

УДК 550.367

## КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ГИДРАТА CO<sub>2</sub> В ЛАБОРАТОРНЫХ ОБРАЗЦАХ С ПОМОЩЬЮ ДВУХИГОЛЬЧАТОГО ЗОНДА

© 2020 г. И.И. Фадеева<sup>1,2</sup>, А.А. Дучков<sup>1,2</sup>, А.Ю. Манаков<sup>2,3</sup>, Д.Е. Аюнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup> *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

Предложен новый подход к оценке гидратосодержания в породе геотермическим методом. Известно, что переход поровой воды в гидрат заметно понижает теплоемкость осадка. Это открывает возможность количественной оценки гидратосодержания по измерению объемной теплоемкости осадка в двух состояниях – с гидратом в порах и без гидрата, когда после полного его разложения в порах остается одна вода. Тепло- и температуропроводность осадков может быть определена с помощью двухигольчатого зонда по предлагаемой авторами методике. Для оценки количества содержащегося в порах гидрата используется объемная теплоемкость, которая рассчитывается как отношение теплопроводности к температуропроводности ( $\lambda/a$ ).

Предлагаемый подход проверен в лабораторных экспериментах на образцах песка с сформированным синтетическим гидратом CO<sub>2</sub> в термостатируемой камере высокого давления (объем полученного гидратосодержащего образца составлял около 1000 см<sup>3</sup>). При измерении объемной теплоемкости образца в разных его состояниях использовалась не стандартная методика импульсного нагрева, а методика на основе постоянного нагрева среды линейным источником, которая повышает точность определения теплоемкости среды за счет описания всего полезного интервала экспериментальной термограммы. Представлена оценка содержания гидрата CO<sub>2</sub> в модельном образце по измерениям его тепловых свойств до и после формирования гидрата в порах. Приведена дополнительная независимая оценка количества наработанного в образце гидрата CO<sub>2</sub>, полученная по записям температуры и давления в процессе гидратоформирования.

Полученные результаты подтверждают возможность определения гидратосодержания по измерениям теплоемкости среды в двух состояниях. Минимальная доля гидрата, которая может быть зафиксирована в порах донного осадка, при разбросе значений теплоемкости  $\pm 0.05 \cdot 10^6$  Дж/(м<sup>3</sup>·К) должна составлять примерно 10 %.

**Ключевые слова:** количественная оценка гидратосодержания, лабораторный эксперимент, гидрат CO<sub>2</sub>, теплопроводность, температуропроводность, объемная теплоемкость.

### Введение

Называемые газовыми гидратами кристаллические льдоподобные структуры, образованные молекулами воды и захваченного газа, образуются и существуют в благоприятных термобарических и геохимических условиях, которые при высоком давлении включают и положительные температуры. По этой причине до 95–98 % гидратов природного газа распространено в донных отложениях морей и других акваторий; от 2 до 5 % газогидратов сосредоточено в многолетнемерзлых породах и в приполярных частях материков. В связи с высокой концентрацией газа, составляющей при нормальных условиях около 160 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> газогидрата [Riedel, Willoughby, Chopra, 2010], и неглубоким залеганием газогидратов их скопления в морских осадках рассматриваются в настоящее время как перспективный источник природного газа [Суетнова, 2013].

Геофизические методы выявления гидратонасыщенных пород основаны на изучении их акустических, геомагнитных, геоэлектрических и тепловых свойств, которые должны меняться при формировании в породе гидрата. Установлено, что гидратосодержащие среды обладают низкой электрической проводимостью, высокой акустической жесткостью, низкой проницаемостью для воды и газа. Физические свойства большинства гидратов близки к аналогичным свойствам льда. Отличие наблюдается только для теплопроводности – у гидратов она примерно в четыре раза ниже, чем у льда. Низкую теплопроводность гидрата связывают с наличием в нем двух слабо взаимодействующих подсистем – гостевой и хозяйской, колебания которых в значительной степени независимы, что приводит к рассеянию тепла и, следовательно, снижению теплопроводности. В настоящее время активно развиваются геофизические методы обнаружения и изучения скоплений гидратов и оценки гидратонасыщения, в том числе геофизические исследования скважин, геохимический анализ, сейсмические и электромагнитные исследования [Riedel, Willoughby, Chopra, 2010]. Данная работа посвящена развитию геотермических методов оценки гидратонасыщения в породах, основанных на измерениях их теплофизических свойств.

Известно достаточно много методов измерения теплофизических свойств материалов (см., например, [Гаврильев, 1998; Филиппов, 1973; Шашков и др., 1973]). Реализованы производственные методы измерений, которые позволяют исследовать большие объемы керна [Попов и др., 1983; Никитин, Хуторской, Никитин, 2016; Калинин и др., 1983]; установлена корреляция тепловых свойств с другими важными свойствами пород [Popov et al., 2003]. Для изучения неконсолидированных сред на практике широко используются цилиндрические тепловые зонды – одноигольчатый зонд для определения теплопроводности среды [ASTM D 5334-00, 2000] и двухигольчатый зонд для определения температуропроводности [Казанцев, Фадеева, 2015; Bristow, Kluitenberg, Horton, 1994]. Развитие методов линейного источника тепла сопровождалось проектированием и созданием новых измерительных конструкций зондов, разработкой методов математического анализа и интерпретации экспериментальных измерений, развитием оборудования для регистрации и обработки данных [Assael, Antoniadis, Wakeham, 2010; de Wilde, Griffiths, Goodhew, 2008]. Использование двухигольчатого зонда и импульсного нагревателя для оценки теплоемкости почв описано в [Campbell, Calissendorff, Goodhew, 1991]. В [Kluitenberg, Ham, Bristow, 1993] отмечено, что предположение о мгновенности испускаемого линейным источником импульса приводит к ошибке в определении теплоемкости почв, и исследовано влияние длительности короткого импульса на измерения тепловых свойств. При всем этом актуальной остается задача повышения точности определения теплоемкости с использованием зондов.

В геотермических исследованиях теплового потока через дно морей и других акваторий широко используются цилиндрические зонды большого размера. После погружения зонда в осадки измеряется температурный градиент в них и определяется теплопроводность. Теплопроводность определяется методом линейного источника постоянной мощности [Von Herzen, Maxwell, 1959] или после поднятия осадка на судно. В работе [Голубев, 1998] аномальные термограммы нагревания зонда (запись изменений температуры цилиндрического источника во времени) были проинтерпретированы как результат разложения гидрата в осадках, что было подтверждено позже лабораторными экспериментами [Пермяков, 2010]. Метод количественной оценки гидратосодержания по аномальным термограммам был предложен в [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016], однако этот метод не мог быть применен к донным отложениям в силу их низкой проницаемости по газу. При нагревании осадка с гидратом до температуры выше равновесной (для существующего в осадках давления) гидрат распадается, что приводит к выделению

газа, который после некоторого его накопления вокруг нагревателя фильтруется вверх вдоль стенки нагревателя. В этом случае термограмма, построенная в логарифмическом масштабе времени, принимает не линейный, а волнообразный вид [Кутас, Кравчук, Бевзюк, 2005; Дучков и др., 2009], что сильно усложняет ее математическое описание.

В работах [Lee, Duchkov, Morozov, 2003; Фадеева, Аюнов, Дучков, 2019] показано, что с помощью одноигльчатого геотермического зонда помимо теплопроводности можно также определить коэффициент температуропроводности и, следовательно, объемную теплоемкость осадка. Так как теплоемкость гидрата примерно в два раза ниже теплоемкости воды, то изменения теплоемкости осадка можно использовать для оценки количества рассеянного в нем гидрата, чему посвящена данная работа. Для повышения надежности результатов также рассматривается задача повышения точности определения теплоемкости осадков.

