

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ПЕСЧАНЫХ ОБРАЗЦОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

М.Е. Пермяков, Н.А. Манченко, А.Д. Дучков, А.Ю. Манаков\*, А.Н. Дробчик, А.К. Манштейн

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

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

Описана установка, позволяющая моделировать гидратосодержащие образцы горных пород и измерять их удельное электросопротивление (УЭС) при разных давлениях и температурах, используя цилиндрический четырехэлектродный зонд АМНВ. Рассмотрены методики моделирования гидратосодержащих образцов и измерения их УЭС. На установке выполнена серия экспериментов по измерению УЭС песчаных образцов, содержащих воду, лед или гидрат тетрагидрофурана (ТГФ). Показано, что когда в порах образца содержатся гидраты и частично незамерзший водный раствор NaCl и ТГФ, УЭС определяется высокой проводимостью раствора и увеличивается по мере образования гидрата. Наличие в образце гидрата ТГФ в обсуждаемых экспериментах повышало УЭС образца на 180—320 Ом·м при температуре порядка 0 °С. После окончания образования гидрата и заморозки остатков воды УЭС образца стабилизируется на уровне 70—80 кОм·м при температуре –15 °С.

*Тетрагидрофуран, гидраты тетрагидрофурана, моделирование гидратосодержащих образцов, удельное электрическое сопротивление.*

## LABORATORY MODELING AND MEASUREMENT OF THE ELECTRICAL RESISTIVITY OF HYDRATE-BEARING SAND SAMPLES

M.E. Permyakov, N.A. Manchenko, A.D. Duchkov, A.Yu. Manakov, A.N. Drobchik, and A.K. Manshtein

We describe a setup for modeling hydrate-bearing rock samples and measuring their electrical resistivity at different pressures and temperatures using an AMNB cylindrical four-electrode probe. Methods for modeling hydrate-bearing rock samples and measuring their resistivity are considered. The setup was used in a series of experiments to measure the resistivity of sand samples containing water, ice, or tetrahydrofuran (THF) hydrate. It is shown that when the rock pores contain hydrates and a partially unfrozen aqueous solution of NaCl and THF, the electrical resistivity is determined by the high resistivity of the solution and increases with the formation of hydrate. The presence of THF hydrate in the experimental samples increased their resistivity by 180–320 Ohm·m at a temperature of about 0 °C. After the formation of hydrate and freezing of residual water, the resistivity of the sample is stabilized at 70–80 kOhm·m at a temperature of –15 °C.

*Tetrahydrofuran, tetrahydrofuran hydrates, modeling of hydrate-bearing samples, electrical resistivity*

## ВВЕДЕНИЕ

Поддонные (субмаринные) скопления гидратов природного газа широко распространены в глубоких акваториях и обычно связаны с активными подводными газофлюидными источниками, располагающимися на глубинах более 300—500 м [Истомин, Якушев, 1992; Гинсбург, Соловьев, 1994; Mazurenko, Soloviev, 2003]. В осадках, расположенных вблизи таких источников, создаются необходимые условия для образования и существования природных газогидратов: высокое давление, низкие температуры, наличие воды и свободного (либо достаточной концентрации растворенного в воде) газа. Можно отметить, что только в последнее десятилетие в поддонных осадках оз. Байкал и Охотского моря выявлено более 50 скоплений гидратов метана [Хлыстов, 2006; Обжиров и др., 2012], приуроченных к местам подводной разгрузки газосодержащих флюидов. Несомненно, что в ближайшие годы будут обнаружены гидратные месторождения в арктических окраинных морях.

Интерес к скоплениям природных гидратов связан в первую очередь с их энергетическим ресурсом. Суммарные запасы метана в них могут, по некоторым оценкам, достигать  $10^{14}$  м<sup>3</sup> [Соловьев, 2002]. Скопления газовых гидратов оказывают существенное влияние на устойчивость установленных на морском дне сооружений, подводных скважин.

В настоящее время предпринимаются значительные усилия, направленные на поиски и разведку скоплений и месторождений природных газовых гидратов в донных осадках акваторий. При этом используются бурение, отбор донных осадков грунтовыми трубками, геофизические методы (главным образом электромагнитные [Weitemeyer et al., 2005; Schwalenberg et al., 2008; Weitemeyer, Constable, 2010]). Калибровка (верификация) дистанционных геофизических методов поисков газогидратных скоплений нуждается в исследованиях физических свойств гидратосодержащих пород. Изучение физических свойств пород, содержащих гидраты, способствует также выяснению закономерностей образования и разложения газогидратов в земной коре и построению реалистических моделей газогидратонакопления в различных геологических условиях.

