CO₂ 地中貯留における泥岩の 遮蔽性能に及ぼす有効圧変化の影響*

藤井孝志¹ 上原真一² 林敬太³
俣徠正夫⁴ 高橋美紀⁵ 中尾信典⁶

Effect of Effective Stress on Threshold Pressure of Mudstones for CO₂ Geological Storage

by Takashi FUJII^a, Shin-ichi UEHARA^b, Keita HAYASHI^b, Masao SORAI^a,
Miki TAKAHASHI^c and Shinsuke NAKAO^a

- a. Institute for Geo-Resources and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Central 7, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan (*Corresponding author, E-mail: takashi.fujii@aist.go.jp)
- b. Department of Environmental Science, Faculty of Science, Toho University, 2-2-1 Miyama, Funabashi, Chiba 274-8510, Japan
- c. Research Institute of Earthquake and Volcano Geology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Central 7, Higashi 1-1-1, Tsukuba Ibaraki 305-8567, Japan (Affiliation c)

The long-term promise of geological sequestration of CO₂ is dependent on capillary sealing and slow flow mechanisms for low-permeable rocks such as caprocks. The purpose of this study is to investigate threshold pressure of Namihana (NMH) Fm. and Ohara (OHR) Fm. mudstones depending on effective confining stress at 40°C and effective pressures up to 20 MPa. The mudstone specimens tested were taken from Kazusa group of Boso peninsula in Japan. Two support experiments of water permeability and porosity measurements were performed before the threshold pressure test to assess mechanical behaviors of OHR and NMH mudstones. After the threshold pressure experiment, porosities of OHR and NMH mudstone specimens were measured using Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) method. Our results demonstrated that OHR mudstone exhibited a steep decreasing trend in water permeability with increasing effective pressure at around 5 MPa, while water permeability of NMH mudstone decreases monotonously as effective pressure increases. It has been reported by previous studies that the observed significant reduction in water permeability for OHR mudstone could be attributed to the presence of crack-like voids in rocks. Thus, it was suggested that there were a rich crack-like voids in OHR mudstone compared to NMH mudstone. The critical pressure inferred from the obtained compression curves for OHR and NMH mudstones, corresponding to transient from elastic to elasto-plasticity deformations was around 5 MPa and 7 MPa, respectively. These values were fairly consistent with the MIP data. All the data for threshold pressure as a function of effective pressure exhibited a linear correlation with water permeability except for OHR mudstone in lower effective pressure range. It can, therefore, be concluded that the presence of such crack-like voids in mudstones has a significant effect on threshold pressure and will require an additional model to be capable of having the relationships between threshold pressure and water permeability.

KEY WORDS: Threshold Pressure, Water Permeability, Porosity, Effective Pressure, Mudstone, CO₂ Geological Storage

1. はじめに

近年、温室効果ガス的一种である CO₂ の削減対策に世界各国が積極的に取り組んでいる。そのうち、CO₂ 地中貯留は、大気

中に放出される CO₂ の大量削減を可能にする技術であり、脱化石燃料社会の実現までの橋渡しの技術として注目を集めている。CO₂ 地中貯留技術は、既存の石油探鉱技術をベースとして、火力発電所や製鉄所等の大規模 CO₂ 排出源から分離・回収された CO₂ を、地下 800m 以深にある低浸透性のキャップロック（主に、泥岩、または頁岩から構成される）下の貯留層に封じ込める技術である。これまでに世界各国において、主に枯渇油・ガス田、未採掘炭田、ならびに深部塩水層を対象として CO₂ 地中貯留の実証試験が行われている。

CO₂ 地中貯留に対するキャップロックの遮蔽性能は、地層水で飽和された岩石孔隙内に働く毛管圧と CO₂ の圧力の大小関係に

*2014 年 3 月 24 日受付 2014 年 7 月 28 日受理

- 1. (国研)産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 研究員
 - 2. 東邦大学 理学部 生命圏環境科学科 准教授
 - 3. 東邦大学 理学部 生命圏環境科学科 学部生 (現:株式会社テクノトップ)
 - 4. (国研)産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 主任研究員
 - 5. (国研)産業技術総合研究所 活断層・火山研究部門 主任研究員
 - 6. 正会員 (国研)産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 研究部門長
- [著者連絡先] E-mail: takashi.fujii@aist.go.jp (産総研・藤井)
キーワード: スレッシュホールド圧, 浸透率, 間隙率, 有効圧, 泥岩, CO₂ 地中貯留

Table 1 Petrophysical properties of test mudstone specimens.

	OHR Fm. Mudstone	NMH Fm. Mudstone
Bulk density (Mg/m ³)	1.19	1.28
Porosity (%)	50.6	46.8
Specific Surface Area (m ² /g)	24.25	29.42

依存する。すなわち、CO₂の圧力が毛管圧よりも小さい場合には、貯留層内にCO₂が留まることが可能となる。一方、注入圧の増加に伴い、CO₂の圧力が毛管圧を超えたときには、CO₂が岩石孔隙内の地層水を置換しながら、キャップロック内にCO₂相の連続的な流路を形成することで貫通（ブレイクスルー）する。とくに、ブレイクスルーの瞬間をスレッシュホールド圧と呼ぶが、キャップロックの遮蔽性能を評価する上で重要である。毛管圧、および水理特性の一つである透水係数は、地殻内におけるCO₂の流動解析を行うにおいて必要不可欠なパラメータである。

深部塩水層へのCO₂注入過程において、静水圧以上の圧力で注入するために有効圧（封圧から間隙圧を引いた圧力）の低下を引き起こし、貯留層およびキャップロックを含む周辺岩盤に対し変形を生じる可能性がある。実際、アルジェリアのIn SalahにおけるCO₂地中貯留の実証試験サイトの現場では、CO₂注入による地表面の隆起が干渉合成開口レーダ（Interferometric Synthetic Aperture Radar, InSAR）で確認されている¹⁾。また、有効圧の低下に伴い、岩盤内の既存のき裂の進展、および新たなき裂の形成による水理特性の変化も予測される^{2,3)}。そのような有効圧の低下が引き起こす岩石の変形およびき裂の形成は、キャップロックの遮蔽性能に影響を及ぼすことが考えられる。従って、長期間にわたり深部塩水層に安定的にCO₂を封じ込めるためには、有効圧の低下に起因した力学的な変形がキャップロックの遮蔽性能および水理特性に及ぼす影響を定量的に評価する必要がある。

