

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420847

研究課題名(和文)CO₂地中貯留におけるキャップロックの長期シール性能評価研究課題名(英文)Evaluation of caprock's sealing ability over the long term on geological CO₂ storage

研究代表者

徂徠 正夫 (Sorai, Masao)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・研究グループ長

研究者番号：30443196

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：CO₂地中貯留における長期的なキャップロックの遮蔽性能および貯留層への圧入性を調べるために、岩石が反応する際の水理特性の変化を検証した。種々の堆積岩試料を、地下1000 mの貯留層を想定して、10 MPa、40 の超臨界CO₂-水条件下で最長1カ月間反応させ、反応に伴う浸透率とスレッシュホールド圧(CO₂が初めて岩石を貫通するときの毛管圧)の変化を測定した。その結果、水理特性に及ぼす地化学的な影響は岩石種によって全く異なり、特に岩石の細孔径分布と鉱物組成(炭酸塩含有量)の関係が支配因子であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In order to evaluate caprock's sealing ability and injectivity into reservoir rocks over the long term on geological CO₂ storage, this study examined hydrological changes of various sedimentary rocks during geochemical reactions. The rock samples were reacted under conditions of 10 MPa and 40 for up to one month. Then their permeability and threshold pressure were measured. The threshold pressure is defined as the capillary pressure at the moment when CO₂ penetrates through a rock filled with water for the first time. The results showed that geochemical impacts to hydraulic characteristics strongly depend on rock types and that the relationship between the pore throat size distribution within rocks and mineral compositions (i.e., the carbonate content of rocks) is the controlling factor.

研究分野：地球化学

キーワード：CO₂地中貯留 キャップロック 遮蔽性能 地化学反応 浸透率 毛管圧 炭酸塩鉱物

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化対策の一つのオプションとして、発電所等から回収した人為起源の CO_2 を地下約 1000 m の地層に注入し、大気への放出を抑制する CO_2 地中貯留技術が検討されている。通常は、キャップロックと呼ばれる低浸透性の泥岩層で覆われた、空隙率の高い砂岩層（空隙を塩水が充填）が貯留層として選定されるが、地中貯留の実用化に向けては、地表への漏洩なしに貯留層が長期にわたり CO_2 を安全に保持できること、すなわちキャップロックの遮蔽性能を検証する必要がある。

ここで、 CO_2 の貯留メカニズムは以下のように考えられる。貯留層とキャップロックの界面では、 CO_2 に対する上向きの浮力と下向きの毛管圧が作用しており、浮力の方が大きくなると CO_2 がキャップロック内部に浸透を開始する。ただし、その場合でもキャップロック内部での CO_2 の浸透速度はきわめて遅いため、必ずしもただちに CO_2 の漏洩が始まる訳ではない。したがって、遮蔽性能は、完全静止の観点からは CO_2 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(P_c^{th})、もう少し動的な観点からは浸透率(k)を計測することにより評価される。

一方で、貯留層の間隙水に CO_2 が溶解すると炭酸水となり、数年から数 1000 年のスケールで岩石中の炭酸塩鉱物や長石を溶解させることになる。また、溶出した成分が CO_2 から離れた領域に拡散していくことで、泥岩中の粘土鉱物とイオン交換するのみならず、さらに長い時間スケール（数 100 年から数万年）では、泥岩間隙中で再び炭酸塩鉱物や粘土鉱物としての沈殿を起こす。これまで貯留サイトから採取された泥岩やその代替となるモデル岩石を対象として、遮蔽性能の評価が行われてきた。しかしながら、岩石の反応プロセスは上述のように時間スケールが非常に長いこともあり、試料の化学変化までを考慮に入れた解析はほとんど行われていない。

筆者らはこれまで P_c^{th} の変動の原因を特定することを目的として、球状シリカビーズからなる焼結体試料について P_c^{th} と k の関係を求めてきた[1, 2]。その結果、粒径や粒径分布、粒子パッキングの状態が P_c^{th} に及ぼす影響を定量的に明らかにすることに成功しつつある。また筆者らは、代表的な貯留層鉱物である長石について、 CO_2 地中貯留条件下での溶解速度の計測も行っており、地質学的時間スケールで進行する遅い化学プロセスについても知見と実験ノウハウを蓄積するに至っている[3, 4]。

2. 研究の目的

本研究では、前述の研究を統合することで、岩石が化学反応を受けた際の P_c^{th} および k の変化を明らかにすることを目的とする。ここでは、最もリスクの高いケースを想定する立

