質岩石や割れ目の中の流体移動の問題を考える際の参考となる。

しかし、scCO<sub>2</sub>や気体のような粘性係数の小さい流体に関してはHaines jumpについての僅かな例を除いては、十分な知見はまだ得られていない。したがって、混合流で粘性係数の小さい流体のsnap-offやnw-流体のcoalescenceの実態が十分解明されているわけではない。ganglion dynamicsによる解釈の必要性は、医療用X線CTを利用した実験で圧力変動や飽和度変動などを捉えることが可能であるので、シンクロトロン放射X線CTを使わずともある程度の知見は得られる。マイクロレベルの実験と平行して、医療用X線CTによる実験の意義は十分残されている。

地球科学の学術分野では地下流体が関与する現象は多岐にわたる。不混和2相流体の流動に関する研究は火山学や地震発生メカニズムの分野などにも今後の応用が期待できる。また、惑星科学でも月や火星のように水の存在が期待される粒状物質層中の流体挙動の研究にも参考となるであろう。地球科学関連分野でこの種の問題への関心が高まることを期待する。

**謝辞**：本稿は著者ら(ON, TK, YZ)が財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE)に所属していた頃の研究を基に構成したものである。本稿の一部は著者の一人(ON)が、九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所に在籍したときに書き始め、さらに2024年6月の石油技術協会シンポジウム春季講演会での講演を基に以前の稿に加筆修正を加え完成させた。研究の機会と設備利用の便宜を頂いた辻健教授(現・東京大学)、九州大学北村圭吾准教授、講演の場を設けていただいた佐野徹氏(ENEOS Xplora株式会社)、真田佳典氏(大成建設株式会社)に感謝する。

## 文 献

- Akin, S. and Kovscek, A. R. (2003) Computed tomography in petroleum engineering research. In Mees, F., Swennen, R., Van Geet, M. and Jacobs, P., eds., *Applications of X-ray Computed Tomography in the Geosciences*, Geological Society, London, Special Publications, **215**, 23–38. doi: 10.1144/GSL.SP.2003.215.01.03
- Andrew, M., Menke, H., Blunt, M. J. and Bijeljic, B. (2015a) The imaging of dynamic multiphase fluid flow using synchrotron-based X-ray microtomography at reservoir conditions. *Transport in Porous Media*, **110**, 1–24. doi: 10.1007/s11242-015-0553-2
- Andrew, M., Bijeljic, B. and Blunt, M. (2015b) Reservoir condition pore-scale imaging of multiple fluid phases using X-ray microtomography. *Journal of Visualized Experiments*, no. 96, e52440. doi: 10.3791/52440
- Armstrong, R. T., McClure, J. E., Berrill, M. A., Rücker, M., Schlüter, S. and Berg, S. (2016) Beyond Darcy's law: The role of phase topology and ganglion dynamics for two-fluid flow. *Physical Review E*, **94**, 043113. doi: 10.1103/PhysRevE.94.043113
- Avraam, D. G. and Payatakes, A. C. (1995) Flow regimes and relative permeabilities during steady-state two-phase flow in porous media. *Journal of Fluid Mechanics*, **293**, 207–236. doi: 10.1017/S0022112095001698
- Baud, P., Vajdova, V. and Wong, T. (2006) Shear-enhanced compaction and strain localization: Inelastic deformation and constitutive modeling of four porous sandstones. *Journal of Geophysical Research*, **111**, B12401. doi: 10.1029/2005JB004101
- Bauer, D., Youssef, S., Han, M., Bekri, S., Rosenberg, E., Fleury, M. and Vizika, O. (2011) From computed microtomography images to resistivity index calculations of heterogeneous carbonates using a dual-porosity pore-network approach: influence of percolation on the electrical transport properties. *Physical Review E*, **84**, 011133. doi: 10.1103/PhysRevE.84.011133
- Berg, S., Ott, H., Klapp, S. A., Schwing, A., Neiteler, R., Brussee, N., Makurat, A., Leu, L., Enzmann, F., Schwarz, J.-O., Kersten, M., Irvine, S. and Stampanoni, M. (2013) Real-time 3D imaging of Haines jumps in porous media flow. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **110**, 3755–3759. doi: 10.1073/pnas.1221373110
- Brooks, R. H. and Corey, A. T. (1966) Properties of porous media affecting fluid flow. *Journal of the Irrigation Drainage Division*, **92**, 61–90. doi: 10.1061/JRCEA4.0000425
- Cadoret, T., Marion, D. and Zinszner, B. (1995) Influence of frequency and fluid distribution on elastic wave velocities in partially saturated limestones. *Journal of Geophysical Research*, **100**(B6), 9789–9803. doi: 10.1029/95JB00757
- Carman, P. C. (1937) Fluid flow through granular beds. *Chemical Engineering Research and Design*, **75**, Supplement, S32–S48. doi: 10.1016/S0263-8762(97)80003-2
- Chiquet, P., Daridon, J.-L., Broseta, D. and Thibeau, S. (2007) CO<sub>2</sub>/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO<sub>2</sub> geological storage. *Energy Conversion and Management*, **48**, 736–744. doi: 10.1016/j.enconman.2006.09.011

