

### 第3章 トレーサの選定と肘折高温岩体への適用性の検討

#### 3-1 緒言

高温岩体貯留層に注入した流体の挙動を解明し、流体の回収率や貯留層の体積などを評価する上で、トレーサ試験が有効である。注入した流体が確実に生産井まで戻ってくるか否かは、HDR システムの経済性に関係するばかりでなく、環境への影響などを推測する目安となるからである。

現在、地熱熱水系では、トレーサとしてヨウ素 (I)、臭素 (Br) などのハロゲン元素や、フルオレセインやローダミン WT などの蛍光染料が良く用いられている (例えば Horne, 1986)。また、海外では検出感度が高いために  $I^{131}$ 、 $Br^{82}$ 、トリチウムなどの放射性核種もしばしば用いられ、なかでも  $Br^{82}$  は半減期が 35.3 時間と短いため、フェントンヒルにおいても使用されている (Tester et al., 1982; Robinson et al., 1987)。更に、HDR 現場実験では、ディスプロシウム (Dy) やサマリウム (Sm) のような希土類元素の使用例もある (Cornet, 1989)。しかし、フルオレセインなどの蛍光性有機化合物は耐熱性が低いために、高温の地熱環境への適応には問題があるとの指摘もある。また、希土類元素については適応例が少なく、高温下での使用例がないため、岩石への吸着などについて未知の問題が残されている。更に、放射性核種の使用は環境の面で問題が大きく、わが国では使用するのが困難である。従って、一般に I などのハロゲン元素が使用されることが多いが、HDR 貯留層の評価のように短時間の間に繰り返し実験を行う場合にはバックグラウンド濃度上昇の問題が生じる可能性がある。また、トレーサ試験の精度を検討する上からは、複数のトレーサを同時に使用し、お互いの結果を比較検討できるマルチトレーサ試験の実施が望ましい。

このため、肘折 HDR 実験場での使用を目的として、新しいトレーサの検討を行った。まず、新しいトレーサとしていくつかの元素を候補として選び、それらの溶液を肘折 HDR 実験場から得られた岩石コア片とともに加熱し、高温下での岩石への吸着の有無を検討し、HDR の実験に適したトレーサを検索した。更に、肘折での循環試験中にこれら新しいトレーサを使用して、実際に使用可能なことを確認した。

一方、高温の地熱環境下では耐熱性の点で問題があるといわれてきた蛍光性有機化合物についても、最近のユタ大学のグループによる精力的な研究で、溶液の溶存酸素量が低い場合には比較的長期間にわたり安定であるとの知見が得られており (Adams and Davis, 1991; Rose and Adams, 1994)、地熱貯留層へ適応できる可能性が高くなってきた。HDR 貯留層の場合、地熱熱水系に比べて循環流体の貯留層内滞留時間が短く、蛍光染料を使用した場合に熱による影響を受け難いという利点がある。一方、ユタ大学のグループの研究では、蛍光染料トレーサの分解には溶存酸素量が大きく影響し、酸素量の高いほど分解が速いことが指摘されている。肘折の循環試験では、生産井坑口から流出した流体はいったん貯水池に放流されるために溶存酸素量が増加し、蛍光染料トレーサの分解が起こり易い環境下にある。

ハロゲン元素に比べて蛍光染料トレーサは下に示した利点があるため、上述のように相反する条件のもとでも蛍光染料が使用可能なら、マルチトレーサ試験や繰り返し試験を行う上で好都合といえる。

- 検出感度が2桁以上高い。

- 従って、試薬の使用量が少なく済み、費用も安くなる。
- 蛍光光度計によって簡便に分析ができる。
- 従って、以降のトレーサ試験計画(例えば流体の採取時間間隔など)に測定結果を迅速に反映できる。
- 光によって分解され易いため、バックグラウンド濃度が増加しにくい。

このため、肘折 HDR 実験場での蛍光染料トレーサの適用を検討するため、実験室での加熱試験、肘折における坑井掘削中の現場実験、肘折と葛根田での坑井掘削後の放置加熱試験を行い、蛍光染料トレーサの熱的安定性について検討した。

本章では、HDR 貯留層評価に使用するトレーサに関して、まず新しい無機トレーサの検索結果(宮崎他, 1990)について述べ、ついで蛍光染料トレーサの熱的安定性を検討した結果を述べる。

### 3-2 無機トレーサの適用性検討

#### 3-2-1 室内における加熱実験方法

##### (1) 対象元素と試薬

地熱貯留層で使用されるトレーサに要求される条件としては、①水に可溶であること、②岩石などへの吸着が少ないこと、③熱的な安定性が高いこと、④トレーサを投入する流体中のバックグラウンド濃度が低いこと、⑤高感度で容易に分析できること、⑥毒性が低いことなどが挙げられる(例えば Horne, 1986)。今回検索の対象とした元素は、地熱熱水系でトレーサとして良く用いられている I、ICP 発光分析法で感度が高く熱水中でのバックグラウンド濃度の低い希土類元素の Dy と Sm、ICP 発光分析感度はそれほど高くはないが、水中では陰イオンとなり岩石への吸着が少ないと考えられる Mo、W、Ge、そして水中では陽イオンとして存在するが ICP 発光分析法の感度が高い Ba、Sc、Y である。

ヨウ化物イオン標準液( $1\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ )は、KI 1.31g を水に溶かして 1 l としたものを用いた。その他の元素の標準液は、関東化学製原子吸光分析用( $1\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ )を使用した。実験用のトレーサ溶液は、これらの標準液を適宜、水で希釈して使用した。水は、蒸留後、イオン交換したものを使用した。その他の試薬は特級あるいはそれ以上の純度のものを使用した。

##### (2) 加熱試験と分析

岩石や鉱物などの分解に用いるテフロン製耐圧容器(内容積 30ml.)に、肘折 HDR-1 坑井から得た岩石コア試料片(花崗閃緑岩)とトレーサ溶液を入れ、電気炉内で加熱した。所定の温度で、一定時間加熱後、室温まで冷却した溶液中の各トレーサ元素濃度を、シーケンシャル型で真空分光器を備えた誘導結合プラズマ(ICP)発光分析装置(セイコー電子工業 SPS1200V)で測定した。また、添加した岩石の違いによる影響を調べるため、試料として茨城県稲田産の花崗岩を用いた実験も行った。なお、稲田花崗岩は等粒状の黒雲母花こう岩で、構成鉱物は主に石英、カリ長石、斜長石より成り、苦鉄質鉱物として黒雲母を含有する。これに対して肘折花崗閃緑岩は斜長石がセリサイト化、黒雲母が緑泥石化した変質が

進んでおり、その他緑泥石、石英、硬石膏、方解石の脈や認められることが多い。更に、坑井内での吸着の影響を調べるため、坑井掘削の際に使用されるベントナイトを懸濁させた泥水を用いた実験も行った。その他、温度の影響を見るために室温での同様な実験、ならびにテフロン容器にトレーサ溶液のみを入れて加熱した空試験も行った。

ICP 発光分析装置での測定条件は、冷却ガス流量： $17\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 、キャリアーガス流量： $0.3\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 、補助ガス流量： $0.4\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 、パージガス流量： $8\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 、出力： $1.31\text{ kW}$ 、観測高さ： $14\text{ mm}$ とした。また、測定に用いた元素の波長は、I： $178.276\text{ nm}$ 、Sc： $361.384\text{ nm}$ 、Y： $371.030\text{ nm}$ 、Dy： $353.170\text{ nm}$ 、Sm： $359.260\text{ nm}$ 、Ba： $455.403\text{ nm}$ 、Ge： $265.118\text{ nm}$ 、Mo： $202.030\text{ nm}$ 、W： $207.911\text{ nm}$ であった。

### 3-2-2 実験結果と考察

#### (1) ヨウ素および希土類元素

まず、従来から地熱熱水系で実績の多いIと、海外のHDR 現場実験で使用例がある希土類元素について3-2-1で述べた方法によって加熱実験を行った。その実験条件と加熱前後の各元素の濃度などを表3-1に示す。表3-1では、第1列から順に、実験番号、トレーサとして検討した元素、これら元素を含む溶液の体積、加熱前の溶液中の元素濃度、加熱後の元素濃度、加熱温度、加熱時間、溶液とともに加熱した岩石名等を示してある。

表3-1から次のことが分かる。

- ① Iについては、No.11や12のようにDy、Smと共存している場合には、加熱後の濃度が減少しているものもあるが、No.3ではDyとSmが共存していても濃度は減少していない。これは加熱温度の違いによるものと思われる。また、No.2、15のようにDyとSmが共存しない条件では岩石への吸着は少ないと考えられる。
- ② Dy、Smは、高温において岩石への吸着が著しい(No.1、3、5、8、11、12、13)。また、No.6に見られるように、室温でも肘折の岩石には吸着する。しかし、稲田花崗岩には室温では吸着が認められない(No.7)ことから、Dy、Smの吸着には肘折の岩石に含まれている変質鉱物の影響が考えられる。
- ③ テフロン容器にDyとSmを含んだ溶液のみを入れて加熱した場合(No.4)では、テフロン容器へのDyとSmの吸着は認められないことから、②で述べた吸着は岩石または泥水によるものである。
- ④ 溶液量に対して約1wt%のベントナイトを懸濁させた試料を用いた場合(No.9、10、14)には、Iを除いてDy、Smに吸着が認められる。
- ⑤ 加熱温度 $150^{\circ}\text{C}$ (No.11、12、13)と約 $200^{\circ}\text{C}$ (No.1、2、3、5、8)では、DyとSmの吸着量に優位な差は認められず、この温度領域では温度の影響は少ない。
- ⑥ 他の実験よりも加熱時間の短いNo.8、13の場合には、加熱後もDyとSmの溶液中へ残っている割合が大きいことから、DyとSmの吸着には時間依存性が大きいと考えられる。

以上、①～⑥の結果をまとめると、Iは肘折での実験でトレーサとして用いることができるが、DyとSmは使用できないと考えられる。そこで、更に他の元素についても検討を続けた。

表 3-1 ヨウ素および希土類元素のスクリーニング試験結果

Exp.No.	Tracer			Heating		Sample
	Element	Volume(ml)	C <sub>bef</sub> (ppm)	C <sub>aft</sub> (ppm)	Temp.(°C) Time (hr:min)	
1	Dy+Sm	15	1 each	Dy : 0.03, Sm : 0.04	200 24:10	Hijiori core: 1646.1-1
2	I	15	0.8	I : 0.92	196 24:10	Hijiori core: 1646.1-3
3	Dy+Sm+ I	Dy+Sm:7 I: 7	Dy+Sm:0.5 each I :0.4	Dy : 0.02, Sm : 0.03, I : 0.47	193 24:05	Hijiori core: 1646.55-2
4	Dy+Sm	20	1 each	Dy : 1.01, Sm : 0.94	194 23:55	Blank
5	Dy+Sm	18	1 each	Dy : 0.04, Sm : 0.03	195 24:10	Inada granite-1
6	Dy+Sm	20	1 each	Dy : 0.50, Sm : 0.49	RT -	Hijiori core: 1643.65-3
7	Dy+Sm	20	1 each	Dy : 0.98, Sm : 0.92	RT -	Inada-2
8	Dy+Sm	15	1 each	Dy : 0.16, Sm : 0.16	193 10:50	Hijiori core: 1647.4-1
9	I	20	0.8	I : 0.46	193 24:00	Bentonite: 0.2g
10	Dy+Sm	20	1 each	Dy : 0.01, Sm : 0.01	200 24:00	Bentonite: 0.2g
11	Dy+Sm+ I	Dy+Sm: 7 I: 7	Dy+Sm:0.5 each I :0.4	Dy : 0.001, Sm : 0.001, I : 0.24	150 24:00	Hijiori core:1779.3-2
12	Dy+Sm+ I	Dy+Sm: 7 I: 7	Dy+Sm:0.5 each I :0.4	Dy : 0.02, Sm:0.07, I : 0.23	150 24:00	Inada granite-3
13	Dy+Sm+ I	Dy+Sm: 7 I: 7	Dy+Sm:0.5 each I :0.4	Dy : 0.07, Sm:0.07, I : 0.43	150 12:00	Hijiori core: 1779.3-3
14	I	35	2.16	I : 2.24	200 24:00	Hijiori crushed core
15	I	35	4.02	I : 4.23	RT 48:10	Bentonite: 0.2g
16	I	35	4.02	I : 4.18	200 48:10	Bentonite: 0.2g

## (2) モリブデン、タングステン、ゲルマニウムなど

最初に述べたトレーサに必要な6つの条件を満たすものとして、水中で陰イオンとなり岩石への吸着が少ないと考えられる Mo、W、Ge と、ICP 発光分析感度の高い Ba、Sc、Y の2グループを候補として選び加熱試験を行った。ここで、Mo、W、Ge は弱アンモニア溶液を、Ba、Sc、Y は 0.01N 硝酸溶液を用いた。

表 3-2 に実験条件と加熱前後の各元素の濃度を示す。

No.17 では、Mo、W、Ge を添加したが、加熱後の溶液量が少なかったために Ge を測定できなかった。従って、ほぼ同様な実験条件で No.25 の実験を繰り返した。No.25 の結果から、Mo、W、Ge はかなり高温でも岩石への吸着が少ないことが分かった。