現在までに、泥岩、砂岩、炭酸塩岩等を対象としたスレッシュホールド圧と、透水係数に関連した実験データが数多く報告され⁴⁾、スレッシュホールド圧と透水係数の両対数の間には、岩石種間わず、負の相関関係が認められている。しかしながら、確認された相関性は、実験条件や測定手法の異なるデータが評価されたものであり、とくにCO₂地中貯留条件を考慮し、CO₂で測定した報告例は限られている⁵⁻⁷⁾。一方、Skurtveitら⁸⁾は、頁岩を対象に、有効圧の負荷による孔隙構造の変化がCO₂のブレイクスルー挙動に及ぼす影響を調べ、ブレイクスルー過程のなかでCO₂の流動に伴う岩石内での微小き裂の開閉挙動は、毛管特性とともに重要な機構であると報告している。さらに、後藤ら⁹⁾は、等方および異方応力条件下での岩石の変形・破壊挙動に伴う圧縮空気透過特性の違いを調べ、キャップロックの応力状態の違いが、CO₂流動に伴う岩石の変形・破壊挙動に影響を及ぼすことを指摘している。従って、スレッシュホールド圧単独での測定例や有効圧と流体流動との関連性については報告されているが、有効圧とスレッシュホールド圧との直接的な関連性については明らかにされていない。

本研究では、泥岩を対象に、スレッシュホールド圧、および透水係数の有効圧依存性を調べ、有効圧の変化がキャップロックの遮蔽性能、および水理特性に及ぼす影響を定量的に評価することを目的とする。同時に、スレッシュホールド圧や透水係数は、岩石の孔隙構造に依存するため、それらのパラメータを評価するには岩石そのものの圧縮特性を理解する必要がある。そこで、本実験では有効圧に対する間隙率の変化も調べ、個々の泥岩の圧縮特性の評価を併せて行った。

Table 2 Mineral compositions of test mudstone specimens.

	OHR Fm. Mudstone (%)	NMH Fm. Mudstone (%)
Quartz	0.4	0.2
Plagioclase	1.8	0.4
Biotite	0.0	0.0
Hornblend	0.0	0.0
Volcanic Glass	3.3	0.8
Micro Fossil	2.8	2.6
Rock fragments	0.4	0.2
Matrix	91.0	95.1

Table 3 Chemical compositions of test mudstone specimens.

	OHR Fm. Mudstone (mass %)	NMH Fm. Mudstone (mass %)
Na ₂ O	1.98	2.16
MgO	1.96	0.50
Al ₂ O ₃	13.16	13.31
SiO ₂	57.53	68.99
P ₂ O ₅	0.11	0.03
K ₂ O	1.92	3.86
CaO	6.77	1.21
TiO ₂	0.55	0.40
MnO	0.06	0.04
Fe ₂ O ₃	5.27	3.09

2. 実験方法

2・1 岩石試料

本研究では、主に千葉県房総半島の上総層群から採取した2種類の泥岩試料を用いて実験を行った。上総層群は、太平洋プレートがユーラシアプレートの直下に沈み込んだことで形成されたものであり、上総層群の地層は、新第三紀から第四紀の前弧海盆に属し、層厚が3 kmからなる海成堆積物である^{10,11)}。地層の特徴としては、高間隙率異常域の存在¹²⁾が挙げられる。高間隙率異常とは、地層の堆積進行に伴う圧密が正常に行われなかったことを指す。本研究が対象とする上総層群の岩石は、そのような高間隙率異常域に相当する大原層（以後、OHRと略記）、および浪花層（以後、NMHと略記）から採取した泥岩試料である。それらの泥岩試料には、X線粉末回折の結果によると主要鉱物の石英と斜長石が多量に含まれ、続いて、少量の方解石とシデライトの炭酸塩鉱物、および微量の雲母、緑泥石、スメクタイトの粘土鉱物が含まれ、両泥岩は、ほぼ類似した鉱物で構成されていることがわかった。

泥岩試料の固体密度および間隙率については、水銀ポロシメータ（マイクロメトリックス社製 オートポア 9520 形）により、また比表面積については、N₂ガス吸着等温線に基づくBET法（日本ベル株式会社、BELL SORP mini II）を用いて求めた。Table 1には、これらの得られた岩石の基礎物性値をまとめて示す。なお、水銀ポロシメータによる測定では間隙率、固体密度のほか、細孔径分布も求めており、その測定原理および手法については、2.3

Fig.1 Scanning electron micrograph (SEM) images of (a) Kazusa G. Namihana (NMH) Fm. mudstone, (b) Kazusa G. Ohara (OHR) Fm. mudstone. Solid arrows depicted in Fig.1 represents crack-like and rounded pores and micro fracture.

Fig.2 Schematic diagram of the fluid flow apparatus for permeability, porosity tests and threshold pressure measurement in supercritical CO₂ (scCO₂)/water system under a hydrostatic stress condition.

節で詳細に述べている。また、岩石を構成する鉱物組成は、偏光顕微鏡によるポイントカウンティング法に基づく薄片観察により、および化学組成は蛍光 X 線（リガク社製 ZSX Primus III+）による全岩化学分析で特定した。Table 2 と 3 には、それぞれ各々の泥岩の鉱物組成、および化学組成を示す。

Fig. 1 には、試料表面を #2000 まで研磨した後、80℃で 24 時間以上真空条件下にさらし、脱気および乾燥させ、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) により各種泥岩の表面観察を行った結果を示す。NMH 泥岩は、約 10 μm ～ 30 μm の粒状の碎屑物粒子から主に構成され、それらにはほぼ同じ大きさの扁平状の孔隙や、微小なき裂が存在する。高倍率では、碎屑物粒子は粘土鉱物と思われる被膜状物質で覆われ、そこに 2 ～ 5 μm 程度の丸みのある孔隙が観察された (Fig. 1a)。一方、OHR 泥岩は、上記で観察された NMH 泥岩の性状とは異なり、最大でも 10 μm 程度の均質な粒度の碎屑物粒子が同じく粘土鉱物と思われる被膜状物質で覆われ、それらの粒内や粒間には NMH 泥岩と同様に扁平状や丸み状の孔隙、および微小なき裂が観察された。OHR 泥岩で観察されたすべての碎屑物粒子とそこに存在する孔隙の大きさは、NMH 泥岩で見られたものよりも小さいことがわかった (Fig. 1b)。加えて、表面観察の結果を通して、NMH 泥岩および OHR 泥岩には、ともに豊富な微化石が観察されると同時に、微化石の空洞も一種の孔隙となっている可能性が示された。

