НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
КРИОСФЕРА ЗЕМЛИ

Криосфера Земли, 2014, т. XVIII, № 2, с. 57–65 **http://www.izdatgeo.ru**

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ

УДК 551.345.3:552.578.1

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ПОРОД ПРИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИИ И ЗАМОРАЖИВАНИИ–ОТТАИВАНИИ. Часть 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Е.М. Чувилин, 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 экспериментов по изучению теплопроводности газонасыщенных дисперсных пород в процессе их гидратонасыщения при положительных и отрицательных температурах, а также при замораживании и оттаивании. Экспериментальные данные показали, что гидратонасыщение дисперсных пород в зависимости от условий формирования поровых гидратов может приводить как к повышению, так и к понижению теплопроводности пород. При гидратонакоплении в области положительных температур отмечено повышение теплопроводности. При гидратонакоплении в мерзлых породах зафиксировано снижение теплопроводности. Замораживание и оттаивание гидратосодержащих пород под давлением газа выше равновесного приводило к снижению их теплопроводности за счет дополнительного гидратообразования. На основе анализа полученных данных по теплопроводности предложены модели структурно-текстурных преобразований в газонасыщенных породах при гидратонакоплении.

Теплопроводность, гидратосодержащие породы, газовые гидраты, метан, гидратообразование

VARIATION IN THE THERMAL CONDUCTIVITY OF GAS-SATURATED SEDIMENTS DURING HYDRATE FORMATION AND FREEZING–MELTING. Part 2. RESULTS OF RESEARCHES

E.M. Chuvilin, B.A. Bukhanov

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

The results of experimental studies of the thermal conductivity of gas-saturated sediments during hydrate formation at positive and negative temperatures as well as at freezing and melting are presented in this part. The experimental data have demonstrated that, depending on the conditions, the hydrate formation can both increase and decrease the value of thermal conductivity of investigated sediments. When hydrate is formed at positive temperatures, the increase in thermal conductivity is observed. When hydrate formation occurs in permafrost, the decrease in thermal conductivity takes place. Freezing and melting of hydrate-bearing sediments under the gas pressure above the equilibrium results in the decrease of the thermal conductivity due to the additional hydrate formation. Based on the analysis of the data, the models of gas-saturated sediments during hydrate and ice formation have been suggested.

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

ВВЕДЕНИЕ

Одной из возможных форм нахождения газовой составляющей в мерзлых породах являются газовые гидраты, которые представляют собой льдоподобные соединения воды и газа [*Истомин, 1992; Sloan, 1998*]. В криолитозоне газовые гидраты могут встречаться как непосредственно в толщах, так и в охлажденных породах в подмерзлотных горизонтах.

Несмотря на то что первые данные о природных газогидратных скоплениях в криолитозоне были получены еще в конце 60-х гг. XX в., до сих пор их изучение осложнено схожестью значений

Статья “Изменение теплопроводности газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании–оттаивании. Часть 1. Методика исследований” опубликована в журнале “Криосфера Земли”, 2014, т. XVIII, № 1, с. 70–76.

© Е.М. Чувилин, Б.А. Буханов, 2014

большинства физических параметров для гидратного и ледяного компонентов. Однако есть параметры, которые резко различаются для гидрата и льда, в частности теплопроводность. Так, значения теплопроводности гидрата и льда различаются почти в 4 раза (0,55–0,65 и 2,23 Вт/(м·К) соответственно), а гидрата и воды близки (0,55–0,60 и 0,60 Вт/(м·К) соответственно) [*Stoll, Bryan, 1979; Huang, Fan, 2004; Rosenbaum et al., 2007; Waite et al., 2007; Warzinski et al., 2008*]. Поэтому в процессе гидратонакопления теплопроводность в дисперсных породах будет сильно зависеть от условий накопления порового гидрата [*Чувилин, Буханов, 2014*].

В настоящее время теплопроводность гидратосодержащих пород изучена слабо, особенно для пород, находящихся в мерзлом состоянии [*Чувилин, Буханов, 2013, 2014*]. Можно назвать лишь отдельные работы, где теплопроводность гидратосодержащих пород рассматривается экспериментально в разных температурных условиях [*Гройсман, 1985; Дучков и др., 2009, 2012; Asher, 1987; Fan et al., 2005; Wright et al., 2005; Waite et al., 2007*].

Несмотря на имеющиеся материалы, изучение тепловых характеристик гидратосодержащих пород до сих пор проходило в основном на качественном уровне, без учета количественных соотношений водных фаз в грунте (вода, лед, газогидрат) и тем более без учета каких-либо факторов, влияющих на протекание процессов гидратонакопления в дисперсных породах.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились на оригинальном оборудовании по специально разработанной методике. Эта методика основана на физическом моделировании гидратосодержащих грунтов и изучении их теплопроводности непосредственно в барокамере под газовым давлением в процессе гидрато- и льдообразования при температурах ниже и выше 0 °С. Наиболее подробно данная методика представлена в части 1 работы [*Чувилин, Буханов, 2014*].

Объектом исследования были как модельные грунты, так и природные грунтовые образцы (табл. 1).

