

**ОПЫТ КАРТИРОВАНИЯ КРОВЛИ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ
ОЗЕРА БАЙКАЛ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЗА ИЗ НИХ**

**О.М. Хлыстов¹, Ш. Нишио², А.Ю. Манаков^{3,4}, Х. Сугияма², А.В. Хабуев¹,
О.В. Белоусов¹, М.А. Грачев¹**

¹ Лимнологический институт СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, Россия

² Institute of Technology, Shimizu Corporation, 4-17, Etchujima 3-chome, Koto-ku, Tokyo 135-8530, Japan

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

⁴ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Озеро Байкал является единственным пресноводным водоемом, в осадках которого обнаружены природные скопления газовых гидратов. За последнее десятилетие Байкал стал природной лабораторией по изучению их свойств, поисковых признаков и извлечения газа из приповерхностных (поддонных) газовых гидратов. Приведены основные результаты картирования кровли приповерхностных газовых гидратов и натурного эксперимента по извлечению газа из них в районе авандельты р. Голоустная.

Газовый гидрат, добыча газа, оз. Байкал.

THE EXPERIENCE OF MAPPING OF BAIKAL SUBSURFACE GAS HYDRATES AND GAS RECOVERY

O.M. Khlystov, Sh. Nishio, A.Yu. Manakov, H. Sugiyama, A.V. Khabuev, O.V. Belousov, and M.A. Grachev

Lake Baikal is the only fresh-water lake where natural gas hydrate accumulations were found in sediments. For the recent decade, Baikal has become a natural laboratory for investigation of the properties of gas hydrates, their indicators, and recovery of gas from subsurface (subbottom) gas hydrates. We present the main results of subsurface gas hydrate mapping and gas recovery test near the delta of the Goloustnaya River.

Gas hydrate, gas recovery, Lake Baikal

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время газовые гидраты рассматриваются как один из перспективных нетрадиционных источников природного газа [Макогон, 2003]. Согласно современным данным, для извлечения газа из подводных скоплений гидратов могут использоваться методы, основанные на понижении давления контактирующего с гидратным скоплением свободного газогидратообразователя, на нагреве гидратного скопления, закачке в него ингибитора (например, метанола) и на комбинации этих методов [Sunjay et al., 2011]. Первая опытная добыча такого газа была проведена на севере Канады в дельте р. Макензи (международный проект «Малик» [Collett, 2005]) и у берегов Японии [Cyranoski, 2013]. Большинство скоплений подводных газовых гидратов лежит на значительной глубине под дном, и для добычи из них газа требуется подводное бурение. С другой стороны, во многих районах Мирового океана обнаружены приповерхностные (поддонные) скопления гидратов, находящиеся на глубине до нескольких метров под дном или даже практически на дне (менее 0.5 м). Эти скопления гидратов связаны с очагами разгрузки газа или газонасыщенных флюидов на дне (грязевые вулканы, газовые сипы и т.д.) [Гинзбург, Соловьев, 1994]. Разработка подходов к извлечению газа из скоплений приповерхностных газовых гидратов представляет несомненный интерес.

Анализ известных газогидратопроявлений показал, что максимальная плотность запасов газовых гидратов связана как раз с указанными выше приповерхностными скоплениями газовых гидратов. Они расположены непосредственно вблизи дна, часто при относительно небольшой (от 400 м) глубине воды, и характеризуются большим объемным гидратосодержанием в донных отложениях (максимально до 35 %) [Гинзбург, Соловьев, 1994]. Для разработки подводных газогидратных скоплений такого типа

определенный интерес представляет метод растворения газовых гидратов в ненасыщенной метаном воде на месте их залегания и подъема получаемого раствора газа (при понижении давления превращается в газодляную смесь) на поверхность водоема. Лабораторные опыты в этом направлении показали способность газовых гидратов к растворению [Egorov, Tsyupki, 1999; Egorov et al., 1999; Rehder et al., 2004; Nihous et al., 2006; Hester et al., 2009; Bigalke et al., 2009]. Эксперименты в морских условиях показали, что растворение искусственно выращенных чистых гидратов метана можно описать с помощью модели диффузного приграничного слоя, при этом относительная скорость растворения искусственных гидратов чистого метана в морской воде согласуется с простой кинетикой растворения, контролируемой диффузией, и близка к $0.4 \text{ ммоль CH}_4/\text{м}^2\text{с}$ [Rehder et al., 2004]. Наиболее благоприятным местом для разработки и апробации метода растворения гидратов является оз. Байкал. Оно не только самый крупный и древний пресноводный водоем планеты, но и единственное озеро, где были обнаружены скопления газовых гидратов. Общий объем его донных отложений составляет примерно 75 тыс. км^3 и их максимальная мощность превышает 9 км [Логачев, 2003]. Максимальный возраст этих толщ одними авторами оценивается в 38 млн лет [Машук, Акулов, 2012], по мнению других, он почти в два раза древнее — $65\text{—}70 \text{ млн лет}$ [Николаев, 1998; Мац, 2012]. Такая длительная история осадконакопления способствовала образованию и значительным накоплениям в многокилометровой толще донных отложений углеводородов различного типа, включая газовые гидраты. Более 10 лет здесь ведется систематическое изучение газовых гидратов в осадках озера. За это время в рамках международных и российских проектов по изучению оз. Байкал на его дне обнаружено несколько районов приповерхностного залегания скоплений газовых гидратов. Большая часть из них детально изучены с геолого-геофизических и геохимических позиций [Van Rensbergen et al., 2002; De Batist et al., 2002; Клеркс и др., 2003; Хлыстов, 2006; Nachikubo et al., 2010; Манаков и др., 2013; Khlystov et al., 2013]. Это позволило впервые провести картирование кровли гидратного слоя на определенной площади и осуществить эксперимент по получению из газовых гидратов газа и доставки его на поверхность озера по новой методике. В настоящей работе мы представляем результаты эксперимента по закачке ненасыщенной метаном приповерхностной воды на слой гидрата (кровля которого была перекрыта маломощным слоем донных отложений) внутри колокола через герметичные полипропиленовые трубы, присоединенные к насосам. В дальнейшем внутри колокола шло растворение газового гидрата и производилась выкачивание сначала раствора вода + гидрат, а по мере подъема из-за разложения гидрата уже смеси вода + газ на поверхность озера. Кроме того, приведены результаты построения карты кровли приповерхностных скоплений газовых гидратов в районе эксперимента. Данные были получены с помощью пенетрометра, рабочий инструмент которого легко пронизывал донные отложения, с усилием проходил прожилки газовых гидратов и останавливался на их монолитных слоях.

