論 説
Original Article

モデル粒子堆積物を用いた孔隙径分布と浸透率に関する研究

水谷 和敬*・皆川 秀紀**・大賀光太郎*・高原 直也**・坂本 靖英**
駒井 武**・山口 勉***・成田 英夫**

(Received December 26, 2008 ; accepted January 8, 2010)

Relation between pore size distribution and permeability of sediment consist of glass beads and sand

Kazutaka Mizutani, Hideki Minagawa, Kotaro Ohga, Naoya Takahara, Yasuhide Sakamoto,
Takeshi Komai, Tsutomu Yamaguchi and Hideo Narita

Abstract : Natural gas hydrates in sediment are expected to be developed as a resource of natural gas and have been studied as a possible future energy resource. Gas permeability and water permeability in the methane-hydrate (MH)-bearing sediments are important factors for estimating the efficiency of producing methane gas from the natural gas hydrate sediment. Permeability of MH-bearing sediment is considerably affected by several properties of sediment, i.e., pore-size distribution, porosity, cementing, MH saturation, and MH-bearing features. There is no “universal” equation of permeability related with these properties that is applicable to all porous media including MH-bearing sediment. In order to clarify the relation between permeability and these properties, permeability, grain-size distribution, porosity, pore-size distribution, and specific surface area of glass beads and sandy sediments have been measured. The grain-size distribution has been measured by a dynamic laser light scattering-diffraction system. Mercury porosimetry has been used to measure porosity, pore-size distribution, and specific surface area. Proton nuclear magnetic resonance measurement combined with a permeability measurement system was used to characterize the porosity, pore-size distribution and the permeability. The permeability was measured by water.

As a reference, four empirical equations of permeability, i.e., the Krumbein and Monk equation, the Kozeny-Carman equation, an approximated equation using mercury porosimetry data, and the Schlumberger Doll Research equation, which incorporate factors such as grain size, porosity, pore size, and specific surface area, were scrutinized for calculating permeability.

A semi-empirical (SE) equation of the permeability of glass beads and sandy sediment has been derived based on the Kozeny-Carman equation by pore-size distribution and porosity that had been measured by mercury porosimetry. This SE equation has been approximated by the relation of porosity, pore-size distribution, tortuosity, and specific surface area of the sediment.

The permeabilities calculated by the SE equation correspond well to the permeability measured by water flow.

Keywords : permeability, pore-size distribution, grain-size distribution, NMR, glass bead sediment

1. はじめに

メタンハイドレートはメタン分子が水分子のかご状構造に包蔵された結晶構造 (Sloan, 1998) を有しており、海底下や永久凍土層下に埋蔵されていることが確認されている。その埋蔵量が膨大であることから、新たなエネルギー資源として期待されている (Collet, 1998)。メタンハイドレート層から商業的にメタンガスを回収するためにはメタンハイドレートを地中にて分解させる必要がある。メタ

ンハイドレート層からのメタンガスの生産手法として、減圧法 (Sakamoto, 2007a)、熱刺激法 (Sakamoto, 2007b)、インヒビター注入法 (Kawamura, 2006) が提案されている。いずれの手法に於いてもメタンハイドレート堆積層の浸透率がメタンガスの生産効率を見積もるための重要な因子である。堆積物の浸透率は通常、空気や水、あるいは油などの流体を堆積物に通し差圧を測定することで Darcy 則により解析される。MH 堆積層の浸透率に関しては一般的に核磁気共鳴 (NMR) を用いた CMR 検層により求められるが、最近では PTCS (Pressure-Temperature Core Sampler) などにより回収した堆積物コアを室内実験で原位置条件において浸透率測定を行う方法や、乾燥堆積物に対しては

* 北海道大学, Hokkaido University

** 産業技術総合研究所, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

*** 東邦大学, Toho University

粒径分布や水銀ポロシメーター（水銀圧入法）により孔隙径、孔隙径分布を測定し推定式から浸透率を算出する方法が用いられている（Fujii, 2005）。この他、MDT（Modular Formation Dynamic Tester）を利用して浸透率を求める方法もある（Kurihara, 2005）。

平成 15 年度基礎試錐「東海沖～熊野灘」において回収されたメタンハイドレート堆積物の分析結果に関して、メタンハイドレートがタービダイト層を構成する砂泥互層中の砂層孔隙内に胚胎し、さらに、中粒砂（medium grain）と極細粒砂（very fine）から細粒砂（fine grain）までの砂粒子で構成されていることが報告されている（Fujii, 2005, Tsuji, 2004）。また基礎試錐堆積物を模擬したコア実験に関しては中粒砂の孔隙中に占める細粒砂の密度の変化に伴って孔隙径分布と絶対浸透率が大きく変化することが報告されている（Minagawa, 2008）。さらに、平均粒径 $200\mu\text{m}$ 以上の砂粒子（東北四号珪砂、東北五号珪砂、東北六号珪砂、豊浦標準砂）で構成した堆積物の、平均粒径、孔隙率、そして浸透率の測定結果を、球状粒子を定義した狭義の Kozeny-Carman 式（Bear, 1972 : Hearst, 2000）から算出した浸透率の値と比較、検討した研究においては、粒子形状が浸透率に大きな影響を与えることが示唆されている（水谷, 2007）。

固結堆積物の孔隙に関しては、形状や構成粒子の粒径による分類が試みられている。孔隙の性質と砂岩の物性との関係については、球体充填モデルを用いた多孔質体の孔隙率と浸透率の関係について実験的、理論的な報告がなされている（Carman, 1938）。また多孔質体の孔隙体積、比表面積、孔隙径などの幾何学的なパラメーターと孔隙構造の関連性に関する報告もなされている（内田, 1984, 1987 : 内田 & 多田, 1992）。こうして測定された孔隙径分布について多孔質体に関する多くのモデルとその解析例は、報告されているが（Rogers, 1961, Koponen, 1996, Hansgeorg, 2000）、未固結堆積物を対象として孔隙率、孔隙径分布、構成粒子の大きさ、形状の関係を実験的に検討した例はない。

本研究では、球状で粒径の揃ったガラスビーズを用いて未固結堆積物を作製し、孔隙率、孔隙径分布、粒径分布、浸透率を測定した。さらに浸透率と孔隙率、孔隙径分布、粒径分布の関係に関して解析を行った。各種ガラスビーズの粒径分布を測定した後、それぞれの粒径分布のガラスビーズを用いて数種類の堆積物を作製し、それら堆積物の孔隙径分布、孔隙率、比表面積測定を水銀ポロシメーターにより測定した。同様に、NMR による緩和時間 T_2 分布測定からそれぞれの堆積物の孔隙径分布、孔隙率の解析を行った。次に各堆積物の粒径分布、孔隙径分布、孔隙率の解析結果から、各種浸透率の推定式を用いて浸透率を計算し、それら浸透率の計算結果と実測した浸透率との比較、検討を行った。さらに、ガラスビーズ堆積物と砂層堆積物の粒径分布、孔隙率、孔隙径分布、そして浸透率の比較を行い、粒子形状を考慮することで球状粒子、砂粒子に適用可能な浸透率の実験式を求めた。前述の各推定式から求めた浸透率値と実測値の差はおおむね 10 ～ 20 倍程度で

あったが、本研究で求めた実験式によりその差を数倍程度にまであげることが目的としている。

2. 各種浸透率推定式

本研究では浸透率推定の方法として、粒径分布より計算する方法と、孔隙径分布より計算する方法の 2 種類を検討した。なお、粒径分布に関しては、粒子個々の体積に相当する等価球体の直径を粒径として定義した。すなわち、後述するレーザー干渉型粒度測定装置で測定した粒子直径を粒子径として解析を行った。また孔隙径分布に関しては、厳密には孔隙（pore）と孔隙口（pore throat）の 2 種類に関して評価すべきであるが、本稿では孔隙（pore）と孔隙口（pore throat）が同じ大きさのネットワーク型円筒孔隙モデルを仮定することで、両者を等価な値として解析を行った。したがって、本稿では孔隙と孔隙口の総称として孔隙（pore）という呼称を用いることとする。

