HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	クラスレート水和物の分解と氷の結晶成長 ： 自己保存現象のメカニズム
Author(s)	竹谷, 敏
Citation	低温科学, 71, 153-160
Issue Date	2013-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52368
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS71_018.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 71 （2013） 153-160

クラスレート水和物の分解と氷の結晶成長
── 自己保存現象のメカニズム ──

竹谷　敏

2012 年 9 月 25 日受付，2012 年 11 月 17 日受理

氷点下温度でのクラスレート水和物の分解は，分解によって放出される水分子の凝固により成長する氷膜により抑制されると考えられ，クラスレート水和物の自己保存性と呼ばれている．この現象は，分解時の温度・圧力履歴やゲスト分子の種類，さらには成長する氷の形態変化に依存することが明らかになってきた．本稿では，自己保存性に関する最近の研究を紹介するとともに，そのメカニズムについて考察する．

Dissociation of clathrate hydrates and ice growth
── Mechanism of self-preservation ──

Satoshi Takeya

Dissociation process of clathrate hydrates is considered to be depressed due to formation of ice layer caused by the hydrate dissociation, which is called self-preservation phenomena. Recently, it has been clarified that the phenomena is depend on thermal and pressure history and type of guest molecules. In this paper, recent studies on the self-preservation phenomena are summarized and the mechanism of self-preservation is discussed.

1．はじめに

クラスレート水和物（ガスハイドレート）は包接化合物の一種で，水分子がホストとなり，その水素結合ネットワークによって形成する多面体かご型構造（ケージ）中に，メタンや二酸化炭素などの分子（ゲスト）を包接する氷状の結晶である．高圧（～数 MPa）条件下，もしくは大気圧下においてはマイナス数十度以下の低温条件で，体積の約 100－170 倍ものガスを貯蔵することができる．ガスハイドレートはガスと水のみで構成される結晶のため環境に優しく，メタンを主成分とする天然ガスを包接する天然ガスハイドレートが新たな天然ガス資源として注目されている．また，ガス貯蔵・輸送媒体としての実用化に向けた研究も進められている．その結晶構造は，Ⅰ型（$Pm\,3\,n$），Ⅱ型（$Fd\,3\,m$），Ｈ型（$P\,6/mmm$）と呼ばれる 3 種類の結晶構造が良く知られており，水分子の 12 面体（5^{12}，$4^3 5^6 6^3$），14 面体（$5^{12}6^2$），16 面体（$5^{12}6^4$），20 面体（$5^{12}6^8$）の多面体ケージの組合せにより構成されている（Sloan & Koh, 2008）．

氷点下温度の大気圧下でガスハイドレートが分解すると，ゲスト分子は気相中に放出され水分子は氷へと変化するが，一部のガスハイドレートは分解せずに長期間保存される．ガスハイドレート粒子の外表面に氷膜が形成されることによりガスハイドレートの分解が抑制されるとの予想から，この現象はガスハイドレートの自己保存（self-preservation）と名付けられた（Yakushev & Istomin, 1992）．我々は，温度一定条件でのメタンハイドレートの分解実験を行い，195 K 以下の低温領域のメタンハイドレートの分解で，メタンハイドレートの分解表面に形成される氷膜中のメタンガスのガス拡散により分解速度が律速されるという，固体内拡散モデルを提案した（Takeya e al., 2001, Takeya e al., 2002）．Stern ら（2001）は，氷融点直下の特定温度領域においてメタンハイドレートの分解速度が極端に遅くなるという〝anomalous preservation〟を報告した．242 K－271 K の温度領域において生成条件圧力から大気圧まで急減圧した場合（減圧法），242 K 以下の低温領域に比べメタンハイドレートの分解速度が極端に遅くなるが，一方で，大気圧下でもメタンハイドレートが安定な 195 K 以下の低温から昇温によりメタンハイドレートを分解させた場合（昇温法），その分解速度は温度上昇に伴って単調に増加する．（図 1）