- Ferer, M., Ji, C., Bromhal, G. S., Cook, J., Ahmadi, G. and Smith, D. H. (2004) Crossover from capillary fingering to viscous fingering for immiscible unstable flow: Experiment and modeling. *Physical Review E*, **70**, 016303. doi: 10.1103/PhysRevE.70.016303
- Fernández, J. F., Rangel, R. and Rivero, J. (1991) Crossover length from invasion percolation to diffusion-limited aggregation in porous media. *Physical Review Letters*, **67**, 2958–2961. doi: 10.1103/PhysRevLett.67.2958
- 藤井幸泰・高橋 学 (2015) ベレア砂岩の地質・堆積環境・物性について. *応用地質*, **56**, 105–109. doi: 10.5110/jjseg.56.105
- Guéguen, Y. and Palciauskas, V. (1994) *Introduction to the Physics of Rocks*. Princeton University Press, 304p.
- Haines, W. B. (1930) Studies in the physical properties of soil. V. The hysteresis effect in capillary properties, and the modes of moisture distribution associated therewith. *The Journal of Agricultural Science*, **20**, 97–116. doi: 10.1017/S002185960008864X
- Han, M., Youssef, S., Rosenberg, E., Fleury, M. and Levitz, P. (2009) Deviation from Archie's law in partially saturated porous media: wetting film versus disconnectedness of the conducting phase. *Physical Review E*, **79**, 031127. doi: 10.1103/PhysRevE.79.031127
- 林 為人・高橋 学・佐東大作・葉 恩肇・橋本善孝・谷川 亘 (2016) 水銀圧入法による岩石の空隙寸法分布測定. *応用地質*, **57**, 201–212. doi: 10.5110/jjseg.57.201
- Hunt, A. G. and Idriss, B. (2009) Percolation-based effective conductivity calculations for bimodal distributions of local conductances. *Philosophical Magazine*, **89**, 1989–2007. doi: 10.1080/14786430802660431
- Iglauer, S., Favretto, S., Spinelli, G., Schena, G. and Blunt, M. J. (2010) X-ray tomography measurements of power-law cluster size distributions for the nonwetting phase in sandstones. *Physical Review E*, **82**, 056315. doi: 10.1103/PhysRevE.82.056315
- Iglauer, S., Paluszny, A., Pentland, C. H. and Blunt, M. J. (2011) Residual CO<sub>2</sub> imaged with X-ray microtomography. *Geophysical Research Letters*, **38**, L21403. doi: 10.1029/2011GL049680
- 今村 勤 (2016) 物理とグリーン関数. 物理数学シリーズ4, 岩波書店, 東京, 278p.
- 石戸経士 (2005) 岩石の輸送特性と貯留層工学. *地学雑誌*, **114**, 885–900. doi: 10.5026/jgeography.114.6\_885
- 石崎貴裕・高井 治 (2013) ガラスへのはっ水処理. 表面技術, **64**, 425–428. doi: 10.4139/sfj.64.425