В качестве модельных грунтов использовались мелкий песок (песок-1) и песчано-глинистая смесь (песок-1 и 14 % каолина). Природные образцы были представлены пылеватым песком (песок-2), отобранным из криолитозоны арктического шельфа моря Лаптевых, а также супесью тяжелой (супесь), отобранной из горизонтов многолетнемерзлых пород (ММП) в районе Воркуты. Все грунты характеризовались преобладанием песчаной фракции и незначительным изменением содержания незамерзшей воды (менее 0,1 % на 1 °С) в рабочем диапазоне отрицательных температур (ниже –3 °С с учетом перегрева). При этом общее содержание незамерзшей воды при данных условиях в используемых грунтах не превышало 1–2 %. Учитывая влияние газового давления на равновесное содержание воды в грунтах, эта величина будет еще меньше [*Чувилин, Истомин, 2012*].

Во всех экспериментах по насыщению грунтовых образцов газовыми гидратами давление в барокамере поддерживалось выше равновесного, что исключало возможное разложение порового гидрата при замере теплопроводности [*Буханов, 2013*].

В экспериментах характерные начальные значения плотности (ρ) и пористости (n) грунтовых образцов были в пределах 1,7–1,9 г/см^3 и 0,38–0,45 соответственно. Дополнительно были приготовлены недоуплотненные грунтовые образцы с начальными параметрами $n \sim 0{,}6$ и $\rho = 1{,}3$–1,4 г/см^3.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ изменения теплопроводности газонасыщенных пород проводился при следующих условиях гидратонакопления.

Таблица 1. **Краткая характеристика исследуемых грунтов**

Тип грунта	Распределение частиц по фракциям, %			Минеральный состав, %		Засоленность, %
	1–0,05 мм	0,05–0,001 мм	<0,001 мм			
Песок-1	94,8	3,1	2,1	Кварц	>90	0,01
Песок-2	84,6	12,7	2,7	Кварц Микроклин + альбит Иллит	54 42 4	0,40
Супесь	41,8	53,7	4,5	Кварц Микроклин + альбит Иллит	38 55 9	0,08
Каолин	4,5	70,9	24,6	Каолинит	92	0,04

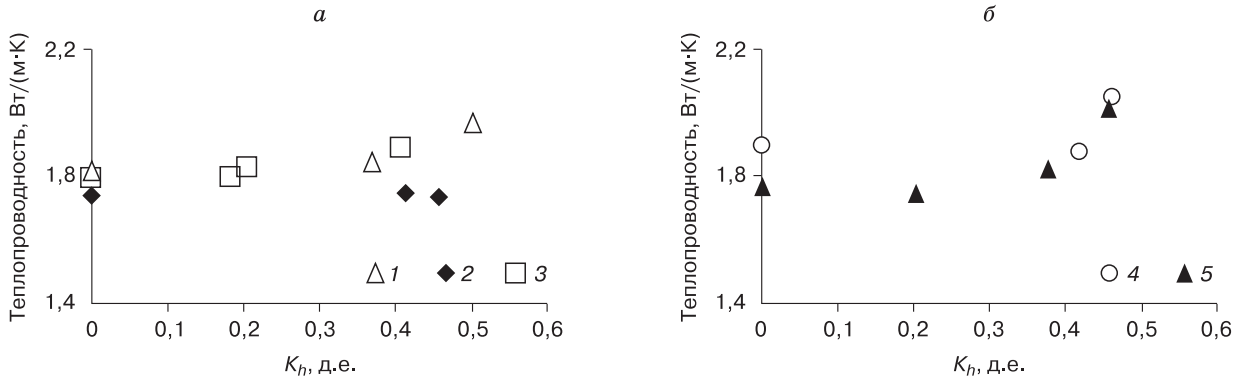

Рис. 1. Зависимость теплопроводности грунтов от коэффициента гидратности (K_h) при t = +(2 ± 1) °С.

1 – песок-1, W = 16 %, n = 0,43 д.е.; *2* – песок-1, W = 10 %, n = 0,39 д.е.; *3* – песок-2, W = 15 %, n = 0,40 д.е.; *4* – песок и 14 % каолина, W = 15 %, n = 0,38 д.е.; *5* – супесь, W = 18 %, n = 0,40 д.е.

1. При низких положительных температурах ($t \approx$ +(2 ± 1) °С), когда гидратообразование в грунте происходило из поровой влаги.

2. При отрицательной температуре ($t \approx$ ≈ –(5 ± 1) °С), когда формирование гидрата в газонасыщенном мерзлом грунте происходило из порового льда.

3. При замораживании, когда вымерзала остаточная (не перешедшая в газогидрат при положительных температурах) поровая влага, которая активировала дополнительное гидратообразование в грунте. Понижение температуры при замораживании происходило от +(2 ± 1) до –5...–8 °С.

4. При оттаивании, когда поровый лед, не перешедший в гидрат, переходил в жидкую фазу и способствовал дополнительному гидратообразованию. Повышение температуры при оттаивании происходило от –(5 ± 1) до +(2 ± 1) °С.

Эксперименты по изучению влияния условий гидратонакопления на теплофизические параметры проводились на грунтах песчано-супесчаного состава с неполной степенью заполнения пор водой или льдом.

