

ГАЗЫ И ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ В КРИОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

УДК 551.345.3

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2019-2(50-61)

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ В МЕРЗЛЫХ И ОТТАИВАЮЩИХ
МЕТАНОНАСЫЩЕННЫХ ПОРОДАХЕ.М. Чувилин¹, Д.А. Давлетшина^{1,2}, М.В. Лупачик³¹Сколковский институт науки и технологий,
143026, Москва, территория инновационного центра “Сколково”, ул. Нобеля, 3, Россия; chuviline@msn.com²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический ф-т,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия³IHS Markit, 127051, Москва, Цветной бул., 2, Россия

Представлены результаты экспериментального исследования образования гидрата метана в поровом пространстве пород при постоянных отрицательных температурах, а также в условиях их оттаивания. В качестве объектов исследования использованы песчаные и супесчаные грунты, отобранные в области распространения многолетнемерзлых пород. Эксперименты выполнены на специальной установке, позволяющей изучать кинетику накопления газогидратов в поровом пространстве пород. Показано, что в мерзлых газонасыщенных породах активные процессы гидратообразования могут происходить при отрицательных температурах до $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Оценено влияние начальной льдистости грунтов, засоленности и типа газа гидратообразователя на кинетику гидратонакопления в мерзлых породах. Экспериментально подтверждено, что после затухания гидратообразования в мерзлых породах возможна значительная активизация процессов накопления газогидратов при оттаивании остаточного порового льда, не перешедшего в гидрат.

Газовые гидраты, дисперсные породы, гидратообразование, кинетика, мерзлые породы, оттаивание, гидратонасыщенность

HYDRATE FORMATION IN FROZEN AND THAWING
METHANE-SATURATED SEDIMENTSE.M. Chuvilin¹, D.A. Davletshina^{1,2}, M.V. Lupachik³¹Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo Innovation Center,
3, Nobel str., Moscow, 143026, Russia; chuviline@msn.com²Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, 1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia³IHS Market, 2, Tsvetnoy blv., Moscow, 127051, Russia

The formation of pore gas hydrates in frozen and thawing sand and silt sampled in permafrost areas has been studied in experiments using a special system. As demonstrated by the experimental results, gas hydrates form rapidly in gas-saturated sediments at constant negative temperatures from 0 to $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$. The accumulation kinetics of pore gas hydrates in permafrost has multiple controls: temperature, initial ice saturation, and salinity of soils, as well as type of hydrate-forming gas. The process can resume after its decay due to melting of residual pore ice not yet converted to hydrate.

Gas hydrate, sediments, hydrate formation, kinetics, frozen soil, thawing, hydrate saturation

ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения из молекул воды и газов с низкой молекулярной массой, внешним видом напоминающие снег или лед [Макогон, 1974; Истомин, Якушев, 1992; Sloan, 1998; Мах, 2000]. В природных условиях газовые гидраты (преимущественно гидраты метана) формируются при определенных термобарических условиях в донных отложениях морей и океанов, а также в криолитозоне.

Возможность существования газогидратных залежей в областях распространения многолетнемерзлых пород объясняется возникновением необходимых условий для гидратообразования в результате длительного охлаждения. Газовые залежи в таких условиях могут попадать в зону стабильности газогидратов (ЗСГ), что приводит к переходу части газа в залежи в газогидратное состояние [Черский и др., 1983; Гинсбург, Соловьев, 1990; Истомин, Якушев, 1992; Романовский, 1993;

Chuvilin et al., 2000]. При многолетнем промерзании может также происходить отжатие газа в породах в результате криогенного концентрирования и его накопление в горизонтах с хорошими коллекторскими свойствами при наличии слабопроницаемых пород (покрышек) [*Якушев, 1989, 2009; Chuvilin et al., 2000*]. При дальнейшем промерзании избыточное давление в таких газовых карманах может превысить равновесное давление гидратообразования, что вызовет трансформацию газа в газовые гидраты. Промерзание насыщенных газом подошренных таликовых зон в криолитозоне в условиях закрытой системы также может привести к образованию газогидратного скопления [*Istomin et al., 2018*].

Еще одной причиной, способствующей формированию газовых гидратов в породах криолитозоны, является барический фактор, связанный в основном с развитием покровных оледенений [*Трофимук и др., 1986*]. Ледниковый покров на поверхности многолетнемерзлых толщ расширяет ЗСГ в криолитозоне, при этом ее кровля находится вблизи поверхности.

Газовые гидраты в областях распространения многолетнемерзлых пород могут находиться под мерзлыми толщами при низких положительных температурах (подмерзлотные газогидраты), а также внутри мерзлых толщ при отрицательных температурах (внутримерзлотные газогидраты). Наиболее исследованы в настоящее время подмерзлотные газогидратные скопления. Они обнаружены на арктическом побережье Канады в дельте р. Маккензи (Маллик) [*Bily, Dick, 1974; Dallimore et al., 1999*], в США на севере Аляски (Прадхо-Бей) [*Collet, Dallimore, 2000*], а также в Китае в зоне тундры южной оконечности гор Цяньшань и на Тибете [*Lu et al., 2011; Zhao et al., 2012; Dai et al., 2017*]. Первые признаки наличия газогидратных скоплений в зоне вечной мерзлоты в России были обнаружены на севере Западной Сибири в пределах Мархинского газового месторождения в 1963 г., а также на Мессояхском газоконденсатном месторождении (ГКМ), которое было введено в эксплуатацию в 1969 г. [*Истомин, Якушев, 1992; Макогон, Омельченко, 2012*]. По данным ряда исследователей, в продуктивном пласте Мессояхского месторождения газ в гидратной форме составляет не менее 5 % [*Макогон, 1966; Закиров и др., 1989; Гинсбург, Соловьев, 1990; Гинсбург, Новожилов, 1997*].

Фактические данные о присутствии газовых гидратов в мерзлых породах носят в основном косвенный характер. Это обусловлено сложностью их выделения в мерзлой толще (так как многие свойства льда и гидрата сходны) и ограниченными возможностями для проведения специального бурения с отбором керна из гидратосодержащих горизонтов в мерзлых толщах [*Якушев и др., 2003*]. Име-

ются литературные данные об извлечении мерзлых гидратосодержащих кернов на севере Канады в дельте р. Маккензи (газовое поле Таглу) [*Dallimore, Collett, 1995*] и на северном побережье Средней Сибири в устье р. Оленек [*Черский, Царев, 1973*].

Имеются данные о возможном существовании метастабильных газогидратов в толщах мерзлых пород выше современной кровли ЗСГ на глубинах 150–200 м. Возникновение таких скоплений связано с зонами стабильности газовых гидратов, существовавших в прошлом, их сохранность на сегодняшний день обусловлена геологическим проявлением эффекта самоконсервации газогидратов в мерзлых породах [*Ершов и др., 1991; Якушев и др., 2003; Dallimore et al., 1996; Chuvilin, Yakushev, 1998; Chuvilin, Guryeva, 2008*]. Подобные “реликтовые” гидраты в толщах мерзлых пород отмечены по ряду косвенных признаков на севере Западной Сибири, в частности на Бованенковском и Ямбургском ГКМ, в Западной Якутии и Магаданской области, а также на арктическом побережье Канады и Аляске [*Истомин, Якушев, 1992; Якушев, 2009; Chuvilin et al., 2000*].

В целом внутримерзлотные газовые гидраты, в том числе находящиеся в метастабильном состоянии, остаются слабоизученными. В научной литературе практически не рассмотрены особенности накопления газогидратов в поровом пространстве пород при отрицательных температурах.

В то же время из анализа литературных данных следует, что изучению образования газовых гидратов в свободном объеме при отрицательных температурах (газ–лед) посвящено достаточно много экспериментальных работ.

Одной из первых работ, в которой изучалось образование газогидратов при отрицательных температурах, является статья Р. Баррера и Д. Ружички, посвященная определению скорости образования двойных гидратов хлороформа и тетрагидрофурана с Ar, Kr, Xe и CH₄ при –78 °С [*Barrer, Ruzicka, 1962*]. В дальнейшем Р. Баррер и А. Эйдж в своих экспериментах изучали скорость образования гидратов аргона, криптона и ксенона из льда [*Barrer, Edge, 1967*].

