



НефтеГазоХимия

НАУЧНЫЙ ИНФОРМАЦИОННЫЙ СБОРНИК

OIL & GAS CHEMISTRY

2 2018

ЧИТАЙТЕ В НОМЕРЕ:

Реализация проектов – путь к устойчивому развитию российской нефтегазохимической промышленности
стр. 5

Влияние подачи активирующего газа в реакционную зону реактора на термический крекинг кувейтского гудрона
стр. 14

Влияние компонентного состава и давления газа на льдо- и гидратообразование в газонасыщенных поровых растворах
стр. 33





УДК 665.612:622

<https://doi.org/10.24411/2310-8266-2018-10206>

Влияние компонентного состава и давления газа на льдо- и гидратообразование в газонасыщенных поровых растворах

В.А. ИСТОМИН, д.х.н., проф., г.н.с.

Сколковский институт науки и технологии (Сколтех) (Россия, 121205, Москва, ул. Нобеля, д. 3). E-mail: v.istomin@skoltech.ru

ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (Россия, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, с. пос. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый пр., № 5537, вл. 15, стр. 1). E-mail: v_istomin@vniigaz.gazprom.ru

Е.М. ЧУВИЛИН, к.г.-м.н., в.н.с.**Д.В. СЕРГЕЕВА**, аспирант**Б.А. БУХАНОВ**, к.г.-м.н., н.с.

Сколковский институт науки и технологии (Сколтех) (Россия, 121205, Москва, ул. Нобеля, д. 3).

Ю.В. СТАНИЛОВСКАЯ, специалист по взаимодействию мерзлоты и инфраструктуры

Концерн «Тоталь» (Жан Миллер – Ла Дефанс 6, 92078, Париж, Франция)

К. БАДЕЦ, директор по исследованиям и инновациям

АО «Тоталь Разведка Разработка Россия» (Россия, 125047, Москва, ул. 1-я Тверская-Ямская, д. 21).

В последние годы в Российской Арктике отмечены выбросы пород из верхних горизонтов криолитозоны с образованием кратеров большого диаметра. Это явление связывается с нарастанием давления в промерзающих замкнутых газонасыщенных таликовых зонах с последующим газоразрывом перекрывающих горизонтов многолетнемерзлых пород и выбросом грунтового материала таликов и окружающих мерзлых пород и образованием кратерообразных форм. Для определения возможных условий кристаллизации поровой влаги в промерзающих газонасыщенных таликах разработана методика термодинамического расчета температуры замерзания газонасыщенных минерализованных поровых растворов под давлением газов различного состава. Получены удобные в практическом отношении формулы, позволяющие проводить термодинамические расчеты. Проанализировано влияние трех факторов на температуру замерзания газонасыщенных растворов: создаваемое газом внешнее давление, содержание газа в воде и ее минерализация. В качестве газов рассматриваются метан и диоксид углерода, а также их смеси. Оценено максимально возможное давление в замкнутой таликовой зоне (ограничение по давлению связано с началом процесса гидратообразования).

Ключевые слова: температура замерзания, газонасыщенный раствор, гидратообразование, растворимость газов в воде, кратеры в криолитозоне, промерзание под газовым давлением, метан, диоксид углерода, промерзание газонасыщенного талика.

На севере Западной Сибири в области сплошного распространения многолетнемерзлых пород (территория п-ов Ямал и Гыдан) в последние годы отмечается новое природное явление – выброс пород из верхних горизонтов криолитозоны с образованием кратеров больших размеров, до нескольких десятков метров в диаметре и глубиной до 30–60 м [1–4]. На фото приведен кратер вблизи Бованенковского газоконденсатного месторождения. Одной из возможных причин образования подобных кратеров является промерзание газонасыщенных подошвенных таликов, в результате которого происходит концентрирование газа и

образование замкнутых газонасыщенных полостей, при этом выброс пород, по всей вероятности, обусловлен процессом гидрогазоразрыва при нарастании давления в промерзающем талике. Следует подчеркнуть, что для взрывного выброса пород необходимо наличие значительного количества газового компонента в таликовой зоне. Наиболее вероятны три возможных источника газонасыщения промерзающего талика: газ, формирующийся при микробиальной переработке органического материала в таликовой зоне, глубинный газ, мигрирующий по зонам повышенной проницаемости, а также свободный газ, поступающий в таликовую зону за счет разложения внутримерзлотных реликтовых газовых гидратов.

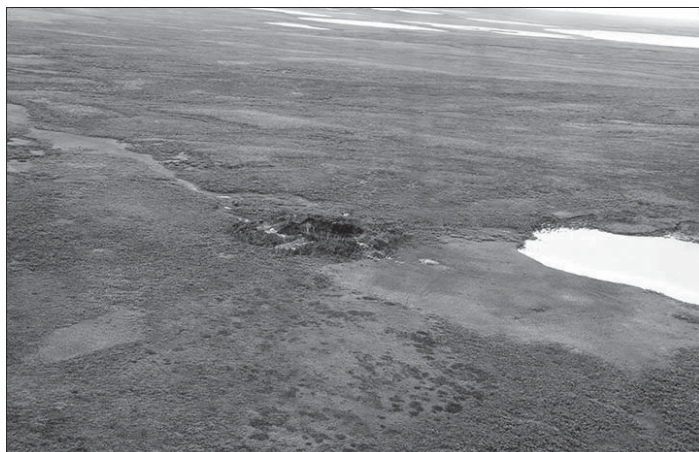
Независимо от источника газонасыщения таликовой зоны процесс промерзания талика в замкнутых условиях вызывает повышение в нем газового давления. Оно обусловлено следующими факторами:

- изменением молярного объема воды при фазовом переходе «вода – лед» (тем самым уменьшается свободный объем для газовой фазы);
- увеличением количества свободного газа за счет выделения в газовую фазу газа, растворенного в воде;
- криогенным концентрированием (отжатием) газа в уменьшающуюся в размерах таликовую зону в ходе ее промерзания.

Фактические данные о химическом составе газов, которые накапливаются

в подошвенных таликах, немногочисленны, но они свидетельствуют, что преобладающим газом является метан. Отмечается также присутствие CO_2 , азота, а также в некоторых случаях наличие более тяжелых гомологов метана [5–7].

Исходя из того что промерзание газонасыщенных влажных дисперсных пород в условиях нарастания давления (в отличие от неgasонасыщенных) в литературе практически не рассмотрено, возникает необходимость в качестве первого этапа провести термодинамическое описание равновесия «газ – поровая минерализованная вода – лед –



Фотографии с борта вертолета (<http://europe-today.ru/2016/05/zagadochnye-voronki-na-yamale-kak-sledstvie-potepleniya>). Выброс пород из верхних горизонтов криолитозоны с образованием кратера. На левом и правом фото общий и детальный вид кратера соответственно. Расположение: п-ов Ямал, район Бованенковского газоконденсатного месторождения

газовый гидрат» применительно к промерзающим газонасыщенным дисперсным системам. Такого термодинамического анализа детально в литературе еще не проводилось. Однако следует отметить несколько теоретических и экспериментальных работ в рассматриваемом направлении: пионерские работы [8, 9] по приближенному термодинамическому рассмотрению температуры начала замерзания насыщенной азотом и кислородом воды в подледниковом озере Восток (Антарктида), а также ряд экспериментальных работ по температуре замерзания водных поровых растворов диоксида углерода и метана, в том числе в гидратосодержащих дисперсных породах [10–14].

Также здесь надо отметить работы, в которых рассматривается термодинамика поровой влаги [15–17] с целью расчета кривых незамерзшей воды в грунтовых системах из данных по активности воды в поровом растворе. Настоящая работа является их дальнейшим продолжением и обобщением.

