

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5448045号
(P5448045)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl.	F I
GO 1 M 3/00 (2006.01)	GO 1 M 3/00 A
GO 1 N 27/62 (2006.01)	GO 1 N 27/62 V
GO 1 V 1/00 (2006.01)	GO 1 V 1/00 A
GO 1 N 30/72 (2006.01)	GO 1 N 30/72 A
GO 1 N 30/88 (2006.01)	GO 1 N 30/88 G

請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-88840 (P2009-88840)	(73) 特許権者	501204525
(22) 出願日	平成21年4月1日(2009.4.1)		独立行政法人海上技術安全研究所
(65) 公開番号	特開2010-243178 (P2010-243178A)		東京都三鷹市新川6丁目38番1号
(43) 公開日	平成22年10月28日(2010.10.28)	(74) 代理人	100097113
審査請求日	平成24年3月27日(2012.3.27)		弁理士 堀 城之
		(74) 代理人	100124316
			弁理士 塩田 康弘
		(72) 発明者	中島 康晴
			東京都三鷹市新川6丁目38番1号 独立行政法人海上技術安全研究所内
		審査官	田中 秀直

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 漏洩CO₂検出方法及び漏洩CO₂検出装置、地中貯留CO₂の漏洩モニタリング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

燃料の燃焼によって生成されたCO₂を貯留したCO₂貯留層からの漏洩CO₂を検出する漏洩CO₂検出方法であって、

前記CO₂貯留層の周囲の環境から被分析試料を採取する採取ステップと、

前記被分析試料中においてCO₂が存在するか否かを判定するCO₂検出ステップと、

前記被分析試料中に存在したCO₂における炭素安定同位体同士の存在比率を測定する同位体分析ステップと、

前記存在比率より(1)式で算出された¹³Cの値における、-23~-9%の範囲で定められた値を閾値に対する大小関係によって、前記CO₂には前記漏洩CO₂が含まれるか否かを判定する判定ステップと、

を具備することを特徴とする漏洩CO₂検出方法。

【数 1】

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{試料}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{標準}}} - 1 \right\} \times 1000 \text{ (‰)} \quad \dots (1)$$

ここで、

$\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{試料}}$: 被分析資料中に存在したCO₂における¹³C/¹²C存在比率

$\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{標準}}$: 標準物質中に存在したCO₂における¹³C/¹²C存在比率

【請求項 2】

前記採取ステップの前に、
前記CO₂貯留層近傍の環境に対して超音波を照射することによって気泡又は液滴の有無を認識する探査ステップを具備し、
前記採取ステップにおいて、前記気泡又は液滴が確認された箇所から前記被分析試料を採取することを特徴とする請求項 1 に記載の漏洩CO₂検出方法。

【請求項 3】

前記採取ステップの前に、
前記CO₂貯留層近傍の環境のPH値を計測する探査ステップを具備し、
前記採取ステップにおいて、
前記PH値が所定の値よりも低い箇所から前記被分析試料を採取することを特徴とする請求項 1 に記載の漏洩CO₂検出方法。

【請求項 4】

前記CO₂検出ステップにおいて、
ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法、赤外分光法のうちの少なくとも一つを用いてCO₂の分析を行うことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項に記載の漏洩CO₂検出方法。

【請求項 5】

前記CO₂検出ステップ及び前記同位体分析ステップにおいて、
ガスクロマトグラフ質量分析器を用いてCO₂の分析及び安定同位体同士の存在比率の測定を行うことを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれか 1 項に記載の漏洩CO₂検出方法。

【請求項 6】

請求項 1 から請求項 5 までのいずれか 1 項に記載の漏洩CO₂検出方法を用いて、海底の地中に設けたCO₂貯留層からの漏洩CO₂を検出することを特徴とする地中貯留CO₂の漏洩モニタリング方法。

【請求項 7】

海上又は海中の船舶を用いて前記漏洩CO₂検出方法を実施することを特徴とする請求項 6 に記載の地中貯留CO₂の漏洩モニタリング方法。

【請求項 8】

燃料の燃焼によって生成されたCO₂を貯留したCO₂貯留層からの漏洩CO₂を検出

10

20

30

40

50

する漏洩CO₂検出装置であって、

前記CO₂貯留層の周囲の環境から被分析試料を採取する試料採取部と、

前記被分析試料中におけるCO₂を検出するCO₂検出部と、

前記被分析試料中に存在したCO₂における炭素安定同位体同士の存在比率を測定する同位体分析部と、

前記存在比率より(1)式で算出された¹³Cの値における、-23~-9‰の範囲で定められた閾値に対する大小関係によって、前記CO₂に前記漏洩CO₂が含まれるか否かを判定する制御部と、

