

## ГАЗЫ И ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ В КРИОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

УДК 551.345; 557.79  
DOI: 10.15372/KZ20250202  
EDN: BTSGON

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
В МЕРЗЛЫХ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ  
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С СОЛЕВЫМИ РАСТВОРАМИ  
НА ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

**Б.А. Буханов\*, Е.М. Чувиллин, А.З. Мухаметдинова, Е.О. Кривохат**

*Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий,  
121205, Москва, Большой бул., 30/1, Россия*

*\*Автор для контакта; e-mail: b.bukhanov@skoltech.ru*

С использованием технологии низкочастотной ядерной магнитно-резонансной (ЯМР) релаксометрии проведены экспериментальные исследования фазовых превращений в мерзлых гидратосодержащих образцах мелкозернистого песка при их взаимодействии с замороженными солевыми растворами. Полученные результаты подтверждают, что количество жидкой воды в исследуемых образцах в результате солепереноса и диссоциации порового гидрата закономерно увеличивается во времени. Помимо диссоциации порового гидрата и увеличения количества переохлажденной воды, наблюдается обратный процесс, связанный с вымерзанием порового раствора в результате понижения концентрации ионов соли. Было выявлено закономерное продвижение фронта повышенного содержания жидкой фазы воды в грунтовых системах в направлении миграции солей. При этом скорость данного фронта в рассмотренных образцах определялась не только концентрацией контактирующего раствора, но и начальным содержанием жидкой фазы и условиями существования порового гидрата. Таким образом, движение фронта жидкой воды в мерзлых песках, содержащих метастабильные гидраты, происходило примерно на 30–40 % быстрее, чем в аналогичных грунтах, содержащих стабильные гидраты. Разработанная методика ЯМР-анализа мерзлых пород открывает большой потенциал как для мерзлотных и газогидратных исследований в целом, так и для оценки вклада неравновесной и равновесной жидкой воды в механизм миграции ионов солей в мерзлых и гидратосодержащих породах в частности.

**Ключевые слова:** *многолетнемерзлые породы, газовые гидраты, ЯМР-релаксометрия, миграция солей, диссоциация гидрата, самоконсервация, переохлажденная вода, поровый лед.*

**Ссылка для цитирования:** Буханов Б.А., Чувиллин Е.М., Мухаметдинова А.З., Кривохат Е.О. Исследование фазовых превращений в мерзлых гидратосодержащих породах при взаимодействии с солевыми растворами на основе технологии ядерного магнитного резонанса // Криосфера Земли, 2025, т. XXIX, № 2, с. 16–27. DOI: 10.15372/KZ20250202. EDN: BTSGON.

**NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE INVESTIGATIONS OF PHASE TRANSFORMATIONS  
IN FROZEN HYDRATE-CONTAINING SOILS DURING INTERACTION  
WITH SALT SOLUTIONS**

**B.A. Bukhanov\*, E.M. Chuvilin, A.Z. Mukhametdinova, E.O. Krivokhat**

*Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology,  
Bolshoi Boulevard 30/1, Moscow, 121205 Russia*

*\*Corresponding author; e-mail: b.bukhanov@skoltech.ru*

Experimental studies of phase transformations in frozen hydrate-containing fine sand samples during their interaction with frozen saline solutions have been conducted using low-field NMR relaxometry. The obtained results confirm that the amount of liquid water in the investigated samples increases over time as a result of salt transfer and dissociation of pore hydrate. In addition to the pore hydrate dissociation and supercooled water content increase, a reverse process occurs, which is associated with the freezing of the pore solution as a result of a decrease in the salt ions concentration. The performed studies enable identifying the boundary of the area with the high liquid water content in soil systems in the direction of salt migration. In this case, the velocity of this front in the target samples was determined not only by the concentration of the contacting solution but also by the initial content of the liquid water phase and the conditions of the pore hydrate existence. Thus, the movement of the liquid water front in frozen sands containing metastable hydrates occurs approximately 30–40 %

faster than in similar soils containing stable hydrates, which is in good agreement with the results of previous studies. As a result, the developed NMR technique opens up a great potential for permafrost and gas hydrate studies in general and, in particular, for understanding the contribution of nonequilibrium and equilibrium liquid water to the salt ions migration mechanism in frozen and hydrate-containing soils.

**Keywords:** *permafrost, gas hydrates, NMR relaxometry, salt migration, hydrate dissociation, self-preservation, supercooled water, pore ice.*

## ВВЕДЕНИЕ

Природные газовые гидраты (прежде всего, гидраты метана) в настоящее время являются важным и перспективным источником нетрадиционных углеводородов. Это обусловлено высоким содержанием природного газа в газогидратах (1 м<sup>3</sup> газогидрата содержит около 160 м<sup>3</sup> метана), неглубоким залеганием (до 1 км), а также большими ресурсами метана в гидратной форме, которые сопоставимы с ресурсами других (традиционных) углеводородов вместе взятых [Якушев и др., 2014]. В связи с этим в ряде стран действуют специальные государственные программы, а также созданы научно-исследовательские гидратные центры, целью которых является разработка эффективных технологий по добыче метана из природных газогидратных скоплений. За последние три десятилетия в области разработки технологий добычи природного газа из гидратосодержащих коллекторов были проведены серьезные теоретические, экспериментальные исследования, а также реализованы пилотные полевые проекты [Шнюков, Кобелев, 2010; Wei et al., 2024]. При этом основной акцент при реализации данных проектов был направлен в первую очередь на изучение субаквальных газогидратов (в донных отложениях морей и океанов), которые являются наиболее перспективными для разработки [Yamamoto et al., 2022]. Однако природные газогидратные образования также могут быть приурочены и к областям распространения многолетнемерзлых пород [Черский и др., 1973; Макогон, 1985; Ершов и др., 1991; Истомин, Якушев, 1992; Якушев, 2009; Max, 2000; Ruppel, 2015].

В криолитозоне газовые гидраты могут находиться в подмерзлотных горизонтах при низких положительных температурах (подмерзлотные газогидраты), а также во внутримерзлотных горизонтах при отрицательных температурах (внутримерзлотные газогидраты). Крупные подмерзлотные газогидратные коллекторы были обнаружены в районе дельты р. Маккензи (Канада), на континентальном склоне Аляски (США), на территории Мессояхского месторождения (Россия), а также в криолитозоне Тибета (Китай) [Гинсбург, Новожилов, 1997; Dallimore et al., 1999; Collett et al., 2011; Li et al., 2017; Boswell et al., 2022]. Кроме того, имеются данные о существовании внутримерзлотных гидратных скоплений в районе дельты р. Маккензи (Канада) [Dallimore, Collett, 1995], а также

многочисленные косвенные признаки наличия внутримерзлотных газовых гидратов в верхних горизонтах многолетнемерзлых пород на севере Западной Сибири и в криолитозоне восточной части арктического шельфа РФ [Якушев, 2009; Chuvilin et al., 2000; Yakushev, Chuvilin, 2000; Shakhova et al., 2019].

Основными причинами дестабилизации внутримерзлотных газогидратных скоплений в Арктике принято считать деградацию мерзлоты в результате повышения температуры (глобальное потепление или техногенное воздействие) [Chuvilin et al., 2019a], а также снижение пластового давления при бурении разведочных или добывающих скважин [Yakushev, 2023]. Кроме того, в последние несколько лет проникновение природных (криопэги и морская вода) и техногенных солевых растворов во внутримерзлотные гидратосодержащие горизонты также стало рассматриваться как причина дестабилизации поровых гидратов [Chuvilin et al., 2019b] и учитываться при оценке стабильности газогидратных залежей в ряде моделей [Malakhova, Eliseev, 2024]. Несмотря на актуальность и практическую значимость, вопросы взаимодействия ионов солей и солевых растворов с внутримерзлотными льдо- и газогидратными образованиями пока недостаточно хорошо изучены экспериментально. В одной из первых работ по данной тематике [Chuvilin et al., 2019b] на основе оригинальной экспериментальной методики было показано, что миграция и аккумуляция ионов солей в мерзлых гидратосодержащих грунтовых средах вызывает диссоциацию порового гидрата (на примере гидрата метана). Дальнейшие исследования подтвердили, что интенсивность солепереноса и диссоциации гидрата в мерзлых породах зависит от ряда факторов, главные из которых – это давление [Чувиллин и др., 2023; Chuvilin et al., 2022b], пластовая температура, концентрация и состав солевого раствора [Chuvilin et al., 2022c], а также наличие пылеватого и глинистого компонентов в песчаном грунте [Chuvilin et al., 2023]. В итоге были получены диффузионные характеристики процесса солепереноса (плотность миграционного потока и коэффициент диффузии) в мерзлых гидратосодержащих песчаных породах при различных термобарических условиях [Чувиллин и др., 2023]. Было показано, что миграция ионов солей в

