

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ С РАЗЛИЧНЫМ СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ НА ГРЯЗЕВОМ ВУЛКАНЕ К-2

(Кукуйский каньон, озеро Байкал)

А.Ю. Манаков^{1,2}, О.М. Хлыстов³, А. Хачикубо⁴, А.Г. Огиенко^{1,2}

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

³ Лимнологический институт СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, Россия

⁴ New Energy Resources Research Center, Kitami Institute of Technology, 165 Koen-cho, Kitami 090-8507, Japan

Ранее было описано одновременное присутствие пространственно разделенных слоев газовых гидратов кубической структуры I и II в кернах донных отложений, отображенных на грязевом вулкане К-2 (Кукуйский каньон, оз. Байкал). Слои газовых гидратов, относящихся к разным структурным типам, были разделены и перекрыты слоями озерных осадков. Гидрат кубической структуры II содержал 13—15 мол. % этана, тогда как гидрат кубической структуры I — только 3—4 мол. % этана. В настоящей работе мы представляем физико-химическую модель, объясняющую образование столь необычного природного объекта. Модель предполагает, что изначально в районе отбора проб находился только гидрат кубической структуры I. Какое-либо геологическое событие (тектонические подвижки, оползень и т.д.) привели к прекращению выделения природного газа из грязевого вулкана либо увеличению теплового потока в месте скопления гидрата. В результате гидрат кубической структуры I начал растворяться в окружающей поровой воде. Мы предполагаем, что обогащенный этаном газовый гидрат кубической структуры II является промежуточным продуктом, образующимся при разложении (растворении) гидрата кубической структуры I.

Газовый гидрат, донные отложения, оз. Байкал.

A PHYSICO-CHEMICAL MODEL FOR THE FORMATION OF GAS HYDRATES OF DIFFERENT STRUCTURAL TYPES IN K-2 MUD VOLCANO

(Kukui Canyon, Lake Baikal)

A. Yu. Manakov, O. M. Khlystov, A. Hachikubo, and A. G. Ogienko

Earlier, the coexistence of spatially separated layers of gas hydrates of cubic structures I and II in the bottom sediment cores from K-2 mud volcano (Kukui Canyon, Lake Baikal) was described. The layers of gas hydrates of different structural types were situated at different depths and overlain by the lacustrine sediments. Hydrate of CS-II contained 13–15 mol.% ethane, whereas CS-I hydrate contained only 3–4 mol.% ethane. We present a physicochemical model explaining the formation of such an unusual natural object. The model suggests that only CS-I hydrate was originally present at the sampling site. Some geologic event (tectonic shifts, landslide, etc.) stopped natural-gas emanation from the mud volcano or increased the heat flow in the hydrate pool. As a result, CS-I hydrate began to dissolve in interstitial water. We assume that the ethane-enriched CS-II hydrate is an intermediate product of the dissociation (dissolution) of CS-I hydrate.

Gas hydrate, bottom sediments, Lake Baikal

ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты представляют собой соединения включения с водородно-связанным каркасом, построенным из молекул воды. Гостевые молекулы газа расположены в пустотах этого каркаса [Sloan, Koh, 2008]. Структурные типы наиболее часто встречающихся газовых гидратов (кубические структуры I и II далее будут обозначаться соответственно как КС-I и КС-II, гексагональная структура III — ГС-III или в англоязычной литературе *sH*) рассмотрены в работах [Истомин, Якушев, 1992; Sloan, 2003; Sloan, Koh, 2008]. Каждый из кристаллических каркасов гидратов КС-I и КС-II имеет два различающихся по размеру типа полостей, обозначаемых как *D*, *T* и *D*, *H* соответственно. *D*-полость обычно называют малой, *T* и *H* — большими. Мировой интерес к газовым гидратам связан в первую очередь с наличием в земной коре значительных запасов газа в газогидратной форме [Kvenvolden, 1999; Соловьев, 2003; Milkov, 2004; Sloan, Koh, 2008]. Как известно, чистые метан и этан образуют газовые гидраты КС-I

[Sloan, Koh, 2008]. Образование гидратов КС-II смесями метана и этана с содержанием этана от 2 до 22 мол. % было обнаружено сравнительно недавно [Subramanian et al., 2000a; Ballard, Sloan, 2001; Uchida et al., 2002]. Здесь содержание этана указано для газа, находящегося в равновесии с газовым гидратом. При содержаниях этана вне указанного диапазона в метан-этановой смеси образуются гидраты КС-I. Отметим еще одно свойство газовых гидратов, существенное для дальнейшего изложения. Хорошо известно, что при образовании гидратов из воды и смеси газов гидратная фаза обогащается компонентом, являющимся лучшим гидратообразователем. Для углеводородов обогащение гидратной фазы увеличивается в ряду метан—этан—пропан [Истомин, Якушев, 1992; Sloan, 2003; Sloan, Koh, 2008].

Озеро Байкал — единственный в мире пресноводный водоем, в донных осадках которого во многих местах были обнаружены газовые гидраты [Кузьмин и др., 1998; Клеркс и др., 2003; Khlystov et al., 2012; Дучков и др., 2012; Мац, 2012]. Одно из придонных скоплений гидратов, грязевой вулкан К-2 (Кукуйский каньон), было обнаружено в 2002 г. [Хлыстов, 2006]. Рассмотренные ниже данные по этому скоплению взяты из работ [Калмычков и др., 2006; Хлыстов, 2006; Kida et al., 2006; Семинский и др., 2011]. Грязевой вулкан К-2 представляет собой холм с двумя вершинами с максимальной высотой 60 м относительно плоского дна вокруг (рис. 1). Глубина озера над вершинами грязевого вулкана 900 м. На юг от обеих вершин спускаются два вала, представляющих собой грязевые потоки. Оба вала объединяются и образуют кратерообразную форму на дне озера с диаметром более 800 м. В 2004—2006 гг. в районе вулкана гравитационными трубками было отобрано 70 колонок керна длиной от 0.5 до 5 м. Газовые гидраты обнаружены в 13 кернах. Все они найдены в районе одной из вершин либо в седловине между вершинами (см. рис. 1). В других местах на глубине до 5 м под дном скоплений гидратов не обнаружено. Скопления гидратов образованы монолитными слоями, пластинами либо прожилками, расположенными вертикально, либо горизонтально в грязевулканической брекчии и перекрыты этой же брекчией. В восьми случаях прослойки газовых гидратов замечены над монолитными слоями гидратов. Газовые гидраты в этом случае были представлены твердыми гранулами, отделенными от монолитных слоев гидратов небольшими слоями осадка (рис. 2, а). Кроме того, в одном из кернов обнаружен составленный из отдельных слипшихся гранул гидратный слой, лежащий на вертикальных слоях гидратов (см. рис. 2, б). На границе между этими слоями четко проявляется эрозионная поверхность. Грязевулканическая брекчия состоит из смеси обломков плотной и сухой алевритовой глины в матрице из алевритово-пелитового и глинистого обводненного материала. В ходе исследований было установлено, что в состоящих из гранул слоев газового гидрата гидратный газ содержит более 13 мол. % этана, тогда как гидратный газ, полученный из монолитных гидратных образований, содержал не более 4.3 мол. % этана, метан — остальное. Этан имеет термогенное происхождение, метан — микробиальное. Примеси

