

ГАЗЫ И ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ В КРИОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

УДК 551.345; 557.79
DOI: 10.15372/KZ20230604
EDN: PGVRUO

СОЛЕПЕРЕНОС В МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРАТ МЕТАНА, ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С СОЛЕВЫМИ РАСТВОРАМИ

Е.М. Чувиллин*, В.В. Екимова, Д.А. Давлетшина, Б.А. Буханов, Е.О. Кривохат

*Центр добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий,
121205, Москва, Большой бульвар, 30/1, Россия*

**Автор для контакта; e-mail: e.chuvilin@skoltech.ru*

Работа посвящена экспериментальному моделированию взаимодействия мерзлых гидратонасыщенных песчаных пород с солевыми растворами при отрицательных температурах. Показано, что миграция ионов солей в мерзлых гидратосодержащих породах происходит более интенсивно, чем в мерзлых негидратосодержащих. Выявлено, что одним из основных факторов, определяющих интенсивность миграции ионов солей в мерзлых песчаных породах, содержащих газовые гидраты, в отличие от мерзлых негидратосодержащих песков, является давление. С увеличением давления и понижением температуры интенсивность солепереноса в мерзлых гидратосодержащих песках снижается, при этом сохранность порового гидрата повышается. На основе экспериментальных данных впервые получены параметры солепереноса в мерзлом гидратосодержащем песке (плотность солевого потока, коэффициент диффузии) в зависимости от газового давления и температуры окружающей среды.

Ключевые слова: *многолетнемерзлые породы, газогидраты, миграция солей, влияние давления, диссоциация гидратов, самоконсервация, эмиссия метана.*

Ссылка для цитирования: Чувиллин Е.М., Екимова В.В., Давлетшина Д.А., Буханов Б.А., Кривохат Е.О. Солеперенос в мерзлых породах, содержащих гидрат метана, при их взаимодействии с солевыми растворами // Криосфера Земли, 2023, т. XXVII, № 6, с. 40–50. DOI: 10.15372/KZ20230604. EDN: PGVRUO.

SALT TRANSFER IN FROZEN METHANE HYDRATE-CONTAINING SEDIMENTS DURING THEIR INTERACTION WITH SALT SOLUTIONS

E.M. Chuvilin*, V.V. Ekimova, D.A. Davletshina, B.A. Bukhanov, E.O. Krivokhat

*Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology,
Bolshoy Boulevard 30/1, Moscow, 121205 Russia*

**Corresponding author; e-mail: e.chuvilin@skoltech.ru*

This study is devoted to experimental modeling of the interaction of frozen hydrate-saturated sandy sediments with salt solutions at subzero temperatures. It is shown that the migration of salt ions in frozen hydrate-containing sands is more active than in frozen hydrate-free sands. Gas pressure proves to be one of the main factors controlling the intensity of migration of salt ions in frozen sands containing gas hydrates in contrast to frozen hydrate-free sands. With an increase in gas pressure and a decrease in temperature, the intensity of salt transfer in frozen hydrate-containing sands decreases, while the preservation of pore hydrates increases. Based on experimental data, the parameters of salt transfer in frozen hydrate-containing sand (salt flux density, diffusion coefficient) depending on gas pressure and ambient temperature have been obtained for the first time.

Keywords: *permafrost, gas hydrate, salt migration, pressure influence, hydrate dissociation, self-preservation, methane emission.*

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время Российская Арктика, включая территорию арктического шельфа, является одним из наиболее перспективных районов для добычи углеводородов. Однако инженерно-хозяйственное освоение этой территории и, в частности, разработка нефтяных и газовых место-

рождений часто сопровождаются множеством осложнений, большая часть которых связана с распространением многолетнемерзлых грунтов и приуроченных к ним внутримерзлотных газовых и газогидратных скоплений [Полозков и др., 2010; Сафронов и др., 2010; Каменских и др., 2014]. Газо-

вые гидраты представляют собой кристаллические соединения, которые образуются из воды и низкомолекулярного газа при определенных давлениях и температурах [Истомин, Якушев, 1992]. В криолитозоне газовые гидраты (преимущественно гидраты метана), как правило, существуют на глубинах от 250 м, где начинается современная зона стабильности гидратов [Истомин, Якушев, 1992; Якушев и др., 2014]. Однако в настоящее время есть полевые и лабораторные данные о возможности существования так называемых реликтовых газогидратных образований и в верхних горизонтах мерзлоты, на глубинах до 100–150 м, вследствие геологического проявления эффекта самоконсервации газогидратов при отрицательной температуре [Якушев, 2009; Chuvilin et al., 2018b]. Одной из главных особенностей газогидратов является способность аккумулировать большие объемы газа в клатратной структуре – до 160 объемов газа в одном объеме газогидрата [Якушев, 2009]. В то же время известно, что метан – один из наиболее активных парниковых газов, чей парниковый эффект почти в 20 раз больше, чем CO_2 . В этой связи диссоциацию природных арктических газовых гидратов, которая сопровождается активной эмиссией метана в атмосферу, можно рассматривать как значительный вклад в парниковый эффект и глобальные климатические изменения [Shakhova et al., 2010, 2019; Sergienko et al., 2012].

Причинами дестабилизации внутримерзлотных газогидратных образований, находящихся в стабильном или метастабильном (реликтовом) состоянии, в Арктике могут быть как деградация мерзлоты в результате повышения температуры [Chuvilin et al., 2019a], так и процессы проникновения солевых растворов в гидратосодержащую толщу пород [Chuvilin et al., 2019b, 2022a–c]. Такие процессы могут происходить, например, при вскрытии и миграции криопеггов в результате бурения добывающих скважин, а также при контакте мерзлых гидратосодержащих горизонтов с морскими водами и т. д. [Chuvilin et al., 2019a,b].

На сегодняшний день взаимодействие ионов солей и солевых растворов с внутримерзлотными газогидратными образованиями изучено недостаточно, в том числе и в экспериментальном плане. Однако имеются методические разработки по исследованию миграции солей в мерзлых дисперсных породах [Нечаев, Кан, 1980; Романов, 1985; Лебеденко, 1989; Чувилин, Смирнова, 1996; Ершов и др., 1999], а также первые экспериментальные данные, полученные по солепереносу в мерзлых гидратосодержащих породах [Chuvilin et al., 2019b, 2022a–c, 2023]. Ранее было показано, что миграция и аккумуляция ионов солей в мерзлых гидратосодержащих породах вызывает диссоциацию порового газового гидрата [Chuvilin et al., 2019b].

