ジオリアクターによる CO₂ 固定化試験： 雄勝高温岩体での原位置試験

CO₂ sequestration into hydrothermal system at Ogachi HDR site

上田 晃 (Akira UEDA)¹ 黒田 佳宏 (Yoshihiro KURODA)¹
山田 達也 (Tatsuya YAMADA)¹ 加藤 耕一 (Kouichi KATO)^{2, 3, 8}
矢島 達哉 (Tatsuya YAJIMA)^{2, 8} 佐藤 久夫 (Hisao SATOH)²
杉山 和稔 (Kazutoshi SUGIYAMA)³ 小澤 晃子 (Akiko OZAWA)³
小田島吉次 (Yoshitsugu ODASHIMA)³ 海江田秀志 (Hideshi KAIEDA)⁴
伊藤 久敏 (Hisatoshi ITO)⁴ 窪田 健二 (Kenji KUBOTA)⁴
戸高 法文 (Norifumi TODAKA)⁵ 阿島 秀司 (Shuji AJIMA)⁵
佐藤 龍也 (Tatsuya SATO)⁶ 鍛冶 義和 (Yoshikazu KAJI)⁷
大隅多加志 (Takashi OHSUMI)^{4, 8} 若濱 洋 (Hiroshi WAKAHAMA)⁸
三戸彩絵子 (Saeko MITO)⁸

Field experiments of CO₂ sequestration into the Ogachi hot dry rock (HDR; the temperature is 200 °C) site were performed to investigate mineralization of a part of CO₂ as carbonates through interaction with rocks (Georeactor; Ca extraction from rocks and carbonate fixation). In 2007, carbonated water (1 wt% CO₂; river water with dry ice) with several tracers was directly injected into well OGC-2, Test #1 (from September 2nd to 9th) and Test #2 (from September 11th to 16th). During the Test #2 experiment, additional river water was injected into well OGC-1, 100 m apart from well OGC-2, at 2 days after the injection of CO₂ water into well OGC-2 so as to push back carbonated water around this well. Water samples were collected at the depth of ~850 m by a sampler (500 ml in volume) and monitored for their chemical and isotopic compositions. The CO₂ concentrations in fluids collected decreased with duration time and were almost 2/3 of the expected concentration from tracer concentrations. This means that CO₂ injected into well OGC-2 can be removed from fluid by carbonate fixation.

During the field experiments, dissolution or precipitation rates of calcite were determined by using a technique of “in situ observation of crystallization”. Calcite crystals covered with Au film were held in a crystal cell and set in a crystal sonde. The crystal sonde was filled with He gas under a certain pressure and then put into well OGC-2. The fluid at depth of ~850 m is introduced into the sonde and calcite can start to react with them. After 1 hour, the sonde was recovered to the surface, where the fluid in the sonde is pushed to outside by He gas. The recovered calcite crystal is analyzed for the dissolution or precipitation rates by a newly developed phase shift interferometer. The “in situ analyses” show that calcite precipitation was observed within 2 days after the injection. This probably indicates that the most of CO₂ injected has been fixed as carbonate, supporting our idea that HDR system can be useful for CO₂ sequestration from inland emission sources.

Keywords: Georeactor, CO₂, Mineralization, Calcite, Ogachi, Sonde

I. はじめに

国内の年間発電量は、2005年時点で9889億kWhであり、2015年までの増加率は年0.76% (75億kWh=860MW)と見込まれている [㈱エネルギー総合工学研究所, 2009]。ここで、我が国の地熱発電量は、国内消費電力の0.3%程

度をまかなっているが、その資源量は少なくとも10%程度はあると評価されている。今後のエネルギー開発は、CO₂を排出しない、あるいは抑制した発電方式が求められている。仮に1000MWの発電を行った場合のCO₂排出量は、石炭火力発電では、約900万トンCO₂/年、LNG複合火力発電では、500万トン/年になり、地熱発電でま

かなった場合には、数 10 万トンになり [姉エネルギー総合工学研究所, 2009], CO₂ 排出量削減が期待される。

現在の地熱発電方式は、地下数 km より得られた高温の二相流体(蒸気と熱水)をセパレータで分離し、分離後の蒸気を用いてタービンを回転させて発電している。発電後の蒸気中のガス成分(CO₂ など)は大気に放出され、蒸気は凝縮水(復水)となり、熱水と共に還元井を通して、地下へ還元されている。今後、地熱発電量が増加するためには、地熱流体と共に地上に湧出した CO₂ を地下へ還元し、固定化(鉱物化)する必要がある。その量は、地熱流体中の CO₂ 濃度にもよるが 10~50 MW 級の発電所で、数千トン~数万トン/年・箇所と試算される。このため、地熱発電量が先述の国内消費量の 10% まで到達するためには、固定化すべき CO₂ 量は 100 万トン/年にも及ぶ。

現在、発電所や工場から排出される二酸化炭素(CO₂)を、高濃度に濃集・回収し、超臨界状態にして堆積岩地域へ貯留するいわゆる「CO₂ 帯水層貯留」技術が、実用化を目指し世界的に研究開発されている(例えば, Holloway, 1996; Gale, 2004; IPCC, 2005)。帯水層貯留の対象となる地層は、深度 1000 m 程度に位置し、多くの場合背斜構造など流体をトラップする構造を持つもので、代表的なのが石油や天然ガスを採掘した後の枯渇した構造である。帯水層貯留での温度は 40~80 °C 程度の低温であるため、地下に注入された CO₂ は、一部が水に溶解し、ごく一部は鉱物(方解石など)として固定化されるものの、大部分はそのままの形(超臨界状態)で長期間存在すると考えられる(例えば, IPCC, 2005; Mito *et al.*, 2008; 戸高ら, 2009)。

