

ГЕОФИЗИКА

УДК 550.834

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ
ПЕСЧАНЫХ ОБРАЗЦОВ (*аппаратура, методика и результаты*)

А.Д. Дучков¹, А.А. Дучков^{1,2}, М.Е. Пермяков¹, А.Ю. Манаков^{3,2},
Н.А. Голиков¹, А.Н. Дробчик¹

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090 Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

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

Сконструирована и изготовлена аппаратура, позволяющая в лабораторных условиях моделировать гидратосодержащие песчаные образцы и измерять их акустические свойства при разных температурах и давлениях. Установка включает камеру высокого давления, блоки термостатирования, создания внешнего давления и доставки газа/жидкости в образец, акустическую измерительную систему. Измерения проводятся на цилиндрических образцах диаметром 30 мм и высотой 10—50 мм. Автоматизация контроля над установкой и получения акустических данных сделала возможным проведение долгосрочных экспериментов (до нескольких дней) по формированию гидратов метана в песчаных образцах и выполнению акустических измерений. Процедура формирования гидратосодержащих образцов включает наполнение пор влажного песка метаном под давлением и применение нескольких циклов охлаждения/нагревания образца для ускорения гидратообразования. Проведено несколько десятков успешных экспериментов по формированию гидратосодержащих образцов и измерению скоростей упругих волн. Акустические данные подтвердили формирование гидратов и показали вызванное этим процессом увеличение скорости до значений, сравнимых с теми, которые наблюдаются для замерзших образцов. Это означает, что сформировавшиеся газовые гидраты относятся к «цементирующему» типу, т. е. они образуются на контакте зерен, эффективно связывая при этом минеральные зерна друг с другом. Установлена положительная линейная корреляционная связь между скоростями акустических волн и гидратосодержанием для песчаных образцов.

Гидратосодержащие образцы, лабораторные акустические измерения, акустические свойства гидратосодержащих образцов.

ACOUSTIC PROPERTIES OF HYDRATE-BEARING SAND SAMPLES:
LABORATORY MEASUREMENTS (*setup, methods, and results*)

A.D. Duchkov, A.A. Duchkov, M.E. Permyakov, A.Yu. Manakov, N.A. Golikov, and A.N. Drobchik

A new system has been designed for laboratory physical modeling of hydrate-bearing sand samples and measuring their acoustic properties at different temperatures and pressures. The system includes a pressure vessel, units of temperature control, external pressure, and gas/liquid delivery, and a unit for measuring velocities of acoustic waves. Measurements are carried out in 10—50 mm high cylindrical specimens 30 mm in diameter. The system provides methane hydrate formation in sand samples and their acoustic measurements for as long as several days due to automatic control. Hydrate-bearing samples are prepared by pressurized methane injection into pores of wet sand and are exposed to several cooling/heating cycles to increase hydrate formation rates. Hydrate-bearing samples have been prepared and travel times of acoustic *P* and *S* waves have been measured in dozens of successful experiments. Acoustic data confirm the formation of hydrates, with the related increase in wave velocities to values about those in frozen sediments. The prepared gas hydrates are inferred to be of “cementing” type, i.e., they form as cement at the boundaries of mineral grains. The obtained velocities of acoustic waves show a positive linear correlation with hydrate contents in sand samples.

Hydrate-bearing samples, laboratory acoustic measurements, acoustic properties

ВВЕДЕНИЕ

Гидраты углеводородных газов (в основном метана) широко распространены в природе. Необходимыми условиями образования и сохранения природных газогидратов являются наличие подходящих давления (P) и температуры (T), а также воды и свободного (либо достаточной концентрации растворенного в воде) газа гидратообразователя [Истомин, Якушев, 1992; Sloan, 2003]. Такие условия реализуются в осадках акваторий и в осадочных породах криолитозоны. Большинство скоплений природных газовых гидратов найдено в неконсолидированных донных осадках глубоких акваторий. Обычно они бывают связаны с активными подводными газофлюидными источниками, располагающимися на глубинах более 300—500 м [Mazurenko, Soloviev, 2003; Makogon et al., 2007]. Такие скопления гидратов метана выявлены в осадках Черного, Охотского и Каспийского морей, оз. Байкал [Гинсбург, Соловьев, 1994; Хлыстов, 2006; Обжиров и др., 2012]. Несомненно, что в ближайшие годы будут обнаружены гидратные месторождения в арктических окраинных морях. Весьма вероятно наличие реликтовых скоплений гидратов метана в криолитозоне Сибири [Якушев, 2009].

Газовые гидраты рассматриваются как перспективный нетрадиционный источник газа со значительными потенциальными ресурсами. Наиболее реалистичными представляются оценки, данные в работе [Соловьев, 2003], — $2 \cdot 10^{14}$ м³ газа в глубоководных (200—300 м ниже дна) скоплениях субаквальных гидратов и порядка 10^{13} м³ в придонных скоплениях. К настоящему времени уже выполнены успешные эксперименты по опытной добыче газа из газогидратного месторождения Маллик в многолетнемерзлых породах (дельта р. Маккензи, север Канады, 2002—2008 гг.) [Dallimore et al., 2008; Numasawa et al., 2008] и из субаквальных скоплений газовых гидратов в районе глубоководного желоба Нанкай (восточнее Японских островов, 2013 г.) [Yamamoto, 2014]. Скопления газовых гидратов также оказывают существенное влияние на устойчивость сооружений, подводных скважин, построенных на морском дне. Обсуждаются сценарии возможного участия метана из гидратных скоплений в глобальных климатических процессах, а также технологии захоронения вырабатываемого промышленностью углекислого газа в виде гидрата в мерзлоте или на дне океана.

В мире предпринимаются значительные усилия, направленные на поиски и разведку скоплений и месторождений природных газовых гидратов в основном в донных осадках акваторий [Аксельрод, 2009]. При этом используются геофизические методы (главным образом сейсмические и электрические), эффективность которых определяется наличием корреляционной связи между физическими свойствами осадков и их гидратосодержанием. Свойства чистого гидрата метана уже достаточно хорошо изучены [Sloan, Koh, 2008]. Изучение физических свойств (тепло- и электропроводности, скоростей акустических волн) гидратосодержащих горных пород является более сложной задачей и производится преимущественно в лабораторных условиях с помощью специальных установок, позволяющих формировать гидратосодержащие образцы [Waite et al., 2009; Gabito, Tzouris, 2010; Geophysical..., 2010]. В мире существует несколько установок, позволяющих изучать целый комплекс физических свойств. Так, в США была создана многоцелевая установка GHASTLI (**Gas Hydrate And Sediment Test Laboratory Instrument**) [Winters et al., 2000], с помощью которой можно измерять акустические, электрические и механические свойства образцов при формировании/диссоциации в них газовых гидратов. В Германии была построена установка FLECAS (Field Laboratory Experimental Core Analysis System) для измерения скорости акустических волн, электрического сопротивления и некоторых механических свойств гидратосодержащих образцов [Geophysical..., 2010]. Позднее эта установка была развита в систему LARS (Large Laboratory Reservoir Simulator), использующую необычно большую камеру высокого давления (внутренний диаметр 600 мм и высота 1500 мм) [Schicks et al., 2011]. Многоцелевые установки для изучения акустических и других свойств гидратосодержащих образцов (природных и искусственных) были также созданы в Японии [Uchida et al., 2003] и Китае [Li et al., 2011].

Кроме получения экспериментальных данных по акустическим свойствам гидратосодержащих пород важнейшей задачей является выбор модели, определяющей связь этих акустических свойств с гидратосодержанием осадков. С этой целью был разработан целый ряд теоретических моделей, которые можно разделить на два основных направления: методы осреднения параметров [Lee et al., 1996] и методы построения эффективных моделей сред [Dvorkin et al., 1999]. В работе [Hu et al., 2010] обсуждается противоречивость этих моделей при применении к реальным данным. Также данные лабораторных экспериментов показывают, что акустические свойства гидратосодержащих осадков заметно зависят не только от количества гидрата, но и от литологии, строения, текстуры вмещающих осадков, типа порового флюида, а также формы содержания гидрата в порах [Аксельрод, 2009]. Таким образом, актуальной задачей является дальнейшее накопление экспериментального материала по акустическим свойствам осадков, содержащих гидраты, для дальнейшего уточнения зависимости акустических свойств от гидратосодержания и теоретических моделей, описывающих эту зависимость. В частности, для российских объектов важно изучать физические свойства гидратосодержащих пресноводных осадков, так как скопления гидратов метана были найдены в пресноводных осадках оз. Байкал [Хлыстов, 2006].

