

УДК 550.361+550.362

© А. Я. Гольмшток\*, 2023

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, 117997, Москва, Нахимовский пр-т, д. 36

\*golmshtok@gmail.com

## НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ФАЗОВОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ГАЗОГИДРАТОВ В ПОРИСТЫХ ОСАДКАХ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ПО ЦЕЛЬСИЮ ТЕМПЕРАТУРЕ

Статья поступила в редакцию 18.09.2023, после доработки 19.10.2023, принята в печать ...

### Аннотация

В статье приводится решение задачи о фазовом переходе гидрат метана — метан-газ+лед в пористых гидратсодержащих осадках при отрицательной по Цельсию температуре в среде. Численное решение полученной системы дифференциальных уравнений пьезо- и теплопроводности позволяет эффективно моделировать изменение давления и температуры во времени и пространстве в среде любой размерности при ее нагреве или декомпрессии. При этом гидратсодержащая среда не подразделяется на области с разными фазовыми состояниями гидрата метана, а рассматривается как единая с характеризующими ее физическими параметрами, изменяющимися по величине в процессе фазового превращения гидратов. На примере решения задачи о термобарическом режиме сферической каверны в массиве газонепроницаемого подземного льда, заполненной гидратом, льдом и свободным метаном-газом, показано, что даже при значительном повышении температуры на поверхности сферы разложение гидрата происходит в крайне тонкой оболочке непосредственно между этой поверхностью и смещенной внутрь сферы фазовой границей. Со временем условия стабильности гидрата устанавливаются заново, но уже при больших давлении газа и температуре среды. Это явление сильно ограниченного разложения гидрата в замкнутом газоизолированном пространстве, тем не менее приводящего к повышению в нем давления, является, по-видимому, основным процессом, обеспечивающим «самоконсервацию» гидратов метана.

**Ключевые слова:** фазовый переход, газогидраты, самоконсервация, осадки, пористость, давление газа, температура.

UDC 550.361+550.362

© А. Я. Golmshtok, 2023

Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, 36 Nakhimovsky Prosp., Moscow 117997, Russia

\*golmshtok@gmail.com

## SOME REMARKS ON THE PHASE TRANSFORMATION OF GAS HYDRATES IN POROUS SEDIMENTS AT NEGATIVE CELSIUS TEMPERATURES

Received 18.09.2023, Revised 19.10.2023, Accepted ...

### Abstract

The article presents a solution to the problem of the phase transition of methane hydrate — methane-gas + ice in porous hydrate-containing sediments at a negative Celsius temperature in the medium. The numerical solution of the resulting system of differential equations of piezo- and thermal conductivity makes it possible to effectively simulate the change in pressure and temperature in both time and space in a medium of any dimension during its heating or decompression. In this case, the medium is not subdivided into parts with varying phase states of methane hydrate. Instead, its sediment substance is considered as a single entity, with its physical properties changing in magnitude when the hydrates undergo phase transformation. As an example, the problem of the thermobaric regime of a heating spherical cavern containing ice, hydrate and free methane has been solved. This cavern is situated within a continuous gas-tight underground ice. The solution shows that although the temperature of the sphere surface increases considerably, the decomposition of hydrate only occurs in an extremely thin shell located directly between the surface and the displaced inward phase boundary.

Over time, the stability conditions of hydrates establish anew but at a higher gas pressure and medium temperature. This phenomenon of severely limited decomposition of the hydrate in a closed gas-insulated space, nevertheless leading to an increase in pressure in it, is, apparently, the basic process that provides the “self-preservation” of methane hydrates.

**Key words:** phase transition, gas hydrates, self-preservation, sediments, porosity, gas pressure, temperature

Ссылка для цитирования: Гольмшток А.Я. Некоторые замечания о фазовом превращении газогидратов в пористых осадках при отрицательной по Цельсию температуре // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. 2023. Т. 16, № 4. С. 94–106. doi:10.59887/2073-6673.2023.16(4)-8

For citation: Golmshtok A. Ya. Some Remarks on the Phase Transformation of Gas Hydrates in Porous Sediments at Negative Celsius Temperatures. *Fundamental and Applied Hydrophysics*. 2023, 16, 4, 94–106. doi:10.59887/2073-6673.2023.16(4)-8

## 1. Введение

Скопления гидратов метана в пористых осадках установлены под дном многих морей и Мирового океана в целом [1], а также в некоторых районах вечной мерзлоты [2]. Прогнозные запасы углеводородов, содержащихся там в гидратной форме, сильно варьируют у разных исследователей [3], но, несомненно, они чрезвычайно велики [4], что позволяет рассматривать гидраты метана как экологически чистый источник энергии недалекого будущего.

Гидраты метана образуются и существуют при определённых термобарических условиях, даже при незначительном изменении которых стабильность гидратов может нарушиться и они разложатся на воду и метан-газ. Выделяющиеся из осадков большие массы свободного газа, поднимаясь в атмосферу, способствуют усилению парникового эффекта на Земле, так как парниковая активность метана более чем в 25 раз превосходит аналогичную у углекислого газа.

Газовые гидраты в многолетнемерзлых породах встречаются как на шельфе арктических морей, так и на прилегающих участках суши. Существует гипотеза, что растущая температура океана и/или падение его уровня могут запустить внезапный выход метана из гидратов, залегающих под дном моря, что, с учетом парниковых свойств метана, в свою очередь будет способствовать повышению температуры Земли и дальнейшей дестабилизации гидратов метана, создавая положительную обратную связь, ведущую к возрастающей неустойчивости теплового режима в среде. В условиях мелких арктических морей эта неустойчивость может проявиться достаточно быстро, приводя к разложению гидратов криолитозоны.

Газовые гидраты способны концентрировать значительные объёмы газа (170 м<sup>3</sup> газа при нормальных условиях на 1 м<sup>3</sup> гидрата метана), что может быть использовано в хранении газа и его транспортировке по морю. Этому благоприятствует установленная способность гидрата метана к «самоконсервации» [5], при которой в ряде случаев гидрат метана может стабильно существовать при небольших давлениях и температурах, приближающихся снизу к 0 °С.

Изучение условий существования гидратов метана при отрицательных (по Цельсию) температурах и разработка методов численного моделирования процессов фазового разложения гидратов метана в изменяющихся условиях среды представляет как научный, так и практический интерес. Ниже приводятся некоторые результаты таких исследований.

## 2. Газ и лед в гидратсодержащих пористых осадках при $T < 273,15$ К

Введем следующие обозначения:  $\phi$  — пористость осадков;  $\delta_h$  — гидратонасыщенность (объемная доля гидрата в поровом пространстве);  $\rho_i = 918,8$  кг/м<sup>3</sup> — плотность пресного льда (средняя в интервале температур от –30 до 0 °С);  $\rho_h = 913$  кг/м<sup>3</sup> — плотность гидрата метана;  $\gamma_w \approx 0,87$  — массовая доля воды, а  $\gamma_g = 1 - \gamma_w \approx 0,13$  — массовая доля метана, содержащихся в гидрате [6];  $s_i$  и  $s_g = 1 - s_i$  — насыщенности льдом и газом свободного от гидратов порового пространства, принимаемые постоянными во времени как до ( $s_i = s_i^0$  и  $s_g = s_g^0$ ), так и после диссоциации гидратов;  $p^0$  — давление в порах непосредственно перед диссоциацией гидрата;  $T_{ph}^0$  — температура фазового перехода гидрата метана при давлении  $p^0$ .

До момента разложения гидратонасыщенность  $\delta_h$  постоянна во времени и может изменяться только в пространстве. Другими словами,  $\delta_h = \delta_h(x, y, z)$ . Также меняющимися в пространстве могут быть  $\phi$ ,  $\rho_h$ ,  $s_i^0$ ,  $s_g^0$  и зависящие от них параметры среды.

