

УДК 532.542

## Образование и разложение газогидратных включений при миграции в воде

В.Ш. Шагапов<sup>1</sup>, Б.И. Тазетдинов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт механики Уфимского научного центра РАН, Уфа

<sup>2</sup>Бирский филиал Башкирского государственного университета, Бирск

E-mail: shagapov@rambler.ru, bulatbirsk@yandex.ru

В работе изучен процесс всплытия газогидратной частицы в жидкости. Выделены характерные глубины, на которых всплытие сопровождается образованием гидрата или происходит без изменений гидратной частицы, а также малые глубины, где всплытие сопровождается разложением гидратной частицы. Принято, что интенсивность образования гидрата лимитируется отводом тепла от межфазной поверхности окружающей жидкостью. Для этапа разложения гидрата полагаем, что его интенсивность определяется эффектами теплопроводности гидратной частицы и конвективным теплообменом с окружающей частицу водой. При этом температура поверхности гидратной частицы равна температуре фазовых переходов для давления воды. Проведен сравнительный анализ влияния эффектов теплопроводности и конвективного теплообмена с жидкостью на интенсивность разложения гидратной частицы при ее различных начальных радиусах.

**Ключевые слова:** всплытие газогидратной частицы, образование газогидратов, разложение гидратной частицы.

### Введение

Интерес к изучению процессов образования и разложения газовых гидратов связан не только с предполагаемыми огромными запасами сосредоточенного в гидратах углеводородного газа и пресной воды, но также с тем, что газогидратные системы очень часто являются основными виновниками многих аварийных ситуаций и экологических катастроф при добыче углеводородного сырья на шельфе и его транспортировке по трубопроводам. Появление газа метана на дне океана также может быть обусловлено органическим разложением или выходом газа с поверхности подводных грязевых вулканов в виде факелов, представляющих собой скопления пузырьков, простирающихся от дна до приповерхностных слоев [1, 2]. Одной из причин достаточно длительного существования газовых пузырьков в области высокого гидростатического давления является образование на их поверхности газогидратной корки. Последующее исчезновение гидратных частиц в приповерхностных слоях океана в процессе их всплытия происходит из-за их попадания в области термодинамических условий, соответствующих разложению газогидратов.

Термобарические условия, соответствующие образованию и разложению гидратов, находятся ниже и выше линии фазового равновесия системы “вода + газ + гидрат” (рис. 1). Процесс всплытия газового пузырька со дна океана можно разделить на три этапа. На первом этапе, когда пузырек находится в области высоких давлений (ниже кривой

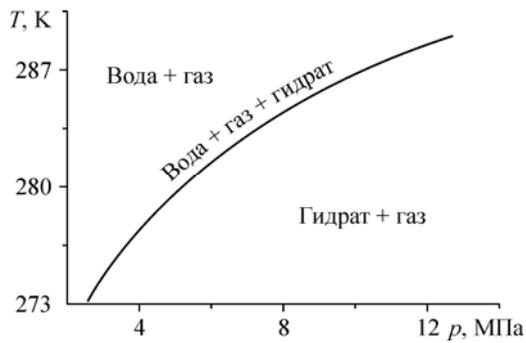


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния газогидрата.

при термобарических условиях ниже кривой фазового равновесия. На этом этапе положим, что массообменные процессы между “чистым” гидратом и окружающей водой не происходят. На третьем этапе, когда газогидратная частица попадает в приповерхностные слои водоема (выше кривой равновесия), начинается ее разложение, которое определяется эффектами теплопроводности внутри газогидратного шара и конвективным теплообменом с окружающей жидкостью.

### 1. Образование газогидратной скорлупы на поверхности газового пузырька

Рассмотрим процесс образования газогидрата на поверхности одиночного газового пузырька при его всплытии в неограниченном объеме жидкости. Для теоретического описания процесса ось координат  $z$  с началом в центре пузырька направим вертикально вверх. Жидкость будем считать несжимаемой, газ — калорически совершенным:

$$\rho_l^0 = \text{const}, \quad p = \rho_g R_g T_g,$$

здесь  $\rho_g$ ,  $T_g$  — плотность и температура газа при текущем значении давления  $p$ ,  $R_g$  — приведенная газовая постоянная с учетом коэффициента сжимаемости при высоком давлении. Здесь и в дальнейшем индексы  $l$ ,  $g$ ,  $h$  будем относить к параметрам воды, газа и гидрата.

