

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ

УДК 551.345.3:552.578.1

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МЕРЗЛЫХ
ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ГРУНТОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

Е.М. Чувиллин, Б.А. Буханов

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический ф-т,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия; chuvilin@geol.msu.ru*

Представлены результаты экспериментальных исследований коэффициента теплопроводности искусственных гидратосодержащих образцов грунта в мерзлом состоянии при неравновесных условиях. Поровые гидраты в этих образцах длительное время сохранялись благодаря эффекту самоконсервации газогидратов при отрицательной температуре. Это позволило оценить гидратосодержание мерзлых образцов, описать их строение, а также определить ряд физических характеристик (влажность, плотность, пористость, коэффициент теплопроводности). Выполнен сравнительный анализ данных, полученных для мерзлых гидратонасыщенных образцов, с данными для мерзлых контрольных образцов, которые не содержали поровый гидрат метана. Экспериментальные исследования выявили, что теплопроводность мерзлых гидратосодержащих образцов ниже, чем мерзлых контрольных. Причем различие в зависимости от состава и структурно-текстурных особенностей пород может достигать десятков и сотен процентов. С увеличением гидратосодержания образцов и уменьшением их дисперсности это различие значений теплопроводности возрастает. Во времени теплопроводность мерзлых гидратосодержащих образцов, находящихся в условиях самоконсервации, увеличивается за счет медленной диссоциации поровых газогидратов. Полученные результаты указывают на перспективность использования параметра теплопроводности для выделения в толщах мерзлых пород гидратосодержащих горизонтов, в том числе находящихся в метастабильном состоянии.

Теплопроводность, поровые газовые гидраты, дисперсные породы, эффект самоконсервации, лед

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE THERMAL CONDUCTIVITY
OF FROZEN HYDRATE-SATURATED SEDIMENTS AT ATMOSPHERIC PRESSURE**

E.M. Chuvilin, B.A. Bukhanov

*Lomonosov Moscow State University, Department of Geology,
119991, Moscow, Leninskie Gory, 1, Russia; chuvilin@geol.msu.ru*

This paper presents the results of experimental investigations of the thermal conductivity of artificial hydrate bearing sediment samples in the frozen state under nonequilibrium conditions. Pore hydrates in these samples have been maintained for a long time due to the manifestation of the self-preservation effect of gas hydrates at temperatures below zero. It is possible to estimate the hydrate saturation of frozen samples, to describe their structure and to carry out the identification of a number of physical characteristics (water content, density, porosity and thermal conductivity). At the same time the authors have carried out the comparative analysis of the data for the frozen hydrate-saturated samples and frozen control samples that did not contain porous methane hydrate. The experiments have demonstrated that the thermal conductivity of frozen gas hydrate samples are lower than the frozen control samples. The magnitude of the differences depends on the composition and structure of sediments and this structural feature can be tens of percent or more. With increasing hydrate saturation of samples and decreasing dispersion, these differences in values of the thermal conductivity increase. Due to self-preservation of porous gas hydrates, the thermal conductivity of frozen hydrate-saturated samples enhances in time. The obtained results demonstrate the possibility of the future use of the thermal conductivity parameter for selecting hydrate horizons in permafrost, including those in metastable state.

Thermal conductivity, porous gas hydrates, dispersed species, self-preservation effect, ice

ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты представляют собой метастабильный минерал, визуально похожий на рыхлый снег и лед, который образуется путем соединения

молекул воды и газа при определенных давлениях и температурах [Макогов, 1974; Истомин, 1992]. В природе газовые гидраты могут формироваться

в донных отложениях морей и океанов, а также в областях распространения многолетнемерзлых пород. В криолитозоне зона стабильности газогидратов начинается с глубин 200–250 м и распространяется в подмерзлотные горизонты до 800–1500 м. Гидратопроявления в толщах мерзлых пород и подмерзлотных горизонтах отмечены во многих районах севера Сибири, арктического побережья Аляски, Канады, а также на арктическом шельфе [Якушев и др., 2003; Smith, Judge, 1995; Dallimore et al., 1996, 1999; Yakushev, Chuvilin, 2000; Collett, Lee, 2011]. Наиболее известными являются подмерзлотные газогидратные скопления в дельте р. Маккензи (Маллик), а также в районе Аляски [Bird, Magoon, 1987; Collett, Dallimore, 2000; Collett et al., 2005, 2011].

Кроме того, имеются полевые данные о возможном существовании реликтовых газогидратов в толщах мерзлых пород на небольшой глубине (до 150–200 м). Они сформировались при благоприятных условиях в прошлом и до настоящего времени сохранились благодаря эффекту самоконсервации газовых гидратов при отрицательных температурах [Якушев и др., 2003; Dallimore et al., 1996; Chuvilin et al., 1998]. Наиболее подробно механизм проявления эффекта самоконсервации газовых гидратов рассмотрен в работах В.А. Истомина с соавт. [2006], В.П. Мельникова с соавт. [2011] и Т. Учиды с соавт. [Uchida et al., 2011].

Существование газогидратов в криолитозоне сильно осложняет освоение нефтяных и газовых месторождений, вызывая спонтанные газовые выбросы и аварийные ситуации при бурении, и затрудняет эксплуатацию промысловых и разведочных скважин [Арэ, 1998; Якушев и др., 2003; Рокос, 2008].

Несмотря на то что первые данные о природных газогидратных образованиях в криолитозоне были получены в конце 60-х гг. XX в., в настоящее время основной проблемой их изучения остается сложность диагностирования и выявления их в разрезе мерзлых пород традиционными геофизическими методами. В первую очередь это обусловлено близкими значениями ряда физических характеристик гидратных и ледяных образований в горных породах [Sloan, 1998]. Поэтому представляет большой интерес экспериментальное исследование тех параметров, которые резко различаются для льда и гидрата, в частности теплопроводности.

Первые anomalно низкие значения теплопроводности для гидрата метана были обнаружены в 1979 г. Р. Столлом и Г. Брайном [Stoll, Bryan, 1979]. В дальнейшем их данные были подтверждены, уточнены и дополнены многими исследователями [Гройсман, 1985; Huang, Fan, 2004; Fan et al., 2005; Rosenbaum et al., 2007; Waite et al., 2007; Warzinski et al., 2008]. В целом сегодня можно ут-

верждать, что теплопроводность чистых монокристаллических газогидратных образований изучена достаточно хорошо. Экспериментальные данные показывают, что значения теплопроводности газовых гидратов (~0,5–0,6 Вт/(м·К)) и воды (~0,6 Вт/(м·К)) очень близки, но почти в 4 раза ниже теплопроводности льда (~2,23 Вт/(м·К)). Так, по данным Р. Варзински с соавт. [Warzinski et al., 2008], теплопроводность плотного гидрата метана (с пористостью не более 5 %) составляет от 0,56 до 0,65 Вт/(м·К), а теплопроводность пористого гидрата (с пористостью ~60 %) равна 0,33–0,38 Вт/(м·К). Установлено также, что с увеличением температуры наблюдается anomalное возрастание теплопроводности гидратов метана (с 0,56 Вт/(м·К) при $t = -10$ °С до 0,62 Вт/(м·К) при $t = +8$ °С и давлении $P = 31,5$ МПа) [Fan et al., 2005].