Ю.Ф. Макогомом выполнено экспериментальное исследование фазовых равновесий гидратов природных газов в диапазоне от 0 до –35 °С путем образования гидрата из жидкой воды при температуре выше 0 °С с последующим изобарическим переводом образовавшихся гидратов в область отрицательных температур и изотермическим понижением давления ниже равновесного давления разложения [*Макогон, 1974*]. Эксперименты по изучению фазовых равновесий для гидратов CH₄, CO₂ и их смесей при отрицательных температурах до –10 °С с использованием ледяного порошка проводились японскими учеными [*Hachikubo et al., 2002*].

А.Г. Гройсманом в ходе исследования теплофизических свойств газогидратов был получен гидрат метана при контакте тонкой ледяной пыли (пудры) с охлажденным газом; кинетика образования в данном случае фиксировалась по изменению теплофизических свойств образцов [Гройсман, 1985]. Позже эксперименты по изучению кинетики образования газовых гидратов при отрицательных температурах из тонкой ледяной крошки проводились многими исследователями [Stern et al., 1996; Hachikubo et al., 2002; Kawamura et al., 2002; Komai et al., 2002; Salamatin, Kuhs, 2002; Wang et al., 2002a, 2017; Kuhs et al., 2004].

В работе Л. Штерн с коллегами в ходе экспериментов при циклическом изменении температуры в барокамере была показана возможность перехода до 97 % мелкокристаллического льда в гидрат метана [Stern et al., 1996].

Для исследования кинетики образования гидратов CO_2 и CH_4 в диапазоне температур от -1 до -10 °С Т. Кавамура с соавторами использовали в гидратной установке рамановскую спектроскопию [Kawamura et al., 2002].

Т. Комаи с коллегами получили кинетические кривые роста кристаллов гидратов CH_4 и CO_2 в зависимости от величины отрицательной температуры. Они показали, что максимальная скорость характерна для температурного интервала $-2...-1$ °С [Komai et al., 2002].

Китайскими учеными для изучения кинетики гидратообразования при различных отрицательных температурах был использован метод нейтронной дифракции [Wang et al., 2002b]. С его помощью им удалось проследить динамику и закономерности перехода частиц льда в гидрат метана в изотермических и неизотермических условиях. Выше температуры плавления льда наблюдалось увеличение скорости гидратообразования, при этом отмечено существование перегретого льда, а полное превращение льда в гидрат происходило после дополнительного нагревания [Wang et al., 2002b]. С помощью метода нейтронной дифракции кинетику гидратообразования при отрицательных температурах также изучали Ф. Кус с соавторами и М. Муршед с коллегами [Kuhs et al., 2004; Kuhs, Falenty, 2008; Murshed et al., 2008].

Для изучения гидрата, образованного изо льда, исследователи также использовали электронную микроскопию [Kuhs et al., 2004; Stern et al., 2005].

Значительно меньше работ посвящено изучению процессов образования газовых гидратов в поровом пространстве при отрицательных температурах. Процессы гидратообразования в поровом пространстве дисперсных пород при их охлаждении до отрицательных температур исследовались российскими и зарубежными учеными [Чувиллин и др., 2002; Wright et al., 1998; Chuvilin et al., 1999]. В ходе этих работ отмечено, что при охлаждении

гидратосодержащих образцов происходит дополнительное гидратообразование при вымерзании остаточной (не перешедшей в гидрат) поровой влаги за счет организации новых газоводных контактов, а также при нахождении образца в мерзлом состоянии. Исследования, проводимые на образцах мерзлых пород, насыщенных гидратообразующим газом CO_2 , а также CH_4 при постоянной отрицательной температуре, показали, что при температурах ниже 0 °С могут происходить достаточно активные процессы гидратообразования из порового льда [Чувиллин, Гурьева, 2008; Komai et al., 2008; Chuvilin, Lupachik, 2011].

В последние годы появились работы, связанные с математическим моделированием процессов гидратообразования в поровом пространстве льдосодержащих дисперсных пород при отрицательных температурах [Шаганов и др., 2011; Хасанов, Мусакаев, 2016].

В целом в большинстве работ по гидратообразованию при отрицательных температурах исследуются процессы формирования газовых гидратов из фазы льда в свободном объеме. Особенности гидратообразования в поровом пространстве мерзлых и оттаивающих дисперсных пород все еще остаются слабоизученным. В этой связи выполнены специальные эксперименты по изучению влияния различных факторов на процессы гидратонакопления в газонасыщенных мерзлых и оттаивающих породах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальное моделирование процессов гидратообразования в мерзлых и оттаивающих породах основывалось на определении и расчете комплекса параметров, характеризующих термобарические условия фазовых переходов, а также кинетику гидратонакопления в мерзлых и оттаивающих газонасыщенных дисперсных средах.

Для экспериментального моделирования формирования газовых гидратов в мерзлых породах использовалась специальная установка (рис. 1), состоящая из барокамеры (объемом около 420 см^3) с кернодержателем, термостата для поддержания необходимых температурных условий, аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и компьютера для записи изменения термобарических условий в образце [Чувиллин, Козлова, 2005; Чувиллин, Гурьева, 2009]. Температурный режим в барокамере задавался с помощью криостата Нааке С40Р. Термостатируемая жидкость циркулировала от криостата по контуру “тепловой рубашки” вокруг барокамеры. При этом температура в барокамере поддерживалась с точностью до 0.05 °С, температура в исследуемом образце записывалась с точностью до 0.05 °С, а давление в барокамере фиксировалось с точностью до 0.005 МПа.

Методика экспериментальных исследований включала подготовку грунтового образца с заданной влажностью, приготoвленного из воздушно-сухого грунта, его помещение в барокамеру, герметизацию и вакуумирование барокамеры с образцом, наполнение барокамеры гидратообразующим газом. Влажность задавалась перемешиванием грунта с дистиллированной водой и последующим выстаиванием при комнатной температуре в течение получаса. Затем из влажного грунта в контейнере методом послойного уплотнения готовили грунтовой образец диаметром 4.6 см и высотой около 10 см, в дальнейшем контейнер с грунтом помещали в барокамеру [Чувиллин, Гурьева, 2009; Chuvililn et al., 2007].

Для моделирования условий гидратообразования в поровом пространстве грунтов и получения искусственно гидратонасыщенных образцов использовали природные песчаные и супесчаные грунты нарушенного сложения (табл. 1). Минеральный состав грунтов определяли методом рентгеновской дифрактометрии, гранулометрический состав (табл. 2) определяли согласно ГОСТ 12536-2014 [2014]. Физические характеристики образцов определяли согласно ГОСТ 5180-2015 [2015] и СНиП 2.02.04-88 [1990], для песчаного образца влажность (W) составляла 17 %, плотность – 1.67 г/см³, пористость (n) – 42 %, степень заполнения пор льдом (Si) – 69 %. Для глинистых

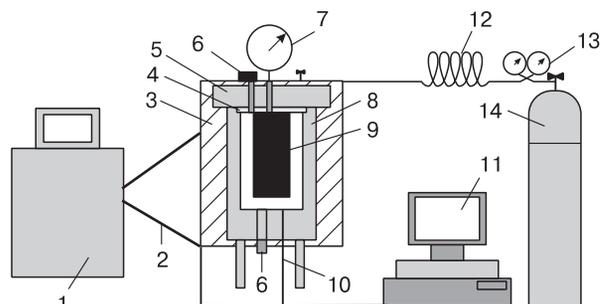


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения кинетики образования и разложения газовых гидратов в поровом пространстве пород:

1 – криотермостат; 2 – шланги для подвода термостатируемой жидкости; 3 – “тепловая рубашка”; 4 – тефлоновые прокладки; 5 – стальная крышка; 6 – датчики давления; 7 – цифровой манометр; 8 – барокамера; 9 – контейнер с грунтом; 10 – втулка для подвода термисторов в образец; 11 – компьютер с АЦП; 12 – газопроводная трубка; 13 – редуктор; 14 – баллон с газом.

