

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В.ЛОМОНОСОВА

Геологический факультет

Кафедра геокриологии

ГЕОКРИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Под редакцией Э.Д.Ершова

Издательство Московского университета
1989

ПРОБЛЕМЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В КРИОЛИТОЗОНЕ

В последнее время в связи с участвовавшими случаями обнаружения гидратоносных отложений в морских условиях интерес к природным газогидратам резко возрос. Многие исследователи отмечают поразительное сходство свойств мерзлых и гидратонасыщенных отложений. Газовые гидраты являются как бы "положительнотемпературным льдом", цементирующим придонные морские отложения. В то же время известно, что условия для накопления газогидратов существуют в интервалах криолитозоны и в подводных отложениях, а также в ледниках.

Все это заставляет включить проблему газовых гидратов в круг вопросов, изучаемых геокриологией. В этой статье нами освещаются основные аспекты этой проблемы, представляющие интерес для геокриологов.



Рис. 1. Влияние засоленности поровых вод на равновесные условия гидратообразования метана: 1, 2, 3, 4, 5, 6, соответственно, весовое содержание в поровых водах, 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%

родов, начиная с C_5 , образование гидратов не установлено.

Первые данные по структуре гидратов газов были получены с помощью рентгеноструктурного анализа в 50-е годы. В последнее время выполнены нейтронографические исследования, которые дают более полные сведения о строении гидратов (дополняющие данные рентгеноструктурного анализа по расположению атомов водорода в водной решетке клатрата). Установлено, что молекулы воды образуют полиэдрический каркас (наподобие решетки обычного льда), в котором имеются полости. Эти полости могут занимать молекулы газов. Таким образом, гидраты газов относятся к клатратным соединениям (соединениям включения).

Несколько упрощая ситуацию, можно утверждать, что гидраты имеют одну из двух структур (обозначаемых по Штакельбергу I и II). Их элементарная ячейка кубическая с параметром $\sim 12A^{\circ}$ для структуры I и $17A^{\circ}$ для структуры II). Однако, имеются и промежуточные структурные формы /9, 21, 22, 28/.

Полости в водных каркасах структур I и II бывают двух типов: малые и большие. Их можно представить как искаженные полиэдры, приближающиеся по форме к сфере. Наиболее близка к сфере большая полость в гидрате структуры II. При переходе от I структуры к II малые полости уменьшаются, а большие увеличиваются. Зная ван-дер-ваальсовы размеры гостевых молекул и свободные диаметры полостей, можно пытаться качественно объяснить возможность (или невозможность) образования гидратов теми или иными газами, пытаться предсказывать структуру гидрата, а также сугубо ориентировочно судить о возможной стабильности гидрата.

Так, индивидуальные газы CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , H_2S , He , CF_4 , C_2H_4 образуют гидраты структуры I, а газы Ar , K_2 , O_2 , N_2 , C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$ гидраты структуры II. Гидраты природных углеводородных газов главным образом имеют структуру II. Например, смесь метана и пропана уже при содержании пропана более 0,21 об.% образует гидраты структуры II. Однако, как показывают анализы состава газов из газопроявляющих интервалов криолитозоны и из подмерзлотных интервалов, наибольшим распространением пользуется газ, состоящий практически из чистого метана. Он образует гидратную структуру I. Параметры решетки водного каркаса у гидратов различаются.

Для удобства описания соотношения количества полостей и молекул воды в элементарной ячейке вводят кристаллохимические константы ν . Для структуры I - $\nu_1^I = 1/23$; $\nu_2^I = 3/23$, а для структуры II $\nu_1^{II} = 2/17$; $\nu_2^{II} = 1/17$.

Так, например, $\nu_1^I = 1/23$ характеризует отношение количества малых полостей к количеству молекул воды в элементарной ячейке гидрата структуры I. Такой же смысл имеют величины с другими индексами, причем следует иметь в виду, что нижний индекс здесь характеризует полость (1 - малую, 2 - большую). Состав индивидуального гидрата можно задавать по крайней мере тремя способами: числом "n", предполагая формулу гидрата $M \cdot n \cdot H_2O$; мольной долей x газа

в клатратной фазе, предполагая формулу гидрата $(1 - x) \text{H}_2\text{O} \cdot x\text{M}$ и степенями заполнения θ_1 , θ_2 малых и больших полостей соответственно. Последний вариант дает более детальную характеристику гидрату. Эти способы задания состава взаимосвязаны простыми алгебраическими формулами:

$$n = \frac{1-x}{x}; \quad n^I = \frac{23}{\theta_1^I + 3 \cdot \theta_2^I}; \quad n^{II} = \frac{17}{2 \cdot \theta_1^{II} + \theta_2^{II}}.$$

Из этих соотношений можно получить идеальные (предельные) химические формулы для газовых гидратов: (табл. 1).