Теплофизические свойства гидратосодержащих пород, в отличие от чистых газогидратных образований, изучены слабо. Это обусловлено сложным компонентным и фазовым составом пород, содержащим газы гидраты, а также различным макро- и микростроением гидратосодержащих пород.

Первое специальное исследование теплофизических свойств гидратосодержащих пород было выполнено А.Г. Гройсманом [1985]. Им изучались теплофизические свойства песчаников, которые насыщались газовыми гидратами, а для сравнения были приведены данные по свойствам песчаника в мерзлом и талом состояниях. При этом коэффициент теплопроводности песчаников, насыщенных газогидратами, оказался примерно на 70 % меньше коэффициента теплопроводности мерзлой породы [Гройсман, 1985]. В 1987 г. А. Ашер экспериментально установил, что теплопроводность мерзлого песка на 80 % выше, чем у его гидратосодержащего аналога. Однако автор не привел никаких количественных данных об объемном гидратосодержании в изучаемых образцах [Asher, 1987]. В 2005 г. методом цилиндрического зонда были определены теплопроводности на лабораторных и природных образцах кернов, которые были взяты из гидратосодержащих горизонтов в скважине Маллик, расположенной в дельте р. Маккензи в Канаде [Wright et al., 2005]. Эти исследования были проведены внутри специальной барокамеры при равновесных условиях. Дж. Райт с соавт. [Wright et al., 2005] представили результаты, согласно которым теплопроводность мерзлых гидратосодержащих образцов на 20–25 % выше, чем у аналогичных немерзлых гидратосодержащих образцов. По этим результатам они предположили, что теплопроводность гидратонасыщенных сред в мерзлом/немерзлом состоянии зависит от относительного соотношения газогидрат/лед и газогидрат/поровая влага соответственно [Wright et al., 2005].

Другие экспериментальные данные, также полученные методом цилиндрического зонда, показали слабое влияние температуры и давления на величину теплопроводности газовых гидратов при равновесных условиях [Waite et al., 2007]. На основе этих экспериментальных данных и анализа опубликованных работ авторы сделали вывод, что теплопроводность гидратосодержащих пород при положительной температуре не зависит от соотношения гидрата и воды в поровом пространстве.

Что касается изучения теплофизических характеристик газогидратных образований при неравновесных условиях, т. е. при проявлении эффекта самоконсервации газогидрата, то на сегодня есть лишь отдельные работы. В них авторы представляют метод определения теплопроводности в мерзлых гидратосодержащих грунтах при неравновесных условиях, а также указывают на различия значений теплопроводности мерзлых и мерзлых гидратосодержащих пород при проявлении эффекта самоконсервации порового гидрата метана [Chuvilin et al., 2007; Bukhanov et al., 2008].

Имеются также данные, полученные Ш. Фаном с соавт. [Fan et al., 2008], по изменению теплопроводности гидрата метана в связи с проявлением эффекта самоконсервации при атмосферном давлении. По экспериментальным данным, при температуре $-4,85\text{ }^{\circ}\text{C}$ теплопроводность гидратного образца увеличилась примерно на 5,5 %. Так, в начале эксперимента теплопроводность была $0,565\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, а через 24 часа составила $0,587\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. При температуре $-9,85\text{ }^{\circ}\text{C}$ тепло-

проводность за 24 ч увеличилась почти в 3 раза – от $0,57$ до $1,65\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Такие расхождения в значениях теплопроводности связаны с различиями в кинетике диссоциации гидрата. Повышение теплопроводности авторы связывают с появлением при диссоциации гидрата метана фазы льда, теплопроводность которого значительно выше, чем у гидрата. Следует отметить, что в обоих экспериментах наиболее интенсивное изменение теплопроводности наблюдалось в первые 5 часов, а затем скорость уменьшилась примерно в 4 раза и оставалась постоянной в течение последующих 19 часов. По мнению авторов, такая динамика теплопроводности при атмосферном давлении связана с частичным разложением гидрата метана в связи с проявлением эффекта самоконсервации [Fan et al., 2008].

Несмотря на имеющиеся отдельные работы, теплопроводность мерзлых гидратосодержащих пород при неравновесных условиях практически не изучена. Учитывая важность исследования реликтовых газогидратных образований в толщах мерзлых пород, изучение их теплопроводности представляется весьма актуальной проблемой для их идентификации и описания поведения.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей изменения теплопроводности мерзлых гидратосодержащих пород в условиях метастабильности, когда имеет место эффект самоконсервации поровых газогидратных образований.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ МЕРЗЛЫХ ГИДРАТОНАСЫЩЕННЫХ ГРУНТОВ И ИЗУЧЕНИЯ ИХ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Для исследования теплопроводности мерзлых гидратосодержащих грунтов при отрицательной температуре были приготовлены искусственно гидратонасыщенные песчаные и супесчаные образцы, отобранные в основном из газопроявляющих горизонтов многолетнемерзлых пород на севере Западной Сибири. Характеристики грунтов представлены в табл. 1, 2.

Таблица 2. Гранулометрический состав исследуемых грунтов

Тип грунта	Распределение частиц по фракциям, %			Название по двум классификациям
	1–0,05 мм	0,05–0,001 мм	<0,001 мм	
Песок-1	94,8	3,1	2,1	Песок мелкозернистый
Песок-2	84,0	14,0	2,0	Песок пылеватый
Супесь-1	41,8	53,7	4,5	Супесь тяжелая пылеватая
Супесь-2	88,0	4,0	8,0	Супесь тяжелая

Примечание. Для песков использована классификация Е.М. Сергеева, для супесей – В.В. Охотина.

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

Тип грунта	Генезис, возраст	Место отбора	Общий минеральный состав, %	
Песок-1	mJ_3	г. Люберцы	Кварц	>90
Песок-2	$mgmQ_{II}^{2-4}$	Ямбургское ГКМ	Кварц	80
			РАВ	9
			Микроклин	5
			Олигоклаз	4
			Роговая обманка	1
Супесь-1	gmQ_{II}^{2-4}	г. Воркута	Кварц	38
			Микроклин + альбит	45
			Иллит	9
			Каолинит + хлорит	5
			Монтмориллонит	3
Супесь-2	m,mpQ_{III}	Заполярное НГКМ	Кварц	64
			Микроклин	9
			Альбит	5
			Гидрослюда	1
			Иллит	1
			Смектит	1

Примечание. РАВ – рентгеноаморфное вещество; ГКМ – газоконденсатное месторождение; НГКМ – нефтегазоконденсатное месторождение.

В качестве газа-гидратообразователя при проведении экспериментов использованы метан (99,98 %) и углекислый газ (99,99 %). Газ находился в баллоне под давлением около 8–10 МПа для CH_4 и 3–4 МПа для CO_2 .