образцов влажность менялась в более широком диапазоне – от 14 до 29 %, плотность – от 1.37 до 1.96 г/см³, пористость – от 39 до 60 %, степень заполнения пор льдом – от 57 до 80 %. Температура замерзания для песка 1 составляла –0.1 °С, в супеси 1 понижалась до –0.2 °С, а в засоленной супеси 2 составляла –0.9 °С.

Таблица 1. Геолого-генетическая характеристика, минеральный состав и засоленность исследуемых грунтов

| Порода | Генезис, возраст | Место отбора | Минеральный состав*, % | | Засоленность, % |
|----------|------------------------------------|-----------------|------------------------|----|-----------------|
| Песок | mgm Q _{II} ²⁻⁴ | Ямбургское ГКМ | Кварц | 80 | 0.076 |
| | | | РАВ | 9 | |
| | | | Микроклин | 5 | |
| | | | Олигоклаз | 4 | |
| Супесь 1 | gm Q _{II} ²⁻⁴ | г. Воркута | Микроклин+альбит | 45 | 0.075 |
| | | | Кварц | 38 | |
| | | | Иллит | 9 | |
| | | | Каолинит+хлорит | 5 | |
| | | | Монтмориллонит | 3 | |
| Супесь 2 | m, mp Q _{III} | Заполярное НГКМ | Кварц | 64 | 0.20 |
| | | | РАВ | 17 | |
| | | | Микроклин | 9 | |
| | | | Альбит | 5 | |
| | | | Смектит+гидрослюда | 3 | |

* Элементы содержатся в количестве более 1 %. РАВ – рентгеноаморфное вещество.

Таблица 2. Гранулометрический состав исследуемых грунтов

| Порода | Распределение частиц по фракциям, % | | | Наименование по двум классификациям* |
|----------|-------------------------------------|---------------|-----------|--------------------------------------|
| | 1–0.05 мм | 0.05–0.001 мм | <0.001 мм | |
| Песок | 84.0 | 14.0 | 2.0 | Песок пылеватый |
| Супесь 1 | 41.8 | 53.7 | 4.5 | Супесь тяжелая пылеватая |
| Супесь 2 | 88.0 | 4.0 | 8.0 | Супесь тяжелая |

* Для песка использована классификация Е.М. Сергеева, для супесей – В.В. Охотина.

Гидратонасыщение грунтов проводили при постоянных отрицательных температурах в интервале $-2...-9$ °С. Газогидрат в таком случае возникает непосредственно на поверхности порового льда, что подавляет процессы миграции влаги и способствует получению гидратосодержащих образцов с равномерным распределением порового гидрата [Чувиллин, Гурьева, 2009]. Основные исследования проводились с использованием CH_4 (99.98 %) в качестве гидратообразующего газа, для сравнения использовался CO_2 (99.99 %). Барокамеру с образцом замораживали при температуре -8 °С, вакуумировали, а затем насыщали холодным газом. Начальное давление составляло 4–6 МПа для CH_4 и 2.5–3 МПа для CO_2 . После подачи давления в барокамере поддерживалась постоянная отрицательная температура.

Анализ изменения термобарических условий в барокамере в процессе гидратообразования позволяет определить параметры фазовых переходов в грунтовых образцах [Чувиллин et al., 2007]. Для оценки кинетики накопления порового гидрата на каждый момент времени находились параметры гидратосодержания с использованием PVT-метода [Чувиллин, Davletshina, 2018].

Для этого рассчитывалось поглощение газа (Δm_G , г) при гидратообразовании по формуле

$$\Delta m_G = (\Delta p_i VM) / (RT_i z),$$

где Δp_i – давление на момент времени τ_i , Па; V – приведенный объем барокамеры с учетом коэффициента сжимаемости, м^3 ; M – молярная масса метана, г/моль; R – универсальная газовая постоянная, Н·м/(К·моль); T_i – температура на момент времени τ_i , К; z – сжимаемость газа при данных условиях.

Масса гидрата рассчитывалась с использованием величины поглощения газа, исходя из химической формулы гидрата метана – $\text{CH}_4 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$, двуокиси углерода – $\text{CO}_2 \cdot 6.1\text{H}_2\text{O}$.

Объемное гидратосодержание (H_v , %) определялось как

$$H_v = \frac{M_h \rho}{M_s \rho_h} \cdot 100 \%,$$

где M_h – масса порового гидрата, г; M_s – масса грунтового образца, г; ρ – начальная (до гидратонасыщения) плотность грунтового образца, г/см³; ρ_h – плотность пустого каркаса кристаллической решетки гидрата метана, равная 0.794 г/см³ [Чувиллин, Bukhanov, 2017].

Зная объемное гидратосодержание, можно определить степень заполнения пор гидратом (Sh , %):

$$Sh = \frac{H_v}{n}.$$

Пористость грунтового образца (n , д.ед.) рассчитывалась как

$$n = \frac{\rho_s - \rho_d}{\rho_s},$$

где ρ_s – плотность частиц грунта, г/см³; ρ_d – плотность скелета грунта, г/см³ (определяются согласно ГОСТ 5180-2015 [2015]).

Коэффициент гидратности (доля поровой влаги, перешедшей в гидрат) определялся по формуле

$$Kh = \frac{W_h}{W},$$

где W_h – количество влаги, перешедшей в гидрат (% к массе сухого образца); W – весовая влажность образца, %. Величина W_h рассчитывалась по массе порового гидрата M_h , исходя из принятой химической формулы гидрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температурных условий

Влияние температуры на кинетику накопления гидратов метана в поровом пространстве изучалось на образцах супеси 1 с начальной влажностью $W_0 = 14$ % и льдонасыщенностью (насыщенностью порового пространства льдом) $Si \approx 69$ % (при температуре выше 0 °С, насыщенность водой около 63 %) при температурах +2, -3.7 и -8 °С (рис. 2, а). Начальное превышение давления метана над равновесным в барокамере Δp для -3.7 °С составляло 2.9 МПа, для -8 °С равно 4.7 МПа. В результате экспериментов зафиксировано, что интенсивность гидратонакопления при указанных температурах меняется во времени. В первые 30 минут с начала гидратообразования (см. рис. 2, б) скорость накопления гидрата при отрицательной температуре была выше, чем при положительной. Затем наблюдалось снижение скорости перехода порового льда в гидрат. Так, через 1 ч при температуре +2 °С скорость гидратообразования становится выше, чем при -8 °С, а через 5 ч выше, чем и при -3.7 °С. В результате через 10 ч после начала эксперимента в образце супеси при температуре +2 °С около 42 % поровой влаги перешло в гидрат, при температуре -3.7 °С на 17 % ниже – около 35 %, а при температуре -8 °С всего 23 %, что практически в 2 раза меньше, чем при температуре +2 °С (см. рис. 2, а).

