

ми топливно-энергетического и автотранспортного комплексов в районах плотной городской застройки // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2003. № 4. С. 205-208.

11. Герасимчук Д., Анищенко В., Скрабов В., Касьянов Ю. Перспективные направления развития угольной промышленности Украины // Бизнес-информ. 1999. 14 июля.

12. Рывкин И.Ю., Еремин А.Я., Литвин Е.М., Бабанин В.И. Брикетирование мелкозернистых и тонкодисперсных материалов со связующим // Кокс и химия. 2000. № 10. С. 36-43.

13. Слышкина Т.В., Кузьминых А.И., Сухоруков В.И. Технологические свойства и канцерогенность связующих материалов угольного и нефтяного происхождения // Кокс и химия. 1998. № 3. С. 26-31.

14. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеоздат, 1981. 215 с.

15. Косой Г.Х. К изучению канцерогенной опасности каменноугольной смолы // Гигиена и санитария. 1986. № 3. С. 77-78.

16. Канцерогенные вещества // Материалы Международного агентства по изучению рака: Справочник / Под ред. В.С. Турусова (Пер. с англ.). М.: Медицина, 1987. 315 с.

17. US Dep. of Labor-Orrup. Sofety and Health Administration. Code of Federal Regulations. Title 29, Porn 1990, Federal Register. 1980. V. 45 (book 2). P. 5002-5296.

18. Головин Г.С., Рубан В.А., Фомин А.П., Потапенко О.Г. Современные направления получения окуско-

ванного бездымного топлива для малых энергетических установок и бытовых печей // Уголь. 1996. № 2. С. 38-42.

19. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Л.: Метеоиздат, 1987.

20. Новиков М.В. Вопросы организации и перспективы развития углебрикетного производства в Республике Саха (Якутия) // Пути решения актуальных проблем добычи и переработки полезных ископаемых Южной Якутии: Сб. материалов II респ. научно-практич. конф. (Нерюнгри, 19-21 октября 2004 г.). Якутск: Изд-во Якутского госуниверситета, 2005. С. 310-316.

21. Патент 1804093 РФ, МКИ С 10 L 5/04. Способ обработки бурого угля / Г.И. Петрова, М.И. Бычев, С.П. Кулагин, Е.Ю. Кулагина / Институт горного дела Севера СО РАН; Заявл. 11.12.1990; Оpubл. 20.04. 1996. Изобретения. 1996. № 11. С. 272.

22. Патент 2173697 РФ, МКИ С 10 L 5/04. Способ получения брикетов из бурых углей / Г.И. Петрова, И.Г. Худякова / Институт горного дела Севера СО РАН; Заявл. 22.10.1999; Оpubл. 20.09.2001. Изобретения. Полезные модели. 2001. № 26. С. 280.

23. Бычев М.И., Кононов В.Н., Петрова Г.И., Быкова Т.И., Худякова И.Г., Васильева Л.А., Михеев В.А. Перспективы создания брикетных производств в Республике Саха (Якутия) // Наука и образование. 1997. № 4(8). С. 74-76.

24. Петрова Г.И., Григорьев С.Н., Бычев М.И. и др. Перспективы развития Кангаласского угольного района за счет создания углеперерабатывающих предприятий // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2004. № 11. С. 302-304.



УДК 54:551.34

Газовые гидраты криолитозоны

С.М. Федосеев

Приведены краткие сведения о встречающихся в толщах многолетнемерзлых пород газовых гидратах. Обоснована необходимость проведения исследований физико-механических свойств горных пород криолитозоны, где вероятны реликтовые газовые гидраты. Приведены результаты исследований физико-механических свойств гидратосодержащих горных пород, проведенных в ИГДС имени Н.В. Черского СО РАН

The paper gives a brief description of gas hydrates occurring within perennially frozen rocks. Shown is a necessity of investigation of physical-mechanical properties of rocks in the cryolitic zone where relic gas hydrates are likely to occur. Given also some results of studies of physical-mechanical properties of hydrate-saturated rocks performed in Chersky Institute of Northern Mining (Siberian Branch of Russian Academy of Sciences).

