

東京大学新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

平成 30 年度

修士論文

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 2 月 21 日提出

指導教員 愛知 正温 講師

森垣 勇人

目次

1. 序論

1.1. 研究背景

- 1.1.1. 地球温暖化と二酸化炭素
- 1.1.2. 二酸化炭素回収・貯留 (CCS)
- 1.1.3. CCS に適した地層
- 1.1.4. CO₂ 圧入がもたらす地層の乾燥
- 1.1.5. CCS の展望

1.2. 研究目的

1.3. 本論文の構成

2. 理論・原理

2.1. 不飽和土の性質

2.2. サクシヨンの制御

- 2.2.1. サクシヨンと相対湿度
- 2.2.2. サクシヨン制御の方法

2.3. 地層の乾燥による塩析出の原理

- 2.3.1. マクロな視点での塩析出
- 2.3.2. ミクロな視点での塩析出

2.4. 粘土質岩の半透膜性

- 2.4.1. 化学的浸透現象
- 2.4.2. 不完全な半透膜
- 2.4.3. 化学的浸透発生時の溶液と溶質の流れ
- 2.4.3. 本研究における半透膜効果発現に関する検証のアプローチ

3. 実験方法

3.1. コアサンプルの準備

- 3.1.1. 岩石の選定
- 3.1.2. コアサンプルの整形

3.2. X 線回折分析

- 3.2.1. 試料調製
- 3.2.2. X 線回折分析装置と測定条件
- 3.2.3. 試料測定
- 3.2.4. 鉱物の同定
- 3.2.5. 相対含有率の判定

- 3.3. 間隙率測定
- 3.4. 透水試験
 - 3.4.1. 透水係数
 - 3.4.2. 装置組み立ての手順
 - 3.4.3. 透水試験の手順
- 3.5. 岩石の水分特性曲線
 - 3.5.1. 水分特性曲線
 - 3.5.2. サンプルの準備手順
 - 3.5.3. 水ポテンシャルの測定手順
 - 3.5.4. 水分特性曲線の描き方
- 3.6. 蒸気圧法による実験
 - 3.6.1. コアサンプルの塩水飽和化
 - 3.6.2. デシケータ内の湿度制御
 - 3.6.3. 実験の手順
- 3.7. 恒温恒湿下での実験
 - 3.7.1. 測定項目
 - 3.7.2. 実験の手順

4. 実験結果

- 4.1. X線回折分析
- 4.2. 間隙率
- 4.3. 透水試験
- 4.4. 水分特性曲線
 - 4.4.1. 各サンプルの測定結果
 - 4.4.2. サンプル間での比較
- 4.5. 相対湿度の制御と蒸気圧法の実験結果
 - 4.5.1. $MgCl_2$ による相対湿度の制御
 - 4.5.2. 蒸気圧法による岩石の乾燥実験
 - 4.5.3. ファンを用いた空気攪拌の湿度平衡への寄与
 - 4.5.4. 攪拌を伴う蒸気圧法を用いた岩石の乾燥実験
 - 4.5.5. 結果に関するまとめ
 - 4.5.6. サクションに関する考察
- 4.6. 恒温恒湿での乾燥実験
 - 4.6.1. 実験結果
 - 4.6.2. 蒸発に関する考察
 - 4.6.3. 反射係数に関する考察

- 4.6.3.1. Bresler モデルと本実験への適用
- 4.6.3.2. 間隙率と反射係数
- 4.6.4. 塩の析出に関する考察
 - 4.6.4.1. 塩水の減少量に対する析出量の割合
 - 4.6.4.2. 塩の析出濃度

5. シミュレーション

5.1. COMSOL Multiphysics

5.2. パラメータとジオメトリ

5.2.1. パラメータ

5.2.2. ジオメトリ

5.3. ダルシー則インターフェース

5.3.1. 方程式

5.3.2. 設定条件

5.4. 希釈種輸送（多孔質媒体）インターフェース

5.4.1. 方程式

5.4.2. 設定条件

5.5. 塩濃度に関するシミュレーション結果と考察

5.6. CCS スケールにおける乾燥を模擬したシミュレーション

6. 結論

参考文献

謝辞

図目次

- 図 1-1 複数のモデルシミュレーションによる 2006～2100 年の世界平均地上気温の変化 (IPCC 第 5 次報告書)
- 図 1-2 CCS の簡略図
- 図 1-3 2060 年での世界の CO₂ 削減量見通し (IEA ETP 2017)
- 図 1-4 CCS 施設数の変化

- 図 2-1 毛管現象の模式図
- 図 2-2 塩の析出プロセス
- 図 2-3 化学的浸透現象
- 図 2-4 粘土質岩の空隙におけるイオン排除効果
- 図 2-5 砂岩と泥岩における塩輸送の違い

- 図 3-1 採取地点の地形図
- 図 3-2 採取地点の景観
- 図 3-3 採取した岩石
- 図 3-4 コア抜きに用いたボーリングマシンとモルタルで固定したボーリング試料
- 図 3-5 カットマシンと切断の様子 (上: 多胡砂岩、下: 大田代泥岩)
- 図 3-6 研磨に用いた平面研削盤と研磨の様子 (幌延泥岩)
- 図 3-7 X 線回折分析装置
- 図 3-8 間隙率測定に使用したコアサンプル (多胡砂岩)
- 図 3-9 オープン
- 図 3-10 真空デシケータ
- 図 3-11 透水係数の測定法
- 図 3-12 フローポンプ法による透水試験の様子
- 図 3-13 装置部分
- 図 3-14 ポンプからコアサンプルへの装置内の水の流れ
- 図 3-15 水ポテンシャル測定装置 (WP4C)
- 図 3-16 サンプル群
- 図 3-17 固相 MgCl₂
- 図 3-18 シャーベット状 MgCl₂
- 図 3-19 MgCl₂ 飽和溶液
- 図 3-20 蒸気圧法による岩石の乾燥実験の模式図と実際の様子
- 図 3-21 恒温恒湿器内の実験の模式図
- 図 3-22 恒温恒湿器内の実験の外観

- 図 4-1 OM のデータ不定方位無処理測定データ
- 図 4-2 OS の定方位各処理測定データ
- 図 4-3 OM の不定方位無処理測定データ
- 図 4-4 OM の定方位各処理測定データ
- 図 4-5 測定試料
- 図 4-6 X 線回折分析 測定中
- 図 4-7 定方位水ひ沈降中
- 図 4-8 塩酸処理前と塩酸処理煮沸後
- 図 4-9 稚内層の不定方位無処理データ
- 図 4-10 稚内層の定方位各処理測定データ
- 図 4-11 多胡砂岩の透水試験結果
- 図 4-12 大田代泥岩の透水試験結果
- 図 4-13 【water】群の水ポテンシャル測定結果
- 図 4-14 水分特性曲線
- 図 4-15 大田代泥岩の水分特性曲線
- 図 4-16 大田代砂岩の水分特性曲線
- 図 4-17 幌延泥岩の水分特性曲線
- 図 4-18 【water】と【0.6M】の比較
- 図 4-19 MgCl_2 の湿度平衡
- 図 4-20 (多胡) 温度、相対湿度、大気圧
- 図 4-21 (多胡) 測定の続き (途切れているのは測定の不備による)
- 図 4-22 (多胡) 20 mm および 30 mm サンプルにおける塩析出の過程
- 図 4-23 (多胡) レザーなしの測定
- 図 4-24 空気攪拌による比較 (シャーベット)
- 図 4-25 空気攪拌による効果 (飽和溶液)
- 図 4-26 (多胡) 温度、相対湿度、大気圧
- 図 4-27 (大田代泥) 温度、相対湿度、大気圧
- 図 4-28 (大田代泥) 塩析出の過程
- 図 4-29 (大田代泥) 相対湿度とサクシヨンの変化
- 図 4-30 (幌延) 温度、相対湿度、大気圧
- 図 4-31 (幌延) 蒸発量
- 図 4-32 析出過程の画像 (12 分ごと)
- 図 4-33 蒸発量の比較
- 図 4-34 蒸発フラックスの比較
- 図 4-35 淡水と塩水の蒸発フラックス[1]
- 図 4-36 塩水の淡水に対する蒸発比

- 図 4-37 蒸発フラックスの拡大図
- 図 4-38 塩濃縮、結晶塩の発生、塩析出の成長に伴って起こる減率蒸発の特性と原因
- 図 4-39 析出と蒸発フラックスの関係
- 図 4-40 反射係数と間隙率の関係 (NaCl 濃度 0.001 mol/cm^3)
- 図 4-41 OS*、OM*、H*の σ - ϕ (* は概算の意)
- 図 4-42 析出塩を削り取る前と削り取った後

- 図 5-1 ジオメトリ
- 図 5-2 (dl) 流体およびマトリックス特性
- 図 5-3 (dl) 境界条件
- 図 5-4 希釈種輸送の境界条件
- 図 5-5 1120 min 後の濃度分布
- 図 5-6 0 - 1120 min 間の濃度分布
- 図 5-7 同条件での 3100 min までの濃度分布
- 図 5-8 岩石の物性による濃度分布の違い
- 図 5-9 密度スイープ
- 図 5-10 間隙率スイープ
- 図 5-11 透水係数スイープ
- 図 5-12 OM③と H⑤の再現結果
- 図 5-13 幌延泥岩と多胡砂岩を組み合わせた地層条件と藤田らの解析条件で計算した濃度分布の比較
- 図 5-14 幌延泥岩と多胡砂岩を組み合わせた地層条件と藤田らの解析条件で計算した圧力分布の比較
- 図 5-15 サクシオンなしで計算した濃度分布の比較
- 図 5-16 サクシオンなしで計算した圧力分布の比較

表目次

表 3-1 X 線回折分析条件

表 4-1 大田代層含有鉍物一覧表

表 4-2 稚内層含有鉍物一覧表

表 4-3 各岩石試料の間隙率

表 4-4 透水試験

表 4-5 各コアサンプルの物性値

表 4-6 水ポテンシャル測定

表 4-7 多胡砂岩の実験条件と主な結果

表 4-8 多胡砂岩（攪拌あり）の実験条件と主な結果

表 4-9 大田代泥岩の実験条件と主な結果

表 4-10 行った実験の一覧

表 4-11 蒸発と塩析出に関する結果

表 4-12 析出前後での蒸発フラックスの変化

表 4-13 各鉍物の E [meq/100g] の決定

表 4-14 各岩石の反射係数

表 4-15 塩析出量の理論値と実験値

表 5-1 パラメータの定義

表 5-2 E_w の算出

表 5-3 実験に使用した岩石の物性

表 5-4 本実験と実際の CCS の解析条件

1. 序論

1.1. 研究背景

1.1.1. 地球温暖化と二酸化炭素

国連気候変動に関する政府間パネル（Intergovernmental Panel on Climate Change : IPCC）の第5次評価報告書（2014）によると、1880～2012年の間に世界平均気温は0.85℃上昇しており、これは第3次報告書（2001）で示されていた1901～2000年の100年あたり0.6℃の上昇傾向よりも大きくなっている。特に過去50年の気温上昇は自然の変動ではなく人為的なものと考えられており、今後温室効果ガスの濃度が上昇し続けると気温もさらに上昇することが予測される。第5次報告書ではこのまま温室効果ガスの排出量が最も多い最悪のシナリオを辿ると、2100年の平均気温は最大4.8℃上昇すると発表した（図1）[1]。

産業革命以降人為的に排出された温室効果ガスによる地球温暖化への寄与度のうち、二酸化炭素（CO₂）は約60%であり、時点のメタンガス20%の3倍ほどの寄与度を持つ（平成30年版環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書）。また2016年度においても、日本が排出する地球温暖化へ直接的寄与をもつ温室効果ガスとして、92.3%をCO₂が占めるという報告がある。すなわちCO₂が地球温暖化に与える影響は甚大なものであり、排出量の削減が急務であることは明らかである。

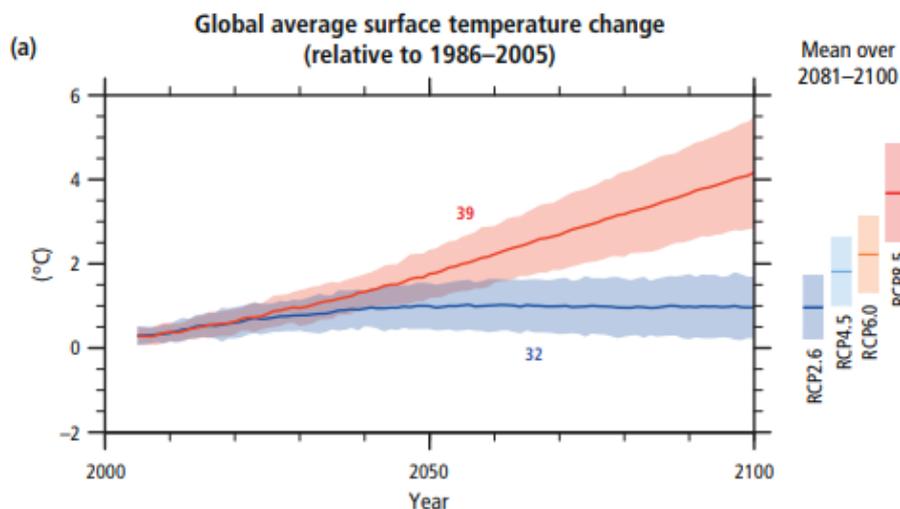


図 1-1 複数のモデルシミュレーションによる 2006～2100 年の世界平均地上気温の変化 (IPCC 第5次報告書)

1.1.2. 二酸化炭素回収・貯留 (Carbon dioxide Capture and Storage : CCS)

CO₂ 排出量削減の方策として、省エネや再生可能エネルギーらと並び大きな役割を期待されているのが CCS である。CCS とは、工場や発電所などから発生する CO₂ を大気放散する前に分離・回収し、パイプラインやタンクローリーによって地中貯留が可能な地点ま

で輸送し、地下 1000 m 以深の地層中へ圧入することで、長期間にわたり CO₂ を安定的に貯留する技術である (図 1-2)。また、これらの過程において必要な技術は、天然ガスからの CO₂ 分離技術や石油や天然ガスの掘削技術の応用で実現可能であることから、CO₂ の早期大規模削減が期待できる[2]。

国際エネルギー機関 (International Energy Agency : IEA) の報告書「IEA ETP 2017」によると、2060 年までの累積 CO₂ 削減量の 14% を CCS が担うことが期待されている (図 1-3)。また IPCC の第 5 次評価報告書においても、2℃目標 (パリ協定で定められた、今世紀末時点で世界の平均気温の上昇幅を産業革命前から 2℃未満に抑えるという目標) 達成のために CCS の導入を促進させる必要があることを示唆している。

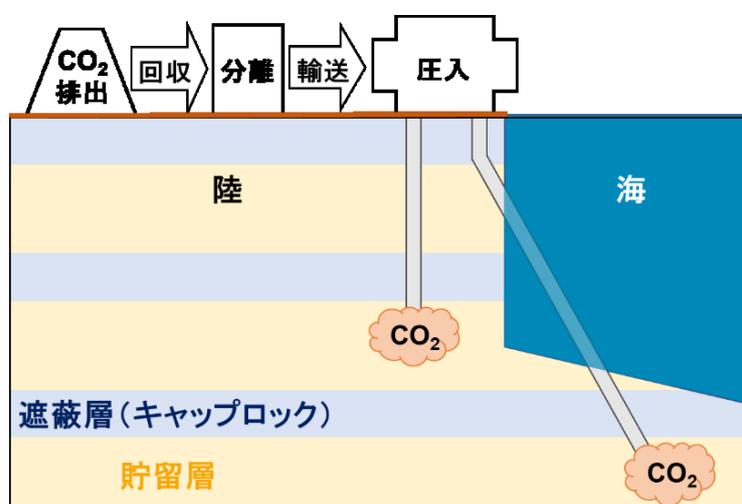


図 1-2 CCS の簡略図

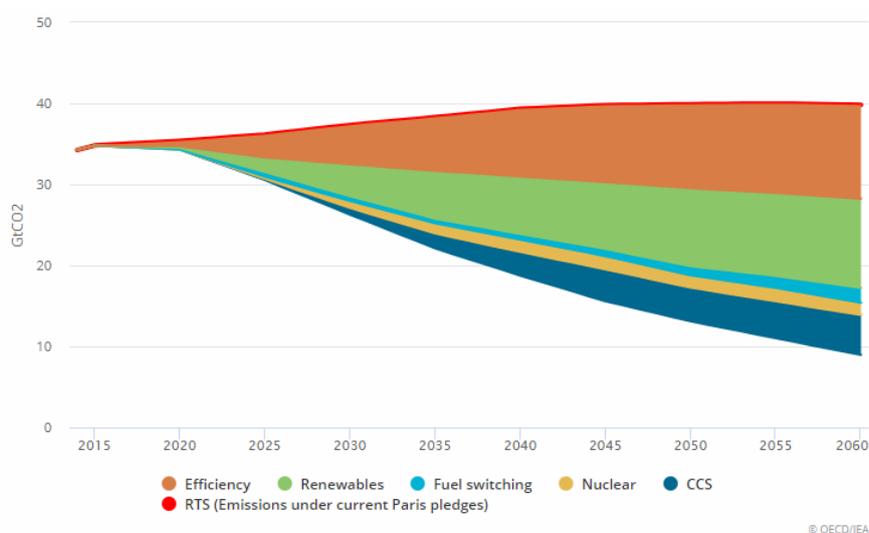


図 1-3 2060 年での世界の CO₂ 削減量見通し (IEA ETP 2017)

1.1.3. CCS に適した地層

CCS の対象層としては、枯渇した油ガス田や石炭層があるが、貯留ポテンシャルが大きいことから、塩水層への圧入が一般的になると予想されている[3]。大半の CCS では、CO₂ が臨界状態となる温度 (31.1 °C) と圧力 (7.38 MPa) が期待できる 800 m 以深の塩水層を圧入対象層とすると予想される。CCS において超臨界 CO₂ を利用するのは、超臨界 CO₂ の密度が 0.466 g/cm³ と非常に小さいため、単位重量あたりの体積が小さく、圧入層での過度の流体圧増加を避けられることが理由である。地下に多量に注入された超臨界 CO₂ は、ブリュームを形成して、その場を満たした深部地下水との密度差による浮力を駆動力 (ドライビング・フォース) として貯留層内を流動しつつ、深部地下水に溶解していくと期待される[4]。また、超臨界 CO₂ は地層水の密度よりかなり小さいため、塩水層の上部の方へ移動する。この塩水層が上位にキャップロックを有していれば、油ガス層と同様に超臨界 CO₂ がトラップされ、安定した貯留状態を維持することができる。CCS の対象層選択においては、構造的トラップが可能な十分大きなキャップロックを有することは重要であり、この点においても塩水層は有力な貯留対象となり得る。

1.1.4. CO₂ 圧入がもたらす地層の乾燥

対象層への CO₂ 貯留の実現可能性は、貯留容量、封入効率および圧入性という三つの要素を中心にあらかじめ評価するべきである[5]。CO₂ 貯留と圧入性に関して Pruess and Müller (2009)[6] は、塩水層への CO₂ 圧入が圧入井近傍の水分の蒸発を誘発することで地層の乾燥と塩の析出を引き起こし、それが地層の間隙率、浸透率の減少を招き、結果的に圧入性を低下させるとしている。乾燥 CO₂ の圧入が塩の析出を引き起こすメカニズムについては 2.3.節で詳しく述べる。

ここで、CO₂ を地中に注入するに際して留意すべき点である CO₂ の腐食性について述べておく。CO₂ 貯留の対象にもなるような多くの油田・ガス田においては、CO₂ や H₂S の酸性ガスが含まれる場合があり、これらの酸性ガス含有環境下での油井管やラインパイプに用いられる鋼材の腐食への影響については、以前から研究がなされている[7]。CO₂ はそれ自体が直接的に鉄などを腐食させることはないが、水に容易に溶解して炭酸を形成し、弱酸性を示すことで腐食性を持つ。CCS では通常超臨界状態の CO₂ を圧入するため高圧状態となっており、そのような環境での炭素鋼の腐食の特徴としては、弱酸にもかかわらず比較的高い腐食速度を持つことが挙げられる。CO₂ 環境における腐食への対策としては、クロム (Cr) を混ぜた合金鋼などを使用するのも効果的だが、輸送途中は CO₂ を乾燥状態にすることで腐食環境を作らないことが可能である。しかしこれが貯留層に到達した際に地層を激しい乾燥状態に導く可能性が高く、前述したような塩の析出による影響を考える必要がある。

1.1.5. CCS の展望

図 1-4 は Global CCS Institute の報告の一部で、2008 年と 2018 年での世界全体での CCS 実施施設の数[8] を表したものである。この二つの図から、最近の 10 年間に於いて、もともと先駆けて実施していたアメリカやヨーロッパに加えて、導入が進んでいなかった中国やオーストラリアなどの地域でもその事例が増加していることが伺える。2018 年においては商業運転中の 18 施設、建設中の 5 施設および開発の諸段階にある 20 施設の合計 43 施設が大きな規模で実施されている。そのうち操業中および建設中の施設の数 は 2017 年では 17 であったので、この 1 年間でも 6 つの計画が始動していることとなる。このように、CCS は世界規模で拡大しつつある技術であり、今後もこの傾向は続くことが期待できる。

その一方、CCS にはいまだ解決しなければならない課題も多く存在する。最も大きな問題点は経済性である。CO₂ の排出は外部不経済でありその対策に特化した技術である CCS は市場原理だけでは普及しないため、制度的な枠組みや補助金・税制などの仕組みを確立することが必要とされる[9]。さらに CCS 導入促進のためにはコストを下げることも重要である。CO₂ の分離から貯留までの一連の流れにおいて分離・回収のコストが全体の大半を占めているため、現手段に代わる分離・回収技術の開発が急がれている。現在主流な分離・回収技術である化学吸収法にかかるコストは約 4,200 円/t-CO₂ であるが、2020 年には 2000 円台/t-CO₂ に下げ、2030 年には 1000 円台/t-CO₂ まで下げるという見通しがなされ [10]、これが実現すれば大きな進歩となる。また、経済面以外では CCS の導入について国民の理解を得ることも必須要素である。貯留した CO₂ が漏洩する恐れや地震を引き起こす可能性などの危険を払拭し、きちんと理解を得ることが CCS の実現には不可欠である。そのため、現在すでに環境 NGO 団体との話し合いや市町村レベルでの討論会など、CCS に関する知識を広め合意の下で CCS 実現へと向かう取り組みが行われている[11]。ほかにも貯留および隔離地点の選択、監視システムの改良、環境影響評価など課題はまだ山積みであるが、これらを解決して 2020 年での実用化を目指している。

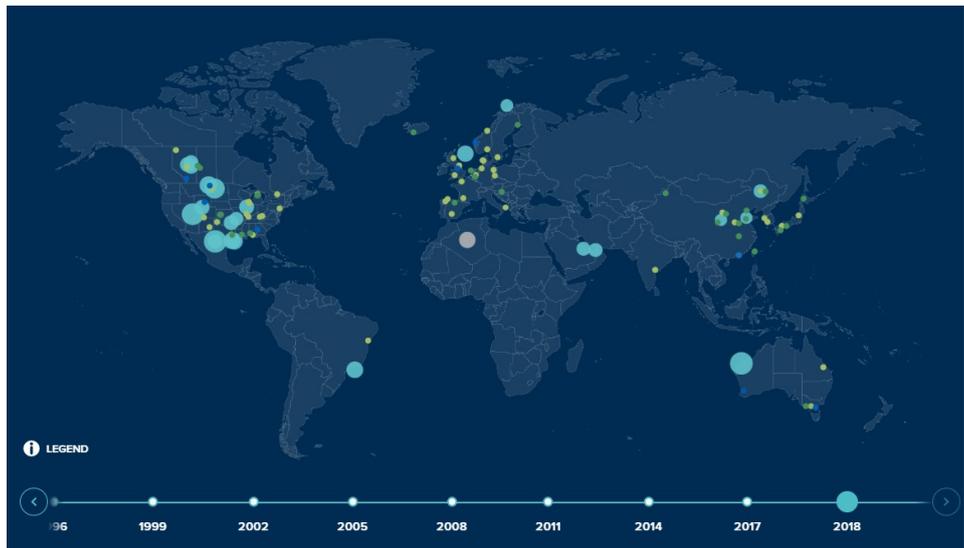
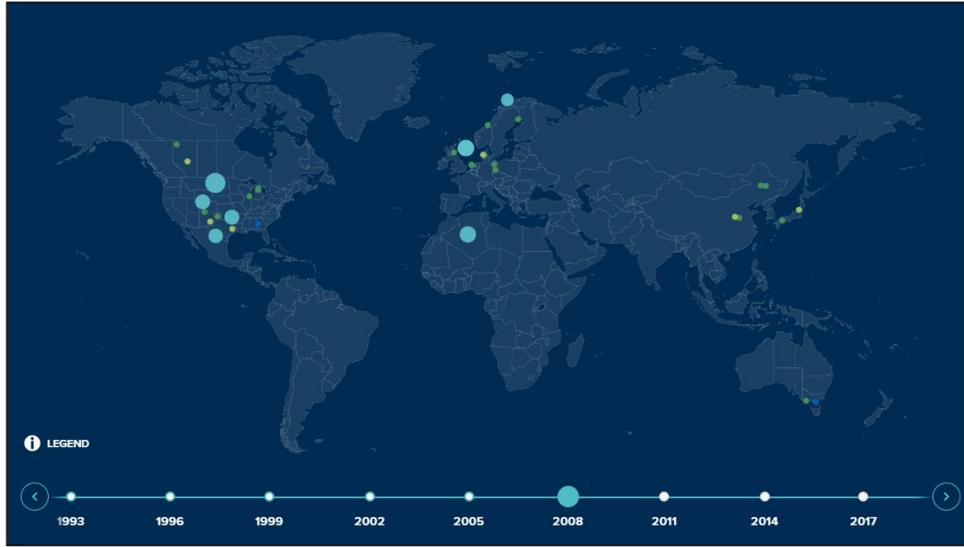


図 1-4 CCS 施設数の変化

1.2. 研究目的

CCS をさらに普及させるためには問題点の解決や人々の理解が必要であり、それらを解決するには地下で起こる現象の明らかになっていない部分を解明することが重要となる。そこで CO₂ 貯留において圧入性に影響を与えるとされている塩の析出についてさらに知見を得たいと考えた。この問題に関しては実験、シミュレーションともにいくつか行われており、乾燥 CO₂ にさらされた塩水飽和の岩石で析出が起こることはほぼ間違いない。しかし、その過程においてどの程度乾燥しているかを述べたものはこれまで例を見ない。そこで本研究では、湿度制御法を用いて相対湿度を把握したうえで乾燥状況を作りだし、その空間において塩の析出状況を観察しようと試みた。すなわち、湿度制御によって CO₂ が地下に注入されたときの乾燥状態を模擬し、異なる環境条件や地層条件で塩の析出および岩石に生じる差異を検証する。また、その実験から得た結果を用いてシミュレーションを行い、岩石の性質が塩輸送にどのような影響を及ぼすのかを評価する。これらの実験とシミュレーションを通して、CCS における地層の乾燥と塩の析出、および塩と水の流動性に関して新たな知見を得ることを目的とする。

さらに、これまでなされてきた塩の析出に関する研究は貯留層である砂岩のみであるが、キャップロックとなるような泥岩でも乾燥にさらされる可能性はあるため、砂岩と泥岩を用いた実験を行い泥岩での様子も観察した。この際、粘土質岩（泥岩や頁岩）に関して報告されている不完全な半透膜性にも着目し、塩の析出と泥岩の半透膜性を同時に検証する実験的手法およびシミュレーションによる評価法を模索した。この研究によってこれらの分野に新たな発見をもたらし、地中で起こる現象のさらなる理解を目指す。

1.3. 本論文の構成

本論文では、まず 2 章で本研究において扱う現象の原理と理論を説明する。次に 3 章では実験に用いた岩石の準備段階から岩石特性を知るための種々の測定方法と、塩の析出および化学的浸透現象に関する検証実験の手順を示す。4 章では、3 章で行った実験の結果と考察を示す。最後に 5 章で実験と類似した条件を模擬したシミュレーションを行い、実験結果との正誤性や実際の CCS のスケールにおいて本研究がもたらす意義を考える。

2. 理論

2.1. 不飽和土の性質

不飽和土中の間隙水は土粒子表面の吸着力と土粒子間隙に発生する表面張力（毛管力）によって保持されている。二つの土粒子の接触点近傍にある間隙水は、メニスカスの凹局面に囲まれて存在する。この部分では、水と空気の間を生じる表面張力と、水の粒子表面との間の接触角に起因する毛管力によって土中水が保持されている[12]。

土の間隙とサクシヨンの関係を考えるために図 2-1 に毛管現象の模式図を示す。大気圧下では、メニスカス上面にはたらく大気圧と、下端の水受けの表面にかかる大気圧は等しいと考えられるから、この大気圧 u_a と水圧 u_w （毛管圧）の圧力差に基づく分だけメニスカスは押し上げられる。このような現象にとって押し上げている力を毛管圧力またはサクシヨンと呼んでいる。

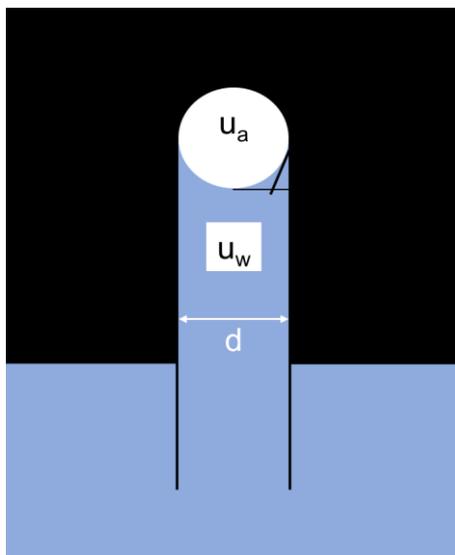


図 2-1 毛管現象の模式図

毛管上昇高さ h は、土壌中の間隙を半径 r のパイプと仮定すると、以下の式で表される。

$$h = \frac{2 \cdot T_s \cdot \cos \alpha}{\rho_w \cdot g \cdot r} \quad (2-1)$$

T_s は表面張力、 α は毛管内壁と水の接触角、 g は重力加速である。上記の関係から、サクシヨン s は次式で表される。

$$s = g \cdot \rho_w \cdot h = \frac{2 \cdot T_s \cdot \cos \alpha}{r} \quad (2-2)$$

2.2. サクシヨンの制御

2.2.1. サクシヨンと相対湿度

この節では、Blats ら (2008) [13] の記述からサクシヨンの定義を述べる。

土壌のサクシヨンは土壌-水システム内の水ポテンシャルであると定義されている。水ポテンシャルとは、対象とする系の水の化学ポテンシャルと標準状態の水の化学ポテンシャルとの差を、水の部分モル体積で除した値である[14]。

全サクシヨンは二つの要素から成っており、ひとつは毛管作用に起因するマトリックサクシヨン、もうひとつは間隙流体の化学的組成や水の吸着に起因するオスモティックサクシヨンである。よって、全サクシヨンはこれらの和で表せる。

$$\varphi_T = (u_a - u_w) - \pi \quad (2-3)$$

ここで $(u_a - u_w)$ はマトリックサクシヨンを、 π はオスモティックサクシヨンを表す。

全サクシヨン (φ_T) は相対湿度 (RH) と関係があり、次の Kelvin 式で表される。

$$\varphi_T = \frac{-R \cdot T}{M_w(1/\rho_w)} \cdot \ln(RH) \quad (2-4)$$

ここで、 R は標準気体定数 (8.31432 J/mol/K)、 T は絶対測定温度 [K]、 M_w は水の分子量 (18.016 kg/kmol)、 ρ_w は水の密度 [kg/m³]である。

2.2.2. サクシヨン制御の方法

よく知られているサクシヨンの制御法には、3つの方法がある[15]。1つ目は軸変換法である。これは 14 MPa までの測定に用いられる方法で、セラミック多孔質石の使用に基づいており、気圧と水圧を別々に加えることができる。2つ目は浸透法である。浸透法では 2 MPa までの測定を想定しており、これは PEG (ポリエチレングリコール) 溶液を利用する測定法である。3つ目は蒸気平衡法である。これは蒸気圧法とも呼ばれ、3 MPa から 1000 MPa までの幅広い測定が可能である。蒸気圧法は塩溶液の使用に基づく技術であり、例えば膨張した粘土は高い活量を示すことから、粘土の測定には蒸気圧法が適切であると考えられる。

2.3. 地層の乾燥による塩析出の原理

深部塩水層や枯渇油田における CO₂ 貯留を想定して地層の乾燥や塩の析出を考える場合、様々な物理化学プロセスを組み合わせるモデリングするが、特に物理的なプロセスを考えることが主要な解析法となっている。大きな流れとしては、まずマクロな視点から塩輸送のメカニズムに由来する塩の析出を、次に細孔レベルのミクロな視点で塩分布をもとにした浸透率の低下を理解する。以下、Miri and Hellevang (2016) [5] を参考に、塩析出の物理プロセスを説明する。

2.3.1. マクロな視点での塩析出

CO₂ の圧入以降において、乾燥の進行と塩析出が起こる範囲はさまざまな時間や空間のスケールでの物理メカニズムの相互作用がもたらす結果であることが知られている。このメカニズムを大きく 6 つに分けると、(1) CO₂ 圧入が誘発する粘性圧力勾配に起因する圧入井から離れた場所での塩水の二相置換、(2) CO₂ 流れへの塩水の蒸発、(3) 毛管圧勾配による圧入地点方向への水相の毛管駆動逆流、(4) 水相中の溶解塩の分子拡散、(5) 圧入 CO₂ の重力無効化、(6) 塩の自己拡大、のような流れとなる。

上の流れを模擬した図 2-2 に沿って説明を加える。CO₂ が注入されるとすぐに、水相と CO₂ が豊富に含まれる相が存在する二相流領域が形成される (図 2-2a)。この領域は衝撃フロント (洪水フロント) を導いており、このプロセスでは粘性置換による一次排水が圧入井から塩水を押し出すので、二相置換と呼ばれている。洪水前線が帯水層に移動すると、残りの塩水は土粒子表面の薄膜や土粒子をつなぐ液柱、かつ (あるいは) 細孔内の水たまりというようなさまざまな形態で残される。この排水された領域は迅速かつ同時に、低い水蒸気圧で乾燥した超臨界 CO₂ の定常流にさらされ、蒸発を開始する。超臨界 CO₂ 中での水の溶解度は塩水中の CO₂ の溶解度に比べてはるかに小さいが、定常な CO₂ 流れへは水の大部分が蒸発し、結果的に地層の乾燥をもたらす。さらに、水が蒸発するにつれて CO₂ の相対浸透率は増加し、これがさらなる蒸発を促す。このようにして乾燥フロントが形成され、洪水フロントよりはかなり小さな速度で進行する。実際に、二相置換と蒸発は水が圧入井付近から遠ざかることに寄与する。原則的には二相置換が起こっている間はほとんど蒸発がなく、乾燥期間は対流も起こらない。

