КРИОСФЕРА ЗЕМЛИ
НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Криосфера Земли, 2019, т. XXIII, № 5, с. 49–57 **http://www.izdatgeo.ru**

ГАЗЫ И ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ В КРИОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

УДК 551.345.3 DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2019-5(49-57)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И ДАВЛЕНИЯ ГАЗА НА ТЕМПЕРАТУРУ ЗАМЕРЗАНИЯ ПОРОВОЙ ВОДЫ В ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ПОРОДАХ

Е.М. Чувилин[1], Д.А. Давлетшина[1,2], Б.А. Буханов[1], С.И. Гребенкин[1], В.А. Истомин[1,3], Д.В. Сергеева[1], К. Бадец[4], Ю.В. Станиловская[4]

[1]*Сколковский институт науки и технологий,*
143026, Москва, Территория инновационного центра "Сколково", ул. Нобеля, 3, Россия; e.chuvilin@skoltech.ru
[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический ф-т,*
119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия
[3]*ООО "Газпром ВНИИГАЗ",*
142717, Московская обл., Ленинский район, пос. Развилка, Проектируемый проезд № 5537, вл. 15, стр. 1, Россия
[4]*Тоталь, 92078, Париж, Жан Миллер 2, Ла Дефанс, Франция*

На основе экспериментального моделирования процессов, возникающих при промерзании газонасыщенных пород в замкнутых условиях в результате криогенного концентрирования газа, рассмотрена особенность замерзания поровой воды в дисперсных породах под давлением газа. Представлены результаты экспериментального изучения влияния газового давления на температуру замерзания поровой воды в дисперсных породах, насыщенных азотом, метаном, диоксидом углерода, а также смесью газов (50% CH_4 + 50% CO_2). В экспериментах максимальное давление газа в грунтовых средах задавалось ниже давления образования газовых гидратов. В качестве объектов исследования использованы песчаные и супесчаные отложения, отобранные из областей распространения многолетнемерзлых пород. Эксперименты проводились в специальной барокамере, позволяющей регистрировать изменение температуры в газонасыщенных грунтовых образцах под давлением газа в условиях их охлаждения и нагревания. Температура замерзания поровой воды под газовым давлением зависит от величины давления и химического состава газа. При этом химический состав газа оказывает заметное влияние на понижение температуры замерзания поровой воды лишь при наличии хорошо растворимых газов, таких как CO_2, но присутствие ионов солей в поровой воде уменьшает это влияние. Для слаборастворимых газов (азот и метан) коэффициент понижения температуры замерзания для исследованных пород составляет 0.1 °C/МПа, с появлением в системе диоксида углерода он увеличивается до 1.36 °C/МПа. Полученные экспериментальные данные по влиянию газового давления на температуру замерзания поровой воды сравнивались с термодинамическими расчетами, основанными на активности поровой воды.

Газонасыщенная порода, промерзание под давлением, экспериментальное моделирование, температура замерзания, метан, диоксид углерода, азот

EFFECT OF GAS COMPOSITION AND PRESSURE ON PORE WATER FREEZING POINT IN GAS-SATURATED SEDIMENTS: AN EXPERIMENTAL STUDY

E.M. Chuvilin[1], D.A. Davletshina[1,2], B.A. Bukhanov[1], S.I. Grebenkin[1], V.A. Istomin[1,3], D.V. Sergeeva[1], Ch. Badetz[4], J.V. Stanilovskaya[4]

[1]*Skolkovo Institute of Science and Technology,*
build. 3, Skolkovo Innovation Center, Moscow, 143026, Russia; e.chuvilin@skoltech.ru
[2]*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, 1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia*
[3]*Gazprom VNIIGAZ JSC, vl. 15, build. 1, Projected Passage No. 5537,*
Moscow Region, Leninsky District, Razvilka, 142717, Russia
[4]*Total S.A., 2 place Jean Millier, La Défense, Paris, 92078, France*

Confined freezing of pore water in gas-saturated sediments under gas pressure associated with cryogenic gas concentration is studied experimentally. The behavior of pore water freezing temperature in pressurized sediments is modeled for different saturating gases: nitrogen, methane, carbon dioxide, and a CH_4 + CO_2 (1:1) mixture. Natural sand and silt samples from permafrost are frozen in laboratory in a specially designed system which can record temperature change in heated and frozen gas-saturated soil samples under gas pressure specified to be below the level of gas hydrate stability. The freezing point of pore water shows dependence on the gas

© Е.М. Чувилин, Д.А. Давлетшина, Б.А. Буханов, С.И. Гребенкин, В.А. Истомин, Д.В. Сергеева, К. Бадец, Ю.В. Станиловская, 2019

pressure and composition. The changes of the freezing temperature are notable if the saturating gases are highly soluble (carbon dioxide), but the presence of salt ions reduces the effect. Poorly soluble gases, such as nitrogen and methane, can provide no more than 0.1 °C/MPa reduction of the freezing point unless carbon dioxide is present in the pores, which increases the coefficient to 1.36 °C/MPa. The experimentally estimated effect of gas pressure on the freezing temperature of pore water agrees with the results of thermodynamic calculations based on pore water activity.