No.19 では、Sc の濃度は加熱後減少しているが、Ba と Y については加熱前の濃度 ( $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) よりも高くなっている。ほぼ同じ条件で再び行った No.26 でも同様の結果が得られている。この理由は明確でないが、溶液とともに入れた岩石コア片が赤褐色化しており、岩石との間に何らかの反応が起こっていると考えられる。このため、これら元素は肘折でのトレーサ実験には適していないと考えられる。

No.21、22 は溶液中にベントナイト(溶液量に対して約1wt%)を添加して 192℃で加熱した場合である。No.21では Sc と Y は少し濃度が低下しているが、岩石を試料とした場合と同様に Ba は加熱後、非常に高い値を示している。また、No.22 では Ge の減少が大きいのに対し、Mo と W はそれほど減少していない。同じくベントナイトを添加した試料を用いて、室温下に放置した場合 (No.23、24) でも Ge と Y の減少は大きい、Mo と W はそれほど減少せず、一方、Ba の濃度は大きく増加している。

ベントナイトの添加量の影響を調べるために、No.22 とほぼ同じ条件で、ベントナイトの添加量を 0.2g から 0.05g に減らして実験を行った (No.27)。その結果、ベントナイトの量が多いと、W と Ge の吸着量が増えることが分かった。

肘折の循環熱水中には Ca がかなり存在するので、Ca の存在下での Mo、W、Ge の挙動も検討した (No.28、29)。No.27 は蒸留水に Ca、Mo、W、Ge を添加したもの、No.29 は肘折での循環試験の際に採取した流体 (Ca 含有量:  $20.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) に Mo、W、Ge を添加したものである。No.29 で Mo の濃度がやや減少しているが、Ca の影響はあまり大きくないと考えられる。

以上の結果から次のような結論が得られる。

- ① Mo と W は岩石への吸着も少なく、トレーサとして使用できる。
- ② Ge もかなり安定したトレーサといえるが、Mo、W と比較すると安定性に劣る。
- ③ Ba、Sc、Y はトレーサとして安定性に欠け、特に Ba は岩石との間に何らかの相互作用があると考えられる。

表 3-2 水中で安定性の高いモリブデン酸やタングステン酸と、Ge などの ICP 発光強度の高い元素のスクリーニング試験結果

Exp.No.	Tracer			Heating		Sample
	Element	Volume (ml)	C <sub>ref</sub> (ppm)	C <sub>an</sub> (ppm)	Temp.(°C) Time (hr:min)	
17	Mo+W+Ge	15	1 each	Mo : 0.90, W : 1.00, Ge : -	192 21:30	Hijiori Core: 2140.35
18	Mo+W+Ge	17	1 each	Mo : 0.86, W : 0.98, Ge : 1.12	192 21:30	Blank
19	Ba+Sc+Y	15	1 each	Ba : 1.60, Sc : 0.64, Y : 1.21	192 24:20	Hijiori Core: 2140.35
20	Ba+Sc+Y	18	1 each	Ba : 1.01, Sc : 1.01, Y : 1.00	192 24:20	Blank
21	Ba+Sc+Y	18	1 each	Ba : 6.47, Sc : 0.74 Y : 0.88	192 24:20	Bentonite : 0.2g
22	Mo+W+Ge	18	1 each	Mo : 0.81, W : 0.91 Ge : 0.64	192 24:00	Bentonite : 0.2g
23	Mo+W+Ge	20	1 each	Mo : 0.83, W : 0.96 Ge : - 0.5	RT -	Bentonite : 0.2g
24	Ba+Sc+Y	20	1 each	Ba : 4.53, Sc : 0.62 Y : 0.59	RT -	Bentonite : 0.2g
25	Mo+W+Ge	17	1 each	Mo : 0.83, W : 0.99 Ge : 1.01	194 24:00	Hijiori Core: 2140.35
26	Ba+Sc+Y	20	1 each	Ba : 1.66, Sc : 0.61 Y : 1.14	194 24:00	Hijiori Core: 2140.35
27	Mo+W+Ge	20	1 each	Mo : 0.77, W : 1.00 Ge : 1.00	194 24:00	Bentonite : 0.05g
28	Mo+W+Ge	10	Mo+W, Ge : 0.5each, Ca : 5	Mo : 0.49, W : 0.50 Ge : 0.54, Ca : 3.99	196 24:16	Ca added water
29	Mo+W+Ge	10	Mo+W, Ge : 0.5each, Ca : 20.2	Mo : 0.35, W : 0.46 Ge : 0.53, Ca : 11.3	197 23:30	Hijiori geothermal fluid No.14

### 3-2-3 肘折現地試験

室内加熱試験の結果から、肘折 HDR 実験場で使用するトレーサとしては、I、Mo、W が適当と考えられた。そこで、これらの元素を 1989 年に行われた循環試験の際に実際にトレーサとして使用し、現場への適用性について検討した。

#### (1) 試験方法

1989 年の循環試験は SKG-2 を注入井、HDR-1 と HDR-2 井を生産井として 10 月から 11 月にかけて 1 ヶ月間実施された。この循環試験の内容については既に詳しい報告(山口他, 1991)がなされているので、ここでは循環試験の際に行ったトレーサ試験の内容についてのみ説明する。

循環試験中、トレーサ試験は 2 回行った。循環開始して 11 日が経過した 10 月 30 日にヨウ化カリウム (KI) とタングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を用いて第 1 回目のトレーサ試験を、また注入流量を 2 倍に増加して坑井刺激を 2 回実施した後の 11 月 9 日に KI とモリブデン酸アンモニウム  $\{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  を用いて第 2 回目の試験を行った。各化合物とも 20kg を約  $1\text{m}^3$  の水に溶解し、循環用注入ポンプによって SKG-2 井から注入した。循環試験時の地表配管システムの概要を図 3-1 に示す。

生産井側に産出する高温のトレーサ流体の採取は、図 3-2 に示すように坑口のミドルフランジに 8mm のステンレス製のサンプリング配管を接続し、内部をテフロンで被覆した 1L の耐圧容器に高温高压のまま採取した。採取した流体は、容器ごと冷水につけて室温まで冷却して取り出し、 $0.45\mu$  のフィルタによりろ過処理を行った。現地ではろ過処理した流体の pH と電気伝導率を測定するとともに、250ml のポリ瓶に保存し、研究室に持ち帰って各元素の分析を行った。

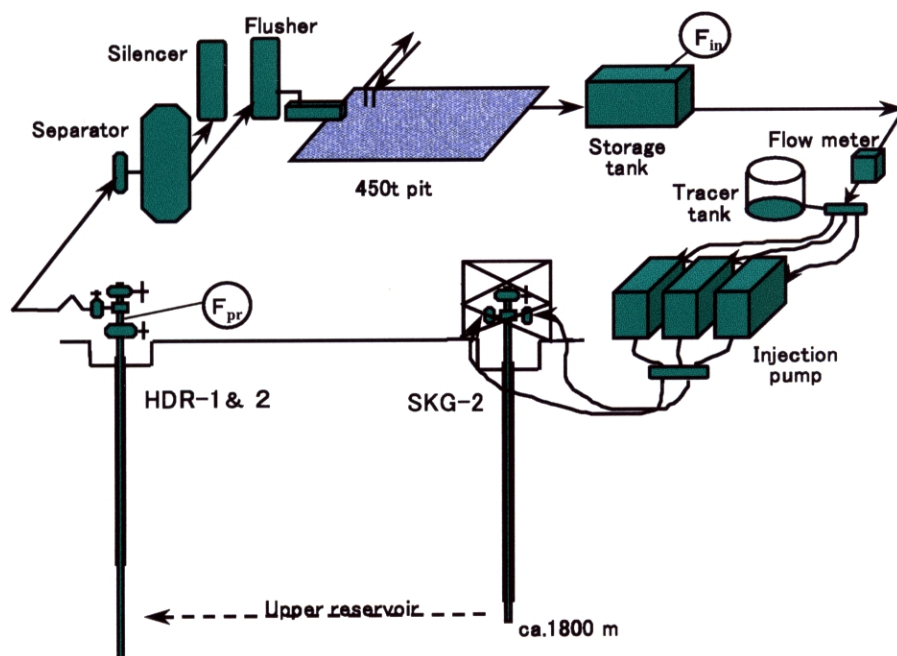


図 3-1 トレーサ試験を行った 1989 年循環試験の地表配管システム



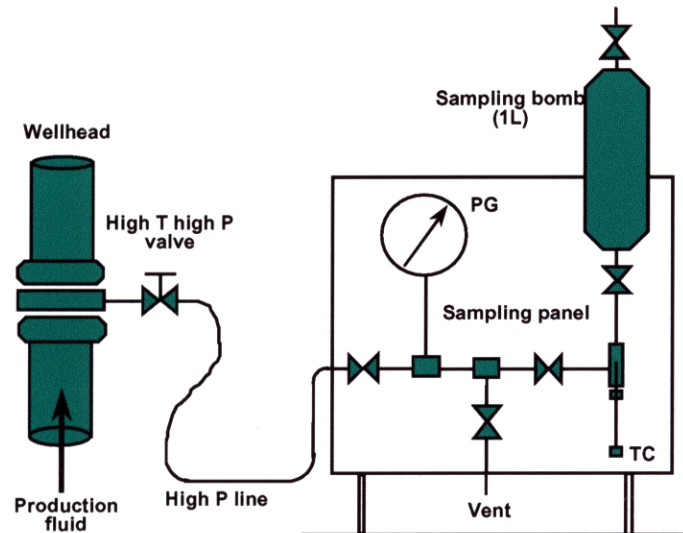


図 3-2 HDR-1 井坑口から流体を採取するために使用した装置

## (2) 試験結果

ここではトレーサ試験によって得られた結果の内、新しいトレーサとしてWとMoが実際のフィールドで有効かどうかの検討だけを行い、試験結果を用いた貯留層評価については第5章で述べることにする。

図 3-3、図 3-4 は、W と I を使用した第1回目のトレーサ試験で得られた HDR-1、HDR-2 両坑井でのトレーサの時間濃度(応答)曲線である。両図から HDR-1 井に比べて HDR-2 井でトレーサの湧出時間が早く、しかも濃度が高いことと、両坑井とも I に比べて W の濃度が大幅に低いことが分かる。

ヨウ化カリウム、タングステン酸ナトリウムともに 20kg を試験に使用したので、注入溶液中に含まれる I と W の濃度比は両トレーサ試薬の分子式から1:0.73となるはずであり、生産井流体について得られた測定結果と大きく異なっている。ヨウ化カリウムが水に容易に溶解するのに対し、タングステン酸ナトリウムの溶解には多少時間がかかるため、注入に際してタングステン酸ナトリウムの一部が溶解し切れていない可能性がある。このため、実際に注入した流体についてそれぞれのトレーサ濃度を測定し、それらによって濃度の正規化を行った。

HDR-1 井と HDR-2 井における結果を図 3-5 と図 3-6 にそれぞれ示すが、I に対する W の濃度は HDR-1 井で約1/5倍、HDR-2 井については約1/7倍でしかないと分かる。このことは、注入された W が生産井坑口に達するまでに沈殿によって喪失されたことを示している。ただし、HDR-1 の場合について示した図 3-7 で分かるように、ピーク濃度による正規化を行うと、I と W とではトレーサ曲線の立ち上がり時間やピーク到達の時間は良く一致している。従って、少なくともそれら2つの情報を求めるためにはタングステン酸ナトリウムをトレーサとして使用することができるといえる。