Таблица 1

Ситуация	Структура I	Структура II
а) при заполнении больших полостей;	$M \cdot 7,67 \text{H}_2\text{O}$	$M \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$
б) при заполнении обеих полостей;	$M \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$	$M \cdot 5,67 \text{H}_2\text{O}$
в) при заполнении малых полостей одним газом, а больших полостей - другим газом	$M_1 \cdot 3M_2 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$	$2M_1 M_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$

Следует отметить, что наиболее полную характеристику состава дают именно величины степеней заполнения полостей.

Газовые гидраты являются соединениями переменного состава и величины n , θ_1 , θ_2 зависят от температуры, давления и условий их получения. Для большинства гидратов на линии трехфазного равновесия "газ-гидрат-вода (лед)" функциональная зависимость $n = n(T)$ при $T \approx 273^\circ\text{K}$ имеет максимум. Такая качественная закономерность впервые отмечена Дэвидсоном, Бык С.Ш. и Фомина В.И. однако выяснили, что максимум при $T \approx 273^\circ\text{K}$ может отсутствовать для гидратов с очень большими равновесными давлениями при заданной температуре. Они также отметили, что у всех газовых гидратов, существующих с жидкой водой $\frac{dn}{dT} < 0$, т.е. с повышением температуры (при $T > 273,16\text{K}$) относительное количество связанной в гидратах воды уменьшается.

В случае двухфазного равновесия гидрат-газ с парами воды (при давлении выше точки трехфазного равновесия) при постоянной температуре с ростом давления P величина n уменьшается и стремится к предельному значению, т.к. степени заполнения полостей возрастают. Метод ЯМР пока что единственный, позволяющий экспериментально определять столь тонкую характеристику, как соотношение степеней занятости полостей обоих типов. В принципе, подобную информацию можно пытаться получить и из ИК спектров гидратов.

Имеются данные по определению состава гидратов калориметрическими методами; например, этими методами определен состав гидрата ксенона: $n = 6,286 - \text{O},\text{O3}$ при $T \approx 273 \text{ K} / 26/$.

Анализируют экспериментальные данные и имеющиеся теоретичес-

кие оценки по составам газовых гидратов, можно сделать следующие качественные выводы.

1. Гидраты термодинамически стабильны только в том случае, когда хотя бы один тип полостей почти заполнен ($\theta \geq 0,6$). Существуют термодинамически обоснованные предположения (Дядин Ю.А. и др.), что большие полости обязаны быть заполнены полностью (особенно для гидратов структуры II).

2. У индивидуальных гидратов структуры I обычно обе полости заполнены молекулами газа, причем степень заполнения больших полостей $\theta_2^I \approx 1$ и может изменяться в весьма узких пределах, тогда как степень заполнения малых полостей θ_1^I изменяется в широких пределах (от 0 до 1). В частности, для метана, по оценке Дэвидсона, $\theta_1^I \approx \theta_2^I \approx 0,96$, тогда как для этана, по-видимому, $\theta_1^I \approx 0,96 + 0,97$, а $\theta_2^I \approx 0,8 + 0,9$. Известны несколько гидратов структуры I (например, четырехфтористого углерода, циклопропана), у которых практически заполнены только большие полости, т.е. $\theta_1 \approx 0, \theta_2 \approx 1$. В последнее время утверждается (по данным ЯМР и диэлектрическим измерениям), что подобная ситуация характерна для гидратов CO_2 и C_2H_6 . Необычная ситуация реализуется по мнению Быка С.Ш. с сотр. для гидрата сероводорода: $\theta_1^I > \theta_2^I$, однако, по данным других авторов, здесь $\theta_1 \approx \theta_2$. Следовательно, у гидратов структуры I гидратное число n изменяется в пределах 5,8+ 8,5.

3. У индивидуальных гидратов структуры II, образованных крупными молекулами, большие полости заполнены практически полностью ($\theta_2^II \approx 1$), тогда как малые полости остаются свободными ($\theta_1^II \approx 0$) и не исключено, что малые полости могут быть частично заполнены "гидрофобными" молекулами воды. Таким образом, гидратное число $n \approx 17$. В последнее время к гидратам структуры II отнесены гидраты K_2 , Ar_2 , N_2 , O_2 (и воздуха). Предполагается, что большие полости нацело заполнены этими небольшими по размеру молекулами (т.е. $\theta_2^II = 1$), а малые полости частично остаются свободными.

