

## メタン-エタン混合ガスハイドレートの相平衡条件の測定と堆積物用 ガスハイドレート合成装置の概要

前川竜男\*

Tatsuo MAEKAWA (1998) Equilibrium conditions of gas hydrate from mixtures of methane and ethane and outline of experimental apparatus for gas hydrate synthesis in porous sediment. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 49 (10), p. 501-507, 6 figs.

**Abstract** : Natural gas hydrates of thermogenic origin often include high concentration of ethane as well as methane. The phase equilibrium conditions were experimentally determined for gas hydrates synthesized from methane and ethane mixtures. The present results indicate that addition of ethane to gas mixture shifts the equilibrium condition to the side of higher temperature and lower pressure.

An experimental apparatus for gas hydrate synthesis in porous media was constructed to study the formation and properties of gas hydrates in porous sediments in ocean bed.

### 要 旨

熱分解起源の天然ガスハイドレートにはメタンの他、高濃度のエタンが含まれている。これらのガスハイドレートの相平衡条件を検討するため、メタンとエタンの混合ガスを用いてガスハイドレートを合成し、その相平衡条件の測定を行った。その結果、混合ガス中のメタン濃度が低くなるにしたがって混合ガスハイドレートの相平衡条件は高温・低圧側にシフトすることがわかった。

また、堆積物等の多孔質媒体を共存させてガスハイドレートを生成する堆積物用ガスハイドレート合成装置を設計・製作した。この実験装置は海洋堆積物中の天然ガスハイドレートの生成環境や化学的性質の解明に用いられる。

### 1. はじめに

天然ガスハイドレートは、メタンを主成分とする天然ガスと水から構成されるシャーベット状の固体物質であり、包接化合物の一種である。天然ガスハイドレートの結晶は、水分子が 12 面体や 14 面体の大きな多面体をつくって配列し、その籠状立体格子の空隙にガス分子が取り込まれた構造をしている (McMullan and Jeffrey, 1965)。天然ガスハイドレートは低温・高圧の温度・圧力条件で生成するが、天然にも高緯度地方の永久凍土下の堆積物中や海域の深海堆積物中に広範囲に存在していることが知られている (Kvenvolden, 1988)。これらの

天然ガスハイドレートはメタンを主成分とする天然ガスを大量に含んでいることから次世代のエネルギー資源として注目されている。

天然ガスハイドレートを資源として利用するためにはその資源量を正確に推定する必要がある。Field and Kvenvolden (1985) は、天然ガスハイドレートの安定な温度・圧力条件を満たす堆積層の厚さを、天然ガスハイドレートの相平衡条件や地温勾配・海底温度等から算出し、容積法によって天然ガスハイドレートの資源量を試算する方法を提案した。しかし、天然ガスハイドレートの相平衡条件はさまざまな要因によって変化することが知られており (前川, 1997)。我々はこれまで、塩水中でのメタンハイドレートの合成実験を行い、水に溶解する塩類がガスハイドレートの相平衡条件に及ぼす影響を検討してきた (Maekawa *et al.*, 1995)。一方、メタンにエタン等が混合したガスハイドレートは、メタンハイドレートの相平衡条件とは異なることが実験的に知られている。Deaton and Frost (1946) は、メタン-エタン混合ガスを用いてガスハイドレートの実験を行ったが、その実験に用いた混合ガスの組成は高いメタン濃度に偏っていた。しかし本研究では、低いメタン濃度の混合ガスを考慮し、メタン-エタンの混合ガスの組成範囲を広げて混合ガスハイドレートの合成実験を行い、混合ガスのガス組成がガスハイドレートの相平衡条件に及ぼす影響について検討した。また、堆積物中でガスハイドレートを生成し堆積物の間隙の効果や活性表面の効果を検討するための堆積物用ガスハイドレート合成装置を設計・製作

Keywords : gas hydrate, methane, ethane, porous media, sediment

\* 地殻化学部 (Geochemistry Department, GSJ)