Термодинамический анализ температуры кристаллизации порового раствора в газонасыщенных породах

Перейдем к термодинамическому анализу температуры кристаллизации порового раствора в газонасыщенных породах (пористых средах). В качестве газов имеются в виду метан, диоксид углерода, азот и их смеси, также возможны добавки других углеводородных газов. Эти газы являются гидратообразующими.

Как известно, внешнее (гидростатическое) давление влияет на температуру плавления льда: лед под давлением плавится при более низкой температуре. Это связано с тем, что плотность льда ниже, чем воды (соответственно, молярный объем воды во льду больше, чем молярный объем воды в жидкой воде). Таким образом, линия термодинамического равновесия «лед – вода» в P, T -координатах имеет наклон влево. Для сдвига температуры плавления на один градус (с 273,15 К до 272,15 К) требуется внешнее давление ~13,5 МПа. Наклон кривой в точке 273,15 К (то есть производная dP/dT) может быть определен по уравнению Клапейрона–Клаузиуса, в которое входит теплота фазового перехода «вода – лед», а также разность молярных объемов льда и воды. Линия плавления гексагонального льда (или зависимость температуры замерзания воды от давления) экспериментально была впервые получена

Бриджменом до давления 210 МПа и температуры $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при более высоких давлениях и, соответственно, более низких температурах гексагональный лед переходит в тетрагональную модификацию – лед III).

Линия трехфазного равновесия «лед – газонасыщенная вода – газ» в том случае, когда давление создается газом, заметно отличается от линии равновесия «лед – вода» под гидростатическим давлением [8, 9]. Здесь оказывает влияние дополнительный фактор: растворимость газов в воде. Учет этого фактора приводит к более низкой температуре замерзания газонасыщенного раствора воды под давлением газа, чем чистой воды при том же внешнем (гидростатическом) давлении. Это оказывается существенным для хорошо растворимых в воде газов (диоксид углерода и сероводород), однако растворимость газов целесообразно также учитывать для метана и азота. Кроме того, следует иметь в виду влияние пористой среды и минерализации воды на рассматриваемую линию трехфазного равновесия.

Как известно, наличие водорастворимых примесей также приводит к понижению температуры замерзания водного раствора (при атмосферном давлении). В нашем случае речь идет о минерализованной воде, то есть о водных растворах электролитов. Нахождение водного раствора в поровом пространстве (в грунтовой системе) тоже влияет на температуру его замерзания. Для гидрофильных пористых сред чем меньше содержание влаги в грунте, тем ниже температура начала замерзания поровой влаги. При низкой влажности грунта влияние пористой среды оказывается весьма значительным. Величина этого эффекта может быть определена термодинамическим путем исходя из экспериментально измеренной активности поровой воды в зависимости от влажности образца пористой среды [14, 16].

Таким образом, на температуру замерзания порового газонасыщенного минерализованного раствора в общем случае влияют четыре фактора:

- 1) внешнее давление (в нашем случае давление, создаваемое газом);
- 2) наличие растворенного в воде газа;
- 3) минерализация воды;
- 4) взаимодействие порового флюида с минеральной подложкой (флюид находится в поровом пространстве грунтовой системы).

Отметим, что вклад последнего фактора для сильно увлажненных пород небольшой, а при рассмотрении тали-



ковых систем этим фактором практически можно пренебречь.

Для определения линии равновесия «водный раствор (раствор газов и солей в воде) – газ – лед» под давлением исследуемого газа (или смеси газов) необходимо приравнять химические потенциалы воды μ_w в поровом водном растворе (содержащем газ и соли) и льда μ_{ice} , что дает уравнение, связывающее температуру и давление при термодинамическом равновесии трех фаз. Из него можно рассчитать температуру замерзания T_f газонасыщенного минерализованного водного порового раствора как функцию давления P , создаваемого газом (смесью газов).

Химический потенциал воды $\mu_w(P, T)$ в водном поровом растворе газа в присутствии солей (минерализованной газонасыщенной воды) в общем случае определяется по следующему соотношению:

$$\mu_w(P, T) = \mu_w^0(P_0, T) + RT \ln(1 - x_g) + RT \ln(a) + \bar{V}_w \cdot (P - P_0), \quad (1)$$

где P – внешнее давление, оказываемое на термодинамическую систему (в нашем случае давление газа), МПа; $P_0 = 0,101325$ МПа – атмосферное давление; T – температура, К; $T_0 = 273,15$ К; (P_0, T) – химический потенциал воды при давлении P_0 и температуре T (при $T < T_0$ – речь идет о химическом потенциале метастабильной фазы – переохлажденной воды); x_g – молярная доля растворенных газов в водном растворе, $x_g = \sum_{i=1}^N x_i$; x_i – молярная доля i -го газа, растворенного в водном растворе; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,3146$ Дж/(моль·К); a – активность поровой воды в солевом поровом растворе (растворе электролита) при атмосферном давлении P_0 ; $\bar{V}_w$ – парциальный молярный объем воды в водном растворе, см³/моль.

Отметим, что при расчете x_g должно учитываться, что равновесная растворимость газа в воде зависит от ее минерализации (растворимость уменьшается при увеличении содержания солей).

Важно подчеркнуть, что соотношение (1) является приближенным при совместном учете влияния растворенного в воде газа и ее минерализации на химический потенциал (активность) воды. В формуле (1) принято допущение аддитивности вкладов разных факторов в химический потенциал воды. Термодинамический анализ показывает, что такое допущение справедливо с высокой точностью при низких концентрациях солей в воде (по крайней мере до 30–40 г/л. Что касается влияния на активность воды a пористой среды, то при низкой минерализации поровой воды и достаточно большой весовой влажности пористой среды она может быть определена по приближенному соотношению $a \approx a_1 \cdot a_2$ (данное соотношение следует из допущения об аддитивности вкладов в химический потенциал воды). Здесь a_1 – активность воды за счет минерализации, a_2 – активность воды за счет пористой среды. Кроме того, необходимо учитывать, что равновесная растворимость газа в водной фазе также зависит от минерализации и наличия пористой среды.

Влиянием пористой среды в рассматриваемых ниже ситуациях практически можно пренебречь, то есть $a_2 \approx 1$. Это связано с высокой влагонасыщенностью пород талой зоны. При необходимости учета влияния пористой среды следует проводить специальные эксперименты с определением зависимости активности воды в поровом пространстве грунтовой системы от ее весовой влажности (например, с использованием приборов, основанных на измерении давления пара над поровым раствором по методу точки росы).

Такие исследования были проведены нами при разработке нового метода определения кривой незамерзшей воды с экспериментальным определением потенциала влаги грунтовой системы [17], а также при оценке влияния пористой среды на условия гидратообразования [16].

Ниже принимается, что парциальный молярный объем воды $\bar{V}_w$ в водном растворе практически совпадает с молярным объемом чистой воды V_w . Это допущение справедливо с высокой степенью точности для газонасыщенных растворов, а также для минерализованных растворов при низкой минерализации воды (по крайней мере до 30–40 г/л). Если плотность воды принять равной 1 г/см³, а молекулярную массу воды – 18,015 г/моль, то парциальный молярный объем воды V_w составит 18,015 см³/моль. Более точная формула для молярного объема воды, в которой учитывается влияние температуры и внешнего давления на молярный объем, приведена в монографии [18].

В формулу (1) входит химический потенциал чистой воды $\mu_w^0(P_0, T)$. Его температурная зависимость при атмосферном давлении P_0 определяется уравнением Гиббса–Гельмгольца

$$\frac{d(\mu_w^0(P_0, T)/T)}{dT} = -\frac{h_w(T)}{T^2},$$

где $h_w(T)$ – молярная энтальпия чистой воды при давлении P_0 , Дж/моль.