水の物質交換のほとんどは乾燥領域で起こり、乾燥フロントを横切って飽和度勾配を作る。結果として生じる毛管圧勾配は最終的に注入圧勾配を圧倒し、蒸発フロントの方へ水を追いやり、さらなる蒸発をサポートする。さらに、水が CO₂ 流れの中に蒸発 (溶解) すると、捕捉されている塩水中の塩濃度は上昇し、乾燥フロントから外側へと塩拡散が生じる。乾燥フロントと洪水フロントの相対的な距離は、これらの毛管逆流と溶質拡散によって主に制御される。蒸発が進んで塩濃度が溶解度の限界に達すると、溶液中から塩が析出する。析出塩は塩水に顕著な親和性を持ち、蒸発フロントに対して距離があるところから効率的に水を吸収するため、これがさらなる析出につながる。このメカニズムの性質は毛

管圧勾配によって提供されるものとほとんど同じだが、その起源が異なっている。さらに塩による毛管流ははるかに強く、水膜に対して大きな安定性を与え、それが塩の析出を促進することとなる。

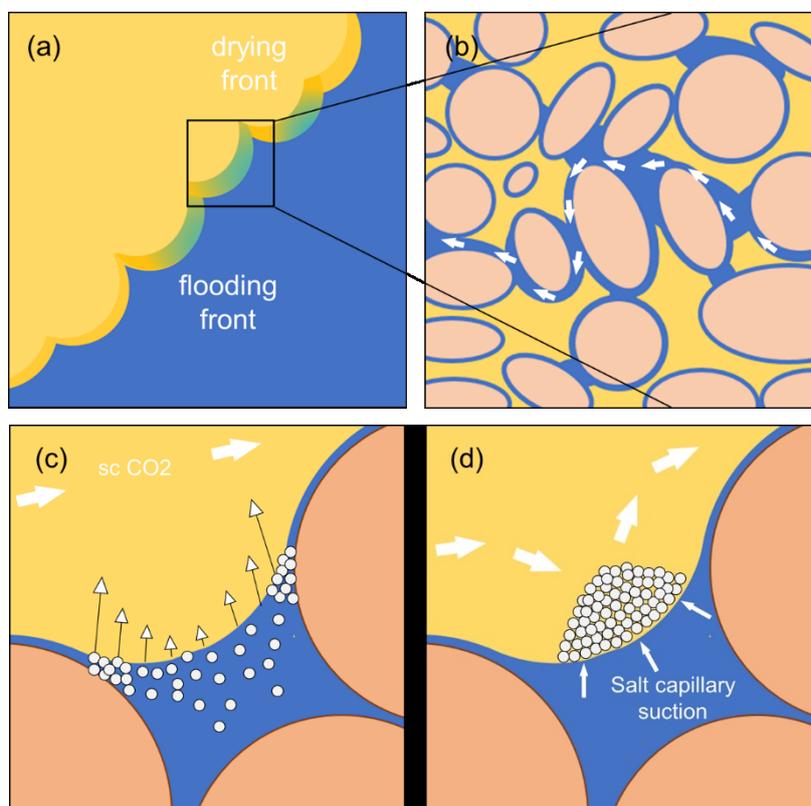


図 2-2 塩の析出プロセス

2.3.2. ミクロな視点での塩析出

これまでの実験において水相から塩が析出することがわかり、二つの重要なメカニズムが提唱された。塩の結晶化の一つ目の形態は、塩水の希釈が始まるまでに塩結晶が成長する十分な時間がある場合に比較的大きな単結晶が水相で成長していくものを含み、これは特に注入速度が遅いときに起こる。第二の形態は、気相でのマイクロメートルサイズの塩結晶の凝集体の成長を含む。これらの構造は、急速な過飽和のために蒸発領域に特徴的である。

蒸発駆動や塩の結晶化に含まれるメカニズムは間隙スケールで非常に複雑である。毛管力によって、濡れ相は角ばった細孔の隅に厚い膜としてまとまる傾向があるが、塩水の塊や液柱などの構造として存在することもあると記録されている。これらそれぞれの蒸発メニスカスの接線は3つの部分に分けることができる。まず吸着領域では、分離圧が原子間力を占有すると解釈されている。次にバルクメニスカス領域では、界面曲率が表面張力を

通して駆動力を支配すると解釈されている。最後に遷移あるいは薄膜領域の間では、分離圧と界面曲率はともに顕著な影響を共有していると解釈されている。

数値シミュレーションでは、薄膜領域での接線において蒸発フラックスが高いことが確認されている。これにより、塩の過飽和は捕捉された塩水の内部で化学ポテンシャル差を生み出しながら角の周辺で増加する。それゆえ、接線蒸発は最初に浸透圧の駆動によって塩水の対流を、続いて拡散下で溶解塩イオンの質量フラックスを誘発する。大事なことは、塩結晶が界面張力を低下させるということであり、これが析出サイトの方へと向かう表面張力勾配によって導かれるマランゴニ対流（表面張力の不均質によって起こる対流）を誘発する。そうして、塩結晶は角で起こりやすく、水相内で起こる対流のために時間とともに増加することが予想される。角での結晶の合計は、CO₂ 流れの中の塩の表面にある水相から塩水が引かれるのに伴い、時間とともにさらに濡れ膜が広がることにつながる。ここでは蒸発は、過飽和とより多くの結晶の核生成および結晶化につながる。

2.4. 粘土質岩の半透膜性

2.4.1. 化学的浸透現象

一般的に化学的浸透現象は図 2-3 のように表される。化学的浸透現象では低濃度側（ここでは純溶媒）の溶媒分子が半透膜を介して高濃度側（ここでは溶液）に移動することで高濃度側の体積が増える。そして、その溶媒分子の移動を止めるために高濃度側に加える圧力を浸透圧という。

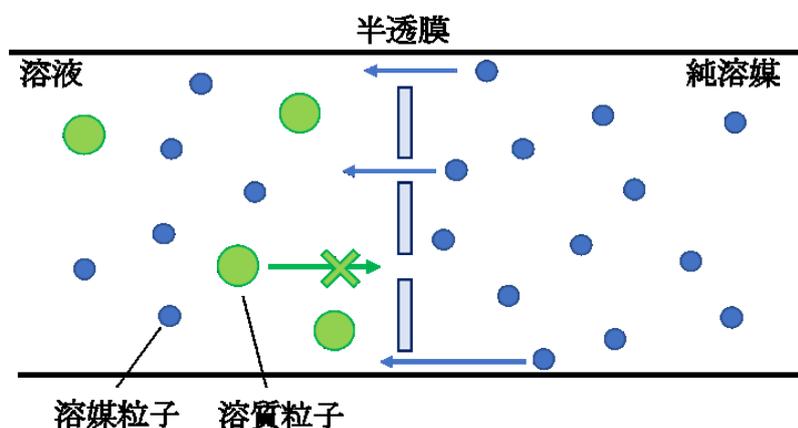


図 2-3 化学的浸透現象

2.4.2. 不完全な半透膜

粘土質岩は不完全な半透膜として機能することが知られている。この半透膜性は、負に帯電した粘土鉱物表面に形成される電位場の存在に起因する[16]。細孔において負に帯電した孔壁の表面間で電位場の拡散層がオーバーラップする場合、バルク溶液中から細孔内へ移動しようとする陰イオンには電氣的斥力が働き、陰イオンは細孔壁間を通り抜けるこ

とができない。したがって、拡散層がオーバーラップするような細孔では電氣的に中性な種と水分子の移動のみが起こる[17]。こうした岩石細孔におけるイオン排除効果は粘土質岩を半透膜として機能させるが、岩石中の大きな空隙や表面電化がない細孔においてはイオン排除効果は弱くなる。このため、間隙水中の溶存イオンはイオン排除効果が弱い空隙を選択的に移動し、結果として岩石自体は不完全な半透膜として機能することとなる。

粘土質岩が半透膜として機能するか否かは、圧密度、カチオン占有率および表面電荷に依存する[18]。この能力は反射係数 σ で表現され、半透膜性がないときには反射係数は 0、土壌マトリクスに関して拡散や移流がないときには反射係数は 1 となる。

$$\sigma = \frac{\Delta p}{\Delta \pi} \quad (2-5)$$

(2-5) 式において、反射係数は半透膜を介した濃度の異なる溶液間における浸透圧の理論値 $\Delta \pi$ に対する半透膜を介した溶液間で生じる圧力差 Δp の割合として定義される。電解質濃度 ΔC での浸透圧の理論値は以下の van't Hoff の近似式で与えられる。

$$\Delta \pi \approx \nu \cdot R \cdot T \cdot \Delta C \quad (2-6)$$

ここで、 ν はイオン種数 (NaCl の場合は 2)、 R は気体定数 [J/mol/K]、 T [K] は絶対温度である。(2-6) 式に含まれる誤差は、一価の陽イオンおよび陰イオンに電離する NaCl などの電解質溶液について濃度 1 M までの溶液で 5 % 以下である (Fritz, 1986)。

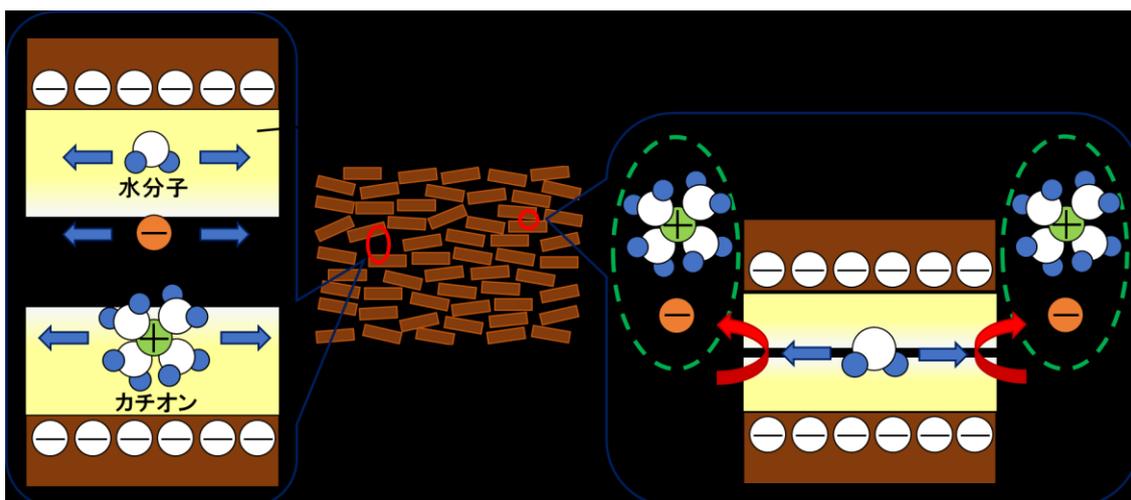


図 2-4 粘土質岩の空隙におけるイオン排除効果[19]

2.4.3. 化学的浸透発生時の溶液と溶質の流れ

Bader and Kooi (2005) [20] は、半透膜を通る流れについて定式化した。ここでは Bader and Kooi (2005) に基づいてその定式化について説明する。

まず、駆動力 X_j とフラックス J_i に関する現象論的方程式を次のように表す。

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \quad (2-7)$$

L_{ij} は i の流れを j の勾配に関連付けるカップリング係数である。土壌プロセスにおける駆動力は圧力、濃度、電気ポテンシャル、および温度の勾配を考える。

フラックスの基礎方程式は、圧力 p [Pa] と溶質の化学ポテンシャル μ_s [kg/m²/s] を用いて次のように書ける。

$$q = L_{11} \nabla(-p) + L_{12} \nabla(-\mu_s) \quad (2-8)$$

$$J_n^d = L_{21} \nabla(-p) + L_{22} \nabla(-\mu_s) \quad (2-9)$$

q [m/s] は半透膜を通る溶液のフラックス、 J_n^d [mol/m²/s] は溶液に対する相対的な溶質のフラックスを表す。よって、多孔質媒体に対する相対的な溶質のフラックスは

$$J_n = J_n^d + c_s q \quad (2-10)$$

$$c_s = \frac{\rho_f \omega_s}{M_s} \quad (2-11)$$

ここで、 c_s [mol/m³] は溶質濃度、 ρ_f [kg/m³] は流体密度、 ω_s [–] は溶質の質量分、そして M_s [kg/mol] は溶質のモル質量をそれぞれ表す。

続いて、化学ポテンシャルとその勾配は

$$\mu_s = \mu_s^0 + \nu RT \ln a_s \quad (2-12)$$

$$\nabla \mu_s = \nu RT \frac{1}{a_s} \nabla a_s = \nu RT \frac{\rho_f}{\rho_s} \nabla \omega \quad (2-13)$$

というように書ける。 μ_s^0 は純溶媒の化学ポテンシャル（定数）、 a_s [–] は溶質の活量をそれぞれ表す。また、 ρ_s [kg/m³] は溶質の密度を表す。

反射係数は流れがないとき ($q=0$) の動水勾配と浸透圧 π [Pa] の比で定義されるので、

$$\sigma = \frac{\nabla p}{\nabla \pi} = \frac{\nabla p}{c_s \nabla \mu_s} = -\frac{L_{12}}{c_s L_{11}} \quad (2-14)$$

(2-3) 式において、化学ポテンシャルの勾配が 0 のときにダルシーの法則と一致するとすれば、絶対粘度を μ [Pa·s]、多孔質媒体の固有浸透率を k [m²] として

$$L_{11} = \frac{k}{\mu} \quad (2-15)$$

よって、

$$L_{12} = -\sigma c_s L_{11} = -\frac{\sigma k \rho_s}{\mu M_s} \quad (2-16)$$

$$L_{12} \nabla(-\mu_s) = \frac{\sigma k}{\mu M_s} \nu R T \rho_f \nabla \omega = \lambda \rho_f \nabla \omega \quad (2-17)$$

したがって溶液のフラックス q は (2-8) 式に (2-15) および (2-17) 式を代入して

$$q = -\frac{k}{\mu} \nabla p + \lambda \rho_f \nabla \omega = -\frac{k}{\mu} (\nabla p - \sigma \nabla \pi) \quad (2-18)$$

である。ここで浸透圧 π [kg/m/s²] について (2-1) 式からオンサーガーの相反定理より、

$$L_{12} = L_{21} = -\frac{\sigma k \rho_s}{\mu M_s} \quad (2-19)$$

となるので、(2-18) 式の ∇p を (2-9) 式に代入して得られる溶質のモルフラックスは、次のように導かれる。

$$\begin{aligned} J_n^d &= L_{21} \left(\frac{q}{L_{11}} + \frac{L_{12}}{L_{11}} \nabla \mu_s \right) - L_{22} \nabla \mu_s \\ &= -\sigma \frac{\rho_f \omega}{M_s} q + \left(\sigma \lambda \frac{\rho_f \omega}{M_s} - L_{22} \frac{\nu R T}{\rho_s} \right) \rho_f \nabla \omega \end{aligned} \quad (2-20)$$

この式に有効拡散係数 D [m²/s] を導入して簡潔な形に書き直すと

$$J_n^d = -\sigma \frac{\rho_f \omega}{M_s} q - D \frac{\rho_f}{M_s} \nabla \omega \quad (2-21)$$

となり、フィックの法則と似た表現になる。ここで半透膜を透過する拡散係数 D は σ に依存し、理想的な半透膜 ($\sigma=1$) では拡散は起こらないから $D=0$ となる。また、 $\sigma=0$ では拡散定数 D_0 [m²/s] となるため、これらを考慮した D として、

$$D = D_0(1 - \sigma) \quad (2-22)$$

と表現できる。よって、(2-11) 式を用いて (2-21) 式を書き直すと、

$$J_n^d = -\sigma c_s \frac{k}{\mu} \nabla p - D_0(1 - \sigma) \nabla c_s \quad (2-23)$$

となる。溶質のモルフラックス J_n^d と質量フラックス J_s^d は $J_s^d = J_n^d M_s$ の関係であるから、(2-22) 式は次のように書き直すことができる。

$$J_s^d = -\sigma \rho_f \omega q - D \rho_f \nabla \omega \quad (2-24)$$

ここで質量保存則を考える。溶液の質量保存は、オイラーの連続方程式から、比貯留係数 S_s [Pa⁻¹] を考慮すると、

$$S_s \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (-q) = 0 \quad (2-25)$$

が成り立つ。同様にして、溶質の質量保存は、間隙率 n を考慮すると、

$$n \frac{\partial c_s}{\partial t} + \nabla J_s^d = 0 \quad (2-26)$$

式 (2-13)、(2-14) と溶液と溶質のフラックスを表す式 (2-6) および (2-12) から、

$$S_s \frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-\frac{k}{\mu} \nabla p + \frac{k}{\mu} \sigma \nabla \pi \right) \quad (2-27)$$

$$n \frac{\partial c_s}{\partial t} = -\nabla \cdot \{(1 - \sigma)c_s q - (1 - \sigma)D\nabla c_s\} \quad (2 - 28)$$

と表せる。

2.4.3. 本研究における半透膜効果発現に関する検証のアプローチ

泥岩や頁岩が不完全な半透膜として機能するとき、イオン排除効果によって塩分子の輸送は妨害されると予測できる。そのため、粘土成分を含まないような砂岩と粘度成分を比較的多く含む泥岩において、塩水が岩石中を通過するような系を考えると、砂岩では塩分子が通過するが、泥岩では塩分子が通過しないことによる差異が観察できると考えた。

図 2-5 に模式図を示す。左を砂岩、右を泥岩とする。塩分子の通りやすさを表すために、二つの岩石で目の大きさの異なる網目状の境界を岩石底面に描いてある。考える流動原理としては、岩石上面が乾燥気体に触れて水分が蒸発していき、加えて毛管作用も駆動力となって塩水が上方方向に輸送されるというものである。なお、側面は外部には触れておらず、密閉状態とする。この系において泥岩に半透膜作用がある場合、ある程度水分が蒸発した後に二つの差異が現れると考えた。一つは、岩石上面に塩が析出するかどうか、もう一つはレザバー内の塩水の濃度が上昇するかどうかである。泥岩で塩輸送が起らなかった場合、上面に塩の析出はなく、塩水の濃度は実験後に上昇するはずである。逆に砂岩では塩の析出が起り、塩水濃度は実験前と変化がないと予想できる。

実際に地質環境を模擬した化学的浸透現象では、Neuzil (2000) [21] のように岩石の両側に濃度差のある液体（純水と塩水など）を用意するのが一般的である。本実験では岩石の持つ半透膜性を観察するのであれば上で述べたような簡易的なものでも可能だと考えたため、片面を空気と触れた状態に置くという手法を試行した。

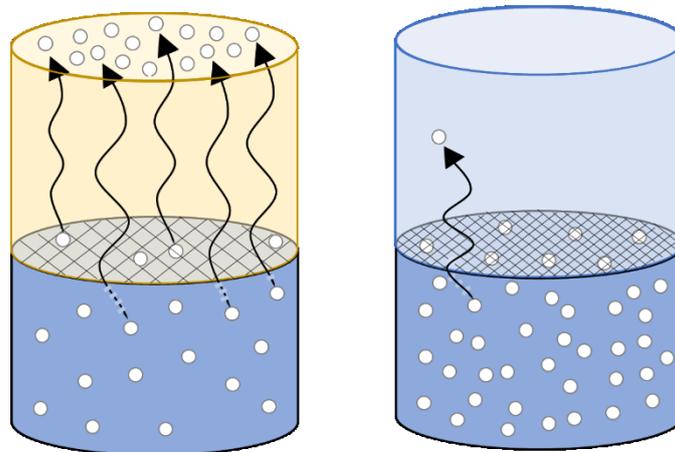


図 2-5 砂岩と泥岩における塩輸送の違い

3. 実験方法

3.1 コアサンプルの準備

3.1.1 岩石の選定

本実験で用いた砂岩および泥岩のうち、多胡砂岩（群馬県）と幌延泥岩（北海道）は譲り受けたものを使用し、大田代層の砂岩および泥岩（千葉県）は南房総の西畑川の川底より採取した。

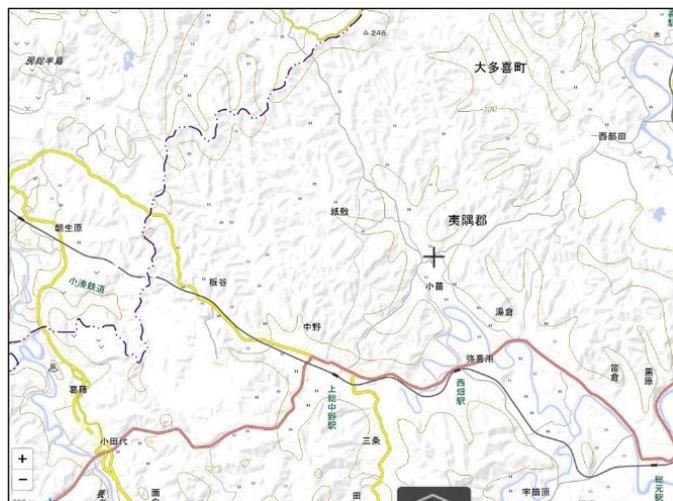


図 3-1 採取地点の地形図

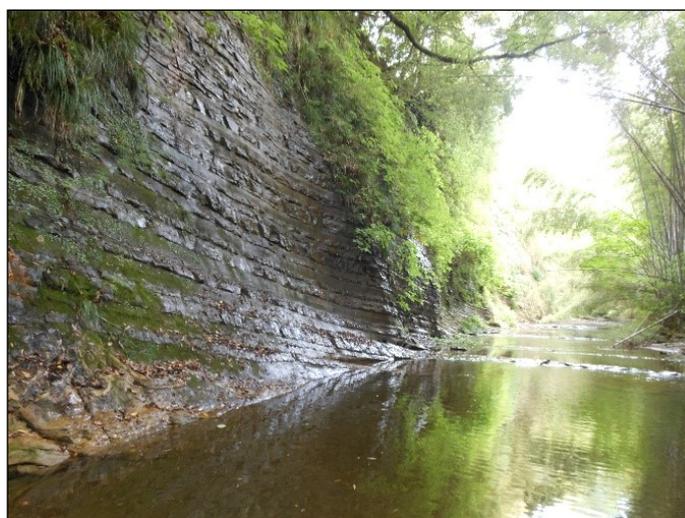


図 3-2 採取地点の景観



図 3-3 採取した岩石

3.1.2. コアサンプルの整形

採取した岩石は、以下の手順で整形を行った。まず約 50 mm の円柱状にくり抜いた。次に、研磨後に 20 mm または 30 mm の長さになるよう、くり抜いた円柱状の岩石を 25 mm もしくは 35 mm 程度にカットした。最後に、定期的に長さを測定しながら両端を丁寧に研磨して完成とした。これらの作業に用いた作業用機械とそれらの作業の様子を以下に示す。



図 3-4 コア抜きに用いたボーリングマシンとモルタルで固定したボーリング試料

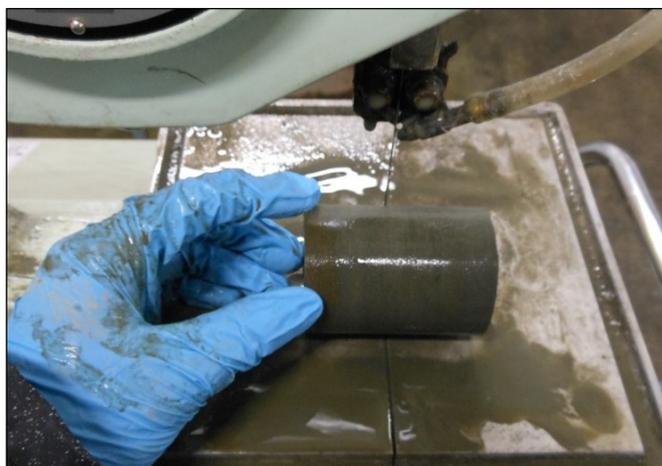


図 3-5 カットマシンと切断の様子（上：多胡砂岩、下：大田代泥岩）

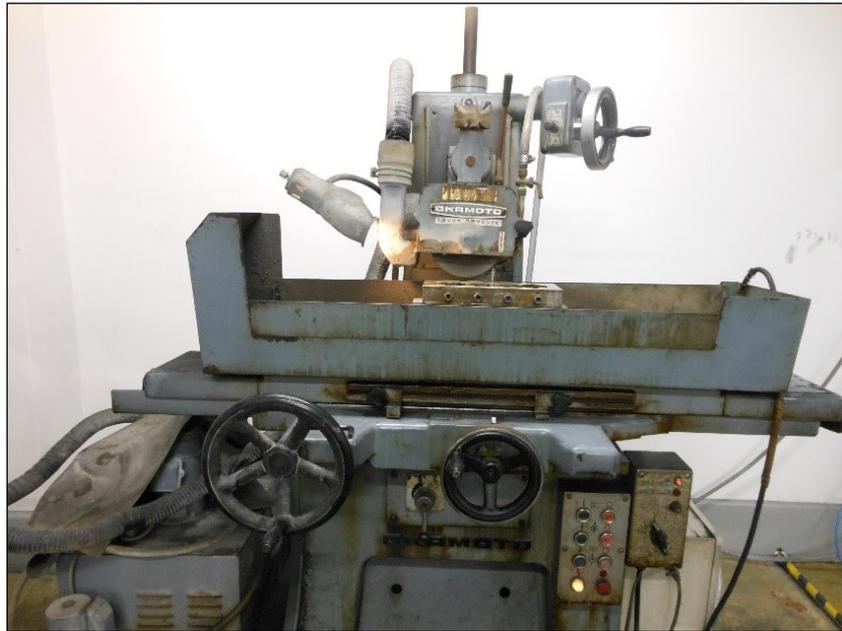


図 3-6 研磨に用いた平面研削盤と研磨の様子（幌延泥岩）

3.2. X 線回折分析

大田代層の砂岩と泥岩について、X 線回折分析による構成分析を行った。なお分析は、ダイヤコンサルタント（株）に委託した。以下に分析方法を示す。

本測定は、「JIS K 0131 X 線回折分析通則（1996）」および「粘土鉱物判定のための試料調製方法（JGS0251-2009）」に一部準拠し実施した。

3.2.1. 試料調製

① 不定方位無処理 (all)

分取した試料を室温で風乾後、めのう乳鉢を使用し、全試料が指頭にざらつきを感じない程度まで粉砕した。

粉末試料を、試料ホルダー（深さ 1 mm、φ25 mm のくぼみを付けたアルミニウム製板）に充填し、不定方位無処理試料とした。

② 定方位無処理 (clay)

上記①で作成した粉末試料を葉さじ半量程度トルビーカーに入れ、300 mL の蒸留水で希釈し超音波洗浄器で 30 秒程度攪拌した。4 時間放置後、上部 5 cm (φ2 μm 以下の粘土粒子) を採取し、試験管に移し遠心分離 (1900 rpm、10 分間) をくり返し、得られた沈殿物をスライドグラスに塗り (各試料 2 枚作製)、風乾して定方位無処理試料とした。

③ 定方位エチレングリコール処理 (eg)

②で作製した定方位無処理試料 2 枚のうち、1 枚はエチレングリコールの気体で充填した密閉容器内で 6 時間以上静置し、定方位エチレングリコール処理試料とした。

④ 定方位塩酸処理 (hcl)

上記①で作成した粉末試料を試験管にとり、6 規定の塩酸 10 mL を添加し、120 分間湯煎した。その後、遠心分離機 (1900 rpm、5 分間) にかけて、うわずみを捨て、蒸留水を加えて攪拌後、再度遠心分離を行う洗浄を 5 回繰り返し、試験管に残った沈殿物をスライドグラス上に塗り風乾して定方位塩酸処理試料とした。

3.2.2. X 線回折分析装置と測定条件

株式会社島津製作所製 XRD-6100 (図 3-7) を使用して、表 3-1 に示す分析条件で X 線回折分析を実施した。



図 3-7 X線回折分析装置

表 3-1 X線回折分析条件

測定条件		不定方位無処理(_all)	定方位各処理(_clay, eg 他)
X線	ターゲット	Cu	
	管電圧	30.0(kV)	
	管電流	20.0(mA)	
スリット系		1.00(度)_1.00(度)_0.30(mm)	
走査	駆動軸	$\theta-2\theta$	
	範囲	2.0000-60.0000(度)	2.0000-15.0000(度)
	モード	連続スキャン	
	速度	2.0000(度/分)	
	ステップ	0.0200(度)	
	計数時間	0.60(秒)	

3.2.3. 試料測定

① 不定方位無処理 (all)

全粒子の鉱物組成を把握するため、不定方位無処理試料を測定した。

② 定方位無処理 (clay)

粘土鉱物組成を詳細に把握するため、細粒粒子を対象とする定方位無処理試料を測定した。

③ 定方位エチレングリコール処理 (eg)

定方位無処理測定時に 6~7° (12~14 Å) 付近にピークが検出された試料は、スメクタイトもしくは緑泥石ほかの判定のため、定方位エチレングリコール処理試料を測定した。処理後に低角度 5° (17 Å) 付近への移動が確認された場合は、スメクタイトと判断した。

④ 定方位塩酸処理 (hcl)

定方位無処理測定時に 12° (7 Å) 付近にピークが検出された試料は、カオリナイトもしくは緑泥石ほかの判定のため、定方位塩酸処理試料を測定した。処理後にピークの消滅が確認された場合は緑泥石もしくはパーミキュライト、残存した場合はカオリナイトと判断した。

3.2.4. 鉱物の同定

鉱物の同定の手順は、次のとおりである。

- 1) 各ピークにおいて、回折 X 線の 2θ 値を求めた。
- 2) 2θ の値から、下記ブラッグの式を用いて d 値を求めた。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3-1)$$

ここで、d は面間隙 (Å)、θ はブラッグ角 (°)、λ は使用した X 線の波長 (Å)、n は整数とする。

- 3) バックグラウンド補正を行った後、回折 X 線のピーク高さ (カウント数) から、X 線回折強度を求めた。
- 4) 未知試料の d 値と既知の鉱物の d 値とを比較し、未知試料に含まれる鉱物の同定を行った。既知の鉱物の d 値は、ASTM カード (American Society for Testing Materials 発行の X 線回折データベース) および PDF-2 Release 2007 (ICDD データベース) を参照した。

3.2.5. 相対含有率の判定

X 線回折分析で得られる回折強度の強弱は、主に鉱物の量比を反映したものであるが、その他に鉱物の結晶度なども影響を与えている。結晶度や結晶構造は各鉱物によって異なるため、回折強度も異なってくる。よって本来は、X 線の定性分析だけでは鉱物の量比に関する議論はできない。ここでは、複数分析した試料間での互いの鉱物量の比較などを主目的として、同じ鉱物について大まかな量比を調べるために石英指数法に準拠した相対含有率で示した。

石英指数とは、各鉱物の最も強い回折線の強度を、同じ条件で測定した石英 100 % 時の最も強い回折線の強度を用い、試料の鉱物組成比を半定量的に求めた値である。実際には試料の X 線質量吸収係数や各鉱物の底面反射強度の違いがあるため、計算された石英指数

は誤差を含んでいる。ここでは、石英標準試料（福島県石川産）の回折強度（ d 値 = 3.34 Å 付近、本装置条件でピーク強度 10719 カウント）から以下の式により求めた。

$$QI = \frac{\text{試料中の各鉱物の最強ピークカウント数}}{\text{石英標準試料の最強ピークカウント数}} \times 100 \quad (3-2)$$

粘土鉱物は一般的に一次鉱物より底面反射角が広い為、ピークカウント数のみの比較では低い値を示す傾向がある。このためピーク形状がなだらかな鉱物に対しては、ピークカウント数に石英幅を 1 とした半値幅（整数）をかける。相対含有率として QI が 1.0 に満たないものを微量（・）、1.0~4.9 を少量（△）、5.0~9.9 を中量（○）、10.0 以上を多量（◎）と表記した。

3.2. 間隙率測定

間隙率の測定方法は中田ら（2006）[22] を参考に行った。

- 1) 間隙率を測定するコアサンプルの直径と厚さから体積を計算する。
- 2) 110 °C にしたオーブンに 48 時間以上静置し、乾燥させる。
- 3) 乾燥時質量を計測する。
- 4) 真空にしたデシケータ内で半日間静置し、コアサンプルを脱気する。
- 5) 純水に浸し、真空状態のデシケータで 1 日放置する。
- 6) 湿潤時質量を計測する。
- 7) 間隙率を n [%]、乾燥時質量を w [g]、湿潤時質量を w' [g]、コアサンプル体積を V [cm³] として次の式に代入する。なお、コアサンプルの間隙を満たしている水を $1 \text{ g} = 1 \text{ cm}^3$ として計算する。

$$n = \frac{w' - w}{V} \times 100 \quad (3-3)$$

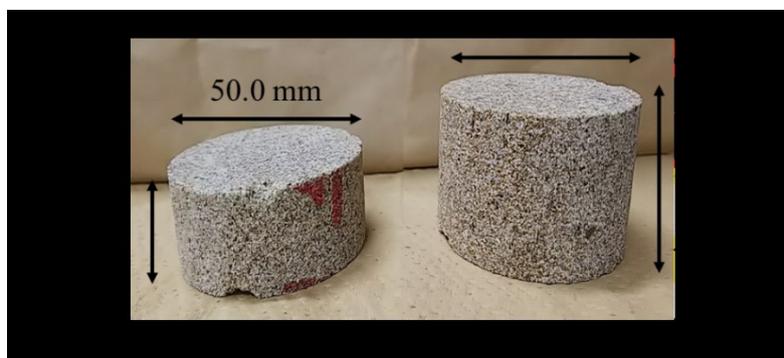


図 3-8 間隙率測定に使用したコアサンプル（多胡砂岩）



図 3-9 オープン



図 3-10 真空デシケータ

3.4. 透水試験

3.4.1. 透水係数

透水係数 K を求めるために、透水試験を行った。本研究ではフローポンプ法を用いて透水係数を求めた。フローポンプ法は、シリンジポンプで一定流量の水を送り、定常になったときの供試体の両端の圧力差を計測して透水係数を求める方法である。フローポンプ法は超微流量を制御できるシリンジポンプにより難透水性材料への適用が可能であること、制御精度や測定精度に優れることなどの利点がある[23]。また、その他の方法と比べると測定範囲も比較的広く（図 3-11）[24]、本研究で用いる砂岩や泥岩が有すると予測される透水係数の範囲をカバーしていると考えたため、フローポンプ法による測定を行った。

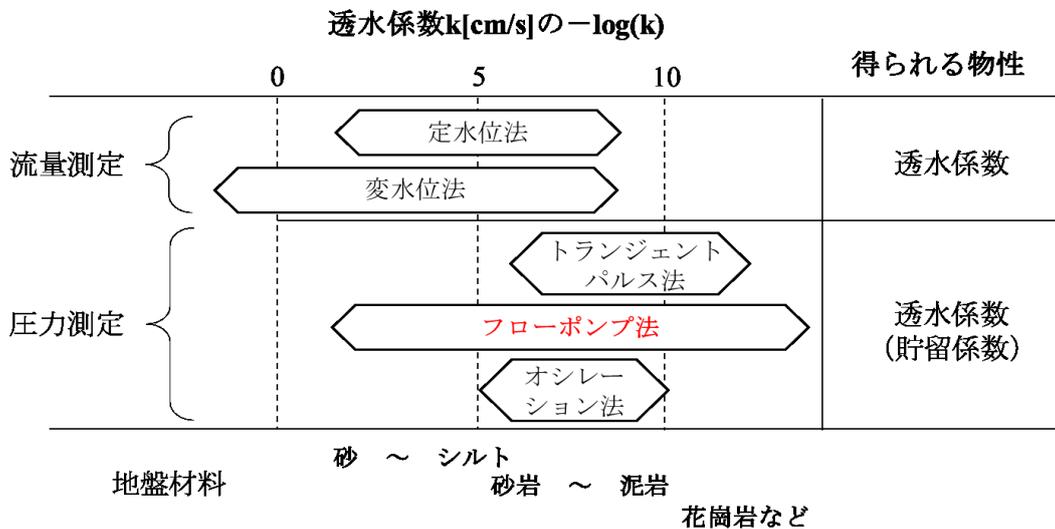


図 3-11 透水係数の測定法

フローポンプ法を利用すると、透水係数 K [cm/s] は

$$K = -\frac{q}{60 \cdot A} \cdot \frac{L}{\Delta P} \quad (3-4)$$

で表される。ただし、 q は流量 [mL/min]、 L は供試体の厚さ [cm]、 A は供試体の断面積 [cm²]、 ΔP は供試体の両端の圧力差（水頭差） [cm] である。60 は時間の単位を [min] から [s] に変換するために挿入した値である。実際に透水試験を行う際には、供試体の L および A を測定し、岩石の種類によって予測される K と得ようとしている圧力差 ΔH を代入することで、流量 q のおおまかな値を決定する。

