

## 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

西澤 修\*・張 毅\*・伊藤拓馬\*・薛 自求\*・小暮哲也\*\*・木山 保\*

### 要 旨

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 地中貯留 (Carbon Capture and Storage: CCS) では、地下深部の多孔質砂岩を母岩とする帯水層が最大の貯留ポテンシャルを持つ。貯留層の温度・圧力条件を室内で再現し、多孔質砂岩試料を用いて岩石中の CO<sub>2</sub> と塩水間の置換メカニズムと置換時の物性変化を調べる実験は、貯留層中の CO<sub>2</sub> の移動とトラッピングのメカニズムを知る手がかりを与える。本解説では、高解像度 X 線 CT 装置を用いた実験から明らかになった砂岩中の CO<sub>2</sub> と塩水間の置換メカニズムを議論し、引き続き解説で置換時の地震波速度変化のメカニズムを議論する。多孔質砂岩中の CO<sub>2</sub> 塩水間の置換流動はキャピラリー圧に支配されており、実験結果はキャピラリー圧の影響を考慮して解釈される。さらに岩石中の空隙分布の不均質から貯留層周辺の地質構造に到るまでの、ミクロスケールからマクロスケールの不均質も CO<sub>2</sub> の流動とトラップに影響する。キャピラリー圧と貯留層の岩石学・堆積学的調査で明らかになった不均質性をもとに実験結果を解釈し、次に列記する知見を得た。1. 岩石内部では mm スケールで孔隙の分布様態が変動し、この種の不均質が CO<sub>2</sub> 流路の偏在を引き起こす。2. CO<sub>2</sub> と塩水の 2 相が同時に流動する場合、CO<sub>2</sub> の移動とトラッピングは岩石中の孔隙分布の異方性と流動方向相互の関係に依存する。3. これらの現象は岩石内部のキャピラリー圧が場所により異なるためである。4. CO<sub>2</sub> は孔隙中でクラスターを形成し、クラスターの大きさが移動とトラップを支配する。5. CO<sub>2</sub> クラスターは CO<sub>2</sub> 注入時には大きく塩水注入時は小さくなる。6. 野外の貯留層にはスケールの異なる各種の不均質が存在し CO<sub>2</sub> の移動とトラッピングに影響を与える。7. 貯留層とその周辺に割れ目や巨大な孔隙の連なるチャンネルの存在が想定され、ここでの CO<sub>2</sub> の流動にはキャピラリー圧は影響しない。

**キーワード:** CO<sub>2</sub> 地中貯留・トラッピングメカニズム・多孔質岩石・キャピラリー圧・X 線 CT

### 1. はじめに

人類が排出する CO<sub>2</sub> を回収し地下に貯留する CCS (Carbon Capture and Storage) は、地球規模の気候変動の主因と考えられている大気中の CO<sub>2</sub> 削減のため、現行技術で実現可能な即効性の高い手法である (Metz et al., 2005)。火力発電所やセメント工場などの大規模 CO<sub>2</sub> 排出源周辺の地下に CO<sub>2</sub> を貯留すれば輸送経費等

の経済的負担も少ない。

地下 1000 m 以深の多孔質岩石を母岩とし、農・工業に利用価値の低い高濃度塩水を含む深部帯水層は世界各地に広く分布し、貯留層としてのポテンシャルが大きい (Koide et al., 1992; van der Meer, 1992; Gunter et al., 1993; Holloway and Savage, 1993; Korbol and Kaddour, 1994)。深部帯水層への CO<sub>2</sub> の圧入は現行技術で可能としても、貯留層での CO<sub>2</sub> の挙動が把握できなければ、

2015 年 9 月 30 日原稿受付 ; 2016 年 1 月 7 日受理

\* 公益財団法人地球環境産業技術研究機構  
〒619-0292 木津川市木津川台 9-2

\*\* 島根大学総合理工学部地球資源環境学科  
〒690-8504 島根県松江西市西川津町 1060

CO<sub>2</sub> の漏洩や移動など、貯留の確実性と安全性に関わる予測は困難である。また、岩石にはさまざまなスケールの不均質が存在し、不均質が岩石中の CO<sub>2</sub> の状態に及ぼす影響を理解しなければ、貯留ポテンシャルの予測は精度を欠く。これらの課題に関する科学的知見を得るため、多孔質岩石中の CO<sub>2</sub> の挙動を調べる実験的研究が世界中の多くの国や企業で行われている。さらに、岩石中の CO<sub>2</sub> の挙動が岩石の物性に与える影響を調べれば、貯留層中の CO<sub>2</sub> の挙動を知るための物理探査手法の有効性を議論できる。

岩石に CO<sub>2</sub> を圧入する過去の多くの実験は、CO<sub>2</sub> が孔隙中の塩水を置換しながら移動するキャピラリー圧卓越領域で行われている。いっぽう、岩石の浸透率計測などは、多くが粘性卓越領域のダルシー流動を観測している。流体が移動する際のキャピラリー圧による抵抗と粘性抵抗のどちらが卓越しているかは、岩石中でネットワークを形成する孔隙の大きさや割れ目の幅と CO<sub>2</sub> の泡の大きさとの関係によって決まり、実験結果の解釈では、流動メカニズムの違いが考慮されなければならない。

貯留層中の CO<sub>2</sub> の挙動を調べる上で、孔隙径や鉱物粒子径のミクروسケール ( $\mu\text{m}\sim\text{mm}$ ) での解析や、多孔質岩石内部の孔隙率や飽和度のミナスケール (mm オーダー前後) でのマッピングは有用である。X 線 CT 装置を用いて多孔質岩石の状態を維持したままイメージングすること (in-situ imaging) により、岩石中の CO<sub>2</sub> や塩水の動きがマイクロあるいはミナスケールの分解能で明らかになる。貯留層の物理条件を再現して、X 線 CT 装置による流体流動のイメージングと物性計測を同時に行えば、CO<sub>2</sub> 飽和度と岩石物性の関係など、物理探査データの解釈に利用できる貴重な情報が得られる。

我々は 2010 年度から高速・高解像度医療用 X 線 CT 装置を用いて岩石内での塩水と CO<sub>2</sub> の分布をマッピングするため、圧力容器など周辺装置の開発と実験手法の改良を行ってきた。また、岩石内部の CO<sub>2</sub> 分布のマッピングと同時に物性の計測も行った。本解説 (解説 I) とこれに続く解説 (解説 II) では、医療用 X 線 CT 装置を用いた一連の実験的研究で得られた岩石中の CO<sub>2</sub> の挙動と、CO<sub>2</sub> の挙動に関連した岩石の物性に関する実験結果とその考察を記す。

本解説 (I) では、CO<sub>2</sub> を貯留層内に物理的にトラップする (物理トラッピング) メカニズムに関する実験的研究とその意義を述べ、砂岩内部の不均質や貯留層周辺の不均質がトラッピングに及ぼす影響を考察する。さらに解説 II では、CO<sub>2</sub> と塩水を含む砂岩の P 波速度と CO<sub>2</sub> 飽和度の同時計測によって、CO<sub>2</sub> 飽和度と貯留層を伝播する地震波速度との関係を明らかにする。

## 2. 物理トラッピングのメカニズム

地中貯留に適した帯水層の母岩は、一般に水成層の多孔質砂岩であるため、本解説は水成層の砂岩を対象とする。通常、水成層の砂岩は泥岩層と互層を形成する。CO<sub>2</sub> 貯留層の選定で最初に考慮されるのは、砂泥互層のような地質的規模のマクروسケール不均質によるトラッピングである。いっぽう、砂岩には堆積環境を反映したメソスケール (1 cm $\sim$ 数 cm) からミナスケール (0.1 mm $\sim$ 数 mm) にいたる不均質構造が存在し、砂岩内部の CO<sub>2</sub> の挙動に深く関わっていることが最近の研究から明らかになった。さらに、砂岩には径 100  $\mu\text{m}$  以下の孔隙が存在し、帯水層では孔隙を塩水が満たす。CO<sub>2</sub> 貯留時には CO<sub>2</sub> が砂岩中の孔隙を満たした塩水を置換するので、孔隙や孔隙ネットワークのレベルで生じるミクروسケールの現象を調べることも実験の重要な役割である。

### 2.1 CO<sub>2</sub> クラスタと岩石の不均質

砂岩中の CO<sub>2</sub> は塩水との置換を繰り返して移動するか、塩水を置換できなくなってトラップされるかのいずれかである。長期的には CO<sub>2</sub> が水に溶解、さらに塩水中の金属イオンと反応して炭酸塩鉱物として固定され、大気中に戻ることなく隔離される。これが現在想定されている CO<sub>2</sub> 地中貯留のシナリオである (Metz et al., 2005)。Fig. 1 はこのシナリオに基づく各トラッピングメカニズムの寄与の度合いを時間 (対数) に対して示している。

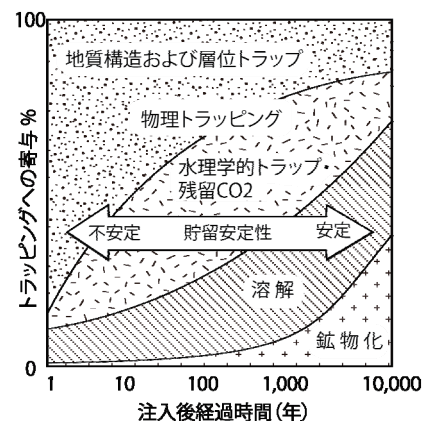


Fig.1. CO<sub>2</sub> trapping mechanisms at storage sites. Physical, chemical and mineralogical trapping mechanisms are expected. Physical trapping includes geological (structural and stratigraphic) trapping, hydrological trapping and irreducible gas saturation trapping. Modified from Metz et al. (2005).

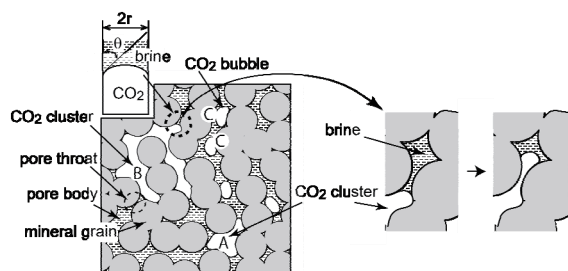


Fig.2. CO<sub>2</sub> blobs in brine saturate rock. CO<sub>2</sub> occupies pore spaces as clusters (A and B) or stays as small bubbles (C) surrounded by brine. The right small panels indicate CO<sub>2</sub> displacement into the neighboring pore body through a narrow pore throat when CO<sub>2</sub> pressure exceeds the capillary pressure at the pore throat.

Fig. 1 の中で地質構造および層位によるトラッピングと水理的トラップ・残留 CO<sub>2</sub> は物理トラッピングと呼ばれる。物理トラッピングのメカニズムを知るには、多孔質岩石中の CO<sub>2</sub> 存在形態を見なければならぬ。Fig. 2 は多孔質岩石の孔隙に存在する CO<sub>2</sub> の様態を示す。CO<sub>2</sub> の泡のサイズが大きければ、Fig. 2 A, B のように複数の孔隙 (pore body) や孔隙を連結する狭い隙間 (pore throat) に広がって CO<sub>2</sub> が存在する。本解説では、複数の孔隙にまたがって存在する CO<sub>2</sub> を CO<sub>2</sub> クラスター (CO<sub>2</sub> cluster) と呼ぶ (孔隙ネットワークに含まれる塩水を CO<sub>2</sub> が「こぶ」のような形で遮断するため、ganglion と称されることもある (Wang et al., 2013))。CO<sub>2</sub> が Fig. 2 A, B の状態で存在する場合、となりの孔隙に侵入して、そこにある塩水を置換しなければ移動できない。CO<sub>2</sub> のクラスターが塩水を置換して移動するには、CO<sub>2</sub> クラスターの圧力が塩水と CO<sub>2</sub> の泡の境界に働くキャピラリー圧 (毛管圧) を越えなければならない。いっぽう、Fig. 2 C のように、CO<sub>2</sub> の泡が孔隙ネットワークや割れ目の幅より十分に小さい場合もあるだろう。このとき、CO<sub>2</sub> は塩水中の泡として扱うことができ、塩水は CO<sub>2</sub> を含んだまま流れることができる。また、泡は浮力によって割れ目の中を上方に移動できる。したがって、CO<sub>2</sub> の流動では孔隙 (pore body, pore throat) を占める CO<sub>2</sub> クラスターの大きさと、pore body や pore throat の広さや幅との関係が重要である。

キャピラリー圧は、流体が接触した際の基質 (substrate) となる岩石中の鉱物粒子 (砂岩では主に石英) への濡れ性の差によってできる流体間の接触角、CO<sub>2</sub> と塩水の界面での張力、および孔隙を毛管でモデル化したときの半径で表される (Fig. 2 の毛管図、および

次節(2) 式)。粘性流動では圧力勾配によって粘性の高い流体も徐々に移動するので、流動を規制する閾値は存在しないが、キャピラリー圧が関与する流動では CO<sub>2</sub> の圧力がキャピラリー圧で決まる閾値以上でなければ CO<sub>2</sub> は動けない。砂岩内部の CO<sub>2</sub> の流動は、キャピラリー圧に支配された置換という素過程に支配されていることに注意する必要がある。