Пусть при давлении в среде  $p = p_0$  начальная температура  $T = T_0$  осадков с гидратами меньше температуры фазового перехода, то есть  $T_0 < T_{ph}(p_0)$ . Будем считать также, что  $T_{ph}(p_0) < T^0 = 273,15$  К. Давление, соответствующее  $T_{ph} = T^0 - \varepsilon$  ( $\varepsilon \ll 1$ ), обозначим  $p_1^0$ .

Гидрат разлагается на газ и гексагональный лед, когда температура на границе больше  $T_{ph}(p_0)$  [7].

При  $T > T^0$  разложение гидрата на метан-газ и воду сопровождается поглощением скрытой теплоты диссоциации  $L_{w,g} = 430$  кДж/кг [8, 9]. При  $T < T^0$  в процессе разложения гидрата метана выделяющаяся вода замерзает с выделением скрытой теплоты плавления льда  $L_i = 333,5$  кДж/кг, приходящейся на массовую долю  $\gamma_w$  воды в гидрате. Тогда скрытая теплота фазового превращения гидрат метана — лед + метан-газ должна быть равна

$$L_{i,g} = L_{w,g} - \gamma_w L_i = 139,53 \text{ кДж/кг.} \quad (1)$$

В работе [10] приводятся полученные путем измерений  $L_{w,g} = 437,02$  кДж/кг и  $L_{i,g} = 146,2$  кДж/кг. Оба эти значения различаются практически на ту же величину  $\gamma_w L_i$ , как и в нашем случае. В дальнейшем при  $T_{ph} < T^0$  будем использовать значение  $L_{i,g} = 140$  кДж/кг.

Для области  $T_{ph} < T^0$  можно получить простое уравнение, позволяющее рассчитывать температуру фазового перехода гидрат метана — метан-газ+лед с весьма высокой точностью. С этой целью воспользуемся уравнением Клапейрона-Клаузиуса, представляемым в виде

$$dT_{ph}/dp = T_{ph}\Delta v/L_{i,g}, \quad (2)$$

и найдем зависимость температуры  $T_{ph}(p)$  фазового перехода гидрат метана — метан-газ+лед от давления в диапазоне  $p \leq p_1^0 \approx 2,587$  МПа. Здесь  $\Delta v$  — приращение удельного объема вещества после фазового перехода при давлении  $p$  и соответствующей ему температуре диссоциации гидрата  $T_{ph}$ . В случае перехода гидрат метана — метан-газ + лед имеем

$$\Delta v = \gamma_g/\rho_g + \gamma_w/\rho_i - 1/\rho_h. \quad (3)$$

При этом плотность газа, так же как в работе [11], определяются из уравнения его состояния

$$\rho_g = p/(R_g T), \quad (4)$$

где  $R_g = 519,65$  Дж/(кг·К) — газовая постоянная для метана.

Обозначим:

$$b_i = (1/\rho_h - \gamma_w/\rho_i)/L_{i,g} \quad (5)$$

и учтем, что  $p \leq p_1^0$  при  $T_{ph}(p) \leq T^0$ . В итоге получаем частный случай дифференциального уравнения Бернулли, а именно:

$$dT_{ph}/dp = \tilde{a}_i T_{ph}^2/p - b_i T_{ph}, \quad \tilde{a}_i = \gamma_g R_g/L_{i,g}. \quad (6)$$

Решая уравнение, находим:

$$T_{ph}(p) = T^0 \exp(-b_i p) / \left[ \exp(-b_i p_1^0) + \tilde{a}_i T^0 \int_p^{p_1^0} \exp(-b_i x) dx/x \right]. \quad (7)$$

Учитывая, что  $b_i p_1^0 < 0,003$ , выражение (7) можно упростить и записать его в виде

$$T_{ph} = T^0 / \left[ 1 + \tilde{a}_i T^0 \ln(p_1^0/p) \right]. \quad (8)$$

Среднеквадратическое расхождение между вычисленными из выражений (7) и (8), а также полученными с использованием программы из [9] значениями, определенное в диапазоне давлений 0,464–2,587 МПа, составляет сотые доли градуса.

## 2.1 Объем и масса льда и газа в поровом пространстве

Рассмотрим объемы и массы льда и газа в поровом пространстве осадков как непосредственно до, так и сразу после разложения содержащихся в них газовых гидратов, в качестве которых принимаются гидраты метана.

Выделим элемент объема  $\Delta V$ , заполненный осадком, в порах которого содержится гидрат метана, свободный метан-газ и лед. Объем, занимаемый гидратом в нем равен

$$\Delta V_h = \delta_h \phi \Delta V. \quad (9)$$

С учетом введенных обозначений найдем выражения для параметров льда и газа в поровом пространстве  $\phi \Delta V$  элемента осадков:

### Перед диссоциацией гидрата метана

- Объемы льда и свободного газа

$$\Delta V_i^0 = (1 - \delta_h) s_i^0 \phi \Delta V, \quad \Delta V_g^0 = (1 - \delta_h) s_g^0 \phi \Delta V; \quad (10)$$

- Доли льда и свободного газа

$$\beta_i^{(-)} = \Delta V_i^0 / \phi \Delta V = (1 - \delta_h) s_i^0, \quad \beta_g^{(-)} = \Delta V_g^0 / \phi \Delta V = (1 - \delta_h) s_g^0; \quad (11)$$

- Массы льда и свободного газа

$$\Delta m_i^0 = \rho_i \Delta V_i^0 = (1 - \delta_h) s_i^0 \rho_i \phi \Delta V, \quad \Delta m_g^0 = \rho_g \Delta V_g^0 = (1 - \delta_h) s_g^0 \rho_g \phi \Delta V, \quad (12)$$

- Массы воды и газа, содержащихся в гидрате,

$$\Delta m_w^{(h)} = \gamma_w \rho_h \Delta V_h = \gamma_w \rho_h \delta_h \phi \Delta V; \quad \Delta m_g^{(h)} = \gamma_g \rho_h \Delta V_h = \gamma_g \rho_h \delta_h \phi \Delta V; \quad (13)$$

Плотность газа  $\rho_g^0$  в выражении (12) определяется равенством (4) и равна

$$\rho_g^0 = p^0 / (R_g T_{ph}^0). \quad (14)$$

#### После диссоциации гидрата метана

- Объемы выделившихся льда и газа

$$\Delta V_i = \Delta m_w^{(h)} / \rho_i = \gamma_w \delta_h \phi \rho_h / \rho_i \Delta V, \quad \Delta V_g = \Delta V_h - \Delta V_i = (1 - \gamma_w \rho_h / \rho_i) \delta_h \phi \Delta V; \quad (15)$$

- Полные объемы льда и газа

$$\begin{aligned} \Delta V_i^\Sigma &= \Delta V_i^0 + \Delta V_i = \left[ (1 - \delta_h) s_i^0 + \gamma_w \delta_h \rho_h / \rho_i \right] \phi \Delta V, \\ \Delta V_g^\Sigma &= \Delta V_g^0 + \Delta V_g = \left[ (1 - \delta_h) s_g^0 + (1 - \gamma_w \rho_h / \rho_i) \delta_h \right] \phi \Delta V; \end{aligned} \quad (16)$$