Обычно физические свойства гидратосодержащих пород изучают в лабораторных условиях, для чего создаются достаточно сложные установки, которые позволяют сначала моделировать гидратосодержащие образцы (ГСО) в камерах высокого давления, а затем измерять их характеристики. Изучение физических свойств гидратосодержащих пород наиболее активно проводится в странах, где выполняются национальные газогидратные программы, имеющие конечной целью промышленную добычу природного газа из газогидратных скоплений (США, Канада, Япония, Китай). Достаточно подробные обзоры зарубежной литературы, посвященной подобным исследованиям, содержатся в работах [Waite et al., 2009; Gabito, Tzouris, 2010; Riedel et al., 2010]. Судя по публикациям, большое количество экспериментальных работ было нацелено на изучение удельного электрического сопротивления (УЭС) гидратосодержащих морских осадков, т.е. осадков, насыщенных соленой водой с УЭС порядка 0.2—0.3 Ом·м. Соответственно, неконсолидированные морские осадки в верхних нескольких сотнях метров (пористость 30—50 %) обычно имеют низкое электрическое сопротивление — около 1—2 Ом·м. Гидратосодержащие морские осадки выделяются более высоким сопротивлением, так как УЭС газовых гидратов сравнимо со льдом. Например, при 15—20 %-м содержании гидратов в порах (7—10 % осадка) сопротивление пород может увеличиться в 2—5 раз и более [Waite et al., 2009]. И такие аномалии отчетливо фиксируются при проведении электромагнитных работ методом CSEM [Schwalenberg et al., 2008].

Анализ литературы показал, что электрические свойства гидратосодержащих пресноводных осадков практически не изучаются. Для России такие исследования являются актуальными после обнаружения в конце прошлого века гидратных скоплений в пресноводных осадках оз. Байкал [Хлыстов, 2006]. Пока известны только координаты скоплений. Их строение (распространение по латерали, мощность) еще предстоит выяснить. Возможно, что для этого могут быть применены морские модификации электромагнитных методов. Очевидно, что на начальном этапе, до проведения дистанционных геофизических работ, целесообразно изучить УЭС поддонных осадков оз. Байкал как содержащих, так и не содержащих гидраты метана, учитывая, что УЭС придонной воды во впадинах озера составляет 100—150 Ом·м [Галазий, 1984]. Изучение электросопротивления пресноводных гидратосодержащих осадков является фактически новой задачей. Для ее решения авторы изготовили установку, позволяющую моделировать гидратосодержащие образцы и измерять их УЭС. Описанию этой установки, а также результатов первых, в основном тестовых, экспериментов посвящена данная статья.

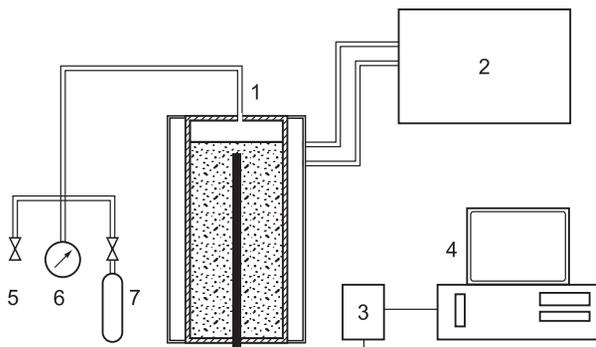
## ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

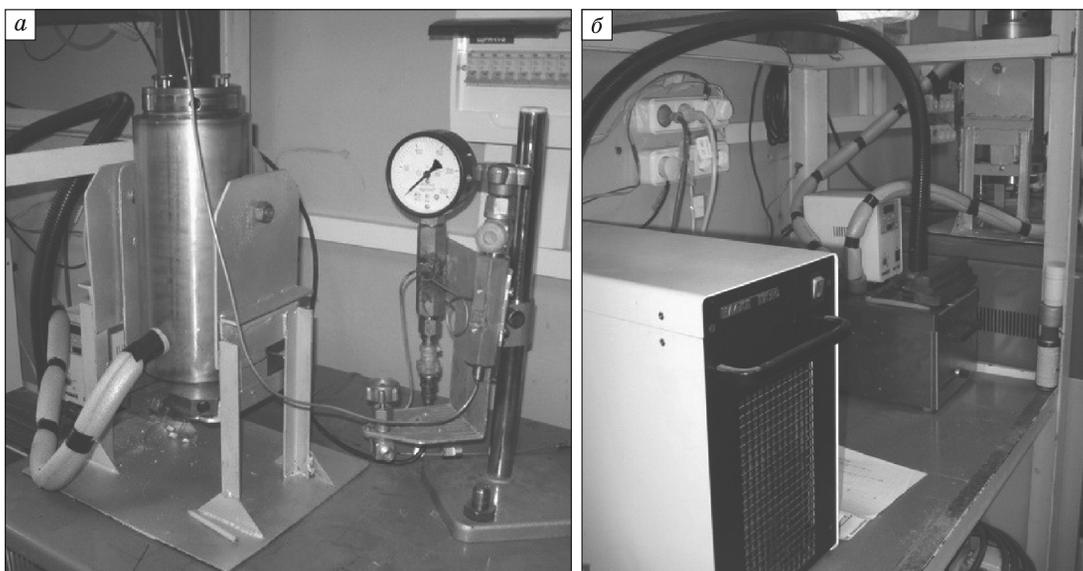
В научной литературе представлено значительное количество установок для моделирования ГСО и последующего их изучения. Промышленно выпускаемого оборудования такого типа не существует, в связи с этим каждый научный коллектив, приступающий к лабораторному изучению ГСО, создает свою аппаратуру. Наиболее распространены экспериментальные установки, позволяющие проводить моделирование ГСО и измерения какой-либо одной характеристики. Схема такой установки показана на рис. 1. Ранее тот же коллектив изготовил по этой схеме установку для измерения теплопроводности гидратосодержащих пород [Дучков и др., 2006, 2009].

