

ГЕОФИЗИКА

УДК 550.3:550.8.014:551.322:551.35:552.578.1

ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ
(обзор)

А.Ю. Манаков¹, А.Д. Дучков²

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, Россия

² Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

Представлен обзор литературы по методам моделирования содержащих газовые гидраты образцов осадочных пород для последующего изучения их физических и механических свойств. Рассмотрены преимущественно зарубежные работы, выполненные в течение последних 15 лет. Дано описание соответствующих установок и методик моделирования. Подробно рассмотрена зависимость морфологии содержащегося в образцах гидрата от методики получения образца. Кроме этого в работе кратко изложены результаты изучения строения и структуры синтетических и природных гидратосодержащих образцов, а также закономерностей образования и разложения газогидратов в земной коре.

Природные газовые гидраты, синтетические гидратосодержащие образцы, лабораторные установки, методики моделирования, строение и структура гидратосодержащих образцов.

LABORATORY MODELING OF HYDRATE-FORMATION IN ROCK SPECIMENS
(a review)

A.Yu. Manakov and A.D. Duchkov

We present a review of the literature on the methods of modeling of sedimentary rocks containing gas hydrates with the aim of a subsequent study of their physical and mechanical properties. The attention is focused mainly on the non-Russian researches carried out in the last 15 years. The review includes description of corresponding setups and modeling techniques. The dependence of the morphology of hydrate present in the specimen on the specimen preparation technique is reviewed in detail. In addition, the structure and texture of synthetic and natural hydrate-containing rock specimens are briefly reported, as well as the regularities of formation and dissociation of gas hydrates in the Earth's crust.

Natural gas hydrates, synthetic hydrate-containing specimens, laboratory setups, modeling techniques, structure and texture of hydrate-containing rock specimens

ВВЕДЕНИЕ

Природные газовые гидраты являются широко распространенным и наиболее чувствительным к изменению внешних условий (давление, температура) компонентом верхней части земной коры [Истомин, Якушев, 1992; Гинсбург, Соловьев, 1994; Кузнецов и др., 1997, 2003; Истомин, Квон, 2004; Sloan, Koh, 2008; Сафронов и др., 2010]. Условия, необходимые для их существования в природе, включают наличие: 1) повышенного давления, 2) достаточно низкой температуры, 3) свободной воды и 4) контактирующего с ней свободного (либо растворенного в воде) газа — гидратообразователя. В большинстве природных скоплений газовых гидратов гидратный газ на 98—99 % состоит из метана, остальными компонентами могут быть этан, пропан, бутан, углекислый газ, сероводород, азот и др. В отдельных случаях содержание этих примесей может достигать десятков процентов. В земной коре скопления гидратов могут образовываться в пределах так называемой зоны стабильности гидратов (ЗСГ), т. е. в диапазоне глубин, где температура еще достаточно низка, а давление, наоборот, уже достаточно велико для

существования гидратов. В акваториях минимальная глубина, обеспечивающая возможность существования гидрата ниже уровня дна, составляет в арктических районах ~200 м, а в экваториальных 500—700 м. Толщина ЗСГ здесь может достигать километра. Гидраты могут существовать только в донных осадках, поскольку в водной толще невозможно создать необходимую для образования гидрата концентрацию растворенного газа. В многолетнемерзлых породах толщина ЗСГ составляет 400—800 м (в отдельных случаях более 1 км), глубина залегания верхней границы ЗСГ около 250 м. Выше ЗСГ в многолетнемерзлых породах возможно существование так называемых «реликтовых» скоплений гидратов, существующих за счет самоконсервации метастабильных гидратов в мерзлой породе [Якушев, 2009].

Сделанные разными авторами оценки общего количества природного газа, находящегося в земной коре в гидратной форме, различаются на 3 порядка. По мере накопления знаний о природных газогидратах наблюдается явная тенденция уменьшения прогнозных оценок запасов гидратного газа. Наиболее реалистичными представляются оценки, данные в работах [Соловьев, 2002, 2003], — $2 \cdot 10^{14}$ м³ газа в глубокозалегающих скоплениях субаквальных гидратов и порядка 10^{13} м³ в придонных скоплениях. Сделанные специалистами ВНИИГАЗ оценки ресурсов гидратного газа в многолетнемерзлых породах на территории России находятся в пределах $7.2 \cdot 10^{12}$ — $1.7 \cdot 10^{13}$ м³ [Якушев, 2009]. Указанные прогнозы основываются на анализе известных к тому моменту скоплений субаквальных гидратов, т. е. являются заведомо минимальными. Даже в этом случае запасы гидратного газа примерно равны разведанным на сегодняшний день запасам газа в месторождениях традиционного типа. Наиболее масштабные и успешные эксперименты по опытной добыче газа из газогидратных скоплений в многолетнемерзлых породах выполнены на месторождении Маллик (дельта р. Маккензи, север Канады) в 2002—2008 гг. [Dallimore, Collett, 2005; Dallimore et al., 2008; Numasawa et al., 2008], а для субаквальных скоплений газовых гидратов — в районе глубоководного желоба Нанкай (вблизи Японских островов) в 2013 г. [Yamamoto, 2014]. Проведены успешные эксперименты по добыче газа из придонных скоплений озера Байкал [Хлыстов и др., 2014]. Для извлечения газа из субаквальных скоплений опробованы тепловой и декомпрессионный методы разложения гидратов. В первом случае производится прогревание скопления гидратов (например, за счет закачки в скважину горячей воды) до температуры выше температуры разложения гидрата и откачка выделяющегося при этом газа. Во втором случае диссоциация газогидратов достигается снижением скважинного давления.

Помимо вопросов добычи газа из природных газогидратов в настоящее время активно обсуждаются сценарии возможного их участия в глобальных процессах, происходящих в верхней части земной коры. Так, рассматривается вопрос о возможном разложении части газогидратных скоплений в результате повышения среднегодовой температуры поверхности Земли за счет парникового эффекта. В этом случае в атмосферу поступит дополнительное количество метана, который является более эффективным парниковым газом, нежели углекислый газ, и процесс потепления может принять самоускоряющийся характер. Обсуждается вопрос о возможности захоронения вырабатываемого промышленностью углекислого газа в виде гидрата в мерзлоте или на дне океана. Например, в 2012 г. был проведен успешный крупномасштабный полевой эксперимент по замещению метана в гидратном скоплении на углекислый газ [Schoderbek et al., 2013]. Таким образом, очевидно, что газовые гидраты являются широко распространенным природным объектом, имеющим большое значение не только в качестве потенциального источника природного газа.

В мире предпринимаются значительные усилия, направленные на поиски и разведку скоплений и месторождений природных газовых гидратов как на суше, так и в акваториях. При этом используется бурение, отбор донных осадков грунтовыми трубками, геофизические методы (главным образом сейсмические и электрические). Развитие и калибровка (верификация) дистанционных геофизических методов поисков газогидратных скоплений нуждается в специальных, преимущественно лабораторных, исследованиях физических свойств гидратосодержащих пород [Waite et al., 2009; Gabito, Tzouris, 2010; Geophysical characterization..., 2010]. Знание физических свойств имеет и важное познавательное значение, так как способствует выяснению закономерностей образования и разложения газогидратов в земной коре, построению более реалистических моделей газогидратонакопления в различных геологических условиях и созданию предпосылок для разработки технологий освоения газогидратных залежей. Для изучения физических свойств создаются специальные лабораторные установки, которые позволяют сначала моделировать гидратосодержащие образцы (ГСО), а затем измерять их характеристики. Наиболее сложной из перечисленных задач является моделирование искусственных ГСО, соответствующих реальным геологическим объектам. Научными коллективами предложено значительное число методик получения модельных ГСО, однако единого подхода здесь к настоящему времени не выработано. В первую очередь, это связано с многообразием природных объектов (разные по составу, строению и текстуре горные породы). В данной работе мы рассмотрели наиболее интересные из реализованных в последние 10—15 лет методик моделирования гидратосодержащих пород. Основное внимание при этом уделялось иностранным публикациям, так как именно зарубежные исследователи достигли наибольших

успехов в этом научном направлении. Для понимания методик получения модельных ГСО читателю необходимо ориентироваться в современной научной информации по механизмам образования гидратов в осадочных породах, а также строению и морфологии гидратных включений. К сожалению, информация по этим вопросам в современной русскоязычной литературе представлена явно недостаточно. В связи с этим авторы посчитали необходимым кратко осветить эти темы в тексте обзора.

МОДЕЛИ ГИДРАТОНАКОПЛЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Основными механизмами образования природных газовых гидратов в настоящее время считаются: образование гидратов при подъеме насыщенных газом флюидов в ЗСГ (преимущественно для морских осадков), из формирующегося непосредственно в ЗСГ биогенного газа (может идти только из гомогенного водного раствора, поскольку скорость образования биогенного газа мала) и при промерзании содержащих газ и воду осадочных пород [Kvenvolden, Barnard, 1983; Hyndman, Davis, 1992; Гинсбург, Соловьев, 1994; Якушев, 2009; Waite et al., 2009; Spangenberg et al., 2015].

При движении вверх насыщенного газом потока флюида происходит его охлаждение и одновременно падение давления. В зависимости от исходной концентрации газа во флюиде и относительных скоростей его охлаждения и уменьшения давления возможна реализация различных сценариев как предусматривающих образование гидрата, так и без него. Основные из них схематично проиллюстрированы на рис. 1.

В случае, если концентрация растворенного во флюиде газа изначально мала, реализуется сценарий *A*. Хотя формально при охлаждении флюид и попадает в область стабильности гидрата (*PT*-проекция диаграммы), из *TX*-диаграммы видно, что раствор метана в воде остается чересчур разбавленным, выделение из него гидрата метана невозможно. Некоторое количество гидрата могло бы выделиться при замерзании такого раствора (понижение температуры ниже кривой *ihg*), в реальности такой сценарий может реализоваться только при промерзании не содержащих свободного газа осадочных пород. В случае *C* концентрация газа-гидратообразователя во флюиде выше его максимальной растворимости в жидкости, флюид изначально содержит свободный газ. В этом случае выделение гидрата может начаться непосредственно после попадания флюида в ЗСГ, т. е. после пересечения кривой *lhg*, гидрат образуется на границе газ—жидкость. Наконец, при промежуточных концентрациях газа во флюиде (напри-

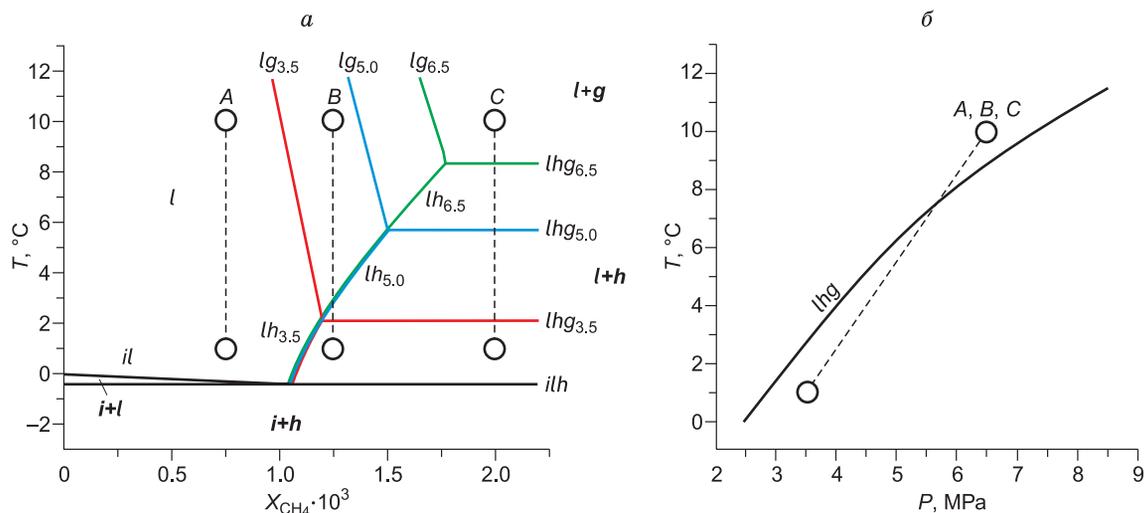


Рис. 1. TX- (а) и PT- (б) проекции фазовой диаграммы системы метан—вода (*T*—температура, *X*—мольная доля метана в водно-метановой смеси, *P*—давление).

