

УДК 538.911:548.562
doi: 10.21685/2072-3040-2025-2-8

Особенности определения параметров кубической кристаллической решетки клатратных гидратов

Н. А. Шостак

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия
nikeith@mail.ru

Аннотация. *Актуальность и цели.* Рассматриваются особенности определения параметров кубической кристаллической решетки клатратных гидратов. Многие свойства клатратных гидратов аналогичны гексагональному льду, тем не менее взаимодействие поглощенных молекул с льдоподобной кристаллической решеткой имеет особенности. *Материалы и методы.* Основным методом, который используется в работе, является получение параметров функциональной зависимости методом наименьших квадратов. Полиномиальный подход к единому описанию предлагается ввиду сложной природы движения гостевых молекул с их многочисленными степенями свободы, различных степеней связи этого движения с решеткой хозяина. *Результаты.* Предложено использование полученного соотношения в зависимости от температуры системы и типа гидратообразователя. Средние расхождения согласно предложенному методу для гидратообразователей в температурных диапазонах от 10 до 280 К составляют 0,04 % и не превышают 0,09 %. *Выводы.* Развитый подход позволяет получать более точные результаты в широком диапазоне условий.

Ключевые слова: гидратообразователь, гидратообразование, гидратная структура, коэффициент теплового расширения, кристаллическая решетка, параметр кристаллической решетки

Для цитирования: Шостак Н. А. Особенности определения параметров кубической кристаллической решетки клатратных гидратов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2025. № 2. С. 104–115. doi: 10.21685/2072-3040-2025-2-8

Features of determining the parameters of the cubic crystal lattice of clathrate hydrates

N.A. Shostak

Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia
nikeith@mail.ru

Abstract. *Background.* The features of determining the parameters of the cubic crystal lattice of clathrate hydrates are considered. Many properties of clathrate hydrates are similar to hexagonal ice, however, the interaction of absorbed molecules with the ice-like crystal lattice has its own characteristics. *Materials and methods.* The main method used in the work is to obtain the parameters of the functional dependence using the least squares method. A poly-

© Шостак Н. А., 2025. Контент доступен по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 License / This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 License.

nomial approach to a unified description is proposed in view of the complex nature of the motion of guest molecules with their numerous degrees of freedom and various degrees of coupling of this motion with the host lattice. *Results.* It is proposed to use the obtained ratio depending on the system temperature and the type of hydrate former. Average discrepancies according to the proposed method for hydrate formers in temperature ranges from 10 to 280 K are 0.04% and do not exceed 0.09%. *Conclusions.* The developed approach allows to obtain more accurate results in a wide range of conditions.

Keywords: hydrate former, hydrate formation, hydrate structure, coefficient of thermal expansion, crystal lattice, crystal lattice parameter

For citation: Shostak N.A. Features of determining the parameters of the cubic crystal lattice of clathrate hydrates. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Fiziko-matematicheskie nauki* = *University proceedings. Volga region. Physical and mathematical sciences*. 2025;(2):104–115. (In Russ.). doi: 10.21685/2072-3040-2025-2-8

Введение

Клатратными гидратами (далее просто – гидратами) называют кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из льдоподобных структур из молекул воды и поглощенных ими молекул гидратообразователей.

Актуальность изучения клатратных гидратов связана с огромными запасами содержащихся в них углеводородов, ресурсы которых, по различным оценкам, на два порядка превышают известные запасы природного газа. Одним из важнейших молекулярных параметров клатратных гидратов является параметр их кристаллической решетки.

Хотя многие свойства гидратов аналогичны гексагональному льду (лед Ih), взаимодействие поглощенных молекул с льдоподобной кристаллической решеткой имеет особенности. Было показано [1], что теплопроводность гидратов в 5 раз ниже, чем у льда Ih, что объясняется фононным рассеянием, вызванным поглощенными молекулами.

Наряду с большими различиями в теплопроводности гидратов, авторы [2] сообщили, что гидраты имеют тепловое расширение, намного большее, чем у льда Ih, особенно при температурах ниже 200 K, из-за негармонических колебаний поглощенных молекул в структуре гидрата. Данные о коэффициенте расширения обычно основаны на дифракционном измерении параметров решетки [3]. Наряду с различиями в тепловом расширении между льдом Ih и гидратом, было показано, что тепловое расширение гидратов является функцией конкретной структуры гидрата.

Кристаллографическими исследованиями [4] выявлено, что полости молекулярного размера в клатратных структурах образуются из ассоциации 20, 24 и 28 молекул воды. Различают несколько типов кристаллической решетки гидратов (рис. 1). Полостями молекулярного размера в клатратных структурах могут являться 12-, 14-, 15-, 16- и 20-гранники (вершинами являются атомы кислорода, а ребра – водородные связи). На рис. 2 они обозначены индексами D, D', T, P, H, E соответственно.

12-гранные полости D и D' (рис. 2) принято называть малыми, а остальные (T, T', P, H, E) – большими.

КС-I – объемноцентрированная кубическая решетка с параметром $a = 1,20$ nm (при 273,1 K) содержит 46 молекул воды, 2 малых полости

(D-типа – пентагональные додекаэдры со средним диаметром $\approx 0,52$ nm) и 6 больших полостей (тетраэдры со средним диаметром $\approx 0,59$ nm).