## Методика оценки гидратосодержания и измерения теплоемкости

### Оценка гидратосодержания

Предлагаемый метод подразумевает определение тепловых свойств породы в двух состояниях – в условиях стабильного существования газогидрата (с газовым гидратом в порах, состояние 1) и вне условий стабильного существования газогидрата, когда после полного его разложения в порах остаются вода и газ (состояние 2).

Объемная теплоемкость породы в состоянии 1 будет складываться из объемных долей теплоемкостей минерального скелета, газогидрата, воды и газа-гидратообразователя:

$$\rho C_{eff1} = (1 - \varphi) \cdot \rho_s C_s + \varphi s_h \rho_h C_h + \varphi \left( s_{w0} - (1 - \gamma) \frac{\rho_h}{\rho_w} s_h \right) \rho_w C_w + \\ + \varphi \left( 1 - s_h - s_{w0} + (1 - \gamma) \frac{\rho_h}{\rho_w} s_h \right) \rho_g C_g,$$

где  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $C$  – теплоемкость, Дж/(кг·К); нижний индекс соответствует:  $s$  – минеральной матрице породы,  $h$  – газогидрату,  $w$  – воде,  $g$  – газу-гидратообразователю;  $\varphi$  – пористость породы;  $s_h$  и  $s_{w0}$  – объемная доля газогидрата и общая доля всей воды в поровом пространстве породы;  $\gamma$  – массовая доля газа-гидратообразователя в газогидрате.

Объемная теплоемкость в состоянии 2 складывается из объемных долей минерального скелета, воды и газа-гидратообразователя:

$$\rho C_{eff2} = (1 - \varphi) \rho_s C_s + \varphi (s_{w0} \rho_w C_w + (1 - s_{w0}) \rho_g C_g).$$

В случае 100-процентного насыщения порового пространства породы водой, что характерно для донных отложений (если не учитывать газовую составляющую среды), при определении объемной доли газогидрата необходимо знать пористость и объемные теплоемкости породы в двух состояниях – с газогидратом ( $\rho C_{eff1}$ ) и без газогидрата ( $\rho C_{eff2}$ ) в порах:

$$s_h = \frac{\rho C_{eff2} - \rho C_{eff1}}{\varphi [\rho_w c_w - \rho_h c_h]}. \quad (1)$$

В случае учета газовой составляющей следует также знать общую долю всей воды в породе и плотность газа в ней в двух состояниях ( $\rho_{g1}$  и  $\rho_{g2}$ ):

$$s_h = \frac{\rho C_{eff2} - \rho C_{eff1} + \varphi(1 - s_{w0})(\rho_{g1} - \rho_{g2})C_g}{\varphi \left[ (1 - \gamma)\rho_h C_w + (1 - (1 - \gamma)\rho_h / \rho_w)\rho_{g1} C_g - \rho_h c_h \right]}. \quad (2)$$

Гидратосодержание породы (масса газогидрата в единичном объеме) определяет объемная доля газогидрата в породе:  $\rho_0 = \rho_h \cdot \varphi \cdot s_h$ .

### Измерения объемной теплоемкости

В основе метода оценки гидратосодержания лежит измерение теплоемкости среды. Описанный в [Bristow, Kluitenberg, Horton, 1994] подход к измерению теплофизических коэффициентов с помощью двухигольчатого зонда использует теорию теплового импульса, “растекающегося” в исследуемой среде от нагревательной иглы к измерительной. При этом с помощью температурного датчика, расположенного в средней части измерительной иглы, регистрируется термограмма теплового импульса, которая отображает изменение температуры измерительной иглы во времени с момента подачи импульса напряжения на нагревательную иглу. По полученной термограмме находятся температурный максимум, время его наступления и рассчитываются коэффициенты тепло- и теплопроводности.

При исследовании геологических сред упомянутая методика имеет ограничение, связанное с ее высокой чувствительностью к такому параметру измерительной системы, как расстояние между измерительной и нагревательной иглами. Чем дальше измерительная игла расположена от нагревательной, тем ниже точность определения времени наступления максимума температуры измерительной иглы и его значения (происходит сильное размытие максимума). Таким образом, расположение измерительной иглы должно зависеть от теплопроводности исследуемой среды, чувствительности измерительного датчика и степени зашумленности теплового сигнала. В стандартном подходе не учитывается также возможность плохого теплового контакта игл зонда с исследуемой средой, что может привести к “сдвигу” во времени прихода максимума на измерительную иглу.

Предлагается помимо данных измерительной иглы (далее – датчик T2) использовать также данные нагревательной иглы (далее – датчик T1). Как уже отмечалось, при определении теплопроводности сред по классической методике плохой тепловой контакт не учитывается, так как не влияет на относительное изменение температуры зонда на больших временах [ASTM D 5334-00, 2000]:

$$\lambda = \frac{Q}{4\pi} \cdot \frac{\ln(t_i/t_{i-1})}{T_i - T_{i-1}}, \quad (3)$$

где  $Q$  – удельная тепловая мощность линейного нагревателя, Вт/м;  $t_i$  – время, с;  $T_i$  – соответствующая ему температура датчика T1 в квазистационарном режиме нагрева исследуемой среды линейным нагревателем (игольчатым зондом), К.

Изменение во времени температуры датчика T2 при постоянном нагреве может быть описано теорией линейного источника постоянной мощности [Карслоу, Егер, 1964]:

$$T(r, t) = T_0 + \frac{Q}{4\pi\lambda} \cdot E_1\left(\frac{r^2}{4at}\right). \quad (4)$$

Здесь  $T(r, t)$  – температура среды в момент времени  $t$  на расстоянии  $r$  от линейного нагревателя, К;  $T_0 = T(r, 0)$  – температура до начала нагрева;  $\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м·К);

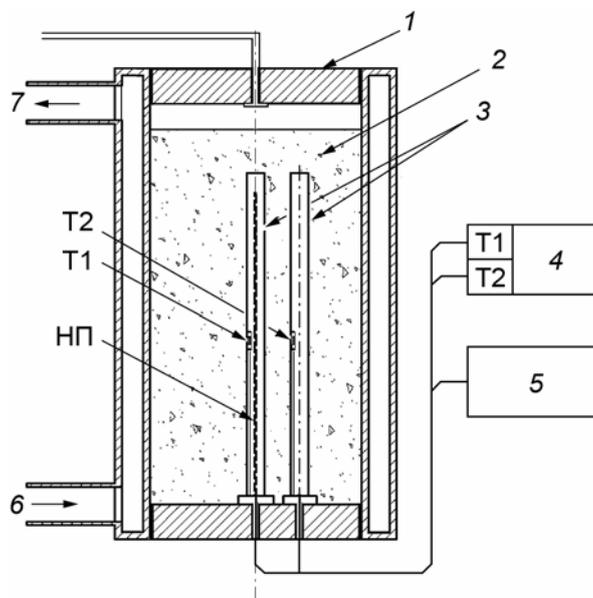
$a = \lambda / \rho C$  – температуропроводность,  $m^2/c$ ;  $E_1(s) = \int_s^\infty \frac{e^{-u}}{u} du$  – интегральная показательная функция.

Если тепловой контакт зонда с исследуемой средой достаточно хороший, то при известной удельной мощности нагревателя  $Q$ , аппроксимируя термограмму измерительной иглы теоретической формулой (4), можно определить сразу два параметра – теплопроводность  $\lambda$  и температуропроводность  $a$ . Если же тепловой контакт плохой, то для определения  $a$  в формуле (4) следует использовать полученный ранее из формулы (3) коэффициент теплопроводности среды.

