遮蔽層の不均質性が深部互層系に圧入された CO₂ 長期挙動にもたらす影響に関する数値シミュレーション*

加 野 友 紀¹ 石 戸 経 士² 中 尾 信 典³

Effects of Heterogeneous Seal Layer Property on The Long-Term Behaviour of CO₂ Injected into Deep Multilayer Systems

by Yuki KANO^{a*}, Tsuneo ISHIDO^a and Shinsuke NAKAO^a

a. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Geological Survey of Japan Central 7,
1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 300-8567 JAPAN (*Corresponding author, E-mail: y.kano@aist.go.jp)

Heterogeneity in mudstone/shale layers has significant effects on seal layer integrity. The presence of intra-layer sandstone channels in a seal layer may allow the buoyant CO₂ to escape from the reservoir, even if the globally averaged permeability of the seal layer seems low enough. On the other hand, multi-layered structures are known to work often as baffles for the upward migration of CO₂ in formations. In this paper, we investigate the storage capacity of multilayer formations with discontinuous seals. Numerical simulations are carried out to study the effects of seal layer discontinuity on the long-term behaviour of CO₂ injected into deep saline aquifers. To represent a seal layer composed of low permeability rocks intersected by sandstone channels, 'MINC' double-porosity model is adopted. Also conducted is sensitivity analysis to investigate the effects of key parameters such as capillary pressure, relative permeability, temperature, and the thickness of the formations. The results show that CO₂ injection into a sufficiently deep multi-layered reservoir enables CO₂ to be stored and trapped in and around the reservoir without reaching to a shallow aquifer, even though seal layers have discontinuities. The upward movement of CO₂ is greatly affected by capillary pressure of sandstone channels in seal layers. The relative permeability and the temperature-dependent CO₂ properties have a significant effect on the final plume spread and the amount of CO₂ dissolved or fixed by residual gas trapping.

KEY WORDS: Geological CO₂ Storage, Deep Saline Aquifer, Multi-Layered Structure, Long-Term Behaviour, Numerical Simulation, Double Porosity Model

1. 序 論

温室効果ガス削減技術として CO₂ 地中貯留の有効性を確保するためには、地層中へ相当量の CO₂ を長期に渡って圧入・貯留する必要がある¹⁾。CO₂ の長期貯留は以下のような複数のメカニズムによって達成される^{2,3)}。(1) 構造/層序、(2) 溶解、(3) 残留ガス、および(4) 鉱物固定などである。一般に、油ガス田では背斜構造による構造固定が期待される一方、深部塩水帯水層では低浸透率と高毛管圧の組み合わせによる層序固定が重要となる^{3,4)}。既往の研究^{2,5)}によれば、浸透率が(1) 10⁻²⁰ m² 以下の地層は完全不透水遮蔽層となり得、(2) 10⁻¹⁸ m² 以上の地層では圧力上昇が浅部の淡水層に伝播する可能性があり、(3) 10⁻¹⁶ m² 以上の地層では CO₂ の一部が進入する可能性がある。コア試験で計測された浸透率が十分低くても、地層中に砂岩脈や亀裂などの不連続性を有する場合、遮蔽層全体の有効浸透率は高くなり得る。背斜構造を有さない遮蔽層下でのブルームは水平拡大しやすく、年間 100 万ト

ン程度を圧入する商業規模においては数～十 km 以上にもなり得るため⁶⁾、特に深部塩水帯水層を貯留層とする場合には、遮蔽層の不均質性に関し慎重な検討が必要となる。

わが国において多くの CO₂ 排出源を有する東京湾域は、地質学的な観点からも CO₂ 貯留に適した開放系帯水層と考えられており^{7,8)}、タービダイト砂岩と遠洋性～半遠洋性泥岩の互層から成る後期鮮新世～中期更新世の上総層群が存在する。上総層群は房総半島下での厚さが 2,000 m 以上にもなり、変形作用をほぼ受けておらず、東京湾に向かって西に 10°未満で傾斜している⁹⁾。コア試験の結果では、泥岩の浸透率は 10⁻¹⁷ m² オーダーであるが^{10,11)}、地層レベルでの平均浸透率は層間砂岩や砂質泥岩の存在によりコア試験の結果より高いと考えられている。そのため互層中の各 10～100 m 厚程度の泥岩層は、必ずしも CO₂ に対し完全な遮蔽層とはなり得ないと想定される。この地域における仮想シナリオの数値シミュレーションを行った山本ら¹²⁾や石戸ら¹³⁾は、地質構造を鑑み泥岩層の鉛直浸透率として 10⁻¹⁷ から 10⁻¹⁴ m² の値を与えている。

仮に遮蔽層が比較的薄く浸透率が中 (10⁻¹⁶ m²) 程度の場合、CO₂ プルームは徐々に上層へ進入する。しかし、ノルウェーの Sleipner サイトでも認識されているように^{14,15)}、各遮蔽層下での CO₂ 固定が一部であったとしても、貯留層間頁岩が数十年レベルで CO₂ の拡散を抑制し地層水への溶解を促進することで、長期的な有効貯留キャパシティを増加させる可能性がある。Sleipner プロジェクトでは観測データを用い、複数の薄い貯留層間頁岩の存在が

*2020 年 1 月 10 日受付 2020 年 7 月 27 日受理

1. 博士 (環境学) (国研) 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 主任研究員

2. 理学博士 (国研) 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 元招聘研究員

3. 正会員 博士 (工学) (国研) 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 研究戦略部長

[著者連絡先] E-mail: y.kano@aist.go.jp (産総研・加野)

キーワード: CO₂ 地中貯留, 深部塩水帯水層, 互層, 長期挙動, 数値シミュレーション, 二重孔隙モデル

Fig.1 Conceptual diagram of the geological model of the alternating layers. CO₂ is injected into Layer "A1".

