

ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕРЗЛЫХ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Е. М. Чувиллин, Е. В. Козлова

Московский государственный ун-т им. М.В. Ломоносова, геол. ф-т,
119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, МГУ, Россия

В работе представлены результаты экспериментальных исследований гидрато- и льдообразования в поровом пространстве влажных метанонасыщенных пород. Рассмотрены кинетические и термобарические особенности гидратонакопления в промерзающих газонасыщенных породах. На основе экспериментальных исследований предложена и физически обоснована модель формирования и существования газовых гидратов в породах криолитозоны. В качестве важных параметров, характеризующих гидратосодержащие среды, предполагается использование некоторых количественных показателей: коэффициент гидратности, определяющий долю влаги, перешедшей в гидрат, коэффициент стабильности газогидратных образований и коэффициент самоконсервации газовых гидратов при отрицательных температурах.

Газовые гидраты, многолетнемерзлые породы, гидратообразование, экспериментальные исследования, метан

RESEARCH OF FORMATION OF FROZEN GAS HYDRATE-SATURATED SEDIMENT

E. M. Chuvilin, E. V. Kozlova

Moscow State University, Geological Faculty,
119992, Moscow, GSP-2, Leninskie Gory, MSU, Russia

The results of experimental researches on hydrate and ice formation in porous media of water and methane saturated sediments are presented in the paper. Kinetic and thermodynamic peculiarities of hydrate accumulation in freezing gas-saturated sediments are considered. On the basis of experimental investigations the model of gas hydrates formation and existence in permafrost is proposed and physically validated. Proposed are several important parameters characterizing hydrate-containing medium, such as – hydration coefficient determining the part of porous water transformed into hydrate; stability coefficient of gas hydrate formations; and self-preservation coefficient of gas hydrates under subzero temperatures.

Gas hydrate, permafrost, hydrate formation, experimental research, methane

ВВЕДЕНИЕ

Природные газовые гидраты как потенциальный источник углеводородов, превосходящий по запасам традиционные источники природного газа, представляют огромный интерес для многих специалистов и исследователей. Они образуются и существуют при благоприятных термобарических и геохимических условиях и, как правило, приурочены к придонным слоям океанического дна, а также к областям криолитозоны [Истомин, Якушев, 1992; Natural gas..., 2000].

На сегодняшний день скопления гидратов метана в областях распространения многолетнемерзлых пород выявлены как по прямым признакам (гидратосодержащие керны), так и по ряду косвенных признаков во многих районах мира (север Западной Сибири, Средняя Сибирь, арктическое побережье Канады, Аляска и др.). К косвенным признакам наличия газогидратных образований в толщах мерзлых пород можно отнести высокое газосодержание мерзлых пород, интенсивные газовыделения из мерзлых интервалов с низкими зна-

чениями свободной пористости, а также некоторые закономерности, связывающие газосодержание с составом, строением и свойствами мерзлых пород [Chuvilin et al., 1998].

В последние годы гидратосодержащие керны из мерзлых толщ и подмерзлотных горизонтов были подняты в ряде районов (Таглу, Маллик) дельты реки Макензи [Dallimore, Collett, 1995; Dallimore et al., 1999]. Так, на газовом месторождении Таглу видимые внутримерзлотные газогидратные образования были отобраны с глубин 330–350 м. Кроме того, образец мерзлого керна, содержащий предположительно газогидрат метана, здесь был поднят с глубины 119 м. Поскольку на этой глубине отложения находятся выше современной зоны стабильности газовых гидратов, речь идет о метастабильных „реликтовых“ газогидратных образованиях, сохранившихся благодаря эффекту самоконсервации в условиях отрицательного температурного разреза. Многочисленные гидратопроявления на небольших глубинах до 200 м

были зафиксированы также на территории севера Западной Сибири и в других районах криолитозоны России [Yakushev, Chuvilin, 2000].

Все это позволяет рассматривать газовые гидраты не только как нетрадиционный источник энергии, но и как полноправный элемент структуры мерзлых пород. Многими исследователями отмечалось, что появление газовых гидратов в толщах мерзлых пород будет существенно влиять на их свойства, строение, а также поведение и условия существования. На сегодняшний момент уже имеются некоторые схемы возможного гидратообразования в толщах мерзлых пород [Истомин, Якушев, 1992; Гинсбург, Соловьев, 1998; Chuvilin et al., 1998]. В целом же механизмы и закономерности формирования мерзлых гидратосодержащих пород остаются крайне слабо изученными, так как природные газогидратные образования являются сложным объектом для исследования. В этой связи важнейшим направлением изучения природных газовых гидратов, в том числе и в областях распространения мерзлых пород, являются экспериментальные исследования [Макогон, 1974; Гройсман, 1985; Истомин, Якушев, 1992; Melnikov, Nesterov, 1996; Чувиллин и др., 2002; Chuvilin et al., 2003a]. С помощью экспериментальных исследований, основанных на физическом моделировании процес-

сов гидратообразования в горных породах, можно существенно расширить наши представления о механизмах образования и существования газовых гидратов в поровом пространстве горных пород, а также оценить роль процессов гидратообразования в формировании состава, строения и свойств мерзлых пород.

