

# 地中貯留における超臨界 CO<sub>2</sub> との反応によるケーシングセメント単体及びセメント-砂岩構造物の物理化学特性変化

國枝 真\*・田中 大介\*・山田泰広\*・村田澄彦\*・上田 晃\*・松岡俊文\*・山田憲和\*\*

## 要 旨

CO<sub>2</sub> 地中貯留時の CO<sub>2</sub> によるケーシングセメントの劣化を調査するため、地下貯留層の温度圧力環境において、セメント単体試料を WetCO<sub>2</sub> ガスと炭酸水に、9 ヶ月間露出させる実験を行った。その結果、実験初期におけるセメントの溶解による孔隙率増加と、実験後期におけるセメント内部での炭酸カルシウムの結晶析出と孔隙充填による孔隙率と浸透率の低下が観察された。次に、セメント変質の開始箇所となるセメントと地下貯留層砂岩との接合部での反応を調査するため、セメント-砂岩二層構造試料を作製し、同様の実験条件で 2.2 ヶ月間の試験を行い、セメント単体試料との比較検討を行った。その結果、二次鉱物である炭酸カルシウムの充填が、境界近傍の砂岩孔隙中から発生しており、セメント単体での試験と比較して、セメントと CO<sub>2</sub> の反応が抑制されることが判明した。本実験結果から、G セメントの場合実験開始から 1 ヶ月後に CO<sub>2</sub> 接触によって一時的な孔隙率の増加によるシール能力の低下が生じた。より長期的には、G セメント、CO<sub>2</sub> セメントともに二次鉱物がセメント-砂岩境界の孔隙を充填することで CO<sub>2</sub> の流動を妨げ、セメントのシール能力は向上すると結論された。

キーワード： CO<sub>2</sub> 地中貯留・セメントの変質・セメント-砂岩境界・二次鉱物沈殿・浸透率変化

## 1. はじめに

二酸化炭素（以下、CO<sub>2</sub>）の大気中への排出量を削減する方策として、地下帯水層（貯留層）に CO<sub>2</sub> を圧入する地中貯留が短期的に最も有効であると考えられている（Bennaceur et al., 2004）。CO<sub>2</sub> 地中貯留に必要な技術は大きく、1) 地質調査・物理探査による対象層の決定、2) 坑井掘削とその仕上げ、3) CO<sub>2</sub> 圧入とモニタリングに区分できる。これらは基本的に石油鉱業において開発されてきた技術の応用であり、要素技術としては完成しているものが多い。ただし対象流体が炭化水素ではないため、岩石との反応性が高いなどの CO<sub>2</sub> 特有の課題も残されている。特に、地下貯留層に圧入された CO<sub>2</sub> が漏洩する可能性については、地中貯留の安全性を担保するため慎重に検討する必要がある。

地下貯留層に CO<sub>2</sub> を貯留する際、漏洩事故を発生させ

る可能性のある場所は、1) 圧入井近傍、2) 既存（廃）坑井近傍、3) キャップロック、4) 断層亀裂がある。圧入井近傍からの漏洩には、坑井仕上げの際に実施されたケーシングセメントによるシールが不十分であることと、セメント自体が CO<sub>2</sub> 溶解水との長期反応によって劣化・変質することの 2 種類が挙げられる（Nordbotten et al. 2005）。既存（廃）坑井近傍からの漏洩とは、圧入された CO<sub>2</sub> が貯留層内を移動し、既存坑井の近傍に達した際にそこで漏洩事故を引き起こすことを指す。CO<sub>2</sub> 地中貯留を枯渇油田や枯渇ガス田で実施する際には、多数の廃坑井が存在することが予想される（Carey et al., 2007）。従って、もし地下へ圧入された CO<sub>2</sub> がこれらの廃坑井のシールを劣化させた場合には、重大な漏洩事故を引き起こすことが予想される。Yamada et al. (2006) によると、キャップロックは地下貯留層内の CO<sub>2</sub> 溶解水と 2 ヶ月間の反応では、劣化・変質は認められていない。本研究で

2009 年 2 月 17 日原稿受付; 2009 年 10 月 14 日受理

\* 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻地質工学分野

〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂 C1

© 2009 SEGJ

\*\*三菱マテリアル株式会社那珂エネルギー開発研究所

〒311-0102 茨城県那珂市向山 1002-14

は、地下状態（10MPa・60℃）での CO<sub>2</sub> 溶解水と反応したことによって生じるケーシングセメントの劣化・変質に焦点を絞って、実験的に検討した。

石油増進回収（EOR）の際に使用する CO<sub>2</sub> によってケーシングセメントが強度低下・浸透率増加を引き起こす可能性に関する検討（Strazisar and Kutchko, 2006）によると、建築用材料として一般的なポルトランドセメント材料を用いた場合には CO<sub>2</sub> と水の存在する環境下で試料の劣化が確認されている。CO<sub>2</sub> 溶解水とセメントとの反応の実験的研究例として、セメント養生条件による浸透性の変化に関する報告（Onan, 1984）や、セメント試料の孔隙率と圧縮強度の関連に関する報告（石油工業便覧, 1983）がある。これらではクラス H のセメントを試料として用いているが、石油開発で一般的に使用されるセメント材料はクラス G セメントである。クラス H と G は、API (American Petroleum Institute)規格で定められる成分比が異なる。また、CO<sub>2</sub> への耐久性を高めたセメント材料の開発も行われている（Barlet-Gouedard et al., 2007）。そこで本研究ではクラス G のセメントを試料として選択し、比較のために耐 CO<sub>2</sub> セメント（ハリバートン社製、以下 CO<sub>2</sub> セメント）と呼ばれる特殊材料の特性を併せて検討した。さらに、セメントと砂岩から成る二層構造試料を作製し、セメントと砂岩境界での挙動を検討した。これは、セメントは貯留層内では周囲の岩石と接触しており、CO<sub>2</sub> 溶解水は砂岩内部を通してセメントと接触することを想定している。

2. 実験方法

本研究では、試料の種類により 2 つの実験を行った。一つはセメント単体を用いており、もう一つはセメントと砂岩の二層構造試料を用いている。CO<sub>2</sub> との反応実験手法は、両試料とも同じである。試料詳細および分析方法は各実験項目で後述する。

2.1 実験試料

2.1.1 セメント単体

セメント単体試料について、クラス G 油井セメント（以下、G セメント）と CO<sub>2</sub> セメントの 2 種類のセメント材料を使用した。両者ともに実際の石油鉱業でケーシングセメント材料として使用されている。本研究で使  
用した G セメント（宇部三菱セメント（株））の構成成分を Table 1 に示す。G セメントは、石油鉱業で最も一般的に坑井仕上げに用いられている材料である（石油工業便覧, 1983）。CO<sub>2</sub> セメントは CO<sub>2</sub> による劣化を防ぐために開発されており、EOR で油層に CO<sub>2</sub> を注入する際や、採掘時に CO<sub>2</sub> 含有量の多い層に遭遇した際の坑井仕上げに用いられている。本研究では、これら 2 種類のセ

Table 1. Chemical components of G-cement

| (%)                                                                                                                                                                                                                                             | C <sub>3</sub> S | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF | C <sub>4</sub> AF+2C <sub>3</sub> A |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------------------------|
| G-cement                                                                                                                                                                                                                                        | 61               | 18               | 0                | 15                | 15                                  |
| C <sub>3</sub> S : 3CaO · SiO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> S : 2CaO · SiO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> A : 3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> AF : 4CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                  |                  |                  |                   |                                     |

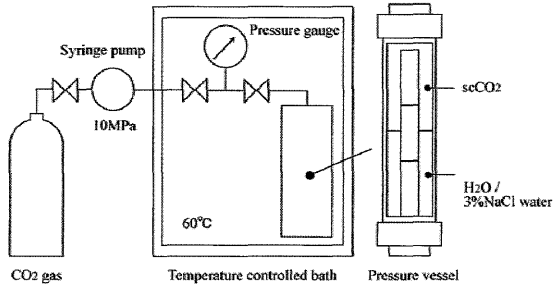


Fig.1. Schematic diagram of cement · CO<sub>2</sub> · Water experiments.