CO₂ 鉱物化の発展的形態として、火山国である我が国の特徴を活かし、地下の熱エネルギーを利用して、注入された CO₂ を岩石との反応によって炭酸塩鉱物として鉱物固定化する方策(ジオリアクター)が、地球温暖化対策の 1 つとして提唱されている(例えば, 上田, 2009)。この技術の適用対象は 2 種類考えられ、その 1 つは小規模~中規模

排出源、特にセメント工場などの内陸に分散する排出源である。2 つ目の対象は、ゼロエミッション型地熱発電(バイナリー発電など)である。CO₂ の地下への注入方法は、アミン吸収法などで濃縮された排ガス中の CO₂ を超臨界状態にして地下へ圧入するか、あるいは排ガスを水と接触させて CO₂ を溶解し、地下へ注入するケースを想定している。ゼロエミッション型地熱発電では、大量の CO₂ を地下へ再注入することになり、還元井近傍での炭酸塩鉱物の沈殿によるレザーバの透水性低下が懸念される。このため、いかなる条件にて炭酸塩鉱物の沈殿を制御できるかを検討することも、ジオリアクター研究の目的の 1 つとなっている。

我々は、秋田県南部、雄勝高温岩体でのジオリアクター原位置試験をすすめて来た。この研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「地中高温環境利用 CO₂ 固定化技術に関する先導研究」(平成 14~16 年度)により、開始された。この研究において、CO₂ の溶解水(以下、CO₂ 水)を高温岩体に注入することにより、岩石からの Ca の溶脱など、CO₂ 固定につながる諸現象を確認することができた(Kato *et al.*, 2003; 上田ら, 2004, Ueda *et al.*, 2004, 2005a; 伊藤ら, 2004; Metcalfe *et al.*, 2006)。本稿は、NEDO 先導研究に引き続く地球環境産業技術研究機構(RITE)「プログラム方式二酸化炭素固定化・有効利用技術開発・基盤技術研究; ジオリアクターによる排ガス中 CO₂ の地中直接固定化技術開発」(平成 18~20 年度)の成果(小澤ら, 2006; 加藤ら, 2006; 矢島ら, 2006; 佐藤龍也ら, 2007; 戸高ら, 2007; Wakahama *et al.*, 2009)をまとめたものである。この研究プログラムによる原位置試験によって、方解石の沈殿、すなわちジオリアクターによる CO₂ 固定化が初めて確認された。

doi : 10.2465/gkk.38.220

(平成 21 年 1 月 28 日受付, 平成 21 年 8 月 24 日受理)

¹ 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C1-2-155

² 三菱マテリアル(株)地下環境システム部 〒330-8508 さいたま市大宮区北袋町1-297

³ 三菱マテリアルテクノ(株)資源・エネルギー事業部 〒102-8205 東京都千代田区九段北1-14-16

⁴ 電力中央研究所地球工学研究所 〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子1646

⁵ 電源開発(株)火力エンジニアリング部 〒104-8165 東京都中央区銀座6-15-1

⁶ 地熱技術開発(株)技術部 〒104-0033 東京都中央区新川1-22-4

⁷ 中央開発(株)ソリューション本部 〒332-0034 埼玉県川口市西青木3-4-2

⁸ (株)地球環境産業技術研究機構 CO₂ 貯留研究グループ 〒619-0292 京都府木津川市木津川台9-2

¹ Department of Civil and Earth Resources Engineering, Kyoto University, C1-2-155, Kyotodaigaku- Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8540, Japan E-mail: a-ueda@earth.kumst.kyoto-u.ac.jp

² Mitsubishi Materials Corp., 1-297 Kitabukuro, Omiya-ku, Saitama 330-8508, Japan

³ Mitsubishi Materials Techno Corp., 1-14-16 Kudan-kita, Chiyoda-ku, Tokyou 102-8205, Japan

⁴ Central Research Institute of the Electric Power Industry, 1646 Abiko, Abiko-city, Chiba 270-1194, Japan

⁵ Electric Power Development Co. Ltd., 6-15-1 Ginza, Chuo-ku, Tokyo 104-8165, Japan

⁶ Geothermal Energy Research & Development Co. Ltd., 1-22-4 Shinkawa, Chuo-ku, Tokyo 104-0033, Japan

⁷ Chuo Kaihatsu Corp., 3-4-2 Nishi-aoki, Kawaguchi-city, Saitama 332-0035, Japan

⁸ Research Institute of Innovative Technology for the Earth, 9-2 Kizugawadai, Kizugawa-city, Kyoto 619-0292, Japan

II. 雄勝試験場とCO₂固定化試験内容

1. 雄勝試験場の概要

原位置試験は、秋田県湯沢市にある(財)電力中央研究所所有の雄勝試験場で行った(Fig. 1)。この試験場では、同研究所が長年にわたって高温岩体発電システムのための熱抽出試験を行っており、地下地質が詳細に判明している(Kaieda *et al.*, 1993; 木方・Mambo, 1997; 海江田ら, 2000)。また熱抽出のため、水圧破碎により人工的に深度700 mと1100 m付近に断裂が形成され、CO₂固定化のための地下流体循環試験に適した地下環境が達成されていると考えられる。

