

На правах рукописи



БУХАНОВ БОРИС АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАЗО- И
ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ
УСЛОВИЯХ**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ: 25.00.08 – инженерная геология, мерзлотоведение и
грунтоведение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре геокриологии геологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: кандидат геолого-минералогических наук, доцент

Чувилин Евгений Михайлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор

Попов Юрий Анатольевич, научный советник

Московского научно-исследовательского центра Шлюмберже

доктор геолого-минералогических наук,

Якушев Владимир Станиславович, профессор кафедры

разработки и эксплуатации газовых и газоконденсатных

месторождений РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Ведущая организация: ООО Газпром ВНИИГАЗ

Защита состоится 4 июня 2013 года в 16 часов 30 минут на заседании совета Д 501.001.30 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, ГЗ МГУ, корпус «А», геологический факультет, аудитория 415.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале отдела диссертаций Фундаментальной библиотеки (Ломоносовский проспект, д. 27)

Отзывы на реферат в двух экземплярах, заверенные печатями организации, просим направлять по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ им.

М.В. Ломоносова, геологический факультет, ученому секретарю диссертационного совета Д 501.001.30, профессору В.Н. Соколову.

Автореферат разослан 26 апреля 2013 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета д.г.-м.н., профессор



Соколов В.Н.

Основные положения

Актуальность исследований. Одной из возможных форм нахождения газовой составляющей в мерзлых породах являются газовые гидраты, которые представляют собой льдоподобные соединения воды и газа. К настоящему времени в природе выявлено достаточно много газогидратных скоплений, в том числе и в областях распространения многолетнемерзлых пород. Наличие газовых гидратов в мерзлых толщах оказывает существенное влияние на их свойства, строение, а также поведение и условия существования. Кроме того, крупные скопления газовых гидратов в толще мерзлых пород и в подмерзлотных горизонтах могут рассматриваться как нетрадиционные источники энергии.

Несмотря на большой практический интерес к проблеме газовых гидратов в криолитозоне, их выделение и картирование в мерзлых толщах затруднительно традиционными геофизическими методами. В основном это связано со схожестью большинства физических характеристик для гидратных и ледяных образований в горных породах. Поэтому в настоящее время наличие природных газовых гидратов в многолетнемерзлом разрезе устанавливают в основном в лабораторных условиях по комплексу специальных методов исследования кернов (рентгеноструктурный, спектральный анализы), либо по ряду косвенных признаков (интенсивное газовыделение при высокой льдонасыщенности, шипение и растрескивание при нагревании, тепловые аномалии и др.).

Исходя из этого, проведение экспериментальных исследований, направленных на изучение параметров и характеристик, имеющих резкие отличия для льда и гидрата, в частности теплопроводности, являются актуальными.

Цель работы заключается в экспериментальном изучении закономерностей изменения теплопроводности газо- и гидратосодержащих пород при различных фазовых переходах поровой влаги.

Основные задачи исследования:

1. Разработать методику изучения теплопроводности газо- и гидратонасыщенных пород при различных термобарических условиях;
2. Выявить закономерности изменения теплопроводности газонасыщенных дисперсных пород при различных условиях гидратонакопления;

3. Оценить влияние процессов промерзания и протаивания на теплопроводность гидратонасыщенных пород при давлениях выше равновесного;

4. Установить закономерности изменения теплопроводности мерзлых гидратосодержащих пород в неравновесном состоянии;

5. Выявить особенности изменения теплопроводности газосодержащих охлажденных и мерзлых пород в субаквальных условиях.

Фактический материал и личный вклад автора.

В основу диссертационной работы положены результаты экспериментальных исследований, проведённых автором в составе экспериментальной группы на кафедре геокриологии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова с 2006 по 2012 гг., а также фактические материалы, полученные в ходе двух международных научных экспедиций по изучению метанового потенциала морей Восточной Арктики, организованных ТОИ ДВО РАН в 2011-2012 гг.

При непосредственном участии автора в лаборатории кафедры геокриологии было проведено, обработано и проанализировано более 40 длительных экспериментов (продолжительность отдельных опытов достигала 3 и более месяцев). Было выполнено более 500 определений газо- и гидратосодержания и более 1000 измерений теплопроводности в дисперсных породах.

Методика исследования.

Основным методом исследования в работе являлось физическое моделирование гидратосодержащих грунтов и определение их теплопроводности методами цилиндрического зонда постоянной мощности и стационарного теплового режима. Для оценки параметров гидратосодержания образцов в барокамере использовался PVT метод. Гидратосодержание мерзлых грунтов в условиях самоконсервации при атмосферном давлении определялось методом измерения удельного газосодержания при оттаивании грунта в насыщенном растворе NaCl.

Основные физические свойства пород (влажность, плотность, пористость и др.) определялись по стандартным методикам, принятым в грунтоведении.

Научная новизна исследования:

1. Разработана комплексная методика изучения теплопроводности газо- и гидратосодержащих пород при гидратонасыщении, замораживании и оттаивании,

включая мерзлые гидратосодержащие породы в условиях проявления эффекта самоконсервации газовых гидратов.

2. Выявлены закономерности изменения теплопроводности пород при гидратонакоплении в области отрицательных и положительных температур, в процессе замерзания и оттаивания, а также в условиях проявления эффекта самоконсервации.

3. Предложены модели структурно-текстурных преобразований газонасыщенных пород для объяснения закономерностей изменения теплопроводности при различных условиях гидратонакопления.

4. Получены данные по теплопроводности охлажденной толщи донных отложений арктического шельфа в пределах моря Лаптевых.

Практическая значимость исследования:

Полученные данные могут быть использованы для моделирования процессов гидратообразования в криолитозоне, а также для количественной оценке процессов диссоциации газогидратных скоплений в толщах мерзлых пород при техногенном воздействии. Помимо этого экспериментальные данные по теплопроводности газо- и гидратонасыщенных пород необходимы для расчета ореолов оттаивания при тепловом воздействии, вызванном бурением и эксплуатацией скважин.

Полученные экспериментальные данные создают предпосылки для разработки нового метода диагностики и выявления газогидратных скоплений в разрезе мерзлых пород, основанного на различии теплопроводности гидрата и льда.