CO₂ 挙動に与える影響についても研究が進められている¹⁶⁻¹⁸⁾。また、Saadatpoor ら¹⁹⁾は、貯留層内における毛管圧の不均質性が、浸透率の不均質性以上に圧入停止後の CO₂ の挙動に影響を与え CO₂ の固定に寄与することを示した。この効果は「Local capillary trapping」と呼ばれ、既往の研究²⁰⁻²²⁾において浸透率の不均質性と併せて貯留キャパシティを増加させることが示唆されている。

既往の数値シミュレーションに係る研究²³⁻²⁶⁾では、飽和度に伴う相対浸透率の変化やチャネルフローの影響、浸透率や毛管圧以外のパラメタの検討が十分でない。また、遮蔽層の浸透率が CO₂ が進入できる中程度の場合に関する検討は少なく、Birkholzer ら⁵⁾が浸透率 10^{-16} m^2 以下の遮蔽層について検討を行っている程度である。また、貯留層内の不均質性が CO₂ 挙動に及ぼす効果は多く検討されている¹⁹⁻²³⁾が、これらの研究では、貯留層砂岩において不均質性の空間分布は比較的均質な構造が想定されており、また毛管圧のばらつきも小さく、圧力が上昇している圧入期間中には影響が小さい範囲に収まっている。一方で、遮蔽層となる難透水性の泥岩中に亀裂帯や砂岩脈網が含まれる、二重孔隙構造で表されるような不均質性は、また異なる影響を及ぼすと考えられる。

そこで本研究では、中程度の浸透率を持つ遮蔽層の不均質性が深部互層系に圧入される CO₂ の長期挙動にもたらす影響について、数値シミュレーションによる感度解析を行った。本研究で設定する貯留層モデルは、日本において貯留層として一般的と考えられる、砂岩帯水層と砂岩脈網を含む泥岩優勢難透水層の互層から成る深部塩水層である。圧入期間および圧入停止後におけるブルーム広がりや圧力変化などの挙動について数値シミュレーションを行い、互層系の貯留キャパシティについて考察する。

2. シミュレーション手法

本研究では互層に圧入された CO₂ の長期挙動 (CO₂ ブルームおよび溶存 CO₂ の空間分布、圧力変化など) をシミュレーションするため、東京湾域下の地層を参考にした互層モデルを作成し、計算には汎用貯留層シミュレータ STAR および状態方程式モジュール SQSCO2 を用いた²⁷⁻²⁹⁾。

2・1 計算モデル

Fig. 1 にシミュレーションに用いた放射流モデルの概念図を示す。それぞれ 100 m 厚の帯水層 (A-1 から A4) と遮蔽層としての難透水層 (S-1 から S4) の互層が深度 1,450 m から全体で 1,000 m の厚さで分布し、その上層に 450 m 厚の淡水層 (FA) が存在する。本モデルをベースケースとし、以下、本節ではベースケースについてのパラメタ設定のみを記述する。

計算領域は水平方向に 20 km とし、水平方向の格子幅は放射軸 (圧入点) 周りの中心域で 10, 15, 25 m, $R = 50 \text{ m} \sim 2 \text{ km}$ の範囲で 50 m, $R = 2 \text{ km} \sim 4 \text{ km}$ で 100 m, その外側では等比数列表的に拡大するものとした。鉛直方向は計算領域最上部 430 m 部分が $100 \text{ m} \times 4$ セルと $30 \text{ m} \times 1$ セル, $\text{Depth} = 550 \text{ m} \sim 1,250 \text{ m}$ の範囲では 5 m, それ以外で 10 m とした。本研究では圧入停止後、鉛直方向に薄く水平方向に大きく広がる CO₂ ブルーム分布を再現

Table 1 Properties of rocks in the base case. Threshold pressure is the capillary pressure at the residual saturation.

	Fresh water Aquifer	Aquifer	Aquitard (Seal)
Porosity	0.4	0.3	0.003
Global horizontal permeability (m^2)	1×10^{-13}	1×10^{-13}	1×10^{-16}
Global vertical permeability (m^2)	1×10^{-13}	1×10^{-14}	1×10^{-16}
Threshold pressure (kPa)	0	100	100
Pore compressibility (Pa^{-1})	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}

Table 2 Properties of MINC model for aquitard.

Parameter	Value
Volume fraction of channel	0.01
Channel permeability (m^2)	1×10^{-14}
Channel porosity	0.3
Spacing of channel (m)	5
Number of shells	4

するために、鉛直方向に比較的薄い格子幅を設定している。計算領域全体での格子数は水平方向 81 × 鉛直方向 177 = 計 14,337 格子である。

2・2 岩石物性

Table 1 にベースケースの水利特性を示す。帯水層の水平・鉛直浸透率はそれぞれ 1×10^{-13} および $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ であり、難透水層は水平・鉛直浸透率ともに $1 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ である。間隙率 ϕ はいずれも初期状態を 0.3 とし、計算中は圧力 p に従い式 (1) で変化する。

$$\partial\phi/\partial t = C(1-\phi)\partial p/\partial t \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで $C = 1/(\text{体積弾性率} + 4/3 \times \text{剛性率})$ であり、 10^{-9} Pa^{-1} と設定した。また、本計算では浸透率 k は間隙率 ϕ の変化によらず一定とした。

本研究では、難透水層は低浸透率の泥岩に高浸透率の砂岩脈網が含まれる構造であるとして、比較的高い平均浸透率を設定している。計算ではこの構造を表現するために、MINC 二重孔隙モデル³⁰⁾を用いた。MINC モデルの「フラクチャ」と「マトリクス」はそれぞれ本研究における高浸透率の砂岩脈と低浸透率の泥岩に相当する。不透水マトリクスの MINC モデルと多孔質モデルの計算時間がほぼ変わらないのに比べ、透水マトリクスを用いた場合は計算時間が著しく増大する。透水マトリクスは圧力上昇をわずかに緩衝する働きがあるが、式 (1) の C が 10^{-9} Pa^{-1} である場合、その影響は限定的である。事前試算によりマトリクスの浸透率がフラクチャの浸透率 10^{-14} m^2 より 3 桁以上低い浸透率である場合、計算結果はマトリクスを不透水とした場合とほぼ同じであることを確認し、本研究では不透水マトリクスを用いた。このため、本計算ではマトリクスとフラクチャの相互作用は熱交換のみとなる。

MINC モデルの脈間隔 λ は水平方向の格子サイズと比較して十分小さい 5 m とした。脈の浸透率は 10^{-14} m^2 、間隙率は 0.3、体積分率は 1% とした。この場合、砂岩脈を含む格子ブロックの平均浸透率は 10^{-16} m^2 、平均間隙率は 0.003 となる。難透水層の水利拡散率 (平均浸透率に比例し、平均間隙率に反比例する) は帯水層の鉛直水利拡散率と等しい。MINC モデルのパラメタを Table 2 にまとめる。

Fig.2 Model descriptions for the (a) relative permeability and (b) capillary pressure.