Методика получения мерзлых гидратосодержащих сред включала подготовку грунтового образца с заданной влажностью и его помещение в барокамеру, герметизацию и вакуумирование барокамеры с образцом, наполнение барокамеры гидратообразующим газом (CH_4 или CO_2) и создание условий для гидратообразования в поровом пространстве грунтов [Чувиллин, Козлова, 2005; Чувиллин, Гурьева, 2009; Bukhanov et al., 2008]. Гидратонасыщение образцов грунтов проводилось по специальной методике, позволяющей получать гидратосодержащие образцы с равномерным распределением порового гидрата. Суть методики заключалась в том, что начальное гидратонасыщение грунтовых образцов проводилось при отрицательных температурах $-4...-6$ °С, при этом газогидрат возникал непосредственно на поверхности порового льда, что подавляло процессы миграции влаги и приводило к равномерному распределению газогидрата в грунтовом образце. Для увеличения гидратонасыщенности осуществлялись циклы нагревания–охлаждения с переходом через 0 °С. Оттаивание и замерзание гидратосодержащего образца при газовом давлении выше равновесного приводило к активизации процессов гидратообразования и увеличению гидратонасыщенности образца в целом [Чувиллин, Гурьева, 2009].

После окончания процесса гидратонасыщения производилось охлаждение гидратосодержащего образца грунта до температуры (-6 ± 1) °С. При этом остаточная поровая влага, не перешедшая в гидрат, вымерзала. Таким образом получались мерзлые гидратосодержащие образцы, которые в барокамере находились в равновесных условиях.

В дальнейшем давление в барокамере с отрицательной температурой сбрасывалось до 0,1 МПа и мерзлый гидратонасыщенный образец извлекался из барокамеры наружу. Эксперименты, проведенные по этой методике, показали, что в результате получают мерзлые гидратосодержащие грунты с высокой льдистостью и равномерным распределением гидратонасыщенности [Чувиллин, Козлова, 2005; Чувиллин, Гурьева, 2009].

Поскольку при отрицательных температурах для газогидратов характерен эффект самоконсервации, поровые газогидратные образования в мерзлом состоянии при температуре (-6 ± 1) °С имели хорошую сохранность в течение длительного времени. Это позволило получить для мерзлых гидратосодержащих образцов ряд характеристик, включая коэффициент теплопроводности (λ , Вт/(м·К)), весовую влажность (W , %), плотность (ρ , г/см³) и удельное газосодержание.

Под весовой влажностью понимается влажность мерзлого гидратосодержащего грунта. Плотность грунта вычислялась по формуле

$$\rho = m_{\text{гр}} / V_{\text{гр}},$$

где $m_{\text{гр}}$ – масса мерзлого грунта, г; $V_{\text{гр}}$ – объем мерзлого грунта, см³. Величина $V_{\text{гр}}$ определялась методом геометрического обмера [Методы..., 2004].

Определение удельного газосодержания исследуемых образцов проводилось методом замера объема газа, который выделяется при оттаивании предварительно взвешенной пробы гидратосодержащего грунта в насыщенном водном растворе NaCl [Чувиллин, Козлова, 2005].

Полученные характеристики использовались для вычисления плотности скелета $\rho_{\text{ск}}$ (г/см³), пористости n (д. е.), объемного газосодержания H_v (%), степени заполнения пор гидратом (гидратонасыщенности) S_h и льдом (льдонасыщенности) S_i по следующим формулам:

$$\rho_{\text{ск}} = \frac{\rho}{1+W},$$

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

$$H_v = \frac{V_h \cdot 100\%}{V_{\text{sum}}},$$

$$S_h = \frac{H_v}{n}, \quad S_i = \frac{I_v}{n},$$

где ρ_s – плотность твердого компонента грунта, г/см³; ρ_d – плотность скелета грунта, г/см³; V_h – объем гидрата, см³; V_{sum} – объем образца, см³; I_v – объемное содержание льда, %.

Вычислялся также коэффициент гидратности K_h (д. е.), который характеризует долю влаги, перешедшую в гидрат. Для расчетов параметров гидратосодержания грунтов использовались координатные числа 5,9 для гидрата CH_4 и 6,1 для гидрата CO_2 [Чувиллин, Козлова, 2005].

Полученные в ходе экспериментов мерзлые гидратонасыщенные образцы характеризовались равномерным распределением порового гидрата и имели массивную криогидратную текстуру (рис. 1).

Для определения теплопроводности образцов керна использовался анализатор теплопроводности KD-2 [Bukhanov et al., 2008]. Этот прибор представляет собой цилиндрический зонд, оснащенный 16-битным микропроцессором, который автоматически производит вычисление коэффициента теплопроводности (Вт/(м·К)) и температуры с точностью до 0,1 °С. Длина зонда 6,5 см, диаметр 1,2 мм. Прибор работает в диапазоне температур t от -20 до $+40$ °С. Время одного замера не превышает 2–3 мин.

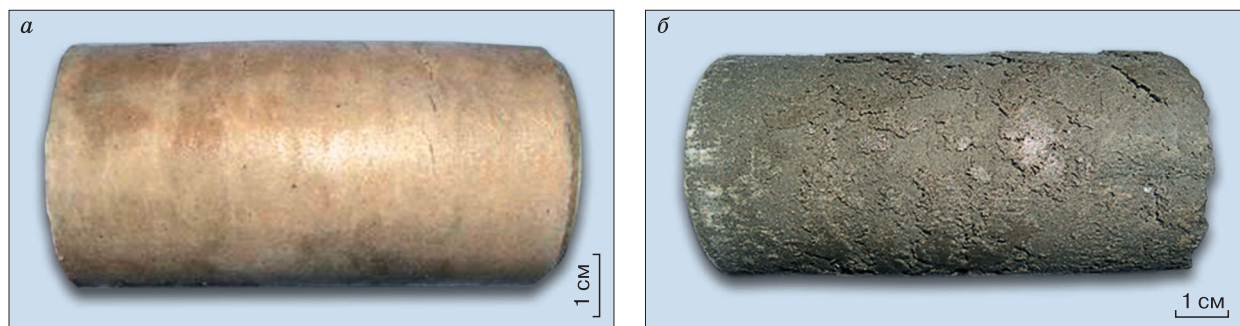


Рис. 1. Внешний вид мерзлых искусственно гидратонасыщенных образцов грунтов в условиях самоконсервации ($t = (-6 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$):

a – песок-2, $W = 10 \%$, $K_h = 0,42$, гидрат CH_4 ; *б* – супесь-1, $W = 20 \%$, $K_h = 0,42$, гидрат CH_4 .

Для оценки точности прибора KD-2 и возможности его применения при изучении грунтовых сред были проведены серии замеров теплопроводности веществ с известными теплофизическими свойствами (табл. 3). Расчет осуществлялся по стандартной методике [Новицкий, 1985] с доверительной вероятностью 0,95. Значения теплопроводности для эталонных материалов (известняк и мрамор) были получены методом оптического сканирования [Popov et al., 1999] с точностью до 2 % и доверительной вероятностью 0,95. Для улучшения контакта зонда со стенками скальных и мерзлых пород использована термопаста КПТ-8 с теплопроводностью около 0,8 Вт/(м·К).

