

## ГАЗЫ И ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ В КРИОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

УДК 551.345.3

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2020-4(25-33)

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ  
ГАЗОГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ГРУНТАХ  
ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ****Д.А. Давлетшина, Е.М. Чувиллин***Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Территория инновационного центра “Сколково”,  
Большой бул., 30, стр. 1, Россия; e.chuvilin@skoltech.ru*

Представлены результаты экспериментального моделирования возможного образования гидрата метана в поровом пространстве тонкодисперсных пород при отрицательных температурах. В ходе экспериментов показано, что в льдосодержащих газонасыщенных глинистых грунтах возможно существенное накопление порового гидрата метана даже при достаточно низких температурах ( $-6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Эксперименты выполнены на специальной установке, позволяющей изучать кинетику накопления газогидратов в поровом пространстве пород. Оценено влияние глинистого компонента на интенсивность накопления гидрата метана в поровом пространстве мерзлых песчаных пород, выявлены особенности накопления порового газогидрата в глинистых грунтах в зависимости от льдонасыщенности. Исследованы кинетика гидратонакопления и структурно-текстурные особенности мерзлых гидратосодержащих образцов суглинков с различными исходными размерами ледяных включений.

*Газовые гидраты, мерзлые породы, гидратообразование, кинетика, глинистые грунты, гидратонасыщенность*

**ESTIMATION OF POTENTIAL GAS-HYDRATE FORMATION  
IN FINELY DISPERSED SOILS AT NEGATIVE TEMPERATURES:  
EXPERIMENTAL MODELING****D.A. Davletshina, E.M. Chuvilin***Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo Innovation Center,  
30, build. 1, Bolshoi boulevard., Moscow, 121205, Russia; e.chuvilin@skoltech.ru*

The article presents results of the experimental modeling of the potential methane hydrate formation in the pore space of finely dispersed sediments at negative temperatures. As demonstrated by the experimental results, accumulation of pore methane hydrate in ice-bearing clays saturated with gas is possible in significant amounts even at sufficiently low temperatures ( $-6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). The experiments were run using a specially designed system, which allows studying the gas hydrate accumulation kinetics in the pore space of frozen sediments. The conducted research allowed to evaluate the clay component effect on the rate of pore methane hydrate accumulation in frozen sands, and provided valuable insights about pore gas hydrate accumulation in clay soils depending on ice saturation. The hydrate accumulation kinetics and structure and textural features of frozen hydrate saturated loam samples with different initial size of ice inclusions were investigated.

*Gas hydrates, frozen soils, hydrate formation, kinetics, clay soils, hydrate saturation*

**ВВЕДЕНИЕ**

Криолитозона, как известно, является благоприятной средой для формирования и существования газогидратных образований. Возможность накопления газовых гидратов в криолитозоне объясняется возникновением необходимых термобарических и геохимических условий для гидратообразования и наличием значительных по объему скоплений природного газа (преимущественно метана). Многочисленные газопроявления из многолетнемерзлых пород (ММП), часть которых может быть связана с внутримерзлотными газо-

гидратными образованиями, были отмечены еще в начале освоения нефтегазовых месторождений на севере Западной Сибири [Черский и др., 1983; Гинсбург, Соловьев, 1990; Арэ, 1998; Якушев, 2009].

Принято считать, что процессы гидратонакопления в областях распространения ММП приурочены в основном к песчаным горизонтам с хорошими коллекторскими свойствами, в которых возможна аккумуляция газа при многолетнем промерзании пород, а также в результате миграции газа по зонам повышенной проницаемости [Якушев,

1989, 2009; *Chuvilin et al., 2000*). Однако накопление природного газа в криолитозоне может происходить и в тонкодисперсных отложениях, например, в водонасыщенных песчано-глинистых осадках подозерных таликовых зон. Источниками образования газа (метана, диоксида углерода) здесь могут быть микробиальные процессы, происходящие в органическом веществе донных отложений [*Глотов, Глотова, 2015*]. При промерзании таких газосодержащих осадков в условиях закрытой системы возможно возникновение избыточного газового давления в результате отжатия газа фронтом промерзания [*Buldovicz et al., 2018; Chuvilin, Davletshina, 2018; Istomin et al., 2020*]. При этом давление может превысить равновесное давление гидратообразования, что приведет к переходу газа в газовые гидраты [*Istomin et al., 2018*].

Анализ литературных данных показал, что пока практически не рассмотрены особенности накопления газовых гидратов в поровом пространстве тонкодисперсных пород при отрицательных температурах. Возможность гидратообразования при отрицательных температурах в невлагонасыщенных проницаемых глинистых грунтах, содержащих ледяные включения, рассмотрена в [*Chuvilin et al., 2002; Lei, Santamarina, 2018*]. При этом имеются отдельные экспериментальные работы, посвященные образованию порового газового гидрата в тонкодисперсных породах при положительных температурах. Было установлено, что интенсивность гидратообразования в поровом пространстве тонкодисперсных пород снижается, а доля поровой влаги, переходящей в гидрат, уменьшается с увеличением дисперсности [*Chuvilin et al., 2003*]. Так, в ходе экспериментального моделирования накопления порового гидрата метана показано, что при добавлении к песку 7 % монтмориллонитовых частиц при фиксированной начальной влажности (10 %) коэффициент гидратности снижается более чем в 2 раза [*Chuvilin et al., 2005*]. Кроме того, в работе [*Chuvilin et al., 1999*] описано влияние глинистых частиц в песчаном матриксе на характер гидратонакопления в поровом пространстве пород. Авторами показано, что повышение содержания глинистой фракции снижает перераспределение воды при гидратообразовании, а также уменьшает степень перехода поровой воды в гидрат. Также гидратонасыщение песчаных образцов, содержащих глинистые частицы, при положительных температурах осуществлялось при экспериментальных исследованиях механических свойств гидратосодержащих пород [*Yang et al., 2019*].