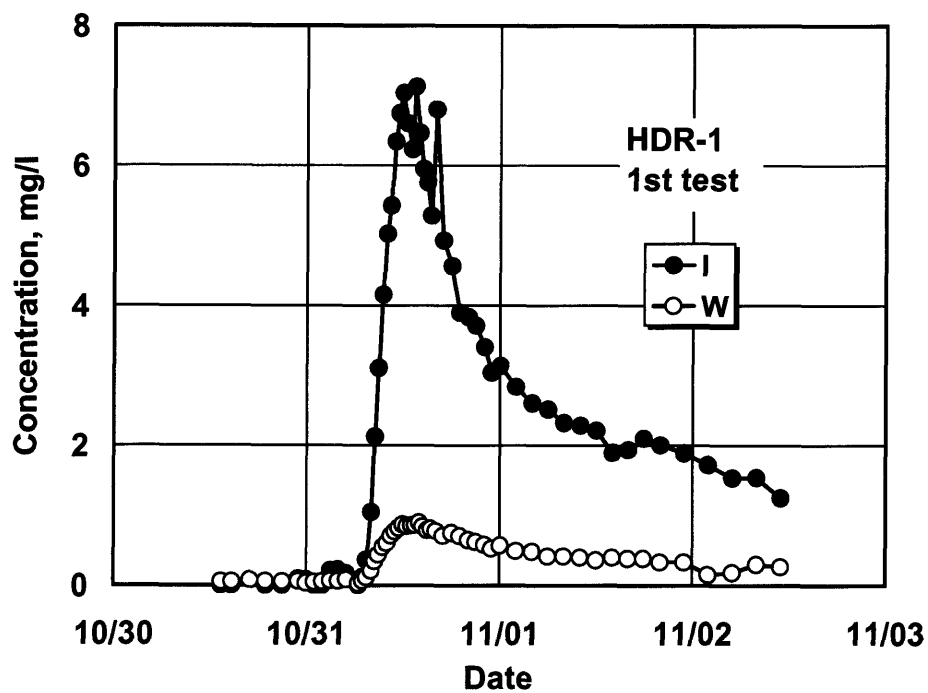


図 3-3 第1回トレーサ試験の際に HDR-1 井で得られたトレーサ応答曲線

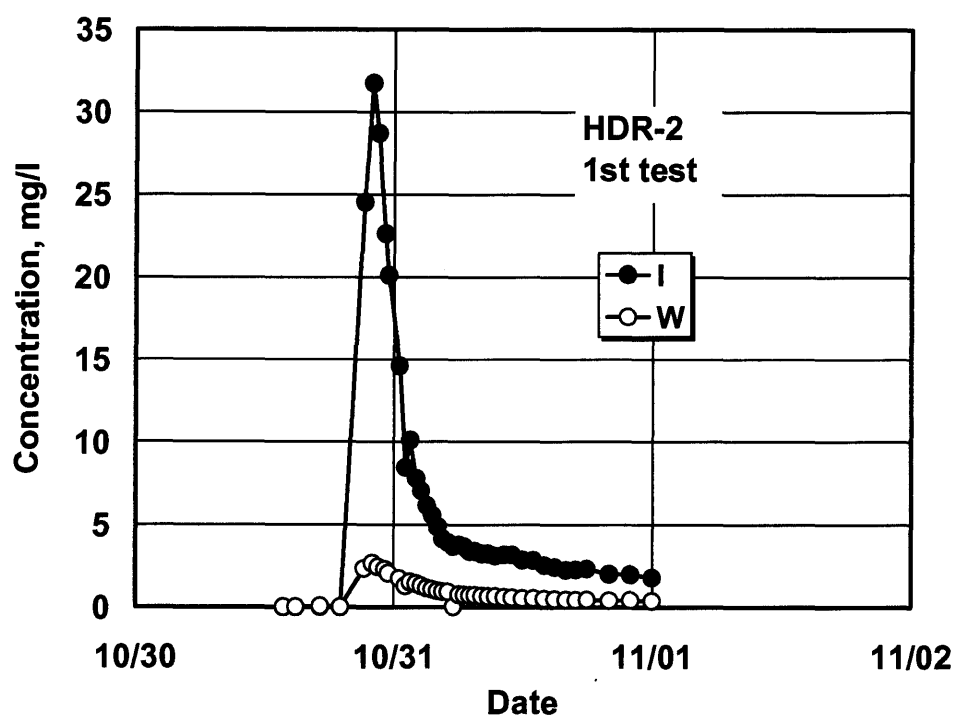


図 3-4 第1回トレーサ試験の際に HDR-2 井で得られたトレーサ応答曲線 HDR-1 井に比べてピーク到達時間が早い

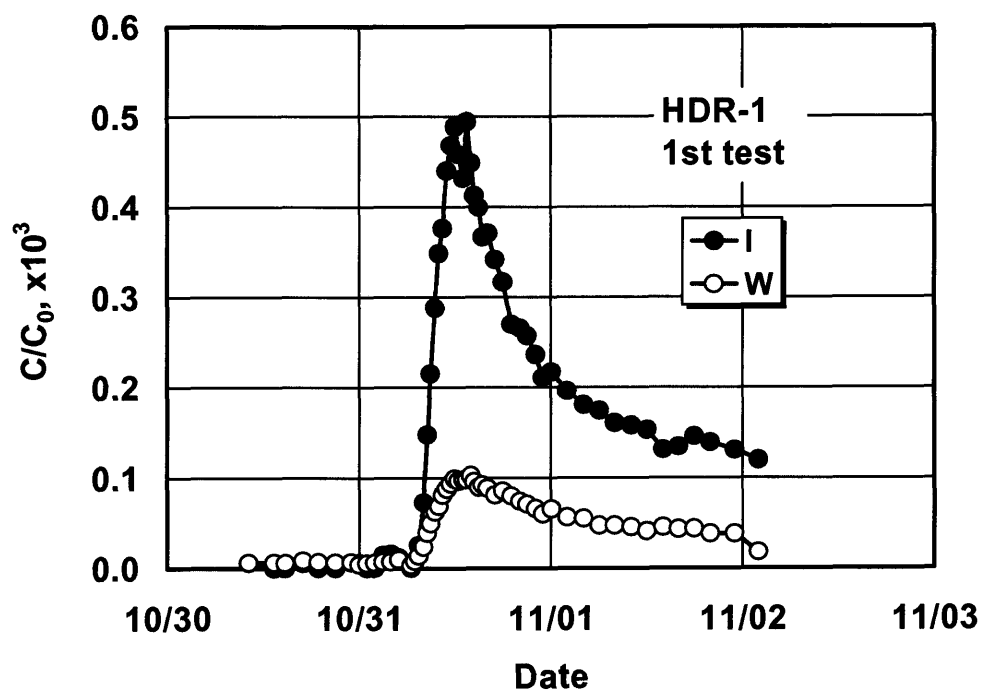


図 3-5 注入濃度により正規化したトレーサ応答曲線(第1回、HDR-1 井)

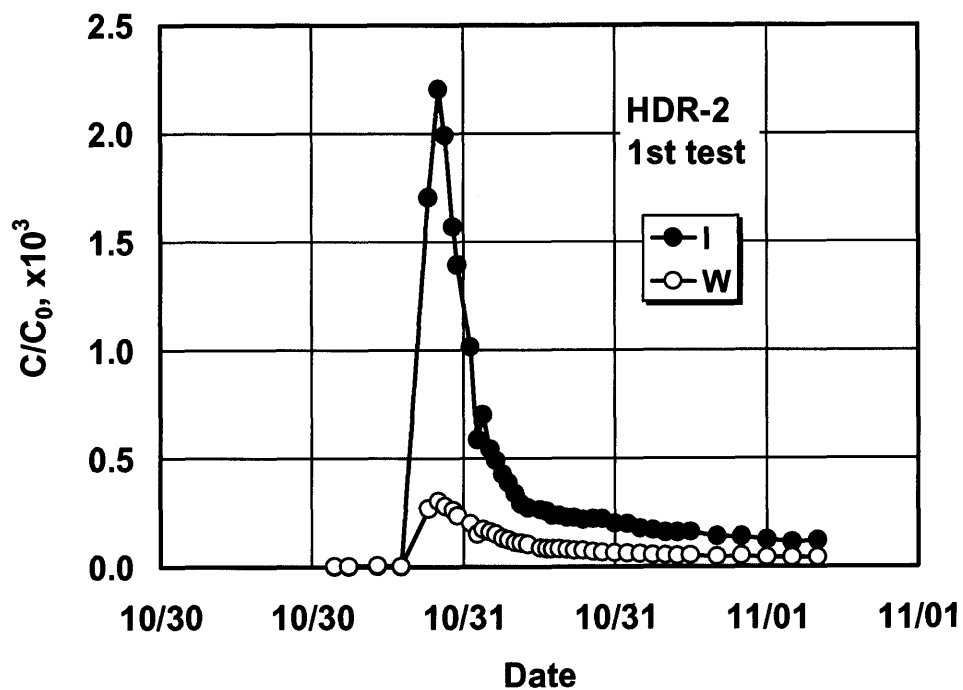


図 3-6 注入濃度により正規化したトレーサ応答曲線(第1回、HDR-2 井)

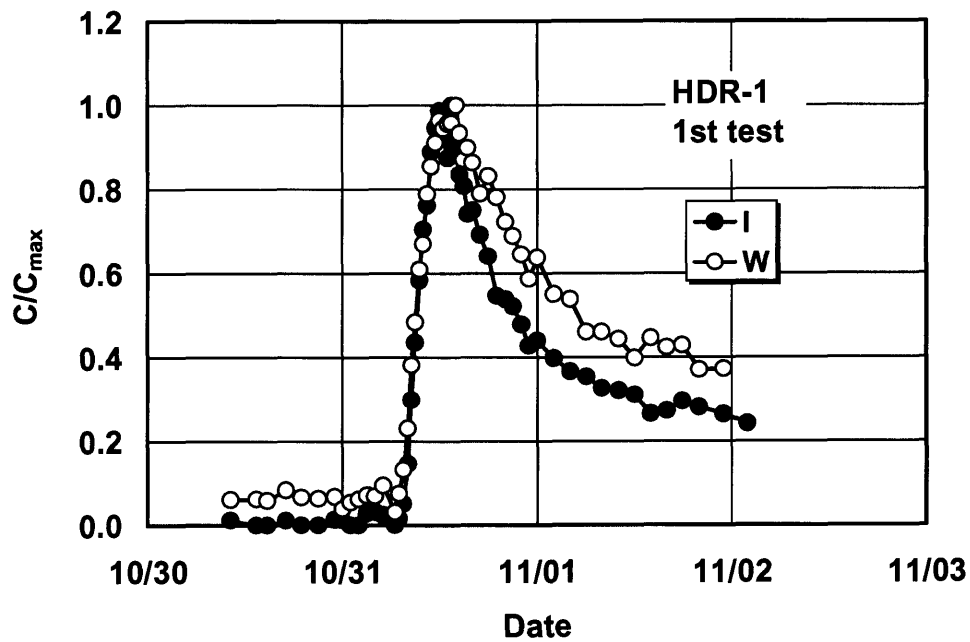


図 3-7 ピーク濃度により正規化したトレーサ応答曲線(第1回試験、HDR-1)

モリブデン酸アンモニウムを使用した第2回目の試験についても同様の検討を行った。トレーサの注入濃度により正規化した応答曲線を図 3-8 および図 3-9 に示す。

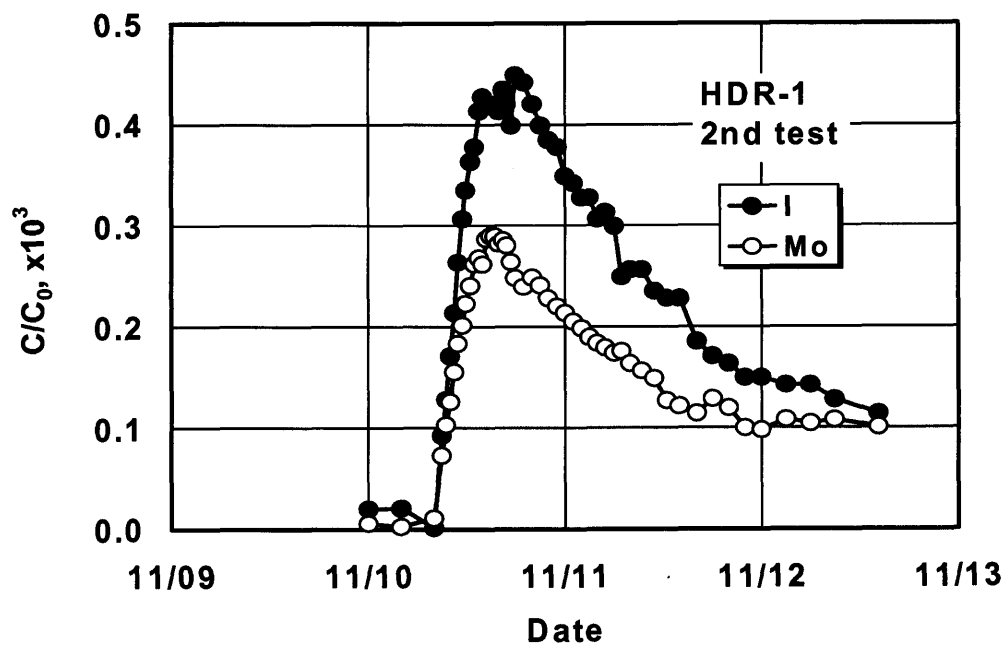


図 3-8 第2回トレーサ試験における注入濃度により正規化した HDR-1 井でのトレーサ応答曲線

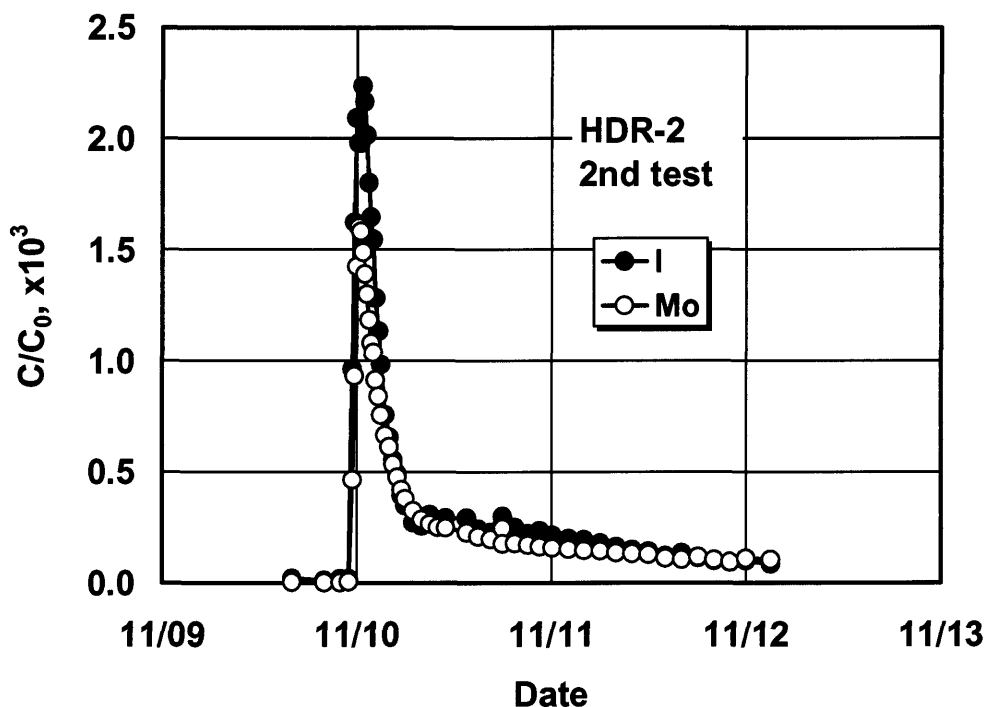


図 3-9 第2回トレーサ試験における注入濃度により正規化した HDR-2井でのトレーサ応答曲線

I に比べて多少ピーク値は小さく、HDR-1 井、HDR-2 井ともにI濃度の約2/3であるが、W の場合に比べると大幅に高い。また、W の場合と同様に立ち上がりやピーク到達時間は I のそれと良く一致している。更に、トレーサ試験の定性的な解析の際に、貯留層内における注入流体の拡散の程度を表す半波幅（これについては第4章で詳しく述べる）についても、I の場合と良く一致している。このため、Mo は W に比べてよりトレーサとして適当と考えられる。