泥岩ブロックは、乾燥によるスレーキングを防止するために採

取後直ちに水中に浸漬させた。泥岩中に含まれる粘土鉱物への水の吸着に伴う膨潤の影響があるものの、もともとの採取場所が川の中や海の近くであったことから、そのような影響は小さいものと予想できる。本測定で用いたすべての試料の成形は、湿式で行い、各種泥岩ブロックからコアビット、およびコアカッターを用いて直径約 50 mm、高さ約 10 mm、および約 20 mm の円柱状の供試体に成形後、平行度が 0.05 mm 以内になるように端面処理を施した。本実験では、前者の高さ 10 mm の供試体をスレッシュホールド圧測定で、後者の高さ 20 mm の供試体を透水係数および間隙率の測定で使用した。成形された試料は、洗浄後に純水で浸漬させた後、真空ポンプが付属されたデシケータを用いて、常温で真空脱気を行い、岩石の孔隙内を含水飽和にさせた上で実験に供した。

2.2 流体流動実験装置

本実験では、Fig. 2 に示すような流体流動実験装置を用いている。本装置は、耐圧が 50 MPa のステンレス製の高圧セルに、封圧供給用の油圧载荷システム、および水または CO₂ 供給のための間隙圧ラインを付加し、それらの流体を制御するための 2 台のシリンジポンプを付属した構成となっている。とくに、CO₂ 供給用のシリンジポンプには、CO₂ の効率的な圧縮による液化のための冷却システムが付属され、ガスから超臨界までの様々な CO₂ 環境下に対応した実験を可能としている。また、セル内の温度、および間隙流体の圧力については、それぞれ熱電対と、フルスケール 20 MPa で ±0.1% の精度をもつ圧力トランスデューサを用い

でモニタリングした。なお、実験中は、高压セル、および間隙流体の温度を $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保持し測定を行った。

本研究では、泥岩の遮蔽性能および水理特性に及ぼす有効圧変化の影響を調べるために、(a) 透水係数と間隙率の測定実験、および (b) スレッシュホールド圧の測定実験を行った。以下に、実験方法について述べる。

(a) 透水係数および間隙率の測定実験 透水実験については、まず、高压セルに、泥岩試料を厚さ 10 mm のステンレス製のポーラスメタルで挟み込んだものを、ゴムスリーブに挿入しセットした。その際、実験中に流体がゴムスリーブと試験片の隙間を浸透しないように予め、試料およびポーラスメタルそれぞれの側面にシリコーンを塗布した上でセットした。次に、油圧による封圧载荷後に、バルブ V-1 を閉め、V-2 と V-3 を開け、真空ポンプで配管内を真空・脱気した。V-2 を閉め、シリンジポンプに水を供給するとともに、配管から真空ポンプを切り離れた。続いて、試料を挟んで上流側から下流側に向かい封圧を超えないように 1.0–2.5 MPa の間隙圧の範囲で水を試料内に浸透させた。最後に、上流側と下流側それぞれに設置した圧力計から差圧を読み取り、試料内を浸透した水の流量をシリンジポンプの流量変化から計測した。なお、本実験では、下流側の圧力は常に大気圧であり、間隙水は純水を使用した。透水係数は、試料の上流と下流の圧力差と、シリンジポンプの時間に対する水の流量変化から、次式のダルシー則に基づき求めた。

$$k_{\text{abs}} = -Q \cdot \mu \cdot L / A \cdot (P_2 - P_1) \quad (1)$$

ここで、 k_{abs} (m^2) は透水係数であり、 μ ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)、 A (m^2)、 L (m) はそれぞれ流体の粘性、試料の断面積、ならびに試料長を示す。 Q (m^3/s) は、一定時間に浸透した水の流速であり、 P_1 および P_2 (MPa) は、それぞれ試料の上流側および下流側の圧力値を示し、 P_2 は、大気圧である。本研究が対象とする透水係数は、ダルシーの単位 (D) で与えられ、1 ダルシーは $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2$ である。一般に式 (1) で求められる k_{abs} は絶対浸透率 (m^2) を示すが、本論文においては絶対浸透率のことを透水係数と称する。

間隙率の測定では、予め試料の重量計測を行い、上述のように試料のセットアップおよび封圧の载荷を行った。V-1 を閉め、V-2 と V-3 を開け、真空ポンプで配管システム全体の真空・脱気を行った。次に、シリンジポンプにより間隙圧 0.3 MPa 一定で水を供給しながら、配管内および試料内を水で飽和した。続いて、封圧を载荷および除荷させながら、シリンジポンプの水の流量変化を計測した。その際の水の流量変化は、封圧の負荷に伴い試料内から排出された水量となる。これは、岩石における間隙率の変化量に相当する。最後に、大気圧に戻した実験後の試料を、 80°C で 24 時間以上乾燥させ、再び重量計測を行った。本実験では、実験前後における試料の重量変化から実験前における岩石試料の間隙率を求め、その値を基準とし、载荷に伴い排水された体積分を引くことでその場の間隙率を求めた。ただし、载荷に伴う岩石の変形量は、排水された体積分に相当すると仮定した上で算出した。

透水係数、および間隙率の測定は、ともに同一試料を用いて、常温で、封圧 1 から 20 MPa までの圧力範囲を段階的に昇圧しながら行った。同時に、有効圧の負荷による岩石の変形挙動を調べるために、各種泥岩における最大封圧の载荷後には、およそ 1–2 MPa の低封圧まで除荷させた計測も併せて行った。なお、本実験における最大封圧は、本システムによる透水係数の測定限界を考慮した上で決定し、NMH 泥岩、および OHR 泥岩における最大封圧は、それぞれ 20 MPa と 10 MPa であった。

(b) スレッシュホールド圧測定実験 本スレッシュホールド圧の測定で

Fig. 3 Example of threshold pressure test using step by step method: (a) Changes in scCO_2 /water differential pressures as a function of time, (b) Variation of water volume as the differential pressure increases. The point of “P” represents the sealing point where pressure-driven scCO_2 fluid is sealed by capillary force, “Q” represents the breakthrough point where scCO_2 penetrated into pores of rocks.

