

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19740323

研究課題名（和文） 天然ガスハイドレート潜熱のガス組成依存性

研究課題名（英文） Gas composition effect on dissociation heat of natural gas hydrates

研究代表者

八久保 晶弘 (HACHIKUBO AKIHIRO)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：50312450

研究成果の概要：

人工的に生成したメタン・エタン混合ガスハイドレートの潜熱（解離熱）を低温高压対応型熱量計で直接測定した。その結果、モルあたりの潜熱はエタン濃度とともに増加し、バイカル湖で発見された天然ガスハイドレートの解離熱値とよく一致した。また、単位重量あたりの混合ガスハイドレート解離熱は純ガスのそれより大きいことが定量的に示された。一方で、混合ガスハイドレート解離時にエタンに富む新たなガスハイドレート生成が同時に行なわれる可能性が示唆された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	0	2,300,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	300,000	3,600,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：ガスハイドレート、解離熱、比熱、メタン、エタン

1. 研究開始当初の背景

ガスハイドレートは、水分子が作るカゴ状のフレーム内部にゲストガス分子を包接した、低温・高压環境下で安定な物質である。近年、水底（海底や湖底）堆積物中などに存在する天然ガスハイドレートが新しいエネルギー資源として注目される一方、地球環境におけるその役割の解明が期待されている。例えば、海底下のガスハイドレート鉱床の安定性を決定する温度・圧力条件が何らかの原因で変化すれば、ガスハイドレート層の解離・崩壊が海底地滑りの原因となるだけでな

く、温室効果ガスであるメタンの大量放出が全球規模の気候変動を引き起こす可能性がある。しかしながら、深海底や湖底を対象とするフィールドワークは困難をともなうため、ガスハイドレートが水底下でどのように生成し、維持され、そして解離するのか？については不明な点が多い。

北見工業大学未利用エネルギー研究センターでは、オホーツク海サハリン沖およびバイカル湖にて2002年より計9回にわたる野外調査を実施し、ガスハイドレートを含む水底堆積物コアの採取に成功した。これらの地

点は全て「表層型ガスハイドレート鉱床」に属し、水底下わずか 1m 深程度の堆積物中にガスハイドレートが発見されている。これまでに得られた試料の産状は、サイズが 20cm 以上の塊状や厚さ数 mm～数 cm の層状だった。解離ガスの主成分はいずれもメタンであり、エタン・プロパン・CO₂・硫化水素なども僅かに含まれていた。

2005 年 9 月にバイカル湖中央部の Kukuy K-2 泥火山で採取されたガスハイドレート含有コアは極めて特殊であった。湖底下約 1m 深の深度方向わずか 10cm 足らずの間隔で 2 層のハイドレート層が存在し、上下それぞれの解離ガスのエタン濃度が 14%および 3%と大きく異なった。特に、エタンが 10 数%も存在する場合、ガスハイドレートの結晶構造が I 型から II 型に変化することが知られており、これらの試料については NMR 測定によってそれぞれ構造 II 型・I 型であることが確かめられている。熱量計を用いたサンプルの解離熱（潜熱）測定結果では、エタンを多く含むガスハイドレートの解離ガス 1(mol)当たりの解離熱は純粋なメタンハイドレートのそれより最大で 2 割ほども大きかった。

ガスハイドレートの相変化にともなう単位重量当たりの解離熱は、氷の融解熱より大きい。生成・解離過程ではその莫大な熱の発生・吸収が環境の温度を変化させ、自身の安定性に影響を及ぼすことで生成・解離過程そのものを規定すると考えられる。このように、ガスハイドレートの解離熱は生成・解離過程の理解に必要な熱物性値の一つであるにも関わらず、詳細は未だによく分かっていない。従来の研究例としては、Clausius-Clapeyron 式による相図からの導出や人工サンプルの熱量計による直接測定などがあるが、いずれもゲストガス 1 種類のガスハイドレートが対象であり、天然ガスのような混合ガス系に関する知見は極端に少ない。特に上記のバイカル湖の例のようなメタン・エタン系でのガス組成に対する結晶構造の変化は、ガスハイドレート研究者の間ではホットな話題の一つであるが、XRD や NMR などによって結晶構造や水和数などの情報が得られつつあるのに対し、熱量測定からのアプローチはこれまで皆無であった。