высших углеводородов составляли менее 0.05 мол. %, CO_2 менее 1 мол. %, H_2S не обнаружен [Калмычков и др., 2006; Kida et al., 2006; Nachikubo et al., 2010]. Авторы работ [Subramanian et al., 2000a,b] предположили, что гранулы гидрата образованы гидратом КС-II. Результат анализа, выполненного методом твердотельного ЯМР на ядрах ^{13}C , свидетельствует о том, что находящийся в виде гранул гидрат действительно имеет структуру КС-II, тогда как монолитный гидрат — КС-I [Kida et al., 2006]. Подтверждение этих данных

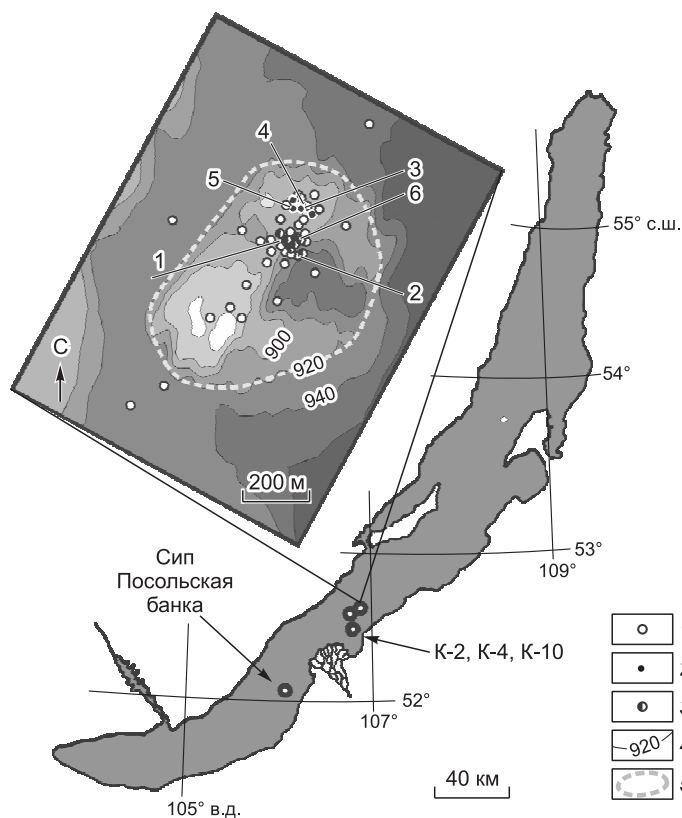


Рис. 1. Структура грязевого вулкана К-2.

1—6 — керны: 1 — 2005st19GC4, 2 — 2005st2GC1, 3 — 2006st2GC5, 4 — 2006st2GC7, 5 — 2006st2GC22, 6 — 2006st2GC30. 1 — место отбора кернов без газовых гидратов (обозначены только выбранные из 70 точек); 2 — керны, в которых были обнаружены только гидраты КС-I (13 кернов, включая 3—5); 3 — керны, где одновременно обнаружены гидраты КС-I и КС-II (8 кернов, включая 1, 2, 6); 4 — изолинии глубин (м); 5 — территория, на которой были отобраны керны. К-2, К-4, К-10 — грязевые вулканы.

Рис. 2. Фотографии участков керна со слоями газовых гидратов в виде гранул.

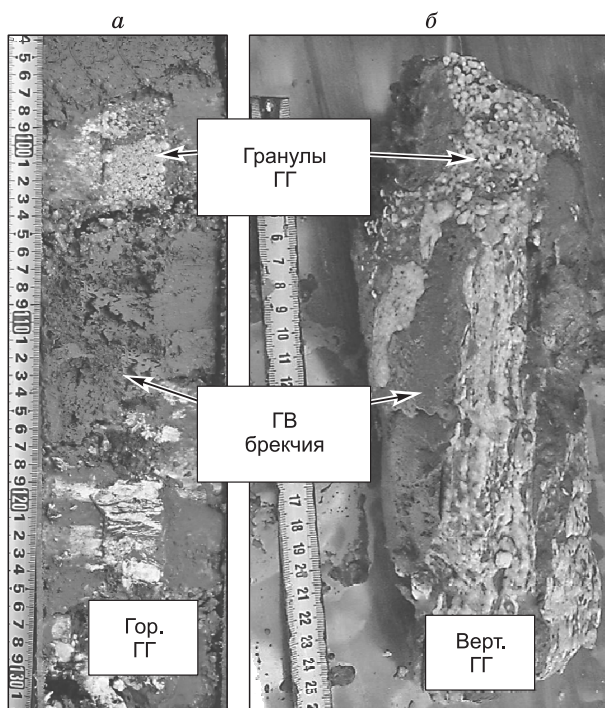
Размер задан в сантиметрах. Гранулы ГГ — слой из гранул газовых гидратов; ГВ брекчия — брекчия грязевого вулкана, гор. ГГ и верт. ГГ — соответственно горизонтальные и вертикальные слои газовых гидратов. *a* — керн 2005st2GC1, слой гранул отделен от монолитного слоя гидрата прослойкой осадков; *b* — керн 2005st19GC4, слой гранул расположен непосредственно над залегающим вертикально монолитным слоем гидрата.

было позднее получено методом порошковой рентгеновской дифракции (А.Ю. Манаков, неопубликованные данные). Следует отметить, что на тот момент столь необычный пример сосуществования в одном и том же керне пространственно разделенных слоев гидрата был обнаружен только на грязевом вулкане К-2. В 2010 и 2011 годах сходные объекты были обнаружены на грязевых вулканах К-10 и К-4 (Кукуйский каньон) и на газовом сипе (Посольская банка) [Khlystov et al., 2012]. Найденные в этих местах объекты обладали всеми характерными особенностями, обнаруженными при исследованиях на грязевом вулкане К-2, и отдельно рассматриваться не будут. Наличие гидратов КС-II и КС-I здесь было подтверждено методом рентгеновской дифракции [Khlystov et al., 2012].

