地化学・貯留層シミュレーションによる二酸化炭素 の地化学トラッピングの検討：東京湾岸モデル

Reactive geochemical transport simulation to study geochemical
trapping of carbon dioxide: the Tokyo Bay model

戸高 法文(Norifumi TODAKA)*

奥山 康子(Yasuko OKUYAMA)**

赤坂 千寿(Chitoshi AKASAKA)*

佐々木宗建(Munetake SASAKI)**

當舎 利行(Toshiyuki TOSHA)**

Two dimensional numerical simulation was performed using reactive geochemical transport code TOUGHREACT based on the geology of the Tokyo Bay area to understand long-term geochemical evolution of aqueous and mineral phases after CO₂ injection and to elucidate key issues affecting CO₂ mineral trapping. The injected CO₂ migrates upward in the reservoir (the Umegase Formation) towards the cap rock (the Kokumoto Formation) driven by buoyant force. In the CO₂ plume, water pH drops from 7.8 (initial) to 4.9 by dissolution and dissociation of CO₂. The acidified water containing CO₂ and related species induces mineral dissolution and promotes complexing of dissolved ions, which increase the water density and cause its downward movement to the bottom of the reservoir. This process gives rise to convective mixing which further promotes CO₂ solubility trapping. In the peripheral zone of the CO₂ plume, the acidified water comes in contact with intact reservoir water, giving rise to the precipitation of calcite (and siderite, in lesser amount). The precipitation of calcite and other carbonates might form a low permeability barrier surrounding the CO₂ plume, and is expected to increase the storage security with time.

Among newly formed carbonates, calcite becomes the most dominant in a long period after injection cease. Dawsonite, which is occasionally considered to be important in trapping CO₂, is found to have limited stability that requires high CO₂ partial pressure at the conditions of saline aquifer storage. Our study also finds that the formation of dawsonite is in a close relation to the dissolution of plagioclase, and that its precipitation is strongly suppressed by the formation of kaolinite. After reviewing rates of dissolution of carbonates and feldspars, we conclude that the precipitation of dawsonite is controlled by plagioclase dissolution kinetics which determines the supply of Al as a major constituent of dawsonite. Plagioclase is a dominant clastic mineral in sandstones in geologically young formations of the Japanese Islands. Its dissolution could be a key issue in geochemical modeling of CO₂ aquifer storage.

Keywords: CO₂ geological storage, Reactive geochemical transport simulation, Geochemical trapping, Dawsonite, Plagioclase, Dissolution rate

doi: 10.2465/gkk.38.90

(平成 21 年 2 月 17 日受付, 平成 21 年 6 月 15 日受理)

* 電源開発株式会社火力エンジニアリング部, 〒104-8165 東京都中央区銀座 6-15-1

** (独)産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門, 〒305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 7

* Thermal Power Engineering Department, Electric Power Development Co., Ltd., 15-1, Ginza 6-Chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8165, Japan E-mail: norifumi_todaka@jpower.co.jp

** Institute for Geo-Resources and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan

I. はじめに

二酸化炭素対策に代表される地球温暖化ガス対策は、時間的な猶予を許されない喫緊の課題である。CO₂回収・貯留(CCS)は大気中へのCO₂排出を大幅に削減する有力なオプションとして国内外で注目を集めている。気候変動に関する政府間パネル(Intergovernmental Panel on Climate Change: IPCC)が特別号にまとめた数々のCO₂地中貯留法のうち(IPCC, 2005), CO₂が超臨界状態で存在可能な地下深部の、塩水で満たされた地層中に注入する帯水層貯留の方法は、石油・天然ガスの増進回収法や、天然ガス地下貯蔵などにより従来から蓄積されてきた技術の延長線上にあり、技術的に実現可能な方法として考えられている。帯水層貯留の場所としては、地質流体の閉じ込め構造、すなわち石油・天然ガス鉱床などの背斜構造を持つ地層(構造的帯水層)が第1の候補であり、次いでこのような構造的閉じ込め構造が明確でない一般帯水層(非構造的帯水層)が考えられる。この中で貯留可能性ポテンシャルの大きさから「一般帯水層貯留」が、わが国でのCO₂排出量削減策として有効な貯留法として注目されている。

帯水層へのCO₂地中貯留、特に一般帯水層貯留では、注入したCO₂が貯留層内を満たす深部地下水(地層水)に溶解することや、溶解の結果化学的性質を変えた地層水が貯留層岩石と化学反応して構成鉱物を溶解する、さらには大量のCO₂の存在下で安定な鉱物が生成するなどの地化学的プロセスが、CO₂の閉じ込めメカニズムとして重要と考えられている。このメカニズムを地化学トラップと称する。地化学トラップは、地中貯留システムを数100年以

上の長期のうちに安定化すると期待されるCO₂閉じ込めメカニズムである(IPCC, 2005)。

筆者らは、東京湾岸を仮想的な地中貯留モデル地点としたCO₂流体挙動の研究の一部として、ここでの地質学的・地化学的条件に基づく地化学・貯留層シミュレーションを行い、設定した条件下での地化学トラッピングの内容、具体的には、地下に圧入したCO₂の物理的・化学的挙動と鉱物固定を検討した。CO₂帯水層貯留の地化学シミュレーションでは、しばしばナトリウム炭酸塩鉱物である「ドーソン石」NaAl(OH)₂CO₃が沈澱する結果が得られるが、必ずしもフィールドで確認されておらず、ドーソン石は長期安定的にCO₂を固定できるものか否か結論が出ていないのが現状である。本研究では、モデルとした東京湾岸の地質学的・地化学的条件の下でのドーソン石の安定性を、地化学・貯留層シミュレーションの感度解析によって検討した。