メント材料を直径 25.4mm、長さ 100mm の円柱形に成形し、セメント試料として使用した。また、セメント単体を用いた実験では、溶液として蒸留水を使用した。

2.1.2 セメント-砂岩二層構造試料

本研究ではさらに、セメント - 砂岩境界での反応を評価するために、セメントと砂岩からなる二層構造試料を作製し、使用した。セメント部は G セメント、砂岩部はベレア砂岩を用いた。ベレア砂岩は、石油業界では実験による検証などに用いられている岩種で、孔隙率約 25% の均質な砂岩である。二層構造試料の作製は次の順で行った。1)ベレア砂岩を外径 25.4mm、内径 7mm、長さ 90mm の円筒型に成形する。2)油井セメントクリンカーを、水セメント比 0.44 で水と混合し、砂岩の中心孔に満たす。3)セメントが固化するまで 2 週間程度養生し、セメント - 砂岩から成る二層構造試料とする。また、実験で使用する溶液として、蒸留水と、地層水の塩分濃度を考慮した 3%NaCl 水溶液の二種類を使用した。

2.2 実験方法

Fig.1 に実験装置の概念図を示す。水飽和させた実験試料を 3 本ずつステンレス製の圧力容器内に縦に並べて設置し、容器内の試料の中央部まで溶液を満たし、容器を密閉した。次に圧力容器を 60℃に設定した恒温装置内に設置し、圧力コントロール部と CO<sub>2</sub> 供給のための配管系を接続した後、シリジポンプを用いて CO<sub>2</sub> を 10MPa で圧入した。容器内の温度・圧力条件は CO<sub>2</sub> の臨界点（31.1℃、7.38MPa）を超えているため、容器内の CO<sub>2</sub> は超臨界状態である。温度圧力条件を維持したまま、試料を一定期間圧力容器内に静置した。反応容器内の上方側は、水に飽和した超臨界 CO<sub>2</sub> 環境（以下、Wet ガス）であり、下方側は CO<sub>2</sub> に飽和した水溶液（以下、炭酸水）であると考えられる。

セメント単体試料の実験期間は、1, 2, 3, 6, 9 ヶ月間とした。セメント - 砂岩二層構造試料の実験期間は、3 週間および 9 週間とした。実験試料は実験期間ごとに用意した。実験後、圧力の急降下に起因する孔隙内の CO<sub>2</sub> の体積膨張による試料破損に留意しながら、容器内圧力を緩やかに降下させ、試料を容器から取り出した。試料は圧力容器内で置かれていた環境によって、Wet ガス側試料と炭酸水側試料に分けて分析を行った。

### 3. 試料観察および分析手法

#### 3.1 セメント単体

セメント試料の表面を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて詳細に観察した。SEM はキーエンス社製 VE-7800 を使用した。その後、試料端部から 10mm の位置で円形切断断面の薄片試料を作製して、断面観察を行った。また、残りのセメント試料を用いて孔隙率と浸透率測定を行った。測定方法は、拘束圧下での乾燥試料に対するヘリウム圧入式孔隙率測定法と空気浸透率計測法である。さらに、実験後の圧力容器内に残存していた水溶液を回収し、原子吸光法を用いて試料からの溶出元素の濃度分析を実施した。このとき測定対象とした元素は、Ca と Si である。

#### 3.2 セメント-砂岩二層構造試料

同様に、セメント - 砂岩二層構造試料から断面観察用試料を作製し、セメント - 砂岩境界部を詳細に観察、分析した。このとき、SEM、エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDS)、微小部 X 線回折装置 ( $\mu$ -XRD) を使用した。SEM-EDS による線分析および元素マッピング分析には、JEOL 社製 JSM-5600 + EX-23000BU を使用した。測定対象とした元素は、Al, C, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, O, S, Si の 11 元素である。XRD による鉱物同定には Bruker 社製 MXP-18HF + MDG (放射エネルギー: Cu, 波長:  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) を使用した。XRD 走査は、10° から 100° の範囲 (ステップ幅 0.071) で行った。比較のために、未反応試料を用意し、同様の分析を行った。

## 4. 結果

### 4.1 セメント単体

#### 4.1.1 表面観察結果

##### a) G セメント試料

試料表面には実験 1 ヶ月後から全ての試料で、Wet ガス側・炭酸水側共に結晶が析出した。試料表面の結晶は、特に水面直上付近に集中して析出する傾向が観察された。この結晶析出によって、縦に並べて設置した 3 本のセメント試料が強固に接着していた。SEM による詳細な観察を行った結果、結晶は六角柱状であり、Wet ガス側試料表面では 2~4mm の集合体を形成したが、炭酸水側試

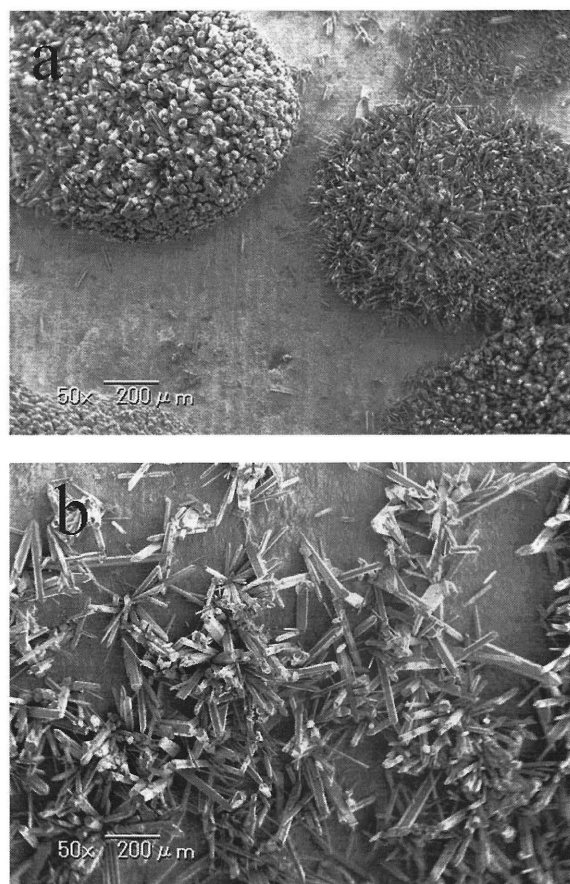


Fig.2. SEM images of crystals on G-cement surface deposited after 3 months by interaction with CO<sub>2</sub>. (a; cement in wet gas, b; cement in CO<sub>2</sub> saturated water).