TX-проекции приведены для области малых содержаний метана при давлениях 3.5 МПа (красные линии), 5.0 МПа (синие линии) и 6.5 МПа (зеленые линии) [Истомин, Якушев, 1992; Sloan, Koh, 2008]. Кружками и штриховыми линиями показаны пути изменения температуры и давления флюида, содержащего газ-гидратообразователь, по мере его подъема в осадочной толще (сценарии *A*, *B* и *C*). Показан только отрезок между точками 6.5 МПа, 10 °С и 3.5 МПа, 1 °С. *i* — лед, *l* — водный раствор метана, *h* — гидрат, *g* — газообразный метан. Нижними индексами обозначено давление, которому соответствует данная линия. Обозначения линий: *lhg* — моновариантная линия равновесия гидрата с газообразным метаном и жидкой водой, *lg* — линия равновесия газообразного метана с насыщенным раствором метана в воде (линия растворимости метана в воде), *lh* — линия равновесия насыщенного раствора метана в воде с гидратом (линия растворимости метана в воде в присутствии гидрата), *il* — линия замерзания водного раствора метана, *ilh* — моновариантная линия равновесия гидрата со льдом и жидкой водой (последние две линии показаны не в масштабе). Обозначение полей существования фаз: *l* — раствор метана в воде, *l + g* — раствор метана в воде и газообразный метан, *l + h* — раствор метана в воде и гидрат, *i + l* — лед и раствор метана в воде, *i + h* — лед и гидрат.

мер, соответствующим точке *B*) флюид изначально содержит только растворенный газ, однако по мере охлаждения и падения давления температура и давление флюида пересекают линию *lh*, раствор становится перенасыщенным метаном по отношению к выпадению газового гидрата. В этом случае гидрат образуется при температурах несколько ниже, чем предсказывается кривой *lhg*. Образование гидрата происходит, соответственно, выше границы ЗСГ. Гидрат образуется из гомогенного водного раствора. При давлении 5 МПа и температуре 0 °С из 1 л насыщенного раствора метана в воде может выделиться до 5 г гидрата. Отметим, что в зависимости от относительных скоростей падения давления и температуры могут реализовываться ситуации, когда до образования гидрата гомогенный флюид выделяет пузырьковый газ и, наоборот, когда перед выделением гидрата пузырьковый газ растворяется в жидкости.

Таким образом, в природных условиях могут реализовываться разные механизмы (и их комбинации) образования газовых гидратов, что приводит к многообразию сформировавшихся объектов и усложняет их лабораторное моделирование.

СТРОЕНИЕ И МОРФОЛОГИЯ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Строение и морфология содержащих газы гидраты пород (в основном морских осадков) интенсивно исследовались в последнее десятилетие на синтетических и природных гидратосодержащих образцах. Полученные при этом результаты позволили уточнить представления о закономерностях образования и накопления газогидратов в горных породах. Морфологические типы существования гидрата в породах можно разделить на две большие группы. Это гидрат, размещающийся в порах, и гидрат, замещающий минеральные частицы [Waite et al., 2009; Аксельрод, 2009]. В первом случае частицы гидрата располагаются в поровом пространстве образца и вытесняются из него воду. Во втором — рост гидрата приводит к раздвиганию частиц породы и возникновению в ней макроскопических гидратных включений с возможным размером от долей миллиметра до нескольких метров. Формы таких включений весьма разнообразны и зависят от существующих в породе условий. Следует отметить, что указанные типы гидрата не сводятся к терминам «массивный» и «рассеянный» гидраты, используемым для описания состояния гидрата в донных осадках, поднятых на поверхность без применения специальных пробоотборников, сохраняющих гидрат в образцах при том давлении, при котором он находился изначально. «Массивный» гидрат при этом остается видимым невооруженным глазом, тогда как «рассеянный» (вне зависимости от исходной морфологии) успевает разложиться при подъеме и проявляет себя только охлаждением осадка либо опреснением поровых вод.

Установлено, что морфология образующегося в осадке гидрата и способ взаимодействия гидратных зерен с минеральными частицами определяется в основном тремя факторами: 1) размером минеральных частиц, 2) глубиной залегания гидрата (фактически величиной литостатического давления вышележащих пород или давления в камере) и 3) формой нахождения гидратообразующего газа в осадке [Waite et al., 2009; Аксельрод, 2009; Dai et al., 2012]. В первом приближении закономерности формирования морфологии гидрата в осадках водоемов можно описать следующим образом. В местах интенсивной разгрузки газонасыщенных флюидов вблизи дна могут формироваться значительные по толщине слои гидратов. В слабоуплотненных мелкозернистых осадках образуются макроскопические гранулы и прожилки гидратов. Наконец, в крупнозернистых породах и при достаточно большой глубине залегания микроскопические частицы гидрата заполняют пространство между частицами осадка («заполняющий поры» гидрат). Чтобы определить, какой тип гидрата будет преобладать, предложен безразмерный коэффициент $\psi = 10 \cdot \gamma_{hw} / (d_{10} \cdot \sigma')$, где γ_{hw} — поверхностное натяжение на границе гидрат—вода, равное 0.032—0.039 Н/м; d_{10} — оценка размера горловин (наиболее узких частей) пор в осадке, принята равной размеру 10 % наиболее тонких пор на характерном для данного осадка распределении пор по размерам; σ' — напряжение, вызванное воздействием на частицы осадка вышележащих слоев [Dai et al., 2012]. При $\psi > 1$ растущая частица гидрата способна смещать частицы породы во всех направлениях, гидрат при этом образуется в виде гранул и других схожих форм. При $\psi < 0.001$ гидрат образуется в поровом пространстве породы. При промежуточных значениях коэффициента ψ происходит контролируемый капиллярными силами рост массивных гидратных частиц, однако смещение частиц породы в этом случае происходит в направлении, перпендикулярном наиболее значительному сжимающему усилию в данной области. В результате образуются линзы и прожилки гидрата.

Выполненные в последнее десятилетие исследования показывают, что образование гранул, прожилок и слоев гидрата в трещинах осадков весьма распространено. Так, формирование гидратных скоплений в мелкозернистых осадках за счет образования заполненных гидратом трещин в породе продемонстрировано для глубин до нескольких сот метров под дном [Cook et al., 2008]. Система трещин при этом может иметь весьма сложную форму, трещины могут пересекаться, сростаться и т.д. Обнаружено, например, что некоторые гидратные слои могут состоять из нескольких параллельных гидратных прослоек с толщиной менее миллиметра [Priest et al., 2008]. Как показано в работе [Jain, Juanes, 2009],

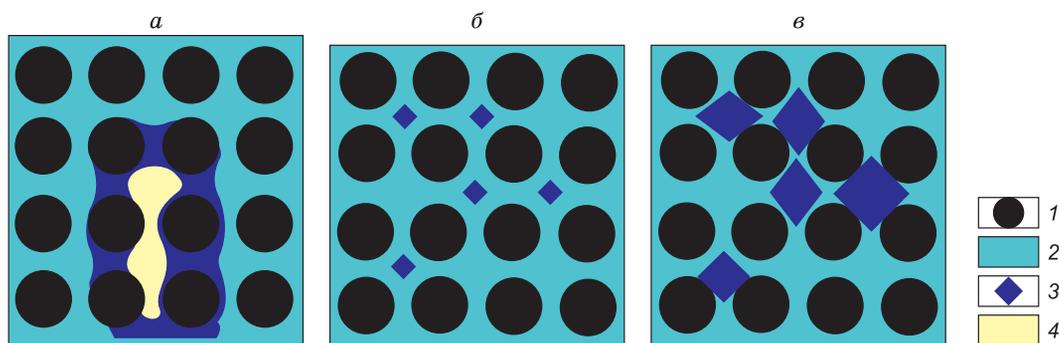


Рис. 2. Различные типы нахождения гидрата в породе:

a — «цементирующий», *б* — «заполняющий поры» *в* — «несущий». 1 — порода, 2 — вода, 3 — гидрат, 4 — метан.

миграция газа через породу происходит по-разному, в зависимости от размера частиц породы. Если при миграции пузырьков газа в грубых осадках газовое давление в порах превышает капиллярное давление воды в сужениях порового пространства, газовые пузырьки просачиваются между частицами породы. Растрескивание осадков наблюдается в тонкодисперсных породах в случаях, когда газовое давление в порах недостаточно для проникновения через сужения порового пространства и в то же время больше давления вышележащих пород (и трения между частицами породы). Таким образом, в условиях высокой газонасыщенности глинистых пород образующийся в них гидрат преимущественно заполняет трещины в породе или формирует гранулы и т. д. Подтверждение такой модели можно найти, например, в работе [Choi et al., 2011]. Связанное с образованием гидрата растрескивание пород может стать причиной быстрой миграции природного газа в осадке и приводить, например, к сосуществованию свободного газа и гидрата в зоне стабильности гидратов [Gardner et al., 2009; Jain, 2009]. Показано, что при наличии в осадке нескольких отличающихся по литологии слоев гидрат может наблюдаться в одном из этих слоев и отсутствовать в соседних [Bahk et al., 2011]. Это может быть связано как с дисперсностью, так и с составом осадка.

Различают три разновидности размещающегося в порах гидрата. Как правило, все они обнаруживаются в крупнозернистых осадках. В случае, если гидрат локализуется в местах стыка соседних частиц осадка и связывает их либо целиком покрывает частицы (рис. 2), его называют «цементирующим» [Dvorkin, Nur, 1996]. Интересно отметить, что в литературе имеется информация об обнаружении глинистых осадков, частицы которых были цементированы гидратом [Holland et al., 2008].