本研究では、TOUGHREACT シミュレータ(Xu and Pruess, 2001; Xu *et al.*, 2006)を使用した。このシミュレータは、流体流動シミュレータ TOUGH2(Pruess *et al.*, 1999)に地化学反応解析プログラムを連成させたものである。状態方程式には、超臨界CO₂を扱うことができるECO2N モジュール(使用条件: 12 ≤ T ≤ 110 °C, P ≤ 600 bar, 塩分濃度ハライト飽和相当まで適用可能)を組み込んでいる(Pruess, 2005)。

II. 数値モデル

1. 水理地質学条件

CO₂地中貯留では、CO₂の超臨界状態を維持すること

Fig. 1. Geological cross section of the Kazusa Group in the eastern to central part of the Boso Peninsula (simplified from Suzuki *et al.*, 1995). The rectangular in the figure indicates stratigraphic position and lithologies of the modeled area.

Fig. 2. Outline of numerical CO₂ injection model.

ができる約 800 m 以深の地層が貯留の場に想定される。東京湾岸地下の相当する深度には、後期鮮新世～中期更新世の「上総層群」として知られる、厚い砂岩泥岩互層が分布している(鈴木ら, 1995)。上総層群は主にタービダイト性の砂岩泥岩互層からなり、砂岩は孔隙率・浸透率がともに高く、泥岩は浸透率が低いという(井波, 1983; 井波・星野, 1974)、地中貯留に適した物理特性を持つ。本研究では、上総層群中部の梅ヶ瀬層砂岩を貯留帯水層とし、その上位に重なる国本層の最下部泥岩をシール層としたモデル領域で仮定の CO₂ 貯留モデルを検討した(Fig. 1)。

数値計算のための圧入モデルを Figure 2 に示す。モデル範囲は、5000 m (水平) × 400 m (垂直) × 1000 m (厚み) で、垂直方向は厚さ 300 m の砂岩(貯留帯水層)の上位に厚さ 100 m の泥岩(シール層)が水平に重なる、2 次元帯水層モデルである。このモデルを、横方向 55 ブロック、縦方向 20 ブロック、合計 1100 ブロックに分割した。1 ブロックの大きさは原則として 100 m × 20 m × 1000 m の直方体としたが、CO₂ 圧入ブロック付近(X = 0–500 m)では 50 m × 20 m × 1000 m と細かく設定した。CO₂ 圧入ブロックは、Figure 2 の左端に圧入ブロックを設け、そこから CO₂ を 25 万トン/年のレートで 50 年間注入することとした(帯水層モデルの対称性から 50 万トン/年の圧入量になる)。この CO₂ 圧入量は、世界各地で行われている実用規模の地中貯留(奥山, 2009)に匹敵する。本論では詳細に言及しないが、この圧入レートで計算される貯留層内圧力上昇は、長岡実証試験(Xue *et al.*, 2006)で観測された程度であり、貯留システムの力学的安定性は保たれると考える。CO₂ 挙動およびモデル・システム内での反応の計算は、圧入中の 50 年に加え、長期の地化学的挙動を明らかにするために圧入終了後 10000 年間にわたって行った。

貯留帯水層およびシール層の水理学的条件(パラメータ)は、シール層の浸透率を除き、同じく東京湾岸をモデルと

Fig. 3. Relative permeability curve used for the simulation (Corey, 1954; van Genuchten, 1980).

した CO₂ 地中貯留研究での広域的流体流動シミュレーション(Tosha and Ishido, 2008)と共通とした。モデルの境界条件は上面および右側面を圧力一定境界(上面: 100 bar, 右側面: 塩水静水圧)とし、左側面及び下面を不透水断熱境界(閉境界)とした。系内の温度は 40 °C 一定(TOUGH2 のオプション: 温度変化なし)に設定した。孔隙率は貯留帯水層およびシール層ともに 20%, 絶対浸透率は貯留帯水層の垂直方向浸透率を $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2$, 水平方向浸透率を $5 \times 10^{-14} \text{ m}^2$, シール層の垂直方向浸透率を $1 \times 10^{-17} \text{ m}^2$, 水平方向浸透率を $1 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ と設定した。相対浸透率及び毛管圧の関数は、Figure 3 に示すように液相相対浸透率を van Genuchten の式(残留飽和度 = 0.2),

Table 1. Water chemistry used for the simulation

Component		Initial water
pH	-	7.8
Na ⁺	mg/l	5569.09
K ⁺	mg/l	271.530
Ca ²⁺	mg/l	118.650
Mg ²⁺	mg/l	127.970
Fe ²⁺	mg/l	5.350
Al ³⁺	mg/l	28.170
HCO ₃ ⁻	mg/l	1439.190
Cl ⁻	mg/l	8793.08
SO ₄ ²⁻	mg/l	15.060
SiO ₂ (aq)	mg/l	31.40

Kameido hot spring water (data from Ministry of Health, Labor and Welfare).

Depth, 1100 m; Sampling temperature, 29.5 °C.

SiO₂(aq) concentration is estimated using chalcedony geothermometer.