- Доли льда и газа

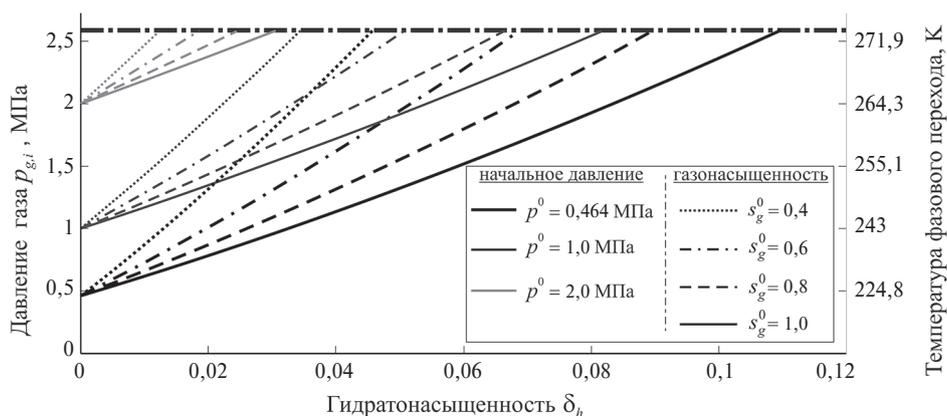
$$\beta_i^{(+)} = \Delta V_i^\Sigma / \phi \Delta V = (1 - \delta_h) s_i^0 + \gamma_w \frac{\rho_h}{\rho_i} \delta_h, \quad \beta_g^{(+)} = \Delta V_g^\Sigma / \phi \Delta V = (1 - \delta_h) s_g^0 + (1 - \gamma_w \rho_h / \rho_i) \delta_h; \quad (17)$$

- Полные массы льда и газа

$$\begin{aligned} \Delta m_i &= \Delta m_i^0 + \Delta m_w^{(h)} = \left[ (1 - \delta_h) s_i^0 \rho_i + \gamma_w \rho_h \delta_h \right] \phi \Delta V, \\ \Delta m_g &= \Delta m_g^0 + \Delta m_g^{(h)} = \left[ (1 - \delta_h) s_g^0 \rho_g^0 + \gamma_g \rho_h \delta_h \right] \phi \Delta V. \end{aligned} \quad (18)$$

В отличие от разложения гидрата в непроницаемой среде при  $T > 273,15$  К, когда при любых  $0 \leq \delta_h \leq 1$  и  $0 \leq s_g^0 \leq 1$  полная диссоциация принципиально может быть достигнута при соответствующем прогреве порового пространства, в области с отрицательной по Цельсию температурой полное разложение гидрата на свободный газ и лед в определенных условиях не происходит. Такая ситуация возникает, когда уже при частичном разложении гидрата давление в закрытых порах превышает значение, соответствующее в среде равновесной температуре  $T_{ph} \leq 273,15$  К, в результате чего процесс разложения гидрата останавливается.

Полное разложение гидрата на газ и лед в закрытых порах становится возможным только в условиях малой гидратонасыщенности  $\delta_h$  осадков при высоких значениях начальной газонасыщенности  $s_g^0$  свободного от гидрата порового пространства.



**Рис. 1.** Давление газа в непроницаемой пористой среде после разложения гидрата метана на метан-газ + лед. Жирный штрих-пунктир — предельное давление  $p_1^0$  при  $T \leq 273,15$  К

**Fig. 1.** Gas pressure in an impermeable porous medium after dissociation of methane hydrate into methane gas + ice. The bold dash-dotted line is the limiting pressure  $p_1^0$  at  $T \leq 273,15$  К

Действительно, в соответствии с выражениями (16) и (18) плотность  $\rho_{g,i}$  свободного газа в закрытых порах при  $T < 273,15$  К и уравнение для определения в них его давления  $p_{g,i}$  после завершения фазового перехода гидрат метана — метан-газ+лед имеют вид:

$$\rho_{g,i} = \left[ (1 - \delta_h) s_g^0 \rho_g^0 + \gamma_w \rho_h \delta_h \right] / \left[ (1 - \delta_h) s_g^0 + (1 - \gamma_w \rho_h / \rho_i) \delta_h \right], \quad p_{g,i} - R_g T_{ph}(p_{g,i}) \rho_{g,i} = 0. \quad (19)$$

Как следует из рис. 1, на котором изображены результаты решения уравнения в (19), при  $T < 273,15$  К полное разложение гидрата метана в закрытых порах происходит, когда  $\delta_h < 0,11$  и  $s_g^0 > 0,4$ . Чем больше начальное давление  $p^0$  в среде, тем меньше область значений  $\delta_h$  и  $s_g^0$ , при которых такое разложение возможно.

Тогда как условия для полного разложения гидрат метана — метан-газ + лед определяется, как показано выше, относительно просто, описание процесса частичного разложения гидрата требуют дополнительного исследования, которое приводится ниже.

## 2.2 Свойства среды

Увеличение температуры в среде или/и уменьшение в ней давления может вызвать диссоциацию газовых гидратов, а также смещение фазовой границы (подошвы гидратсодержащих осадков). Разложение гидратов сопровождается выделением в осадки дополнительных льда и свободного газа-метана. Доля газового гидрата  $\tilde{\delta}_h$  в поровом пространстве уменьшается от  $\delta_h$  к началу диссоциации до нуля после ее полного завершения, завися от температуры  $T$  и давления  $p$ , меняющихся в процессе разложения.

Будем считать, что гидрат скачкообразно и полностью диссоциирует на поверхности фазового перехода и выразим  $\tilde{\delta}_h$  — эффективную долю гидрата в порах в виде:

$$\tilde{\delta}_h = \delta_h \left[ 1 - \sigma(T - T_{ph}) \right], \quad (20)$$

где:  $T_{ph} = T_{ph}(p)$  — температура фазового перехода при давлении  $p$ ;  $\sigma(x)$  — функция единичного скачка или функция Хевисайда.

В настоящей работе решение задачи о фазовом переходе будем осуществлять сразу для всей области исследования, включая как содержащую гидраты часть с температурой  $T < T_{ph}$ , так и часть с уже разложившимся гидратом при  $T > T_{ph}$ , полагая при этом, что все физические параметры, зависящие от гидратонасыщенности  $\tilde{\delta}_h$ , изменяются аналогичным (20) образом, как только температура и давление в среде достигают равновесных значений. Доли льда  $\beta_i$  и газа  $\beta_g$ , учитывая выражения (11) и (17), представим единообразно как для области  $T < T_{ph}$ , так и области  $T > T_{ph}$  в виде:

$$\beta_i = \beta_i^{(-)} + \left[ \beta_i^{(+)} - \beta_i^{(-)} \right] \sigma(T - T_{ph}) = (1 - \delta_h) s_i^0 + \gamma_w \delta_h \rho_h / \rho_i \sigma(T - T_{ph}), \quad (21)$$

$$\beta_g = \beta_g^{(-)} + \left[ \beta_g^{(+)} - \beta_g^{(-)} \right] \sigma(T - T_{ph}) = (1 - \delta_h) s_g^0 + (1 - \gamma_w \rho_h / \rho_i) \delta_h \sigma(T - T_{ph}). \quad (22)$$

Выражения для насыщенностей  $s_i$  и  $s_g$  запишем как

$$s_i = s_i^0 + \left( \gamma_w \rho_h / \rho_i - s_i^0 \right) \delta_h \sigma(T - T_{ph}) = \beta_i + s_i^0 \delta_h \left[ 1 - \sigma(T - T_{ph}) \right], \quad (23)$$

$$s_g = s_g^0 + \left( 1 - \gamma_w \rho_h / \rho_i - s_g^0 \right) \delta_h \sigma(T - T_{ph}) = \beta_g + s_g^0 \delta_h \left[ 1 - \sigma(T - T_{ph}) \right]. \quad (24)$$

Будем считать, что температура льда в порах заметно ниже температуры его таяния. В этом случае текучесть льда можно не учитывать и считать его твердым телом.

