

GAS HYDRATES

Yu. A. DYADIN,
A. L. GUSCHIN

Construction and properties of clathrate gas hydrates – objects of the supramolecular chemistry are discussed. Estimation of deposits of natural gas as gas hydrates, spreading of them in nature, influence upon climate and ecological situation on the Earth are considered.

Рассмотрены строение и свойства клатратных газовых гидратов – объектов супрамолекулярной химии. Дана оценка запасов природного газа в виде газовых гидратов. Приведены данные об их распространении в природе, влиянии на климат и экологическую обстановку на Земле.

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ

Ю. А. ДЯДИН, А. Л. ГУЩИН

Новосибирский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты (ГГ), твердые кристаллические вещества, – классические представители клатратных соединений [1, 2], внешним видом напоминающие снег или рыхлый лед. Способностью образовывать гидраты обладают все гидрофобные газы и легколетучие органические жидкости, молекулы которых имеют размеры в пределах 3,8–9,2 Å (Ar, N₂, O₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, *изо*-C₄H₁₀, Cl₂, CS₂, галогенопроизводные углеводородов C₁–C₄ и т.д.), а также некоторые гидрофильные соединения (CO₂, SO₂, окись этилена, тетрагидрофуран (ТГФ), ацетон), взаимодействие которых с водой достаточно слабое и не может препятствовать клатратообразованию. Невольно возникает вопрос, каким образом вещества, не имеющие никакого химического средства, такие, как вода, с одной стороны, благородные газы или углеводороды – с другой, могут взаимодействовать, при этом образуя термодинамически устойчивые соединения. Дело в том, что в идеале между гостем и хозяином (водный клатратный каркас) существуют только слабые межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия, которые в силу благоприятной геометрии расположения молекул-гостей в полостях хозяйского каркаса и вследствие того, что требуются малые затраты энергии на перестройку льда в клатратный каркас, приводят к выигрышу энергии по сравнению с энергией смеси составляющих исходных компонентов при тех же условиях. Именно поэтому гидратообразующие вещества, будучи заключенными в водный клатратный каркас, в основном сохраняют свою химическую индивидуальность¹, равно как и вода. На рис. 1 показано горение гидрата природного газа, при котором создается впечатление пылающего комка снега. После сгорания газа остается лужица воды [3].

В настоящее время повышенное внимание к этим соединениям обусловлено открытием в 1969 году В.Г. Васильевым, Ю.Ф. Макогоном, Ф.А. Требиным, А.А. Трофимуком и Н.В. Черским газовых гидратов в недрах Земли и появившейся затем серией исследований, обнаруживших громадный резерв топлива в виде газовых гидратов в недрах Земли и на

¹ Теплота разложения гидрата метана (CH₄ · 6H₂O) на газ и жидкую воду (0°C, 1 атм) составляет лишь 54,2 кДж/моль [5] (величина, характерная для надмолекулярных процессов), тогда как теплота сгорания свободного метана – 890 кДж/моль (величина, характерная для химических реакций). Таким образом, на разложение гидрата метана требуется лишь около 6% теплоты, выделяющейся при сгорании содержащегося в нем метана.



Рис. 1. Пламя, создаваемое горением гидрата природного газа (рисунок взят из [3] с разрешения автора)

дне Мирового океана, распространенных по всему миру и поэтому доступных для большинства стран (рис. 2) [4].

Сегодня запасы углеводородного сырья (в основном метана) в газогидратном виде оцениваются¹

¹ Оценки, даваемые разными авторами, значительно разнятся – от 10^{15} до $8 \cdot 10^{18}$ м³. Анализ достоверности данных сделан К. Квенволденом [6], и проведенные им оценки разными методами приводят к оценке $2 \cdot 10^{16}$ м³.

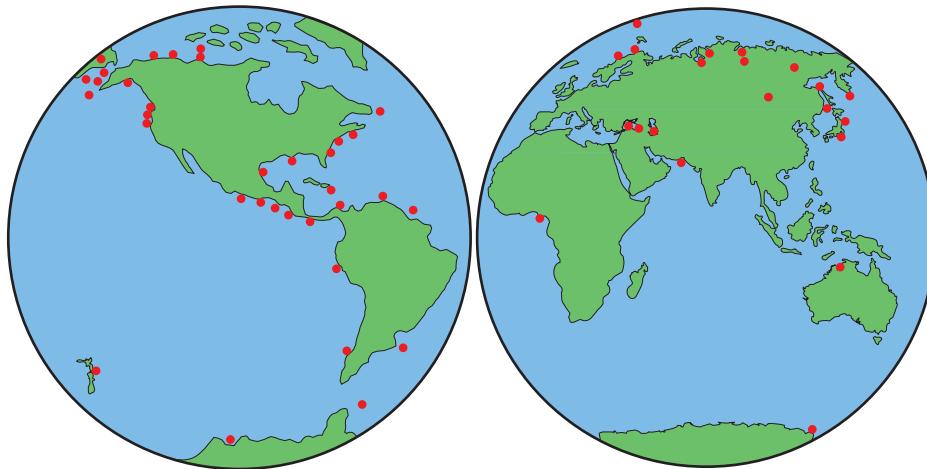


Рис. 2. Разведанные месторождения природных газовых гидратов на Земле

как $\sim 2 \cdot 10^{16}$ м³ [6] (для сравнения: кислорода в атмосфере $\sim 8 \cdot 10^{17}$ м³), что заметно превышает запасы топлива на Земле во всех остальных видах, вместе взятых (рис. 3). Есть основания предполагать широкое распространение ГГ во Вселенной. Имеющиеся данные свидетельствуют об условиях образования и существования гидратов на всех планетах Солнечной системы, кроме Меркурия и Венеры, на некоторых спутниках и астероидах [5].

Однако пристальное внимание газы гидраты привлекают не только в связи с использованием их как топлива и химического сырья, но и с обеспокоенностью тем, что в результате выделения метана в атмосферу как при разработке газогидратных месторождений, так и при относительно небольших изменениях термодинамических (климатических) условий, близких к границе фазовой устойчивости газовых гидратов, неизбежно возникнут серьезные экологические и климатические проблемы. Одна из возможных и наиболее просматриваемая сегодня – глобальное потепление Земли, вызванное усилением парникового эффекта, так как удельное поглощение метаном теплового излучения Земли (радиационная активность) примерно в 21 раз выше, чем углекислым газом.