#### 3-2-4 無機トレーサの選択結果

HDR 貯留層評価でマルチトレーサ試験や短期間の内に繰り返しトレーサ試験を行う場合に必要となる新しい無機トレーサの選定を行った。まず、室内での加熱試験によって、地熱貯留層の評価に一般的に使用されている I(ヨウ化カリウム)以外にも、Mo(モリブデン酸アンモニウム)と W(タングステン酸ナトリウム)とが高温安定性に優れていることが分かった。

これら2種類のトレーサ候補を実際に肘折 HDR 実験場での循環試験中に使用して、実用性について検討した。その結果、生産流体中の Mo、W 濃度は、I に比べてともに低くなっており、循環中に一部が沈殿などにより失われたと考えられた。特に、W の場合についてその傾向が著しかった。しかし、トレーサ濃度曲線の立ち上がり時間やピーク到達時間は、Mo、W ともに I の場合と良く一致しており、少なくともトレーサの貯留層内滞留時間の推定には十分に使用できることが分かった。W と Mo 両者の比較では、正規

化したピーク値が高く、しかも半波幅が I の場合と良く一致していることから、W に比べて Mo の方がトレーサとしてより適していると考えられる。

1991 年に上部貯留層を対象に行われた3ヶ月間の循環試験では、ハロゲン元素とともに実際に Mo、W の両者を使用して十分な成果を上げることができた(松永他, 1992)。なお、Mo、W ともに人体などへの悪影響の少ない元素といわれている(和田, 1985)が、1993 年に行われた水質汚濁に係わる環境基準の改正に伴い Mo が要監視項目に入ったため、それ以降は使用を中止している。

### 3-3 蛍光染料の適用性検討

#### 3-3-1 室内試験

##### (1) 蛍光染料トレーサと実験方法

地表や地下水のトレーサ試験で染料が使用されたのは古く 1800 年代後半からであるが、1960 年代に入ってから蛍光染料が精力的に使用されるようになってきた(Davis et al., 1985)。蛍光染料は入射(励起)光に対応して特徴的なスペクトルの蛍光を発する。蛍光色によって蛍光染料は大きく青、緑、橙の3色に分類できる。青色の染料としてはアミノ G 酸(Amino G acid)、フォトイン CU(Photine CU)が、緑色としてはフルオレセイン(Fluorescein)、リサミン FF(Lissamine FF)、ピラニン(Pyranine)、そして橙色としてはローダミン B(Rhodamine B)、サルフォローダミン B(Sulforhodamine B)、そしてローダミン WT(Rhodamine WT)等が知られている。これら蛍光染料の地下水や河川水への適応性について、Smart and Laidlaw(1977)により詳細な検討が行われており、HDR 貯留層へ適応する場合にも参考になる。

今回の一連の実験では、青緑橙の各色を発光する染料から、国内での入手の容易さを考えて、フルオレセイン(ウラニン)、ローダミン B、アミノ G 酸の3種類を選択した。蛍光の強度は蛍光染料の濃度に依存するので、溶液の蛍光光度を測定することによって濃度を求めることができる。今回行った一連の実験では表 3-3 に示した条件により分析を行った。

表 3-3 試験に用いた蛍光染料と測定条件

蛍光染料名	最大励起波長(nm)	最大発光波長(nm)	スリット幅(nm)
アミノG酸	307	450	5, 5
フルオレセイン	492	512	2, 2
ローダミン B	555	577	5, 5

加熱には真空乾燥炉を用い、それらの溶液(濃度はほぼ  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )をテフロン製の内容器(容量 25ml.及び 50ml.)を持つステンレス製の分解容器に入れ、所定の時間加熱した。実験は、溶液のみの場合と肘折実験場坑井から採取した花崗閃緑岩コアの切断片を添加した場合の両条件について行った。

加熱温度は 150、175、200℃の3条件、加熱時間は 3、6、12、24、48 時間の5条件とした。加熱による分解を求めるため、蛍光光度計により原液と加熱処理した溶液の蛍光強度を測定し、原液の濃度による正規化を行った。

## (2) 実験結果

図 3-10 は加熱時間とともにフルオレセインの正規化した濃度がどのように減少していくかを示したものである。フルオレセインの分解は加熱温度によって大きく違うことが分かる。例えば、150℃で加熱した場合には48時間後でも初期濃度の半分程度しか低下していないのに対し、200℃では24時間でほぼ完全に分解している。図 3-11 には加熱温度 175℃の場合について、今回実験に使用した3種類のトレーサについての分解曲線を示した。フルオレセインと同様に、アミノ G 酸、ローダミン B ともに半日程度で急速に分解が進んでいることが分かる。

図 3-12 には花崗閃緑岩コア片添加の有無によるフルオレセイン分解の違いを示すが、岩石の添加によりフルオレセインの分解が大きく抑制されることが明らかである。蛍光染料の分解に pH が影響することが良く知られているが、岩石の溶解(水和)による pH の変化等が影響している可能性がある。このような岩石の添加による分解の抑制は他の染料についても認められ、特にアミノ G 酸溶液では 150℃と 175℃に加熱した場合に、初期濃度よりも高い発光強度を示す。各トレーサ溶液の蛍光スペクトルを測定したところ、図 3-13 に示すようにアミノ G 酸だけが出発物質のものとは大きく異なっており、分解によって測定波長付近に強いピークを持つ新たな物質が形成されたものと考えられる。