Gas-saturated sediment, freezing under pressure, experimental modeling, freezing temperature, methane, carbon dioxide, nitrogen

ВВЕДЕНИЕ

Промерзающие горные породы в криолитозоне могут содержать значительные объемы природных газов (прежде всего метан и его аналоги, а также CO_2 и N_2) за счет локального концентрирования газового компонента. Источниками накопления газа в промерзающих породах могут быть микробиальные процессы, происходящие в таликовых зонах [*Глотов, Глотова, 2015*], миграция глубинных газов по зонам повышенной проницаемости [*Арэ, 1998; Кузин, 1999*], а также залегающие неглубоко газовые коллекторы, в том числе скопления угольных газов, попадающие в область многолетнего промерзания горных пород [*Черский и др., 1983; Романовский, 1993; Якушев, 2015*]. В процессе промерзания газосодержащих пород часто происходит локальная аккумуляция газа в результате криогенного концентрирования, вызванного отжатием газа фронтом промерзания, что приводит к возникновению газового давления. Типичным случаем газового давления в промерзающих породах является промерзание в замкнутых условиях газонасыщенных отложений таликовых зон, например, подозерных таликов, которые в процессе деградации термокарстовых озер могут промерзать со всех сторон. При этом развиваются напорные процессы, приводящие к деформациям пород, формированию бугров пучения и даже к газо- и гидроразрыву перекрывающих мерзлых горизонтов пород с образованием воронок газового выброса [*Якушев, 1989; Богоявленский, 2014; Кизяков и др., 2015; Buldovicz et al., 2018*].

Специфические условия кристаллизации поровой воды газонасыщенных пород в условиях возникновения газового давления в таликовых зонах до настоящего времени остаются недостаточно изученными. Имеющиеся публикации посвящены теоретическим и экспериментальным исследованиям фазовых переходов поровой воды без учета состава и давления газового компонента пород [*Андрианов, 1936; Боженова, 1953, 1954; Цытович, 1973; Ершов и др., 1979; Гречищев и др., 1980, 2004; Ершов, 1986; Бровка, 1991; Комаров, 2003; Чеверев, 2004; Коновалов, 2014; Мотенко, Гречищева, 2016; Kozlowski, 2009; Bing Hui, Wei Ma, 2011; Mousong Wu et al., 2015; Wan Xusheng et al., 2015*]. На сегодняшний день достаточно хорошо описано влияние состава органоминерального скелета дисперсных пород, а также засоленности, влагосодержания и внешнего давления, создаваемого вышележащими породами, однако имеются лишь отдельные экспериментальные данные по действию давления в газонасыщенных дисперсных породах [*Chuvilin et al., 2000, 2003a,b*]. В последнее время появились теоретические работы, в которых на основе термодинамических расчетов дается оценка влияния газового давления на температуру замерзания газонасыщенных минерализованных поровых растворов [*Истомин и др., 2018; Istomin et al., 2018*].

Отсутствие экспериментальных работ по изучению условий кристаллизации поровой воды в газонасыщенных породах под давлением, а также необходимость совершенствования существующих термодинамических моделей промерзания вызывают потребность в физическом моделировании с целью оценки влияния компонентного состава и давления газа на температуру начала замерзания газонасыщенных грунтовых сред.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение температуры замерзания поровой воды в газонасыщенных дисперсных породах под газовым давлением производилось на специально созданной экспериментальной установке (рис. 1). Она состояла из климатической камеры (объемом 0.5 м^3), при помощи которой задавалась необходимая температура, оригинальной барокамеры, оснащенной системами подачи газа и регистрации температуры и давления в исследуемых образцах, а также аналого-цифрового преобразователя (АЦП), который подключался к компьютеру для записи изменения термобарических условий в образце. В барокамеру с рабочим объемом около 0.7 л (высота 100 мм, диаметр 91 мм) помещали два влажных грунтовых образца в металлических контейнерах диаметром 4.9 см и высотой 4 см. Внутрь каждого образца устанавливали высокоточный датчик измерения температуры (платиновая термопара Honeywell – 701 Series Platinum RTD). Размеры термопар 1.7 × 1.2 × 0.9 мм (длина, ширина, высота). Точность измерения

температуры составляла ±0.05 °С. Калибровка температурных датчиков выполнялась в диапазоне от 0 до −10 °С на высокоточном криостате Haake C40P с точностью до 0.02 °С.

Подготовленную к эксперименту барокамеру с образцами помещали в климатическую камеру, в которой создавали необходимые температурные условия.

Методика экспериментального определения температуры замерзания песчаных пород под давлением газа включала подготовку образцов с заданной влажностью, помещение их в барокамеру, вакуумирование барокамеры и заполнение ее газом до давления ниже давления гидратообразования для данного газа. Влажность задавалась перемешиванием воздушно-сухого песка с дистиллированной водой и последующим выстаиванием при комнатной температуре в течение получаса. Затем из влажного песка готовили образец методом послойного уплотнения в контейнере [*Чувилин, Гурьева, 2009*]. В экспериментах использовались газы: N_2, CH_4, CO_2 и смесь CH_4 + CO_2. В зависимости от типа газа величина газового давления задавалась в диапазоне от 0.1 до 4 МПа для азота, от 0.1 до 2 МПа для метана, от 0.1 до 0.8 МПа для CO_2 и от 0.1 до 1.5 МПа для смеси 50% CH_4 и 50% CO_2, так чтобы во всех случаях давление было заведомо ниже равновесного давления существования газового гидрата.

В начале эксперимента барокамера с образцами замораживалась до температуры −5 °С и вакуумировалась. После этого в барокамеру подавали холодный (около −5 °С) газ. После подачи холодного газа до максимального давления для этого газа осуществлялось нагревание до +10 °С, затем производился цикл охлаждение–нагревание (+10...−5...+10 °С). После этого давление газа в барокамере при температуре +10 °С ступенчато снижалось, при этом для каждой ступени производился цикл охлаждения–нагревания.