мерзлых породах сопровождается изменением температурного поля, что является результатом фазовых переходов в поровом пространстве льдо- и гидратосодержащей породы [Chuvilin et al., 2022d] и косвенно подтверждает предположения о существовании некоторого количества неравновесной (переохлажденной и незамерзшей) поровой воды в мерзлых гидратосодержащих грунтовых средах в процессе солепереноса. В связи с этим для разработки корректных прогнозных моделей поведения мерзлых гидратонасыщенных пород под влиянием природных или техногенных солевых растворов необходимо понимание механизмов и закономерностей изменения фазового состава в рассматриваемых льдо- и гидратосодержащих грунтовых системах, полученных в ходе экспериментальных исследований с применением высокотехнологичного современного оборудования.

В настоящее время наиболее перспективными для оценки фазового состава поровой воды в гидратосодержащих системах являются методы рентгеновской томографии, калориметрии, рамановской спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). При этом наиболее популярными применительно к гидратосодержащим породам являются ЯМР-исследования с использованием лабораторных анализаторов, что связано с широким спектром возможностей метода в зависимости от современных модификаций оборудования. Так, с помощью низкочастотной ЯМР-релаксометрии можно не только оценить пористость и насыщенность порового пространства различными флюидами (вода, гидрат, газ), но и определить структуру поровых гидратов и рассчитать относительную проницаемость гидратосодержащих образцов [Minagawa et al., 2008; Ge et al., 2018; Ji et al., 2022]. На данный момент больших успехов удалось добиться при исследовании особенностей процессов образования и разложения гидратов в поровом пространстве при различных термобарических условиях с помощью низкочастотных ЯМР-анализаторов (релаксометров) путем анализа времен релаксации  $^1\text{H}$ . Однако большая часть этих работ были направлены на исследования морских или подмерзлотных газогидратных скоплений, проводились при низких положительных температурах и плохо применимы для мерзлых коллекторов.

Что касается ЯМР-исследований жидкой фазы в гидратосодержащих системах при отрицательных температурах, то пока их проведено не так много. Однако в этом научном направлении российским специалистам за последние 15 лет удалось добиться существенных успехов. Так, было установлено, что переохлажденная вода, образовавшаяся в результате разложения объемного гидрата Фреона-12 при отрицательной температу-

ре и давлении ниже равновесного, может существовать достаточно длительное время (первые часы и более) и является важным фактором, контролирующим диссоциацию газогидратов в свободном объеме [Власов и др., 2011; Melnikov et al., 2012; Madygulov et al., 2015]. Недавно похожие результаты были получены [Chuvilin et al., 2022a] для мерзлого гидратосодержащего мелкозернистого песка в условиях самоконсервации порового гидрата метана. С помощью специальных ЯМР-исследований было обнаружено, что переохлажденная неравновесная вода, образовавшаяся в результате разложения порового гидрата при снижении давления ниже равновесного, может существовать достаточно продолжительное время (до 4 сут) и, по мнению авторов, играет важную роль в процессе самоконсервации газогидратов в мерзлых породах [Chuvilin et al., 2022a].

В последние несколько лет были созданы новые методические разработки на основе интерпретации измерений методом ЯМР, а именно, результатов теста  $T_2$  по оценке остаточной воды в гидратосодержащих грунтовых системах, находящихся в различных термобарических условиях [Снособ..., 2023]. Полученные результаты подтвердили наличие остаточной воды во всех рассмотренных гидратосодержащих грунтах (гидрат  $\text{CH}_4$ ) различной дисперсности, причем в ряде случаев количество остаточной воды приближалось к значению неклатратной (т. е. равновесной) воды. Кроме того, было подтверждено, что содержание остаточной воды в гидратосодержащих породах понижается при повышении давления газа и снижении температуры и возрастает при увеличении содержания глинистого компонента (особенно монтмориллонового состава). Было показано, что в мерзлых льдо- и гидратосодержащих грунтовых средах содержание остаточной воды будет находиться в интервале значений от соответствующих неклатратной воде (минимальное) до незамерзшей воды (максимальное) [Bukhanov et al., 2022].

Недавние исследования [Шумская и др., 2019; Shumskayte et al., 2021] показали высокую эффективность применения низкочастотной ЯМР-релаксометрии в изучении кинетики разложения клатратных гидратов (тетрагидрофуран) в пористых средах (смесь кварцевого песка и глины) за счет контроля изменения количества остаточной жидкой воды в результате повышения температуры исследуемой системы от низких отрицательных значений ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ) до положительных ( $+15\text{ }^\circ\text{C}$ ).

В связи с этим применение современных приборов ЯМР открывает большие перспективы для проведения фундаментальных исследований по изучению фазового состава сложных гидратосодержащих систем, таких как мерзлые гидратосодержащие породы, в которых помимо порового

гидрата и льда может присутствовать некоторое количество остаточной (равновесной с гидратом или превышающей равновесное значение) жидкой воды, влияющее на условия их стабильности и свойства. Отдельным перспективным направлением является использование метода ЯМР-релаксометрии для количественной оценки фазовых превращений в мерзлых гидратосодержащих породах при их взаимодействии с солевыми растворами, что позволяет получить новые знания о динамике изменения и перераспределении жидкой фазы воды в льдо- и гидратосодержащих грунтах в процессе миграции ионов солей при различных термобарических условиях.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ФАЗОВОГО СОСТАВА В ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Экспериментальные исследования по оценке содержания жидкой фазы воды в мерзлом гидратосодержащем грунте в условиях солепереноса проводились с помощью ЯМР-релаксометра Geospec 2-53 (Oxford Instruments, Великобритания) (рис. 1). Принцип работы ЯМР-релаксометра основан на взаимодействии атомных ядер водорода и внешних магнитных полей. Для этого исследуемый образец помещается в постоянное магнитное поле и подвергается воздействию последовательности радиочастотных импульсов, чередующихся с измерением сигнала. Далее путем математической обработки спада намагниченности и времен поперечной релаксации ( $T_2$ , мс) рассчитывается общий объем жидкой фазы воды ( $\text{см}^3$ ) в исследуемом образце. Кривые  $T_2$ -релаксации измеряются по методу Карра–Парселла–Мейбум–Гилла (КПМГ) [Morriss et al., 1997]. Одной из важных особенностей данной модели ЯМР-релаксометра, работающего на частоте 2.28 МГц с магнитным полем 0.05 Тл, является наличие дополнительного набора градиентных катушек, расположенных

вдоль каждой стороны магнита, что позволяет определить не только общий объем жидкой фазы в исследуемом образце, но и получить одномерный профиль (1D) ее распределения по высоте образца.