雄勝試験場地域は、先第三紀の花崗岩類・結晶片岩類などを基盤岩とし、上位に新第三紀の火山岩・火山砕屑岩類・貫入岩類及び第四紀の火山岩・火山砕屑岩類が重なっている。山間の谷部や一部平坦面は、現河床や段丘堆積物の砂礫など新しい堆積物が被覆する。地下地質は、主として高温岩体発電試験のために掘削された孔井からのコア観察結果から明らかにされている(伊藤, 2000)。実験場周辺では、表層より深度70 m付近まで崩壊・谷押し出し堆積物が分布する。深度70~140 mには、主としてデイサイト質の火山礫凝灰岩からなる虎毛山層上部層が分布する(Fig. 2)。深度140~300 mに、変質した安山岩主体の地層が分布し、これは中期中新世以前の地層にあたりと考えられる。深度300 m以深には、当地域の基盤岩であるマイロナイト化した花崗閃緑岩が分布する。雄勝試験場に

は、孔井は3本掘削されているが、地下1100 m以浅には顕著な逸泥は存在せず、地下1100~1300 mではOGC-3孔で顕著な逸泥箇所が2~3箇所確認されている(伊藤, 2001)。これらの観察結果から、地下深部に複数の規模の大きな開口割れ目が存在し、熱水のレザーバとなっていると考えられている(伊藤・北野, 1999)。

2. CO₂水注入試験内容

原位置試験は、3本の孔井のうちのOGC-2孔を中心に行った。OGC-2孔は、深度1035 mで、口元口径が100 mmφであり、深度700 mまでケーシングが挿入されているが、それ以深は裸孔であり、花崗閃緑岩が露出している(Fig. 2)。温度は、深度700 mで158 °C、深度1010 mで214 °Cである。レザーバの岩石の鉱物組成(深度1061 mコア試料)を、Table 1に、全岩化学組成をTable 2に示す。

原位置試験は、OGC-2孔を用いた戻り水方式により実施した(Fig. 3)。試験条件については、NEDO先導研究による同方式による試験結果を参考に設定した(Ueda *et al.*, 2004)。この試験ではトレーサとして食塩を添加し、深度950 mで採取した水のCl濃度を毎日測定した。その結果、注入直後に採取した水のCl濃度が710 mg/Lであったものが、2日後には200 mg/L程度まで減少し、その後は、ほぼ一定の値を示した。このことから、OGC-2孔に注入した水は、レザーバ流体によって希釈され、数日程度でそのほとんどが置換されると判断した。注入水のCO₂濃度については、NEDO先導研究では、0, 1, 3 wt%の3条件で実施した。しかし、深度950 mで採取された水試

Fig. 1. Locality of Ogachi HDR site (modified from Ito, 2000).

Fig. 2. Geological and thermal profiles of well OGC-2.

Table 1. Modal compositions of granodiorite at depth of 1061 m from well OGC-2

Sample No.	Primary mineral (%)			Secondary mineral (%)						
	Qz	Kf	Pl	Chl	Anh	Cal	Ep	Ser	Py	Mg
OGC-2 1061.3~1061.6 m	45.2	11.5	19.8	9.8	1.9	0.6	3.3	6.2	1.2	0.5

Qz, Quartz; Kf, K-feldspar; Pl, Plagioclase; Chl, Chlorite; Anh, Anhydrite; Cal, Calcite; Ep, Epidote; Ser, Sercite; Py, Pyrite; Mg, Magnetite.

Table 2. Bulk rock chemical composition of granodiorite at depth of 1061m from well OGC-2

Component	wt%
SiO ₂	73.4
TiO ₂	0.2
Al ₂ O ₃	13.3
Fe ₂ O ₃	0.24
FeO	1.4
CaO	1.2
MgO	0.88
MnO	0
Na ₂ O	3.5
K ₂ O	2
P ₂ O ₅	0
H ₂ O ⁺	0.9
H ₂ O ⁻	0.08

料中の CO₂ 濃度について、測定は行っていないため、その濃度変化を追跡することはできていなかった。このため、本年度の試験に適した CO₂ 濃度を決定するため、岩石-CO₂ 水反応予測シミュレーション(戸高ら, 2007)及びレザーバシミュレーション(佐藤龍也ら, 2007)の結果を参考とした。これらのシミュレーション結果からは、CO₂ 濃度が 0.2 wt% 程度で、OGC-2 孔内の流体は方解石に 2 日間程度で過飽和になると予測された。これら事前の検討結果にもとづき、注入水中の CO₂ 濃度を、1 wt% CO₂ と決定した。

試験では、OGC-2 孔に、河川水(酸性のため、NaOH で中和)とドライアイスと同時に注入し、一定濃度(0.21 wt%)の CO₂ 水として連続的に注入した。注入量は、約 15 m³ であり、これは OGC-2 孔内の体積(約 9 m³)より多量である。その後、一定時間毎に温度検層を行うと共に、水試料サンプラー(クスター; 内容積は、約 500 ml)で深度 850~950 m の水試料を採取した(Table 3)。試験は、2

Fig. 3. Schematic illustration showing CO₂-water injection tests at OGC-2 in September, 2007.