その後，我々の昇温実験（150～250 K）では，温度に依存して氷膜の形態が変化し，それに伴いメタンハイ

産業技術総合研究所　計測フロンティア研究部門

ドレートの分解速度が変化すること（Shimada et al., 2005），メタンハイドレートの分解速度は試料の粒径サイズに反比例することなどが明らかになった（Takeya et al., 2005）．Kuhs ら（2004）は，メタンハイドレート結晶から氷結晶へと変化する過程の中性子線回折法を用いたその場観察を行い，240 K 以下の温度では，メタンハイドレートの分解により立方晶氷（Ic）が形成され，Ic は 240 K 以上の温度で六方晶氷（Ih）に相転移することを明らかにした．一般に，Ic の結晶中には Ih の結晶中よりも多くの格子欠陥が含まれていることから，Kuhs らは，240 K 以下の温度では Ic 中の格子欠陥中をメタンガスが拡散することにより比較的早い分解が生じるのに対し，240 K 以上で Ic から Ih に相転移することにより氷膜中の格子欠陥が減り，ガス拡散が抑制され分解速度が遅くなると考えた．我々や Kuhs らの研究は，分解速度低下の原因は異なるものの，何れも固体内拡散モデルに応用可能な現象であった．しかし，Stern らにより報告された〝anomalous preservation〟は固体内拡散モデルで説明できるものではなく，この現象の理解のためには，更なるメカニズムの検討が必要とされていた（竹谷 2005）．

最近の研究から，氷点下温度でのガスハイドレートの分解のメカニズムに関し，ゲスト分子の種類や温度・圧力履歴とガスハイドレートの分解挙動との相関等，多くの新たな知見が得られてきた．ここでは，我々の研究の進展を中心に紹介するとともに，これまでに報告された研究成果に基づき，氷点下温度において発現するガスハイドレートの〝anomalous preservation〟のメカニズムを検討する．

2．ガスハイドレートの分解挙動

2.1 ガス種依存性

Handa（1986）は，キセノンハイドレート，クリプトンハイドレートの熱量測定実験により，氷点下温度でのガスハイドレートの分解過程で，ガスハイドレートの分解によって形成される氷により，ガスハイドレートの分解が抑制され，氷が融解して水になるまで一部のガスハイドレートが保存されることを示した．実験結果に基づき，氷中にガスハイドレートが保存された状態では，氷が圧力容器の働きをし，解離圧以下の大気圧下においてもガスハイドレートの分解が抑制されると考えられた．また，Hallbrucker & Mayer（1990）は，水蒸気蒸着法で生成したアモルファス氷から窒素，酸素，一酸化炭素，アルゴンハイドレートを生成し，形成されたガスハイドレートの一部は氷の融点近傍まで分解せずに保存されることを示した．

ガスハイドレートの分解挙動がゲスト分子の種類により違いがあることは，Stern らにより初めて示された．Stern ら（2003）は，メタンハイドレートの〝anomalous preservation〟が出現したのと同じ実験方法で，メタン＋エタン混合ガスハイドレートの分解実験を行った．メタン＋エタン混合ガスハイドレートは，解離圧がメタンハイドレートよりも低く，メタンハイドレートよりも安定で分解しにくいはずであるにも関わらず，（図 2）メタンハイドレートのような〝anomalous preservation〟現象は発現しなかった．Takeya & Ripmeester（2008）は，表 1 に示すような多くの種類の微粉末状のガスハイドレートに関し，常圧の乾燥窒素雰囲気下で，粉末 X 線回折法による昇温法での分解実験を行った．興味深いことに，解離圧が高い種類のガスハイド

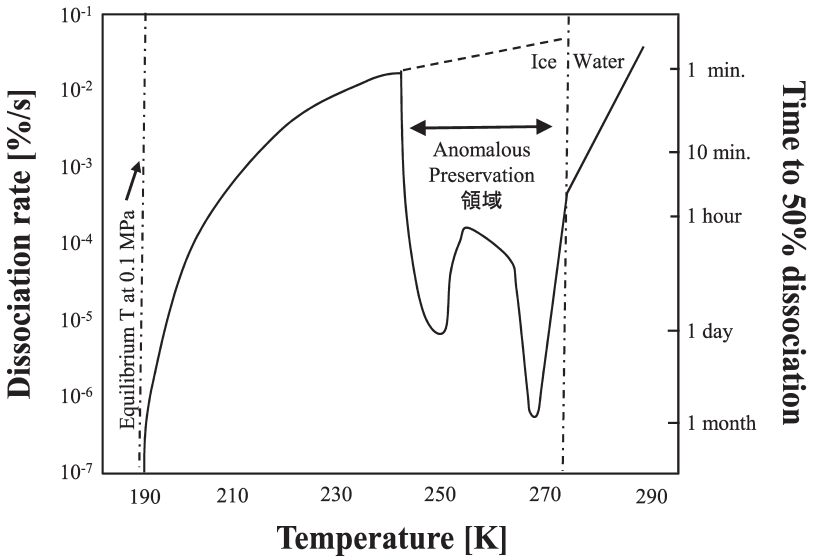

図 1：Stern らにより測定された常圧メタンガス雰囲気におけるメタンハイドレートの分解速度の温度依存性
242 K－271 K の温度領域がメタンハイドレートの〝Anomalous preservation〟領域（Stern et al., 2001 をもとに作成）