したのでその概要を報告する。

## 2. 天然ガスハイドレートのガス組成

これまで、大陸縁辺海域や内海の海底堆積物中から天然ガスハイドレートの固体結晶が採取され、それに含まれるガスの組成が分析されている。

DSDP や ODP の深海底掘削において、大西洋の北アメリカ大陸沖のブレークアウターリッジ (Kvenvolden and Barnard, 1983; Paull *et al.*, 1996) や太平洋のグアテマラ、コスタリカ、ペルー沖 (Kvenvolden and MacDonald, 1985; Kvenvolden and Kastner, 1989) で天然ガスハイドレートの結晶が回収され、含まれていたガスの組成分析が行われた。これらの海域で回収された天然ガスハイドレートのガス成分は、大部分がメタンであり、エタン等の炭化水素ガスはほとんど含まれていなかった。また、ロシアの黒海でも天然ガスハイドレートが採取され、そのガス組成は97%以上がメタンでありエタンは0.05%にも満たなかった (Ginsburg *et al.*, 1990)。同様に、オホーツク海において採取された天然ガスハイドレートのガスも97%がメタンであり、エタンはほとんど含まれていなかった (Ginsburg *et al.*, 1993)。一方、メキシコ湾やカスピ海では、高濃度のエタンガスを含む天然ガスハイドレートが採取されている。メキシコ湾では、61.9~74.3%の濃度のメタンとともに4.0~9.2%の高いエタン濃度をもつ天然ガスハイドレートが採取されている (Brooks *et al.*, 1986)。また、カスピ海では19.4%におよぶ高濃度のエタンを含む天然ガスハイドレートが採取されている (Ginsburg *et al.*, 1992)。これらの海域から採取された天然ガスハイドレートの相平衡条件は、純粋なメタンハイドレートの相平衡条件とは大きく異なっていることが推測される。

天然に採取されたガスハイドレートに含まれるガスの組成の違いは、ガスの発生源と関係している。一般に、炭化水素を主成分とする天然ガスには、微生物起源と熱分解起源の二つの起源が考えられている。微生物起源では、バクテリア等の微生物が堆積有機物を分解しガスを発生させるが、発生したガスの大部分はメタンであり、エタンの生成はわずかである。一方、熱分解起源では、続成過程で受ける地熱の影響により堆積有機物が熱分解し、多量の炭化水素ガスが発生する。これら熱分解起源のガスにはメタンガスの他にエタンやプロパン等の低分子炭化水素も多く含まれている。一般に、炭化水素を主成分とする天然ガスはこれらの成分の混合ガスであると考えられている。

このように天然に産する天然ガスハイドレートには、主成分のメタンの他、エタン等のガスが混合していることがあり、これらの天然ガスハイドレートの相平衡条件は純粋なメタンハイドレートとは異なっていることが推

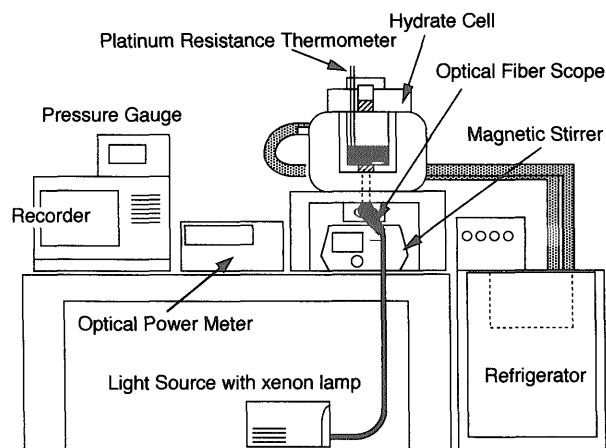
測される。このようなガス組成による天然ガスハイドレートの相平衡条件の変化を考慮することによって天然ガスハイドレートの資源的活用のための資源量を精度よく評価することができる。本研究では、メタンとエタンの混合ガスを用いてガスハイドレートを生成し、その相平衡条件を実験的に測定した。その結果を用いて、ガス組成の違いによる天然ガスハイドレートの相平衡条件の変化を検討した。