При этом интенсивность солепереноса и диссоциации порового гидрата в мерзлых породах зависит от ряда факторов, таких как давление [Chuvilin et al., 2022b], температура окружающей среды, концентрация и состав солевого раствора [Chuvilin et al., 2022a], а также от наличия глинистых примесей в песчаном грунте [Chuvilin et al., 2023]. Кроме того, показано, что миграция солей в мерзлых породах сопровождается изменением температурного поля мерзлых гидратосодержащих пород в связи с процессами фазовых переходов [Chuvilin et al., 2022c]. Однако в этих исследованиях не рассматривались диффузионные характеристики солепереноса в мерзлых гидратосодержащих породах, в частности, не проводились расчеты коэффициента диффузии ионов солей. В этой связи в настоящей работе на основе экспериментального моделирования рассмотрены особенности солепереноса в мерзлых гидратонасыщенных породах с уточнением ранее полученных экспериментальных данных по влиянию пластового давления и температуры на процессы солепереноса и диссоциацию порового газогидрата и диффузионные характеристики процесса.

МЕТОДИКА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Экспериментальное моделирование диссоциации поровых газовых гидратов в мерзлых породах в результате миграции солей включало следующие этапы:

- 1) приготовление искусственных грунтовых образцов, содержащих поровые гидраты метана, с использованием барокамеры высокого давления;
- 2) заморозка в барокамере гидратонасыщенных образцов и перевод их в метастабильное состояние путем снижения давления до атмосферного при отрицательной температуре;
- 3) извлечение мерзлых гидратонасыщенных образцов из барокамеры;
- 4) осуществление взаимодействия мерзлых гидратосодержащих образцов с замороженным солевым раствором NaCl при постоянной отрицательной температуре и, во-первых, при атмосферном давлении (0.1 МПа); во-вторых, при повышенном давлении метана вплоть до значений выше равновесного по отношению к поровому гидрату (до 6 МПа).

Экспериментальное моделирование выполнялось путем создания физического контакта исследуемых мерзлых гидратонасыщенных образцов в условиях самоконсервации с солевыми растворами в твердом (замороженном) состоянии при атмосферном давлении в герметичном теплоизолированном контейнере при постоянной отрицательной температуре. При исследовании под газовым давлением грунтовые образцы после приведения в контакт с соленым льдом в холодильной

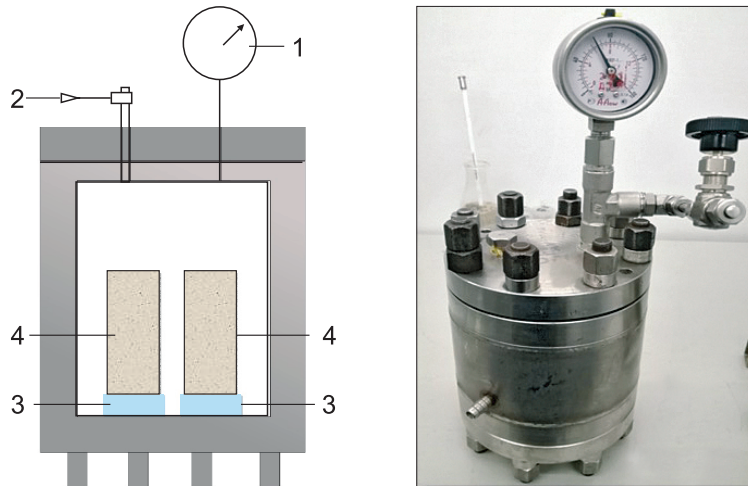


Рис. 1. Схема установки по взаимодействию мерзлых образцов, содержащих и не содержащих поровый гидрат, с замороженными солевыми растворами при давлении равном или превышающем 0.1 МПа и отрицательных температурах:

1 – манометр; 2 – газовый кран; 3 – соленый лед; 4 – мерзлый гидратосодержащий образец.

камере снова помещались в барокамеру, в которой газовое давление метана повышалось до значений ниже или выше равновесного (2 МПа) для данных температурных условий ($-6\text{ }^{\circ}\text{C}$) (рис. 1). Затем установка также помещалась в термоконтейнер.

Для создания повышенного давления при взаимодействии мерзлых негидратосодержащих образцов с соленым льдом использовался азот с целью предотвращения образования гидрата.

В экспериментах были использованы образцы кварцевого песка нарушенного сложения (табл. 1). Его начальная засоленность и химический состав водной вытяжки приведены в табл. 2.

Как следует из приведенных данных, в песке преобладали частицы размером 0.25–0.1 мм (около 80 %), а его природная засоленность не превышала 0.01 %. Удельная активная поверхность составляла 0.6 г/м².

Насыщение мерзлого грунта поровым гидратом метана производилось по специальной методике, подробно описанной в публикациях [Чувиллин, Гурьева, 2009]. Данная методика позволяет

получить несколько образцов со схожими начальными параметрами влажности, льдистости и равномерным распределением порового газового гидрата.

Для полученных мерзлых гидратосодержащих образцов (высота 80 мм, диаметр 30 мм) перед их контактом с замороженным солевым раствором были определены начальные физические характеристики (влажность $W = 12\%$, плотность $\rho = 1.83\text{ г/см}^3$, доля поровой влаги, находящейся в гидратной форме, $K_h = 0.4\text{--}0.5$). Затем гидратосодержащие образцы в условиях постоянных отрицательных температур приводились в контакт с замороженным солевым раствором NaCl. Большинство экспериментов осуществлялось при температуре $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ и концентрации замороженного солевого раствора 0.1 N (0.58 %). Продолжительность опыта в зависимости от условий эксперимента составляла от нескольких десятков минут до нескольких суток. Гидратосодержащие образцы через определенные промежутки времени снимались с контактного раствора. После взаимодей-

Таблица 1. Гранулометрический и минералогический состав исследуемого грунта

Образец	Распределение по размеру частиц (мм), %						Минералогия
	1.0–0.5	0.5–0.25	0.25–0.1	0.1–0.05	0.05–0.001	<0.001	
Мелкозернистый песок	0	1.5	80.4	17.3	0.8	0	>98 % кварц

Таблица 2. Сводная таблица содержания и состава солей водных вытяжек

Тип грунта	рН	Анионы, мг-экв/100 г			Катионы, мг-экв/100 г			Сумма всех солей, %
		HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	
Песок	7.1	0.075	0.025	0.06	0.025	–	0.135	0.01

ствия с солевым раствором для каждого образца послойно (каждый слой 7–10 мм) по всей длине определялся ряд параметров, характеризующих содержание влаги, солей и газосодержание. Анализ и интерпретация получаемых результатов в целом позволяет проследить динамику засоления, оттаивания и диссоциации газогидратных образований в мерзлых грунтовых образцах путем расчета основных параметров (газосодержания, коэффициента гидратности). Более подробно данная расчетная схема представлена в статьях Е.М. Чувилина с соавторами [Chuvilin et al., 2018a, 2019b, 2022b].

Для исследования влияния давления на процесс диссоциации газового гидрата в мерзлых породах при их контакте с солевыми растворами гидратонасыщенные мерзлые образцы помещались в барокамеру, затем подавался метан (а в случае мерзлых негидратонасыщенных образцов – азот) при давлении от 0.1 до 6.0 МПа. В зависимости от условий эксперимента опыт продолжался от нескольких часов до нескольких суток. В ходе эксперимента температура системы поддерживалась постоянной с точностью ± 0.5 °С.