- Jiang, L., Nishizawa, O., Zhang, Y., Park, H. and Xue, Z. (2016) A novel high-pressure vessel for simultaneous observations of seismic velocity and in situ CO<sub>2</sub> distribution in a porous rock using a medical X-ray CT scanner. *Journal of Applied Geophysics*, **135**, 67–76. doi: 10.1016/j.jappgeo.2016.09.025
- Katz, A. J. and Thompson, A. H. (1985) Fractal sandstone pores: implications for conductivity and pore formation. *Physical Review Letters*, **54**, 1325–1328. doi: 10.1103/PhysRevLett.54.1325
- Klein, E., Baud, P., Reuschlé, T. and Wong, T-f. (2001) Mechanical behaviour and failure mode of bentheim sandstone under triaxial compression. *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy*, **26**, 21–25. doi: 10.1016/S1464-1895(01)00017-5
- 小暮哲也・北村圭吾・山田達也・西澤 修・薛 自求 (2011) 多孔質砂岩中の定常流動状態における水-超臨界CO<sub>2</sub>系の相対浸透率. *地学雑誌*, **120**, 944–959. doi: 10.5026/jgeography.120.944
- Kogure, T., Zhang, Y., Nishizawa, O. and Xue, Z. (2017) Migration mode of brine and supercritical CO<sub>2</sub> during steady-state relative permeability measurements at very slow fluid flow velocity. *Geophysical Journal International*, **211**, 1237–1253. doi: 10.1093/gji/ggx335
- Kogure, T., Zhang, Y., Nishizawa, O. and Xue, Z. (2018) Changes in migration mode of brine and supercritical CO<sub>2</sub> in imbibition process under steady flow state of very slow fluid velocities. *Geophysical Journal International*, **214**, 1413–1425. doi: 10.1093/gji/ggy210
- Krevor, S. C. M., Pini, R., Zuo, L. and Benson, S. M. (2012) Relative permeability and trapping of CO<sub>2</sub> and water in sandstone rocks at reservoir conditions. *Water Resources Research*, **48**, W02532. doi: 10.1029/2011WR010859
- 國枝 真・上田 晃・松岡俊文・岡津弘明・福中康博 (2012) 油-鉱物-水システムにおける濡れ性に関する研究—ミクロスケールでの接触角の測定—. *地学雑誌*, **121**, 31–38. doi: 10.5026/jgeography.121.31
- Kvamme, B., Kuznetsova, T., Hebach, A., Oberhof, A. and Lunde, E. (2007) Measurements and modelling of interfacial tension for water + carbon dioxide systems at elevated pressures. *Computational Materials Science*, **38**, 506–513. doi: 10.1016/j.commatsci.2006.01.020
- Lenormand, R., Touboul, E. and Zarcone, C. (1988) Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. *Journal of Fluid Mechanics*, **189**, 165–187. doi: 10.1017/S0022112088000953
- Leverett, M. C. (1941) Capillary behavior in porous solids. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, **142**, 152–169. doi: 10.2118/941152-G
- Li, K. (2010) Analytical derivation of Brooks–Corey type