を具備することを特徴とする漏洩CO₂検出装置。

【数1】

10

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{試料}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{標準}}} - 1 \right\} \times 1000 \text{ (‰)} \quad \dots (1)$$

ここで、

20

$\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{試料}}$: 被分析資料中に存在したCO₂における¹³C/¹²C存在比率

$\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{標準}}$: 標準物質中に存在したCO₂における¹³C/¹²C存在比率

【請求項9】

前記CO₂貯留層近傍の環境に対して超音波を照射し、かつ該超音波の反射波を検出する探査部を具備し、

30

前記制御部は、前記反射波の分析結果に基づいて前記被分析試料を前記試料採取部に採取させることを特徴とする請求項8に記載の漏洩CO₂検出装置

【請求項10】

前記CO₂貯留層近傍の環境のPH値を計測する探査部を具備し、

前記制御部は、前記PH値の測定結果に基づいて前記被分析試料を前記試料採取部に採取させることを特徴とする請求項8に記載の漏洩CO₂検出装置。

【請求項11】

前記CO₂検出部において、ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法、赤外分光法のうちの少なくとも一つによる分析が行われることを特徴とする請求項8から請求項10までのいずれか1項に記載の漏洩CO₂検出装置。

40

【請求項12】

前記CO₂検出部及び前記同位体分析部は、単一のガスクロマトグラフ質量分析器であることを特徴とする請求項8から請求項11までのいずれか1項に記載の漏洩CO₂検出装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、地中に貯留した炭酸ガスの漏洩を検出する漏洩CO₂検出方法、及び漏洩CO₂検出装置に関する。また、これらを利用した地中貯留CO₂の漏洩モニタリング方法

50

に関する。

【背景技術】

【0002】

地球温暖化の最大の原因として知られる炭酸ガス(CO₂)を減少させることが全世界的に問題になっている。ただし、CO₂は産業上の様々な分野で発生するため、CO₂の生成を抑制することだけによってこれに対処することは困難であり、生成されたCO₂を大気中に放出せず、地下や海底下に貯留するという方法も提案、実施されている。ここで減少させる対象となるCO₂は、主に燃料(化石燃料、バイオマス原料等)の燃焼によって生成されたCO₂である。

【0003】

図3は、この貯留の状況を模式的に表した図である。図においては、第1の地層100、第2の地層101、海水102からなる自然の地形の断面が示されている。この構成においては、地上におけるCO₂圧入設備91から、海底下の地中にあるCO₂貯留層92まで配管93が設けられており、地上からCO₂が輸送され、貯留CO₂94となる。また、海上にCO₂圧入用浮体95から配管96を介してCO₂を輸送することも可能である。海底下のCO₂貯留層92は、貯留CO₂94の上方に強固な保護層921が存在しているため、貯留CO₂94が高圧であるにもかかわらずCO₂の漏洩は通常発生しない。従って、CO₂が大気中に拡散して温暖化の原因となることが抑制できる。なお、図3においては、便宜上第1の地層100と第2の地層101とを分けて記載しているが、CO₂貯留層92を形成できる構造であればよく、これらが明確に区別される構造をもつ必要はない。

【0004】

しかしながら、例えば地震により第2の地層101に衝撃が発生して第2の地層101や保護層921にクラック120が生じ、貯留CO₂94の一部が海水101中に漏洩する可能性がある。通常CO₂貯留層92は安定な岩盤下に存在するため、このクラック(漏洩)の有無を検知することは困難であるが、CO₂貯留層92を設けた目的に鑑みて、これを検知することは極めて重要である。

【0005】

この際にCO₂は、海中に漏洩して気泡となるか、深い海底中においては圧力が高いため気泡がそのまま液体CO₂となった状態(以下、この状態を液滴と呼称する)として存在する。これらの気泡や液滴(以下気泡等)103は、クラック120の上部に発生する。このCO₂を検出する方法が、例えば特許文献1に記載されている。この技術においては、船舶からデータキャリア(水中応答器)が海中に投入される。データキャリアは、例えば海中のPHを測定することによって、CO₂が漏洩し、気泡等103が水中に溶存して生成される炭酸を検知する。データキャリアで検出されたデータは、音響通信を利用して船舶の送受信器に送信される。これによって、CO₂の漏洩を間接的に検出することができる。これによって、CO₂貯留層92にクラックが生じたことを知ることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-191111号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記のようにCO₂貯留層92に貯留されたCO₂の他に、自然発生するCO₂も存在し、例えば、火山活動に伴ってCO₂が発生することもある。このため、実際にはCO₂貯留層92からの漏洩CO₂以外に、自然発生したCO₂も同様に検出される。従って、人工的に貯留された漏洩CO₂のみを正確に検出することは困難であり、CO₂貯留層92からの漏洩があることを的確に判定することは困難であった。