2. 研究の目的

- (1) バイカル湖で発見されたメタン・エタン混合ガスハイドレートに注目し、任意のガス混合比の人工ガスハイドレートを生成させ、低温高压対応型熱量計を用いてその解離熱のガス組成依存性を定量的に求める。
- (2) 同様の測定系を利用して、水底温度圧力条件（+数°C、数 MPa）におけるガスハイドレート解離熱・比熱を定量的に求める。

3. 研究の方法

(1) 試料の生成方法

解離熱測定に供するガスハイドレート試料は、274.2±0.1K に温度制御された攪拌装置付き耐圧容器で生成された。生成時には圧力容器内部温度・圧力を記録した。使用したガスは高千穂化学工業製の高純度メタンおよびエタンである。任意の混合比のガスはこの耐圧容器内で調合された。使用した水は脱気された蒸留水である。試料の生成方法はバッチ式であり、反応中の外部からのガス供給などは行なわない。まず、耐圧容器に蒸留水を入れ、脱気後にエタンを導入し、次いでメタンを導入することによって、予想されるメタン・エタン混合ガスハイドレートの平衡圧 +2MPa まで加圧した。ガス導入時から試料生成終了までは耐圧容器内の攪拌装置で攪拌を継続した。ハイドレート結晶の核生成については、強い振動を与えることによって開始した。核生成から 24 時間後に、耐圧容器内のガス相およびハイドレート相の試料採取を行なった。ハイドレート試料はそのまま液体窒素温度で保存され、熱分析・ガス組成分析・ラマン分光分析の 3 用途に供された。

(2) 熱分析

試料の解離熱測定には Setaram 社製 BT2.15 型熱量計を使用した。試料容器には熊谷エンジニアリング製の小型耐圧容器（容積 3.7mL、耐圧 50MPa）を使用した。試料の測定については、低温・真空状態から試料を昇温・解離させる方法を用いた。まず、液体窒素温度下で試料を微粉末にした後、試料約 1g を小型耐圧容器に封入し、90K にあらかじめ冷却された熱量計本体にこれをセットした。その後、0.15 K min⁻¹ の昇温速度で熱量計内部を温度制御することにより、298K まで約 1 日かけて小型耐圧容器を加熱した。氷点下温度で試料は氷とガスに解離し、氷点付近で氷が融解して最終的には水とガスになった。実験終了後、水重量を求め、系の体積と温度圧力データから状態方程式を用いて解離ガス量を求めた。

(3) ガス組成分析およびラマン分光分析

試料生成後の耐圧容器内の残ガスおよびガスハイドレートに取り込まれたガスそれぞれのエタン組成比を求めるため、ガスクロマトグラフ（島津製 GC-14B、パックドカラム：Sunpak-S）を用いてこれらを定量した。また一方では、ハイドレート結晶構造の同定を目的として、ラマン分光光度計（日本分光製 RMP-210）を用いたハイドレート試料のラマン分光分析を実施した。エタンの C-C 対称伸縮振動によるピークが観察されるラマンシフト 1000 cm⁻¹ 付近を中心に、露光時間 60 秒×10 回の積算を行なうことでラマンスペクトルを得た。

4. 研究成果

メタン・エタン系でガスハイドレートが生成した場合、ハイドレート相にエタンが選択的に取り込まれることはよく知られている。バッチ式で生成した混合ガスハイドレート試料は、ハイドレート相が初期ガスよりエタンリッチとなるため、逆に残ガス相はメタンリッチとなる。ガスクロマトグラフで測定された、試料生成後の残ガス相およびハイドレート相のエタン組成比は上記の傾向を示したが、非平衡状態で急激に試料が生成するためか、数値モデルで予想されるほどのエタン濃縮は観察されなかった。

