

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СКОРОСТИ И ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ПЕСЧАНЫХ ОБРАЗЦАХ, СОДЕРЖАЩИХ ВОДУ/ЛЕД, ГИДРАТЫ МЕТАНА И ТЕТРАГИДРОФУРАНА

А.Д. Дучков¹, Г.А. Дугаров¹, А.А. Дучков^{1,2}, А.Н. Дробчик¹

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

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

Рассматриваются результаты серии лабораторных экспериментов (более 100) по формированию синтетических песчаных образцов, содержащих в порах воду/лед, гидраты метана или тетрагидрофурана (ТГФ), и измерения их акустических свойств (скоростей и поглощения акустических волн). Основной целью экспериментов является установление связи скоростей акустических волн с содержанием льда или гидратов в образцах. Увеличение концентрации льда и гидратов всегда приводит к росту скоростей. Однако характер (темп) возрастания скоростей определяется структурой расположения льда и гидратов в порах: на контактах между зернами песка (модель «цементации») или в поровом пространстве (модель «заполнения»). Установлено, что при размещении в порах льда или газогидратов, полученных при использовании свободного метана, реализуется модель «цементации», сопровождаемая резким начальным ростом скоростей. Напротив, образование гидратов ТГФ происходит по модели «заполнения» пор и вызывает медленное нарастание скоростей.

Песчаные образцы, содержащие воду/лед, гидраты метана и тетрагидрофурана; лабораторные измерения; акустические свойства; скорости и поглощение.

LABORATORY INVESTIGATIONS INTO THE VELOCITIES AND ATTENUATION OF ACOUSTIC WAVES IN SAND SAMPLES CONTAINING WATER/ICE AND METHANE AND TETRAHYDROFURAN HYDRATES

A.D. Duchkov, G.A. Dugarov, A.A. Duchkov, and A.A. Drobchik

The paper considers the results of a series of laboratory experiments (more than 100) on the formation of synthetic sand samples containing water/ice and methane or tetrahydrofuran hydrates in the pore space and of the measurement of their acoustic properties (velocities and attenuation of acoustic waves). The main aim of the experiments was to establish the relationship between the velocities of acoustic waves and the ice or hydrate saturation of the samples. An increase in the content of ice and hydrates always leads to a velocity increase. However, the rate of the velocity increase is determined by the localization of ice and hydrates in the samples: at the contacts between the sand grains («cementing» model) or in the pore space («filling» model). It has been established that the «cementing» model, characterized by a drastic initial increase in velocities, works for ice or gas hydrates formed from free methane and localized in the pores. On the contrary, tetrahydrofuran hydrates form by the «filling» model and cause a slow increase in velocities.

Water/ice-containing sand samples, methane and tetrahydrofuran hydrates, laboratory measurements, acoustic properties, velocities and attenuation

ВВЕДЕНИЕ

Существующий в последние десятилетия устойчивый интерес к природным и техногенным газогидратам связан с их энергетическим потенциалом, возможным влиянием на климат из-за эмиссии парниковых газов при их разложении, а также с опасностью техногенных катастроф, вызванных образованием или разложением гидратов [Истомин, Якушев, 1992; Sloan, 2003; Makogon et al., 2007]. В настоящее время большинство скоплений (месторождений) гидратов метана выявлено в верхнем слое (мощностью 300—500 м) неконсолидированных донных отложений окраинных морей и оз. Байкал [Mazurenko, Soloviev, 2003]. В ряде стран (США, Канада — с 2005 г., Япония — с 2013 г., Китай — с 2017 г.) проводятся тестовые промышленные эксперименты по добыче газа из таких месторождений. В нашей стране открыты скопления гидратов метана в донных осадках Черного, Каспийского, Охотского морей и пресноводного оз. Байкал [Гинзбург, Соловьев, 1994; Хлыстов, 2006; Обжиров и др., 2012]. Проблема изучения газогидратов в России оказывается особенно актуальной в связи с ростом интереса к изучению и

© А.Д. Дучков[✉], Г.А. Дугаров, А.А. Дучков, А.Н. Дробчик, 2019

[✉]e-mail: DuchkovAD@ipgg.sbras.ru

DOI: 10.15372/GiG2019015

развитию Арктического региона, в котором есть условия для существования газогидратов как на суше, так и в осадках северных морей.

При поисках и разведке скоплений газовых гидратов в донных осадках акваторий активно используются геофизические методы, эффективность которых определяется наличием корреляционных связей между физическими свойствами осадков и их гидратонасыщением [Waite et al., 2009; Аксельрод, 2009; Gabito, Tsouris, 2010; Geophysical..., 2010; Natural..., 2013]. Знание физических свойств (акустических, электромагнитных, тепловых и механических) гидратосодержащих отложений важно не только для калибровки геофизических дистанционных методов, но и для понимания природы, физико-химических условий и процессов формирования скоплений газовых гидратов, для разработки и реализации методов эксплуатации газогидратных месторождений. Наиболее активно физические свойства гидратосодержащих пород изучаются в США, Японии, Китае, Германии.

Основное внимание исследователей привлекают акустические свойства (скорости продольных (P) и поперечных волн (S) и их поглощение), так как именно сейсмические наблюдения и акустический каротаж преимущественно применяются при поисках и изучении газогидратных скоплений, начиная с первого открытия в 1970-х годах границы BSR (Bottom Simulating Reflectors) в морских сейсмических профилях [Гинзбург, Соловьев, 1994]. Наличие границы BSR является важным индикатором возможного присутствия газового гидрата в осадочном разрезе.

Акустические свойства гидратосодержащих осадков определяются большим количеством факторов: минеральным составом и структурой осадков, концентрацией и расположением гидрата в порах. Многочисленность факторов, влияющих на акустические свойства, многообразие типов пород, отсутствие эталонной базы данных, связывающей сейсмические параметры с содержанием гидратов, приводит к необходимости наращивать объемы экспериментальных данных особенно при изучении новых объектов. Изучению акустических свойств гидратосодержащих пород посвящено много работ, однако интерес к этой проблеме сохраняется. Свидетельством этому является недавно завершившийся в США пятилетний проект по измерению и интерпретации сейсмических скоростей и поглощения в гидратосодержащих осадках стоимостью более 850 тыс. долларов [Measurement..., 2017].

В зарубежных коллективах преимущественно изучаются физические свойства сильноминерализованных морских осадков. Для нашей страны основной интерес представляют пресноводные или слабоминерализованные отложения оз. Байкал, северных морей, криолитозоны, содержащие лед или гидраты. Для изучения акустических свойств подобных пород коллектив исследователей из ИНГГ СО РАН и ИНХ СО РАН изготовил в 2014—2015 гг. первую в России лабораторную установку, позволяющую моделировать гидратосодержащие образцы и измерять их акустические свойства. Сведения об установке, использованных методиках и первых результатах представлены в работах [Дучков и др., 2015; 2017а, б, 2018; Манаков, Дучков, 2017; Дугаров и др., 2017]. Основной объем работ (более 100 экспериментов) был выполнен на установке в 2016 г. В данной статье обсуждены полученные при этом результаты.

АППАРАТУРА, МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ И ИЗМЕРЕНИЙ

Кратко напомним, что установка состоит из цилиндрической стальной камеры высокого давления (рабочий диапазон до 45 МПа, внутренний диаметр 30 мм и высота 40—50 мм) и ряда систем, обеспечивающих поддержание и смену давления (P) и температуры (T) в камере, подачу жидкости и газа в образец, измерение длины образца и скоростей ультразвуковых продольных (v_p) и поперечных (v_s) волн. Для возбуждения и регистрации акустических волн использованы пьезокерамические датчики, имеющие рабочий частотный диапазон 300—700 кГц и теоретическую мощность 1.8 Вт. Для размещения в камере неконсолидированных образцов использовались специальные измерительные ячейки (внешний диаметр 30 мм, внутренний — 26.6 мм) из капролона, тефлона, закрытые с торцов сетками или крышками. Ячейки состоят из двух совмещаемых частей. При осевом поджатии они могут изменять высоту, обеспечивая хороший акустический контакт датчиков с образцом при его уплотнении. Для имитации всестороннего сжатия образца и предотвращения разрушения ячейки к ней также прикладывается боковое давление посредством резиновой манжеты [Дучков и др., 2015].