## 3. メタン-エタン混合ガスハイドレートの合成実験

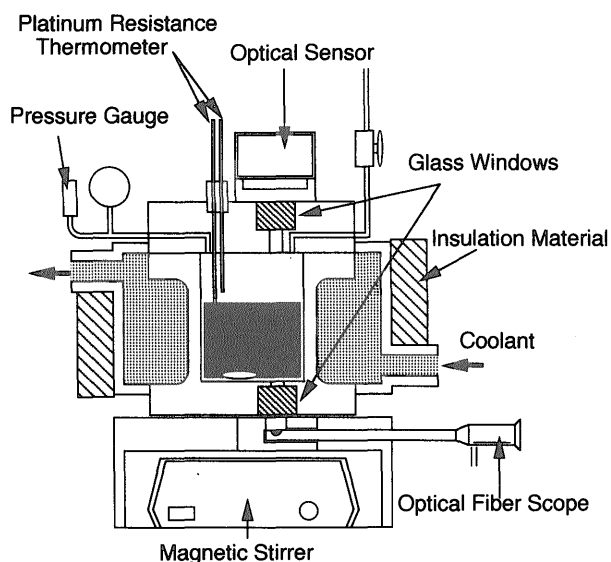
### 3.1 混合ガスハイドレート合成装置

実際に海洋から回収される天然ガスハイドレートには、メタンの他、エタン等のガスが含まれている場合がある。メタンハイドレートにエタンが含まれるとその相平衡条件が変化することが知られているが、これまで実験データの報告は多くない。これらのデータは Sloan (1990) にまとめられているが、メタン-エタン混合ガスハイドレートについては10組のガス組成しか記述されていない。また、ほとんどの実験は284 K以下の低温で行われており、また用いた混合ガスのメタン濃度も90%以上の実験が多い。本研究では、これまで行われていなかったガス組成のメタンとエタンの混合ガスを用いて、290 Kまでの温度条件で混合ガスハイドレートを生成し、その相平衡条件を測定した。

これまでに我々は、メタンハイドレートの合成装置を製作し、純水や塩化ナトリウム水溶液と共存するメタンハイドレートの相平衡条件の検討を行ってきた (前川ほか, 1995; Maekawa *et al.*, 1995)。本研究ではメタン-エタン混合ガスハイドレートの合成実験のため、これまで用いてきた合成装置の改良を行った。ガスハイドレート合成装置のおもな改良点は、新型反応器の製作と冷却



第1図 混合ガスハイドレート合成装置の概観。  
Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus for gas hydrate synthesis from mixtures of methane and ethane.



第2図 混合ガスハイドレート相平衡条件の測定のための反応容器。

Fig.2 Hydrate cell for measurement of equilibrium conditions of gas hydrate from gaseous mixtures.

速度・昇温速度を制御する冷却器の導入である。

本研究で設計・製作されたガスハイドレート合成装置およびその反応容器の概観を示す(第1, 2図)。本装置は、ガスハイドレートの合成を行う反応容器、温度制御のための冷却器・温度センサー、圧力測定のためのデジタル圧力センサー、ガスハイドレートの生成・分解を検出するためのキセノン光源・光量計・光量センサー等の光学的検出装置および記録計から構成される。反応容器は大小の二つの円筒容器が同軸筒状に配された二重構造になっている。内容物がガスハイドレートの合成を行う耐圧容器(最大実験圧力30 MPa)であり、外容器が温度調節を行うための不凍液が循環する流路である。この内容物の上面及び下面に耐圧の透過ガラス窓が取り付けられている。下面にはファイバースコープを利用した内視鏡が差し込まれており、容器内部を観察することができる。また、キセノンランプ光源で発した光を内視鏡先端部から反応容器内部に導くことができるように工夫されている。反応容器上面には、反応容器内を透過してきた光を検出する光量センサーが取り付けられている。この光量センサーによって透過光が感知され、接続された光量計により透過光の光量が測定される。

前川ほか(1995)は、透過光の光量変化を用いたメタンハイドレートの光学的検出装置がメタンハイドレート結晶の生成・分解を明確に検出できることを示した。ガスハイドレート結晶は水とガスの界面である水面で成長するために透過光の光路に水面がなければならないが、前川ほか(1995)の用いた合成装置は、反応容器の側面から容器内に光を入射していたために水の容量が制約されていた。しかし、混合ガスハイドレートの合成実験には、混合ガスの個々のガスの溶解度の違いによりガス相

