

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ

УДК 551.345.3:552.578.1

**ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ПОРОД
ПРИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИИ И ЗАМОРАЖИВАНИИ–ОТТАИВАНИИ.
Часть 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ**

Е.М. Чувиллин, Б.А. Буханов

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический ф-т,
119234, Москва, Ленинские горы, 1, Россия; chuviline@msn.com*

Представлена разработанная авторами методика изучения теплопроводности газонасыщенных дисперсных пород в процессе гидратонасыщения при положительных и отрицательных температурах, а также при замораживании и оттаивании. Эксперименты выполнены на специально созданной газогидратной установке со встроенной системой для измерения теплопроводности пород под давлением газа. В основу определения теплопроводности дисперсных пород заложен метод стационарного теплового режима. Данная методика позволяет количественно оценить влияние гидратонасыщенности и степени перехода поровой влаги в гидрат на теплопроводность дисперсных пород, а также проследить влияние условий формирования гидратосодержащих грунтов на их теплофизические параметры.

Теплопроводность, гидратосодержащие породы, газовые гидраты, метан, гидратообразование

**VARIATION IN THE THERMAL CONDUCTIVITY OF GAS-SATURATED SEDIMENTS DURING
HYDRATE FORMATION AND FREEZING–MELTING.
Part 1. METHOD OF RESEARCHES**

E.M. Chuvilin, B.A. Bukhanov

*Lomonosov Moscow State University, Department of Geology,
119234, Moscow, Leninskie Gory, 1, Russia; chuviline@msn.com*

The method of experimental investigation of thermal conductivity of dispersed gas-saturated rocks during hydrate accumulation at positive and negative temperatures, on freezing and thawing has been worked out and presented. Experiments have been performed on a specially developed gas hydrate installation with integrated system of measuring the thermal conductivity of investigated sediments under gas pressure. The determination of thermal conductivity of sediments is based on the method of stationary heat treatment. This method allows one to quantify the impact of hydrate saturation and the extent of transition of pore water to hydrate on the thermal conductivity of soil sediments, and also to trace the influence of the conditions of gas hydrate formation on their thermal parameters.

Thermal conductivity, gas hydrate saturated sediments, gas hydrates, methane, hydrate formation

ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты представляют собой льдоподобные кристаллические соединения, состоящие из молекул воды и природного газа с низкой молекулярной массой. Кристаллическая структура газогидрата – это трехмерный ажурный каркас, построенный из молекул воды таким образом, что в нем образуется большое количество полостей, частично или полностью занятых молекулами газов. Один объем воды связывает в газогидратное состояние около 205 объемов гидратообразующего газа [Истомин, 1992; Sloan, 1998]. Газ удерживается в каркасе за счет относительно слабого ван-дер-

ваальсова взаимодействия. Гидраты природных газов образуются при взаимодействии воды и газа в условиях низкой температуры и повышенного давления.

В природных условиях газовые гидраты (преимущественно гидраты метана) формируются, как правило, в донных отложениях морей и океанов на глубинах 300 м и более, а также в областях распространения многолетнемерзлых пород (ММП). В криолитозоне газовые гидраты часто образуются в подмерзлотных горизонтах горных пород. Известно, что в случае многолетнего промерзания

происходит выхолаживание толщ горных пород на большие глубины (сотни метров). Это способствует попаданию газонасыщенных горизонтов в зону стабильности газовых гидратов (ЗСГ), что приводит к образованию газогидратных скоплений перед фронтом промерзания. Следует отметить, что при увеличении мощности ММП сформировавшиеся перед фронтом промерзания гидратосодержащие горизонты могут подвергаться процессу промерзания, в результате будут формироваться мерзлые гидратосодержащие породы.

Однако возможно образование газогидратов в толщах ММП и на небольших глубинах (до 250 м) при отрицательных температурах. Гидратообразование на небольшой глубине может быть связано с формированием газовых карманов в промерзающих породах и возникновением при этом высоких давлений за счет кристаллизации поровой влаги (кристаллизационный фактор), а также за счет действия внешней нагрузки (барический фактор) на сконцентрированные в результате промерзания газовые скопления в мерзлых породах [Якушев, 2009; Chuvilin et al., 1998]. Барический фактор, способствующий формированию газовых гидратов в поровом пространстве пород, связан в основном с двумя причинами: с трансгрессиями арктических морей и с развитием покровных оледенений [Трофимук и др., 1986; Романовский, 1993; Романовский, Хуббертен, 2006]. В результате этого внутримерзлотные газовые скопления на относительно небольших глубинах могут попадать в ЗСГ и переходить в газогидратное состояние [Chuvilin et al., 1998; Chuvilin, Lupachik, 2011].