【0008】

10

20

30

40

50

本発明は、斯かる問題点に鑑みてなされたものであり、上記問題点を解決する発明を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記課題を解決すべく、以下に掲げる構成とした。

本発明の請求項1に係る漏洩CO₂検出方法は、燃料の燃焼によって生成されたCO₂を貯留したCO₂貯留層からの漏洩CO₂を検出する漏洩CO₂検出方法であって、前記CO₂貯留層の周囲の環境から被分析試料を採取する採取ステップと、前記被分析試料中においてCO₂が存在するか否かを判定するCO₂検出ステップと、前記被分析試料中に存在したCO₂における炭素安定同位体同士の存在比率を測定する同位体分析ステップと、前記存在比率より(1)式で算出された¹³Cの値における、-23～-9‰の範囲で定められた閾値に対する大小関係によって、前記CO₂には前記漏洩CO₂が含まれるか否かを判定する判定ステップと、を具備することを特徴とする。

【数1】

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{試料}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{標準}}} - 1 \right\} \times 1000 \text{ (‰)} \quad \dots (1)$$

ここで、

$\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{試料}}$: 被分析資料中に存在したCO₂における¹³C/¹²C存在比率

$\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{標準}}$: 標準物質中に存在したCO₂における¹³C/¹²C存在比率

この発明においては、採取ステップにおいて採取された非分析試料中にCO₂が存在するか否かがCO₂検出ステップにおいて判定される。その後、検出されたCO₂中の炭素安定同位体同士の存在比率が同位体分析ステップにおいて測定され、(1)式で算出された¹³Cの値に基づいてこのCO₂に漏洩CO₂が含まれるか否かが判定ステップにおいて判定される。

また、本発明の漏洩CO₂検出方法は、前記採取ステップの前に、前記CO₂貯留層近傍の環境に対して超音波を照射することによって気泡又は液滴の有無を認識する探査ステップを具備し、前記採取ステップにおいて、前記気泡又は液滴が確認された箇所から前記被分析試料を採取することを特徴とする。

この発明においては、CO₂が存在している可能性が高いと認識された箇所から被分析試料が採取される。CO₂が存在している可能性が高いことは、気泡や液滴(液状のCO₂)からの超音波の反射の有無を利用して認識される。

また、本発明の漏洩CO₂検出方法は、前記採取ステップの前に、前記CO₂貯留層近傍の環境のPH値を計測する探査ステップを具備し、前記採取ステップにおいて、前記PH値が所定の値よりも低い箇所から前記被分析試料を採取することを特徴とする。

この発明においても、CO₂が存在している可能性が高いと認識された箇所から被分析試料が採取される。CO₂が存在している可能性が高いことは、水のPH値が低いことで認識される。

また、本発明の漏洩CO₂検出方法は、前記CO₂検出ステップにおいて、ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法、赤外分光法のうちの少なくとも一つを用いてCO₂の分析を行うことを特徴とする。

この発明においては、ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法、赤外分光法のうちの少なくとも一つによって、被分析試料中のCO₂の有無を認識することができる。

また、本発明の漏洩CO₂検出方法は、前記CO₂検出ステップ及び前記同位体分析ステップにおいて、ガスクロマトグラフ質量分析器を用いてCO₂の分析及び安定同位体同士の存在比率の測定を行うことを特徴とする。

この発明においては、単一のガスクロマトグラフ質量分析器によって、CO₂成分の有無の認識(CO₂検出ステップ)と、このCO₂中の安定同位体の分析(同位体分析ステップ)とが共に行われる。

【0010】

本発明の請求項6に係る地中貯留CO₂の漏洩モニタリング方法は、漏洩CO₂検出方法を用いて、海底の地中に設けたCO₂貯留層からの漏洩CO₂を検出することを特徴とする。

この発明においては、前記漏洩CO₂検出方法を、特に海底の地中に設けたCO₂貯留層の漏洩モニターに適用する。

また、本発明の地中貯留CO₂の漏洩モニタリング方法は、海上又は海中の船舶を用いて前記漏洩CO₂検出方法を実施することを特徴とする。

この発明においては、海上又は海中の船舶を用いてモニタリングが行われる。

【0011】

本発明の請求項8に係る漏洩CO₂検出装置は、燃料の燃焼によって生成されたCO₂を貯留したCO₂貯留層からの漏洩CO₂を検出する漏洩CO₂検出装置であって、前記CO₂貯留層の周囲の環境から被分析試料を採取する試料採取部と、前記被分析試料中におけるCO₂を検出するCO₂検出部と、前記被分析試料中に存在したCO₂における炭素安定同位体同士の存在比率を測定する同位体分析部と、前記存在比率より(1)式で算出された¹³Cの値における、-23~-9‰の範囲で定められた閾値に対する大小関係によって、前記CO₂に前記漏洩CO₂が含まれるか否かを判定する制御部と、を具備することを特徴とする。