回実施し、その1回目(Test #1; 2007年9月2日~9日)はOGC-2孔のみを用いて行い、pH調整した河川水を5 m³とドライアイスを50 kg, 115分かけて注入した。その後、後押し水としてpH調整した河川水のみを5 m³注入し、ケーシング内を腐食防止のためCO₂を含まない水で満たした。2回目(Test #2; 2007年9月11日~16日)は、はじめにOGC-2孔にpH調整水を14.2 m³とドライアイスを144 kg, 240分かけて注入した。その後、後押し水としてpH調整した河川水のみを4 m³注入した。CO₂水注入後2日目から、OGC-1孔から河川水を注入する試験を行った。これは、OGC-2孔の岩盤内に注入されたCO₂水を孔井内へ戻すために、OGC-1からの注水(70~100 L/分で注入)によって押すことを目的としたものである(Fig. 3)。

本試験に用いたトレーサは、蛍光剤であるアミノナフタレン酸Na(試験1)、1-ナフタレンスルホン酸Na(試験2)及び、非蛍光性トレーサとして、NaI(試験1と2)、NaBr(試験2)及び重水(試験1)である。

3. 方解石沈殿速度測定

試験時間内でCO₂水が岩石と反応して、方解石に過飽和になり、方解石の沈殿が起きるか否かを判断するため、深度850 m付近の流体と方解石結晶を原位置で反応する実験を行った。本実験に向け、専門の結晶ゾンデを新たに設計・製作した(佐藤久夫ら, 2006)。この装置は、全長2 m程度で、内部には3個の結晶ホルダーと水試料採取器が装備されている(Fig. 4)。結晶ホルダーは、方解石結晶の一部を金ニードルで押しつけて、OGC-2孔内の流体に接触する部分と接触しない部分ができるように作成した。このことにより、方解石が流体と反応して溶解するか、あるいは沈殿するかを判定できる(Fig. 4)。判定方法は、金ニードルで被覆された結晶面を基準面として、それに対して流体と反応した結晶面が溶解しているか、成長しているかを、位相シフト干渉計を用いて、ナノレベルで判定する

(垂直分解能は、1 nm)ものである(Ueda *et al.*, 2005b; Satoh *et al.*, 2006; Ozawa *et al.*, 2006; 佐藤久夫ら, 2007)。

4. 試料の分析方法

OGC-2孔より採取された流体中の蛍光トレーサ濃度は、現地で蛍光光度計を用いて測定した。この際、注入水に各蛍光トレーサが1000 ppbになるように原液を作成し、これに注入水(河川水)を任意の割合で希釈して、検量線を作成した。IとBrは、水試料を研究室へ持ち帰り、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析計(ICP-MS)で分析した。一般にICP-MSで微量分析を行う際には、分析結果は溶液の水質に影響されやすい。そこで、他の溶存成分濃度の影響を考慮して分析精度を向上させるため、9月2日のCO₂水注入前に採取されたレザーバ流体を用いて、トレーサ注入水(原液)を任意の割合で希釈して検量線を作成した。CO₂濃度については、試料水の主要成分の濃度値から、イオンバランスを保つように計算で求めた。

III. 結果と考察

1. 流体の化学組成・同位体組成

今回得られた流体の化学組成および同位体組成を、Table 3に示す。試験1については、試料サンプラーの不具合のため十分なデータを取得することができなかった。不具合なく試料採取のできた試験2の試料について、各トレーサ濃度から求められたトレーサ残存率を、Fig. 6に示す。なお、図中には、Cl濃度、溶存炭酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値も示している。

試験1では、CO₂水注入後(トレーサも同時に注入)の30時間程度で、I濃度、蛍光剤濃度、及び δD 値が急激に減少した。その後試料サンプラーが故障したため、定時的に流体を採取できなかったが、180時間後に採取したものでも残存率はほとんどゼロに近い値となった。これに対しCl濃度は、30時間後においてはその残存率が95%であり、人工的に添加したトレーサ(人工トレーサと呼ぶ)の結

Table 3. Chemical compositions of fluids collected during the Ogachi field tests

[illegible]

Fig. 4. Schematic illustration of “in situ” observation of calcite precipitation using a crystal zoned. (a) The sonde is initially filled with He gas at an appropriate pressure. (b) At the depth of -950 m, geothermal fluid is introduced into the sonde through a rupture disk, where calcite crystal starts to crystallize or dissolve. (c) In the process of recovery of the sonde, the fluid inside is pushed out by He gas due to the pressure difference between the inside and outside of the sonde. (d) Calcite crystal is collected for analyses by using phase-shift interferometer (PSI).

Fig. 5. Outline of a method of determination of dissolution/precipitation rate of calcite by using a crystal sonde and PSI.

Fig. 6 Tracer concentrations after CO₂ injection in Test #2. Natural (Cl, δD and $\delta^{13}C$) and artificial (I, Br and fluoresce) tracers are shown in opened and closed marks, respectively.