РАЙОН РАБОТ, МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

По результатам предварительных исследований наиболее перспективным местом для проведения эксперимента стал район разгрузки газа недалеко от устья р. Голоустная (Южный Байкал) при глубине воды 400 м . Ранее в этом районе был выполнен комплекс геолого-геофизических работ, включающий съемку дна локатором бокового обзора, однолучевым и многолучевым эхолотами, сейсмоакустическое профилирование, геологические наблюдения с глубоководных обитаемых аппаратов (ГОО) «Мир», геологическое опробование донных отложений [Granin et al., 2010; Nachikubo et al., 2010; Khlystov et al., 2013]. По результатам гидроакустических и геофизических съемок были выделены авандельта р. Голоустная и подводная возвышенность на юго-западе от нее (рис. 1). Эта возвышенность четко выделяется на сейсмоакустических профилях, где видно, что большая ее часть подверглась эрозионному воздействию. На профиле № 24 отчетливо прослеживается ее слоистое строение мощностью более 400 м , верхние слои с несогласием залегают на нижележащих слоях (подошвенное налегание, клиноформы), наклон слоев в сторону глубоководной зоны озера (рис. 2). Целостность отложений нарушена каньонами, а большая их часть эродирована. По внутреннему строению, общей форме и оперяющим ее каньонам видно, что данная возвышенность является древней авандельтой р. Праголоустная, сформированной в юго-западной части от ее современного стока р. Голоустная. В оставшейся части авандельты есть участок с «немой» записью сигнала, что говорит о газонасыщенности отложений (см. рис. 2).

На склоне и гребне возвышенности в районе газонасыщенных толщ в разное время были обнаружены выходы газа в виде акустических аномалий на эхограммах однолучевого эхолота — факела. Первый из них на глубине 560 м по форме получил название «Ступа» [Granin et al., 2010], открытые позже выходы газа на глубинах от 520 до 345 м получили буквенное «G» и цифровое $1\text{—}4$ (обозначение от английского написания названия района Goloustnoe и порядка их открытия) [Nachikubo et al., 2010]. В районе факелов G-1, G-2, расположенных глубже 360 м , были найдены скопления слоистых и линзовидных газовых гидратов (рис. 3). Данные места разгрузок отнесены к холодным сипам [Nachikubo et al., 2010; Khlystov et al., 2013].

Рис. 1. Обзорная схема рельефа района работ вблизи дельты р. Голоустная, составлена по данным проектов SRTM ASTER GDEM, INTAS-99-1669 и съемок дна многолучевым эхолотом в 2009 г.

1 — места разгрузки газа; 2 — сейсмоакустический профиль № 24; 3 — древняя дельта р. Праголоустная; 4 — современная дельта р. Голоустная. На врезке — район исследований.

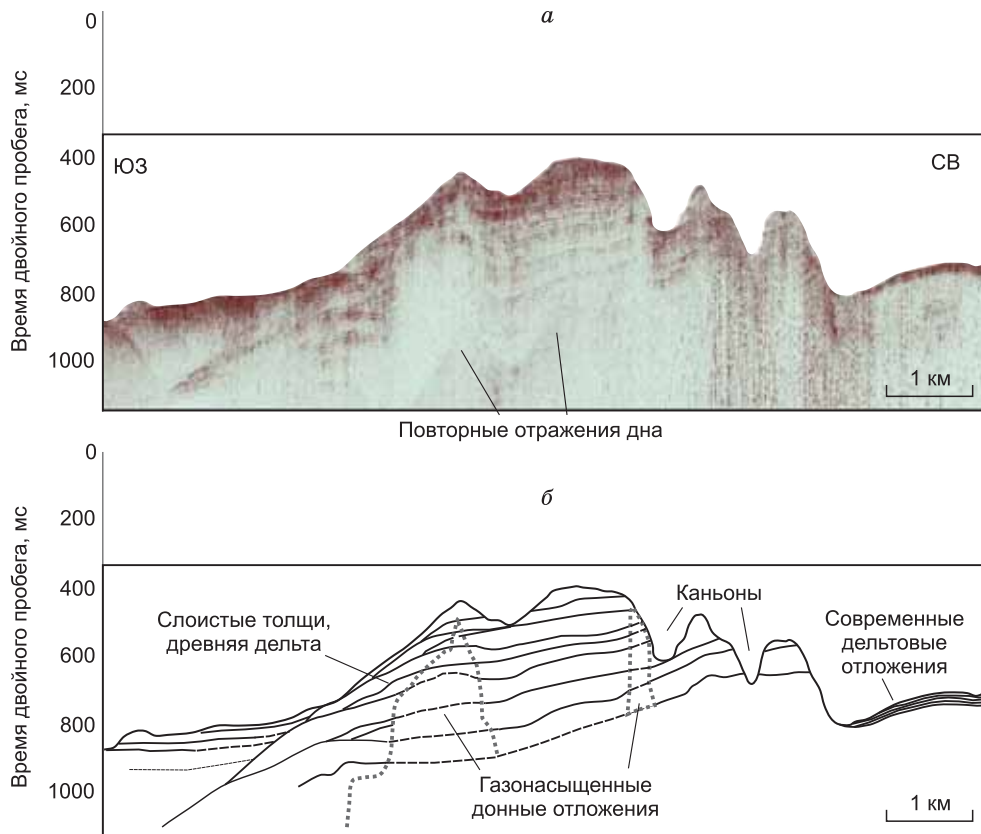
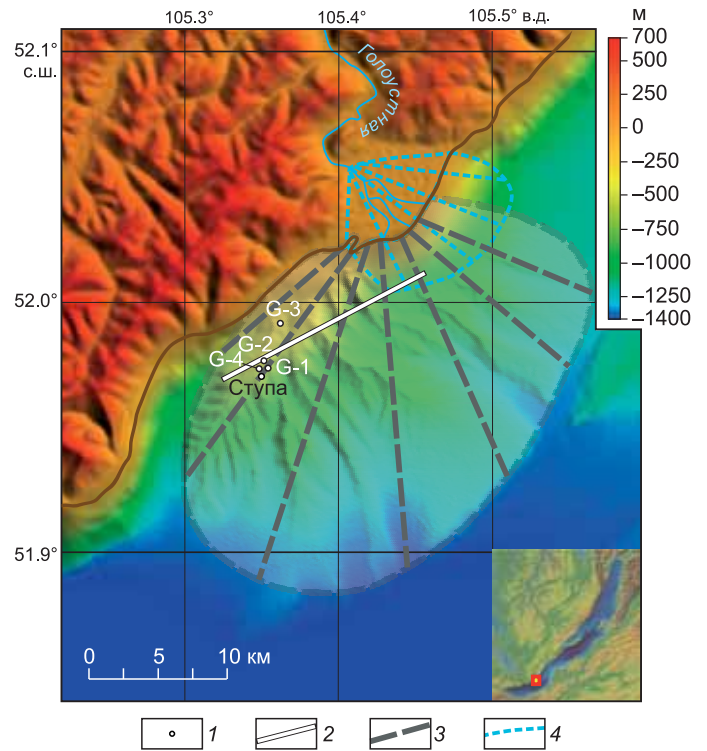