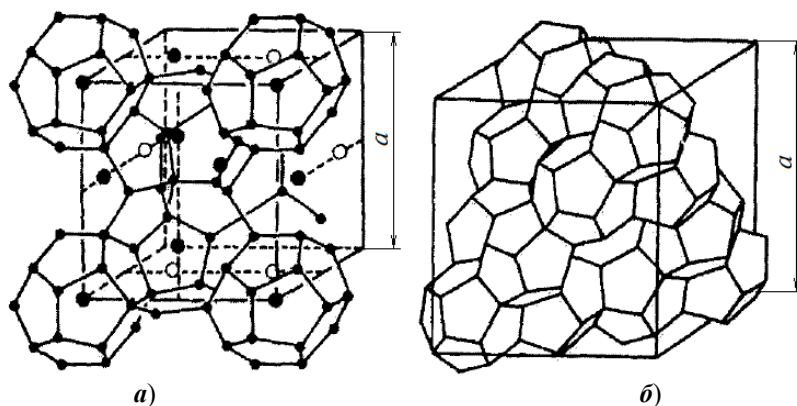


Рис. 1. Структуры элементарных ячеек кристаллических решеток гидратов:
 a – кубическая структура I (КС-I); b – кубическая структура II (КС-II)

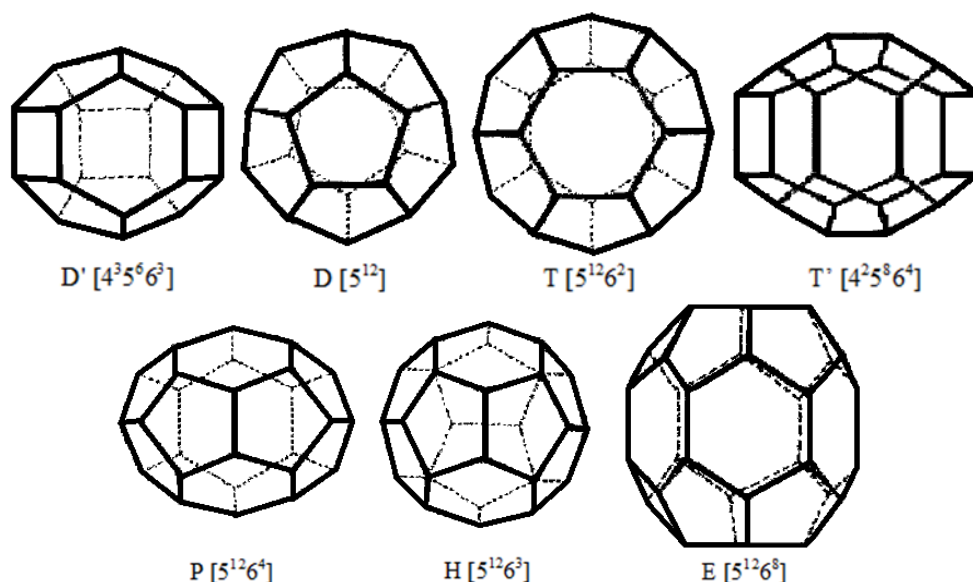


Рис. 2. Многогранники (полости) водных гидратных каркасов
 (m^γ – γ граней с числом ребер m)

КС-II – гранецентрированная кубическая решетка с параметром $a = 1,74$ nm (при 273,1 K), кубической сингонии, содержит 136 молекул воды, 16 малых (D-типа – деформированные пентагональные додекаэдры диаметром $\approx 0,48$ nm) и 8 больших полостей (гексадекаэдры диаметром $\approx 0,69$ nm).

Обнаружено [5], что типы решеток КС-I и КС-II сопоставимы, но структура КС-I имеет больший коэффициент теплового расширения по сравнению с КС-II. Увеличение объема при изменении температуры от 20 до 273,15 K для гидрата оксирана (КС-I) составило 4,4 %, в то время как гидрат тетрагидрофурана (КС-I) увеличил свой объем на 3,4 %. Авторы работы [6] связывают это еще и с увеличением водородных связей в решетке.

1. Связь теплового расширения с параметром решетки

Тепловое расширение газовых гидратов изучается с 1950-х гг., но исследования в основной своей массе распространяются на диапазон температур выше таяния льда при давлении окружающей среды. Для сравнения в табл. 1 представлены значения величин параметров кристаллических решеток различных гидратов при 273 К.