4. У смешанных гидратов в принципе могут быть самые разнообразные значения θ_1 и θ_2 . Однако, для природных газовых смесей часто характерен случай $\theta_1 \approx 1; \theta_2 \approx 1$.

5. Для целей подсчета запасов газа в газогидратных залежах в настоящее время вполне можно использовать величину $n \approx 6$, если они состоят из гидрата метана.

Кратко рассмотрим термодинамические модели для описания гидратной фазы (подробнее см. / 1, 2, 3, 13/).

До последнего времени общепринятой моделью гидратной фазы была модель идеального клатрата, развитая в работах Баррера с сотр., ван-дер-Ваальса с сотр. Процесс гидратообразования в этой модели рассматривается как "сорбция" молекул газа в полости гидратной решетки воды ("рыхлого" льда), причем сама по себе (т.е. незаполненная) гидратная решетка нестабильна. Молекулы газов стабилизируют гидратный каркас. Процесс сорбции описывается изотермой Ленгмюра (т.е. не учитывается взаимодействие включенных молекул меж-

ду собой) и вводятся константы Ленгмюра C_1 и C_2 соответственно для малой и большой полостей. Причем, полости никогда полностью не заполняются. Далее рассматривают гидрат как твердый раствор. При этом считают естественным ввести понятие химического потенциала воды в клатратной решетке μ_{H_2O} . Согласно этой простейшей модели имеем:

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0 + RT[\nu_1 \ln(1 - \theta_1) + \nu_2 \ln(1 - \theta_2)], \quad (1)$$

где $\mu_{H_2O}^0$ — химический потенциал гипотетической незаполненной гидратной решетки. Допускается, что $\mu_{H_2O}^0$ не зависит от природы включенного газа (но для каждой структуры гидрата эта величина своя).

Параметрами, подлежащими определению, являются $\Delta\mu^0$ и Δh^0 — разности химических потенциалов и энтальпий (соответственно) незаполненной клатратной решетки и льда при $T=273,15$ К и $P \approx 0,1$ МПа. В литературе за последние 25 лет эти величины периодически пересматриваются (см. обзор данных в /13/). Последняя "ревизия" проведена в работе /26/ с использованием экспериментальных данных Нэнда по гидрату ксенона ($n = 6,286$; $\theta_1/\theta_2 = 0,73$) и теоретических расчетов T_{cu} . Этими авторами получено для решетки структуры I: $\Delta\mu^0 = 1287 \pm 110$ Дж/моль, $\Delta h^0 = 931$ Дж/моль; тогда как для гидрата II: $\Delta\mu^0 = 1068$ Дж/моль, $\Delta h^0 = 764$ Дж/моль.

Для описания фазовых равновесий газовых гидратов также должны быть определены константы Ленгмюра как функции температуры (для каждого газа и каждого типа полости). В рамках статистической термодинамики легко устанавливается связь между константой Ленгмюра и потенциалом взаимодействия включенной молекулы с гидратным каркасом. Поэтому определение констант Ленгмюра может быть увязано с подбором параметров потенциала взаимодействия молекулы газа M с молекулой H_2O /24/.

В настоящее время развиваются более сложные модели термодинамического описания гидратной фазы: учитывается взаимодействие включенных молекул между собой, а также особенности заполнения больших полостей каркаса /2, 3, 8, 12, 13/.

Модель идеального клатрата позволила качественно объяснить недавно обнаруженный нами экспериментально эффект самоконсервации гидрата метана (Ершов Э.Д. и др. Сообщение на научном Совете по криологии Земли. 1988). Суть его заключается в следующем: у частиц монолитного гидрата метана, при сбрасывании внешнего давления ниже равновесного значения в спектре отрицательных температур происходит лишь частичное поверхностное разложение, которое приводит к тому, что образуется защитный слой из льда на поверхности образца и гидрат стабилизируется. Возникающая при этом небольшая разница химических потенциалов льда и гидрата в дальнейшем компенсируется частичной перекристаллизацией льда в гидрат (при стабильной температуре) или гидрата в лед (при дальнейшем понижении температуры).

Рассмотрим теплофизические свойства газовых гидратов, в частности теплоту гидратообразования (энтальпию диссоциации), тепло-

емкость и теплопроводность.