Все эксперименты проведены на специально подготовленных (синтетических) образцах, которые представляют удобный объект (так как известны все данные о составе образцов) для изучения корреляционных связей акустических параметров с содержанием льда или гидратов в порах. Именно на основании многочисленных измерений синтетических образцов предложено большое количество полуэмпирических соотношений и эффективных моделей скоростей и гидратосодержания в осадках [Lee et al., 1996; Dvorkin, Nur, 1996; Ecker et al., 1998; Dvorkin et al., 1999, 2000; Geophysical..., 2010; Hu et al., 2010], которые необходимы для оценки гидратонасыщения по данным сейсморазведки. В наших экспериментах образцы формировались из кварцевого песка (размер зерен 0.1—1.0 мм), дистиллированной воды и гидратообразователей. Песок чаще всего применяется в лабораторной практике, так как многолетние

исследования природных скоплений газогидратов свидетельствуют о наибольшей перспективности именно песчаных отложений [Geophysical..., 2010]. В качестве гидратообразователей использовался метан (CH_4) и водный раствор тетрагидрофурана (ТГФ, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$). В природе гидрат ТГФ не существует. Однако по физическим свойствам он близок к гидратам метана и сравнительно легко образуется из водного раствора ТГФ при атмосферном давлении и низкой положительной температуре (порядка $1\text{--}4^\circ\text{C}$) [Химический..., 1983]. Поэтому ТГФ часто используется вместо газа при лабораторном моделировании гидратосодержащих горных пород [Lee et al., 2007; Waite et al., 2009]. Трудности в работе с ТГФ связаны с тем, что он является летучим веществом и хорошим растворителем (это потребовало применения ячеек из тефлона).

В ходе экспериментов исследованы три группы песчаных образцов с разным наполнением пор: вода/лед, гидраты метана и ТГФ. Каждый эксперимент включал три операции: а) подготовка образцов с разным содержанием флюидов (дистиллированная вода или водный раствор ТГФ), оценка их пористости ($K_p \sim 0.3\text{--}0.4$), плотности и других начальных характеристик; 2) создание условий, необходимых для формирования в образце льда или гидрата (соответствующие давление и температура); 3) проведение измерений акустических сигналов и других параметров (P , T , высота образца) каждые $3\text{--}5$ мин в течение всего эксперимента.

Установка обеспечивает выполнение экспериментов в условиях, приближенных к всестороннему сжатию. Осевое и боковое давления поддерживались с помощью пневмоаккумуляторов на уровне $25\text{--}28$ МПа, что позволяло получать в процессе измерений высококачественные акустические сигналы и создавать в образце достаточно высокое поровое давление ($12\text{--}13$ МПа) при наработке гидратов метана. Температура образцов изменялась при проведении экспериментов от 15 до -15°C и в основном циклично. Температурные циклы (замораживание/размораживание образцов) применяются для ускорения процесса гидратообразования (при работе с метаном) [Чувиллин, Гурьева, 2009; Li et al., 2011], а также для проверки устойчивости работы систем автоматизации и выявления возможных изменений свойств образцов при проведении длительных экспериментов.

Так как длительность экспериментов составляла обычно несколько суток (до 10 сут), то особое внимание было уделено максимальной автоматизации систем измерений и сбора данных о состоянии установки и образца. Созданная система автоматизации управляет пуском установки, осуществляет регулирование параметров в соответствии с заданной программой, производит автоматизированную регистрацию, предварительную обработку и визуализацию в реальном времени акустических данных и других параметров эксперимента (P , T и длины образца). Каждый эксперимент начинается с нескольких тестовых измерений на эталонных образцах из оргстекла и алюминия.

Основными входными данными для обработки являются наборы трасс P - и S -волн, измеренные каждые $3\text{--}5$ мин (объем данных составляет тысячи пар трасс для каждого многодневного эксперимента). Определение времен прихода волн по первому экстремуму трассы (что приводит к занижению скоростей примерно на 4%) и расчет акустических параметров выполнялись в автоматическом режиме. По этим данным оценивались скорости P - и S -волн с использованием оценок длины образца [ГОСТ..., 1975]. По значениям скоростей рассчитывались параметры упругости: коэффициент Пуассона и модуль Юнга.

Тестирование на эталонных образцах (алюминий, оргстекло) показало, что в условиях, обеспечивающих четкий акустический сигнал, относительная ошибка измерения v_s и v_p ультразвуковых волн на установке не превышает 1% . Реальная относительная точность акустических скоростей в неконсолидированных образцах составляет порядка $5\text{--}6\%$, вследствие влияния разных факторов, связанных с формированием образцов и обеспечением контакта датчиков с образцами.

Анализ спектров акустических сигналов и расчет поглощения проводился в полуавтоматическом режиме. Отметим, что величина поглощения упругих колебаний в изучаемой среде может быть оценена различными параметрами: коэффициентом поглощения, логарифмическим декрементом поглощения и обратной добротностью Q^{-1} . В данном исследовании рассчитывались значения обратной добротности методом спектральных отношений [Тонн, 1991]:

$$Q^{-1} = k/(\pi \cdot t), \quad (1)$$

где t — время пробега сигнала, с; k — угол наклона линейной интерполяции логарифма отношения амплитудных спектров волн, прошедших через изучаемый образец и эталон с большой добротностью (нами использовался алюминий), с. Таким образом, в качестве величины поглощения далее приводятся и анализируются значения обратной добротности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ СКОРОСТЕЙ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН

Основной задачей экспериментов являлось выяснение связи акустических свойств (скорости и поглощения) синтетических образцов, имитирующих неконсолидированные осадки, с объемным содержанием воды/льда и гидратов в порах образцов. Опыт, накопленный ранее зарубежными исследовате-

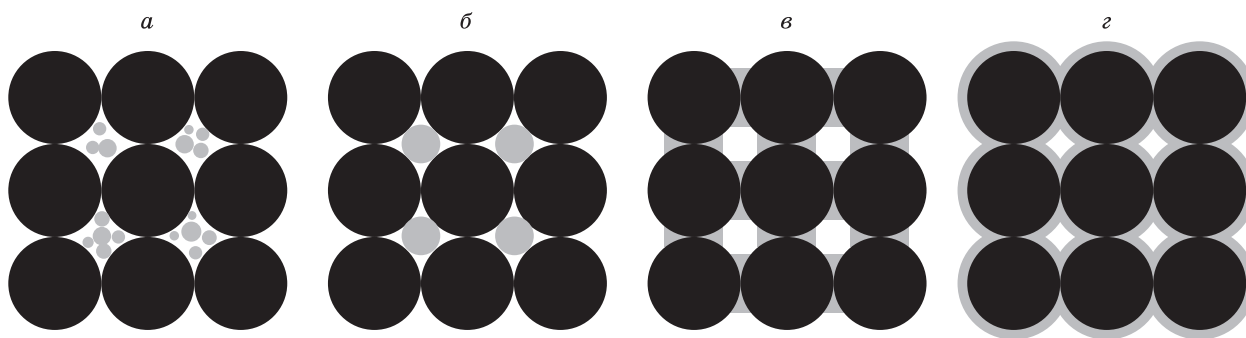


Рис. 1. Различные модели распределения газовых гидратов в порах горных пород:

a — «заполнения», *б* — «нагрузки», *в* — «контактной цементации», *г* — «обволакивающей цементации» [Ecker et al., 1998; Dvorkin et al., 2000]. Серым цветом указаны гидраты, черным — минеральные частицы, белым — поровое пространство.

лями [Dvorkin et al., 2000; Waite et al., 2009; Geophysical..., 2010; Natural..., 2013], свидетельствует, что увеличение концентрации гидратов (и льда) в образце всегда приводит к росту скоростей распространения упругих колебаний в породах, содержащих гидраты, а вот характер (темп) роста скоростей определяется структурой расположения гидратов в поровом пространстве (рис. 1). При этом рассматриваются две основные модели распределения гидрата (льда) — «заполнения пор» (см. рис. 1, *a*, *б*) и «цементации» (см. рис. 1, *в*, *г*).