## 2.2 物理トラッピングの詳細

Fig. 1 に示す地質構造および層位トラッピングとは、貯留層内部や上部に泥岩層が存在し、この層によって CO<sub>2</sub> の移動が妨げられる現象である。泥岩層は孔隙径が非常に小さく、CO<sub>2</sub> が塩水を置換して侵入するためのキャピラリー圧が非常に大きいため、CO<sub>2</sub> は上部の泥岩層に侵入できない。水理的トラップとは、孔隙中の CO<sub>2</sub> によって塩水の流路が塞がれ、CO<sub>2</sub> と塩水との不混和流体 (CO<sub>2</sub> を含む塩水塊) が移動しにくくなって貯留層に長く留まる現象である。この現象は相対浸透率の低下として知られているが、詳細は 5 節で議論する。残留 CO<sub>2</sub> は、周囲の塩水が CO<sub>2</sub> をトラップした地層に侵入して大部分の CO<sub>2</sub> を流し出しても、岩石中になお少量の CO<sub>2</sub> が残留ガスとして残ることを指す。

物理トラッピングの持続時間は、貯留サイトの地質構造や岩石の状況に依存するが、CO<sub>2</sub> 圧入直後から数 10 年～数 100 年にわたり機能すると考えられ、Fig. 1 に示す寄与率の時間変化が推定された。また、Fig. 1 に示された物理トラッピングの二つのメカニズムの寄与率は貯留層や周辺環境の違いによっても変化する。

貯留ポテンシャル算出にあたっては、CO<sub>2</sub> が空隙中の塩水を押し出して置換する割合を知る必要がある。これまでの研究によると CO<sub>2</sub> が塩水を 100% 置換するのではなく、CO<sub>2</sub> は砂岩の空隙の一部を満たすだけである。貯留層岩石中での CO<sub>2</sub> の割合は流量レートなどいくつかの条件に依存する。さらに、一見均質に見える岩石でも、1～数 mm の間隔で孔隙サイズの分布がわずかに異なる領域が層や塊で存在し、こうした小規模の弱い不均質が岩石内部の CO<sub>2</sub> 飽和度を支配する (Perrin and Benson, 2010; Shi et al., 2011; Zhang et al., 2014; Kogure et al., 2015)。

貯留層内部での CO<sub>2</sub> のトラッピングは、岩石内部の不均質とキャピラリー圧の二つの要因に支配される現象である。我々の実験によると、貯留層で想定される CO<sub>2</sub> の流速で残留ガスとして残るのは 5～10% で、さほど大きい値ではない。しかし、5 節で述べるように、CO<sub>2</sub> を含む塩水塊の流動の際に岩石は 50% 近い CO<sub>2</sub> を保持するため、塩水塊の流動が CO<sub>2</sub> によって妨げられ長時間移動できなければ、貯留層には相当量の CO<sub>2</sub> が保持される。



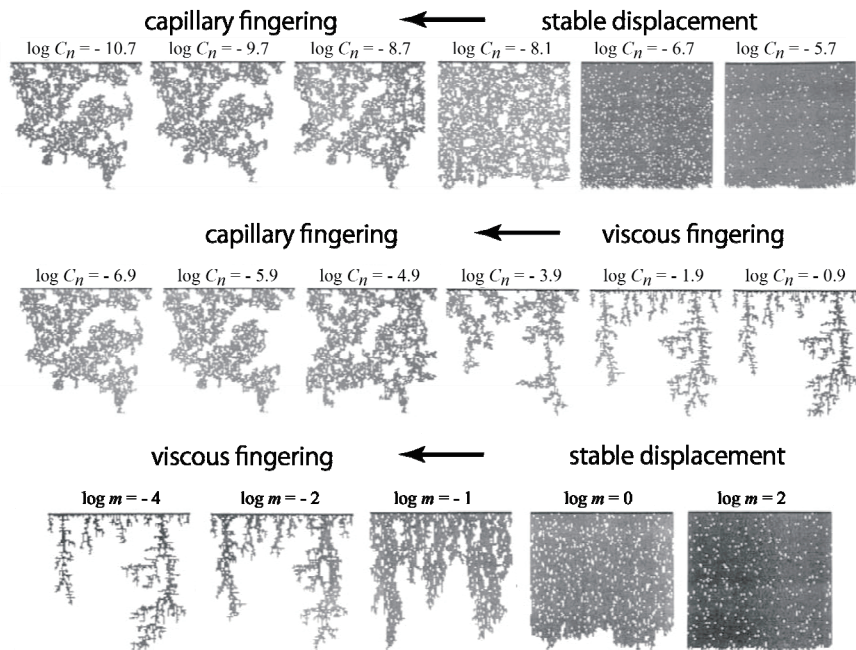


Fig. 3. Flow patterns in porous media. Three typical flow patterns appear in porous media: stable displacement, viscous fingering, and capillary fingering. The upper panel show the case for  $\log m = \log(\mu_1/\mu_2) = -4.7$ , where  $\mu_1$  and  $\mu_2$  are the viscosities of displacing and displaced fluids, respectively. The mid panel is for  $\log m = 1.9$ . The bottom panel indicates for different  $\log m$  for the same capillary number,  $C_n = 0$ . Definition of capillary number is given by equation (1). Modified from Lenormand et al. (1988).

### 3. 貯留層における CO<sub>2</sub> の流路形成と飽和度

砂岩中の CO<sub>2</sub> の流動素過程は、孔隙ネットワーク内部での不混和流体間の置換現象である。土壌学では空気による土壌水の置換を、石油分野では地下の石油を水蒸気や CO<sub>2</sub> で置換回収することを **drainage** と呼んでいる。一般化して、岩石に対する濡れ性の高い孔隙中の水や油を、より濡れ性の低い別の流体で置換することを **drainage** と呼ぶ。いっぽう、濡れ性の高い流体が岩石に浸透する現象を **imbibition** と呼び、乾燥した土壌や岩石への淡水や塩水の浸透を意味する。CO<sub>2</sub> 地中貯留でも同様に、濡れ性の低い CO<sub>2</sub> が塩水を含んだ岩石へ侵入する場合、および塩水が再度侵入する場合を、それぞれ、**drainage**, **imbibition** と呼ぶ。地下深部の貯留層では CO<sub>2</sub> は超臨界状態である。また、岩石に CO<sub>2</sub> と塩水の不混和流体を注入し、注入前に比べて CO<sub>2</sub> 飽和度が増加あるいは減少した場合も、それぞれ **drainage**, **imbibition** と呼ぶ。

CO<sub>2</sub> 貯留は CO<sub>2</sub> による **drainage** から始まり、粘性の低い CO<sub>2</sub> がより粘性の高い (約 100 倍) 塩水を置換して移動する。CO<sub>2</sub> **drainage** の際に形成される流路パターンと流路形成のメカニズムは、貯留層での CO<sub>2</sub> の挙動を理解する上で重要である。また、**imbibition** は圧入終了後に地下水の移動を模したものと考えることができる。本節では多孔質岩石の CO<sub>2</sub> **drainage** で形成され

る流路を考える。

#### 3.1 多孔質岩石中の不混和流体が形成する流路パターン

多孔質岩石中での不混和流体の置換流動では、流動条件の違いによって Fig. 3 に示す **stable displacement**, **viscous fingering** および **capillary fingering** の 3 種の流路パターンが現れる (Lenormand et al., 1988)。

各パターンの発生条件は、置換側、被置換側流体の粘性係数と、置換側流体と被置換側流体との境界での表面張力、および置換側流体の流速に依存する。置換側流体の粘性係数、流速および境界の表面張力との関係は以下のキャピラリー数 (Capillary Number:  $C_n$ ) と呼ばれる無次元量 (無単位数) で表現される。

$$C_n = v\eta/\gamma \quad (1)$$

$v$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$  はそれぞれ、置換流体の多孔質岩石内での流速、粘性係数、不混和流体の界面での張力 (interface tension, または surface tension) である。流速が大きいと置換流体の中央部と壁側との間の速度勾配が大きくなり、管を流れる流体の形状が崩れて界面の形を保てないが、流速が小さいと表面張力によって界面の形を保ちながら流動する。 $C_n$  は置換流体が界面の形状を維持できるかどうかの目安である。Fig. 3 の上、中段は置換、被



置換流体の粘性係数の比が等しく、キャピラリー数が変化した場合、最下段はキャピラリー数が等しく粘性係数比が変化した場合である。

viscous fingering では置換フロントが枝わかれを繰り返して流路が形成される。ここでは流路となる場所の界面の形が壊され、置換流体は粘性抵抗に抗して高速で移動する。これに対し、capillary fingering では viscous fingering と同様、枝分かれした置換パターンが形成されるが、形状は viscous fingering より複雑で、置換フロントの背後に流路に囲まれた未置換領域が現れる。capillary fingering は流路先端の界面の形状を維持しながらの置換流動である。stable displacement では置換フロントはほぼフラットに進展し、置換フロント通過後に置換流体の割合が急激に大きくなるが、未置換領域が僅かに存在する。フロント背後に被置換流体が残る理由は、置換流体が被置換流体の出口を塞ぐ形で被置換流体をトラップするためである。stable displacement は主として粘性流動の領域にあり、キャピラリー圧の影響は小さく、流路先端で界面の形状はほぼ保たれている。後で示すように、貯留層への CO<sub>2</sub> の圧入は stable displacement の発生条件を満たしていない。したがって、貯留層内の CO<sub>2</sub> 浸透領域と未浸透領域はフラットな境界で区分されているわけではない。弾性波速度や比抵抗などの物性は流動パターンの影響を受けるため、地下の CO<sub>2</sub> 挙動を物性から把握するためには、流動パターンと物性との関係も知る必要がある。

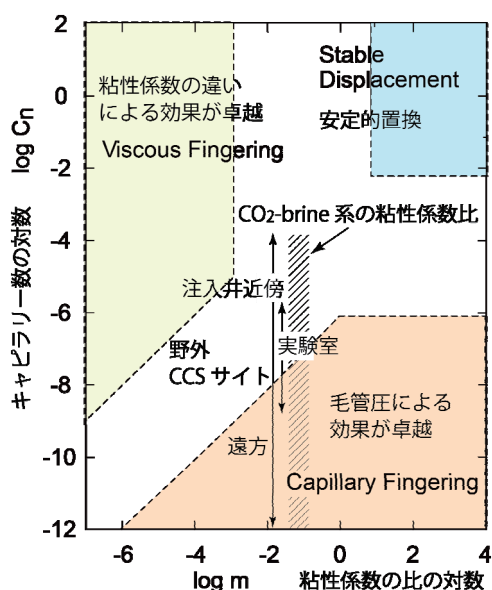


Fig.4. Drainage phase diagram. Modified from Lenormand et al. (1988) and Yamabe et al. (2015)

それぞれの流動パターン形成の条件は、Fig. 4 で図示され、drainage phase diagram と呼ばれる (Lenormand et al., 1988)。両軸は対数で表示され、縦軸は置換流体のキャピラリー数、横軸は置換流体と被置換流体の粘性係数の比である。置換流体の粘性係数が被置換流体の粘性係数より著しく低い場合は viscous fingering、また、置換流体のキャピラリー数が著しく低い場合は capillary fingering となる。stable displacement は置換流体のキャピラリー数が大きく、置換側流体の粘性係数が被置換側のものより大きいほぼ等しいときに現れる。乾燥したレンガや砂岩に水が浸透するとき、多くの場合 stable displacement であり、我々が日常見慣れた置換パターンである。

図の中で示された各フローパターンの境界はおおまかな目安である。流路の狭いネットワークは浸透率が小さく流体の流速も小さくなって置換時の界面は安定する。いっぽう、流路が広い場合に界面を安定させるためには、流速を小さくする必要がある。孔隙ネットワークにおける界面の安定性はキャピラリー数で記述すれば孔隙ネットワーク中の流路幅によって大きく変化しない。したがって、Fig. 4 に示された境界は、砂岩の粒度などには大きく依存しないため、均質な砂岩であれば一般に適用できる。

### 3.2 貯留層における CO<sub>2</sub> と塩水の状態

一般の貯留層では温度、圧力とも CO<sub>2</sub> の臨界点 ( $P_c = 7.4 \text{ MPa}$ ,  $T_c = 31.1^\circ\text{C}$ ) より大きく、CO<sub>2</sub> は超臨界状態となる。したがって、貯留層で塩水を置換するのは超臨界状態の CO<sub>2</sub> である。超臨界状態ではエントロピー変化は連続となり、臨界温度・圧力以下で現れる気体と液体の共存領域 (密度の不連続変化) は消滅し、圧力一定のときの温度上昇に伴う密度変化は変曲点を持つ連続曲線で表される。ただし、変曲点より低温側で密度は液体に近く、高温側では気体に近くなる。たとえば、圧力 10 MPa の場合、30°C を越すと、わずかの温度変化で急激な密度変化を示す。液相と気相の共存領域では気化熱のために全体の温度は変化せず、液相と気相の比率が変化して密度が大きく変わるのと似ている。60°C を越えると密度変化は気体に似てくる。圧力が高くなれば急激な密度変化を示す温度は無くなり、変曲点は目立たなくなる。Table 1 は温度 50°C、圧力 10 MPa での水と超臨界 CO<sub>2</sub> の物性値である。Fig. 5 は 50°C における CO<sub>2</sub> と水の界面張力の圧力依存性である。10 MPa では界面の張力は  $30 \sim 35 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  である。

### 3.3 超臨界 CO<sub>2</sub> が作る流動パターン

Table 1 と Fig. 5 の数値から、Fig. 4 のハッチで示した部分が CO<sub>2</sub> と塩水の置換で形成される流路パターン

Table 1. Physical properties of water and supercritical CO<sub>2</sub> at 50°C and 10 MPa. Calculated from the equations by Span and Wagner (1996) and Wagner (1998).

	density (kg/m <sup>3</sup> )	viscosity (Pa s)	bulk modulus (GPa)
water	992.4	5.5 × 10 <sup>-4</sup>	2.42
super critical CO <sub>2</sub>	386.8	2.8 × 10 <sup>-5</sup>	0.018

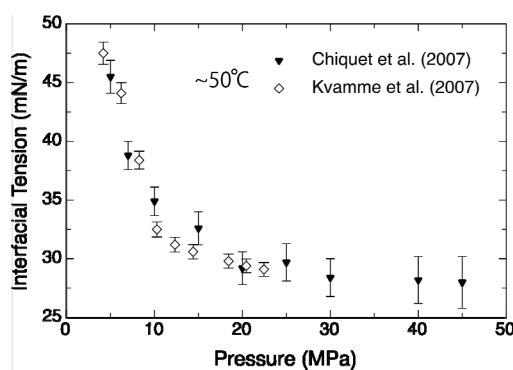


Fig.5. Pressure dependence of the interfacial tension between water and CO<sub>2</sub> at 323 K. The data are experimentally measured by Chiquet et al (2007) and Kvamme et al. (2007), from Nielsen et al. (2012)

の領域となる。CO<sub>2</sub> 貯留層での流動パターンの予測を次の小節で示すが、貯留層への CO<sub>2</sub> 圧入時のキャピラリー数の値は矢印の範囲である。貯留層では圧入点のごく近傍を除き 10<sup>-5</sup> 以下となる。空隙を細い管と考えれば、CO<sub>2</sub> が塩水を押し出して置換するために必要な圧力は管径に依存する。貯留層中の CO<sub>2</sub> が Fig. 2 のような状態とすれば、砂岩の中の大きい孔隙を作るネットワークは管径も大きいため、CO<sub>2</sub> の泡 (Fig. 2 C) は容易にネットワーク中を移動できる。しかし、出口の狭い空隙に入り込んだ CO<sub>2</sub> クラスター (Fig. 2 A, B) が移動するためには、クラスターの圧力によって CO<sub>2</sub> が狭い隙間を通り抜けなければならない。管径  $r$  中の塩水を CO<sub>2</sub> が置換するためには次式で与えられるスレッシュホールド圧  $p_c$  を越える必要がある。

$$p_c = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (2)$$

ここで  $\theta$  は CO<sub>2</sub> と塩水の境界の接触角である (Fig.