気相相対浸透率を Corey の式(残留飽和度=0.1), 毛管圧を van Genuchten の式(帯水層: $\Delta P_0=0.0215$ bar, シール層: $\Delta P_0=0.68$ bar)を用いた(これらの関係式については, van Genuchten, 1980 および Corey, 1954 を参照)。

2. 基本ケースの地化学条件

シミュレーションの地化学入力値として, 計算領域内の地層水および岩石の鉱物学的・地化学的データを与える必要がある。地層水化学組成として, 産業技術総合研究所の「地層水データベース」(Okuyama *et al.*, 2007)に格納された亀戸温泉温泉水の分析データを東京湾岸での代表値として使用した(Table 1)。この組成は, 東京湾岸地域の地下

800 m 以深の水質データ中, 塩分濃度が平均値に近くイオン・バランスが比較的良好なものである。

貯留層の岩石データ入力値は, 梅ヶ瀬層砂岩のモード分析に基づき, 鉱物種の構成と容量比を Table 2 のように単純化した。梅ヶ瀬層をはじめとする上総層群の砂岩は, 火山灰起源と考えられる新鮮な斜長石(An_{3.1}-92.1, 平均 58.9), 普通輝石, 斜方輝石を比較的多量に含む。このうち輝石類の大部分は普通輝石であるため, 今回のシミュレーションではディオブサイドで代表した。また斜長石は灰長石成分に富むが, TOUGHREACT の熱力学データベースに Ca 質斜長石のデータが搭載されていないため, オリゴクレスにて代表させた(Table 2)。シール層である国本層泥岩は鏡下でのモード分析が不可能であったため, X 線粉末法によって鉱物種を同定した後, 全岩分析値に粘土鉱物ノルム計算法(五十嵐, 1984)を適用し, 計算結果を鉱物容積比としてシミュレーションの入力値とした(Table 2)。

化学種のうち, 独立成分(primary species)13 成分, 独立成分から導かれる従属成分(secondary species)は 46 成分である(Table 3)。計算に用いた鉱物としては, 初期設定した岩石の構成鉱物に, CO₂ 地中貯留を対象とする他のシミュレーション研究例(例えば, Xu *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 2006)での沈殿相構成を参考に, 低温型アルバイト, カオリナイト, 黄鉄鉱, 針鉄鉱, 磁鉄鉱, ドロマイト, シデライト, マグネサイト, アンケライト, ドーソン石を加えた 19 鉱物を採用した(Table 2)。熱力学データは EQ3/6 v7.2b データベースを基に一部修正を施した Xu *et al.* (2006)を使用した。

地層水と鉱物の反応速度については, 次の一般式(Stee-

Table 2. Input petrologic data for the simulation

Minerals		Umegase Formation	Kokumoto Formation*
Quartz	SiO ₂	0.300	0.330
Oligoclase	Na ₄ CaAl ₆ Si ₁₄ O ₄₀	0.219	0.216
K-feldspar	KAlSi ₃ O ₈	0.011	-
Diopside	CaMgSi ₂ O ₆	0.030	-
Illite	K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{2.3} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂	0.085	0.158
Na-smectite	Na _{0.33} Mg _{0.33} Al _{1.67} Si _{4.00} O ₁₀ (OH) ₂	0.040	0.121
Ca-smectite	Ca _{0.165} Mg _{0.33} Al _{1.67} Si _{4.00} O ₁₀ (OH) ₂	0.040	0.121
Chlorite	Fe _{2.5} Mg _{2.5} Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	0.021	0.019
Calcite	CaCO ₃	0.001	0.042
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	-	-
Magnesite	MgCO ₃	-	-
Siderite	FeCO ₃	-	-
Ankerite	CaMg _{0.7} Fe _{0.3} (CO ₃) ₂	-	-
Dawsonite	NaAl(CO ₃)(OH) ₂	-	-
Albite-low	NaAlSi ₃ O ₈	-	-
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-	-
Goethite	FeO(OH)	-	0.053
Magnetite	Fe ₃ O ₄	0.022	-
Pyrite	FeS ₂	0.006	0.001

* Estimation by clay mineral norm calculation (Igarashi, 1984).

Table 3. Chemical species used for the simulation

Primary species: 13
H ₂ O, H ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , AlO ₂ ⁻ , Fe ²⁺ , Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , SiO ₂ (aq), O ₂ (aq)
Secondary species: 46
OH ⁻ , HAlO ₂ (aq), NaAlO ₂ (aq), Al(OH) ₂ ⁺ , AlOH ²⁺ , Al ³⁺ , CO ₂ (aq), NaHCO ₃ (aq), MgHCO ₃ ⁺ , CaHCO ₃ ⁺ , FeHCO ₃ ⁺ , CaCO ₃ (aq), CO ₃ ²⁻ , MgCO ₃ (aq), NaCO ₃ ⁻ , FeCO ₃ (aq), CaCl ⁺ , CaCl ₂ (aq), CaSO ₄ (aq), CaOH ⁺ , NaCl(aq), MgCl ⁺ , KCl(aq), FeCl ⁺ , HCl(aq), FeCl ₂ (aq), FeCl ₄ ²⁻ , FeSO ₄ (aq), FeOH ⁺ , Fe(OH) ₃ (aq), Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₄ ⁻ , FeOH ²⁺ , FeCO ₃ ⁺ , Fe ³⁺ , H ₂ (aq), KSO ₄ ⁻ , KOH(aq), MgSO ₄ (aq), NaSO ₄ ⁻ , NaHSiO ₃ (aq), NaOH(aq), HS ⁻ , H ₂ S(aq), HSO ₄ ⁻ , HSiO ₃ ⁻

