

CO₂ 地中貯留における砂岩泥岩互層の遮蔽性能評価

徂徠正夫¹⁾・佐々木宗建¹⁾・藤井孝志¹⁾・加野友紀¹⁾・上原真一²⁾

1. はじめに

CO₂地中貯留において、地下深部の帯水層は有望な貯留層の一つである。ところが、我が国の帯水層は、砂岩と泥岩それぞれの薄い層が交互に堆積した地層（砂岩泥岩互層）を形成していることが一般的である。このような互層にCO₂を貯留する場合、各岩層で鉱物組成や粒径分布等の違いに依存して遮蔽性能やCO₂の流動性、さらには地化学プロセスまでが変化するため、単一の岩層の場合と比較してCO₂の挙動がより複雑になることが予想される。したがって、貯留後のCO₂の挙動を評価する際には、互層全体について、物理的、化学的両方の側面から体系的な解析を行うことが必要となる。

貯留後のCO₂の挙動は複雑かつ長期にわたるプロセスを含んでおり、直接観測することも困難であるため、通常その予測は数値シミュレーションに依存している。しかしながら、現行のシミュレーションには、種々の仮定や未知のパラメータが多数設定されているため、信頼性の向上に向けこれらの不確定性を排除していかなければならない。本稿では、これら未知のパラメータのうち、特に砂岩泥岩互層内での遮蔽性能を決定づける2つのパラメータ、すなわち、物理的観点からの毛管圧（スレッシュホールド圧）とより長期の化学的観点からの炭酸塩鉱物の反応速度について、現在取り組んでいる研究内容を紹介する。

2. 砂岩泥岩互層に対応したスレッシュホールド圧の測定

CO₂地中貯留では、浮力に起因してCO₂が上昇し地表に漏洩することを防止するために、泥岩やシルト岩のような低浸透性の岩層の下部にCO₂を注入することが想定されている。これらの岩層の下面では、CO₂にかかる上向きの圧力（単位面積当たりの浮力あるいは注入圧）と下向きの毛管圧が作用しているが、CO₂圧が毛管圧よりも大きくなると泥岩あるいはシルト岩内部にCO₂が浸透する。したがって、岩石の遮蔽性能は、CO₂が試料内部に浸透を開始する際の毛管圧であるスレッシュホールド圧を計測することにより評価される。しかし

ながら、スレッシュホールド圧は岩石内部の局所的な構造に支配されるため、天然の岩石ではその値に大きなばらつきが生じることが予想される。すなわち、対象とする岩石が取り得るスレッシュホールド圧の範囲を把握するためには、単一ではなく、多数の試料についての計測が不可欠となる。しかも、大規模なCO₂地中貯留の実施に際しては、広域的に遮蔽性能を評価する必要がある。ところが、現実的には貯留サイトにおいて採取できる岩石コアの数は限られており、必ずしもサイト全域にわたってコア試料を入手できる訳ではない。

これに対して、筆者らは、内部構造を制御した人工試料を用いて単純な系からより複雑な系へと順次拡張していくことにより、スレッシュホールド圧のばらつきを人為的に再現する手法を提案している（徂徠ほか、2011）。この手法を適用すると、岩石試料を手当たり次第に測定することなく、岩石が持ち得るスレッシュホールド圧のばらつきの範囲を予測することが可能となる。その第一段階として、砂岩泥岩互層が岩相に応じて異なる粒径分布を持つ点を踏まえ、シリカビーズからなる焼結体を作製し、粒径（0.1, 0.2, 0.5, 1, 5, 10 μm）を種々に変えることで浸透率を変動させた。CO₂の浸透実験は、地下1000 mの環境条件に相当する10 MPa, 40°Cにおいてあらかじめ試料内部に水を充填しておき、次に試料の下部からCO₂を10 MPaより高い圧力で段階的に加圧注入することにより行った。このとき、試料両端の差圧と水、CO₂それぞれの流量の測定に加えて、試料上面をカメラで観察した。

