



ЛАБОРАТОРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕСЧАНЫХ ОБРАЗЦОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРАТ МЕТАНА НЕЦЕМЕНТИРУЮЩЕГО ТИПА

Г.А. Дугаров¹, А.А. Дучков^{1,2}, А.Д. Дучков¹, А.Ю. Манаков³, К.Э. Купер⁴, М.И. Фокин^{1,2}, А.Н. Дробчик¹

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,

630090, Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3, Россия,

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия,

³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Россия,

⁴Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,

630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 11, Россия

e-mail: DugarovGA@ipgg.sbras.ru

В работе исследуется способ формирования песчаных образцов, содержащих гидрат метана нецементирующего типа, заключающийся в том, что в образец после формирования гидрата метана методом «с избытком газа» задавливается вода, насыщенная метаном. Лабораторное исследование проводится на специализированной установке, позволяющей формировать гидратосодержащие образцы и изучать их акустические свойства в процессе проведения экспериментов. Результаты сравниваются с данными ранее проведенных экспериментов на песчаных образцах, содержащих гидрат тетрагидрофурана (ТГФ) и метана, сформированного методом «с избытком газа». Показано, что исследуемый подход приводит к формированию образцов, содержащих гидрат метана нецементирующего типа.

Газогидраты, гидрат метана, гидрат ТГФ, акустические свойства, экспериментальные исследования

LABORATORY STUDY OF SAND SAMPLES CONTAINING METHANE HYDRATE OF NON-CEMENTING TYPE

G.A. Dugarov¹, A.A. Duchkov^{1,2}, A.D. Duchkov¹, A.Yu. Manakov³, K.E. Kuper⁴,
M.I. Fokin^{1,2}, A.N. Drobchik¹

¹Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Koptyug Avenue, 3, Novosibirsk, 630090, Russia,

²Novosibirsk State University, Pirogova str., 1, Novosibirsk, 630090, Russia,

³Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Lavrentiev Avenue, 3, Novosibirsk, 630090, Russia,

⁴Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Lavrentiev Avenue, 11, Novosibirsk, 630090, Russia,

e-mail: DugarovGA@ipgg.sbras.ru

The approach to the formation of sand samples containing methane hydrate of a non-cementing type is studied. The approach is to inject methane-rich water in the sample after formation of methane hydrate by the "excess gas" method. Laboratory research is carried out on a specialized setup that allows to form hydrate-bearing samples and to study their acoustic properties during the experiments. The results are compared with the data of previous experiments on sand samples containing tetrahydrofuran (THF) and methane hydrate formed by the "excess gas" method. It is shown that the studied approach allow to form samples containing methane hydrate of a non-cementing type.

Gas hydrates, methane hydrate, THF hydrate, acoustic properties, experimental research

ВВЕДЕНИЕ

Газогидраты представляют собой твердые кристаллические соединения, образующиеся из газа и воды при определенных термобарических условиях. Для стабильности газогидратов необходимо повышенное давление и достаточно низкая температура. Подходящие термобарические условия соблюдаются в акваториях ниже уровня дна при глубинах от 200 м в арктических регионах, от 500–700 м – в экваториальных. Толщина зоны с подходящими термобарическими условиями может достигать километра. В многолетнемерзлых породах толщина зоны стабильности газогидратов составляет порядка 500 м на глубинах от 250 м [Манаков, Дучков, 2017].

Природные газогидраты рассматриваются как перспективный источник газа. Оцениваемые мировые запасы в 2–10 раз превышают запасы природного газа в традиционных и сланцевых месторождениях [Chong et al., 2016]. Также газогидраты рассматриваются как источник потенциальных осложнений при разработке месторождений [Макогон, Омельченко, 2012; Истомин и др., 2013]. Помимо этого, рассматриваются сценарии влияния возможного разложения газогидратов на изменение климата [Mestdagha et al., 2017].