Образцы, на которых определялась влажность, в дальнейшем использовались для поинтервального определения содержания ионов солей, которые мигрировали из контактного солевого раствора. Анализ концентрации ионов проводился методом водных вытяжек водорастворимых солей с использованием кондуктометра МАРК 603. Проверка погрешности измерений кондуктометра осуществлялась на стандартных растворах солей NaCl при концентрациях от 0.02 до 2 %, что соответствует диапазону концентрации NaCl в исследованных водных вытяжках. Точность определения концентрации ионов Na^+ с помощью кондуктометра в образцах составляла ± 0.006 % (± 0.3 мг-экв/100 г).

Рассчитывалось также изменение потока ионов Na^+ через сечение мерзлого гидратосодержащего образца (J_s , моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$)):

$$J_s = \frac{n}{St},$$

где S – площадь сечения образца, м^2 ; t – время миграции солей, с; n – количество молей Na^+ , моль.

Градиент концентрации ($\text{grad } C$, моль/ м^4) определялся как отношение разности максимальной и минимальной концентраций к высоте образца:

$$\text{grad } C = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{L},$$

где C_{\min} , C_{\max} – минимальная и максимальная концентрации вещества в интервалах образца, полученные в ходе эксперимента; L – высота образца.

Эффективный коэффициент диффузии при миграции солей (D_{ef} , $\text{см}^2/\text{с}$) определялся по следующей формуле:

$$D_{\text{ef}} = \frac{J_s}{\text{grad } C} \cdot 10^4.$$

В ходе экспериментов изучалась динамика взаимодействия мерзлых гидратосодержащих образцов с солевым раствором во времени, а также влияние термобарических условий на процессы диссоциации порового гидрата в образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментальным моделированием было показано, что при взаимодействии мерзлого гидратонасыщенного грунта с охлажденным (замороженным) солевым раствором происходит активная диффузия ионов солей в образец, результатом которой являются засоление мерзлого грунта и диссоциация порового гидрата [Chuvilin et al., 2019b].

Процесс солепереноса в мерзлых гидратосодержащих образцах во многом зависит от термобарических условий, которые определяют стабильность газогидратных образований в мерзлых породах.

Было проведено сравнение солепереноса в мерзлых образцах, содержащих и не содержащих гидраты. Эксперименты выполнялись в условиях постоянной отрицательной температуры (-6 °С), при давлениях от 0.1 до 6.0 МПа и концентрации солевого раствора 0.1 N (0.58 %). Выявлено, что миграция ионов солей в мерзлый гидратосодержащий образец происходит более интенсивно, чем в образец, не содержащий гидратов. Эта закономерность наблюдается как при неравновесном давлении в условиях самоконсервации гидрата (0.1 МПа), так и при давлении выше равновесного (6 МПа) (рис. 2). В частности, при атмосферном

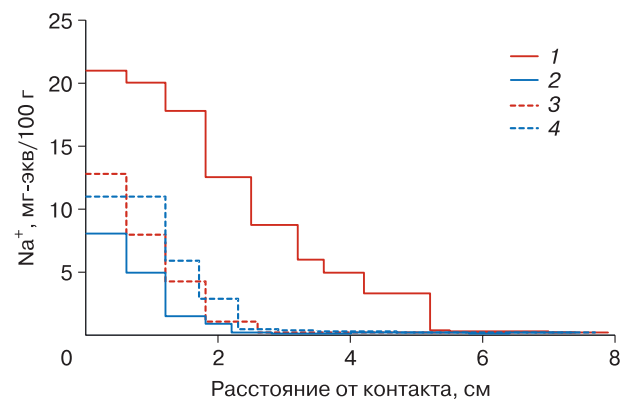


Рис. 2. Влияние газового давления на накопление ионов солей (Na^+) в мерзлых образцах песка ($W = 12$ %), содержащих (линии 1, 2) и не содержащих (линии 3, 4) газовые гидраты через 4 ч после взаимодействия с 0.1 N раствором NaCl при -6 °С [Chuvilin et al., 2022b].

1, 3 – 0.1 МПа; 2, 4 – 6 МПа.

давлении в мерзлом гидратосодержащем образце через 4 ч после начала взаимодействия с 0.1 N раствором NaCl ионы (Na^+) проникли в глубь образца на 5.3 см, а в мерзлом негидратосодержащем образце проникновение солей не превышало 2.6 см (см. рис. 2). При этом накопление солей в мерзлом образце, не содержащем гидраты, было значительно ниже, чем в образце, насыщенном гидратом. Эксперимент при давлении выше равновесного (6 МПа) демонстрирует схожую зависимость, но отличается меньшей интенсивностью накопления солей (см. рис. 2). Так, в мерзлом гидратосодержащем образце через 4 ч после начала взаимодействия ионы Na^+ проникли на глубину 2.9 см, а в мерзлом негидратосодержащем – лишь на 2.2 см.

Сравнение экспериментальных данных по взаимодействию мерзлых гидратосодержащих пород с соевыми растворами при фиксированной отрицательной температуре ($-6\text{ }^\circ\text{C}$) и заданных давлениях от 0.1 до 6.0 МПа показывает, что с повышением давления интенсивность накопления ионов солей (Na^+) снижается. Особенно значительное снижение накопления ионов солей наблюдается при давлениях газа выше равновесного. Снижение интенсивности накопления ионов солей с повышением давления отражается в увеличении сохранности порового гидрата при фиксированном времени взаимодействия.

Так, в мерзлом гидратосодержащем образце через 4 ч после взаимодействия с 0.1 N раствором NaCl ионы (Na^+) проникли вглубь на 5.2 см при давлении 0.1 МПа, а при давлении 6 МПа всего на 1.9 см. При этом содержание солей в приконтактной зоне снизилось с 22 до 2 мг-экв/100 г (рис. 3, а).

Величина накопления ионов солей в исследуемых песчаных образцах определяет гидратосодержание. В исходном состоянии (перед контак-

том с соевым раствором) для песчаных образцов около 30 % поровой влаги находилось в гидратной форме. В ходе одностороннего засоления образца наблюдалось закономерное снижение гидратосодержания со стороны зоны контакта. Коэффициент гидратности уменьшался при переходе от давления выше равновесного (6 МПа) к неравновесному (0.1 МПа), при этом область, где отмечалось резкое снижение содержания гидрата, расширялась. Так, спустя 4 ч после начала взаимодействия гидратосодержащих образцов с 0.1 N раствором NaCl, область полного разложения газогидрата за счет засоления при атмосферном давлении составила 3.4 см, в то время как при давлении 6 МПа наблюдалось лишь понижение содержания гидрата в 3 раза (K_h понижался с 0.3 до 0.1). Таким образом, можно проследить наличие фронта разложения порового газогидрата в мерзлом образце, которое зависит от величины давления при фиксированных значениях температуры и концентрации контактирующего раствора.