Указанная схема использована нами при построении установки для моделирования гидратосодержащих осадков и измерения их электросо-

**Рис. 1. Схема установки для моделирования гидратосодержащих образцов и измерения их физических свойств [Дучков и др., 2006].**

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





**Рис. 2. Внешний вид камеры высокого давления (а), термостатирующий блок (б).**

*а:* в нижней части камеры виден шланг, по которому подается термостатирующая жидкость. Справа от камеры размещается манометр и пьезометрический датчик давления. *б:* на переднем плане расположен холодильник, за ним — ванна и управляющий блок.

тивления. Внешний вид отдельных частей установки показан на рис. 2. Основным блоком является стальная цилиндрическая камера высокого давления, в которой формируется ГСО и размещается измерительный зонд (рис. 2, *а*). Рабочее давление (до 10 МПа) в камере создается газом. Внутренний диаметр камеры — 100 мм, длина — 250 мм, объем — порядка 4 дм<sup>3</sup>. Верх и низ камеры закрываются крышками (обтюраторами), которые уплотняются резиновыми и фторопластовыми кольцами. Камера закреплена на подставке шарнирным соединением и может поворачиваться вокруг горизонтальной оси для удобства промывания и извлечения образца. Газ в камеру подается через тонкий капилляр, впаянный в верхний обтюратор из газового (метан или CO<sub>2</sub>) баллона через измеряющий давление манометр и выпускной клапан. В обтюляторах просверлены отверстия, через которые в камеру можно вводить различные датчики. С целью электроизоляции камера установлена на текстолитовой подложке.

Для измерения УЭС были использован цилиндрический четырехэлектродный зонд АМNB, постоянно размещенный в центре камеры (образца), и измерительная система описание которой приведено ниже. Для создания стабильных температурных условий камера окружена стальной тонкостенной рубашкой, через которую в процессе эксперимента циркулирует термостатирующая жидкость. В качестве последней используется полиметилсилоксан — жидкость с высоким удельным электрическим сопротивлением. Термостатирование осуществляется с помощью жидкостного термостата, состоящего из холодильника НААКЕ ЕК20 и управляющего блока — погружного циркулятора НААКЕ DC30, помещенного в ванну НААКЕ В3 из нержавеющей стали (см. рис. 2, *б*). Измерения температуры (*T*) в камере (на ее внешней стенке и в верхней части образца) производились цифровыми датчиками DS18B20 с точностью ±0.1 °С.

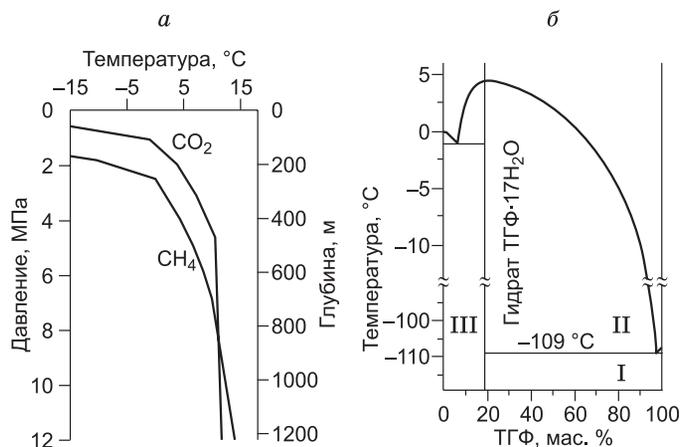
Как уже упоминалось, эксперимент обычно включает две отдельные операции: моделирование гидратосодержащих (или мерзлых) образцов и измерение их характеристик (в нашем случае — УЭС). Наиболее сложной из указанных операций является моделирование искусственных ГСО, соответствующих реальным геологическим объектам. Предложено значительное число методик моделирования, однако единого подхода пока не выработано. В первую очередь это связано с многообразием природных объектов (разные по составу, строению и текстуре горные породы). Ниже описаны использованные нами методики формирования искусственных образцов, содержащих гидраты.

#### **МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ**

На данном этапе при формировании гидратосодержащих образцов нами использовался кварцевый песок с размером частиц 0.1—0.2 мм, а в качестве гидратообразователей — метан и углекислый газ (CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>), а также тетрагидрофуран (ТГФ, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O). Фазовые диаграммы соответствующих систем приведены на рис. 3.

**Рис. 3. Фазовые диаграммы двойных систем с гидратообразованием:**

*а* —  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  [Истомин, Якушев, 1992]: вертикальная линия соответствует температуре замерзания воды ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ ); гидраты соответствующих газов могут существовать в области высоких давлений и низких температур, области существования гидратов ограничены сплошными линиями; *б* —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (тетрагидрофуран)- $\text{H}_2\text{O}$  [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.