Гидратонакопление при t > 0 °С

Процесс гидратонакопления при температурах выше 0 °С исследовался в условиях охлаждения метанонасыщенного грунта с неполной степенью заполнения пор в барокамере с температурой от комнатной до низкой положительной (t = +(2 ± 1) °С).

Анализ теплопроводности различных газонасыщенных грунтов в зависимости от их коэффициента гидратности показывает, что при невысокой доле поровой влаги, перешедшей в газогидрат (K_h < 0,40 д.е.), теплопроводность исследуемых грунтов изменяется незначительно, не более чем на 2 % (рис. 1).

Заметное изменение теплопроводности газонасыщенных грунтов наблюдается при большом значении коэффициента гидратности (K_h > 0,40 д.е.) (см. рис. 1). Так, в образце супеси (влажность W = 18 %) при увеличении K_h от 0 до 0,46, теплопроводность повышается с 1,77 до 2,01 Вт/(м·К), что составляет около 14 %. Для песка-1 (W = 16 %) при увеличении параметра K_h до 0,50 теплопроводность возрастает от 1,85 до 1,96 Вт/(м·К), т. е. на 9 % (см. рис. 1).

Влияние объемного гидратосодержания на теплопроводность газонасыщенных пород при положительной температуре можно проследить на примере песка-1 при различном начальном влагосодержании (рис. 2).

Как следует из экспериментальных данных, различная начальная влагонасыщенность образцов отражается в их теплопроводности. Так, в образце с S_w = 56 % теплопроводность была на 5 %

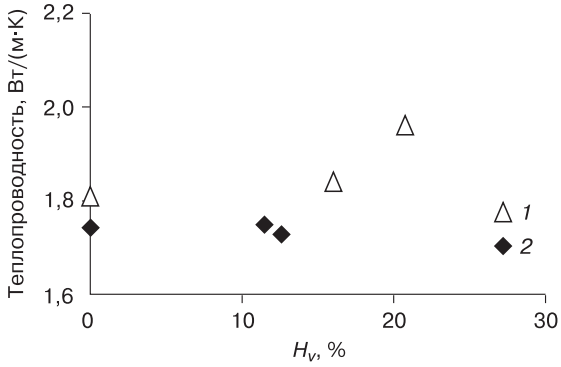

Рис. 2. Зависимость теплопроводности песка-1 от объемного гидратонакопления (H_v) при t = +(2 ± 1) °С и разной влагонасыщенности (S_w):

1 – S_w = 56 %; *2* – S_w = 41 %.

выше, чем в песке с S_w = 41 %. В процессе гидратонакопления увеличение теплопроводности фиксировалось лишь в песке с более высокой влагонасыщенностью, причем заметное возрастание теплофизического параметра наблюдалось лишь при H_v > 13 %. Однако для песка с меньшим начальным влагосодержанием (S_w = 41 %) увеличения теплопроводности с повышением объемного гидратонакопления не наблюдалось, несмотря на то что почти 50 % поровой влаги перешло в гидрат (K_h = 0,46 д.е.).

Исходя из этого, можно отметить, что увеличение теплопроводности в процессе гидратонакопления при положительной температуре характерно преимущественно для грунтов с начальной влагонасыщенностью более 50 %, а в грунтах с S_w < 50 % увеличение теплопроводности будет проявляться слабо, даже в тех случаях, когда более 40 % поровой влаги перейдет в гидрат (K_h > 0,40 д.е.).

Гидратонакопление при t <0 °С

Процесс гидратонакопления при отрицательных температурах изучался на мерзлых образцах грунта с неполной степенью заполнения пор льдом ($S_i \approx 70$ %), насыщенных метаном при температуре –(5 ± 1) °С.

В отличие от положительных температур, при гидратонакоплении в мерзлых породах теплопроводность грунта понижалась, например, при гидратонасыщении понижение наблюдалось в диапазоне K_h от 0 до 0,5 (рис. 3). В песке-1 (W = 19 %) при увеличении K_h от 0 до 0,5 теплопроводность понизилась от 2,32 до 1,80 Вт/(м·К), что составило около 22 %. При больших значениях коэффициента гидратности (K_h > 0,50 д.е.) изменение теплопроводности гидратонасыщенных мерзлых грунтов было незначительным.

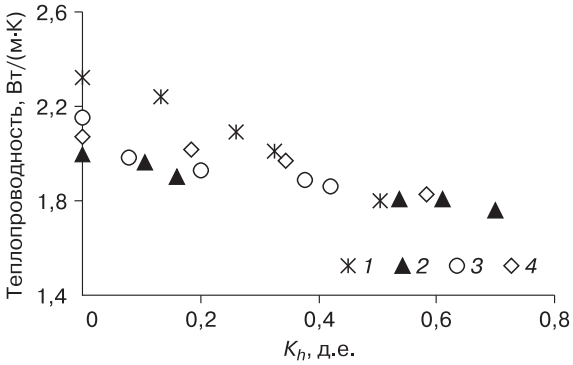

Рис. 3. Зависимость теплопроводности грунтов от коэффициента гидратности (K_h) при t = = –(5 ± 1) °С:

1 – песок-1, W = 19 %, n = 0,40 д.е.; *2* – песок-1, W = 22 %, n = 0,60 д.е.; *3* – песок -2, W = 15 %, n = 0,38 д.е.; *4* – супесь, W = 24 %, n = 0,60 д.е.