В последние годы проведена серия экспериментальных работ по изучению этих свойств. Здесь прежде всего следует отметить данные Гройсмана А.Г. с соавт. /6, 7/ и Хэнда /25, 26/. Поскольку при гидратообразовании теплота выделяется, то теплота гидратообразования или энтальпия диссоциации положительные величины. Величины изменения мольной энтальпии (ΔH_m) при диссоциации гидрата на лед и свободный газ при $T = 273,15^\circ\text{K}$ и давлении 0,1 МПа приводятся по данным Хэнда /25/ в табл. 2.

Таблица 2

Гидрат	ΔH_m , кДж/моль
$\text{Xe} \cdot 6,29\text{H}_2\text{O}$	$25,43 \pm 0,17$
$\text{Xe} \cdot 5,9\text{H}_2\text{O}$	$26,50 \pm 0,17$
$\text{Kr} \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$	$19,54 \pm 0,24$
$\text{CH}_4 \cdot 6,0\text{H}_2\text{O}$	$18,13 \pm 0,27$
$\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$	$25,70 \pm 0,37$
$\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17,0\text{H}_2\text{O}$	$27,00 \pm 0,33$
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 17,0\text{H}_2\text{O}$	$31,07 \pm 0,20$

Экспериментальные данные по теплоемкости C_p (в Дж/моль·К) для гидрата метана ($n = 6$) могут быть аппроксимированы следующей степенной зависимостью в диапазоне температур $85 - 270^\circ\text{K}$;

$$C_p = 6,6 + 1,45538 \cdot T - 0,3640 \cdot 10^{-2} T^2 + 0,6312 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (2)$$

При теоретической интерпретации полученных в /7/ результатов теплоемкость гидрата была разбита на две составляющие: теплоемкость незаполненной решетки и включенного газа. Используя величину мольной теплоемкости метана в гидрате, равную 4,5 R, получена теплоемкость незаполненной решетки гидрата (кДж/кг·К):

$$C_{\text{реш}} = 2,3 / 1 + 3,684 \cdot 10^{-3} (T - 273,15) / \quad (3)$$

Разность между теплоемкостью незаполненной решетки гидрата и льда ΔC_p оценена в 0,2 кДж/кг·К независимо от температуры (в исследованном диапазоне).

Гройсманом А.Г. /6/ экспериментально изучены теплофизические свойства (теплопроводность, температуропроводность, теплоемкость) гидратной пыли (утрамбованного порошка), образованного из льда и природного газа Мастахского ГКМ.

Коэффициент теплопроводности гидрата (Вт/м·К) в диапазоне плотностей $\rho = 400 - 600 \text{ кг/м}^3$ аппроксимирован зависимостью:

$$\lambda = 0,2 + 8,33 \cdot 10^{-4} \quad (4)$$

Результат качественно согласуется с данными Стола и Брайана по гидрату пропана. Для сравнения исследована теплопроводность снега,

$\lambda_{\text{CH}_4} : \lambda_{\text{CH}_4} = 0,221 + 10 \cdot 10^{-4}$. При этом установлено, что теплопроводность снега при тех же плотностях выше теплопроводности гидрата природного газа. Зависимость от температуры $T(\text{K})$ коэффи-

циента теплопроводности гидрата природного газа плотности 440 кг/м^3 при давлении 10 МПа можно аппроксимировать эмпирическим уравнением: $\lambda = 0,897 - 2,67 \cdot 10^{-3} T$.

С увеличением давления P наблюдается некоторый рост коэффициента теплопроводности гидрата природного газа. Для гидрата природного газа плотностью 650 кг/м^3 при 243°K зависимость λ от P может быть аппроксимирована уравнением $\lambda = 0,237 - 1,1 \cdot 10^{-8} \cdot P$. Зависимости удельной теплоемкости C ($\text{кДж/кг}\cdot\text{K}$) гидрата природного газа от температуры при 9 МПа описывается уравнением $C = 0,216 + 8 \cdot 10^{-3} T$, а от давления (при $T = 243^\circ\text{K}$): $C = 19,1 + 2,85 \cdot 10^{-6} P$. Проведены также исследования теплофизических свойств песка со льдом и гидратом в порках. Зависимость теплопроводности кварцевого песка от количества гидратов природного газа (выраженного через весовую влажность образца W , %) при $T = 258^\circ\text{K}$ и $P = 5 \cdot 10^6 \text{ Па}$ описывается уравнением $\lambda = 0,735 + 0,053 W$.

Полученные результаты показывают, что теплопроводность и температуропроводность гидратов, а также заполненных ими дисперсных сред значительно ниже, чем льда, и несколько выше, чем воды. Это позволяет считать, что тепловые методы могут быть использованы для поисков и разведки газогидратных залежей как на суше, так и в морских осадках. Особенно полезны они для идентификации природных реликтовых (неразложившихся) газовых гидратов в зоне ММП.