**Моделирование образцов, содержащих газовые гидраты.** Образцы, содержащие газовые гидраты, моделировались из смеси льда и породы (в нашем случае — кварцевого песка с размером частиц  $0.1\text{--}0.2\text{ мм}$ ). В качестве гидратообразователей использовались газы  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Сначала известные количества льда и охлажденной породы смешивали (обычно использовали смеси с содержанием льда менее  $5\text{ мас. } \%$ ) и загружали в камеру высокого давления, которая предварительно охлаждалась до температуры менее  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Далее камеру (и образец) промывали газом, и в ней устанавливали необходимое для гидратообразования давление газа (согласно фазовым диаграммам на рис. 3, *а*). На первом этапе смесь кварцевого песка и льда выдерживалась для образования гидрата в течение  $4\text{--}5\text{ ч}$  при температуре около  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении газа  $4\text{--}6\text{ МПа}$ . Далее давление сбрасывалось до значения, незначительно превышающего равновесное при температуре  $2\text{ }^\circ\text{C}$ , и образец прогревали до этой температуры для плавления непрореагировавшего льда. После этого устанавливалось исходное давление газа, и образец выдерживали в этих условиях  $10\text{--}15\text{ ч}$ . Для завершения образования гидрата цикл прогрева/охлаждения образца повторяли несколько раз. Выполнено значительное количество экспериментов по моделированию в песчаном образце газовых гидратов с параллельным измерением УЭС и последующей проверкой гидратонасыщения в образцах. Эксперименты показали пригодность установки для моделирования образцов, содержащих газовые гидраты, однако пока не удалось получить качественные, воспроизводимые записи изменения электросопротивления этих образцов. Возможно, это связано с недостатками конкретной измерительной системы. Поэтому в дальнейшем для формирования гидратов была использована более простая технология, а именно моделирование гидратосодержащих образцов с использованием водного раствора тетрагидрофурана.

**Моделирование образцов, насыщенных гидратами, полученными из водного раствора тетрагидрофурана.** Тетрагидрофуран (ТГФ) является прозрачной, бесцветной жидкостью, замерзающей при  $-109\text{ }^\circ\text{C}$  [Химический ..., 1983; Lee et al., 2007]. ТГФ хорошо смешивается с водой и формирует гидрат при замерзании гомогенной жидкости ( $19.4\text{ } \%$ -й раствор тетрагидрофурана в воде, рис. 3, *б*). Как оказалось, 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 тетрагидрофурана близки к таковым для гидрата метана (кроме диэлектрических и механических при оттаивании). Таким образом, установлено, что гидрат тетрагидрофурана можно использовать в качестве удобной экспериментальной модели гидрата метана [Lee et al., 2007]. Этот подход, позволяющий нарабатывать гидраты в образце при атмосферном давлении и температурах  $+1\text{...}+5\text{ }^\circ\text{C}$  (см. рис. 3, *б*), используют многие зарубежные исследователи при моделировании гидратосодержащих образцов в лабораторных условиях. В целом применение при моделировании ГСО вместо газа водного раствора ТГФ существенно упрощает работу. К тому же в данном случае гидраты формируются из водного раствора гидратообразователя, т. е. в обстановке, приближенной к реальной.

Нами освоена технология моделирования гидратов на изготовленной установке с применением слабоминерализованного ( $\sim 0.3\text{ г/л NaCl}$ ) водного раствора тетрагидрофурана. Для подготовки образца в водный раствор тетрагидрофурана (концентрация раствора  $\sim 20\text{ мас. } \%$ , небольшой избыток тетрагидрофурана использовался, чтобы компенсировать его испарение из образца), залитого в камеру установки, засыпалось при перемешивании порядка  $2\text{ кг}$  кварцевого песка.

Все это делалось при комнатной температуре и атмосферном давлении. В результате все поровое пространство оказывалось заполненным раствором. Основную сложность при работе с ТГФ представляет высокая летучесть последнего. Для предотвращения испарения и, следовательно, неконтролируемого изменения изначально заданной концентрации ТГФ необходимо производить подготовительные

работы как можно быстрее. Чтобы избежать испарения ТГФ, верхний обтюратор камеры закрывали и начиналась наработка гидрата посредством понижения температуры в камере до 1 °С с помощью термостата. В соответствии с фазовой диаграммой (см. рис. 3, б) в водном растворе ТГФ при атмосферном давлении гидратообразование начинается после охлаждения образца до 3—4 °С. Одновременно производилось и измерение УЭС. После окончания эксперимента на термостате устанавливалась комнатная температура, и гидрат разлагался.

### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

УЭС образца, формирующегося в камере высокого давления, измерялось методом сопротивлений при помощи классической установки Веннера с применением четырехэлектродного зонда АМNB (рис. 4). Electroды *A* и *B* являются питающими, электроды *M* и *N* – приемными. В качестве основного стержня зонда использована пластиковая трубка с соединительными проводами, заполненная эпоксидной смолой. Эта конструкция позволила избежать утечек тока с питающих электродов. Длина зонда 140 мм, расстояние между электродами 21 мм. Диаметры несущего стержня 3 мм, электродов (из латуни) 4 мм. Расстояние между центрами электродов много меньше диаметра камеры. Это значит, что токи, проходящие по внутренней поверхности камеры, значительно меньше, чем вблизи электродов. При указанных размерах зонда электрический ток проникает в образец примерно на расстояние (радиус)  $AB/2 = 30$  мм [Жданов, 1986]. Electroды связаны с блоком питания и измерительными приборами медными проводами (типа ПЭВ, диаметр – 0.22 мм). Благодаря подобранному соотношению площади электродов и расстояния между ними, для расчета УЭС по измеренным данным можно применять известные формулы (см. ниже), предложенные для зондов с точечными электродами.