В России акустические свойства гидратосодержащих пород не анализировались до того времени, как авторы создали необходимую для этого установку [Дучков и др., 2015], опираясь на имеющийся опыт изучения других физических свойств таких образцов [Дучков и др., 2006]. На этой установке был выполнен значительный объем экспериментов по формированию газогидратов в порах неконсолидированных образцов (кварцевый песок) и измерению их акустических свойств. В данной статье приведено краткое описание установки, методики моделирования гидратосодержащих образцов и измерения их акустических свойств, выполнен предварительный анализ результатов.

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА

Функциональная схема лабораторной установки показана на рис. 1. Ее основным элементом является цилиндрическая стальная камера высокого давления (рабочий диапазон до 45 МПа, внутренний диаметр 30.6 мм и высота 10—70 мм), в которой размещается образец (4) во время эксперимента. Осевое давление передается на образец через пуансоны (1) и (5), боковое давление — через цилиндрическую резиновую манжету. Жидкость и газ в ходе эксперимента подаются в образец через специальные каналы в пуансонах, создавая при этом необходимое поровое давление, которое контролируется двумя датчиками P_1 и P_2 . Температура задается системой термостатирования (термостат и рубашка охлаждения (3)). Для контроля температуры в рубашку охлаждения и верхний пуансон вмонтированы температурные датчики T_1 и T_2 . В пуансоны (1) и (5) установлены ультразвуковые датчики, изготовленные из пьезокерамических дисков диаметром 18 мм и толщиной 2 мм, по-разному поляризованные для генерации и приема P - и S -волн (поляризации датчиков S -волн в верхнем и нижнем пуансоне согласованы). Датчики имеют резонансную частоту 75 МГц (рабочий частотный диапазон 300—700 КГц, теоретическая мощность 1.8 Вт). Для улучшения контакта с образцами и подавления паразитных колебаний проектор датчиков сделан из свинца. Кроме того, для обеспечения хорошего контакта пуансонов с неконсолидированными осадками к ним прикладывается осевое давление (не менее 10 МПа). Акустическая измерительная система состоит из высоковольтного импульсного генератора (минимальная длительность импульса 5 нс, диапазон частот от 0.1 до 50 МГц) и 2-канального цифрового осциллографа (полоса пропускания 200 МГц, максимальная частота дискретизации 500 МГц для обоих каналов).

Формирование гидратосодержащих образцов и измерение их акустических свойств продолжалось в наших экспериментах от 1 до 4 сут. Столь длительные измерения стали возможны после разработки системы автоматизации эксперимента. Структурная схема управления оборудованием приведена на рис. 2. На ней показаны интерфейсы, используемые для связи с ПК (слева), передаваемые параметры и данные (в середине) и элементы системы (справа). Коммутатор на основе микроконтроллера Seeduino используется для переключения между акустическими каналами P - и S -волн по сигналу с ПК. С компьютера было организовано управление осциллографом: передача параметров триггирования и записи сигнала, передача записанных данных с осциллографа. С помощью цифрового многоканального измерителя МИТ-8 производится запись каналов температуры и давления. Также с компьютера производится

программирование термостата и контроль за выполнением этой программы.

Графический пользовательский интерфейс для управления оборудованием и организации эксперимента был разработан в пакете LabView с использованием библиотеки PicoSDK 10.6.10 для работы с осциллографом и библиотеки NI VISA для связи с остальным оборудованием через интерфейс RS-232 (COM-порт).

Разработанная программа реализует следующие функции:

1) задание параметров управления эксперимента (продолжительность, программа

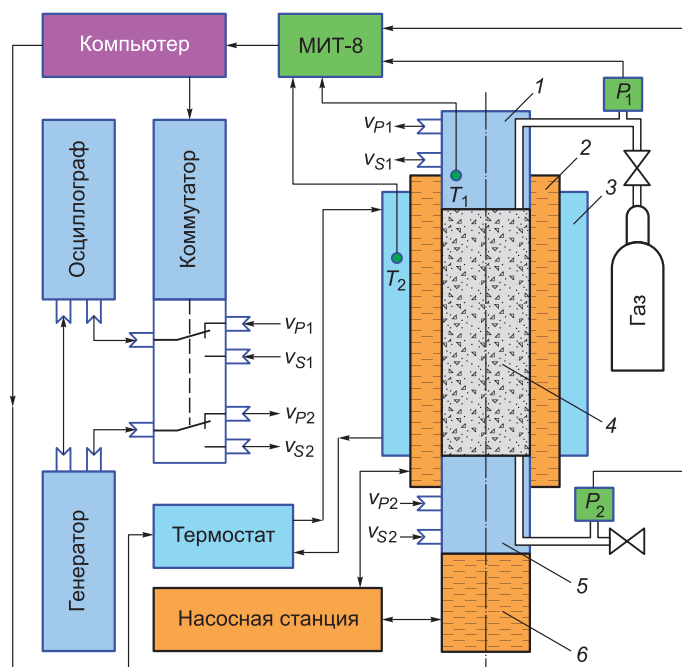
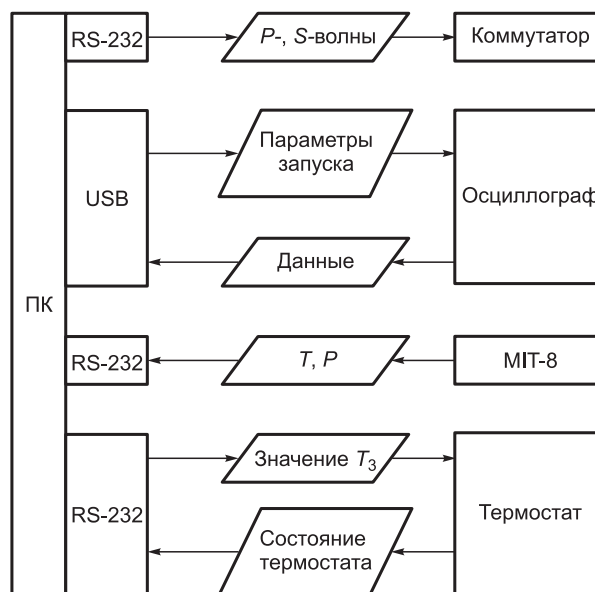


Рис. 1. Функциональная схема установки.

1 — верхний пуансон, 2 — камера для создания бокового давления, 3 — рубашка охлаждения, 4 — образец, 5 — нижний пуансон, 6 — камера для создания осевого давления; v_{P1} , v_{P2} , v_{S1} , v_{S2} — коаксиальные соединения акустических каналов; T_1 , T_2 — датчики температуры; P_1 , P_2 — датчики порового давления.

Рис. 2. Структурная схема обмена данными между измерительными приборами установки:

справа — используемое оборудование; в середине — передаваемые параметры и данные; слева — интерфейсы, применяемые для связи с ПК.



термостата, порты устройств, периодичность измерений, параметры акустических измерений и т.д.);

2) инициализация эксперимента;

3) циклические измерения: запись двух каналов температуры (комнатная температура, температура внутри верхнего пуансона); запись четырех каналов давления (осевое и боковое обжатие, поровое давление на верхнем и нижнем пуансоне); запись осевой деформации образца, акустические данные (записи с датчиков *P*- и *S*-волн);

4) визуализация данных в реальном времени (графики температуры, давления и последних трасс с датчиков, *P*- и *S*-волн) и их сохранение на диск (в формате ASCII).

Все параметры управления эксперимента, кроме информации о подключенных портах, могут меняться в ходе опыта. Оперативный контроль за ходом экспериментов позволяет быстро выявлять различного рода отклонения и либо их корректировать, либо досрочно завершать неудавшиеся. Это существенно повышает эффективность использования установки.

Рассмотрим далее основные операции наших экспериментов: моделирование (формирование) гидратосодержащих образцов и проведение акустических измерений.

МЕТОДИКИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ

Наиболее сложной частью эксперимента является моделирование искусственных гидратосодержащих образцов, соответствующих реальным геологическим средам. В литературе рассматривается несколько методик моделирования таких образцов [Waite et al., 2009; Манаков, Дучков, 2016]:

- 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 (ТГФ).

В наших экспериментах мы использовали комбинацию из первых двух методик и последнюю. В качестве минеральной матрицы применялся на данном этапе кварцевый песок с размером частиц 0.1—0.5 мм, смешиваемый с пресной водой. В качестве гидратообразователей использовался метан (CH_4) и тетрагидрофуран ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$). Фазовые диаграммы соответствующих систем вода—гидратообразователь приведены на рис. 3.