Из тарировочных данных следует, что в случае применения прибора KD-2 теплопроводность воды получается заниженной на 7 %, а глицерина – завышенной на 7 %. Поэтому при использовании KD-2 для водосодержащих талых и охлажденных дисперсных пород ошибка измерения теплопроводности оценивалась в 10 % с доверительной вероятностью 0,95. Причем принималось, что между зондом и грунтом существует прослойка жидкой фазы (поровая вода).

При отсутствии прослойки жидкой фазы, как в случае скальных образцов, получено, что зонд KD-2 занижает истинное значение теплофизичес-

кого параметра на величину порядка 20 % (см. табл. 3). Поскольку значение теплопроводности для двух опробованных эталонов было занижено на одинаковую относительную величину, было принято, что систематическая ошибка для опробованных материалов является постоянной и составляет 20 %. При этом истинное значение теплопроводности образцов можно получить, увеличив на 20 % значение теплопроводности, полученное зондом KD-2. Относительная ошибка с доверительной вероятностью 0,95 в обоих случаях не превышала 5 %. Следовательно, возможно применение KD-2 для определения теплопроводности мерзлых пород в температурном диапазоне с низким содержанием незамерзшей воды, когда отсутствует прослойка жидкой фазы на контакте зонда и мерзлой породы. В этом случае для получения истинного значения теплопроводности мерзлых дисперсных пород необходимо повышать замеренное на KD-2 значение теплофизического параметра на 20 %. При этом ошибка измерения теплопроводности составит около 5 % с доверительной вероятностью 0,95.

Порядок работы аналитического зонда KD-2 сводится к следующему. В керн внедряется металлический цилиндрический стержень, внутри которого смонтированы нагреватель и измеритель тем-

Таблица 3.

Оценка точности определения теплопроводности сред при использовании анализатора теплопроводности KD-2

Среда	Значение теплопроводности, Вт/(м·К)		Число замеров	Погрешность		
	эталонное	среднее		случайная, Вт/(м·К)	относительная, %	систематическая, %
Вода	0,60 ($t = +20 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,56 ($t = +17 \text{ }^\circ\text{C}$)	21	0,03	5,7	-7
Глицерин	0,28 ($t = +20 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,30 ($t = +22 \text{ }^\circ\text{C}$)	21	0,00	0,0	7
Известняк (Carbon Tan)	1,77	1,47	25	0,06	4,3	-20
Мрамор (ТС)	1,543	1,27	8	0,03	2,0	-21

Примечание. Расчет выполнен с доверительной вероятностью 0,95.

пературы (термистор). При включении прибора вначале происходит нагревание грунта вокруг цилиндрического зонда от источника постоянной мощности (2 Вт) на 0,5–1,0 °С. Продолжительность цикла нагревания составляет 30 с. Затем, после отключения прибора, наблюдается восстановление первоначальной температуры образца. При этом в автоматическом режиме происходит измерение температуры по изменению удельного электрического сопротивления термистора, смонтированного в корпус зонда. Расчет коэффициента теплопроводности производится автоматически для двух циклов: нагревания и охлаждения.

Во время измерений теплопроводности температура грунта вблизи нагревателя, как правило, повышалась не более чем на 0,5 °С. Учитывая, что температура в холодильной камере, где проводились теплофизические исследования, была достаточно низкой – около (-6 ± 1) °С, температурные колебания от датчика не оказывали влияния на процесс диссоциации порового газогидрата. Измерение теплопроводности осуществлялось с двух-трехкратной повторностью. При определении теплопроводности гидратосодержащих образцов параллельно проводились наблюдения за изменением газосодержания в образце. Все эксперименты по изучению изменения теплопроводности мерзлых гидратосодержащих грунтов во времени осуществлялись при фиксированных температуре и давлении ($t = (-6 \pm 1)$ °С, $P = 0,1$ МПа).

Кроме того, для сравнения влияния газогидратного компонента на теплопроводность мерзлых пород исследовались образцы-близнецы, не содержащие газогидраты в поровом пространстве.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В ходе экспериментов по искусственному гидратонасыщению и замораживанию образцов грунта были получены мерзлые гидратосодержащие образцы песчаного и супесчаного состава.

После сброса равновесного давления в барокамере до атмосферного (0,1 МПа) поровые газогидратные образования в грунтовых образцах при

отрицательных температурах (-6 ± 1) °С проявляли достаточно хорошую сохранность вследствие процессов самоконсервации. Определения гидратосодержания замороженных образцов через 30 мин после сброса газового давления показали, что от 20 до 60 % поровой влаги находится в гидратной форме. Наличие газогидрата в поровом пространстве мерзлого образца отражается непосредственно на значениях их теплопроводности, что обусловлено различиями в тепловых характеристиках гидрата и льда. Сравнение значений теплопроводности для мерзлых гидратосодержащих образцов с контрольными образцами мерзлых грунтов, не содержащих гидраты, позволяет проследить влияние газогидратного компонента на теплофизический параметр (табл. 4).

Из данных табл. 4 следует, что теплопроводность гидратосодержащих образцов (λ_T) меньше, чем контрольных мерзлых (λ_M). Причем в ряде случаев значения теплопроводности для гидратных и мерзлых образцов могут различаться в несколько раз. Было отмечено также, что эти различия в песчаных грунтах значительно больше, чем в супесях. Максимальная разница (более чем в 5 раз) была получена для песка-2 с влажностью 21 %, который характеризовался высокой долей перешедшей в гидрат влаги ($K_h = 0,6$) и высокой гидратонасыщенностью ($S_h = 63$ %). Можно предположить, что такое большое различие в значениях теплопроводности может быть обусловлено формированием газогидратных образований на контактах песчаных частиц, что существенно снижает теплопередачу в образце.

В экспериментах, проводимых Дж. Райтом с соавт. [Wright et al., 2005], различия в теплопроводности мерзлого гидратосодержащего песка и мерзлого песка, не содержащего гидрат, были значительно меньше и не превышали 70 %. Однако эти результаты были получены для термодинамически стабильного порового гидрата в условиях повышенного давления (около 5–8 МПа). В настоящей работе замеры теплопроводности осуществлялись при неравновесных состояниях порового газогидрата ($P = 0,1$ МПа, $t = (-6 \pm 1)$ °С) в условиях его самоконсервации. Поэтому можно предположить образование многочисленных микротрещин и структурных дефектов в кристаллах газовых гидратов при сбросе давления и частичной диссоциации поровых гидратов при их самоконсервации. Образование подобных микротрещин в газогидратах при сбросе давления до атмосферного было обнаружено в ходе микроструктурных исследований на оптическом микроскопе и описано Э.Д. Ершовым с соавт. [1990]. Появление микротрещин в поровых льдогазогидратных образованиях может существенно снижать теплопроводность гидратосодержащего образца при неравновесных условиях и увеличивать раз-

Таблица 4. Значения коэффициентов теплопроводности мерзлых грунтовых образцов, содержащих (λ_T) и не содержащих (λ_M) поровые гидраты метана ($t = (-6 \pm 1)$ °С, $P = 0,1$ МПа)

Тип грунта	W, %	ρ		K_h , д.е.	λ_T	λ_M
		г/см ³				
Песок-1	14	1,43	1,27	0,23	1,26	2,00
Песок-1	16	1,53	1,32	0,28	1,33	2,48
Песок-2	10	1,68	1,53	0,42	1,28	2,09
Песок-2	21	1,68	1,39	0,60	0,53	2,78
Супесь-1	15	1,77	1,54	0,29	1,25	1,93
Супесь-1	23	1,94	1,56	0,19	2,23	2,58
Супесь-2	21	1,80	1,49	0,29	2,14	2,54

личие по сравнению с мерзлыми контрольными образцами, не содержащими гидрат.