Первая модель, объясняющая механизм образования такого природного объекта, была предложена в работе [Nashikubo et al., 2009]. Эта модель в целом удовлетворительно объясняла сделанные наблюдения, однако содержала некоторые противоречия и необоснованные допущения, как, например, предположение о нуклеации гидратов КС-I и КС-II на различных глубинах. Все это определило наш интерес к разработке иной модели, объясняющей сосуществование пространственно разделенных слоев гидратов КС-I и КС-II в одном и том же керне.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Анализ физико-химических процессов, которые могут происходить при образовании и разложении газовых гидратов в зонах разгрузки газонасыщенных флюидов на дне водоемов, позволил нам сформулировать гипотезу, объясняющую одновременное присутствие пространственно разделенных слоев гидратов КС-I и КС-II в одном керне. Мы предполагаем, что гранулы гидрата КС-II образовались в качестве промежуточного продукта при разложении (растворении) существовавшего ранее монолитного слоя гидрата КС-I. Рассмотрим возможный механизм такого процесса. Сразу отметим, что далее рассматриваются только процессы, происходящие в системе газовой гидрат—раствор гидратообразователей в воде без участия газовой фазы. В начальный момент времени выделяемый действующим грязевым вулканом флюидный поток содержит метан-этановую смесь с относительно низким содержанием этана. Вокруг жерла грязевого вулкана формируются прикрытые слоем осадка слои газового гидрата КС-I (первичный гидрат). Предполагаем, что скорость диффузии гидратообразователя в воде намного больше скорости диффузии гидратообразователя в осадке; время переноса гидратообразователя сквозь слой осадка намного меньше времени установления равновесия между гидратом и соприкасающимся с ним раствором гидратообразователя; диффузия метана и этана из слоя, прилегающего к гидрату осадка, происходит с близкими скоростями, т.е. диффузия газа, растворенного в прилегающем к гидрату слое осадка, не приводит к значительному изменению его состава, а только к изменению концентрации. Кроме того, хорошо известно, что концентрация этана в образующемся из метан-этановой смеси газовом гидрате значительно выше, нежели в исходной смеси. Степень применимости этих ограничений к нашей системе мы рассмотрим ниже. Предположим, что какое-либо изменение внешних условий (например, оползень или тектонические подвижки [Greinert, 2008]) приводит к тому, что выделение газонасыщенного флюида из вулкана уменьшается (либо прекращается). Концентрация гидратообразующих газов в придонном слое воды быстро выравнивается с концентрацией газа в толще воды, т.е. становится пренебрежимо малой и недостаточной для стабилизации газовых гидратов. Отметим, что к дестабилизации газовых гидратов могут привести и другие события, например, увеличение идущего с глубины



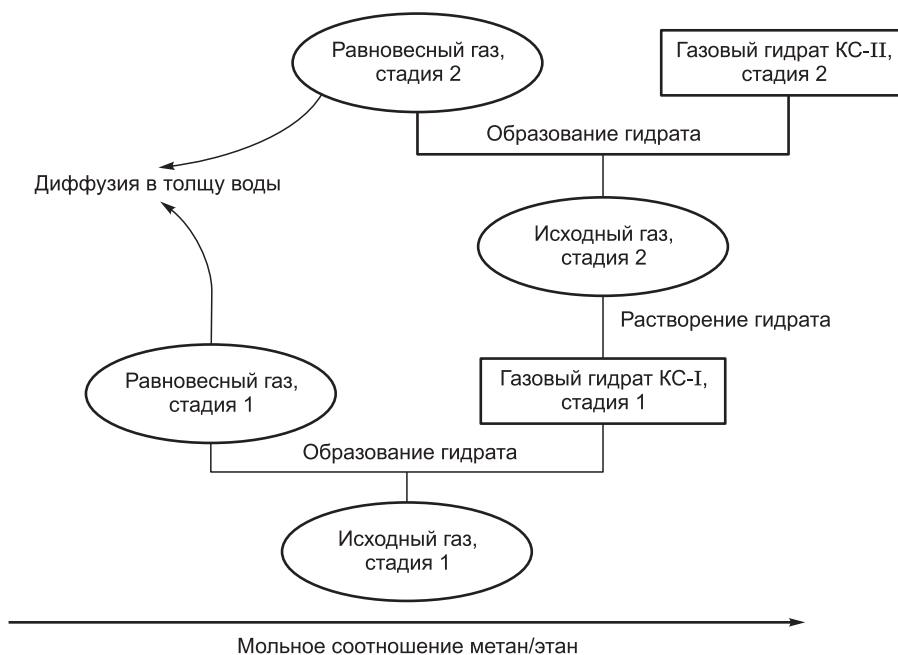


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая образование гидрата КС-II.

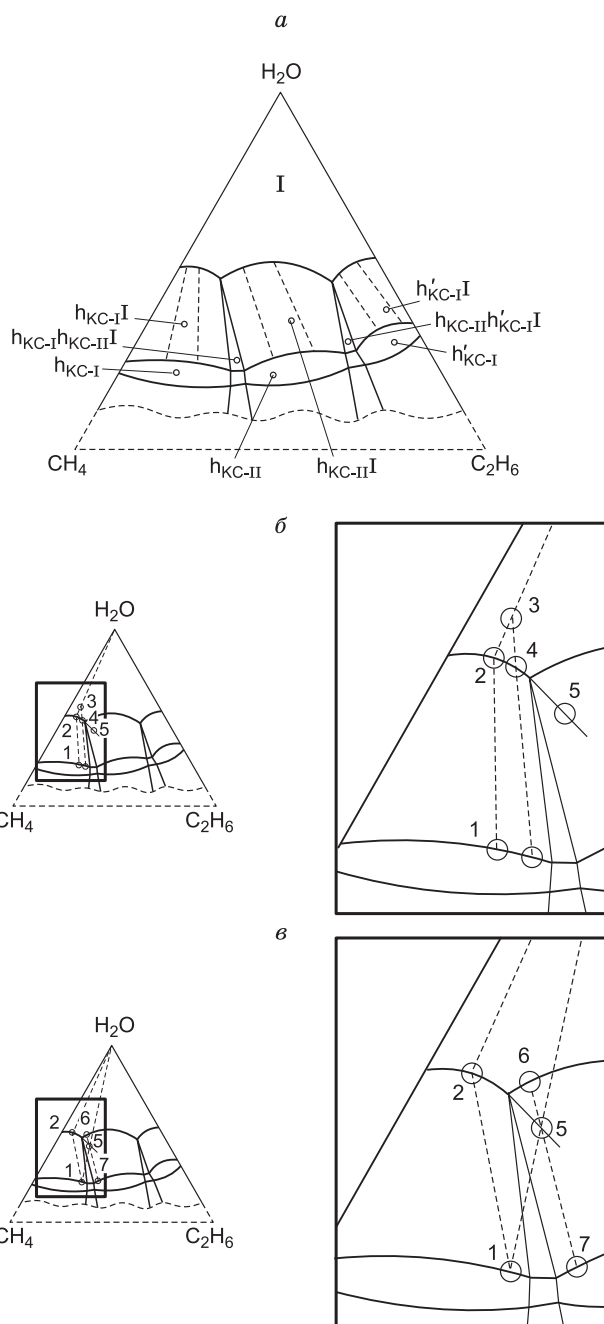
В исходной ситуации первичный гидрат КС-I образуется из исходного газовой флюида (исходный газ, стадия 1). При этом образуется гидрат КС-I, некоторое количество непрореагировавшего газа (равновесный газ, стадия 1) диффундирует в толщу воды, восполняясь поступлением газовой флюида. На стадии 1 газовый гидрат оказывается обогащен этаном по сравнению с исходным газом. В случае, если в зоне нахождения гидрата прекращается поступление газовой флюида, гидрат КС-I начинает растворяться, при этом в находящуюся в осадке воду поступает обогащенная этаном метан-этановая смесь (исходный газ, стадия 2). Из этой смеси формируется вторичный гидрат КС-II. Можно предположить, что обедненная этаном непрореагировавшая газовая смесь и в этом случае диффундирует в толщу воды.