Таким образом, в случае формирования метангидрата мы можем иметь образец с двумя—тремя твердыми фазами (из набора: кварцевый песок, гидрат метана, лёд), метаном и водой в порах (если не произошла полная наработка гидрата). Граница фазового перехода образования/разложения гидрата метана показана кривой линией на рис. 3, *a* (область *PT*-условий стабильного существования гидрата находится под линией). Для справки на правой оси показана глубина водоема, на дне которого достигается соответствующее давление. Из рисунка видно, что при давлении 10 МПа (примерно соответствует условиям на дне акватории на глубине 1 км) гидрат будет стабильным при положительных температурах, приблизительно до +13 °С.

При формировании гидрата тетрагидрофурана мы можем иметь образец также с двумя—тремя твердыми фазами (из набора: кварцевый песок, твердый ТГФ, гидрат ТГФ, лёд), раствором ТГФ и водой в порах. Границы фазового перехода образования/разложения гидрата ТГФ показаны линиями на рис. 3, *б*: I — смесь гидрата и твердого ТГФ; II — смесь гидрата и раствора ТГФ в воде; III — смесь льда и гидрата, выше сплошной линии существует только жидкий раствор ТГФ в воде.

Формирование образцов с гидратом метана. Для проведения экспериментов с неконсолидированными образцами (в данном случае со смесью песка и воды) применялись цилиндрические ячейки из

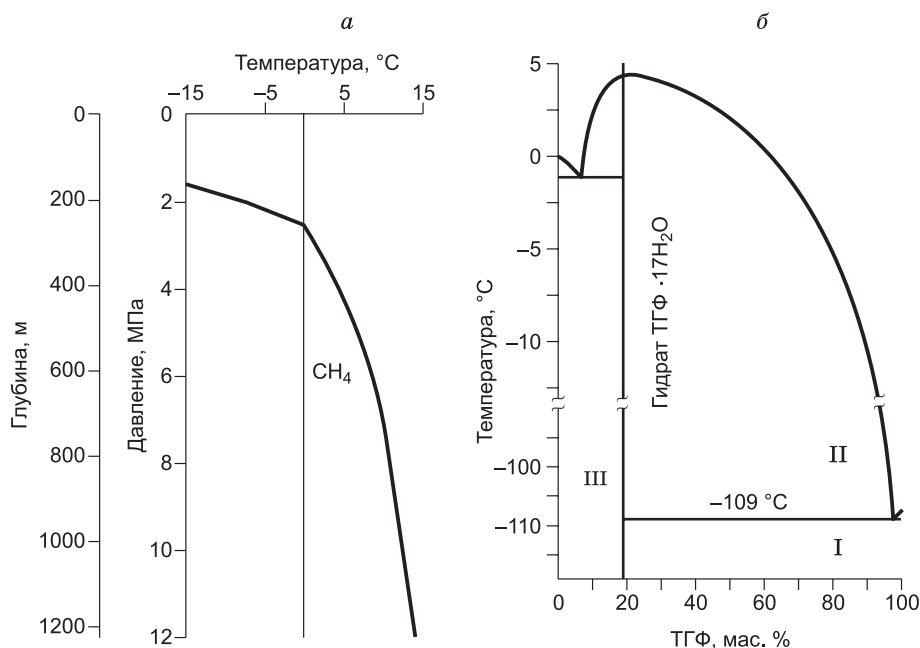


Рис. 3. Фазовые диаграммы двойных систем с гидратообразованием:

a — $\text{CH}_4\text{—H}_2\text{O}$ [Истомин, Якушев, 1992]: вертикальная линия соответствует температуре замерзания воды ($0\text{ }^\circ\text{C}$), область стабильного существования гидратов сверху ограничена кривой линией; *б* — $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (тетрагидрофуран, ТГФ— H_2O) [Lee et al., 2007]: I — смесь гидрата и твердого ТГФ; II — смесь гидрата и раствора ТГФ в воде; III — смесь льда и гидрата, выше сплошной линии существует только жидкий раствор ТГФ в воде.

капролона (начальная высота 40 мм, внешний диаметр 30.6 мм, внутренний 26.6 мм). Ячейки состоят из двух совмещаемых частей, так что при осевом поджатии они могут изменять высоту, обеспечивая хороший акустический контакт пуансонов с неконсолидированным образцом в процессе его уплотнения. Нижний и верхний торцы ячейки закрываются латунной сеткой с размером ячейки 50 мкм. Сетка препятствует просыпанию материала при загрузке/выгрузке, обеспечивает фильтрацию газа или жидкости в образец и практически не влияет на прохождение акустических волн. Необходимо отметить, что при измерении плотных образцов (песчаники, оргстекло и др.) цилиндрический образец вставляется прямо в камеру. При этом его длина может изменяться от 10 до 50 мм.

В серии экспериментов была использована следующая методика формирования образцов, содержащих гидрат метана. Начальный образец изготавливается путём перемешивания кварцевого песка с дистиллированной водой. Полученная смесь помещается в ячейку. После загрузки ячейки в камеру и установки осевого и бокового давлений (порядка 25 МПа) смесь замораживается до $-15\dots-18\text{ }^\circ\text{C}$ и производится промывка системы метаном для удаления остатков воздуха. Затем в камере устанавливается рабочее поровое давление, обеспечиваемое давлением метана в баллоне (порядка 8—10 МПа). Для ускорения гидратообразования образец циклически нагревается и охлаждается (температура изменяется от $+2$ до $-18\text{ }^\circ\text{C}$), что приводит к периодическому замораживанию и оттаиванию воды. При этом *PT*-условия в камере в течение всех циклов находятся в области стабильности гидрата метана (при давлении 8 МПа температура разложения гидрата равна $11.3\text{ }^\circ\text{C}$). Температурный цикл состоит из относительно медленного нагрева при пересечении «нулевой» температуры (около 120 мин), поддержания положительной температуры $+2\text{ }^\circ\text{C}$ (около 30 мин) и быстрого охлаждения. Длительность цикла обычно составляет 3—4 ч. Описанный цикл может повторяться в автоматическом режиме до 10 раз и более в течение эксперимента. Медленный темп нагрева образца необходим для увеличения эффективности наработки гидрата, поскольку именно на границе фазового перехода лед—вода происходит наиболее интенсивное гидратообразование. При незначительном содержании воды в образце (1—2 г воды на 100 г песка) процесс формирования метангидрата в поровом пространстве обычно полностью завершается в течение одного цикла. При большом начальном количестве воды требуется несколько циклов.

После завершения акустических измерений обычно проводилось измерение объема метана, связанного в гидратной форме. Это необходимо для последующей оценки массы наработанного в образце гидрата. Первоначально образец замораживался до температуры $-22\text{ }^\circ\text{C}$, камера с образцом отключа-

лась от подачи газа, поровое давление сбрасывалось. Затем образец нагревался, а выделившийся при разложении гидрата газ собирался через выпускной вентиль в мерный цилиндр. Сохранение гидрата при $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходило благодаря известному эффекту самоконсервации [Истомин, Якушев, 1992]. Вначале измеренный объем выделившегося газа V_1 приводился к нормальным условиям с использованием уравнения Менделеева—Клапейрона:

$$V_{\text{н}} = (273 \cdot P)V_1 / (760 \cdot T),$$

где $V_{\text{н}}$ — объем газа при нормальных условиях (мл); P — атмосферное давление в момент измерения (мм рт. ст.); T — комнатная температура (К); V_1 — объем выделившегося газа (мл). Далее можно рассчитать массу разложившегося гидрата:

$$M_{\text{г1}} = (V_{\text{н}} / 22414) \times 124, \quad (1)$$

где 22414 — объем 1 моля газа при нормальных условиях (мл); 124 — масса 1 моля гидрата метана с составом $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (г/моль). В целом во всех экспериментах при сбросе давления какая-то часть гидрата разлагалась, так что объем выделившегося газа позволяет получить только нижнюю оценку для количества гидрата, сформировавшегося в образце.

Верхняя оценка количества гидрата делалась, исходя из первоначального количества воды или льда в образце. Полагая, что вся имевшаяся в образце вода перешла в гидрат ($\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), и учитывая, что в гидрате метана на одну молекулу метана приходится шесть молекул воды, можно записать следующее выражение для оценки массы гидрата $M_{\text{г2}}$:

$$M_{\text{г2}} = M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{CH}_4} = M_{\text{H}_2\text{O}} + (M_{\text{H}_2\text{O}}/18) \cdot 16/6 = 1.148 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2)$$

где $M_{\text{H}_2\text{O}}$ — начальная масса воды в образце (г), 18 и 16 — молярные массы воды и метана соответственно (г/моль); 6 — число молей воды, приходящееся на 1 моль метана в гидрате метана (безразмерная величина). Таким образом, верхняя оценка массы образовавшегося гидрата лишь незначительно превышает массу воды в начальном образце.