Таблица 1

Константы кристаллических решеток гидратов

Гидратообразователь	<i>a</i> , nm	Источник	Гидратообразователь	<i>a</i> , nm	Источник
CH ₄	1,202	[7]	CHF ₃	1,205	[9]
C ₂ H ₆	1,203	[7]	CHCl ₃	1,729	[8]
C ₃ H ₈	1,740	[8]	CH ₂ Cl ₂	1,728	[8]
C ₄ H ₁₀	1,744	[7]	CH ₃ I	1,714	[9]
H ₂ S	1,202	[8]	CH ₃ Cl	1,200	[8]
CO ₂	1,207	[9]	CFCl ₃	1,729	[9]
Cl ₂	1,188	[10]	CF ₂ Cl ₂	1,737	[9]
Ne	1,202	[7]	CCl ₃ Br	1,757	[8]
Ar	1,202	[7]	CCl ₄	1,746	[8]
Kr	1,202	[7]	C ₂ H ₄ O	1,200	[11]
Xe	1,197	[8]	C ₂ H ₄ O (дейтрат)	1,190	[12]
Br ₂	1,204	[8]	SF ₆	1,721	[9]
SO ₂	1,197	[9]	C ₆ H ₆	1,748	[8]
N ₂ O	1,203	[8]	CCl ₃ -NO ₂	1,760	[9]
H ₂ Se	1,206	[8]	<i>n</i> -C ₃ H ₇ Br	1,742	[9]
CS ₂	1,730	[8]	C ₄ H ₄ O	1,730	[11]
C ₂ H ₅ Cl	1,730	[8]	C ₄ H ₈ O	1,724	[13]
C ₂ H ₅ Br	1,726	[8]	CHClF ₂	1,197	[14]
CH ₂ =CHF	1,211	[9]	C ₂ H ₅ Br+H ₂ S	1,729	[8]
CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	1,751	[9]	CCl ₃ Br+H ₂ S	1,759	[8]
CH ₃ ·CHF	1,121	[9]	CCl ₃ NO ₂ +H ₂ S	1,756	[8]
CH ₃ ·CF ₂ Cl	1,729	[9]	CCl ₄ +H ₂ S	1,746	[8]
CH ₃ SH	1,212	[8]	CS ₂ +H ₂ S	1,226	[9]
(CH ₃) ₂ O	1,747	[9]	COS+H ₂ S	1,725	[9]
(CH ₃) ₂ S	1,739	[9]	CHF=CF ₂ +H ₂ S	1,740	[9]
(CH ₃) ₂ CH	1,757	[8]	CH ₃ ·CF ₂ Cl+H ₂ S	1,735	[9]

Имеют место существенные отклонения между различными наборами данных, опубликованными в литературе, и причины не всегда ясны. Авторы работы [3] причиной такого поведения считают систематические ошибки в процедурах сбора данных.

Постоянные решетки, указанные в литературе, могут зависеть от неопределенностей измеренных постоянных решетки, но также и от погрешности измерения температуры. Что касается достижимой точности, измерения температуры в криостатах определены более надежно, чем сбор данных с помощью открытых систем с охлаждением потоком азота. С другой стороны, криостаты с потоком жидкого гелия (например, используемые в экспериментах по нейтронной дифракции) могут регулярно достигать точности в доли градуса.

Большой размер поглощенной молекулы уменьшает негармоничность колебаний, снижая коэффициент теплового расширения [5]. Однако авторы [15] предполагают, что вращательные движения в асимметричных гостях будут действовать противоположным образом, увеличивая вибрационную негармоничность. Поэтому даже при увеличении размера гостя, такие как оксидан, должны увеличивать тепловое расширение гидрата по сравнению с ксеноном из-за их вращательных движений. Наряду с изменениями объема из-за температуры были показаны другие искажения решетки гидрата для систем под давлением и с различными смесями гостей в пределах одной и той же структуры.

В работе [16] экспериментально установлена зависимость параметра элементарной ячейки гидрата окиси этилена от температуры для нескольких составов и его зависимость от степени заполнения полостей.

Авторы статьи [17] сообщили о зависимости постоянной решетки от молекулярного объема (гидратообразователи – изопентан, неогексан, пинаколон, пинаколиловый спирт, адамантин, метилциклогексан, 2-метилтетрагидрофуран, 2-метилциклогексанон, 3-метилтетрагидропиран и 4-метилциклогексанон).

К. Imasato и соавторы [18] показали, что постоянные решетки увеличиваются с уменьшением молекулярных радиусов и молекулярного объема.

Таким образом, можно подытожить, что единого мнения и четкого понимания по этому вопросу нет. Для улучшения термодинамического описания фазовых равновесий гидратов в широком диапазоне температур и давлений необходимы систематические измерения параметров решетки газовых гидратов. Поскольку гидраты могут быть смесью многих компонентов при любом составе, измерять параметр решетки для каждой системы гидратов при каждом составе излишне.

Целью этой работы была аппроксимация имеющихся данных для создания формализованного описания параметра решетки гидратов как функции температуры (т.е. теплового расширения) для расчетов процессов и параметров гидратов (особенно, молекулярных).

Вообще, коэффициент теплового расширения α связан с параметром кристаллической решетки a соотношением

$$\alpha = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P, \quad (1)$$

где P и T – давление и температура гидратообразования.

Значение коэффициента α при разных температурах определено авторами [19] для гидратов кубических структур КС-I, КС-II и льда. Было показано, что значения коэффициента α гидрата значительно больше, чем у льда при соответствующих температурах между 100 К и 200 К, помимо того, что они отличаются и для самого гидрата у разных исследователей.

Это показывает, что тепловое расширение гидратов определяется межмолекулярными взаимодействиями между поглощенными молекулами и структурой из льдоподобных ассоциатов молекул воды. Кроме того, различия между коэффициентами α у льда и гидрата уменьшаются с повышением температуры, что согласуется с менее ограниченным движением гостевых молекул при температуре, близкой к температуре диссоциации, и уменьшением межмолекулярных взаимодействий в структуре.