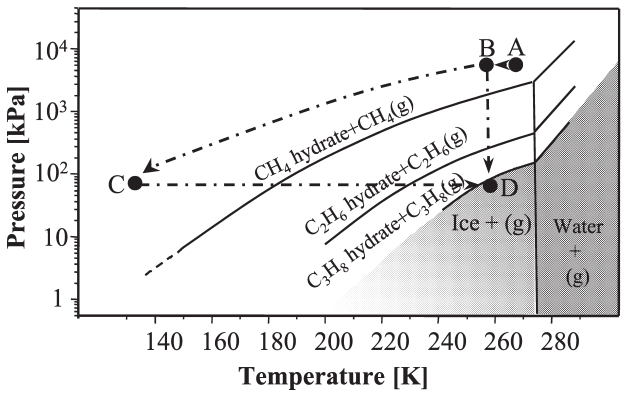

図2：メタン，エタン，プロパンハイドレートの相図
図中の灰色の部分は，ガスハイドレートが安定に存在しない領域を示している

レートは昇温過程で分解が抑制されるのに対し，解離圧が低い種類のガスハイドレートは200－220 K程度の低温温度領域ですぐに分解してしまうことが明らかになった．この結果は，ガスハイドレートの分解を抑制する要因は，熱力学的な安定性や結晶構造に依存するものではないことを示している．一方，メタンなどの分解速度が抑制されるガスハイドレートだけでなく，エタン，プロパンなどの容易に分解するガスハイドレートも同様に，200 K付近の温度領域での分解にともない氷Icが形成された．一般に，低温（130〜150 K）で水蒸気を凝結すると氷Ihではなく Icができる．ガスハイドレートから氷Icができる場合は，この温度領域よりも若干高温側であるものの，ガスハイドレートの分解に伴い，低温で水分子が凝結するために氷Icの生成が確認された（Takeya & Ripmeester, 2008）．もし，Kuhsらが考えたように氷Ic相からIh相への相転移により分解速度が遅くなるのであれば，全てのガスハイドレートにおいても〝anomalous preservation〟現象が観察されるはずである．従って，氷IcからIhへの転移は，240 K以上の温度で特異的に生じる〝anomalous preservation〟の直接の要因とは言えない．

2.2. 温度・圧力履歴依存性

Sternら（2003）は，クライオチャンバーを装備した走査型電子顕微鏡（SEM）で〝anomalous preservation〟を発現したメタンハイドレートを観察し，表面が非常に緻密な氷膜で覆われていることを報告した．Falenty & Kuhs（2009）は，様々な温度圧力条件下で分解した炭酸ガスハイドレート表面の様子をクライオSEMで観察するとともに，中性子線回折実験によるガスハイドレートの分解率との比較を行い，240 K以上の温度領域で自己保存された二酸化炭素ハイドレート表面は，分解初期に形成された氷の焼結により緻密な氷膜で覆われており，試料の切断面の観察により，氷膜の膜厚は僅か数 μm程度の場合もあることを明らかにした．

Takeya & Ripmeester（2010）は，高圧セルを設置したX線回折装置を用い，高純度のガスハイドレート試料を高圧セル中で生成し，高圧容器の中から試料を取り出すことなく，X線回折法によるガスハイドレートの分解実験を行った．図2においてA→B→Dの手順で温度圧力条件を変化させた場合（減圧法），エタンおよびプロパンハイドレートや，メタン＋エタン混合ガスハイド

表1：ガスハイドレートの自己保存性のガス種依存性
表中で，P_d は273 Kでのガスハイドレートの解離圧を示す．T_m，T_b はゲスト分子の融点，沸点，また，体積と最長径は，ゲスト分子のサイズを示す．表中で，自己保存性を示さないものは●，自己保存性を示すものは○で示している．ただし，CF_4 は自己保存性を200 K付近のみで示した．（Takeya & Ripmeester（2008）をもとに作成）