【数1】

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{試料}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{標準}}} - 1 \right\} \times 1000 \text{ (‰)} \quad \dots (1)$$

ここで、

$\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{試料}}$: 被分析資料中に存在したCO₂における¹³C/¹²C存在比率

$\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{標準}}$: 標準物質中に存在したCO₂における¹³C/¹²C存在比率

この発明においては、試料採取部によって被分析試料が採取され、CO₂検出部によ

て被分析試料中の CO_2 が検出される。その後、同位体分析部によって、検出された CO_2 中の炭素安定同位体同士の存在比率が測定される。制御部は、(1)式で算出された $\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}$ の値に基づいてこの CO_2 に漏洩 CO_2 が含まれるか否かを判定する。

また、本発明の漏洩 CO_2 検出装置は、前記 CO_2 貯留層近傍の環境に対して超音波を照射し、かつ該超音波の反射波を検出する探査部を具備し、前記制御部は、前記反射波の分析結果に基づいて前記被分析試料を前記試料採取部に採取させることを特徴とする。

この発明においては、試料採取部は、 CO_2 が存在している可能性が高いと認識された箇所から被分析試料を採取する。 CO_2 が存在している可能性が高いことは、探査部が気泡等からの超音波の反射を確認することによって認識する。

また、本発明の漏洩 CO_2 検出装置は、前記 CO_2 貯留層近傍の環境のPH値を計測する探査部を具備し、前記制御部は、前記PH値の測定結果に基づいて前記被分析試料を前記試料採取部に採取させることを特徴とする。

この発明においても、試料採取部は、 CO_2 が存在している可能性が高いと認識された箇所から被分析試料を採取する。 CO_2 が存在している可能性が高いことは、探査部が測定した水のPH値が低いことで認識される。

また、本発明の漏洩 CO_2 検出装置は、前記 CO_2 検出部において、ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法、赤外分光法のうちの少なくとも一つによる分析が行われることを特徴とする。

この発明においては、 CO_2 検出部が、ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法、赤外分光法のうちの少なくとも一つを行うことによって、被分析試料中の CO_2 の有無を認識する。

また、本発明の漏洩 CO_2 検出装置において、前記 CO_2 検出部及び前記同位体分析部は、単一のガスクロマトグラフ質量分析器であることを特徴とする。

この発明においては、ガスクロマトグラフ質量分析器が、 CO_2 検出部と同位体分析部とを兼ねる。

【発明の効果】

【0012】

本発明の漏洩 CO_2 検出方法、検出装置は、以上のように構成されているので、 CO_2 貯留層からの漏洩があることを的確に判定することができる。

この際、安定同位体同士の存在比率として ^{13}C と ^{12}C との存在比率を用いた場合には、漏洩 CO_2 と天然 CO_2 との識別を特に容易に行うことができる。

この際、探査ステップ(探査部)を用いれば、 CO_2 が検出される可能性が高い箇所から選択的に被測定試料を採取することができるので、測定の効率を高めることができる。更に、超音波の反射波を検出すること、水のPH値を測定することによって、 CO_2 が検出される可能性の有無を容易に判定することができる。

また、ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法、赤外分光法によれば、特に CO_2 の検出を容易に行うことができる。

更に、ガスクロマトグラフ質量分析器を用いれば、 CO_2 検出ステップと同位体分析ステップとを同一の装置を用いて一度に行うことができるため、装置構成や検査工程が簡略化される。

また、本発明の地中貯留 CO_2 の漏洩モニタリング方法によれば、特に検出が困難であった海底の地中にある CO_2 貯留層からの漏洩を的確に検知することができる。この際、上記の漏洩 CO_2 検出方法を海上又は海中の船舶から実施することが可能であるため、広範囲にわたりこの漏洩のモニタリングを行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の実施の形態となる漏洩 CO_2 検出装置の構成を示す図である。

【図2】本発明の実施の形態となる漏洩 CO_2 検出方法を示すフローチャートである。

【図3】 CO_2 を地中に貯留する際の構成を示す断面図である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を実施するための形態となる漏洩CO₂検出装置について説明する。図1は、この漏洩CO₂検出装置10の構成を示す図である。この漏洩CO₂検出装置10によって検出されるのは、図3におけるCO₂貯留層92から海水101中(水中)に漏洩したCO₂(以下、漏洩CO₂)や、これ以外の天然に存在するCO₂、例えば地下に天然に存在し、海中に漏洩してきたCO₂(以下、天然CO₂)である。これらのCO₂は、図3における気泡や液滴(気泡等103)として存在するか、これらが海水101に溶解した形態として存在する。特にこの漏洩CO₂検出装置10においては、漏洩CO₂と、天然CO₂とを区別して認識することができる。従って、CO₂貯留層92からの漏洩を的確に検出することができる。この漏洩CO₂検出装置10は、図1、3に示されるように、海中部20と、海上部30とに分かれて構成される。海上部30は、船舶98に搭載されて測定者によって直接制御され、海中部20を遠隔操作する。海中部20は、漏洩CO₂を検知すべき海中に投入される。