2)。接触角は CO<sub>2</sub> と塩水の温度、圧力、塩分濃度などで変化する (Saraji et al., 2013)。圧入時の圧力が低いとき、CO<sub>2</sub> がスレッシュホールド圧を越えるのは径の大きい孔隙に限られ、CO<sub>2</sub> は径の大きい孔隙中の塩水を選択的に置換して移動する。すでに形成された流路全体を CO<sub>2</sub> が満たせば置換圧力の必要な場所は流路のフロントにあたる塩水との界面だけとなる。したがって既存流路を流れる CO<sub>2</sub> の流動抵抗は粘性のみとなり、部分的に Darcy 則に従う流れが生じる。CO<sub>2</sub> は粘性が低いため、流動抵抗の小さい既存流路を流れるほうが効率的である。流量レートが小さいまま既存流路の容積が大きくなれば、流路の圧力上昇が鈍ってキャピラリー圧による CO<sub>2</sub> の置換が起きにくく、既存流路は拡がらない。流量レートが大きくなると CO<sub>2</sub> 流路の圧力が上昇し、流路の拡張が起こる。このときの CO<sub>2</sub> 圧力の上昇によって、より小さい空隙に CO<sub>2</sub> が流れ込む。流路拡張の際には、塩水と接する既存流路の先端にある複数の pore throat のうち、スレッシュホールド圧を超えるものの中で相対的にキャピラリー圧の低い、より径の大きい pore throat を通って流路が拡がる。選択されなかった pore throat の場所はデッドエンドとなり、再度圧力が上昇するまでここに新しい流路は作られない。

以上のような、流動フロントで生じるキャピラリー圧に関係した流路選択メカニズムはインベーションパーコレーション (invasion percolation: IP と略記) と呼ばれる (Wilkinson and Willemsen, 1983)。IP はネットワーク形成モデルとして使われるパーコレーション (percolation) (Stauffer and Aharony, 1994; 西澤, 1988) とは以下の点で異なる。パーコレーションではサイトの占有確率、あるいはサイト間のボンドの結合確率がネットワーク形成を支配するが、IP では置換による流路の拡大は、既存流路先端での置換確率の相対的大小に依存する。新たな流路の形成はすでに完成した流路の形状に支配されるため、ボンドあるいはサイトの置換確率の大小はそのまま流路形成に反映されない。置換確率の高い部分に流路が存在しない場合や、逆に置換確率が低い場所でも周囲の他の置換確率より相対的に高いと流路となる場合がある。このように、capillary fingering 領域の流路形成はキャピラリー圧の大小を置換確率に置き換えてモデル化できる。置換確率の分布が局所的な流れの方向によるわずかな違い (異方性) や場所に依存した不均質を持つと、流路先端での置換確率のわずかな差は累積確率では大きな差となり、流路が特定の方向や特定の場所に偏在する。

#### 4. 弱い不均質構造を含む砂岩での CO<sub>2</sub> と塩水の挙動

多くの砂岩は堆積時に形成された層状不均質構造を含む。各層は孔隙率のわずかな違いを有し、mm オーダ

一の間隔で繰り返し現れる。本節では、医療用 X 線 CT 装置で得られた砂岩中の CO<sub>2</sub> と塩水の分布イメージをもとに、孔隙率の違いによる弱い不均質が CO<sub>2</sub> 流路形成に及ぼす役割を評価する。なお、紹介する室内実験の結果はすべて超臨界 CO<sub>2</sub> に対するものである。

#### 4.1 X 線 CT 装置による岩石内部の不均質と CO<sub>2</sub> 飽度のイメージング

岩石内部の孔隙率の分布を調べるには X 線 CT 装置を用いる。X 線 CT 装置で得られる再構成イメージは、X 線吸収係数に対応する CT 値と呼ばれる数をイメージの最小単位である各 voxel に割り当てたものである。CT 値は Hounsfield number と呼ばれ、HU で単位を示し、空気を-1000 HU、水を 0 HU とする。CT 値の大小は物質の密度とほぼ対応している。乾燥した岩石をスキャンすると、各 voxel の CT 値は voxel 内の空気と岩石の量で決まる。次に、岩石をヨウ化カリウム (KI) 溶液 (KI 濃度 12.5 wt%) で飽和すると、孔隙中の KI 溶液の吸収係数が大きいため、voxel の CT 値は KI 溶液が空隙を満たす割合に応じて増加する。voxel 内の空隙率が 100% ならば、乾燥岩石と KI 溶液飽和岩石での CT 値の変化は KI 溶液と空気間の CT 値の差を示す。いっぽう、空隙率ゼロの voxel では乾燥時と KI 溶液飽和時の voxel の CT 値に変化はない。岩石部分は CT 値の変化に影響しないので、空気と KI 溶液の CT 値変化量に対する各 voxel における乾燥岩石と KI 溶液飽和岩石 CT 値変化量の比が空隙率となる。voxel 番号  $i$  の孔隙率、 $\phi(i)$ 、は以下の式で得られる。

$$\phi(i) = \frac{\Theta_{\text{sat}}(i) - \Theta_{\text{dry}}(i)}{\Theta_{\text{KI}} - \Theta_{\text{air}}} \quad (3)$$

ここで、 $\Theta_{\text{sat}}(i)$ 、 $\Theta_{\text{dry}}(i)$  はそれぞれ、番号  $i$  の voxel に対する KI 溶液飽和時と乾燥時の CT 値、 $\Theta_{\text{KI}}$ 、 $\Theta_{\text{air}}$  はそれぞれ KI 溶液と空気の CT 値である。この方法で計算された Berea 砂岩内部の孔隙率の空間分布を Fig. 6 に示す。孔隙率 19% 程度を境にして孔隙率の異なる層が互層を成している。これらを高孔隙率層、低孔隙率層と呼ぶ。孔隙率の異なる層が作る弱い不均質構造は多くの砂岩で見られる。

Fig. 7 は Fig. 6 に見られた高孔隙率層と低孔隙率層の孔隙径分布である。分布は両層とも双峰性で、20  $\mu\text{m}$  と 1  $\mu\text{m}$  の各孔隙径付近にピークが存在する。高孔隙率層と低孔隙率層の違いは、1~3  $\mu\text{m}$  径を持つ孔隙が高孔隙率層に卓越することである。20  $\mu\text{m}$  径周辺の孔隙は流体を貯める孔隙 (pore body) で、1~3  $\mu\text{m}$  径の空隙は pore body を連結する pore throat であろう。高孔隙率層は低孔隙率層に比べ pore throat に相当する部分の累積体積が大きいので pore body をつなぐ pore throat

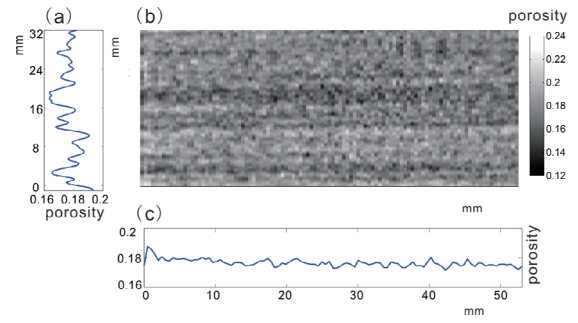


Fig.6. Porosity map of Berea sandstone at the section including the core axis (Zhang et al., 2014).

の数が多くと解釈する。孔隙率計算と同様に、観測された  $i$  番目の voxel の CT 値  $\Theta^{\text{obs}}(i)$  から、CO<sub>2</sub> と KI 溶液でそれぞれ 100% に飽和された岩石の CT 値  $\Theta_{\text{sat}}^{\text{CO}_2}(i)$ 、 $\Theta_{\text{sat}}^{\text{brine}}(i)$  を使って、voxel ごとの CO<sub>2</sub> の割合 (CO<sub>2</sub> 飽和度  $S_{\text{CO}_2}(i)$ ) を決めることができる。

$$S_{\text{CO}_2}(i) = \frac{\Theta^{\text{obs}}(i) - \Theta_{\text{sat}}^{\text{brine}}(i)}{\Theta_{\text{sat}}^{\text{CO}_2}(i) - \Theta_{\text{sat}}^{\text{brine}}(i)} \quad (4)$$

式 (3) と式 (4) の計算にあたっては、線源のエネルギー分布と検査物質の吸収エネルギー分布の不一致のため生じるビームハードニングで生ずる偽像の影響も考慮しなければならないが (Nakashima, 2013; Nakashima and Nakano, 2014), CT 値の差を比率の計算に用いるため相殺され、この影響は小さい。

CO<sub>2</sub> を超臨界状態に維持するため、試料は温度・圧力をコントロールした容器の中に置かれる。圧力容器内部の物質の CT 値は、圧力容器による X 線の吸収のため、空気中に置かれた場合より大きくなる。我々が取り扱うのは CT 値の変化量であるが、試料の CT 値は試料周辺の物質 (コーティング物質、圧媒体の油と圧力容器) による吸収を受けており、空気中でスキャンした CT 値より大きい値を示す。周辺物質の影響で CT 値が大きくなるのは、X 線ビームが試料に照射する前に吸収されたため、試料に照射する X 線強度は小さくなる。このため、試料の状態変化に対応した CT 値の差は、ノイズに比べ相対的に小さくなり、得られる孔隙率や CO<sub>2</sub> 飽和度の値の精度が落ちる。圧力容器による X 線吸収量を小さくするため、容器は X 線の吸収係数が小さく引張強度の大きいエンジニアリングプラスチックで作られる。

式 (3)、(4) に代入する値には試料を圧力容器内部に置いた場合の測定値を用いる。画像再構成の範囲は 40 mm  $\times$  40 mm 部分を 512  $\times$  512 に分割したもので、この中から試料部分 (径 35 mm) を抽出する。試料軸方向は試料が置かれたベンチの撮影時の移動幅で決まり、この実験では 1 スライス 0.5 mm である。よって voxel



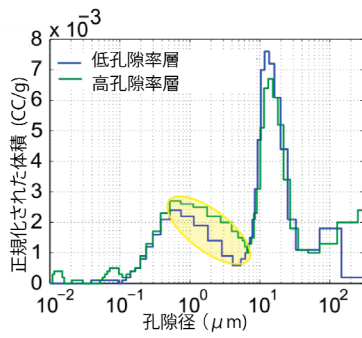


Fig.7 Pore diameter distributions of high- and low-porosity layers. (Zhang et al., 2014).