В дальнейшем, к 50-му часу эксперимента процесс гидратообразования при температуре +2 °С практически прекращался, тогда как в области отрицательных температур образование гидрата метана продолжалось, хотя и с затухающей скоростью. В результате через 190 ч после начала эксперимента при температуре -3.7 °С величина гидратонакопления была лишь на 6 % ниже,

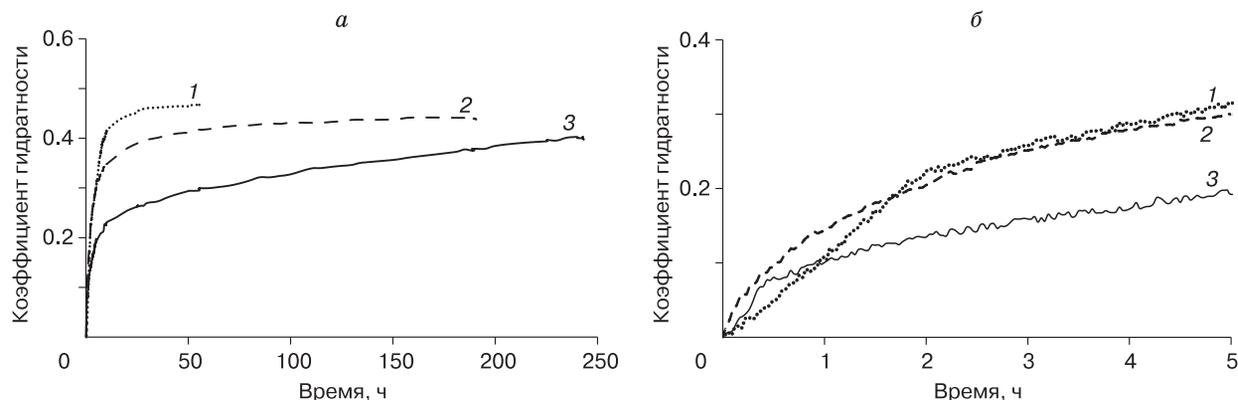


Рис. 2. Кинетика образования гидрата метана в поровом пространстве супеси 1 ($W_0 = 14\%$, $S_i = 69\%$) при температуре $+2.0\text{ }^\circ\text{C}$ (линия 1), $-3.7\text{ }^\circ\text{C}$ (2), $-8\text{ }^\circ\text{C}$ (3):

a – в течение всего эксперимента; *б* – первые 5 часов.

чем при температуре $+2\text{ }^\circ\text{C}$, а при $-8\text{ }^\circ\text{C}$ это различие не превышало 18 %.

Более высокие скорости гидратонакопления в начальный момент времени при отрицательных температурах, чем при положительных, объясняются (при близких значениях давления в системе) более высоким градиентом давления (Δp) при температуре ниже $0\text{ }^\circ\text{C}$. Последующее снижение темпа гидратообразования при отрицательных температурах, по-видимому, связано с формированием более рыхлого гидрата на поверхности льда, который оказывает влияние на теплообмен.

В дальнейшем резкое затухание процесса гидратообразования при положительной температуре объясняется формированием достаточно плотной гидратной пленки на газоводном контакте, что приводит к уменьшению проницаемости и замедлению гидратонакопления [Чувиллин, Гурьева, 2009; Staykova et al., 2003; Kuhs et al., 2006]. Медленное затухание процесса гидратообразования при температуре $-8\text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с более высокими температурами гидратонакопления, вероятно, связано со структурными особенностями образующейся гидратной пленки, однако это требует специального исследования. Можно предположить, что при более низкой температуре мерзлый грунт обладает большими дефектами в результате температурных деформаций, что способствует повышению газопроницаемости при гидратообразовании [Liu et al., 2014], также можно ожидать, что при более низких температурах образующийся гидрат сильнее распучивает скелет грунта с образованием микротрещин.

Влияние льдонасыщенности

Влияние льдонасыщенности мерзлых пород на кинетику накопления порового гидрата метана можно проследить по данным экспериментов на

образцах супеси 2 с различной льдонасыщенностью (66 и 77 %) при температуре $-2.9\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3).

Результаты этих исследований показали, что в образце с меньшей льдонасыщенностью (66 %) происходит более интенсивное гидратонакопление. Так, в первые 2.6 часа с начала эксперимента в образце с $S_i = 66\%$ в гидрат перешло около 6.6 % порового льда, а при $S_i = 77\%$ всего 2.1 %. В дальнейшем интенсивность гидратообразования закономерно снижалась за счет затруднения процессов диффузии метана к фронту гидратообразования через образующуюся на поверхности порового льда газогидратную пленку. Однако при меньшей льдистости это снижение происходило медленнее (см. рис. 3). В результате на момент времени 310 ч коэффициент гидратности при $S_i = 66\%$ достиг 0.51, а при $S_i = 77\%$ был почти в 6 раз меньше, всего 0.09. Такая разница в величине коэффициента гидратности объясняется уменьшением газопроницаемости при повышении степени заполнения пор льдом [Чувиллин и др., 2016].

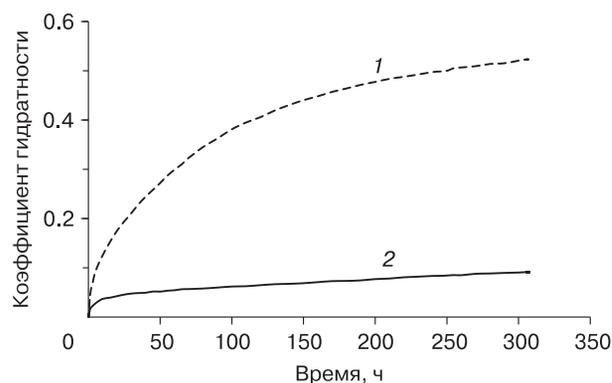


Рис. 3. Кинетика образования гидрата метана в поровом пространстве образцов супеси 2 при температуре $-2.9\text{ }^\circ\text{C}$.

1 – $S_i = 66\%$; 2 – $S_i = 77\%$.

Таблица 3. Исходные физические характеристики образцов мерзлой супеси 2

| Влажность, % | Плотность, г/см ³ | Пористость, % | Степень заполнения пор льдом, % |
|--------------|------------------------------|---------------|---------------------------------|
| 10 | 1.76 | 50 | 29 |
| 14 | 1.59 | 50 | 43 |
| 18 | 1.55 | 50 | 52 |
| 20 | 1.60 | 50 | 59 |
| 23 | 1.56 | 53 | 66 |
| 28 | 1.64 | 51 | 77 |
| 27 | 1.68 | 50 | 80 |

В ходе экспериментов, проведенных при температуре $-2.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ в образцах супеси 2 с различной степенью заполнения пор льдом в диапазоне от 29 до 80 % (табл. 3), были выявлены оптимальные значения льдонасыщенности, при которых происходит наибольшее гидратонасыщение пористой среды (рис. 4).

Наиболее благоприятной представляется степень заполнения пор льдом в диапазоне 45–65 %. При этих условиях в ходе гидратообразования насыщенность порового пространства гидратом метана достигала 52–53 % (см. рис. 4). При высокой степени заполнения пор льдом (более 80 %) процесс гидратонакопления внутри образца практически полностью подавлялся вследствие незначительного содержания гидратообразующего газа внутри образца и резкого падения газопрооницаемости [Чувиллин и др., 2016]. При малой степени заполнения пор льдом (менее 20 %) гидратонакопление также невысокое вследствие низкого льдосодержания, несмотря на то, что доля порового льда, переходящего в гидрат (Kh), при этом увеличивается.

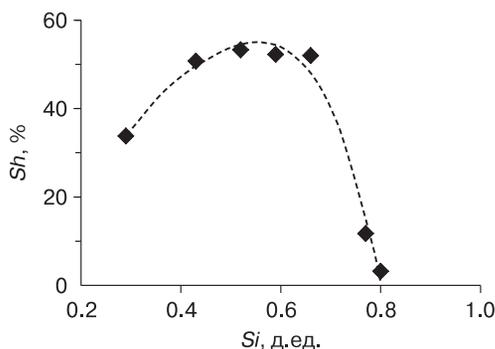


Рис. 4. Влияние начальной льдонасыщенности Si на накопление гидрата метана Sh в образце супеси 2 при температуре $-2.9\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Влияние засоленности

Эксперименты по изучению влияния засоленности на кинетику гидратообразования в поровом пространстве мерзлых пород проводились на образцах супеси 1 ($W = 14\%$) при температуре $-3.7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Так, в исходном состоянии образца содержание солей не превышало 0.08 %. В искусственно засоленном 0.2-нормальным раствором NaCl образце супеси содержание солей составляло 0.16 %. Для незасоленного образца Δp составляло 3.0 МПа, для засоленного 2.9 МПа. Результаты исследований показали, что в засоленном грунте по сравнению с незасоленным гидратообразование затруднено, а затухание процесса накопления гидрата происходит более плавно (рис. 5).