Таким образом, процессы гидратообразования в криолитозоне имеют место как в подмерзлотных горизонтах горных пород при низких положительных температурах, так и при отрицательных температурах в толщах мерзлых породах.

Исходя из того, что тепловые характеристики, прежде всего теплопроводность поровых флюидов вода–лед, сильно различаются (0,6 и 2,23 Вт/(м·К) соответственно), а вода–гидрат близки (0,6 и 0,55–0,65 Вт/(м·К)) [Stoll, Bryan, 1979; Huang, Fan, 2004; Waite et al., 2007; Rosenbaum et al., 2007; Warzinski et al., 2008], можно предположить, что в процессе гидратообразования изменение теплопроводности будет сильно зависеть от условий накопления порового гидрата в дисперсных породах.

В настоящее время теплопроводность гидратосодержащих пород, в отличие от чистых газогидратных образований, изучена слабо [Чувилин, Буханов, 2013]. Отдельные данные по теплопроводности искусственно гидратонасыщенных пород приведены в работах [Гройсман, 1985; Дучков и др., 2009, 2012; Asher, 1987; Fan et al., 2005; Waite et al., 2007]. Экспериментальная оценка теплопроводности природных гидратосодержащих грунтов выполнялась при исследованиях на скважине Ма-

лик 5L-38 (дельта р. Маккензи, Канада) [Wright et al., 2005]. В целом на сегодняшний день установлено, что теплопроводность мерзлых пород значительно выше, чем мерзлых гидратосодержащих. Отмечено, что теплопроводность гидратосодержащих пород в мерзлом состоянии чаще всего выше, чем в немерзлом.

Несмотря на имеющиеся данные, остается неисследованным влияние гидратонасыщенности и степени перехода поровой влаги в гидрат на теплопроводность дисперсных пород. Практически не изучено влияние условий формирования гидратосодержащих грунтов на их теплофизические параметры. Не рассмотрено воздействие процессов промерзания и протаивания на теплопроводность гидратонасыщенных пород.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Теплофизические исследования проводились на оригинальной экспериментальной установке, позволяющей измерять теплопроводность газонасыщенных влажных образцов дисперсных пород в барокамере при различных температурах и давлениях. Эта установка состояла из холодильного шкафа, при помощи которого задавалась необходимая температура, специальной барокамеры общим объемом 200 см³, газового баллона (объемом 300 см³), системы подводящих трубок, а также питающей и регистрирующей аппаратуры (рис. 1).

Внутри барокамеры встроена система измерения теплопроводности дисперсных сред. Эта система была разработана совместно с коллегами из Института природопользования НАН Белоруссии [Бровка, Романенко, 2010]. В основу определения теплопроводности дисперсных сред положен метод стационарного теплового режима [Чевреву, 2004; Бровка, Романенко, 2009]. В данной установке этот метод реализуется путем фиксации в стационарном состоянии разницы температур между внутренним и внешним цилиндрами при постоянной мощности нагревателя [Бровка, Романенко, 2010].

Барокамера представляет собой конструкцию, состоящую из двух металлических цилиндров, вставленных один в другой. Внешний диаметр внутреннего цилиндра равен 23 мм, внутренний диаметр внешнего цилиндра 51 мм, высота рабочей камеры составляет 100 мм. Во внутреннем цилиндре в тесном тепловом контакте с его поверхностью установлен нагреватель мощностью 1 Вт (на рис. 1 показан красным цветом). Для получения разницы температур на границах внешнего и внутреннего цилиндров используется батарея термопар, состоящая из восьми медьконстантановых дифференциальных термопар. Показания батареи термопар записываются в микровольтах (мкВ).

