# CO2地中貯留に起因する鉱物トラップが 岩盤の力学・透水特性に与える影響

# 柏木 亮太1\*・安原 英明1・木下 尚樹1

#### 1愛媛大学大学院 理工学研究科 (〒790-8577 愛媛県松山市文京町3番) \*E-mail: kashiwagi.ryota.09@cee.ehime-u.ac.jp

近年,地球温暖化対策としてCO<sub>2</sub>地中貯留が有望視されている. 圧入されたCO<sub>2</sub>は貯留層内の岩石と反応し、カルサイト(炭酸カルシウム)などの二次鉱物となって地下固定される. その結果,圧入される貯留層の強度・変形特性,透水特性に変化をもたらすことが予想されるため,CO<sub>2</sub>圧入が貯留層に及ぼす影響を精査することが必要不可欠である. そこで,本研究ではCO<sub>2</sub>地中貯留における炭酸カルシウム析出(鉱物トラップ)を実験的に再現し,炭酸カルシウム析出前後で変形・強度特性および透水性の変化を定量的に評価した.

結果, CO2 圧入後, 貯留層の変形・強度特性は上昇し, 透水性は低下する結果が得られた.

Key Words : times, italic, 10pt, one blank line below abstract, indent if key words exceed one line

#### 1. はじめに

二酸化炭素(CO<sub>2</sub>),メタン(CH<sub>4</sub>),および一酸化 炭素 (N<sub>2</sub>O) は、熱を大気に閉じ込める働きがあること から, 温室効果ガス (Greenhouse Gas: GHG) と呼ばれ ている. 大気中にはこれらの温室効果ガスが微量に存在 し、地球全体の温度は約 15 ℃ に保たれている<sup>1)</sup>. しか し、産業革命以降、世界のエネルギー消費量が急激に増 加してきた. その結果, 大気中の CO,濃度は急激に上昇 し、温暖化現象(地球温暖化)として地球の気候に影響 を及ぼしていると考えられている<sup>2</sup>. CO,を大量に放出 するのは、火力発電所、製鉄所、セメント工場および化 学プラントなどである.このような「大規模発生源」か ら分離回収した CO,を、パイプライン等を用いて輸送し 最終的に陸域や海域にある帯水層などに圧入し長期間に わたり地下深部に固定させる技術がある. この技術は CO<sub>2</sub>地中貯留 (CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage) と 称され、大気中の温室効果ガス濃度の増加を緩和する有 効な方策として期待されている<sup>3</sup>. IPCC (気候変動に関 する政府間パネル)は2005年にまとめた報告書の中で, 2030年までの中長期的温室効果ガス排出緩和策として CCSの実施を各国に推奨しており、既に大規模な CO2地 中貯留が商業プロジェクトとして行われている4.

CO<sub>2</sub>地中貯留における貯留メカニズムとして,次の3 つが挙げられる.まず1つ目が,砂岩などの深部帯水層

(以下, 貯留層) に圧入された超臨界状態の CO,が水と の密度差で浮上し、浸透性の低い泥岩などのキャップロ ックによって遮断される物理トラップ,2つ目が,圧入 された CO,の一部が地層水に溶解する溶解トラップ,そ して3つ目が、貯留層内の岩石がCOと反応し、炭酸カ ルシウムなどの二次鉱物となって地下固定される鉱物ト ラップである<sup>5</sup>. 前述のように, 圧入された CO<sub>2</sub>は貯留 層内の岩石と反応し、炭酸カルシウムなどの二次鉱物と なって地下固定される. その結果, 圧入される貯留層の 強度・変形特性、透水特性に変化をもたらすことが予想 されるため、CO, 圧入が貯留層に及ぼす影響を精査する ことが必要不可欠である. 鉱物トラップにより, 強度・ 変形特性改善による耐震性の上昇や、透水性の低下によ る CO,トラッピング効果の上昇が期待できる. そこで, 本研究では CO,地中貯留における炭酸カルシウム析出 (鉱物トラップ)を実験的に再現し、強度・変形特性、 透水特性変化を測定することで、貯留層に及ぼす影響を 定量的に評価する.