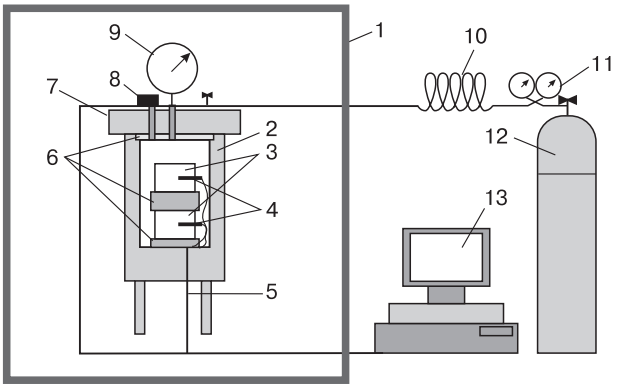

Рис. 1. Схема экспериментальной установки для определения температуры замерзания газонасыщенного грунта:

1 – климатическая камера; 2 – барокамера; 3 – контейнер с образцом; 4 – датчики температуры; 5 – втулка для подвода термисторов в образец; 6 – тефлоновые прокладки; 7 – стальная крышка; 8 – электронный датчик давления; 9 – цифровой манометр; 10 – газопроводная трубка; 11 – редуктор; 12 – баллон с газом; 13 – компьютер с АЦП.

По результатам записи температуры в ходе циклов охлаждения–нагревания влажного образца получается кривая изменения температуры во времени (термограмма). При охлаждении температура замерзания определяется как наиболее высокая и устойчивая ("полочка" на температурной кривой), наступающая вслед за температурным скачком после переохлаждения поровой влаги [*Методы..., 2004*].

В качестве объектов исследования использовались природные песчаные и супесчаные отложения нарушенного сложения (табл. 1). Их минеральный состав определялся методом рентгеновской дифрактометрии, гранулометрический состав (табл. 2) – согласно ГОСТ 12536-2014

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

Порода	Генезис, возраст	Место отбора	Минеральный состав, %		Засоленность, %
Песок 1	mQ_{III}	Южно-Тамбейское ГКМ	Кварц	80	0.19
			РАВ	9	
			Микроклин	5	
			Олигоклаз	4	
Песок 2	gmQ_{II}^{2-4}	Харасавэйское НГКМ	Кварц	93.7	0.07
			Каолинит + хлорит	3.5	
			Микроклин	2.3	
Супесь	gmQ_{II}^{2-4}	г. Воркута	Микроклин + альбит	45	0.08
			Кварц	38	
			Иллит	9	
			Каолинит + хлорит	5	
			Монтмориллонит	3	

Примечание. ГКМ – газоконденсатное месторождение; НГКМ – нефтегазоконденсатное месторождение. Минеральный состав представлен элементами в количестве более 1 %; РАВ – рентгеноаморфное вещество.

Таблица 2. **Гранулометрический состав исследуемых пород (%)**

Порода	Диаметр частиц, мм								Наименование*
	1.0–0.5	0.5–0.25	0.25–0.1	0.1–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001	
Песок 1	0.1	12.5	62.9	21.9	1.0	0.5	0.8	0.3	Песок тонко-мелкозернистый
Песок 2	1.7	44.5	40.5	5.2	4.1	1.0	1.0	2.0	Песок мелко-среднезернистый
Супесь	0.3	1.0	2.4	38.1	39.3	4.4	10.0	4.5	Супесь тяжелая пылеватая

*Для песков использована классификация Е.М. Сергеева, для супеси – В.В. Охотина.

Таблица 3. **Сводная таблица содержания и состава солей водных вытяжек**

Порода	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	$Na^+ + K^+$	Mg^{2+}	Сухой остаток, % (сумма всех солей)
	мг-экв./100 г						
Песок 1	0.40	1.04	1.40	0.45	1.99	0.40	0.19
Песок 2	0.09	0.27	0.12	0.09	0.35	0.04	0.07
Супесь	0.66	0.04	0.30	0.64	0.20	0.16	0.08

Таблица 4. **Физические свойства исследуемых образцов**

Порода	Влажность, %	Плотность, г/см^3	Пористость	Степень заполнения пор водой	Активность поровой воды*	Удельная поверхность, м^2/г
			д. е.			
Песок 1	14	1.92	0.37	0.62	0.9950	0.2
Песок 2	14	1.94	0.37	0.65	0.9985	0.3
Супесь	17	1.92	0.39	0.72	0.9968	4.9

*Активность поровой воды, измеренная при комнатной температуре.

[*2014*]. С помощью химического анализа водной вытяжки получали засоленность грунтов (табл. 3). Физические характеристики образцов определялись согласно ГОСТ 5180-2015 [*2015*] и СНиП 2.02.04-88 [*1990*] (табл. 4).

Полученные в ходе экспериментов данные по температурам замерзания газонасыщенных пород под давлением сравнивали с рассчитанными по термодинамической модели [*Истомин и др., 2018*]. При этом были использованы фактические данные по активности поровой воды в исследуемых породах при заданной влажности. Методика определения активности поровой воды с использованием прибора WP4-T описана в работах [*Истомин и др., 2017; Istomin et al., 2017*].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные в ходе экспериментального исследования влияния газового давления на температуру начала замерзания поровой воды в газонасыщенных породах, приведены в табл. 5 и на рис. 2.

Из экспериментальных данных по температурам замерзания образцов, насыщенных метаном, следует, что с повышением газового давления температура замерзания поровой воды понижается (см. рис. 2). При атмосферном давлении температура замерзания составляла −0.52 °С в песке 1, −0.06 °С в песке 2 и −0.25 °С в супеси. Более низ-

Таблица 5. **Влияние состава и давления газа на температуру замерзания (°С) поровой воды в газонасыщенных породах**

Порода	Давление газа, МПа															
	4	2	1	0.1	2	1	0.5	0.1	1.5	1	0.5	0.1	0.8	0.4	0.2	0.1
	N_2				CH_4				$CH_4 + CO_2$				CO_2			
Песок 1	−0.93	−0.73	−0.63	−0.46	−0.64	−0.61	−0.57	−0.52	−1.61	−1.44	–	−1.09	−2.05	−1.65	−1.40	–
Песок 2	−0.46	−0.31	−0.16	−0.08	−0.26	−0.18	−0.12	−0.06	−0.78	−0.63	–	−0.07	−1.20	−0.70	−0.56	−0.21
Супесь	−0.51	−0.38	−0.31	−0.24	−0.42	−0.34	–	−0.25	−2.06	−1.88	−1.43	−1.26	−2.38	−2.12	−1.72	−1.36