Температурная зависимость энтальпии воды $h_w(T)$ может быть выражена формулой

$$h_w(T) = h(T_0) + c_w \cdot (T - T_0),$$

где c_w – молярная теплоемкость воды при давлении P_0 , Дж/(моль·К).

Перейдем к рассмотрению химического потенциала льда. Выражение для химического потенциала льда $\mu_{ice}(P, T)$ как функции температуры и давления записывается следующим образом:

$$\mu_{ice}(P, T) = \mu_{ice}^0(P_0, T) + \bar{V}_{ice} \cdot (P - P_0), \quad (2)$$

где $\mu_{ice}^0(P_0, T)$ – химический потенциал льда при атмосферном давлении P_0 и температуре T ; $\bar{V}_{ice}$ – парциальный молярный объем льда, см³/моль.

Из соотношения (2) видно, что в нем не учитывается возможная растворимость газов во льду. Растворимость газов во льду может быть учтена, так же как и в формуле (1), добавлением слагаемого $RT \ln(1 - x_{ice})$, где x_{ice} – молярное содержание газа во льду (определяемое экспериментально как функция давления газа). Как известно, во льду растворяются только три газа: водород, гелий и неон. Остальные газы практически нерастворимы во льду, так как размеры их молекул (атомов) превышают размеры каналов во льду. Таким образом, представляющие интерес в контексте нашего рассмотрения газы – метан, диоксид углерода, азот, этан, пропан – во льду практически не растворяются, что и отражено в формуле (2).

Парциальный молярный объем льда $\bar{V}_{ice}$ совпадает с молярным объемом льда V_{ice} , поскольку рассматриваемые нами газы практически нерастворимы во льду. Принимая плотность льда равной 0,917 г/см³, получаем парциальный молярный объем льда $\bar{V}_{ice} = 19,65$ см³/моль. Более точная формула, учитывающая влияние температуры, приведена, например, в монографии [18].



Температурная зависимость химического потенциала льда $\mu_{ice}^0(P_0, T)$ выражается формулой Гиббса–Гельмгольца

$$\frac{d\left(\frac{\mu_{ice}^0(P_0, T)}{T}\right)}{dT} = -\frac{h_{ice}(T)}{T^2},$$

где: $h_{ice}(T)$ – молярная энтальпия льда, Дж/моль.

Температурная зависимость энтальпии льда в интересующей нас области температур может быть выражена

$$h_{ice}(T) = h(T_0) + c_{ice} \cdot (T - T_0),$$

где c_{ice} – молярная теплоемкость льда при давлении P_0 , Дж/(моль·К).

Разность химических потенциалов воды $\mu_w^0(P_0, T)$ и льда $\mu_{ice}^0(P_0, T)$ при атмосферном давлении:

$$\Delta\mu^0(P_0, T) = \mu_w^0(P_0, T) - \mu_{ice}^0(P_0, T).$$

Разность энтальпий воды и льда

$$\Delta h(T) = h_w(T) - h_{ice}(T) = \Delta h(T_0) + \Delta c \cdot (T - T_0).$$

Энтальпию плавления льда $\Delta h(T_0)$ при $T = 273,15$ К и $P = P_0$ по рекомендациям в монографии [19] принимаем равной 6008 Дж/моль. Надо отметить, что в литературе приводятся и другие значения энтальпии плавления льда, различающиеся между собой в среднем на ~0,1%.

Разность теплоемкостей воды и льда $\Delta c(T) = c_w(T) - c_l(T)$ зависит от температуры. Поскольку нами рассматривается довольно узкий температурный диапазон вблизи 273,15 К (диапазон 263,15–278,15 К), то температурной зависимостью разности теплоемкостей Δc можно пренебречь и принять ее значение $\Delta c = 36,93$ Дж/моль соответствующим температуре T_0 [19].

Температурная зависимость разности химических потенциалов воды и льда при атмосферном давлении P_0 также выражается формулой Гиббса–Гельмгольца:

$$\frac{d(\Delta\mu^0(P_0, T)/T)}{dT} = -\frac{\Delta h(T)}{T^2}.$$

Интегрируя эту формулу с учетом вышеуказанных допущений, получаем температурную зависимость разности химических потенциалов воды и льда $\Delta\mu^0(P_0, T) = \mu_w^0(P_0, T) - \mu_{ice}^0(P_0, T)$ при $P = P_0$:

$$\begin{aligned} \Delta\mu^0(P_0, T) &= \Delta h(T_0) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) - \Delta c \cdot \left(T \ln \frac{T}{T_0} + (T_0 - T)\right) = \\ &= 6008 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) - 36,93 \cdot \left(T \ln \frac{T}{T_0} + (T_0 - T)\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Delta h(T_0) = 6008$ Дж/моль; $\Delta c = 36,93$ Дж/(моль·К).

Запишем условие термодинамического равновесия водного раствора (в общем случае газонасыщенной минерализованной поровой воды) и льда при давлении газа P :

$$\mu_w(P, T) = \mu_{ice}(P, T). \quad (4)$$

Из (4) с использованием соотношений (1) и (2) получим

$$\begin{aligned} \mu_w^0(P_0, T) + RT \ln(1 - x_g) + RT \ln a + \bar{V}_w \cdot (P - P_0) = \\ = \mu_{ice}^0(P_0, T) + \bar{V}_{ice} \cdot (P - P_0) \end{aligned}$$

или

$$\mu_w^0(P_0, T) - \mu_{ice}^0(P_0, T) = \bar{V}_{ice} \cdot (P - P_0) - RT \ln(1 - x_g) - RT \ln a - \bar{V}_w \cdot (P - P_0).$$

Поскольку $\Delta\mu^0(P_0, T) = \mu_w^0(P_0, T) - \mu_{ice}^0(P_0, T)$, то с учетом формулы (3) получим

$$\begin{aligned} 6008 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) - 36,93 \cdot \left(T \ln \frac{T}{T_0} + (T_0 - T)\right) = \\ = \bar{V}_{ice} \cdot (P - P_0) - RT \ln(1 - x_g) - RT \ln a - \bar{V}_w \cdot (P - P_0). \end{aligned}$$

Преобразуем правую часть последней формулы и получим

$$\begin{aligned} 6008 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) - 36,93 \cdot \left(T \ln \frac{T}{T_0} + (T_0 - T)\right) = \\ = \Delta V \cdot (P - P_0) - RT \ln(a \cdot (1 - x_g)) = \\ = -RT \ln \left[a \cdot (1 - x_g) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta V \cdot (P - P_0)}{RT} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Комплекс под логарифмом $a \cdot (1 - x_g) \exp \left(-\frac{\Delta V \cdot (P - P_0)}{RT} \right)$ обозначим буквой b .

С учетом того что $T = T_{fr}$, где T_{fr} – температура замерзания газонасыщенного порового раствора (К), формула (5) примет вид

$$\begin{aligned} 6008 \cdot \left(1 - \frac{T_{fr}}{T_0}\right) - 36,93 \cdot \left(T_{fr} \ln \frac{T_{fr}}{T_0} + (T_0 - T_{fr})\right) = -RT_{fr} \ln(b); \\ b = a \cdot (1 - x_g) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta V \cdot (P - P_0)}{RT_{fr}} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Соотношение (6) является основным результатом нашего термодинамического рассмотрения. Эта формула выражает температуру замерзания $T = T_{fr}$ газонасыщенного минерализованного порового водного раствора при заданном давлении газа P ($P \geq P_0$). Таким образом, соотношение (6) позволяет проводить расчеты температуры замерзания газонасыщенного минерализованного порового раствора при различном газовом давлении для различных газов и минерализации порового раствора.