Газовые гидраты относятся к обширному классу молекулярных соединений — нестехиометрическим соединениям включения, или, как их иначе

называют, клатратам. По общепринятым современным представлениям [1, 2], у газовых гидратов (водных клатратов) ажурная кристаллическая решетка хозяина построена из молекул воды, соединенных друг с другом водородными связями. Молеку-

ФЕДОСЕЕВ Семен Михайлович, н.с. ИГДС СО РАН

лы гостя-гидратообразователя внедрены во внутренние полости кристаллической решетки и удерживаются вандерваальсовыми силами. Общая формула газовых гидратов: $M \cdot nH_2O$, где M – молекула газа-гидратообразователя, n – гидратное число ($n > 5,67$), которое характеризует его состав. Гидраты можно отнести к химическим соединениям, так как имеют строго определенный состав, но это – соединения молекулярного типа, возникающие за счет вандерваальсовых сил при определенных термобарических условиях. Условия гидратообразования некоторых индивидуальных газов представлены на рис. 1:

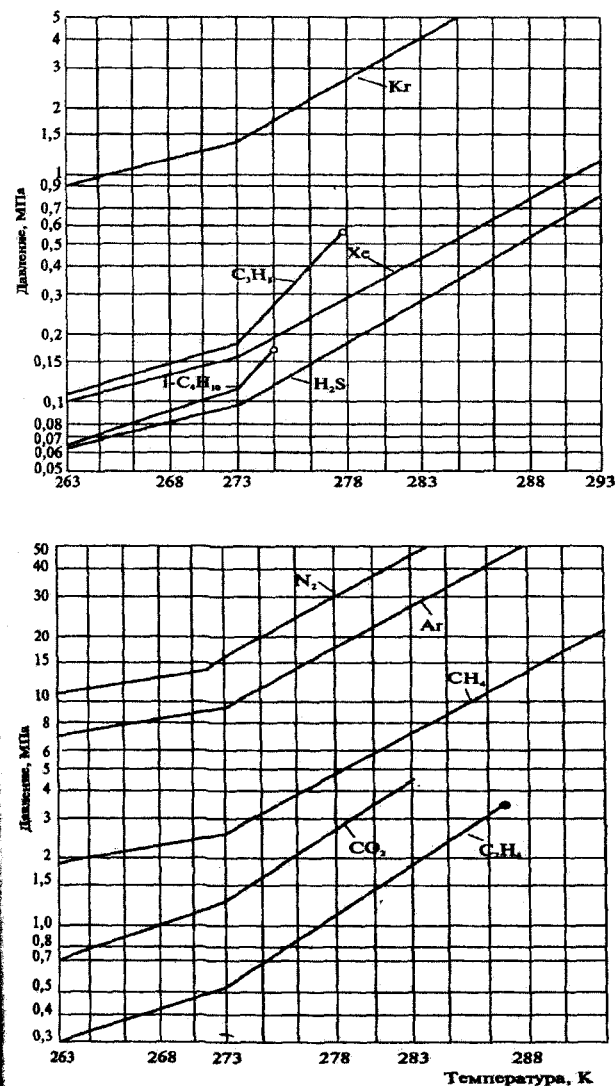


Рис. 1. Условия гидратообразования некоторых индивидуальных газов

Без наличия молекул гостя кристаллическая решетка гидрата не может существовать ввиду ее термодинамической неустойчивости, в этом ее коренное отличие от кристаллической решетки льда.

Кроме того, хотя лед и образует ажурную решетку гексагональной структуры, однако образуемые им полости канального вида небольшого размера. Они могут вместить только маленькие молекулы типа водорода или гелия.

Газовые гидраты по генетическим признакам делятся на природные и искусственные (техногенные). Существование в недрах Земли гидратов природных газов открыто коллективом советских ученых немногим более 30 лет назад, в то же время техногенные гидраты изучаются около 200 лет [3].