При формировании по модели «заполнения» гидрат образуется в поровом пространстве и не цементирует образец на начальном этапе. В этом случае скорости *P*- и *S*-волн увеличиваются постепенно по мере накопления гидратов в порах. Напротив, в случае реализации модели «цементации» скорости акустических волн начинают резко увеличиваться уже при малых концентрациях гидрата. При этом модель «цементации» может проявляться в двух видах: «контактная» (см. рис. 1, *в*) и «обволакивающая» (см. рис. 1, *г*) цементации [Dvorkin et al., 2000]. Перечисленные модели представляют собой крайние варианты по распределению гидрата (льда) в поровом пространстве. В экспериментах, конечно, могут образоваться какие-то промежуточные упаковки. Указанные сведения будут использованы при интерпретации полученных результатов.

Акустические эксперименты при формировании льда в песчаных образцах. Мерзлые осадочные породы широко распространены в России и могут содержать в порах не только лед, но и газовые гидраты [Якушев, 2009]. Соответственно, представляет интерес сравнение акустических свойств пород, содержащих лед или гидраты. В этой связи на начальном этапе нами выполнено изучение зависимости акустических свойств песчаных образцов от изменений их первоначальной водонасыщенности (S_w). При подготовке образцов в песок добавлялось разное начальное количество воды, что в итоге определяло их разную водонасыщенность: от $S_w = 0$ (сухие образцы) до $S_w = 0.95$ (практически все поры заняты водой, а при отрицательной температуре льдом). Значения S_w , а также плотности и пористости образцов оценивались при их подготовке. В качестве примера на рис. 2, *a* показаны результаты одного из экспериментов с образцом, поры которого были практически полностью заполнены водой ($S_w = 0.92$). Эксперимент продолжался 15 ч.

За это время выполнено четыре цикла замораживания/размораживания образца при изменении *T* от 11 °C до –12 °C. Фазовые переходы вода—лед хорошо отслеживаются по резким изменениям скоростей. При замораживании в течение всего эксперимента скорости стабильно возрастали до $v_p = 4520$ и $v_s = 2730$ м/с на каждом цикле. При последующем нагревании и таянии льда скорости уменьшались до значений $v_p = 1650$ и $v_s = 890$ м/с. Столь же четко в данном эксперименте реагирует на фазовые переходы и поглощение. Минимальными значениями обратной добротности (0.02—0.05) характеризуются замороженные образцы. При их таянии поглощение возрастает в 3—5 раз (до 0.15).

Акустические эксперименты при формировании гидрата метана в песчаных образцах. В следующей серии экспериментов исследовалось влияние количества метангидратов в образцах на скорости и поглощение акустических волн. Образцы водопесчаной смеси, подготовленные в нужной пропорции, размещались в камере установки, в которую затем закачивался метан с целью промывки системы для удаления остатков воздуха и создания в камере рабочего порового давления (порядка 8—10 МПа). Одновременно в камере создавались температурные условия (в основном ± 7 °C), необходимые для формирования газогидрата. Для используемых температур применяемое поровое давление существенно превышает равновесное (при давлении 8 МПа температура разложения гидрата равна 11.3 °C). Тем самым значительно ускоряется процесс гидратообразования. С этой же целью использует-

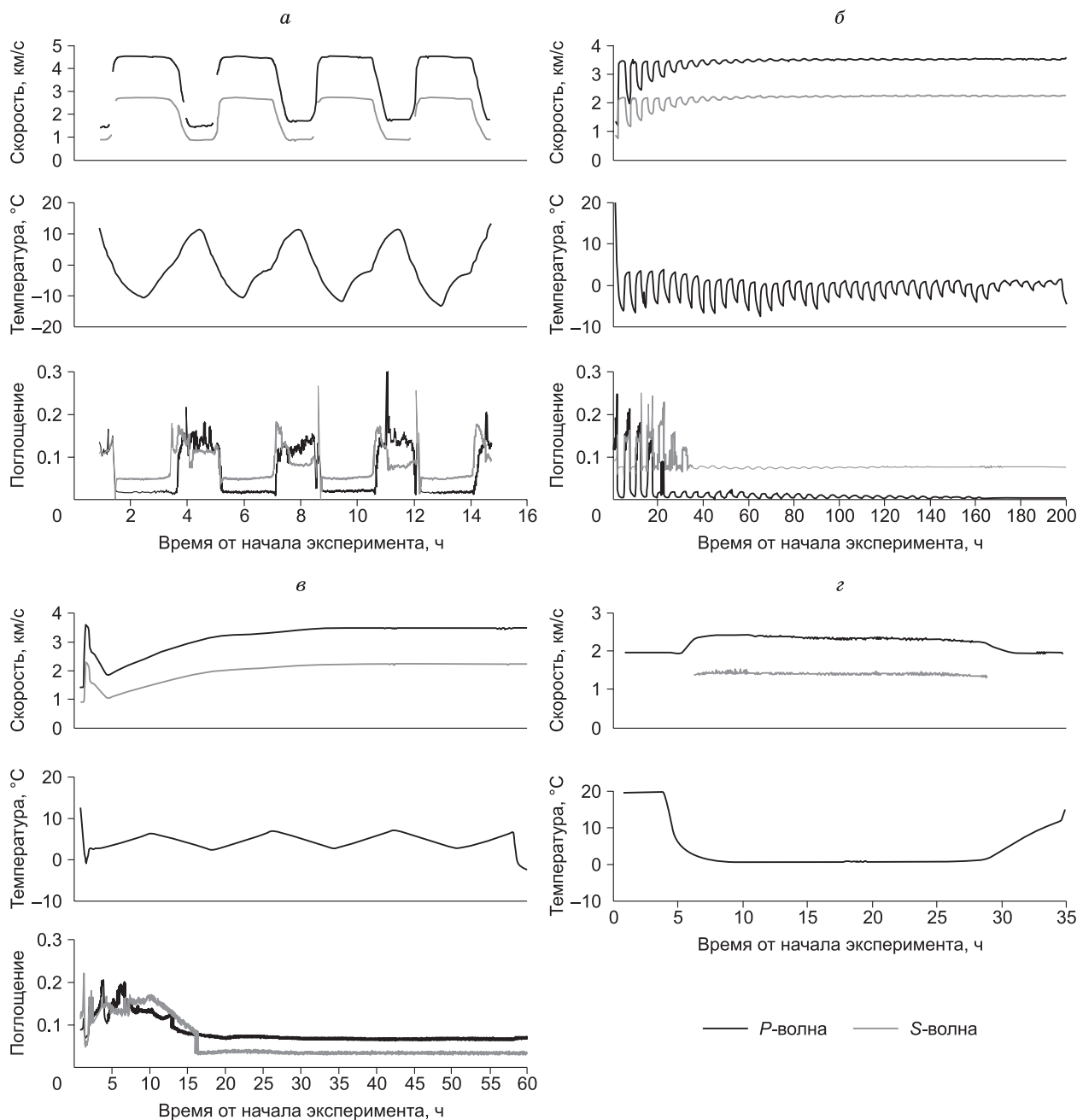


Рис. 2. Результаты измерения скоростей, поглощения и температуры при изучении песчаных образцов, содержащих в порах воду, лед (а), гидраты метана (б, в) и тетрагидрофурана (г).