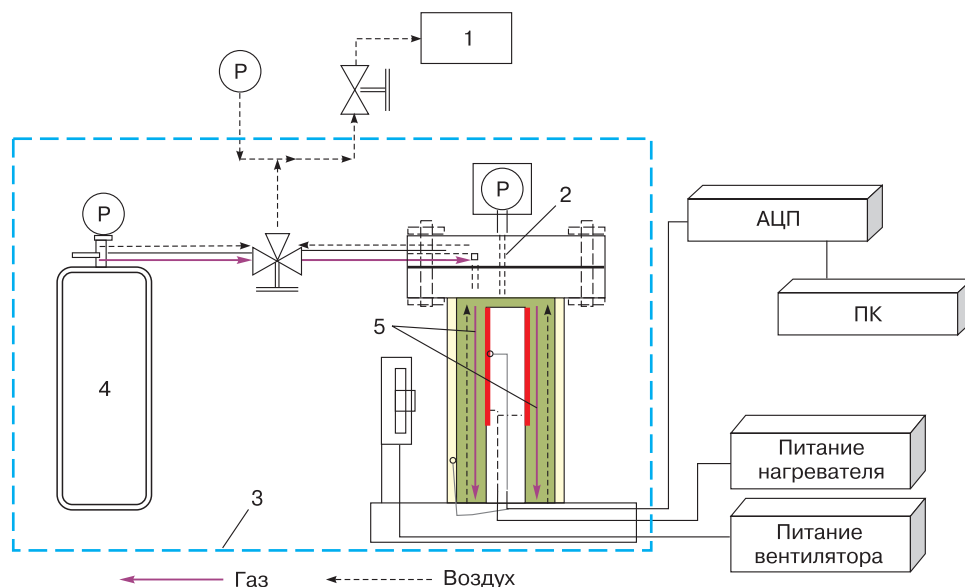


Рис. 1. Общая схема установки по определению теплопроводности пород под давлением газа.

1 – вакуумный насос; 2 – барокамера; 3 – холодильный шкаф; 4 – газовый баллон; 5 – исследуемый грунт.

Экспериментально установлено, что перегрев образца во время выхода на стационарный тепловой режим составлял от 0,8 до 1,2 °С. Для предотвращения утечек тепла от основного нагревателя в нижней части внутреннего цилиндра установлены охранные нагреватель и термопара.

Обработку результатов эксперимента осуществляли следующим образом. После выхода системы на стационарный режим, о чем свидетельствовала неизменность температуры на протяжении 30 мин, записывали показания батареи термопар. Эти показания наносили на специальную номограмму, из которой определяли величину, об-

ратную значению теплопроводности (термическое сопротивление) исследуемого материала (рис. 2). Затем находили значение теплопроводности материала.

Для получения номограммы использовали эталонные пасты с теплопроводностью от 0,76 до 1,38 Вт/(м·К), а также лед, теплопроводность которого 2,23 Вт/(м·К). Значения теплопроводности эталонных материалов определялись согласно рекомендациям ГОСТ 26263-84 методом стационарного теплового режима с точностью до 5 % [Бровка, Романенко, 2009].

Точность определения теплопроводности дисперсных пород на описываемой установке оценивалась в пределах 5–7 % с доверительной вероятностью 0,95. При этом случайная погрешность измерений теплового параметра не превышала 3–4 %.

В качестве объекта исследования использовались как модельные дисперсные грунты, так и природные грунтовые образцы с нарушенным сложением. В данной части работы грунты представлены мелкозернистым кварцевым песком (mJ_3) (песок-1), а также супесью тяжелой пылевой (gmQ_{II}^{2-4}), которая была отобрана в карьере вблизи Воркуты (супесь-1). Наиболее подробно характеристики данных грунтов представлены в работе Е.М. Чувилина и Б.А. Буханова [2013].

Во всех экспериментах по насыщению грунтовых образцов газовыми гидратами давление в барокамере поддерживалось выше равновесного, что исключало возможное разложение порового гидрата при замере теплопроводности. Как пока-

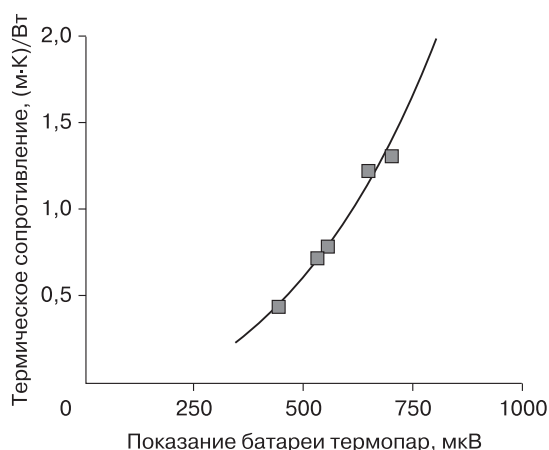


Рис. 2. Номограмма для установки по определению теплопроводности дисперсных пород под давлением газа.