Строго говоря, соотношение (6) описывает термодинамическую связь между $T = T_{fr}$ и давлением газа P независимо от того, имеется ли термодинамическое равновесие между водой и газом или нет. Это означает, что формула (6) описывает в общем виде как линию трехфазного равновесия «газ – газонасыщенная вода – лед», так и недонасыщенные или пересыщенные по газу водные растворы, а также растворы, находящиеся в равновесии с газовыми гидратами (детальное обсуждение этих вопросов выходит за рамки данной публикации).

Рассмотрим частные случаи соотношения (6).

1. Водорастворенные газы отсутствуют, минерализация отсутствует, P – внешнее гидростатическое давление.

Из формулы (6) с учетом $x_g = 0$ и $a = 0$ получаем:

$$6008 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) - 36,93 \cdot \left(T \ln \frac{T}{T_0} + (T_0 - T)\right) = \Delta V \cdot (P - P_0). \quad (7)$$

Соотношение (7) выражает температуру плавления льда $T = T_{melt}$ под (гидростатическим) давлением P . В частности, при $P = P_0$ получаем $T_{melt} = T_0$, как и должно быть. Расчет по формуле (7) представлен в табл. 1 в сравнении со стандартными справочными данными [20]. Обращаем внимание на то, что до давлений 10 МПа имеет место полное



совпадение со справочными данными. При необходимости рассмотрения более высокого давления необходимо учитывать его влияние на молярные объемы воды и льда.

2. Давление атмосферное ($P = P_0$), газы в воде отсутствуют, вода минерализованная. Тогда из (6) получаем соотношение

$$6008 \cdot \left(1 - \frac{T_{fr}}{T_0}\right) - 36,93 \cdot \left(T_{fr} \ln \frac{T_{fr}}{T_0} + (T_0 - T_{fr})\right) = -RT \ln(a). \quad (8)$$

Формула (8) выражает температуру начала замерзания T_{fr} минерализованной воды для атмосферного давления при активности воды, равной a . Здесь активность воды в растворе может быть взята при температуре, близкой к 273,15 К (отметим, что активность воды в солевых растворах слабо зависит от температуры).

3. Система «минерализованная вода – лед» под внешним гидростатическим давлением P (растворенные газы отсутствуют).

Для этого случая из (6) получим соотношение

$$6008 \left(1 - \frac{T_{fr}}{T_0}\right) - 36,93 \left(T_{fr} \ln \frac{T_{fr}}{T_0} + (T_0 - T_{fr})\right) = \Delta V \cdot (P - P_0) - RT \ln(a). \quad (9)$$

4. Вода пресная (неминерализованная), а внешнее давление P создается газом, растворяющимся в воде. В этом случае из (6) получаем соотношение

$$6008 \left(1 - \frac{T_{fr}}{T_0}\right) - 36,93 \left(T_{fr} \ln \frac{T_{fr}}{T_0} + (T_0 - T_{fr})\right) = \Delta V \cdot (P - P_0) - RT \ln(1 - x_g). \quad (10)$$

Формула (10) позволяет найти температуру замерзания газонасыщенного раствора $T = T_{fr}$ при давлении газа P и молярной доле x_g растворенного в воде газа. Для практического применения (10) необходимо знать зависимости растворимости в водном растворе газов и их смесей от давления.

Термодинамические расчеты

Перейдем к термодинамическим расчетам для различных практически важных случаев.

Отметим, что для практического удобства формулу (6) целесообразно приближенно преобразовать в соотношение для температуры замерзания порового газонасыщенного раствора t_{fr} (в градусах Цельсия):

$$t_{fr} = 103,25 \cdot \ln(b) + 5,57 \cdot (1 - b)^2; \\ b = a \cdot (1 - x_g) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta V \cdot (P - P_0)}{R \cdot (t_{fr} + 273,15)}\right). \quad (11)$$

Для численных расчетов соотношения (11) удобнее формула (6). В практически важных случаях параметр $b > 0,75$. Численное сравнение (6) и (11) показывает, что соотношение (11) при $b > 0,6$ дает те же самые значения температуры замерзания, что и (6) с точностью 0,02–0,03 градуса. Отметим, что выражение (11) обобщает полученную ранее в [17] формулу по определению кривой незамерзшей воды в грунтовой системе.

Если в формуле для величины b в правой части вместо t_{fr} подставить 0 °С, то получаем приближенную аналитическую зависимость температуры замерзания водного порового минерализованного раствора t_{fr} от комплексного параметра $b^{(0)}$, не зависящего от температуры:

Таблица 1

Сравнение температуры замерзания льда под гидростатическим давлением по формуле (7) со стандартными справочными данными до давления 20 МПа

Давление (МПа)	Температура плавления, °С	Температура плавления, °С
	Wagner et al., 1994 [20]	По формуле (7)
0,1	0,00	0,00
1,0	-0,06	-0,060
2,0	-0,14	-0,141
3,0	-0,21	-0,216
4,0	-0,29	-0,290
5,0	-0,36	-0,365
10	-0,74	-0,737
20	-1,52	-1,486

$$t_{fr} = 103,25 \cdot \ln(b^{(0)}) + 5,57 \cdot (1 - b^{(0)})^2 \\ b^{(0)} = a \cdot (1 - x_g) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta V \cdot (P - P_0)}{R \cdot 273,15}\right). \quad (12)$$

Зависимость (12) рекомендуется нами для оперативных расчетов.

Алгоритм расчета по формуле (11) температуры замерзания поровых минерализованных газонасыщенных растворов, находящихся в равновесии с газом, создающим давление в системе, состоит в следующем. Задают интересующее нас давление и рассматриваемый газ (смесь газов заданного состава). Минерализация порового раствора считается известной. По минерализации раствора находим активность a порового раствора без учета растворенного газа. Далее задаем приближенное значение температуры замерзания порового раствора (в качестве начального значения можно задать температуру 0 °С). По заданной минерализации и давлению рассчитываем равновесную растворимость газа (смеси газов) в водном растворе (см. ниже), то есть величину x_g и определяем комплексный параметр b . Зная b , по формуле (11) находим приближенное значение t_{fr} . Наконец, для найденной температуры расчет повторяем и находим уточненное значение t_{fr} . Оценки показывают, что для определения температуры замерзания с погрешностью 0,02 °С практически достаточно два-три шага итерационного процесса.

Для практического применения формулы (11), как и формулы (6), необходимо знать активность a минерализованной поровой воды при атмосферном давлении и x_g – молярную долю газов в водном растворе, которая зависит от давления газа, его компонентного состава и минерализации раствора. Поэтому переходим к рассмотрению растворимостей газов в воде (водных растворах) от давления.

Величины растворимости газов в воде (водных растворах) в зависимости от температуры и давления могут определяться по существующим программным комплексам, использующим уравнения состояния флюида и моделирующие фазовые равновесия углеводородных систем. Кроме того, можно использовать приведенные в литературе различные корреляции [21] в рамках закона Генри в его обобщенной термодинамической формулировке, впервые предложенной Кричевским с сотрудниками [22].



При умеренных давлениях для смеси газов достаточно использовать уравнения Кричевского–Казарновского [22], которые записываются следующим образом:

$$\ln \frac{f_i}{x_i} = \ln K_i + \frac{\bar{V}_i \cdot (P - P_0)}{RT}, \quad i = 1, \dots, N;$$

$$x_g = \sum_{i=1}^N x_{gi}, \quad (13)$$

где K_i , моль/МПа – коэффициент Генри рассматриваемого i -го компонента газовой смеси (зависящий от температуры); N – количество растворенных газов; x_i – молярная доля i -го газа в воде (водном растворе); f_i – летучесть i -го компонента газовой смеси; $\bar{V}_i$ – парциальный молярный объем i -го газа в воде.