サイズは 0.078 mm × 0.078 mm × 0.5 mm となる。

#### 4.2 砂岩での CO<sub>2</sub> 流動パターン形成

以下では実験に使われた KI 12.5 wt% 溶液を塩水と記述する。Fig. 8 は空隙中の塩水を CO<sub>2</sub> で置換したときの CO<sub>2</sub> の流動パターンで、流体は図の左から右に流れる。各断面図の位置関係を Fig. 8 の最上段に示す。軸に直交する断面図の位置は断面図 ③ で示した図の破線の場所 (表示範囲左端から 15, 40 mm) である。層構造の面はほぼ鉛直方向に置かれ、③ は上から見た断面図である。(a) は塩水で飽和されたときのイメージ、(b) は流量レート 0.5 mL/min で全孔隙体積 (pore volume: PV) の 0.19 倍 (0.19 PV) の CO<sub>2</sub> を圧入した後の CO<sub>2</sub> 飽

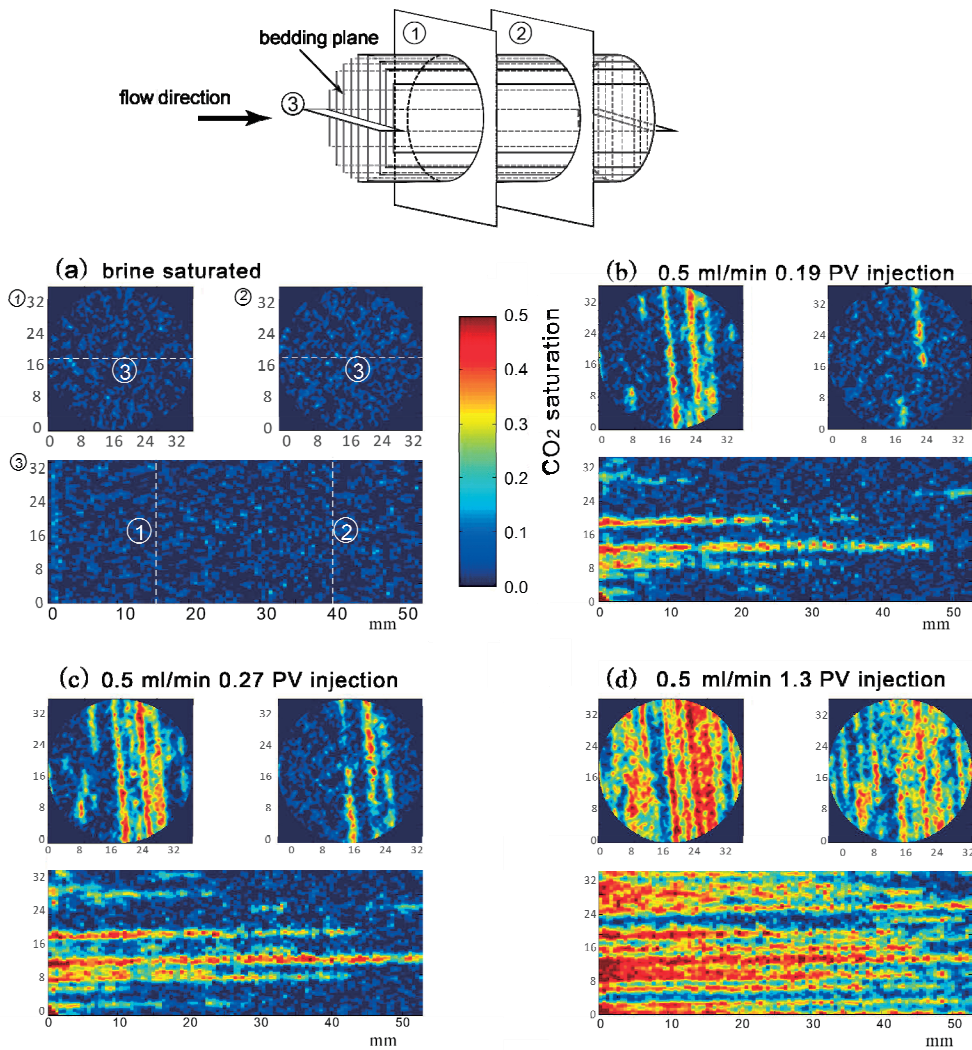


Fig. 8. Saturation maps of CO<sub>2</sub> during drainage. Positions of sections are shown in the uppermost panel. The upper two sections in (a)-(d) cross the core axis and the bedding plane. The lower sections in (a)-(d) cross the bedding plane including the core axis. (Zhang et al., 2014).

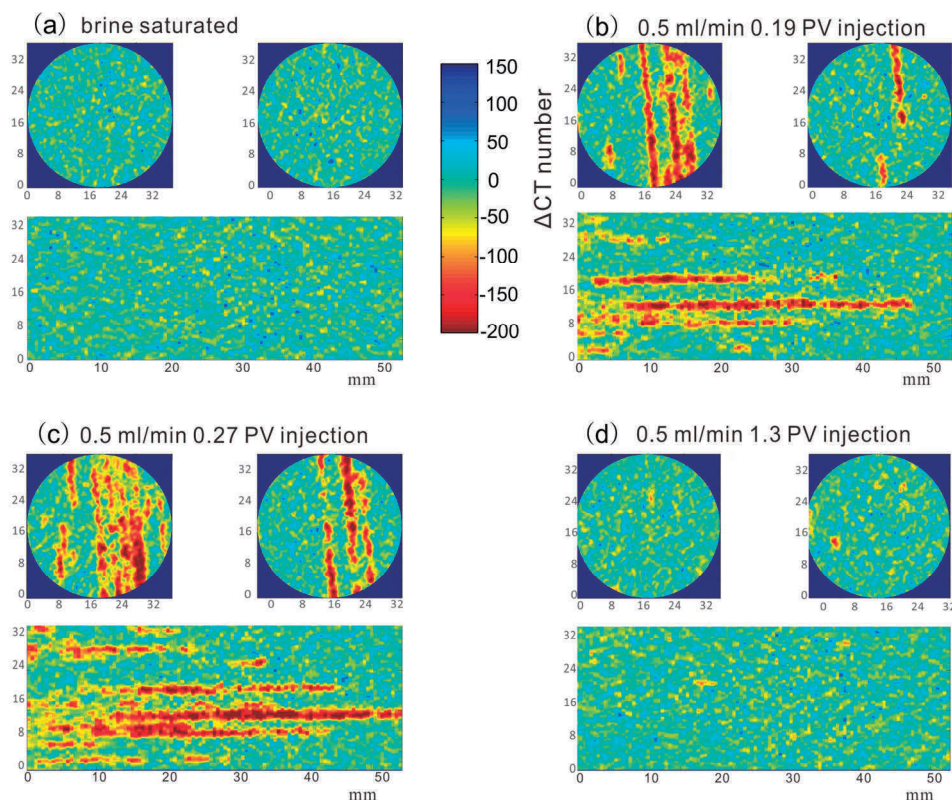


Fig. 9. Difference of CT image for 5 minutes interval. The time of each map corresponds to 5 minutes after the acquisition time of each image in Figure 8. The small CT-value areas (red to yellow) correspond to the brine displacement by CO<sub>2</sub>. (Zhang et al., 2014).

和度分布である。(c), (d) はどちらも 0.5 mL/min の流量レートを継続したときに、それぞれ CO<sub>2</sub> を 0.27, 1.3 PV 圧入後の CO<sub>2</sub> 飽和度分布である。(d) では高孔隙率層の中に voxel 飽和度が 50% 近い部分がかなりの割合で存在するが、CO<sub>2</sub> に置換されない塩水も存在する。1 PV を上回る量の CO<sub>2</sub> が試料を流れても、塩水がかなりの量残存するのは、CO<sub>2</sub> の流路は広がらずに既存流路だけが使われたことを示唆する。CO<sub>2</sub> が流れる領域は Fig. 6 で示された高孔隙率層に、塩水が残存する領域は低孔隙率層に各々対応している。流量レートに対応するキャピラリー数は  $6.9 \times 10^{-8}$ , CO<sub>2</sub> と塩水の粘性係数比の対数は -2 程度で、実験条件は Fig. 4 に斜線で示す capillary fingering 領域である。Fig. 3 のパターンは孔隙が一様にランダムな分布をしている場合の例であるが、実験試料は層状の不均質を持つ。Fig. 8 の fingering pattern は層状不均質が原因で生じたものである。

高孔隙率層と低孔隙率層の違いを示す 1~3  $\mu\text{m}$  の pore throat のキャピラリー圧は数 10 kPa となり、Fig. 8 の実験時に試料の圧入側と排出側で計測される差圧と同じオーダーである。流路形成を支配するのは IP メカニズムで、流路先端に存在する pore throat の中で、

キャピラリー圧が低く径が大きい pore throat を新たな流路として選択する。このため、流路パターンは流動フロントにおける流路形成確率の累積で決まる。高孔隙率層と低孔隙率層における孔径 1~3  $\mu\text{m}$  の pore throat の存在比率の違いは僅かでも、流路先端での確率の累積によって、高孔隙率層と低孔隙率層との間の流路形成確率に大きな差が生じ、CO<sub>2</sub> が高孔隙率層に偏在する。

Fig. 9 は、CO<sub>2</sub> の圧入を継続した状態で、Fig. 8 (a) ~ (d) の各イメージ撮影時刻から 5 分後のイメージの CT 値変化 (差分) を示す。変化が大きい部分は 5 分間に CO<sub>2</sub> が塩水を置換した場所である。CO<sub>2</sub> は高孔隙率層に選択的に流路を形成し、流量の増加とともに別の高孔隙率層でも流路を作り、さらに高孔隙率層の周囲にも置換領域が広がって流路が拡張される。(d) では、CO<sub>2</sub> の流路が流量レート 0.5 mL/min に対して十分広くなり、多くの貫通流路ができたため、流路拡大のための新たな置換は不要となり、既存流路だけで CO<sub>2</sub> の移動が可能となり、顕著な変化は見られなくなる。

参照のため、水が空気を置換する時の高孔隙率層と低孔隙率層の置換の様子を見る。Fig. 10 は水を圧入したときの CT イメージで、水の浸透は孔隙分布にまったく

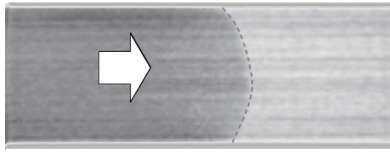


Fig.10 Air displacement by brine. A smooth displacement front appears during the displacement. (Zhang et al., 2014)

影響されず、層構造と無関係な凹凸のない置換フロントを形成する。Fig. 6 で見たような層ごとの数 % の孔隙率の違いや、Fig. 7 の孔隙径のわずかな違いは、stable displacement 領域では全く影響しない。しかし、キャピラリー圧卓越領域での置換型流動では、Fig. 7 に現れた孔隙径分布に伴う pore throat 径や孔隙数の違いで生じた孔隙ネットワークの径と密度のわずかな違いのため CO<sub>2</sub> 流路が偏在する。砂岩中で CO<sub>2</sub> が作る流路パターンは、孔隙率から浸透率を決める Kozeny-Carman 式からは説明できない (Zhang et al., 2014)。

#### 4.3 imbibition 時の CO<sub>2</sub> 飽和度の変化

CO<sub>2</sub> による drainage 開始前の岩石は塩水で 100 % 飽和されているが、drainage を行った後の岩石には塩水と CO<sub>2</sub> が存在し、孔隙ネットワーク内部に CO<sub>2</sub> のクラスターが存在する。塩水に置換された CO<sub>2</sub> は、通常、流れの下流方向に移動しなければならないので、CO<sub>2</sub> は drainage のときと同じように塩水を置換しながら移動する場合と、CO<sub>2</sub> だけに満たされた流路を通過して下流へと移動する場合がある。したがって、imbibition では、1. 塩水が CO<sub>2</sub> を置換し、押し出された CO<sub>2</sub> がさらに塩水を置換しながら移動、2. 塩水が CO<sub>2</sub> を置換し、押し出された CO<sub>2</sub> は CO<sub>2</sub> に満たされた流路を移動、さらに、3. 塩水が塩水に満たされた流路を移動、という三種類の流動形態が考えられる。

Fig. 11 は drainage 終了後 Berea 砂岩に再び塩水を圧入して imbibition を行ったときの CO<sub>2</sub> 飽和度マップである。imbibition では塩水の流量を 4 段階に変化させている。drainage 終了後の試料に、流量レート 0.2 mL/min で 1.5 PV の塩水を圧入したが CO<sub>2</sub> 飽和度の分布は drainage 終了後と比べて大きな変化はない。塩水の流量レートが小さいため、塩水だけを含むネットワーク中を移動し、CO<sub>2</sub> のクラスターが存在する部分を避けたためと考えられる。塩水だけが含まれるネットワークにはキャピラリー圧が存在せず、低い圧力差で塩水が移動する。注入側と排出側の圧力差は 35 kPa で、孔隙を満たす CO<sub>2</sub> クラスターは下流側にある塩水を置換するキャピラリー圧に達していない。次に、流量レートを 0.5 mL/min に上昇させると圧力差は 45 kPa となり、CO<sub>2</sub> は塩水に置換され、出口側へ移動する。しかし、塩

水が 1.2 PV 流れた後も CO<sub>2</sub> が岩石内にかなり残る。これはキャピラリー圧の低い場所の CO<sub>2</sub> クラスターが移動した後に、岩石内には塩水が流れるための十分なチャンネルが確保され、塩水が主にそこを流れるためであろう。流量レートを 1.0 mL/min に上昇させると圧力差は 50 kPa となり、より多くの CO<sub>2</sub> が試料外に掃き出され、塩水の飽和度が上昇する。流量レートを 2.0 mL/min とすると差圧は 60 kPa となり、画像からは CO<sub>2</sub> がほとんど岩石外に排出されたように見える。しかし、voxel の飽和度を調べると少量の CO<sub>2</sub> が残留している。これは、Fig. 12 に示すように、狭い孔隙にある CO<sub>2</sub> が塩水に押し出される前に、CO<sub>2</sub> が存在する孔隙の出口側に塩水が回り込み CO<sub>2</sub> の出口を塞ぐためであろう。

Fig. 13 は塩水の圧入を継続した状態で、Fig. 11 (a) ~ (f) の撮影から 3 分後に撮影された CT 画像の変化を示す。青色の濃い部分は CT 値の増分が大きい voxel である。この部分には置換前にかんりの CO<sub>2</sub> が存在し、それを塩水が押し出したと考えられる。低流量レート (0.2 mL/min) の場合、置換はごく狭い範囲に限られ、CO<sub>2</sub> が大量に移動する領域は見られない。上記流動形態の 3 に相当すると考えられる。流量レートが増加するにしたがい青色の濃い部分が拡大しているが、ここは塩水に押し出された CO<sub>2</sub> が集中して移動し、さらに塩水と置換する場所と考えられる。塩水の流量レートが低い (0.5 mL/min) 段階では置換領域は層構造に沿っている。高孔隙率層のキャピラリー圧が低く、CO<sub>2</sub> が前方の塩水を容易に置換できるためであろう。層構造に沿った置換が生ずるので上記流動形態 2 に相当すると考えられる。しかし、層構造の影響は弱く、塩水は低孔隙率層にも広がる。流量レートが大きくなる (1.0, 2.0 mL/min) となると置換は層構造とほぼ無関係になる。