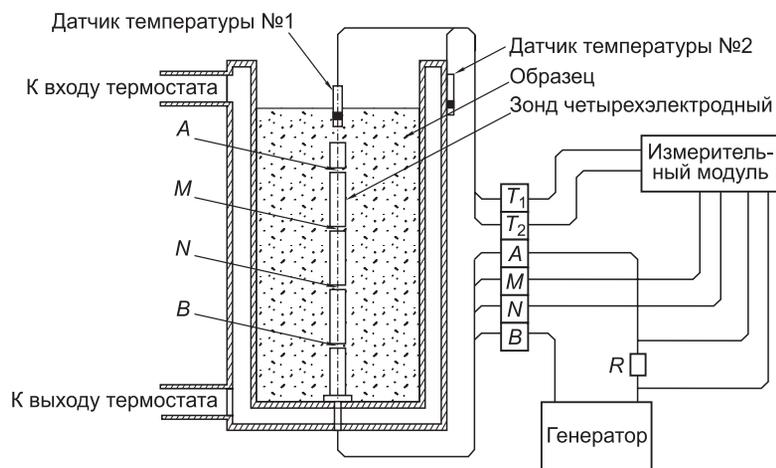
В момент измерений через образец пропускается синусоидальный электрический сигнал с напряжением 1 В (для предотвращения электролиза) и частотой 600—1000 Гц от низкочастотного генератора сигналов ГЗ-109. Падение напряжения измеряется на электродах *MN* ( $\Delta U_{MN}$ ) и на эталонном сопротивлении  $R_{эт}$  ( $\Delta U_R$  – падение напряжения между *B* и «землей»). Последнее необходимо для оценки силы тока, протекающего через образец ( $I = \Delta U_R / R_{эт}$ ). Сила тока при проведении измерений не должна превышать 0.5 А, чтобы минимизировать процессы электролиза и разогрева образца.

Эксперименты по измерению УЭС гидратосодержащих образцов в процессе их формирования, а затем и оттаивания обычно продолжают длительное время (до суток). Поэтому для автоматизации измерений напряжений на электродах *M* и *N*, а также на выходе температурных датчиков был разработан и применялся специальный измерительный модуль на основе АЦП Seeduino 3.0 (процессор ATmega168, тактовая частота 16 МГц) с программируемым микроконтроллером, умножителем и делителем напряжения. Это измерительное устройство позволяет в реальном времени измерять разности потенциалов, температуру, вычислять УЭС и записывать данные на жесткий диск с частотой несколько отсчетов в минуту.

Зная падение напряжения на электродах *M*, *N* и амплитуду тока, проходящего через образец, можно рассчитать УЭС образца. В полном пространстве для четырехэлектродной установки Веннера УЭС образца рассчитывается при помощи формулы [Якубовский, Ляхов, 1964]:

$$\rho = K \frac{\Delta U_{MN}}{I}, \quad (1)$$

где  $\Delta U_{MN}$  — разность потенциалов на электродах *M* и *N*, *I* – ток, проходящий через образец, *K* – геометрический коэффициент установки. Для определения тока *I* измеряется падение напряжения на эталонном сопротивлении, как показано на рис. 4. Тогда УЭС образца можно рассчитать следующим образом:



Тогда УЭС образца можно рассчитать следующим образом:

**Рис. 4. Общая схема измерительной системы:**

генератор — ГЗ-109,  $R = R_{эт}$  – эталонный резистор; измерительный модуль — автоматический регистратор разности потенциалов.

$$\rho = KR_{\text{эт}} \frac{\Delta U_{MN}}{\Delta U_R}, \quad (2)$$

где  $\Delta U_R$  — напряжение между электродом  $B$  и «землей»,  $R_{\text{эт}}$  — сопротивление эталонного резистора (для низких сопротивлений использовалось  $R_{\text{эт}} = 100$  Ом, для аномально высоких —  $R_{\text{эт}} = 15$  кОм).

На практике электроды имеют конечные размеры, что обычно учитывается введением поправочного коэффициента  $K_3$ , значение которого определяется из калибровочных экспериментов:

$$\rho = K_3 R_{\text{эт}} \frac{\Delta U_{MN}}{\Delta U_R}. \quad (3)$$

## ТЕСТОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Для приведения установки в рабочее состояние и отработки основных методик выполнено значительное количество тестовых экспериментов. Ниже перечислены некоторые из них.

**Определение поправочного коэффициента  $K_3$  для выбранного зонда.** Поправочный коэффициент  $K_3$  учитывает конечный размер электродов зонда, размещенного в объеме камеры. Его значение определялось посредством измерения на установке УЭС растворов с разной концентрацией NaCl. Эксперимент проводился при атмосферном давлении и температуре 16 °С. Раствор изготавливали из дистиллированной воды и чистого NaCl весовым методом и заливали в камеру установки. Концентрация NaCl изменялась от 0.1 до 1.0 г/л. В результате измерений получали характерную для данной установки зависимость УЭС раствора от концентрации NaCl при фиксированной температуре. Затем эту зависимость сравнивали с графиками номограммы Дахнова, представляющей набор зависимостей УЭС соляных растворов от концентрации NaCl и  $T$  [Итенберг, 1972]. Сравнение показало, что наши измерения практически точно совпали с графиком для температуры 15—16 °С при атмосферном давлении (расхождения не более 5 %). Значение поправочного коэффициента для данного зонда в данной установке составило  $K_3 = 0,5$ .

