



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	天然ガスハイドレート結晶構造に及ぼすガスの組成とその起源 : ロシア・バイカル湖の結晶構造Ⅱ型ハイドレートの例
Author(s)	八久保, 晶弘
Citation	低温科学, 71, 141-151
Issue Date	2013-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52367
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS71_017.pdf



天然ガスハイドレート結晶構造に及ぼす ガスの組成とその起源 —— ロシア・バイカル湖の結晶構造 II 型ハイドレートの例 ——

八久保晶弘¹⁾

2012 年 9 月 7 日受付, 2013 年 1 月 16 日受理

これまでに世界各地で発見されている天然ガスハイドレートの大半は結晶構造 I 型であるが, 天然ガス組成の多様性によって他の結晶構造をとる場合がある. 本稿では, ロシア・バイカル湖で採取された結晶構造 I 型・II 型が共存する天然ガスハイドレートの問題を中心に紹介し, 結晶構造を決定する重要な因子であるガス組成, およびその背後にある天然ガス起源について議論する.

Effect of gas composition and its origin on crystallographic structure of natural gas hydrate —— a case study of crystallographic structure II gas hydrate in Lake Baikal, Russia ——

Akihiro Hachikubo¹

Almost all natural gas hydrates discovered in the world belong to the crystallographic structure I, however, other structures also exist due to variety of gas composition. In this paper, I would like to introduce a case study of double-structure gas hydrates obtained in Lake Baikal, Russia. I also discuss the variety of gas composition that controls crystallographic structure of gas hydrates, and the origin of natural gases that affects to the molecular composition.

1. はじめに

海底・湖底堆積物中や永久凍土中などに存在する地球上の天然ガスハイドレートは, 将来のエネルギー資源として期待されると同時に, 温室効果ガスであるメタンを大量に包蔵していることから, 地球環境変動に関わる要因の一つとしても注目される. ガスハイドレートの諸物性は多くの研究者によって調べられてきたが, なかでも結晶構造の違いやその変化は, 水和数・ケージ占有率や解離熱などの諸物性に大きな影響を与える. 結晶構造については, これまでに I 型, II 型, H 型の 3 種類 (Sloan and Koh, 2007) が自然界で確認されている. これらは, 水分子の水素結合によって構成されるカゴ状の多面体の組み合わせが異なり, 例えば I 型は 12 面体 (5^{12}) と 14 面体 ($5^{12}6^2$), II 型は 12 面体 (5^{12}) と 16 面

体 ($5^{12}6^4$) それぞれの大小ケージからできている. H 型はさらにサイズの大きな 20 面体 ($5^{12}6^8$) を持ち, 大きなゲスト分子を包接することができる.

包接される天然ガスの起源とそのガス組成は様々である. 炭化水素を主成分とする可燃性天然ガスは, 生物起源ガスと非生物起源ガスに大別され, 前者の生物起源ガスはさらに微生物起源ガスと熱分解起源ガスの 2 種類に分けられる. 微生物起源ガスは, 古細菌に分類されるメタン生成菌が嫌気条件下で生成するメタンを主成分とし, CO_2 を水素で還元する経路と酢酸を分解する経路が知られている. これに対し, 熱分解起源ガスは堆積層深部の有機物が地熱によって熱分解 (クラッキング) して生ずるものであり, メタン以外にも炭素数の異なる炭化水素 (エタン, プロパン, ブタンなど) が含まれる. 後述するように, メタンに対する他の炭化水素成分の割合やそれらの炭素同位体比によって, ガス起源を推定することが可能である.

これまでに世界各地の海底堆積物中で見つかった天然ガスハイドレートのゲストガスの主成分はメタンである. その大半は CO_2 還元経路により生成した微生物

1) 北見工業大学環境・エネルギー研究推進センター

¹ Environmental and Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology, Kitami, Japan
e-mail: hachi@mail.kitami-it.ac.jp

起源メタンであり (Milkov, 2005), エタンやプロパンなどの他の炭化水素成分が極めて少ない。純粋なメタンハイドレートは結晶構造 I 型をとることから, これまでに見つかっている天然ガスハイドレートの結晶構造のほとんどは I 型であると言ってもよい。沖縄トラフの熱水域で発見された天然の CO₂ ハイドレート (Sakai et al., 1990) は, ゲストガスの主成分が例外的に CO₂ であり, メタンや硫化水素を僅かに含むと考えられるものの, そのガス組成からやはり結晶構造 I 型とみられる。

一方, 他の結晶構造については, グリーンランド氷床水中の空気ハイドレート (Shoji and Langway, 1982) やメキシコ湾の天然ガスハイドレート (Davidson et al., 1986) で結晶構造 II 型が発見されている。結晶構造 H 型は, メキシコ湾のハイドレート試料の解離ガス組成からその存在が示唆されていたが (Sassen and MacDonald, 1994), PXRD (粉末 X 線回折法) および NMR (核磁気共鳴) 分光法で直接的に確認されたのはカナダ・バンクーバー島沖の天然ガスハイドレートである (Lu et al., 2007)。酸素・窒素分子の分子径はメタンのそれよりも小さく, 空気ハイドレートが結晶構造 II 型をとるのは例外的であるが, 結晶構造 II 型や H 型の大ケージのサイズは I 型のそれよりも大きく, プロパンやブタン, さらに大きな炭化水素分子を包接する。例えば, メキシコ湾の II 型試料のゲストガスにはプロパンが 15% 近くも含まれ (Brooks et al., 1984), マルマラ海の II 型試料ではプロパンが約 19%, イソブタンが約 10% も含まれる (Bourry et al., 2009)。バンクーバー島沖の H 型試料ではメチルシクロペンタンやメチルシクロヘキサン等がゲストガスとなっている (Lu et al., 2007)。熱分解起源ガスはエタンやプロパン, ブタンを多く含み, メタンとこれらとの混合ガス系では平衡圧が大幅に下がり (Sloan and Koh, 2007), 安定化する。原油にまみれた天然ガスハイドレートが見つかる場合もあり (例えば Sassen and MacDonald, 1994; Sassen et al., 1999; Chapman et al., 2004; Khlystov et al., 2012), ペンタン, ヘキサン等の異性体が結晶に入り込む可能性がある。すなわち, 多様な天然ガス組成がガスハイドレートの結晶構造を決定し, 未知の組成の混合ガスハイドレートが今後さらに発見されるかもしれない。

結晶構造 I 型はホスト (水) 分子による大小 2 種類のケージで構成され, その数量比は 3:1 であり, メタンは I 型の大小ケージそれぞれに包接される。分子径のやや大きいエタンは, 数 100 MPa の高圧下で I 型の大小両ケージに包接されることが確認されているものの (Morita et al., 2000), 天然ガスハイドレートが存在する数 MPa~数 10 MPa 程度の圧力下では小ケージの占有率は極めて小さいとみられる。Udachin et al. (2002) によれば, 大小ケージの占有率はそれぞれ 1.0 と 0.058 であり, 分子径とケージサイズの大小関係 (Sloan and