Полагаем, что гидратная корка образуется на границе контакта газа с водой. В дальнейшем включение, состоящее из гидратной корки и газового ядра, будем называть газогидратной частицей. Гидратную корку будем считать достаточно рыхлой и поэтому ее диффузионным сопротивлением при прохождении через нее газа можно пренебречь. Тогда рост массы газогидратной частицы будет происходить только вследствие поступления воды из окружающей среды. Пусть  $j_l$  — интенсивность поглощения воды на образование гидрата, отнесенная на единицу площади сферической частицы. Уравнение для изменения массы частицы, состоящей из газового ядра и гидратной оболочки, запишем как

$$\frac{dm_{hg}}{dt} = 4\pi a_{hg}^2 j_l, \quad (1)$$

где  $m_{hg}$ ,  $a_{hg}$  — масса и внешний радиус газогидратной частицы.

Газ не уходит за пределы гидратной корки и с течением времени переходит в состав газогидрата. Поэтому закон сохранения общей массы газа в газогидратной частице запишется как

$$\frac{4}{3}\pi a_g^3 \rho_g + \frac{4}{3}\pi (a_{hg}^3 - a_g^3) \rho_h^0 G = \frac{4}{3}\pi a_{g0}^3 \rho_{g0}, \quad (2)$$

где  $a_g$  — радиус газового ядра,  $\rho_h^0$  — плотность гидрата,  $G$  — массовое содержание газа в гидрате. Здесь и в дальнейшем дополнительный нижний индекс “0” соответствует исходным значениям параметров.

Уравнение импульсов для газогидратной частицы примем в виде

$$\frac{d(w(m_{hg} + \mu_{hg}))}{dt} = f_A - f_T - f_c, \quad (3)$$

$$f_A = \frac{4}{3}\pi a_{hg}^3 \rho_l^0 g, \quad f_T = \frac{4}{3}\pi \left( (a_{hg}^3 - a_g^3) \rho_h^0 + a_g^3 \rho_g \right) g, \quad f_c = \xi \pi a_{hg}^2 \frac{\rho_l^0 w^2}{2},$$

где  $f_A, f_T, f_c$  — силы Архимеда, тяжести, гидродинамического сопротивления, для которых масса газогидратной частицы и присоединенная масса соответственно имеют вид:

$$m_{hg} = \frac{4}{3}\pi (a_{hg}^3 - a_g^3) \rho_h^0 + \frac{4}{3}\pi a_g^3 \rho_g, \quad \mu_{hg} = \frac{2}{3}\pi a_{hg}^3 \rho_l^0,$$

здесь  $w$  — скорость всплытия включения.

Для зависимости коэффициента гидродинамического сопротивления  $\xi$  от числа Рейнольдса  $Re$  используем следующее выражение [3]:

$$\xi = \frac{12}{Re} (1 + 0,0811 Re^{0,879}), \quad Re = \frac{2a_{hg} \rho_l^0 w}{\mu_l},$$

здесь  $\mu_l$  — динамическая вязкость воды.

На внешней границе газогидратного включения ( $r = a_{hg}$ ) выполняется условие баланса тепла

$$j_h l_h = q^- - q^+, \quad (4)$$

где  $j_h$  — интенсивность фазового перехода гидрата, отнесенная на единицу площади сферической частицы гидрата,  $q^-, q^+$  — интенсивности тепловых потоков от стенки газогидратной частицы в воду и в гидратную частицу,  $l_h$  — теплота образования гидрата, отнесенная на единицу его массы.