Формирование образцов с гидратом тетрагидрофурана. Тетрагидрофуран является прозрачной, бесцветной жидкостью, замерзающей при $-109\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Химический..., 1983]. ТГФ хорошо смешивается с водой и формирует гидрат при замерзании гомогенной жидкости (19.4 мас. % раствор тетрагидрофурана в воде, см. рис. 3, б). Несмотря на различные типы структур (гидрат ТГФ — кубическая структура II, гидрат метана — кубическая структура I) и различную полярность гостевых молекул (тетрагидрофуран полярен, метан нет), большинство физических свойств гидрата ТГФ близки к свойствам гидрата метана (кроме диэлектрических и механических свойств при оттаивании). По этой причине гидрат тетрагидрофурана часто используется в качестве удобной экспериментальной модели гидрата метана [Lee et al., 2007], так как позволяет нарабатывать гидраты в образце при атмосферном давлении и малых положительных температурах ($1-4\text{ }^{\circ}\text{C}$). В целом это существенно упрощает лабораторные эксперименты.

На разработанной установке было выполнено несколько экспериментов с формированием гидрата ТГФ в неконсолидированных образцах. Так как тетрагидрофуран является растворителем, то для экспериментов с ним были изготовлены специальные ячейки из тефлона, механически закрывающиеся с торцов двумя металлическими крышками (для учета их влияния перед каждым экспериментом проводилось измерение задержки акустического сигнала в них). При подготовке начального образца в отдельной ёмкости смешивался ТГФ с дистиллированной водой до нужной концентрации, затем в эту смесь аккуратно засыпался с перемешиванием песок (при комнатной температуре и атмосферном давлении). Таким образом, обеспечивалось полное заполнение порового пространства среды флюидом. Измерительная ячейка заполнялась полученной смесью и помещалась в камеру установки, после чего камера охлаждалась (при атмосферном давлении гидратообразование начинается после охлаждения образца ниже $4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Все эти операции требовалось проводить максимально быстро из-за высокой летучести ТГФ, так как его испарение неконтролируемо изменяет изначально заданную концентрацию раствора.

Несомненное преимущество использования ТГФ в качестве гидратообразователя состоит в сокращении длительности экспериментов, поскольку газогидрат формируется быстрее и не требуется проведения температурных циклов. К недостаткам использования ТГФ можно отнести невозможность его использования для моделирования процесса разложения природного гидрата в породе, так как отсутствует выделяющийся при разложении гидрата метана газ, который существенно изменяет все свойства породы. Кроме того, наличие растворенного ТГФ в поровом флюиде в принципе может изменять свойства некоторых пород (например, глин).

МЕТОДИКА АКУСТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Лабораторная установка позволяет измерять скорости продольных и поперечных волн в неконсолидированных образцах в процессе образования гидратов метана и ТГФ в песчано-водяной смеси. Измерения проводятся в камере высокого давления при поддержании осевого и бокового давлений в пределах 15—25 МПа (для обеспечения контакта датчиков с образцом), а порового давления порядка 10 МПа (для образования гидрата). Стабильное поддержание заданных значений осевого и бокового давлений устраняет возможное влияние внешнего давления на скорости упругих волн в образце.

Для измерения скоростей P - и S -волн в образце применяются описанные ранее ультразвуковые датчики. В качестве источника используется пьезокерамический датчик, возбуждаемый импульсом длительностью 1.2 мкс (интервал между импульсами 2 мс), который порождает импульсы с периодом 4—5 мкс для P - и S -волн. Пьезокерамическая шайба в противоположном пуансоне используется в качестве приемника, шаг дискретизации записи составляет 8 нс. Скорости P - и S -волн рассчитываются по формуле [ГОСТ..., 1975] $v = L / (t - t_d)$, где v — скорость P -волны (v_P) или S -волны (v_S), L — длина образца, t — время прихода соответствующей волны, t_d — время задержки (измеряется в положении «датчик к датчику», когда пуансоны прижимаются друг к другу через тонкую (~0.1 мм) медную шайбу при осевом давлении в 25 МПа). Измерив скорости P - и S -волн, а также оценив плотность образцов (ρ), можно определить коэффициент Пуассона (ν) и модуль Юнга (E) по формулам:

$$\nu = \frac{\gamma^2 - 2}{2(\gamma^2 - 1)}, \quad \gamma = \frac{v_P}{v_S}, \quad (3)$$

$$E = \frac{v_P^2 \cdot \rho \cdot (1 + \nu) \cdot (1 - 2\nu)}{1 - \nu}. \quad (4)$$

В формулах (3) и (4) v — фазовая скорость (но можно взять и групповую), м/с.

Для экспериментов с неконсолидированными песчано-водными образцами мы используем цилиндрические ячейки из капролона с внутренним диаметром 26.6 мм. Таким образом, диаметр пьезокерамических датчиков (18 мм) оказывается меньше внутреннего диаметра ячеек, так что стенки ячейки не влияют на прохождение прямых волн через образец. Хороший контакт между образцом и датчиками достигается осевым давлением (порядка 25 МПа, но не менее 10 МПа) и запрессовыванием пьезокерамических датчиков в свинец, который также улучшает качество контакта.

Акустические измерения проводятся с интервалом 5—10 мин во время всего длительного эксперимента по формированию гидратосодержащего образца, который включает несколько циклов заморозки/оттаивания. Это позволяет получить динамику изменения акустических свойств в зависимости от изменений температуры и давления, количества газогидрата и т. д.

Метрологическое обеспечение акустических измерений. Для этого была проведена серия специальных экспериментов. Оценка инструментальной точности акустических измерений была выполнена на двух коллекциях эталонных образцов различной длины (от 35 до 44 мм с шагом 1 мм): 10 — из оргстекла и 10 — из алюминия. Скорости P - и S -волн этих эталонов были неоднократно измерены на нашей установке, а также на оборудовании фирмы ООО «Сервисная Компания Геологика» (г. Новосибирск). Тем самым был проведен межлабораторный контроль точности определения скоростей P - и S -волн. Сопоставление значений скоростей, измеренных на разных установках, показано в табл. 1. Разброс единичных измерений на обеих установках не превышает 1—2 %. Средние значения скоростей совпадают с той же точностью, кроме результатов измерения v_S для алюминия. В последнем случае разброс средних достигает 4 %. Основываясь на результатах всех повторных измерений, можно считать, что инструментальная погрешность акустических измерений консолидированных образцов на созданной установке не превышает $\pm(1—2)$ %.

Для оценки зависимости измеряемых акустических характеристик от осевого давления проведены акустические измерения одного из эталонных образцов (оргстекло, длина 40 мм) при разных давлениях

Таблица 1. Результаты межлабораторного контроля на эталонных образцах (указаны средние значения скоростей и разброс единичных измерений, м/с).

Установка	Алюминий		Оргстекло	
	v_P	v_S	v_P	v_S
Установка ИНГГ СО РАН—ИНХ СО РАН	6490 ± 68	2820 ± 65	2840 ± 39	1450 ± 16
Установка ООО «Сервисная Компания Геологика»	6370 ± 68	3080 ± 22	2840 ± 30	1410 ± 14

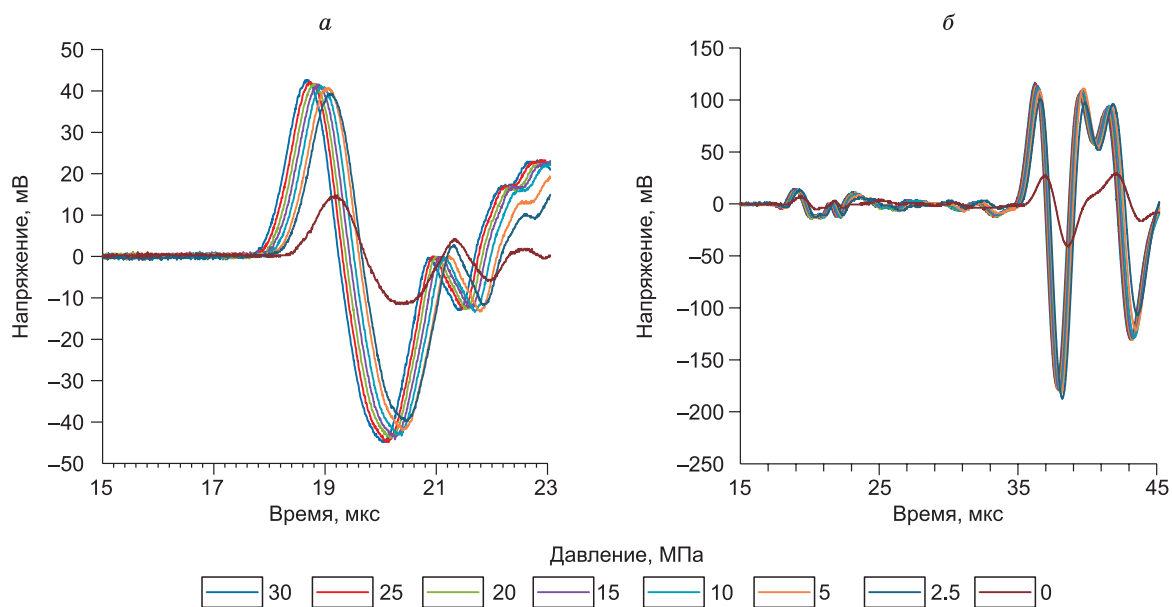


Рис. 4. Записи датчиков *P*- (*a*) и *S*-волн (*б*) в зависимости от величины осевого давления.