Экспериментальные данные по влиянию глинистого компонента на кинетику образования порового гидрата метана в песчаном грунте приводит Л. Цанг с соавт. [*Zhang et al., 2017*]. В резуль-

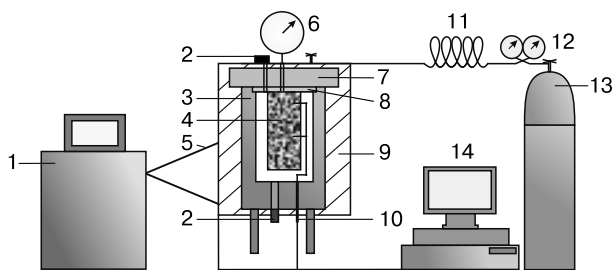
тате исследований установлено, что увеличение содержания монтмориллонита до 30 % в песчано-глинистой смеси снижает скорость роста метаногидрата почти в 5 раз. В работе [*Uchida et al., 2004*] показано, что в глинистых грунтах с уменьшением влажности происходит смещение равновесных условий существования газогидрата в область более высоких давлений и более низких температур. Так, в каолиновой глине температурная сдвигка при уменьшении влажности составляла 1.5 °С, а в монтмориллонитовой глине достигала 6–10 °С. Также результаты исследований условий существования газовых гидратов в глинистых грунтах приведены в [*Cha et al., 1988; Yakushev, 2019*].

В ходе анализа литературных данных было выявлено, что на сегодняшний день имеются лишь отдельные экспериментальные работы по изучению процесса гидратообразования в тонкодисперсных грунтах. При этом накопление порового гидрата в них рассматривается, как правило, в области температур выше 0 °С. Учитывая возможность гидратообразования в природных условиях в тонкодисперсных промерзающих и мерзлых отложениях, проведение специального экспериментального моделирования процессов образования газовых гидратов в поровом пространстве тонкодисперсных грунтов при отрицательных температурах приобретает важное значение. Результаты этих исследований позволят количественно оценить накопление газогидратов в тонкодисперсных невлагонасыщенных отложениях и выявить влияние глинистого компонента на гидратообразование в песчаных газонасыщенных коллекторах.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения и расчета параметров, характеризующих термобарические условия и кинетику газогидратонакопления в тонкодисперсных грунтах при отрицательных температурах, выполнено экспериментальное моделирование. Гидратонасыщение грунтовых образцов осуществлялось при температурах –3.0...–6.5 °С под давлением чистого метана (объемное содержание  $\text{CH}_4$  составляло 99.98 %), охлажденного до температуры эксперимента.

Для изучения процессов гидратонакопления в мерзлых песчано-глинистых грунтах использовалась специальная экспериментальная установка (рис. 1). Она позволяет моделировать необходимые термобарические условия в образцах грунта в широком диапазоне температур и давлений. Установка состоит из металлической барокамеры с крышкой, внутрь которой помещается контейнер с приготовленным грунтом. Барокамера оборудована специальными отверстиями для подвода газа и подсоединения датчиков. Для помещения температурных датчиков-термисторов на боковой по-



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

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

**Таблица 1. Минеральный состав и засоленность исследуемых грунтов**

Грунт	Минеральный состав, %		Засоленность, %
	Минеральный состав, %	Засоленность, %	
Песок	Кварц	>90	0.01
Монтморилло-нитовая глина	Монтмориллонит	93.4	1.99
	Андезин	2.9	
	Биотит	2.9	
	Кальцит	0.8	
Суглинок	Кварц	46.4	0.70
	Альбит	25.3	
	Хлорит	10.4	
	Мусковит	7.4	
	Калиевый полевой шпат	6.5	
	Каолинит	4.2	

Примечание. Минеральный состав представлен элементами, содержащимися в количестве более 1 %.

верхности контейнера имеется два отверстия (глубиной 0.5 см). Встроенные датчики температуры и давления (точность до 0.05 °С и 0.005 МПа) позволяют автоматически регистрировать изменения термобарических условий в образце, которые записываются на компьютер со встроенным аналого-цифровым преобразователем (АЦП) [Чувиллин и др., 2019].

После помещения контейнера с грунтом в барокамеру производилось медленное вакуумирование образца насосом малой мощности, подсоединяемым к порту подачи газа и вакуумирования. После завершения процесса вакуумирования в барокамеру подавался газ-гидратообразователь.

Регулировка температурного режима в барокамере осуществлялась при помощи циркуляционного криотермостата Haake серии Phoenix C40P, термостатируемая жидкость из которого поступала по контуру “тепловой рубашки” вокруг барокамеры. Температура в барокамере при этом поддерживалась с точностью до 0.1 °С.