Необходимость соблюдения термобарических условий для сохранения газогидратов в естественных гидратосодержащих образцах усложняет процесс их извлечения для последующего изучения, а также существенно увеличивает стоимость их получения. Поэтому изучение физических свойств гидратосодержащих образцов в мире в основном проводится на искусственных образцах, сформированных в специализированных установках [Winters et al., 2000; Kulenkampff, Spangenberg, 2005; Priegnitz et al., 2013]. В данной работе рассматриваются эксперименты по изучению акустических свойств искусственно сформированных гидратосодержащих образцов, проведенные на подобной специализированной установке, впервые созданной в России [Дучков и др., 2015; Дучков и др., 2017б].

Существуют различные подходы к формированию гидратов в образцах пород [Waite et al., 2009; Манаков, Дучков, 2017]. Основные из них заключаются в формировании гидрата: в частично насыщенной водой породе (метод «с избытком газа»); из растворенного в воде газа (метод «с избытком воды»); из водного раствора тетрагидрофурана (ТГФ). При этом для первых двух обычно используется метан, что позволяет формировать гидрат, идентичный природному. В большинстве природных скоплений газогидратов образующий газ на 98–99 % состоит из метана. Использование ТГФ обусловлено удобством работы с ним. Гидрат ТГФ формируется уже при нормальном атмосферном давлении при достаточно низкой температуре. Использование различных подходов к формированию гидратов в образцах может

приводить к их различной морфологии, типу расположения гидрата в поровом пространстве [Priest et al., 2009; Waite et al., 2009]. Основное разделение гидратов по морфологии заключается в отнесении их к «цементирующему» или «нецементирующему» типам.

Ранее была проведена серия экспериментов по формированию песчаных образцов, содержащих гидраты метана и ТГФ [Дугаров и др., 2018; Дучков и др., 2018]. При формировании гидрата метана использовался метод «с избытком газа», так как метод формирования гидрата метана «с избытком воды» требует значительных временных затрат на проведение экспериментов. В результате наблюдался разный характер зависимостей скоростей продольных (P) и поперечных (S) волн от гидратонасыщения образца. Гидратонасыщение в данном случае определяется как объемная доля порового пространства, занимаемого гидратом. В случае формирования гидрата метана методом «с избытком газа» наблюдается резкий рост скоростей уже при небольших значениях гидратонасыщения, тогда как для ТГФ такой рост наблюдается при значениях гидратонасыщения более 0.5. Это может быть связано с тем, что в случае формирования гидрата метана методом «с избытком газа» нарабатывается гидрат цементирующего типа, а для ТГФ – нецементирующего типа [Дучков и др., 2018].

При этом гидрат ТГФ и гидрат метана отличаются по своей структуре: кубическая $slII$ – для ТГФ и кубическая sl – для метана. Также в экспериментах с гидратом ТГФ отсутствует свободный газ, который оказывает существенное влияние на акустические свойства. При этом исследования реальных гидратосодержащих образцов (содержат гидрат метана) из зоны Nankai Trough показывают, что этим образцам присуща модель гидрата нецементирующего типа [Konno et al., 2015; Santamarina et al., 2015; Jin et al., 2016]. Возникает необходимость формирования гидрата метана нецементирующего типа в образцах для изучения их физических свойств. В работе [Choi et al., 2014] был предложен вариант формирования гидрата такого типа. В нашей статье рассматривается применимость данного подхода для исследования образцов на имеющейся специализированной установке.

МЕТОДИКА ФОРМИРОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ И ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В случае формирования гидрата метана подготавливается смесь кварцевого песка с дистиллированной водой. Исходное количество воды влияет на итоговое гидратонасыщение. Здесь мы предполагаем, что вся имеющаяся вода перейдет в гидрат. Подготовленная смесь загружается в капролоновую ячейку с внутренним диаметром 26 мм и изменяющейся высотой, от 30 до 50 мм, для компенсации уплотнения образца. Торцы ячеек запаиваются латунной сеткой для удержания образца и сохранения возможности подвода газа к образцу.