Для количественного определения жидкой воды в гидратосодержащих породах под давлением газа авторами был спроектирован и изготовлен специальный кернодержатель (рис. 2). Этот кернодержатель представляет собой барокамеру с внутренним диаметром 2.1 см и рабочим объемом  $\sim 45 \text{ см}^3$ , оборудованную газовым манометром и арматурой для подачи газа. Ее уникальность заключается в том, что она полностью (за исключением некоторых элементов верхней части, которые не помещаются внутрь измерительной ячейки ЯМР-релаксометра) изготовлена из высокопрочного пластика – полиэфирэфиркетона (РЕЕК, марка Zedex-324). Этот материал имеет диапазон рабочей температуры от  $-60$  до  $+250 \text{ }^\circ\text{C}$ , характеризуется низкой теплопроводностью ( $\sim 0.2 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ) и удельной теплоемкостью ( $\sim 1.0 \text{ кДж}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ), высокой прочностью на разрыв (более 40 МПа), сопоставимой с показателями для нержавеющей стали, и малой помехой для ЯМР-сигнала. В целом данная барокамера по конструкции аналогична более ранней версии, использованной в работе [Bukhanov et al., 2022], и отличается от нее большим рабочим объемом, меньшей толщиной стенок и меньшим рабочим давлением (до 6 МПа), при этом рабочие температурные условия остаются прежними (от  $-10$  до  $+25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

В настоящее время кернодержатели и автоклавы высокого давления из высокопрочных пластиков (в первую очередь, РЕЕК) широко применяются в газогидратных исследованиях. Так была разработана оригинальная РЕЕК-ячейка высокого давления [Zhang et al., 2021], которая использовалась в рентгеновской томографии и низкочастотной ЯМР-релаксометрии. Использование этой

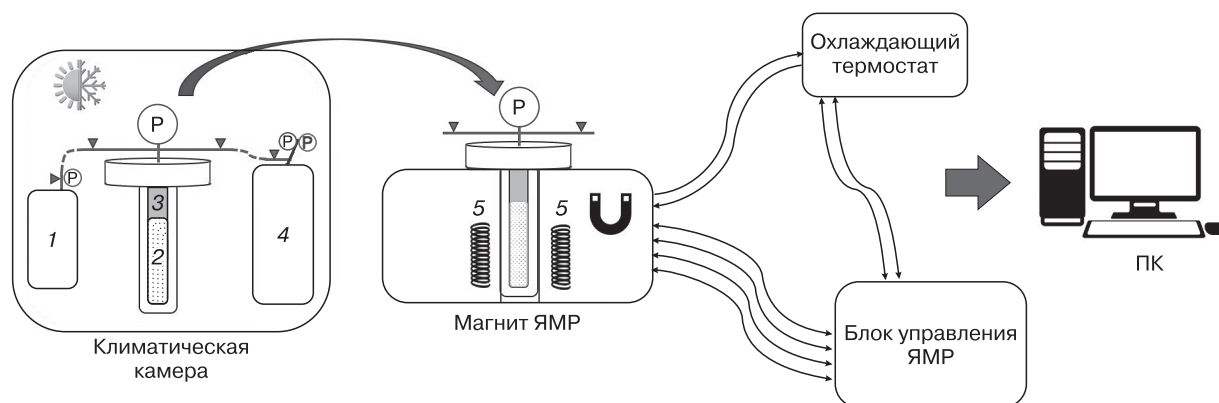
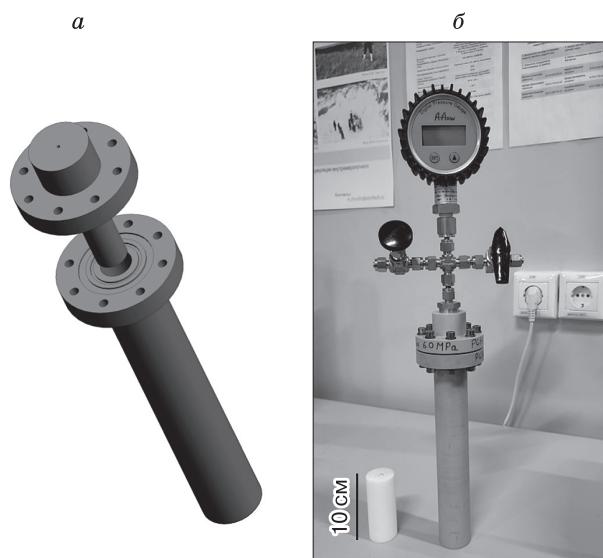


Рис. 1. Общая схема проведения ЯМР-измерений [Bukhanov et al., 2022].

1 – вакуумный насос; 2 – образец; 3 – CH<sub>4</sub>; 4 – баллон с CH<sub>4</sub>; 5 – градиентные катушки.



**Рис. 2. Кернодержатель высокого давления, используемый для ЯМР-исследований.**

*а* – схематичная трехмерная модель; *б* – общий вид.

ячейки позволило получить динамику изменения времен поперечной  $T_2$ -релаксации поровых флюидов в процессе разложения поровых гидратов ксенона в грунтовых образцах. Также была предложена более сложная модификация газогидратного кернодержателя из РЕЕК [Zuniga et al., 2020]. Уникальность разработки заключалась в наличии в середине кернодержателя цилиндрического капилляра из композитного материала с высокой теплопроводностью, по которому циркулировала термостатирующая жидкость. Для снижения теплового взаимодействия от внешних стенок был использован тонкий слой аэрогеля, что существенно повысило теплоизоляционные характеристики стенок. В результате коллегами были получены данные о закономерностях изменения количества остаточной воды и углеводородного газа при образовании и разложении гидратов в модельных пористых средах (созданной из стеклянных шариков). Китайские специалисты [Ji et al., 2022] провели масштабные методические исследования с использованием РЕЕК-кернодержателей собственной конструкции. Их методические резуль-

таты показали незначительное влияние температуры и давления на сигнал (шум) от кернодержателя, что позволяет учитывать эти значения при обработке получаемых данных. Кроме того, авторы подтвердили представления о существовании остаточной воды даже в крупнодисперсных гидратосодержащих породах, а также отметили большие перспективы использования ячеек высокого давления, изготовленных из РЕЕК, для исследования газогидратных систем.

В настоящей работе объектом исследования являлся модельный мелкозернистый песок, в котором преобладает фракция 0.10–0.25 мм (более 80 %) (табл. 1). Этот грунт характеризуется малым содержанием незамерзшей воды при отрицательных температурах (~0.3 % при  $-1.4$  °C) и благоприятными характеристиками для накопления поровых газогидратов (высокая проницаемость, низкая засоленность – не более 0.01 %, малая удельная поверхность  $\sim 0.6$  г/м<sup>2</sup>). Причем для рассмотренной грунтовой системы, содержащей поровые льдогазогидратные включения, уже имеются отдельные данные по миграции ионов солей [Чувилин и др., 2023; Chuvilin et al., 2022b]. В ходе исследования грунт с заданной влажностью (~12 %) помещали в нижнюю часть кернодержателя методом послойного уплотнения, после чего он был вакуумирован. Объем грунтового образца (около 20 см<sup>3</sup>) рассчитывался из геометрических данных (диаметр 2.1 см, высота 5–6 см), а масса определялась взвешиванием на аналитических весах с точностью  $\pm 0.001$  г. В итоге для исследуемого образца, помещенного в ячейку высокого давления, были определены такие параметры, как весовая и объемная влажность, плотность грунта и плотность скелета грунта. Далее ячейка была охлаждена до  $-6$  °C и выдержана в течение 12 ч до полного замерзания исследуемого грунта. Для поддержания необходимых температурных условий барокамера была помещена в климатическую камеру Binder МК-240, позволяющую задавать температуру в диапазоне от  $-40$  до  $+180$  °C и поддерживать ее с точностью  $\pm 0.1$  °C. После этого в барокамеру с образцом подавался охлажденный метан (CH<sub>4</sub> 99.99 %) при давлении  $p < 6$  МПа, и начинался процесс образования порового гидрата из порового льда. В дальнейшем, для ускорения перехода поровой воды в гидрат, использовались

**Таблица 1. Гранулометрический и минеральный состав исследуемого грунта**

Грунт	Гранулометрический состав						Минеральный состав
	Распределение минеральных частиц по размеру (мм), %						
	1.0–0.5	0.5–0.25	0.25–0.1	0.1–0.05	0.05–0.002	<0.002	
Мелкозернистый песок	<0.1	1.5	80.4	17.3	0.8	<0.1	>98 % кварц

Примечание. Указаны минералы с содержанием более 1 %.

Таблица 2. Условия проведенных ЯМР-экспериментов на мерзлых и гидратосодержащих песчаных образцах при их взаимодействии с замороженными солевыми растворами ( $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

№ п/п	Начальные параметры		$p$ , МПа	Условия существования порового гидрата	Контактирующий раствор (NaCl), %
	$W$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>			
1	11	1.74	3.9	Стабильный	1.2
2	11	1.77	0.1	Метастабильный	1.2
3	11	1.75	0.1		1.2
4	12	1.81	0.1		0.4
5	12	1.76	0.1	Не содержит гидрат	0.4
6	12	1.81	0.1		1.2

Примечание.  $W$  – суммарная влажность грунта;  $\rho$  – плотность грунта;  $p$  – давление метана.