エタンのC-C対称伸縮振動によるピークが出現する、ラマンシフト1000 cm^{-1} 付近のラマンスペクトルを詳細に調べたところ、あるエタン組成比の範囲内においてピーク位置がシフトし、1001 cm^{-1} と992 cm^{-1} 付近にそれぞれピークが出現した。これらは構造I型およびII型の大ケージにそれぞれ取り込まれたエタン分子の ν_3 C-C対称伸縮振動モードに相当し、ハイドレート相のエタン組成比が10.9%以下および71.0%以上の試料では構造I型、17.5%~30.1%の試料では構造II型であることがわかった。これらの境界領域では、構造I型とII型の混在を示すダブルピークが観察された。

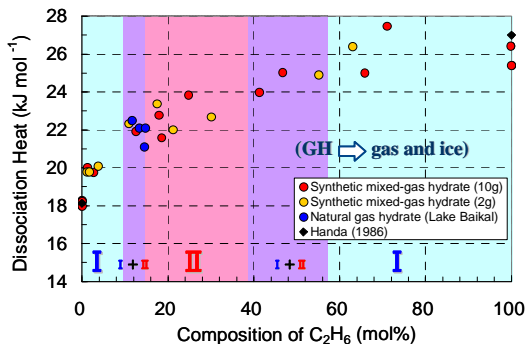


図1 解離熱のエタン組成比依存性。

メタン・エタン混合ガスハイドレートの解離熱 $[\text{kJ mol}^{-1}]$ のエタン組成比依存性を図1に示した。純粋なメタンおよびエタンハイドレートの解離熱については、Handaほかの文献値とほぼ一致しており、解離熱測定値の誤差は大きく見積もっても $\pm 1 [\text{kJ mol}^{-1}]$ 以内とみられる。図1中の解離熱の値は、ガスハイドレートからガスと氷に解離する際の解離熱に相当する。グラフより、ハイドレートのエタン組成比が増加するとともに解離熱も増加していく傾向が読み取れる。また、グラフはやや上に凸の形に分布している。すなわち、純粋なメタンハイドレートの解離熱が $18 [\text{kJ mol}^{-1}]$ 付近であるのに対し、ハイドレートのエタン組成比が1.2~3.7%の領域では約 $20 [\text{kJ mol}^{-1}]$ であり、エタンが僅かに数%含まれるだけで解離熱が約1割も増加してい

る。バイカル湖のKukuy K-2泥火山の湖底堆積物中に発見された天然ガスハイドレートのうち、結晶構造I型の試料はゲストガスのエタン組成比がちょうど数%程度であった。とりわけ、バイカル湖同地点の構造II型試料の解離熱は約 $22 [\text{kJ mol}^{-1}]$ であり(図1)、人工試料の解離熱値と良く一致した。このことから、バイカル湖の他の地域でよく観察されるメタン99.9%以上の天然ガスハイドレートと比較して、エタンを数%~10数%含む天然ガスハイドレートは、生成熱の発生および解離熱の吸収といった周辺の熱環境への影響を考慮すると、相対的に生成しにくく、かつ解離しにくい、と言える。