Защищаемые положения:

1. Разработанная комплексная методика позволяет исследовать теплопроводность газо- и гидратосодержащих пород в широком диапазоне положительных и отрицательных температур при различных давлениях.

2. Основными факторами, оказывающими принципиальное влияние на направленность изменений теплопроводности гидратосодержащих пород, являются температурные условия гидратонакопления, промораживание и оттаивание.

3. При проявлении самоконсервации газовых гидратов теплопроводность мерзлых гидратосодержащих пород определяется кинетикой диссоциации порового гидрата, гидрато- и льдонасыщенностью, а также структурно-текстурными изменениями.

4. Измеренная теплопроводность охлажденной толщи пород арктического шельфа (на примере моря Лаптевых) контролируется дисперсностью, степенью литификации и фазовым составом поровой влаги.

Апробация результатов исследования.

Результаты и основные положения работы представлялись на международных и российских конференциях: Международная конференция по газовым гидратам (Иркутск, 2007); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2007, 2008, 2009); Девятая и Десятая Международная конференция по мерзлотоведению (Фербенкс, 2008 и Салехард, 2012); Конференция «Мировые ресурсы и запасы газа и перспективные технологии их освоения» (Москва, 2010), Седьмая международная конференция по газовым гидратам (Эдинбург, 2011); Международная конференция «Перспективы освоения газогидратных месторождений» (Москва, 2009); Четвёртая конференция геокриологов России (Москва, 2011); Международная конференция Американского геофизического союза (Сан-Франциско, 2011); Восьмой международный семинар по исследованиям газогидратов метана и их дальнейшему развитию (Саппоро, 2012).

Публикации Основные положения работы изложены в 15 тезисах докладов, представленных на Российских и Международных конференциях, а также в 3-х статьях в журналах, включённых в «Перечень российских рецензируемых научных журналов» ВАК Минобрнауки РФ.

Структура и объём работы. Диссертационная работа содержит 163 страницы текста, состоит из введения, 6 глав и заключения. Работа содержит 64 рисунка и 15 таблиц. Список использованной литературы включает 83 отечественных и 70 зарубежных наименований.

Благодарность. Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю доценту Е.М. Чувилину за помощь и всестороннюю поддержку в процессе подготовки и написания данной работы. Автор признателен всем преподавателям и сотрудникам кафедры геокриологии геологического факультета МГУ за полученные знания в процессе обучения. Особую благодарность автор выражает Мотенко Р.Г., Комарову И.А. и Чеверёву В.Г. за ценные советы и замечания относительно представленной работы. Автор благодарен сотрудникам Московского исследовательского центра компании Шлюмберже за помощь и рекомендации при

подготовке диссертационной работы. Так же автор выражает признательность коллегам из Института природопользования НАН Белоруссии, особенно Бровке Г.П., за помощь при подготовке и наладке экспериментального оборудования. Кроме того автор благодарен коллегам из ТОИ ДВО РАН Семелетову И.П. и Дудареву О.В. за помощь и поддержку во время проведения полевых исследований.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, представлены защищаемые положения, охарактеризована новизна и практическая значимость работы, а также показан личный вклад автора.

Глава 1. Тепловые свойства газо- и гидратосодержащих горных пород

В главе приведён обзор основных теплофизических параметров горных пород. Их величины зависят от состава, строения и состояния грунтов, их генетических особенностей и термодинамических условий существования (В.Т. Балобаев, Г.П. Бровка, Р.И. Гаврильев, Э.Д. Ершов, Н.С. Иванов, И.А. Комаров, Р.Г. Мотенко, А.В. Павлов, Г.З. Перльштейн, Ю.А. Попов, В.Г. Чеверёв, А.Ф. Чудновский, D. Blackwell, C. Clauser, E. Huenges, R. Von-Herzen, и т.д.). В целом, по тепловым свойствам горных пород имеются многочисленные данные, которые показывают влияние минерального состава, дисперсности и строения на их теплофизические параметры. Также тепловые свойства дисперсных пород очень сильно зависят от состава порового заполнителя (вода, лёд, газ, нефть, солевой раствор и т.д.). Влияние ряда из них показано в работах Э.Д. Ершова, Р.Г. Мотенко и др. Однако есть поровые заполнители, влияние которых на тепловые свойства пород изучено слабо. Одними из таких веществ являются газовые гидраты.

По физическим свойствам природные газовые гидраты очень похожи на лёд (теплоемкость, плотность, акустические свойства). Однако есть параметры, которые существенно различаются для гидрата и льда, в частности теплопроводность. Изучению теплопроводности газовых гидратов, в том числе гидрата метана, посвящены работы (R. Stoll, G. Bryan, А.Г. Гройсман, J. Cook, D. Leaist, R. Ross, P. Anderson, A. Krivchikov, D. Huang, S. Fan, R. Warzinski, E. Rosenbaum, W. Waite, N. English, J. Tse и др.). Так, по современным данным теплопроводность гидрата метана составляет 0,5-0,7 Вт/(м·К), что в 4 раза меньше, чем льда - 2,23 Вт/(м·К).

Теплопроводность гидратосодержащих пород изучена слабо, особенно находящихся в мерзлом состоянии. Отдельные данные по теплопроводности искусственно гидратонасыщенных пород приведены в работах А.Г. Гройсмана (1985), G.B. Asher (1987), S. Fan et al. (2004, 2005), W. F. Waite et al. (2007) и А.Д. Дучкова и др. (2009, 2012). Экспериментальная оценка теплопроводности природных гидратосодержащих грунтов выполнена в процессе исследования на скважине Малик 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 немерзлых.

Однако 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 влияние на теплопроводность процессов промерзания и протаивания гидратонасыщенных пород. Мало изученным остается влияние структурно-текстурных особенностей на формирование теплопроводности гидратосодержащих пород. Также не рассмотрены теплофизические свойства мерзлых гидратосодержащих пород при давлении ниже равновесного, в условиях проявления эффекта самоконсервации гидрата.

Решению этих задач посвящена настоящая работа.

Глава 2. Характеристика районов отбора грунтовых образцов для экспериментальных исследований

Для выполнения экспериментальных исследований были отобраны грунтовые образцы из газовыделяющих горизонтов мерзлых пород на севере Западной Сибири (территории Ямбургского ГКМ и Заполярного НГКМ), из криолитозоны арктического шельфа моря Лаптевых, а также из донных отложений оз. Байкал.