**Измерения УЭС дистиллированной воды и льда.** Для проверки диапазона измерений электропроводности рассмотренной выше измерительной схемой (см. рис. 4) выполнены оценки УЭС дистиллированной воды лабораторной очистки и льда из этой воды. Измерения проводили при нормальных условиях (комнатная температура и атмосферное давление). УЭС дистиллированной воды оказалось равным 1 кОм·м, а льда — 112 кОм·м. В данных экспериментах значение имеет не столько точное абсолютное значение полученных величин, сколько их порядок, поскольку УЭС дистиллированной воды в значительной степени определяется степенью ее очистки (10 кОм·м [Государственный... 2003]). Лед, полученный из пресных вод, имеет очень высокое электросопротивление, варьирующее от  $10^2$  до  $10^5$  кОм·м [Хмелевской, 1997]. Можно также отметить, что УЭС льда существенно зависит от наличия трещин и от температуры.

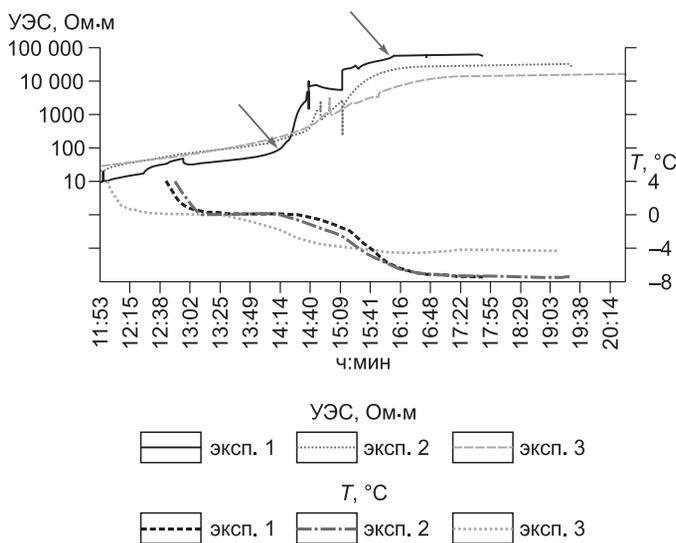
Этими экспериментами было показано, что собранная схема позволяет измерять очень высокие сопротивления и что лед вблизи электродов не препятствует прохождению электрических сигналов. Показано, что при измерении высоких УЭС необходимо изменять параметры схемы, а именно увеличивать номинал эталонного сопротивления до значений порядка величины сопротивления среды. Так, оценить УЭС льда удалось лишь используя  $R_{\text{эт}} = 15$  кОм.

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ИЗМЕРЕНИЮ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЛЕД И ГИДРАТЫ

**Измерение УЭС мерзлых образцов.** Мерзлые образцы при проведении экспериментов формировали из различных фракций песка. Обычно применялась следующая методика изготовления образца. Первоначально в камеру установки заливали заранее подготовленный раствор NaCl в дистиллированной воде с концентрацией 0.3 г/л. Затем в раствор постепенно засыпали песок. Такая процедура позволяет полностью заполнить поровое пространство флюидом и избежать возникновения (и сохранения) в образце воздушных пузырей. После загрузки образца в камеру его температура постепенно понижалась и одновременно производилось измерение УЭС. Продолжительность одного эксперимента (включая подготовку камеры, изготовление образца и измерение УЭС) обычно составляет от 6 до 12 ч. Примеры полученных графиков УЭС и  $T$  представлены на рис. 5.

Эксперименты 1-3 проведены на одном и том же образце, который последовательно подвергался трем циклам замораживания и оттаивания (показано только изменение УЭС и  $T$  при замораживании). Анализируя графики, можно выделить три стадии изменения УЭС.

Вначале происходит относительно медленный рост электросопротивления, связанный с охлаждением образца и последующим фазовым переходом воды в лед (этот процесс сопровождается продолжи-



**Рис. 5. Изменение УЭС и температуры ( $T$ ) в процессе замораживания образца.**

В качестве минеральной составляющей использовался кварцевый песок с преобладающей фракцией около 0.3 мм. Для удобства отображения температурные графики приведены только для значений +4 °C и ниже. Стрелками отмечены границы стадий (пояснения см. в тексте).

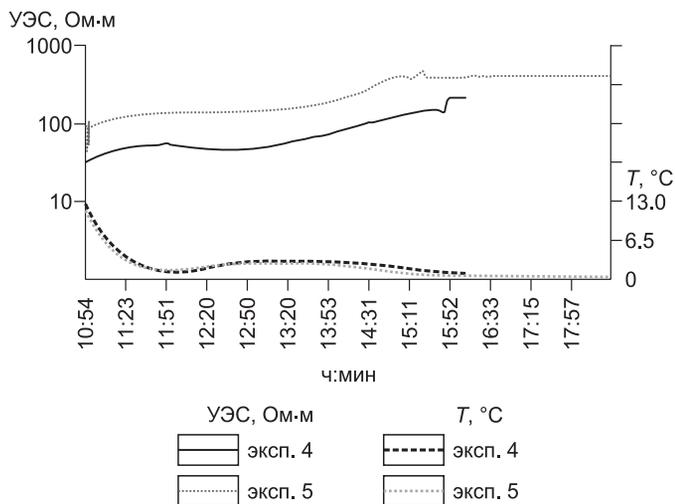
блюдается стабилизация УЭС на значениях 63 и 32 кОм·м при температуре -8 °C (эксперименты 1,2) и 16 кОм·м при температуре -4 °C (эксперимент 3). В работе [Рекомендации ..., 1984] приведены значения УЭС мерзлых пород с мелкопесчаной минеральной основой: 30—100 кОм·м при -8 °C и 8—20 кОм·м для -4 °C. Полученные нами данные хорошо укладываются в эти диапазоны. Различие абсолютных значений УЭС образца от первого к третьему эксперименту связано с различным сопротивлением заземления и упаковкой минерального скелета. Полученные данные свидетельствуют о сложном характере изменения УЭС при промерзании образцов. Очевидна необходимость проведения дальнейших экспериментов с разными по составу и структуре замороженными образцами.