зывают расчеты, при низкой мощности нагревателя, а также постоянного контроле термобарических условий эксперимента ошибки, связанные с возможными фазовыми переходами в процессе измерения теплопроводности, очень малы и не оказывают влияния на теплопроводность [Буханов, 2013].

В экспериментах характерные начальные значения плотности ρ и пористости n грунтовых образцов находились в пределах 1,7–1,9 г/см³ и 0,38–0,45 соответственно. Кроме того, дополнительно были приготовлены недоуплотненные грунтовые образцы с начальными $n \approx 0,6$ и $\rho = 1,3–1,4$ г/см³.

В качестве газа-гидратообразователя в экспериментах использовался метан (99,98 %). Газ находился в баллоне под давлением около 8–10 МПа.

Эксперименты по изучению теплопроводности грунтов под давлением метана выше равновесного проводились при положительных и отрицательных температурах.

Методика экспериментов при положительной температуре и замораживании включала следующие этапы: 1) насыщение метаном (до 5 МПа) барокамеры с грунтом при комнатной температуре ($t \approx (21 \pm 1)^\circ\text{C}$) и ее охлаждение до низкой положительной температуры ($+(2 \pm 1)^\circ\text{C}$); 2) гидратонасыщение при температуре $+(2 \pm 1)^\circ\text{C}$ и давлении метана не ниже 4,2 МПа, при этом давление метана поддерживалось выше равновесного, что обеспечивало протекание процесса гидратообразования во всех исследуемых грунтах; 3) замораживание гидратосодержащего образца ($t \approx -5...-8^\circ\text{C}$), при этом остаточная поровая влага, не перешедшая в гидрат, вымерзала, что активировало дополнительное гидратообразование [Чувиллин, Козлова, 2005; Чувиллин, Гурьева, 2009].

Во втором случае изучение теплопроводности проводилось при постоянной отрицательной температуре $-(5 \pm 1)^\circ\text{C}$ и последующем оттаивании до низкой положительной температуры. Процесс гидратообразования при этой отрицательной температуре начинался сразу после насыщения барокамеры с мерзлым образцом охлажденным метаном до 5 МПа. В этом случае образование гидрата происходило из порового льда. После завершения гидратообразования при заданной отрицательной температуре барокамера с образцом нагревалась до положительной температуры $+(2 \pm 1)^\circ\text{C}$, при этом давление также поддерживалось выше равновесного. В результате при нагревании и оттаивании образца фиксировалось дополнительное гидратообразование [Чувиллин, Козлова, 2005; Чувиллин, Гурьева, 2009].

Измерение теплопроводности образца грунта, а также регистрация температуры и давления в установке осуществляли на каждом этапе охлажде-

ния и нагревания. Для сравнения образец грунта в барокамере подвергался замораживанию и оттаиванию как при атмосферном, так и при избыточном давлении (до 3–4 МПа). Это давление создавалось газом азотом N₂, который в условиях эксперимента не образовывал гидратной формы.

По изменению термобарических условий в ходе экспериментов с использованием PVT-метода определяли следующие параметры образцов: объемное гидратосодержание, влагонасыщенность, коэффициент гидратности [Чувиллин, Козлова, 2005; Чувиллин, Гурьева, 2009; Методы..., 2004].

Объемное гидратосодержание или объемное гидратонакопление ($H_v, \%$) определялось как

$$H_v = \frac{m_h \rho}{m_{\text{обр}} \rho_h} \cdot 100,$$

где $m_{\text{обр}}$ – масса образца, г; m_h – масса гидрата, г; ρ – плотность грунта, г/см³; ρ_h – плотность гидрата, для гидрата CH₄ равная 0,9 г/см³.

Влагонасыщенность ($S_w, \%$) рассчитывалась по формуле

$$S_w = W_{\text{об}}/n,$$

где $W_{\text{об}}$ – объемная влажность, %. В грунтоведении этот параметр называют также степенью влажности ($S_r, \%$). Он характеризует долю порового пространства дисперсного грунта, занятого водой.