В данной работе на основе экспериментального изучения гидрато- и льдообразования в дисперсных метанонасыщенных породах приводится ряд методических разработок и построений, позволяющих рассмотреть особенности формирования и существования газовых гидратов в поровом пространстве мерзлых грунтов.

УСТАНОВКА, ЭКСПЕРИМЕНТ

Физическое моделирование фазовых переходов влаги в газонасыщенных грунтовых средах проводилось на экспериментальной установке, созданной в 1996 г. в ходе российско-канадского сотрудничества. Основными элементами установки являлись: барокамера, холодильная камера для поддержания температурного режима барокамеры, устройство для преобразования электрических сигналов датчиков в цифровые и компьютер (рис. 1). Барокамера объемом около 420 см³ рас-

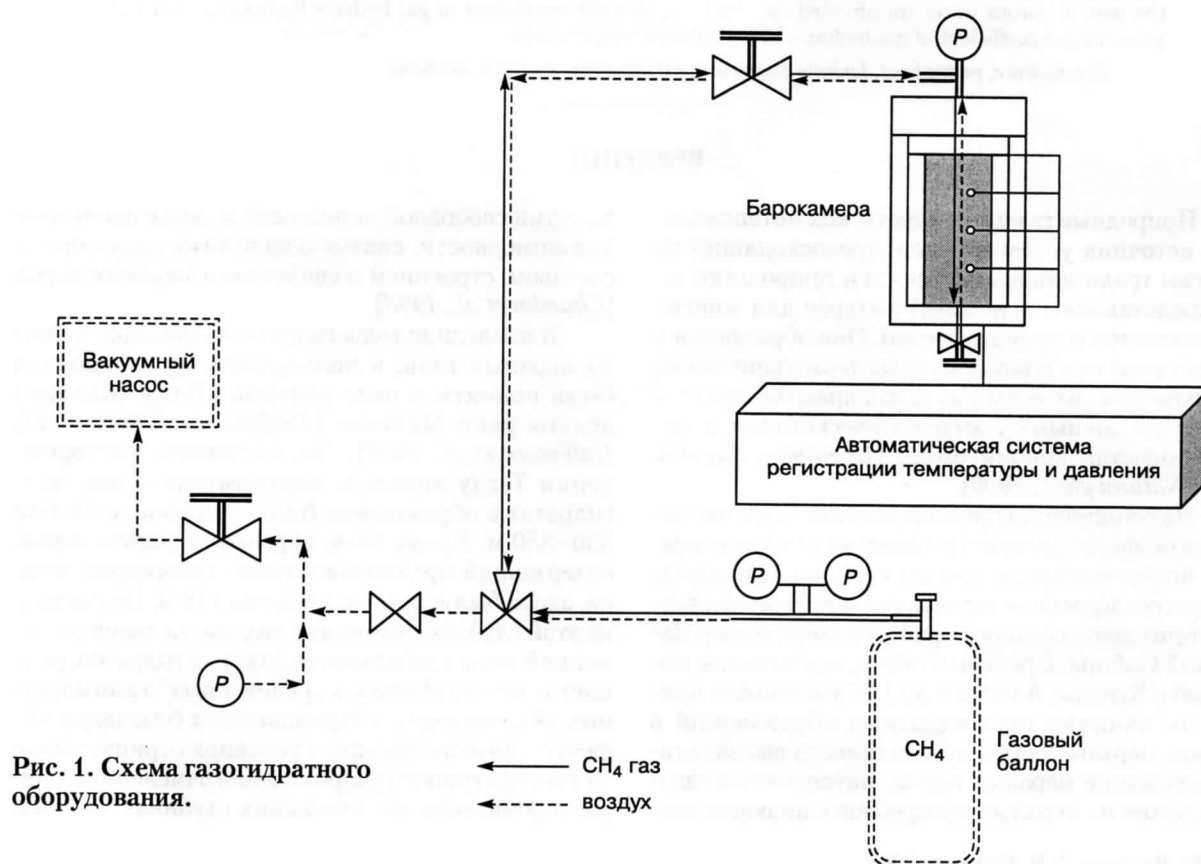


Таблица 1.