температурные циклы нагревания и охлаждения. В результате в гидратное состояние удавалось перевести около 90 % поровой воды, а полученные образцы имели плотность 1.75–1.80 г/см<sup>3</sup> и пористость ~0.4. Более подробно методика приготовления мерзлых гидратосодержащих образцов, оценка гидратосодержания и определение количества остаточной воды по анализу  $T_2$ -релаксации, а также оптимальные режимы сканирования газонасыщенных мерзлых и гидратосодержащих грунтовых сред представлены в статье [Буханов и др., 2024].

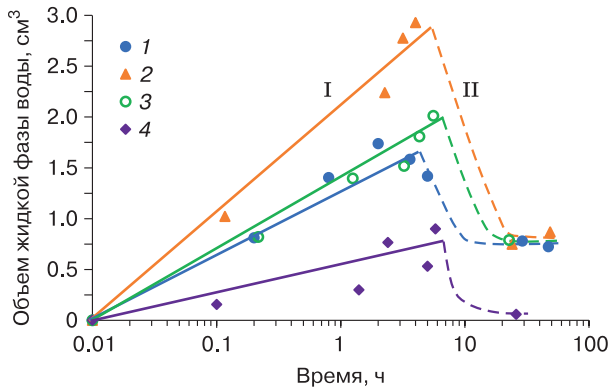
По завершении процесса гидратонакопления кернодержатель с исследуемым образцом замораживали и выдерживали при заданных температурных условиях ( $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) не менее суток. Затем давление газа сбрасывали, кернодержатель открывали и на мерзлый гидратосодержащий образец устанавливали образец соленого льда (цилиндр диаметром 2 см и высотой ~3 см), который в течение 24 ч хранился при аналогичных с ячейкой температурных условиях. После этого ячейку с образцом оперативно закрывали. В зависимости от условий эксперимента ячейку с образцом помещали в магнит при атмосферном давлении (в условиях медленной диссоциации поровых гидратов метана и проявления эффекта самоконсервации), либо под давлением метана выше равновесного (около 4–5 МПа), т. е. в условиях термодинамической стабильности поровых гидратов метана. ЯМР-измерения приготовленных образцов были направлены на оценку объема жидкой фазы (в см<sup>3</sup>), который менялся в ходе взаимодействия соленого льда и мерзлого гидратосодержащего грунта. Также были получены данные о распределении жидкой фазы по высоте льдо- и гидратосодержащего образца (с шагом 0.25 см) на разные моменты времени по результатам двумерного ЯМР-профилеирования. На основе этих данных были получены одномерные профили распределения влажности за счет жидкого компонента (в весовых процентах по аналогии с количеством незамерзшей воды) по высоте исследуемых образцов в процессе диффузии солевых ионов на различные моменты времени. Однако в данном случае рассмотренный жид-

кий компонент находился в неравновесном состоянии по отношению к поровому льду и гидрату, в отличие от незамерзшей воды в мерзлых грунтах. В результате предложенный подход позволил построить для каждого образца изолинии одинаковой влажности за счет жидкого компонента грунта и тем самым выделить некоторую границу (фронт) повышенного содержания жидкой фазы воды ( $W_{\text{liquid}}$ , вес.%), а также оценить ее динамику во времени. В рамках исследований использовались замороженные растворы NaCl с концентрацией до 1.2 % (табл. 2).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали, что в результате солепереноса количество жидкой фазы воды  $f(x)$  в мерзлых гидратосодержащих песчаных образцах закономерно увеличивается во времени и хорошо описывается логарифмической функцией вида  $f(x) = A \ln(x) + B$  ( $B \approx 0$ ), так как грунт характеризуется крайне низким начальным содержанием жидкой фазы, что связано с особенностью диффузии ионов соли в поровом пространстве льдо- и гидратосодержащего грунта и диссоциацией поровых гидратов в результате засоления (рис. 3).

Полученные результаты подтверждают, что увеличение количества жидкой фазы воды (перехожденной) в исследуемых образцах происходит быстрее при их контакте с солевым раствором большей концентрации, что связано с большей движущей силой (градиентом концентрации) миграционного потока ионов солей. Из полученных данных следует, что увеличение жидкого компонента в мерзлых гидратосодержащих грунтах, вызванное диффузией ионов солей, происходит более интенсивно в условиях метастабильности порового гидрата и при проявлении эффекта самоконсервации (т. е. при давлении газа ниже равновесного), чем при стабильных условиях существования гидрата метана. Отмеченная закономерность объясняется в первую очередь особенно-



**Рис. 3. Изменение количества жидкой фазы воды при взаимодействии мерзлого гидратосодержащего песка (при  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) с замороженными растворами NaCl различных концентраций:**

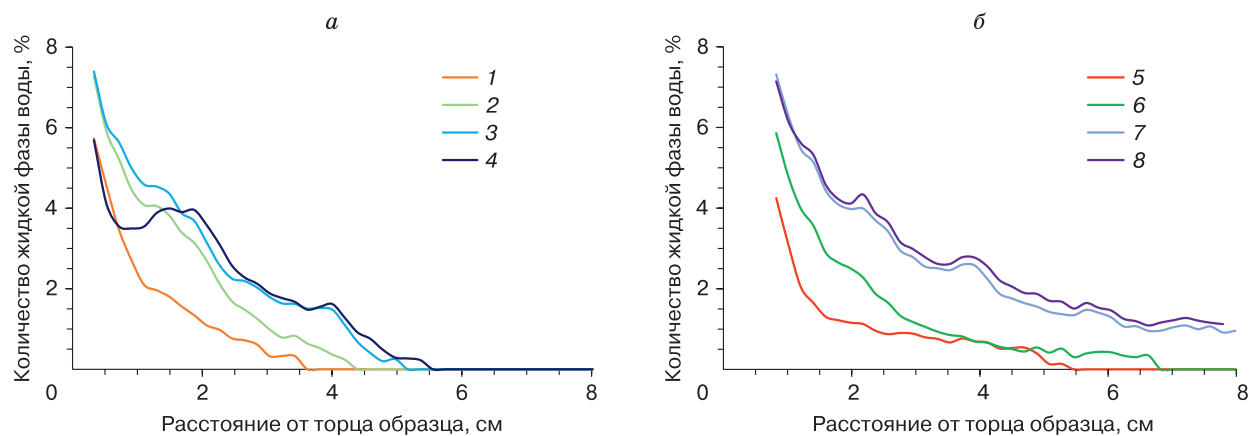
1, 2 – 1.2%; 3 – 1.2% (мерзлый грунт без гидрата); 4 – 0.4%; 1 –  $p = 3.9\text{ МПа}$ , 2–4 –  $p = 0.1\text{ МПа}$ ; I – образование переслаивания, II – вымерзание порового раствора.

стями существования переохлажденной воды в мерзлых гидратосодержащих породах в условиях диссоциации поровых гидратов и проявления эффекта самоконсервации [Chuvilin et al., 2022a]. Также было отмечено, что для льдо- и гидратосодержащего образца, находящегося при давлении газа выше равновесного, и мерзлого контрольного образца, не содержащего поровые гидраты, наблюдаются близкие значения скорости увеличения жидкой фазы воды (у мерзлого грунта скорость на 5 % больше, чем у гидратного) при их контакте с замороженным солевым раствором. Это может быть связано, с одной стороны, с близкими скоростями диффузии ионов солей в этих образцах, что подтверждается нашими более ранними экспериментальными данными по солепереносу [Chuvilin

et al., 2022a], а с другой – сходными начальными значениями жидкой фазы в обоих грунтовых системах, что также подтверждается предыдущими исследованиями [Bukhanov et al., 2022].

Помимо диссоциации порового гидрата и увеличения количества жидкой переохлажденной воды следует рассмотреть и обратный процесс, связанный с вымерзанием порового раствора в результате его рассоления (т. е. понижения концентрации ионов соли в поровом растворе за счет разложения порового гидрата, а также перераспределения ионов солей) (см. рис. 3). Этим можно объяснить изменение тенденции на снижение количества неравновесной жидкой фазы воды в мерзлых гидратосодержащих образцах и ее переход к равновесному содержанию (при заданных термобарических условиях) через определенный интервал времени после начала эксперимента по солепереносу. Дополнительно необходимо учитывать, что в процессе диффузии ионов соли из ледяной пластинки в грунтовый образец концентрация соли в контактирующем растворе закономерно снижается, что также может приводить к уменьшению миграционного потока соли и к его полной остановке. Это будет способствовать вымерзанию порового раствора и снижению объема неравновесной жидкой фазы воды в мерзлом образце вплоть до достижения нового термодинамического равновесия между поровым раствором, ледяным компонентом и остаточным гидратом.