В этой связи можно выделить некоторую критическую концентрацию солей ($C_{кр}$), при которой происходит полная диссоциация порового гидрата. Эта критическая концентрация определяется при сопоставлении данных по распределению порового гидрата (K_h) и концентрации ионов солей по длине образца (рис. 4). Там, где коэффициент гидратности становится равен нулю, определяется концентрация ионов солей. Так, при температуре $-6\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 2 МПа критическая концентрация NaCl составляет 3.1 мг-экв/100 г (0.6 %).

Расчет среднего миграционного потока соли для описываемых экспериментов показывает, что его величина снижается от $3.8 \cdot 10^{-9}$ до $0.5 \cdot 10^{-10}$ моль/(см²·с) при повышении давления от 0.1 до 6.0 МПа (рис. 5).

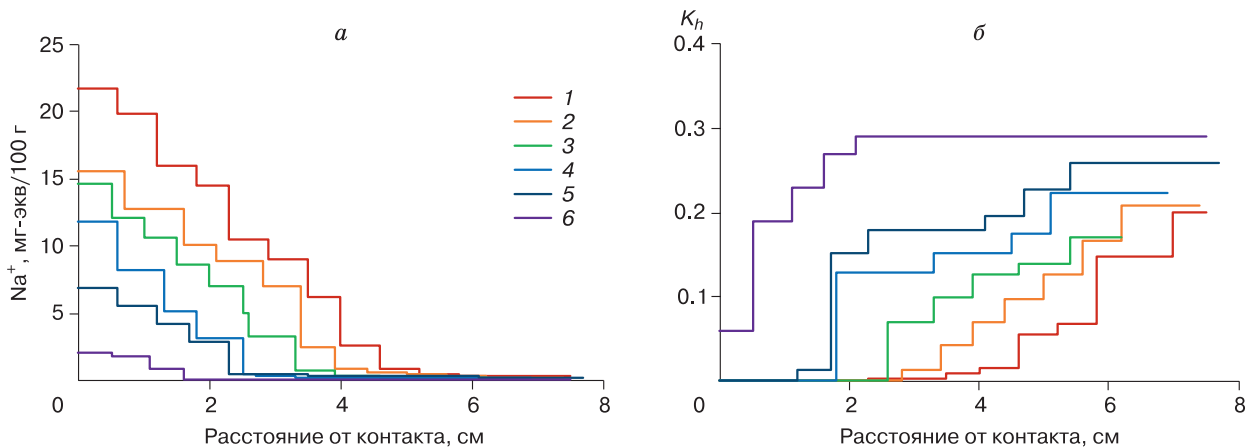


Рис. 3. Влияние давления на накопления ионов солей Na^+ (а) и снижение коэффициента гидратности K_h (б) в образцах мерзлого гидратосодержащего песка ($K_h^{\text{ин}} \sim 0.3$, $W = 12\%$) при неравновесном и равновесном давлении через 4 ч после начала взаимодействия с замороженным 0.1 N раствором NaCl при $-6\text{ }^\circ\text{C}$ [Chuvilin et al., 2022b].

Давление, МПа: 1 – 0.1; 2 – 1.8; 3 – 2.5; 4 – 3.5; 5 – 4.0; 6 – 6.0.



Рис. 4. Распределение по высоте мерзлого гидратосодержащего песчаного образца концентрации солей Na^+ (1) и коэффициента гидратности K_h (2) после 4 ч взаимодействия с замороженным 0.1 N раствором NaCl при температуре -6°C и давлении 2 МПа ($C_{\text{кр}} = 3.1$ мг-экв/100 г).

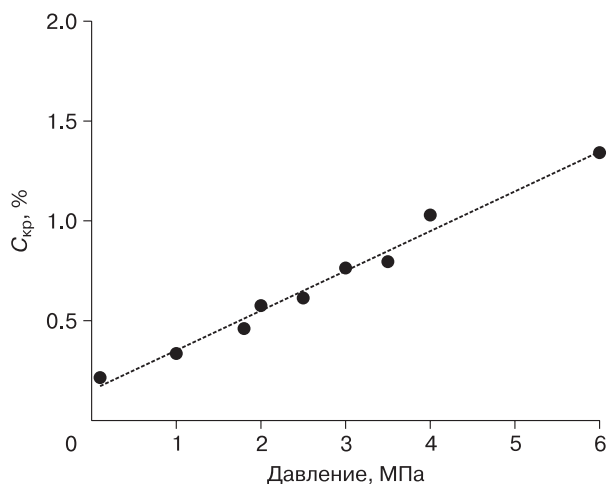


Рис. 6. Влияние газового давления на критическую концентрацию ($C_{\text{кр}}$) полного разложения порового газового гидрата в мерзлом гидратонасыщенном образце песка (при температуре -6°C , 0.1 N контактный солевой раствор NaCl [Chuvilin et al., 2022b]).

Анализ накопления солей в исследуемых образцах и изменение гидратосодержания в процессе солепереноса позволили выявить зависимость критической концентрации солей в образце, вызывающей полное разложение поровых газовых гидратов, от газового давления при фиксированной отрицательной температуре (-6°C) и концентрации контактирующего раствора 0.58 % (рис. 6).

Как показывают исследования, величина $C_{\text{кр}}$ практически линейно ($R = 0.9672$) увеличивается с повышением газового давления при фиксирован-

ной отрицательной температуре. При повышении давления от 0.1 до 6.0 МПа значение $C_{\text{кр}}$ при -6°C повышается более чем в 6 раз. Так, при давлении 0.1 МПа критическая концентрация солей полной диссоциации порового газового гидрата равна 0.2 % NaCl, а при 6.0 МПа достигает 1.4 % NaCl.

Величина эффективного коэффициента диффузии миграции солей снижается с повышением величины газового давления (рис. 7). Так, при

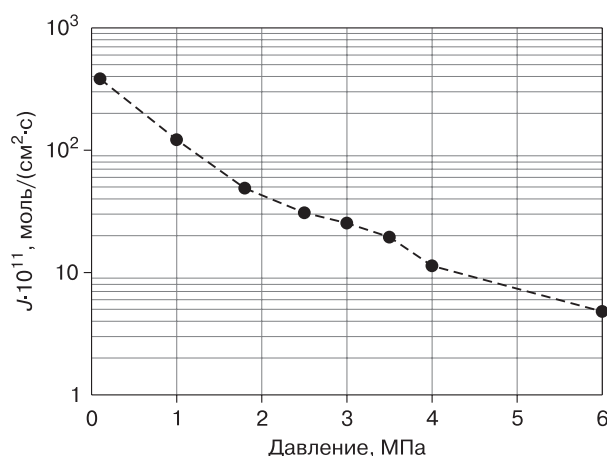


Рис. 5. Влияние давления на среднюю плотность миграционного потока ионов Na^+ в мерзлом гидратонасыщенном образце песка через 4 ч после начала взаимодействия с замороженным 0.1 N раствором NaCl при температуре -6°C [Chuvilin et al., 2022b]).