а — эксперимент (26.04.2016) с образцом, содержащим воду ($T > 0$) или лед ($T < 0$); начальные значения пористости и водонасыщенности образца: $K_n = 0.4$, $S_w = 0.92$. Акустические параметры полностью замороженного образца: $v_p = 4520$ м/с, $v_s = 2720$ м/с, $Q_p^{-1} = Q_s^{-1} = 0.10$ — 0.15 . б — эксперимент (14.06.2016) с формированием гидрата метана; начальное содержание воды и финальное содержание гидрата в образце: $S_w = 0.32$ и $S_h = 0.4$. Акустические параметры образца после завершения гидратообразования: $v_p = 3500$ м/с, $v_s = 2240$ м/с; $Q_p^{-1} = 0.01$, $Q_s^{-1} = 0.8$. в — эксперимент (18.10.2016) с формированием гидрата метана; начальное содержание воды и финальное содержание гидрата в образце: $S_w = 0.3$ и $S_h = 0.4$. Акустические параметры образца после завершения гидратообразования: $v_p = 3480$ м/с, $v_s = 2220$ м/с; $Q_p^{-1} = 0.03$, $Q_s^{-1} = 0.07$. г — эксперимент (06.09.2016) с формированием гидрата тетрагидрофурана; начальная концентрация ТГФ (С) в водном растворе и финальное содержание гидрата в образце: $C = 10.66\%$, $S_h = 0.56$. Акустические параметры образца после завершения гидратообразования: $v_p = 2420$ м/с, $v_s = 1432$ м/с.

ся циклическое изменение температуры, приводящее к периодическому замораживанию/размораживанию образца. В данном случае используется наблюдение, что наиболее интенсивное гидратообразование происходит на границе фазового перехода лед—вода. В наших экспериментах длительностью 20—70 часов чаще всего выполнялось 3—6 температурных циклов. Эксперименты заканчивались после

полного завершения гидратообразования в связи с израсходованием начального запаса воды в образце. С целью отработки технологии измерений выполнено несколько более длительных (150—240 ч) экспериментов, включавших 30—40 температурных циклов. Количество наработанного в образце гидрата (S_h) задается начальным содержанием воды в образце и может быть оценено по формуле:

$$S_h = (1.15 \cdot M_w \cdot \rho_s) / [\rho_h \cdot (V \cdot \rho_s - M_s)],$$

где M_s — масса песка, г; M_w — начальная масса воды в образце, г; V — объем ячейки, см³; $\rho_s = 2.65$ г/см³ — плотность песка; $\rho_h = 0.914$ г/см³ — плотность гидрата метана. Значения M_s и M_w определяются при подготовке образцов. Расчеты показали, что в изученных образцах объемное содержание гидрата изменялось от 0.1 до 0.8 в соответствии с ростом начального содержания воды в образце.

На рис. 2 б, в показаны результаты двух экспериментов с наработкой гидратов метана. Они выполнены на одинаково подготовленных песчаных образцах ($S_w \approx 0.30$ — 0.32), но в разное время и в разных условиях.

Первый эксперимент продолжался более 200 ч, в течение этого времени было выполнено более 40 температурных циклов при изменении T в основном от +2 до $-3 \dots -5$ °С (периодическое замораживание/размораживание образца). Лед и гидраты метана характеризуются одинаковыми высокими скоростями акустических волн. Такие скорости ($v_p \approx 3400$ — 3500 м/с, $v_s \approx 2140$ — 2220 м/с) устанавливались практически с начала эксперимента при замораживании образца и обеспечивались в это время переходом воды в лед. При размораживании образца лед таял, соответственно, уменьшались скорости. Одновременно происходила наработка гидрата в образце. Амплитуда падения скоростей сокращалась со временем по мере накопления гидрата в образце и, соответственно, уменьшения количества оставшейся воды в порах. Через 50—60 ч скорости при всех температурах выравнивались на максимальном уровне, который в данном случае обеспечивался полным переходом воды в гидрат. Это состояние сохранялось без изменения в течение последующих 150 ч. Необходимо отметить, что стабильная акустическая картина при переходе T через 0 °С является индикатором полной наработки гидрата из воды (в образце не остается воды, которая может замерзнуть).

Второй эксперимент длился примерно 60 ч при сохранении положительных значений температуры (~ 2 — 7 °С). В этом эксперименте гидрат накапливался без перерывов, так как процесс гидратообразования не затормаживался периодическим замораживанием образца. Постепенное увеличение количества гидрата в порах отслеживается по непрерывному росту акустических скоростей. Их максимальные значения ($v_p = 3480$ м/с, $v_s = 2220$ м/с) были достигнуты через 30—40 ч, когда завершился процесс гидратообразования.

Несмотря на существенное расхождение условий экспериментов, в обоих случаях наработано в итоге примерно одинаковое количество гидратов ($S_h \approx 0.4$) и зафиксированы практически одинаковые значения скоростей акустических волн при финальном гидратонасыщении: $v_p \approx 3500$ м/с, $v_s \approx 2200$ м/с. Это свидетельствует об устойчивой работе установки, обеспечивающей воспроизводимость результатов экспериментов на одинаково подготовленных образцах. С другой стороны, полученные результаты показывают, что при невысоком начальном водонасыщении образца (примерно треть порового пространства) его циклическое замораживание/размораживание не приводит к ускорению гидратообразования. Необходимо более детальная экспериментальная проверка этой технологии при различном водонасыщении образцов.

Оценки поглощения, выполненные по результатам рассмотренных экспериментов (см. рис. 2, б, в), показали, что образцы, содержащие гидрат метана, характеризуются низким поглощением порядка 0.03—0.07. При наличии в образце незамерзшей воды поглощение увеличивается примерно до 0.15. Похожая картина наблюдалась и при изучении образцов, содержащих воду/лед.

Акустические эксперименты при формировании гидратов тетрагидрофурана в песчаных образцах. Целью экспериментов с ТГФ являлось изучение зависимости акустических свойств образцов от содержания гидратов, формирующихся из водного раствора гидратообразователя (в данном случае ТГФ). При подготовке начального образца в отдельной емкости смешивали ТГФ с дистиллированной водой до нужной концентрации, затем в эту смесь ак-

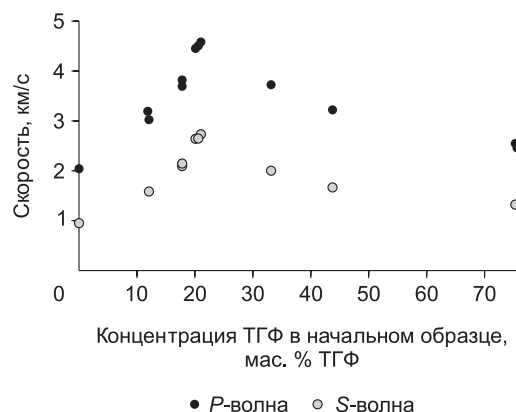


Рис. 3. Изменение v_p и v_s в образцах, содержащих гидраты ТГФ, в зависимости от концентрации ТГФ в начальном образце.

куратно засыпали с перемешиванием песок. Измерительную ячейку заполняли полученной смесью и помещали в камеру установки. Все операции проводились максимально быстро из-за высокой летучести ТГФ. Гидратообразование в образце начиналось при атмосферном давлении после охлаждения измерительной ячейки ниже 4 °С. Длительность экспериментов составляла в основном 25—50 ч, температура при их проведении изменялась от комнатной до –5...–7 °С.

В изученных образцах концентрация раствора ТГФ изменялась от 10 до 76 мас. %, что в итоге обеспечило изменение гидратонасыщения (S_h) образцов в диапазоне от 0.3 до 1. Величину S_h в образцах можно оценить, используя следующие соотношения:

$$\text{при } C > C_0 \quad S_h = \frac{1}{1 + \frac{C - C_0}{1 - C} \cdot 1.03}, \quad \text{при } C < C_0 \quad S_h = \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \cdot 0.91},$$

где C — текущая массовая концентрация ТГФ в растворе, в мас. % (определялась при подготовке образцов), $C_0 = 19.4$ мас. % — стехиометрическая концентрация ТГФ в растворе, при которой нарабатывается максимальное объемное содержание гидрата ($S_h = 1$) в образце и фиксируются максимальные скорости акустических волн. Это подтверждают и наши эксперименты (рис. 3). При увеличении или уменьшении концентрации ТГФ в растворе от значения C_0 количество гидрата в образце уменьшается, что приводит к соответствующему изменению скоростей.

При $C < C_0$ в изучаемых образцах уже после наработки гидрата может содержаться, кроме песка и гидрата ТГФ, еще и вода, которая замерзает при значительном снижении температуры. Это в ряде случаев затрудняет интерпретацию результатов измерений. При $C > C_0$ в образцах может содержаться, кроме песка и гидрата ТГФ, еще и жидкая фаза ТГФ (не вода). В этих образцах при их замораживании лед не образуется.