Для обозначения гидрата, располагающегося преимущественно в поровом пространстве и мало контактирующего с минеральными частицами породы, в англоязычной литературе используют термин «pore-filling» (далее — «заполняющий поры» гидрат) [Kleinberg et al., 2003]. При заполнении гидратом 25—40 % порового пространства частицы гидрата начинают касаться соседних частиц породы и воспринимают часть действующей на минеральный каркас нагрузки, что изменяет, например, скорость звука в данной породе [Yun et al., 2005, 2007]. В связи с этим такой тип гидрата выделяют в отдельную группу — load-bearing («несущий») [Helgerud et al., 1999]. Гидрат, заполняющий поры, делает породу практически непроницаемой при степени заполнения гидратом порового пространства свыше 60 %, при покрытии гидратом поверхности частиц для этого требуется заполнение гидратом около 80 % порового пространства [Dai et al., 2012]. В тонкодисперсных осадках степень заполнения гидратом порового пространства, как правило, не превышает 10 %, тогда как благодаря высокой проницаемости крупнозернистых песков и грубых илов, этот показатель может достигать в них до 90 % [Booth et al., 1999; Cook et al., 2008; Якушев, 2009; Bagherzadeh et al., 2011; Bahk et al., 2011; Dai et al., 2012]. Отметим, что именно последний тип гидратных скоплений рассматривается в настоящее время как наиболее доступный для промышленной разработки. В работе [Lu et al., 2011] показано, что достижима степень насыщения породы гидратом пропорциональна размеру частиц и быстро падает с увеличением содержания глинистых частиц. По данным этой работы, при содержании в породе свыше 20 % глины достижимая степень насыщения гидратом падает ниже 10 %. Часть воды в осадке прочно связана с поверхностью минеральных частиц и вообще не способна образовывать гидрат. При наличии в породе слоев с различной пористостью и природой минеральных частиц гидрат может преимущественно формироваться в слоях, обеспечивающих оптимальные условия для гидратообразования. Эти наблюдения непосредственно смыкаются с рассмотренной ниже «заплаточной» моделью размещения гидрата в поровом пространстве [Dai et al., 2012]. Для «заполняющего поры» гидрата степень насыщения гидратом порового пространства

практически линейно возрастает с увеличением содержания в осадке песка или диатомей. В ряде случаев фиксировался «рассеянный» тип гидратов, для которого не удавалось определить, является ли он «заполняющим поры» либо формирует незаметные для невооруженного глаза прослойки или гранулы. Данные работы [Lu et al., 2011] подтверждают существенное влияние размера частиц осадка на возможную степень его насыщения гидратом. Экспериментально показано, что для кварцевого песка возможная степень насыщения гидратом начинает резко падать с размера частиц менее 150 мкм. Кроме того, продемонстрировано, что в мелкозернистых (десятки мкм) осадках усиливается влияние на свойства гидрата и связывание воды поверхностью минеральных частиц.

Лабораторные исследования показали, что «заполняющий поры» гидрат образуется из растворенного в воде газа [Yun et al., 2005, 2007; Waite et al., 2009; Spangenberg et al., 2015]. Такой сценарий может реализовываться, например, при образовании гидрата из биогенного метана, формирующегося непосредственно в осадке, или при продвижении в зону стабильности гидрата газонасыщенного флюида, в котором гидратообразующий газ находится в растворенном состоянии. Если до попадания в зону стабильности гидратов газонасыщенный флюид оказывается в *PT*-условиях, обеспечивающих выделение из флюида свободного газа, в поровом пространстве формируются газовые пузыри. Таким образом в зону стабильности гидратов попадает двухфазный флюид, и гидраты образуются на границе воды и свободного газа, формируя перемишки между частицами осадка или сплошную корку на поверхности частиц осадка. В этом случае образуется гидрат «цементирующего» и «покрывающего» типов. Окруженные гидратной коркой и частицами породы газовые пузыри прекращают перемещаться, и начинается относительно медленный рост гидратной корки, ограниченный диффузией газа сквозь нее. При этом давление газа внутри пузырька может падать, из-за чего, возможно, будут происходить прорывы воды внутрь пузырьков. Вероятнее всего, полное превращение пузырька газа в гидрат возможно не во всех случаях. Так, окруженные гидратом пузырьки газа наблюдали даже в природных образцах [Klapp et al., 2011]. Параллельно из растворенного газа и малых газовых пузырьков может формироваться и гидрат «заполняющего поры» типа. Отметим, что в большинстве лабораторных экспериментов гидрат образуется именно из пузырькового газа. Влияние «цементирующего» частицы породы гидрата на свойства гидратонасыщенных пород выражено более сильно по сравнению с «заполняющим поры» гидратом. Так, наличие 5—10 %-го «цементирующего» гидрата в поровом пространстве оказывает такое же влияние на свойства осадка, как и 40 %-го «заполняющего поры» гидрата [Priest et al., 2009]. Если гидрат образуется из небольших пузырьков газа в условиях избытка воды, то формируется «заполняющий поры» гидрат, который в зависимости от общего содержания может относиться и к «несущему», и к «цементирующему» типам (*load-bearing* и *grain-supporting*) [Priest et al., 2009]. Интересно отметить, что различные формы роста гидрата в поровом пространстве в зависимости от концентрации гидратообразователя наблюдались и для гидрата тетрагидрофурана [Xue et al., 2012]. Стехиометрический (по отношению к гидрату) раствор тетрагидрофурана в воде образовывал «цементирующий» гидрат, тогда как в растворах с избытком воды — «заполняющий поры» гидрат тетрагидрофурана.

В работе [Dai et al., 2012] предложен альтернативный подход к описанию строения гидратонасыщенных крупнозернистых пород. Авторы предполагают, что первоначально образовавшиеся в порах породы частицы гидрата имеют развитую поверхность, из-за чего не являются термодинамически стабильными. Предполагается, что в результате многократного повторения процессов растворения и образования гидратных частиц в поровом пространстве (процесс остwaldовского старения) происходит их укрупнение. В результате, в осадке формируются области (в англоязычной литературе — *patches*, заплатки) со 100 %-м заполнением гидратом порового пространства. Вокруг этих областей гидрата нет, поры заполнены водой. «Заплаточный» рост гидрата тетрагидрофурана в породе был обнаружен при прямых исследованиях методом компьютерной томографии [Kerker et al., 2009].

В работе [Wang et al., 2015] морфология образовавшихся в кварцевом песке гидратных включений исследовалась методом компьютерной микротомографии высокого разрешения. К сожалению, авторы не рассмотрели подробно методику приготовления образца, однако из приведенных данных можно предположить, что образец формировался из частично водонасыщенного песка при повышении порового давления. Хотя, согласно имеющимся представлениям, при такой методике должен образоваться «цементирующий» тип гидрата, авторами обнаружено (при 22 %-м насыщении порового пространства гидратом) формирование в поровом пространстве трехмерного каркаса из сросшихся гидратных частиц. Частицы эти образовались преимущественно на границе воды и газа, в большинстве случаев они отделены от минеральных частиц тонким (несколько сотых мм) слоем воды. Сходные результаты получены авторами работы [Kuhs et al., 2014] при микроструктурных исследованиях образования гидрата ксенона в частично насыщенной водой матрице кварца. Во всех случаях кристаллы гидрата в первую очередь появлялись на границе вода—газ. Между частицами кварца и гидрата во всех случаях оставалась прослойка воды толщиной несколько мкм, тогда как в случае частиц монтмориллонита такая прослойка отсутствовала. В работах [Kneafsey et al., 2007; Bagherzadeh et al., 2011] продемонстрирована неодно-

родность скорости образования гидрата по объему образца. Наблюдаемая в таких экспериментах гладкая кривая поглощения газа является результатом усреднения по большому числу независимых событий, локализованных в разных участках образца. В этих работах также показана увеличенная скорость капиллярного подсоса воды в частично насыщенном гидратом осадке. Это связано с уменьшением размера пор, вызванным частичным зарастанием их гидратом.

ЛАБОРАТОРНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИЗМЕРЕНИЯ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

В научной литературе описано значительное количество конструкций установок для моделирования ГСО и последующего их изучения. Промышленно выпускаемого оборудования такого типа не существует, в связи с этим каждый приступающий к лабораторному изучению ГСО научный коллектив создает свою аппаратуру. Наиболее распространены относительно простые экспериментальные установки, позволяющие проводить моделирование ГСО и измерения какого-либо из свойств полученных образцов (тепловые, электрические, акустические). На рис. 3 в качестве примера показана схема подобной установки, которая использована авторами с коллегами для моделирования ГСО и измерения их теплопроводности и электросопротивления [Дучков и др., 2006, 2009; Фадеева и др., 2014]. Как правило, основой установок такого рода является термостатируемая цилиндрическая камера (ячейка) высокого давления, в которой формируется образец горной породы или другой среды, содержащий гидраты. Торцы такого образца часто прикрываются сеткой или пластинами из пористого металла для предотвращения уноса частиц породы. При необходимости производить обжатию образца (например, при акустических измерениях) он может помещаться во вставленную в корпус камеры резиновую манжету. Обжатие осуществляется закачкой масла или газа в пространство между манжетой и корпусом камеры. Ввод измерительных датчиков, а также подача газа и жидкости (вода или солевой раствор) чаще всего осуществляется с торцов камеры. В некоторых конструкциях аппаратов образец упаковывается в манжету с твердыми торцами, и вся сборка целиком помещается в среду сжатого масла. Подача в образец флюидов и подключение датчиков в этом случае осуществляются через торцы сборки, капилляры и электрические провода проходят сквозь находящееся под давлением масло. Камеры имеют разные внутренние объемы (от 35 см³ в одной из наших установок [Дучков и др., 2015] до 400 · 10³ см³ в немецкой установке LARS [Schicks et al., 2011]) и обычно рассчитаны на давления от 10 до 50 МПа. Вспомогательное оборудование включает блоки регулирования и измерения температуры и давления в камере, подачи газа и (во многих случаях) воды или рассола, датчики расхода подаваемых в камеру флюидов, а также системы для измерения физических или механических свойств образцов. В наиболее совершенных установках такого типа имеется возможность попеременной или одновременной подачи газа и жидкости в выбранные точки образца для выполнения различных программ экспериментов, а также способ реализовать циркуляцию жидкости через образец. В последнем случае в систему включаются циркуляционные насосы и специальные автоклавы, в которых проводится насыщение прокачиваемой жидкости газом. Примеры современных аппаратов такого рода рассмотрены, например, в следующих публикациях [Spangenberg et al., 2005; Ren et al., 2010; Li et al., 2012; Seol et al., 2014].