粒径分布から浸透率を推定する方法として、Krumbein and Monk 式（Krumbein, 1942）と球状粒子を定義した狭義の Kozeny-Carman 式（Bear, 1972 : Hearst, 2000）が良く知られている。また、孔隙径分布から推定する方法としては、内田らが提唱した経験式（内田, 1987）がある。これは水銀ポロシメーターの水銀圧入圧と毛管圧力の関係および孔隙径分布と比表面積を基に浸透率を求めるものである。これ以外に、Kleinberg らが開発した技術として NMR の緩和時間 T_2 分布から求めた孔隙率と孔隙径分布を基に解析する SDR 式（Schlumberger Doll Research）方程式（Kleinberg, 2003a, 2003b, 2005）が一般的である。本稿ではそれぞれの方法に関して簡単に概観する。

2.1 Krumbein and Monk 式

Krumbein と Monk らはウイコンシン期の氷河製堆積物砂（glacial wash sand of Wisconsin age）の粒径分布のパラメーターと浸透率測定結果を基に、粒径分布と浸透率に関する以下の推定式を提唱した（Krumbein, 1942）。

$$K = N \cdot D^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot \sigma) \quad (1)$$

ここで浸透率が $K[\text{m}^2]$ 、粒径分布の平均値（平均粒径）が $D[\text{m}]$ 、 ϕ 単位（Folk, 1957）における粒径分布の分散（淘汰度）が σ である。 N は粒子形状、充填状態、歪度等の性質を含む因子に依存する定数であり、 α は粒径分布の分散 σ と浸透率の対数値との比例関係を表す定数である。Krumbein らは、ウイコンシン期の氷河製堆積物砂を平均粒径、淘汰度別に弁別した砂を最密充填した堆積物を作製し、それらの浸透率を測定した結果を基に N と α の値を以下の値で近似した。

$$N = 7.5 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = 1.31$$

Krumbein らによると (1) 式は平均粒径 0.25 mm 以上の未固結堆積物に対しては実測値と良く一致することが報告されている（Krumbein, 1942）。しかしながら平均粒径 0.25 mm 以下の粒子により作成された堆積物や歪度の大きな粒子における未固結堆積物への適用に関しては補正が必

要であるため、各未固結堆積物に対しては定数 N の最適化等が必要であることが報告されている (Krumbein, 1942 : Wilsey, 1935)。なお、本研究で使用するガラスビーズ堆積物の粒径は全て 0.2 mm (200 μ m) 以下である。また、比較検討用の砂層堆積物の砂粒子の粒径は豊浦標準砂と東北七号珪のみが約 0.25 mm (250 μ m) 以上であり、他の砂粒子はすべて 0.25 mm (250 μ m) 以下である。以上の理由から、Krumbein and Monk 式によって推定した浸透率値は参考値として取り扱うこととした。

2.2 Kozeny-Carman 式

Kozeny-Carman 式は多孔質体や孔隙中における複雑な流路を単一流路 (single capillary) に近似することで、以下の式により浸透率を表すものである (McCabe, 2005 ; Hearst *et al.*, 2000)。

$$K = \frac{\phi^3}{k \cdot (1-\phi)^2 \cdot \left(\frac{S}{V}\right)_{solid}^2} \quad (2)$$

ここで、孔隙率が ϕ [–]、粒子の比表面積が $(S/V)_{solid}$ [m^2/m^3]、である。また、 k は kozeny 定数 [–] であり次式で定義される (Carman, 1937, 1938)。

$$k = \left(\frac{l}{l_0}\right)^2 \cdot k_0 \quad (3)$$

(l/l_0) は 屈曲度 (tortuosity, または the degree of the elongation of tortuous pipe) と呼ばれるパラメーターであり、 k_0 は孔隙の形状因子である。Carman は k の値に関して、多くの研究者および自らの実験値に基づいて検討し、 k の値が 5.0 に近いことを確かめた (Carman, 1938)。しかしながら、Coulson らは kozeny 定数は粒子の形状や孔隙率等に依存し、非常に大きな値を示すことを報告している (Coulson, 1945)。したがって、kozeny 定数を実験値から求める場合、粒子の形状と孔隙率を考慮しなければならない。

なお、多孔質体を構成する砂の粒径を D [m] とした場合、砂粒子単位体積当たりの表面積 $(S/V)_{solid}$ は、次のように表される。

$$\left(\frac{S}{V}\right)_{solid} = \frac{4\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2}{\frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^3} = \frac{6}{D} \quad (4)$$

Kozeny-Carman の多孔質媒体流路モデルでは、屈曲度は $l/l_0 = \sqrt{2}$ の楕円流路 (形状係数 $k_0 = 2.5$) を仮定している。これらの値を代入し、さらに粒子を平均粒径 D [m] の球状粒子を仮定することにより次の浸透率に関する Kozeny-Carman の近似式 (球状粒子を定義した狭義の Kozeny-Carman 式) を得る。

$$K = \frac{\phi^3}{2.5 \cdot 2 \cdot (1-\phi)^2 \cdot \left(\frac{6}{D}\right)^2} = \frac{\phi^3 \cdot D^2}{180 \cdot (1-\phi)^2} \quad (5)$$

Blake-Kozeny の多孔質媒体流路モデルでは、屈曲度は $l/l_0 = \sqrt{25/12}$ の円管流路 (形状係数 $k_0 = 2$) を仮定しているので、同様に次式の Blake-Kozeny の近似式を得る。

$$K = \frac{\phi^3}{2 \cdot \left(\frac{25}{12}\right) \cdot (1-\phi)^2 \cdot \left(\frac{6}{D}\right)^2} = \frac{\phi^3 \cdot D^2}{150 \cdot (1-\phi)^2} \quad (6)$$

また $(S/V)_{solid}$ は、次式により孔隙単位体積当たりの表面積 $(S/V)_{pore}$ [m^2/m^3] に変換される。

$$\left(\frac{S}{V}\right)_{solid} = \frac{\phi \cdot \left(\frac{S}{V}\right)_{pore}}{1-\phi} \quad (7)$$

(7) 式を (2) 式に代入すると、

$$K = \frac{\phi^3}{k \cdot (1-\phi)^2 \cdot \left(\frac{S}{V}\right)_{solid}^2} = \frac{\phi}{k \cdot \left(\frac{S}{V}\right)_{pore}^2} \quad (8)$$

すなわち、球状粒子を定義した狭義の Kozeny-Carman 式や Blake-Kozeny の近似式からも明らかであるが、屈曲度および形状因子を一因子 k として取り扱うことで、浸透率の推定式が導出される。

2.3 水銀ポロシメーターによる毛管圧からの実験式

内田は新潟海域坑井と片貝地域の火山岩類に関して水銀ポロシメーターの結果と浸透率の関係から (9) ~ (11) 式の実験式を検討し、(11) 式が最も精度が高いことを報告している (内田, 1987)。

$$K = c \cdot \phi \cdot R^2 \quad (9)$$

$$K = c \cdot \phi \cdot R^2 \cdot (S/V)_{pore}^{-1} \quad (10)$$

$$K = c \cdot \phi \cdot R^2 \cdot (S/V)_{pore}^{-0.27} \quad (11)$$

ここで ϕ は孔隙率、 R [m] は孔隙径の中央値、 $(S/V)_{pore}$ [m^2/m^3] は孔隙の単位体積当たりの表面積 (比表面積) である。定数 c は各種実験によって 0.85 ~ 0.87 と推定されている。Washburn の理論によれば、孔隙径の半径 r は水銀の毛管圧 P_c を測定することにより次式から換算される (Washburn, 1921)。

$$r = \frac{-2\gamma \cos \theta}{P_c} \quad (12)$$

ここで γ : 水銀の表面張力 (480 dyn/cm), θ : 水銀と毛管の接触角 (140°), である。

また比表面積は次式から算出される。

$$\left(\frac{S}{V}\right)_{pore} = \int_0^{V_m} \frac{2}{r} dV = -\frac{1}{\gamma \cos \theta} \int_0^{V_m} P_c dV \quad (13)$$

水銀ポロシメーターでは水銀圧入圧 (毛管圧) に対する水銀圧入量から円筒管型孔隙を仮定して比表面積 $(S/V)_{pore}$ を計算するため、孔隙形状がインク壺形状や等円筒管型から大きく異なっている場合、計算された比表面積の精度は下がる。このような観点から異なる測定法を用い