Рис. 2. Сейсмоакустический профиль № 24 вдоль берега через авандельту р. Праголоустная и современную дельту р. Голоустная.

а — временной разрез, *б* — его интерпретация.

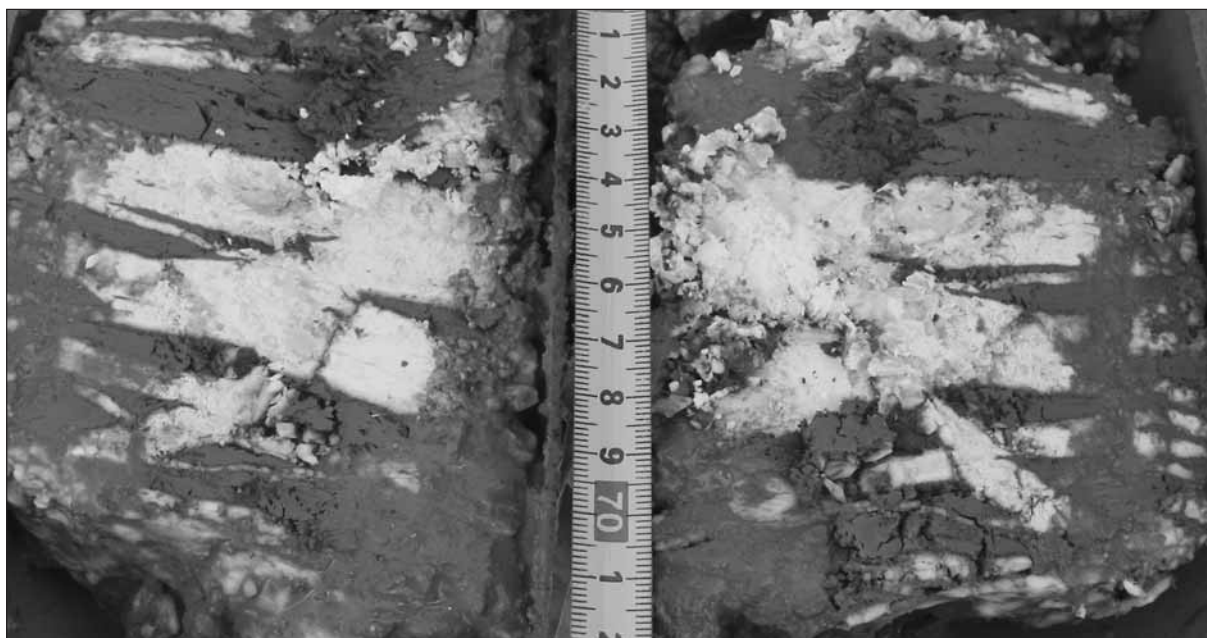


Рис. 3. Фотография участка керна с газовыми гидратами.

Белое — слоистые газовые гидраты, серое — глинистый осадок.

Исследования этого района с ГОА «Мир» показали наличие здесь крупного каньона со следами свежих обнажений в стенках. В одной из таких стенок, вблизи выхода газа G-2, обнаружены два монолитных слоя газового гидрата мощностью до 15 см. Выше этих слоев с помощью грунтовых трубок были вскрыты многочисленные, хотя и менее мощные слои и прослойки газовых гидратов (см. рис. 3) [Khlystov et al., 2013].

Литологический и гранулометрический анализы донных отложений, содержащих эти слои газового гидрата, показали, что они представлены двумя типами осадка — диатомовым илом (алевропелитом) в верхней части керна и глинистым материалом (глина) в нижней. Верхняя часть разреза характеризуется высокой пористостью (60—70 %), влажностью (80—90 %) и низкой плотностью (1.2—1.4 г/см³), нижняя часть разреза — средней пористостью (50—55 %), влажностью (45—50 %) и плотностью (1.7—1.8 г/см³). Такое строение верхнего слоя донных отложений типично для оз. Байкал. Гидратные слои были обнаружены в обоих типах осадка, но чаще всего в глинистой части.

Площадная съемка определения глубины залегания кровли газовых гидратов велась с помощью пенетromетра при внедрении его в грунт. Измерения велись во время дрейфа или малого хода судна, периодически опуская на тросе груз и несущую штангу с пенетromетром на конце. Измерения нагрузки на острие конуса датчика сопротивления велось *in situ* на дне озера автономно, что позволяло в режиме реального времени производить непрерывные измерения прочности грунта до 10—12 раз за один спуск пенетromетра с борта судна. Датчик внедряли в грунт с небольшой высоты от дна (20 м) и постоянной скоростью (1 м/с). Полученные данные записывались установленным внутри зонда регистрирующим устройством и передавались на компьютер после окончания измерений и извлечения зонда на борт корабля. С учетом длины самого пенетromетра и несущей штанги определялась глубина залегания кровли газогидратного слоя в интервале 0—3.5 м.