Если принять в рамках нашей задачи (аналогично тому, как это было сделано в работе [11]), что механические свойства гидрата метана не отличаются от аналогичных свойств вещества скелета осадка, то твердое вещество заполняет относительный объем  $\delta_s = 1 - (1 - \delta_h)\phi$ , а доля пространства, свободного от твердого вещества, или эффективная пористость  $\phi_e$  равна

$$\phi_e = 1 - \delta_s = (1 - \tilde{\delta}_h)\phi. \quad (25)$$

Доли льда и газа в объеме осадка с учетом (22)–(25) составляют  $\delta_i = \phi_e s_i$ ,  $\delta_g = \phi_e s_g$ . Или

$$\phi_e s_i = \beta_i \phi, \quad \phi_e s_g = \beta_g \phi. \quad (26)$$

Проницаемость пористой среды для газа будем определять, используя формулу Козени-Кармана [12, 13] и заменяя там полную пористость  $\phi$  на эффективную  $\phi_e$ . Имеем:

$$\kappa_g^{(e)} = \kappa_0 (\phi_e s_g)^3 / (1 - \phi_e s_g)^2. \quad (27)$$

Для вычисления эффективной теплопроводности  $\lambda_e$  осадка используем «метод эффективной среды» [14], решая уравнение 4-й степени:

$$1/\lambda_e = 3 \left[ (1-\phi)/(2\lambda_e + \lambda_{sk}) + \phi_e s_i / (2\lambda_e + \lambda_i) + \phi_e s_g / (2\lambda_e + \lambda_g) + \phi \tilde{\delta}_h / (2\lambda_e + \lambda_h) \right], \quad (28)$$

где:  $\lambda_{sk} = 2,5$ ,  $\lambda_i = 2,3$ ,  $\lambda_g = 0,037$ ,  $\lambda_h = 0,4$  — теплопроводности скелетного вещества, льда, метана-газа [9] и гидрата метана [8, 9] в Вт/(м·К), соответственно.

Теплоемкость вещества при постоянном давлении, как известно, является производной тепловой функции или энтальпии по температуре [15]. Поскольку при фазовом переходе гидрат метана — метан-газ+вода (лед) энтальпия скачкообразно изменяется, выражение для эффективной объемной теплоемкости осадков следует записать в виде:

$$\overline{\rho C}_e = \overline{\rho C} + L_{i,g} \rho_h \phi \delta_h \delta(T - T_{ph}), \quad (29)$$

где:  $\delta(x)$  — дельта-функция Дирака;  $\overline{\rho C}$  — объемная теплоемкость осадка без учета скачка энтальпии при диссоциации гидрата, в пренебрежении вкладом газа (ввиду его относительно небольших плотности и насыщенности) равная:

$$\overline{\rho C} = (1-\phi) \rho_{sk} C_{sk} + \phi \tilde{\delta}_h \rho_h C_h + \phi_e s_i \rho_i C_i + \phi_e s_g \rho_g C_g; \quad (30)$$

$\rho_{sk} = 2670$  кг/м<sup>3</sup> — плотность терригенного скелетного вещества;  $C_{sk} \approx 1000$ ,  $C_i = 2000$ ,  $C_h = 2080$ ,  $C_g = 2180$  — теплоемкости в Дж/(кг·К) скелетного вещества, льда, гидрата метана и метана-газа, соответственно.

Впервые представление эффективной объемной теплоемкости в виде выражения, подобного (30), было использовано в работе [16], в которой предложен метод «сквозного счета» при конечно-разностном решении задачи Стефана.

### 2.3 Основные уравнения

Для вывода основных уравнений рассмотрим ограниченный замкнутой поверхностью  $\Delta S$  с внешней нормалью  $\mathbf{n}$  элемент объема  $\Delta V$  пористой среды, в которой содержатся подвергающиеся фазовому превращению гидраты метана.

Составим баланс масс газа в элементе объема. В частности, приращение массы газа, втекающего за время  $dt$  в элемент через поверхность  $\Delta S$ , может быть выражено в виде

$$\Delta m_v^{(g)} = -dt \int_{\Delta S} \rho_g (\mathbf{v}_g \cdot d\mathbf{S}) = -dt \int_{\Delta S} \rho_g (\mathbf{v}_g \cdot \mathbf{n}) dS, \quad (31)$$

где  $\mathbf{v}_g$  — скорость фильтрации газа.

За счет разложения гидрата, приводящего к изменению доли  $\tilde{\delta}_h$  в поровом пространстве, приращение массы газа в элементе за то же время имеет вид:

$$\Delta m_{ph}^{(g)} = -dt \int_{\Delta V} \gamma_g \rho_h \phi \partial \tilde{\delta}_h / \partial t dV. \quad (32)$$

Общее изменение массы газа в  $\Delta V$  за время  $dt$  равно

$$\Delta m_p^{(g)} = dt \int_{\Delta V} \partial (\rho_g \phi \beta_g) / \partial t dV. \quad (33)$$

Баланс масс газа в элементе объема выражается равенством  $\Delta m_p^{(g)} = \Delta m_v^{(g)} + \Delta m_{ph}^{(g)}$ .

Используя формулу Гаусса для дивергенции  $(\int_{\Delta S} \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} dS = \int_{\Delta V} (\nabla \cdot \mathbf{F}) dV)$ , имеем

$$\int_{\Delta V} \left[ \partial (\rho_g \phi \beta_g) / \partial t + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{v}_g) + \gamma_g \rho_h \phi \partial \tilde{\delta}_h / \partial t \right] dV = 0, \quad (34)$$

откуда, ввиду произвольности объема и формы рассматриваемого элемента, получаем

$$\partial (\rho_g \phi \beta_g) / \partial t + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{v}_g) = -\gamma_g \rho_h \phi \partial \tilde{\delta}_h / \partial t. \quad (35)$$

Скорость фильтрации газа определяется уравнением Дарси, в котором не будем учитывать массовую гравитационную силу из-за относительно невысокой плотности газа при  $p < p_1^0$ :

$$\mathbf{v}_g = -\kappa_g^{(e)}/\mu_g \nabla p, \quad (36)$$

где  $\mu_g \approx 10^{-5}$  Па·с — динамическая вязкость газа, принимаемая нами постоянной.

Подставляя в уравнение сохранения массы газа (35) выражения (20) и (22) для эффективных долей  $\tilde{\delta}_h$  гидрата и газа  $\beta_g$  в порах, находим:

$$\rho_g \phi \beta_g / p \partial p / \partial t - \rho_g \phi \beta_g / T \partial T / \partial t - \rho_g \phi \delta_h U_i \partial \sigma(T - T_{ph}) / \partial t + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{v}_g) = 0, \quad (37)$$

где

$$U_i = \gamma_g \rho_h / \rho_g + \gamma_w \rho_h / \rho_i - 1. \quad (38)$$

Здесь учтено, что сжимаемость газа обычно на несколько порядков больше сжимаемости пористой среды, а поэтому в производной  $\partial(\rho_g \phi \beta_g) / \partial t$  можно пренебречь скоростью изменения пористости по сравнению со скоростями изменения как плотности газа, так и его доли в поровом пространстве, и вынести пористость за знак производной.