Состав исследуемых грунтов

Наименование породы	Состав	Диаметр частиц, мм								Минеральный состав, %
		1–0,5	0,5–0,25	0,25–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	< 0,001	
Кварцевый песок мелкозернистый	гранулометрический	6,5	6,5	79,6	2,2	2,4	0,4	0,3	2,1	> 90 – кварц
Монтмориллонитовая глина	гранулометрический	0,0	0,0	0,2	0,1	18,8	7,3	20,1	53,5	93,4 – монтмориллонит, 2,9 – андезин, 2,9 – биотит, 0,8 – кальцит
	микроагрегатный	2,0	1,0	1,3	8,5	15,6	5,9	15,4	53,3	
Каолинитовая глина	гранулометрический	0,7	0,5	0,4	2,9	19,5	11,2	40,2	24,6	92 – каолинит, 6 – кварц, 2 – мусковит
	микроагрегатный	1,5	0,2	0,2	1,2	32,2	24,0	34,5	6,2	

считана на давление до 20 МПа и оснащена датчиками давления и температуры. Экспериментальная установка позволяла автоматически регистрировать показания температуры и давления с любым временным шагом.

В экспериментах использовались грунты нарушенного сложения (табл. 1). Для каждого опыта готовился образец грунта с заданными начальными параметрами. Как правило, использовались образцы с неполной степенью заполнения пор влагой, что обеспечивало хороший газодный контакт. Приготовленный образец грунта диаметром 4,5 см и высотой примерно 9 см помещался в барокамеру. После полной герметизации барокамеры с грунтом проводилось насыщение образца метаном до рабочего давления 8–10 МПа. Необходимая температура эксперимента задавалась при помощи холодильной камеры с контактным термометром.

Исследования образования и разложения гидрата и льда в газонасыщенных образцах проводились при циклическом изменении температурных условий. Вначале температура в образце грунта понижалась от комнатной (приблизительно +22 °С) до значения немного ниже равновесной температуры разложения гидрата метана в водной среде при заданном давлении (приблизительно +1–3 °С). При таких условиях происходило гидратообразование. После завершения процесса гидратообразования в образце температура понижалась до –7...–8 °С. Далее следовало постепенное повышение температуры до комнатной. В результате фиксировалось сначала оттаивание образцов, а затем разложение газового гидрата. Затем проводился новый цикл охлаждения барокамеры до отрицательной температуры. В процессе эксперимента проводилось не менее двух таких циклов. Окончание эксперимента фиксировалось после полной заморозки образца и сброса давления в барокамере до атмосферного. Благодаря эффекту самоконсервации мерзлый гидратосодержащий образец грун-

та при отрицательной температуре сохранял определенную стабильность [Ершов и др., 1991]. Это позволило применить к нему комплекс методов по изучению состава, строения и свойств [Chuvilin, Yakushev, 1998; Chuvilin et al., 2002].

Анализ и обработка полученных экспериментальных данных позволили охарактеризовать интенсивность фазовых переходов влаги в метанонасыщенных грунтах и предложить некоторые количественные показатели формирования и существования мерзлых гидратосодержащих пород.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

Кинетика гидрато- и льдообразования в дисперсных метанонасыщенных породах при их охлаждении. Проведенные экспериментальные исследования показывают, что при охлаждении влажных метанонасыщенных пород, находящихся под давлением газа (выше равновесного), происходит процесс гидратообразования в поровом пространстве пород, а при охлаждении до температур ниже 0 °С дополнительно фиксируется льдообразование [Chuvilin et al., 2000; Чувилин и др., 2002]. Фазовые переходы поровой влаги в гидрат, как и в случае образования льда, связаны с определенной степенью переохлаждения системы, необходимой для зарождения центров кристаллизации. Степень переохлаждения поровой влаги ($\Delta T_{\text{пер}}^{\text{г}}$), а также скорость роста кристаллов газогидрата в дисперсных породах определяются условиями охлаждения системы, циклическостью процесса, составом и свойствами влажных газонасыщенных пород. Как правило, при повторном цикле гидратообразования величина переохлаждения уменьшается (табл. 2). При понижении начальной влажности ($W_{\text{нач}}$) монтмориллонитовой глины от 78 до 35 % прослеживается некоторое увеличение степени переохлаждения поровой влаги при гидратообразовании (см. табл. 2). При этом следует отметить, что в монтмориллонитовой глине, по сравне-

Таблица 2. Степень переохлаждения системы ($\Delta T_{\text{пер}}^{\text{г}}$), объемное гидратонакопление (H_v) и коэффициент гидратности (K_H) при гидратообразовании в метанонасыщенных породах

Характеристика грунта	Начальная влажность грунта $W_{\text{нач}}, \%$	$\Delta T_{\text{пер}}^{\text{г}}, ^\circ\text{C}$		$H_v, \%$	K_H , доли ед.
		1-й цикл	2-й цикл		
Кварцевый песок	10	1,4	0,6	11	0,63
Каолинистая глина	35	2,1	0,5	19	0,40
Монтмориллонитовая глина	35	0,3	0,4	11	0,11
Монтмориллонитовая глина	78	0,1	0,3	18	0,14

нию с каолинитовой глиной или кварцевым песком, фиксируется минимальное переохлаждение, что обусловлено влиянием кристаллохимической структуры на процесс нуклеации газогидратных кристаллов.