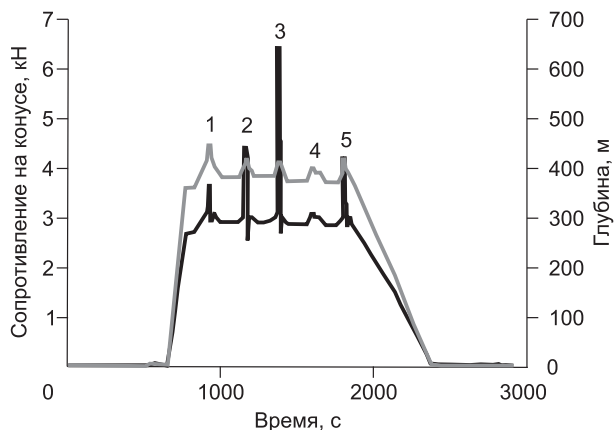


Рис. 4. Пример данных пенетromетра (черная линия) в серии из пяти внедрений на глубине воды около 400 м (серая линия).

1, 2, 5 — слой газового гидрата отсутствует в разрезе, 3 — датчик достиг слоя газового гидрата, 4 — датчик не коснулся дна.

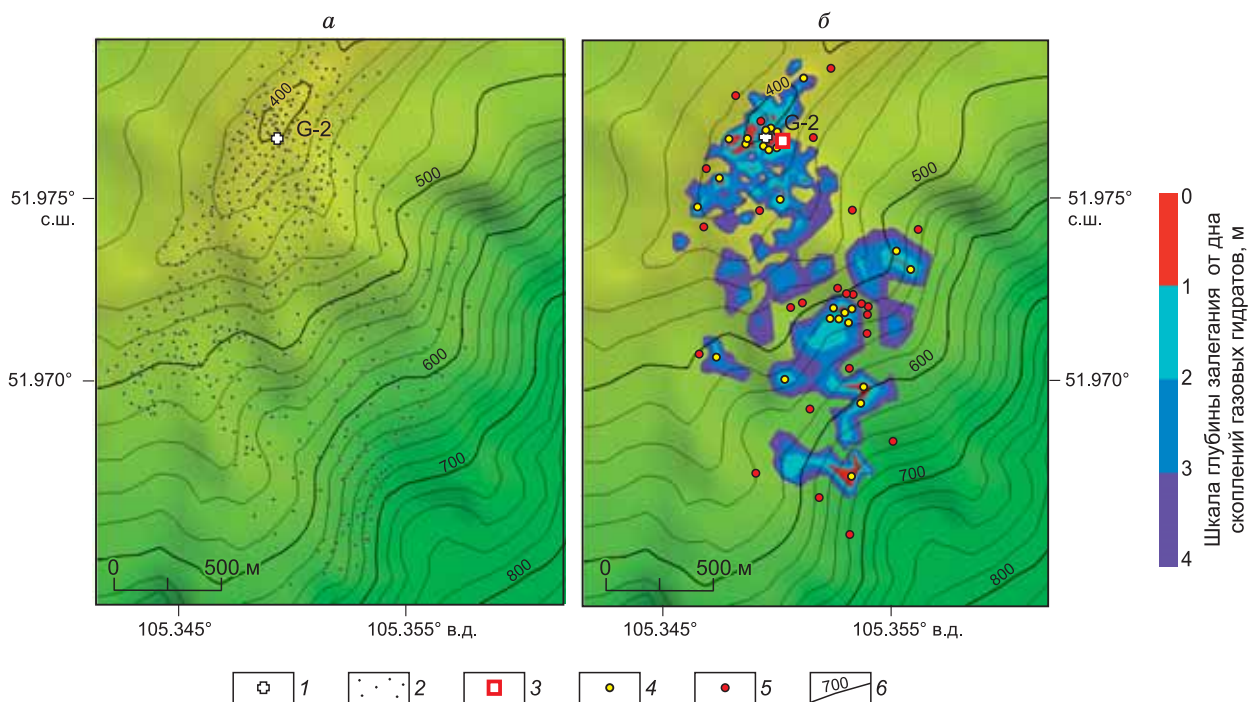


Рис. 5. Схема района работ с пенетрометром.

a — батиметрическая схема с точками фактических измерений и районом выхода газа; *б* — схема глубины залегания кровли газогидратного слоя. 1 — точка разгрузки газа G-2; 2 — места внедрения пенетрометра; 3 — участок проведения эксперимента; 4, 5 — места отбора кернов с газовыми гидратами (4) и без них (5); 6 — изолинии глубины озера (м).

Газогидратный слой выделялся как слой, имеющий более высокие характеристики прочности грунта по сравнению с перекрывающим его более мягким слоем донных отложений (рис. 4). Глубина залегания определялась, исходя из скорости внедрения и времени от начала внедрения в грунт до резкого изменения значения датчика сопротивления.

Всего было выполнено 477 измерений пенетрометром и отобрано более 30 кернов на площади 1.5 км² (рис. 5). Заверка данных пенетрометра и отбор проб грунта с газовыми гидратами осуществлялся прямым геологическим опробованием с помощью гравитационных труб длиной до 3.5 м. Опробование в подавляющем большинстве подтвердило данные пенетрометра о наличии газовых гидратов в первых трех метрах донных отложений.

Анализ газа в газовом гидрате из ранее полученных проб из этого района показал наличие метана (98.3—99.3 %) и этана (0.7—1.7 %), в низких концентрациях присутствовал пропан (40 ppm) [Nashikubo et al., 2010].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Благодаря данным пенетрометра и геологическому опробованию были выявлены несколько ранее неизвестных участков с приповерхностными газовыми гидратами под маломощным (0.5—1.0 м) слоем донных отложений в районе подводной возвышенности — аванделты р. Праголустная (см. рис. 1, 5). Все они расположены около одного из многочисленных каньонов. Некоторые из участков находятся в верхней части возвышенности, где берет начало один из каньонов, на дне которого имеются еще три участка. Кроме того, один участок расположен на западном и три на восточном его бортах. Два из них приурочены к постоянным местам выхода газа, отмечающегося на эхограммах в виде факела. Выхода газа в остальных местах за последние 5 лет не наблюдалось. Вероятно, эти участки являются свидетельством ранее существовавшей здесь разгрузки газа. Схема глубин залегания кровли газогидратного слоя в данном районе показала, что имеется всего шесть мест, где возможна апробация методов и оборудования для изучения газовых гидратов и вмещающих их осадков, в том числе направленных на экспериментальное извлечение газа из приповерхностных газовых гидратов.