料表面では均一に分布する傾向を示した (Fig.2)。さらに、一つの結晶の平均長は Wet ガス側試料では 100 $\mu$ m 程度であるのに対して、炭酸水側試料では 300 $\mu$ m 程度であった。これらの結晶は反応時間の経過とともに成長し、試料表面全体に析出した。

##### b) CO<sub>2</sub> セメント試料

実験後の試料表面には、G セメント試料と同様の結晶の析出が観察された。結晶析出は水面直上に多く見られたが、析出量は G セメントに比較して少なかった。実験 1 ヶ月後では、結晶析出はまばらであったが、実験 2 ヶ月後以降では、析出結晶の分布範囲が広がり、Wet ガス側の試料表面全体に広がった。また実験 3 ヶ月後には、Wet ガス側では不定形状に成長したのに対し、炭酸水側では球状集合体を形成した (Fig.3)。

#### 4.1.2 断面観察結果

##### a) G セメント試料

Fig.4 に偏光顕微鏡による断面観察画像を示す。実験前の試料は均質であったのに対し、実験後の試料には外周部から環状の変色が見られ、CO<sub>2</sub> の浸透によるセメント試料の変質が観察された。変質幅の成長速度は実験開

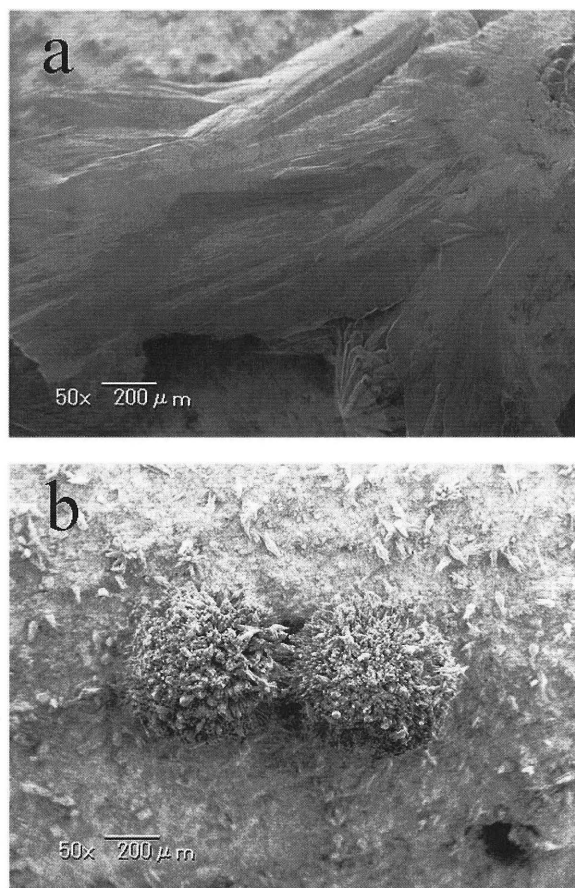


Fig.3. SEM images of crystals on CO<sub>2</sub>-cement surface deposited after 3 months by interaction with CO<sub>2</sub>. (a: cement in wet gas, b: cement in CO<sub>2</sub> saturated water)

始後1ヶ月間では顕著であったが、2ヶ月後以降は鈍化した。変質はWetガス側に比べて炭酸水側で早く進行した。Wetガス側では6ヶ月、炭酸水側では3ヶ月で変質が試料中心部まで達している。水による物質移動の影響が強く示唆される。また、変質部は2つの領域に分けられる。内側の領域は反応前縁部と考えられ、孔隙が結晶析出によって充填されている様子が観察された。充填結晶は白色の干渉色を示すことが多いが、一部ピンクや黄緑などの干渉色を示す鉱物も認められた。また、反応前縁部より外側では、未反応部や反応前縁部より多孔質となっていた。これらの結果は、Wetガス側と炭酸水側の両方で観察された。

#### b) CO<sub>2</sub>セメント試料

Gセメント試料のときのようなセメント部の明瞭な変質は観察されなかったが、孔隙内での結晶析出が観察された (Fig.4)。実験1ヶ月の時点で試料外縁部を除いた多くの孔隙は、結晶析出によって完全に充填されていた。孔隙を充填する結晶の干渉色は、ピンクや黄緑など多く、白色のものも観察された。Wetガス側の試料と炭酸水側の試料に差はみられなかった。外縁部から2mm程度の部分は、Gセメントと同様に多孔質となっていた。

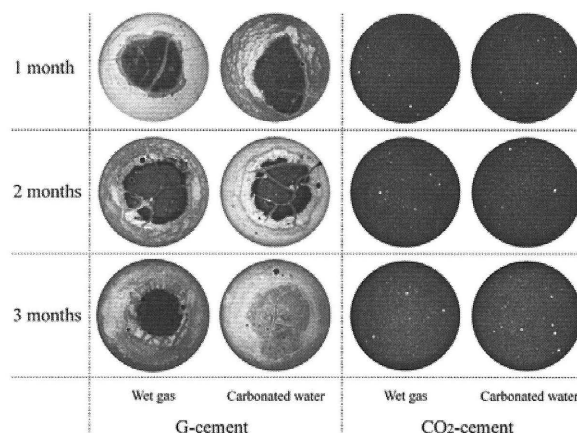


Fig.4. Images of vertical plane of G-cement core and CO<sub>2</sub>-cement core by interaction with CO<sub>2</sub>.

#### 4.1.3 物性測定

##### a) 孔隙率

反応前後のセメント試料の孔隙率測定の結果を Fig.5 に示す。GセメントのWetガス側6ヶ月後、炭酸水側9ヶ月後、CO<sub>2</sub>セメントの炭酸水側6ヶ月後の試料は、破損のため値が取得できなかった。Gセメント試料のWetガス側では試料の孔隙率は実験前35.6%であったが、実験1ヶ月後では39.1%に増大し、以降はほぼ一定値で推移した。一方、炭酸水側では実験経過に伴って増加し、実験6ヶ月後には47.8%に増大した。

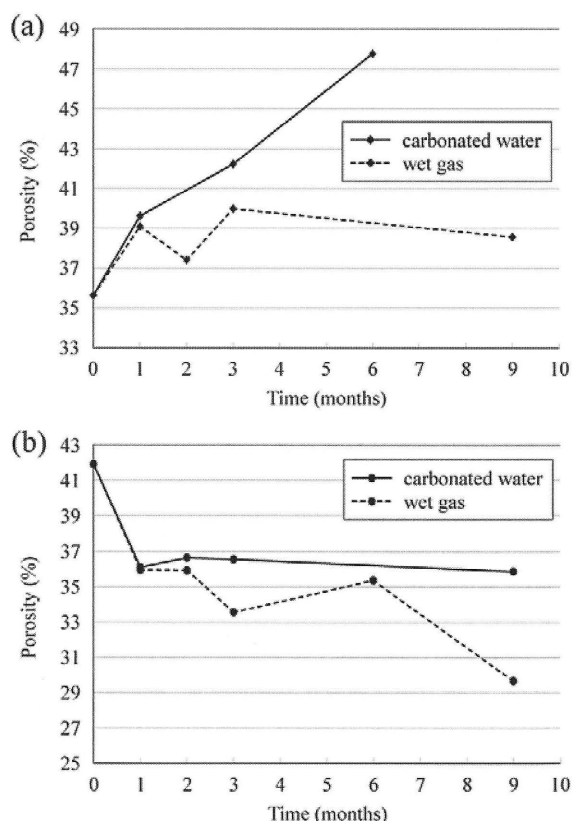


Fig.5. Porosity changes of cements after reaction with CO<sub>2</sub>. (a: G-cement, b: CO<sub>2</sub>-cement)