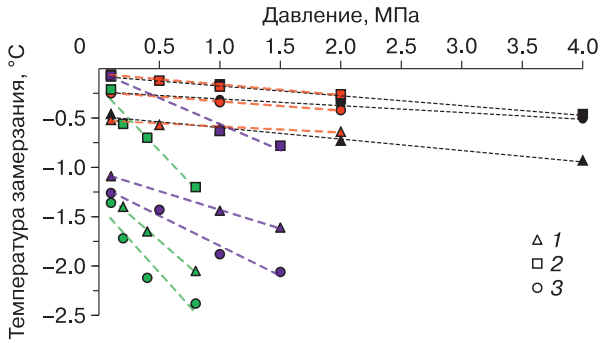

Рис. 2. Изменение температуры начала замерзания поровой воды в газонасыщенных породах в зависимости от состава и давления газа.

1 – песок 1; *2* – песок 2; *3* – супесь; черный цвет – N_2, красный – CH_4, фиолетовый – $CH_4 + CO_2$, зеленый – CO_2.

кая температура замерзания при атмосферном давлении в песке 1 по сравнению с песком 2 объясняется его более высокой засоленностью 0.19 %, обусловленной значительным содержанием хлоридов и сульфатов натрия, кальция и магния. Для супеси температура замерзания была лишь немного ниже, чем для песка 2, что связано с близкими значениями их засоленности. Средний коэффициент понижения температуры замерзания от давления в метанонасыщенных образцах составил 0.06 °С/МПа в образце песка 1 и 0.10 °С/МПа в образце песка 2 и супеси (табл. 6).

Температуры замерзания поровой воды в образцах, насыщенных азотом, в целом близки к значениям для образцов, насыщенных метаном (см. табл. 5, рис. 2). Так, с повышением газового давления до 4 МПа для исследованных пород характерно закономерное линейное понижение температуры замерзания (для песков на 0.4–0.5 °С, для супеси на 0.3 °С), при этом средний коэффициент понижения температуры замерзания от давления азота составил 0.12, 0.10, 0.07 °С/МПа в песке 1, песке 2 и супеси соответственно (см. табл. 6).

В отличие от экспериментов под давлением азота и метана, в песчаных образцах, насыщенных смесью газов метана и диоксида углерода, наблюдалось более сильное влияние газового давления на температуру замерзания поровой воды (см. рис. 2). Это объясняется прежде всего высокой растворимостью CO_2 в поровой воде, особенно под давлением. Средний коэффициент понижения температуры замерзания от давления в образцах, насыщенных смесью газов 50% CH_4 + 50% CO_2, увеличился и составил 0.37, 0.52, 0.61 °С/МПа в песке 1, песке 2 и супеси соответственно (см. табл. 6). При этом наибольшее влияние газовая смесь оказывает на температуру замерзания в песке 2 и супеси по сравнению с песком 1. Несмотря

Таблица 6. **Значения коэффициента понижения температуры замерзания от газового давления (°С/МПа) в исследованных газонасыщенных песчаных и супесчаных породах**

Порода	N_2	CH_4	$CH_4 + CO_2$	CO_2
Песок 1	0.12	0.06	0.37	1.07
Песок 2	0.10	0.10	0.52	1.29
Супесь	0.07	0.10	0.61	1.36

на то что средний коэффициент понижения температуры замерзания от давления различается незначительно, температура замерзания в более засоленном песке 1, насыщенном газовой смесью CH_4 и CO_2, уже при давлении 0.1 МПа оказалась почти на градус ниже, чем в менее засоленном песке 2. При этом при насыщении азотом и метаном эта сдвижка за счет засоленности не превышала 0.5 °С. Такое поведение поровой воды в песке 1 объясняется суммарным влиянием ионов солей и CO_2 в поровом растворе, в результате этого эффект влияния CO_2 на температуру замерзания в засоленном образце усиливается. При давлении 1.5 МПа температура замерзания насыщенных смесью газов 50% CH_4 + 50% CO_2 песчаных образцов снижается до −1.61 °С в песке 1 и до −0.78 °С в песке 2. В супеси влияние газовой смеси CH_4 и CO_2 в целом близко к значениям, полученным для песка 1, но прослеживается большее снижение температуры замерзания как при атмосферном давлении (на 0.17 °С), так и при давлении 1.5 МПа (на 0.45 °С).

В песчаных образцах, насыщенных диоксидом углерода, температура замерзания с повышением давления понижается более значительно, чем в смеси CH_4 и CO_2 (см. рис. 2). При давлении 0.8 МПа температура замерзания в супеси опускается до −2.38 °С, в более засоленном песке 1 и в песке 2 до –2.05 и −1.2 °С соответственно. Разница в температурах замерзания незасоленных песка 2 и супеси, по-видимому, связана с наличием в образце супеси карбонатов, которые при насыщении CO_2 переходят в бикарбонат и тем самым понижают температуру замерзания. На присутствие карбонатов указывают данные водных вытяжек, где до эксперимента отмечено повышенное содержание иона HCO_3^- (0.66 мг-экв./100 г) в образце супеси (см. табл. 3). Средний коэффициент понижения температуры замерзания поровой воды от давления в образцах, насыщенных CO_2, повысился до 1.07, 1.29 и 1.36 °С/МПа в песке 1, песке 2 и супеси соответственно (см. табл. 6), что близко к значениям коэффициента понижения температуры замерзания воды от давления CO_2 [*Мельников и др., 2014; Истомин и др., 2018*]. В целом различие в величине данных коэффициентов определяется наличием CO_2 и содержанием ионов солей в поровой воде.

СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ С РАСЧЕТНЫМИ

Полученные в ходе экспериментов данные по влиянию газового давления на температуру замерзания газонасыщенных образцов пород сравнивались с результатами термодинамических расчетов температур замерзания поровой воды, насыщенной этими газами. Методика термодинамического расчета представлена в работе [*Истомин и др., 2018*]. В.А. Истоминым с соавт. получено простое термодинамическое соотношение для температуры замерзания порового раствора t_{fr}:

$$t_{fr} = 103.25 \ln(b) + 5.57 (1 - b)^2, \qquad (1)$$

$$b = a\left(1 - x_g\right)\exp\left(-\frac{\Delta V\left(p - p_0\right)}{\mathrm{R} \cdot 273.15}\right),$$

где p – внешнее давление, оказываемое на термодинамическую систему (в нашем случае давление газа), МПа; p_0 = 0.101 325 МПа – атмосферное давление; x_g – молярная доля растворенных в воде газов, $x_g = \sum_{i=1}^{N} x_i$; x_i – молярная доля i-го газа, растворенного в воде; R – универсальная газовая постоянная, R = 8.3146 Дж/(моль·К); a – активность поровой воды в солевом поровом растворе (растворе электролита) при атмосферном давлении p_0; ΔV = 1.63 см^3/моль – разность молярных объемов воды и льда.

Термодинамическое соотношение (1) позволяет проводить расчеты температуры замерзания t_{fr} газонасыщенного минерализованного порового раствора при различных газовом давлении p для разных газов и минерализации порового раствора. Активность поровой воды в грунтовых системах a определялась экспериментально.

Результаты сравнения показывают, что для образцов, насыщенных азотом и метаном, характерна хорошая сходимость экспериментальных и расчетных данных (рис. 3). Величина отклонения температур замерзания песчаных образцов не превышает 0.1 °С, супесчаного – 0.15–0.20 °С. Для

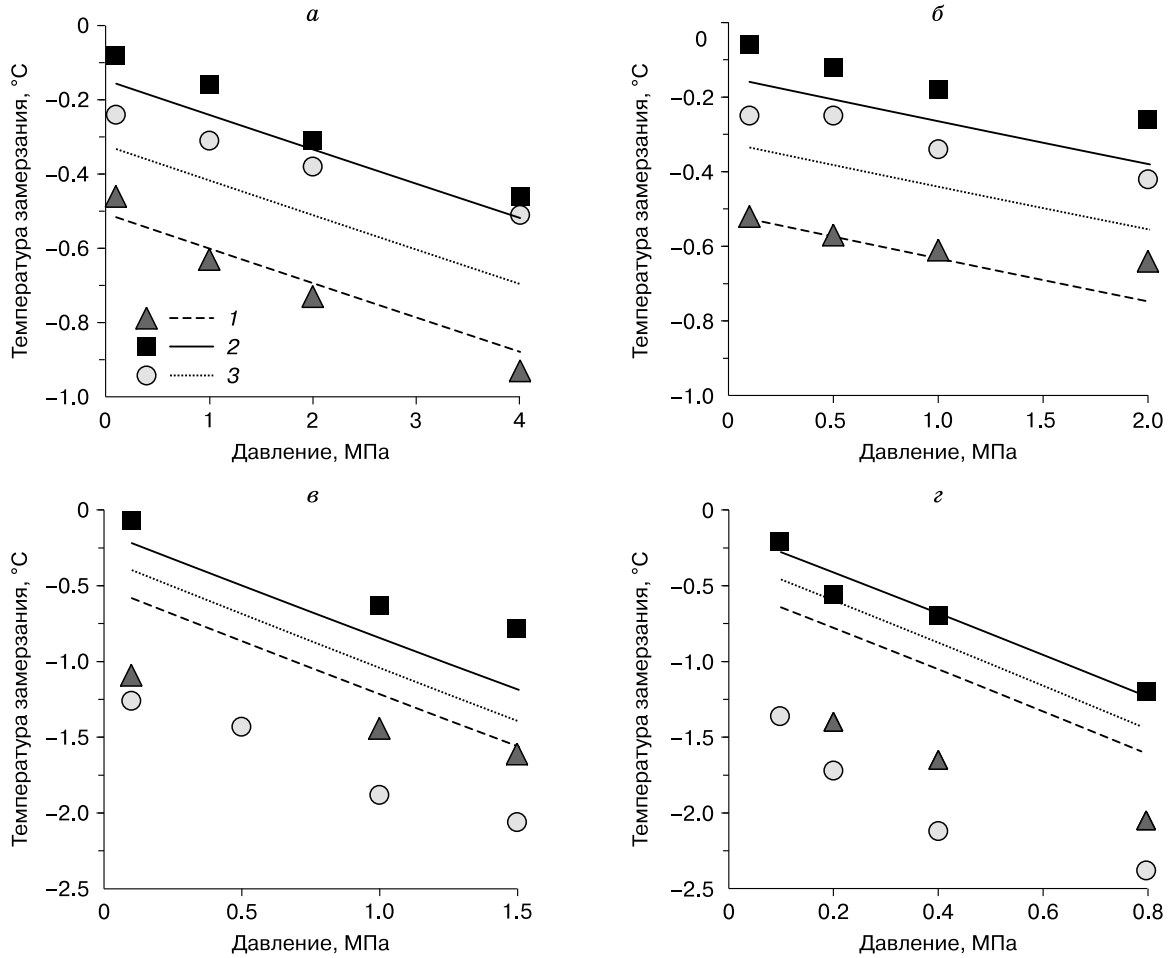

Рис. 3. Зависимости температуры начала замерзания поровой воды от состава и давления газа в песчаных и супесчаных породах по экспериментальным (точки) и расчетным (линии) данным.

а – N_2; *б* – CH_4; *в* – 50% CH_4 + 50% CO_2; *г* – CO_2; *1* – песок 1; *2* – песок 2; *3* – супесь.