Если фазовый переход гидрат метана — метан-газ+лед связан с изменением температуры в среде, то уравнение пьезопроводности (37) имеет вид:

$$\rho_g \phi \beta_g / p \partial p / \partial t + \nabla \cdot (-\rho_g \kappa_g^{(e)} / \mu_g \nabla p) = \rho_g \phi \left[ \beta_g / T + \delta_h U_i \delta(T - T_{ph}) \right] \partial T / \partial t. \quad (39)$$

Если подобный фазовый переход происходит в результате декомпрессии в среде, то уравнение (37) принимает форму:

$$\rho_g \phi \left[ \beta_g / p + \delta_h U_i \partial T_{ph} / \partial p \delta(T - T_{ph}) \right] \partial p / \partial t + \nabla \cdot (-\rho_g \kappa_g^{(e)} / \mu_g \nabla p) = \rho_g \phi \beta_g / T \partial T / \partial t. \quad (40)$$

Производная  $\partial T_{ph}(p) / \partial p$  при  $T_{ph} < 273,15$  К может быть найдена с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса, после чего уравнение (40) записывается в виде (зависимость плотности газа от  $p$  и  $T_{ph}$  дается уравнением (4)):

$$\rho_g \phi \left[ \frac{\beta_g}{p} + \frac{T_{ph} \delta_h U_i}{L_{i,g}} \left( \frac{\gamma_g R_g T_{ph}}{p} + \frac{\gamma_w}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_h} \right) \delta(T - T_{ph}) \right] \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \left( -\rho_g \frac{\kappa_g^{(e)}}{\mu_g} \nabla p \right) = \frac{\rho_g \phi \beta_g}{T} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (41)$$

Уравнения (39) или (41) дополняются соответствующим уравнением сохранения энергии (уравнением теплопроводности) в условиях фазового перехода гидрат метана — метан-газ+лед (с учетом того, что лед не движется):

$$\left[ \tilde{\rho} C + L_{i,g} \rho_h \phi \delta_h \delta(T - T_{ph}) \right] \partial T / \partial t - \nabla \cdot (\lambda_{e,i} \nabla T) = -\rho_g C_g \mathbf{v}_g \cdot \nabla T. \quad (42)$$

Из закона сохранения массы метана-газа в элементе объема, выбранном в виде тонкого в направлении нормали  $\mathbf{n}$  к поверхности фазового перехода (эта нормаль направлена в область, содержащую гидраты метана) прямоугольного параллелепипеда, охватывающего часть фазовой поверхности с точкой  $A$  на ней, находим условие на фазовой границе, учитывающие как скорости потока газа по обе стороны поверхности, так и скорость  $dn_A(t)/dt$  движения самой поверхности в направлении нормали:

$$\left[ v_n^{(b)} - v_n^{(a)} \right]_{n=n_A} - \phi \delta_h U_i \Big|_{n=n_A} dn_A(t)/dt = 0. \quad (43)$$

где  $v_n^{(a)}$  и  $v_n^{(b)}$  — нормальные составляющие скорости фильтрации  $\mathbf{v}_g$  со стороны фазовой границы, где разложение гидрата уже произошло, и стороны, где его еще не было, соответственно.

Присутствие дельта-функции Дирака  $\delta(T - T_{ph})$  в полученных уравнениях пьезопроводности (39) и (41), как показано в работе [17], обеспечивает на фазовой границе автоматическое выполнение условия (43).

При численном решении полученных уравнений входящие в них функции  $\sigma(x - x_0)$  и  $\delta(x - x_0)$  следует заменить их сплаженными на интервале  $2\Delta x$  аналогами. В качестве таких функций будем использовать  $\bar{\sigma}(x - x_0, \Delta x)$  и  $\bar{\delta}(x - x_0, \Delta x)$ , обозначив  $y = (x - x_0) / \Delta x$ :

$$\bar{\sigma}(x - x_0, \Delta x) = \begin{cases} 0, & y < -1, \\ \frac{1}{2} + \frac{(35 - 35y^2 + 21y^4 - 5y^6)y}{32}, & -1 \leq y \leq 1, \\ 1, & y > 1; \end{cases} \quad \bar{\delta}(x - x_0, \Delta x) = \begin{cases} 0, & y < -1, \\ \frac{35(1 - y^2)^3}{32\Delta x}, & -1 \leq y \leq 1, \\ 0, & y > 1. \end{cases}$$

### 3. Фазовое превращение гидрата метана внутри газонепроницаемой сферы

Проиллюстрируем предложенный метод решения задачи (39), (42) на следующем примере. Рассмотрим сферическую каверну радиусом  $r = r_0$  в массиве газонепроницаемого льда, в начальный момент заполненную веществом, состоящим из гидрата метана, льда и газа-метана. Гидратонасыщенность вещества составляет  $\delta_h$ , а начальная газонасыщенность —  $s_g^0$ .

Начальное давление внутри сферы обозначим  $p_0$ , а начальная температура  $T_0$  всей системы здесь (гидрат метана + метан-газ + лед) несколько меньше температуры  $T_{ph}(p_0)$  фазового перехода гидрата. Будем считать также, что внутри сферы вещество все время находится в условиях низких температур, меньших температуры замерзания пресной воды  $T^0(p)$  при давлении  $p \geq p_0$ . Для определенности будем считать, что  $p_0$  равно давлению, существующему в массиве подземного льда на глубине  $z_{ph} = 100$  м от дневной поверхности.

Начиная с момента  $t = 0$ , температура  $T_s(t) = T(r_0, t)$  поверхности сферы начинает повышаться. Будем полагать, что рост  $T_s(t)$  описывается выражением:

$$T_s(t) = T_0 + \Delta \tilde{T} \bar{c}(t - \tau, \tau), \quad (44)$$

где  $\tau$  — полуширина полосы перехода сглаженной функции Хевисайда от значения 0 до 1, а  $\Delta \tilde{T}$  — амплитуда изменения температуры поверхности сферы относительно ее начального значения. В качестве  $\tau$  примем значение  $\tau = 3600$  с = 1 ч.

Как только  $T_s(t)$  превзойдет значение  $T_{ph}(p_0)$ , вблизи поверхности  $r = r_0$  начнется процесс фазового разложения гидрата метана на метан-газ и лед, что в свою очередь приведет к изменению термобарического режима внутри сферы.

Поскольку среда характеризуется центральной (сферической) симметрией, перейдем к сферической системе координат. В этой системе уравнения (39) и (42) принимают вид (при  $\phi = 1$  и неучете, ввиду его малости, тепломассопереноса за счет движения газа):

$$\frac{\rho_g \bar{\beta}_g}{p} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ -\rho_g \frac{\bar{\kappa}_g^{(e)}}{\mu_g} r^2 \frac{\partial p}{\partial r} \right] = \rho_g \left[ \frac{\bar{\beta}_g}{T} + \delta_h U_i \delta(T - T_{ph}) \right] \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (45)$$

$$\left[ \rho \tilde{C} + L_{i,g} \rho_h \delta_h \delta(T - T_{ph}) \right] \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda_{e,i} r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0. \quad (46)$$

Выражение для радиальной скорости газа  $v_r^{(g)}$ , в соответствии с законом Дарси (36), в таких условиях имеет вид

$$v_r^{(g)} = -\bar{\kappa}_g^{(e)} / \mu_g \partial p / \partial r. \quad (47)$$

В центре сферы (в точке  $r = 0$ ) вследствие центральной симметрии радиальные потоки как массы газа, так и тепла отсутствуют. В начальный момент давление и температура внутри сферы были постоянными. Учитывая также, что поверхность сферы газонепроницаема, имеем следующие условия в дополнение к условию (44) на ее поверхности:

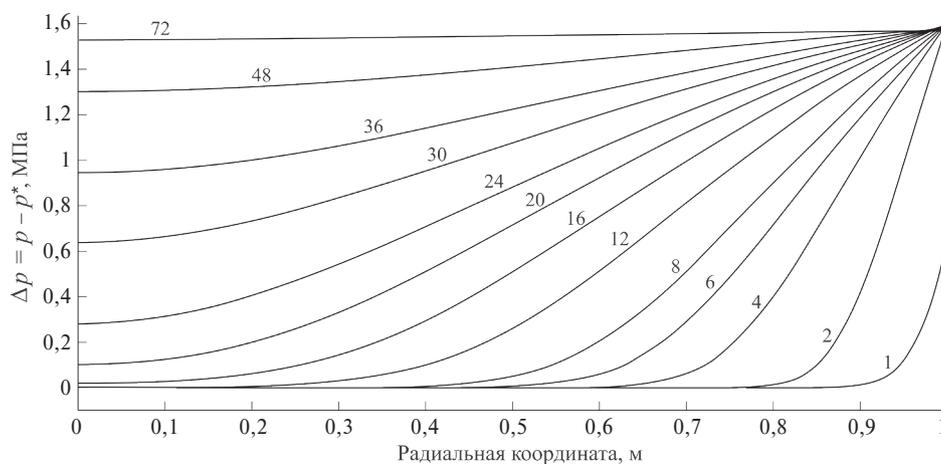
$$\partial p(r,t) / \partial r|_{r=0} = 0, \quad \partial T(r,t) / \partial r|_{r=0} = 0, \quad \partial p(r,t) / \partial r|_{r=r_0} = 0, \quad p(r,t)|_{r=0} = p_0, \quad T(r,t)|_{r=0} = T_0. \quad (48)$$

Интегрирование системы дифференциальных уравнений (45), (46) с условиями (44), (48) выполнялось при следующих значениях параметров сферы и ее заполнения:  $r_0 = 1$  м,  $\Delta \tilde{T} = 33$  К,  $s_g^0 = 0,2$ ,  $s_i^0 = 0,98$ .