Степень заполнения пор льдом ($S_i, \%$) вычислялась в виде

$$S_i = W_{\text{об}}/(0,92n),$$

где $W_{\text{об}}$ – объемная влажность, %; n – пористость, д.е. Часто этот параметр называют льдонасыщенностью.

Коэффициент гидратности, который характеризует долю влаги, перешедшей в гидрат (K_h , д.е.), определялся по формуле

$$K_h = W_h/W,$$

где W_h – количество воды, перешедшей в гидрат (% по отношению к массе сухого образца); W – общее количество воды (начальная влажность, %).

Для расчетов параметров гидратосодержания грунтов, содержащих гидрат CH₄, использовалось гидратное число 5,9.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидратонакопление при $t > 0^\circ\text{C}$

Процесс гидратонакопления при температурах выше 0°C изучался при охлаждении метанонасыщенного грунта с неполной степенью заполнения пор в барокамере от комнатной до низкой положительной температуры ($t = +(2 \pm 1)^\circ\text{C}$).

Типичный характер динамики накопления газогидрата метана в поровом пространстве при ох-

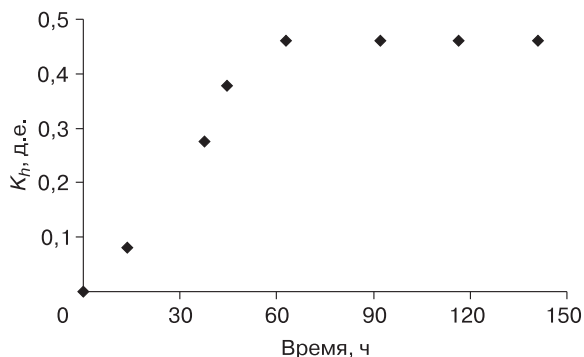


Рис. 3. Кинетика накопления гидрата метана в поровом пространстве газонасыщенной супеси ($W = 18 \%$, $n = 0,40$ д.е.) при $t = +(2 \pm 1)^\circ\text{C}$.

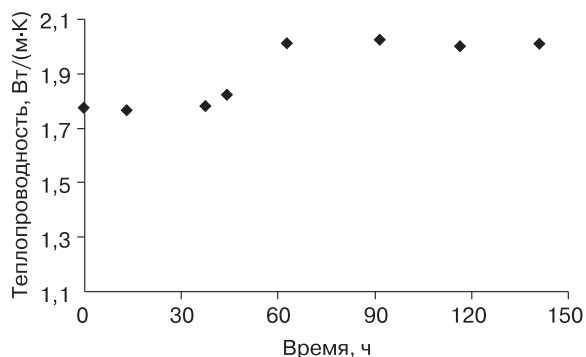


Рис. 4. Изменение теплопроводности газонасыщенной супеси ($W = 18 \%$, $n = 0,40$ д.е.) во времени в процессе гидратонакопления при $t = +(2 \pm 1)^\circ\text{C}$.

лаждении можно проследить на примере изменения во времени коэффициента гидратности влажного газонасыщенного образца (рис. 3).

Накопление гидрата в образце закономерно снижалось во времени, что обусловлено сменой механизма гидратонакопления [Чувиллин, Гурьева, 2009]. Начальный этап характеризовался наиболее активным гидратообразованием. Так, основное гидратонакопление в образце происходило в течение первых 45–50 часов. За это время K_h возрос почти до 0,45. Затем происходило резкое падение скорости гидратообразования, при этом K_h практически не менялся и составлял 0,46. Активное гидратообразование на начальной стадии гидратонасыщения связано с существованием наиболее развитого газовойодного контакта. Со временем формирование газогидратной пленки на границе раздела поровая влага–газ затрудняло доступ газа к поровой воде, что вызывало снижение скорости гидратонакопления. При этом скорость гидратонакопления лимитировалась газопропускаемостью газогидратной пленки, которая резко снижалась по мере ее увеличения. При достижении некоторой толщины пленки процесс гидратообразования практически затухал, несмотря на то что остаточное содержание поровой влаги превышало равновесное содержание влаги при заданных термобарических условиях [Чувиллин, Гурьева, 2009].