ful and Lasaga, 1994) に従う。

$$r_m = \pm k_m A_m \left| \left(\frac{Q_m}{K_m} \right)^\mu - 1 \right|^n$$

ここで、 r_m は鉱物の溶解・沈殿速度 (正の場合は溶解、負の場合は沈殿)、 k_m は鉱物の反応速度定数 [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]、 A_m は鉱物の比反応表面積 ($\text{m}^2/\text{kgH}_2\text{O}$)、 Q_m は活動度積、 K_m は溶解度積である。 μ と n は実験的に決まるパラメータであり、ここでは 1 とした。この式は、鉱物の溶解・沈殿速度が反応表面積の関数であることを示す。加えて鉱物の反応速度定数には温度依存性があり、これに対しては Arrhenius の式 (Steefful and Lasaga, 1994) を適用した。基本ケース計算では、鉱物の 25 °C における反応速度定数 (k_{25}) に Xu *et al.* (2006) を採用し、反応表面積については CO₂ 圧入前の自然状態シミュレーションにて現状が再現されるように、彼らの値の 1/10 とした。

III. 基本ケースの計算結果

1. 超臨界 CO₂ の飽和度および溶存 CO₂ の分布

CO₂ 圧入停止から 10000 年後までの超臨界 CO₂ の飽和度 (岩石孔隙体積のうち超臨界 CO₂ の占める割合) および、水相に溶存する CO₂ の分布を Figure 4 に示す。超臨界 CO₂ の飽和度分布からは (Fig. 4a), 圧入ブロックを中心に上下方向に広がった CO₂ が、圧入期間程度の短時間のうちに浮力によりシール層の底面に到達し、柱状のプリュームを形成することがわかる。圧入停止後の CO₂ は同じく浮力の効果で上昇し、シール層のために上方への移動が抑えられるので、圧入点から遠ざかる方向にきのこ状に広がり、このため柱状の領域の基部では圧入停止直後よりも飽和度がやや低下する。一方、貯留層最上部のシール層底面に近い領域では、超臨界 CO₂ の高い飽和度が 1000 年以上の長期にわたって継続する。柱状領域には、計算条件として与えたとおり 10% が残留ガスとして残る。以上の圧入 CO₂ の挙動は、これまでの流動シミュレーションの結果と大きく異ならない (例えば, Ennis-King and Paterson, 2003; Xu and Pruess, 2007)。

Fig. 4. Changes in CO₂ gas saturation and dissolved CO₂ after CO₂ injection cease. The red and deep blue colors in the figure show the maximum and the minimum values: (a) red=0.54, deep blue=0.02, with complete saturation at 1.0, (b) red=0.054 mol/kg, deep blue=0.002 mol/kg.

CO₂ 圧入後 10000 年後には、プリュームの柱状部での残留ガス飽和度は 10% 以下に減少する。これは Figure 4b (CO₂ 圧入後 10000 年) に示す溶存 CO₂ 分布のように、CO₂ を溶かした地層水の密度が高くなって、下方流動 (貯留層底部では側方流動) が起こり、それに伴って CO₂ を溶かしていない新鮮な地層水が流動・混合し、残留トラップされた CO₂ の溶解が促進されることによると考えられる。Ennis-King and Paterson (2003) および Xu and Pruess (2007) は、このプロセスを “convective mixing” と呼んでいる。

さらに、柱状部に超臨界状態のまま残留する CO₂ は、この部分で後述のように方解石が沈殿して液相の溶存 CO₂ が消費されるため、補うように時間をかけて地層水に溶解していくと考えられる (Fig. 4b)。圧入した超臨界 CO₂ は 1000 年～10000 後において帯水層上面で側方に約 3000 m の広がりを示し、その飽和度は最大で 0.5 前後である。

以上を要約すると、圧入した CO₂ は数 100 年の間に急速に地層水に溶解し、その後も徐々に溶解が進行する。そして 10000 年後には、圧入量の 32% が溶解トラップされる。

2. 地層水の化学的变化と方解石の溶解・沈殿

CO₂ 圧入による地層水の pH 変化と、システム内での方解石の分布を Figure 5 に示す。圧入 CO₂ のプリュームの通過に従って、岩石空隙に残存する地層水の pH は初期値

Fig. 5. Changes in water pH and calcite abundance (in volume fraction) after CO₂ injection cease. The red and deep blue colors in the figure (a) show the minimum and the maximum pH values: red = 4.5, deep blue = 7.5, in the figure (b) the maximum and the minimum values: red = 0.0002, deep blue = -0.0003.

の7.8から著しく低下し、4.9前後となる(Fig. 5a)。酸性化した地層水のもとで、貯留帯水層を構成する鉱物の溶解が進む。顕著に溶解する鉱物はまず初生の方解石であり(Fig. 5b)、ついで長石類である。鉱物の溶解により、一度低下したpHは1000年以上経過する間に徐々に上昇していく(Fig. 5a)。計算では、この過程で地層水中のイオン濃度(Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} など)が増加するとともに、 NaHCO_3 , CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ , FeHCO_3^+ などの錯体が形成されていくことが示されている[地層水中の Ca^{2+} および SiO_2 の圧入後1000年間の分布については、奥山(2009)にて示す]。以上のプロセスが進行することで、 CO_2 溶解がさらに進み、これによって地層水の密度は上昇する。Figure 4bの10000年後の計算結果が示す貯留層内での“convective mixing”は、Xu and Pruess (2007)が議論したように、鉱物の溶解にともなう化学的变化によっても促進されることが考えられる。

