

二酸化炭素深海貯留のための実海域実験

城田英之*, 中島康晴**, 綾威雄***, 山根健次***,
小島隆志**, 波江貞弘****, P. G. Brewer⁺, E. T. Peltzer III⁺,
P. M. Haugan⁺⁺, T. Johannessen⁺⁺, R. G. J. Bellerby⁺⁺

Field Experiments for Deep Ocean Storage of Carbon Dioxide

by

Hideyuki SHIROTA, Yasuharu NAKAJIMA, Izuo AYA, Kenji YAMANE,
Ryuji KOJIMA, Sadahiro NAMIE, Peter G. Brewer, Edward T. Peltzer III,
Peter M. Haugan, Truls Johannessen, and Richard G. J. Bellerby

Abstract

An international joint research team "Ocean Abyssal Carbon Experiment (OACE)" was organized by National Maritime Research Institute (NMRI), Monterey Bay Aquarium Research Institute (MBARI), and University of Bergen (UoB) with financial support from the New Energy and Industrial Technology Organization (NEDO) with a view to examining feasibility of CO₂ ocean storage in 2002. The team has accomplished three-time complex field experiments led by Dr. Brewer with supporting laboratory experiments and theoretical analysis led by Dr. Aya, Prof. Haugan, and Prof. Johannessen.

In early 2003, the team conducted a preliminary experiment of CO₂ release into an inverted box at 684m depth. Then, they manufactured a benthic flume for creating controlled flow conditions, and conducted regular experiments of CO₂ release using the flume at 3942m depth in late 2003 and late 2004. At the depth, they confirmed that the liquid CO₂ in the flume was covered with thick CO₂ hydrate membrane and stably stored after left in a natural weak ocean current for two days. Also, from the experiments using a seawater recirculation loop on dilution process of the seawater with high concentration of CO₂ and HCl, they found out that it took a measure of time for CO₂ liquid or CO₂ hydrate to generate hydrogen ions, and pointed out that electrical conductivity of seawater should be additionally taken into account in order to accurately estimate CO₂ solution rate into seawater nearby the CO₂ source.

Prof. Haugan's group at UoB observed and analyzed the fluid dynamics of the liquid CO₂ surface. Dr. Aya's group at NMRI simulated these field results in their 40MPa pressure vessel system. Prof. Johannessen's group at UoB developed a sensitive and high-pressure resistant pH sensor.

The results of these field experiments were included in the "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage."

Key Words; Carbon Dioxide, Deep Ocean Storage, Field Experiment, Remotely Operated Vehicle (ROV), Hydrate, Membrane Thickness, Dissolution, Plume, pH Sensitive Dye, pH Sensor

*：海洋部門，**：エネルギー・環境評価部門，***：大阪支所，****：当所顧問，

⁺：モンテレー湾海洋研究所，⁺⁺：ベルゲン大学

原稿受付 平成 18 年 5 月 22 日

審査済 平成 18 年 8 月 16 日

目 次

1. 緒言	2
2. 研究の背景	2
3. OACE プロジェクトの実施	3
3.1 OACE プロジェクトの目的	3
3.2 プロジェクトメンバーの構成と役割	3
3.3 実海域実験	4
3.3.1 実験サイト	4
3.3.2 実験主要機材	4
3.3.2.1 ROV 及び RV	4
3.3.2.2 CO ₂ 貯留容器及び貯留水路	5
3.3.2.3 CO ₂ 送り込みポンプ	6
3.3.2.4 pH 反応速度測定ループ	6
3.3.3 実験手順	7
3.3.3.1 深度 684m の予備実験	7
3.3.3.2 深度 4000m の本実験	7
3.3.4 実験サイトの海洋データ	8
3.3.5 実験許可	9
3.3.6 一般公衆への啓蒙	9
3.3.7 実験概要	9
3.4 陸上実験	10
3.4.1 模擬実験	10
3.4.2 ハイドレート核生成実験及び水中 CO ₂ 濃度計測	10
3.4.3 ハイドレート膜厚計測実験	10
4. 実験結果と成果	11
4.1 実海域実験	11
4.1.1 安定貯留の確認	11
4.1.2 密度成層の存在確認	13
4.1.3 ハイドレート生成の確認	13
4.1.4 CO ₂ 溶解と pH 分布	14
4.1.5 pH 反応の時間・圧力依存性	15
4.1.6 ハイドレート核生成実験	16
4.1.7 海洋環境データ	17
4.2 陸上実験の結果	18
4.2.1 模擬実験	18
4.2.2 ハイドレート膜厚計測	19
4.2.3 水中 CO ₂ 濃度計測	20
4.3 数値解析	21
4.3.1 貯留期間の予測	21
4.3.2 CO ₂ -海水界面の形状	22
4.4 新型 pH センサの開発	23
5. 今後の展望	24
6. 結論	24
謝辞	25
参考文献	25
公表論文一覧	26
口頭発表一覧	27

1. 緒言

2005 年 2 月 16 日、温暖化防止のための京都議定書が、採択から 8 年余りを経てようやく発効した。これを機に、実効ある温暖化対策の早期確立を目指した開発がこれまでになく活発になってきている。そうした中で、1977 年に米国の研究者によって提案された CO₂ 海洋隔離¹⁾は、温暖化対策技術に求められる「処理量の超大量性」という要件をよく満たしており、その実現が期待されている。2005 年 9 月にモンテリオールで開かれた「気候変動に関する政府間パネル (Intergovernmental Panel for Climate Change, 以下 IPCC)」総会において決定された各国の政策決定者向け特別報告 (IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage Summary for Policymakers) では、「CO₂ 海洋処理技術は現在研究段階にある」としながらも、CO₂ の回収と貯留 (CO₂ Capture and Storage) 技術の一つとして取り上げられている。

一方、当所では、温暖化が解決すべき重要課題と考えられる契機となった米国上院における気象学者の証言から 2 年後の 1990 年に、大阪支所において CO₂ 海洋隔離に関する実験的研究が開始された。CO₂ が 500m 以深の深海ではハイドレートとなることから、その未知の性質に関する研究を実施するとともに、CO₂ 投入技術に関するアイデアの原理を確かめるための実海域実験など、CO₂ 海洋隔離の実用化に不可欠な様々なデータを蓄積し、これまで 2 回にわたって総合報告を行ってきた^{2), 3)}。

今回の報告は、CO₂ 深海貯留サイト近傍の環境影響を明らかにする際に必要となる基礎データを蓄積するため、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (以下 NEDO) の支援を得て 2002 ～ 2005 年に実施した NEDO グラント課題「CO₂ 深海実験 (Ocean Abyssal Carbon Experiment, 以下 OACE)」の成果をまとめたものである。

2. 研究の背景

1977 年、米国の研究者により、温暖化対策技術として、分子数で大気の 430 倍を有する広大な海洋に火力発電所などの集中発生源から分離・回収した CO₂ を隔離するというアイデアが提案¹⁾された。このアイデアは「1988 年の米国上院における気象学者の温暖化に関する証言」と 1997 年の「第 3 回気候変動枠組み条約締約国会議 (以下、COP3)」を経て、有望な革新的温暖化対策技術としてその実現が期待されるようになった。

一方、CO₂ 海洋隔離法として、これまでに数多く

の提案⁴⁾⁻⁶⁾がなされているが、それらの代表的なものとして、深さ 1000m ～ 2000m の中層に CO₂ を液体で放出し、広大な海洋に溶解希釈させる「溶解法」と、CO₂ が CO₂ 溶解海水より重くなり密度的に安定となる 3500m 以深の深海底窪地に溜める「貯留法」を挙げることができる⁷⁾。いずれの方法も、CO₂ 問題の本質である「処理量の超大量性」を十分にクリアしていることが、実現が期待される大きな理由となっている。しかしながら、いったん海洋に処理した CO₂ が永遠に海洋に留まるとは考えにくく、例えば溶解法の場合、海洋循環数値シミュレーションの結果などから、その隔離期間は 100 ～ 300 年程度であると考えられている（ただし隔離期間は処理海域と深度に依存する）。これに対して、貯留法の場合は、海洋鉛直循環周期の 2000 年以上が期待できると言われている。さらに、溶解法ではいったん処理してしまうと原理的に元に戻すことができないのに対し、貯留法ではいざとなればポンプで汲み上げることができ、万一の場合に原状回復することがほぼ可能である。このように、貯留法は、処理深度が深いためコスト的には不利であるが、隔離期間が長いことと可逆性が備わっているという大きな利点がある。CO₂ 深海底貯留の概念を図-1 に示す。

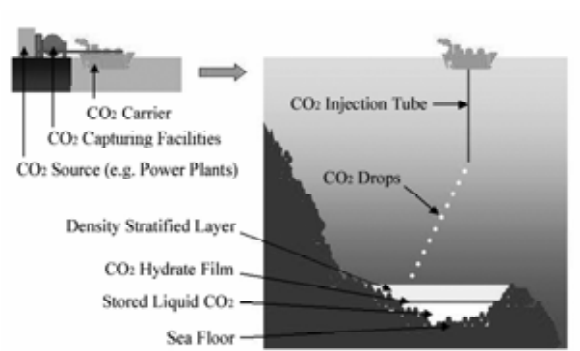


図-1 CO₂ 深海底貯留のイメージ

以上のような背景のもと、当所では、上述の米国上院における証言から 2 年後の 1990 年より、貯留法をターゲットとして実験を中心とする CO₂ 海洋隔離研究を開始し、CO₂ 海洋隔離法の評価に不可欠とされる CO₂ ハイドレートに関する様々な物性データ⁸⁾を提供してきた。1999 年 3 月には、貯留法の弱点である高深度放出の問題を克服するため、低温 CO₂ が浅海でも海水より重くなるという性質を利用した浅海投入法 COSMOS（CO₂ Sending Method for the Ocean Storage）の基本特許を取得した。また同年より、COSMOS 開発のための基礎データの取得を目指し、NEDO の助成事業として、ノルウェーのベルゲン大学（University of Bergen, 以下 UoB）との 3 年間の国際共同研究を実施した。

さらに 2002 年からは、1998 年より米国のモンテレー湾海洋研究所（Monterey Bay Aquarium Research Institute, 以下 MBARI）と共同で進めてきた CO₂ 貯留実海域実験を、ベルゲン大学を加えた新たな国際共同研究 OACE（Ocean Abyssal Carbon Experiment）として NEDO の助成の下に活動を開始し、2005 年 3 月に、目標としていた成果を得て成功裏に終了した。

3. OACE プロジェクトの実施

3.1 OACE プロジェクトの目的

CO₂ 深海底貯留を実現するためには、COSMOS プロジェクトで行った技術開発のほか、社会的容認を得るための科学的な環境影響評価データが必要となる。

図-2 は、CO₂ 貯留サイト近傍の環境に影響を与えると考えられる未知現象を模式的に描いたものである。OACE プロジェクトでは、将来、CO₂ 深海底貯留法の有効性に関する政策決定を行うための判断材料として、科学データを提供することを念頭に置き、図-2 に示す未知現象に関する基礎データを蓄積することを主たる目的として、実海域実験とそれを補完する陸上高圧実験、及びこれらの解析評価を各機関で分担・実施した。

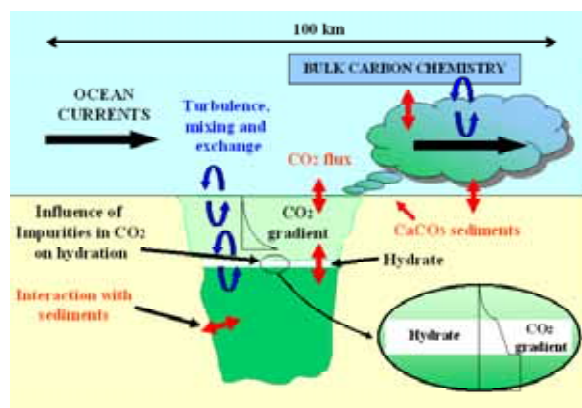


図-2 窪地の途中まで溜める CO₂ 貯留の概念と貯留サイト近傍で生じる未知現象

3.2 プロジェクトメンバーの構成と役割

当所の CO₂ 深海底貯留研究も 10 数年を経て、その実現性を分かりやすい形でアピールするための実海域実験の重要性がますます増してきた。そうした中で、2001 年度末までに 4 回の共同実海域実験を行ってきた MBARI との協力関係を強化すべく、COSMOS チームのメンバーであった UoB を加えた新たな国際共同研究チーム（OACE チーム）を結成した。NEDO の助成による国際共同研究（2002 年

～ 2004 年）における役割分担を表-1 に示す。役割の決定においては、各メンバーの専門性と本プロジェクトに投入可能な実験設備を考慮した。各メンバーにはそれぞれ数人の研究スタッフが含まれており、実質的には本報告の著者 12 名がプロジェクトに参加した。また、MBARI に配属された 2 名のポストドクもプロジェクトを支えた。

表-1 OACE チーム各メンバーの役割分担

メンバー組織名	分 担 内 容
MBARI (P. G. Brewer)	・ OACE チームの活動計画のとりまとめ ・ ROV, RV 及び計測器類の提供 ・ 年 1 回の実海域実験の指揮 ・ 取得した科学データ及び映像データの管理、米国内での公表
海技研 (I. Aya)	・ 各種高圧設備を用いた、実海域実験を越える広範なパラメータに対する模擬実験の実施 ・ CO₂ 深海貯留の評価に必要な未解決現象の解明 ・ 実海域実験への参加
UoB (P. M. Haugan)	・ 実海域実験における観察とモデル化 ・ 海底に堆積した CO₂ 塊の挙動観察と低 pH トレーサー雲の挙動を調べ、実海域実験規模から大規模スケールについて
(T. Johannessen)	- 数値シミュレーションの実施 ・ 高耐圧・高精度 pH センサの開発 ・ 実海域実験における CO₂ 塊からの溶解量の計測

3.3 実海域実験

3.3.1 実験サイト

OACE プロジェクトの中核をなす実海域実験が行われた場所を図-3 に示す。



図-3 OACE における実海域実験サイトの位置

予備実験サイト及び本実験サイトは、サンフランシスコ南方 150km にあるモンテレー湾内の地点（▲）の深度 684m、及びモンテレー湾外の地点（▲）の深度 3942m の海底にそれぞれ位置している。

モンテレー湾外からモスランディングにかけては、グランドキャニオンを凌ぐ規模の海底峡谷が続いており、MBARI は深海実験を実施するのに理想的な場所に位置している。深度 1000m 以浅の予備実験は日帰り、4000m 級本実験は、4 日（往復各 1 日、現場海域で予備日を含み 2 日）の航海と数日の準備期間を加えた約 1 週間で、それぞれ実施することが可能である。

3.3.2 実験主要機材

OACE 実海域実験で使用した主要機材は、MBARI 所有の ROV（Remotely Operated Vehicle）とその母船 RV（Research Vessel）、CO₂ 貯留容器と貯留水路（Benthic Flume）、計測器類のほか、当所から持参したハイドレート生成実験装置がある。

3.3.2.1 ROV 及び RV

深度 684m の予備実験では、深度 1000m 以浅用の ROV Ventana 号（図-4）、及びその母船 Point Lobos 号（図-5）を使用した。



図-4 ROV Ventana 号が海中に降ろされる様子



図-5 ROV Ventana 号の母船 Point Lobos 号

図-4 では、ROV の中段に制御系が、ROV の下段に CO₂ 容器や CO₂ 送り込みポンプなどの必要機材がそれぞれ搭載されている。

また、深度 3942m の本実験では、深度 4000m 級の ROV Tiburon 号（図-6）及びその母船 Western Flyer 号（図-7）を使用した。



図-6 深度 4000m 級実験用 ROV の Tiburon 号



図-7 ROV Tiburon 号の母船 Western Flyer 号

3.3.2.2 CO₂貯留容器及び貯留水路

2003 年 2 月の予備実験は、液体 CO₂ が周囲の海水より軽くなる深度（684m）で実施したため、CO₂ 貯留容器として、透明なアクリル容器（32cm × 32cm × 15cm）を上下反転させて使用した。予備実験で使用した主要実験装置を図-8 に、実験装置を海底に設置した様子を図-9 にそれぞれ示す。

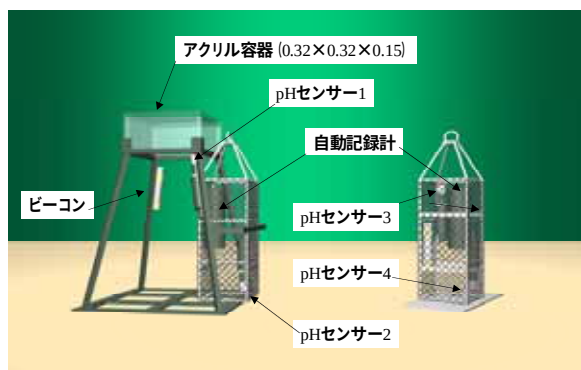


図-8 予備実験で使用した主要実験装置の配置図

図-8 に示すように、予備実験では、透明アクリル容器のほかに、pH センサ、流速・塩分濃度自動計測・記録計、及び設置位置を母船に知らせるビーコンを使用した。



図-9 前記実験装置を海底に設置した様子

図-9 において、アクリル容器は海底から 1m 上方に、2 台の自動記録計は容器下流側とその地点から 1.9m の位置にそれぞれ設置されている。

2003 年 10 月（第 1 回）及び 2004 年 11 月（第 2 回）に深度 4000m 級の深海底で行われた本実験では、CO₂ が海水より充分に重くなることを考慮し、特別仕様の海底水路（Benthic Flume）を使用した。第 1 回本実験で使用した海底水路が試験水槽へ導かれる様子を図-10 に、第 2 回本実験で使用した改良型海底水路が深度 3942m の深海底に到着する際の様子を図-11 にそれぞれ示す。