て、比表面積の補正を行った。

水銀ポロシメーターに代わる比表面積測定法として、ガス吸着法による表面積測定を試みた。ガス吸着法による比表面積 $(S/V)_{\text{solid}}$ 測定は窒素ガス吸着法を用いた。本測定法は粉体などの表面積を測定する一般的な方法であり、等温吸着線の BET プロット解析を用いて、吸着ガス量から表面積を測定する方法である。測定には QUABTACHROME 社製 3 ステーションガス吸着測定装置 AUTO SORB-3B を用いた。

一般に、水銀ポロシメーターの毛管圧から計算した比表面積は、ガス吸着（物理吸着または化学吸着）によって測定した比表面積に比べて小さい値を取る（内田, 1987）。ガス吸着法では窒素ガスの吸着断面積が約 0.162 nm^2 であり、 1.0 nm 程度の凹凸や細孔まで測定する。したがって、ナノオーダーの凹凸の表面積まで評価することが可能である。さらにガス吸着量は鉱物相（沸石、粘土鉱物）等に影響されるため、鉱物種に対する補正が必要である。これに対して水銀ポロシメーターでは約 5 nm までの細孔の測定にすぎず、ナノオーダーの凹凸の表面積まで評価することはできない。また、鉱物相の影響をほとんど受けない。両方の測定結果に関しては実験結果を基に後述するが、それぞれの測定法における物理的、化学的性質や測定範囲の違いを考察する必要があると考えられる。

2.4 SDR 式

SDR (Schlumberger Doll Research) モデルは Kozeny-Carman 式より導入された式で、(8) 式の Kozeny-Carman 式における孔隙率、比表面積、屈曲度を NMR 測定結果により近似することで求めることができる (Kleinberg, 2003a, 2003b : Kleinberg, 2005)。

NMR による孔隙率の推算は、NMR におけるシグナル強度が水素原子のモル数に比例することを利用した孔隙率の方法であり、単純な原理なので比較的信頼度が高く、石油・天然ガスの分野で汎用的手法でもある。一般的に小さな孔隙空間を対象とした測定では、水分子が頻繁に岩石マトリックス表面に衝突するため、シグナルの減衰時間すなわち緩和時間 T_2 が短くなる（中島, 2002a）。

表面緩和速度 ρ_2 を用いると、 T_2 と孔隙の表面積 / 体積比 $(S/V)_{\text{pore}}$ の関係は次式により関連付けられ、 $(S/V)_{\text{pore}}$ は T_2 に反比例の関係にある。

$$\frac{1}{T_c} = \rho_2 \cdot \left(\frac{S}{V} \right)_{\text{pore}} \quad (14)$$

孔隙径を P とし、多孔質体の孔隙空間に関して相互に連結した円筒管ネットワークモデルを仮定した場合、孔隙の表面積に対する体積比（比表面積）は $(S/V)_{\text{pore}} = 4/P$ となり、 P は次式により表される。なお、 ρ_2 は砂岩に関しては $5 \mu\text{m/sec}$ 程度である。

$$P = 4\rho_2 T_2 = 2.0 \cdot 10^{-5} [\text{m/s}] \cdot T_2 \quad (15)$$

円筒管ネットワークモデルを仮定した場合 $(S/V)_{\text{pore}} = 4/P$ であるが、ネットワークフラクチャモデルでは $(S/V)_{\text{pore}}$

$= 2/P$ 、球型ネットワークモデルにおいては $(S/V)_{\text{pore}} = 6/P$ となる。すなわち、仮定するネットワークモデルによって孔隙径と減衰時間 T_2 について異なる関係が得られる。

また、単一孔隙におけるシグナル減衰は、次式により表される。

$$x(t) = a_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (16)$$

時系列データ $x(t)$ を変換することで、 T_2 時定数 T_{2i} ごとのプロトンのモル数 m_i を推定する。なお、岩石や堆積層は一般的に広範囲にわたる孔隙径分布を持つため、シグナル減衰は式 (16) 式の和として表される。

$$x(t) = \sum_{i=1}^{\infty} m_i \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right) \quad (17)$$

NMR 孔隙率 ϕ_{NMR} の推算は、まず NMR における感度領域を全て水で満たした場合の測定を行い、その時のシグナル強度 A_0 を算出する。NMR シグナル強度は水素原子のモル数に比例することから、 A_0 を $\phi_{\text{NMR}} = 1$ の場合の強度と見なして、 $\sum a_i$ の規格化を行うことで ϕ_{NMR} を推算することができる。

$$\phi_{\text{NMR}} = \frac{\sum_i m_i}{A_0} \quad (18)$$

Kleinberg らの導出において、Kozeny-Carman の式の変形である式 (8) において、 $(S/V)_{\text{pore}}$ は緩和時間 T_2 に反比例の関係にあり、また k は経験的に ϕ^{-3} と比例関係にあると近似している (Kleinberg, 1996a, 1996b)。よって、NMR 孔隙率 ϕ_{NMR} および T_2 分布の対数平均値 T_{2LM} を用いて、NMR による浸透率の推算式として、式 (19) を得る。

$$K = a \phi_{\text{NMR}}^4 T_{2LM}^2 \quad (19)$$

a は岩石の孔隙率、鉱物組成等に依存した比例係数であり、清浄で clay-rich な各種砂岩実験結果から a は約 $4.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^2$ と報告されている (Staley, 1994 : Kleinberg 2003a)。なお、対数平均値 T_{2LM} は次式で与えられる。

$$T_{2LM} = \exp(\langle \log_e T_2 \rangle) \exp \frac{\sum_i m_i \log_e T_{2i}}{\sum_i m_i} \quad (20)$$

3. 実 験

3.1 堆積物

堆積物は 3 種類の粒径の異なるガラスビーズを用いて作成した。さらに、細粒砂孔隙充填型堆積物を模擬する目的から、粒径の異なるガラスビーズを均一混合した堆積物を作成した。ガラスビーズは(社)日本粉体技術協会標準粉末試料 GBL30 (平均粒径 $30 \mu\text{m}$)、GBL100 (平均粒径 $100 \mu\text{m}$) と藤原製作所製 QS-3 (平均粒径 $3.0 \mu\text{m}$) を使用した。

水中での粒子沈降法により水銀ポロシメーターおよび

NMR と浸透率の測定で使用する模擬堆積物試料を作成した。これは一定量の水を満たした試料容器内に、粒子を充填したノズルから一定流量で粒子を試料容器内に落下させ、水飽和堆積物を作製する方法である。なお、粒子が試料容器内に落下中は、試料容器をバイブレータにより振動させることで粒子を最密充填させる。本手法により作成した水飽和堆積物は、含有する水分の体積が堆積物の孔隙容積に相当する。したがって、この孔隙容積から孔隙率を算出することができる。水銀ポロシメーター測定用堆積物の試料容器は直径 0.8 cm、高さ 1.0 cm のパイレックスガラス円筒容器である。水飽和堆積物作成後、容器上下端を 500 μm メッシュの蓋で封じた。充填直後の水飽和状態である堆積物試料は、およそ 20 日間の段階的な昇温減圧処理と 60 $^{\circ}\text{C}$ 10 日間の真空加熱処理を継続し、堆積物中の水分を完全に蒸発させた後、パイレックスガラス製 Sample cell 中にセットし測定を行った。NMR 測定と浸透率測定用堆積物の試料容器は直径 2.4 cm、高さ 6.0 cm の円筒型ポリテトラフルオロエチレン製スリーブである。水飽和状態のまま堆積物を装置内に装填し、通水による浸透率測定と NMR 測定を行った。

また、皆川ら (Minagawa, 2008) は砂における堆積物を上記手法により作成し、水銀ポロシメーター、NMR および浸透率の測定を上記手法と同様に行っている。ガラスビーズ堆積物と比較するため皆川らの砂堆積物の測定結果を参考とした。

3.2 粒径分布・形状分布測定

試料の粒径分布はレーザー干渉型粒度測定装置 (Microtrac MT 3300EX II) により測定した。ガラスビーズの粒径分布に関するパラメーターを Table 1 に示す。粒径分布の平均値と中央値に関してはサイズを ϕ 関数表示 (Folk, 1957) と一緒に併記した。GBL30 は 30 μm に極大値を有し、20 ~ 60 μm までの粒径分布を有する。GBL100 は 100 μm に極大値を有し、60 ~ 200 μm までの粒径分布を有している。QS-3 は 3 μm に極大値を有し、1 ~ 10 μm までの粒径分布である。横軸の粒径分布を対数軸で観察すると、QS-3 の粒径分布が GBL30、GBL100 よりも広い。

3.3 水銀ポロシメーター測定

水銀ポロシメーターによる孔隙径分布測定には PoreMaster 60GT を使用した。以下に水銀ポロシメーター測定における測定条件を示す。

Sample cell : 1.0 ϕ $\times$ 3.0 cm.