Guest	*Self-preservation*	P_d [*MPa*] *at 273 K*	*Structure*	T_m / T_b [*K*]	*Volume* [*Å*^{3}] / Max length [*Å*]
H_2S	●	0.1	sI	188 / 213	25.2 / 3.8
CH_3F	○	0.2	sI	131 / 195	33.5 / 4.7
CH_2F_2	●	0.2	sI	137 / 221	38.9 / 5.2
Xe	●	0.2	sI	161 / 165	42.2 / 2.2
C_3H_8	●	0.2	sII	85 / 231	62.4 / 6.7
CHF_3	●	0.3	sI	118 / 191	42.9 / 5.2
C_2H_6	●	0.5	sI	90 / 185	45.6 / 5.6
CO_2	○	1.2	sI	195 (Sublimation)	33.3 / 5.4
Kr	○	1.5	sII	116 / 120	34.5 / 2.0
CH_4	○	2.5	sI	91 / 112	28.6 / 4.3
CF_4	Δ	4.2	sI	89 / 145	49.4 / 5.3
Ar	○	10.5	sII	84 / 87	27.8 / 1.9
O_2	○	11.9	sII	55 / 90	20.6 / 3.9
N_2	○	15.9	sII	63 / 77	21.7 / 3.9

レートではメタンハイドレートのような〝anomalous preservation〟現象は観測されなかった．一方，メタンハイドレートが減圧法で〝anomalous preservation〟現象が発現する際，メタンハイドレートの分解に伴い，氷融点直下の温度域では，氷のベーサル面（002）が優先的に広がっていくことが明らかになった．（図３）さらに，氷融点直下の 270.5 K で減圧法により分解が抑制されたメタンハイドレート表面の氷膜の厚さは，僅か 100 μm 程度以下であることが斜入射Ｘ線回折測定により分かった．一方，エタンやプロパンハイドレート，メタン＋エタン混合ガスハイドレートでは，熱力学的な安定性はメタンハイドレートよりも高いのにもかかわらず，大気圧まで減圧すると，すぐに分解し氷へと変化した．また，メタンハイドレートの場合のような異方的な成長は観察されなかった．以上の結果から，ガスハイドレートの分解に伴い成長する氷の形態が，ガスハイドレートのガス種によって変化するということ，この時，減圧法によりガスハイドレートの分解を抑制するためには，僅か 100 μm 程度以下の氷膜で十分であることが分かった．

ここで，氷融点直下の気相における氷（雪）の成長や形態変化について考えてみる．単結晶氷（雪）の晶癖変化は中谷ダイヤグラム（中谷 1938），その後の小林ダイヤグラム（Kobayashi, 1961）として，氷の晶癖が温度と氷に対する水蒸気の過飽和度で分類されている．低過飽和状態では，273 K～269 K では六角板状に成長し，269 K～263 K では細長い六角柱状，263 K～251 K では再び六角板状，251 K 以下では再び六角柱状となる．過飽和度が増大するにつれ，氷結晶の角等が優先的に伸び始め，樹枝状結晶などが出現する．では，Takeya & Ripmeester（2010）の実験結果と氷の晶癖変化とをあわせて考えると，メタンハイドレートの場合は，メタンハイドレートの分解速度が小さく，ガスハイドレートから気相への水分子の供給は少ないので低過飽和度での氷成長と考えられる．また，エタン，プロパンハイドレートの場合は分解速度が大きいため，高過飽和度での氷成長と考えられる．実際，分解速度が大きければ，ガスハイドレート結晶から水分子が放出される量が多くなり，樹枝状結晶のような結晶が成長しやすくなるということと，エタン等のガスハイドレートの粉末Ｘ線氷回折の結果が異方性を示していないことは矛盾しない．また，メタンハイドレートの場合，氷のベーサル面が卓越している．これは，メタンハイドレートの分解表面に沿って，氷のベーサル面が卓越した六角板状結晶が成長している