Скорость накопления гидрата метана на линейном участке кинетической кривой (2.7 ч с начала эксперимента) была выше в незасоленном образце (0.091 д.ед./ч), тогда как в засоленном образце она составляла 0.062 д.ед./ч (см. рис. 5). На момент времени 28 ч в незасоленном мерзлом образце около 39 % поровой влаги перешло в гидрат, а в засоленном – только 29 %. На момент окончания опыта (190 ч) в незасоленном мерзлом образце этот параметр повысился на 5 %, а в засоленном уже на 9 %, и это свидетельствует о том, что затухание процесса гидратонакопления в засоленном образце идет медленнее. В целом в области отрицательных температур ($-3.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) гидратообразование в засоленном образце, в отличие от незасоленного, протекает менее интенсивно. Это объясняется тем, что при замораживании засоленного влагонасыщенного образца происходит рост концентрации соли в поровом растворе грунта, что препятствует гидратообразованию. Однако медленное затухание процесса гидратообразования в засоленном мерзлом образце, по-видимому, связано с более высокой газопрооницаемостью гидратного слоя, образующегося на поверхности засоленного порового льда.

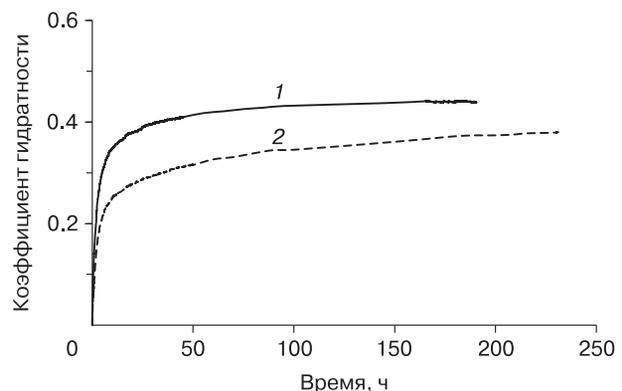


Рис. 5. Влияние засоленности Z на кинетику накопления гидрата метана в образце супеси 1 ($W_0 = 14\%$) при температуре $-3.7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1 – $Z = 0.075\%$; 2 – $Z = 0.16\%$.

Влияние газа-гидратообразователя

Кинетика гидратообразования в мерзлых породах будет зависеть от типа газа-гидратообразователя. В ходе исследований был выполнен сравнительный анализ образцов песка ($W = 17\%$), насыщенного метаном, а также диоксидом углерода при отрицательной температуре $-3.8\text{ }^\circ\text{C}$, превышающей давления над равновесным для CH_4 составляло 3.6 МПа , для CO_2 равно 1.4 МПа (рис. 6).

Результаты показали, что накопление гидрата CO_2 в мерзлом песке ($W = 17\%$) при температуре $-3.8\text{ }^\circ\text{C}$ происходит более активно, чем гидрата CH_4 . Так, на стадии интенсивного гидратообразования скорость формирования гидрата CO_2 составляла $4.9\text{ } \%/ч$, для гидрата метана лишь $2.1\text{ } \%/ч$. Через 5 ч после начала гидратообразования насыщенность порового пространства гидратом CO_2 составила около 27% , а гидратом CH_4 только 8% . На конец эксперимента (250 ч), несмотря на то что Δp в эксперименте с двуокисью углерода была более чем в 2 раза ниже, чем в эксперименте с метаном, насыщенность порового пространства песка гидратом CO_2 достигла 55% , а в опыте с гидратом CH_4 лишь 37% . Это может быть прежде всего связано с тем, что реакционная способность CO_2 значительно выше, чем CH_4 , поэтому реакция гидратообразования протекает быстрее [Genov et al., 2004; Wang et al., 2002b]. Кроме того, двуокись углерода, в отличие от метана, обладает большей растворимостью в воде, что отражается на содержании незамерзшей воды, однако этот факт требует специального экспериментального исследования.

Влияние оттаивания остаточного порового льда

Экспериментальные данные показывают, что после затухания гидратообразования в мерзлых породах возможна значительная активизация процессов гидратонакопления в результате таяния остаточного (не перешедшего в гидрат) порового льда. Влияние оттаивания исследовалось при нагревании до низких положительных температур ($0.5\text{...}4.1\text{ }^\circ\text{C}$) мерзлых образцов супеси 2, насыщенных гидратом метана, с различным льдосодержанием. Нагревание производилось со скоростью $0.5\text{ }^\circ\text{C}/ч$. Оттаивание порового льда в гидратонасыщенных образцах фиксировалось по изгибу на кривой изменения температуры во времени.

Так, в ходе эксперимента с образцом супеси 2 ($W = 29\%$) с исходной льдонасыщенностью 57% гидрат накапливался при постоянной температуре около $-2.8\text{ }^\circ\text{C}$, а нагревание происходило от -2.8 до $+1.2\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 11 ч (рис. 7).

После 360 часов эксперимента при постоянной отрицательной температуре гидратонасыщенность образца составляла 21% , а количество

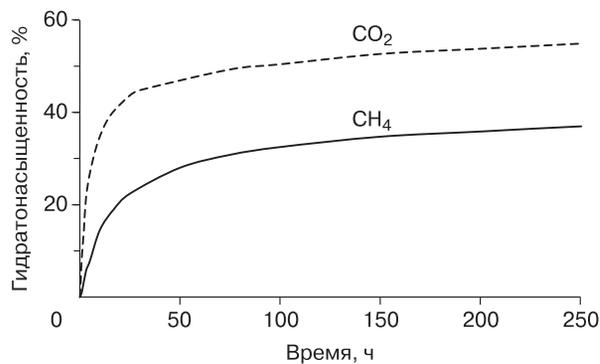


Рис. 6. Кинетика образования гидратов метана и двуокиси углерода при отрицательной температуре ($-3.8\text{ }^\circ\text{C}$) в образце песка ($W_0 = 17\%$).

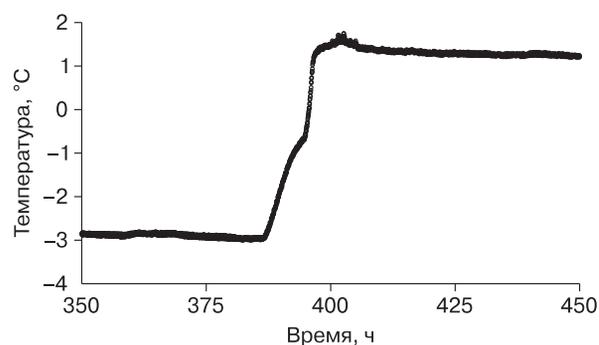


Рис. 7. Изменение температуры во времени в образце супеси 2 ($W_0 = 29\%$).

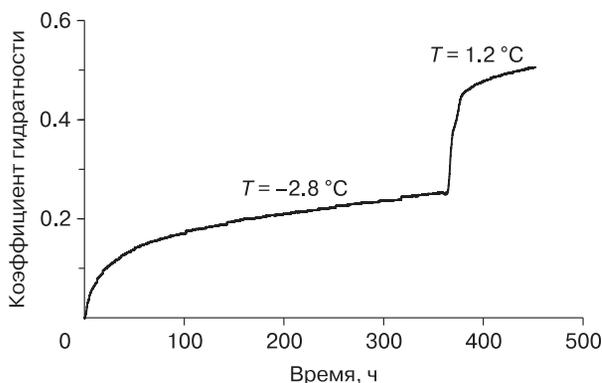


Рис. 8. Кинетика накопления гидрата метана в образце супеси 2 ($W_0 = 29\%$, $Si = 57\%$) при постоянной температуре $-2.8\text{ }^\circ\text{C}$ и при нагревании до $+1.2\text{ }^\circ\text{C}$.

порового льда, перешедшего в гидрат, равно 0.25 (рис. 8). При нагревании накопилось еще 18% гидрата метана, при этом коэффициент гидратности Kh повысился до 0.44 и к концу опыта составил 0.5 .