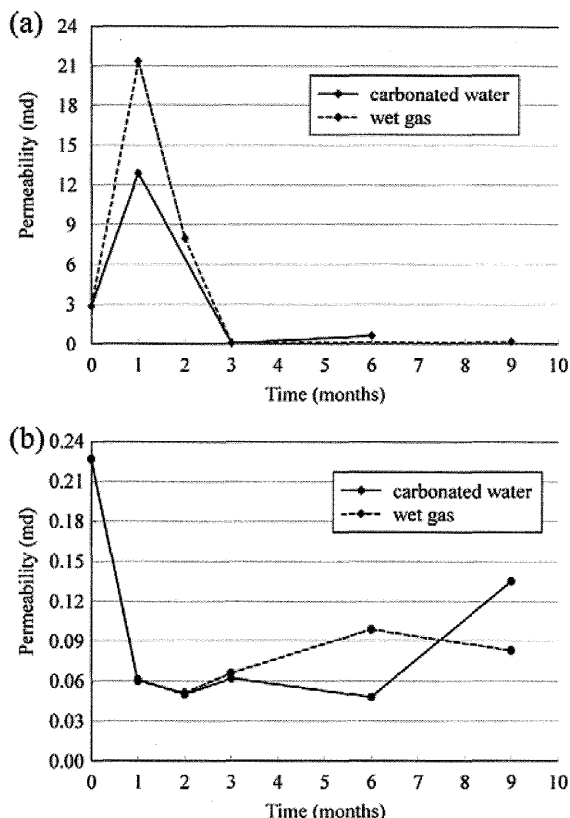


Fig.6. Permeability changes of cements after reaction with CO<sub>2</sub>. (a: G-cement, b: CO<sub>2</sub>-cement).

CO<sub>2</sub> セメント試料では、Wet ガス側と炭酸水側ともに、実験前の 41.9% から、実験 1 ヶ月後には 36% まで減少した。以降、Wet ガス側は実験経過に伴って減少し、実験 9 ヶ月後には 29.7% となった。一方、炭酸水側ではほぼ 36% の一定値で推移した。

#### b) 浸透率

反応前後のセメント試料の浸透率測定の結果を Fig.6 に示す。データの欠落は、孔隙率測定と同様の理由による。G セメント試料の Wet ガス側では、実験前 2.8md であったが、実験 1 ヶ月で 21md まで増大した後、減少に転じて実験 3 ヶ月以降はほぼ 0md となった。炭酸水側でも同様に実験 1 ヶ月で 12md まで増大した後、実験 3 ヶ月以降はほぼ 0md となった。

一方、CO<sub>2</sub> セメント試料の浸透率は実験前 0.2md であり、G セメントより非常に低い値であった。Wet ガス側では、実験 1 ヶ月で 0.06md まで減少し、以降小さい値で推移した。炭酸水側でも同様に実験 1 ヶ月で 0.06md まで減少し、以降はほぼ一定値となった。

#### 4.1.4 残留水中の元素濃度

実験後の容器内に残留していた水溶液の元素濃度測定の結果を Fig.7 に示す。G セメント試料から炭酸水中へ溶出した Ca の濃度は、実験 2 ヶ月後までは 5ppm 程度であったが、実験 3 ヶ月後から増加し実験 6 ヶ月後には 721ppm となった (ppm は 10<sup>-6</sup>kg/kg)。その後、9 ヶ

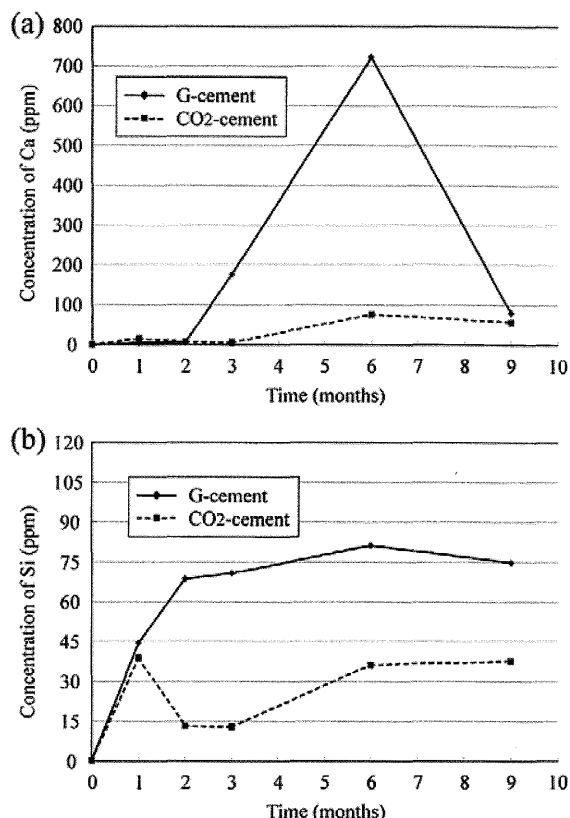


Fig.7. Concentrations of Ca (a), Si (b) in fluids after reaction with CO<sub>2</sub>.

月後は減少し、80ppm となった。Si 濃度は実験初期に大きく増加し、3 ヶ月後以降はほぼ 75ppm の一定値を推移した。また、CO<sub>2</sub> セメント試料から炭酸水中へ溶出した Ca の濃度は、実験 3 ヶ月後まで 10ppm 程度を推移したが、その後増加し、9 ヶ月後には G セメント試料とほぼ同じ値となった。Si 濃度は、実験 1 ヶ月後に 39ppm となり、2 ヶ月後には 13ppm に減少した。その後、6 ヶ月後以降はおよそ 36ppm 程度で推移した。

## 4.2 セメント-砂岩二層構造試料

### 4.2.1 断面観察結果

SEM によって、すべての実験試料のセメント - 砂岩境界で断面観察を行った。NaCl 溶液を用いた試験結果は蒸留水を用いた試験結果と大きな違いが認められなかったため、以降では特に明記しない限り蒸留水を用いた試験結果を記す。未反応試料のセメント - 砂岩境界の SEM 画像を Fig.8(a) に示す。画像の左側部がセメント部、右側が砂岩部である。砂岩部における白色は、測定の際に生じた帯電の影響である。未反応試料では、砂岩間隙やセメント - 砂岩境界が明瞭に観察された。9 週間後の Wet ガス側試料のセメント - 砂岩境界の SEM 画像を Fig.8(b) に示す。セメント - 砂岩境界近傍の砂岩間隙に沈殿物が確認できる。この沈殿物は境界から 0.65mm までの範囲に分布している。このため、セメント - 砂岩境

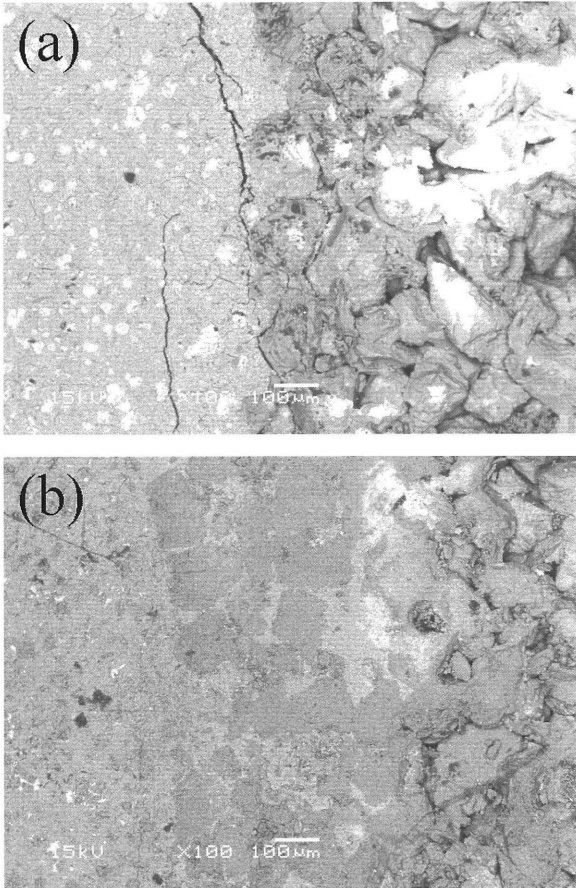


Fig.8. SEM images of cement–sandstone interface in non-reacted sample (a) and in Wet gas sample after 9 weeks experiment (b). Cement and sandstone are in the left and right hand sides, respectively.