Pressure range : $3.5 \times 10^3 - 4.2 \times 10^8 \text{ Pa}$ (0.5 - 60,000 psia).

Pressure resolution : $5.34 \text{ Pa} - 3.52 \times 10^3 \text{ Pa}$ ($7.65 \times 10^{-4} - 9.16 \times 10^{-1} \text{ psi}$).

Table 1 Grain size parameters of GBL100, GBL30, and QS-3.

Sample	Median (10^{-6}m)	Mean (10^{-6}m)	ϕ -unit				
			Median	Mean	Sorting	Skewness	Kurtosis
GBL100	95.4	97.4	3.39	3.38	0.29	-0.02	7.05
GBL30	30	30.9	5.06	5.04	0.33	-0.04	9.69
QS-3	2.72	2.89	8.52	8.52	0.64	0.00	8.82

水銀ポロシメーターは砂岩等の孔隙径分布を測定するのに有用な手段であり、Washburn の原理を基に圧入圧と圧入量より孔隙 (pore) と孔隙口 (pore throat) の径を求めるものである。また、本測定法は原理的には孤立した孔隙を測定するものである。しかしながら、Leon ら (Leon, 1998) により、連結した孔隙を有する堆積物においても適用することが可能であると報告されている。前述のように、本稿では孔隙 (pore) と孔隙口 (pore throat) が同じ大きさのネットワーク型円筒孔隙モデルを仮定することで、両者を等価な値として解析を行った。したがって、本稿では孔隙と孔隙口の総称として孔隙 (pore) という呼称を用いる。

以上の理由から、水銀ポロシメーターによる孔隙径分布測定法は円筒管ネットワークモデルを仮定した孔隙径分布にも適用可能と考え、後述の NMR による緩和時間 T_2 分布との比較、検討を行った。

3.4 NMR による緩和時間 T_2 分布測定および浸透率の測定

NMR は堆積物の孔隙中の水素原子核の緩和時間を測定するもので、そのスペクトルより孔隙径分布、孔隙率を求めることができる。この方法は水飽和した試料に使用が限定されるが、高圧下の測定にも利用可能である。例えば、Schlumberger 結合型磁気共鳴装置 (CMR : the Schlumberger Combinable Magnetic Resonance) は最大動作圧力 138 MPa、最大動作温度 175 $^{\circ}\text{C}$ 、最低動作温度 -25 $^{\circ}\text{C}$ においても動作可能である (Kleinberg ら, 2003)。

Fig. 1 に本研究で用いた核磁気共鳴装置搭載型浸透率測定用実験装置 (透視型高圧浸透率特性評価装置) の概要を示す。実験装置は大別すると、NMR 本体、模擬堆積物を含むコアホルダー、流体圧入部、流体排出部、恒温槽、および計測部の 6 つの部分からなる。本装置は、堆積物に拘束圧を印加した状態で、NMR 測定と浸透率測定を行うことが出来る。(Minagawa, 2008)

NMR の測定はプロトン NMR におけるスピンエコー法 (SE 法) の一種である Carr-Purcell-Meiboom-Gill 法 (CPMG 法) を用いて分析を行った。CPMG 法における NMR 測定の各パラメーターを以下に示す。

Spectrometer frequency : 2.18 MHz ($B_0 = 0.050 T$).

Fig. 1 Schematic illustration of the combined system for NMR and permeability measurement.

Echo spacing : 500 μ s.

Relaxation delay : 10s.

Number of scans : 64.

Dwell time 0.5 μ s.

Size of acquisition buffer : 1 point.

CPMG 法は、ラジオ波 (RF) コイルの位相を変えて信号を取得する方法であり、RF パルスにおける位相誤差を抑えることができる。本分析法を用いることで、自由誘導減衰 (Free Induction Decay ; FID) における横緩和 (スピン-スピン緩和、 T_2 緩和) 時定数 (T_2) を測定する。緩和時間 T_2 分布を水銀ポロシメーターにより測定した孔隙径分布と比較しその対応関係を求めることで、緩和時間 T_2 分布を孔隙径分布に変換することが可能である。また緩和時間 T_2 分布を解析することにより孔隙率、浸透率などを算出することができる。

4. 実験結果および考察

沈降法により孔隙間水量から算出された孔隙率、水銀ポロシメーターから見積もられた孔隙率、NMR の緩和時間 T_2 分布から算出された孔隙率、そして各堆積物の絶対浸透率の実測値を Table 2 に示す。各測定手法により算出された孔隙率はおおむね一致している。

4.1 孔隙径分布測定結果

Fig. 2 に粒度測定装置により測定した粒径分布 (a)、水銀ポロシメーターにより測定した孔隙径分布 (b) および NMR による緩和時間 T_2 分布 (c) の測定結果を示す。粒径分布のピーク値と孔隙径分布のピーク値の間には良い相関が見られる。Fig. 3 に粒径分布のピーク値と孔隙径分布のピーク値の関係を示す。ガラスビーズ堆積物と砂堆積物とでそれぞれ異なった相関関係が得られている。粒径分布のピーク値を D 、孔隙径分布のピーク値を P とすると、ガラスビーズ堆積物として砂堆積物に対してそれぞれ以下の関係式で近似できる。

$$P = 0.357D \quad (\text{ガラスビーズ}) \quad (21)$$

$$P = 0.205D \quad (\text{砂}) \quad (22)$$

均一粒径の球状粒子を最密充填した場合、Fig. 4 に示す模式図のように四粒子で囲まれた 4 holding site と六粒子で囲まれた 6 holding site の 2 種類の孔隙が形成される。それぞれの孔隙径 P は粒子径 D に対し、次式で表される。

$$P = 0.224D \quad (4 \text{ holding site}) \quad (23)$$

$$P = 0.414D \quad (6 \text{ holding site}) \quad (24)$$

Table 2 Porosities measured by sedimentation, mercury porosimetry, NMR and absolute permeability of glass bead sediment of GBL100, GBL60, GBL30, GBL20, and QS-3.

Sample	Porosity (%)			Absolute Permeability (m^2)
	Sedimentation	Hg porosimetry	NMR	
GBL100	37.6	33.0	35.1	8.3×10^{-12}
GBL30	40.5	37.3	35.4	3.5×10^{-13}
QS-3	32.8	40.9	33.4	2.7×10^{-15}

Fig. 2 Results of (a) grain-size distribution, (b) pore-size distribution measured by mercury porosimetry, and (c) the transverse magnetic relaxation time (T_2), measured by the NMR method of GBL100, GBL30, and QS-3.

Fig. 3 Relationship between the peak of grain size distribution D and the peak of pore size distribution P measured by mercury porosimetry of several glass beads and sandy sediments.

Fig. 3 に (23) 式、(24) 式の関係を保線によって示した。実際のガラスビーズ堆積物の場合、GBL100 と GBL30 に関しては平均粒径がそれぞれ $100 \mu\text{m}$ 、 $30 \mu\text{m}$ であるが、粒径分布は 90% 粒径と 10% 粒径の範囲を例にとるならば

Fig. 4 Schematic view of closed packing model of 4 holding site (a) and 6 holding site (b).