Общей тенденцией в зарубежных коллективах является создание крупных лабораторных установок, позволяющих моделировать ГСО и изучать целый комплекс их физических свойств. В конце прошлого века в США была создана многоцелевая установка GHASTLI (Gas Hydrate and Sediment Test Laboratory Instrument) [Booth et al., 1999; Winters et al., 2000], которая позволяет измерять акустические, электрические и механические свойства образцов при формировании/диссоциации в них газовых гидратов. Многоцелевые установки для моделирования ГСО (природных и искусственных) и изучения их физических и механических свойств были также созданы в Японии [Uchida et al., 2003] и Нефтяном институте Китая [Li et al., 2011].

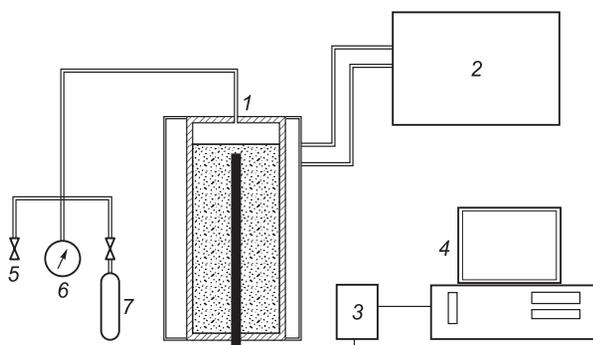


Рис. 3. Схема установки для моделирования гидратосодержащих образцов и измерения их физических свойств [Дучков и др., 2006, 2009; Фадеева и др., 2014].

1 — цилиндрическая камера высокого давления, 2 — термостат, 3 — блок измерения тепло- или электропроводности (измерительный зонд и регистрирующая система), 4 — компьютер, 5 — выпускной клапан, 6 — манометр, 7 — баллон с газом.

В Германии для моделирования ГСО и исследования их акустических, электрических и механических характеристик была построена установка FLECAS (Field Laboratory Experimental Core Analysis System) [Kulenkampff, Spangenberg, 2005; Geophysical characterization..., 2010]. В дальнейшем эта установка была развита в систему LARS (LArge Reservoir Simulator) [Schicks et al., 2011; Priegnitz et al., 2013], позволяющую моделировать ГСО, используя различные методики, в том числе и из газа, растворенного в воде. На наш взгляд, эта установка заслуживает особого внимания. В аппарате LARS используется необычно большая камера высокого давления (внутренний объем диаметром 600 и высотой 1500 мм, рабочее давление до 25 МПа). В камере размещается заключенный в неопреновый кожух образец диаметром 460 и высотой 1300 мм. Подача насыщенной газом воды производится через нижний торец образца, прикрытый пористым фильтром. Имеется возможность изменять направление прокачки. Чтобы избежать образования гидрата на входе в аппарат, насыщенная газом вода нагревается примерно на 2 °С выше равновесной температуры гидратообразования при давлении эксперимента. Верхний торец неопренового кожуха прикреплен к массивной крышке, через которую осуществляется отвод жидкости из образца, а также введены датчик температуры и нагреватель (нужен для проведения экспериментов). Важным элементом установки является система электротомографии, позволяющая определять пространственное распределение гидрата в образце. Для этого через неопреновый кожух в образец введено 375 электродов, каждый из которых имеет собственный выводящий провод из аппарата, вывод сделан через верхнюю крышку. Неопреновый кожух обжимается по образцу за счет закачки гидравлической жидкости в промежуток между цилиндром и кожухом. Это давление моделирует воздействие на образец окружающих слоев породы. Та же гидравлическая жидкость осуществляет термостатирование образца. Циркуляция насыщенной газом воды через образец осуществляется диафрагменным насосом, насыщение воды газом происходит в автоклаве. Поршневые насосы подают жидкость и газ в систему. Температура образца контролируется 14 датчиками, введенными в образец. Таким образом, в ходе эксперимента контролируются общее количество образовавшегося гидрата (по изменению концентрации соли в использованном исходном растворе), распределение гидрата по объему образца (по результатам электротомографии), а также температурное поле внутри образца.

С помощью этих и других установок к настоящему времени выполнен большой объем экспериментальных исследований, в том числе и по отработке методик моделирования искусственных ГСО, в различной степени соответствующих природным объектам. Кратко рассмотрим полученные при этом результаты.

ФОРМИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ ГИДРАТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Как показано выше, морфология растущего гидрата и тип образующегося гидратного образца критически зависят от использованных в лабораторных экспериментах методик моделирования. Лабораторные методы получения гидратов в образцах горных пород с помощью описанных установок можно разделить на следующие большие группы:

- образование гидрата из смеси льда и породы;
- образование гидрата в частично насыщенной водой породе;
- образование гидрата в результате частичного замещения воды на газ в насыщенной водой породе;
- образование гидрата из растворенного в воде газа;
- образование гидрата из водного раствора тетрагидрофурана.

Можно также отметить, что в принципе ГСО могут быть получены непосредственным смешиванием порошка гидрата с породой. Так, в работе [Li et al., 2011] описано получение гидратонасыщенного глинистого образца в результате смешивания высушенного каолина и льдогидратной смеси, которая прессовалась с усилием 10 МПа при температуре –10 °С. Маловероятно, что такой метод может привести к образованию синтетических ГСО, сходных с природными.

Рассмотрим примеры реализации перечисленных выше групп способов моделирования гидратосодержащих горных пород.

Образование гидрата из смеси льда и породы

Основным преимуществом данного метода является возможность получить ГСО с заведомо равномерным распределением гидрата по объему образца. В наиболее простой модификации известные количества льда и охлажденной породы смешиваются и загружаются в камеру, которая предварительно охлаждается до температуры менее 0 °С. Далее камера (и образец) промывается газом — гидратообразователем, и в ней устанавливается необходимое для проведения эксперимента давление этого газа. В работах [Дучков и др., 2006, 2009] использовались смеси с содержанием льда менее 5 мас. %, образование гидрата здесь происходило в три этапа. На первом этапе смесь кварцевого песка и льда выдержи-

валась для образования гидрата в течение 4—5 ч при температуре около $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении метана 4—6 МПа. Далее давление сбрасывалось до незначительно превышающего равновесное при температуре $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, и образец прогревался до этой температуры для плавления непрореагировавшего льда. После этого устанавливалось исходное давление метана, и образец выдерживался в этих условиях 10—15 ч для завершения образования гидрата. В модификации данного метода сброс давления на второй стадии не применялся, вместо этого проводилось нагревание образца от -5 до $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью 1—2 град/ч.

Схожая методика приготовления образца использовалась в работах [Чувиллин, Буханов, 2013, 2014]. Эти авторы в камеру изначально загружали смесь породы и жидкой воды, содержание которой достигало 23 мас. %. Далее смесь замораживалась, и проводилась наработка гидрата. Для интенсификации образования гидрата использовалось многократное замораживание—оттаивание образца. Равномерность распределения гидрата по объему образца была подтверждена после извлечения образца из экспериментального аппарата. В разных опытах в гидратную форму переходило от 20 до 70 % воды.

Несколько иная процедура приготовления образцов использована в работе [Priest et al., 2005]. Здесь образец песка со средним размером частиц 0.1 мм тщательно смешивался с известным количеством измельченного льда с размером частиц 0.18—0.25 мм. Далее лед плавился, полученный влажный песок утрамбовывался в держатель образца (диаметр 70, длина 140 мм). На образец накладывалось поддерживающее давление около 0.25 МПа и температура опускалась до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Авторы указывают, что повторное замораживание образца приводило к небольшому увеличению его объема. После этого в образце медленно (в течение 1.5 ч) повышалось газовое давление до 15 МПа, при этом поддерживающее давление сохранялось на том же уровне. Для образования гидрата температура образца повышалась до $+8\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью 4 град/ч, после чего образец выдерживался при этой температуре в течение 15 ч. Полученные ГСО содержали небольшое количество непрореагировавшей воды, замерзание которой изменяло измеряемую скорость звука всего на 0.6 %. Авторы исследовали образцы со степенью заполнения порового пространства гидратом до 36 %. Было показано, что полученный таким образом гидрат является «цементирующим», связывающим минеральные частицы.

В работе [Miyazaki et al., 2011] гидрат образовывался из тающего льда. Образцы песка (50 мм диаметром и 100 мм длиной, средние размеры частиц 0.13—0.23 мм) смешивались с жидкой водой и подвергались гравитационному уплотнению, лишняя вода удалялась. Далее часть поровой воды контролируемо отсасывалась насосом до получения образца с заданным содержанием воды. Такой образец замораживался и промывался метаном. Затем в нем устанавливалось заданное рабочее давление, повышалась температура до $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$, и начинался процесс гидратообразования. После его завершения газобразный метан из образца вытеснялся насыщенной метаном водой, полный объем которой был примерно вдвое больше объема образца.

Образование гидрата в частично насыщенной водой породе

При использовании данного метода гидрат образуется в условиях избытка (по отношению к необходимому для образования гидрата) газа. Смесь породы с известным количеством жидкой воды загружается в аппарат, который промывается газом. После этого устанавливается рабочее давление газа и производится наработка гидрата. Исторически данный метод был, по всей вероятности, первым, использованным для получения ГСО в нашей стране [Макогон, 1974; Гройсман, 1985; Якушев, 1990, 2009]. В работах [Гройсман, 1985; Якушев, 1990, 2009] указывается, что при образовании гидрата возможно перераспределение воды по объему образца. В частности, на свободных торцах образца возможно нарастание гидратных «шапок», возникающих за счет капиллярного и пленочного подсоса влаги из центральной части. Особенно этот эффект выражен при высоких степенях заполнения водой порового пространства.

Образец гидратонасыщенной породы с равномерным распределением гидрата по объему в работе [Li et al., 2012] был получен следующим образом. Образец песка с размером частиц 0.2—0.3 мм тщательно смешивался с рассчитанным количеством имитирующей морскую воду рассола при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. В различных экспериментах заполнение порового пространства рассолом составляло 12—50 %. Образец загружался в камеру высокого давления (диаметр 130 мм, высота 150 мм) и вакуумировался, после чего в камере создавалось давление метана 7—8 МПа. Авторы наблюдали быстрое образование гидрата в камере, исключаяющее, по их мнению, перераспределение рассола в образце. Проведение аналогичного процесса в камере с прозрачными стенками действительно не продемонстрировало заметного перераспределения воды в образце. Было достигнуто превращение в гидрат 82 % воды для образца с 12 % заполнения рассолом порового пространства и 64—67 % воды для других образцов.

Аналогичный метод использовался для получения ГСО в работе [Lee et al., 2011]. Цилиндрический образец диаметром 70 и длиной 140 мм формировали из песка с размером частиц 0.25—0.50 мм, пористость образца составляла примерно 38 %. Сообщалось, что для приготовления образца с 20 %-м заполнением гидратом порового пространства потребовалось 5 дней, а для образца с 43 %-м заполнени-

ем — 14 дней. Полнота образования гидрата здесь отслеживалась по стабилизации получаемой при измерениях акустической картины.