界は、未反応試料と比較して不明瞭になっている。沈殿物はすべての実験後の試料で観察され、実験環境や期間により、分布範囲は境界から 0.3 から 0.8mm まで観察された。また、沈殿物の分布範囲は炭酸水側試料よりも Wet ガス側試料で大きくなる傾向がみられた (Table 2)。

4.2.2 SEM-EDS による元素分析結果

a) 元素マッピング

SEM-EDS を用いてセメント - 砂岩境界近傍で元素マッピング分析を行った。未反応試料の Ca 元素マッピング結果を Fig.9(a)に示す。分析箇所は、Fig.8(a)と対応している。画像の左側部がセメント部、右側が砂岩部であ

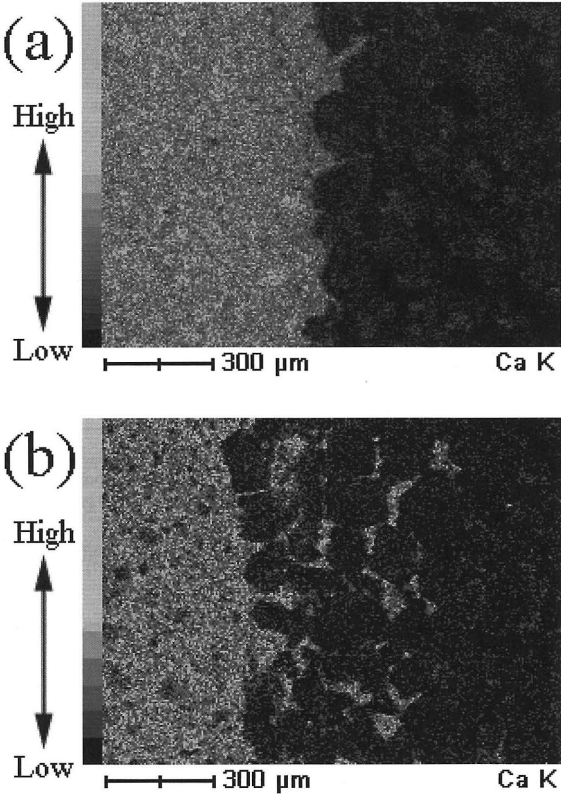


Fig.9. Ca distribution at the cement–sandstone interface in non-reacted sample (a) and Wet gas sample after 9 weeks experiment (b). Cement and sandstone are in the left and right hand sides, respectively.

る。明るい部分は Ca 強度が高いことを示している。セメント部では Ca 強度が高く分布しているのに対して、砂岩部では低く分布していた。また、Si に関する元素マッピングでは、セメント部で強度が低く、砂岩部で高く観察された。これらから、セメント - 砂岩境界が明瞭に観察された。さらに他の元素では、セメント部と砂岩部での強度差は小さく、境界は不明瞭であった。実験後の試料では、Ca 元素マッピング結果において実験前からの変化が観察された。9 週間後の Wet ガス側試料の Ca 元素マッピング結果を Fig.9(b)に示す。分析箇所は、Fig.8(b)と対応している。未反応試料と比較すると、中央部で Ca が新たに分布している。これは Fig.8 中の沈殿物の分布箇所と一致している。また、境界近傍のセメ

Table 2. Observed area of calcite precipitation in cement–sandstone interface

| No. | Solutions             | Surroundings                    | Range of precipitation (mm) |         |
|-----|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------|
|     |                       |                                 | 3 weeks                     | 9 weeks |
| 1   | H <sub>2</sub> O      | Super critical CO <sub>2</sub>  | 0.70                        | 0.65    |
| 2   | H <sub>2</sub> O      | CO <sub>2</sub> saturated water | 0.35                        | 0.35    |
| 3   | H <sub>2</sub> O+NaCl | Super critical CO <sub>2</sub>  | 0.80                        | 0.65    |
| 4   | H <sub>2</sub> O+NaCl | CO <sub>2</sub> saturated water | 0.35                        | 0.30    |

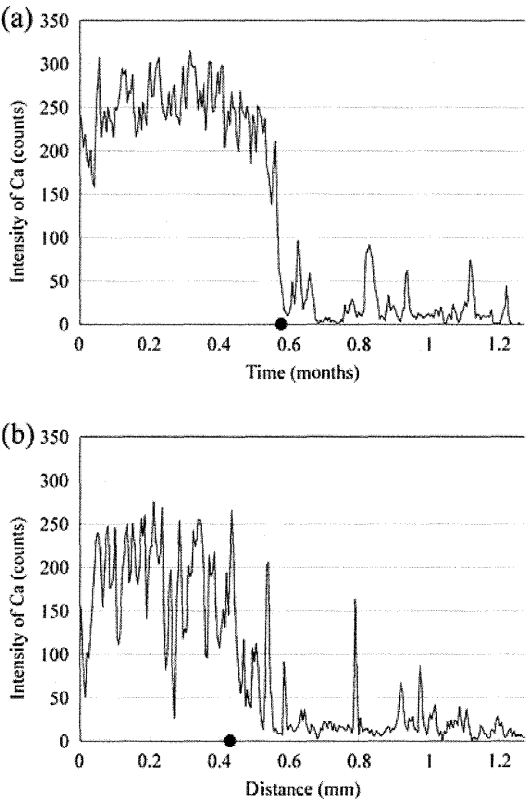


Fig.10. Ca concentration profiles at the cement-sandstone interface in non-reacted sample (a) and Wet gas sample after 9 weeks experiment (b). The black point (·) is the interface. Cement and sandstone are in the left and right hand sides, respectively.