場から、反応速度が速い炭酸塩鉱物に注目し、岩石中でのその含有量の違いに依存して遮蔽性能がどこまで低下し得るのかを解析する。この際には、種類の異なる泥岩に加えて砂岩までを対象とし、キャップロックの遮蔽性能のみならず、貯留層内での浸透性にまで応用できるよう留意する。

本研究のポイントは、本来長時間を要する化学プロセスを、いかに現実的な時間内に試料に対して実現できるかにある。これに関して、一般的な P_c^{th} や k を計測するための円筒状試料に対する浸透実験では、 CO_2 と水の接触面積が配管径に規定される上に、生成した炭酸水の試料への浸透が一方での拡散に支配される。その結果、 CO_2 の間隙水への溶解から試料中鉱物の反応に至るまでの一連のプロセスを、同時に行わせることが困難であった。これに対して、試料サイズを最小限度まで小さくし、かつ浸透実験と同一の温度、圧力条件下であらかじめ試料を CO_2 溶存水中に浸漬しておくことにより、 CO_2 の溶液への溶解を短時間で行わせ、かつ試料内部まで反応を進行させることが可能となる。

本研究で得られる各種岩石の測定結果は、筆者らが焼結体試料について蓄積してきたデータセットと組み合わせることで、 P_c^{th} と k の相関性に関する重要な基礎情報となる。これらは、貯留した CO_2 の挙動予測シミュレーションの入力パラメータとしてのみならず、貯留サイトからの限られた岩石試料のデータのばらつきや信頼性のチェックに際して有用となる。一方で、反応に伴う遮蔽性能変化のデータについては、岩石中の炭酸塩含有量のみを指標として、追加の反応実験や数値シミュレーションなしに長期のキャップロックの性能を予測できることから、貯留サイト選定時の簡便な評価基準の一つになり得る。

CO_2 地中貯留の実施に向けては社会的な合意形成が不可欠であるが、そのベースとなるのが、長期間にわたる安定した CO_2 の貯留である。これに関して、ここで得られる成果は、比較的短期ではキャップロック鉱物の溶解に伴う漏洩リスクの評価に、より長期では遮蔽能力強化による安心材料としてそれぞれ寄与する。したがって、これまで不変と扱われてきたキャップロックの遮蔽性能に時間軸を与える本研究の意義は高いと考えられる。

3. 研究の方法

実験用試料として、日本各地の露頭から採取した浪花層(NM)、大原層(OM)および一志層群(IM)の泥岩、五日町層群泥灰岩(IR)、および大泊有孔虫砂岩(OS)と灰爪層石灰質貝層砂岩(HC)を選定した。偏光顕微鏡によるモード測定および粉末 X 線解析からは、IM 以外の全ての岩石が多かれ少なかれ炭酸塩鉱物（カルサイトもしくはドロマイト）を含んでいることが示された。特に IR、OS および

HC で、炭酸塩鉱物の含量が多くなっていた。

本研究では、CO₂ による反応プロセスと CO₂ の浸透プロセスを切り分け、反応実験を経た試料を用いて浸透実験を行った。いずれについても、地下 1000 m への CO₂ 地中貯留を想定し、圧力を 10 MPa、温度を 40°C に設定した。なお、この条件では CO₂ は超臨界状態となる。

初めに、超臨界 CO₂-水反応システムにより、閉鎖系での 1 ヶ月間の反応実験を行った (図 1)。反応に先立ち、岩石を直径 14 mm、高さ 10 mm の円筒状に成形した。個々の岩石に対して 4 個の試料を用意し、異なる時間別々に反応させた。反応時間は、168、336 および 672 時間とした。ここでは、岩石試料と純水 (30 ml) をオープン内に設置したステンレス製反応容器 (50 ml) 中にセットした。実験中はオープン内を 40°C に保持し、マグネティックスターラーにより溶液の連続攪拌を行いながら、超臨界 CO₂ で 10 MPa に加圧維持した。その後、所定の時間ごとに脱気、減圧して試料を取り出した。