Таким образом, имея термограммы двух датчиков и зная расстояние между двумя иглами и мощность линейного нагревателя, мы можем определить тепло- и температуропроводность среды. Объемная теплоемкость рассчитывается как отношение теплопроводности к температуропроводности  $\lambda/a$ .

### Экспериментальная проверка

Физическое формирование образцов и изучение их тепловых свойств выполнялось на лабораторной установке, состоящей из цилиндрической камеры высокого (до 10 МПа) давления, диаметр рабочего пространства которой равен 10 см, высота – 22 см, и вспомогательного оборудования (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки: 1 – герметичная термостатируемая камера высокого давления; 2 – исследуемый образец; 3 – двухигльчатый зонд (T1 – температурный датчик нагревательной иглы, T2 – температурный датчик измерительной иглы, НП – нагревательная проволока); 4 – измерительный модуль; 5 – внешний источник постоянного напряжения (нагреватель); 6 и 7 – вход и выход термостатирующей жидкости

**Fig. 1.** Scheme of the laboratory setup: 1 – vacuum-sealed thermostatically controlled chamber of high pressure; 2 – test sample; 3 – two-needle probe (T1 – temperature sensor of the heating needle, T2 – temperature sensor of the measuring needle, НП – heating wire); 4 – measuring module; 5 – external source of constant voltage (heater); 6 and 7 – inlet and outlet of the thermostat liquid

Вспомогательное оборудование установки включало жидкостный термостат, обеспечивающий стабильность поддержания температуры  $\sim 0.1$  °С, манометры, температурные датчики, двухигольчатый зонд и регистрирующую систему.

Для измерения тепловых свойств образца используется двухигольчатый зонд, состоящий из двух тонких стальных игл длиной 12 см и диаметром 3 мм (см. рис. 1). Ось первой (нагревательной) иглы совпадает с осью камеры; внутри иглы натянута манганиновая проволока НП, на стенке в средней части установлен температурный датчик Т1 (терморезистор СТЗ-18 с номинальным сопротивлением 1.5 кОм). Температурный коэффициент терморезистора при нормальных условиях равен  $0.04$  1/°С, т.е. при увеличении температуры на 1 °С его сопротивление уменьшается на 4 %. Тепловая мощность линейного источника  $I$  вычисляется по формуле  $Q=U^2/(l \cdot R_h)$ , где  $U$  – напряжение на проволоке, В;  $l=11$  см и  $R_h=45.4$  Ом – длина и сопротивление нагревательной проволоки. Вторая схожая по конструкции игла расположена параллельно нагревательной на расстоянии 12 мм от ее оси. Температурный датчик Т2 в этой игле также находится в средней ее части на стенке и повернут в сторону нагревательной иглы. Свободное пространство в иглах заполнено сплавом Розе для увеличения их собственной теплопроводности. Точность измерения абсолютных значений температуры определялась возможностями градуировки терморезисторов и составляла  $\sim 0.02$  °С. Относительные изменения температуры регистрировались с разрешением до  $0.003$  °С.

#### *Проверка методики измерения теплофизических параметров*

Предложенный метод был опробован при измерении теплофизических параметров льда с известными тепловыми свойствами. Двухигольчатый зонд замораживался в дистиллированной воде при атмосферном давлении и более двух часов термостатировался при температурах от  $-20$  до  $-5$  °С (с шагом 5°С). Для каждой температуры определялись тепло- и температуропроводность: теплопроводность определялась классическим методом [ASTM D 5334-00, 2000] по термограмме датчика Т1 с использованием формулы (3); температуропроводность – описанным выше методом путем аппроксимации термограммы датчика Т2 уравнением (4).

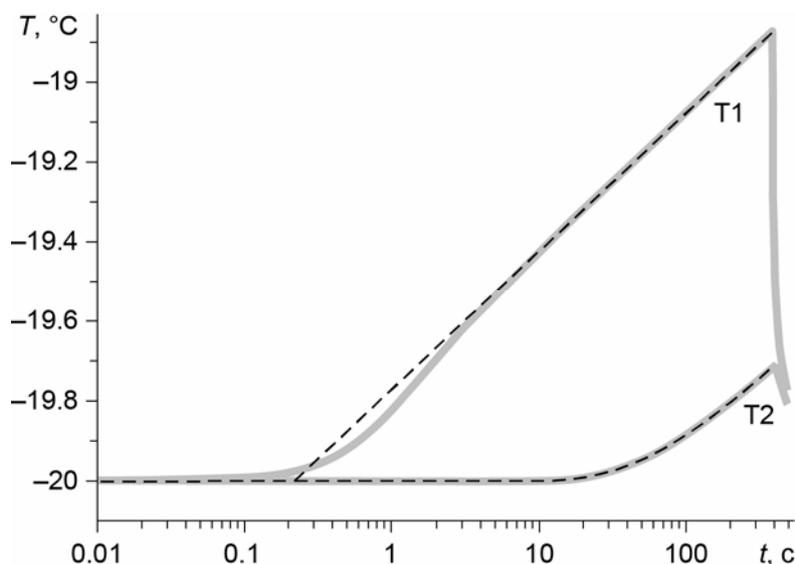
Представленное в табл. 1 сопоставление измеренных в ходе эксперимента значений тепловых свойств льда со справочными данными [Богородский, Гаврило, 1980] демонстрирует их совпадение в пределах погрешности измерений.

**Таблица 1.** Тепловые свойства дистиллированного льда при давлении 1 атм и разных температурах

Температура, °С	Теплопроводность $\lambda$ , Вт/(м·К)		Температуропроводность $a \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с	
	Справочные данные	Измеренные значения	Справочные данные	Измеренные значения
-5	2.25	2.25±0.02	1.21	1.17±0.03
-10	2.30	2.31±0.02	1.25	1.21±0.03
-15	2.34	2.35±0.02	1.29	1.27±0.03
-20	2.39	2.40±0.02	1.34	1.32±0.03

*Примечание.* Справочные данные приводятся по [Богородский, Гаврило, 1980].

Характерные экспериментальные и теоретические термограммы изменения температуры нагревательной (Т1) и измерительной (Т2) игл зонда при постоянном нагреве льда представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** Сопоставление экспериментальных (серые сплошные линии) термограмм замороженного в лед двухигльчатого зонда с теоретическими (черные штриховые линии), рассчитанными по формуле (3) для нагревательной иглы и (4) для измерительной при  $\lambda=2.4$  Вт/(м·К),  $a=1.32 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с, давлении 1 атм и температуре  $-20$  °С [Богородский, Гаврило, 1980]. Т1 – термограмма датчика Т1; Т2 – термограмма датчика Т2

**Fig. 2.** Comparison of experimental (gray solid lines) thermograms of a two-needle probe frozen in ice with theoretical (black dashed lines) thermograms calculated for a heating needle by formula (3) and for a measuring needle by formula (4). Theoretical thermograms were calculated for  $\lambda=2.4$  W/(m·K) and  $a=1.32 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s at a pressure of 1 atm and a temperature of  $-20$  °C [Bogorodsky, Gavrilov, 1980]. T1 – thermogram of the sensor T1; T2 – thermogram of the sensor T2

На приводимом графике видно хорошее совпадение экспериментальных и теоретических термограмм в широком интервале времени, что определяет небольшой разброс получаемых значений  $\lambda$  и  $a$ , который оценивался по методике, описанной в работе [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

Рассматриваемый подход применим для исследований тепловых свойств сред, характеризующихся как низкой (от 0.03 Вт/(м·К)), так и относительно высокой (до 4 Вт/(м·К)) теплопроводностью, оставаясь стабильным в достаточно широком диапазоне тепловых свойств без изменения расстояния между измерительными иглами.