Koh, 2007) から想像される通り, エタンはほぼ I 型の大ケージにのみ包接されるとみてよい。したがって, 純粋なメタンハイドレート・エタンハイドレートとも結晶構造 I 型をとるが, メタン・エタン混合ガス系ではある特定の混合比で結晶構造 II 型が出現する (Subramanian et al., 2000a; 2000b)。結晶構造 II 型は I 型と同様に大小 2 種類のケージで構成され, I 型と比較して大ケージはやや大きく, 小ケージは僅かに小さい。II 型の大小ケージの数量比は I 型とは逆転して 1:2 であり, エタンは小ケージに入りにくいために, 水和数・ケージ占有率や解離熱がメタン・エタン混合比に対して不連続に変化する (Uchida et al., 2002; Kida et al., 2007; 八久保ほか, 2009; Hachikubo et al., 2012)。このようなガス組成の違いによる結晶構造変化の例は, メタン・シクロプロパン混合ガス系でも起こることが知られており (Makino et al., 2005), 極めて興味深い現象であるが, これと同等のケースが自然界で見つかったことは注目に値する。

本稿では, ロシア・バイカル湖の湖底堆積物コア中に見つかったメタン・エタン混合ガス系のガスハイドレートに関する話題を中心にレビューし, 結晶構造 I 型・II 型が共存する特異な産状とその成因について焦点をあて, その背景に存在するバイカル湖の天然ガス起源の多様性について紹介する。

2. バイカル湖の表層型天然ガスハイドレートの探索

ロシア・シベリアに位置するバイカル湖は, 現在も幅が広がりつつある世界最深の地溝湖である (図 1)。そして, 天然ガスハイドレートの存在する淡水湖としては現在のところ, 唯一である。地形的には南湖盆, 中央湖盆, 北湖盆で構成され, 南湖盆と中央湖盆の間にはセレンガデルタによる堆積域, 中央湖盆と北湖盆の間にはオルホン島とアカデミシャンリッジ (湖嶺) が存在する。湖底には多数の泥火山や断層, 水・ガス湧出域, 地熱流量の特異点などがあり, シベリア・タイガの静かな神秘的湖という印象とは裏腹に, 地質活動が極めて活発である。

1997 年, Baikal Drilling Project により南湖盆の湖底面から 121 m 深・161 m 深の堆積物中にガスハイドレートが発見されて以来 (Kuz'min et al., 1998), 湖底面から僅か数 m までの深度に存在する表層型ガスハイドレートの産状が相次いで報告されている (Van Rensbergen et al., 2002; Matveeva et al., 2003; Klerkx et al., 2003; Khlystov, 2006; Hachikubo et al., 2010; Khlystov et al., 2012)。表層型ガスハイドレートは, 夏季には調査船から, 冬季には湖水上から長さ数 m の重力式コアラを用いて比較的容易に採取することができ, 時には

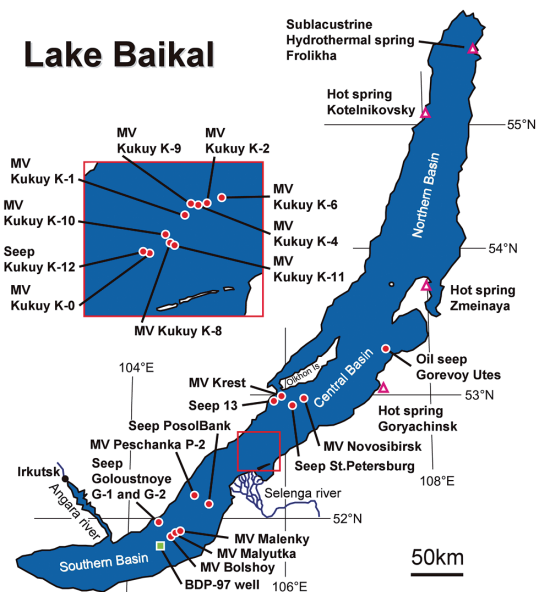


図1：バイカル湖の天然ガスハイドレート採取地点（赤丸）21ヶ所、および天然ガス湧出地点（ピンク三角）4ヶ所。地点情報はそれぞれ Khlystov et al (2012), Kalmychkov et al. (2006) による。緑四角は BDP-97 による深層掘削地点を示す。

Fig. 1: Distribution map of the 21 sites (red circles) where gas hydrates have been retrieved (location data: Khlystov et al., 2012) and 4 gas seep sites (pink triangles, location data: Kalmychkov et al., 2006) in Lake Baikal. The green square indicates the location of the BDP-97 borehole.

透明な結晶が観察できるほど新鮮な試料が得られる。

バイカル湖では近年、ロシア科学アカデミーシベリア支部陸水学研究所（イルクーツク）、ゲント大学（ベルギー）、北見工業大学などの国際共同研究によって表層型ガスハイドレートの調査が継続的に進められており、2011年までに南湖盆および中央湖盆の計21ヶ所で表層型ガスハイドレートが採取されている（Khlystov et al., 2012）。このうち、11ヶ所の発見は2010-2011年の最近の2年間に集中している。これらの成果は主として、水平分解能が20 m 平方、垂直分解能が1 m 以下のマルチビーム音響探査装置を用いた詳細な湖底地形図（Cuylaerts et al., 2012）によって、これまで分からなかったマウンドやポックマークなどの微細な特異点が多数明らかにされたことに起因している。ガスハイドレートの回収された地点の水深は、410 m（Goloustnoye G-2 ガス湧出域）から1402 m（St.Petersburg ガス湧出域）まで幅広く、またこうした地点では湖底から立ち上るガスフレア（ガス気泡の集合体）が魚群探知機で見つかることもある。今後も発見が続くものと期待されている。

3. バイカル湖の天然ガス起源の分類

天然ガスハイドレートの結晶構造に影響するガス組成

は、ガスがどのような起源であるか、ということと密接な関係がある。経験的には、嫌気環境下で有機物を微生物（メタン生成菌）が分解してできた微生物起源ガスはメタンに富み、メタン・エタン炭素同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ：標準物質である VPDB との差を千分率で表現する）が小さくなる（ $\delta^{13}\text{C}$ が -60‰ 以下）。一方、さらに深層の高温環境で有機物が熱分解してできた熱分解起源ガスはメタンに対するエタン・プロパン等の割合が高く、これらの $\delta^{13}\text{C}$ は元の有機物の値（ $\delta^{13}\text{C}$ が約 $-30\sim-20\text{‰}$ ）にいくらか近づく。そこで、天然ガス試料の炭化水素ガス組成比（ C_1/C_{2+} 、メタンに対するエタン以降の炭化水素ガスのモル比）とメタン $\delta^{13}\text{C}$ との関係をダイヤグラム化したもの（Bernard プロット）が、ガス起源の推定に広く利用されている（Bernard et al., 1976）。