CO_2 圧入が引き起こす鉱物の溶解・沈殿において、方解石の挙動は最も重要であった(Fig. 5b)。Table 2に示すように、貯留層およびシール層岩石は初期条件にて方解石を含むよう設定している。 CO_2 圧入によるプリューム内部では地層水が酸性となるため、初生方解石は溶解する。しかし、プリューム縁辺では、 CO_2 の影響を受けないバックグラウンドに比べて、圧入停止直後から方解石が沈殿していることが示された。100年までの計算結果では、特にきのこ状プリュームの柱状部前面と傘状部の下部にて、方解石の沈殿が著しい(Fig. 5b)。 CO_2 プリュームは圧入停止後1000年程度の期間は拡大を続け、この過程で一度生成した方解石が再度溶解することもあるが、フロント部分では方解石は沈殿を続けている。この部分では、カルシウムなどの金属元素を溶かした酸性の CO_2 溶解地層水と初生の性質を保つ地層水が接触し、pHや化学組成(濃度)の異なる地層水の混合によって方解石が過飽和となり沈殿すると考えられる。これは地熱地帯で認められる、酸性と中性の異種流体混合による鉱物の生成と(Todaka *et al.*, 2004)、基本的に同じメカニズムである。 CO_2 圧入から数100年後には、プリューム内部の地層水も岩石との中和反応によりpHが上昇し(Fig. 5a)、このため方解石の沈殿は全体的に進行する。方解石などの炭酸塩鉱物による鉱物トラップは1000年以降に顕著となり、10000年後に13%がトラップされる。

今回のモデルでは、シデライト、ドーソン石、アンケライトなどの炭酸塩鉱物の生成は方解石よりも著しく少量であった。各種炭酸塩の中でシデライトは、 CO_2 プリューム縁辺にて方解石とともに沈殿する傾向が特徴的に認められた。

3. ドーソン石および関連する鉱物の分布と変化

基本ケースで算出された鉱物分布のうち、方解石と同様に CO_2 固定に関係する可能性のあるナトリウム炭酸塩鉱物ドーソン石および、ドーソン石同様ナトリウムもしくは

アルミニウムを主要成分とするオリゴクレーズとカオリナイトの分布をFigure 6に示す。これら鉱物の量的変化は、 CO_2 圧入後1000年以上経過して初めて顕著になるため、1000年後(Fig. 6a)および10000年後(Fig. 6b)の分布のみを示す。

CO_2 圧入から1000年後では、ドーソン石は超臨界 CO_2 が存在する領域全体に生成している。しかし10000年後には、帯水層上面の超臨界 CO_2 の飽和度が高い部分と、さらにその上のシール層泥岩中に分布が限定される。この分布から、ドーソン石は高 CO_2 分圧の条件下のみで安定であると考えられる。ドーソン石が一度生成するものの10000年後には消失する領域は、 CO_2 プリュームの柱状部に該当する。この部分では代わってカオリナイトが顕著に沈殿する計算結果になっている(Fig. 6b)。

ドーソン石はアルミニウムを主成分とする炭酸塩であるので、その生成は斜長石やカリ長石などの珪酸塩鉱物の溶解によるアルミニウムの供給に依存する可能性がある。1000年後の鉱物分布にてオリゴクレーズは、ドーソン石の沈殿と相補的に溶解が進んでいることがわかる(Fig. 6a)。さらに10000年後には、オリゴクレーズは CO_2 プリュームの影響を受けた領域全体にて広範に溶解し、 CO_2 存在下できわめて不安定であることが示されている。ただしプリュームの影響を受けた領域の大部分にて沈殿する鉱物はカオリナイトであり(Fig. 6b)、ドーソン石は高濃度の超臨界 CO_2 に規制された分布にとどまる。

IV. ドーソン石の安定性に関する解析

1. 基本ケースでの地層水組成変化とドーソン石安定性

ナトリウム炭酸塩鉱物のドーソン石は自然界では比較的稀な鉱物であるが、 CO_2 地中貯留の条件(高 CO_2 分圧条件下)において、次式の左辺に反応が進んで新規に生成し、鉱物トラッピングに重要な役割を果たす可能性があると考えられる(Xu *et al.*, 2007)。

しかしながら、ドーソン石の生成がシミュレーションで予測されている場合でも、実際のフィールドでは存在が確認されないとの研究報告もあり(Hellevang, 2006)、ドーソン石は長期安定的に CO_2 を固定できるのか否か結論が出ていないのが現状である。

Figure 7は、ドーソン石およびその生成に関係するNa-Al鉱物の CO_2 存在下での安定関係を示す、活動度図である。本研究での初期地層水(Table 1)の組成は、アルバイトとカオリナイトの安定領域境界付近にある。基本ケースの計算によると、シミュレーション領域内の“○”および“+”の位置では、1000年後に CO_2 プリューム内部に残存する地層水がドーソン石の安定領域に入る組成となり

Fig. 6. Changes of mineral abundances (in volume fraction) after 1000 and 10000 years of shut-in following 50 years of CO₂ injection. Open circle and plus symbol indicate the positions carried out the analysis of formation water shown in Figure 7. The red and deep blue colors in the figure show the maximum and the minimum values: red = 0.00045, deep blue = 0.00005 (dawsonite), red = 0.011, deep blue = 0.001 (kaolinite), red = 0, deep blue = -0.002 (oligoclase), red = 0.54, deep blue = 0.02 (gas saturation).