求められた透水係数 K と浸透率 k [m²] は、流体の粘性率 μ [Pa·s]、密度 ρ [kg/m³] を用いて次のような関係で表せる。

$$K = 100 \cdot \frac{\rho \cdot g}{\mu} \cdot k \quad (3-5)$$

3.4.2. 装置組み立ての手順

- 1) 背圧装置につながるチューブをバルブとつなぐ。
- 2) 配管を含む装置全体が浸かる量の水をバケツに入れ、装置をその中に置く。
- 3) 各バルブを開閉し、装置の配管内を背圧水槽内の脱気水に置換する。このとき配管に気泡が入らないように、すべて水中で行う。
- 4) アクリルセルで供試体をはさみ、ゴムスリーブと O リング（小）で留めたら水中から取り出す。
- 5) O リング（大）にグリースを塗ってペDESTALの溝にはめ込む。その後 O リングと溝の隙間を埋めるようにグリースを上から塗る。
- 6) 円筒アクリルの下端面にグリースを塗り、ペDESTALの上に置く。
- 7) 上側のアクリルセルが水面下になるまで純水を注ぐ。
- 8) ふたの溝にグリースを塗った O リングをはめ込み、上からグリースを塗る。
- 9) 円筒アクリルの上端面にもグリースを塗って上からふたをかぶせたら、留め具で3か所締め、密閉する。この際ふたが傾いて隙間ができないように3か所に同程度の力を加えながら2,3回に分けて締める。

3.4.3. 透水試験の手順

- 1) 側圧を 200 kPa、背圧を 100 kPa かける
- 2) バルブ A、B、C をすべて背圧側につないで圧力を抜く。
- 3) バルブ A、C は背圧側につないだままバルブ B を閉鎖し、供試体下側の圧力が一定になるまで待つ。
- 4) 供試体全体が一定の圧力になっていることを確かめるために、バルブ A、B、C をすべて閉じて圧力の変化を見る。
- 5) バルブ A、C を再び背圧側につなぎ、下側の圧力が一定になるまで静置する。
- 6) あらかじめ真空デシケータで脱気した純水をポンプにつないでリフィルする。
- 7) ポンプ内の脱気水を放水してリフィルする作業を2、3回行ってポンプとチューブを共洗いする。
- 8) バルブ A、C は背圧につなぎ供試体の上側に背圧をかけたままポンプを少ない流量でしばらく動かして放水し、バルブ D 内が純水で満たされた状態を確認する。
- 9) バルブ D、続いて B の順に開け、供試体の下側から上側に向かって水を流す。このとき供試体の中の圧力が下がるのを防ぐために、必ずポンプを動かしてからバルブを開けるよう注意する。

- 10) 供試体内の圧力が側圧を超えると供試体とゴムスリーブの間を溶液が流れて試験が正常に行えないため、供試体の下側の圧力が側圧を超えないように流量を決める。
- 11) 一定の流量でポンプを動かし、供試体下側の圧力が一定になるまで測定する
- 12) 測定が終了したら、バルブ B を閉じ、ポンプを停止する。



図 3-12 フローポンプ法による透水試験の様子



図 3-13 装置部分

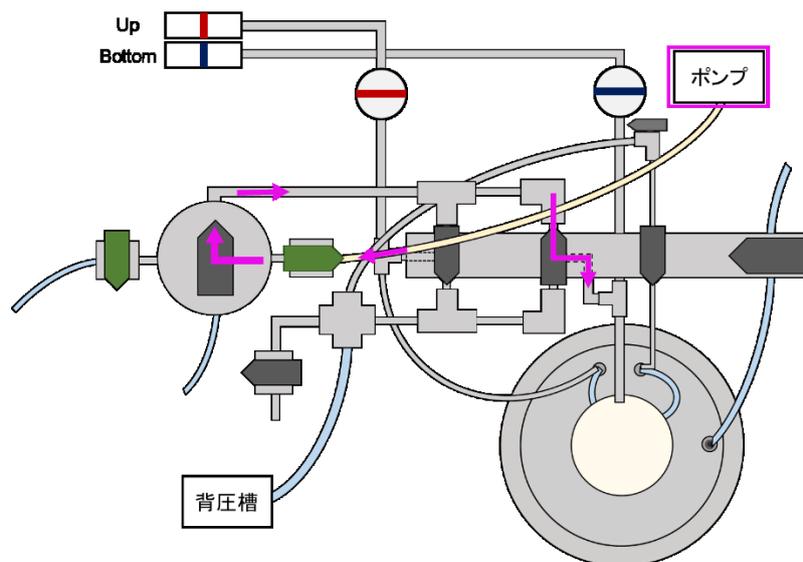


図 3-14 ポンプからコアサンプルへの装置内の水の流れ

3.5. 岩石の水分特性曲線

3.5.1. 水分特性曲線

水分特性曲線は、マトリックポテンシャルと体積含水率の関係をグラフにあらわした曲線である。マトリックポテンシャルは負の値となるため、負のポテンシャルであるマトリックサクションを使って、マトリックサクションと体積含水率の関係としてもあらわされる[25]。水分特性曲線は、不飽和透水係数、土壌水分拡散係数とともに、土壌中の挙動を支配する重要な土壌物理定数として扱われる[26]。

本実験では、チルドミラー露点測定法により水ポテンシャルを測定する装置である WP4C (Decagon Devices) を用いた。WP4C で測定した水ポテンシャルとサンプル作製の際に算出した体積含水率の値をプロットし、水分特性曲線を作成した。



図 3-15 水ポテンシャル測定装置 (WP4C)

3.5.2. サンプルの準備手順

- 1) コアサンプルを細かく砕いて 110 °C で 24 時間以上乾燥させる。
- 2) サンプルを測定用カップに入れる。この際容器の半分以上試料を入れないよう注意する。
- 2) 同様のサンプルを 16 個用意して 0 から 15 まで番号を振ったら、その番号の数だけ水滴を垂らして攪拌する。このサンプル群を【water】とする（図 3-16）。
- 3) カップ内の岩石試料の湿り具合が均一になるよう、一晩寝かせる。



図 3-16 サンプル群（左上が 0、右下が 15）

3.5.3. 水ポテンシャルの測定手順

- 1) WP4C のサンプルホルダーのつまみを OPEN/LOAD にして引き出し、電源を入れる。
- 2) パソコンで AquaLink4 を立ち上げる。
- 3) WP4C とパソコンを USB で接続する。
- 4) AquaLink4 の「Connect Via」で接続している COM ポートを選択する。
- 5) 「Connect」ボタンを押して、画面の左上に接続している機器が表示されるのを待つ。
- 6) 「Download」ボタンを押して、サンプルホルダーにサンプルの入ったカップをセットしたら、つまみを READ にして測定を開始する。
- 7) 測定終了の電子音が鳴ったら次のサンプルを入れ、0 から 15 まで測定していく。
- 7) 全ての測定が終了したら「Listening...」画面の「OK」ボタンを押して終了する。

3.4.4. 水分特性曲線の描き方

3.4.2. の手順において水滴を NaCl 水溶液（0.06 M、0.3 M、0.6 M）に替えると 4 種類のサンプル群【water】【0.06 M】【0.3 M】【0.6 M】を作成することができる。

次に体積含水率 θ [-] を計算して求める。体積含水率は、土壌の体積に対する水の体積の比で求められる。測定に用いた岩石試料の大田代泥岩、大田代砂岩、幌延泥岩の密度は間隙率測定の際に求めてあるので、まずこれらの値を用いてカップ内に秤量した試料の体積

を求める。水滴（もしくは NaCl 滴）は $1\text{g} = 1\text{cm}^3$ としてカップ内の試料の体積で除すると、体積含水率を求められる。

各サンプルについて水ポテンシャルの測定を行い、体積含水率 θ に対してプロットすることで水分特性曲線を描く。

3.6. 蒸気圧法による実験

3.6.1. コアサンプルの塩水飽和化

実験をするにあたって地下の状態を模擬するため、コアサンプルは塩水で飽和化させる必要がある。飽和化の方法には 3.2. に示したようなものをはじめいくつかの手段があるが、本実験では間隙率測定の際の観察と杉井ら[27] の発表をもとに、対象とする溶液に 2 日間浸漬させて飽和状態とした。一度実験に用いたコアサンプルを再度使用する際は、イオン交換水に浸漬させ、何度か交換しながら 1 日以上放置し、その後間隙水に 2 日間浸漬させた。

3.6.2. デシケータ内の湿度制御

式 (2-2) で示したように、岩石の間隙に与えられるサクションとその空間の相対湿度には密接な関係がある。そこで本実験では、比較的容易な方法で相対湿度を制御できることから、蒸気圧法を採用することにした。

$$\varphi = \frac{-R \cdot T}{M_w(1/\rho_w)} \cdot \ln(RH) \quad (3-6)$$

蒸気圧法は、恒温条件下で、ある一定濃度の化学溶液をデシケータ内に入れ、その水蒸気圧と平衡状態となる土壌水分量と、水蒸気の相対湿度から算定されるポテンシャルとの関係を求める方法である[28]。上記の化学溶液に飽和水溶液を用いると目的の相対湿度を比較的容易に得ることができ、これは飽和塩法と呼ばれる。飽和塩法において、水溶液と相対湿度の関係性は以下の式 (3-4) で表せる。

$$RH = \frac{e}{e_s} \times 100 = X_w \times 100 \quad (3-7)$$

上の式において e_s と e は、ある温度における飽和水蒸気圧とその飽和塩溶液と平衡関係にある気体の水蒸気圧をそれぞれ表す。 X_w は用いる飽和塩溶液の水のモル分率を表しているため、水蒸気圧の比がその溶液の水のモル分率に等しくなることを示している。 X_w は溶質の種類と温度で決まるため、RH を計算から求めることができる[29]。

飽和塩溶液にはさまざまな化学物質が適用でき、用いる化学物質によって制御される相対湿度も異なる。例えば、新井ら（1983）[30]の実験によると、市販されているような粗製塩を用いて飽和水溶液を調製した場合でも、塩化リチウム（LiCl）で11.1%、塩化マグネシウム（ MgCl_2 ）で32.7%、亜硝酸ナトリウム（ NaNO_2 ）で64.3%、塩化ナトリウム（NaCl）で75.2%という相対湿度を得ることができると述べている。粗製塩に関わらず、その他の研究[31][15]でも、本実験の温度条件に近い20℃や25℃においてほとんど等しい値を提唱している。そこで本実験では、扱いやすいという点とある程度相対湿度が低く乾燥状態を得やすいと見込める点から、 MgCl_2 を調湿剤として用いることにした。

まず初めに、北野ら（1987）[32]が実施した2種類の溶液状態の比較実験を行った。一方は飽和溶液を実現するために必要な塩の10%を過剰に加え、固相の塩が溶液の底部にわずかに沈んでいる状態（以下、飽和溶液）であり、もう一方は多量の塩を使用して固相の塩の結晶が少量の液相を含んでいる状態（以下、シャーベット）である。また、北野らの報告にはないが、固相のままでも同様の湿度で安定するかどうかを調べた。図3-17～3-19に、固体、シャーベット、飽和溶液のそれぞれの写真を示す。

次に、ファンをデシケータ内で回すことによる空気循環が湿度制御に対して示す効果を検証する。北野らは、この攪拌は箱型容器内の湿度分布を小さくし、さらに平衡時間を短くするために重要であるとともに、溶液表面積が十分であっても容器を完全に密閉することは難しいので、容器の湿度を正しく維持するためにも重要である、と述べている。



図 3-17 固相 MgCl_2



図 3-18 シャーベット状 MgCl_2



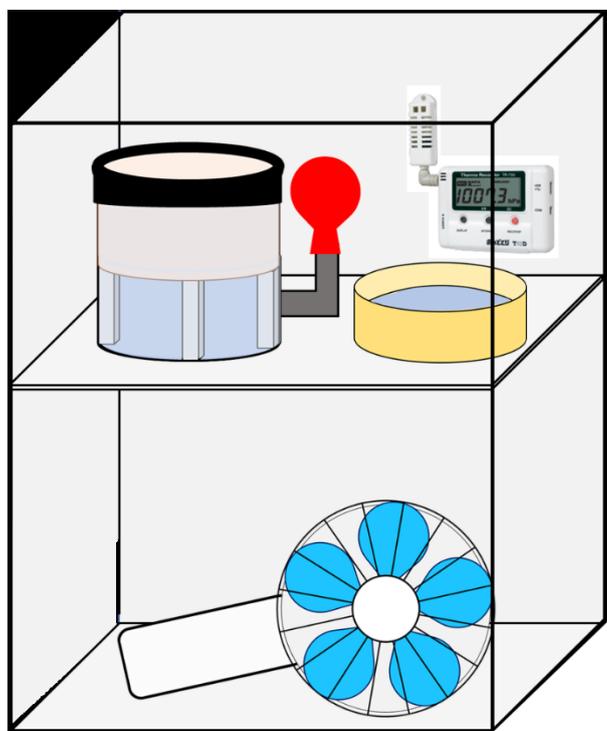
図 3-19 MgCl_2 飽和溶液

3.6.3. 実験の手順

- 1) シャーベット状の MgCl_2 をデシケーターに入れて、温度と相対湿度を測定する。
- 2) アクリルセル（レザバー）に NaCl 水溶液とコアサンプルをセットして、上面のセルとコアサンプルの隙間を封じるようにシリコンテープを巻く。
- 3) デシケーター内の相対湿度が一定になったら、サンプルを入れて静置する。
- 4) 相対湿度に大きな異変がないことを確認しながら、レザバー内の NaCl 水溶液の減少の様子とコアサンプル上面の塩の析出の様子を観察する。

5) 適度なタイミング (※) で測定を終える。

※塩がそれ以上析出しなくなるまでの観察や、岩石の底面からレザバーの NaCl 水溶液が完全に離れるまでの観察など、測定終了の基準を変えながら何度か試行した。



データロガー

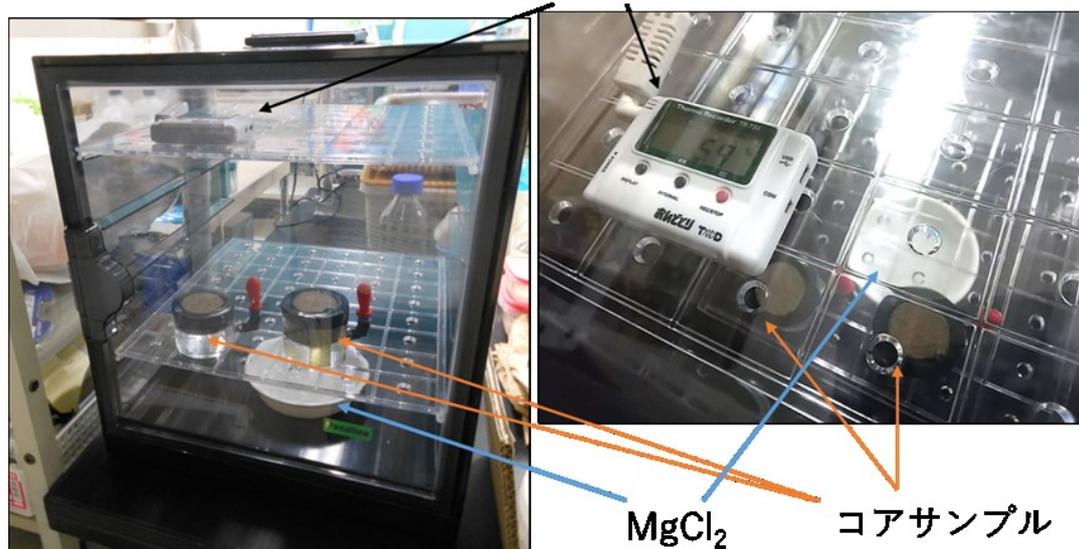


図 3-20 蒸気圧法による岩石の乾燥実験の模式図と実際の様子

3.7. 恒温恒湿下での実験

3.7.1. 測定項目

蒸気圧法の実験に含まれる要素には、データロガー（温度、相対湿度および大気圧の測定）、 $MgCl_2$ （相対湿度の制御）、ファン（デシケーター内の空気循環）があった。以下では、次のような機器や器具を用いてより精度の高い実験を試みた。

- ・ 恒温恒湿器：温度および湿度の制御。
- ・ メスシリンダー：塩水の供給。岩石の底面とレザバーの塩水が離れるとシミュレーションでの境界条件設定が複雑になるので安定している状態をより長く保つ目的で導入した。また、純粋により長い時間とより多くの塩輸送が行われた場合の結果を得ることができる。
- ・ 電子天秤：目視による塩水の蒸発量ではなく、正確かつ経時的な蒸発量を記録。
- ・ USB カメラ：サンプルの上面とメスシリンダーの目盛りを実験の期間中常に観察。蒸発量に関して天秤と合わせて正確さを高める。

3.7.2. 実験の手順

- 1) 恒温恒湿器（EYELA）の温度と相対湿度を NORMAL MODE で温度 $40^{\circ}C$ 、相対湿度 50%RH に設定し、安定するまで待つ。
- 2) アクリルセル（レザバー）に NaCl 水溶液、コアサンプル、NaCl 水溶液供給用のメスシリンダーをセットして、セルとコアサンプルの隙間を封じるように上面の淵をシリコンテープを巻く。
- 3) 恒温恒湿器内の温度と湿度が安定したら、サンプルを入れて静置する。この際サンプル表面とメスシリンダーの目盛りに照準を合わせた USB カメラも設置する。
- 4) 相対湿度に大きな異変がないことを確認しながら、レザバー内の NaCl 水溶液の減少の様子とコアサンプル上面の塩の析出の様子を観察する。
- 5) コアサンプルの底面とレザバーの NaCl 水溶液が完全に離れたのを目安に測定を終える。

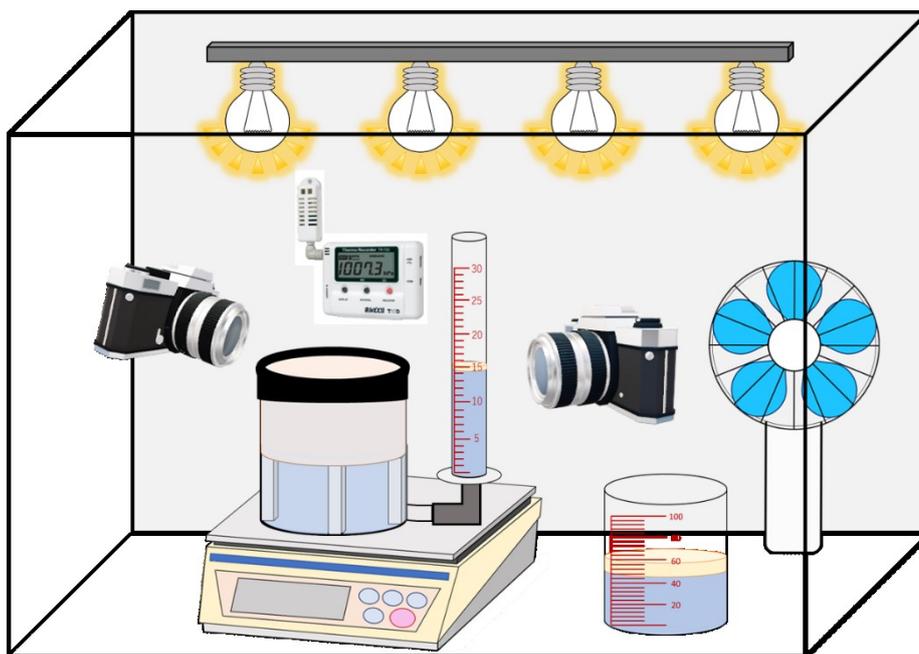


図 3-21 恒温恒湿器内の実験の模式図



図 3-22 恒温恒湿器内の実験の外観

4. 結果

4.1. X線回折分析

以下、大田代砂岩をOS、大田代泥岩をOMとして両試料の含有鉱物の一覧を表4-1に示す。

表 4-1 大田代層含有鉱物一覧表

試料名	鉱物名	スメクタイト ※1	イライト	緑泥石 ※2	カオリナイト ※2	沸石類 ※3	普通角閃石	石英	カリ長石	斜長石	方解石	菱鉄鉱 ※3	黄鉄鉱	磁鉄鉱 ※4
		Sm	Il	Ch	Ka	Ze	Ho	Qz	K-f	Pl	Ca	Sid	Py	Mag
OS	I (counts)	28	70	102		27	103	902	83	837	51		35	-
	Q I	0.26	0.64	0.93		0.25	0.94	8.24	0.76	7.65	0.47	0.00	0.32	-
	相対含有率	・	・	・		・	・	○	・	○	・		・	・
OM	I (counts)	32	36	47			20	846	62	360	106	23	21	-
	Q I	0.29	0.33	0.43		0.00	0.18	7.73	0.57	3.29	0.97	0.21	0.19	-
	相対含有率	・	・	・			・	○	・	△	・	・	・	・

※1. スメクタイトの第一ピークは緑泥石のピークと重複するためエチレングリコール処理を行い、低角度側に移動したものをスメクタイトとした。

※2. 緑泥石とカオリナイトは第一ピークは類似した場所で確認されるため塩酸処理を行い、一部残存した場合はカオリナイトを含有するとした。

※3. 沸石類、菱鉄鉱などは第一ピークのみでの判断で、極微量のため不確定である。

※4. 磁鉄鉱の第一ピークはスメクタイト、斜長石と重複するため、磁石による確認を行った。微量である。

相対含有率は石英指数 (Q I) で表記

I (counts) : 各鉱物の最強ピークカウント数
(ピークがブロードな場合、石英幅を1とした半幅幅(整数)をかける)

Q I = ((試料中の各鉱物の最強ピークカウント数) / (石英標準試料の最強ピークカウント数)) × 100
: 石英標準試料の最強ピークカウント数 = 10943 counts

相対含有率: ◎多量 (Q I ≥ 10.0), ○中量 (10.0 > Q I ≥ 5.0), △少量 (5.0 > Q I ≥ 1.0), ・微量 (1.0 > Q I)

結果としては、各鉱物の含有率は両試料に大きな差は確認できなかった。後にそれぞれの試料について、不定方位無処理の測定データおよび定方位無処理・エチレングリコール処理・塩酸処理の各処理測定データを示すが、水ひ試料による定方位測定の回折線パターンも似ている。相違点を挙げると、OSでは沸石類のピークが確認され、OMでは菱鉄鉱（シデライト）や方解石（カルサイト）などの炭酸塩鉱物のピークが確認された（方解石はOSでも確認）。いずれの鉱物も微量のため不確定であるが、何らかの堆積環境の差をあらわすものではないかと考えられる。粘土鉱物にあたる左の4種目（スメクタイト、イライト、緑泥岩、およびカオリナイト）はそれぞれ微量の含有率であった。

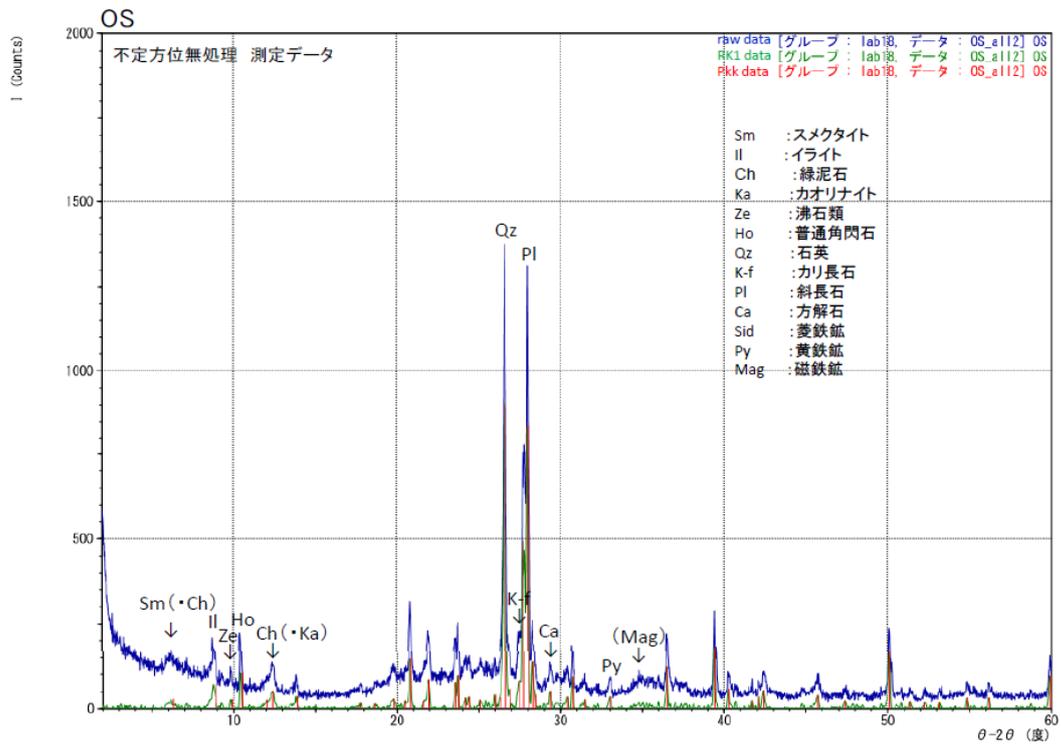


図 4-1 OM のデータ不定方位無処理測定データ

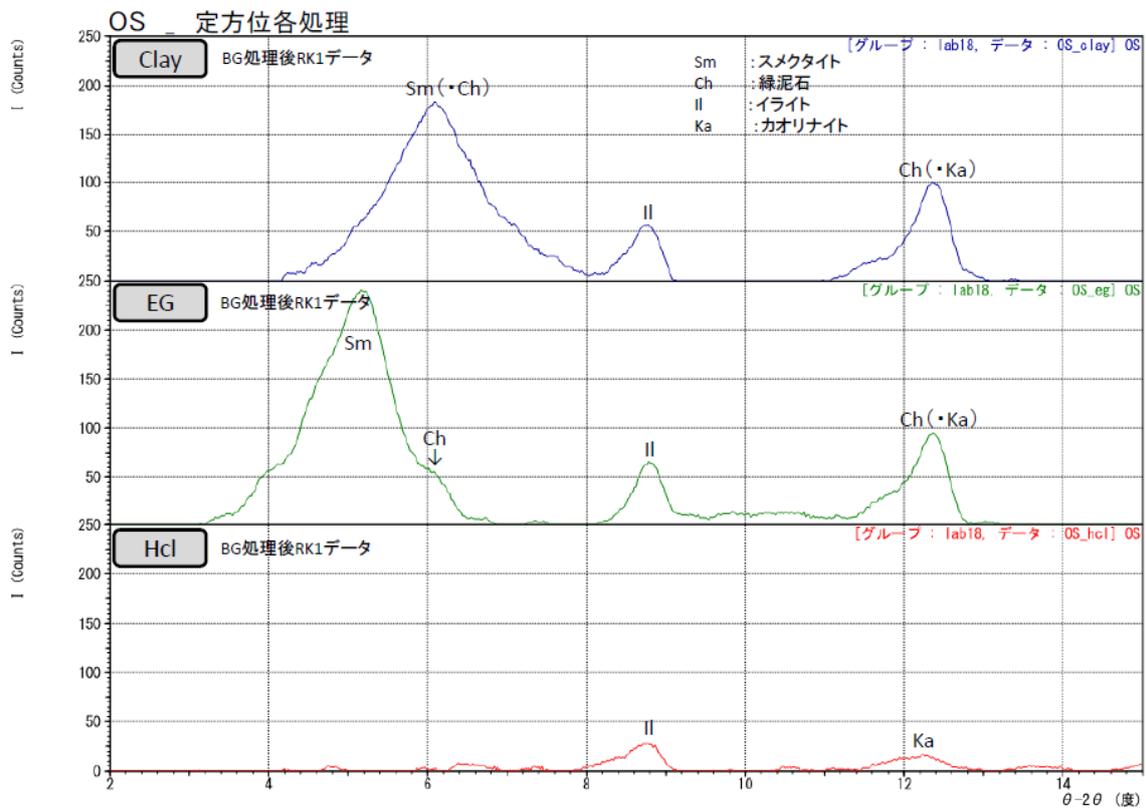


図 4-2 OS の定方位各処理測定データ

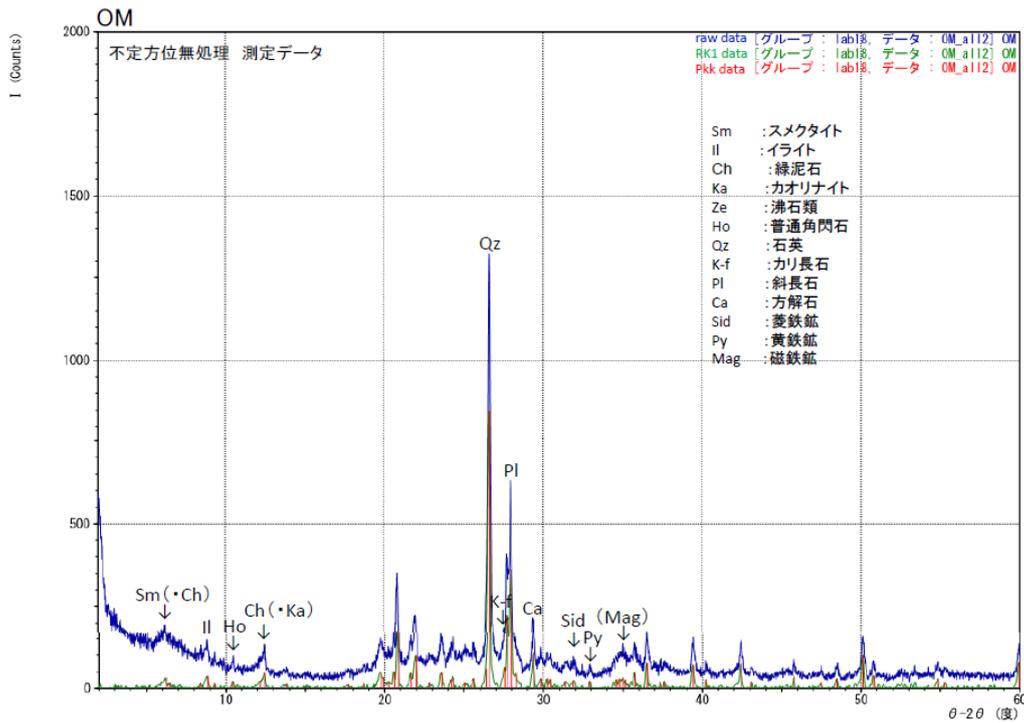


図 4-3 OM の不定方位無処理測定データ

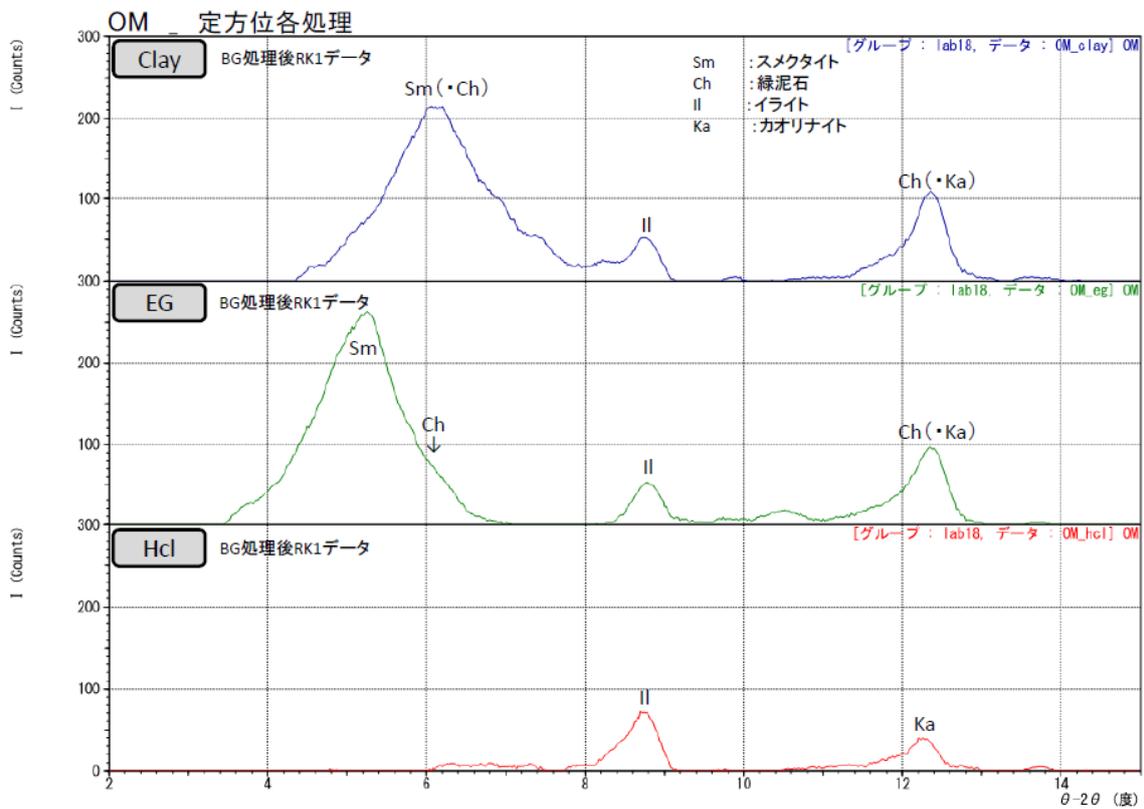


図 4-4 OM の定方位各処理測定データ

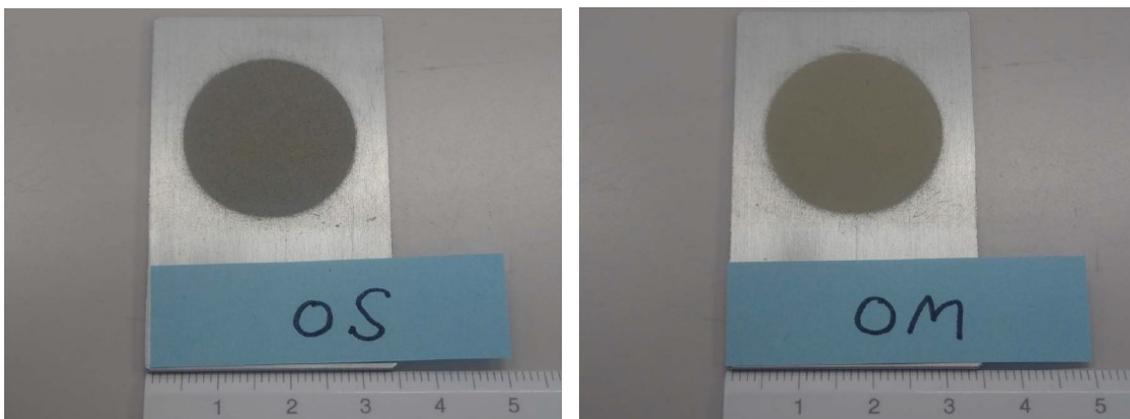


図 4-5 測定試料

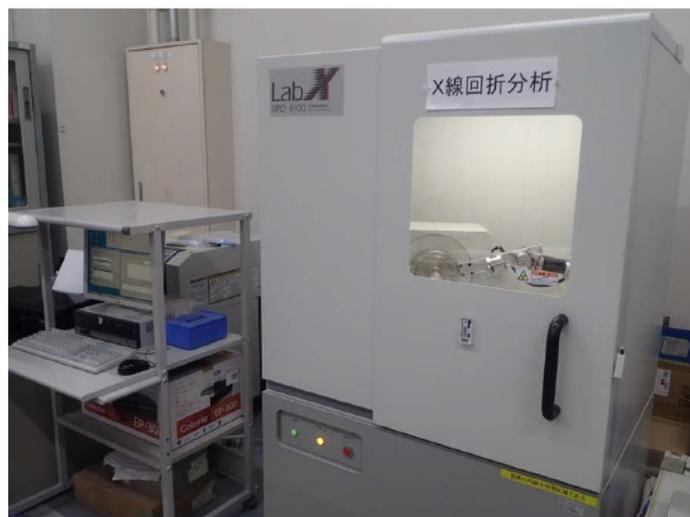


図 4-6 X線回折分析 測定中

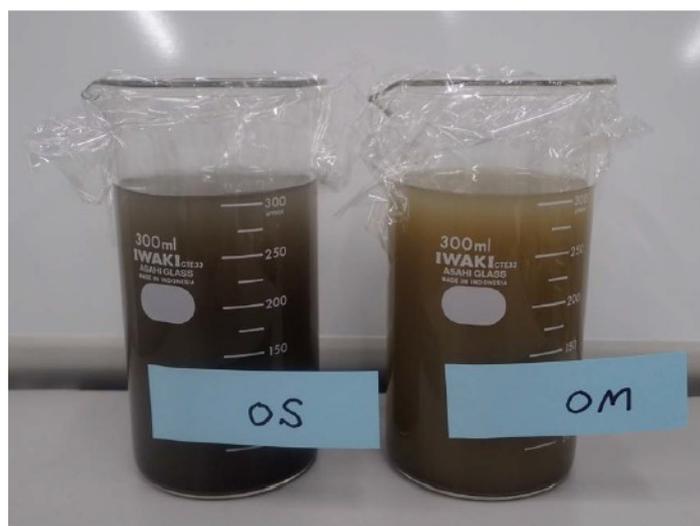


図 4-7 定方位水ひ沈降中



図 4-8 塩酸処理前（左）と塩酸処理煮沸後（右）

また、同様の方法で幌延泥岩（稚内層）の X 線回折分析を宇治原（2017）[33] が行っているの、その結果を引用する。

表 4-2 稚内層含有鉱物一覧表

試料名		鉱物名										01合計
		スメクタイト	イライト	緑泥石 ※1	カオリナイト	クリストバライト	石英	カリ長石	斜長石	菱鉄鉱	黄鉄鉱	
01_原位置サンプル	I (counts)	12	48	0	21	870	805	41	116	30	50	18.9
	Q I	0.1	0.5	0.0	0.2	8.3	7.7	0.4	1.1	0.3	0.5	
	相対含有率 (参考)	・	・	・	・	○	○	・	△	・	・	
02_その他サンプル	I (counts)	38	35	0	24	627	765	56	128	34	47	16.7
	Q I	0.4	0.3	0.0	0.2	6.0	7.3	0.5	1.2	0.3	0.4	
	相対含有率 (参考)	・	・	・	・	○	○	・	△	・	・	