Методика проведения экспериментов с ТГФ еще не полностью отработана во всем диапазоне гидратонасыщения, в том числе и по причинам, указанным выше. Нередко возникали проблемы при прохождении и записи акустических сигналов (особенно это касается S -волн). На рис. 2, z приведены результаты одного из наиболее удачных экспериментов с ТГФ, который продолжался 50 ч. Температура образца изменялась от комнатной до ~1 °С. Ростом скоростей отмечено начало гидратообразования в образце при снижении T до 4 °С (~21 ч). Полностью формирование гидратов завершилось примерно через 25 ч после начала эксперимента, при этом были зафиксированы максимальные значения скоростей: $v_p = 2420$ м/с (рост на 450 м/с) и $v_s = 1430$ м/с (рост на 180 м/с). Условия, обеспечивающие стабильное состояние гидратов ТГФ в образце, сохранялись еще 20 ч. Наблюдаемое в этот период постепенное уменьшение скоростей (v_p более чем на 100 м/с) может объясняться реструктуризацией кристаллов в гидратном теле, занимающем в данном случае почти половину порового пространства [Rydzy, 2014]. Оценить поглощение по результатам акустических измерений в данном эксперименте не удалось.

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕРЗЛЫХ И ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ПЕСЧАНЫХ ОБРАЗЦОВ

По результатам всего набора экспериментов получены данные об акустических свойствах песчаных образцов при разном содержании льда или гидрата в порах. В результате каждого длительного эксперимента по изучению мерзлых или гидратонасыщенных образцов определялись и в дальнейшем использовались только средние значения скоростей и поглощений после полного замерзания или после завершения процесса гидратообразования.

Скорости акустических волн. В первую очередь рассмотрим результаты изучения песчаных образцов, содержащих воду/лед.

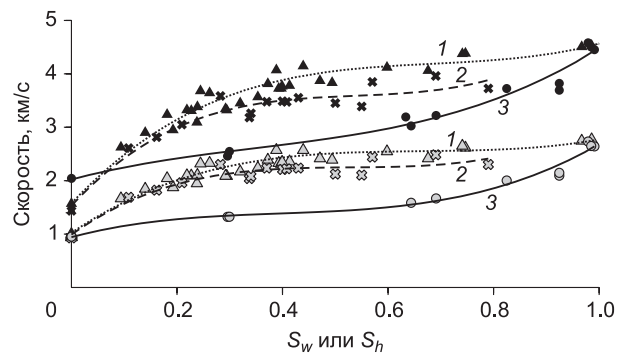
Многочисленные эксперименты показали, что при положительных температурах скорости P - и S -волн не зависят от количества воды в образце (вплоть до $S_w = 0.95$) и составляют в среднем: $v_p = 1400$ м/с и $v_s = 900$ м/с (вариации в пределах ± 150 м/с). Отсутствие связи между скоростями и S_w может объясняться тем, что при положительных T и атмосферном поровом давлении акустические волны распространяются преимущественно через минеральный скелет (т. е., несмотря на значительное количество воды в порах, для акустических волн образец представляется как газонасыщенный). Интересно отметить, что подобная закономерность наблюдалась и при изучении водонасыщенных консолидированных песчанников, причем рост скоростей (только v_p) начинался лишь при $S_w > 0.95$ [Сейсмическая томография..., 1990].

Замерзание воды в порах приводит к росту скоростей P - и S -волн во всем диапазоне изменения S_w (рис. 4, графики 1). Наиболее быстрое увеличение скоростей фиксируется на начальном этапе заполнения порового пространства льдом (примерно до $S_w = 0.4$ —0.5), затем их рост замедляется.

Наблюдаемая зависимость скоростей P - и S -волн от содержания льда свидетельствует о реализации в данных экспериментах модели «цементации». Лед связывает зерна песка с момента своего появ-

Рис. 4. Изменения скоростей продольных (v_p) и поперечных (v_s) волн в образцах, содержащих лед (графики 1), гидраты метана (графики 2) и ТГФ (графики 3), в зависимости от коэффициента водонасыщения S_w (лед) или гидратосодержания S_h (гидраты).

Линии — аппроксимация данных полиномами третьей степени. Каждая точка на графиках является результатом отдельного длительного эксперимента.



▲ песок+лед, P -волна * метан, P -волна ● ТГФ, P -волна
△ песок+лед, S -волна ✖ метан, S -волна ○ ТГФ, S -волна

ления в порах, цементирует образец и приводит к увеличению скорости акустических волн. При замерзании полностью насыщенных водой образцов v_p возрастает до 4500 м/с, а v_s — до 2700 м/с. Таким образом, эксперименты с водонасыщенными образцами показали, что скорости акустических волн существенно зависят от начального количества воды и температуры.

Далее рассмотрим совокупность результатов, полученных при формировании гидратов метана. На рис. 4 (графики 2) приведены оценки v_p и v_s для образцов с разным значением финальных содержаний газогидрата (S_h) в образцах. Очевидно, что уже небольшое содержание гидратов метана в образце вызывает резкое увеличение акустических скоростей (особенно до $S_h = 0.3—0.4$). При дальнейшем росте концентрации газогидратов скорости продолжают увеличиваться, но не так быстро: при $S_h = 0.8$ они достигают значений $v_p = 3900$ м/с, $v_s = 2500$ м/с. Полученные результаты свидетельствуют, что при использованной методике гидратообразования (инъекции в водонасыщенный образец свободного метана) газогидрат распределяется в порах по модели «цементации», как и в случае со льдом. Из сравнения графиков для льда и метангидратов (см. рис. 4, графики 1 и 2) видно, что гидратонасыщенные образцы в изученном диапазоне изменения S_h характеризуются меньшими скоростями, чем льдонасыщенные. Это может объясняться разным типом цементации при заполнении пор. В случае льда происходит цементация контактов зерен, приводящая к наиболее значительному возрастанию скоростей в зависимости от содержания цементирующего материала. Газовый гидрат, скорее всего, формируется по модели «обволакивающей цементации», которая характеризуется более медленным ростом скоростей [Dvorkin et al., 2000]. Высказывается также предположение [Rydz, 2014], что наблюдаемое различие скоростей может быть связано с постепенной закупоркой гидратами путей проникновения газа в образец и, соответственно, замедлением процесса формирования гидрата и роста скоростей. Для оживления гидратообразования экспериментаторы прибегают к механическим процедурам, вызывающим разламывание гидратных перегородок. На нашей установке это не предусмотрено.

На рис. 4 (графики 3) показана также зависимость акустических скоростей от содержания в образцах гидрата ТГФ (S_h). По техническим причинам нам не удалось обеспечить равномерное покрытие образцами всего диапазона изменения S_h . Несмотря на это, полученные данные позволяют установить характер изменения акустических скоростей в зависимости от содержания в образцах гидратов ТГФ, которые формируются из водного раствора гидратообразователя. Во-первых, зафиксировано увеличение скоростей акустических волн при увеличении содержания гидратов ТГФ во всем диапазоне изменения S_h . Во-вторых, установлено, что темп нарастания скоростей существенно отличается от ранее наблюдавшихся закономерностей при изучении образцов, содержащих лед и гидраты метана (см. рис. 4, графики 1 и 2). На начальном этапе (до $S_h = 0.6—0.7$) акустические скорости нарастают медленно. При дальнейшем увеличении гидратосодержания в образцах (от $S_h = 0.6—0.7$) начинается резкий рост скоростей до значений $v_p \sim 4500$ и $v_s \sim 2600$ м/с, т. е. они достигают тех же значений, что и при полном насыщении пор льдом. Наблюдаемый характер изменений акустических скоростей можно объяснить тем, что на начальном этапе образующийся гидрат ТГФ накапливается в порах (реализуется модель «заполнения») и еще не скрепляет зерна минерального скелета (песка). При этом скорости изменяются незначительно за счет частичной замены флюида гидратами. Цементировать зерна минерального скелета гидрат ТГФ начинает при $S_h > 0.6—0.7$, вызывая при этом резкое возрастание скоростей P - и S -волн.