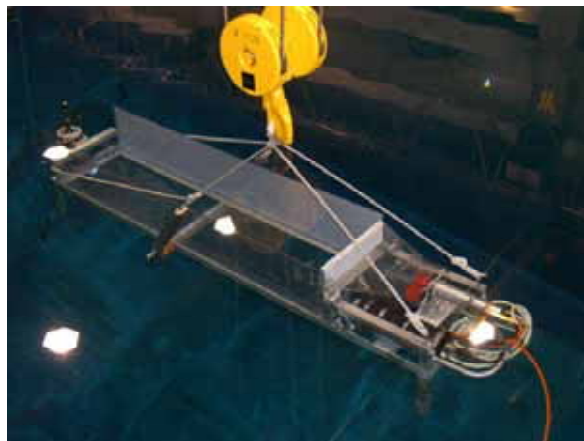


図-10 第 1 回本実験で使用した海底水路

図-10 の右手に見える赤いプロペラは、人工流を起こすためのスラストである。



図-11 第2回本実験で使用した改良型海底水路

図-11 において、プラスチック製水路の寸法は $1.5\text{m} \times 0.4\text{m} \times 0.4\text{m}$ である。水路の左手には、桃色のスラスタと造波板が設置されている。また、水路の右手には、図-12 に示すような pH センサ及び 3 次元流速計が設置されている。後方のレンガ状のものは浮力調節用浮体である。

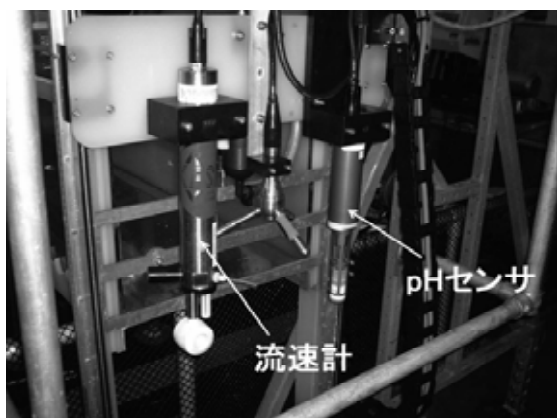


図-12 改良型海底水路に設置された pH センサ及び 3 次元流速計

また、Dr. Brewer らが独自に行った深海底実験（深度 3627m）において観察された「（液体 CO_2 が急速にハイドレートを形成することによって起こる）あふれ現象」⁹⁾ は貯留 CO_2 の安定性にとって望ましくないことから、本実験における深度ではこの現象が発生しないことを確認するための補足（安定貯留）実験を行った。この補足実験において、 CO_2 貯留容器として使用した 4 リットルビーカーを図-13 に示す。

3.3.2.3 CO_2 送り込みポンプ

ROV に搭載した CO_2 を深海底に設置した貯留容器に送り込むため、図-14 に示すような特殊なポンプを使用した。このポンプでは、セパレーターを介して CO_2 側の圧力と深海圧力を常にバランスさせ

る工夫が施されているため、ポンプの耐圧限界内であれば、深度によらずわずかのポンプヘッドで CO_2 を送り出すことが可能となっている。

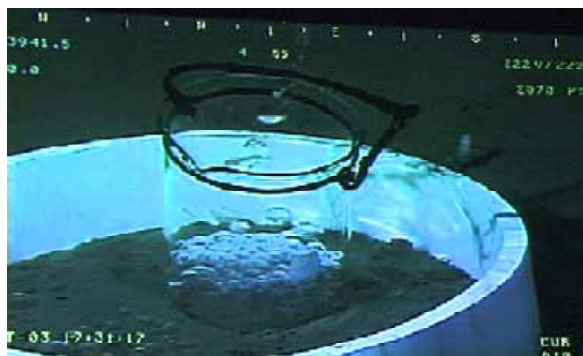


図-13 4 リットルビーカーに注がれる CO_2 液泡が安定貯留する様子

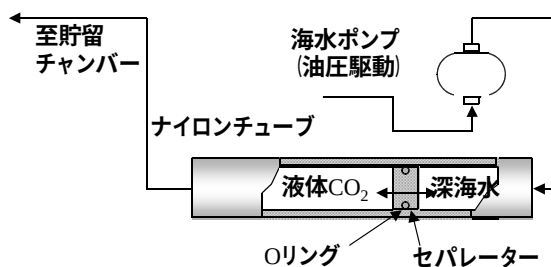


図-14 液体 CO_2 送込ポンプ

3.3.2.4 pH 反応速度測定ループ

pH 変化をもたらす化学反応速度の圧力依存性を明らかにするため、図-15 に示すような海水再循環ループを製作した。

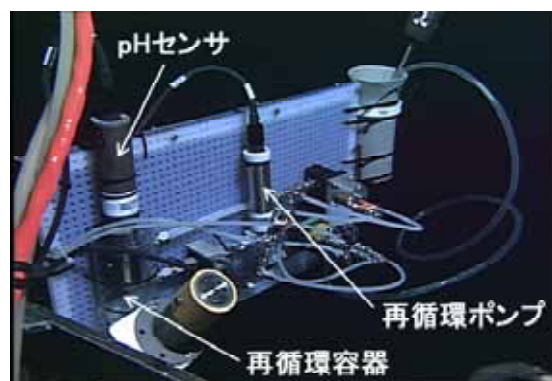


図-15 海水再循環ループ

図-15 の左手に見える再循環容器から、上方に pH センサが伸びている。画像中央に見える銀色の円筒容器が再循環ポンプである。

3.3.3 実験手順

3 回の実海域実験の手順は予備実験と本実験で異なるため、それぞれについて主要手順を紹介する。

3.3.3.1 深度 684m の予備実験

図-16 に母船 Point Lobos 号のコントロールルーム内の配置を示す。

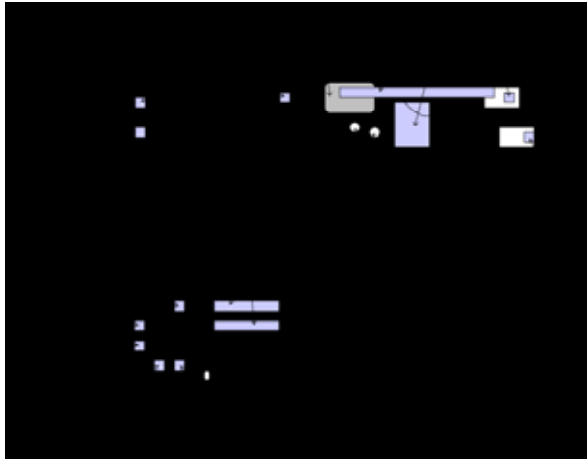


図-16 母船 Point Lobos 号の船内配置

操舵室の下にある ROV コントロールルームには、研究者数名と ROV パイロット 2 名が陣取り、チームリーダーの Dr. Brewer が実験中の総指揮を執った。ROV パイロットが指示された実験内容に則して ROV とそのロボットアームを操り、船長がスラスターを用いて船位を保った。また、MBARI の Dr. Peltzer が実験記録を取った。海技研及び UoB から参加した研究者は、それぞれの立場から実験内容についてリクエストを行った。

深度 684m の予備実験サイトまでは、母港のモスランディング港から 2 時間程度を要する。この間を利用して、実験機材の最終調整及び積み込みを行った。図-17 にその様子を示す。



図-17 実験機材を ROV へ積み込む様子

ROV が潜水を開始し、海底に到着するまでの間、ROV つり上げ用クレーン操作、リモートケーブル（光ファイバー通信 3 系統、三相 3000V 動力線を束ねた索）の浮力調節ブイの装着、船舶の定位置保持操作、ビーコンレーダーにより ROV と RV の相対位置を確かめながらのパイロット操縦などの諸作業を連続して行った。

ROV が深海底に到着した後、ROV のプラットフォームに搭載されていた実験機材をロボットアームで引き出し、深海底の所定の位置（2 台の pH 計測記録装置の水平距離は 21.9m）に設置した。図-18 及び図-19 にその様子を示す。



図-18 実験機材を深海底に設置する様子



図-19 実験機材設置後の様子

図-18 及び図-19 より、機材を設置する際に深海底泥（sediments）が舞い上がり、視界がかなり遮られるが、その後、舞い上がった泥が流されたり沈殿したりすることで徐々に視界が開けてくる様子がわかる。

3.3.3.2 深度 4000m の本実験

基本的には予備実験と同様の手順で実験が行われた。予備実験と本実験で異なる部分を以下に列挙する。

- (1) 実験海域がモスランディング西北西約 150km 沖合の深度 3942m の太平洋であるため、航海時間が約半日かかり、実験全体では 1 週間の船内泊まり込みとなった。

- (2) 2 回の本実験を同一ポイントで実施するため、ビーコンレーダーを使用した。
- (3) 予備実験よりも使用機材が多いため、ROV で運びきれない機材を母船の船尾から自然沈降させるエレベーターを使用して海底に運んだ。実験終了後は、重錘を外して自然上昇させることで機材を回収した。計測器群がエレベーターに積み込まれる様子を図-20 に示す。
- (4) ROV とエレベーターが母船から深海底に到着するまでにはそれぞれ数時間を要するため、その間を利用して、実験手順と計測内容について討論を重ねた。

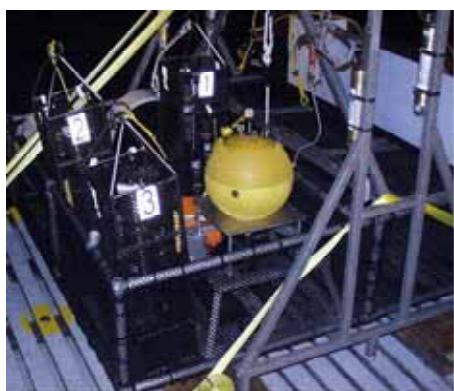


図-20 計測器群がエレベーターに積み込まれる様子

3.3.4 実験サイトの海洋データ

ここで、実験サイトの各種海洋データを示しておく。

まず図-21 は、モンテレー湾における酸素濃度、透明度（光到達距離）、温度、塩分濃度と深度との関係を示したグラフである。

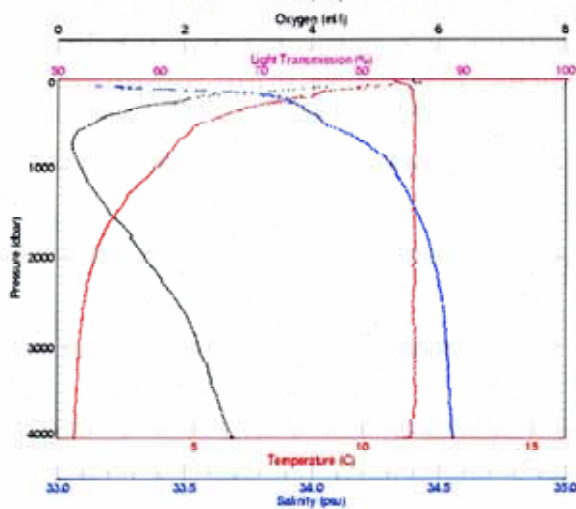


図-21 モンテレー湾における海洋データ

図-21 において、縦軸は深度を圧力で表している。500m 以浅の対流圏の温度は寒流の影響を受け、他の海域に比べかなり低い。酸素濃度は深度 700m 付近で極端に低くなっており、この深度付近の生物密度が低く、溶解法における拡散域として有望であることを示している。

次に、モンテレー湾における海水温度の鉛直分布とそれぞれの深度における CO_2 の状態を図-22 に示す。

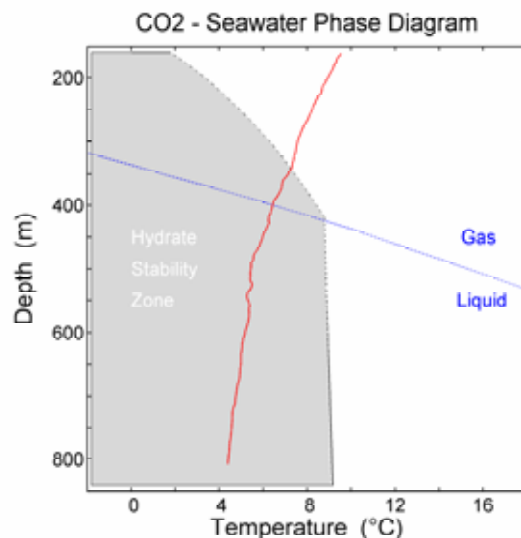


図-22 モンテレー湾の海水温度鉛直分布と CO_2 の状態

図-22 において、Hydrate Stability Zone（灰色の部分）が CO_2 ハイドレートの生成する領域である。モンテレー湾では海水温度が大西洋よりも低いため、 CO_2 ガスからハイドレートが生成する深度域がわずかに存在する（345m ～ 400m）という特徴は注目に値する点である。

最後に、3 種類の計測基準によるモンテレー湾の自然 pH の鉛直分布を図-23 に示す。NBS スケールはアメリカ合衆国の National Bureau of Standard (NBS; 現在は National Institute of Standard and Technology (NIST) と名称変更) によるもので、化学者にとっては最もなじみ深い計測基準である。NBS+スケールは基本的に NBS と同じだが、さらに栄養塩の濃度影響を考慮して計算したものである。SWS スケールは海水を基準としたもので、NBS+と同様に栄養塩の濃度影響を含んでいる。

図-23 より、いずれの計測基準においても、深度によって pH がかなり変化していることがわかる。pH = 7 が必ずしも自然 pH となっていない点は注意を要する。なお、OACE 実験では NBS スケールを基本とした。

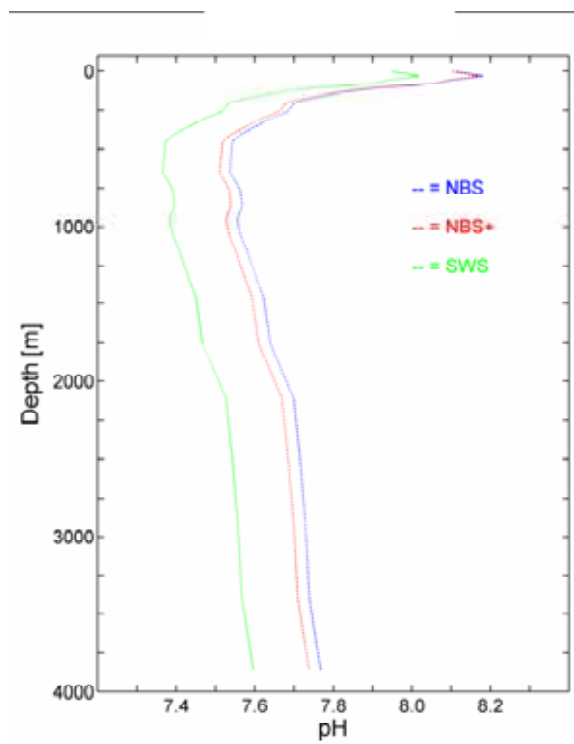


図-23 モンテレー湾における自然 pH の鉛直分布

3.3.5 実験許可

我々が予備実験を実施する前年の 2002 年には、溶解法をターゲットとした他の研究グループによる中規模実海域実験が、環境保護団体などの反対を受けて実験サイトの変更を余儀なくされたり、申請書がノルウェー政府に承認されなかったりした。こうした背景から、OACE 実験は当時世界唯一の CO₂ 実海域実験として海洋隔離に関わる専門家の間で注目を浴びた。

当所と MBARI は、OACE 実験を実施する以前の数年間にわたり、モンテレー湾保護区内において COSMOS の原理確認のための共同実海域実験を続けており、米国海洋大気局（NOAA）所轄のモンテレー湾保護区事務所より、1 回につき 2 リットルの CO₂ を上限とする実験許可を得ていた。しかし、モンテレー湾内で実施する OACE 予備実験では 20 リットルの CO₂ が使われることから、新たな許可を得ることが必要となった。チームリーダーの Dr. Brewer は、20 リットルという量は米国民一人当たりが排出する CO₂ の 1 日分にも満たないこと、こうした実海域実験を行わなくても CO₂ 排出総量の半分近くが海面を通して海洋に吸収されており、本実験による影響は無視できること、CO₂ 海洋隔離が実現しない場合でも海洋の CO₂ 濃度は増加の一途をたどり、海洋の CO₂ 高濃度時代の先駆的研究として本実験が重要であることなど、実験の必要性和安全性を粘り強く説明した。その結果、2003 年 1