第1図に、0.1 μmの粒径試料を例として試料表面の観察結果を示す。はじめは毛管圧の効果によりCO₂は試料を貫通することができないが（第1図a）、CO₂を加圧させていくことにより、やがて試料表面からCO₂のブレイクスルーが起こる。この際、試料内部で粒子は比較的均質に充填されていたにも関わらず、CO₂のブレイクスルーは特定の1点から開始した。その後、差圧の増加に伴いこの点を通過するCO₂量が増加したが（第1図b）、さらに差圧を増加させていくと、ブレイクスルー点が徐々に増加し、最終的に表面全体が覆われた（第1図c）。本研究では、最初のブレイクスルーが確認されたときの差圧をスレッシュホールド圧として定義した。

得られた焼結体試料のスレッシュホールド圧と、別途水に対し

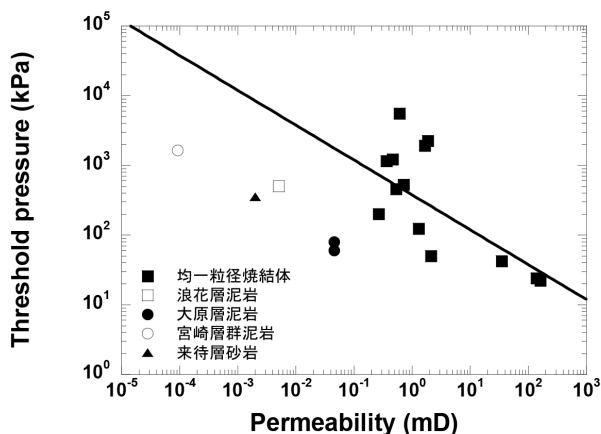
1) 産総研 地圏資源環境研究部門
2) 東邦大学理学部 生命圏環境科学科



第1図 試料表面からのCO₂のブレイクスルーの様子：a) ブレイクスルー前, b) 試料表面上1点からのCO₂のブレイクスルー, c) 試料全面からブレイクスルー。

て測定した浸透率の関係を第2図に示す。均一粒子の最密充填を仮定した場合には、両者のパラメータは両対数グラフ上で直線関係として表わされるが、実際には焼結体内部の粒子はランダムに充填しているため、測定値は最密充填直線の周囲に分散し、その傾向は低浸透率側でより大きくなっている。これまでの解析からは、試料の焼結条件により粒子の充填状態が変化し、粒子充填の不均質性が卓越すると直線の上側、全体的には均質であるが局所的に亀裂のような不均質構造が含まれる場合には直線の下側にくることが示唆されている。なお、第2図には各種堆積岩に対する測定結果も併せて示した。全般的に焼結体よりも下方にプロットされているが、これは天然の岩石に含まれる粒子のサイズや形状、鉱物組成が多様であることに起因している。言い換えると、これらの因子により岩石のスレッシュヨルド圧は大きく変動することになる。

このようなスレッシュヨルド圧の変動は、注入後のCO₂プルームの広がりや予測の際にどの程度影響するのであろうか。ここでは、層厚が100 mの砂岩層と泥岩層からなる砂岩泥岩互層を設定し、深度950～1050 mの砂岩層にCO₂を年間100万トンずつ50年間注入した場合のCO₂プルームを計算した。各層の鉛直方向の浸透率をそれぞれ10 mDおよび0.1 mDと仮定し、泥岩層のスレッシュヨルド圧に対して0.1 mDに対応した実験の上限値1.2 MPaと下限値150 kPaを与えて比較したところ、特に注入終了後の期間においてCO₂プルームの広がりや大きな影響がみられた。すなわち、スレッシュヨルド圧を高くした場合は、CO₂の大部分が長期にわたり注入層内に留まっていたのに対して（第3図a）、スレッシュヨルド圧を低くすると、CO₂は注入終了後も浮力により泥岩層内を上昇し注入終了から1000年後には1層上の砂岩層にまで到達した（第3図b）。このように、スレッシュヨルド圧の値は貯留後のCO₂挙動の予測に大きな影響を及ぼす。今後は岩石のスレッシュヨルド圧の変動範囲を決めることが課題となるが、次のステップ