Территория севера Западной Сибири характеризуется газопроявляющими толщами мерзлых пород, где по косвенным признакам возможно существование метастабильных газогидратных образований (Chuvilin et al., 1998; Yakushev, Chuvilin 2000; Якушев и др., 2003), вызванное геологическим проявлением эффекта самоконсервации газовых гидратов при отрицательных температурах (Ершов и др., 1991; Dallimore et al., 1996).

Одним из районов, где предполагается существование газовых гидратов в мерзлых толщах, является Ямбургское ГКМ. В этом районе в интервалах глубин 10 - 150 м были зафиксированы многочисленные газопроявления, приуроченные в основном к песчаным отложениям среднего плейстоцена (Мельников и др., 1989). По ряду косвенных признаков одной из причин таких газовых выделений из верхних интервалов мерзлых пород считают внутрипластовые реликтовые газогидратные скопления (Якушев и др., 2003).

Из анализа ряда работ мерзлые породы Заполярного НГКМ могут содержать природные газогидратные скопления. Эти скопления могут находиться в стабильном состоянии на глубине ниже 200-250 м. По ряду косвенных признаков на глубинах до 200 м возможно присутствие реликтовых газогидратных образований, приуроченных к супесчаным отложениям верхнего плейстоцена (Якушев и др., 2003; Махонина и др., 2008).

Криолитозона шельфа морей Восточной Арктики на сегодняшний день является наиболее перспективной на наличие природных газогидратных образований. В литературе отмечается, что этот район характеризуется массивными выделениями метана из донных отложений. По косвенным признакам данные газовыделения связаны с разложением поровых газовых гидратов, которое вызвано деградацией мерзлой толщи. По результатам моделирования и из анализа полевых данных для территории моря Лаптевых весьма вероятно нахождение в шельфовой мерзлоте реликтовых газогидратных скоплений (Романовский и др., 2006; Шахова и др., 2009; Сергиенко и др., 2012).

Одним из районов, где природные газогидратные скопления были непосредственно отобраны и исследованы, является оз. Байкал (Дучков и др., 2003, Клеркс и др., 2003). Для данной территории газогидратные образования приурочены к донным отложениям в местах разгрузки глубинного метана. Одним из них является грязевой вулкан Маленький, расположенный на глубине 1380 м от поверхности воды. На его склонах в донных илах на глубине до 130 см были обнаружены природные скопления метаногидратов.

Глава 3. Методика экспериментальных исследований

Методика экспериментальных исследований теплопроводности газо- и гидратосодержащих пород, находящихся при различных термобарических условиях,

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, а также вне барокамеры при отрицательных температурах и атмосферном давлении. В первом случае изучение образцов происходило при давлении выше фазового равновесия вода (лед) – газ – газогидрат, во втором – ниже.

Методика экспериментальных исследований включала: 1) накопление газовых гидратов в газонасыщенной грунтовой среде при различных термобарических условиях; 2) определение основных параметров (включая теплопроводность) гидратонасыщенных образцов при равновесном и неравновесном состояниях; 3) изучение кинетики диссоциации поровых газогидратных образований в мерзлых грунтах и оценка их теплопроводности при отрицательной температуре и атмосферном давлении.

Объектами исследования являлись модельные грунты с хорошо известными свойствами. В качестве таких грунтов использовались мелкозернистый кварцевый песок (mJ_3) (песок-1) и песчано-глинистая смесь, которая была приготовлена путём добавления к песку-1 14% каолина (eP_2). Также эксперименты проводились на природных грунтах песчаного и супесчаного состава. Эти грунты отбирались в областях распространения многолетнемерзлых пород (Север Западной Сибири) и криолитозоны восточной части арктического шельфа (море Лаптевых) из газовыделяющих горизонтов. Песок тонко-мелкозернистый ($mgm Q_{II}^{2-4}$) был отобран с глубины 63 м на территории Ямбургского ГКМ (песок-2), песок пылеватый тонко-мелкозернистый (aQ_{II}) - с глубины 43-45 м на шельфе моря Лаптевых (песок-3), супесь тяжёлая пылеватая (gmQ_{II}^{2-4}) - в карьере вблизи г. Воркуты (супесь-1), супесь тяжёлая (m,mpQ_{III}) - с территории Заполярного НГКМ с глубины 199 м (супесь-2).

Кроме того, исследования проводились на замороженных (до -9...-11 °С) природных гидратосодержащих образцах, отобранных из донных отложений оз. Байкал с глубины 1364 метров, которые содержали линзы гидрата метана.

В работе приведена полная характеристика всех использованных грунтов.

Также были проведены определения теплопроводности газонасыщенных пород донных отложений арктического шельфа. Эти исследования были выполнены

непосредственно в полевых условиях на керне, полученном при бурении на шельфе моря Лаптевых.

При физическом моделировании в качестве гидратообразующего газа использовался метан, т.к. газогидраты метана наиболее часто встречаются в природе, а гидраты CO_2 использовались для сравнения.

Экспериментальное изучение теплопроводности газо- и гидратосодержащих пород при равновесных условиях осуществлялось на оригинальной газогидратной установке. Эта установка состояла из холодильного шкафа и специальной барокамеры со встроенной в неё системой измерения теплопроводности. Барокамера была разработана совместно с коллегами из Института Природопользования НАН Белоруссии (г. Минск). Определение теплопроводности пород основано на методе стационарного теплового режима. Полная погрешность определения теплопроводности по данным тарировки составила 5-7% (при доверительной вероятности 0,95). Для контроля метрологических характеристик использовались пасты, имеющие теплопроводности в диапазоне от 0,76 до 1,38 Вт/(м·К), а также лёд, теплопроводность которого составляла 2,23 Вт/(м·К). Значения теплопроводности паст определялись методом стационарного режима с точностью 5% (Бровка, Романенко, 2010).

Изучение теплопроводности мерзлых гидратосодержащих пород при неравновесных условиях, а также газонасыщенных кернов донных отложений арктического шельфа осуществлялось анализатором теплопроводности KD-2. Этот прибор представляет собой цилиндрический зонд, оснащенный 16-битным микропроцессором, который автоматически производит вычисление теплопроводности (Вт/(м·К)) и контролирует температуру грунта с точностью 0,1 °С.