В настоящее время существование природных газогидратов является объективной реальностью, их обнаруживали в придонных осадках океанов и морей, в недрах материков и островов, во льдах Антарктиды и Гренландии. Они могут образоваться как в атмосфере, так и на поверхности других планет, также в просторах Вселенной [4].

В природе преимущественно встречаются газогидраты природных газов (гомологи метана), H_2S , CO_2 , O_2 , N_2 и др.

Техногенные газогидраты образуются в системах добычи и транспортировки нефти и газа, а также в технологических линиях химической и нефтегазохимической промышленности.

Внешне гидраты напоминают рыхлый лед или снег. Величины многих физических параметров гидратов и гексагонального льда близки между собой. Сравнение некоторых свойств гексагонального льда и гидратов, заимствованное из литературных источников, приведено в сводной таблице 1.

Из табл. 1 видно, что многие физические параметры гексагонального льда и гидратов близки между собой. Существенные различия наблюдаются по некоторым свойствам: как коэффициенты теплоэлектропроводности, линейного термического расширения, статические диэлектрические постоянные, время диэлектрической релаксации. Многие физические свойства гидратов в настоящее время не изучены или только изучаются, к ним относятся коэффициенты диффузии воды и гостевых молекул во льду и гидрате, пластические, прочностные, реологические, магнитные, волновые и т.д.

В последнее время в криолитозоне при проведении горных выработок и бурении разведочных и эксплуатационных скважин наблюдаются газопроявления и обильные выбросы газов с небольших глубин (до 100–150 м), где термобарические условия не соответствовали условиям гидратообразования. По мнению ученых, данное явление связано с разложением реликтовых гидратов,

Сравнение некоторых физических свойств гексагонального льда и гидратов

Свойства	Лед L_h	Гидрат
Область существования	$t < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$	$0\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 0^{\circ}\text{C}$
Удельный объем воды, $\text{см}^3/\text{г}$	1,09	$1,26 \div 1,32$
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,9	$0,8 \div 1,30$
Кристаллографическая плотность каркаса при 273,15, $\text{г}/\text{см}^3$	0,9	$0,78 \div 0,79$
Теплота фазового перехода, $\text{кДж}/\text{кг}$	334	$400 \div 900$
Коэффициент теплопроводности при 273,15 К, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	2,23 (0,58 – вода)	0,5
Теплоемкость C_p , $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{К}$ при 270 К	2,09	$2,36 \div 2,5$
Коэффициент линейного термического расширения при $250\text{ К}\cdot 10^6\text{ К}^{-1}$	48	95
Изотермический модуль Юнга при 268 К, МПа	$8,34\cdot 10^3$ (монокристалл)	$(7,2 \div 8,4)\cdot 10^3$ (оценка)
Модуль Пуассона	0,35	0,3
Скорость звука (продольная) при 273,15 К, м/с	3870	3513
Адгезионная прочность $\cdot 10^5\text{ Па}$ при 261,2К (подложка – сталь)	12	11,1 (сдвиг)
(подложка – фторопласт-4)	2	1,0 (отрыв)
Электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	-	10–15 раз больше, чем у льда
Статическая диэлектрическая постоянная при 273,15 К	94 (80 – вода)	58

сохранившихся в толщах ММП с предыдущих геологических эпох, когда термобарические условия соответствовали условиям гидратообразования [2, 5-8]. В пользу вероятной газогидратной формы нахождения внутримерзлотных газовых скоплений свидетельствуют большие дебиты газа (сотни и тысячи $\text{м}^3/\text{сут.}$) при высокой степени заполнения пор льдом. Например, образцы, извлеченные из верхних слоев (150 м) осадочной толщи на Ямбургском газоконденсатном месторождении (ГКМ), при оттаивании выделили значительные объемы газа (до $0,22\text{ см}^3/\text{г}$) при степени заполнения пор льдом (90-98%). Очевидно, что газ, выделившийся при оттаивании образцов, был перед этим связан в гидраты, поскольку при такой степени заполнения пор льдом доля свободного газа не могла превышать нескольких процентов от выделившегося объема [5]. Подобные газопроявления широко распространены на севере Западной Сибири, в частности, на Бованенском ГКМ и Ямбургском ГКМ, Арктическом побережье Канады, на Аляске, а также в некоторых других районах [7, 8].