Моделирование условий накопления газовых гидратов в поровом пространстве тонкодисперсных грунтов и получение искусственно гидратонасыщенных образцов выполнено с использованием природных грунтов нарушенного сложения (табл. 1). Для изучения влияния количества гли-

нистого заполнителя на интенсивность накопления газогидрата в мерзлых метанонасыщенных песчаных образцах использовались песчано-глинистые смеси, приготовленные на основе кварцевого песка с добавлением монтмориллоновой глины в различном процентном соотношении. Минеральный состав грунтов определялся методом рентгеновской дифрактометрии, гранулометрический состав (табл. 2) – согласно ГОСТ 12536-2014 [2014].

Физические характеристики исследуемых грунтовых образцов определялись согласно ГОСТ 5180-2015 [2015] и СНиП 2.02.04-88 [1990]. Исходная весовая влажность образцов изменялась от 15 до 24 %, при этом пористость образцов составляла в среднем 0.4–0.6.

Методика приготовления грунтовых образцов к экспериментам состояла в следующем. Охлажденный воздушно-сухой грунт перемешивали с ледяной крошкой в количестве, необходимом для получения заданной влажности. После чего выставляли при температуре –6...–7 °С в течение получаса. Подготовленный грунт набивали методом послойного уплотнения в цилиндрический стакан (держатель грунта) высотой 10 см и диаметром 4.6 см и помещали в барокамеру в охлажденном виде. Затем происходила герметизация и вакууми-

**Таблица 2. Гранулометрический состав исследуемых грунтов**

Грунт	Распределение частиц по фракциям, %			Наименование по Е.М. Сергееву и В.В. Охотину
	1–0.05 мм	0.05–0.001 мм	<0.001 мм	
Песок	94.8	3.1	2.1	Песок мелкозернистый
Монтморилло-нитовая глина	0.3	46.2	53.5	Глина тяжелая
Суглинок	21.1	55.8	23.1	Суглинок тяжелый пылеватый

Примечание. Для песчаного грунта использована классификация Е.М. Сергеева, для глинистых – В.В. Охотина.

рование барокамеры с образцом. Гидратообразующий газ подавался при давлении 4–6 МПа.

После затухания процессов гидратообразования (т. е. замедления скорости падения давления) проводилась оценка кинетики накопления порового гидрата на каждый момент времени и находились параметры гидратосодержания с использованием PVT-метода. Этот метод позволяет количественно оценить поглощение метана при гидратообразовании. Для этого использовались параметры фазовых переходов в грунтовых образцах на основе анализа изменения термобарических условий в барокамере в процессе гидратообразования. Подробная схема расчета описана в работе [Чувиллин и др., 2019].

Для определения объемного гидратосодержания ( $H_v$ , %) использовалась формула

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

где  $M_h$  – масса порового гидрата, г;  $M_s$  – масса грунтового образца, г;  $\rho$  – начальная (до гидратонасыщения) плотность грунтового образца, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_h$  – плотность пустого каркаса кристаллической решетки гидрата метана, равная 0.794 г/см<sup>3</sup> [Chuvilin, Bukhanov, 2017].

Степень заполнения пор гидратом ( $S_h$ , %) определялась как

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

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

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

где  $W_h$  – количество влаги, перешедшей в гидрат (% по отношению к массе сухого образца);  $W$  – весовая влажность образца, %. Значение  $W_h$  рассчитывалось из величины массы порового гидрата  $M_h$ , исходя из химической формулы гидрата.

Для расчетов параметров гидратосодержания грунтов, содержащих гидрат СН<sub>4</sub>, исходя из химической формулы гидрата метана, использовалось гидратное число 5.9.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех экспериментах образование гидрата метана происходило в замороженных грунтовых образцах. Исходные термобарические параметры, которые задавались в экспериментах в мерзлых метанонасыщенных грунтовых образцах, приведены в табл. 3. Диапазон изменения начального давления ( $p_0$ ) составлял от 4.4 до 6.1 МПа (см. табл. 3). Параметры гидратонакопления мерзлых метанонасыщенных грунтовых образцов получены на основе анализа термобарических условий в ходе проведения экспериментов.

В зависимости от типа грунта, исходной влажности и условий гидратообразования гидратонасыщенность ( $S_h$ ) мерзлых образцов при давлении выше равновесного изменялась от 7 до 37 %, коэффициент гидратности ( $K_h$ ) – от 0.15 до 0.45. Степень заполнения пор льдом для образцов составляла от 28 до 81 %.

В экспериментах было зафиксировано, что в метанонасыщенных образцах мерзлого суглинка с льдонасыщенностью  $S_i = 28$  и 41 %, содержащего 23 % глинистых частиц (размер частиц  $d < 0.001$  мм), наблюдается значительное гидратонакопление ( $S_h < 11$  %). При этом доля поровой воды, перешедшей в гидрат, составляла 17 % при начальном льдосодержании  $S_i = 28$  % и 20 % при  $S_i = 41$  %.

