

УДК 548.562
DOI 10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art69

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Фадеева И.И., Дучков А.А.
Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН
E-mail: FadeevaII@ipgg.sbras.ru

Аннотация. Скопления природных газогидратов в мерзлых толщах могут оказать значительное влияние на процессы дегазации и деградации криолитозоны в условиях потепления климата. Важнейшую роль в описании этих процессов играет построение реалистичных теплофизических моделей разложения мерзлых гидратосодержащих пород. В настоящей работе описана теория и эксперимент по определению с помощью геотермического зонда теплофизических свойств пород, т.е. их теплопроводности и температуропроводности. Предложен и апробирован на данных лабораторных экспериментов метод оценки теплофизических свойств гидратосодержащих пород до и после диссоциации в них газовых гидратов, а также количественной оценки изначального содержания в них газовых гидратов. Во-первых, предлагаемый метод может быть использован для определения теплофизических свойств и гидратосодержания в осадочных породах криолитозоны и донных отложений акваторий. Во-вторых, проведение лабораторных исследований для искусственных гидратосодержащих образцов позволяет получить новые данные о теплофизических свойствах гидратосодержащих пород с лучшим контролем количества и текстуры гидрата в них. Все эти данные далее могут быть использованы для построения реалистичных моделей деградации гидратосодержащих мерзлых толщ.

Ключевые слова: газовые гидраты, теплопроводность, температуропроводность, объемная теплоемкость.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF HYDRATE-CONTAINING ROCKS

Fadeeva I.I., Duchkov A.A.
A.A. Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS
E-mail: FadeevaII@ipgg.sbras.ru

Abstract. Accumulations of natural gas hydrates in frozen strata can have a significant impact on the processes of degassing and degradation of the cryolithozone in a warming climate.

The most important role in describing these processes is played by the construction of realistic thermophysical models for the frozen hydrate-containing rocks decomposition. In the present work, the theory and experiment of defining thermophysical properties of rocks, i.e. their thermal conductivity and thermal diffusivity, by using a geothermal probe are described. A method for assessing the thermophysical properties of hydrate-containing rocks before and after the dissociation of gas hydrates in them, as well as a quantitative assessment of the initial content of gas hydrates in them, is proposed and tested on the data of laboratory experiments. First, the proposed method can be used to determine the thermophysical properties and hydrate content in the sedimentary rocks of the cryolithozone and bottom sediments of water areas. Secondly, carrying out laboratory tests for artificial hydrate-containing samples makes it possible to obtain new data on the thermophysical properties of hydrate-containing rocks with better control of the amount and texture of hydrate in them. All these data can then be used to construct realistic models of hydrate-containing frozen strata degradation.

Keywords: gas hydrates, thermal conductivity, thermal diffusivity, specific heat per unit volume.

Широкая распространённость в приповерхностных слоях геосферы такого интересного геологического объекта как природные газовые гидраты, определяет необходимость изучения не только закономерностей их образования/разложения в породах, а также определяет необходимость оценки их роли в процессах, происходящих в земной коре. Это имеет фундаментальное значение для науки в целом.

Газовые гидраты крайне чувствительны к изменениям внешних параметров среды, небольшие изменения температуры или давления могут превратить прочную породу в разжиженную массу с огромным содержанием газа. Инициаторы таких процессов могут быть самые разнообразные: понижение уровня Мирового океана, повышение температуры зоны стабильности, вулканическая деятельность или деятельность человека. Беспокойство вызывают факторы, способные изменить климат нашей планеты в ближайшее время. Одним из таких факторов является потенциальная дестабилизация гигантских запасов гидратов метана. Согласно недавно опубликованному интервью профессора Томского политехнического университета Натальи Шаховой, в донных отложениях шельфа морей Восточной Арктики зафиксирована массивированная эмиссия метана в атмосферу. Также на территории Ямала и Гыдана активизировалось такое явление, как воронки газового

выброса [1 - 4]. Одной из возможных причин образования воронок рассматривается разрушение реликтовых газогидратов, залегающих на относительно небольшой глубине [5, 4].