С фундаментальной точки зрения ГГ интересны тем, что являются объектами супрамолекулярной (надмолекулярной) химии относительно новой науки, изучающей иной, более тонкий принцип организации химической материи, основанный не столько на специфической химической связи, сколько на благоприятной пространственной комплементарности реагирующих компонентов даже при наличии только слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий между ними [1].

Сейчас становится очевидным, что без глубоких знаний в этой области: характера взаимодействий в рассматриваемых системах и строения образующихся соединений, их термодинамических областей



Рис. 3. Распределение органического углерода на Земле (исключая рассеянный в виде битума и керогена) [6]

устойчивости (фазовых диаграмм), кинетики образования и разложения — вряд ли можно успешно решать как технологические вопросы, относящиеся к газогидратным системам, так и связанные с ними проблемы климата и экологической ситуации.

СТРОЕНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

В 1949 году немецкий кристаллохимик М. Штакельберг опубликовал первую структурную работу, относящуюся к гидрату сернистого газа (более подробную историю ГГ можно найти в работе [2]). Сущность газовых гидратов (включение молекул SO_2 в полости каркаса, состоящего из молекул воды, без какого-либо специфического химического взаимодействия с ними) была вскрыта в этой работе правильно, хотя сама структура оказалась неточной. Американский ученый В. Клауссен в 1951 году обратил внимание на то, что в данной структуре имеются неправдоподобно малые углы (60°) между водородными связями. Методом моделирования, исходя из того, что угол между Н-связями должен быть близок к $109,5^\circ$ и их длина не должна сильно отличаться от значения $\sim 2,8 \text{ \AA}$ (как в обычном льду), Клауссен собрал структуру с параметрами кубической ячейки около 17 \AA , которая в дальнейшем получила название кубической структуры II (КС-II). Известные к тому времени две группы гидратов с мольным отношением вода: газ (гидратное число) 6–8 и 15–20 Клауссен объяснил в рамках этой струк-

туры (см. табл. 2). Штакельберг экспериментально методом рентгеноструктурного анализа (РСА) подтвердил эту структуру. К тому времени ему удалось исправить и структуру гидрата сернистого газа ($\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), которая оказалась также кубической, но с параметром $\sim 12 \text{ \AA}$. Учитывая, что эта структура была определена первой (хотя и неточно), Штакельберг назвал ее кубической структурой I (КС-I). Чуть позже вышла работа Л. Полинга и Р. Марша, в которой также была найдена КС-I на примере гидрата хлора ($\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Полости. Тетраэдрическая координация и гибкость Н-связи по длине и углу позволяют строить из молекул воды рыхлые и близкие по энергии структуры, из которых наиболее устойчивой при обычных условиях является структура льда *Ih* (обычный лед). В ней все длины связей и углы между ними практически одинаковы и равны $2,76 \text{ \AA}$ и $109,5^\circ$. Но, несмотря на связанный с этим очень низкий для твердого тела коэффициент упаковки¹ ($k = 0,43$; напомним, что при плотнейшей упаковке шарообразных молекул одного размера $k = 0,74$), полости в этой структуре невелики и могут включать в себя разве лишь такие малые молекулы, как H_2 и He . При небольших искажениях длины Н-связей и углов между ними может сравнительно с небольшими потерями энергии образоваться еще ряд структур, как более плотных, чем лед *Ih* (льды высокого давления²), так и более рыхлых (клатратные каркасы). Эти каркасные структуры в большинстве своем имеют полиэдрическое строение. Самым выгодным полиэдром является пентагондодекаэдр, так как угол в нем между Н-связями (108°) мало отличается от тетраэдрического и даже ближе к валентному углу в $104,5^\circ$, характерному для молекул воды в свободном состоянии. Тем не менее в клатратных каркасах D-полость, из-за наличия в ней оси пятого порядка, что не позволяет ей полностью заполнять пространство, вынуждена сочетаться с энергетически менее выгодными полостями. Из них наиболее часто встречаются 14- и 16-гранные полости, реже — 15- и 20-гранники с 12 пентагональными и 2, 4, 3, 8 гексагональными гранями соответственно. Эти полости часто условно называют большими полостями в отличие от додекаэдра и D'-полости, называемых малыми полостями (рис. 4, табл. 1).

Клатратные каркасы. Известно больше полутора десятка клатратных каркасов [7]. Среди них в газовых гидратах найдены такие клатратные каркасы,

¹ $k = \frac{\sum v_i}{V}$, где $\sum v_i$ — суммарный объем всех молекул, составляющих фазу с объемом *V*.

² Рентгеноструктурными исследованиями при высоких давлениях был найден ромбоэдрический гидрат водорода состава $\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на базе структуры льда II, устойчивый до 23 кбар (22°C). При более высоких давлениях (вплоть до 300 кбар) был найден гидрат состава $\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$, каркас которого имеет структуру льда *Ic*.

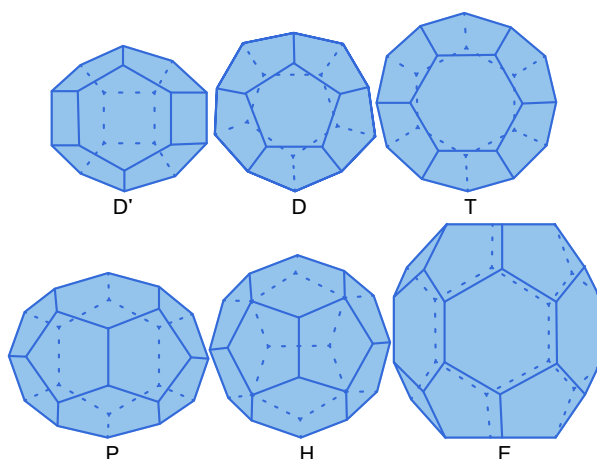


Рис. 4. Полости-многогранники в водных клатратных каркасах (в вершинах многогранников расположены центры атомов кислорода, ребро является водородной связью; взаимосвязь между числом вершин (V), граней (F) и ребер (E) в выпуклых многогранниках дается формулой Эйлера: $V + F = E + 2$)

как КС-I, КС-II, ГС-III и ТС-I, информация о которых представлена в табл. 2.