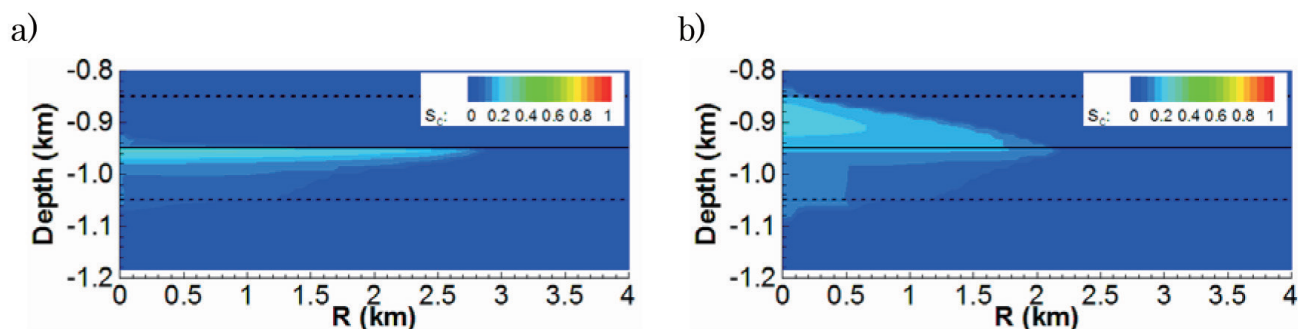


第2図 焼結体および各種堆積岩におけるスレッシュヨルド圧と浸透率の相関性（直線は球状粒子の最密充填を仮定した場合の計算値）。

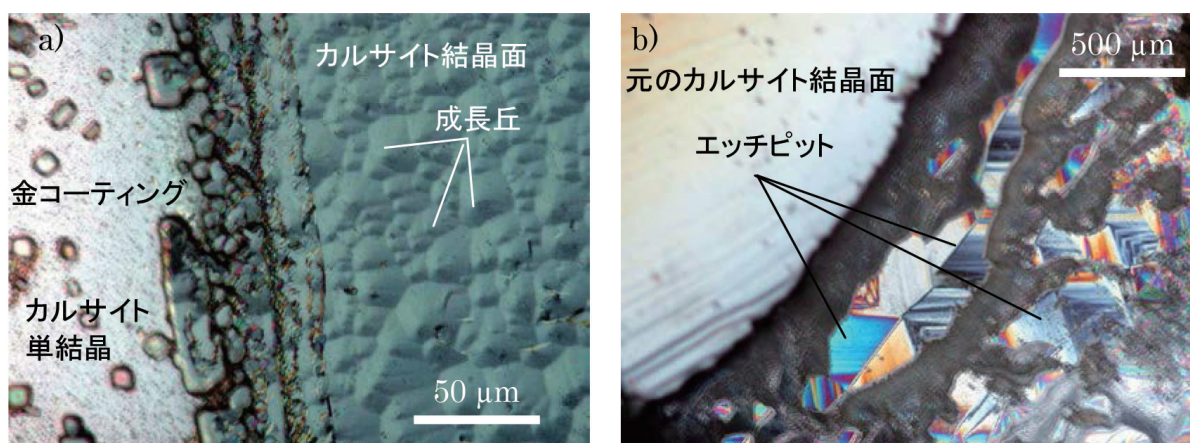
として、異なるサイズの粒子を混合することによる粒径分布の効果に加えて、粒子の形状、鉱物組成等がスレッシュヨルド圧に及ぼす影響についても検討を進めている。

3. 炭酸塩鉱物の現場反応速度の測定

帯水層に貯留されたCO₂は地層水に溶解して炭酸となり、周囲の岩石に含まれる鉱物を長期的な時間スケールで溶解させる。通常、鉱物の反応速度はきわめて遅いが、例外的に炭酸塩鉱物であるカルサイトやアラゴナイト（いずれも炭酸カルシウム）は反応性が高い。炭酸塩鉱物の溶解が砂岩泥岩互層の中で起こると、特に各層の厚さが薄い場合には、より上位の層への漏洩経路の形成につながる可能性がある。一方で、砂岩層中の鉱物から溶出した陽イオンが炭酸成分と結合することで炭酸塩鉱物の沈殿も起こり得る。この場合には、砂岩層の目詰まりにより遮蔽性能が強化される。このように、炭酸塩鉱物の反応はCO₂地中貯留に伴われる最も重要な化学プロセスの一つであり、その速度を知ることはCO₂地中貯留の地化学シミュレーションに



第3図 泥岩層のスレッシュヨルド圧の違いがCO₂ プルームに及ぼす影響（実線は砂岩層の上端、破線は泥岩層の上端を示す）：泥岩層のスレッシュヨルド圧が a) 1.2 MPa, b) 150 kPa.