Кристаллические льдоподобные структуры, образованные молекулами воды и захваченного газа (в природе обычно это газ метан). Газовые гидраты образуются и стабильно существуют в благоприятных термобарических и геохимических условиях, которые включают положительные температуры в присутствии высокого давления. По этой причине они широко распространены в донных отложениях глубоководных бассейнов (морей и океанов), начиная с глубин около 1 км [6]. В силу высокой удельной концентрации газа в газогидратах ($160/1 \text{ м}^3/\text{м}^3$ [7]), их неглубокого залегания под морским дном, природные газогидраты рассматриваются как весьма обширный источник природного газа.

Большая часть информации о газогидратных морских скоплениях в настоящее время происходит из прямых наблюдений, таких как подводное бурение и отбор грунтовыми трубками. Среди наиболее популярных геофизических методов остается сейсмическое зондирование. В последнее время активно развивается разработка уточненных геофизических методов изучения «*in situ*» месторождений донных гидратов [6].

Геотермальный метод обнаружения присутствия газовых гидратов в верхних метрах донных отложений был предложен при проведении геотермических измерений в осадках озера Байкал [8]. Этот метод был дополнительно разработан и обоснован в серии лабораторных экспериментов с искусственными образцами, содержащими синтетические газовые гидраты [9, 10]. Пример интерпретации данных в ходе эксперимента по нагреву с оценками массы разложившегося газогидрата приведен в [11].

В настоящей работе представлен метод оценки теплофизических свойств гидратосодержащих образцов и количественной оценки содержания гидрата в этих образцах при повторных измерениях температурных изменений датчика зонда (термограмм), вызванных линейным источником тепла различной мощности.

Экспериментальные данные

В настоящей работе мы анализировали результаты лабораторных экспериментов с тепловыми измерениями искусственных образцов содержащих метангидрат в порах. Лабораторная установка включала камеру высокого давления, в которой формировался

образец с метангидратом в порах. Образец с малым содержанием воды состоял из кварцевого песка (фракцией 0.2 мм) и равномерно распределенных в его порах воды, газа метана и метангидрата. В середине камеры установлен измерительный игольчатый зонд – длинная цилиндрическая трубка на оси которой расположен линейный нагреватель и к внутренней стенке прижат точечный датчик температуры, как показано на рис. 1-1, свободное от нагревателя и датчика пространство внутри трубки заполнено сплавом Розе [12]. С помощью такой лабораторной установки можно имитировать «*in situ*» измерения погружным многоканальным термозондом (рис. 1-2) теплофизических свойств донных осадков акваторий.

После формирования в камере образцов содержащих метангидрат, игольчатый зонд нагревал их два раза одновременно записывая термограммы зонда. Первый раз с низкой постоянной удельной мощностью нагревателя ($Q=1$ Вт/м), такой что метангидрат в процессе нагрева оставался стабильным в порах образца. Полученную в таком случае термограмму назвали «стабильной» (S-термограмма). Второй раз с удельной мощностью ($Q=9$ Вт/м) такой, что температура образца в определенный момент превышала равновесную температуру метангидрата ($T_{ph}=3,6^{\circ}\text{C}$) для существующего в камере давления ($P=3.8$ МПа) при этом происходило разложение метангидрата в образце рядом с зондом. Полученную в этой ситуации термограмму называли «нестабильной» (D-термограмма). Пунктирные линии на рис. 1-3 показывают экспериментальные S-термограмму (для $Q=1$ Вт/м) и D-термограмму (для $Q=9$ Вт/м).