Для оценки погрешности прибора KD-2 и возможности его применения для изучения грунтовых сред были проведены серии измерений теплопроводности веществ с известными тепловыми свойствами, которые подробно описаны в работе. Расчёт погрешности осуществлялся по стандартной методике (Новицкий, Зограф, 1985) с доверительной вероятностью 0,95. Для улучшения контакта зонда со стенками скальных и мерзлых пород была использована термопаста с теплопроводностью около 0,8 Вт/(м·К).

По результатам методических исследований полная погрешность измерений теплопроводности талых и охлаждённых дисперсных пород составляет до 10%. При применении KD-2 для определения теплопроводности мерзлых пород (температура ниже $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) была выявлена систематическая погрешность, которая составляет +20%. Это позволило учесть её при измерениях и существенно повысить точность. В итоге полная погрешность измерения теплопроводности не превышает 10%.

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

Методика ведения экспериментов при положительной температуре и замораживании включала следующие этапы: насыщение метаном (до 5 МПа) барокамеры с грунтом при комнатной температуре ($t \approx 21 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) и её охлаждение до низкой положительной температуры ($+2 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Затем проходил этап гидратонасыщения при $t = 2 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении не ниже 4,0 МПа. По завершению гидратообразования проводилось замораживание гидратосодержащего образца ($t \approx -5 \dots -8\text{ }^{\circ}\text{C}$). 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 $-5 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующем оттаивании до низкой положительной температуры. Процесс гидратообразования при отрицательных температурах ($-5 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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 ($t = +2 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$), при этом давление поддерживалось выше равновесного, в результате чего 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 осуществлялись на каждом этапе охлаждения и нагревания. Для сравнения образец грунта в барокамере подвергался замораживанию и оттаиванию без условий гидратообразования.

По изменению термобарических условий в ходе экспериментов с использованием PVT метода с учётом сжимаемости проводился расчёт перехода метана в гидратную форму (Чувиллин, Козлова, 2005). При этом рассчитывались основные параметры гидратонакопления: объёмное гидратосодержание (H_v , %), гидратонасыщенность (S_h , %) и коэффициент гидратности (K_h , д. е.) – доля поровой воды, перешедшей в гидрат, от общего количества воды в образце.

Методика изучения теплопроводности мерзлых гидратонасыщенных пород при неравновесных условиях включала искусственное насыщение исследуемого грунтового образца газогидратами метана или CO_2 . Вначале гидратонасыщение грунтовых образцов проводилось при отрицательных температурах $-4...-6$ °C, при этом газогидрат возникал непосредственно на поверхности порового льда, что подавляло процессы миграции влаги и позволяло получить грунтовый образец с равномерным распределением газогидрата (Чувиллин, Козлова, 2005). После гидратонасыщения при отрицательных температурах ($t = -6 \pm 1$ °C) давление в барокамере сбрасывалось до атмосферного и образец извлекался. В результате получались мерзлые гидратосодержащие грунты с равномерным распределением газогидратов. Размер грунтовых образцов составлял от 3,2 см до 4,5 см в диаметре, и около 9 см по высоте.

Поровые газогидратные образования в мерзлых грунтовых образцах имели хорошую сохранность достаточно длительное время, благодаря эффекту самоконсервации при атмосферном давлении и температуре -6 ± 1 °C.

Это позволило получить для мерзлых гидратосодержащих образцов ряд характеристик (теплопроводность, влажность, плотность, удельное газосодержание). Определение удельного газосодержания исследуемых образцов проводилось методом измерения объема газа, который выделяется при оттаивании предварительно взвешенной пробы гидратосодержащего грунта в насыщенном водном растворе NaCl. Расчет основных параметров гидратонакопления (H_v , S_h , K_h) проводился с использованием гидратных чисел 5,9 (для гидрата CH_4) и 6,1 (для гидрата CO_2).

Глава 4. Закономерности изменения теплопроводности газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании-оттаивании

Изучение изменения теплопроводности газонасыщенных пород проводилось при различных условиях гидратонакопления:

1) при низких положительных температурах ($t \approx +2 \pm 1$ °C), когда гидратообразование в грунте происходило из поровой влаги;

2) при отрицательной температуре ($t \approx -5 \pm 1$ °C), 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 $+2 \pm 1$ °C до $-5 \dots -8$ °C;

4) при оттаивании, когда поровый лёд, не перешедший в гидрат, переходил в жидкую фазу, что вызывало дополнительное гидратообразование. Повышение температуры при оттаивании происходило от -5 ± 1 °C до $+2 \pm 1$ °C.

Все эксперименты по изучению влияния условий гидратонакопления на теплофизический параметр проводились на грунтах песчано-супесчаного состава с неполной степенью заполнения пор водой (льдом).

Анализ теплопроводности газонасыщенных грунтовых образцов при $t \approx +2 \pm 1$ °C показал, что при малом содержании газогидрата в поровом пространстве (K_h до 0,4 д. е.) теплопроводность исследуемых образцов меняется незначительно не более 3% (рис. 1).