Несмотря на имеющиеся данные, многие еще свойства гидратонасыщенных пород остаются пока неясными вследствие затруднений, вызываемых нестабильностью гидратов многих газов при атмосферном давлении. В этой связи обнаруженный эффект самоконсервации гидратов при отрицательных температурах расширяет возможности в исследовании свойств гидратов. Но прежде необходимо отметить основные успехи в геологии газовых гидратов, достигнутые на сегодня.

В земной коре в соответствии с вышеуказанными условиями образования гидратов, можно выделить интервал, где эти условия выполняются. Этот интервал, охватывающий часть литосферы и гидросферы Земли, термобарические и геохимические условия которой способствуют образованию гидратов какого-либо газа, называются зоной гидратообразования (ЗГО). Области распространения этих условий на Земле для таких газов, как CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2 являются глубоководные зоны Мирового океана и районы распространения многолетнемерзлых пород. Интервал ЗГО в земной коре чаще всего определяется графически — путем совмещения кривой равновесных условий гидратообразования и линии распределения давления и температуры по глубине с учетом влияния минерализации поровых вод (рис. 2). Наиболее распространенным в земной коре считается гидрат метана, поэтому ЗГО строится в основном для этого газа. Пример выделения ЗГО в осадочных отложениях Северного склона Аляски приведен в работе /20, 27/.

Проведенные к настоящему времени исследования показали, что ЗГО метана охватывает до 86% площади Мирового океана и до 70% площади распространения ММП и ледников. Учитывая эффект самокон-

сервации гидрата метана при отрицательных температурах, можно утверждать, что область стабильности газогидратов охватывает 100% области распространения ММП. На суше мощность ЗГО подчиняется тем же закономерностям распространения, что и мощность криолитозоны широтной зональности и высотной поясности. В океанах и морях можно проследить "глубинную" поясность, т.е. мощность ЗГО изменяется с глубиной моря. Если в ЗГО поступает газ и вода, то очевидно, что в поровом пространстве породы образуются газогидраты. В зависимости от количества образующихся гидратов были предложены следующие типы газовых гидратов в породах: гидрат-мономинеральная порода, гидрат-основной породообразующий минерал и гидрат-аксессуарий /5/. Наибольшим распространением в земной коре пользуется гидрат-аксессуарий. Он, как и лед, может образовывать в породах характерные текстуры (рис. 3). Их формирование, как показывают экспериментальные исследования, связаны с процессами переноса и локального накопления влаги и газа.

Благодаря обнаруженному эффекту самоконсервации газовых гидратов при отрицательных температурах во ВНИИГАЗе и МГУ удалось поставить ряд экспериментальных работ по изучению состава, строения и свойств мерзлых гидратонасыщенных отложений на искусственно приготовленных образцах дисперсных пород. Опыты по насыщению грунтов гидратами проводились по следующей методике: образцы талого, влажного грунта различной дисперсности помещались в барокамеру, продувались газом (метаном) и затем в барокамере повышалось давление до 3-8 МПа, а температура понижалась до $+2$ - $+1$ °С. При этих условиях камера выдерживалась несколько суток до прекра-

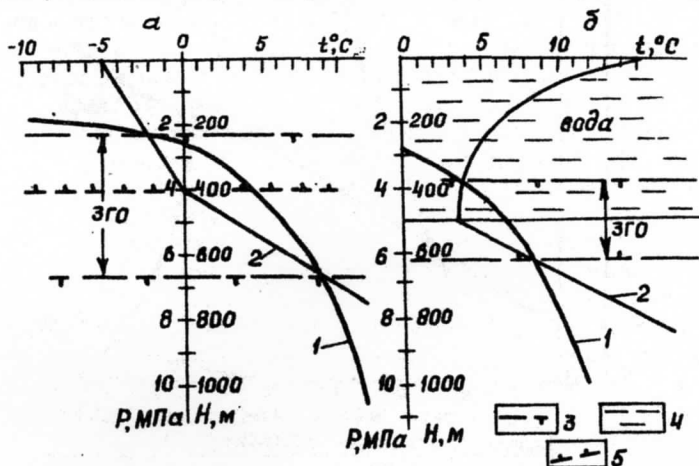


Рис. 2. Выделение зоны гидратообразования (ЗГО) в районах распространения многолетнемерзлых пород (а) и в Мировом океане (б): P - давление, H - глубина, t - температура, 1 - кривая равновесных условий гидратообразования метана, 2 - распределение t и P по глубине, 3 - граница гидратообразования, 4 - вода, 5 - граница ММП