Структурный фрагмент КС-I на примере гидрата метана изображен на рис. 5, а (количественную информацию см. в табл. 1, 2). Колонки из спаренных по гексагонам Т-полостей (помещенные в них молекулы метана окрашены в зеленый цвет) расположены параллельно ребрам куба, соединяясь между собой плотнейшим образом пентагональными

Таблица 1. Типы полостей-полиэдров, встречающихся в водных клатратных каркасах

Полость	Число вершин	Число ребер	Число граней*	Свободные диаметры полостей, Å	Объем многогранника, Å ³
D (12-эдр)	20	30	12(5 ¹²)	5,2	168
T (14-эдр)	24	36	12(5 ¹² 6 ²)	5,32** 6,4	230
P (15-эдр)	26	39	15(5 ¹² 6 ³)	6,1** 7,0	260
H (16-эдр)	28	42	16(5 ¹² 6 ⁴)	6,6	290
E (20-эдр)***	36	54	20(5 ¹² 6 ⁸)	9,6** 7,3	

* Обозначения 5¹²6³ и им подобные расшифровываются так: 15-эдр имеет 12 пентагональных и три гексагональные грани.

** 14-, 15- и 20-эдры можно приблизительно принять за сплюснутые и вытянутые сфероиды вращения, которые имеют два диаметра.

*** В ГС-III E-полость встречается в сочетании с D- и D'-полостями (формула последней 4³5⁶6³).

гранями. Оставшееся пространство между колонками представляет собой пентагондодекаэдрическую D-полость (расположенные в них молекулы метана окрашены в голубой цвет). Таким образом, в КС-I только два типа полостей: большие Т- и малые D-полости в соотношении 3 : 1 (обозначения см. в табл. 2). Центральный додекаэдр развернут на 90° по отношению к додекаэдрам в вершинах. Гидратное число (стехиометрию) при полной занятости одним гостем (G) всех полостей – $G \cdot 5\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$, а также только больших полостей – $G \cdot 7\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ легко получить из формулы элементарной ячейки (отношение числа молекул воды к общему числу полостей, занятых одним гостем). Приблизительно в такой последовательности можно описать и остальные водные клатратные каркасы [7].

Серьезный вклад в структурные исследования клатратных гидратов внесли работы американского ученого Г. Джеффри с сотрудниками, которые изучали гидраты пералкилониевых солей, оказавшиеся родственными газовым гидратам. Ими были описаны еще несколько структур. К одной из них, тетрагональной I (ТС-I), отнесен гидрат брома $\text{Br}_2 \cdot 8,6\text{H}_2\text{O}$. Хозяйский каркас этой структуры состоит из трех видов полостей: D, Т и Р в соотношении 5 : 8 : 2 (см. табл. 1, 2).

Существует обширный изотипизм среди каркасных структур воды (как плотных, так и клатратных) и кристаллических фаз кремнезема, кремния и германия в силу тетраэдрической координации всех этих частиц. Так, для Si была найдена КС-I, а для Ge – КС-II со щелочными металлами Na и K в качестве компонентов-гостей соответственно. Хозяйские решетки, аналогичные водным каркасам КС-I и КС-II, были открыты впоследствии на клатрасилах¹ (меланофлогит и додекасил-3С соответственно). И наоборот, на клатрасилах в 1984 году была найдена гексагональная структура Н (додекасил-ИН), аналогов которой среди газовых гидратов не было. Но в 1987 году канадский ученый Дж. Рипмеестер с сотрудниками, изучая структуры клатратных гидратов (в качестве основных гостевых компонентов ими были использованы такие достаточно объемные молекулы, как метилциклогексан, пинаколин, и малые – Хе, H₂S в качестве вспомогательных газов), установили, что в этих случаях образуются изотипные додекасилу-ИН клатратные гидраты. Элементарная ячейка такой структуры состоит из большой двадцатигранной полости Е, на которую приходится пять малых полостей: две D' и три D (см. табл. 1, 2). Эта структура обозначается как гексагональная III (ГС-III) или структура Н, как ее назвали авторы (рис. 6).

¹ Формульной единицей каркаса в клатрасилах является SiO₂.

Таблица 2. Водные клатратные каркасы, найденные среди газовых гидратов

Тип, пространственная группа	Параметры ячейки a, c (Å), плотность полого каркаса ρ , г/см ³	Формула элементарной ячейки	Гидратное число h	Примеры гостевых молекул
Кубическая I КС-I Pm3n	$a = 12,0$ $\rho = 0,796$	$6T \cdot 2D \cdot 46H_2O$	$7\frac{2}{3}^*$ $5\frac{3}{4}^*$	цикло-C ₃ H ₆ CH ₄ , Xe, H ₂ S
Кубическая II КС-II Fd3m	$a = 17,1$ $\rho = 0,812$	$8H \cdot 16D \cdot 136H_2O$	17* $5\frac{2}{3}^{**}$	SF ₆ , ТГФ, ССl ₄ Ar, Kr
Гексагональная III (структура H) ГС-III P6/mmm	$a = 12,3$ $c = 10,2$ $\rho = 0,768$	$E \cdot 2D' \cdot 3D \cdot 34H_2O$	34	CH ₃ C ₆ H ₁₁ + H ₂ S
Тетрагональная I ТС-I P4 ₂ /mnm	$a = 23,5$ $c = 12,3$ $\rho = 0,757$	$4P \cdot 16T \cdot 10D \cdot 172H_2O$	8,6	Br ₂

* Заняты только большие полости.