Наименьшие различия (15–30 %) в значениях коэффициента теплопроводности мерзлых гидратосодержащих и не содержащих гидратов образцов были получены для супесчаных грунтов, имеющих относительно высокую плотность скелета (1,49–1,56 г/см³) и невысокую долю (0,2–0,3) поровой влаги, перешедшей в гидрат (см. табл. 4). Такие результаты, по-видимому, связаны с отсутствием гидратных образований на контактах между частицами и агрегатами грунта и рассеянным распределением газогидратных включений в образце в целом.

Анализ влияния типа газа-гидратообразователя на теплопроводность мерзлых образцов песка и супеси на примере порового гидрата метана и двуокси углерода не показал существенных различий в теплопроводности образцов, содержащих разные по составу поровые газогидратные образования (рис. 2).

Так, в образце мерзлой супеси-1, содержащей гидрат метана ($W = 22\%$, $K_h = 0,19$), теплопроводность была 2,10 Вт/(м·К), а в образце, насыщенном гидратом CO₂ ($W = 22\%$, $K_h = 0,16$), эта величина практически не отличалась и составляла 2,16 Вт/(м·К), что обусловлено схожестью теплопроводности чистого гидрата метана и CO₂ [Sloan, 1998], а также близким распределением этих газогидратов в поровом пространстве пород и проявлением эффекта самоконсервации [Чувиллин и др., 2006].

Для мерзлого песка-2 получена зависимость теплопроводности от коэффициента гидратности (рис. 3, а). На рис. 3, а видно, что с увеличением коэффициента гидратности теплопроводность мерзлого образца уменьшается. При этом выявлено, что существует некоторое критическое значение K_h (в данном случае около 0,4–0,5), выше которого теплопроводность остается практически постоянной, близкой к теплопроводности чистого

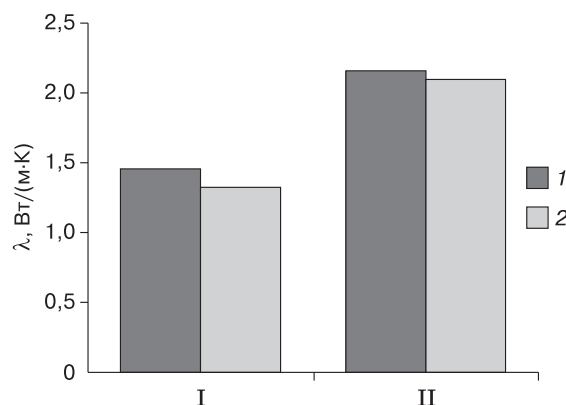


Рис. 2. Сравнение значений коэффициентов теплопроводности мерзлых грунтов, содержащих поровый газогидрат CH₄ (1) и CO₂ (2) при $t = (-6 \pm 1)^\circ\text{C}$, $P = 0,1$ МПа.

I – мерзлый песок, $W = 15\%$, $K_h = 0,33$; II – супесь-1, $W = 22\%$, $K_h = 0,18$.

гидрата. Так, при $K_h = 0$ теплопроводность мерзлого песка-2 составляла 2,57 Вт/(м·К), а при увеличении доли влаги, находящейся в гидратной форме, до 0,3 теплопроводность гидратосодержащего образца понизилась до 1,28 Вт/(м·К), при дальнейшем увеличении K_h от 0,4 до 0,8 теплопроводность практически не менялась и была равна примерно 0,6 Вт/(м·К). В этом случае можно предположить, что при небольшой доле влаги, перешедшей в гидрат ($K_h < 0,4-0,5$), преобладает газогидрат на контактах грунтовых частиц, а при большей доле преобладает уже поровый гидрат. Можно предположить также, что при высокой доле влаги, находящейся в газогидратной форме, при сбросе давления в образце образуются микротрещины.

Зависимость теплопроводности от гидратосодержания для супеси-1 ($W = 17\%$) приведена на рис. 3, б. Из полученных данных следует, что с

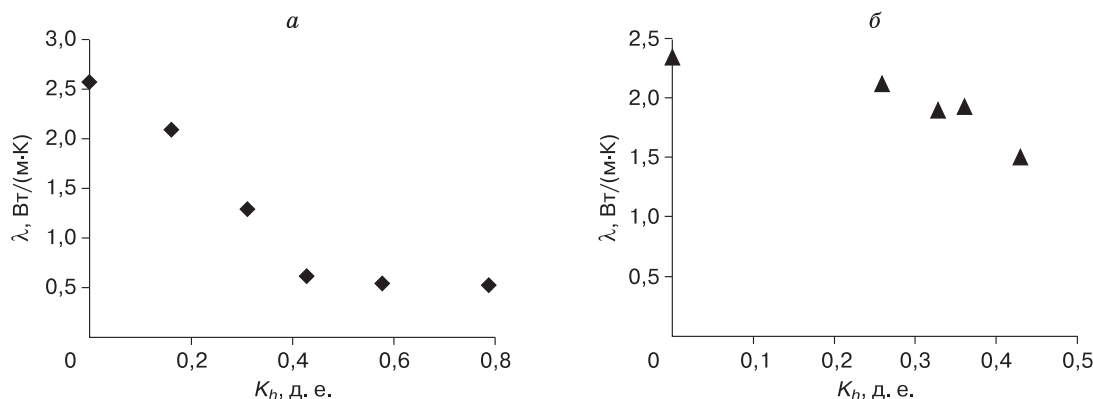


Рис. 3. Влияние коэффициента гидратности на теплопроводность мерзлых гидратосодержащих образцов грунтов при $t = (-6 \pm 1)^\circ\text{C}$, $P = 0,1$ МПа, гидрат CH₄.

а – песок-2, $W = 19\%$; б – супесь-1, $W = 17\%$.

Таблица 5. Влияние гидрато- и льдонасыщенности на теплопроводность мерзлых образцов супеси-1

W	S_h	S_i	λ_r	λ_m
%			Вт/(м·К)	
14	26	33	1,20	1,82
17	30	45	1,91	2,32
22	32	51	2,12	2,58

Примечание. $K_h = 0,3$, $t = (-6 \pm 1)^\circ\text{C}$, $P = 0,1$ МПа, гидрат CH_4 .

увеличением K_h от 0,26 до 0,43 теплопроводность снижается с 2,15 до 1,49 Вт/(м·К). Если учесть, что теплопроводность мерзлого контрольного образца составляла примерно 2,34 Вт/(м·К), то можно проследить, что с ростом K_h увеличивается и различие в теплопроводности мерзлых и мерзлых гидратонасыщенных образцов супеси.