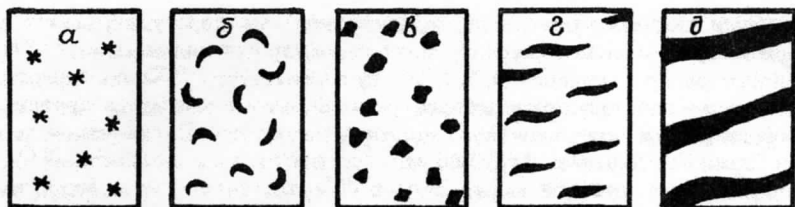


Рис. 3. Основные типы гидратных текстур: а - массивная, б - корковая, в - порфировая, г - линзовидная, д - слоистая

щения процесса гидратообразования. Оно фиксировалось по прекращению падения давления газа в камере. После чего барокамера в течение нескольких часов выстаивалась при отрицательных температурах (в зависимости от опыта температура задавалась от -2 до -18°C). Затем давление внутри барокамеры быстро сбрасывалось, она открывалась и образец гидратонасыщенного грунта при отрицательной температуре извлекался.

При изучении полученных образцов был выявлен ряд интересных закономерностей. Так, было обнаружено, что гидратонасыщенность грунтов тесно связана с их дисперсностью (рис. 4). В ряду: крупнозернистый песок - среднезернистый - мелкозернистый - тонкозернистый песок гидратонасыщенность образцов возрастает. При дальней-

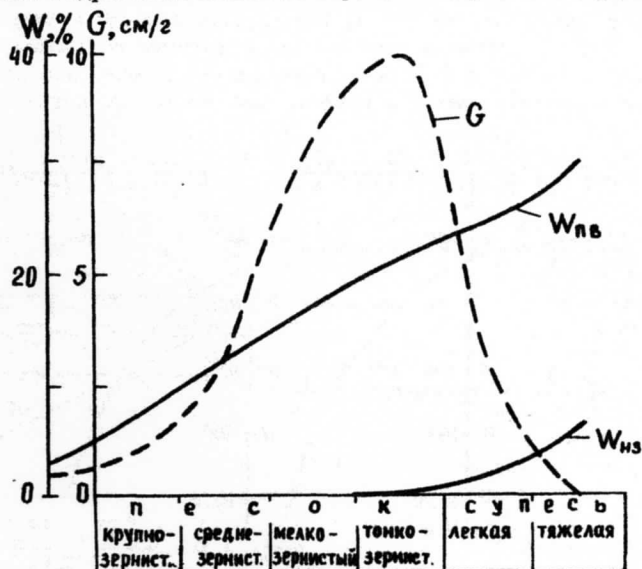


Рис. 4. Зависимость гидратосодержания (газосодержания) в грунтах от дисперсности: G - газосодержание; $W_{п.в.}$ - исходная влажность грунта равная полной влагоемкости; $W_{н.з.}$ - влажность за счет незамерзшей воды

шем повышении дисперсности гидратонасыщенность резко падает, что связано, по-видимому, с уменьшением радиуса пор и появлением значительного количества незамерзшей воды, препятствующей гидратообразованию. Такая закономерность не относится к породам, содержащим гидратные текстуры. В этом случае гидратосодержание может быть неограниченно велико даже в глинах, что наблюдалось в морских условиях / 4, 29/.

В ходе экспериментальных работ с влажными кварцевыми песками различного гранулометрического состава было отмечено, что в результате гидратообразования в образце грунта, первоначально водонасыщенном, наблюдается уменьшение плотности на 5-20% с соответствующим увеличением объема. Причем, как показывают наблюдения под микроскопом, гидрат не заполнял поры образца полностью, тем самым в поровом пространстве существовали каналы фильтрации газа. Тем не менее газосодержание, например, образцов тонкозернистого песка при оттаивании достигало $10 \text{ см}^3/\text{г}$. При этом в поровом пространстве пород можно выделить незамерзшую воду, лед, газогидрат, газ.

В ходе исследований были также выявлены некоторые закономерности образования гидратных текстур в песчаных грунтах.

Многие свойства гидратонасыщенных пород достаточно близки к свойствам мерзлых пород, это вызывает определенные затруднения в интерпретации данных электро- и сейсморазведки по определению мощности ММП. Поэтому в настоящее время еще не разработан достаточно простой и надежный геофизический метод выделения гидратонасыщенных интервалов в толщах ММП. Обычно для этой цели используют комплекс методов, в который входят электрокаротаж, сейсмокаротаж, радиоактивный каротаж, термокаротаж и др. /21/.