(Fig. 7), ドーソン石が生成しやすくなると考えられる。このうち“○”位置の地層水は、1000年後時点の組成から時間とともにさらに Na^+/H^+ 比が上昇する方向に変化し(Fig. 7: 10000年後と記す“○”), ドーソン石が引き続き安定に存在すると考えられる。Figure 6に示すように, “○”位置には10000年後でも超臨界CO₂が高濃度で存在している。一方超臨界CO₂が減少する領域(Fig. 6b: ガス飽和度分布図中の“+”位置)での残存地層水組成は, Na^+/H^+ 比があまり変化しないまま f_{CO_2} が減少する方向に組成変化し(Fig. 7: 10000年後と記す“+”), カオリナイトの安定領域に入る。基本ケースでのドーソン石とカオリナイトの分布は, 地層水組成の計算結果と活動度図に基づく検討結果と調和的である(Fig. 6)。この計算結果は, 東京湾岸の地質・地化学条件下では, CO₂プリュームの影響を受けた領域でも長期的にはドーソン石が不安定な環境となることを示唆する。

2. 斜長石の溶解速度の影響に関する感度解析

基本ケース計算の鉱物分布から, ドーソン石の生成に斜長石の溶解が密接に関係することが示唆される。ドーソン石の生成に対する斜長石の溶解速度の影響を検討するため

Fig. 7. Activity-fugacity diagram showing the stability fields of albite, kaolinite and dawsonite. Initial water and altered waters after 1000 and 10000 years are plotted based on chemical compositions at two points shown by open circle and plus symbol in Figure 6.

Fig. 8. Changes of oligoclase and dawsonite abundances (in volume fraction) after 10000 years of shut-in following 50 years of CO₂ injection. Dissolution rate of oligoclase is one order lower than that of the base case. The red and deep blue colors in the figure show the maximum and the minimum values: red = 0, deep blue = -0.002 (oligoclase), red = 0.00045, deep blue = 0.00005 (dawsonite).

に、感度解析を行った。基本ケースに対して変更したパラメータは、本研究にて斜長石の代表としたオリゴクレースの反応速度定数のみであり、上述の基本ケースの1/10に設定した。10000年後のオリゴクレーズとドーソン石の変化量をFigure 8に示す。Figure 6の基本ケースと比較すると、オリゴクレーズの溶解が遅れ、かなりの量が残存する結果になっている。ドーソン石の分布傾向は変わらないが、貯留帯水層上部およびシール層内でのドーソン石生成量は減少する。一方貯留層中～下部では、ドーソン石は溶解途中で残存する結果となった。この結果は、オリゴクレーズの溶解が遅れると、ドーソン石の生成・消滅が遅れることを明確に示す。

ドーソン石とオリゴクレーズの主要構成成分を比較すると、両者の間でナトリウムとアルミニウムが共通し、ドーソン石の生成はこの2成分の供給に規制される可能性が高い。しかしナトリウムは地層水にもっとも大量に存在する陽イオンであるため(Table 1)、この成分が規制するとは考えにくい。したがって、ドーソン石の生成はアルミニウムの供給に規制されると考えられる。アルミニウムは斜長石のみならず、カリ長石、雲母、緑泥石、角閃石など多様な珪酸塩鉱物の主要構成成分である。経験的にこれら鉱物、特に長石類は、砂岩の碎屑粒子として広く含まれることが知られている。貯留CO₂の鉱物固定におけるドーソン石の生成を議論するためには、斜長石に代表されるアルミノ珪酸塩鉱物について確度の高い溶解速度定数が必要といえる。

V. 議 論

1. CO₂ 地中貯留における地化学トラップの効果

CO₂ 地中貯留の研究では、貯留の長期安定性予測の目的で、CO₂ 流体流動に加えて地化学的挙動のシミュレーションがしばしば試みられる(IPCC, 2005)。本研究は、わが国有数のCO₂ 排出地域である東京湾岸の地質学的・地化学的条件を基にモデルを構築し、地化学・貯留層シミュレーションを行ったものである。

基本ケースの計算結果では、系内にとどまったCO₂ は、事前に予想されるように貯留帯水層を満たす地層水に

溶解し、地層水を酸性化させるとともに貯留層を構成する岩石と反応して金属元素を溶解し、地化学的性質を変えていった。CO₂ を溶解した地層水は密度の増加により、“convective mixing” (Ennis-King and Paterson, 2003; Xu and Pruess, 2007)を起こすことを再現することができた。貯留層内を流動するCO₂ プリュームの縁辺では、カルシウムや鉄などの金属元素を溶かした酸性のCO₂ 溶解地層水と初生的性質を保つ地層水が接触し、地化学的性質(pHや化学組成)の異なる2種類の地層水の混合によって炭酸塩鉱物が過飽和となり、沈殿するという結果を得た。プリュームの拡大期には一度生成した炭酸塩が再び溶解されることもあるが、CO₂ 圧入終了後にプリュームの拡大が止まると、それは外縁から炭酸塩鉱物の殻に覆われるように変化していくことになる。このように、CO₂ 地中貯留によって生成した炭酸塩鉱物は自己シールの的に生成し、CO₂ プリュームの縁辺の浸透率を低下させるものと考えられる。この炭酸塩鉱物は大部分が方解石で、少量のシデライトが伴われた。