### Формирование гидратосодержащего образца

Данные лабораторного эксперимента позволили рассчитать оценки содержания гидрата  $CO_2$  в модельном образце по измерениям его тепловых свойств в двух состояниях – до и после формирования в порах гидрата  $CO_2$ .

В качестве минеральной составляющей гидратосодержащего образца был использован кварцевый песок фракцией 0.16–0.2 мм, пористостью  $\phi=0.43$ , абсолютной проницаемостью 19 Дарси. В силу большого объема моделируемого образца ( $V_{sam}=1052$  см<sup>3</sup>)

для равномерного и относительно быстрого формирования в его порах гидрата  $\text{CO}_2$  песок насыщался дистиллированной водой не полностью, обеспечивая проницаемость образца по газу около 1 Дарси. Кварцевый песок тщательно перемешивался с водой, количество которой  $s_{w0}=0.44$  соответствовало насыщению порового пространства образца 44 %. Масса минеральной составляющей образца –  $m_s=1562.7$  г; масса загружаемой в него воды вычислялась с учетом известной пористости песка и общего объема образца по формуле  $m_w=s_{w0}\phi V_{sam}\rho_w=198.7$  г. Плотность образца, рассчитанная из известных массы и объема, составляла  $1.67$  г/см<sup>3</sup>. Помещенный в камеру водонасыщенный песок заполнял ее не полностью; доступный для газа объем  $V_g$ , составляющий  $780$  см<sup>3</sup>, определялся с учетом объемов камеры с капиллярами ( $V_c$ ), образца ( $V_{sam}$ ) и загруженной в него воды ( $V_w$ ) по формуле  $V_g = V_c - (1-\phi)V_{sam} - V_w$ . Воздух из камеры с водонасыщенным песком при комнатной температуре удалялся напуском газа  $\text{CO}_2$  в камеру и сбросом воздуха в атмосферу.

После загрузки образца в камеру проводились измерения его тепловых свойств при нормальных  $PT$ -условиях (см. состояние  $A$  в табл. 2).

**Таблица 2.** Теплофизические свойства образца в процессе формирования в его порах гидрата  $\text{CO}_2$  и оценки объемной доли наработанного в порах гидрата

Состав и термобарическое состояние образца	Тепловые свойства		Доля гидрата в порах	
	$\lambda$ , Вт/(м·К)	$\rho C$ , Дж/(м <sup>3</sup> ·К)	$s_h(\Delta\rho C)^*$	$s_h(\Delta P)^{**}$
$A$ : песок, вода, газ $\text{CO}_2$ $T=22$ °С, $P=1$ атм	$2.21\pm 0.02$	$(2.26\pm 0.05)\cdot 10^6$		
$B$ : песок, гидрат, вода, газ $\text{CO}_2$ $T=2.2$ °С, $P=25$ бар	$1.75\pm 0.02$	$(2.04\pm 0.05)\cdot 10^6$	$0.51\pm 0.1$	$0.53\pm 0.03$
$C$ : песок, гидрат, вода, газ $\text{CO}_2$ $T=2.2$ °С, $P=24$ бар	$1.74\pm 0.02$	$(2.01\pm 0.05)\cdot 10^6$	$0.57\pm 0.1$	$0.54\pm 0.03$

\* Оценка, полученная по изменению объемной теплоемкости образца, из формулы (2).

\*\* Оценка, полученная по изменению термобарических условий в системе (см. Приложение).

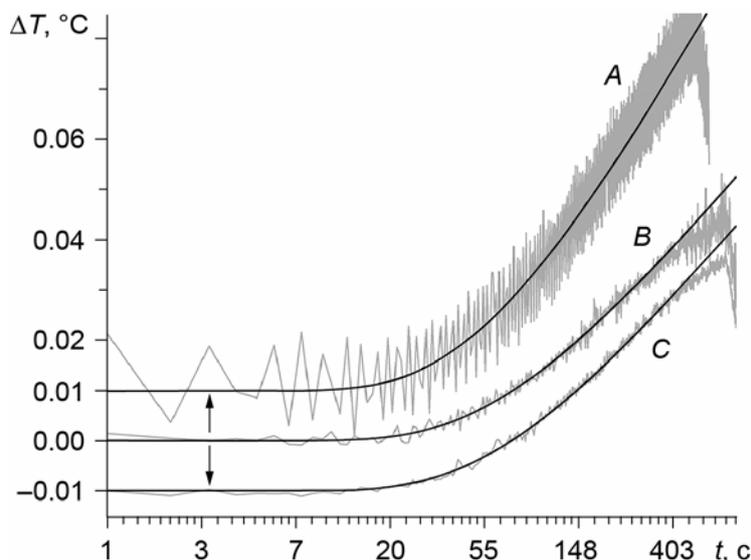
Затем температура в камере понижалась, и создавались  $PT$ -условия для формирования гидрата  $\text{CO}_2$ . Процесс формирования гидрата включал несколько стадий, детально описанных в *Приложении*; там же приведена кривая изменения  $PT$ -условий, отображающая понижение давления газа  $\text{CO}_2$  в камере и периодические повышения температуры в процессе формирования гидрата. По мере перехода большей части воды в гидратное состояние в камере устанавливался квазистационарный режим, при котором снова проводились измерения тепловых свойств образца в состояниях  $B$  и  $C$  (см. табл. 2); при этом температура образца оставалась существенно ниже соответствующей равновесной температуры ( $\sim 6$  °С).

### Измерение теплофизических свойств и оценка гидратосодержания образца

Из практики хорошо известно, что в случае присутствия в среде воды под давлением контакт иглы со средой значительно улучшается, и температурный скачок на границе зонда со средой меньше абсолютной погрешности измерения температуры [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016]. Таким образом, теплопроводность  $\lambda$  и температуропроводность  $a$  образца в разных состояниях может быть определена минимизацией невязки между экспериментальными термограммами измерительной иглы после

очистки их от теплового шума и теоретическими термограммами, рассчитанными по формуле (4) при известной удельной мощности нагревателя.

Аккуратное исключение теплового шума термостата из записанных в ходе эксперимента термограмм – важный момент при определении тепловых свойств образца. Очищенные от шума термограммы датчика T2 образца в состояниях *A*, *B*, *C* представлены на рис. 3.



**Рис. 3.** Экспериментальные термограммы датчика T2 для образца в состояниях *A*, *B*, *C* (серые графики) в сопоставлении с теоретическими (черные графики). Для удобства визуализации экспериментальные термограммы образца в состоянии *A* и *C* смещены на  $\pm 0.01$  °C по вертикали относительно термограммы образца в состоянии *B*

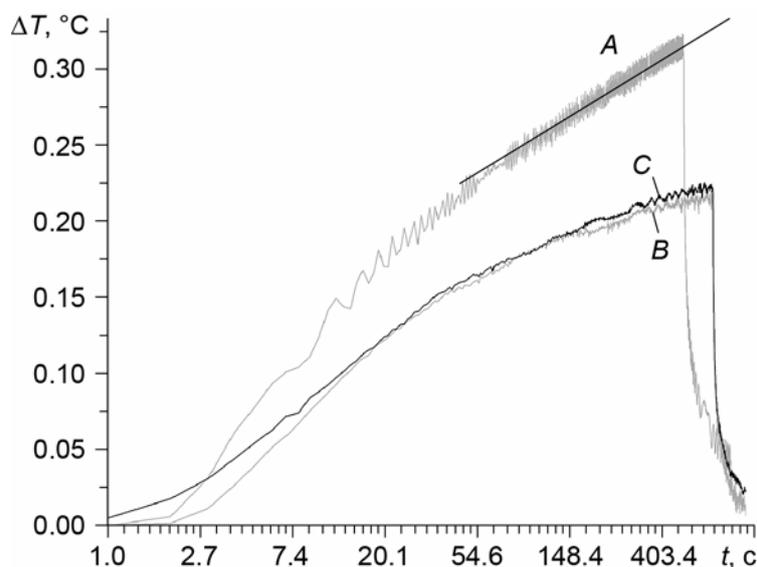
**Fig. 3.** Experimental thermograms of T2 sensor for the sample in states *A*, *B*, *C* (grey graphs) in comparison with theoretical ones (black graphs). For visualization convenience, the experimental thermograms of the sample in state *A* and *C* are shifted vertically by  $\pm 0.01$  °C relative to the thermogram of the sample in state *B*