В составе газогидрата концентрация газа и воды подчиняются “стехиометрическому условию”, поэтому интенсивности потребления газа  $j_g$  и воды  $j_l$  с интенсивностью образования гидрата  $j_h$  связаны следующим образом:

$$j_g = G j_h, \quad j_l = (1 - G) j_h. \quad (5)$$

Примем, что процесс образования гидрата лимитируется отводом тепла от поверхности пузырька окружающей жидкостью, кроме того, будем полагать, что  $q^+ \ll q^-$ . Тогда интенсивность поглощения воды, определяемая из условия (4) с учетом (5), запишется как

$$j_l = (1 - G) \frac{q^-}{l_h}, \quad q^- = k(T_h - T_l), \quad k = \frac{Nu_l \lambda_l}{2a_{hg}},$$

где  $k$  — коэффициент теплообмена между частицей и окружающей водой,  $\lambda_l$  — теплопроводность воды. Число Нуссельта  $Nu_l$ , справедливое для широкого диапазона чисел Рейнольдса  $Re$  и Прандтля  $Pr$ , зададим в виде [4]:

$$Nu_l = 2 + 0,46 Re^{0,55} Pr^{0,33}, \quad 1 < Re < 7 \cdot 10^4, \quad 0,6 < Pr < 400, \quad Pr = \nu_l / \chi_l,$$

где  $\nu_l, \chi_l$  — кинематическая вязкость и коэффициент температуропроводности воды.

Будем полагать температуру всего включения однородной и равной равновесной температуре  $T_h = T_g = T_S(p)$  для текущего значения давления  $p$ , которая определяется из выражения:

$$T_S(p) = T_{h0} + T_* \ln \frac{p}{p_{h0}}, \quad (6)$$

где  $T_{h0}$  — равновесная температура гидрата, соответствующая значению давления  $p_{h0}$ ,  $T_*$  — эмпирический параметр, зависящий от вида газогидрата [5].

Для распределения давления в воде по высоте примем гидростатический закон:

$$p = p_a + \rho_l^0 g(h - z),$$

где  $p_a$  — атмосферное давление,  $h$  — начальная глубина, с которой начинается всплытие,  $z$  — текущая координата положения частицы. Для большей наглядности описания процесса перехода газового пузырька в газогидратную частицу вместо переменной  $t$  примем ее текущую вертикальную координату  $z$ . Тогда уравнение (1) примет вид:

$$\frac{dm_{hg}}{dz} = \frac{4\pi a_{hg}^2 j_l}{w}, \quad w = \frac{dz}{dt}. \quad (7)$$

Из закона сохранения массы газа (2) следует выражение для текущего радиуса газового ядра:

$$a_g^3 = \frac{(a_g^3 \rho_{g0} - a_{hg}^3 \rho_h^0 G)}{(\rho_g - \rho_h^0 G)}. \quad (8)$$

Отсюда, с учетом уравнений (7), (8) и предполагая, что  $\rho_g \approx \rho_{g0}$ , получим следующее дифференциальное уравнение, описывающее изменение радиуса газогидратной частицы:

$$\frac{da_{hg}}{dz} = \frac{j_l}{w} \frac{1}{(1-G)} \left( \frac{1}{\rho_h^0} - \frac{G}{\rho_{g0}} \right). \quad (9)$$

Уравнение импульсов (3) после преобразования, с учетом малости реактивных сил из-за поглощения воды газогидратной частицей, примет вид:

$$\frac{dw}{dz} = \frac{((2\mu_{hg} - m_{hg})g - f_c)}{w(m_{hg} + \mu_{hg})}. \quad (10)$$

Таким образом, задача свелась к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (9), (10) для изменения внешнего радиуса частицы и скорости ее всплытия.

В исходном состоянии ( $z = 0$ ) радиус, масса, скорость пузырька, а также температура газа внутри пузырька соответственно равны  $a_{hg} = a_{g0}$ ,  $m_{hg} = m_{g0}$ ,  $w = w_0$ ,  $T_g = T_l$ .

При численных расчетах для теплофизических параметров рассматриваемой системы приняты следующие значения:  $\rho_h^0 = 910 \text{ кг/м}^3$ ,  $l_h = 5 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$ ,  $T_{h0} = 283 \text{ К}$ ,  $p_{h0} = 6,95 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ,  $\rho_l^0 = 1000 \text{ кг/м}^3$ ,  $\lambda_l = 0,556 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ ,  $\nu_l = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $\mu_l = 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$ ,  $\chi_l = 1,324 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $T_* = 10 \text{ К}$ ,  $R_g = 519 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ ,  $G = 0,12$ ,  $g = 9,81 \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $p_a = 10^5 \text{ Па}$ .