Численное решение указанной задачи осуществлялось методом конечных элементов [17].

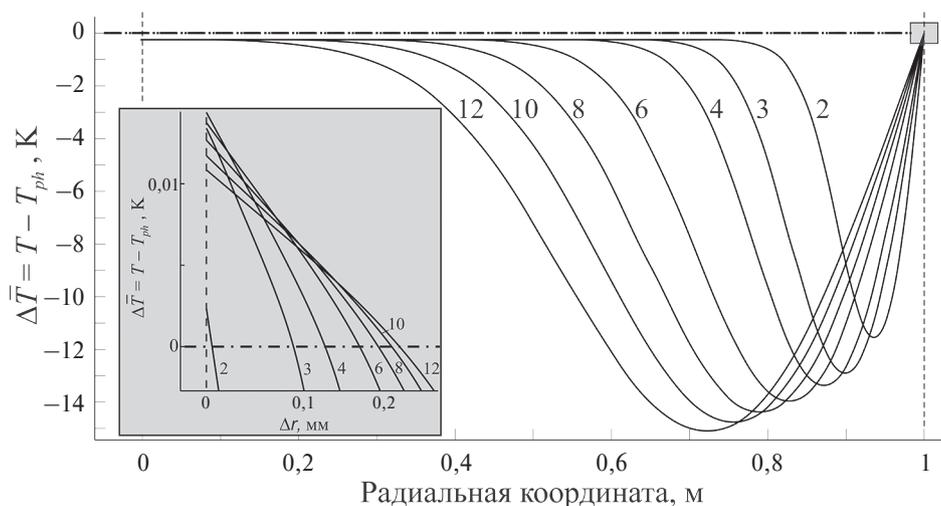
Решение задачи (45), (46) (с условиями (44), (48)) при гидратонасыщенности  $\delta_h = 0,6$  и проницаемости  $\kappa_0 = 10^{-13}$  м<sup>2</sup> показывает, что после начала нагревания сферы давление газа быстро нарастает вблизи ее поверхности, причем этот рост обусловлен практически полностью разложением гидрата метана. Рис. 2, на котором приведено дополнительное давление  $\Delta p = p(r, t) - p^*(r, t)$  ( $p^*(r, t)$  — давление в сфере без учета фазового превращения гидрата), наглядно иллюстрирует сказанное. Это приращение давления достигает максимального значения  $\Delta p_{\max} \approx 1,6$  МПа вблизи поверхности сферы уже через 2 часа после начала нагрева.

В отличие от давления  $\Delta p$  дополнительная температура  $\Delta T = T(r, t) - T^*(r, t)$  ( $T^*(r, t)$  — температура в среде при тех же начальных и граничных условиях, но без учета фазового перехода гидрата метана — метан-газ+лед) на временах вплоть до 200 часов после начала нагревания сферы нигде внутри нее не превосходит по модулю 0,03 К. Столь незначительная величина  $\Delta T$  обусловлена тем, что разложение гидрата на свободный метан-газ и лед, начинающееся в непосредственной близости от разогреваемой поверхности



**Рис. 2.** Дополнительное давление внутри сферы при  $\delta_h = 0,6$  и  $\kappa_0 = 10^{-13} \text{ м}^2$ , вызванное фазовым разложением гидрата. Индексы — время после начала нагревания сферы (в часах);  $p$  — давление с учетом фазового перехода;  $p^*$  — давление без учета фазового перехода

**Fig. 2.** Additional gas pressure in the sphere at  $\delta_h = 0.6$  and  $\kappa_0 = 10^{-13} \text{ m}^2$  due to gas hydrate phase transformation. Indices are the times after the start of the sphere heating (in hours);  $p$  is the pressure taking into account the phase transition;  $p^*$  is the pressure without taking into account the phase transition



**Рис. 3.** Приращение  $\Delta\bar{T}(r, t)$  температуры  $T(r, t)$  среды внутри сферы относительно равновесного значения  $T_{ph}(p(r, t))$  при  $\delta_h = 0,6$  и  $\kappa_0 = 10^{-13} \text{ м}^2$ . Индексы — время после начала нагревания сферы (в часах);  $\Delta r$  — расстояние от поверхности сферы

**Fig. 3.** Increment  $\Delta\bar{T}(r, t)$  of the medium temperature  $T(r, t)$  relative to equilibrium value  $T_{ph}(p(r, t))$  inside the sphere at  $\delta_h = 0.6$  and  $\kappa_0 = 10^{-13} \text{ m}^2$ . Indices are the times after the start of sphere heating (in hours);  $\Delta r$  is the distance from the sphere surface

сферы и влекущее за собой смещение фазовой границы к центру сферы, при невысокой проницаемости среды для газа приводит к указанному быстрому росту давления и, как следствие, возрастанию здесь температуры фазового перехода  $T_{ph}(p)$  с прекращением процесса разложения после того, как  $T_{ph}(p)$  превзойдет температуру  $T(r, t)$ .

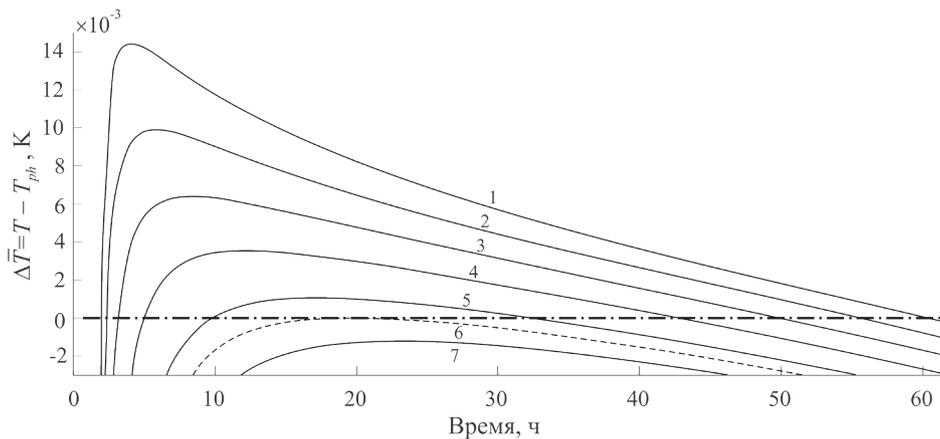
Как следует из рис. 3, где представлено изменение температуры в среде относительно равновесной температуры, практически везде внутри сферы  $\Delta\bar{T} = T(r, t) - T_{ph}(p(r, t)) < 0$ . Исключением является маленькая

область, показанная на рисунке слегка закрашенным прямоугольником, отмечающим место врезки к рисунку. На врезке кривые  $\Delta\bar{T}$ , пересекающие линию  $\Delta\bar{T} = 0$ , даются в зависимости не от  $r$ , а от  $\Delta r = r_0 - r$  — расстояния от поверхности сферы. Видно, что толщина оболочки, в которой произошло разложение гидрата, составляет всего лишь малые доли миллиметра.