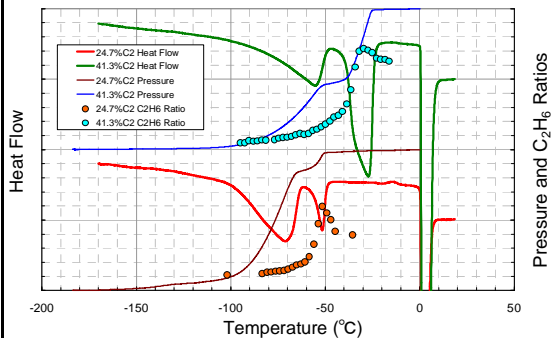


図2 試料解離時の解離ガス組成の変化。

メタン・エタン混合ガスハイドレート解離時の解離ガスを一定時間おきに採取することで、解離ガス中のエタン組成比の変化を追った図を図2に示した。図中の2例では、 -100°C から -20°C にかけて、ガスハイドレートの解離熱に対応する負のピークが見られる。通常、純ガスハイドレートではピークは単一であるのに対し、両例ともピークが2つに分かれているのが特徴的である。加えて、それぞれのピークに対応して系の圧力が上昇していることから、混合ガスハイドレートの解離ステージは2段階であることが分かる。低温側の第一のピークではエタン組成比の比較的小さいガスが出てきているのに対し、高温側の第二のピークではエタン組成比が急激に増加している。エタン組成比が大きいとハイドレートはより高温・低圧側に平衡圧がシフトすることから、これらの結果はメタンに富む部分とエタンに富む部分のマクロな意味での「混合」ガスハイドレートであることを示唆している。その原因としては以下のようなモデルが考えられる。すなわち、温度上昇とともにメタン・エタン混合ガスハイドレートが解離し始める一方、解離ガス中のエタンは再びエタンに富むハイドレートとして同時に生成し、オリジナルな部分のハイドレートがあらかた解離した後、二次生成したハイドレートが解離し、第二の解離ピークを形成した、とみられる。この減少は当初、

構造Ⅰ型とⅡ型に対応するものと考えられたが、ラマンスペクトルから明らかに単一結晶構造のガスハイドレートにおいても同様にダブルピークが観察されていることから、前述のエタンに富むハイドレートの二次生成モデルが有力である。

その他、本研究で得られた知見、ならびにガスハイドレートの熱物性（解離熱・比熱）測定を基礎とする本研究から派生した研究テーマについて、これまでに明らかになった点を以下に挙げる。

ラマン分光法あるいは数値モデルを用いて水和数を推定することにより、ハイドレートからガスと水に解離する際のメタン・エタン系ガスハイドレート解離熱が求められた。その結果、エタン組成比とともに解離熱が増加しており、増加の割合は前述のガスと氷に解離する場合と比較して倍近く大きかった。また、その増加傾向は構造Ⅱ型の出現パターンに対応しており、構造Ⅰ型→構造Ⅱ型→構造Ⅰ型と変化する際の水和数の変化が影響しているものとみられる。

メタン・エタン混合ガスハイドレートの解離熱を単位重量当たりの値に換算し、エタン依存性について調べたところ、それぞれの純ガスハイドレート（メタン・エタン）と比較して、混合系では解離熱が6-33%程度（ガスと氷に解離する場合）、3-8%程度（ガスと水に解離する場合）であった。

低温高圧型熱量計を中心とする同システムを用いて、水底温度圧力環境下における解離熱・比熱の直接測定を試みた、従来の文献では85K~270Kまでのデータしか存在しなかったのに対し、本研究では263K~283Kまでのメタンハイドレート、エタンハイドレートに関する比熱の温度依存性、ならびに解離熱値が定量的に求められた。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計9件）

- (1) Kida, M., A. Hachikubo, H. Sakagami, H. Minami, A. Krylov, S. Yamashita, N. Takahashi, H. Shoji, O. Khlystov, J. Poort and H. Narita: Natural gas hydrates with locally different cage occupancies and hydration numbers in Lake Baikal, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, doi:10.1029/2009GC002473, IF=2.354, 査読有。
- (2) 八久保 晶弘, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 布川 裕, 庄子 仁, T. Matveeva, Y. K. Jin and A. Obzhirov: オホーツク海天然ガスハイドレートの同位体組成とその結晶特性, *地学雑誌*, **118**, 207-221, 2009