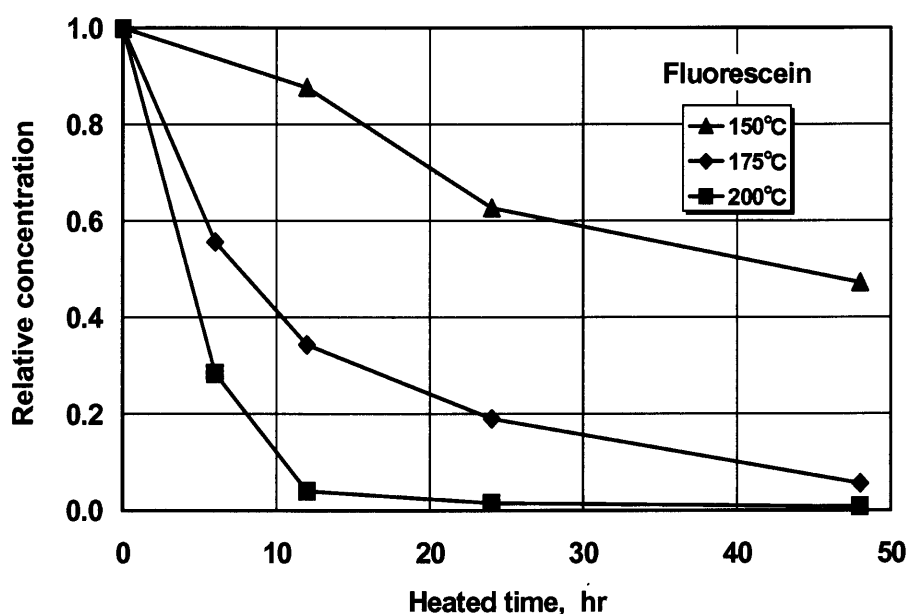


図 3-10 フルオレセインの加熱温度ごとの分解曲線

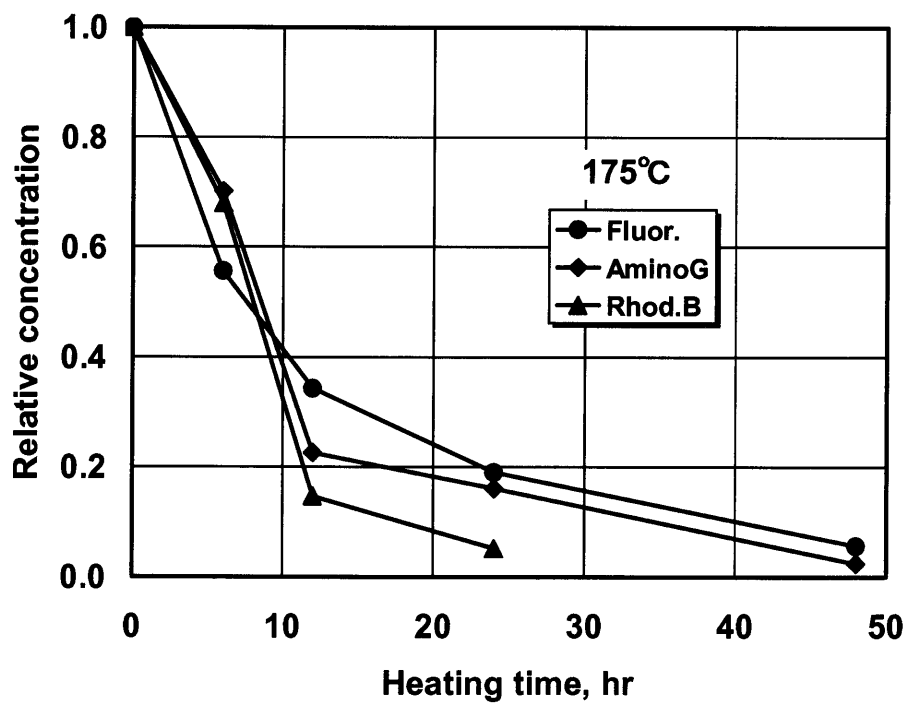


図 3-11 加熱温度 175°Cにおけるフルオレセイン、アミノ G 酸、ローダミン B の分解曲線

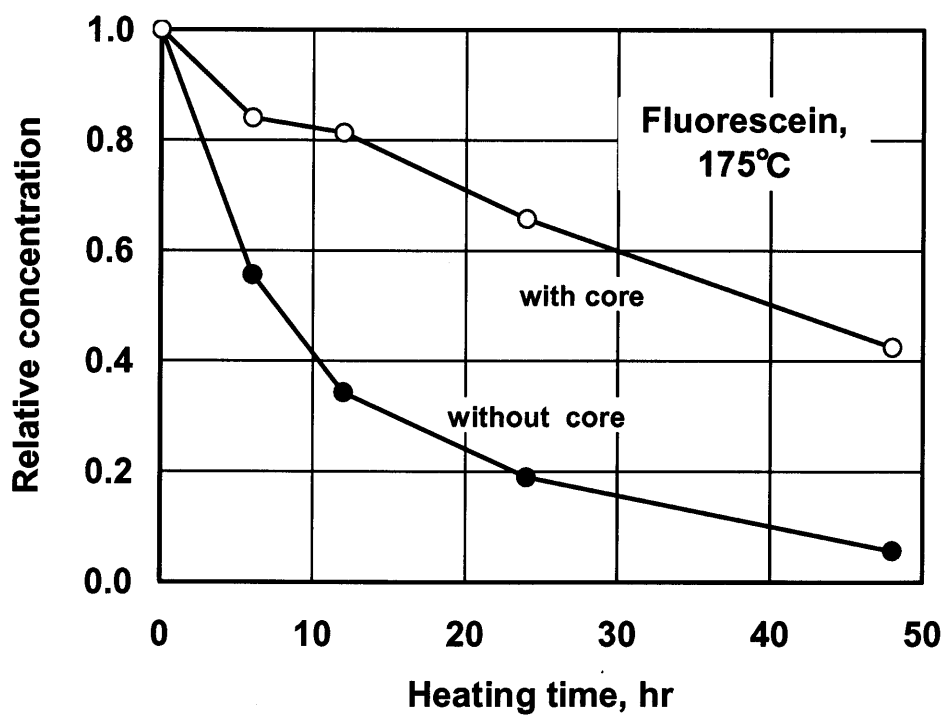


図 3-12 溶液のままと肘折 HDR 井から採取した岩石コア片を添加することによるフルオレセインの加熱分解の差異



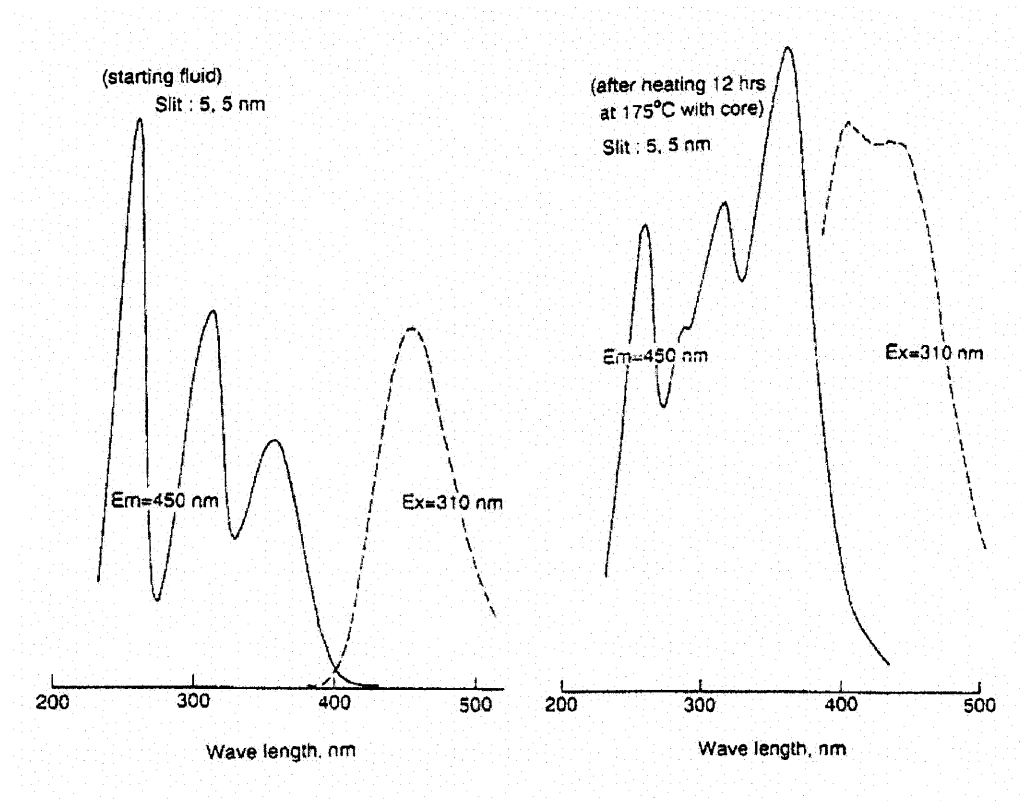


図 3-13 加熱によるアミノ G 酸の蛍光光度プロファイルの変化

加熱による蛍光染料の分解は次式のような一次の反応と考えられるので、加熱時間に対して正規化した濃度 ( $C/C_0$ ) の対数値をプロットすることにより反応定数  $k$  を求めることができる。

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (3.1)$$

従って、

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (3.2)$$

フルオレセインのみを加熱した場合の結果を図 3-14 に示す。

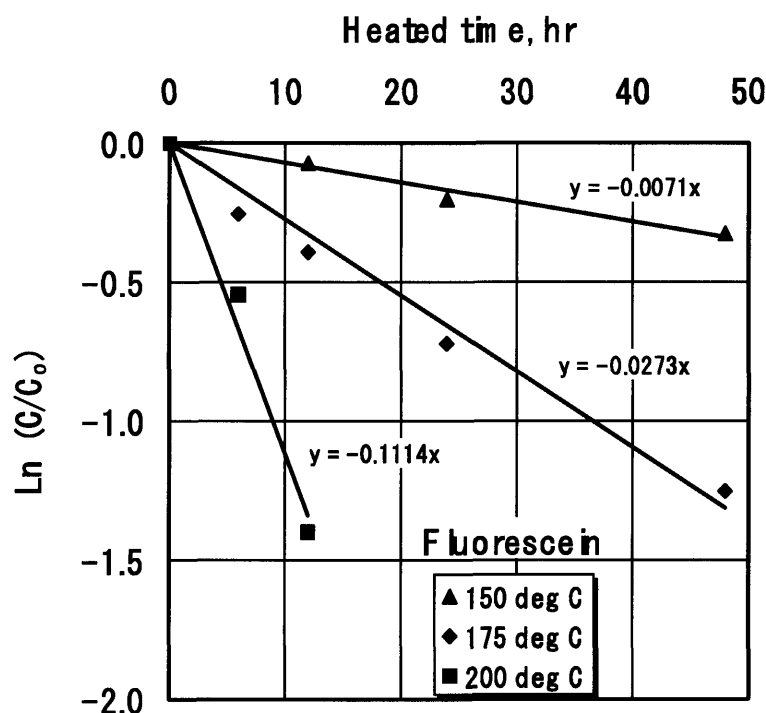


図 3-14 加熱時間に対するフルオレセイン濃度変化の対数プロット

反応定数の温度依存性は、一般に式(3.3)で表されるアウレニウス式によって示される。ここで  $A$  は前指数項、 $E_a$  は活性化エネルギー、 $R$  はガス定数、 $T$  は絶対温度である。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3.3)$$

式(3.3)は対数を取ることで、(3.4)式のように表せるので、反応定数の対数値と加熱温度の逆数  $1/T$  の関係をプロットし、得られた直線の傾きから活性化エネルギー  $E_a$  を求めることができる。

$$\ln(k) = \ln(A) - \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (3.4)$$

(3.4)式から明らかなように、活性化エネルギーが大きいほど直線の傾きが大きくなり、 $k$  の温度依存性が大きくなる。また定数項  $\ln(A)$  が大きいほど  $k$  が大きくなるので、より分解し易くなる。今回は 150、175、200℃の3温度条件で実験を行っているため、この3点を通る直線の傾きを比較した。

図 3-15 にはフルオレセイン溶液単独の場合とコアを添加した場合の比較を、また図 3-16 にはフルオレセインとアミノ G 酸溶液単独の場合についての比較を示した。図 3-16 からフルオレセインに比べてアミノ G 酸の方が加熱温度の影響が多少大きいと考えられる。しかし、フルオレセインとアミノ G 酸との違いよりも、図 3-15 から明らかなように、フルオレセインについてコアを添加した場合の差異の方が大きいことが分かる。現場でのトレーサ試験では、流体は岩盤のフラクチャ内を流動するため、当然今回コアを添加した場合と同様な効果が期待される。実際、1991 年の浅部貯留層での循環試験では、I とフルオレセイン両者を併用したトレーサ試験を行い、両者の濃度-時間曲線が良く一致した結果が得られた(松永他, 1992)。

現在の所、コアを添加した場合については、どのようなメカニズムによって蛍光染料の分解が抑制されるのか明らかではない。今後、この点についての検討が必要だが、岩石コアを添加した際に分解が抑制されることを考えると、溶液の pH や溶存成分の影響が大きいと考えられる。Rose and Adams(1994)は、ローダミン WT の反応定数を求める際に、溶液の pH を一定にするために高濃度のリン酸カリウムやリン酸ナトリウムをバッファー試薬として使用している。今後実験を行う際には、そのような点に関しても配慮が必要と考えられる。

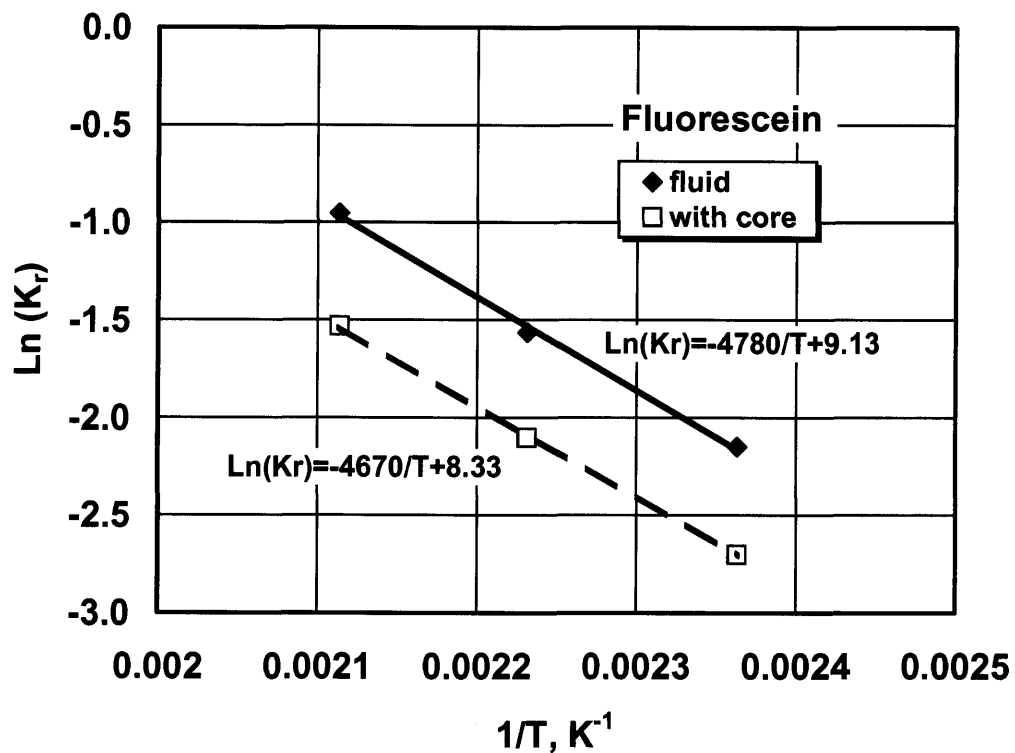


図 3-15 フルオレセインの加熱分解についてのアウレニウスプロット

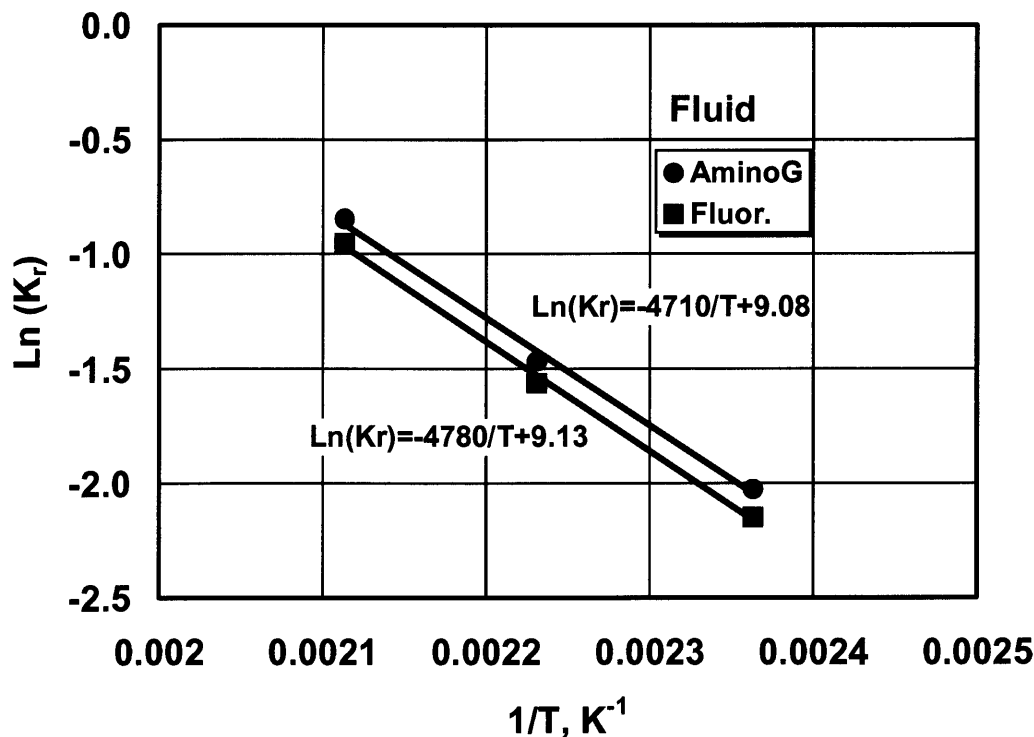


図 3-16 フルオレセインとアミノ G 酸のアウレニウスプロットの比較

### 3-3-2 肘折および葛根田での現場試験

肘折での HDR-2 井増掘中に行った坑井内循環試験、また岩手県葛根田地熱地域に掘削された深部調査井 WD-1 と HDR-2 井での掘削後の置換清水中にトレーサを混合した長期放置耐熱試験により、蛍光染料の高温安定性について検討した。なお、肘折での坑井内循環試験は坑井内におけるトレーサの移流分散の程度を調べることを主目的に行ったものだが、その内容については第4章で詳しく述べる。