先に示した大田代層と比べても特に粘土鉱物が多いわけではない。不定方位無処理の測定データおよび定方位無処理・エチレングリコール処理・塩酸処理の各処理測定データを以下に示す。

01_原位置サンプル

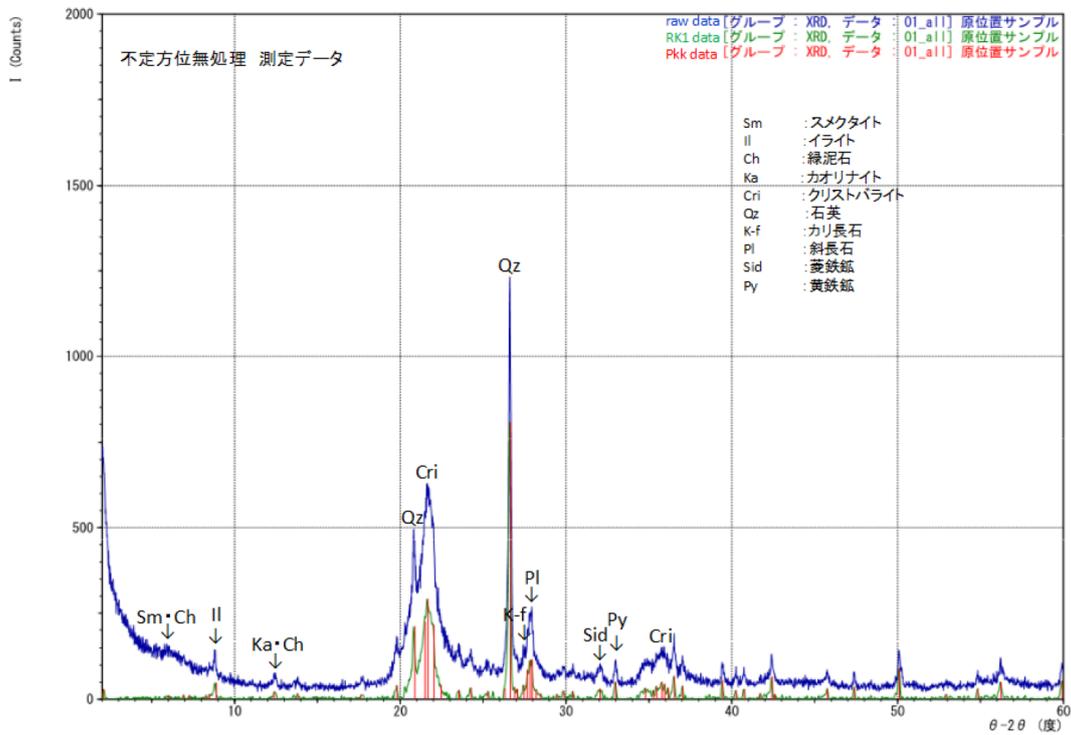


図 4-9 稚内層の不定方位無処理データ

01_原位置サンプル (水ひ各処理)

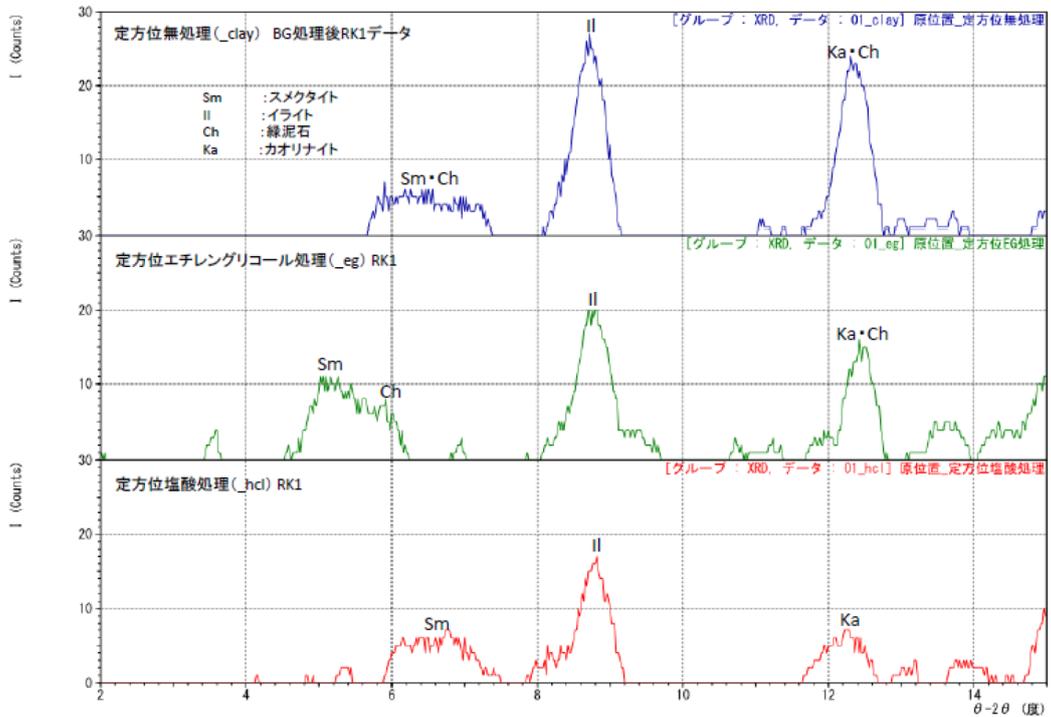


図 4-10 稚内層の定方位各処理測定データ

4.2. 間隙率

(3-1) 式に示した各コアサンプルの V 、 w および w' を表 4-3 に示す。

大田代砂岩に関しては、湿潤時質量 w' が未記入であるが、これは乾燥後にイオン交換水に浸漬させた際に崩れてしまい測定が困難になったためである。そこで、このサンプルについては元の保存状態である初期質量を湿潤時質量とみなして間隙率を求めた。その結果それぞれの間隙率は、多胡砂岩 15 %、大田代泥岩 43 %、大田代砂岩 42 %、幌延泥岩 45 % となった。

表 4-3 各岩石試料の間隙率

平均	14.6	2.17	2.32
平均	43.0	1.57	2.00
平均	42.4	1.47	1.89
平均	44.6	1.33	1.78

4.3. 透水試験

多胡砂岩と大田代泥岩に関してフローポンプ法を用いた透水試験の結果をそれぞれ図 4-11 と 4-12 に示す。流量を段階的に変化させていくつか測定しているのは、後に平均値をとってより精度の高い結果を得ようとしたためである。なお、横軸は電圧を記録するパソコンが起動している時間を示すため非常に大きな値となっているが、あくまで安定に要する時間の目安として表示してある。

また表 4-4 には、(3-2) 式に示した流量 q 、測定した圧力差 ΔP 、計算した K の値をまとめた。

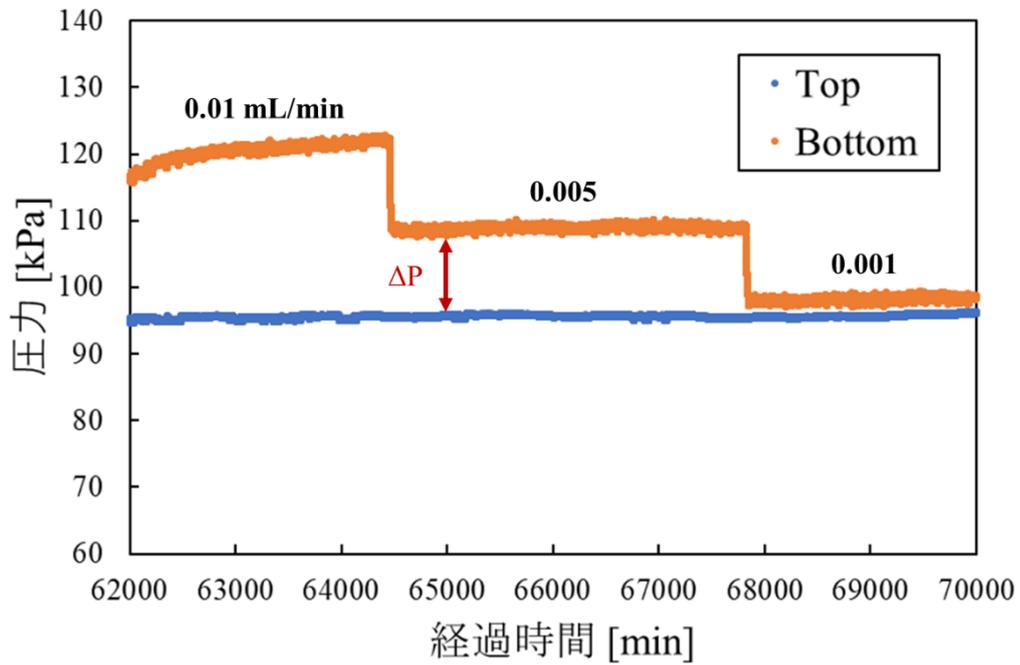


図 4-11 多胡砂岩の透水試験結果

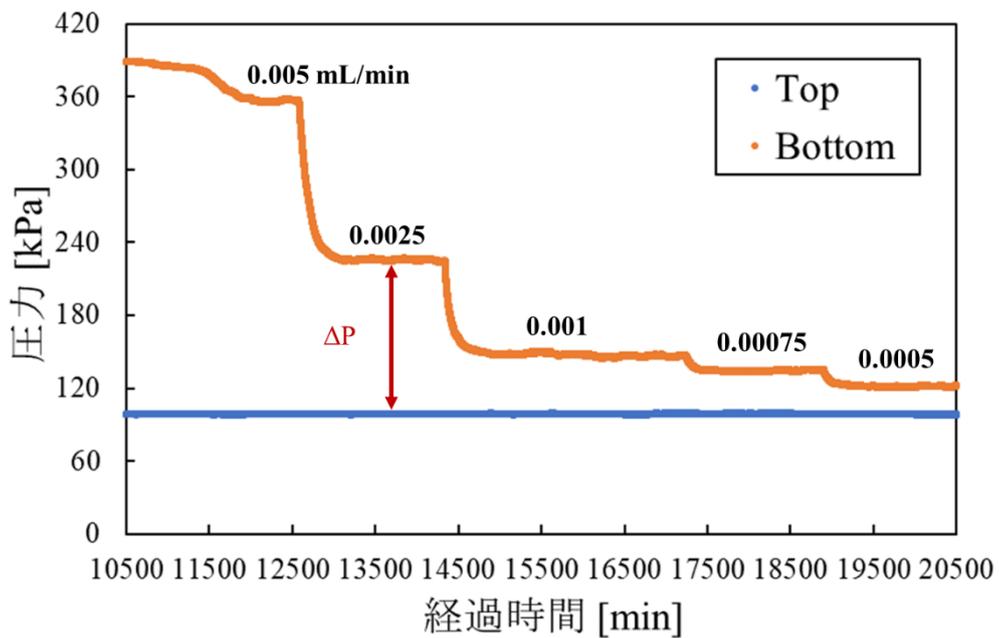


図 4-12 大田代泥岩の透水試験結果

表 4-4 透水試験

多胡砂岩			大田代泥岩		
q	ΔP	$K \times 10^{-7}$	q	ΔP	$K \times 10^{-8}$
0.01	25.84	6.92	0.005	258.01	3.46
0.005	13.52	6.61	0.0025	127.06	3.52
0.001	2.32	7.71	0.001	47.64	3.75
			0.00075	35.81	3.74
			0.0005	23.46	3.81

それぞれの平均値をとって、多胡砂岩の透水係数は 7.08×10^{-7} cm/s、大田代泥岩の透水係数は 3.66×10^{-8} cm/s とした。

4.3.と 4.4.節から得た岩石の物性値と、宇治原が求めた透水係数を次の表 4-5 にまとめる。

表 4-5 各コアサンプルの物性値

	間隙率	乾燥密度 [g/cm ³]	湿潤密度 [g/cm ³]	透水係数 [cm/s]
多胡砂岩	0.15	2.17	2.32	7.08×10^{-7}
大田代砂岩	0.42	1.47	1.89	
大田代泥岩	0.43	1.57	2.00	3.66×10^{-8}
幌延泥岩	0.45	1.33	1.78	1.88×10^{-11}

4.4. 水分特性曲線

4.4.1. 各サンプルの測定結果

まず、大田代泥岩において水で湿らせたサンプル群【water】の結果を示す。

カップ 0 から 15 にはそれぞれ 2.10 g の試料を秤量した。大田代泥岩は乾燥密度が 1.57 g/cm³ であるので、カップに入れた試料の体積は $(2.10 / 1.57 =)$ 1.34 cm³ となる。カップ 1 から 15 にそれぞれ滴下した水滴の質量、その水滴の質量と試料体積を用いて計算した体積含水率 θ [-]、WP4C で測定した Water Potential [MPa] および Water Activity [-] をまとめると、以下の表のようになる。

表 4-6 水ポテンシャル測定

水滴 [滴]	水の質量 [g] = 体積 [cm ³]	体積含水率 θ	Water Potential [Mpa]	Water Activity
0	0.000	0.000	-138.78	0.3641
1	0.038	0.028	-58.39	0.6539
2	0.077	0.058	-23.33	0.8440
3	0.113	0.084	-11.33	0.9209
4	0.164	0.123	-5.22	0.9628
5	0.217	0.162	-2.60	0.9813
6	0.267	0.199	-1.70	0.9877
7	0.304	0.227	-1.39	0.9899
8	0.342	0.256	-1.06	0.9923
9	0.400	0.299	-0.70	0.9949
10	0.451	0.337	-0.44	0.9968
11	0.472	0.353	-0.46	0.9967
12	0.525	0.392	-0.28	0.9980
13	0.573	0.428	-0.15	0.9989
14	0.639	0.477	-0.10	0.9993
15	0.686	0.512	-0.02	0.9999

表をもとに、体積含水率 θ を横軸に、縦軸（左）に Water Potential を、横軸（右）に Water Activity をとってプロットすると図 4-13 のようなグラフとなる。

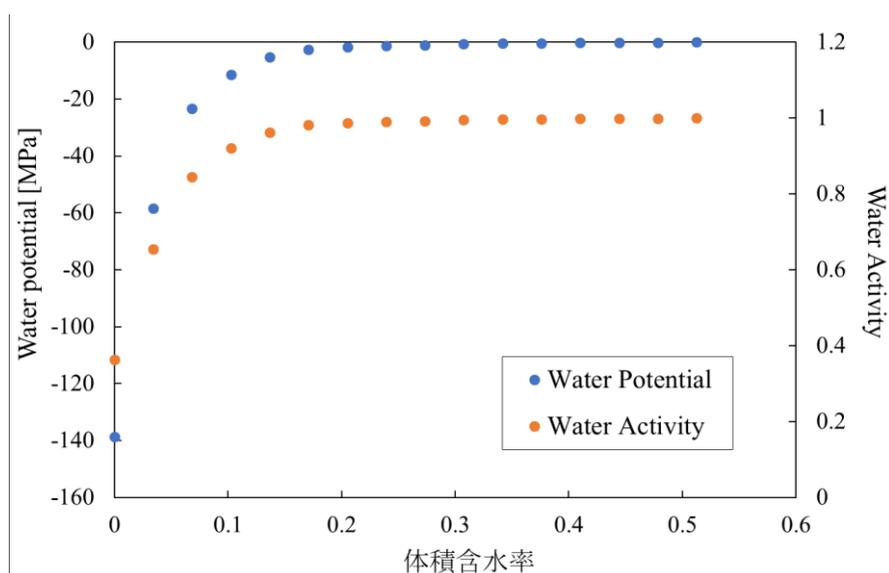


図 4-13 【water】群の水ポテンシャル測定結果

一般的に水分特性曲線の縦軸は、サクシオンを用いて対数表示することが多いため、上の水ポテンシャルについても単位を [MPa] から [kPa] にしてサクシオンで対数表示すると図 4-14 のようになる。

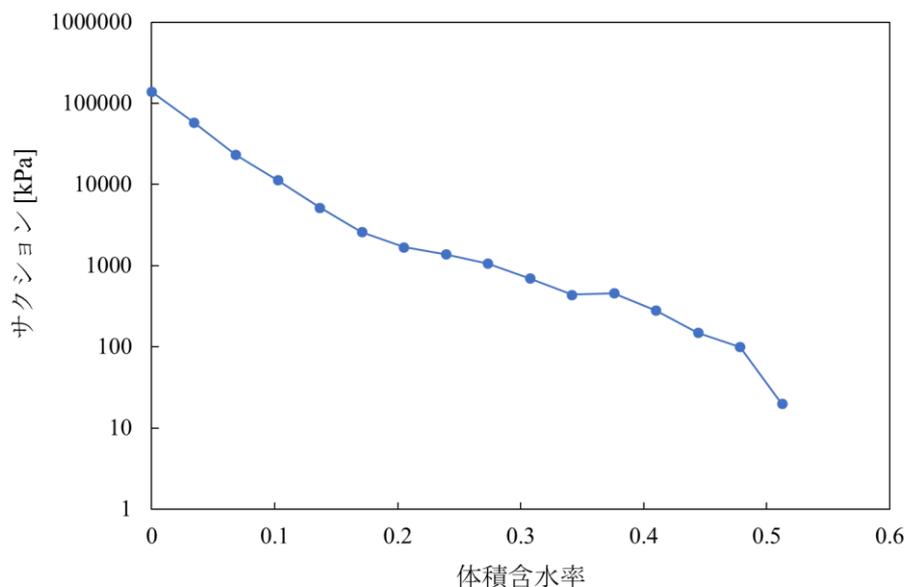


図 4-14 水分特性曲線

上で示した【water】と同様に、【0.06 M】【0.3 M】【0.6 M】のサンプル群についても水ポテンシャルの測定を行い、ひとつのグラフにまとめたものを以下に示す。

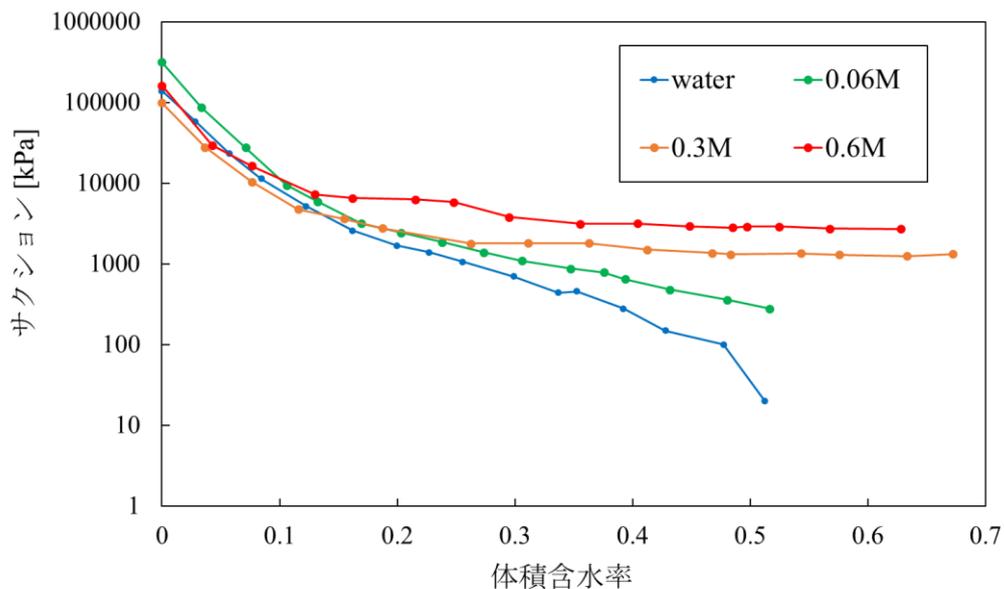


図 4-15 大田代泥岩の水分特性曲線

先ほどの大田代泥岩と同様に、大田代砂岩と幌延泥岩について各サンプル群を測定して描いた水分特性曲線を以下に示す。サンプル量の関係で大田代泥岩のように4種の塩濃度の測定はできないため、【water】と【0.6 M】を中心に測定を行った。

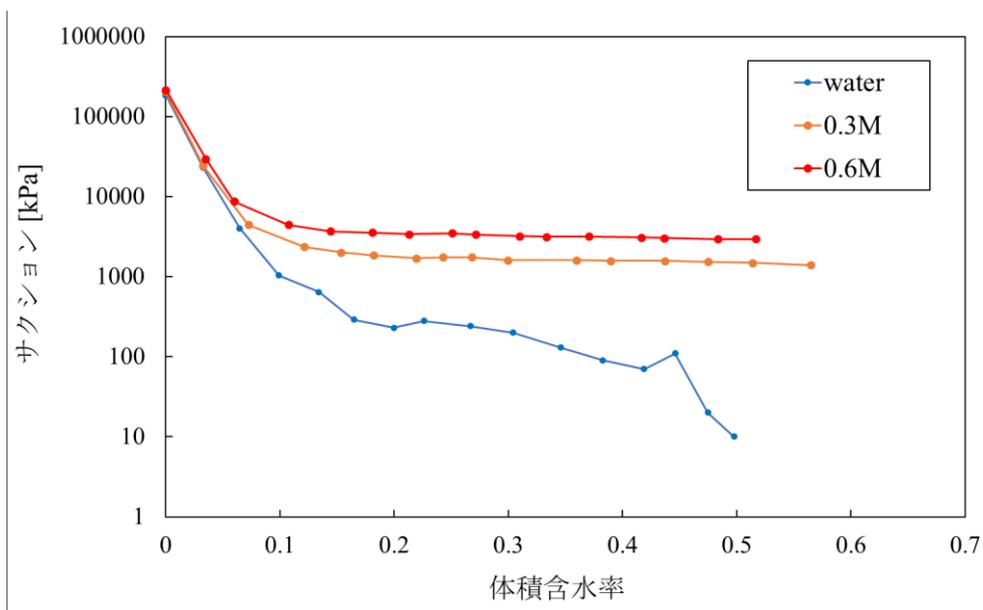


図 4-16 大田代砂岩の水分特性曲線

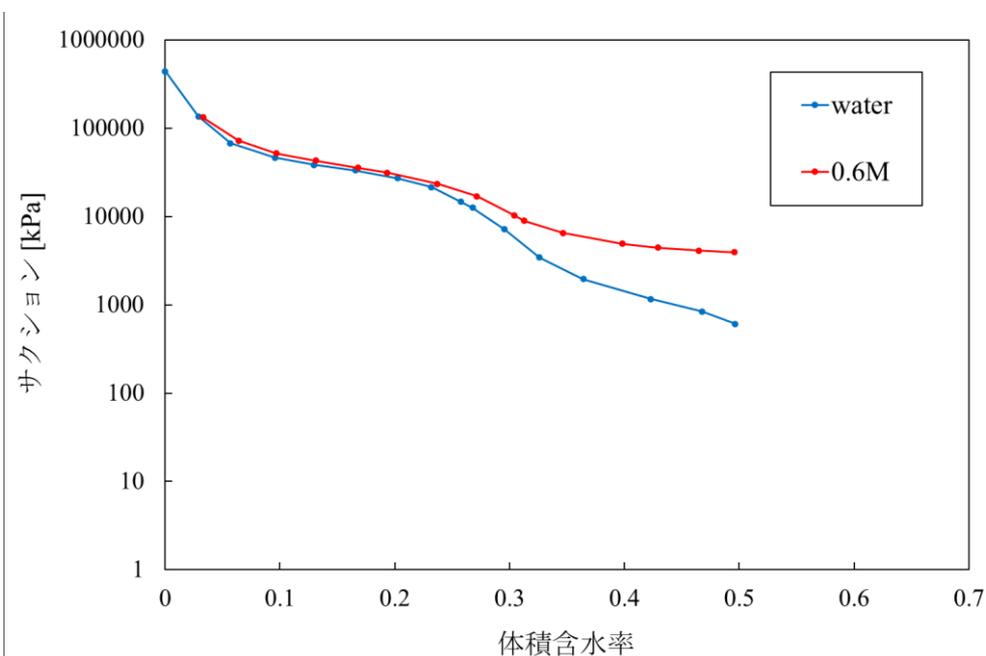


図 4-17 幌延泥岩の水分特性曲線

4.4.2. サンプル間での比較

大田代砂岩と大田代泥岩および幌延泥岩の【water】と【0.6 M】について比較する。

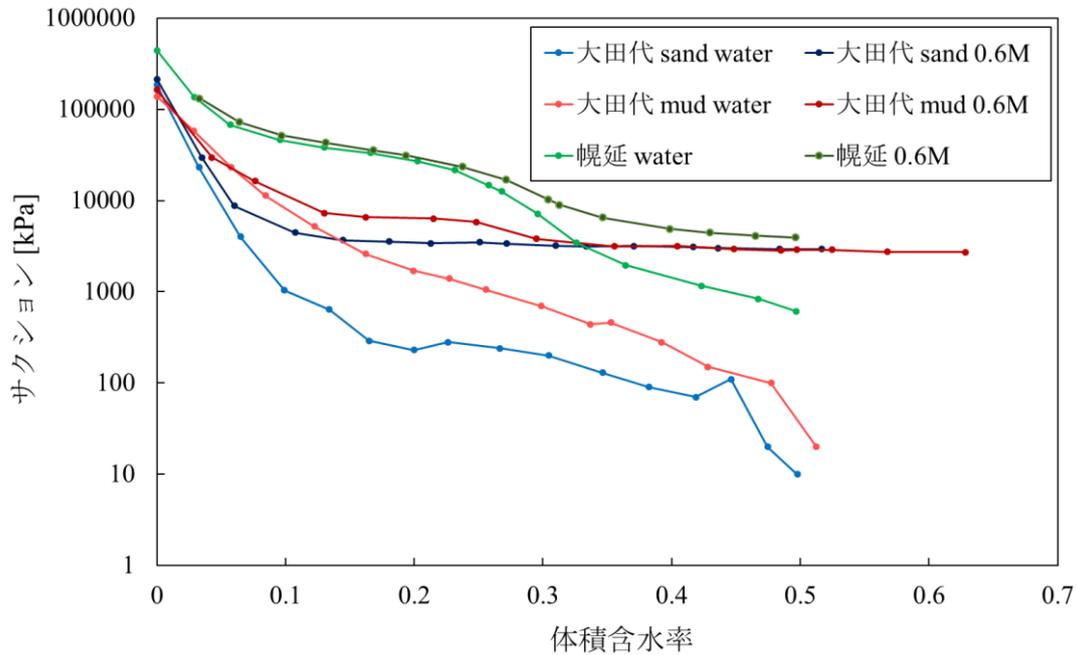


図 4-18 【water】と【0.6M】の比較

前節と合わせると、塩濃度が高いほどサクシヨンが大きくなること、大田代砂岩、大田代泥岩、幌延泥岩の順にサクシヨンが大きいことがわかる。また大田代層の測定に関して、【water】では砂岩と泥岩の曲線の形は大きく異なるが、【0.6 M】ではその差は小さくなり、体積含水の大きい部分ではほとんど重なっている。これは塩の存在による浸透ポテンシャルが利いているからだと考えられる。浸透ポテンシャルは

$$\text{浸透ポテンシャル [kPa]} = -0.36 \times \text{土中水の電気伝導率 [mS/m]} \quad (4-1)$$

から推定できる[27]。この式からは、塩濃度とサクシヨンの関係が説明できる。電気伝導率は塩濃度が上昇すると増加するので塩濃度の増大に伴いサクシヨン（負のポテンシャル）も大きくなることがわかる。

4.5. 相対湿度の制御と蒸気圧法の実験結果

この節では、まず MgCl_2 によるデシケータ内の相対湿度の制御の結果、続いてレザバー付きのコアサンプルをデシケータ内に入れて観察した乾燥実験の結果を示す。その後湿度制御に関する改善を加えた結果、および改善後に再度行った乾燥実験の結果を示す。

4.5.1. MgCl₂による相対湿度の制御

まず、固体、シャーベット、飽和溶液の MgCl₂について、それぞれをデシケーターに入れてからの経過時間に対して相対湿度をプロットしたグラフを示す。

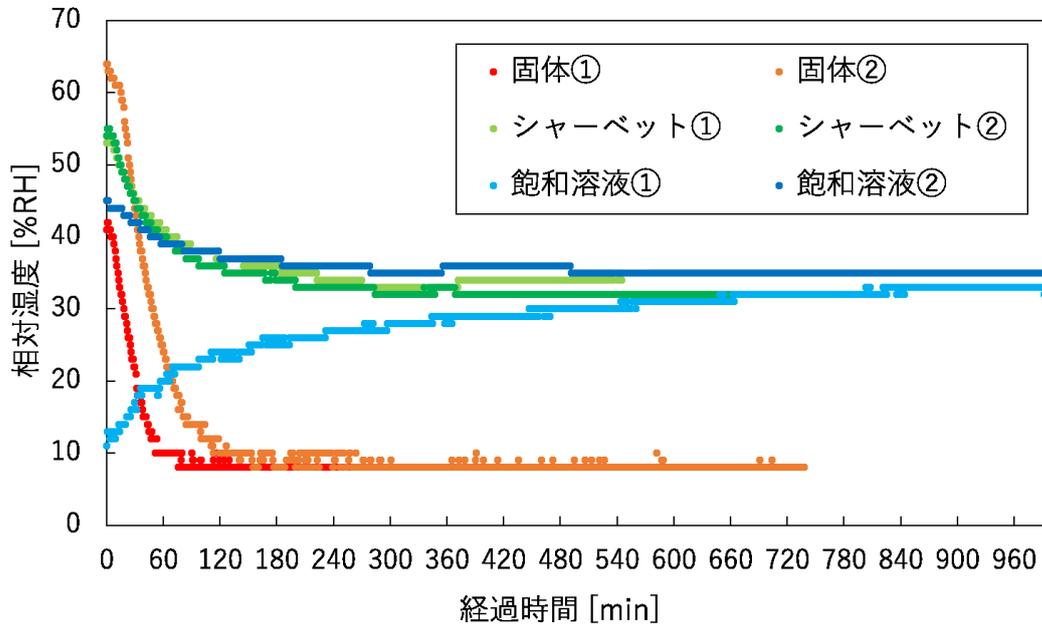


図 4-19 MgCl₂の湿度平衡

上の図からは、固体 MgCl₂が湿度平衡に達するには約 2 時間、シャーベットは 4、5 時間程度、飽和溶液は短くても 8 時間を要することがわかる。また、飽和溶液とシャーベットは文献値の 33 %RH に近い値が得られ、固体ではそれを大きく下回る 8 %RH で平衡に達した。8 %という値に関しては明確な説明を見出すことができなかったが、3.5.2.で述べたように、飽和溶液に用いる化学物質によって得られる相対湿度は異なるため、固体状態においても物質固有の値があると考えられる。

岩石がデシケーター内に置かれたとしてもこれらの関係性は変わらないため、より迅速にデシケーター内を乾燥状態に導くためにシャーベット状を採用する。

4.5.2. 蒸気圧法による岩石の乾燥実験

蒸気圧法の実験は、多胡砂岩と大田代泥岩について行った。

まず多胡砂岩について行った乾燥実験の一つについて報告する。測定に使用したコアサンプルは長さが約 20 mm と約 30 mm のもので、測定前に 0.6 mol/L の NaCl 水溶液で飽和化させてある。温度、相対湿度、および大気圧の記録を図 4-19 に示す。