当初、CO<sub>2</sub> は孔隙径の大きいネットワークの多い高孔隙率層に偏在するが、Fig. 12 のメカニズムによって CO<sub>2</sub> 流路となるべき場所の前方が塩水によって塞がれた場合、CO<sub>2</sub> が側方に流れやすい流路を見つけ、ここに新しい流路を形成すると考えられる。上記流動形態 1. に相当する置換が生じ、CO<sub>2</sub> は大きな塊を作っていると考えられる。imbibition が進行した段階ほど CO<sub>2</sub> の側方移動が目立つのは、もっとも効率よく CO<sub>2</sub> が移動できるはずの高孔隙率層にはすでに塩水が侵入して CO<sub>2</sub> の流路を塞ぐため、前方の塩水を押し出すより、側方にある効率的な流路を選んでいるためであろう。圧力は drainage の時より大きいので、CO<sub>2</sub> はより狭い孔隙に入ることができる。高孔隙率層の塩水が動きにくくなるのは、細かく寸断された CO<sub>2</sub> クラスターが塩水の実効流路を狭めるため、drainage のときに CO<sub>2</sub> が入り込まなかった低孔隙率層の一部にキャピラリー圧を越えた CO<sub>2</sub> が押し出され、低孔隙率層でも CO<sub>2</sub> を含む塩水塊が移動するためであろう。なお、流量レート 2.0 mL/min



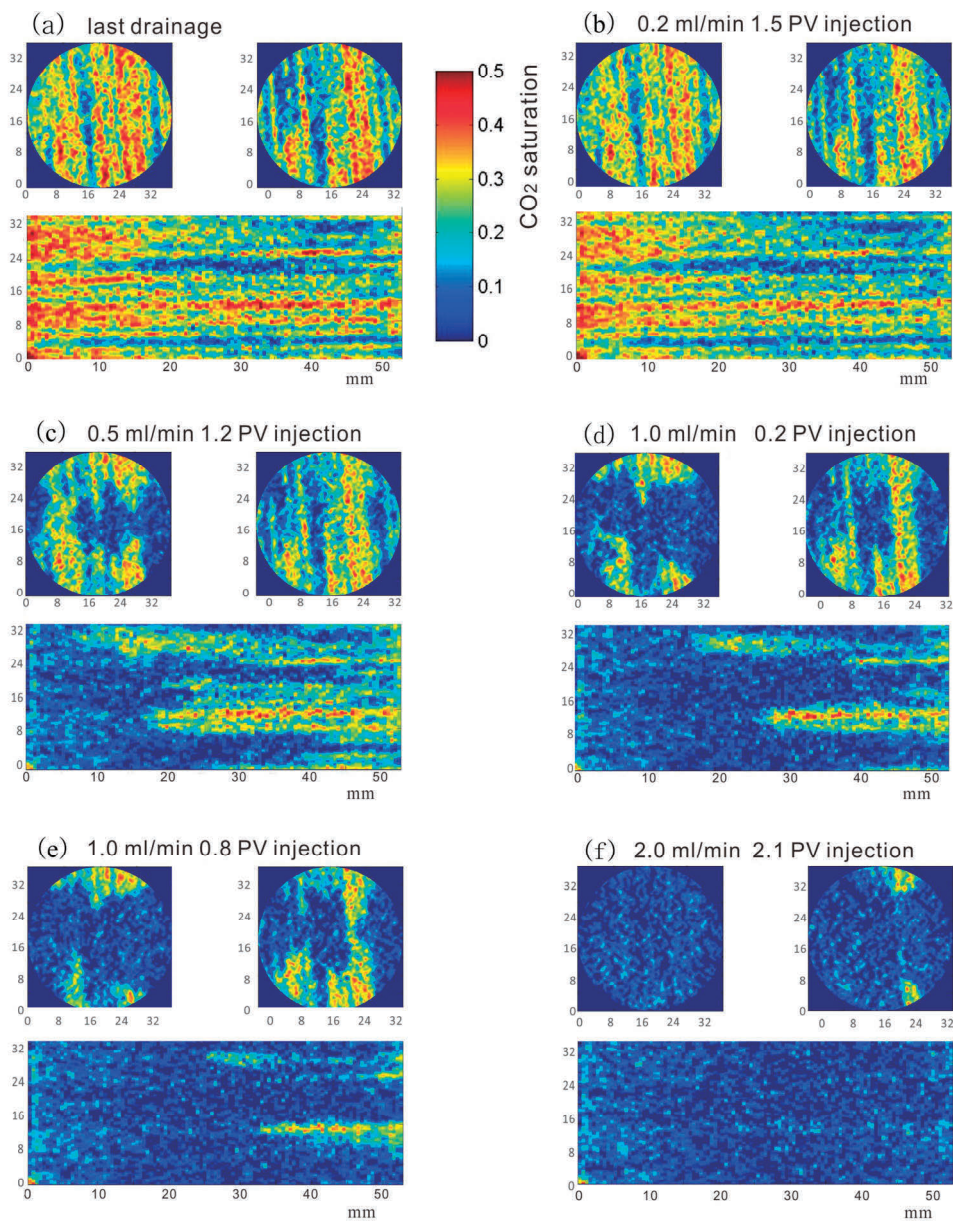


Fig.11. Saturation maps of CO<sub>2</sub> and brine during imbibition. (Zhang et al., 2014)

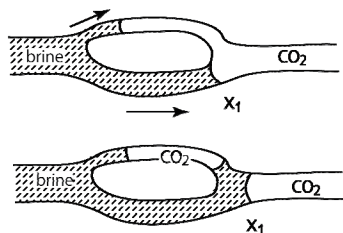


Fig.12 A mechanism for residual gas trapping. Modified from Guèguen and Parciauskas (1994).

での imbibition 時の差圧は、0.5 mL/min での drainage の時の差圧の約 2 倍になっており、CO<sub>2</sub> クラスタは drainage の時より小さい孔隙のネットワークを移動できる(Zhang et al., 2014)。このように、drainage でトラップされた CO<sub>2</sub> を imbibition で移動させるにはより大きな圧力が必要で、岩石内部の小スケール不均質が CO<sub>2</sub> トラップに果たす役割は無視できない。ネットワーク中の孔隙径の小さい部分を CO<sub>2</sub> クラスタが占めていて、この付近に塩水が流動して入り込みクラスタを切断すれば、クラスタが再度結合するには高いキャピラリー圧が必要となり、クラスタは寸断されたま

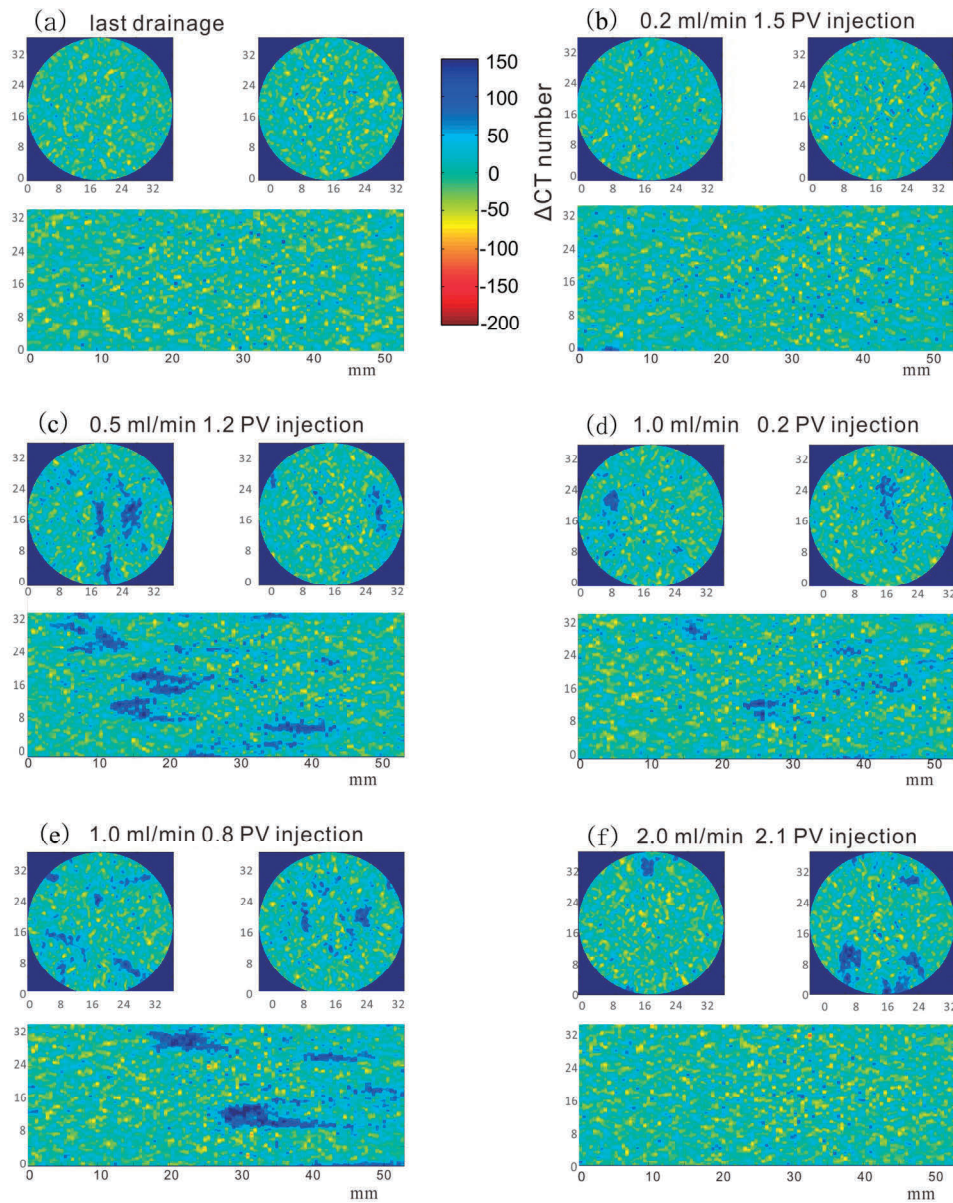


Fig.13 Difference maps of CT images. The acquisition time of each map corresponds to 3 minutes after the acquisition of each map in Figure 11. The areas of large CT values (blue) correspond to CO<sub>2</sub> displacement by brine. (Zhang et al., 2014).

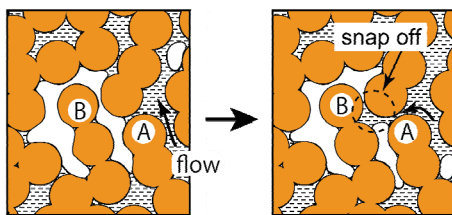


Fig.14 Snap off mechanism. Brine enters into the pores occupied by CO<sub>2</sub>, and snaps off CO<sub>2</sub> clusters to separate into small clusters..

まとなる (Fig. 14)。このメカニズムをスナップオフ (snap off) あるいはピンチオフ (pinch off) という。snap off による CO<sub>2</sub> クラスターの分断は imbibition では頻繁に現れる。snap off は岩石の弾性波速度にも影響する。解説 II でこれを詳しく紹介する。

### 5. 不混和 2 相流と相対浸透率

前節では、CO<sub>2</sub> による drainage と塩水による imbibition を見てきた。どちらも、CO<sub>2</sub> あるいは塩水のうち一成分だけの置換流動である。貯留層では CO<sub>2</sub> が 100 % 塩水と置換するわけではないので、CO<sub>2</sub> と塩水



が相互に置換を繰り返して流れるはずである。CO<sub>2</sub> クラスタは塩水による snap off で分断されたり、移動中にCO<sub>2</sub> クラスタ同士が合体したり、というプロセスを繰り返しながら移動する。したがって、CO<sub>2</sub> あるいは塩水を個別に岩石に圧入するだけでは貯留層の状況を理解するには十分ではない。CO<sub>2</sub> と塩水を同時に圧入する実験も必要である。

### 5.1 imbibition 時の CO<sub>2</sub> 飽和度の変化

CO<sub>2</sub> と塩水が多孔質岩石を同時に流れているとき、それぞれの流動を記述するために相対浸透率が定義される。相対浸透率  $k_{CO_2}^{rel}$ ,  $k_{brine}^{rel}$  とは、すでに二つの不混和流体が存在する多孔質岩石中に同じ不混和流体が同時に流れるときの流量レートと差圧から得られる実効浸透率,  $k_{CO_2}^{eff}$ ,  $k_{brine}^{eff}$  と、単独で同じ岩石を流れるときのそれぞれの浸透率  $k_{CO_2}^{abs}$ ,  $k_{brine}^{abs}$  との比率である。

$$k_{CO_2}^{rel} = k_{CO_2}^{eff} / k_{CO_2}^{abs}, \quad k_{brine}^{rel} = k_{brine}^{eff} / k_{brine}^{abs} \quad (5)$$

多孔質岩石におけるそれぞれの飽和度,  $S_{CO_2}$  (または  $S_{brine}$ ) と相対浸透率,  $k_{CO_2}^{rel}$ ,  $k_{brine}^{rel}$  との関係は相対浸透率曲線と呼ばれる。CO<sub>2</sub>-塩水系の流れは Fig. 3 で見たように、貯留層では capillary fingering 領域にあるので、粘性の影響だけを考慮した Darcy 流動のモデルで扱うのは正しくない。しかし、マクロな流動を扱う数値シミュレーションでは浸透率がCO<sub>2</sub> 飽和度の変化に依存するとしたほうが実用的であるため、CO<sub>2</sub> 挙動予測では相対浸透率曲線が用いられる。