В работе [Чувилин, Гурьева, 2009] продемонстрировано, что образование гидрата углекислого газа интенсифицируется не только при плавлении, но и при замерзании льда. Показано также, что наличие в образце глинистых частиц снижает долю превращающейся в гидрат воды.

При циклическом образовании-разложении гидрата в песке с частично заполненными водой порами авторы работы [Kneafsey, Nakagawa, 2011] наблюдали значительное перераспределение воды (и, соответственно, гидрата) в осадке, что, однако, не приводило к заметным изменениям скорости звука в образце. Более детальные исследования на полученных рассматриваемым методом образцах [Waite et al., 2008] продемонстрировали значительное влияние на его свойства одноразового сброса давления в образце до 0.1 МПа. В случае не насыщенных водой образцов выделяющаяся при разложении гидрата вода имела тенденцию скапливаться в его центральной части. Таким образом, измеренные на разных фрагментах образца свойства могли значительно различаться. В насыщенных водой образцах ситуация еще более усложнялась возникающими при диссоциации гидрата газовыми пузырями и соответствующими изменениями напряженного состояния образцов. Изменения в свойствах в этом случае зависели от исходной литологии образцов.

С целью получить образец породы с «цементирующим» гидратом и 100 %-м заполнением пор водой авторы работы [Yoneda et al., 2013] использовали следующий метод. Песок со средним размером частиц 0.16 мм смешивался с заданным (исходя из требуемого насыщения гидратом) количеством воды, загружался в резиновую мембрану и охлаждался до температуры ~ 1 °С. Далее образец обжимался давлением 0.2 МПа, а внутри образца давление поднималось до 5 МПа (ограничивающее давление параллельно поднималось до 5.2 МПа). Повышение давления газом производилось медленно, чтобы не вызвать перераспределения воды внутри образца. Образование гидрата происходило в течение трех дней, оно отслеживалось по поглощению газа. В результате получали образец, содержащий в порах гидрат и свободный газ. В дальнейшем через подводящую трубку подавалась вода под тем же давлением, что и газ, после чего в течение двух суток происходила реакция оставшегося в образце газа с подаваемой водой. Перед началом измерения водой же устанавливалось заданное давление. По мнению авторов, таким образом удавалось получить образец без свободного газа. Аналогичный метод использовался ранее в работе [Yokoama et al., 2011], однако тогда гидрат получали из дистиллированной воды, а поровое пространство образца после наработки гидрата заполняли рассолом. Количество гидрата в образце определяли после окончания эксперимента по объему газа, выделившегося при разложении гидрата.

Образование гидрата в результате частичного замещения воды на газ в водонасыщенной породе

Основной особенностью данного метода является избыточное (по отношению к необходимому для полного связывания имеющегося газа в гидрат) количество подаваемой в образец воды. По технике исполнения он имеет несколько модификаций, рассмотренных ниже. В работе [Priest et al., 2009] данный метод был использован для получения образца, не содержащего свободный газ. В установке песчаные образцы диаметром 70 и длиной 140 мм заключались в резиновую мембрану, к торцам которой присоединялись крышки с подводящими трубками и датчиками для акустических измерений, вся сборка помещалась в заполненную маслом камеру высокого давления. Конструкция установки позволяла независимо изменять поддерживающее образец давление вокруг мембраны (до 25 МПа) и поровое давление газа и/или жидкости. Для приготовления образцов использовался кварцевый песок с размером зерен 0.09—0.15 мм и начальной пористостью около 40 %. Установка позволяла измерять количество подаваемых в образец газа и воды. Подача воды в образец осуществлялась через пористый фильтр, обеспечивающий ее равномерное распределение по объему образца. Использовалась следующая процедура приготовления образца. При комнатной температуре в мембране уплотнялся слой песка и монтировалась верхняя крышка. Далее воздух из образца откачивался, и постепенно проводилось поднятие давления метана внутри образца и поддерживающего давления снаружи мембраны. Давление снаружи мембраны поддерживалось на 0.25 МПа выше, нежели внутри образца. Это обеспечивало прижим измерительных датчиков к поверхности образца, а также механическую поддержку мембраны. Давление метана устанавливалось на заранее рассчитанном уровне (2—7 МПа), который обеспечивал получение необходимого количества гидрата в образце. Далее с верхнего и нижнего торцов в образец закачивалась очищенная от газа вода до установления заранее заданного рабочего давления в образце (около 15 МПа). Можно предположить, что закачиваемая в образец вода просачивалась в поровое пространство использованного в эксперименте песка, что позволило до начала гидратообразования получить образец с относительно равномерно распределенными по объему водой и газовыми включениями. Давление снаружи мембраны опять же поддерживалось на 0.25 МПа выше, нежели внутри образца. После этого

температура образца понижалась до 5 °С, и начиналось образование гидрата. Давление внутри мембраны поддерживали закачкой дополнительной воды. Протекание процесса контролировали по изменению акустических свойств образца. Весь процесс занимал до семи дней. По мнению авторов, использовавшаяся процедура приготовления образцов обеспечивала достаточно равномерное распределение воды и гидрата по объему образца. Это подтверждается сделанными после опыта измерениями влажности образцов с разложившимся гидратом. Образец делился по вертикали на 5—7 частей, для каждой из которых измерялась влажность. Практически во всех фрагментах образцов она находилась в пределах 10—16 мас. %, при этом различие для данного образца не превышало 3—4 мас. %. Полученные авторами результаты показывают, что использование рассмотренной методики позволило получить образец с «заполняющим поры» гидратом. В частности, в полученных образцах гидрат практически не оказывал влияния на их акустические свойства до содержания 20 %. Имеются данные, что метод непригоден для приготовления образцов с заполнением порового пространства гидратом более 40 %, так как большое количество изначально закачанного в образец газа не способно полностью превратиться в гидрат.

В работе [Su et al., 2012] моделирование гидратонасыщенной породы проводилось в аппарате большого объема с образцом, представляющим собой песчаный цилиндр диаметром 50 и высотой 100 см. Внутри образца размещалось большое количество датчиков (акустических, электропроводности, температуры), которые позволяли следить за процессом образования гидрата и определять его распределение по объему образца. Боковые стенки аппарата изолировались от образца резиновой мембраной, способной обжимать образец и создавать поддерживающий эффект. Подача и отвод флюидов осуществлялась через расположенные на торцах пластины из пористого металла либо сопла. Предусмотрена возможность циркуляции через аппарат как газонасыщенной жидкости, так и газа. В начале эксперимента аппарат загружался охлажденной смесью песка и имитирующей морскую воду рассола. Количество рассола подбиралось таким образом, чтобы целиком заполнить поры песчаной матрицы. Далее проводилось всестороннее обжатие образца с усилием около 0.5 МПа, после чего аппарат закрывался и вакуумировался. Для уменьшения потерь воды образец при этом частично замораживался. После этого в него через расположенное в центре нижнего торца сопло подавался метан. После достижения давления в аппарате 7 МПа была начата циркуляция газа через образец при температуре +2 °С. Вызванное образованием гидрата падение давления компенсировалось за счет подачи свежего метана. Количество поглощенного образцом газа измерялось по разности показаний датчиков потока, установленных на входе и выходе аппарата. Циркуляция газа продолжалась в течение 25 сут, причем на протяжении последних двух суток поглощение газа практически не происходило. В результате был получен образец со средним заполнением пор гидратом около 38 % и крайне неоднородным распределением гидрата по объему. Наиболее высокое насыщение образца гидратом при этом наблюдалось в центральной (по высоте) части аппарата, в верхней части насыщенность гидратом была низкой. В ходе эксперимента из образца было выдавлено около 2.16 л рассола, т. е. доля свободного газа в образце составляла около 1 % от общего объема образца. Авторы делают вывод, что распределение гидрата в основном определяется действующими в образце потоками газа и рассола, причем наибольшее насыщение пор гидратом наблюдается в зонах с медленным и установившимся течением.

Своеобразная модификация данного метода использована в работе [Ren et al., 2010]. Образец гидратонасыщенной породы получали в цилиндрической камере диаметром 120 и длиной 400 мм. Камера могла вращаться вокруг оси, проходящей через центр цилиндра и параллельной его торцам. Сухой образец песка с размером частиц 0.4—0.8 мм упаковывался в камеру, вакуумировался и заполнялся рассолом (3.5 мас. % NaCl) под давлением 16 МПа. В полученный образец вдавливался через верхний фланец метан, давление поддерживалось равным 16 МПа за счет сброса части воды. Количество сброшенной воды измерялось. По известному объему и давлению газа в образце рассчитывалось общее количество гидратообразователя в экспериментальном аппарате. Для достижения равномерного распределения газа в образце его положение неоднократно изменялось поворотом камеры вокруг оси. Далее образец охлаждался до 5 °С. Давление начинало падать благодаря образованию гидрата. После окончания быстрого падения давления в аппарат вновь закачивалась вода до давления 16 МПа. Такая процедура повторялась несколько раз до момента, когда после очередной закачки воды давление не изменялось. Предполагалось, что при этом весь газ превратился в гидрат. Таким образом удавалось получить гидратонасыщенные образцы с 70 %-й степенью заполнения гидратом порового пространства. Из приведенных авторами результатов можно предположить, что гидрат частично цементировал частицы песка.

Образование гидрата из растворенного в воде газа

Ранее отмечалось, что именно этот механизм реализуется в природных условиях. Данный метод относится к наиболее сложным и затратным как по необходимому оборудованию, так и по технике эксперимента. В то же время аппараты, позволяющие реализовать этот метод получения гидратонасыщен-

ных образцов (например, FLEGAS [Spangenberg et al., 2005], LARS [Schicks et al., 2011; Priegnitz et al., 2013]), могут использоваться и для получения гидратонасыщенных образцов с помощью всех других известных методов. Таким образом, они являются универсальным инструментом для исследований в этой области. При использовании данного метода проводится длительная прокачка воды, насыщенной газом-гидратообразователем, через камеру высокого давления, заполненную водонасыщенной породой. Температура внутри камеры и давление прокачиваемого раствора выбираются таким образом, чтобы обеспечить образование гидрата внутри. Свободный газ в образце отсутствует. Камера снабжена датчиками для акустических и электрических измерений. Гидрат медленно нарастает в поровом пространстве, образуя в образце включения гидрата «заполняющего поры» и «несущего» типов (в первом случае гидрат располагается в поровом пространстве, во втором — частично касается минеральных частиц). Скорость образования гидрата лимитируется растворимостью гидратообразующих газов в воде.

Первые эксперименты по получению образцов гидратонасыщенной породы данным методом на установке FLEGAS описаны в работе [Spangenberg et al., 2005]. Эксперимент проводился при температуре внутри камеры 13 °С и давлении 17.4 МПа, продолжался он 55 дней. Достигнутое насыщение порового пространства гидратом составляло 95 %, в результате чего образец стал практически непроницаем для жидкости. Отмечалось, что в ходе эксперимента трубки, подводящие насыщенную газом воду, неоднократно забивались гидратом.