#### 2. 実験概要

本研究では、圧力セル内に静置したベレア砂岩供試体にグラウト材を圧入し(図-1)、供試体内に炭酸カルシウムを析出させることで、CO2地中貯留における鉱物



図-1 グラウト材圧入・透水試験の模式図

トラップを実験的に再現する.本研究で実施した試験は 以下の3種類であり,それぞれ炭酸カルシウム析出前後 の供試体を用いて行った.1つ目が弾性波試験で,弾性 波速度を測定することで P 波速度の変化を,2つ目が透 水試験で透過率を測定することで透水特性の変化を,3 つ目が一軸圧縮試験で一軸圧縮強さおよび弾性係数を測 定することで強度・変形特性の変化をそれぞれ評価した. さらに,炭酸カルシウムの析出を確認するために X 線 回折分析,光学顕微鏡観察を行った.供試体の作製は, 室内用ボーリングマシンを用いて行った.ベレア砂岩を 直径 30 mm の円柱コアが堆積方向に平行になるように コアリングした.これは,グラウト材圧入に適したより 透過率の高い供試体を作製するためである.コアリング した供試体はダイヤモンドカッターで切断後,研磨機で 高さ60 mmになるように切断・整形した.

#### 3. 炭酸カルシウム析出の確認

#### (1) X線回折分析

X線回折分析は、試料に含まれている結晶質鉱物の種 類を同定する手法の一つである.粉末にした試料にX線 を照射し、X線強度のピークが発生している点のX線入 射角をみることで、構成鉱物の同定が可能である.本研 究ではX線回折法によりベレア砂岩に含まれる鉱物の定 性分析を行い、炭酸カルシウムの析出を確認した.今回 使用した供試体は、溶液未圧入供試体1本と、溶液圧入 後、炭酸カルシウム析出量が比較的多かった1本を用い た.結果を図-2に示す.グラウト圧入試験前後の結果を 比較すると、20の値が29.4°(d値3.035)のとき新しくピ ークが発生している.このピークは、炭酸カルシウム (カルサイト)を表しており、グラウト材圧入後の供試 体がカルサイトを含有していることを示している.





#### (2) 光学顕微鏡観察

本研究では、グラウト材を圧入することにより炭酸 カルシウムを析出させた供試体の断面を光学顕微鏡で観 察した. 今回使用した供試体は、溶液未圧入供試体1本 と、溶液圧入後、炭酸カルシウム析出量が比較的多かっ た1本を用いた.なお、乾燥状態で断面を観察している. 結果を図-3 に示す.未圧入供試体断面は主に石英,長 石といった比較的粒径の大きい鉱物で構成されているこ とが確認できる.一方、グラウト材を圧入した供試体断 面は、粒径の大きい鉱物以外に白色結晶質の物質が点在 していることが確認できる.X線回折分析の結果より, グラウト材圧入に起因する二次鉱物は炭酸カルシウム (カルサイト)のみであることが確認されているため, この白色鉱物が炭酸カルシウムであると考えられる. ま た,岩石構成主鉱物である石英や長石の粒径と比較して, 二次鉱物である炭酸カルシウムの粒径が小さいのは、岩 石空隙内に析出したためと想定される.

#### 4. 弾性波試験

本研究では超音波非破壊試験機(MARUI製 MIN-020-1-00)を用いてP波速度を評価する. 析出した炭酸カルシウムが空隙中を占有している割合を表す指標として,空隙占有比を次式で定義する.



図-3 光学顕微鏡観察結果: (a)溶液圧入前,(b)溶液圧入後

$$R_p = \frac{V_c}{V_v} \cdot 100 \tag{1}$$

ここで,  $R_p$ :空隙占有比 [%],  $V_c$ :析出した炭酸カルシ ウムの体積 [cm<sup>3</sup>],  $V_v$ :空隙の体積 [cm<sup>3</sup>]を示す.

なお、析出した炭酸カルシウムの体積(析出量)は グラウト材圧入前後の絶乾質量を測定することにより算 出している.また、空隙の体積はベレア砂岩の土粒子の 密度試験を行い、供試体の体積との関係から算出してい る.炭酸カルシウム析出量との関係を評価するために、 P波速度を次式で正規化する.

$$v_n = \frac{v_{pc}}{v_{pi}} \tag{2}$$

ここで, *v<sub>n</sub>*: 正規化 P 波速度 [-], *v<sub>p</sub>*: 炭酸カルシウム析 出後の弾性波速度 [km/s], *v<sub>p</sub>*: 炭酸カルシウム析出前の 初期 P 波速度 [km/s] を示す.

正規化 P 波速度と空隙占有比の関係を図-4 に示す. なお、図中の直線は実験結果を最小二乗法により直線回 帰した近似曲線を表す. 実験結果は散在しているもの の、空隙占有比に比例して P 波速度は増加していること が確認できる.図より、空隙の約5%を炭酸カルシウム が占有すると(つまり、空隙占有比5%)、P 波速度は 最大約30%増加している.