### 5.2 砂岩中の層構造不均質と相対浸透率曲線

相対浸透率曲線では、CO<sub>2</sub> と塩水の比率が互いに等しい値に近づくと双方の相対浸透率は小さくなる。これは、Fig. 2 に示されたA, B のような孔隙中のCO<sub>2</sub> クラスタが、孔隙ネットワークでの塩水の流れを阻害するためである。いっぽう、CO<sub>2</sub> クラスタが移動するためにはキャピラリー圧が必要であるが、この値は圧力勾配に依存するので、圧力勾配が大きくなる限り、CO<sub>2</sub> は塩水を置換できない。このため、CO<sub>2</sub> の相対浸透率はCO<sub>2</sub> 飽和度の低い領域では、塩水に比べ飽和度依存性は小さく値も小さい。とくに流量レートの低い場合にこの傾向が顕著である。

相対浸透率曲線は計測時間の短い非定常法か、計測に長い時間を要する定常法のいずれかで計測される。現在、多くの実験室では、相対浸透率曲線に必要なCO<sub>2</sub> 飽和度の計測にはX線CTを使用する。非定常法は、塩水を含む岩石にCO<sub>2</sub> を圧入し、圧入口と排出口の圧力差と、排出された流体量から計算によって飽和度と浸透率を求める(末永, 2008)。いっぽう定常法では、CO<sub>2</sub> と塩水を一

定比率で岩石に継続的に圧入して岩石中のCO<sub>2</sub> 飽和度を変化させ、飽和度に変化が見られなくなった定常状態での圧力差と流量レートから実効浸透率を決め、この値から求めた相対浸透率を定常状態のCO<sub>2</sub> と塩水の飽和度に対応させる (Perrin and Benson, 2010; 小暮ほか, 2011)。

Pini and Benson (2013) は、異なるCO<sub>2</sub> 流量レートに対して定常流となったときの試料各部分のCO<sub>2</sub> 飽和度をX線CTで決め、それぞれの流量に対応した圧入口と排出口の圧力差の変化からCO<sub>2</sub> の相対浸透率を決める手法を示した。この手法では、試料内に現れるCO<sub>2</sub> 飽和度の勾配からキャピラリー圧の勾配が求められることを利用して、飽和度に対応したCO<sub>2</sub> の相対浸透率が得られる。ただし、得られるのはCO<sub>2</sub>の相対浸透率だけである。

CO<sub>2</sub> と塩水を同時に流して定常流を実現する手法には、岩石のCO<sub>2</sub> 飽和度より高い比率のCO<sub>2</sub> を含んだ塩水を流し、定常時のCO<sub>2</sub> 飽和度を増加させながら計測する場合(drainage) とその逆(imbibition) の場合がある。drainage と imbibition で相対浸透率曲線の違いが報告されている (Kogure et al., 2015; Akbarabadi and Piri, 2013)。Fig.15 は、Kogure et al. (2013, 2015) および Perrin and Benson (2010) が求めた定常法による Berea 砂岩の相対浸透率曲線である。白抜きと塗りつぶしの記号はそれぞれ対応する飽和度での塩水とCO<sub>2</sub> の相対浸透率である。プロットされた二つのグループは流れの方向がBerea 砂岩の層構造方向にほぼ平行 (||), および交差 (⊥) の場合に対応する。

岩石中のCO<sub>2</sub> 飽和度が増えるとともに、塩水とCO<sub>2</sub> の相対浸透率が小さくなり、CO<sub>2</sub>のみを流した場合 (CO<sub>2</sub> 相対浸透率曲線左端↓で示したデータ) でも50~60%

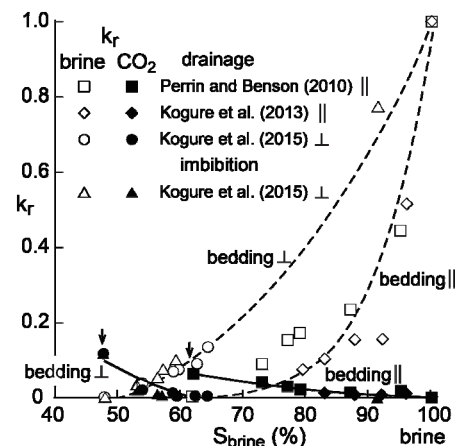


Fig.15 Relative permeability curve in Berea sandstone. Relative permeability curve differs depending on the directional relationship between the fluid flow and a layering inhomogeneity in sandstone. (Kogure et al., 2015)



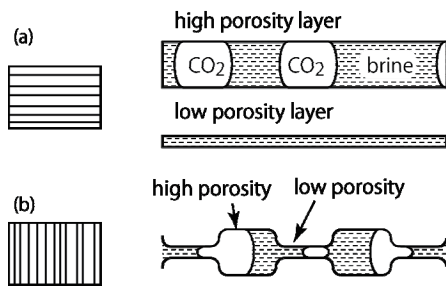


Fig.16 CO<sub>2</sub> and brine flow in high and low porosity layers.

CO<sub>2</sub> and brine can flow in the high porosity layers at the same time because of the low capillary pressures in the high porosity layers, which allow simultaneous flow of CO<sub>2</sub> and brine. But contrary to this, the flow crossing the layers needs a high pressure gradient because of the narrow pore throats in low porosity layers where high capillary pressures are necessary for CO<sub>2</sub> to pass through.

の塩水が岩石中に残る。CO<sub>2</sub>の相対浸透率は 0.1 程度となり、CO<sub>2</sub>が単独で流れる流路が確保されるが、その実効面積はCO<sub>2</sub>が単独で岩石全体を流れるときの 1/10 となる。また、CO<sub>2</sub>の飽和度 40~50 % は、実験を行ったキャピラリー数におけるCO<sub>2</sub>の最大飽和度である。CO<sub>2</sub>飽和度を上げるには、より大きいキャピラリー数でCO<sub>2</sub>を圧入しなければならない。CO<sub>2</sub>飽和度の高い側でCO<sub>2</sub>の相対浸透率を計測するには、高いCO<sub>2</sub>流量レート（したがって高い注入圧）を必要とする (Pini and Benson, 2013)。孔隙を占める気体のために水の流れが著しく阻害される現象は、気相と水の相対浸透率曲線ではよく見られる (Mayer and Hassanizadeh, 2005)。

Fig. 15 の層構造と流動方向の関係は、層構造が作るミニ・メソスケールの不均質が塩水中のCO<sub>2</sub>の流れに影響することを示す。層構造に交差して流れるCO<sub>2</sub>の相対浸透率は、層構造に平行に流れる場合に比べ著しく低い。相対浸透率はキャピラリー圧に支配される現象を粘性流動とみなしているため、CO<sub>2</sub>と塩水の混合流を流す定常法では、圧力差が相対浸透率を決める。したがって相対浸透率が低くなることは、混合流に対する差圧が大ききことである。Fig. 16 はこの原因を示したものである。

Fig. 16 (a) は混合流が層構造に平行に流れる場合で、CO<sub>2</sub>は高孔隙率の部分で、塩水は低孔隙率部分を通るため、低いキャピラリー圧でCO<sub>2</sub>が移動できる。層構造に交差して流れる (b) では、CO<sub>2</sub>は高孔隙率と低孔隙

率の部分で交互に流れなければならないので、低孔隙率部分を移動するためのキャピラリー圧が大きくなり、流動には高い差圧が必要である。

また、層構造に平行な流れでは、CO<sub>2</sub>流量が小さい場合は高孔隙率層にCO<sub>2</sub>の流路が存在すればよいので、岩石中のCO<sub>2</sub>飽和度の低い状態でもCO<sub>2</sub>の流路を作ることができる。いっぽう、層構造に交差する流れでは、低孔隙率の部分でキャピラリー圧が高くなり、CO<sub>2</sub>は移動しにくい。CO<sub>2</sub>飽和度が増加し、低孔隙率部分をCO<sub>2</sub>が占拠し、CO<sub>2</sub>クラスターが合体した流路ができれば、低孔隙率部分のキャピラリー圧がなくなり、CO<sub>2</sub>が流れやすくなる。このため、層構造に平行な流れの場合はCO<sub>2</sub>飽和度がより低い場合、10~20 %、でもCO<sub>2</sub>が流れるが、層構造に交差して流れるときは、CO<sub>2</sub>飽和度が35 %を越えないとCO<sub>2</sub>が流れない。貯留層に水平な層構造があれば、CO<sub>2</sub>は低い飽和度でも水平方向に移動するが、上下に移動するには飽和度が上昇しなければならない。したがって、通常貯留層ではCO<sub>2</sub>は層構造に沿って水平に広がる。

## 6. 地層内不均質および地質構造の影響

ここまでCO<sub>2</sub>の流動とトラッピングのメカニズムに関するミクロスケール（孔隙サイズ）からメソスケール（岩石内部の不均質）までの不均質が及ぼす影響を見た。Fig. 1 に示された「地質構造および層位トラップ」では、地層中のより大きいスケールの不均質構造や、堆積時の大規模環境変動を反映した地質構造がトラッピングに関与する。本節では、長岡市岩野原の地中貯留実証サイトの検層記録やコア分析の結果をもとに、マクロなスケールの不均質が関与する実例を紹介する。また、キャップロックがトラッピングに果たす役割について考える。

### 6.1 実証サイトに見られたマクロスケールの不均質

岩野原実証サイトの地理的位置や坑井に関する情報は、いくつかの既存の文献（例えば、薛・松岡(2008)）に、詳しく掲載されているので省略する。ここではこれまで詳しく触れられなかった実証サイトの堆積学的特徴から、マクロ不均質の役割を考える。実証サイトでは、灰爪層と呼ばれる浅海性堆積物で構成される地層中の1,093~1,105 mの区間がCO<sub>2</sub>の貯留に最適であると判断された(棚瀬ほか, 2008; 君島・佐藤, 2008; 大熊, 2008; 薛・松岡, 2008)。この区間は、堆積学的にはデルタシステム (Fig. 17) を構成する地層中の、デルタフロントと呼ばれる部分で砂を多く含む。川からの堆積物によってデルタフロント層が形成されるが、洪水等小規模の環境的イベントによって、粒子サイズの異なる堆積層がデルタフロントに形成され、これが貯留層となる砂岩層の中にミニ・メソスケールからマクロスケールの不均

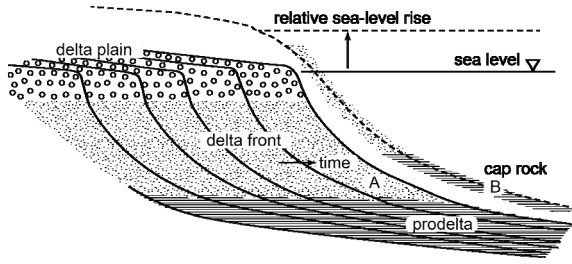


Fig.17 Geology section showing sedimentation history of delta system. Modified from Saito (2003).

質を形成する。海進や海退のような大規模イベントによってデルタフロントとプロデルタが形成される場所が移動し、別の場所に新たな互層が形成される(酒井ほか, 1995)。こうして貯留層は上下を粘土やシルトを多く含む 10 m 以上の厚さの層に挟まれる。物理トラッピングに関与する最大規模の不均質はキャップロック層と貯留層で構成される不均質である(Okwen et al., 2012)。

Fig. 18 (a) は坑井深度 1,080~1,110m での堆積柱状図で、コア試料の肉眼観察や X 線 CT 画像解析から岩相の特徴を把握し、粒径分布の結果をもとに作成したものである。1,093 m 以深にデルタフロントとプロデルタの層が存在する。また、1,092 m 以浅の泥岩質の地層は、大規模変動に伴う海進によって形成されたプロデルタ層でキャップロックに相当する。(b) はデルタフロントと

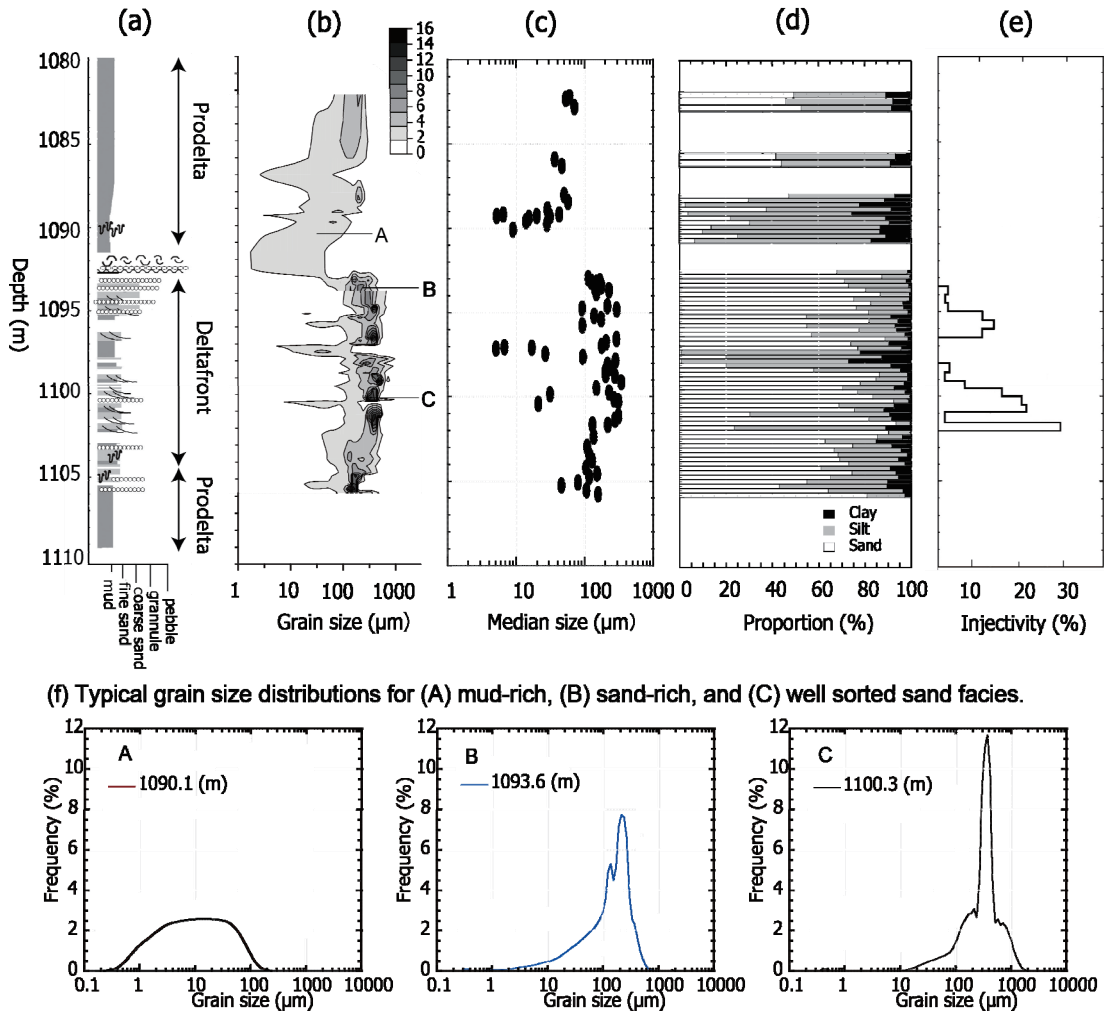


Fig.18 Columnar section, grain size distribution, sand-silt-clay contents, and injection rate of the Iwanohara injection well, Nagaoka, Japan. The zone 1,093 -1,105 m was selected as a reservoir. CO<sub>2</sub> injectivity is not uniform in the reservoir due to the differences in geologic materials. Modified from Ito et al. (2014, 2015).