- capillary pressure models using fractal geometry and evaluation of rock heterogeneity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **73**, 20–26. doi: 10.1016/j.petrol.2010.05.002
- Li, X., Boek, E., Maitland, G. C. and Trusler, J. P. M. (2012) Interfacial tension of (brines + CO<sub>2</sub>) (0.864 NaCl + 0.136 KCl) at temperatures between (298 and 448) K, pressures between (2 and 50) MPa, and total molalities of (1 to 5) mol·kg<sup>-1</sup>. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **57**, 1078–1088. doi: 10.1021/je201062r
- Li, M., Tang, Y., Bernabé, Y., Zhao, J., Li, X., Bai, X. and Zhang, L. H. (2015) Pore connectivity, electrical conductivity, and partial water saturation: network simulations. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **120**, 4055–4068. doi: 10.1002/2014JB011799
- Liu, Y., Xue, Z., Park, H., Kiyama, T., Zhang, Y., Nishizawa, O. and Chae, K.-S. (2015) Measurement of electrical impedance of a Berea sandstone core during the displacement of saturated brine by oil and CO<sub>2</sub> injections. *Journal of Applied Geophysics*, **123**, 50–62. doi: 10.1016/j.jappgeo.2015.09.024
- Madonna, C., Quintal, B., Frehner, M., Almqvist, B. S. G., Tisato, N., Pistone, M., Marone, F. and Saenger, E. H. (2013) Synchrotron-based X-ray tomographic microscopy for rock physics investigations. *Geophysics*, **78**, D53–D64. doi: 10.1190/geo2012-0113.1
- Mavko, G., Mukerji, T. and Dvorkin, J. (2009) *The Rock Physics Handbook. 2nd edition*, Cambridge University Press, 511p. doi: 10.1017/cbo9780511626753
- Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M. and Meyer, L., eds. (2005) *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, 442p.
- 中西 知 (2012) 画像診断を支えるComputed Tomography (CT) 技術. *応用物理*, **81**, 892–897. doi: 10.1147/oubutsu.81.11\_892
- 中野 司・中島善人・中村光一・池田 進 (2000) X線CTによる岩石内部構造の観察・解析法. *地質学雑誌*, **106**, 363–378. doi: 10.5575/geosoc.106.363
- 中島善人 (2005a) X線CTで岩石中の空隙をイメージする. *地学雑誌*, **114**, 1032–1043. doi: 10.5026/jgeography.114.6\_1032
- 中島善人 (2005b) X線CTで見る岩石中の空隙. *地学雑誌*, **114**, 口絵1. doi: 10.5026/jgeography.114.6\_Plate3
- Nakashima, Y. (2013) The use of sodium polytungstate as an X-ray contrast agent to reduce the beam hardening artifact in hydrological laboratory experiments. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, **61**, 347–352. doi: 10.2478/johh-2013-0043
- 西宮伸幸 (2011) 親水性と疎水性の定量表現. *化学と教育*, **59**, 144–147. doi: 10.20665/kakyoshi.59.3\_144
- 西澤 修・張 毅・伊藤拓馬・薛 自求・小暮哲也・木山 保 (2016) 岩石物性研究とCO<sub>2</sub>地中貯留I: キャピラリー圧支配領域でのCO<sub>2</sub>流動特性と各種スケールの不均質がトラッピングに及ぼす影響. *物理探査*, **69**, 127–147. doi: 10.3124/segj.69.127
- Nur, A., Mavko, G., Dvorkin, J. and Galmudi, D. (1998) Critical porosity: A key to relating physical properties to porosity in rocks. *The Leading Edge*, **17**, 357–362. doi: 10.1190/1.1437977
- 大森 努 (2004) EOS-SCx: 水, メタノール, 二酸化炭素の状態方程式から気相, 液相, 超臨界領域で密度, 熱力学量について計算. Vector, <https://www.vector.co.jp/vpack/browse/person/an030090.html> (閲覧日: 2025年7月25日)
- 奥山康子 (2016) SRCCSから10年. *GSI地質ニュース*, **5**, 35–44.
- 尾関智二 (2011) 質量吸収係数 (Mass Absorption Coefficient). *日本結晶学会誌*, **53**, 427. doi: 10.5940/jcrsj.53.427
- Patmonoaji, A., Muharrik, M., Hu, Y., Zhang, C. and Suekane, T. (2020) Three-dimensional fingering structures in immiscible flow at the crossover from viscous to capillary fingering. *International Journal of Multiphase Flow*, **122**, 103147. doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2019.103147
- Peksa, A. E., Wolf, K.-H. A. A. and Zitha, P. L. J. (2015) Bentheimer sandstone revisited for experimental purposes. *Marine and Petroleum Geology*, **67**, 701–719. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2015.06.001
- Perrin, J.-C. and Benson, S. (2010) An experimental study on the influence of sub-core scale heterogeneities on CO<sub>2</sub> distribution in reservoir rocks. *Transport in Porous Media*, **82**, 93–109. doi: 10.1007/s11242-009-9426-x
- Pini, R. and Benson, S. M. (2013) Simultaneous determination of capillary pressure and relative permeability curves from core-flooding experiments with various fluid pairs. *Water Resources Research*, **49**, 3516–3530. doi: 10.1002/wrcr.20274
- Prasad, M. and Manghnani, M. H. (1997) Effects of pore and differential pressure on compressional wave velocity and quality factor in Berea and Michigan sandstones. *Geophysics*, **62**, 1163–1176. doi: 10.1190/1.1444217
- Reynolds, C. A. and Krevor, S. (2015) Characterizing flow behavior for gas injection: Relative permeability of CO<sub>2</sub>-brine and N<sub>2</sub>-water in heterogeneous rocks. *Water Resources Research*, **51**, 9464–9489. doi: 10.1002/2015WR018046
- Rücker, M., Berg, S., Armstrong, R. T., Georgiadis, A., Ott,