Поглощение акустических волн. Высокоточная сейсморазведка позволяет в настоящее время оценить не только скорости распространения сейсмических волн в морских отложениях, но и их поглощение [Lupinacci, Oliveira, 2015; Oliveira et al., 2017]. Эту информацию пытаются использовать для поисков и изучения скоплений газогидратов, так как было показано, что поглощение упругих колебаний чувствительно к концентрации газогидрата в пласте [Priest et al., 2006]. Соответственно, возрос интерес и к лабораторным исследованиям поглощения упругих волн в мерзлых и гидратонасыщенных породах. В этой связи мы также использовали результаты выполненных акустических измерений для оценки по-

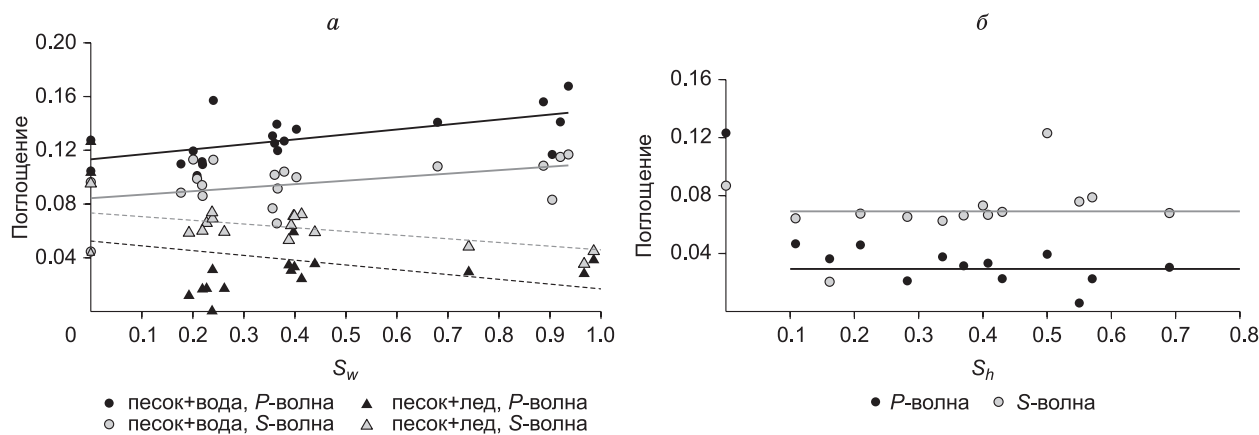


Рис. 5. Изменения средних значений поглощения (Q^{-1}) продольных и поперечных волн в образцах, содержащих воду/лед (а) и гидраты метана (б), в зависимости от S_w (лед) и S_h (гидраты):

а — водонасыщенные (круглые маркеры) и замороженные (треугольные маркеры) образцы.

глошения, рассчитав значения обратной добротности по формуле (1) для образцов, содержащих разное количество воды/льда или гидратов метана и ТГФ.

Ранее показаны примеры оценки поглощения при проведении отдельных экспериментов (см. рис. 2, а—в). В этом разделе выполнено сравнение средних значений поглощения акустических волн для всей совокупности отдельных экспериментов с оценками начального водонасыщения S_w (вода, лед) и содержания гидратов S_h . Материалы представлены на рис. 5, где графиками показаны линейные тренды.

На рис. 5, а показано изменение величин поглощения P- и S-волн в образцах, содержащих воду или лед, в зависимости от значений начального водонасыщения S_w . Несмотря на разброс данных, можно отметить, что более активно упругие волны поглощаются в образцах, содержащих воду. В этом случае диапазон изменений поглощения составляет $Q^{-1} = 0.09—0.16$ (больше поглощаются продольные волны), причем достаточно четко наблюдается увеличение поглощения акустических волн с увеличением S_w . В водонасыщенных образцах поглощение волн связано с объемным перетеканием и проскальзыванием флюида относительно вмещающей матрицы при распространении упругих колебаний. С увеличением S_w увеличивается доля флюида, что приводит к усилению указанных механизмов поглощения.

Для замороженных образцов характерно уменьшение величины поглощения как в целом (диапазон изменения $Q^{-1} = 0—0.07$, больше поглощаются поперечные волны), так и с увеличением S_w . Уменьшение поглощения связано с эффектом цементирования образца. Чем больше S_w , тем больше льда в замороженном образце и тем лучше его цементация, которая приводит к уменьшению трения и проскальзывания гранул песка и, соответственно, к уменьшению величины поглощения.

На рис. 5, б сведены результаты оценки величины поглощения P- и S-волн в образцах, содержащих гидраты метана, в зависимости от значений S_h . При отсутствии гидрата ($S_h = 0$) наблюдается максимальное поглощение как продольных, так и поперечных волн ($Q^{-1} \approx 0.09—0.13$). Начальное увеличение S_h вызывает резкое уменьшение поглощения, которое затем остается примерно постоянным ($Q^{-1} \approx 0—0.08$) во всем диапазоне изменения $S_h = 0.1—0.7$. Средние значения поглощения продольных волн составляют 0.03, поперечных волн 0.06. Изменения поглощения коррелируют с данными, полученными по скоростям, и подтверждают предположение о цементирующем типе нахождения гидрата метана в поровом пространстве изученных образцов.

Оценки поглощения акустических волн в образцах, содержащих гидраты ТГФ, не привели к получению какой-либо систематической зависимости Q^{-1} от S_h . Причиной могут быть технические проблемы, возникающие при проведении экспериментов с ТГФ. В этой связи интерпретация этих данных не имеет смысла до их подтверждения или опровержения дополнительной серией экспериментов.

Полученные результаты оценки поглощения акустических волн в песчаных образцах, содержащих воду/лед, гидраты метана, требуют дальнейшего уточнения и интерпретации. Возможно, что для получения более достоверной информации необходимо усовершенствование методики акустических измерений (в первую очередь это касается экспериментов с ТГФ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На начальном этапе изучались акустические свойства образцов, содержащих различное количество воды/льда. Установлено, что при первом появлении льда в порах образца начинается быстрый рост

скоростей, что свидетельствует о цементации льдом контактов между зернами (см. рис. 1, в). Образцы, содержащие гидраты метана, формировались в результате инъекций свободного газа в песчаные образцы, содержащие пресную воду. При указанном способе гидратообразования также реализуется цементующая модель заполнения пор. Но в этом случае речь может идти об обволакивающем типе цементации (см. рис. 1, з), что приводит к более медленному росту скоростей с увеличением содержания гидрата. При использовании ТГФ гидрат образуется из водного раствора гидратообразователя. В данном случае на начальном этапе (при $S_h < 0.6$ — 0.7) скорости акустических волн изменяются незначительно. Это свидетельствует о том, что гидраты ТГФ распределяются в образце по модели «заполнения» пор гидратом (рис. 1, а). На начальном этапе гидрат ТГФ не связывает зерна песка, этот процесс начинается только при $S_h > 0.6$ — 0.7 .