また、以下の物性は全岩相に共通するものとした。Fig. 2 (a)に相対浸透率曲線を示す。CO₂と水の相対浸透率はそれぞれ式(2)の Corey 型³¹⁾および式(3)の van Genuchten 型³²⁾で表される。

$$k_{rg} = (1 - \hat{S})^2 (1 - \hat{S}^2), \quad \hat{S} = (S_w - S_{wr}) / (1 - S_{wr} - S_{gr}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$k_{rw} = \sqrt{S^*} \left\{ 1 - \left(1 - [S^*]^{1/\lambda} \right)^\lambda \right\}^2, \quad S^* = (S_w - S_{wr}) / (1 - S_{wr}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 k_{rp} 、 S_p 、および S_{pr} はそれぞれ相 p の相対浸透率、飽和度、および残留飽和度であり、CO₂ および水相はそれぞれ $p = g$ および w で表される。式(3)の λ は指数係数でありここでは 0.4 としている。CO₂ および水の残留飽和度はそれぞれ既往の研究で用いられている 0.1 および 0.2 とした^{33, 34)}。ベースケースではヒステリシス効果はないものとした。相対浸透率モデルおよびヒステリシス効果に関する感度解析については 3・2・2 項で述べる。

毛管圧は式(4)の van Genuchten 型³²⁾で表される。

$$P_{cap} = -P_0 \left([S^*]^{-1/\lambda} - 1 \right)^{1-\lambda}, \quad S^* = (S_w - S_{wr}) / (1 - S_{wr}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

Fig. 2 (b) に難透水層のベースケース（黒実線）および感度解析における毛管圧曲線を示す。ベースケースでは浸透率 10^{-14} m^2 の砂岩脈が持つ代表値として³⁵⁻³⁷⁾、残留飽和度における毛管圧（スレッシュホールド圧）が 100 kPa となるよう式(4)の P_0 を設定した。帯水層にはいずれのケースについても難透水層のベースケースと同じ毛管圧曲線を設定した。毛管圧に関する感度解析については 3・2・1 項で述べる。

2・3 初期および境界条件

ベースケースの地温勾配には東京湾域の特徴として比較的低い値である $20^\circ\text{C}/\text{km}$ ³⁴⁾を設定した。本条件下では圧入深度の 1,200 m で地層温度は 39°C となる。初期状態の塩水地層水は溶存 CO₂ を含まないものとし、初期状態の圧力は本条件下での静水圧に従うものとした。初期状態の圧力、温度および塩分の鉛直分布は Fig. 3 に示す通りであり、全領域で均一とした。地温勾配に関する感度解析は 3・2・3 項で述べる。

境界条件は $R = 20 \text{ km}$ の水平端で初期温度・圧力で一定とした。水平端からは当該深度における初期温度・塩分の水が流出入する。上端は地表相当の温度 15°C 、圧力 0.1 MPa で一定とした。下端は初期温度で一定の不透水境界とした。

2・4 CO₂ 圧入条件

CO₂ は、シミュレーション開始時間の $t = 0$ から、深度 1,150 m から 1,250 m に分布する帯水層 A1 の中央へ、温度 40°C および圧力 12 MPa の超臨界状態で圧入されるものとした。圧入レートは $1 \text{ Mt}/\text{year}$ である。計算は 50 年間の圧入期間と、その後 1,000 年

Fig.3 Initial vertical profile of pressure, temperature, and salinity.

間の圧入停止期間について行った。本研究では、CO₂ ブルームが圧入停止から 1,000 年後 ($t = 1,050 \text{ years}$) に淡水層 FA に到達していなければ目的の隔離が達成されているものと見なす。

数値シミュレーションには汎用貯留層シミュレータ STAR^{27, 28)} および状態方程式モジュール SQSCO2²⁹⁾ を用いた。SQSCO2 は H₂O-NaCl-CO₂ 混合流体に関し、三相流（液相 CO₂、超臨界状態を含む気相 CO₂、および溶存 CO₂ を含む塩水）を解析するモジュールであり、温度 $0 \leq T \leq 120^\circ\text{C}$ 、圧力 $0 \leq P \leq 100 \text{ MPa}$ 、および淡水から飽和濃度までの塩水に適用可能である。本研究では溶解および残留ガス固定により貯留された CO₂ 量、CO₂ ブルームおよび溶存 CO₂ 分布、および圧力上昇とその伝播について計算を行った。CO₂ の長期挙動について、1) 最大水平広がりを経とした円面積×貯留層 A1 底面からの最大ブルーム高さで求められる体積を“総層体積” V_f 、2) 実際に CO₂ 飽和度がゼロより大きくなるセルの体積を“ブルーム体積” V_p とし、ブルーム広がり V_p と V_f の比を指標とした貯留効率、3) 最大圧力上昇、4) 溶解及び残留ガス固定により安定的に貯留された CO₂ 量の観点から評価する。

3. 結果および考察

3・1 ベースケース

Fig. 4 にベースケースにおける CO₂ ブルーム広がりを示す。それぞれ (a) $t = 50 \text{ years}$, (b) $t = 500 \text{ years}$, (c) $t = 900 \text{ years}$, および (d) $t = 1,050 \text{ years}$ 時点のスナップショットであり、気液 CO₂ の間隙飽和度を示す。難透水層に含まれる間隙率 $\phi = 0.3$ の砂岩脈の体積分率は 1% であるため、難透水層内の CO₂ 量は同飽和度の帯水層に比べて 100 分の 1 となることに留意されたい。

CO₂ ブルームは上部帯水層 A2 まで上昇し、下方には下部難透水層 S-1 に進入している。CO₂ 圧入停止時点 ($t = 50 \text{ years}$) での水平広がり $R = 1.5 \text{ km}$ である。しかし、難透水層は遮蔽層として

Fig. 4 CO₂ saturation at (a) $t = 50$ years (the end of CO₂ injection), (b) $t = 500$ years, (c) $t = 900$ years, and (d) $t = 1,050$ years in the base case.

Fig. 5 CO₂ saturation at (a) $t = 50$ years (the end of CO₂ injection) and (b) $t = 1,050$ years in the porous case with the porosity ϕ of 0.3.

Fig. 6 CO₂ saturation at (a) $t = 50$ years (the end of CO₂ injection) and (b) $t = 1,050$ years in the porous case with the porosity ϕ of 0.003.

一定の役割を果たしており、圧入 CO₂ の約 90% はこの時点で貯留層 A1 内にとどまっている。

圧入停止後、CO₂ プルムは浮力により A1 層の最上部に集積し、CO₂ 飽和度の上昇に伴う相対浸透率の上昇により水平方向へ薄く拡大する。 $t = 1,050$ years 時点において CO₂ は $R = 1.9$ km まで広がる。また難透水層 S1 内へも進入するが圧入停止後の移行は非常に緩慢であり、 $t = 1,050$ years の時点では難透水層 S3 の下部、深度 790 m に留まる。CO₂ 飽和度は帯水層より難透水層中の砂岩脈で大きくなるが、これは、浮力による上昇フラックスが、難透水層では体積分率 1% の砂岩脈に集中するためである。 $t = 1,050$ years 時点においてもほとんどの層内で CO₂ 飽和度は残留飽和度以上であるが、圧入による圧力上昇が緩和された後は、毛管圧と相対浸透率の効果が CO₂ の上昇移行を著しく抑制することになる。この時点で圧入 CO₂ プルムが占める V_p は $3.0 \times 10^9 \text{ m}^3$ 、 V_f は $5.2 \times 10^9 \text{ m}^3$ である。