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

Влияние процессов замерзания

Влияние процессов замерзания на изменение теплопроводности гидратосодержащих образцов, полученных при t > 0 °С, изучалось в условиях их охлаждения до температур –5...–8 °С.

Несмотря на то что в исследуемых грунтах от 44 до 50 % поровой влаги уже находилось в газогидратной форме до замораживания и процесс гидратонакопления практически прекращался, дальнейшее их охлаждение и замораживание во всех экспериментах приводило к дополнительному гидратонакоплению (табл. 2).

Относительный коэффициент гидратности грунтов имеет вид

$$dK_h = \frac{K_h' - K_h''}{K_h'} \cdot 100\ \%,$$

где K_h' – значение коэффициента гидратности грунтов до замораживания; K_h'' – значение после замораживания.

Коэффициент dK_h повышался от 23–28 % для песчаных до 39–52 % для супесчаных образцов. То есть при переходе от песка к супеси дополнительное гидратообразование при замораживании увеличивалось. Это подтверждается и для песчано-глинистых смесей. Так, в песке с 14 % каолина (W = 16 %) после замораживания дополнительное гидратообразование было на 5 % выше, чем в чистом песке.

Таким образом, значительная часть влаги, не перешедшая в гидрат при положительных температурах, переходила в гидратную форму при понижении температуры до отрицательных значений. Основной причиной активизации процессов гидратообразования при вымерзании остаточной поровой влаги является создание новых газоводных контактов за счет криогенной деформации гидратогрунтового скелета и выделения растворенного газа. При этом основными факторами, влияющими на дополнительное гидратообразование при

Таблица 2. **Образование гидрата CH_4 на стадии замерзания остаточной поровой влаги**

Тип грунта	W, %	dK_h, %	K_h', д.е.	K_h'', д.е.
Песок-1	16	23	0,50	0,61
Песок + 14 % каолина	15	28	0,46	0,59
Супесь	18	39	0,46	0,64
Супесь	16	52	0,44	0,67

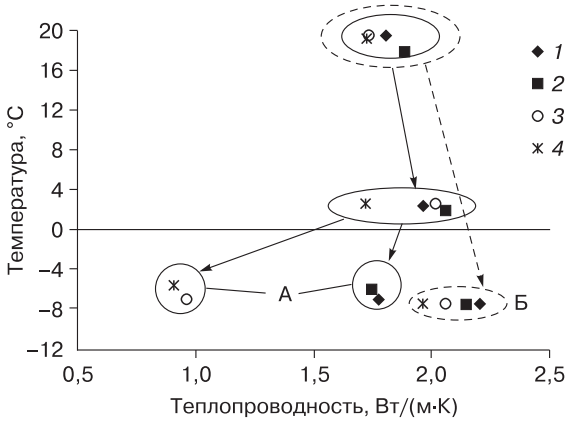

Рис. 4. Изменение теплопроводности газонасыщенных пород при охлаждении (до +2 °С) и замораживании.

А – гидратосодержащие образцы после замораживания; Б – замороженные образцы, не содержащие гидраты. Сплошная линия – образцы, насыщенные гидратообразующим газом (метаном); штриховая – образцы, насыщенные негидратообразующим газом (азотом).
1 – песок-1, W = 16 %; *2* – песок и 14 % каолина, W = 15 %; *3* – супесь, W = 18 %; *4* – супесь, W = 16 %.

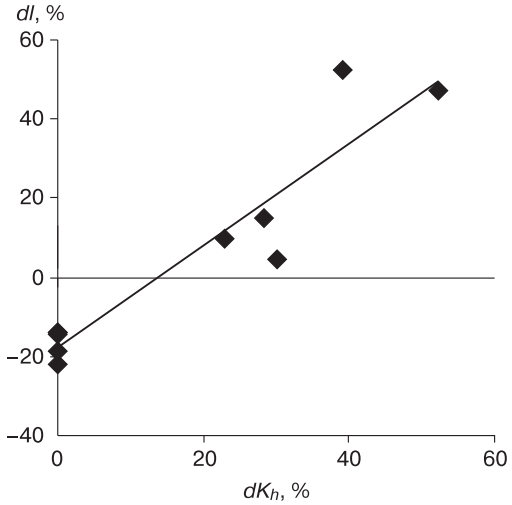

Рис. 5. Корреляционная связь относительного снижения теплопроводности грунтовых образцов (dl) с дополнительным гидратообразованием (dK_h) при замораживании.

замораживании, являются минеральный состав грунта, содержание глинистых частиц и влагосодержание [*Чувилин, Козлова, 2005; Чувилин, Гурьева, 2009*].

Как показывают эксперименты, замерзание гидратонасыщенных пород оказывает влияние на их теплопроводность (рис. 4).