Для практического использования формулы (13), то есть определения молярной доли газа в воде x_g надо знать температурные зависимости коэффициентов Генри для разных газов и их парциальные молярные объемы. Летучести компонентов газовой смеси определяются по уравнению состояния. Коэффициент Генри K_i зависит от температуры, но не зависит от давления. Этот коэффициент определяется из экспериментальных данных по растворимости газа в воде и водных растворах. В то же время парциальный молярный объем газа в воде $\bar{V}_i$ либо рассчитывается из анализа данных по растворимости этого газа, либо определяется из прямых экспериментов. В случае минерализованных растворов растворимость газов уменьшается, а понижение растворимости описывается уравнением Сеченова [21].

Надо отметить, что данные по растворимости газов приводятся в литературе в основном при температурах выше 25 °С, тогда как нас интересует диапазон температур –10...0 °С. Поэтому приходится экстраполировать коэффициенты Генри вплоть до температуры –10 °С. При этом возникает дополнительная погрешность (как показал проведенный нами анализ, на уровне 5–10%). Однако в последние годы опубликованы экспериментальные данные по растворимости газов при довольно низких давлениях и при температурах в диапазоне +5...+15 °С, то есть в подгидратной области термобарических параметров. Ниже мы использовали такие экспериментальные данные для метана и диоксида углерода только с небольшой экстраполяцией на интересующую нас область температур.

На рис. 1 и 2 по уравнениям Кричевского–Казарновского (12) с подкорректированной температурной зависимостью коэффициентов Генри рассчитаны растворимости метана и диоксида углерода от давления для двух температур (0 °С и 10 °С). Видно, что температура значительно влияет на растворимости этих газов, кроме того, растворимость диоксида углерода примерно в 25 раз больше, чем растворимость метана.

На рис. 3 и 4 представлены рассчитанные по уравнению Кричевского–Казарновского (12) зависимости растворимости смесей метана и диоксида углерода от давления для двух температур (0 °С и 10 °С). Надо отметить, что расчеты выполнены и для давлений, когда уже возможно образование газовых гидратов, то есть в рассмотрение включено и метастабильное равновесие «газонасыщенная вода – газ – лед» в области возможного гидратообразования.

Далее следует рассчитать условия гидратообразования метана, диоксида углерода и их смесей (образующих гидраты кубической структуры I). Линии трехфазного равновесия «газ – вода – гидрат» и «газ – лед – гидрат» для метана, диоксида углерода и их смесей представлены на рис. 5–7. Видно, что вблизи 273 К метан образует гидраты при дав-

Рис. 1

Растворимость метана в воде в зависимости от давления и температуры. Температуры: I – 0 °С, II – +10 °С

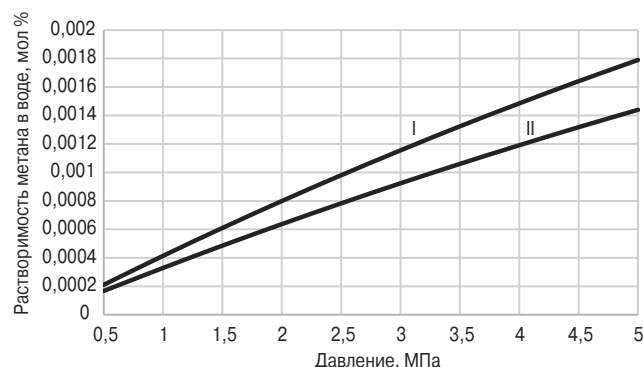


Рис. 2

Растворимость диоксида углерода в воде в зависимости от давления и температуры. Температуры: I – 0 °С, II – +10 °С

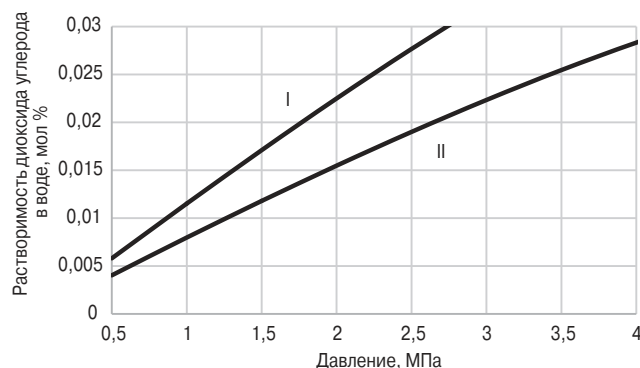


Рис. 3

Растворимость газов в воде (метана, диоксида углерода и их смесей) в зависимости от давления при температуре 0 °С. Состав газовой фазы: I – 100% CH₄, II – 75% CH₄ + 25% CO₂, III – 50% CH₄ + 50% CO₂, IV – 25% CH₄ + 75% CO₂, V – 100% CO₂

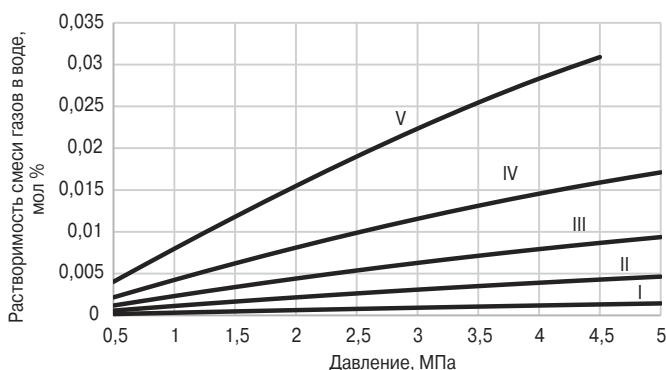




Рис. 4

Растворимость газов в воде (метана, диоксида углерода и их смесей) в зависимости от давления при температуре 10 °С. Состав газовой фазы:

I – 100% CH₄, II – 75% CH₄ + 25% CO₂,
III – 50% CH₄ + 50% CO₂, IV – 25% CH₄ + 75% CO₂,
V – 100% CO₂

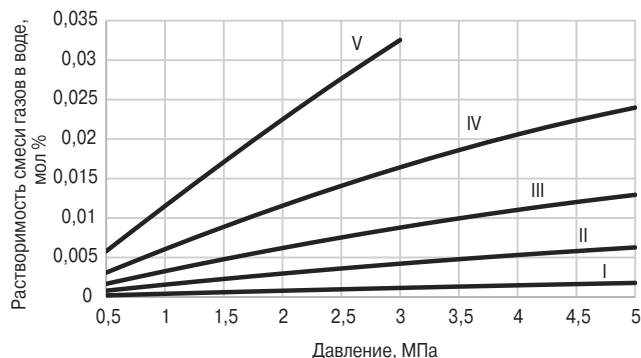
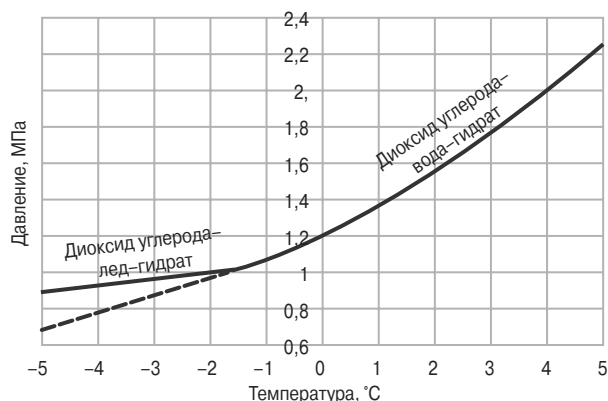


Рис. 6

Линии трехфазного равновесия «диоксид углерода – вода – гидрат» и «диоксид углерода – лед – гидрат». Пунктирная линия – метастабильное равновесие «диоксид углерода – переохлажденная вода – гидрат»



лении ~2,6 МПа, а диоксид углерода – при давлении ~1,2 МПа.