Полученные данные о скоростях позволяют оценивать значения коэффициентов Пуассона (ν) и модулей Юнга (E) для изученных образцов. Не вдаваясь в детали, отметим в данной работе только общий характер изменения средних значений указанных параметров. Для всех типов образцов коэффициент Пуассона зависит от типа вещества, заполняющего поры (вода, лед, гидрат) и практически не зависит от его концентрации. Наименьшее среднее значение $\nu = 0.1$ получено для образцов, содержащих жидкую воду. В тех же образцах после заморозки ν возрастает почти в два раза — до 0.18. В образцах, содержащих гидраты метана, среднее значение ν составляет 0.14. Максимальные значения коэффициента Пуассона ($\nu \sim 0.28$) зафиксированы при изучении образцов, содержащих гидраты ТГФ. Значения модуля Юнга остаются постоянными (~ 2.75 ГПа) во всем диапазоне водонасыщенности образцов при положительной температуре. Для образцов со льдом и гидратом значе-

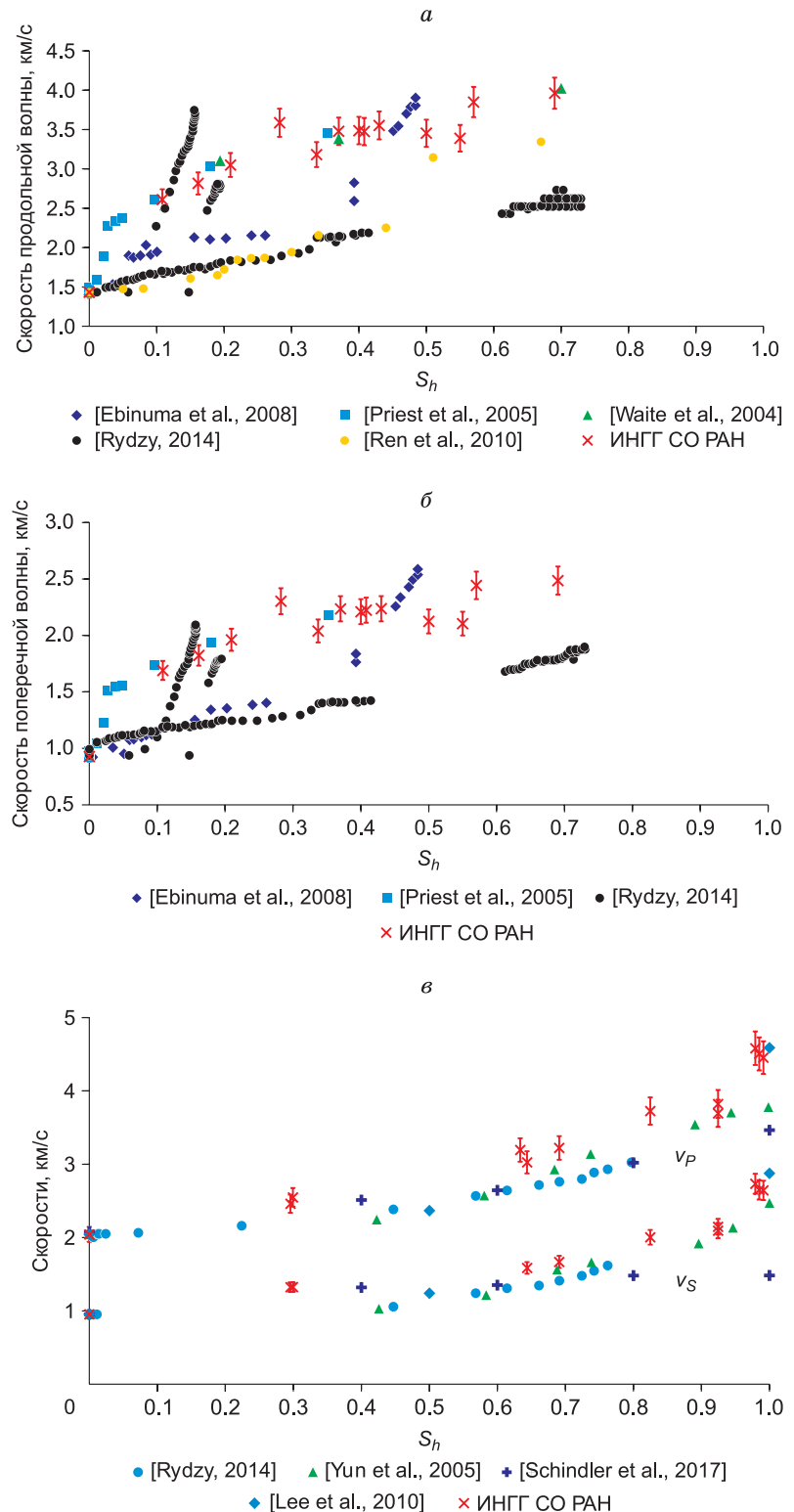


Рис. 6. Сопоставление полученных авторами результатов (ИНГГ СО РАН) измерения скоростей акустических волн в песчаных образцах, содержащих гидраты метана (а, б) и гидраты ТГФ (в) с данными иностранных исследователей [Waite et al., 2004; Yun et al., 2005; Priest et al., 2005; Ebinuma et al., 2008; Ren et al., 2010; Lee et al., 2010; Rydzy, 2014; Schindler et al., 2017].

Для данных ИНГГ СО РАН черточками указаны границы относительной ошибки 5 %.

ния E возрастают с увеличением количества содержания льда или гидрата: от 10—13 до 25—27 ГПа (при $S_w = 0.2—1.0$ и $S_h = 0.1—0.7$).

Полученные нами результаты измерения скоростей гидратонасыщенных песчаных образцов сопоставлены с данными, приведенными иностранными авторами в работах [Waite et al., 2004; Yun et al., 2005; Priest et al., 2005; Ebinuma et al., 2008; Ren et al., 2010; Lee et al., 2010; Rydzy, 2014; Schindler et al., 2017]. На рис. 6, а, б сведены полученные в разное время зависимости скоростей продольных и поперечных акустических волн от содержания в образцах гидратов метана.

Можно отметить три типа зависимостей v_p и v_s от S_h : быстрое нарастание скоростей при $S_h > 0$ с последующим замедлением (к этому типу относятся наши данные), медленный рост с последующим ускорением и медленное линейное увеличение скоростей. Наблюдающиеся закономерности, по всей видимости, определяются в основном распределением в порах образующегося гидрата. Вероятно, что в первом и третьем случаях формируется цементирующий гидрат; во втором — гидрат, заполняющий поры, который затем сменяется цементирующим гидратом. Разброс результатов экспериментов определяется также различием измерительных установок и методик подготовки гидратосодержащих образцов.

На рис. 6, в выполнено сопоставление иностранной информации с результатами авторов (ИНГГ СО РАН) на песчаных образцах, содержащих гидраты ТГФ. Сопоставление данных затруднено значительным разбросом абсолютных значений скоростей в связи с использованием в экспериментах разных по составу матриц. Для компенсации использования различных матриц графики v_p и v_s от S_h смещены так, чтобы начальные скорости (при $S_h = 0$) совпадали. Данные свидетельствуют, что при использовании ТГФ на начальном этапе (до $S_h = 0.3—0.4$) формируются гидраты, «заполняющие» поры. Цементировать образец гидрат ТГФ начинает при более высоком гидратонасыщении.

Выполненный анализ показывает, что полученные нами результаты достаточно хорошо коррелируют с результатами экспериментов зарубежных исследователей, выполненных примерно в тех же условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создана (впервые в России) лабораторная установка, позволяющая выполнять сложные эксперименты по моделированию гидратосодержащих образцов и измерению их акустических свойств. Инструментальная относительная точность измерения акустических скоростей составляет 1 % для консолидированных и 5—6 % для неконсолидированных образцов. На установке выполнено более 100 экспериментов с песчаными образцами, содержащими разные объемы воды, льда, гидратов метана и ТГФ. Проведенные эксперименты показали устойчивую работу систем установки в автономном режиме, обеспечивающую необходимую повторяемость результатов. Полученные зависимости акустических скоростей мы интерпретируем как соответствующие разным типам заполнения пор льдом или гидратом: модель «цементации» контактов между зернами песка при образовании льда, модель «цементации» с обволакиванием зерна при образовании гидрата метана, модель «заполнения» пор при образовании гидрата ТГФ. Полученные зависимости уже можно использовать для интерпретации сейсмических данных в областях распространения природных гидратов и мерзлоты. Однако необходимо отметить, что рассмотренные результаты были получены для идеальных условий: в экспериментах использовались кварцевый песок, дистиллированная вода и т.д. Реальные слабосцементированные породы (песчаные пласты, суглинки криолитозоны, глинистые осадки акваторий, угли и др.) устроены более сложно. Чтобы охарактеризовать акустические свойства природных сред, необходимо продолжить лабораторные эксперименты для образцов, максимально приближенных к природным.

Авторы благодарят Н.А. Голикова, А.Ю. Манакова, М.Е. Пермякова за помощь при проведении экспериментов. Исследование выполнено по плану базовых научно-исследовательских работ отделения геофизики ИНГГ СО РАН при поддержке гранта РФФИ № 14-17-00511.