は、主として以下に述べる段階法を用いて実験を行った。以下に、実験方法について述べる。まず、高压セルに試料をセット後に、V-1 を閉じ、V-2 と V-3 を開け、真空ポンプにより配管システム全体を真空・脱気させた。V-2 と V-3 を閉め、水供給用のシリンジポンプで配管内を純水で飽和させた後、セル内および配管内を所定の温度まで昇温した。続いて、 CO_2 ポンプから CO_2 をシリンジポンプに供給し、予め保温した V-1 手前までの配管内に CO_2 を導入し超臨界状態にした後、V-1 を開け、配管内を CO_2 で飽和させた。V-3 を開け、 CO_2 圧が水压よりも大きくなるように、一定の圧力差を与え、 CO_2 を試料端面まで到達させた。この際、水の流量変化がきわめて小さくなり流れが停止する。 CO_2 と水の界面の位置は、下流側に設置した水供給用シリンジポンプの水の流量変化から予測するとともに、 CO_2 が端面に到達しない間に、試料の透水係数を測定し、前述した透水係数の実験結果との比較を行った。次に、上流側の CO_2 圧を一定とし、下流側の水压を減少させることで、圧力差を徐々に大きくする。その際、流量の変化がシリンジポンプの流量計測の最小の限界値 ($1.0 \mu\text{l}/\text{min}$) に達したことを確認してから次段階の差圧を与えた。やがて、水と CO_2 の圧力差がスレッシュホールド圧を超えると、シリンジポンプの水量に変化が生じ、岩石内における CO_2 のブレイクスルーが起こる。

Fig. 3 には、各々の差圧に対応した経過時間に伴う水の流量変化を示す。Fig. 3 中の点 P は、 CO_2 が端面に達した時点を示し、点 Q は、水の流量変化が生じたブレイクスルーの時点を示す。

上記の過程に基づく、スレッシュホールド圧は、水の流量変化が生じた時点（例えば、点 Q）に相当する差圧（以後、上限差圧と呼ぶ）と、それよりも一つ手前の差圧（以後、下限差圧と呼ぶ）の範囲内に存在することがわかる。そのため、本研究では、上限、および下限の間のいずれかの圧力をスレッシュホールド圧として定義する。なお、本スレッシュホールド圧測定条件は、地下およそ 800 m 以深に存在するキャップロックおよび深部塩水層を想定し、温度を 40°C 、 CO_2 および水の初期間隙圧をともに 10 MPa とした。また、封圧を 11, 12, 15, 16, 17, 20, 30 MPa とした。ただし、本実

Fig. 4 Variations of water permeability depending on effective pressure for mudstone specimens of Kazusa group under loading and unloading processes. Open symbols denote data for water permeability at ambient temperature. Solid symbols represent data for water permeability during the threshold pressure experiment at 40°C and pore pressure of 10 MPa in scCO₂/water system.

Fig. 5 Effective pressure dependence of porosity for (a) NMH mudstone and (b) OHR mudstone under loading and unloading processes. P_c^* denotes “critical pressure” corresponding to transient from elastic to elasto-plasticity deformations.

験では、1つの有効圧条件につき、1個の泥岩試料を使用した。

2・3 水銀圧入法

載荷・除荷に伴う岩石の性状変化を把握するために、水銀ポロシメータを用いて実験前後における試料の間隙率、固体密度、ならびに細孔径分布を求めた。水銀ポロシメータによる測定方法を以下に述べる。まず、実験後に高圧セルから取り出した試料を、一旦、2～3 mm 角に破碎し、室温で約 24 時間以上の真空・脱気および乾燥させたものを、約 5 cm³ の測定用セル（ステム容積 1.1 cm³）にセットした。次に、水銀を段階的に昇圧しながら岩石内の孔隙に徐々に注入する。その際、各々の圧力ステップにおいて、水銀が侵入した孔隙の径と体積を求める。孔隙径は、水銀と空気の圧力差の値から、界面張力 (0.471 N・m⁻¹) および流体と固体の接触角 (130°) を含む Washburn の式¹³⁾に基づき求めた。水銀の注入条件は、初期圧 2.5 kPa（細孔直径 500 nm）から 4.13×10⁵ kPa（細孔直径 3 nm）までとした。

3. 結 果

Fig. 4 には、NMH 泥岩、および OHR 泥岩を対象に、有効圧に対する透水係数の変化を示すとともに、スレッシュホールド圧の実験中に求めた透水係数の値も併せて示す。NMH 泥岩の透水係数は、有効圧の増加に伴い単調に減少する傾向が見られた。また、有効圧を 20 MPa から 2 MPa に除荷させたときの透水係数は、20 MPa 時の値とほぼ変わらなかった。このことから、NMH

泥岩は、有効圧を 20 MPa まで載荷したことで塑性変形を生じることがわかった。一方、OHR 泥岩は、NMH 泥岩の場合と大きく異なり、有効圧がおおよそ 5 MPa 以上になったとき、透水係数が急激に減少し、初期の 2 MPa には、 45.8×10^{-3} mD を示していたが、10 MPa 時点では 0.02×10^{-3} mD を示すことがわかり、最大で約 3 桁の減少量が観察された。OHR 泥岩において観察された減少量は、2, 5, 10 MPa それぞれの有効圧下での測定値のばらつきからでは説明ができないことがわかった。なお、NMH 泥岩の場合には、透水係数は初期の有効圧 1 MPa の 11.4×10^{-3} mD に対し、20 MPa では 1.10×10^{-3} mD であり、最大有効圧が OHR 泥岩の 2 倍であったにもかかわらず、おおよそ 1 桁の減少量であったことがわかった。さらに、スレッシュホールド圧の実験中から求めた NMH 泥岩および OHR 泥岩の透水係数は、ともに上述した透水係数の結果と近い値を示し、とくに OHR 泥岩の場合には同じく 5 MPa 近傍で、屈曲点が見られることがわかった。ただし、NMH 泥岩の場合にも屈曲点が存在することが予想されるものの、本測定からでは、測定点の数が少ないために、明確な屈曲点を観察することができなかった。有効圧を 10 MPa から 2 MPa まで除荷した時点での OHR 泥岩の透水係数の値は、10 MPa 時の値とほぼ同じであることがわかり、OHR 泥岩も NMH 泥岩と同様に、最大 10 MPa の有効圧条件下では塑性変形を引き起こすことが明らかとなった。

Fig. 5 には、間隙率のその場測定から得られた NMH 泥岩およ

Fig. 6 Plot of threshold pressure versus effective pressure under the loading process.