В образце супеси 2 ($W = 27\%$, $Si = 80\%$) гидратонакопление происходило при температуре

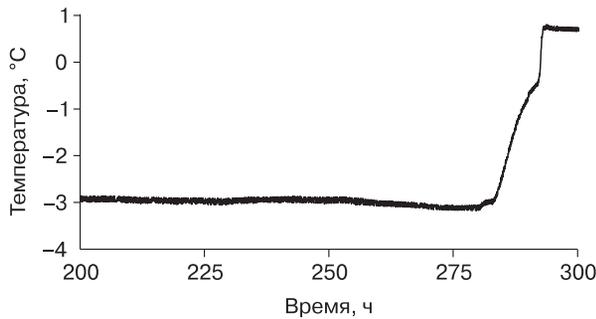


Рис. 9. Изменение температуры во времени в образце супеси 2 ($W_0 = 27\%$).

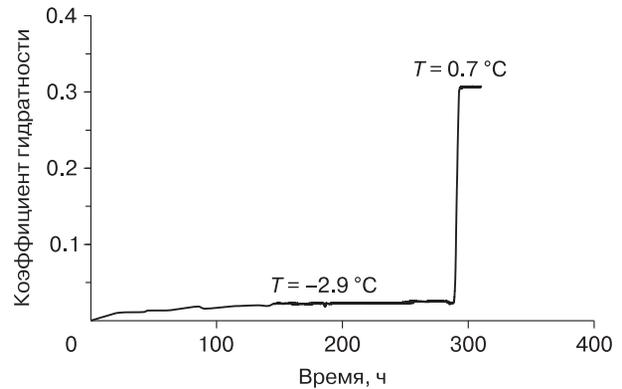


Рис. 10. Кинетика накопления гидрата метана в образце супеси 2 ($S_i = 80\%$) при постоянной температуре $-2.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при нагревании до $+0.7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$-2.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, а нагревание осуществлялось от -2.9 до $+4.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 7 ч (рис. 9).

После 290 часов эксперимента при постоянной отрицательной температуре накопилось всего 3 % гидрата метана, а доля перешедшего в гидрат льда была ниже 0.1, что объясняется высокой степенью заполнения пор льдом и, соответственно, небольшой площадью контакта “газ–лед”. В результате фазовых переходов лед–вода в процессе нагревания образовалось 92 % от всего накопленного гидрата, и к концу опыта Kh составил 0.3 (рис. 10).

В результате проведенных исследований выявлено, что чем выше исходная степень заполнения пор льдом, тем большая доля гидрата может образовываться на стадии таяния остаточного порового льда. По-видимому, это связано с тем, что при таянии остаточного порового льда происходят определенные структурно-текстурные изменения, сопровождающиеся нарушением сплошности гидратных покрытий на поверхности ледяных “останцов”, в результате появляются новые газодонные контакты в поровом пространстве грунта. Таким образом, имеет место вторичное гидратообразование на фоне таяния порового льда. Кроме того, при таянии остаточного льда возможна миграция поровой воды в сторону газовой фазы, которая может быть локальной (в пределах пор) и фронтальной (к торцам образца с высоким влагосодержанием) с образованием гидратных шапок на поверхности.

В целом в ходе экспериментов было рассмотрено влияние ряда факторов (температуры, льдонасыщенности, засоленности, типа газа-гидратообразователя) на характер накопления газогидрата в поровом пространстве мерзлых газонасыщенных пород, а также влияние оттаивания остаточного порового льда.

ВЫВОДЫ

Выполненные экспериментальные исследования по гидратообразованию в мерзлых и оттаивающих метанонасыщенных породах подтверждают, что в толщах мерзлых пород при наличии благоприятных условий (высокая газонасыщенность, возникновение зон стабильности газовых гидратов, появление и активизация ледо- и водогазовых контактов и др.) возможно значительное гидратонакопление [Чувиллин и др., 2002; Чувиллин, Гурьева, 2009; Chuvilin, Guryeva, 2008; Komai et al., 2008; Chuvilin, Lupachik, 2011].

Дополнительно рассмотрено влияние температуры на интенсивность накопления гидрата метана в поровом пространстве дисперсных пород. Отмечено, что в начале гидратообразования интенсивность накопления гидрата метана в супесчаных образцах с понижением температуры от $+2$ до $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивается. В дальнейшем зафиксировано снижение темпа гидратообразования при отрицательных температурах, что приводит к значительно большему накоплению гидрата метана при положительной температуре. Поскольку затухание процесса гидратообразования при отрицательных температурах (-3.7 и $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит медленнее, разница в величине конечного гидратонакопления уменьшается и не превышает 20 %.

Экспериментально показано влияние льдонасыщенности на кинетику накопления гидрата метана в поровом пространстве. При этом выявлены оптимальные значения льдонасыщенности (45–65 %), для которых характерны максимальные значения гидратонакопления.

В ходе исследований выявлено снижение накопления гидрата метана в засоленных грунтах при отрицательных температурах. Так, при росте засоления супеси раствором NaCl от 0.075 до 0.16 % величина гидратонакопления при $-3.7\text{ }^{\circ}\text{C}$

на начальном этапе эксперимента (28 ч) уменьшилась в 1.5 раза.

Сравнительный анализ кинетики гидратообразования в поровом пространстве мерзлых песчаных образцов, насыщенных метаном и двуокисью углерода, показал более высокое накопление гидрата CO_2 (в 1.5 раза) по сравнению с гидратом CH_4 , что может быть обусловлено высокой реакционной способностью CO_2 , а также его воздействием на фазовый состав поровой влаги в мерзлых породах.

Экспериментально подтверждено, что после затухания образования гидрата метана в мерзлых породах возможна значительная активизация процессов гидратонакопления в результате нагревания и таяния остаточного порового льда, не перешедшего в гидрат. В ходе экспериментов выявлено, что интенсивность гидратонакопления в оттаивающих образцах зависит от начальной льдонасыщенности. Чем выше исходная степень заполнения пор льдом, тем большая доля гидрата образуется на стадии таяния остаточного порового льда. Активное гидратообразование при оттаивании гидратосодержащего образца обусловлено структурно-текстурными изменениями, приводящими к появлению новых газоводных контактов в поровом пространстве грунта, а также возможной миграцией поровой воды, как локальной, так и фронтальной, с образованием гидратных шапок на поверхности образца с высоким влагосодержанием.

Геологическими моделями возможного гидратонакопления в толщах мерзлых пород могут быть таликовые метанонасыщенные зоны, промерзающие в замкнутых условиях, зоны с повышенной проницаемостью мерзлых пород, по которым возможна миграция глубинного газа. Теоретически возможно гидратонакопление в породах криолитозоны и в результате техногенных утечек природного газа по заколонному пространству скважин при их попадании в зону стабильности гидратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-17-00051).