Используемая при измерениях тепловая мощность нагревателя составляла 0.98 Вт/м для образца в состоянии *A* и 0.49 Вт/м в состояниях *B* и *C*. Так как тепловые свойства образца в состояниях *B* и *C* очень близки, то их термограммы, накладываются друг на друга. Для удобства визуального анализа на рис. 3 термограммы образца в состояниях *A* и *C* смещены на  $\pm 0.01$  °C по вертикали относительно термограммы *B*.

Термограммы датчика T1 в образце в состояниях *A*, *B*, *C* показаны на рис. 4. При измерениях двухигльчатым зондом в гидратосодержащем образце происходит тепловое воздействие на гидрат, что потенциально может привести к его разложению.

В термограммах, полученных для нагревательной иглы в образце с гидратом (состояния *B* и *C*), сложно выделить прямолинейный (в логарифмическом масштабе времени) участок. Поэтому для ее описания теория должна учитывать изменения, происходящие в образце вблизи нагревательной иглы.

При рассмотрении термограмм T2 на относительно небольших временах нагрева (до 400 с) мы пренебрегаем вкладом теплоты возможного разложения гидрата в теплоемкость образца.



**Рис. 4.** Экспериментальные термограммы датчика T1 для образца в состояниях A, B, C. Отрезок черной прямой – теоретический график, наклон которого описывает часть термограммы A при теплопроводности  $\lambda=2.21$  Вт/(м·К)

**Fig. 4.** Experimental thermograms of T1 sensor for the sample in states A, B, C. The black line is a theoretical graph, which slope describes part of thermogram A with thermal conductivity  $\lambda=2.21$  W/(m·K)

Полученные оценки теплопроводности  $\lambda$  и объемной теплоемкости  $\rho C$  образца в состояниях A, B, C, а также основанные на этих значениях оценки объемной доли гидрата  $s_h(\Delta\rho C)$ , рассчитанные по формуле (2), были приведены выше в табл. 2. Там же представлена независимая оценка объемной доли гидрата  $s_h(\Delta P)$ , вычисленная по формуле  $s_h = m_h / (\rho_h \phi V_{sam})$ , приводимой в *Приложении*. Оценочные значения  $s_h(\Delta\rho C)$  получены исходя из формул и диапазона значений объемной теплоемкости образца. Систематическая погрешность не рассматривалась, так как в расчетах используется относительное изменение теплоемкости образца в двух состояниях – в состоянии A ( $\rho C_{eff2}$ ) и в состоянии B или C ( $\rho C_{eff1}$ ). Разброс оценочных значений  $s_h(\Delta P)$  вычислен, исходя из погрешностей определения температуры, давления и объема, занимаемого газом  $\text{CO}_2$  в системе.

Если вся загруженная в образец вода перейдет в гидрат, то доля гидрата в порах образца составит  $s_h = m_w / [(1-\gamma)\rho_h \phi V_{sam}] = 0.55$ . Из полученных оценок гидратосодержания образца в состояниях B и C (см. табл. 2) следует, что в эксперименте практически вся вода перешла в гидрат  $\text{CO}_2$ .

Измеренная дополнительно при комнатной температуре и давлении газа  $\text{CO}_2$  равном 40 бар объемная теплоемкость образца составила  $2.59 \cdot 10^6$  Дж/(м<sup>3</sup>·К), что выше его теплоемкости в состоянии A. Это может быть связано с растворением газа  $\text{CO}_2$  в воде и повышением его давления в порах. При этом теплопроводность образца наоборот оказалась ниже – 1.94 Вт/(м·К), что, вероятно, вызвано увеличением рассеяния тепла газом  $\text{CO}_2$ . После понижения температуры камеры по мере наработки гидрата в порах образца его теплоемкость и теплопроводность падают. Уменьшение теплоемкости образца вызвано переходом воды в гидратную фазу. Уменьшение теплопроводности вызвано увеличением рассеяния тепла, вероятно, из-за ухудшения сцепления зерен песка.

## Заключение

Представленный метод оценки гидратонасыщения породы состоит в измерении ее объемной теплоемкости в двух состояниях – с гидратом в порах и без гидрата, когда после полного его разложения в порах остается одна вода.

Для измерения объемной теплоемкости с помощью двухигольчатого зонда предлагается вместо импульсного нагрева использовать постоянный и увеличить расстояние между иглами до 12 мм, что в два раза больше расстояния, применяемого в импульсной методике. Это уменьшает влияние нагревательной иглы на измерительную и расширяет описываемый теорией полезный интервал экспериментальной термограммы (от 100 и более секунд) и, соответственно, повышает точность определения теплоемкости среды. Для подтверждения возможности использования предлагаемого подхода авторами были проведены лабораторные исследования на модельном образце. В работе приводятся результаты этих исследований, полученные при измерении тепловых свойств образца до и после формирования в его порах гидрата  $CO_2$  (см. табл. 2).

При разбросе значений теплоемкости  $\pm 0.05 \cdot 10^6$  Дж/(м<sup>3</sup>·К) минимальная доля гидрата, которая может быть зафиксирована в образце с большой газовой составляющей, соответствует примерно двадцати процентам порового пространства. В случае же полного насыщения пор водой, что характерно для донных отложений, теплоемкость осадка изменяется более значительно; при этом минимальная фиксируемая доля гидрата составит около десяти процентов при той же точности измерения теплоемкости.

В условиях изучения осадков природных акваторий остается открытым вопрос получения термограмм нагрева среды в состоянии без гидрата (после его полного разложения). Пока предлагается проводить соответствующие измерения на образцах донных осадков после их подъема на поверхность. Интересной альтернативой такого решения является доработка погружных зондов с тем, чтобы измерять еще и диэлектрическую проницаемость среды, благодаря чему гидратосодержание можно будет определять по измерениям *in situ* [Ochsner, Horton, Ren, 2001].