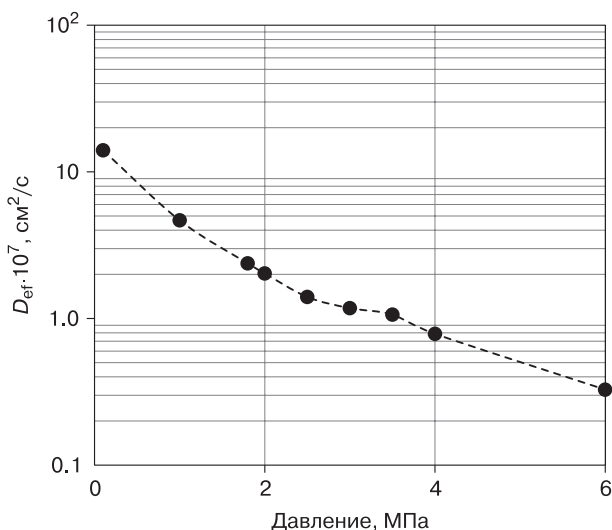


Рис. 7. Влияние давления на эффективный коэффициент диффузии миграции Na^+ в мерзлом гидратонасыщенном образце песка D_{ef} через 4 ч после начала взаимодействия с замороженным 0.1 N раствором NaCl при температуре -6°C .

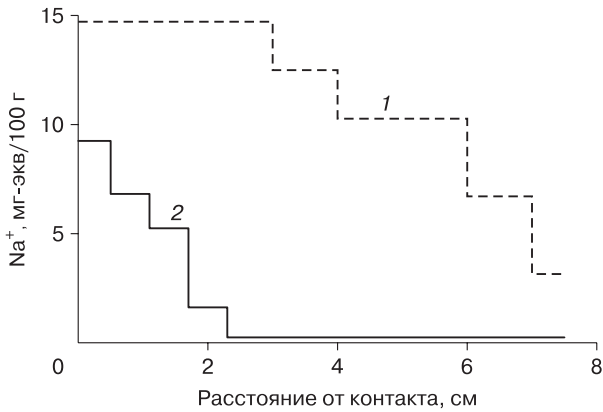


Рис. 8. Влияние температуры ($-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1), $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2)) на накопление ионов солей (Na^+) в мерзлых гидратосодержащих образцах песка через 2 ч после взаимодействия с замороженным 0.2 N (1.15%) раствором NaCl при давлении 0.1 МПа .

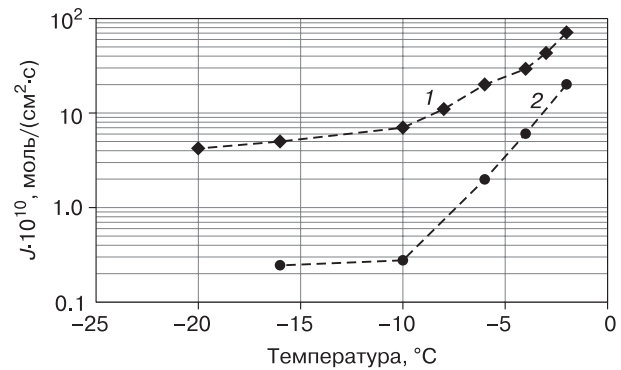


Рис. 10. Влияние температуры на среднюю плотность потока ионов Na^+ в мерзлый гидратосодержащий образец (J) за 4 ч взаимодействия с замороженным 0.1 N (0.58%) солевым раствором NaCl при давлениях 0.1 МПа (1) и 4.0 МПа (2).

росте давления от 0.1 до 6.0 МПа эффективный коэффициент диффузии уменьшается более чем на порядок – с $14 \cdot 10^{-7}$ до $0.3 \cdot 10^{-7}\text{ см}^2/\text{с}$.

В ходе экспериментального моделирования было также оценено влияние температурного режима на солеперенос в мерзлых гидратосодержащих грунтах. Эти данные свидетельствуют, что при повышении температуры окружающей среды процессы засоления мерзлого гидратосодержащего грунта, а следовательно, и разложения порового газогидрата усиливаются (рис. 8, 9). Так, при атмосферном давлении при более высокой отрицательной температуре ($-3\text{ }^{\circ}\text{C}$) ионы NaCl за время эксперимента 2 ч проникли практически на всю

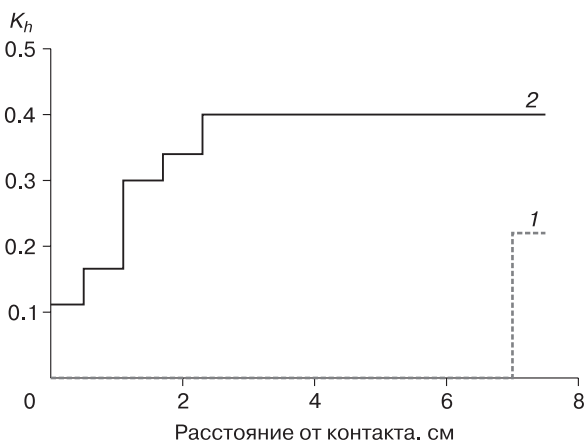


Рис. 9. Влияние температуры ($-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1), $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2)) на снижение коэффициента гидратности K_h в образцах мерзлого гидратосодержащего песка ($K_h^{\text{in}} \sim 0.4$, $W = 12\%$) через 2 ч после начала взаимодействия с замороженным 0.2 N (1.15%) раствором NaCl при давлении 0.1 МПа .

глубину (8 см) мерзлого гидратосодержащего образца (см. рис. 8). При этом в образце с более низкой температурой ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) ионы солей мигрировали на глубину лишь 2.2 см от контакта с раствором соли (0.2 N раствор NaCl).

В результате миграции и аккумуляции солей в мерзлых гидратонасыщенных образцах, взаимодействующих в течение 2 ч с замороженным солевым раствором (0.2 N раствор NaCl), поровый гидрат метана полностью разложился на глубине 7 см от контакта при температуре $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$, и лишь в торцевой части было зафиксировано остаточное гидратосодержание ($K_h = 0.22$) при начальном значении $K_h^{\text{in}} = 0.4$. В эксперименте при температуре окружающей среды $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ частичное разложение гидрата зафиксировано лишь в приконтактной области (1 см от контакта), где коэффициент гидратности снизился с исходных 0.37 до 0.1 (см. рис. 9).

