

# 地下塩水層における塩の析出と岩石特性に関する実験

2019年3月 修了予定

環境システム学専攻 47-176683 森垣 勇人

指導教員 愛知 正温 講師

キーワード：塩水層、塩の析出、反射係数

## 1. 序論

温室効果ガスであるCO<sub>2</sub>の排出量削減は、地球温暖化を抑制するためには必須の課題である。その方策のひとつであるCO<sub>2</sub>回収・貯留（Carbon dioxide Capture and Storage : CCS）は、既存の技術の応用で実現可能なことから早期に大規模なCO<sub>2</sub>削減が期待できる技術である[1]。CCSへの適用に望まれるCO<sub>2</sub>貯留層の条件には、CO<sub>2</sub>を大量に貯留できる容量があること、圧入性が高いこと、CO<sub>2</sub>が漏洩しない構造を有することなどがある[2]。この条件を満たすような貯留地の選定を行うと、世界

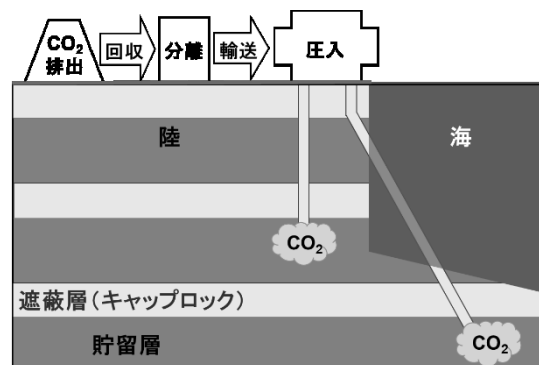


図1 CCSの模式図

各国では陸域への貯留もしくはEOR（石油増進回収）が大半であるが、日本では海域への貯留が想定される[3]。その場合、貯留層は塩水層であることが予想されるが、塩水層は貯留ポテンシャルが大きいという利点の一方で、継続的なCO<sub>2</sub>圧入によって地層が乾燥し、地下水中の溶解塩の析出を招く可能性がある。これが結果的に地層の間隙率や浸透率、および圧入性を減少させる[4]と懸念され、議論の対象となってきた。しかしこれまでは塩の析出前後での間隙率や浸透率の変化に着目した実験やシミュレーションが中心で、地層条件の違いがもたらす析出への影響に着目した例は少ない。地層の物性がどのように析出や塩輸送に寄与するか明らかになれば、今後の貯留層の選定に役立つと考えられる。

また、泥岩と塩輸送に関する興味深い事象に、泥岩や頁岩などを介して起こる化学的浸透現象がある。これは粘土鉱物が負に帯電しているために塩水中のアニオンが排除されることに起因する。粘土質岩のもつ半透膜性に関しては以前から様々な研究がなされてきたが、地下水の流動との関連性については明らかになっていない。そこで泥岩中の塩輸送と半透膜性に関して本研究で新たな知見を得たいと考えた。また、この分野においてはCCSと関連付けた事例は見られないため、この点でも価値のある検証だと考えられる。

そこで本研究では、間隙率や透水係数などの岩石特性を表すパラメータが塩の輸送にどのような影響を及ぼすのかを明らかにすることを目的とし、砂岩と泥岩での塩析出実験およびシミュレーションを行った。また、その実験内で泥岩のもつ半透膜性の評価を行うことも目的とした。

## 2. 実験方法

岩石の乾燥過程を模擬するにあたって、コアサンプルは大田代層（千葉県大多喜町）および稚内層（北海道幌延町）より採取したものを整形した。以下、大田代層砂岩はOS、大田代層泥岩はOM、幌延泥岩はHと表記する。それぞれの物性値は表1に示す。なお、幌延泥岩に関しては宇治原（2017）[5]で半透膜性を有することが示されている。

実験装置を図3に示す。実験は恒温恒湿器の中で行った。この実験では、サンプル上部まで運ばれた塩水の水分が蒸発して塩水中の溶解塩が析出する様子を観察する。塩の析出

状況はカメラで一定時間ごとに撮影を行い、もう1台のカメラと電子天秤によって蒸発量を測定した。コアサンプルは毛管力でレザバーから塩水を吸い上げ、その分メスシリンダーから塩水が供給される。メスシリンダーの塩水の上には油を浮かべ、蒸発を防いでいる。また、セルとコアサンプルの間はシリコンテープでふさいで蒸発を防止した。