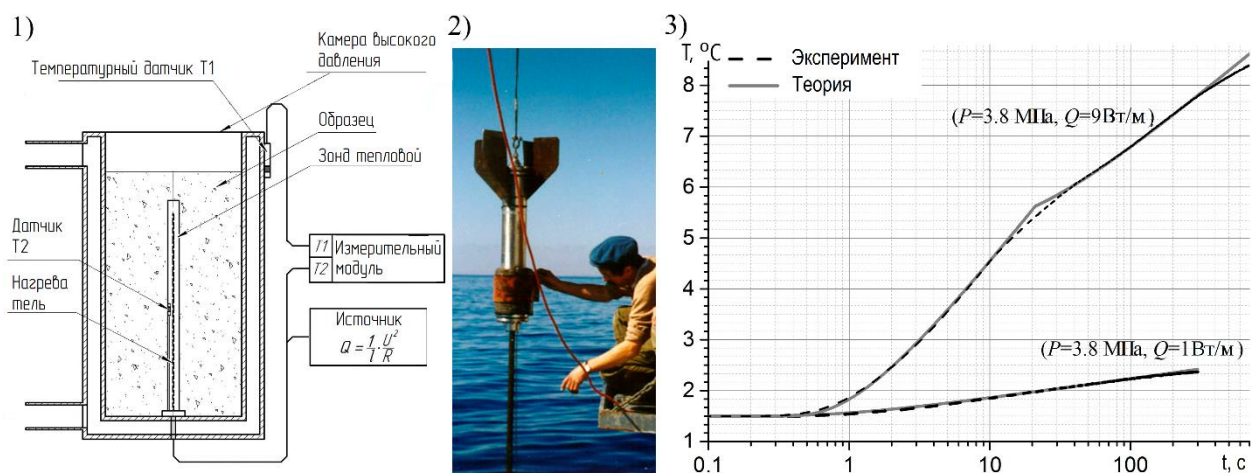


Рис. 1: 1) - камера высокого давления с искусственным образцом и игольчатым зондом; 2) - погружной многоканальный термозонд; 3) - термограммы нагретого образца, содержащего метангидрат, пунктирные линии - экспериментальные кривые, сплошные линии - соответствующие теоретические кривые (уравнения (1) и (2)).

Теория. Прямая задача.

Для описания стабильной S-термограммы использовалось аналитическое решение одномерного уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах для температуры $T(r, t)$ однородной осесимметричной среды с гидратом в порах, на оси которой находится игольчатый зонд, моделируемый как тонкая бесконечно длинная нить с удельной мощностью нагревателя Q [13]:

$$T(r, t) = T_i + \frac{Q}{4\pi\lambda_2} \cdot E_1\left(\frac{r^2}{4a_2t}\right). \quad (1)$$

Где $E_1(s) = \int_s^\infty \frac{e^{-u}}{u} du$ – интегральная показательная функция; $T_i = T(r, 0)$ – начальная температура в среде; λ_2 [Вт/м/К] и a_2 [м²/с] – тепло- и температуропроводность среды с гидратом в порах.

Для описания нестабильной D-термограммы использовалось автомодельное решение одномерной задачи о фазовом переходе в среде с осевой симметрией при нагревании её бесконечно тонким линейным источником [14]:

$$T(r, t) = T_i + (T_{ph} - T_i) \cdot E_1\left(\frac{r^2}{4a_2t}\right) / E_1\left(\frac{\alpha^2}{4a_2}\right), \quad r \geq \zeta(t), \quad (2.1)$$

$$T(r, t) = T_{ph} + \frac{Q}{4\pi\lambda_1} \cdot \left(E_1\left(\frac{r^2}{4a_1t}\right) - E_1\left(\frac{\alpha^2}{4a_1}\right) \right), \quad r \leq \zeta(t), \quad (2.2)$$

Где T_{ph} [К] – температура фазового перехода; α – коэффициент распространения фазового фронта во времени ($r = \zeta(t) = \alpha\sqrt{t}$); λ_1 [Вт/м/К] и a_1 [м²/с] – тепло- и температуропроводность среды с водой и газом в порах (после разложения гидрата).

Сравнивая решения (1) и (2) на расстоянии радиуса зонда ($r = r_0$) видно, что их можно привести к одинаковой форме:

$$T(\mathbf{b}; t) = b_1 + b_2 \cdot E_1(b_3/t), \quad (3)$$

где \mathbf{b} – описывающие модель независимые параметры. Решение для S-термограммы обозначим $T^{st}(\mathbf{b}^{st}; t)$ с параметрами $\mathbf{b}^{st} = (b_1^{st}, b_2^{st}, b_3^{st})$; решение для начального интервала D-термограммы (с гидратом в порах) обозначим $T^{d2}(\mathbf{b}^{d2}; t)$, $\mathbf{b}^{d2} = (b_1^{d2}, b_2^{d2}, b_3^{d2})$; решение для последующего интервала D-термограммы (без гидрата) обозначим $T^{d1}(\mathbf{b}^{d1}; t)$,

$\mathbf{b}^{d1} = (b_1^{d1}, b_2^{d1}, b_3^{d1})$. Выражение \mathbf{b}^{st} , \mathbf{b}^{d1} и \mathbf{b}^{d2} через тепловые свойства и модельные параметры (λ_2 , a_2 , λ_1 , T_i , T_{ph} , $x = \alpha^2/4a_1$) приведены в таблице 1. Там же указан диапазон изменения модельных параметров с учетом диапазона теплофизических параметров для геологических сред (например, для теплопроводности это 0,3÷5 Вт/м/К, для температуропроводности – 10^{-5} ÷ 10^{-8} м²/с).