# 5. 透水試験

透水試験はグラウト圧入前後で実施し、炭酸カルシ ウムの析出による透過率の変化を評価した.透水試験に おける境界条件は、拘束圧3.0 MPa,透水圧100 kPaに設 定した.透過率の算定式を次式に示す.

$$K = \frac{\mu Q H}{A \Delta P} \tag{3}$$

ここで、 $\mu$ : 透過流体の粘性係数 [Pa·s]、Q: 流量 [m<sup>3</sup>/s]、 A: 供試体断面積 [m<sup>2</sup>]、 $\Delta P$ : 透水差圧 [Pa] を示す.

炭酸カルシウムの析出量との関係を評価するために, 透過率を次式で正規化する.

$$K_n = \frac{K}{K_i} \tag{4}$$

ここで, *K<sub>n</sub>*: 正規化透過率 [-], *K*: 炭酸カルシウム析出 後の透過率 [m<sup>2</sup>], *K<sub>i</sub>*: 炭酸カルシウム析出前の初期透過 率 [m<sup>2</sup>]を示す.

空隙占有比との関係を図-5に示す.また,図中の直線 は実験結果を最小二乗法により直線回帰した近似曲線を 表す.空隙占有比に対する透過率の変化に明瞭な関係は みられなかったが,概ね空隙占有比に比例して正規化透 過率は低下していることが確認できることから,空隙を 占有する炭酸カルシウムが岩石自体の透過率減少に影響 を及ぼす可能性があることが確認された.

一軸圧縮試験は自立する供試体に対して拘束圧が作 用しない状態で圧縮する試験である.本研究では愛媛大 学既設のサーボ式岩石力学試験装置(最大荷重:150 kN) を用いて行った.まず,乾燥状態の供試体に2軸のひず みゲージを2枚, 裏表に対になるように貼付した. 最後 にひずみゲージを貼付した供試体を試験装置に静置し、 0.10 mm/s のひずみ制御で静的に試験を実施した.一軸 圧縮試験を行い、弾性係数、一軸圧縮強さを調べること により、炭酸カルシウム析出前後の供試体の変形・強度 特性について評価する. また,供試体の飽和度によっ て一軸圧縮強さが変化することを考慮し、正確な測定値 を得るために供試体は約24時間、シリカゲルを入れた デシケータ内で乾燥させて試験を行った.本研究では、 グラウト材を圧入することにより炭酸カルシウムを析出 させた供試体で一軸圧縮試験を実施した. 使用した供試 体は、炭酸カルシウム析出量が多い供試体2本、炭酸カ ルシウム析出量が少ない2本の計4本である.また、比 較対象としてグラウト材未圧入の供試体(以下,未圧入 供試体と記述)を3本一軸圧縮試験する.一軸圧縮試験 で得られた破壊強度を一軸圧縮強さ $\sigma_{c}$ (kPa),そのと きのひずみを破壊ひずみ、応力--ひずみ曲線の原点とg。 /2の点を通る直線の傾きを割線弾性係数 Esoと表す.ま た、載荷開始直後の剛性を評価するために、原点と一軸 圧縮強さσ。の30% (3σ./10)の点を通る直線の傾きを, 割線弾性係数 E 30 と表す. 炭酸カルシウムの析出量との 関係を評価するために、一軸圧縮強さと空隙占有比の関 係を図-6 に示す. なお, 図中の実線は, 実験結果を直 線近似した結果を表す.図より,空隙の約5%を炭酸カ ルシウムが占有すると(つまり,空隙占有比5%),一 軸圧縮強さは約 10 % 増加している. 一方, 空隙占有比 1%でも一軸圧縮強さは約20%増加しており、空隙占有 比に対する一軸圧縮強さの変化率に明瞭な関係はみられ なかった. ただし、炭酸カルシウム析出により一軸圧縮 強さは増加する傾向は得られたため、空隙を占有する炭 酸カルシウムが岩石自体の強度増加に影響を及ぼすこと は確認された. さらに、割線弾性係数 E30と空隙占有比 の関係を図-7に、割線弾性係数 Esoと空隙占有比の関係 を図-8 にそれぞれ示す. なお, 図中の実線は, 実験結 果を直線近似した結果を表す.図より,空隙の約5%を 炭酸カルシウムが占有すると(つまり、空隙占有比 5%),割線弾性係数 E<sub>30</sub>は約 30%,割線弾性係数 E<sub>50</sub>は 約20%増加していることが確認できる.また、一軸圧 縮強さと空隙占有比の関係(図-6)では、空隙占有比に 対する一軸圧縮強さの変化率に明瞭な関係は確認できな かったが、弾性係数については明瞭な比例関係が得られ た.以上の結果より、炭酸カルシウム析出により一軸圧



縮強さ,割線弾性係数 E<sub>so</sub>, E<sub>so</sub>は増加することが確認さ れた.炭酸カルシウム析出による強度変化に有意な差が 確認できるが,剛性の変化については空隙占有比に対し

て正比例の関係となることが判明した.割線弾性係数 *E*<sub>30</sub>の評価結果より、炭酸カルシウム析出は特に、載荷 開始直後の剛性に大きな影響を与えることが分かった.