теплового потока в разных фазах активности грязевого вулкана [Kaul et al., 2006; Feseker et al., 2009a,b; Grevemeyer et al., 2009] или даже увеличение солености воды [Bohrmann et al., 2003; Ruppel et al., 2005]. Образовавшиеся ранее слои газовых гидратов начинают растворяться в поровой воде. Процесс растворения слоя гидрата в данном случае будет контролироваться диффузией растворенных в поровой воде компонентов-гидратообразователей от прилегающего к гидрату слоя (концентрация гидратообразователей соответствует равновесной для гидрата) в сторону дна (концентрация гидратообразователей равна их концентрации в объемной воде, т.е. близка к нулю). Формирование и дальнейшие трансформации слоя первичного гидрата КС-I проиллюстрированы на рис. 3. Диффузия газа от слоя гидрата приводит к падению его концентрации ниже равновесной. Чтобы восполнить уход газа гидрат растворяется. При растворении последнего в окружающий водный слой поступает газовая смесь с тем же составом, что и в гидрате, т.е. обогащенная этаном. Из такого газового раствора в свою очередь образуется газовый гидрат с более высоким содержанием этана, имеющий КС-II. Далее покажем, что описанный здесь гипотетический процесс может происходить в реальных физико-химических системах.

Химические процессы в рассматриваемой нами придонной части оз. Байкал происходят практически при постоянных температуре и давлении, кроме того, гидратообразующими компонентами являются практически только метан и этан. Все это позволяет провести анализ протекающих в рассматриваемой системе химических превращений на основе изотермически-изобарического сечения трехкомпонентной системы метан—этан—вода. На рис. 4 схематично изображен фрагмент такого сечения в области гидратообразования. Помечены только те фазовые поля, которые будут упоминаться в обсуждении. Наличие протяженных областей существования чистых гидратов отражает переменность их состава в зависимости от исходного состава системы. Схема диаграммы нарисована таким образом, что отражает главную особенность данной системы — в фазе гидрата соотношение мольных количеств этана и метана всегда выше, чем в равновесном с ним водном растворе. Отметим, что размер фазовых полей (см. рис. 4) дан схематично. Так, например, в реальном масштабе из-за малой растворимости газа в воде область свободной жидкости занимала бы почти невидимую в масштабе рисунка область у водной вершины. Штриховые линии (далее называемые коннодами) соединяют точки на фазовой диаграмме, соответствующие составам насыщенных растворов газа в воде (жидкая фаза) с составами равновес-

Рис. 4. Схема изотермическо-изобарического сечения трехкомпонентной системы метан—этан—вода в области, соответствующей равновесию образующихся в системе газовых гидратов с водными растворами газов (а); схема процессов, приводящих к повышению содержания этана в гидрате КС-I (б); схема, иллюстрирующая образование гидрата КС-II в ходе растворения обогащенного этаном гидрата КС-I (в).

а — 1 — жидкая фаза (водный раствор газов), $h_{КС-I}$ — гидрат КС-I с низким содержанием этана, $h_{КС-II}$ — гидрат КС-II, $h'_{КС-I}$ — гидрат КС-I с высоким содержанием этана; конноды, соединяющие точки, соответствующие составам рассматриваемых фаз, показаны штриховыми линиями; б, в — подробные объяснения см. в тексте, конноды (штриховые линии) соединяют точки, соответствующие составам гидратов и сосуществующих с ними водных растворов; наклон коннод отражает более высокое содержание этана в гидрате по сравнению с сосуществующей жидкой фазой.



ных с такими растворами газовых гидратов. Наклон коннод отражает более высокое содержание этана в гидрате по сравнению с равновесным жидким раствором. Напомним несколько важных особенностей подобных диаграмм, которые будут использоваться далее в обсуждении.

1. Составы всех фаз в точках, лежащих на выходящих из вершины H_2O лучах, соответствуют постоянному мольному соотношению этана и метана. Таким образом, если растворенный газ уходит из водного раствора и при этом соотношение мольных количеств метана и этана в нем не изменяется, то соответствующая составу жидкости точка на рассматриваемом сечении будет двигаться вдоль отрезка, соединяющего первоначальный состав жидкости с вершиной H_2O .

2. Если растворение какой-либо фазы в жидкости не сопровождается появлением новых фаз, состав результирующего раствора находится на отрезке, соединяющем составы исходных фаз. В рассматриваемой системе этот случай соответствует растворению гидрата в ненасыщенном водном растворе метана и этана.

Рассмотрим процессы, происходящие в системе при удалении газа из водного раствора (см. рис. 4, б). Пусть в начале процесса мы имеем первичный двойной гидрат этана и метана КС-I с составом в точке 1 (т. 1). Равновесный с ним водный раствор метана и этана имеет состав, соответствующий т. 2, точки соединяются коннодами. В определенный момент времени концентрация газовой смеси в водном растворе начала уменьшаться за счет диффузии в направлении дна (для простоты мы рассматриваем случай, когда соотношение мольных количеств газов в растворе не изменяется, однако данное условие не является необходимым). Состав водного раствора смещается из т. 2 в направлении т. 3. Гидрат при этом начинает разлагаться, в прилегающий к гидрату слой осадка начинает поступать обогащенная этаном смесь гидратообразователей. В зависимости от соотношения скоростей растворения гидрата и диффузии гидратообразователей в направлении дна итоговый состав водного раствора метана и этана находится между точками 3 и 4. Отметим, что этот состав обогащен этаном по сравнению с исходным (т. 2). Понятно, что при достаточно длительном протекании такого процесса соотношение мольных количеств метана и этана в водной компоненте прилегающего к гидрату слоя осадка в конце концов станет равным соотношению мольных количеств метана и этана в гидрате (т. 5). Точка 5 расположена в поле $h_{КС-II}$ на

метастабильном продолжении линии составов водного раствора, равновесного с гидратом $h_{\text{КС-I}}$ (см. рис. 4, в). Как следует из обозначения двухфазного поля $h_{\text{КС-II}}$, равновесными фазами здесь являются гидрат КС-II (с составом в т. 7) и равновесная с ним жидкость (с составом в т. 6), т.е. через какое-то время в рассматриваемой системе должен кристаллизоваться гидрат КС-II (вторичный гидрат).