図2はバイカル湖の天然ガスの文献値から代表的なものをピックアップし、Bernard プロットにまとめたものである。Kalmychkov et al. (2006) は、バイカル湖の各地で得られた天然ガス試料の C_1/C_{2+} とメタン $\delta^{13}\text{C}$ との関係をまとめ、微生物起源ガス（ $\text{C}_1/\text{C}_{2+} > 1000$, $\text{C}_1\delta^{13}\text{C} < -60\text{‰}$ ）、有機物の熱分解起源ガス（ $\text{C}_1/\text{C}_{2+} < 100$, $\text{C}_1\delta^{13}\text{C} > -55\text{‰}$ ）、両者間の混合ガス、およびマントル起源・マグマ起源とも言うべき非生物起源ガス（ $\text{C}_1/\text{C}_{2+} > 1000$, $\text{C}_1\delta^{13}\text{C} < -30\text{‰}$ ）に分類した。中央湖盆と南湖盆の間にはセレンガ川が作り出した巨大なデルタ地帯とその堆積物が存在し、典型的な微生物起源ガスを包接したガスハイドレートが周辺域で得られている（Hachikubo et al., 2010）。また、中央湖盆では熱分解起源ガスがハイドレートに含まれ、エタン濃度が増加することで後述する結晶構造II型出現の遠因となっている。図2の縦軸は対数となっているため、微生物起源ガスと熱分解起源ガスとの混合ラインは下に凸のカーブを描く。非生物起源ガスは無機炭素化合物からの化学反応（例えばフィッシャー・トロプシュ型反応）によって生成すると考えられ、メタン $\delta^{13}\text{C}$ の大きいことが特徴である。堆積物のほとんどない海底熱水系、ないしある種の火成岩・変成岩中にみられるガスが代表的であるが、バイカル湖はユーラシアプレートとアムールプレートの境界にあつて現在も広がりつつある、言わば地球の「裂け目」であることから、このようなガスが存在しても不思議ではない。非生物起源ガスを包接したガスハイドレートとしては、沖縄トラフの伊是名海穴熱水域で見つかった CO_2 ハイドレートが挙げられ、ヘリウムの同位体比からマグマ起源の CO_2 であると考えられる（Sakai et al., 1990）。炭化水素系では未発見とは言え、バイカル湖北湖盆から中央湖盆にかけての湖岸の温泉域でメタン $\delta^{13}\text{C}$ の極端に大きなガスが湧出しており（Kalmychkov et al., 2006）、今後発見される可能性は十分高い。地球上でみられる、あらゆる起源の炭化水素ガ

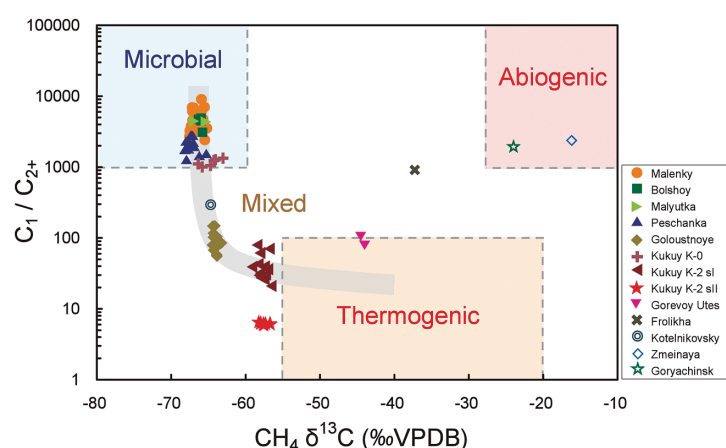


図2：バイカル湖天然ガスの Bernard プロット．Malenky, Bolshoy, Malyutka, Peschanka, Goloustnoye, Kukuy K-0, K-2 は各泥火山 (MV: mud volcano) ないしガス湧出域 (Seep) で産する天然ガスハイドレートの解離ガス (Hachikubo et al., 2010)．Gorevoy Utes はオイル湧出域で産する天然ガスハイドレートの解離ガス (Khlystov et al., 2007)．Frolikha, Kotelnikovsky, Zmeinaya, Goryachinsk は湖底ないし陸上の温泉域で産する天然ガス (Kalmychkov et al., 2006)．灰色の線は微生物起源ガス・熱分解起源ガス両者の混合線．

Fig. 2: Bernard plot for natural gas in Lake Baikal. Hydrate-bound gases (MV Malenky, MV Bolshoy, MV Malyutka, MV Peschanka, Seep Goloustnoye, MVs Kukuy K-0 and K-2, Oil seep Gorevoy Utes) and natural gas obtained at the hot springs (Frolikha, Kotelnikovsky, Zmeinaya, Goryachinsk), from the dataset available in the literature (Kalmychkov et al., 2006; Khlystov et al., 2007; Hachikubo et al., 2010). A line (light gray) shows the mixing line between microbial and thermogenic gases.

スが存在するバイカル湖の天然ガスの多様性には驚かされる．

4. バイカル湖の天然ガスハイドレートのゲストガス

南湖盆の Malenky 泥火山は、2000 年にバイカル湖で表層型ガスハイドレートが初めて採取された地点である (図 1)．Malenky のガスハイドレートは結晶構造 I 型であり (Takeya et al., 2005)，ゲストガス中の炭化水素ガス組成はメタンが 99.99% 以上、メタンの $\delta^{13}\text{C}$ は VPDB スケールで約 -66‰ 、エタンのそれは約 -39‰ であることから、微生物起源ガスに僅かに熱分解起源ガスが混入したものと判断される (Hachikubo et al., 2010)．近隣の泥火山 (Bolshoy, Malyutka) で得られたガスハイドレートのゲストガスもほぼ同様のガス組成・安定同位体比であり、メタン主体のいわゆるメタンハイドレートである．

バイカル湖の天然ガスハイドレートのゲストガスは、Malenky 泥火山の試料と同様、メタンを主体とした微生物起源ガスである場合が多く、これにエタンを含む熱分解起源ガスの混入した混合ガスが幾つかの地点で見られる．図 3 はメタン・エタンの $\delta^{13}\text{C}$ をそれぞれ両軸にとったグラフであり (Milkov, 2005)，図 2 と同様に文献値をプロットした．微生物起源ガスと比較して、熱分

解起源ガスはエタンを桁違いに多く含むことから、微生物起源ガス・熱分解起源ガスの混合ラインは図のように L 字型となる．南湖盆の Peschanka P-2 泥火山ではメタン・エタンともに $\delta^{13}\text{C}$ が -60‰ 以下であり、微生物起源ガスの端成分とみられる．同じ南湖盆の Malenky, Bolshoy, Malyutka 泥火山では熱分解起源ガスは僅かに混入し、その混入割合は南湖盆東岸の Goloustnoye ガス湧出域、中央湖盆の Kukuy K-2 泥火山の順に急激に増加する．中央湖盆北部に位置する Gorevoy Utes オイル湧出域ではその名の通り、湖底から原油が滲み出ている様子が MIR 潜水艇による潜水調査で確認されている (Khlystov et al., 2012)．メタン・エタンの $\delta^{13}\text{C}$ はそれぞれ約 -44‰ 、約 -23‰ であり (Khlystov et al., 2007)，バイカル湖における熱分解起源ガスの端成分である．Gorevoy Utes で得られた湖底堆積物コア中のガスハイドレートにも原油が混じっているため、当初は結晶構造 II 型や H 型の存在が期待された．しかしながら、Khlystov et al. (2012) によれば結晶構造は I 型であり、 C_1/C_2 比は 584 であることから、メタン・エタン系としてみてもエタン組成は II 型を作るほど高くない．Gorevoy Utes でなぜエタン以降の炭化水素が少ないのか、については今後解明すべき疑問の一つとして残されている．