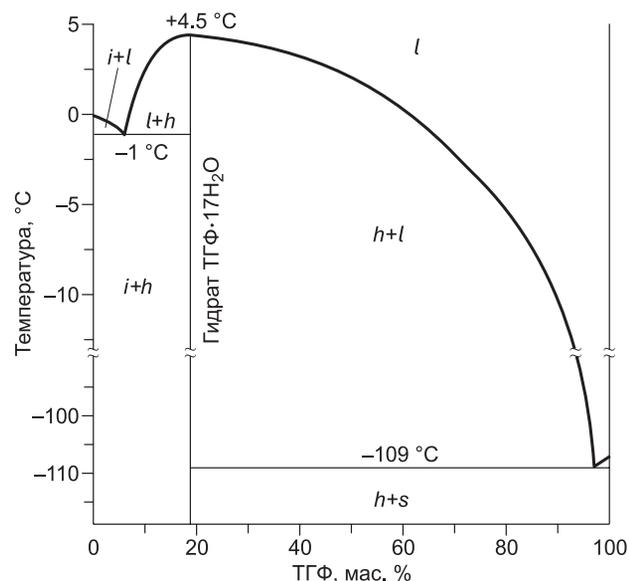
В дальнейшем исследования были продолжены на установке LARS [Schicks et al., 2011; Priegnitz et al., 2013]. Проведенные на этом аппарате эксперименты выявили несколько важных особенностей образования гидрата в образцах породы [Spangenberg et al., 2015]. Прежде всего, было показано, что накопление гидрата в образце лимитируется доступностью растворенного метана, т. е. накопление гидрата происходит в зонах высокой концентрации растворенного газа. Подаваемый в камеру раствор газа в воде, проходя через породу, охлаждается до температур более низких, чем равновесная температура гидратообразования. Соответственно, вблизи входа жидкости в камеру в образце формируется зона, где гидрат образовываться не может. Нуклеация гидрата происходит независимо в нескольких точках образца внутри зоны существования гидрата, после чего гидрат прорастает в направлении температурной границы между зонами существования и отсутствия гидрата. Вторым важным наблюдением стало прямое экспериментальное наблюдение процесса старения образца. По мере насыщения порового пространства образца гидратом от 60 до 90 % наблюдалось непрерывное повышение электросопротивления (ЭС) образца. При более высоких насыщениях рост содержания гидрата резко замедлился за счет уменьшения проницаемости образца. Вместе с тем ЭС образца в этот период эксперимента стало медленно падать, что было связано авторами с протеканием процесса оствальдовского перерастания кристаллов гидрата в поровом пространстве и, соответственно, старением осадка. Учитывая, что образование гидрата в природе происходит в 10^7 — 10^8 раз медленнее, чем в экспериментальном аппарате [Rempel, Buffett, 1997], влияние этого фактора (старения) на свойства осадков и на различие в свойствах природных осадков и их лабораторных моделей может быть весьма значительным. Можно отметить, что процессы старения гидрата могут приводить и к изменению типа гидрата. Так, в работе [Ebinuma et al., 2008] наблюдалось перерастание «цементирующего» гидрата в «несущий» при прокачке газонасыщенной воды через образец.

В работе [Waite et al., 2011] для ускорения образования гидрата использовали комбинацию рассмотренного выше метода получения гидрата при избытке воды [Priest et al., 2009] с последующей прокачкой через образец газонасыщенной воды. Использовался образец кварцевого песка диаметром 5 см и общим объемом 240 см³ с размером частиц 0.09—0.12 мм. В отличие от прежней методики [Priest et al., 2009] в камеру высокого давления изначально загружался влажный (18 % от объема пор) песок, далее устанавливалось давление метана около 4.2 МПа (соответствует 20 %-му насыщению порового пространства метаном). После этого в образец медленно накачивалась вода до давления 11.7 МПа, причем примерно 30 % необходимой воды накачивалось снизу образца, остальное — сверху. По мнению авторов, такая процедура обеспечивала наиболее равномерное распределение газовых пузырей по объему образца. Для образования гидрата образец охлаждался до 4 °С и выдерживался при этих условиях 5 сут. Давление поддерживалось дополнительной закачкой воды. После этого включалась циркуляция воды через образец, которая проводилась при температуре 9—11 °С. При блокировании прокачки температура образца поднималась несколько выше. Авторы отмечают, что условия в камере высокого давления должны быть подобраны таким образом, чтобы избежать выделения газовых пузырей из воды на всех стадиях процесса. В противном случае возможно блокирование аппаратуры образующимся гидратом. Согласно приведенным данным, авторам удалось получить гидрат «несущего» типа. Отмечено, что скорость наработки гидрата повышается с увеличением перенасыщения системы и увеличением скорости прокачки воды. Однако достижение высоких степеней заполнения гидратом порового пространства может потребовать медленного образования гидрата.

Образование гидрата из водного раствора тетрагидрофурана

В природе гидрат тетрагидрофурана не существует. Тем не менее благодаря возможности получить его при замерзании гомогенного водного раствора и близости физических свойств к свойствам гидратов углеводородных газов гидрат тетрагидрофурана широко используется при лабораторном моделировании ГСО. Тетрагидрофуран (C_4H_8O , ТГФ) представляет собой неограниченно смешивающуюся с водой жидкость со специфическим запахом. Температура плавления ТГФ равна $-109\text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения $66\text{ }^\circ\text{C}$ [Химический..., 1983]. С химической точки зрения молекула ТГФ представляет собой насыщенный пятичленный гетероцикл с кислородным атомом. При охлаждении водных растворов ТГФ любого состава образуется газовый гидрат с постоянным составом $\text{TГФ}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (19.1 мас. % ТГФ, рис. 4). При охлаждении раствора с этим составом он полностью переходит в гидрат. Температура плавления такого гидрата равна $4.5\text{ }^\circ\text{C}$, однако в присутствии растворенных газов гидрат ТГФ может плавиться при более высоких температурах [Истомин, Якушев, 1992; Lee et al., 2007]. Так, даже растворенный воздух может привести к повышению температуры плавления до $5.0\text{--}5.5\text{ }^\circ\text{C}$. Следует отметить, что из-за высокой летучести ТГФ в экспериментах часто используют растворы с небольшим его избытком. При охлаждении растворов с большим содержанием ТГФ образуется тот же гидрат в равновесии с концентрированным раствором ТГФ в воде. Жидкая фаза в этом случае не исчезает до температуры кристаллизации ТГФ. Охлаждение растворов ТГФ с концентрацией $4.0\text{--}19.1$ мас. % первоначально приводит к образованию гидрата $\text{TГФ}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ в равновесии с разбавленным раствором ТГФ в воде. Температура плавления гидрата в такой системе изменяется от $4.5\text{ }^\circ\text{C}$ для состава с 19.1 мас. % ТГФ до $-1\text{ }^\circ\text{C}$ для состава с 4.0 мас. % ТГФ. Относительные количества образовавшегося гидрата и жидкой фазы для разных температур и составов раствора ТГФ легко рассчитать по его фазовой диаграмме (см. рис. 4). Наконец, при охлаждении растворов ТГФ с меньшим 4 мас. % содержанием ТГФ ниже $-1\text{ }^\circ\text{C}$ образуется смесь льда и гидрата $\text{TГФ}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Структурный тип гидрата $\text{TГФ}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (кубическая структура II) отличается от гидрата чистого метана (кубическая структура I). Вместе с тем гидраты кубической структуры II распространены в природе, как правило, это смешанные гидраты метана и тяжелых углеводородов. Большинство физических свойств гидратов кубических структур I и II отличаются очень мало и близки к таковым для льда [Истомин, Якушев, 1992; Lee et al., 2007; Gabitto, Tsouris, 2010]. Заметные различия имеются в сжимаемостях, коэффициентах теплового расширения и подвижностях молекул воды в гидратном каркасе, все эти свойства весьма чувствительны к типу гостевой молекулы [Sloan, Koh, 2008; Gabitto, Tsouris, 2010].

Растворы тетрагидрофурана с различной концентрацией широко используются для моделирования гидратонасыщенных пород для последующего изучения их физических свойств. Смешивая раствор с породой и охлаждая полученную смесь, можно получить образцы с заранее заданным содержанием гидрата и разбавленным водным раствором ТГФ в качестве жидкой фазы. Доскональный анализ, выполненный авторами работы [Lee et al., 2007], показывает, что различная химическая природа метана и ТГФ не приводит к появлению принципиально различных свойств у соответствующих гидратов и не изменяет принципиально взаимодействия гидрата с породой. В целом содержащие гидрат ТГФ породы являются хорошей моделью природных гидратонасыщенных образцов и искусственно полученных образцов с гидратами разного состава. Несомненное преимущество использования гидрата ТГФ состоит



в возможности проводить исследования при атмосферном давлении в хорошо освоенном диапазоне температур, что намного упрощает и удешевляет исследования. Отметим, что ТГФ фактически является единственным гидратообразователем с подобной суммой свойств. Другие гидратообразователи, способные образовывать гидрат из гомогенного водного раствора при атмосферном давлении, либо крайне опасны (окись этилена), либо дороги (некоторые родственные ТГФ соединения). К недостаткам гидрата ТГФ можно отнести

Рис. 4. Фазовая диаграмма системы тетрагидрофуран—вода [Lee et al., 2007].

Указаны температуры, соответствующие конгруэнтному плавлению гидрата ТГФ ($4.5\text{ }^\circ\text{C}$), плавлению богатых водой ($-1\text{ }^\circ\text{C}$) и ТГФ ($-109\text{ }^\circ\text{C}$) эвтектик. *l* — раствор ТГФ в воде, *s* — твердый ТГФ. Остальные усл. обозн. см. на рис. 1.