В качестве образца использован цилиндр из оргстекла длиной 40 мм.

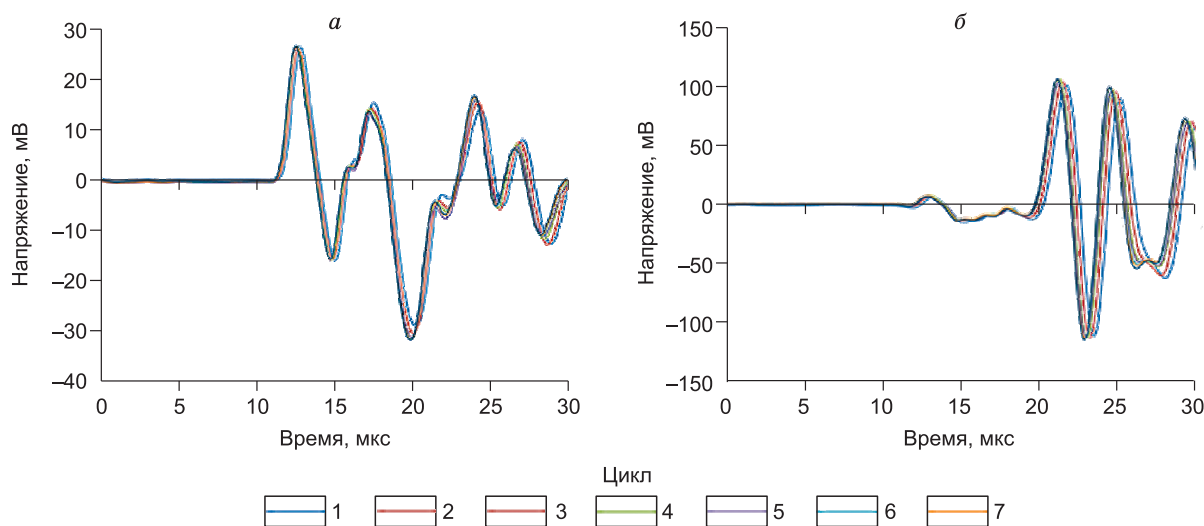


Рис. 5. Записи *P*- (*a*) и *S*-волн (*б*) при замороженном состоянии образца (влажный песок) в разные моменты времени (между первой и последней кривой промежуток составляет около суток).

прижима. Результаты измерений показаны на рис. 4. Они свидетельствуют, что влияние величины осевого давления на осциллограммы в диапазоне от 10 до 30 МПа составляет менее 0.5 мкс. Такие же исследования были проведены и на ячейке, заполненной песком. В итоге было установлено, что при изменении давления прижима в рабочем диапазоне 20—25 МПа разница во временах пробега оказалась также невысокой — в пределах 1 мкс (5 % от характерных значений для *P*-волн). Этот результат говорит о важности поддержания постоянных внешних давлений в течение длительных экспериментов, направленных на изучение вариаций акустических свойств в процессе гидратообразования.

Проведено исследование повторяемости сигнала в ходе многократных циклов замораживания—оттаивания образца влажного песка. В большинстве экспериментов при отрицательной температуре фиксируется хорошая повторяемость волновых форм (рис. 5). Это указывает на сохранение хорошего контакта датчика с образцом в течение всего эксперимента, т. е. контакт не ухудшается из-за изменения

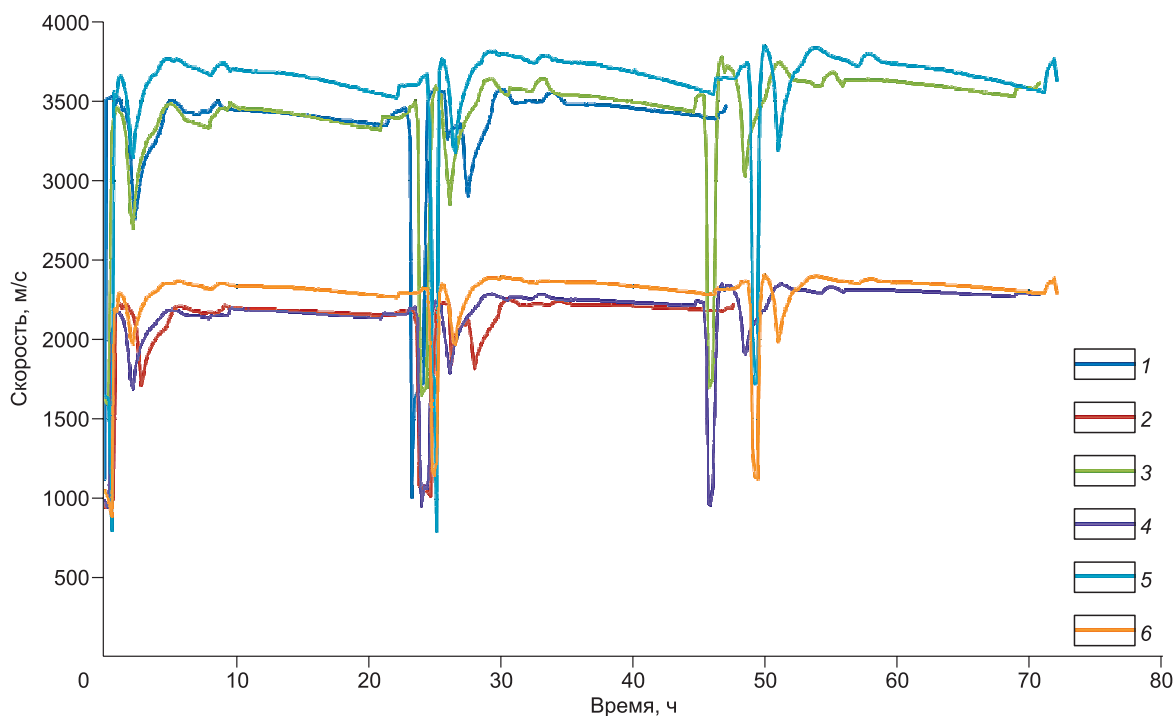


Рис. 6. Графики изменений во времени скоростей P - (1, 3, 5) и S -волн (2, 4, 6) при многократном формировании метангидрата в трех одинаково подготовленных песчаных образцах.

Даты проведения экспериментов: 1, 2 — 07—09.10.2015; 3, 4 — 13—16.10.2015; 5, 6 — 20—23.10.2015.

объёма льда при фазовых переходах. При этом вариации времен пробега, измеряемые по максимумам, составляют менее 5 %, что можно принять за оценку точности измерений при наличии фазовых переходов воды.

Для оценки повторяемости результатов в разные дни были выполнены три независимых эксперимента, направленных на получение и измерение одинаковых гидратосодержащих образцов. В этих экспериментах подготавливалась одинаковая начальная смесь с удельным содержанием воды 3.1 г на 100 г песка. Затем использовались идентичные операции для формирования в образцах гидрата с одновременным проведением акустических измерений. В ходе каждого эксперимента проводилось 2—3 цикла формирования гидрата в образце и его полное разложение (сброс порового давления в камере). Результаты измерений скоростей P - и S -волн приведены на рис. 6. В первом эксперименте (0.7—09.10.15) формирование гидрата и его полное разложение были проведены только 2 раза, в двух последующих (13—16.10.15 и 20—23.10.15) — 3 раза. На рисунках хорошо видно резкое падение скоростей при сбросе порового давления в камере. Графики скоростей хорошо коррелируют между собой. Заметим, что результаты двух экспериментов (07—09.10.15 и 13—16.10.15) совпадают очень хорошо, графики третьего эксперимента (20—23.10.15) сдвинуты в сторону высоких скоростей. Амплитуда сдвига уменьшается по мере увеличения количества циклов разложения/образования гидрата. Очевидно, что наблюдаемое смещение графиков свидетельствует о проблемах, связанных с соблюдением идентичных упаковок неконсолидированных образцов при их загрузке в камеру. Необходимо отметить, что на рис. 6 наблюдается рост скоростей в каждом из последующих циклов. Скорее всего, это связано с некоторым уплотнением упаковки песка при повторном гидратообразовании. Максимальная относительная разница значений скоростей, измеренных в разных экспериментах, в среднем не превышает 5—6 %. Эта величина, согласующаяся с результатами исследования повторяемости сигнала в ходе многократных циклов замораживания—оттаивания образца влажного песка (см. выше), была принята в качестве оценки относительной точности определения акустических свойств неконсолидированных образцов, в которых формируется гидрат метана. Заметим, что подобные эксперименты будут продолжены для получения статистически значимой оценки воспроизводимости результатов.