の組成が温度・圧力によって変化することから、できるだけ液相の容量が小さいほうがよい。このため、本研究で用いた装置では透過光の入射方向を垂直方向にし、容器の下面から上部へ光が透過するように工夫した。この方法では、水の容量に関わらず、透過光は水面を横断するため、水面でのガスハイドレート結晶の生成・分解が検出できる。

反応容器の温度・圧力は、上面に取り付けられた、シー型測温抵抗体とデジタル圧力センサーを用いて測定される。測温抵抗体は、前川ほか(1995)で使用したK型熱電対より温度測定の精度がよい( $\pm 0.2^\circ\text{C}$ )。ガスハイドレートの生成には、液相の攪拌が重要であることが知られているが、本研究では反応容器内の水の攪拌には容器内に入れた攪拌子を磁気的に回転させるマグネティックスターラを用いた。

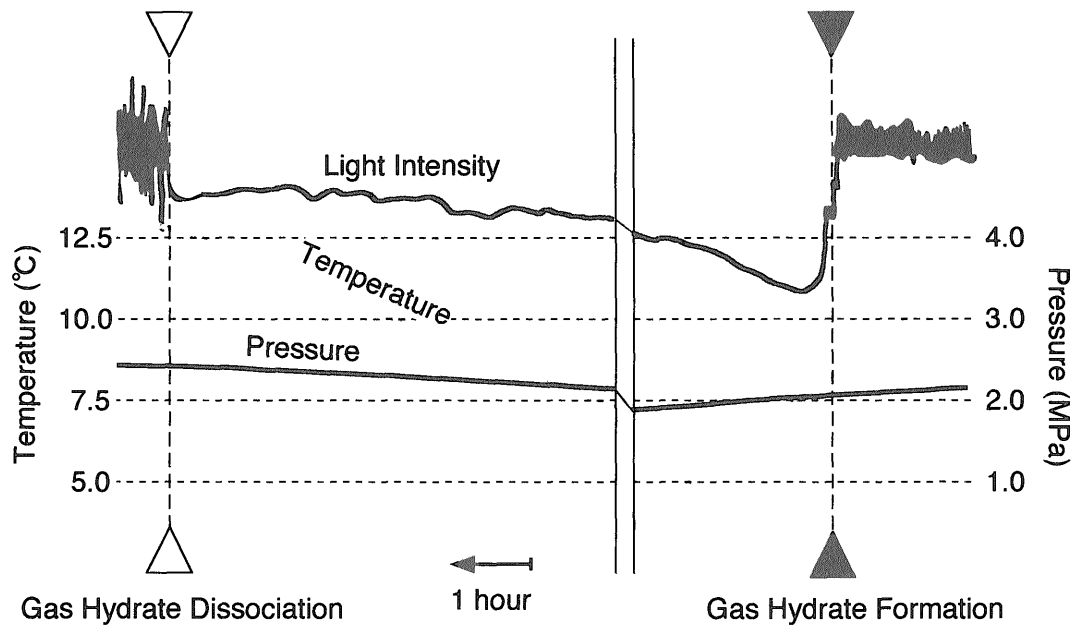
以上のような実験装置を用いて、メタンとエタンの混合ガスハイドレートの相平衡条件を測定した。

### 3.2 実験方法

はじめに内容物に純水100 mlを入れ、上ふたを閉じたのち、エタンガスついでメタンガスを容器内に圧入した。ガス組成は、反応容器内でガスを混合後しばらく放置し平衡に達したところで一部採取し、ガスクロマトグラフ(島津製作所製GC-4CPF, TCD検出器, カラム:シリカゲル)で測定した。平衡に達した後、冷却した不凍液を外容器に循環させ、内容物内の水の温度を下げる。冷却中に急激な光量変化が観測されるが、これは反応容器内で混合ガスハイドレートの固体結晶が生成し、水を透過する光を散乱させたためである。混合ガスハイドレートの生成を確認後、不凍液の温度を徐々に上昇させ、容器内の液相の温度を一定の昇温速度で上昇させた(本研究では $2.0^\circ\text{C}/\text{時}$ 以下で昇温させた)。容器内の温度が徐々に上昇し、天然ガスハイドレートが分解すると、再び透過光の光量が変化し初期の光量に戻る。透過光の光量が変化し、混合ガスハイドレートが分解した温度・圧力を記録計より読みとり、そのガス組成における混合ガスハイドレートの相平衡条件とした(第3図)。