月 30 日に、図-24 に示すような新たな実験許可証を得ることができた。

深度 4000m 級の本実験については、CO₂ 使用量は予備実験より多いが、保護区から遠く離れていることから許可は不要と判断し、実験許可の申請は行わずに実験を実施した。



図-24 モンテレー湾保護区事務所発行の実験許可証

3.3.6 一般公衆への啓蒙

CO₂ の海洋隔離に関する研究をさらに進めるためには、一般公衆の理解と賛同が必要不可欠である。幸いなことに MBARI はモンテレー湾水族館と姉妹関係にあるので、このことを利用して、各母船の数カ所に設置されたビデオカメラの映像を、定時にモンテレー湾水族館の大画面に生中継した。この活動により、我々の研究活動に関する情報を一般公衆に提供し、CO₂ 海洋隔離に対する理解と賛同を得るために役立てることができた。

3.3.7 実験概要

予備実験と 2 回の本実験の概要を表-2 に示す。

表-2 OACE 実海域実験一覧

実施日	実験内容
2003.2.20 ~2003.2.24	・ 深度 684m の予備実験 ・ 20 リットルの液体 CO₂ を、海底から 1.2m の高さに設置した上下逆さまの透明容器に溜めて観察 ・ 流速 10~40cm/s の下では、容器内の乱流渦により高密度となる CO₂ 溶解海水が下面より流出し、界面に生成するハイドレート膜は薄く保たれるが、CO₂ の溶解を 1/2 ~ 1/3 程度に抑制することを確認 ・ 溜めた CO₂ は 2 日以内に溶解

2003.10.24 ~2003.10.28	・ 1 回目の本実験 ・ 深度 4000 m 級で行われた世界初の実験（深度 3942m） ・ 40 リットルの CO₂ を矩形の水平水路に溜め、スラスターと造波装置による人工流中及び自然流中に置き、境界層中の pH 変化と CO₂ 濃度分布を計測 ・ pH 変化をもたらし化学変化速度を推定 ・ あふれ現象が生じないことを確認
2004.11.1 ~2004.11.6	・ 2 回目の本実験を前回と同一地点（深度 3942m）で実施 ・ 90 リットルの CO₂ を前回よりさらに工夫を凝らした矩形水路に貯留し、自然条件下ではハイドレート膜がよく発達すること、20cm/s 程度の人工流中ではハイドレート膜が数時間で薄くなることなどを確認 ・ 波長が波形に及ぼす影響を観察 ・ pH 依存発色染料により CO₂ 濃度分布を可視化

3.4 陸上実験

3.4.1 模擬実験

実施に多額を要する実海域実験を補完し、さらに実海域実験では実施困難なパラメータ効果を調べるためには、陸上模擬実験を行うことが不可欠である。本プロジェクトでは、図-25 に示すような大型高压タンクを用いて、CO₂ 溶解速度、貯留安定性、流速効果、pH 鉛直分布、ハイドレート生成などの陸上模擬実験を実施した¹⁰⁾。

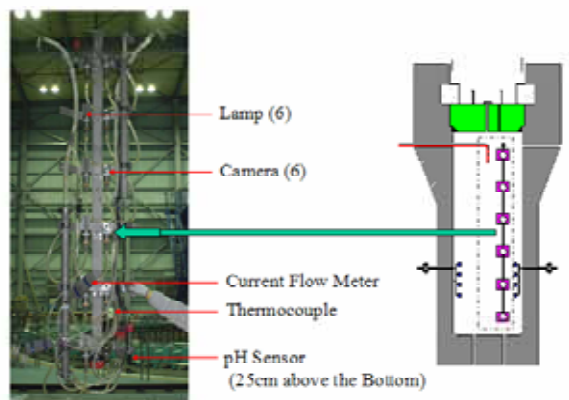


図-25 陸上模擬実験に使用した大型高压タンク

大型高压タンクの内径及び深さはそれぞれ 1.1m、3.0m で、使用圧力は 40MPa（耐圧 60MPa）である。タンク内部には、6 組のカメラと照明ランプ、pH センサ、熱電対及び流量計が設置されている。深海流を模擬することができるように、タンク下部には、水平方向の循環流を起こすための装置が設置されている。

3.4.2 ハイドレート生成核実験及び水中 CO₂ 濃度計測

ハイドレートが結晶として成長するためには、その基点となる生成核の存在が必要と考えられている。一方で、図-22 に示したように、海洋ではハイドレート生成限界深度が存在する。限界以深の海水中にはハイドレートに起因する微細な生成核が存在すると考えられる。このことを実証するため、図-26 に示すような小型装置を製作した。一方の円筒容器にハイドレート核が存在すると想定される深海水を、もう一方の容器に核が存在し得ないと想定される浅海水を入れ、チューブを通してこれらに CO₂ を注入することによってハイドレート生成状況がどのように異なるかを観察する実験を、5MPa 陸上タンク¹¹⁾ 及び実海域において行った。

ハイドレート生成核に関する実験では、使用する試験水中のトータル CO₂ 濃度を知る必要がある。そこで、モンテレー湾の海水を含む様々な試験水に溶解する CO₂ 濃度を大気圧換算分圧として求める実験を筑波大学と共同で行った。分圧計測には、当所の最新型ガスクロマトグラフィを使用した。



図-26 ハイドレート生成核実験装置（高さ：30cm）

3.4.3 ハイドレート膜厚計測実験

当所では 1990 年に CO₂ ハイドレートの物性研究を開始して以来、CO₂ 海洋隔離の評価に不可欠なハ

イドレート生成条件下における CO_2 溶解度¹²⁾ やハイドレート膜強度の特異性¹³⁾ などの新たな知見を世界に先駆けて明らかにしてきた。しかし、ハイドレートの性質には依然として謎が多く、いまだに不明な性質が多く存在する。

本プロジェクトでは、筑波大学と共同して、特異なハイドレート膜強度のメカニズムに関連する膜厚計測を行った¹⁴⁾。5MPa 用レーザー光干渉法による膜厚計測装置を図-27 に、干渉法の原理を図-28 にそれぞれ示す。

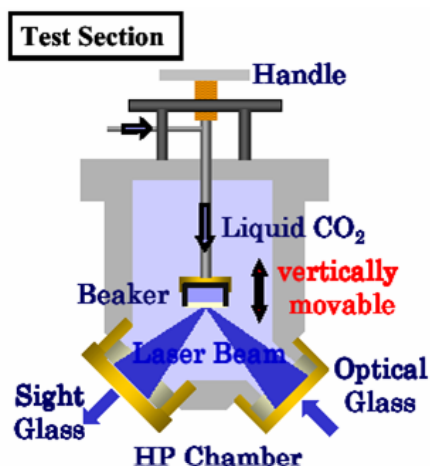


図-27 レーザー光干渉法による膜厚計測装置

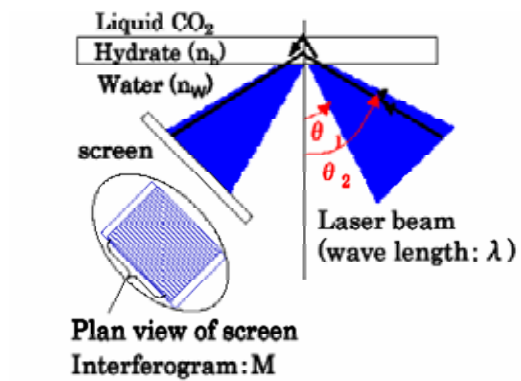


図-28 レーザー光干渉法の原理

図-28 の装置において、上下が逆になっているビーカー内に上方から液体 CO_2 を供給すると、5MPa の圧力で水より軽い液体 CO_2 はちょうどビーカーの底に溜まる恰好となり、液体 CO_2 と水との界面に CO_2 ハイドレート膜が生成する。この CO_2 ハイドレート膜に斜め下方からレーザー光を照射し、膜の両面で反射した光により形成される干渉縞の本数及びレーザー光波長などから、 CO_2 ハイドレートの膜厚を算出することができる。

4. 実験結果と成果

OACE プロジェクトで得られた成果を、実海域実験、陸上実験、数値解析及び新型 pH センサの開発に分けて報告する。

4.1 実海域実験

4.1.1 安定貯留の確認¹⁵⁾

CO_2 深海貯留実現のための絶対条件の一つとして、「 CO_2 を深海底の窪地に安定貯留することができる」ことが挙げられる。すなわち、貯留 CO_2 が重力的に安定することが重要となる。 CO_2 及び種々の海水の密度と深さとの関係を図-29 に示す。

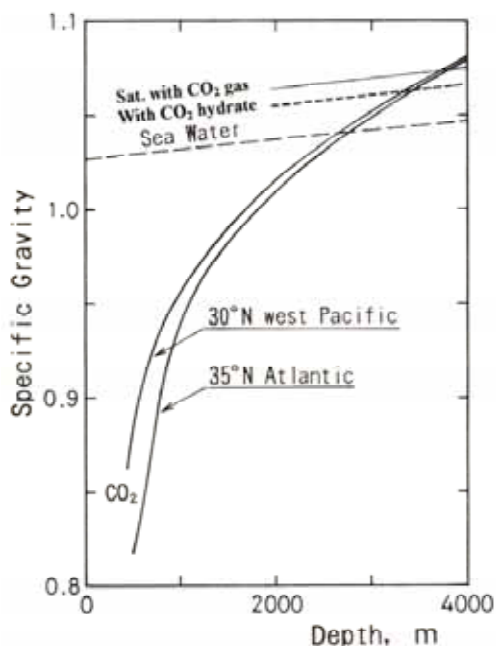


図-29 CO_2 及び種々の海水の密度と深さとの関係

海域によって温度の鉛直分布が異なる（例えば深度 600m 付近で、北大西洋と北太平洋では 7～8℃ の温度差がある）ために、海水密度がやや異なるが、いずれの海域においても約 2700m 以深では圧縮性の大きい CO_2 の方が高密度となる。しかしながら、 CO_2 はハイドレート膜で覆われても溶解することから、その安定貯留のためには、液体 CO_2 が CO_2 溶解海水より重くなる必要がある。

これまでに、複数の研究機関で CO_2 溶解海水の密度が測定されている。図-30 に示す当所の測定データ¹⁶⁾ によれば、 CO_2 濃度 1 重量%当たりの密度増加は 2.8kg/m^3 となっている。一方、Makogon¹⁷⁾ によれば、2℃、34MPa の海水中的 CO_2 ハイドレートの溶解度は 7.03 重量%であり、比重としては海水よりも 0.0197 だけ大きくなる。この数値を海水の比

重に加えると、CO₂ 密度が CO₂ ハイドレート飽和海水密度とバランスする深度は 3400m 程度（図-29 において “With CO₂ hydrate” の破線との交差深度）となる。

さらに、ハイドレートが生成可能な圧力・温度条件下では、準安定的な溶解度として、ゲスト分子、すなわち CO₂ 分子の溶解度（ハイドレート非共存溶解度）を示す場合がしばしばある¹⁸⁾。図-29 より、CO₂ 密度が CO₂ ガス飽和海水密度とバランスする深度は 3800m 程度（“Sat. with CO₂ gas” の実線との交差深度）であることがわかる。

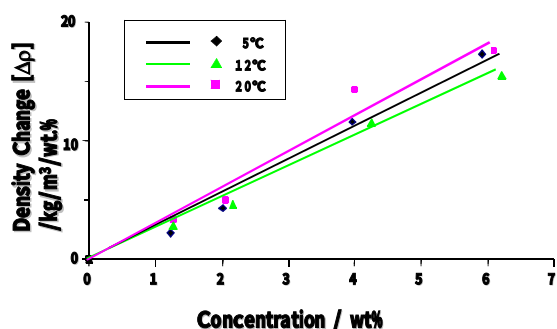


図-30 CO₂ 溶解海水の重量%当たりの密度増加量

以上の考察より、2 回の本実験の深度を ROV Tiburon の潜行可能深度 4000m よりわずかに浅い 3942m とした。この深度は、Brewer ら⁹⁾ がハイドレート急成長による「あふれ現象」を観察した深度 3627m よりも深く、安定貯留が期待できる。

図-13 は、1 回目の本実験において、4 リットルのピーカーに「あふれ現象」の観察実験と同じ方法で CO₂ を液滴として溜める様子を示したものである。CO₂ 液泡は重力効果によって鉛直方向に潰れた形状をしているが、実験終了までの 2 時間にわたって「あふれ現象」が生じることはなく、安定貯留が確認された。

安定貯留実験中、ピーカーに深海魚が近づく様子を図-31 に示す。深海魚がピーカー近傍にこのように近づく様子はたびたび観察されたが、逃げ出す様子は見られなかった。このことは、海水に対する CO₂ の溶解がわずかである（ピーカー上部に形成される CO₂ 溶解海水が密度成層を形成し、溶解 CO₂ がピーカー内に留まって外部流出が抑制されている）こと、深海魚が CO₂ 濃度の増加をあまり感知しないこと¹⁹⁾ を示唆しているものと思われる。



図-31 安定貯留実験中にピーカーに深海魚が近づく様子

図-11 に示した改良型海底水路を使用して行った 2 回目の本実験では、ROV によって海底に運んだ 90 リットルの CO₂ を水路に溜め、CO₂ の溶解とそれに伴う pH 分布を調べる一連の実験を行った。図-32 に、自然条件下で 2 日間放置した後の CO₂ の様子を示す。水路に貯留された液体 CO₂ は、ゼリー状の厚いハイドレートで覆われ、極めて安定していることがわかる。このような安定貯留は、CO₂ 上方の密度成層が期待どおりに CO₂ の上方への溶解・拡散を抑制することによって実現したものであり、図-2 に示した「深海底の窪地の途中まで CO₂ を溜める」という著者らの提案²⁰⁾ の有効性を示すものである。



図-32 2 回目の本実験において、自然条件下で 2 昼夜放置した後の海底水路内の CO₂ の様子

表-3 ハイドレート生成の分類（文献²¹⁾の表を和訳）

分 類		支 配 因 子	ハイドレー트의様相
静的生成	水側拡散支配	水（溶液）側の乱流拡散	流速に応じて膜厚一定
	ハイドレート内拡散支配	ハイドレート膜内の固体拡散	膜厚が徐々に増加
動的生成		ゲスト分子と水分子の直接接触（化学ポテンシャル差の直接作用）	急速成長
析出		過飽和状態からの解放	針状ハイドレー트의急速成長（動的生成に類似）
非生成 （圧力温度条件は生成条件内）		非ハイドレート共存溶解度 準安定状態	ハイドレート非生成 核生成によりやがて 静的 or 動的生成へ移行

また、図-32 の安定貯留後、水路に設置されたプロペラによって水路上方の流速を 20cm/s 程度に引き上げると、1 時間後には厚いハイドレート膜がほとんど溶解し、膜の存在が分からないほどの薄い膜厚になる様子が観察された。

以上の事実は、CO₂ 上方における密度成層の発達、ひいては、貯留 CO₂ の溶解性及び安定性が海底水路（実際の貯留サイトでは海底窪地）上方の流速に強く依存することを示唆している。すなわち、海底の流速は CO₂ 貯留サイト選定要件の重要な要素の一つであると言える。

表-3 は、綾らによるハイドレート生成の分類²¹⁾を示したものである。図-32 において見られる厚いハイドレート膜は、表-3 中の「静的生成」のうちの「ハイドレート内拡散支配」に該当するもので、CO₂ が流れによって密度成層外に持ち去られないために、膜厚が徐々に増加する。一方、高流速時の薄いハイドレート膜は、静的支配の「水側拡散支配」に該当するもので、ハイドレー트의生成速度と溶解拡散速度とが一致するような膜厚に保たれる。一般にその厚みは流速に依存するが、ハイドレー트의膜厚計測の項で述べるように、 μm オーダーと非常に薄いものである。このように、実海域においても、理論から予測されるとおりの現象が起きていることが確認された。

4.1.2 密度成層の存在確認

安定貯留にとっては、貯留した液体 CO₂ 上方に密度成層が存在することが重要なポイントとなる。そこで本研究では、pH に依存して色が変化する染料を使用して密度成層の存在を確認するための実験を行った。

図-33 は、1 回目の本実験において、矩形水路に

溜めた液体 CO₂ の上方を約 10cm/sec の速度で右から左へと流れる海水中に pH 依存発色染料を注入した際の発色の様子を示したものである。

図-33 の右側は液体 CO₂ と海水の界面上にブルームが存在する領域、左側は CO₂ をほとんど含まない外部海水と混合する領域であり、発色染料はそれぞれ黄色、赤色を呈している。実験で使用した pH 依存発色染料（Cresol Red, C₂₁H₁₈O₅S）には、pH が 6.6（黄色）から 8（赤）で色が変わる性質があることから、図-33 右側のブルームには CO₂ が多く含まれているために pH が低くなっている、すなわち、液体 CO₂ 上方に密度成層が存在していることがわかる。