На рис. 2 представлена динамика изменения радиусов газового ядра и газогидратной частицы ( $a$ ), скорости всплытия пузырька ( $w$ ) со дна водоема при следующих значениях начальной глубины  $h = 800, 1000, 1500 \text{ м}$  (пунктирная, штриховая и сплошная линии

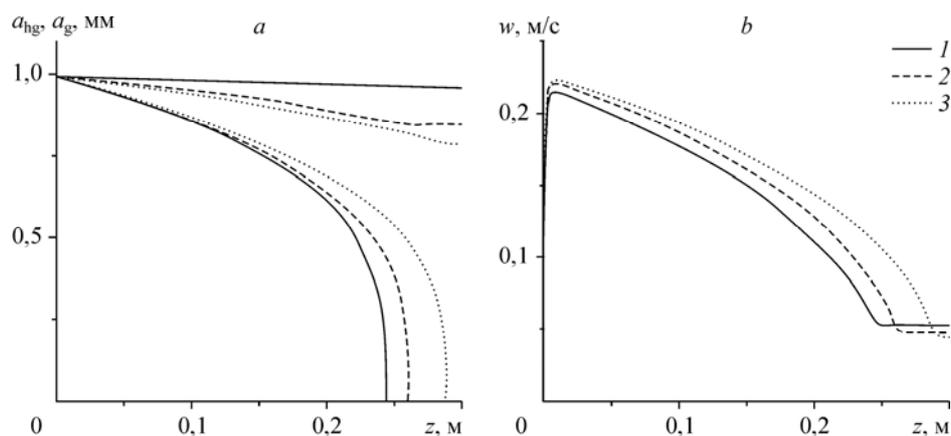


Рис. 2. Динамика изменения радиуса газогидратного и газового пузырьков (а), скорости всплытия газогидратной частицы (b) при различных значениях глубины  $h$ .  
 $h = 1500$  (1),  $1000$  (2),  $800$  (3) м.

соответственно). Для начальных значений радиуса и скорости всплытия примем  $a_{hg0} = 1$  мм,  $w_0 = 0,1$  м/с. Видно, что по мере всплытия газогидратного включения газ полностью переходит в состав частицы гидрата (это положение на рис. 2, а для  $a_g$  соответствует точке пересечения с осью  $z$ ).

Для скорости всплытия газогидратной частицы отчетливо выделяются три характерных этапа (рис. 2, b). На начальном этапе скорость быстро растет до некоторого значения, при котором силы тяжести, Архимеда и гидродинамического сопротивления уравновешены. Далее скорость всплытия в безинерционном режиме монотонно снижается и приобретает постоянное значение, соответствующее полному переходу газа в состав гидрата. Расстояние, пройденное газогидратной частицей до полного исчезновения газового ядра, будем называть пробегом. Из графика видно, что конечный радиус гидратной частицы зависит от начальной глубины всплытия газового пузырька. Причем чем больше глубина, тем больше радиус образовавшейся гидратной частицы. Это связано с тем, что начальная плотность газа в пузырьке определяется значением давления, вследствие этого масса газа в пузырьках одинакового радиуса, всплывающих с различных глубин, отличается (чем больше глубина, тем больше масса газа содержится в пузырьке). Следует также отметить, что с увеличением глубины всплытия пузырька растет интенсивность образования гидрата. Это объясняется увеличением интенсивности теплообмена с окружающей жидкостью из-за роста разницы температуры воды и поверхности гидратной частицы (поскольку с увеличением давления равновесная температура фазовых переходов гидрата также растет).

На рис. 3 представлены зависимости длины (рис. 3, а) и времени (рис. 3, b) пробега газового пузырька от исходного радиуса при различных значениях начальной глубины  $h$ .

Из представленных результатов видно, что при изменении начального радиуса характер процесса образования гидрата не меняется. При этом следует отметить, что увеличение исходного радиуса газового пузырька приводит к росту длины пробега и времени полного перехода газа в состав гидрата.