В целом в условиях гидратообразования в мерзлом глинистом грунте возможно существенное накопление гидрата метана в поровом пространстве даже при достаточно низких температурах (–6.5 °С). Однако эта величина почти в 2.5 раза ниже, чем в чистом песке (см. табл. 3). Такое снижение коэффициента гидратности при переходе от песчаного грунта к суглинистому можно объяснить увеличением содержания связанной воды за счет повышения дисперсности и засоленности грунта, а также снижением проницаемости грунта. При этом увеличение содержания связанной воды снижает интенсивность фазовых переходов в гидрат за счет смещения фазовых равновесий в область более низких температур и высоких давлений, что уменьшает движущую силу гидратообра-

Таблица 3. Условия накопления гидрата метана в исследуемых грунтовых образцах

Грунт*	Влажность, %	Степень заполнения пор, д.ед.	Температура, °С	$p_0$ , МПа	Время, ч	Гидратонасыщенность, %	Коэффициент гидратности
Песок	15	0.57	–4.0	5.7	100	37	0.45
Песок с м/м глиной (10 %)	17	0.81	–3.0	4.4	56	18	0.17
Песок с м/м глиной (20 %)	17	0.67	–5.0	4.5	100	14	0.15
Суглинок ( $S_i = 28$ %)	18	0.28	–6.5	5.1	150	7	0.17
Суглинок ( $S_i = 41$ %)	24	0.41	–6.5	6.1	140	11	0.20

\* м/м – монтмориллонитовая глина;  $S_i$  – льдонасыщенность.

зования ( $\Delta p$ ). Снижение гидратонакопления при появлении глинистых частиц отмечено и для мерзлых образцов песчано-глинистых смесей (см. табл. 3). Так, при добавлении к песку монтмориллонитовых частиц (до 20 %) коэффициент гидратности при гидратообразовании снизился от 45 % (в чистом песке) до 15 %.

### Влияние глинистого компонента

Выполненные эксперименты позволяют проследить влияние содержания глинистого компонента на кинетику накопления порового гидрата метана в песчаных грунтах. Опыты проводились на мерзлых образцах песчано-глинистых смесей с содержанием монтмориллонитовой глины 10 и 20 % при температуре гидратообразования  $T = -3...-5^\circ\text{C}$ .

Интенсивность накопления гидрата метана в поровом пространстве мерзлых песчано-глинистых образцов можно проследить по скорости поглощения метана при гидратообразовании в первые 10 часов после начала эксперимента (рис. 2).

Оценка скорости поглощения метана при гидратообразовании в ходе эксперимента показывает, что в зависимости от содержания глинистого компонента в песчаном грунте в начальный момент ее величина может меняться более чем в 3 раза (см. рис. 2). Так, для чистого песка в начале эксперимента  $v$  достигала 1.5 ммоль/ч, в образце песка с содержанием монтмориллонитовой глины 10 % она снижалась до 0.63 ммоль/ч, в образце песка с 20 % монтмориллонитовой глины  $v \leq 0.38$  ммоль/ч. Со временем различие между скоростями поглощения метана в мерзлых песчаных образцах с различным содержанием монтмориллонитовой глины уменьшалось. Так, через 10 ч после начала эксперимента величина поглощения метана в песчаных образцах с повышением содер-

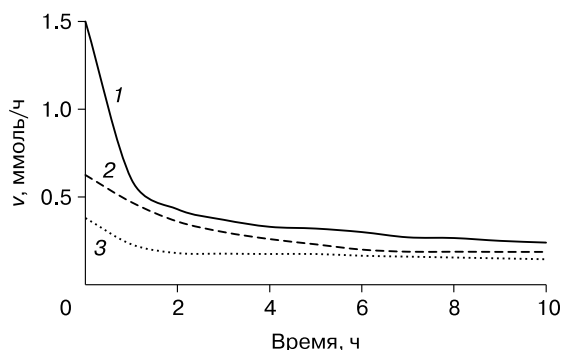


Рис. 2. Скорость поглощения метана ( $v$ ) при образовании гидрата в поровом пространстве мерзлых грунтовых образцов:

1 – песок,  $W = 15\%$ ; 2 – песок с 10 % монтмориллонитовой глины,  $W = 17\%$ ; 3 – песок с 20 % монтмориллонитовой глины,  $W = 17\%$ .

жания глинистых частиц до 20 % снижалась менее чем в 2 раза (см. рис. 2).

Кинетика накопления гидрата метана в песчаных образцах с различным содержанием монтмориллонитовой глины, рассчитанная по данным поглощения метана при гидратообразовании, представлена на рис. 3.

Исследование кинетики накопления гидрата метана показывает, что увеличение количества глинистого заполнителя в песчаном грунте снижает интенсивность образования порового гидрата во времени. Это можно проследить по изменению коэффициентов гидратности в изученных грунтах, различие между которыми со временем увеличивается (см. рис. 3). В результате через 60 ч после начала эксперимента в песке доля воды, перешедшей в гидрат, составила 31 %, в песчаном грунте с 10 % глины коэффициент гидратности  $K_h$  снизился до 17 %, а в песке с 20 % глины  $K_h \leq 12\%$ .