Специалисты склонны признать локальные скопления реликтовых гидратов за потенциальный

источник энергии для снабжения отдаленных населенных пунктов [8].

По результатам наблюдений П.Д. Чабана при разработке россыпных месторождений северо-востока России, природные кристаллогидраты метана и углекислого газа встречались в россыпных месторождениях, расположенных в криолитозоне. При этом глубина залегания россыпей, содержащих гидраты, не превышает 100 м [9, 10]. Наиболее интенсивное выделение газов синхронно процессу разрушения пород, и, напротив, в обычных условиях выделение метана в атмосферу горной выработки незначительно или вовсе отсутствует. По мнению автора, разрушение горных пород приводит к изменению внешних термобарических условий, что приводит к высвобождению газов и их интенсивному поступлению в шахтную атмосферу [10].

Еще один факт существования реликтовых газогидратов в криолитозоне замечен в Западной Якутии, где по общепринятым признакам их не должно быть [11]. Отсутствовали водогазупорные пласты, пластовая вода имеет сложный химический состав, минерализация достигает 400 г/л. Ги-

раты были зафиксированы при закачке промышленных рассолов (ингибиторов) с минерализацией свыше 350 г/л в водоносные горизонты криолитозоны. При этом наблюдалось бурное газопроявление, сопровождавшееся с выбросами газовой смеси и фонтаном газа. Анализ проб воды, откачанных (после разложения гидратов) из тех же горизонтов, показал значительное опреснение закачанных рассолов и понижение температуры пласта. В составе газов после разложения гидратов в большом количестве содержались метан и его гомологи, а также сероводород (50 мл/л воды).

Существование реликтовых газовых гидратов в толщах ММП исследователи объясняют кинетической устойчивостью гидратов при отрицательных по Цельсию температурах. Суть данного явления состоит в том, что гидраты при отрицательных температурах могут находиться в метастабильном состоянии при давлениях существенно ниже равновесного давления гидратообразования. Данное явление впервые смоделировано в лабораторных условиях зарубежными и российскими учеными и названо эффектом самоконсервации гидратов при отрицательных температурах [6, 12-14].

Так, Д.В. Дэвидсон [12] и Ю.П. Ханда [13] установили неполное разложение природных гидратов в области температур $T < 273,15$ К при превышении температуры диссоциации. Авторы предполагают, что при разложении части гидрата на его поверхности образуется газонепроницаемый изолирующий панцирь из льда, препятствующий дальнейшему разложению гидрата. Явление кинетической стабильности гидратов при $T < 273,15$ К и при давлении ниже равновесного в России также обнаружил в своих экспериментах В.С. Якушев [6, 14]. Проявленную кинетическую стабильность он также объясняет образованием изолирующей ледяной оболочки на поверхности кристаллов, причем различные виды образцов разлагаются с существенно различной скоростью. Так, при температуре 255÷270 К образцы агломерата лед-гидрат не разлагались в течение 1 года, а нитевидные и игольчатые разлагались довольно быстро – от 2-3 мин до 5-6 суток в зависимости от размеров, температуры и влажности хранения. Образцы монолитного гидрата с объемом от 0,01 до 3 см³ не разлагались в течение периода наблюдений (более 5 месяцев) в условиях, препятствующих сублимации влаги с их поверхности.

Ими установлено, что стабильность «законсервировавшихся» гидратов зависит от температуры окружающей среды, возможности сублимации вла-

ги с поверхности, наличия светового, механического и химического воздействий. Такая ситуация реально существует в толщах многолетнемерзлых горных пород. Обнаруженный эффект имеет большое значение для объяснения природы реликтовых гидратов и дальнейших исследований природных флюидов при отрицательных температурах.

По мнению Э.Д. Ершова с сотр., реликтовые (не разложившиеся) газовые гидраты встречаются в криолитозоне на небольших глубинах – от 20 до 200 м, и рекомендуется учитывать наличие гидратонасыщенных отложений при инженерно-геологических изысканиях в криолитозоне [15].