## 2. Разложение гидратной частицы

Рассмотрим ситуацию, когда процесс всплытия сферической гидратной частицы сопровождается разложением. Для исходного положения ( $z = 0$ ) будем считать, что температуры частицы и окружающей воды равны равновесной температуре фазовых

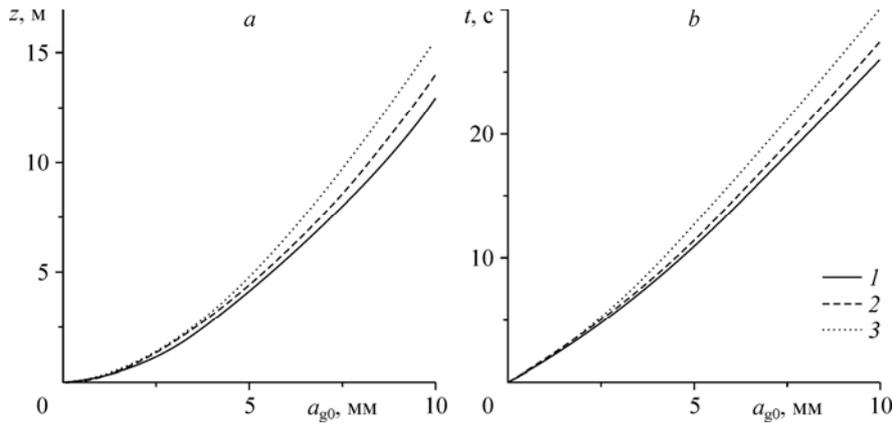


Рис. 3. Зависимости длины (а) и времени (б) пробега от начального радиуса газового пузырька  $a_{g0}$ .  $h = 1500$  (1),  $1000$  (2),  $800$  (3) м.

переходов для значения гидростатического давления на этой глубине ( $T_{10} = T_{h0} = T_S(p)$ ). Температуру воды по всей глубине примем постоянной ( $T_1 = T_{10}$ ). Тогда при всплытии частицы гидрата давление окружающей воды будет снижаться ( $p < p_0$ ), вследствие этого будут реализовываться термобарические условия, соответствующие разложению гидратной частицы (рис. 1, выше линии фазового равновесия).

Пусть  $j_h$  — интенсивность разложения газогидрата, отнесенная на единицу площади сферической гидратной частицы. Запишем аналогично с (1) уравнение для изменения массы сферической гидратной частицы:

$$w \frac{dm_h}{dz} = -4\pi a_h^2 j_h, \quad m_h = \frac{4}{3}\pi a_h^3 \rho_h^0, \quad (11)$$

здесь  $w$ ,  $m_h$ ,  $a_h$  — скорость всплытия, масса и радиус гидратной частицы.

Уравнение импульсов запишем аналогично уравнению (3):

$$w \frac{d(w(m_h + \mu_h))}{dz} = f_A - f_T - f_c, \quad (12)$$

$$f_A = \frac{4}{3}\pi a_h^3 \rho_1^0 g, \quad f_T = \frac{4}{3}\pi a_h^3 \rho_h^0 g, \quad f_c = \xi \pi a_h^2 \frac{\rho_1^0 w^2}{2}, \quad \mu_h = \frac{2}{3}\pi a_h^3 \rho_1^0,$$

где  $m_h$  и  $a_h$  — масса и радиус монолитной газогидратной частицы,  $\mu_h$  — присоединенная масса.

Примем, что в процессе всплытия температура поверхности гидрата равна равновесной температуре фазовых переходов для текущего значения давления воды ( $T_h = T_S(p)$ ,  $r = a_h$ ). Кроме того, на границе частицы гидрата будет выполняться условие баланса тепла:

$$j_h l_h = q^- - q^+, \quad q^- = k(T_1 - T_S(p)), \quad q^+ = -\lambda_h \left( \frac{\partial T_h}{\partial r} \right) \Big|_{a_h}. \quad (13)$$

Согласно (13), интенсивность разложения гидратной частицы определяется эффектами теплопроводности внутри гидратного шара и конвективным теплообменом с окружающей жидкостью.

Для описания тепловых полей в гидратной частице запишем уравнение теплопроводности, которое после перехода в качестве независимой переменной к вертикальной координате  $z$  вместо  $t$  запишется как:

$$w \frac{\partial T_h}{\partial z} = \frac{\chi_h}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_h}{\partial r} \right), \quad \chi_h = \frac{\lambda_h}{\rho_h^0 c_h}, \quad (14)$$

здесь  $T_h$ ,  $\lambda_h$ ,  $c_h$  — температура, теплопроводность и удельная теплоемкость гидрата.