ント部では、未反応試料と比較して Ca 強度が低く観察されている。

b) 線分析

SEM-EDS を用いてセメント - 砂岩境界近傍で線分析による化学分析を行った。未反応試料での Ca の線分析結果を Fig.10(a) に示す。図中の黒点 (·) は、対応する SEM 画像 (Fig.8(a)) から推定されたセメント - 砂岩境界である。未反応試料では、セメント部で Ca 強度が高く観測されたのに対し、砂岩部ではほとんど観測されなかった。また、Si 強度は砂岩部で高く、セメント部では低い結果が得られた。この Ca と Si の強度プロファイルから、未反応試料に関して線分析においてもセメント - 砂岩境界が明瞭に観察された。その他の元素に関しては、境界部での明瞭な変化は観測されなかった。実験後の試料では、すべての試料の Ca と Si の強度プロファイルが未反応試料と比較して変化がみられた。9 週間後の Wet ガス側試料の Ca の線分析結果を Fig.10(b) に示す。セメント - 砂岩境界近傍で、Ca の強度プロファイルが未反応試料の結果と比較して緩やかに変化している。また同様に Si の強度プロファイルもセメント - 砂岩境界にお

Table 3. Mineralogy around cement - sandstone interface

| Position | 0 weeks                                               | 3 weeks            | 9 weeks         |
|----------|-------------------------------------------------------|--------------------|-----------------|
| I        | Quartz                                                | Quartz             | Quartz          |
| II       | Quartz                                                | Quartz             | Quartz, Calcite |
| III      | Quartz, Portlandite, Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> | Aragonite, Quartz  | Calcite, Quartz |
| IV       | Portlandite, Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>         | Aragonite, Calcite | Calcite         |
| V        | Portlandite, Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>         | Aragonite, Calcite | Calcite         |

いて緩やかに変化していた。さらに、セメント - 砂岩境界近傍よりも砂岩側において Ca 強度が高く観測される箇所がみられた。

4.2.3 X 線分析による鉱物同定

セメント - 砂岩境界での構成物変化や砂岩間隙に生成した充填物を特定するため、μ-XRD を用いて鉱物同定を行った。この際使用した試料は、未反応試料、炭酸水側試料 (3 週間、9 週間) である。未反応試料から、セメントと砂岩それぞれの XRD データを取得した。反応後試料に関しては、XRD による鉱物同定をセメント - 砂岩境界近傍で 5 点行った。Table 3 に取得された鉱物同定結果を示す。位置 I~V は、分析点の箇所を示している。箇所 III を、セメント - 砂岩境界と推定される箇所に設定した。箇所 I は境界から 0.4mm の砂岩部、箇所 II は 0.2mm に位置している。箇所 IV は境界から 0.2mm のセメント部、箇所 V は 0.2mm に位置している。セメントの主鉱物はポルトランドイト (Ca(OH)<sub>2</sub>) と Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> であり、砂岩の主成分は石英 (SiO<sub>2</sub>) であった。実験 3 週間後では、セメント部と境界部 (箇所 III, IV, V) において、アラゴナイトのピークが観察された。また、同位置においてカルサイトの小さなピークも観察された。アラゴナイトとカルサイトはともに炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) の形態の一つである。セメント部 (箇所 IV, V) において実験後には Ca(OH)<sub>2</sub> と Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> のピークは観察されていない。実験 9 週間後では、箇所 II~V の位置でカルサイトの明瞭なピークが観察されたが、アラゴナイトのピークは観察されなかった。

5. 考察

5.1 セメント単体試料

a) G セメント試料

セメント部における Ca と Si の溶脱現象は、CO<sub>2</sub> との接触によってセメント物質が溶解した結果と考えられる。セメント物質の主成分であるこれらの成分が溶液内へ溶出したため、実験 2 ヶ月後以降の元素濃度測定で各元素

が検出されている。このセメント物質の溶脱の結果、実験初期において孔隙率と浸透率が増加している (Fig.5 および Fig.6)。実験3ヶ月後以降では、炭酸水側試料の変質が中央部まで達したため (Fig.4)、セメント物質の溶解量が減少し、検出される Si 濃度の増加が緩やかになっている (Fig.7)。一方、実験3ヶ月後以降において Ca の濃度が増加した原因として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が溶解し始めたことなどが考えられる。セメントの変質が Wet ガス側より炭酸水側で早く進行したことから、変質現象には水の供給量および水による物質移動が影響している。水面直上付近に多量の析出結晶が観察されたことは、水面直上のセメント試料に毛管圧によって水分が供給されることで、 $\text{CO}_2$  と水の供給が十分な環境にあったためと考えられる。セメント試料の表面や変質部の孔隙を充填した結晶は、結晶形状と干渉色から、 $\text{CaCO}_3$  であると考えられる。試料断面の反応前縁部では縞状構造が観察され (Fig.4)、孔隙が他の部分と比較してよく充填されている。そのため、反応前縁部では浸透率が低下しており、この影響で実験経過に伴って試料全体の孔隙率が増加している一方で、試料全体の浸透率は実験初期より低下している。

以上の検討から、G セメントは地下状態で  $\text{CO}_2$  と接することによって孔隙率の増加と浸透率の一時的な増加を生じさせることが考察される。このことは、 $\text{CO}_2$  地中貯留を行う際に G セメントを使用した孔井が貯留層に存在する場合には、一時的なシールの劣化と貯留  $\text{CO}_2$  漏洩の危険性が増すことを示している。

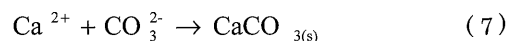
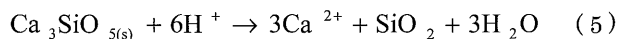
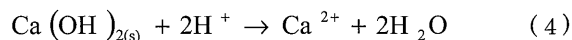
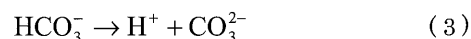
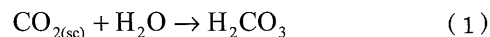
#### b) $\text{CO}_2$ セメント試料

$\text{CO}_2$  セメント試料には実験中の明瞭な溶脱現象は観察されなかった。しかしながら、残留水中に Ca や Si が検出されたことから、若干の溶脱が生じているものと考えられる。また、実験1ヶ月後の時点で、試料孔隙は析出した結晶によってほぼ充填されている。さらに、孔隙率や浸透率も実験1ヶ月後で大きく低下し、その後は変化量が小さい。これらから、セメント物質の溶脱や孔隙での結晶析出といった反応は、実験初期に主に進行したと考えられる。そのため、長期的には低下した孔隙率や浸透率を維持すると予想され、 $\text{CO}_2$  セメントを通しての  $\text{CO}_2$  の漏洩リスクは低い。

#### 5.2 セメント-砂岩二層構造試料

セメント-砂岩境界近傍の砂岩孔隙に充填物が観察された。これは、セメント単体を使用した実験では得られなかった結果である。未反応試料では同様の充填物は観察されていないことから、この充填物は Wet ガスあるいは炭酸水との相互作用によって生成したことがわかる。Wet ガス側よりも炭酸水側で分布範囲が大きくなっていることから、孔隙内の水の移動と物質拡散が相対的に大きい炭酸水側で、沈殿物が多く観察されたと考察される。

本研究では、NaCl 濃度の差による結果への違いは観察されなかった。その理由としては、充填物の生成がセメント間隙水の高い pH によって規定されており、Na イオンよりも、Ca イオンとの反応が全体を支配していたためと推測される。線分析において、Ca および Si の強度プロファイルがセメント-砂岩境界近傍で不明瞭になっていることは、セメント間隙流体はセメント平衡水のためアルカリ性であり、砂岩間隙流体は酸性 ( $\text{CO}_2$  水溶液) であることに起因していると考えられる。つまり、セメント-砂岩境界近傍では間隙流体の pH がアルカリ性から酸性まで急激に変化していることで、セメント物質の溶解により Ca が砂岩側へ拡散していったと考えられ、同時に、砂岩の溶解により Si がセメント側へ拡散していったと推測される。さらに砂岩側において Ca 強度が比較的高く観測されている部分は、線分析箇所と対応する SEM 画像と比較すると、実験後に観察された砂岩間隙の充填物箇所と一致している。また、元素マッピング結果においても、Ca 強度が高く示された部分は砂岩粒子の間隙部分であり、実験後観察された充填物と明瞭に一致している。よって、セメント物質の溶解による Ca と  $\text{CO}_2$  が砂岩間隙内で反応して、充填物が沈殿したと考えられる。この充填物は炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) と推定される。X 線分析による鉱物同定で、実験前のセメント部 (箇所 IV, V) で検出された  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  のピークが実験後には検出されなかったことから、これらが前述した溶解したセメント物質に相当すると考えられる。また、境界部 (箇所 III) において実験後のみに観察されたアラゴナイトとカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  の溶解により供給された Ca と  $\text{CO}_2$  との反応により生成されたものと考えられる。これは、元素マッピング結果や線分析結果から考察されることと一致する。一連の反応をまとめると以下ようになる。