Фазовые переходы вода–лед в гидратонасыщенных образцах приводят к аномальному уменьшению теплофизического параметра (см. рис. 4, А), в отличие от контрольных образцов, не содержащих поровых газогидратов, где теплопроводность при замерзании закономерно увеличилась на 15–20 % (см. рис. 4, Б). Можно выделить две группы гидратосодержащих образцов: пески, включая песок с примесью более дисперсного материала, и супеси (см. рис. 4, А). В песчаных образцах уменьшение теплопроводности при замерзании составило около 10 %, а в супесчаных оно достигло 50 %. Например, при замерзании гидратосодержащего песка-1 (W = 16 %) его теплопроводность уменьшилась от 1,96 до 1,77 Вт/(м·К), а при замораживании гидратонасыщенной супеси (W = 16 %) теплопроводность снизилась с 2,01 до 0,96 Вт/(м·К).

Анализ полученных данных показал, что при замораживании гидратосодержащих грунтов максимальное снижение теплопроводности характерно для грунтов с наибольшим дополнительным гидратообразованием (рис. 5).

Так, в гидратосодержащем образце песка-1 (W = 16 %) при замораживании коэффициент гидратности увеличился на 23 %, а теплопроводность уменьшилась на 10 %. В образце супеси (W = 18 %) в результате заморозки K_h увеличился почти на 40 %, а теплопроводность уменьшилась на 50 %.

Таким образом, аномальное снижение теплопроводности гидратонасыщенных пород при замораживании связано со значительным дополнительным гидратообразованием при охлаждении остаточной поровой влаги ниже 0 °С. Кроме того, такое аномальное поведение теплопроводности может быть обусловлено рядом структурно-текстурных преобразований, протекающих в замерзающих газо- и гидратосодержащих грунтах. Это прежде всего распучивание гидратосодержащего грунта за счет льдо- и гидратообразования при вымерзании остаточной поровой влаги, микротрещинообразование, а также формирование на контактах грунтовых частиц пористого гидрата, теплопроводность которого может снижаться до 0,35 Вт/(м·К) [*Rosenbaum et al., 2007*].

Влияние процессов оттаивания

Влияние процессов оттаивания на изменение теплопроводности изучалось при нагревании мерзлых песков, насыщенных гидратами при отрицательных температурах, до +(2 ± 1) °С.

На основе экспериментальных данных получено, что в песчаных образцах оттаивание, как и в

случае промерзания, приводило к дополнительному гидратонакоплению.

Однако в отличие от промерзания дополнительное гидратообразование при оттаивании в проведенных экспериментах не превышало 10 %. Причины активизации процесса гидратообразования при оттаивании также связаны с созданием газоводных контактов за счет таяния порового льда и деформирования скелета грунта [*Chuvilin et al., 2011*]. В ходе экспериментов отмечено, что в песчаном гидратонасыщенном образце с большей начальной влажностью при оттаивании образовалось и больше гидрата. Так, в песке-1 (W = 19 %) при оттаивании дополнительно образовалось 10 % гидрата, а в песке-2 (W = 15 %) образовалось 7 % гидрата.

Оттаивание мерзлых гидратосодержащих образцов сопровождалось понижением их теплопроводности, что связано, с одной стороны, с различием теплопроводностей порового льда и воды, с другой – с увеличением доли гидратного компонента после оттаивания. Так, в процессе оттаивания теплопроводность гидратосодержащего песка-2 (W = 15 %) понизилась с 1,86 до 1,72 Вт/(м·К), т. е. на 8 %.

Таким образом, выявлено, что для мерзлых грунтов, насыщенных гидратами метана под давлением газа выше равновесного, в случае оттаивания, как и в случае промерзания, характерно снижение теплопроводности.

МОДЕЛИ СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ПОРОД ПРИ НАКОПЛЕНИИ В НИХ ГИДРАТА

Исходя из анализа полученных экспериментальных данных по изменению теплопроводности грунтов в процессе гидратонасыщения при низкой положительной и отрицательных температурах, а также при замораживании и оттаивании, можно утверждать, что основными факторами, влияющими на теплопроводность изучаемых пород, являются фазовые переходы поровых флюидов, а также структурные изменения основных компонентов породы.

Основываясь на результатах экспериментов и их анализе, можно предложить следующие модели структурно-текстурных преобразований в газонасыщенных породах при гидратонакоплении:

1) модель преобразования порового пространства в процессе гидратонакопления при $t > 0$ °С и замораживании;

2) модель преобразования порового пространства в процессе гидратонакопления при $t < 0$ °С и оттаивании.

В первом случае в предложенной модели можно выделить несколько стадий (рис. 6): исходное состояние газонасыщенной породы (до гидратонакопления), охлаждение газонасыщенной породы до начала гидратонакопления, гидратонакопление при $K_h > 0{,}40$ д.е. и после замораживания.