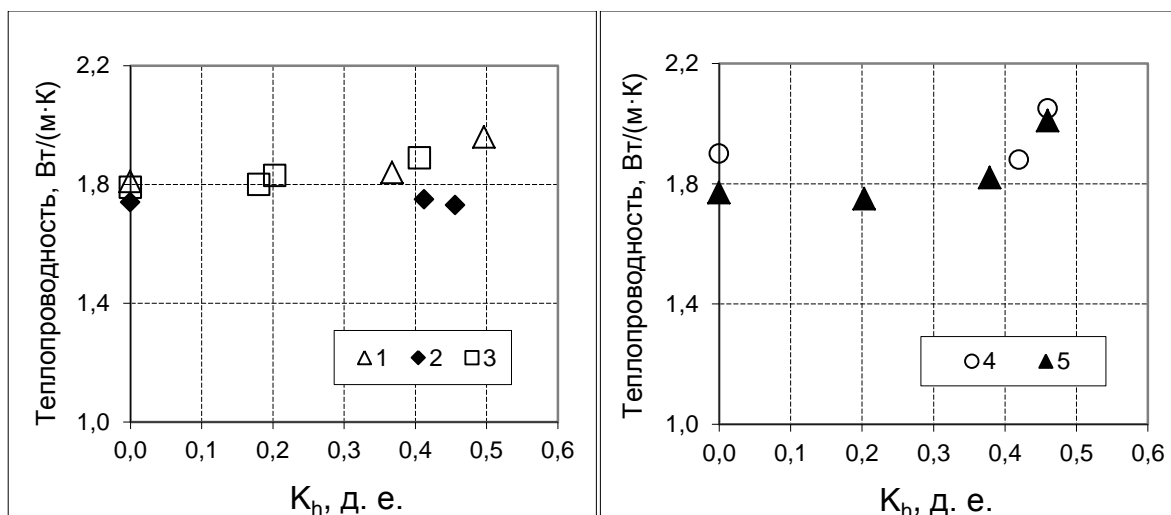


Рис. 1. Зависимость теплопроводности грунтов от коэффициента гидратности при $t = +2 \pm 1$ °C. 1- песок-1, $W=16\%$; 2- песок-1, $W=10\%$; 3- песок-2, $W=15\%$; 4-песок+14% каолина, $W=15\%$; 5- супесь, $W=18\%$.

При этом заметное изменение теплопроводности газонасыщенных грунтов наблюдается при большом значении коэффициента гидратности (K_h более 0,4 д. е.) (рис. 1). Так, в образце супеси-1 ($W=18\%$) при увеличении K_h от 0 до 0,46 д. е. теплопроводность повысилась с 1,77 Вт/(м·К) до 2,01 Вт/(м·К), что составило около 14%. Это можно объяснить тем, что при переходе более 40% процентов поровой влаги в гидрат происходят структурные изменения в породе, связанные с локальной миграцией и перераспределением влаги в поровом пространстве грунта. Это приводит к уплотнению скелета грунта и увеличению степени заполнения пор, что оказывает влияние на тепловые контакты в грунте.

Из экспериментальных данных видно, что в процессе гидратонакопления при отрицательных температурах теплопроводность мерзлых газонасыщенных пород понижается (рис 2).

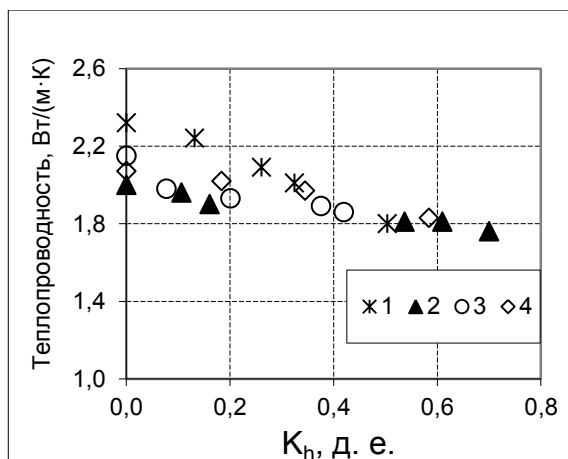


Рис. 2. Зависимость теплопроводности грунтов от коэффициента гидратности при $t = -5 \pm 1$ °C. 1- песок-1, $W=19\%$; 2- песок-1, $W=22\%$; 3- песок -2, $W=15\%$; 4- супесь-1, $W=24\%$.

Так для песка-1 ($W=19\%$) при увеличении K_h от 0 до 0,5 д. е. его теплопроводность понизилась с 2,32 Вт/(м·К) до 1,80 Вт/(м·К), что составило около 22%.

Такая тенденция снижения теплопроводности метанонасыщенных мерзлых пород при гидратонакоплении прежде всего связана с изменением соотношения поровой лед - поровый гидрат, т.е. с уменьшением доли льда, который имеет высокую теплопроводность (2,23 Вт/(м·К)), и увеличением доли газогидрата, теплопроводность которого в 4 раза меньше- 0,6 Вт/(м·К).

Полученные экспериментальные данные показывают, что замораживание гидратонасыщенных пород (до $-5...-8$ °С), в отличие от контрольных образцов, приводит к аномальному уменьшению теплопроводности. В работе показано, что при замораживании для песчаных грунтовых образцах уменьшение теплопроводности составляло около 10%, а для супесчаных - до 50%. Так, при замерзании гидратосодержащего песка-1 ($W=16\%$) его теплопроводность уменьшилась от 1,96 до 1,77 Вт/(м·К), а при замораживании гидратонасыщенной супеси ($W=16\%$) снижение было от 2,01 Вт/(м·К) до 0,96 Вт/(м·К).

Отмеченное аномальное снижение теплопроводности гидратонасыщенных пород при замораживании вызвано дополнительным гидратообразованием на контактах частиц и агрегатов при охлаждении, а также возможными структурно-текстурными преобразованиями, связанными с образованием микротрещин.

В работе показано, что оттаивание (до $+2\pm 1$ °С) мерзлых песков, насыщенных гидратами при $t < 0$ °С, также сопровождается понижением их теплопроводности. Это связано с различием теплопроводности порового льда и воды, а также с активизацией процесса дополнительного гидратонакопления (до 10%). Так, при оттаивании песка-2 ($W=15\%$), его теплопроводность понизилась на 8% от 1,86 до 1,72 Вт/(м·К).

На основе анализа экспериментальных данных предложены модели структурно-текстурных преобразований в газонасыщенных породах при гидратонакоплении в области положительных и отрицательных температур, а также при замораживании и оттаивании.

Глава 5. Закономерности изменения теплопроводности мерзлых гидратосодержащих пород при неравновесном давлении

Полученные в барокамере мерзлые гидратонасыщенные грунтовые образцы, благодаря эффекту самоконсервации газовых гидратов при отрицательных температурах, при снижении равновесного давления до атмосферного имели хорошую сохранность. Активная диссоциация поровых газогидратных образований в мерзлых породах фиксировалась в первые минуты после сброса давления, в дальнейшем процесс диссоциации имел затухающий характер вплоть до полного прекращения. Так, через 30 минут после сброса газового давления в образце песка-2 ($W=17\%$) содержание порового газогидрата снизилось на 29%, в дальнейшем его содержание в течение 3-4 дней составляло не менее 20% от первоначального.

В ходе экспериментальных исследований было установлено, что мерзлые гидратосодержащие образцы при неравновесных условиях имели более низкие значения теплопроводности, чем мерзлые контрольные образцы (таб.1).