## 4. 実験結果と考察

第4図に、本実験より得られたメタン-エタン混合ガスハイドレートの相平衡条件を、これまで報告された実験データとともに示す。合成実験に用いたガスは、メタン、エタン、およびメタンの割合が、91.3%、76.7%、64.8%、47.5%のメタン-エタン混合ガスの6種類である。同じガス組成の混合ガスハイドレートの相平衡条件は、温度が高くなるにしたがって平衡圧力も高くなることがわかる。この相平衡条件より低温・高圧の温度・圧力領域で混合ガスハイドレートが安定に存在することが



第3図 ガスハイドレート合成実験中の温度・圧力および光量の経時変化。  
 Fig. 3 Typical changes of the temperature, pressure and light intensity in determining the dissociation condition of gas hydrate.

わかる。エタンハイドレートの相平衡曲線が3.4 MPaの圧力で大きく変化するが、この原因はそれ以上の圧力領域ではエタンが液化するからである。

また、本実験で得られたメタンハイドレートおよびエタンハイドレートの相平衡条件はこれまでに報告された相平衡条件とよく一致している。また、混合ガス中のメタン濃度が低くなるにしたがって、混合ガスハイドレートの相平衡条件が高温・低圧側にシフトしていることがわかる。このことは天然ガスハイドレートにエタンガスが含まれると、その混合ガスハイドレートが生成しやすくなることを示している。

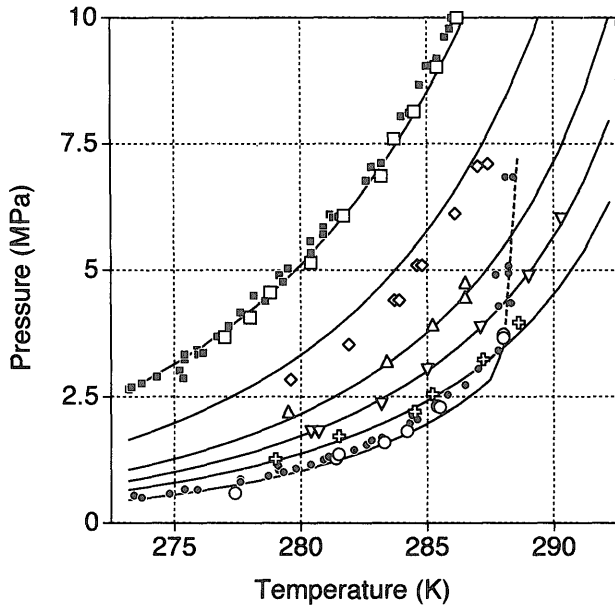
第4図には Sloan (1990) により提供された CSMHYD プログラムを用いて統計熱力学的手法により推定されたメタン-エタン混合ガスハイドレートの相平衡曲線も示す。Sloan (1990) は、van del Waals and Platteeuw (1959) によって提案された包接化合物の統計熱力学モデルをガスハイドレートに適用し、任意のガス組成における混合ガスハイドレートの相平衡条件を統計熱力学的に推定するための計算プログラム (CSMHYD) を開発した。本研究の合成実験から得られた結果を、CSMHYD プログラムにより計算した混合ガスハイドレートの相平衡条件の推定値と比較すると、混合ガス中のメタン濃度の低い (エタン濃度の高い) 場合はよく一致していることがわかった。しかし、91.3%メタン濃度の混合ガスハイドレートの相平衡条件の場合は、CSMHYD プログラムから予想された値は本研究で得られた実験値よりもやや低温側にずれている。また、CSMHYD プログラムから推定されたメタン-エタン混

合ガスハイドレートの相平衡曲線は、メタン濃度 90% 以上で行われた Deaton and Frost (1946) の実験結果とも一致しない。これより、混合ガス中のエタン濃度が低いときには Sloan (1990) の提案した CSMHYD プログラムから得られるメタン-エタン混合ガスハイドレートの相平衡条件の推定値は、誤差が大きく精確には算出できない可能性があるかと推測される。