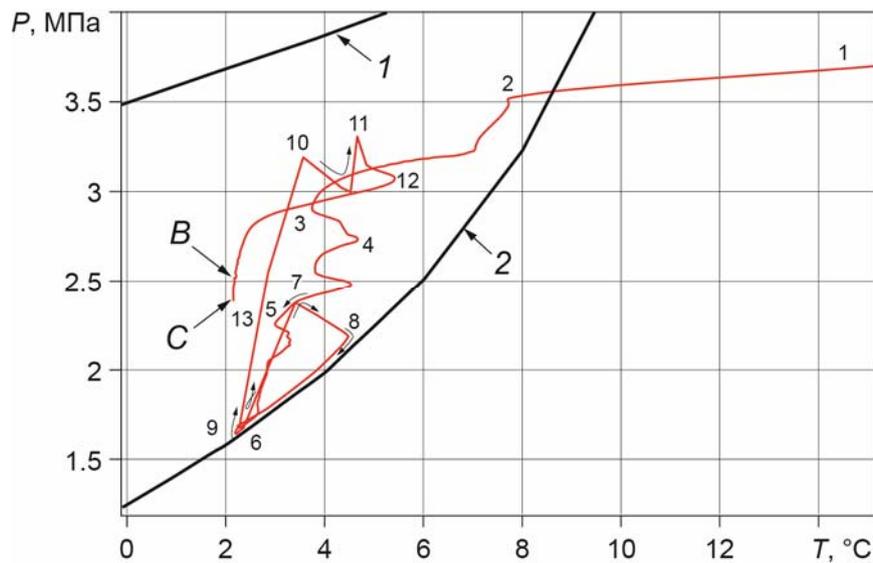
## Приложение

### Формирование гидратосодержащего образца

Давление в термостатируемой камере с водонасыщенным песком создавалось напуском газа  $CO_2$  из баллона и измерялось откалиброванным преобразователем избыточного давления МИДА-ПИ-51 (точность измерений 0.02 МПа). После растворения газа  $CO_2$  в воде при комнатной температуре и установившемся давлении равном 40 бар образец по-прежнему находился вне зоны стабильности гидрата  $CO_2$ .

Измерив тепловые свойства образца с водой и газом в порах, температуру в камере опускали сначала до 8 °С примерно в течение часа (интервал 1–2 экспериментальной *PT*-кривой на приведенном ниже рисунке) и далее до 2 °С. По мере установления в камере необходимых температуры и давления начинался процесс формирования гидрата (интервал 2–13 на *PT*-кривой).

Можно видеть, что процесс формирования гидрата сопровождался снижением давления и периодически значительным повышением температуры. Когда давление в системе опустилось до равновесного (точка 6 на *PT*-кривой), в камеру был добавлен газ  $CO_2$  из баллона (интервал 6–7 на *PT*-кривой), что привело к дополнительному разогреву образца (интервал 7–8 на *PT*-кривой). При этом давление продолжало понижаться,



Фазовые диаграммы “CO<sub>2</sub> – вода”. Красная кривая – *PT*-кривая, отражающая изменение термобарического состояния образца в процессе формирования гидрата (цифры 1–13 отображают этапы процесса); *B*, *C* – *PT*-условия, в которых проводились измерения (см. табл. 2). Кривая 1 соответствует равновесию жидкого и газообразного CO<sub>2</sub> по [Sloan, Koh, 2008]; кривая 2 соответствует трехфазному равновесию воды, гидрата и газа CO<sub>2</sub>

Phase diagrams of “CO<sub>2</sub> – water”. The red curve is the *PT*-curve reflecting the change in the thermobaric state of the sample during hydrate formation (numbers 1–13 show the stages of the process); *B*, *C* – *PT*-conditions when measurements were carried out (see Table. 2); curve 1 corresponds to the equilibrium of liquid and gaseous CO<sub>2</sub> according to [Sloan, Koh, 2008]; curve 2 corresponds to the three-phase equilibrium of water, hydrate and CO<sub>2</sub> gas

так как процесс гидратоформирования не закончился (интервал 7–8 на *PT*-кривой) и при падении давления до равновесного (точка 9 на *PT*-кривой) был проведен повторный напуск газа CO<sub>2</sub> (интервал 9–11 на *PT*-кривой). После последнего напуска скорость падения давления постепенно снижалась, что, вероятно, связано с переходом большей части свободной воды в гидратное состояние.

### Оценка количества наработанного гидрата по изменениям термобарического состояния системы

Приведем независимую оценку количества наработанного гидрата по изменениям термобарического состояния системы (см. рисунок). Уравнение реакции образования гидрата CO<sub>2</sub> записывается как  $n\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}} + \text{CO}_2^{\text{г}} = \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{\text{тв}}$ , где  $n$  – гидратное число; индексы (ж), (г) и (тв) соответствуют жидкому, газообразному и твердому состояниям. Значение  $n$  для гидрата CO<sub>2</sub>, полученное разными авторами, варьируется от 5.77 до 7.18 [Истомин, Якушев, 1992]; нами для определенности принято  $n \approx 6.5$ , приводимое в [Circone et al., 2003]. Зная гидратное число, легко определить массовую долю CO<sub>2</sub> в гидрате по формуле  $\gamma = \frac{M_{\text{CO}_2} \cdot 1}{M_{\text{CO}_2} \cdot 1 + M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n} = 0.273$ .

Количество молей газа CO<sub>2</sub>, перешедшего в гидратную фазу, определяется по падению давления в системе:  $N_{\text{CO}_2} = \frac{P_i \cdot V_g}{Z_i R T_i} - \frac{P_f \cdot V_g}{Z_f R T_f}$ , где  $T$ ,  $P$ ,  $Z$  с нижними индексами  $i$

и  $f$  – начальное и конечное значения температуры и давления в образце и коэффициента сжимаемости газа CO<sub>2</sub>;  $Z = PV_m/(RT)$ ;  $V_m$  – молярный объем;  $R$  – универсальная газовая постоянная. Коэффициент сжимаемости газа CO<sub>2</sub> получаем из уравнения состояния Пенга–Робинсона, записанного в виде полинома

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2+B^3) = 0.$$

Здесь коэффициенты  $A = \frac{a(T)P}{R^2T^2}$ ,  $B = \frac{bP}{RT}$ , в которых параметры  $a(T)$  и  $b$  рассчитываются по формулам

$$a(T) = 0.457235 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \left( 1 + k \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2,$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c}, \quad k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2,$$

где  $\omega$  – ацентрический фактор;  $T_c$  – критическая температура газа CO<sub>2</sub>;  $P_c$  – критическое давление газа CO<sub>2</sub>. При этом величины  $\omega$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  являются табличными:  $\omega=0.225$ ,  $T_c=304.7$  К,  $P_c=7.386$  МПа [Лысов, Рыков, 2014].

Таким образом, количество молей (или масса) газа CO<sub>2</sub>, перешедшего в гидратную фазу, определяется, исходя из изменения термобарического состояния системы в процессе формирования в порах образца гидрата CO<sub>2</sub> (см.  $PT$ -кривую на рисунке). Используя полученную ранее массовую долю  $\gamma$  газа CO<sub>2</sub> в гидрате, находим массу наработанного в объеме образца гидрата CO<sub>2</sub>:  $m_h = N_{CO_2} \cdot M_{CO_2} / \gamma$ . В предположении равномерного распределения воды в образце при известных его объеме и пористости рассчитывается доля наработанного гидрата в поровом пространстве образца:

$$s_h = m_h / (\rho_h \phi V_{sam}).$$

Полученные оценочные значения доли гидрата CO<sub>2</sub>, наработанного в порах образца в состояниях  $B$  и  $C$ , приведены в табл. 2 в столбце с обозначением  $s_h(\Delta P)$ .

## Литература

- Богородский В.В., Гаврило В.П. Лед. Физические свойства. Современные методы гляциологии. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 384 с.
- Гаврильев Р.И. Теплофизические свойства горных пород и напочвенных покровов криолитозоны. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. 280 с.
- Голубев В.А. Свидетельства присутствия газогидратов в верхнем слое донных осадков озера Байкал: результаты измерений теплопроводности in situ // Докл. Академии наук. 1998. Т. 358, № 3. С.384–388.
- Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Казанцев С.А., Пермяков М.Е., Огиенко А.Г. Измерение теплопроводности синтетических образцов донных осадков, содержащих гидраты метана // Физика Земли. 2009. № 8. С.42–50.
- Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
- Казанцев С.А., Фадеева И.И. Устройство для оперативного измерения температуропроводности слабосцементированных пород // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2015. Т. 2, № 2. С.82–85.
- Калинин А.Н., Соколова Л.С., Дучков А.Д., Черепанов В.Я. Исследования теплового компаратора применительно к измерениям теплопроводности горных пород // Геология и геофизика. 1983. № 3. С.116–122.
- Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.