В центре гидратной частицы должны выполняться условия отсутствия тепловых потоков ( $\partial T_h / \partial r = 0$ ,  $r = 0$ ,  $z > 0$ ). В исходном состоянии ( $z = 0$ ) температуры однородны и равны ( $T_{h0} = T_1 = T_S(p_0)$ ,  $0 < r < a_h$ ).

Из уравнения (11) следует:

$$\frac{da_h}{dz} = - \frac{j_h}{\rho_h^0 w}. \quad (15)$$

Уравнение (12) с учетом уравнения (11), пренебрегая реактивными силами, примет вид:

$$\frac{dw}{dz} = \frac{((2\mu_h - m_h)g - f_c)}{w(m_h + \mu_h)}. \quad (16)$$

Для зависимости  $T_S(p)$  при расчетах, когда  $T_S(p) < 273$  К, используется формула (6). При достижении  $T_S(p)$  значения температуры замерзания воды (273 К) температуру межфазной границы будем считать постоянной и равной температуре  $T_S(p) = 273$  К.

Законы всплытия частицы гидрата, а также ее разложение описываются уравнениями (15) и (16). При этом интенсивность разложения гидрата  $j_h$  определяется из условия теплового баланса (13). Для определения теплового потока от поверхности к гидратной частице необходимо параллельно решить уравнение теплопроводности с учетом вышеотмеченных граничных условий. Для этого частные производные по координате можно записать через конечные разности (метод прямых) [6]. Тогда системы (15) и (16) дополняется еще  $n$  обыкновенными (по количеству узлов) дифференциальными уравнениями, следующими из уравнения теплопроводности (14).

При численных расчетах для параметров теплопроводности и удельной теплоемкости гидратной частицы приняты следующие значения:  $\lambda_h = 0,5$  Вт/(м·К),  $c_h = 2044$  Дж/(кг·К).

На рис. 4 показаны законы изменения радиусов (рис. 4, *a*), скорости всплытия (рис. 4, *b*), времени (рис. 4, *c*) в процессе миграции, а также эволюция температурных полей (рис. 4, *d*) для гидратной частицы радиуса  $a_{h0} = 10^{-3}$  м. Числа на кривых здесь и далее соответствуют моментам времени в минутах. Штриховая линия здесь и в дальнейшем соответствует решению задачи в предположении, что профили температур внутри гидратной частицы однородны и равны равновесной температуре гидрата ( $T_h = T_S(p)$ ) для текущего значения давления  $p$ , сплошная линия соответствует решению поставленной задачи — полной системы уравнений (15), (16), интенсивность разложения гидратной частицы определяется из (13) с учетом (14). Для начальной скорости ( $z = 0$ ) принято значение  $w_0 = 10^{-3}$  м/с, а для температуры  $T_h = T_S(p)$ .

Видно, что распределение температуры в гидратной частице в данном случае (при  $a_{h0} = 10^{-3}$  м) однородно. Следовательно, при подъеме гидратных частиц достаточно малого радиуса их температура успевает выровняться со значением температуры границы.