び OHR 泥岩それぞれの圧縮曲線を示す。透水係数の測定結果と同様に、有効圧の増加による間隙率の減少傾向は、両者の間で異なることが明らかとなった。Fig. 5 に示すように、OHR 泥岩における有効圧の増加に伴う間隙率の減少量は、有効圧 1 MPa 時を基準とし、10 MPa 時点でおおよそ 5 % を示し、同じく 10 MPa の NMH 泥岩においても OHR 泥岩と同等の変化量を示すことがわかった。また、有効圧を 10 MPa から 2 MPa 付近まで除荷した際の OHR 泥岩の間隙率は、20 MPa 時の値とほぼ変わらなかったが、20 MPa から 2 MPa に除荷した際の NMH 泥岩の場合には、20 MPa 時に比べ最大約 1 % の増加傾向を見せることがわかった。このことから、間隙率の測定結果は、透水係数の結果と異なることが明らかとなった。

Fig. 6 には、NMH 泥岩および OHR 泥岩を対象とした載荷過程における有効圧に対するスレッシュホールド圧の変化を示す。なお、各有効圧条件下におけるスレッシュホールド圧の値は、上限と下限の差圧の平均値を示す。NMH 泥岩におけるスレッシュホールド圧の値は、有効圧の増加に伴いほぼ単調に増加する傾向が観察された。一方、OHR 泥岩の場合には、NMH 泥岩と同様に有効圧の増加に対して増加する傾向が見られたが、有効圧が 5 MPa 近傍で増加傾向が異なることが明らかとなった。これらの結果は、Fig. 4 で示した透水係数の有効圧依存性の結果と良く対応していることを示している。

Fig. 7 には、本研究で得られた各有効圧条件下での透水係数とスレッシュホールド圧の値に対し、縦軸に対数軸でスレッシュホールド圧値を、横軸に対数軸で透水係数の値を取りプロットした結果を示す。なお、透水係数の値は、スレッシュホールド圧の実験中に得られた測定値を用いている。ただし、OHR 泥岩の透水係数については、有効圧 10 MPa を超えることで流量がきわめて小さくなり、シリジポンプの流量計測の最小の限界値 (1.0 $\mu\text{l}/\text{min}$) に達するために、精度ある値が得られないことがわかった。よって、Fig. 7 では、有効圧 20 MPa に対応した OHR 泥岩の測定点を除外した。

有効圧 2 MPa 下での OHR 泥岩を除くすべての測定点に対し、スレッシュホールド圧と透水係数の間で直線関係が認められることが明らかとなった。また、2 MPa の有効圧条件を対象としたスレッシュホールド圧測定の実験を行った結果、上下差圧の平均値は一回目が 50 kPa で、二回目が 70 kPa を示した。このことから、OHR 泥岩を対象とする低有効圧条件下では、両者の岩石試料の個体差によるばらつきが見られたものの、直線関係から外れる傾向に対しては、再現性が得られることがわかった。上記で観察さ

Fig. 7 Plot of threshold pressure versus water permeability in each effective stress states. () is given as the effective pressure value.

れた直線関係については、既往の研究によると、冒頭でも述べたように、 CO_2 / 水および塩水の系におけるスレッシュホールド圧と透水係数の両対数軸の間には直線関係が確認されている⁴⁾。また、 Hg / 空気、 N_2 / 水、ならびに CH_4 / 水のそれぞれの系においても、同様に直線関係が認められている⁶⁾。一方、直線関係から外れる低有効圧条件下の OHR 泥岩の傾向については、これまでに未固結の物質を対象に報告されている¹⁴⁾。ゆえに、このことから、本研究が扱う 2 つの泥岩は、同じ泥岩種であったとしても、OHR 泥岩の性状は NMH 泥岩に比べ異なる可能性が高いことがわかった。

4. 考 察

4・1 臨界応力から推定される泥岩の変形機構の違いについて

一般的に、堆積岩の圧縮挙動については、破壊を伴わない粒子同士の接触による弾性変形領域と、破壊を伴う粒子同士の接触、もしくは孔隙の崩壊等による弾塑性変形領域を含むと報告されている^{15, 16)}。すなわち、Fig. 4 中の OHR 泥岩の透水係数の測定結果から示された屈曲点は、上記の 2 つの変形領域の境界応力に相当する可能性が高い。実際、砂岩等の多孔質な岩石に関する屈曲点は、粒子同士の破壊や、孔隙の崩壊等の塑性変形が生じ始める応力に相当すると指摘されている¹⁷⁾。これまでに、砂等の未固結の物質や、砂岩を対象に、有効圧に対する透水係数の測定結果から屈曲点が報告されている^{15, 18)}。最近では、砂岩、頁岩、ならびにシルト岩を対象に、間隙率の有効圧依存性を調べた結果からも同様に屈曲点の存在が報告されている¹⁹⁾。一般的に、土の圧密については、上記の屈曲点のことを圧密降伏応力と呼び²⁰⁾、その降伏応力を境に圧縮挙動が大きく異なることが知られている。地中に存在する土は、有効土かぶり圧だけ有効圧を受けていたとみなされ、その応力は、浸食や地下水位の変動に伴い変化する。とくに、過去に受けたある深度における土の応力 (以後、先行圧密応力と呼ぶ) が現在受けている有効応力に等しい場合には、正規圧密状態と呼び、次式で表される。

$$\phi_{in-situ} = \phi_0 (P_e/P_0)^{-q} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $\phi_{in-situ}$ (%) は、間隙率のその場測定で求めた間隙率の値を示し、 ϕ_0 (%) は、大気圧 (P_0 (MPa)) 下での間隙率の値を示す。 P_e (MPa) は、現在受けている圧縮応力を示し、 q は、正規圧密状態における物質の圧縮係数を示す。

一方、先行圧密応力が現在受けている有効応力よりも大きい場

Fig.8 Variations of porosities at each effective pressures for NMH and OHR mudstones. Porosities of test mudstone specimens pre- and post- threshold pressure experiments are measured using the Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) method.