невозможность его использования для моделирования процессов разложения гидрата в породе (отсутствует выделяющийся газ, который существенно изменяет все свойства пород), наличие в равновесной с гидратом ТГФ водной фазе образца некоторого количества растворенного ТГФ (в принципе, это может изменять свойства, например, глинистых пород) и ограниченность температурного диапазона, в котором могут проводиться эксперименты (только ниже 4.5 °С). Не вполне ясен вопрос о характере взаимодействия вмещающих гидрат частиц с породой. Имеются данные, что замораживание насыщенного водным раствором ТГФ породы приводит к образованию «цементирующего» гидрата при стехиометрическом составе раствора ТГФ (19.1 мас. %) и «заполняющего пространство» при меньшем содержании ТГФ. Данные [Yun et al., 2005, 2006] свидетельствуют об образовании «заполняющего поры» гидрата. Детальное обсуждение возможности использования ТГФ для моделирования ГСО в лабораторных условиях [Lee et al., 2007] подтвердило, что влияние различий между ТГФ и метаном в качестве гидратообразователя минимально по сравнению с влиянием других факторов, возникающих при проведении лабораторного эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор опубликованной литературы свидетельствует, что в последние 10—15 лет достигнут значительный прогресс в понимании тонких особенностей строения природных и синтетических гидратосодержащих образцов горных пород, разработке методов их получения и понимании взаимозависимости между методами получения образца и его свойствами. В литературе представлены результаты десятков экспериментов по получению образцов, содержащих гидраты метана и тетрагидрофурана, а также изучению их физических и механических свойств. В этих экспериментах, как правило, используются уникальные многоцелевые установки собственной разработки, причем наиболее сложные и совершенные из них принадлежат крупнейшим национальным исследовательским центрам (например, Геологической службе США). В связи с разнообразием конструкций установок к настоящему времени не выработаны унифицированные методики приготовления ГСО, хотя, безусловно, сформированы общие проверенные подходы к решению этой проблемы. Фактически, каждая исследовательская группа обладает собственным «know-how» в области получения ГСО, который в большей или меньшей мере отражен в публикуемых этими группами работах. Как уже упоминалось, результаты изучения физических свойств синтетических и природных ГСО в лабораторных условиях неоднократно рассматривались в обзорах [Waite et al., 2009; Gabito, Tzouris, 2010; Geophysical characterization..., 2010]. Вместе с тем обзорные и аналитические работы, посвященные методикам получения ГСО, нам неизвестны. Данная работа закрывает этот пробел. Авторы надеются, что выполненный обзор литературы будет полезен исследователям, работающим с гидратонасыщенными породами, при выборе методик их моделирования и при конструировании экспериментальной аппаратуры.

Авторы благодарят В.С. Якушева за ознакомление с работой и высказывание ряда замечаний, учет которых привел к её улучшению.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 14-17-00511) в ИНГГ СО РАН и ИНХ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

Аксельрод С.М. Разведка и опытная эксплуатация месторождений газогидратов (по материалам зарубежной литературы) // Каротажник, 2009, № 8, с. 93—123.

Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. СПб., ВНИИОкеангеология, 1994, 199 с.

Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск, Наука, 1985, 94 с.

Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Казанцев С.А., Пермяков М.Е., Огиенко А.Г. Экспериментальное моделирование и измерение теплопроводности пород, содержащих гидраты метана // ДАН, 2006, т. 408, № 5, с. 656—659.

Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Казанцев С.А., Пермяков М.Е., Огиенко А.Г. Измерение теплопроводности синтетических образцов донных осадков, содержащих гидраты метана // Физика Земли, 2009, № 8, с. 42—50.

Дучков А.Д., Голиков Н.А., Дучков А.А., Манаков А.Ю., Пермяков М.Е., Дробчик А.Н. Аппаратура для изучения акустических свойств гидратосодержащих пород в лабораторных условиях // Сейсмические приборы, 2015, т. 51, № 2, с. 44—55.

Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М., Недра, 1992, 236 с.

Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М., ООО «ИРЦ Газпром», 2004, 506 с.

- Кузнецов Ф.А., Дядин Ю.А., Родионова Т.В.** Газовые гидраты — неисчерпаемый источник углеводородного сырья // *Российский химический журнал*, 1997, т. XLI, № 6, с. 28—34.
- Кузнецов Ф.А., Истомина В.А., Родионова Т.В.** Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // *Российский химический журнал*, 2003, т. XLVII, № 3, с. 5—18.
- Макогон Ю.Ф.** Гидраты природных газов. М., Недра, 1974, 208 с.
- Сафронов А.Ф., Шиц Е.Ю., Григорьев М.Н., Семенов М.Е.** К проблеме образования газогидратных залежей на шельфе арктических морей Сибири // *Геология и геофизика*, 2010, т. 51 (1), с. 106—112.
- Соловьев В.А.** Глобальная оценка количества газа в субмаринных скоплениях газовых гидратов // *Геология и геофизика*, 2002, т. 43 (7), с. 648—661.
- Соловьев В.А.** Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // *Российский химический журнал*, 2003, т. XLVII, № 3, с. 59—69.
- Фадеева И.И., Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Дучков А.А., Пермяков М.Е., Голиков Н.А., Дробчик А.Н., Манченко Н.А.** Лабораторные исследования физических свойств образцов, содержащих газовые гидраты // *Петрофизическое моделирование осадочных пород: III Балтийская школа-семинар* (г. Петергоф, 15—19 сентября 2014 г.). Петергоф, 2014, http://petromodel.ifz.ru/archive/materialy-za-2014-god/18_1_03_Fadeyeva.pdf.
- Химический** энциклопедический словарь. М., Советская энциклопедия, 1983, 791 с.
- Хлыстов О.М., Нишио Ш., Манаков А.Ю., Сугияма Х., Хабуев А.В., Белоусов О.В., Грачев М.А.** Опыт картирования кровли приповерхностных газовых гидратов озера Байкал и извлечение газа из них // *Геология и геофизика*, 2014, т. 55 (9), с. 1415—1425.
- Чувилин Е.М., Гурьева О.М.** Экспериментальное изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // *Криосфера Земли*, 2009, т. XIII, № 3, с. 70—79.
- Чувилин Е.М., Буханов Б.А.** Экспериментальное изучение теплопроводности мерзлых гидрато-содержащих грунтов при атмосферном давлении // *Криосфера Земли*, 2013, т. XVII, № 1, с. 69—79.
- Чувилин Е.М., Буханов Б.А.** Изменение теплопроводности газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании-оттаивании. Ч. 1. Методика исследований // *Криосфера Земли*, 2014, т. XVIII, № 1, с. 70—76.
- Якушев В.С.** Особенности массообмена в дисперсных породах при гидратообразовании // *Природные и техногенные газовые гидраты / Под ред. А.И. Гриценко, В.А. Истомина. М., ВНИИГАЗ*, 1990, с. 174—187.
- Якушев В.С.** Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. М., ГАЗПРОМ-ВНИИГАЗ, 2009, 192 с.
- Bagherzadeh S.A., Moudrakovski I.L., Ripmeester J.A., Englezos P.** Magnetic resonance imaging of gas hydrate formation in a bed of silica sand particles // *Energy Fuels*, 2011, v. 25, p. 3083—3092.
- Bahk J.-J., Kim D.-H., Chun J.-H., Son B.K., Kim J.-H., Ryu B.-J., Torres M., Schultheiss P., Collett T., Riedel M., Lee S.R.** Gas hydrate occurrences and their relation to hosting sediment properties: results from UBGH2, East Sea // *Proceedings of the 7th International conference on gas hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17—21, 2011, p. 1—8.
- Booth J.S., Winters W.J., Dillon W.P.** Apparatus investigates geological aspects of gas hydrates // *Oil Gas J.*, 1999, v. 97, p. 63—70.
- Choi J.H., Seol Y., Boswell R., Juanes R.** X-ray computed-tomography imaging of gas migration in water-saturated sediments: From capillary invasion to conduit opening // *Geophys. Res. Lett.*, 2011, v. 38, p. L17310.
- Cook A.E., Goldberg D., Kleinberg R.L.** Fracture-controlled gas hydrate systems in the northern Gulf of Mexico // *Mar. Pet. Geol.*, 2008, v. 25, p. 932—941.
- Dai S., Santamarina J.C., Waite W.F., Kneafsey T.J.** Hydrate morphology: Physical properties of sands with patchy hydrate saturation // *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 2012, v. 117, p. B11205.
- Dallimore S.R., Collett T.S.** Summary and implications of the Malik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program / Scientific results from the Malik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program, Mackenzie Delta, Northwest Territories. Canada, Geol. Surv. Can. Bull. (CD-ROM), 2005, № 585, p. 1—36.
- Dallimore S.R., Wright J.F., Nixon F.M., Kurihara M., Yamamoto K., Fujii T., Fujii K., Numasawa M., Yasuda M., Imasato Y.** Geologic and porous media factors affecting the 2007 production response characteristics of the JOGMEC/NRCan/Aurora Mallik gas hydrate production research well // *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver, Canada, 2008*, p. 1—10.

- Dvorkin J., Nur A.** Elasticity of high-porosity sandstones: theory for two North Sea datasets // *Geophysics*, 1996, v. 61, p. 1363—1370.
- Ebinuma T., Suzuki K., Nagao J., Oyama H., Narita H.** Ultrasonic wave velocities associated with formation and dissociation of methane hydrate in artificial sandy sediment (OTC 19260) // *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, USA, 2008, p. 1—8.
- Gabbito J.F., Tsouris C.** Physical properties of gas hydrates: A review // *J. Thermodyn*, 2010, Article ID 271291, DOI: 10.1155/2010/271291.
- Gardner J.V., Malik M., Walker S.** Plume 1400 meters high discovered at the seafloor off the Northern California margin // *Eos, Trans. Am. Geophys. Union*, 2009, v. 90, № 32, p. 274—275.
- Geophysical characterization of gas hydrates** / Eds. M. Riedel, E.C. Willoughby, S. Chopra. SEG Geophysical Developments Series, № 14. Tulsa, Society of Exploration Geophysicists. 2010, 390 p.
- Helgerud M., Dvorkin J., Nur A., Sakai A., Collett T.** Elastic wave velocity in marine sediments with gas hydrates: effective medium cooling // *Geophys. Res. Lett.*, 1999, v. 26, p. 2021—2024.
- Holland M., Schultheiss P., Roberts J., Druce M.** Observed gas hydrate morphologies in marine sediments // *Proceedings of the 6th International conference on gas hydrates (ICGH 2008)*, Vancouver, British Columbia, Canada, July 6—10, 2008, p. 1—7.
- Hyndman R.D., Davis E.E.** A mechanism for the formation of methane hydrate and sea-floor bottom-simulating reflectors by vertical fluid expulsion // *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 1992, v. 97, № B5, p. 7025—7041.
- Jain A.K.** Preferential mode of gas invasion in sediments: grain-scale model of coupled multiphase fluid flow and sediment mechanics. Master Thesis. Cambridge, MA, MIT Department of Civil and Environmental Engineering, 2009, 79 p.
- Jain A.K., Juanes R.** Preferential mode of gas invasion in sediments grain-scale mechanistic model of coupled multiphase fluid flow and sediment mechanics // *J. Geophys. Res.*, 2009, v. 114, p. B08101.
- Kerkar P., Jones K.W., Kleinberg R., Lindquis, W.B., Tomov S., Feng H., Mahajan D.** Direct observations of three dimensional growth of hydrates hosted in porous media // *Appl. Phys. Lett.*, 2009, v. 95, p. 024102.
- Klapp S.A., Enzmann F., Walz P., Huthwelker T., Tuckermann J., Schwarz J.-O., Pape T., Peltzer E.T., Hester K.C., Zhang X., Mokso R., Wangner D., Marone F., Kersten M., Bohrmann G., Kuhs W.F., Stampanoni M., Brewer P.G.** Fluid flow in natural gas hydrates revealed by X-ray tomographic microscopy // *Proceedings of the 7th International conference on gas hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17—21, 2011, p. 1—13.
- Kleinberg R.L., Flaum C., Griffin D.D., Brewer P.G., Malby G.E., Peltzer E.T., Yesinowski J.P.** Deep sea NMR: Methane hydrate growth habit in porous media and its relationship to hydraulic permeability, deposit accumulation, and submarine slope stability // *J. Geophys. Res.*, 2003, v. 108, № B10, 2508.
- Kneafsey T.J., Nakagawa S.** Repeated methane hydrate formation and dissociation in a partially water saturated sand: impact on hydrate heterogeneity and sonic-frequency seismic properties // *Proceedings of the 7th International conference on gas hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17—21, 2011, p. 1—9.
- Kneafsey T.J., Tomutsa L., Moridis G.J., Seol Y., Freifeld B.M., Taylor C.E., Gupta A.** Methane hydrate formation and dissociation in a core-scale partially saturated sand sample // *J. Petrol. Sci. Eng.*, 2007, v. 56, p. 108—126.
- Kuhs W.F., Chaouachi M., Falenty A., Sell K., Schwarz J.O., Wolf M., Enzmann F., Kersten M., Habberthur D.** *In-situ* micro-structural studies of gas hydrate formation in sedimentary matrices // *Proceedings of the 8th International conference on gas hydrates (ICGH8-2014)*, Beijing, China, 28 July—1 August, 2014, p. 1—11.
- Kulenkampff J., Spangenberg E.** Physical properties of cores from the Mallik 5L-38 gas hydrate production research well under simulated in situ conditions using the Field Laboratory Experimental Core Analysis System (FLECAS) // Scientific results from the Mallik 2002 gas hydrate production research well program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada / Eds. S.R. Dallimore, T.S. Collett. Geological Survey of Canada, Bull. 585, 2005, p. 16.
- Kvenvolden K.A., Barnard L.A.** Gas hydrates of the Blake Outer Ridge, Site 533, Deep Sea Drilling Project Leg 76 // *Initial reports of the Deep Sea Drilling Project*, Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, 1983, v. 76, p. 353—365.
- Lee J.Y., Yun T.S., Santamarina J.C., Ruppel C.** Observations related to tetrahydrofuran and methane hydrates for laboratory studies of hydrate-bearing sediments // *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2007, v. 8, p. Q06003.