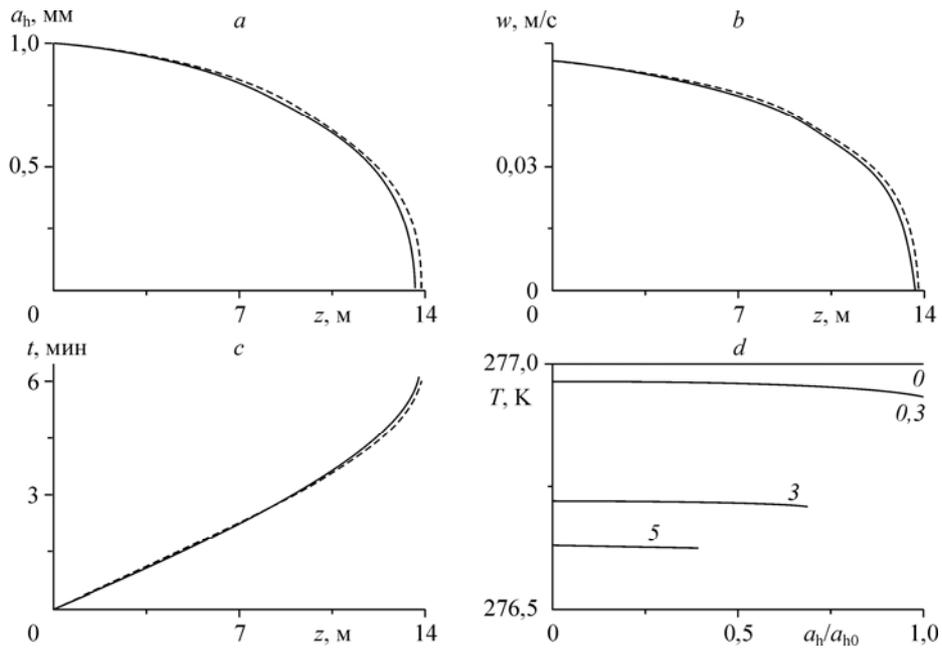


Рис. 4. Законы изменения радиуса гидратной частицы (а), скорости ее всплытия (b), времени (с) и эволюция температурных полей (d) при начальном значении радиуса  $a_{h0} = 10^{-3}$  м.

Существуют достаточно крупные частицы, больше некоторого критического радиуса ( $a_{h0} > a_*$ ), которые не успевают до конца разложиться за время полного всплытия.

На рис. 5 приведены результаты расчетов для гидратной частицы с начальным радиусом  $a_{h0} = 5 \cdot 10^{-2}$  м. Видно, что температурные поля не успевают выравниваться со значением температуры границы гидратной частицы. В этом случае вблизи внешней

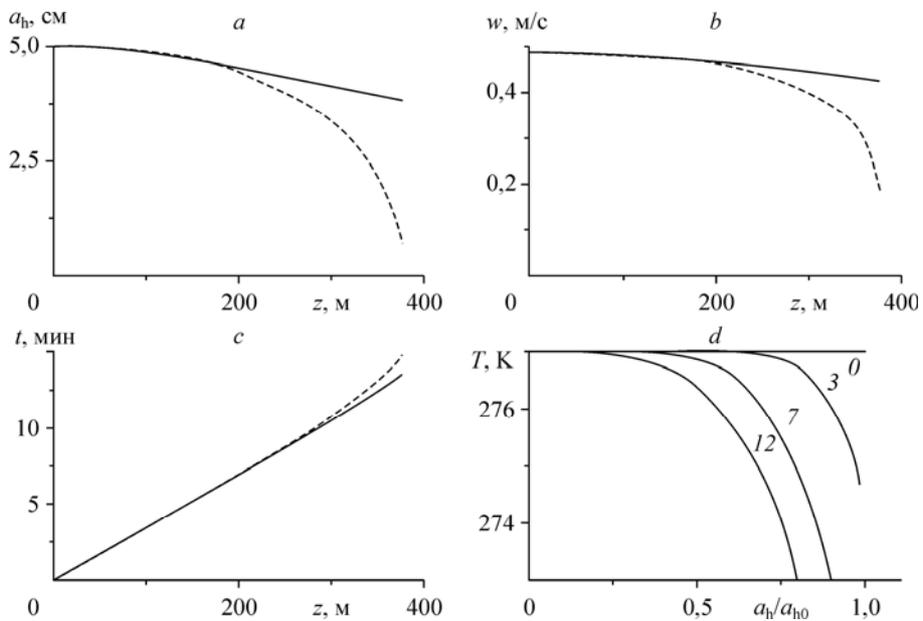


Рис. 5. Законы изменения радиуса гидратной частицы (а), скорости ее всплытия (b), времени (с) и эволюция температурных полей (d) при начальном значении радиуса  $a_{h0} = 5 \cdot 10^{-2}$  м.