В случае формирования гидрата ТГФ подготавливается смесь кварцевого песка с водным раствором ТГФ с полным флюидонасыщением. На итоговое гидратонасыщение образца влияет массовая доля ТГФ в используемом водном растворе ТГФ [Манаков, Дучков, 2017]. Образцы помещаются в аналогичные описанным выше ячейки, но изготовленные из тефлона, ввиду того что ТГФ разрушает капролон. Торцы ячеек закрываются металлическими крышками. В этом случае подвод газа не нужен, гидрат формируется из водного раствора ТГФ.

Подготовленные ячейки помещаются в камеру высокого давления специализированной установки [Дучков и др., 2015; Дучков и др., 2017б]. К образцам прикладывается аксиальное и радиальное давление в 300 атм. В случае формирования гидрата метана к образцам также подводится газ под давлением 100 атм. Затем температура понижается до значений, находящихся в области стабильности гидрата. Здесь использовалось как поддержание постоянного значения температуры, так и температурные циклы в пределах области стабильности гидратов для замораживания/размораживания воды, не перешедшей в гидрат, с целью ускорения процесса гидратообразования [Чувиллин, Гурьева, 2009; Li et al., 2011; Чувиллин, Буханов, 2014; Дучков и др., 2017а].

Специализированная установка позволяет проводить акустические измерения на P- и S-волнах в ходе всего эксперимента. В процессе наработки гидрата наблюдается рост скоростей как P-, так и S-волн. Прекращение роста скоростей служит индикатором завершения гидратообразования. В рассматриваемых экспериментах акустические измерения проводились каждые 5 мин.

Был проведен эксперимент по переформированию гидрата цементирующего типа в гидрат нецементирующего типа в соответствии с работой [Choi et al., 2014]. После полного формирования гидрата метана методом «с избытком газа» по контуру подвода газа в образец была задавлена дистиллированная вода, насыщенная метаном. Гидратонасыщение образца в конце этапа формирования гидрата метана методом «с избытком газа» оценивается по исходному количеству воды в образце. Предполагается, что вся вода перешла в гидрат. После того, как в образец была задавлена насыщенная метаном вода, процесс переформирования гидрата также отслеживался по изменению скоростей P- и S-волн. При выходе значений скоростей на постоянные считаем, что процесс переформирования завершен. После этого проводится разложение гидрата при плавном повышении температуры. Гидратонасыщение в образце с задавленной водой определяется по скачку давления при разложении гидрата и измерению соответствующего этому скачку объема газа.

СКОРОСТИ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТА МЕТАНА

Изменение скоростей P- и S-волн в процессе проведения эксперимента приведено на рис. 1. Этап 1–2 соответствует формированию гидрата методом «с избытком газа». Температурный режим был выбран с поддержанием постоянного значения в области стабильности гидрата метана. Виден резкий рост скоростей как P-, так и S-волн на этапе 1–2 с выходом на некоторое постоянное значение, что свидетельствует об окончании процесса формирования гидрата. Соответствующие итоговые значения скоростей относительно данных по прошлым экспериментам приведены на рис. 2 и обозначены цифрой 2. Для прошлых экспериментов приведены итоговые скорости P- и S-волн после полного формирования гидрата (один маркер представляет собой результаты одного эксперимента). Временные затраты на проведение одного эксперимента составляют от двух дней до двух недель в зависимости от итогового гидратонасыщения.