Расчет среднего миграционного потока соли для различных термобарических условий показывает, что его величина уменьшается при понижении температуры как при давлении выше равновесного (4 МПа), так и при давлении ниже равновесного (0.1 МПа) (рис. 10). Так, в условиях атмосферного давления при $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ плотность потока соли составляла $43 \cdot 10^{-10}\text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, при $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ плотность потока снизилась в 2 раза до $20 \cdot 10^{-10}\text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, а при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ она не превышала $5 \cdot 10^{-10}\text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. При газовом давлении выше равновесного (4 МПа) прослеживается та же закономерность (уменьшение солевого потока с понижением температуры окружающей среды), однако значения плотности потоков в мерзлый гидратосодержащий песок меньше и наблюдается более резкое снижение потока. Так, при понижении температуры от -3 до $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ плотность ми-

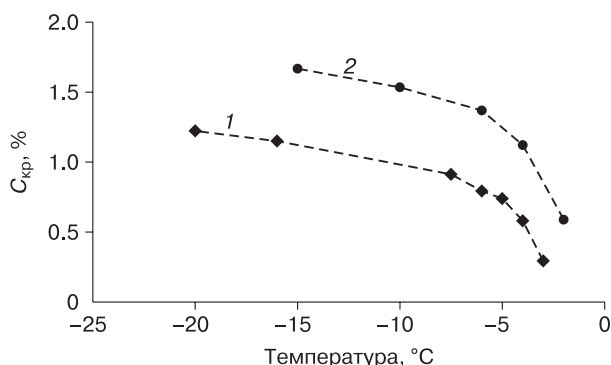


Рис. 11. Влияние температуры на критическую концентрацию ($C_{кр}$), вызывающую разложение порового гидрата в мерзлом песчаном образце (замороженный 0.1 N (0.58 %) солевой раствор NaCl при давлениях 0.1 МПа (1) и 4.0 МПа (2)).

грационного потока в мерзлых гидратонасыщенный песок снизилась более чем на порядок (с $6 \cdot 10^{-10}$ до $0.3 \cdot 10^{-10}$ моль/(см²·с)) (см. рис. 10).

Анализ накопления солей в исследуемых образцах и изменения гидратосодержания в процессе солепереноса позволили выявить зависимость критической концентрации солей в образце ($C_{кр}$), вызывающей полное разложение метастабильных поровых газовых гидратов (при давлении 0.1 и 4.0 МПа), от температуры при взаимодействии мерзлых гидратосодержащих пород с замороженным раствором NaCl (0.1 N) (рис. 11).

Как показывают экспериментальные данные, величина $C_{кр}$ повышается с понижением температуры окружающей среды, и более высокие значения наблюдаются при давлении больше равновесного (см. рис. 11). Так, при атмосферном давлении и температуре -3 °C $C_{кр}$ составляла 0.3 % на поровую влагу, при температуре -16 °C она достигала 1 %, что фактически более чем в 3 раза превышает критическую концентрацию при -3 °C. При давлении выше равновесного и понижении температуры с -3 до -16 °C критическая концентрация повышалась в 2 раза (с 0.8 до 1.6 %).

Величина эффективного коэффициента диффузии D_{ef} при понижении температуры от -2 до -15 °C при атмосферном давлении уменьшается от $6.3 \cdot 10^{-7}$ до $0.5 \cdot 10^{-7}$ см²/с, т. е. более чем на порядок. При давлении выше равновесного (4 МПа) коэффициент диффузии уменьшается от $2.6 \cdot 10^{-7}$ до $0.2 \cdot 10^{-7}$ см²/с при понижении температуры с -2 до -15 °C (рис. 12).

Ранее было показано [Chuvilin et al., 2019a], что повышение концентрации контактирующего с мерзлым гидратосодержащим образцом солевого

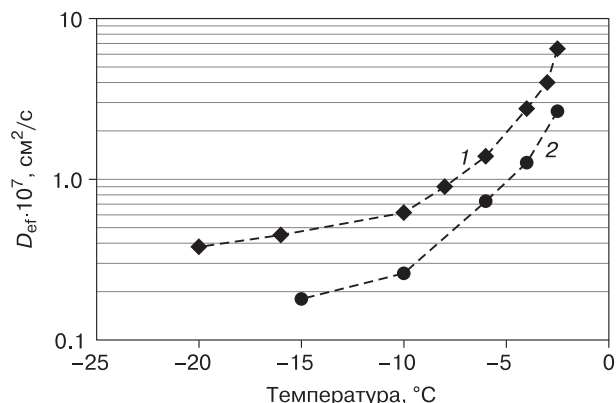


Рис. 12. Влияние температуры на эффективный коэффициент диффузии миграции Na^+ (D_{ef}) в мерзлом гидратонасыщенном образце песка через 4 ч после начала взаимодействия с замороженным 0.1 N (0.58 %) соевым раствором NaCl (при давлениях 0.1 МПа (1) и 4.0 МПа (2)).

раствора при фиксированной отрицательной температуре также приводит к увеличению солепереноса, к более интенсивной диссоциации поровых газогидратов и возрастанию в целом скорости движения фронтов засоления и разложения газовых гидратов в образце.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Анализ данных экспериментального моделирования по взаимодействию мерзлых гидратонасыщенных пород с соевым раствором NaCl позволяет следующим образом описать фазовые изменения в мерзлых гидратосодержащих породах в равновесном и неравновесном (при самоконсервации) давлении и отрицательной температуре (-6 °C).

При величинах пластового давления ниже равновесного (<2.4 МПа) поровый гидрат в мерзлых породах за счет проявления эффекта самоконсервации существует в метастабильном состоянии. Остаточные газогидратные скопления находятся под ледяной оболочкой, которая образовалась при кристаллизации воды, выделившейся при частичной диссоциации порового газового гидрата. Миграция и накопление ионов солей в мерзлых гидратонасыщенных породах при взаимодействии с соевым раствором происходит прежде всего по пленкам незамерзшей воды на поверхности грунтовых частиц, а также по границам ледяных кристаллов. Это сопровождается увеличением толщины пленок незамерзшей воды за счет подплавления порового льда. При исчезновении ледяной пленки на поверхности гидрата начинается его активная диссоциация с выделением

газа и воды, которая в условиях отрицательной температуры и эндотермического эффекта диссоциации частично замерзает с образованием льда.

При начальном поровом давлении выше равновесного (2.4 МПа и более) гидрат метана в незаоленном мерзлом песке находится в стабильных условиях. Остаточное содержание жидкой фазы воды в этих условиях должно быть меньше, чем в образце, содержащем законсервированный газовой гидрат. С учетом того, что процесс переноса ионов солей происходит прежде всего по пленкам незамерзшей воды, в гидратосодержащем мерзлом образце при давлениях выше равновесного миграция ионов происходит медленнее. Кроме того, можно предположить, что межзерновая проницаемость газогидрата значительно ниже, чем проницаемость льда. В этих условиях (с учетом значительной сдвижки по давлению относительно равновесного значения) при взаимодействии солевого раствора с мерзлым гидратосодержащим образцом грунта необходимы более высокие критические значения концентрации ионов солей для дестабилизации порового гидрата, которые достигаются за более длительное время. При превышении критических концентраций наблюдается диссоциация газового гидрата. Однако в отличие от метастабильных условий этот процесс происходит менее активно, при этом процесс образования порового льда более медленный. Образующийся при диссоциации порового гидрата газ в дальнейшем может концентрироваться в пустотном пространстве при неполной степени заполнения пор, а также в виде отдельных газовых включений может находиться во льду, который образовался при диссоциации гидрата. Часть газа может растворяться в незамерзшей воде, но это будет ограничиваться концентрацией солей в жидкой фазе.