Таким образом, анализ фазовой диаграммы системы метан—этан—вода показывает, что гидрат КС-II в рассматриваемых условиях может образовываться как промежуточная фаза, возникающая при удалении смеси гидратообразователей из системы. Можно ожидать, что первоначально вторичный гидрат КС-II будет покрывать слой гидрата КС-I, в дальнейшем весь слой перейдет в гидрат КС-II. Понятно, что после превращения всего первичного гидрата КС-I во вторичный гидрат КС-II начнется растворение вторичного гидрата. Через некоторое время после прекращения активности грязевого вулкана вторичные гидраты также исчезнут. Фактором, препятствующим образованию вторичного гидрата, могло бы стать быстрое (по сравнению с метаном) удаление этана из системы, однако коэффициенты диффузии для более тяжелых газов, как правило, ниже, т.е. это условие не выполняется. Отметим, что на ранних стадиях процесса в качестве вторичного гидрата может выступать и гидрат КС-I, кристаллизующийся из обогащенного этаном водного раствора. Так, например, из раствора с составом в т. 4 (см. рис. 4, б) будет кристаллизоваться гидрат КС-I с большим по сравнению с исходным гидратом содержанием этана. В настоящее время мы не имеем данных, позволивших бы обсуждать наличие данного процесса в системе.

ВЕРИФИКАЦИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ МОДЕЛИ

Данные по величинам коэффициентов диффузии метана в воде и в донных осадках приведены в работе [Egorov et al., 1999]. Согласно этим данным, диффузия газа в осадках характеризуется коэффициентом молекулярной диффузии, в воде — коэффициентом конвективной диффузии. Коэффициенты молекулярной диффузии метана и этана в донных осадках близки к 10^{-5} см²/с, коэффициент конвективной диффузии газа в воде на несколько порядков больше. Допуская, что концентрация газа в прилегающем к дну слое осадков равна 0, а в прилегающем к гидрату слое осадков равна насыщенной концентрации над гидратом при данных температуре и давлении, легко подсчитать время, необходимое для растворения слоя гидрата, состав которого принимается равным $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выполненные нами оценки показывают, что полное растворение слоя гидрата метана толщиной 1 см, прикрытого слоем осадков мощностью 50 см (глубина залегания гидрата, близкая к минимальной для изученных образцов керна), требует 15 лет. Даже в случае, если результат завышен на порядок, требуемое для растворения слоя время все равно достаточно длительное для того, чтобы рассматривать процесс как квазиравновесный (т.е. гидратная фаза близка к равновесию с растворенными в воде гидратообразователями). Действительно, длительный опыт лабораторных исследований свидетельствует, что максимальное время, характеризующее процессы образования и разрушения гидратов, не превышает месяца. Рассмотрим происходящие за счет диффузии процессы изменения концентрации газов в прилегающем к гидрату слое осадков. Хорошо известно, что величины коэффициентов диффузии более тяжелых газов ниже, нежели для легких газов (для метана и этана см. работу [Helbæk et al., 1996]). Таким образом, диффузионные процессы могут приводить только к дополнительному обогащению этаном прилегающей к гидрату части осадков и более быстрому формированию гидратов КС-II.

Степени заполнения гидратных полостей гостевыми молекулами могут быть рассчитаны с использованием модели идеальных клатратных растворов [van der Waals, Platteeuw, 1959], которая наиболее широко применяется для расчета равновесных условий существования и составов газовых гидратов [Klauda, Sandler, 2003]. Для расчета используется уравнение:

$$\theta_{ml}(T, P) = C_{ml}(T) f_l(T, P) / (1 + \sum_j C_{mj}(T) f_j(T, P)), \quad (1)$$

где θ_{ml} — степень заполнения полости типа m молекулой газа типа l ; T и P — температура и давление; $C_{ml}(T)$ — константа, характеризующая взаимодействие молекул газа со стенками гидратных полостей; $f_l(T, P)$ — фугитивность газа l , j — соответствует суммированию по всем типам имеющихся в гидрате гостевых молекул. Следует ввести две дополнительные величины: $A = f_{\text{C}_2\text{H}_6} / f_{\text{CH}_4}$ в газовой фазе и B — отношение мольных количеств этана и метана в гидратной фазе. Из уравнения (1) следует:

$$\theta_{m\text{C}_2\text{H}_6}(T, P) / \theta_{m\text{CH}_4}(T, P) = (C_{m\text{C}_2\text{H}_6}(T) / C_{m\text{CH}_4}(T)) \cdot A. \quad (2)$$

Взяв численные величины констант Ленгмюра $C_{ml}(T)$ из работы [Klauda, Sandler, 2003], из уравнения (2) легко увидеть, что в ходе гидратообразования большие полости КС-I и КС-II оказываются обогащенными этаном (по сравнению с исходной газовой смесью), при этом этан практически не включается в малые полости. Кроме того, известно, что для больших полостей в гидратных каркасах обоих

типов сумма $\theta_{mC_2H_6} + \theta_{mCH_4}$ должна быть близка к 1, т.е. практически все большие полости должны быть заполнены молекулами газа [Dyadin, 1995]. Примем, что в узких интервалах температур и давлений степень заполнения малых полостей молекулами метана в гидратах обеих структур практически постоянна. Напомним, что $A = f_{C_2H_6} / f_{CH_4}$ и $B = v_{C_2H_6} / v_{CH_4}$ (v — мольные количества соответствующих компонентов в гидрате). Выражая величины v через (1) и преобразовав полученное уравнение, функциональную зависимость между рассмотренными выше параметрами можно записать следующим образом:

$$B = A / (\alpha A + \beta), \quad (3)$$

где α и β — коэффициенты, зависящие от $C_{mj}(T)$, содержания полостей различного типа в гидратном каркасе и степени заполнения малых полостей.

Расчеты, выполненные с помощью изложенного выше метода, позволили определить составы газовых гидратов, образованных различными смесями метана и этана. Мы использовали два метода расчета констант α и β в уравнении (3). В литературе доступны экспериментальные данные по зависимости состава двойного гидрата метана и этана от состава равновесной с этим гидратом газовой смеси [Subramanian et al., 2000a; Uchida et al., 2002]. На основе этих данных мы рассчитали величины констант α и β (см. уравнение (3)). Для гидратов КС-I при 3 °С $\alpha = 0.286$, $\beta = 0.126$; для КС-II $\alpha = 0.958$, $\beta = 0.135$. Второй метод расчета величин α и β был связан с использованием значений констант $C_{mj}(T)$, приведенных в работе [Klauda, Sandler, 2003]. Здесь были получены значения, весьма близкие к указанным выше. Подстановка указанных выше величин α и β в уравнение (3) показывает, что образование двойных гидратов метана и этана для обоих структурных типов приводит к значительному обогащению гидратной фазы этаном. Гидрат КС-I с содержанием этана 3 мол. % (величина, типичная для рассматриваемых нами гидратов КС-I) может получаться из газовой смеси, содержащей только 0.4 мол. % этана (из-за незначительного содержания высших углеводородов мы пренебрегаем их присутствием в газовой смеси). В результате разложения или растворения такого гидрата образующаяся смесь газов содержит уже 3 мол. % этана. В соответствии с рассмотренными выше литературными данными, гидрат, образованный такой газовой смесью, должен иметь КС-II. Расчеты показывают, что такой гидрат будет содержать уже 15.8 мол. % этана. Отметим, что полученные содержания этана близки к реальным величинам, наблюдавшимся для гидратов КС-I и КС-II в кернах с грязевого вулкана К-2. Таким образом, расчет состава двойных гидратов метана и этана подтверждает, что в результате гидратообразования концентрация этана может увеличиться до уровня, позволяющего образоваться гидрату КС-II. Полученные нами абсолютные величины концентраций этана близки к независимо рассчитанным для этой же системы в работе [Истомин и др., 2008].