Как правило, в ходе охлаждения метанонасыщенного грунта в гидрат переходит лишь часть поровой влаги. Количественно долю поровой влаги, перешедшей в гидрат, можно обозначить некоторым параметром, так называемым коэффициентом гидратности (K_H). Введение такого коэффициента весьма важно для оценки фазового состава гидратосодержащих пород. Как показывают экспериментальные исследования, коэффициент гидратности определяется структурой порового пространства дисперсных пород, энергией связи влаги с поверхностью минеральных частиц, площадью газозонного контакта и газопроницаемостью поровой среды, а также температурным и барическим режимом гидратообразования. Отмечено, что коэффициент гидратности уменьшается в ряду песков–каолинистая глина–монтмориллонитовая

глина (см. табл. 2). При этом гидратонакопление в этих грунтах может не подчиняться такой закономерности.

Анализ гидратообразования при охлаждении грунтовой системы до отрицательных температур позволил выявить активизацию процесса гидратообразования при замерзании остаточной поровой влаги. На образование гидрата метана на стадии замерзания указывают соотношения количества газа, пошедшего на формирование порового гидрата при положительной температуре и выделившегося при разложении гидрата в течение одного цикла (рис. 2). По расчетам доля гидрата метана, образовавшегося на стадии замерзания, достигала 10–20 % от общего содержания гидрата в поровом пространстве.

Следует особо подчеркнуть большое влияние цикличности колебаний температуры, давления и фазовых переходов влаги на коэффициент гидратности и гидратонакопление в целом вследствие структурной «памяти» воды, структурных преобразований органоинерального скелета и организа-

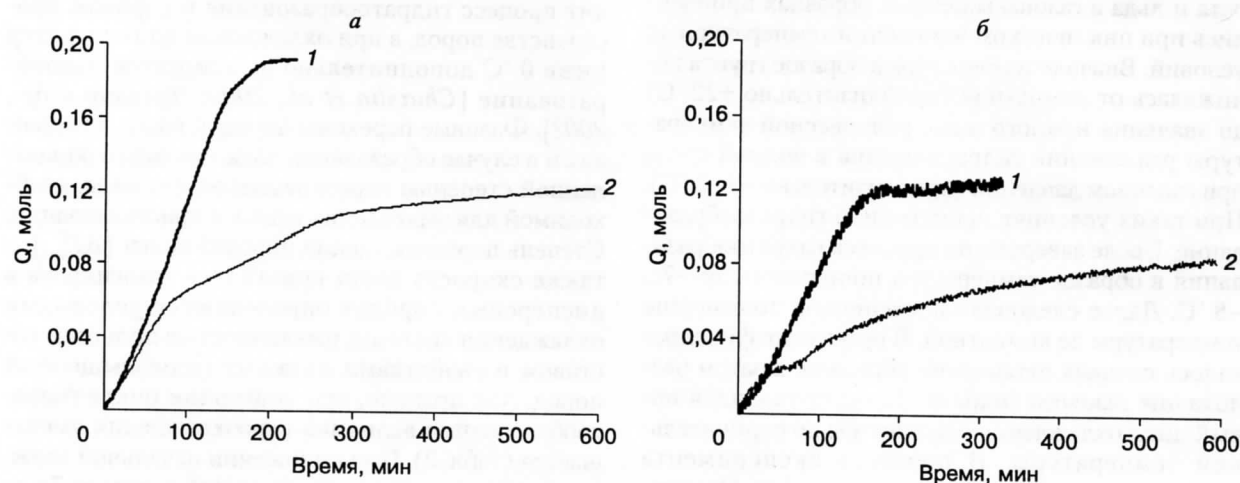


Рис. 2. Изменение количества газа (Q), поглотившегося на стадии гидратообразования (1) и выделившегося при разложении гидрата метана (2) в течение одного цикла.

а – песок, $W_{\text{нач}} = 17 \%$; б – монтмориллонитовая глина, $W_{\text{нач}} = 78 \%$.

ции новых газоводных контактов в поровом пространстве [Chuvilin et al., 2003a].

Механизм гидрато- и льдообразования в метанонасыщенных породах. На основе полученных экспериментальных материалов можно описать один из возможных механизмов формирования мерзлых гидратосодержащих пород (рис. 3). Он основан на совместном рассмотрении процессов гидрато- и льдообразования в метанонасыщенном влажном грунте при их охлаждении. Необходимым условием для образования гидрата метана является наличие газоводного контакта в поровом пространстве пород, что возможно в условиях неполной степени заполнения пор влагой. В этом случае образование зародышей газогидрата в поровом пространстве будет происходить на поверхности „вода–газ” в условиях гетерогенной нуклеации. Процесс возникновения и размер первичного зародыша определяются степенью переохлаждения