プロデルタ部分での粒径分布の等高線図で、Fig. 18 (f) のような各深度の粒径分布を連続的に表現したものである。また、(c) は粒径分布の中央値、(d) は Wentworth (1922) の分類に基づく砂、シルト、粘土の割合を示す。デルタフロントに相当する部分が貯留層に最適と判断され、上位プロデルタの一部を含む深度 1,093~1,105m で CO<sub>2</sub> 圧入時にスピナー検層が行われた。Fig. 18 (e) のように、圧入率 (%) は貯留層内部で大きく変動する(君島・佐藤, 2008)。高い CO<sub>2</sub> 圧入率に対応するのは Fig. 18 (b) の C で示した深度である。この、粒径分布図 (b) (断面は(f) の C で示された粒径分布図) とその中央値 (c)、および砂・シルト・粘土の割合 (d) を見ると、淘汰された粒径の大きい砂粒子の層であることがわかる。よく淘汰された砂岩は、粒子間隙を埋める微小粒子が少なく、径の大きい粒子集合体には孔隙径の大きいネットワークが発達する。そのため C の部分の浸透率は非常に大きくなる。いっぽう、CO<sub>2</sub> 圧入率の低い部分は、粒度分布の中心が細粒側にシフトし、分布幅の広い淘汰不良の粘土やシルトの多い部分である (Fig. 18 (f) の A とその周辺)。このようなシルト・粘土の部分は CO<sub>2</sub> の上下方向への移動を妨害する。シルト・粘土卓越部に侵入した CO<sub>2</sub> の存在形態は、Fig.2 A, B の形で孔隙中に存在するだろう。この例のように、貯留層内部に m オーダー以下の不均質が存在するため、CO<sub>2</sub> は貯留層中で一様にトラップされるわけではない。

## 6.2 キャップロックによる CO<sub>2</sub> のトラッピング

地質構造トラッピングの主要なメカニズムはキャップロックによるトラッピングである。キャップロックは貯留層の岩石より細かい粒子で構成され、粒径の分布幅も広い。したがって、粒径の大きい粒子が作る間隙を粒径の小さい粒子が充填するため、貯留層岩石に比べ隙間の狭い孔隙ネットワークとなり、CO<sub>2</sub> が塩水を置換するためのキャピラリー圧が非常に大きくなる。キャップロックへの CO<sub>2</sub> の浸透は大きなキャピラリー圧によって妨げられる。キャップロックの孔隙中に巨大な CO<sub>2</sub> クラスタが存在し、これが浮力によって上方へ移動して CO<sub>2</sub> が漏洩するというシナリオ (Kaldi et al., 2011) にもとづいて、CO<sub>2</sub> がキャップロックを貫通するスレッシュホールド圧 (ブレイクスルー圧) が計測される。Fig.19 はキャップロック岩石のガス透過性を計測する手法である。

- 圧力を段階的に上昇させて、透過ガス流量が急激に大きくなったときの圧力。
- (a) とは逆に最初に大きな差圧を与え、少量のリークで差圧が下がるのを確認し、リークが見られなくなった圧力。
- 塩水で飽和され孔隙圧の加わった岩石から塩水を一定の微小流量レートで排出し、送り込む側の圧力

を孔隙圧より少し高くしておく。排出を続けると孔隙圧が下がり、注入側の面でキャピラリー圧によって侵入を妨げられていた CO<sub>2</sub> が侵入し始める。このとき排出側の圧力の回復が始まるが、ここまでの降下圧力。

(a) のスレッシュホールド圧が現れるのは、CO<sub>2</sub> に満たされた流路が拡がって岩石全体を横切る大きさになったときである (breakthrough)。このとき、試料を貫通する CO<sub>2</sub> のクラスタが現れるので、CO<sub>2</sub> はクラスタの中をすばやく移動して出口側の圧力が上昇する。(b) は snap off 圧と呼ばれるもので、貯留層内の CO<sub>2</sub> の圧力が低下しキャップロック中の貫通流路による漏洩が停止する圧力を意味する。(a) の breakthrough threshold 圧は (b) の snap off 圧より高い。(c) の排出による塩水側

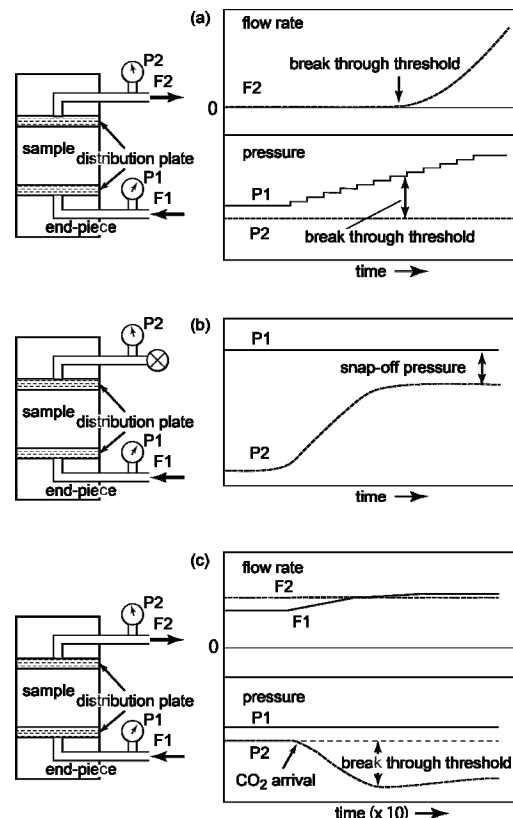


Fig.19 Three measurement methods of breakthrough pressure: (a) the stepwise increase of injecting pressure (threshold pressure), (b) decreasing of differential pressure (snap-off pressure), and (c) brine ejection from a rock sample. The positive and negative values in F1 and F2 correspond to in- and out-flow from the sample, respectively. (Kiyama et al., 2013)



の圧力低下は、CO<sub>2</sub> 流路先端のキャピラリー圧の低下を意味する。CO<sub>2</sub> 流路の先端で CO<sub>2</sub> の圧力がキャピラリー圧を越えられないと CO<sub>2</sub> は移動できないが、流路先端での塩水の圧力が低下すると、CO<sub>2</sub> の圧力がキャピラリー圧を上回り、流路の先端が前進して岩石内部に CO<sub>2</sub> 流路が広がる。

これを IP やパーコレーションの観点から見ると、(a) は dead end となっている場所のキャピラリー圧を越えながら、最後に試料を貫通するネットワークが出現した状態である。(b) は CO<sub>2</sub> の圧力がキャピラリー圧を下回り、試料を貫通するネットワークの隘路 (critical path) を切ることである。ポンドパーコレーションモデルでは、ポンドに割り振った値に対する結合閾値を徐々に大きくし閾値未満のポンドを切断すると、閾値がある値になると貫通クラスター (percolation cluster) が消滅するが、その状態に対応する。(c) は CO<sub>2</sub> 流動フロントの先端の最小キャピラリー圧の場所を CO<sub>2</sub> が通り抜け、流路が広がる状況に対応する。貯留層内の CO<sub>2</sub> がキャップロック層に侵入し始める状況を模したものとみなせる。

以上が、キャップロックの特性として重要なスレッシュホルド圧の概要であるが、CO<sub>2</sub> が浮力によって移動するためには、浮力が上方のキャップロックのスレッシュホルド圧を越えなければならない。このときの浮力は CO<sub>2</sub> と塩水の密度差を  $\Delta\rho$ 、重力加速度を  $g$ 、CO<sub>2</sub> 泡の上端から下端までの長さを  $h$  として、 $\Delta\rho gh$  となる。浮力がキャピラリー圧を越える条件は、孔隙の半径を  $r$  として、

$$\Delta\rho gh > \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (6)$$

である。 $\gamma$ 、 $\theta$  はそれぞれ、表面張力と接触角である。CO<sub>2</sub> の泡が鉛直方向に長く連なった状態であれば  $h$  が大きくなると、式 (6) の条件を満たすことができる。Kaldi et al. (2011) によると、キャップロックに比定される泥岩試料の実測ブレイクスルー圧に対応する  $h$  は、短い場合で 10 m 程度、長い場合は 1,000 m を越える。

Cavanagh and Haszeldin (2014) によれば、1996 年から CO<sub>2</sub> 貯留サイトとして運用され、2013 年までに 14 Mt の CO<sub>2</sub> がすでに圧入されている、北海の Sleipner CO<sub>2</sub> 貯留サイトでは、海底下 1,000 m の地層に圧入した CO<sub>2</sub> が上部に移動して水平に広がった 9 段のプルームを形成しながら、2014 年までに 220 m 上昇している。貯留層には砂泥互層が存在し、泥岩層岩石のスレッシュホルド圧の実測値は 1.5 MPa 以上である。CO<sub>2</sub> の泡に働く浮力は泥岩層岩石のブレイクスルー圧には到達できず、鉛直に長く伸びた CO<sub>2</sub> の泡がキャップロック層を貫通するというシナリオは Sleipner のサイトでは成り立たない。そのため、Cavanagh et al. (2015) は、貯留層中に泥岩層を貫く割れ目を想定し、プルー

ムは割れ目の中を上昇したと考えた。

Frette et al. (1992) によると、CO<sub>2</sub> の泡が水に飽和された多孔質岩石中を上昇する際、水による snap off が働き、CO<sub>2</sub> の泡は途中で途切れる。snap off は imbibition では一般的な現象で、多くの実験で認められており (Cadoret et al., 1995; Iglauer et al., 2011; Zhang et al., 2015)、孔隙径の細かいキャップロックでは十分に起こりうる。snap off によって CO<sub>2</sub> の泡が短くなった場合  $h$  は小さくなって、上方の塩水を置換するだけのキャピラリー圧には達しない。このことから、Sleipner の事例を説明するためには CO<sub>2</sub> の泡の浮力による上昇以外のメカニズムが必要である。

キャップロックのシール能力やシールメカニズムについては、まだ十分に研究がなされていない。また、キャップロックに存在する割れ目の密度や開口幅などもわかっていない。今後はキャップロックに関する知見を増す必要があるだろう

## 7. まとめ

以上、本解説 (I) では、貯留層とキャップロックでの CO<sub>2</sub> 流動をキャピラリー圧卓越領域での CO<sub>2</sub> と塩水相互の置換型流動としてとらえた。次に、孔隙径分布に代表されるミクロスケールの不均質から、堆積構造に到るマクロスケールの不均質が CO<sub>2</sub> の流動とトラッピングに果たす役割を見た。重要なポイントを以下に列記してまとめとする。

- ・貯留層での CO<sub>2</sub> の流れは、CO<sub>2</sub> が孔隙を満たす塩水を置換する置換型流動である。
- ・塩水あるいは CO<sub>2</sub> が単独で流動するとき、流動抵抗は流体の粘性係数と流速に依存する (ダルシー流動) が、置換型流動の流動抵抗は塩水 - CO<sub>2</sub> 間の表面張力と岩石への濡れ性の差、および孔隙径で決まるキャピラリー圧で、これが CO<sub>2</sub> の移動を支配する。
- ・粘性抵抗とキャピラリー圧のどちらが卓越するかは、両者の比率の目安を示すキャピラリー数で判断され、キャピラリー数が 10<sup>-5</sup> 以下の流動では、キャピラリー圧の効果が卓越する。
- ・貯留層での CO<sub>2</sub> の流動フロントの移動速度は小さく、キャピラリー数は 10<sup>-6</sup> 以下となり、流路パターンは capillary fingering となる。
- ・capillary fingering 領域では、CO<sub>2</sub> が貯留層内の塩水を完全に置換できず、塩水と CO<sub>2</sub> が貯留層に存在する。
- ・CO<sub>2</sub> や塩水の飽和度は、相対浸透率曲線の計測や、CO<sub>2</sub> 圧入実験から予測できる。貯留層内で CO<sub>2</sub> が広がるときの流速が小さいことを考慮すると、CO<sub>2</sub> 流動フロントでの CO<sub>2</sub> 飽和度は 50 % を越えることはない。