Проведенные метрологические эксперименты показали, что созданная установка и отработанные методики позволяют проводить успешные эксперименты по формированию гидратосодержащих образцов и измерению их акустических свойств с инструментальной точностью 5—6 %. Однако точность

акустических измерений неконсолидированных образцов будет ухудшаться при вариациях внешнего давления и степени упаковки песка при загрузке образца в камеру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ

Образцы с гидратами метана. Большинство экспериментов длительностью 2—4 сут было ориентировано на изучение акустических свойств образцов, содержащих разное количество гидрата метана. Для этого была исследована серия образцов с разной начальной влагонасыщенностью (от 1 до 12 г воды на 100 г песка) и, соответственно, с разным содержанием гидрата в конце эксперимента.

Обычно эксперименты включали до 10 циклов заморозания/оттаивания (температура изменялась от -12 до $+8$ °С) для ускорения гидратообразования. Акустические измерения производились в течение всего эксперимента каждые 5—10 мин как в процессе фазовых переходов, так и в стабильной обстановке после их полного завершения. На рис. 7 можно видеть трассы, записанные во время одного цикла заморозания/оттаивания. Шкалы температур показаны слева. Отметим, что все трассы нормированы по максимуму, так что они не отражают изменение динамики волн при процессе заморозания или оттаивания образцов. Однако они хорошо показывают, как времена прихода волн уменьшаются при отрицательных температурах (из-за образования льда/гидрата) и увеличиваются при положительных температурах (из-за таяния льда/гидрата). Также видно, что период сигнала уменьшается при заморозании и увеличивается при оттаивании образца.

На записанных трассах проводилось снятие времен прихода волн и расчет скоростей P - и S -волн. Таким образом, получались графики зависимости скоростей P - и S -волн от времени. Рассмотрим некоторые из них, зафиксированные 20—22.07.15, 18—20.05.15 и 16—20.08.15.

На рис. 8, а показаны результаты акустических измерений в эксперименте с большими (порядка 12 ч) перерывами между группами температурных циклов. На начальном этапе наработка гидрата происходила при постоянной положительной температуре (порядка 2.3 — 3.0 °С). По-видимому, в этот период (первые 12 ч) был сформирован основной объем гидратов в образце, что привело к возрастанию v_P до 3500 м/с (от 1700 м/с) и v_S до 2100 м/с (от 1000 м/с). В дальнейшем для ускорения формирования гидратов были использованы шесть циклов резкой смены T от -10 до 5 °С, приводящих к периодическому замораживанию и оттаиванию воды. Фазовые переходы вода—лед хорошо отслеживаются по резким изменениям скоростей. При отрицательных температурах скорости быстро растут до примерно одинаковых максимальных значений ($v_P \approx 4300$ м/с, $v_S \approx 2600$ м/с), так как происходит замораживание образца. При последующем нагревании лед тает и скорости падают. По мере увеличения количества гидрата в образце амплитуда падения скоростей уменьшается, так как наработанный гидрат не распадается при увеличении T (температура разложения около $+8$ °С при давлении 10 МПа). Из рис. 8, а видно,

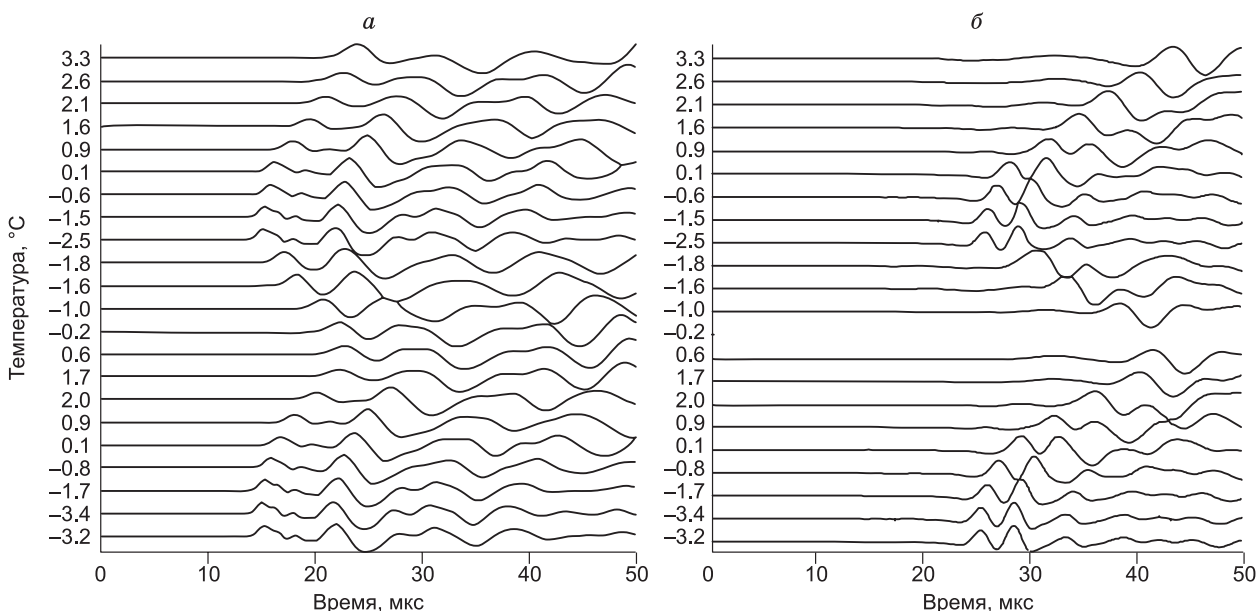


Рис. 7. Один цикл заморозания/оттаивания.

а — P -волна, б — S -волна.

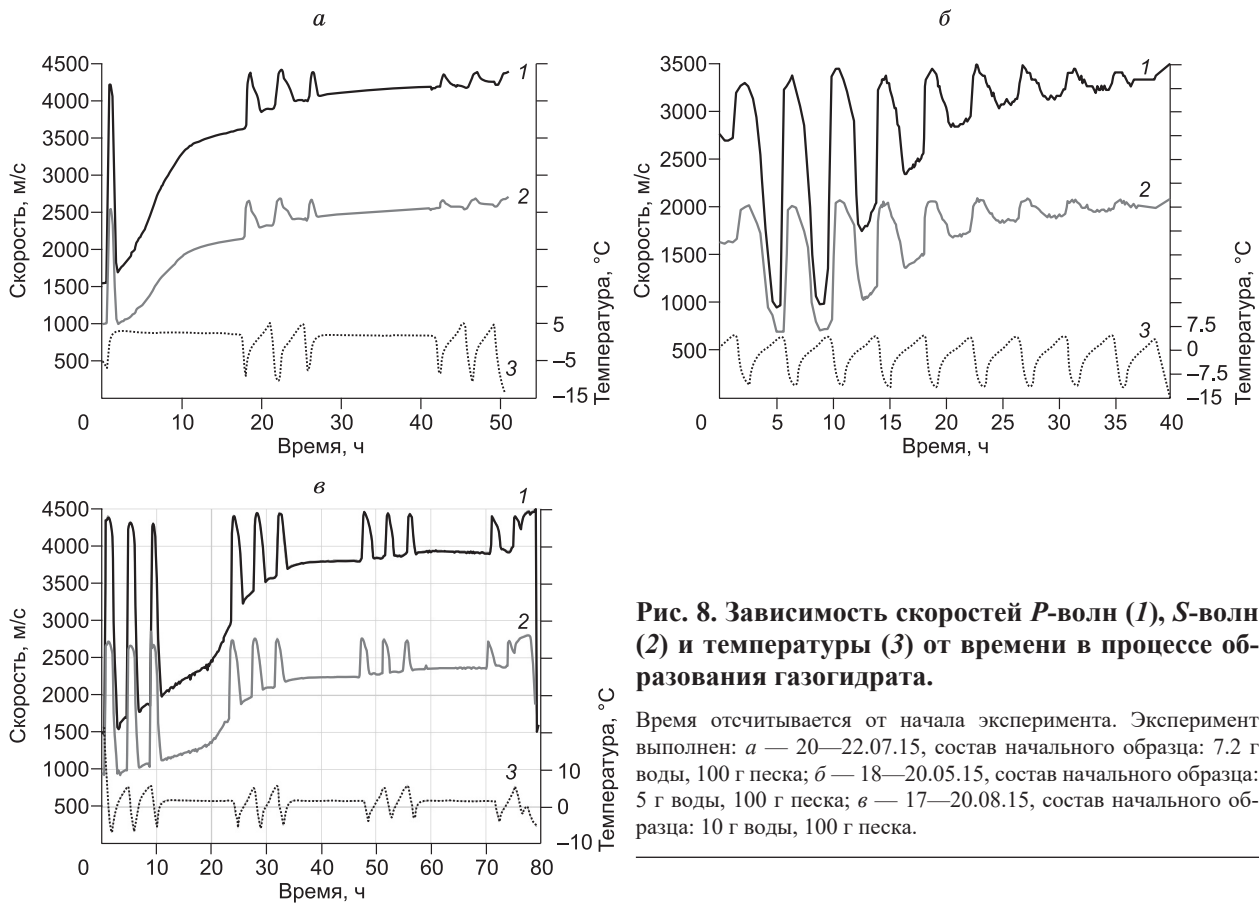


Рис. 8. Зависимость скоростей P -волн (1), S -волн (2) и температуры (3) от времени в процессе образования газогидрата.