Таким образом, гидратосодержащие осадки становятся объектом исследований геокриологов. Так, результаты исследований природных газогидратов последних лет (в том числе реликтовых) обсуждались на II конференции геокриологов России (Москва, 2001 г.), а также на международной конференции «Консервация и трансформация вещества и энергии в криосфере Земли» (Пушино, 2001 г.).

На основе исследований последних лет формируется новое научное направление – гидратный литогенез, аналогичный криолитогенезу [2, 16, 17]. Введено понятие гидратосферы, под которым понимается верхняя часть земной коры некоторых континентов и Мирового океана, характеризующееся наличием отрицательных по Цельсию ($T < 273$ К) или небольших положительных ($T > 273$ К) температур пород и обусловленного им природного или техногенного гидратообразования [17].

В настоящее время у нас в стране исследования по природным и техногенным газовым гидратам ведутся в МГУ им. М.В. Ломоносова (кафедра геокриологии), РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, ООО «ВНИИГАЗ», институтах: криосферы Земли СО РАН (г. Тюмень), океанологии РАН (г. Москва), океангеологии (г. Санкт-Петербург), морской геологии и геофизики ДВО РАН и др.

Проведение горных и строительных работ в криолитозоне требует изучения состава и физико-механических свойств гидратосодержащих отложений. Данное обстоятельство вызвано различием физических свойств водонасыщенных, льдонасыщенных и гидратонасыщенных горных пород и большим содержанием газа в гидрате (до 180 м³ газа на 1 м³ гидрата).

В ИГДС им. Н.В. Черского СО РАН были проведены лабораторные исследования физико-механических свойств гидратосодержащих горных пород криолитозоны [18, 19]. Проведенные исследования

позволили дополнить одной позицией классификацию гидратосодержащих горных пород, разработанную Истоминим В.А. и Якушевым В.С. [2]. За основу классификации, содержащей 8 порций, авторами взято фазовое состояние поровых флюидов. В криолитозоне возможны следующие варианты горных пород, содержащие реликтовые газовые гидраты (5-8 позиции):

лед-газогидратные породы, в поровом пространстве которых отсутствует свободная вода и газ, а содержатся только лед и газовые гидраты;

лед-газ-газогидратные породы, в поровом пространстве которых отсутствует свободная вода и содержится лед, газовые гидраты и свободный газ, под давлением ниже равновесного гидратообразования при данной температуре;

лед-водо-газогидратные породы, в поровом пространстве которых отсутствует свободный газ, но присутствуют лед, свободная вода (рассол) и газовые гидраты;

лед-водо-газ-газогидратные породы, в поровом пространстве присутствуют лед, свободная вода (рассол) и газ под давлением ниже равновесного гидратообразования при данной температуре, а также газовые гидраты.

При техногенном гидратообразовании в пластовых условиях метегероичерского водоносного комплекса нами установлено существование четырехфазной системы следующего состава:

$$\begin{aligned} & [NaCl * 2H_2O]_{мг.ф} - [2D_{(CH_4, H_2S)} * 8T_{(C_2H_6, CO_2)} * 46H_2O + \\ & + 16D_{(CH_4, H_2S)} * 8H_{(C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10})} * 136H_2O]_{мг.ф} - \\ & - [водный\ расств.(NaCl + CaCl_2 + MgSO_4 + Na_2SO_4 + \\ & + NaHCO_3)]_{ж.ф} - [природный\ газ]_{газ.ф}. \end{aligned}$$

Из данной четырехфазной системы две фазы твердые – смешанные кристаллогидраты природного газа и кристаллогидраты хлорида натрия с двумя молекулами воды $NaCl \cdot 2H_2O$. Данная четырехфазная система предложена за основу новой 9 позиции в классификации гидратосодержащих горных пород [18].

Проведены лабораторные исследования прочностных свойств горных пород, характерные для метегеро-ичерского водоносного комплекса [19].