図-33 pH 依存発色染料による密度成層の確認実験の様子

4.1.3 ハイドレート生成の確認

CO₂ の海洋隔離の有効性を評価する上で、ハイドレー트의生成は上述の密度比較とともに重要な現象であることから、当所においても様々な陸上高圧装置を使用して精力的に研究を進めてきた^{2), 3)}。CO₂

ハイドレートの生成深度は海水温度の影響を受け、温度の高い北大西洋では 900m 以深、北太平洋では 500m 以深となっている²¹⁾。モンテレー湾は寒流であるカリフォルニア海流の影響を受けて対流圏の温度が低いため、ハイドレート生成深度は他の海域に比べて浅く、図-22 に示したように 345m 以深となっている。

図-34 は、予備実験において、上下逆さまの透明容器内に CO₂ を吹き込んだ際にハイドレートが生成する様子を示したものである。

この深度（684m）では、液体 CO₂ は海水よりも軽いため、下方からノズルを通して吹き込むと、CO₂ 液泡群が逆円錐状に集まる。この時の CO₂ 液泡群は全体がハイドレート化しているわけではなく、ハイドレート膜で覆われた直径 1 ～ 2cm 程度の CO₂ 液泡の集合体となっている。

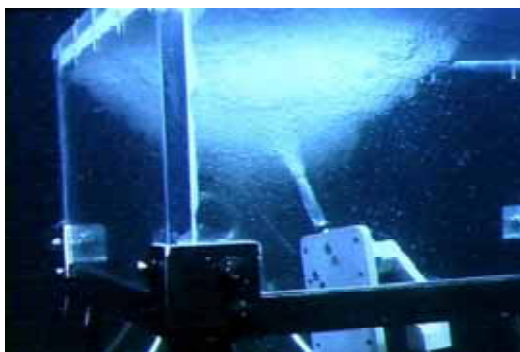


図-34 上下逆さまの透明容器内に CO₂ を吹き込んだ際の様子

図-34 からしばらく時間が経過した後の CO₂ 液泡群の様子を図-35 に示す。図-35 からわかるように、CO₂ 液泡は時間の経過とともに合体し、液体 CO₂ の浮力によって界面（青線で表示）が図-34 で見られるよりもフラットになっている。

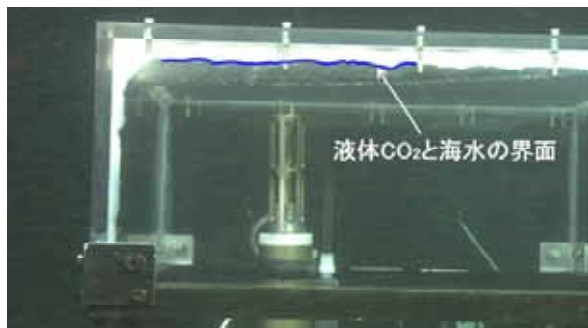


図-35 図-34 からしばらく時間が経過した後の CO₂ 液泡群の様子

CO₂ の溶解拡散を可視化するために、図-35 に引き続いて pH 依存発色染料（Cresol Red）を吹き込

んだ際の様子を図-36 に示す。

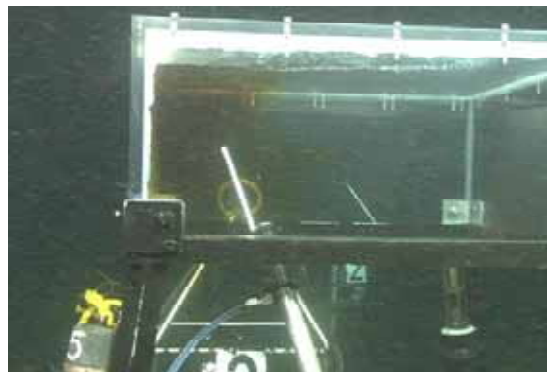


図-36 CO₂ の溶解拡散を可視化するために pH 依存発色染料を吹き込んだ際の様子

CO₂ が海水より軽いこの深度では、CO₂ が海水より重くなる場合（図-32）とは異なり、CO₂ が溶け込んだ重い海水が下方に沈降するために、界面付近に CO₂ 濃度の高い密度成層が発達しない。そのため、図-36 に見られるように、pH 依存発色染料が中性を示す赤色のままとになっている。この場合には、溶解と釣り合っているハイドレートの膜厚が薄く、密度成層による CO₂ ハイドレートの溶解抑制は期待できない状況となる。

4.1.4 CO₂ 溶解と pH 分布

CO₂ 深海貯留が注目され始めた 1990 年代前半には、CO₂ ハイドレートの難溶解性が期待されたが、当所におけるその後の実験研究から、CO₂ ハイドレートの溶解度は CO₂ ガスの 1/2 ～ 1/3 程度¹²⁾ と、期待していたよりも大きく、「CO₂ ハイドレートは溶解する」ことが明らかとなった。その結果、CO₂ ハイドレートの溶解拡散現象を解明することが、CO₂ 深海貯留法の有効性を評価する上で重要となった。

予備実験において、CO₂ ソース近傍で pH 変化を計測した際のデータの例を図-37 に示す。

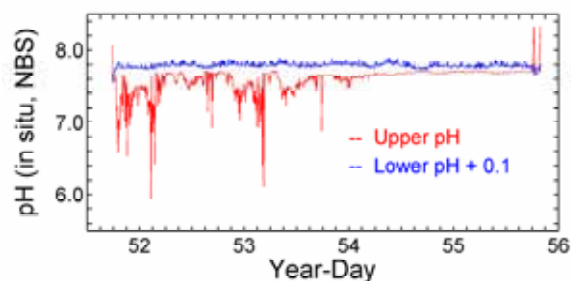


図-37 予備実験における CO₂ ソース近傍の pH 変化（Upper pH：図-8 のセンサ 1、Lower pH：図-8 のセンサ 2）

図-37 の Upper pH、Lower pH とは、図-8 における pH センサー 1、pH センサー 2 によって計測されたデータをそれぞれ示している。横軸の Year-Day は世界標準時を示す。

この海域では、潮汐変化に伴う大きな潮流（最大水平流速：0.5m/sec）が深海底にも及んでおり、図-8 の計器群が潮流の下流側にくる際に、容器直近の pH センサー 1 が大きな pH 変化を記録している。海底より 5cm 上に位置する pH センサー 2 では、pH センサー 1 ほどの大きな変化は見られない。

次に、予備実験において、CO₂ ソースから 1.9m 離れた地点で pH 変化を計測した際のデータの例を図-38 に示す。

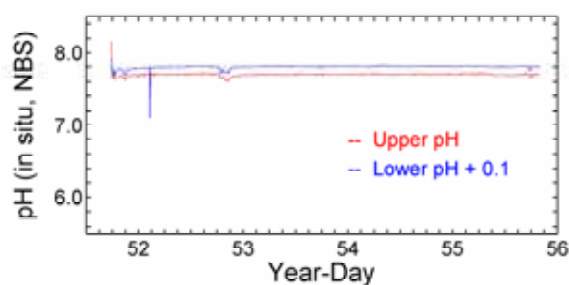


図-38 予備実験における CO₂ ソースから 1.9m 地点の pH 変化（Upper pH：図-8 のセンサ 3、Lower pH：図-8 のセンサ 4）

図-38 の Upper pH、Lower pH とは、図-8 における pH センサー 3、pH センサー 4 によって計測されたデータをそれぞれ示している。

図-38 では、潮流方向がアクリル容器と重なったときのみ、pH センサー 3 及び 4 にわずかな変化が記録されている。最大変化量で比較すると、海底より 1m 上に設置した pH センサー 3 では 0.4、海底より 5cm 上に設置した pH センサー 4 では 0.7 の pH 変化がそれぞれ記録されている。これは、周囲の海水密度と比べると CO₂ 溶解海水密度の方が大きいいため、アクリル容器から溶け出して流れに乗った CO₂ 溶解海水が海底を這うように広がっていったものと推測される。

さらに、固定設置した pH センサーとは別に、ロボットアームを使用して pH センサーを自由に移動させることによって、アクリル容器内やその周辺各位置における pH 変化量を記録した。その結果、アクリル容器内外のほとんどの位置では pH に変化が見られず、深海流れの下流でアクリル容器縁の一部においてのみ、0.5 程度の pH 変化が確認された。この傾向は、固定設置した pH データの結果と一致していた。

4.1.5 pH 反応の時間・圧力依存性^{23), 24)}

CO₂ ソース近傍の Upper pH（図-8 のセンサ 1）を拡大したものを図-39 に示す。D₁、D₂、D₃に見られる小刻みな変動は、CO₂ 分子がセンサーに到達するわずかの時間差が大きな pH 変動をもたらすこと、すなわち、CO₂ あるいは CO₂ ハイドレートが海水に溶解して水素イオンが生成される pH 反応には、予想以上に時間を要することを示唆している。

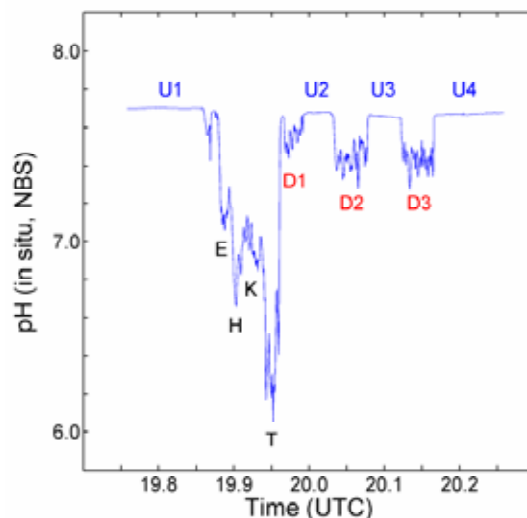


図-39 CO₂ ソース近傍の Upper pH 変化の拡大図

そこで、図-15 に示した海水再循環ループを使用して、CO₂ 高濃度海水の希釈平衡過程について調べた。CO₂ 溶解海水について、実海域で行った実験パラメータ及び実験結果を表-4 に示す。これによれば、pH 変化の半減期（平衡半減期）は 50s 程度であることがわかる。

表-4 CO₂ 高濃度海水の希釈時 pH 変化半減期

温度(°C)	深度(m)	半減期(s)	回数
6	500	49	3
4	1000	46	4

CO₂ の場合と比較するため、塩酸（HCl）の希釈時反応速度についても陸上と実海域において調べた。実海域実験において HCl 溶解海水を希釈した場合のデータ収録装置のモニター画面の例を図-40 に示す。また、高濃度 CO₂ 溶解海水を希釈した場合のセル内 pH 変化の例を図-41 に示す。

これらの比較から、HCl と CO₂ では希釈時の pH 平衡過程が逆の方向に進むこと、すなわち、HCl 溶解海水の場合には pH が徐々に減少して平衡に至るのに対して、CO₂ 溶解水の場合には、いったん低下した pH が徐々に増加して平衡に至ることがわかる。



図-40 実海域実験において HCl 溶解海水を希釈した場合のデータ収録装置のモニター画面の例

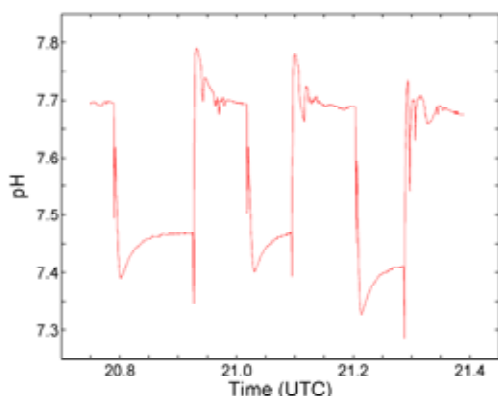


図-41 高濃度 CO₂ 溶解海水を希釈した場合のセル内 pH 変化の例（希釈を 3 回繰り返した場合）

図-42 は、深度 500m の場合について、CO₂ 溶解海水の希釈時平衡過程の詳細を示したものである。

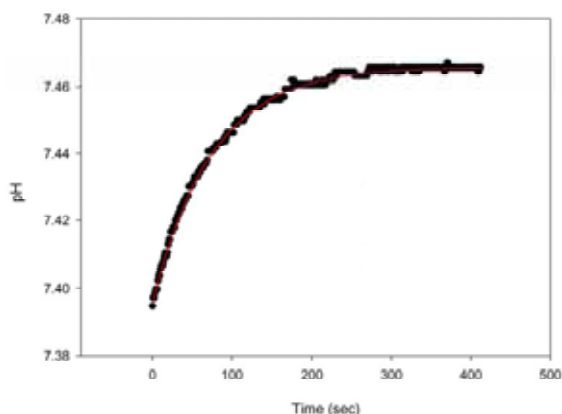


図-42 CO₂ 注入時の pH 平衡過程の例（深度 500m）

この場合、初期 pH は 7.395、pH 変化量は 0.071 で、平衡半減期は 76.9s となっている。表-4 及び図-42 から、CO₂ 希釈時に平衡に要する時間は 1 分前後であることがわかる。この時間が長いかわかりは、対象とする現象の時間スケールによるが、CO₂ ソース近傍の pH データから CO₂ 溶解速度を求める際に

は、pH データが正確に CO₂ 濃度を反映していないため注意を要する。CO₂ 溶解速度を正確に見積もるためには、CO₂ 濃度を反映する海水の電気伝導度のデータも合わせて考慮する必要がある。

また、HCl の場合には、圧力（深度）が高いほど pH 反応速度が速くなる傾向が見られた。しかし、CO₂ の場合、現状ではデータが不足しており、圧力依存性を判断できるまでには至っていない。

4.1.6 ハイドレート核生成実験²⁵⁾

予備実験の一環として、図-26 に示した実験装置を用いてハイドレート核生成実験を行った。深度 500m におけるハイドレート核生成実験の様子を図-43 に示す。深海中にはハイドレートに起因する微細な生成核が存在するため、浅海水よりもハイドレートが生成しやすいのではないかと考えられたが、深海水（左容器）と表層水（右容器）とで、明確な差異は見られなかった。

期待したような差異が見られなかった原因を探るため、5MPa 陸上タンク¹¹⁾ を使用して、イオン交換水と蒸留水について同様の実験を行った。図-44 に実験の概念図を示す。



図-43 深度 500m におけるハイドレート核生成実験の様子

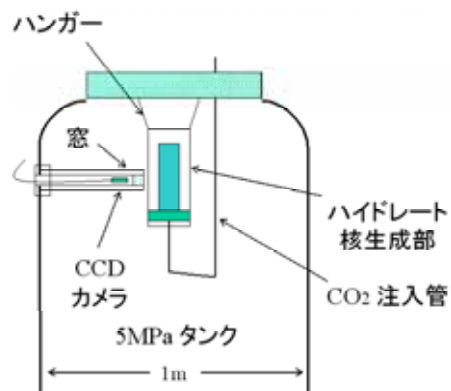


図-44 5MPa 陸上タンク（直径：1m、高さ：3m）にハイドレート生成核実験装置（図-26）を内装したハイドレート核生成実験の概念図

イオン交換水と蒸留水におけるハイドレート生成核実験の結果を図-45 及び図-46 にそれぞれ示す。これらの図において、●及び▲はハイドレートが生成（特に●では速やかに生成）したことを、×はハイドレートが生成しなかったことを示している。

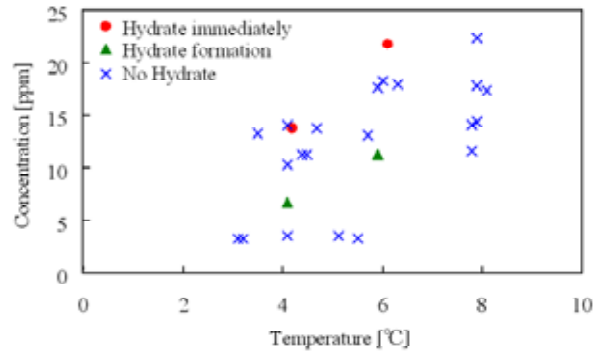


図-45 イオン交換水中のハイドレート核生成実験データ

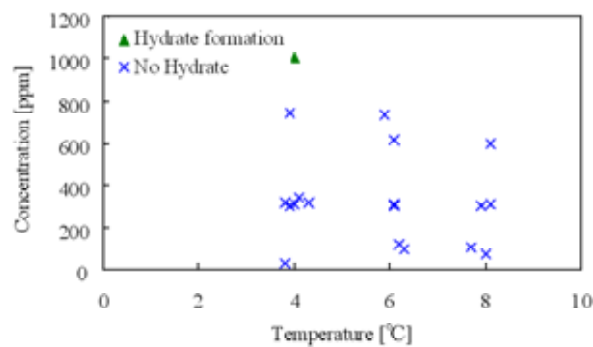


図-46 蒸留水中のハイドレート核生成実験データ

図-45 と図-46 の比較から、イオン交換水の場合には、水温にも依存するが、おおむね 15 ～ 20ppm の CO_2 濃度で核が生成されるのに対し、蒸留水の場合には、その数十倍の濃度でも核生成が起こりにくいことがわかる。この事実は、イオン交換水には大気中 CO_2 と分圧平衡に達した CO_2 があらかじめ溶解しているのに対し、蒸留水では初期 CO_2 濃度が 0 であるという違いが反映しているとも考えられる。しかし、大気中の CO_2 と分圧平衡にある CO_2 濃度は 200ppm 程度であることから、 CO_2 の溶解状態の影響を受けていることをも示唆している。