Анализ распределения количества жидкой воды вдоль мерзлого гидратосодержащего образца, вызванного диффузией ионов солей, четко указывает на закономерное продвижение фронта повышенного содержания жидкой фазы в направлении миграционного потока от солевого контакта к противоположному торцу грунтового образца (рис. 4). При этом скорость движения фронта повышенного содержания жидкой воды (изолиний с



**Рис. 4. Распределение количества жидкой воды вдоль мерзлого гидратосодержащего образца, контактирующего с замороженным 1.2%-м раствором NaCl при температуре  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

Давление ( $p$ , МПа): а – 3.9, б – 0.1. Время от начала эксперимента, ч: 1 – 0.2, 2 – 0.8, 3 – 2.0, 4 – 3.6, 5 – 0.1, 6 – 0.8, 7 – 3.2, 8 – 4.0.

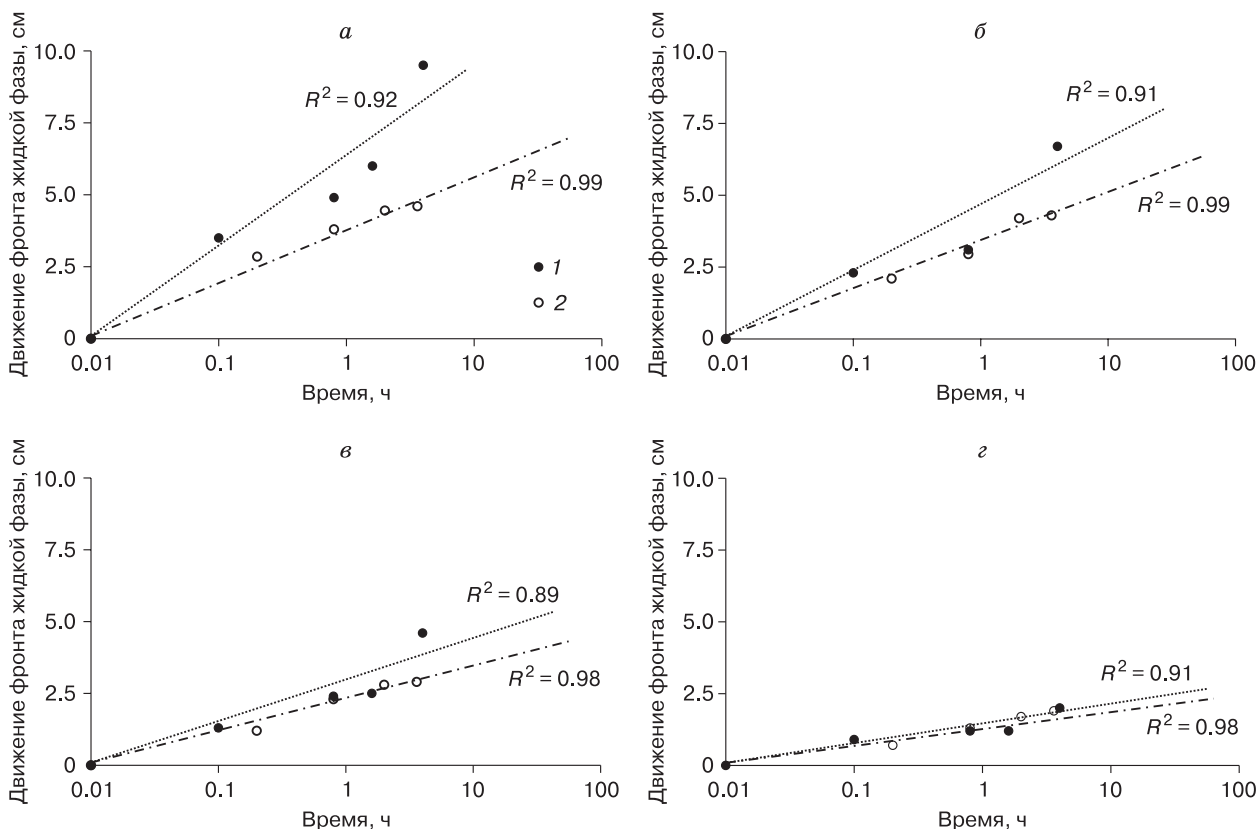


Рис. 5. Динамика движения фронта жидкой фазы воды в мерзлом гидратосодержащем образце песка (при  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) при солеспереносе (1.2%-й раствор NaCl) в условиях стабильности (1) и метастабильности (2) поровых гидратов.

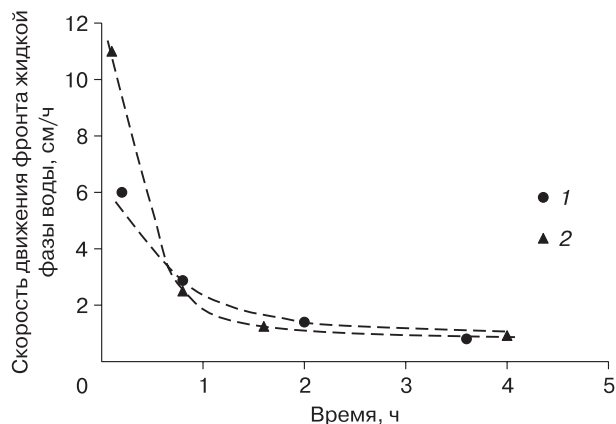
Объем жидкой фазы воды ( $W_{\text{liquid}}$ , %): а – 0.5, б – 1.0, в – 2.0, г – 4.0. 1 –  $p = 3.9$  МПа, 2 –  $p = 0.1$  МПа.

одинаковой влажностью) будет в первую очередь определяться начальным равновесным содержанием жидкой фазы воды (т. е. количеством незамерзшей воды), которая влияет на интенсивность миграции ионов соли и условия существования порового гидрата. Таким образом, полученные данные подтверждают, что динамика продвижения фронта жидкой фазы воды в мерзлых гидратосодержащих песчаных грунтах хорошо аппроксимируется логарифмической функцией вида  $f(x) = A \ln(x)$  ( $R^2 > 0.9$ ) (рис. 5). При этом экспериментально показано, что движение фронта жидкой воды в мерзлых грунтах при давлении ниже равновесного происходит примерно на 30–40 % быстрее, чем в аналогичных грунтовых средах, содержащих стабильные гидраты при давлении газа выше равновесного.

Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [Chuvilin et al., 2022b] и связаны с длительным существованием дополнительного количества переохлажденной воды, возникающей в результате самоконсервации поровых гидратов метана. Эта переохлажденная вода благоприятно влияет на проникновение со-

левых ионов в глубь мерзлого грунта, тем самым снижая продолжительность существования метастабильных гидратов (при 0.1 МПа). Выявленные в экспериментах идентичные темпы движения фронтов жидкой фазы с высоким содержанием (~4 % и более) переохлажденной воды (см. рис. 5, г) в обеих рассматриваемых грунтовых системах (при 0.1 и 3.9 МПа) будут связаны с близким фазовым составом поровой воды (присутствуют только лед и поровая вода). Гидратный компонент (как в метастабильном, так и в стабильном состоянии) к этому моменту времени будет отсутствовать ввиду высокой минерализации поровой воды.

Дополнительный анализ динамики продвижения фронта жидкой переохлажденной воды вдоль высоты образца ( $W_{\text{liquid}} = 2.0\%$ ) в результате взаимодействия мерзлого гидратосодержащего грунта с 1.2%-м раствором NaCl показывает, что скорость движения фронта жидкой фазы по времени очень неравномерная (рис. 6). Наибольшие скорости наблюдаются в первые часы после контакта грунта и солевого раствора. Так, в случае мерзлого грунта, содержащего метастабильные



**Рис. 6.** Изменение скорости фронта жидкой фазы ( $W_{\text{liquid}} = 2.0 \%$ ) в льдо- и гидратосодержащем грунте в условиях солепереноса (1.2%-й раствор NaCl) при различном состоянии порового гидрата метана:

1 – стабильный гидрат; 2 – метастабильный гидрат.