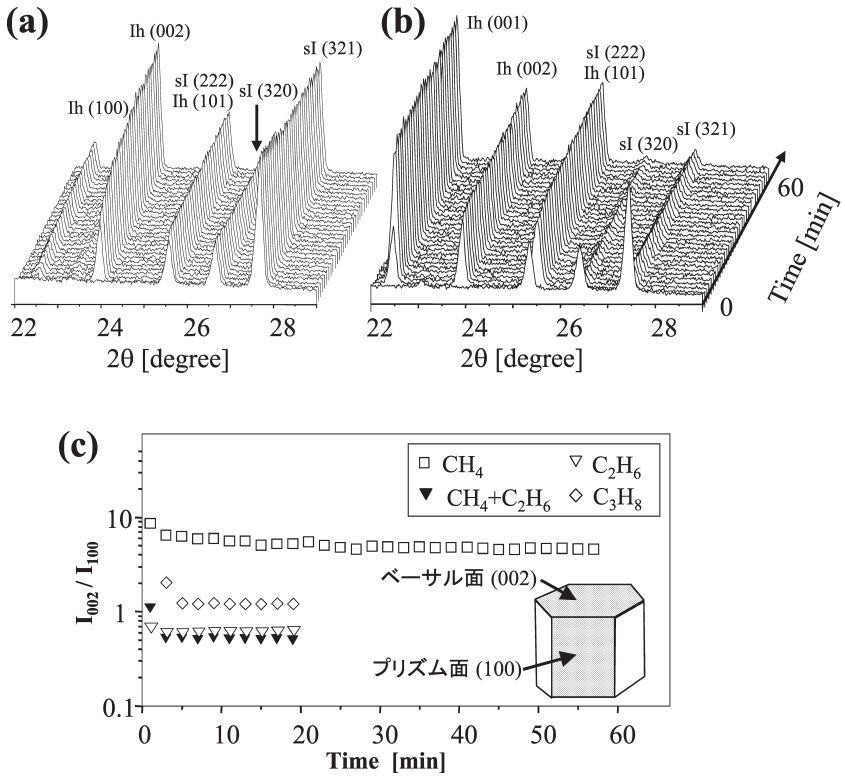

図３：ガスハイドレート結晶から氷結晶へと変化する過程の時分割Ｘ線回折プロファイル
(a)メタンハイドレート (b)メタン＋エタン混合ガスハイドレート（CH_4：C_2H_6＝42.5：57.5）
268 K，窒素雰囲気の常圧での 2 分毎の測定，図中の数字は結晶（氷：Ih およびⅠ型ハイドレート：sI）の面指数

ことを示唆している．実際，ガスハイドレートの分解は吸熱反応であり，ガスハイドレートの分解に伴い，その試料温度は局所的に温度低下することが知られていることから，メタンハイドレートの分解表面に沿って，六角板状の氷結晶が成長していくと考えられる．

一方，Melinkov らは，メタンハイドレート（Melinkov et al., 2009），プロパンハイドレート（Melinkov et al., 2007）の氷融点直下温度での分解に伴い，はじめは過冷却水が生じ，その後は過冷却水が凍結して氷になることを光学顕微鏡観察により明らかにした．その後，Ohno らはエタンハイドレートに関しても，顕微鏡と Raman 分光測定から同様の現象を明らかにした（Ohno et al., 2011）．今までのところ，氷のベーサル面の優先的な成長と過冷却水の形成との関連は明らかにはなっていない．しかし，これらの現象により，分解せずに残っているガスハイドレートを緻密な氷膜が覆い，融点直下の温度においてもガスハイドレートは保存されると考えている．

3．非破壊内部構造観察

ガスハイドレートの分解メカニズムを理解するうえで，分解過程におけるガスハイドレートとその分解により形成される氷の三次元分布を把握することは非常に有効である．例えば，X線は物質透過性に優れ，物質内部を非破壊でイメージングすることができるため，X線による非破壊観察は，医療・産業用に吸収コントラストX線 CT が普及している．しかし，吸収コントラスト法はX線が物質を透過する際に生じるX線透過率の差を検出するため，X線透過率の差からメタンハイドレートと氷のように密度差が小さい物質同士を識別することは困難である．Ohno ら（2011）は，ガスハイドレートと氷のX線透過率の差が比較的大きいアルゴンハイドレートとクリプトンハイドレートの 245 K での分解過程の経時変化を，吸収コントラストX線 CT 観察により行った．アルゴンハイドレートの場合は，数時間～1 日程度で，徐々に分解した氷膜が表面を覆うように，徐々に内部に分解が進行するのに対し，クリプトンハイドレートの場合は，非常に短時間で全体的に分解が進行する様子が観察された．

位相コントラストX線 CT はX線が物質を透過する際に生じる位相シフトを利用し，吸収コントラスト法よりも水素，炭素，酸素等の軽元素で構成される低密度な物質に対しても，高い密度分解能での測定が可能な手法である．実際，位相コントラストX線 CT により，193 K で氷（密度：0.927 g/cm³）とメタンハイドレート（密度：0.934 g/cm³）の識別が可能である（Takeya et al., 2011）．我々は，減圧法で取出された数 cm サイズのペレット状ガスハイドレートサンプルを，−20℃の大気圧条件下に 2 − 3 週間放置し，位相コントラストX線 CT を用いた内部観察を行った．その結果，共に薄い氷の層に覆われ，メタンハイドレートの場合の氷の膜厚は 100 μm 程度であり（Takeya et al., 2011），この結果は Takeya & Ripmeester（2010）の結果と良い一致を示している．また最近，図 4 に示されるように，エタンやプロパンなども含む，天然ガスの組成を模して作成された天然ガスハイドレート（82.4% CH_4，11.9% C_2H_6，4.8% C_3H_8，0.5% iso-C_4H_{10}，0.4% n-C_4H_{10}，<0.01% iso-C_5H_{12}）の場合，氷膜の厚さは 1 mm 程度で（Takeya et al., 2012），メタンハイドレートの氷膜の厚さよりは厚いものの，内部のガスハイドレートは保存されていた．Uchida らはメタン＋エタン混合ガスハイドレートに関し，大きいサイズのものはメタンハイドレートの場合（Takeya et al., 2005）と同様に，分解が遅いことを確認しており（Uchida et al., 2011），これらの結果は，エタンやプロパン，天然ガスなど微粉末状では非常に分解しやすいガスハイドレートにおいても，サイズ等を調整することにより，大気圧下での保存が可能になることを示唆している．