Более существенные различия, наблюдаемые при более низких температурах, могут быть результатом несовершенств структуры льда, образующихся в процессе диссоциации гидрата. Несмотря на структурные отличия между различными типами клатратных гидратов, все гидраты показывают большую расширяемость, чем лед Ih. Это свойство может быть общей чертой, присущей всем клатратным гидратам.

Другой особенностью является одновременное образование льда Ih и Ic при диссоциации гидрата. При температурах ниже 230–240 К лед Ic является основным продуктом диссоциации гидрата, который при более высокой температуре переходит в лед Ih. Этот вывод объясняет значительные отклонения параметров элементарной ячейки льда Ih от ожидаемых значений в диапазоне температур 200–240 К, вызванные резким ростом погрешности. Ошибка может возникнуть из-за одновременного присутствия в образце как ледяных фаз Ih, так и ледяных фаз Ic.

В области проявления эффекта самосохранения [20] элементарные ячейки гидратов расширяются несколько меньше, чем можно было бы ожидать из экстраполяции другой части кривой [21].

Таким образом, тепловое расширение гидрата в значительной степени определяется колебаниями молекул воды при высокой температуре и не сильно отличается от льда [2]. Поскольку движущей силой скорости диссоциации является медленная диффузия поглощенной молекулы через льдоподобные ассоциаты, разложение гидратов будет происходить при разных температурах в неравновесных условиях.

2. Существующие зависимости определения параметра кристаллической решетки

Имеется сравнительно небольшое количество моделей и уравнений для описания изменения параметра кристаллической решетки индивидуальных гидратов и конкретных составов гидратов в довольно ограниченных температурных диапазонах.

Так, авторами [22] получена зависимость параметра элементарной ячейки для гидрата хлора от температуры в следующем виде:

$$a = a_0(1 + \alpha \cdot T). \quad (2)$$

Коэффициент линейного расширения в этом случае составляет: $\alpha = 8,25 \cdot 10^{-4}$ 1/К при том, что для льда $\alpha = 9,2 \cdot 10^{-5}$ 1/К, т.е. у гидратов на порядок больше, чем у льда.

Для гидрата метана авторы [23] получили зависимость вида

$$a = 11,80 + 5,39 \cdot 10^{-5} T + 1,78 \cdot 10^{-6} T^2. \quad (3)$$

Авторы работы [24] для природного гидрата месторождения ZaiAngo получили в диапазоне температур от 80 до 200 К зависимость вида

$$a = 11,83625 + 3,055 \cdot 10^{-4} \cdot T + 7,085 \cdot 10^{-7} \cdot T^2. \quad (4)$$

В работе [19] для кубических структур КС-I и КС-II предложена система уравнений

$$\frac{a_I - a_{I,0}}{a_{I,0}} = \exp(1,128 \cdot 10^{-4} [T - T_0]) +$$

$$+1,8003 \cdot 10^{-7} [T - T_0]^2 - 1,5898 \cdot 10^{-11} [T - T_0]^3) - 1, \quad (5)$$

$$\frac{a_{II} - a_{II,0}}{a_{II,0}} = \exp(6,7659 \cdot 10^{-5} [T - T_0] + 6,1706 \cdot 10^{-8} [T - T_0]^2 - 6,2649 \cdot 10^{-11} [T - T_0]^3) - 1. \quad (6)$$

3. Предлагаемый метод определения параметра кристаллической решетки

В настоящей работе предлагается использовать полученное автором соотношение в зависимости от суммы вкладов, пропорциональных температуре системы T^n с показателем степени $n = 0, 1, 2$, и типа гидратообразователя (включая многокомпонентные):

$$a = \sum_{i=1}^k (X_i \cdot A_i \cdot T^2 + X_i \cdot B_i \cdot T + C_i), \quad (7)$$

где X_i – массовая доля гидратообразователя в структуре гидрата; k – число гидратообразующих компонентов; A, B, C – коэффициенты для компонентов, определяемые опытным путем (табл. 2).

Таблица 2

Значения коэффициентов для некоторых компонентов в уравнении (7)

Гидратообразователь	A	B	C
метан (КС-I)	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-4}$	11,818
метан (КС-II)	10^{-6}	$13 \cdot 10^{-4}$	16,762
этан (КС-I)	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-4}$	11,854
диоксид углерода (КС-I)	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	11,812
ксенон (КС-I)	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-4}	11,834
ксенон (КС-II)	$7 \cdot 10^{-7}$	$15 \cdot 10^{-4}$	16,790
пропан (КС-II)	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	17,085
изо-бутан (КС-II)	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	17,143
азот (КС-II)	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	17,074
сероводород (КС-II)	$7 \cdot 10^{-7}$	$14 \cdot 10^{-4}$	16,751

Уравнение алгебраического типа (7) получено на основе статистической обработки экспериментальных данных и выявления зависимостей изменения параметра a от параметров гидратообразующей среды. Полиномиальный подход к единому описанию предлагается ввиду сложной природы движения гостевых молекул с их многочисленными степенями свободы и различных степеней связи этого движения с решеткой хозяина.