年3月, 査読有。

- (3) 南 尚嗣, A. Krylov, 坂上 寛敏, 八久保 晶弘, 百武 欣二, 戸丸 仁, 木田 真人, 高橋 信夫, 庄子 仁, T. Matveeva, Y. K. Jin, A. Obzhirov and J. Poort: オホーツク海のメタンハイドレート含有層における間隙水の地球化学, *地学雑誌*, **118**, 194-206, 2009年3月, 査読有。
- (4) 庄子 仁, Y. K. Jin, A. Obzhirov, A. Salomatin, B. Baranov, V. Gladyshev, 八久保 晶弘, 南 尚嗣, 山下 聡, 高橋 信夫: オホーツク海のメタンハイドレートとブルーム, *地学雑誌*, **118**, 175-193, 2009年3月, 査読有。
- (5) Nakagawa, R., A. Hachikubo and H. Shoji: Dissociation and specific heats of gas hydrate under submarine and sublacustrine environments, *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, Jul. 6-10, 2008, Vancouver, Canada, <http://hdl.handle.net/2429/2695>, 2008年7月, 査読無。
- (6) Hachikubo, A., R. Nakagawa, D. Kubota, H. Sakagami, N. Takahashi and H. Shoji: Dissociation heat of mixed-gas hydrate composed of methane and ethane, *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, Jul. 6-10, 2008, Vancouver, Canada, <http://hdl.handle.net/2429/2694>, 2008年7月, 査読無。
- (7) Hachikubo, A., T. Ozeki, T. Kosaka, M. Kida, H. Sakagami, H. Minami, A. Krylov, Y. Nunokawa, N. Takahashi and H. Shoji: Isotopic fractionation of guest gas at the formation of methane and ethane hydrates, *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, Jul. 6-10, 2008, Vancouver, Canada, <http://hdl.handle.net/2429/2693>, 2008年7月, 査読無。
- (8) Hachikubo, A., M. Kida, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, Y. Nunokawa, S. Yamashita, N. Takahashi, H. Shoji, O. Khlystov, T. Zenskaya, G. Kalmychkov and J. Poort: Formation process of structure I and II gas hydrates discovered in Kukuy, Lake Baikal, *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, Jul. 6-10, 2008, Vancouver, Canada, <http://hdl.handle.net/2429/2692>, 2008年7月, 査読無。
- (9) Hachikubo, A., T. Kosaka, M. Kida, A.

Krylov, H. Sakagami, H. Minami, N. Takahashi and H. Shoji: Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases, *Geophysical Research Letters*, **34**, L21502, doi:10.1029/2007GL030557, 2007年11月, *IF=2.602*, 査読有.

[学会発表] (計30件)

- (1) 八久保 晶弘: ガス安定同位体比からみた表層型天然ガスハイドレートのガス起源と生成過程, 第5回メタンハイドレート研究フォーラム, 東京, 2009年1月.
- (2) 八久保 晶弘, 入木 秀章, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 庄子 仁, Y. K. Jin, A. Obzhairov, O. Khlystov: オホーツク海・バイカル湖天然ガスハイドレートの水和数, 第31回極域気水圏シンポジウム, 東京, 2008年12月.
- (3) 齋藤 幸寛, 八久保 晶弘, 小坂 知子, 小関 貴弘, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 布川 裕, 庄子 仁, O. Khlystov, G. Kalmychkov: バイカル湖天然ガスハイドレート中のエタン同位体比の地域特性について, 日本雪氷学会全国大会, 東京, 2008年9月.
- (4) 八久保 晶弘, 奥田 充, 中川 亮, 庄子 仁: メタン・エタン混合ガスハイドレート解離時における解離ガス組成の経時変化, 日本雪氷学会全国大会, 東京, 2008年9月.
- (5) 八久保 晶弘, 木村 鷹人, 小坂 知子, 小関 貴弘, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 布川 裕, 庄子 仁, O. Khlystov, Y. K. Jin, A. Obzhairov: バイカル湖・オホーツク海天然ガスハイドレート中のプロパンおよびブタン濃度の測定, 日本雪氷学会全国大会, 東京, 2008年9月.
- (6) 入木 秀章, 八久保 晶弘, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 庄子 仁, Y. K. Jin, A. Obzhairov, O. Khlystov: オホーツク海・バイカル湖天然ガスハイドレートのラマン分光測定, 日本雪氷学会全国大会, 東京, 2008年9月.
- (7) 八久保 晶弘, 小坂 知子, 小関 貴弘, 齋藤 幸寛, A. Krylov, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 布川 裕, 庄子 仁, Y. K. Jin, A. Obzhairov: オホーツク海天然ガスハイドレートの炭化水素ガス同位体比, 日本雪氷学会全国大会, 東京, 2008年9月.
- (8) Hachikubo, A., O. Khlystov, T. Zemskeya, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, Y. Nunokawa, H. Shoji, S. Nishio, M. Kida, T. Ebinuma, G. Kalmychkov and J. Poort: Regional characteristics of isotopic