岩石のもつ半透膜性については、上面での塩の析出の有無と実験前後のレザバーの濃度変化によって判断した。すなわち、半透膜性を有する場合には内部の狭い間隙やサンプル底面で塩がブロックされるため塩の析出がなくレザバー濃度は実験後に上昇すると考えられる。逆に半透膜性を有さない場合は塩分子が容易に吸い上げられていくため上面で塩の析出が見られ、レザバーの塩濃度には変化が現れないと予測できる。そのイメージ図を図4に示す。

表1 岩石の物性値

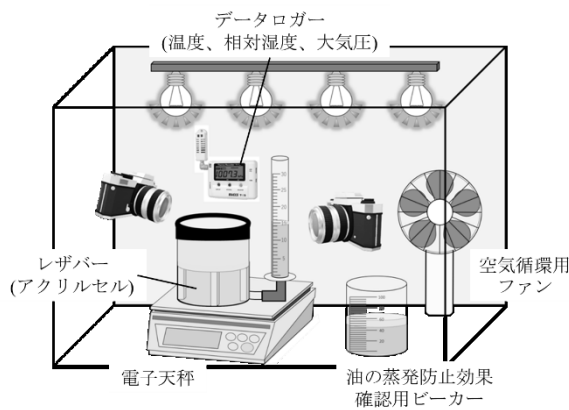


図3 実験系の概略図

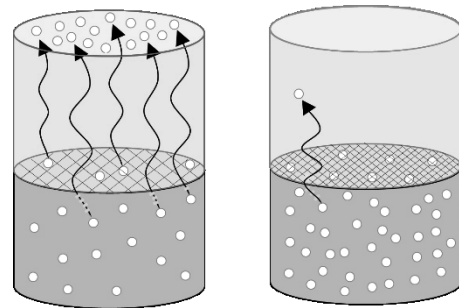


図4 半透膜効果の有無  
(左：砂岩、右：泥岩)

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 各測定項目の結果比較

表1で示した3つのサンプルについて実験を行った。恒温恒湿器は40℃、50%RHに設定し、間隙水およびレザバーには海水を模擬して0.6 mol/LのNaCl水溶液を用いた。蒸発が進み、レザバーの塩水とコアサンプルの底面が完全に離れたとみなした時点で測定を終了して、その時点での塩析出量とレザバーに残っているNaCl水溶液の電気伝導度を測定した。それらをまとめて表2に示す。

表2 結果の比較

岩石の種類によるはっきりとした差異は見る事ができなかったが、傾向としては OM、H、OS の順に析出しやすく、レザバーの濃度変化からは H においてわずかではあるが半透膜性の可能性が見て取れた。予想に反して、唯一の砂岩である OS では塩が析出せず、OM と H で析出が見られた。蒸発フラックスは水分蒸発量をサンプル上面の面積と測定時間で割った値である。この平均値は OS が  $1.50 \times 10^{-4}$ 、OM が  $1.35 \times 10^{-4}$ 、H が  $1.17 \times 10^{-4}$  となり、岩石ごとの違いはほとんど見られなかった。すなわちこれらの結果からは、泥岩が乾燥状態にさらされた場合には蒸発の駆動力の影響が大きいいため塩の排除効果が機能しないことは十分にあると言える。

### 3.2. 間隙率と反射係数

反射係数  $\sigma$  は岩石の半透膜としての機能を表す指標のことで、 $\sigma = \Delta p / \Delta \pi$  という試料両端の圧力差と浸透圧差の比のことである。この  $\sigma$  は  $0 \leq \sigma \leq 1$  であり、1 に近いほど半透膜としての機能は大きく、0 に近いほどアニオン排除性はない解釈する。Marine and Fritz (1981) [6] は反射係数  $\sigma$  が間隙率  $\phi$  の関数であることを示す式を導いた。その式に従って Marine and Fritz の示す図に本実験で用いた岩石の関係性を描いてみると、図 5 のようになる。よって、以下の表に示すように、どの岩石も  $\sigma$  は小さいが、OS、OM、H の順となる事がわかる。