$\text{CO}_2$  が液相に溶解すると、炭酸を形成し (式(1))、液相の pH は低下する (式(2), (3))。炭酸水が砂岩間隙を浸透しセメント部に達すると、セメント物質を溶解す

る (式(4), (5))。セメント物質の溶解は, セメント - 砂岩境界近傍のセメント部の孔隙率を増加させ, Ca<sup>2+</sup>イオンの拡散を促進させる。その後, CO<sub>2</sub> 溶解水は, 中性付近では式(6)により, アルカリ側 (pH>10) では式(7)により, セメント - 砂岩境界部でセメント溶解水と反応して, CaCO<sub>3</sub> が生成される。実験 9 週間後では, 箇所 II~V の位置でアラゴナイトのピークが消失し, カルサイトのピークのみが観察されたことは, CaCO<sub>3</sub> がアラゴナイトからカルサイトへ相転移したか, あるいはアラゴナイトが溶解してカルサイトが沈殿したと解釈される。

### 5.3 化学量論的反応シミュレーションによる検討

#### 5.3.1 シミュレーションモデル

セメント - 砂岩境界での超臨界 CO<sub>2</sub> による反応を化学量論的に検討し, 変質予測シミュレーションでのモデルの妥当性を検証するため, セメント変質シミュレーションを行った。使用したコードは地化学計算コードである Phreeqc-trans である (Parkhurst and Appelo, 1999)。計算モデルは, セメント - 砂岩からなる二層構造試料を模擬し, セメント部, 砂岩部, そして CO<sub>2</sub> 飽和水溶液部の 3 から構成されている。本シミュレーションは, 1 次元モデルを使用した。初期条件は, Fig.11(a) のようにセメント - 砂岩境界部を設定し, 0~2mm に水和したセメント, 2~4mm に砂岩, 4mm より外側に CO<sub>2</sub> 飽和水を想定している。一つのセルの長さは 0.2mm であり, セメント部, 砂岩部それぞれ 10 セルから構成されている。CO<sub>2</sub> 飽和水部は, 計算時間を短くするためとセルサイズの変化の影響を小さくするために, サイズを順に変化させた (0.2mm, 2mm, 10mm, 1000mm)。セメントの初期鉱物は, カルシウムシリケートハイドレート (CSH(1.8)), Ca/Si = 1.8, 27.8%, ポルトランドイト (Ca(OH)<sub>2</sub>) 9.4%, ハイドロガーネット (3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) 6.5%, エトリンガイト ((CaO)<sub>6</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 32H<sub>2</sub>O) 5.8%, 孔隙率 30%, その他 20.5% とした。また, 砂岩の初期鉱物は, 石英 (SiO<sub>2</sub>) 34%, 孔隙率 40%, その他 26% とした。各初期鉱物中のその他とは, 一連の反応によって変化しない鉱物を示し, 計算をスムーズに収束させるために設定した。セメント孔隙中の溶液は, セメント鉱物と水を平衡させた溶液を設定した。砂岩孔隙中の溶液は, 純水である。CO<sub>2</sub> 飽和水セルは, 60℃, 10MPa で飽和状態にある。このモデルは, 実験環境の炭酸水側に相当する。

#### 5.3.2 シミュレーション結果

本シミュレーションにおいて二次生成物として想定した鉱物は, カルシウムシリケートハイドレート (CSH(1.5), CSH(1.3), CSH(1.0), CSH(0.9)), C<sub>3</sub>ASH<sub>4</sub>, グロシユラー (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), カルサイト (CaCO<sub>3</sub>), ローモンタイト (Ca(AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O), カルセドニー (SiO<sub>2</sub>) である。Fig.11(b) は, 20 日間の反応シミュレーション後の初期鉱物, pH, 孔隙率に関するプロファイルである。

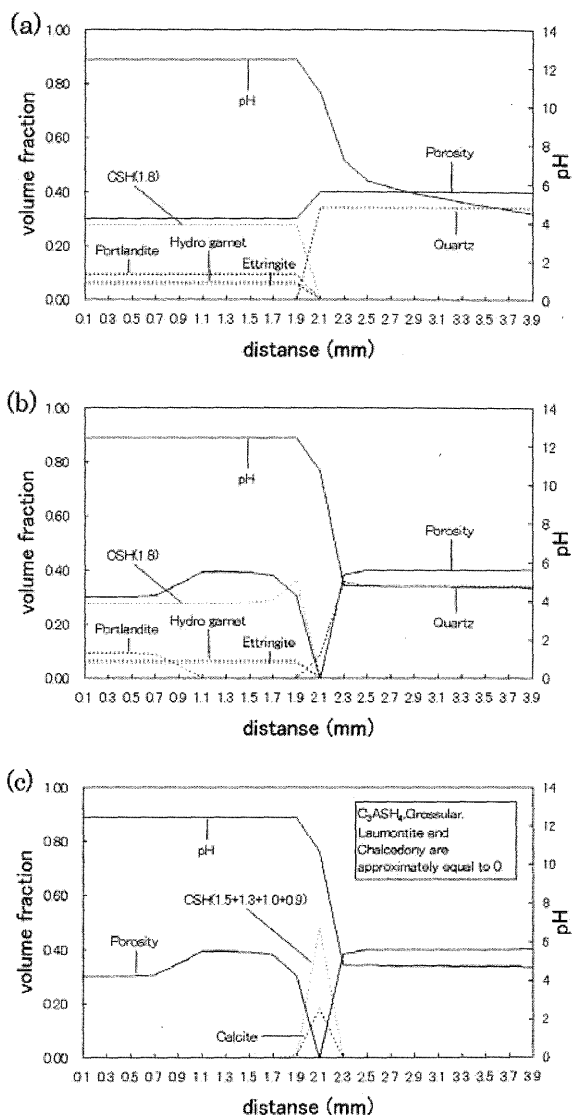


Fig.11. Initial mineralogy, pH and porosity profile for cement-sandstone model (a). Calculated mineralogy for the primary minerals (b), the secondary minerals (c), pH and porosity profile at 20 days. The initial cement-sandstone interface is at 2mm. Left-hand side (0-2mm) is cement cells, right-hand side (2-4mm) is sandstone cells and outside of sandstone is CO<sub>2</sub> saturated water.