composition of gas hydrates in Lake Baikal, *9th International Conference on Gas in Marine Sediments*, University of Bremen, Sep. 15–19, 2008, Bremen, Germany, 2008年9月.

- (9) Hachikubo, A., A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, Y. Nunokawa, H. Shoji, Y. K. Jin and A. Obzhairov: Isotopic composition of gas hydrates obtained from offshore Sakhalin, the Sea of Okhotsk, *9th International Conference on Gas in Marine Sediments*, University of Bremen, Sep. 15–19, 2008, Bremen, Germany, 2008年9月.
- (10) Hachikubo, A., M. Kida, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, Y. Nunokawa, S. Yamashita, N. Takahashi, H. Shoji, O. Khlystov, T. Zemskeya, G. Kalmychkov and J. Poort: Formation process of structure I and II gas hydrates discovered in Kukuy, Lake Baikal, *6th International Conference on Gas Hydrates*, Jul. 6–10, 2008, Vancouver, Canada, 2008年7月.
- (11) Hachikubo, A., T. Ozeki, T. Kosaka, M. Kida, H. Sakagami, H. Minami, A. Krylov, Y. Nunokawa, N. Takahashi and H. Shoji: Isotopic fractionation of guest gas at the formation of methane and ethane hydrates, *6th International Conference on Gas Hydrates*, Jul. 6–10, 2008, Vancouver, Canada, 2008年7月.
- (12) Hachikubo, A., R. Nakagawa, D. Kubota, H. Sakagami, N. Takahashi and H. Shoji: Dissociation heat of mixed-gas hydrate composed of methane and ethane, *6th International Conference on Gas Hydrates*, Jul. 6–10, 2008, Vancouver, Canada, 2008年7月.
- (13) Nakagawa, R., A. Hachikubo and H. Shoji: Dissociation and specific heats of gas hydrate under submarine and sublacustrine environments, *6th International Conference on Gas Hydrates*, Jul. 6–10, 2008, Vancouver, Canada, 2008年7月.
- (14) Hachikubo, A., T. Kosaka, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, N. Takahashi, H. Shoji, Y. K. Jin, T. Matveeva and A. Obzhairov: Stable Isotope Analysis of Natural Gas Hydrate in the Sea of Okhotsk, *Asia Oceania Geosciences Society 2008*, Jun. 16–20, 2008, Busan, Korea, 2008年6月.
- (15) 小関 貴弘, 八久保 晶弘, 小坂 知子, A. Krylov, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 高橋 信夫, 庄子 仁: メタンハイドレ