4. Результаты и обсуждение

Значения параметра a , рассчитанные по формуле (7), сопоставленные с известными экспериментальными данными [5, 6, 21, 23, 25–33], для гидратов некоторых гидратообразователей кубических структур КС-I и КС-II представлены в виде графиков на рис. 3 и 4.

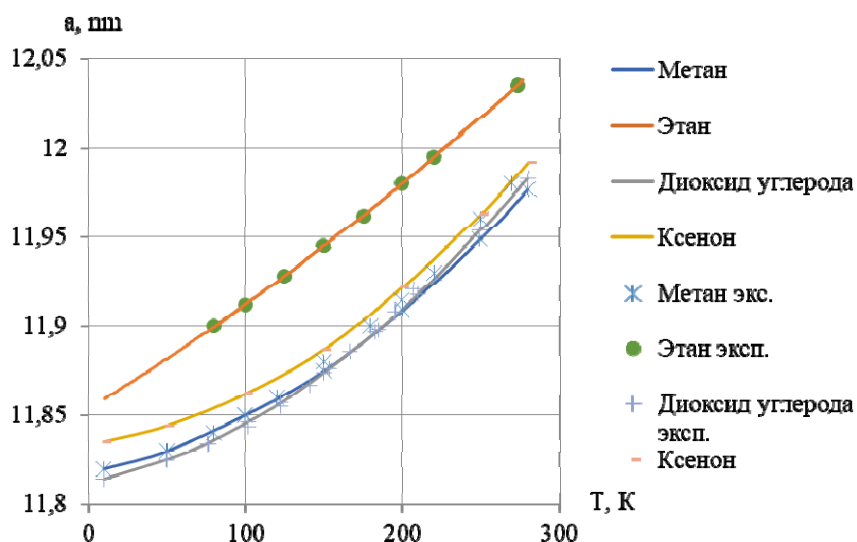


Рис. 3. Значения параметра кристаллических решеток гидратов структуры КС-I

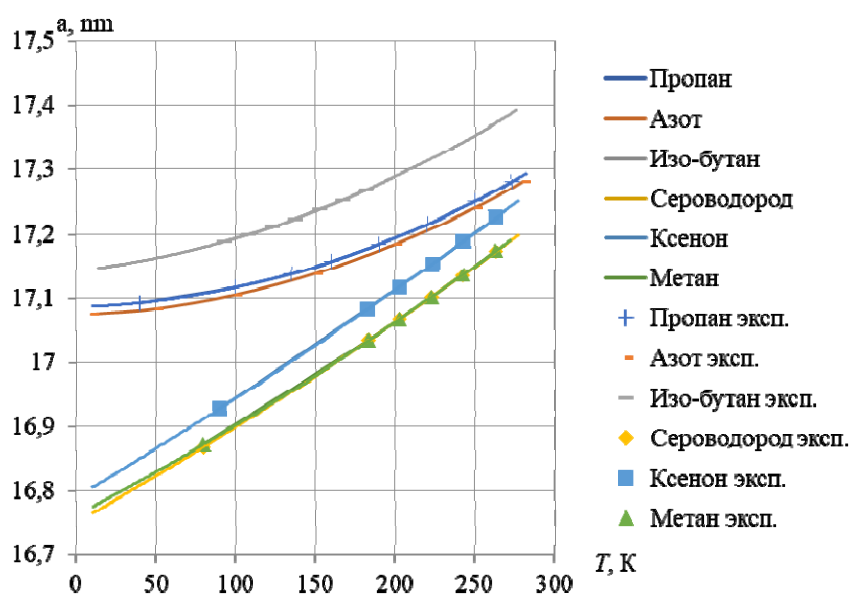


Рис. 4. Значения параметра кристаллических решеток гидратов структуры КС-II

Средние расхождения составили для представленных выше гидратообразователей в температурных диапазонах от 10 до 280 К для структуры КС-I: диоксида углерода 0,01 %, метана 0,05 %, этана 0,03 %, ксенона 0,08 %; для структуры КС-II: метана 0,03 %, пропана 0,09 %, изо-бутана 0,01 %, сероводорода 0,003 %, ксенона 0,02 %, азота 0,06 %, что в среднем не превышает 0,038 % и позволяет говорить о точности предложенного подхода. Доверительные интервалы для кривых были получены с помощью моделирования методом Монте-Карло с учетом матрицы дисперсии-ковариации стандартных отклонений, оцененных методом наименьших квадратов для коэффициентов полинома.

Заключение

Проанализирована связь коэффициента теплового расширения с параметром кристаллической решетки гидратов. Рассмотрены существующие модели и математические зависимости для описания изменения параметра кристаллической решетки гидратов и конкретных составов гидратов в ограниченных температурных диапазонах. Ввиду сложной природы движения гостевых молекул с их многочисленными степенями свободы, различных степеней связи этого движения с решеткой хозяина предложен полиномиальный подход.

Найдено соотношение для определения параметра кубической кристаллической решетки клатратных гидратов в широком диапазоне температур. Установлено, что средние расхождения согласно предложенному методу в температурных диапазонах от 10 до 280 К составляют 0,04 % и не превышают 0,09 %.