10

【0015】

また、この漏洩CO₂検出装置の動作(漏洩CO₂検出方法)を示すフローチャートが図2である。

【0016】

測定者は、海上部30における設定部31を制御し、探査や分析のパラメータを設定する。これらのパラメータは、海上制御部(制御部)32(例えばパーソナルコンピュータ)に入力され、海上送受信部33を介して、海中に投入された海中部20における海中送受信部21に送信される。これらの間の通信は無線によってもよく、有線によってもよい。

20

【0017】

海中部20における海中制御部22(例えば、CPU)は、この通信によって得られた海上部30からの指令に基づき、探査部23を用いて、CO₂が海水102中に存在する可能性があるか否かを探査する(S1:探査ステップ)。ここでは、可能性があるか否かを探査すればよく、CO₂が実際に存在しているか否かを判定する必要はない。また、ここでは漏洩CO₂と天然CO₂の区別も行う必要はない。

【0018】

この探査方法としては、例えば、図3における気泡等103を認識するという方法が考えられる。この場合には、ソナー等を用いて超音波を水中に発振し、気泡からの反射波を検知することができる。また、気泡ではなく、圧力が高いために液体となったCO₂(液滴)が存在しても、同様に反射波が発生するため、気泡や液滴(気泡等103)が存在すれば、これからの反射波を検出することが可能である。また、CO₂は水中に溶解して炭酸となるため、海水102のPHを調べ、PHの値がある所定の値(例えば6.8程度)以下である場合にCO₂が存在すると認識するという方法を用いることもできる。この所定の値は、予めわかっているこの地域での海水のPH値を基準にして適宜設定できる。

30

【0019】

従って、探査部23としては、ソナーやPHセンサ等を用いることができる。ここでは漏洩CO₂自身を探知するのではなく、CO₂が含まれる可能性があるか否かを認識すれば充分であるため、これら以外にも、電気的な方法、光学的な方法等、任意の方法を使用することができる。気泡等103が存在すると判定されない、あるいはPHが所定の値以下ではない場合のように、CO₂は存在しないと判定された場合(S2:No)には、漏洩CO₂は存在しない、すなわち、CO₂貯留層92からの漏洩は発生していないと認識される(S3)。なお、海中制御部22がこの判定を行ってもよいが、海中送受信部21及び海上送受信部33を介して測定データを海上制御部32が入手し、海上制御部32がこの判定を行う設定とすることもできる。

40

【0020】

気泡等103が存在すると判定された、あるいはPHが所定の値以下であった場合(S

50

2 : Yes) には、海中制御部 22 又は海上制御部 32 は、CO₂ が存在する可能性があるとして認識する。この場合、海中制御部 22 は、サンプリング部 (試料採取部) 24 にこの部分の海水を採取させる (S4 : 採取ステップ)。サンプリング部 24 の形態は任意であり、例えば下側にのみ開口部を設けた筒状の容器であれば、気泡等 103 が存在した場合、CO₂ を主として採取することが可能である。特に CO₂ が気泡である場合は、下側にのみ開口部を設けた筒状の容器に CO₂ が充満した段階で容器を閉じ、CO₂ 主成分として採取することが可能となる。また、液状の CO₂ や溶液に対しては、これらの存在箇所に容器を持って行き、これらを容器に満たした後、容器を閉じることによって CO₂ を主成分として採取することが可能となる。

【0021】

この採取されたサンプル (被分析試料) の主成分は CO₂ であると期待されるが、例えば、発振された超音波に対して類似の反射波を発生する他の気泡や液体、CO₂ と同レベルの PH 値を示す他の溶液である場合もある。このサンプルは、ホース 40 を通り、海中部 20 から、海上部 30 における第 1 の分析部 (CO₂ 検出部) 34 に輸送される。あるいは、サンプリング部 24 にサンプルを保管し、海中部 20 を船舶 98 側に引き上げてからこれを第 1 の分析部 (CO₂ 検出部) 34 に輸送してもよい。