ガスハイドレートの統計熱力学モデルを発展させれば、任意のガス組成の混合ガスハイドレートの相平衡条件を簡単に推測することができるが、それに使用されるパラメータのほとんどはガスハイドレートの合成実験のデータを近似するように設定されている。より精確な統計熱力学的手法によるガスハイドレート相平衡条件の計算プログラムの開発のためにも、基礎的な相平衡条件のデータをガスハイドレート合成実験によって蓄積していくことが重要であると考えられる。

### 5. 堆積物用ガスハイドレート合成実験装置の概要

これまで、数多くの天然ガスハイドレートの合成実験が行われ、たくさんの実験データが報告されてきたが、そのほとんどはガス-水の反応系で実験が行われたものであった。しかし、実際に海域から回収される天然ガスハイドレートは泥質~砂質の海洋堆積物の間隙中に生成している。ガスハイドレートが海洋堆積物等の多孔質媒体中に生成するとき、その相平衡条件が変化する可能性のあることが指摘されている。Handa and Stupin (1992) は、70 Å のシリカゲル中でメタンハイドレート

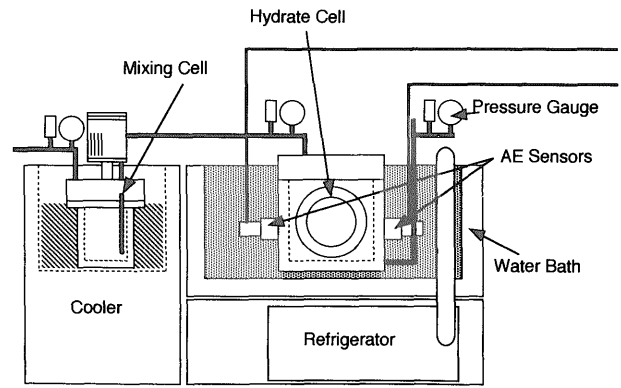


- methane
- ◇ 91.3% methane + 8.7% ethane
- △ 76.7% methane + 23.3% ethane
- ▽ 64.8% methane + 35.2% ethane
- ⊕ 47.5% methane + 52.5% ethane
- ethane
- methane (compiled by Sloan(1990))
- ethane (compiled by Sloan(1990))

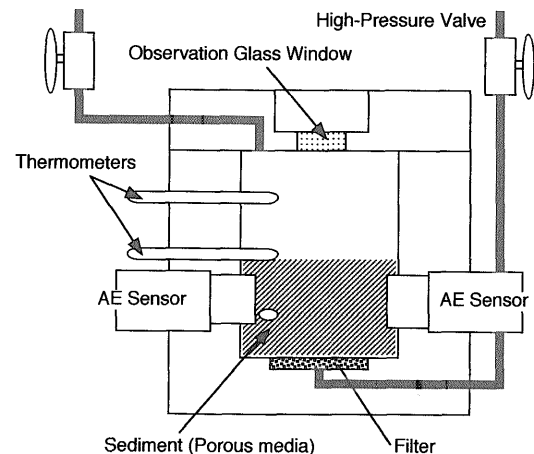
第4図 メタン-エタン混合ガスハイドレートの相平衡条件。実線は Sloan (1990) の CSMHYD プログラムから予想された相平衡条件。  
Fig. 4 Equilibrium conditions of methane-ethane mixed gas hydrate. Solid curves are calculated by CSMHYD program of Sloan (1990).

を生成し、ガスハイドレートの相平衡条件が低温・高圧側にシフトすること示した。これは間隙中では水の移動が制限され、水の活動度が低下したことが原因であると推測された。また、Cha *et al.* (1988) は、粘土鉱物を含むベントナイトや一部加水分解させたポリアクリルアミド (PHPA) と共存させて天然ガスハイドレートを生成し、その相平衡条件が変化することを示した。彼らは、ベントナイトや PHPA の物質の活性表面がガスハイドレートの生成過程に影響を与えたと推測した。これら堆積物等の固体物質と共存する天然ガスハイドレートの研究はほとんど研究されていないが、海洋堆積物中の天然ガスハイドレートの生成環境に影響を与えている可能性がある指摘されている (松本, 1996)。このような堆積物を用いた天然ガスハイドレートの研究を進めるため、我々は堆積物用ガスハイドレート合成実験装置を設計・試作したので、その概要を報告する。

堆積物用ガスハイドレート合成実験装置 (第5図) は、ガスハイドレートを合成させるための反応容器等の合成



第5図 堆積物用ガスハイドレート合成装置の概要。  
Fig. 5 Schematic diagram of the experimental apparatus for gas hydrate synthesis in porous media.