#### (1) 坑井掘削中の試験

##### [a] 試験方法

HDR-2 坑井内でのトレーサ試験は、通常のスリーコンビットで掘削中に4回(深度 2,055m、2,093m、2,225m、2,251m)、掘り止め後の循環冷却時に1回(2,303m)の合計5回実施した。各試験の際の掘削深度、掘削流体流量、トレーサ注入時間等を表 3-4 に示す。第5回試験の際には、冷却循環作業の終了近くにトレーサを注入し、その後実施された温度回復試験(冷却を停止して6時間、12時間、24時間後の坑井内温度を測定して最終的な回復温度を推定する)中、坑底付近にそのまま放置した。従って温度回復試験が終了して坑井冷却のための再循環によって回収するまでの 30 時間余り、トレーサは坑底付近に放置されたことになる。

表 3-4 HDR-2 坑井掘削中の坑井内トレーサ試験

番号	年月日	注入時間	掘削深度 m	送水量 m <sup>3</sup> /min	トレーサ注入 時間 秒	注入トレーサ	トレーサ 原液量 l
1	94/09/05	18:30	2055	1.637	46	KI, KBr, Fluorescein	5
2	94/09/06	14:00	2093	1.647	48	KI, Mo, Fluorescein	5
3	94/09/13	22:30	2225	1.54	118	KI, KBr, Fluorescein	6
4	94/09/14	16:00	2251	1.538	125	KBr, W, Rhod.B, Amino G	6
5	94/09/15	17:46	2303	1.647	180	KI, KBr, Fluorescein, AminoG	7

試験の手順は、概念図(図 3-17)に示すように、掘削流体タンクから循環ポンプへ掘削流体を供給するラインに注入用のポートを設け、10 lのトレーサタンクから水頭差によってトレーサ原液5～6Lを注入した。トレーサの投入時間はほぼ1分になるように調整した。蛍光染料トレーサとしてはフルオレセイン、ローダミン B、アミノ G 酸を用い、実験ごとにそれらの中から1～2種類を使用した。また、移流分散を調べるために KI、KBr、タングステン酸ナトリウム(W)、モリブデン酸アンモニウム(Mo)の内から毎回2～3種類を用いた。

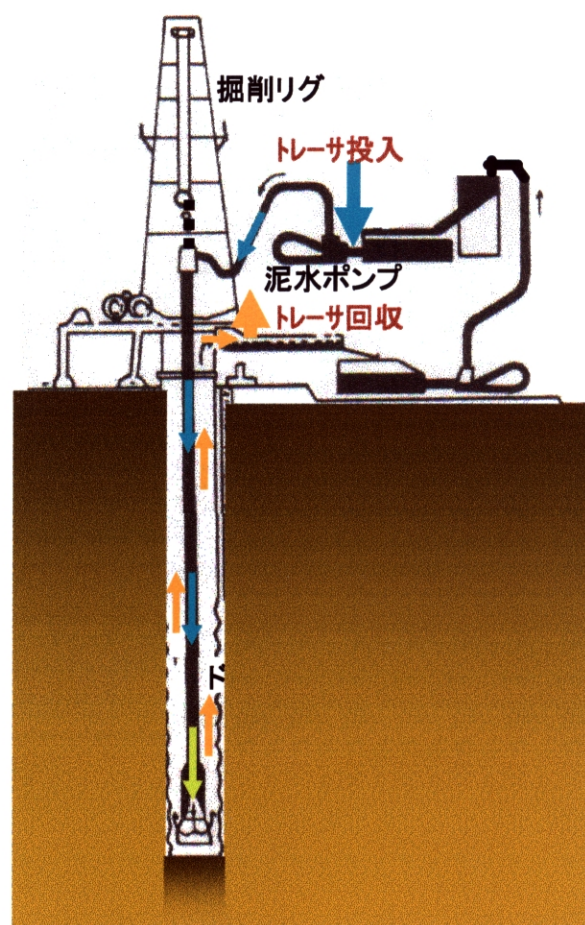


図 3-17 HDR-2 井掘削中のトレーサ試験概念

坑井の掘削深度と掘削編成から掘削泥水のラグタイム(流体の坑井内滞留時間)を推定し、トレーサのリターンが予想される時間からほぼ 10 分間にわたって流体の採取を行った。実際には、前年の実験で坑井内の容積と送泥流量とから求めたラグタイムに比べて2分程度の遅れがあったので、ラグタイム+2分間を基準とし、それから 10 分間の流体を採取した。

流体の採取は掘削坑口から側方に延びたフローライン出口において行い、250ml.のポリ瓶に採取した。採取した流体はすぐに 0.45  $\mu$  のフィルタによりろ過した。HDR-2 坑井の掘削は清水掘りによって行われたので、泥材の影響がなく、比較的容易にろ過を行うことができた。トレーサの分析は資環研に持ち帰って行った。蛍光染料の濃度は蛍光光度計により求めた。分析に用いた各蛍光染料の吸光および発光波長は既に表 3-3 に示した条件と同じとした。残るトレーサの内、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>はイオンクロマトグラフィー(IC)により、また W、Mo および I については誘導プラズマ発光分析装置(ICP)により分析した。

## [b] 試験結果

第1回、第2回のトレーサ試験は2日間連続して行ったが、現地ではろ過処理を行ったのみで、イオンメータによる簡易分析は行わなかった。資環研に持ち帰って分析を行ったところ、採取した流体にはトレーサを検出することができなかった。この原因としてはラグタイムの見込み違いが考えられた。上述したように、トレーサ流体の採取時間は単純に昨年の結果を基に決定した。しかし、今回 HDR-2 で行ったトレーサ試験は上部貯留層との導通後に実施したため、昨年に比べて掘削時の逸水量が多く、結果的に想定したラグタイムよりも大幅にトレーサの到達が遅れたことが原因と推察された。このため、第3、第4回目のトレーサ試験はトレーサの採取開始時間を再検討して実施したところ、無事にトレーサの到達を把握することができた。

前項でも述べたように、各回とも複数のトレーサを使用したので、それぞれのトレーサの応答曲線を比較することにより、個々のトレーサについての分解や吸着に対する安定性や分析の誤差を比較することができる。比較にあたっては各トレーサの投入濃度が異なるために、濃度の正規化を行う必要がある。正規化にあたり2つの方法を用いた。1つはトレーサの応答曲線の最大値による正規化、もう1つは注入濃度による正規化である。前者は得られた分析値だけを使用するため簡便に評価を行うことができ、一方のトレーサに吸着がある(即ちピークがずれる)場合や個々の分析点の評価には有効であるが、トレーサの分解がある場合の評価は困難である。これに対し、後者ではトレーサの原液濃度と投入量から循環ラインに投入されたトレーサ量を求め、これを掘削流体の循環量で割ることにより投入濃度を推定する。この方法では、トレーサの投入中にトレーサタンクからの投入流量や掘削流体の循環量が変動した場合、正しいトレーサ濃度を得ることができないという問題点はあるが、分解や吸着に対する安定性と分析誤差の両方を評価できる。

図 3-18 に第3回トレーサ試験で得られた I、Br、フルオレセインの3種類のトレーサについて、投入濃度に対して無次元化した濃度の時間変化を示す。トレーサの湧出は 23 時 34 分(投入 64 分後)から始まり、その2~3分後にピークに達し、23 時 39 分には終了しているが、フルオレセインの濃度曲線は I や Br の曲線と良く一致しており、フルオレセインの分解は発生していないと考えられる。

掘削記録から、この深度付近で実施された坑井方位の計測中に測定された坑底温度記録を調べたところ、循環停止後 30 分程度で 146～148℃であった。循環中の温度はそれよりも低かったと考えられることから、フルオレセインが分解するような高温状態になっていなかったと考えられる。トレーサの湧出ピークを過ぎた 23 時 39 分に採取した試料では、フルオレセイン濃度のみが求まっており、I や Br に比べてより詳しい濃度曲線が求まっている。従って、熱による分解などを考慮しなくても良い場合、検出感度の高い蛍光染料の方がより詳細な濃度曲線を求めることができる利点がある。

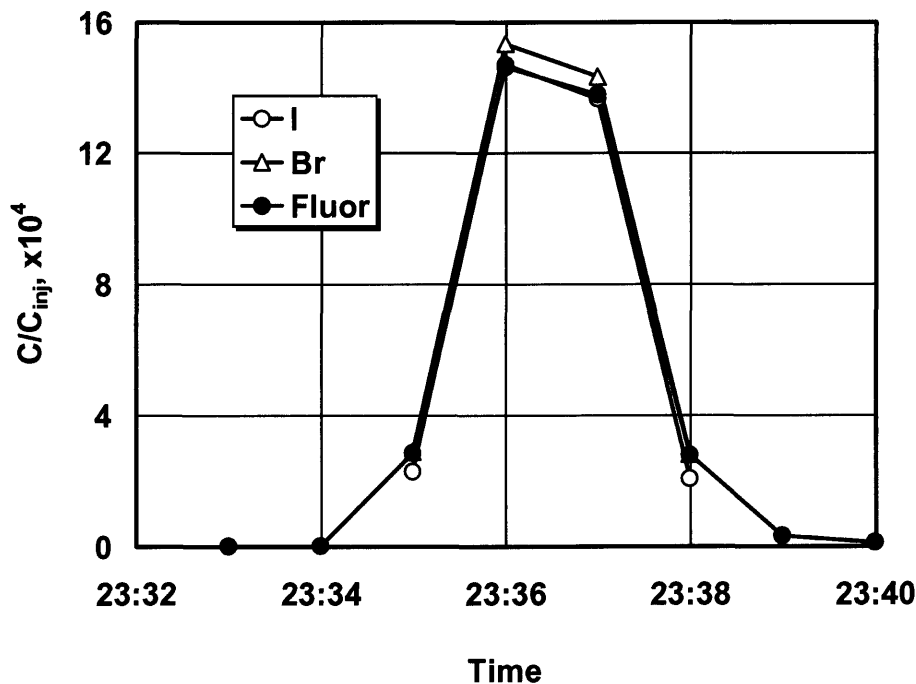


図 3-18 HDR-2 井掘削中に行った第3回トレーサ試験の応答曲線

Br とともにローダミン B およびアミノ G 酸の2種類の蛍光染料を用いた第4回目のトレーサ試験の時間-濃度曲線を図 3-19 に示す。Br 濃度曲線との比較から、湧出流体中のアミノ G 酸濃度は明らかに増加していることが分かる。上述したように、テフロン製分解容器を用いた室内加熱試験によって、アミノ G 酸は加熱によって発光強度プロファイルの異なる別な物質に分解し、見掛け上測定波長での強度が増加することが確認されている。坑井掘削中の坑底温度は 100℃以下と考えられるが、そのような温度条件でも室内と同様の分解が発生した可能性もあるが、トレーサ湧出前のバックグラウンド濃度が高い理由を説明できない。ただし、アミノ酸 G が湧出していないと考えられる部分のバックグラウンド強度による補正を行うと、図 3-19 に示したようにほぼ Br の濃度曲線と一致した。一方、ローダミン B については Br に比べて濃度が低下しているばかりか、ピーク到達後の曲線のテール部分にずれが認められる。このことは、今回のように地熱開発においては比較的低温といえる実験条件下でも既に分解や遅延が起きたことを示しており、ローダミン B は高温岩体でのトレーサには適当ではないと考えられる。