【0022】

第 1 の分析部 34 では、CO₂ 成分が実際にこの中に存在するか否かが判定される (S5 : CO₂ 検出ステップ)。ここで行われる分析は、サンプルの中に CO₂ が存在しているか否かであり、この CO₂ における漏洩 CO₂ と天然 CO₂ とは、区別なく同様に検出される。この分析方法としては、ガスクロマトグラフ法が好ましく用いられるが、CO₂ を検出できる分析方法であれば、これに限定されない。例えば、気化したサンプルに対する赤外線吸収スペクトルを調べて CO₂ の存在を調べる赤外分光法や、試薬等を用いることによって溶存 CO₂ を検出する方法を用いてもよい。ただし、CO₂ 成分のみを分離して取り出すことのできるガスクロマトグラフ法が特に好ましい。

【0023】

海上制御部 32 は、ここで CO₂ が検出されない場合 (S5 : No) には、CO₂ は存在せず、漏洩 CO₂ も存在しないと認識する (S3)。

【0024】

ここで CO₂ が検出された場合 (S5 : Yes) には、海上制御部 32 は、第 2 の分析部 (同位体分析部) 35 に更にこのサンプルの質量分析を行わせる。ここでは、漏洩 CO₂ と天然 CO₂ とを分離して分析する。これらの識別方法について以下に説明する。

【0025】

一般に、炭素には ¹²C と ¹³C の安定同位体が自然界において見られ、その大部分は ¹²C であるが、これらの存在比率は、試料の起源等に応じて異なる。これらにおいては、原子 (原子核) の質量のみが異なり、化学的性質は同様であるため、どちらも CO₂ を同様に構成する。ここで、この存在比率を示す量として、¹³C という下記の式で表される量 (単位は‰ : パーミル) が用いられる。¹³C は、試料における ¹³C の ¹²C に対する存在比率と、標準物質におけるこれらの存在比率との比率の 1 からの偏差を示す。

【0026】

10

20

30

40

【数 1】

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{試料}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{標準}}} - 1 \right\} \times 1000 \text{ (‰)} \quad \dots (1)$$

10

【0027】

また、各種の物質において実測された ^{13}C の値の例を表 1 に示す。

【0028】

【表 1】

試料	採取場所	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	備考	引用文献
石油、石炭		-23	産地等により変動	石渡・山本, 有機地球化学(培風館)、酒井・松久, 安定同位体地球化学(東京大学出版会)
植物バイオマス		-25	産地等により変動	同上
大気中の CO_2		-9~-6	大気中の平均値	同上
火山ガス中の CO_2		-7~-5		同上
海水中の溶存 CO_2		0	海洋中の平均値	同上
海底からの天然の CO_2 湧き出し	沖縄トラフ	-5.0~-4.8		Sakai, H., Gamo, T., Kim, E-S., Tsutsumi, M., Tanaka, T., Ishibashi, J., Wakita, H., Yamano, M., Oomori, T., Science, 248, 1093-1096 (1990)
海底からの天然の CO_2 湧き出し	第4与那国海丘	-8.0~-7.0		Konno, U., Tsunogai, U., Nakagawa, F., Nakaseama, M., Ishibashi, J., Nunoura, T., Nakamura, K., Geophysical Research Letters, 33, L16607-1-L16607-5 (2006)

20

30

【0029】

この結果より、化石燃料(石油、石炭)と植物バイオマス燃料に含まれる炭素においては特に ^{13}C が -23 以下と小さい、すなわち、 ^{13}C 含有量が少ない。これらの燃料を燃焼させることによって生成された CO_2 においても、 ^{13}C の値は同様となる。一方、天然 CO_2 の代表例として火山ガスや海底からの天然の湧き出しガスに含まれる炭素における ^{13}C は -7 以上であり、上記の値よりも大きい。大気中の CO_2 は、天然に存在する CO_2 と燃料を燃焼させることによって生成された CO_2 の混合物である。従っ

40

【0030】

上記の漏洩 CO_2 検出装置 10 で検出すべき漏洩 CO_2 は、化石燃料や植物バイオマス燃料を燃焼させることによって生成された CO_2 であるため、その ^{13}C の値は通常の大気や海水に含まれる天然 CO_2 よりも低い。従って、上記の結果より、大気中や海水に含まれる CO_2 における ^{13}C の ^{12}C に対する存在比率を調べることによって、この CO_2 が漏洩 CO_2 か天然 CO_2 であるかの判定を行うことができる。

【0031】

従って、第 2 の分析部 35 は、採取された CO_2 に対して質量分析を行い、その $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ の存在比率(同位体比)、あるいは ^{13}C を算出する(S6: 同位体分析ステ