Список литературы

1. Stoll R. D., Bryan G. M. Physical properties of sediments containing gas hydrates // *Journal of Geophysical Research*. 1979. Vol. 84, № 4. P. 1629–1634.
2. Tse J. S., McKinnon W. R., Marshi M. Thermal Expansion of structure I Ethylene Oxide Hydrate // *Journal of Physical Chemistry*. 1987. Vol. 91. P. 4188–4193.
3. Hansen T. C.; Falenty A., Kuhs W. F. Lattice constants and expansivities of gas hydrates from 10 K up to the stability limit // *Journal of Chemical Physics*. 2016. Vol. 144. P. 054301. doi: 10.1063/1.4940729
4. Дядин Ю. А., Удачин К. А., Бондарюк И. В. Соединения включения. Новосибирск : Изд-во Новосибирского ун-та, 1988. 92 с.
5. Hester K. C., Huo Z., Ballard A. L., Koh C. A., Miller K. T., Sloan E. D. Thermal Expansivity for sI and sII Clathrate Hydrates // *Journal of Physical Chemistry*. 2007. Vol. 111. P. 8830–8835. doi: 10.1021/jp0715880
6. Alavi S., Ripmeester J. A. Effect of small cage guests on hydrogen bonding of tetrahydrofuran in binary structure II clathrate hydrates // *Journal of Chemical Physics*. 2012. Vol. 137. P. 054712. doi: 10.1063/1.4739928
7. Макогон Ю. Ф. Плотность гидратов природных газов // *Труды МИНХиГП*. 1970. № 88. С. 232–235.
8. Stackelberg M., Müller H. R. Feste gashydrate II // *Z. Electrochem*. 1954. Bd. 58, № 1. S. 25–39.
9. Stackelberg M., Jahns W. Feste gashydrate VI. Die ditteraufweit ungsarbeit // *Z. Electrochem*. 1954. Bd. 58, № 3. S. 162–164.
10. Pauling L. A., Marsh R. E. The structure of chlorine hydrate // *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*. 1952. Vol. 38. P. 112–118.
11. Stackelberg M., Meuthen B. Feste Gashydrate VII. Hydrate wasscrloslicher. Ather // *Z. Electrochem*. 1958. Bd. 62. S. 130–131.
12. Bertie J. E., Othen D. A. The infrared spectrum of ethylene oxide clathrate at 100 K between 4000 and 360 cm^{-1} // *Canadian Journal of Chemistry*. 1973. Vol. 51, № 8. P. 1159–1168.
13. Gough S. R., Davidson D. W. Composition of tetrahydrofuran hydrate and the effect of pressure on decomposition // *Canadian Journal of Chemistry*. 1971. Vol. 49. P. 2691–2699.
14. Wittstruck T. A., Brey W. S., Buswell A. M., Rodebush W. H. Solid hydrates of some halomethanes // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1961. Vol. 6, № 3. P. 343–346.
15. Tanaka H., Tamai Y., Koga K. Large thermal expansivity of clathrate hydrates // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997. Vol. 101 (33). P. 6560–6565.