本研究では参照ケースとして、難透水層を二重孔隙モデル（ベースケース）ではなく多孔質モデルとしても事前計算を行った。参照ケースのパラメタは難透水層に多孔質モデルを適用し間隙率を 0.3 とした以外、ベースケースと同等の値を用いた。Fig. 5 は参照ケースにおける (a) $t = 50$ years および (b) $t = 1,050$ years 時点の CO₂ プルム広がりである。本ケースでは多孔質の難透水層に

は浸透率 10^{-16} m^2 、スレッシュホールド圧 100 kPa が与えられている。浸透率 10^{-16} m^2 の多孔質媒体に対し 100 kPa のスレッシュホールド圧は比較的低い値となるが、本研究では二重孔隙モデルとの比較のためにこの値を設定した。多孔質モデルのケースでは、平均浸透率および毛管圧が二重孔隙モデルと同等であるにも拘わらず、ほとんどの CO₂ は貯留層 A1 内に留まった。多孔質モデルの難透水層 S1 では二重孔隙モデルに対し 100 倍の間隙体積が存在するため、同等量の CO₂ が S1 下部に進入した場合、S1 内の CO₂ 間隙飽和度が低くなり十分な流動性を得るまでに時間がかかる。圧入停止後 CO₂ が浮力によって A1 上部に集積すると、毛管圧が比較的低い S1 へも徐々に進入していくが、圧入停止後 1000 年が経過しても上部帯水層 A2 に到達することはなかった。

Fig. 6 は多孔質モデルとした難透水層の間隙率を 0.003 としたケースにおける (a) $t = 50$ years および (b) $t = 1,050$ years 時点の CO₂ プルム広がりである。CO₂ は二重孔隙モデル（ベースケース）と同様に難透水層 S1 へ進入し、 $t = 1,050$ years 時点で深度 800 m まで到達する。実際の多孔質岩石において間隙率 0.003 は極端に低く仮想的なケースであるが、この時難透水層の水利拡散率は二重孔隙モデルと同じく、帯水層の鉛直水利拡散率と等しくなる。したがって、CO₂ プルムの広がりもベースケースに類似した形状となっていることが観察される。

Fig. 7 Time history of mass phase distribution of the injected CO₂.
Gaseous CO₂ includes supercritical CO₂.

Fig. 7 はベースケースにおける、圧入された CO₂ の各相質量分布の経時変化である。圧入停止時の $t = 50$ years 時点では、圧入 CO₂ の約 84% が超臨界状態であり、残る 16% が水に溶存している。圧入停止後、相分布は大きく変化し、主に CO₂ の上昇に伴い地層水との接触が増えることにより、 $t = 1,050$ years 時点では、遊離ガスの割合が 65% まで減少し、溶存 CO₂ の割合が 34% に上昇する。さらに圧入 CO₂ の約 4.9% が残留ガスとして固定されており、安定的に貯留されている CO₂ が約 39% となる。溶解や残留ガス固定されたものも含め、55% の CO₂ が同時点で貯留層 A1 内に留まっている。

Fig. 8 は (a) 貯留層 A1 の最上部における圧力上昇の経時変化および (b) 気相 CO₂ と水相の差圧である。また、Fig. 8 (c) に Fig. 8 (b) の圧入点付近の拡大図を示す。 $t = 50$ years における $R = 1.5$ km 地点のカーブの変曲点が CO₂ プルームの広がり角を示しており、圧力が上昇する範囲はそれよりはるかに大きいことが分かる。最大圧力上昇は 2.2 MPa であり、一般的な破壊圧³⁹⁾ より十分に小さい。CO₂ 圧入による圧力上昇は圧入停止後速やかに緩和され、 $t = 60$ years 時点で 0.1 MPa 未満となる。CO₂ が浮力によって上部へ移行し難透水層へ進入していくと周囲の地層水が再流入し、その範囲では圧入停止後に初期圧力より低くなる現象が起きている。し

かしながら、この時点で気相 CO₂ と水の差圧は依然として約 200 kPa あり、シミュレーション終了時の $t = 1,050$ years まで保たれる。

Fig. 9 は (a) $t = 50$ years および (b) $t = 1,050$ years 時点における、初期状態からの圧力差コンターである。Fig. 9 (b) における圧力変化のスケールが Fig. 9 (a) のものよりはるかに小さいことに留意されたい。Fig. 9 (a) も Fig. 4 (a) と比較して、圧力変化の範囲が CO₂ プルームの広がりよりはるかに大きいことを示している。圧入期間中、流体の駆動力は主に圧入圧である。難透水層の水理拡散率は帯水層の鉛直方向のものと同等であるため、難透水層は圧力の伝播にほとんど影響しない。圧入停止後になると、主な流体駆動力は浮力に変わり、CO₂ 飽和度の高い難透水層 S1 内での圧力緩和は、帯水層 A1 内より緩やかになる。

ベースケースでは、淡水層における塩分変化はなかった。

3・2 感度解析

本研究では、各パラメタが CO₂ の長期挙動に及ぼす影響を評価するための感度解析を行った。パラメタは、間隙率、間隙圧縮率、毛管圧、残留ガス飽和度、相対浸透率、地温勾配、層厚、層傾斜、地下水流動、不透水境界との水平距離、圧入深度、圧入レートおよび総圧入量、および地層水塩分などが挙げられる⁴⁰⁾。本節では、中程度の浸透率を有する地層において大きな影響を示した以下の主要パラメタについて述べる；(1) 毛管圧、(2) 残留ガス飽和度および相対浸透率カーブ、(3) 地温勾配、および(4) 層厚。本節で示すケースでは、難透水層はベースケースと同じく MINC 媒質で平均浸透率は 10^{-16} m² に固定した。Table 3 に、各ケースにおいて使用したパラメタをまとめ、ベースケースから変更したパラメタを下線で示している。

3・2・1 毛管圧 遮蔽層の浸透率が中程度であり流体を通す場合でも、毛管圧の効果で CO₂ のような二相流の非濡れ性流体が遮蔽されることがある。 10^{-14} m² 程度の浸透率を有する岩石のスレッショルド圧は数十 kPa から 1 MPa 程度であることが知られている³⁴⁻³⁶⁾。一方、破壊圧を超えないように CO₂ が圧入された場合、それによって引き起こされる圧力上昇は数 MPa から 10 MPa 程度となる。また、難透水層下へ集積した CO₂ の浮力による効果

Fig. 8 (a) Pressure buildup from the initial state and (b) pressure difference between gaseous CO₂ and water at the top of the injection aquifer A1 at different times in the base case. (c) is the enlarged view of (b) around the injection point.

Fig. 9 Pressure buildup at (a) $t = 50$ years and (b) $t = 1,050$ years in the base case. (Note that the scale of pressure change is much smaller in (b) than that in (a).)