いずれにせよ、実海域実験において深海水と表層水とでハイドレートの生成に差異が現れなかった理由の解明は今後の課題として残された。

4.1.7 海洋環境データ

実海域実験で得られたデータを解析評価する上で、実験サイト周りの海洋環境データは不可欠である。その例として、予備実験で記録した流速データを図

-47 に、塩分濃度・海水温度及び圧力を図-48 にそれぞれ示す。

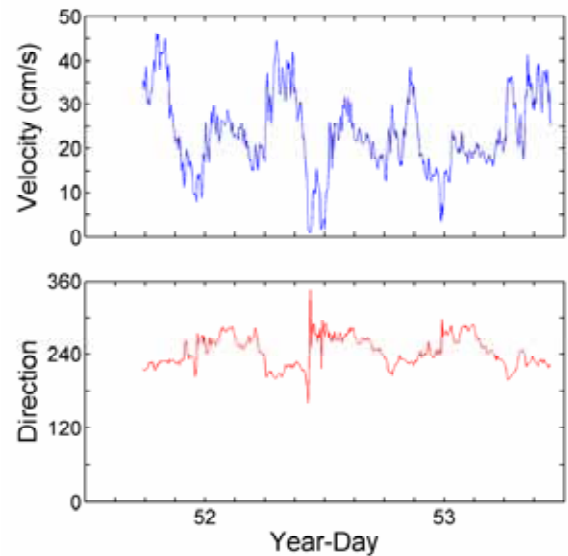


図-47 予備実験で記録したサイト周りの 2 日間の流速データ

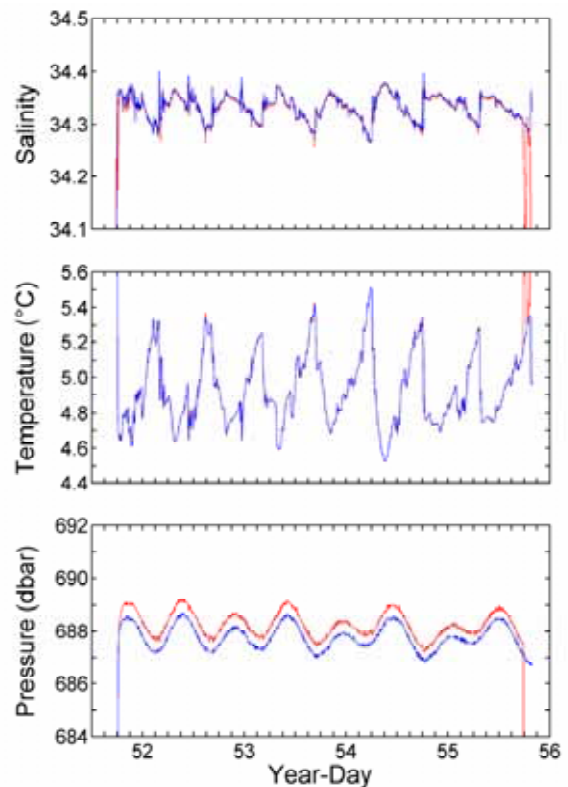


図-48 予備実験で記録したサイト周りの塩分濃度・海水温度及び圧力データ

図-47 からわかるように、最大流速は 40cm/s を超え、支配的な流れ方向は 240 度（モンテレー湾を昇

る方向)であまり変化していない。図-48 には、周期約 12 時間の潮汐流の影響が強く現れているが、これは予備実験サイト(図-3 を参照)がモンテレー峡谷と呼ばれる大規模海底谷に位置するためである。図-47 の流速データとの比較から、深海底から海底谷を昇る流れが顕著となるときに海水の温度が下がっていること、水圧の変動幅から、干満差が 1m 強であることなどがわかる。

以上のことより、図-32 で示したような安定貯留を実現させるためには、貯留サイトとして潮汐流の影響の少ない深海底窪地を選ぶ必要があることが理解できる。

4.2 陸上実験の結果

4.2.1 模擬実験^{10), 26)}

陸上模擬実験は、実施に多額を要する実海域実験を補完することを主たる目的として行ったことから、ここでは模擬性と実海域実験との違いに着目して実験結果を紹介する。

図-49 は、模擬実験に用いた大型高压タンク(図-25)の底面に横たわる CO₂ 液泡を、図-50 は、実際の深海底に溜まった大きささまざまな CO₂ 液泡の様子をそれぞれ示している。



図-49 大型高压タンクの底面に横たわる CO₂ 液泡 (直径数 cm)



図-50 深度 3000m の深海底に溜まったさまざまな寸法の CO₂ 液泡

図-49 及び図-50 とともに圧力が 30MPa (深度 3000m 相当)で、縮尺も同程度であるので、両者を直接比較することができる。図-50 の方が液泡どうしの密度が高いが、同寸法の液泡については、当所の大型高压タンクを使用した実験によって、実際に実海域の海底に溜まった CO₂ 液泡の形状を再現・模擬することができた。

次に、図-49 に示した状態の CO₂ 単一液泡の溶解速度を調べた結果を示す。温度・圧力条件がハイドレート生成条件を十分に満足しており、ほとんどの場合、CO₂ の注入と同時に液泡がハイドレート膜で覆われる様子が観察された。CO₂ 単一液泡の溶解速度は、当所で以前に行った直径 1cm 以下の小液泡の溶解実験²⁷⁾ によっておおよそ調べられているが、この模擬実験には、より大きな液泡に対しても同様のことが言えるかどうかを確認するという意味も含まれている。これまでの研究から、CO₂ 液泡がハイドレート膜で覆われている場合、その溶解速度は、ハイドレートの溶解度が CO₂ ガス溶解度の 1/2 ~ 1/3 程度となることにより、それと同程度に溶解速度が遅くなることが知られている。

図-51 は、初期直径 2.5cm の CO₂ 単一液泡が流速 4mm/s という非常にゆっくりとした流れの中に置かれた場合について、その直径が溶解に伴って減少する過程を示したものである。

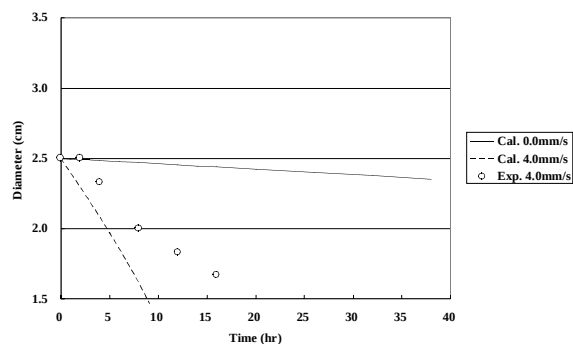


図-51 流速 4mm/s における初期直径 2.5cm の CO₂ 単一液泡の直径変化

図-51 には、実験値との比較のために、まったく流れのない場合と流速 4mm/s の流れがある場合とについて、解析予測値が合わせて示してある。実験開始から 2 時間までは溶解が遅くなっているが、その理由は定かではない。それ以降 8 時間までは、流速 4mm/s の解析値と同程度の直径減少速度で溶解していることがわかる。しかし、8 時間を超えると溶解速度が減少している。これは、タンク底付近の CO₂ 濃度が CO₂ の溶解により増大したことによる溶解抑制効果と考えられ、先の実験結果²⁷⁾ と矛盾し

ない。なお、濃度変化のない場合の溶解速度は、流速の 1/2 乗に比例することが、理論的にも実験的にも明らかにされている²⁸⁾。

最後に、大型高压タンク実験（圧力 40MPa）における CO₂ 溶解に伴う鉛直 pH 分布の時間変化を図-52 に示す。

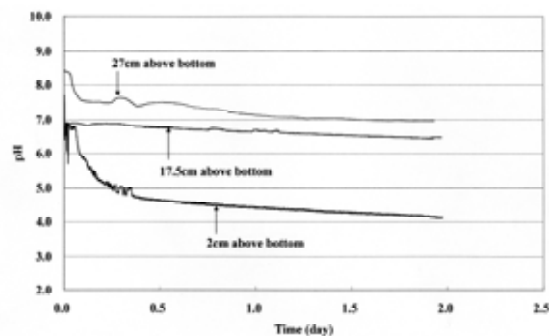


図-52 実海域実験と同じ圧力の大型高压タンク実験における CO₂ 溶解に伴う鉛直 pH 分布の時間変化

図-52 より、タンクの底部に近いほど pH の低下が大きくなっていることがわかる。これは、重い CO₂ 溶解水が密度成層を形成していることを示すものであり、実海域実験で観察された現象が模擬実験でも実現していることを意味している。しかし、バックグラウンドとしての pH（タンクの底部から上方 17.5cm や 27cm の高さにおける pH）が時間とともに低下している点が、開放的な実海域実験と異なる点である。

4.2.2 ハイドレート膜厚計測

CO₂ 深海貯留法を評価するためには、CO₂ を覆うハイドレート膜の性質のうち、ハイドレート溶解度、膜強度及び膜の厚さが特に重要である。このうち、溶解度¹²⁾ 及び膜強度¹³⁾ については、本プロジェクトが始まる前にほぼ解決していたが、CO₂ ハイドレートの膜厚計測については計測成功例が報告されていなかった。

図-53 は、ハイドレート膜の厚さを計測する目的で、当所で最初に製作したレーザー光干渉膜厚測定装置を示したものである。

この装置では、耐圧を実海域実験と同じ 40MPa としたために装置重量が大きくなった結果として、レーザー光の光軸合わせなどのような微調整が困難となり、十分なデータが得られなかった。わずかに得られたデータの中から、高压（36.5MPa）環境下で得られたレーザー光干渉縞の例を図-54 に示す。干渉縞が不鮮明であるため、補助線を書き加えた。なお、図-54 中の θ_1 と θ_2 は図-28 中の θ_1 と θ_2 にそれぞれ対応している。

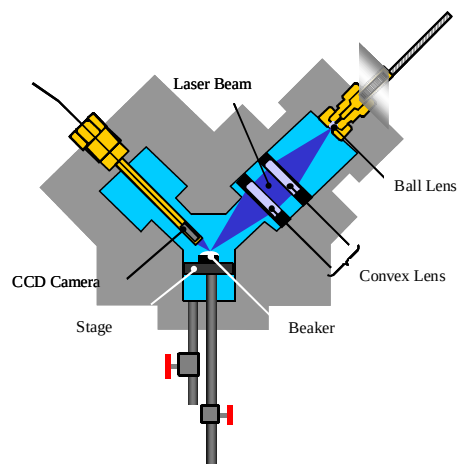


図-53 レーザー光干渉法を利用した CO₂ ハイドレート膜厚計測装置（耐圧：40MPa）

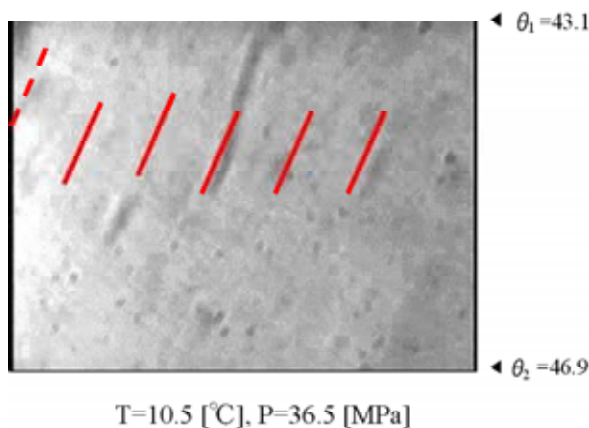


図-54 高压（36.5MPa）環境下で得られたレーザー光干渉縞の例

図-53 の装置を使用して計測された CO₂ ハイドレートの膜厚を、Ohmura ら²⁹⁾ によって計測されたハイドロフルオロカーボン（HFC）ハイドレートの膜厚データと比較した結果を図-55 に示す。

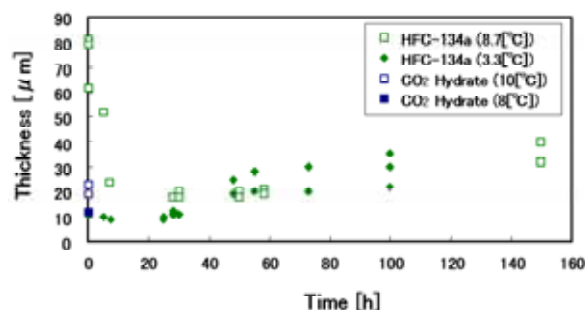


図-55 図-53 の装置を使用して計測された CO₂ ハイドレート膜厚データと HFC ハイドレート膜厚データ²⁹⁾ との比較

図-55 より、ごく初期段階を除けば、HFC ハイドレートは時間とともに成長し、その厚みを増してゆくとわかる(表-3 におけるハイドレート内の拡散に支配される静的生成に該当)。当所におけるCO₂ ハイドレートの実験では膜厚の経時変化を追尾していないため、CO₂ 膜厚データは縦軸上 (Time = 0) にある3点 (温度 10 °C に対する2点 (□) 及び温度 8 °C に対する1点 (■)) のみである。CO₂ の膜厚は、10 ~ 25µm のオーダーとなっており、HFC ハイドレートの膜厚と同じオーダーとなることが注目される。

次に、計測作業を容易にした耐圧 5MPa の膜厚計測装置 (図-27) により、筑波大学と共同で計測を実施した結果について述べる。

新しい膜厚計測装置によって得られた干渉縞の例を図-56 に示す。

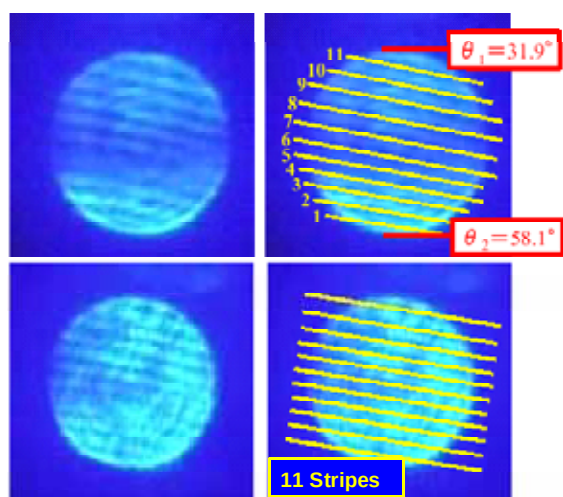


図-56 新しい膜厚計測装置によって得られた干渉縞の例

図-56 の場合、膜厚は 5µm 程度と計算される。この数値は、40MPa 装置 (図-53) による計測値 10 ~ 25µm (図-55 参照) と大きく異なるように見えるが、この差異については次のように考えることができる。ハイドレート生成の分類 (表-3) の立場に立てば、CO₂-海水界面に生成するハイドレート膜は静的に成長するが、このときの膜厚は周りの流動条件によって変化し、実験ごとに膜厚値が異なることになる。例えば、図-32 に見られる「ところてん」状のハイドレートは、下方で溶解が進行している図-35 の場合よりもはるかに厚くなっているものと考えられる。

筑波大学との共同研究は、従来計測できなかったCO₂ ハイドレート膜厚を計測できる技術を取得した点に大きな意義があると考えている。

4.2.3 水中CO₂濃度計測

ハイドレート核生成実験 (4.1.6) において未解決となっているCO₂ の溶解状態の解明に資することを目的として、水中に溶解するCO₂ を正確に計測する技術開発を筑波大学と共同で行った。

まず、当所のガスクロマトグラフィに搭載したメタンコンバータを使用して、濃度が既知のCO₂ 溶解水に対する積分電圧の関係性を求めたところ、図-57 に示すような精度の高い検量線が得られた。次に、このCO₂ 濃度-積分電圧値の直線関係を使用して、濃度が不明な各種サンプル水の大気中換算CO₂ 濃度 (溶解水と接した大気が濃度平衡に達したときのCO₂ 濃度) を調べた。一例として、モンテレー湾表層水に対するガスクロマトグラフィの出力を図-58 に示す。図-58 の左方に現れているのはキャリアガスである窒素のノイズである。山型のピーク全体を積分した面積がCO₂ 濃度に対応している。