В исходном состоянии поровое пространство грунта частично заполнено водой. Поровая влага в грунтовой системе находится в равновесии с гидратообразующим газом при давлении ниже равновесного для системы “вода–газ–газогидрат” (см. рис. 6, *А*). Затем при охлаждении влажной газонасыщенной грунтовой системы до температуры ниже равновесной выделяется стадия начала гидратонакопления в поровом пространстве. На этой стадии, в основном по границе раздела вода–газ, начинается активный рост газовых гидратов. Особых структурных изменений в поровом пространстве грунта на этой стадии не отмечается (см. рис. 6, *Б*). Поскольку значения теплопроводности гидрата и поровой влаги близки, изменение теплофизического параметра не фиксируется. При переходе более 40 % поровой влаги в газогидрат начинаются структурные изменения в породе, связанные с локальной миграцией и перераспределением влаги в поровом пространстве грунта. Это выражается в подтягивании пленочной воды, находящейся между частицами дисперсного грунта, внутрь поры – ближе к газоводному контакту, где протекает процесс образования гидрата. Подобный механизм подтягивания поровой влаги к границе раздела фаз в процессе гидратообразования в дисперсной системе был описан ранее в работе Е.Я. Аладко с соавт. [*2006*]. Такое локальное перераспределение влаги может приводить к уплотнению частиц грунта и увеличению степени заполнения пор, что будет оказывать влияние на тепловые контакты в грунте (см. рис. 6, *В*). Это, в свою очередь, будет выражаться в повышении теплопроводности гидратонасыщенной породы.

На стадии замораживания гидратосодержащего грунта в поровом пространстве происходит вымерзание остаточной поровой влаги, что активизирует дополнительное гидратонакопление. Это может сопровождаться образованием пористого гидрата и льда, распучиванием образца, микротрещинообразованием, а также гидратообразованием на контактах частиц и агрегатов. Подобные процессы могут приводить к охрупчиванию гидрата и льда в поровом пространстве и ослаблению контактов между частицами грунта (см. рис. 6, *Г*). Этим можно объяснить полученные в экспериментах аномальные снижения теплопроводности при замораживании. Подобное резкое снижение теплопроводности мерзлых гидратосодержащих грунтов отмечалось при неравновесных условиях в работах [*Чувилин, Буханов, 2013; Bukhanov et al., 2008*]. Авторы связывали пониженные значения теплопроводности мерзлых гидратосодержащих грунтов с образованием многочисленных микро-

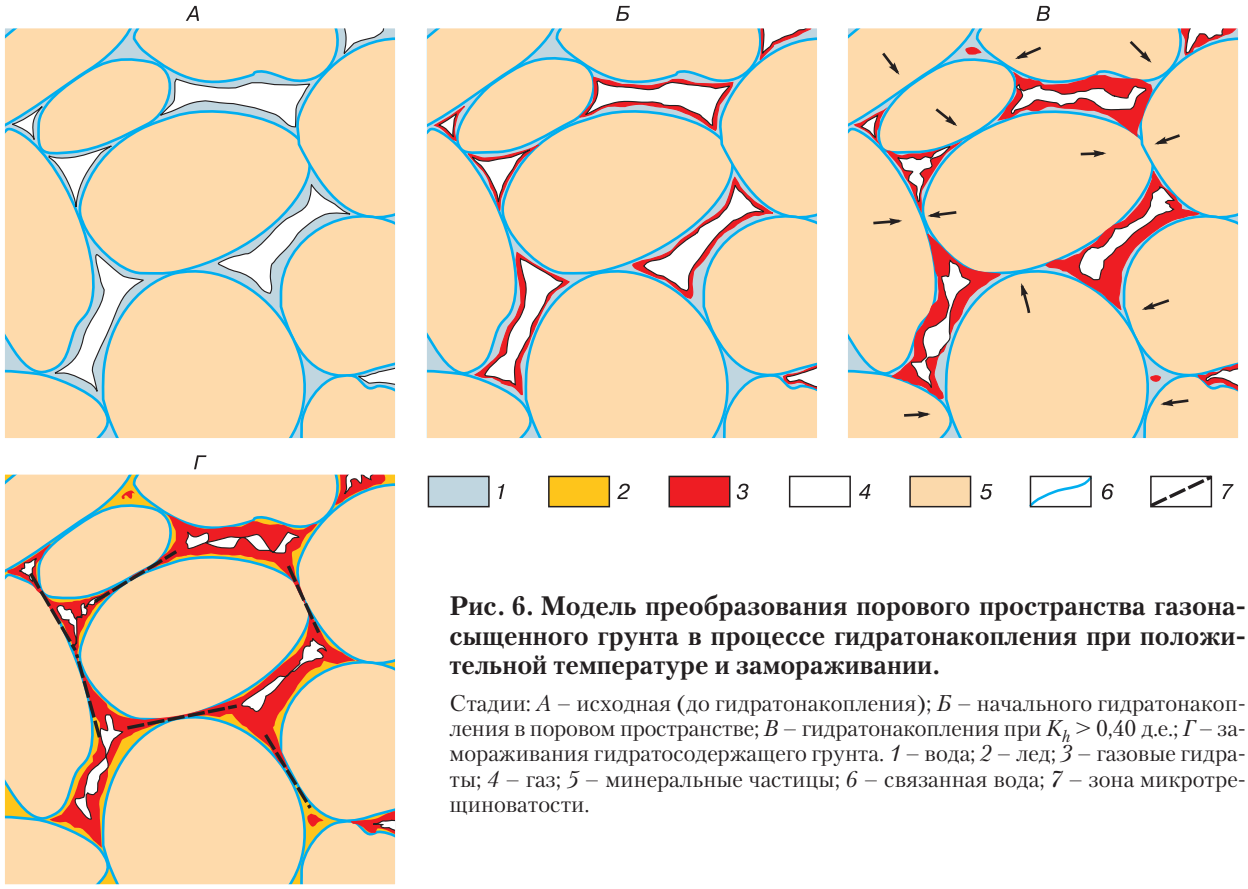

Рис. 6. Модель преобразования порового пространства газонасыщенного грунта в процессе гидратонакопления при положительной температуре и замораживании.