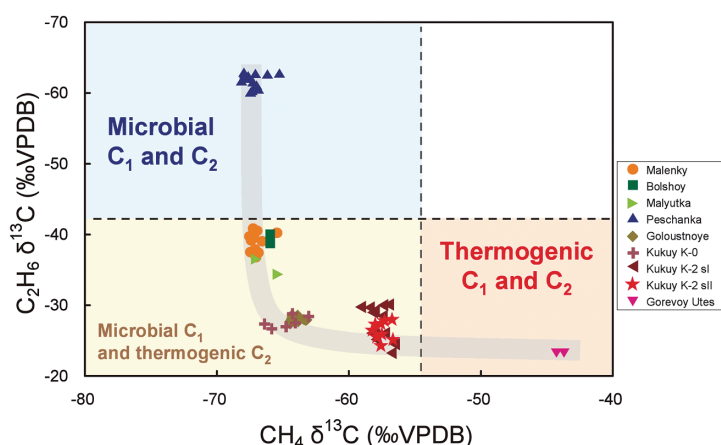


図3：バイカル湖ハイドレート解離ガスのメタン $\delta^{13}\text{C}$ とエタン $\delta^{13}\text{C}$ との関係。起源の分類は Milkov (2005) に基づく。データセットは Khlystov et al. (2007) および Hachikubo et al. (2010)。灰色の線は微生物起源ガス・熱分解起源ガス両者の混合線。

Fig. 3: Relation between $\delta^{13}\text{C}$ of methane and ethane, based on the classification of Milkov (2005), from the dataset available in the literature (Khlystov et al., 2007; Hachikubo et al., 2010). A line (light gray) shows the mixing line between microbial and thermogenic gases.

5. バイカル湖における結晶構造Ⅱ型の発見とその成因に関する議論

2005年に中央湖盆の Kukuy K-2 泥火山で得られた表層型ガスハイドレート (Khlystov, 2006) は、後に極めて特異な産状であることが判明した。堆積物コア中のガスハイドレートの上層は直径数 mm の粒状の結晶の集合体であり、下層は層状ないし塊状の結晶である (図4)。ゲストガス中のエタン組成は上層で 13.4%，下層で約 2.6% であり (Kalmychikov et al., 2006)，前述の Subramanian ほかの結果に照らし合わせれば、上層は結晶構造Ⅱ型であると推定された。その後、NMR (Kida et al., 2006; 2009) によって上層・下層の結晶構造がそれぞれⅡ型・Ⅰ型であることが証明され、その後の PXR (Manakov et al., 2007) およびラマン (Hachikubo et al., 2012) の測定結果もこれを裏付けている。このような、同一の堆積物コア中に異なる結晶構造・ガス組成のハイドレートが共存している産状はバイカル湖では決して稀ではなく、Kukuy K-2 泥火山で少なくとも 11 コア、その他にも Kukuy K-4・K-10 の両泥火山、さらに遠く離れた南湖盆の PosolBank シープ (ガス湧出域) で相次いで見つかったことから (Khlystov et al., 2012)，何らかの普遍的な生成機構が存在すると考えられる。

上層のⅡ型と下層のⅠ型のどちらが先に生成したのか、については以下の2つのモデルが提出されている。Hachikubo et al. (2009) は、上層のⅡ型ハイドレートが先に生成し、のちに下層のⅠ型ハイドレートが生成した、との仮説を提示した (図5)。メタン・エタン混合ガス系ではエタン組成が大きいほど平衡圧が低いと

同じ温度・間隙水溶存ガス分圧の下ではエタンに富む混合ガスハイドレートの核生成頻度が高く、かつ生成速度も速いはずである。堆積物下層からのガス供給については不明な点が多いものの、生成速度との兼ね合いで相対的に供給が追いつかない、すなわち間隙水中に取り残されたガスがエタンに乏しくなることで、エタン組成が約 14% のⅡ型ハイドレートの生成過程から、同数% 程度のⅠ型ハイドレートの生成過程に不連続に移行した、と考えられる。2006年に採取された 2006St2GC30 コアでは、Ⅱ型ハイドレートの下層に 1 m 以上の長さにあたるⅠ型ハイドレートの垂直構造が観察されており、ゲストガスのエタン組成は深さ方向に対して 3.2% から 1.4% に減少していた。図2からも分かるように、Ⅱ型ハイドレートの解離ガスの C_1/C_{2+} は約 6 で一定しているのに対し、Ⅰ型ハイドレートのそれは 13~80 とばらついていて、Ⅰ型のエタン濃度は幅が広いことを示している。また、メタン・エタンについてはガスハイドレート生成時のゲストガス安定同位体分別の存在が知られていて (Hachikubo et al., 2007)，ハイドレート相には $\text{CH}_3\text{D} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{D}$ が僅かながら取り込まれにくい傾向がある。Kukuy K-2 泥火山のⅡ型ハイドレートのエタン δD はⅠ型ハイドレートのそれと比較して 10~20 ‰程度小さく ($\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$ が少ない)、Ⅱ型ハイドレートから先に生成して軽いエタンを先にハイドレート相に固定し、後に生成したⅠ型ハイドレートには残りの重いエタンが濃集したと考えられる。

一方、Ⅰ型ハイドレートが先に生成し、後にその上層にⅡ型ハイドレートが生成した、とする Manakov et al. (2007) の仮説は、両者間のおおまかなガス組成の関係からみると妥当に思われる。エタン組成が 2~3% のⅠ

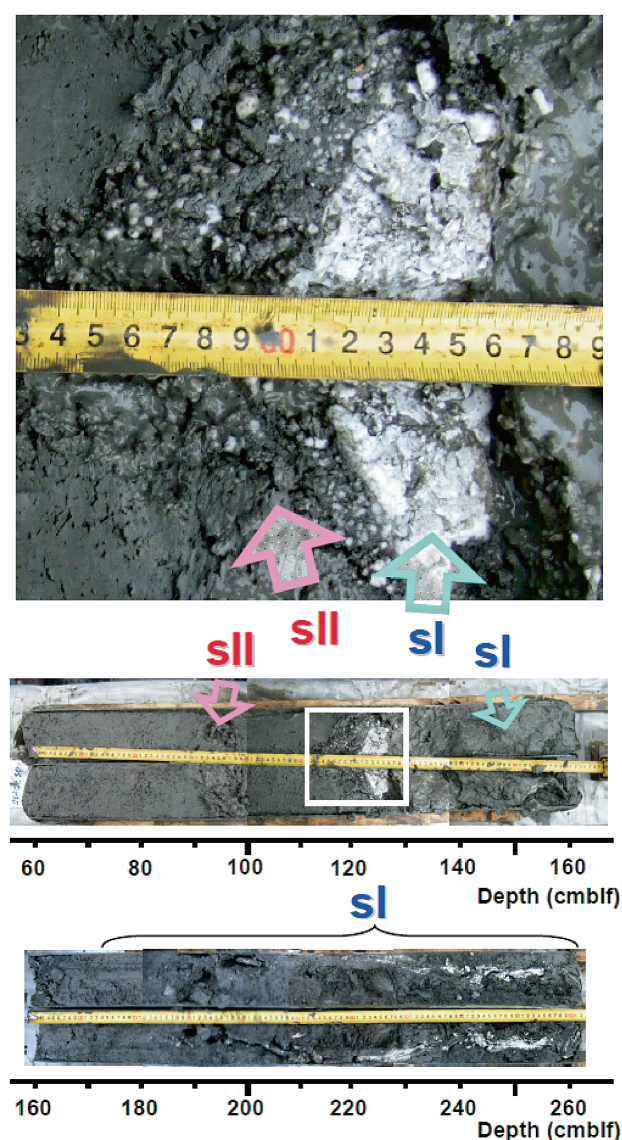


図4：バイカル湖中央湖盆 Kukuy K-2 泥火山で採取された 2006St2GC30 湖底表層堆積物コア。湖底より 95 cm 深および 120 cm 深付近に粒状の結晶構造 II 型ガスハイドレートが、その直下からは塊状ないし脈状の結晶構造 I 型ガスハイドレートが存在する。Hachikubo et al. (2009) の図を一部改変。cmlbf は cm below lake floor の略。

Fig. 4: Photo of a section of sublucstrine sediment core 2006St2GC30 recovered from the MV Kukuy K-2, Lake Baikal (Hachikubo et al., 2009). Granular sII gas hydrates locate at 95cmlbf and 120cmlbf. Massive or vein like sI gas hydrates locate under the layer of sII. cmlbf: cm below lake floor.