# 7. まとめ

本研究では、CO<sub>2</sub>地中貯留における炭酸カルシウム析 出(鉱物トラップ)を実験的に再現し、弾性波試験、透 水試験、一軸圧縮試験を行い、炭酸カルシウム析出が変 形・強度特性、透水特性に与える影響を精査した.本研 究で得られた知見を以下に示す.

- i) 弾性波試験の結果より、炭酸カルシウム析出量 (空隙占有比)に比例して P 波速度は増加する傾向 が確認された.空隙占有比 5 %で P 波速度は 30 % 増 加している.本研究で測定された空隙率と P 波速度 の関係は、過去の知見と矛盾のない調和的な結果が 得られた.
- ii) 透水試験の結果より、炭酸カルシウム析出量(空隙 占有比)に比例して透過率は概ね減少する傾向が確 認された.炭酸カルシウム析出量と透過率変化には 概ね比例的な関係を見出すことができ、炭酸カルシ ウム析出が岩石の透過率減少に影響を及ぼす可能性 があることが確認された.
- iii) 一軸圧縮試験の結果より、炭酸カルシウム析出量
   (空隙占有比)に比例して一軸圧縮強さ、割線弾性
   係数は増加する傾向が確認された.空隙占有比 5%
   のとき、一軸圧縮強さは 10%程度増加する結果が得られた.また、変形特性に着目すると、空隙占有比
   5%で割線弾性係数 E<sub>s0</sub>は 30%、割線弾性係数 E<sub>s0</sub>は
   20%増加した.空隙占有比と割線弾性係数 (E<sub>s0</sub>, E<sub>s0</sub>)には、明瞭な比例関係が確認されたが、一軸圧
   縮強さとの関係では明確な比例関係は確認されなかった.

以上の結果から、炭酸カルシウム析出に起因する変 形・強度特性(P波速度、弾性係数、一軸圧縮強さ), 透水特性(透過率)の変化を定量的に評価することがで きた.本研究の結果から、CO2地中貯留における鉱物ト ラップは、貯留層の耐震性を向上させ、CO2トラッピン グ効果を促進させると結論付けられる.今後は、炭酸カ ルシウムの空隙占有率を高めた実験を実施し、その効果 を検証する必要がある.

#### 参考文献

- 薛自求,中尾信典: CO<sub>2</sub>地中貯留-世界各国の技術動向と政 策動向および日本の課題-,地学雑誌 Journal of Geography, Vol.117, No.4, p.724, 2008.
- 2) 気候変動に関する政府間パネル(IPCC), 第4次評価報告書 (AR4), 2007.
- 3) CO<sub>2</sub>の地中貯留,世界石炭協会(WCI)・IEA 温室効果ガス R&Dプログラム,2007
- 4) 三戸彩絵子, 薛自求, 大隅多加志:二酸化炭素地中貯留に おける地球化学反応特性について --長岡実証サイトの地層 水分析例-, 地学雑誌 Journal of Geography, Vol.117, No.4, pp753-767, 2008.
- 奥山康子,佐々木宗建,村岡洋文,金子信行,徂徠正夫: CO<sub>2</sub>帯水層貯留での「地層水」の役割とわが国での CO<sub>2</sub>地 化学トラッピングへの適用性,地学雑誌 Journal of Geography, Vol.117, No.4, pp768-781, 2008.
- 6) 小川豊和,横山正利:超臨界二酸化炭素浸透実験装置の開発,大成建設技術センター報第42号,2009

# EVOLUTION OF MECHANICAL AND HYDRAULIC PROPERTIES OF ROCK INDUCED BY MINERAL TRAPPING VIA CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STORAGE

### Ryota KASHIWAGI, Hideaki YASUHARA and Naoki KINOSHITA

CCS has been expected as a countermeasure against global warming in recent years. As the injected  $CO_2$  reacts to rock minerals, it may form secondary minerals such as calcite. Therefore, it is essential to examine how the mineral trapping exerts an influence on the physical properties in the targeted reservoir because the minerals trapped within void spaces should alter the strength, deformability, and permeability of the reservoir rocks. In this study, such influence was evaluated by replicating precipitation of calcium carbonate that may occur through CCS. As a result, the change of the mechanical and hydraulic properties was significant even if the amount of calciue precipitation is relatively small.