Полученные расчетные данные по растворимости газов в диапазоне температур –10–0 °С, а также условий гидратообразования далее использовались при определении температур замерзания газонасыщенных растворов.

По термодинамическому соотношению (11) с использованием равновесной растворимости газов по (13) были рассчитаны температуры замерзания газонасыщенных растворов. Расчетные данные приведены на рис. 8. Расчеты включают и область возможного гидратообразования, то есть также исследовалась область метастабильного равновесия, как если бы гидраты не образовывались. Пунктирной линией представлено метастабильное равновесие в области гидратообразования. Точки на кривых соответствуют появлению гидратной фазы.

Видно, что при давлении 1,0 МПа газонасыщенный раствор диоксида углерода замерзает при температуре –1,4 °С. Следует отметить существенное влияние диоксида углерода в смеси газов на температуру замерзания газонасыщенного раствора.

Рис. 5

Линии трехфазного равновесия «метан – вода – гидрат» и «метан – лед – гидрат». Пунктирная линия – метастабильное равновесие «метан – переохлажденная вода – гидрат»

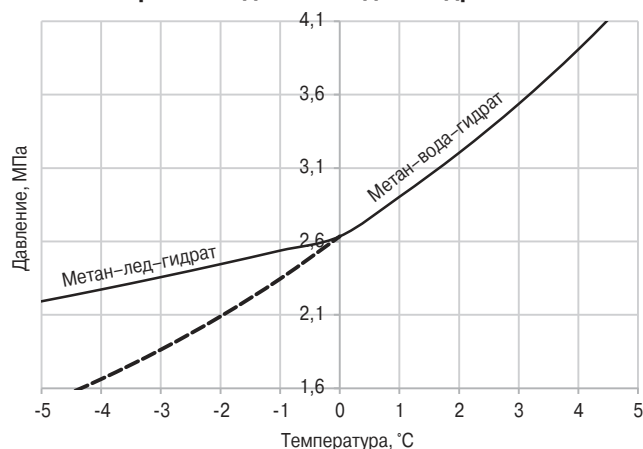
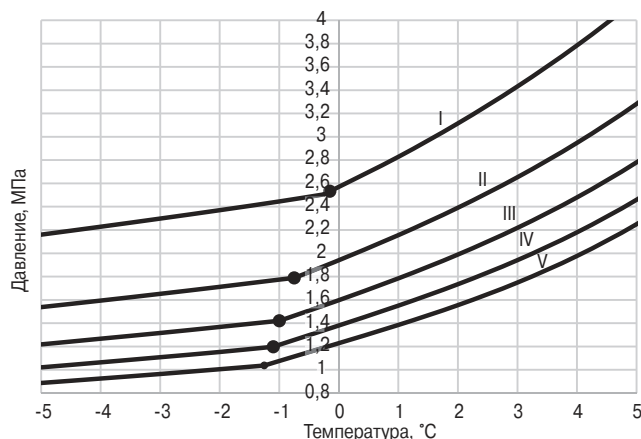


Рис. 7

Линии трехфазного равновесия «газ – вода (лед) – гидрат структуры I» для метана, диоксида углерода и их смесей. Состав газовой фазы: I – 100% CH₄, II – 75% CH₄ + 25% CO₂, III – 50% CH₄ + 50% CO₂, IV – 25% CH₄ + 75% CO₂, V – 100% CO₂. Точки на линиях – четырехфазное равновесие «газ – вода – лед – гидрат»

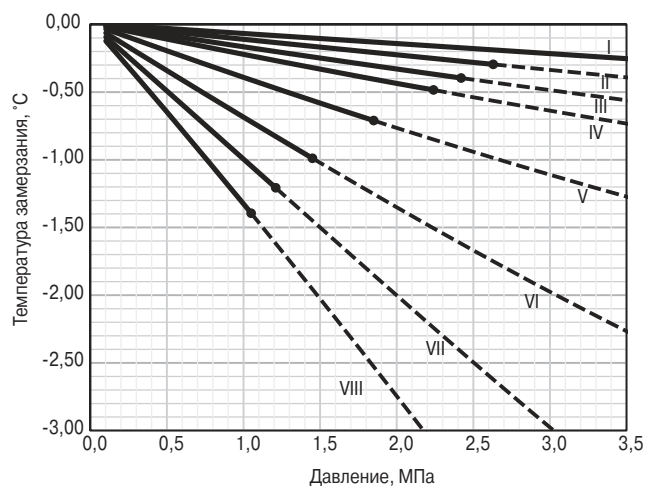


Согласно имеющимся полевым данным, в составе газа в газонасыщенных замкнутых промерзающих таликах в качестве основного компонента присутствует метан с примесью диоксида углерода. Таким образом, максимально возможное давление газа в промерзающем талике составляет 2,0–2,5 МПа, и оно ограничивается началом процесса гидратообразования. Имеющиеся в литературе механические модели газоразрыва пород показывают, что такого давления хватает с избытком для наблюдаемого природного процесса кратерообразования.

На рис. 9 и 10 представлено совместное влияние внешнего давления, растворимости газов и минерализации воды на температуру замерзания раствора (газы – метан и диоксид углерода). В этих расчетах учитывалось изменение (уменьшение) растворимости газов в минерализованном растворе [21] с использованием уравнения Сеченова.

Рис. 8

Зависимость температуры замерзания, насыщенного газами (метан, диоксид углерода и их смеси) раствора от давления. I – H_2O , состав газовой фазы:
 II – $\text{H}_2\text{O} + 100\% \text{CH}_4$, III – $\text{H}_2\text{O} + 95\% \text{CH}_4 + 5\% \text{CO}_2$,
 IV – $\text{H}_2\text{O} + 90\% \text{CH}_4 + 10\% \text{CO}_2$,
 V – $\text{H}_2\text{O} + 25\% \text{CH}_4 + 75\% \text{CO}_2$,
 VI – $\text{H}_2\text{O} + 50\% \text{CH}_4 + 50\% \text{CO}_2$, VII – $\text{H}_2\text{O} + 25\% \text{CH}_4 + 75\% \text{CO}_2$, VIII – $\text{H}_2\text{O} + 100\% \text{CO}_2$



Заключение

Разработана методика термодинамического расчета температуры замерзания газонасыщенных минерализованных поровых растворов под давлением газов различного состава. Получены термодинамические соотношения, позволяющие проводить расчеты температуры замерзания газонасыщенного минерализованного порового раствора при различном газовом давлении, для различных газов и минерализации порового раствора.

Проанализировано влияние трех факторов на температуру замерзания газонасыщенных растворов: внешнее давление, создаваемое газом, наличие растворенного в воде газа и минерализация. По предложенной методике выполнены расчеты температур замерзания водных растворов, насыщенных метаном, диоксидом углерода и их смесью в широком диапазоне давлений.

На основании выполненного анализа отмечено, что растворимость газов в водных растворах следует учитывать при расчете нарастания давления в процессе промерзания газонасыщенных таликовых зон (особенно при наличии диоксида углерода в составе газовой фазы). В качестве дальнейшей задачи нами предполагается рассмотрение динамики нарастания давления в замкнутой промерзающей таликовой области. С термодинамической точки зрения это давление будет ограничиваться сверху условиями гидратообразования газов (для смеси метана и диоксида углерода не выше 2,0–2,5 МПа).