クライオ SEM を用い，253 K の大気圧条件下に 3 週間放置された天然ガスハイドレートの切断面を観察したところ，天然ガスハイドレート中には気泡やクラックなどが無く，天然ガスハイドレートと分解生成した氷膜の界面は密に結合している様子が観察された（Takeya et al., 2012）．また，位相差X線 CT の観察結果では，メタンハイドレートと天然ガスハイドレートの何れの場合

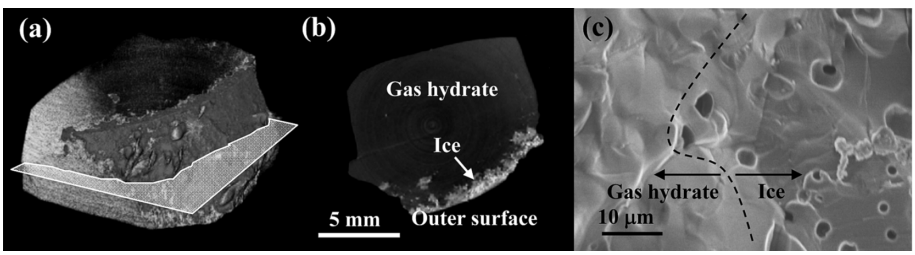

図 4：保存された天然ガスハイドレート
大気圧下の 253 K で 3 週間保存した後に測定
(a)位相コントラストX線 CT 三次元像 (b)位相コントラストX線 CT 二次元断面像
(c)クライオ SEM 像（Takeya et al., 2012 をもとに作成）

も，ガスハイドレート表面の氷の膜厚は均一ではないことから，ガスハイドレート試料表面の結晶粒界やボイド等，分解しやすいところから分解を開始するが，氷膜によりガスハイドレート表面が隙間なく覆われた後は，分解が抑制されると考えられる．

4．ガスハイドレートの分解モデル

以上に紹介した研究結果をまとめ，大気圧下におけるガスハイドレートの分解機構を検討する（図5）．

4.1 昇温法

低温領域（<～200 K）では，ガスハイドレートの分解により，氷 Ic の微結晶がガスハイドレートの分解表面に形成される．この氷は温度の上昇に伴い（～230 K<），氷 Ic から Ih へと相転移し，結晶粒成長や焼結により比較的緻密な氷膜へと変化する．温度の上昇に伴う氷膜の成長により，ガスハイドレートの分解速度の抑制効果は発現するものの，基本的には，温度上昇により分解速度は大きくなる．その結果，氷融点近傍に至るまでにはガスハイドレートの大部分は分解してしまう．この際，メタン，アルゴン，酸素，窒素などの水分子との相互作用が比較的小さいと考えられるガスの場合，ガスハイドレート中からゲスト分子が放出されても，氷の成長を妨げにくいため，分解速度が昇温にともなう氷膜の形態変化により遅くなると思われる．一方，エタンやプロパンなどの場合，ガスハイドレート中のケージ構造に取り込まれるのに必要な平衡圧力が低いことから，メタンよりも水分子との相互作用が比較的大きいと考えられる．これらガスの場合，ガスハイドレート中から分解により水分子と同時に放出された際に，水分子が氷へと変化するのを阻害し，ガスハイドレートの分解を抑制する効果が少ないと考えられる．また，早い分解により過剰な水分子が供給されることにより，樹枝状の氷が成長し，ガスハイドレートの分解速度をより加速させると思われる．