Эксперимент был выполнен на участке вблизи разгрузки газа G-2, где наблюдалась минимальная глубина залегания кровли газогидратного слоя (см. рис. 5, б). Глубина воды в данной точке составляет

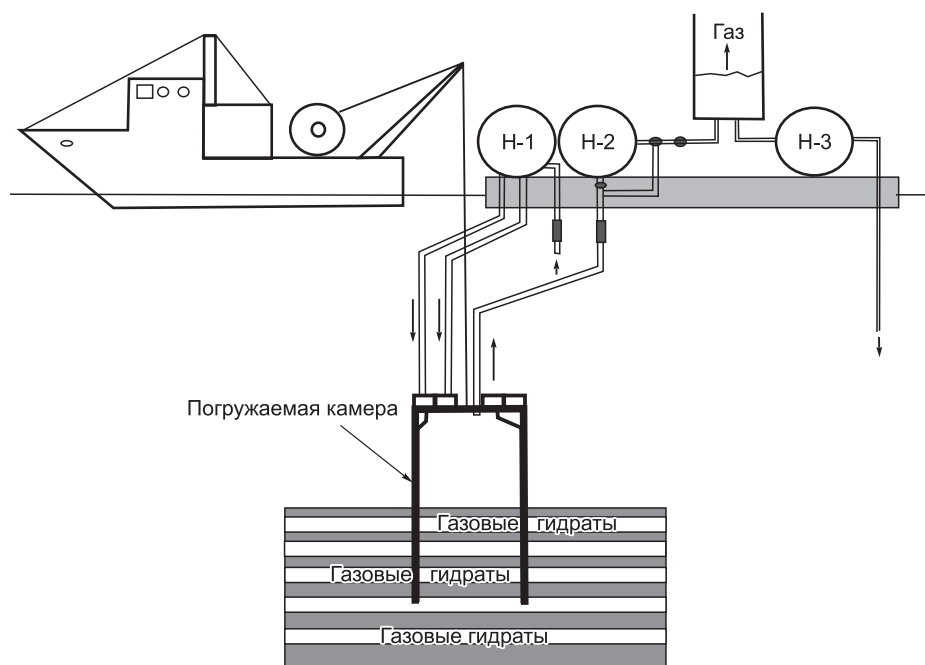


Рис. 6. Принципиальная схема эксперимента.

Н-1, Н-2, Н-3 — центробежные насосы, по [Патент..., 2011] с изменениями.

402 м, что соответствует давлению ~ 4 МПа. Температура придонного слоя воды 3.5 °С. Равновесное давление газообразного метана над гидратом метана при этой температуре 3.8 МПа. В содержащие прослойки гидратов донные осадки на стальном тросе опускали стальной колокол диаметром 1.2 м и высотой 2 м («бочка без дна», площадь открытого сечения 1.131 м²), соединенный герметично с системой насосов на поверхности озера через полипропиленовые трубы (рис. 6). Глубина погружения колокола в слой осадков была определена по загрязнению внутренних стенок после подъема и составила 0.8 м. Общий объем колокола 2.262 м³, объем захваченного донного осадка 0.905 м³. Считая влажность захваченного осадка максимально 50 об. %, имеем 0.543 м³ породы + гидрата, подвергшиеся эксперименту. Внутри колокола по одному из трубопроводов закачивалась не содержащая метана поверхностная вода с постоянной объемной скоростью 15.5 м³/ч, эта вода растворяла гидраты и откачивалась на поверхность по другому трубопроводу. Закачка воды производилась с нижнего торца колокола системой горизонтальных и вертикальных относительно дна сопел, скорость воды на выходе из сопла составляла 10.7 м/с. Линейная скорость потока воды в колоколе без породы равнялась 0.00381 м/с. В реальности скорость потока воды была выше, поскольку часть сечения колокола была перекрыта находящимися в ней донными отложениями. В ходе эксперимента слой перекрывающих гидраты донных отложений постепенно разрушался и равномерно взбалтывался внутри колокола. В этом случае оценка дает свободное сечение 64 % от сечения колокола, т.е. скорость потока 0.00595 м/с. Весь эксперимент длился 100 мин и был прекращен после образования газовой пробки в системе и невозможности дальнейшего выкачивания смеси из системы используемым центробежным насосом. Результаты представлены на рис. 7. Видно, что значительное выделение углеводородных газов из откачиваемой воды началось на 20 - 40 -й минуте эксперимента. Скорость выделения газа равномерно росла на 40 - 100 -й минуте эксперимента. На момент окончания эксперимента суммарный накопленный объем газа был 1.4 м³, лабораторные анализы показали наличие в нем такого же процента этана, что и в пробах гидрата, полученных в этом районе с помощью грунтовых трубок. Вода для закачки в аппарат отбиралась с глубины около 20 м, температура воды на этой глубине была 10 °С. Отметим, что на отводящей линии при выходе на поверхность озера температура воды составляла вначале 10 °С, столько же, как и на входе, к концу эксперимента она достигала 5 °С. Забегая вперед можно отметить, что изменение температуры воды только за счет разложения гидрата здесь было бы незначительным. Действительно, разложившийся в ходе эксперимента гидрат (см. ниже) требует для своего разложения около 3400 кДж тепла, что достаточно для охлаждения 800 кг воды на 1 °С. В то же время в ходе эксперимента через аппарат было прокачено более 25 т воды. Таким образом, основным фактором, определяющим охлаждение воды на отводящей

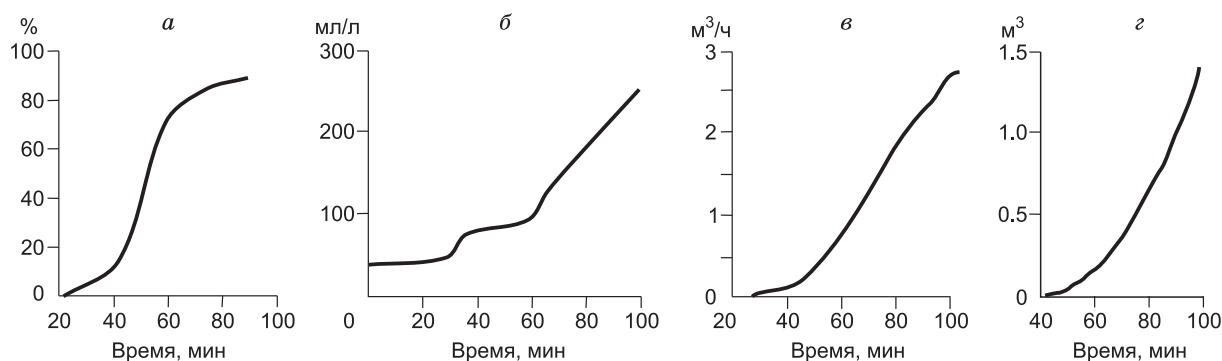


Рис. 7. Количественные показатели эксперимента в зависимости от времени.

a — содержание углеводородов; *б* — объем газа, получаемого на 1 л прокачиваемой воды; *в* — скорость выделения газа; *г* — общий объем газа, полученный в ходе эксперимента.