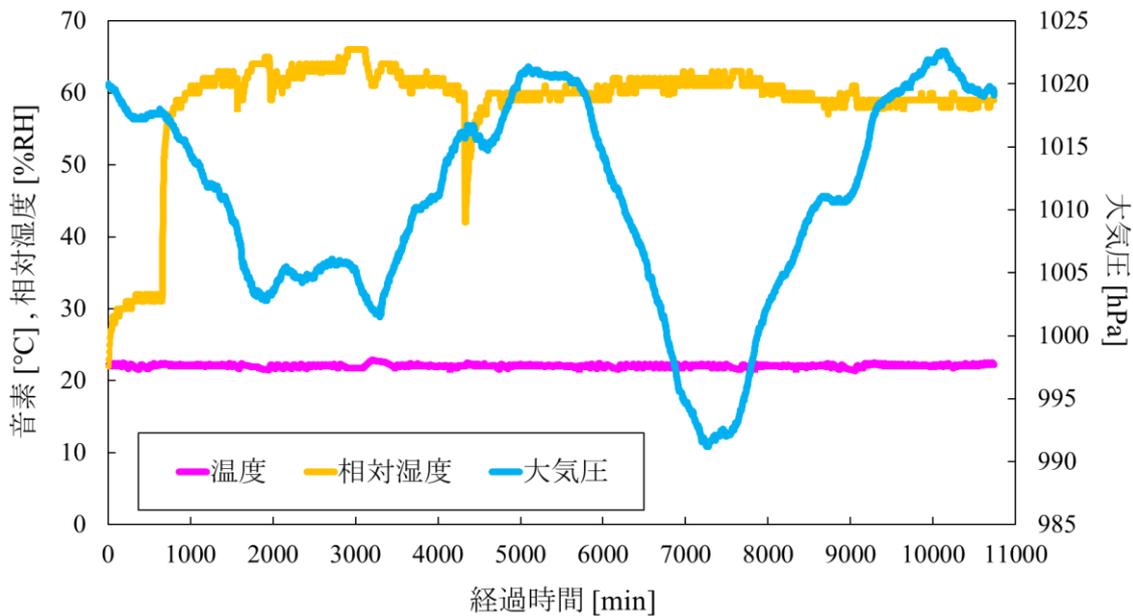


図 4-20 (多胡) 温度、相対湿度、大気圧

相対湿度の変化において、700 min 付近までは MgCl_2 による調湿である。湿度が一定になってから、セルにセットしたコアサンプルをデシケータ内に入れると湿度は急激に上昇した。65%RH あたりまでで湿度の上昇は止まったが、しばらく 60%RH 前後で停滞し目的の 33%RH にはならなかった。その後コアサンプル底面から塩水が離れて明らかに蒸発量が減少したにも関わらず、湿度が低下する気配が見られなかった。湿度が下がらなかったのは、コアサンプルから蒸発した水分が空間内に供給される速度に対して MgCl_2 による水分の吸収が遅かったためだと考えられる。これまで岩石のサクションを求めるために為されてきた蒸気圧法と呼ばれるものは、レザバーがなくコアサンプルのみをデシケータ内に静置する手法であった。そのため、この実験において 33%RH を得るためには、改善を加えてより高効率な湿度の低下を試す必要がある。

この実験において、放置しても変化がほとんど見られないと判断したが、塩の析出に関する情報を得るためにシャーベット状の MgCl_2 を固体に替えてその後の様子も観察した。その結果を次に示す。

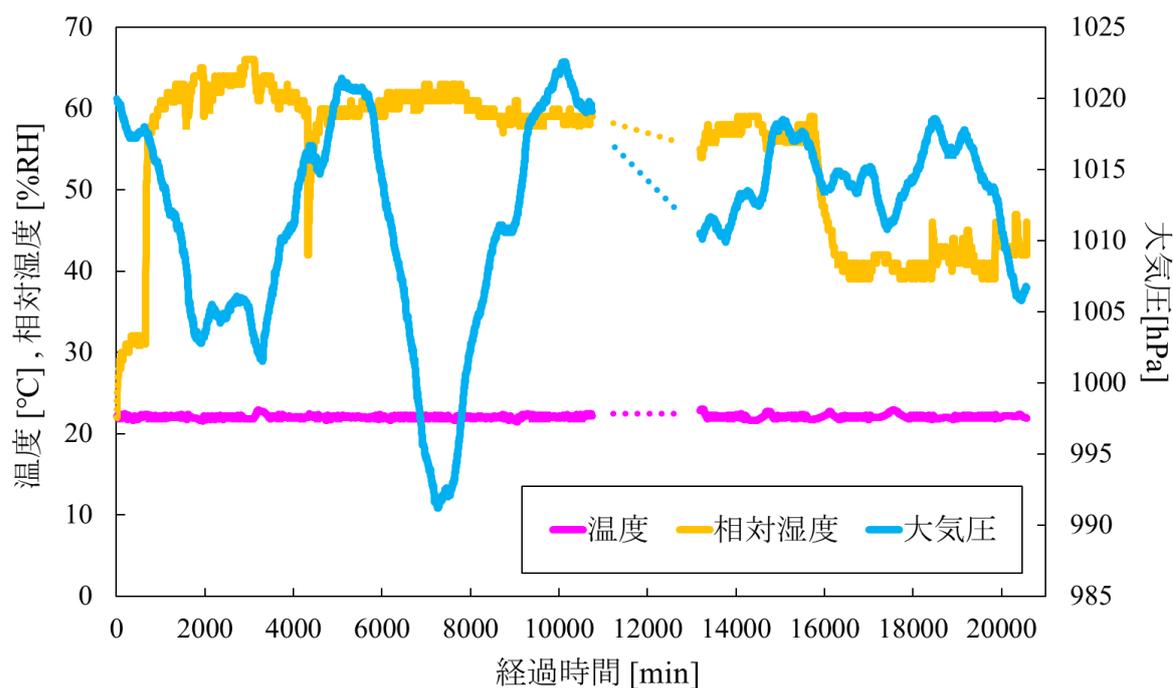


図 4-21 (多胡) 測定の続き (途切れているのは測定の不備による)

16000 min 手前で固体に交換してから、急激に湿度が下がっていることが確認できる。40 %RH 付近で湿度の低下は止まり、その後停滞して少し上昇傾向にある。塩の析出は湿度が 40 %RH 付近まで下がってから現れ始め、固体に交換して約 4800 min (約 80 h) 後に終了したと判断した。コアサンプル上面での塩の析出の過程を撮影した画像を二つのサンプルでそれぞれ載せる。



図 4-22 (多胡) 20 mm (上) および 30 mm (下) サンプルにおける塩析出の過程 (左は $MgCl_2$ をシャーベットから固相に交換時、数字はその時点からの経過時間)

この実験に関して、実験条件としてコアサンプルの直径 [cm]、長さ [cm]、シリコンテープを巻いた後に空気に触れているサンプル上面の面積 [cm²]、間隙水（実験前に浸漬させた塩水）の濃度 [mol/L]と、実験結果である平均温度 [°C]、上面からの塩の析出量 [g]、蒸発した水分の目安としてのレザバー内の NaCl 水溶液の減少体積 [mL]、およびレザバーに残った NaCl 水溶液が実験後に上昇した濃度変化分 [mol/L] を表にまとめた。

表 4-7 多胡砂岩の実験条件と主な結果（上：20 mm サンプル、下：30 mm サンプル）

実験条件			実験結果		
直径	4.98	cm	平均温度	22.1	°C
長さ	2.11	cm	析出量	0.18	g
上面の面積	12.6	cm ²	NaCl減少体積	—	mL
塩濃度	0.60	mol/L	濃度上昇	0.06	mol/L

実験条件			実験結果		
直径	4.98	cm	平均温度	22.1	°C
長さ	3.06	cm	析出量	0.06	g
上面の面積	10.12	cm ²	NaCl減少体積	—	mL
塩濃度	0.60	mol/L	濃度上昇	0.02	mol/L

二つのサンプルの実験結果を見ると、コアサンプルが短い方が析出量が多い。これは当然と捉えることもできるが、30 mm サンプルの方が蒸発できる面積が小さいため、その影響が出たことも考えられる。

上記の結果から、何らかの改善を施して湿度低下を促す必要があると考えた。それについては次の節で述べるが、その前に実験環境に問題点がないか確かめるため、レザバーをつけない状態で同様の手順による実験を行った。その温度、相対湿度および大気圧の結果を図 4-22 に示す。

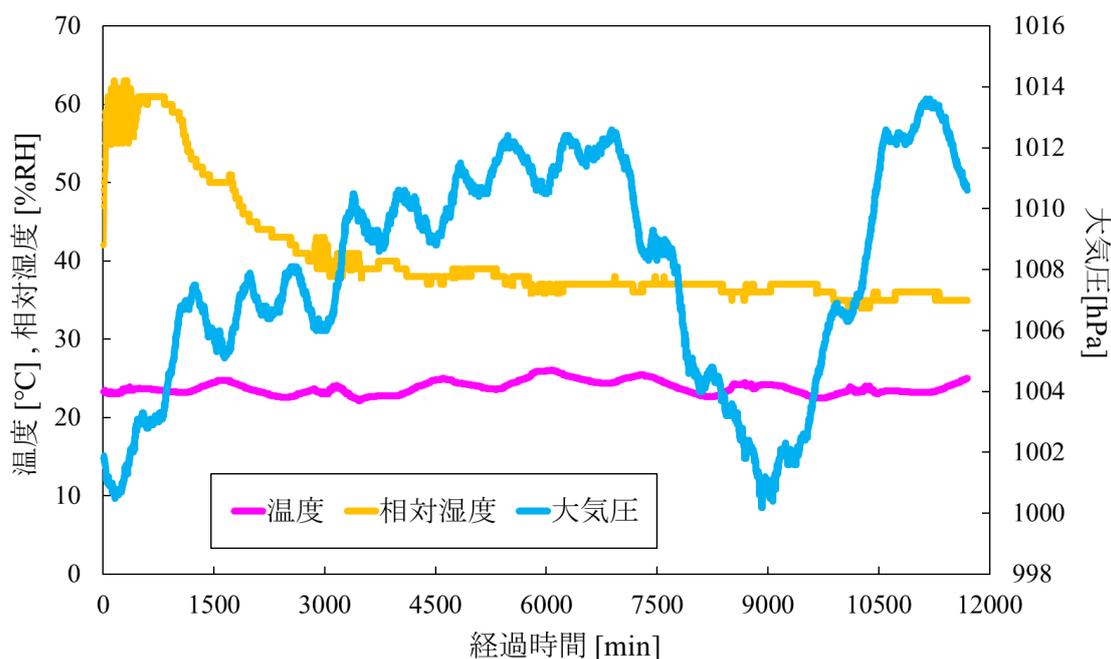


図 4-23 (多胡) レザーなしの測定

レザーからの塩水の供給がない状態では、コアサンプルからの水分の蒸発が完全に止まるのが早い場合、上に示すグラフのように徐々に湿度は下がっていく。この実験から、実験手法自体に大きな問題はないと考えられ、何らかの改善を加えることで解決できる可能性が示唆された。

4.5.3. ファンを用いた空気攪拌の湿度平衡への寄与

前節で述べたような湿度が予想通り下がらないという結果に対して、ファンを使ってデシケータ内の空気を循環させる方法を試した。この手法は3.5.2.で述べたように容器内が平衡湿度に達するのを早めるとともに、容器内の湿度を均一に保つ効果があるので、効率よく目的の乾燥状態を実現できると考えた。この節ではその効果を確認する。

図 4-23 と図 4-24 ではシャーベットと飽和溶液について、それぞれファンを回さない場合とファンを回す場合（攪拌）の相対湿度の変化を比較している。シャーベットに関しては、3 時間程度で平衡湿度に達しており、攪拌がない場合に比べて 1~2 時間程度早くなった。飽和溶液に関しても約 3 時間半後には平衡湿度に達しており、こちらは攪拌がない場合と比べて 5 時間近く早くなるという結果が出た。これらの結果から、攪拌の効果を確認できたので、以後の実験はファンによる空気攪拌のある状態で行う。

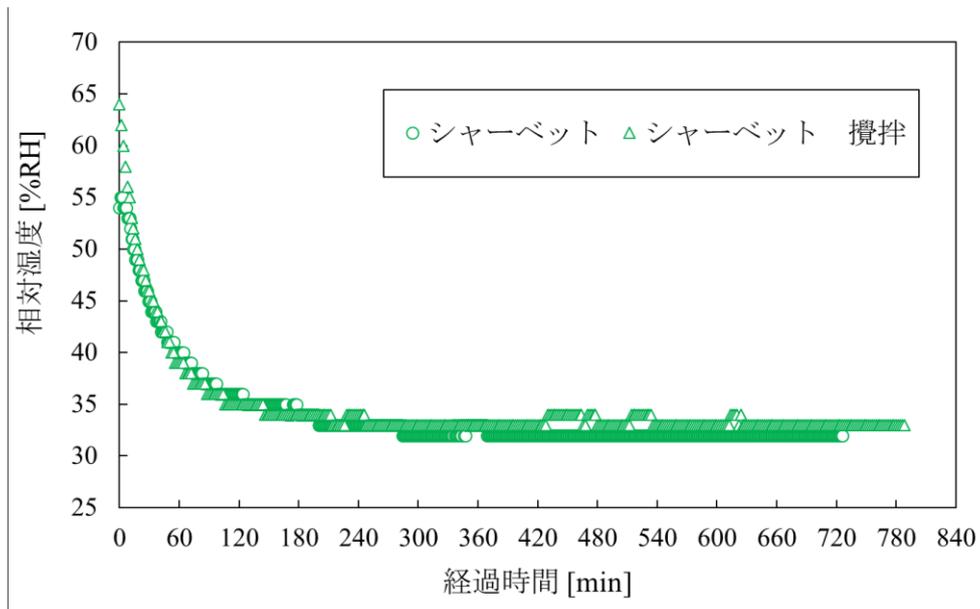


図 4-24 空気攪拌による比較 (シヤーベット)

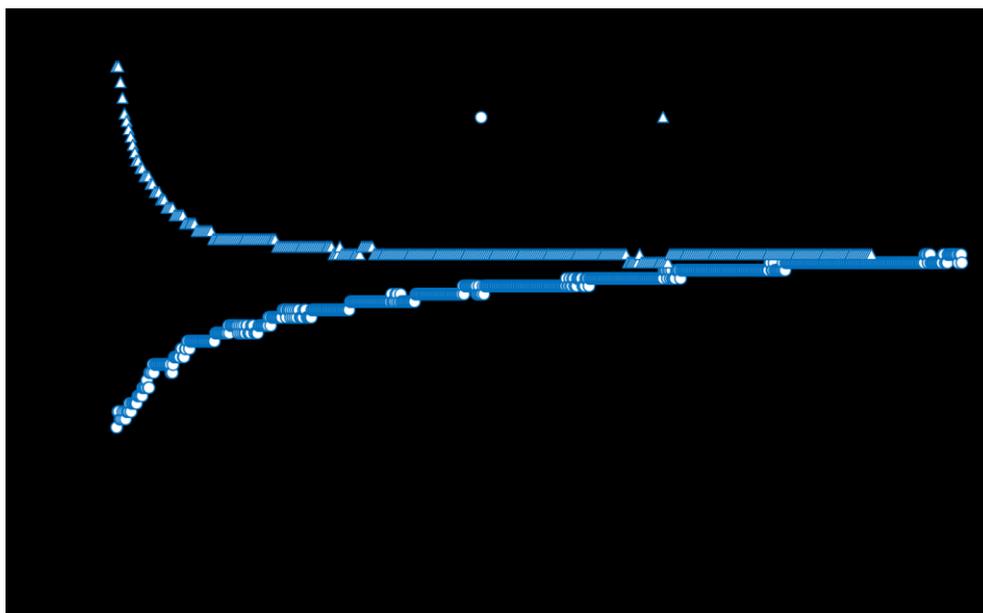


図 4-25 空気攪拌による効果 (飽和溶液)

4.5.4. 攪拌を伴う蒸気圧法を用いた岩石の乾燥実験

まず、多胡砂岩について行った実験の温度、相対湿度および大気圧を記録した図 4-25 および実験条件と結果の表 4-8 を示す。

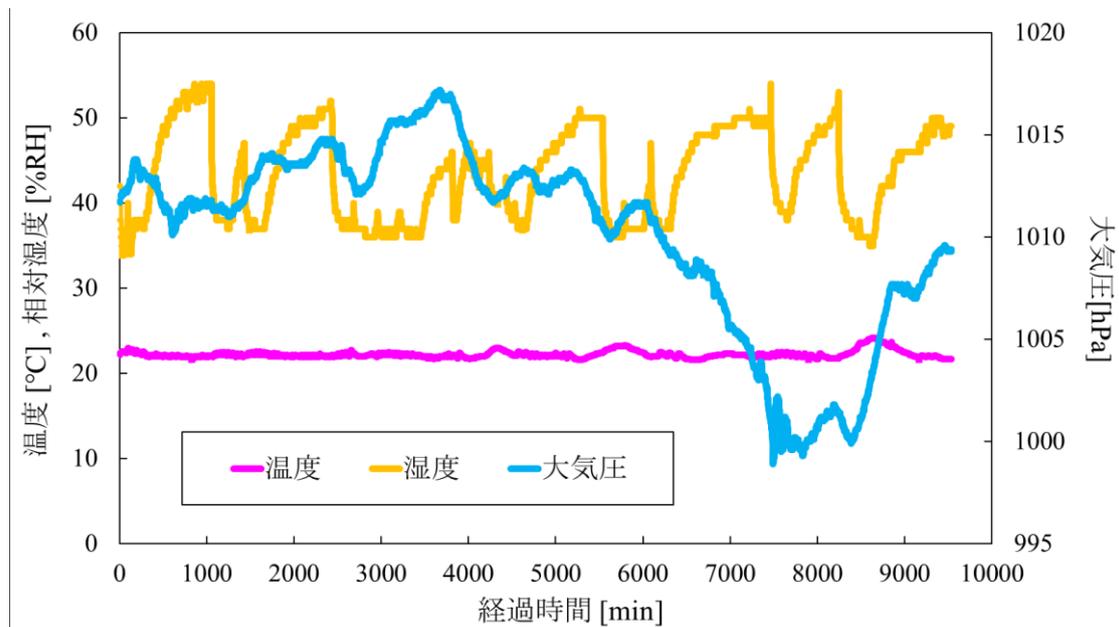


図 4-26 (多胡) 温度、相対湿度、大気圧

表 4-8 多胡砂岩 (攪拌あり) の実験条件と主な結果

実験条件			実験結果		
直径	4.98	cm	平均温度	22.2	°C
長さ	2.14	cm	析出量	0.13	g
上面の面積	11.2	cm ²	NaCl減少体積	30.8	mL
塩濃度	0.6	mol/L	濃度上昇	0.03	mol/L

まず、相対湿度が安定していないのは、電動式であるファンの電池がある程度の時間後には切れてしまうことが原因である。ファンが駆動している場合は36,7%RH付近を維持できるが、ファンが止まると湿度が上昇し始めることがわかった。逆にファンを再び回し始めると湿度は一気に低下した。ときどき見られる小さなノイズのような湿度上昇は、ファンが完全に止まる前に、充電済み電池を入れたファンと交換するためにデシケータの扉を開けたことによるものである。扉を開ける際は可能な限り短い時間で済ませたが、外界との環境差があるので湿度変化を招いてしまった。

次に大田代泥岩について、同様に実験の結果を示す。

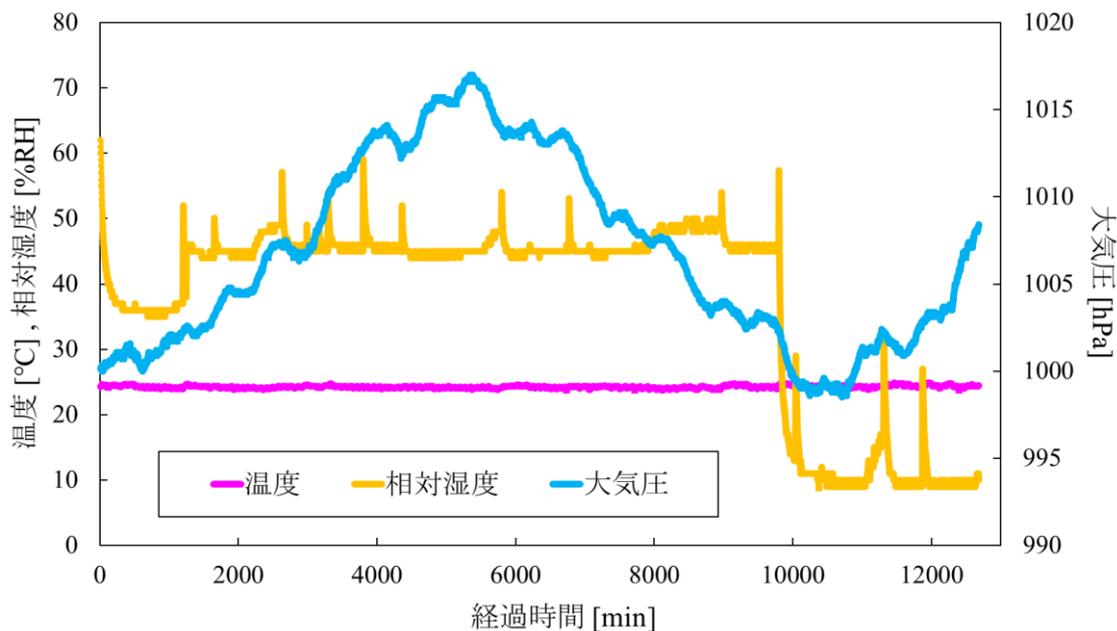


図 4-27 (大田代泥) 温度、相対湿度、大気圧

表 4-9 大田代泥岩の実験条件と主な結果

実験条件			実験結果		
直径	4.94	cm	平均温度	24.3	°C
長さ	2.20	cm	析出量	0.08	g
上面の面積	11.4	cm ²	NaCl減少体積	29.7	mL
塩濃度	0.6	mol/L	濃度上昇	0.10	mol/L

多胡砂岩のときと似たノイズのような温度上昇が見られるが、多胡砂岩と同じくファンの交換時にデシケーターの扉を開けたことが原因である。また、10000 min 手前で急激に湿度が低下しているのは、塩の析出を早めるために固体の $MgCl_2$ をデシケーターに入れたからである。相対湿度の推移としては、1000 min 付近でサンプルをデシケーター内に置いてからの湿度上昇が見られ、その後基本的には 40~50 %RH を維持し、固体 $MgCl_2$ を入れるとその吸湿作用で 10 %RH まで減少した。ファンが止まらないように注意を払ったことが砂岩での実験に比べて湿度の上昇を少し抑えられたことにつながったと考えられる。塩の析出は湿度が 20 %RH まで下がったときに始まった。その経過を撮影した画像を図 4-27 に示す。

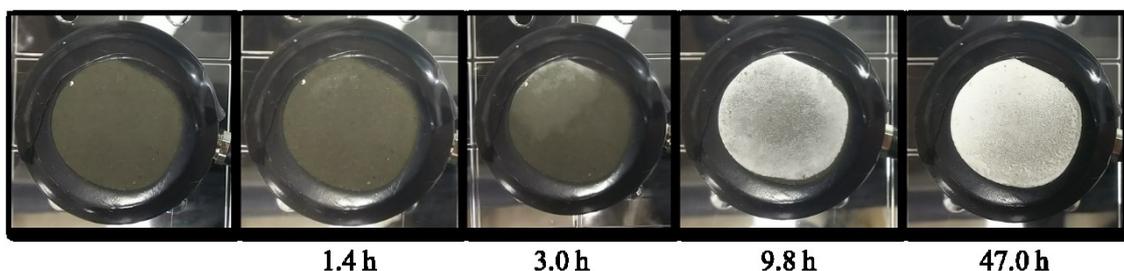


図 4-28 (大田代泥) 塩析出の過程
(MgCl_2 をシャーベットから固相に交換した時点から析出終了まで)

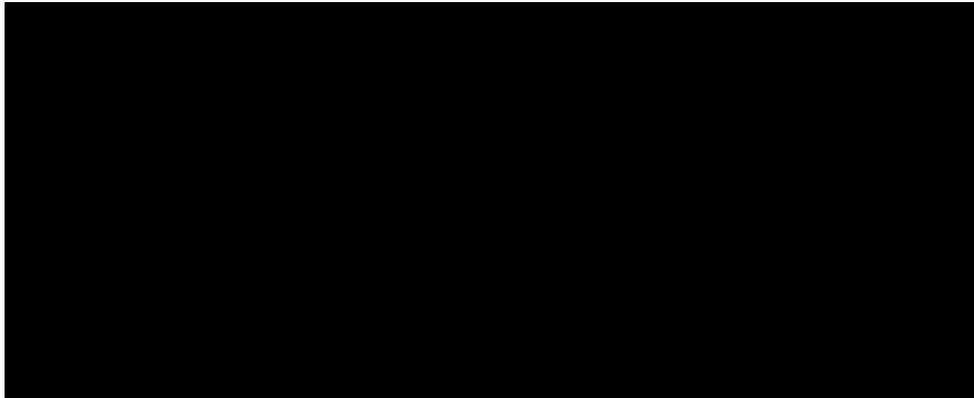
4.5.5. 結果に関するまとめ

蒸気圧法を用いた岩石の乾燥実験について、表 4-10 にここまで記述していないデータも含めて規定した条件と結果を一覧にする。これらの結果は、測定終了とする基準の不明確さや塩析出を早めるための固相 MgCl_2 の使用など、手探りの状態で条件がそろっていない実験が多かった。そのため各結果を比較することは適切とは言えないのでここでは行わない。

今回の実験が困難だった理由として最も大きいのは、相対湿度の低下が予想よりはるかに遅かったことである。その結果、観測を続ける時間がばらばらになったり、固相 MgCl_2 を使った強硬手段を使ったりすることとなった。これまでの蒸気圧法でも完全な平衡状態を作り出すのは数か月単位の時間を要することがわかっていたが、本実験ではさらにコアサンプルの下にレザバーをつけた。これにより水分の蒸発がある限りは常にその蒸発速度が MgCl_2 の吸湿速度を上回る状況となったため、一向に湿度の低下が観測できなかつたと考えられる。

後半では湿度低下の効率を高めるためにファンを導入した。ファンが回っている間には湿度が低下してその効果が認められたが、電池式（もしくは充電式）ファンしか使えないことや小型ファンで賄えないほど 1 回の実験期間が長いことも影響して適した方法というには遠かった。考えられる最も良い方法は、サンプルから蒸発する水分を吸い続けても吸湿速度の落ちない程度の多量の MgCl_2 飽和溶液を使うことだが、それに必要な MgCl_2 の量や測定時間が予測できないことからこの方法を試すのは断念した。そこで、サクシヨンの変化は測定できないが、実際のスケールで想定する地下の温度（40 °C）を実現でき、かつ一定に保つことのできる恒温恒湿器を用いる実験に切り替えた。

表 4-10 行った実験の一覧



4.5.6. サクシオンに関する考察

もともと本研究で蒸気圧法による岩石の乾燥実験を行ったのは、乾燥過程において岩石間隙内に発生するサクシオンの変化と塩の析出の関係を見る目的だった。しかし途中で固相の MgCl_2 を使用するという強制的な手段をとったため自然な乾燥過程は見られなかった。得られた結果の範囲でサクシオンに関する考察を行う。

図 4-28 は、図 4-26 で示した相対湿度に関して (2-4) 式を用いてサクシオンを計算し、同じグラフ内にプロットしたものである。サクシオンは相対湿度の自然対数に比例するため二つのグラフは上下が逆になったような形をしている。式に代入する各パラメータの値は、デシケータ内の気温 297.45 [K]、この温度での水の密度 997.25 [kg/cm^3] である。図 4-28 を見ると、45%RH 付近を遷移する区間では、間隙に 150 MPa を超えるサクシオンがはたらいっており、固相を入れた後の区間では 300 MPa を超えている。すなわち、本実験のような非常に簡易な系でも間隙に非常に高いサクシオンをかけることができる。

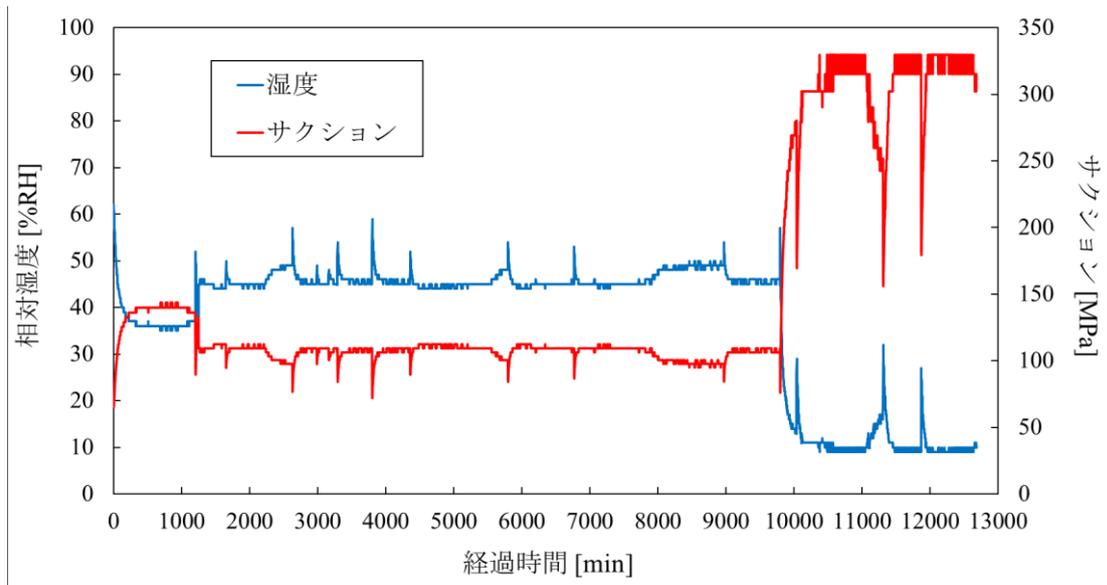


図 4-29 (大田代泥) 相対湿度とサクシヨンの変化

4.6. 恒温恒湿での乾燥実験

4.6.1. 実験結果

恒温恒湿器では、蒸気圧法と比べて温度と相対湿度の値は安定していた。よって温度、相対湿度および大気圧のデータはどれもほとんど差異がないため、例として幌延泥岩の実験で記録した温度、相対湿度、大気圧のグラフと蒸発量のグラフを示す。

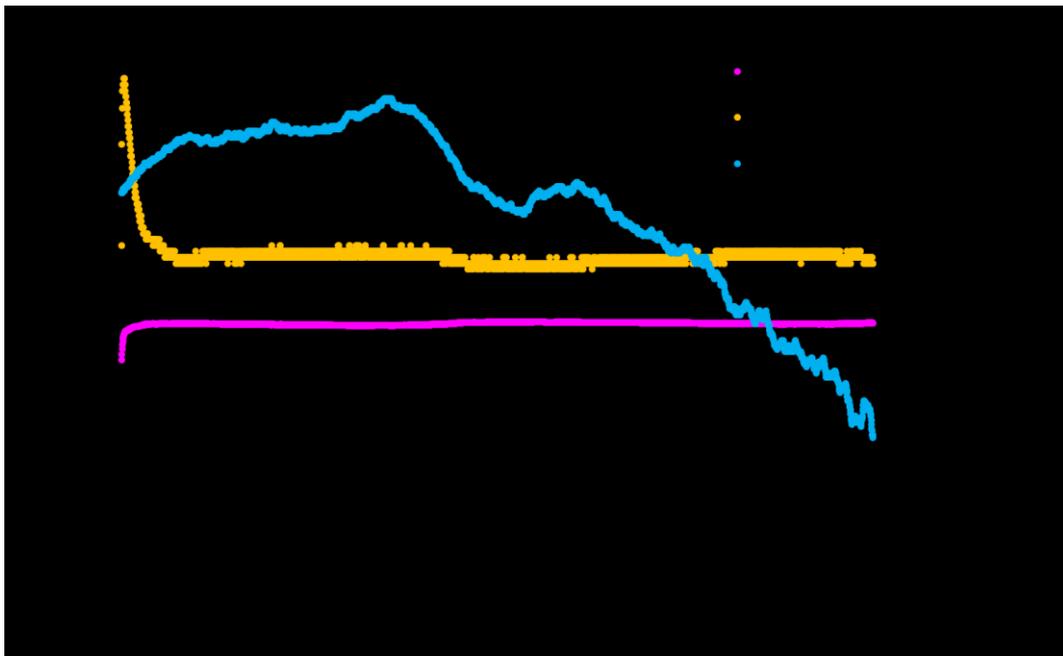


図 4-30 (幌延) 温度、相対湿度、大気圧

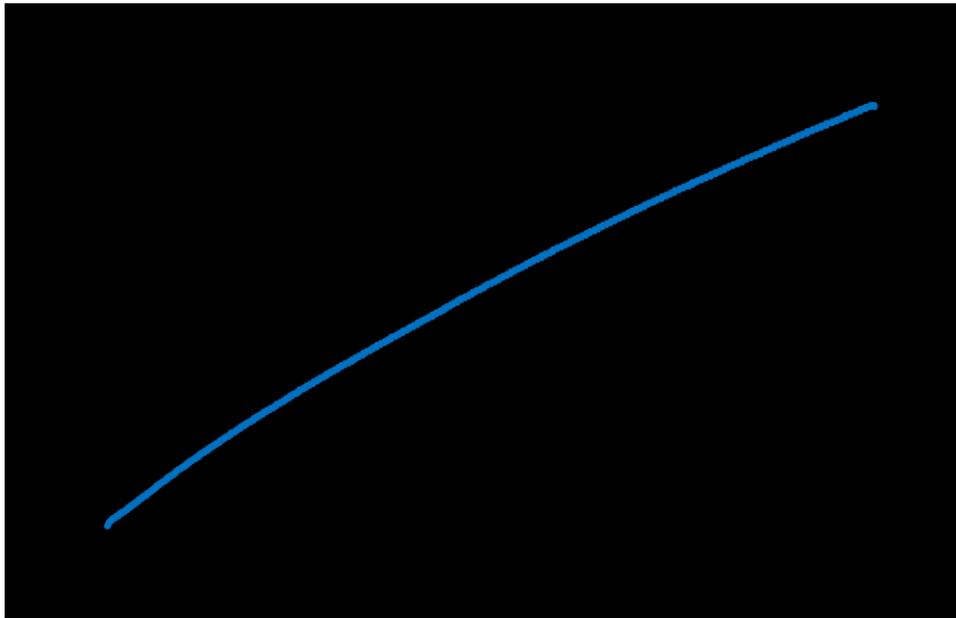


図 4-31 (幌延) 蒸発量

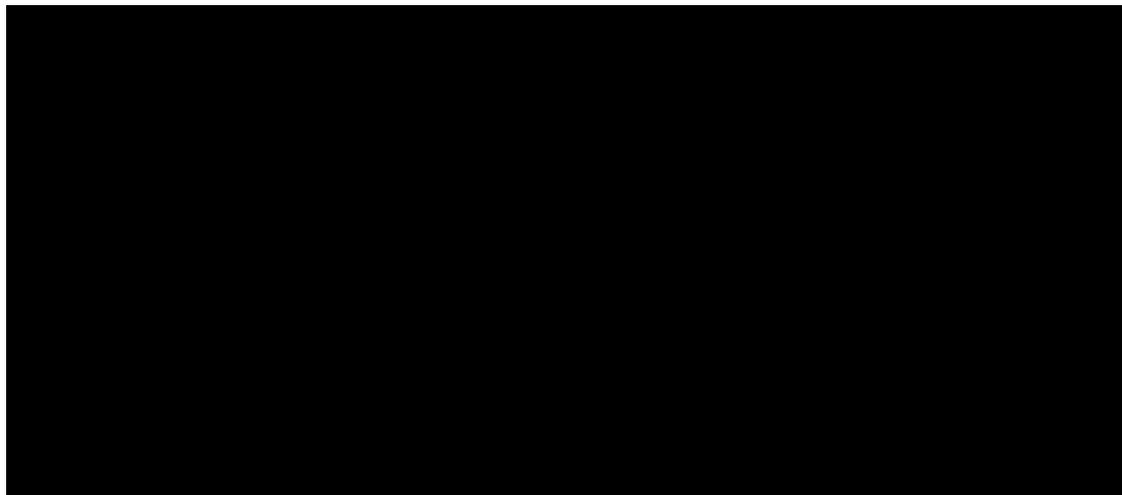
また、析出の様子がわかりやすかった大田代泥岩の実験においてカメラで撮影した画像を12分ごとに並べたものを下に示す。最初の画像は実験開始からおよそ20時間後に撮影したものである。ここには1列5枚、計10列で10時間分の画像が貼ってあり、その程度の時間の間でも顕著に析出量が増加していることが見て取れる。