Изменение теплопроводности газонасыщенной супеси ($W = 18 \%$) во времени в процессе гидратонакопления при положительной температуре представлено на рис. 4.

На рис. 4 видно, что изменение теплопроводности во времени идет неравномерно. Можно выделить три характерных участка. Первый участок характеризовался слабым изменением теплопроводности (от 1,77 до 1,78 Вт/(м·К)), его продолжительность составила первые 40 часов. Измене-

ние теплопроводности на этом участке было не более 3 %, что не превышает точности определения теплофизического параметра. Второй участок отличался более интенсивным ростом теплопроводности от 1,78 до 2,01 Вт/(м·К) и продолжался следующие 20 часов. Повышение теплофизического параметра на втором участке составило 13 %. Третий участок, через 60 ч после начала опыта, характеризовался практически постоянным значением теплопроводности (2,01 Вт/(м·К)). Отклонение значений параметра на данном участке не превышало 3–4 %, что находилось в пределах точности определения. Сопоставление изменения теплопроводности во времени и скорости гидратонакопления в образце супеси ($W = 18 \%$) показало, что за первые 40 часов при увеличении K_h до 0,27 теплопроводность практически не менялась. В последующие 20 часов наблюдался рост параметра K_h и теплопроводности гидратосодержащего грунта, при этом время достижения максимальных значений K_h и теплопроводности было одинаковым. Далее оба параметра в течение последующих 100 часов не менялись.

Из полученных данных следует, что при невысокой доле поровой влаги, перешедшей в газогидрат, теплопроводность исследуемого грунта меняется незначительно (не более 2 %). Вероятно, это связано с тем, что значения теплопроводности газогидрата и воды очень близки.

Заметное изменение теплопроводности газонасыщенного грунта наблюдается при большом коэффициенте гидратности ($K_h > 0,30$ – $0,40$ д.е.).

Гидратонакопление при $t < 0^\circ\text{C}$

Процесс гидратонакопления при температурах ниже 0°C изучался на мерзлых грунтовых образцах с неполной степенью заполнения пор льдом ($S_i \approx 70 \%$), насыщенных метаном при температуре $-(5 \pm 1)^\circ\text{C}$.

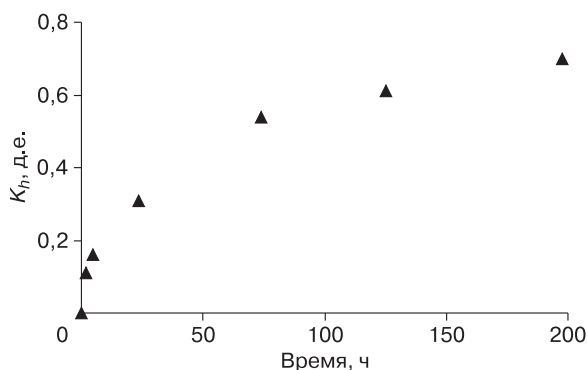


Рис. 5. Кинетика накопления гидрата метана в мерзлом песке-1 ($W = 22\%$, $n = 0,60$ д.е.) при $t = -(5 \pm 1)^\circ\text{C}$.

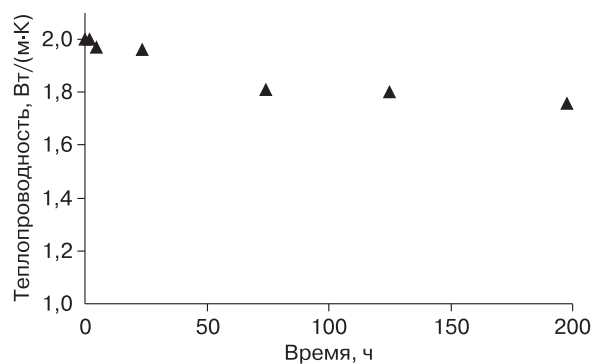


Рис. 6. Изменение теплопроводности газонасыщенного песка-1 ($W = 22\%$, $n = 0,60$ д.е.) во времени в процессе гидратонакопления при $t = -(5 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Динамика накопления газогидрата метана в поровом пространстве мерзлого образца представлена на рис. 5.