- ート生成時のメタン同位体分別の温度依存性, 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 幕張, 2008 年 5 月.
- (16) 中川 亮, 八久保 晶弘, 庄子 仁: 水底温度・圧力環境下におけるガスハイドレートの解離熱・比熱測定, 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 幕張, 2008 年 5 月.
- (17) 小坂 知子, 八久保 晶弘, A. Krylov, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 高橋 信夫, 庄子 仁, Y. K. Jin, A. Obzhairov: オホーツク海サハリン沖ガスハイドレートの同位体組成, 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 幕張, 2008 年 5 月.
- (18) 八久保 晶弘, 中川 亮, 久保田 大介, 坂上 寛敏, 高橋 信夫, 庄子 仁: メタン・エタン混合ガスハイドレートの解離特性, 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 幕張, 2008 年 5 月.
- (19) 八久保 晶弘, A. Krylov, 南 尚嗣, 戸丸 仁, 布川 裕, 百武 欣二, 庄子 仁, 西尾 伸也, O. Khlystov, G. Kalmychkov: バイカル湖ガスハイドレートの同位体組成とその地域特性, 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 幕張, 2008 年 5 月.
- (20) 八久保 晶弘, 中川 亮, 久保田 大介, 庄子 仁: メタン・エタン混合ガスハイドレート解離時のガス組成の変化, 第 30 回極域気水圏シンポジウム, 東京, 2007 年 11 月.
- (21) 小坂 知子, 小関 貴弘, 八久保 晶弘, A. Krylov, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 布川 裕, 庄子 仁: ガスハイドレート生成時のゲストガスの炭素・水素同位体分別, 2007 年度質量分析学会同位体比部会, 札幌, 2007 年 10 月.
- (22) 八久保 晶弘, 小坂 知子, A. Krylov, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 庄子 仁, O. Khlystov, G. Kalmychkov: 水素同位体比によるバイカル湖天然ガスハイドレートの生成過程の解釈, 2007 年度質量分析学会同位体比部会, 札幌, 2007 年 10 月.
- (23) 中川 亮, 八久保 晶弘, 久保田 大介, 庄子 仁: 高圧下でのガスハイドレートの解離熱および比熱, 日本雪氷学会全国大会, 富山, 2007 年 9 月.
- (24) 小坂 知子, 小関 貴弘, 八久保 晶弘, 木田 真人, A. Krylov, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 布川 裕, 庄子 仁: メタン・エタンハイドレート生成にともなうゲスト分子の同位体分別, 日本雪氷学会全国大会, 富山, 2007 年 9 月.
- (25) 八久保 晶弘, 久保田 大介, 中川 亮, 庄子 仁: メタン・エタン混合ガスハイドレートの解離熱, 日本雪氷学会全国大会, 富山, 2007 年 9 月.
- (26) 八久保 晶弘, 小坂 知子, A. Krylov, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 布川 裕, 山下 聡, 高橋 信夫, 庄子 仁, O. Khlystov, G. Kalmychkov: バイカル湖のガスハイドレートおよび間隙水溶存ガスの安定同位体解析, 日本雪氷学会全国大会, 富山, 2007 年 9 月.
- (27) Hachikubo A., M. Kida, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, Y. Nunokawa, S. Yamashita, N. Takahashi, H. Shoji, O. Khlystov, T. Zemskaya, G. Kalmychkov: Isotopic composition of hydrate-bound and sediment gases in Lake Baikal, *International Conference on Gas Hydrate Studies*, Sep. 3-8, 2007, Irkutsk, Russia, 2007 年 9 月.
- (28) 八久保 晶弘, 木田 真人, A. Krylov, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 布川 裕, 山下 聡, 高橋 信夫, 庄子 仁, O. Khlystov, T. Zemskaya, G. Kalmychkov: バイカル湖の構造 I 型および II 型ガスハイドレートと堆積物中のガスの安定同位体組成, 日本地球惑星科学連合 2007 年大会, 幕張, 2007 年 5 月.
- (29) 八久保 晶弘, 小坂 知子, 木田 真人, 坂上 寛敏, 南 尚嗣, 布川 裕, 高橋 信夫, 庄子 仁: メタン・エタンハイドレート生成時のゲストガス安定同位体分別, 日本地球惑星科学連合 2007 年大会, 幕張, 2007 年 5 月.
- (30) 中川 亮, 八久保 晶弘, 木田 真人, 庄子 仁: 高圧下でのメタンハイドレートの解離熱および比熱の測定, 日本地球惑星科学連合 2007 年大会, 幕張, 2007 年 5 月.

[その他]

北見工業大学未利用エネルギー研究センターホームページ:
<http://www-ner.office.kitami-it.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八久保 晶弘 (総括・実験計画・実施担当)
北見工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 50312450

(2) 研究協力者

坂上 寛敏 (ガス分析技術協力)
北見工業大学・工学部・助教
研究者番号: 70271757