4.2 減圧法

氷融点近傍で，急激にガスハイドレートの分解が生じると，ガスハイドレートの分解により過冷却水が生じ，その後，凍結し緻密な氷膜がハイドレートを覆う．または，過冷却水は形成されず直接に氷が成長する場合も，ガスハイドレートの分解表面を覆うように氷の六角板状結晶が成長することにより，緻密な氷膜がハイドレートを覆うことになる．従来の固体内拡散モデルでは，ガスハイドレート相と氷膜との間にガス相が介在し，ガス相の内部圧力がガスハイドレートの解離圧になることで，ガスハイドレートが平衡状態になると考えられた．しかし，僅か 100 μm 程度以下の非常に薄い氷膜が数 MPa もの圧力差に耐えられるとは考えられず，ガスハイドレート相と氷相が密に接合することにより，ガスハイドレートの分解開始（ガス相の形成）を妨げていると考えられる．

5．今後の課題

本稿では，最近のガスハイドレートの自己保存性の研究に関する進展について紹介するとともに，これまでに未解明課題として残されてきた問題点について検討を行った．

ガスハイドレートの自己保存性は，全てのガスハイドレートに普遍的なものではなく，また，ガスハイドレートの分解にともなう氷の成長はゲスト分子のガス種に依存することが明らかになった．各種のガスハイドレートの内，メタンハイドレートや炭酸ガスハイドレートなどは，自己保存性を発現しやすいガスハイドレートであ

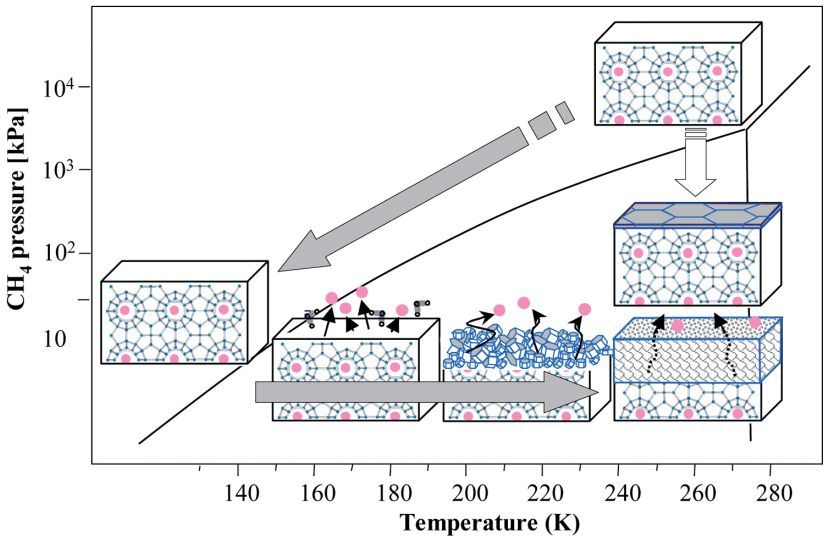

図5：ガスハイドレートの分解モデル
灰色矢印は昇温法，白色矢印は減圧法の温度・圧力操作手順

り，減圧法による 100 μm 程度以下の薄い氷膜の形成により〝anomalous preservation〟現象が生じることが明らかになった．

一方で，ガスハイドレートの自己保存性とゲスト分子のガス種との関連や，分解に関わる初期段階の理解など，分子レベルでのメカニズムは未解明のままである．これらの現象は，ガスハイドレート結晶の分解だけの問題ではなく，ゲスト分子と水分子との相互作用や氷の結晶成長機構とも密接に関係していると思われる．

今後は，ますます高速化する計算機を用い，従来の計算機実験をより長い反応時間の計算へと進展させることにより，ガスハイドレートの分解過程のみの短時間の計算から，その後の氷の成長過程までを含めた長い反応時間の計算へと進展させることも可能になってくると期待している．さらに，実験と理論による総合的な現象の理解が，ガスハイドレートを用いた新らたなガス貯蔵・輸送技術の確立に繋がればと期待している．

謝辞

本稿で紹介した最近の研究のうち，X線回折を用いた研究は John A. Ripmeester 氏（National Research Council Canada）と共同で行った．メタン，天然ガスハイドレートペレットを用いた研究は，三町博子氏，高橋正浩氏，伊藤真人氏，岩崎徹氏，佐野健一氏，（三井造船㈱），後藤義人氏（産業技術総合研究所）と，また，放射光を用いた研究は，米山明男氏，上田和浩氏（日立製作所中央研究所），兵藤一行氏（高エネルギー加速器研究機構），武田徹氏（北里大学）との共同研究によるものである．この場を借りて，心から御礼申し上げます．

参考文献

Falenty, A., Kuhs, W. F. (2009) “Self-Preservation” of CO_2 gas hydrates - Surface microstructure and ice perfection. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 15975.