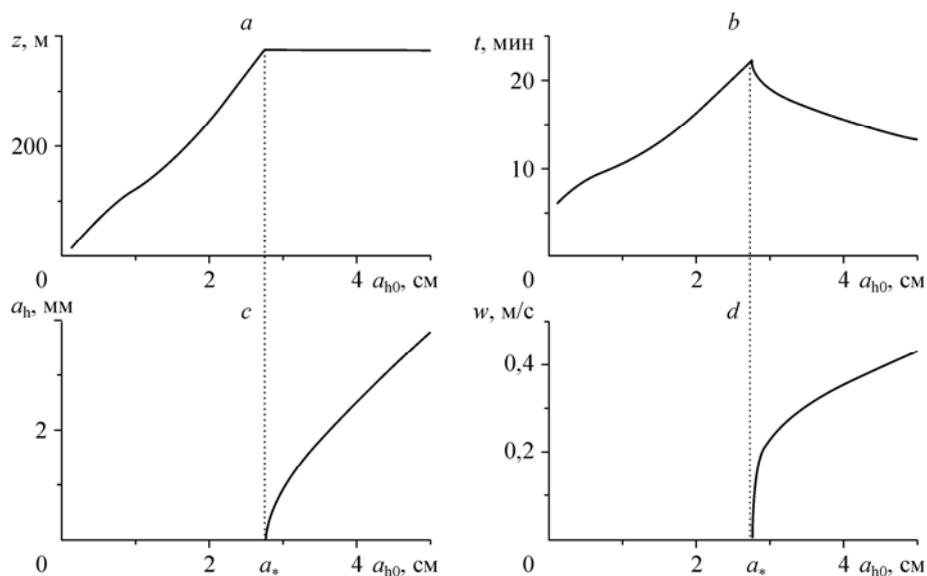


Рис. 6. Зависимость расстояния ( $a$ ), времени ( $b$ ), конечного радиуса ( $c$ ) и скорости ( $d$ ) частицы от начального радиуса при ее полном разложении в процессе всплытия на поверхность водоема.

границы гидрата образуется температурная “яма”. Следовательно, тепло на разложение частично поступает из самой гидратной частицы. Поэтому с увеличением первоначального радиуса гидратной частицы вблизи внешней границы возрастает перепад температур, за счет чего уменьшается интенсивность ее разложения. Отметим также, что крупные частицы достигают глубины, на которой температура границы становится постоянной и равной температуре замерзания воды ( $T_S(p) = 273 \text{ K}$ ).

На рис. 6 представлены зависимости конечных значений параметров пробега — расстояния  $z$ , времени  $t$ , радиуса  $a_h$  и скорости  $w$  — от первоначального значения радиуса  $a_{h0}$  гидратной частицы. За значение исходной глубины, с которой начинается процесс всплытия гидратной частицы, принято 377 м, на этой глубине значение давления составляет  $p_0 = 3,8 \text{ МПа}$ , ему соответствует равновесное значение температуры фазовых переходов  $T_0 = 277 \text{ K}$ .

Видно, что с ростом начального радиуса гидратной частицы  $a_{h0}$  увеличивается расстояние, пройденное частицей до полного разложения. Получено характерное значение начального радиуса гидратной частицы  $a_* = 2,75 \text{ см}$ , отмеченное на графике, при котором ее разложение заканчивается при всплытии на поверхность воды.

### Заключение

Построена теоретическая модель процесса перехода газового пузырька в состав гидратной частицы при ее миграции в воде. Предполагается, что интенсивность образования гидрата лимитируется отводом тепла, выделяющегося за счет гидратообразования, окружающей водой. Данная схема является предельной и дает нижнюю оценку для характерных времен и расстояний перехода. Построена также теоретическая модель миграции частицы, сопровождаемой ее разложением. Такая модель позволяет определить критические радиусы гидратной частицы, которые разделяют режимы полного разложения в процессе всплытия.

### Список литературы

1. **Дмитриевский А.Н.** Газогидраты морей и океанов — источник углеводородов будущего. М.: ООО “ИРЦ Газпром”, 2009. 416 с.
2. **Sauter E.J., Muyakshinb S.I., Charlou J.L., Schluter M., Boetius A., Jerosch K., Damm E., Foucher J.P., Klages M.** Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles // *Earth and Planetary Sci. Lett.* 2006. № 243. P. 1–36.
3. **Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запрянов З.Д., Вязьмин А.В., Казенин Д.А.** Химическая гидродинамика. М.: Квантум, 1996. 336 с.
4. **Нигматулин Р.И.** Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
5. **Истомин В.А., Якушев В.С.** Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 235 с.
6. **Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З.** Численные методы анализа. Приближение функций, дифференциальные и интегральные уравнения. М.: Наука, 1967. 368 с.

*Статья поступила в редакцию 6 июля 2013 г.*