GBL100 の場合 $95 \sim 105 \mu\text{m}$, GBL30 の場合, $26 \sim 34 \mu\text{m}$ までの粒径分布を有する。このわずかな粒径分布が原因として、ガラスビーズによって形成される孔隙径のサイズは、4 holding site と 6 holding site の間の値をとるものと考えられる。しかしながら、砂粒子堆積物の孔隙径サイズは、4 holding site よりも小さな値である。砂粒子の粒径分布の淘汰度、歪度、尖度のいずれかの因子が、球状ガラスビーズとの相違をもたらしたものと推測される。最密充填堆積物においても、粒子形状の相違が孔隙径に影響を及ぼすことが本測定結果から明らかとなった。(21) 式から (24) 式までの関係式は、粒子の最密充填を仮定した場合の、粒径に対する孔隙径の関係である。実際の堆積物に関しては充填の仕方によって孔隙率は約 48% から 26% まで変化することが幾何学的に計算可能である。また等粒からソーティングが悪くなるに従って孔隙率も一般に小さくなる。以上の観点から、粒径分布から最密充填を仮定して浸透率を解析する方法は不確定な要素が多いといえる。したがって、本稿では孔隙径分布と孔隙率を中心に浸透率の推定式を考察することとする。

前述のように、 T_2 緩和時間より孔隙径分布を求める際には円筒管ネットワークモデルを仮定し、表面緩和速度を定め孔隙径分布を得る。この際、孔隙径を P 、緩和時間を T_2 、表面緩和速度を ρ_2 とし、一般にこれらの関係は (15) 式で近似される。

(15) 式では円筒管ネットワークモデルを仮定しており、仮定するネットワークモデルの違いにより $(S/V)_{proe}$ の関数が増える。また、表面緩和速度は孔隙の比表面積や緩和時間等から求めることができるが、強磁性イオンの影響下ではその値は変化する。Kleinberg は、実験的に表面緩和速度を一般的な砂岩でおよそ $5 \mu\text{m/s}$ 、ベレア砂岩では $11 \mu\text{m/s}$ 程度であるとしている (Kleinberg, 2005)。本研究における水銀ポロシメーターのピーク値と NMR スペクトルの緩和時間 T_2 分布のピーク値はガラスビーズ堆積物に加え砂堆積物の結果も合わせて評価すると (25) 式にて近似される。

$$P = 1.8 \cdot 10^{-4} [m/s] \cdot T_2 \quad (25)$$

緩和時間 T_2 の測定範囲は $0.1 \sim 7000 \text{ msec}$ である。した

がって、(25) から孔隙径の測定範囲は $0.018 \sim 1260 \mu\text{m}$ になるが、上限値に関しては後述のように約 $200 \mu\text{m}$ に測定限界を有している。(25) 式を砂岩における Kleinberg の測定結果と比較すると、本研究の緩和時間に対する孔隙径の変化割合は約 9 倍大きいといえる。通水用の蒸留水、ガラスビーズ試料、砂試料のいずれにも Fe などの磁性イオンの存在は確認されなかった。また、水のみで作成した水飽和率 100% における堆積物の緩和時間 T_2 分布は約 1.8sec にピークを有する。この値は、Simpson and Carr が測定したバルク水の緩和時間 1.762 sec とほぼ等しく (25) 式から孔隙径に換算すると $330 \mu\text{m}$ に相当する (Simpson and Carr, 1958)。この値が本装置における孔隙径分布の測定限界であり、一般に検層における CMR による孔隙径の測定限界の $200 \mu\text{m}$ にほぼ等しい値である (中島, 2001, 2002)。(25) 式と (15) 式の相違に関しては、NMR 装置の磁場配位の相違を含めた装置上の原因と、ネットワークモデルの相違などの解析上の原因が考えられるが、それらの中から原因を特定することは困難であった。しかしながら皆川ら (2009) は、各種堆積物の孔隙径と緩和時間 T_2 に非常に (25) 式で近似される非常に良い相関を確認しており、本研究では (25) 式を緩和時間より孔隙径への変換関数として用い、孔隙径分布に対する浸透率の推定式を求めたこととした。

NMR の測定結果を水銀ポロシメーターの測定結果と比較すると NMR による T_2 分布から算出した孔隙径分布は非常に幅の広い分布を有している。例えば GBL100 では $10 \mu\text{m}$ から $130 \mu\text{m}$ の範囲に孔隙径分布が広がっている。Fig. 5 に GBL100 堆積物の光学顕微鏡写真を示す。Fig. 5 において、粒子径より大きな孔隙は確認されず、およそその孔隙径分布は $10 \sim 60 \mu\text{m}$ であった。この観察結果は水銀ポロシメーターの測定結果が実際の孔隙径分布を反映していることを意味している。空間分解能という観点においては NMR に比べ水銀ポロシメーターの方が優れていると思われる。この観点から皆川ら (Minagawa, 2008) は NMR における緩和時間 T_2 分布の関数変換技術を開発し、水銀ポロシメーターにより測定した孔隙径分布と同様の高分解能の孔隙径分布を T_2 分布から得ている。

4.2 浸透率の測定および推定結果

Fig. 6 に GBL100 で構成した堆積物の浸透率とコア圧力、

Fig. 5 Typical optical microscope image of GBL100 sediment.

Fig. 6 Typical results of permeability measurement and other parameters with elapsed time of GBL100 sediment.

差圧、流量などの経時変化を示す。コア内圧を8 MPaまで昇圧し浸透率を測定した後、圧力と流量を変化させて浸透率の測定を行った。圧力変化、流量変化に伴う浸透率の変化は観察されなかった。コア内にガスが残留していた場合、減圧操作により見かけ上の浸透率が減少するところがあるが、本実験結果からコア内の残留ガスはほとんどなく、理想的な Darcy 則に準じて浸透率の値が得られたことを意味している。同様の実験結果が GBL30、QS-3 についても得られている。

絶対浸透率は GBL100、GBL30、GBL30 (4wt.%) + GBL100、QS-3 でそれぞれ約 $8.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ (8.3D)、 $2.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ (0.2D)、 $5.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ (5D)、 $1.4 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ ($1.4 \cdot 10^{-3} D$) であった。粒径の小さい試料の方が浸透率は低く、混合試料については GBL30 と GBL100 の間の値を示した。

これらの浸透率の実測値と各推定法より求めた浸透率の推定値を縦軸に、粒径および孔隙径を横軸にプロットしたものをそれぞれ Fig. 7 および Fig. 8 に示す。Fig. 7 は横軸を粒径のピーク値とし、縦軸に浸透率の実測値と Krumbein and Monk 式、そして Kozeny-Carman 式から計算した浸透率をプロットした。Fig. 8 には横軸を孔隙径のピーク値とし、浸透率の実測値と SDR 式から計算した値、内田らが

Fig. 7 Relation between mean of grain size distribution and permeability estimated by Kozeny-Carman equation and Krumbein & Monk equation and measured by water flow.

Fig. 8 Relation between median of pore size distribution and permeability estimated by SDR equation and mercury porosimetry data ($c \cdot R^2 (S/V)_{\text{solid}}$) and measured by water flow.

提唱した水銀ポロシメーターによる毛管圧からの実験式から計算した値をプロット ($C=0.85$) した。

Fig. 7 および Fig. 8 において、粒径および孔隙径の増加にともない各種堆積物の浸透率が増加している。ガラスビーズ堆積物と砂層堆積物を比較した場合、Kozeny-Carman 式による計算結果に関してはガラスビーズ堆積物の計算結果は砂層堆積物の計算結果より浸透率の実測値に近い値が得られている。Kozeny-Carman 式は均一な球状粒子を仮定としているため、本研究におけるガラスビーズ堆積物の浸透率実測値と良く一致したものと推測される。そ

れは粒径分布を基に導出された Krumbein and Monk の式の計算結果に関しても、同様の相関が確認されている。理想的に粒径分布の揃った球状粒子を堆積物に用いることで、各球状粒子をモデルとした浸透率推定式の因子の精度が上がり、計算によって算出された浸透率の精度が高くなったものと考えられる。

形状が球形ではない砂層堆積物と球形形状のガラスビーズ堆積物の浸透率の比較検討を行った。粒径分布に対する浸透率の変化 (Fig. 7) に関しては平均粒径の減少にともない浸透率が減少する傾向は、浸透率の実測値および Kozeny-Carman 式と Krumbein and Monk の式による浸透率の計算値ともに同じである。Krumbein and Monk の式は淘汰度を考慮してはいるが、Kozeny-Carman 式の計算値と同様に、砂層堆積物、ガラスビーズ堆積物共に平均粒径の減少に対し、ほぼ同様な傾向で浸透率が減少する。しかしながら浸透率の実測値に関してはでは、平均粒径の減少に対し浸透率が減少するという傾向は同じであるが、砂層堆積物とガラスビーズ堆積物の浸透率は約 10 倍異なっている。つまり同じ粒径の砂層堆積物とガラスビーズ堆積物を仮定した場合、前者の浸透率は後者の浸透率の約 10 分の 1 程度である。これは砂とガラスビーズの形状の違いや粒子表面の性状等が、粒子の配列や孔隙構造に影響を及ぼし、結果として浸透率に影響を及ぼしたものと考えられる。孔隙径分布に対する浸透率変化 (Fig. 8) に関しても孔隙径分布の中央値の減少にともない各浸透率が減少している。さらに平均孔隙径の減少に伴う、浸透率実測値の減少の関係が砂層堆積物とガラスビーズ堆積物とで異なる傾向が得られている。これは先述の粒子形状による孔隙径の違いが浸透率にも影響を及ぼしていることを意味しており、砂とガラスビーズにおける形状の違い、またそれが寄与する可能性のある屈曲度や比表面積等を評価することにより、浸透率推定の精度を向上させることができると考える。