песчаных образцов, насыщенных смесью газов (50% CH_4 + 50% CO_2) и CO_2, величина отклонения может достигать 0.4–0.5 °С, а для супеси даже 0.8–1.2 °С, что связано с химическим взаимодействием CO_2 с ионами солей, содержащихся в поровой воде, и зависимостью растворимости CO_2 от химического состава поровой воды, которая не в полной мере учитывается при термодинамических расчетах. Это требует уточнения расчетной термодинамической модели для хорошо растворимых в воде газов.

ВЫВОДЫ

В ходе экспериментальных исследований разработана методика оценки температур начала замерзания газонасыщенных грунтовых сред под газовым давлением, которая позволяет оценить влияние состава и давления газов на развитие напорных процессов. На ее основе получены экспериментальные данные по влиянию газового давления на температуру замерзания поровой воды в песчаных и супесчаных породах, насыщенных азотом, метаном, смесью газов (50% CH_4 + 50% CO_2), а также диоксидом углерода.

Получено, что в песчаных и супесчаных породах, насыщенных слаборастворимыми газами (N_2, CH_4), температура замерзания при повышении газового давления до 2 МПа понижается в среднем на 0.2 °С, при появлении хорошо растворимого газа CO_2 величина понижения температуры замерзания в образцах может достигать 0.5–0.6 °С, при насыщении смесью газов (50% CH_4 + 50% CO_2) и повышении газового давления всего лишь до 1.5 МПа. В образцах, насыщенных CO_2, величина понижения температуры замерзания при повышении газового давления до 0.8 МПа достигает 1 °С и более.

Установлено, что даже при атмосферном давлении содержащие диоксид углерода песчаные и супесчаные образцы могут иметь температуру замерзания на 0.5–1.0 °С ниже, чем образцы, насыщенные только метаном или азотом.

Для использованных в экспериментах газов получены коэффициенты понижения температуры замерзания исследованных песчаных и супесчаных пород от газового давления. Экспериментально показано, что эта величина для слаборастворимых газов (N_2 и CH_4) составляет около 0.1 °С/МПа, а в грунтовых системах, содержащих CO_2, коэффициент понижения увеличивается до 1.36 °С/МПа.

Проведено сравнение экспериментальных данных с термодинамическими расчетами, основанными на активности поровой воды. Для насыщенных метаном и азотом песчаных и супесчаных пород характерна хорошая сходимость экспериментальных и расчетных данных (отклонение до 0.1–0.2 °С). Для образцов, насыщенных смесью газов (50% CH_4 + 50% CO_2) и CO_2, величина отклонения может достигать 0.4–0.5 °С, а в супеси даже до 0.8–1.2 °С, что, по-видимому, требует уточнения расчетной термодинамической модели.

Работа выполнена в результате сотрудничества Сколковского института науки и технологии (Сколтех) и компании Тоталь (Франция). Часть представленных исследований выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 18-77-10063).

Литература

Андрианов П.И. Температуры замерзания грунтов // Тр. Дальневост. компл. экспедиции. СОПС АН СССР. Комиссия по изучению вечной мерзлоты. М.; Л., Изд-во АН СССР, 1936, вып. 1, с. 17–54.

Арэ Ф.Э. Проблема эмиссии глубинных газов в атмосферу // Криосфера Земли, 1998, т. II, № 4, с. 42–50.

Богоявленский В.И. Угроза катастрофических выбросов газа из криолитозоны Арктики. Воронки Ямала и Таймыра. Часть 2 // Бурение и нефть, 2014, № 10, с. 4–8.

Боженова А.П. Переохлаждение воды при замерзании ее в почвогрунтах // Материалы по лабораторным исследованиям мерзлых грунтов. М., Изд-во АН СССР, 1953, сб. 1, с. 144–156.

Боженова А.П. Инструктивные указания по лабораторным методам определения температуры переохлаждения и начала замерзания грунтов // Материалы по лабораторным исследованиям мерзлых грунтов. М., Изд-во АН СССР, 1954, сб. 2, с. 16–31.

Бровка Г.П. Тепло- и массоперенос в природных дисперсных системах при промерзании. Минск, Наука и техника, 1991, 192 с.

Глотов В.Е., Глотова Л.П. Естественные источники атмосферного метана в Циркумтихоокеанской области криолитозоны (Северо-Восток России) // Изв. Самар. науч. центра РАН, 2015, т. 17, № 5, 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.

Гречищев С.Е. Криогенные физико-геологические процессы и их прогноз / С.Е. Гречищев, Л.В. Чистотинов, Ю.Л. Шур. М., Недра, 1980, 384 с.

Гречищев С.Е., Павлов А.В., Шешин Ю.Б., Гречищева О.В. Экспериментальные закономерности формирования переохлаждения поровой влаги при объемном замерзании дисперсных грунтов // Криосфера Земли, 2004, т. VIII, № 4, с. 41–44.

Ершов Э.Д. Фазовый состав влаги в мерзлых породах / Э.Д. Ершов, Ю.П. Акимов, В.Г. Чеверев, Э.З. Кучуков. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979, 190 с.

Ершов Э.Д. Физико-химия и механика мерзлых пород. М., Изд-во Моск. ун-та, 1986, 332 с.

Истомин В.А., Чувилин Е.М., Буханов Б.А. Ускоренный метод оценки содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах // Криосфера Земли, 2017, т. XXI, № 6, с. 134–139.

Истомин В.А., Чувилин Е.М., Сергеева Д.В. и др. Влияние компонентного состава и давления газа на льдо- и гидратообразование в газонасыщенных поровых растворах // Нефтегазохимия, 2018, № 2, с. 33–42.

Кизяков А.И., Сонюшкин А.В., Лейбман М.О. и др. Геоморфологические условия образования воронки газового выброса и динамика этой формы на Центральном Ямале // Криосфера Земли, 2015, т. XIX, № 2, с. 15–25.