гидраты, скорость движения фронта жидкой фазы была в 2 раза больше (~11 см/ч), чем в грунте со стабильными гидратами метана (~6 см/ч). При этом стоит отметить, что в дальнейшем скорости движения фронта воды в рассматриваемых образцах закономерно снижались и через 4 ч после начала эксперимента составляли около 1 см/ч. Полученные результаты изменения фазового состава льдо- и гидратосодержащих грунтов в результате солепереноса подтверждают слабую устойчивость метастабильных газогидратов даже к малейшему повышению концентрации ионов солей в поровой воде, в отличие от стабильных газогидратных включений, характеризующихся более высокой критической концентрацией NaCl в поровом растворе [Чувилин и др., 2023].

В целом в результате применения ЯМР-релаксометрии для исследования фазовых превращений в засоляемых гидратосодержащих мерзлых грунтовых системах удалось рассмотреть динамику изменения содержания поровой воды в мерзлом гидратосодержащем образце, вызванного диффузией солевых ионов и разложением порового гидрата в результате снижения давления ниже равновесного.

## ВЫВОДЫ

На основе метода низкочастотной ЯМР-релаксометрии были проведены специальные исследования по оценке фазовых превращений в мерзлом гидратосодержащем песчаном грунте при его физическом контакте с замороженными солевыми растворами. Было отмечено, что в результате солепереноса количество жидкой фазы воды в исследуемых образцах закономерно увеличивается

во времени и хорошо аппроксимируется логарифмической функцией. Показано, что помимо диссоциации порового гидрата и увеличения количества жидкой переохлажденной воды протекает обратный процесс, связанный с вымерзанием порового раствора в результате снижения концентрации ионов соли в поровом растворе за счет активного разложения порового гидрата. Это выразилось в изменении тенденции на снижение количества неравновесной жидкой фазы воды в мерзлых гидратосодержащих образцах через определенный интервал времени после начала эксперимента.

Результаты специальных ЯМР-исследований указывают на закономерное продвижение фронта новообразующейся неравновесной жидкой фазы воды (незамерзшей и переохлажденной воды) в направлении миграционного потока от контакта с солевым раствором к противоположному торцу образца. При этом скорость движения фронта жидкой воды в первую очередь будет определяться начальным содержанием жидкой фазы (содержанием незамерзшей воды) и условиями существования порового гидрата. Таким образом, движение фронта жидкой воды в мерзлых песках при давлении ниже равновесного (в условиях самоконсервации порового гидрата) протекает в среднем примерно на 30–40 % быстрее, чем в аналогичных грунтах, содержащих стабильные гидраты при давлении газа выше равновесного. Дополнительно было показано, что наибольшие различия в скоростях (11 и 6 см/ч) наблюдались в первые часы после контакта гидратосодержащего грунта и солевого раствора. В дальнейшем скорости движения фронтов жидкой воды в обеих рассматриваемых грунтовых системах закономерно снижались и через несколько часов после начала эксперимента составили ~1 см/ч. Выявленные закономерности могут быть связаны как со слабой устойчивостью метастабильных газогидратов, в отличие от стабильных, так и с достаточно быстрым (в первые часы) установлением нового термодинамического равновесия между поровым раствором, остаточным гидратом и льдом в рассмотренных песчаных грунтах.

В итоге полученные данные позволили, с одной стороны, подтвердить ряд базовых закономерностей, которые были представлены ранее при оценке параметров диффузии ионов солей в льдо- и гидратосодержащих породах, а с другой – оценить динамику фазового состава мерзлых гидратосодержащих грунтов в условиях солепереноса. Так, при диссоциации поровых гидратов была показана важная роль образования переохлажденной (неравновесной) воды, которая является благоприятной средой для миграции ионов соли в льдо- и гидратосодержащих песчаных грунтах. Разработанная в ходе исследований методика

ЯМР-анализа мерзлых образцов имеет большой потенциал для изучения льдо- и гидратосодержащих грунтовых систем, а также условий существования поровой воды (равновесное или неравновесное состояние) в процессах массопереноса.

**Благодарности.** Авторы благодарят коллег из ЦКП “ФабЛаб и мастерская” за помощь в разработке и изготовлении экспериментального оборудования.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-17-00112).

### Литература

- Буханов Б.А., Чувилин Е.М., Мухаметдинова А.З. и др.** Применение технологий ЯМР для исследования жидкой фазы воды в мерзлых гидратосодержащих породах при различных термобарических условиях // Рос. хим. журн., 2024, № 4, с. 81–87.
- Власов В.А., Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш., Решетников А.М.** Образование переохлажденной воды при диссоциации газовых гидратов по данным метода ядерного магнитного резонанса // Криосфера Земли, 2011, т. XV, № 4, с. 83–85.
- Гинсбург Г.Д., Новожилов А.А.** О гидратах в недрах Мессояхского месторождения // Газовая пром-сть, 1997, № 2, с. 19–21.
- Ершов Э.Д., Лебедеко Ю.П., Чувилин Е.М. и др.** Особенности существования газовых гидратов в криолитозоне // Докл. АН СССР, 1991, т. 321, № 4, с. 788–791.
- Истомин В.А.** Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. М., Недра, 1992, 235 с.
- Макогон Ю.Ф.** Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М., Недра, 1985, 232 с.
- Способ** определения количества равновесной воды в гидратосодержащих горных породах: патент RU 2791953 С1. Российская Федерация: МПК G01N 25/58 (2006.01), G01N 24/08 (2006.01) / Буханов Б.А., Мухаметдинова А.З., Афонин М.М., Чувилин Е.М., Истомин В.А.; патентообладатель Сколтех. – № 2022110266; заявл. 15.04.2022; опубл. 14.03.2023, Бюл. № 8.
- Черский Н.В.** Исследования и рекомендации по совершению разработок полезных ископаемых северных и восточных районов СССР. Часть 1. Перспективы поисков газогидратных залежей / Н.В. Черский, В.К. Куренчанин, В.Н. Скуба, В.П. Царев. Якутск, Кн. изд-во, 1973, 116 с.
- Чувилин Е.М., Екимова В.В., Давлетшина Д.А. и др.** Солеперенос в мерзлых породах, содержащих гидрат метана, при их взаимодействии с солевыми растворами // Криосфера Земли, 2023, т. XXVII, № 6, с. 40–50.
- Шнюков Е.Ф., Кобелев В.П.** Перспективы освоения ресурсов газогидратных месторождений // Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 2010, № 1, с. 103–107.
- Шумскаяйте М.Й., Манаков А.Ю., Глинских В.Н. и др.** Определение этапов диссоциации газовых гидратов на основе анализа данных метода ЯМР-релаксометрии // Геофиз. технологии, 2019, № 3, с. 4–12.
- Якушев В.С.** Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. М., ВНИИГАЗ, 2009, 190 с.
- Якушев В.С.** Газовые гидраты в Арктике и Мировом океане: особенности залегания и перспективы освоения / В.С. Якушев, Н.А. Гафаров, С.М. Карнаухов и др. М., Недра, 2014, 251 с.
- Boswell R., Collett T.S., Yamamoto K. et al.** Scientific results of the Hydrate-01 Stratigraphic Test Well Program, Western Prudhoe Bay Unit, Alaska North Slope // Energy & Fuels, 2022, vol. 36, No. 10, p. 5167–5184.
- Bukhanov B., Chuvilin E., Mukhametdinova A. et al.** Estimation of residual pore water content in hydrate-bearing sediments at temperatures below and above 0 °C by NMR // Energy & Fuels, 2022, vol. 36, No. 24, p. 14789–14801.
- Chuvilin E., Davletshina D., Bukhanov B. et al.** Formation of metastability of pore gas hydrates in frozen sediments: experimental evidence // Geosciences, 2022a, vol. 12, No. 11, p. 419.
- Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al.** Pressure influence on salt migration in frozen hydrate-saturated sediments: experimental modeling // Energy & Fuels, 2022b, iss. 36, vol. 18, p. 10519–10528.
- Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al.** Migration of salt ions in frozen hydrate-saturated sediments: temperature and chemistry constraints // Geosciences, 2022c, vol. 12, No. 7, p. 276.
- Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al.** Temperature variation during salt migration in frozen hydrate-bearing sediments: experimental modeling // Geosciences, 2022d, vol. 12, No. 7, p. 261.
- Chuvilin E., Davletshina D., Ekimova V. et al.** Role of warming in destabilization of intrapermafrost gas hydrates in the Arctic Shelf: experimental modeling // Geosciences, 2019a, vol. 9, No. 10, p. 407.
- Chuvilin E., Ekimova V., Bukhanov B. et al.** Role of salt migration in destabilization of intrapermafrost hydrates in the arctic shelf: Experimental modeling // Geosciences, 2019b, vol. 9, No. 4, p. 188.
- Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al.** Migration of salt ions in frozen hydrate-saturated sand: effect of silt and clay particles // Energy & Fuels, 2023, iss. 7, vol. 37, p. 5331–5340.
- Chuvilin E.M., Yakushev V.S., Perlova E.V.** Gas and possible gas hydrates in the permafrost of Bovankovo gas field, Yamal Peninsula, West Siberia // Polarforschung, 2000, No. 68, p. 215–219.
- Collett T.S., Lee M.W., Agena W.F. et al.** Permafrost associated natural gas hydrate occurrences on the Alaskan North Slope // Mar. Pet. Geol., 2011, No. 28, p. 279–294.
- Dallimore S.R., Collett T.S.** Intrapermafrost gas hydrates from a deep core hole in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada // Geology, 1995, No. 23, p. 527–530.
- 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, Canada. Ottawa, Canada, Geol. Surv. Canada, 1999, 403 p.
- Ge X., Liu J., Fan Y. et al.** Laboratory investigation into the formation and dissociation process of gas hydrate by low field NMR technique // JGR Solid Earth, 2018, vol. 123, No. 5, p. 3339–3346.
- Ji Y.K., Liu Ch.L., Zhang Z. et al.** Experimental study on characteristics of pore water conversion during methane hydrates formation in unsaturated sand // China Geol., 2022, No. 5, p. 276–284.
- Li B., Sun Y., Guo W. et al.** The mechanism and verification analysis of permafrost-associated gas hydrate formation in the Qilian Mountain, Northwest China // Mar. Petroleum Geol., 2017, No. 86, p. 787–797.
- Madygulov M.Sh., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. et al.** Study of gas hydrate metastability and its decay for hydrate