果と大きく異なった。 δD 値は、重水を添加していることから、他の人工トレーサと類似した挙動を示した。

試験 2 では、CO₂ 注入後の OGC-2 孔流体が連続的に採取されている。トレーサ濃度は、I, Br, 蛍光剤などの人工トレーサについては、時間と共にほぼ直線的に減少し、CO₂ 水注入後 70 時間後にて、残存率はゼロに近い値となった (Fig. 6)。この結果は、試験 1 と同様のものではあった。これに対し、Cl, δD , $\delta^{13}C$ (炭酸) の天然トレーサは、試験 1 と同様に、30 時間後まではほぼ一定で、その後は急激に減少した。試験 2 では、重水を添加していないことから、 δD 値は、天然トレーサとしての挙動を示している。

以上のように、平成 19 年度の試験では、人工トレーサと天然トレーサで著しい挙動の違いが観察された。人工ト

レーサは、CO₂ 注入水と人為的に混合して地下へ注入されたものであるのに対し、天然トレーサは、河川水やレザーバ流体中にも存在している。よって試験にて認められた人工トレーサと天然トレーサの挙動の違いは、OGC-2 孔内の流体が、単純な注入水とレザーバ流体の混合では説明できないことを示すと言える。注入した CO₂ 水中の Cl 濃度は 4 mg/L 程度であり、CO₂ 濃度も 5~15 mg/L と低い値を示す。一方、レザーバ流体中の Cl 濃度及び CO₂ 濃度は、9 月 2 日の試験前に採取された試料の分析によると、それぞれ 54 mg/L と 474 mg/L である。分析結果及び観測されたトレーサ挙動の違いから、OGC-2 孔には、Cl や CO₂ 濃度が低い第 3 の流体が混入したと推測される。第 3 の流体としては、OGC-2 孔へ注入された後押し水と、深度 700 m 程度のフラクチャからの流入水が考えられるが、試験 1 も試験 2 も、試験中の OGC-2 孔の水位が下がっていないことを考えると、後者の流体の混入である可能性が予見される。

2. 流体地化学特性と流体挙動の関連性

平成 19 年度の原位置試験では、予想できなかった第 3 の流体の混入が観測された。このため、CO₂ 固定化の検討に必要な CO₂ 濃度の変化を見積もるためには、同時に注入した人工トレーサの濃度変化をもとに計算する必要性が生じた。CO₂ 水注入と同時に注入したトレーサ濃度の分析結果から、試験 1 も試験 2 も、CO₂ 水注入後 4 日間程度で、OGC-2 孔内の流体は、レザーバ流体に置換されることが判明した。試験 2 では、OGC-1 孔からの注水の効果により、トレーサ濃度の減少が、試験 1 に対してやや遅れる傾向が認められた。試験 2 にて採取した流体中の

Ca 濃度は、CO₂ 水注入後 1 日目に急激に増加し、2 日目以降に減少した。この際、CO₂ 濃度(流体のイオンバランスから計算されたもの)は、時間と共に減少しているが、トレーサ濃度と比較すると、減少幅は 2/3 程度までにとどまっている(Fig. 7)。このことは、注入した CO₂ の一部が方解石などとして沈殿した可能性が高いことを示唆する。

Table 3 と Figure 8 は、原位置試験で採取した流体の主要化学成分分析結果を示すものである。試験 2 では連続的な水試料を採取できた。Ca 濃度については、7 mg/L から 21 mg/L まで増加し、その後減少している。

Figure 8 では、今回得られた主要化学成分濃度を、人工トレーサの I の濃度に対して検討する。本試験では、CO₂ 水注入後から I 濃度が時間と共にほぼ直線的に減少していることから(Fig. 7)、I 濃度が高いほど、注入した CO₂ 水

Fig. 7. Change in concentrations of iodine and CO₂ in Test #2.

Fig. 8. Chemical compositions of fluids at 950m depth in well OGC-2.

の残存率が高いことを意味する。

Na 濃度は、I 濃度と直線的な逆相関にあることから、両者の関係は、CO₂ 水と深部のレザーバ流体の単純な混合で説明可能であると考えられる。レザーバ流体中には、I 濃度はほとんどゼロであることから、観測された I 濃度と Na 濃度の関係を I 濃度ゼロへ外挿すると、Na 濃度が 350 mg/L の値が得られる。この値は、初生的レザーバ流体中の Na 濃度と推測される。

SiO₂ 濃度も I 濃度とほぼ逆相関にあり、I 濃度のゼロ値に外挿すると、初期値として 250 mg/L と計算される。電気伝導度 (EC) と SiO₂ 濃度との関係は、これまでの試験で把握されており (Ueda *et al.*, 2004)、この事例にもとづいて本年度採取された水試料については、同じ EC 値では SiO₂ 濃度が約 100 mg/L 低いと推定される。これは、石英温度計 (Fournier and Rowe, 1966) においては、30°C 程度の違いに相当する。

CO₂ 濃度は、全体として I 濃度が増加すると、やや減少する傾向にある。このことは、注入した CO₂ 水の CO₂ 濃度は 1 wt% で、レザーバ流体の CO₂ 濃度が約 600 mg/L であることを考えると、説明が付かない傾向と言える。後述のように、水試料の化学分析結果のチャージバランスは良好とは言えず、陰イオン濃度が著しく乏しくなっている。この結果から、試料採取中の脱ガスとそれに伴う HCO₃⁻ 及び CO₃²⁻ の減少が考えられる。

Ca 濃度は、I 濃度が 1000 mg/L から 700 mg/L まで減少する間は、増加しているが、700 mg/L 以下の I 濃度では、5~20 mg/L と低い値を示し、I との間に相関は認められなかった。すなわち、Ca については、CO₂ 水と深部レザーバ流体の単純な混合では説明することができない。Ca の複雑な挙動は、地下での方解石などの炭酸塩鉱物の沈澱に起因する可能性が高いと思われる。