Рассмотрим еще несколько моментов, непосредственно связанных с наблюдаемыми явлениями. Освобождающаяся при растворении гидрата КС-I вода не содержит растворенных солей, т.е. можно ожидать меньшего содержания солей в воде, отобранной из слоя с гидратом КС-II. Именно такие данные были получены при анализе состава поровых вод рассматриваемого керна [Pogodaeva et al., 2010], где для слоя КС-I имеем 1518 мг/л Na^+ , 2308 мг/л Cl^- , для слоя КС-II — 713 мг/л Na^+ , 1099 мг/л Cl^- . Объем вторичного гидрата будет меньше, чем у первичного, отсюда гранулярная текстура вместо слоев и линз. В пользу наших соображений говорит и отмеченная при эхолотировании данного района различная активность вулкана в разные промежутки времени. Из семи наблюдений данной области, выполненных в 2002—2005 гг., пузырьковый газ (плюм), выходящий из жерла вулкана, был зафиксирован только однажды. Анализ зависимости состава растворенного в поровой воде газа от глубины [Kida et al., 2006; Nachikubo et al., 2010] обнаруживает следующие особенности (рис. 5). На глубинах, где находятся газовые гидраты, состав растворенных углеводородов близок к составу гидрата. Как правило, на глубинах нахождения гидратов КС-II и КС-I растворенный газ содержит 13—15 и 3 мол. % этана соответственно. Кроме того, содержание растворенного в воде этана систематически уменьшается в диапазоне глубин от дна до верхнего слоя газового гидрата (для 2006st2GC30 такие данные отсутствуют). Отмеченные особенности не противоречат предложенной модели. Действительно, отмеченная близость составов растворенного и гидратного газов (см. рис. 5) может наблюдаться только в системах с растворяющимся газовым гидратом. С другой стороны, такой состав растворенного в поровой воде газа мог возникнуть и при разложении гидрата в ходе подъема керна на поверхность. Для дальнейшего обсуждения этого вопроса данных у нас недостаточно. Столь же сложно анализировать и изотопный (^{13}C и D) состав растворенных в воде и находящихся в гидрате газов. Экспериментально определяемый изотопный состав гидратных и растворенных углеводородов является результатом влияния большого числа факторов. Среди них смешивание газов — растворенного (появившегося при диссоциации гидрата), образовавшегося в ходе микробиологических процессов и прибывшего из нижележащих слоев; фракционирование изотопов в ходе формирования и разложения гидратов; диффузионное фракционирование растворенного газа. В такой ситуации проводить верификацию модели по изотопному составу газа едва

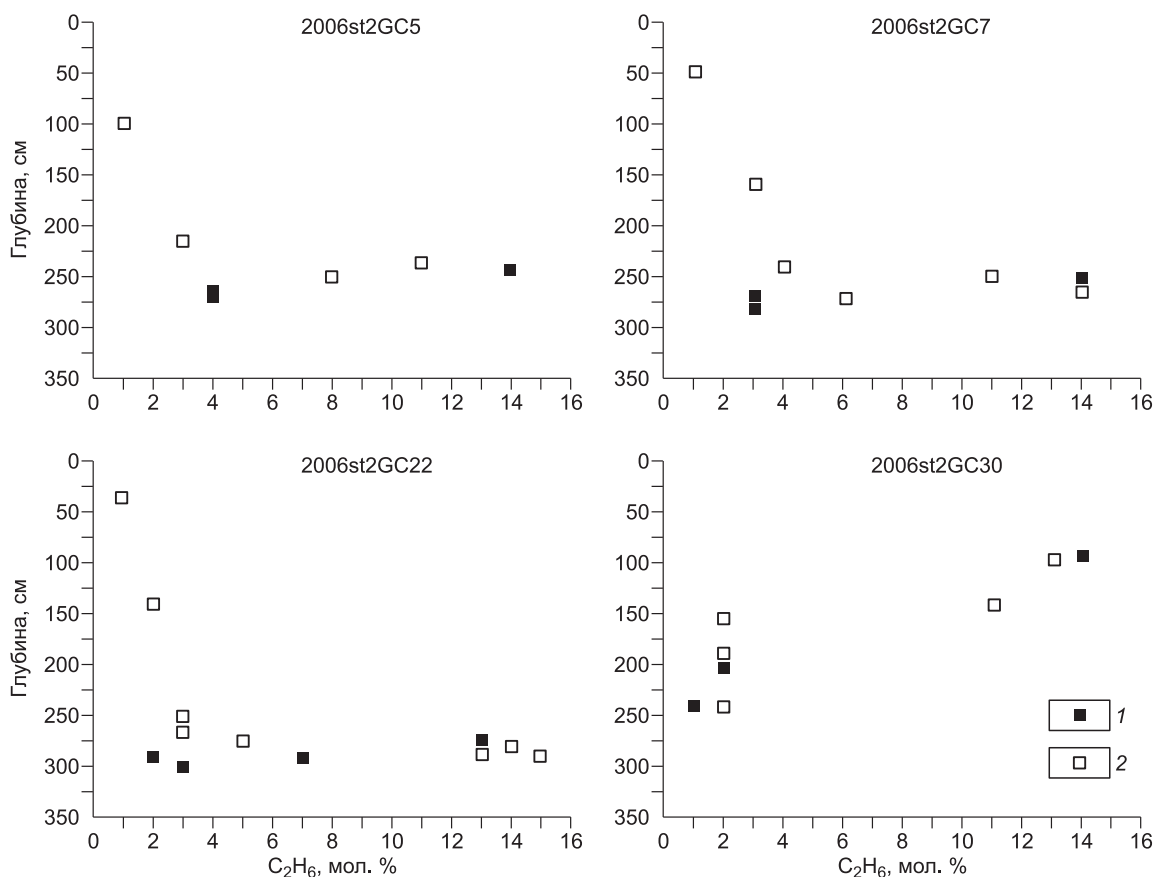


Рис. 5. Концентрации этана в газовом гидрате (1) и в растворенном газе (2) в зависимости от глубины для кернов, отобранных на грязевом вулкане К-2 [Nachikubo et al., 2010].