第6図 混合ガスハイドレート合成のための反応容器。  
Fig. 6 Hydrate cell for the synthesis of gas hydrate in porous media.

装置と、ガスハイドレートの音波速度を測定するための電子機器の二つの部分に分けられる。ガスハイドレートを合成するための反応容器は不凍液を入れた冷却槽の中に浸され、不凍液の温度制御によって反応容器内の温度を変化させることができる。反応容器の内容積は約 520 ml であり、海洋堆積物等の多孔質媒体を容器内に入れることができる (第6図)。また反応容器の上面と側面の計3カ所に耐圧ガラス窓が取り付けられており、反応容器内の様子を肉眼で観察することができる。ガスの導入部は上面と底面にあり、それぞれにデジタル圧力センサーが取り付けられており、圧力を測定することができる。底面の導入口には堆積物の拡散を防止するための焼結フィルターが取り付けられている。反応容器内の温度は、垂直に3カ所の熱電対で測定することができ、記録計に出力される。また、反応容器に多成分の混合ガスを導入できるように、ガス組成を調節するための混合容器

(mixing cell) を取り付けた。

ガスハイドレートの音波速度は、反応容器の側面に取り付けられた二つの振動子間の音波の伝播速度を測定することによって得られる。本装置の電子機器類は(株)エヌエフ回路製の音波測定システムを用いた。発信器で発生させた音波は増幅器によって増幅され反応容器の一方の振動子に伝えられる。音波は反応容器内のガスハイドレートや堆積物等の多孔質媒体を伝播し、もう片方の振動子に伝わる。この振動はAEセンサーによって電気信号に変換され、ディスクリミネイターを通して波形処理され、オシログラフに表示される。反応容器に取り付けられた振動子間を伝播する音波の時間を測定することによって、堆積物中のガスハイドレートの音波速度を測定することができる。

本装置を用いたガスハイドレートの合成実験は現在進行中であるが、これまでほとんど知られていなかった堆積物等の多孔質媒体中のガスハイドレートの化学的性質の解明に重要な役割を果たすと期待される。

## 6. ま と め

本研究では、混合ガスのガス組成が天然ガスハイドレートの相平衡条件に及ぼす影響を検討するため、メタンとエタンの混合ガスを用いてガスハイドレートを合成し、その相平衡条件の測定を行った。その結果、混合ガス中のメタン濃度が低くなるにしたがって混合ガスハイドレートの相平衡条件は高温・低圧側にシフトすることがわかった。本研究ではメタン-エタンの混合ガスを用いたが、今後はメタン-二酸化炭素さらには実際の天然ガスを用いたガスハイドレートの合成実験を行い、それぞれの相平衡条件の検討を行う予定である。また現在、統計熱力学的手法による天然ガスハイドレートの相平衡条件の推定法の改良を進めており、合成実験と統計熱力学モデルの両面から天然ガスハイドレートの相平衡条件の研究が発展していくことが期待される。

また、堆積物等の多孔質媒体を共存させてガスハイドレートを生成する堆積物用ガスハイドレート合成装置を設計・製作したので、その仕様を報告した。この実験装置は現在立ち上げ中であるが、海洋堆積物中の天然ガスハイドレートの生成環境等の化学的性質の解明に役立つと期待される。