- Кутас Р.И., Кравчук О.П., Бевзюк М.И. Диагностика газогидратности придонного слоя осадков Черного моря по результатам измерения их теплопроводности *in situ* // Геофизический журнал. 2005. Т. 27, № 2. С.238–244.
- Лысов В.Г., Рыков Ю.Г. О вычислении фазового равновесия в задачах многокомпонентной фильтрации // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2014. № 94. 20 с.
- Никитин Д.С., Хуторской М.Д., Никитин А.С. Бесконтактные измерения теплофизических свойств горных пород на установке ТС14 // Процессы в геосредах. 2016. № 7. С.246–254.
- Пермяков М.Е. Эффективная теплопроводность гидратосодержащих образцов по результатам лабораторных измерений при различных Р-Т-условиях: Дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск, 2010. 89 с.
- Попов Ю.А., Семенов В.Г., Коростелев В.М., Березин В.В. Определение теплопроводности горных пород с помощью подвижного источника тепла // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1983. № 7. С.86–93.
- Суетнова Е.И. Аккумуляция газовых гидратов в порах в процессе уплотнения наращиваемой реологически слоисто-неоднородной среды осадков // Геофизические исследования. 2013. Т. 14, № 1. С.71–78.
- Фадеева И.И., Аюнов Д.Е., Дучков А.А. Исследование возможностей развития нестационарного метода определения теплофизических свойств линейным источником // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. 2019. Т. 2, № 3. С.174–180.
- 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.
- Филиппов П.И. Приложение теории теплопроводности к теплофизическим измерениям. Новосибирск: Наука, 1973. 62 с.
- Шашков А.Г., Волохов Г.М., Абраменко Т.Н., Козлов В.П. Методы определения теплопроводности и температуропроводности. М.: Энергия, 1973. 336 с.
- Assael M.J., Antoniadis K.D., Wakeham W.A. Historical evolution of the transient hot-wire technique // Int. J. Thermophys. 2010. V. 31, N 6. P.1051–1072.
- ASTM D 5334-00, Standard test method for determination of thermal conductivity by thermal needle probe procedure. 2000. 6 p.
- Bristow K.L., Kluitenberg G.J., Horton R. Measurement of soil thermal properties with a dual-probe heat-pulse technique January // Soil Science Society of America Journal. 1994. V. 58, N 5. P.1288–1294.
- Campbell G.S., Calissendorff C., Williams J.H. Probe for measuring soil specific heat using a heat-pulse method // Soil Science Society of America Journal. 1991. V. 55, N 1. P.291–293.
- Circone S., Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B., Chakoumakos B.C., Rawn C.J., Rondinone A.J., Ishii Y. CO<sub>2</sub> hydrate: synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure I CH<sub>4</sub> hydrate // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107, N 23. P.5529–5539.
- de Wilde P., Griffiths R., Goodhew S. Validation of data analysis routines for a thermal probe apparatus using numerical data sets // Build. Simul. Springer-Verlag. 2008. V. 1, N 1. P.36–45.
- Kluitenberg G.J., Ham J.M., Bristow K.L. Error analysis of the heat pulse method for measuring soil volumetric heat capacity // Soil Science Society of America Journal. 1993. V. 57, N 6. P.1444–1451.
- Lee T.-C., Duchkov A.D., Morozov S.G. Determination of thermal conductivity and formation temperature from cooling history of friction-heated probes // Geophysical Journal International. 2003. V. 152, N 2. P.433–442.
- Ochsner T.E., Horton R., Ren T. Simultaneous water content, air-filled Porosity, and bulk density measurements with thermo-time domain reflectometry // Soil Science Society of America Journal. 2001. V. 65, N 6. P.1618–1622.
- Popov Yu., Tertychnyi V., Romushkevich R., Korobkov D., Pohl J. Interrelations between thermal conductivity and other physical properties of rocks: experimental data // Pure and Applied Geophysics. 2003. V. 160. P.1137–1161.

Riedel M., Willoughby E.C., Chopra S. Geophysical characterization of gas hydrates. Tulsa: SEG geophysical developments series. 2010. 412 p.

Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. Boca Raton; London; New-York: CRC Press, 2007. 752 p.

Von Herzen R., Maxwell A.E. The measurement of thermal conductivity of deep sea sediments by a needle probe method // Journal of Geophysical Research. 1959. V. 64, N 10. P.1557–1563.

### Сведения об авторах

**ФАДЕЕВА Ирина Игоревна** – ассистент кафедры геофизики геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета. 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1; научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН. 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Коптюга, д. 3. Тел.: +7(996) 376-64-79. E-mail: fadeevaii@ipgg.sbras.ru

**ДУЧКОВ Антон Альбертович** – доцент, старший преподаватель кафедры геофизики геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета. 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1; кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН. 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Коптюга, д. 3. Тел.: +7(383) 363-67-14. E-mail: duchkovaa@ipgg.sbras.ru

**МАНАКОВ Андрей Юрьевич** – доцент, старший преподаватель факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1; доктор химических наук, заведующий лабораторией, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, д. 3. Тел.: +7(383) 316-53-46. E-mail: manakov@niic.nsc.ru

**АЮНОВ Дмитрий Евгеньевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН. 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Коптюга, д. 3. Тел.: +7(383) 363-67-14. E-mail: ayunovde@ipgg.sbras.ru

## QUANTIFICATION OF $CO_2$ HYDRATE IN LABORATORY SAMPLES USING A TWO-NEEDLE PROBE

I.I. Fadeeva<sup>1,2</sup>, A.A. Duchkov<sup>1,2</sup>, A.Y. Manakov<sup>2,3</sup>, D.E. Aunov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup> Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

**Abstract.** A new approach to the assessment of hydrate content in the sediments by the geothermal method is proposed. The transition of pore water to gas hydrate significantly reduces the heat capacity of the sediment. The amount of hydrate contained in the pores can determine by measuring the volumetric heat capacity of sediments in two different states: with and without hydrate in the pores (after its complete decomposition, only water remains in the pores). The volumetric heat capacity can calculate as the ratio of thermal conductivity to thermal diffusivity. The thermal conductivity and diffusivity of the sediment in different states can be determined using a two-needle probe according to the method proposed in this work.

The proposed approach in laboratory experiments was tested. The volumetric heat capacity of the sample in its various states is measured. The sample is the sand with synthetic carbon dioxide hydrate formed in a thermostatic high-pressure chamber (the volume of the obtained hydrate-containing sample is about 1000 cm<sup>3</sup>). We used not the standard method of pulsed heating, but the method based on the constant heating of the medium

by a linear source. The accuracy of determining the heat capacity of the medium can increase by describing the entire useful interval of the experimental thermogram by using the proposed method. The paper presents an estimate of the content of CO<sub>2</sub> hydrate in the art sample. This based on measurements of the thermal properties of the sample in two states: before and after the formation of CO<sub>2</sub> hydrate in sample pores. Additionally, an estimate of the amount of CO<sub>2</sub> hydrate produced in the sample is given. The estimate obtained from the record of the pressure and temperature of the sample state during hydrate formation. The results confirm the possibility of determining the hydrate content based on measurements of the heat capacity of the medium in two states. The minimum fraction of hydrate that can be fixed in the bottom sediment pores with the accuracy indicated in this work should be approximately 10 %.