Данные для гидратного газа с содержанием 13—14 мол. % этана соответствуют гидрату КС-II, меньшие содержания этана — гидрату КС-I.

ли целесообразно. Кратко рассмотрим возможные причины возникновения нарушенных слоев и слоев с наклонным (вертикальным) расположением слоев. Как отмечено выше, рельеф в районе кратера грязевого вулкана характеризуется большими перепадами уровней, что может приводить к неоднократным оползням. Дополнительная неустойчивость может возникнуть в связи с деятельностью самого грязевого вулкана, связанной с выбросами глинистых пород, наслоением и перемешиванием осадков и т.д. В этих условиях появление нарушенных участков с самым причудливым расположением гидратных слоев не представляется чем-то необычным. Кроме того, формирование слоя газовых гидратов может идти в полости отдельных трещин разного размера и направления. При полном заполнении полости трещины гидратом структуры I поступление растворенного газа в верхнюю ее часть, возможно, прекратится, гидрат при этом начинает растворяться. В заключение отметим, что в литературе неоднократно описывались природные образцы, содержащие смесь газовых гидратов с разным структурным типом [Lu et al., 2007; Hester et al., 2007; Klapp et al., 2010]. В этих случаях гидраты разного структурного типа были перемешаны, т.е. могли возникнуть из одной и той же исходной смеси гидратообразователей за счет преимущественного включения более тяжелых компонентов в гидратную фазу. В этом случае исходная газовая смесь постепенно обедняется тяжелыми углеводородами, преимущественно концентрирующимися в гидратах КС-II или ГС-III. В итоге содержание тяжелых углеводородов становится недостаточным для формирования гидратов этих структур, остающийся газ образует гидраты КС-I. Наблюдающееся в нашем случае пространственное разделение слоев гидрата здесь невозможно. Суммируя изложенное в данном разделе, можно сделать вывод, что доступные литературные данные не противоречат предложенной нами модели.

ВЫВОДЫ

В данной работе мы предложили физико-химическую модель, объясняющую механизм формирования необычного природного объекта — находящихся в поддонном слое осадков оз. Байкал слоев газовых гидратов, относящихся к различным структурным типам (верхний слой всегда КС-II, ниже — КС-I). Слои могут быть разделены осадком либо соприкасаться. К настоящему времени объекты такого рода обнаружены на нескольких скоплениях придонных газовых гидратов, расположенных вокруг кратеров грязевых вулканов и газовых сипов. Согласно предложенной модели, газовый гидрат КС-II является промежуточным продуктом растворения первоначально существовавших слоев гидрата КС-I. Растворение слоев гидрата вызывается прекращением либо ослаблением выброса газонасыщенного флюида в данной точке, что приводит к падению концентрации растворенных гидратообразующих газов в поровых водах и водном слое и, следовательно, к растворению образовавшихся ранее гидратов внутри осадка. До настоящего времени неоднократно описывались случаи одновременного присутствия в образце гидратов, относящихся к разным структурным типам. Во всех этих случаях гидраты различного типа были перемешаны между собой, тогда как принципиально важной отличительной чертой рассматриваемых нами объектов является пространственное разделение слоев гидратов, принадлежащих разным структурным типам. Это и потребовало разработки качественно новой модели образования таких объектов. По нашему мнению, предложенный механизм является достаточно универсальным и может реализовываться и на морских придонных скоплениях газовых гидратов. Поскольку время существования подобных объектов достаточно ограничено, обнаружение их в природе является в значительной степени делом случая. Однако наличие такого сосуществования гидратов может служить индикатором поиска активных в настоящее время зон разгрузок в грязевых вулканах или сипах, а также быть полезной в объяснении сосуществования аномалий низкого и высокого теплового потока на одном объекте небольшой площади. В местах, где осадок содержит гидрат КС-II, активная фаза разгрузки уже прекращена и поступающая газонасыщенная вода или грязевулканическая смесь, а значит и принесенное с ними тепло, будут искать место разгрузки в близлежащих районах.

Работа поддержана интеграционным проектом СО РАН 27 (2008-2011), Grant-in-Aid for Scientific Research 22540485 (JSPS) и грантом ISTC № 4016.

ЛИТЕРАТУРА

Дучков А.Д., Истомин В.Е., Соколова Л.С. Геотермический метод обнаружения газовых гидратов в донных осадках акваторий // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (7), с. 920—929.

Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М., Недра, 1992, 236 с.

Истомин В.А., Квон В.Г., Роджерс П.М. Особенности кинетики разложения и экология газогидратов // Экология в газовой промышленности. Приложение к журналу «Газовая промышленность», 2008, № 13, с. 41—47.

Калмычков Г.В., Егоров А.В., Кузьмин М.И., Хлыстов О.М. Генетические типы метана озера Байкал // ДАН, 2006, т. 411, № 5, с. 672—675.

Клеркс Я., Земская Т.И., Матвеева Т.В., Хлыстов О.М., Грачев М.А., Намсараев Б.Б., Дагурова О.П., Голобокова Л.П., Воробьева С.С., Погадаева Т.П., Гранин Н.Г., Калмычков Г.В., Пономарчук В.А., Шоджи Х., Мазуренко Л.Л., Каулино В.В., Соловьев В.А. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал // ДАН, 2003, т. 393, № 6, с. 822—826.

Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Гелетий В.Ф., Гнилуша В.А., Горегляд А.В., Хахаев Б.Н., Певзнер Л.А., Каваи Т., Иошида Н., Дучков А.Д., Пономарчук В.А., Конторович А.Э., Бажин Н.М., Махов Г.А., Дядин Ю.А., Кузнецов Ф.А., Ларионов Э.Г., Манаков А.Ю., Смоляков Б.С., Мандельбаум М.М., Железняков Н.К. Первая находка газогидратов в осадочной толще озера Байкал // ДАН, 1998, т. 362, № 4, с. 541—543.

Мац В.Д. Возраст и геодинамическая природа осадочного выполнения Байкальского рифта // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (9), с. 1219—1244.

Семинский К.Ж., Черемных А.В. Трещинные сети и напряженное состояние кайнозойских осадков Байкальского рифта: новые возможности структурно-парагенетического анализа // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (3), с. 450—469.

Соловьев В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Российский химический журнал, 2003, т. XLVII, № 3, с. 59—69.

Хлыстов О.М. Новые находки газовых гидратов в донных осадках озера Байкал // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (8), с. 979—981.

Ballard A.L., Sloan E.D. Hydrate phase diagrams for methane + ethane + propane mixtures // *Chem. Engineering Sci.*, 2001, v. 56, № 24, p. 6883—6895.

Bohrmann G., Ivanov M., Foucher J.-P., Spiess V., Bialas J., Greinert J., Weinrebe W., Abegg F., Aloisi G., Artemov Y., Blinova V., Drews M., Heidersdorf F., Krabbenhöft A., Klaucke I., Krastel S., Leder T., Polikarpov I., Saburova M., Schmale O., Seifert R., Volkonskaya A., Zillmer M. Mud volcanoes and gas hydrates in the Black Sea: new data from Dvurechenskii and Odessa mud volcanoes // *Geo-Mar. Lett.*, 2003, v. 23, № 3—4, p. 239—249.