samples containing unreacted supercooled liquid water below the ice melting point using pulse NMR // *Chem. Eng. Sci.*, 2015, No. 137, p. 287–292.

**Malakhova V.V., Eliseev A.V.** Subsea permafrost and associated methane hydrate stability zone: how long can they survive in the future? // *Theor. Appl. Climatol.*, 2024, No. 155, p. 3329–3346.

**Max M.D.** Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments. Boston, USA, Kluwer Acad. Publ., 2000, 414 p.

**Melnikov V.P., Nesterov A.N., Podenko L.S. et al.** NMR evidence of supercooled water formation during gas hydrate dissociation below the melting point of ice // *Chem. Eng. Sci.*, 2012, No. 71, p. 573–577.

**Minagawa H., Nishikawa Y., Ikeda I. et al.** Characterization of sand sediment by pore size distribution and permeability using proton nuclear magnetic resonance measurement // *J. Geophys. Res.*, 2008, No. 113, B07210.

**Morriss C., Rossini D., Straley C. et al.** Core analysis by low-field NMR // *Geology*, 1997, No. 38, p. 84–94.

**Ruppel C.** Permafrost-associated gas hydrate: is it really approximately 1 % of the global system? // *J. Chem. Eng. Data*, 2015, vol. 60, No. 2, p. 429–436.

**Shakhova N., Semiletov I., Chuvilin E.** Understanding the permafrost-hydrate system and associated methane releases in the East Siberian Arctic shelf // *Geosciences*, 2019, vol. 9, No. 6, p. 251.

**Shumskayte M.Yu., Manakov A.Yu., Sagidullin A.K. et al.** Melting of tetrahydrofuran hydrate in pores: An investigation by low-field NMR relaxation // *Mar. Petroleum Geol.*, 2021, vol. 129, No. 105096.

**Wei N., Pei J., Li H. et al.** Classification of natural gas hydrate resources: Review, application and prospect // *Gas Sci. Eng.*, 2024, vol. 124, No. 205269.

**Yakushev V.** Environmental and technological problems for natural gas production in permafrost regions // *Energies*, 2023, vol. 16, No. 4522.

**Yakushev V.S., Chuvilin E.M.** Natural gas and gas hydrate accumulations within permafrost in Russia // *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2000, vol. 31, No. 3, p. 189–197.

**Yamamoto K., Boswell R., Collett T. et al.** Review of past gas production attempts from subsurface gas hydrate deposits and necessity of long-term production testing // *Energy & Fuels*, 2022, vol. 36, No. 10, p. 5047–5062.

**Zhang Z., Liu L.L., Li C.F. et al.** A testing assembly for combination measurements on gas hydrate bearing sediments using X-ray computed tomography and low-field nuclear magnetic resonance // *Rev. Sci. Instrum.*, 2021, vol. 92, No. 8, 85108.

**Zuniga A.R., Li M., Aman Z.M. et al.** NMR-compatible sample cell for gas hydrate studies in porous media // *Energy & Fuels*, 2020, vol. 34, No. 10, p. 12388–12398.

## References

Bukhanov B.A., Chuvilin E.M., Mukhametdinova A.Z. et al. Application of NMR in study of the liquid water phase in frozen hydrate-containing sediments under various thermobaric conditions. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2024, No. 4, p. 81–87.

Vlasov V.A., Zavodonsky A.G., Madygulov M.Sh., Reshetnikov A.M. Formation of supercooled water on dissociation of gas hydrates from nuclear magnetic resonance data. *Earth's Cryosphere*, 2011, vol. XV, No. 4, p. 72–74.

Ginsburg G.D., Novozhilov A.A. About hydrates in the depths of the Messoyakha field. *Gazovaya promyshlennost [Gas Industry]*, 1997, No. 2, p. 19–21.

Ershov E.D., Lebedenko Yu.P., Chuvilin E.M. et al. Features of the existence of gas hydrates in the cryolithozone. *Doklady AN SSSR [Reports of the USSR Academy of Sciences]*, 1991, vol. 321, No. 4, p. 788–791.

Istomin V.A., Yakushev V.S. *Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh [Gas hydrates in natural conditions]*. Moscow, Nedra, 1992, 235 p. (in Russian).

Makagon Yu.F. *Gazovye gidraty, preduprezhdenie ikh obrazovaniya i ispolzovanie [Gas hydrates, prevention of their formation and use]*. Moscow, Nedra, 1985, 232 p. (in Russian).

Sposob opredeleniya kolichestva ravnovesniy vodi v gidratso-oderzhashih gornih porodah [Method for determining the amount of equilibrium water in hydrate-containing rocks]: Patent RU 2791953 C1 / Bukhanov B.A., Mukhametdinova A.Z., Afonin M.M., Chuvilin E.M., Istomin V.A. Russian Federation: MPK G01N 25/58 (2006.01), G01N 24/08 (2006.01). Patent holder: Skoltech. – No. 2022110266. Claimed 15.04.2022. Published 14.03.2023, Bull. No. 8 (in Russian).

Chersky N.V., Kurenchanin V.K., Skuba V.N. et al. Research and recommendations for the development of mineral resources in the northern and eastern regions of the USSR. Part 1. In: *Prospects for gas hydrate deposits searching*. Yakutsk, Kn. izdvo, 1973, 116 p. (in Russian).

Chuvilin E.M., Ekimova V.V., Davletshina D.A. et al. Salt transfer in frozen methane hydrate-containing sediments during their interaction with salt solutions. *Earth's Cryosphere*, 2024, vol. XXVII, No. 6, p. 40–50.

Shnyukov E.F., Kobelev V.P. Prospects for the development of gas hydrate deposit. *Geologiya i poleznye islopaemye Mirovogo okeana [Geology and minerals of the World Ocean]*, 2010, No. 1, p. 103–107.