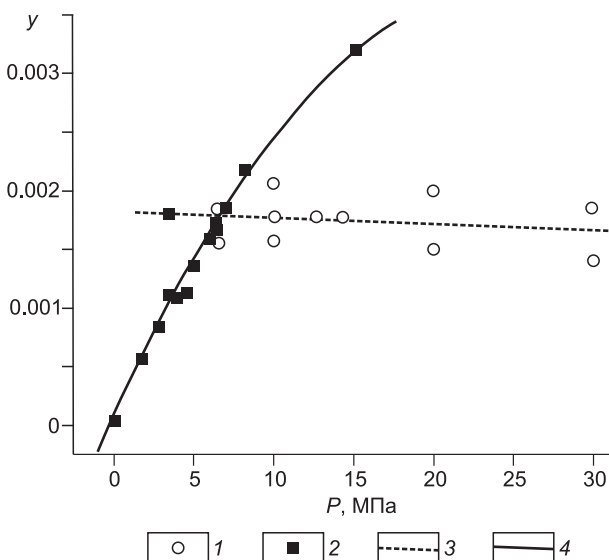
линии, был теплообмен с окружающей средой. Вероятно, температура воды сильнее всего изменялась именно на отводящей линии, т.е. температура внутри камеры была близка к температуре закачиваемой воды, т.е. к 10 °С. При дальнейшем обсуждении мы считаем, что растворение гидрата происходило при температуре, близкой к 10 °С.

Исходя из имеющихся литературных данных, оценим скорость растворения гидрата метана в условиях данного эксперимента. Благодаря низким содержаниям этана и пропана в гидрате равновесная кривая гидратообразования в рассматриваемом эксперименте будет мало отличаться от таковой для гидрата чистого метана. Рассмотрим имеющиеся данные по растворимости метана в пресной воде в равновесии с газовой фазой и гидратом при температурах, близких к 10 °С [Song et al., 1997; Servio, Englezos, 2002; Wang et al., 2003; Davie et al., 2004; Lekvam et al., 2008; Kim et al., 2008; Lu et al., 2008]. Все данные представлены на рис. 8. Линии проведены как средние по всем имеющимся экспериментальным точкам для соответствующих типов равновесий. Пересечение линий (при 6.68 МПа) соответствует ожидаемому для этой температуры равновесному давлению гидратообразования. По литературным данным, равновесное давление гидрата метана при 10 °С равно 7.3 МПа [Sloan, Koh, 2008]. Учитывая низкую точность определения растворимостей газов, сходимость удовлетворительная. Отметим, что сравнение условий эксперимента с равновесными показывает, что в условиях эксперимента гидрат метана на дне был вне зоны стабильности. Благодаря этому при 4 МПа мольная доля метана в насыщенном по отношению к гидрату водном растворе равна 0.0018, что заметно выше растворимости в отсутствие гидрата (см. рис. 8). Оценим предельную скорость поступления газа на поверхность при 10 °С и 4 МПа (на дне) и при 10 °С и 0.1 МПа (поверхность озера). Предполагаем, что вынос кусков гидрата отсутствует. Как следует из данных рис. 8, в равновесии с гидратом мольная доля газа в воде составляет 0.00180 при 10 °С и 4 МПа и 0.00004 при 10 °С и 0.1 МПа. Простой пересчет показывает, что если бы прокачиваемая вода насыщалась газом до равновесной концентрации, то прокачка 1 м³ воды давала бы 2.2 м³ газа, а за все время эксперимента было бы извлечено 58.6 м³ газа. Таким образом, скорость поступления газа на поверхность лимитировалась растворением гидрата.

Растворение гидратов в условиях водоемов рассмотрено в работах [Egorov, Tsypidn, 1999; Egorov et al., 1999; Rehder et al., 2004; Nihous et al., 2006; Hester et al., 2009; Bigalke et al., 2009]. Дан-

Рис. 8. Данные по растворимости метана в воде при 10 ± 2 °С.

1 — раствор газа в равновесии с гидратом; *2* — в равновесии с газовой фазой; *3, 4* — средние значения по экспериментальным точкам для соответствующих типов равновесия *1* и *2*. *y* — мольная доля газа в насыщенном растворе.



ные, представленные в различных источниках, разумно сходятся между собой. Показано, что растворение гидратов — диффузионно контролируемый процесс, т.е. константы скорости в рассматриваемых ниже кинетических уравнениях соответствуют диффузионной константе скорости. Скорость растворения гидрата описывается кинетическим уравнением