системы и радиусом пор. При этом основной рост кристаллов гидрата метана будет происходить внутрь поры. Нарушение и ликвидация в процессе роста газогидрата газоводного контакта приводит к постепенному затуханию процесса гидратообразования. При этом, если не будут происходить некоторые структурообразовательные процессы, приводящие к активизации и появлению новых газоводных контактов, гидратообразование может полностью прекратиться, несмотря на то, что останется часть влаги, не перешедшей в гидрат. Дальнейшее охлаждение гидратосодержащей системы до отрицательных температур приведет к льдообразованию. Вокруг гидрата из оставшейся влаги, в том числе и из пленок связанной воды вокруг частиц, будет образовываться лед, который повысит его устойчивость. При замерзании остаточной поровой влаги и выделении при этом растворенного в ней газа могут появляться новые газоводные контакты, что приведет к активизации процесса гидратообразования и повышению гидратосодержания. Формирующиеся таким образом мерзлые гидратосодержащие породы могут содержать значительное (без образований видимых газогидратных включений) количество порового газогидрата (рис. 4).

По отношению к газовому гидрату мерзлые гидратосодержащие породы могут находиться в равновесных и неравновесных условиях. При возникновении неравновесных термобарических условий в мерзлом гидратосодержащем грунте будут происходить процессы разложения газового гидрата. Однако вследствие самоконсервации газовых гидратов при отрицательных температурах этот процесс будет затухающим.

Термобарические особенности образования и разложения порового гидрата. Как было показано рядом исследователей, термобарические условия образования и разложения газовых гидратов в поровом пространстве грунтов смещаются в область более высоких давлений и низких темпера-

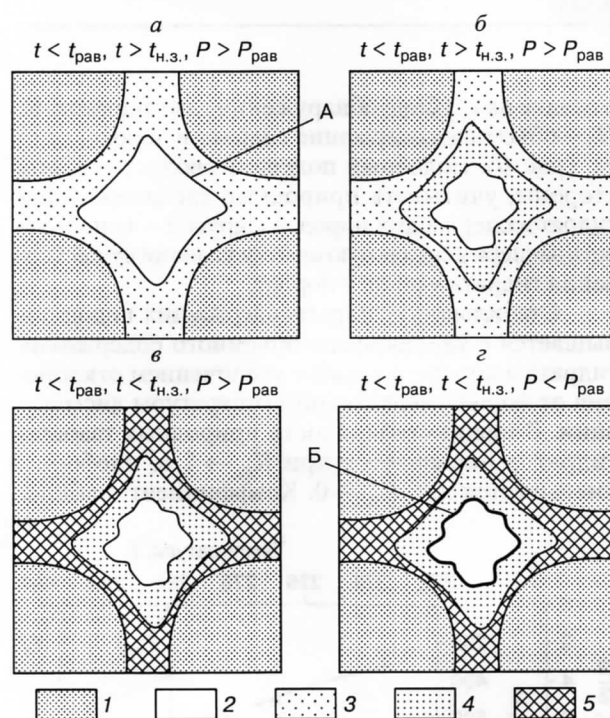


Рис. 3. Механизм образования гидрата и льда в поровом пространстве дисперсных метанонасыщенных пород:

a – исходное состояние (влажная газонасыщенная порода); *б* – образование порового гидрата; *в* – замерзание остаточной поровой влаги; *г* – частичное разложение порового гидрата.

1 – частица грунта; 2 – свободный газ; 3 – поровая влага; 4 – гидрат; 5 – лед; А – место зарождения кристаллов газогидрата (газоводный контакт); Б – лед, образовавшийся за счет частичной диссоциации гидрата (эффект самоконсервации газогидрата); t и P – существующие термобарические условия; $t_{\text{рав}}$ и $P_{\text{рав}}$ – равновесные температура и давление при гидратообразовании; $t_{\text{н.з.}}$ – температура начала замерзания поровой влаги.



Рис. 4. Строение мерзлого искусственно гидратонасыщенного образца монтмориллонитовой глины ($W_{\text{нач}} = 78\%$, содержание гидрата метана после консервации 11%).