Таблица 1. Различия теплопроводности мерзлых грунтовых образцов, содержащих (λ_r) и не содержащих (λ_m) поровые гидраты метана ($t = -6 \pm 1$ °С, $P = 0,1$ МПа).

Тип грунта	W, %	ρ , г/см ³	K_h , д. е.	λ_r , Вт/(м·К)	λ_m , Вт/(м·К)
песок-1	14	1,43	0,23	1,26	2,00
песок -1	16	1,53	0,28	1,33	2,48
песок -2	10	1,68	0,42	1,28	2,09
песок -2	21	1,68	0,60	0,53	2,78
супесь -1	15	1,77	0,29	1,25	1,93
супесь -1	23	1,94	0,19	2,23	2,58
супесь -2	21	1,80	0,29	2,14	2,54

Эти различия увеличивались при переходе от супесчаных к песчаным породам, а также с увеличением гидратосодержания (рис. 3).

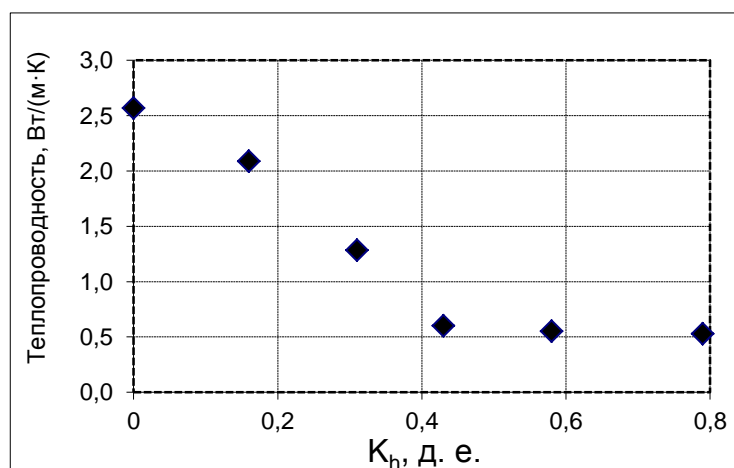


Рис. 3. Влияние доли поровой влаги, перешедшей в гидрат (K_h), на теплопроводность мерзлых гидратосодержащих образцов песка-2 ($W = 19\%$) при $t = -6 \pm 1$ °С и $P = 0,1$ МПа, гидрат CH_4 .

Максимальная разница (более чем в 5 раз) была зафиксирована для песка-2 с высокой долей влаги, перешедшей в гидрат ($K_h=0,6$ д. е.), и высокой гидратонасыщенностью ($S_h=63\%$).

Такое существенное различие в значениях теплопроводности обусловлено с одной стороны высоким содержанием газогидрата, теплопроводность которого ниже теплопроводности льда, с другой стороны - со структурными изменениями, связанными с формированием газогидратных образований на контактах песчаных частиц. Для песчаного грунта было отмечено некоторое критическое значение K_h (около 0,4 д. е.), выше которого теплопроводность практически не меняется и становится близкой к теплопроводности чистого гидрата. Это может быть связано с тем, что при небольшой доле влаги, перешедшей в гидрат (K_h до 0,4 д. е.), газогидрат преобладает на контактах грунтовых частиц, а при большем K_h уже преобладает поровый гидрат. Также можно предположить, что при высокой доле влаги, находящейся в газогидратной форме, при сбросе давления в образце образуются микротрещины, которые были описаны ранее в ходе микроструктурных исследований (Ершова и др., 1990)

Было установлено, что теплопроводность гидратосодержащих образцов после сброса давления увеличивается во времени, что связано с медленной диссоциацией порового гидрата и увеличением при этом содержания порового льда.. Так в образце гидратосодержащего песка-2 ($W=17\%$) за 55 часов при $t = -6 \pm 1$ °C теплопроводность увеличилась от 0,5 Вт/(м·К) до 1,74 Вт/(м·К). При этом доля влаги, находящаяся в газогидратном состоянии, уменьшилась от 0,43 до 0,13 д. е.

В ходе исследований было выявлено, что для образцов, содержащих видимые льдогидратные прослои, характерна анизотропия теплопроводности, обусловленная особенностями криогидратного строения. Так, теплопроводность в пределах образца изменялась от 0,77 Вт/(м·К) до 1,37 Вт/(м·К) в зависимости от места измерения и расположения льдогидратной линзы.

Глава 6. Особенности теплопроводности донных отложений губы Буор-Хая (шельф моря Лаптевых)

В ходе полевых работ были получены данные по влажности, плотности и теплопроводности донных отложений в губе Буор-Хая на шельфе моря Лаптевых до глубины 52,3 м (рис. 4). На всю глубину опробования толща была представлена

охлажденными породами. В верхней части разреза, представленной до глубины 6 м илами, теплопроводность с глубиной повышается от 0,8 до 1,1 Вт/(м·К). Весовая влажность пород при этом закономерно уменьшается от 90% до 45%. Для нижележащей толщи песчаных пород теплопроводность отложений меняется от 1,4 Вт/(м·К) для горизонта с повышенным содержанием пылевато-глинистого материала до 2,1 Вт/(м·К) для песчаных горизонтов с высокой плотностью. По данным И.П. Семилетова газонасыщенность песчаных отложений в среднем составляла 750-1500 миллимоль/л. В целом для песчаной толщи характерны величины теплопроводности порядка 1,7-2,0 Вт/(м·К), влажности - 15-18% и плотности скелета - 1,5-1,8 г/см³. Выявленные в песчаной толще горизонты с пониженными значениями теплопроводности соответствуют присутствию в разрезе прослоев с повышенным содержанием глинисто-пылеватого материала.