### Влияние льдонасыщенности на гидратонакопление в глинистых грунтах

Кинетика накопления гидрата метана в мерзлых льдосодержащих глинистых грунтах зависит от степени заполнения пор льдом. Влияние льдонасыщенности на интенсивность гидратонакопления в поровом пространстве мерзлых тонкодисперсных пород можно проследить на образцах суглинка с разной степенью заполнения пор льдом ( $S_i = 28$  и 41 %). Эксперименты проводились при температуре  $-6.5^\circ\text{C}$ , время гидратонасыщения достигало 150 ч (рис. 4).

Результаты экспериментов показали, что в начальный момент времени в образце с большей льдонасыщенностью (41 %) наблюдается более интенсивное гидратонакопление. Так, через 6 ч после начала эксперимента в образце с  $S_i = 41\%$  в гидрат перешло почти 14 % поровой влаги, в то

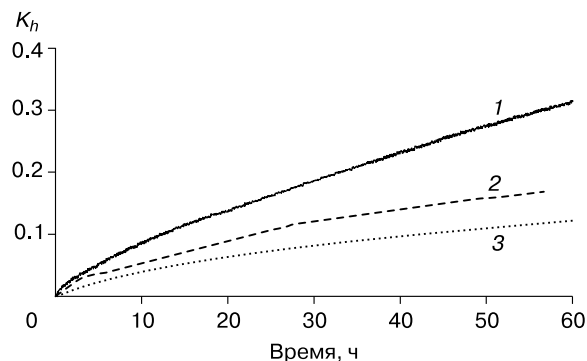


Рис. 3. Кинетика накопления гидрата метана в поровом пространстве грунтовых образцов различного состава ( $T = -3...-5^\circ\text{C}$ ):

1 – песок,  $W = 15\%$ ; 2 – песок с 10 % монтмориллонитовой глины,  $W = 17\%$ ; 3 – песок с 20 % монтмориллонитовой глины,  $W = 17\%$ .

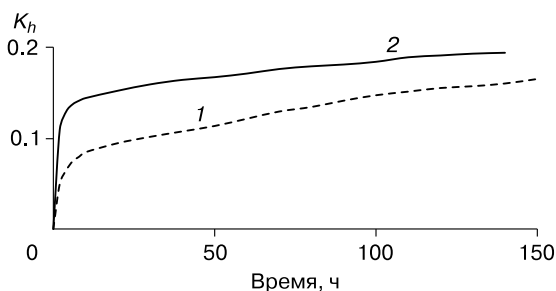


Рис. 4. Влияние льдонасыщенности на кинетику накопления гидрата метана в поровом пространстве мерзлого суглинка ( $T = -6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

1 –  $S_i = 28\%$ ; 2 –  $S_i = 41\%$ .

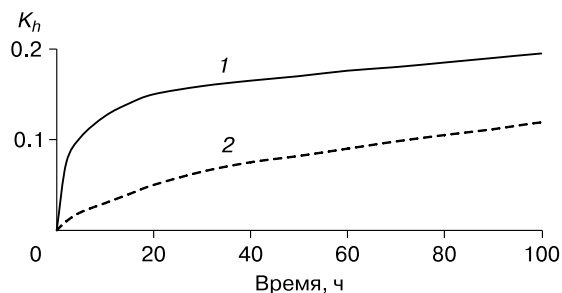


Рис. 5. Влияние размера ледяных включений на кинетику гидратообразования в образцах суглинков ( $T = -6...-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Размер ледяных включений: 1 – 0.5–1.0 мм; 2 – 2–4 мм.

время как в образце с  $S_i = 28\%$  это значение не превышало 8%. При этом гидратонасыщенность в образце с большей льдистостью на этот момент времени составляла 8%, а в мерзлом суглинке с  $S_i = 28\%$  менее 3%. Однако в дальнейшем отмечается снижение интенсивности гидратонакопления, при этом в более льдистом образце затухание процесса происходит значительно быстрее, чем в образце с более низкой льдонасыщенностью, что во многом объясняется значительным снижением проницаемости при образовании порового гидрата. В результате на момент окончания каждого эксперимента коэффициенты гидратности оказались близки:  $K_h = 19.5\%$  в образце с  $S_i = 41\%$  и  $K_h = 17\%$  в образце с  $S_i = 28\%$ . Таким образом, значительное различие в интенсивности гидратонакопления в начальный период в образцах с разной льдонасыщенностью может быть связано прежде всего с большим газоледяным контактом в более льдистом образце мерзлого суглинка. Незначительное различие в величине  $K_h$  в конце экспериментов обусловлено затуханием процесса гидратообразования после формирования на поверхности ледяных включений гидратной пленки, которая ограничивает процесс гидратонакопления.