3. 方解石飽和度の検討

原位置試験で得られた試料水の化学分析結果を用いて、化学平衡論により対象としている各鉱物の飽和度を求めて、反応系での鉱物の沈澱の有無を検討した (Fig. 8)。ここで、飽和度は、次式で示される。

$$\text{飽和度 (SI; Saturation Index)} = \text{Log}(Q/K) \quad \text{式(1)}$$

ここで、Q は、溶液の化学分析値から計算された活動度積 [$a(\text{Ca}^{2+}) \times a(\text{CO}_3^{2-})$]、K は溶解平衡定数である。SI > 0 で過飽和 (沈澱する可能性高い)、SI = 0 で平衡状態、SI < 0 で不飽和 (溶解) であることを示す。

平成 19 年度に実施された 2 回の戻り水方式試験で得られた OGC-2 孔流体の主要化学分析結果とイオンバランスを用いた CO₂ 濃度から、方解石に対する飽和度を検討した。この際に、次の 2 つのケースについて検討を行った。
Case1: 現地で測定した pH、イオンバランスから、pH 測定時の炭酸濃度を PHREEQC (Parkhurst and Appelo,

Fig. 9. Saturation index (S.I.) and precipitation rate (V_{norm}) of calcites in Test #2.

1999)で計算し、その炭酸濃度を使って、地下で採水した場合の温度での SI を計算

Case2: 注入水の炭酸濃度を 1 wt%, 地熱水のバックグラウンドの炭酸濃度を 474 ppm (バックグラウンドテストのときの濃度)として、NaI の残存率から炭酸濃度を計算し、地下での温度での SI を計算

試験 2 にて得られた流体組成に対する 2 つのケースについての検討結果を、Figure 9 に示す。この検討結果から、CO₂ 水注入直後は方解石に対して不飽和となるが、時間が経過するにつれて (トレーサ濃度が減少と共に)、平衡から過飽和状態に変化することが予想される。

室内試験の結果、斜長石などの鉱物は、CO₂ 添加条件下では溶解し、方解石が 2 日目以降に過飽和になることが判明している (Kuroda *et al.*, 2008; 黒田ら, 2009)。この実験結果は、原位置試験の結果を支持するものと考えられる。

4. 方解石沈澱確認試験

結晶ゾンデによる結晶成長評価試験では、CO₂ 水注入後数時間以内で方解石は溶解するが、約 1 日以上経過した試料では成長していることが判明した (Fig. 10)。この結果は、飽和度による流体の化学平衡論からの予測結果と一致している (Fig. 9)。以上の結果を、前章で述べた流体の地化学特性変化と統合して考察すると、今回の試験での OGC-2 孔内流体は、注入した CO₂ 水のために一度 pH が低下して酸性になり、岩石との反応が進んで Ca が溶脱されたと考えられる。その後にレザーバ流体の流入が起こり、岩石との反応が進んだ CO₂ 水は、混合により pH が上昇して、方解石が過飽和な状態になった。これにより、レザーバ内に方解石の沈澱、すなわち CO₂ 固定化が進行したと推測される (加藤ら, 2007; 佐藤久夫ら, 2006, 2007; 上田ら, 2007)。

IV. ま と め

平成 19 年度に実施した雄勝試験場での原位置試験の結果は、次のようにまとめられる。

OGC-2 孔に、1 wt% CO₂ 水と各種トレーサを 2 度注入し、のべ 10 日間にわたって、流体採取・分析を行った。

6.1 hour after CO₂ injection 23.4 hour after CO₂ injection

Fig. 10. PSI image of calcites in samples at 6.1 (above) and 23.4 hours after CO₂ injection into well OGC-2 (Test # 2).

その際、試験 1 として、OGC-2 孔井を利用した戻り水方式の試験を、試験 2 として同様の戻り水方式と OGC-1 孔井からの後押し水方式による循環試験も併用して行った。その結果、注水した 1 wt% CO₂ 水は、両試験とも、数日間のうちにレザーバ流体による混合希釈により、OGC-2 孔内の流体は置換された。この際の OGC-2 孔内流体のトレーサや CO₂ の濃度変化、*in situ* での方解石結晶成長試験及び様々な地化学計算などから、注入した CO₂ の 1/2 ~ 1/3 が炭酸塩鉱物として流体から除去されたと考えられる。OGC-2 孔での孔井温度下では、CO₂ 水-岩石反応は非常に早く、室内試験による同じ条件での CO₂ 水-岩石反応試験結果と良く一致している。すなわち、200 °C では、注入した CO₂ は数日間の間に炭酸塩鉱物として固定化され、注入口周辺で目詰まりをおこす可能性を排除できない。このことから、ジオリアクター・システムとしては、より低温の地熱条件か、低 CO₂ 濃度のフィールドが適していることが示唆される。

試験 1 と試験 2 の両方で、CO₂ 注入後は、方解石は溶解し、1 日後から成長が観測された。流体の地化学特性などから、試験 2 では、方解石に対して初生的レザーバ流体は平衡状態にあった可能性が高い。このことから、CO₂

水を注入した直後は、注入による温度低下と酸性化がおきたために不飽和(溶解)となった孔内流体が、岩石との反応や初生的レザーバ流体との混合により温度が回復し(〜200 °C)、中和反応が進むことで方解石に対して過飽和となり、急激に沈殿したために、流体中の CO₂ が減少したと推測される。