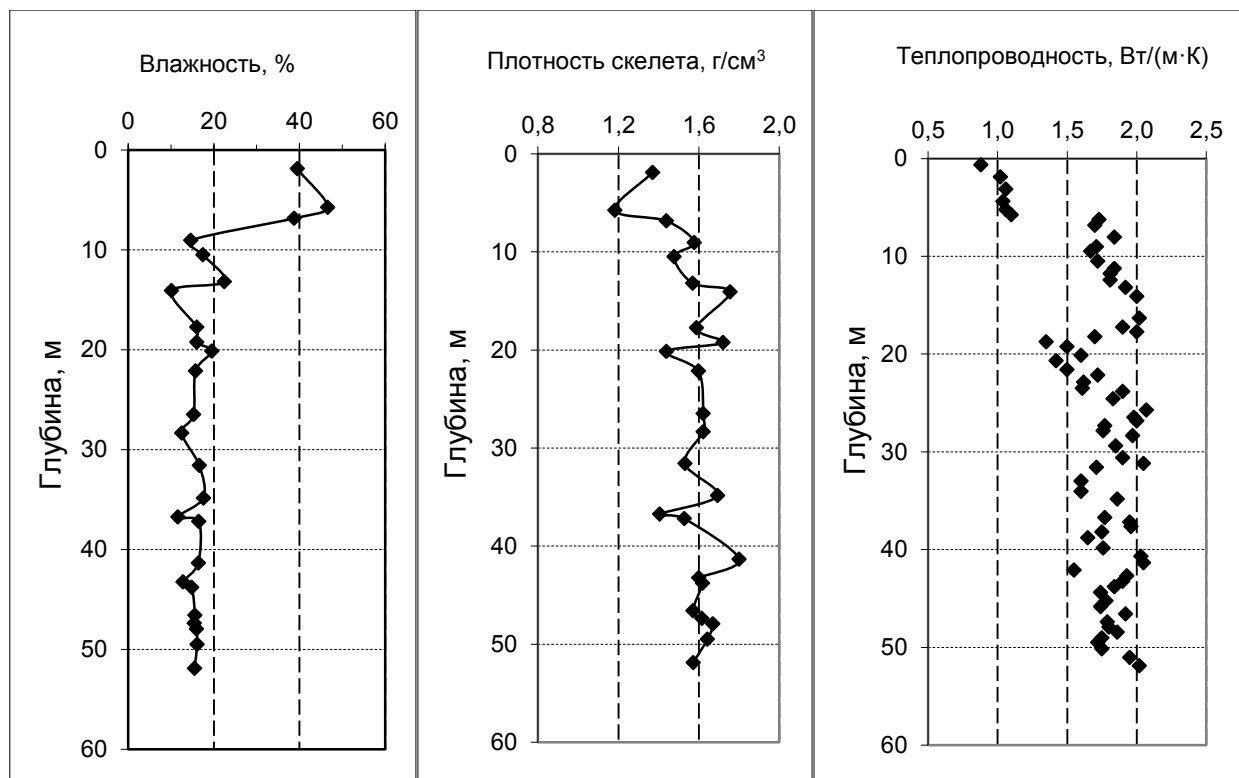


Рис. 4. Изменение теплопроводности, влажности и плотности скелета пород по глубине.

Частое колебание величины теплопроводности песчаной толщи по глубине, возможно, связано со структурно-текстурными неоднородностями, которые обусловлены микрослоистостью за счет тонкодисперсного материала, а также неравномерной газонасыщенностью донных отложений.

В работе показано, что содержание глинистых и пылеватых частиц в изученном разрезе является очень важным фактором, влияющим на их теплопроводность. Установлено, что теплопроводность изучаемых отложений имеет линейную зависимость от содержания глинистых и пылеватых частиц.

В работе отмечено закономерное понижение теплопроводности донных отложений с увеличением их пористости. Также показано, что влажность и плотность песчаных отложений оказывают слабое влияние на теплопроводность и не являются значимыми факторами, влияющими на её изменчивость с глубиной.

Сравнение теплопроводности образцов в охлажденном и мерзлом состояниях показало, что замораживание приводит к возрастанию теплопроводности примерно на 45-60 %. Для образца песка, отобранного с глубины 45 м, теплопроводность в охлаждённом состоянии составила 1,78 Вт/(м·К), а в мерзлом 2,78 Вт/(м·К). При этом разница в значениях составляет 56%.

Заключение

Выполненные экспериментальные исследования закономерностей формирования теплопроводности газо- и гидратосодержащих дисперсных пород в области низких положительных и отрицательных температур позволяют сделать следующие выводы:

I. В ходе экспериментальных исследований была разработана комплексная методика изучения теплопроводности газо- и гидратонасыщенных пород при различных термобарических условиях. Она включала: изучение теплопроводности газонасыщенных пород при гидратонакоплении в условиях низких положительных и отрицательных температур, оценку изменения теплопроводности при промерзании и протаивании гидратонасыщенных пород при давлении выше равновесного, а также исследование теплопроводности мерзлых гидратосодержащих грунтов при проявлении эффекта самоконсервации порового газогидрата.

II. Выявлены основные закономерности изменения теплопроводности газонасыщенных пород при различных условиях гидратонакопления:

1. В процессе гидратонакопления при $t > 0$ °С, когда более 40% поровой влаги перешло в гидрат (K_h более 0,4 д.е.), повышение теплопроводности составило до 14%.

2. В процессе гидратообразования при $t < 0$ °С, выявлено, что понижение теплопроводности исследуемых мерзлых пород составило до 22%.

III. Проведена оценка влияния процессов промерзания и протаивания на теплопроводность гидратонасыщенных пород при давлениях выше равновесного:

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

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

3. На основе полученных экспериментальных данных теплопроводности предложены модели структурно-текстурных преобразований в газонасыщенных породах при гидратонакоплении в области положительных и отрицательных температур, а также при замораживании и оттаивании.

IV. Получены закономерности изменения теплопроводности мерзлых гидратосодержащих пород при давлении ниже равновесного.

1. Экспериментально показано, что теплопроводность мерзлых гидратосодержащих образцов при неравновесном давлении может значительно отличаться от теплопроводности мерзлых грунтовых образцов, не содержащих гидрат. Это различие в зависимости от состава и строения образцов может достигать десятков и сотен процентов.

2. Получены данные, которые показывают, что с увеличением доли влаги, находящейся в гидратной форме, и гидратонасыщенности теплопроводность мерзлых образцов уменьшается. При этом снижение теплопроводности может составить до 70%.

3. Установлено, что теплопроводность гидратосодержащих образцов после сброса давления во времени увеличивается, что связано с медленной диссоциацией порового гидрата, при которой происходит уменьшение содержания порового гидрата и увеличение содержания льда. Так, в мерзлом гидратосодержащем песчаном образце за 55 часов теплопроводность увеличилась в 3,5 раза.