Hallbrucker, A., Mayer, E, (1990) Unexpectedly Stable nitrogen, oxygen, carbon monoxide and argon clathrate hydrates from vapor-deposited amorphous solid water: An X-ray and two-step differential scanning calorimetry study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3785.

Handa, Y. P. (1986) Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat capaciteies in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton. *J. Chem. Thermodynamics*, **18**, 891.

Kobayashi, T. (1961) The growth of snow crystals at low supersaturations. *Phil. Mag.*, **6**, 1363.

Kuhs, W. F., Genov, G., Staykova, D. K., Hansen, T. (2004) Ice perfection and onset of anomalous preservation of gas hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 4917.

Melnikov, V. P., Nesterov, A. N., Reshetnikov, A. M. (2007) Formation of supercooled water upon dissociation of propane hydrates at $T < 270$ K. *Doklady Phys. Chem.*, **417**, 304.

Melnikov, V. P., Nesterov, A. N., Reshetnikov, A. M., Zavodovsky, A. G. (2009) Evidence of liquid water formation during methane hydrates dissociation below the ice point. *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 1160.

中谷宇吉郎（1938）*雪* 岩波新書．

Ohno, H., Oyabu, I., Iizuka, Y., Hondoh, T., Narita, H., Nagao, J. (2011) Dissociation behavior of C_2H_6 hydrate at temperatures below the ice point: Melting to liquid water followed by ice nucleation. *J. Phys. Chem. A*, **115**, 8889.

Ohno, H., Narita, H., Nagao J. (2011) Different modes of gas hydrate dissociation to ice observed by microfocus X-ray computed tomography. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 201.

Shimada, W., Takeya, S., Kamata Y., Uchida, T., Nagao, J., Ebinuma, T., Narita, H. (2005) Texture change of ice on anomalously preserved methane clathrate hydrate. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5802.

Sloan, E. D., Koh, C. A. (2008) *Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed.*; CRC, Taylor Francis: Boca Raton, FL.

Stern, L. A., Circone, S., Kirby, S. H., Durham, W. B. (2001) Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1756.

Stern, L. A., Circone, S., Kirby, S. H., Durham, W. B., (2003) Temperature, pressure, and compositional effects on anomalous or “self” preservation of gas hydrates. *Can. J. Phys.*, **81**, 271.

Takeya, S., Shimada, W., Kamata, Y., Ebinuma, T., Uchida, T., Nagao, J., Narita, H. (2001) In situ X-ray diffraction measurements of the self-preservation effect of CH_4 hydrate. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9756.

Takeya, S., Ebinuma, T., Uchida, T., Nagao, J., Narita, H. (2002) Self-preservation effect and dissociation rates of CH_4 hydrate. *J. Cystal Growth*, **237–239**, 379.

Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J., Ohmura, R., Shimada, W., Kamata Y., Ebinuma, T., Narita, H. (2005) Particle size effect of CH_4 hydrate for self-preservation. *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 1383.

竹谷敏（2005）ガスハイドレートの自己保存効果に関する最近の研究 *低温科学*，**64**，231．

Takeya, S., Ripmeester, J. *A*. (2008) Dissociation behavior of clathrate hydrates to ice and dependence on guest molecules. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 1276.

Takeya, S.; Ripmeester, J. A. (2010) Anomalous preservation of CH_4 hydrate and its dependence on the morphology of hexagonal ice. *Chem. Phys. Chem.*, **11**, 70.

Takeya, S., Yoneyama, A., Ueda, K., Hyodo, K., Takeda, T., Mimachi, H., Takahashi, M., Iwasaki, T., Sano, K., Yamawaki, H., Gotoh, Y. (2011) Nondestructive imaging of anomalously preserved methane clathrate hydrate by phase contrast X-ray imaging. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 16193.

Takeya, S., Yoneyama, A., Ueda, K., Mimachi, H., Taka-

hashi, M., Sano, K., Hyodo, K., Takeda, T., Gotoh Y. (2012) Anomalously preserved clathrate hydrate of natural gas in pellet form at 253 K. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 13842.

Uchida, T., Kida, M., Nagao, J. (2011) Dissociation termination of methane-ethane hydrates in temperature-ramping tests at atmospheric pressure below the melting point of ice. *ChemPhysChem*, **12**, 1652.

Yakushev, V. S., Istomin, V. A. (1992) Gas-hydrates self-preservation effect. *Physics and Chemistry of Ice*; Hokkaido University Press: Sapporo, 136.