Совместное влияние гидрато- и льдонасыщенности на теплопроводность пород можно проследить на примере супеси-1, характеризующейся близким значением $K_h \approx 0,3$ (см. табл. 4). Несмотря на постоянное значение K_h , при увеличении S_h и S_i теплопроводность гидратосодержащих образцов увеличилась с 1,20 до 2,12 Вт/(м·К). Это связано с ростом общей степени заполнения пор льдом и гидратом, при этом отношении теплопроводности мерзлых к теплопроводности мерзлых гидратонасыщенных образцов уменьшается (табл. 5).

Кроме анализа теплопроводности мерзлых гидратосодержащих грунтов через 30 мин после сброса давления ниже равновесного, были проведены исследования по изменению теплофизического параметра в мерзлых образцах при диссоциации поровых газогидратных образований во времени при атмосферном давлении. Как показано Е.М. Чувилиным с соавт. [2006] для случая сброса равновесного газового давления в барокамере с замороженным гидратонасыщенным грунтовым образцом, газогидратные образования в поровом пространстве мерзлых пород в зависимости от

термобарических условий и состава пород могут проявлять достаточно высокую сохранность при снижении давления. Как правило, интенсивная диссоциация поровых газогидратов наблюдалась в первый момент после снижения давления, в дальнейшем происходило постепенное затухание диссоциации вплоть до полного ее прекращения.

Экспериментальное изучение гидратосодержания в мерзлых образцах грунта после резкого снижения газового давления в барокамере до атмосферного показало, что диссоциация порового газогидрата имеет затухающий характер вследствие эффекта самоконсервации поровых газогидратов (рис. 4). При этом особую роль в самоконсервации газовых гидратов играет поровый лед, образующийся при вымерзании остаточной поровой влаги, которая на стадии гидратообразования не переходит в гидрат. Появление этого льда способствует повышению стабильности газогидратных образований в поровом пространстве и их первичной консервации. Образцы мерзлых гидратосодержащих пород, имевшие большую льдистость после сброса давления ниже равновесного, как правило, отличаются более быстрым затуханием диссоциации гидрата. Так, для образца супеси-1 с высоким начальным влагосодержанием ($W = 22\%$) затухание процесса диссоциации поровых газогидратов наблюдается уже через несколько часов после снижения давления (см. рис. 4).

Снижение гидратонасыщенности грунтовых образцов сопровождалось увеличением содержания льда, образующегося при диссоциации порового газогидрата. Так, если в начале опыта степень заполнения пор гидратом песка-2 ($W = 17\%$) составляла 36%, а насыщение пор льдом – 30%, то через 55 ч величина S_h снизилась до 9%, а насыщенность пор льдом повысилась до 58%. Следует отметить, что в начале эксперимента доля влаги, перешедшей в гидрат, составляла 0,43, а в конце опыта она равнялась 0,13.

Экспериментальные данные по изменению теплопроводности мерзлых гидратонасыщенных образцов грунта во времени показывают, что

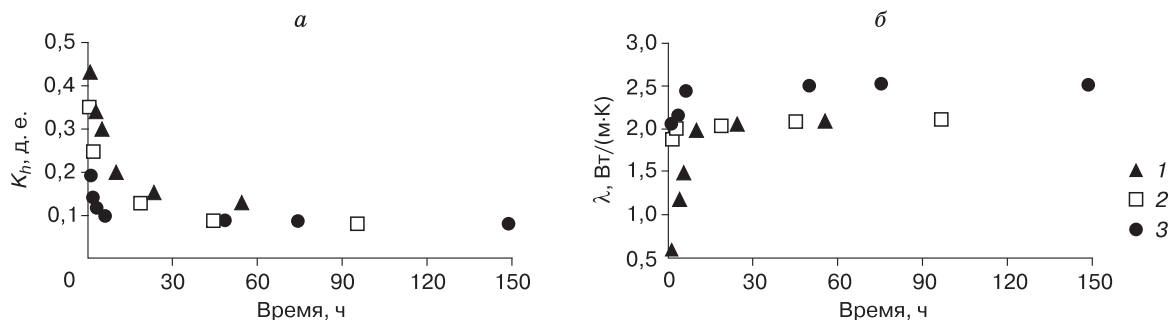


Рис. 4. Изменение содержания газогидрата метана (а) и теплопроводности (б) в исследуемых образцах при $t = (-6 \pm 1)^\circ\text{C}$, $P = 0,1$ МПа.

1 – песок-2, $W = 17\%$; 2 – супесь-1, $W = 17\%$; 3 – супесь-1, $W = 22\%$.

вследствие медленной диссоциации поровых гидратных образований при неравновесных условиях происходит увеличение теплопроводности образцов. Этот процесс наиболее заметен в первые часы наблюдений, в дальнейшем при затухании диссоциации газогидрата отмечается стабилизация теплофизического параметра. Так, для мерзлого гидратосодержащего образца песка-2 теплопроводность повышалась от 0,6 до 1,98 Вт/(м·К) за первые 10 часов, затем, после затухания диссоциации порового газогидрата, в течение более 40 ч она увеличилась лишь на 6 % и составила 2,09 Вт/(м·К).

Такое изменение теплопроводности во времени, вероятнее всего, связано с уменьшением содержания порового гидрата и увеличением содержания льда, при этом лед, образованный за счет диссоциации газогидрата, как показывают специальные исследования В. Шимады с соавт. [Shimada et al., 2005], подвергается процессу метаморфизма. Это находит отражение в уменьшении его пористости и повышении монолитности.

Рост теплопроводности мерзлых гидратосодержащих образцов во времени при неравновесном давлении характерен как для образцов, содержащих поровые газогидраты метана, так и для образцов с газогидратами двуокиси углерода (табл. 6). Для мерзлого образца песка-1, содержащего газогидрат метана, получены следующие значения теплопроводности при атмосферном давлении в различные моменты времени. Через 0,5 ч после сброса давления теплопроводность была 1,33 Вт/(м·К), а через 240 ч составляла 2,16 Вт/(м·К), за это время S_h уменьшилась с 14 до 6 %. Закономерное изменение во времени теплопроводности мерзлого образца при неравновесных условиях наблюдается и для образца мерзлого песка, насыщенного гидратами CO_2 . Из представленных данных следует, что за 135 ч теплопроводность увеличилась от 1,40 Вт/(м·К) при $S_h = 32$ % до 2,04 Вт/(м·К) при $S_h = 4$ %, причем в мерзлом контрольном образце теплопроводность не изменилась и составила $\lambda_m = 2,39$ Вт/(м·К).