ЛИТЕРАТУРА

Аксельрод С.М. Разведка и опытная эксплуатация месторождений газогидратов (по материалам зарубежной литературы) // Каротажник, 2009, вып. 8 (185), с. 92—123.

Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. СПб., ВНИИОкеангеология, 1994, 199 с.

ГОСТ 21153.7-75. Породы горные. Метод определения скоростей упругих продольных и поперечных волн. М., Изд-во стандартов, 1975.

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

Дучков А.Д., Голиков Н.А., Дучков А.А., Манаков А.Ю., Пермяков 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., Манаков А.Ю., Пермяков М.Е., Голиков Н.А., Дробчик А.Н. Лабораторное моделирование и измерение акустических свойств образцов пород, содержащих гидраты метана // ДАН, 2017а, т. 472, № 1, с. 80—84.

Дучков А.Д., Дучков А.А., Пермяков М.Е., Манаков А.Ю., Дробчик А.Н., Голиков Н.А. Лабораторные измерения акустических свойств гидратосодержащих песчаных образцов (аппаратура, методика и результаты) // Геология и геофизика, 2017б, т. 58 (6), с. 900—914.

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 (лабораторные измерения) // ДАН, 2018, т. 478, № 1, с. 94—99.

Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М., Недра, 1992, 236 с.

Манаков А.Ю., Дучков А.Д. Лабораторное моделирование гидратообразования в горных породах (обзор) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (2), с. 290—307.

Обжиров А.И., Коровицкая Е.В., Пестрикова Н.Л., Телегин Ю.А. Нефтегазоносность и газогидраты в Охотском море // Подводные исследования и робототехника, 2012, № 2 (14), с. 55—62.

Сейсмическая томография / Ред. Г. Нолет. М., Мир, 1990, 415 с.

Химический энциклопедический словарь / Ред. И.Л. Кнунянц. М., Советская энциклопедия, 1983, 791 с.

Хлыстов О.М. Новые находки газовых гидратов в донных осадках озера Байкал // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (8), с. 979—981.

Чувиллин 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.

Якушев В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. М., ВНИИГАЗ, 2009, 192 с.

Dvorkin J., Nur A. Elasticity of high-porosity sandstones: Theory for two North Sea sets // Geophysics, 1996, v. 61, p. 1363—1370.

Dvorkin J., Prasad M., Sakai A., Lavoie D. Elasticity of marine sediments: Rock physics modeling // Geophys. Res. Lett., 1999, v. 26, № 12, p. 1781—1784.

Dvorkin J., Helgerud M.B., Waite W. F., Kirby S.H., Nur A. Introduction to physical properties and elasticity models (Chapter 20) // Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments / Ed. M.D. Max. Dordrecht, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 2000, p. 245—260.

Ebinuma T., Suzuki K., Oyama H., Narita H. Ultrasonic wave velocities associated with formation and dissociation of methane hydrate in artificial sandy sediment // Offshore Technology Conference, Paper OTC 19260, Houston, TX, 2008, p. 1—8.

Ecker C., Dvorkin J., Nur A. Sediments with gas hydrates: internal structures from seismic AVO // Geophysics, 1998, v. 63, p. 1659—1669.

Gabitto J.F., Tsouris C. Physical properties of gas hydrates: A review // J. Thermodyn., 2010, Article ID 271291, p. 12, doi: 10.1155/2010/271291.

Geophysical characterization of gas hydrates / Eds. M. Riedel, E.C. Willoughby, S. Chopra. SEG Geophysical Developments Series; № 14. Tulsa, Society of Exploration Geophysicists, 2010, 390 p.

Hu G.W., Ye Yu.G., Zhang J., Liu C.L., Diao S.B., Wang J.S. Acoustic properties of gas hydrate-bearing consolidated sediments and experimental testing of elastic velocity models // J. Geophys. Res., Solid Earth, 2010, v. 115, p. B02102.

Lee M.W., Hutchinson D.R., Collett T.S., Dillon W.P. Seismic velocities for hydrate-bearing sediments using weighted equation // J. Geophys. Res., 1996, v. 101, p. 20.347—20.358.

Lee J.Y., Yun T.S., Santamarina J.C., Ruppel C. Observations related to tetrahydrofuran and methane hydrates for laboratory studies of hydrate-bearing sediments // Geochem. Geophys. Geosyst., 2007, v. 8, Q06003.

Lee J.Y., Francisca F.M., Santamarina J.C., Ruppel C. Parametric study of the physical properties of hydrate-bearing sand, silt, and clay sediments: 2. Small-strain mechanical properties // J. Geophys. Res., 2010, v. 115, B11105.

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

Lupinacci W.M., Oliveira S.A.M. Q factor estimation from the amplitude spectrum of the time–frequency transform of stacked reflection seismic data // J. Appl. Geophys., 2015, v. 114, p. 202—209.

Makogon Y.F., Holditch S.A., Makogon T.Y. Natural gas-hydrates—A potential energy source for the 21st century // J. Petrol. Sci. Eng., 2007, v. 56, № 1, p. 14—31.

Mazurenko L.L., Soloviev V.A. Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations // *Geo-Mar. Lett.*, 2003, v. 23, № 304, p. 162—176.

Measurement and interpretation of seismic velocities and attenuation in hydrate-bearing sediments (Colorado School of Mines and United States Geological Survey, project 2012-2016 years), 2017, <https://www.netl.doe.gov/research/oil-and-gas/project-summaries/methane-hydrate/de-fe0009963>.

Natural gas hydrates. Experimental techniques and their applications // Eds. Ye Yuguang, Liu Changling. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2013, 401 p.

Oliveira F.S., de Figueiredo J.J.S., Oliveira A.G., Schleicher J., Araújo I.C.S. Estimation of quality factor based on peak frequency-shift method and redatuming operator: Application in real data set // *Geophysics*, 2017, v. 82, № 1, p. N1–N12.

Priest J.A., Best A.I., Clayton C.R.I. A laboratory investigation into seismic velocities of methane gas hydrate-bearing sand // *J. Geophys. Res.*, 2005, v. 110, B04102.

Priest J., Best A.I., Clayton C.R.I. Attenuation of seismic waves in methane gas hydrate-bearing sand // *Geophys. J. Int.*, 2006, v. 164, p. 149—159.

Ren S.R., Liu Y., Liu Y., Zhang W. Acoustic velocity and electrical resistance of hydrate bearing sediments // *J. Petrol. Sci. Eng.*, 2010, v. 70, p. 52—56.

Rydz M.B. The effect of hydrate formation on the elastic properties of unconsolidated sediment. A thesis for the degree of Doctor of Philosophy (Geophysics), 2014, https://dspace.library.colostate.edu/bitstream/handle/11124/356/Rydz_mines_0052E_10396.pdf.

Schindler M., Batzle M.L., Prasad M. Micro X-Ray computed tomography imaging and ultrasonic velocity measurements in tetrahydrofuran-hydrate-bearing sediments // *Geophys. Prosp.*, 2017, v. 65, p. 1025—1036.

Sloan E.D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates // *Nature*, 2003, v. 426, № 6964, p. 353—363.

Tonn R. The determination of the seismic quality factor Q from VSP data: A comparison of different computational methods // *Geophysics*, 1991, v. 39, p. 1—27

Waite W.F., Winters W.J., Mason D.H. Methane hydrate in partially water-saturated sand // *Am. Miner.*, 2004, v. 89, p. 1202—1207.

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., Winter W.J., Yun T.-S. Physical properties of hydrate-bearing sediments // *Rev. Geophys.*, 2009, v. 47, RG4003, p. 1—38.

Yun T.S., Francisca F.M., Santamarina J.C., Ruppel C. Compressional and shear wave velocity in uncemented sediment containing gas hydrate // *Geophys. Res. Lett.*, 2005, v. 32, L10609.

*Рекомендована к печати 15 июня 2018 г.
М.И. Эповым*

*Поступила в редакцию 23 ноября 2017 г.,
после доработки — 16 апреля 2018 г.*