$$dn/dt = K'A(C_{sat} - C), \quad (1)$$

где n — число молей метана, уходящих в раствор, t — время, C_{sat} — концентрация насыщенного по отношению к гидрату раствора метана в воде, C — концентрация метана в объемной жидкости, A — площадь поверхности гидрата, K' — константа скорости процесса. Диффузия происходит в неподвижном тонком (0.1—1.0 мм) слое жидкости, прилегающем к поверхности гидрата. На границе этого слоя и гидрата концентрация растворенного метана равна C_{sat} , на внешней границе слоя C (в случаях достаточно хорошего перемешивания и обмена воды в системе принимается равной 0). Величина константы K' зависит от многих факторов — температуры, скорости внешнего потока воды и т.д. Константа скорости K' для случая нахождения гидрата вне зоны стабильности (окружающее давление менее равновесного) составляет примерно 2/3 от величины константы в зоне стабильности при прочих равных условиях (температура, скорость потока). Мы взяли величину K' из работы [Bigalke et al., 2009]. Как рассмотрено выше, величина C_{sat} в нашем случае равна 0.0018 (мол. доля), что соответствует концентрации 100 моль метана/м³ воды. Учитывая, что количество полученного в эксперименте газа далеко от максимального, величину C принимаем равной 0. Площадь поверхности находящегося в колоколе гидрата является наиболее трудно оцениваемым параметром. Определить достоверно количество слоистого газового гидрата в объеме, отрезанном колоколом, невозможно. Но если предположить, что содержание гидрата соответствует таковому на взятых в том же районе кернах (см. рис. 3), можно попытаться сделать оценку площади поверхности гидратных образований в пределах объема колокола, оценив площадь поверхности гидрата на основе линейных размеров длин гидратных включений на представленном на снимке разрезе. Подсчитав количества слоев гидрата в разрезе, считая, что каждый слой имеет две поверхности с площадью, равной площади поперечного сечения керна, площадь поверхности гидратных слоев в отрезанном колоколом объеме можно оценить как 77 м². Непосредственные измерения, учитывающие только видимые на срезе включения гидрата, дают величину 15.8 м². Учитывая наличие глобулярных гидратных включений, тонкую структуру видимых слоев и неровность поверхности слоев, первое число представляется более близким к реальности (скорее даже заниженным). Используя уравнение (1), мы рассчитали скорости растворения гидрата для рассмотренных выше случаев (таблица). Принимая во внимание все имеющиеся данные и теоретические расчеты и учитывая большую неопределенность в значениях использованных при расчете скорости растворения величин, различие рассчитанных и наблюдавшихся в эксперименте скоростей поступления газа незначительно, по порядку величины значения не отличаются.

Таким образом, сделанные оценки показывают, что поступление газа в ходе эксперимента контролируется скоростью растворения гидрата. В свою очередь, скорость растворения гидрата определяется не только кинетическими характеристиками процесса растворения, но и степенью нарушенности содержащего гидрат слоя осадков. Априорно можно представить себе два крайних случая, возникающих при прокачке воды через колокол. Первый — слой осадков нарушен слабо, вода проходит через объем осадка по промытым каналам и вдоль стенок колокола, практически не омывая гидратные включения. Второй — под воздействием потока воды осадок и включения гидрата равномерно распределены по объему колокола, контакт поверхности гидрата с водой полный. В целом ход эксперимента можно разделить на две стадии. До 20-30-й минуты вода прокачивается насосом по контуру, при этом происходит прогрев попавшего в колокол осадка до 10 °С и размывание слоя осадка. В целом ситуация близка к рассмотренному выше первому случаю. После 20-30-й минуты выход углеводородов быстро растет (особенно с 40-й минуты), быстро повышается содержание углеводородов в газовой смеси (см. рис. 7). Можно предположить, что на этом этапе слой содержащих гидраты осадков внутри колокола размыт, гидратные слои непосредственно соприкасаются с водой и растворяются. Прогрессирующее размывание осадка может сопровождаться разламыванием гидратных агломератов и увеличением площади их

Рассчитанные скорости растворения гидрата

K'^1 , м/с	$K'_{\text{метастаб.}} = 2/3 K'$, м/с	A , м ²	$C_{\text{насыщ.}}$, моль/м ³	dn/dt , моль/с	dn/dt , м ³ /ч
$3.8 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	15.8	100	0.004	0.35
$3.8 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	77.0	100	0.019	1.64

Примечание. K'^1 — константа скорости растворения гидрата, по данным [Bigalke et al., 2009]. Остальные усл. обозн. см. в тексте.

поверхности. Часть осадка может уноситься вверх по трубе. В целом ситуация близка ко второй. Все эти факторы, видимо, и приводят к быстрому росту скорости газовой выделению по ходу эксперимента (см. рис. 7). Можно ожидать, что если бы эксперимент продолжался дальше, то скорость выделения газа достигла бы максимума и после растворения значительной части гидрата начала бы спадать из-за уменьшения площади контакта гидрат—вода. Можно отметить, что на момент окончания эксперимента суммарный накопленный объем газа был 1.4 м³, для получения такого количества нужно растворить только 7.8 кг гидрата. Объем такого количества гидрата составляет менее 1 % от объема осадка. Из фотографии керна и газовых гидратов (см. рис. 3) видно, что объемное содержание гидрата в породе выше, т.е. до окончания эксперимента растворилась только небольшая часть гидрата. В целом наблюдавшиеся в эксперименте скорости газовой выделению разумно согласуются с расчетными данными. Отметим, что, согласно данным [Bigalke et al., 2009], константа скорости растворения гидрата выше для гидрата, находящегося при температуре и давлении, соответствующих области стабильности гидрата. Можно предположить, что прокачка через аппарат воды с температурой ниже равновесной температуры гидрата при этом давлении может привести к увеличению скорости выделения газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые на Байкале было выполнено картирование глубины залегания приповерхностных скоплений газовых гидратов и обнаружено на относительно небольшой территории несколько участков залегания газовых гидратов практически на поверхности дна озера (от ~ 0 до 0.5 м). Часть из них связана с существующими зонами разгрузки газа в пузырьковой форме, остальные никак не привязаны к подобным источникам газа или другим типам разгрузки. Вероятнее всего, они лишь указывают на места разгрузки газа в прошлом. Наиболее мелководный участок (на глубине 400 м) стал основным полигоном для проведения апробации новой методики извлечения газа из газовых гидратов.

Методика растворения приповерхностных газовых гидратов с последующей доставкой насыщенной газом воды на поверхность и ее дегазацией была опробована в натуральных условиях. Результаты эксперимента показали, что данный способ извлечения газа практически реализуем и может стать основой для разработки технологии добычи газа из приповерхностных скоплений газовых гидратов. На предложенный способ добычи газа из газовых гидратов получен патент РФ [Патент..., 2011]. Анализ результатов эксперимента показал, что скорость доставки газа на поверхность лимитируется скоростью растворения гидрата и может быть описана на основе имеющихся в литературе данных о кинетических характеристиках процесса растворения гидрата в воде.

Авторы выражают благодарность М. Де Батисту и Л. Наудсу за использование данных многолучевого эхолота, Т. Абэ, Х. Танака, С. Ямашита, А. Хачикубо, Й. Йошида и Й. Мураками за их поддержку и сотрудничество на борту корабля, пилотам ГОА «Мир» Е.С. Черняеву и В.А. Нишете, команде «Метрополия» за обеспечение и проведение подводных работ, а также экипажам научно-исследовательских судов ЛИИ СО РАН «Г.Ю. Верещагин», «Г. Титов», «И.Д. Папанин», «академик В.А. Коптюг».