本研究は、現在も継続中であり、平成 20 年度も雄勝試験場で原位置試験を実施し、CO₂ が注入後 1 日後以降に固定されることを確認している。平行して、室内 CO₂ 水-岩石反応試験、各種シミュレーションも進めている。

最近では、アイスランド、米国やフランスでも、このような高温地域への CO₂ 注入研究が始まっている。今後は、世界の研究者と情報を交換しながら、我が国独自の技術開発を行うことにより、永年培ってきた地熱技術を発展させて、環境に配慮した地下の熱利用が促進できるものと期待する。

謝 辞 本稿では、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託により財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE)、財団法人電力中央研究所、三菱マテリアル(株)が共同で実施した「地中高温環境利用 CO₂ 固定化技

術に関する先導研究」(平成14~16年度), 及び経済産業省(METI)の補助金を受けて財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE)が実施したプログラム方式二酸化炭素固定化・有効利用技術開発「ジオリアクターによる排ガス中CO₂の地中直接固定化技術開発」(平成18~20年度)の報告書をもとに記載した。RITE研究推進委員会では, 東京工業大学フロンティア創造共同研究センター吉田尚弘教授, 九州大学工学研究院糸井龍一教授, 東北大学大学院環境科学研究科土屋範芳教授及びRITEメンバーには, 多くの有益な意見を頂きました, 関係者に謝意を述べます。上田は, 石油資源開発(株)より本研究を進める機会を得ました。ここに深謝を表します。

(株)産業技術総合研究所の奥山康子博士, 佐脇貴幸博士, 東北大学理学研究科塚本勝男教授には, 本論文の内容について, 多くの適切な御意見を頂きました, 謝意を述べます。

引用文献

- Fournier, R.O. and Rowe, J.J. (1966): Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells. *Amer. J. Sci.*, **264**, 685-697.
- Gale, J. (2004): Geological storage of CO₂: What do we know, where are the gaps and what more needs to be done? *Energy*, **29**, 1329-1338.
- Holloway, S. (1996): An overview of the Joule II project "The underground disposal of carbon dioxide", *Energy Conversion and Management*, **37**, 1149-1154.
- 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, U.S.A.
- 伊藤久敏(2000): 高温岩体発電のための貯留層亀裂構造評価(その2)ーボーリングコア調査に基づく雄勝貯留層内の天然フラクチャーの特徴ー. 電力中央研究所研究報告, U99020, 26.
- 伊藤久敏(2001): 高温岩体発電のための貯留層亀裂構造評価(その3)ー坑井壁面画像解析に基づくフラクチャーの分布・性状評価ー. 電力中央研究所研究報告, U01004, 26.
- 伊藤久敏, 北野晃一(1999): 高温岩体発電のための貯留層亀裂構造評価ーボアホールテレビュにより推定した雄勝貯留層に分布するフラクチャーの方向性ー. 電力中央研究所研究報告, U98054, 21.
- 伊藤久敏, 海江田秀志, 上田 晃, 加藤耕一, 矢島達哉, 大隅多加志 (2004): 地熱環境を利用したCO₂地中隔離に向けて; 雄勝実験場でのドライアイス投入実験. 日本地熱学会要旨, 23.
- Kaieda, H., Kiho, K. and Motojima, I. (1993): Multiple fracture creation for hot dry rock development. *Trends Geophys. Res.*, **2**, 127-139.
- 海江田秀志, 山本武志, 木方建造, 北野晃一, 掘義直, 伊藤久敏, 江口 譲, 藤光康弘, 本島 勲(2000): 高温岩体発電のための貯留層造成技術の開発-雄勝地点における二段貯留層の造成とその評価-. 電力中央研究所研究報告, U00005.
- Kato, K., Ueda, A., Goto, A., Odashima, Y., Ohsumi, T. and Yajima, T. (2003): CO₂ sequestration into geothermal fields: (2) Experimental studies of CO₂/water/rock interaction at hydrothermal temperatures. Abst. Goldschmidt Conference (Kurasguki).
- 加藤耕一, 大隅多加志, 海江田秀志, 伊藤久敏, 上田 晃, 矢島達哉, 佐藤久夫, 小澤晃子, 鍛冶義和, 佐藤龍也, 鈴木丙午(2006): ジオリアクターによるCO₂地中固定化への雄勝現場予察試験. 日本地熱学会要旨, A25.
- 加藤耕一, 三戸彩絵子, 大隅多加志, 海江田秀志, 窪田健二, 矢島達哉, 佐藤久夫, 小田島吉次, 小澤晃子, 鍛冶義和, 徳丸哲義, 佐藤龍也, 加藤雅士, 戸高法文, 阿島秀司, 上田 晃(2007): ジオリアクターによるCO₂地中固定化への雄勝現場試験. 日本地熱学会要旨, B40.
- 木方建造, Mambo, V. S. (1997): 高温岩体発電のための貯留層評価技術-雄勝地点水圧破碎時の貯留層の地化学的特徴. 電力中央研究所研究報告, U96030.
- Kuroda, Y., Yamada, Y., Ueda, A. and Matsuoka, T. (2008): Experimental research of anorthite -gas- water interaction at hydrothermal conditions caused by CO₂ sequestration. Abst. Goldschmidt Conf., A506.
- 黒田佳宏, 山田泰広, 上田 晃, 松岡俊文, 山田憲和(2009): 斜長石との反応によるCO₂地中固定化の実験的研究. 岩石鉱物科学, **38**, 112-122.
- Metcalf, R., Ueda, A., Kato, K., Ohsumi, T., Yajima, T., Ito, H., Kaieda, H., Takase, H., Savage, S.D. and Benbow, S.J. (2006): The feasibility of sequestering CO₂ in geothermal systems: a theoretical evaluation. Abst. 8th Intern. Conf. on Greenhouse Gas Control Tech.
- Mito, S., Xue, Z. and Ohsumi, T. (2008): Case study of geochemical reactions at the Nagaoka CO₂ injection site, Japan. Intern. Greenhouse Gas Control, **2**, 309-318.
- 小澤晃子, 上田 晃, 矢島達哉, 佐藤久夫, 加藤耕一, 大隅多加志(2006): 雄勝でのジオリアクター CO₂ 固定化現場試験: 地球化学的予察研究. 日本地熱学会要旨, B05.
- Ozawa, A., Ueda, A., Nishimura, Y., Satoh, H. and Tsukamoto, K. (2006): Geochemical monitoring of calcite precipitation and dissolution in Ca rich ground waters with a newly developed interferometer. Abst. 19th IMA, 11-5.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999): Users Guide to PHREEQC (Version 2) -A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and inverse Geochemical Calculations". Water-Resources Investigations Report 99-4259 (U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey).
- 佐藤久夫, 塚本勝男, 上田 晃, 矢島達哉, 加藤耕一(2006): 高温高压セルを用いた, スメクタイト共存下でのカルサイト結晶成長の位相シフト干渉計 "その場" 測定. 日本地熱学会要旨, A21.
- Satoh, H., Nishimura, Y., Tsukamoto, K., Ueda, A., Kato, K. and Ueta, S. (2006): In-situ measurement of dissolution on anorthite in Na-Cl-OH solutions at 22 °C using phase-shift interferometry. *Amer. Mineral.*, **92**, 503-509.
- 佐藤久夫, 矢島達哉, 上田 晃, 中塚善博, 國枝真, 黒田佳宏, 小澤晃子, 加藤耕一, 鍛冶義和(2007): 雄勝高温岩体でのCO₂注入試験: H19年度, 結晶成長ゾンデを用いたその場カルサイト生成試験. 日本地熱学会要旨, B42.
- 佐藤龍也, 加藤雅士, 加藤耕一, 上田 晃, 矢島達哉(2007): 雄勝高温岩体地域でのジオリアクター CO₂ 固定化研究における地熱貯留内の水理シミュレーション. 日本地熱学会要旨, B30.
- 戸高法文, 赤坂千寿, 阿島秀司, 中西繁隆, 上田 晃, 矢島達哉, 加藤耕一(2007): 雄勝高温岩体地域をモデルフィールドとしたCO₂-水-岩石反応実験シミュレーション. 日本地熱学会要旨, B43.
- 戸高法文, 奥山康子, 赤坂千寿, 佐々木宗建, 當舎俊行(2009):