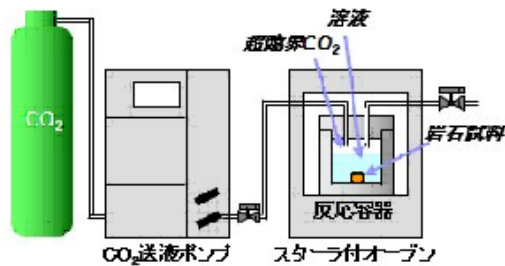


図 1. 超臨界 CO₂-水反応システム

次に、反応後の試料に対して、超臨界 CO₂ シール圧測定システムを用いて浸透実験を行った (図 2)。本システムは、水用および CO₂ 用の 2 台のシリンジポンプとオープン内に設置された試料セルから構成される。また、試料上面を斜め上方から常時モニターし録画することにより、試料からの超臨界 CO₂ のブレイクスルーの瞬間 (P_c^{th}) を厳密に定義することが可能となっている。実験に先立ち真空ポンプを用いて系内全体の脱気を行い、その後、溶液を充填させて一定時間保持した。 k については、室温条件下でシリンジポンプにより所定の差圧となるように試料に溶液を圧入し、その際の流速を計測した。このときの差圧として最低 3 条件を設定し、差圧と流速の関係に対する近似直線の勾配から浸透率を決定した。引き続き、段階昇圧法により P_c^{th} の測定を行った。ここでは、系全体を 10 MPa、40°C に設定し、試料上面の水の圧力を固定したまま、試料下面から CO₂ の圧力を約 10 kPa づつ段階的に増加させた。このとき、遮蔽性能に対する流動による動的な効果を排除するために、圧力増加後は差圧が安定するまで、次のステップに移らないように留意した。最終的に、観察窓を通して試料上面からの CO₂ のブレイクスルーが確認され

た時点での差圧に基づいて、 P_c^{th} を決定した。

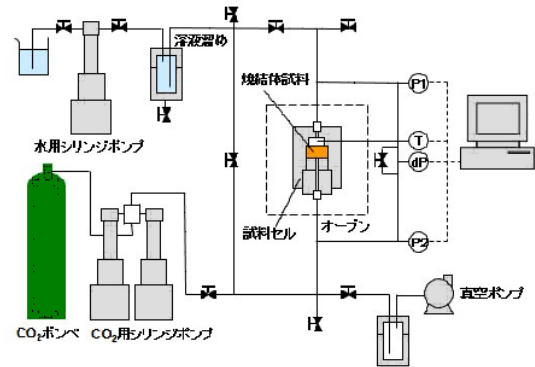


図 2. 超臨界 CO₂ シール圧測定システム

浸透実験終了後の各試料については、反応に伴う岩石内部の空隙の変化を調べるために、水銀ポロシメータによる細孔径分布測定を行った。また、反応時間ごとに採取した溶液について、陽イオンを ICP 発光分光分析法、陰イオンをイオンクロマトグラフィでそれぞれ定量分析を行った。

4. 研究成果

実験の結果、NM、OM および HC は 672 時間の反応でほとんど変化がみられなかった (図 3)。これらの岩石では Ca の溶出量が多かったことから炭酸塩鉱物の溶解が示唆されたが、流路の孔径に変化を及ぼすほどの体積変化は生じなかったと考えられる。

これに対して、その他の岩石では反応時間の経過と共に、 k が増加し、 P_c^{th} が減少した。 k の増加量は、672 時間後の IM および OS で 3 桁であるのに対して、IR では 7 桁に達した。対応する P_c^{th} は、OS、IM とともに 672 時間で約 1 桁減少した。IR は浸透性が極めて低く、反応前の P_c^{th} の計測ができなかったが (少なくとも 15 MPa 以上)、 k 同様に P_c^{th} についてもきわめて大きな低下が生じたと考えられる。特に IM および OS は、168 時間までの反応で大孔径側の流路体積が大幅に増加したことから、定常状態に到達する前にクラックが形成した可能性がある。なお、OS では比較的多量に含まれる炭酸塩鉱物が CO₂ 溶解水中で初期に急激に溶解したことも影響していると考えられる。一方、IR では、細孔径分布におけるピーク孔径が反応の経過と共に大孔径側に移動した。ピーク孔径が数 10 nm と小さいことから、炭酸塩鉱物のわずかな溶解でも孔径に相対的に大きな変化が生じたと考えられる。

このように、水理特性に及ぼす地化学的影響は岩石種によって全く異なり、特に細孔径と鉱物組成 (炭酸塩含有量) の関係が支配因子であることが示唆された。岩石の長期的な遮蔽性能に関する知見は不足しており、本成果はその第一段階として有用であると考えられる。一方、今回の実験では溶媒として純水を用いたため、本来地下で想定されるよ

りも激しく鉱物の溶解が進行した可能性がある。したがって、今後は地層水組成を模擬した塩水を適用することで、より現実に近い結果が得られるのみならず、一部の岩石で生じた定常状態前のクラック発生も抑制できるものと予想される。