4. Выявлено, что для образцов, содержащих видимые льдогидратные прослойки, характерна анизотропия теплопроводности, обусловленная криогидратным строением. Так, в пределах образца теплопроводность может изменяться в 1,5-2 раза.

V. Выявлены особенности изменения теплопроводности газосодержащих охлажденных и мерзлых пород в субаквальных условиях.

1. Получены данные по влажности, плотности и теплопроводности донных отложений в губе Буор-Хая на шельфе моря Лаптевых до глубины 52,3 м

2. В верхней части разреза, представленной до глубины 6 м илами, теплопроводность с глубиной повышается от 0,8 до 1,1 Вт/(м·К). Для нижележащей толщи песчаных пород характерны величины теплопроводности порядка 1,7-2,0 Вт/(м·К).

3. Содержание глинистых и пылеватых фракций в отложениях является основным фактором, влияющим на теплопроводность исследованных донных отложений.

4. Показано, что теплопроводность одних и тех же образцов в мерзлом состоянии на 45-60 % больше, чем в охлажденном состоянии.

Список публикаций автора по теме диссертационной работы

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1) Сергиенко В.И., Лобковский Л.И., Семилетов И.П., Дударев О.В., Дмитревский Н.Н., Шахова Н.Е., Романовский Н.Н., Космач Д.А., Никольский Д.Н., Никифоров С.Л., Саломатин А.С., Ананьев Р.А., Росляков А.Г., Салюк А.Н., Карнаух В.В., Черных Д.Б., Тумской В.Е., Юсупов В.И., Куриленко А.В., Чувилин Е.М., **Буханов Б.А.** Деградация подводной мерзлоты и разрушение гидратов шельфа морей Восточной Арктики, как возможная причина “метановой катастрофы”: некоторые результаты комплексных исследований 2011 года // Доклады Академии Наук. 2012. Т. 446. № 3. с. 330-335.

2) Чувилин Е.М., **Буханов Б.А.** Экспериментальное изучение теплопроводности мерзлых гидратосодержащих грунтов при атмосферном давлении // Криосфера Земли. 2013. № 1. с. 69-79.

3) Чувилин Е.М., **Буханов Б.А.**, Тумской В.Е., Шахова Н.Е., Дударев О.В., Семилетов И.П. Теплопроводность донных отложений в районе губы Буор-Хая (шельф моря Лаптевых) // Криосфера Земли. 2013. № 2. с. 24-36.

Статьи и тезисы на российских и международных конференциях:

1) **Буханов Б.А.**, Котов П.И. Экспериментальное изучение газовой эмиссии при диссоциации газогидратов в мерзлых породах и их экологическое значение /

Материалы Восьмой межвузовской молодёжной научной конференции «Школа экологической геологии и рационального недропользования». Спб. 2007. с 214-216.

2) **Буханов Б.А.**, Лупачик М.В. Экспериментальная оценка теплопроводности гидратонасыщенных пород в мерзлом состоянии / Сборник тезисов международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2008.

3) **Буханов Б.А.**, Котов П.И. Экспериментальное изучение теплопроводности пород под давлением при гидратообразовании и замораживании / Сборник тезисов международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2009.

4) Котов П.И., Гурьева О.М., **Буханов Б.А.** Экспериментальное изучение разложения порового гидрата метана при нагревании / Сборник тезисов международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2008.

5) Петракова С.Ю., Гурьева О.М., **Буханов Б.А.**, Котов П.И. Экспериментальное изучение эффекта самоконсервации при диссоциации порового гидрата метана в мерзлых образцах / Сборник тезисов международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2007.

6) Чувилин Е.М., **Буханов Б.А.**, Гурьева О.М.. Экспериментальная оценка эффекта самоконсервации газовых гидратов в мерзлых породах / Международная конференция «Перспективы освоения газогидратных месторождений». Москва. 2009.

7) Чувилин Е.М., **Буханов Б.А.**, Котов П.И., Сафонов С.С. Изменение тепловых и фильтрационных свойств газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании / Международная конференция «Перспективы освоения газогидратных месторождений». Москва. 2009.

8) Чувилин Е.М., **Буханов Б.А.**, Буйда Т.А., Попова О.В. Экспериментальное изучение газопроницаемости образцов пород при гидратонасыщении и замораживании / Тезисы докладов конференции «Мировые ресурсы и запасы газа и перспективные технологии их освоения». Москва. 2010. с. 102.

9) Чувилин Е.М., **Буханов Б.А.** Изменение теплопроводности газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании / Материалы 4-ой конференции геокриологов России. Москва. 2011. Том №1. с.358-364.

- 10) Чувилин Е.М., **Буханов Б.А.** Изменение теплопроводности газонасыщенных пород в процессе гидратонакопления при отрицательных и положительных температурах / Сборник тезисов Десятой международной конференции по мерзлотоведению. Салехард. Россия. 2012. Том 5. с. 44-45.
- 11) **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 / Proceedings of the 9th International Conference on Permafrost. Fairbanks. USA. 2008. p. 205-209.
- 12) Chuvilin E.M., **Bukhanov B.A.**, Gureva O.M. Experimental estimation of thermal properties of frozen gas hydrate saturated sediments / Proceeding of the Conference on the "Gas hydrates". Irkutsk. 2007. p. 14-15.
- 13) Chuvilin E.M., **Buhanov B.A.** Change of thermal conductivity of gas-saturated sediments during hydrate formation and freezing / Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. Edinburgh. United Kingdom. 2011. <http://www.pet.hw.ac.uk/icgh7/papers/icgh2011Final00221.pdf>
- 14) Chuvilin, E.M., **Bukhanov B.A.** Experimental study of the thermal conductivity of frozen hydrate saturated sediments in equilibrium and nonequilibrium conditions / 8th International Workshop on Methane Hydrate Research & Development. 2012 Fiery Ice. Sapporo. Japan. 2012. p. 38.
- 15) Semiletov I., Shakhova N., Dudarev O. Kosmach D., Tums koy V., Charkin A., Samarkin V., Kholodov A., Grigoriev M., Nicolsky D., **Bukhanov B.**, Krukhmalev A. First drilling in the Ust' Lensky Rift Zone, Laptev Sea: accomplishment and preliminary results / EOS. AGU Fall Meeting. San-Francisco. USA. 2011. GC51I-07.