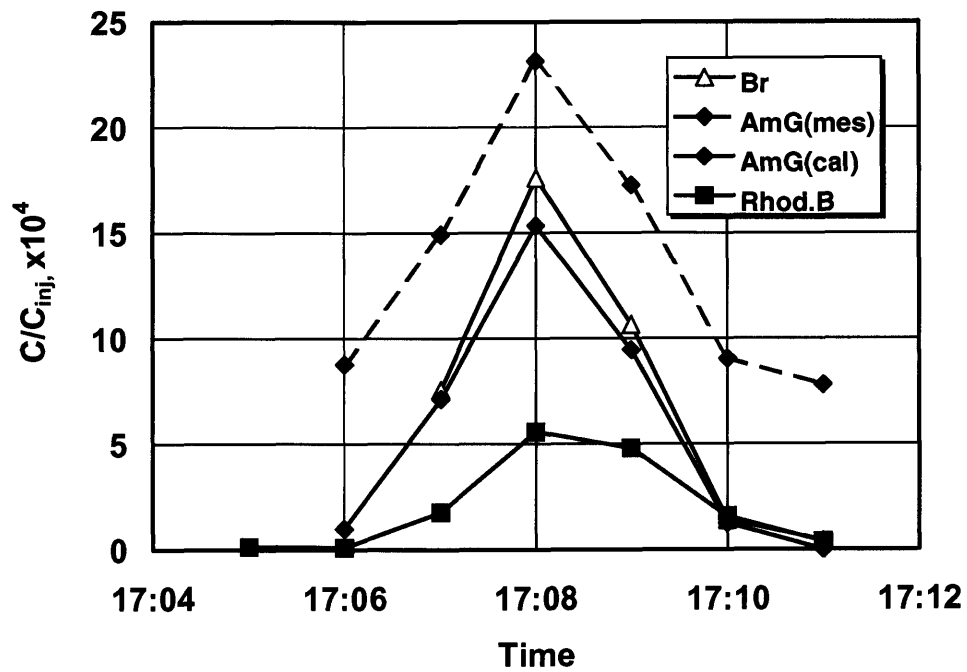


図 3-19 HDR-2 井掘削中に行った第4回トレーサ試験で得られた応答曲線

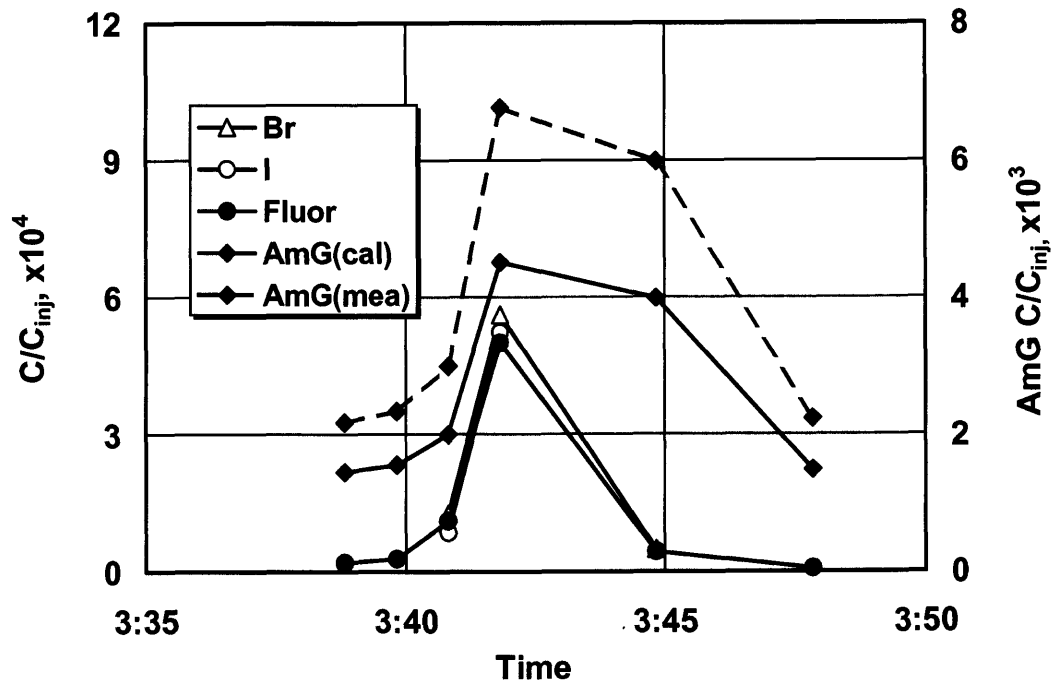


図 3-20 HDR-2 井掘削中の第5回トレーサ試験結果. アミノ G 酸のカーブだけが他のトレーサと異なる

上述したように、坑井内での滞留時間が短かった第4回トレーサ試験では、アミノ G 酸はバックグラウンド補正を行うことにより Br と良く一致し、トレーサとして利用できる可能性があった。しかし、図 3-20 に示すように、30 時間坑底近くに放置された第5回トレーサ試験の結果では、I、Br およびフルオレセインの各トレーサの濃度曲線が良く一致しているのに対し、アミノ G 酸はバックグラウンド補正後の濃度が他のトレーサに比べて1桁近く高いばかりか、曲線のテール部分が伸びていることが分かる。トレーサ放置期間中に行われた3回の温度測定結果から、トレーサを放置した箇所の温度は 175～225℃だったと考えられ、分解の促進によりバックグラウンドの上昇は説明できる。しかし、肘折以外でこれまで現場実験でアミノ G 酸を使用した例はなく、また室内実験を含めて吸着に関するデータも報告されていない(Käss, 1998)。このため、今回のテール部分の変化がどのような理由で発生したかを判断するのは困難で、滞留時間が長くなる循環試験では、アミノ G 酸をトレーサとして使用するのは不適當と考えられる。

第5回試験の結果からも分かるように、HDR 井掘削中に行ったトレーサ試験は、循環流体により坑井が冷却されていること、坑井内滞留時間が高々1時間余りであることの2つの理由から、蛍光染料の耐熱試験としては十分なものとはいえない。しかし、泥水循環ポンプによる注入や坑井内の裸坑部岩盤との接触等、実際のトレーサ試験の条件に近いものであったことを考えれば、蛍光染料トレーサをスクリーニングする上では有効であったと考えられる。この試験の結果、ローダミン B とアミノ G 酸については HDR 貯留層でのトレーサとして適當ではないと考えられる。

## (2) 坑井内長期放置試験

### [a] 深部地熱井における試験

葛根田地熱地域では、NEDO により深部地熱資源調査のための坑井 WD-1 が掘削されている。この WD-1 井の掘削は平成6年1月から開始され、6月には深度 1500m まで掘削された。この深度で 13-3/8 インチのケーシングをセットして清水入れ替えを行った後、深部掘削用の大型リグに交換するために12月まで坑井はそのままの状態に放置されることになった。その機会を利用し、肘折で使用したことのあるフルオレセイン、KI、KBr、タングステン酸ナトリウムを置換用の清水中に溶解し、坑底付近に放置することによって、高温状態で長期間にわたる安定性を調べた。

トレーサ流体の注入は平成6年6月 20 日に行った。約 10 klの清水に溶解混合してドリルストリングにより坑内に注入した。12 klの清水により後押しを行い坑底付近の 1366.9～1495m に静置した。その後、掘削再開に向けて清水循環による坑内冷却が始まった平成6年 12 月 23 日に、坑底付近から押し出されてきた流体を泥水のフローラインにおいて回収した。図 3-21 に回収の際の作業状況を模式的に示す。WD-1 井の放置期間中、NEDO 地熱調査部および地質調査所によって人工流体包有物の試験が行われた(Sawaki et al., 1997)。図 3-22 はその試験に伴って実施された温度検層の結果を示したものである(Yagi et al., 1995)。この図より、トレーサ流体が注入されていた坑底付近 100m にわたる区間は、240～265℃の温度範囲にあり、9 月 27 日と 10 月 22 日の測定結果がほぼ等しいことから、坑井内温度は既に平衡温度まで回復していたことが分かる。このため、WD-1 井に投入されていたトレーサは少なくとも3ヶ月以上は 240～265℃の温度条件下にあったと考えられる。

## 葛根田 WD-1 井

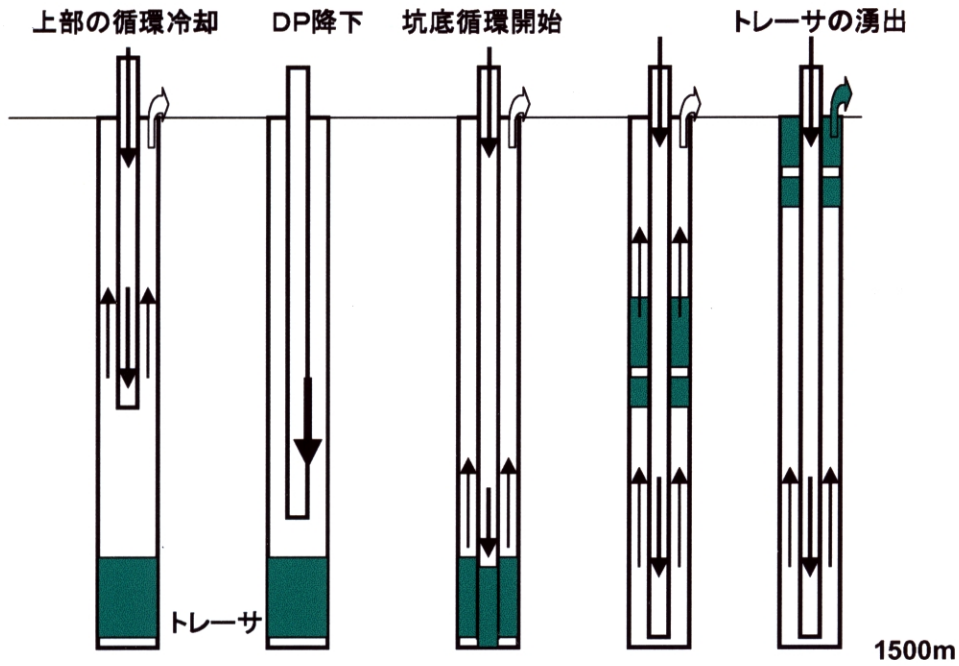


図 3-21 深部地熱井 WD-1 で放置加熱試験を行ったトレーサの回収作業

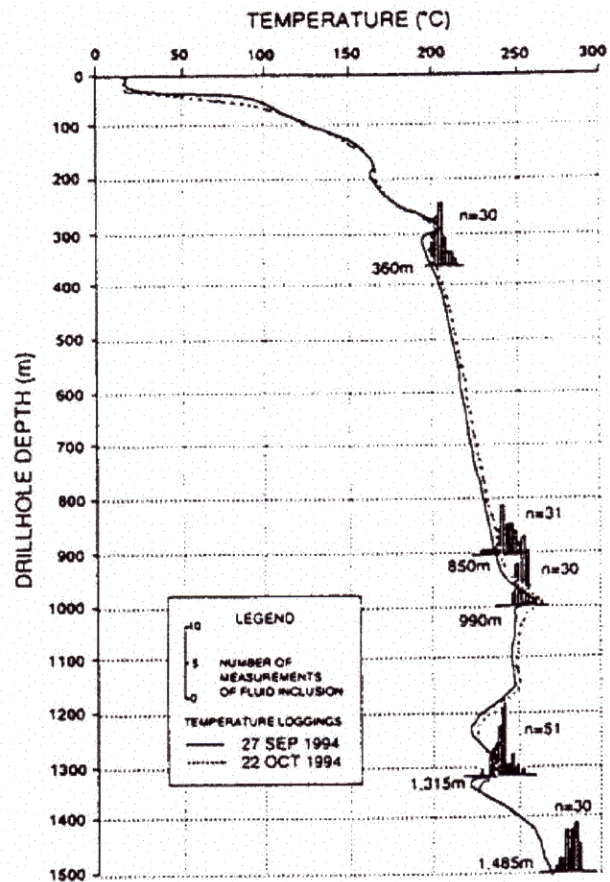


図 3-22 WD-1 井の温度プロファイル  
(Yagi et al., 1994)

図 3-23 に回収した流体中のトレーサ濃度の経時変化を示す。I および Br はほぼ注入濃度に相当する量が残存していたが、フルオレセインや W については検出できなかった。このため、ほぼ半年間にわたる長期間、250℃を越える温度条件下にさらされた場合、フルオレセインは完全に分解したと考えられる。ただし、この WD-1 井での試験からは、フルオレセインの分解に対して温度と時間のどちらが大きな影響を及ぼしたかは明らかでない。また、肘折での循環試験において既に使用実績のある W についても、長期間高温の条件下にあった場合には、沈殿あるいはケーシングやセメントに吸着されたものと考えられる。

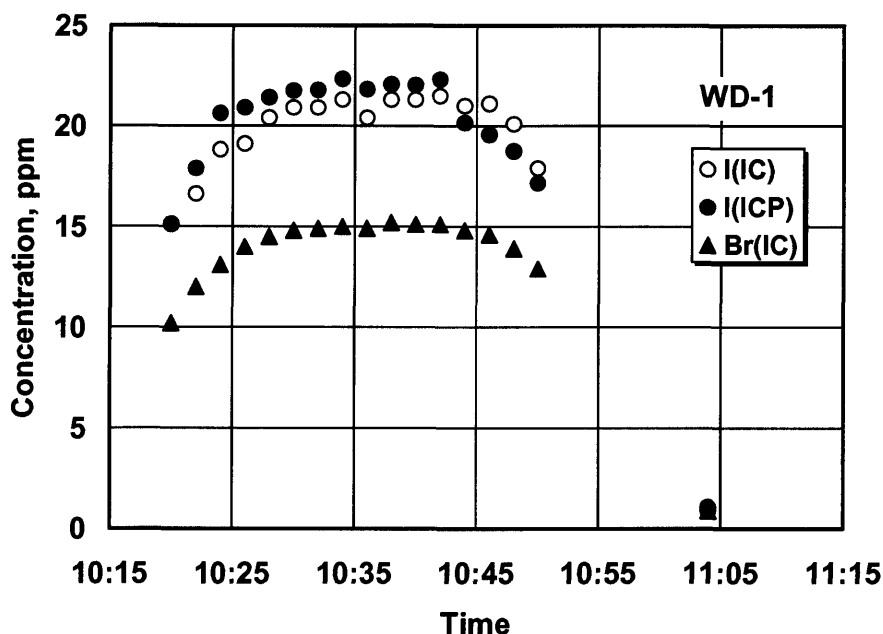


図 3-23 WD-1 井の坑井冷却時に坑底付近から湧出した流体中のトレーサ濃度変化

#### [b] 肘折 HDR-2 井における試験

肘折での HDR-2 井掘削終了後、貯留層との導通特性を調べるために注水試験が実施された。これら試験の最後に、WD-1 井の場合と同様に、掘削リグの循環ポンプを用いてトレーサを含む流体をケーシング内に注入し、放置した。