Комаров И.А. Термодинамика и тепломассообмен в дисперсных мерзлых породах. М., Науч. мир, 2003, 608 с.

Коновалов А.А. Фазовые переходы и долговечность мерзлого грунта // Криосфера Земли, 2014, т. XVIII, № 1, с. 31–38.

Кузин И.Л. Масштабы эмиссии природных газов в Западной Сибири // Изв. РГО, 1999, т. 131, вып. 5, с. 24–35.

Мельников В.П., Нестеров А.Н., Поденко Л.С., Решетников А.М. Влияние диоксида углерода на плавление подземного льда // Докл. РАН, 2014, т. 459, № 3, с. 337–339.

Методы геокриологических исследований / Под ред. Э.Д. Ершова. М., Изд-во Моск. ун-та, 2004, 512 с.

Мотенко Р.Г., Гречищева Э.С. Температура начала замерзания и фазовый состав влаги грунтов различного гранулометрического состава при нефтесолевом загрязнении // Материалы пятой конф. геокриологов России. М., Унив. книга, 2016, т. 3, ч. 5, с. 69–76.

Романовский Н.Н. Основы криогенеза литосферы. М., Изд-во Моск. ун-та, 1993, 336 с.

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

Цытович Н.А. Механика мерзлых грунтов. М., Высш. шк., 1973, 448 с.

Чеверев В.Г. Природа криогенных свойств грунтов. М., Науч. мир, 2004, 234 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.

Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO_2 в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли, 2009, т. XIII, № 3, с. 70–79.

Якушев В.С. Одна из возможных причин газовых выбросов в толщах многолетнемерзых пород // Геология нефти и газа, 1989, № 4, с. 45–46.

Якушев В.С. Генетические типы углеводородных газов в многолетнемерзлых толщах // Криосфера Земли, 2015, т. XIX, № 3, с. 71–76.

Bing Hui, Wei Ma. Laboratory investigation of freezing point of saline soil // Cold Regions Sci. and Technol., 2011, vol. 67 (1), p. 79–88.

Buldovicz 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. 13534–13540.

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. Phys., 2003a, vol. 81, p. 1–8.

Chuvilin E.M., Kozlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. Experimental investigation of gas hydrate and ice formation in methane-saturated sediments // Proc. of 8th Intern. Conf. on Permafrost (July 21–25, 2003). Zurich, Switzerland, 2003b, p. 145–150.

Chuvilin E.M., Perlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. Research of hydrate and ice formation in soils during cyclic fluctuations of temperature // Ground Freezing-2000: Frost Action in Soils-Proc. of the Intern. Symposium on Ground Freezing and Frost Action in Soils (Louvain-la-Neuve, Belgium, 11–13 Sept., 2000). Rotterdam, Brookfield: A.A. Balkema, 2000, p. 9–14.

Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Uchida T. Pore water content in equilibrium with ice or gas hydrate in sediments // Cold Regions Sci. and Technol., 2017, vol. 137, p. 60–67.

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

Kozlowski T. Some factors affecting supercooling and the equilibrium freezing point in soil–water systems // Cold Regions Sci. and Technol., 2009, vol. 59 (1), p. 25–33.

Mousong Wu, Xiao Tana, Jiesheng Huang, Jingwei Wua, Per-Erik Janssonb. Solute and water effects on soil freezing characteristics based on laboratory experiments // Cold Regions Sci. and Technol., 2015, vol. 115, p. 22–29.

Wan Xusheng, Lai Yuanming, Wang Chong. Experimental Study on the Freezing Temperatures of Saline Silty Soils: Study on the Freezing Temperatures of Sulfate Saline Silty Soils // Permafrost and Periglacial Processes, 2015, vol. 26 (2), p. 175–187.

References

Andrianov P.I. Soil freezing temperatures. In: Proc. of the Far-Eastern Integrated Expedition. SOPS Academy of Sciences of the USSR. Permafrost Study Commission. M.; L., Izd-vo AN SSSR, 1936, p. 17–54 (in Russian).

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

Bogoyavlenskiy V.I. A threat of catastrophic gas blowouts from the Arctic permafrost zone. Yamal and Taimyr Craters, Part 2. Burenie i Neft' [Oil Drill], 2014, No. 10, p. 4–8 (in Russian).

Bozhenova A.P. Supercooling of water during freezing in soil. In: Laboratory Studies of Frozen Soils. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1953, p. 144–156 (in Russian).

Bozhenova A.P. Methodological guidelines for laboratory determination of supercooling and freezing temperatures of soils. In: Laboratory Studies of Frozen Soils. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1954, p. 16–31 (in Russian).

Brovka G.P. Heat and mass transfer in natural dispersed systems during freezing. Minsk, Nauka i Tekhnika, 1991, 192 p. (in Russian).

Glotov V.E., Glotova L.P. Natural sources of atmospheric methane in cirkum-Pacific region of cryolithozone (North-East of Russia). In: Proc. of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 2015, vol. 17, No. 5, p. 26–32 (in Russian).

State Standard, 2014. Working Document 12536-2014. Soils. Methods for Laboratory Determination of Grain Size and Microaggegate Composition. Moscow, Izd. Standartov, 24 p. (in Russian).

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

Grechishchev S.E., Chistotinov L.B., Shur Yu.L. Kriogennye fiziko-geologicheskie processy i ikh prognoz [Cryogenic Physical-geological Processes and their Prediction]. Moscow, Nedra, 1980, 384 p. (in Russian).

Grechishchev S.E., Pavlov A.V., Sheshin Yu.B., Grechischeva O.V. Experimental pore water supercooling formation regularities on freezing of fine-grained soils. Kriosfera Zemli [Earth's Cryosphere], 2004, vol. VIII, No. 4, p. 41–44 (in Russian).