型ハイドレートの一部が何らかの理由で解離したとすると、その解離過程が急激であれば、エタン組成 2-3% の混合ガスが間隙水溶存ガスないしガス気泡となって周辺にそのまま放出される。このメタン・エタン混合ガスから新たにハイドレートが形成される際には、さらにエタンが濃縮されてエタン組成が 15% 近くに達すると予想される。Poort et al. (2012) は Kukuy K-2 泥火山周辺の熱流量測定を行ない、熱流量の複雑な空間分布が深部からの流体（水・ガス）とその流路を塞ぐガスハイドレート生成との相互作用によるものであると結論した。ガス

湧出がハイドレート生成によって妨げられれば別の湧出経路を作ると考えられ、ガス供給の乏しくなったハイドレートは解離し、エタンに富むハイドレートが二次的に生成した可能性がある。

なお、圧力条件は全く異なるが、熱量計を用いた室内実験で興味深い結果が得られている (Hachikubo et al., 2008)。メタン・エタン混合ガスハイドレート試料を人工的に生成し、93 K の真空状態から 0.15 K min^{-1} の昇温速度でこの試料を加温すると、オリジナルの混合ガスハイドレートが解離し終わる頃にもう一つの解離ピークが現れる (図 6)。熱流量データは吸熱方向を示し、解離ガス中のエタン濃度が急激に上がり、閉鎖系である試料容器内圧がさらに上昇することから、この現象はメタン・エタン混合ガスハイドレートの解離にともなう、さらにエタンリッチな混合ガスハイドレートの二次生成とその解離であると結論される。以上の室内実験は比較的低圧下での温度上昇によるものだが、10 MPa 程度の高圧下で溶存ガス濃度を下げることで同様の現象を確認できれば、Manakov 説を支持する有力な実験的証拠になりうる。

6. バイカル湖でメタン・エタン系がみられる理由

天然ガスを構成する炭化水素の中で結晶構造 II 型（大ケージ）に取り込まれる成分としては、プロパンやイソブタン、ノルマルブタンなどが考えられ（ただし、ノルマルブタンについては小ケージを占有するヘルプガスが必要）、結晶構造 II 型であると確認されているメキシコ湾やバンクーバー島沖、マルマラ海（Mazurenko et al., 2002）の両試料も典型的な熱分解起源のガス組成であり、結晶構造 II 型であると推定される。実際にハイドレートのケージに入っているかどうかは疑問が残るが、イソペンタン、ノルマルペンタンの報告もある。詳細については、2005 年頃までの天然ガスハイドレートのガス情報に関する文献を網羅した Milkov のレビューを参照されたい (Milkov, 2005)。

しかしながら、バイカル湖でこれまでに発見されている結晶構造 II 型のガスハイドレートは例外なく、エタン組成が 13-15% 程度で残りのほとんどはメタン、言わばメタン・エタン混合ガスハイドレートである。Kukuy K-2 泥火山の II 型ハイドレートの解離ガスに含まれるプロパンは 300 ppm 以下であり (Hachikubo et al., 2010)、エタンと比較するとわずかに 500 分の 1 に満たず、ブタン以降はさらに少ないとみられる。メタン $\delta^{13}\text{C}$ は約 -58 ‰、エタン $\delta^{13}\text{C}$ は約 -27 ‰であり、前述の

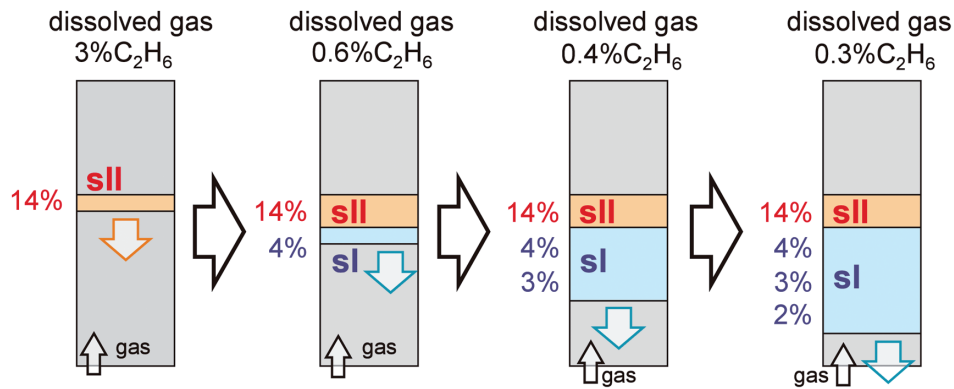


図5：バイカル湖中央湖盆 Kukuy K-2 泥火山の結晶構造 I 型・II 型が共存するガスハイドレートに関する生成モデル (Hachikubo et al., 2009). エタン組成 3% の間隙水溶存ガスから結晶構造 II 型ガスハイドレート (エタン組成 14%) の核生成が起き、低い平衡圧のため急激に成長が進み、間隙水溶存ガスのエタン組成は II 型を生成する下限である 0.6–0.8% (Subramanian et al., 2000b) まで低下する。その後、結晶構造 I 型ガスハイドレート (エタン組成 4%) が成長し始め、比較的高い平衡圧のためゆっくりと成長する。エタンはハイドレート相に固定されやすいため、間隙水溶存ガスおよび結晶構造 I 型ガスハイドレートのエタン組成はともに次第に減少していき、I 型のエタン組成は結果的に II 型よりも広い範囲にわたる (図 2)。

Fig. 5 : Schematic model of the formation process of double structure gas hydrates in Kukuy K-2 mud volcano, Lake Baikal (Hachikubo et al., 2009). Nucleation of sII hydrate (14% C_2) occurred from dissolved gas in pore water (3% C_2) due to low equilibrium pressure. The C_2 concentration of dissolved gas was hereby reduced below the critical concentration of 0.6–0.8% C_2 to form sII hydrates (Subramanian et al., 2000b). As a result, sI hydrate (4% C_2) started to form, but this time more slowly due to the rather high equilibrium pressure. Because both C_2 concentrations of sI hydrate and dissolved gas decreased due to the preferential consumption of C_2 into hydrate phase, the range of C_2 compositions in sI hydrate became larger than those in sII hydrate as shown in Fig. 2.