Table 3 Properties settings for the sensitivity studies.

	Threshold pressure of the seal (kPa)	Residual gas saturation (Drainage; Imbibition)	Formation temperature gradient (°C/km)	Thickness of alternating formation (m)
Base Case	100	0.1; 0.1	20	100
Case LP _{th}	<u>30</u>	0.1; 0.1	20	100
Case HP _{th}	<u>300</u>	0.1; 0.1	20	100
Case Dr	100	<u>0.05</u> ; 0.1	20	100
Case Im	100	0.1; <u>0.2</u>	20	100
Case HT	100	0.1; 0.1	<u>30</u>	100
Case FF	100	0.1; 0.1	20	<u>10</u>

Fig. 10 CO₂ saturation at (a) $t = 50$ years and (b) $t = 1,050$ years in Case LP_{th} where $P_{th} = 30$ kPa. The black lines highlight the liquefied CO₂. Fig. 11 CO₂ saturation at (a) $t = 50$ years and (b) $t = 1,050$ years in Case HP_{th} where $P_{th} = 300$ kPa.

は、地層水との密度差を数百 kg/m³、ブルーム柱高さを数百 m とすると、数百 kPa となる。したがって、遮蔽層に高浸透率の脈が含まれている場合、毛管圧の大きさは CO₂ ブルームの挙動に大きな影響を及ぼすことになる。本研究では、遮蔽層のスレッシュホールド圧が砂岩脈のスレッシュホールド圧によって規定されるとして、上述の既往文献における値の範囲内で、その高低による影響を検討した。

Fig. 10 および 11 はそれぞれ難透水層のスレッシュホールド圧を、低いケースとして 30 kPa (ケース LP_{th})、高いケースとして 300 kPa (ケース HP_{th}) としたときのブルーム広がりの違いを示している。各ケースの毛管圧曲線はそれぞれ Fig. 2 (b) の破線および一点鎖線で示される。帯水層のスレッシュホールド圧はベースケースと同様 100 kPa である。Fig. 10 (b) 中の黒等高線はその範囲で CO₂ が液相であることを示す。圧入期間中、ケース LP_{th} のブルーム広がりにはベースケースとほとんど変わらない。しかしながら、圧入停止後は CO₂ の上昇移行が著しく拡大する。t = 1,050 years 時点で CO₂ プ

ルームは淡水帯水層 FA に進入し深度 420 m まで達する。圧入された超臨界 CO₂ は、各深度の温度圧力に従い帯水層 A3 の上部で液化し、難透水層 S3 の上部で気化する。気化した CO₂ は大きな浮力を有し、上昇移行が加速し、淡水帯水層 FA にまで到達することとなる。しかしながら、t = 1,050 years 時点でブルームの広がりには毛管圧効果によりほぼ停止している。本ケースでは圧入 CO₂ の約 0.2% が淡水層 FA へ進入しているが、塩水はほとんど進入していない。これは、密度の重い塩水に対する遮蔽性は本ケースとベースケースでほぼ同じであり、CO₂ が主に浮力によって駆動されているからである。淡水帯水層 FA における塩分上昇は 1.5×10^{-6} kg/kg 足らずであり、徐々に減衰する (Fig. 12)。ケース HP_{th} では (Fig. 11)、圧入期間中から既にブルームの上昇が抑えられ、大部分の CO₂ が貯留層 A1 内に留まり、t = 1,050 years 時点でもブルームの頂部は 1,000 m に届かなかった。代わりに、難透水層 S1 直下のブルーム水平広がりにはベースケースと比較してはるかに大きく、t = 1,050 years 時点で 2.4 km に到達する。

Fig.12 Time history of salinity in the freshwater aquifer in Case LP_{th} where $P_{th} = 30$ kPa.

Fig. 13 はケース LP_{th} における圧力変化である。最大圧力上昇はベースケースとほぼ同じであるが、圧入停止後の緩和はベースケースと比較して緩やかである。ケース HP_{th} での最大圧力上昇は 2.8 MPa であり、ベースケースよりもわずかに大きい。

いずれのケースでも圧入期間中は圧入圧が毛管圧を超え、CO₂ は上下の難透水層へ進入する。圧入停止後、残差圧と浮力が、ケース LP_{th} では長期間に渡って毛管圧を超えるが、ケース HP_{th} では速やかに毛管圧を下回り CO₂ は下方の層に留まる。CO₂ の上昇移行

が高い毛管圧によって抑制された場合でも、水の移行に伴う圧力伝播に関してはベースケースと比較して差異が小さい。しかしながら、ケース HP_{th} では CO₂ と地層水との接触が減少するため、より多くの CO₂ が溶解せずブルームとして残る。これにより、圧入停止後の圧力緩和はベースケースと比較してわずかに遅くなる。水平境界に不透水条件が課せられた場合は、CO₂ の上昇移行抑制による圧力への影響はいっそう高くなると考えられる。

Table 4 に感度解析の各ケースにおける $t = 1,050$ years 時点のブルーム広がり最大圧力上昇値を示す。ケース HP_{th} では圧入 CO₂ を比較的小さい総層体積 V_f と中程度の圧力上昇で十分な深度へ貯留できていると見なせる。CO₂ 貯留の観点からは、この中程度の浸透率と高毛管圧の組み合わせが適していると言える。ただし、水平方向への広がりが大きくなるため、その範囲に漏洩経路となる構造がないことを確認することが重要となる。

3・2・2 相対浸透率 相対浸透率も CO₂ の流動性および最終的な CO₂ ブルームの広がり大きな影響を示す。特に、遮蔽層が高浸透率の砂岩脈を含んでいる場合は、圧入圧と浮力が遮蔽層の毛管圧を超えている期間の CO₂ 流動性が、最終的に貯留層から漏洩する CO₂ 量に強く関与する。この場合、圧入停止後期間における CO₂ の上昇移行が長く続くため、水の再流入に伴って働く残留ガスメカニズムが、CO₂ の固定に大きく関与する^{2, 41)}。

Fig. 14 はヒステリシス (drainage (以下, “排水過程”) と

Fig.13 Pressure buildup at (a) $t = 50$ years and (b) $t = 1,050$ years in Case LP_{th} where $P_{th} = 30$ kPa.

Fig.14 Model descriptions for the relative permeabilities considering hysteresis effects. The residual CO₂ saturations during drainage and imbibition are respectively (a) 0.05 and 0.1, and (b) 0.1 and 0.2. (a-2) and (b-2) are the logarithmic displays of (a-1) and (b-1), respectively.