Fig.9 Pore size distributions of NMH and OHR mudstones on MIP data. () represents effective pressure conditions at each runs.

合には、過圧密状態と呼び、式 (3) で表される。

$$\phi_{in-situ} = \phi_{c*} (P_e / P_{c*})^{-q'} \quad (3)$$

ここで、 ϕ_{c*} (%) は、圧密降伏応力 (P_{c*} (MPa)) 下での間隙率を示し、 q' は、過圧密状態における物質の圧縮係数を示す。

Wu ら¹⁹⁾ は、上述した土の圧密に関する概念を岩石の圧縮の場合にも適用し、堆積岩の圧密降伏応力 (以後、臨界応力と呼ぶ) について議論している。そこで、彼らが提案した方法に基づき、間隙率のその場測定で得られた各種泥岩の有効圧に対する圧縮曲線を用いて、臨界応力を推定した。具体的には、Fig. 5 に示すように、式 (4) および式 (5) を基に、圧縮曲線に対する過圧密状態、および正規圧密状態の各々の領域における直線近似を行い、それら 2 つの直線の交点に相当する有効圧を臨界応力とした。その結果、NMH 泥岩および OHR 泥岩における臨界応力は、それぞれ 7 MPa と 5 MPa にあることが明らかとなった。

Fig. 8 および Fig. 9 には、それぞれ水銀ポロシメータを用いたスレッシュホールド圧の実験前後における泥岩試料の間隙率および細孔径分布の測定結果を示し、とくに、Fig. 8 では、縦軸に間隙率の測定結果を、横軸に有効圧の実験条件を取りプロットした。

OHR 泥岩は、上述したような臨界応力が観察されたものの、NMH 泥岩の場合には臨界応力が明確に見られないことがわかった。Fig. 8 に示すように、OHR 泥岩を対象とする屈曲点よりも小

さい領域では、有効圧を载荷したにもかかわらず、間隙率の値が载荷前とほぼ変わらず、試料の個体差のバラツキの範囲内 ($\pm 1\%$)、もしくは水銀ポロシメータの測定誤差 ($\pm 1\%$) の範囲内であった。一方、屈曲点を越えた値は、臨界応力よりも小さい場合と異なり、载荷前の状態における間隙率の値よりも大きく低下する傾向が観察された。すなわち、上記で観察された OHR 泥岩の屈曲点は、塑性変形を生じ始める臨界応力に相当し、その応力値は、間隙率のその場測定から推定した値の近くにあることが明らかとなった。また、水銀ポロシメータによる実験前の間隙率の値が、間隙率のその場測定に基づく実験前の値とおおよそ 10% の差が見られた。この違いは、間隙率のその場測定における载荷前の間隙率の値の決め方によるものと考えられる。実験前の間隙率の値は、実験前後における岩石の重量変化から決めるため、重量計測の際の岩石表面の水のぬぐい方で測定値のばらつきが予測できる。ただし、間隙率のその場測定では、臨界応力を推定することが目的であり、初期値よりもむしろ封圧の载荷に伴う水の排出挙動が重要である。従って、水銀ポロシメータに基づく実験前の間隙率の値は、精度の高い値が得られていると考えられる。

Fig. 9 に示す OHR 泥岩の細孔径分布の測定結果からも同様に、有効圧が 5 MPa から 10 MPa の間で細孔径分布の大きな変化が見られることがわかった。一方、NMH 泥岩においても、2 MPa から 20 MPa の間で、OHR 泥岩と同様に細孔径分布の大きな変化が

見られたことから、間隙率のその場測定による結果も考慮すると、上記の有効圧の範囲内に臨界応力が存在すると考えられる。

さらに、Fig. 9 に示すように、両者の泥岩には、ともにおよそ $0.2\ \mu\text{m}$ から $0.3\ \mu\text{m}$ の間に主要な孔隙径が存在するとともに、有効圧の増加に対し、その主要な孔隙径に相当する体積がとりわけ大きな変化を示すことがわかった。そのような有効圧の増加に伴う体積の減少の度合いは、両岩石の間で大きく異なる挙動を見せ、有効圧 20 MPa を対象とする NMH 泥岩の減少量は、10 MPa における OHR 泥岩の場合とほぼ同等であった。このことから、NMH 泥岩は、OHR 泥岩よりも変形にくい岩石であると推測できる。

4・2 各種泥岩における透水係数、および間隙率の変化挙動の違いについて

本項では、前項で述べた岩石の変形機構を考慮に入れつつ、NMH 泥岩と OHR 泥岩のそれぞれにおける透水係数、および間隙率の挙動の違いについて検討する。

岩石力学と水理特性に関連した既往の研究によると、火成岩等のき裂が卓越した間隙率の小さい岩石では、有効圧に対して透水係数の変化が大きくなり、砂岩等の粒間構造が発達した間隙率の大きい岩石では、有効圧に対して透水係数の変化が小さくなることが報告されている¹⁵⁾。すなわち、流体の流路がき裂内か、もしくは粒間内かにより、有効圧に対する透水係数の変化の傾向に違いが生じることが考えられる。

キャップブロックの孔隙構造に関連した最近の研究^{21, 22)}では、集束イオンビーム (Focused Ion Beam SEM, FIB-SEM) を用いて泥岩中の孔隙構造の直接的な観察を行い、泥岩中に観察された孔隙を全部で7種類に分類し、いずれも Fig. 1 で示すような NMH 泥岩や OHR 泥岩の表面で観察された扁平状の孔隙や、それらが連結したような微小なき裂が確認された。とくに、そのようなき裂はマトリックス内の流れを支配し、高い毛管現象が働く指摘されている。また、Kwon らは²³⁾ キャップブロックの一種である頁岩を対象に、有効圧に対する透水係数の変化を調べ、SEM による表面観察の結果に基づく孔隙の形態に応じて、頁岩の透水性を特徴付けた。彼らの結果によると、本測定結果で見られたような有効圧 3 MPa から 10 MPa の間で透水係数が $300 \times 10^{-6}\ \text{mD}$ から $3 \times 10^{-6}\ \text{mD}$ に減少し、およそ 3 桁の減少量が確認され、その要因は、上記のような扁平な孔隙の存在に起因すると指摘した。ゆえに、泥岩や頁岩には、結晶質の花崗岩で見られるような扁平な孔隙や、それらが連結したき裂が存在し、そのような特徴をもつ岩石は、有効圧の載荷に対し透水係数が大幅に減少する傾向をもつものといえる。