** Заняты и большие и малые полости.

СТАБИЛЬНОСТЬ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Как мы уже упоминали, вода из-за тетраэдрической координации способна строить близкие по энергии структуры и, очевидно, стабилизироваться будет та из них, полости которой наилучшим образом соответствуют размерам молекул-гостей. Однако по этой же причине достаточно и небольших изменений условий равновесия (концентрации, давления, температуры) для того, чтобы один и тот же гость мог стабилизировать разные каркасы. Образование нескольких полигидратов одним и тем же гостем при изменении его концентрации убедительно показано в системах вода – соли пералкилоновых оснований. Например, в системе вода – фторид тетраизоамиламмония все три полигидрата ($i\text{-Am}_4\text{NF} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$, $i\text{-Am}_4\text{NF} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и $i\text{-Am}_4\text{NF} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$), изменяющие свой состав, как видно, в интервале 96,4–97,4 мол.% воды, имеют разные структуры (ромбическая, ТС-I, ТС-III соответственно), что подтверждено РСА; четыре полигидрата образуются в системе с бромидом тетрабутиламмония: $\text{Bu}_4\text{NBr} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bu}_4\text{NBr} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bu}_4\text{NBr} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bu}_4\text{NBr} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; по два гидрата (КС-I и КС-II) найдено в системе вода – циклопропан и вода – триметиленоксид (ТМО) (молекулы ТМО и циклопропана имеют промежуточные размеры, то есть способны стабилизировать большие полости Т в КС-I и большие полости H в КС-II, поэтому при изменении условий равновесия можно получить и тот и другой гидрат).

Из сказанного следует, что малые молекулы (4,2–5,6 Å) должны лучше стабилизировать КС-I, большие (до 7,2 Å) – КС-II, а еще более крупные

(до 9,2 Å) – ГС-III. Однако в последнем случае для образования термодинамически устойчивых соединений недостаточно заполнения только больших E-полостей, так как большое количество имеющихся в этой структуре малых полостей, если они вакантны (молекулы-гости таковы, что занимают только большие полости), делают ее неустойчивой. Поэтому значительная часть малых полостей должна быть заполнена молекулами вспомогательного гостя (на рис. 6 показано, что малые D'- и D-полости в ГС-III заняты вспомогательным газом – ксеноном; малые гости не могут конкурировать с большими за E-полость из-за существенно меньшего ван-дер-ваальсового взаимодействия) с образованием двойных гидратов¹ (например, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3(2y' + 3y)\text{H}_2\text{S} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$, где y' и y – степень заполнения D'- и D-полостей соответственно). Что касается гидратов, в которых гостями являются молекулы одного сорта, то оказалось, что структура КС-II из-за относительно высокого содержания малых додекаэдрических полостей и хорошей их стабилизации в случае таких малых молекул, как O₂, N₂, Ar и Kr (3,8–4,0 Å), становится более выгодной. В предельном случае если все полости здесь заполняются молекулами-гостями

¹ Двойные гидраты также характерны для КС-II, поскольку в ней велика доля малых полостей, заполнение которых вспомогательным газом дополнительно стабилизирует структуру. Так, гидрат ацетона плавится при –20°C, тогда как температура плавления двойного его гидрата с Xe (1 атм) равна +3°C. Интересно, отметить, что некоторые газы, молекулы которых имеют средние размеры, такие, как COS, CH₃Br, CH₃CHF₂, сами образуют гидраты КС-I, но в присутствии вспомогательного газа (H₂S) дают двойные гидраты КС-II.

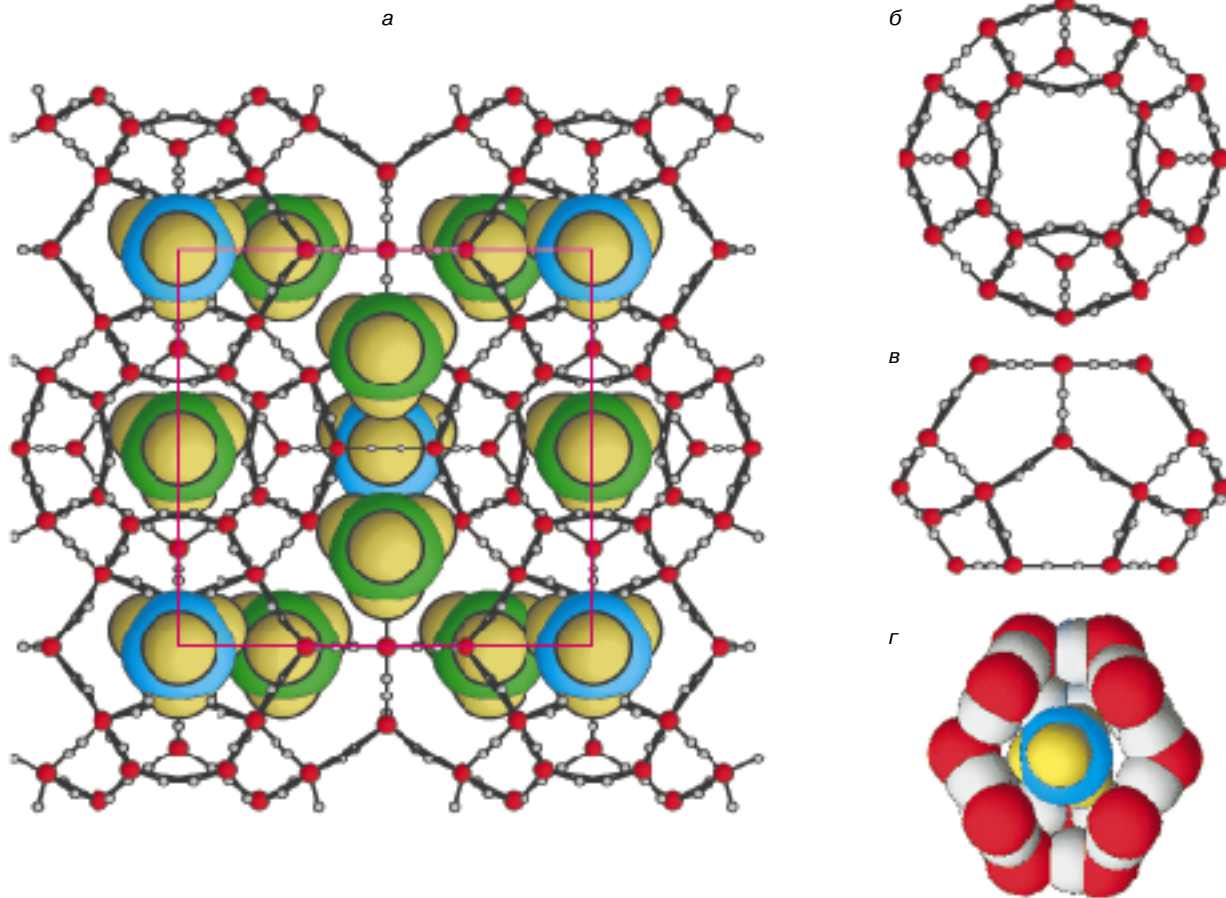


Рис. 5. а – структурный фрагмент КС-I с молекулами метана в D- (голубого цвета) и Т-полостях (зеленого цвета) (на рисунке выделена элементарная ячейка); б – и в – Т-полость (вид сверху и вид сбоку); г – D-полость с включенной молекулой метана в ван-дер-ваальсовых очертаниях хозяйской и гостевой подсистем