50

ップ)。この質量分析の手法としては、周知の質量分析法を用いることができ、分析対象は ^{13}C と ^{12}C のみとすることができる。ここで、リファレンス用 CO_2 が充填されたリファレンス用 CO_2 ポンベ36が第2の分析部35に接続され、第2の分析部35は、このリファレンス用 CO_2 を参照資料として用いることができる。すなわち、このリファレンス用 CO_2 を用いて式(1)における標準試料の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ を算出することができる。ただし、特にリファレンス用 CO_2 ポンベ36を用いずに、海上制御部32が予め求められた標準試料の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ を記憶し、この値を用いて ^{13}C を算出する設定とすることもできる。なお、表1の結果より、漏洩 CO_2 や天然 CO_2 の存在しない箇所の海水($^{13}\text{C} = 0$)を標準試料として用いることもできる。

【0032】

海上制御部32は、この同位体比又は ^{13}C が、ある所定の値以下であるか否かを判定する(S7:判定ステップ)。例えば、 ^{13}C の値が-15以下であれば(S7:Yes)、漏洩 CO_2 が存在すると認識し(S8)、-15よりも大きければ(S7:No)、漏洩 CO_2 はないと認識する(S3)。

【0033】

従って、この漏洩 CO_2 検出方法においては、天然 CO_2 と漏洩 CO_2 とを的確に識別して認識することができる。これによって、 CO_2 貯留層92の漏洩を的確に判定することができる。

【0034】

なお、第1の分析部34における CO_2 の分析方法は、 ^{13}C や ^{12}C の原子核を壊変させない限りにおいて任意である。従って、ガスクロマトグラフ法の他にも、任意の分析方法を用いることができる。ただし、ここでは、常温で気体である CO_2 が分析対象であるため、気体の分析が容易であり、かつ CO_2 成分のみを分離でき、同位体分析ステップで用いることのできるガスクロマトグラフ法を使用することが好ましい。

【0035】

また、図1の構成においては、第1の分析部34と第2の分析部35とが用いられていたが、これらを単一の分析装置とすることもできる。例えば、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)を用いれば、 CO_2 の同定と、その質量分析とを同時に行うことができる。従って、単一の分析装置を用いて $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ あるいは ^{13}C を求めることができ、装置構成を簡略化することが可能であり、上記の漏洩を検査する工程も簡略化される。

【0036】

また、図1、3の構成においては、海上部30を船舶98に搭載したが、これに限られるものではなく、上記の測定を行うことができる限りにおいて、任意の形態をとることができる。例えば、海上部30をそのまま陸上に設けてもよいし、海中の他の箇所、例えば海中部20よりも浅い海中に設けてもよい。また、海中部20と海上部30の構成はそれぞれ図1に示される通りとしたが、上記の測定を行うことができる限りにおいて、図1全体に示された構成要素を図1の構成とは異なるように適宜選択して海中部20と海上部30に設け、機能させることもできる。あるいは、この漏洩 CO_2 検出装置の全ての構成要素を海中部20に設けた構成とすることもできる。

【0037】

また、上記の例では、探査部23あるいは探査ステップ(S1)、 CO_2 が存在する可能性有無の判定(S2)が用いられていたが、これらを用いず、例えば、定地点において定期的にサンプルをサンプリング部24が採取する設定とすることもできる。ただし、 CO_2 の検出(S6)や同位体の分析(S7)に要する時間が長い場合には、 CO_2 が存在しないことが確実な場合(S5:No)には CO_2 の検出(S6)や同位体の分析(S7)を省略することができるため、より効率的な測定が可能である。

【0038】

なお、上記の例では、この漏洩 CO_2 検出装置10は水中(海中)の CO_2 を検出するものとしたが、これに限られるものではない。例えば、 CO_2 貯留層からの漏洩を大気中

10

20

30

40

50

で同様に検出することも可能である。この場合にも、探査ステップを特に行わず、気体（大気）のサンプルを適宜採取し、その赤外分光スペクトルを測定することによって、CO₂成分が通常の大気よりも多く含まれるか否かを判定することができる（CO₂検出ステップ）。その後は、上記と同様に同位体分析ステップ等を行えばよい。

【0039】

また、前記の例では炭素の安定同位体である¹³Cと¹²Cとの存在比率（¹³C）を用いたが、他の元素の安定同位体を用いることもできる。例えば、CO₂を構成する酸素（O）には、¹⁶O、¹⁷O、¹⁸Oが安定同位体として自然界において見られ、その大部分は¹⁶Oである。¹³C、¹²C同様にこれらの存在比率も試料の起源等に応じて異なり、どれもCO₂を同様に構成する。これらの存在比率を示す量として、式（1）と同様に、¹⁷O及び¹⁸Oという量を定義することができる。すなわち、¹⁷Oは、式（1）における¹³Cの代わりに¹⁷Oを用い、¹²Cの代わりに¹⁶Oを用いた量であり、¹⁸Oは、式（1）における¹³Cの代わりに¹⁸Oを用い、¹²Cの代わりに¹⁶Oを用いた量である。これらの酸素同位体の地球全体における存在比は、それぞれ、¹⁶O：99.763%、¹⁷O：0.0375%、¹⁸O：0.1995%である。従って、上記の¹³Cと¹²Cとの存在比率（¹³C）の代わりに、例えば¹⁸Oを用いることができる。表2は、¹⁸Oの自然界の各種物質における値である。