16. McIntyre J. A., Petersen D. K. Thermal and composition expansion of clathrates in the Ethylene Oxide – Water system // *Journal of Chemical Physics*. 1967. Vol. 47, № 10. P. 3850–3852.
17. Takeya S., Hori A., Uchida T., Ohmura R. Crystal Lattice Size and Stability of Type H Clathrate Hydrates with Various Large-Molecule Guest Substances // *Journal of Physical Chemistry B*. 2006. Vol. 110. P. 12943. doi: 10.1021/jp060198v
18. Imasato K., Murayama K., Takeya S., Alavi S., Ohmura R. Effect of nitrogen atom substitution in cyclic guests on properties of structure H clathrate hydrates // *Canadian Journal of Chemistry*. 2015. Vol. 93 (8). P. 906–912. doi: 10.1139/cjc-2014-0553
19. Hester K. C., Huo Z., Ballard A. L., Koh C. A., Miller K. T., Sloan E. D. Thermal expansivity for sI and sII clathrate hydrates // *Journal of Physical Chemistry B*. 2007. Vol. 111 (30). P. 8830–8835. doi: 10.1021/jp0715880.
20. Запорожец Е. П., Шостак Н. А. Математическое моделирование некоторых особенностей диссоциации газовых гидратов // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2018. Т. 80, № 2. С. 313–322.
21. Ogienko A. G., Kurnosov A. V., Manakov A. Y., Larionov E. G., Ancharov A. I., Sheromov M. A., Nesterov A. N. Gas hydrates of argon and methane synthesized at high pressures: composition, thermal expansion, and self-preservation // *Journal of Physical Chemistry B*. 2006. Vol. 110 (6). P. 2840–2846. doi: 10.1021/jp053915e
22. Wilms D. A., Haute A. A. Thermodynamics and composition of chlorine hydrates // *Desalination*. 1973. Vol. 12, № 3. P. 379–393.
23. Shpakov V. P., Tse J. S., Tulk C. A., Kvamme B., Belosludov V. R. Elastic moduli calculation and instability in structure I methane clathrate hydrate // *Chemical Physics Letters*. 1998. Vol. 282. P. 107–114. doi: 10.1016/s0009-2614(97)01241-4
24. Bourry C., Charlou J.-L., Donval J.-P., Brunelli M., Focsa C., Chazallon B. X-ray synchrotron diffraction study of natural gas hydrates from African margin art. no. L22303 // *Geophysical Research Letters*. 2007. Vol. 34, № 22. P. N46–N50. doi: 10.1029/2007GL031285
25. Ikeda T., Mae S. Distortion of Host Lattice in Clathrate Hydrate as a Function of Guest Molecule and Temperature // *Journal of Physical Chemistry A*. 2000. Vol. 104 (46). P. 10623–10630.
26. Gutt C., Asmussen B., Press W., Johnson M. R., Handa Y. P., Tse J. S. The structure of deuterated methane-hydrate // *Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 113. P. 4713–4721.
27. Udachin K. A., Ratcliffe C. I., Ripmeester J. A. Structure, composition, and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements // *Journal of Physical Chemistry*. 2001. Vol. 105. P. 4200–4204.
28. Huo Z. Hydrate Phase Equilibria Measurements by X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy : PhD Thesis. Colorado School of Mines, 2002. 171 p.
29. Jones C. Y., Marshall S. L., Chakoumakos B. C., Rawn C. J., Ishii Y. Structure and thermal expansivity of tetrahydrofuran deuterate determined by neutron powder diffraction // *Journal of Physical Chemistry B*. 2003. Vol. 107. P. 6026–6031.
30. Takeya S., Fujihisa H., Hachikubo A., Sakagami H., Gotoh Y. Distribution of butane in the host water cage of structure II clathrate hydrates // *Chemistry*. 2014. Vol. 20 (51). P. 17207–17213. doi: 10.1002/chem.201403575
31. Igawa N., Taguchi T., Hoshikawa A., Fukazawa H., Yamauchi H., Utsumi W., Ishii Y. CO₂ motion in carbon dioxide deuterohydrate determined by applying maximum entropy method to neutron powder diffraction data // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010. Vol. 6 (71). P. 899–905.
32. Jäger A., Václav V., Johannes G., Roland S., Hrubý J. Phase equilibria with hydrate formation in H₂O-CO₂ mixtures modeled with reference equations of state // *Fluid Phase Equilibria*. 2013. Vol. 338. P. 100–113.
33. Takeya S., Muromachi S., Yamamoto Y., Umeda H., Matsuo S. Preservation of CO₂ hydrate under different atmospheric conditions // *Fluid Phase Equilibria*. 2016. Vol. 413. P. 137–141.

References

1. Stoll R.D., Bryan G.M. Physical properties of sediments containing gas hydrates. *Journal of Geophysical Research*. 1979;84(4):1629–1634.
2. Tse J.S., McKinnon W.R., Marshi M. Thermal Expansion of structure I Ethylene Oxide Hydrate. *Journal of Physical Chemistry*. 1987;91:4188–4193.
3. Hansen T.C.; Falenty A., Kuhs W.F. Lattice constants and expansivities of gas hydrates from 10 K up to the stability limit. *Journal of Chemical Physics*. 2016;144:054301. doi: 10.1063/1.4940729
4. Dyadin Yu.A., Udachin K.A., Bondaryuk I.V. *Soedineniya vklucheniya = Inclusion connections*. Novosibirsk: Izd-vo Novosibirskogo un-ta, 1988:92. (In Russ.)
5. Hester K.C., Huo Z., Ballard A.L., Koh C.A., Miller K.T., Sloan E.D. Thermal Expansivity for sI and sII Clathrate Hydrates. *Journal of Physical Chemistry*. 2007;111:8830–8835. doi: 10.1021/jp0715880
6. Alavi S., Ripmeester J.A. Effect of small cage guests on hydrogen bonding of tetrahydrofuran in binary structure II clathrate hydrates. *Journal of Chemical Physics*. 2012;137:054712. doi: 10.1063/1.4739928
7. Makogon Yu.F. Density of natural gas hydrates. *Trudy MINKhiGP = Proceedings of Gubkin Russian State University of Oil and Gas*. 1970;(88):232–235. (In Russ.)
8. Stackelberg M., Müller H.R. Feste gashydrate II. *Z. Electrochem*. 1954;58(1):25–39.
9. Stackelberg M., Jahns W. Feste gashydrate VI. Die ditteraufweit ungsarbeit. *Z. Electrochem*. 1954;58(3):162–164.
10. Pauling L.A., Marsh R.E. The structure of chlorine hydrate. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*. 1952;38:112–118.
11. Stackelberg M., Meuthen B. Feste Gashydrate VII. Hydrate wasscrloslicher. *Ather. Z. Electrochem*. 1958;62:130–131.
12. Bertie J.E., Othen D.A. The infrared spectrum of ethylene oxide clathrate at 100 K between 4000 and 360 cm⁻¹. *Canadian Journal of Chemistry*. 1973;51(8):1159–1168.
13. Gough S.R., Davidson D.W. Composition of tetrahydrofuran hydrate and the effect of pressure on decomposition. *Canadian Journal of Chemistry*. 1971;49:2691–2699.
14. Wittstruck T.A., Brey W.S., Buswell A.M., Rodebush W.H. Solid hydrates of some halo-methanes. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1961;6(3):343–346.
15. Tanaka H., Tamai Y., Koga K. Large thermal expansivity of clathrate hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997;101(33): 6560–6565.
16. McIntyre J.A., Petersen D.K. Thermal and composition expansion of clathrates in the Ethylene Oxide – Water system. *Journal of Chemical Physics*. 1967;47(10):3850–3852.
17. Takeya S., Hori A., Uchida T., Ohmura R. Crystal Lattice Size and Stability of Type H Clathrate Hydrates with Various Large-Molecule Guest Substances. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110:12943. doi: 10.1021/jp060198v
18. Imasato K., Murayama K., Takeya S., Alavi S., Ohmura R. Effect of nitrogen atom substitution in cyclic guests on properties of structure H clathrate hydrates. *Canadian Journal of Chemistry*. 2015;93(8):906–912. doi: 10.1139/cjc-2014-0553
19. Hester K.C., Huo Z., Ballard A.L., Koh C.A., Miller K.T., Sloan E.D. Thermal expansivity for sI and sII clathrate hydrates. *Journal of Physical Chemistry B*. 2007;111(30):8830–8835. doi: 10.1021/jp0715880.
20. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Mathematical modeling of some features of gas hydrate dissociation. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy = Bulletin of Voronezh State University of Engineering Technology*. 2018;80(2):313–322. (In Russ.)
21. Ogienko A.G., Kurnosov A.V., Manakov A.Y., Larionov E.G., Ancharov A.I., Sheromov M.A., Nesterov A.N. Gas hydrates of argon and methane synthesized at high pressures: composition, thermal expansion, and self-preservation. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(6):2840–2846. doi: 10.1021/jp053915e