- 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とラッピングの検討：東京湾岸モデル．岩石鉱物科学，**38**，90-100.
- 上田 晃(2009)：ジオリアクター：地熱を利用した CO₂ 固定化研究．岩石鉱物科学，**38**，124-130.
- 上田 晃，加藤耕一，大隅多加志，矢島達哉，海江田秀志，伊藤久敏(2004)：中温地熱地域への CO₂ 固定化の実験的研究．日本地球化学会要旨，B11.
- Ueda, A., Kato, K., Ohsumi, T., Yajima, T., Kaieda, H. and Ito, H. (2004): Experimental and field studies on CO₂ sequestration into the Ogachi geothermal fields, Northeast Japan. *Abst. 33rd IGC*, 182: 19.
- Ueda, A., Kato, K., Ohsumi, T., Yajima, T., Ito, H., Kaieda, H., Metcalf, R. and Takase, H. (2005a): Experimental studies of CO₂-rock interaction at elevated temperatures under hydrothermal conditions. *Geochem. J.*, **39**, 417-425.
- Ueda, A., Ueta, S., Kato, K., Tsukamoto, K., Satoh., H. and Nishimur, Y. (2005b): A preliminary report of development of high resolution phase shift interferometry for the assessment of nuclear waster disposal. *J. Geochem. Exploration*, **88**, 355-357.
- 上田 晃，中塚善博，國枝 真，黒田佳宏，矢島達哉，佐藤久夫，小澤晃子，海江田秀志，窪田健二，鍛冶義和，加藤耕一(2007)：雄勝高温岩体での CO₂ 注入試験：H19 年度地化学モニタリング．日本地熱学会要旨，B41.
- Wakahama, H., Mito, S., Ohsumi, T., Ueda, A., Yajima, T., Satoh, H., Sugiyama, K., Ozawa, A., Ajima, S., Todaka, N., Sato, T., Kato, M., Kaji, Y., Tokumarui, T., Kaieda, H. and Kubota, K. (2009): A concept of CO₂ Georeactor sequestration at the Ogachi HDR site, NE Japan. *GHGT-9, Energy Procedia*, **1**, 3683-3689.
- 矢島達哉，上田 晃，小澤晃子，加藤耕一，大隅多加志(2006)：ジオリアクターによる CO₂ 地中固定の実験的研究(1)．日本地熱学会要旨，A24.
- (財)エネルギー総合工学研究所(2009)エネルギーデータ．<http://www.iae.or.jp/energyinfo/energydata/data1006.html> (2009 年 8 月 3 日引用)．