Время отсчитывается от начала эксперимента. Эксперимент выполнен: *а* — 20—22.07.15, состав начального образца: 7.2 г воды, 100 г песка; *б* — 18—20.05.15, состав начального образца: 5 г воды, 100 г песка; *в* — 17—20.08.15, состав начального образца: 10 г воды, 100 г песка.

как растут с течением времени скорости по мере накопления гидрата в образце (имеются в виду скорости, фиксируемые при положительных T). К концу эксперимента (через 55 ч) они достигают значений $v_p = 4150$ м/с и $v_s = 2500$ м/с, практически характерных для замороженного образца (всего на 100—150 м/с меньше). Применение циклов (см. рис. 8, *а*), действительно, влияет на гидратообразование — на графиках заметно ступенчатое возрастание скорости после каждого из трех циклов заморозки в середине эксперимента. Стабильная акустическая картина при переходе T через 0°C является индикатором полной наработки гидрата из воды (в образце не остается воды, которая может замерзнуть).

Результаты измерений скоростей в течение другого эксперимента (18—20.05.15) показаны на рис. 8, *б*. В этом случае в ходе эксперимента произведено 10 циклов замораживания/оттаивания образца. Максимальные скорости ($v_p \approx 3400$ м/с, $v_s \approx 2100$ м/с) фиксировались при полной заморозке образца. От цикла к циклу происходило увеличение количества гидрата в образце и постепенное возрастание скоростей: v_p от 1000 до 3300 м/с, v_s от 700 до 2000 м/с. В конце эксперимента (35—39 ч после его начала) различия между скоростными характеристиками гидратонасыщенного и полностью замороженного образцов составляют не более 100 м/с, т. е. почти исчезают. Это означает, что в ходе эксперимента удалось практически всю воду в образце перевести в гидрат, который сцементировал образец.

На рис. 8, *в* приведены графики скоростей и температуры, полученные во время эксперимента с образцом, содержащим значительное количество поровой воды. Эксперимент длился 80 ч. За это время было выполнено восемь температурных циклов (температура изменялась от 5 до -5°C), разделенных тремя значительными перерывами, в течение которых сохранялась $T = 2^\circ\text{C}$. При полной заморозке образца наблюдались максимальные скорости $v_p \approx 4000$ м/с и $v_s \approx 2500$ м/с. На начальном этапе (примерно в течение 37 ч) наблюдался значительный рост скоростей (v_p от 1300 до 3500 м/с, v_s от 800 до 2100 м/с), измеряемых при положительных значениях T , связанный с быстрым формированием гидрата в образце. В дальнейшем, несмотря на проведение еще нескольких температурных циклов, нарастание гидратов и скоростей замедлилось. В конце эксперимента скорости гидратонасыщенного образца (при положительных T) составили $v_p = 3650$ м/с и $v_s = 2200$ м/с, а скоростные различия между интервалами с положительной и отрицательной температурами — 300—350 м/с. Это означает, что в данном эксперименте вода, содержащаяся в образце, не перешла полностью в гидратную форму. Для формирования больших объемов метангидратов надо существенно увеличить длительность экспериментов (например, до недели) или использовать альтернативные методы формирования гидрата в образцах.

Таблица 2. Параметры и свойства изученных песчаных гидратосодержащих образцов

№ п/п	Дата эксперимента, день в мес.	M_B	$M_{Г2}$	$M_{Г1}$	ρ кг/м ³	v_P	v_S	$\gamma = v_P/v_S$	ν	E
		г				м/с				ГПа
1	14—17.04	12.5	5.9	5.0	1972	3615	2155	1.62	0.19	31
2	05—07.05	1.5	0.6	—	1625	2778	1907	1.51	0.11	13
3	18—20.05	5	2.4	2.2	1796	3336	1990	1.66	0.22	20
4	29—30.06	4	1.7	1.5	1712	4074	2668	1.57	0.16	28
5	15—17.07	6.2	2.9	2.6	2049	4684	2838	1.64	0.21	39
6	20—22.07	7.2	3.0	2.8	1750	4092	2467	1.63	0.20	27
7	17—20.08	10	3.6	—	1468	3592	2153	1.61	0.19	22
8	06—09.10	3.1	1.3	—	1591	3475	2215	1.58	0.16	18
9	13—16.10	3.2	1.3	1.1	1569	3628	2209	1.61	0.18	19
10	20—23.10	3.1	1.3	1.1	1862	3725	2292	1.60	0.18	21

Примечание. M_B – содержание воды в начальном образце (грамм воды на 100 г песка); $M_{Г1}$ — оценка массы наработанного гидрата по газу; $M_{Г2}$ — оценка массы наработанного гидрата по воде; ν — коэффициент Пуассона; E — модуль Юнга.

Сводка результатов экспериментов на песчаных образцах с разным начальным удельным содержанием воды представлена в табл. 2, где приведены значения начального содержания воды в образце (M_B), плотности образцов, оценки массы наработанного гидрата по газу ($M_{Г1}$) и по воде ($M_{Г2}$), а также значения скоростей, коэффициента Пуассона и модуля Юнга. В качестве скоростей указаны значения, полученные в конце эксперимента при наработке максимального количества гидратов, т. е. максимальные скорости при положительной температуре (перед последним циклом заморозки и сбрасывания давления в камере).

Сопоставление значений скоростей и верхних оценок массы наработанного гидрата позволило выявить существование положительной линейной корреляции между этими параметрами в диапазоне $M_{Г2} = 0.6—3.0$ г (рис. 9). Корреляция нарушалась при более высоких значениях $M_{Г2}$, соответствующих образцам со значительным начальным содержанием воды (см. табл. 2). Скорее всего, в таких образцах за время эксперимента не произошла полная наработка гидрата, осталось заметное количество остаточной воды, и, соответственно, скорости не достигли максимальных значений (см. рис. 8, в).

Уже отмечалось, что значения скоростей P - и S -волн в гидратосодержащих осадках существенно зависят от того, в какой мере гидрат цементирует минеральные частицы в образце. Различаются два основных типа распределения гидрата в порах — модели цементации и модели заполнения [Аксельрод, 2009]. В моделях заполнения гидрат ведет себя как часть скелета, т. е. не цементирует минеральные частицы. Акустические измерения в этом случае фиксируют постепенное увеличение скорости с ростом концентрации гидратов. В моделях цементации гидрат покрывает зерна и связывает их. При этом даже небольшой рост количества гидратов приводит к резкому увеличению скоростей упругих колебаний, а отношение v_P/v_S оказывается менее двух в породах (образцах). Очевидно, что приведенные выше результаты (см. рис. 8, табл. 2) свидетельствуют о формировании в ходе наших экспериментов именно гидратов цементирующего типа.