Экспериментальные термограммы рассматривались в интервале от 5 до 200 с после включения источника (т.к. решение не учитывает размеры источника и термостатируемые стенки камеры высокого давления). S-термограмму описывали выражением (1) в интервале 5-150 с. D-термограмму описывали в двух интервалах: начальный (5-10 с), когда $T < T_{ph}$ выражением (2.1) и следующий (30-200 с), когда $T > T_{ph}$ выражением (2.2).

Таблица 1: Модельные параметры \mathbf{b}

\mathbf{b}	\mathbf{b}^{st}	\mathbf{b}^{d1}	\mathbf{b}^{d2}	диапазон \mathbf{b}
$b_1, ^\circ\text{C}$	T_i	$T_{ph} - Q/4\pi\lambda_1 \cdot E_1(x)$	T_i	от 1 до 6
$b_2, ^\circ\text{C}$	$Q/4\pi\lambda_2$	$Q/4\pi\lambda_1$	$\frac{T_{ph} - T_i}{E_1(\alpha^2/4a_2)}$	от 0.15 до 2.4
$b_3, \text{с}$	$r_0^2/4a_2$	$r_0^2 \cdot x/\alpha^2$	$r_0^2/4a_2$	от 0 до 25

Теория. Обратная задача.

Из экспериментальных термограмм использовали набор данных $\mathbf{y}^{st} = \{y^{st}(t_k)\}$, $\mathbf{y}^{d2} = \{y^{d2}(t_k)\}$, $\mathbf{y}^{d1} = \{y^{d1}(t_k)\}$ (t_k - времена измерений), а также известные удельную теплоту образования метангидрата $L = 4.3 \cdot 10^5$ Дж/кг, радиус зонда $r_0 = 10^{-3}$ м, удельную мощность нагревателя Q , пористость образца $\phi = 38\%$ и начальную температуру образца T_i . Определяли параметры: ρ_0 , λ_2 , a_2 , λ_1 , α^2 и x .

Решение обратной задачи сводится к определению параметров модели \mathbf{b} или нахождению минимума функционала невязки $J(\mathbf{b})$ (4) между измеренными $y(t_k)$ и рассчитанными $T(\mathbf{b}; t_k)$ (3) термограммами в пределах заданного интервала времени.

$$J(\mathbf{b}) = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n (y(t_k) - T(\mathbf{b}, t_k))^2} \quad (4)$$

Функционалы $J(\mathbf{b}^{st})$, $J(\mathbf{b}^{d1})$ и $J(\mathbf{b}^{d2})$ минимизировались независимо. Из рис. 2 видно, что функционалы имеют один минимум и овальную структуру.

Количественное содержание гидрата в образце определялось по следующей схеме:

(1) из найденных параметров модели \mathbf{b}^{st} рассчитывались λ_2 и a_2 , (таблицы 1);

(2) из параметров \mathbf{b}^{d1} и \mathbf{b}^{d2} , вычислялся λ_1 . Параметры, α^2 и $x = \alpha^2/4a_1$

определялись при решении системы:

$$\begin{cases} T_i + b_2^{d2} \cdot E_1(\alpha^2/4a_2) = b_1^{d1} + b_2^{d1} \cdot E_1(x) \\ r_0^2 \cdot x = b_3^{d1} \cdot \alpha^2 \end{cases} \quad (5)$$