第4図 カルサイト劈開面の微分干渉顕微鏡像：a) 増富温泉での成長実験（反応開始30分後）、b) 七里田温泉での溶解実験（反応開始336時間後）。

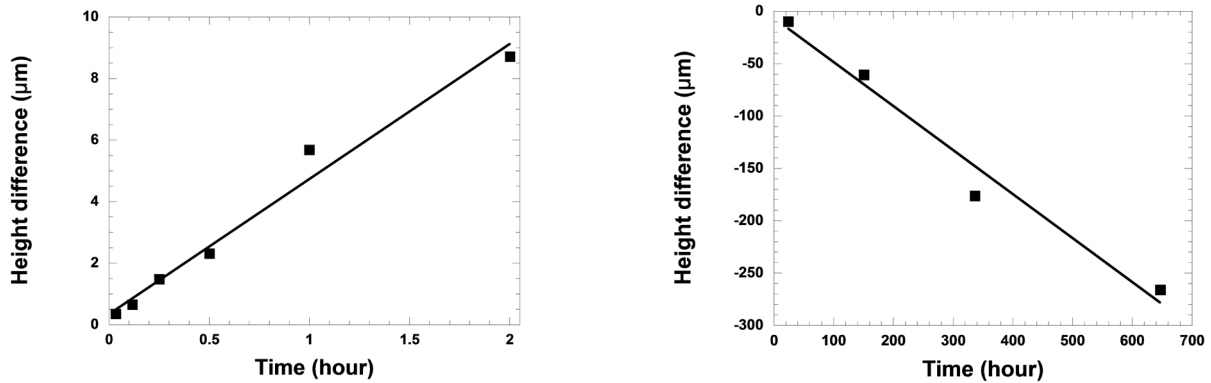
において不可欠となっている。

一般的に、実験室で鉱物の反応速度を計測すると、反応時間、表面積、表面状態（欠陥、コーティング）、間隙水組成、物質移動、生物作用等のさまざまな因子が影響することで、天然における反応速度と著しく乖離することが指摘されている（Blum and Stillings, 1995; White and Brantley, 2003）。そこで筆者らは、日本各地の炭酸泉や炭酸水素塩泉をCO₂地中貯留の模擬サイトとみなし、あらかじめ用意した炭酸塩鉱物試料をこれらの温泉水中で反応させることにより、現場での反応速度を求めることを試みている。これらの温泉には、炭酸塩鉱物が過飽和条件で成長する場合と未飽和条件で溶解する場合がそれぞれ含まれる。いずれのサイトにおいても、炭酸塩鉱物の劈開片試料を複数個、温泉水中に最長1ヶ月間浸漬させ、所定時間ごとに1個ずつ回収して劈開面の変化量を解析した。この際に、実験前後で変化しない基準面とするために、あらかじめ劈開面の一部について金コーティングあるいはゴム被覆を行った。

はじめに、第4図aに、山梨県増富温泉における過飽和温泉水中で反応させたカルサイト劈開面の微分干渉顕微鏡像を示す。実験開始直後から成長丘と呼ばれるピラミッド

型の成長パターンが多数形成し、これらの成長丘は時間の経過とともに拡大と合体を繰り返す様子が明らかとなった。ここで興味深いことに、金をコーティングした領域では、菱面体を呈するカルサイト単結晶が沈殿することが示された。このことは、結晶面上への均質な溶質のフラックスに対して、カルサイト結晶面では直接溶質が取り込まれて成長丘が形成するが、金コーティング面では溶質を取り込めないため、カルサイトが新たに核形成することを意味している。これに対して、第4図bに大分県七里田温泉における未飽和条件での実験結果を示す。ここでは実験時間が長く反応量が多かったために、第4図aと比較して画像のスケールが異なっている。この場合は、溶解パターンである逆ピラミッド型のエッチピットが形成し、時間の経過とともにエッチピットの拡大と合体が観察された。