2. CO₂ 地中貯留システムでのドーソン石の安定性

ナトリウム炭酸塩鉱物のドーソン石は自然界では比較的稀な鉱物であるが、CO₂ 地中貯留の高CO₂ 分圧条件下では、CO₂ 固定相として重要な役割を果たす可能性があるとの議論がある(例えば、Xu and Pruess, 2007)。しかしドーソン石の熱力学パラメータはまだ十分な精度で得られておらず、また天然でのドーソン石の産出例も少ないことから、この鉱物が長期安定的にCO₂ を固定できるのか否か結論が出ていないのが現状である。本研究の地化学シミュレーションでは、ドーソン石は生成するものの、長期(数1000年以上)のうちにはその分布が超臨界CO₂ の分布に規制されて局在化することが分かった。また、ドーソン石の生成は斜長石(本研究ではオリゴクレーズ)の溶解と密接に関係する一方、カオリナイトの生成と背反的である結果になった。両鉱物および超臨界CO₂ の分布は、ドーソン石が高CO₂ 分圧の条件下のみで安定であることを示すとともに、活動度図から予測されるそれぞれの鉱物の安定領域がCO₂ 流体流動場での動的効果により系内の異なる場所で達成されることを明確に示すものである。

また、ドーソン石の生成は斜長石の溶解と密接に関係し、アルミノ珪酸塩鉱物の溶解によって供給されるアルミニウムがその生成の鍵となることが示唆された。Moore *et al.* (2005)は、Springerville-St. Johns(アメリカ合衆国、アリゾナ州-ニューメキシコ州境界付近)のペルム紀シルト岩において、斜長石およびカリ長石の溶解箇所ですドーソン石が生成していることを報告している。このようなドーソン石の産状は、本研究の地化学・貯留層シミュレーションにもとづく予想と調和的である。

ドーソン石の反応速度定数(k_{25})は、Hellevang *et al.* (2005)の実験研究では、 $3.5 < \text{pH} < 8.6$ の範囲において $1.58 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ とされる。これに対して斜長石やカリ長石などの代表的アルミノ珪酸塩鉱物の反応速度は、ドーソン石より数オーダー遅い(徂徠, 2008; Sorai *et al.*, 2008)。基本ケースの計算での鉱物分布は斜長石とドーソン石の消長関係が相補的であることを示すが、溶解速度の著しい違いから、斜長石の溶解がドーソン石沈殿を律速する可能性は高いと考えられる。

CO₂の鉱物固定では、成分を供給する鉱物の溶解速度論だけではなく、CO₂固定鉱物の沈殿に関する速度論が同様に重要なもの言うまでもない。しかし、沈殿形成の速度論が実験的に困難なのは、多様な種類の鉱物に共通した課題でもある。動的過程を再現計算するシミュレーションの信頼性向上のためには、鉱物の溶解に関する実験研究(例えば、徂徠ら, 2009)に加え、ナチュラール・アナログ研究を組み合わせ、各種の速度定数の精度を上げるさらなる研究が必要であると考えられる。

VI. 結 論

東京湾岸の地下地質条件と地化学条件をモデル化して、圧入したCO₂の地化学的な長期挙動を検討するために、TOUGHREACT シミュレータによるCO₂地中貯留に対応する地化学・貯留層シミュレーションを実施した。この研究の結果、次のような知見が得られ、課題が明らかになった。

(1) 貯留層に圧入された超臨界CO₂は、浮力により帯水層上面に上昇し、シール層で上方移動を押さえられ側方に流動して、きのこ状のプルームを形成する。CO₂が溶解した地層水は、pHが初期値の7.8から4.9前後に低下する。CO₂と鉱物の溶解により地層水は密度が増大し、この結果、“convective mixing”が起きると予想される。このプロセスによりCO₂の溶解トラッピングが促進されると考えられる。

(2) CO₂溶解により酸性になったプルーム内の地層水は、方解石や斜長石などの鉱物を溶解して各種溶存成分の濃度が増加する。一方、プルームの縁辺部(特に傘状直下)では、方解石やシデライトが自己シールの沈殿する。鉱物固定が顕著となるのは、圧入終了後長時間(1000年以上)経過後である。

(3) 本地質・地化学条件のモデルでは、圧入したCO₂は、数100年で急速に地層水に溶解し、その後徐々に溶解が進行し、10000年後に圧入CO₂量の32%が溶解トラップされる。鉱物トラップは1000年以降に顕著となり、10000年後に13%が固定化される。方解石は炭酸塩鉱物の中で最も沈殿量が大きく、CO₂は主に方解石によって固定化されると考えられる。

(4) ドーソン石の沈殿は斜長石を代表とする珪酸塩鉱物の溶解に関係し、超長期的にはカオリナイトの沈殿箇所にはドーソン石は沈殿しにくい傾向がみられる。ドーソン石の時間的分布は、斜長石の反応速度定数(k_{25})によって異なり、斜長石の溶解によって供給されるアルミニウム量やCO₂の分圧が影響すると考えられる。

(5) CO₂地中貯留における地化学トラッピングのより確からしい状況を把握するためには、各種速度論パラメータの精査が今後の大きな課題といえる。特に、貯留層砂岩にて重要な斜長石、なかでもCa質斜長石の溶解と、ドーソン石や方解石など炭酸塩鉱物の沈殿形成の速度論の研究には、重点的に取り組むべきである。

謝 辞 本研究は、平成17年度～平成19年度に(株)産業技術総合研究所が(財)地球環境産業技術研究機構からの受託研究「高精度地中挙動予測手法の研究」において実施してきた、一般帯水層を対象としたCO₂地中貯留の研究成果の一部である。受託研究実施を支援いただいた(財)地球環境産業技術研究機構に感謝する。産業総合研究所の石戸経士博士には、本論文を査読いただき、貴重なご意見をいただいた。また、産業技術総合研究所の徂徠正夫博士ならびにローレンス・バークレイ国立研究所のTianfu Xu博士には、取りまとめにあたってご助言を賜った。さらに、電源開発(株)の中西繁隆氏、阿島秀司氏にはシミュレーションの実施にあたって多大な協力を頂いた。これらの方々に感謝いたします。