Относительно малое количество информации о природных газогидратах в районах распространения ММП не позволяет установить четкие взаимосвязи между гидратами и мерзлотой. Однако уже сейчас ясно, что газовые гидраты могут оказывать значительное влияние на процесс формирования мерзлых пород и даже определять некоторые криолитогенетические особенности последних. К настоящему моменту появились работы, в которых тщательно изучению подвергнут вопрос теплового взаимодействия газовых гидратов и мерзлоты в ходе многолетнего промерзания (протаивания) /14-19/. Высказано предположение о новом способе формирования ММП - за счет поглощения тепла при разложении гидратов, вызванном снижением давления на поверхности пород (например, при разрушении ледника, регрессии моря) /19/. Нами проведена экспериментальная проверка этого предположения на образце гидратонасыщенного песка. Она подтвердила возможность перехода талой гидратонасыщенной породы в мерзлое состояние, но при этом температура снижается не линейно, как это предполагалось В.А. Михайловым /17/, а опускается до определенного значения (ниже 0°C), при котором начинает действовать эффект самоконсервации газогидратов.

Экспериментальные исследования образцов гидратоносных грунтов показали, что породы, содержащие в поровом пространстве газогидраты, являются динамичной системой. Вывод этой системы из равновесия (например, при техногенном оттаивании) ведет к потере сцепления между частицами грунта, его разуплотнению и значительным газовыделениям из гидратоносных интервалов. Это заставляет рассматривать гидратоносные породы как важный инженерно-геологический фактор, в значительной мере определяющий сложность освоения территории. Этот аспект проблемы природных газогидратов только начинает исследоваться, хотя его значение для выбора экономически целесообразного способа разработки газогидратных залежей огромно.

Вызывает все возрастающий интерес проблема существования газовых гидратов в космосе. По мнению ряда исследователей (Миллер, 1961, 1974; Дельзем, 1970 и др.) газогидраты имеют очень широкое распространение, по крайней мере в пределах Солнечной системы.

Таким образом, круг вопросов, стоящих перед геологией газовых гидратов, очень велик и по мере прогресса в их решении все четче вырисовывается ее взаимосвязь с геокриологией. В этой связи гидратонасыщенные отложения, по-видимому, можно рассматривать как аналоги мерзлых отложений, откуда следует сходство методологических подходов к их изучению.

Литература

1. Барахов С.П., Саввин А.З., Царев В.П. Термодинамические свойства газовых гидратов структуры I и расчет равновесных условий гидратообразования / Ж. физической химии, 1985. Т. 59. № 4. С. 1039-1041.
2. Белослудов В.Р., Дядин Ю.А., Фадеев С.И., Чехова Г.Н. Модель клатратных гидратов, учитывающая взаимодействия гость-гость // Термодинамические свойства растворов. Иваново, 1984. С. 56-77.
3. Белослудов В.Р., Дядин Ю.А., Фадеев С.И., Чехова Г.Н. Гетерогенные равновесия в модели клатратообразования, учитывающей взаимодействия гость-гость // Математические проблемы фазовых равновесий. Новосибирск, 1983. С. 102-121.
4. Гинсбург Г.Д. Подводногрязевулканический тип скоплений газовых гидратов / ДАН СССР, 1987. Т.300. № 2. С. 416-418.
5. Гинсбург Г.Д., Грамберг И.С., Иванов В.Л., Соловьев В.А. Особенности литогенеза при газогидратообразовании в недрах Мирового океана / ДАН СССР, 1986. Т.288. № 6. С. 1446-1449.
6. Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск, 1985. 94 с.
7. Гройсман А.Г., Саввин А.З., Барахов С.П.,