#### Влияние размера ледяных включений

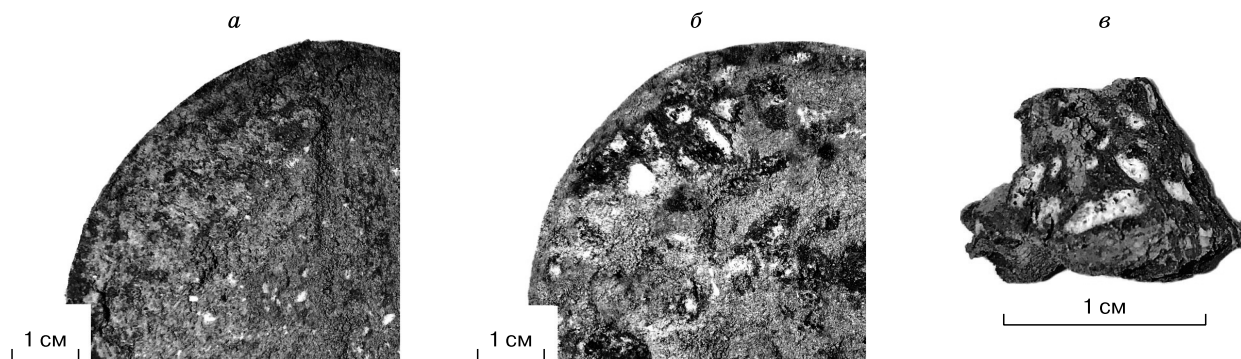
Моделирование влияния размера ледяных включений на кинетику накопления гидрата метана в глинистых грунтах проводилось на образцах льдогрунтовой смеси из суглинка и ледяных частиц разной крупности. Были приготовлены суглинистые образцы с одинаковой начальной влажностью  $W = 20\%$ , но с различным размером ледяных включений (0.5–1.0 и 2–4 мм). Плотность скелета грунта в приготовленных образцах составляла  $1.2\text{ г/см}^3$  для суглинка с более мелкими ледяными включениями и  $1.1\text{ г/см}^3$  для суглинка с крупными ледяными включениями. Экспериментальные данные по кинетике гидратонакопления в образ-

цах суглинка с разным размером ледяных включений приведены на рис. 5.

Результаты этих исследований показали, что более интенсивное накопление гидрата метана происходит в образце с меньшим размером ледяных включений, это ярко выражено на начальной стадии гидратообразования. Так, в смеси суглинка с ледяными включениями размером 0.5–1.0 мм за 10 ч эксперимента  $K_h$  достиг 13%, тогда как в образце суглинка с ледяными включениями размером 2–4 мм он не превысил 3%. Такое существенное различие в величине коэффициента гидратности при изменении размера ледяных включений объясняется прежде всего увеличением площади газоледяного контакта при уменьшении размера ледяных включений. Через 100 ч после начала эксперимента различие между данными опытами существенно снизилось. Так, если в начальный период величина  $K_h$  в образце с меньшим размером ледяных включений была в 4 раза больше, чем в образце суглинка с большими ледяными включениями, то на момент окончания эксперимента (100 ч) она не превышала 2 раз.

После окончания гидратонакопления при отрицательных температурах образцы суглинков с различным размером ледяных включений подвергались нагреванию до низких положительных температур ( $1-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) при термобарических условиях выше равновесных, что сопровождалось дополнительным переходом остаточного порового льда в гидрат. В дальнейшем образцы охлаждались до температуры  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что приводило к вымерзанию остаточной поровой влаги, не перешедшей в гидрат. После этого замороженные образцы извлекались для анализа их структурно-текстурных особенностей. На рис. 6 приведены фотоснимки поперечных сколов исследуемых мерзлых гидратосодержащих образцов суглинка.

Морфологические исследования показали, что для образца с начальными ледяными включе-



**Рис. 6.** Строение мерзлых гидратосодержащих образцов суглинков с различным исходным размером ледяных включений после гидратонасыщения при отрицательных температурах и цикла оттаивания–промерзания.

*a* – 0.5–1.0 мм; *б, в* – 2–4 мм.

ниями льда 0.5–1.0 мм характерно образование рассеянных льдогидратных включений размером до 1–2 мм, а для образца суглинка с изначально крупными ледяными включениями (2–4 мм) отмечено наличие льдогидратных порфиров размером от 1 до 5 мм, неоднородных по форме (см. рис. 6).

Выполненное экспериментальное моделирование позволило выявить особенности газогидратообразования в тонкодисперсных грунтах при отрицательных температурах, оценить влияние глинистого компонента на интенсивность накопления гидрата метана в поровом пространстве мерзлых песчаных пород, определить закономерности накопления порового газогидрата в глинистых грунтах в зависимости от льдонасыщенности, а также сравнить кинетику накопления и оценить структурно-текстурные особенности мерзлых гидратосодержащих образцов суглинков с различными исходными размерами ледяных включений.

### ВЫВОДЫ

Экспериментальные исследования газогидратообразования в тонкодисперсных грунтах подтверждают возможность накопления гидрата метана в поровом пространстве тонкодисперсных пород при отрицательных температурах.

В результате проведенных исследований было показано, что повышение дисперсности снижает долю порового льда, переходящего в гидрат. Так, повышение в песчаных породах содержания частиц монтмориллонитовой глины (до 20 %) при гидратообразовании приводит к снижению доли порового льда, переходящего в гидрат, в 3 раза (с 45 до 15 % в чистом песке).

В ходе экспериментов установлено, что на кинетику накопления гидрата метана в мерзлых нельдонасыщенных тонкодисперсных грунтах

влияет степень заполнения пор льдом. Результаты моделирования показали, что в более льдонасыщенном образце суглинка интенсивность гидратонакопления в начале эксперимента была выше, но со временем разница в величинах коэффициентов гидратности в зависимости от льдонасыщенности уменьшалась по мере затухания процесса гидратообразования и снижения проницаемости. Так, в начальный момент времени коэффициенты гидратности двух образцов суглинка с льдонасыщенностью 28 и 41 % различались более чем на 6 %, а в конце экспериментов – на 2.5 %.