【0040】

【表2】

ケース	δ ¹⁸ O(‰)	備考	引用文献
大気中のO ₂	+23.5		J. ヘフス著, 和田・服部訳, 同位体地球化学の基礎(シュプリンガー・ジャパン)
大気中のCO ₂	+41	地域、季節により変動	同上
海水	-1~+1		同上
有孔虫* (石灰質硬組織)	-2~0		同上
地下の熱水	-15~-5		同上
玄武岩	+6~+10		同上
花崗岩	-5~+15		同上
堆積岩	+8~+38		同上

*有孔虫:海洋に広く棲息する微生物の1種、石灰質の殻を持つ

【0041】

この結果より、物質毎に¹⁸Oの値（範囲）は異なることが明らかである。従って、漏洩CO₂と天然CO₂の¹⁸Oを識別する閾値を予め設定しておき、第2の分析部34が¹⁸Oと¹⁶Oの組成比を求め、海上制御部32がこの値（¹⁸O）に応じて上記と同様の判定を行うことにより、漏洩CO₂の存在を認識する構成とすることもできる。すなわち、上記の漏洩CO₂検出装置又は漏洩CO₂検出方法においては、必ずしも¹³Cと¹²Cとの組成比に基づいた判定を行うことは必要ではなく、他の2つの安定同位体を適宜選択し、これらの安定同位体同士の組成比を用いて同様の判定を行うこともできる。

【0042】

また、前記のように、この漏洩CO₂検出方法は、特に海底の地中に設けたCO₂貯留層からの漏洩を的確に検知することができるため、地中貯留CO₂の漏洩モニタリング方法として特に好ましく用いることができる。この場合、他の検出方法では検出が困難であった海底深くの地中に設けられたCO₂貯留層からの漏洩をモニタリングすることができ

る。特にこの場合には、天然CO₂がサンプルに混入する確率が高くなるために、このモニタリング方法は有効である。この際、海上の船舶や、海中の潜水艦等に上記の漏洩CO₂検出装置を設置すれば、広範囲の領域における測定を適宜行うことができる。従って、特に的確に漏洩を検知することができる。

【符号の説明】

【0043】

10	漏洩CO ₂ 検出装置	
20	海中部(漏洩CO ₂ 検出装置)	
21	海中送受信部	
22	海中制御部	10
23	探査部	
24	サンプリング部(試料採取部)	
30	海上部(漏洩CO ₂ 検出装置)	
31	設定部	
32	海上制御部(制御部)	
33	海上送受信部	
34	第1の分析部(CO ₂ 検出部)	
35	第2の分析部(同位体分析部)	
36	リファレンス用CO ₂ ポンペ	
40	ホース(漏洩CO ₂ 検出装置)	20
91	CO ₂ 圧入設備	
92	CO ₂ 貯留層	
93、96	配管	
94	貯留CO ₂	
95	CO ₂ 圧入用浮体	
98	船舶	
100	第1の地層	
101	第2の地層	
102	海水	
103	気泡等	30
120	クラック	
921	保護層	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 1 W 1/00 (2006.01) G 0 1 N 27/62 C
 G 0 1 W 1/00 A

(56)参考文献 特開平07-120434(JP,A)
 特開昭53-042890(JP,A)
 特開2008-191111(JP,A)
 特開2006-064484(JP,A)
 特表平02-503958(JP,A)
 特開平08-122317(JP,A)
 特開2009-047657(JP,A)
 特開2005-030816(JP,A)
 特開2007-033076(JP,A)
 特開2003-194957(JP,A)
 国際公開第2005/010506(WO,A1)
 薛自求、他、CO₂地中貯留：世界各国の技術動向と政策動向および日本の課題，地學雜誌，2008年9月25日，第117巻第4号，P.722-733
 超微量の炭素同位体比測定による海底熱水・冷湧水溶存気体に関する研究，地球化学，2002年，36

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)
 G 0 1 V 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0
 G 0 1 M 3 / 0 0 - 3 / 4 0
 G 0 1 N 2 7 / 6 2
 G 0 1 N 3 0 / 7 2
 G 0 1 N 3 0 / 8 8
 J S T P l u s (J D r e a m I I I)