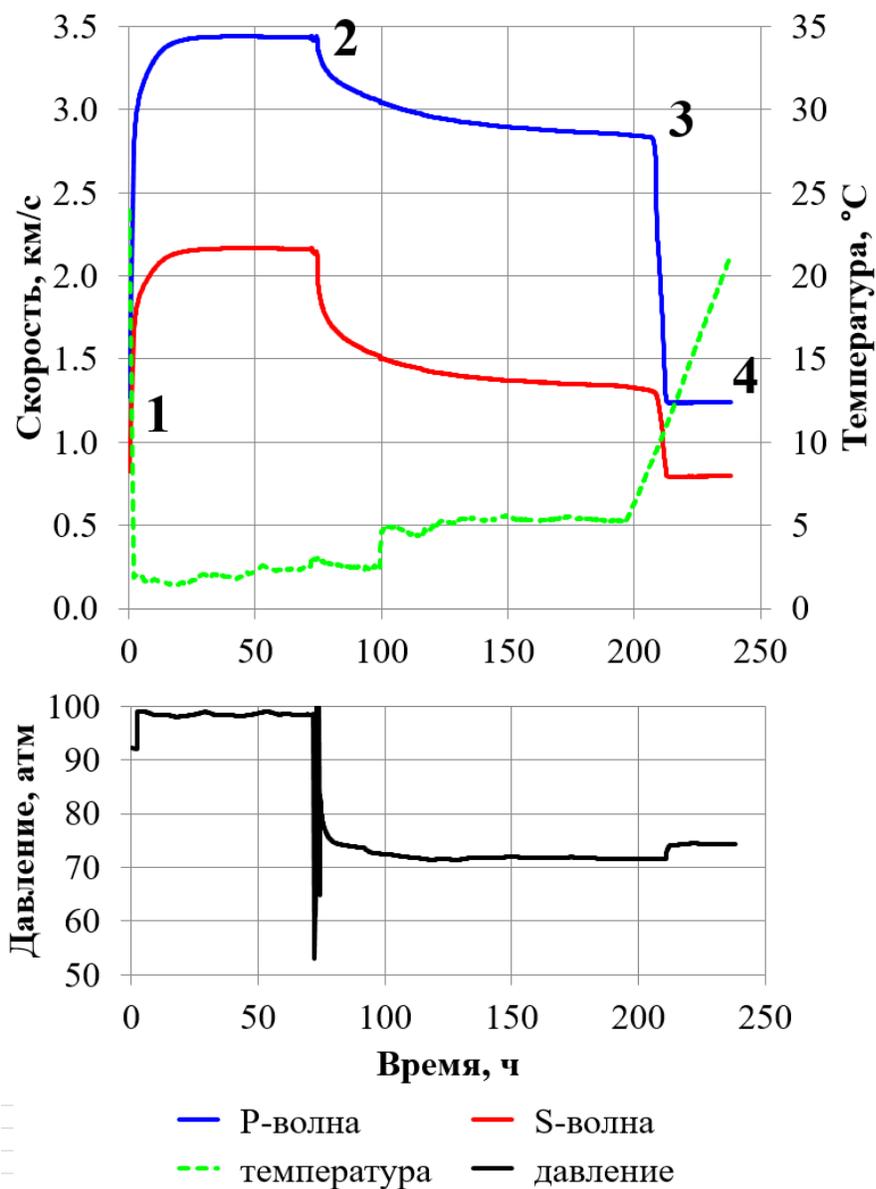


Рис. 1. Поэтапное изменение скоростей P- и S-волн в процессе эксперимента, а также соответствующие изменения значений температуры образца и давления в контуре подвода газа

Затем на этапе 2 в образец была задавлена дистиллированная вода, насыщенная метаном, через контур подвода газа. На рис. 1 видны соответствующие скачки давления в контуре на времени 70-75 ч. После наблюдается плавное падение скоростей P- и S-волн, которое интерпретируется как переход гидрата из цементирующего типа в нецементирующий. На 100 ч было решено повысить температуру ближе к границе стабильности гидрата метана, чтобы ускорить процесс переформирования, но к желаемому результату это не привело. После получения данных по разложению гидрата (200–240 ч) стало видно, что повышение температуры было недостаточным, для приближения к границе стабильности гидрата необходимо было повысить температуру еще примерно на 4°C.