**Измерение УЭС песчаных образцов, содержащих в порах водный раствор и гидраты ТГФ.**

Для оценки влияния раствора ТГФ на электросопротивление ГСО проведены измерения УЭС образцов, содержащих в порах гидрат и слабоминерализованный раствор ТГФ (рис. 6) или гидрат ТГФ и лед (рис. 7). Для этого при изготовлении образцов использовались растворы NaCl (0.3 г/л) с недостатком ТГФ, а в ходе эксперимента образцы поддерживались либо при положительных (см. рис. 6), либо при отрицательных (см. рис. 7) температурах.

Начальные образцы в экспериментах 4 и 5 отличались между собой количеством раствора при одинаковом количестве песка. В эксперименте 4 раствор был в избытке, он перекрывал песок, в эксперименте 5 после загрузки образца излишки раствора были удалены из камеры. Увеличение УЭС в начале измерений связано, как и в случае мерзлых образцов, с понижением температуры образца после загрузки.

Почти сразу после загрузки образцов и уменьшения их температуры ниже 3 °C в образцах началось гидратообразование, сопровождаемое заметным ростом температуры (реакция формирования гидрата — экзотермическая). На протяжении нескольких часов температура среды вблизи зонда обуславливается двумя источниками: потоком холода от стенок камеры (от термостата) и выделением тепла в области гидратообразования. С понижением температуры темп увеличения УЭС снижается, а в некоторых случаях происходит даже незначительное уменьшение этого параметра. После завершения образования гидратов температура и УЭС стабилизируются. Скачок УЭС, наблюдаемый перед стабилизацией, вероятнее всего, вызван перемещением оставшегося флюида в центральной части об-



**Рис. 6. Изменение УЭС и температуры в процессе образования гидрата ТГФ в образцах.**

В поровом пространстве образцов – гидрат ТГФ и раствор ТГФ.

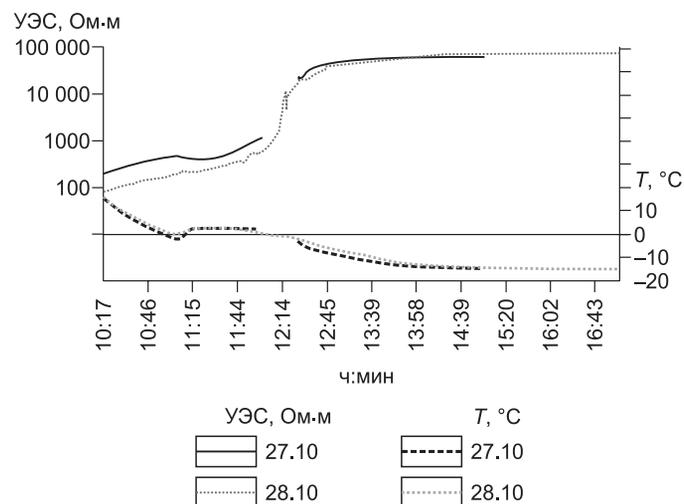
**Рис. 7. Изменение УЭС и температуры в процессе образования гидрата ТГФ в образцах и их последующего замораживания.**

В поровом пространстве образцов – лед и гидрат ТГФ.

разца (вблизи зонда). Значения УЭС после стабилизации равны 210 Ом·м (эксп. 4) и 420 Ом·м (эксп. 5). Очевидно, что такое низкое УЭС гидратосодержащего образца, определяется высокой электропроводимостью оставшейся части слабоминерализованного раствора ТГФ. Наличие в образце гидратов ТГФ привело к увеличению УЭС образцов всего на 180 Ом·м (эксп. 4) и 320 Ом·м (эксп. 5) относительно их начального электросопротивления (в 12 ч).

**Измерение УЭС песчаных образцов, содержащих в порах гидраты ТГФ и лед.** При проведении этих экспериментов использовалась смесь водного раствора NaCl (0.3 % по массе) и ТГФ (14 % по массе), а процесс гидратообразования прерывался снижением температуры в камере до  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что приводило к замораживанию оставшегося водного раствора. Результаты измерений УЭС в этих экспериментах показаны на рис. 7. Изменение электросопротивления образцов до и во время гидратообразования происходит практически так же, как и в предшествующих экспериментах (см. рис. 6), т. е. наблюдается плавный рост УЭС, обусловленный снижением температуры, а процесс гидратообразования отчетливо фиксируется возрастанием температуры почти на  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После установления стабильной отрицательной температуры начинается замораживание раствора ТГФ, сопровождающееся резким увеличением УЭС (в целом более быстрым, чем в мерзлых образцах, см. рис. 5).