Литература

- Гинсбург Г.Д., Новожилов А.А.** О гидратах в недрах Мессояхского месторождения // Газовая пром-сть, 1997, № 2, с. 18–20.
Ginsburg, G.D., Novozhilov, A.A., 1997. Hydrates in the Messoyakha gas field. *Gazovaya Promyshlennost'*, No. 2, 18–20.
- Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А.** Геологические модели газогидратообразования // Литология и полез. ископаемые, 1990, № 2, с. 76–87.
Ginsburg, G.D., Soloviev, V.A., 1990. Geological models of gas hydrate formation. *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, No. 2, 76–87.
- ГОСТ 12536-2014.** Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М., Изд-во стандартов, 2014, 24 с.
State Standard, 2014. Working Document GOST 12536-2014. Soils. Methods of Laboratory Grain-Size and Microaggregate Determination. Standards Publishing, Moscow, 24 pp. (in Russian)
- ГОСТ 5180-2015.** Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. М., Стандартинформ, 2015, 23 с.
State Standard, 2015. Working Document GOST 5180-2015. Soils. Methods for Laboratory Determination of Physical Characteristics. Standards Publishing, Moscow, 23 pp. (in Russian)
- Гройсман А.Г.** Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск, Наука, 1985, 94 с.
Groisman, A.G., 1985. Thermal Properties of Gas Hydrates. Nauka, Novosibirsk, 95 pp. (in Russian)
- Ершов Э.Д., Лебеденко Ю.П., Чувилин Е.М. и др.** Особенности существования газовых гидратов в криолитозоне // Докл. РАН, 1991, т. 321, № 4, с. 788–791.
Ershov, E.D., Lebedenko, Yu.P., Chuvilin, E.M., Istomin, V.A., Yakushev, V.S., 1991. Features of gas hydrates in permafrost. *Doklady Akademii Nauk* 321 (4), 788–791. (in Russian)
- Закиров С.Н., Дубровский Д.А., Толкач В.М.** Влияние процесса разложения гидратов на разработку Мессояхского месторождения. М., ВНИИГазпром, 1989, 84 с.
Zakirov, S.N., Dubrovskiy, D.A., Tolkach, V.M., 1989. Effect of Hydrate Dissociation on the Development of the Messoyakha Gas Field. VNIIEgazprom, Moscow, 84 pp. (in Russian)
- Истомин В.А.** Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. М., Недра, 1992, 235 с.
Istomin, V.A., Yakushev, V.S., 1992. Naturally Occurring Gas Hydrates. Nedra, Moscow, 235 pp. (in Russian)
- Макогон Ю.Ф.** Особенности подсчета запасов газа в газогидратных залежах // Газовое дело, 1966, № 1, с. 21–30.
Makogon, Yu.F., 1966. Appraisal of gas resources in the hydrate form. *Gazovoe Delo*, No. 1, 21–30.
- Макогон Ю.Ф.** Гидраты природных газов. М., Недра, 1974, 208 с.
Makogon, Yu.F., 1974. Hydrates of Natural Gases. Nedra, Moscow, 208 pp. (in Russian)
- Макогон Ю.Ф., Омельченко Р.Ю.** Мессояха – газогидратная залежь, роль и значение // Геология и полез. ископаемые Мирового океана, 2012, № 3, с. 5–19.
Makogon, Yu.F., Omelchenko, R.Yu., 2012. Messoyakha: gas hydrate accumulation, its role and significance. *Geologiya i Poleznye Iskopaemye Mirovogo Okeana*, No. 3, 5–19.
- Романовский Н.Н.** Основы криогенеза литосферы. М., Изд-во Моск. ун-та, 1993, 336 с.
Romanovskiy, N.N., 1993. Fundamentals of Cryogenesis in the Lithosphere. Moscow University Press, Moscow, 336 pp. (in Russian)
- СНиП 2.02.04-88.** Основания и фундаменты на вечномерзлых грунтах. М., Госстрой СССР, 1990, 52 с.
Building Norms and Regulations, 1990. Working Document SNIP 2.02.04-88, Basements and Foundations in Permafrost. СИП, Gosstroy (USSR), Moscow, 52 pp. (in Russian)
- Трофимук А.А., Макогон Ю.Ф., Якушев В.С.** Влияние динамики зон гидратообразования на температурный режим горных пород в области распространения криолитозоны // Геология и геофизика, 1986, № 11, с. 3–10.
Trofimuk, A.A., Makogon, Yu.F., Yakushev, V.S., 1986. Influence of hydrate formation zones on the temperature regime of rocks in permafrost. *Geologiya i Geofizika (Soviet Geology and Geophysics)* 27 (11), 3–10.

Хасанов М.К., Мусакаев Н.Г. Математическое моделирование процесса образования газогидрата при закачке диоксида углерода в насыщенный метаном и льдом пласт // Криосфера Земли, 2016, т. XX, № 3, с. 63–70.

Khasanov, M.K., Musakaev, N.G., 2016. Gas hydrate formation in porous ice rich methane reservoirs upon injection of carbon dioxide: forward modeling. *Earth's Cryosphere XX* (3), 59–65.

Черский Н.В. Исследование и прогнозирование условий накопления ресурсов газа в газогидратных залежах / Н.В. Черский, В.П. Царев, С.П. Никитин. Якутск, Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1983, 156 с.

Cherskiy, N.V., Tsarev, V.P., Nikitin, S.P., 1983. Conditions for Gas Accumulation in Gas Hydrate Deposits: Investigation and Prediction, Yakutsk, 156 pp. (in Russian)

Черский Н.В., Царев В.П. Перспективы разработки газогидратных залежей // Исследования и рекомендации по усовершенствованию добычи полезных ископаемых в северных и восточных регионах СССР. Якутск, Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1973, ч. 1, с. 54–60.

Cherskiy, N.V., Tsarev, V.P., 1973. Prospects for development of gas hydrate deposits, in: Cherskiy, N.V. (Ed.), *Improvement of Subsoil Use in the Northern and Eastern USSR, Part 1*, Yakutsk, pp. 54–60. (in Russian)

Чувиллин Е.М., Гребенкин С.И., Сакле М. Влияние влаго-содержания на газопроницаемость песчаных пород в мерзлом и талом состояниях // Криосфера Земли, 2016, т. XX, № 3, с. 71–78.

Chuvilin, E.M., Grebenkin, S.I., Sacleux, M., 2016. Influence of moisture content on permeability of frozen and unfrozen soils. *Earth's Cryosphere XX* (3), 66–72.

Чувиллин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли, 2009, т. XIII, № 3, с. 70–79.

Chuvilin, E.M., Guryeva, O.M., 2009. Experimental investigation of CO₂ gas hydrate formation in porous media of frozen and freezing sediments. *Earth's Cryosphere XIII* (3), 70–79.

Чувиллин Е.М., Козлова Е.В. Исследования формирования мерзлых гидратосодержащих пород // Криосфера Земли, 2005, т. IX, № 1, с. 73–80.

Chuvilin, E.M., Kozlova, E.V., 2005. Experimental estimation of hydrate-bearing sediments stability. *Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrate, Thermodynamic Aspects*. Trondheim, Norway, 5, pp. 1562–1567.

Чувиллин Е.М., Перлова Е.В., Махонина Н.А., Якушев В.С. Фазовые переходы воды в газонасыщенных грунтах // Геология и геофизика, 2002, т. 43, № 7, с. 685–693.

Chuvilin, E.M., Perlova, E.V., Makhonina, N.A., 2002. Phase transition of water in gas-saturated sediments. *Geologiya and Geofizika (Russian Geology and Geophysics)* 43 (7), 689–697.

Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Гималтдинов И.К., Столповский М.В. Численное моделирование образования газогидрата в пористом пласте конечной протяженности при продувке его газом // Прикл. механика и теорет. физика, 2011, т. 52, № 4, с. 116–126.

Shagapov, V.Sh., Khasanov, M.K., Stolpovskii, M.V., Gimaltidinov, I.K., 2011. Numerical modeling of gas hydrate formation in a gas-purged finite-length porous reservoir. *Zhurnal Prikladnoi Mekhaniki i Tekhnicheskoy Phisiki* 52 (4), 116–126.

Якушев В.С. Одна из возможных причин газовых выбросов в толщах ММП // Геология нефти и газа, 1989, № 14, с. 45–46.

Yakushev, V.S., 1989. One possible cause of gas bursts in permafrost. *Geologiya Nefii i Gaza*, No. 14, 45–46.

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

Yakushev, V.S., 2009. *Natural Gas and Gas Hydrates in Permafrost*. VNIIGAZ, Moscow, 192 pp. (in Russian)

Якушев В.С., Перлова Е.В., Махонина Н.А. и др. Газовые гидраты в отложениях материков и островов // Рос. хим. журн., 2003, № 3, с. 80–90.

Yakushev, V.S., Perlova, E.V., Makhonina, N.A., Chuvilin, E.M., Kozlova, E.V., 2003. Gas hydrates in deposits on continents and islands. *Rossiiskiy Khimicheskii Zhurnal*, No. 3, 80–90.

Barrer, R.M., Edge, A. Gas hydrates containing argon, krypton and xenon: kinetics and energetics of formation and equilibria // *Proc. Roy. Soc. II*, 1967, vol. A300, No. 1410, p. 1–24.

Barrer, R.M., Ruzicka, D.I. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part IV. Kinetics and formation of clathrate phases // *Trans. Faraday Soc. II*, 1962, vol. 58, p. 2262–2271.

Bily, C., Dick, J.W.L. Natural gas hydrates in the Mackenzie Delta, Northwest Territories // *Can. Petroleum Geol. Bull.*, 1974, p. 340–352.