одного сорта, то стехиометрия гидрата, как видно из табл. 2, $G \cdot 5\frac{2}{3}H_2O$. В дополнение к сказанному отметим недавнюю работу немецкого ученого В. Кухса с соавторами, которые экспериментально показали, что в больших полостях КС-I и КС-II может разместиться по две молекулы азота. Очевидно, что в полости H расположиться двум молекулам выгоднее, чем в чуть меньшей полости Т, и поэтому гидраты КС-II с малыми гостями устойчивее, чем гидраты КС-I. Что же касается гидратов с более крупными молекулами (H_2S , Хе и др.), для которых размещение по две в одной полости затруднительно, то для них выгоднее КС-I.

Влияние давления. Важной особенностью водных клатратных каркасов является то, что они состоят из двух типов полостей: больших и малых, причем для стабильности структуры (при не очень низких температурах) большие полости должны быть заняты практически полностью, в то время как малые могут быть полностью вакантны. Поскольку

в различных гидратных структурах отношение малых полостей к большим варьируется в широких пределах ($2 > R_i > 0$) (в тех случаях, когда малые D-полости остаются вакантными), то коэффициенты упаковки образующихся гидратов для разных структур будут значительно отличаться друг от друга ($0,47 < k < 0,60$). Таким образом, согласно уравнению Клаузиуса–Клапейрона ($\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H}$, где T – абсолютная температура, ΔV и ΔH – изменение объема и энтальпии в реакции разложения гидрата), поведение гидратов под давлением тоже будет разное – от дестабилизации гидратов КС-II со стехиометрией 1 : 17 (например, для гидратов $THF \cdot 17H_2O$ $dT/dp = -2,5$ К/кбар, $k = 0,485$) до существенной стабилизации для гидратов КС-I (например, для $C_2H_4O \cdot 6,7H_2O$ $dT/dp = 7,0$ К/кбар, $k = 0,537$). Если же в двойном гидрате КС-II каждый гость заполняет соответствующую ему полость, то, поскольку комплементарность в этом случае выше, еще выше