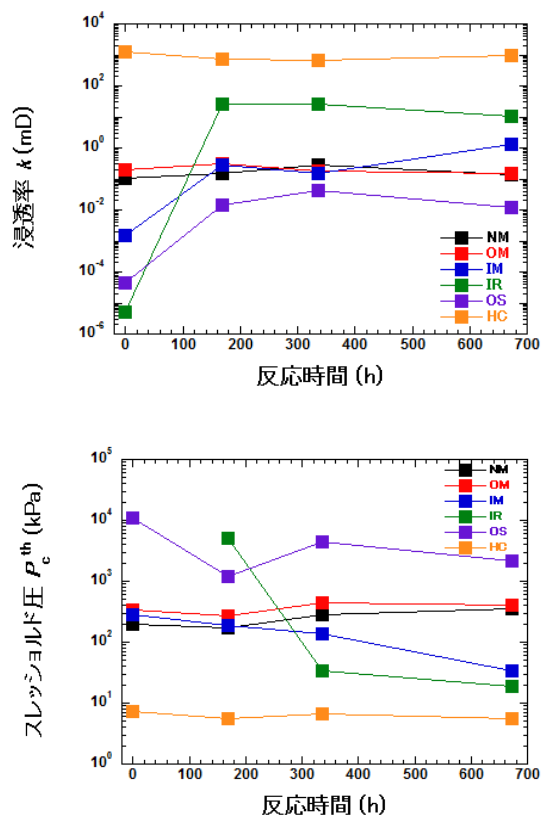


図 3. 反応に伴う遮蔽性能の変化：(上) k 、(下) P_c^{th}

また、今回は二次鉱物の沈殿を示唆する明瞭な証拠は得られなかったが、当初予定していた鉱物の溶解-沈殿の並行プロセスの実現の可否を含めて、再沈殿の起こり得る条件を検討することも課題である。この際には、岩石内部での反応領域の不均質性に注目し、岩石の空隙率変化と浸透率の関係について、従来の経験式の妥当性についても検証することが必要である。

ところで、今回の実験では反応を活性化させるために純水を用いたにも関わらず、クラックが形成した一部の岩石を除いて、泥岩では顕著な遮蔽性能の変化が認められなかった。反応時間が必ずしも十分でない点は留意する必要があるが、このことは、キャップロックにおいて鉱物の溶解による流路の形成あるいは拡大が起こりそうもないことを示唆している。これに対して、地化学反応に伴う鉱物表面の変化が遮蔽性能に影響を及ぼす可能性がある。すなわち、 P_c^{th} は接触角の余弦の関数であるため、 45° 以上では接触角のわずかな増加により P_c^{th} が敏感に低下することが予想される。実際に、最近の研究から

は超臨界 CO_2 -水系での鉱物表面の接触角は必ずしも 0° ではなく、 45° を超えるケースもたびたび報告されている[5]。したがって、炭酸水により鉱物表面がわずかに溶解して別の表面が現れる、あるいは二次鉱物が既存の表面を覆うことにより、接触角が変化することが想定される。これはあくまでもアイデア段階であるが、今後、地化学プロセスに伴う鉱物表面の濡れ性変化と遮蔽性能への影響を詳細に検討する必要がある。

<引用文献>

- [1] 徂徠 正夫, 船津 貴弘, 中山 一夫, 超臨界 CO_2 に対する人工キャップロック試料のシール性能評価, 76, 2011, 32-38
- [2] 徂徠 正夫, 古宇田 亮一, シール性能パラメータとしての毛管圧 - 石油探鉱から CO_2 地中貯留への展開 -, 地学雑誌, 121, 2012, 13-30
- [3] Sorai, M., Ohsumi, T., Ishikawa, M., Tsukamoto, K., Feldspar dissolution rates measured using phase-shift interferometry: Implications to CO_2 underground sequestration, Applied Geochemistry, 22, 2007, 2795-2809
- [4] Sorai, M., Sasaki, M., Dissolution kinetics of anorthite in a supercritical CO_2 -water system, American Mineralogist, 95, 2010, 853-862.
- [5] Iglauer, S., Pentland, C. H., Busch, A., CO_2 wettability of seal and reservoir rocks and the implications for carbon geo-sequestration, Water Resources Research, 10.1002/2014WR015553

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- (1) 徂徠 正夫, 地化学反応が遮蔽性能に及ぼす影響に関する予備的検討, JpGU-AGU Joint Meeting 2017, 2017 年 5 月 20 日, 幕張メッセ (千葉県・千葉市)
- (2) Sorai, M., Evaluation of geochemical impacts on caprock's sealing performance, GHGT-13, 2016 年 11 月 16 日, ローザンヌ (スイス)
- (3) Sorai, M., Sealing performance of rocks reacted in a supercritical CO_2 -water system, The 8th KIGAM-AIST Joint Workshop on CO_2 Geological Storage, 2015 年 12 月 22 日, 釜山 (韓国)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徂徠 正夫 (SORAI, Masao)

産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・研究グループ長

研究者番号：30443196