После полного замораживания образцов происходит стабилизация УЭС на уровне 70—80 кОм·м. Примерно такой же порядок величин УЭС наблюдался при завершении экспериментов и с мерзлыми образцами (см. рис. 5). Возможно, это свидетельствует о том, что гидраты ТГФ характеризуются электросопротивлением, сопоставимым с УЭС льда. Нельзя также исключить и ограниченные возможности применяемой измерительной системы. Интересно отметить, что изменения УЭС, фиксируемые в процессе формирования мерзлых и мерзло-гидратных образцов (см. рис. 5 и 7), заметно различаются. Актуальной задачей остается моделирование и измерение УЭС образцов, содержащих в порах только гидрат ТГФ.



## ВЫВОДЫ

В ходе исследований получены следующие основные результаты.

Изготовлена установка, позволяющая моделировать мерзлые и гидратосодержащие песчаные образцы и измерять их удельное электрическое сопротивление.

Разработаны соответствующие данной установке методики моделирования гидратосодержащих песчаных образцов; впервые на данной установке в качестве гидратообразователя применен тетрагидрофуран.

Разработана система измерения УЭС мерзлых и гидратосодержащих образцов, позволяющая регистрировать высокие сопротивления (до 80—100 кОм·ом).

Проведено несколько десятков тестовых экспериментов, способствовавших усовершенствованию аппаратуры и методик, а также повышению квалификации исследователей.

Выполнены десятки экспериментов по моделированию мерзлых и гидратосодержащих песчаных образцов (на данном этапе в качестве гидратообразователя в основном использовался тетрагидрофуран) и измерению их УЭС; показано, что основными факторами, определяющими УЭС этих образцов, являются тип и фазовое состояние флюида, температура.

Проведенные исследования заложили основу для дальнейшего изучения электросопротивления разных типов мерзлых и гидратосодержащих образцов с целью выявления зависимостей УЭС от льдистости и гидратонасыщенности образцов горных пород.

Исследование выполнено по плану базовых научно-исследовательских работ лаборатории естественных геофизических полей ИНГГ СО РАН, поддержано грантом РФФИ (12-05-00415-а) и МИП СО РАН № 19 (2012—2014 гг.).

## ЛИТЕРАТУРА

- Галазий Г.И.** Байкал в вопросах и ответах. Иркутск, Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1984, 368 с.
- Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А.** Субмаринные газовые гидраты. СПб., ВНИИОкеангеология, 1994, 192 с.
- Государственный контроль качества воды // Справочник техн. комитета по стандартизации.** М., Изд-во стандартов, 2003, 775 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.
- Жданов М.С.** Электроразведка. М., Недра, 1986, 114 с.
- Истомин В.А., Якушев В.С.** Газовые гидраты в природных условиях. М., Недра, 1992, 236 с.
- Итенберг С.С.** Интерпретация результатов геофизических исследований разрезов скважин. М., Недра, 1972, 312 с.
- Обжиров А.И., Коровицкая Е.В., Пестрикова Н.Л., Телегин Ю.А.** Нефтегазоносность и газогидраты в Охотском море // Подводные исследования и робототехника, 2012, т. 2, №14, с. 55—62.
- Рекомендации по применению геофизических методов для определения инженерно-геологических характеристик мерзлых дисперсных грунтов/ПНИИИС Госстроя СССР.** М., Стройиздат, 1984, 26 с.
- Соловьев В.А.** Глобальная оценка количества газа в субмаринных скоплениях газовых гидратов // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (7), с. 648—661.
- Химический энциклопедический словарь.** 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.
- Хмелевской В.К.** Физические свойства и строение мерзлотно-геофизических разрезов: [Электронный ресурс] // Хмелевской В.К. Геофизические методы исследования земной коры, 1997. URL: <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1161637&uri=page27.html>. (Дата обращения: 11.11.2015).
- Якубовский Ю.В., Ляхов Л.Л.** Электроразведка. М., Недра, 1964, 418 с.
- Gabitto J.F., Tsouris C.** Physical properties of gas hydrates: A review // J. Thermodyn., 2010. Article ID 271291, 12 p., doi: 10.1155/2010/271291.
- 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, № 8, Q06003.
- Mazurenko L.L., Soloviev V.A.** Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations // Geo-Mar. Lett., 2003, v. 23, № 304, p. 162—176.
- Riedel M., Willoughby E.C., Chopra S.** Geophysical characterization of gas hydrates (SEG Geophysical Developments Series, № 14). Tulsa, Society Explor. Geophys., 2010, 390 p.
- Schwalenberg K., Pecher I., Netzeband G., Poort J., Jegen M.** Marine controlled source electromagnetics on the Hikurangi margin, NZ // Proceedings of the 6th International conference on gas hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, CANADA, July 6-10, 2008 (Report № 5676)
- 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.
- Weitemeyer K., Constable S., Kay K.W., Behrens J.P.** First results from a marine controlled-source electromagnetic survey to detect gas hydrates offshore Oregon // Geophys. Res. Lett., 2005, v. 33, L03304, doi:10.1029/2005GL024896.
- Weitemeyer K., Constable S.** Mapping shallow geology and gas hydrate with marine CSEM surveys // First Break, v. 28, 2010, p. 97—102.