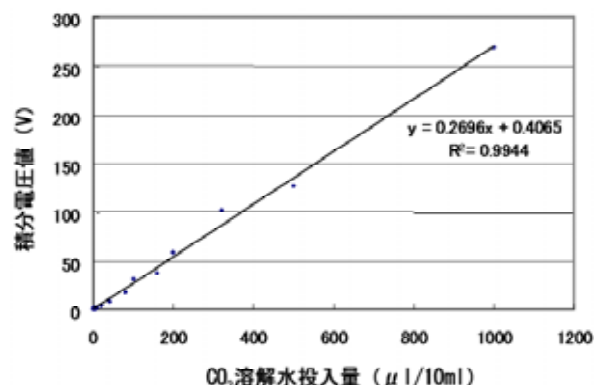


図-57 CO₂ 濃度-積分電圧値の検量線

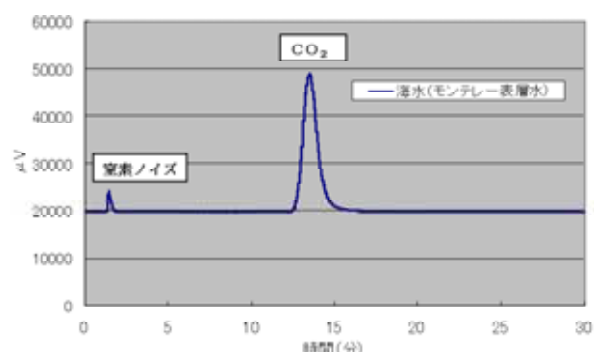


図-58 ガスクロマトグラフィ出力例 (モンテレー湾表層水)

自然水及び人工サンプル水の大気中換算CO₂ 濃度の測定結果を表-5 及び図-59 にそれぞれ示す。

表-5 各種サンプル水の大気中換算 CO₂ 濃度

サンプル水	換算 CO ₂ 濃度 (ppm)
海水 (モンテレー湾表層)	1461
海水 (モンテレー湾表層)	1373
海水 (モンテレー湾表層)	1533
海水 20ml + 500μl 飽和水	11117
海水 20ml + 1000μl 飽和水	20199
大気	405
ヘリウム (空気混入)	51
蒸留水 (9 °C)	181
イオン交換水 (20 °C)	313
河川水 (9 °C)	10909
水道水 (9 °C)	2531
水道水 (80 °C)	157
屋外水槽 (9 °C)	535
人工海水 (20 °C)	991

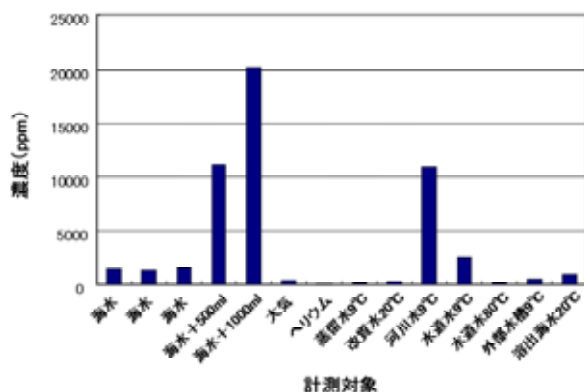


図-59 自然水及び人工サンプル水の大气中換算 CO₂ 濃度

図-59 より、各種サンプル水の大气中換算 CO₂ 濃度には大きな違いがあることがわかる。特に、河川水の CO₂ 濃度が大气の CO₂ 濃度 (405ppm) と比較して著しく高くなっている。このような高い濃度が大气と平衡状態にあるとは考えにくく、一時的に (非平衡状態で)、CO₂ 以外の溶解有機物やプランクトンに起因する CO₂ が大量に溶解していることが河川水の CO₂ 濃度が著しく高い原因であろうと考えられる。

このように自然水の溶解 CO₂ 濃度が大きくばらついていることは、CO₂ ハイドレートの生成実験の実施及びそのデータの解釈にあたっての要注意事項である。

4.3. 数値解析

OACE プロジェクトにおける数値解析は、UoB の Prof. Haugan のグループが担当した。その解析結果

の概要を以下に述べる。

4.3.1 貯留期間の予測

貯留期間は CO₂ 深海貯留法の実現性を判断する上で重要項目であることから、財団法人地球環境産業技術研究機構 (以下 RITE) においても検討がなされたことがある。それによると、深度 5182m の海底窪地 (809m × 809m × 18m [高さ] = 発電容量 1GW の火力発電所から 1 年間に排出される CO₂ 量) いっぱいに貯めた CO₂ が 3cm/s の深海流にさらされた場合、貯留 CO₂ がすべて溶解するために 240 年を要すると報告されている³⁰⁾。この数値は、当所が以前に崇城大学に研究委託した際に得られた解析結果 (CO₂ 溶解速度 0.07 ~ 0.66m/年)³¹⁾ と同程度のオーダーである。

これらの推定値は貯留期間として充分ではなく、また、数値モデルに CO₂ ハイドレートの存在が CO₂ の溶解速度を 1/2 ~ 1/3 に抑制する効果が考慮されていないなど、解析上の問題点がある。そこで OACE プロジェクトでは、当所における基礎研究で明らかになった CO₂ ハイドレートの性質¹²⁾ と実海域実験で計測されたデータ³²⁾ を取り入れた数値解析を新たに実施した³³⁾。今回解析した 10 ケースの条件を表-6 に、これらのケースに対する解析結果を表-7 にそれぞれ示す。

表-6 数値解析ケース一覧

ケース	u (m/s)	K _x (m ² /s)	K _z (m ² /s)	密度効果
1, 1H	0.05	10	0.01	無視
2, 2H	BBL ²	10	BBL ²	無視
3, 3H	0.20	10	0.01	無視
4, 4H	BBL ³	K _x =Ahu*	BBL ³	考慮
5, 5H	BBL ⁴	K _x =Ahu*	BBL ⁴	考慮

¹ 全ケース、CO₂ ハイドレートの界面速度 w=0

² u の鉛直分布を境界層理論 (Boundary Layer Theory) から求めた。境界層外は u=0.05m/s, Γ=0.15

³ ケース² と同じ。ただし CO₂ 溶解に伴う密度変化を考慮

⁴ ケース³ と同じ。ただし u=0.20m/s, Γ=0.25

表-6 において、u は水平方向の流速、K_x 及び K_z は水平方向及び鉛直方向の拡散係数、Γ は混合効率、A は定数、h は開水路流れの深さ、u* は摩擦速度をそれぞれ示す。また、H が附記されたケースでは、ハイドレートの影響を考慮していることを意味している。表-7 において、V_p は各ケースに対応するピストン速度 (物質輸送係数の実効値に相当) を示す。

表-7 深海底 CO₂ 貯留湖からの溶解に関する解析結果一覧

ケース	V _p (10 ⁷ m/s)	CO ₂ 溶解速度 (cm/年)	貯留湖の CO ₂ が完全に 溶解するための所要時間 (年) *
1	8.5	169	29.6
1H	7.9	61	82.4
2	5	99	50.4
2H	4.8	37	135.6
3	22.6	450	11.1
3H	22.1	170	29.5
4	0.9	18	280.3
4H	1.6	12	407.7
5	16.0	317	15.8
5H	21.1	162	30.9

* 500m × 500m × 50m (初期高さ) の CO₂ 貯留湖から CO₂ が完全に溶解するに要する時間
 深度 3000m, 5 °C における CO₂ 密度 1050 kg/m³ を用いると、初期 CO₂ 量は 1.31 × 10⁷ トン
 この量は、発電容量 1GW の火力発電所から排出される CO₂ の 2.25 年分に相当する。

表-7 より、貯留湖の CO₂ が完全に溶解するための所要時間 (溶解時間) について以下のことが言える。

- ・ハイドレート膜の存在は、溶解時間を 1.45 倍 (ケース 4) ～ 2.78 倍 (ケース 1) 程度まで引き延ばす。
- ・境界層を考慮することによって、溶解時間は 1.7 倍程度まで延びる。
- ・水平流速が 4 倍になると、溶解時間は 1/2.7 倍になる。
- ・CO₂ 溶解海水の密度増加は、溶解時間を延ばす効果があるが、その程度は混合効率に大きく依存する。例えば混合効率が 0.15 の場合、溶解時間は 25.3 倍 (境界層なし) ～ 13.8 倍 (境界層あり) にも達するが、混合効率が 0.25 の場合、溶解時間の延びは 1.4 倍～1.05 倍にとどまる。

このように溶解時間が混合効率の値に大きく依存して変化する理由は、次のように考えることができる。混合効率が 0.15 の場合、CO₂ 溶解海水からなる密度成層が乱流混合に打ち勝つために密度成層が壊れず、CO₂ の上方への拡散が効果的に抑制される。ところが混合効率が 0.25 の場合には乱流混合効果の方がまさり、密度成層が壊れてその効果がほとんど失われる。すなわち、混合効率 0.15 から 0.25 の間に、密度成層が壊れるか否かのしきい値が存在することになる。

CO₂ 貯留期間は「CO₂ 貯留湖からの溶解時間」とその後の「海中拡散により海表面から CO₂ が大気に環流するまでの海中滞留期間」の合計と考えられる。今回の解析結果の中では実際に起こる状況に最も近いと考えられるケース 4H の場合の貯留期間は、

深度 3000m 以深の深海からの海中滞留期間と考えられている 300 年を考え合わせると 700 年程度となり、溶解法と比較して倍以上の長さとなる。

しかしながら、Prof. Haugan らによる解析が海底窪地の頂部まで CO₂ を貯めた場合について行われたのに対して、当所が提案している貯留法は密度成層の効果が強く表れる窪地の途中まで貯める方法であることと、貯留規模がより大規模であることから、貯留期間はさらに長くなる可能性がある。また、今回の解析では、密度成層が崩れるかどうかの重要な指標である境界層内の混合効率をパラメータとして扱っているが、図-32 に見られるように密度成層が極めて安定する場合があることから、実海域実験を通じて混合効率のしきい値を求めることによって、解析の信頼性を高めることも可能であろう。

なお、海水が密度成層をなす実例として、紅海において塩分濃度の濃い海水層が安定的に存在するという報告^{34), 35)}がある。紅海の場合は塩分濃度差に起因する成層、著者らが目指しているのは CO₂ 濃度差による密度成層であり、成層の生じる原因こそ異なるものの、原理的に実現が可能であると考えている。

4.3.2 CO₂-海水界面の形状³⁶⁾

Prof. Haugan のグループによって行われたもう一つの課題が、CO₂-海水界面の形状解析である。海底水路に設けた造波板を前後に振動させた場合に現れる典型的な CO₂-海水界面の波動形状 (本解析の対象) を図-60 に白線で示す。また、界面形状解析の体系を図-61 に示す。図-61 では、スラストの下流にハイドレートのかたまりが溜まることが強調されている。



図-60 CO₂-海水界面間に現れる規則的な平面波

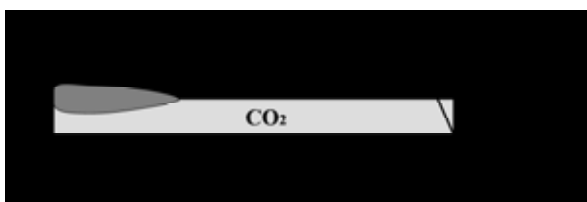


図-61 界面形状解析の体系

数値解析の結果、CO₂-海水界面に現れる波は重力波の散乱として表現できる（深度 3942m では CO₂ と海水との密度差が大きくなり、その結果として、表面張力の影響よりも重力の影響の方が相対的に大きくなる）ことがわかった。数値解析によって得られた波長と波の成長率との関係を図-62 に示す。

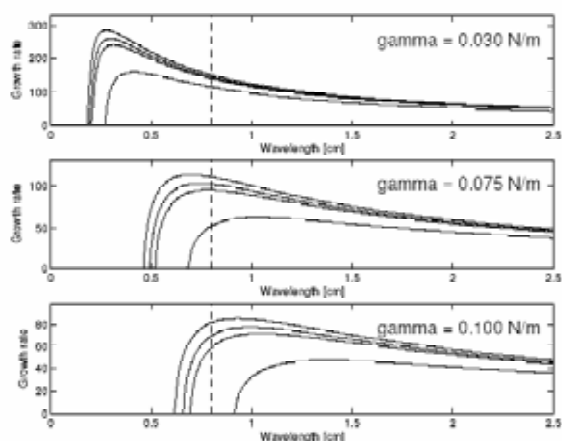


図-62 数値解析による波長と波の成長率との関係

図-62 の 3 つのグラフにおける異なる 4 本の曲線は、下方から上方に向けて界面せん断速度 13.0, 17.1, 18.0, 19.2cm/s の場合にそれぞれ対応している。実際の波形と一致するパラメータは、波長 $\lambda=0.8\text{cm}$ 、ハイドレート膜張力 $\gamma=0.075\text{N/m}$ となった。このハイドレート膜張力の値は、当所で以前に得られた薄いハイドレート膜の強度データ¹³⁾とほぼ一致して

いる。

本解析を通じて、深海に貯留された CO₂ 界面を覆うハイドレートが流れの中でどのように挙動を示すかという点について理解を深めるとともに、流れ・密度成層及び溶解の相互関係をモデル化する技能を向上させることができた。

4.4 新型 pH センサの開発

従来から使用している pH センサ（電位法）は、短時間計測では精度が高い一方で、実海域における校正が不足していること、液体接点での大きなゼロ点移動（オフセット）と電位ドリフトにより精度が悪くなるなどの問題点を抱えていた。Prof. Johannessen のグループは、深海中の連続計測を可能にする新形式の pH 検出システムを開発した³⁷⁾。計測原理は、pH に依存して透過光のピーク波長が大きく変化する特殊な染料（Thymol Blue Sodium Salt, C₂₇H₂₉NaO₅S）を使用して、pH を高速計測するというものである。開発された pH センサを図-63 に示す。

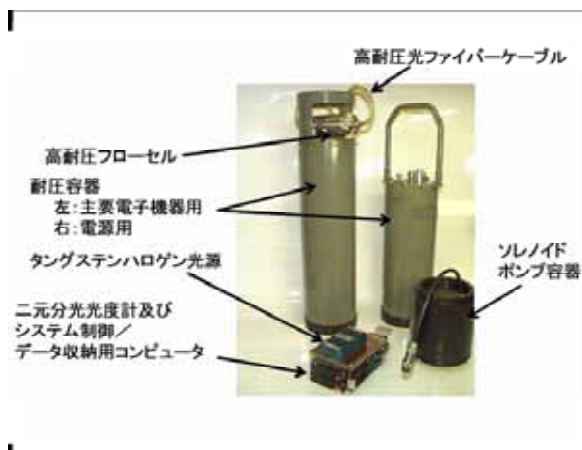


図-63 開発された新形式の高感度・高耐圧・高速 pH センサ

すべての電子機器・光源及び内部コンピュータは高圧容器（図-63 中央）内に収納されている。また、圧力補償ダイヤフラムを設置したソレノイドポンプ及びソレノイド弁は、シリコンオイルを満たした容器（図-63 右下）に内装されている。pH 計測時には、光源用配線及びサンプル水用導管が深海 pH センサ用の高耐圧マニフォールドに接続される。

深海用新型 pH センサは、インテリジェント化により消費動力を最小化することで、実海域での稼働時間を長くすることが可能となった。これは、新たに作成したベーシックプログラムにより、各計測サ

イクル中の分光信号をチェックし、読みやすいように指示範囲の最適化を行うことで実現されたものである。また、このベーシックプログラムには、計測手順とデータ解析のためのインターフェイスが組み込まれており、使い勝手も良くなっている。

新型 pH センサ用高耐圧フローセルを図-64 に、新型 pH センサの性能確認のために実海域テストを行った際に得られたデータの一例を図-65 にそれぞれ示す。横軸の Year-Day は世界標準時を示す。図-65 の縦軸 1 目盛りが pH=0.001 に相当することから、この pH センサの感度がいかに高いかがわかる（横軸 1 目盛りは 1.2 時間に相当）。



図-64 オイルが封入された光学ガラスファイバー管を取り付けた高耐圧フローセル

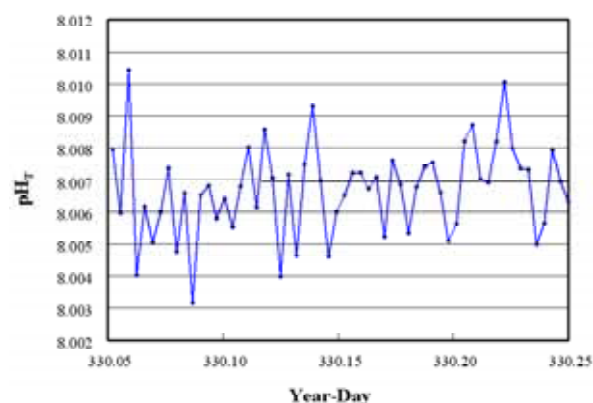


図-65 新型 pH センサの実海域テストデータの例

今回の実海域実験において新型 pH センサを使用することを目指したが、結果的には間に合わずに使用を断念した。現在、開発の最終段階を迎えている。今後 MBARI 主導で実施される予定の実海域実験では、使用できるものと期待している。

5. 今後の展望

OACE プロジェクトを通じて論文 29 件と口頭発表 91 件の成果を公表し、また、IPCC の特別報告（IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage Summary for Policymakers）³⁸⁾ において、これらの成果が多数引用されていることから、本プロジェクトの初期の目的は達したものと考えられる。