Результаты экспериментальных исследований показали, что величина критической концентрации, которая вызывает полное разложение порового газового гидрата, закономерно повышается с увеличением газового давления, а также в результате понижения отрицательной температуры.

Таким образом, результаты экспериментов показывают, что ионы солей способны активно проникать в глубь мерзлых гидратонасыщенных толщ, тем самым вызывая плавление льда и диссоциацию внутримерзлотных газогидратных образований, и, как следствие, приводить к интенсивной эмиссии метана. Экспериментальные данные демонстрируют значительную роль величины пластового давления и температуры в процессе солепереноса в мерзлых гидратосодержащих породах.

ВЫВОДЫ

Результаты экспериментального моделирования по взаимодействию солевых растворов с мерз-

лыми гидратосодержащими породами свидетельствуют об активной миграции ионов солей при отрицательных температурах в грунтовые среды, содержащие лед и газовые гидраты. В свою очередь, солеперенос может приводить к таянию порового льда, разрушению внутримерзлотных газогидратных образований и активной эмиссии метана. Интенсивность миграции солей в мерзлых гидратонасыщенных породах зависит от целого ряда факторов, таких как температура, давление, концентрация контактных растворов солей и др.

Проведенные экспериментальные исследования показывают, что интенсивность накопления ионов солей в мерзлых песчаных породах, содержащих гидраты метана, выше, чем в замороженных песках, не содержащих газогидратных включений.

В ходе экспериментов выявлено, что на процессы солепереноса в гидратосодержащих мерзлых породах оказывает большое влияние пластовое газовое давление. Было установлено, что при увеличении давления от атмосферного (0.1 МПа) до стабильных значений по отношению к поровому гидрату (до 6.0 МПа) величина накопления солей в мерзлых гидратосодержащих породах при их контакте с солевым раствором снижается. При этом в мерзлых грунтах, не содержащих газовые гидраты, давление не оказывает существенного влияния на солеперенос. В то же время менее интенсивное накопление ионов солей в мерзлых гидратосодержащих породах при повышении давления способствует большей сохранности порового газового гидрата. Таким образом, экспериментально показано, что повышение давления может существенно снижать интенсивность солепереноса в мерзлых гидратосодержащих породах и способствовать сохранности порового газового гидрата в мерзлых породах.

Температура окружающей среды также играет важную роль в процессах солепереноса в мерзлых гидратосодержащих породах при их взаимодействии с замороженным солевым раствором. При понижении температуры интенсивность солепереноса уменьшается, и эта зависимость наблюдается при давлении как ниже равновесного (0.1 МПа), так и выше равновесного (2.5 МПа).

Впервые получены диффузионные характеристики процесса солепереноса в мерзлых гидратосодержащих породах, такие как плотность миграционного потока и коэффициент диффузии. Отмечено, что коэффициент диффузии ионов солей в мерзлые гидратосодержащие породы снижается с повышением газового давления, а также в результате понижения температуры окружающей среды.

Представленные результаты экспериментального моделирования позволяют по-новому взгля-

нуть на особенности диссоциации газогидратных образований в толщах мерзлых пород, вызванные солепереносом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-17-00112).

Литература

Ершов Э.Д., Чувилин Е.М., Смирнова О.Г. Подвижность ионов химических элементов во льдах и мерзлых породах // Докл. РАН, 1999, № 367, с. 796–798.

Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. М., Недра, 1992, 235 с.

Каменских С.В. Осложнения и аварии при строительстве нефтяных и газовых скважин: Учеб. пособие / С.В. Каменских, Ю.Л. Логачёв, А.В. Нор и др. Ухта, УГТУ, 2014, 231 с.

Лебеденко Ю.П. Криогенная миграция ионов и связанной влаги в льдонасыщенных мерзлых породах // Инж. геология, 1989, № 4, с. 21–30.

Нечаев Е.А., Кан Э.В. Миграция солей в водонасыщенных песках при отрицательных температурах // Геохимия, 1980, № 7, с. 10–15.

Полозков К.А., Басниев К.С., Гафтуняк П.И. Осложнения, возникающие при строительстве и эксплуатации скважин в зонах распространения многолетнемерзлых пород, и мероприятия по их предотвращению // Стр-во нефть. и газовых скважин на суше и на море, 2010, № 1, с. 6–10.

Романов В.П. Миграция химических элементов в криолитозоне. Новосибирск, Наука, 1985, с. 115–123.

Сафронов А.Ф., Шиц Е.Ю., Григорьев М.Н., Семенов М.Е. К проблеме образования газогидратных залежей на шельфе арктических морей Сибири // Геология и геофизика, 2010, т. 51, № 1, с. 106–112.

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

Чувилин Е.М., Смирнова О.Г. Миграция химических элементов в мерзлых породах // Первая конф. геокриологов России (Москва, 3–5 июня 1996 г.). М., МГУ, 1996, с. 116–129.

Якушев В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. М., ВНИИгаз, 2009, 190 с.

Якушев В.С. Газовые гидраты в Арктике и Мировом океане: особенности залегания и перспективы освоения / В.С. Якушев, Н.А. Гафаров, С.М. Карнаузов и др. М., Недра, 2014, 251 с.

Chuvilin E., Bukhanov B., Davletshina D. et al. Dissociation and self-preservation of gas hydrates in permafrost // Geosciences, 2018a, No. 8, p. 431:1–431:12. – <https://doi.org/10.3390/geosciences8120431>

Chuvilin E., Davletshina D., Ekimova V. et al. Role of warming in destabilization of intrapermafrost gas hydrates in the Arctic shelf: experimental modeling // Geosciences, 2019a, No. 9, p. 407:1–407:12. – <https://doi.org/10.3390/geosciences9100407>

Chuvilin E., Ekimova V., Bukhanov B. et al. Role of salt migration in destabilization of intrapermafrost hydrates in the Arctic shelf: experimental modeling // Geosciences, 2019b, No. 9, p. 188:1–188:18. – <https://doi.org/10.3390/geosciences9040188>

Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al. Migration of salt ions in frozen hydrate-saturated sediments: temperature and

chemistry constraints // Geosciences, 2022a, No. 12, p. 276. – <https://doi.org/10.3390/geosciences12070276>

Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al. Pressure influence on salt migration in frozen hydrate-saturated sediments: experimental modeling // Energy and Fuels, 2022b, vol. 36, No. 18, p. 10519–10528. – <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01282>

Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al. Temperature variation during salt migration in frozen hydrate-bearing sediments: experimental modeling // Geosciences, 2022c, No. 12, p. 261. – <https://doi.org/10.3390/geosciences12070261>

Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al. Migration of salt ions in frozen hydrate-saturated sand: effect of silt and clay particles // Energy and Fuels, 2023, vol. 37, No. 7, p. 5331–5340. – <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00274>

Chuvilin E., Istomin V., Ekimova V. et al. Experimental modeling of methane recovery by flue gas injection into frozen hydrate-bearing reservoir // Geomodel, 2018b, No. 1, p. 1–5.