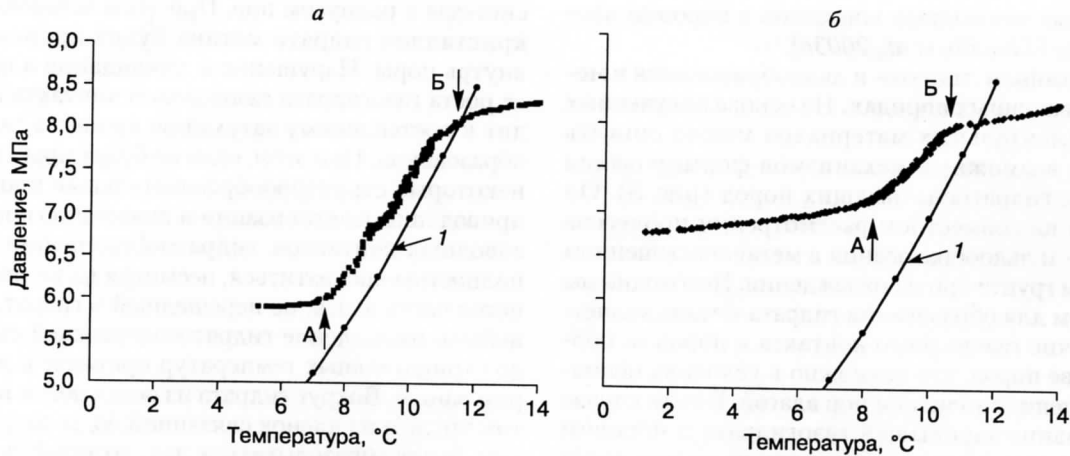


Рис. 5. Различия в характере разложения гидрата метана в гидратонасыщенных породах различного состава:

а – песок мелкозернистый, $W_{\text{нач}} = 17\%$; б – каолинистая глина, $W_{\text{нач}} = 35\%$; 1 – P , T -условия разложения гидрата метана в системе „вода–газ”; А – начало разложения, Б – конец разложения.

тур по сравнению с системой „вода–газ” [Тохида и др., 2003; Chuvilin et al., 2003b; Uchida et al., 2004]. Причем для термобарических параметров гидратообразования это отклонение имеет большие величины и разброс. Фазовые переходы поровой влаги в гидрат, как и в случае льдообразования, фиксируются в некотором спектре температур. В целом величина отклонения термобарических параметров образования и разложения минимальна для песчаных пород, а с увеличением энергии связи поровой влаги с минеральной поверхностью (при переходе от каолинистой глины к монтмориллиновой) отклонение увеличивается. Так, в песке ($W_{\text{нач}} = 17\%$) P -, T -параметры разложения гидрата (определяемые по концу разложения) практически близки к условиям разложения гидрата в свободном объеме, а в каолинистой глине ($W_{\text{нач}} = 35\%$) заметна небольшая сдвигка (рис. 5). Такой характер разложения газогидрата обусловлен структурой порового пространства пород, а также макро- и микроморфологией гидратных образований в поровом пространстве пород.

Оценка стабильности гидратосодержащих образований. Экспериментальное изучение термобарических условий образования и разложения гидрата метана в поровом пространстве пород позволяет предложить метод оценки относительной стабильности природных газогидратных образований, основанный на расчете коэффициента стабильности (K_{st}):

$$K_{\text{st}} = \frac{T_d - T_{\text{sed}}}{T_d} H_v,$$

где T_d – экспериментальная температура диссоциации гидрата в поровом пространстве данного грунта, К; T_{sed} – реальная температура, существующая

в осадке на глубине обнаружения газогидратов, К; H_v – объемное содержание гидрата в породе, доли ед. (рис. 6). Подобный подход позволяет, с одной стороны, учитывать природные характеристики гидратосодержащих пород, а с другой – использовать экспериментальную оценку условий существования гидрата метана в породе.

Стабильность гидратосодержащих пород повышается с увеличением объемного содержания гидрата в породе, а также с увеличением отклонения от экспериментальной температуры диссоциации. В целом стабильность природных газовых гидратов повышается при $K_{\text{st}} \rightarrow 1$ и, наоборот, уменьшается при $K_{\text{st}} \rightarrow 0$. Коэффициент стабиль-

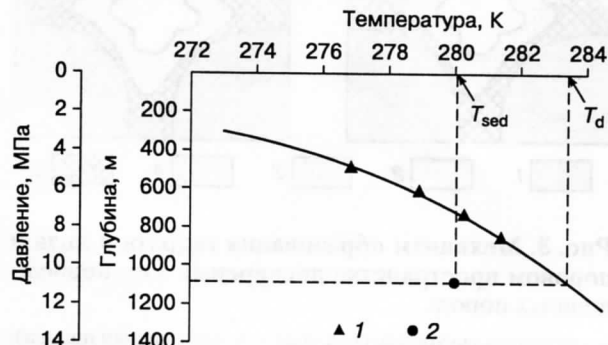


Рис. 6. Определение температуры диссоциации гидрата метана в поровом пространстве дисперсных пород *in situ* по данным полевых и экспериментальных исследований.

1 – P -, T -условия разложения гидрата в образце керна по данным экспериментальных исследований; 2 – P -, T -условия, существующие в отложениях на глубине газогидратных скоплений.

ности может быть и меньше нуля. В этом случае газогидратные образования являются метастабильными. Это может иметь место прежде всего в областях распространения многолетнемерзлых пород ($T_{\text{sed}} < T_{\text{th}}$), где газогидратные образования могут существовать выше зоны стабильности благодаря эффекту самоконсервации газовых гидратов при отрицательных температурах. При этом ледяная компонента будет выступать в качестве консервирующего фактора, повышающего стабильность газогидратных образований.