Table 4 Plume evolution at $t = 1,050$ years and maximum pressure buildup in each case.
Total formation volume V_f is calculated by $V_f = (1.25 - D_{tp}) \times \pi \times L_m^2$

	Total plume volume V_p (km ³)	Top depth of plume D_{tp} (km)	Maximum of lateral extent L_m (km)	Total formation volume V_f (km ³)	Maximum pressure buildup (MPa)	Achievement of the sequestration of CO ₂
Base Case	3.0	0.79	1.9	5.2	2.2	○
Case LP _{th}	3.2	0.42	1.7	7.5	2.5	×
Case HP _{th}	1.7	1.00	2.4	4.5	2.8	○
Case Dr	3.6	0.81	2.2	6.7	2.4	○
Case Im	2.9	0.79	1.9	5.2	2.7	○
Case HT	3.9	0.63	2.0	7.8	2.3	○
Case FF	2.9	0.93	1.7	2.9	2.9	○

Fig. 15 CO₂ saturation at (a) $t = 50$ years and (b) $t = 1,050$ years in Case Dr where the relative permeability of the aquifers is illustrated in Fig. 14 (a). Maximum lateral extent of CO₂ plume is about 2.2 km at $t = 1,050$ years.

Fig. 16 CO₂ saturation at (a) $t = 50$ years and (b) $t = 1,050$ years in Case Im where the relative permeability of the aquifers is illustrated in Fig. 14 (b). Maximum lateral extent of CO₂ plume is about 1.9 km at $t = 1,050$ years.

imbibition (以下, “湿潤過程”)における残留ガス飽和度の差)を考慮したケースの相対浸透率モデルを示す。本研究では, ベースケースとの比較として, 既往の研究³⁴⁾で用いられている範囲から, 1) 排水過程の残留ガス飽和度をベースケースの 0.1 から 0.05 に減少させ, 湿潤過程の残留ガス飽和度を 0.1 のままとするケース Dr (Fig. 14 (a) に示すモデル), 2) 排水過程の残留ガス飽和度は 0.1 のままとし, 湿潤過程の残留ガス飽和度を 0.2 に増加させるケース Im (Fig. 14 (b) に示すモデル) の 2 ケースについて計算を行った。ベースケースに比べ, ケース Dr では排水過程で CO₂ が低飽和度のうちから流動しやすくなり, ケース Im では湿潤過程で CO₂ が高飽和度のうちから流動性が低下することとなる。Fig. 14 の一点鎖線は, 最大 CO₂ 飽和度を 0.5 と仮定した走査曲線である。これらのケースでは, 排水過程と湿潤過程のカーブの差は小さい。

Fig. 15 と 16 は, ヒステリシスの効果がブルームの広がり

に及ぼす影響を示している。排水過程の残留ガス飽和度が下がると, CO₂ ブルームの広がりには圧入期間・圧入停止後期間共に水平方向に少し大きくなる。一方, 湿潤過程の残留ガス飽和度が増えても, 圧入期間中のブルーム広がりにはほぼ変化せず, 圧入停止後にはより早く移行が停止するが, その効果も比較的小さい。圧入された CO₂ が占めるブルーム体積 V_p はケース Dr とケース Im でそれぞれ $3.6 \times 10^9 \text{ m}^3$ および $2.9 \times 10^9 \text{ m}^3$ である。

圧入期間中の流動は主に排水過程にあたるため, 排水過程の残留ガス飽和度が主要パラメータとなる。残留ガス飽和度が下がると, 圧入された CO₂ はより低飽和度の時点で流動性を獲得し, 接触した地層水へ溶解する。圧入が停止すると, CO₂ ブルームの拡大端では排水過程が続き, 後縁では水の再流入が起こる。そのため, 圧入停止後は排水過程と湿潤過程双方の残留ガス飽和度が影響因子となる。

Fig. 17 Differences in the time histories of the mass of CO₂ trapped by (a) the dissolution mechanism and (b) residual gas mechanism depending on the hysteresis effects of the relative permeability.

Fig. 18 CO₂ saturation at (a) $t = 50$ years (b) $t = 1,050$ years in Case HT where the geothermal gradient is 30 °C /km.

Fig. 17 は溶存メカニズムと残留ガスメカニズムで固定された CO₂ 量の経時変化にヒステリシスが及ぼす影響を示している。上述の通り湿潤過程の残留ガス飽和度が高い場合 CO₂ の移行はより早く停止し、その結果地層水との接触が減少することで CO₂ の溶存がベースケースより減少する。また、Fig. 17 (b) に示すように、ヒステリシスによって残留ガス固定が大きく働くことが分かる。湿潤過程の残留ガス飽和度が同じであっても、ヒステリシスがある方が多くの CO₂ が固定される。ケース Im ではほとんどの気相 CO₂ が $t = 1,050$ years 時点で残留ガスとして固定されている。Table 4 に示すように、排水過程の残留ガス飽和度はブルームの拡大に多少影響するが、湿潤過程の残留ガス飽和度はほとんど影響しない。Table 5 は感度解析各ケースの $t = 1,050$ years 時点における固定 CO₂ 量である。ヒステリシスの有無が大きく影響しているのが分かる。残留ガスメカニズムで安定的に固定されている CO₂ の割合は、ケース Dr とケース Im でそれぞれ 33% および 63% であり、ベースケースの約 7 倍と約 13 倍である。

3・2・3 地温勾配 CO₂ が浮力で地層中を上昇する場合、その挙動は温度に大きく影響される。東京湾域の地温勾配は比較的低く 20 °C /km 程度³⁸⁾ であるが、国内では火山や地熱地帯などの高温帯でなくとも 30 °C /km 程度の地温勾配を持つ地域が知られている⁴²⁾。そこで、本研究では高い地温勾配の例も検討を行った。

Fig. 18 は地温勾配をベースケースの 20 °C /km から 30 °C /km に上昇させたケース HT における CO₂ プルームの広がりである。このケースでは、CO₂ プルームは帯水層 A4 中の深度 630 m まで到達している。最大水平広がりには 2.0 km でベースケースよりもわずかに大きく、圧入された CO₂ で占められたブルーム体積 V_p は $3.9 \times 10^9 \text{ m}^3$ となる。また、本ケースではベースケースと比較して、圧入停止後に溶解固定された CO₂ 量が著しく増加する (Fig. 19)

同質量の CO₂ が圧入された場合、高温環境では CO₂ が低密度になるため、体積は増加する。50 Mt の圧入 CO₂ の体積は圧入点における初期温度圧力で計算すると、ベースケースで $6.8 \times 10^7 \text{ m}^3$ 、ケース HT で $8.8 \times 10^7 \text{ m}^3$ となる。しかしながら、高温環境で CO₂ の粘性が低下する影響で、最大圧力上昇値はケース HT で 1.6 MPa

Table 5 CO₂ storage at $t = 1,050$ years in each case. Each number indicates the mass fraction to the total injected CO₂ of 50 Mt.