Chuvilin E.M., Bukhanov, B.A. Effect of hydrate formation conditions on thermal conductivity of gas-saturated sediments // *Energy and Fuels*, 2017, vol. 31, No. 5, p. 5246–5254.

Chuvilin, E.M., Davletshina, D.A. Formation and accumulation of pore methane hydrates in permafrost: Experimental modeling // *Geosciences*, 2018, vol. 8 (12), p. 467. – <https://doi.org/10.3390/geosciences8120467>.

Chuvilin, E.M., Guryeva, O.M. Carbon dioxide gas hydrates accumulation in freezing and frozen sediments // *Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates (ICGH 2008)*, Vancouver, British Columbia, Canada, 2008, p. 5469.

Chuvilin, E.M., Lupachik, M.V. Investigation of gas hydrate formation in frozen and thawing gas saturated sediments // *Proc. of the 7th Intern. Conf. on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011, p. 17–21.

Chuvilin, E.M., Petrakova, S.Y., Guryeva, O.M., Istomin, V.A. Formation of carbon dioxide gas hydrates in freezing sediments and decomposition kinetics of the hydrates formed // *Physics and Chemistry of Ice: Proc. of the 11th Intern. Conf. on the Physics and Chemistry of Ice*. Cambridge, England, 2007, p. 147–154.

Chuvilin, E.M., Yakushev, V.S. Structure and some properties of frozen hydrate-containing soils // *Proc. of the Intern. Symp. on methane hydrates: resources in the near future*, JNOC Japan, 1998, p. 239–246.

Chuvilin, E.M., Yakushev, V.S., Perlova, E.V. Experimental study of gas hydrate formation in porous media // *Advances in Cold-Region Thermal Engineering and Sciences*, 1999, vol. 533, p. 431–440.

Chuvilin, E.M., Yakushev, V.S., Perlova, E.V. Gas and gas hydrates in the permafrost of Bovanenkovo gas field, Yamal Peninsula, West Siberia // *Polarforschung*, 2000, vol. 68, p. 215–219.

Collet, T.S., Dallimore, S.R. Permafrost associated gas hydrate // *Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments* / M.D. Max (ed.). Netherlands, Kluwer Acad. Publ., 2000, 414 p.

Dai, J., Ni, Y., Huang, S., Peng, W., et al. Genetic types of gas hydrates in China // *Petroleum Exploration and Development*, 2017, vol. 44 (6), p. 837–848.

Dallimore, S.R., Chuvilin, E.M., Yakushev, V.S. Field and laboratory characterization of interpermafrost gas hydrates, Mackenzie Delta, N.W.T., Canada // *Proc. of the 2nd Intern. Conf. on Gas Hydrates*, France, Toulouse, 1996, p. 525–531.

- Dallimore, S.R., Collett, T.S.** Interpermafrost gas hydrates from a deep core hole in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada // *Geology*, 1995, vol. 23, p. 527–530.
- Dallimore, S.R., Uchida, T., Collett, T.S.** (eds). Scientific results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada // *Geol. Surv. Canada*, 1999, Bull. 544, 403 p.
- Genov, G., Kuhs, W.F., Staykova, D.K., et al.** Experimental studies on the formation of porous gas hydrates // *Am. Mineral*, 2004, vol. 89, p. 1228–1239.
- Hachikubo, A., Miyamoto, A., Kinji, H., et al.** Phase equilibrium studies on gas hydrates formed from various guest molecules and powder ice // *Proc. of the 4th Intern. Conf. on Gas Hydrate*, Yokohama, Japan, 2002, p. 357–360.
- Istomin, V.A., Chuvilin, E.M., Sergeeva, D.V., et al.** Thermodynamic calculation of freezing temperature of gas-saturated pore water in talik zones // *5th European Conf. on Permafrost* (June 23–July 1, 2018), Chamonix, France, 2018, p. 480–481.
- Kawamura, T., Takeshi, K., Yoshitaka, Y., et al.** Growth kinetics of CO₂ hydrate just below melting point of ice // *J. Crystall Growth*, 2002, p. 220–226.
- Komai, T., Kawamura, T., Kang, S.-P., et al.** Formation kinetics of gas hydrates from fine ice crystals // *Proc. of the 4th Intern. Conf. on Gas Hydrate*, Yokohama, Japan, 2002, p. 474–477.
- Komai, T., Sakamoto, Y., Kawamura, T.** Formation kinetics of CO₂ gas hydrates in sandy sediments and change in permeability during crystal growth // *Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates* (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, Canada, 2008, p. 5342.
- Kuhs, W.F., Genov, G., Staykova, D.K., Hansen, T.** Ice perfection and onset of anomalous preservation of gas hydrates // *Phys. Chem.*, 2004, No. 6, p. 1–6.
- Kuhs, W.F., Falenty, A.** The formation and decomposition kinetics of gas hydrates at subzero temperatures // *Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates* (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, Canada, 2008, p. 5333.
- Kuhs, W.F., Staykova, D.K., Salamatin, A.N.** Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders // *Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, p. 13283–13295.
- Liu, W., Wang, L., Yang, M., et al.** Experimental study on the methane hydrate formation from ice powders // *Proc. of the 6th Intern. Conf. on Applied Energy* (ICAE2014), Energy Procedia, 2014, vol. 61, p. 619–623.
- Lu, Z., Zhu, Y., Zhang, Y., et al.** Gas hydrate occurrences in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai Province, China // *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2011, vol. 66, iss. 2–3, p. 93–104.
- Max, M.D.** (ed.). Natural gas hydrates in oceanic and permafrost environments. Dordrecht; London, Kluwer Academic, 2000, 414 p.
- Murshed, M.M., Falenty, A., Kuhs, W.F.** Kinetic studies on gas hydrates forming from gas mixtures of methane and ethane // *Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates* (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, Canada, 2008, p. 5339.
- Salamatin, A.N., Kuhs, W.F.** Formation of porous gas hydrates // *Proc. of the 4th Intern. Conf. on Gas Hydrates*, Yokohama, Japan, 2002, p. 766–770.
- Sloan, E.D.** Clathrate hydrate of natural gases, Second Ed. New York, Marcel Dekker Inc., 1998, 705 p.
- Staykova, D.K., Kuhs, W.F., Salamatin, A.N., Hansen, T.** Formation of porous gas hydrates from ice powders: Diffraction experiments and multistage model // *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, p. 10299–10311.
- Stern, L., Circone, S., Kirby, S., Durham, W.** SEM imaging of gas hydrate formation process and growth textures, and comparison to natural hydrates of marine and permafrost origin // *Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates*, Trondheim, Norway, 2005, vol. 1, p. 300–309.
- Stern, L., Kirby, S., Durham, W.** Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid–state deformation, including possible superheating of water ice // *Science*, 1996, vol. 273, p. 1162–1175.
- Wang, X., Schultz, A.J., Halpern, Yu.** Kinetics of ice particle conversion to methane hydrate // *Proc. of the 4th Intern. Conf. on Gas Hydrate*, Yokohama, Japan, 2002a, p. 455–460.
- Wang, X., Schultz, A.J., Halpern, Yu.** Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline deuterated ice // *Phys. Chem. A*, 2002b, vol. 106, No. 32, p. 7304–7309.
- Wang, Z., Liu, W., Li, Y., et al.** Influence of Porous Media on Methane Hydrate Formation from Ice Powders // *Energy Procedia*, 2017, vol. 105, p. 224–229.
- Wright, J.F., Chuvilin, E.M., Dallimore, S.R., et al.** Methane hydrate formation and dissociation in fine sands at temperature near 0 °C // *Proc. of the 7th Intern. Conf. on Permafrost at Yellowknife*, Canada, 1998, p. 1147–1153.
- Zhao, X., Deng, J., Li, J., et al.** Gas hydrate formation and its accumulation potential in Mohe permafrost, China // *Marine and Petroleum Geol.*, 2012, vol. 35 (1), p. 166–175.

*Поступила в редакцию 25 июля 2018 г.,
после доработки – 6 ноября 2018 г.,
принята к публикации 8 ноября 2018 г.*