- Царев В.П. Теплоемкость газовых гидратов /Известия СО АН СССР, Сер. химия, 1985, № 1, С.44-47.
8. Дядин Ю.А., Белослудов В.Р. Термодинамика клатратов при неустойчивом пустом каркасе хозяина. Клатраты клеточного типа / Известия СО АН СССР, Сер.химия, 1986, № 5/6, С.72.
 9. Дядин Ю.А., Удачин К.А. Клатратные полигидраты пералкилониевых солей и их аналогов /Ж.структурной химии, 1987, Т.28, № 3, С.75-116.
 10. Ершов Э.Д., Макагон Ю.Ф., Якушев В.С. Газогидратные залежи как объект инженерно-геологических изысканий в области распространения многолетнемерзлых пород // Инженерно-геологические изыскания в области вечной мерзлоты. Тезисы докладов научно-практической конференции, Благовещенск, 1986, С. 33-34.
 11. Ершов Э.Д., Лебедеко Ю.П., Чувилин Е.М., Якушев В.С. Особенности криолитогенеза при образовании гидратов углеводородных газов в породах // Криолитогенез в области прибрежных аккумулятивных равнин в связи с их нефтегазоносностью. М., 1988
 12. Истомин В.А. О модели газовых гидратов с учетом взаимодействий гость-гость /Ж.физической химии, 1987, Т.61, № 5, С. 1404-1407.
 13. Истомин В.А., Квон В.Г. Математические указания по расчету фазовых равновесий газовых гидратов и предупреждению гидратообразования в системах добычи газа. М., 1985, 124 с.
 14. Курчилов А.Р. Оценка возможности поиска залежей гидратов природного газа по геотермическим данным // Геохимия природной системы порода-органическое вещество-вода нефть (газ). Вып. 191. Тюмень, 1984, С. 65-76.
 15. Михайлов В.А. Задача о нахождении мощности мерзлоты под толщами ледниковых покровов и возможных зон гидратообразования при установившемся тепловом режиме // Влияние механических и температурных полей на процессы генерации и аккумуляции углеводородов. Якутск, 1985, С.120-126.
 16. Михайлов В.А. Динамика возможных зон гидратообразования в процессе развития многолетней мерзлоты // Влияние механических и температурных полей на процессы генерации и аккумуляции углеводородов. Якутск, 1985, С.126-128.
 17. Михайлов В.А. Изменение температуры пористой среды при разложении газовых гидратов понижением давления //Особенности месторождений Тюменского Заполярья. Тюмень, 1985, С.51-54.
 18. Романовский Н.Н. О взаимодействии криолитозоны и природных газов подземной гидросферы /Вестн.Моск. ун-га. Сер.геология, 1986, № 3,С.3-17.

19. Т р о ф и м у к А.А., М а к а г о н Ю.Ф., Я к у ш е в В.С. Влияние динамики зон гидратообразования на температурный режим горных пород в области распространения криолитозоны / Геология и геофизика, 1986, № 11. С. 3-10.
20. Я к у ш е в В.С. Влияние гидратов природных газов на инженерно-геокриологическую обстановку // Инженерно-геологические и геокриологические исследования состояния геологической среды. М., 1985. С. 58-64 (Деп. ВИНТИ № 1855-В).
21. C o l l e t T.S. Detection and evaluation of natural gas hydrates from well logs. Fairbanks, Alaska, 1983. P.78
22. D a v i d s o n D. W., G a r g S. K., G o u g h S. R., H a n d a Y. P., R a t c l e f f e C. I., T s e I. S., R i p m e e s t e r I. A. Some structural and thermodynamic studies of clathrate hydrates / Inclusion phenomena, 1984. V. 2. P. 231 - 238.
23. D a v i d s o n D. W., D e s a n d o M. A., G o u g h S. R., H a n d a Y. P., R a t c l e f f e C. I., R i p m e e s t e r I. A., T s e I. S. Some physical and thermophysical properties of clathrate hydrates / Inclusion phenomena, 1987, N 2. V. 5. P. 219-223.
24. I o h n V. T., H o l d e r G. D. Langmuir constants for spherical and linear molecules in clathrate hydrate validity of the cell theory / Physical chemistry, 1985, N 15. V. 89. P. 3279 - 3285.
25. H a n d a Y. P. Composition, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane and propane and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat flow calorimeter / Chemical thermodynamics, 1986, N 10. V. 18. P. 915-921.
26. H a n d a Y. P. Calorimetric determinations of the composition, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton / Chemical thermodynamics, 1986, N 9. V. 18. P. 891-909.

27. H a n d a Y.P., T s e I.S. Thermodynamic properties of empty lattice of structure 1 and structure II clathrate hydrates // Physical chemistry, 1986, N 22. V. 90. P.5917-5921.
28. K a m a t h A., G o d b o l e S.P., O s t e r m a n n R.D., C o l l e t t T.S. Evaluation of the stability of gas hydrates in northern Alaska / Cold region science and technology, 1987, N 2. V.14. P.107-119.
29. K v e n v o l d e n K.A., C l a y p o o l G.E., T h r e l k e l d C.N., S l o a n E.D. Geochemistry of a naturally occurring massive marine gas hydrate // Organic geochemistry, 1984. V.6. P. 703-713.
30. R i p m e e s t e r I.A., T s e I.S., R a t c l e f f e C. I., P o w e l l B.M. A new clathrate hydrate structure // Nature, 1987, N 7000. V. 325. P. 135-136.