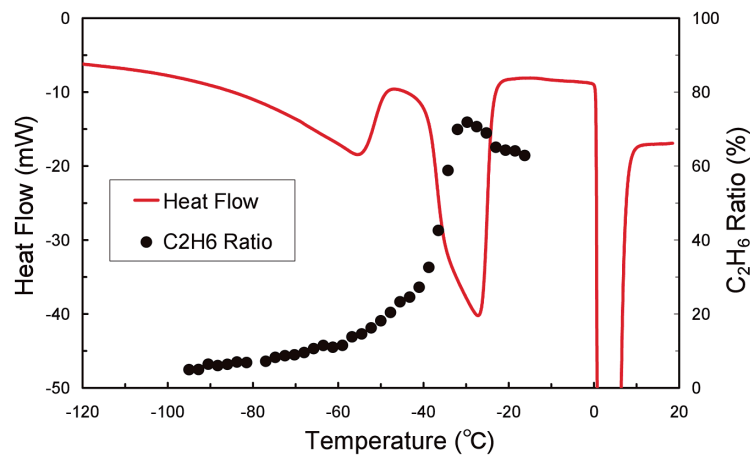


図6：熱量計を用いて測定された、人工メタン・エタン混合ガスハイドレート (エタン組成 41.3%) の解離過程 (Hachikubo et al., 2008). 縦軸 (heat flow) は負方向に試料の吸熱を表す。−180°C から室温まで、 $0.15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で試料の温度制御を行なった。バルクの試料のエタン組成が 41.3% であるにもかかわらず、最初に解離して出てきたガスはメタンに富み、解離ガスのエタン組成は温度とともに増加する。ガスハイドレートの最初の解離ピークではエタン組成が 5–20% であるが、二次ピーク出現とともに 70% 近くまで急激に増加する。

Fig. 6 : Heat flow and C_2 concentration changes plotted against temperature (Hachikubo et al., 2008). Dissociation process of synthetic mixed-gas (composition: 58.7% C_1 and 41.3% C_2) hydrate was observed by using a calorimeter. Temperature of the sample was controlled from -180°C to room temperature at a rate of $0.15^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Although the C_2 concentration for total dissociation gas must be 41.3% C_2 , C_1 -rich gas first generated and the C_2 concentration of the dissociated gas increased with temperature. In the first peak of dissociation the C_2 concentration increased gradually from 5% C_2 to 20% C_2 , and then rapidly increased and reached to 70% C_2 in the second peak of dissociation.

Malenky 泥火山のガスと比較すると、微生物起源ガスに対する熱分解起源ガスの混入割合はかなり高く、エタンはほぼ全量が熱分解起源である。それでは、元々存在したはずの熱分解起源プロパンがどこに消えてしまったのか、謎が残る。Kalmychkov et al. (2011) は、中央湖盆の Novosibirsk, Kukuy K-1, K-8, K-10 の各泥火山のハイドレート解離ガス中に含まれるプロパンの $\delta^{13}\text{C}$ が極端に大きく、結晶構造 II 型の存在する K-10 泥火山では +8% にも達することを指摘し、微生物による軽いプロパン分子の選択的分解 (biodegradation) が原因であると推定している。このような例は日本国内の天然ガス田でも見受けられ (早稲田ほか, 2002), プロパン等を選択的に酸化分解する微生物の存在が指摘されている。嫌気的環境下において、メタン生成菌の活動と同時に別の微生物によって炭化水素が酸化分解されるのであれば、その酸化剤は一体何であるのか、嫌気条件での酸化とはどのようなものであるのか、疑問の種は尽きない。微生物学的視点からの研究の進展が待たれる。

関連して、プロパンだけでなくエタンすら数 100 ppm しか存在しないにもかかわらず、ハイドレート解離ガスのメタン・エタン $\delta^{13}\text{C}$ が典型的な熱分解起源ガスの領域にある例として、日本海上越沖 (門澤ほか, 2006; 松本ほか, 2009; Hachikubo et al., 2011), ガテマラ沖中央アメリカ海溝 (Kvenvolden and McDonald, 1985) の 2 つが挙げられる。熱分解起源ガス成分のうち、メタンに対してプロパンだけでなくエタンも極端に少なくなっている理由として、熱分解起源ガスが海底堆積物深部から上昇する際に分別が起こり、分子量の小さいメタンのみが選択的に海底表層まで到達している可能性 (Lorenson et al., 1999), エタン以上の炭化水素ガスが地層中の吸着作用によりトラップされるジオクロマト効果の存在 (早稲田・岩野, 2007), 比較的高温の海底堆積物深部においてエタンリッチなハイドレートとして固定されている可能性 (松本ほか, 2009), などいろいろ考えられているが、確固たる結論は出ていない。八久保ほか (2012) は、日本海上越沖の天然ガスハイドレート採取地点付近にて長さ約 40 m の堆積物コアのガス分析を実施しているが、下層に向かってエタン・プロパンが増加している証拠は得られていない。そもそも、堆積層深部でこれらが分離・固定され続ければ、地底はエタン・プロパン (のハイドレート?) でいつか溢れかえることになる。我々は、上記のような何らかの過程でエタン・プロパンがトラップされ始めた、非定常状態の瞬間を見ているのであろうか?

一方で、レイリー分別蒸留の例で明らかなように、同位体分別過程における安定同位体比の値自体は相対的に変化しうするため、同位体比の絶対値のみでガス起源を断定することに警鐘を鳴らす向きもある。Pohlman et al. (2009) によれば、パンクーバー島沖の深層掘削 (IODP

Expedition 311) で得られた炭素同位体比約 -40 ‰ のメタンは熱分解起源ではなく、炭素同位体比の極端に大きい CO_2 から微生物による CO_2 還元によって作られたもの、と結論づけている。微生物が CO_2 から $\delta^{13}\text{C}$ の小さいメタンを作り続けられれば、残り物の CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ は相対的に大きくなっていく。つまり、これまではメタン $\delta^{13}\text{C}$ から熱分解起源と結論されたケースでも、エタンやプロパンが少なく、原材料の関係でたまたまメタン $\delta^{13}\text{C}$ が大きい、そういった微生物起源ガスである可能性も慎重に検討しなければならない。このように、結晶構造 II 型や H 型を作る原因となるような、熱分解起源ガス中の大きな炭化水素分子の行方は今後の大きな研究課題であるが、安定同位体比そのものの解釈については今後とも十分注意を払う必要があり、結論が大きく変わるかもしれない。

7. おわりに

「地の底、海の果てには何があるか分からない」、とは中谷宇吉郎の言葉である。バイカル湖の底にこれほど多様な種類・起源の天然ガスが存在し、これらが複雑に入り交じりつつ、湖底堆積物中に結晶構造の異なる天然ガスハイドレートを生成している事実は驚くべきことである。ガスハイドレートの材料である天然ガスに関しては、堆積物中のガス生成・変質過程において不明な点が多く、どうやら微生物プロセスが解明の鍵を握っているものと思われる。海底・湖底の「雪氷」である天然ガスハイドレートが、物理学・化学・地質学だけでなく生物学も合わせて総合的に解明すべき研究対象であることを強調したい。

謝辞

本稿をまとめるにあたり、調査船 G. Yu. Vereshchagin 号の乗組員、乗船研究者・学生の皆様にはお世話になりました。低温科学特集号「氷の物理と化学研究の新展開 (仮題)」に総説論文の執筆の機会を与えていただいた、北海道大学低温科学研究所の佐崎元氏、古川義純氏、および北海道大学大学院工学研究院の内田努氏に、この場を借りて篤く御礼申し上げます。

参考文献

- Bernard, B. B., J. M. Brooks, and W. M. Sackett (1976) Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**, 48-54.
- Bourry, C., B. Chazallon, J. L. Charlou, J. P. Donval, L. Ruffine, P. Henry, L. Geli, M. N. Çagatay, S. İnan, and M. Moreau (2009) Free gas and gas hydrates from the