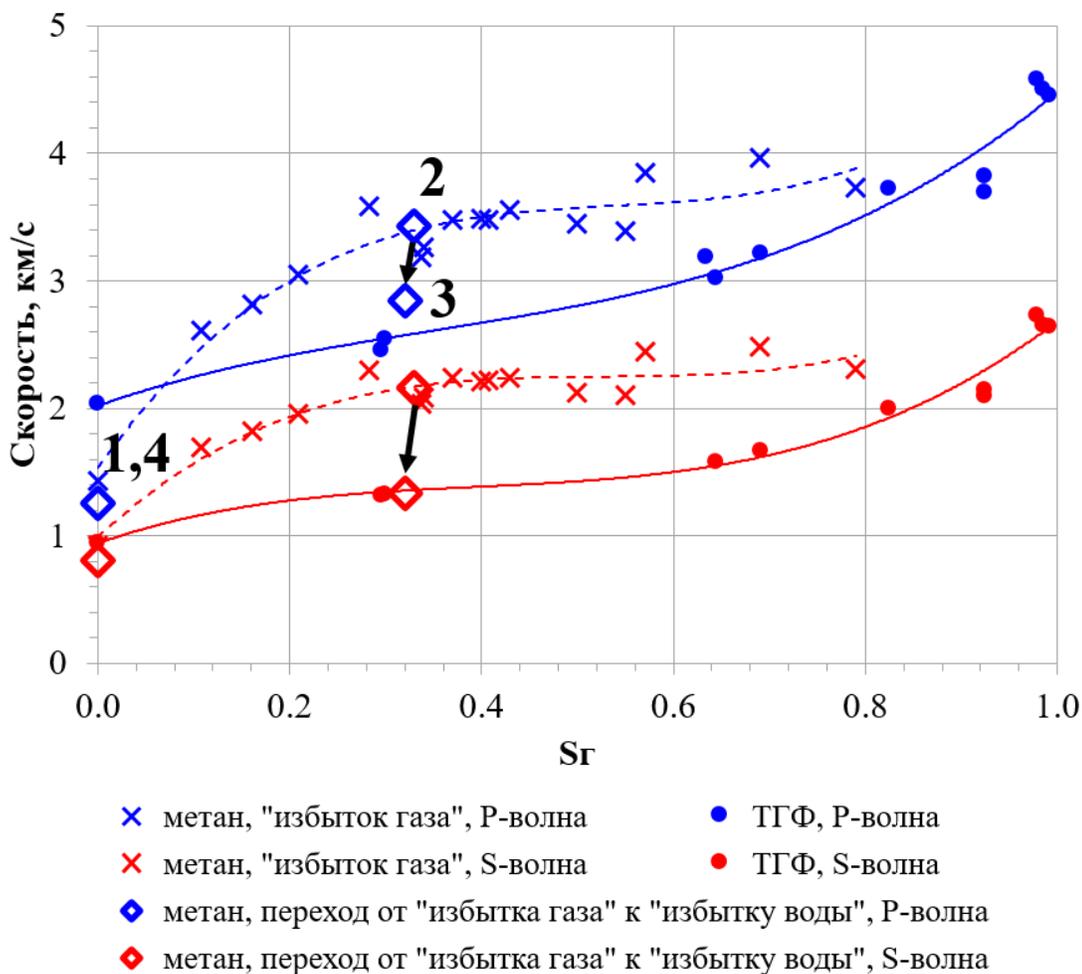


Рис. 2. Изменение скоростей P- и S-волн на различных этапах проведения эксперимента в сравнении с данными прошлых экспериментов (см. маркеры *метан*, «*избыток газа*» и *ТГФ*), линиями показана интерполяция полиномами третьей степени

Падение скоростей через каждые 10 ч от начала этапа 2–3 показано на рис. 3. Видно, что к 120 ч от начала этапа 2–3 падение скоростей практически прекратилось. Считаем, что процесс переформирования гидрата завершен. Соответствующие итоговые значения скоростей также отмечены на рис. 2 и обозначены цифрой 3. Видно, что скорость S-волны опустилась до значения, соответствующего данным по образцам с гидратом ТГФ. Значение скорости P-волны также существенно снизилось, но меньше, чем скорость S-волны.