次に、これらのカルサイト劈開面に対して、ナノレベルからの鉛直分解能を有する位相シフト干渉計およびレーザー顕微鏡を用いて基準面と反応面の段差量の計測を行った（Sorai *et al.*, 2007）。第5図に、第4図の実験に対応した段差量の経時変化を示す。段差量は、前者においては基準面からの成長としてプラスに、後者においては基準面



第5図 カルサイトの反応に伴う段差量の経時変化：a) 増富温泉での成長実験，b) 七里田温泉での溶解実験。

からの後退としてマイナスに表示した。第5図における近似直線の勾配からは、カルサイトの成長速度および溶解速度が、それぞれ $3.3 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ および $3.2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。ところが、地化学シミュレーションで一般的に用いられる米国地質調査所のデータベース (Palandri and Kharaka, 2004) に基づいて、同じ温度、pH条件での反応速度を抽出すると、成長速度は $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、溶解速度は $2.9 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となり、特に成長速度に関して今回の値の方が30%近く減少することが示された。上記のデータベースでは、温度、pHおよび飽和度のみの関数として反応速度が定義されており、溶液中に含まれる不純物の影響は考慮されていない。しかしながら、特にマグネシウムイオンの存在下では、カルサイトの核形成および成長が抑制されることが古くから知られており (例えば、Morse *et al.*, 2007)、今回の実験でも、主としてマグネシウムイオンに代表される微量溶存成分により成長速度が低下した可能性がある。一方で、溶解速度については実測値と計算値がほぼ同等であったことから、カルサイトの溶解プロセスに対する不純物効果は小さいことが予想される。

4. おわりに

CO₂地中貯留の実用化に向け、貯留後のCO₂の挙動を予測する手段として、数値シミュレーションが果たすべき役割は重要である。しかしながら、数値シミュレーションは多くの不確実性のもとに成り立っており、入力パラメータ1つの違いでその結果は大きく左右される可能性があることを忘れてはならない。本稿では、砂岩泥岩互層へのCO₂地中貯留に際してCO₂の挙動を特徴づける2つのパラメータに注目して、その計測結果を紹介した。ただし、これらのパラメータはあくまでも代表例にすぎない。今後、より一層数値シミュ

レーションの信頼性を上げていくために、実証試験でのモニタリング結果や室内実験、ナチュラル・アナログ研究などを適切に参照しつつ、不確実性の高いデータや仮定を一つ一つ地道に検証していくことが求められている。

文 献

- Blum, A. E. and Stillings, L. L. (1995) Feldspar dissolution kinetics. In White, A. F. and Brantley, S. L. eds., *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, Reviews in Mineralogy, **31**, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 291–351.
- Morse, J. W., Arvidson, R. S. and Lüttge, A. (2007) Calcium carbonate formation and dissolution. *Chem. Rev.*, **107**, 342–381.
- Palandri, J. L. and Kharaka, Y. K. (2004) A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. *U.S.G.S. Open File Report 2004-1068*, 64p.
- Sorai, M., Ohsumi, T., Ishikawa, M. and Tsukamoto, K. (2007) Feldspar dissolution rates measured using phase-shift interferometry: implications to CO₂ underground sequestration. *Appl. Geochem.*, **22**, 2795–2809.
- 徂徠正夫・船津貴弘・中山一夫 (2011) 超臨界CO₂に対する人工キャップロック試料のシール性能評価. 石油技術協会誌, **76**, 32–38.
- White, A. F. and Brantley, S. L. (2003) The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chem. Geol.*, **202**, 479–506.

SORAI Masao, SASAKI Munetake, FUJII Takashi, KANO Yuki and UEHARA Shinichi (2014) Evaluation of sealing performance of alternated sandstone and mudstone layers on CO₂ geological sequestration.