22. Wilms D.A., Haute A.A. Thermodynamics and composition of chlorine hydrates. *Desalination*. 1973;12(3):379–393.
23. Shpakov V.P., Tse J.S., Tulk C.A., Kvamme B., Belosludov V.R. Elastic moduli calculation and instability in structure I methane clathrate hydrate. *Chemical Physics Letters*. 1998;282:107–114. doi: 10.1016/s0009-2614(97)01241-4
24. Bourry C., Charlou J.-L., Donval J.-P., Brunelli M., Focsa C., Chazallon B. X-ray synchrotron diffraction study of natural gas hydrates from African margin art. no. L22303. *Geophysical Research Letters*. 2007;3422:NIL46–NIL50. doi: 10.1029/2007GL031285
25. Ikeda T., Mae S. Distortion of Host Lattice in Clathrate Hydrate as a Function of Guest Molecule and Temperature. *Journal of Physical Chemistry A*. 2000;104(46):10623–10630.
26. Gutt C., Asmussen B., Press W., Johnson M.R., Handa Y.P., Tse J.S. The structure of deuterated methane-hydrate. *Journal of Chemical Physics*. 2000;113:4713–4721.
27. Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Structure, composition, and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements. *Journal of Physical Chemistry*. 2001;105:4200–4204.
28. Huo Z. *Hydrate Phase Equilibria Measurements by X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy: PhD Thesis*. Colorado School of Mines, 2002:171.
29. Jones C.Y., Marshall S.L., Chakoumakos B.C., Rawn C.J., Ishii Y. Structure and thermal expansivity of tetrahydrofuran deuterate determined by neutron powder diffraction. *Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107:6026–6031.
30. Takeya S., Fujihisa H., Hachikubo A., Sakagami H., Gotoh Y. Distribution of butane in the host water cage of structure II clathrate hydrates. *Chemistry*. 2014;20(51):17207–17213. doi: 10.1002/chem.201403575
31. Igawa N., Taguchi T., Hoshikawa A., Fukazawa H., Yamauchi H., Utsumi W., Ishii Y. CO₂ motion in carbon dioxide deuterohydrate determined by applying maximum entropy method to neutron powder diffraction data. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010;6(71):899–905.
32. Jäger A., Václav V., Johannes G., Roland S., Hrubý J. Phase equilibria with hydrate formation in H₂O-CO₂ mixtures modeled with reference equations of state. *Fluid Phase Equilibria*. 2013;338:100–113.
33. Takeya S., Muromachi S., Yamamoto Y., Umeda H., Matsuo S. Preservation of CO₂ hydrate under different atmospheric conditions. *Fluid Phase Equilibria*. 2016;413:137–141.

Информация об авторах / Information about the authors

Никита Андреевич Шостак

кандидат технических наук, доцент,
заместитель директора Высшей
инженерной школы «Нефтегазовый
и энергетический инжиниринг»,
Кубанский государственный
технологический университет (Россия,
г. Краснодар, ул. Московская, 2)

E-mail: nikeith@mail.ru

Nikita A. Shostak

Candidate of engineering sciences, associate
professor, deputy director of the Higher
Engineering School “Oil, gas and energy
engineering”, Kuban State Technological
University (2 Moskovskaya street,
Krasnodar, Russia)

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов / The author declares no conflicts of interests.

Поступила в редакцию / Received 26.02.2025

Поступила после рецензирования и доработки / Revised 17.04.2025

Принята к публикации / Accepted 22.05.2025