Примерно после 200 ч началось плавное повышение температуры с целью разложения гидрата. При достижении температуры чуть ниже 10°C наблюдается резкое падение значения скоростей P- и S-волн, также наблюдается скачок давления в контуре подвода газа, связанный с разложением гидрата в образце (рис. 1). Именно по этому скачку давления затем замеряется соответствующий объем выделившегося газа и оценивается итоговое гидратонасыщение образца до его разложения. Скорости P- и S-волн в образце после разложения гидрата метана (этап 4 на рис. 1), а также до начала его формирования (этап 1) практически совпадают и обозначены на рис. 2 цифрами 1, 4.

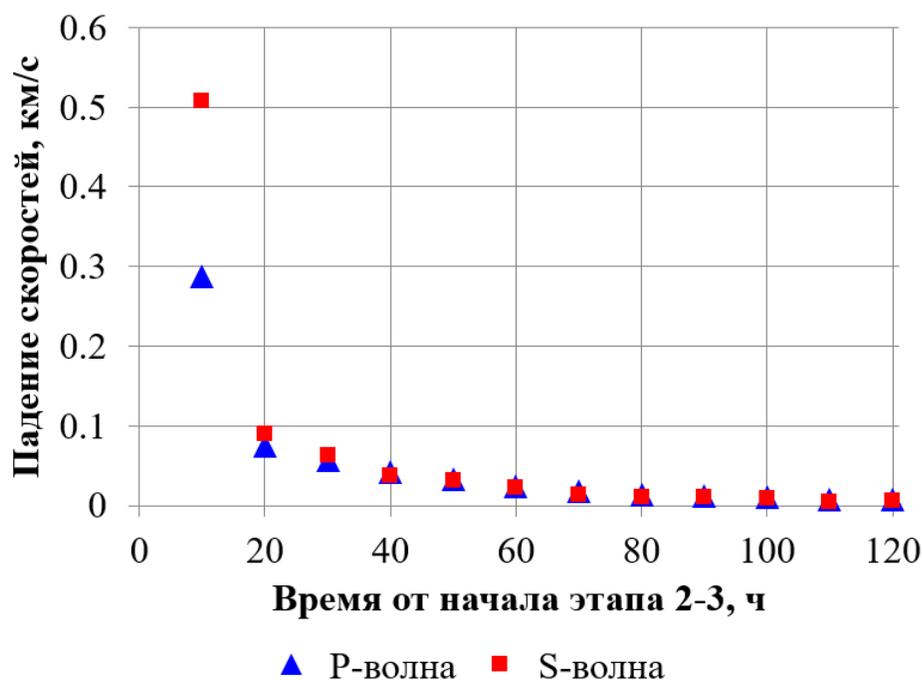


Рис. 3. Падение скоростей P- и S-волн на этапе 2–3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты эксперимента по формированию в поровом пространстве песчаного образца гидрата метана нецементирующего типа. С этой целью после формирования гидрата метана методом «с избытком газа» в образец была задавлена дистиллированная вода, насыщенная метаном. В результате наблюдается медленное падение значений скоростей как P-, так и S-волн, что связывается с процессом переформирования гидрата метана цементирующего типа в нецементирующий. Сравнение полученных данных по скоростям с данными уже проведенных ранее экспериментов по формированию образцов, содержащих гидраты ТГФ и метана, сформированного методом «с избытком газа», подтверждает данный вывод.