IPCC では、「産業革命以前は地表の炭素循環に含まれていなかった化石燃料を大量に燃焼することによって炭素循環総量が増え続けているため、温暖化の抑制のためには CO₂ の回収と隔離が不可欠」と考えられるようになり、上記の特別報告がなされたという経緯がある。しかしながら、その特別報告では隔離の方法として海洋隔離に比して地中隔離の方が優位な評価を受けている。それは、海洋隔離が海洋環境に悪影響を及ぼすのではないかという懸念があるためである。従って、CO₂ 海洋隔離のいかなる技術開発においても、こうした懸念の払拭という大きな壁が立ちはだかっている。その壁を少しでも低くするためには、環境影響の程度を早急につまびらかにすることが最も重要であると考えられる。

地球温暖化がこのまま進行すれば、海水中の CO₂ 濃度の増加も続き、やがて海洋生態系に影響をもたらすほどに海洋の酸性化が深刻となることが予想される。今回の OACE プロジェクトで培った技術は、今後の CO₂ 深海貯留開発のみならず、こうした海洋酸性化の影響解明を目的とした実海域実験にも活用することが期待できる。

6. 結論

2005 年 3 月末、3 年間にわたって精力的に実施された日・米・ノルウェーの国際共同研究 OACE プロジェクトが無事終了した。本プロジェクトの成果を以下にまとめる。

- (1) 深度 4000m 級深海底へ CO₂ を送り込むという世界で初めての実海域実験を国際共同研究チームの共同作業として成功させた。
- (2) 流れの弱い自然条件下において、深度 4000m の深海底に設置した開放容器（海底水路）に貯留した液体 CO₂ の表面にハイドレート膜が成長し、安定貯留が実現した。
- (3) スラストにより流速を 20cm/s 程度に上げると、ハイドレート膜は非常に薄くなり、CO₂ の溶解が速くなった。従って、貯留サイトとしてできるだけ流速の遅い海底窪地を選定する必要がある。

る。

- (4) CO₂ 溶解に伴う pH の低下は 1 分程度の遅れがあるため、CO₂ 溶解速度は pH だけでなく CO₂ 濃度に依存する電気伝導度も合わせて考慮して求める必要がある。
- (5) CO₂ を溜めた容器に深海魚が頻繁に接近するという事実は、CO₂ の溶解が微弱であるか、あるいは深海魚が溶解 CO₂ をあまり感知できないことを示唆している。
- (6) 高压タンクによる模擬実験を成功させ、実施に多額を要する実海域実験を補完した。
- (7) レーザー光干渉法により、CO₂ ハイドレート膜厚さを測定する技術を取得した。
- (8) 実海域実験と陸上実験から、CO₂ ハイドレートが静的成長することを確認した。
- (9) ハイドレートの溶解特性を考慮した数値解析から、貯留 CO₂ 上方の密度成層が安定であれば、500m × 500m × 50m (高さ) の窪地に溜めた CO₂ が完全に溶解するには 400 年を要することが分かった (海洋隔離期間は、これに拡散期間 300 年を加える必要がある)。
- (10) CO₂-海水界面の波動解析から、CO₂ ハイドレート膜に作用する張力として 0.075N/m という値を得た。
- (11) レーザー光ピーク波長の pH 依存性染料を使った高耐圧・高精度 pH センサをほぼ完成させた。
- (12) OACE プロジェクトで培った実験ノウハウは、今後の大規模 CO₂ 貯留実海域実験、温暖化の進行とともに深刻化する海洋酸性化の解明のための実験などに活用することができる。
- (13) OACE プロジェクトの成果は、IPCC の特別報告に引用された。

謝辞

OACE プロジェクトは 2002 ～ 2004 年度の NEDO グラントにより実施された。このほか、MBARI、米国エネルギー省、David and Lucille Packard 財団、海技研及び UoB からそれぞれ支援を受けた。MBARI に配属され実海域実験に参加した中山典子氏 (現 東京大学海洋研究所)、P. Waltz 氏及び UoB の G. Alendal 氏らは著者に準ずる貢献をした。ここに感謝の意を表したい。

また、困難な実験を成功に導いた MBARI の実験母船 (Point Lobos 及び Western Flyer) の乗組員、無人探査艇 ROV (Ventana 及び Tiburon) のパイロットと海洋実験技術者に対し、心より感謝したい。

参考文献

- 1) Machetti C., On Geoengineering and CO₂ Problem, *Climate Change*, **59**, pp.59-68, 1977.
- 2) 綾威雄, 山根健次, CO₂ 海洋処理法の基礎研究, *船舶技術研究所報告*, **33-2**, pp.91-135, 1996.
- 3) 綾威雄ほか, 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価に関する研究, *海上技術安全研究所報告*, **1-6**, pp.417-441, 2001.
- 4) Haugan P. M., et al., Sequestration of CO₂ in the Deep Ocean by Shallow Injection, *Nature*, **357-28**, pp.318-320, 1991.
- 5) Aya I., et al., Simulation Experiment of CO₂ Storage in the Basin of deep Ocean, *Energy Convers. Mgmt.*, **36**, 6-9, pp.485-488, 1995.
- 6) Ozaki M., Dilution of Released CO₂ in Mid Ocean Depth by Moving Ship, *Greenhouse Gas Control Technol. (Proc. 4th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol.)*, ed. Eliasson B., Elsevier Science, pp.275-280, 1999.
- 7) 綾威雄ほか, CO₂ 深海貯蔵技術の開発, *月刊・エコインダストリー*, **5-7**, pp.16-30, 2000.
- 8) 綾威雄ほか, CO₂ 海洋隔離と CO₂ ハイドレート, *高圧力の科学と技術*, **12-1**, pp.40-49, 2002.
- 9) Brewer P. G., et al., Direct Experiments on the Ocean Disposal of Fossil Fuel CO₂, *Science*, **284**-5416, pp.943-945, 1999.
- 10) Nakajima Y., et al., Simulating Experiments of CO₂ Ocean Storage with a Large High-Pressure Tank, *Greenhouse Gas Control Technol. (Proc. 7th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol.)*, Vol.II-Part1, eds. Wilson M., et al., Elsevier Science, pp.1517-1522, 2005.
- 11) Aya I., et al., Proposal of Slurry Type CO₂ Sending System to the Ocean Floor, NEW COSMOS, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Preprint*, U. S. A., pp.27-33, 2002.
- 12) Aya I., et al., Solubility of CO₂ and Density of CO₂ Hydrate at 30MPa, *Energy*, **22**, 2/3, pp.263-271, 1998.
- 13) Yamane K., et al., Strength of CO₂ Hydrate Membrane in Seawater at 40MPa, *Ann. New York Academy Science*, **912**, pp.254-260, 2000.
- 14) Abe Y., et al., Study on the Optical Measurement of CO₂ Clathrate Hydrate Membrane Thickness, *8th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol.*, 2006 (発表予定) .
- 15) 綾威雄ほか, CO₂ 深海貯留の安定条件, *日本機械学会熱工学コンファレンス講演論文集*, No.04-28, pp.163-164, 2004.
- 16) Kojima R., et al., Density Change of CO₂-Dissolved

- Water in Hydrate Forming Region, *Proc. 13th Int. Offshore and Polar Eng. Conf.*, Vol.1, pp.468-470, 2001.
- 17) Makogon Y. F., et al., Gas Solubility and Hydrate Deposits Formation, *IGRC*, 2001.
 - 18) 綾威雄, ハイドレートの不思議な性質 (未知物性の宝庫), *混相流*, **16**-3, pp.223-231, 2002.
 - 19) Tumburri M. N., et al., A Field Study of the Effects of CO₂ Ocean Disposal on Mobile Deep-sea Animals, *Marine Chem.*, **72**, pp.95-101, 2000.
 - 20) Aya I., et al., Effect of CO₂ Concentration in Water on the Dissolution Rate of its Clathrate, *Proc. 1st Int. Symp. CO₂ Fixation and Efficient Utilization of Energy*, Tokyo Inst. of Technology, Tokyo, pp.351-360, 1993.
 - 21) Aya I., et al., Classification of Hydrate Formations Basing on the Difference of Chemical Potentials, *32nd Int. Geological Cong.*, **323**-21, 2004.
 - 22) 綾威雄ほか, CO₂ 海洋隔離技術開発の現状, *日本マリンエンジニアリング学会誌*, **40**-5, pp.689-697, 2005.
 - 23) 綾威雄ほか, CO₂ 溶解水の pH 指示値の時間遅れ, *第5回海技研研究発表会講演集*, pp.39-42, 2005.
 - 24) Nakayama N., et al, First Results from a Controlled Deep-sea CO₂ Perturbation Experiment: Evidence for Rapid Equilibration of the Oceanic CO₂ System at Depth, *J. Geoph. Res.-Oceans*, USA, **110**, C09S11, 2005.
 - 25) Kojima R., et al., The Difference of Hydrate Nucleation in Distilled Water and Natural Waters, *Greenhouse Gas Control Technol. (Proc. 7th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol.)*, Vol.II-Part2, eds. Wilson M., et al., Elsevier Science, pp.2367-2375, 2005.
 - 26) Nakajima Y., et al, Dissolution of Hydrate Films on Surface of CO₂ Drops in Highly Pressurized Water, *Proc. 5th Int. Conf. Gas hydrate*, pp.124-129, 2005.
 - 27) 綾威雄ほか, 二酸化炭素クラスレートの高圧水中における安定性, *日本機械学会論文集*, B, **59**-560, pp.1210-1215, 1993.
 - 28) Hirai S. et al, Dissolution and Diffusion Phenomena of Liquid CO₂ in Pressurized Water Flow with Clathrate-Hydrate at the Interface, *Proc. Int. Conf. Technol. for Marine Environment Preservation*, pp.901-905, 1995.
 - 29) Ohmura R., et al., Measurements of Clathrate-hydrate Film Thickness Using Laser Interferometry, *J. Crystal Growth*, **218**, pp.372-380, 2000.
 - 30) 中野義夫ほか, 平成7年度二酸化炭素の隔離技術に関する調査研究, *NEDO-GET9538*, 1996.
 - 31) Kobayashi Y., BFC Analysis of Flow Dynamics and Diffusion from the CO₂ Storage in the Actual Sea Bottom Topography, *Proc. Int. Symp. Ocean Space Utilization Technol.*, pp.340-347, 2003.
 - 32) Peltzer E. T., et al., Direct Observation of the Fate of Oceanic Carbon Dioxide at 800m, *American Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **45**, pp.794-798, 2000.
 - 33) Fer I., and Haugan P. M., Dissolution from a Liquid-CO₂ Lake Disposed in the Deep Ocean, *Limnology and Oceanography*, **48**(2), pp.872-883, 2003.
 - 34) Anschutz P., and Blanc G., Heat and Salt Fluxes in the Atlantis II Deep (Red Sea), *Earth and Planetary Science Let.*, **142**, pp.147-159, 1996.
 - 35) Anschutz P., et al., Hydrographic Changes during 20 Years in the Brine-filled Basins of the Red Sea, *Deep-Sea Res.*, I, **46**, pp.1779-1792, 1999.
 - 36) Hove J., and Haugan P. M., Dynamics of a CO₂-Seawater Interface in the Deep Ocean, *J. Marine Res.*, **63**, USA, pp.563-577, 2005.
 - 37) Bellerby R. G. J., et al., The Automated Marine pH Sensor (AMpS); a High Precision Continuous Spectrophotometric Method for Seawater pH Measurements, *Talanta*, **56**, pp.61-69 2002.
 - 38) *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Summary of Policy Makers*, Approved by the 8th Session of IPCC Working Group III, Sep. 25, 2005.

公表論文一覧

- 1) Brewer P. G., Direct Injection of CO₂ in the Ocean, *Toward CO₂ Stabilization: Issues, Strategies, Consequences*, eds. Field C. B., and Raupach M. R., Island Press, U. S. A., 2003.
- 2) 綾威雄, ハイドレートの不思議な性質, *混相流 (日本混相流学会誌)*, **16**-3, 2002.
- 3) 中島康晴, 綾威雄, 二酸化炭素貯留について, *らん (関西造船協会誌)*, **58**, 2003.
- 4) Fer I., and Haugan P. M., Dissolution from a Liquid-CO₂ Lake Disposed in the Deep Ocean, *Limnology and Oceanography*, U. S. A., **48**(2), pp.872-883, 2003.
- 5) Smedsrud L. H., et al, Sea Ice Formation on a Very Cold Surface, *Geoph. Res. Let.*, U. S. A., **30**(6), 1284, doi:10.1029/2002GL016786, 20, 2003.
- 6) Brewer P. G., et al., Small Scale Study of an Ocean CO₂ Plume, *J. Oceanography*, Japan, **60**, 4, pp.751-758, 2004.

- 7) Kojima R., et al., The OACE (Ocean Abyssal Carbon Experiment) Research Project, Studies in Surface Science and Catalysis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Netherlands, **153**, Elsevier, pp.513-518, 2004.
- 8) Brewer P. G., Direct Injection of Carbon Dioxide into the Oceans, *The Carbon Dioxide Dilemma: Promising Technol. and Policies*, U. S. A., National Academies Press, pp.43-51, 2003.
- 9) Aya I., et al., In Situ Experiments of Cold CO₂ Release in Mid-depth, *Energy (Special Edition for GHGT6 Conf.)*, Netherlands, **29**, 9-10, pp.1499-1509, 2004.
- 10) Brewer P. G., Direct Injection of CO₂ in the Ocean, *Towards CO₂ Stabilization: Issues, Strategies, and Consequences*, eds. Field C. B., and Raupach M. R., Island Press, U. S. A., pp.469-478, 2004.
- 11) 綾威雄, メタンハイドレートの研究および利用に関する最近の進展, *日本ガスタービン学会誌*, **31**, 6, pp.385-392, 2003.
- 12) 波江貞弘, 綾威雄, CO₂ 深海貯留実海域国際共同実験 (OACE) の進展, *高圧ガス*, **41**, pp.384-387, 2004.
- 13) Peltzer E. T., et al., Initial Results from a 4km Ocean CO₂ Release Experiment, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Preprint*, U. S. A., 2004.
- 14) Barry J. P., et al., Effects of Direct Ocean CO₂ Injection on Deep-sea Meiofauna, *J. Oceanography*, Japan, **60**, pp.759-766, 2004.
- 15) Nakayama N., et al., First Results from a Controlled Deep-sea CO₂ Perturbation Experiment: Evidence for Rapid Equilibration of the Oceanic CO₂ System at Depth, *J. Geoph. Res.-Oceans*, U. S. A., **110**, C09S11, 2005.
- 16) Haugan P. M., et al., Ocean Abyssal Carbon Experiments at 0.7 and 4 km Depth, *Greenhouse Gas Control Technol. (Proc. 7th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol.)*, Vol.I, eds. Rubin E. S., Keith D. W., and Gilboy C. F., Elsevier Science, U. K., pp.801-808, 2005.
- 17) 綾威雄, CO₂ を深海底の窪地に溜めよう, *人と海洋の共生をめざして-150 人のオピニオン*, S&O 財団海洋政策研究所 編集, pp.108-109, 2004.
- 18) 綾威雄, 温暖化対策、二酸化炭素の深海貯蔵, *エスロンタイムズ (積水化学工業株式会社広報誌)*, **97**, p.2, 2004.
- 19) Brewer. P. G., et al., Deep Ocean Experiments with Fossil Fuel Carbon Dioxide: Creation and Sensing of a Controlled Plume at 4km Depth, *J. Marine Res.*, U. S. A., **63**, 9-33, 2005.
- 20) 綾威雄ら, CO₂ 海洋隔離技術開発の現状, *日本マ*

シンエンジニアリング学会誌, **40**(5), pp.98-106, 2005.

- 21) Haugan P. M., and Joos F., Metrics to Assess the Mitigation of Global Warming by Carbon Capture and Storage in the Ocean and in Geological Reservoirs, *Geoph. Res. Let.*, U. S. A., **31**, L18202, doi:10.1029/2004GL020295, 2004.
- 22) Hove J., and Haugan P. M., Dynamics of a CO₂-seawater Interface in the Deep Ocean, *J. Marine Res.*, U. S. A., **63**, 563-577, 2005.
- 23) Haugan P. M., and Alendal G., Turbulent Diffusion and Transport from a CO₂ Lake in the Deep Ocean, *J. Geoph. Res.*, U. S. A., (in press).
- 24) Gangstø R., Haugan P. M., and Alendal G., Parameterization of Drag and Dissolution of Rising CO₂ Drops in Seawater, *Geoph. Res. Let.*, U. S. A., (in review).
- 25) Bellerby R. G. J., et al., Interannual Controls on Weddell Sea Surface of CO₂ during the Autumn-winter Transition Phase, *Deep-Sea Res. I*, Netherlands, **51**, pp.793-808, 2004.
- 26) Bozec Y., et al., The CO₂ System in Context of Redfield Proportions during an Iron Enrichment Experiment in the Southern Ocean, *Marine Chem.*, Netherlands, (In press).
- 27) Delille B., et al., Response of Primary Production and Calcification to Changes of p CO₂ during Experimental Blooms of the Coccolithophorid *Emiliana Huxleyi*, *Global Biogeochemical Cycles*, U. S. A., (Accepted).
- 28) Bellerby R. G. J., et al., Response of the Surface Ocean CO₂ System in the Nordic Seas and North Atlantic to Climate Change, *Climate Variability in the Nordic Seas*, eds. Drange H., et al., Geophysical Monograph Series, AGU, U. S. A., (Accepted).
- 29) Omar A., et al., Sea Ice and Brine Formation in Storfjorden: Implications for the Arctic Winter Time Air-sea CO₂ Flux, *Climate Variability in the Nordic Seas*, eds. Drange H., et al., Geophysical Monograph Series, AGU, U. S. A., (Accepted).