- ・貯留層岩石の中の孔隙率のわずかな違いによる弱い不均質が CO<sub>2</sub> の分布に大きな影響を与える。
- ・この現象は、CO<sub>2</sub> による流路形成のメカニズムを invasion percolation とみなし、流路先端のキャピラリー圧のわずかな違いで決まる流路の選択を繰り返したため、CO<sub>2</sub> の偏在が起きたと考えれば理解できる。
- ・検層や地質学的調査に基づく貯留層の構造的不均質を考慮し、想定されるキャピラリー数での実験結果をもとに、貯留層の CO<sub>2</sub> 飽和度を高精度で求めれば、精度の高い貯留量の推定が可能となる。
- ・imbibition では塩水による snap off メカニズムが働き、CO<sub>2</sub> はより細かいクラスターとなって岩石中に分散して存在する。
- ・snap off によって小さい孔隙中に CO<sub>2</sub> が残留ガスとして残る。Berea 砂岩の実験では、想定されるキャピラリー数での残留 CO<sub>2</sub> は 5~10% である。
- ・drainage で現れた CO<sub>2</sub> の流路は imbibition では塩水による snap off で切断され、塩水の流量レートが増すと砂岩中の弱い小規模不均質構造を反映した流路とは無関係に CO<sub>2</sub> の排出流路が作られる。
- ・地質構造による CO<sub>2</sub> トラッピングでは、キャップロックとなる泥岩層の遮蔽圧(breakthrough pressure, threshold pressure) が重視されているが、実験で計測された遮蔽圧は高すぎて実際の貯留層で生じる CO<sub>2</sub> の上方移動を説明できない。
- ・海成層を貯留層として利用する場合は、泥岩層の分布や層厚の変化など、貯留層の地質状況に合わせた貯留方法を考えることが必要で、このために地質学的知見を活用できる。

## 謝 辞

本研究は経済産業省委託事業「二酸化炭素回収・貯蔵安全性評価技術開発事業」による成果の一部である。匿名査読者の方には原稿中の誤りを指摘していただいた。

## 参 考 文 献

- Akbarabadi, M., and Piri M. (2013): Relative permeability hysteresis and capillary trapping characteristics of supercritical CO<sub>2</sub>/brine systems: an experimental study at reservoir conditions, *Adv. Water Res.*, **52**, 190-206.
- Cadoret, T., Marion, D. and Zinszner, B. (1995): Influence of frequency and fluid distribution on elastic wave velocities in partially saturated limestones, *J. Geophys. Res.*, **100**, 9789-9803.
- Cavanagh, A. J. and Haszeldin, R. S. (2014): The Sleipner storage site: Capillary flow modeling of a layered CO<sub>2</sub> plume requires fractured shale barriers within the Utsira formation, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **21**, 101-112.
- Cavanagh, A. J., Haszeldin, R. S. and B., N. (2015): The Sleipner CO<sub>2</sub> storage site: using a basin model to understand reservoir simulations of plume dynamics, *First Break*, **33**, 101-112.
- 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 Convers. Manage.*, **48**, 736-744.
- Frette, V., Feder, J., Jossang, T. and Meakin, P. (1992): Buoyancy-driven fluid migration in porous media, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3164-3167.
- Guèguen, Y. and Parciauskas, V. (1994): *Introduction to the physics of rocks*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, USA. (邦訳: 西澤 修・金川久一, 岩石物性入門, 丸善出版, 2012) .
- Gunter, W., Perkins, E. and McCann, T. (1993): Investigation regarding the storage of carbon dioxide in aquifers in the Netherlands, *Energy Conversion and Management*, **34**, 941-948.
- Holloway, S. and Savage, D. (1993): The potential for aquifer disposal of carbon dioxide in the UK, *Energy Conversion and Management*, **34**, 925-932.
- Iglauer, S., Paluszny, A., Pentland, C. H. and Blunt, M. J. (2011): Residual CO<sub>2</sub> imaged with X-ray micro-tomography, *Geophys. Res. Lett.*, **38**, L21403. URL: <http://dx.doi.org/10.1029/2011GL049680>
- 伊藤拓馬・中島崇裕・千代延俊・薛 自求(2015): 含泥率の三次元モデル構築: 長岡 CO<sub>2</sub> 圧入実証試験サイトへの適用, *地質学雑誌*, **121**, 311-323.
- Ito, T., Nakajima, T., Chiyonobu, S. and Xue, Z. (2014): Petrophysical properties and their relation to injected CO<sub>2</sub> behavior in a reservoir at the Nagaoka pilot site, Japan, *Energy Procedia*, **63**, 2855-2860.
- Kaldi, J., Daniel, R., Tenthorey, E., Michael, K., Schacht, U., Nicol, A., Underchults, J. and Backe, G. (2011): Caprock systems for CO<sub>2</sub> geological storage. *Technical report*, 2011/01. *IEAGHG, IEAGHG, UK*.
- 君島 晋・佐藤章吾(2008): 二酸化炭素地中貯留実証試験での油層工学的諸物性の測定と評価, *資源・素材学会誌*, **124**, 61-67.
- 木山 保・西澤 修・薛 自求(2013): 数種の泥岩の定流量排出法による超臨界 CO<sub>2</sub> 閾値圧測定と膨張変形挙動, *資源素材学会 2013 年秋季大会 (札幌) [A7-3]*.
- 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.
- Kogure, T., Nishizawa, O., Chiyonobu, S., Yazaki, Y.,

- Shibatani, S., Xue, Z. (2013): Effect of sub-core scale heterogeneity on relative permeability curves of porous sandstone in a water-supercritical CO<sub>2</sub> system, *Energy Procedia*, **37**, 4491-4498.
- Kogure, T., Zhang, Y., Nishizawa, O. and Xue, Z. (2015): Displacement of brine and CO<sub>2</sub> during steady-state relative permeability measurements through drainage and imbibition processes under capillary-dominated flow condition, submitted to *Water Resources Res.*
- Koide, H., Tazaki, Y., Noguchi, Y., Nakayama, S., M. Iijima, M., K. Ito, K. and Shindo, Y. (1992): Subterranean containment and long-term storage of carbon dioxide in unused aquifers and in depleted natural gas reservoirs, *Energy Conversion and Management*, **33**, 619-626.
- Korbol, R. and Kaddour, A. (1994): Sleipner west CO<sub>2</sub> disposal: injection of removed CO<sub>2</sub> into the Utsira formation, *Energy Conversion and Management*, **36**, 509-512.
- 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.
- Lenormand, R., Touboul, E. and Zarcone, C. (1988): Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media., *J. Fluid Mech.*, **189**, 165-187.
- Mayer, A. S. and Hassanizadeh, S. M., eds (2005): *Soil and Groundwater Contamination: Nonaqueous Phase Liquids-Principles and Observations*, *Water Resources Monograph*, American Geophysical Union, U.S.A.
- Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M. and Meyer, L. E. (2005): *Carbon Dioxide Capture and Storage*. IPCC Special Report. Intergovernmental Panel on Climate Change Working Group III, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Nakashima, Y. (2013): The use of sodium polytungstate as an X-ray contrast agent to reduce the beam hardening artifact in hydrological laboratory experiments, *J. Hydrology Hydromech.*, **61**, 347-351.
- Nakashima, Y. and Nakano, T. (2014): Optimizing contrast agents with respect to reducing beam hardening in nonmedical X-ray computed tomography experiments, *J. X-Ray Sci. Tech.*, **22**, 91-103.
- Nielsen, L. C., Bourg, I. C. and Sposito, G. (2012): Predicting CO<sub>2</sub>-water interfacial tension under pressure and temperature conditions of geologic CO<sub>2</sub> storage, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **81**, 28-38.
- 西澤 修(1988): 岩石物性に現れる「形」, 物理探査, **41**, 409-419.
- 大熊 宏(2008): 地下深部塩水層における二酸化炭素地中貯留のシミュレーション技術および長岡圧入実証試験への適用, 資源・素材学会誌, **124**, 87-94.
- Okwen, R., Yanga, F., and Frailey, S., (2012): Effect of geologic depositional environment on CO<sub>2</sub> storage efficiency, *Energy Procedia*, **63**, 5247-5257.
- 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, *Trans. Porous Media*, **82**, 93-109.
- 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 Res.*, **49**, 3516-3530.
- 斎藤文紀(2003): シーケンス層序学による沖積層の捉え方, 地質と調査, **4**, 24-30.
- 酒井哲弥・斎藤文紀・増田富士雄(1995): シーケンス層序学, 地質学論集, **45**, 1-14.
- Saraji, S., Goual, L., Piri, M. and Plancher, H. (2013): Wettability of supercritical carbon dioxide/water/quartz systems: Simultaneous measurement of contact angle and interfacial tension at reservoir conditions, *Langmuir*, **29**, 6856-6866.
- Shi, J. Q., Xue, Z. and Sevkett, D., (2011): Supercritical CO<sub>2</sub> core flooding and imbibition in Tako sandstone: Influence of sub-core scale heterogeneity, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **5**, 75-87.
- Span, R. and Wagner, W. (1996): A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **25**, 1509-1596.
- Stauffer, D. and Aharony, A. (1994): *Introduction to Percolation Theory*: Second Edition, CRC Press, London, UK. (邦訳: 小田垣孝, パーコレーションの基本原理, 吉岡書店, 2001) .
- 末永 弘. (2008): CO<sub>2</sub> 地中貯留のための室内水・CO<sub>2</sub> 二相流特性評価, 電力中央研究所研究報告, N07004.
- 棚瀬大爾・薛 自求・嘉納康二(2008): 長岡における二酸化炭素圧入実証試験, 資源・素材学会誌, **124**, 50-60.
- van der Meer, L. (1992): Investigation regarding the storage of carbon dioxide in aquifers in the Netherlands, *Energy Conversion and Management*, **33**, 611-618.
- Wagner W. (1998): Properties of Water and Steam: *The Industrial Standard IAPWS-IF97 for the Thermodynamic Properties and Supplementary Equations for Other Properties*, Springer-Verlag, 1998, pp358.
- Wang, Y., Bryan, C., Dewers, T., Heath, J.E., and Jove-Colon



- C., (2013): Ganglion dynamics and its implications to geologic carbon dioxide storage, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 219-226.
- Wentworth, C., (1922): A scale of grade and class terms for clastic sediments, *J. Geol.*, **30**, 377-392.
- Wilkinson, D. and Willemsen, J., (1983): Invasion percolation: a new form of percolation theory, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **16**, 3365-3376.
- Yamabe, Y. and Tsuji, T. and 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 Sci. Tech.*, **49**, 537-543.
- 薛 自求・松岡俊文(2008): 長岡プロジェクトからみた二酸化炭素地中貯留技術の現状と課題, *地学雑誌* **117**, 734-752.
- 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, *Geophys. J. Int.*, **197**, 1789-1807.
- Zhang, Y., Nishizawa, O., Kiyama, T. and Xue, Z. (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.

# Rock physics research with application to CO<sub>2</sub> geological storage I: CO<sub>2</sub> behavior in capillary-dominated region and effects of multi-scale heterogeneity on CO<sub>2</sub> trapping

Osamu Nishizawa\*, Yi Zhang\*, Takuma Ito\*, Ziqiu Xue\*, Tetsuya Kogure\*\*,  
And Tamotsu Kiyama\*

## ABSTRACT

Deep saline aquifer formations are expected to have a large potential for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) storage. Host rocks of the aquifers are mostly porous sandstones. Laboratory experiments on CO<sub>2</sub>/brine displacement flow in porous sandstones under aquifer's temperature and pressure conditions are important for better understanding the CO<sub>2</sub> trapping mechanism in aquifers. A high resolution X-ray CT scanner gives in situ images of CO<sub>2</sub> and brine distributions in porous sandstone. The images give important clues for clarifying mechanisms of CO<sub>2</sub> trapping in porous sandstones. In this article, we discuss mechanisms of CO<sub>2</sub>/brine displacements revealed by employing a high-resolution medical CT scanner, and then in the succeeding article, we discuss changes of seismic velocity during the displacements. Considering the role of capillary pressure in porous sandstone and the inhomogeneity revealed in reservoir rocks by petrological and sedimentological analyses, the following points are important for the CO<sub>2</sub> migration and trapping in deep saline aquifers. 1. Locally-biased CO<sub>2</sub> flow paths appear during CO<sub>2</sub> injection in brine-saturated sandstone because the fine-scaled local fluctuation (about mm sizes) in pore-size distribution. 2. In simultaneous flow of CO<sub>2</sub> and brine, trapping and flow behaviors of CO<sub>2</sub> depend on the directional relationship between anisotropy in porosity distribution and flow direction. 3. The above phenomena arise from slight differences in capillary pressure accompanied by differences in pore size distributions. 4. Flow and trapping of CO<sub>2</sub> are governed by sizes of CO<sub>2</sub> clusters in pore spaces. 5. Sizes of CO<sub>2</sub> clusters in pores are different between the processes of CO<sub>2</sub> injection and brine reinjection. 6. Heterogeneity scales from pore size to geologic structure affect CO<sub>2</sub> flow behavior in the reservoir at CO<sub>2</sub> storage sites. 7. When fractures or large pore sized channels exist in a reservoir and its surrounding formations, capillary pressure has no effect on CO<sub>2</sub> flow.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> geological storage, trapping mechanism, porous rock, capillary pressure, X-ray CT

---

Manuscript received September 30, 2015; Accepted January 7, 2016.

\* Research Institute of Innovative Technology for the Earth  
9-2 Kizugawadai, Kizugawa-shi, Kyoto, Japan, 619-0292

\*\* Department of Geoscience, Interdisciplinary Faculty of Science  
and Engineering, Shimane University  
Matsue 690-8504, Japan