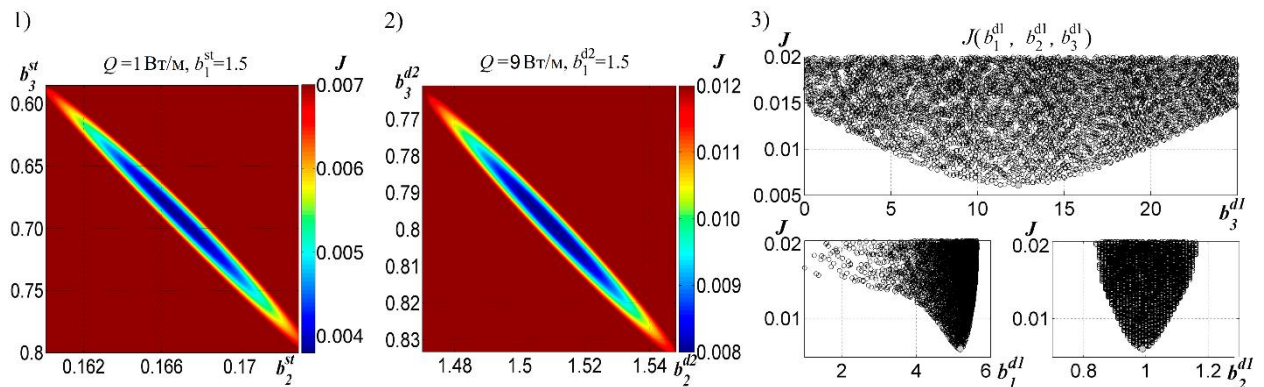


Рис. 2: Изображение функционалов 1) - $J(\mathbf{b}^{st})$ и 2) - $J(\mathbf{b}^{d2})$ на плоскость параметров (b_2, b_3) , значение функционалов отражено на цветовой шкале. 3) – проекции функционала $J(\mathbf{b}^{d1})$ на плоскости (J, b_1^{d1}) , (J, b_2^{d1}) и (J, b_3^{d1}) .

(3) определив параметры b_2^{d2} , λ_2 , a_2 , α^2 и x из условия Стефана на фазовой границе рассчитывалось гидратосодержание образца [15]:

$$\rho_0 = \frac{4\lambda_2}{L\alpha^2} \cdot b_2^{d2} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4a_2}\right) - \frac{Q}{\pi L\alpha^2} \cdot \exp(-x), \quad (6)$$

где L [Дж/кг] – удельная теплота гидратообразования, $\rho_0 = \rho_h \cdot \varphi \cdot \delta$ [кг/м³] – масса разложившегося гидрата в единичном объеме среды, где φ – пористость среды, δ – доля гидрата в поровом пространстве и ρ_h – плотность сплошного гидрата.

Таким образом, были найдены глобальные минимумы функционалов и оценены неизвестные параметры модели: $(b_1^{st} = 1.50, b_2^{st} = 0.166, b_3^{st} = 0.69)$, $(b_1^{d2} = 1.50, b_2^{d2} = 1.51, b_3^{d2} = 0.79)$ и $(b_1^{d1} = 5.16, b_2^{d1} = 0.99, b_3^{d1} = 12.2)$. Полученные параметры использовались для построения теоретических термограмм, представленных на рис 1-3 сплошной серой линией. Результаты решения обратной задачи представлены в таблице 2, строка 1. В строке 2 (таблица 2) показаны независимые оценки полученных значений. Оценка содержания метангидрата в порах была определена для того же образца по экспериментальным данным о его формировании, т. е. по начальному содержанию льда и расходу метана.

Таблица 2: Результаты инверсии термограмм

№	λ_2 , Вт/м/К	$a_2 \times 10^7$, м ² /с	λ_1 , Вт/м/К	$\alpha^2 \times 10^8$, м ² /с	ρ_0 , кг/м ³
Решение обратной задачи					
1	0.48 ± 0.02	3.6 ± 0.4	0.72 ± 0.03	5.9 ± 1.7	55 ± 16
Независимые оценки					
2	0.52 ± 0.02	3.7 ± 0.2	0.70 ± 0.02	38	58

Предложенный метод также позволяет определять теплоемкость среды, которая складывается из теплоемкостей составляющих её объем компонентов. Таким образом, измеряя эффективные теплоемкости при формировании гидрата можно получить независимую оценку долю гидрата в поровом объеме.

Заключение

На результатах лабораторных экспериментов опробован метод оценки теплофизических свойств (теплопроводности и температуропроводности) гидратосодержащих образцов и оценки в них гидратосодержания. Полученные значения хорошо согласуются с независимыми оценками, известными из условий моделирования образцов. Разработанный метод и полученные значения могут быть использованы для построения реалистичных моделей деградации гидратосодержащих мерзлых толщ.