皆川ら (2009) は砂層堆積物とガラスビーズ堆積物の浸透率測定結果と各種孔隙径分布測定結果を基に、Kozeny-Carman 式を理論的に変形した後、理論式の各因子を近似することで、浸透率を孔隙率、孔隙径、粒子形状係数から算出する浸透率推定式の導出を試みた (皆川ら, 2009)。

推定式の導入方法を概観する。まず、(2) 式で近似された Kozeny-Carman の一般形の式に浸透率の実測値と水銀ポロシメーターにより測定された比表面積、孔隙率を代入することにより各堆積物の Kozeny 定数 ($k=k_0(l/l_0)^2$) を算出した。

Kozeny 定数 ($k=k_0(l/l_0)^2$) は粒子の形状や孔隙率が影響を及ぼすことが報告されている (Coulson, 1945)。Kleinberg は、SDR 式の導出において、Kozeny 定数の因子である屈曲度の二乗 (l/l_0)² と ϕ^{-3} が経験的に比例関係にあると近似している (Kleinberg, 1996a, 1996b)。しかしながら、屈曲度 (l/l_0) は孔隙径分布や粒子形状等の影響を受けている可能性も考えられる。そのため Kozeny 定数を孔隙率のみではなく孔隙径を含めて近似することを試みた。皆川ら (2009) の測定結果によれば、孔隙径の対数平

均值に対する $\phi^3 k_0 (l/l_0)^2$ の関係はガラスビーズにおいてはほぼ一定であり、前述の Carman の求めた Kozeny 定数から算出した値と良く一致している。一方で砂における測定結果は、孔隙径孔隙径の増加に伴い $\phi^3 k_0 (l/l_0)^2$ も増加する傾向が得られた。これらの関係を踏まえ、孔隙径、孔隙率と屈曲度の関係式を以下のように近似している。

$$\phi^3 \cdot k_0 \cdot (l/l_0)_{GB}^2 = 0.297 \quad (26)$$

$$\phi^3 \cdot k_0 \cdot (l/l_0)_{Sand}^2 = 0.512 + 31,300 \cdot P \quad (27)$$

(26) 式 (27) 式は形状因子 τ を用いて (28) 式にまとめられる。

$$\phi^3 \cdot k_0 \cdot (l/l_0)^2 = (0.297 + \tau \cdot (0.215 + 31,300 \cdot P)) \quad (28)$$

ここでガラスビーズ堆積物の場合 $\tau=0$ 、砂堆積物の場合 $\tau=1$ である。この形状因子 τ は粒径分布の淘汰度、歪度、尖度のいずれかの因子の関数と推測されるが、この関係を確認するためには、異なる粒径分布の砂層堆積物に関する統計的調査が必要である。なお、皆川ら (2009) の研究においては、典型的な粒子を対象とすることとし、便宜的に形状因子 τ を二値化して取り扱うこととした。

また、堆積物粒子の比表面積 (S/V)_{solid} に関しては、水銀ポロシメーターによる実測値とガス吸着による実測値を比較検討した。

それぞれの方法によって測定した比表面積 (S/V)_{solid} の結果を Table 3 に示す。ガラスビーズ堆積物、GBL100, GBL30, QS-3 に関しては、両測定法において良く一致している。また、直径 D (m) の理想的な球状粒子の比表面積に関しては (4) 式で求められるが、この値ともそれぞれ相対比率 3 倍以内の範囲で一致している。その原因として、凹凸が小さく表面が鏡面に近いこと、粒子が球形に近いこと等が考えられる。

いっぽう、砂堆積物に関してはガス吸着により測定した比表面積は、水銀ポロシメーターの毛管圧から計算した比表面積と比較すると約 70 倍近く大きな値が得られている。前述のように、一般に水銀ポロシメーターの毛管圧から計算した比表面積は、ガス吸着 (物理吸着または化学吸着) によって測定した比表面積に比べて小さい値を取る。とりわけガス吸着法は鉱物組成と評価する粒子表面の凹凸や粒子中の孔隙の形状に影響される。

Table 3 Specific surface area of pore measured by mercury porosimetry, nitrogen gas adsorption and calculation of theoretical value.

	Sample	Mercury porosimetry (m ² /m ³)	Nitrogen gas adsorption (m ² /m ³)	Theoretical value (6/D) (m ² /m ³)
GB	GBL100	1.25×10 ⁵	1.37×10 ⁵	1.25×10 ⁵
	GBL30	5.01×10 ⁵	5.54×10 ⁵	3.27×10 ⁵
	QS-3	5.41×10 ⁶	7.64×10 ⁶	3.00×10 ⁶
sand	Toyoura sand	6.88×10 ⁴	4.03×10 ⁶	4.70×10 ⁴
	No.7 sand	1.20×10 ⁵	6.82×10 ⁶	4.67×10 ⁴
	No.8 sand	2.00×10 ⁵	1.45×10 ⁷	8.59×10 ⁴
	Fine sand	3.33×10 ⁶	4.78×10 ⁶	5.24×10 ⁵

Fig. 9 Schematic view of specific surface area change due to surface cubic structure change.

ここで、表面の粗さの相違が比表面積 $(S/V)_{solid}$ に及ぼす影響に関して考察する。Fig. 9 に示すような、一辺が $100\mu\text{m}$ の立方体粒子を想定する。次にこの一辺 $100\mu\text{m}$ の立方体の全ての表面に一辺が $10\mu\text{m}$ の立方体粒子が一個おきに並んだ粒子を想定する。さらにこの一辺 $10\mu\text{m}$ の立方体の全ての表面に一辺が $1.0\mu\text{m}$ の立方体粒子が一個おきに並んだ粒子を想定し、次々に一辺が 10 分の 1 の粒子表面で覆われていったときの、仮想粒子一辺の寸法に対する比表面積の関係を $(S/V)_{solid}$ の関係を Fig. 10 に示す。両対数グラフにおいて、非常に良い相関がある。Fig. 11 にガラスビーズ、砂それぞれの一例として、GBL100(a) と豊浦標準砂(b) の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) 写真を示す。豊浦標準砂に関しては一見部分的に鏡面の様に観察されるが、高倍率では表面のほとんどが、数 nm ～数十 nm の凹凸で覆われており、同様の凹凸

Fig. 10 Relation between assumed cubic size and specific surface area of grain.

Fig. 11 Scanning electron microscope image of glass beads (GBL100) and sand (Toyouira standard sand).