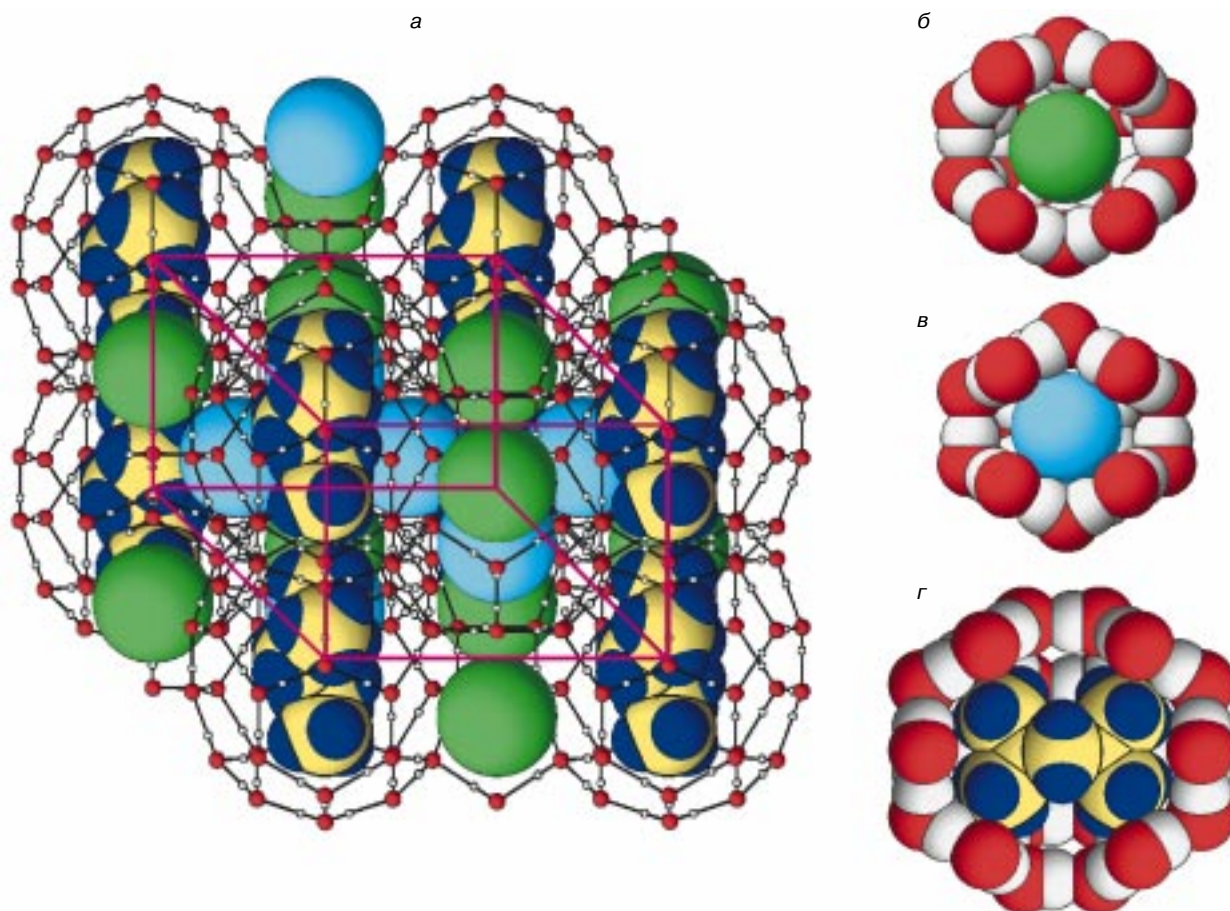


Рис. 6. а – структурный фрагмент ГС-III на примере двойного гидрата C_7H_{16} (2,4-диметилпентан) $\cdot 5Xe \cdot 34H_2O$; б – и в – D'- и D-полости с расположенными в них молекулами ксенона, окрашенными соответственно в зеленые и голубые цвета; г – E-полость с включенной молекулой 2,4-диметилпентана (заметим, что молекулы в E-полостях в реальной структуре разупорядочены; рисунок построен по данным, полученным К.А. Удачным в Канадском научном центре (Оттава) в лаборатории профессора Дж. Рипмеестера в 1997 году). D'-, D- и E-полости с включенными молекулами изображены в ван-дер-ваальсовых очертаниях хозяйской и гостевой подсистем

становятся и коэффициент упаковки, и dT/dp (например, для гидрата $TGF \cdot 0,5Pr_4NF \cdot 16H_2O$ $dT/dp = 10$ К/кбар, $k = 0,591$). В структуре этого гидрата большие H-полости заняты средними по размеру молекулами тетрагидрофурана, а малые полости (точнее, их комбинацию – D₄) занимают катионы тетрапропиламмония.

Фазовые диаграммы. На рис. 7 изображена P,T-фазовая диаграмма системы метан – вода: а – в интервале до 250 бар и б – в интервале до 15 кбар, которая показывает области устойчивости гидратов метана. Как видно на рис. 7, а, гидрат, образующийся при небольших значениях давления, оказывается устойчивым, если термобарические условия расположены справа снизу от линий трехфазных моновариантных равновесий (*ihg*, *lhg*, *ilh*). Таким образом, если созданы условия, отвечающие такой области

устойчивости, то гидрат рано или поздно образуется (при достаточном количестве газа и воды). При очень высоких давлениях, поскольку сжимаемость флюидных фаз выше, чем твердой гидратной, наступает момент, когда объем гидратной фазы и фазы продуктов разложения становится одинаковым и, следовательно, кривая разложения гидрата (*lhg*) проходит через максимум (47,7°С при 5 кбар). При достижении точки Q_h наблюдается излом на кривой разложения гидрата, что трактуется как образование нового гидрата h_x , состав и структура которого в настоящее время неизвестны. Но так как трудно предположить между метаном и водой какие-либо взаимодействия, кроме ван-дер-ваальсовых, то можно полагать, что это соединение имеет также клатратную природу. Новый гидрат несколько более плотный, чем гидрат КС-I (*h*), однако, по всей

вероятности, менее плотный, чем автоклатратный лед VI (i_6). Поэтому можно допустить (см. рис. 7, б), что где-то при 17 кбар линия плавления льда VI (i_6l) пересечет линию разложения гидрата h_x (lh_xg).

Нужно заметить, что очень часто в силу кинетических факторов и при создании необходимых термодинамических условий реакция образования гидратов сразу не протекает до конца и требует длительного времени. Разложение гидратов обычно происходит более легко, чем образование, но в случае гидратов углеводородов при температурах ниже 0°C в области относительно невысоких давлений, где они метастабильны (левее линии ihg), разложение происходит не сразу и гидраты могут храниться долгие годы за счет эффекта самоконсервации¹.

Переход гидратов КС-II в гидраты КС-I. Так как для гидратов КС-II со стехиометрией 1 : 17 соотношение малых полостей к большому наибольшему (имеются в виду гидраты, которые могут существовать с полностью вакантными малыми полостями), то их упаковочные коэффициенты наименьшие (после льда lh), и поэтому они дестабилизируются давлением. Рано или поздно с повышением давления они становятся термодинамически нестабиль-

ными и замещаются гидратами КС-I со стехиометрией примерно 1 : 7. Например, в системе ТГФ · 17H₂O при давлениях выше 2,85 кбар гидрат КС-II со стехиометрией 1 : 17 становится неустойчивым и на смену ему приходит гидрат КС-I со стехиометрией 1 : 7.

Включение гостя в клатратную водную решетку приводит к повышению коэффициента упаковки по сравнению со льдом lh ($k = 0,43$) до 0,47–0,52 для гидратов КС-II (со стехиометрией 1 : 17), для гидратов КС-I до 0,53–0,58 и, наконец, для гидратов с полностью заполненными полостями до 0,59–0,60). Как уже было отмечено, поведение гидратов под давлением варьируется от дестабилизации до различной степени стабилизации. Комплементарность гостевой молекулы и полости хозяина (даже в наилучшем случае) все же не является достаточно хорошей для образования плотнейшей упаковки с коэффициентом, близким к 0,74. Поэтому при высоких давлениях плотность клатратной структуры становится меньше плотности флюидной фазы (фаз), что приводит к максимумам на кривых разложения гидратов (как в случае с гидратом метана, рис. 7, б).

¹ Способность гидратов некоторых газов при температурах ниже 0°C находиться в метастабильном состоянии объясняется эффектом самоконсервации, заключающимся в том, что при разложении газогидраты покрываются коркой льда, которая предохраняет их от дальнейшего разложения. Это важное для жизни планеты явление хорошо описано в [5].