В этом случае выражение коэффициента стабильности примет вид

$$K_{\text{st}} = \frac{T_d - T_{\text{sed}}}{T_d} H_v + \frac{T_{\text{th}} - T_{\text{sed}}}{T_{\text{th}}} H_i,$$

где H_i – объемное содержание льда в породе (доли ед.); T_{th} – температура оттаивания породы.

Этот методический подход использован для оценки термобарической стабильности природных газовых гидратов на станции 2569, расположенной в западной части Миссисипи-каньона на севере Мексиканского залива [Chuvilin et al., 2004]. Керна донных отложений был отобран в ходе совместной научно-исследовательской экспедиции Института полярных исследований Франции и Геологической службы США в июле 2002 г. в Мексиканском заливе. Полученные в результате этих исследований материалы позволили количественно оценить устойчивость газогидратных образований при изменении влажности и засоленности донного осадка.

Количественная оценка эффекта самоконсервации газогидратных образований. Особый интерес при исследовании формирования мерзлых гидратосодержащих пород представляет изучение особенностей существования гидратов при отрицательных температурах в неравновесных условиях. Известно, что газовые гидраты при отрицательных температурах обладают определенной метастабильностью (самоконсервацией) за счет образования ледяной пленки на поверхности диссоцииру-

ющих газогидратных образований. В литературе этот эффект был неоднократно описан ранее [Ершов и др., 1991; Stern et al., 2000; Takeya et al., 2002; Melnikov et al., 2003], однако, до настоящего времени определяющие его параметры не вводились. Нами предлагается использовать для количественной характеристики метастабильности газовых гидратов коэффициент самоконсервации (K_{sp}), основанный на соотношении объемного гидратосодержания при неравновесных и равновесных условиях:

$$K_{\text{sp}} = \frac{H_v^{\text{st}}}{H_v^{\text{in}}},$$

где H_v^{in} – объемное гидратосодержание при равновесных условиях; H_v^{st} – остаточное объемное гидратосодержание при неравновесных условиях (рис. 7). Метастабильное состояние газовых гидратов при отрицательных температурах и, соответственно, коэффициент самоконсервации, зависят от температурных условий, грунтовых характеристик и форм нахождения газового гидрата в породе. При прочих равных условиях при более низкой температуре следует ожидать больший коэффициент самоконсервации. Если гидрат в породе находится в более мелком рассеянном виде, то K_{sp} для такого гидрата будет меньше, чем если бы гидрат находился в монолитном виде.

Использование количественных оценок эффекта консервации газовых гидратов при отрицательных температурах позволяет рассчитать фазовый состав влаги в мерзлых гидратосодержащих породах при равновесных и неравновесных (атмосферное давление и отрицательная температура) условиях (рис. 8). Анализ фазового состава дает возможность вычленить долю порового льда, образовавшегося за счет поверхностной диссоциации газогидратных образований в породах.

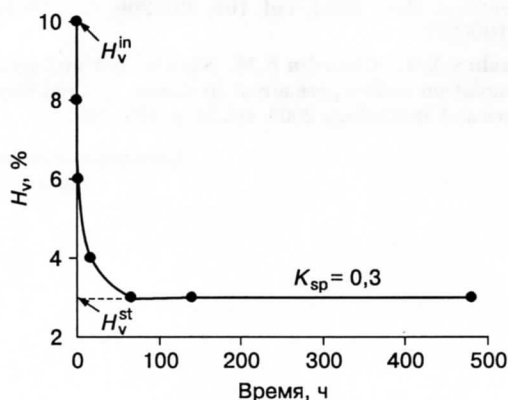


Рис. 7. Изменение во времени содержания гидрата метана в мерзлом образце песка, содержащего глинистые частицы ($W_{\text{нач}} = 17\%$, $t = -8^\circ\text{C}$).

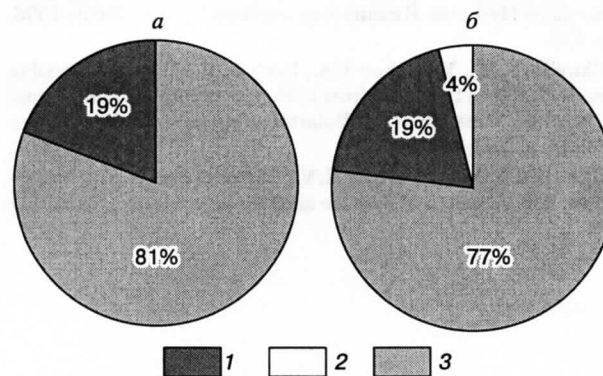


Рис. 8. Фазовый состав влаги в мерзлой гидратонасыщенной каолинистой глине ($W_{\text{нач}} = 35\%$, $t = -8^\circ\text{C}$).