Изменения теплопроводности во времени при диссоциации порового гидрата были выявлены и в образцах гидратонасыщенной супеси-1 с разным начальным влагосодержанием $W = 17$ и 22 % (см. рис. 4). Однако в этом случае разница между начальным и конечным значениями теплопроводности значительно меньше, чем в случаях с песком. Такие результаты, по-видимому, связаны со структурно-текстурными особенностями поровых газогидратных образований в супесчаном грунте, в частности, с отсутствием гидрата на контактах между частицами грунта, несмотря на сравнительно высокие начальные значения $K_h = 0,35$ и $S_h = 27$ %. Можно также предположить, что в исследуемых образцах супеси трещинообразование

при сбросе давления протекает слабее. Это может быть связано с тем, что незамерзшая вода релаксирует создаваемые напряжения между частицами грунта и льдогидратным поровым наполнителем и тем самым подавляет трещинообразование. Именно этим может быть обусловлена достаточно высокая теплопроводность (до 1,88 Вт/(м·К)) гидратосодержащей супеси-1 ($W = 17$ %) в начале опыта (см. рис. 4). А в конце при $K_h = 0,08$ и $S_h = 4$ % теплопроводность была 2,12 Вт/(м·К), при этом теплопроводность контрольного мерзлого образца составляла 2,24 Вт/(м·К). Так, при диссоциации поровых газогидратов в образце супеси-1 ($W = 17$ %) за первые 100 часов теплопроводность увеличилась на 13 %.

Для гидратонасыщенной супеси-1 ($W = 22$ %) с высокой степенью заполнения пор (до 85 %) также наблюдается повышение теплопроводности исследуемого образца (см. рис. 4). Однако величина изменения теплопроводности в данном образце невелика и составила около 20 % (от 2,09 Вт/(м·К) в начале до 2,52 Вт/(м·К) через 170 ч), при этом K_h понизился от 0,19 до 0,08. Затухание диссоциации поровых газогидратных образований было отмечено уже через 3 ч после сброса давления. Такое быстрое затухание связано с большим содержанием порового льда, который, как говорилось выше, ускоряет проявление эффекта самоконсервации.

Из представленных на рис. 4 данных видно, что для мерзлого гидратосодержащего образца песка-2 в начальный момент характерно наибольшее снижение теплопроводности (до 0,6 Вт/(м·К)), в отличие от мерзлых супесчаных грунтов, теплопроводность которых не опускалась ниже 1,8 Вт/(м·К). Это можно объяснить преобладанием в мерзлом песке гидратных образований на контактах частиц, а также наличием большого числа микротрещин в поровых льдогидратных образованиях, вызванных резким сбросом давления и диссоциацией поровых газогидратов.

Можно предположить, что для супесчаных пород не характерно наличие гидрата на контакте минеральных частиц и агрегатов, а трещинообразование протекает менее активно. Это объясняется присутствием в супесчаных грунтах незамерз-

Таблица 6. Результаты исследований теплопроводности мерзлых гидратосодержащих образцов песка-1 при неравновесных условиях на различные моменты времени ($t = (-6 \pm 1) ^\circ C, P = 0,1$ МПа)

Тип грунта	W, %	Газ-гидратообразователь	Время после сброса давления, ч	S_h , %	S_i , %	λ_r , Вт/(м·К)
Песок-1	16	CH ₄	0,5	14	28	1,33
Песок-1	16	CH ₄	240	6	35	2,16
Песок-1	14	CO ₂	0,5	32	35	1,40
Песок-1	14	CO ₂	135	4	55	2,04

шей воды, которая релаксирует напряжения, возникающие при сбросе давления газа и при диссоциации поровых газогидратов. Следует отметить, что в песчаных грунтах незамерзшей воды практически нет, поэтому для них характерно активное образование трещин в поровых льдогидратных скоплениях.

Анализ полученных данных позволяет говорить, что теплопроводность мерзлых гидратосодержащих пород в условиях проявления эффекта самоконсервации сильно связана с микроструктурными особенностями данных грунтов. Однако в настоящее время этот вопрос практически не изучен. Поэтому возникает необходимость проведения специальных микроморфологических исследований, которые позволят объяснить особенности формирования теплопроводности мерзлых гидратосодержащих пород, находящихся в неравновесных условиях.

ВЫВОДЫ

В результате экспериментальных исследований разработана методика изучения теплопроводности и физических характеристик мерзлых гидратосодержащих пород при неравновесных условиях, основанная на эффекте самоконсервации поровых газогидратных образований. В качестве прибора для определения теплопроводности мерзлых гидратонасыщенных образцов использован аналитический зонд КД-2, характеризующийся минимальным тепловым воздействием на исследуемый объект.

В ходе экспериментов получены закономерности изменения теплопроводности мерзлых искусственно гидратонасыщенных образцов песка и супеси при атмосферном давлении в зависимости от гидрато- и льдосодержания. Экспериментально показано, что теплопроводность мерзлых гидратосодержащих образцов при неравновесных условиях может значительно отличаться от теплопроводности мерзлых грунтовых образцов, не содержащих гидрат. Это различие в зависимости от состава и строения образцов может достигать десятков и сотен процентов. Наибольшие различия в теплопроводности зафиксированы в песчаных образцах. Например, для мерзлого гидратосодержащего образца песка-2 ($W = 10\%$, $K_h = 0,42$) коэффициент теплопроводности был равен $1,28 \text{ Вт/(м·К)}$, а для того же грунта, не содержащего гидрат, составил $2,09 \text{ Вт/(м·К)}$.

Получены данные, которые показывают, что с увеличением доли влаги, находящейся в гидратной форме, и гидратонасыщенности теплопроводность мерзлых образцов уменьшается. При этом различия в сравнении с теплопроводностью грунтовых образцов, не содержащих гидраты, возрастают. Для песчаного грунта зафиксировано неко-

торое критическое значение гидратонасыщенности (около $0,3-0,4$), выше которого теплопроводность практически не изменяется и становится близкой к теплопроводности чистого гидрата.

При сравнении теплопроводностей грунтовых образцов с поровыми гидратами, образованными разными газами (CH_4 или CO_2), не было выявлено существенных различий.

В ходе экспериментов были также получены данные, которые показывают, что теплопроводность гидратосодержащих образцов после сброса давления увеличивается во времени, что связано с медленной диссоциацией порового гидрата. Так, в образце гидратосодержащего песка за 55 ч при $t = (-6 \pm 1)^\circ\text{C}$ теплопроводность увеличилась от $0,60$ до $2,09 \text{ Вт/(м·К)}$, при этом доля влаги, находящейся в газогидратном состоянии, уменьшилась с $0,43$ до $0,13$. Повышение коэффициента теплопроводности в конце опытов связано с уменьшением содержания порового гидрата и увеличением содержания льда.

В целом результаты экспериментов указывают на перспективность использования коэффициента теплопроводности для выявления, поиска и картирования мерзлых гидратосодержащих пород, которые могут находиться как в стабильном, так и в законсервированном (реликтовом) состояниях. Однако решение таких задач требует постановки специальных, более детальных опытов по изучению влияния микроструктурных особенностей на теплопроводность мерзлых гидратосодержащих грунтов в условиях проявления эффекта самоконсервации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-05-00993-а).