図 4-32 析出過程の画像 (12 分ごと)

上で示した幌延泥岩や大田代泥岩に加えて大田代砂岩についても何度か測定を行ったので、蒸気圧法のとおりと同様に一覧にしてまとめる。先ほどと異なる点として、今回は岩石の底面とレザバー内の水面が完全に離れたと思われる時刻を測定終了の合図としているので、精度が高いとは言えないまでも比較しての考察が可能な程度の信頼性はあると捉えて考察を行う。なお、大田代砂岩を OS、大田代泥岩を OM、幌延泥岩を H として表す。

表 4-11 蒸発と塩析出に関する結果



蒸発量と蒸発フラックスに関しては次の節で述べる。析出量を見ると、OS では析出がなく、OM では比較的多めの析出、H ではわずかに析出する結果となり、コアサンプルごとで析出量の差があることがわかった。しかし、砂岩で析出せず泥岩で析出するという予想と真逆の結果となってしまった。特に幌延泥岩では半透膜性が確認されていることから析出がないことを期待していたが少量ながらも析出は見られた。すなわち本実験で行ったような手法では、不完全な半透膜性を有する岩石の確実な判別をするのは難しいという結論に至った。今回の実験で半透膜性が確認できなかった主な理由としては、既存研究に比べて想定する環境条件が厳しすぎたことが考えられる。この点に関しては4.7.3.2.で詳しく述べる。しかし濃度変化の結果からは、幌延泥岩において若干ではあるが塩の遮蔽効果があったことが考えられる。濃度の上昇幅としては非常に小さいが他のサンプルでは全くと言えるほど上昇がないことを考えると、ただの誤差ではない可能性も十分にある。その意味では、析出の結果とも合わせて“不完全な”半透膜であることは示唆された。さらに実験を重ねれば興味深い結果が得られることが期待できる。

4.6.2. 蒸発に関する考察

上の表でまとめた全実験において、電子天秤で測定した質量の減少をサンプル上面からの水分の蒸発量として経過時間に対する変化をプロットしたものが図4-32である。この図からは、同量の水分が蒸発するのに要する時間は大差ないように見える。しかし、水分が蒸発するのはサンプルの上面のうちシリコンテープで覆われていない部分になるので、純粋な蒸発量を比較するのは妥当とは言えない。そこで、単位面積あたり単位時間あたりの蒸発量を蒸発フラックス [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$] として、この変移を比較した(図4-33)。蒸発フラックスに変換してもグラフ全体の形や値に大きな差はなく、OS①②の平均値は $1.50 \times 10^{-4} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$ 、OM③④の平均値は $1.35 \times 10^{-4} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$ 、H⑤⑥の平均値は $1.17 \times 10^{-4} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$ と、粒

が粗い順に蒸発フラックスも大きくなるが、ほぼ等しい値を得たとも言える。この結果に関して、OS と OM に大きな差がないことは納得できるが H でもほとんど変わらないというのは、4.5.1.でも述べたように岩石の乾燥状態を作り出すような環境に依存するところが大きく、蒸発による駆動力が絶大だったことを示していると考えた。

また、蒸発フラックス曲線の形状について考える。ここでは、チャオソイルについて似たような実験を行った論文を紹介する。寺崎ら（2009）[34] は、濃度 20 kg/m^3 の塩水で満たしたチャオソイルをカラムに詰めたのち、同塩水を下部から供給しながら恒温恒湿器内でカラム上面に熱光源を当て、塩の析出を観察した。その際本実験と同様に質量を測定し、水分の蒸発量としている。寺崎らの実験では塩水だけでなく淡水を用いた実験も行っており、塩水と淡水の蒸発フラックスを比較したグラフが図 4-34 である。一見すると塩水（Saline）の方はただの減少に見えるが、寺崎らは淡水と塩水の比をとり（図 4-35）、0~8 hr は淡水と同じように一定割合で蒸発している時間帯（恒率蒸発期間）だと考えている。

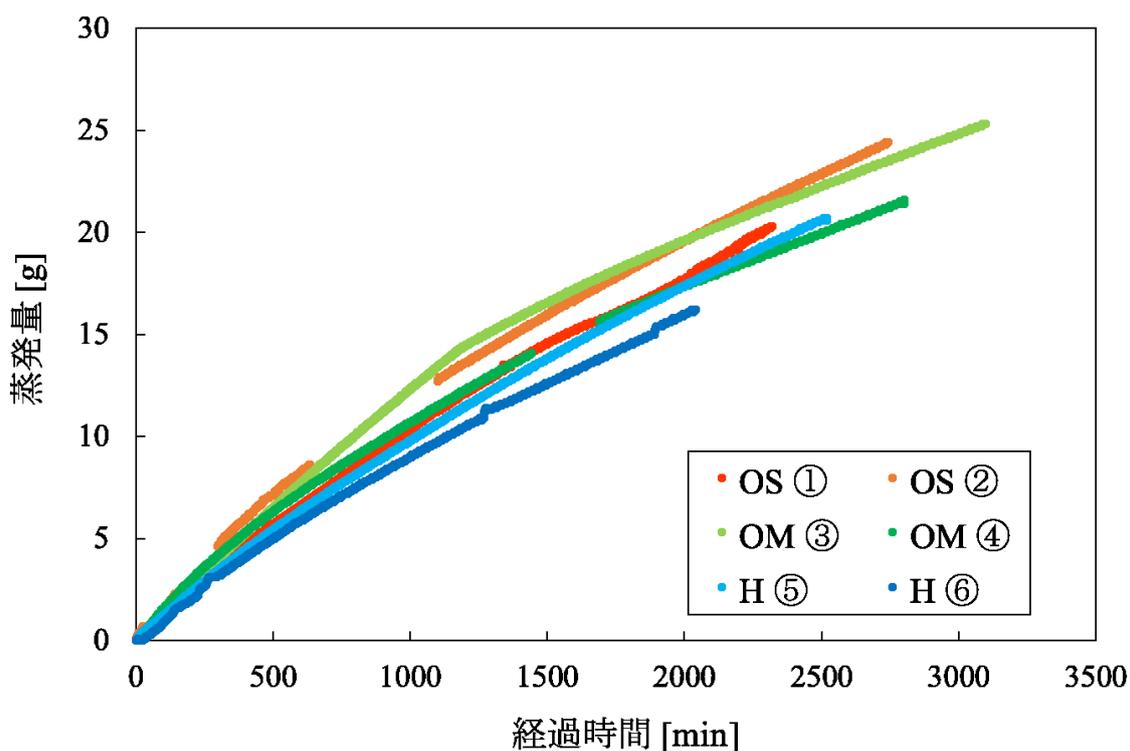


図 4-33 蒸発量の比較

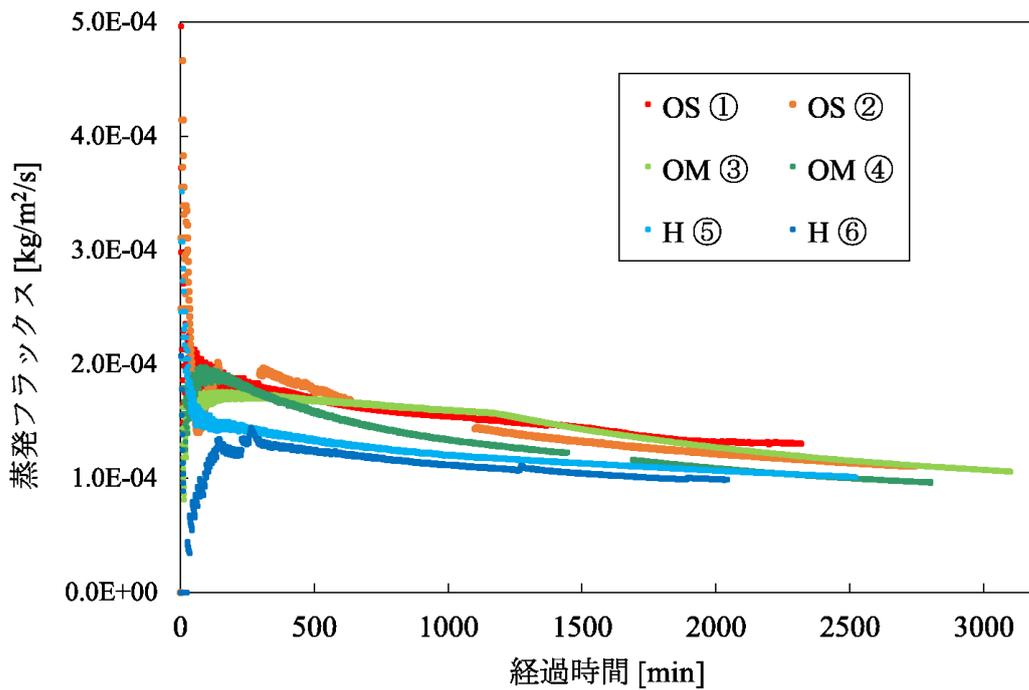


図 4-34 蒸発フラックスの比較

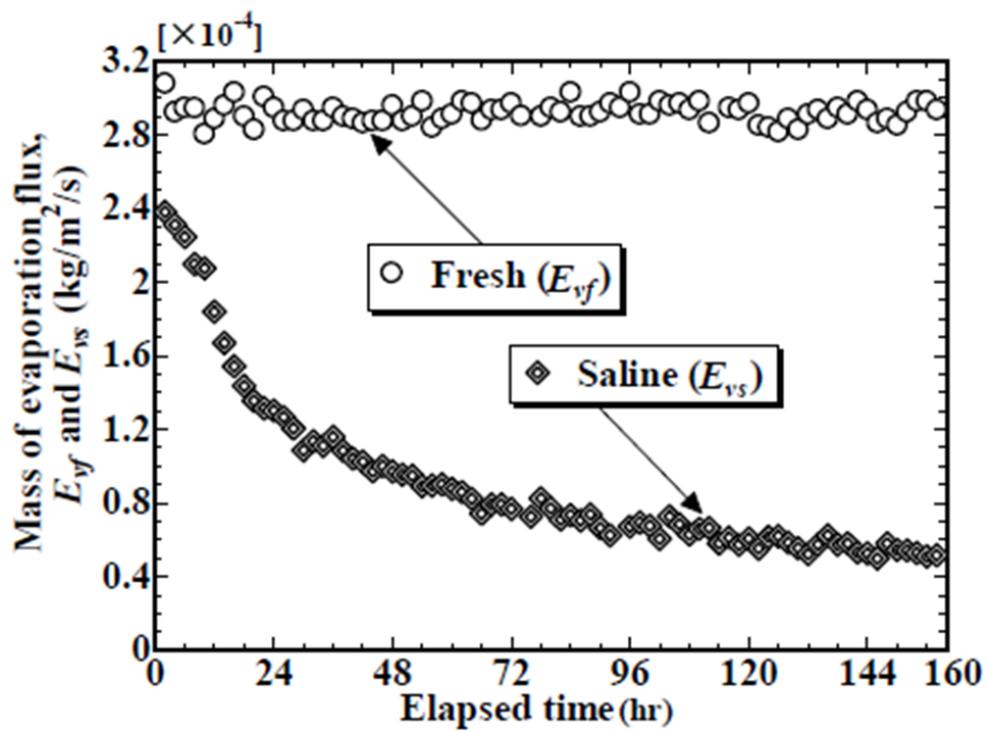


図 4-35 淡水と塩水の蒸発フラックス[1]

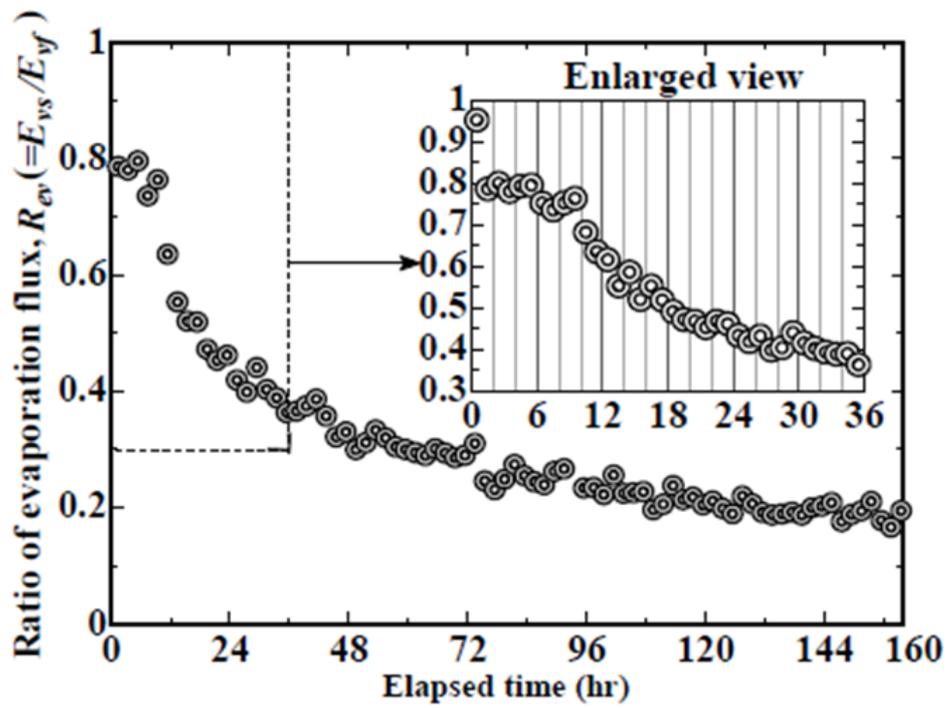


図 4-36 塩水の淡水に対する蒸発比

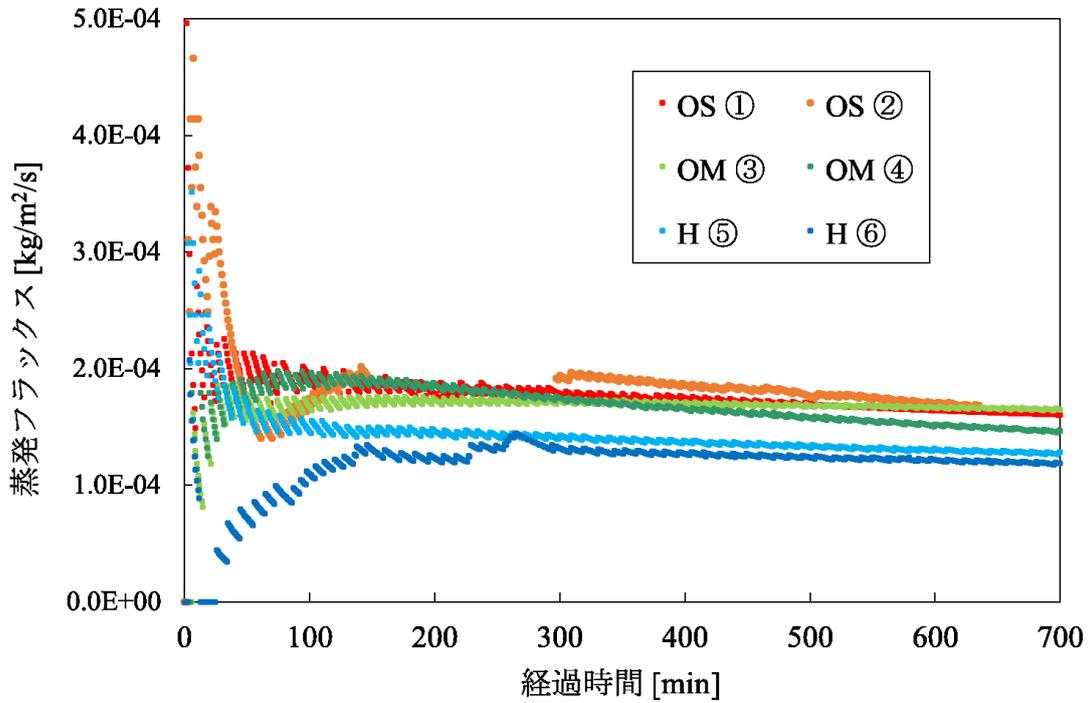


図 4-37 蒸発フラックスの拡大図

開始部分が分かりにくいので、その部分を拡大して図 4-36 に示した。このグラフから蒸発フラックスについて読み取るとき、曲線に凹凸やばらつきがあるが形状としては 3 種類に大別できる：(i) OS①と H⑤のように急激な低下後そのまま安定するもの、(ii) OS②のように一旦急降下してから再び上昇して安定するもの、(iii) OM③と OM④と H⑤のように徐々に上昇してそのまま安定するもの、である。ここで他者の研究を参考にしながら本実験に置き換えて蒸発フラックスに関する考察を行う。

岩石からの水の蒸発過程を考察した中田ら (2006) の論文では、まずコア表面に付着した水分の蒸発により比較的多量の蒸発が続く期間 (減少の傾きが小さい)、続いて水分の蒸発が及ぶ範囲の水が徐々に失われていく期間、最後に乾燥した試料をいれたように最低ラインで一定になる期間が現れると述べている。また、寺崎らと同じ実験装置を用いた王媛ら[35] は、塩析出を踏まえたうえでの蒸発フラックスの変化を考察している。こちらも三段階に分かれており、土壌表面の塩濃縮によって水蒸気密度 (蒸気圧) が低下する擬似恒率蒸発期間、土壌表面に塩が析出して蒸発面積が減少することで著しい蒸発フラックスの低下が現れる第一減率蒸発期間、塩結晶の成長や局所的な乾燥による塩析出を表す第二減率蒸発期間を提唱している (図 4-37)。

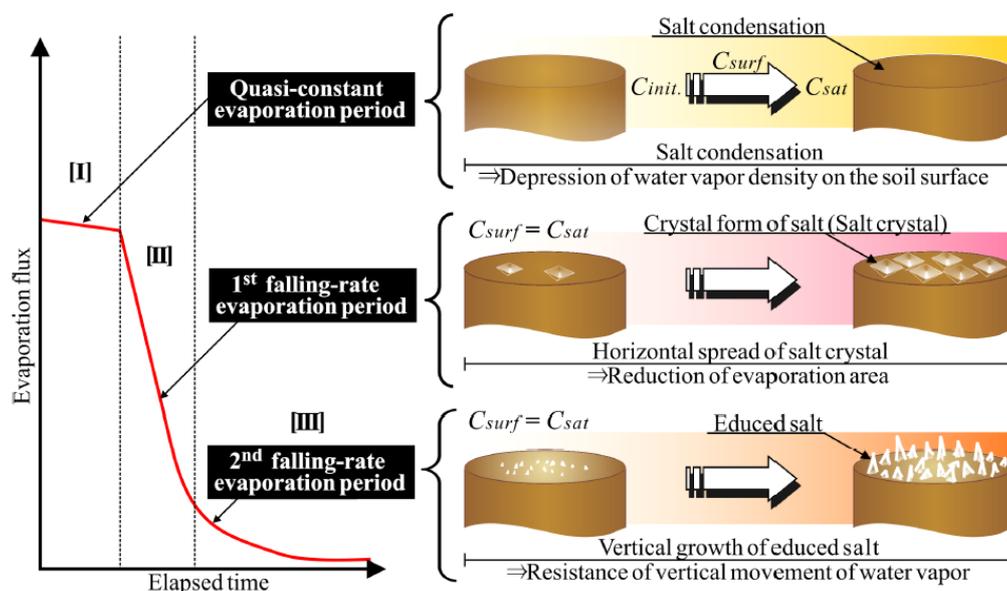


図 4-38 塩濃縮、結晶塩の発生、塩析出の成長に伴って起こる減率蒸発の特性と原因[3]

図 4-33 および 4-36 の測定範囲では、傾きがどんどん小さくなるもののまだゆるやかな減少が続いているとも捉えることができ、先述した過程で言うと恐らく第二段階であると考えられる。本実験とこれらの研究結果の最も異なる点は、タイプ (iii) のように蒸発フラックスの上昇が見られる点である。この理由としては、コアサンプル表面とセルについた水滴が勢いよく蒸発したためだと考えられる。具体的に述べると、あらかじめ温度を

40 °Cに設定してある恒温恒湿器に、15~20 °Cの実験室内で準備したサンプルを入れることでセルとコアサンプル表面に水分が凝結した。さらにサンプルを器中に入れるために扉を開けたことで一時的に内部の温度が下がるため、扉を閉めると温度上昇によるさらなる凝結ののちに蒸発が訪れる。この結露がある状態を初期状態として質量の減少を計算したため、サンプル上面以外の結露の蒸発の影響が現れたと考えられる。すなわちこの部分に関して厳密にサンプル上面からの減少量を計算すれことができれば、上昇ではなくほとんど横ばいの状態が見られる可能性はある。しかしその評価は難しいため、この場では以上のような理由で、王媛らの言うところの擬似恒率蒸発期間が上昇の形で表れたと結論づけることにする。その後は減少部分が続くため、過去の研究結果と同様の事象が起こったと考えられる。

なお、寺崎らは塩結晶の析出が始まると同時に減率蒸発期間が始まると述べているので、本実験でも同じことが言えるか検証する。析出を確認できた4つのサンプルの曲線のみ表示し、析出開始時刻を点線で表す。

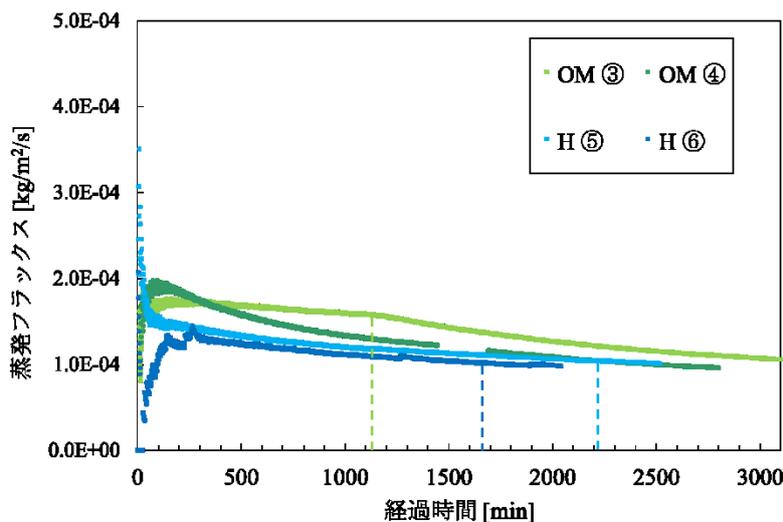


図 4-39 析出と蒸発フラックスの関係

表 4-12 析出前後での蒸発フラックスの変化

--	--

図と表の両方からわかるように、OM③では寺崎や王らの述べるような明らかな蒸発フラックスの減少度の変化が見られるので、これは析出によるものだと見てよさそうである。しかしサンプル H に関しては変化が見られず、H では析出量も少ないことから影響度が小さかったと考えられる。また、OM④では析出があったもののその時刻は把握できなかったが、OM③のような急激な変化は見受けられない。このことから、塩の析出が必ずしも水の蒸発を妨げるわけではないということが言える。

4.6.3. 半透膜性に関する考察

4.6.3.1. Bresler モデルと本実験への適用

この節では、宇治原 (2017) の論文では確認されている幌延泥岩の半透膜性が本実験では確認できなかったこと、すなわち塩輸送がほとんど阻害されず析出した点について考える。そもそも完全な半透膜ではなく塩の輸送が多少は認められている点で析出の可能性は十分に考えられるが、半透膜効果の現れる場合と本実験の違いについて理論式を使って考える。

2.4.2.節 (2-18) 式に重力項を加えたダルシー流速は

$$q = -\frac{k}{\mu}(\nabla p + \rho g - \sigma \nabla \pi) \quad (4-2)$$

のように表すことができる。上式で半透膜が関係するのは $\sigma \nabla \pi$ の項である。それぞれのパラメータの定義式は、 π は(2-6)式で示した通りで、 σ は Blesler (1973) [36] と Kemper and Rollins (1966) [37] より

$$\sigma(\theta, c) = \frac{U}{U_{ex}} = \frac{\int_0^b \left[1 - \frac{c'(y)}{c}\right] (2by - b^2) dy}{\int_0^b (2by - b^2) dy} \quad (4-3)$$

$$b(\theta) = \left[\frac{3\eta K(\theta)}{\alpha \gamma \left(\frac{L}{L_e}\right)^2 \theta \rho g} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4-4)$$

$\sigma(\theta, c)$ の式は、完全に膜を横切る溶液の平均流速 U_{ex} に対する部分的に膜を横切る平均流速 U の比をとっており、(2-5) 式とは異なるが意味合いは同じである。 $2b$ は膜 (粘土平板間の水膜) の平均有効幅の概算値、 y は粘土平板からの距離、 $c'(y)$ と c は粘土平板から距離 y での溶質濃度と平衡溶液の溶質濃度を表す。すなわち $(1 - c'(y)/c)$ は y での塩排除因子となっており、 $c'(y) = 0$ のときに系は完全な膜となって塩を完全に排除し、 $c'(y) = c$ のときは塩の排除はなく (4-1) 式は通常のダルシー則と同じになる。また (4-3) 式に関して、 η

は平均絶対粘度、 $K(\theta)$ は透水係数、 $\alpha\gamma(L/L_e)^2$ は土壌-水の相互作用とねじれ、 θ は体積含水率、 ρ は密度、 g は重力加速度をそれぞれ表す。

Bresler (1973) は b の独立変数 θ と c をひとつの変数として用いるために $b(\theta)\sqrt{c}$ で表した。これにより $\sigma(\theta, c)$ は $b(\theta)\sqrt{c}$ の固有関数となる。これらの関係性は図 4-39 のようになる。 $b\sqrt{c}$ の単位は \AA であり、非常に小さいスケールであることがわかる。それと同時に、 b を構成するパラメータの多さから、誤差が生じやすいとも考えられる。実際に、図の曲線は計算値を中心に引かれたもののように見て取ることができ、図中に示されている Kemper and Rollins (1966) や Kemper and Quirk (1972) [38] のプロットは曲線から外れているものが多くある。

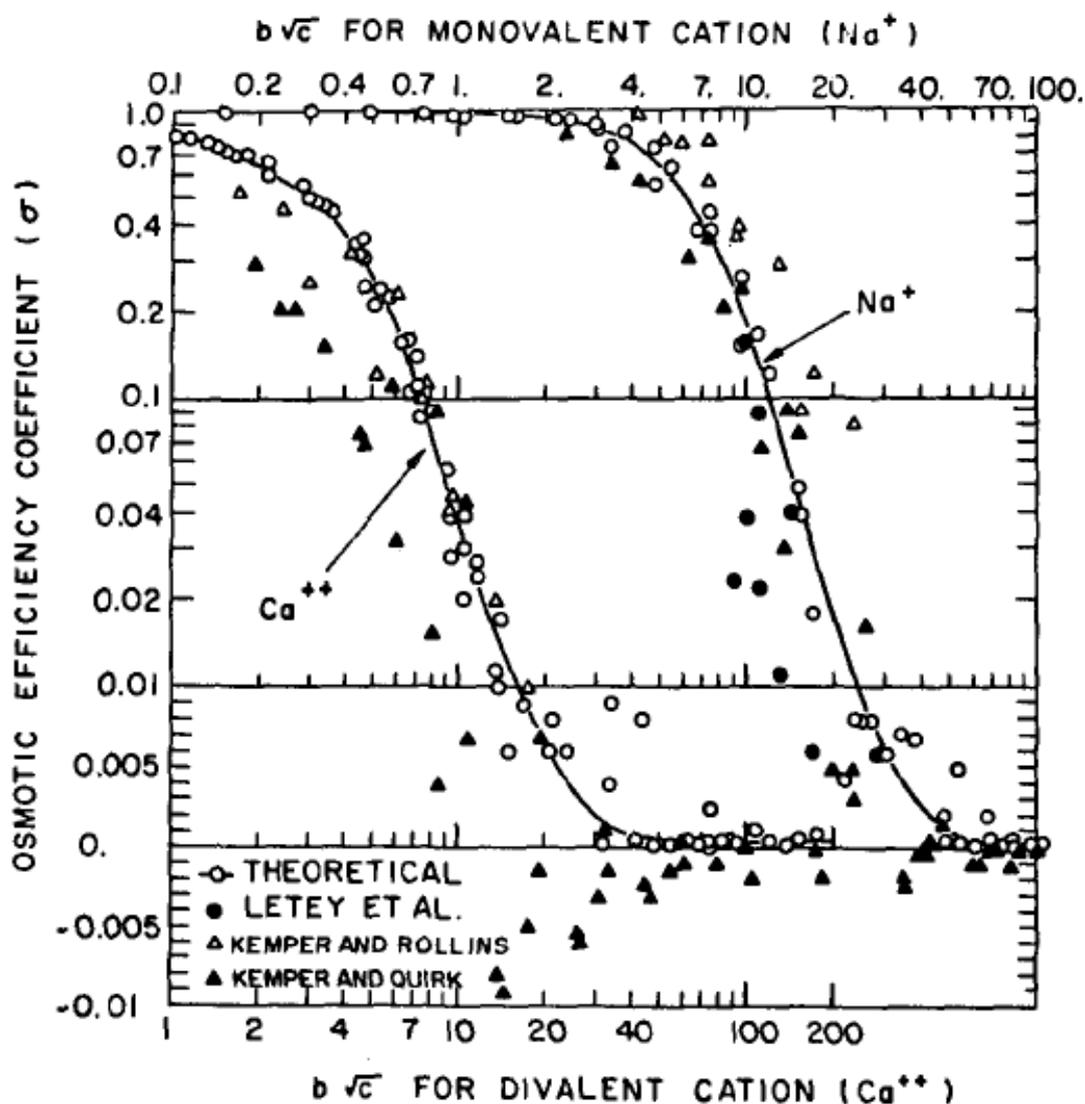


図 4-39 $b\sqrt{c}$ の関数としての σ ($\sigma = 0.01$ 以下は線形表示、以上は対数表示)

理論や過去の研究と本実験との最も明確な違いは、コアサンプルの端面の両側を溶液で挟んでおらず、片面が気体にさらされていることである。改めて (4-2) 式を見てみると、 σ は水膜の厚さと溶質の濃度に依存しており、この値自体が岩石の特性を示すわけではない。つまり片側が気体の系では濃度差を正確に決定できないため、 σ の値を求めること自体困難である。仮に気体側の面の濃度を 0 mol/m^3 とおくと両端面の濃度差は 600 mol/m^3 となり、(2-5) および (2-6) 式より $\sigma = 9.0 \times 10^{-6}$ と算出される。

一方 (4-3) 式で表される水膜の厚さ b に関しては、これがすなわち粘土平板の距離であることから間隙率の大小をもって大まかな推測はできると考えた。Fritz (1986) は図 4-40 のように間隙率と反射係数の関係を示した。幌延泥岩は間隙率が大きいので反射係数は小さくなることが推察される。ゆえに b の値もある程度大きなことが予測され、 σ の値は小さいと考えられる。本来であれば厳密に b を読み解くことが必要であるが、 $\alpha\gamma(L/L_e)^2$ の各パラメータに関する記述を見つけられなかったため正確に評価できなかった。

そこで σ と ϕ についてさらに考えるために、次節で Fritz (1986) で述べられている σ を算出する。

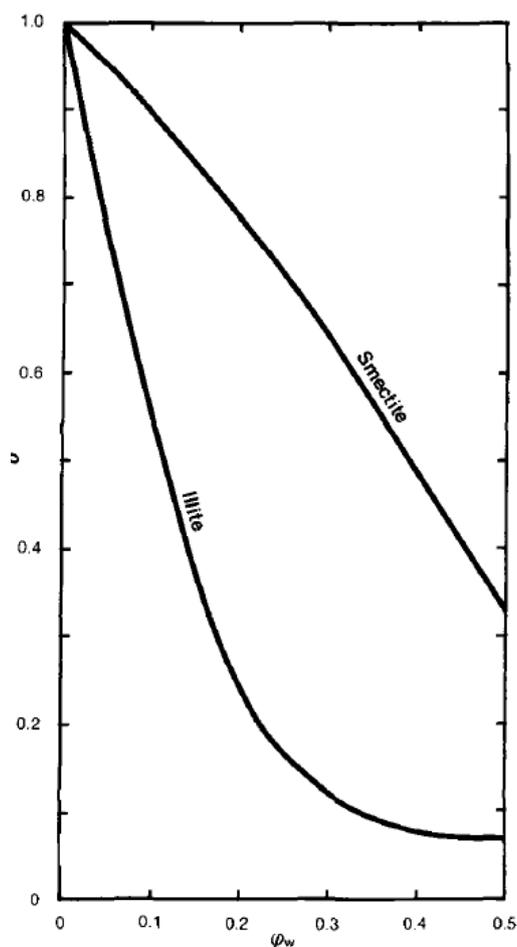


図 4-40 反射係数と間隙率の関係 (NaCl 濃度 0.001 mol/cm^3)

4.6.3.2. 間隙率と反射係数

図 4-40 は、単一鉱物から成る二つの岩石（イライトおよびスメクタイト）について、間隙率 ϕ_w の関数としての反射係数 σ の変化を示したものである。Fritz はこの図から、間隙率が 0 に近づくにつれてアニオン排除効果が効果的となり、CEC（陽イオン交換容量）の低いイライトでさえ理想的な膜に近づくと述べている。この関係を本実験で用いた岩石 OS、OM、H に適用することでこれらのもつ半透膜性について考える。

Marine and Fritz (1981) [39] は、 σ に関する次の式を導いた。この式は、浸透平衡において膜を介してはたらく熱力学的な力が、膜内部で塩と水の機械的摩擦力の和と釣り合うことを前提に導かれた。このモデルは反射係数を間隙率および膜の表面電荷密度と関連づけ、さらに膜の両側の平均溶質濃度との関係も見出した。

$$\sigma = 1 - \frac{K_s(R_w + 1)}{\left[\left(R_w \frac{\bar{C}_a}{\bar{C}_c} + 1 \right) + R_{wm} \left(R_m \frac{\bar{C}_a}{\bar{C}_c} + 1 \right) \right] \phi_w} \quad (4-5)$$