口頭発表一覧

- 1) Proposal of Slurry Type CO₂ Sending Method for the Ocean Storage, *23rd Natl. Meeting, American Chem. Soc.*, Orlando, FL, U. S. A., Apr. 7, 2002.
- 2) 水中への低温液体 CO₂ の噴出とハイドレート膜の成長, *日本伝熱学会第39 回伝熱シンポジウム*, 北海道, May 5, 2002.

- 3) CO₂ ハイドレート膜の力学的特性評価, 日本伝熱学会第39回伝熱シンポジウム, 北海道, May 5, 2002.
- 4) CO₂ 海洋隔離: 溶解希釈法と深海底貯留法の特徴について, 日本機械学会関西支部フィロソフィー懇話会, 大阪, May 31, 2002.
- 5) Dual Nature of CO₂ Solubility in Hydrate Forming Region, 4th Int. Conf. Gas hydrate, Yokohama, Japan, May 19, 2002.
- 6) ベルゲン大学とモンテレー湾海洋研究所との共同研究, 第2回海上安全技術研究所研究発表会, 三鷹, June 3, 2002.
- 7) CO₂ 溶解度の二元性が海洋隔離に及ぼす影響, 第2回海上安全技術研究所研究発表会, 三鷹, June 3, 2002.
- 8) In-situ Experiments of Cold CO₂ Release in Mid-depth, 6th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol., Kyoto, Japan, Oct. 1, 2002.
- 9) On the Fate of a Purposefully Disposed CO₂ Lake in the Ocean, 6th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol., Kyoto, Japan, Oct. 1, 2002.
- 10) Advances in Deep-Ocean CO₂ Sequestration Experiments, 6th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol., Kyoto, Japan, Oct. 2, 2002.
- 11) Dual Nature of CO₂ Solubility in Hydrate Forming Region, 6th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol., Kyoto, Japan, Oct. 2, 2002.
- 12) Discussion on the Dynamic and Static Conditions in Hydrate Formation, 2nd Int. Workshop on the Methane Hydrate, Washington, D.C., USA, Oct., 2002.
- 13) IPCC (Meeting Participant), Regina, Saskatchewan, Canada, Nov. 19-21, 2002.
- 14) 二酸化炭素深海実験 OACE -新投入技術 COSMOS と環境影響, 第2回海上技術安全研究所講演会, 神戸, Nov. 22, 2002.
- 15) 高圧水中における二酸化炭素液滴の挙動観察, 日本高圧力学会第43回高圧討論会, 松山, Nov. 27-29, 2002.
- 16) Study on Development of New CO₂ Sending Method for Ocean Storage, COSMOS, Int. Joint Res. Grant Program of NEDO, Tokyo, Japan, Dec. 3, 2002.
- 17) Progress in Small Scale Studies of Direct Ocean Sequestration of Carbon Dioxide, American Geoph. Union, San Francisco, CA, USA, Dec. 8, 2002.
- 18) Proposal of CO₂ Sending Method for Ocean Storage, Improved COSMOS and a Field CO₂ Experiment Project OACE, Sym. Ocean Space Utilization Technol., Tokyo, Japan, Jan. 30, 2003.
- 19) Direct Injection of CO₂ in the Ocean, SCOPE / Global Carbon Project, Ubatuba, Brazil, Feb. 3, 2003.
- 20) Ocean Carbon Sequestration, SCOR and IOC, Irvine, CA, USA, Feb. 17, 2003.
- 21) Modelling of CO₂ Spreading from the Seafloor, SCOR and IOC, Irvine, CA, USA, Feb. 17, 2003.
- 22) Proposal of CO₂ Sending Method for Ocean Storage, Improved COSMOS and a Field CO₂ Experiment Project OACE, Seminar at the ORNL, Oak Ridge, USA, Feb. 24, 2003.
- 23) Growth of Hydrate Membrane and Behavior of Low Temperature Liquid CO₂ Jet into Water, 6th ASME / JSME Thermal Eng. Conf., Kona, Hawaii Island, USA, Mar. 16-20, 2003.
- 24) Estimate of Mechanical Property of CO₂ Hydrate Membrane Strength, 6th ASME / JSME Thermal Eng. Conf., Kona, Hawaii Island, USA, Mar. 16-20, 2003.
- 25) A Synthesis of the Nordic Sea and the North Atlantic Ocean, 10 Years of Chem. Oceanography, Maspalomas, Gran Canaria, Spain, Feb. 26 - Mar. 1, 2003.
- 26) Observation of CO₂ Hydrate Formation in High Pressured Water, 13th Int. Soc. Offshore and Polar Eng., Honolulu, Hawaii, USA, May 28, 2003.
- 27) Progress of COSMOS (CO₂ Sending Method for Ocean Storage) and OACE (Ocean Abyssal Carbon Experiment), ASME (OMAE2003 by 22nd Int. Conf. Offshore Mechanics and Arctic Eng.), Cancun, Mexico, June 9, 2003.
- 28) 第1回二酸化炭素深海貯留国際共同実験報告, 第3回海上技術安全研究所研究発表会, 三鷹, June 19, 2003.
- 29) 高圧タンクを利用した液体二酸化炭素の投入実験, 第3回海上技術安全研究所研究発表会, 三鷹, June 19, 2003.
- 30) Advances in Ocean Chemistry with ROVs, U. S. Natl. Acad. Sci. Ocean Studies Board, San Francisco, USA, June 25, 2003.
- 31) IPCC WG III Special Report (Meeting Participant), Oslo, Norway, Jul. 2-4, 2003.
- 32) Critical Questions in Chemical Oceanography, U. S. Natl. Sci. Foundation, Woods Hole, MA, USA, Jul. 13-16, 2003.
- 33) Recent Progress in Small-Scale Field Experiments in Ocean CO₂ Sequestration at MBARI, 日本機械学会 2003 年度年次大会, 徳島, Aug. 5-8, 2003.
- 34) 二酸化炭素深海貯留国際共同実験、OACE について, 日本機械学会 2003 年度年次大会, 徳島, Aug. 5-8, 2003.
- 35) 高圧タンクを用いた液体二酸化炭素の投入実験, 日本機械学会 2003 年度年次大会, 徳島, Aug. 5-8,

- 2003.
- 36) 低温液体 CO₂ の水中への噴出挙動, *日本機械学会 2003 年度年次大会*, 徳島, Aug. 5-8, 2003.
- 37) 二酸化炭素深海貯留における溶解度の重要性, *日本機械学会 2003 年度年次大会*, 徳島, Aug. 5-8, 2003.
- 38) ゲスト分子溶解水のハイドレート生成能力に関する実験, *日本機械学会 2003 年度年次大会*, 徳島, Aug. 5-8, 2003.
- 39) CO₂ ハイドレート膜の力学的特性評価, *日本機械学会 2003 年度年次大会*, 徳島, Aug. 5-8, 2003.
- 40) The OACE (Ocean Abyssal Carbon Experiment) Research Project, *7th Int. Conf. Carbon Dioxide Utilization*, Seoul, Korea, Oct. 14, 2003.
- 41) Small Scale Study of an Ocean CO₂ Plume, *Advances of Biological Research for CO₂ Ocean Sequestration (RITE Meeting)*, Shirahama, Japan, Nov. 10-13, 2003.
- 42) CO₂ 深海貯留の陸上模擬実験における pH の計測, *日本機械学会熱工学コンファレンス 2003*, Nov. 16, 2003.
- 43) *IPCC WG III Special Report* (Meeting Participant), Canberra, Australia, Dec. 15-18, 2003.
- 44) A CO₂ Enriched Ocean: Enormous Blessing Or Future Problem?, *American Assn. Adv. Sci.*, Seattle, WA, USA, Feb. 12-16, 2004.
- 45) The Science of a CO₂ Rich Ocean, Stanford Univ., Hopkins Marine Station, Pacific Grove, CA, USA, Feb. 24, 2004.
- 46) Creating a Chemistry Laboratory on the Ocean Floor, U.S. Naval Res. Lab., Washington, D.C., USA, Feb. 26, 2004.
- 47) Advances in Understanding the Science of a CO₂ Enriched Ocean, *U.S. Natl. Acad. Sci. Ocean Studies Board*, MBARI, CA, USA, Mar. 11, 2004.
- 48) Initial Results from a 4 km Ocean CO₂ Release Experiment, *ACS 227th natl. Meeting*, Anaheim, CA, USA, Apr. 1, 2004.
- 49) Inorganic Carbon and Nutrients in the Barents Sea MIZ and the Potential of Change through Ocean Acidification, Norwegian Res. Council, Tromsø, Norway, Apr. 6, 2004.
- 50) 二酸化炭素深海貯留研究の最近の動向について, *第 1 回日本大学生産工学部学術フロンティアリサーチセンター研究発表会*, 習志野, 千葉, Mar. 19, 2004.
- 51) The Ocean in a High CO₂ World, MBARI Board of Directors, Moss Landing, CA, USA, Apr. 22, 2004.
- 52) The Ocean in a High CO₂ World, Civil Eng. Dept, Stanford Univ., CA, USA, Apr. 23, 2004.
- 53) The Essential Science for Evaluating Direct Injection and the Emerging High-CO₂ Ocean: Designing the Next Generation Ocean Expts., *Intergovernmental Oceanographic Commission*, UNESCO, Paris, France, May 10-12, 2004.
- 54) Physical and Chemical Processes Affecting CO₂ Released at the Seafloor, *IOC and SCOR -High CO₂ World*, Paris, France, May 11, 2004.
- 55) Dissolution of CO₂ from CO₂ Drops in Simulating Experiments of CO₂ Ocean Storage, *ASME (23th Int. Conf. Offshore Mechanics and Arctic Eng.)*, Vancouver, Canada, June 23, 2004.
- 56) CO₂ 深海貯留実海域国際共同実験 (OACE) の進展, *第 4 回海上技術安全研究所研究発表会*, 三鷹, Jul. 5, 2004.
- 57) 化学ポテンシャルを考慮したハイドレート生成形態の分類, *第 4 回海上技術安全研究所研究発表会*, 三鷹, Jul. 5, 2004.
- 58) Measurement of CO₂ Hydration Kinetics in the Deep Ocean, *Univ. of Messina Med. Conf. On Chem. Aquatic Systems*, Reggio di Calabria, Italy, Aug. 6-8, 2004.
- 59) CO₂ Sequestration Experiments at 4km Depth Using an ROV, *Univ. of Messina Med. Conf. On Chem. Aquatic Systems*, Reggio di Calabria, Italy, Aug. 6-8, 2004.
- 60) Classification of Hydrate Formations Basing on the Difference of Chemical Potentials, *32nd Int. Geological Cong.*, Florence, Italy, Aug. 28, 2004.
- 61) Dynamics of a CO₂-seawater Interface at 4000m Depth, *7th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol. (IEA-GHG)*, Vancouver, Canada, Sep. 5-9, 2004.
- 62) Ocean Abyssal Carbon Experiments at 0.7 and 4 km Depth, *7th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol. (IEA-GHG)*, Vancouver, Canada, Sep. 7, 2004.
- 63) Simulating Experiments of CO₂ Ocean Storage with a Large High-Pressure Tank, Univ. of Regina Nat. Resources Canada, *7th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol. (IEA-GHG)*, Vancouver, Canada, Sep. 7, 2004.
- 64) Difference of Hydrate Nucleation in Distilled and Natural Waters, Univ. of Regina Nat. Resources Canada, *7th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Technol. (IEA-GHG)*, Vancouver, Canada, Sep. 7, 2004.
- 65) Ecological and Nutrient Feedbacks to Anthropogenic Ocean Acidification from Rising Atmospheric CO₂, *Centre for Applied Marine Sciences*, Bangor, UK, Sep. 8, 2004.

- 66) CO₂ の海洋隔離と地中処理の原理と実現性, *日本機械学会第 16 回中国四国伝熱セミナー*, 池田, 徳島, Sep. 10, 2004.
- 67) CO₂ 深海貯留実海域実験の進展, *日本機械学会第 16 回中国四国伝熱セミナー*, 池田, 徳島, Sep. 10, 2004.
- 68) Beyond Climate: The Emerging Science of a Low pH-high CO₂ Ocean, *Intl. Council Expl. Sea*, Vigo, Spain, Sep. 22-24, 2004.
- 69) CO₂ 貯留実海域実験の最近の進展, *日本機械学会熱工学コンファレンス 2004*, 仙台, Nov. 13, 2004.
- 70) CO₂ 深海貯留の安定条件, *日本機械学会熱工学コンファレンス 2004*, 仙台, Nov. 13, 2004.
- 71) CO₂ ハイドレート膜に被覆された CO₂ 液滴の溶解, *日本機械学会熱工学コンファレンス 2004*, 仙台, Nov. 13, 2004.
- 72) CO₂ ハイドレート膜の膜厚評価, *日本機械学会熱工学コンファレンス 2004*, 仙台, Nov. 13, 2004.
- 73) Experiments on the Ocean Disposal of Fossil Fuel CO₂, *Chapman Conf. Am. Geophys. Union*, San Diego, CA, USA, Jan. 16-20, 2005.
- 74) International Joint Experiments off Monterey for CO₂ Ocean Storage, *Int. Symp. Technol. of Ultra Deep Ocean Eng. '05*, Tokyo, Japan, Feb. 2, 2005.
- 75) A Study of CO₂ Hydrate Membrane Characterized by the Dual Nature of Solubility and the Abnormality of Strength, *Int. Symp. Technol. of Ultra Deep Ocean Eng. '05*, Tokyo, Japan, Feb. 2, 2005.
- 76) Measurement of CO₂ Dissolution and pH Change in Simulating Experiments of CO₂ Ocean Storage, *Int. Symp. Technol. of Ultra Deep Ocean Eng. '05*, Tokyo, Japan, Feb. 2, 2005.
- 77) Anthropogenic Ocean Acidification from Rising Atmospheric CO₂: Ecological and Nutrient Feedbacks, *Natl. Oceanographic Centre*, Southampton, Feb. 2, 2005.
- 78) 二酸化炭素の海洋貯留について, *給排水設備研究会*, 三鷹, Feb. 22, 2005.
- 79) Experiments on the Ocean Disposal of Fossil Fuel CO₂, *German Physical Soc.*, Berlin, Germany, Mar. 7-10, 2005.
- 80) Progress on Studying Hydrate Formation in the Ocean, *Center for Hydrate Res., Col. Sch. Mines*, Golden, CO, USA, Mar. 24, 2005.
- 81) The Ocean in a High CO₂ World, *Hopkins Marine Station, Stanford Univ.*, Pacific Grove, CA, USA, Apr. 11, 2005.
- 82) Planning the Next Generation of Ocean CO₂ Experiments, *NSF, USGS, NOAA Workshop on Ocean pH and Calcification*, St. Petersburg, FL, USA, Apr. 18-20, 2005.
- 83) Results from the OACE 4km Deep CO₂ Experiments, *OACE Final Team Meeting and Workshop*, Univ. of Bergen, Norway, June 6-10, 2005.
- 84) 第 3 回二酸化炭素深海貯留国際共同実験報告, 第 5 回海上技術安全研究所研究発表会, 三鷹, June 6, 2005.
- 85) レーザ光干渉法による CO₂ ハイドレートの膜厚計測, 第 5 回海上技術安全研究所研究発表会, 三鷹, June 6, 2005.
- 86) CO₂ 溶解水の pH 指示値の時間遅れ, 第 5 回海上技術安全研究所研究発表会, 三鷹, June 6, 2005.
- 87) Dissolution of CO₂ Hydrate Films on Surface of CO₂ Drops in Highly Pressurized Water, *5th Int. Conf. Gas Hydrates*, Trondheim, Norway, June 15, 2005.
- 88) ハイドレート膜に被覆された CO₂ 液滴の溶解に対する流れの影響, *日本機械学会 2005 年度年次大会*, 調布, 東京, Sep. 20, 2005.
- 89) 二酸化炭素深海貯留のための国際共同実験の成果, *日本機械学会 2005 年度年次大会*, 調布, 東京, Sep. 20, 2005.
- 90) Dissolution of CO₂ Drops and pH Change in CO₂ Ocean Storage, *Int. Symp. Marine Eng. 2005*, Tokyo, Japan, Oct. 26, 2005.
- 91) 4000m Deep Field Experiment of CO₂ Storage at Off California, *Int. Symp. Marine Eng. 2005*, Tokyo, Japan, Oct. 26, 2005.