表 3  $\sigma$  の推定値

	$\phi$	$\sigma$
OS	0.43	0.20
OM	0.42	0.15
H	0.48	0.07

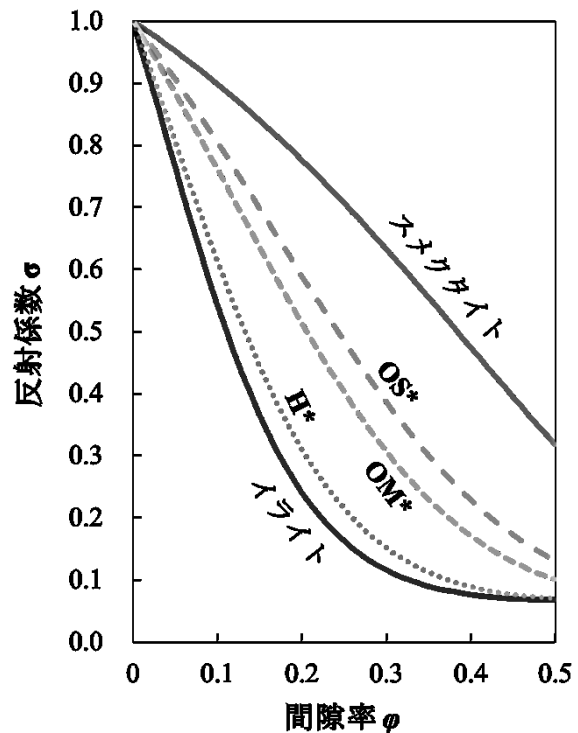


図 5  $\sigma$ - $\phi$  曲線 (\* は概算の意)

### 3.3. 塩の濃度分布

NaCl 水溶液から水分が徐々に奪われて溶解度に達したときに塩が析出すると考え、その濃度を飽和塩濃度  $C_{sat}$  [mol/m<sup>3</sup>] とすると、本実験で調製した 0.6 mol/L (= 600 mol/m<sup>3</sup>) NaCl 水溶液では  $C_{sat} = 4704 \text{ mol/m}^3$  という値が算出できた。

図 6 は OM③ について、塩析出開始時刻までのサンプル高さ  $z$  [cm] と濃度  $c$  [mol/m<sup>3</sup>] の関係をプロットしたグラフである。図中の  $E_w$  [mol/m<sup>3</sup>/s] は水の濃度の減少速度であり、上面の塩濃度は水の減少にともなって上昇するように定式化した。先に述べた  $C_{sat}$  を踏まえて図を見ると、シミュレーションではわずかしこ上昇しておらず、析出濃度に達していない。実験と計算で差が出た原因として、塩の析出開始時刻を画像で確認したことによる不正確さ(すなわち  $E_w$  の精度の低さ)や、サンプルの不均一性のために生じた局所的な蒸発や析出、あるいは NaCl が水に溶解するのに使われていたエネルギーが蒸発潜熱に使われたことなどが考えられる。また、図 7 は OM③ と H⑤ の実験結果を再現したもので、サンプルの違いによる差が確認できた。しかしこれが  $E_w$  のみに依存するものであれば岩石の物性による差異が見られたとは言えないため、図 8 で上面の塩濃度が同じ場合に岩石の

密度 ( $\rho$ )、間隙率 ( $\phi$ )、および透水係数 ( $k$ ) をそれぞれ適度な範囲でスイープさせ、その変化の度合いを見た。すると、密度と間隙率の変化の小ささに対して透水係数では明らかに形が異なり、塩濃度分布すなわち塩輸送に大きく影響することがわかった。