ここで、 $K_s = \bar{C}_a / \bar{c}_s$ かつ $\bar{C}_c = \bar{C}_a + E \cdot \rho \cdot (1 - \phi_w)$ である。膜細孔内部の寄与係数である K_s は、膜の外側の平均アニオン（溶質）濃度 (\bar{c}_s) に対する膜細孔内のアニオン濃度 (\bar{C}_a) である。 \bar{C}_c は膜細孔の内部にあるカチオンの濃度であり、 \bar{C}_a は次式から計算される。

$$\bar{C}_a = -\frac{1}{2} E \cdot \rho \cdot (1 - \phi_w) + \frac{1}{2} \left[E^2 \cdot \rho^2 \cdot (1 - \phi_w)^2 + 4 \bar{c}_s^2 \phi_w^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4-6)$$

このように粘土膜のアニオン排除の程度は、粘土の陽イオン交換容量（CEC） E [equiv/g]、乾燥密度 ρ [g/cm³]、膜の間隙率 (ϕ_w)、および膜の両側にある溶液の平均塩濃度 \bar{c}_s [equiv/cm³] の関数として表される。

(4.4) および (4.5) 式を用いて、実験で用いた岩石の反射係数を算出する。表 4-12 では X 線回折分析で示した 4 つの粘土鉱物とそれぞれの CEC について 3 つの文献を比較した。これらの値からそれぞれの E [meq/100g] はスメクタイトを 100、イライトを 25、緑泥岩を 10、カオリナイトを 10 として利用することにした。続けてその下には X 線回折分析で判明した各鉱物の含有率と、その割合に E をかけた結果を示す。最終的には、OS は 51.3、OM は 41.55、H は 24.5 として (4.5) 式の E に代入する。

表 4-13 各鉱物の E [meq/100g] の決定 [40][41][42]

[Redacted Table Content]

[Redacted Table Content]

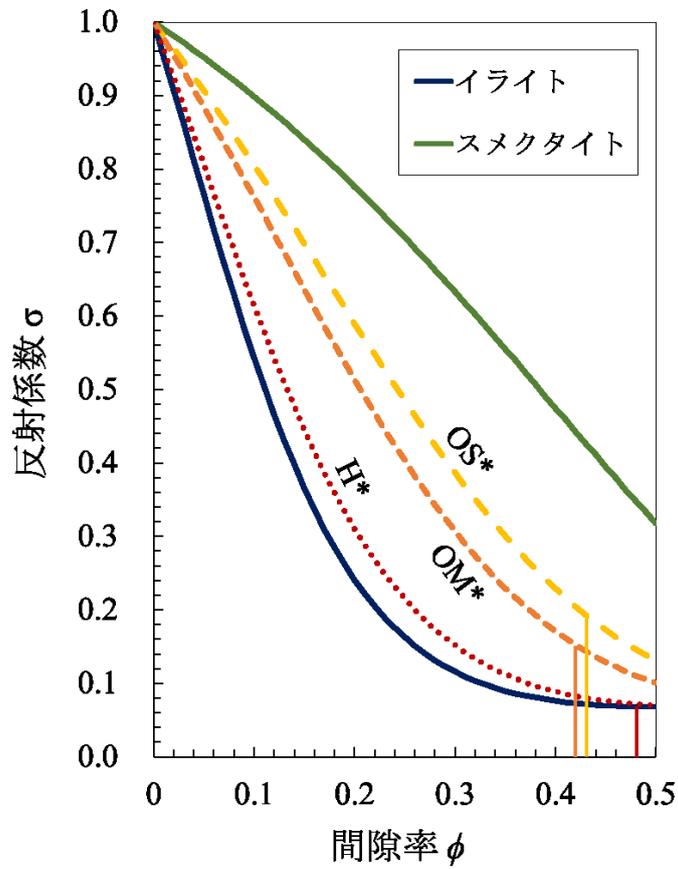


図 4-41 OS*、OM*、H*の σ - ϕ (* は概算の意)

各岩石の間隙率と、曲線から求めた反射係数の結果を示す。反射係数が一番大きかったのは OS であり、続いて OM、H という結果になった。どれも非常に小さい値だが、もしこの差が実験に現れていたのだとすれば、OS では析出が見られなかった理由に説明がつく。しかしそうだとすれば表 4-10 で述べたことに反することになり、どちらのデータが信用に値するかを結論付けるには今後さらなる研究が必要である。

表 4-14 各岩石の反射係数

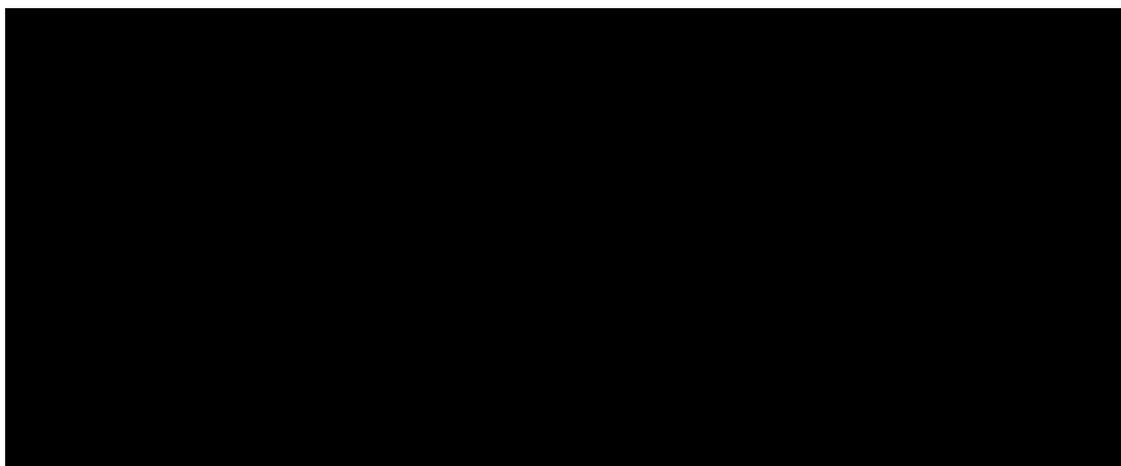
	φ	σ
OS	0.43	0.20
OM	0.42	0.15
H	0.48	0.07

4.6.4. 塩の析出に関する考察

4.6.4.1. 塩水の減少量に対する析出量の割合

表 4-11 で塩の析出量を示したが、ここでは水分の減少量をもとに簡易的な計算を行い塩の析出について考える。具体的には、まず実験前後で測定した NaCl 水溶液の体積から減少（蒸発）した水分の体積を計算した。次に、蒸発した水分量に含まれている NaCl の質量を計算した。その塩がすべて析出したときの値を理論値とし、実際に析出した質量で除したものを百分率で表した。これらの計算を行う際の前提として、塩水がレザバーから供給されてサンプル内部を通り上面に到達するまで塩の排除は起きないものとしている。また、純水と NaCl 水溶液の体積は同じものとしている。

表 4-65 塩析出量の理論値と実験値



これらの結果からは、これまでに示した結果からも明らかであったが、水の蒸発量と実際の塩の析出量に比例のような関係は特に見られない。一番高いOM③でも、蒸発した水分（すなわちNaCl水溶液）量から推測される析出量に対して5分の1程度の塩しか析出していない。析出した4サンプルの析出比に関しては析出量と同様にOMとHで明らかな差が見られ、OMでは10~20%、Hでは0.1~5.0%である。

上面から水分が蒸発したにも関わらず塩の析出が非常に少ないことが示唆する結果は、次の3つである：(i) 塩分子は凝集したが間隙内部に残っている塩水の濃度を増大させるに留まった、(ii) サンプル内部の間隙で析出した、(iii) シリコンテープの隙間から漏れ出したNaClの水分が蒸発した（サンプル上面以外の部分から析出した）、(iv) レザーから吸引される際に塩分子がブロックされた。上面から析出した塩を削り取った際に図4-41のように白い粉のようなものが残っていたため、少なくとも表面付近では(ii)が起こったことがわかる。またすべての実験ではないが(iii)も確認しており、この影響による誤差は大きなものであると考えられる。(iv)については4.7.1.で幌延泥岩に関してこれが起こった可能性について述べた。(i)と(ii)は実験後の岩石を砕いて純水に浸漬した後にその水の塩濃度を測定するなどすれば検証は可能であるが、残念ながら本実験では実験後のサンプルを毎度破壊するほどサンプル数に余裕がないため、この検証は行えていない。



図 4-42 析出塩を削り取る前（左）と削り取った後（右）

4.6.3.4. 塩の析出濃度

2.3.1.の文中で、蒸発が進んで塩濃度が溶解度の限界に達すると溶液中から塩が析出すると述べた。そこで、本実験を行った40°Cの環境下における塩析出の濃度を求める。化学便覧[43]より、40°CにおけるNaClの質量モル濃度は6.557 mol/kg、かつ40°Cでの水の密度は0.992219 g/cm³ (= 992.219 kg/m³)あるから、

$$6.557 \times 992.219 = 6505.9799 \dots$$

よって、溶解度をモル濃度に直すと $6506 \text{ mol/m}^3 (= 6.506 \text{ mol/L})$ となる。この濃度を飽和塩濃度 C_{sat} とする。

ここで C_{sat} を考察した Chao HE ら (2003) [44] の実験結果を参考に引用する。彼らは NaCl の過飽和な溶液を作って攪拌し、温度を変えながらその温度での水溶液濃度を測定した。いくつかの攪拌補法を試した結果、温度 T_w [°C] と飽和塩濃度 C_{sat} [kg/m³] について次の式を導いた。

$$C_{\text{sat}} = C_0 + a_c T_w \quad (4-7)$$

C_0 と a_c はそれぞれ定数で、 $C_0 = 238$ [kg/m³]、 $a_c = 0.31$ である。この式に従って 40°C における C_{sat} を計算すると

$$238 + 0.31 \times 40 = 250.4$$

であり、飽和塩濃度は 250.4 kg/m^3 となる。ところが最初に求めた 6506 mol/m^3 をこちらの単位に合わせると 380.2 kg/m^3 という値が算出され、非常に大きな違いが出てしまった。この理由は溶解度（飽和塩濃度）の定義にあると考えられる。例えば先に求めた方は「1000 g の水に溶ける溶質の質量」だが、HE らの方は「1000 g の飽和溶液中に溶けている溶質の質量」である。前者を H、後者を w で表すと、これらの関係は以下の式で変換できる。

$$H = \frac{100w}{100 - w} \quad (4-8)$$

この式を用いて 380.2 kg/m^3 を計算しなおすと、 274.9 kg/m^3 となる。この値は HE らの導いた図から鑑みても十分にあり得る値だと言える。さらにこの値をモル濃度に直すと $4704 \text{ mol/m}^3 (= 4.703 \text{ mol/L})$ と算出された。

したがってサンプル上面で塩が析出する際の NaCl 濃度について二つの値が提示されたことになるが、ここでは本実験の NaCl 水溶液の調製の仕方（NaCl を溶かしながら 1 L になるように調製）から考えて 4704 mol/m^3 を採用することにする。この値は次章のシミュレーションで利用する。

5. シミュレーション

本章では、4.7節の恒温恒湿条件で得られた結果をもとにシミュレーションによる再現を行い、各パラメータが析出や化学的浸透現象にどのように影響を与えるのかを評価する。さらにその結果を利用して、実際の CCS スケールで本実験のような事象が起こった場合にどのような現象が起きるのか、また CCS への寄与を検証することを試みる。

5.1. COMSOL Multiphysics

使用したソフトウェアは汎用物理シミュレーションソフト COMSOL Multiphysics ver5.4 である。COMSOL Multiphysics に含まれる基本解析機能（物理モデル）としては音響・対流／拡散・電磁気学・流体力学（CFD）・伝熱などがある。さらに任意の偏微分方程式系に対応した PDE モード（係数形式・一般形式・弱形式・古典的 PDE（熱方程式・移流拡散方程式・ヘルムホルツ方程式・ラプラス方程式など））があるため、分野を問わず物理現象全般に対しシミュレーションの実行が可能となっている [45]。最大の特徴として「マルチフィジックス（連成）解析に対する柔軟性とソフトウェアのオープン性」を謳っており、マルチフィジックス機能の活用で物理現象の組み合わせに対応（3 種類以上の物理現象を無制限かつ自由に組み合わせて連成解析）できるので、実工学現象に即した高精度モデリング／シミュレーションが可能であることが強みである。

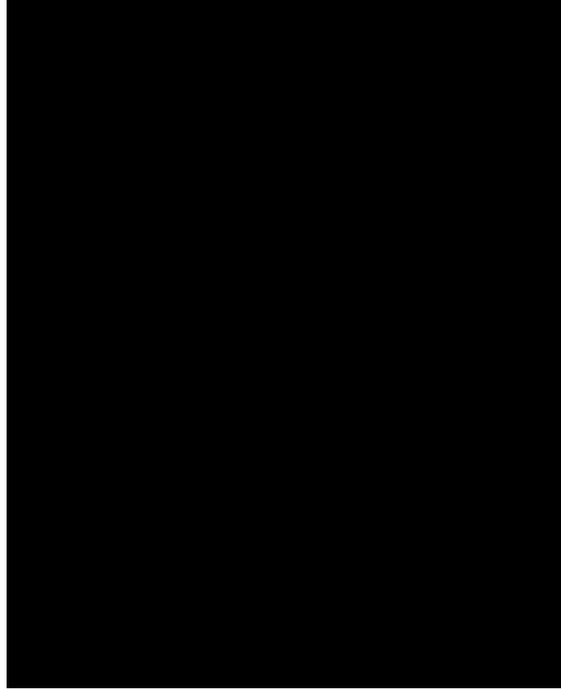
本研究ではコアモジュール（本体）のほかに流体・伝熱分野の地下水流モジュールを追加し、「ダルシー則（dl）」と「希釈種輸送（多孔質媒体）（tds）」の 2 つのフィジックスを活用することで現象の再現および解明を図った。

5.2. パラメータとジオメトリ

5.2.1. パラメータ

使用するパラメータの一覧を表 5-1 に示す。

表 5-1 パラメータの定義



間隙率 por や透水係数 per などの材料（コアサンプル）により異なる値に関しては、ここでは区別しておらず、仮の値を記入している。

反射係数 σ および浸透圧 π はそれぞれ sigma と op の文字で表し、(2-4) および (2-5) 式に従っている。浸透圧 π の要素であるイオン種の数 ν は n_{ion} 、気体定数は R_{gas} で定義し、 σ の分子である圧力差などについては、後に境界条件の説明をする際に述べる。

5.2.2. ジオメトリ

幅 25 mm、高さ 20 mm の 2D 矩形を回転させてコアサンプルを模擬した。

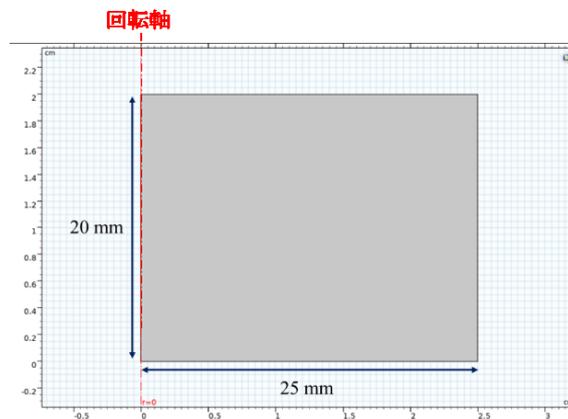


図 5-1 ジオメトリ

5.3. ダルシー則インターフェース

5.3.1. 方程式

ダルシー則では圧力勾配、流体粘度、および多孔質媒体の構造によって速度場が決まる。ダルシー則によると、細孔表面の面を横切る正味のフラックスは

$$\mathbf{u} = -\frac{\kappa}{\mu}(\nabla p + \rho g \nabla D) \quad (5-1)$$

ここで \mathbf{u} はダルシー流速または比流量 [m/s]、 κ は多孔質媒体の浸透率 [m²]、 μ は流体の絶対粘度 [Pa·s]、 p は流体の圧力 [Pa]、 ρ は流体の密度 [kg/m³]、 g は重力加速度の大きさ [m/s²]、そして ∇D は重力がはたらく方向の単位ベクトルを表す。

モデルでは流れの性質を浸透率 κ 、流体粘度 μ 、または透水係数 K [m/s] を用いて次のように定義する。

$$\frac{\kappa}{\mu} = \frac{K}{\rho g} \quad (5-2)$$

透水係数は流体と固体の両方の特性を表している。透水係数を用いると(5-1)式は

$$\mathbf{u} = -\frac{K}{\rho g}(\nabla p + \rho g \nabla D) \quad (5-3)$$

と表すこともできる。

式中の水理ポテンシャルは圧力 p と重力 $\rho g D$ に由来する。COMSOL では g はあらかじめ定義されており D もベクトル座標であるから、圧力を解くことになる。この D の選択は結果に顕著な影響を与える。例えば D が垂直方向 z のベクトルで流れは xy 平面の完全な水平だとすれば D の勾配は消えて駆動力は圧力勾配のみに起因することになる。

COMSOL のダルシー則インターフェースではダルシー則と連続の式を次のように結びつけている。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = Q_m \quad (5-4)$$

この式では ρ は流体密度 [kg/m³]、 ε は間隙率、そして Q_m は物質の流入項 [kg/m³/s] である。間隙率は間隙で占められるコントロールボリュームの割合で定義されている。

ダルシー則 (5-1) 式を連続の式に代入すると

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon) + \nabla \cdot \rho \left[-\frac{\kappa}{\mu}(\nabla p + \rho g \nabla D) \right] = Q_m \quad (5-5)$$

この方程式は COMSOL 全体を表現しており、圧力、温度、濃度等々の密度または浸透率の間にある関係性を自由に記述できる。なお、本研究では (5-1) 式に浸透圧の項をつけたし、次式で計算を行う。

$$q = -\frac{k}{\mu}(\nabla p + \rho g - \sigma \nabla \pi) \quad (5-5)$$

5.3.2. 設定条件

水の密度および試料の多孔度（間隙率）や透水モデルは以下のようにパラメータで定義した文字を使用する。多孔度は間隙率、水理伝導度は透水係数のことである。

The image shows a software interface for defining material properties. It is divided into two main sections: '流体特性' (Fluid Properties) and '基質特性' (Matrix Properties).
 Under '流体特性':
 - 流体材料 (Fluid Material): ドメイン材料 (Domain Material)
 - 密度 (Density): ρ (rho), ユーザー定義 (User-defined), rho_w, kg/m³
 - 粘性係数 (Viscosity): μ (mu), ユーザー定義 (User-defined)
 Under '基質特性':
 - 多孔性材料 (Porous Material): ドメイン材料 (Domain Material)
 - 多孔度 (Porosity): ε_p (epsilon_p), ユーザー定義 (User-defined), por, 1
 - 透水モデル (Permeability Model): 水理伝導度 (Hydraulic Conductivity), K, per, m/s
 - 等方性 (Isotropic)

図 5-2 (dl) 流体およびマトリックス特性

初期値の設定は圧力 $p = p_0$ （大気圧）とする。

実験ではコアサンプルの上下に圧力がかかっており、側面はアクリルセルと接している。よって各辺の境界条件は以下の図 5-3 のようになる。本実験においては $P_{top} = 101,315 \text{ Pa}$ (大気圧)、 P_{bottom} は P_{top} に比べて 28 Pa だけ大きな値を設定した。これは実験系の水頭差から計算した値である。

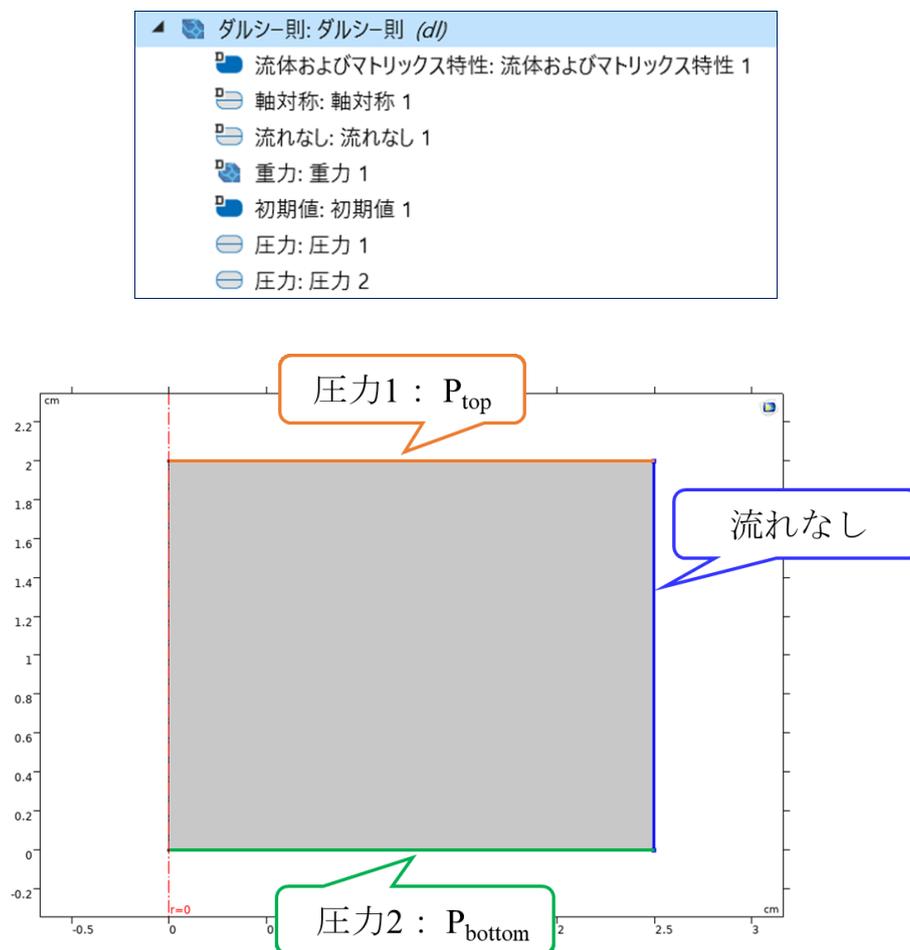


図 5-3 (dl) 境界条件

5.4. 希釈種輸送 (多孔質媒体) インターフェース

5.4.1. 方程式

まず物質収支の式について説明する。このノードは拡散および対流を通して化学種の輸送が起こることを表すノードであり、以下のような単一あるいはそれより多くの化学種 i の質量保存式を解く。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i \quad (5-6)$$

ここで c_i は種の濃度 [mol/m³]、 D_i は拡散係数 [m²/s]、 R_i は種の反応速度 [mol/m³/s]、 \mathbf{u} は物質の平均速度ベクトル [m/s]をそれぞれ意味する。 \mathbf{J}_i は \mathbf{u} に対する質量フラックス [mol/m²/s]で、上の物質収支式と合わせて境界条件やフラックス計算に用いられる。希釈種輸送インターフェースは常に分子拡散による物質輸送を含み、この場合 \mathbf{J}_i は拡散フラックスベクトルを定義する。

$$\mathbf{J}_i = -D\nabla c \quad (5-7)$$

化学種が拡散や対流によって輸送されるとき物質収支を表す式はふた通りある。

$$\text{nonconservative: } \frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c = \nabla \cdot \mathbf{J}_i + R \quad (5-8)$$

$$\text{conservative: } \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (c\mathbf{u}) = \nabla \cdot \mathbf{J}_i + R \quad (5-9)$$

それぞれの場合ソルバーのアルゴリズムによって扱いが多少異なる。これらの方程式で R [mol/m³/s] は生成または消費の速度表現で、 \mathbf{u} は溶媒の速度場である。

上の物質収支式を多孔質媒体について扱うときは次のようになる。この式はモル濃度 c_i について容易に変化する飽和多孔質媒体中の最も一般的な溶質の輸送の形である。また、細孔スペースは主に液体で満たされているがくぼみや比可動性気体のこともある。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta c_i) + \frac{\partial}{\partial t}(\rho c_{p,i}) + \frac{\partial}{\partial t}(a_v c_{g,i}) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = \nabla \cdot [(D_{D,i} + D_{e,i})\nabla c_i] + R_i + S_i \quad (5-10)$$

(5-10)式の左辺の最初の3つの項は液相、固相、および気相中の種の集積に対応し、最後の項は速度場 \mathbf{u} による対流を記述している。式中の c_i は液体中の種 i の濃度[mol/m³]を示し、 $c_{p,i}$ は固体粒子への吸着量(固体の乾燥重量あたりのモル)、 $c_{g,i}$ は気相中の種 i の濃度である。

この式は間隙率 ε_p 、体積含水率 θ 、マトリックス(排水)密度 $\rho = (1 - \varepsilon_p)\rho_p$ 、そして固相密度 ρ_p を使用することで多孔質媒体の物質輸送の釣り合いを保っている。飽和多孔質媒体においては θ は ε_p に等しいが、部分的な飽和多孔質媒体では飽和度 s を用いて $\theta = s\varepsilon_p$ と関係づけられる。その結果気相の割合は $a_v = \varepsilon_p - \theta = (1 - s)\varepsilon_p$ となる。

(5-10) 式の右辺の最初の項は、気相への拡散および揮発に由来するものと同じように、多孔質媒体に由来する機械的混合による種の広がり(分散)を導入している。分散テンソルは D_D [m²/s] と有効拡散 D_e [m²/s] で表される。最後の二つの項は種の生成または消

費を説明する項で、 R_i は液相、固相、あるいは気相中の反応を説明することができる反応速度表現で、 S_i は任意の流入項である（例えば流体流れの流入流出によるもの）。

ここまでのインターフェースで定義される方程式に関しておおまかな説明を行ったが、自分の系に即した条件設定をした場合、輸送機構に関して対流あり、分散なし、飽和状態を仮定するので、次のような方程式を解くことになる。

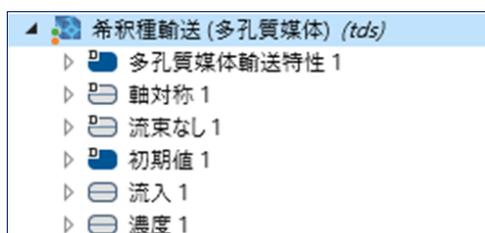
$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta c_i) + \frac{\partial}{\partial t}(\rho c_{P,i}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i + S_i \quad (5-11)$$

$$\mathbf{J}_i = -D_{e,i} \nabla c_i$$

$$\theta = \varepsilon_p$$

5.4.2. 設定条件

塩分子の輸送を計算する希釈種輸送インターフェースは次のような要素から構成されており、境界条件はレザバーからの塩水供給を意味する「流入」と蒸発によるサンプル上面の濃度変化を表現するための「濃度」のノードを導入した。



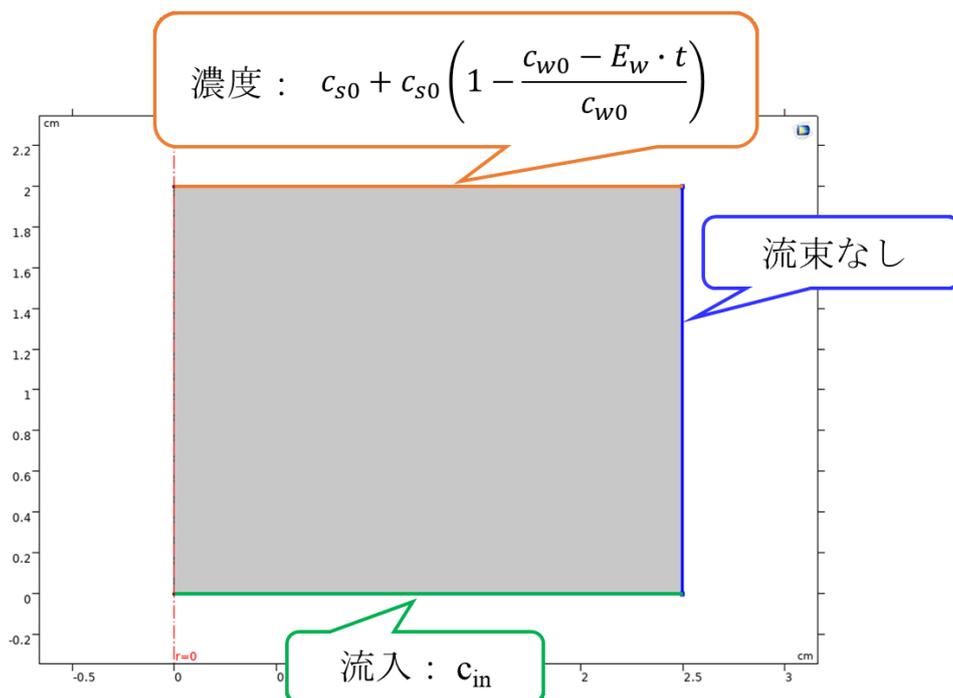


図 5-4 希釈種輸送の境界条件

流入はレザバーからの NaCl 水溶液の供給があるので $c_{in} = 0.6 \text{ mol/L}$ で一定である。

濃度の式について説明する。基本的にはパラメータ表で定義した文字を使用するが、時間 t はパラメータの欄の中に定義できないので境界条件の設定欄に式の形で導入する。この蒸発が起こるサンプル上面の濃度を $c_s [\text{mol/m}^3]$ とすると、 c_s は水の蒸発に伴って上昇し、 c_s が溶解度にあたる濃度に達すると析出が始まるというように考えた。水の蒸発量は時間の関数であり、蒸発によるサンプル表面の水分減少は濃度の減少によって表すこととした。サンプル上面の塩濃度の初期値を $c_{s0} [\text{mol/m}^3]$ 、水の濃度を $c_w [\text{mol/m}^3]$ 、水の濃度の初期値を $c_{w0} [\text{mol/m}^3]$ 、単位時間あたりの水の濃度変化を $E_w [\text{mol/m}^3/\text{s}]$ とすると、 c_s は以下のように書くことができる。

$$c_s = c_{s0} + c_{s0} \left(1 - \frac{c_w}{c_{w0}} \right) \quad (5-15)$$

$$c_w = c_{w0} - E_w \cdot t$$

このとき、 c_w/c_{w0} は水の初期濃度に対する時間 t における濃度の比を表している。 c_w は二つ目の式からわかるように時間が経つにつれて減少するので、 c_w/c_{w0} も時間経過に伴って減少する。 E_w は実験結果の蒸発量の値から求めた係数で、減少した水の質量を濃度に換算した後にその変化分を経過時間で除したものである。析出した OM③、H⑤、および H⑥ について E_w を計算し、以下の表に示す。

表 5-2 E_w の算出

表には、サンプル表面に塩の析出を確認できた時点での経過時間と測定を終了した時間、およびそれぞれの時点までの蒸発量とその値から換算した水の減少濃度を示した。また、 E_w は析出までと析出後のほかに、全体を通した値も示した。この表から、幌延泥岩では測定終盤に塩が析出したことに影響を受けて減少濃度に析出前後で大きな差がある。逆に大田代泥岩は析出の前後で同じくらい蒸発量があるため、 E_w で大きな差が出る。しかし全体を通した E_w はどの試料もほとんど同じになった。この結果から言えることは、大田代泥岩は析出によって蒸発に対して明らかな影響が出たが、幌延泥岩では析出が蒸発にもたらす影響はさほど見られなかったということである。この点に関しては蒸発フラックスを比較したときとほぼ同意である。

5.5. 塩濃度に関するシミュレーション結果と考察

表 5-2 の OM③ についての物性値および E_w を代入して析出までの時間をシミュレーションで再現してみると、サンプルの濃度分布は図 5-5 のようになる。1120 min 後の蒸発面の濃度は 608 mol/m^3 と算出され、溶解度から求めた飽和塩濃度 $c_{\text{sat}} = 4704 \text{ mol/m}^3$ には全く届かない値となってしまった。この場合の経時変化を、縦軸にコアサンプル高さ z [cm]、横軸にコアサンプル濃度 c [mol/m^3] をとって表したグラフを図 5-6 に示す。この図から時間とともに蒸発面（サンプル上面）の濃度が徐々に増大していることがわかる。

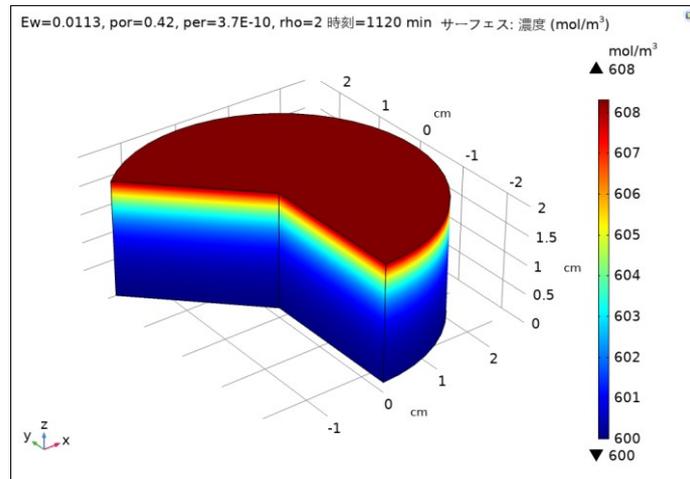


図 5-5 1120 min 後の濃度分布

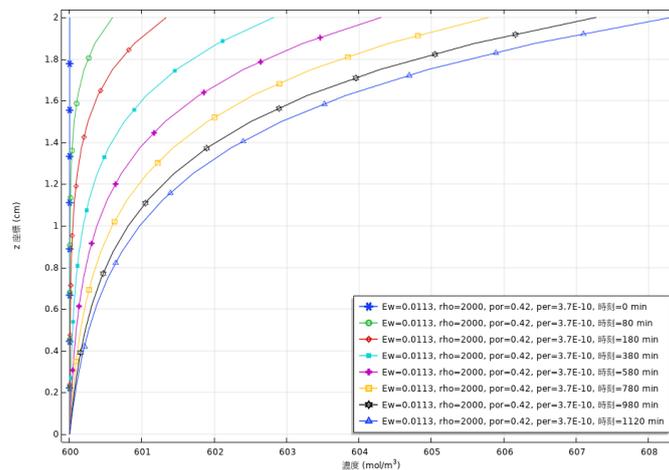


図 5-6 0 - 1120 min 間の濃度分布

上の結果を踏まえて、測定終了とした 3100 min まで計算してみた結果を図 5-7 に示す。さらに 4704 mol/m³ に到達する時間を求めたところ、約 550,000 min 後であった。計算より実験の方が早く析出した理由としては、塩の析出を画像で確認したために生じる析出開始時刻の曖昧さ（すなわち E_w の不正確さ）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、NaCl の溶解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。しかし実際のところこれほど大きな差を詳細に説明するのは難しく、さらに深い考察をするためにはより精密かつ正確な実験とマイクロな現象を考えなければならないため、今後さらなる議論が必要である。