Shumskaitė M.Y., Manakov A.Yu., Glinskikh V.N. et al. Determination of stages of gas hydrate dissociation based on analysis of NMR relaxometry data. *Geofizicheskie tekhnologii [Geophysical technologies]*, 2019, No. 3, p. 4–12.

Yakushev V.S. *Prirodnyi gaz i gazovye gidraty v kriolitozone [Natural gas and gas hydrates in the cryolithozone]*. Moscow, VNIIGaz, 2009, 109 p. (in Russian).

Yakushev V.S., Gafarov N.A., Karnaukhov S.M. et al. *Gazovye gidraty v Arktike i Mirovom okeane [Gas hydrates in the Arctic and the World Ocean: occurrence features and development prospects]*. Moscow, Nedra, 2014, 251 p. (in Russian).

Boswell R., Collett T.S., Yamamoto K. et al. Scientific results of the Hydrate-01 Stratigraphic Test Well Program, Western Prudhoe Bay Unit, Alaska North Slope. *Energy & Fuels*, 2022, vol. 36, No. 10, p. 5167–5184. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c00327.

Bukhanov B., Chuvilin E., Mukhametdinova A. et al. Estimation of residual pore water content in hydrate-bearing sediments at temperatures below and above 0 °C by NMR. *Energy & Fuels*, 2022, vol. 36, No. 24, p. 14789–14801. – <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03089>

Chuvilin E., Davletshina D., Bukhanov B. et al. Formation of metastability of pore gas hydrates in frozen sediments: experimental evidence. *Geosciences*, 2022a, vol. 12, No. 11, p. 419. – <https://doi.org/10.3390/geosciences12110419>

Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al. Pressure influence on salt migration in frozen hydrate-saturated sediments: experimental modeling. *Energy & Fuels*, 2022b, iss. 36, vol. 18, p. 10519–10528.

Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al. Migration of salt ions in frozen hydrate-saturated sediments: temperature and chemistry constraints. *Geosciences*, 2022c, vol. 12, No. 7, p. 276. – <https://doi.org/10.3390/geosciences12070276>

- Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al. Temperature variation during salt migration in frozen hydrate-bearing sediments: experimental modeling. *Geosciences*, 2022d, vol. 12, No. 7, p. 261. – <https://doi.org/10.3390/geosciences12070261>
- Chuvilin E., Davletshina D., Ekimova V. et al. Role of warming in destabilization of intrapermafrost gas hydrates in the Arctic Shelf: experimental modeling. *Geosciences* 2019a, vol. 9, No. 10, p. 407. – <https://doi.org/10.3390/geosciences9100407>
- Chuvilin E., Ekimova V., Bukhanov B. et al. Role of salt migration in destabilization of intra permafrost hydrates in the arctic shelf: Experimental modeling. *Geosciences*, 2019b, vol. 9, No. 4, p. 188. – <https://doi.org/10.3390/geosciences9040188>
- Chuvilin E., Ekimova V., Davletshina D. et al. Migration of salt ions in frozen hydrate-saturated sand: effect of silt and clay particles. *Energy & Fuels*, 2023, iss. 7, vol. 37, p. 5331–5340. – <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00274>
- Chuvilin E.M., Yakushev V.S., Perlova E.V. Gas and possible gas hydrates in the permafrost of Bovanenkovo gas field, Yamal Peninsula, West Siberia. *Polarforschung*, 2000, No. 68, p. 215–219.
- Collett T.S., Lee M.W., Agena W.F. et al. Permafrost associated natural gas hydrate occurrences on the Alaskan North Slope. *Mar. Pet. Geol.*, 2011, No. 28, p. 279–294.
- Dallimore S.R., Collett T.S. Intrapermafrost gas hydrates from a deep core hole in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. *Geology*, 1995, No. 23, p. 527–530.
- 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, Canada. *Ottawa, Geol. Surv. Canada*, 1999, 403 p.
- Ge X., Liu J., Fan Y. et al. Laboratory investigation into the formation and dissociation process of gas hydrate by low field NMR technique. *JGR Solid Earth*, 2018, vol. 123, No. 5, p. 3339–3346. – <https://doi.org/10.1029/2017JB014705>
- Ji Y.K., Liu Ch.L., Zhang Z. et al. Experimental study on characteristics of pore water conversion during methane hydrates formation in unsaturated sand. *China Geol.*, 2022, No. 5, p. 276–284. DOI: 10.31035/cg2022013.
- Li B., Sun Y., Guo W. et al. The mechanism and verification analysis of permafrost-associated gas hydrate formation in the Qilian Mountain, Northwest China. *Mar. Petroleum Geol.*, 2017, No. 86, p. 787–797. – <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.05.036>
- Madygulov M.Sh., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. et al. Study of gas hydrate metastability and its decay for hydrate samples containing unreacted supercooled liquid water below the ice melting point using pulse NMR. *Chem. Eng. Sci.*, 2015, No. 137, p. 287–292. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.039>
- Malakhova V.V., Eliseev A.V. Subsea permafrost and associated methane hydrate stability zone: how long can they survive in the future? *Theor. Appl. Climatol.*, 2024, No. 155, p. 3329–3346. – <https://doi.org/10.1007/s00704-023-04804-7>
- Max M.D. Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments. Boston, Kluwer Acad. Publ., 2000, 414 p.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Podenko L.S. et al. NMR evidence of supercooled water formation during gas hydrate dissociation below the melting point of ice. *Chem. Eng. Sci.*, 2012, No. 71, p. 573–577. – <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.11.039>
- Minagawa H., Nishikawa Y., Ikeda I. et al. Characterization of sand sediment by pore size distribution and permeability using proton nuclear magnetic resonance measurement. *J. Geophys. Res.*, 2008, No. 113, B07210. DOI:10.1029/2007JB005403.
- Morriss C., Rossini D., Straley C. et al. Core analysis by low-field NMR. *Geology*, 1997, No. 38, p. 84–94.
- Ruppel C. Permafrost-associated gas hydrate: Is it really approximately 1 % of the global system? *J. Chem. Eng. Data*, 2015, vol. 60, No. 2, p. 429–436. – <https://doi.org/10.1021/je500770m>
- Shakhova N., Semiletov I., Chuvilin E. Understanding the permafrost-hydrate system and associated methane releases in the East Siberian Arctic shelf. *Geosciences*, 2019, vol. 9, No. 6, p. 251. – <https://doi.org/10.3390/geosciences9060251>
- Shumskayte M.Yu., Manakov A.Yu., Sagidullin A.K. et al. Melting of tetrahydrofuran hydrate in pores: An investigation by low-field NMR relaxation. *Mar. Petroleum Geol.*, 2021, vol. 129, No. 105096. – <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105096>
- Wei N., Pei J., Li H. et al. Classification of natural gas hydrate resources: Review, application and prospect. *Gas Sci. Eng.*, 2024, vol. 124, No. 205269. – <https://doi.org/10.1016/j.jgsce.2024.205269>
- Yakushev V. Environmental and technological problems for natural gas production in permafrost regions. *Energies*, 2023, vol. 16, No. 4522. – <https://doi.org/10.3390/en16114522>
- Yakushev V.S., Chuvilin E.M. Natural gas and gas hydrate accumulations within permafrost in Russia. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2000, vol. 31, No. 3, p. 189–197.
- Yamamoto K., Boswell R., Collett T. et al. Review of past gas production attempts from subsurface gas hydrate deposits and necessity of long-term production testing. *Energy & Fuels*, 2022, vol. 36, No. 10, p. 5047–5062.
- Zhang Z., Liu L.L., Li C.F. et al. A testing assembly for combination measurements on gas hydrate bearing sediments using X-ray computed tomography and low-field nuclear magnetic resonance. *Rev. Sci. Instrum.*, 2021, vol. 92, No. 8, 85108. DOI: 10.1063/5.0040858.
- Zuniga A.R., Li M., Aman Z.M. et al. NMR-compatible sample cell for gas hydrate studies in porous media. *Energy & Fuels*, 2020, vol. 34, No. 10, p. 12388–12398. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c02383.

*Поступила в редакцию 16 июня 2024 г.,  
после доработки – 21 октября 2024 г.,  
принята к публикации 16 января 2025 г.*