CO<sub>2</sub> 飽和水が砂岩間隙を通して浸透し, セメント - 砂岩境界に達すると, ポルトランドイトが溶液中へ溶解し始めた。他のセメント初期鉱物は, ポルトランドイトに比べてほとんど溶解しない。そのため孔隙率は, ポルトランドイトの溶解と同じ箇所が増加している。溶解フロントは, 時間経過と共にセメント内部へ進行し, 20 日間の反応シミュレーションでは, 境界から 1.2mm に達している。境界近傍では, CSH(1.8) がわずかに増加し, 石英が溶解している。これらの影響で, セメント - 砂岩境界は不明瞭になっている。これより外側の砂岩層では石英

は溶解していない。Fig.11(c)は、20日間の反応シミュレーション後の二次鉱物、pH、孔隙率に関してのプロファイルである。二次鉱物は、セメント-砂岩境界周辺に生成した。生成した二次鉱物は、二次CSH、カルサイト、ローモンタイトである。ローモンタイトの生成量は、他の2種に比べて少量であり、主な生成物は二次CSHとカルサイトである。ここで言う二次CSHとは、CSH(1.5)、CSH(1.3)、CSH(1.0)、CSH(0.9)の総称である。二次CSHの内、シミュレーションではまず、CSH(1.5)が生成する。その後、CSH(1.5)が減少し、CSH(1.3)が生成する。時間経過にしたがって、Ca/Si比が小さいCSHへと順に生成していく様子が確認できた。シミュレーション後期には、CSH(0.9)が二次CSH中の主要な生成物となった。これらの二次鉱物の多くが2.1mmのセルに生成している。初期モデルでのセメント-砂岩境界は2.0mmの位置であり、2.1mmは境界近傍の砂岩に相当する。また、この位置で、二次鉱物生成による孔隙率低下も確認できる。

セメント-砂岩境界をモデルとした変質シミュレーションの結果、セメント部においてポルトランダイトの溶解とそれによる孔隙率の増加、境界部近傍で二次鉱物(二次CSHとカルサイト)の生成が示された。二次CSHに関してはアモルファス型であることから、X線分析では同定が難しい。実際には実験後試料のセメント-砂岩境界部において生成していたものと考えられる。また溶解フロントの進行速度は、時間経過にしたがって低下している。これは、セメント-砂岩境界で二次鉱物が生成したことによる孔隙充填の結果、CO<sub>2</sub>溶解水の流動、供給が妨げられているためであると考えられる。これらの結果は、実験結果と整合的であり、CO<sub>2</sub>接触によるセメント変質を評価する際に、本モデルは妥当であるといえる。よって同様のモデルを使用することで、妥当性のある長期的な変質予測シミュレーションが可能である。

## 6. まとめ

本実験によって、地下貯留層を想定した温度・圧力環境で超臨界相となったCO<sub>2</sub>と水が共存する環境下におかれたケーシングセメント材料に生じた変化を確認した。セメント単体を用いた実験では、2種類のケーシングセメント材料には変質程度に差があり、Gセメント試料には孔隙率増加や浸透率の一時的な増加が確認された一方、CO<sub>2</sub>セメントには孔隙率や浸透率の減少が観察された。枯渇油ガス田やEORの二次目的として生産中の油ガス田でCO<sub>2</sub>地中貯留を行う場合には、既存坑井には通常Gセメントが用いられていることから、貯留の初期段階でGセメントが劣化してCO<sub>2</sub>が漏洩する危険性がある。また、実験結果はGセメントが数ヶ月程度CO<sub>2</sub>に曝された後には逆にシール能力を向上させることを示している。セメント-砂岩の二層構造試料を用いた実験では、超臨

界CO<sub>2</sub>の影響によってセメント相(主にポルトランダイト)が溶解したのち、セメント-砂岩境界部から近傍砂岩間隙にかけて二次鉱物(CaCO<sub>3</sub>)が孔隙を充填していく様子が観察された。これは、セメント単体を用いた実験では観察されなかったことであり、セメント-砂岩境界で貯留層内のCO<sub>2</sub>流動を妨げ、セメント劣化を抑制すると考えられる。

## 謝 辞

本研究において、有益な助言・コメントを頂きました二人の査読者に感謝いたします。また、鉱物試料のSEM-EDS分析に関して、函館工業高等専門学校の水上正勝教授と京都大学工学研究科の塩田憲司氏に、μ-XRD分析に関して、三菱マテリアル(株)中央研究所の長嶋幸治氏に、御指導を頂きました。謝意を表します。

## 参 考 文 献

- Barlet-Gouedard, V., Rimmelle, G., Goffe, B. and Porcherie, O., (2007): Well technologies for CO<sub>2</sub> geological storage: CO<sub>2</sub>-resistant cement, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, **62**, 325-334.
- Bennaceur, K., Gupta, N., Monea, M., Ramakrishnan, T. S., Randen, T., Sakurai, S. and Whittaker, S. (2004): CO<sub>2</sub> capture and storage - a solution within, *Oilfield Review*, **44**-61.
- Carey, J. W., Wigand, M., Chipera, S. W., WoldeGabriel, G., Pawar, R., Lichtner, P. C., Wehner, S. C., Rains, M. A. and Guthrie, Jr., G. D. (2007): Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO<sub>2</sub> exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **1**, 75-85.
- Kutchko, B. G., Strazisar, B. R., Dzombak, D. A., Lowry, G. V. and Thaulow, N. (2007): Degradation of well cement by CO<sub>2</sub> under geologic sequestration conditions, *Environmental Science & Technology*, **41**, 4787-4792.
- Nordbotten, J. M., Celia, M. A., Bachu, S. and Dahle, H. K. (2005): Semianalytical solution for CO<sub>2</sub> leakage through an abandoned well, *Environmental Science and Technology*, **39**, 602-611.
- Onan, D. D. (1984): Effects of supercritical carbon dioxide on well cements, *Society of Petroleum Engineers*, Publication No.12593.
- 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*.
- Strazisar, B. R. and Kutchko, B. G. (2006): Degradation of

wellbore cement due to CO<sub>2</sub> injection-effects of pressure and temperature, *Proceedings of the International Symposium on Site Characterization for CO<sub>2</sub> Geological Storage (CO2SC)*, 182-184.

石油技術協会 (1983) :石油工業便覧.

Yamada Y., Tanaka, D., Murata, S., (2006): Alteration of formation barrier due to CO<sub>2</sub> injection, *Proceedings of*

*the International Symposium on Site Characterization for CO<sub>2</sub> Geological Storage (CO2SC)*, 191-192.

## Evaluation of casing cement and cement-sandstone complex alteration with interaction by supercritical CO<sub>2</sub> for geological sequestration

M. Kunieda\*, D. Tanaka\*, Y. Yamada\*, S. Murata\*, A. Ueda\*, T. Matsuoka\* and N. Yamada\*\*

### ABSTRACT

Underground sequestration of CO<sub>2</sub> requires avoiding possible leakage of the injected CO<sub>2</sub> to the surface. We have to understand how and how much casing cement can be altered by CO<sub>2</sub>. Our experimental investigations immersed two kinds of cement samples and cement – sandstone sample in super critical CO<sub>2</sub> (60°C, 10MPa) and in water. Visible changes in cement samples include erosion in earlier stages and precipitation of calcite in later stages on the surface and in the pore spaces, which reduce porosity and permeability. At cement – sandstone interface, the mineral precipitated in the pores of sandstone is identified as CaCO<sub>3</sub>. This suggests that the sealing ability of casing cement could be improved by exposure to supercritical CO<sub>2</sub> for a few months.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> geological sequestration, cement alteration, cement – sandstone interface, precipitation of secondary minerals, permeability

Manuscript received February 17, 2009; Accepted October 14, 2009.

\* Department of civil and earth resources engineering, Faculty of engineering, Kyoto University  
C1 Katsura, Kyoto university, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8540  
Japan

\*\* Naka Energy Research Laboratory, Energy Project and Technology Center, Mitsubishi Materials Corporation  
Mukaiyama, Naka, Ibaraki, 311-0127 Japan