引用文献

- Corey, A.T. (1954): The interrelation between gas and oil relative permeabilities. *Producers Monthly*, 38–41.
- Ennis-King, J.P. and Paterson, L. (2003): Role of convective mixing in the long-term storage of carbon dioxide in deep saline formations. Presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 5–8 October 2003, SPE paper no. 84344.
- Hellevang, H. (2006): Interactions between CO₂, saline water and minerals during geological storage of CO₂. The degree philosophiae doctor, University of Bergen, Norway.
- Hellevang, H., Aagaard, P., Oelkers, E.H. and Kvamme, B. (2005): Can dawsonite permanently trap CO₂? *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8281–8287.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (2005): Special report on carbon dioxide capture and storage. Contribution of Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Metz, B., Davidson, O., Coninck, H., Loos, M. and

- Meyer, L., Eds.). pp. 431, Cambridge University Press, Cambridge, U.K. and New York, N.Y., U.S.A.
- 五十嵐俊夫(1984): 粘土質試料のノルム計算(N88 Basic プログラム). 地質ニュース, **353**, 37-47.
- 井波和夫(1983): 房総半島上総層群泥岩の圧密について. 地調月報, **34**, 207-216.
- 井波和夫, 星野一男(1974): 堆積岩の圧縮率と圧密について. 石技協誌, **45**, 149-158.
- Moore, J., Adams, M., Allis, R. and Lutz, S. (2005): Mineralogical and geochemical consequences of the long term presence of CO₂ in natural reservoirs: An example from the Springerville-St. Johns field, Arizona and New Mexico, USA, *Chem. Geol.*, **217**, 365-385.
- 奥山康子(2009): 特集号「岩石-水相互作用から見る二酸化炭素地中貯留」緒言. 岩石鉱物科学, **38**, 81-89.
- Okuyama, Y., Sasaki, M., Sorai, M., Kaneko, N., Muraoka, H., Yanagisawa, N. and Tosha, T. (2007): Formation-water database on saline aquifers in Japan: Toward geochemical modeling in underground sequestration of CO₂. In Proc. 12th Water-Rock interaction (Bullen, T. and Wang, Z. Eds.). **1**, 633-636.
- Pruess, K., Oldenburge, C. and Moridis, G. (1999): TOUGH2 user's guide, Version 2.0, Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-43134, Berkeley, California, November 1999, pp.198.
- Pruess, K. (2005): ECO2N: A TOUGH2 Fluid Property Module for Mixtures of Water, NaCl, and CO₂. Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-57952, Berkeley, California, August 2005, pp. 66.
- 徂徠正夫(2008): CO₂ 地中貯留に関連した水-岩石相互作用の研究の現状と速度論的アプローチの展望. 地学雑誌, **117**, 782-796.
- 徂徠正夫, 佐々木宗建, 奥山康子(2009): CO₂ 地中貯留における灰長石溶解プロセスの速度論的考察. 岩石鉱物科学, **38**, 101-110.
- Sorai, M., Sasaki, M., Okuyama, Y. and Tosha, T. (2008): Dissolution kinetics of Ca-rich feldspar under supercritical CO₂-water system. Abstr. 33rd IGC, COC02610L, Oslo (Norway).
- Steefel, C.I., and Lasaga, A.C. (1994): A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with applications to reactive flow in single phase hydrothermal system. *Amer. J. Sci.*, **294**, 529-592.
- 鈴木尉元, 小玉喜三郎, 三梨 昂, 岡 重文, 卜部厚志, 遠藤毅, 堀口万吉, 江藤哲人, 菊地隆男, 山内靖喜, 中嶋輝允, 徳橋秀一, 楡井 久, 原 雄, 中山俊雄, 那須紀幸, 加賀美英雄, 木村政昭, 本座栄一(1995): 特殊地質図「東京湾とその周辺の地質(第2版)」および同説明書. 地質調査所, pp. 109.
- Todaka, N., Akasaka, C., Xu, T. and Pruess, K. (2004): Reactive geothermal transport simulations to study the formation mechanism of an impermeable barrier between acidic and neutral fluid zones in the Onikobe Geothermal Field, Japan. *J. Geophys. Res.*, **109**, B05209, doi: 10.1029/2003JB002792.
- Tosha, T. and Ishido, T. (2008): A sensitivity analysis of the hydrological parameters in the CO₂ geological storage. 33rd IGC, Oslo, Norway, COC02607L.
- van Genuchten, M. T. (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **44**, 892-898.
- Xu, T. and Pruess, K. (2001): Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rocks: 1 Methodology. *Amer. J. Sci.* **301**, 16-33.
- Xu, T. and Pruess, K. (2007): Mineral Dissolution, Enhanced CO₂ Solubility Trapping and Convective Mixing. AGU Fall Meeting, H13F-1647.
- Xu, T., Apps, J. A. and Pruess, K. (2004): Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifer. *Appl. Geochem.* **19**, 917-936.
- Xu, T., Apps, J. A., Pruess, K. and Yamamoto, H. (2007): Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO₂ with H₂S and SO₂ in a sandstone formation. *Geochem. Geol.* **242**, 319-346.
- Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N. and Pruess, K. (2006): TOUGHREACT: a simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media. *Comput. Geosci.* **32**, 145-165.
- Xue, Z., Tanase, D. and Watanabe, J. (2006): Estimation of CO₂ saturation from time-laps CO₂ well logging in an onshore aquifer, Nagaoka, Japan. *Explor. Geophys.*, **37**, 19-29.