## 文 献

- Brooks, J.M., Cox, H.B., Bryant, W.R., Kennicutt II, Mann, R.G. and McDonald, T.J. (1986) Association of gas hydrates and oil seepage in the Gulf of Mexico. *Org. Geochem.*, **10**, 221-234.
- Cha, S.B., Ouar, H., Wildeman, T.R. and Sloan, E. D. (1988) A third-surface effect on hydrate formation. *Jour. Phys. Chem.*, **92**, 6492-6494.
- Deaton, W.M. and Frost, E.M. (1946) Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipe lines. *U. S. Bureau of Mines Monograph 8*.
- Field, M.E. and Kvenvolden, K.A. (1985) Gas hydrates on the northern California continental margin. *Geology*, **13**, 517-520.
- Ginsburg, G.D., Kremlev, A.N., Grigor'ev, M.N., Larkin G.V., Pavlenkin A.D. and Saltykova N.A. (1990) Filtrogenic gas hydrates in the Black Sea (Twenty-first voyage of the research vessel Evpatoriya). *Geologiya i Geofizika (Soviet Geol. Geophys.)*, **31**, 8-16.
- Ginsburg, G.D., Guseynov, R.A., Dadashev, A.A., Ivanova, G.A., Kazantsev, S.A., Solov'yec, V.A., Telepnev, E.V., Askeri-Nasirov, R. Ye., Yesikov, A.D., Mal'tseva, V.I., Mashirov, Yu. G. and Shabayeva, I. Yu. (1992) Gas hydrates of the southern Caspian. *International Geology Review*, **34**, 765-782.
- Ginsburg, G.D., Soloviev, V.A., Cranston, R.E., Lorenson, T.D. and Kvenvolden, K.A. (1993) Gas hydrates from the continental slope, offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea. *Geo-Marine Lett.*, **13**, 41-48.
- Handa, Y.P. and Stupin, D. (1992) Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane hydrate and propane hydrate in 70-Å-radius silica gel pores., *Jour. Phys. Chem.*, **96**, 8599-8603.
- Kvenvolden, K.A. (1988) Methane hydrate — A major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chem. Geol.*, **71**, 41-51.
- Kvenvolden, K.A. and Barnard, L.A. (1983) Gas hydrates of the Blake Outer Ridge, Site 533, Deep Sea Drilling Project Leg 76. In Sheridan, R.E., Gradstein, F. *et al.*, ed., *Init. Repts. DSDP*, **76**, U.S. Govt. Printing Office, Washington D.C., 353-365.
- Kvenvolden, K.A. and Kastner, M. (1989) Gas hydrates of the Peruvian continental margin, In Suess, E., von Huene, R. *et al.*, ed., *Proc. ODP, Scientific Results*, **112**, Ocean Drilling Program, College Station, TX, 517-526.
- Kvenvolden, K.A. and MacDonald, T.J. (1985) Gas hydrates of the Middle America Trench,

- Deep Sea Drilling Project Leg 84. In von Huene, R., Aubouin, J. *et al.*, ed., *Init. Repts. DSDP*, 84, U.S. Govt. Printing Office, Washington D.C., 667-682.
- 前川竜男 (1997) 室内合成実験による天然ガスハイドレートの物理化学的性質の解明. 地質ニュース, 510, 18-24.
- Maekawa, T., Itoh, S., Sakata, S., Igari, S. and Imai, N. (1995) Pressure and temperature conditions for methane hydrate dissociation in sodium chloride solutions. *Geochem. Jour.*, 29, 325-329.
- 前川竜男・猪狩俊一郎・坂田 将・伊藤司郎・今井登 (1995) メタンハイドレートの合成と分解条件の測定. 地質調査所月報, 46, 425-431.
- 松本 良 (1996) 海底下に固体状のメタン, ガスハイドレートを探る—ODPLeg 164 の成果とメタンハイドレート研究の展望—. 月刊地球, 208, 633-639.
- McMullan, R. K. and Jeffrey, G. A. (1965) Polyhedral clathrate hydrates. IX. Structure of ethylene oxide hydrate. *Jour. Chem. Phys.*, 42, 2725-2737.
- Paull, C. K., Matsumoto, R., Wallace, P. J. and Shipboard Scientific Party (1996) Proceedings of the Ocean Drilling Program, *Initial Reports*, 163/164, Ocean Drilling Program, College Station, TX, 623p.
- Sloan, E. D. (1990) *Clathrate Hydrates of Natural Gases.*, Marcel Dekker, Inc., New York, 641 p.
- van del Waals, J. H. and Platteeuw, J. C. (1959) Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.*, 2, 1-57.

(受付: 1998年6月29日; 受理: 1998年7月17日)