Стадии: *А* – исходная (до гидратонакопления); *Б* – начального гидратонакопления в поровом пространстве; *В* – гидратонакопления при $K_h > 0{,}40$ д.е.; *Г* – замораживания гидратосодержащего грунта. *1* – вода; *2* – лед; *3* – газовые гидраты; *4* – газ; *5* – минеральные частицы; *6* – связанная вода; *7* – зона микротрещиноватости.

трещин и пустот внутри поровых газогидратных образований, вызванных замораживанием и частичной диссоциацией поровых гидратов в условиях самоконсервации.

Для модели преобразования порового пространства в процессе гидратонакопления при $t < 0$ °С и оттаивании также можно выделить несколько стадий (рис. 7): исходная (до гидратонакопления), начало гидратонакопления, стадия гидратонакопления при $K_h > 0{,}50$ д.е. и стадия оттаивания.

В исходном состоянии поровое пространство грунта было заполнено льдом и гидратообразующим газом, находящимся при давлении ниже равновесного (см. рис. 7, *А*). При увеличении газового давления выше равновесного начинается процесс гидратообразования, при этом происходит трансформация порового льда в поровый гидрат (см. рис. 7, *Б*). Внедрение и рост газогидрата начинается с поверхности льда, затем процесс гидратообразования проникает в глубь порового льда по различным трещинам и дефектам. В дальнейшем, по мере увеличения доли льда, перешедшего в гидрат, происходит затухание процесса гидратообразования. Эта стадия фиксируется при $K_h > 0{,}50$ д.е. (см. рис. 7, *В*). Изменение соотношения поровый лед/поровый гидрат при гидратообразовании при $t < 0$ °С приводит к снижению теплопроводности мерзлого грунта, так как при этом происходит уменьшение доли ледяного компонента, который имеет высокую теплопроводность (2,23 Вт/(м·К)), и увеличение доли гидратного компонента, теплопроводность которого в 4 раза меньше (0,6 Вт/(м·К)). Далее при постепенном затухании трансформации порового льда в гидрат при $K_h > 0{,}50$ д.е. теплопроводность снижается незначительно. На стадии оттаивания мерзлого гидратонасыщенного грунта под давлением выше равновесного наблюдается плавление не перешедшего в гидрат порового льда. Это способствует возникновению новых газоводных контактов в поровом пространстве и активизации дополнительного гидратообразования (см. рис. 7, *Г*).

В результате оттаивания теплопроводность мерзлого гидратосодержащего грунта закономерно понижается, что обусловлено появлением в поровом пространстве компонентов с низкой теплопроводностью.