	CO ₂ remained in the reservoir A1	Dissolved CO ₂	CO ₂ trapped as residual gas
Base Case	0.55	0.34	0.05
Case LP _{th}	0.42	0.39	0.08
Case HP _{th}	0.98	0.27	0.06
Case Dr	0.59	0.44	0.33
Case Im	0.58	0.33	0.63
Case HT	0.45	0.42	0.17
Case FF	0.39	0.28	0.01

Fig. 19 Differences in the time histories of the mass of CO₂ trapped by the dissolution mechanism depending on the effects of the geothermal gradient.

とベースケースよりも低い。既往の解析解^{23, 24)}でも、低密度・低粘性の影響でブルームの水平拡大が大きくなることが示唆されている。

溶解による貯留キャパシティは CO₂ の溶解度と地層水との接触量によって規定される¹⁾。本ケーススタディの条件範囲では温

Fig.20 CO₂ saturation at (a) $t = 50$ years and (b) $t = 1,050$ years in Case FF. Fig.21 CO₂ saturation in the formation A2 at $t = 1,050$ years in (a) the base case and (b) Case FF.

度の上昇と共に CO₂ の溶解度は減少し^{40, 44)}, 圧入層の初期状態における溶解度はベースケースの 4.5×10^{-2} kg/kg に対し, ケース HT では 4.0×10^{-2} kg/kg まで減少する。しかしながら, ケース HT ではブルームの拡大による地層水との接触が著しく増加するため, 本研究の時間範囲では溶解が早く進むこととなる。ケース HT における溶解メカニズムで固定された CO₂ 量は $t = 1,050$ years 時点で全体の 42% となる。また, 残留ガスメカニズムで固定された CO₂ 量も $t = 1,050$ years 時点で全体の 17% とベースケースよりも大きくなる。

ケース HT では CO₂ ブルーム体積 V_p は大きくなるが, 難透水層 (遮蔽層) への圧力負荷はベースケースよりも小さい。加えて, CO₂ は溶解と残留ガスメカニズムにより早期に安定固定状態となる。

3・2・4 層厚 圧入停止後期間において, CO₂ は難透水層下に集積し薄い層を形成する。そのため, ブルームの最大水平距離 $\times$ 最大高さの総層体積に対し, 実際のブルーム体積が占める割合はごく一部である^{6, 23, 24, 45)}。仮に帯水層の厚さが難透水層下に集積する CO₂ の層厚と同等であれば, 各帯水層で CO₂ が占める体積割合 (貯留効率) は大きく改善する。特に, 中程度の浸透率を有する互層系においては, この効果による全体のブルーム広がりへの影響は非常に大きくなると考えられる。

本研究では, 互層系の層厚の影響を検討するため, 各帯水層および難透水層の厚さを, ベースケースの 100 m から 10 m (東京湾エリアの一部で見られる) とした薄層モデル (ケース FF) を設定した。Fig. 20 はケース FF における CO₂ ブルームの広がりである。ブルームの上昇は $t = 1,050$ years 時点で難透水層 S2 中の深度 930 m まで低く抑えられている。最大水平広がりもわずかに減少し, 約 $R = 1.7$ km に留まる。ベースケース同様, 難透水層では平均間隙率が低いいため相対的に CO₂ の飽和度が高くなる。Fig. 21 は, (a) ベースケースおよび (b) ケース FF における, $t = 1,050$ years 時点の

Fig.22 Differences in the time histories of the mass of CO₂ trapped by the dissolution mechanism depending on the effects of the thickness of each layer.

層 A2 内 (深度 950 ~ 1,050 m) のブルーム広がりである。ケース FF では各帯水層と難透水層の互層により高い空間効率で CO₂ が貯留され, 下部の層に留まる結果となっている。より効率的 (平均的に) CO₂ が貯留されることにより, 特定の深度 (ベースケースでは S1 直下) への CO₂ 集積が緩和され, 水平方向の最大広がりも減少する。ケース FF における CO₂ が占めるブルーム体積 V_p は 2.9×10^9 m³ で, ブルームの最大水平距離 $\times$ 最大高さで求められる総層体積 V_f とほぼ同一である。

Fig. 22 は溶解メカニズムで固定された CO₂ 量の経時変化に, 層厚が及ぼす影響を示している。薄層構造では, CO₂ は地層水との接触量が減少することにより, 圧入停止後の溶解が抑制される。同様の理由から, 残留ガスメカニズムにより固定される CO₂ 量も少ない (Table 5 参照)。

Fig. 23 はケース FF における圧力の初期状態からの変化分のス

Fig.23 Pressure buildup at (a) $t = 50$ years and (b) $t = 1,050$ years in Case FF.

ナップショットである。最大圧力上昇値 2.9 MPa は感度解析の中で最も高いが、一般的な破壊圧からは十分小さいと言える。ケース FF では圧入層 A1 における 100 m 全体の平均浸透率はベースケースより小さく、不透水マトリクスの影響で圧力緩和もより緩やかに起こる。

互層系では、CO₂ の一部が異方性浸透率を有する砂岩の上部に集積し、水平方向に拡大する。この水平拡大により、上部へ移行する CO₂ 体積は減少し、効率的に貯留されることとなる。Table 4 に示すように、最も小さい総層体積 V_f で CO₂ が貯留されるのはケース FF である。

4. 結 論

本研究では、高浸透率の帯水層と砂岩脈を含む低浸透率の難透水層の互層で成る深部塩水層に圧入された CO₂ の長期挙動について数値シミュレーションを行った。

計算の結果、(1) 遮蔽層の不連続性は CO₂ の遮蔽性に大きく影響するが、(2) CO₂ が十分な深度に圧入された場合、仮に難透水層が完全な遮蔽層ではなくても CO₂ は中間の互層でトラップされ浅部には到達せず、(3) 中間互層の層厚が難透水層下に集積する CO₂ プルームの厚みと同等である時、特に貯留効率が上昇し、(4) CO₂ の長期挙動は層厚、毛管圧、相対浸透率、地温勾配等に大きく影響される。Table 4 に示すように、難透水層中の砂岩脈が流路となる場合、CO₂ の上昇移行は毛管圧に大きな影響を受ける。また、CO₂ が上層へ移行する場合、相対浸透率および当該深度の温度に依存する CO₂ の物性が、最終的なプルーム広がりや溶解および残留ガス固定される CO₂ 量に著しい影響を与える。

以上の結果から、国内の後期鮮新世～中期更新世の地層のように中程度の浸透率、毛管圧であり完全な遮蔽層が存在しない系においても、砂泥互層等の構造が見られる系では十分 CO₂ を深部に貯留することが可能であり、特に薄い難透水層と帯水層の互層が続いている系では効率的な貯留が見込めることが示唆された。一方で、難透水層に砂岩脈等の不連続性を有する構造では、特に砂岩脈の毛管が低い場合は遮蔽効果が小さくなり得ることを踏まえ、CO₂ の注入レートやモニタリングを設計する必要があると考えられる。