以上の知見を踏まえると、有効圧に対する透水係数の大幅な減少傾向が見られた OHR 泥岩は、扁平な孔隙同士の連結性が大きく、微小なき裂が卓越した岩石であったと考えられる。一方で、NMH 泥岩の場合には、大幅な減少傾向が見られなかったことから、微小なき裂の数が OHR 泥岩の場合よりも少なく、かつ扁平な孔隙同士の連結性が小さいために、NMH 泥岩における主要な流れは、き裂内よりも粒間内を流れていたと推測できる。

4・3 各種泥岩の圧縮特性がスレッシュホールド圧および透水係数の相関関係に及ぼす影響について

3章の結果で述べたように、NMH 泥岩と OHR 泥岩それぞれの圧縮挙動の違いは、透水係数の結果に加え、スレッシュホールド圧の結果に対しても明らかな違いが見られた。このことは、透水係数が平均的な孔隙構造に基づくパラメータであるのに対し、スレッシュホールド圧は、局所的な孔隙構造で決まるパラメータである。すなわち、前述したような泥岩中の扁平な孔隙や微小なき裂の存在

は、局所的のみならず岩石全体の遮蔽性能および水理性能を特徴づける極めて重要な要素の一つであったといえる。

スレッシュホールド圧と透水係数の相関関係については、既往の研究によると、均一粒径の球状粒子がパッキングする単純化した岩石モデル (以後、粒間型モデルと略記) を対象に、粒子の形状や粒径分布の違いから、間隙率や透水係数の水理パラメータを導く理論式が提案されている²⁴⁻²⁶⁾。徂徠ら²⁷⁾は、均一粒子の最密充填構造についてスレッシュホールド圧と透水係数の関係の定式化を図っている。その際には、用いたモデルは、主として粒間型モデルをベースとしており、花崗岩等で見られるき裂主体のモデル (以後、き裂型モデル) は対象としていない。Fig. 7 で示されたように、スレッシュホールド圧と透水係数の関係において、有効圧 2 MPa における OHR 泥岩の測定点は、スレッシュホールド圧と透水係数の間の負の相関関係から外れる傾向を示すことが明らかとなった。しかしながら、同じ有効圧 2 MPa の NMH 泥岩の場合には直線関係上にプロットされていた。それらの違いについては、各種泥岩の圧縮特性を含む有効圧に対する孔隙やき裂の開口および閉塞挙動に起因するものと考えている。き裂が卓越した OHR 泥岩は、臨界応力未満のおよそ 5 MPa 以下の弾性領域では、き裂の閉塞が不十分となり、流れ自体もき裂中心であったことが予測される。そのため、粒間型モデルのみでは説明が不十分となったことで、相関性から外れたと考えられる。また、臨界応力を越えた OHR 泥岩は、き裂が完全に閉塞することで、主な流れが粒間内を一樣に流れるようになったために、相関性に合致したと推測できる。一方で、NMH 泥岩の場合には、本来、流路となり得る微小なき裂の数が OHR 泥岩よりも少なかったことから、どの有効圧条件下においても流れ自体が粒間内であったために、相関性に合致したと考えられる。実際、上原ら²⁸⁾は、間隙率およそ 50% の泥岩内に一枚の人工的なき裂を入れ、有効圧に対するき裂の開閉挙動が、泥岩の透水性に及ぼす影響を調べ、き裂の閉塞は浸透率を大きく低下させる一つの要因となると同時に、上記の OHR 泥岩のように、透水挙動はき裂内から粒間内へと移行することが報告された。

このことに関連して、本実験で用いた岩石の間隙率が 40% 以上と大きい。そのため、たとえ岩石中にき裂が存在したとしても、そのき裂そのものが孔隙の一部としてみなせることで、間隙率の測定結果には反映されなかったと推測できる。従って、このことから、間隙率と透水係数の測定結果の間で相違が見られたものと考えられる。

以上の結果から、泥岩中の孔隙や微小なき裂の存在は、キャップブロックの遮蔽性能や水理性能を特徴づける重要な要素の一つとなる可能性が示された。

5. ま と め

本研究では、有効圧の低下に起因したキャップブロックの変形が遮蔽性能および水理性能に及ぼす影響を評価するため、CO₂ 地中貯留における深部塩水層の地温・地圧条件を考慮し、上総層群の NMH 泥岩、および OHR 泥岩を対象としたスレッシュホールド圧、および透水係数の有効圧依存性を調べた。また、岩石の圧縮挙動を調べるために、間隙率の有効圧依存性についても併せて検討を行った。本研究で得られた知見を以下に述べる。

- ・NMH 泥岩および OHR 泥岩における SEM による表面観察の結果、泥岩を構成する碎屑物粒子は、各々の泥岩ごとでその大きさに違いが見られ、それらの粒内および粒間には、数ミクロンオーダーの扁平状の孔隙やき裂、ならびに丸みを帯びた孔隙が分布していることが明らかとなった。さらに、各種泥岩中には、

豊富な微化石が観察され、化石の構造自体も孔隙の一種となっている可能性が示された。

- ・有効圧に対する透水係数の変化を調べた結果、NMH 泥岩の透水係数は、有効圧の増加に伴い単調に減少し、1 MPa の低有効圧条件下での値に比べ、およそ 1 桁の減少量が観察された。一方、OHR 泥岩は、NMH 泥岩の場合と大きく異なり、およそ 5 MPa 近傍において屈曲点が見られ、有効圧が 5 MPa から 10 MPa の間で透水係数が急激に減少する傾向が見られた。その際に観察された透水係数の減少量は、最大でおよそ 3 桁であった。
- ・間隙率のその場測定に基づく各種泥岩の圧縮曲線から臨界応力値を推定した結果、OHR 泥岩および NMH 泥岩は、それぞれ約 5 MPa と約 7 MPa に臨界応力の存在が明らかとなり、それらの値は、実験前後における水銀ロシメータによる試料の間隙率、および細孔径分布の測定結果に近いことがわかった。
- ・本測定で得られた NMH 泥岩および OHR 泥岩の結果は、スレッシュホールド圧と透水係数の両対数の間の相関性に合致する場合と、低有効圧条件のみが相関性から外れ、その他の応力条件では相関性に合致する、主として 2 パターンに分類されることが明らかとなった。