流体の注入は平成6(1994)年9月26日に行われ、翌1995年に行われた下部貯留層での予備循環試験開始時(平成7年8月6日)に HDR-2 井から最初に湧出する流体として回収された。従って、HDR-2 井坑内でのトレーサ流体の放置期間は10ヶ月余りになる。予備循環試験直前に行われた HDR-2 井の静止温度測定では、深度500mで125℃、1,000mで195℃、ケーシングシューに近い1,500mで230℃を示していた。

図 3-24 に HDR-2 井から回収された流体中に含まれる I、Br、フルオレセインおよび Cl の各濃度と積算生産量との関係を示す。ただし、I は Cl、Br、SO<sub>4</sub> の各成分と一緒にイオンクロマトグラフィーによって分析したものである。Cl 濃度を除いた各成分の濃度は、注入した流体の濃度により正規化してある。

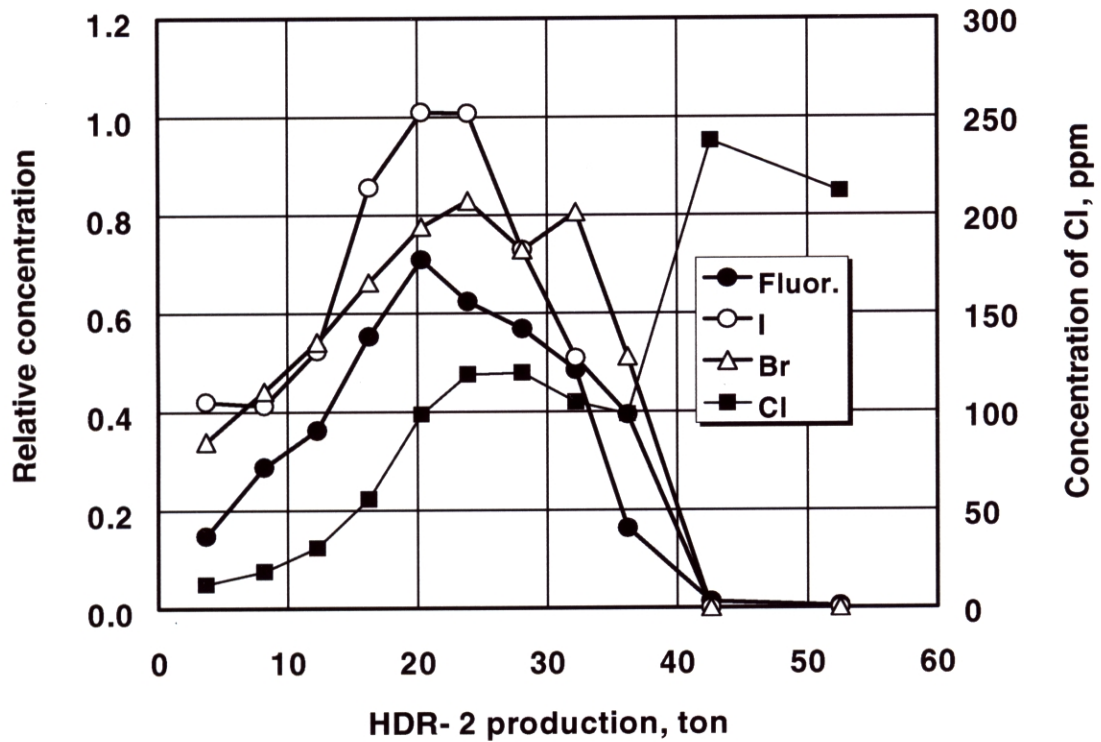


図 3-24 HDR-2 井掘削終了時にケーシング内に放置した流体を回収した際に得られたトレーサ濃度曲線

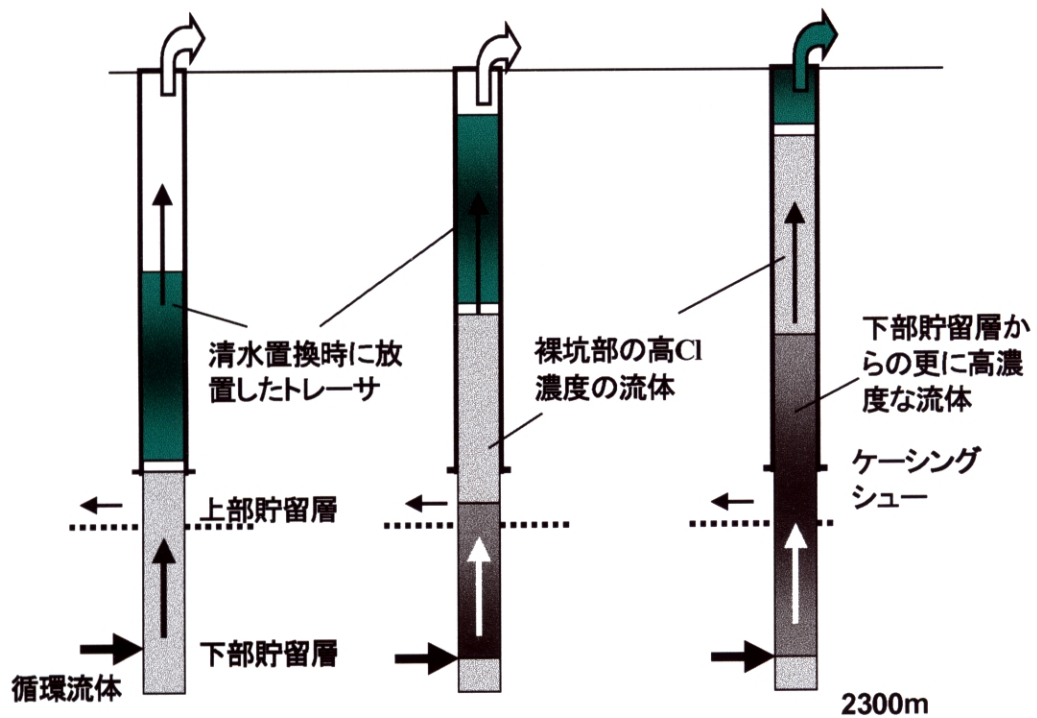


図 3-25 HDR-2 井の放置加熱したトレーサの回収作業(平成7年予備循環試験開始時)

図 3-24 では、各トレーサ間で多少のバラツキは見られるものの積算生産量が  $20\sim 30\text{m}^3$  の付近を中心に濃度が高くなっている。清水置換時のトレーサ溶液量がほぼ  $10\text{m}^3$  だったため、置換されたトレーサ溶液はほぼこの位置を中心に坑井内に留まっていたものと考えられる。裸坑部分では貯留層岩盤との接触により流体の Cl 濃度が高くなっていると考えられるので、図 3-25 において Cl 濃度が急増している  $40\text{m}^3$  前後がケーシングから裸坑へ移り変わるケーシングシュー付近(深度 1500m)と考えると、トレーサ濃度が高かったのは深度 700m から 1,150m 付近にかけてであったと考えられる。上述した温度検層結果から、この深度の温度は  $160\sim 210^\circ\text{C}$  であったと推定される。

図 3-24 から明らかなように、深度 700~1,150m 付近のフルオレセイン濃度は、I や Br の濃度に比べて多少低いものの初期注入濃度の約6割を維持しており、 $160\sim 210^\circ\text{C}$  程度の温度では長期間にわたり加熱されても完全には分解しないことが分かる。肘折での循環試験中の生産流体温度はちょうどこの温度範囲にあり、フルオレセインは循環試験中のトレーサ試験に十分使用できると考えられる。

### 3-4 結論

HDR 貯留層でのマルチトレーサ試験の実施を目標に、室内加熱試験と現場実験の両方を実施し、これまで地熱貯留層の評価にあまり使われてこなかった蛍光染料トレーサだけでなく、W、Mo、Ge などの元素を含むまったく新しい無機トレーサの検索を行った。

室内試験から、無機トレーサとしてはタングステン酸ナトリウム(W を測定)とモリブデン酸アンモニウム(Mo を測定)が有望と考えられた。更に肘折での循環試験中に実際に使用し、濃度の減少が認められるものの、ブレイクスルーの把握だけでなく、第5章で述べる滞留時間分布解析による貯留層評価を行うためにも十分なことを確認した。

蛍光染料トレーサについても室内加熱試験を行ったところ、今回用いたフルオレセイン、アミノ G 酸、ローダミン B の3種類の蛍光染料ともに  $200^\circ\text{C}$  付近で急激に分解が進むという結果が得られた。しかし、肘折で実施した坑井掘削中の試験および長期間の坑井内放置した試験において、フルオレセインの熱分解はそれほど進行しないことが明らかになったため、肘折で行う循環試験中のトレーサ試験には十分使用できると考えられた。以上、室内および現場での試験を通じて、無機トレーサとしてタングステン酸ナトリウムとモリブデン酸アンモニウムの2種類が、また蛍光染料トレーサとしてフルオレセインが使用可能ことが明らかになった。このように複数のトレーサが使用可能となったため、トレーサ試験を連続して繰り返したり、マルチトレーサ試験を実施したりすることが容易になった。

今後、フルオレセイン等の蛍光染料の熱分解メカニズムをより詳細に検討することにより、貯留層温度を推定するための反応性トレーサとして使用できる可能性がある。また、国内では入手が難しいが、ローダミン WT については、海外で地熱貯留層評価への応用が試みられている(Rose and Adams, 1994; Bixley, et al., 1995)。また、蛍光を発する芳香族有機化合物についてもユタ大学のグループが精力的な研究を行っている(Adames et al., 1992; Rose and McPherson, 1997)。これらトレーサの一部は長期循環試験中に使用した。それら結果は第7章に簡単に記述する。

## 参考文献

- Adams, M.C. and Davis, J., 1991, Kinetics of fluorescein decay and its application as a geothermal tracer. *Geothermics*, 20, 53-66.
- Adams, M.C., Moore, J.N., Fabry, L.G., and Ahn, J.H., 1992, Thermal stabilities of aromatic acids as geothermal tracers. *Geothermics*, 21, 323-339.
- Bixley, P.F., Glover, R.B., McCabe, W.J., Barry, B.J., and Jordan, J.T., 1995, Tracer calibration tests at Wairakei geothermal field. *Proc. World Geothermal Congress '95*, 1887-1891.
- Cornet, F.H., 1989, Experimental investigation on forced fluid flow through a granite rock mass. In *European Geothermal Update, Proc. 4th Int. Seminar on the Results of EC Geotherm. Energy Res. and Demonstration*, Florence, 27-30 April, pp.189-204.
- Davis, S.N., Campbell, D.J., Bentley, H.W., and Flynn, T.J., 1985, *Ground water tracers*. Report for EPA cooperative agreement CR-810036, p.97, National Ground Water Association.
- Horne, R.N., 1986, Tracer tests. 20p., in *Text of Geothermal Resources Council. Course on Testing of Geothermal Wells*, Palm Springs 1986.
- Käss, W., 1998, Tracers. P.46, in *Tracing Technique in Geohydrology*, A.A.Balkema, Rotterdam.
- 松永 烈, 宮崎 章, 小林 秀男, 1992, トレーサ試験による循環試験中の高温岩体貯留層の挙動の推定. 能動的地熱抽出システムに関するシンポジウム論文, p.83-88.
- 宮崎 章, 松永 烈, 田尾博明, 1990, 地熱水などの挙動解明に用いるトレーサーの検索. 公害, 25, 119-127.
- Robinson, B.A., Aguilar, R.G., Kanaori, Y., Trujillo, P., Counce, D., Birdsel, S., and Matsunaga, I., 1987, Geochemistry and tracer behavior during a thirty day flow test of the Fenton Hill HDR reservoir. *Proc. 12th Workshop on Geothermal Reservoir Eng.*, Stanford University, Stanford, CA, pp.163-172.
- Rose, P.E. and Adams, M.C., 1994, The application of rhodamine WT as a geothermal tracer. *Geothermal Resources Council Trans.*, 18, 237-240.
- Rose, P.E. and McPherson, P.A., 1997, New fluorescent tracers for use in geothermal reservoirs. *Geothermal Resources Council Trans.*, 21, 249-253.
- Sawaki, T., Sasada, M., Sasaki, M., Tsukimura, K., Hyodo, M., Okabe, T., Uchida, T., and Yagi, M., 1997, Synthetic fluid inclusion logging to measure temperatures and sample fluids in the Kakkonda geothermal field, Japan. *Geothermics*, 26, 281-303.
- Smart, P.L. and Smith, D.I., 1977, An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. *Water Resources Res.*, 13, 15-33.
- Tester, J.W., Bivins, R.L., and Potter, R.M., 1982, Interwell tracer analyses of a hydraulically fractured granitic geothermal reservoir. *Soc. Pet. Engrs. J.*, 22, 537-554.
- 和田 攻, 1985, 金属とヒト エコトキシコロジーと臨床, p.215, p.281, 朝倉書店, 東京.



Yagi, M., Muraoka, H., Doi, N., and Miyazaki, S., 1995, NEDO "Deep-seated geothermal resources survey" overview, *Geothermal Resources Council Trans.*, 19, 377-382.

山口 勉, 厨川道雄, 佐藤嘉晃, 及川寧己, 小林秀男, 松永 烈, ジョージ・ジボロスキー, 1991, 高温岩体からの熱抽出実験と人工貯留層のモデル化. 日本地熱学会誌, 13, 73-93.