На образцах льдогрунтовой смеси из суглинка и ледяных частиц разной крупности было экспериментально показано влияние размера ледяных включений при образовании гидрата метана. В результате исследований отмечено, что более интенсивное накопление гидрата метана происходит в образце с меньшим размером ледяных включений за счет увеличения площади газоледяного контакта. Так, в смеси суглинка с ледяными включениями размером 0.5–1.0 мм за 10 часов эксперимента коэффициент гидратности достиг 13 %, в образце суглинка с ледяными включениями размером 2–4 мм он не превысил 3 %. В ходе экспериментов был проведен анализ структурно-текстурных особенностей льдогидратных образований, формирующихся в тонкодисперсном грунте.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 19-55-51001; 18-77-10063).*

### Литература

- Арз Ф.Э.** Проблема эмиссии глубинных газов в атмосферу // Криосфера Земли, 1998, т. II, № 4, с. 42–50.  
**Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А.** Геологические модели газогидратообразования // Литология и полез. ископаемые, 1990, № 2, с. 76–87.

**Глотов В.Е., Глотова Л.П.** Естественные источники атмосферного метана в Циркумтихоокеанской области криолитозоны (северо-восток России) // Изв. Самар. науч. центра РАН, 2015, № 17 (5-1), с. 26–32.

**ГОСТ 12536-2014.** Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М., Изд-во стандартов, 2014, 24 с.

**ГОСТ 5180-2015.** Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. М., Стандартинформ, 2015, 23 с.

**СНиП 2.02.04-88.** Основания и фундаменты на вечномерзлых грунтах. М., АПП ЦИТИП, 1990, 52 с.

**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.

**Чувиллин Е.М., Давлетшина Д.А., Лупачик М.В.** Гидратообразование в мерзлых и оттаивающих метанонасыщенных породах // Криосфера Земли, 2019, т. XXIII, № 2, с. 50–61.

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

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

**Buldovitz S.N., Khilimonyuk V.Z., Bychkov A.Y. et al.** Cryovolcanism on the Earth: Origin of a giant crater in the Yamal Peninsula (Russia) // Scientific Rep., 2018, vol. 8, p. 13534.

**Cha S.B., Ouar H., Wildeman T.R. et al.** A third surface effect on hydrate formation // J. Phys. Chem., 1988, vol. 92, p. 6492–6494.

**Chuvilin E.M., Bukhanov B.A.** Effect of hydrate formation conditions on thermal conductivity of gas-saturated sediments // Energy and Fuels, 2017, vol. 31, 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.

**Chuvilin E.M., Ebinuma T., Kamata Y. et al.** Effects of temperature cycling on the phase transition of water in gas-saturated sediments // Can. J. Physics, 2003, vol. 81, p. 1–8.

**Chuvilin E.M., Kozlova E.V., Skolotneva T.S.** Experimental simulation of frozen hydrate-containing sediments formation // Proc. of the Fifth Intern. Conf. on Gas Hydrate. Trondheim, Norway, 2005, vol. 5, p. 1561–1567.

**Chuvilin E.M., Makhonina N.A., Titenskaya O.A. et al.** Petrophysical investigations on frozen sediments artificially saturated by hydrate // Proc. of the Fourth Intern. Conf. on Gas Hydrate. Yokohama, Japan, 2002, vol. 2, p. 734–739.

**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, 1998 (erschienen 2000), vol. 68, p. 215–219.

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

**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 (Chamonix, France, June 23–July 1, 2018), Chamonix, 2018, p. 480–481.

**Istomin V.A., Chuvilin E.M., Sergeeva D.V. et al.** Thermodynamics of freezing soil closed system saturated with gas and water // Cold Regions Sci. and Technol., 2020, vol. 170 (2).

**Lei L., Santamarina J.C.** Laboratory strategies for hydrate formation in fine-grained sediments // J. Geophys. Res.: Solid Earth, 2018, vol. 123 (4).

**Uchida T., Takeya S., Chuvilin E.M. et al.** Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays, and glass beads // J. Geophys. Res., 2004, vol. 109, p. 05206.

**Yakushev V.S.** Experimental modeling of methane hydrate formation and decomposition in wet heavy clays in arctic regions // Geosciences, 2019, vol. 9 (1), p. 13.

**Yang J., Hassanpouryouzband A., Tohidi B. et al.** Gas hydrates in permafrost: Distinctive effect of gas hydrates and ice on the geomechanical properties of simulated hydrate-bearing permafrost sediments // J. Geophys. Research-solid Earth, 2019, vol. 124, p. 2551–2563.

**Zhang L., Xu S., Li X. et al.** Reaction kinetic characteristics and model of methane hydrate formation in porous media // Energy Fuels, 2017, vol. 31 (8), p. 8548–8559.

## References

Are F.E. Problem of hypogene gases emission into the atmosphere. Kriosfera Zemli [Earth's Cryosphere], 1998, vol. II, No. 4, p. 42–50 (in Russian).

Ginsburg G.D., Soloviev V.A. Geological models of gas hydrate formation. Litologiya i Poleznye Iskopaemye [Lithology and Mineral Resources], 1990, No. 2, p. 76–87 (in Russian).