В отличие от гидратонакопления при положительной температуре интенсивность накопления гидрата метана в мерзлом грунте существенно ниже, однако процесс затухания гидратообразования при отрицательной температуре протекает плавно. Это приводит к тому, что в мерзлых образцах значения гидратонакопления на длительном промежутке времени могут быть сопоставимы со значениями гидратонакопления при положительных температурах [Chuvilin et al., 2011]. Такая скорость накопления гидрата связана с особенностью протекания процессов гидратообразования при отрицательных температурах.

Как показали специальные исследования по взаимодействию частиц льда с газами CO_2 и CH_4 , газогидрат при отрицательной температуре образуется непосредственно на поверхности ледяных частиц [Kuhs et al., 2000; Wang et al., 2002; Staykova et al., 2003]. Было выявлено, что при этом образуется рыхлый гидрат, который имеет высокую газовую проницаемость, что не приводит к резкому затуханию процесса трансформации ледяных частиц в гидрат. Сходная картина, очевидно, характерна и при переходе порового льда в гидрат, что подтверждается динамикой накопления газогидрата в мерзлом грунте.

В отличие от положительных температур при гидратонакоплении в мерзлых породах теплопроводность грунта понижалась (рис. 6). Так, за первые 50 часов теплопроводность в процессе гидратообразования снизилась на 8% (до 1,81 Вт/(м·К)). В дальнейшем интенсивность снижения теплопроводности затухала, в последующие 125 часов понижение теплопроводности грунта не превышало 3%.

Возможно, что такая тенденция снижения теплопроводности метанонасыщенных мерзлых пород при гидратонакоплении связана с уменьшением доли ледяного компонента, который имеет высокую теплопроводность (2,23 Вт/(м·К)), и увеличением доли гидратного компонента, теплопроводность которого в 4 раза меньше (0,6 Вт/(м·К)).

ВЫВОДЫ

В ходе экспериментов была разработана методика изучения теплопроводности газонасыщенных дисперсных пород при различных термобарических условиях. Данная методика позволила провести ряд экспериментов по исследованию влияния условий формирования гидратосодержащих грунтов на их тепловую характеристику. Кроме того, это позволило количественно оценить влияние гидратонасыщенности и степени перехода поровой влаги в гидрат на теплопроводность дисперсных пород.

Отмечено, что в процессе гидратообразования при $t > 0^\circ\text{C}$ при малом гидратонакоплении ($K_h < 0,3-0,4$ д.е.) теплопроводность исследуемого газонасыщенного грунта менялась незначительно и не превышала 2%.

Заметное изменение теплопроводности газонасыщенного грунта в процессе гидратонакопления при $t > 0^\circ\text{C}$ наблюдалось, когда более 30–40% поровой влаги переходило в гидрат ($K_h > 0,3-0,4$ д.е.).

В процессе гидратообразования при $t < 0^\circ\text{C}$ теплопроводность исследуемой мерзлой породы понижалась, что связано с уменьшением доли ледяного компонента, который имеет высокую теплопроводность, и увеличением доли гидратного компонента. Так, в образце песка ($W = 22\%$, $n = 0,60$ д.е.) снижение теплопроводности составило 8%.

В полном объеме результаты экспериментальных исследований теплопроводности газонасыщенных пород в различных условиях гидратообразования, а также анализ полученных данных будут представлены в следующей статье.