Образцы с гидратом тетрагидрофурана (ТГФ). Основной задачей экспериментов с ТГФ являлась отработка технологии формирования гидратосодержащих образцов. Уже отмечалось, что трудности в работе с ТГФ вызваны тем, что он является летучим веществом (возникают проблемы

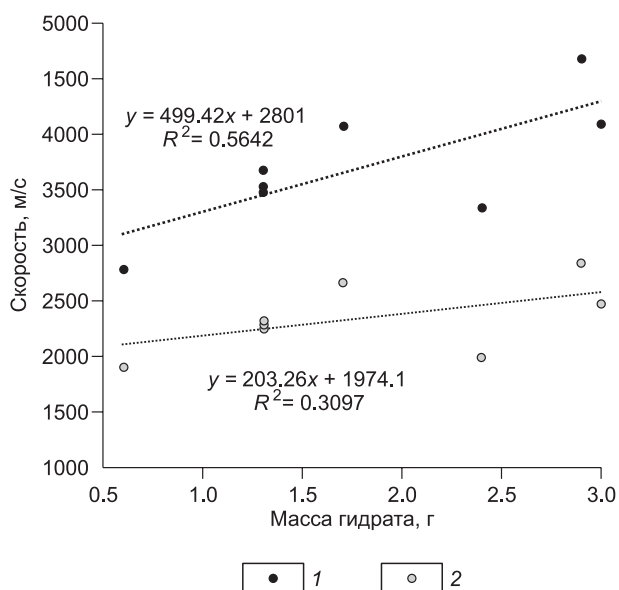


Рис. 9. Сопоставление скоростей P - (1) и S -волн (2) с количеством гидрата в образцах (оценки гидрата выполнены по количеству воды в начальном образце).

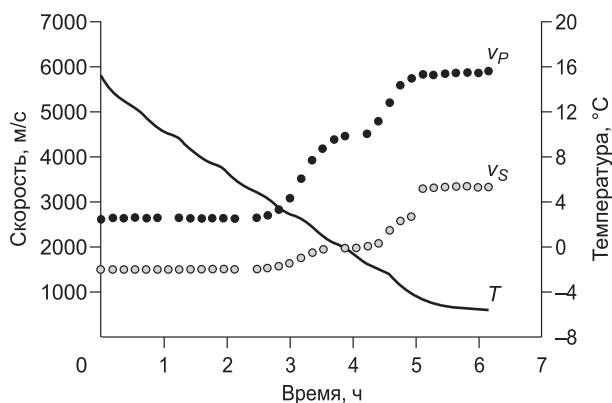


Рис. 10. Изменение скоростей акустических волн и температуры в эксперименте с образцом, содержащим гидраты ТГФ (из раствора 19.6 %).

Время отсчитывается от начала эксперимента.

На рис. 10 показаны результаты (графики скоростей и температуры) эксперимента с образцом, содержащим 19.6 мас. % ТГФ. Измерения v_P и v_S происходили при постепенном (в течение 6 ч) уменьшении температуры от 15 до -6 °C. В начале эксперимента (до гидратообразования) скорости сохраняются на уровне $v_P = 2700$ м/с и $v_S = 1500$ м/с, несмотря на значительное уменьшение температуры. Рост скоростей начинается примерно через 3 ч после начала эксперимента при достижении равновесной температуры гидратообразования ТГФ (порядка 4 °C). Наробotka гидрата и увеличение скоростей продолжается в течение часа, после чего скорости стабилизируются, достигнув значений $v_P \approx 4500$ м/с и $v_S \approx 2000$ м/с (такие значения скоростей характерны и для образцов, содержащих гидраты метана). Предполагается, что в это время в порах образца содержится гидрат ТГФ и остатки жидкой воды в виде тонких пленок, покрывающих поверхность частиц песка. При дальнейшем охлаждении уже при отрицательных T снова начинается рост скоростей. Скорее всего, это увеличение скоростей связано с началом замерзания остаточных пленок воды, которое завершается примерно через 5 ч от начала эксперимента при температурах $-4 \dots -5$ °C. При этом улучшается сцепление гидрата с поверхностью песчаных частиц. При полном замерзании образца значения скоростей выходят на уровень $v_P \approx 6000$ м/с и $v_S \approx 3300$ м/с. Продолжение экспериментов с ТГФ в качестве гидратообразователя позволит уточнить характер процесса формирования гидратов, его температурные границы, установить тип образующегося гидрата и связь акустических скоростей с количеством гидрата в образце.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлена установка, позволяющая моделировать гидратосодержащие образцы и измерять их акустические свойства (скорости P - и S -волн), описаны методики и результаты экспериментов. Контрольные измерения скоростей на эталонах (из алюминия и оргстекла) и на одинаково подготовленных гидратосодержащих песчаных образцах позволили установить, что инструментальная точность акустических измерений консолидированных образцов на установке составляет 1—2 %, а неконсолидированных 5—6 %. Акустические записи для различных циклов замерзания/оттаивания показывают хорошую повторяемость волновых форм, что свидетельствует об устойчивости контакта датчика с образцом в ходе длительных экспериментов. На сохранение хорошего контакта не влияет также изменение объема льда в течение этих циклов. Акустические данные свидетельствуют о формировании гидратов в образцах при проведении экспериментов и показывают увеличение скорости до значений, характерных для мерзлых песчано-водяных смесей. Это означает, что формирующиеся в процессе наших экспериментов гидраты относятся к «цементирующему» типу, т. е. они образуются на контакте зерен и эффективно связывают минеральные зерна друг с другом. В дальнейшем мы планируем применить альтернативные методы формирования образцов для образования внутриволновых гидратов. При начальном содержании воды в образце ниже значений 3 г воды на 100 г песка практически вся вода переходит в гидратную форму. Для таких образцов получена положительная корреляция между количеством гидрата в образце и значениями скоростей упругих волн. Также установлено, что при большом начальном содержании воды в образце эффективность гидратообразования оказывается ниже, и в образце сохраняется остаточная вода после формирования гидрата. Это приводит к необходимости доработки установки и методики моделирования образцов с большими объемами гидратов. Планируется продолжить эксперименты по определению связей между акустическими свойствами образцов и их гидратосодержанием, типом заполнения пор гидратом, типом и текстурой матрицы и т. д. Подробный анализ полученных результатов и их интерпретация с точки зрения механических свойств возможны в будущем при увеличении массива данных.

Авторы благодарят Н.А. Манченко, Р.В. Орлова и А.В. Ильдякова за помощь в проведении экспериментальных работ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (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, вып. 8 (185), с. 92—123.

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

ГОСТ 21153.7-75. Породы горные. Метод определения скоростей упругих продольных и поперечных волн. М., Изд-во стандартов, 1975.

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., 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.

Манаков А.Ю., Дучков А.Д. Лабораторное моделирование гидратообразования в горных породах (обзор) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (2), с. 290—307.

Обжиров А.И., Коровицкая Е.В., Пестрикова Н.Л., Телегин Ю.А. Нефтегазоносность и газогидраты в Охотском море // Подводные исследования и робототехника, 2012, № 2 (14), с. 55—62.

Соловьев В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Российский химический журнал, 2003, XLVII, № 3, с. 59—69.

Химический энциклопедический словарь / Ред. И.А. Кнунянц. М., Советская энциклопедия, 1983, 791 с.

Хлыстов О.М. Новые находки газовых гидратов в донных осадках озера Байкал // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (8), с. 979—981.

Якушев В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. М., ВНИИГАЗ, 2009, 192 с.

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.

Dvorkin J., Prasad M., Sakai A., Lavoie D. Elasticity of marine sediments: Rock physics modeling // Geophys. Res. Lett., 1999, v. 26, № 12, p. 1781—1784.

Gabitto J.F., Tsouris C. Physical properties of gas hydrates: A review // J. Thermodyn., 2010, Article ID 271291, p. 12, doi: 10.1155/2010/271291.

Geophysical characterization of gas hydrates (SEG Geophysical Developments Series; № 14) / Eds. M. Riedel, E.C. Willoughby, S. Chopra. Tulsa, Society of Exploration Geophysicists, 2010, 390 p.

Hu G.W., Ye Yu.G., Zhang J., Liu C.L., Diao S.B., Wang J.S. Acoustic properties of gas hydrate-bearing consolidated sediments and experimental testing of elastic velocity models // J. Geophys. Res.: Solid Earth, 2010, v. 115, p. B02102.

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, Q06003.

Lee M.W., Hutchinson D.R., Collett T.S., Dillon W.P. Seismic velocities for hydrate-bearing sediments using weighted equation // J. Geophys. Res., 1996, v. 101, p. 20.347—20.358.

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 Engin., 2011, v. 25, p. 113—122.

Makogon Y.F., Holditch S.A., Makogon T.Y. Natural gas hydrates—A potential energy source for the 21st century // J. Petrol. Sci. Engin., 2007, v. 56, № 1, p. 14—31.

Mazurenko L.L., Soloviev V.A. Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations // Geo Marine Lett., 2003, v. 23, № 304, p. 162—176.

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, Vancouver, Canada, 2008.

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.

Sloan E.D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates // *Nature*, 2003, v. 426, № 6964, p. 353—363.

Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, Fla, 2008, 721 p.

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., 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.

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. Chapter 24. 2000, p. 311-322.

Yamamoto K. 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.

*Рекомендована к печати 1 сентября 2016 г.,
М.И. Эповым*

*Поступила в редакцию
12 апреля 2016 г.*