Glotov V.E., Glotova L.P. Natural sources of atmospheric methane in the Circum-Pacific region of the Cryolithozone (North-East of Russia). Izvestiya Samarskogo Nauch. Tsentra RAN [Bulletin of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2015, No. 17 (5), p. 26–32 (in Russian).

State Standard. GOST 12536-2014. Soils. Methods of Laboratory Grain-Size and Microaggregate Determination. Moscow, Standartinform, 2014, 24 p. (in Russian).

State Standard. GOST 5180-2015. Soils. Methods for Laboratory Determination of Physical Characteristics. Moscow, Standartinform, 2015, 23 p. (in Russian).

Building Codes and Regulations SNiP 2.02.04-88. Foundation Beds and Foundations in Permafrost Soils. Moscow, CITP, Gosstroy (USSR), 1990, 52 p. (in Russian).

Cherskiy N.V., Tsarev V.P., Nikitin S.P. Issledovanie i prognozirovanie uslovii nakopleniya resursov gaza v gazogidratnykh zalezakh [Conditions for Gas Accumulation in Gas Hydrate Deposits: Investigation and Prediction]. Yakutsk, 1983, 156 p. (in Russian).

Chuvilin E.M., Davletshina D.A., Lupachik M.V. Hydrate formation in frozen and thawing methane saturated sediments. Earth's Cryosphere, 2019, vol. XXIII, No. 2, p. 44–52.

Yakushev V.S. One possible cause of gas bursts in permafrost. Geologiya Nefti i Gaza, 1989, No. 14, p. 45–46 (in Russian).

Yakushev V.S. Prirodnyi gaz i gazovye gidraty v kriolitozone [Natural Gas and Gas Hydrates in Permafrost]. Moscow, VNIIGAZ, 192 p. (in Russian).

Buldovitz S.N., Khilimonyuk V.Z., Bychkov A.Y. et al. Cryovolcanism on the Earth: Origin of a Giant Crater in the Yamal Peninsula (Russia). Scientific Reports, 2018, vol. 8, p. 13534.

Cha S.B., Ouar H., Wildeman T.R. et al. A third surface effect on hydrate formation. J. Phys. Chem., 1988, vol. 92, p. 6492–6494.

Chuvilin E.M., Bukhanov B.A. Effect of hydrate formation conditions on thermal conductivity of gas-saturated sediments. Energy and Fuels, 2017, vol. 31, 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.
- Chuvilin E.M., Ebinuma T., Kamata Y. et al. Effects of temperature cycling on the phase transition of water in gas-saturated sediments. *Can. J. Physics*, 2003, vol. 81, p. 1–8.
- Chuvilin E.M., Kozlova E.V., Skolotneva T.S. Experimental simulation of frozen hydrate-containing sediments formation. In: *Proc. of the Fifth Intern. Conf. on Gas Hydrate*. Trondheim, Norway, 2005, vol. 5, p. 1561–1567.
- Chuvilin E.M., Makhonina N.A., Titenskaya O.A. et al. Petrophysical investigations on frozen sediments artificially saturated by hydrate. In: *Proc. of the Fourth Intern. Conf. on Gas Hydrate*. Yokohama, Japan, 2002, vol. 2, p. 734–739.
- 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*, 1998 (erschienen 2000), vol. 68, p. 215–219.
- Chuvilin E.M., Yakushev V.S., Perlova E.V. Experimental study of gas hydrate formation in porous media. *Advances in Cold-Region Thermal Eng. and Sci.*, 1999, vol. 533, p. 431–440.
- Istomin V.A., Chuvilin E.M., Sergeeva D.V. et al. Thermodynamic calculation of freezing temperature of gas-saturated pore water in talik zones. In: *5th European Conference on Permafrost* (Chamonix, France, June 23–July 1, 2018). Chamonix, 2018, p. 480–481.
- Istomin V.A., Chuvilin E.M., Sergeeva D.V. et al. Thermodynamics of freezing soil closed system saturated with gas and water. *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2020, vol. 170 (2).
- Lei L., Santamarina J.C. Laboratory strategies for hydrate formation in fine-grained sediments. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2018, vol. 123 (4).
- Uchida T., Takeya S., Chuvilin E.M. et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays, and glass beads. *J. Geophys. Res.*, 2004, vol. 109, p. 05206.
- Yakushev V.S. Experimental modeling of methane hydrate formation and decomposition in wet heavy clays in arctic regions. *Geosciences*, 2019, vol. 9 (1), p. 13.
- Yang J., Hassanpouryouzband A., Tohidi B. et al. Gas hydrates in permafrost: Distinctive effect of gas hydrates and ice on the geomechanical properties of simulated hydrate-bearing permafrost sediments. *J. Geophys. Research-solid Earth*, 2019, vol. 124, p. 2551–2563.
- Zhang L., Xu S., Li X., Zhang Y., Yang R., Ouyang Q., Ren S. Reaction kinetic characteristics and model of methane hydrate formation in porous media. *Energy Fuels*, 2017, vol. 31 (8), p. 8548–8559.

*Поступила в редакцию 14 января 2020 г.,  
после доработки – 20 февраля 2020 г.,  
принята к публикации 26 марта 2020 г.*