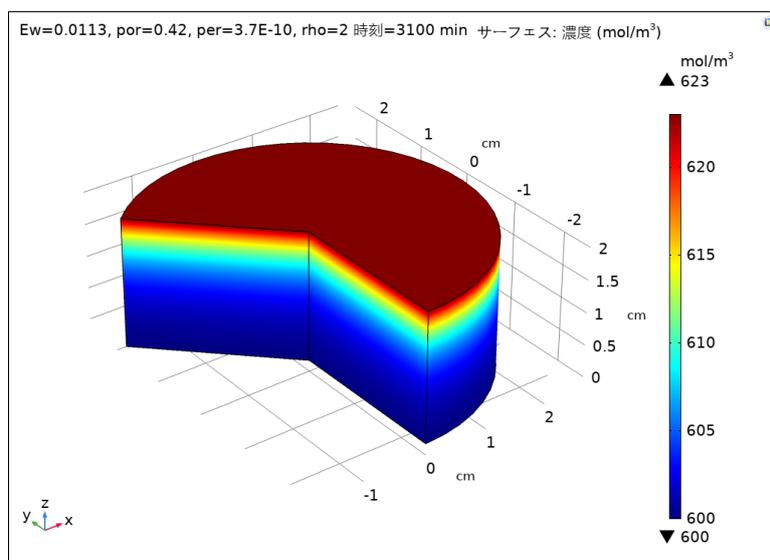


図 5-7 同条件での 3100 min までの濃度分布

次は岩石の物性による違いを検証する。ここでは E_w の値はそれほど重要ではないので適度な値を代入する。 $E_w = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ で、1500 min までの濃度分布を図 5-7 に示す。また、各岩石の物性値は下の表 5-3 の通りである。物性値は本論文の実験で得た値と宇治原の論文から引用した。実験では行っていないが多胡砂岩のデータも導入し、多胡砂岩（青）、大田代泥岩（緑）幌延泥岩（赤）で示す。その結果、3つの岩石には濃度分布にはそれぞれ特徴的な差が見られた。多胡砂岩は表面付近で急激に濃度が増大し、大田代泥岩では表面に近づくにつれゆるやかなカーブを描いて増大し、幌延泥岩ではサンプル高さになんら比例して濃度も増大した。

表 5-3 実験に使用した岩石の物性

[Redacted Table Content]

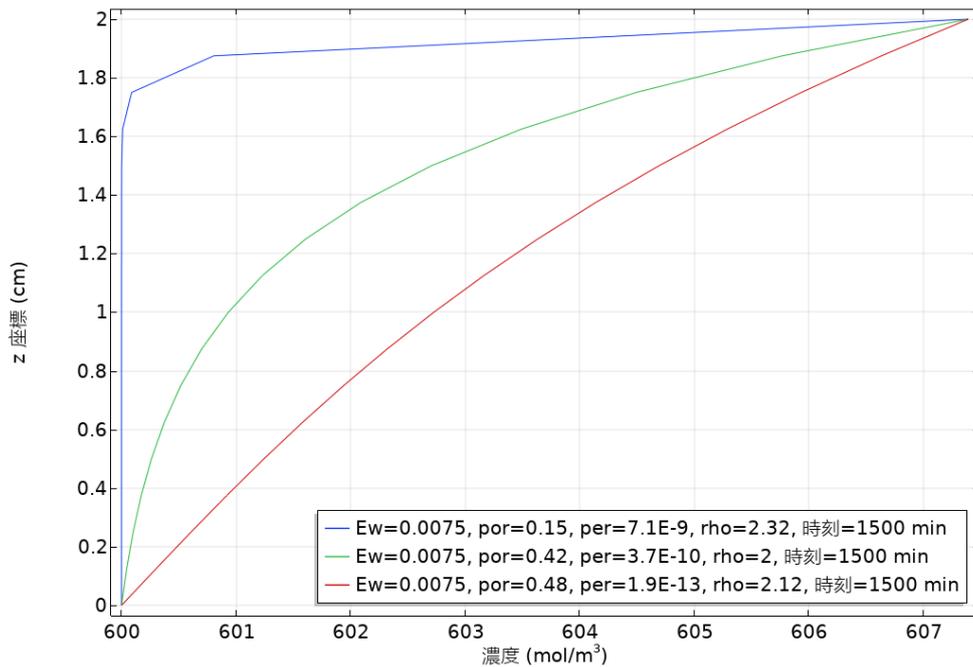


図 5-8 岩石の物性による濃度分布の違い

E_w の値は平均的な値で固定したため上面の濃度は同じ到達点に達するが、物性の差異が濃度分布に影響することは明らかである。しかしこれだけではどのパラメータの寄与が大きいのか判断することは難しい。そこで、次は岩石の密度、間隙率、および透水係数のそれぞれのパラメータについて適度な範囲で値をスweepさせてどのような曲線が描けるか検証した。その結果を図 5-8 から 5-10 に示す。検証の結果、密度では全く差が見られず、間隙率は曲線の形は多少変わったが大きな差はなく、透水係数では図 5-7 のような明らかな差が見られた。すなわち、岩石のある面が気体にさらされてその蒸発面の塩濃度が上昇する場合、その影響により形成される濃度分布は透水係数の影響を大きく受けると言える。

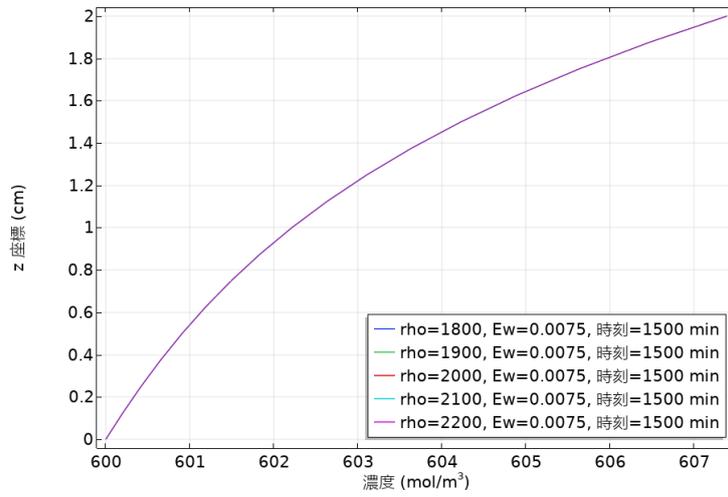


図 5-9 密度スイープ

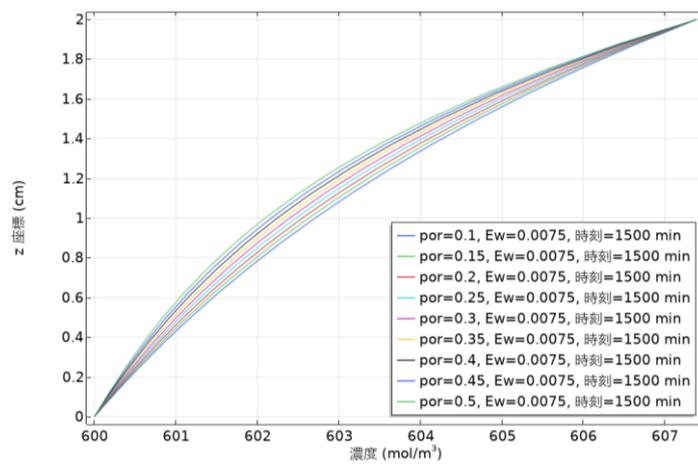


図 5-10 間隙率スイープ

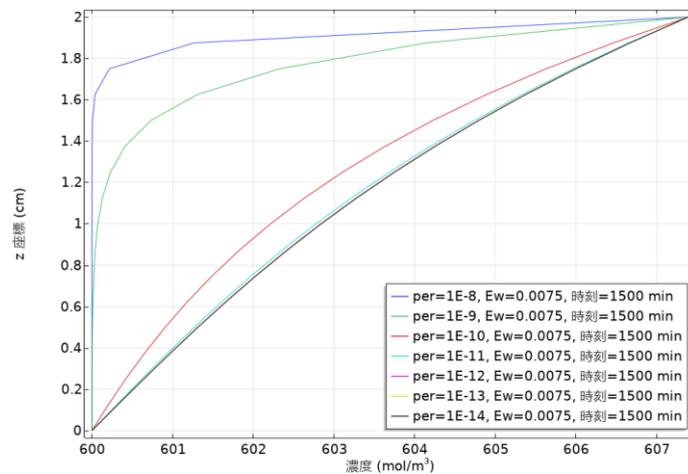


図 5-11 透水係数スイープ

また、ここまでは E_w の値を固定して議論したが、実験から E_w を得られた大田代泥岩と幌延泥岩についてはその値を利用して再現してみる。そのシミュレーション結果を図 5-11 に $z-c$ のグラフで示す。 E_w を適用したため上面濃度が時間に伴って増大する様子が現れており、二つの岩石の物性による差もこれまでの議論と矛盾がない結果となっていることが確認できた。

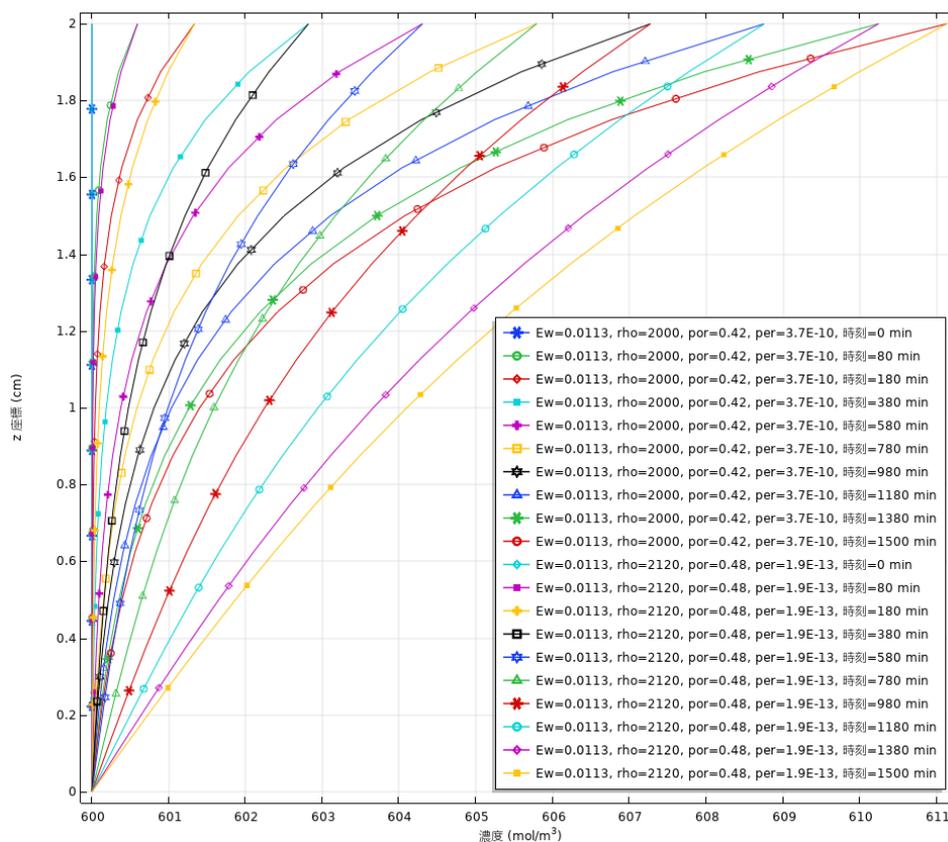


図 5-12 OM③と H⑤の再現結果

5.6. CCS スケールにおける乾燥を模擬したシミュレーション

ここまでは実験の再現をメインにして評価してきたが、本節では実際の CCS スケールで同様の現象が起きた場合にはどのような変化がみられるのかを、実験から求めた式や考え方を適用して検証する。なお、ここではダイナミックな視点で抽象的な現象を提示するに留め、詳細な議論は行わないこととする。

本実験で扱ったコアサンプルの条件や環境条件（実験の模擬シミュレーションに用いた条件）と、実際の CCS を想定した場合の解析条件を藤田ら（2017）[46]を参考にして表 5-5 にまとめる。

表 5-4 本実験と実際の CCS の解析条件

	実験条件	藤田 (2017) の解析条件
サイズ	半径 0.025 m / 厚さ 0.02 m	8000×15000×1400 m
遮蔽層	間隙率	0.48
	透水性	1.9×10^{-13} m/s
貯留層	間隙率	0.281
	透水性	7.1×10^{-9} m/s
	温度	45 °C
	圧力	11 MPa (地下 1000 m)
	圧入レート	100 万トン/年
	圧入期間	100 年

モデルは、上を遮蔽層、下を貯留層として、二層の境界に CO₂ が溜まって乾燥すなわち塩の凝集が進行していく状況を仮定する。地層の大きさおよび深さは苫小牧で行われている実証実験の萌別層を参考にしている。表は実験条件と藤田らの解析条件を比較しただけであるが、このままシミュレーションを行っても意味がないので地層条件以外はそろえるものとする。すなわち、仮定する地層の条件によって CO₂ 圧入後の塩濃度および圧力にどのような差異が見られるのかを検証する。シミュレーションを行う際の間隙率と透水係数以外の地層条件としては、遮蔽層の上部が地下 800 m、温度は一律に 40 °C とする。圧入レートは設定しないが、圧入期間は 7 年間で想定した。

地層間で起こる乾燥の状況を表すパラメータとしては、サクシオンと水の濃度減少速度係数 E_w を用いた。実験に近いサクシオン = -100 MPa および $E_w = 0.01$ に加え、乾燥速度が実験より早いことを予想して $E_w = 0.1$ 、10、100 の場合も行った。なお、右側からわずかな流れがあることを仮定して、0.6 mol/L の流入条件を設けている。

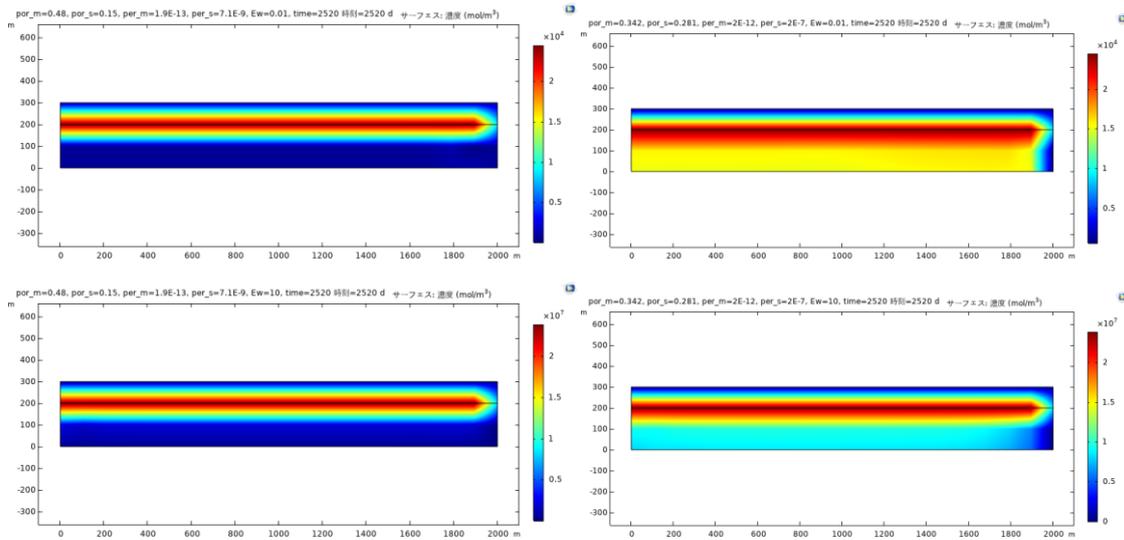


図 5-13 幌延泥岩と多胡砂岩を組み合わせた地層条件（左）と藤田らの解析条件（右）で計算した濃度分布の比較（上から $E_w = 0.01$ 、 10 ）

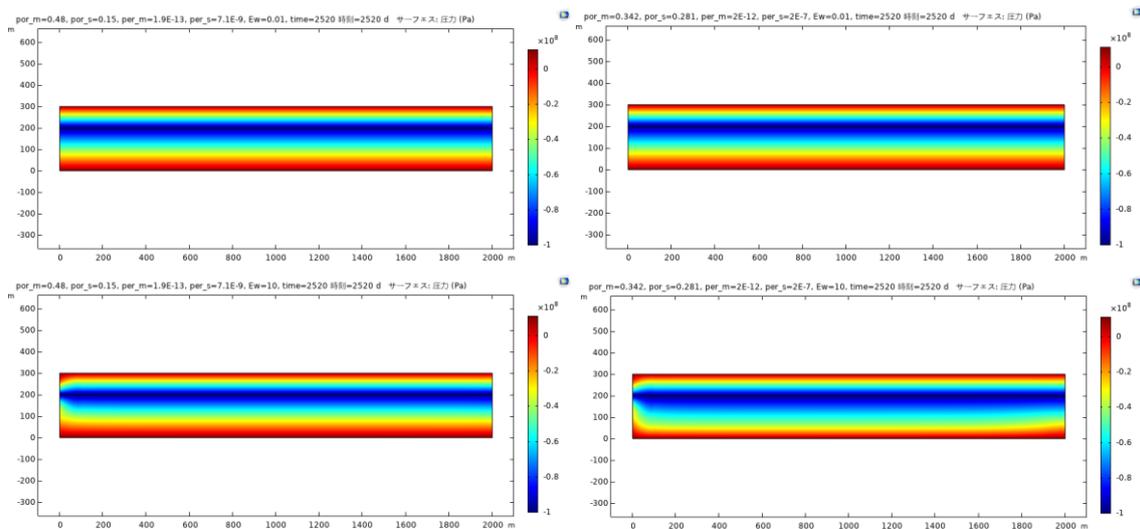


図 5-14 幌延泥岩と多胡砂岩を組み合わせた地層条件（左）と藤田らの解析条件（右）で計算した圧力分布の比較（上から $E_w = 0.01$ 、 10 ）

濃度分布から、地層の物性が濃度分布に大きな影響をもたらしていることがわかる。これは 5.5 節でも明らかになったように、地層の透水性に起因する差であると考えられる。藤田らの解析条件を代入した場合の濃度分布に関してどのような現象が起きているのかを探るために、地層の境界にサクシオンがはたらいでない場合においても計算を行った。その結果を図 5-15 および 5-16 に示す。

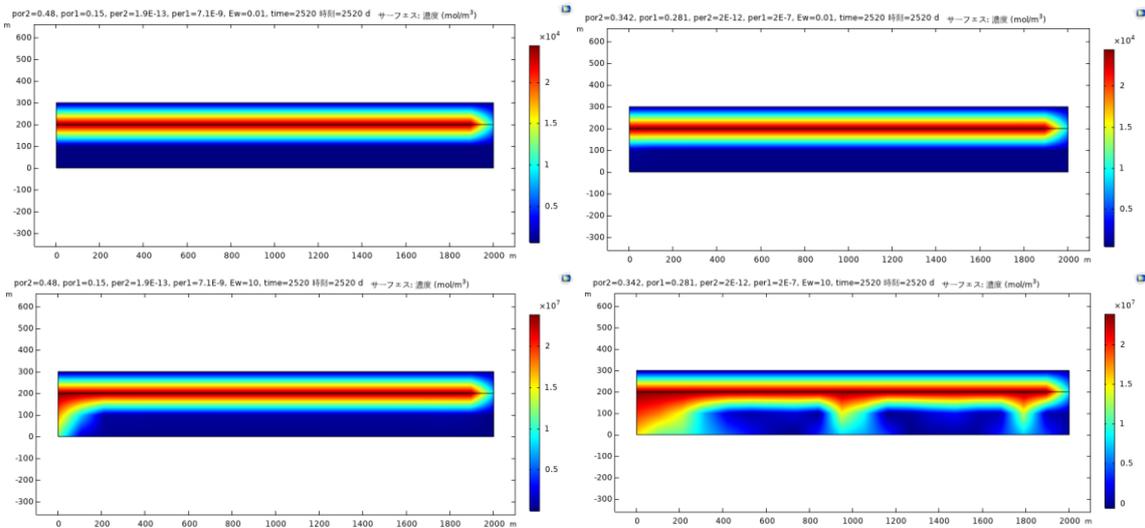


図 5-15 サクシオンなしで計算した濃度分布の比較

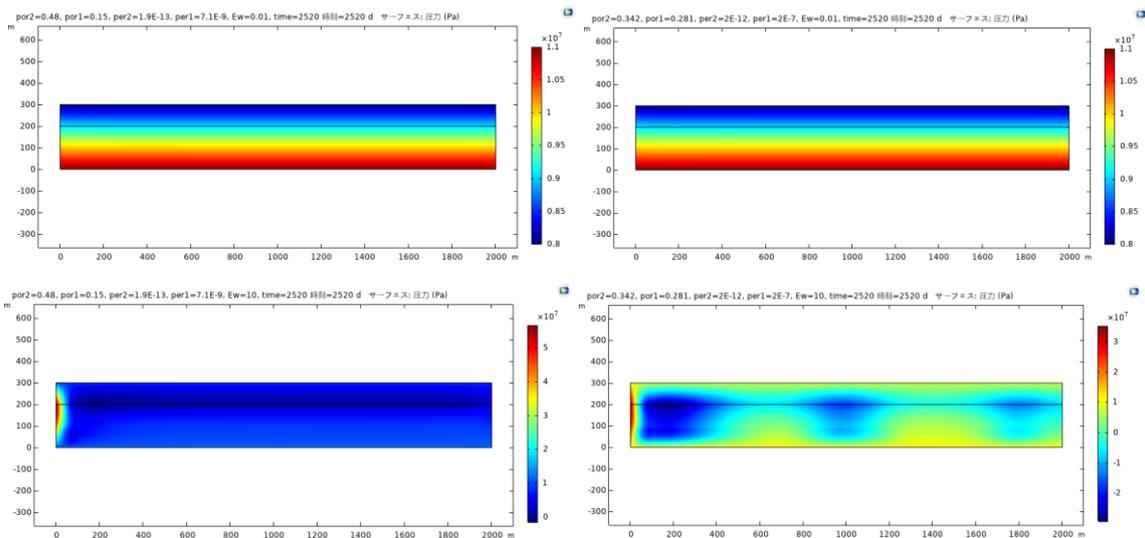


図 5-16 サクシオンなしで計算した圧力分布の比較

水分の蒸発が多くなると塩分子が凝集することで部分的に密度が高くなり、フィンガリングのような下降の流れができることが濃度分布の結果から読み取れる。これにサクシオンによる上昇流れがはたらくことで、実際には非常に複雑な流れができていることが推測される。なお蒸発速度の大きさは圧力にも大きな影響を及ぼしていることがわかり、ここでも地層の条件によって大きな差があることは明らかである。

すなわちこのシミュレーション結果は、CO₂を圧入した際の乾燥進行具合や塩の析出量がCO₂の圧入量や圧入速度などの圧入条件と地層の物性の両方に依存するため、それらの相性を精査してCCSを進める必要があることを示唆している。

6. 結論

本論文では塩水層が乾燥気体にさらされた場合の塩の析出について実験とシミュレーションを行った。それらを総括して本章にまとめる。

岩石の特性を表すパラメータ

岩石の特徴を表すパラメータとして間隙率と透水係数は基本的かつ重要な意味を持つ。本実験を行うにあたり、上総層群大田代層についてその間隙率、密度、透水係数、および水分特性曲線を明らかにしたが、これは恐らくこれまでに例のないデータであるため、地層の情報をより詳細に知る意味で本分野に貢献したと言える。

蒸気圧法

土壌やコアサンプル単体のサクションを知るには簡易的で行いやすい方法だが、本実験で行おうとしたような水分の蒸発量が多い系を模擬する場合においてはあまり向いていないと言える。しかし、一部の結果からはこの方法で相対湿度の変化と塩の析出を関連付けて考えることが可能であることが示唆された。本研究では限られた時間の中で一度の実験に数か月かけることを諦めた形となったが、吸湿剤の量や表面積について詳細に検討して実験を行えば、興味深い結果を得られることが期待できる。

塩の析出

実際の CCS で推定される温度に近い 40 °C での塩析出を観察した。塩の析出前後における水分の蒸発速度変化や残留塩水の濃度変化で岩石試料ごとに大きな差が現れることを期待したが、本実験ではそのような明らかな差異は観測できなかった。実際に地下に乾燥 CO₂ を圧入した際、本実験のような完全な乾燥状態に一気に到達するかは不明であるが、実験結果の観点からは本実験の想定する環境は実際の CCS よりも蒸発による駆動力が塩水の輸送に利いたのではないかと考えられる。実際に、シミュレーションでは気体の部分を塩濃度ゼロの純水と仮定すると、その析出面の濃度は溶解度にあたる飽和塩濃度に達していないため、シミュレーションでは蒸発の駆動力や蒸発潜熱の影響が考慮できていないことが考えられる。

しかし逆に言えば、本実験レベルの乾燥状態がもたらされた場合には塩の析出が水の蒸発に対して大きな影響を及ぼさないこともあると言える。すなわち、CCS において塩の析出は大きな障害にはならないことを示している。それと同時に良くない一面もあり、それは例えば 5.6 節のように遮蔽層と貯留層の間で激しい乾燥が起こった際に、遮蔽層で生じた析出塩の目詰まりによって遮蔽性能が向上することも可能性としてゼロではないが、そのようなポジティブな効果はあまり期待できないということである。

泥岩の半透膜性

先に述べたように、本実験では極端な乾燥状態を想定しているため、そのような環境下で化学的浸透現象を議論することは一般的とは言えない。しかし岩石試料のアニオン排除効果が発現すればそこから半透膜性の有無を推測することはできると考えた。結果は泥岩でも析出が見られたため、その理由について Bresler モデルや Marine and Fritz モデルの σ に関する式を本実験へ適用することで評価した。これらの議論の末、本研究で用いた岩石試料は空隙率が非常に大きいため反射係数も非常に小さい値を示すことがわかった。

COMSOL によるシミュレーション

COMSOL Multiphysics は非常に多くのインターフェースを持ち、それらの機能をうまく駆使することであらゆる現象を再現することができる可能性を感じた。本論文内では多孔質媒体流れと塩輸送に関するインターフェースのみを使用するに留まったが、蒸発潜熱や熱輸送などを同時に解析できればより精度の高い再現と深い理解につながると考えられる。また、本研究では媒体は常に飽和されているものとして扱ったが、実際は乾燥によって空隙ができ、それらは透水性や塩の析出に大きな影響を及ぼすと考えられるため、不飽和領域についての話を議論する必要がある。

参考文献

- [1] 全国地球温暖化防止活動推進センター. “地球温暖化の基礎知識”. JCCCA 全国地球温暖化防止推進センター. <http://www.jccca.org/global_warming/knowledge/kno02.html>, (参照 2019-1-25)
- [2] 日本 CCS 調査株式会社. “CCS のしくみ”. 日本 CCS 調査株式会社. <<http://www.japanccs.com/about/setup/index.php>>, (参照 2019-1-25)
- [3] 大熊宏. 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実証試験への適用. *Journal of MMIJ* **124**, 87-94 (2008)
- [4] 奥山康子ほか. CO₂ 帯水層貯留での「地層水」の役割とわが国での CO₂ 地化学トラッピングへの適用性. *地学雑誌* **117**, 768-781 (2008)
- [5] Rohaldin Miri and Helge Hellevang. “Salt precipitation during CO₂ storage-A review”. *International Journal of Greenhouse Control* **51**, 136-147 (2016)
- [6] Karsten Pruess and Nadja Muller. “Formation dry-out from CO₂ injection into saline aquifers : 1. Effects of solids precipitation and their mitigation”. *WATER RESOURCES RESEARCH* **45**, 1-11 (2009)
- [7] Global CCS Institute, “GLOVAL STATUS REPORT” . <<https://www.globalccsinstitute.com/resources/global-status-report/>>, (参照 2019-1-25)
- [8] 天谷尚. “油井環境における炭酸ガス腐食について” . *材料と環境* **65**, 326-332 (2016)
- [9] 地球環境産業技術研究機構. “RITE における CCS 技術の現状と課題”. CCS のあり方に向けた有識者会議資料 5. <http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/sangi/ccs_kondankai/pdf/001_05_00.pdf>, (参照 2019-1-2)
- [10] 資源エネルギー庁 (2015). “CO₂ 回収、利用に関する今後の技術開発の課題と方向性”. 次世代火力発電協議会 (第 2 回会合) 資料 1. <http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy_environment/jisedai_karyoku/pdf/002_01_00.pdf>, (参照 2019-1-25)
- [11] 環境省. “平成 26 年度環境配慮型 CCS 導入検討事業委託業務報告書 -3.CCS の円滑な導入手法の検討”. <<http://www.env.go.jp/earth/ccs/h26mat05.pdf>>, (参照 2019-1-2)
- [12] 畠山正則ほか. 連続加圧方式による保水性試験装置の開発. *応用地質技術年報* **34**, 23-54 (2015)
- [13] James A. Blatz et al. Vapour equilibrium and osmotic technique for suction control. *Geotech Geol Eng* **26**, 661-673 (2008)
- [14] 日本光合成学会. “水ポテンシャル[water potential]”. 日本光合成学会. <<http://photosyn.jp/pwiki/index.php?%E6%B0%B4%E3%83%9D%E3%83%86%E3%83%B3%E3%82%B7%E3%83%A3%E3%83%AB>>, (参照 2019-1-3)

- [15] Anh-Minh Tang and Yu-Jun Cui. “Controlling suction by vapour equilibrium technique at different temperatures, application to the determination of the water retention properties of MX 80 clay”. 1-32
- [16] Steven J. Fritz. “IDEALITY OF CLAY MEMBRANES IN OSMOTIC PROCESSES: A REVIEW”. *Clays and Clay Minerals* **34**, 214-223 (1986)
- [17] C.A.J. Appelo and Dieke postma. “Geochemistry, groundwater and pollution 2nd edition”. A.A. Balkema Publishers, Liden (2006)
- [18] A.M. Garavit et al., “Numerical modeling of chemical osmosis and ultrafiltration across clay membranes”. *Developments in Water Science*, 1-7 (2002)
- [19] 竹田幹郎ほか. “堆積岩地域における化学浸透現象の地下水流動への影響”. 地学雑誌 **122**, 192-213 (2013)
- [20] S.Bader and H.Kooi, “Modelling of solute and water transport in semi-permeable clay membranes: comparison with experiments”. *Advances in Water Resources* **28**, 203-214 (2005)
- [21] C.E.Neuzil. “Osmotic generation of ‘anomalous’ fluid pressures in geological environments, *NATURE* **403**, 182-184 (2000)
- [22] 中田弘太郎ほか. “地下水年代測定評価技術の開発（その1）－地下水年代測定のためのコア間隙水中希ガス抽出技術の確立と適用－”. *Civil Engineering Research Laboratory Rep.* **N05065**, 1-20 (2006)
- [23] 平山伸行・船戸明雄. “フローポンプ透水試験”. 応用地質技術年報 **20**, 157-162 (2000)
- [24] 亀谷裕志・中山栄樹. “岩石の新しい室内透水試験とその技術課題”. 応用地質技術年報 **24**, 1-15 (2004)
- [25] 関勝寿. “水分特性曲線の回帰プログラム SWRC Fit（1）－水分特性モデル－”. 東洋大学紀要自然科学篇 **61**, 41-65 (2017)
- [26] 矢野友久ほか. “砂質土壌の土壌水分特性曲線とその温度依存性について”. 鳥取大砂丘研報 **22**, 1-8 (1983)
- [27] 杉井俊夫ほか. “砂岩のサクシオン計測法と水分特性曲線”. 第37回地盤工学研究発表会, 1257-1258 (2002)
- [28] 井上光弘・野村安治. “砂丘砂の水分恒数と乾燥過程における土壌水分特性曲線の決定”. 砂丘研究 **30**, 15-25 (1983)
- [29] 田沢勇夫. “高精度湿度計測のための基礎知識”. <<http://www.tzwrtd.co.jp/technology/toragi/toragi0801.pdf>>, (参照日 : 2019年1月10日)
- [30] 新井親夫ほか. “低湿度を与える塩類の飽和水溶液が示す相対湿度の測定”. 化学工学論文集 **9**, 241-244 (1983)
- [31] 土井孝一郎. “湿度定点”. 計測と制御 **3**, 327-331 (1964)
- [32] 北野寛ほか. “塩類の飽和水溶液による湿度定点の実現方法”. 計測自動制御学会論文 **23**, 1246-1253 (1987)

- [33] 宇治原慶彦. “泥岩の化学的浸透現象把握に向けた室内実験・原位置試験の条件設定に関する研究”. 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)
- [34] 寺崎寛章ほか. “析出塩直接測定法による飽和チャオソイルの塩析出特性”. 水工学論文集 **53**, 511-516 (2009)
- [35] 王媛ら. “塩水飽和チャオソイルの塩析出過程と減率蒸発特性”. 水工学論文集 **54**, 391-396 (2010)
- [36] Bresler E. “Anion Exclusion and Coupling Effects in Nonsteady Transport Through Unsaturated Soils : I . Theory”. *SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA - PROCEEDINGS* **37**, 663-669 (1973)
- [37] W. D. Kemper and J. B. Rollins. “Osmotic Efficiency Coefficients Across Compacted C-lays”. *SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA – PROCEEDINGS* **30**, 529-534 (1966)
- [38] W. D. Kemper and J. P. Quirk. “Ion mobilities and electric charges of external clay surfaces inferred from potential differences and osmotic flow. *SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA – PROCEEDINGS* **36**, 426-433 (1972)
- [39] I. Wendell Marine and Steven J. Fritz. “Osmotic Model to Explain Anomalous Hydraulic Heads”. *WATER RESOURCES RESEARCH* **17**, 73-82 (1981)
- [40] 日本化学会編. “化学便覧 基礎編 改訂 5 版”. 丸善, II-4, II-151 (2004)
- [41] 佐藤努. “粘土の特性と利用”. 粘土科学 **41**, 26-33 (2001)
- [42] “4.8 イオン交換と土壌水イオンの変化”. 金沢大学の授業試料の一部 (2007)
- [43] BSI 生物化学研究所. “土壌 CEC と保肥力”. 化学肥料に関する知識. (参照 2019-1-23)
- [44] Chao HE ほか. “塩集積層を有する土壌中の散水－蒸発過程における熱・水分・塩移動”. 土木学会論文集 **747**, 15-28 (2003)
- [45] 計測エンジニアリングシステム. “COMSOL Mutiphysics”. 計測と制御と CAE ソフトウェアの計測エンジニアリング株式会社. <<https://kesco.co.jp/service/comsol/multiphysics/>>, (参照 2019-1-25)
- [46] 藤田クラウディアほか. “二酸化炭素地中貯留時の貯留槽内圧力上昇に抑制に関する数値解析検討”. 地下水学会誌 **59**, 229-237 (2017)

謝辞

本研究を進めるにあたっては多くの方々のサポートをいただきました。

特に、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻、愛知正温先生には研究を進めるにあたって多くのご指導とご助言をいただき深く感謝しております。

同環境システム学専攻、大島義人教授には副査として研究の相談に乗っていただき、多分野の知見を交えながら研究の道筋や方向性を示してくださいました。

東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻、技術専門職員の茂木勝郎氏には、本研究において不可欠であった実験器具の作製や岩石試料の準備など、多大なるご協力を賜りました。

COMSOL でのシミュレーションを行うにあたり、個人的な相談にも関わらず COMSOL の使い方のみならず実験の再現度を高めるための技術的指導をしてくださった計測エンジニアリング株式会社の橋口様と米様、および毎度対応にあたっていただいた五家様には大変感謝しております。

田中様をはじめ株式会社ダイヤコンサルタントの皆様には、本実験の岩石試料の特性を語る上で重要である X 線回折分析を、突然の依頼にも関わらず早急に対応していただきました。

また、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻博士課程、廣田翔伍氏には、実験装置の使い方や岩石に関わる知識等さまざまな助言をいただき、本研究を進めるにあたって重要な知識をいくつも学ばせていただきました。

同環境システム学専攻博士課程、志賀正茂氏には本論文を執筆するにあたり多くの助言や関連情報を提供していただき、議論にも多くの時間を割いていただきました。

日常の議論を通じて多くの知識や示唆をいただいただけでなく、充実した研究生活をともに過ごしてくださった愛知研の皆様には非常に感謝しております。

協力していただいた皆様へ心から感謝の気持ちと御礼を申し上げたく、謝辞にかえさせていただきます。