На рис. 4 показано изменение во времени той же  $\Delta\bar{T}_k$  в ряде пунктов (с номерами  $k = 1, 2, \dots, 7$  и координатами  $r_k$ ), отстоящих от поверхности сферы на расстояния  $\Delta r_k = r_0 - r_k$ . По значениям  $\Delta\bar{T}_k = 0$  определяется время, на котором фронт разложения гидрата достигает координаты  $\Delta r_k$ . Как следует из этого рисунка, толщина сферического слоя, ограниченного поверхностью сферы ( $r_0 = 1$  м) и фазовой границей, в котором произошло разложение гидрата, не превосходит  $\Delta r_6 = 0,222$  мм (здесь кривая в пункте с  $\Delta r = \Delta r_6$  лишь касается линии  $\Delta\bar{T} = 0$ ). Масса гидрата, находившаяся в этой тонкой оболочке, невелика, а поэтому мала и тепловая энергия, затраченная на его разложение. Это дополнительно и наглядно демонстрирует причину малого изменения температуры  $\Delta T$ . Каждая кривая  $T_k(t)$  на рис. 4, за исключением самой нижней, пересекается с линией  $T_k(t) = 0$  (показана штрих-пунктиром) дважды (на временах  $t_k^{(1)}$  и  $t_k^{(2)}$ ). Это означает, что при  $t_k^{(1)} \leq t \leq t_k^{(2)}$  в сферической оболочке  $0 \leq r_0 - r \leq \Delta r_k$  метан присутствует только в виде свободного газа. На временах  $t > t_k^{(2)}$  в указанной оболочке из-за возросшего давления заново устанавливаются условия стабильности гидрата метана.

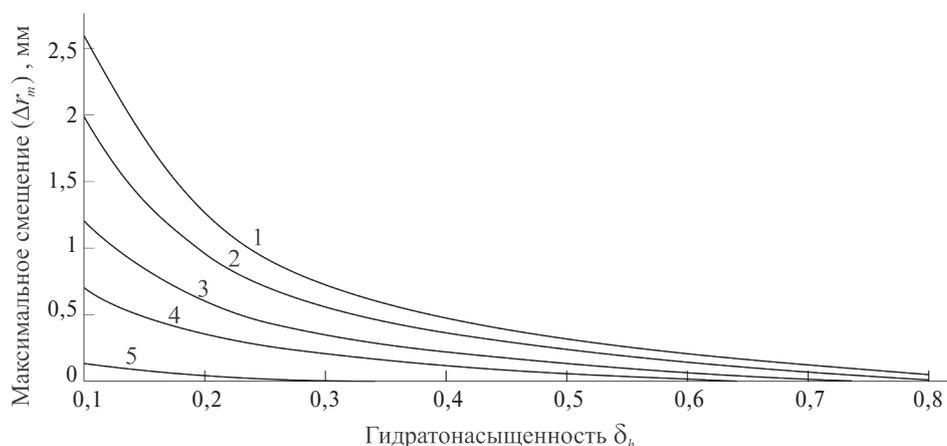
Описанные выше результаты получены, как упоминалось, для случая гидратонасыщенности и проницаемости для газа, равных  $\delta_h = 0,6$  и  $\kappa_0 = 10^{-13}$  м<sup>2</sup>. При других их значениях термобарический режим в среде должен отличаться, поскольку при этом изменяются масса высвободившегося газа, его объем, затраты тепловой энергии на диссоциацию гидрата и тепловые свойства среды. Кроме того, обе величины  $\kappa_0$  и  $\delta_h$  определяют полную проницаемость для газа. Влияние перечисленных факторов на процесс разложения гидрата в сфере показано на рис. 5, на котором для значений проницаемости  $\kappa_0 = [100, 30, 10, 5, 1] \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup> приводятся зависимости максимального смещения  $\Delta r_m$  от гидратонасыщенности  $\delta_h$ . Как следует из рис. 5, максимальное смещение  $\Delta r_m$  фазовой границы быстро уменьшается при возрастании гидратонасыщенности и/или снижении исходной проницаемости, ведущих к затруднению ухода свободного газа из области диссоциации гидрата и, тем самым, к повышению его давления и росту равновесной температуры  $T_{ph}$ . При  $\kappa_0 < 10^{-15}$  м<sup>2</sup> толщина  $\Delta r_m$  сферической оболочки, в которой произошло разложение гидрата метана на метан-газ и лед, становится меньше 0,1 мм даже при невысокой гидратонасыщенности ( $\delta_h \approx 0,1$ ). Столь же малой  $\Delta r_m$  является во всем диапазоне  $10^{-15} \leq \kappa_0 \leq 10^{-13}$  м<sup>2</sup> в области  $\delta_h \approx 0,1$ .

Несмотря на то, что здесь рассмотрен случай гидратонасыщенной сферической каверны в массиве поддонного или подземного льда, можно ожидать, что полученные результаты будут справедливыми и для других гидратсодержащих тел (с учетом их размеров и условий прогрева), заключенных в газонепроницаемую ледяную оболочку, способную выдерживать возникающие в ней напряжения при разложении гидрата



**Рис. 4.** Изменение во времени приращения температуры  $\Delta\bar{T}(r, t)$  в сфере при  $\delta_h = 0,6$  и  $\kappa_0 = 10^{-13}$  м<sup>2</sup>. Индексы — значения  $\Delta r_k = r_0 - r_k = [0: 0,05: 0,2, 0,222, 0,25]$  мм ( $k = 1, 2, \dots, 7$ )

**Fig. 4.** Change in time of temperature increment  $\Delta\bar{T}(r, t)$  inside the sphere at  $\delta_h = 0.6$  and  $\kappa_0 = 10^{-13}$  м<sup>2</sup>. Indices are the values of  $\Delta r_k = r_0 - r_k = [0: 0.05: 0.2, 0.222, 0.25]$  мм ( $k = 1, 2, \dots, 7$ )



**Рис. 5.** Зависимость максимального смещения фазовой границы относительно поверхности сферы от гидратонасыщенности среды и ее проницаемости. Индексы кривых — номера ( $n = 1, 2, \dots, 5$ ) проницаемостей в списке:  $\kappa_0 = [100, 30, 10, 5, 1] \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$

**Fig. 5.** Dependence of the maximum displacement of the phase boundary relative to the sphere surface on the hydrate saturation in the medium and its permeability. The indices of the curves are the numbers ( $n = 1, 2, \dots, 5$ ) of the substance permeabilities in the following list:  $\kappa_0 = [100, 30, 10, 5, 1] \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$

метана. Ввиду ограниченности давления  $p \leq p_1^0$ , при котором равновесная температура  $T_{ph}$  никогда не превышает 273,15 К, при нагревании гидрата метана внутри газонепроницаемой оболочки всегда быстро устанавливаются условия, препятствующие его дальнейшему разложению, т. е. устанавливаются условия «самоконсервации» гидрата.

#### 4. Выводы

Основные результаты, полученные в этой работе, сводятся к следующему:

1. Решена задача о термобарическом режиме пористых гидратсодержащих осадков с учетом фазового перехода гидрат метана — метан-газ+лед при отрицательной по Цельсию температуре в среде любой размерности при ее нагреве или декомпрессии. При этом среда не подразделяется на области с разными фазовыми состояниями гидрата метана, а рассматривается как единая с характеризующими ее физическими параметрами, изменяющимися по величине в процессе фазового превращения гидратов.

2. Установлено, что полное разложение гидрата на газ и лед в газонепроницаемой среде возможно только в условиях малой гидратонасыщенности осадков ( $\delta_h < 0,1$ ) и одновременно при высоких значениях начальной газонасыщенности ( $s_g^0 > 0,4$ ) свободного от гидрата порового пространства.