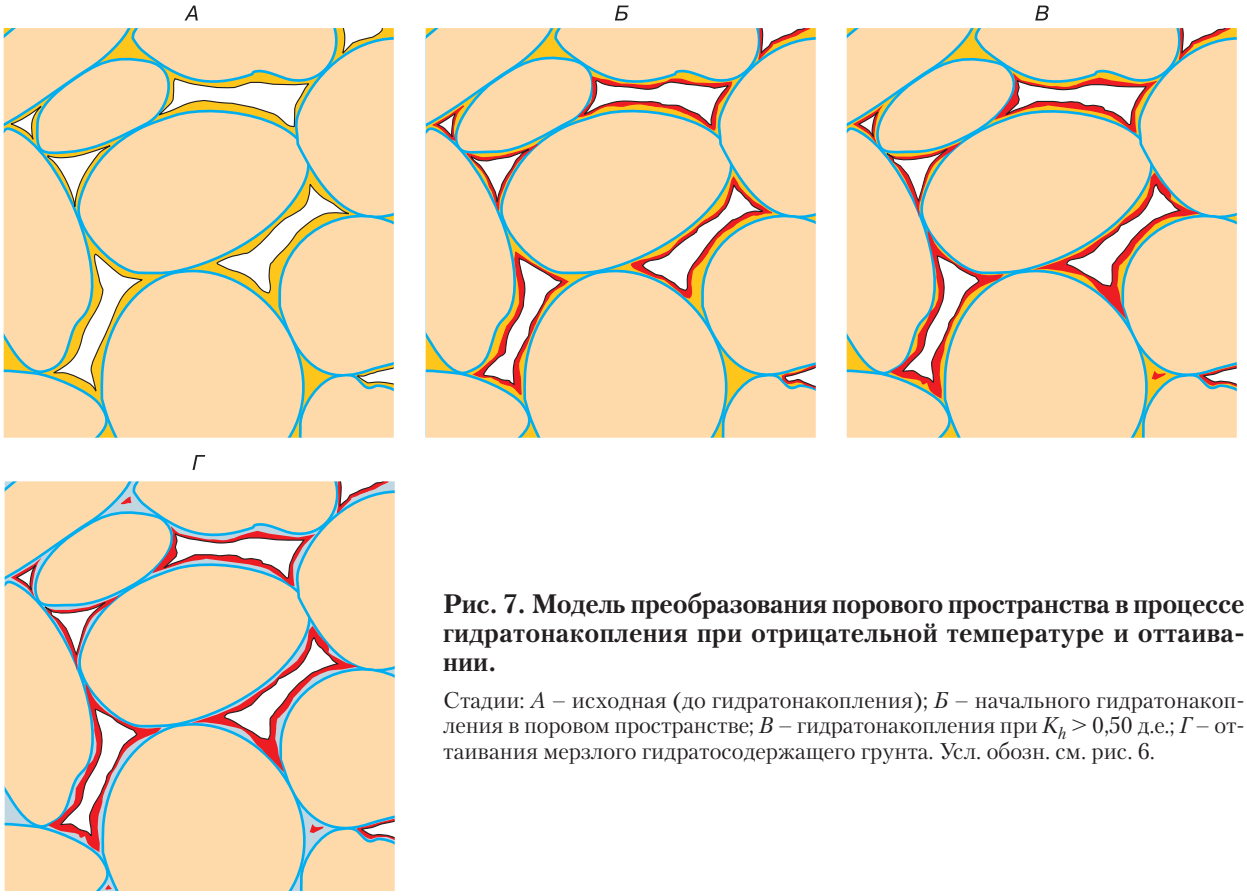

Рис. 7. Модель преобразования порового пространства в процессе гидратонакопления при отрицательной температуре и оттаивании.

Стадии: *А* – исходная (до гидратонакопления); *Б* – начального гидратонакопления в поровом пространстве; *В* – гидратонакопления при $K_h > 0{,}50$ д.е.; *Г* – оттаивания мерзлого гидратосодержащего грунта. Усл. обозн. см. рис. 6.

ВЫВОДЫ

На основе анализа экспериментальных данных по изменению теплопроводности газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании–оттаивании можно сделать следующие выводы.

В процессе гидратообразования при $t > 0$ °С и малом гидратонакоплении ($K_h < 0{,}40$ д.е.) теплопроводность исследуемых газонасыщенных пород менялась незначительно и не превышала 2–3 %.

Заметное изменение теплопроводности газонасыщенных пород в ходе гидратонакопления при $t > 0$ °С наблюдалось, когда более 40 % поровой влаги переходило в гидрат. Так, в образце супеси ($W = 18$ %) при переходе 46 % поровой влаги в гидрат теплопроводность возрастала на 14 %.

В процессе гидратообразования при $t < 0$ °С теплопроводность исследуемых мерзлых пород закономерно снижалась. Так, в песчаном образце ($W = 19$ %) при увеличении K_h от 0 до 0,50 д.е. было зафиксировано снижение теплопроводности на 22 %.

При замораживании пород, насыщенных газовыми гидратами при положительных температурах, зафиксировано аномальное понижение теплопроводности. Так, для песчаных пород понижение составило около 10 %, а для супесчаных достигло 50 %.

При оттаивании под давлением выше равновесного мерзлых гидратосодержащих пород, насыщенных гидратами при $t < 0$ °С, выявлено, что понижение их теплопроводности составило до 8 %.

Исходя из полученных данных изменения теплопроводности, были предложены модели структурно-текстурных преобразований в газонасыщенных породах при гидратонакоплении в области положительных и отрицательных температур, а также при замораживании и оттаивании.

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

Литература

Аладко Е.Я., Дядин Ю.А., Журко Ф.В. и др. Равновесные условия разложения газовых гидратов, диспергированных в мезопористых средах // Газовая пром-сть. Спец. вып. Газовые гидраты, 2006, с. 18–27.

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.

Чувилин Е.М., Буханов Б.А. Экспериментальное изучение теплопроводности мерзлых гидратосодержащих грунтов при атмосферном давлении // Криосфера Земли, 2013, т. XVII, № 1, с. 69–79.

Чувилин Е.М., Буханов Б.А. Изменение теплопроводности газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании–оттаивании. Часть 1. Методика исследований // Криосфера Земли, 2014, т. XVIII, № 1, с. 70–76.

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.

Чувилин Е.М., Истомин В.А. Влияние температуры на равновесное содержание поровой воды в гидратосодержащих породах // Тр. Десятой междунар. конф. по мерзлотоведению. Салехард, 2012, т. 3, с. 571–574.

Чувилин Е.М., Козлова Е.В. Исследования формирования мерзлых гидратосодержащих пород // Криосфера Земли, 2005, т. IX, № 1, с. 73–80.

Asher G.B. Development of computerized thermal conductivity measurement system utilizing the transient needle probe technique: Dissertation T-3335. Golden, Colorado, USA, Colorado School of Mines, 1987, 109 p.

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, 2008, p. 205–209.

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. Sazaki, T. Uchida, N. Watanabe. Sapporo, Japan, Hokkaido Univ. Press, 2011, p. 127–132.

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.

Rosenbaum E.J., English N.J., Johnson J.K. et al. Thermal conductivity of methane hydrate from experiment and molecular simulation // J. Phys. Chem. B, 2007, vol. 111, p. 13194–13205.

Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. 2nd ed. N.Y., Marcel Dekker, 1998, 705 p.

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.

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.