Dyadin Y.A. On the stoichiometry of clathrates // *Supramolecular Chem.*, 1995, v. 6, № 1—2, p. 59—70.

Egorov A.V., Crane K., Vogt P.R., Rozhkov A.N. Gas hydrates that outcrop on the sea floor: stability models // *Geo-Mar. Lett.*, 1999, v. 19, № 1—2, p. 68—75.

Feseker T., Foucher J.P., Harmegnies F., Dählmann A. In-situ sediment temperature measurements and geochemical porewater data suggest highly dynamic fluid flow at Isis mud volcano, eastern Mediterranean Sea // *Mar. Geol.*, 2009a, v. 261, № 1—4, p. 128—137.

Feseker T., Pape T., Wallmann K., Klapp S.A., Schmidt-Schierhorn F., Bohrmann G. The thermal structure of the Dvurechenskii mud volcano and its implications for gas hydrate stability and eruption dynamics // *Mar. Petrol. Geol.*, 2009b, v. 26, № 9, p. 1812—1823.

Greinert J. Monitoring temporal variability of bubble release at seeps: the hydroacoustic swath system GasQuant // *J. Geophys. Res., Oceans*, 2008, v. 113, № C7, C07048.

Grevemeyer I., Kaul N., Kopf A. Heat flow anomalies in the Gulf of Cadiz and off Cape San Vicente // *Mar. Petrol. Geol.*, 2009, v. 26, № 6, p. 795—804.

Hachikubo A., Khlystov O., Manakov A., Kida M., Krylov A., Sakagami H., Minami H., Takahashi N., Shoji H., Kalmychkov G., Poort J. Model of formation of double structure gas hydrates in lake Baikal based on isotopic data // *Geophys. Res. Lett.*, 2009, v. 36, L18504.

Hachikubo A., Khlystov O., Krylov A., Sakagami H., Minami H., Nunokawa Y., Yamashita S., Takahashi N., Shoji H., Nishio S., Kida M., Ebinuma T., Kalmychkov G., Poort J. Molecular and isotopic characteristics of gas hydrate-bound hydrocarbons in southern and central Lake Baikal // *Geo-Mar. Lett.*, 2010, v. 30, № 3—4, p. 321—329.

Helbæk M., Hafskjold B., Dysthe D.K., Sørland G.H. Self-diffusion coefficients of methane or ethane mixtures with hydrocarbons at high pressure by NMR // *J. Chem. Engineering Data*, 1996, v. 41, p. 598—603.

Hester K.C., Dunk R.M., Walz P.M., Peltzer E.T., Sloan E.D., Brewer P.G. Direct measurements of multi-component hydrates on the seafloor: pathways to growth // *Fluid Phase Equilibria*, 2007, v. 261, Iss. 1—2, p. 396—406.

Khlystov O., De Batist M., Shoji H., Hachikubo A., Nishio S., Naudts L., Poort J., Khabuev A., Belousov O., Manakov A., Kalmychkov G. Gas hydrate of Lake Baikal: discovery and varieties // *J. Asian Earth Sci.*, 2013, v. 62, p. 162—166.

Kida M., Khlystov O., Zemskaya T., Takahashi N., Minami H., Sakagami H., Krylov A., Hachikubo A., Yamashita S., Shoji H., Poort J., Naudts L. Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin // *Geophys. Res. Lett.*, 2006, v. 33, № 24, L24603.

Klauda J.B., Sandler S.I. Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates // *Chem. Engineering Sci.*, 2003, v. 58, № 1, p. 27—41.

Kaul N., Foucher J.P., Heesemann M. Estimating mud expulsion rates from temperature measurements on Håkon Mosby Mud Volcano, SW Barents Sea // *Mar. Geol.*, 2006, v. 229, № 1—2, p. 1—14.

Klapp S.A., Murshed M., Pape T., Klein H., Bohrmann G.P., Brewer G., Kuhs W.F. Mixed gas hydrate structures at the Chapopote Knoll, southern Gulf of Mexico // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 299, p. 207—217.

Kvenvolden K. Potential effects of gas hydrate on human welfare // *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 1999, v. 96, p. 3420—3426.

Lu H.L., Seo Y.T., Lee J.W., Moudrakovski I., Ripmeester J.A., Chapman N.R., Coffin R.B., Gardner G., Pohlman J. Complex gas hydrate from the Cascadia margin // *Nature*, 2007, v. 445, № 7125, p. 303—306.

Milkov A.V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? // *Earth-Sci. Rev.*, 2004, v. 66, № 3—4, p. 183—197.

Pogodaeva T.V., Dolya I.N., Khlystov O.M., Zemskaya T.I. Variety of geochemical characteristics of bottom sediments at lake Baikal sites bearing gas hydrates // *ABSTRACTS of 10th International Conference on Gas in Marine Sediments. 6—12 September, 2010. Limnological Institute SB RAS, Listvyanka (Lake Baikal), Russia, 2010, p. 136.*

Ruppel C.D., Dickens G.R., Castellini D.G., Gilhooly W., Lizarralde D. Heat and salt inhibition of gas hydrate formation in the northern Gulf of Mexico // *Geophys. Res. Lett.*, 2005, v. 32, L04605.

Sloan E.D. Clathrate hydrate measurements: microscopic, mesoscopic, and macroscopic // *J. Chem. Thermodynamics*, 2003, v. 35, № 1, p. 41—53.

Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. Third edition. Boca Raton, London, New-York, CRC Press, 2008.

Subramanian S., Kini R.A., Dec S.F., Sloan E.D. Evidence of structure II hydrate formation from methane plus ethane mixtures // *Chem. Engineering Sci.*, 2000a, v. 55, № 11, p. 1981—1999.

Subramanian S., Ballard A.L., Kini R.A., Dec S.F., Sloan E.D. Structural transitions in methane plus ethane gas hydrates — Part I: upper transition point and applications // *Chem. Engineering Sci.*, 2000b, v. 55, № 23, p. 5763—5771.

Uchida T., Takeya S., Kamata Y., Ikeda I.Y., Nagao J., Ebinuma T., Narita H., Zatsepina O., Buffett B.A. Spectroscopic observations and thermodynamic calculations on clathrate hydrates of mixed gas containing methane and ethane: determination of structure, composition and cage occupancy // *J. Phys. Chem. B*, 2002, v. 106, № 48, p. 12426—12431.

van der Waals J.H., Platteeuw J.C. Clathrate solutions / Ed. I. Prigogin. *Adv. Chem. Phys. Interscience*, New York, 1959, p. 1—57.

*Рекомендована к печати 18 октября 2012 г.
А.Д. Дучковым*

*Поступила в редакцию
10 июля 2012 г.*