- H., Schwing, A., Neiteler, R., Brussee, N., Makurat, A., Leu, L., Wolf, M., Khan, F., Enzmann, F. and Kersten, M. (2015) From connected pathway flow to ganglion dynamics. *Geophysical Research Letters*, **42**, 3888–3894. doi: 10.1002/2015GL064007
- Russell, T., Chequer, L., Borazjani, S., You, Z., Zeinijahromi, A. and Bedrikovetsky, P. (2018) Formation damage by fines migration: mathematical and laboratory modeling, field cases. In Yuan, B. and Wood, D. A., eds., *Formation Damage during Improved Oil Recovery: Fundamentals and Applications*, Gulf Professional Publishing, 69–175.
- 坂井 勝・取出伸夫 (2009) 水分保持曲線と不飽和透水係数の水分移動特性モデル. *土壌の物理性*, no. 111, 61–73. doi: 10.34467/jsoilphysics.111.0\_61
- Stauffer, D. and Aharony, A. (1992) *Introduction to Percolation Theory. 2nd edition*, Taylor & Francis, London, 192p.
- Suman, R. J. and Knight, R. J. (1997) Effects of pore structure and wettability on the electrical resistivity of partially saturated rocks; a network study. *Geophysics*, **62**, 1151–1162. doi: 10.1190/1.1444216
- 鈴木芳生・竹内晃久・上杉健太郎 (2011) シンクロトロン放射X線を用いたマイクロCTの現状. *Journal of Vacuum Society of Japan*, **54**, 47–55. doi: 10.3131/jvsj2.54.47
- 高安秀樹 (2010) フラクタル (新装版). 朝倉書店, 東京, 186p.
- Tekseth, K. R. and Breiby, D. W. (2024) 4D imaging of two-phase flow in porous media using laboratory-based micro-computed tomography. *Water Resources Research*, **60**, e2023WR036514. doi: 10.1029/2023WR036514
- Tekseth, K. R., Mirzaei, F., Lukic, B., Chattopadhyay, B. and Breiby, D. W. (2023) Multiscale drainage dynamics with Haines jumps monitored by stroboscopic 4D X-ray microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **121**, e2305890120. doi: 10.1073/pnas.2305890120
- Valavanides, M. S., Constantinides, G. N. and Payatakes, A. C. (1998) Mechanistic model of steady-state two-phase flow in porous media based on ganglion dynamics. *Transport in Porous Media*, **30**, 267–299. doi: 10.1023/A:1006558121674
- Virnovsky, G. A., Friis, H. A. and Lohne, A. (2004) A steady-state upscaling approach for immiscible two-phase flow. *Transport in Porous Media*, **54**, 167–192. doi: 10.1023/A:1026363132351
- Wilkinson, D. and Willemsen, J. F. (1983) Invasion percolation: a new form of percolation theory. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, **16**, 3365–3376. doi: 10.1088/0305-4470/16/14/028
- 薛 自求・中尾信典 (2008) CO<sub>2</sub> 地中貯留—世界各国の技術動向と政策動向および日本の課題—. *地学雑誌*, **117**, 722–733. doi: 10.5026/jgeography.117.722
- Yamabe, H., Tsuji, T., Liang, Y. and Matsuoka, T. (2015) Lattice Boltzmann simulations of supercritical CO<sub>2</sub>–water drainage displacement in porous media: CO<sub>2</sub> saturation and displacement mechanism. *Environmental Science and Technology*, **49**, 537–543. doi: 10.1021/es504510y
- 米本幸弘・功刀資彰 (2008) Youngの式の再考察. *日本伝熱学会論文集*, **16**, 49–60. doi: 10.11368/tse.16.49
- Zahasky, C. and Benson, S. M. (2019) Spatial and temporal quantification of spontaneous imbibition. *Geophysical Research Letters*, **46**, 11972–11982. doi: 10.1029/2019GL084532
- Zhang, Y., Nishizawa, O., Kiyama, T., Chiyonobu, S. and Xue, Z. (2014) Flow behaviour of supercritical CO<sub>2</sub> and brine in Berea sandstone during drainage and imbibition revealed by medical X-ray CT images. *Geophysical Journal International*, **197**, 1789–1807. doi: 10.1093/gji/ggu089
- Zhang, Y., Nishizawa, O., Kiyama, T. and Ziqui, X. (2015) Saturation-path dependency of P-wave velocity and attenuation in sandstone saturated with CO<sub>2</sub> and brine revealed by simultaneous measurements of waveforms and X-ray computed tomography images. *Geophysics*, **80**, D403–D415. doi: 10.1190/geo2014-0289.1
- Zhang, Y., Kogure, T., Nishizawa, O. and Xue, Z. (2017a) Different flow behavior between 1-to-1 displacement and co-injection of CO<sub>2</sub> and brine in Berea sandstone: Insights from laboratory experiments with X-ray CT imaging. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **66**, 76–84. doi: 10.1016/j.ijggc.2017.09.005
- Zhang, Y., Nishizawa, O., Park, H., Kiyama, T., Lei, X. and Xue, Z. (2017b) The pathway-flow relative permeability of CO<sub>2</sub>: Measurement by lowered pressure drops. *Water Resources Research*, **53**, 8626–8638. doi: 10.1002/2017WR020580
- Zhang, Y., Park, H., Nishizawa, O., Kiyama, T., Liu, Y., Chae, K. and Xue, Z. (2017c) Effects of fluid displacement pattern on complex electrical impedance in Berea sandstone over frequency range 104–106 Hz. *Geophysical Prospecting*, **65**, 1053–1070. doi: 10.1111/1365-2478.12451

( 受付 : 2025年7月25日 ; 受理 : 2026年3月26日 )