- Lee M.W., Waite W.F.** Anomalous waveforms observed in laboratory-formed gas hydrate-bearing and ice-bearing sediments // *J. Acoust. Soc. Am.*, 2011, v. 129, № 4, p. 1707—1720.
- Li F.-G., Sun C.-Y., Li S.-L., Chen G.-J., Guo X.-Q., Yang L.-Y., Pan H., Li S., Zhang K.** Experimental studies on the evolution of electrical resistivity during methane hydrate formation in sediments // *Energy Fuels*, 2012, v. 26, p. 6210—6217.
- Li Y.H., Song Y.C., Yu F., Liu W.G., Zhao J.F.** Experimental study on mechanical properties of gas hydrate-bearing sediments using kaolin clay // *China Ocean Eng.*, 2011, v. 25, p. 113—122.
- Lu H., Kawasaki T., Ukita T., Moudrakovski I., Fujii T., Noguchi S., Shimada T., Nakamizu M., Ripmeester J., Ratcliffe C.** Particle size effect on the saturation of methane hydrate in sediments — constrained from experimental results // *Mar. Pet. Geol.*, 2011, v. 28, p. 1801—1805.
- Miyazaki K., Masui A., Sakamoto Y., Aoki K., Tenma N., Yamaguchi T.** Triaxial compressive properties of artificial methane-hydrate-bearing sediment // *J. Geophys. Res.*, 2011, v. 116, p. B06102.
- Numasawa M., Dallimore S.R., Yamamoto K., Yasuda M., Imasato Y., Mizuta T., Kurihara M., Masuda Y., Fujii T., Fujii K., Wright J.F., Nixon F.M., Cho B., Ikegami T., Sugiyama H.** Objectives and operation overview of the JOGMEC/NRCan /Aurora Mallik gas hydrate production test // *Proceedings of the 6th International conference on gas hydrates (ICGH 2008)*, Vancouver, British Columbia, Canada, July 6—10, 2008, p. 1—10.
- Priegnitz M., Thaler J., Spangenberg E., Rücker C., Schicks J.M.** A cylindrical electrical resistivity tomography array for three dimensional monitoring of hydrate formation and dissociation // *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, v. 84, № 10, p. 104502.
- Priest J.A., Best A.I., Clayton C.R.I.** A laboratory investigation into the seismic velocities of methane gas hydrate-bearing sand // *J. Geophys. Res.*, 2005, v. 110, p. B04102.
- Priest J.A., Kingston E., Clayton C.R., Schultheiss P., Druce M.** The structure of hydrate bearing fine grained marine sediments // *Proceedings of the 6th International conference on gas hydrates (ICGH 2008)*, Vancouver, British Columbia, Canada, July 6—10, 2008, p. 11—18.
- Priest J.A., Rees E.V., Clayton C.R.** Influence of gas hydrate morphology on the seismic velocities of sands // *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 2009, v. 114, p. B11205.
- Rempel A.W., Buffett B.A.** Formation and accumulation of gas hydrate in porous media // *J. Geophys. Res.*, 1997, v. 102, № B5, p. 10151—10164.
- Ren S.R., Liu Y., Liu Y., Zhang W.** Acoustic velocity and electrical resistance of hydrate bearing sediments // *J. Petrol. Sci. Eng.*, 2010, v. 70, p. 52—55.
- Schicks J.M., Spangenberg E., Giese R., Steinhauer B., Klump J., Luzi M.** New approaches for the production of hydrocarbons from hydrate bearing sediments // *Energies*, 2011, v. 4, № 1, p. 151—172.
- Schoderbek D., Farrell H., Hester K., Howard J., Raterman K., Silpngarmert S., Martin K.L., Smith B., Klein P.** ConocoPhillips Gas Hydrate Production Test // *Final Technical Report*. October 1, 2008—June 30, 2013, <http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Oil-Gas/methane%20hydrates/nt0006553-final-report-hydrates.pdf>.
- Seol Y., Choi J.-H., Dai S.** Multi-property characterization chamber for geophysical-hydrological investigations of hydrate bearing sediments // *Rev. Sci. Instrum.*, 2014, v. 85, p. 084501.
- Sloan E.D., Koh C.A.** Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed. Boca Rator, London, New York, CRC Press, 2008, 761 p.
- Spangenberg E., Kulenkampff J., Naumann R., Erzinger J.** Pore space hydrate formation in a glass bead sample from methane dissolved in water // *Geophys. Res. Lett.*, 2005, v. 32, p. L24301.
- Spangenberg E., Priegnitz M., Heeschen K., Schicks J.M.** Are laboratory-formed hydrate-bearing systems analogous to those in nature? // *J. Chem. Eng. Data*, 2015, v. 60, № 2, p. 258—268.
- Su K.-H., Sun C.-Y., Dandekar A., Liu B., Sun W.-Z., Cao M.-C., Li N., Zhong X.-Y., Guo X.-Q., Ma Q.-L., Yang L.-Y., Chen G.-J.** Experimental investigation of hydrate accumulation distribution in gas seeping system using a large scale three-dimensional simulation device // *Chem. Eng. Sci.*, 2012, v. 82, p. 246—259.
- Uchida T., Takeya S., Wilson L.D., Tulk C.A., Ripmeester J.A., Nagao J., Narita H.** Measurements of physical properties of gas hydrates and in situ observations of formation and decomposition processes via Raman spectroscopy and X-ray diffraction // *Can. J. Phys.*, 2003, v. 81, № 1/2, p. 351—357.
- Waite W.F., Kneafsey T.J., Winters W.J., Mason D.H.** Physical property changes in hydrate-bearing sediment due to depressurization and subsequent repressurization // *J. Geophys. Res.*, 2008, v. 113, p. B07102.
- Waite W.F., Santamarina J.C., Cortes D.D., Dugan B., Espinoza D.N., Germaine J., Jang J., Jung J.W., Kneafsey T.J., Shin H., Soga K., Winter W.J., Yun T.-S.** Physical properties of hydrate-bearing sediments // *Rev. Geophys.*, 2009, v. 47, № RG4003, p. 1—38.

Waite W., Bratton P.M., Mason D.H. Laboratory formation of non-cementing, methane hydrate-bearing sands // Proceedings of the 7th International conference on gas hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17—21, 2011, p. 1—11.

Wang J.-Q., Zhao J.-F., Yang M.-J., Li Y.-H., Liu W.-G., Song Y.-C. Permeability of laboratory-formed porous media containing methane hydrate: Observations using X-ray computed tomography and simulations with pore network models // Fuel, 2015, v. 145, p. 170—179.

Winters W.J., Dillon W.P., Pecher I.A., Mason D.H. GHASTLI — determining physical properties of sediment containing natural and laboratory-formed gas hydrate // Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments / Ed. M.D. Max. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 2000, Chapter 24, p. 311—322.

Xue K., Zhao J., Song Y., Liu W., Lam W., Zhu Y., Liu Y., Cheng C., Liu D. Direct observation of THF hydrate formation in porous microstructure using magnetic resonance imaging // Energies, 2012, v. 5, p. 898—910.

Yamamoto K. 2013 methane hydrate offshore production test in the eastern Nankai Trough: a milestone on the path to real energy resource // Proceedings of the 8th International conference on gas hydrates (ICGH8-2014), Beijing, China, 28 July—1 August, 2014, p. 1—4.

Yokoyama T., Nakayama E., Kuwano S., Saito H. Relationships between seismic wave velocities, electrical resistivities and saturation ratio of methane hydrate using core samples in laboratory experiments // Proceedings of the 7th International conference on gas hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17—21, 2011.

Yoneda J., Hyodo M., Yoshimoto N., Nakata Y., Kato A. Development of high-pressure low-temperature plane strain testing apparatus for methane hydrate-bearing sand // Soils Found., 2013, v. 53, № 5, p. 774—783.

Yun T.S., Francisca F.M., Santamarina J.C., Ruppel C. Compressional and shear wave velocities in uncemented sediment containing gas hydrate // Geophys. Res. Lett., 2005, v. 32, p. L10609.

Yun T.S., Narsilio G.A., Santamarina J.C., Ruppel C. Instrumented pressure chamber for characterizing sediment cores recovered at in situ hydrostatic pressure // Mar. Geol., 2006, v. 229, p. 285—293.

Yun T.S., Santamarina J.C., Ruppel C. Mechanical properties of sand, silt, and clay containing tetrahydrofuran hydrate // J. Geophys. Res., 2007, v. 112, p. B04106.

*Рекомендована к печати 29 января 2016 г.
М.И. Эповым*

*Поступила в редакцию
16 сентября 2015 г.*