Литература

- Арэ Ф.Э. Проблема эмиссии глубинных газов в атмосфере // Криосфера Земли, 1998, т. II, № 4, с. 42–50.
- Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск, Наука, 1985, 94 с.
- Ершов Э.Д., Лебедев Ю.П., Чувиллин Е.М., Якушев В.С. Экспериментальное изучение микростроения в льдо-метаногидратном агломерате // Инж. геология, 1990, т. 3, с. 38–44.
- Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. М., Недра, 1992, 235 с.
- Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина Н.А. и др. Самоконсервация газовых гидратов // Газовая пром-сть. Спец. вып.: Газовые гидраты, 2006, с. 36–46.
- Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М., Недра, 1974, 208 с.
- Мельников В.П., Нестеров А.Н., Поденко Л.С. и др. Метастабильные состояния газовых гидратов при давлениях ниже давления равновесия лед–гидрат–газ // Криосфера Земли, 2011, т. XV, № 4, с. 80–83.
- Методы геокриологических исследований / Под ред. Э.Д. Ершова. М., Изд-во Моск. ун-та, 2004, 512 с.

- Новицкий П.В.** Оценка погрешностей результатов измерений / П.В. Новицкий, И.А. Зограф. Л., Энергоатомиздат, 1985, 248 с.
- Рокос С.И.** Инженерно-геологические особенности приповерхностных зон аномально высокого пластового давления на шельфе Печорского и южной части Каспийского морей // Инж. геология, 2008, № 4, с. 22–28.
- 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., Козлова Е.В.** Исследования формирования мерзлых гидратосодержащих пород // Криосфера Земли, 2005, т. IX, № 1, с. 73–80.
- Чувилин Е.М., Козлова Е.В., Петракова С.Ю.** Кинетика разложения газогидратных образований в мерзлых породах при отрицательных температурах // Газовая пром-сть. Спец. вып.: Газовые гидраты, 2006, с. 47–50.
- Якушев В.С., Перлова Е.В., Махонина Н.А. и др.** Газовые гидраты в отложениях материков и островов // Рос. хим. журн., 2003, т. XLVII, № 3, с. 80–90.
- Asher G.B.** Development of a computerized thermal conductivity measurement system utilizing the transient needle probe technique: an application to hydrates in porous media: Dissertation T-3335. Golden, Colorado, USA, 1987, 97 p.
- Bird K.J., Magoon L.B.** Petroleum geology of the northern part of the Arctic National Wildlife Refuge, Northeastern Alaska // U.S. Geol. Surv., 1987, No. 1778, p. 324.
- Bukhanov B.A., Chuvilin E.M., Guryeva O.M., Kotov P.I.** Experimental study of the thermal conductivity of the frozen sediments containing gas hydrate // Proc. of the 9th Intern. Conf. on Permafrost, Fairbanks, Alaska, USA, 2008, p. 205–209.
- Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Guryeva O.M.** Experimental estimation of thermal properties of frozen gas hydrate saturated sediments // Proc. of the Conf. on Gas Hydrates, Irkutsk, 2007, p. 14–15.
- 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.
- Collett T.S., Dallimore S.R.** Permafrost associated gas hydrate // Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments / Ed. by M.D. Max. Boston, Kluwer Acad. Publ., 2000, 414 p.
- Collett T.S., Dallimore S.R., Lewis R.E. et al.** Mallik 5L-38 Gas Hydrate Research Well downhole well-log and core montage // Geol. Surv. Can., 2005, No. 585, p. 23.
- Collett T.S., Lee M.W.** Downhole well log characterization of gas hydrates in nature – a review // Proc. of the 7th Intern. Conf. on Gas Hydrates, Edinburg, Scotland, UK, 2011. (<http://www.pet.hw.ac.uk/icgh7/papers/icgh2011Final00203.pdf>).
- Collett T.S., Lewis R.E., Winters W.F. et al.** Downhole well log and core montages from the Mount Elbert Gas Hydrate Stratigraphic Test Well, Alaska North Slope // J. Marine and Petroleum Geol., 2011, vol. 28, No. 2, p. 561–577.
- Dallimore S.R., Chuvilin E.M., Yakushev V.S.** Field and laboratory characterization of interpermafrost gas hydrates, Mackenzie Delta, N.W.T., Canada // Proc. of the 2nd Intern. Conf. on Gas Hydrates, France, Toulouse, 1996, p. 525–531.
- Dallimore S.R., Uchida T., Collett T.S.** Scientific results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 Gas Hydrate Research Well, Mackenzie Delta, Northwest Territories // Geol. Surv. Can., 1999, No. 544, p. 403.
- Fan S., Huang D., Liang D. et al.** Thermal conductivity of combination gas hydrate and hydrate-sand mixtures // Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, 2005, vol. 2, p. 668–676.
- Fan S., Li D., Huang D., Liang D.** Thermal conductivity characteristic of methane hydrate below ice point and at atmospheric pressure // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates, Canada, Vancouver, 2008, p. 398–404.
- Huang D., Fan S.** Measuring and modeling thermal conductivity of gas hydrate-bearing sand // J. Chem. Eng. Data, 2004, vol. 49, p. 1479–1482.
- Popov Yu., Pribnow D., Sass J. et al.** Characterization of rock thermal conductivity by high-resolution optical scanning // Geothermics, 1999, No. 28, p. 253–276.
- Rosenbaum E.J., English N.J., Johnson J.K. et al.** Thermal conductivity of methane hydrate from experiment and molecular simulation // J. Phys. and Chemistry, 2007, vol. 111, p. 13193–13205.
- Shimada W., Takeya S., Kamata Y. et al.** Mechanism of self-preservation during dissociation of methane clathrate hydrate // Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, 2005, vol. 1, p. 208–212.
- Sloan E.D.** Clathrate Hydrates of Natural Gases. 2nd ed. N.Y., Marcel Dekker, 1998, 705 p.
- Smith S.L., Judge A.S.** Estimates of methane hydrate volumes in Beaufort-Mackenzie region, Northwest Territories // Geol. Surv. Can. Current Res. 1995-B, 1995, p. 81–88.
- Stoll R.D., Bryan G.M.** Physical properties of sediments containing gas hydrates // J. Geophys. Res., 1979, No. 84, p. 1629–1634.
- Uchida T., Sakurai T., Hondoh T.** Ice-shielding models for self-preservation of gas hydrates during temperature ramping test at atmospheric pressure // Physics and Chemistry of Ice / Ed. by Y. Furukawa, G. Sasaki, T. Uchida, N. Watanabe. Japan, Hokkaido Univ. Press, 2011, p. 283–291.
- Waite W.F., Stern L.A., Kirby S.H. et al.** Simultaneous determination of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat in structure I methane hydrate // Geophys. J. Intern., 2007, vol. 169, p. 767–774.
- Warzinski R.P., Gamwo I.K., Rosenbaum E.J. et al.** Thermal properties of methane hydrate by experiment and modeling and impacts upon technology // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates, Vancouver, Canada, 2008, p. 803–812.
- Wright J.F., Nixon F.M., Dallimore S.R. et al.** Thermal conductivity of sediments within the gas-hydrate-bearing interval at the JAPEX/JNOC/GSC et al. Mallik 5L-38 gas hydrate production research well // Geol. Surv. Can., 2005, No. 585, p. 10.
- Yakushev V.S., Chuvilin E.M.** Natural gas and hydrate accumulation within permafrost in Russia // Cold Regions Sci. and Technol., 2000, No. 31, p. 189–197.

Поступила в редакцию
3 июля 2012 г.