В дальнейшем необходимо проведение дополнительных экспериментов при иных значениях гидратонасыщения. Также возможно проведение экспериментов, в которых в образец будет задавлена соленая вода. Наличие солей в воде должно способствовать началу роста кристаллов гидрата в ней.

Работа выполнена в рамках Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН «Междисциплинарные интеграционные исследования».

ЛИТЕРАТУРА

Дугаров Г.А., Дучков А.А., Дучков А.Д., Дробчик А.Н. Лабораторное изучение акустических свойств гидратосодержащих образцов // Ученые записки физического факультета Московского университета. – 2017. – № 5. – 1750812.

Дучков А.Д., Голиков Н.А., Дучков А.А., Манаков А.Ю., Пермьяков М.Е., Дробчик А.Н. Аппаратура для изучения акустических свойств гидратосодержащих пород в лабораторных условиях // Сейсмические приборы. – 2015. – Т. 51, № 2. – С. 44–55.

Дучков А.Д., Дучков А.А., Дугаров Г.А., Дробчик А.Н. Скорости ультразвуковых волн в песчаных образцах, содержащих воду, лед или гидраты метана и тетрагидрофурана // Доклады академии наук. – 2018. – Т. 478, № 1. – С. 94–99.

Дучков А.Д., Дучков А.А., Манаков А.Ю., Пермьяков М.Е., Голиков Н.А., Дробчик А.Н. Лабораторное моделирование и измерение акустических свойств образцов пород, содержащих гидраты метана // Доклады академии наук. – 2017а. – Т. 472, № 1. – С. 80–84.

Дучков А.Д., Дучков А.А., Пермьяков М.Е., Манаков А.Ю., Голиков Н.А., Дробчик А.Н. Лабораторные измерения акустических свойств гидратосодержащих песчаных образцов (аппаратура, методика и результаты) // Геология и геофизика. – 2017б. – Т. 58, № 6. – С. 900–914.

Истомин В.А., Моисейкин П.А., Абрашов В.Н., Федулов Д.М., Черных В.В., Медведев С.Г., Сопнев Т.В. Гидратообразование в призабойной зоне пласта при освоении туронских залежей Западной Сибири // Вести газовой науки. – 2013. – № 5. – С. 99–104.

Макогон Ю.Ф., Омельченко Р.Ю. Мессояха – газогидратная залежь, роль и значение // Геология и полезные ископаемые мирового океана. – 2012. – № 3. – С. 5–19.

Манаков А.Ю., Дучков А.Д. Лабораторное моделирование гидратообразования в горных породах // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58, № 2. – С. 290–307.

Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. – 2009. – Т. XIII, № 3. – С. 70–79.

Чувилин Е.М., Буханов Б.А. Измерение теплопроводности газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании–оттаивании. Часть 1. Методика исследований // Криосфера Земли. – 2014. – Т. XVIII, № 1. – С. 70–76.

Choi J.-H., Dai S., Cha J.-H., Seol Y. Laboratory formation of noncementing hydrates in sandy sediments // Geochemistry. Geophysics. Geosystems. – 2014. – Vol. 15. – P. 1648–1656.

Chong Z.R., Yang S.H.B., Babu P., Linga P., Li X.-S. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges // Applied energy. – 2016. – Vol. 162. – P. 1633–1652.

Jin Y., Konno Y., Yoneda J., Kida M., Nagao J. In situ methane hydrate morphology investigation: Natural gas hydrate-bearing sediment recovered from the Eastern Nankai Trough area // Energy and fuels. – 2016. – Vol. 30, No. 7. – P. 5547–5554.

Konno Y., Jin Y., Yoneda J., Kida M., Egawa K., Ito T., Suzuki K., Nagao J. Effect of methane hydrate morphology on compressional wave velocity of sandy sediments: Analysis of pressure cores obtained in the Eastern Nankai Trough // Marine and petroleum geology. – 2015. – Vol. 66. – P. 425–433.