Sergienko V.I., Lobkovskii L.I., Semiletov I.P. et al. The degradation of submarine permafrost and the destruction of hydrates on the shelf of East Arctic seas as a potential cause of the methane catastrophe: some results of integrated studies in 2011 // Dokl. Earth Sci., 2012, No. 446, p. 1132–1137. – <https://doi.org/10.1134/S1028334X12080144>

Shakhova N., Semiletov I., Chuvilin E. Understanding the Permafrost–hydrate system and associated methane releases in the East Siberian Arctic shelf // Geosciences, 2019, No. 9, p. 251. – <https://doi.org/10.3390/geosciences9060251>

Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A. et al. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf // Science, 2010, vol. 80, No. 327, p. 1246–1250. – <https://doi.org/10.1126/science.1182221>

References

Ershov E.D., Chuvilin E.M., Smirnova O.G. Mobility of ions of chemical elements in ice and frozen soils. Doklady RAN [Reports of the Russian Academy of Sciences], 1999, No. 367, p. 796–798.

Istomin V.A., Yakushev V.S. Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh [Gas Hydrates at Natural Conditions]. Moscow, Nedra, 1991, 235 p. (in Russian).

Kamenskikh S.V., Logachev Yu.L., Nor A.V. et al. Oslozhneniya i avarii pri stroitel'stve neftyanykh i gazovykh skvazhin [Complications and accidents during the construction of oil and gas wells]. Ukhta, UGTU, 2014, 231 p. (in Russian).

Lebedenko Y.P. Cryogenic migration of ions and moisture in ice-saturated disperse soils. Inzhenernaya geologiya [Engineering Geology], 1989, No. 4, p. 21–30.

Nechayev Ye.A., Kan E.V. Migration of salts in water-saturated sands at temperatures below 0 °C. Geochemistry [Geokhimiya], 1980, No. 7, p. 10–15.

Pozlozkov K.A., Basniev K.S., Gaftunyak P.I. The complications arising at building and operation of wells in permafrost zone and action for their prevention. In: Stroitel'stvo neftyanykh i gazovykh skvazhin na sushi i na more [Construction of oil and gas wells on land and at sea], 2010, No. 1, p. 6–10 (in Russian).

Romanov V.P. Migratsiya khimicheskikh elementov v kriolitozone [Migration of chemical elements in the cryolithozone]. Novosibirsk, Nauka, 1985, p. 115–123 (in Russian).

Safronov A.F., Shits E.Yu., Grigoriev M.N., Semenov M.E. Formation of gas hydrate deposits in the Siberian Arctic shelf. Geologiya i Geofizika [Geology and Geophysics], 2010, vol. 51, No. 1, p. 106–112.

- Chuvilin E.M., Guryeva O.M. Experimental investigation of CO₂ gas hydrate formation in porous media of frozen and freezing sediments. *Kriosfera Zemli [Earth's Cryosphere]*, 2009, vol. XIII, No. 3, p. 70–79 (in Russian).
- Chuvilin E.M., Smirnova O.G. Migration of chemical elements in frozen soils. In: First Conference of Geocryologists of Russia (Moscow, 3–5 June 1996). Moscow, MGU, 1996, p. 116–129 (in Russian).
- Yakushev V.S. Prirodnyi gaz i gazovye gidraty v kriolitozone [Natural gas and gas hydrates in cryolithozone]. Moscow, VNIgaz, 2009, 192 p. (in Russian).
- Yakushev V.S., Gafarov N.A., Karnaukhov S.M. et al. Gazovyye gidraty v Arktike i Mirovom okeane: osobennosti zaleganiya i perspektivy osvoyeniya [Gas hydrates in the Arctic and the World Ocean: occurrence features and development prospects]. Moscow, Nedra, 2014, 251 p. (in Russian).
- Chuvilin E., Bukhanov B., Davletshina D. et al. Dissociation and self-preservation of gas hydrates in permafrost. *Geosciences*, 2018a, No. 8, p. 431:1–431:12. – <https://doi.org/10.3390/geosciences8120431>
- Chuvilin E., Davletshina D., Ekimova V. et al. Role of warming in destabilization of intrapermafrost gas hydrates in the Arctic shelf: experimental modeling. *Geosciences*, 2019a, No. 9, p. 407:1–407:12. – <https://doi.org/10.3390/geosciences9100407>
- Chuvilin E., Ekimova V., Bukhanov B. et al. Role of salt migration in destabilization of intrapermafrost hydrates in the Arctic shelf: experimental modeling. *Geosciences*, 2019b, No. 9, p. 188:1–188:18. – <https://doi.org/10.3390/geosciences9040188>
- Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al. Migration of salt ions in frozen hydrate-saturated sediments: temperature and chemistry constraints. *Geosciences*, 2022a, No. 12, p. 276. – <https://doi.org/10.3390/geosciences12070276>
- Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al. Pressure influence on salt migration in frozen hydrate-saturated sediments: experimental modeling. *Energy and Fuels*, 2022b, vol. 36, No. 18, p. 10519–10528. – <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01282>
- Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al. Temperature variation during salt migration in frozen hydrate-bearing sediments: experimental modeling. *Geosciences*, 2022c, No. 12, p. 261. – <https://doi.org/10.3390/geosciences12070261>
- Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al. Migration of salt ions in frozen hydrate-saturated sand: effect of silt and clay particles. *Energy and Fuels*, 2023, vol. 37, No. 7, p. 5331–5340. – <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00274>
- Chuvilin E., Istomin V., Ekimova V. et al. Experimental modeling of methane recovery by flue gas injection into frozen hydrate-bearing reservoir. *Geomodel*, 2018b, No. 1, p. 1–5.
- Sergienko V.I., Lobkovskii L.I., Semiletov I.P. et al. The degradation of submarine permafrost and the destruction of hydrates on the shelf of East Arctic seas as a potential cause of the methane catastrophe: some results of integrated studies in 2011. *Dokl. Earth Sci.*, 2012, No. 446, p. 1132–1137. – <https://doi.org/10.1134/S1028334X12080144>
- Shakhova N., Semiletov I., Chuvilin E. Understanding the Permafrost – hydrate system and associated methane releases in the East Siberian Arctic shelf. *Geosciences*, 2019, No. 9, p. 251. – <https://doi.org/10.3390/geosciences9060251>
- Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A. et al. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf. *Science*, 2010, vol. 80, No. 327, p. 1246–1250. – <https://doi.org/10.1126/science.1182221>

*Поступила в редакцию 31 мая 2023 г.,
после доработки – 19 октября 2023 г.,
принята к публикации 11 ноября 2023 г.*