Рис. 9

Зависимости температуры замерзания насыщенного метаном раствора от концентрации хлорида натрия. Для давлений: I – 0,5 МПа, II – 1 МПа, III – 2 МПа

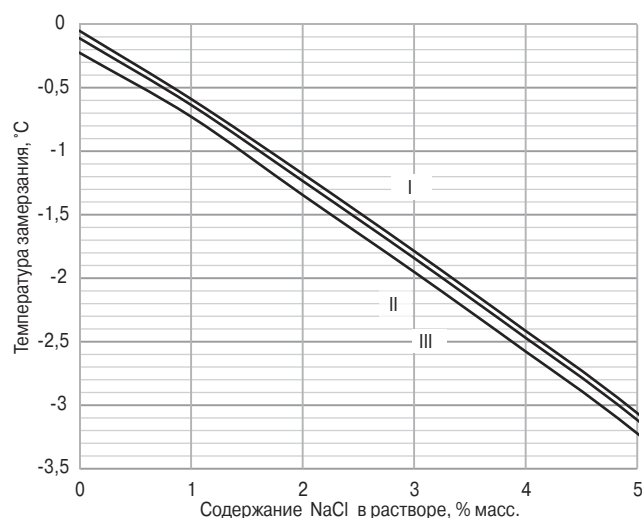
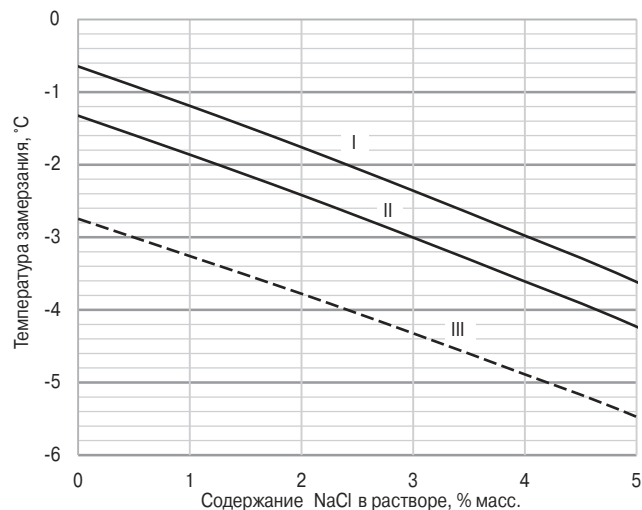


Рис. 10

Зависимость температуры замерзания насыщенного диоксидом углерода раствора от концентрации хлорида натрия. Для давлений: I – 0,5 МПа, II – 1 МПа, III – 2 МПа



Работа выполнена в результате сотрудничества Сколковского института науки и технологии (Сколтех) и компании «Тоталь» (Франция). Часть представленных исследований проведена при финансовой поддержке РФН (грант 16–17-00051).



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богоявленский В.И. Угроза катастрофических выбросов газа из криолитозоны Арктики. Воронки Ямала и Таймыра // Бурение и нефть. 2014. № 9. С. 13–18.
- Кизяков А.И., Солюшкин А.В., Лейбман М.О. и др. Геоморфологические условия образования воронки газового выброса и динамика этой формы на Центральном Ямале // Криосфера Земли. 2015. Т. 19. № 2. С. 15–25.
- Оленченко В.В., Синицкий А.И., Антонов Е.Ю. и др. Результаты геофизических исследований территории геологического новообразования «Ямальский кратер» // Криосфера Земли. 2015. Т. 19. № 4. С. 94–106.
- Buldozic S.N., Khilimonuk V.Z., Bychkov A.Y., Ospennikov E.N., Vorobyev S.A., Gunar A.Y., Gorshkov E.I., Chuvilin E.M., Cherbunina M.Y., Kotov P.I., Lubnina N.V., Motenko R.G. & Amanzhurov R.M. Cryovolcanism on the Earth: Origin of a Giant Crater in the Yamal Peninsula (Russia). Scientific reports, 2018 (in press).
- Арс Ф.Э. Проблема эмиссии глубинных газов в атмосферу // Криосфера Земли. 1998. Т. 2. № 4. С. 42–50.
- Кузин И.Л. Масштабы эмиссии природных газов в Западной Сибири // Известия РГО. 1999. Т. 131. Вып. 5. С. 90–96.
- Бондарев В.Л., Миротворский М.Ю., Зверева В.Б. и др. Газогеохимическая характеристика надсенноманских отложений полуострова Ямал (на примере Бованенковского нефтегазоконденсатного месторождения) // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2008. № 5. С. 22–34.
- Lipenkov V.Ya., Istomin V.A. On the stability of air clathrate-hydrate crystals in subglacial lake Vostok, Antarctica. (Mater. Glytsiol. Issled.), 2001, № 91. P. 138–149.
- Липенков В.Я., Истомин В.А., Преображенская А.В. Опыт исследования газового режима подледникового озера Восток // Проблемы Арктики и Антарктики. 2003. № 74. С. 66–87.
- Chuvilin E.M., Ebinuma T., Kamata Y., Uchida T., Takeya S., Nagao J., Narita H. Effects of temperature cycling on the phase transition of water in gas-saturated sediments. Canadian Journal of Physics. 2003. V. 81. P. 1–8.
- Chuvilin E.M., Kozlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. Experimental investigation of gas hydrate and ice formation in methane – saturated sediments. Proceedings of 8th International Conference on Permafrost. Zurich, Switzerland, 2003. P. 145–150.
- Chuvilin E.M., Petrakova S.Yu., Guryeva O.M., Istomin V.A. Formation of carbon dioxide gas hydrates in freezing sediments and decomposition kinetics of the hydrates formed. Physics and Chemistry of Ice. Proceedings of the 11th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice. Cambridge, England, 2007. P. 147–154.
- Гурьева О.М. Процессы гидратообразования при захоронении CO₂ в криолитозоне: дисс. канд. геол.-минер. наук: 25.00.08 / О.М. Гурьева. М.: МГУ, 2011. 173 с.
- Мельников В.П., Нестеров А.Н., Поденко Л.С., Решетников А.М. Влияние диоксида углерода на плавление подземного льда // Докл. РАН. 2014. Т. 459. № 3. С. 337–339.
- Истомин В.А., Чувилин Е.М., Махонина Н.А., Буханов Б.А. Определение температурной зависимости содержания незамерзшей воды в грунтах по потенциалу влаги // Криосфера Земли. 2009. Т. 13. № 2. С. 35–43.
- Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Uchida T. Pore water content in equilibrium with ice or gas hydrates in sediments. Colds Region Science and Technology, 2017. № 137. P. 60–67. Doi: 10.1016/j.coldregions.2017.02.005
- Истомин В.А., Чувилин Е.М., Буханов Б.А. Ускоренный метод оценки содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах // Криосфера Земли. 2017. Т. 21. № 6. С. 134–139.
- Богородский В.В., Гаврило В.П. Лед. Физические свойства. Современные методы гляциологии. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. 384 с.
- Petrenko V.F., Whitworth R.W. Physics of Ice. NY: Oxford University Press, 2002. 392 p.
- Wagner W., Saul A., Pruss A. International equations for the pressure along the melting curve and the sublimation curve of ordinary water substance. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1994, № 23. P. 515–527.
- Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде: справ. пособ. М.: Недра, 1991. 167 с.
- Кричевский И. Р., Казарновский Я.С. К термодинамике равновесия газ – раствор газа в жидкости // Журнал физической химии. 1935. Т. 6. № 10. С. 1320–1324.