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

Литература

- Бровка А.Г., Романенко И.И.** Приборы и методы исследования теплофизических характеристик и фазового состава воды горных пород при отрицательных температурах // Горн. механика, 2009, № 1, с. 71–79.
- Бровка А.Г., Романенко И.И.** Приборы для исследования теплофизических характеристик и фазового состава воды горных пород при повышенных статических нагрузках // Горн. механика и машиностроение, 2010, № 1, с. 83–88.
- Буханов Б.А.** Закономерности изменения теплопроводности газо- и гидратосодержащих пород при различных термобарических условиях: Автореф. дис ... канд. геол.-мин. наук. М., 2013, 24 с.
- Гройсман А.Г.** Теплофизические свойства газовых гидратов / А.Г. Гройсман. Новосибирск, Наука, 1985, 94 с.
- Дучков А.Д., Истомин В.Е., Соколова Л.С.** Геотермический метод обнаружения газовых гидратов в донных осадках акваторий // Геология и геофизика, 2012, т. 53, № 7, с. 920–929.
- Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Казанцев С.А. и др.** Измерение теплопроводности синтетических образцов донных осадков, содержащих гидрат метана // Физика Земли, 2009, № 8, с. 42–50.
- Истомин В.А.** Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. М., Недра, 1992, 235 с.
- Методы геокриологических исследований** / Под ред. Э.Д. Ершова. М., Изд-во Моск. ун-та, 2004, 512 с.
- Романовский Н.Н.** Основы криогенеза литосферы / Н.Н. Романовский. М., Изд-во Моск. ун-та, 1993, 336 с.
- Романовский Н.Н., Хуббертен Х.-В.** Криолитозона и зона стабильности гидратов газов на шельфе моря Лаптевых (основные результаты десяти лет российско-германских исследований) // Криосфера Земли, 2006, т. X, № 3, с. 61–68.
- Трофимук А.А., Макагон Ю.Ф., Якушев В.С.** Влияние динамики зон гидратообразования на температурный режим пород в области распространения криолитозоны // Геология и геофизика, 1986, № 11, с. 3–10.
- Чевереv В.Г.** Природа криогенных свойств грунтов / В.Г. Чевереv. М., Науч. мир, 2004, 234 с.
- Чувиллин Е.М., Буханов Б.А.** Экспериментальное изучение теплопроводности мерзлых гидратосодержащих грунтов при атмосферном давлении // Криосфера Земли, 2013, т. XVII, № 1, с. 69–79.
- Чувиллин Е.М., Гурьева О.М.** Экспериментальное изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли, 2009, т. XIII, № 3, с. 70–79.
- Чувиллин Е.М., Козлова Е.В.** Исследования формирования мерзлых гидратосодержащих пород // Криосфера Земли, 2005, т. IX, № 1, с. 73–80.
- Якушев В.С.** Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне / В.С. Якушев. М., ВНИИГАЗ, 2009, 192 с.
- Asher G.B.** Development of computerized thermal conductivity measurement system utilizing the transient needle probe technique: Dissert. T-3335. Golden, Colorado, Colorado School of Mines, 1987, 109 p.
- Chuvilin E.M., Lupachik M.V.** Investigation of gas hydrate formation in frozen and thawing gas saturated sediments // Proc. of the 7th Intern. Conf. on Gas Hydrates, Edinburgh, Scotland, 2011, URL: <http://www.pet.hw.ac.uk/icgh7/papers/icgh2011Final00289.pdf> (дата обращения: 04.06.2013).
- Chuvilin E.M., Lupachik M.V., Guryeva O.M.** Kinetics research of ice transition into gas hydrate in porous media // Physics and Chemistry of Ice / Ed. by Y. Furukawa, G. Sasaki, T. Uchida, N. Watanabe. Sapporo, Hokkaido Univ. Press, 2011, p. 127–132.
- 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), No. 68, p. 215–219.
- 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.
- Huang D., Fan S.** Measuring and modeling thermal conductivity of gas hydrate-bearing sand // J. Chem. and Eng. Data, 2004, vol. 49, p. 1479–1482.
- Kuhs W.F., Klapproth A., Gotthardt F. et al.** The formation of meso- and macroporous gas hydrates // Geophys. Res. Lett., 2000, vol. 27(18), p. 2929–2932.
- Rosenbaum E.J., English N.J., Johnson J.K. et al.** Thermal conductivity of methane hydrate from experiment and molecular simulation // J. Phys. Chemistry. B, 2007, vol. 111, p. 13194–13205.
- Sloan E.D.** Clathrate hydrates of natural gases. 2nd ed. N.Y., Marcel Dekker, 1998, 705 p.
- Staykova D.K., Kuhs W.F., Salamatin A., Hansen T.** Formation of porous gas hydrates from ice powder: Diffraction experiments and multi-stage model // J. Phys. Chemistry. B, 2003, vol. 107, p. 10299–10311.
- Stoll R.D., Bryan G.M.** Physical properties of sediments containing gas hydrates // J. Geophys. Res., 1979, No. 84, p. 1629–1634.
- 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.
- Wang X., Schultz A.J., Halpern Yu.** Kinetics of ice particle conversion to methane hydrate // Proc. of the 4th Intern. Conf. on Gas Hydrate, Yokohama, Japan, 2002, p. 455–460.
- 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. Canada, 2005, Bull. 585, p. 10.

Поступила в редакцию
11 сентября 2012 г.