Работа была выполнена при поддержке экспедиционных проектов СО РАН (2008—2012), проекта Президиума РАН 21.8 и Research Program on Development of Innovative Technology initiated by the Japan Science and Technology Agency in fiscal 2006, а также МНТЦ 4016. Используемые новые батиметрические данные получены в рамках проектов Президиума РАН 17.8 (2009) и FWO Flanders project 1.5.198.09.

ЛИТЕРАТУРА

Гинзбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты // Ред. В.Л. Иванов. СПб., ВНИИ-Океангеология, 1994, 199 с.

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

Логачев Н.А. История и геодинамика Байкальского рифта // Геология и геофизика, 2003, т. 44 (5), с. 391—406.

Макогон Ю.Ф. Природные газовые гидраты: распространение, модели формирования, ресурсы // Российский химический журнал, 2003, т. 47, № 3, с. 70—80.

Манакон А.Ю., Хлыстов О.М., Хачикубо А., Огиенко А.Г. Физико-химическая модель образования газовых гидратов с различным структурным типом на грязевом вулкане К-2 (Кукуйский каньон, озеро Байкал) // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (4), с. 615—625.

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

Мащук И.М., Акулов Н.И. Олигоценые отложения Байкальской рифтовой впадины // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (4), с. 461—475.

Николаев В.Г. О времени заложения Байкальской впадины // Бюл. МОИП, Отд. геол., 1998, т. 73, № 4, с. 13—16.

Патент РФ № 24123376, E21B43/01. Способ добычи газа из газовых гидратов донных отложений // Хлыстов О.М., Нишио Ш., Грачев М.А. 2011, Бюл. № 5, 9 с.

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

Bigalke N.K., Rehder G., Gust G. Methane hydrate dissolution rates in undersaturated seawater under controlled hydrodynamic forcing // Marine Chem., 2009, v. 115, № 3—4, p. 226—234.

Collett T.S. Results at Mallik highlight progress in gas hydrate energy resource research and development // Petrophysics, 2005, v. 46, № 3, p. 237—243.

Cyranoski D. Japanese test coaxes fire from ice // Nature, 2013, v. 496, p. 409, doi: 10.1038/496409a.

Davie M.K., Zatsepina O.Y., Buffett B.A. Methane solubility in marine hydrate environments // Marine Geol., 2004, v. 203, p. 177—184.

De Batist M., Klerkx J., Van Rensbergen P., Vanneste M., Poort J., Golmshtok A., Kremlev A., Khlystov O., Krinitsky P. Active hydrate destabilization in Lake Baikal, Siberia? // Terra Nova, 2002, v. 14, p. 436—442.

Egorov A.V., Tsyppin G.G. Diffusional dispersion of natural gas hydrates in ocean sediments // Fluid Dynamics, 1999, v. 34, № 1, p. 144—146.

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

Granin N.G., Makarov M.M., Kucher K.M., Gnatovsky R.Y. Gas seeps in Lake Baikal — detection, distribution, and implications for water column mixing // Geo-Marine Lett., 2010, v. 30, p. 399—409.

Hachikubo A., Khlystov O., Krylov A., Sakagami H., Minami H., Nunokawa Y., Yamashita S., Takahashi N., Shoji H., Nishio S.Y., Kida M., Ebinuma T., Kalmychkov G., Poort J. Molecular and isotopic characteristics of gas hydrate-bound hydrocarbons in southern and central Lake Baikal // Geo-Marine Lett., 2010, v. 30, p. 321—329.

Hester K.C., Peltzer E.T., Walz P.M., Dunk R.M., Sloan E.D., Brewer P.G. A natural hydrate dissolution experiment on complex multi-component hydrates on the sea floor // Geochim. Cosmochim. Acta, 2009, v. 73, № 22, p. 6747—6756.

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

Kim Y.S., Lim B.D., Lee J.E., Lee C.S. Solubilities of carbon dioxide, methane, and ethane in sodium chloride solution containing gas hydrate // J. Chem. Eng. Data, 2008, v. 53, p. 1351—1354.

Lekvam K., Bishnoi P.R. Dissolution of methane in water at low temperatures and intermediate pressures // Fluid Phase Equilib., 1997, v. 131, № 1—2, p. 297—309.

Lu W., Chou I.M., Burruss R.C. Determination of methane concentrations in water in equilibrium with sI methane hydrate in the absence of a vapor phase by in situ Raman spectroscopy // Geochim. Cosmoch. Acta, 2008, v. 72, p. 412—422.

Nihous G.C., Masutani S.A. Notes on the dissolution rate of gas hydrates in undersaturated water // Chem. Eng. Sci., 2006, v. 61, № 23, p. 7827—7830.

Rehder G., Kirby S.H., Durham W.B., Stern L.A., Peltzer E.T., Pinkston J., Brewer P.G. Dissolution rates of pure methane hydrate and carbon-dioxide hydrate in undersaturated seawater at 1000-m depth // Geochim. Cosmochim. Acta, 2004, v. 68, № 2, p. 285—292.

Servio P., Englezos P. Measurement of the amount of dissolved methane in water in equilibrium with its hydrate // J. Chem. Eng. Data, 2002, v. 47, p. 87—90.

Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. Third edition. Boca Rator, London, New York, CRC Press, 2008, 721 p.

Song K.Y., Feneyrou G., Fleyfel F., Martin R., Lievois J., Kobayashi R. Solubility measurements of methane and ethane in water at and near hydrate conditions // Fluid Phase Equilib., 1997, v. 128, p. 249—260.

Sunjay, Banerjee M., Singh N.P. Geophysical techniques for exploration and production of gas hydrate // Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom (July 17—21, 2011). 2011, <http://www.pet.hw.ac.uk/icgh7/papers/icgh2011Final00313.pdf>.

Van Rensbergen P., De Batist M., Klerkx J., Hus R., Poort J., Vanneste M., Granin N., Khlystov O., Krinitsky P. Sublacustrine mud volcanoes and methane seeps caused by dissociation of gas hydrates in Lake Baikal // *Geology*, 2002, v. 30, p. 631—634.

Wang L.-K., Chen G.-J., Han G.-H., Guo X.-Q., Guo T.-M. Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor // *Fluid Phase Equilib.*, 2003, v. 207, p. 143—154.

*Рекомендована к печати 24 января 2014 г.
А.Э. Конторовичем*

*Поступила в редакцию
30 сентября 2013 г.*