References

- 1) S. Holloway: *Energy* **30** (2005), 2318-2333.
- 2) S. Bachu, D. Bonjoly, J. Bradshaw, R. Burruss, S. Holloway, N.P. Christensen and O.M. Mathiassen: *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **1** (2007), 430-443.
- 3) Intergovernment Panel on Climate Change. *IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage*. Cambridge University Press, New York (2005).
- 4) J. Bradshaw, S. Bachu, D. Bonjoly, R. Burruss, S. Holloway, N.P. Christensen and O.M. Mathiassen: *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **1** (2007), 62-68.
- 5) J.T. Birkholzer, Q. Zhou and C.-F. Tsang: *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **3** (2009), 181-194.
- 6) E. Linderberg: *Energ. Convers. Manag.*, **38** (1997), Suppl., S235-S240.
- 7) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: *GSJ Interim Report*, **44** (2008), 39-51 (in Japanese).
- 8) Y. Okuyama, M. Sasaki, S. Nakanishi, N. Todaka and S. Ajima: *Energy Procedia*, **1** (2009), 3253-8.
- 9) Y. Suzuki, K. Kodama, T. Mitsunashi, S. Oka, A. Urabe, T. Endo, M. Horiguchi, T. Eto, T. Kikuchi, S. Yamauchi, T. Nakajima, S. Tokuhashi, H. Nirei, Y. Hara, T. Nakayama, N. Nasu, H. Kagami, M. Kimura and E. Honza: *Geological Map of Tokyo Bay and adjacent areas with explanatory text* (in Japanese with English abstract). Geological Survey of Japan (1995).
- 10) A. Marui, T. Ishii, Y. Uchida and T. Hayashi: *Chishitu News*, **539** (1999), 47-54 (in Japanese).
- 11) Y. Mitsuhata, T. Uchida, K. Matsuo, A. Marui and K. Kusunose: *Geophysics*, **71** (6) (2006), B167-B173.
- 12) H. Yamamoto, K. Zhang, K. Karasaki, A. Marui, H. Uehara and N. Nishikawa: *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **3** (2009), 586-599.
- 13) T. Ishido, T. Toshi, C. Akasaka, Y. Nishi, M. Sugihara, Y. Kano and S. Nakanishi: *Energy Procedia*, **4** (2011), 3276-3283.
- 14) R.A. Chadwick, P. Zweigel, U. Gregersen, G.A. Kirby, S. Holloway and P.N. Johannessen: *Energy*, **29** (2004), 1371-1381.
- 15) C.-F. Tsang, J. Birkholzer and J. Rutqvist: *Environ. Geol.*, **54** (2008), 1723-1737.
- 16) R. Arts, O. Eiken, A. Chadwick, P. Zweigel, L. van der Meer and B. Zinszner: *Energy*, **29** (2004), 1383-1392.
- 17) M. Bickel, A. Chadwick, H.E. Huppert, M. Hallworth and S. Lyle: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **255** (2007), 164-176.
- 18) J.A. Neufeld and H.E. Huppert: *J. Fluid Mech.* **625** (2009), 353-370.
- 19) E. Saadatpour, S.L. Bryant and K. Sepehrnoori: *Transp Porous Med.* **82** (2010), 3-17.
- 20) R. Pini, Krevor and S.M. Benson: *Adv. Water Resour.*, **38** (2012), 48-59.
- 21) S.C.M. Krevor, R. Pini, Boxiao Li and S.M. Benson: *Geophys. Res. Lett.*, **38** (2011), L15401.
- 22) U. Lengler, M. De Lucia and M. Kühn: *Int. J. Greenhouse Gas Control* **4** (2010), 1016-1025.
- 23) R. Juanes, C.W. MacMinn and M.L. Szulczewski: *Transp. Porous Med.*, **82** (2010), 19-30.
- 24) J.M. Nordbotten, M.A. Celia and S. Bachu: *Transp. Porous Med.*, **58** (2005), 339-360.
- 25) D. Pritchard, A.W. Woods and A.J. Hogg: *J. Fluid Mech.*, **444** (2001), 23-47.
- 26) K. Kano and T. Ishido: *Energy Procedia*, **37** (2013), 3800-3807.
- 27) J.W. Pritchett: *Proc. World Geothermal Congress 1995* (Florence, 1995).
- 28) J.W. Pritchett: SAIC Report Number 02/1055. Science Applications International Corporation (2002).
- 29) J.W. Pritchett: *New "SQSCO2" equation of state for the "STAR" code*. Science Applications International Corporation (2008).
- 30) K. Pruess and T.N. Narasimhan: *SPE Journal*, **25** (1985), 14-26.
- 31) A.T. Corey: *Producers Monthly*, **19** (1) (1954), 38-41.
- 32) M.T. van Genuchten: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44** (1980), 892-898.
- 33) R.F. Carsel and R.S. Parrish: *Water Resour. Res.*, **24** (5) (1988) 755-769.
- 34) K. Pruess and J. Garcia: *LBNL-51812* (2002).
- 35) T.R. Harper and E.R. Lundin: *Hydrocarbon seals: Importance for exploration and production* (Norwegian Petroleum Society Special Publication 7 1997), pp.149-165.
- 36) R. Sorkhabi and Y. Tsuji: *AAPG Memoir*, **85** (2005), 1-31.
- 37) S. Sperrevik, P.A. Gillespie, Q.J. Fisher, T. Halvorsen and R.J. Knipe: *Norwegian Petroleum Society Special Publications* **11** (2002), 109-125.
- 38) Geological Survey of Japan, AIST: AIST08-G63144 (2008).
- 39) Q. Zhou, J.T. Birkholzer, C.-F. Tsang and J. Rutqvist: *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2** (2008), 626-639.
- 40) Y. Kano and T. Ishido: *Energy Procedia*, **4** (2011), 4339-4346.
- 41) R. Juanes, E.J. Spiteri, F.M. Orr Jr. and M.J. Blunt: *Water Resour. Res.* **42** (2006), W12418, doi:10.1029/2005WR004806.
- 42) A. Tanaka, Y. Yano, M. Sasada, Y. Okubo, K. Umeda, N. Nakatsuka and F. Akita: *Bull. Geol. Surv. Japan* **50** (7) (1999), 457-487.
- 43) S. Bachu and J.J. Adams: *Energ. Convers. Manag.*, **44** (2003), 3151-3175.
- 44) R. Span and W. Wagner: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25** (1996), 1509-96.
- 45) R.T. Okwen, M.T. Stewart and J.A. Cunningham: *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **4** (2010), 102-107.