- Sea of Marmara, Turkey. Chemical and structural characterization. *Chem. Geol.*, **264**, 197–206. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.03.007
- Brooks, J. M., M. C. Kennicutt II, R. R. Fay, T. J. McDonald, and R. Sassen (1984) Thermogenic gas hydrates in the Gulf of Mexico. *Science*, **225**, 409–411.
- Chapman, N. R., J. W. Pohlman, R. B. Coffin, J. P. Chanton, and L. Lapham (2004) Thermogenic gas hydrates in the northern Cascadia Margin. *EOS*, **85**, 361–365.
- Cuylaerts, M., L. Naudts, R. Casier, A. V. Khabuev, O. V. Belousov, E. E. Kononov, O. Khlystov, and M. De Batist (2012) Distribution and morphology of mud volcanoes and other fluid flow-related lake-bed structures in Lake Baikal, Russia. *Geo-Mar. Lett.*, **32**, 383–394, doi: 10.1007/s00367-012-0291-1
- Davidson, D. W., S. K. Garg, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, and W. F. Lawson (1986) Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 619–623.
- Ginsburg, G. D., and V. A. Soloviev (1998) *Submarine Gas Hydrates*. VNIIOkeangeologia, St. Petersburg, Russia, 216pp.
- Hachikubo, A., T. Kosaka, M. Kida, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, N. Takahashi, and H. Shoji (2007) Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases. *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L21502. doi:10.1029/2007GL030557
- Hachikubo, A., R. Nakagawa, D. Kubota, H. Sakagami, N. Takahashi, and H. Shoji (2008) Dissociation heat of mixed-gas hydrate composed of methane and ethane. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, 6–10 July, 2008, Vancouver, Canada. <http://hdl.handle.net/2429/2694>
- Hachikubo, A., O. Khlystov, A. Manakov, M. Kida, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, N. Takahashi, H. Shoji, G. Kalmychkov, and J. Poort (2009) Model of formation of double structure gas hydrates in Lake Baikal based on isotopic data. *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L18504. doi:10.1029/2009GL039805
- 八久保晶弘, 木田真人, 奥田充, 坂上寛敏, 庄子仁 (2009) メタン・エタンからなる混合ガスハイドレートの解離熱. 雪氷, **71**(5), 341–351.
- Hachikubo, A., O. Khlystov, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, Y. Nunokawa, S. Yamashita, N. Takahashi, H. Shoji, S. Nishio, M. Kida, T. Ebinuma, G. Kalmychkov, and J. Poort (2010) Molecular and isotopic characteristics of gas hydrate-bound hydrocarbons in southern and central Lake Baikal. *Geo-Mar. Lett.*, **30**(3/4), 321–329. doi:10.1007/s00367-010-0203-1
- Hachikubo, A., H. Tomaru, and R. Matsumoto (2011) Molecular and isotopic characteristics of hydrocarbons in sediments and gas hydrate at eastern margin of Japan Sea. *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*, 17–21 July, 2011, Edinburgh, UK. <http://www.pet.hw.ac.uk/icgh7/papers/icgh2011Final00014.pdf>
- Hachikubo, A., O. Khlystov, M. Kida, H. Sakagami, H. Minami, S. Yamashita, N. Takahashi, H. Shoji, G. Kalmychkov, and J. Poort (2012) Raman spectroscopic and calorimetric observations on natural gas hydrates with cubic structures I and II obtained from Lake Baikal. *Geo-Mar. Lett.*, **32**, 419–426, doi:10.1007/s00367-012-0285-z
- 八久保晶弘, 柳川勝紀, 戸丸仁, 松本良 (2012) 日本海東縁ガスハイドレート調査 (MD179) で得られた海底表層堆積物中の間隙水溶存ガス分析. 石油技術協会誌, **77**(4), 268–273.
- Kalmychkov, G. V., A. V. Egorov, M. I. Kuz'min, and O. M. Khlystov (2006) Genetic types of methane from Lake Baikal. *Dokl. Earth Sci.*, **411A**, 1462–1465.
- Kalmychkov, G. V., A. Hachikubo, A. V. Egorov, O. M. Khlystov, and T. M. Zemskaya (2011) Geochemical characteristics of Lake Baikal methane. *Proceedings of All-Russian Scientific Conference "Theoretical and practical aspects of studies of natural and artificial gas hydrates"*, Aug. 24–28, 2011, Yakutsk, Russia, 75–82.
- Khlystov, O. M. (2006) New findings of gas hydrates in the Baikal bottom sediments. *Russian Geol. Geophys.*, **47**, 979–981.
- Khlystov, O. M., A. G. Gorshkov, A. V. Egorov, T. I. Zemskaya, N. G. Granin, G. V. Kalmychkov, S. S. Vorob'eva, O. N. Pavlova, M. A. Yakup, M. M. Makarov, V. I. Moskvina, and M. A. Grachev (2007) Oil in the Lake of World Heritage. *Dokl. Earth Sci.*, **415**, No.5, 682–685. doi:10.1134/S1028334X07050042
- Khlystov, O., M. De Batist, H. Shoji, A. Hachikubo, S. Nishio, L. Naudts, J. Poort, A. Khabuev, O. Belousov, A. Manakov, and G. Kalmychkov (2012) Gas hydrate of Lake Baikal: Discovery and varieties. *J. Asian Earth Sci.*, in press. doi:10.1016/j.jseaes.2012.03.009
- Kida, M., O. Khlystov, T. Zemskaya, N. Takahashi, H. Minami, H. Sakagami, A. Krylov, A. Hachikubo, S. Yamashita, H. Shoji, J. Poort, and L. Naudts (2006) Co-existence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L24603. doi:10.1029/2006GL028296
- Kida, M., H. Sakagami, N. Takahashi, A. Hachikubo, H. Shoji, Y. Kamata, T. Ebinuma, H. Narita, and S. Takeya (2007) Estimation of gas composition and cage occupancies in CH₄-C₂H₆ hydrates by CP-MAS ¹³C NMR technique. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **50**(3), 132–138.
- Kida, M., A. Hachikubo, H. Sakagami, H. Minami, A. Krylov, S. Yamashita, N. Takahashi, H. Shoji, O. Khlystov, J. Poort, and H. Narita (2009) Natural gas hydrates with locally different cage occupancies and hydration numbers in Lake Baikal. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **10**, Q05003. doi:10.1029/2009GC002473
- Klerkx, J., T. I. Zemskaya, T. V. Matveeva, O. M. Khlystov, B. B. Namsaraev, O. P. Dagurova, L. P. Golobokova, S. S. Vorob'eva, T. P. Pogodaeva, N. G. Granin, G. V. Kalmychkov, V. A. Ponomarchuk, H.