Yershov E.D., Akimov Yu.P., Cheverev V.G., Kuchukov E.Z. Fazovyi sostav vlagi v merzlykh porodakh [The Phase Composition of Moisture in Frozen Soils]. Moscow, Moscow Univ. Press, 1979, 190 p. (in Russian).

Yershov E.D. Fiziko-khimiya i mekhanika merzlykh porod [Physical Chemistry and Mechanics of Frozen Soils]. Moscow, Moscow Univ. Press, 1986, 332 p. (in Russian).

Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A. Fast estimation of unfrozen water content in frozen soils. Earth's Cryosphere, 2017, vol. XXI, No. 6, p. 116–120.

Istomin V.A., Chuvilin E.M., Sergeeva D.V. et al. Influence of composition and external gas pressure on ice and hydrate formation in gas–saturated pore solutions. Neftegazokhimiya [Oil and Gas Chemistry], 2018, No. 2, p. 33–42 (in Russian).

Kizyakov A.I., Sonyushkin A.V., Leibman M.O., Zimin M.V., Khomutov A.V. Geomorphological conditions of the gas-emission crater and its dynamics in Central Yamal. Earth's Cryosphere, 2015, vol. XIX, No. 2, p. 13–22.

Komarov I.A. Termodinamika i teplomassoobmen v dispersnykh merzlykh porodakh [Thermodynamics and Heat and Mass Transfer in Disperse Frozen Soils]. Moscow, Nauchnyi Mir, 608 p. (in Russian).

Konovalov A.A. Phase transition and longevity of frozen ground. Kriosfera Zemli [Earth's Cryosphere], 2014, vol. XVIII, No. 1, p. 31–38 (in Russian).

Kuzin I.L. The scale of natural gas emissions in Western Siberia. Izvestiya RGO, 1999, vol. 131, No. 5, p. 24–35 (in Russian).

Melnikov V.P., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M. Influence of carbon dioxide on melting of underground ice. Doklady Earth Sciences, 2014, vol. 459, pt 1, p. 337–339.

Ershov E.D. (Ed.). Metody geokriologicheskikh issledovanii [Methods of Geocryological Research]. Moscow, Moscow Univ. Press, 2004, 512 p. (in Russian).

Motenko R.G., Grechischeva E.S. The freezing temperature and phase composition of pore water in soils of different particle sizes during oil and salt contamination. In: Proc. Fifth Conf. of Geocryologists of Russia, Moscow, Universitetskaya Kniga, 2016, vol. 3, pt 5, p. 69–76 (in Russian).

Romanovskiy N.N. Osnovy kriogeneza litosfery [Fundamentals of Cryogenesis in the Lithosphere]. Moscow, Moscow Univ. Press, 1993, 336 p. (in Russian).

SNIP 2.02.04-88. Basements and Foundations in Permafrost Soils. Moscow, CITP, Gosstroy, 1990, 52 p. (in Russian).

Tsytovich N.A. Mekhanika merzlykh gruntov [Mechanics of Frozen Soils]. Moscow, Vysshaya Shkola, 1973, 448 p. (in Russian).

Cheverev V.G. Priroda kriogennykh svoistv gruntov [Nature of the Cryogenic Properties of Soils]. Moscow, Nauchnyi Mir, 2004, 234 p. (in Russian).

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

Chuvilin E.M., Guryeva O.M. Experimental investigation of CO_2 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).

Yakushev V.S. One possible cause of gas bursts in permafrost. Geologiya Nefti i Gaza, 1989, No. 4, p. 45–46 (in Russian).

Yakushev V.S. Genetic types of hydrocarbon gases in the permafrost strata. Earth's Cryosphere, 2015, vol. XIX, No. 3, p. 64–68.

Bing Hui, Wei Ma. Laboratory investigation of freezing point of saline soil. Cold Regions Sci. and Technol., 2011, vol. 67 (1), p. 79–88.

Buldovicz 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. 13534–13540.

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. Phys., 2003a, vol. 81, p. 1–8.

Chuvilin E.M., Kozlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. Experimental investigation of gas hydrate and ice formation in methane–saturated sediments. In: Proc. of 8th Intern. Conf. on Permafrost (July 21–25, 2003). Zurich, Switzerland, 2003b, p. 145–150.

Chuvilin E.M., Perlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. Research of hydrate and ice formation in soils during cyclic fluctuations of temperature. In: Ground Freezing-2000: Frost Action in Soils-Proc. of the Intern. Symposium on Ground Freezing and Frost Action in Soils (Louvain-la-Neuve, Belgium, 11–13 Sept., 2000). Rotterdam, Brookfield: A.A. Balkema, 2000, p. 9–14.

Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Uchida T. Pore water content in equilibrium with ice or gas hydrate in sediments. Cold Regions Sci. and Technol., 2017, vol. 137, p. 60–67.

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 Conf. on Permafrost (23 June–1 July, 2018). France, 2018, p. 480–481.

Kozlowski T. Some factors affecting supercooling and the equilibrium freezing point in soil–water systems. Cold Regions Sci. and Technol., 2009, vol. 59 (1), p. 25–33.

Mousong Wu, Xiao Tana, Jiesheng Huang, Jingwei Wua, Per-Erik Janssonb. Solute and water effects on soil freezing characteristics based on laboratory experiments. Cold Regions Sci. and Technol., 2015, vol. 115, p. 22–29.

Wan Xusheng, Lai Yuanming, Wang Chong. Experimental Study on the Freezing Temperatures of Saline Silty Soils: Study on the Freezing Temperatures of Sulfate Saline Silty Soils. Permafrost and Periglacial Processes, 2015, vol. 26 (2), p. 175–187.

Поступила в редакцию 7 февраля 2019 г.,
после доработки – 13 мая 2019 г.,
принята к публикации 29 мая 2019 г.