同じ泥岩種である NMH 泥岩および OHR 泥岩は、ともに類似した細孔径分布をもつにもかかわらず、圧縮に伴う透水性およびスレッシュホールド圧の変化挙動に対して大きな違いが見られた。その主な原因は、各々の泥岩中の扁平な孔隙や微小なき裂の存在に起因することが示された。以上のことから、有効圧の低下によるキャップロックの変形挙動が遮蔽性能や水理性能に及ぼす影響は、各種泥岩の性状の違いにより異なることが明らかとなった。とくに、たとえ泥岩中のき裂が数ミクロン程度の微小な大きさであったとしても、そのような微小なき裂の存在は、キャップロックの遮蔽性能や水理性能を特徴づける重要な要素の一つとなる可能性が示された。

従って、適正なキャップロックの遮蔽性能を評価するには、微小なき裂を含めた岩石の性状の解明が重要かつ基本となる。同時に、これらは、安全な CO₂ 地中貯留の実施における最適な CO₂ 注入条件の設計、または適切な CO₂ 地中貯留サイトの選定基準の確立へとつながるものといえる。

謝辞 本論文をまとめるにあたり、(独)産業技術総合研究所の奥山 康子氏に、また本実験の遂行にあたり、同研究所の及

川 寧己氏、高橋 学氏、鈴木 正哉氏、昆 慶明氏、佐藤 稔氏にご協力を頂きました。ここに記し深謝致します。

本研究は、経済産業省から補助金の交付を受けた「二酸化炭素回収・貯蔵安全性評価技術開発事業(弾性波探査を補完する CO₂ 挙動評価技術の開発)」の一部として行われた。

References

- 1) D.W. Vasco, A. Ferretti, F. Novali, R.C. Bissell, P.S. Ringrose, A.S. Mathieson, and I.W. Wright: *Geophysical Research Letters*, **37** (2010), L03303.
- 2) J. Rutqvist, J. Birkholzer, F. Cappa, C.-F. Tsang: *Energy Conversion and Management*, **48** (2007), 1798-1807.
- 3) V. Vilarrasa, D. Bolster, S. Olivella, J. Carrera: *Int. J. Greenhouse. G. Contl.*, **4** (2010), 910-919.
- 4) A. Busch, and A. Hildenbrand: *Marine and petroleum geology*, **45** (2013), 208-223.
- 5) A. Hildenbrand, S. Schlomer and B.M. Krooss, *Geofluids*, **2** (2002), 3-23.
- 6) A. Hildenbrand, S. Schlomer, B.M. Krooss and R. Iltke, *Geofluids*, **4** (2004), 61-80.
- 7) S. Li, M. Dong, Z. Li, S. Huang, H. Qing and E. Nickel, *Geofluids*, **5** (2005), 326-334.
- 8) E. Skurtveit, E. Aker, M. Soldal, M. Angeli, and Z. Wang: *Petroleum geoscience*, **18** (2012), 3-15.
- 9) H. Goto, T. Tokuyama, H. Yamamoto, T. Ogawa and T. Aoki: *Journal of Geography (Chigaku Zasshi)*, **122**, 5 (2013), 807-821.
- 10) M. Ito: *Sedimentary Geology*, **76** (1992), 155-175.
- 11) M. Ito: *Sedimentary Geology*, **122** (1998), 69-93.
- 12) 井波和夫：地質調査所月報，Vol.34, No.4 (1983), pp. 207-216.
- 13) E.W. Washburn: *Proc. the National Academy of Science*, **7** (1921), 115-116.
- 14) P.B. Davies: *Evaluation of the role of threshold pressure in controlling flow of waste-generated gas into bedded salt at the waste isolation pilot plant*, (SANDIA REPORT, 1991), pp.17-20.
- 15) C. David, T.-F. Wong, W. Zhu and J. Zhang: *PAGEOPH*, **143** (1994), 425-456.
- 16) T.E. Jr. Scott, M.M. Zaman, J.C. Roegiers: *J. Petroleum Technology*, Vol.50, No.6 (1998), pp. 70-74.
- 17) W.F. Brace: *A review, Pure and Appl. Geophys.*, **116** (1978a), 603-614.
- 18) J. Zhang, T.-f. Wong and D.M. Davis: *J.Geophys. Res.*, **95** (1990), 341-352.
- 19) W.-J. Wu and J.-J. Dong: *Tectonophysics*, **578** (2012) 63-75.
- 20) J.K. Mitchell and K. Soga: *Fundamentals of Soil Behavior* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2005), pp. 202-203.
- 21) J.E. Heath, T.A. Dewers, B.J.O.L. McPherson, R. Petruska, T.C. Jr. Chidsey, A.J. Rinehart, P.S. Mozley: *Geosphere*, **7** (2011), 429-454.
- 22) J.E. Heath, T.A. Dewers, B.J.O.L. McPherson, M.B. Nemer, P.G. Kotula: *Int. J. Greenhouse G. Contl.*, **11** (2012), 204-220.
- 23) O. Kwon, A.K. Kronenberg, A.F. Gangi, B. Johnson, B.E. Herbert: *J. Geophy. Res.*, **109** (2004), B10205.
- 24) R.R. Berg: *AAPG Bulletin*, **59** (1975), 939-956.
- 25) K. Nakayama and D. Sato: *Prediction of sealing capacity by the equivalent grain size method*. In *Hydrocarbon Seal Quantification* edited by A.G. Koestler and R. Hunsdale, NPF (Norwegian Petroleum Society) (Special Publication, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2002), Vol.11, pp. 55-60.
- 26) J. Bear: *Dynamics of Fluids in Porous Media* (American Elsevier Publishing Company, Inc., 1972), pp. 165-166.
- 27) M. Sorai and R. Kouda: *Journal of Geography (Chigaku Zasshi)*, **121** (2012), 13-30.
- 28) S. Uehara, T. Shimamoto, T. Matsumoto, T. Niizato, K. Okazaki, M. Takahashi: *Journal of MMIJ*, **127** (2011), 139-144.