- Shoji, L. L. Mazurenko, V. V. Kaulio, V. A. Solov'ev, and M. A. Grachev (2003) Methane hydrates in deep bottom sediments of Lake Baikal. *Dokl. Earth Sci.*, **393A**, 1342-1346.
- Kuz'min, M. I., G. V. Kalmychkov, V. F. Geletii, V. A. Gnilusha, A. V. Goreglyad, B. N. Khakhaev, L. A. Pevzner, T. Kawai, N. Yoshida, A. D. Duchkov, V. A. Ponomarchuk, A. E. Kontorovich, N. M. Bazhin, G. A. Makhov, Yu. A. Dyadin, F. A. Kuznetsov, E. G. Larionov, A. Yu. Manakov, B. S. Smolyakov, M. M. Mandel'baum, and N. K. Zheleznyakov (1998) The first find of gas-hydrates in the sedimentary rocks of lake Baikal. *Dokl. Earth. Sci.*, **362**, 1029-1031.
- Kvenvolden, K. A. and T. J. McDonald (1985) Gas hydrates of the Middle America Trench- Deep Sea Drilling Project Leg 84. In: von Huene, R., Aubouin, J. (Eds.), *Initial Reports of Deep Sea Drilling Project, 84*, US Washington, Government Printing Office, 667-682.
- Lorenson, T. D., M. J. Whiticar, A. Waseda, S. R. Dallimore, and T. S. Collett (1999) Gas composition and isotopic geochemistry of cuttings, core and gas hydrate from the JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well. *Geological Survey of Canada, Bulletin*, **544**, 143-163.
- Lu, H., Y. Seo, J. Lee, I. Moudrakovski, J. A. Ripmeester, N. R. Chapman, R. B. Coffin, G. Gardner, and J. Pohlman (2007) Complex gas hydrate from the Cascadia margin. *Nature*, **445**, 303-306. doi:10.1038/nature05463
- Makino, T., M. Tongu, T. Sugahara, and K. Ohgaki (2005) Hydrate structural transition depending on the composition of methane + cyclopropane mixed gas hydrate. *Fluid Phase Equilibria*, **233**, 129-133.
- Manakov, A. Y., O. M. Khlystov, and A. G. Ogienko (2007) Unusual coexistence of cubic structure I and II natural gas hydrates in the same core mined at the K-2 mud volcano (Lake Baikal). paper presented at International Conference on Gas Hydrate Studies, Limnol. Inst., Russ. Acad. of Sci., Irkutsk, Russia, 3-8 September, 2007.
- 松本良, 奥田義久, 蛭田明宏, 戸丸仁, 竹内瑛一, 山王梨紗, 鈴木麻希, 土永和博, 石田泰士, 石崎理, 武内里香, 小松原純子, A. F. Freire, 町山栄章, 青山千春, 上嶋正人, 弘松峰男, G. Snyder, 沼波秀樹, 佐藤幹夫, 的場保望, 中川洋, 角和善隆, 荻原成騎, 柳川勝則, 砂村倫成, 後藤忠則, 蘆海龍, 小林武志 (2009) 日本海東縁, 上越海盆の高メタンフラックス域におけるメタンハイドレートの成長と崩壊. *地学雑誌*, **118**(1), 43-71.
- Matveeva, T. V., L. L. Mazurenko, V. A. Soloviev, J. Klerkx, V. V. Kaulio, and E. M. Prasolov (2003) Gas hydrate accumulation in the subsurface sediments of Lake Baikal (Eastern Siberia). *Geo-Mar. Lett.*, **23**(3/4), 289-299. doi:10.1007/s00367-003-0144-7
- Mazurenko, L. L., V. A. Soloviev, I. Belenkaya, M. K. Ivanov, and L. M. Pinheiro (2002) Mud volcano gas hydrates in the Gulf of Cadiz. *Terra Nova*, **14**, 321-329.
- Milkov, A. V. (2005) Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: a revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings. *Org. Geochem.*, **36**, 681-702.
- 門澤伸昭, 金子光好, 大澤正博 (2006) 基礎試錐「佐渡南西沖」の掘削結果に基づいた佐渡～富山湾海域における石油システムの考察. *石油技術協会誌*, **71**(6), 618-627.
- Morita, K., S. Nakano, and K. Ohgaki (2000) Structure and stability of ethane hydrate crystal. *Fluid Phase Equilib.*, **169**, 167-175.
- Pohlman, J. W., M. Kaneko, V. B. Heuer, R. B. Coffin, and M. Whiticar (2009) Methane sources and production in the northern Cascadia margin gas hydrate system. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **287**, 504-512.
- Poort, J., O. M. Khlystov, L. Naudts, A. D. Duchkov, H. Shoji, S. Nishio, M. De Batist, A. Hachikubo, M. Kida, H. Minami, A. Y. Manakov, M. V. Kulikova, and A. A. Krylov (2012) Low thermal anomalies associated with double structure gas hydrates in K-2 mud volcano, Lake Baikal. *Geo-Mar. Lett.*, **32**, 407-417, doi:10.1007/s00367-012-0292-0
- Sakai, H., T. Gamo, E.-S. Kim, M. Tsutsumi, T. Tanaka, J. Ishibashi, H. Wakita, M. Yamano, and T. Oomori (1990) Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid-Okinawa Trough backarc basin. *Science*, **248**(4959), 1093-1096.
- Sassen, R., and I. R. MacDonald (1994) Evidence of structure H hydrate, Gulf of Mexico continental slope. *Org. Geochem.*, **22**, 1029-1032.
- Sassen, R., S. Joye, S. T. Sweet, D. A. DeFreitas, A. V. Milkov, and I. R. MacDonald (1999) Thermogenic gas hydrates and hydrocarbon gases in complex chemosynthetic communities, Gulf of Mexico continental slope. *Org. Geochem.*, **30**, 485-497.
- Shoji, H., and C. C. Langway (1982) Air hydrate inclusions in fresh ice core. *Nature*, **298**, 548-550.
- Sloan, E. D., and C. A. Koh (2007) Clathrate hydrates of natural gases. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Subramanian, S., R. A. Kini, S. F. Dec, and E. D. Sloan Jr. (2000a) Evidence of structure II hydrate formation from methane + ethane mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1981-1999.
- Subramanian, S., A. L. Ballard, R. A. Kini, S. F. Dec, and E. D. Sloan Jr. (2000b) Structural transitions in methane + ethane gas hydrates — part I: upper transition point and applications. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5763-5771.
- Takeya, S., T. Uchida, Y. Kamata, J. Nagao, M. Kida, H. Minami, H. Sakagami, A. Hachikubo, N. Takahashi, H. Shoji, O. Khlystov, M. Grachev, and V. Soloviev (2005) Lattice expansion of clathrate hydrates of methane mixtures and natural gas. *Angew. Chem.*, **117**, 7088-7091.
- Udachin, K. A., C. I. Ratcliffe, and J. A. Ripmeester (2002) Hydrate structure and composition from single crystal X-ray diffraction: examples of structure I, II and H hydrates. *Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates*, May 19-23, 2002, Yokohama, Japan, 604-607.
- Uchida, T., S. Takeya, Y. Kamata, I. Y. Ikeda, J. Nagao, T. Ebinuma, H. Narita, O. Zatsepina, and B. A. Buffett (2002) Spectroscopic observations and thermodynamic calculations on clathrate hydrates of mixed gas contain-

- ing methane and ethane: determination of structure, composition and cage occupancy. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12426–12431.
- Van Rensbergen, P., M. De Batist, J. Klerkx, R. Hus, J. Poort, M. Vanneste, N. Granin, O. Khlystov, and P. Krinitsky (2002) Sublacustrine mud volcanoes and methane seeps caused by dissociation of gas hydrates in Lake Baikal. *Geology*, **30**, 631–634.
- 早稲田周, 岩野裕継, 武田信從 (2002) 地球化学からみた天然ガスの成因と熟成度. 石油技術協会誌, **67**(1), 3–15.
- 早稲田周, 岩野裕継 (2007) ガス炭素同位体組成による貯留層評価. 石油技術協会誌, **72**(6), 585–593.