Kulenkampff J., Spangenberg E. Physical properties of cores from the Mallik 5L-38 gas hydrate production research well under simulated in situ conditions using the field laboratory experimental core analysis system (FLECAS) // Scientific results from the Mallik 2002 gas hydrate production research well program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada / eds. Dallimore S.R., Collett T.S. – Geological Survey of Canada, 2005. – Bulletin 585. – 16 p.

Li D., Wang D., Liang D. P-wave of hydrate-bearing sand under temperature cycling // *Geophysics*. – 2011. – Vol. 76, No. 1. – P. E1–E7.

Mestdagha T., Poort J., de Batista M. The sensitivity of gas hydrate reservoirs to climate change: perspectives from a new combined model for permafrost-related and marine settings // *Earth-science reviews*. – 2017. – Vol. 169. – P. 104–131.

Priegnitz M., Thaler J., Spangenberg E., Rücker C., Schicks J.M. A cylindrical electrical resistivity tomography array for three dimensional monitoring of hydrate formation and dissociation // *Review of scientific instruments*. – 2013. – Vol. 84. – 104502.

Priest J.A., Rees E.V.L., Clayton C.R.I. Influence of gas hydrate morphology on the seismic velocities of sands // *Journal of geophysical research*. – 2009. – Vol. 114. – B11205.

Santamarina J.C., Dai S., Terzariol M., Jang J., Waite W.F., Winters W.J., Nagao J., Yoneda J., Konno Y., Fujii T., Suzuki K. Hydro-bio-geomechanical properties of hydrate-bearing sediments from Nankai Trough // *Marine and petroleum geology*. – 2015. – Vol. 66. – P. 434–450.

Waite W.F., Santamarina J.C., Cortes D.D., Dugan B., Espinoza D.N., Germaine J., Jang J., Jung J.W., Kneafsey T.J., Shin H., Soga K., Winters W.J., Yun T.-S. Physical properties of hydrate-bearing sediments // *Review of geophysics*. – 2009. – Vol. 47. – RG4003.

Winters W.J., Dillon W.P., Pecher I.A., Mason D.H. GHASTLI – determining physical properties of sediment containing natural and laboratory-formed gas hydrate // *Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments* – Springer, 2000. – Chapter 24. – P. 311–322.

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

ДУГАРОВ Гэсэр Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН. Область научных интересов: теория распространения сейсмических волн в анизотропных и поглощающих средах, эффективные модели, акустические свойства гидратосодержащих образцов.

ДУЧКОВ Антон Альбертович – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН. Область научных интересов: геометрическая теория построения сейсмических изображений, параллельные алгоритмы обработки сейсмических данных, микросейсмический мониторинг в разведочных задачах, лабораторное изучение физических свойств пород, содержащих газогидраты. *E-mail: duchkova@ipgg.sbras.ru.*

ДУЧКОВ Альберт Дмитриевич – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН. Область научных интересов: геотермия, геокриология, природные газовые гидраты, физические свойства гидратосодержащих пород. *E-mail: duchkovad@ipgg.sbras.ru.*

МАНАКОВ Андрей Юрьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией Института неорганической химии им. А.А. Николаева СО РАН. Область научных интересов: супрамолекулярная химия, клатратные соединения. *E-mail: manakov@niic.nsc.ru.*

КУПЕР Константин Эдуардович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. Область научных интересов: рентгеновская компьютерная томография, микроструктура горных пород. *E-mail: k.e.kuper@inp.nsk.su.*

ФОКИН Михаил Игоревич – лаборант Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН. Область научных интересов: многофазные среды, численное моделирование. *E-mail: fokinmi@ipgg.sbras.ru.*

ДРОБЧИК Аркадий Николаевич – младший научный сотрудник Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН. Область научных интересов: экспериментальные исследования, автоматизация исследований, акустические измерения. *E-mail: drobchikan@ipgg.sbras.ru.*