INFLUENCE OF COMPOSITION AND EXTERNAL GAS PRESSURE ON ICE AND HYDRATE FORMATION IN GAS-SATURATED PORE SOLUTIONS

ISTOMIN V.A., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Principal Scientist

Skolkovo Institute of Science and Technology (Skoltech) (3, Nobel St., 121205, Moscow, Russia). E-mail: v.istomin@skoltech.ru

Gazprom VNIIGAZ LLC (5537, pos. 15, build. 1, Proektiruemyj proezd, village Razvilka, Razvilkovsky, Leninsky district, Moscow region, 142717, Russia). E-mail: v_istomin@vniigaz.gazprom.ru

CHUVILIN E.M., Ph.D. (Geol.-Min.), Leading Researcher

SERGEeva D.V., Ph.D. Student

BUHKANOV B.A., Ph.D. (Geol.-Min.), Researcher

Skolkovo Institute of Science and Technology (Skoltech) (3, Nobel St., 121205, Moscow, Russia).

STANILOVSKAYA YU.V., Permafrost Specialist

Total (Tour Coupole - 2 place Jean Millier 92078 Paris la Defense cedex, France)

BADEtz C., R&D Director

Total E&P Russie (21, 1 Tverskaya – Yamskaya St., 125047, Moscow, Russia).

ABSTRACT

One of the recent trends of the northern gas-producing regions of Russia is the formation of large-diameter craters. The phenomenon is explained by pressure build-up in isolated freezing taliks, which results in frozen rocks fracturing with the subsequent outbreak of taliks' matter and formation of craters. For assessment of possible conditions for pore moisture crystallization, a method for the thermodynamic calculation of the freezing temperature of gas-saturated mineralized pore solutions of different gas compositions under pressure is developed. Simplified equations suitable for use in practice are obtained that make it possible to carry out thermodynamic computations. The influence of the following three factors on the freezing point of gas-saturated solutions is analyzed: the external pressure created by the gas, the presence of a gas dissolved in water and the water mineralization. In particular, methane and carbon dioxide as well as their mixtures are considered in the model. The maximum possible pressure of taliks is estimated (the pressure limitation is associated with the onset of the hydrate formation process).

Keywords: freezing temperature, gas saturated aqueous solutions, hydrate formation, gas solubility in water, funnel in cryolitozone, freezing under pressure, methane, carbon dioxide, freezing of a gas saturated talik.



REFERENCES

1. Bogoyavlenskiy V.I. The threat of catastrophic gas emissions from the Arctic permafrost zone. Funnels of Yamal and Taimyr. *Bureniye i nef't*, 2014, no. 9, pp. 13–18 (In Russian).
2. Kizyakov A.I., Sonyushkin A.V., Leybman M.O. Geomorphological conditions for the formation of a funnel of an outburst and the dynamics of this form in the Central Yamal. *Kriosfera Zemli*, 2015, vol. 19, no. 2, pp. 15–25 (In Russian).
3. Olenchenko V.V., Sinitskiy A.I., Antonov Ye.YU. Results of geophysical studies of the territory of the geological neoplasm «Yamal Crater». *Kriosfera Zemli*, 2015, vol. 19, no. 4, pp. 94–106 (In Russian).
4. Buldovitz S.N., Khilimonyuk V.Z., Bychkov A.Y., Ospennikov E.N., Vorobyev S.A., Gunar A.Y., Gorshkov E.I., Chuvilin E.M., Cherbunina M.Y., Kotov P.I., Lubnina N.V., Motenko R.G., Amanzhurov R.M. Cryovolcanism on the Earth: *Origin of a Giant Crater in the Yamal Peninsula (Russia)*. 2018.
5. Are F.E. Problem of the emission of deep gases into the atmosphere. *Kriosfera Zemli*, 1998, vol. 2, no. 4, pp. 42–50 (In Russian).
6. Kuzin I.L. Scales of the emission of natural gases in Western Siberia. *Izvestiya RGO*, 1999, vol. 131, no. 5, pp. 90–96 (In Russian).
7. Bondarev V.L., Mirotvorskiy M.YU., Zvereva V.B. Gas geochemical characteristics of above Cenomanian deposits of the Yamal Peninsula (on the example of the Bovanenkovo oil and gas condensate field). *Geologiya, geofizika i razrabotka nef'tnykh i gazovykh mestorozhdeniy*, 2008, no. 5, pp. 22–34 (In Russian).
8. Lipenkov V.Ya., Istomin V.A. On the stability of air clathrate-hydrate crystals in the Vostok subglacial lake, Antarctica. *Materialy glyatsiologicheskikh issledovaniy*, 2001, no. 91, pp. 138–149 (In Russian).
9. Lipenkov V.Ya., Istomin V.A., Preobrazhenskaya A.V. Experience in the study of the gas regime of the Vostok subglacial Lake. *Problemy Arktiki i Antarktiki*, 2003, no. 74, pp. 66–87 (In Russian).
10. Chuvilin E.M., Ebinuma T., Kamata Y., Uchida T., Takeya S., Nagao J., Narita H. Effects of temperature cycling on the phase transition of water in gas-saturated sediments. *Canadian Journal of Physics*, 2003, vol. 81, pp. 1–8.
11. Chuvilin E.M., Kozlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. Experimental investigation of gas hydrate and ice formation in methane-saturated sediments. *Proc. of 8th international conference on permafrost*. Zurich, 2003, pp. 145–150.
12. Chuvilin E.M., Petrakova S.Yu., Guryeva O.M., Istomin V.A. Formation of carbon dioxide gas hydrates in freezing sediments and decomposition kinetics of the hydrates formed. Physics and chemistry of ice. *Proc. of the 11th international conference on the physics and chemistry of ice*. Cambridge, 2007, pp. 147–154.
13. Gur'yeva O.M. *Protsessy gidratoobrazovaniya pri zakhronenii SO₂ v kriolitozone*. Diss. kand. geol.-miner. nauk [The processes of hydrate formation in the burial of CO₂ in the cryolithozone. Cand. geol. and miner. sci. diss.]. Moscow, 2011. 173 p.
14. Mel'nikov V.P., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M. Influence of carbon dioxide on the melting of underground ice. *Doklady akademii nauk*, 2014, vol. 459, no. 3, pp. 337–339 (In Russian).
15. Istomin V.A., Chuvilin Ye.M., Makhonina N.A., Bukhanov B.A. Determination of the temperature dependence of the content of unfrozen water in soils by the moisture potential. *Kriosfera Zemli*, 2009, vol.13, no. 2, pp. 35–43 (In Russian).
16. Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Uchida T. Pore water content in equilibrium with ice or gas hydrates in sediments. *Colds region science and technology*, 2017, no. 137, pp. 60–67.
17. Istomin V.A., Chuvilin Ye.M., Bukhanov B.A. Accelerated method for estimating the content of unfrozen water in frozen soils. *Kriosfera Zemli*, 2017, vol. 21, no. 6, pp. 134–139 (In Russian).
18. Bogorodskiy V.V., Gavrilov V.P. *Led. Fizicheskiye svoystva. Sovremennyye metody glyatsiologii* [Ice. Physical properties. Modern methods of glaciology]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1980. 384 p.
19. Petrenko V. F., Whitworth R. W. *Physics of ice*. New York, Oxford University Press Publ., 2002. 392 p.
20. Wagner W., Saul A., Pruß A. International equations for the pressure along the melting curve and the sublimation curve of ordinary water substance. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1994, no. 23, pp. 515–527.
21. Namiot A.YU. *Rastvorimost' gazov v vode* [Solubility of gases in water]. Moscow, Nedra Publ., 1991. 167 p.
22. Krichvskiy I. R., Kazarnovskiy YA.S. To the thermodynamics of equilibrium of gas-gas solution in a liquid. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 1935, vol. 6, no. 10, pp. 1320–1324 (In Russian).