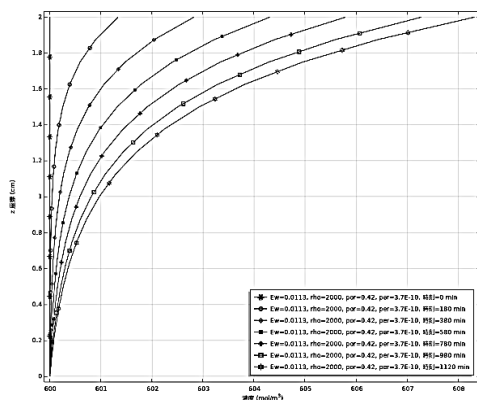


図 6 OM③の経時変化

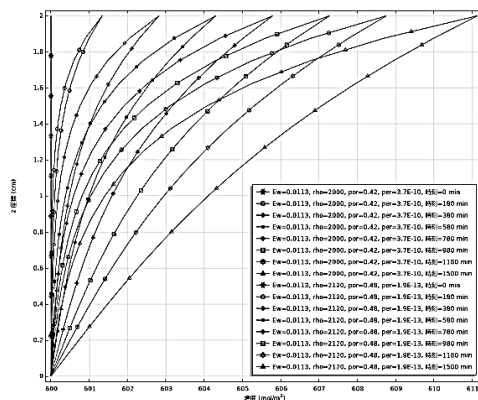


図 7 OM③と H⑤の比較

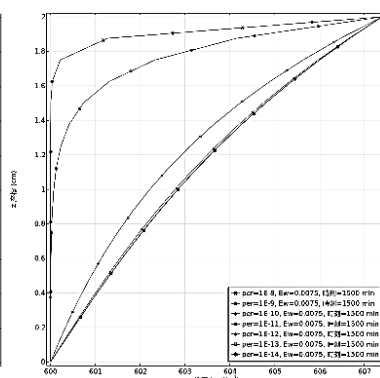
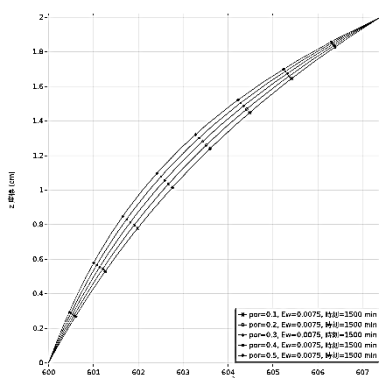
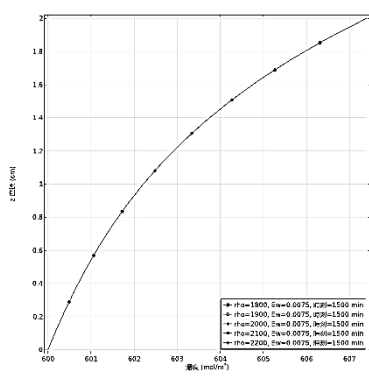


図 8 密度、間隙率、透水係数の寄与

#### 4. 結論

CO<sub>2</sub>の圧入によって塩水層が乾燥した場合に起こる塩析出について実験とシミュレーションによる評価を行った。実験から、半透膜性を有すると考えられる泥岩においても、乾燥気体に接している間は蒸発による大きな駆動力がはたらくことでアニオンの排除効果が弱まる可能性が示唆された。この半透膜性を評価する上で岩石の間隙率は重要なパラメータであり、本実験で用いた岩石の間隙率から推測される半透膜性は非常に弱いものであった。またシミュレーションからは、CO<sub>2</sub>の圧入で乾燥状態が作られてもその蒸発面ですぐに析出が起こるわけではなくその乾燥状態が続くことで塩析出をもたらすこと、蒸発面に向かって塩水が移動する場合その塩濃度の分布は透水係数に依存するところが大きいことが判明した。すなわち、CO<sub>2</sub>圧入による塩析出は圧入量や地層の性質の両方に依存してその速度や量が変わるため、地層の物性に合わせた圧入条件を吟味する必要がある。

#### 参考文献

[1] 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 [JOGMEC]. JOGMEC NEWS 17 (2009) [2] Mei Zeidouni et al. *International Journal of Greenhouse Control* 3, 600-611 (2009) [3] 大熊宏. *Journal of MMIJ* 124, 87-94 (2008) [4] Karsten Pruess and Nadja Müller. *WATER RESOURCE RESEARCH* 45 (2009) [5] 宇治原慶彦. 東京大学新領域創成科学研究科環境システム学専攻修士論文 (2017) [6] Marine and Fritz. *WATER RESOURCES RESEARCH* 17, 73-82 (1981)