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ И КЛИМАТ ЗЕМЛИ

Основные компоненты воздуха, азот и кислород, прозрачны для излучений, преобладающих в атмосфере Земли. В то же время многие другие атмосферные газы активно поглощают волны инфракрасного диапазона, испускаемые земной поверхностью. Это

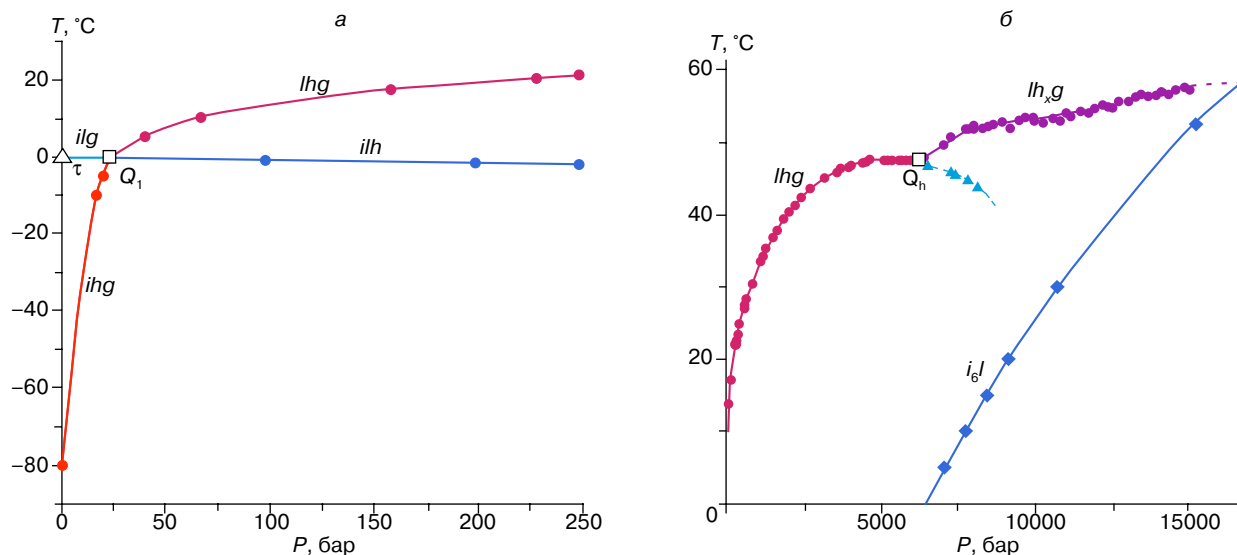


Рис. 7. P, T-фазовая диаграмма системы метан – вода; а – в интервале от 0 до 250 бар; б – в интервале от 0 до 15 кбар. Q_1 – четырехфазное невариантное равновесие (ilh_g), Q_h – четырехфазное невариантное равновесие (ilh_xg), где i – лед, l – жидкая водная фаза, h и h_x – гидратные фазы КС-I и неизвестной структуры соответственно, g – газовая (флюидная) фаза (фазы расположены в порядке возрастания в них содержания метана); τ – трехфазное невариантное равновесие (ilg) в унарной системе вода; ∇ – разложение гидрата h при P, T-условиях, где он метастабильен

явление называется парниковым эффектом. Благодаря ему средняя температура земной поверхности повышена на 33°C и на Земле существует жизнь.

В настоящее время ежегодно сжигается такое количество топлива, для создания которого природе потребовалось полмиллиона лет. С начала индустриальной революции (примерно с 1850 года) концентрация в атмосфере углекислого газа, который вносит основной вклад (после паров воды) в потепление, увеличилась на 25%. К середине XXI века ожидается увеличение этой концентрации еще на 50%, что соответствует повышению приповерхностной температуры Земли на $1,5\text{--}4,5^{\circ}\text{C}$.

Следующий по величине вклад в потепление вносит метан — основной неводный компонент природных газогидратов, концентрация которого в атмосфере примерно в 200 раз ниже, чем концентрация CO_2 . Однако, во-первых, как мы уже отмечали, радиационная активность метана примерно в 21 раз выше, чем углекислого газа. Во-вторых, в ближайшие 50–60 лет ожидается удвоение его концентрации. В середине прошлого века парниковый эффект от метана составлял 6% по отношению к эффекту, даваемому углекислым газом, сейчас он составляет уже 10%, а через полвека достигнет 14%. Анализ воздуха, захватываемого полярными льдами, показывает, что современный прирост концентрации метана в атмосфере беспрецедентен за последние 160 тыс. лет. Источники этого прироста неясны. Весьма возможно, что одним из источников служат наблюдаемые и скрытые выбросы метана при разложении природных газовых гидратов.

Во всяком случае ясно одно — потепление происходит. Проблема, над которой сейчас задумывается все большее число исследователей, — когда и как отзовутся на это потепление крайне чувствительные к параметрам среды ГГ. Количество метана, которое таят в себе природные ГГ, в 3 тыс. раз превосходит его количество в атмосфере ($(6\text{--}7) \times 10^{12} \text{ м}^3$). Освобождение этого парникового потенциала имело бы страшные последствия для человечества. Потепление может вызвать разложение гидратов, а освобождающийся при этом метан приведет к дальнейшему потеплению. Таким образом, может начаться самоускоряющийся процесс [6].

Имеющиеся на сегодня упрощенные оценки изменения температурных профилей земной коры приводят к следующим заключениям. Субмаринные ГГ, расположенные в пределах акватории Мирового океана, внутренних морей и озер, опасений пока не вызывают. При любом развитии событий они останутся стабильными по меньшей мере в ближайшую тысячу лет. Наибольшую опасность представляют гидраты, которые уже сейчас находятся в метастабильном состоянии (в зонах вечной мерзлоты). Особенно подвержены изменению климата газогидратные отложения континентальных арктических шельфов. Благодаря поднимающемуся

уровню моря они омываются водами Северного Ледовитого океана и испытывают повышение поверхностных температур на 10° и более в последние 10 тыс. лет. Количество метана, освобождающегося из этого источника, уже сегодня составляет около $5,6 \cdot 10^9 \text{ м}^3/\text{год}$ [6], то есть около 1% всех известных источников атмосферного метана. Для этого источника газовых гидратов критической является температура $-2\text{--}0^{\circ}\text{C}$, выше которой перестает действовать эффект самоконсервации и начинается обвальное разложение газовых гидратов. Выдвинута интересная и достаточно хорошо аргументированная гипотеза [6], согласно которой периодические потепления и оледенения на Земле вызваны разложением и образованием газовых гидратов. В целом решение проблемы взаимосвязи климат — ГГ находится сегодня в зачаточном состоянии. Компьютерное моделирование не дает однозначного прогноза развития климата. Имеющиеся гипотезы весьма спорны, оценки приблизительны, расчеты дают большой разброс результатов.