1 – неклатратная влага (лед + незамерзшая вода); 2 – влага (лед) за счет поверхностной диссоциации гидрата; 3 – влага поровых гидратов: а – при равновесных условиях, б – при неравновесных условиях (после сброса давления, $P = 0,1$ МПа).

ВЫВОДЫ

Полученные экспериментальные результаты позволяют описать процессы гидрато- и льдообразования во влажных метанонасыщенных породах при их охлаждении и предложить физическую модель формирования и существования газовых гидратов в криолитозоне. При этом в качестве важных параметров, характеризующих гидратосодержащие среды, предполагается использование коэффициентов гидратности (K_H), стабильности газогидратных образований (K_{st}) и самоконсервации газовых гидратов при отрицательных температурах (K_{sp}).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 04-05-64757).

Литература

- Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. СПб., ВНИИОкеангеология, 1998, 199 с.
- Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск, Наука, 1985, 94 с.
- Ершов Э.Д., Лебеденко Ю.П., Чувилин Е.М. и др. Особенности существования газовых гидратов в криолитозоне // Докл. АН СССР, 1991, т. 321, № 4, с. 788–791.
- Истоин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М., Недра, 1992, 236 с.
- Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М., Недра, 1974, 208 с.
- Тохида Б., Андерсон Р., Масоуди А. и др. Газогидратные исследования в университете Хериот-Ватт (Эдинбург) // Российский химический журнал, 2003, т. XLVII, № 3, с. 49–58.
- Чувилин Е.М., Перлова Е.В., Махонина Н.А., Якушев В.С. Фазовые переходы воды в газонасыщенных грунтах // Геология и геофизика, 2003, т. 42, № 7, с. 685–693.
- Chuvilin E.M., Yakushev V.S. Structure and some properties of frozen hydrate-containing soils // Proc. Intern. Symp. on Methane Hydrates: Resources in the Near Future? Japan, 1998, p. 239.
- 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 68, 1998 (erschienen 2000), p. 215–219.
- Chuvilin E.M., Perlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. Research of hydrate and ice formation in soils during cyclic fluctuations of temperature // Ground Freezing-2000 / J.-F. Thimus (ed.). Balkema, Rotterdam, 2000, p. 9–14.
- Chuvilin E.M., Makhonina N.A., Titenskaya O.A., Boldina O.M. Petrophysical investigations on frozen sediments artificially saturated by hydrate // Proc. 4th Intern. Conf. on Gas Hydrate. Yokohama, Japan, 2002, p. 734–739.
- Chuvilin E., Ebinuma T., Kamata Y. et al. Effects of temperature cycling on the phase transition of water in gas-saturated sediments // Can. J. Phys., vol. 81, 2003a, p. 343–350.
- Chuvilin E.M., Kozlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. Experimental investigation of gas hydrate and ice formation in methane-saturated sediments // 8th Intern. Conf. on Permafrost. Zurich, Switzerland, 2003b, p. 145–150.
- Chuvilin E.M., Kozlova E.V., Boldina O.M., Winters W.J. Stability of methane gas hydrate formed in marine sediment from the northern Gulf of Mexico // Intern. Conf. on Minerals of the Ocean – Integrated Strategies. St. Petersburg, Russia, 2004, p. 216–218.
- Dallimore S.R., Collett T.S. Interpermafrost gas hydrates from a deep core hole in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada // Geology, 1995, vol. 23, p. 527–530.
- Dallimore S.R., Uchida T., Collett T.S. Summary // Scientific Results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 Gas Hydrate Research Well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada / S.R. Dallimore, T. Uchida, T.S. Collett (eds). Geological Survey of Canada, Bull., 1999, vol. 544, 403 p.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N. Modelling of gas hydrates formation in porous media // Proc. 2nd Intern. Conf. on Natural Gas Hydrates. Toulouse, France, 1996, p. 541–548.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. Kinetics of hydrate dissociation at a pressure of 0.1 MPa // Proc. 8th Intern. Conf. on Permafrost. Zurich, Switzerland, 2003, p. 753–757.
- Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments / M.D. Max (ed.). Dordrecht–Boston–London, Kluwer Academic Publishers, 2000, p. 415.
- Stern L.A., Stephen H.K., Durham W.B. et al. Laboratory synthesis of pure methane hydrate suitable for measurement of physical properties and decomposition behavior // Ibid., p. 323–328.
- Takeya S., Ebinuma T., Uchida T. et al. Self-preservation effect and dissociation rates of CH₄ hydrate // J. Crystal Growth, 2002, 237–239, p. 379–382.
- Uchida T., Takeya S., Chuvilin E.M. et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays, and glass beads // J. Geophys. Res., 2004, vol. 109, B05206, doi: 10.1029/2003JB002771.
- Yakushev V.S., Chuvilin E.M. Natural gas and hydrate accumulation within permafrost in Russia // Cold Regions Science and Technology, 2000, vol. 31, p. 189–197.

Поступила в редакцию
5 июля 2004 г.