が他の東北七号珪砂、東北八号珪砂にも見られた。またファインサンドに関しては微細な凹凸は確認できず、数百 nm 程度の凹凸が観察された。孔隙内の流体を想定した場合、孔隙径数 μm から数十 μm までの孔隙を流れる流体に対し、影響を及ぼすのは高々 $5\mu\text{m}$ 程度の凹凸であり、それ以下の凹凸は影響を及ぼさないと仮定すると、豊浦標準砂、東北七号珪砂、東北八号珪砂、ファインサンドに関しては、流体に影響を及ぼす孔隙の実効的な比表面積 $(S/V)_e$ はガス吸着法で測定した比表面積 $(S/V)_{pore}$ に対し、次式で表される。

$$\left(\frac{S}{V}\right)_e = \frac{1}{\xi} \left(\frac{S}{V}\right)_{pore} \quad (29)$$

Fig. 10 と走査型電子顕微鏡観察結果を基に考察するならば、豊浦標準砂、東北七号珪砂、東北八号珪砂を対象とした場合、表面の凹凸を 0.5 nm 程度と想定される。 0.5 nm 程度の仮想的凹凸を有する粒子の比表面積は約 $1.7 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であり、 $5\mu\text{m}$ 程度の仮想的凹凸を想定した粒子の比表面積は約 $2.3 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ である。したがって、(29) 式から $\xi = 73.2$ と推定される。また、ファインサンドを測定対象とした場合、走査型電子顕微鏡観察から表面の凹凸をおおむね $0.5\mu\text{m}$ 程度と想定した。 $0.5\mu\text{m}$ 程度の凹凸を想定した粒子の比表面積は約 $6.6 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であり、(29) 式から同様に $\xi = 3.0$ と推定される。

どの程度のオーダーの凹凸や孔隙形状が孔隙内の流体の流動に影響を与えるかという問題に関してはさらなる検討を要するが、各種堆積物の孔隙径の対数平均値に対する、上記仮定に基づく実効的比表面積 $(S/V)_e$ の関係、および水銀ポロシメーターの測定結果から推定した比表面積 $(S/V)_{pore}$ を基に仮説に基づく実効的比表面積と水銀ポロシメーターの測定結果から推定した比表面積の値を比較すると両者の値は良く一致することが皆川ら (2009) によって確認されている (皆川, 2009)。

皆川ら (2009) はガス吸着による比表面積測定において、ガラスビーズ堆積物に対しクリプトンガス吸着法を、砂層堆積物に対し窒素ガス吸着法を用いることで、高精度の比表面積測定を行い、孔隙径の対数平均値 P と孔隙の比表面積の間に次式が近似的に成立することを見出した (皆川, 2009)。

$$\left(\frac{S}{V}\right)_{pore} = 3.4 P^{-1.02} \quad (30)$$

(28) 式と (30) 式を (3) 式と (8) 式に代入することで浸透率の実験式 (31) を導出した。

$$K = \frac{\phi^4 \cdot P^{2.04}}{10.2 \cdot ((0.297 + \tau \cdot (0.215 + 31300 \cdot P)))} \quad (31)$$

ただし、ガラスビーズ堆積物、砂層堆積物においてそれぞれ $\tau = 0$, $\tau = 1$ とする。なお、この形状因子 τ に関しては、更に詳細な調査が必要と考えられる。すなわち球形状から実際の砂粒子への形状変化に伴う、 τ の変化を定

Fig. 12 Relation between logarithmic mean of pore size distribution and permeability estimated by SDR equation, Kozeny-Carman equation, and experimental equation and measured by water flow. (皆川, 2009)

量的に評価する必要がある。しかしながら、本稿では皆川ら (2009) の解析と同様に、解析を単純化するため便宜的に τ を二値化して取り扱い、砂層堆積物に関しては一義的に $\tau=1$ として扱うこととした。本式による浸透率の実測値と実験式から算出した浸透率の推定値と実測値を Fig.12 に示す。ガラスビーズ堆積物の比表面積は窒素ガス吸着法を基に求めだしているが、本実験結果は皆川ら (2009) が求めだした関係とほぼ等しい関係が得られている (皆川, 2009)。さらに、浸透率の実測値と推測値を比較すると、砂層堆積物、ガラスビーズ堆積物いずれの堆積物に関しても、さまざまな条件における実測値と推定値の範囲は 2 倍以内に収まっており、これは内田らが提唱した経験式 (内田, 1987) や Kleinberg らが提唱した経験則 (Kleinberg, 2003a, 2003b, 2005) の観点から十分な精度である。

本実験式を基にメタンハイドレート胚堆積物の浸透率の推定が可能になると考えられる。しかしながら、メタンハイドレート胚堆積物に関しては NMR による緩和時間 T_2 分布測定のみが孔隙径分布を評価可能なツールである。したがって、皆川ら (2009) が開発した関数転換技術により水銀ポロシメーターにより測定した孔隙径分布と同様の高分解能の孔隙径分布を用いることで高精度の浸透率解析が可能になると考えられる (Minagawa, 2009)。

5. おわりに

本研究では、粒径の揃ったガラスビーズを対象として粒径分布測定、水銀ポロシメーターと NMR による孔隙径分布測定、水銀ポロシメーターとガス吸着による比表面積測定、浸透率の測定を行い、混合ガラスビーズ堆積物試料や砂堆積物の測定結果と比較、検討した。また浸透率を推定

する 4 種類の各種浸透率推定式、すなわち Krumbein and Monk 式, Kozeny-Carman 式, 水銀ポロシメーターの毛管圧からの推定式, そして SDR 式のそれぞれを検討し、ガラスビーズや砂に関する各種推定式の計算結果と実測値との比較、検討を行った。

球状のガラスビーズは、いずれの推定式とも良く一致したが、砂堆積物に関しては SDR 式を除き、他の推定式とは大きく異なった。孔隙径分布に対する、孔隙の屈曲度、比表面積の関係を調べた結果、孔隙径分布の対数平均値に対する孔隙の屈曲度の関係がガラスビーズ堆積物と砂堆積物とで、異なる傾向を有することが明らかとなった。この孔隙径分布の対数平均値に対する孔隙の屈曲度の関係の相違が、各種推定式との大きな差につながったものと推測される。

さらに Kozeny-Carman 式を基礎として、堆積物の孔隙の屈曲度、比表面積、孔隙率、孔隙径分布により浸透率を算出する実験式を近似的に導出した。実験式中に形状因子を組み込むことで、ガラスビーズ堆積物、砂堆積物の両方に適用可能な実験式を得、またこの実験式の計算結果は浸透率の実測値とよく一致することが確認された。

メタンハイドレート堆積物に関しては水銀ポロシメーターによる孔隙率、孔隙径分布測定が困難であるが、NMR による緩和時間 T_2 分布測定により孔隙率、孔隙径分布を変換することができる。また緩和時間 T_2 分布から変換した孔隙径分布は皆川ら (2009) が開発した関数転換技術により水銀ポロシメーターにより測定した孔隙径分布と同様の高分解能の孔隙径分布に変換することが可能であり、この高分解能の孔隙径分布を本研究で求めた実験式に適用することで高精度の浸透率解析が可能になると考えられる。

謝 辞

本研究は経済産業省資源エネルギー庁より (独) 産業技術総合研究所が受託した「メタンハイドレート資源開発生産手法開発」にかかわる研究の一部として実施された。

記号一覧

- A: 岩石の孔隙率, 鉱物組成などに依存した比例定数 (ペレア砂岩の場合 $A = 4.0 \times 10^{-9}$), m^2/s^2
- A_0 : $\phi_{\text{NMR}} = 1$ の時の NMR シグナル
- c: correlation coefficient (0.85~0.87)
- D: 粒径の Median 値, m
- k: Kozeny 定数 (≈ 5)
- k_0 : 孔隙の形状因子
- K: 水の有効浸透率, m^2
- (l/l_0) : 堆積物の屈曲度
- m_i : 成分 i を占める水プロトンの横磁化
- N: 粒子形状, 充填状態, 歪度等に依存する定数 ($= 7.5 \times 10^{-4}$)
- P: 孔隙径の Median 値, m
- P_c : 水銀の毛管圧, Pa

r : 孔隙径の半径, m
 R : 孔隙径の Median 値, m
 $(S/V)_{\text{pore}}$: 孔隙単位体積あたりの表面積, m^2/m^3
 $(S/V)_{\text{solid}}$: 粒子単位体積あたりの表面積, m^2/m^3
 $(S/V)_e$: 流体に対する実効的な比表面積, m^2/m^3
 T_2 : NMR 測定での横緩和時間, sec
 T_{2i} : 成分 i の横緩和時間, sec
 T_{2LM} : T_2 の対数平均値, sec
 α : 粒径分布の分散値と浸透率の対数値の比例係数
 (=1.31)
 γ : 水銀の表面張力 (=480 dyn/cm)
 θ : 水銀と毛管の接触角 (=140°)
 ρ_2 : 表面緩和速度, $\mu\text{m/s}$
 ϕ : 孔隙率
 ϕ_{NMR} : NMR 孔隙率
 σ : 粒度分布の淘汰度
 τ : 粒子の形状係数