Для сравнения испытаны влажные горные породы без гидратов, а также насыщенные гидратами и льдом при тех же исходных водонасыщениях пор. Среднестатистические значения пределов прочности на сжатие из шести испытаний каждой серии экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Пределы прочности горных пород на сжатие, ($\sigma_{сж}$)

№	Порода	Пористость, % (фракция, мм)	Предел прочности $\sigma_{сж}$, МПа				
			Влажная T=273K	Гидратонасыщенная		Льдонасыщенная	
				T=270K	T=259K	T=270K	T=259K
1	Доломит	10	33	40	50	55	108
		15	30	32	38	48	77
2	Песчаник	22	85	102	125	170	255
		35	68	88	105	147	240
3	Песок	(0,20-0,315)	0,02	17	22	23	42
		(0,40-1,40)	0,01	9	11	10	23

Исследования прочностных свойств гидратоледо-содержащих горных пород показали, что при гидратонасыщении и льдонасыщении предел прочности при одноосном сжатии ($\sigma_{сж}$) образцов увеличивается, по сравнению с исходной влажной породой. Результаты испытаний показывают, что при льдонасыщении прочность образцов при T=270 K в 1,11-1,67 раза выше, чем прочность гидратонасыщенных образцов. С понижением температуры (T=259) эта разница достигает 1,5-2,3 раза. Это обстоятельство можно объяснить тем, что в исходной влажной породе вода образует плотные манжеты между зернами, обеспечивающие хороший механический контакт при переходе поровой влаги в монолитный лед. А при гидратообразовании поры наполняются дисперсными гидратами в виде лучей, тонких игл, вискеро, выращенных на центрах кристаллизации, находящиеся преимущественно на поверхности водяных манжет. При этом толщина водяной манжеты уменьшается вплоть до нуля с переходом ее в гидрат (рис. 2).

Общеизвестно, что прочность монолитного льда всегда выше, чем прочность фирнового (дисперсного) льда или снега, хотя имеют подобные кристаллические структуры.

Температурная зависимость предела прочности у гидратонасыщенных и льдонасыщенных пород различается. При снижении температуры с 270 K до 259 K прочность гидратонасыщенных пород увеличивается в 1,18-1,29 раза, а льдонасыщенных пород – в 1,5-2,3 раза. Данное явление можно объяснить повышением адгезионной и когезионной

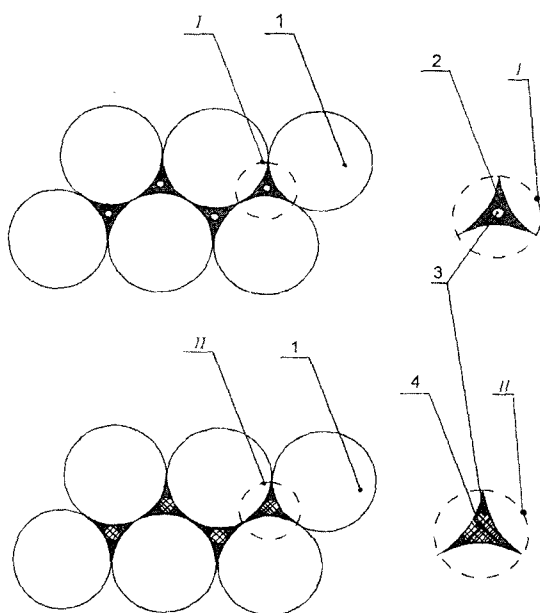


Рис. 2. Текстура льдо- и гидратосодержащих горных пород:
I – льдосодержащая порода; II – гидратосодержащая порода;
1 – минеральная частица горной породы; 2 – лед;
3 – газовая фаза; 4 – гидрат

прочности ледяных манжет (льда), связывающих зерна горной породы с понижением температуры.