3. На примере решения задачи о термобарическом режиме сферической каверны в газонепроницаемом массиве поддонного или подземного льда, заполненной гидратом, льдом и свободным метаном-газом и характеризующейся изменяющимися в широком диапазоне гидратонасыщенностью и газопроницаемостью, показано, что даже при значительном повышении температуры на поверхности сферы разложение гидрата происходит в крайне тонкой оболочке непосредственно между этой поверхностью и смещенной внутрь сферы фазовой границей. Это явление сильно ограниченного разложения гидрата в замкнутом газоизолированном пространстве, тем не менее приводящего к повышению в нем давления, является, по-видимому, основным процессом, обеспечивающим «самоконсервацию» гидратов метана в среде с отрицательной по Цельсию температурой.

#### Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № FMWE-2021–0014).

#### Funding

The work was carried out within the framework of the state assignment (theme No. FMWE-2021–0014).

## Литература

1. *Kvenvolden K.A.* Gas hydrates — geological perspectives and global change // *Reviews of Geophysics*. 1993. Vol. 31. Iss. 2. P. 173–187. doi:10.1029/93RG00268
2. *Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А.* Субмаринные газовые гидраты. СПб.: ВНИИОкеангеология, 1994. 199 с.
3. *Mazurenko L.L., Soloviev V.A.* Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations // *Geo-Marine Letters*. 2003. Vol. 23. P. 162–176. doi:10.1007/S00367-003-0146-X
4. *Соловьев В.А.* Глобальная оценка количества газа в субмаринных скоплениях газовых гидратов // *Геология и геофизика*. 2002. Т. 43 (7). С. 648–661.
5. *Yakushev V.S., Istomin V.A.* Gas-hydrates self-preservation effect // *Physics and Chemistry of Ice*. Supporo: Hokkaido Univ. Press, 1992. P. 112–118.
6. *Дядин Ю.А.* Супрамолекулярная химия: клатратные соединения // *Соровский Образовательный Журнал*. 1998. № 2. С. 79–88.
7. *Истомин В.А., Нестеров А.Н., Чувилин Е.М., Кwon В.Г., Решетников А.М.* Разложение гидратов различных газов при температурах ниже 273 К // *Газохимия*. 2008. № 1. С. 30–44.
8. *Sloan E.D., Jr., Koh C.* Clathrate hydrates of natural gases. Third edition. N.Y.: CRC Press, 2007. 758 p. doi:10.1201/9781420008494
9. *Sultan N., Foucher J.P., Cochonat P., Tonnerre T., Bourillet J.F., Ondreas H., Cauquil E., Grauls D.* Dynamics of gas hydrate: case of the Congo continental slope // *Marine Geology*. 2004. Vol. 206. P. 1–18. doi:10.1016/j.margeo.2004.03.005
10. *Handa Y.* A calorimetric study of naturally occurring gas hydrates // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1988. Vol. 27, N 5. P. 872–874.
11. *Нигматулин Р.И., Шаганов В.Ш., Насырова Л.А.* «Тепловой удар» в пористой среде, насыщенной газогидратом // *Доклады РАН*. 1999. Т. 366, № 3. С. 337–340.
12. *Kozeny J.* Ueber kapillare Leitung des Wassers in Boden // *Sitzungsber Akad. Wiss. Wien*. 1927. Vol. 136, N 2a. P. 271–306.
13. *Carman P.* Fluid flow through a granular bed // *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. 1937. Vol. 15. P. 150–167.
14. *Allen P.A., Allen J.R.* Basin analysis. Principles and applications. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 2005. 549 p.
15. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М. — Л.: ГИТТЛ, 1940. 223 с.
16. *Самарский А.А., Моисеенко Б.Д.* Экономическая схема сквозного счета для многомерной задачи Стефана // *Журнал вычислительной математики и математической физики*. 1965. Т. 5, № 5. С. 816–827.
17. *Гольмиток А.Я.* Многоканальное сейсмическое профилирование, газовые гидраты и моделирование условий образования грязевых вулканов на озере Байкал // *Фундаментальная и прикладная гидрофизика*. 2016. Т. 9, № 3. С. 18–31.
18. COMSOL Multiphysics®3.5. 2008. License No:1034054

## References

1. *Kvenvolden K.A.* Gas hydrates — geological perspectives and global change. *Reviews of Geophysics*. 1993, 31(2), 173–187. doi:10.1029/93RG00268
2. *Ginsburg G.D., Soloviev V.A.* Submarine gas hydrates. *St. Petersburg, VNIIOkeangeologia*, 1994. 199 p. (in Russian).
3. *Mazurenko L.L., Soloviev V.A.* Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations. *Geo-Marine Letters*. 2003, 23/3–4, 162–176. doi:10.1007/S00367-003-0146-X
4. *Solov'iev V.A.* Global assessment of the gas amount in submarine accumulations of gas hydrates. *Russian Geology and Geophysics*. 2002, 43 (7), 648–661 (in Russian).
5. *Yakushev V.S., Istomin V.A.* Gas-hydrates self-preservation effect. Physics and chemistry of ice. *Supporo, Hokkaido Univ. Press*, 1992, 112–118.
6. *Dyadin Yu.A.* Supramolecular chemistry: clathrate compounds. *Soros Educational Journal*. 1998, 2, 79–88 (in Russian).
7. *Istomin V.A., Nesterov A.N., Chuvilin E.M., Kwon V.G., Reshetnikov A.M.* Dissociation of hydrates of various gases at temperatures below 273 K. *Gasokhimiya*. 2008, 1, 30–44 (in Russian).
8. *Sloan E.D., Jr., Koh C.* Clathrate Hydrates of Natural Gases. Third edition. N.Y.: *CRC Press*, 2007. 758 p. doi:10.1201/9781420008494
9. *Sultan N., Foucher J.P., Cochonat P., Tonnerre T., Bourillet J.F., Ondreas H., Cauquil E., Grauls D.* Dynamics of gas hydrate: case of the Congo continental slope. *Marine Geology*. 2004, 206, 1–18. doi:10.1016/j.margeo.2004.03.005
10. *Handa Y.* (1988b). A calorimetric study of naturally occurring gas hydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1988, 27, 5, 872–874.

Гольмшток А.Я.  
Golmshtok A. Ya.

11. Nigmatulin R.I., Shagapov V. Sh., Nasyrova L.A. “Heat impact” in the porous medium saturated by gas hydrates. *Doklady RAN*. 1999, 366, 3, 337–340 (in Russian).
12. Kozeny J. Ueber kapillare Leitung des Wassers in Boden. *Sitzungsber Akad. Wiss. Wien*. 1927, 136(2a), 271–306.
13. Carman P. Fluid flow through a granular bed. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. 1937, 15, 150–167.
14. Allen P.A., Allen J.R. Basin analysis. Principles and applications. Oxford, Blackwell Scientific Publications, 2005, 549 p.
15. Landau L.D., Lifshits E.M. Statistical Physics. Moscow–Leningrad, GITTL, 1940, 223 p. (in Russian).
16. Samarskii A.A., Moiseyenko B.D. An economic continuous calculation scheme for the stefan multidimensional problem. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*. 1965, 5, 5, 43–58. doi:10.1016/0041-5553(65)90004-2
17. Golmshtok A. Ya. Multichannel seismic profiling, gas hydrates and the numerical simulation of the mud volcanoes formation conditions in Lake Baikal. *Fundamental and Applied Hydrophysics*. 2016, 9, 3, 18–31 (in Russian).
18. COMSOL Multiphysics®3.5. 2008. License No:1034054

#### **Об авторе**

ГОЛЬМШТОК Александр Яковлевич, кандидат физико-математических наук, РИНЦ AuthorID: 59679, Scopus AuthorID: 6602613595, golmshtok@gmail.com