引用文献

- Bear, J., 1972, : Dynamics of fluids in porous media, American Elsevier.
 Carman, P.C., 1937 : Fluid flow through granular beds, Trans. Inst. Chem. Eng., **15**, 150–166.
 Carman, P.C., 1938 : Fundamental principles of industrial filtration (A critical review of present knowledge), Trans. Inst. Chem. Eng., **16**, 168–188.
 Collett, T.S. and Kuskra, V.A., 1998 : Hydrates contain vast store of world gas resources, *Oil and Gas J.* **96**, 90–95.
 Coulson, J.M., 1945 : The flow of fluids through granular beds : Effect of particle shape and voids in streamline flow, Trans. Inst. Chem. Eng., **27**, 237–257.
 Folk, R.L. and Ward, W., 1957 : Brazos river bar; a study in the significance of grain size parameters. *Jour. Sed. Petrology*, **27**, 3–26.
 Fujii, T., Namikawa, T., Nakamizu, M., Tsuji, T., Okui, T., Kawasaki, M., and Ochiai, K., 2005 : Modes of occurrence and accumulation mechanism of methane hydrate—result of METI exploratory test well ‘TOKAI-OKI TO KUMANO-NADA’—. *Proceedings of 5th International Conference on Gas Hydrates*, **3**, 974–979.
 Hansgeorg, P., Clauser, C., and Iffland, J., 2000 : Variation of permeability with porosity in sandstone diagenesis interpreted with a fractal pore space model. *Pure Applied Geophysics*, **157**, 603–619.
 Hearst, J. R., P. H. Nelson, and F. L. Paillet, 2000 : Well Logging for Physical Properties, chap. 15, McGraw-Hill, New York.
 Kawamura, T., Sakamoto, Y., Toon, Ji-Ho., Ohtake, M., Yamamoto, Y., Komai, T. and Haneda, H., 2006 : Dissociation Behavior of Hydrate Core Sample Using Thermodynamic Inhibitor. *Jour. Offshore and Polar Engineering*, **16**, 5–9.
 Kleinberg, R.L., 1996a : Well logging, in grant, D.M. and Harris, R.K. eds, Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, pp. 4960–4969, John Wiley & Sons.
 Kleinberg, R.L., 1996b : Utility of NMR T_2 distributions, connection with capillary pressure, clay effect, and determination of the surface relaxivity parameter p_2 , *Magn. Eson. Imaging*, **14**, 761–767.
 Kleinberg, R. L., Flaum, C., Griffin, D. D., Brewer, P. G., Malby, G. E., Peltzer, E. T. and Yesinowski, J. P., 2003a : Deep sea NMR : Methane hydrate Growth habit in porous media and its relationship to hydraulic permeability, deposit accumulation, and submarine slope stability. *Jour. Geophys. Research.*, **108** (B19), 2508–2524.
 Kleinberg, R. L., Flaum, C., Straley, c., Brewer, P. G., Malby, G. E., Peltzer, E. T. and Yesinowski, J. P., 2003b : Seafloor nuclear magnetic resonance assay of methane hydrate in sediment and rock. *J. Geophys. Res.*, **108** (B3), 2137–2149.
 Kleinberg, C. and Griffin, D. D., 2005 : NMR measurement of permafrost : unfrozen water assay, pore-scale distribution of ice, and hydraulic permeability of sediments. *Cold Regions Science and Technology*, **42**, 63–77.
 Koponen, A., Kataja, M., and Timonen, J., 1996 : Permeability and effective porosity of porous media. *Physical Review E*, **56**, 3319–3325.
 Kozeny, J., 1927 : Wasserkraft und Wasserwirtschaft. Wien. Akad., 136a, 271.
 Krumbein, W.C., Member, A.I.M.E. and Monk, G.D., 1942 : Permeability as a Function the Size Parameters of Unconsolidated Sand. Manuscript of Los Angeles Meeting, *Petroleum Technology*, 153–163.
 Kurihara, M., Funatsu, K., Kusaka, K., Yasuda, M., Dallimore, S.R., Collet, T.S., and Hancock, S.H., 2005 : Well test analysis for gas hydrate reservoir : examination of parameters suggested by conventional analysis for the JAPEX/JNOC/GSC et al. Mallik 5L-38 gas hydrate production research well, Scientific results from the mallik 2002 gas hydrate production research well program, Mackenzie delta, northwest territories, Canada, *Geological Survey of Canad Bulletin* **585**, 137.
 Leon, C.A.L., 1998 : New perspective in mercury porosimetry. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76–77, 341–372.
 McCabe, Warren L.; Smith, Julian C.; Harriot, Peter, 2005 : Unit Operations of Chemical Engineering (seventh ed.), New York : McGraw-Hill, pp. 163–165.
 水谷和敬・大賀光太郎・名和豊春・坂本靖英・駒井 武・山口 勉, 2007 : 異なる砂粒子を用いたメタンハイドレート試料における浸透率測定. 平成 19 年度資源・素材学会秋期大会要旨集, 263–264.
 Minagawa, H., Nishikawa, Y., Ikeda, I., Miyazaki, K., Takahara, N., Sakamoto, Y., Komai, T. and Narita, H., 2008 : Characterization of sand sediment by pore size distribution and permeability using proton nuclear magnetic resonance measurement. *Jour. Geophys. Res.*, **113**, B07210, doi :

- 10.1029/2007JB005403.
- 皆川秀紀・西川泰則・坂本靖英・駒井 武・宮崎晋行・高原直也・山口 勉・成田英夫・水谷和敬・大賀光太郎, 2009: メタンハイドレート堆積物の浸透率特性—東部南海トラフ基礎試錐メタンハイドレート堆積物の浸透率評価を目的として—. 石技誌, **74**(5), 472–485.
- 水谷和敬・大賀光太郎・名和豊春・坂本靖英・駒井 武・山口 勉, 2007: 異なる砂粒子を用いたメタンハイドレート試料における浸透率測定. 平成 19 年度資源・素材学会秋期大会要旨集, 263–264.
- 中島善人, 2001: NMR 検層の地熱地帯への応用可能性: 秋田県澄川での実験例, 日本地熱学会誌, **23**, 28–29.
- 中島善人, 2002: NMR 物理探査の原理, 物理探査, **55**, 105–126.
- Rogers, J.J.W and Head, W.B., 1961: Relationships between porosity, median size, and sorting coefficient of synthetic sands. *Jour. Sed. Petrology*, **31**, 467–470.
- Sakamoto, Y., Komai, T., Kawamura, T., Minagawa, H., Tenma, N., and Yamaguchi, T., 2007a: Field Scale Simulation for Effect of Relative Permeability on Dissociation and Gas Production Behavior during Depressurization process of Methane Hydrate in Marine Sediments”, *Proceedings of 7th ISOPE Ocean Mining Symposium*, 102–107.
- Sakamoto, Y., Komai, T., Kawamura, T., Minagawa, H., Tenma, N. and Yamachi, T., 2007b: Laboratory- scale Experiment of Methane Hydrate Dissociation by Hot-water Injection and Numerical Analysis for Permeability Estimated in Reservoir: Part 1—Numerical Study for Estimation of Permeability in Methane Hydrate Reservoir. *International Journal of Offshore and Polar Engineering*, **17**, 47–56.
- Sloan, E. D., Jr., 1998: Clathrate Hydrates in Natural Gases, 2nd edition, New York: Marcel Dekker Inc.
- Tsuji, Y., Ishida, H., Nakamizu, M., Matsumoto, R., Shimizu, S., 2004: Overview of the METI Nankai Trough Wells: A Milestone in the Evaluation of Methane Hydrate Resources. *Resource Geology*, **54**, 3–10.
- 内田 隆, 1984: 貯留岩の孔隙性と孔隙分布, 石技誌, **49**(1), 29–40.
- 内田 隆, 1987: 貯留岩の浸透率と孔径分布について—孔隙の岩石学的特性を考慮した浸透率の経験式の提唱—. 石技誌, **52**(1), 1–11.
- 内田 隆・多田隆治 1991: 砂岩の孔隙の性質—その 1. 実験的検討—, 石技誌, **56**(5), 387–399.
- Washburn, E.W., The dynamics of capillary flow, *Phys. Rev.* **17**, pp273-283, 1921. Simpson, J. H., and Carr, H.Y., 1958: Diffusion and nuclear spin relaxation in water. *Physical Review*, **111**, 1201–202.
- Wilsey, E.F., 1935: An Experimental and Analytical Study on the Permeability of Sand, Univ. Iowa Ph.D. Thesis, Dept. Mech. And Hydraulics.