При гидрато-льдонасыщении ощутимое повышение прочности по сравнению с влажной породой наблюдается у разрыхленных пород (песков) 850-2300 раз. Данное повышение у консолидированных пород составляет: доломитов – в 1,06-3,27 раза, песчаников – в 1,2-3,52 раза. У песчаников и доломитов связь между зернами жесткая, и прочность в основном определяется прочностью минералов матриц и качеством естественного связующего материала (цемента). У рыхлых пород (песков) частицы, составляющие породу, не связаны между собой, и прочность при искусственной цементации зависит от многих факторов. К ним относятся петрофизические свойства горной породы, когезионная и адгезионная свойства цемента и т.п. Например, прочность мелкозернистого песка (0,2-0,315 мм), сцементированного гидратами и льдом, примерно в 2 раза выше, чем среднезернистого (0,4-1,4 мм).

Л и т е р а т у р а

1. Бык С.Ш., Макагон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.

2. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 235 с.

3. Васильев В.Г., Макагон Ю.Ф., Требин Ф.А., Трофимук А.А., Черский Н.В. Свойство природных газов находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи // Сборник открытий СССР. 1968-1969. М.: ЦНИПИ, 1970.

4. Макагон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985. 232 с.

5. Ершов Э.Д., Лебедеко Ю.П., Чувилин Е.М., Истомин В.А., Якушев В.С. Особенности существования газовых гидратов в криолитозоне // ДАН. 1991. Т. 321. № 4. С. 788-791.

6. Якушев В.С. Одна из возможных причин газовых выбросов в толще многолетнемерзлых пород // Геология нефти и газа. 1989. №4. С. 45-46.

7. Чувилин Е.М., Перлова Е.В., Дубняк Д.В. Экспериментальное моделирование условий существования газовых гидратов в морских отложениях п-ва Ямал // Материалы 2-й конференции геокриологов России. Т. 1. М.: Изд-во МГУ, 2001. С. 169-173.

8. Якушев В.С., Перлова Е.В., Чувилин Е.М., Кондаков В.В. Многолетнемерзлые породы как коллектор газовых и газогидратных скоплений // Газовая промышленность. 2003. №3. С. 36-40.

9. Чабан П.Д., Афанасьев В.П., Должников Н.Д. Новые данные о газопроявлениях из вечномерзлых россыпей // Колыма. 1970. № 12. С. 17-20.

10. Чабан П.Д. О газовых гидратах в вечномерзлых россыпях // Колыма. 1991. № 6. С. 18-19.

11. Порохняк А.М. Газогидраты криолитозоны в Западной Якутии. М.: Изд-во ЦНИИЦветмета, 1988. 230 с.

12. Davidson D.W., Carg S.K., Gough S.R., Handa Y.P., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Tse J.S. Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico. «Geochimica et Cosmochimica Acta». 1986. V.50. №4. P. 619-623.

13. Handa Y.P. Calorimetric Study of Naturally Occurring Gas Hydrates. Ing. Chem. Res. 1988. V.27. №5. P. 872-874.

14. Якушев В.С. Экспериментальное изучение кинетики диссоциации гидрата метана при отрицательных температурах: Экспресс-информ. Сер.: Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений / ВНИИгазпром. 1988. №4. С. 11-14.

15. Ершов Э.Д., Макагон Ю.Ф., Якушев В.С. Газогидратные залежи как объект инженерно-геологических изысканий в области распространения многолетнемерзлых пород // Инженерно-геологические изыскания в области вечной мерзлоты: Тезисы докл. науч.-практич. конф. Благовещенск, 1986. С. 33-34.

16. Гинсбург Г.Д., Грамберг И.С., Иванов В.Л., Соловьев В.А. Особенности литогенеза при гидратообразовании в недрах Мирового океана // ДАН СССР. 1986. Т. 288. №6. С. 1446-1449.

17. Черский Н.В., Никитин С.П. Изучение газоносности зон гидратообразования СССР. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1987. 260 с.

18. Федосеев С.М., Ларионов В.Р. Новая позиция в классификации гидратосодержащих горных пород // Горный информационно-аналитический бюллетень. М.: МГТУ, 2002. №8. С. 184-186.

19. Федосеев С.М., Ларионов В.Р. Особенности физико-механических свойств горных пород криолитозоны // Горн. информ.-аналит. бюллетень. М.: МГТУ, 2001. №10. С. 152-154.