**Keywords:** quantitative assessment of hydrate content, laboratory experiment, carbon dioxide hydrate, thermal conductivity, thermal diffusivity, volumetric heat capacity.

## References

- Assael M.J., Antoniadis K.D., Wakeham W.A., Historical evolution of the transient hot-wire technique, *Int. J. Thermophys.*, 2010, vol. 31, no. 6, pp. 1051-1072.
- ASTM D 5334-00*, Standard Test Method for Determination of Thermal Conductivity by Thermal Needle Probe Procedure, 2000, 6 p.
- Bogorodsky V.V., Gavrilov V.P., *Led. Fizicheskie svoystva. Sovremennyye metody glyacio-logii.* (Ice. Physical properties Modern glaciology methods), Leningrad: Gidrometeoizdat, 1980, 384 p. [in Russian].
- Bristow K.L., Kluitenberg G.J., Horton R., Measurement of soil thermal properties with a dual-probe heat-pulse technique January, *Soil Science Society of America Journal*, 1994, vol. 58, no. 5, pp. 1288-1294.
- Campbell G.S., Calissendorff C., Williams J.H., Probe for measuring soil specific heat using a heat-pulse method, *Soil Science Society of America Journal*, 1991, vol. 55, no. 1, pp. 291-293.
- Carlsaw H.S., Jaeger J.C., *Conduction of heat in solids*, Second edition, Oxford University Press, Oxford, UK, 1959, p. 310.
- Circone S., Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B., Chakoumakos B.C., Rawn C.J., Rondinone A.J., Ishii Y., CO<sub>2</sub> hydrate: synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure I CH<sub>4</sub> hydrate, *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, no. 23, pp. 5529-5539.
- de Wilde P., Griffiths R., Goodhew S., Validation of data analysis routines for a thermal probe apparatus using numerical data sets, *Buuld. Simul.*, Springer-Verlag, 2008, vol. 1, no. 1, pp. 36-45.
- Duchkov, A.D., Manakov, A.Yu., Kazantsev, S.A., Permyakov, M.E., Ogienko, A.G., Thermal conductivity measurement of the synthetic samples of bottom sediments containing methane hydrates, *Izv. Phys. Solid Earth*, 2009, vol. 45, no. 8, pp. 661-669.
- Fadeeva I.I., Ayunov D.E., Duchkov A.A., Investigation of the possibilities of developing an unsteady method for determining the thermophysical properties of a linear source, *Interesko GEO-Sibir'*, 2019, vol. 2, no. 3, pp. 174-180. [in Russian].
- Fadeeva I.I., Duchkov A.A., Permyakov M.E., Thermophysical method for quantitative of hydrate content in samples imitating bottom sediments, *Russian Geology and Geophysics*, 2016, vol. 57, no. 6, pp. 984-992.
- Filippov P.I., *Prilozhenie teorii teploprovodnosti k teplofizicheskim izmereniyam* (Application of the theory of thermal conductivity to thermophysical measurements), Novosibirsk: Nauka, 1973, 62 p. [in Russian].
- Gavriliev R.I., *Teplofizicheskie svoystva gornyyh porod i napochvennyh pokrovov kriolitozony* (Thermophysical properties of rocks and ground cover of permafrost zone), Novosibirsk: Publishing House of the SB RAS, 1998, 280 p. [in Russian].
- Golubev V.A., Evidence of the presence of gas hydrates in the upper layer of bottom sediments of Lake Baikal: in situ thermal conductivity measurements, *Doklady Earth Sciences*, 1998, vol. 358, no. 3, pp. 384-388. [in Russian].
- Istomin V.A., Yakushev V.S., *Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh* (Gas hydrates in nature), Moscow: Nedra, 1992, 231 p. [in Russian].
- Kalinin A.N., Sokolova L.S., Duchkov A.D., Cherepanov V.Ya., Studies of a thermal comparator as applied to measurements of thermal conductivity of rocks, *Geologiya i geofizika* (Geology and geophysics), 1983, no. 3, pp. 116-122. [in Russian].
- Kazantsev S.A., Fadeeva I.I., A device for the operational measurement of thermal diffusivity of weakly cemented rocks, *Interesko GEO-Sibir'*, 2015, vol. 2, no. 2, pp. 82-85. [in Russian].
- Kluitenberg G.J., Ham J.M., Bristow K.L., Error analysis of the heat pulse method for measuring soil volumetric heat capacity, *Soil Science Society of America Journal*, 1993, vol. 57, no. 6, pp. 1444-1451.

- Kutas R.I., Kravchuk O.P., Bevzyuk M.I., Diagnostics of gas hydration of the bottom layer of sediments of the Black Sea based on the results of measuring their thermal conductivity in situ, *Geofizicheskij zhurnal* (Geophysical Journal), 2005, vol. 27, no. 2, pp. 238-244. [in Russian].
- Lee T.C., Duchkov A.D., Morozov S.G., Determination of thermal conductivity and formation temperature from cooling history of friction-heated probes, *Geophysical Journal International*, 2003, vol. 152, no. 2, pp. 433-442.
- Lysov V.G., Rykov Yu.G., On the calculation of phase equilibrium in multicomponent filtration problems, *Preprinty IPM im. M.V. Keldysha* (Preprints of the IPM of M.V. Keldysh), 2014, no. 94, 20 p. [in Russian].
- Nikitin D.S., Khutorskoy M.D., Nikitin A.S., Non-contact measurements of the thermophysical properties of rocks at the TS14 installation, *Processy v geosredah* (Processes in geomedias), 2016, no. 7, pp. 246-254. [in Russian].
- Ochsner T.E., Horton R., Ren T., Simultaneous water content, air-filled Porosity, and bulk density measurements with thermo-time domain reflectometry, *Soil Science Society of America Journal*, 2001, vol. 65, no. 6, pp. 1618-1622.
- Permyakov M.E., Effective thermal conductivity of hydrate-containing samples according to the results of laboratory measurements under various PT conditions, Novosibirsk: 2010, 16 p. [in Russian].
- Popov Yu.A., Semenov V.G., Korostelev V.M., Berezin V.V., Determination of thermal conductivity of rocks using a movable heat source, *Fizika Zemli* (Physics of the Earth), 1983, no. 7, pp. 86-93. [in Russian].
- Popov Yu., Tertychnyi V., Romushkevich R., Korobkov D., Pohl J., Interrelations between thermal conductivity and other physical properties of rocks: experimental data, *Pure and Applied Geophysics*, 2003, vol. 160, pp. 1137-1161.
- Riedel M., Willoughby E.C., Chopra S., *Geophysical characterization of gas hydrates*, Tulsa: SEG geophysical developments series, 2010, no. 14, 412 p.
- Shashkov A.G., Volokhov G.M., Abramenko T.N., Kozlov V.P., *Metody opredeleniya teplopro-vodnosti i temperaturoprovodnosti* (Methods for determining thermal conductivity and thermal diffusivity), Moscow: Energy, 1973, 336 p. [in Russian].
- Sloan E.D., Koh C.A., *Clathrate hydrates of natural gases*, Boca Raton, London, New-York, CRC Press, 2008. 752 p.
- Suetnova E.I., Accumulation of gas hydrates in pores during compaction of an accumulated rheologically layered inhomogeneous sedimentation medium, *Geofizicheskie issledovaniya* (Geophysical Research), 2013, vol. 14, pp. 71-78. [in Russian].
- Von Herzen R., Maxwell A.E., The measurement of thermal conductivity of deep sea sediments by a needle probe method, *Journal of Geophysical Research*, 1959, vol. 64, no. 10, pp. 1557-1563.