Необходимо заметить, что при распаде гидратов выделяется довольно много газа, что должно влиять на измерения теплопроводности при разложении. В рассмотренном эксперименте влияние газа не наблюдается, т.к. газ беспрепятственно покидал образец из-за большой проницаемости образца (низкое содержанием воды в порах). В случае большого содержания воды в образце ситуация сильно меняется – теплопроводность среды значительно увеличивается, а проницаемость резко падает; при этом характер нестабильных термограмм сильно усложняется и получить оценку гидратосодержания предложенным методом нельзя. Таким образом, необходимы дополнительные экспериментальные исследования теплофизических свойств образцов с гидратом и большим содержанием воды в его порах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богоявленский В.И. Угроза катастрофических выбросов газа из криолитозоны Арктики. Воронки Ямала и Таймыра // Бурение и нефть, 2014, № 9, с. 13–18.
2. Богоявленский В.И. Угроза катастрофических выбросов газа из криолитозоны Арктики. Воронки Ямала и Таймыра. Часть 2 // Бурение и нефть, 2014, № 10, с. 4-9.

3. Leibman M.O., Kizyakov A.I., Plekhanov A.V., Streletskaia I.D. New permafrost feature – deep crater in Central Yamal, West Siberia, Russia, as a response to local climate fluctuations // *Geography, Environment, Sustainability*, 2014, vol. 7 (4), p. 68–80.
4. Оленченко, В. В., Синицкий, А. И., Антонов, Е. Ю., Ельцов, И. Н., Кушнаренко, О.Н., Плотников, А. Е. & Эпов М.И. (2015). Результаты геофизических исследований территории геологического новообразования «Ямальский кратер». *Криосфера Земли*, 19(4), 94-105.
5. Чувилин Е.М., Якушев В.С., Перлова Е.В. и др. Газовая компонента толщ мерзлых пород в пределах Бованенковского газоконденсатного месторождения (полуостров Ямал) // Докл. РАН, 1999, т. 369, № 4, с. 522–524.
6. M. Riedel ed. et al., “Geophysical characterization of gas hydrates” (SEG geophysical developments series, No. 14): *Tulsa: SEG*, 2010.
7. Hunt J. M., 1979, *Petroleum Geochemistry and Geology* // W. H. Freeman; Sloan, E.D., and C.A. Koh, 2008, *Clathrate hydrates of natural gases*, 3rd ed.: Taylor&Francis Group, Publishers.
8. Голубев В.А. Свидетельства присутствия газогидратов в верхнем слое донных осадков озера Байкал: результаты измерений теплопроводности *insitu* // ДАН, 1998. Т. 358. – № 3. – С. 384-388.
9. Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Казанцев С.А., Пермьяков М.Е., Огиенко А.Г. Экспериментальное моделирование и измерение теплопроводности пород, содержащих гидраты метана // Докл. РАН, 2006, т. 408, № 5, с. 656—659.
10. Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Казанцев С.А., Пермьяков М.Е., Огиенко А.Г. Измерение теплопроводности синтетических образцов донных осадков, содержащих гидраты метана // *Физика Земли*, 2009а, № 8, с. 42—50.
11. Дучков А.Д., Истомин В.Е., Соколова Л.С. Геотермический метод обнаружения газовых гидратов в донных осадках акваторий // *Геология и геофизика*, 2012. Т. 53. – № 7. – С. 920-929.
12. Фадеева И.И. Конструктивные особенности игольчатого зонда, используемого для определения теплофизических свойств горных пород // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2017. XIII Междунар. науч. конгр. (г. Новосибирск, 17-21 апреля 2017): Междунар. науч. конф. «Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и

разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология»: Сборник материалов в 4 т.. – 2017. – Т. 4. – С. 95-99.

13. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука. 1964.

14. Гольмшток А.Я., Дучков А.Д., Рощина Н.А. О возможности обнаружения донных скоплений газовых гидратов геотермическим методом / В сб.: Вопросы геофизики. Вып. 38. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2005. С. 130–147.

15. Фадеева И.И., Дучков А.А., Пермяков М.Е. Теплофизический метод количественной оценки гидратосодержания в образцах, имитирующих донные осадки // Геология и геофизика. – 2016. – Т. 57. – № 6. – С. 1251-1261.