ДРУГИЕ ВОЗМОЖНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ

ГГ — важное вещество приповерхностной геосферы. В отличие от большинства других это вещество крайне чувствительно к изменениям внешних параметров среды. Небольшое изменение температуры или давления может привести к превращению прочно сцементированных гидратосодержащих пород в разжиженную массу и к освобождению огромных количеств газа, делающего этот процесс необратимым. Инициаторы таких процессов могут быть самые разнообразные. Это вулканическая деятельность, понижение уровня Мирового океана, повышение температуры у основания зоны стабильности за счет продолжающегося процесса седиментации и, наконец, деятельность человека. В природе эти процессы наблюдаются и могут послужить разгадкой многих до сих пор непонятных явлений [6].

Газогидраты подвергают опасности основания прибрежных структур. С процессами диссоциации гидратов теперь связывают наблюдающиеся во многих районах Земли подводные оползни, осадочные блоки и обвалы. Этим же объясняют действие подводных грязевых вулканов в Каспийском море и побережье Панамы. Еще одно проявление гидратов — выбросы газа в окрестностях острова Беннетта (Новосибирские острова) и в Охотском море. В последнем случае выбросы обусловлены газовым фонтаном, бьющим на глубине 770 м. Исследования с подводных обитаемых аппаратов «Пайсис» обнаружили в районе фонтана характерные формы аномального поля: провальные воронки и ямы, поддонные ниши и пещеры, целую систему сообщающихся гротов.

Идея гидратного объяснения тайны Бермудского треугольника получила недавно поддержку.

Согласно этой гипотезе, разложение находящихся в этом районе гидратов приводит к освобождению огромных объемов газа. Поднимаясь вверх, они превращают водную поверхность в пузырящуюся пену, мгновенно поглощающую любой корабль, и создают восходящее в небо облако метана, приводящее к гибели самолета за счет потери управления в этом мощном потоке.

Недавно предложено объяснение еще одной катастрофы. В ночь 21 августа 1986 года внезапный выброс газов из озера Ниос (площадью 1,48 км² и глубиной 208 м), расположенного в кратере потухшего вулкана Камерун, привел к гибели более 1700 человек и 3000 голов скота. Сероводород, сернистый газ, углекислый газ, метан и другие газы, выделившиеся в результате разложения гидратов, создали смертельное облако объемом 4–6 · 10⁷ м³.

Примером последствий вмешательства человека в мир природных гидратов служат крупнейшие аварии в ходе научно-исследовательских экспедиций, послужившие даже причиной запретов на бурение в водах океана. Так, например, в 1989 году компания “Сага петролеум АС” понесла убытки в размере 90 млн долларов при бурении скважины на севере Норвежского моря.

Природа подсказывает, что процессы газогидратообразования могут быть широко использованы в различных отраслях человеческой деятельности, в частности для хранения больших объемов газа (в том числе неустойчивых и взрывоопасных), в технологиях очистки и разделения газов, бескомпрессорном создании высоких давлений (см. рис 7, б). Имеются предложения применения газогидратов для опреснения морской воды, а в 1961 году Л. Полинг предложил теорию анестезии, основанную на образовании микрокристаллов газовых гидратов в нервных волокнах. Выдвинуты также идеи о захоронении парниковых и токсичных газов в форме газогидратов на дне Мирового океана с целью оздоровления экологической ситуации на Земле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Газовые гидраты — типичные решетчатые клатратные соединения, в которых молекулы гидрофобных (или близких к ним) газов включены в полости кристаллического каркаса, построенного посредством водородных связей из молекул воды. Как и все соединения этого типа, ГГ имеют относительно малую область термодинамической устойчивости и поэтому чрезвычайно чувствительны к изменениям условий равновесия.

Сравнительно недавно в недрах Земли и на дне Мирового океана обнаружены огромные количества ГГ (количество углерода, заключенного в газогидратах, оценивается цифрой, превышающей его количество во всех остальных видах топлива, вместе взятых). Природные термобарические условия находятся вблизи границ устойчивости ГГ, и поэто-

му даже относительно небольшие изменения их могут привести к разложению природных ГГ и в результате к неконтролируемым выбросам, утечкам газа в атмосферу, взрывам, пожарам, многократному усилению парникового эффекта, а также могут явиться причиной механической неустойчивости инженерных сооружений. В силу этих обстоятельств ГГ, несмотря на то что они надмолекулярные соединения, построенные посредством слабых межмолекулярных взаимодействий, тем не менее являются важным компонентом приповерхностных геосфер, который может серьезнейшим образом влиять на экологическую обстановку, более того, на глобальные климатические изменения.

Авторы выражают глубокую признательность Денису Нурмухаметову и Евгению Грачеву за помощь в оформлении рисунков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дядин Ю.А. Супрамолекулярная химия: Клатратные соединения // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 2.
2. Дядин Ю.А., Удачин К.А., Бондарюк И.В. Соединения включения. Новосибирск: НГУ, 1988. С. 1–101.
3. Sloan E.D., jr. Clathrate Hydrates of Natural Gases. N.Y.; Basel: Marcel Dekker, Inc. 1990. P. 1–641.
4. Васильев В.Г., Макогон Ю.Ф., Требин Ф.А. и др. Свойство природных газов находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи // Открытия в СССР, 1968–1969 гг.: Сборник. М.: ЦНИИПИ, 1970.
5. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
6. Kvenvolden K.A. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1994. Vol. 715. P. 232–246.
7. Белослудов В.П., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю. Теоретические модели клатратообразования. Новосибирск: Наука, 1991. 128 с.

* * *

Юрий Алексеевич Дядин, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии факультета естественных наук Новосибирского государственного университета, зав. лабораторией клатратных соединений Института неорганической химии Сибирского отделения РАН. Область научных интересов: клатратные соединения, супрамолекулярная химия. Член редколлегии “Journal of the Inclusion Phenomena”. Автор около 200 научных публикаций, двух монографий и двух учебных пособий.

Артем Леонидович Гуцин, ученик 11-го класса средней школы № 92 г. Новосибирска. Призер районных олимпиад по химии, географии и биологии, а также II и III научно-практических конференций школьников Ленинского района г. Новосибирска по химии и экологии. Участник II, III и IV Соросовских олимпиад школьников.